

氧络锰(IV)卟啉配合物的制备

赵喜鸾 郑敬河 金日镇

(中国科学院长春应用化学研究所, 长春)

在二氯甲烷中氩气保护下用氧化碘苯氧化 $\text{ClMn}^{\text{III}}\text{T}(\text{P}-\text{R})\text{PP}$, 其中 $\text{R} = -\text{OCH}_3$ 或 $-\text{CO}_2\text{CH}_3$, 合成了氧络锰(IV)卟啉配合物, $\text{O} = \text{Mn}^{\text{IV}}\text{T}(\text{P}-\text{R})\text{PP}$ 。它们的可见吸收光谱在波长为430nm处有强的Soret带和525nm处有宽的肩吸收带。红外光谱在波数为 1060cm^{-1} 处有 $\text{Mn}=\text{O}$ 的特征吸收峰。它们具有氧化碳氢化物的性质。

关键词: 氧络 锰 卟啉配合物

单加氧酶细胞色素P-450在生物体中温和条件下活化分子氧, 选择性地催化氧化碳氢化合物, 其活性中间体可能是氧络铁原卟啉Ⅸ的配合物。锰卟啉配合物也在温和条件下活化分子氧, 选择性地催化氧化碳氢化合物, 其活性中间体也可能是氧络锰卟啉配合物, 是细胞色素P-450的很好的模型体系⁽¹⁾。为了研究细胞色素P-450模型体系的活性中间体结构, Willner, L.等在甲醇中用氧化碘苯氧化 $(\text{OAc})\text{Mn}^{\text{III}}\text{TPP}$, 10分钟后其光谱没有变化。在氮气保护下用 NaBH_4 还原 $(\text{OAc})-\text{Mn}^{\text{III}}\text{TPP}$ 之后再用氧化碘苯氧化, 其红外光谱在波数为 1060cm^{-1} 处有 $\text{Mn}=\text{O}$ 的特征吸收峰⁽²⁾。Willner, L.等认为在溶液中生成了氧络锰(IV)四苯基卟啉配合物, $\text{O} = \text{Mn}^{\text{IV}}\text{TPP}$ 。我们在二氯甲烷中氩气保护下用氧化碘苯氧化 $\text{ClMn}^{\text{III}}\text{T}(\text{P}-\text{R})\text{PP}$, 其中 $\text{R} = -\text{OCH}_3$, $-\text{CO}_2-\text{CH}_3$, 合成了氧络锰(IV)卟啉配合物 $\text{O} = \text{Mn}^{\text{IV}}\text{T}(\text{P}-\text{R})\text{PP}$, 它们具有氧化碳氢化物的性质。

实验部分

1. 元素分析 碳、氢和氮是在意大利1106型元素分析仪上测定的。在装有硫酸肼溶液和充满氧气的锥形瓶中将样品燃烧后, 以二苯卡巴腓为指示剂, 硝酸汞滴定氯。

2. 物理测试 在UV-3000型紫外-可见分光光度计上测定样品的可见吸收光谱。液体样品在NaCl晶体上涂层后, 在Perking-Elmer 599B型红外光谱仪上测定其红外光谱。在JMS-D-100-JMA-2000型色谱-质谱仪上分析了氧化产物的组成。

3. 试剂 按Gupta方法⁽³⁾合成了 $\text{T}(\text{P}-\text{R})\text{PP}$, 其中 $\text{R} = -\text{OCH}_3$, $-\text{CO}_2\text{CH}_3$ 。

