

对位取代四苯基卟啉及其铁(III)配合物的 ^1H NMR 研究

夏 新* 朱志昂** 陈荣梯

(南开大学化学系, 天津 300071)

本文用 BRUKER MSL-400 型超导核磁共振仪, 对于对位取代四苯基卟啉 $[\text{H}_2(p\text{-X})\text{TPP}$, $\text{X} = \text{Cl}$, H , CH_3 , OCH_3], 对位取代四苯基卟啉铁(III) $(p\text{-X})\text{TPPCl}$ 及其轴向配合物 $[\text{Fe}(\text{III})(p\text{-X})\text{TPP}(\text{HIm})_2]^+\text{Cl}^-$, $[\text{Fe}(\text{III})(p\text{-CH}_3)\text{TPPYm}]^+\text{Cl}^-$, $\text{Y} = 2\text{-CH}_3\text{Im}$, $2\text{-C}_2\text{H}_5\text{-4-CH}_3\text{Im}$, $n\text{-C}_3\text{H}_7\text{NH}_2$, $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ 的质子核磁共振谱进行了较系统的研究, 探讨了分子对称性、电子结构、顺磁效应等对 ^1H NMR 谱的影响以及铁卟啉配合物的电子自旋离域机理。

关键词: ^1H NMR 对位取代四苯基卟啉 铁卟啉配合物 电子自旋离域机理

核磁共振是研究卟啉结构及各种性质的有效方法, 特别是研究顺磁性天然卟啉这些金属蛋白质的结构及与生物功能的关系方面更有其独特的优势。比较天然卟啉和合成卟啉发现, 它们在键性、磁性以及动态性质等方面有很大的相似之处, 所以可以将合成卟啉作为血红素蛋白的研究模型^[1]。同时由于合成卟啉的高对称性, 使波谱分析及解释更容易、更清楚。本文中使用的卟啉均为高对称性的合成卟啉。

实 验 方 法

对位取代四苯基卟啉、对位取代四苯基卟啉铁(III)分别按文献^[2]方法合成(文献中示出结构示意图)。对位取代四苯基卟啉铁(III)的轴向配合物按文献^[3]制得。本文所用仪器是 BRUKER MSL-400 型超导核磁共振仪。溶剂为 CDCl_3 , 以四甲基硅(TMS)为内标, 样品浓度为 $4 \times 10^{-3} \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, 核磁管直径 5mm, 实验取点数 16-32K, 测量温度 $300 \pm 1\text{K}$ 。

结 果 与 讨 论

在实验条件下测得的 $\text{H}_2(p\text{-X})\text{TPP}$, $\text{Fe}(\text{III})(p\text{-X})\text{TPPCl}$, $[\text{Fe}(\text{III})(p\text{-X})\text{TPP}(\text{HIm})_2]^+\text{Cl}^-$ 及 $[\text{Fe}(\text{III})(p\text{-CH}_3)\text{TPPYm}]^+\text{Cl}^-$ 的 ^1H NMR 波谱数据列于表 1 和表 2。

一. 电子自旋离域机理 电子具有很大的磁性, 所以若样品中存在未成对电子, 即含有顺磁性物质, 将对核磁共振谱产生很大的影响。在顺磁性样品中, 观察到的化学位移 $(\Delta H/H)^{\text{obs}}$ 包括顺磁性物质引起的各向同性位移 $(\Delta H/H)^{\text{iso}}$ 和抗磁性物质引起的位移 $(\Delta H/H)^{\text{dia}}$ 两部分, 而前者又由偶极位移 $(\Delta H/H)^{\text{dip}}$ 和接触位移 $(\Delta H/H)^{\text{con}}$ 两部分组成, 即:

本文于1991年2月23日收到。

中国科学院波谱与原子分子物理实验室资助项目。

* 现在北京科技大学化学系。

** 通讯联系人。

$$(\Delta H / H)^{\text{obs}} = (\Delta H / H)^{\text{iso}} + (\Delta H / H)^{\text{dia}} = (\Delta H / H)^{\text{dip}} + (\Delta H / H)^{\text{con}} + (\Delta H / H)^{\text{dia}} \quad (1)$$

