

四(对甲氧基苯基)卟啉钐(Ⅲ)配合物的合成及表征

吕艳阳* 刘小玉 曹俊

(信阳师范学院 化学化工学院 信阳 464000)

摘要 利用自制的四(对甲氧基苯基)卟啉,与氯化钐在四氢呋喃溶剂中反应,得到一个未见文献报道的四(对甲氧基苯基)卟啉钐(Ⅲ)化合物。利用 UV-Vis、IR、¹H NMR 及元素分析测试技术对化合物结构进行了表征,并对其配位反应条件、配体及配合物的荧光性能进行了研究。反应条件简单,易于操作,产率为 62.4%。

关键词 对甲氧基苯基卟啉,钐(Ⅲ),合成,荧光光谱

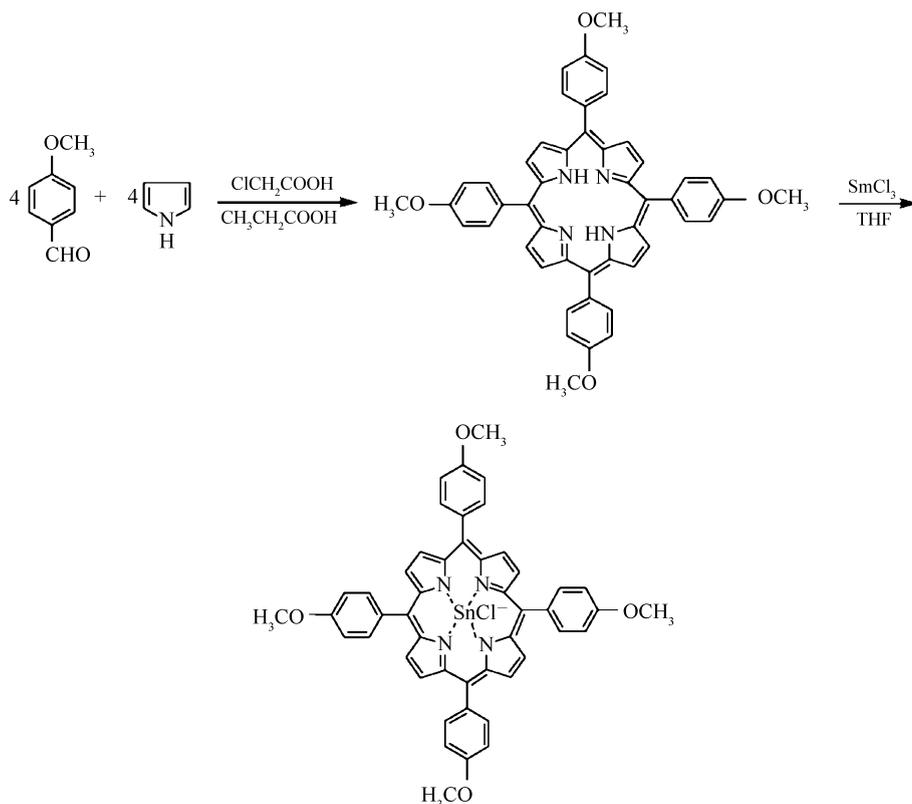
中图分类号:O625.1

文献标识码:A

文章编号:1000-0518(2010)0-0691-04

DOI:10.3724/SP.J.1095.2010.90472

卟啉类化合物具有独特的结构和性能,采用卟啉进行功能分子设计、合成及应用的研究在有机化学、生物化学、医药化学、分析化学、材料化学和光催化等领域倍受关注^[1~3]。有关研究多集中在二价过渡金属卟啉配合物方面,而对稀土金属卟啉配合物的合成及性能研究相对较少。自 1974 年 Wong 等^[4]首次合成了稀土卟啉配合物以来,由于稀土金属具有特殊的电子结构,其卟啉配合物具有比过渡金属卟啉配合物更加丰富的物理化学和光谱学等性质,使得稀土卟啉配合物的合成及性能研究倍受关注。对稀土卟啉配合物的合成和性能的研究已有报道^[5~8],其合成多采用乙酰丙酮首先与稀土离子作用,再与卟啉配体配位。本文改进了四(对甲氧基苯基)卟啉的合成方法,与氯化钐在四氢呋喃溶剂中反应,得到