按Lucas方法⁽⁴⁾合成了氧化碘苯。二氯甲烷, 三氯甲烷, 冰醋酸, 丙酸, 吡咯和苯甲醛等都是分析纯试剂, 使用前蒸馏一次。

4. $\text{ClMn}^{\text{III}}\text{T}(\text{P-OCH}_3)\text{PP}$ 的合成 2克 $\text{T}(\text{P-OCH}_3)\text{PP}$ 溶解于200毫升三氯甲烷中, 加入280毫升冰醋酸和2克醋酸锰, 加热回流6小时后蒸馏除去三氯甲烷, 过滤, 干燥得到 $(\text{OAc})\text{Mn}^{\text{III}}\text{T}(\text{P-OCH}_3)\text{PP}$ 。将 $(\text{OAc})\text{Mn}^{\text{III}}\text{T}(\text{P-OCH}_3)\text{PP}$ 溶解于二氯甲烷中, 加入氯化钠水溶液, 振荡半小时, 蒸馏除二氯甲烷, 过滤, 干燥, 在甲醇中重结晶得到 $\text{ClMn}^{\text{III}}\text{T}(\text{P-OCH}_3)\text{PP}$ 。 $\text{C}_{48}\text{H}_{36}\text{N}_4\text{O}_4\text{MnCl}$ 的元素分析值如下。计算值: C, 70.01; H, 4.37; N, 6.81; Cl, 4.31。分析值: C, 70.79; H, 4.39; N, 6.51; Cl, 4.29。

$\text{ClMn}^{\text{III}}\text{T}(\text{P-CO}_2\text{CH}_3)\text{PP}$ 的合成方法与 $\text{ClMn}^{\text{III}}\text{T}(\text{P-OCH}_3)\text{PP}$ 相同。

5. 氧络锰(IV)对位取代四苯基卟啉配合物的合成 在二氯甲烷中氩气保护下用氧化碘苯氧化 $\text{ClMn}^{\text{III}}\text{T}(\text{P-R})\text{PP}$, 其中 $\text{R} = -\text{OCH}_3, -\text{CO}_2\text{CH}_3$, 离心分离过剩的氧化碘苯, 得到红色的氧络锰(IV)对位取代四苯基卟啉配合物 $\text{O}=\text{Mn}^{\text{IV}}\text{T}(\text{P-R})\text{PP}$, 其中 $\text{R} = -\text{OCH}_3, -\text{CO}_2\text{CH}_3$, 的二氯甲烷溶液。

结果与讨论

研究了氧络锰(IV)卟啉配合物的可见吸收光谱, 红外光谱及氧化碳氢化合物的性质。

一. 可见吸收光谱 氧络锰(IV)四(对-甲酯基苯基)卟啉配合物, $\text{O}=\text{Mn}^{\text{IV}}\text{T}(\text{P-CO}_2\text{CH}_3)\text{PP}$ 的可见吸收光谱如图1所示。在波长为430nm处有强的Soret带和在525nm处有宽的肩吸收带。三价锰四(对-甲酯基苯基)卟啉配合物, $\text{ClMn}^{\text{III}}\text{T}(\text{P-CO}_2\text{CH}_3)\text{PP}$ 在波长为480nm处的强的Soret带和在585nm和620nm处宽的肩吸收带完全消失。这表明三价锰卟啉配合物已完全被氧化为高价锰卟啉配合物。在波长为525nm宽的肩吸收带是单核的四价锰卟啉配合物的特征吸收⁽⁵⁾, 这表明氧化产物是单核的四价锰卟啉配合物。

$\text{O}=\text{Mn}^{\text{IV}}\text{T}(\text{P-OCH}_3)\text{PP}$ 的可见吸收光谱与 $\text{O}=\text{Mn}^{\text{IV}}\text{T}(\text{P-CO}_2\text{CH}_3)\text{PP}$ 的可见吸收光谱相同。

二. 红外光谱 氧络锰(IV)卟啉配合物 $\text{O}=\text{Mn}^{\text{IV}}\text{T}(\text{P-R})\text{PP}$, 其中 $\text{R} =$

