

Meso-四(磺酸丁氧基)苯基卟啉与金属离子的络合反应

潘继刚^{1*}, 郭昕¹, 黄月君²

(1. 山西大学 化学化工学院, 山西 太原 030006;

2. 山西药科职业学院 药学系, 山西 太原 030031)

摘要:本文合成了水溶性Meso-四(磺酸丁氧基)苯基卟啉,研究了该卟啉在甲醇、水介质中与金属离子的络合反应。通过其与铜、锌、钴、铅及锰的乙酸盐在甲醇介质中反应制备了相应的金属卟啉,使用¹H NMR、¹³C NMR、紫外吸收光谱、荧光光谱及质谱对卟啉化合物的结构进行了表征,紫外吸收光谱和¹H NMR对金属卟啉的结构进行了表征。研究了其与铜、铅、镁、铝、镍、钴、锌、二价铁、三价铁等金属离子在水介质中的络合反应。实验结果表明:在水介质中,该卟啉能与铜离子迅速形成金属卟啉,利用这一特性通过紫外-可见分光光度法建立了一种简便、快速的铜离子测量方法,铜离子的浓度在 $2.67\times 10^{-7}\sim 11.0\times 10^{-7}\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 内符合Lambert-Beer定律。实测了含铜不锈钢材料中多种金属离子共存状态下铜离子的含量,回收率达93.10%~98.60%。

关键词:Meso-四(磺酸丁氧基)苯基卟啉;金属卟啉;络合反应;紫外-可见分光光度法;铜离子测定

中图分类号:O624

文献标志码:A

文章编号:0253-2395(2025)04-0784-09

Study on the Complexation Reactions of Meso-tetrakis[4-(4-sulfobutyl)oxy]phenyl]porphyrin with Metal Ions

PAN Jigang^{1*}, GUO Xin¹, HUANG Yuejun²

(1. School of Chemistry and Chemical Engineering, Shanxi University, Taiyuan 030006, China;

2. Department of Pharmacy, Shanxi Pharmaceutical Vocational College, Taiyuan 030031, China)

Abstract: This paper describes the synthesis of hitherto water-soluble meso-tetrakis-[4-(4-sulfobutyl)oxy]phenyl]porphyrin and its complexation reaction with metal ions in methanol and water. Metalloporphyrins were synthesized by reacting with Cu^{2+} , Zn^{2+} , Co^{2+} , Pb^{2+} and Mn^{2+} acetates in methanol. The structure of the porphyrin was characterized by ¹H NMR, ¹³C NMR, UV and fluorescence spectroscopy, and mass spectrometry. The corresponding metalloporphyrins were characterized by UV spectroscopy and ¹H NMR. The complexation reactions of meso-tetrakis-[4-(4-sulfobutyl)oxy]phenyl]porphyrin with various metals ions, including Cu(II), Pb(II), Mg(II), Al(III), Ni(II), Co(II), Zn(II), Fe(II) and Fe(III), in aqueous media were also investigated. Copper ions were found to be able to rapidly form a copper-porphyrin complex in water. Based on this observation, a quick and straightforward UV-Vis spectrophotometric determination method for copper ions was established, Beer's law is obeyed in the range of $2.67\times 10^{-7}\sim 11.0\times 10^{-7}\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ for Cu(II). The copper content in copper containing stainless steel samples was determined in the presence of other metals and the recoveries was found to be between 93.10% and 98.60%.

Key words: 5,10,15,20-tetrakis[4-(4-sulfobutyl)oxy]phenyl]porphyrin; metalloporphyrins; complexation reaction; UV-Vis spectrophotometry; copper ion determination

收稿日期:2024-03-20;接受日期:2024-08-16

基金项目:山西省重点研发计划项目(201803D31010)

* 通信作者:潘继刚(1965-),男,山西临猗人,硕士,副教授,研究方向为有机合成。E-mail:panjigang_sxu@163.com

引文格式:潘继刚,郭昕,黄月君.Meso-四(磺酸丁氧基)苯基卟啉与金属离子的络合反应[J].山西大学学报(自然科学版),2025,48(4):784-792. DOI:10.13451/j.sxu.ns.2024122.

0 引言

卟啉是由卟吩外环碳原子上的氢原子部分或全部被其他原子或者基团取代的同系物和衍生物的总称^[1]。凭借着卟啉及其衍生物种类的多样性、共轭结构的特殊性、强烈的可见光吸收、理想的光学和氧化还原行为以及低毒等诸多优良特性,使其在分析化学^[2]、电化学^[3]、光催化^[4]和医学^[5]等诸多领域有着广泛的应用^[6]。

人工合成的四苯基取代的卟啉类化合物主要以 Alder 法及 Lindsey 法^[7-8]来制备,卟啉化合物可以与过渡金属离子形成稳定的 1:1 的金属配合物^[9]。目前实验室合成的卟啉化合物绝大多数为疏水性的,无法满足模拟生命体过程中对卟啉亲水性的客观要求^[10],因此人们一直在寻找一些合成方法相对简单、水溶性优良及性能比较稳定的卟啉类化合物。

本文通过对羟基苯甲醛与吡咯的缩合反应制备了 Meso-四羟基苯基卟啉,进一步与 1,4-丁磺酸内酯进行烷基化,合成了未见文献报道的臂式水溶性 Meso-四(磺酸丁氧基)苯基卟啉。研究了该卟啉在有机醇溶剂及水介质中与金属盐的络合反应,在甲醇介质中制备了相应的金属卟啉,探讨了在水介质中铜离子与该卟啉的络合反应特性。实验结果发现:铜离子在水介质中与该卟啉能快速形成金属卟啉,利用这一络合反应的特性,建立了一种不需要加入任何掩蔽剂且在多种金属离子共存的情况下的水介质中准确且快速地测定铜离子方法。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

