

二乙胺基尾式卟啉锰(Ⅲ)的性质研究

I. 合成与性质研究

师同顺 池香兰 王清民 曹锡章
(吉林大学化学系, 长春)

本文合成了一种新型的二乙胺基尾式卟啉锰-氯化间-[邻-(4-二乙胺基丁酰胺基)苯基]三苯基卟啉合锰(Ⅲ) [简称 *meso*-MDBPTPPMn(Ⅲ)Cl], 用分光光度法研究了 *meso*-MDBPTPPMn(Ⅲ)Cl 的氧化还原性及中心离子分别为二价和三价时与 NO, CO 等双原子小分子以及各种有机碱的轴向加合作用, 并用循环伏安法研究了这种锰卟啉模型化合物的电化学性质。

关键词: 卟啉 合成 锰

引言

人们在血红素可逆载氧机理的研究中, 十分重视对锰卟啉配合物的研究, 因为三价锰卟啉和四价铁卟啉是等电子体, 而后者在各种血红蛋白的催化中是重要的中间体^[1]。研究锰卟啉还具有特殊的意义, 第一, 锰卟啉异常的电子吸收光谱一定对应于异常的电子结构^[2], 因此深刻理解锰卟啉将有助于理解生物体内具有重要意义的铁卟啉; 第二, 在研究光合成反应中, O₂ 的释放是以锰卟啉作为模型化合物的。因对锰卟啉的深入研究将有助于加深了解生物过程, 对金属卟啉光谱和结构的关系也具有一定的指导意义。

本文合成的卟啉锰是仿照血红素的分子结构合成出来的模型化合物, 其主要特点是在分子内有固定的第五配位基-叔胺。研究这种化合物对血红素可逆载氧机理的研究以及扩大卟啉锰配位化学的基础有重要的意义。

实验部分

(一) 主要试剂和仪器

meso-MDBPTPP 系参考文献[3]合成。MnCl₂ · 4H₂O、Na₂SO₄、KBH₄、咪唑、吡啶、哌啶、正丙胺、苯、二甲基甲酰胺和二氯乙烷均为分析纯试剂, 以上有机试剂使用前按文献方法纯化。四丁基高氯酸铵按文献方法制备和提纯。CO 来自钢瓶, NO 按常规方法自制和净化。

UV-240 紫外可见分光光度计 (日本), PE-240C 元素分析仪 (美国), Perkin-Elmer 783 红外光谱仪 (英国), JES-Fei XG EPR 波谱仪 (日本), MB-2 型磁天平 (日本), VG 7070E 型质谱仪 (英国), JH-2B 恒电位仪 (上海无线电一厂), DCG-2 型多功能程序给定器 (吉林龙井电讯器材厂), XY-函数记录仪 (上海大华机械厂)。

本文于1987年4月27日收到。

* 国家自然科学基金资助课题。

(二) 实验方法

1. *meso*-MDBTPPMn(III)Cl 的合成: 将 300mg 配体和 400mg $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 放入反应器中, 加入 70ml DMF, 在 N_2 保护下回流 3 小时, 然后在空气中回流 45 分钟, 减压蒸掉 DMF。将产物溶在 50ml CHCl_3 中加入 1ml 浓 HCl 激烈振荡 10 分钟, 多次水洗分出有机层, 用无水 Na_2SO_4 干燥。然后用 Al_2O_3 (用前 100℃ 活化 12 小时后加入 5% 的水) 柱层析, CHCl_3 为洗脱剂收集第二组分, 干燥后得 270mg 暗绿色固体, 以加入的配体计算收率为 81%。元素分析结果: C = 72.84、H = 5.99、N = 9.69, 按 $\text{C}_{52}\text{H}_{44}\text{N}_6\text{OMnCl}$ 计算 C = 72.69、H = 5.12、N = 9.78。

