

烟酸-卟啉二元化合物的合成、 表征及其电化学性质

程秀丽, 陈正霞, 孙二军, 师宇华, 师同顺
(吉林大学化学学院, 长春 130023)

摘要 通过亲核取代反应合成了3个新的烟酸-卟啉二元化合物,并用红外光谱、紫外-可见光谱、核磁共振氢谱、元素分析和质谱对化合物的结构进行确认,通过循环伏安法研究了其电化学性质.

关键词 烟酸; 卟啉; 循环伏安; 二元化合物

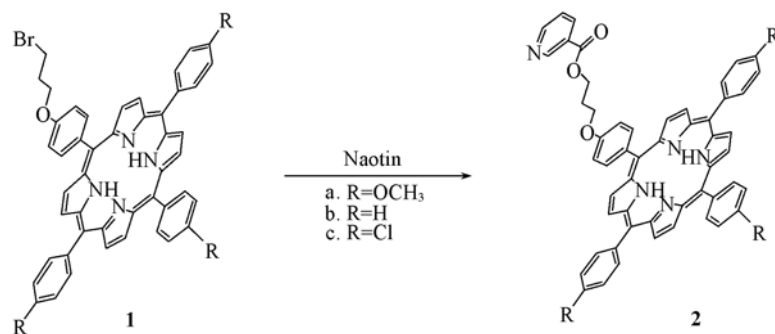
中图分类号 O611.4; O657.1

文献标识码 A

文章编号 0251-0790(2007)03-0402-04

卟啉是血红素、细胞色素和叶绿素等生物大分子的核心部分,在生物氧化过程中起到氧的传递、储存、活化以及电子传输作用,在光合过程中起到光敏电子转移作用.因此将某些具有特殊性质的基团连在卟啉环上合成一些具有一定功能的卟啉化合物日益受到人们的重视^[1~3].在卟啉骨架上引入不同的基团能改变卟啉的氧化还原电位,使之具有不同的有机环氧化能力^[4].因此合成取代的四苯基卟啉及其配合物进行电化学研究是很有意义的.

烟酸是维生素 B₃,在动物肝肾、牛奶、鸡蛋、糠麸及新鲜蔬菜中含量较多,能参与组织氧化还原过程,有促进细胞新陈代谢,扩张血管,包括扩张脑脊髓血管和促使肾充血作用,也有缓解末梢血管痉挛的效果.若将与生物体关系密切、来源广泛的烟酸残基引入到卟啉大环上,合成卟啉-烟酸二元化合物(Scheme 1),则有可能实现活性叠加,更好地发挥生物活性.另外,把烟酸连到卟啉环上可以充当弱的电子供体,改变配体的授受性质,从而影响其性能.鉴于此,我们通过亲核取代反应将烟酸键连到了卟啉配体上,合成了3个新的卟啉化合物,经元素分析、红外光谱、核磁共振氢谱和质谱确定了其结构,并对产物的氧化还原性质进行了分析.



Scheme 1 Synthesis route of the porphyrin-nicotinic acid binary compounds

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

RY-1 型熔点仪; Perkin-Elmer 240C 自动元素分析仪; Nicolet 5PC-FT-IR 光谱仪(KBr 压片); Varian-Unity-500(MHz) NMR 核磁共振波谱仪(以 CDCl₃ 作溶剂, TMS 为内标); VG-Quattro 四级串联质谱

收稿日期: 2006-07-21.

基金项目: 国家自然科学基金(批准号: 59783001)资助.

联系人简介: 师宇华(1974 年出生), 女, 博士, 副教授, 主要从事功能材料研究. E-mail: yhshi@mail.jlu.edu.cn;

师同顺(1946 年出生), 男, 教授, 博士生导师, 主要从事卟啉功能材料研究. E-mail: tsshi@email.jlu.edu.cn

仪(场解析电离方法); Shimadzu UV-240 紫外-可见分光光度计. 循环伏安测定在 CHI660A 型电化学工作站上进行, 采用三电极电解池, 以 CH_2Cl_2 为溶剂, TBAP 为支持电解质, 以 Pt 电极为工作电极, Ag^+/Ag 电极为参比电极(0.01 mol/L AgNO_3 + 0.1 mol/L TBAP 的乙腈溶液), Pt 丝电极为辅助电极, 每次实验前用 Ar 除氧 10 min, 实验均在室温下进行, 扫速为 0.1 V/min.