VANCE III-600MHz 超导核磁共振仪(德国

Bruker 公司); UV-2450 紫外-可见分光光度计(日本 Shimadzu 公司); F-4600 荧光分光光度计(Hitachi 公司); pH 计(上海仪电科学仪器股份有限公司)。

Meso-四(4-羟基苯基)卟啉(本实验室合成)^[11]; 甲醇、乙醇、二氯甲烷、氢氧化钠、氯化铝(天津大茂化学试剂厂); 乙酸铜、乙酸锰、乙酸铅、乙酸锌、乙酸钴、氯化铬、乙酸镁(北京精细化学品有限公司), 无水硫酸亚铁(上海易恩化学技术有限公司), 氯化铁(萨恩化学技术上海有限公司), 氯化镍(天津希恩思生化科技有限公司)。

实验过程使用的试剂均为分析纯,用水为蒸馏水。

1.2 Meso-四(磺酸丁氧基)苯基卟啉的合成及结构表征

1.2.1 合成路线

以 Meso-四(4-羟基苯基)卟啉为原料,在氢氧化钠的甲醇溶液中与 1,4-丁磺酸内酯反应,制备 Meso-四(磺酸丁氧基)苯基卟啉,合成路线见图 1。

1.2.2 Meso-四(磺酸丁氧基)苯基卟啉的合成及纯化

在 500 mL 圆底烧瓶中,放置 250 mL 甲醇和 0.40 g (0.60 mmol) Meso-四(4-羟基苯基)卟啉,然后慢慢滴加 1.20 g (30 mmol) 的氢氧化钠甲醇溶液和 3.68 g (27 mmol) 的 1,4-丁磺酸内酯甲醇溶液,加热搅拌。用薄层色谱法(TLC)监测反应,待反应完成后,浓缩反应溶液,得到棕黄色的四-(磺酸丁氧基)苯基卟啉粗产品。粗产品首先通过甲醇、乙醇进行重结晶处理,然后在改良后的 1 000 mL 索氏提取器中以乙醇、

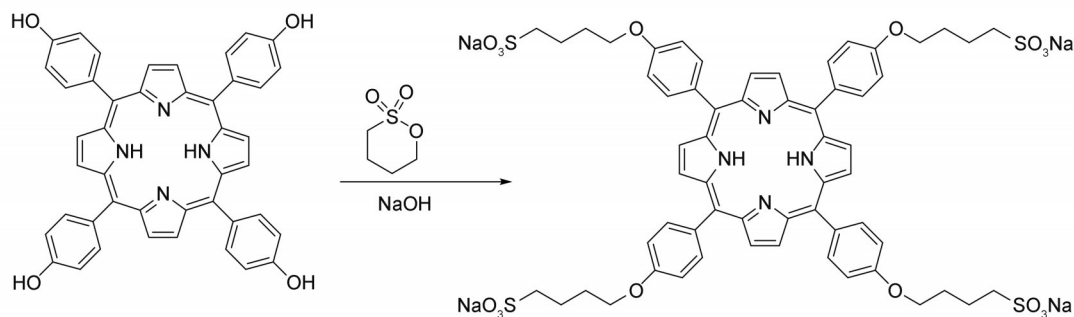


图 1 Meso-四(磺酸丁氧基)苯基卟啉的合成路线

Fig. 1 The synthesis route of Meso-tetra-(butoxy sulfonate) phenyl porphyrin

甲醇作为提取剂,对四-(4-磺酸丁氧基)苯基卟啉粗产品依次洗脱、提取,收集提取液,浓缩,最后再以100~120目的硅胶为固定相,甲醇为洗脱液,经柱色谱分离后得到0.193 g紫色的四-(4-磺酸丁氧基)苯基卟啉,产率25.0%。

1.3 Meso-四(磺酸丁氧基)苯基金属卟啉的合成

1.3.1 合成路线

以Meso-四(磺酸丁氧基)苯基卟啉为原料,在甲醇介质中与不同金属离子的乙酸盐反应制备相应的金属卟啉,合成路线见图2。

1.3.2 制备方法

称取0.020 g (0.015 3 mmol) Meso-四(磺酸丁氧基)苯基卟啉放置在250 mL的三颈烧瓶中,加入100 mL的甲醇加热回流搅拌使其完全溶解,之后通过恒压滴液漏斗缓慢滴加摩尔比为卟啉5倍的金属盐甲醇溶液。加热回流1 h, TLC跟踪至原料卟啉完全反应,冷却至室温后加入适量丙酮直至有晶体析出,抽滤后,将所得粗产品以乙醇为洗脱液,通过硅胶柱色谱纯化即得到金属卟啉。

2 结果与讨论

2.1 Meso-四(磺酸丁氧基)苯基卟啉的合成及结构表征

目标化合物Meso-四(磺酸丁氧基)苯基卟啉是一种新型的臂式水溶性卟啉化合物,理论上可以通过对(磺酸丁氧基)苯甲醛与吡咯缩合反应或者以Meso-四羟基苯基卟啉为原料,通过与1,4-丁磺酸内酯进行烷基化反应两种途径来制备。通过取代苯甲醛直接缩合会产生大量的直链聚合副产物,纯化难度很大,几乎无法得到纯净的卟啉产物。而通过Meso-四

羟基苯基卟啉烷基化也会受四个羟基的烷基化程度以及醇溶剂中的羟基的烷基化影响,产生大量的副产物,纯化难度较大,因此该化合物的合成一直未见相关的文献报道。

本文以Meso-四羟基苯基卟啉为起始物,通过与1,4-丁磺酸内酯进行烷基化反应的方法来制备该卟啉化合物。虽然合成路线相对比较简单,但因其水溶性比较强,且合成过程中会出现较多的副产物,因此粗产品的分离、纯化是该卟啉合成至关重要的步骤。

