

取代金属(铁、锰、钴、铜、锌)卟啉的光谱分析

王兰芝^{1,2}, 余远斌^{1*}

1. 北京工业大学环能学院绿色化学与精细化工研究所, 北京 100124

2. 河北师范大学化学与材料科学学院, 河北 石家庄 050011

摘要 对系列取代金属(铁、锰、钴、铜、锌)卟啉化合物的紫外光谱、红外光谱、远红外光谱进行了详尽的测试和分析, 揭示了不同结构金属卟啉的光谱规律, 从理论上分析了形成光谱规律的原因。针对目前氯化铁卟啉轴向 Fe—Cl 键远红外表征的报道结果不一致性, 采用理论分析与实验测定相结合的方法, 探索了氯化铁卟啉中 Fe—Cl 键远红外吸收规律。研究表明: Fe—Cl 键的振动吸收频率不是固定不变的, 而是与卟啉环的结构有关, 且和 Fe—Cl 的键长呈线性关系。

关键词 金属卟啉; 紫外-可见光谱; 红外光谱; 远红外光谱; 轴向 Fe—Cl 键

中图分类号: O657.3 **文献标识码**: A **DOI**: 10.3964/j.issn.1000-0593(2008)10-2312-06

引言

卟啉化合物是具有 18 个 π 电子的大环共轭体系, 其环内电子流动性非常好, 由于其结构特殊, 因而表现出许多物理和化学性质。目前在分析化学、光电转换、模拟载氧、药物化学及仿生催化等领域均有着广泛的应用^[1-3]。由于不同结构的金属卟啉表现出来的性质差异很大, 目前有很多的测试手段用于金属卟啉的结构表征^[4-6], 表征结果也有很多报道, 但对于其波谱规律, 特别是结构的波谱规律影响的研究较少。本文合成了 50 余种不同结构的金属卟啉化合物, 研究了其紫外、红外、远红外光谱的规律, 其中关于氯化铁卟啉 Fe—Cl 键远红外波谱规律的研究至今未见文献报道。

1 实验部分

1.1 取代金属卟啉化合物的合成

本文采用 Adler 方法(标准法)^[7]和文献^[8]的方法合成了 50 余种不同结构的金属卟啉。

1.2 金属卟啉化合物的表征

1.2.1 仪器

采用岛津 UV-265 型紫外/可见分光光度计对上述卟啉配体及金属卟啉化合物进行了电子光谱的分析。采用石英比色池, 纯二氯甲烷作为参比溶液。参数选择: ABS 方式, 快速扫描, 标尺 $40 \text{ nm} \cdot \text{cm}^{-1}$, $0 \sim 3 \text{ ABS}$, 波长范围 $300 \sim 700 \text{ nm}$, 狭缝宽度 1 nm 。

采用 Brucker VERTEX 70 红外光谱分析仪, KBr 压片法进行定性分析。

1.2.2 实验结果

本文对所合成的 10 种不同结构的卟啉配体进行了红外、紫外-可见光谱表征, 其结果见表 1。

(铁、锰、钴)卟啉的红外和紫外光谱的表征结果如表 2 所示, 铜和锌卟啉化合物的红外紫外表征结果如表 3 所示。

2 光谱分析

2.1 紫外光谱分析

由表 1~表 3 中的紫外-可见光谱分析可知, 金属卟啉相对于卟啉配体来说, 其紫外光谱表现为 Q 带吸收峰的个数减少和减弱, Soret 带发生位移。其原因是由于卟啉配体是 D_{2h} 点群, 其 Q 带是由 4 个吸收峰组成, 当金属离子进入卟啉环内形成相应的金属配合物后, 卟啉环中心被金属离子占据, 卟啉环上 4 个 N 原子均与中心金属离子配位, 形成的配合物属于 D_{1h} 点群, 因此生成配合物后, 使金属卟啉分子的对称性提高, 能级靠近, 表现为 Q 带吸收峰的个数减少和减弱, Soret 带发生位移, 这是卟啉形成相应配合物的光谱特征。

