

四—(3-甲氧基—4-羟基苯基)卟啉化合物 及其钴配合物的合成、鉴定 和催化氧化活性

侯秀峰

(伊犁师范学院化学系, 新疆)

吴祺

(陕西师范大学化学系, 西安 710062) *

合成了四—(3-甲氧基—4-羟基苯基)卟啉及其金属钴配合物, 并用元素分析, ^1H NMR, UV, IR 及 DSC 谱进行了结构表征, 通过在所合成的钴卟啉配合物存在时苯酚的氧化反应和正丁醇的氧化反应, 表明它具有催化活性。

关键词: 钴 卟啉 氢醌 正丁醇 催化

金属四苯基卟啉及其衍生物模拟细胞色素 P-450 催化性质方面有着令人鼓舞的前景。它能在温和条件下催化多种氧化反应^[1,2], 基于这一目的我们合成了一种新的四苯基卟啉衍生物及其钴卟啉配合物, 并证明了这种钴卟啉能催化某些物质的氧化反应。

实 验 部 分

一. 试剂和仪器

吡咯, 用前新蒸馏; 香草醛, 分析纯; 硅胶 (100~200 目) 青岛海洋化工厂产; 其他试剂均为分析纯。

^1H NMR 谱在日本 JEOL FX-90Q 上记录, SiH_4 为内标, $\text{DMSO}-d_6$ 作溶剂, IR 谱用其 KBr 压片, 在 PE983G 上记录, UV 谱在日本岛津 UV-260 上记录, DSC 图在 Dupont 1090 上记录。

二. 实验方法

1. 四—(3-甲氧基—4-羟基苯基)卟啉的合成 新蒸馏的吡咯和香草醛在丙酸中回流, 得到紫红色固体 (产率 22%)。将此紫红色物质溶于热的 DMF 中, 冷却后注入硅胶柱, 用 1:1 的氯仿和丙酮混合液淋, 将得到紫红色溶液浓缩, 加入 1:1 的甲醇水溶液, 滤出沉淀, 即得到为四—(3-甲氧基—4-羟基苯基)卟啉 (缩写词为 TMHPP) 紫红色固体产物。分子式: $\text{C}_{48}\text{H}_{38}\text{N}_4\text{O}_8$, 元素分析值如下: 计算值 C 72.18, H 4.76, N 7.02; 分析值 C 71.40, H 5.06, N 6.45。

2. 四—(3-甲氧基—4-羟基苯基)卟啉钴 (II) 的合成 取 1g 纯化后的 TMHPP 溶于 100ml DMF 中, 加入过量的 $\text{CoCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, 回流 30min, 倾入冰冷的 NaCl 饱和溶液中, 待沉淀完全析出后, 过滤, 水洗, 晾干。将晾干的暗红色固体用少量甲醇溶解, 过滤沉淀, 晾干。

干, 即得暗红色四-(3-甲氧基-4-羟基苯基)卟啉钴(II) 0.90g (产率 90%)。分子式: $C_{48}H_{42}N_4O_{10}Co$, 元素分析值如下: 计算值 C 64.65, H 4.49, N 6.28, Co 6.62; 分析值 C 64.24, H 5.09, N 5.22, Co 5.92。

3. 四-(3-甲氧基-4-羟基苯基)卟啉钴(英文缩写 $CoTMHPP \cdot 2H_2O$) 与分子氧的氧化反应 取 2ml 无水乙醇加 $CoTMHPP \cdot 2H_2O$ (0.0191g) 和氯醌 (0.1696g) 的混合物中, 使氧气充满该体系, 再将 15ml 二氯甲烷注入其中, 在 $18 \pm 1^\circ C$ 下反应, 每隔一定时间抽样, 测定不同时间内醌和氯醌的紫外吸收。

4. $CoTMHPP \cdot 2H_2O$ 催化正丁硫醇与分子氧的氧化反应 将 $10 \sim 12 \mu mol$ 的 $CoTMHPP \cdot 2H_2O$ 溶于 5.0ml $0.4 mol \cdot l^{-1}$ 的氢氧化钾溶液中, 加入含 0.1ml 含 $114 \mu mol$ 正丁硫醇溶液中, $35^\circ C$ 下通 O_2 反应两小时, 用碘量法测定正丁硫醇的转化率。

结果和讨论

一. 光谱性质

1. 1H NMR 谱

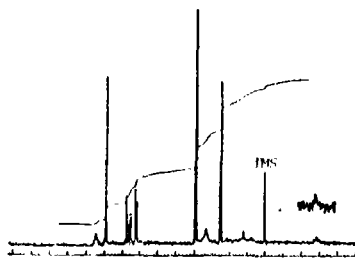


图1 TMHPP 的质子核磁共振谱

Fig.1 NMR spectra of TMHPP

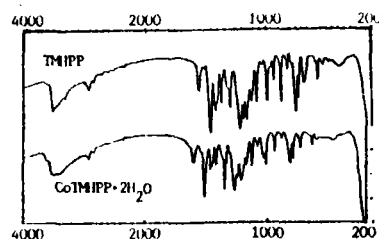


图2 TMHPP 和 $CoTMHPP \cdot 2H_2O$ 的红外光谱

Fig.2 IR Spectra of TMHPP and $CoTMHPP \cdot 2H_2O$

在 TMHPP 的 1H NMR 谱中: δ 9.50(s, 4H, $\Phi-OH$); 8.92(s, 8H, β -吡咯); 7.78, 7.57, 7.55, 7.21, 7.17, 为苯核上的 3 个氢; 3.91(s, 12H, $\Phi-OCH_3$); -2.27(s, b, 2H, -NH)。