选择甲醇、乙醇等极性溶剂作为烷基化的反应介质,促进Meso-四羟基苯基卟啉的酚羟基的烷基化反应。严格控制Meso-四羟基苯基卟啉、1,4-丁磺酸内酯以及强碱氢氧化钠的用量在1:40~45:45~50范围内,保证各反应物既能在醇介质中有很好的溶解度和酚羟基能够最大限度烷基化,同时又要尽量避免出现大量的醇介质与1,4-丁磺酸内酯反应形成的溶剂烷基化副产物。目标产物的粗产品可以先在甲醇、乙醇中进行重结晶,除去大量的醇与1,4-丁磺酸内酯形成的副产物后,再通过改良后的索氏提取器提取,可以提高分离效果,进一步除去包结在粗产品中的杂质,最后通过柱色谱获得纯净的Meso-四(磺酸丁氧基)苯基卟啉:¹H NMR (DMSO-d₆, 600 MHz) δ : -2.89 (s, 2H, 吡咯环-NH), 1.92~1.87 (m, 8H, -CH₂CH₂SO₃Na⁻), 2.00~1.95 (m, 8H, -OCH₂CH₂-), 2.60 (t, 8H, -CH₂SO₃Na), 4.27 (t, 8H, -OCH₂-), 7.39 (d, $J=8.4$ Hz, 8H, 苯环), 8.10 (d, $J=8.4$ Hz, 8H, 苯环), 8.87 (s, 8H, 吡咯环); ¹³C NMR: (DMSO-d₆) δ : 159.13, 135.85, 133.78, 120.17, 113.40, 68.12, 51.69, 28.76,

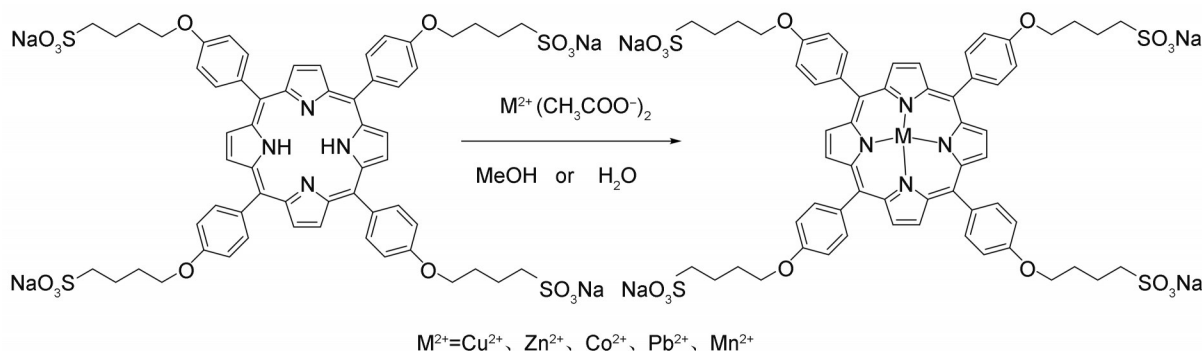


图2 金属卟啉的合成路线

Fig. 2 Synthetic route of metal porphyrins

22.57; HR-MS: m/z : [M] Calcd. for $C_{60}H_{58}Na_4O_{16}S_4$, 1312.23[M+2H]; found, 1312.23.

通过对比原料 Meso-四羟基苯基卟啉和目标化合物的 1H NMR 可以看出, 起始原料卟啉中的四个羟基都完全被烷基化, 且 1.89~4.27 区间出现了与 1, 4-丁磺酸内酯进行烷基化的四组特征峰, 同时从目标化合物氢谱可以看出, 化合物的纯度很高。 ^{13}C NMR 的化学位移可以看到有 9 组碳, 符合目标化合物的预期结构。质谱分析数据再次证明合成的目标化合物结构是正确的。

Meso-四(4-磺酸苯基)卟啉是目前人工合成中水溶性最好的卟啉化合物, 卟啉分子结构中引入磺酸基, 可以明显增加其水溶性, 但也会降低其在有机溶剂中的溶解度, 对 Meso-四(4-磺酸苯基)卟啉在 N, N-二甲基甲酰胺(DMF)、氯仿、二氯甲烷、乙醇、甲醇以及水介质中的溶解进行了研究, 结果发现只有在水介质中该卟啉才能完全溶解^[12]。而本文合成的 Meso-四(磺酸丁氧基)苯基卟啉结构中含有四个磺酸基, 是一种水溶性良好的卟啉, 四个碳原子的臂式长链, 又能够增加其在极性有机溶剂中的溶解度, 因此可以溶解于 DMF、甲醇、乙醇及水等溶剂。图 3 为 Meso-四羟基苯基卟啉和目标产物 Meso-四(磺酸丁氧基)苯基卟啉在甲醇、DMF 和水介质中的紫外可见光谱及荧光光谱图。从图 3(a) 中可以看出 Meso-四(磺酸丁氧基)苯基卟啉的紫外可见吸收光谱符合常见卟啉的吸收光谱特点。由于目标产物分子中含有吡咯环、醚键以及磺酸基等基团, 水介质的 pH 值会明显影响目标产物的聚集状态。其紫外

