

5-(4-氯苯基)-10, 15, 20-三苯基卟啉及其 配合物的合成、结构表征及热分解机理

王静秋 贾密英 杨爱群
黄应军 舒红兵 秦子斌
(武汉大学化学系, 武昌 430072)

合成了标题卟啉配体及其钴、镍、铜、锌和铁的五种配合物。对它们进行了元素分析、UV、IR 和荧光光谱等结构表征。用 DTA、TG、DSC 等手段研究了这些新化合物的热稳定性及热分解机理, 实验结果与 HMO 方法计算的结果一致。

关键词: 金属卟啉配合物 热分解机理

卟啉化合物在生命过程中的独特作用一直是生物学家、化学家热门研究的课题。Little 等^[1,2]采用混合芳醛制备带活性基团的四苯基卟啉和单取代卟啉, 与全对称卟啉相比, 后者存在分离困难、产率低等缺点, 至今报道甚少。我们在研究希土全对称卟啉配合物^[3]的基础上, 设想在四苯基卟啉的一个苯基上, 引入电负性较大又带有孤对电子的氯原子, 以便与卟啉环的共轭大 π 电子形成 $p-\pi$ 共轭效应和诱导效应。有可能改变这类化合物的电子授、受性质。

实 验 部 分

一. 试剂与仪器

实验所用试剂一般为 AR 或 CP 级, 其中吡咯用前要进行重蒸处理。C、H、N: Carlo Erba 1106 型元素自动分析仪。UV-240 型分光光度计。IR: Nicolet 170Sx 付里叶变换红外光谱仪。DTA/TG: 岛津 DT-30B, 上海 102G 型气相层析仪。DSC: 美国 Dupont 910 型。

二. 5-(4-氯苯基)-10, 15, 20-三苯基卟啉(L)配体的合成。

参考文献^[4], 在回流的 300cm^3 丙酸中加入 5.3g 对氯苯甲醛和 11.9g 苯甲醛, 搅拌 5min 后滴加吡咯 10.15cm^3 , 反应 40min, 稍冷时加入 100cm^3 无水乙醇, 静置过夜, 抽滤, 用无水乙醇洗至滤液无色, 粗产品用氧化铝柱层析提纯, 80°C 真空干燥 4h, 得产品 L 0.98g, 产率 4.05%。

三. 金属卟啉配合物的合成

于 50cm^3 含 0.266mmol L 的 DMF 中, 加入 0.616mmol $\text{M}(\text{Ac})_2$ ($\text{M} = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}$ 和 Zn) 加热, 回流反应 5-20min (FeCl_2 在 140°C 反应 5-6h), 稍冷即放入冰水中搅拌 15min, 倾入蒸馏水中使沉淀, 抽滤, 水洗, 干燥后用氯仿溶解, 柱层析收第一带淋洗液, 旋转蒸发至干, 得粗产品 ML。再用无水乙醇重结晶, 80°C 真空干燥 4h 备用, 产率分别为(%): I 74(Co),

II 84(Ni), III 92(Cu), IV 90(Zn)和V 35.4(Fe).

结 果 与 讨 论

一. 组成及结构表征

从元素分析数据(见表 1)计算得知, 配体与金属离子组成是 1:1, 铁的配合物中多一个氯原子, 实验值与理论值十分一致. IR 中, L 卟啉环内 N-H 伸缩振动的弱吸收峰在 $3290(\text{cm}^{-1})$, 较强的弯曲振动在 965, $\nu_{\text{C-N}} = 1340$. ML 的 IR 中, 前两个吸收峰完全消失, 仅在 1000(Co, Ni, Cu 和 Fe)和 995(Zn)出现强吸收, 表明 M 与环内的四个 N 配位后使对称性增强. L 和 ML 在 790–800 都出现苯基对位取代氯(C-Cl)的伸缩振动, 与元素分析数据对照, 说明它们的大环仅有一个苯基的对位有氯.

