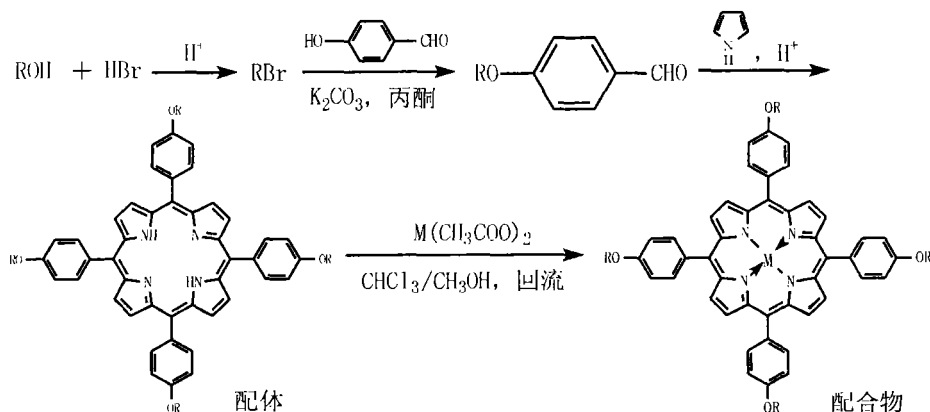


研究简报

中位 - 四(对烷氧苯基)卟啉 Co^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Pb^{2+}
配合物的合成与表征赵鸿斌 蔡 剑 林原斌* 罗志强 刘 键 宁静恒 周尽花
(湘潭大学化学化工学院, 湘潭 411105)关键词: 中位 - 四(对烷氧苯基)卟啉 金属配合物 合成 表征
分类号: O614 O627.23

卟啉类化合物由于其独特的结构和特有的性能,使得它在众多领域受到人们的高度重视,有关研究非常活跃^[1-2]。目前液晶卟啉的研究受到广泛关注,许多液晶卟啉已经被合成出来^[3-4]。Shin-ichi 等人于 1990 年研究了两个四(*p*-*n*- 烷氧苯基)卟啉及其配合物的液晶性^[5], Shimizu 等人于 1993 年系统研究了四(对烷基苯基)卟啉的液晶性^[6],这些现象引起了人们对卟啉类化合物液晶性能研究的极大兴趣。我们合成了十四种未见文献报道的新的 Co^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Pb^{2+} 四个系列的中位 - 四(对烷氧苯基)卟啉配合物,并通过元素分析、IR、UV、 ^1H NMR、MS 等手段对配合物进行了表征,确证了其结构。合成路线及所合成的化合物如下:



化合物: Co-4、Co-6、Co-14、Co-18; Cu-5、Cu-6、Cu-14、Cu-18; Zn-14; Pb-10、Pb-12、Pb-14、Pb-16、Pb-18。(Co、Cu、Zn、Pb 为相应金属配合物,后面的数字为烷氧基碳原子数)

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

吡咯,化学纯(使用前新蒸);三氯甲烷,分析纯;中性 Al_2O_3 (100 ~ 200 目),层析用;其它所

收稿日期:1999-07-23。收修改稿日期:1999-11-10。

湖南省教委资助项目课题。

* 通讯联系人。

第一作者:赵鸿斌,男,39岁,副教授;研究方向:金属有机化学及有机功能材料。

有试剂均为市售化学纯。Bruker ARX400 型核磁共振仪(CDCl_3 为溶剂, TMS 为内标), PE-2400 型 CHN 元素分析仪, Finnigan TSQ700 型质谱仪, PE-1700 型 FTIR 红外光谱仪(KBr 压片法), 岛津 UV-256 型紫外、可见分光光度计, 显微熔点测定仪(温度计未校正)。