2. *meso*-MDBTPPMn(III)Cl 光谱及其和有机碱、双原子小分子反应光谱的测定: 红外光谱由 KBr 压片得到。紫外可见光谱是以 CHCl_3 为溶剂测得。电子自旋共振谱是以甲苯为溶剂在 100K 下得到。质谱是以三乙醇胺加少量甲醇为底物测得的。在 N_2 保护下, 向 *meso*-MDBTPPMn(III)Cl 的 $1.566 \times 10^{-5} \text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$ 的苯溶液中分别加入适量的咪唑、吡啶和正丙胺等含 N 有机碱测其紫外可见光谱。利用真空系统向 *meso*-MDBTPPMn(III)Cl 苯溶液中分别导入 CO 和 NO, 观察紫外可见光谱的变化。

3. *meso*-MDBTPPMn(II) 光谱及其与含 N 有机碱和双原子小分子加合物的紫外可见光谱测定。

(1) *meso*-MDBTPPMn(III)Cl 的还原

方法 1: 用 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ 还原。在无氧条件下用 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ 将苯溶液中的 *meso*-MDBTPPMn(III)Cl 还原为 *meso*-MDBTPPMn(II) (还原后溶液由原来的浅黄绿色变为深绿色), 并用紫外可见光谱监测。

方法 2: 用 KBH_4 还原。将 1.0mg *meso*-MDBTPPMn(III)Cl 和 1.3mg 的 KBH_4 放入与真空系统相连的反应器中, 在无氧条件下, 用注射器注入 20ml CHCl_3 - $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (摩尔比为 3:1) 的混合溶剂 (用前除 O_2), 加热, 激烈振荡 30 分钟, 溶液由原来的浅黄绿色变成深绿色。用紫外可见光谱监测。

(2) *meso*-MDBTPPMn(II) 与有机碱、双原子小分子加合物紫外可见光谱的测定: 利用真空系统向 *meso*-MDBTPPMn(II) 的苯溶液中分别通入 NO 和 CO; 分别加入适量的哌啶和三乙胺, 测其紫外可见光谱。

4. 溶剂对 *meso*-MDBTPPMn(III)Cl 可见紫外光谱的影响: 用氯仿、乙醇、正丁胺等 16 种有机溶剂配制浓度为 $4.03 \times 10^{-6} \text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$ 的 *meso*-MDBTPPMn(III)Cl 溶液, 以溶剂为参比测其紫外可见光谱, 观察各种溶剂对光谱的影响。

5. 循环伏安法研究 *meso*-MDBTPPMn(III)Cl 的电化学性质: 循环伏安法采用三电极系统, 工作电极为铂片 (2mm^2); 辅助电极是铂丝; 参比电极为饱和甘汞电极 (SCE); 扫描速度是 $120\text{mV} / \text{sec}$; 电位范围为 $\pm 1.5\text{V}$; 配合物的浓度为 $10^{-3} \sim 10^{-4} \text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$; 支持电解质是高氯酸四丁基胺 (TBAP); 以二氯乙烷为溶剂。

结果与讨论

1. *meso*-MDBTPPMn(III)Cl 的表征

二乙胺基尾式卟啉锰的结构见图 1。由 *meso*-MDBTPPMn(III)Cl 的红外光谱图 2 可

知, 配合物中吡咯环上的 N-H 伸缩振动峰 3318cm^{-1} 消失, 同时出现了 347 和 277cm^{-1} 峰。我们归属 347cm^{-1} 和 277cm^{-1} 峰分别为 Mn-N 和 Mn-Cl 键的伸缩振动峰^[4]。这些结果说明 Mn(III) 已取代了 *meso*-MDBTPPH₂ 中吡咯环上的两个氢原子进入了卟啉环, 形成了锰卟啉配合物。另外 2910cm^{-1} 为叔胺上的 C-H 键对称伸缩振动峰; 1679cm^{-1} 为羰基的对称伸缩振动峰。这些结果与文献[5]一致。

