

研究简报

聚四苯基卟啉及其锰络合物的合成*

刘云圻 黄长凯 朱秀昌

(中国科学院化学研究所)

卟啉及其衍生物的金属络合物由于其在光化反应和生化反应中的重要作用,已经进行了详细、系统的研究^[1-2]。结果表明卟啉系列的金属络合物有光敏性和光生伏特性^[3]。我们设想用双极性高分子膜进行光解水放氢的探索性研究^[4],为此合成了高分子的聚四苯基卟啉。本文介绍的是聚四苯基卟啉及其锰络合物的合成。

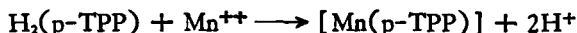
实验部分

1. 聚四苯基卟啉的合成 (p-TPP)

聚四苯基卟啉的合成方法参考了小分子四苯基卟啉的合成方法^[5]。在500毫升圆底烧瓶中加入360毫升正丙酸、6.17毫升(0.06摩尔)苯甲醛和1.34克(0.01摩尔)对苯二甲醛,室温搅拌,待对苯二甲醛全部溶解后,再加入5.53毫升(0.08摩尔)吡咯,升温回流7小时,冷却过滤,滤饼用甲醇洗涤,再水洗至滤液无色,产物真空干燥,得6克聚四苯基卟啉。编号为No:12。

2. 聚四苯基卟啉锰络合物的合成

络合反应是异相反应。在100毫升圆底烧瓶中加入50毫升醋酸锰的醋酸-水溶液(浓度0.03摩尔/升)和0.5克聚四苯基卟啉,回流6小时,冷却过滤,产物水洗,真空干燥,得聚四苯基卟啉锰络合物。编号为No:15。反应如下:



测定络合前后溶液中 Mn^{++} 离子浓度的变化,计算聚四苯基卟啉的络合量,结果为0.12克 Mn^{++} /克 p-TPP 或 0.34 摩尔 Mn^{++} /摩尔 TPP。

3. 物性测定

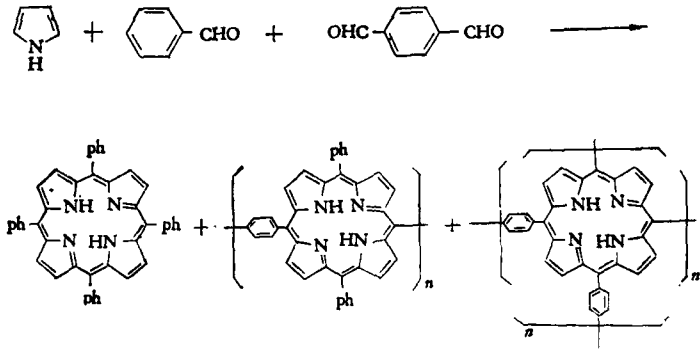
用 DX-3A 型扫描电子显微镜拍摄电镜照片。用 QX-08 型气相渗透仪测定分子量。用 CAMECA 250 兆核磁共振谱仪测定 250 ¹H-NMR 谱图。用 UR-10 仪测定红外谱图。用 Specord 仪测定紫外可见光谱图。

结果与讨论

1. 聚四苯基卟啉的合成

反应如下:

* 本文曾在1981年全国光合作用化学模拟论文报告会(昆明)上宣读。1981年5月20日收到。



产物为小分子四苯基卟啉 (TPP), 线型聚四苯基卟啉及交联型聚四苯基卟啉的混合物。图 1 是聚四苯基卟啉混合物的扫描电子显微镜照片。

2. 聚四苯基卟啉结构的鉴定

聚四苯基卟啉溶解性能较差, 即使在强酸、强碱、强极性有机溶剂中也只能部分溶解。我们用氯仿抽提 No:12, 部分溶解, 分离浓缩, 干燥, 得样品编号 No:13 (每 1 克 No:12 得 0.1 克 No:13); 氯仿中不溶解部分过滤、干燥, 得样品编号为 No:14。

No:13 与已知小分子四苯基卟啉的可见光谱、核磁共振谱相比较(见图 2、3)。由图 2 表明 TPP 和 No:13 在大致相同的波长出现五个吸收峰, 而图 3 中 p-TPP

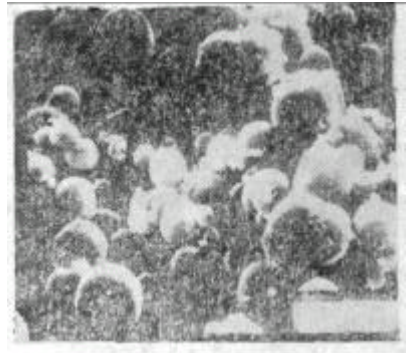


图 1 No:12 扫描电子显微镜照片 ($\times 500$)

