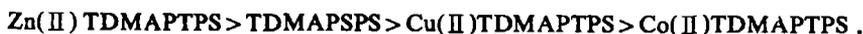


新型水溶性金属卟啉配合物的合成及其光敏性质

曹锡章 王杏乔 张密林* 杨国煜

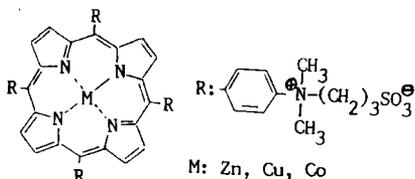
(吉林大学化学系, 长春 130023)

本文采用一种新方法合成了三种水溶性极好的新型金属卟啉配合物—5、10、15、20四(对-N-丙磺酸负离子, -N, N-二甲苯胺基)卟啉锌、铜、钴 (Zn(II)、Cu(II)、Co(II) TDMAPTPS) 和一种新的卟啉, 5、10、15、20四(对-N, N-二甲基-N-磺酸负离子苯胺基)双-N-丙磺酸卟啉 (TDMAPSPS)。通过红外、紫外、核磁和元素分析等手段对它们进行了表征, 确定了它们的结构。采用荧光分析和甲基紫精还原反应研究了它们的光敏性, 结果表明, 光敏性的强度有如下规律:



关键词: 合成 金属卟啉 光敏性

众所周知金属卟啉配合物具有很好的光敏性, 在光解水和一系列光化学反应中是一类常用的催化剂和光敏剂^[1-4]。但多数卟啉和金属卟啉配合物的溶解度较小, 从而限制了它的广泛应用, 因此如何提高金属卟啉配合物的溶解度扩大它的应用范围是金属卟啉化学中的重要研究课题之一。目前已合成的水溶性卟啉是以 meso-四苯基卟啉为骨架或在吡咯环上带有亲水基团以及用亲水性醛为原料合成的卟啉^[5-8]。本工作用丙基磺内酯接在芳香胺上, 从而大大提高了原来化合物的水溶性。这种新的金属卟啉配合物结构如下:



它是一种水溶性大、光敏性好的二性离子配合物。我们研究的体系其水溶性远大于四苯基卟啉 (TPP) 体系。本体系中三种化合物均易于合成、电子受体甲基紫精 MV^{2+}I_2 和给予体三乙醇胺要比三连接体苯醌-卟啉-类胡萝卜素的结构简便得多, 并且有良好的实用价值和应用前景。

实 验

主要试剂和仪器: N, N-对二甲胺基苯甲醛; 乙酸锌、碘甲烷为分析纯; 吡咯、丙酸、丙烯醇、联吡啶、乙酸铜、钴均为化学纯。

仪器: 79-1 型伏安分析仪; WDG 强光单色仪; UV-240 紫外光谱仪 (日本岛津); 5DX 红外光谱仪; PE-240C 元素分析仪; V6F 7-80A 核磁共振仪; RF-540 荧光光谱仪。

合成: 1. 丙基磺内酯的合成参考文献^[9-10]得到了针状丙基磺内酯晶体。

本文于1989年7月31日收到。

国家自然科学基金资助课题。

* 87 届硕士研究生。

2. Zn(II)TDMAPTPS、Cu(II)TDMAPTPS、Co(II)TDMAPTPS的合成 将大过量的丙基磺内酯与四(对-N, N-二甲苯胺基)卟啉锌(Zn(II)TDMAP)混合,于氮气下水浴加热至溶液呈兰色后,继续维持反应12小时。反应液用CHCl₃洗涤以除去过量的丙基磺内酯和未反应的Zn(II)TDMAP,洗至无色。将固体溶在热水中趁热过滤、滤液放在电热板上蒸掉溶剂,而后用乙醇多次提纯、真空干燥、得到了紫绿色的Zn(II)TDMAPTPS。同样方法可得到紫红色Cu(II)TDMAPTPS及紫黄色Co(II)TDMAPTPS。

3. TDMAPSPS的合成:将1.967克(2.49×10^{-3} mol)的四(对N, N-二甲基苯胺基)卟啉(TDMAPH₂)和10克(8.9×10^{-2} mol)丙基磺内酯放在带有支口的梨形瓶中,在氮气下水浴加热,反应2小时,瓶中棕黄色固体逐渐转变成亮兰色晶体后继续反应12小时,过滤除去溶剂,产物先用氯仿洗至滤液无色,再用丙酮洗至无色。所得粗品溶在热水中并趁热过滤,滤液在(110°~130℃)下浓缩至30毫升,加入过量丙酮,即有大量兰色晶体析出。如此反复提纯几次,不纯的TDMAPSPS水溶液可完全转变成TDMAPSPS晶体,收集兰色晶体真空干燥,产率76.3%。