1.2 配体(L)的合成

烷基溴的合成参照文献^[7], 对烷氧基苯甲醛的合成参照文献^[8]。

在 100mL 圆底烧瓶中, 加入 0.02mol 对烷氧基苯甲醛, 40mL 丙酸, 加热回流。滴加 1.45mL (约 0.02mol) 新蒸馏的吡咯, 加完后继续回流 1h。冷却至室温, 加入 40mL 甲醇, 放置过夜。配体 L-4、L-5、L-6 能从反应体系中呈蓝色片状固体析出, 可直接抽滤, 滤出物用 10mL 丙酸洗涤两次, 真空干燥得粗产物。配体 L-10 ~ L-18 从反应体系中析出大量黑色粘稠固体, 抽滤, 甲醇洗涤, 真空干燥后, 加入 50mL 石油醚(用 50% 硫酸处理)加热回流 1h, 冷却, 放置过夜。抽滤得蓝紫色粗产物。所有粗产物可不经纯化直接用于与金属醋酸盐的配合反应。粗产物经中性 Al_2O_3 柱层析, 用 CHCl_3 - 甲醇 ($V/V=1/5$) 混合溶剂重结晶。配体均为蓝紫色晶体, 配体的结构已由元素分析、IR、UV、 ^1H NMR 及 MS 谱所证实。

1.3 配合物的合成

在 25mL 三颈瓶中, 加入 0.02mmol 配体(L), 5mL CHCl_3 , 搅拌溶解。加热回流, 滴加 0.02mmol 金属醋酸盐的甲醇饱和溶液, 用 TLC 监测反应终点, 到原料斑点消失后(约 1 ~ 2h), 停止加热。加入 10mL 甲醇, 使配合物呈固体析出。抽滤, 滤出物溶于 CHCl_3 后用中性 Al_2O_3 柱分离纯化, CHCl_3 为洗脱剂, 收集第一浓色带, 蒸出溶剂, 用 CHCl_3 - 甲醇 ($V/V=1/1$) 混合溶剂重结晶, 得 Co^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Pb^{2+} 配合物十四个, Co^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 配合物均为紫红色晶体, Pb^{2+} 配合物为绿色晶体。配合物的收率及熔点见表 1。

2 结果与讨论

2.1 配合物的结构剖析

目标化合物的元素分析及 MS 数据见表 1。

表 1 目标化合物的元素分析及 MS 数据

Table 1 Elementary Analysis and MS Data of Targeted Compound

compound	molecular formula	yield/%	m. p. / $^{\circ}\text{C}$	results of elementary analysis(calcd.)%			EISMS [M + H ⁺] m/z
				C	H	N	
Co-4	$\text{CoC}_{60}\text{H}_{60}\text{N}_4\text{O}_4$	90	279 ~ 281	75.21(75.05)	6.53(6.30)	5.60(5.84)	961
Co-6	$\text{CoC}_{68}\text{H}_{76}\text{N}_4\text{O}_4$	93	282 ~ 284.5	75.83(76.15)	6.69(7.15)	5.33(5.23)	1073
Co-14	$\text{CoC}_{100}\text{H}_{140}\text{N}_4\text{O}_4$	88	134 ~ 135	78.80(78.95)	8.61(9.28)	3.81(3.68)	1522
Co-18	$\text{CoC}_{116}\text{H}_{172}\text{N}_4\text{O}_4$	80	124 ~ 126	79.82(79.82)	9.77(9.93)	3.63(3.21)	1747
Cu-5	$\text{CuC}_{64}\text{H}_{68}\text{N}_4\text{O}_4$	90	269.4 ~ 271	75.58(75.30)	7.02(6.72)	5.31(5.49)	1022
Cu-6	$\text{CuC}_{68}\text{H}_{76}\text{N}_4\text{O}_4$	90	259.5 ~ 261	75.49(75.84)	6.67(7.12)	5.22(5.21)	1078
Cu-14	$\text{CuC}_{100}\text{H}_{140}\text{N}_4\text{O}_4$	85	125 ~ 127	8.89(78.72)	8.97(9.26)	3.53(3.68)	1527
Cu-18	$\text{CuC}_{116}\text{H}_{172}\text{N}_4\text{O}_4$	80	121 ~ 123	80.17(79.61)	10.28(9.90)	3.20(3.20)	1751
Zn-14	$\text{ZnC}_{100}\text{H}_{140}\text{N}_4\text{O}_4$	83	126 ~ 128	78.96(78.63)	9.11(9.24)	3.56(3.67)	1529
Pb-10	$\text{PbC}_{84}\text{H}_{108}\text{N}_4\text{O}_4$	58	162 ~ 163.5	70.06(69.82)	7.74(7.53)	3.69(3.88)	1446
Pb-12	$\text{PbC}_{92}\text{H}_{124}\text{N}_4\text{O}_4$	59	143 ~ 144.5	70.57(70.96)	7.59(8.03)	3.27(3.60)	1558
Pb-14	$\text{PbC}_{100}\text{H}_{140}\text{N}_4\text{O}_4$	52	137 ~ 138.5	72.62(71.95)	8.33(8.45)	3.06(3.36)	1670
Pb-16	$\text{PbC}_{108}\text{H}_{156}\text{N}_4\text{O}_4$	54	102 ~ 104	73.29(72.81)	9.10(8.83)	3.24(3.14)	1783
Pb-18	$\text{PbC}_{116}\text{H}_{172}\text{N}_4\text{O}_4$	57	120 ~ 122.5	73.98(73.57)	8.99(9.16)	2.79(2.96)	1895