在轴对称条件下, 若用零场分裂能 D 表示, 则有

$$(\Delta H / H)^{\text{dip}} = \frac{\beta^2 s(s+1)}{9kT} (g_{\parallel}^2 - g_{\perp}^2) \left(\frac{3\cos^2\theta - 1}{r^3} \right) \left[1 - \frac{g_{\parallel}^2 + (\frac{1}{2})g_{\perp}^2}{g_{\parallel}^2 - g_{\perp}^2} \cdot \frac{\alpha D}{kT} \right] \quad (2)$$

其中 α 为常数, 对不同的自旋态有不同的值, $g_{\parallel}$ 和 $g_{\perp}$ 为 ESR 的 g 值, s 为总自旋量子数, $(\frac{3\cos^2\theta - 1}{r^3})$ 为几何因子。

$$(\Delta H / H)^{\text{con}} = \frac{A\bar{g}s(s+1)}{3kT(\gamma_N/2\pi)} \left[1 - \frac{g_{\parallel} - g_{\perp}}{\bar{g}} \cdot \frac{\alpha D}{3kT} \right] \quad (3)$$

其中 $\bar{g} = \frac{1}{3}(g_x + g_y + g_z) = \frac{1}{3}(2g_{\perp} + g_{\parallel})$, γ_N 为核的旋磁比, A 为超精细耦合常数。

表 1 ^1H NMR 化学位移值(ppm)

Table 1 Chemical Shifts of ^1H NMR(ppm)

X	pyrrole-H	m-H	o-H	(p-H / CH ₃ / OCH ₃)-H		N-H
H ₂ (p-X)TPP						
Cl	8.8366	7.7387	7.7589	8.1216	8.1418	-2.8536
H	8.8392	7.7450	7.7637	8.2089	8.2233	7.65 -2.7851
CH ₃	8.8454	7.5390	7.5585	8.0817	8.1014	2.7699 -2.7622
OCH ₃	8.8581	7.5129	7.5342	8.1142	8.1352	4.1015 -2.7336
Fe(p-X)TPPCl						
Cl	79.586	12.054	13.142	5.224	8.023	
H	79.358	12.131	13.272	5.036	7.995	6.382
CH ₃	78.984	12.226	13.378	4.711	7.75	6.529
OCH ₃	78.999	11.734	12.785	4.75		5.164
Fe(p-X)TPP(HIm) ₂]Cl ⁺						
Cl	-16.574	6.269		5.161		
H	-16.515	6.232		5.227		6.300
CH ₃	-16.381	6.081		5.064		1.659
OCH ₃	-16.285	5.832		5.082		3.237

ESR 研究⁽³⁾表明, $\text{Fe(III)}(p\text{-X})\text{TPPCl}$ 和 $[\text{Fe(III)}(p\text{-X})\text{TPP}(\text{HIm})_2]^+\text{Cl}^-$ 中的中心离子铁(III)分别处于高自旋态和低自旋态, 分别有 $s=5/2$ 和 $s=1/2$ 。

由于低自旋 $[\text{Fe(III)}(p\text{-X})\text{TPP}(\text{HIm})_2]^+\text{Cl}^-$ 的铁(III)离子仅有一个未成对电子, 此时可以不考虑零场分裂能的影响, 故 (2), (3) 式可分别简化为:

$$(\Delta H / H)^{\text{dip}} = \frac{\beta^2 s(s+1)}{9kT} (g_{\parallel}^2 - g_{\perp}^2) \left(\frac{3\cos^2\theta - 1}{r^3} \right) \quad (4)$$

$$(\Delta H / H)^{\text{con}} = \frac{\bar{g}s(s+1)\beta A}{3kT(\gamma_N/2\pi)} \quad (5)$$

表2 [Fe(*p*-CH₃)TPPYm]⁺Cl⁻的化学位移(ppm)Table 2 Chemical Shifts of [Fe(*p*-CH₃)TPPYm]⁺Cl⁻