结果与讨论

一.合成条件的探索

1.合成路线的改进:金属卟啉通常先合成配体,进而与金属离子反应生成配合物。而TDMAPH₂同丙基磺内酯反应时除季胺盐上的氮可连接磺内酯外,卟啉环内两个氮上的氢也能被磺内酯取代生成TDMAPSPS,因此阻碍金属离子进入环内生成相应的金属卟啉配合物。为避免TDMAPSPS的生成,首先制备5、10、15、20四(对-N, N-二甲苯胺基)卟啉锌、铜、钴(Zn(II)、Cu(II)、Co(II)TDMAP),然后引入丙基磺内酯,使之形成Zn(II)、Cu(II)、Co(II)TDMAPTPS。它们与盐酸反应就能得到5、10、15、20四(对N, N-丙磺酸负离子, N, N-二甲苯胺基卟啉(TDMAPH₂TPS))。

2.反应条件的选择:经多次反复对比实验发现参与反应的丙基磺内酯是合成Zn(II)、Cu(II)、Co(II)TDMAPTPS和TDMAPSPS较理想的溶剂。反应温度高于100℃虽反应快,可从紫外光谱对soret带跟踪实验表明付产物较多,不易分离提纯。温度过低不利于反应,一般在30°~40℃有利于配合物生成。反应进行12小时以后,紫外谱的soret带开始单一化,Q带的四个峰极其明显,表明反应已完成。氮气氛下反应防止氧的影响使之得到理想产物。

二.产物鉴定

1.红外光谱:丙基磺内酯的红外谱中,1349.5cm⁻¹、1193.3cm⁻¹、1046cm⁻¹、1165.1cm⁻¹处吸收峰均属于磺酸酯的特征振动峰,这可做为TDMAPSPS的表征。TDMAPSPS的红外光谱表示在图1中,在500~800cm⁻¹处为卟啉的特征振动峰,1194.5cm⁻¹、1059.8cm⁻¹处振动可归于O-S $\begin{matrix} \diagup \text{O} \\ \diagdown \text{O} \end{matrix}$ 的贡献,表明磺内酯已接在卟啉环上,(a)为CO₂的振动峰。图2为Cu(II)TDMAPTPS的红外光谱。与图1比较发现,TDMAPSPS在1059.8cm⁻¹处有一个振动峰,而Cu(II)TDMAPTPS除了1040.6cm⁻¹处出现一个振动峰外,在1078.1cm⁻¹处还存在一个强的吸收峰。据文献报道,金属离子进入卟啉环内,由于增强了环的变形振动,在1000cm⁻¹附近存在一个强吸收峰,这是金属卟啉的特征吸收峰,可初步断定1078.1cm⁻¹为铜与卟啉的特征吸收峰。Co(II)TDMAPSPS的红外谱同样在1096.9cm⁻¹处出现了钴-卟啉

的特征吸收峰。由此可初步判断金属离子已进入卟啉环内。

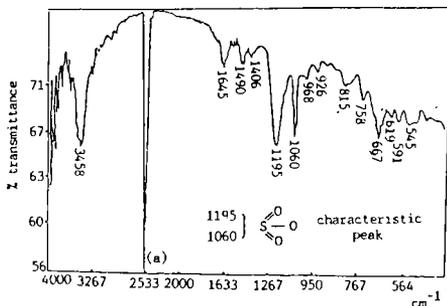


图1 TDMAPSPS 的红外光谱图

Fig.1 Infrared spectrum of TDMAPSPS

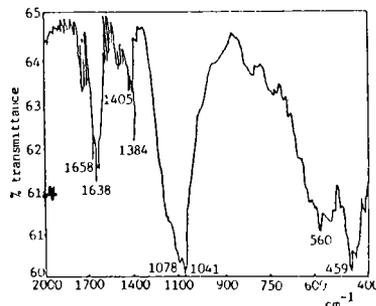


图2 Cu(II)TDMAPTPS 的红外光谱图

Fig.2 Infrared spectrum of Cu(II)TDMAPTPS

2.紫外光谱: 比较 TDMAPSPS 和 Cu(II) TDMAPTPS 的紫外光谱发现 sorcet 带由 411.6nm 红移至 420.4nm, Q 带数目由 4 减少到 2 这一实验事实与我们前期的结果, 金属离子进入卟啉骨架内增强对称性相吻合。

3.元素分析: 表 1 列出了卟啉和金属卟啉元素分析结果, 可以看出, 我们合成的卟啉及金属卟啉的实验值与理论值相吻合。

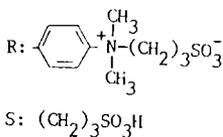
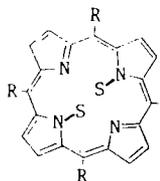
表 1 卟啉和金属卟啉元素分析数据

