

文章编号:1673-9469(2010)02-0101-03

琥珀酸酐修饰的单氨基四苯基卟啉的合成与表征

殷耀兵,陈希军,高会东
(河北工程大学 理学院,邯郸 056038)

摘要:卟啉化合物具有特殊的理化性质和生理功能,已经成为研究热点之一。在卟啉分子中引入亲水基团例如羧基可以提高其水溶性。本文利用琥珀酸酐对单氨基四苯基卟啉进行了修饰,将一个羧基引入卟啉分子。采用核磁共振、红外光谱、紫外可见光谱等手段对产物进行了表征,实验结果为首次报道。元素分析所得结果与理论计算值一致。同时,报道了产物4-氧代-4-((4-(10,15,20-三苯基-21H,23H-卟啉-5-基)苯基)氨基)丁酸的溶解性质。

关键词:单氨基苯基卟啉;琥珀酸酐

中图分类号:

文献标识码:A

Synthesis and characterization of mono amino tetraphenylporphyrin modified by succinic anhydride

YIN Yao-bing, CHEN Xi-jun, GAO Hui-dong

(School of Science, Hebei University of Engineering, Hebei Handan 056038, China)

Abstract: Porphyrin and its derivatives is one of the research focuses because of its special physical and chemical properties. The solubility of porphyrin and its derivatives would increase after one hydrophilic group for example carboxylic group were introduced. In this paper, mono amino tetraphenylporphyrin was modified by succinic anhydride so that one carboxylic group was introduced into the target porphyrin molecule. The product was characterized by ¹H NMR, IR, and UV-VIS which was first published. The result of element analysis was in the line with calculation. Moreover, the solubility of 4-oxo-4-((4-(10,15,20-triphenyl-21H,23H-porphin-5-yl) phenyl) amino) botanic acid was reported.

Key words: mono amine tetraphenylporphyrin; succinic anhydride

卟啉化合物一般都带有一个卟吩环,卟吩可以看作是由亚甲基将四个吡咯连接在一起形成的大环化合物,具有由24个中心26个电子组成的大π键。卟啉化合物具有许多特殊的理化性质和生理功能,例如光谱特性、聚集作用、催化性能、轴向配位能力、光敏活性等等^[1],近年来受到广泛关注。四苯基卟啉是一种重要的人工合成卟啉,它具有很强的聚集特性,因此水溶性很差。为了提高其水溶性,可以在苯环上连接磺酸基、羧基^[2]、水溶性高分子^[3]等亲水基团,并曾制得含4个羧基和聚乙二醇高分子链的四苯基卟啉衍生物^[4]。为了研究不同数目亲水基对卟啉化合物聚集作用的影响,利用琥珀酸酐对单氨基苯基卟啉进行修

饰,在四苯基卟啉衍生物中引入了一个羧基,并对产物进行了表征。文献检索发现以琥珀酸酐修饰单氨基四苯基卟啉所得到的4-氧代-4-((4-(10,15,20-三苯基-21H,23H-卟啉-5-基)苯基)氨基)丁酸(MAC)的结构表征为首次报道。

1 材料与方法

1.1 原料与试剂

单氨基四苯基卟啉(MAPP),按照文献方法合成^[5-6]。吡啶,分析纯,天津市化学试剂六厂;加钠回流10h,然后蒸出;丁二酸酐,分析纯,天津市福晨化学

收稿日期:2010-04-02

基金项目:本文获得河北省自然科学基金项目(B2008000709)的资助

特约专稿

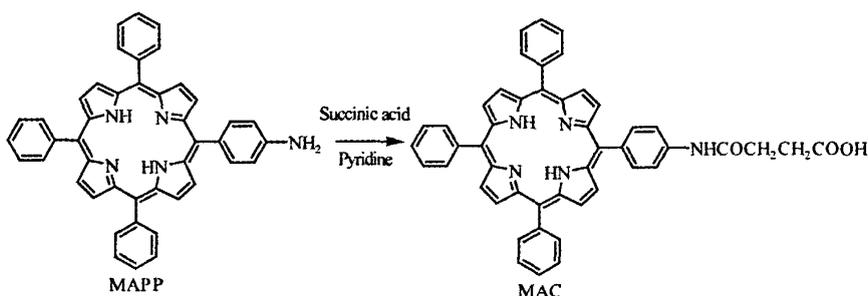
作者简介:殷耀兵(1968-),男,河北清河人,博士,教授,硕士生导师,从事高分子物理与化学、生物材料方面的研究。