Scheme 1 Synthesis of tetramethoxyphenyl porphyrin and tetramethoxyphenyl porphyrin samarium(Ⅲ)

1 个未见文献报道的四(对甲氧基苯基)卟啉钐(Ⅲ)配合物(见 Scheme 1)。利用 UV-Vis、IR、 ^1H NMR 及元素分析测试技术对化合物结构进行了表征,并对其配位反应条件、配体及配合物的荧光性能进行了研究。

1 实验部分

1.1 仪器和试剂

Cintra 10 型紫外可见分光光度计(澳大利亚 GBC 科学仪器公司);NEXUS 470 型红外光谱仪(美国 Nicolet 公司),KBr 压片,温度 24 $^{\circ}\text{C}$,湿度 67%,分辨率 4 cm^{-1} ,检测器 DTGS;BRUKER Avance DPX-400 型兆赫超导核磁共振波谱仪(瑞士 BRUKER 公司),溶剂为氘代氯仿,TMS 为内标,谱宽 30,观测频率 400.162 MHz;Vario EL III 型元素分析仪(德国 Elementar 公司),燃烧管温度 1150 $^{\circ}\text{C}$,还原管温度 850 $^{\circ}\text{C}$;F-3010 型荧光光谱仪(日本日立公司),丙酮为溶剂(色谱纯)。

对甲氧基苯甲醛,吡咯(瑞士 Fluka Chemika 公司),丙酸,*N,N*-二甲基甲酰胺,甲醇,三氯甲烷,四氢呋喃,以上试剂均为分析纯;氯乙酸、氧化钐均为化学纯试剂;薄层层析硅胶(GF254),中性 Al_2O_3 (柱层析,0.149~0.074 mm)。

1.2 实验方法

1.2.1 四(对甲氧基苯基)卟啉的合成 向安装有电动搅拌器、滴液漏斗、回流冷凝管和温度计的 250 mL 的四口烧瓶中加入 150 mL 丙酸及少量氯乙酸,电炉加热至液体沸腾后,采用滴液漏斗滴入 2.1 mL(0.03 mol)吡咯(新蒸馏)和 3.8 mL(0.03 mol)对甲氧基苯甲醛的混合液,5 min 内滴完,溶液颜色由无色 \rightarrow 淡红色 \rightarrow 红色 \rightarrow 深红色 \rightarrow 紫黑色,反应温度 141 $^{\circ}\text{C}$,继续加热搅拌回流 2 h,移去加热装置,自然冷却至室温,抽滤,并用去离子水洗涤(20 mL \times 3),60 $^{\circ}\text{C}$ 烘干。经 TLC 检测为单一组分,用柱层析纯化(CHCl_3 洗脱, Al_2O_3 , 0.149~0.074 mm),得蓝紫色固体四(对甲氧基苯基)卟啉,产率 23.6%。

2.2.2 四(对甲氧基苯基)卟啉钐(Ⅲ)配合物的合成 取 3.5 g Sm_2O_3 于小烧杯中,50 $^{\circ}\text{C}$ 条件下向其中滴加 6 mol/L 的 HCl,使固体物完全溶解,继续加热蒸干溶液,于 80 $^{\circ}\text{C}$ 条件下干燥,脱去结晶水制得淡黄色无水 SmCl_3 ,备用。向安装有电动搅拌器、回流冷凝管和温度计的 250 mL 的三口烧瓶中加入 0.148 g 四(对甲氧基苯基)卟啉,并加入 150 mL 四氢呋喃使之溶解,搅拌下加入 0.154 g SmCl_3 (Sm_2Cl_3 溶于适量甲醇,制成 SmCl_3 甲醇饱和溶液),然后搅拌加热回流 12 h,溶液颜色由紫色变为绿色。冷却后抽滤,以少量四氢呋喃洗涤滤饼,干燥后得绿色固体粉末四(对甲氧基苯基)卟啉钐(Ⅲ)配合物,产率 62.4%。