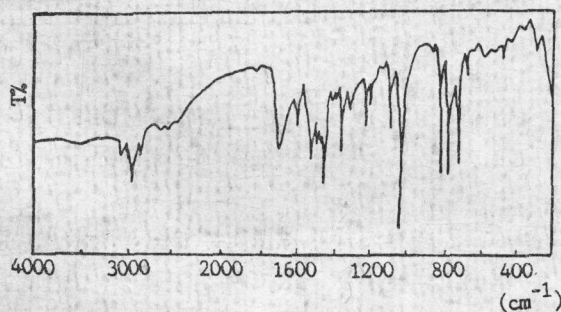
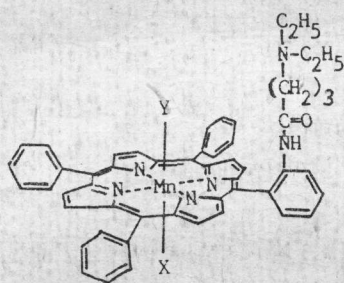


图1 二乙胺基尾式卟啉锰(III/II)的结构

图2 *meso*-MDBTPPMn(III)Cl 的红外光谱Fig.1 a. Structure of *meso*-MDBTPPMn(III)ClFig.2 IR of *meso*-MDBTPPMn(III)Cl(cm^{-1})

X = Cl

Y = empty

b. Structure of *meso*-MDBTPPMn(II)

X = empty

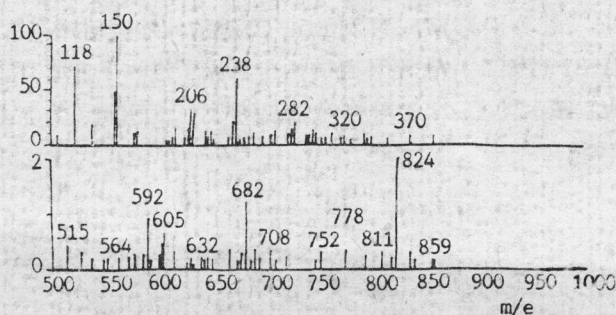
Y = N

表1列出了 TPPMn(III)Cl、*meso*-MDBTPPMn(III)Cl 及配体的紫外可见光谱数据。从中可以看出, 配合物 *meso*-MDBTPPMn(III)Cl 的紫外可见光谱数据与配体完全不同, 而与文献[6]中的五配位的四苯基锰卟啉 TPPMn(III)Cl 一致, 说明锰确实进入了卟啉环, 并且末端叔胺未与中心 Mn(III) 离子配位。

表1 紫外可见光谱数据 (25℃, 在 CHCl₃ 中)Table 1 Data of the Absorption Spectrum(25℃. in CHCl₃)

samples	λ_{max} nm		
	UV area	soret band	Q band
TPPMn(III)Cl	374, 400	478	526, 581, 617
<i>meso</i> -MDBTPPMn(III)Cl	378, 403	477	524, 582, 616
<i>meso</i> -MDBTPPH ₂	370	417	484, 514, 548, 590, 646

在 25℃ 时测得的配合物磁化率 $\mu_{\text{eff}} = 5.11$ ($\mu_{\text{eff}} = 4.90$), 并且在 100K 时未发现顺磁信号, 说明二乙胺基尾式卟啉锰中的中心原子锰是三价的。由于三价锰卟啉零场分裂自旋-晶格弛豫时间短, 使得三价锰卟啉尽管在低温下也未测出顺磁信号^[7,9]。

图3 *meso*-MDBTPPMn(III)Cl 的质谱Fig.3 Mass spectrum of *meso*-MDBTPPMn(III)Cl

二乙胺基尾式卟啉锰质谱如图3所示。从质谱中 $M+H$ 峰可知配合物的分子量为858, 这与理论值完全一致。表2列出了质谱中出现的几个主要碎片峰的分析结果, 从中可以看出理论值与实验值完全吻合。根据质谱中失去 $-Cl$ 失去 $-N(C_2H_5)_2$ 以及酰胺键断裂后出现的碎片峰, 说明了在配合物中 Cl 与中心离子锰成键, 同时也说明了在卟啉环上确实有一个由酰胺键相连的尾端为叔胺的长链基团。

