

一种新型“尾式”卟啉的合成

李铁生 吴养洁 周稚仙

(郑州工业大学化工系) (郑州大学化学系)

摘 要 根据不同性质的要求对卟啉环进行化学修饰是一个重要研究课题。对卟啉环的修饰一般是在卟啉环平面的一侧引入疏水障碍基因, 由于其空间阻碍作用和屏蔽作用, 从而避免双分子不可逆氧化和质子进攻, 使吸氧络合物趋于稳定^[1]。本文以 α -溴代硬脂酸乙酯与不对称四苯基卟啉反应, 合成了新的带有脂肪长链的拖尾卟啉, 以期在模拟某些生物活性机理研究中成为较好的模型化合物。

关键词 合成; 拖尾卟啉; 化学修饰

中图分类号 O626.321

0 引言

卟啉环是一个平面大环共轭体系。通过在卟啉环上引入不同的取代基可以形成“栅栏卟啉”^[2] (Picket Fence Porphyrins)、“戴帽卟啉”^[3] (Capped Porphyrins)、“袋状卟啉”^[4] (Pocket Porphyrins)、“王冠卟啉”^[5] (Crown Porphyrins)、“拖尾卟啉”^[6] (Tailed Porphyrins)。目前对于“拖尾卟啉”这种修饰方法十分普遍, 在卟啉的基环上连上 4~30 个碳原子的长链, 测定其光电化学性能的增强程度, 可以制成性能良好的充电膜材料及照相感光材料^[7], 这种结构在西红素衍生物中尤为常见^[8]。因此卟啉化合物具有重大的实用价值。

1 合成路线

反应路线与化合物的结构如下页图 1 所示, 所得新化合物 C 未见文献报道。

2 实验部分

2.1 仪器与试剂

熔点用 WC-1 型显微熔点仪测定, 温度计未经校正。紫外光谱用 Shimadu UV-2100 型紫外分光光度计测定。元素分析用 Carlo-Erba 1106 型元素分析仪测定。核磁共振氢谱用 Bruker-Ac-80 型核磁共振仪测定, 以 CDCl_3 为溶剂, TMS 为内标。红外光谱用 Shimadu IR-435 型红外分光光度计测定, KBr 压片。荧光光谱用日立 850 型荧光光度计测定。

吡咯在使用前用无水 CaCl_2 干燥后重蒸, 收集 130~131°C 馏分。中性氧化铝为 100~

收稿日期: 1997-05-14; 修改稿返回日期: 1997-10-14

第一作者 1963 年 6 月生 硕士学位 讲师

3 结果与讨论

从化合物 C (图 2) 的红外光谱可以看出, 在 3320cm^{-1} 附近有一尖峰, 可归属为卟啉环内吡咯上 NH 伸缩振动, 在 $3060\sim 3100\text{cm}^{-1}$ 所出现的吸收峰是苯环上 $=\text{C}-\text{H}$ 伸缩振动, 1720cm^{-1} 有一宽的吸收峰, 可归属为羰基 ($\text{C}=\text{O}$) 的伸缩振动, 2860cm^{-1} 和 2920cm^{-1} 是亚甲基的伸缩振动, 730 的双峰归属为 $(\text{CH}_2)_n$ 的平面摇摆振动, $1410, 1350, 1240\text{cm}^{-1}$ 吸收峰是 $\text{C}-\text{O}$ 与 OH 的偶合谱带, 500cm^{-1} 是由 $\text{C}-\text{C}=\text{O}$ 的面内弯曲振动引起的。