2.1.1 金属卟啉紫外光谱的位移规律

相对于卟啉化合物, 所合成的锰、铁、锌卟啉化合物, 其 Soret 带发生红移; 而钴、铜卟啉化合物的 Soret 带却发生紫移。

收稿日期: 2007-11-10, 修订日期: 2008-02-08

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

Table 1 Data of IR and UV-Vis of porphyrins

| Compounds | UV-Vis/nm | | | | | | IR/cm ⁻¹ | | | |
|-----------------------------------|------------|--------|-----|-----|-----|-------|---------------------|-------|-----|-----|
| | Soret band | Q band | | | | | | | | |
| T(<i>o</i> -NO ₂)PP | 421 | 516 | 551 | 593 | 650 | 3 325 | 1 607 | 1 349 | 968 | 722 |
| T(<i>o</i> -Cl)PP | 412 | 511 | 542 | 587 | 642 | 3 320 | 1 562 | 1 349 | 967 | 750 |
| TPP | 417 | 514 | 538 | 585 | 620 | 3 307 | 1 593 | 1 351 | 966 | 729 |
| T(<i>o</i> -CH ₃)PP | 416 | 512 | 544 | 589 | 645 | 3 316 | 1 599 | 1 348 | 966 | 739 |
| T(<i>o</i> -OCH ₃)PP | 417 | 512 | 545 | 589 | 643 | 3 423 | 1 597 | 1 349 | 966 | 753 |
| T(<i>p</i> -NO ₂)PP | 424 | 516 | 551 | 594 | 604 | 2 924 | 1 595 | 1 347 | 966 | 800 |
| T(<i>p</i> -Cl)PP | 418 | 514 | 549 | 589 | 645 | 3 315 | 1 559 | 1 348 | 965 | 796 |
| T(<i>p</i> -CH ₃)PP | 419 | 516 | 551 | 592 | 647 | 3 328 | 1 560 | 1 350 | 967 | 798 |
| T(<i>p</i> -OCH ₃)PP | 421 | 518 | 555 | 593 | 650 | 3 320 | 1 606 | 1 350 | 967 | 805 |
| T(<i>p</i> -OH)PP | 417 | 513 | 551 | 592 | 646 | 3 427 | 1 606 | 1 350 | 967 | 804 |

Table 2 data of IR and UV-Vis of metalloporphyrins(Fe, Mn, Co)