表2 *meso*-MDBTPPMn(III)Cl 的质谱分析结果Table 2 Mass Spectrum Analytic Results of *meso*-MDBTPPMn(III)Cl

	M+H peak	pieces			molecular weight
		$-Cl$ missed	$-N(C_2H_5)_2$ missed	$\begin{array}{c} O \\ \\ -C-(CH_2)_3-N(C_2H_5)_2 \end{array}$ missed	
found	859	824	752	682	858
anal. calcd.	859	824	752	682	858

2. *meso*-MDBTPPMn(III)Cl 和有机碱及双原子小分子的反应

将有机碱加到配合物的苯溶液中, 紫外可见光谱的变化说明这种尾式卟啉锰能与有机碱发生反应(图4、图5)。反应的难易程度及光谱变化的特点与有机碱有很大关系。加入哌啶, 正丙胺时发现该类有机碱不但与锰卟啉配位, 而且它们本身充当了三价锰卟啉的还原剂, 最终得到的是二价锰卟啉的光谱^[8]。加入吡啶时发现反应光谱具有二价锰卟啉和三价锰卟啉的特点, 这说明吡啶既作为加合剂, 又部分地还原了中心三价锰离子。但是加入咪唑时仅得到三价锰卟啉加合物的光谱。由此看到尾式锰卟啉与碱性强的有机胺反应时有有机胺不仅做为加合剂, 而且还充当了还原剂; 与吡啶反应时仅是部分还原; 与碱性弱的咪唑反应时仅是加合反应。

在真空无氧条件下通 CO 到 *meso*-MDBTPPMn(III)Cl 苯溶液中, 没有观察到紫外可见

光谱的变化,说明三价锰卟啉与 CO 不反应,这与文献[9]报道的结果一致。但是将 NO 通到 *meso*-MDBTPPMn(III)Cl 苯溶液中发生了加合反应,其光谱变化如图 6 所示。该配合物与 NO 发生的加合反应可用下式表达:

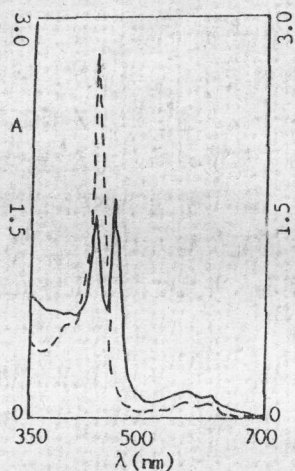
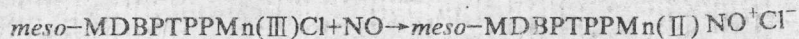


图4 紫外可见光谱

Fig.4 UV-visible spectrum

--- *meso*-MDBTPPMn(III)Cl+PiP
 — *meso*-MDBTPPMn(III)Cl+Py

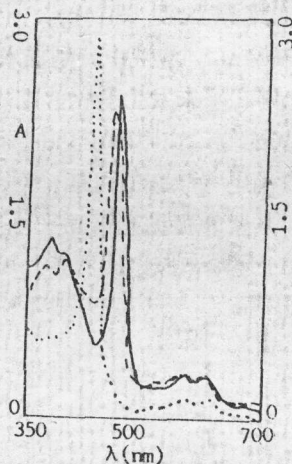


图5 紫外可见光谱

Fig.5 UV-visible spectrum

— *meso*-MDBTPPMn(III)Cl
 --- *meso*-MDBTPPMn(III)Cl+Im
 *meso*-MDBTPPMn(III)Cl+n-PrNH₂

