

四-(对-甲氧苯基)卟啉氧钒(IV) 配合物的合成与表征*

方美宇 周家茵 周世光 綦允训

(材料科学与应用化学系)

卓宗亮

(华东师范大学分析测试中心)

摘要 在丙酸溶剂中合成了一种新的大环配合物四-(对-甲氧苯基)卟啉氧钒(IV) [tetra-(P-me-thoxyphenyl)porphyrinoxovana dium(IV), T(P-OCH₃)PPVO], 进行了元素分析和差热-热重分析, 测定了其紫外-可见光谱、红外光谱和电子顺磁共振谱, 确定了配合物的组成、对称性及立体结构。

关键词 络合物化学, 配位化合物, 氧钒配合物

分类号 O614.511

卟啉化学的研究对于探索光合作用机理、人工利用太阳能等有重要意义, 卟啉化合物已用于能量转换、医药、催化、分析等领域^[1]。钒被称为生命元素, 以 VO(IV)形式存在于生命体内^[2]。合成卟啉氧钒(IV)配合物将有助于模拟了解生命过程和扩大卟啉化合物的应用范围。本文以丙酸为溶剂合成了一种新的卟啉氧钒(IV)大环配合物, 测定了其 IR、UV-Visible 及 ESR 谱, 进行了 TG-DTA-DTG 分析, 对其组成、结构作了初步研究。

1 实验

1.1 配体四-(对-甲氧苯基)卟啉[H₂T(P-OCH₃)PP]·4H₂O的合成

以对-甲氧基苯甲醛和新蒸馏的吡咯为原料, 按文献[3]的方法合成, 再经柱色层分离得到有金属光泽的蓝紫色立方晶体, 产率约为 20%。

1.2 配合物四-(对-甲氧苯基)卟啉氧钒(IV)[T(P-OCH₃)PPVO·4H₂O]的合成

将 0.2176g H₂T(P-OCH₃)PP·4H₂O (0.296mmol) 置于 50ml 丙酸中回流溶解。停止加热片刻后加入 10ml 含 0.3260g VOCl₂ (2.365mmol) 的乙醇溶液及 0.2g 固体 NaAc,

* 1991年第四届亚洲化学大会(4ACC)交流论文

** 1991年4月30日收稿

回流 30min. 稍冷后, 将产物倒入 100g 碎冰中, 静置过夜。分别用水、丙酮、正己烷洗涤。真空干燥后, 得草绿色固体, 产率约为 90%。

1.3 元素分析及化合物组成

配体及配合物中 C、H、N 含量由西德 Heraeus CHN-O-RAPID 型微量元素分析仪测定(表 1)。中心离子(钒)含量测定: 称取 2.0000g 配合物, 加入 30mL 浓硝酸和 1mL 浓高氯酸, 混匀后小心加热至近于干。加入 10mL 浓盐酸和 10mL 乙醇, 小心加热使残渣溶解, 用 NaAc 调节 PH 值近于 4, 用 EDTA^[4]法测定钒⁵⁺的含量。

由表 1 可知, 所合成的配体及配合物组成中均含 4 个水分子。

表 1 配体和配合物组成分析和颜色

配体及配合物	组 成	颜色	实验值(理论值)(%)			
			C	H	N	V
$H_2T(P-OCH_3)PP \cdot 4H_2O$	$C_{48}H_{36}N_4O_4 \cdot 4H_2O$	蓝紫	71.97 (71.46)	5.67 (5.75)	6.79 (6.95)	
$T(P-OCH_3)PPVO \cdot 4H_2O$	$C_{48}H_{36}N_4O_4VO \cdot 4H_2O$	草绿	65.62 (66.13)	5.38 (5.09)	6.66 (6.43)	5.66 (5.84)

2 结果与讨论

2.1 合成条件

实验证明, 若采用经典的 Alder 法^[5]以 DMF (二甲基甲酰胺) 为溶剂, 很难形成卟啉氧钒(V)配合物。若以丙酸为溶剂, 则合成产率高且易分离提纯。最佳合成条件是: 氧钒化合物(如 $VOCl_2$) 与配体摩尔比为 8:1; 丙酸溶剂中 116~118℃ 回流 30min (分)。此合成方法是本文作者最先报导。

2.2 紫外-可见光谱

用美国 Buckman BU-7 型高速紫外-可见分光光度计测出配体及配合物在 $CHCl_3$ 中的紫外-可见光谱(图 1)。由图 1 可见, 配体有 5 个吸收峰, 其 λ_{max} 分别为 422.0, 519.0, 556.0, 594.0 和 651.0nm。配合物则仅在 423.0, 454.0 和 689.0nm 分别有吸收峰, 均相应红移。这是形成配合物后对称性所致。380~500nm 之间的吸收峰是大环本身的 Soret 带^[6]造成, 据此可证实配体及配合物均系大环化合物。

