

研究简报

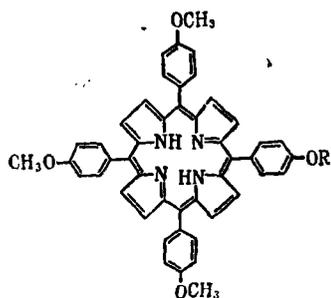
卟啉化合物的研究 (I)

—5-对羟基苯基-10,15,20-三对甲氧苯基卟啉及其葱醌衍生物的金属络合物的合成

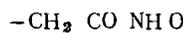
黄素秋 孙鲁民 叶 峤

(武汉大学化学系)

近年来,在探索光合作用的奥秘,有效利用太阳能的研究中,卟啉化合物的良好催化性能为各国科学工作者所关注^[1-3]。1978年 Porter^[4]等用取代四苯基卟啉的锰络合物与醌组成分子间的氧化还原体系,在可见光照射下实现了放氧。本工作中,我们将一种不对称取代的四苯基卟啉与葱醌连为一个分子(P-AQ),形成分子内的氧化还原体系,并制备成它们的锌、锰、镍络合物。这种P-AQ型化合物,可能更有利于模拟叶绿体的作用方式。化合物的结构如下图:



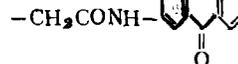
(I) R: H



(II) R:



(III) R:



我们在工作中及完成后,看到田伏^[5]、Dalton^[6]、Kong^[7]、Nagappa^[8]等的合成工作。他们的出发点也都是模拟光合作用中原始光化学反应。

文献^[9,10]以不同的方式证明了这种结构有利于分子内的电子转移和能量传递。

本文仅报导P-AQ化合物的合成工作,它们的光化学行为的研究将另文报导。实验所用的试剂为分析纯或化学纯,吡咯在使用前重蒸。

1. 5-对羟基苯基-10,15,20-三对甲氧苯基卟啉(I)的制备

对甲氧基苯甲醛 15.2g(0.112mol), 对羟基苯甲醛 4.6g(0.038mol) 溶于 500ml 丙酸, 加热至沸, 滴加新蒸吡咯 10.1g(0.15mol), 回流半小时, 减压蒸出约 2/3 丙酸, 加入等体积乙醇, 静置, 析出紫蓝色结晶, 过滤, 乙醇洗涤, 干燥, 得粗产物 8.4g。氧化铝柱层析, 氯仿淋洗, 收集第一个紫色带, 经与已知样品对照, 确证为 5,10,15,20-四对甲氧苯基卟啉。然后换氯仿-乙醇(10:1)混合液淋洗, 收集第二个紫色带是化合物(I)。第三色带是少量多羟基取代卟啉混合物, 另外接受。化合物(I)再经硅胶柱层

析一次,氯仿淋洗,氯仿-甲醇重结晶,得紫蓝色结晶 3g,产率 11%,*m.p.* > 300°C.

元素分析(%) 计算值: C, 78.30; H, 5.04; N, 7.77. 实测值: C, 78.11; H, 4.96; N, 7.41.

可见光谱(nm): 421, 519, 556, 593, 650.

红外光谱(cm^{-1}): 1248($\nu_{\text{C-O-C}}$), 1610($\nu_{\text{C=C}}$), 3325($\nu_{\text{N-H}}$).

核磁共振(δ_{ppm}): 4.04(9H, OCH_3), 7.02—7.38, 7.90—8.18 (16H, 苯), 8.70—8.89 (8H, 吡咯).

质谱(*m/e*): M^+ , 720 (计算值 720).

2. 5-[4-(α -葱醌酰亚胺)甲氧苯基]-10,15,20-三对甲氧苯基卟啉(II)的制备

化合物(I) 720mg (1mmol)溶于70ml DMF加热至80°C,加入 α -氯乙酰氨基葱醌(参照Bhargana^[11]的方法制备)和 K_2CO_3 1.4g,反应40分钟,冷却.反应液倒入150g碎冰,冰化后过滤,水洗,干燥,得暗红色固体0.9g.氧化铝柱层析,氯仿淋洗,收集第一色带为化合物(II),换氯仿-乙醇(10:1)淋洗,收集第二色带,是原料(I).化合物(II)再以硅胶柱层析一次,氯仿淋洗,氯仿-甲醇重结晶,得紫色固体669mg,产率68%. *m.p.* 228—230°C.

元素分析(%) 计算值: C, 76.88; H, 4.62; N, 7.12. 实测值: C, 76.59; H, 4.70; N, 7.01.

可见光谱(nm): 415, 518, 556, 592, 649.

红外光谱(cm^{-1}): 1244($\nu_{\text{C-O-C}}$), 1608($\nu_{\text{C=C}}$), 1670, 1698($\nu_{\text{C=O}}$), 3325($\nu_{\text{N-H}}$).