Y	m	(<i>p</i> -CH ₃)-H
2-MeIm	2	6.4544
2-Et-4-MeIm	1	6.4515
<i>n</i> -C ₃ H ₇ NH ₂	1	6.407
N(Et) ₃	1	6.530

同一分子中, 各种质子的 $(\Delta H/H)^{\text{dip}}$ 之比, 应等于各质子的几何因子之比, 即:

$$(\Delta H/H)_i^{\text{dip}} : (\Delta H/H)_j^{\text{dip}} : \dots = \left(\frac{3\cos^2\theta - 1}{r^3} \right)_i : \left(\frac{3\cos^2\theta - 1}{r^3} \right)_j : \dots \quad (6)$$

借用单晶数据^[4], 我们计算出顺磁中心至各质子的距离 r 、几何因子及几何因子的相对数值(令O-H的几何因子为10.00), 同时算出了以四苯基卟啉为参考的 $(\Delta H/H)^{\text{iso}}$ 值及 $(\Delta H/H)^{\text{iso}}$ 的相对值, 一并列于表3之中。从表中数据可以看出, 苯环上各质子的 $(\Delta H/H)^{\text{iso}}$ 之相对数值与其几何因子之相对数值基本相同, 由于 $(\Delta H/H)^{\text{con}}$ 与几何因子没有定量关系, 故可认为苯环芳氢的 $(\Delta H/H)^{\text{iso}}$ 以 $(\Delta H/H)^{\text{dip}}$ 为主。表3中的 $(\Delta H/H)^{\text{dip}}$ 就是以O-H的 $(\Delta H/H)^{\text{dip}}$ 为参考, 由(6)式计算出的 $(\Delta H/H)^{\text{dip}}$ 值。利用这些 $(\Delta H/H)^{\text{dip}}$ 数据及几何因子数值, 由(4)式求得 $(g_{\parallel}^2 - g_{\perp}^2) = 5.1 \pm 0.5$ 。从ESR^[3]得到的 $(g_{\parallel}^2 - g_{\perp}^2)$ 值为4.6, 说明上述计算是合理的。用ESR结果: $g_z = 2.910$, $g_y = 2.311$, $g_x = 1.579$, 由(5)式求得超精细耦合常数 $A = -0.644$ 。

对于高自旋Fe(III)TPPCl体系, 由于成对电子多于一个, 所以必须考虑零场分裂能带来的影响。对该体系的顺磁各向异性研究^[5]表明, 该体系中 $g_{\perp} \approx g_{\parallel} \approx g = 2$, 故(2), (3)式分别简化为: $(\Delta H/H)^{\text{dip}} = -28g^2\beta^2D/(3kT)^2 \left(\frac{3\cos^2\theta - 1}{r^3} \right)$ (7)

$(\Delta H/H)^{\text{con}} = \frac{\bar{g}\beta s(s+1)A}{3kT(\gamma_N/2\pi)}$ (8) 借用单晶数据^[6]和 $D = 6.0\text{cm}^{-1}$ ^[5]利用(7)式求得的

$(\Delta H/H)^{\text{dip}}$ 列于表4, 表中同时列入了 $(\Delta H/H)^{\text{con}}$ 及由(8)式求得的 A 值。接触位移产生于电子自旋通过 σ 或 π 键的离域。表4中苯环质子的超精细耦合常数 A , 大小相近, 但符号不一致, 表明该体系中的电子自旋离域是 π 离域机理。卟啉配体与中心离子铁(III)之间存在两种 π 键, 一种是卟啉配体的最高充满轨道 $3e(\pi)$ 与铁(III)离子的 $e(\pi)(d_{xy}, d_{xz})$ 间的 $\pi_{\text{P} \rightarrow \text{M}}$ 键, 另一种是铁(III)离子的 $e(\pi)$ 与卟啉的最低空轨道 $4e(\pi^*)$ 间的 $\pi_{\text{M} \rightarrow \text{P}}$ 反馈键。在Fe(III)(*p*-X)TPPCl和[Fe(III)(*p*-X)TPP(HIm)₂]⁺Cl⁻(也是 π 离域机理^[7])体系中, 电子自旋密度分别以 $\pi_{\text{M} \rightarrow \text{P}}$ 和 $\pi_{\text{P} \rightarrow \text{M}}$ 离域为主^[7], 我们的计算结果与此相符。

