

金属卟啉-甲基紫精二连体配合物 的合成及其光化学行为

师同顺 孙美榕 王清民
孙晋峰 邹建忠 曹锡章
(吉林大学化学系, 长春 130023)

本文合成了四(对-氯代甲基)苯基-甲基紫精卟啉及其 Zn、Co、Mn 配合物, 用元素分析、红外光谱和紫外可见光谱进行了表征。研究了它们的光化学性质。结果表明, 在 TEOA 中光照使 $M \cdot \text{TCMP} - \text{mv}^{2+}$ 发生了分子内从卟啉到甲基紫精的电子迁移反应。在 $\text{ZnTCMP} - \text{mv}^{2+} / \text{TEOA} / \text{DMSO} - \text{H}_2\text{O}$ 体系中可发生光敏化还原 mv^{2+} 反应, 生成较稳定的 mv^+ 。在 $\text{Mn(III)TCMP} - \text{mv}^{2+} / \text{CH}_3\text{OH} / \text{H}_2\text{O}$ 体系中可发生光助氧化甲醇反应, 并检出了氧化产物甲醛。

关键词: 卟啉-甲基紫精二连体 电子迁移 光助氧化反应

目前, 以金属卟啉为光敏剂光解水的研究^[1], 高价金属卟啉的光催化氧化还原反应的研究^[2, 3], 都是卟啉类化合物光化学行为研究的主要课题。在这些光诱导电子迁移体系中, 卟啉和紫精类化合物被广泛地用作光敏剂和电子受体。1986年 Nakamura^[4]等首先合成出卟啉-紫精二连体, 使电荷分离物的寿命得到延长, 提高了卟啉的光敏性能。但是, 这类化合物既是光敏剂, 本身又充当电子受体, 使分子内光诱导电子迁移速率受到影响。有必要在卟啉和紫精间有效地分离电荷, 解决办法之一就是缩短连结的链长。因此, 我们合成了四(对-氯代甲基)苯基卟啉, 并将它通过一个亚甲基与甲基紫精相连, 形成卟啉-甲基紫精二连体, 并合成了它的 Zn、Co、Mn 配合物。用这些光敏剂开展分子内电子迁移, 光敏化还原甲基紫精和光助氧化甲醇的研究, 取得了一些有益的结果。

实 验 部 分

一. 仪器与主要试剂

UV-240 型紫外分光光度计(日本岛津), pHs-3C 型酸度计(上海第三分析仪器厂), FTIR-5PC 型红外光谱仪(美国尼高力), PE-240C 元素分析仪(美国), INP-RZA 型气相色谱仪(日本岛津)。氯磺酸为化学纯, 用前重新蒸馏。分析纯的甲醇在 N_2 保护下, 镁条中回流 3 小时, 收集 64℃ 馏分。4, 4'-联吡啶用前在乙醇中重结晶。其余所用试剂均为分析纯。

二. 卟啉-甲基紫精二连体及其配合物的合成

1. 四(对-氯代甲基)苯基卟啉(简称 TCMPH_2)的合成 8g 研细的多聚甲醛与 1g NaCl 混合置于干燥的烧瓶中, 冰浴下滴入 15ml 氯磺酸并搅拌, 再加入 1g TPP, 小心地加入 100g 碎

冰, 得到绿色沉淀。将滤得的沉淀用 200ml 氯仿溶解, 浓缩到 50ml, 然后用活性 Al_2O_3 柱层析, 以 CHCl_3 为淋洗剂, 收集粉红色谱带。浓缩至 20ml, 加入甲醇重结晶, 得到紫红色固体 200mg, 110°C 真空干燥 12 小时, 避光保存。元素分析结果(按 $\text{C}_{48}\text{H}_{34}\text{N}_4\text{Cl}_4$ 计算值), C: 71.25(71.26), H: 4.04(4.26), N: 6.52(6.93)。