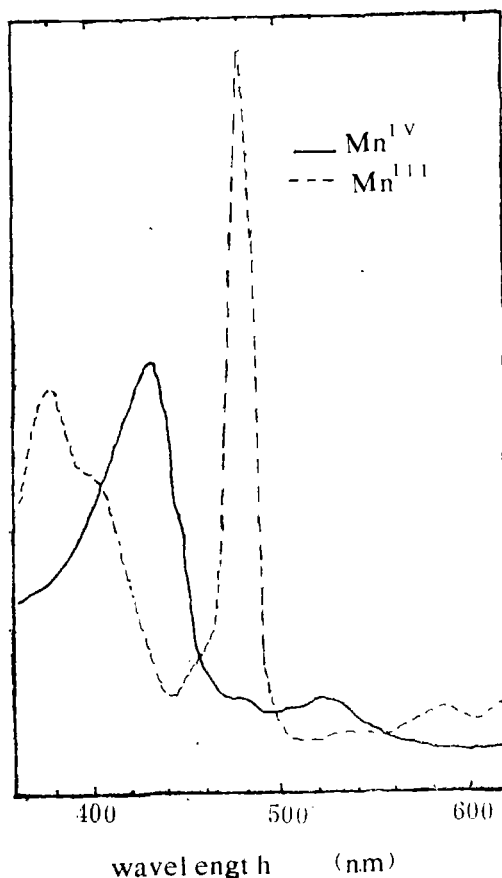


图1 $\text{O}=\text{Mn}^{\text{IV}}\text{T}(\text{P-CO}_2\text{CH}_3)\text{PP}$ 的可见吸收光谱

Fig.1 Visible absorption spectrum of $\text{O}=\text{Mn}^{\text{IV}}\text{T}(\text{P-CO}_2\text{CH}_3)\text{PP}$

$-\text{OCH}_3$, $-\text{CO}_2\text{CH}_3$, 的红外光谱如图2所示。它们的红外光谱在波数为 1060cm^{-1} 处有吸收带, 这应归属于 $\text{Mn}=\text{O}$ 的伸缩振动^[2]。溶液样品在 NaCl 晶体片上涂层后必须快速测定, 否则观察不到 1060cm^{-1} 处的吸收带。这表明氧络锰(IV)卟啉配合物在室温的空气中很不稳定。

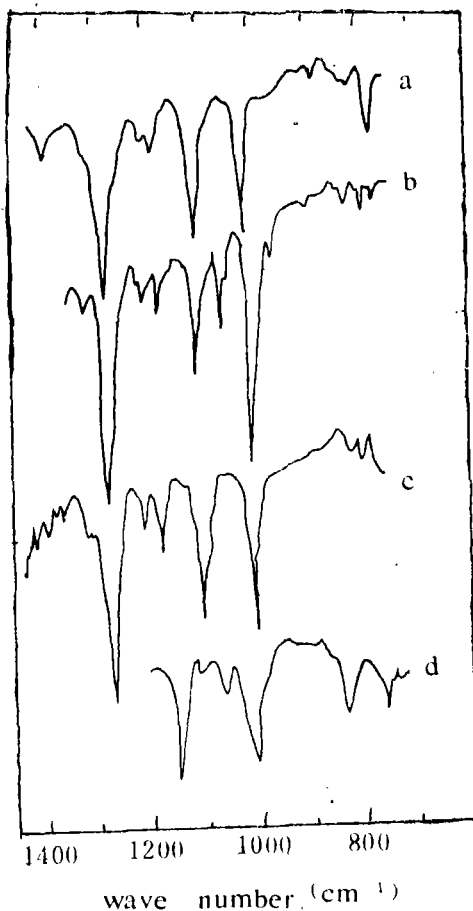


图2 $\text{O}=\text{Mn}^{\text{IV}}\text{T}(\text{P}-\text{CO}_2\text{CH}_3)\text{PP}$ 和 $\text{O}=\text{Mn}^{\text{IV}}\text{T}(\text{P}-\text{OCH}_3)\text{PP}$ 的红外光谱
Fig.2 Infrared spectra of $\text{O}=\text{Mn}^{\text{IV}}\text{T}(\text{P}-\text{CO}_2\text{CH}_3)\text{PP}$ and $\text{O}=\text{Mn}^{\text{IV}}\text{T}(\text{P}-\text{OCH}_3)\text{PP}$

a. $\text{ClMn}^{\text{III}}\text{T}(\text{P}-\text{CO}_2\text{CH}_3)\text{PP}$ 的红外光谱

a. Infrared spectrum of $\text{ClMn}^{\text{III}}\text{T}(\text{P}-\text{CO}_2\text{CH}_3)\text{PP}$

b. $\text{O}=\text{Mn}^{\text{IV}}\text{T}(\text{P}-\text{CO}_2\text{CH}_3)\text{PP}$ 的红外光谱

b. Infrared spectrum of $\text{O}=\text{Mn}^{\text{IV}}\text{T}(\text{P}-\text{CO}_2\text{CH}_3)\text{PP}$