卟啉配体浓度为 10^{-3} mol/L, TBAP 浓度为 0.1 mol/L. 四丁基高氯酸铵(TBAP)按文献[5]方法制备并纯化. 溶剂 CH_2Cl_2 (A. R. 级)按文献[6]方法纯化后使用. 溴代丙基卟啉醚: 5-(4-3-溴丙氧基苯基)-10,15,20-(4-甲氧基苯基)卟啉(1a)、5-(4-3-溴丙氧基苯基)-10,15,20-三苯基卟啉(1b)和 5-(4,3-溴丙氧基苯基)-10,15,20-(4-氯苯基)卟啉(1c)按文献[7,8]方法合成, 实验所用的其它试剂均为分析纯.

1.2 实验过程

1.2.1 烟酸钠的合成 取烟酸 2 g 溶于 20 mL 热水中, 滴加氢氧化钠溶液(1 mol/L)调 pH 至 8~9, 用水浴蒸干. 所得烟酸钠未作进一步处理, 直接用于下一步反应.

1.2.2 烟酸卟啉二体化合物 2a—2c 的合成 在装有回流冷凝管的 100 mL 圆底烧瓶中加入 40 mg 烟酸钠和 100 mg 溴代卟啉醚(化合物 1), 并加入 DMF 20 mL, 用 75 °C 水浴加热搅拌反应, 并用薄层层析法检测反应进程, 待反应基本完全停止反应, 冷却, 加入 60 mL 饱和食盐水使产物析出, 过滤, 分别用蒸馏水和甲醇洗涤, 干燥, 粗产品以 Al_2O_3 为固定相, 氯仿为洗脱液进行柱层析分离, 收集第二红色带, 蒸除溶剂, 用氯仿-甲醇重结晶, 即得紫红色晶体化合物 2.

2 结果与讨论

2.1 元素分析和谱学性质

化合物的元素分析、质谱和紫外-可见光谱数据列于表 1. 从表 1 可以看到, 所合成化合物的元素分析结果与计算值基本符合, 表明所合成化合物为目标化合物; 化合物的质谱数据也与理论值接近, 可以据此确定为目标化合物.

Table 1 Mass spectra, elemental analysis and UV-Vis spectra data (nm)^a of compounds 2a—2c

Compd.	UV-Vis spectrum		MS ^b m/z	Elemental analysis ^b (% , Calcd.)			m. p. /°C	Yield (%)
	Soret band ($10^{-3} \epsilon$)	Q band ($10^{-3} \epsilon$)		C	H	N		
2a	425 (428.0)	520 (25.3), 555 (18.6)	884.5	75.99	5.14	7.91	> 300	95
		595 (11.2), 650 (13.2)	(884.0)	(76.09)	(5.13)	(7.92)		
2b	420 (448.0)	515 (31.6), 550 (17.8)	794.5	80.09	4.98	8.80	> 300	90
		590 (13.2), 650 (11.9)	(793.9)	(80.18)	(4.95)	(8.82)		
2c	420 (542.0)	515 (29.0), 550 (16.4),	897.6	70.59	4.08	7.77	> 300	88
		590 (12.2), 650 (10.9)	(897.2)	(70.95)	(4.04)	(7.81)		

a. CHCl_3 as solvents; b. theoretical values are given in parentheses.

由表 1 可以看出, 3 个烟酸卟啉化合物都呈现四苯基卟啉衍生物的特征谱带, 420 nm 左右有一个强的 Soret 带, 500~700 nm 有 4 个弱的 Q 带, 只是化合物 2a 的 Soret 带红移了 5 nm, 这是由于给电子基团导致共轭效应增强的缘故.

