

铁卟啉催化氧化萘酚合成 2-羟基-1,4-萘醌

阎 雁* 郑国栋 陈玉琴^a 甄开吉

方赤光 王 岍 李 青 常 新

(吉林大学化学系 长春 130023; ^a长春市公用技术学校 长春)

(吉林省卫生防疫站 长春)

摘 要 以铁卟啉为催化剂在碱性甲醇溶液中,可用 H_2O_2 将 T 或 U 萘酚高选择性氧化为 2-羟基-1,4-萘醌 (HNQ),最高产率达 57%。产物用 IR, UV-Vis, MS, NMR, 熔点测定和元素分析等方法表征。采用气相色谱法对催化体系监测,证明产物纯度为 95%。在碱性水溶液中,利用 HNQ 在 452 nm 的特征吸收,建立了 UV-Vis 定量分析产物的方法,探讨了 NaOH 浓度对 HNQ 吸收值的影响,测定了共存物的干扰量。

关键词 萘酚,催化氧化,铁卟啉,羟基萘醌

中图分类号: O643.32

文献标识码: A

文章编号: 1000-0518(2001)01-0029-03

2-羟基-1,4-萘醌广泛用于抗疟疾药物、防晒护肤品和染发剂的制造。近期研究结果^[1,2]表明,HNQ 可阻止 HIV-1 型蛋白酶的形成,具有抗艾滋病的功能。HNQ 及其烷基衍生物也呈现抗肿瘤的功能。通常用 Na_2CO_3 水溶液从植物体内提取 HNQ,但由于含量低,成分复杂,难以分离提纯。有关 HNQ 的化学合成,多数为专利报道,且为多步骤非催化反应,反应物的氧化态均高于萘酚^[3~4]。本文采用铁卟啉为催化剂,在碱性甲醇溶液中以 H_2O_2 均相氧化萘酚,可高选择性制取 HNQ,产率为 57%。在催化体系中,只有 HNQ 在可见光范围内具有特征吸收,而且本催化体系 HNQ 是唯一的氧化产物,因而可利用光度法进行产物含量的测定和转化率的计算。

1 实验部分

1.1 仪器和试剂

Shimadzu UV-240 紫外-可见分光光度计; Nicolet FT-IR-5PC 红外光谱仪; Shimadzu GC-15A 气相色谱仪及 C-R4A 数据处理机, SE-54 宽口毛细管柱 (20 m), N_2 气为载气,分流比 30:1,柱前压 9.8×10^4 Pa,氢火焰检测器,进样口温度 200℃,柱温 150℃,检测器温度 200℃;衰减:2,进样量:1.0~2.0 μL ,空气压力 4.9×10^4 Pa,流速 30 mL/min,氢气压力 4.9×10^4 Pa,流速 30~40 mL/min; 1106 型元素分析仪; Varian Unity-400 NMR 核磁共振波谱仪; VG-Quattro 四级串联质谱仪; DL-501 型超级恒温槽; X4 型显微熔点

测定仪; 722 型光栅分光光度计。铁卟啉催化剂按文献 [5] 合成,其它试剂均为分析纯。

1.2 催化实验方法和产物分析

在装有 30 mL 无水甲醇的恒温夹套反应器中,加入 5.0 g NaOH,搅拌溶解。将 0.80 g (5.6 mmol) T 萘酚或 U 萘酚, 3.0 mg 铁卟啉催化剂在 0~2℃ 下加入反应体系中溶解。滴加 H_2O_2 (1.8 mL, 浓度 30%, 滴加速度 6 s 滴 1 滴), 以 UV-Vis 光谱监测产物在 $\lambda_{\max} = 452 \text{ nm}$ ^[6] 达最大值,停止反应。减压吸滤除去甲醇,用无水乙醚洗涤 3 次,除去催化剂,加入 50 mL 蒸馏水搅拌溶解,加体积比为 1:1 盐酸调到酸性 ($\text{pH} \leq 3$),有大量亮黄色沉淀析出,过滤,真空干燥,称重。产物最大产率分别为 40% 和 57%,纯度为 95%。

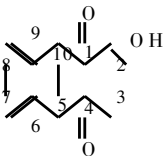
萘酚催化氧化后的混合物经酸化提纯后,用 GC, GC-MS, IR, ^1H NMR, ^{13}C NMR, Raman 光谱,熔点仪测定和元素分析等方法定性分析。定量分析分为 GC 法和 UV-Vis 法。GC 法定量分析的样品处理同前,样品以乙醚定量溶解,进样分析; UV-Vis 法定量分析的样品处理:在反应后的混合溶液中直接加入大量水,保证体系中 NaOH/Naphthol 摩尔比 ≥ 30 ,稀释至适合浓度,测定 $\lambda_{\max} = 452 \text{ nm}$ 的吸光度值,确定催化氧化产物中 HNQ 的含量。

