

乙酰丙酮-5,10,15,20-四-取代苯基卟啉钇的制备和表征

刘国发

(吉林大学材料科学研究所, 长春 130023)

关键词: 卟啉 乙酰丙酮 配合物

有机溶性乙酰丙酮-四-苯基卟啉希土配合物已有报告^[1,2,3], 但苯基上取代的钇的配合物的衍生物至今没见报道。本文首次制得乙酰丙酮-5, 10, 15, 20-四邻氯苯基卟啉钇 $Y(o\text{-Cl})\text{Tp}acac(H_2\text{Tpp})$: 四苯基卟啉: $Hacac$: 乙酰丙酮; $R_1: Cl, R_2=R_3: H$), 四间氯苯基卟啉钇 $Y(m\text{-Cl})\text{Tp}acac(R_2: Cl, R_1=R_3: H)$, 四对氯苯基卟啉钇 $Y(p\text{-Cl})\text{Tp}acac(R_3: Cl, R_1=R_2: H)$, 四邻甲氧基苯基卟啉钇 $Y(o\text{-CH}_3O)\text{Tp}acac(R_1: CH_3O, R_2=R_3: H)$ 和 四对甲氧基苯基卟啉钇 $Y(p\text{-CH}_3O)\text{Tp}acac(R_3: CH_3O, R_1=R_2: H)$, 并用元素分析、红外光谱、紫外光谱和热分析进行了表征。

乙酰丙酮钇 $Y(acac)_3 \cdot 3H_2O$ 用文献方法^[4] 制备和纯制, 取代苯基卟啉用 Adler 方法^[5] 制备和提纯, 配合物用下法制备: 等摩尔的 $Y(acac)_3 \cdot 3H_2O$ 和取代苯基卟啉溶于 1,2,4-三氯苯中, 在氮气流的保护和搅拌下, 回流反应 3 小时, 反应液冷至室温后注入中性层析氧化铝色层柱, 氯化物用氯仿为淋洗液, 甲氧基化合物用含 3% 乙醇的氯仿为淋洗液, 这样, 先洗下来的紫红色带为没作用完的卟啉, 继续洗下杂质绿色带, 接着改用二甲基亚砜淋洗, 洗下紫黑色带, 卟啉配合物就在其中, 其他杂质保留在柱子上, 在二甲基亚砜淋洗液中加入氯仿与之混合, 再往此混合液中加入蒸馏水提取二甲基亚砜 3 次, 产物留在氯仿中, 浓缩氯仿溶液, 加入无水甲醇或冷却浓缩液, 产物结晶出来。

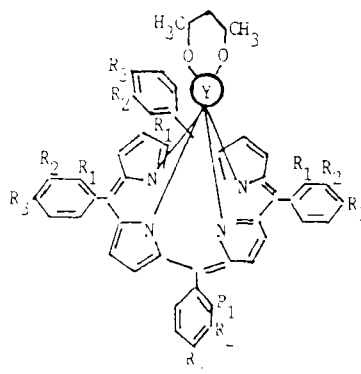
表 1 配合物的紫外可见光谱数据(氯仿中)

Table 1 UV-Visible Spectra Data of Coordination Compounds*

coordination compounds	bands	$\lambda_{max}(nm)$			
	soret bands	other bands			
$Y(o\text{-Cl})\text{Tp}acac$	421	512	552	589	
	(432)	(3.68)	(17.48)	(2.04)	
$Y(m\text{-Cl})\text{Tp}acac$	422	513	552	589	
	(432)	(4.26)	(17.60)	(3.34)	
$Y(p\text{-Cl})\text{Tp}acac$	421	512	551	590	
	(447)	(4.10)	(19.60)	(4.84)	
$Y(o\text{-CH}_3O)\text{Tp}acac$	420	514	550	589	
	(430)	(7.68)	(18.30)	(4.60)	
$Y(p\text{-CH}_3O)\text{Tp}acac$	424	515	553	592	
	(437)	(4.50)	(18.42)	(7.84)	

* molar extinction coefficient ($\epsilon \times 10^{-3} \text{cm}^{-1} \text{mole}^{-1}$),
in parenthesis; chloroform as solvent

分析结果表明, 配合物是由中心钇离子, 一个取代苯基卟啉和一个乙酰丙酮组成的。邻、间、对位氯化物的组成为 $YC_{49}H_{31}N_4O_2Cl_4$, 理论值: C, 62.71, H, 3.33, N, 5.97,