这个反应实质上是 NO 把 N 上的单电子填入 Mn(III)的 d_{xy} 轨道,生成低自旋的 NO 加合物^[9]。

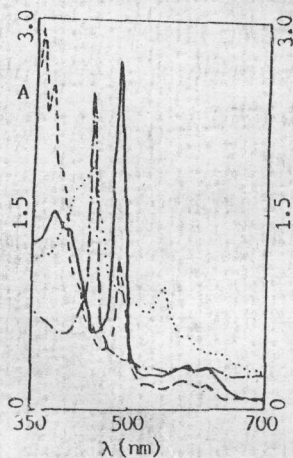


图6 紫外可见光谱

fig.6 UV-visible spectrum

— *meso*-MDBTPPMn(III)Cl
 --- *meso*-MDBTPPMn(II)NO⁺Cl⁻
 - · - *meso*-MDBTPPMn(II)
 *meso*-MDBTPPMn(I)NO⁺

3. *meso*-MDBTPPMn(II)的配位性质及其与有机碱,双原子小分子的反应

用 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ 作还原剂还原三价锰卟啉得到二价锰卟啉 (612, 574, 531, 442nm); 用 KBH_4 作还原剂得到二价锰卟啉 (612, 574, 531, 440nm)。可以看出用二种还原剂得到了相同的结果, 说明产物相同, 还原剂没有发生副反应。但是用 KBH_4 还原得到的配合物光谱的 Soret 带比用 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ 还原得到的光谱的 Soret 带蓝移几个 nm, 我们认为这是溶剂化的结果, 这与文献[10]报道的结果一致。meso-MDBPTPPMn(II) 的紫外可见光谱与迄今为止所报道的五配位二价锰卟啉的光谱一致, 而与四配位的 TPPMn(II) 的光谱^[10]不同, 无疑尾端 N 已与锰成键 (其结构见图 1b)。同时这一结论也被电化学所证实。图 7 是向 meso-MDBPTPPMn(II) 溶液中分别加入过量的三乙胺和哌啶得到的紫外可见光谱图。加入三乙胺配合物的光谱几乎未发生变化; 加入哌啶后 Soret 带红移几个 nm, 这进一步证明了尾端叔胺已与 Mn(II) 配位。文献[10]报道二价锰卟啉只能生成低自旋五配位物种, 加入三乙胺及哌啶后只能有取代尾端叔胺的可能。对于三乙胺来讲无论取代与否, 二价锰卟啉配位状态未发生变化, 因此其紫外可见光谱几乎不变。加入哌啶后, 由于它的配位能力大于三乙胺, 可以预料哌啶取代了尾端叔胺, 因而紫外可见光谱中 Soret 带峰强削弱, 并且红移了几个 nm。

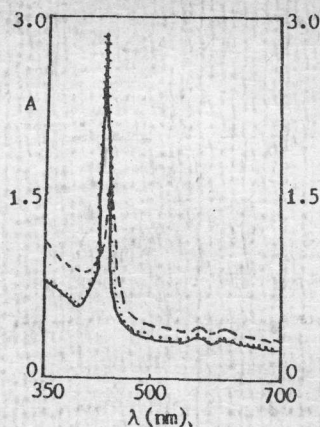
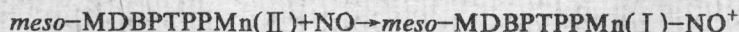


图7 紫外可见光谱

Fig.7 UV-visible spectrum

— meso-MDBPTPPMn(II)
 +NEt₃
 —— +PiP

在无氧条件下将 CO 通到 meso-MDBPTPPMn(II) 苯溶液中没有观察到紫外可见光谱的变化, 说明中心离子在二价时也不能和 CO 发生反应, 这与文献[9]的结果一致。将 NO 通到 meso-MDBPTPPMn(II) 苯溶液中, 其紫外可见光谱见图 6, 发生的反应为



这个反应实际上是 NO 把 N 上的单电子填入到中心离子锰的 d_{xy} 轨道, 生成低自旋的一价锰的加合物^[9], 该卟啉锰的空间构型为六配位, 其中第五位是尾端叔胺, 第六位是 NO。