2. 四(对-氯代甲基)苯基卟啉金属配合物(简称 MTCMPP)的合成 100mg TCMPPH₂ 溶于 100ml CHCl_3 中, 回流, 再加乙酸锌的甲醇饱和溶液继续回流 1 小时。反应完全后浓缩至 50ml, 以中性 Al_2O_3 为固定相、 CHCl_3 为淋洗剂进行柱层析。将得到的馏分浓缩至 10ml, 加入无水乙醇重结晶, 得到的紫红色固体 100°C 下真空干燥 12 小时, 避光保存。元素分析结果(按 $\text{C}_{48}\text{H}_{32}\text{N}_4\text{Cl}_4\text{Zn}$ 计算值), C: 66.55(66.09), H: 3.68(3.67), N: 6.45(6.43), Cl: 16.12(16.30)(氧瓶燃烧法测定)。

用相似的方法合成了 Co(II)TCMPP 和 Mn(III)TCMPP 。元素分析结果, $\text{C}_{48}\text{H}_{32}\text{N}_4\text{Cl}_4\text{Co}$ 为 C: 66.08(66.59), H: 3.49(3.70), N: 6.51(6.47), Cl: 15.98(16.41); $\text{C}_{48}\text{H}_{32}\text{N}_4\text{Cl}_4\text{Mn}$ 为 C: 64.11(64.25), H: 3.42(3.57), N: 6.29(6.25), Cl: 19.49(19.80)。

3. 四(对-氯代甲基)苯基卟啉-甲基紫精二连体配合物(简称 MTCMPP- mv^{2+})的合成 200mg ZnTCMPP 溶于 50ml 提纯的 DMF 中, 加入自制的 1g 4-甲基-4, 4'-联吡啶碘化物, 回流 6 小时, 浓缩至有固体析出。加入 150ml CHCl_3 后有大量沉淀析出, 过滤。将沉淀用 15ml DMF 溶解并加入 100ml 蒸馏水加热到 60°C , 有絮状沉淀生成, 过滤, 用丙酮多次洗涤。将固体溶于少量 DMF 中, 再用丙酮重结晶, 得到的紫黑色固体 120°C 下真空干燥 12 小时, 避光保存。元素分析结果(按 $\text{C}_{59}\text{H}_{43}\text{N}_6\text{Cl}_4\text{IZn}$ 计算值), C: 59.64(60.50), H: 4.41(3.67), N: 7.45(7.18), Cl: 11.94(12.14)。

用相似方法合成了 $\text{Co(II)TCMPP-mv}^{2+}$ 和 $\text{Mn(III)TCMPP-mv}^{2+}$ 。元素分析结果, $\text{C}_{59}\text{H}_{43}\text{N}_6\text{Cl}_4\text{ICo}$ 为 C: 60.24(60.85), H: 3.82(3.70), N: 7.13(7.27), Cl: 12.01(12.20); $\text{C}_{59}\text{H}_{43}\text{N}_6\text{Cl}_4\text{IMn}$ 为 C: 58.92(59.25), H: 3.49(3.60), N: 6.87(7.03), Cl: 14.63(14.85)。

三. 实验方法

1. 光敏化反应 将约 $10^{-4}\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 的 ZnTPP、ZnTPPS₄、ZnTCMPP、ZnTCMPP- mv^{2+} 的溶液置于反应器中, 用硅橡胶密封, 然后抽真空, 并通 Ar 气约半小时。启动冷却装置并搅拌, 250W 卤钨灯照射反应器, 定时记录溶液在 605nm 处的吸光值, 直到变化很小为止。

2. 光助氧化甲醇的反应 用 pH=7.0 的 DMF 配制成 $10^{-5}\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 的 CoTCMPP- mv^{2+} 、MnTCMPP- mv^{2+} 溶液, 并转至自制的反应器的中心试管中。Ar 气换气除 O_2 1 小时后, 用注射器将甲醇注入小球内, 再通 Ar 气除 O_2 1 小时, 使反应体系处于 Ar 气氛中。把甲醇避光转入中心试管中, 混合均匀后转入石英比色皿中测其紫外光谱。然后再将其转回反应器中, 开始计时光照(250W 卤钨灯), 间隔一定时间监测其光谱变化直到反应完全。用气相色谱检测微量蒸馏蒸出液的各种组分。

结 果 与 讨 论

一. 卟啉配合物的表征

表 1 列出了几种卟啉配合物的电子光谱数据。由表可见, 配体 H_2TCMPP Soret 谱带为 419.8nm, Q 带有 4 个吸收峰。当与 Zn、Co、Mn 离子形成配合物后, Soret 谱带发生了明显