试剂厂;四氢吡喃,分析纯,天津天泰精细化学品有限公司;加钠和二苯甲酮,回流至显深蓝色,蒸出;盐酸、冰乙酸、无水乙醇,均为分析纯试剂。

1.2 单氨基苯基卟啉的琥珀酸酐修饰

在氮气保护下,将 0.107 2g(0.170 2mmol)MAPP 溶于 5ml 吡啶中,加入 0.053 5g(0.534 5mmol)琥珀

酸酐。油浴加热,并不断搅拌,反应 3h。在 60℃ 下旋蒸,以除去部分溶剂。加水,慢慢滴加 1mol/L 的盐酸溶液,保持 pH 为 7。出现大量沉淀时,离心分离。用水洗涤沉淀 3 次。将所得沉淀溶于乙醇中,加硫酸镁干燥。以硅胶柱进一步提纯产物,真空下干燥。得到产物 MAC 0.362 8g,产率 56.3%。化学反应式如下:



1.3 产物表征

采用 Varian UNITY Plus - 400 核磁共振谱仪,以适当氘代试剂溶解,室温下测定¹H NMR 谱。采用 MestRe - C 软件处理谱图。

红外光谱使用 Bio - Rad FTS 135 付立叶红外光谱仪室温下测定红外漫发射光谱。

紫外可见光谱使用 SHIMADZU UV - 2101 PC 紫外 - 可见光谱仪测定卟啉化合物在有机溶剂中的扫描吸收光谱。

元素分析 在德国 Heraeus Chand Rapid 元素分析仪上测定样品的 C、H、N 含量。

2 结果与讨论

2.1 反应条件

以琥珀酸酐修饰单氨基苯基卟啉所得到的化合物 MAC 曾经见诸报道,反应所用溶剂为氯仿。但是按照专利报道的方法无法顺利得到目标化合物,这是因为琥珀酸酐在氯仿中溶解度不高。另外,专利和其他文献^[6-7]中均未见该化合物的表征结果,而换用 DMF 或者吡啶作反应介质可以使反应顺利进行。MAC 在四氢吡喃、氯仿、丙酮、吡啶、DMSO 和对二氧六环中溶解。

2.2 MAC 表征

采用 IR、¹H NMR、UV - VIS 和元素分析对

MAC 进行了表征。MAC 的熔点高于 300 ℃,其吸收光谱在 THF 中出现 1 个 Soret 带吸收和 4 个 Q 带吸收,分别位于 418nm、515nm、549nm、592nm、650nm 处。C₄₈H₃₅N₅O₃ 元素分析结果为,计算值: C, 78.99%; H, 4.83%; N, 9.60%。测定值: C, 78.18%; H, 5.13%; N, 8.94%。

图 1 是 MAC 在 DMSO - d₆ 中的¹H NMR 谱图,归属如下:δ(ppm),12.28(s, 1H, -COOH), 10.40(s, 1H, -CONH-), 8.91(m, 8H, porphineβ-H), 7.8-8.2(m, 19H, Ph-H), 2.6-2.7(t, 4H, -CH₂CH₂-), -2.92(s, 2H, porphine-NH-)。需要指出的是,分子中酰胺键上质子的吸收峰处于较低场,δ 为 10.40。分析认为这是由于卟啉环的共轭效应所造成的。类似的结果也出现在以酒石酸酯通过酰胺键相连接的 2 个四苯基卟啉化合物中^[7]。

