

四(二甲氨基苯基)卟啉及其金属配合物的合成及光谱性能研究

段彩虹, 马洪敏, 陈欣, 张丽娜, 张诺, 李贺, 杜斌, 魏琴*

济南大学化学化工学院, 山东 济南 250022

摘要 以丙酸、乙酸、硝基苯为溶剂一步法合成了四(二甲氨基苯基)卟啉(T(DMAP)P), 并采用氯仿 N, N 二甲基甲酰胺为溶剂合成了其与 Zn^{2+} , Mn^{2+} , Tb^{3+} 三种离子的配合物, 考察了溶剂种类、温度、时间对反应的影响, 探讨了卟啉与金属盐反应两者用量的最佳比例, 在较温和条件下合成了卟啉金属配合物, 避免了高温合成金属卟啉不稳定现象。利用元素分析, IR, UV-Vis 等方法确定了目标化合物的组成和结构。考察了不同浓度及温度下卟啉配合物的电导率并计算了其摩尔电导率。实验结果发现, 卟啉与铽离子配合物摩尔电导率远大于锌、锰配合物。实验研究了不同金属离子对反应的影响, 重点考察了卟啉及其金属配合物的分子光谱性能的差异。与四苯基卟啉相比, T(DMAP)P 及其金属配合物 UV-Vis 光谱均发生红移, 探讨了该现象产生的原因。

关键词 卟啉; 金属卟啉; 合成; 结构表征; 光谱性能

中图分类号: O644.1 文献标识码: A 文章编号: 1000-0593(2007)12-2566-04

引言

卟啉及其配合物在自然界和生命体中广泛存在, 在生命活动中起着重要的作用。由于其共轭平面结构, 具有特殊的生物活性和光学性能, 在多个领域有广泛的应用^[1-6]; 用于癌症治疗的光动力疗法中, 卟啉化合物可作为较好的光敏剂^[7-10]。合成具有特殊功能的金属卟啉化合物一直是人们关注的热点^[11-16], 研究不同金属离子与卟啉化合物的配合条件及性能的变化, 具有一定理论意义和应用价值。

本文采用混合溶剂法, 合成了中位取代二甲氨基苯基卟啉及其与 Zn, Mn 和 Tb 离子配合物, 研究了卟啉及其金属配合物的电子吸收光谱, 考察了不同离子对反应条件及吸收光谱的影响, 以期卟啉类化合物的制备及应用提供基础实验数据。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

Lambda35 紫外-可见分光光度计(美国 PE 公司), FTS-165 红外光谱仪(美国 PE 公司), DDS-307 电导率仪(上海雷磁)。吡咯(上海国药)为化学纯, 使用前重新蒸馏, 对二甲氨基苯甲醛(上海国药)为化学纯, 其余试剂为分析纯。

1.2 实验部分

1.2.1 T(DMAP)P 的合成

在 250 mL 的三颈瓶中分别加入 40 mL 丙酸, 20 mL 硝基苯, 60 mL 冰醋酸, 加热搅拌, 溶液开始回流后(约 138 °C), 在 10 min 中内滴加完 40 mmol (6.08 g) 对二甲氨基苯甲醛与 20 mL 丙酸混合液, 然后在 15 min 内滴加 2.72 mL 新蒸吡咯与 10 mL 硝基苯的混合液。硅胶薄层色谱(TLC)(氯仿: 甲醇=1:1(体积比))监测反应需 40 min, 待溶液静置稍冷, 减压蒸馏出约一半的溶剂。加入等体积冰甲醇, 静置过夜, 抽滤洗涤至滤液无色, 一定比例氯仿: 甲醇为洗脱剂, 柱层析提纯, 收取主要色带, 旋转蒸发得深紫色产品 T(DMAP)P, 0.4840 g, 产率约为 24.24%。