二. 光致分子内电子转移反应

在稳态照射下(250W 卤钨灯)对 $\text{ZnTCMPP}-\text{mv}^{2+}$ 进行了光诱导电子转移反应。将含有三乙醇胺(TEOA)和 $\text{ZnTCMPP}-\text{mv}^{2+}$ 的溶液真空除 O_2 。光照时发现还原态甲基紫精的吸收峰(605nm)不断升高^[9], 见图2所示。还原态甲基紫精的浓度随光照时间的延长而增加, 并且达到一个稳定值。当把溶液暴露在空气中时, 605nm处吸收峰会立即消失。这个事实表明, 在分子内发生了从卟啉到甲基紫精的电子迁移, 生成了还原态甲基紫精。该生成物较稳定, 以致于在电子光谱中被观测出来。值得注意的是, 用2个以上亚甲基连结的卟啉-甲基紫精二连接配合物并未观察到类似现象^[10]。这表明连结链的长度对分子内电子迁移反应的发生至关重要。

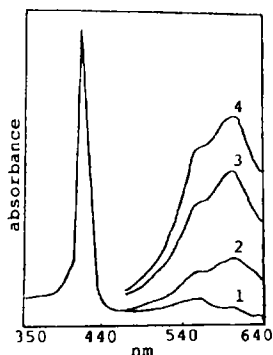


图2 $\text{ZnTCMPP}-\text{mv}^{2+}$ 的吸收光谱

Fig.2 Absorption spectrum of the $\text{ZnTCMPP}-\text{mv}^{2+}$ system

- (1) 0min; (2) 30min;
(3) 80min; (4) 200min

三. 光敏化还原甲基紫精的反应

在电子给体(TEOA)和电子受体(mv^{2+})存在下, 研究了 ZnTPP 、 ZnTPPS_4 、 ZnTCMPP 、 $\text{ZnTCMPP}-\text{mv}^{2+}$ 在 $\text{DMSO}:\text{H}_2\text{O}(80:20)$ 混合溶剂中光敏化还原甲基紫精的反应。除氧条件下, 光照反应体系, 溶液变兰色。此时体系的电子光谱发生了很大变化, 在 605nm 处新生成一个吸收峰, 并随光照时间的延长而升高, 此峰为还原态甲基紫精的特征吸收峰^[9]。光照前后, Soret 带的强度和峰位均未发生变化, 这表明卟啉本身并没有发生变化。测定 605nm 处的吸收值, 可求出体系中还原态甲基紫精(mv^+)的浓度。在不同的光照时间里, 一个光敏剂分子光敏化还原甲基紫精的分子数见图3。结果表明这四种锌卟啉都具有光敏化还原 mv^{2+} 的能力, 其顺序为 $\text{ZnTPP} > \text{ZnTPPS}_4 > \text{ZnTCMPP}-\text{mv}^{2+} \sim \text{ZnTCMPP}$ 。实验发现1个金属卟啉分子光敏化还原1个 mv^{2+} 分子所需的光照诱导时间依上序分别为 0.02、0.03、0.05、0.08min。上述说明, 金属卟啉可以光敏化还原 mv^{2+} , 即把光能转变为化学能。

