

研究简报

间-四(4-羟基苯基)卟啉金属配合物的固相合成研究

张银汉* 刘允平 倪其道 宋子台**

(中国科学技术大学应用化学系, 合肥 230026)

本文研究了在固相条件下 THPP 与金属铜或铅配合物的合成, 反应温度和引发剂对反应速率影响较大。合成产物的可见光谱、红外光谱和荧光光谱与液相条件下合成的样品一致。

关键词: 卟啉 固相反应 铜 铅

目前卟啉及卟啉配合物的研究极为活跃, 卟啉配合物的应用较广, 如作催化剂^[1], 抗癌抗癌药物^[2], 光敏剂等^[3-6], 所以卟啉配合物的合成极为重要。以前卟啉配合物的合成采用回流法^[7], 此法易产生副反应, 且分离、提纯较为困难。近年来, 固相配位化学反应已应用于配合物及固体材料的合成, 虽然实验手段尚不完善, 但已初步显示出它的优越性, 到目前为止已合成出联吡啶、邻菲罗啉等多种配合物^[8]。本文首次采用固相合成法在室温下合成了卟啉间-四(4-羟基苯基)卟啉(THPP)与 Cu、Pb 的配合物, 和液相条件下合成的配合物比较发现, 它们的可见光谱、红外光谱和荧光光谱都相同。

实 验 部 分

1 仪器和试剂

UV-240 型紫外可见分光光度计(岛津); 日立-850 型荧光分光光度计(日本); THPP: 由地矿部综合利用开发研究所提供; 其他试剂均为分析纯。

2 液相合成法

按文献[7]方法合成, 样品和固相合成的样品元素分析相同。

3 固相合成法

3.1 铜的配合物合成

将 $\text{Cu}(\text{Ac})_2$ 和 THPP 按摩尔比 1:1 的比例在玛瑙研钵中混合研磨后加少许乙醇, 研磨时样品逐渐变为红色, 产品用乙醇洗涤二次后低温烘干得红色固体, 产率为 92.8%。配合物的组成为 $\text{C}_{44}\text{H}_{28}\text{N}_4\text{O}_4\text{Cu}$, 元素分析, 计算值(%): C 71.40; H 3.79; N 7.57, 实验值(%): C 71.35; H 3.82; N 7.54。

收稿日期: 1995-10-10。

* 通讯联系人。

第一作者: 张银汉, 男, 33 岁, 讲师。研究方向: 痕量分析及配合物合成。

** 现在中国科技大学成分分析中心。

3.2 铅的配合物合成

将 $\text{Pb}(\text{Ac})_2$ 和 THPP 按摩尔比 1 : 1 的比例在玛瑙研钵中混合研磨, 加少许丙酮, 产品用氯仿和甲醇混合溶剂洗涤二次后低温烘干得绿色固体, 产率为 83.6%。配合物的组成为 $\text{C}_{44}\text{H}_{28}\text{N}_4\text{O}_4\text{Pb}$, 元素分析, 计算值(%): C 59.80; H 3.17; N 6.34, 实验值(%): C 59.81; H 3.19; N 6.32。

结 果 与 讨 论

1 温度的影响

用紫外可见光谱检测反应进行的程度, 研磨后的样品在室温下反应较慢, 至少需要 4 h 方能完全反应。若置于 30–35°C 恒温箱内, 反应可在 1 h 内完成; 若加入少许 95% 乙醇(铅样里加丙酮), 35°C 时反应可在 20 min(铅样需 30)内完成。

2 光照的影响

铅的配合物洗涤后应立即避光烘干, 因为在 DMF、氯仿、苯等溶剂中受光容易分解, 烘干的产品对光不敏感。铜的配合物无光敏性。

3 紫外-可见光谱

卟啉在 350~700 nm 之间有一个 Soret 带和四个 Q 带, 铜的配合物有一个 Soret 带和两个 Q 带, 铅的配合物有一个 Soret 带和三个 Q 带, 和液相合成的样品相同, 吸收峰位和表观吸收系数列于表 1。

表 1 卟啉及其配合物的可见光谱的最大吸收和表观吸收系数

Table 1 UV Spectra Data and Absorption Coefficient of Porphyrin and Complexes Solvent: DMF

sample	Soret band($\epsilon \times 10^{-5}$)	Q band ($\epsilon \times 10^{-5}$)
THPP	422(2.6)	519(0.8), 557(0.7), 596(0.4), 653(0.4)
CuTHPP	427(3.5)	542(0.9), 580(0.2)
PbTHPP	470(2.4)	561(0.2), 616(0.3), 667(0.7)

