

四(3,4-亚甲二氧基苯基)卟啉的 合成及光谱分析^①

吕艳阳^② 韩静^a 李娟 张小雨

(信阳师范学院化学化工学院 河南省信阳市长安路 237 号 464000)

^a(河南省濮阳油田第三高级中学 河南省濮阳市五一一路 457001)

摘 要 研究了以 3,4-亚甲二氧基苯甲醛和吡咯为原料合成四(3,4-亚甲二氧基苯基)卟啉的方法,探索了溶剂、催化剂等反应条件对合成的影响。新化合物结构分别被 UV-Vis, IR, ¹H NMR 及元素分析所证实。利用紫外-可见分光光度法和荧光光谱法研究了四(3,4-亚甲二氧基苯基)卟啉在四氢呋喃(THF)、丙酮、氯仿、*N,N*-二甲基甲酰胺(DMF)4 种溶剂中的光谱性质。

关键词 四(3,4-亚甲二氧基苯基)卟啉;合成;光谱分析

中图分类号:O657.61

文献标识码:A

文章编号:1004-8138(2011)03-4215-04

1 引言

卟啉化合物广泛存在于自然界和生物体中,对生命活动起着重要作用。因此利用卟啉进行功能分子设计、合成及应用的研究在仿生学、特种材料、药物、催化、太阳能利用、分析化学等领域有着十分广阔的应用前景^[1-4]。胡椒醛在制药工业中可以直接用作制备黄连素、多巴胺、喹啉衍生物等药品的中间体,有很好的抗病毒、抗癌、抗疟作用^[5],胡椒醛结构中亚甲氧基具有较强的供电子效应,若将其引入卟啉环中,有可能增加卟啉环的共轭性,从而引起卟啉的光学性质发生大的改变,同时,将其引入卟啉环中有可能与卟啉产生协同作用。本实验以胡椒醛、吡咯为原料,研究了合成四(3,4-亚甲二氧基苯基)卟啉的方法;利用 UV-Vis、IR、¹H NMR 及元素分析对新化合物结构进行了表征;利用紫外-可见分光光度法和荧光法研究了该卟啉在几种不同溶剂中的光谱性质。

2 实验部分

2.1 仪器和试剂

Cintra 10 型紫外可见分光光度计(澳大利亚 GBC 科学仪器公司);NEXUS 470 红外光谱仪(美国 Nicolet 公司);Avance DPX-400 兆赫超导核磁共振波谱仪(瑞士 Bruker 公司);Vario EL III 型元素分析仪(德国 Elementer 公司);Cary Eclipse 型荧光分光光度计(美国瓦里安公司)。

3,4-亚甲二氧基苯甲醛(俗名胡椒醛,分析纯);吡咯(瑞士 Fluka Chemika 公司,化学纯,使用前蒸馏);丙酸(分析纯);*N,N*-二甲基甲酰胺(DMF,分析纯);甲醇(分析纯)、三氯甲烷(分析纯);氯乙酸(化学纯);二甲苯(分析纯);薄层层析硅胶(GF254);中性 Al₂O₃(柱层析,100—200 目,200℃左右活化 2h)。

① 河南省教育厅自然科学基金项目(2008A150021)

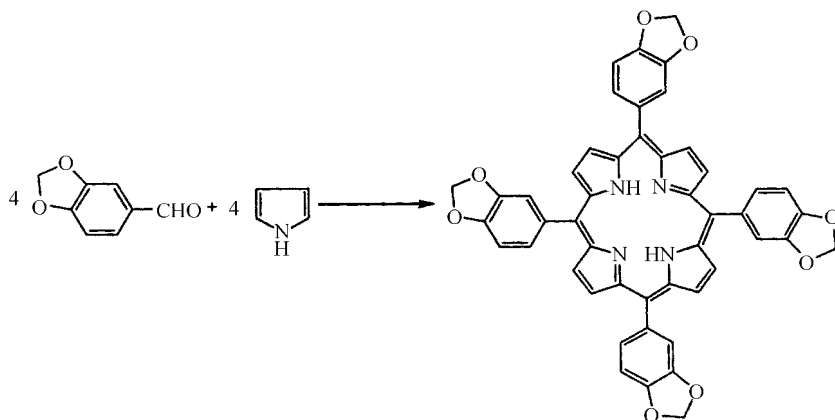
② 联系人,电话:(0376)6390702;E-mail:yanyang632@126.com