核磁共振(δ_{ppm}): 4.08—4.31(9H, OCH_3), 5.0(2H, $-\text{OCH}_2-$), 7.19, 7.44, 7.80, 8.05 (16H, 苯), 8.43 (7H, 葱醌), 8.56—9.29 (8H, 吡咯).

质谱(*m/e*): M^+ , 983 (计算值 983).

3. 5-[4-(β -葱醌酰亚胺)甲氧苯基]-10,15,20-三对甲氧苯基卟啉(III)的制备

仿照化合物(II)的方法进行(III)的制备和提纯,产率75%. *m.p.* 219—220°C. β -氯乙酰氨基葱醌按照Bhargana和Bannett^[12]的方法进行制备和提纯.

元素分析(%) 计算值: C, 76.88; H, 4.62; N, 7.12. 实测值: C, 76.81; H, 4.55; N, 7.29.

可见光谱(nm): 410, 518, 555, 593, 649.

红外光谱(cm^{-1}): 1244($\nu_{\text{C-O-C}}$), 1592($\nu_{\text{C=C}}$), 1672, 1706($\nu_{\text{C=O}}$), 3325($\nu_{\text{N-H}}$).

核磁共振(δ_{ppm}): 4.03 (9H, OCH_3), 4.91 (2H, $-\text{OCH}_2-$), 7.21—7.37, 7.50—7.76 (16H, 苯), 8.07—8.27 (7H, 葱醌), 8.44—8.83 (8H, 吡咯).

质谱(*m/e*): M^+ , 983 (计算值 983).

4. 金属络合物的制备

将DMF 50ml加热至回流,加入卟啉0.1mmol,搅拌至溶解,再加入金属醋酸盐0.2mmol,回流5—60分钟,停止加热,冷却使产物析出,或将反应液倒入碎冰析出产物.制备锰络合物时,需在反应后期补加0.1mmol醋酸锰,反应完成后减压浓缩,加入水析出产物.过滤,粗产物用水充分洗涤以除去无机盐和DMF,真空恒温干燥.

将干燥好的粗产物溶于氯仿,用硅胶或氧化铝为吸附剂,氯仿或氯仿-乙醇为淋洗

剂进行柱层析分离。第一色带为少量紫红色未知物,第二色带为金属络合物。锌、镍络合物一般再经1—2次重结晶即可。锰络合物视薄板监测结果而定,常需再层析2—3次,收集第一色带,淋洗液旋转蒸发浓缩,趁热加入等体积甲醇,冷却过滤。

吸附剂的活度对分离有很大影响,硅胶通常在100—110℃活化,氧化铝在200℃左右活化,时间为30—60分钟。气温较低时不需活化,气温较高时活化后隔日使用。

各金属络合物的合成及分析鉴定分别见表1、2。

表1 金属络合物合成情况表

络合物	卟啉 (mmol)	M(Ac) ₂ (mmol)	反应时间 (分)	纯化方法	产率 (%)	颜色
(I)-Zn	0.1	0.2	5	硅胶-氯仿柱层析	90	紫
(I)-Ni	0.1	0.2	5	硅胶-氯仿柱层析	92	橙
(I)-Mn	0.1	0.3	60	氧化铝-氯仿:乙醇(10:1)柱层析	78	绿
(II)-Zn	0.1	0.2	5	DMF-乙醇重结晶	88	紫
(II)-Ni	0.1	0.2	5	硅胶-氯仿柱层析	90	橙
(II)-Mn	0.1	0.3	30	氧化铝-氯仿柱层析	71	绿
(III)-Zn	0.1	0.2	5	硅胶-氯仿柱层析	86	紫
(III)-Ni	0.1	0.2	5	DMF-乙醇重结晶	92	橙
(III)-Mn	0.1	0.3	15	氧化铝-氯仿柱层析	81	绿

表2 金属络合物分析鉴定表*

络合物	C%	H%	N%	M%	可见光谱(nm)	红外光谱(cm ⁻¹)
(I)-Zn	71.98 (71.64)	4.38 (4.45)	7.15 (6.80)	8.34 (8.27)	423 556 598	998 1248 1610
(I)-Ni	72.60 (72.05)	4.42 (4.26)	7.21 (6.96)	7.55 (7.28)	413 530	1003 1248 1610
(I)-Mn	70.66 (70.17)	4.49 (4.37)	6.73 (7.02)	6.60 (6.82)	478 587 625	1004 1248 1610
(II)-Zn	72.23 (71.95)	4.15 (4.26)	6.69 (6.62)	6.24 (6.00)	422 556 598	998 1248 1610 1678 1708
(II)-Ni	72.70 (72.74)	4.17 (4.51)	6.73 (6.94)	5.64 (5.70)	409 530	1000 1248 1610 1678 1708
(II)-Mn	71.22 (70.71)	4.24 (4.51)	6.39 (6.70)	5.01 (4.60)	480 532 587 624	1000 1243 1605 1670 1700
(III)-Zn	72.23 (72.15)	4.15 (4.33)	6.69 (6.62)	6.24 (6.07)	414 555 597	998 1248 1598 1678 1710
(III)-Ni	72.70 (72.56)	4.17 (4.26)	6.73 (6.93)	5.64 (5.55)	419 530	1002 1248 1609 1678 1712
(III)-Mn	71.22 (70.74)	4.24 (4.52)	6.39 (6.54)	5.01 (4.90)	473 531 579 671	1006 1250 1595 1678 1715