在配体 L 的 ^1H NMR 谱图中,吸收峰的数目相同、位置基本相同,但亚甲基氢的积分值不同,以 18L 的 ^1H NMR 谱图为例, $\delta = -2.75$ 的吸收单峰对应于卟啉环内的 H 原子。配合物的 ^1H NMR 谱图与配体的相似,但位于高场的 $\delta = -2.75$ 吸收峰消失,这说明卟啉环内的 N-H 键已经断裂,N-M 键确已形成。目标化合物的 ^1H NMR 数据见表 2。

表 2 目标化合物的 ^1H NMR 数据Table 2 ^1H NMR Data of Targeted Compound (δ)

compound	CH_3	$(\text{CH}_2)_n$	CH_2	CH_2	OCH_2	ArH-3	ArH-2	exocyclic-H
Co-4	1.05(t, 12H)		2.40(m, 8H)	2.90(m, 8H)	5.60(t, 8H)	7.26(d, 8H)	8.10(d, 8H)	9.50(d, 8H)
Co-6	0.98(t, 12H)	1.48(m, 16H)	2.37(m, 8H)	2.89(m, 8H)	5.58(t, 8H)	7.26(d, 8H)	8.10(d, 8H)	9.49(d, 8H)
Co-14	0.94(t, 12H)	1.37(m, 80H)	2.37(m, 8H)	2.86(m, 8H)	5.52(t, 8H)	7.25(d, 8H)	8.09(d, 8H)	9.48(d, 8H)
Co-18	0.89(t, 12H)	1.26(m, 112H)	2.31(m, 8H)	2.89(m, 8H)	5.52(t, 8H)	7.25(d, 8H)	8.11(d, 8H)	9.48(d, 8H)
Cu-5	0.97(t, 12H)	1.52(m, 8H)	1.60(m, 8H)	1.95(m, 8H)	4.15(t, 8H)	7.26(d, 8H)	8.15(d, 8H)	9.23(d, 8H)
Cu-6	0.95(t, 12H)	1.45(m, 16H)	1.62(m, 8H)	1.96(m, 8H)	4.18(t, 8H)	7.25(d, 8H)	8.10(d, 8H)	9.21(d, 8H)
Cu-14	0.88(t, 12H)	1.28(m, 80H)	1.56(m, 8H)	1.92(m, 8H)	4.16(t, 8H)	7.26(d, 8H)	8.15(d, 8H)	9.20(d, 8H)
Cu-18	0.88(t, 12H)	1.26(m, 112H)	1.55(m, 8H)	1.90(m, 8H)	4.14(t, 8H)	7.21(d, 8H)	8.10(d, 8H)	9.20(d, 8H)
Zn-14	0.89(t, 12H)	1.29(m, 80H)	1.55(m, 8H)	1.99(m, 8H)	4.26(t, 8H)	7.29(d, 8H)	8.10(d, 8H)	8.98(d, 8H)
Pb-10	0.90(t, 12H)	1.32(m, 48H)	1.56(m, 8H)	1.99(m, 8H)	4.26(t, 8H)	7.26(d, 8H)	8.09(d, 8H)	8.98(d, 8H)
Pb-12	0.90(t, 12H)	1.31(m, 64H)	1.55(m, 8H)	1.99(m, 8H)	4.26(t, 8H)	7.26(d, 8H)	8.09(d, 8H)	8.98(d, 8H)
Pb-14	0.89(t, 12H)	1.29(m, 80H)	1.56(m, 8H)	1.99(m, 8H)	4.25(t, 8H)	7.26(d, 8H)	8.06(d, 8H)	8.98(d, 8H)
Pb-16	0.88(t, 12H)	1.27(m, 96H)	1.63(m, 8H)	1.99(m, 8H)	4.25(t, 8H)	7.28(d, 8H)	8.00(d, 8H)	8.98(d, 8H)
Pb-18	0.88(t, 12H)	1.27(m, 112H)	1.56(m, 8H)	1.99(m, 8H)	4.25(t, 8H)	7.26(d, 8H)	8.10(d, 8H)	8.98(d, 8H)