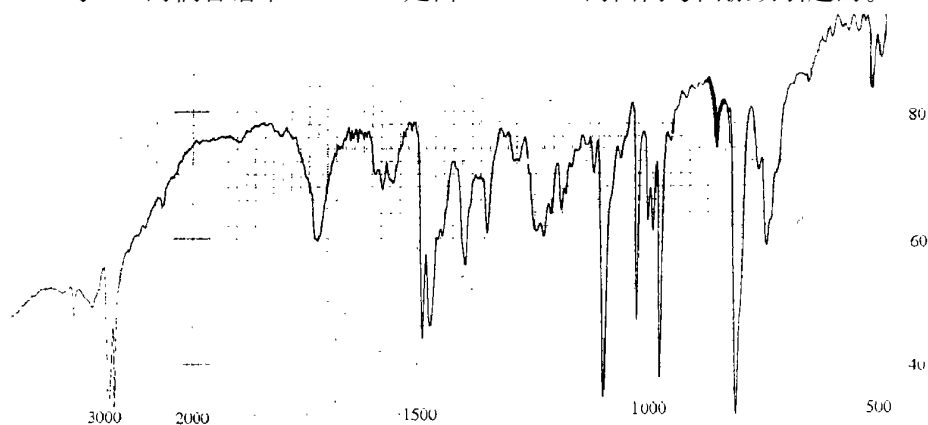


图 2 化合物 C 红外光谱

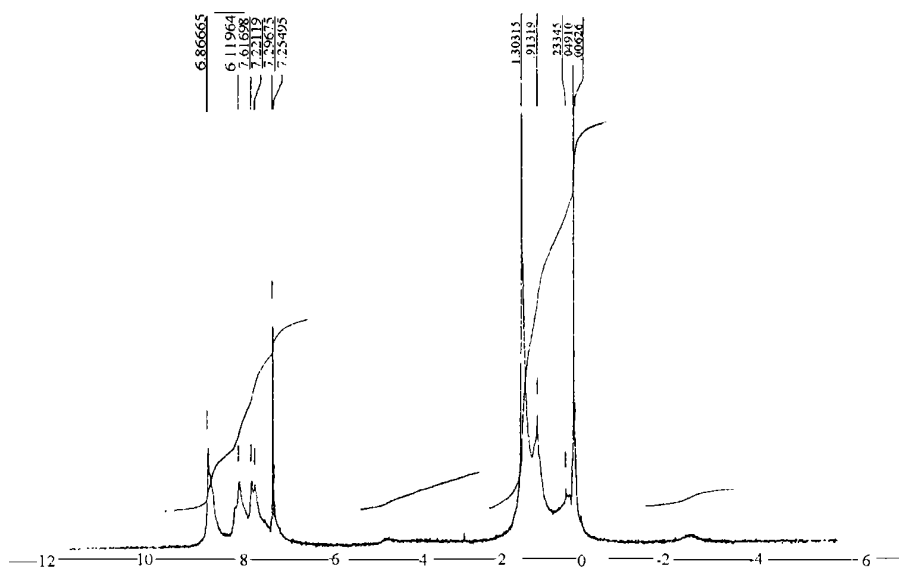


图 3 化合物 C ^1H NMR

核磁共振氢谱: 在化合物 C (图 3) 图谱中可看到在 -2.80ppm 左右呈现一单峰, 此为卟啉环内吡咯环上两个 NH 的质子峰, 因处于卟啉大环的屏蔽区, 受到卟啉环的大 π 电子流的强屏蔽作用, 故出现在高场。相反卟啉环上吡咯单元上的 $\text{C}-\text{H}$ 质子处在去屏蔽区, 故出现在低场 $8.90\sim 9.00\text{ppm}$, 而卟啉分子中苯环上的 16 个质子在 $7.90\sim 8.20\text{ppm}$ 内, 表现复杂

的多重峰,这与环上质子氢的复杂性有关。在 4.5ppm 出现一单峰,归属为—OCH 质子氢, 1.20ppm 出现的单峰为 $(\text{CH}_2)_{15}$ 的质子氢,而甲基— CH_3 在 0.90ppm 附近表现为单峰。

