

取代铁卟啉的拉曼及红外光谱分析

王兰芝^{1,2}, 余远斌^{2*}

1. 河北师范大学化学与材料科学学院, 河北 石家庄 050011

2. 北京工业大学环能学院绿色化学与精细化工研究所, 北京 100122

摘要 合成了系列取代铁卟啉化合物, 研究了拉曼光谱及红外光谱。对二价铁卟啉 $\text{RTPPF}(\text{II})$ 和三价铁卟啉 $\text{RTPPF}(\text{III})$ 的红外光谱和拉曼光谱进行了对比分析, 结果表明, 二价铁卟啉在常温下是不稳定的, 通常在其轴向位置上吸附氧分子而形成铁卟啉的超氧化物 $\text{RTPPF} \cdot \text{O}_2$, 其稳定的立体构型为 end-on 式结构。采用量化软件对化合物的分子结构进行了模拟, 得出了其分子结构参数, 并结合化合物的红外及拉曼光谱, 研究了分子结构对波谱位移的影响。不同结构的二价铁卟啉 $\text{RTPPF} \cdot \text{O}_2$ 拉曼及红外吸收峰的位置发生了不同程度的位移, 其位移情况与分子的扭曲程度有关, 即 $\text{RTPPF} \cdot \text{O}_2$ 的 $\text{Fe}-\text{O}_2$ 特征拉曼吸收峰以及红外特征吸收峰($\text{Fe}-\text{O}$)的位置随着 $\text{Fe}-\text{O}-\text{O}$ 角的增大而向高波数移动。

关键词 金属卟啉铁; 拉曼光谱; 红外光谱

中图分类号: O657.3 文献标识码: A DOI: 10.3964/j.issn.1000-0593(2009)03-0694-04

引言

卟啉类化合物由于其独特的结构及性能, 在生物化学^[1, 2]、分析化学^[3]、材料^[4]和催化氧化^[5]等方面具有广阔的应用前景。铁卟啉是生物体中细胞色素单加氧酶(以下简称 P-450)的活性中心, 以铁卟啉来模拟 P-450 已经成功进行了烷烃羟化和烯烃环氧化反应^[6, 7], 因此铁卟啉化合物的结构和性能研究受到广泛的关注。

对于铁卟啉化合物, 通常研究的是三价的铁卟啉, 关于二价铁卟啉的报道很少, 那么二价铁卟啉是否存在, 如存在是以什么形式存在, 本文针对上述问题进行了系统的研究, 得出了二价铁卟啉的存在形式、立体几何构型及其波谱的位移规律。

1 仪器与试剂

红外光谱在 Nicolet AVATAR-360 型傅里叶变换红外光谱分析仪上测定, 样品用 KBr 压片, 1 cm^{-1} 分辨率, 扫描 64 次扫描范围 $400\sim 4\,000\text{ cm}^{-1}$ 。拉曼光谱在 Bruker RFS100/S 傅里叶拉曼光谱仪上测定。激发波长 514.5 nm , 到达样品表面的功率为 4 mW 。测试样品为固体粉末。

所用试剂均为化学纯, 样品由实验室合成^[8], 结构式如图 1 和图 2 所示。

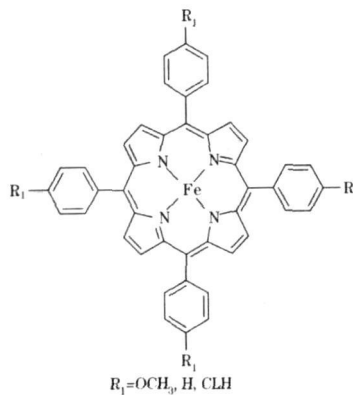


Fig 1 Structure of RTPPF(II)