Table 1 Element Analysis Data of Porphyrin and Metallo-Porphyrin

complexes	C%		H%		N%	
TDMAPSPS	55.3*	55.23	5.67*	6.17	7.40*	7.99
Zn(II)TDMAPTPS	57.4*	57.46	5.38*	5.70	8.38*	8.25
Cu(II)TDMAPTPS	57.5*	57.54	5.39*	5.70	8.39*	8.87
Co(II)TDMAPTPS	57.7*	57.63	5.40*	5.53	8.41*	8.48

* theoretical value

4.TDMAPSPS 核磁谱中-3~0 ppm 区间没有谱线, 说明卟啉环中间 N 上的二个 H 已被取代, 1.45~2.10 ppm 12H 代表-CH₂-CH₂-CH₂-SO₃⁻ 亚甲基的 H, 2.5~3.12 ppm 24H 为 $\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \diagdown \\ \text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{SO}_3^- \\ \diagup \\ \text{CH}_3 \end{matrix}$ 上亚甲基 H, 3.85~4.15ppm 12H 为 $\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \diagdown \\ \text{N}-\text{CH}_2- \\ \diagup \\ \text{CH}_3 \end{matrix}$ CH₂-CH₂-SO₃⁻ 上亚甲基 H, 5.7~5.8ppm 2H 为 SO₃H 上 H, 8.35~8.6 ppm 8H 为吡咯环上 H, 8.7~9.14 ppm 16H 为苯环上 H。根据核磁结果推测 TDMAPSPS 的结构如下:



核磁结果进一步证实丙基磺内酯已接到卟啉环侧位上, 与红外、紫外、元素分析结果一致, 说明所合成的产物是 TDMAPSPS 和相应的金属卟啉配合物 Zn(II)、Cu(II)、Co(II) TDMAPTPS。

三.金属卟啉配合物的光敏性

1.卟啉的光敏性: 取一定量含有 5.8×10^{-6} mol/l 的 TDMAPSPS, 2×10^{-4} mol/l MV²⁺I₂ 及 6×10^{-4} mol/l TEOA 混合液放在 25 毫升锥形瓶中充分除氧后, 经卤钨灯光照后在 601.2nm 处测得吸收数据列于表 2 中。由于实验使用强度较弱光源, 照射 1 小时后才出现甲基紫精被还原的兰色, 随着时间延长, 兰色加深。分析表 2

结果表明卟啉还原甲基紫精是一个可逆反应。

表 2 卟啉对甲基紫精的还原

Table 2 Reduction of Methyl Viologen by Porphyrin

light time (min)	75	80	85	90	100	120	140
absorption $A_{\max}(\lambda = 601.2\text{nm})$	0.557	0.543	0.591	0.614	0.690	0.786	0.864
MV^+ concentration $\text{mol} \cdot \text{l}^{-1} (1 \times 10^{-3})$	4.5	4.7	4.77	5.0	5.6	6.3	6.97
reaction velocity $(\text{mol} \cdot \text{l}^{-1} / \text{min}) \times 10^{-7}$	6.0	5.87	5.61	5.55	5.43	5.25	4.98

表 3 Zn(II)TDMAPTPS 对甲基紫精的还原

Table 3 Reduction of Methyl Viologen by Zn(II)TDMAPTPS

light time (min)	10	18	23	28	38	88
absorption $A_{\max}(\lambda = 601.2\text{nm})$	0.214	0.375	0.428	0.482	0.594	1.24
MV^+ concentration $\text{mol} \cdot \text{l}^{-1} (1 \times 10^{-3})$	1.72	3.02	3.45	3.89	4.79	10.00
reaction velocity $(\text{mol} \cdot \text{l}^{-1} / \text{min}) \times 10^{-7}$	1.72	1.67	1.5	1.39	1.26	1.13

2. Zn (II) TDMAPTPS 光敏性: 实验条件及溶液的配制与 TDMAPSPS 相同, 在同一光源照射下 Zn (II) TDMAPTPS 还原甲基紫精的速度快, 溶液被照不久便有兰色出现, 还原情况列于表 3 中。表 2、3 比较看出 TDMAPSPS 与 Zn (II) TDMAPTPS 反应速度变化规律相同, 不同点是:

(a) Zn(II)TDMAPTPS 还原甲基紫精的速度比 TDMAPSPS 大得多。用同等浓度的 Zn (II) TDMAPTPS 与 TDMAPSPS 还原甲基紫精, 反应大约 85 分钟, 前者对 MV^{2+} 还原的转化率为 50%, 而后者为 23.8%。