4. 溶剂对 meso-MDBPTPPMn(III)Cl 紫外可见光谱影响

根据三价锰卟啉在 16 种有机溶剂中的紫外可见光谱可将溶剂分为三类: 配位性溶剂、非配位溶剂和还原性溶剂。其光谱特点见表 3。氯仿、二氯乙烷、苯、甲苯和乙醚等非配位溶剂和尾式锰卟啉几乎没有作用, 紫外可见光谱完全是由于配合物本身的电子跃迁产生的。四氢呋喃、乙醇、二甲亚砜、吡啶、丙酮、氯苯和二氧六环等配位性溶剂和尾式锰卟啉生成 meso-MDBPTPPMn(III)(solvent)Cl, 其光谱约在 416nm 处又出现了一个峰, 并且随极性不同该峰的强度也不同, 其顺序为:



正丙胺、正丁胺、二乙胺和三乙胺等还原性溶剂可将三价锰卟啉还原为二价, 使紫外可见光谱具有二价锰卟啉的特点。

表3 不同溶剂中 *meso*-MDBTPPMn(III)Cl 的吸收光谱数据
Table 3 Absorption Spectrum Data of *meso*-MDBTPPMn(III)Cl
in Kinds of Solvent(25℃)

	solvent	$\lambda_{max} \text{ nm (lg}\epsilon\text{)}$
non-coordinate solvent	EtCl ₂	378.6(4.56), 404.6(4.52), 478.0(4.83), 581.8(3.74), 619.0(3.71)
	CH ₃ CN	377.6(4.38), 413.0(4.40), 470.0(4.60), 583.0(3.78), 615.4(3.77)
coordinate solvent	THF	373.6(4.50), 400.2(4.49), 416.4(4.50), 475.6(4.79), 584.0(3.74), 622.6(3.69)
	DMSO	377.6(4.40), 399.8(4.45), 419.8(4.51), 465.8(4.77), 563.2(3.91), 600.0(3.73)
	CH ₃ COCH ₃	372.5(4.44), 407.0(4.43), 415.2(4.49), 476.2(4.67), 585.0(3.82), 621.6(3.77)
reductive solvent	<i>n</i> -BuNH ₂	410.8(4.57), 443.3(5.10), 578.6(4.07), 618.8(4.08)
	<i>n</i> -PrNH ₂	401.8(4.54), 443.6(5.05), 576.2(4.05), 615.8(4.06)

5. *meso*-MDBTPPMn(III)Cl 的循环伏安性质

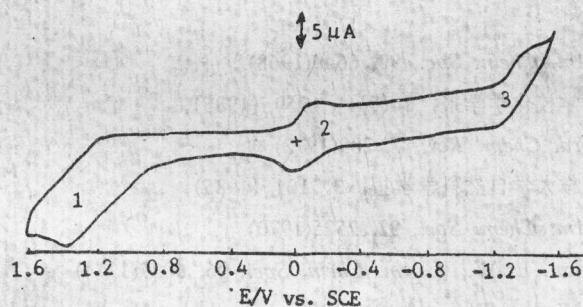
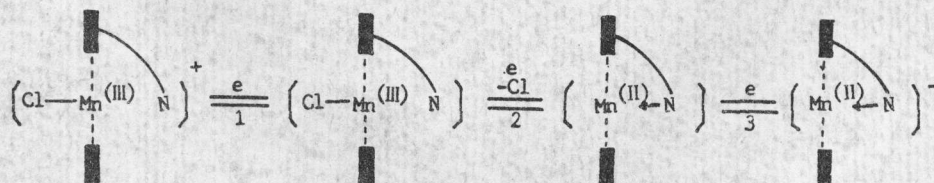