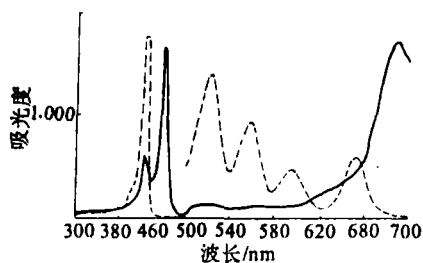
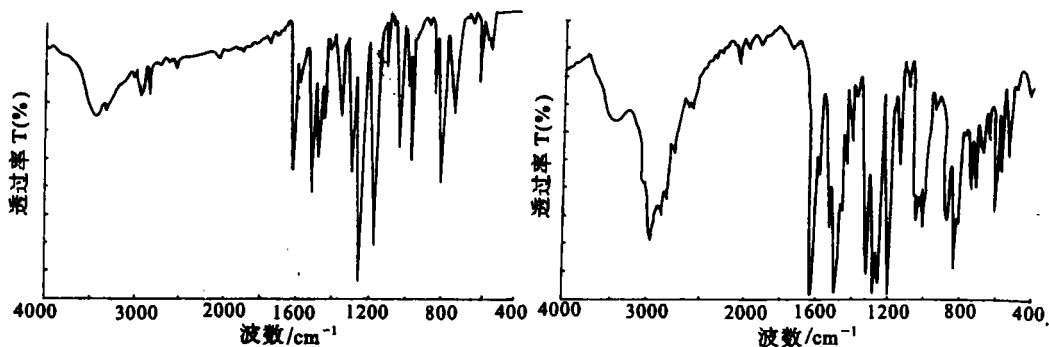


图 1 紫外-可见光谱

.....配体 $[H_2T(P-OCH_3)PP \cdot 4H_2O]$
 ——配合物 $[T(P-OCH_3)PPVO \cdot 4H_2O]$

2.3 红外光谱

用日本 Hitachi 270-30 型红外分光光度计测量了配体及配合物的红外光谱(图 2)。图 2(a)中之 $3450cm^{-1}$ 和图 2(b)中之 $3470cm^{-1}$ 处吸收峰为 O-H 伸缩振动。这表明均含水。图 2(a)中 $3340cm^{-1}$ 处的 N-H 伸缩振动(峰)在图 2(b)已消失, 表明中心离子已进入卟啉环。此外, 配体与配合物的红外吸收峰相对强度及峰位置等也有一定差异。



(a) 配体 $[H_2T(P-OCH_3)PP \cdot 4H_2O]$

(b) 配合物 $[T(P-OCH_3)PPVO \cdot 4H_2O]$

图2 红外吸收光谱

2.4 热分析

用日本理学 Thermoflex 热分析仪,以 Al_2O_3 作参比物,测定了配体和配合物的 TG-DTA-DTG 曲线 (图3)。

由图3可见,配合物和配体的 TG-DTA-DTG 曲线相似,其热分解历程也相似(表2)。不同温度下的失重百分率与按分解历程推测的失重物基本相符。升温过程中先脱水,继而脱除取代基 $-OCH_3$,最后是大环骨架断裂、分解。

由脱除 $-OCH_3$ 及失去 L 的温度可知,配合物的热稳定性低于相应配体。此外,配体是一步脱除 4 个 H_2O ,配合物脱水却分为两步。这些差异可能是 VO^{2+} 离子进入卟啉环中心位置对环状结构及其热稳定产生较大影响所致。

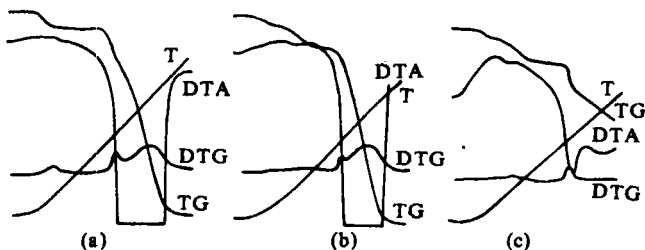


图3 热分析曲线

(a) $H_2T(P-OCH_3)PP \cdot 4H_2O$ (空气)

(b) $T(P-OCH_3)PPVO \cdot 4H_2O$ (空气)

(c) $T(P-OCH_3)PPVO \cdot 4H_2O$ (氮气)

表2 配体及配合物的热分析数据及解释

配体或配合物	气氛	分解温度 ($^{\circ}C$)	吸热 或 放热	失重率 (%)		失重物 (推测)
				实测值	理论计算值	
$H_2T(P-OCH_3)PP \cdot 4H_2O$	空气	96	吸热	8.86	8.93	$-4H_2O$
		368	放热	15.57	15.38	$-4OCH_3$
		413	放热	71.35	75.69	$-L^*$
$T(P-OCH_3)PPVO \cdot 4H_2O$	空气	63	吸热	5.06	4.13	$-2H_2O$
		168	吸热	5.62	4.13	$-2H_2O$
		337	放热	15.27	14.24	$-4OCH_3$
		403	放热	60.45	67.06	$-L^*$