可见光谱的吸收在甲醇、DMF 中的 Soret 带吸收强度大于在水 (pH=7.7) 介质中的吸收强度, UV-Vis (CH_3OH) λ_{max} ($\epsilon/[L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}]$): Soret 带: 417.5 (3.93×10^5), Q 带: 515 (1.35×10^4), 554 (1.01×10^4), 592.5 (4.55×10^3), 648 nm (5.42×10^3); UV-Vis (DMF) λ_{max} ($\epsilon/[L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}]$): Soret 带: 422 (3.73×10^5), Q 带: 517.5 (1.33×10^4), 556 (1.09×10^4), 593.5 (4.04×10^3), 652 nm (5.84×10^3); UV-Vis (H_2O) λ_{max} ($\epsilon/[L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}]$): Soret 带: 406 (1.65×10^5), Q 带: 522.5 (1.00×10^4), 560 (8.02×10^3), 595 (4.3×10^4), 650 nm (4.83×10^3)。图 3 (b) 为 Meso-四-(磺酸丁氧基)苯基卟啉、Meso-四(4-羟基苯基)卟啉在不同溶剂中以 420 nm 为激发波长测定的荧光光谱, 结果表明: Meso-四-(磺酸丁氧基)苯基卟啉在甲醇介质中 658 nm、725 nm 处出现两个荧光发射峰, 在 DMF 介质中荧光发射峰出现在 662.5 nm、727.5 nm, 在 pH=7.7 的水介质中荧光发射峰出现在 664.5 nm、725 nm 处。相对于甲醇介质中其在 DMF 介质中两个特征峰都发生红移; 在水 (pH=7.7) 介质中左边的特征峰发生红移, 右边的特征峰基本保持不变。在 DMF 介质中呈现出的荧光吸收最强, 在 pH=7.7 的水介质中荧光强度相对最弱 (图 3 (a)、图 3 (b) 中卟啉溶液浓度值均接近于 $2.67 \times 10^{-6} mol \cdot L^{-1}$)。与 Meso-四(4-磺酸苯基)卟啉有相似的紫外可见光谱及荧光光谱^[13]。

2.2 Meso-四(磺酸丁氧基)苯基铜卟啉在甲醇介质中的络合反应及金属卟啉的合成

Meso-四(磺酸丁氧基)苯基卟啉和铜、铅、

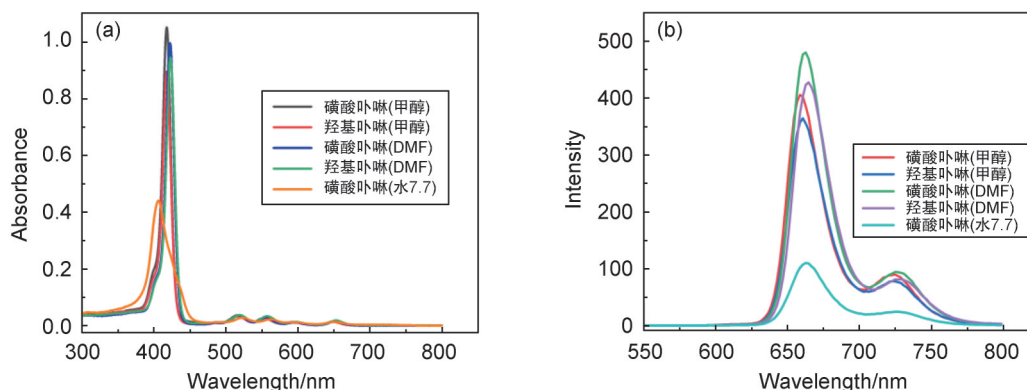


图 3 Meso-四(磺酸丁氧基)苯基卟啉的紫外可见光谱(a)及荧光光谱图(b)

Fig. 3 UV-Vis absorption spectra (a) and fluorescence spectra (b) of target compound

镁、铝、镍、钴、锌、二价铁、三价铁等金属离子的乙酸盐、氯化物都能溶解于甲醇介质中,选择甲醇作为目标卟啉化合物与金属离子络合反应的介质,结果发现:该卟啉可以与锌、铜、铅、锰及钴等乙酸盐发生络合反应,得到了相应的金属卟啉。而其他金属离子未能制备到相应的金属卟啉。利用这五种金属卟啉在丙酮中溶解度较小的特点,通过在丙酮中分散进行分离,再经过柱色谱纯化制得了高纯度的金属卟啉。如图4为甲醇介质中金属卟啉的紫外吸收光谱,形成的金属卟啉在甲醇介质中Soret带吸收峰会受酸碱影响,而Q带吸收峰相对比较稳定。

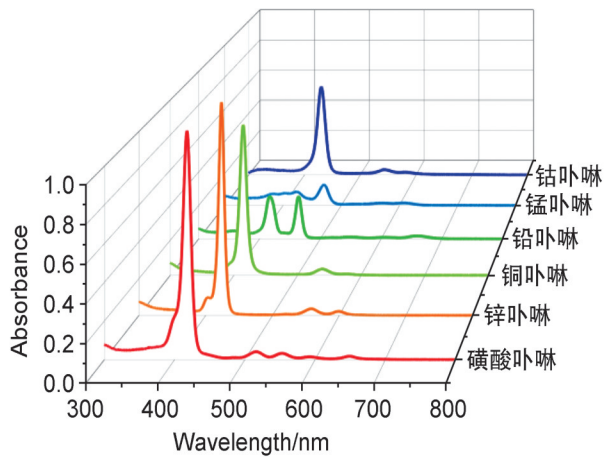


图4 Meso-四(磺酸丁氧基)苯基金属卟啉在甲醇中紫外可见光谱

Fig. 4 The UV-Visible spectra of Meso-tetra(sulfonatophenyl)porphyrin metal complexes in methanol

Meso-四-(磺酸丁氧基)苯基锌卟啉为浅紫色晶体,产率为88%。 $^1\text{H NMR}$: (DMSO- d_6) δ : 1.89(m, 8H $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3\text{Na}^-$), 1.97(m, 8H $-\text{OCH}_2\text{CH}_2-$), 2.60(t, 8H $-\text{CH}_2\text{SO}_3\text{Na}$), 4, 25(t, 8H $-\text{OCH}_2-$), 7.34-8.05(d, 16H 苯环), 8.79(s, 8H 吡咯环); UV-Vis (CH_3OH) λ_{max} ($\epsilon/[\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}]$): Soret带: 423 (5.083×10^5), Q带: 558 (1.610×10^4), 600 nm (9.860×10^3)。铜卟啉为深红色晶体,产率为90%。UV-Vis (CH_3OH) λ_{max} ($\epsilon/[\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}]$): Soret带: 414 (3.766×10^5), Q带: 545 (1.596×10^4), 578 nm (3.495×10^3)。铅卟啉为绿色晶体,产率为86%。 $^1\text{H NMR}$: (DMSO- d_6) δ : 1.89(m, 8H $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3\text{Na}^-$), 1.98(m, 8H $-\text{OCH}_2\text{CH}_2-$), 2.61(t,