根据文献[9~14]对卟啉配体的红外光谱进行了经验指认(表 2). 该系列卟啉配体的特征官能团的吸收都比较明显, 吸收峰的位置和强度基本一致. 在 $3319 \sim 3323 \text{ cm}^{-1}$ 的弱的吸收峰是吡咯环的 N—H 的伸缩振动, 而 N—H 的面内弯曲振动则在 966 cm^{-1} 处有一个强吸收峰^[9]. 2920 cm^{-1} 和 2850 cm^{-1} 左右的振动峰归属为 CH_2 的 C—H 振动频率^[9]. 在 $1719 \sim 1723 \text{ cm}^{-1}$ 处有一个强吸收峰, 归属为烟酸-卟啉中羰基的伸缩振动峰^[10], $1606 \sim 1608 \text{ cm}^{-1}$, 1508 cm^{-1} 和 $1468 \sim 1471 \text{ cm}^{-1}$ 处出现了吡啶及苯环的骨架振动峰, $1442 \sim 1444 \text{ cm}^{-1}$ 处的谱带归属为 $\beta\text{-CH}$ 的振动^[11], $1348 \sim 1350 \text{ cm}^{-1}$ 处出现与不饱和碳相连的 C—N 伸缩振动峰, 1244 cm^{-1} 处为 C—O—C 的振动峰^[12]. 值得注意的是, 2c 配体在 1092 cm^{-1} 处出现了一个中等强度的谱带, 它是对位氯取代苯的特征谱带, 可认为它是苯环的 C=C 伸缩与 C—Cl 伸缩振动的复合振动^[13]. 在约 843 cm^{-1} 处的谱带归属为对位取代苯的芳环 C—H 的面外

变形振动^[14].

Table 2 Data of IR and ¹H NMR spectra of compounds 2a—2c

Compd.	IR, $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$	NMR, $\delta_{\text{H}}(\text{CDCl}_3)$
2a	3323, 2922, 2852, 1720, 1608, 1570, 1508, 1468, 1442, 1404, 1350, 1286, 1246, 1176, 1076, 1034, 987, 966, 843, 802, 739, 706	-2.76(s, 2H, NH), 2.47—2.534(m, 2H, CH ₂), 4.10(s, 6H, CH ₃), 4.16(s, 3H, CH ₃), 4.43—4.46(t, 2H, CO ₂ CH ₂), 4.74—4.77(t, 2H, OCH ₂), 7.28—7.30(d, 8H, Ar-3,5-H), 7.44—7.46(m, 1H, Py-5-H), 8.12—8.13(d, 8H, Ar-2,6-H), 8.39—8.52(d, 2H, Py-4,6-H), 8.82—8.86(d, 8H, β -H), 9.34(s, 1H, Py-2-H)
2b	3323, 2918, 2848, 1720, 1606, 1560, 1508, 1471, 1442, 1400, 1350, 1286, 1244, 1176, 1076, 1026, 991, 966, 800, 738, 702	-2.76(s, 2H, NH), 2.46—2.50(m, 2H, CH ₂), 4.42—4.45(t, 2H, OCOCH ₂), 4.74—4.76(t, 2H, OCH ₂), 7.27—7.29(d, 2H, ArO-3,5-H), 7.42—7.44(m, 1H, Py-5-H), 7.73—7.78(m, 9H, Ar-3,4,5-H), 8.11—8.22(d, 8H, Ar-2,6-H), 8.38—8.60(d, 2H, Py-4,6-H), 8.81—8.87(d, 8H, β -H), 9.33(s, 1H, Py-2-H)
2c	3319, 2922, 2852, 1724, 1608, 1562, 1508, 1470, 1442, 1394, 1348, 1282, 1242, 1176, 1092, 1018, 987, 966, 845, 800, 735, 706, 499	-2.84(s, 2H, NH), 2.47—2.55(m, 2H, CH ₂), 4.44—4.46(t, 2H, CO ₂ CH ₂), 4.74—4.77(t, 2H, OCH ₂), 7.30—7.31(d, 2H, ArO-3,5-H), 7.44—7.46(d, 1H, Py-5-H), 7.74—7.76(d, 6H, Ar-3,5-H), 8.10—8.14(d, 8H, Ar-2,6-H), 8.39—8.55(d, 2H, Py-4,6-H), 8.81—8.90(d, 8H, β -H), 9.34(s, 1H, Py-2-H)