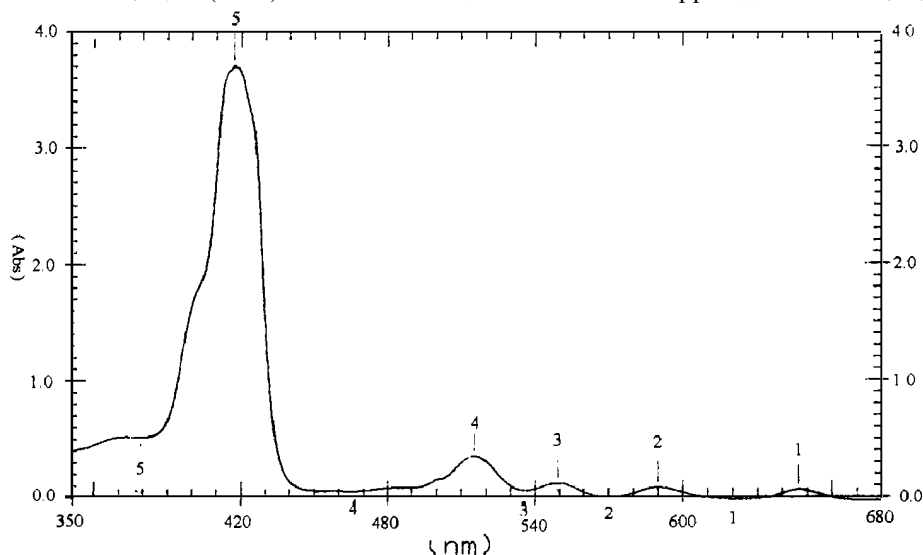


图 4 化合物 C 紫外可见光谱

从化合物 C 的紫外—可见光谱(图 4)可以看出,取代后的卟啉衍生物都给出了卟啉环结构特有的吸收谱带,同其母体化合物(A)相比较,吸收峰的数量相同,吸收峰的位置没有明显变化。从荧光光谱可以看出,卟啉化合物 C 具有荧光性质,这符合卟啉环自身的特性。

4 结论

本文以 5—邻羟基苯基—10, 15, 20—三对氯苯基卟啉(A)为原料,与 α —溴代硬脂酸乙酯反应得一种新型“拖尾”卟啉化合物(C)。此化合物(C)属未见报道的新化合物,它的组成和结构已分别通过元素分析、红外光谱、紫外光谱、核磁共振氢谱及荧光光谱确证。

参考文献

- 1 吴庸烈. 化学通报. 11. 11(1983)
- 2 K·Shigehara et al. *Macromolecules*, 14(5), 1153(1981)
- 3 T·Sabat et al. *J. Am Chem. Soc.*, 104, 3715(1982)
- 4 J·P·Collman et al. *ibid*, 103, 2450(1981)
- 5 C·K·Chang. *ibid*, 99, 2819(1977)
- 6 T·G·Traylor. *Acc. Chem. Res.*, 14, 102(1981)
- 7 N·Knsabayshi et al. *Jpn. Tokkyo kono*, 87—6198
- 8 J·H·Fuhrhop et al. *Makromol. Chem.*, 178, 1621(1977)
- 9 R·G·Little et al. *J. Heferocyclic Chem.* 12, 343(1975)

(下转 126 页)

参考文献

- 1 盛祥耀编. 高等数学上册. 北京:高等教育出版社. 1987, 115~117
- 2 格·马·菲赫金哥尔茨著. 吴亲仁译. 数学分析原理. 北京:人民教育出版社. 1959, 111~113

A Note on The Theorem of Equivalent infinitesimal Replacement

Cheng Lishe

(Zhengzhou University of Technology)

Abstract In this paper, infinitesimal classification is given and theorem condition of e^- equivalent infinitesimal replacement is simplified, thus, this theorem is easy to operate.

Keywords infinitesimal; class equivalent infinitesimal; equivalent replacement

(上接 102 页)

Synthesis of a New "Tailed" Porphyrin

Li Tiesheng

Wu Yangjie Zhou Zhixian

(Zhengzhou University of Technology) (Zhengzhou University)

Abstract A new "Tailed" porphyrin (C) has been synthesized by reaction of meso-mono (O-hydroxyphenyl) tri(p-chlorophenyl) porphyrin(A) with ethyl α -bromostearate. The structures of the new compound (C) is characterized by elemental analysis, IR, UV, ^1H NMR and fluorescence spectra.

Keywords synthesis; tailed porphyrin; chemical modification