| Compounds | UV-Vis/nm | | | | IR/cm ⁻¹ | | | | | |
|---------------------------------------|------------|--------|-----|-------|---------------------|-------|-------|-----|-----|--|
| | Soret band | Q band | | | | | | | | |
| T(<i>o</i> -NO ₂)PPFeCl | 422 | 510 | 579 | 2 925 | 1 608 | 1 350 | 1 001 | 744 | 367 | |
| T(<i>o</i> -Cl)PPFeCl | 419 | 505 | 576 | 2 925 | 1 623 | 1 339 | 998 | 754 | 370 | |
| TPPFeCl | 419 | 507 | 572 | 2 923 | 1 595 | 1 336 | 999 | 750 | 379 | |
| T(<i>o</i> -CH ₃)PPFeCl | 416 | 511 | 585 | 3 014 | 1 598 | 1 332 | 998 | 753 | 360 | |
| T(<i>o</i> -OCH ₃)PPFeCl | 419 | 513 | | 2 934 | 1 594 | 1 334 | 998 | 756 | 361 | |
| T(<i>p</i> -NO ₂)PPFeCl | 422 | 514 | 583 | 2 925 | 1 595 | 1 346 | 999 | 802 | 368 | |
| T(<i>p</i> -Cl)PPFeCl | 420 | 509 | 573 | 3 133 | 1 593 | 1 335 | 998 | 801 | 359 | |
| T(<i>p</i> -CH ₃)PPFeCl | 418 | 452 | 511 | 3 022 | 1 494 | 1 338 | 999 | 799 | 359 | |
| T(<i>p</i> -OCH ₃)PPFeCl | 421 | 509 | 571 | 2 923 | 1 604 | 1 337 | 997 | 810 | 359 | |
| T(<i>p</i> -OH)PPFeCl | 418 | 503 | | 3 424 | 1 603 | 1 336 | 998 | 809 | 340 | |
| T(<i>o</i> -NO ₂)PPMnCl | 480 | 585 | | 2 925 | 1 608 | 1 345 | 1 009 | 744 | 320 | |
| T(<i>o</i> -Cl)PPMnCl | 478 | 583 | 620 | 2 925 | 1 623 | 1 339 | 1 008 | 754 | 322 | |
| TPPMnCl | 477 | 534 | 585 | 3 133 | 1 596 | 1 342 | 1 007 | 750 | 320 | |
| T(<i>o</i> -CH ₃)PPMnCl | 477 | 583 | | 3 057 | 1 560 | 1 340 | 1 007 | 753 | 320 | |
| T(<i>o</i> -OCH ₃)PPMnCl | 477 | 513 | 583 | 3 057 | 1 600 | 1 340 | 1 007 | 753 | 321 | |
| T(<i>p</i> -NO ₂)PPMnCl | 478 | 583 | | 3 112 | 1 595 | 1 345 | 1 009 | 802 | 320 | |
| T(<i>p</i> -Cl)PPMnCl | 478 | 532 | 586 | 3 112 | 1 697 | 1 340 | 1 008 | 807 | 320 | |
| T(<i>p</i> -CH ₃)PPMnCl | 478 | 586 | | 3 022 | 1 609 | 1 342 | 1 008 | 801 | 323 | |
| T(<i>p</i> -OCH ₃)PPMnCl | 479 | 535 | 590 | 2 923 | 1 604 | 1 337 | 1 008 | 810 | 326 | |
| T(<i>p</i> -OH)PPMnCl | 471 | 584 | | 3 209 | 1 608 | 1 342 | 1 008 | 810 | 320 | |
| T(<i>o</i> -NO ₂)PPCoCl | 414 | 534 | 565 | 2 997 | 1 607 | 1 344 | 1 001 | 745 | 307 | |
| T(<i>o</i> -Cl)PPCoCl | 419 | 541 | 559 | 3 133 | 1 639 | 1 349 | 1 005 | 756 | 291 | |
| TPPCoCl | 405 | 544 | 571 | 3 112 | 1 642 | 1 352 | 1 004 | 752 | 301 | |
| T(<i>o</i> -CH ₃)PPCoCl | 407 | 546 | | 2 986 | 1 640 | 1 349 | 1 005 | 753 | 302 | |
| T(<i>o</i> -OCH ₃)PPCoCl | 412 | 524 | 562 | 2 931 | 1 638 | 1 350 | 998 | 757 | 306 | |
| T(<i>p</i> -NO ₂)PPCoCl | 414 | 443 | 553 | 2 956 | 1 594 | 1 344 | 1 005 | 794 | 320 | |
| T(<i>p</i> -Cl)PPCoCl | 410 | 529 | 653 | 2 978 | 1 638 | 1 349 | 1 001 | 800 | 321 | |
| T(<i>p</i> -CH ₃)PPCoCl | 411 | 452 | 535 | 3 001 | 1 640 | 1 351 | 1 004 | 798 | 320 | |
| T(<i>p</i> -OCH ₃)PPCoCl | 414 | 530 | | 2 934 | 1 606 | 1 351 | 1 001 | 808 | 323 | |
| T(<i>p</i> -OH)PPCoCl | 414 | 546 | 603 | 3 251 | 1 639 | 1 354 | 1 005 | 817 | 323 | |
| T(<i>o</i> -NO ₂)PPCo | 414 | 537 | | 2 987 | 1 525 | 1 351 | 1 000 | 740 | | |
| T(<i>o</i> -Cl)PPCo | 410 | 528 | 604 | 3 133 | 1 597 | 1 348 | 1 001 | 753 | | |
| TPPCo | 410 | 531 | 699 | 2 967 | 1 586 | 1 341 | 1 006 | 743 | | |
| T(<i>o</i> -CH ₃)PPCo | 409 | 528 | | 2 986 | 1 640 | 1 349 | 1 005 | 753 | | |
| T(<i>o</i> -OCH ₃)PPCo | 410 | 528 | | 2 931 | 1 577 | 1 350 | 998 | 757 | | |
| T(<i>p</i> -NO ₂)PPCo | 414 | 553 | | 2 965 | 1 522 | 1 351 | 1 002 | 820 | | |
| T(<i>p</i> -Cl)PPCo | 411 | 528 | 653 | 2 985 | 1 597 | 1 349 | 1 002 | 800 | | |
| (<i>p</i> -CH ₃)PPCo | 411 | 529 | | 3 121 | 1 612 | 1 352 | 999 | 799 | | |
| T(<i>p</i> -OCH ₃)PPCo | 414 | 529 | | 2 927 | 1 607 | 1 352 | 1 001 | 809 | | |
| T(<i>p</i> -OH)PPCo | 414 | 497 | 546 | 3 259 | 1 608 | 1 352 | 1 007 | 816 | | |

Table 3 Data of IR and UV-Vis of metalloporphyrins(Cu, Zn)