表 3 $[\text{FeTPP}(\text{HIm})_2]^+\text{Cl}^-$ 的几何因子和偶极位移、接触位移对化学位移值的贡献Table 3 Calculated Geometric Factors and Contact, Dipolar Contributions to Observed Shifts of $[\text{FeTPP}(\text{HIm})_2]^+\text{Cl}^-$

	$\frac{r}{(\text{\AA})}$	$\frac{(3\cos^2\theta-1)}{r^3}$ $(\text{\AA})^{-3}$		$(\Delta H/H)^{\text{iso}}$ (ppm)	$(\Delta H/H)^{\text{dip}}$ (ppm)	$(\Delta H/H)^{\text{con}}$ (ppm)	A (MHz)
		obsd.	rel.	obsd.	rel.		
<i>o</i> -H	5.50	-0.00348	10.00	-3.055	10.00	-3.005	0
<i>m</i> -H	7.83	-0.00167	4.80	-1.485	4.86	-1.47	~0
<i>p</i> -H	8.76	-0.00152	4.37	-1.35	4.42	-1.34	~0
pyrrole-H	5.22	-0.00703	20.2	-25.35	82.98	-6.17	-19.7
							-0.644

表 4 FeTPPCl 的几何因子和偶极位移、接触位移对化学位移的贡献

Table 4 Calculated Geometric Factors and Contact,

Dipolar Contributions to Observed Shifts of FeTPPCl

	$\frac{(3\cos^2\theta-1)}{r^3}$ $(\text{\AA})^{-3}$	$(\Delta H/H)^{\text{iso}}$ (ppm)	$(\Delta H/H)^{\text{dip}}$ (ppm)	$(\Delta H/H)^{\text{con}}$ (ppm)	A (MHz)
<i>o</i> -H	-0.00717	-0.221	5.33	-5.55	-0.018
<i>o'</i> -H	-0.00164	-3.18	1.22	-4.40	-0.014
<i>m</i> -H	-0.00183	5.52	1.36	4.16	0.014
<i>m'</i> -H	-0.00140	4.38	1.04	3.34	0.011
<i>p</i> -H	-0.00146	-1.27	1.08	-2.35	0.008
pyrrole-H	-0.00637	70.52	4.74	65.78	0.215

二. 取代基效应对波谱的影响

1) 苯环取代基效应 卟啉环系平面型, 具有 π_{24}^{26} 大 π 键的高度共轭体系, 该体系在外磁场作用下, 会产生环流效应, 在环的侧面产生去屏蔽区。环流对吡咯-H(pyrrole-H)的去屏蔽作用, 使 $\text{H}_2(\text{p-X})\text{TPP}$ 系列的 pyrrole-H 的化学位移由吡咯的 6.22ppm^[8] 增加到 8.84ppm, 可见卟啉体系的环流效应是很强的。苯环上的给电子取代基使卟啉环上的电子云密度增大, 环流效应增强, 故使 $\text{H}_2(\text{p-X})\text{TPP}$ 体系的 $\delta(\text{pyrrole-H})$ 顺序与取代基给电子能力的顺序相同, 即 $\delta(\text{Cl}) < \delta(\text{H}) < \delta(\text{CH}_3) < \delta(\text{OCH}_3)$ 。铁(III)的顺磁性对 ^1H NMR 谱的影响很大, 因此苯环取代基对铁(III)卟啉的影响, 除了要考虑环流因素外, 还要考虑顺磁因素, 即不同的取代基对 $(\Delta H/H)^{\text{dip}}$ 、 $(\Delta H/H)^{\text{con}}$ 、 $(\Delta H/H)^{\text{dia}}$ 都有影响, 只是对谁的影响大的问题。穆斯堡尔谱研究^[3]表明, 苯环上取代基的给电子能力越强, 高自旋 $\text{Fe}(\text{III})(\text{p-X})\text{TPPCl}$ 体系中的 $\text{Fe}(\text{III})$ 上的电子密度越小, 即 $\pi_{\text{M} \rightarrow \text{P}}$ 反馈键使离域到卟啉环上的电子越多, pyrrole-H 的 $(\Delta H/H)^{\text{con}}$ 越大; 同时, $\pi_{\text{M} \rightarrow \text{P}}$ 反馈作用使 $\text{Fe}(\text{III})$ 离子上的未成对电子在 pyrrole-H 处产生的磁场减弱, 使 $(\Delta H/H)^{\text{dip}}$ 减小; 而此时取代基对 $(\Delta H/H)^{\text{dia}}$ 的影响很小。本文实验结果为 $\delta(\text{Cl}) > \delta(\text{H}) > \delta(\text{CH}_3) > \delta(\text{OCH}_3)$ (见表 1), 说明取代基对 $(\Delta H/H)^{\text{dip}}$ 的影响占优势。低自旋 $[\text{Fe}(\text{III})(\text{p-X})\text{TPP}(\text{HIm})_2]^+\text{Cl}^-$ 体系中, 给电子取代基使卟啉环上电子密度增大; $\pi_{\text{P} \rightarrow \text{M}}$ 作用增强, pyrrole-H 的 $(\Delta H/H)^{\text{con}}$ 、 $(\Delta H/H)^{\text{dip}}$ 和 $(\Delta H/H)^{\text{dia}}$ 都增大, 故 $\delta(\text{pyrrole-H})$ 有如下顺