2 结果与讨论

2.1 红外光谱分析

图 3 为 RTPPF(II) 和 RTPPFCl 的红外光谱图。

由图 3 可知, 所有 RTPPF(II) 化合物的红外谱图比相应的 RTPPFCl 增加了一个 872 cm^{-1} 左右的中强吸收峰, 据文献[9]报道可知, $\sim 870\text{ cm}^{-1}$ 中等强度的吸收峰为 $\text{Fe}-\text{O}$ 的

收稿日期: 2007-11-16, 修订日期: 2008-02-26

基金项目: 国家自然科学基金项目(20576005, 20776003)资助

作者简介: 王兰芝, 女, 1966 年生, 河北师范大学化学与材料科学学院副教授

e-mail: wanglanzhi@emails.bjut.edu.cn

* 通讯联系人 e-mail: sheyb@bjut.edu.cn

特征吸收。因此上述结果证明所合成的铁卟啉(RTPPF_e)有Fe—O的振动吸收,即铁卟啉 RTPPF_e的轴向位置存在Fe—O振动吸收,也就是存在着Fe—O键,那么是什么形式上的Fe—O键呢?进一步的拉曼光谱分析给予了证实。

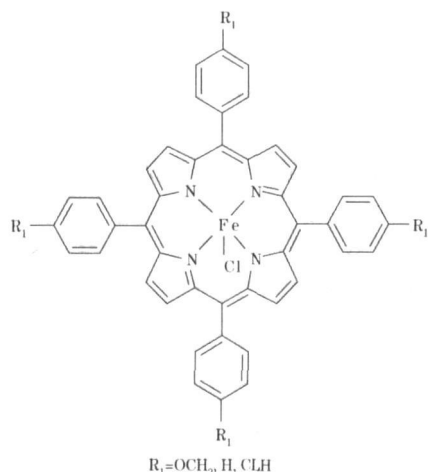


Fig. 2 Structure of RTPPFCl(III)

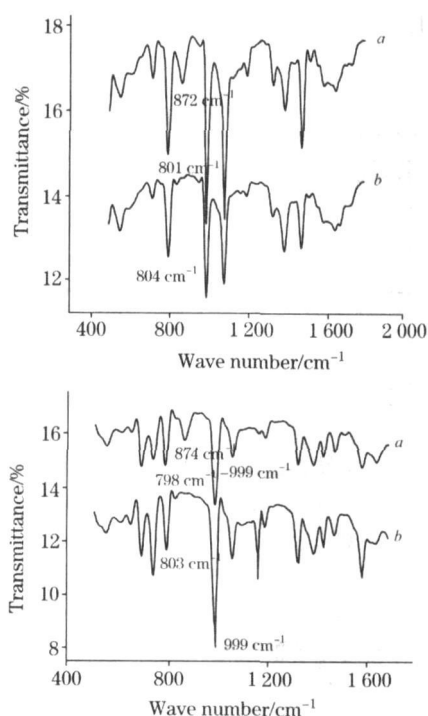


Fig. 3 Comparison of IR spectrum of RTPPFCl and T(p-Cl)PPFeCl

(a): a: IR spectrum of T(p-Cl)PPFeCl;
b: IR spectrum of T(p-Cl)PPFeCl;

(b): a: IR spectrum of RTPPFCl; b: IR spectrum of RTPPFCl

2.2 拉曼光谱分析

将 RTPPF_e(II) 和 RTPPF_eCl 金属卟啉化合物以及卟啉配体化合物进行拉曼光谱测试。

通过 Raman 图 4~ 图 6 可知, RTPPF_e(II) 的拉曼谱图中均有 568 cm⁻¹ 左右的吸收峰, 而 RTPPF_eCl (R=Cl, H,

OCH₃) 和 RTPP 均无此峰。文献[10]已证实 568 cm⁻¹ 左右的吸收峰为 Fe—O₂ 的特征吸收峰, 由此可以确定 RTPPF_e(II) 是在轴向位置吸附了氧分子(O₂), 形成了铁超氧络合物 RTPPF_eO₂。