| Compounds | UV-Vis/nm | | IR/cm ⁻¹ | | | | | |
|-------------------------------------|------------|--------|---------------------|-------|-------|-------|-------|-----|
| | Soret band | Q band | | | | | | |
| T(<i>o</i> -NO ₂)PPCu | 418 | 543 | 2 930 | 1 607 | 1 345 | 1 000 | 741 | |
| T(<i>o</i> -Cl)PPCu | 414 | 538 | 3 058 | 1 629 | 1 344 | 1 000 | 752 | |
| TPPCu | 414 | 538 | 3 052 | 1 599 | 1 346 | 1 005 | 795 | |
| T(<i>o</i> -CH ₃)PPCu | 414 | 538 | 3 017 | 1 599 | 1 345 | 1 000 | 749 | |
| T(<i>o</i> -OCH ₃)PPCu | 419 | 540 | 578 | 2 923 | 1 581 | 1 344 | 1 000 | 753 |
| T(<i>p</i> -NO ₂)PPCu | 419 | 541 | 2 928 | 1 593 | 1 342 | 1 000 | 798 | |
| T(<i>p</i> -Cl)PPCu | 415 | 538 | 2 926 | 1 560 | 1 344 | 1 000 | 801 | |
| T(<i>p</i> -CH ₃)PPCu | 419 | 547 | 2 926 | 1 524 | 1 337 | 995 | 793 | |
| T(<i>p</i> -OCH ₃)PPCu | 415 | 538 | 2 930 | 1 607 | 1 346 | 999 | 806 | |
| T(<i>p</i> -OH)PPCu | 417 | 540 | 3 393 | 1 606 | 1 339 | 997 | 804 | |
| T(<i>o</i> -NO ₂)PPZn | 424 | 517 | 555 | 3 210 | 1 592 | 1 342 | 996 | 746 |
| T(<i>o</i> -Cl)PPZn | 416 | 539 | 577 | 3 023 | 1 629 | 1 346 | 999 | 746 |
| TPPZn | 418 | 547 | 586 | 3 114 | 1 595 | 1 339 | 995 | 753 |
| T(<i>o</i> -CH ₃)PPZn | 417 | 513 | 546 | 3 018 | 1 626 | 1 341 | 998 | 748 |
| T(<i>o</i> -OCH ₃)PPZn | 419 | 547 | 585 | 2 930 | 1 590 | 1 339 | 998 | 754 |
| T(<i>p</i> -NO ₂)PPZn | 423 | 549 | 590 | 3 106 | 1 593 | 1 342 | 997 | 794 |
| T(<i>p</i> -Cl)PPZn | 420 | 547 | 586 | 2 987 | 1 653 | 1 337 | 994 | 798 |
| T(<i>p</i> -CH ₃)PPZn | 420 | 548 | 587 | 3 022 | 1 623 | 1 338 | 996 | 797 |
| T(<i>p</i> -OCH ₃)PPZn | 422 | 550 | 590 | 2 931 | 1 605 | 1 337 | 995 | 803 |
| T(<i>p</i> -OH)PPZn | 420 | 592 | 3 218 | 1 603 | 1 381 | 997 | 809 | |

2.1.2 理论分析

Soret 带发生位移的原因可以用配位键加以解释。当金属与卟啉配体络合时,金属原子接受卟啉环上 N 的孤对电子形成 σ 授予键,电子由卟啉环流向金属原子,使得卟啉环上的电子云密度降低;同时金属原子 d 轨道的电子反过来与卟啉环的空轨道盖重叠,形成 π 反馈键,电子由金属原子流向卟啉环并使卟啉环上的电子云增加。两者对卟啉环上电子云密度的影响相反。若 σ 授予键对电子云密度的影响大于 π 反馈键,会使卟啉环的电子云密度降低,从而增加了电子跃迁所需要的能量,使卟啉的吸收带紫移。反之若 π 反馈键对电子云密度的影响大于 σ 授予键,会使卟啉环的电子云密度增加,从而降低了电子跃迁所需要的能量,使卟啉环的吸收带红移。

对于不同取代基的氯化四苯基卟啉铁、锰,由于轴向氯对中心金属离子以及整个卟啉环的作用,使得中心金属铁原子 d 轨道的电子与卟啉环形成 π 反馈键对电子云的影响大于 σ 授予键,会使卟啉环的电子云密度增加,从而降低了电子跃迁所需要的能量,使卟啉环的吸收带红移。其原因可能是对于锰、铁、钴、铜和锌来说,其相对离子半径的顺序为 $Mn > Zn \geq Fe > Cu \geq Co$ ^[9],由于锰的相对离子半径很大,对外层价电子的束缚能力较弱,使得电子更容易流向卟啉环,也就是 π 反馈键对电子云的影响大于 σ 授予键,从而引起整个卟啉环的电子云密度升高,降低卟啉环的电子跃迁所需要的能量,使得 Soret 带发生红移现象。

而对于不同取代基的四苯基卟啉钴来说,由于其相对离子半径较小,对外层电子的束缚能力较强,因而比较容易接收卟啉环的电子,也就是 σ 授予键对电子云密度的影响大于 π 反馈键,使卟啉环的电子云密度降低,从而增加了电子跃

迁所需要的能量,使卟啉的吸收带紫移。

2.2 红外光谱分析

由红外光谱分析可知,卟啉配体的 N—H 伸缩振动吸收峰在 $\sim 3\ 325\text{ cm}^{-1}$ 处,弯曲振动吸收峰在 $\sim 968\text{ cm}^{-1}$ 处。形成金属卟啉配合物后,这两条吸收谱带消失,说明金属离子已嵌入卟啉环,取代了卟啉环内的两个吡咯质子生成了配合物,这是金属卟啉配合物生成的一个重要标志。