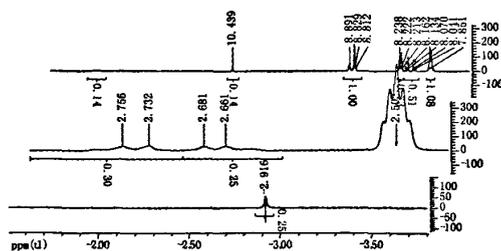


图1 MAC ¹H NMR 质谱图

Fig.1 ¹H NMR spectrum of MAC

图 2 是 MAC 的红外光谱图。3 319cm⁻¹(m)为

卟啉环内吡咯环上 N-H 振动吸收, $1\ 712\text{cm}^{-1}$ (s) 为羧基上 C=O 伸缩振动吸收, $1\ 699\text{cm}^{-1}$ (s) 为酰胺上 C=O 伸缩振动吸收, $1\ 595\text{cm}^{-1}$ (s)、 $1\ 557\text{cm}^{-1}$ (m)、 $1\ 520\text{cm}^{-1}$ (s) 为卟啉环骨架振动吸收, 965cm^{-1} (s) 为吡咯环上 N-H 面内弯曲振动吸收, 800cm^{-1} (vs) 为对位 2 取代苯环上 C-H 面外弯曲振动吸收, 728cm^{-1} (s)、 702cm^{-1} (s) 为单取代苯环上 C-H 面外弯曲振动吸收。

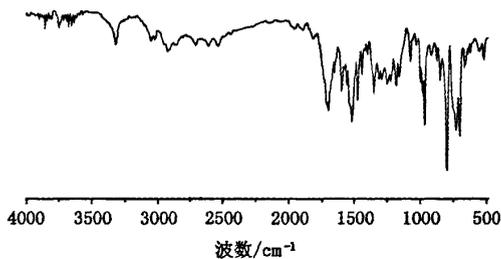


图 2 4-氧-4-((4-(10, 15, 20-三苯基-21H, 23H-卟吩-5-基)苯基)氨基)丁酸 (MAC) 傅里叶变换红外谱图
Fig. 2 FTIR spectrum of 4-oxo-4-((4-(10, 15, 20-triphenyl-21H, 23H-porphin-5-yl)phenyl)amino)butanoic acid (MAC)

3 结论

1) 所得卟啉化合物 MAC 熔点高于 300°C , 吸收光谱显示出卟啉化合物所特有的 1 个 Soret 带和 4 个 Q 带, 元素分析结果与理论计算值一致。

3) ^1H NMR 谱图得到目标分子的所有质子位移, 由于卟啉环的共轭效应影响导致酰胺键上的质子峰迁移至较低场。

参考文献:

- [1] ALI H, VAN LIER J E. Metal complexes as photo- and radiosensitizers [J]. *Chem Rev*, 1999, 99(9): 2379-2450.
- [2] PASTERNAK R F, HUBER P R, BOYD P, *et al.* Mechanism of proton transfer in solution: Factors determining whether the activated complex has an equilibrated environment [J]. *Am Chem Soc*, 1972, 94(13): 4511-4517.
- [3] MEWIS R E, SAVOIE H, ARCHIBALD S J. *et al.* Synthesis and phototoxicity of polyethylene glycol (PEG) substituted metal-free and metallo-porphyrins: Effect of PEG chain length, coordinated metal, and axial ligand [J]. *Photodiagnosis and Photodynamic Therapy*, 2009, 6(3-4): 200-206.
- [4] YIN Y B, WANG Y N, MA J B. Aggregation of two carboxylic derivatives of porphyrin and their affinity to bovine serum albumin [J]. *Spectrochimica Acta: Part A*, 2006, 64: 1032-1038.
- [5] KRUPER W J Jr., CHAMBERLIN T A, KOCHANNY M. Regiospecific aryl nitration of meso-substituted tetraarylporphyrins: a simple route to bifunctional porphyrins [J]. *Org Chem*, 1989, 54: 2753-2756.
- [6] KRUPER W J Jr., CHAMBERLIN T A, KOCHANNY M. Regiospecific aryl nitration of meso-substituted tetraarylporphyrins [P]. US Patent 4,746,735 (May 24 1988).
- [7] FLORES V, NGUYEN C K, SINDELAR C A, *et al.* Synthesis and circular dichroism of tartrate-linked porphyrin dimers [J]. *Tetrahedron Lett*, 1996, 37(48): 8633-8636.

(责任编辑 马立)