

合成几种新型吡啶卟啉季铵盐的金属配合物

高焕君^{a, b} 韩士田^a 刘彦钦^a

^a(河北师范大学化学与材料科学学院 石家庄市 050016)

^b(河北衡水学院应用化学系 河北省衡水市 053000)

摘 要 用已合成且确证其结构的吡啶卟啉季铵盐, 合成了它们的金属配合物, 通过 IR, UV 表征了它们的结构。探讨了它们的合成、分离条件及纯化方法。

关键词 卟啉, 金属卟啉配合物, 合成。

中图分类号: O 657. 33

文献标识码: A

文章编号: 1004-8138(2007)02-0061-03

1 前言

卟啉类化合物以其特殊的结构和性能, 引起了科学界的广泛兴趣和关注^[1, 2]。迄今为止, 人们合成了许多类型卟啉化合物及其金属配合物^[3-5], 在生物化学^[6]、分析化学^[7]、电化学、催化、材料等领域的研究已占重要地位, 本文在 meso-四(4-吡啶基)卟啉的卟啉环上引入了不同链长的取代基基团, 使之形成吡啶卟啉季铵盐^[8], 在此基础上合成了一系列的金属卟啉季铵盐(M = Zn, Mn)。由于卟啉环上连接具有一定电子效应的取代基, 影响和改变了卟啉化合物的性质, 为进一步研究和分析卟啉在各个领域的应用奠定了基础。

2 实验部分

2.1 试剂

溴化 5-[(4-N-苄基)吡啶基]10, 15, 20-(4-N-吡啶基)卟啉; 溴化 5-[(4-N-正丁基)吡啶基]10, 15, 20-(4-N-吡啶基)卟啉; MnCl₂; ZnCl₂, 所用试剂为分析纯。实验用水为二次蒸馏水。

2.2 仪器

756MC 紫外-可见分光光度计(上海分析仪器厂); PE-M 1730 傅立叶红外光谱仪(美国 PE 公司)。

3 金属卟啉的合成及结构确证

3.1 化合物溴化 5-[(4-N-苄基)吡啶基]10, 15, 20-(4-N-吡啶基)卟啉锰的合成

在装有回流冷凝装置的 100mL 圆底烧瓶中, 加入溴化 5-[(4-N-苄基)吡啶基]10, 15, 20-(4-N-吡啶基)卟啉 23.2mg (0.0294mmol)、二甲基甲酰胺(DMF) 40mL, 充分溶解后加入 MnCl₂·4H₂O 65mg (0.328mmol), 氮气保护, 加热, 反应 5h, 停止反应, 减压蒸除溶剂, 水洗, 抽滤, 真空干

河北省自然科学基金资助项目(No: 203147)

联系人, 电话: (0318) 7918778; 手机: (0) 13231819199; E-mail: ghjdx@sina.com

作者简介: 高焕君(1969—), 女, 河北省深州市人, 衡水学院讲师, 河北师范大学硕士研究生, 研究方向为有机化学。

收稿日期: 2006-11-08; 接受日期: 2006-11-22

燥,粗品用氯仿溶解,用氯仿/硅胶 G 柱层析, $V_{\text{氯仿}}:V_{\text{甲醇}}(5+2)$ 混合液洗脱,收集最浓的绿色带,即为产品。蒸除溶剂,真空干燥,得墨绿色固体 87mg,产率 35.1%, $m.p > 300$ 。

结构确证:

紫外光谱图(溶剂为 DMF),解析见表 1。

表 1 化合物的紫外光谱数据

谱带	Q IV	Soret	Q II	Q I
$\lambda(\text{nm})$	373	477	579	612

红外光谱图(KBr 压片),解析如下:

2852 cm^{-1} 是苜基中 $-\text{CH}_2-$ 的伸缩振动吸收峰; 1596 cm^{-1} 是卟啉环和苯环骨架振动吸收峰; 1012 cm^{-1} 是金属卟啉的特征吸收峰; 800 cm^{-1} 为苯环 C—H 的弯曲振动吸收峰。