红外光谱中,在 $2\ 922\sim 3\ 117\text{ cm}^{-1}$ 处的谱带归属为苯环、吡咯环上的 C—H 伸缩振动吸收峰。 $1\ 630\sim 1\ 626\text{ cm}^{-1}$ 和 $1\ 344\sim 1\ 348\text{ cm}^{-1}$ 两条吸收谱带归属为 C=C 和 C=N 双键伸缩振动吸收峰。 $997\sim 1\ 010\text{ cm}^{-1}$ 附近的强吸收峰是金属卟啉配合物的特征吸收峰。 $\sim 751\text{ cm}^{-1}$ 处为苯环邻位取代 C—H 伸缩振动吸收峰, $\sim 810\text{ cm}^{-1}$ 处为苯环对位取代 C—H 伸缩振动吸收峰。 $\sim 360\text{ cm}^{-1}$ 的远红外吸收峰为五配位的铁卟啉的轴向 Fe—Cl 特征吸收峰,而在 $\sim 320\text{ cm}^{-1}$ 处的远红外吸收峰为五配位的锰、钴卟啉的轴向 M—Cl 特征吸收峰。以上特征吸收峰数据均与文献报道一致,由此可知反应所得产物均为目标产物。

3 氯化铁卟啉远红外光谱规律

在对氯化铁卟啉的表征中发现:目前文献中关于氯化铁卟啉化合物(RTPPFeCl)轴向的 Fe—Cl 远红外表征结果的报道虽多,但差异很大。早在 1975 年,Ogoshi^[10, 11]就报道了 Fe(OEP)Cl 的远红外吸收峰 $\nu_{\text{Fe-Cl}}$ 为 357 cm^{-1} , Fe(OEC)Cl 的 $\nu_{\text{Fe-Cl}}$ 为 352 cm^{-1} ,而国内郭灿成^[12]报道了不同取代基的氯化四苯基卟啉铁轴向的 $\nu_{\text{Fe-Cl}}$ 在 380 cm^{-1} 左右,师同顺^[13]则报道过渡金属卟啉的轴向 M—Cl(M=Fe, Mn, Co)的吸

收峰均在 320 cm^{-1} 。计亮年^[14, 15]则报道四苯基卟啉铁的 $\nu_{\text{Fe-Cl}}$ 的吸收峰在 361 cm^{-1} 。上述结果均未报道卟啉铁化合物的结构与轴向 Fe—Cl 的远红外吸收峰位置的关系。本文就不同取代基的氯化四苯基铁卟啉的轴向 Fe—Cl 远红外吸收做了系统的研究, 设计、合成了八种不同结构的氯化金属卟啉铁, 分子结构如图 1 所示, 用元素分析, 红外等分析测试手段对上述卟啉化合物进行了结构表征, 从理论和实验两方面分别对四苯基卟啉铁化合物的轴向 Fe—Cl 键远红外吸收频率进行了分析验证, 此研究结果未见文献报道。

3.1 实验结果

本文就不同外环取代基的氯化四苯基卟啉铁 Fe—Cl 键

的伸缩振动吸收进行了系统研究, 所得数据如表 4 所示。

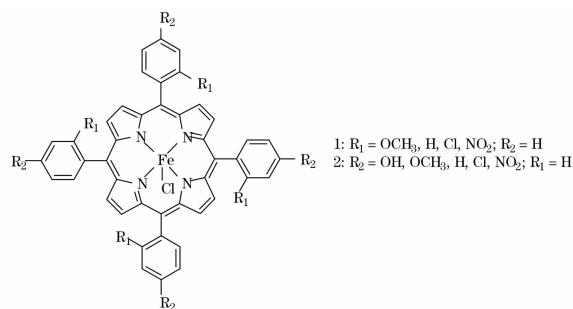


Fig. 1 Molecular structures of chloro-iron tetraphenylporphyrins

Table 4 Data of element analysis and infrared frequency of chloro-iron tetraphenylporphyrins

