



综合实验

meso-四苯基卟啉 (H₂TPP) 合成、提纯 及紫外-可见光谱分析

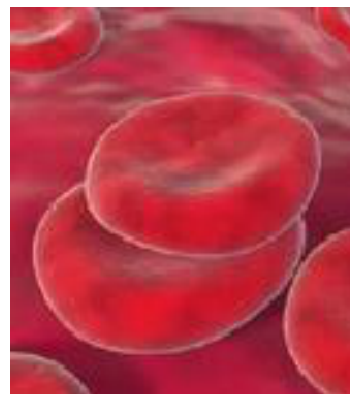
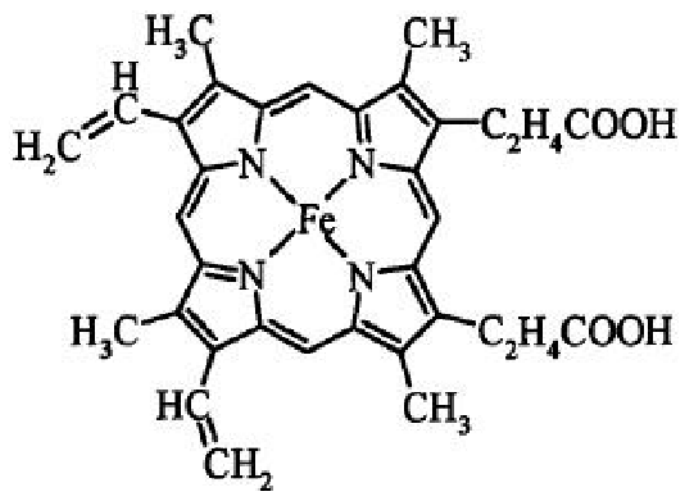


主讲教师 刘青云

2012-04-05

1

卟啉化合物简介



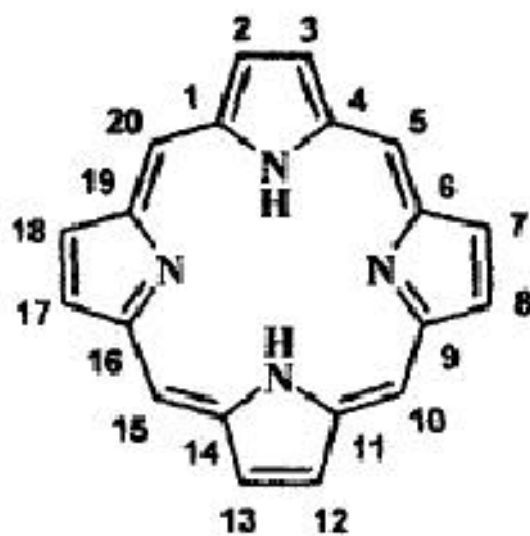
血红素

叶绿素



1880 年，Seyler 分别从血红素和叶绿素中制得了含有卟啉单元的化合物

卟吩



卟啉是卟吩的衍生物



卟啉是一种广泛存在于生物界的活性物质，叶绿素和血红素是其中的典型代表，分别为镁卟啉和铁卟啉的衍生物。1880年，Seyler分别从血红素和叶绿素中提取出了含有卟啉单元的化合物。Zelaski在1902年首次合成了二价金属卟啉配合物。



1、仿酶活性研究：

金属卟啉配合物是生物体内多种酶的活性部位，例如血红蛋白、肌红蛋白、细胞色素C、细胞色素P-450、一氧化氮合成酶以及过氧化氢酶等。由于活性部位的结构以及周围的蛋白环境的不同，这些酶具有不同的生物功能。研究金属卟啉配合物的结构与功能之间的关系，总结其规律性，可以帮助人们了解生物界的奥妙，进而可以指导设计人造血浆、高效的仿酶催化剂或特效药物。为此，各国学者设计合成了多种多样的金属卟啉模型化合物，对其分子识别、组装以及作用机制等方面进行了广泛而深入的研究。