2 结果与讨论

2.1 卟啉钐(Ⅲ)配合物的合成条件优化

稀土离子是一种硬酸,与硬碱如含氧的配位体有较强的作用,形成稳定的配合物;而与软碱如含氮的配位体作用较弱,生成的配合物稳定性较差。由于稀土离子强烈的亲氧性,使得在水溶液中直接合成稀土卟啉配合物的难度较大。本文进行了多种尝试:(1)以 DMF 为溶剂,反应几乎不进行;(2)以 CHCl_3 为溶剂, SmCl_3 先用甲醇溶解,并延长反应时间,得到少量产品;(3)以四氢呋喃为溶剂,反应 12 h,效果较好。反应的关键在于四(对甲氧基苯基)卟啉与氯化钐能否发生均相反应,故选用对四(对甲氧基苯基)卟啉溶解度大的溶剂,反应效果较好,产率可达 62.4%。

2.2 配合物的表征

由紫外-可见光谱数据可知(表 1),四(对甲氧基苯基)卟啉钐(Ⅲ)的吸收光谱的吸收峰减少为 2 个,且最大吸收峰较四(对甲氧基苯基)卟啉的最大吸收峰有明显的红移(33.7 nm)。金属离子对卟啉 UV-Vis 的影响主要表现在 Soret 带的移动和 Q 带个数的减少,说明可能已形成了配合物。在四(对甲氧基苯基)卟啉中,卟啉大环上的 4 个 N 原子,其中相对的 N 与 H 相连,分子的对称性较低;而四(对甲氧基苯基)卟啉钐(Ⅲ)中,卟啉大环上的 4 个 N 原子均与钐离子配位,配合物的对称性提高,能级靠近,分子轨道的分裂程度减小,使吸收峰数目减少。当金属钐与卟啉配体配位时,卟啉钐(Ⅲ)配合物一般均具

有立体结构,钐离子在卟啉环平面之上,造成分子的平面度降低,且钐离子又具有很强的吸电子能力,对卟啉环大 Π 键的共轭程度影响大^[7],可使 Soret 谱带红移。

表 1 配体及配合物的 UV-Vis、¹H NMR 数据

Table 1 UV-Vis, ¹H NMR data of the ligands and complexes

	tetra(<i>p</i> -methoxy-phenyl) porphyrin	tetra(<i>p</i> -methoxy-phenyl) porphyrin Sm(III)
UV-Vis/nm, λ_{Soret}	420.7	454.4
λ_Q	518.4, 555.1, 594.3, 651.5	689.1
¹ H NMR(CDCl ₃), δ	-2.748(2H, N—H), 4.097(12H, OCH ₃), 7.256 ~ 7.296, 8.113 ~ 8.134(16H, Ar—H), 8.860(8H, Pyrole β -H)	4.105 ~ 4.161(OCH ₃), 7.262 ~ 7.538, 8.119 ~ 8.141(Ar—H), 8.866(Pyrole β -H)

图 1 为卟啉类化合物的红外光谱。图中可见,各主要结构单元红外光谱的特征吸收峰与相应配体的基本一致,只是卟啉配体在 3317 cm⁻¹(弱)的卟啉环内 N—H 的伸缩振动吸收峰 $\nu_{\text{N-H}}$ 和在 956 cm⁻¹(中强)的 N—H 的弯曲振动吸收峰 $\nu_{\text{N-H}}$ 在卟啉钐(III)谱图中消失,在 985 cm⁻¹ 左右出现 1 个中等强度吸收峰(金属卟啉配合物的特征频率)^[9],这是卟啉环内 N 原子上的 H 原子被金属钐取代形成 N—Sm 而产生的卟啉环骨架振动吸收峰。另外,卟啉 IR 谱图上的 C—N 的吸收峰在形成配合物后发生位移,说明可能已形成钐配合物,而且无卟啉配体残留。