| Entry | Compounds | Elemental analysis(calcul)/% | | | IR/cm ⁻¹ | |
|-------|---------------------------------------|------------------------------|------------|--------------|---------------------|----------------------|
| | | C | H | N | $\nu_{\text{Fe-N}}$ | $\nu_{\text{Fe-Cl}}$ |
| 1 | TPPFeCl | 74.29(75.07) | 4.07(4.01) | 7.92(7.96) | 999.14 | 378.87 |
| 2 | T(<i>p</i> -NO ₂)PPFeCl | 59.75(59.78) | 2.76(2.74) | 12.66(12.68) | 999.02 | 367.69 |
| 3 | T(<i>p</i> -Cl)PPFeCl | 62.32(62.78) | 3.31(2.87) | 7.04(6.66) | 997.51 | 359.10 |
| 4 | T(<i>p</i> -OCH ₃)PPFeCl | 69.30(69.96) | 4.68(4.40) | 6.86(6.80) | 997.86 | 358.65 |
| 5 | T(<i>p</i> -OH)PPFeCl | 67.29(68.74) | 3.95(3.60) | 7.21(7.29) | 998.42 | 339.70 |
| 6 | T(<i>o</i> -NO ₂)PPFeCl | 59.35(59.78) | 2.64(2.74) | 12.61(12.68) | 999.76 | 367.32 |
| 7 | T(<i>o</i> -Cl)PPFeCl | 62.44(62.78) | 3.16(2.87) | 7.01(6.66) | 998.32 | 369.56 |
| 8 | T(<i>o</i> -OCH ₃)PPFeCl | 69.36(69.96) | 4.73(4.40) | 6.78(6.80) | 997.80 | 360.42 |

由表 4 中的元素分析数据和 $\sim 999\text{ cm}^{-1}$ 左右的金属卟啉的特征红外吸收峰可知, 所合成的化合物为目标化合物。由表 4 中卟啉轴向 Fe—Cl 键 ($\sim 360\text{ cm}^{-1}$) 的振动吸收峰可知, 不同环外取代基的金属卟啉化合物远红外吸收峰位置是不同的。其规律如下: (1) 对于对位取代的金属铁卟啉来说, Fe—Cl 的伸缩振动吸收峰随环外取代基的吸电子能力的增强而向高波数移动。(2) 相对于取代的四苯基金属卟啉铁来说, 没有环外取代基的四苯基金属铁卟啉 (TPPFeCl), 远红外吸收峰在高波数范围。

3.2 理论分析

3.2.1 配体的电性效应影响

由于取代基具有不同的电负性, 通过诱导效应, 引起卟啉分子中电子分布的变化, 而改变了键力常数, 使键或基团的特征频率发生位移。元素的电负性越强, 吸电子能力越强, 吸收峰向高波数移动的程度就越显著。由于 $-\text{NO}_2$ 的强吸电子作用, 使得卟啉环中心铁上的电子云密度降低, 使得强电负性的氯更容易在卟啉环的轴向位置与铁结合, 而且轴向氯上的电子更容易反馈到铁及整个卟啉环上, 使得整个卟啉环的电子离域性增强, 体系更稳定, Fe—Cl 的键能增强, 使得 Fe—Cl 远红外吸收峰向高波数移动。由于吸电子能力是 $-\text{NO}_2 > -\text{Cl} > -\text{OCH}_3 > -\text{OH}$, 因此就对位取代的金属卟啉铁来说, Fe—Cl 的远红外的吸收频率随环外取代基吸电子能力的增强而依次向高波数移动, 顺序为 T(*p*-NO₂)PPFeCl > T(*p*-Cl)PPFeCl > T(*p*-OCH₃)PPFeCl > T(*p*-OH)PPFeCl。对于 T(*p*-OH)PPFeCl, 由于 $-\text{OH}$ 的影响可能引起分子中氢键的存在, 而引起 Fe—Cl 向低波数移动, 而且位

移的波数较大。

3.2.2 卟啉立体结构的影响

卟啉的立体结构也会影响卟啉环的振动吸收频率^[16], 包括轴向 $\nu_{\text{Fe-Cl}}$ 的远红外吸收频率。对于无取代的氯化四苯基卟啉铁 (TPPFeCl), 由于没有环外取代基的影响, 空间位阻较小, 其卟啉环几乎是一个平面, 卟啉环的平面性使得整个卟啉环的共轭性增加, 电子的离域能力加强, 因此轴向氯上的电子又很容易反馈到中心金属离子和卟啉环上, 整个卟啉化合物的能量降低, 从而使得 Fe—Cl 键增强, 红外吸收频率向高波数移动。而取代的四苯基金属卟啉, 由于苯环上取代基的影响, 使得卟啉环扭曲, 平面性较差, 共轭性减弱, 轴向氯上的电子反馈到卟啉环上的能力较差, 使得 Fe—Cl

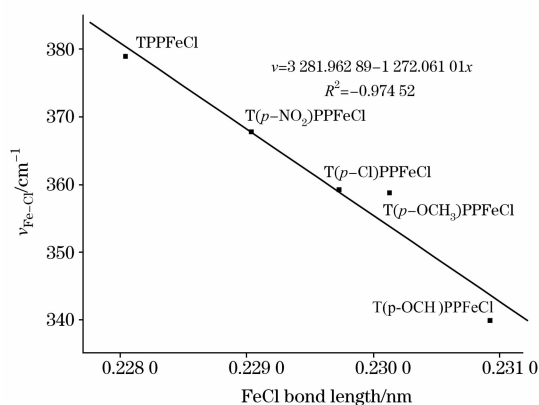


Fig. 2 Relationship between (Fe—Cl) bond length and far infrared frequency of chloro-iron tetraphenylporphyrins