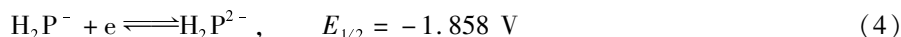
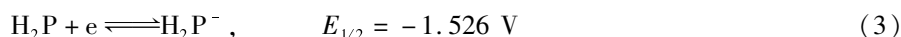
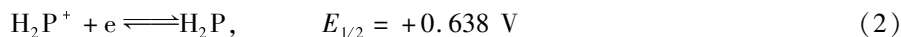
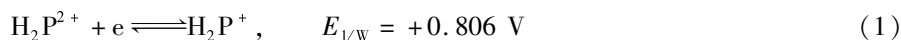
化合物的核磁共振氢谱(表2)中, δ -2.84 ~ -2.76 处为卟啉环中吡咯 N—H 质子的特征峰, 与化合物 2a 和 2b 相比, 化合物 2c 卟啉环中吡咯 N—H 的化学位移向高场移动了 0.08, 这可能是由于吸电子基(Cl)的存在使质子屏蔽效应增强的缘故; δ 2.46 ~ 2.55, 4.42 ~ 4.46 和 4.74 ~ 4.77 处分别为三个亚甲基的化学位移; 对于化合物 2a, δ 4.10 和 4.16 处的单峰是对位甲氧基上质子的化学位移; 由于卟啉环上的 H _{β} 的化学环境不同, 裂分为多重峰(δ 8.81 ~ 8.90); δ 8.10 ~ 8.22 为与卟啉相连的苯环邻位质子的化学位移; 对于化合物 2b, δ 7.73 ~ 7.78 处为与卟啉相连的苯环间、对位质子的化学位移; 而化合物 2a 和 2c 由于受对位取代基的影响, 苯环间位质子的化学位移移至 δ 7.27 ~ 7.31 处; δ 8.38 ~ 8.60 处为吡啶环上的 4, 6 位质子的化学位移, 它们受 5 位 H 的影响裂分为二重峰, 两组峰的偶合裂分常数相近, 证明它们同为吡啶环上的 H; δ 7.46 ~ 7.42 处为吡啶环上的 5 位质子的化学位移, 因受 4, 6 位 H 的影响裂分为三重峰, $J = 10$ Hz.

根据 UV-Vis, IR, MS, ¹H NMR 和元素分析等表征结果可以确定所合成的 3 种卟啉化合物的结构如 Scheme 1 所示.

2.2 电化学性质

化合物在 CH₂Cl₂ 中的循环伏安图示于图 1. 它们的氧化还原半波电位列于表 2.

由图 1 可以看到, 化合物 2a 有 4 对氧化还原峰, 分别对应于卟啉环的 4 步氧化还原反应, 电极反应如下:



每对氧化还原峰的差值都大于 59 mV^[15], 所以它们均为可逆的氧化还原过程. 化合物 2b 和 2c 有 3 对准可逆的氧化还原峰和 1 个不可逆的氧化峰. 由表 4 可以看到, 对这 3 个配体卟啉, 它们的第一氧化电位和第一还原电位的差值与理论差值 $\Delta E = (2.25 \pm 0.15) \text{ V}$ 相一致, 同时第一和第二还原电位的差值也与 H₂TPP(0.35 V) 相近^[16]. 因此它们都对应于卟啉环的氧化还原反应.

比较 3 个配体的氧化还原半波电位可以看到, 与化合物 2b 相比, 化合物 2a 的氧化还原半波电位

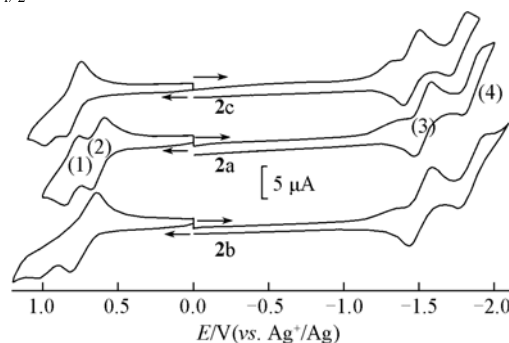


Fig. 1 Cyclic voltammograms of the compounds 2a—2c (1)—(4) are the reaction (1)—(4).

均向负电移动, 化合物 **2c** 的氧化还原半波电位正好相反. 这说明当苯环上的取代基是给电子基 (CH_3O) 时, 卟啉环的电子密度增大, 从而比较容易失去电子, 即更容易被氧化, 而当苯环上的取代基是吸电子基 (Cl) 时, 卟啉环的电子密度减小, 从而比较容易得到电子, 即更容易被还原.