3.2 化合物溴化 5-[(4-N-正丁基)吡啶基]10, 15, 20-(4-N-吡啶基)卟啉锌的合成及结构确证

在装有回流冷凝装置的 100mL 圆底烧瓶中加入化合物溴化 5-[(4-N-正丁基)吡啶基]10, 15, 20-(4-N-吡啶基)卟啉 150mg (0.0199mmol), 加入 DMF 40mL, 充分溶解后加入 $\text{ZnAc}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 45mg (0.330mmol), 氮气保护, 加热, 反应 5h, 停止反应, 减压蒸除溶剂, 干燥, 水洗, 抽滤, 真空干燥。粗品用氯仿溶解, 用硅胶 G 装柱层析, 用 $V_{\text{氯仿}}:V_{\text{甲醇}}(2+1)$ 混合液洗脱, 收集最浓绿色带, 即产物, 蒸除溶剂, 真空干燥, 得深紫色晶体 58mg, 产率 35.5%, $m.p > 300$ 。

结构确证:

紫外光谱图(溶剂为 DMF), 解析见表 2。

红外光谱图(KBr 压片), 解析如下:

表 2 化合物的紫外光谱数据

谱带	Soret	Q II
$\lambda(\text{nm})$	432	562

2918 cm^{-1} 和 2848 cm^{-1} 是 $-\text{CH}_3$, $-\text{CH}_2-$ 的伸缩振动吸收峰; 1541 cm^{-1} 为吡啶环 C=C 骨架振动吸收峰; 995 cm^{-1} 是金属卟啉的特征吸收峰。

3.3 化合物溴化 5-[(4-N-正丁基)吡啶基]10, 15, 20-(4-N-吡啶基)卟啉锰的合成及结构确证

在装有回流冷凝装置的 100mL 圆底烧瓶中加入化合物溴化 5-[(4-N-正丁基)吡啶基]10, 15, 20-(4-N-吡啶基)卟啉 173mg (0.0229mmol)、DMF 溶剂 40mL, 充分溶解后加入 $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 59mg (0.298mmol), 搅拌, 加热至回流, 反应 5h, 停止反应, 减压蒸除溶剂, 干燥, 水洗, 抽滤, 真空干燥。粗品用氯仿溶解, 用硅胶 G 装柱层析, 用 $V_{\text{氯仿}}:V_{\text{甲醇}}(3+1)$ 混合液洗脱产物, 蒸除溶剂, 真空干燥, 得墨绿色晶体 78mg, 产率 42.1%, $m.p > 300$ 。

结构确证:

紫外光谱图(溶剂为 DMF), 解析见表 3。

表 3 化合物的紫外光谱数据

谱带	Q IV	Soret	Q II
$\lambda(\text{nm})$	373	477	579

红外光谱图(KBr 压片), 解析如下:

2918 cm^{-1} 和 2848 cm^{-1} 是 $-\text{CH}_3$, $-\text{CH}_2-$ 的伸缩振动吸收峰; 1595 cm^{-1} 为吡啶环 C=C 骨架振动吸收峰; 1004 cm^{-1} 是金属卟啉的特征吸收峰。

3.4 化合物溴化 5-[(4-N-苜基)吡啶基]10, 15, 20-(4-N-吡啶基)卟啉锌的合成及结构确证

在装有回流冷凝装置, 电磁加热搅拌器的 100mL 烧瓶中加入化合物溴化 5-[(4-N-苜基)吡啶基]10, 15, 20-(4-N-吡啶基)卟啉 198mg (0.0251mmol)、溶剂 DMF 40mL, 充分溶解后加 $\text{ZnAc}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 45mg (0.286mmol), 加热反应 4h。停止反应, 减压蒸除溶剂, 干燥, 水洗, 抽滤, 真空干燥。粗品用氯仿溶解, 用硅胶 G 装柱层析, 用 $V_{\text{氯仿}}:V_{\text{甲醇}}(3+2)$ 混合液洗脱, 收集最浓绿色带, 即产物, 蒸除溶剂, 真空干燥, 得深紫色晶体 78mg, 产率 36.4%, $m.p > 300$ 。

