

两种新型卟啉吡啶季铵盐的合成

张志华¹ 董丹虹 吕文华 李晓丽^a 韩士田^a

(河北邢台医学高等专科学校 河北省邢台市 054000)

^a(河北师范大学化学学院 石家庄市 050016)

摘 要 合成了两种新型卟啉吡啶季铵盐: 溴化 5-[4-N-(对硝基)苄胺基吡啶基]-10, 15, 20-三(4-N-吡啶基)卟啉和氯化 5-[4-N-(对甲氧基)苄胺基吡啶基]-10, 15, 20-三(4-N-吡啶基)卟啉。这两种化合物尚未见文献报道, 它们的结构分别由紫外可见光谱、红外光谱、核磁共振谱、质谱、元素分析得到确证。

关键词 卟啉, 季铵盐, 合成。

中图分类号: O657. 61 文献标识码: A 文章编号: 1004-8138(2007)02-0209-05

1 前言

卟啉化合物是一类特殊的大环共轭芳香体系, 自然界中存在许多天然卟啉及其金属配合物, 如血红素、叶绿素、维生素 B₁₂、细胞色素 P-450、过氧化氢酶等。天然卟啉化合物具有特殊的生理活性。人工合成卟啉来模拟天然卟啉化合物的各种性能一直是人们感兴趣和研究的重要课题^[1, 2]。

在分析化学中, 卟啉试剂可作为高灵敏度显色剂测定铜、铅、锌和锰等金属离子的含量^[3-6], 是分光光度法测定痕量金属离子的优良试剂。但是, 目前作为显色剂的卟啉化合物多数是一些结构简单、meso-对称性卟啉化合物, 对金属离子的选择性差, 非水溶性卟啉体系在水中溶解性较差, 常需加入一些表面活性剂来增加溶解性, 有的还需加入辅助配合剂以增强体系的灵敏度, 这都使得测定手续繁琐。本文为了提高卟啉化合物的水溶性和对某些金属离子的选择性, 从合成的角度考虑, 利用吡啶卟啉的碱性和卤代烷反应在吡啶卟啉环上引入不同的取代基季铵盐集团, 合成了新的卟啉吡啶季铵盐。由于卟啉吡啶季铵盐具有表面活性作用而增加了卟啉化合物的水溶性, 同时由于吡啶卟啉环上连有一定电子效应的取代基, 影响了卟啉环对某些金属离子的配合作用, 增强了其对某些金属离子的选择性。吡啶卟啉季铵盐在分光光度法测定痕量金属离子的应用过程中起到了显色和表面活性剂的双重作用。

2 实验部分

2.1 试剂和仪器

仪器: RY-1 型熔点测定仪(天津分析仪器厂); 756MC 紫外-可见分光光度计(上海分析仪器总厂); PE-M1730 傅里叶红外光谱仪(KBr 压片)(日本岛津公司); Unity200 兆超导核磁共振仪(美国 Varian 公司); MAT-90 质谱仪(德国 Sinnign 公司); MT-3 型 CHN 元素分析仪(日本柳本公司)。

