

Zöld Kémiai Laboratóriumi Gyakorlatok

Mikrohullámú szintézis: 5,10,15,20–tetrafenilporfirin előállítása



**Budapesti Zöld Kémia Laboratórium
Eötvös Loránd Tudományegyetem, Kémiai Intézet
Budapest
2009**

Bevezető:

A porfirinek fémtartalmú, porfirinvázis vegyületek. Sok természetben előforduló származékuk fontos élettani szerepet tölt be. Ilyen például Fe^{2+} ionokkal alkotott komplex, a hem, ami a vérben történő oxigénszállításért felelős. Ugyancsak porfirinvegyületet tartalmaz a fotoszintézisben szerepet játszó klorofill (Mg^{2+} komplex) illetve a szervezetünk számára fontos B12 vitamin (Co^{2+} komplex). A porfirinvázis vegyületek színesek, hisz 18 elektronos konjugált rendszert alkotnak. A vegyületcsoport fontossága miatt érthető, hogy a vegyészek már régóta próbálkoztak porfirinek előállításával.

A hagyományos porfirin szintézist korrozív és magas forráspontú oldószerben, mint például a propánsavban végzik. Más eljárásokban nagy mennyiségű halogénezett oldószert alkalmaznak korrozív Lewis-sav katalizátorok jelenlétében. További probléma a mérgező hatású oxidálószer alkalmazása a porfirinogén porfirinné való alakítása során.

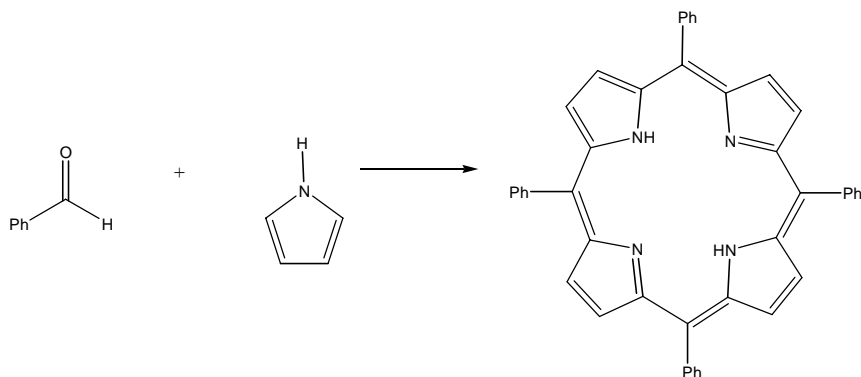
A zöld kémiai módszerrel az 5,10,15,20-tetrafenil-porfirint direkt szintézissel állítjuk elő benzaldehidből és pirrolból szilikán, amely a Lewis-sav katalizátor szerepét is betölti. A reaktánsok melegítéséhez mikrohullámú besugárzást alkalmazunk. A reakcióban képződő porfirinogén a levegő oxigénjével reagálva porfirinné alakul át.

A hagyományos melegítés időigényes folyamat, hisz be kell állnia az edény fala, és az oldat belseje közötti hőegyensúlynak. A hőeloszlás egyenetlen, a melegítés nehezen kontrollálható.

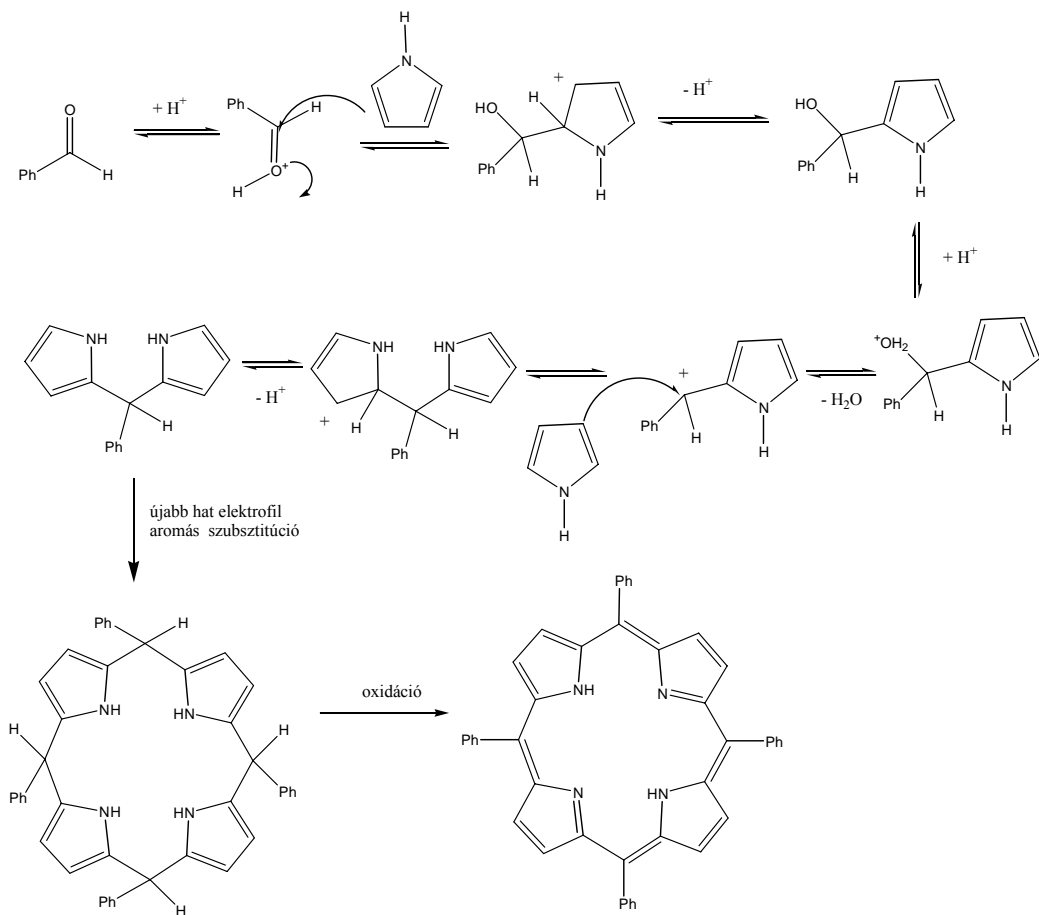
Mikrohullámú besugárzás esetén ún. molekuláris melegítés valósul meg, hisz a mikrohullámok áthaladnak az edény falán, és a molekulák forgását gerjesztik: a molekulák közti súrlódás miatt történik melegedés. A módszer előnye, hogy a hőeloszlás egyenletes, a melegítés könnyen kontrollálható, és adott idő alatt jóval több energiát közöl a rendszerrel. Mindezek miatt akár 1000x-es reakciósebesség-növekedés is elérhető, a reakcióra szánt idő a töredékére csökkenthető.