图 3 TDMAPSPS 作为光敏剂时可见紫外光谱

Fig.3 Visible UV spectra with TDMAPSPS as a light-sensitive reagent

(—): TDMAPSPS is used as light-sensitive reagent
 (---): The reactive solution is exposed to the air

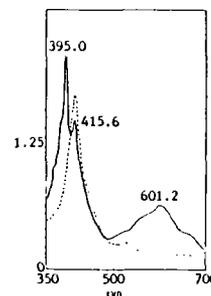
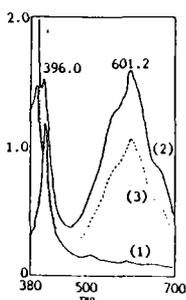


图 4 Zn(II)TDMAPTPS 作光敏剂时的电子光谱

Fig.4 Absorption spectra with Zn(II)TDMAPTPS as a light sensitive reagent



- (1) Absorption spectrum of Zn(II)TDMAPTPS before the reaction occurred
- (2) Absorption spectrum of Zn(II)TDMAPTPS and MV^+ measured under the condition; the air was cut off after the reaction was conducted for 88 min
- (3) Absorption spectrum of Zn(II)TDMAPTPS and MV^+ when MV^+ was partially oxidized by the following way: the reaction mixture was exposed to air after the reaction proceeded for 88 min

(b) 反应结束后, TDMAPSPS 溶液呈现浅兰色, 见空气立即变为浅棕黄色的卟啉颜色。但 Zn (II) TDMAPTPS 为深兰色溶液, 此溶液见空气后, 长时间不褪色, 若向此溶液中加

未除 O₂ 的蒸馏水时, 溶液立即变为卟啉的浅棕黄色。光敏性 Zn(II) TDMAPTPS > TDMAPSPS。

(c) 当反应结束时, 把溶液暴露在空气中测其电子光谱发现当卟啉被光照射时, 电子由基态跃迁到激发态, solet 带由原来的 415.6nm 移至 395nm, 而且在 601.2nm 处出现了被还原的甲基紫精的特征峰。同时还发现, 反应后的溶液刚暴露在空气中时, 谱图无变化, 这说明 Zn(II) TDMAPTPS 作光敏剂时, 退化时间较长, 因而用它还原一些化合物是极其有利的。见图 3、图 4。

参 考 文 献

- (1) Harriman, A. et al., *J. Chem. Soc. F.T. II* **77**, 833(1981).
- (2) Borgarello, E. et al., *Helvetica Chimica Acta*, **64**, Frac 1937-1941(1981).
- (3) 江启温等, 高等学校化学学报, **7**, 827-830(1986).
- (4) Anthony, Harriman, Marie-Claude Richoux, *J. of Photochem.*, **15**, 335-339(1981).
- (5) Basby, C.A., Dinello, R.K., Dolphin, D., *Can. J. Chem.*, **53**, 1554(1975).
- (6) Fleischer, E. B., Palmer, J.M., Srivastava, T.S. et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **93**, 3162-3166(1971).
- (7) Little, R. G., *J. Heterocycl. Chem.*, **12**, 343(1975).
- (8) Hambrigt, P., Fleischer, E.B., *Inorg. Chem.*, **9**, 1757(1970).
- (9) Fischer, R.F., *Industrial and Engineering Chemistry*, **56**(3), (1964).
- (10) Akia, Mori., *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, **44**, 1669-1672(1971).

SYNTHESIS OF THE NEW WATER-SOLUBLE METALLOPORPHYRIN COMPLEXES AND THEIR PROPERTIES OF LIGHT-SENSITIVITY

Cao Xizhang Wang Xingqiao Zhang Milin Yang Guoyu

(Department of Chemistry, Jilin University, Changchun 130023)

Three new marked water-soluble metalloporphyrin complexes have been synthesized by a new method. They are 5,10,15,20-Tetrakis(*P*-N,N-dimethyl-N-sulfonic acid negative radical amino-benzene) porphyrin zinc, copper, cobalt (Zn(II) TDMAPTPS, Cu(II) TDMAPTPS, Co(II) TDMAPTPS) and a new porphyrin, 5,10,15,20-Tetrakis(*p*-N,N-dimethyl-N-sulfonic acid negative radical) bi-N-propyl sulfonic acid porphyrin (TDMAPSPS). They have been characterized by infrared spectra, UV spectra, NMR and elementary analysis. Their structures have also been determined. Their light-sensitivity properties have been studied using the methods of fluorescence analysis and reductive reaction of methyl viologen and their intensities of light sensitivity are in the following order: Zn(II) TDMAPTPS > TDMAPSPS > Cu(II) TDMAPTPS > Co(II) TDMAPTPS.

Keywords: synthesis metalloporphyrin properties of light-sensitivity