8H $-\text{CH}_2\text{SO}_3\text{Na}$), 4.27(t, 8H $-\text{OCH}_2-$), 7.36-8.10(d, 16H 苯环), 8.90(s, 8H 吡咯环); UV-Vis (CH_3OH) λ_{max} ($\epsilon/[\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}]$): Soret带: 417 (1.089×10^5), 464 (1.085×10^5), Q带: 516 (3.378×10^3), 549 (4.759×10^3), 606 (3.806×10^3), 660 nm (7.498×10^3)。锰卟啉为墨绿色晶体,产率为89%。UV-Vis (CH_3OH) λ_{max} ($\epsilon/[\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}]$): Soret带: 383 (3.234×10^4), 402 (3.369×10^4), 423 (3.762×10^4), 470 (5.679×10^4), Q带: 570 (6.716×10^3), 609 nm (7.021×10^3)。钴卟啉为砖红色晶体,产率为88%。UV-Vis (CH_3OH) λ_{max} ($\epsilon/[\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}]$): Soret带: 417 (2.147×10^5), Q带: 543 (1.276×10^4), 580 nm (6.543×10^3)。

从图4可以看出,在甲醇介质中,锌卟啉的特征峰是在423、558、600 nm处,与Meso-四(磺酸丁氧基)苯基卟啉的紫外特征峰相比,主要体现在Soret带的特征峰红移和Q带峰的数目减少为两个峰;铜卟啉的特征峰是在414、545 nm处,Soret带的特征峰的轻微蓝移和Q带峰的数目减少为两个峰;铅卟啉的特征峰是在417、464、516、549、606、660 nm处,主要体现在Soret带峰的数目增加(由一个峰变为两个峰)和Q带峰的位置移动;锰卟啉的特征峰是在383、402、423、470、570、609 nm处,主要体现在Soret带峰数目增加和Q带峰数目减少,尤其是470 nm处新形成的峰;钴卟啉的特征峰是在430、543、580 nm,主要体现在Q带峰数目的减少。

2.3 Meso-四(磺酸丁氧基)苯基铜卟啉在水介质中的络合反应

2.3.1 Meso-四(磺酸丁氧基)苯基卟啉在水介质中与多种金属离子的络合反应

研究了水介质中pH在4~8范围内铅、镁、铝、镍、铜、钴、锌、二价铁、三价铁等金属离子与Meso-四(磺酸丁氧基)苯基卟啉的络合反应,结果发现这些金属离子中只有铜、锌和钴金属离子在水介质中发生络合反应,形成金属卟啉,特别是在络合反应速度方面存在明显差异,铜离子在10 min内就可以形成十分稳定的铜金属卟啉,而锌离子形成稳定锌金属卟啉的时间为7 h,钴离子形成稳定钴卟啉时间一般超过48 h,其他金属离子在72 h内均很难形成相

应的金属卟啉。

在 pH=7.7 的水介质中, Meso-四(磺酸丁氧基)苯基铜卟啉的紫外吸收谱图如图 5 所示(铜卟啉溶液浓度值为 2.67×10^{-6} mol/L)。铜金属卟啉 UV-Vis (H_2O) λ_{max} ($\epsilon/[L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}]$): Soret 带: 415 (1.369×10^5), Q 带: 545 (1.062×10^4), 582 nm (3.575×10^3)。

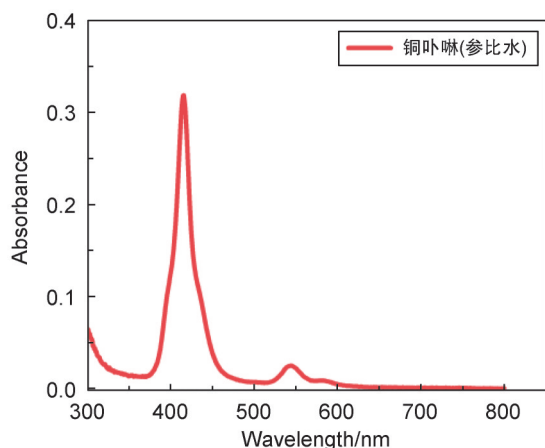


图5 Meso-四(磺酸丁氧基)苯基铜金属卟啉在水中的紫外可见光谱

Fig. 5 The UV-Visible spectrum of Meso-tetra(sulfonatophenyl) copper metalloporphyrin in water

2.3.2 水介质中 Meso-四(磺酸丁氧基)苯基卟啉与铜离子络合工作曲线、回归方程及相关系数

卟啉化合物可以作为显色剂或者荧光淬灭剂进行铜离子含量测定^[14-16]。本文用目标卟啉化合物作为显色剂,通过紫外-可见光分光光度法设计了铜离子含量的测量方法。实验方法:取 4 份 0.20 mL 的浓度为 4.01×10^{-4} mol·L⁻¹ 的 Meso-四(磺酸丁氧基)苯基卟啉溶液,依次加入浓度为 3.99×10^{-4} mol·L⁻¹ 铜离子标准溶液 20 μ L、40 μ L、60 μ L、80 μ L,然后在 4 份溶液中分别加入一定量的水配制成 0.40 mL 的溶液,在波长 545 nm 处测量了不同铜离子浓度体系的摩尔吸光度。结果发现,铜离子的浓度在 2.67×10^{-7} mol·L⁻¹~ 11.0×10^{-7} mol·L⁻¹ 内符合 Lambert-Beer 定律,线性回归方程为 $A=0.00157X+0.0064$,相关系数: $R^2=0.99425$ (见图 6)。