表 1 元素分析和电子、荧光光谱

Table 1 Elemental Analysis and Electronic, Fluorescence Spectrum of L and ML

elemental analysis found./calcd(%)					electronic, fluorescence spectrum data						
	C	H	N	M	$\lambda_{\text{max}}(\text{nm})/\epsilon \times 10^4$					λ_{ex}	$\lambda_{\text{em}}/\tau \times 10^{-5}$
L	81.32	4.95	8.72		417	517	550	594	645	258	361 458
	81.40	4.50	8.63		87.0	3.8	2.0	2.16	1.2		1.4 1.4
I	74.20	3.87	7.99	8.11	410		524			261	362 460
	74.64	3.68	7.48	8.34	7.53		0.42				16 4.8
II	74.83	3.82	7.29	8.11	415		527			261	365 454
	74.86	3.85	7.93	8.34	32.8		2.5				4.0 1.7
III	74.20	3.75	7.29	8.98	415		539			261	362 456
	74.35	3.82	7.58	8.31	64.1		2.9				3.5 0.9
IV	74.80	4.10	7.47	8.51	425		548			232	359 385 559
	74.17	3.80	7.86	8.94	99.0		3.3				12 22 36
V	71.38	3.84	7.31	9.03							
	71.56	3.68	7.58	9.17							

在电子光谱的数据中(见表 1), 不难看出, L 的电子光谱是 $\pi-\pi^*$ 跃迁产生的吸收谱带, 属 D_{2h} 对称. 由于对位氯原子的诱导效应和孤对电子 $p-\pi$ 共轭效应对大环的影响, L 较 TPP 的 Soret 谱带红移 3nm. ML 的电子光谱属 D_{4h} 对称^[5,6], 与 IR 谱结论一致, 它们的荧光光谱属 L^*-L 型发光, d^*-d 跃迁影响很小.

二. 热稳定性和热分解机理

表 2 列出 L、ML 的热分析及气相色谱检测结果. L 在 175–355℃ 失重 3.5%, 相当一个氯脱落的百分率, GC 检测出 52"峰是 $\text{Cl}_2(\cdot\cdot 2\text{Cl}^- \rightarrow \text{Cl}_2)$. 其图 1 DSC 中, 在 200–350℃ 有一均匀而缓慢的吸热峰, 故可认为脱氯是吸热过程. 在 DTA 谱中有吸(425℃)、放(455℃)热靠近的两个峰(图 2), 结合 TG 和 GC 出现 1'07"峰, 确定是卟吩环上苯基的脱落, 先脱一个苯基是吸热, 再依次脱下其余的三个苯. 取 550(III), 530℃(TPP)的残渣测 IR 时, IR 谱上已没有苯环的特征吸收, 仅在 690, 795 和 965cm^{-1} 处, 出现残存卟吩环(NH)共轭增强的红外吸收峰.

表 2 L 和 ML 的热分析及 GC 数据
Table 2 Thermal Analysis Data of L and ML

	DTA	DSC	TG	1.w(t.l.w)(%)	GC
L	425 455 en ex	200-350 en	175-355 355-575	3.5 36 (40)	52" 1'07"
II	495 en	160-348 en	160-348 402-600	6.5 30.5 (37)	52" 1'07"
III	485 en	200-300en 300-340ex	130-308 382-590	10 30.5 (41)	52" 1'07"
IV	430 474 en ex	140-290 en	140-290 380-550	4.0 39 (43)	52" 1'07"