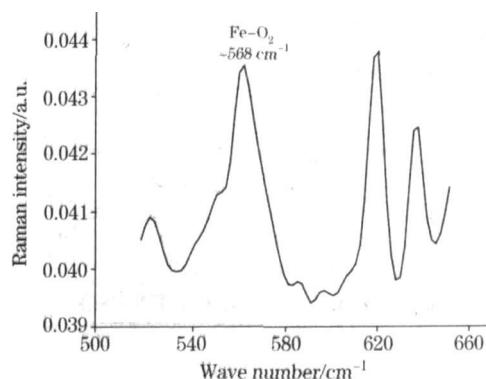


Fig. 4 Raman spectrum of TPPFe-O₂

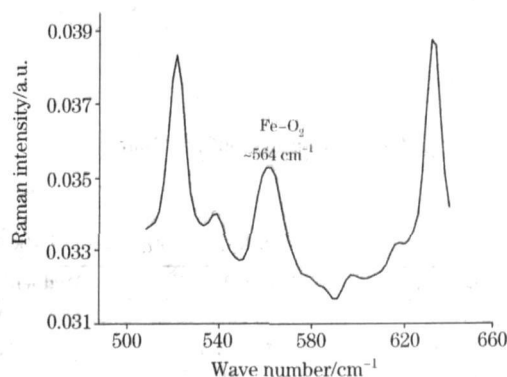


Fig. 5 Raman spectrum of T(p-Cl)PPFe-O₂

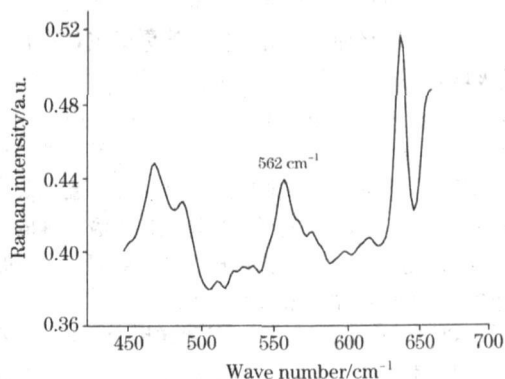


Fig. 6 Raman spectrum of T(p-OCH₃)PPFe-O₂

2.3 RTPPF_eO₂ 的几何构型分析

由文献[11]可知, RTPPF_eO₂ 有两种几何构型, 分别是 end-on 和 side-on 形式, end-on 的几何构型是稳定的, side-on 的几何构型是不稳定的, 当温度高于 110 K 的时候, side-on 就会转化为 end-on 的形式, 最终以 end-on 的形式存在。

图 7 为 TPPFe-O₂ 的拉曼谱图, 其中 1182 cm⁻¹ 的吸收峰为 end-on 构型的 O—O 键吸收峰, 1106 cm⁻¹ 为 side-on 构型的 O—O 键吸收峰, 由于 1106 cm⁻¹ 吸收很微弱, 也就是 side-on 构型的 O—O 键吸收很小, 所以 TPPFe-O₂ 主要以