2、模拟光合作用反应中心的研究：

光合作用是至关重要的生物过程之一，是生物界自发利用太阳能的首要途径。绿色植物进行光合作用的关键物质是叶绿素，所以对其结构和功能的模拟一直是卞啉化学研究的重点内容。对其中光致电子转移、电荷分离态以及能量转移过程的研究是该方向中的热点问题，涉及到太阳能电池、分子光电器件以及光存储等多个应用领域前沿。



3、用于肿瘤诊断和治疗的研究:

血卟啉类化合物可以在肿瘤组织中选择性的滞留，在特定波长的电磁辐射作用下可以产生特征荧光，从而用于肿瘤的检测，而且该类化合物可以被特定的电磁辐射或超声波激活，在肿瘤组织中诱发一系列氧化反应，从而杀伤癌细胞起到治疗作用。在此基础上发展起来的光动力学疗法(PDT)和超声声动力学疗法(SDT)已经被认为具有很好的应用前景。



4、用于新型功能材料的研究:

由于卟啉类化合物具有独特的电子结构和光电性能，并且具有良好的光和热稳定性以及易于裁剪修饰等特点，所以在高科技材料领域具有很大的应用潜力。例如在非线性光学材料方面，卟啉可以用于光限幅、激光调制、光双稳、相位共轭以及光开关材料等。在其他方面如液晶材料、磁性材料、发光材料以及存储材料等领域广泛的应用前景也激起了研究者们浓厚的兴趣。



5、在有机合成和分析化学中的应用：

金属卟啉化合物作为催化剂已经引起了许多研究者的重视，特别是在不对称合成和光催化方面有着不可替代的优势。在光度分析、色谱分析以及电化学分析等研究中应用卟啉开始于上个世纪七十年代，后来有研究者发现卟啉化合物也可以作为核磁共振中的位移试剂以及检测某些生物大分子的荧光探针。

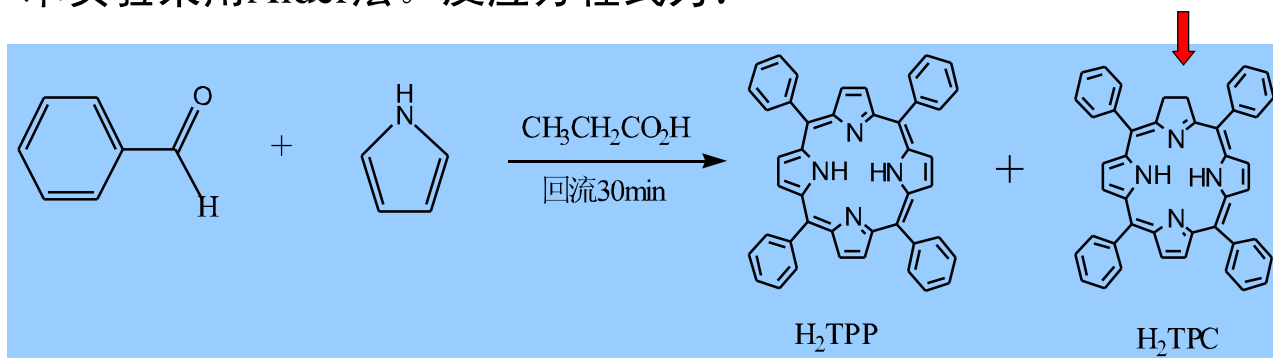


1. 实验目的:

- (1) 通过 H_2 TPP的合成, 熟悉合成实验中的基本操作
- (2) 掌握柱层析法提纯化合物的基本方法
- (3) 掌握紫外-可见光谱仪的操作与谱图分析

2. 实验原理:

H_2 TPP的应用较广泛的合成方法有Adler法和Lindsey法, 本实验采用Alder法。反应方程式为:



该反应称Rothemund反应, 在生成 H_2 TPP的同时, 有少量(约3~10%)四苯基二氢卟啉(H_2 TPC)生成。提纯主要是为了除去 H_2 TPC。 H_2 TPC和 H_2 TPP在元素分析上没有明显区别, 但它们在紫外-可见光谱的最大吸收648.5nm处的 ϵ 值差别很大, H_2 TPP和 H_2 TPC的百分含量可由515nm和648.5nm的 ϵ 值来定量计算。



3.仪器及试剂:

(1) **主要仪器:** 紫外-可见光谱仪; 磁力搅拌器, 调压电热套, 磁子, 旋转蒸发仪; 三口烧瓶, 冷凝管, 干燥管, 布氏漏斗, 抽滤瓶, 层析柱, 衡压滴液漏斗等玻璃仪器

(2) **主要试剂:** 吡咯(使用前重蒸, 取128~132℃间馏分), 苯甲醛 A.R., 丙酸 A.R., 甲醇 A.R., 乙醇 A.R., 2,3-二氯-5,6-二氰基苯醌 (DDQ), A.R., 二氯甲烷 A.R., 三氯甲烷 A.R., 苯 A.R., 中性氧化铝 (柱层析用)



4.实验步骤:

(1) H_2 TPP的合成:

取150mL丙酸和4mL (0.04mol) 苯甲醛置于250mL三口圆底烧瓶中, 搅拌并加热(~100V), 当溶液开始沸腾时用恒压滴液漏斗将2.8mL (0.04mol) 吡咯逐滴加入, ~10min加完, 继续回流30min, 冷却至室温, 抽滤, 得紫色晶体。先用无水乙醇洗涤, 再用蒸馏水洗涤2~3次, 再用无水乙醇洗涤至滤液无色, 抽干, 转移到表面皿上置于真空干燥器中~10h以除去吸附的丙酸, 得产品1.3g, 产率~20%。



(2) H₂TPP的提纯:

于250mL三口圆底烧瓶中, 将0.5g H₂TPP粗产品溶于120mL CH₂Cl₂中回流(~50V), 再用恒压滴液漏斗逐滴加入溶于10mL苯的160mg 2,3-二氯-5,6-二氰基苯醌 (DDQ) 溶液, ~10min加完, 继续回流30min, 冷却后转移到单口圆底烧瓶中, 在旋转蒸发仪上蒸去溶剂, 剩余物用最少量 (~50ml) CHCl₃充分溶解, 过中性氧化铝柱, 用CHCl₃淋洗。收集红色淋洗液, 浓缩至约20 mL, 冷却后小心沿瓶壁加入大量的乙醇, 静置~10min, 充分摇动后抽滤, 用乙醇洗涤, 得纯净的H₂TPP~470mg, 94%。(Found: C, 86.06, H, 5.14, N, 9.02, Calc. For C₄₄H₃₀N₄: C, 85.97, H, 4.92, N, 9.11%)



(4) H₂TPP的紫外-可见光谱分析:

把H₂TPP配成10⁻⁶mol.L⁻¹的苯溶液, 测其吸收光谱, 与文献数据对照。

[λ max	ε
418.5nm	(468000) ,
481nm	(3400),
515nm	(19000),
548nm	(7900),
592.5nm	(5300),
648.5	(3400)]

(F.W.614.72)



参考文献:

- [1] A.D.Adler, F.R,Longo, and W.shergalis, *J. Am. Chem. Soc.*, **86**, 3145 (1964)
- [2] A.D.Adler, F. R, Longo, J. D. Finarelli, J. Goldmacher, J. Assour, and L.Korsakoff, *J. Org. Chem.*, **32**, 476 (1967)
- [3] G. H., Barnett, M.F., Hudson, K.M., Smith. *Tetrahedron Letter*, 1973, 30, 2887
- [4] 郭灿诚, 何兴涛, 邹纲要, *有机化学*, 11 (4) : 416 (1991)
- [5] 毕只初, *化学试剂*, 4 (4) , 228 (1982)
- [6] 高福, 王敏 等, *化学学报* 41 (10), 966 (1988)