配体 L 系列紫外谱图的 λ_{max} 完全相同,在 190~700nm 范围内有 5 个吸收峰,分别在 423 (Soret)、519、557、593、651nm 左右。Co、Cu 配合物的 λ_{max} 分别在 415、419.4nm,与配体相比其 λ_{max} 发生了紫移。Zn、Pb 配合物的 λ_{max} 分别在 427、467nm,与配体相比其 λ_{max} 发生了红移。目标化合物的 UV 数据见表 3。

表 3 目标化合物的 IR 和 UV 数据

Table 3 IR and UV Data of Targeted Compound

compound	IR/ cm^{-1}									UV(CHCl_3)/nm	
	$\nu_{\text{as}}\text{CH}_2$	$\nu_{\text{s}}\text{CH}_2$	$\nu_{\text{C}=\text{C}}$	$\delta_{\text{as}}\text{CH}_2$	$\nu_{\text{C}=\text{N}}$	$\nu_{\text{Ar-O}}$	$\nu_{\text{C-O}}$	$\nu_{\text{N-M}}$	$\delta_{\text{C-H}}$	soret	
Co-4	2957	2853	1607, 1506	1464	1400	1244	1174	1002	797	414.4, 530.4	
Co-6	2941	2862	1608, 1507	1463	1404	1242	1173	999	804	415.0, 532.8	
Co-14	2924	2852	1600, 1506	1462	1400	1241	1174	1001	800	415.0, 529.6	
Co-18	2921	2851	1608, 1507	1467	1396	1242	1175	1001	802	414.4, 530.6	
Cu-5	2926	2853	1607, 1505	1466	1399	1245	1174	998	803	419.4, 541.4, 575.8, 616.4	
Cu-6	2929	2958	1607, 1504	1467	1398	1245	1174	998	804	419.4, 541.8, 577.2, 619.4	
Cu-14	2922	2850	1607, 1504	1463	1398	1242	1174	998	804	419.4, 540.4, 579.0, 617.0	
Cu-18	2921	2856	1607, 1505	1466	1400	1248	1175	999	805	419.4, 540.4, 579.0, 617.2	
Zn-14	2926	2866	1606, 1510	1470	1401	1250	1176	999	802	427.6, 556.4, 599.2	
Pb-10	2924	2853	1606, 1514	1468	1400	1245	1174	986	800	357.2, 467.6, 612.6, 659.8	
Pb-12	2922	2852	1607, 1514	1468	1400	1245	1174	986	800	360.8, 467.6, 611.6, 660.6	
Pb-14	2922	2851	1607, 1514	1468	1400	1245	1174	986	799	361.8, 467.6, 612.4, 658.6	
Pb-16	2920	2852	1607, 1514	1469	1399	1245	1175	987	800	365.8, 476.6, 611.6, 660.6	
Pb-18	2920	2851	1607, 1514	1468	1401	1244	1174	987	799	358.0, 467.8, 610.4, 660.0	