Y, 9.47; 实验值分别为: C, 62.51、H, 3.40、N, 6.15、Y, 9.30; C, 62.68、H, 3.74、N, 5.41、Y, 9.52; C, 62.29、H, 3.42、N, 5.96、Y, 9.35。邻、对甲氧基化合物的组成为 $YC_{53}H_{43}N_4O_6$, 理论值: C, 69.13、H, 4.71、N, 6.09、Y, 9.66; 实验值分别为: C, 68.43、H, 4.55、N, 5.90、Y, 9.44; C, 68.93、H, 4.64、N, 5.92、Y, 9.50。表 1 给出配合物的紫外可见光谱数据。配合物除有很强的 *soret* 带外, 还有 3 条谱带, 其强度特征为 $512 < \epsilon < 552 > 589 \text{nm}$, 反映出金属卟啉配合物的特征。在红外光谱中, 取代苯基卟啉的 N-H 伸缩振动分别在 3321、3324、3322、3317 和 3318cm^{-1} [6,7], 形成配合物后, 这些谱带消失, 这是由于 N-H 上的氮与 Y 配位同时质子解离。配合物中出现 1518、1518、1519、1519 和 1517cm^{-1} 谱带, 它们是乙酰丙酮的 C-C 伸缩振动带, 说明配合物中含有乙酰丙酮。配合物的 358、372、357、366 和 366cm^{-1} 谱带是 Y-O 伸缩振动带 [8], 表明乙酰丙酮通过氧原子与 Y (III) 离子配位。配合物在 $3100-3500 \text{cm}^{-1}$ 没有吸收带, 说明配合物不含配位水或结晶水, 所有配合物的热谱图在 200°C 以下都不出现峰或阶梯, 说明配合物不含水, 这与红外光谱结果一致。配合物在 200°C 以下都是稳定的, 200°C 以上开始分解, 至 600°C 分解完了, 变成氧化物。氯代物的开始分解温度及分解温度范围都比甲氧基化合物高, 说明前者比后者稳定性高。氯代物中, 间位取代物分解温度范围较宽, 而且放热峰温度也比较高。

从以上讨论可见, 卟啉的 4 个氮和乙酰丙酮的两个氧与钇离子配位, 即卟啉二价阴离子 Tpp^{2-} 和乙酰丙酮根 acac^- 与钇离子配位, 满足电荷要求。配合物不含水, 其配位数为 6。

参 考 文 献

- [1] Horrocks, Jr. W. Dew., Wong, C.P., *J. Am. Chem. Soc.*, **98**, 7157(1976).
- [2] 刘国发、张元福, 化学学报, **43**, 1104(1985).
- [3] 刘国发、张元福等, 中国稀土学报, **3**, 81(1985).
- [4] Pope, G.W., Steinbach, J.F., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **20**, 304(1961).
- [5] Adler, A.D., *J. Org. Chem.*, **32**, 476(1967).
- [6] Thomas, D.W., Martell, A.E., *J. Am. Chem. Soc.*, **81**, 5111(1959).
- [7] 刘国发、张元福, 光谱学与光谱分析, **6**(4), 18(1986).
- [8] 刘国发、张元福、赵永年等, 高等学校化学学报, **5**, 714(1984).

PREPARATION AND CHARACTERIZATION OF ACETYLACETONATE-5,10,15,20-TETRASUBSTITUTED PHENYLPORPHYRIN YTTRIUM

Liu Guofa

(Institute of Material Science, Jilin University, Changchun 130023)

The coordination compounds of acetylacetonate-5,10,15,20-tetrasubstituted phenylporphyrin with Yttrium, $\text{Y}(o\text{-Cl})\text{Tppacac}$, $\text{Y}(m\text{-Cl})\text{Tppacac}$, $\text{Y}(p\text{-Cl})\text{Tppacac}$, $\text{Y}(o\text{-CH}_3\text{O})\text{Tppacac}$, and $\text{Y}(p\text{-CH}_3\text{O})\text{Tppacac}$ (H_2Tpp : tetraphenylporphyrin, Hacac : acetylacetone), were prepared and characterised on the basis of elemental analysis, infrared spectra, UV-visible spectra and thermal analysis.

Keywords: porphyrin acetylacetone coordination compound