end-on 的形式存在。两种构型如图 8 和图 9 所示。

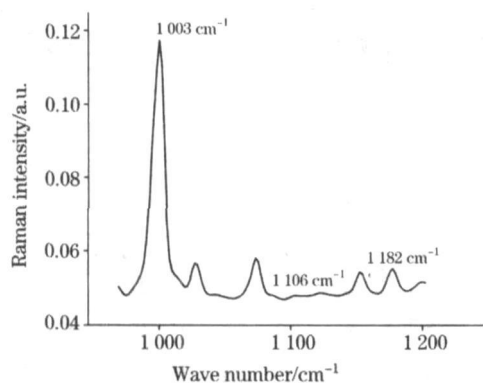


Fig. 7 Raman spectrum of TPPFeO₂

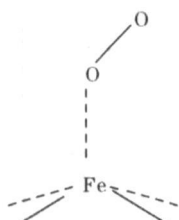


Fig. 8 End-on configuration

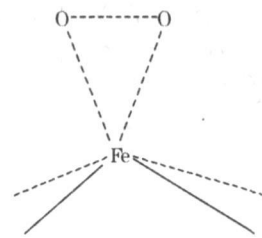


Fig. 9 Side-on configuration

2.4 RTPPFell-O₂ 的拉曼光谱位移情况

由谱图对比可知, 不同结构的 RTPPFell-O₂ 的拉曼谱图是有差别的, 表现在吸收峰部分发生位移, 吸收强度也有所变化。不同取代基卟啉铁的 Fe-O₂ 的拉曼特征吸收位置是不同的, 其原因可能是由于 Fe-O-O 角的大小影响吸收峰的位置, 据文献^[2]报道, 当 Fe-O-O 角由 131 到 135° 时, Fe-O₂ 的特征吸收可以位移 23~24 cm⁻¹。因为不同取代基的卟啉铁的扭曲程度是不同的, Fe-O-O 的角的大小也不同, 吸收峰的位置也不同。

采用量化计算软件 Hyperchem 7.1 中的 MM+ 对不同结构的金属铁卟啉进行几何优化得出了 Fe-O-O 角, 结合其拉曼及红外特征吸收, 可以比较其位移的规律, 对比情况见表 1。

Table 1 Comparison of the parameters and RR, IR data of RTPPFell-O₂

Compounds	Bond length(Fe-O)/nm	Bond length(O-O)/nm	Angle(Fe-O-O)	$\nu_{\text{Fe-O}_2} / \text{cm}^{-1}$	$\nu_{\text{Fe-O}_2}(\text{IR}) / \text{cm}^{-1}$
TPPFeO ₂	0.197 8	0.119 3	107.2°	568	873.9
T(<i>p</i> -Cl)PPFeO ₂	0.203 6	0.118 3	104.0°	565	872.2
T(<i>p</i> -OCH ₃)PPFeO ₂	0.202 0	0.127 3	71.7°	562	871.7

由表 1 可见 TPPFeO₂ 的 Fe-O-O 角最大, 卟啉分子扭曲性最小, 所以平面性较好, 分子就更稳定, 其 Fe-O₂ 特征拉曼吸收峰的位置也最大(568 cm⁻¹), 而 T(*p*-OCH₃)PPFeO₂ 的 Fe-O-O 角最小, 由于其空间位阻的影响, 卟啉分子 RTPPFell-O₂ 扭曲程度较大, 分子的平面性较差, 分子变得不稳定, 其 Fe-O₂ 特征拉曼吸收峰的位置也最小(562 cm⁻¹)。所以 RTPPFell-O₂ 的 Fe-O₂ 特征拉曼吸收峰的位置随着 Fe-O-O 角的增大而增大。其红外吸收(Fe-O)的吸收峰也随着 Fe-O-O 角的增大而增大。

通过 TPPFeO₂ 与 TPPFeCl 拉曼谱图对比可知, 不同结构的铁卟啉 RTPPFell-O₂ 拉曼吸收峰的位置发生了不同程度的位移, 其位移情况与分子的扭曲程度(Fe-O-O 角)有关。

3 结 论

通过红外和拉曼光谱分析, 得出了 RTPPFell-O₂ 的存在状态是以轴向上吸附氧分子的形式存在的, 也就是形成了铁超氧络合物 RTPPFell-O₂, 其稳定的几何构型是 end-on 式结构。通过 TPPFeO₂ 与 TPPFeCl 拉曼谱图对比可知, 不同结构的铁卟啉 RTPPFell-O₂ 拉曼吸收峰的位置发生了不同程度的位移, 其位移情况与分子的扭曲程度有关, 即 RTPPFell-O₂ 的 Fe-O₂ 特征拉曼吸收峰的位置随着 Fe-O-O 角的增大而增大。其红外吸收(Fe-O)的吸收峰也随着 Fe-O-O 角的增大而增大。