试剂: 吡咯(化学纯, 使用前减压重蒸); 4-吡啶甲醛(分析纯); 二甲苯(化学纯); 水杨酸(分析

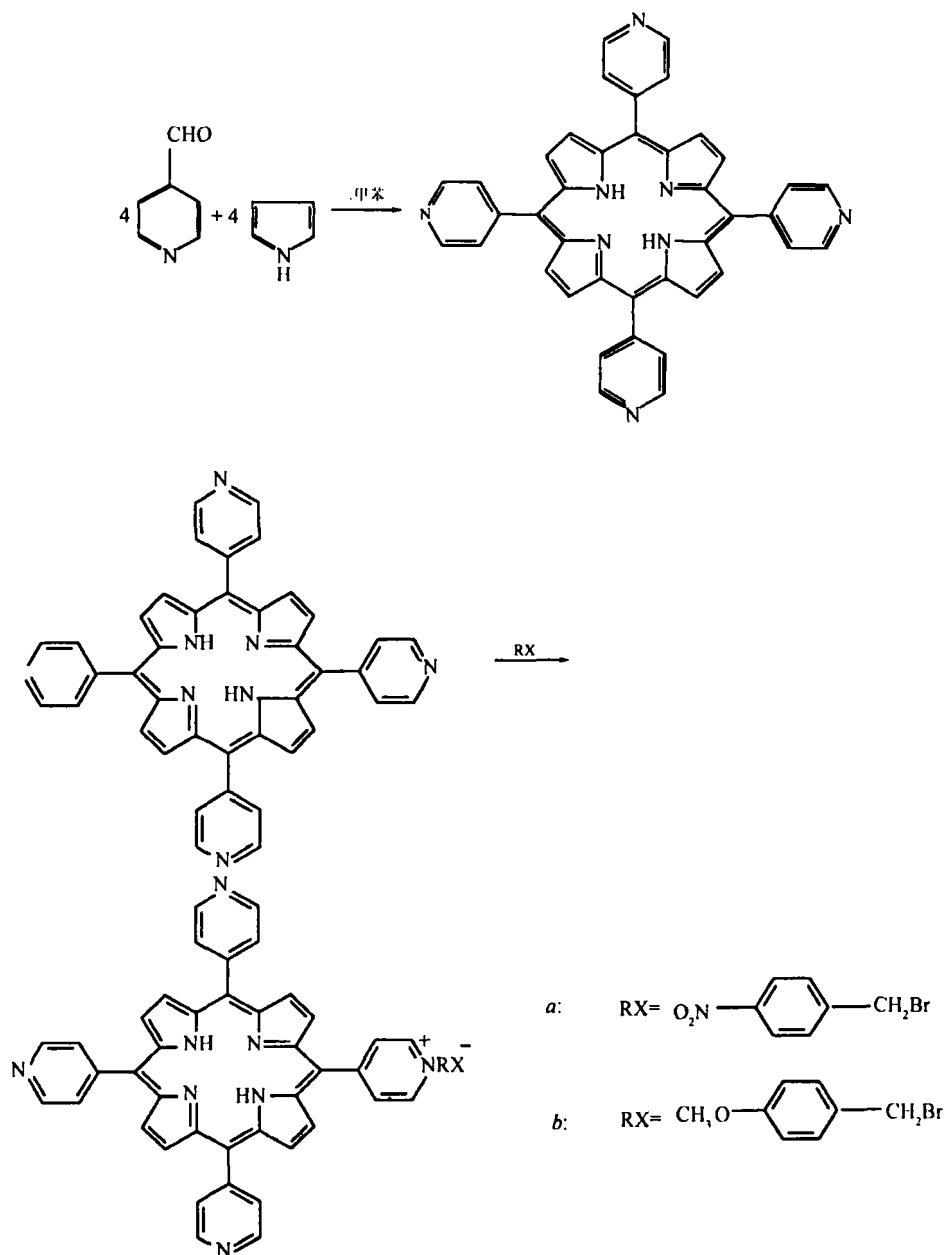
¹ 联系人, 电话: (0319) 2301863; E-mail: bigwood2004@126.com

作者简介: 张志华(1971—), 女, 河北省邢台市人, 讲师, 研究方向为有机合成。

收稿日期: 2006-11-21; 接受日期: 2006-12-07

纯); N, N-二甲基甲酰胺(分析纯, 使用前分子筛干燥, 重蒸); 甲醇(分析纯); 氯仿(分析纯); 硅胶 G(薄层层析用, 40Lm); 对硝基溴化苄(分析纯); 对甲氧基氯苄(分析纯, 使用前重蒸)。

2.2 实验原理



2.3 实验步骤

2.3.1 中间体 meso-四(4-N-吡啶基)卟啉的合成 纯化及结构确证

在装有回流冷凝管, 滴液漏斗的 250mL 的三颈瓶中加入二甲苯 100mL、水杨酸 2g, 回流溶解, 同时滴加 2.4mL (0.032mol) 新蒸的吡咯和 2.4mL 二甲苯的混合液, 以及 3.2mL (0.032mol) 4-吡啶甲醛和 3.2mL 二甲苯的混合液, 30min 滴加完, 继续加热回流 1.5h, 停止反应。减压蒸出二甲苯, 再加入等体积甲醇, 搅拌 5min, 冷却静置 19h, 析出紫色晶体, 抽滤, 用甲醇洗涤数次, 干燥后用氯仿溶

解, 用硅胶 G/ 氯仿柱层析, 用氯仿: 甲醇(20: 1)洗脱, 收集主要色带, 得紫色晶体 1. 0017g (1. 6mmol), 产率 18. 5%, 熔点 mp> 300℃。