键减弱, 红外吸收频率低于无取代的氯化四苯基卟啉铁。

3.2.3 键参数的影响

采用分子模拟的方法, 分别对上述金属卟啉铁的几何结构进行 MM+ 几何优化, 得到了其 Fe—Cl 键的键参数, 轴向 Fe—Cl 键的键长数据和远红外的波谱数据有一定的相关性, 拟合结果如图 2 所示。

从图 2 可知, 键长越小, Fe—Cl 键的远红外吸收的波数则越大, 而且 Fe—Cl 键的键长和远红外吸收频率呈线性关系, 其原因可以由键能解释。由红外光谱知识可知, 一般键能越大, 则其振动频率就越大, 其红外吸收就位于高频区。对于无取代铁卟啉(TPPFeCl)的 Fe—Cl 键的键长最短, 也就是键能最大, 所以 Fe—Cl 的远红外吸收峰的波数就最大。对位取代的氯化铁卟啉, Fe—Cl 键的键长数值随卟啉环外取代基的吸电子能力的增强而逐渐减小, 即取代基的吸电子能力

越强, Fe—Cl 键长就越短, 所以其键能就越大, 远红外吸收频率向高波数移动。而图 2 正好说明了这个结果。Fe—Cl 键键长参数的变化规律是 TPPFeCl < T(*p*-NO₂)PPFeCl < T(*p*-Cl)PPFeCl < T(*p*-OCH₃)PPFeCl < T(*p*-OH)PPFeCl, 而 Fe—Cl 的远红外的吸收率顺序为 TPPFeCl > T(*p*-NO₂)PPFeCl > T(*p*-Cl)PPFeCl > T(*p*-OCH₃)PPFeCl > T(*p*-OH)PPFeCl, 与上述分析结果相符。

3.3 实验验证

为了验证本文所测得的不同结构铁卟啉的 $\nu_{\text{Fe-Cl}}$ 的远红外吸收峰, 设计下列实验。

(1) 合成不含有轴向 Fe—Cl 键的金属卟啉, 进行远红外测试, 结果发现轴向 Fe—Cl 键的振动吸收峰消失了, 其情况如表 5 所示。

Table 5 Confirmation of FIR frequency of chlor-iron tetraphenylporphyrin

| Compounds | Reactant | $\nu_{\text{Fe-Cl}}/\text{cm}^{-1}$ | Conclusion |
|---------------------------------------|------------------------------------------------------------|-------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------|
| TPPFeCl | TPP, FeCl ₂ , HCl | 378.30 | 没有 Cl ⁻ 参与时, 378.30 cm ⁻¹ 的吸收峰消失, 说明此峰为 TPPFeCl 的 Fe—Cl 的特征吸收峰 |
| TPPFe | TPP, FeSO ₄ | — | |
| TPPFeCl | TPP, FeSO ₄ , HCl | 379.67 | |
| T(<i>p</i> -Cl)PPFeCl | T(<i>p</i> -Cl)PP, FeCl ₂ , HCl | 359.10 | 同上。证明 359.10 cm ⁻¹ 为 <i>p</i> -ClTPPFeCl 的 Fe—Cl 的特征吸收峰 |
| T(<i>p</i> -Cl)PPFe | T(<i>p</i> -Cl)PP, FeSO ₄ | — | |
| T(<i>p</i> -OCH ₃)PPFeCl | T(<i>p</i> -OCH ₃)PP, FeCl ₂ , HCl | 358.65 | 358.65 cm ⁻¹ 为 <i>p</i> -OCH ₃ TPPFeCl 的 Fe—Cl 的特征吸收峰 |
| T(<i>p</i> -OCH ₃)PPFe | T(<i>p</i> -OCH ₃)PP, FeSO ₄ | — | |
| T(<i>p</i> -OH)PPFeCl | T(<i>p</i> -OH)PP, FeCl ₂ , HCl | 339.70 | 339.70 cm ⁻¹ 为 <i>p</i> -OHTPPFeCl 的 Fe—Cl 的特征吸收峰 |
| T(<i>p</i> -OH)PPFe | T(<i>p</i> -OH)PP, FeSO ₄ | — | |

(2) 实验考察了影响远红外吸收的因素, 比如水、颜色、粒度、原料以及制样过程等对红外吸收频率的影响。上述诸因素对氯化铁卟啉的 Fe—Cl 的远红外吸收频率基本无影响。