作者简介:吕艳阳(1963—),女,河南省信阳市人,教授,主要从事光谱研究工作。

收稿日期:2010-09-06;接受日期:2010-09-20

2.2 四(3,4-亚甲二氧基苯基)卟啉的合成

以胡椒醛、吡咯为原料反应生成四(3,4-亚甲二氧基苯基)卟啉,反应方程式为:



向装有电动搅拌器、温度计、回流冷凝管的 250mL 三颈烧瓶中加入 180mL 丙酸,电炉加热至溶液微沸状态,将 7.50g 胡椒醛(约 0.05mol)和 3.5mL 新蒸吡咯(约 0.05mol)(逐滴)同时加入到丙酸中,吡咯自分液漏斗滴入,控制 5min 内加完,溶液颜色加深至紫黑色,反应温度为 140℃,继续加热搅拌回流 50min。自然冷却至室温,倾入一定体积(20mL)的乙醇中,放置过夜、抽滤,用无水乙醇充分洗涤滤饼数次,烘干得到紫色固体。然后进行柱层析(氯仿洗脱,100—200 目 Al_2O_3),收集第一紫色带。经层析薄板(TLC)检测为单一组分。

重结晶:将收集的紫红色溶液加入沸石蒸馏,蒸出大部分氯仿。将剩余物倒在表面皿上,使溶剂挥发,得到紫色晶体。将其溶于配好的混合溶剂(甲醇:氯仿=1:3)静置 1—2 天,抽滤,用甲醇洗涤得到带有金属光泽的紫色晶体。

3 结果与讨论

3.1 影响四(3,4-亚甲二氧基苯基)卟啉合成的因素

从卟啉环合成机理看, H^+ 在反应过程中起催化剂作用。催化剂酸性强,吡咯易与酸作用而发生开环聚合,不利于形成目标化合物;催化剂酸性弱,则催化能力弱,反应速度慢,产率低,甚至得不到产物。一般选择 pK_a 值在 2.0—4.0 范围的酸做催化剂,产率较高。实验中曾尝试用乙酸代替丙酸,但由于酸性太强,生成了副产物,得不到产品。催化剂的用量也很重要,用量过小,催化能力不够;用量过大,体系酸度增大,吡咯自聚合速度加快,产率迅速下降。

溶剂对反应有重要的影响,造成这种影响可能源于溶剂的沸点(回流温度)和溶剂极性。在较高温度下有利于反应速度的加快,反之,降低温度,可以采用延长反应时间的方法使反应趋向完全。实验表明,在低沸点溶剂中延长反应时间,吡咯与胡椒醛并不能生成卟啉,而利用沸点高的溶剂效果很好,这可能与吡咯自身的性质有关,在酸、氧、热情况下,吡咯易树脂化生成吡咯红。反应时间延长,使得吡咯与胡椒醛在缩合前被树脂化,得不到产品。溶剂的极性直接影响到吡咯上氮原子的极化以及醛上的 $C=O$ 的极化,从而影响反应速度。此外,还应该考虑溶解度问题,对卟啉溶解度小的溶剂,利于卟啉的回收,从而提高产率。实验中曾以二甲苯为溶剂,反应容器有黑色粘稠聚合物黏附,难清洗,并且产物是黑绿色,杂质多,给柱分离带来困难;曾尝试乙酸为溶剂,但没有目标产物生成;而以丙酸为溶剂,效果很好,得到产物色泽、外观都较佳。并且原料是在丙酸微沸条件下加入,避免了吡咯过早的被树脂化,对反应有利。