1.2.2 T(DMAP)P 与 Zn, Mn 和 Tb 配合物的合成

将适量 T(DMAP)P 溶于 20 mL 氯仿 N, N 二甲基甲酰胺(DMF)混合溶剂加热至回流, 加入溶有适量金属盐($Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$, $MnCl_2 \cdot 4H_2O$, $TbCl_3$)的氯仿 DMF, TLC 监测反应, 显示反应物消失即停止反应。溶液稍冷后减压蒸出部分溶剂。冷却后加入 20 mL 蒸馏水, 有沉淀析出。静置, 抽滤水洗, 真空干燥得紫色或绿色卟啉配合物, 产率均达到 90% 以上。

2 结果与讨论

2.1 溶剂的影响

收稿日期: 2007-02-10, 修订日期: 2007-08-20

基金项目: 国家自然科学基金项目(20577016)及山东省重点学科基金项目(XT D0705)资助

作者简介: 段彩虹, 女, 1981 年生, 济南大学化学化工学院硕士研究生 * 通讯联系人, e-mail: sdjndxwq@263.net

©1994-2010 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

实验中考察了两种溶剂对金属卟啉合成的影响: (1) 单一溶剂 DMF; (2) 体积为 1: 1 的氯仿 DMF 混合溶剂。DMF 溶解能力强, 但金属卟啉化合物在高温下(140 ℃) 反应易发生聚合, 产生不易洗脱的高聚物^[17]。使用氯仿 DMF 溶剂既具有强溶解能力, 又可有效降低反应温度(反应大约在 60 ℃ 左右), 有效地控制了聚合反应的发生。这种条件对不太稳定的卟啉与锌配合物的合成尤为重要。

2.2 金属盐用量及反应时间

随着配位金属离子的不同, 反应条件也发生变化。本实验考察了不同金属盐用量对反应的影响, 当金属盐过量 20% ~ 50% 时, 能够获得最大的收率。TLC 监测反应发现, Zn 与卟啉反应 2 h 即可完成, 而 Mn 和 Tb 与卟啉反应时间均为 5 h。

Table 1 Comparison of different metal complexes				
Compound	Porphyrin: metal salt (molar ratio)	Reaction time	Color	Yield/ %
T(DMAP)P·Zn	1: 1.2	2 h	紫色	94.2
T(DMAP)P·Mn	1: 1.4	4 h	深绿	91.7
T(DMAP)P·TbCl	1: 1.5	5 h	深紫色	90.5

Table 2 Elemental analysis and UV-Vis data of compounds								
Compound	Elemental analysis (Calcd)			Soret band/ nm	Q band			
	C	H	N		I	II	III	IV
T(DMAP)P	72.25(72.17)	4.81(4.79)	6.96(7.01)	418	514	549	590	644
T(DMAP)P·Zn	66.71(66.87)	4.16(4.21)	6.36(6.50)	427		535		
T(DMAP)P·Mn	67.44(67.69)	4.13(4.26)	6.38(6.58)	436		570		603
T(DMAP)P·TbCl	60.17(60.32)	3.54(3.79)	5.71(5.86)	451			642	
TPP				421	518	552	592	645

实验结果表明, 卟啉环上共轭大 π 轨道的电子由于吸收能量, 420 nm 左右 $\alpha_{lu}(\pi) \rightarrow e_g(\pi^*)$ 电子跃迁产生的 Soret 带可归属于 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁产生的第二电子激发态 S_2 ; 未参与络合的卟啉在可见区由于 $\alpha_{2u}(\pi) \rightarrow e_g(\pi^*)$ 电子跃迁产生的 4 个吸收带(Q 带) 归属于 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁产生的第一电子激发态 S_1 ^[18, 19]。现代分子轨道理论认为: Q 带的电子跃迁, 相当于电子云由分子中心向周围迁移。因此, 如果分子的周围有供电子基团, 则吸收峰向短波方向移动。同理, 任何可以增加氮原子电子密度的因素, 也会使其向长波方向移动。由表 2: T(DMAP)P 与 TPP 吸收光谱数据可见, $-N(CH_3)_2$ 使 λ_{max} 向短波方向移动, 这与取代基团的电子效应及空间位阻有关。形成金属配合物后, 金属离子与卟啉环不在同一个平面上, 分子平面性降低, 从而卟啉环共轭程度减弱, 同时金属离子对大 π 键又有一定吸引作用, 两方面作用都影响了卟啉环 π 键的共轭作用。由于金属离子的半径和价态不同, Soret 带发生红移程度不同; 同时, 因为卟啉环中心被金属离子占据, 环上 4 个 N 原子均参加配位, 从而使金属卟啉分子的对称性提高, 能级靠近, 因此 Q 带的数目减少。由表可见 T(DMAP)P·TbCl 最大吸收峰红移较大, 为较理想的光敏剂。