L^* 表示大环化合物受热完全分解。

2.5 电子自旋共振谱

用 JES-FE3AX 型电子自旋共振谱仪直接测出配合物固体样品中钒 (V) 的室温 ESR 谱 (图 4)。图上有 16 条清晰谱线, 这是典型的钒核自旋 ($I=7/2$) 与 $3d^1$ 电子作用产生的特征信号。ESR 谱上获得的平行与垂直的数值分别分组进行线性回归处理 (编程计算) 和二级校正, 得到相应的 ESR 参数 (表 3)。

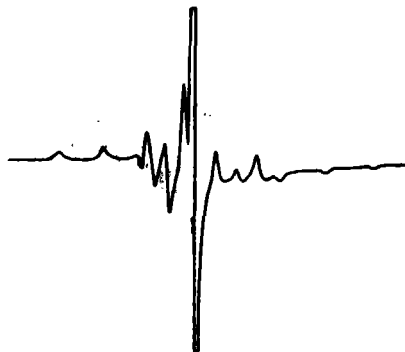


图 4 T(P-OCH₃)PPVO · 4H₂O 的 ESR 谱

表 3 配合物 T(P-OCH₃)PPVO · 4H₂O 的 ESR 参数

参数	$A_{ }$	A_{\perp}	$g_{ }$	g_{\perp}	g_{iso}
数值	187.403	72.818	1.8972	1.9283	1.9179

由 ESR 谱可得出以下结论:

(1) 本文合成的确系氧钒 (V) 配合物, 且为轴对称结构; (2) $g_{\perp} > g_{||}$ 表明配合物中 $V=O$ 键能大于 $V-N$ 键能, 配合物为畸变八面体, 属于 C_{4v} 点群。

综合上述测试结果, 推断配合物的结构可能如图 5。

初步实验表明, 此配合物有电致变色这特性。

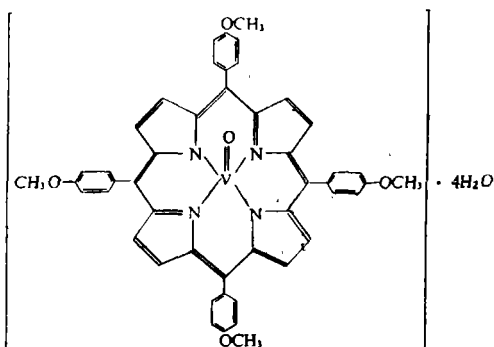


图 5

参 考 文 献

- 1 筒井稔, Axtell D D, 高冈京. 有机合成化学协会志. 1980, 38: 661
- 2 Baran E J, Etcheverry S B M, Haier D S. Polyhedron. 1987, 6(5): 841
- 3 Alder A D, Longo F R, Finarelli J D, J. Chem. Org., 1967, 32: 476
- 4 Alder A D, Longo F R, Kampas F, Kim J, Inorg J. Nucl. Chem., 1970, 32: 2443
- 5 Korough G D, Miller J R, Hueunnekenes F M. J. Am. Chem. Soc., 1951, 73: 4315

Synthesis and Characterization of Tetra—(P—methoxyphenyl)Porphyrinoxovanadium(IV) Macrocyclic Coordination Compound

Fang Meiyu Zhou Jiayin Zhou Shihguang Qi Youxun

(Department of Material Science and Applied Chemistry)

Zhuo Zongliang

(East China Normal University, Testing Center)

Abstract

A new macrocyclic coordination compound, tetra—(P—methoxyphenyl)porphyrinoxovanadium(IV) [T(P—OCH₃)PPVO] was synthesized in propionic acid solvent. The composition of T(P—OCH₃)PPVO was determined as C₄₈H₃₆N₄O₄VO · 4H₂O by elemental analysis and EDTA complexometric methods. The UV—visible spectra showed that the formation of the title coordination compound, and the ligand and coordination compound are macrocyclic. Disappearance of the N—H stretching vibration peak in IR spectra of the T(P—OCH₃)PPVO revealed the introduction of the central ion VO²⁺ into the porphyrin ring. The TG—DTA—DTG results demonstrated that the different dewatering mechanism of the ligand and complex are four molecules of H₂O broken away in one step (the ligand), and two by two stepwise of the four H₂O molecules (the complex). Sixteen distinct lines attributed to interaction of nuclear spin of vanadium(IV) with the 3dI electron appeared clearly in the ESR spectra of title macrocyclic compound, indicating that its structural model is a distorted octahedron belonging to C_{4v} point group.

Key words coordination chemistry, vanadyl coordination compound, macrocyclic coordination compound