结构确证:

紫外光谱图(溶剂为 DMF), 解析见表 4。

红外光谱图(KBr 压片), 解析如下:

表 4 化合物的紫外光谱数据

谱带	Soret	Q II
$\lambda(\text{nm})$	437	569

2846 cm^{-1} 是苄基 CH_2 —的伸缩振动吸收峰; 1534 cm^{-1} 为吡啶环和卟啉环 $\text{C}=\text{C}$ 骨架振动吸收峰; 999 cm^{-1} 是金属卟啉的特征吸收峰。792 cm^{-1} 是为苯环 $\text{C}-\text{H}$ 的弯曲振动吸收峰。

4 结果与讨论

(1) 三种金属卟啉的结构分别得到了紫外-可见光谱、红外光谱的确证, 显示其各自的特有光谱特征。从其红外吸收光谱看: 卟吩环上 $\text{N}-\text{H}$ 伸缩振动吸收峰(3311 cm^{-1} 左右)消去, 是由于卟啉与金属已配位, 所以 $\text{N}-\text{H}$ 的吸收峰消失 并且在 1000 cm^{-1} 左右位置出现金属卟啉的特征吸收峰, 表明化合物中有金属键的生成。从其紫外光谱看: 吸收峰最强的 Soret 红移, 且吸收峰的个数减少, 是由于形成金属卟啉配合物后, 由于配合物分子对称性提高, 使吸收谱带的数目减少, 且强度增强, 说明卟啉与金属已配位。

(2) 在合成金属卟啉时, 减压蒸除 DMF 后, 充分干燥后再用水洗。否则易损失产品。在柱层析得到的产品, 浓缩干燥后, 再用水洗, 产品纯度较高, 粘度下降。

参考文献

- [1] 刘恒椽, 吴斌才, 瞿一心 卟啉类显色剂[J]. 理化检验(化学分册), 1986, 22(2): 118—127.
- [2] Dolphin D. *The Porphyrins*[M]. New York: Acad Press, 1978
- [3] 王昕 卟啉化合物合成的最新研究进展[J]. 湘潭师范学院(自然科学版), 2001, 23(3): 52—59
- [4] 刘淑清, 孙皓然, 徐吉庆, 李冬梅 四(4-吡啶基)卟啉衍生物的合成与表征[J]. 应用化学, 2000, 17(3): 260
- [5] 王莉红, 汤福隆 卟啉类试剂合成的进展[J]. 化学试剂, 1999, 21(5): 273—289
- [6] 张佩英, 岳保珍 生物有机化学[M]. 北京: 北京医科大学和中国协和医科大学联合出版社, 1992 259
- [7] 徐勉懿, 张涛, 潘祖亭 meso-四(4-吡啶基)卟啉荧光熄灭法测定痕量钨的研究[J]. 武汉大学学报(自然科学版), 1998, 2(44): 171—174
- [8] 高焕君, 韩士田, 刘彦钦 几种新型吡啶卟啉季铵盐化合物的合成[J]. 化学试剂, 2005, 27(12): 757—758

Synthesis of Some Porphyrin Quaternary Ammoniums and Their Metal Complexes

GAO Huan-Jun^{a, b} HAN Shi-Tian^a LU Yan-Qin^a

^a(College of Chemistry and Material Science, Hebei Normal University, Shijiazhuang 050016, P. R. China)

^b(Department of Applied Chemistry, Hengshui College, Hengshui, Hebei 053000, P. R. China)

Abstract Two kinds of porphyrin quaternary ammoniums and their metal complexes were synthesized and characterized by IR, UV spectra The synthesis conditions, separation and purification methods were also discussed

Key words Porphyrin, Metalloporphyrin Complex, Synthesis