2.3 元素分析, UV-Vis 及 IR 光谱分析

产物的元素分析结果如表 2 所示, 实测结果与计算结果基本吻合。在室温条件下, 配制浓度约为 $0.1 \sim 1.0 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 卟啉化合物溶液(DMF 为溶剂), 用 1 cm 石英比色皿在 300~ 700 nm 波长范围进行 UV-Vis 光谱的测定, 其吸收光谱曲线如图 1 所示。元素分析及 λ_{max} 数据见表 2, 同时测定了相同浓度四苯基卟啉(TPP) 在该波长范围吸光度。

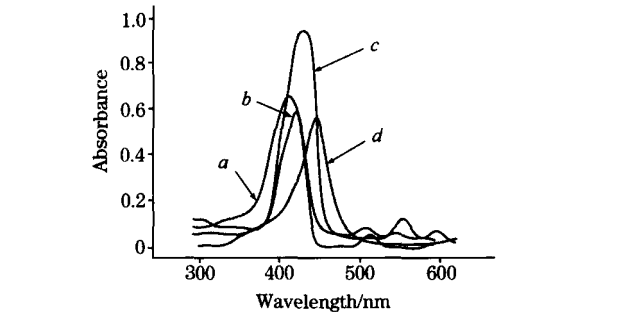


Fig 1 Absorption spectra of T(4DMAP)P and its metal complexes
a: T(4DMAP)P; b: T(4DMAP)P·Zn complex;
c: T(4DMAP)P·Mn complex; d: T(4DMAP)P·Tb complex

对合成化合物均进行红外光谱测试, IR 数据见表 3 所示。卟啉化合物红外谱图与各配合物基本一致, 其主要区别表现在 3430 cm^{-1} 左右的 ν_{N-H} 和 1000 cm^{-1} 左右的吡咯环呼吸及其环变形振动。由于卟啉环中 N-H 键上的氢原子被金属取代, 生成 N-M 键, 因此自由碱卟啉 N-H 键振动谱带消失, 这是卟啉配合物生成的主要证据之一^[20]。

Table 3 IR spectra data of T(DMAP)P and its complexes(KBr, cm^{-1})				
T(DMAP)P	T(DMAP)P·Mn	T(DMAP)P·Zn	T(DMAP)P·Tb	Assignment
3434				ν_{N-H}
	3428	3467	3435	ν_{C-H}
2925	2932	2935	2932	
1513	1515	1510	1515	$\nu_{C=C}, \nu_{C=N}$
1598	1598	1607	1598	$\nu_{C=C}(\text{phenyl})$
970				δ_{N-H}
	1000	1032	1032	ν_{N-M}
1207	1208	1207	1207	$\nu_{C=O}$
807	804	800	802	ring

卟啉化合物在 $3\,434\text{ cm}^{-1}$ 处吸收为吡咯环上 N—H 键的伸缩振动, 反应后消失, 变为 2 个随配位金属原子量增大而更加尖锐的 2 个峰。 $1\,500\text{ cm}^{-1}$ 左右处吸收属于卟啉环上的 $\text{C}=\text{C}$, $\text{CH}=\text{N}$ 的吸收峰。 $\text{PhC}-\text{O}$ 的吸收在 $1\,207\text{ cm}^{-1}$ 处, 配位前后数据变化不大。 807 cm^{-1} 谱带归属为对位取代苯环 C—H 面外变形振动; $1\,494\text{ cm}^{-1}$ 吸收谱带归属于苯环