Table 3 Half wave potentials $E_{1/2}/\text{V}$ (vs. Ag^+/Ag) calculated in cyclic voltammetry studies

Compd.	O_2	O_1	R_1	R_2	$\text{O}_1\text{-R}_1$	$\text{R}_1\text{-R}_2$
2a	0.806(0.857*)	0.638	-1.526	-1.858	2.164	0.322
2b	1.030*	0.778	-1.509	-1.856	2.237	0.347
2c	0.987*	0.799	-1.452	-1.768	2.251	0.316

* Value given is E_{pa} ; O_1 , O_2 are the half wave potentials of the first and second oxidation, respectively; R_1 , R_2 are the half wave potentials of the first and second reduction, respectively.

参 考 文 献

- [1] Li G., Bhosale S. V., Wang T., *et al.*. J. Am. Chem. Soc. [J], 2003, **125**: 10693—10702
- [2] You C. C., Wurthner F.. Organic Letters[J], 2004, **6**(14): 2401—2404
- [3] Springer J., Kodis G., de la Garza L., *et al.*. J. Phys. Chem. A[J], 2003, **107**: 3567—3575
- [4] Zhang J., Sun H. R., Yang G. Y., *et al.*. Electrochimica Acta[J], 1998, **43**(18): 2693—2698
- [5] Kadish K. M., Shao J., Ou Z., *et al.*. Inorg. Chem. [J], 2005, **44**: 6744—6754
- [6] Bard A. J. Ed.. Electroanalytical Chemistry[M], New York: Marcel Dekker, 1969: 57—57
- [7] HUANG Su-Qiu(黄素秋), ZHANG Ke-Ling(张克凌), CHEN Min-Dong(陈敏东), *et al.*. Chin. J. Org. Chem. (有机化学)[J], 1989, **9**(4): 321—324
- [8] HUANG Su-Qiu(黄素秋), SUN Lu-Min(孙鲁民), YE Qiao(叶荞). Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报)[J], 1983, **4**(3): 381—384
- [9] Maaon S. F.. J. Am. Chem. Soc. [J], 1958, **80**(4): 976—979
- [10] MO Wei-Min(莫卫民), XUE Jian(薛建), HU Bao-Xiang(胡宝祥), *et al.*. Chinese J. Spectroscopy Laboratory(光谱实验室)[J], 2004, **21**(4): 678—680
- [11] GUO Xi-Ming(郭喜明), SU Lian-Jiang(苏连江), YU Lian-Xiang(于连香), *et al.*. Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报)[J], 2006, **27**(3): 410—413
- [12] FU Shi-Tao(付世涛), WANG Kai(王凯), XIE Zheng(谢征), *et al.*. Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报)[J], 2004, **25**(7): 1204—1208
- [13] Morgan R. D., Derrick P. J., Harrison A. G.. J. Am. Chem. Soc. [J], 1977, **99**(12): 4190—4192
- [14] JIA Hui-Ying(贾慧颖), XU Wei-Qing(徐蔚青), QI Ming-Hui(齐明辉), *et al.*. Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报)[J], 2004, **25**(2): 383—341
- [15] Anson F.; HUANG Wei-Zeng(黄慰曾) Ed.. Electrochemistry and Electroanalytical Chemistry(电化学和电分析化学)[M], Beijing: Peking University Press, 1983: 5—16
- [16] Kadish K. M., WANG Er-Kang(汪尔康). Chin. J. Appl. Chem. (应用化学)[J], 1986, **3**(3): 1—7

Synthesis, Characterization and Electrochemical Properties of Porphyrin-nicotinic Acid Binary Compounds

CHENG Xiu-Li, CHEN Zheng-Xia, SUN Er-Jun, SHI Yu-Hua*, SHI Tong-Shun*
(College of Chemistry, Jilin University, Changchun 130023, China)

Abstract Three porphyrin-nicotinic acid binary compounds were prepared by the nucleophilic substitution reaction of 5-[(4-bromopropoxy)phenyl]-10,15,20-triphenylporphyrin, 5-[(4-bromopropoxy)phenyl]-10,15,20-tri(4-methoxyphenyl)porphyrin, and (4-bromopropoxy)phenyl]-10,15,20-tri(4-chlorophenyl)porphyrin with naotin, respectively. These compounds were confirmed by IR, ^1H NMR, UV-Vis, and elemental analysis. The electrochemistry properties were studied by cyclic voltammetry.

Keywords Nicotinic acid; Porphyrin; Cyclic voltammetry; Binary compound (Ed.: M, G)