2.3.3 共存离子(Cu、Zn、Mg、Ni、Co、Fe²⁺、Fe³⁺)的影响

基于 Meso-四(磺酸丁氧基)苯基卟啉在水介质中能与铜离子迅速形成络合物这一特点,

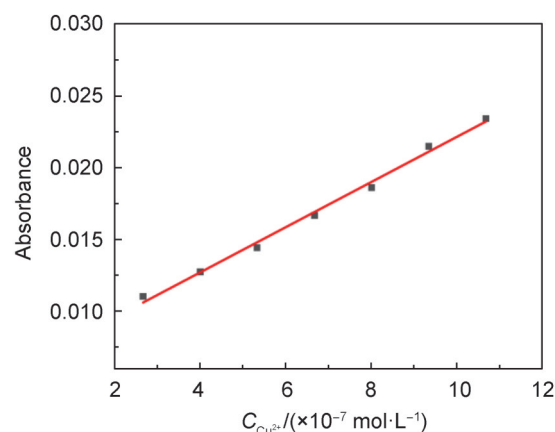


图6 水介质中 Meso-四(磺酸丁氧基)苯基卟啉与铜离子络合工作曲线

Fig. 6 Complexation curve of Meso-tetra(butoxysulfonate) phenylporphyrin and copper ion in water medium

探讨了多种共存金属离子对铜离子浓度测定的影响,各取 3 个平行样品,其中两个加不同量的标准铜样品。在紫外光谱下,对 3 个模拟样品进行铜离子的测定,并计算其回收率。回收率的计算公式为:回收率(%) = $(C_{\text{加标后}} - C_{\text{加标前}}) / C_{\text{加标量}} \times 100\%$ 。由表 1 可知此方法在 Zn、Mg、Ni、Co、Fe²⁺、Fe³⁺ 等金属离子浓度为铜离子浓度 5 倍时对金属铜离子的测量不会形成干扰,测定铜的回收率较高,均为 94.00%~98.60%,结果十分可靠并符合要求,说明此测定铜离子的方法准确度较高。

2.4 含铜不锈钢样品中微量铜离子浓度的测定

传统测量铜含量的方法有铜试剂光度法、溶剂萃取光度法、原子吸收光谱法、火焰原子光度法等方法^[17-20]。由于铜离子在水、材料中的含量很低,许多仪器在测定试样时往往会遇到困难,或者元素过多时需加入表面活性剂、掩蔽剂和辅助络合剂,来提高灵敏度和选择性。铜可以作为一种材料或者添加在其他金属材料中,可以改变材料的性能,例如:含铜不锈钢 303Cu、S303Cu、201Cu 等,但材料中铜含量检测缺乏简便的测量方法。本文利用 Meso-四(磺酸丁氧基)苯基卟啉与铜离子快速络合的特点,简便、准确且快速地测定了这些不锈钢样品中铜的含量。

2.4.1 含铜不锈钢试样溶液的制作

取某不锈钢企业的退火处理的 303Cu, S303Cu, 201Cu 盘条样品,酸洗除去氧化皮,然

表1 共存离子下铜的回收率表

Table 1 Recovery rates of copper in the simulated sample

样品名称	加标前	加标量	加标后	回收率/%
	$C_{Cu^{2+}}/(\times 10^{-7} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1})$	$C_{Cu^{2+}}/(\times 10^{-7} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1})$	$C_{Cu^{2+}}/(\times 10^{-7} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1})$	
1. 铜标准溶液	3.89	2.67	6.42	94.70
	3.89	5.33	9.00	95.80
2. 铜锌镁镍钴二价铁三价铁等摩尔混合	2.67	4.00	6.50	95.60
	2.67	5.33	7.85	97.20
3. 锌镁镍钴二价铁三价铁是铜摩尔量的五倍	3.94	1.34	5.20	94.00
	3.94	4.00	7.89	98.60

后将不锈钢盘条用质量分数 10% 的盐酸在 75 °C 条件下酸溶 4 h, 然后称重、定容, 得含铜不锈钢试样溶液。

2.4.2 不锈钢样品铜含量的分析

每个含铜不锈钢试样溶液各取 3 个平行样品, 其中两个加不同量的标准铜样品, 另一个不加, 其余操作基本保持一致。在紫外光谱下, 对 5 个样品进行铜离子的测定, 并计算其回收率。回收率的计算方法与上述方法一致, 也按照为回收率(%) = $(C_{\text{加标后}} - C_{\text{加标前}}) / C_{\text{加标量}} \times 100\%$ 的计算公式确定。由表 2 可知此方法测定不锈钢样品中的铜的回收率较高, 均为 93.10%~98.60%, 说明此方法测量准确度较高。

一般情况下含铜的不锈钢材料组成中, 303Cu 系列不锈钢主要金属元素质量百分含量大约为: Fe ≥ 70%、Cr: 17%~19%、Ni: 8%~10%、Mn ≤ 3%、Cu: 1.5%~3.5% 等, 201Cu 不锈钢主要金属元素质量百分含量约为: Fe ≥ 72.5%、Cr: 16%~18%、Ni: 3.5%~5.5%、Mn: 5.5%~7.5%、Cu: 0.8%~3.5% 等, 还含有 Si、S、P、N 及