共轭体系的 C—C 伸缩振动。

2.4 卟啉化合物电导率研究

分别移取不同体积的卟啉溶液于 25 mL 容量瓶中, 二次蒸馏水定容, 充分振荡。测定不同浓度下卟啉化合物在不同温度下的电导率, 结果见表 4。

Table 4 Conductivity of porphyrin compound with different concentration and temperature

Compound	$c/(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$	Temperature				
		293 K	303 K	313 K	323 K	333 K
T(4DMAP)P-Zn	3×10^{-3}	1.21	1.35	1.44	1.49	1.77
	6×10^{-3}	1.41	1.61	1.8	1.92	2.03
	8×10^{-3}	1.63	1.77	1.94	2.21	2.35
T(4DMAP)P-Mn	3×10^{-3}	2.11	2.29	2.43	2.58	2.76
	6×10^{-3}	2.41	2.63	2.75	2.94	3.35
	8×10^{-3}	2.89	3.02	3.17	3.41	3.6
T(4DMAP)P-TbCl	3×10^{-3}	4.55	4.78	5.12	5.63	6.18
	6×10^{-3}	4.83	5.56	5.82	6.21	6.79
	8×10^{-3}	4.99	5.93	6.49	6.95	7.58

通过计算得到 T(DMAP)P 与 Zn, Mn 和 Tb 的配合物在 303 K 时的摩尔电导率 (Λ_m) 分别为 $8.8, 25.8, 74.6\text{ s} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。在实验条件下, 对二甲氨基卟啉与 Zn 和 Mn 的配合物有可能为非电解质型化合物 (Λ_m 小于 $65\text{ s} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{mol}^{-1}$), 而与 Tb 的配合物则有可能为 1:1 型电解质, 即 Tb 在配合物中为 +3 价。

3 结 论

本文研究了 T(DMAP)P 及其与 Zn, Mn 和 Tb 配合物的合成方法, 探讨了最佳反应条件, 采用混合溶剂法获得较高产率。对所得产物进行了元素分析、IR、UV-Vis 测定, 重点考察了其光谱性能, 为卟啉化合物的应用奠定了基础。

参 考 文 献

- [1] TONG Sherryang, SUN Guobin(童沈阳, 孙国斌). Chemical Reagents(化学试剂), 1987, 9(1): 29.
- [2] Crane B R, Arval A R, Gachhui R, et al. Science, 1997(278): 425.
- [3] Weiss J J. Journal of Inclusion Phenomena and Macrocyclic Chemistry, 2001(40): 1.
- [4] Wahlin S, Aschan J, Björnstedt M. Journal of Hepatology, 2007, 46(1): 174.
- [5] Ogi T, Benten H, Ito S. Thin Solid Films, 2007, 515(5): 3107.
- [6] XU Yan, AN Qingda, ZHANG Shaoyin, 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.
- [7] JIN Xiaomin, WU Jian(金晓敏, 吴健). Chinese Journal of Medicinal Chemistry(中国药物化学杂志), 2002, 12(1): 52.
- [8] HUANG Qimao, WEN Xuejing, XIE Xiaoying, et al(黄齐茂, 闻雪静, 谢小英, 等). Chemistry & Bioengineer(化学与生物工程), 2006, 23(1): 7, 15.
- [9] Lum C T, Yang Z F, Li H Y, et al. International Journal of Cancer, 2006, 118(6): 1527.
- [10] MA Jirshi(马金石). Photographic Science and Photochemistry(感光科学与光化学), 2002, 20(2): 131.
- [11] ZHANG Zhencheng, AN Qingda, ZHANG Shaoyin, et al(张祯成, 安庆大, 张绍印, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2007, 27(1): 88.
- [12] ZHAO Shurjie, LIU Wencong, ZHAO Xiaosong(赵淑杰, 刘文丛, 赵晓松). Journal of Molecular Science(分子科学学报, 中英文版), 2006, 22(1): 54.
- [13] LI Jingquan, PAN Harbo, HUANG Jiriling, et al(李景泉, 潘海波, 黄金陵, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2006, 26(11): 2061.
- [14] Poriel C, Ferrand Y, Juillards S, et al. Tetrahedron, 2004, 60(1): 149.
- [15] Tsutsumi O, Sato H, Takeda K, et al. Thin Solid Films, 2006, 499(1-2): 219.
- [16] LIN Kai, ZHAO Hongbin, LIU Jiepin, et al(林凯, 赵鸿斌, 刘捷频, 等). Chemical Research(化学研究), 2006, 17(3): 5.
- [17] ZHANG Lin, XIE Rugang(张林, 谢如刚). Polymer Bulletin(高分子通报), 1997, (3): 184.
- [18] Wang D J, Zhang J, Shi T S, et al. Journal of Photochemistry and Photobiology A Chemistry, 1996, 93(1): 21.
- [19] Yeow E K L, Steer R P. Physical Chemistry Chemical Physics, 2003, 5(1): 97.