图8 *meso*-MDBTPPMn(III)Cl 的循环伏安图

Fig. 8 Cyclic voltammetry of *meso*-MDBTPPMn(III)Cl
in EtCl₂ (0.1 mol · l⁻¹ TBAP). Scan rate was 0.10 V / s

图8是配合物的循环伏安图。对应的电极反应：



电极反应1、2、3的准可逆半波电位参见表4。

从表 4 看出 *meso*-MDBTPPMn(III)Cl 的环氧化半波电位与 TPPMnCl 基本一致, 这里因为在 *meso*-MDBTPPMn(III)Cl 中, 中心离子三价锰并没有与尾端叔胺配位。然而, 由于尾端叔胺可以与 Mn(II) 配位, 导致 *meso*-MDBTPPMn(II) 的稳定性较 TPPMn(II) 大得多, 因此使电极反应 2 的半波电位向阳极移动 80mV。 *meso*-MDBTPPMnCl 的环还原半波电位较 TPPMnCl 有较大的阳极移动, 移动 50mV。这是由于尾端叔胺通过与 Mn(II) 配位稳定了阴离子自由基的缘故。

表 4 TPPMnCl 和 *meso*-MDBTPPMn(III)Cl 在 EtCl₂ 中的 $E_{1/2}$ (V_{vs} SCE)

Table 4 $E_{1/2}$ of TPPMnCl and *meso*-MDBTPPMn(III)Cl in EtCl₂(V_{vs} SCE)

Mn porphyrin	$E_{1/2}$ (V _{vs} SCE)			ref
	ring oxidation	Mn(III)/Mn(II)	ring reduction	
<i>meso</i> -MDBTPPMnCl	1.135	-0.180	-1.470	this work
TPPMnCl	1.140	-0.260	-1.520	[16]

参 考 文 献

- [1] Hanson, L.K., Chang, C. K. et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **103**, 663(1981), and references contained therein.
- [2] Boucher, L. J., *J. Am. Chem. Soc.*, **90**, 6640(1968).
- [3] 曹锡章、李晶, 高等学校化学学报, **6** (9), 759 (1985).
- [4] Boucher, L. J., *Coord. Chem. Rev.*, **7**, 289(1972).
- [5] 曹锡章、牟西海, 吉林大学自然科学学报, **3**, 101 (1985).
- [6] Boucher, L. J., *J. Am. Chem. Soc.*, **92**, 2525(1970).
- [7] Wayland, B. B., Olson, L. W., *J. Am. Chem. Soc.*, **96**, 6037(1974).
- [8] Kapmanoba, T. B., *Koord. Khim.*, **9**, 919(1983).
- [9] Wayland, B. B., Olson, L. W., Soddiqui, Z. V., *J. Am. Chem. Soc.*, **98**, 94(1976).
- [10] Reed Christopher, A. et al., *Inorg. Chem.*, **17**, 2666(1978).
- [11] Kelly, S. L., Kadish, K. M., *Inorg. Chem.*, **21**, 3631(1982).

STUDIES ON A TAILED MANGANESE PORPHYRIN COMPLEX

(I) THE PREPARATION AND THE STUDY OF CHARACTERISTICS

Shi Tongshun Chi Xianglan Wang Qingmin Cao Xizhang

(Department of Chemistry, Jilin University, Changchun)

A new tailed manganese porphyrin complex, *meso*-[*o*-(4-diethylamino) butyramidophenyl] triphenylporphyrinmanganese(III) chloride, *meso*-MDBPTPPMn(III)Cl, was prepared and characterized by IR μ_{eff} , cyclic voltammetry and electronic spectrum. Adducts of both manganese(III) and manganese(II) complex with diatomic molecules CO, NO and organic bases were studied by spectroscopic method. Experimental results demonstrated that intramolecular coordination of the terminal base on manganic ion wasn't shown in manganese(III) complex. However, the reduced form obtained from manganic form exhibited electronic spectral characteristics of five-coordinate manganous complex.

Keywords: manganese porphyrin preparation