序: $\delta(\text{Cl}) < \delta(\text{H}) < \delta(\text{CH}_3) < \delta(\text{OCH}_3)$ 。这也为该体系中电子自旋密度以 $\pi_{\text{P} \rightarrow \text{M}}$ 离域为主提供了佐证。

随苯环上取代基给电子能力的增强, 苯环上电子密度增大, 故 $\text{H}_2(p\text{-X})\text{TPP}$ 体系的苯环芳氢的化学位移顺序为 $\delta(\text{Cl}) > \delta(\text{H}) > \delta(\text{CH}_3) > \delta(\text{OCH}_3)$ 。如前所述, 低自旋 $[\text{Fe}(\text{III})(p\text{-X})\text{TPP}(\text{HIm})_2]^+\text{Cl}^-$ 的苯环芳氢的 $(\Delta H/H)^{\text{iso}}$ 以 $(\Delta H/H)^{\text{dip}}$ 为主。但苯环取代基对 g_x 、 g_y 、 g_z 影响很小⁽³⁾, 因而对 $(\Delta H/H)^{\text{dip}}$ 影响很小, 可认为影响以 $(\Delta H/H)^{\text{dia}}$ 为主。高自旋中苯环芳氢同时受 $(\Delta H/H)^{\text{dip}}$ 、 $(\Delta H/H)^{\text{con}}$ 、 $(\Delta H/H)^{\text{dia}}$ 的影响。

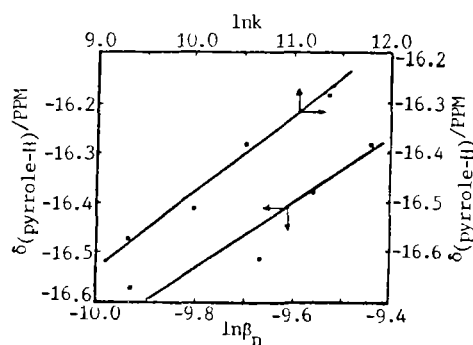


图1 $[\text{Fe}(\text{III})(p\text{-X})\text{TPP}(\text{HIm})_2]^+\text{Cl}^-$ 的线性关系图

Fig.1 Plot of linear relationship of $[\text{Fe}(\text{III})(p\text{-X})\text{TPP}(\text{HIm})_2]^+\text{Cl}^-$