A gyakorlat folyamán az 5,10,15,20-tetrafenil-porfirint fogjuk előállítani. A porfirin szén-váza benzaldehidből és pirrolból alakul ki, nyolc egymást követő elektrofil szubsztitúcióval, melynek eredményeként nyolc új szén-szén kötést hozunk létre. Bár a termék még nem egy porfirin, csak egy porfirinogén, melyben a pirrol egységeket metilén csoportok kötik össze, a porfirinogén oxidációval porfirinné alakul, ami egy 18-elektronos konjugált rendszert alkot. A reakció a hagyományoshoz képest jóval gyorsabban játszódik le, ráadásul oldószerre sincs szükség.

Reakcióegyenlet:



Reakció mechanizmus:



Szükséges vegszerek:

1 óra

Benzaldehid	0,43 ml	Xn (ártalmas)
Pirrol	0,30 ml	
Szilika	0,65 g	
Etil-acetát	15 ml	F (fokozottan tűzveszélyes), Xi (irritáló)

Eszközök:

Főzőpohár (50ml), óraüveg, fecskendő, konyhai mikrohullámú sütő, főzőpohár (100ml), óraüveg, tölcsér, redős szűrőpapír, kuvetta, VRK-lap

Munkavédelem:

Az etil acetát és a hexán gyúlékony, ne használjunk közelükben nyílt lángot! Ne lélegezzük be a szilika porát és a benzaldehid és a pirrol gőzeit. A pirrol és benzaldehid irritálhatja a bőrt. A reakcióedény forró lehet a konyhai mikrohullámú sütőből való kivételkor.

Gyakorlati munka:

1. Keverjük össze 0,43 ml benzaldehidet és 0,3 ml pirolt egy 25 ml-es főzőpohárban. Mérjük hozzá 0,65 g szilika gél, és üvegbottal kevergessük addig, amíg a reakcióelegy egyenletesen nem fedi a szilikát.
2. Tegyük óraüveget, a főzőpohárra, majd helyezzük a mikrohullámú sütőbe. Melegítsük 10 percig, 2 perces szakaszokban
3. A reakció befejeztével hagyjuk lehűlni a mintát, majd adjunk hozzá 15 ml etil acetátot. Szűrjük le a szilikát.
4. **Vékonyréteg kromatográfia:** Végezzünk vékonyréteg kromatográfiát 7:1 hexán/etil acetát futtatóeleggyel. A termék piros foltja fut a leggyorsabban, $R_f=0,46$ körül várható. A többi szennyező 0-0,3 R_f értéknél látható.

A gyakorlat K. M. Doxsee, J. E. Hutchison, Green Organic Chemistry, University of Oregon, "Microwave synthesis of 5,10,15,20-tetraphenilporphyrin" c. kísérletén alapul.

Ellenőrző kérdések

Írja fel a gyakorlaton elvégzett reakció egyenletét!

Hozzon példát porfirinvázis vegyületekre a természetben!

Mi az előnye a mikrohullámú melegítésnek a hagyományos melegítéshez képest?

Milyen típusú reakció a szén-szén kötések kiépülése?

Mi a szerepe a szilikának a reakcióban?

Miért vizsgálhatjuk a terméket látható spektroszkópiával?

Milyen előnyei vannak a „zöld” eljárásnak a hagyományoshoz képest?

Milyen módszerekkel vizsgáljuk a terméket?