由上述分析可知, 本文所测得的氯化铁卟啉的远红外表征结果是正确的, 而且其远红外吸收呈现一定的规律性, 对于取代的氯化铁卟啉中轴向 Fe—Cl 键的远红外振动吸收频率不是固定不变的, 而是与卟啉环的环外取代基的性质以及卟啉环的结构有关, 且和 Fe—Cl 的键长呈线性关系。

4 结 论

取代的金属(铁、锰、钴、铜、锌)卟啉化合物的光谱性

质与其特殊结构有关, 随卟啉结构的不同而呈规律性的变化。

(1) 相对于卟啉化合物, 所合成的(锰、铁、锌)卟啉化合物, 其 Soret 带发生红移; 而钴、铜卟啉化合物的 Soret 带却发生紫移。

(2) 对于取代的氯化铁卟啉中轴向 Fe—Cl 键的远红外振动吸收频率不是固定不变的, 而是与卟啉环的环外取代基的性质以及卟啉环的结构有关, 且和 Fe—Cl 的键长呈线性关系。

参 考 文 献

- [1] MA Hui-min, LIANG Shu-quan(马会民, 梁树权). Chemistry Bulletin(化学通报), 1999, (10): 29.
- [2] YU Jia, MENG Ji-wu, LI Ying, et al(于佳, 孟继武, 李颖, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2004, 24(8): 981.
- [3] WANG L Z, SHE Y B, ZHONG R G, et al. Organic Process Research & Development, 2006, 10(4): 757.
- [4] AN Qing-da, YANG Da-zhi, SHI Tong-shun, et al(安庆大, 杨大智, 师同顺, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2001, 21(4): 478.
- [5] YIN Chun-feng(尹春风). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 1996, 16(4): 29.
- [6] LUO Guo-tian, TENG Li-li, LAI Xiao-qi, et al(罗国添, 滕莉丽, 赖晓琦, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2004, 24(2): 173.
- [7] Adler A D, Longo F R, Finarelli J D, et al. J. Org. Chem., 1967, 32: 476.

- [8] LEI Yu-wu, GUO Can-cheng, ZENG De-zhang(雷裕武, 郭灿城, 曾德璋). *Chemical Reagent(化学试剂)*, 1994, 16(2): 105.
- [9] XU Zhi-gu(徐志固). *Modern Coordination Chemistry(现代配位化学)*. Beijing: Chemical Industry Press(北京: 化学工业出版社), 1987. 236.
- [10] Ogoshi H, Watanabe E, Yoshida Z, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, 1973, 95: 9.
- [11] Ogoshi H, Watanabe E, Yoshida Z, et al. *Inorg. Chem.*, 1975, 14(6): 1344.
- [12] Guo C C, Huang G, Li Z P, et al. *J. Mol. Catal.*, 2001, 170: 43.
- [13] SHI Tong-shun, LIU Guo-fa, CAO Xi-zhang(师同顺, 刘国发, 曹锡章). *Chemical Journal of Chinese Universities(高等学校化学学报)*, 1994, 15(2): 257.
- [14] JIAO Xiang-dong, HUANG Jin-wang, JI Liang-nian(焦向东, 黄锦汪, 计亮年). *Journal of South China University of Technology(华南理工大学学报)*, 1997, 25(7): 26.
- [15] JIAO Xiang-dong, HUANG Jin-wang, JI Liang-nian(焦向东, 黄锦汪, 计亮年). *Chemistry Bulletin(化学通报)*, 1997, (1): 25.
- [16] Kristine P, Thomas G S. *J. Am. Chem. Soc.*, 1992, 114: 3793.

Spectroscopic Analysis of Substituted Tetraphenylporphyrin Iron, Manganese, Cobalt, Copper and Zinc Complexes

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

1. Institute of Green Chemistry and Fine Chemicals, Beijing University of Technology, Beijing 100124, China
2. The College of Chemistry & Material Science, Hebei Normal University, Shijiazhuang 050011, China

Abstract A full IR, UV-Vis, FIR, spectroscopic analysis on substituted porphyrin iron, manganese, cobalt, copper and Zinc complexes was performed, and the spectroscopic patterns were found for the metalloporphyrin compounds with various structures. Base on molecular structures theory, the reasons for the spectroscopic patterns were discussed deeply. Considering the inconsistency of the far-infrared spectra of the Fe-Cl axial bonds in chloro-iron tetraphenylporphyrins reported in the literature. Their far-infrared absorptions were investigated by using both theoretical analysis and experimental determination, and the results showing that their vibrational frequencies of the Fe—Cl bonds in different substitution chloro-iron tetraphenylporphyrins were associated with their structures, and were linearly related to the length of Fe—Cl bonds.

Keywords Metalloporphyrins; UV-Vis spectrum; IR spectrum; FIR spectrum; Fe—Cl axial bonds

(Received Nov. 10, 2007; accepted Feb. 8, 2008)

* Corresponding author