4 IR 光谱

红外光谱是用美国 Nicolet 公司生产的 Magna-IR 750 型付里叶红外光谱仪, 在 3500–400 cm^{-1} 范围内用 KBr 压片测试, 样品在测试前经真空干燥。THPP 的 N–H 伸缩振动带在 3318 cm^{-1} (s) 处, 而形成配合物后此峰消失, 此峰的消失说明金属离子嵌入卟啉环内, 取代了环内的两个质子, 形成配合物, 这是金属卟啉配合物形成的一个重要标志, 也是红外光谱判断配合物形成的证据之一。

我们参考文献[9, 10], 对卟啉配合物的 IR 谱带做了经验归属, 频率数据列于表 2。

5 荧光光谱

将 THPP 及其配合物(固相和液相合成样品)配成 10 ppm 的乙醇溶液, 采用 436 nm (EX) 的光激发, THPP 在 665.5 nm (EM) 处有较强的荧光, 而配合物在此条件下无荧光, 这也是配合物形成的证据之一。

结 论

本文研究了在室温条件下 THPP 与铜的配合物固相法合成,与液态条件下合成的样品比较发现紫外-可见光谱、IR、荧光光谱相同,且样品的元素分析与理论值吻合。因固相合成快速、简单,避免回流产生的副反应,为卟啉类配合物的合成开辟了一条新路,但由于检测手段尚不完善,反应机理还不清楚,有待于进一步研究和探讨。

表 2 卟啉及其配合物的主要红外光谱频率(cm^{-1}) 和经验归属
Table 2 IR Data and Assignment of Porphyrin and Complexes

THPP	CuTHPP	PbTHPP	assignment
3482 m	3495 m	3488 m	$\nu_{\text{O-H}}$
3318 s			$\nu_{\text{N-H}}$ (pyrrole)
3104 w	3112 w	3111 w	
3073 w	3075 w	3075 w	
2930 w	3037 w	3030 m	$\nu_{\text{C-H}}$
2853 w	2854 w	2852 w	
1602 s	1608 s	1607 s	$\nu_{\text{C=C}}$ (benzal)
1580 m	1589 m	1591 m	
1462 m	1466 m	1467 m	$\nu_{\text{C-H}}$ (pyrrole)
1350 m	1346 s	1346 m	$\delta_{\text{C-N}}$
1258 w	1258 m	1255 s	$\nu_{\text{C-O}}$
1177 m	1171 s	1168 m	$\delta_{\text{O-H}}$
	1204 m	1206 m	
1107 s	1099 s	1102 s	bend of benzal
991s	1000 s	1002 m	π_{p}
968 m			$\delta_{\text{N-H}}$ (pyrrole)
847 m	847 m	846 m	$\nu_{\text{C-N}}$ (pyrrole)
799 m	800 m	800 m	π_{p}

参 考 文 献

[1] Bernard Meunier, *Chem. Rev.*, **92**, 1411(1992).
[2] Morgan A.R., Gerbo G.M. et al, *Photochem. Photobiol.*, **51**, 589(1990).
[3] Kessel D., Morgan A.R., *Photochem. Photobiol.*, **54**, 193(1990).
[4] 师同顺、孙美榕等, *无机化学学报*, **10**(3), 278(1994).
[5] Harriman A., Richoux M.C., *J. Photochem.*, **46**, 90(1981).
[6] 刘玉文, *高等学校化学学报*, **14**(12), 1647(1993).
[7] Alder A.D., Longo F.R., Kin J., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **32**, 2443(1970).
[8] 忻新泉、郑丽敏, *大学化学*, **9**(6), 1(1994).
[9] Thomas D.R., Martell A.E., *J. Am. Chem. Soc.*, **81**, 5111(1959).
[10] 师同顺、刘国发等, *高等学校化学学报*, **16**(1), 94(1995).

SYNTHESIS OF *meso*-TETRA(4-HYDROXYPHENYL) PORPHYRIN WITH COPPER AND LEAD COMPLEXES BY SOLID STATE REACTION

Zhang Yinhan Liu Yunping Ni Qidao Song Zital

(Department of Applied Chemistry, University of Science and Technology of China, Hefei 230026)

Synthesis of MTHPP(M = Cu, Pb) complexes by solid state reaction at room temperature have been studied. Reaction temperature and initiator affect reaction rate. The composition and conformation of products are the same as that synthesized in liquid state characterized with element analysis, IR, fluorescence.

Keywords: porphyrin complex solid state reaction copper lead