[20] Ogoshi H, Saito Y, Nakamoto K. Journal of Chemical Physics, 1972, 57(10): 4194.

Synthesis and Spectroscopic Properties of Tetra(Dimethylaminophenyl) Porphyrin and Its Metal Complexes

DUAN Cai hong, MA Hong min, CHEN Xin, ZHANG Li na, ZHANG Nuo, LI He, DU Bin, WEI Qin*

School of Chemistry and Chemical Engineering, University of Jí nan, Jí nan 250022, China

Abstract Porphyrin and metalloporphyrin distribute widely in nature and they play an important role in the life. Synthesis of porphyrin compounds with special function has been the focus of attention. In the present paper, porphyrin and metalloporphyrin compound were synthesized by the following method: by one step synthesis, tetra(dimethylaminophenyl) porphyrin(T(DMAP)P) was synthesized with propionic acid, acetic acid and nitrobenzene as solvent and 4 dimethylaminobenzaldehyde and pyrrole as raw material. The yield was 24.24%. The complexes of T(DMAP)P with Zn^{2+} , Mn^{2+} and Tb^{3+} were synthesized by solvent of chloroform-N, N dimethylformamide(1:1). The effects of solvent, temperature and reaction time on the reaction were discussed. Optimum proportion between porphyrin and metallic salts was studied also and the molar ratios of T(DMAP)P to $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$, T(DMAP)P to $MnCl_2 \cdot 4H_2O$, and T(DMAP)P to $TbCl_3$ were 1:1.2, 1:1.4, 1:1.5, respectively. The synthesis of metalloporphyrins under mild conditions is simpler with high yield (94.2%, 91.7% and 90.5% for T(DMAP)P combined with Zn^{2+} , Mn^{2+} and Tb^{3+} respectively) and the unstability of metalloporphyrin could be avoided. The constitution and structures of these compounds were studied by elemental analyses, infrared spectrum (IR), and ultraviolet visible spectrum (UV-Vis). The conductivity of porphyrin compound with different concentration and temperature was studied. It was found that the molar conductivity of T(DMAP)P- $TbCl$ ($74.6 \text{ s} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{mol}^{-1}$) was greater than that of T(DMAP)P- Zn ($8.8 \text{ s} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{mol}^{-1}$) and T(DMAP)P- Mn ($25.8 \text{ s} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{mol}^{-1}$). So T(DMAP)P- $TbCl$ could be regarded as the 1:1 electrolyte compound while T(DMAP)P- Zn and T(DMAP)P- Mn were nonelectrolyte compounds. The influences of different metal ions on the reaction were investigated. The discussion was concentrated on the molecular spectra of porphyrin and metalloporphyrin. Compared with tetraphenylporphyrin, the absorption of T(DMAP)P and its metal complexes had red shifts due to the substituent groups and metal ions. When the porphyrin rings were occupied by metal ions, the number of Q band decreased and the absorption peak intensity decreased. Among these metalloporphyrin compounds, the maximum absorption of T(DMAP)P- $TbCl$ had the biggest red shifts and could be used as ideal photosensitizer.

Keywords Porphyrin; Metalloporphyrin; Synthesis; Structure characterization; Spectroscopic property

(Received Feb. 10, 2007; accepted Aug. 20, 2007)

* Corresponding author