C 等元素。不锈钢酸溶解后, 铁、铬、镍和其他金属离子的总浓度为铜离子浓度的数十倍甚至接近百倍。利用 Meso-四(磺酸丁氧基)苯基卟啉与金属离子的络合反应的特性, 在不需要分离也不需要加入表面活性剂、掩蔽剂和辅助络合剂的情况下, 在锌、钴、铅、镍、镁、二价铁和三价铁等数种离子共存的水介质中, 直接快速测量出铜的含量。测量结果显示, 303Cu 样品 1 和 2 中铜含量基本在 2.00%~2.15% 左右, 而 S303Cu 样品 1 和 2 中的铜含量基本为 1.50%~1.75% 左右, 201Cu 铜含量为 1.98%~2.10%, 这些样品中的铜含量符合含铜不锈钢材料中铜含量的范围。

3 结论

本文合成了未见文献报道的臂式水溶性 Meso-四(磺酸丁氧基)苯基卟啉, 经 ^1H NMR、 ^{13}C NMR、紫外吸收光谱、荧光光谱及质谱对卟啉化合物的结构进行了表征。

研究了该卟啉在有机醇溶剂及水介质中与

表2 样品中铜的回收率表

Table 2 Recovery rates of copper in the sample

样品名称	加标前	加标量	加标后	回收率/%
	$C_{Cu^{2+}}/(\times 10^{-7} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1})$	$C_{Cu^{2+}}/(\times 10^{-7} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1})$	$C_{Cu^{2+}}/(\times 10^{-7} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1})$	
1.303 铜1	2.67	2.67	5.19	94.40
	2.67	4.00	6.59	98.60
2.303 铜2	2.67	1.34	3.93	94.00
	2.67	5.33	7.63	93.10
3.S303 铜1	2.67	1.34	3.96	96.30
	2.67	4.00	6.50	95.70
4.S303 铜2	2.67	1.34	3.92	93.30
	2.67	5.33	7.80	96.20
5.201Cu 样品	2.67	2.67	5.16	93.20
	2.67	8.01	10.57	97.70

金属盐的络合反应。在甲醇介质中制备了相应的锌、铜、铅、锰和钴五种金属卟啉,并通过¹H NMR和紫外吸收光谱对结构进行了表征。研究了其与铜、铅、镁、铝、镍、钴、锌、二价铁、三价铁等金属离子在水介质中的络合反应,实验结果表明:铜离子在水介质中与该卟啉可以快速形成稳定的金属卟啉,通过在紫外可见吸收光谱中545 nm处的特殊吸收峰的定量关系,建立了一种在水介质中不需要加入任何掩蔽剂及多种离子高浓度共存的情况下的简便、快速的铜离子测量方法,铜离子的浓度在 $2.67 \times 10^{-7} \sim 11.0 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 内符合 Lambert-Beer 定律。实测了含铜不锈钢材料中多种金属离子共存状态下铜离子的含量,回收率达 93.10%~98.60%。

该水溶性卟啉化合物作为一种显色剂,能与铜离子在水介质中快速形成稳定的金属卟啉,使其在测定金属材料、含铜污水及蔬菜中铜制剂等样品中的铜含量方面具有较强的使用价值。

参考文献:

- [1] SHANMUGATHASAN S, EDWARDS C, BOYLE R W. Advances in Modern Synthetic Porphyrin Chemistry [J]. *Tetrahedron*, 2000, **56**(8): 1025-1046. DOI: 10.1016/s0040-4020(99)00907-2.
- [2] BIESAGA M. Porphyrins in Analytical Chemistry. A Review[J]. *Talanta*, 2000, **51**(2): 209-224. DOI: 10.1016/s0039-9140(99)00291-x.
- [3] XIE Y, XU M L, WANG L, et al. Iron-porphyrin-based Covalent-organic Frameworks for Electrochemical Sensing H₂O₂ and pH[J]. *Mat Sci Eng C*, 2020, **112**: 110864. DOI: 10.1016/j.msec.2020.110864.
- [4] PICCIRILLO G, MALDONADO-CARMONA N, MARQUES D L, et al. Porphyrin@Lignin Nanoparticles: Reusable Photocatalysts for Effective Aqueous Degradation of Antibiotics[J]. *Catal Today*, 2023, **423**: 113903. DOI: 10.1016/j.cattod.2022.09.009.
- [5] YANG F Y, XU M Q, CHEN X Y, et al. Review Spotlight on Porphyrins: Classifications, Mechanisms and Medical Applications[J]. *Biomed Pharmacother*, 2023, **164**: 114933. DOI: 10.1016/j.biopha.2023.114933
- [6] 韩倩,李伦凯,匡光荣,等.卟啉及其衍生物的研究进展[J].*化学传感器*, 2021, **41**(1): 9-19. DOI: 10.3969/j.issn.1008-2298.2021.01.002.
- [7] HAN Q, LI L K, KUANG G R, et al. Research Development of Porphyrin and Its Derivatives[J]. *Chem Sens*, 2021, **41**(1): 9-19. DOI: 10.3969/j.issn.1008-2298.2021.01.002.
- [7] ORŁOWSKI R, GRYKO D, GRYKO D T. Synthesis of Corroles and Their Heteroanalogs[J]. *Chem Rev*, 2017, **117**(4): 3102-3137. DOI: 10.1021/acs.chemrev.6b00434.
- [8] CHATTERJEE T, SHETTI V S, SHARMA R, et al. Heteroatom-containing Porphyrin Analogues[J]. *Chem Rev*, 2017, **117**(4): 3254-3328. DOI: 10.1021/acs.chemrev.6b00496.
- [9] 吴润东,何金莲,陈伟,等.金属卟啉的合成方法综述[J].*东莞理工学院学报*, 2019, **26**(1): 81-85. DOI: 10.16002/j.cnki.10090312.2019.01.016.
- [9] WU R D, HE J L, CHEN W, et al. Review of Synthetic Methods for Metalloporphyrins[J]. *J Dongguan Univ Technol*, 2019, **26**(1): 81-85. DOI: 10.16002/j.cnki.10090312.2019.01.016.
- [10] 张现侠,陈灿玉.水溶性卟啉及金属卟啉在DNA中的研究进展[J].*化学学报*, 2012, **70**(24): 2475-2483. DOI: 10.6023/a12090702.
- [10] ZHANG X X, CHEN C Y. Development of Study on Water-soluble Porphyrins and Metalloporphyrins in DNA[J]. *Acta Chim Sin*, 2012, **70**(24): 2475-2483. DOI: 10.6023/a12090702.
- [11] 潘继刚,王斌,李敏,等. Meso-四(4-O-取代苯基)卟啉化合物的合成研究[J].*当代化工研究*, 2021(24): 168-170. DOI: 10.3969/j.issn.1672-8114.2021.24.055.
- [11] PAN J G, WANG B, LI M, et al. Study on the Synthesis of Meso-tetrakis(4-O-substituted Phenyl)Porphyrins[J]. *Mod Chem Res*, 2021(24): 168-170. DOI: 10.3969/j.issn.1672-8114.2021.24.055.
- [12] FRANCIS S, RAJITH L. Water Soluble Porphyrin for the Determination of Cd²⁺ Metal Ion and Glucose[J]. *J Photochem Photobiol A Chem*, 2024, **449**: 115352. DOI: 10.1016/j.jphotochem.2023.115352.
- [13] BEYENE B B, YIBELTAL A W, AYANA M T. Colorimetric and Fluorescent On-off Detection of Cu²⁺, Sn²⁺ and Zn²⁺ by a Water-soluble Porphyrin: Electronic Absorption and Emission Study[J]. *Results Chem*, 2020, **2**: 100058. DOI: 10.1016/j.rechem.2020.100058.
- [14] 高焕君,韩士田,刘彦钦.新型水溶性吡啶卟啉季铵盐的合成及其与铜(II)显色反应的研究[J].*分析试验室*, 2007, **26**(4): 42-45. DOI: 10.3969/j.issn.1000-0720.2007.04.010.
- [14] GAO H J, HAN S T, LIU Y Q. Synthesis of a New Water-soluble Porphyrin Quaternary Ammonium Salt and Study on Its Color Reaction with Copper(II) [J]. *Chin J Anal Lab*, 2007, **26**(4): 42-45. DOI: 10.3969/j.