结构确证:

紫外光谱: 称取中间体化合物约 1mg, 用 CHCl₃ 溶解, 浓度: $1. 997 \times 10^{-5}$ mol/L, 样品池厚度: 1cm;

表 1 中间体的紫外可见光谱数据 (Lg)

谱带	Soret	Q _{IV}	Q _{III}	Q _{II}	Q _I
K(nm)	415. 0	513	546	588	645
A	2. 202	0. 487	0. 256	0. 213	0. 107
$\epsilon(L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1})$	$1. 10 \times 10^5$	$2. 43 \times 10^4$	$1. 28 \times 10^4$	$1. 06 \times 10^4$	$5. 35 \times 10^3$

化合物具有典型的吡啶环的五个特征吸收峰(见表 1)。

红外光谱(KBr 压片)数据解析如下:

3309. 6cm⁻¹为吡吩环上 N—H 伸缩振动吸收峰; 1593. 1cm⁻¹和 1465. 8cm⁻¹是吡啶环和吡吩环的骨架振动吸收峰; 1352. 0cm⁻¹是吡咯环上 C=N 伸缩振动吸收峰; 972. 1cm⁻¹为吡啶环上的 C—H 的弯曲振动吸收峰; 833. 3cm⁻¹为吡啶环上 C—H 弯曲振动吸收峰。

化合物的紫外光谱和红外光谱与文献[7]一致。

2. 3. 2 化合物(a)溴化 5-[4-N-(对硝基)苄胺基吡啶基]-10, 15, 20-三(4-N-吡啶基)吡啶的合成纯化及结构确证

在装有回流冷凝装置的 250mL 烧瓶中, 加入 meso-四(4-N-吡啶基)吡啶 0. 7780g (1. 25mmol), 150mL 氯仿为溶剂, 电磁搅拌 5min 充分溶解后, 加入对硝基溴化苄 0. 2695g (1. 25mmol), 电磁搅拌 10min, 加热至回流, 反应 72h, 反应过程中用 TLC 监测, 停止反应。将粗品浓缩, 自然晾干, 粗品用氯仿溶解, 用氯仿/ 硅胶 G 柱层析, 氯仿: 甲醇(10: 1)洗脱第一原料带, 用氯仿: 甲醇(5: 1)收集最浓的紫色带, 即为产品。蒸除溶剂, 真空干燥, 得紫色固体 197. 7mg, 产率 19%, m. p> 300℃。

化合物(a)的结构确证:

紫外光谱: 称取一定量的化合物(a), 用 DMF 溶解, 配成浓度: $1. 30 \times 10^{-5}$ mol/L 溶液, 样品池厚度: 1cm。

表 2 化合物(a)的紫外可见光谱数据 (Lg)

谱带	Soret	Q _{IV}	Q _{III}	Q _{II}	Q _I
K(nm)	433. 0	516. 5	560. 5	591. 5	647. 5
A	2. 302	0. 301	0. 287	0. 276	0. 128
$\epsilon(L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1})$	$1. 77 \times 10^5$	$2. 31 \times 10^4$	$2. 20 \times 10^4$	$2. 12 \times 10^4$	$9. 84 \times 10^3$

化合物(a)具有典型的吡啶环的五个特征吸收峰(见表 2)。

红外光谱(KBr 压片)数据解析如下:

3323. 1cm⁻¹为吡吩环上 N—H 伸缩振动吸收峰; 2925. 8cm⁻¹为苄基中—CH₂—的伸缩振动吸收峰; 1593. 1cm⁻¹和 1460. 0cm⁻¹为大吡啶环和苯环 C=C 骨架振动吸收峰; 1633. 6cm⁻¹是铵盐中 C—N(吡啶环上 N 与苄基中—CH₂—上的 C)伸缩振动吸收峰; 1348. 1cm⁻¹为吡啶环上 C=N 伸缩振动吸收峰; 1521. 7 是苯环上硝基 N—O 伸缩振动吸收峰; 970. 1cm⁻¹是吡啶环上 C—H 弯曲振动吸收峰 798. 5cm⁻¹是苯环上 C—H 弯曲振动吸收峰。

核磁共振(DMSO 做溶剂)数据解析如下(分子式 C₄₇H₃₂N₉O₂Br):