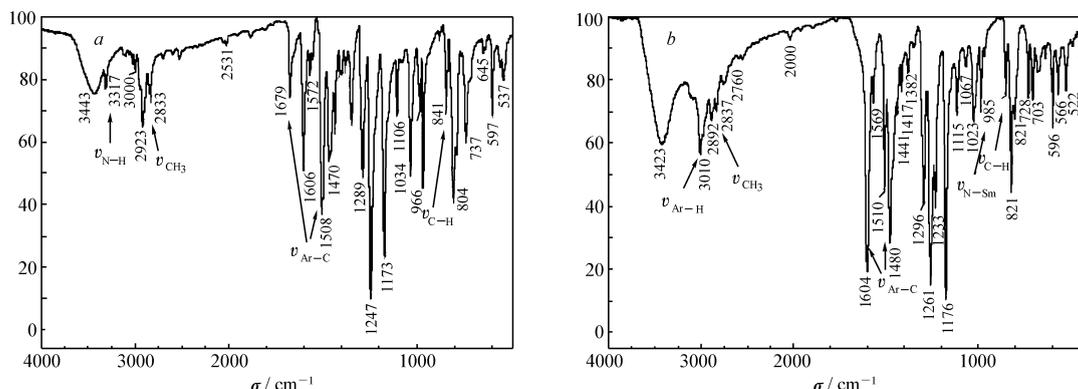


图 1 四对甲氧基苯基卟啉(a)和四对甲氧基苯基钐卟啉(b)的红外光谱

Fig. 1 IR spectra of (a) tetramethoxyphenyl porphyrin and (b) tetramethoxyphenyl porphyrin samarium(III)

从表 1 配体及配合物的¹H NMR 数据可以看出,在四(对甲氧基苯基)卟啉的核磁共振氢谱中, N—H 的氢化学位移 δ -2.748(2H),甲氧基上的氢化学位移 δ 4.024 ~ 4.155(12H),中位取代苯基上的氢化学位移 δ 7.256 ~ 7.296, δ 8.113 ~ 8.134(16H),卟啉环吡咯上的氢化学位移 δ 8.860(8H)。卟啉穴中 N—H 的氢处于卟啉环内,氢周围的电子云密度很大,屏蔽作用很大,其化学位移在高场出现(δ -2.748)。生成四(对甲氧基苯基)卟啉钐(III)后,由于 N—H 的氢被钐离子取代, N—H 键的 δ -2.748 峰消失,其它峰位置相对于四(对甲氧基苯基)卟啉也稍有移动,但对峰面积的影响很大,表明钐离子可能已与卟啉发生配位反应。

四(对甲氧基苯基)卟啉的元素分析值(实测值)/%: C 78.45(78.74), H 5.212(5.235), N 7.624(7.591)。四(对甲氧基苯基)卟啉钐(III)配合物的元素分析值(实测值)/%: C 62.62(62.82), H 3.941(3.922), N 6.085(6.112)。结果表明,卟啉配体与卟啉钐(III)配合物的元素分析结果与所设计的化合物的实验式相符,所合成的四(对甲氧基苯基)卟啉及四(对甲氧基苯基)卟啉钐(III)配合物的结构与设计的结构相符。

2.3 荧光光谱

以色谱纯丙酮为溶剂,各化合物浓度均为 3.0 $\mu\text{mol/L}$,测得各物的荧光光谱数据见表 2。由表 2 可知,四(对甲氧基苯基)卟啉相对于四苯基卟啉的荧光发射峰发生了明显红移(659.4 \rightarrow 652.0),这可能是由于在卟啉苯基上引入了给电子基团(-OCH₃),增强了间位官能团与卟啉环的共轭作用,使电子跃

迁的能级减小,导致发射波长红移。而四(对甲氧基苯基)卟啉钐(Ⅲ)相对于四(对甲氧基苯基)卟啉的荧光发射峰变化很小,稍有紫移(659.4→658.0),说明它们具有相类似的结构;荧光强度为四(对甲氧基苯基)卟啉 > 四(对甲氧基苯基)卟啉钐(Ⅲ) > 四苯基卟啉,这可能是由于钐离子是顺磁性的,它与四(对甲氧基苯基)卟啉形成配合物使卟啉环的电子云密度有所改变,而且形成的配合物的最低激发单重态同中心离子三重态之间存在系间窜跃,以及顺磁性金属离子产生的瞬间磁效应与电子自旋偶合进一步增大了系间窜跃概率,从而降低了最低激发单重态到基态的跃迁几率,使四(对甲氧基苯基)卟啉的荧光猝灭^[10]。相对于四苯基卟啉,四(对甲氧基苯基)卟啉的—OCH₃为给电子基团,由于产生 *p*- π 共轭作用,增大了四(对甲氧基苯基)卟啉的摩尔吸光系数,有利于产生更多的激发态分子,导致荧光增强。