- issn.1000-0720.2007.04.010.
- [15] 赵燕, 乔丽, 董艳艳, 等. 基于5-(2, 3, 4-三羟基苯基)-10, 15, 20-三苯基卟啉的高选择性铜离子荧光探针的研究[J]. 化学传感器, 2008, **28**(3): 39-43. DOI: 10.3969/j.issn.1008-2298.2008.03.007.
ZHAO Y, QIAO L, DONG Y Y, *et al.* A 5-(2, 3, 4-trihydroxyphenyl)-10, 15, 20-triphenylporphyrin Based Fluorescent Probe for Cu²⁺ with High Selectivity[J]. *Chem Sens*, 2008, **28**(3): 39-43. DOI: 10.3969/j.issn.1008-2298.2008.03.007.
- [16] 周连文. meso-四(4-吡啶)卟啉分光光度法测定蔬菜中微量铜[J]. 食品科技, 2008, **33**(12): 281-283. DOI: 10.3969/j.issn.1005-9989.2008.12.074.
ZHOU L W. Spectrophotometric Determination of Trace Copper in Vegetables with Tpyrp[J]. *Food Sci Technol*, 2008, **33**(12): 281-283. DOI: 10.3969/j.issn.1005-9989.2008.12.074.
- [17] 鲁鹏, 程伟琴, 冯明, 等. 离子液体在萃取-火焰原子吸收分光光度法测定水中痕量铜的应用[J]. 化学工程师, 2020, **34**(9): 81-84. DOI: 10.16247/j.cnki.23-1171/tq.20200981.
LU P, CHENG W Q, FENG M, *et al.* Application of Ionic Liquid in the Determination of Trace Copper in Water by Extraction-flame Atomic Absorption Spectrophotometry[J]. *Chemical Engineer*, 2020, **34**(9): 81-84. DOI: 10.16247/j.cnki.23-1171/tq.20200981.
- [18] 胡亚冬, 雷明科, 邓少雅, 等. 改进的分光光度法测定废水中铜离子含量[J]. 广州化工, 2023, **52**(6): 73-86. DOI: 10.3969/j.issn.1001-9677.2023.06.022.
HU Y D, LEI M K, DENG S Y, *et al.* Determination of Copper ion Content in Wastewater by Improved Spectrophotometry [J]. *Guangzhou Chemical Industry*, 2023, **52**(6): 73-86. DOI: 10.3969/j.issn.1001-9677.2023.06.022..
- [19] 牛金在, 荣莎莎. 原子吸收光谱法测定银中铜的检测范围的扩展[J]. 世界有色金属, 2023(18): 115-117. DOI: 10.3969/j.issn.1002-5065.2023.18.039.
NIU J Z, RONG S S. Expansion of Detection Range for Determination of Copper in Silver by Atomic Absorption Spectrometry[J]. *World Nonferrous Met*, 2023(18): 115-117. DOI: 10.3969/j.issn.1002-5065.2023.18.039.
- [20] 姜欣, 任莉慧, 蒋卓亚. 火焰原子吸收分光光度法测定土壤样品中铜、锌、铅、镍、铬的不确定度评定[J]. 化学分析计量, 2023, **32**(3): 94-98. DOI: 10.3969/j.issn.1008-6145.2023.03.020.
JIANG X, REN L H, JIANG Z Y. Uncertainty Evaluation of Determination of Copper, Zinc, Lead, Nickel and Chromium in Soil Samples by Flame Atomic Absorption Spectrophotometry[J]. *Chem Anal Meterage*, 2023, **32**(3): 94-98. DOI: 10.3969/j.issn.1008-6145.2023.03.020.