2 结果与讨论

2.1 产物的定性表征与定量分析

在 U 萘醌催化氧化产物的质谱图上,最大分

子峰为 174,分子离子峰为 175和 176(由于产物是用乙醚从 $\text{pH} \leq 3$ 的水溶液中萃取而得,HNQ 容易获得 1个或 2个质子,以分子离子的形式存在). 相应的离子碎片峰有 105和 69, 118和 59, 76和 97. 2-羟基-1,4-萘醌(HNQ)的谱图与 2-羟基-1,4-萘醌的数据库检索谱图完全吻合. T-萘酚催化氧化产物的 MS谱图与此相同. 产物熔点大于 191.5°C (分解),与文献值相同^[7]. T-萘酚和 U-萘酚氧化产物的元素分析结果分别为测定值(计算值)%: C 68.78和 68.73(68.97), H 3.38和 3.47(3.45), O 27.86和 27.80(27.58)(O含量为计算值). U-萘酚催化氧化产物的 ^1H NMR谱图与 Sadtler 的 HNQ标准谱图^[8]一致.



根据文献 [9],将 U-萘酚的产物 ^{13}C NMR谱图解析如下(W值): C 181.185, C 159.496, C

110.999, C₄ 184.522, C₅ 133.112, C₆ 130.548, C₇ 125.860, C₈ 125.337, C₉ 131.906, C₁₀ 134.379. T-萘酚催化氧化产物的 NMR表征中,氢谱和碳谱与上述相同. 参考文献 [5]对反应物和产物的红外光谱数据进行解析,结果列于表 1. 在产物的红外光谱中出现 1678和 983 cm^{-1} 2个新峰,分别为交叉共轭双烯醌酮的同环振动和 $\text{C}=\text{O}$ 伸缩振动,表明产物中具有共轭的双羰基($\text{<C}=\text{O}$)存在. 且证明反应物 T-萘酚与其催化氧化产物在结构上具有明显差别. 与标准 IR光谱对比可推断,T-萘酚的催化氧化产物为 HNQ. U-萘酚的催化氧化产物的红外光谱与此相似.

萘酚催化氧化产物的碱性水溶液的 UV-Vis吸收光谱中,2-羟基-1,4-萘醌的 UV-Vis光谱在可见光区具有最大吸收峰为 $\lambda_{\text{max}} = 452\text{ nm}$ ^[6]. 实验中,萘酚催化氧化产物 HNQ在碱性水溶液中的 UV-Vis光谱出现了 3个吸收峰,它们的最大吸收峰位 λ_{max} 分别为 $452(\times 3.12 \times 10^3)$ 268和 213 nm.

表 1 α -萘酚及其产物的 IR峰位解析^[14]

Tab. 1 The IR characterization of naphthol and 2-hydroxy-1,4-naphtholquinone		
Peak in T-naphthol/ cm^{-1}	Peak in product/ cm^{-1}	Vibration mode
3054	3077	C-H (benzene ring) stretching vibration
814	808	C-H (benzene ring) bending vibration
1586~ 1632	1580~ 1642	C=C (benzene ring) stretching vibration
3285.19	3173	O-H (in hydrogen bonding) stretching vibration
640	651	C-H (benzene ring) out of plane bending vibration
1119	1121	C-O stretching vibration
-	1678	C=O (in the same benzene ring) vibration
-	984	C=O stretching vibration, C=C stretching and bending vibration

2.2 HNQ的光度法定量分析

在不同浓度的 NaOH溶液中,加入定量的 HNQ溶液,使 HNQ的浓度为定值($2.87 \times 10^{-4}\text{ mol/L}$),在可见光区测定各溶液的吸收曲线. 当 NaOH和 HNQ摩尔比 < 30 时,HNQ在 $\lambda_{\text{max}} = 452\text{ nm}$ 吸收峰的吸光度值随 NaOH浓度的增加而增加;而当 NaOH和 HNQ摩尔比 ≥ 30 时,HNQ吸收峰的吸光度值达到最大,而且不随 NaOH浓度的变化而改变. 说明 HNQ已经完全显色,表明 HNQ在溶液中的平衡,并非为 HNQ-HNQNa之间简单的酸碱平衡,而是 HNQ分子的共振平衡^[1],它需要 NaOH浓度足够大,才能使这种共振平衡完全转移至显橙红色共振物的一方,使 HNQ充分显色.

在 380~ 700 nm 波长范围内,除了催化产物

HNQ外,T-萘酚,U-萘酚,NaOH, H_2O_2 和溶剂 MeOH均无吸收,因而它们对 HNQ的 UV-Vis光谱的定量分析无干扰;作为过氧化产物的邻二苯甲酸二钠盐也只在紫外光区有吸收;催化剂金属卟啉在可见光区虽然有吸收,但在准备 UV-Vis光谱分析样品时,要加入大量蒸馏水,可将金属卟啉以完全沉淀的形式除去,不会对光度法分析催化产物产生干扰;所以可采用 HNQ在碱性溶液中于波长 $\lambda_{\text{max}} = 452\text{ nm}$ 的最大吸收峰,利用 UV-Vis方法进行 HNQ的定量分析.