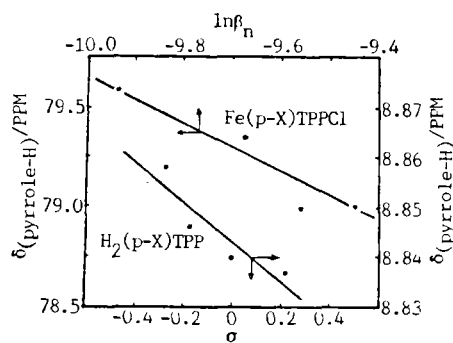


图2 线性关系图

Fig.2 Plot of linear relationship

2) 轴向配体的取代基效应 咪唑既可为 σ 配体, 也可为 π 配体。 $[\text{Fe}(p\text{-CH}_3)\text{TPP}\text{Cl}]$ 和 $[\text{Fe}(p\text{-CH}_3)\text{TPP}(2\text{-Et-4-MeIm})]^+\text{Cl}^-$ 都是高低旋、四角锥型结构的配合物, 依前面的分析, 铁(III)上电子自旋密度的离域方式是 $\pi_{\text{M} \rightarrow \text{P}}$ 反馈键, 且离域程度越大, 苯环上质子的化学位移越小。这两种配合物的 $\delta(p\text{-CH}_3)$ 相比, 前者大于后者, 说明 2-Et-4-MeIm 参与了铁(III)上电子自旋密度的离域, 即在轴配体与铁卟啉之间存在 $\pi_{\text{M} \rightarrow \text{L}}$ 键作用。胺类配体是 σ 配体, $n\text{-C}_3\text{H}_7\text{NH}_2$ 和 $\text{N}(\text{Et})_3$ 相比, 前者给电子能力强, 后者有较大的空间位阻效应。实验测得, 前者铁卟啉配合物的 $\delta(p\text{-CH}_3)$ 小。

3) 直线自由能关系 实验发现, $\text{H}_2(p\text{-X})\text{TPP}$ 、 $\text{Fe}(p\text{-X})\text{TPP}\text{Cl}$ 及 $[\text{Fe}(p\text{-X})\text{TPP}(\text{HIm})_2]^+\text{Cl}^-$ 的 $\delta(\text{pyrrole-H})$ 分别与 Hammett 取代常数 σ 、轴配反应的平衡常数 β_n ⁽⁸⁾、动力学速率常数 k ⁽⁹⁾ 之间均呈现良好的线性关系, 如图 1、2 所示。

参 考 文 献

- [1] Hagen, K.I., Sweigart, D.A., *Inorg. Chem.*, **25**, 978(1986).
[2] 朱志昂、马玉新、陈荣梯, 高等学校化学学报, **10**, 1030(1989).
[3] Ma, Yuxin, Zhu, Zhiang, Chen, Yongti, *Molecular Science*, (1991).
[4] Collins, D.M. et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **94**, 2066(1972).
[5] Behere, D.M. et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **99**, 4149(1977); *Inorg. Chem.*, **18**, 1723(1979);
ibid, **20**, 2786(1981).
[6] Hoard, J. L. et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **89**, 1992(1967).
[7] Dolphin, D., *The Porphyrins*, Academic press, Vol.4, 15(1979).
[8] Ma, Yuxin, Zhu, Zhiang, Chen, Yongti, *Thermochimica Acta*, **171**, 223(1990).
[9] Chen, Yongti, Zhu, Zhiang, Ma, Yuxin, *Inorganica Chimica*, **177**, 75(1990).

**¹H NMR STUDY ON PARA-SUBSTITUTED
TETRAPHENYLPORPHYRINS AND FERRIC
PORPHYRIN COORDINATION COMPOUNDS**

Xia Xin Zhu Zhiang Chen Rongti

(Department of Chemistry, Nankai University, Tianjin 300071)

Proton nuclear magnetic resonance spectra of $H_2(p-X)TPP$, $Fe(p-X)TPPCl$, $[Fe(p-X)TPP(HIm)_2]^+Cl^-$ and other axial coordination compounds were recorded and analyzed systematically by means of BRUKER MSL-400 MHz superconducting nuclear magnetic resonance instrument. The molecular symmetry, electronic structure, paramagnetic effect and the spin-delocalization mechanism of iron porphyrins were discussed.

Keywords: ¹H NMR $H_2(p-X)TPP$ ferric porphyrin coordination compound
electronic spin-delocalization mechanism