3.2 结构表征

四(3,4-亚甲二氧基苯基)卟啉(氯仿溶液)的紫外-可见光谱有一个 Soret 吸收峰和 4 个 Q 带特征吸收峰分别出现在 422、516、553、593、652nm, 这是 meso 位取代卟啉的吸收光谱的特征。

四(3,4-亚甲二氧基苯基)卟啉的红外光谱 IR (KBr) $\nu(\text{cm}^{-1})$: 3317、935 ($\nu_{\text{N-H}}$), 2882、1472 (ν_{CH_2}), 1604、1502、1487、1472 ($\nu_{\text{芳环}}$), 795、728 ($\nu_{\text{间位二取代苯}}$), 1236 ($\nu_{\text{O-C-O}}$), 1289 ($\nu_{\text{C-N}}$), 1040 ($\nu_{\text{卟啉环骨架伸缩振动}}$)。

四(3,4-亚甲二氧基苯基)卟啉的核磁共振氢谱 $^1\text{H NMR}(\text{CDCl}_3)$ δ : 卟啉穴中 N-H 的氢为 -2.810(2H), 亚甲二氧基上的氢为 6.259(8H), 中位取代苯基上的氢为 7.173—7.244, 7.637—7.700(12H), 卟啉环吡咯上的氢为 8.906(8H)。卟啉穴中 N-H 的氢处于卟啉环内, 氢周围的电子云密度很大, 屏蔽作用很大, 其化学位移在高场出现, 为 -2.810。

四(3,4-亚甲二氧基苯基)卟啉($\text{C}_{48}\text{H}_{30}\text{N}_4\text{O}_8$)的元素分析结果(实测值)/%: C 72.91(73.04), H 3.824(3.933), N 7.085(7.061), 元素分析结果与所设计的化合物的实验式相符。

综上所述, 所合成的四(3,4-亚甲二氧基苯基)卟啉与设计结构相符。

3.3 光谱分析

3.3.1 溶剂对四(3,4-亚甲二氧基苯基)卟啉紫外-可见光谱的影响

分别以 THF、 CHCl_3 、DMF、丙酮溶剂来溶解四(3,4-亚甲二氧基苯基)卟啉配制相同浓度的溶液。四(3,4-亚甲二氧基苯基)卟啉在不同溶剂中的 UV-Vis 光谱吸收峰见表 1。可以得出在不同溶剂中吸收波长、波谱形状均相同, 而吸光度不同, 以四(3,4-亚甲二氧基苯基)卟啉的 DMF 溶液的吸光度最大。

表 1 四(3,4-亚甲二氧基苯基)卟啉在 THF、 CHCl_3 、DMF、丙酮 4 种溶剂中的吸收波长 λ 和吸光度 A

溶剂	THF					CHCl_3					DMF					丙酮				
λ (nm)	422	516	553	593	652	422	516	553	593	652	422	516	553	593	652	422	516	553	593	652
A	0.684	—	—	—	—	1.483	0.019	—	—	—	1.544	0.067	—	—	—	1.352	0.061	—	—	—

注: 表中“—”表示数值太小, 测不出。

3.3.2 溶剂对四(3,4-亚甲二氧基苯基)卟啉荧光光谱的影响

溶剂对物质的荧光特性有较大影响, 同一种物质溶于不同溶剂其荧光光谱的位置和强度可能有明显的不同。表 2 列出了四(3,4-亚甲二氧基苯基)卟啉在不同溶剂中的最大激发波长、最大发射波长和相应的荧光强度。