* 元素分析部分括号内为计算值

5. 结果与讨论

化合物(I)的制备系参照 Little^[13]的方法进行,但在该条件下,化合物(I)不能结晶。试缩短反应时间,反应完成后蒸出部分丙酸,再加入等体积乙醇,放置,则析出紫蓝色卟啉混合物结晶。粗产物在以硅胶G制板,氯仿-丙酮(5:1)为展开剂的薄板上给出5个紫色斑点,按R_f大小依次编为(1)、(2)、(3)、(4)、(5)。用氧化铝柱层析,可分出(1)和(2),即四甲氧苯基卟啉和化合物(I)。第三色带再经板层析得到(3)、(4)、(5)。根据元素分析和核磁共振光谱,证明(4)是双羟基取代卟啉(元素分析%:计算值C,78.16;H,4.86;实测值C,78.38;H,5.19。PMR(δ_{ppm}):3.97(6H, OCH₃), 6.85—7.27, 7.85—8.10(16H, 苯), 8.77—9.10(8H, 吡咯)。(3)、(5)尚待鉴定。

对化合物(I)、(II)、(III)三个系列进行的元素分析、可见光谱、红外光谱、核磁共振、质谱分析结果肯定了它们的结构。可见光谱中,三个母体化合物都显示了 Soret

带强吸收和可见区的四个吸收带。金属导入后,根据金属种类和构型的不同,吸收带数量减少,某些吸收带位移,同种金属的络合物有相似的变化趋势。同系列化合物红外光谱信号基本相似,各官能团的特征吸收峰清晰。金属导入后都在 1000cm^{-1} 左右出现强吸收,同时吡咯 N—H 信号消失。比较三个母体化合物的核磁共振谱,化合物(II)、(III)吡咯 β -质子信号与化合物(I)有明显变化,化合物(II)尤为突出,吡咯 β -质子信号明显向低场位移,并且峰形分裂。化合物(II)和(III)的葱醌质子信号也有很大差异,后者峰形分裂较多,并向高场位移。这些变化可能与葱醌和卟啉环平面的空间相对位置有关,这一问题我们正继续探讨。

本工作承化学所代作核磁共振,海军医学研究所、上海药物研究所代作质谱,武汉大学卢永志、傅思琴同志代作 C, H, N 分析,赵藻藩老师指导进行金属分析,冯子刚、杨新潮同志代作红外光谱,冯勇跃同志代作可见光谱,特此致谢。

参 考 文 献

- [1] Kawai, T., *et al.*, *Chem. Lett.*, **85**(1), 137(1979).
- [2] Okura, I., *et al.*, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.*, (3), 84(1980).
- [3] Okura, I., *et al.*, *Chem. Lett.*, **108**(12), 1569(1980).
- [4] Porter, G., *et al.*, *Photochemical Oxidation in Water*, Ger. Offen, 2815785, 1978.
- [5] 田伏岩夫, *et al.*, *Tetra. Lett.*, (3), 257(1979).
- [6] Dalton, J., *J. Chem. Soc., Chem. Comm.*, (14), 609(1979).
- [7] Kong, J. L. Y., *et al.*, *J. Heter. Chem.*, **17**(4), 737(1980).
- [8] Nagappa, K., *et al.*, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.*, (23), 1129(1980).
- [9] Bolton, J. R., *et al.*, *Nature*, **286**, 254(1980).
- [10] Fred Abatemarco, *Newsweek*, **95**(26), 3(1980).
- [11] Bhargava, P. N., *et al.*, *J. Indian Chem. Soc.*, **34**(1), 42(1957).
- [12] Barnett, E. B., *et al.*, *J. Chem. Soc. C.*, **121**, 792(1922).
- [13] Little, R. G., *et al.*, *J. Heter. Chem.*, **12**(2), 343(1975).

STUDIES ON THE PORPHYRIN COMPOUNDS (I)

Huang Suqiu, Sun Lumin and Ye Chiao

(*Department of Chemistry, Wuhan University, Wuhan*)

ABSTRACT

The synthesis of meso-unsymmetrical substituted porphyrin and its two anthraquinone derivatives was described, and their metal complexes with zinc, nickel and manganese were also prepared.