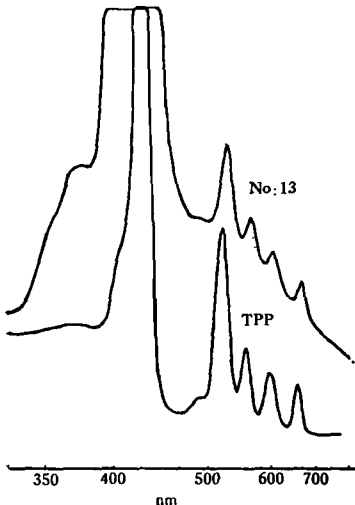


图 2 TPP 和 No:13 可见光谱图

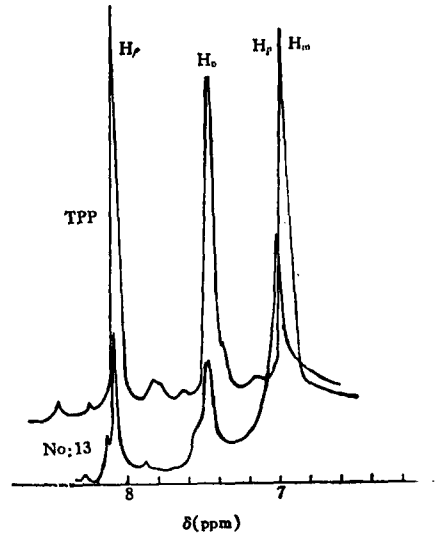


图 3 TPP 和 No:13 核磁共振谱图 (溶剂 $CDCl_3$, $60^\circ C$), 图中 H_β 、 H_o 、 H_m 和 H_p 分别表示卟啉环上 β 位以及苯环上邻位、间位、对位上的氢原子

的 H_p 比 TPP 的 H_p 化学位移往低场移动了 0.004ppm, 这是由于 TPP 联成高分子之故。

再比较 No:12、No:13、No:14 的红外谱图(图 4)。可以看到, No:13 在 970cm^{-1} 的吸收峰, 它是四苯基卟啉中卟啉环骨架的特征吸收峰^[6]。

用 VPO 方法测定 No:13 的数均分子量 $\bar{M}_n = 3,667$ 。

通过对 No:13 的可见光谱、核磁波谱及红外光谱图的研究以及分子量的测定, 充分表明 No:13 是以四苯基卟啉为结构单元联接而成的化合物。

从图 4 中还可看到, 在氯仿中不溶解的部分 No:14 在 970cm^{-1} 也出现卟啉环骨架振动的特征吸收峰, 说明 No:14 亦含有四苯基卟啉结构单元。

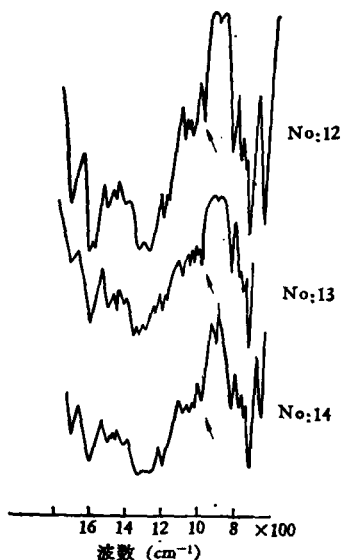


图 4 No:12, No:13, No:14 之红外谱图

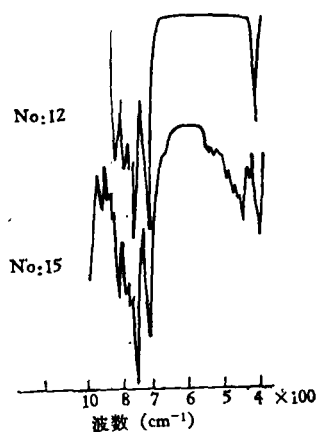


图 5 No:12, No:15 之红外谱图

3. 聚四苯基卟啉锰络合物的红外光谱

络合物的红外光谱见图 5。我们发现在低波数 $340-370\text{cm}^{-1}$ 出现吸收峰, 它是 ν_{N-Mn} 的振动吸收峰, 这说明 Mn^{++} 已经络合到卟啉环中。

致谢 本工作中电镜照片、紫外、红外、核磁测试分别得到本所杨启云, 夏永侠, 英新芳, 侯可悦同志的协助, 一并致谢。

参 考 文 献

- [1] David, D., "The porphyrins", V. 1-7, Academic Pr. N. Y. (1978).
- [2] Kevin, M. S., "Porphyrins and Metalloporphyrins", Elsevier Amsterctam, (1975).
- [3] Hiroyuki, Jimbo, et al., *photochemistry and photobiology*, **32**, 319(1980).
- [4] 黄长凯, 莫企受, 刘云圻, 朱秀昌, 高分子通讯, **1981**(3), 228.
- [5] Alan, D. A., et al., *J. Org. Chem.*, **32**, 476(1967).
- [6] Sadtler Research Laboratories, INS., "Sadtler Standard Spectra", U. S. A., No: 27517(1967).

SYNTHESIS OF POLYTETRAPHENYLPORPHYRIN AND ITS MANGANESE COMPLEX

Liu Yunqi, Huang Changkai and Zhu Xiuchang
(*Institute of Chemistry, Academia Sinica*)

ABSTRACT

A new polymeric tetraphenylporphyrin (p-TPP) and its manganese complex were synthesized. Their structures were identified from examining the visible absorption, IR, $^1\text{H-NMR}$ spectra.