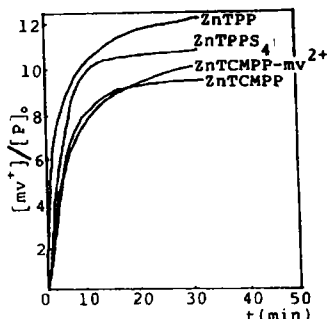


图3 $[\text{mv}^+]/[\text{P}]_0$ 与 t 的关系

Fig.3 $[\text{mv}^+]/[\text{P}]_0$ vs. t plots

四. 光助氧化甲醇反应

将除氧的 $\text{MTCMPP}-\text{mv}^{2+}$ 的 DMF 溶液与适量甲醇混合, 其紫外可见光谱随光照时间的

变化如图 4 所示。由图可见, $\text{MnTCMPP}-\text{mv}^{2+}$ 的 Soret 带随光照时间的增加而逐渐减弱; 同时 437.4nm 处生成了 1 个新的强度逐渐升高的吸收峰; 三价锰卟啉的 Q 带也发生了变化。光照 340 秒后, 三价锰卟啉的电子光谱变成了典型的二价锰卟啉光谱。在无光照时, 未发生上述变化。所以, 上述反应为光助还原反应。用同样的方法进行了 $\text{CoTCMPP}-\text{mv}^{2+}$ 光助氧化甲醇的实验, 得到了类似的结果, 只是光助氧化甲醇的时间为 14 秒。将光助反应后的溶液再循环光照三次, 蒸馏后, 用气相色谱检测蒸出液的各组分, 结果出现了 2 个峰, 其保留时间分别为 1.643 和 1.710 秒。在相同操作条件下, 以分析纯的甲醇和甲醛为标准, 测得它们的保留时间分别为 1.672 和 1.743 秒。由此可知在所研究的体系中确有甲醇被氧化为甲醛。

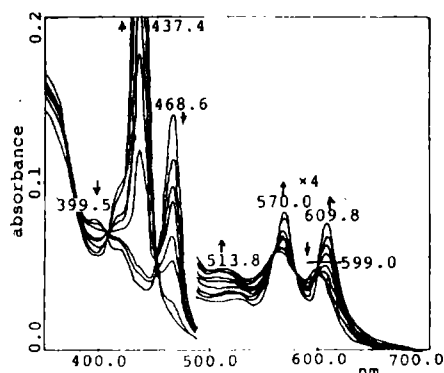


图 4 $\text{Mn(III)TCMPP}-\text{mv}^{2+}$ 的光还原紫外光谱

Fig.4 Spectral changes of $\text{Mn(III)TCMPP}-\text{mv}^{2+}$

during photolysis as a function of reaction times in the order shown by arrows at 0, 20, 60, 100, 140, 180, 220, 280, 340 second and were carried out at pH 7.0 and 20°C

参 考 文 献

- [1] Harriman, A. et al, *J. Chem. Soc. Faraday. Trans. II*, **77**, 883(1981).
- [2] Richous, M. C. et al, *J. Chem. Soc. Faraday. Trans. I*, **78**, 1873(1982).
- [3] Keichiro, H., Kiyoko, U., Yoshitaka, I., *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **54**, 413(1981).
- [4] Nakamura, H. et al, *Chem. Lett.*, **9**, 1615(1986).
- [5] Wayland, B. B., Olson, L. W., *J. Am. Chem. Soc.*, **98**, 94(1976).
- [6] 师同顺、张元福、曹锡章, 高等学校化学学报, **7**, 977(1992).
- [7] Adler, A. D. et al, *J. Org. Chem.*, **32**, 476(1967).
- [8] Boucher, L. J., Katz, J. T., *J. Am. Chem. Soc.*, **89**, 1340(1967).
- [9] 汪秀智等, 感光科学与光化学, **1**, 51(1985).
- [10] Shigetoshi, A., Naruhiko, K., Ichhiro, O., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 169(1986).

PREPARATION AND PHOTOCHEMICAL BEHAVIOR OF COVALENTLY LINKED METALLOPORPHYRIN METHYL VIOLOGEN COMPLEXES

Shi Tongshun Sun Meirong Wang Qingmin

Sun Jinfeng Zhou Jianzhong Cao Xizhang

(*Department of Chemistry, Jilin University, Changchun 130023*)

The covalently linked 5, 10, 15, 20-tetra(*p*-chloromethyl) phenyl porphyrin-methylviologen zinc, manganese and cobalt complexes (abb: MTCMPP-mv²⁺) were synthesized and characterized by elemental analysis, UV absorption spectra and IR spectra. The photochemical behavior of MTCMPP-mv²⁺ was studied. In deaerated solution containing triethanolamine (TEOA), the intramolecular electron transfer from porphyrin to viologen takes place under steady state irradiation. In the deaerated solution of MTCMPP-mv²⁺ / TEOA / DMSO-H₂O system photosensitized reduction takes place and reduced methyl viologen was formed. In deaerated solution of M(III)TCMPP-mv²⁺ / CH₃OH / H₂O system photooxidation reaction of methanol takes place with a product methanal formed.

Keywords: porphyrin-methyl viologen complex electron transfer photooxidation