在配体 L 的红外谱图中,特征官能团的吸收都比较明显,吸收峰的位置和峰型基本一致,只是吸收峰的强度有所不同。配合物的红外谱图与配体的基本相似,但 Co 配合物在 1001cm^{-1} (N-Co), Cu 配合物在 999cm^{-1} (N-Cu), Zn 配合物在 997cm^{-1} (N-Zn), Pb 配合物在 986

cm^{-1} (N-Pb) 出现了中等强度的 N-M 键吸收峰, 同时 3385cm^{-1} 的 N-H 吸收峰消失。目标化合物的 IR 数据见表 3。

2.2 配合物的液晶性能

我们用 DSC 和偏光显微镜对 Co、Cu、Zn、Pb 四个系列十四个配合物的液晶性进行了研究, 发现 Co-14、Co-18、Cu-14、Cu-18、Zn-14、Pb-10、Pb-12、Pb-14、Pb-16、Pb-18 等十个配合物具有液晶性, 有确定的相变温度和相变区间。我们的研究表明, 这四个系列配合物的烷氧基碳原子数必须大于或等于 10 才可能具有液晶性, 且在这四个系列中 Pb 系列配合物的液晶性能最好, 不但具有液晶性能的化合物多, 且液晶相的相变温度区间宽。

参 考 文 献

- [1] Aroca R., Bolourchi H., Battisti D., Najafi K. *Langmuir*, **1993**, **9**, 3183.
- [2] Milgron L. R. *J. Chem. Soc. Perkin Trans.*, **I**, **1983**, **10**, 2535.
- [3] Fox M. A., Gregg B. A., Bard A. J. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1987**, 1134.
- [4] Gregg B. A., Fox M. A., Bard A. J. *J. Am. Chem. Soc.*, **1989**, **111**, 3024.
- [5] Shin-ichi K., Motoko T. *Tetrahedron Letters*, **1990**, **31**(22), 3157.
- [6] Shimizu Y., Miya M., Nagata A., Yamamoto I., Kusabayashi S. *Liq. Cryst.*, **1993**, **14**(3), 795.
- [7] Blatt A. H. *Organic Synthesis Collective Vol. II*(10 ~ 19), Wiley, **1955**.
- [8] Murengezi I., Delmas M., Gaset A. *Synthetic Communications*, **1988**, **18**(11), 1241.

Synthesis and Structure Identification of Complexes of *meso*-Tetrakis(4-alkoxyphenyl)Porphyrins with Co^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Pb^{2+}

ZHAO Hong-Bin CAI Jian LIN Yuan-Bin* LUO Zhi-Qiang

LIU Jian NING Jin-Heng ZHOU Jin-Hua

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Xiangtan University, Xiangtan 411105)

Synthesis of fourteen new complexes of *meso*-tetrakis(4-alkoxyphenyl) porphyrins with Co^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Pb^{2+} were presented in this paper. *Meso*-tetrakis(4-alkoxyphenyl)porphyrins were prepared by condensation of 4-alkoxybenzaldehydes with pyrrole, then treated with corresponding metallic acetate to produce mentioned complexes, IR, UV, ^1H NMR, MS and elementary analysis were explored to confirm the structures of all theses new complexes. Characteristic spectrometric data of IR, UV, ^1H NMR related to these complexes have been systematically summarized. Ten of the fourteen complexes were found to exhibit liquid crystal properties.

Keywords: *meso*-tetrakis(4-alkoxyphenyl)porphyrins metallic complexes synthesis
structural identification