吡啶环 A 位 H: 9. 72—9. 70(8H), 吡啶环 B 位 H: 9. 17—9. 08(8H), 吡吩环上 C—H: 8. 49—

8. 46(8H); 苯环上 H: 8. 18—7. 94(4H); —CH₂—: 6. 38(2H); 卟啉环上 N—H: - 3. 09(2H)。

质谱数据解析如下:

采用场解析软电离方法, 季铵盐型化合物易失去一个 Br⁻, 断裂得到一个[M—Br] 强峰, 而不是[M⁺]峰。所以质谱图中只有[M—Br] 的峰, 即 754. 3 处的强峰, 没有出现[M⁺]峰(834. 3)。

季铵盐型化合物在质谱测试过程中还易失去一个 RBr, 断裂得到一个[M—RBr] 强峰, 即 619. 4 处的强峰。

元素分析结果(见表 3)。

表 3 化合物(a) 的元素分析数据 (%)

元素	C	H	N
理论值	67. 63	3. 86	15. 10
实验值	67. 23	3. 52	15. 33

2. 3. 3 化合物(b)氯化 5-[4-N-(对甲氧基) 苄胺基吡啶基]-10, 15, 20-三(4-N-吡啶基) 卟啉的合成、纯化及结构确证

在装有回流冷凝装置的 250mL 圆底烧瓶中, 加入 meso-四(4-N-吡啶基) 卟啉 0. 6786g (1. 09mmol)、150mL 氯仿为溶剂, 电磁搅拌 5min 充分溶解后, 加入对甲氧基氯化苄 0. 13mL (1. 10mmol), 电磁搅拌 10min, 加热至回流, 反应 96h, 反应过程中用 TLC 监测, 停止反应。浓缩, 自然晾干, 粗品用氯仿溶解, 用氯仿/ 硅胶 G 柱层析, 氯仿: 甲醇(10: 1) 洗脱第一原料带, 用氯仿: 甲醇(6: 1) 收集最浓的紫色带, 即为产品。蒸除溶剂, 真空干燥, 得紫色固体 34mg, 产率 15%, m. p > 300℃。

化合物(b) 结构确证:

紫外光谱: 准确称取一定量的化合物(b), 溶于 DMF 中, 配成浓度: 1. 986×10⁻⁵ mol/ L 的溶液, 样品池厚度: 1cm, 单位: K(nm); L·mol⁻¹·cm⁻¹)。

表 4 化合物(b) 的紫外可见光谱数据 (Lg)

谱带	Soret	Q _{IV}	Q _{III}	Q _{II}	Q _I
K	420. 0	515. 0	550. 5	589. 5	645. 5
A	2. 088	0. 496	0. 277	0. 270	0. 126
E	1. 05×10 ⁵	2. 49×10 ⁴	1. 39×10 ⁴	1. 35×10 ⁴	6. 34×10 ³

化合物(b) 具有典型的卟啉环的五个特征吸收峰(见表 4)。

红外光谱(KBr 压片) 数据解析如下:

3327. 0cm⁻¹ 为卟吩环上 N—H 伸缩振动吸收峰; 2923. 9cm⁻¹ 为苄基中—CH₂—的伸缩振动吸收峰; 1596. 9cm⁻¹ 和 1458. 1cm⁻¹ 为大卟啉环和吡啶环 C=C 骨架振动吸收峰; 1635. 5cm⁻¹ 是铵盐中 C—N(吡啶环上 N 与苄基中—CH₂—上的 C) 伸缩振动吸收峰; 1353. 9cm⁻¹ 为卟啉环上 C=N 伸缩振动吸收峰; 970. 1cm⁻¹ 是卟啉环 C—H 弯曲振动吸收峰; 885. 3cm⁻¹ 是吡啶环 C—H 弯曲振动吸收峰; 1251. 7cm⁻¹ 是苯环上 C—O CH₃ 伸缩振动吸收峰。

核磁共振(DMSO 做溶剂) 数据解析如下(分子式 C₄₈H₃₅N₈OCl):

吡啶环 A 位 H: 9. 59—9. 57(8H); 吡啶环 B 位 H: 9. 06—8. 92(8H); 卟吩环上 C—H: 8. 26—8. 25(8H); 苯环上 H: 7. 86—7. 66(4H); 卟啉环上 N—H: - 3. 06(2H); —CH₂—: 6. 09(2H); 苯环上 —OCH₃: 3. 84(3H)

质谱数据解析如下:

采用场解析软电离方法, 季铵盐型化合物易失去一个 Cl⁻, 得到[M- Cl] 的峰, 即 739. 4 处的强峰, 而得不到其分子离子峰。季铵盐型化合物在质谱测试过程中还易失去

表 5 化合物(b) 的元素分析数据 (%)

元素	C	H	N
理论值	74. 36	4. 55	14. 45
实验值	74. 02	4. 21	15. 44

一个 RCl , 断裂得到一个 $[\text{M}-\text{RCl}]$ 强峰, 即 619.4 处的强峰,
元素分析结果见表 5。

3 结果与讨论

(1) 传统合成卟啉的方法, 产率很低, 在合成 meso-四(4-N-吡啶基)卟啉时, 本文改用二甲苯作溶剂, 水杨酸为催化剂, 黑色聚合物减少, 使分离较易进行, 产率提高。

(2) 在合成过程中以微沸为宜。否则, 卟啉化合物容易在回流的条件下生成黑色聚合物, 后处理困难, 产率低。

(3) 在合成卟啉 a 和 b 时, 若用 DMF 做溶剂, 产物粘度大, 后处理困难, 所以选择用氯仿做溶剂。

(4) 在质谱测试过程中, 新型吡啶卟啉季铵盐型化合物除了易失去一个 X^- , 得到 $[\text{M}-\text{X}]$ 的峰外, 还易失去一个 RX , 得到 $[\text{M}-\text{RX}]$ 的峰, 而得不到其分子离子峰。

(5) 通过化合物 a 和 b 的紫外可见光谱、红外光谱、核磁共振谱、质谱数据解可知: UV-Vis 谱都有卟啉环的 5 个特征峰; $^1\text{HNMR}$ 在 3.06—3.09 有卟啉环内的 N—H 峰; MS 谱图有 $[\text{M}-\text{X}]$ 强峰。证明所合成化合物结构和分析结果相符。

参考文献

- [1] Wasielewski M. Photoinduced Electron Transfer in Supramolecular Systems for Artificial Photosynthesis[J]. Chem. Rev., 1992, 92(3): 435—461.
- [2] Alan D A, Frederick R L, William S. Preliminary Studies on meso-Tetraphenylporphyrin[J]. Am. Chem. Soc., 1964, 86: 3145—3149.
- [3] 赵晔, 金贞淑. 新显色剂四(4-甲氧基-4-磺酸基苯基)卟啉与 Fe^{3+} 的高灵敏反应的研究与应用[J]. 光谱实验室, 2001, 18(6): 743—745.
- [4] 俞善辉, 蔡正艳, 彭志华. Meso-四(2,5-二氟苯基)卟啉的合成及其与铅的显色反应[J]. 化学试剂, 2002, 24(4): 223—224, 228.
- [5] 刘彦钦. 溴化 5-[4(3-吡啶丙氧基)苯基]-10, 15, 20-三苯基卟啉对铜离子显色反应的研究[J]. 光谱实验室, 2001, 18(4): 462—464.
- [6] 许光军, 刘彦钦, 韩士田. 卟啉吡啶季铵盐与铜(II)显色反应的研究[J]. 理化检验(化学分册), 2003, 39(12): 723—72.
- [7] Khan T A, Hriljac J A. Hydrothermal Synthesis of Microporous Materials with the Direct Incorporation of Porphyrin Molecules[J]. Inorg. Chim. Acta, 1999, 294(2): 179—182.

The Synthesis of Two New Porphyrin Quaternary Ammonium Salts

ZHANG Zhi-Hua DONG Dan-Hong LU Wen-Hua LI Xiao-Li^a HAN Shi-Tian^a

(Xingtai Medical College, Xingtai, Hebei 054000, P. R. China)

^a(College of Chemistry, Hebei Normal University, Shijiazhuang 050016, P. R. China)

Abstract Two new porphyrin quaternary ammonium salts: 5-[4-(P-nitro)benzylammonium pyridinium-10, 15, 20-tris(4-N-pyridinium)porphyrin bromide and 5-[4-(P-methoxy)benzylammonium pyridinium 10, 15, 20-tris(4-N-pyridinium)porphyrin chloride were synthesized, and characterized by IR, UV-Vis, MS, $^1\text{HNMR}$ and elementary analysis.

Key words Porphyrin, Quaternary Ammonium Salts, Synthesis.