选取 HNQ浓度在 $0.144 \times 10^{-4} \sim 2.730 \times 10^{-4}\text{ mol/L}$ 之间 18个标准浓度样品,在 NaOH/HNQ摩尔比 > 30 条件下,测定 452 nm处吸光度值,进行标准曲线绘制. 统计结果表明,HNQ的标准曲线方程为: $A = 0.00943 + 0.296 \times 10^{-4}$.

[A 为吸光度值, c 为 HNQ 的浓度 (mol/L)]. 在此浓度范围内, 线性相关系数 $r=0.99942$, 标准偏差为 0.84%, 相关度 $P<0.01\%$, 表明标准曲线线性关系良好, 线性范围宽, 可用于催化体系中 HNQ 浓度的准确测定.

2.3 催化体系中各种共存物干扰量的测定

选取高中低浓度的 HNQ, 加入不同量的各种干扰物, 进行光度法测定, 确定 T 萘酚, U 萘酚和邻二苯甲酸的干扰量. 在相对误差 $\leq 3\%$ 时, T 萘酚, U 萘酚和邻二苯甲酸的最大允许量分别为 HNQ 的 48, 14 和 26 倍.

测定结果表明, 催化体系中的共存物 T 萘酚, U 萘酚和邻二苯甲酸的最大允许量远远超过实际反应中的各物质量, 证明光度法在催化体系中可用于定量测定 HNQ 的含量.

在催化体系中, 分别以 T 萘酚和 U 萘酚为底物, HNQ 的最大产率为 40% 和 57%, 一般情况下, HNQ 的产率高于 10%, 即其它共存物的含量均在 HNQ 浓度的 10 倍以下, 因而不会对 HNQ 的光度法的测定产生干扰.

此外, T 萘酚和 U 萘酚对 HNQ 的测定产生正干扰; 邻二苯甲酸产生负干扰, 因为邻二苯甲酸于 HNQ 在碱性环境中可形成酯化产物, 消耗部分 HNQ, 导致吸光度值下降.

参 考 文 献

1 Brinkworth R I, Fairlie D P. *Biochim Biophys*

Acta, 1995, **1253** (1): 5

2 Bodian D L, White J M, Judith M, *et al.* WO94/02, 125, 1994

3 Miyamori Hiroshi. Japan 7 102 978, 1971; Japan 7 102 977, 1971

4 Rutkowaka-Olma E, Piwonski W, Zimnicki J. *Pol PL* 167 265, 1995

5 Adler A D, Longo F R, Finarelli J D, *et al.* *J Org Chem*, 1967, **32**: 4761

6 Morris R, Nagarkatti J, Heaton J, *et al.* Aldrich Catalog Handbook of Fine Chemical 1996~ 1997, Aldrich Chemical Co, Inc, 829. H4, 680-5, CA 83-72-7

7 Morris R, Nagarkatti J, Heaton J, *et al.* Aldrich Catalog Handbook of Fine Chemicals 1996~ 1997, Aldrich Chemical Co, Inc, 1181, 37, 648-5, CA 4409-98-7

8 Sadtler Standard Spectra of Nuclear Magnetic Resonance, 19857M. 1970

9 ZHAO Yao-Xing (赵遥兴). Spectral Analysis and Structure Determination of Organic Compounds (有机化合物的光谱分析和结构确定). Hefei (合肥): Press of China University of Science and Technology (中国科技大学出版社), 1992 315

10 Hillfustan R M, Basler G C, Morrier T C Auths (著). YAO Hai-Wen (姚海文) Tran (译). Spectrum Identification of Organic Compounds (有机化合物的光谱鉴定), 2nd ed. (第 2 版). Beijing (北京): Science Press (科学出版社), 1988 215

11 Sawhney S S. *J Indian Chem Soc*, 1977, **24**, 641

Preparation of 2-Hydroxyl-1, 4-naphthoquinone by Catalytic Oxidation of Naphthol over Iron Porphyrin

YAN Yan^{*}, ZHENG Guo-Dong, CHEN Yu-Qin^a, ZHEN Kai-Ji

(Department of Chemistry, Jilin University, Changchun 130023;

^a Technical School for Municipal Facilities, Changchun)

FANG Chi-Guang, WANG Ao, LI Qing, CHANG Xin

(Jilin Provincial Health and Anti-epidemic Station, Changchun)

Abstract The 2-hydroxyl-1, 4-naphthoquinone (HNQ) was prepared by catalytic oxidation of 1-naphthol and/or 2-naphthol in NaOH methanol solution with H₂O₂ over 5, 10, 15, 20-tetra (4-methoxyl)phenyl porphyrin iron chloride in yield of 57% and purity of 93%. The UV-Vis, IR, NMR, MS, mp determination and elemental analysis were used for characterization. A spectrophotometric method was proposed for quantitative analysis of HNQ using $\lambda_{\max}=452\text{ nm}$.

Keywords naphthol, catalytic oxidation, iron porphyrin, hydroxy-naphthoquinone