c. $\text{O}=\text{Mn}^{\text{IV}}\text{T}(\text{P}-\text{CO}_2\text{CH}_3)\text{PP}$ 在空气中几分钟之后测定的红外光谱

c. infrared spectrum of $\text{O}=\text{Mn}^{\text{IV}}\text{T}(\text{P}-\text{CO}_2\text{CH}_3)\text{PP}$

measured after several minutes under atmosphere

d. $\text{O}=\text{Mn}^{\text{IV}}\text{T}(\text{P}-\text{OCH}_3)\text{PP}$ 的红外光谱

d. infrared spectrum of $\text{O}=\text{Mn}^{\text{IV}}\text{T}(\text{P}-\text{OCH}_3)\text{PP}$

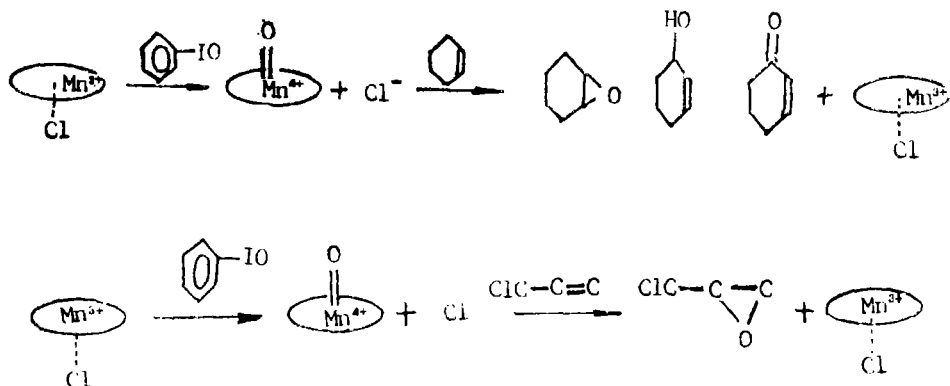
氧化产物的可见吸收光谱表明氧化产物是单核的四价锰卟啉配合物, 红外光谱表明它们是氧络锰卟啉配合物。所以氧化产物是氧络锰(IV)卟啉配合物, $O = Mn^{IV} T(P-R)PP$, 其中 $R = -OCH_3, -CO_2CH_3$, 其唯一可能结构为



其中

为 $T(P-OCH_3)PP$ 或 $T(P-CO_2CH_3)PP$

三. $O = Mn^{IV} T(P-OCH_3)PP$ 氧化碳氢化合物 在二氯甲烷中氯气保护下用 $O = Mn^{IV} T(P-OCH_3)PP$ 氧化环己烯和氯丙烯, 其中环己烯的氧化产物为环己烷, 环己烯醇和环己烯酮; 氯丙烯的氧化产物为环氧氯丙烷。其反应过程表示如下:



参 考 文 献

- [1] Tabushi, I. and Koga, N., *J. Am. Chem. Soc.*, 101, 6456 (1979).
- [2] Willner, I., Otvos, J. W. and Calvin, M., *J. C. S. Chem. Comm.*, 964 (1980).
- [3] Gupta, N. D. and Bardos, T. J., *J. Heterocyclic Chem.*, 3, 495 (1966).
- [4] Lucas, H. (Ed.), *Organic Syntheses, Correct.*, Vol. 1, Wiley, New York, P 483.
- [5] Smegal, J. A. and Hill, C. L., *J. Am. Chem. Soc.*, 105, 2920 (1983).

PREPARATION OF OXO MANGANESE (IV) PORPHYRIN COMPLEXES

Zhao Xiluan Zheng Jinghe Jin Rizhen

(*Changchun Institute of Applied Chemistry,
Academia Sinica, Changchun*)

Oxo manganese (IV) porphyrin complexes, $O = Mn^{IV} T (P - R) PP$, $R = -OCH_3$ or $-CO_2CH_3$, were synthesized from the oxidation of $ClMn^{II} T (P - R) PP$ in dichloromethane under Ar using iodosylbenzene. Their visible absorption spectra show an intense Soret band at 430 nm and a broad shoulder band at 525 nm. The infrared spectra show an absorption band at 1060 cm^{-1} . It is assigned to a $Mn=O$ stretch. They have the properties of oxidizing hydrocarbons.

Keywords oxo manganese porphyrin complex