表 2 化合物的荧光光谱数据

Table 2 Fluorescence spectral data of the compounds

Compd. (3.0 μ mol/L)	λ_{Ex}/nm	λ_{Em}/nm	Fluorescence intensity
tetraphenyl porphyrin	510	652.0	0.02
tetra(<i>p</i> -methoxy-phenyl) porphyrin	540	659.4	39.9
tetra(<i>p</i> -methoxy-phenyl) porphyrin Sm (Ⅲ)	539	658.0	12.9

参 考 文 献

- 1 QI Hong-Rui(齐红蕊), ZHAO Hong-Bin(赵鸿斌), LUO He-An(罗和安), WANG Xia-Yu(王霞瑜), XIE Qiong-Yu(谢琼玉), PENG Sheng-Ming(彭圣明), YANG Pan-Long(杨攀龙). *Chinese J Anal Chem*(分析化学)[J], 2004, **32**(12):1 608
- 2 LIU Yun(刘芸), PAN Jing-Hao(潘景浩). *Chinese J Anal Chem*(分析化学)[J], 2005, **33**(1):129
- 3 LIU Jie(刘杰), XU Dong-Hui(许东挥), MEI Wen-Jie(梅文杰), PU Han-Lin(蒲含林), HUANG Jin-Jiang(黄锦江), JI Liang-Nian(计亮年). *Chem J Chinese Univ*(高等学校化学学报)[J], 2001, **22**(9):1 446
- 4 Wong C P, Venteicher R F, Horrocks W D. *J Am Chem Soc*[J], 1974, **96**:7 149
- 5 Mohamed B, Benjamin S H, Timothy J F. *Polym Prepr*[J], 2002, **43**(1):79
- 6 Zhao Z X, Liu G F. *Liquid Crystal*[J], 2002, **29**(10):1 335
- 7 ZHUANG Qian-Kun(庄乾坤), GAO Xiao-Xia(高小霞). *J Chinese Rare Earth Soc*(中国稀土学报)[J], 1998, **16**(3):199
- 8 JIA Hui-Ying(贾慧颖), XU Wei-Qing(徐蔚青), QI Ming-Hui(齐明辉), LIU Guo-Fa(刘国发), LI Xiao-Ling(李心灵), ZHAO Bing(赵冰). *Chem J Chinese Univ*(高等学校化学学报)[J], 2004, **25**(2):338
- 9 Boncher L J, Katt J. *J Am Chem Soc*[J], 1967, **89**(6):1 340
- 10 ZOU Xin-Ping(邹欣平), HU Zhen-Zhu(胡珍珠), CHEN Ran(陈然). *J Instrum Anal*(分析测试学报)[J], 2006, **25**(6):81

Synthesis and Characterization of Tetra(*p*-methoxy-phenyl) Porphyrin and Its Samarium(Ⅲ) Complexes

LV Yan-Yang*, LIU Xiao-Yu, CAO Jun

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Xinyang Normal University, Xinyang 464000)

Abstract A new tetra(*p*-methoxy-phenyl) porphyrin Sm(Ⅲ) complex was obtained by the reaction of samarium chloride and tetra(*p*-methoxy-phenyl) porphyrin in THF in a yield of 62.4%. Besides the coordination reaction conditions, ligands and their complexes fluorescence properties were studied. Their structures were identified by UV-Vis, IR, ¹H NMR and elemental analysis, which show that Sm(Ⅲ) complex has been formed. The reaction conditions were simple and easy to operate.

Keywords meso-tetra(*p*-methoxy-phenyl) porphyrin, samarium(Ⅲ), synthesis, fluorescence spectral