参 考 文 献

- [1] WANG Rong, ZHENG Rong-er, LI Ying, et al (王 荣, 郑荣儿, 李 颖, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis (光谱学与光谱分析), 2005, 25(4): 604.
- [2] CHEN Bi-fang, LIU Tian-fu (陈碧芳, 刘天夫). Spectroscopy and Spectral Analysis (光谱学与光谱分析), 2006, 26(8): 1513.
- [3] CHEN Ying, YAO Min-na, TANG Yao-ji, et al (陈 莹, 姚敏娜, 唐尧基, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis (光谱学与光谱分析), 2005, 25(12): 2048.
- [4] XU Yan, AN Qing-da, ZHANG Shao-yin, et al (许 艳, 安庆大, 张绍印, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis (光谱学与光谱分析), 2006, 26(6): 1134.
- [5] Wang L Z, She Y B, Zhong R G, et al. Organic Process Research & Development, 2006, 10(4): 757.
- [6] Davydov R, Makris T, et al. J. Am. Chem. Soc., 2001, 123: 1403.
- [7] Groves J T W, Kruper J, Nemo T E, et al. J. Mol. Catal., 1980, 7(2): 169.
- [8] GUO Can-cheng, HE Xing-tao, ZOU Gang-yao (郭灿城, 何兴涛, 邹纲要). Chin. J. Org. Chem. (有机化学), 1991, 11(4): 416.
- [9] Guo C C, Peng Q J, Liu Q, et al. J. Mol. Catal., 2003, 192: 295.
- [10] Burke J M, Kincaid J R, Peters S, et al. J. Am. Chem. Soc., 1978, 100(19): 6083.
- [11] Alain D, Michel M, Marc L. Inorg. Chem., 1989, 28: 825.
- [12] Leonard M P, Insook R P, Kazuo N. J. Am. Chem. Soc., 1991, 113: 3294.

Raman and IR Spectroscopic Analysis of Substituted Tetraphenylporphyrin Iron Complexes

WANG Lan-zhi^{1,2}, SHE Yuan-bin^{2*}

1. College of Chemistry & Material Science, Hebei Normal University, Shijiazhuang 050011, China

2. Institute of Green Chemistry and Fine Chemicals, Beijing University of Technology, Beijing 100122, China

Abstract In the present paper, two series of substituted tetraphenylporphyrin iron compounds RTPPF_e(II) and RTPPF_eCl (III) were synthesized by two-step synthetic method. Raman and IR spectra of tetraphenylporphyrin iron complexes were investigated. By analyzing the IR and Raman spectra of RTPPF_e(II) and RTPPF_e(III)Cl, it was confirmed that the RTPPF_e(II) complexes were usually unstable at normal temperature and existed *via* the coordination of dioxygen with the iron (II) center, i. e. they formed into TPPF_eO₂, and the stable configuration of dioxygen with the iron (II) center was “end-on”. In addition, the geometric structure optimization of substituted iron tetraphenylporphyrin complexes was performed by PM3 semi-empirical and MM+ method quantum calculation. The structure parameters were obtained, including E_{HOMO} , E_{LUMO} and total energy, bond length of Fe—Cl etc. The effect of molecular structure on vibrational frequency shift was studied by combing the IR and Raman spectra. The results showed that for iron tetraphenylporphyrins (RTPPF_eO₂) with different structure, the vibrational frequencies of the Fe—O bond were associated with their twist degree of molecular structures, i. e. the Raman and IR characterization vibrational frequencies of the Fe—O₂ were up shifted with the increase in the Fe—O—O angle of iron tetraphenylporphyrins (RTPPF_eO₂) molecule.

Keywords Substituted tetraphenylporphyrin iron; Raman spectroscopy; IR spectroscopy

(Received Nov. 16, 2007; accepted Feb. 26, 2008)

* Corresponding author