表 2 四(3,4-亚甲二氧基苯基)卟啉在 DMF、丙酮两种溶剂中的荧光强度

溶剂	丙酮	DMF
最大激发波长 (nm)	425	420
荧光强度	842	378
最大发射波长 (nm)	655	657
荧光强度	853	379

参考文献

- [1] 吴迪, 沈珍, 薛兆彤. 卟啉类光敏剂在染料敏化太阳能电池中的应用[J]. 无机化学学报, 2007, 23(1): 1—14.
- [2] 赵胜芳, 陈年友, 程兴安等. 几种取代胡椒醛缩合不对称卟啉化合物的合成及结构表征[J]. 有机化学, 2005, 25(7): 805—809.
- [3] 张红芬, 潘景浩. 卟啉及金属卟啉的应用[J]. 化学教育, 2005, 21(4): 21—26.
- [4] 吕艳阳, 刘小玉, 曹俊等. 四(对甲氧基苯基)卟啉的合成及表征[J]. 信阳师范学院学报(自然科学版), 2010, 23(2):

275—277.

[5] 马静,陶敏莉,周雪琴等.胡椒醛缩合吡啶化合物的合成及光谱性能[J].精细化工,2006,23(8):771—774.

Synthesis and Spectral Analysis of Tetra(3,4-Methylenedioxy Benzaldehyde) Porphyrin

LV Yan-Yang HAN Jing^a LI Juan ZHANG Xiao-Yu

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Xinyang Normal University, Xinyang, Henan 464000, P. R. China)

^a(3rd High School in Puyang Oil Field in Henan, Puyang, Henan 457001, P. R. China)

Abstract A new tetra(3,4-methylenedioxy benzaldehyde) porphyrin was synthesized with 3,4-methylenedioxy benzaldehyde and porphyrin as raw material. Influences of the reaction condition such as solvent and catalyst were explored. Its structure was confirmed by UV-Vis, IR, ¹H NMR and elemental analysis. Its spectral properties in four kinds of solvents, including tetrahydrofuran (THF), acetone, chloroform, *N,N*-dimethylformamide (DMF), were studied by UV-Vis spectrophotometry and fluorescence spectrometry.

Key words Tetra(3,4-Methylenedioxy Benzaldehyde) Porphyrin; Synthesis; Spectral Analysis

17 种科技期刊单篇论文的平均售价

刊名	刊期	开本	每期 页码	单价 (元)	论文 篇数	单篇论文 平均售价 (元)	单篇论文 平均售价的 排序 ^①
福建分析测试	双月	大 16	64	5	18	0.27	1
理化检验(化学分册)	月	大 16	144	15	48	0.31	2
分析科学学报	双月	大 16	124	10	30	0.33	3
分析化学	月	大 16	160	15	40	0.38	4
岩矿测试	双月	大 16	100	10	25	0.40	5
分析测试学报	月	大 16	124	12	28	0.42	6
光谱实验室	双月	16	496	60	115	0.56	7
分析试验室	月	大 16	124	18	30	0.60	8
中国激光	月	大 16	320	35	58	0.60	8
高等学校化学学报	月	大 16	188	30	40	0.75	9
冶金分析	月	大 16	80	15	19	0.79	10
质谱学报	双月	大 16	64	15	17	0.88	11
光学学报	月	大 16	216	40	40	1.00	12
化学通报	月	大 16	96	20	18	1.11	13
化学学报	半月	大 16	120	20	18	1.11	13
量子电子学报	双月	大 16	128	30	25	1.20	14
钢铁研究学报	月	大 16	64	20	15	1.33	15

2011 年《光谱实验室》 征订启事

《光谱实验室》,双月刊,16开,每册 496 页,发表论文约 115 篇,单月 25 日出版。单价:60 元/册;年价:360 元/卷。单篇论文平均售价(单价与发表论文篇数之比)的排序,在 17 种科技期刊中为 7(右表),居中。

欲订阅的读者请到当地国家邮电局(所)办理订阅手续,邮发代号为 82-863。错过时间者,可通过电子邮件(发到 gpsys@periodicals.net.cn)与本编辑部联系直接订阅。

《光谱实验室》编辑部