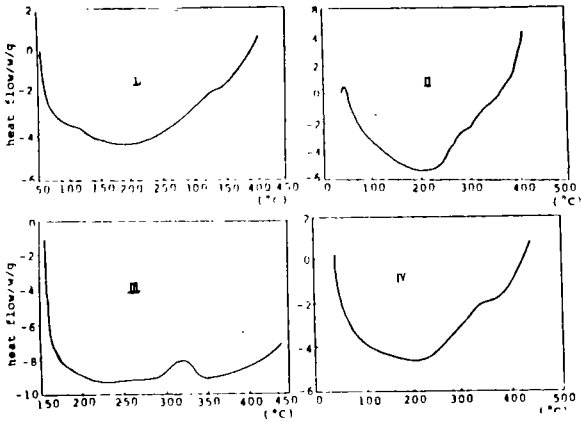


图 1 DSC
Fig.1 DSC

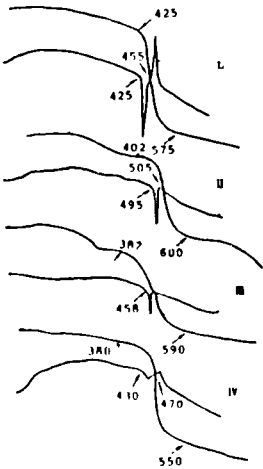


图 2 DTA 和 TG 曲线
Fig.2 Curves of DTA and TG

取表 3 中的参数, 用休克尔分子轨道法(HMO)对卟吩和 L 分子进行计算(L 分子的原子编号见图 3), 得到有关键级(或电荷密度)按:

$$C_{23}-Cl_{49}(0.1277) < C_4-C_{25}(0.4245) < C_5-N_{22}(0.4710) < N_{22}(1.6102)$$

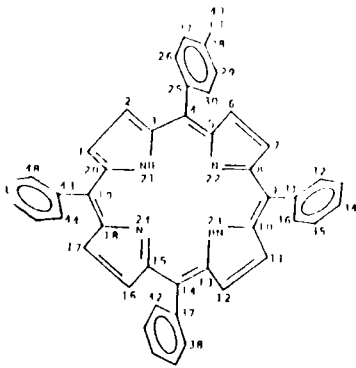


图 3 L 的原子编号
Fig.3 Numerical atoms of the L

顺序增大(见表 4)。我们知道, 键级越小, 越不稳定, 即越容易断裂。对照热分解实验的机理分析, 正好与这种计算结果一致。先脱落一个氯, 在 400℃ 以上时脱一个苯, 并吸热, 再依次脱下其余的苯环, 四苯基卟啉的骨架—卟吩环上键的断裂最困难。

表 3 HMO 计算选取的参数

Table 3 HMO Calculation Parameter

atomic species	resonance integral	coulomb integral
	η	α
=C—	1.0	0.0
=N—	1.0	0.4
=N—	0.9	1.0
—Cl—	0.4	2.0
—H	2.0	-0.2

表 4 有关的键级计算结果

Table 4 Related Bond Order Calculation Result

molecular	numerical atom	bond order	similar atom
porphin L	C ₅ —N ₂₂	0.4600	8-22 15-24 18-24
	N ₂₂	1.6217	N ₂₄
	C ₄ —C ₂₅	0.4245	9-31 14-37 19-43
	C ₂₃ —Cl ₄₉	0.1277	
	C ₅ —N ₂₂	0.4710	8-22 15-24 18-24
	N ₂₂	1.6106	N ₂₄

参 考 文 献

- [1] Little, R.G., Anton, J.A. et al., *J. Heterocycl. Chem.*, **12**, 343(1975).
- [2] Little, R.G., *ibid*, **18**, 129(1981).
- [3] 王静秋、张从良、秦子斌, 高等学校化学学报, **9**(4) 951(1988).
- [4] 黄素秋, 高等学校化学学报, **4**(3), 381(1983).
- [5] 王静秋、张国寅、秦子斌, 武汉大学学报(自然科学版), **3**, 82(1987).
- [6] 胡翠娥、陈 琼, 武汉大学学报(自然科学版), **3**, 75(1988).

SYNTHESIS, STRUCTURAL CHARACTERIZATION AND THERMAL DECOMPOSITION MECHANISM OF 5-(4-CHLORO-PHENYL)-10,15,20-TRIPHENYLPORPHYRIN AND ITS COORDINATION COMPOUNDS

Wang Jingqiu Jia Miying Yang Aiqun

Huang Yingjun Shu Hongbing Qin Zibin

(*Department of Chemistry, Wuhan University, Wuhan 430072*)

Five new complexes of the title porphyrin have been synthesized, their structures were characterized by elemental analysis, UV, IR, fluorescence spectrum and so on. Their thermal stability and thermal decomposition mechanism were studied by DTA, TG, DSC and GC method. The experiment result are in accord with the calculational result from HMO method.

Key words: **metalloporphyrin complex** **thermal decomposition mechanism**