2. UV 谱 配合物 $CoTMHPP \cdot 2H_2O$ 与配体 TMHPP 的可见紫外光谱不同。TMHPP 与文献报道的四苯基卟啉、四-(4-羟基苯基)卟啉的 UV 谱相似都为五个吸收峰, 且遵循 Adler^[3] 总结的规律 $\epsilon_{II} < \epsilon_I < \epsilon_{III} < \epsilon_{IV}$ 在配合物生成之后吸收峰减少, 且吸光系数大大降低(见表 1), 说明形成了金属配合物。

表 1 TMHPP 和 $CoTMHPP \cdot 2H_2O$ 的吸收峰和吸光系数

Table 1 Absorption Bands and Extinction Coefficients of TMHPP and $CoTMHPP \cdot 2H_2O$

TMHPP	$\lambda(nm)$	426.6	520.2	558.8	595.6	652.6
	ϵ	1.321	0.061	0.047	0.018	0.026
$CoTMHPP \cdot 2H_2O$	$\lambda(nm)$		428.8	664.0		
	ϵ		0.919	0.059		

3. IR 谱 在 TMHPP 的 IR 谱中, 3321.0cm^{-1} 为 N-H 吸收峰, 此峰在 $\text{CoTMHPP} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 的 IR 谱中消失, 说明形成了配合物。在 1000cm^{-1} 附近的吸收是金属卟啉的特征吸收。(见图 2)。

4. 差式扫描量热图 (DSC): $\text{CoTMHPP} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 的 DSC 图表明: $\text{CoTMHPP} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 在 82°C 附近有一个较大的吸热峰, 说明有水失去, 证实了 $\text{CoTMHPP} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 分子中含水。(见图 3)。

从以上讨论可推知该钴卟啉可能的结构与过渡金属的四苯基卟啉的结构相一致。

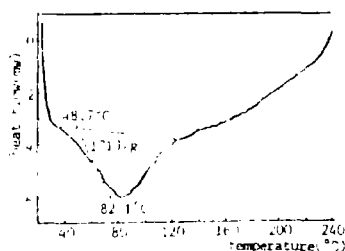


图3 $\text{CoTMHPP} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 的 DSC 图

Fig.3 DSC of $\text{CoTMHPP} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

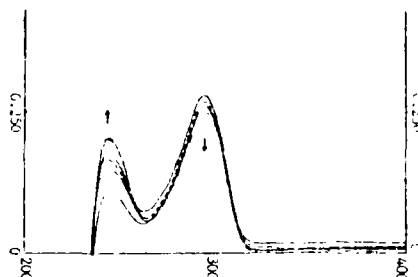


图4 醌和氢醌的紫外吸收图

Fig.4 Ultraviolet absorption spectrogram of quinone and quinhydrone

二.催化氧化性质

1. 从 $\text{CoTMHPP} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ —氢醌— O_2 反应体系的紫外吸收图上可以看出随着时间的增加, 在 244.8nm 处醌的吸收峰逐渐增强, 在 294.8nm 处氢醌的吸收峰逐渐减小, 在 257nm 处形成了一个等吸收点 (见图 4), 而在相同的反应时间内, 氢醌— O_2 反应体系的紫外吸收图没有变化。

由吸光值 ϵ 对时间 t 作图, 发现 $\text{CoTMHPP} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 催化氢醌的氧化反应中, 在最初十秒钟进行较快, 以后逐渐减慢, 最后趋向平衡, 吸光值几乎没有改变, 符合催化剂对平衡的影响规律。故说明 $\text{CoTMHPP} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 对氢醌的氧化反应具有催化作用。

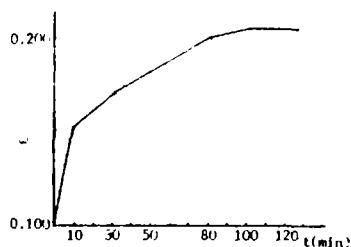


图5 在 244.8nm 处, 吸光度对时间的关系图

Fig.5 Graph of extinction coefficient vs. time at 244.8nm

2. 在 $\text{CoTMHPP} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 存在下, 正丁硫醇的氧化反应结束后, 正丁硫醇的转化率为 92.4% , 而在无 $\text{CoTMHPP} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 存在时, 正丁硫醇被氧化的转化率仅为 76.3% , 说明 $\text{CoTMHPP} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 对正丁硫醇的氧化反应有催化作用。

参 考 文 献

- (1) Daniel Mansuy, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* (6), 253(1983).
- (2) 王先元, 王柔等, 化学学报, **45**, 780(1987).
- (3) Adler, A.D., Meot-Ner, M., *J. Am. Chem. Soc.*, **97**, 5107(1975).
- (4) Smith, K.M., *Porphyrins and Metalloporphyrins*, Elsevier, New York, (1975).

SYNTHESIS AND CATALYTIC PROPERTIES OF TETRAKIS(3-METHOXY-4-HYDROXYPHENYL) PORPHYRIN COMPLEX

Hou Xiufeng

(Department of Chemistry, Yili Teachers' College, Xinjiang)

Wu Qi

(Department of Chemistry, Shanxi Normal University, Xian 710062)

The synthesis and characterization for a new porphyrin-tetrakis(3-methoxy-4-hydroxy-phenyl)porphyrin and its cobalt complex have been report. The structure and property of this complex were studied by elemental analysis, infrared, ^1H NMR, UV and DSC spectroscopy. The catalytic oxidations of quinhydrone and *n*-butyl mercaptan by the cobalt porphyrin were studied.

Keywords: cobalt porphyrin catalysis quinhydrone *n*-butyl mercaptan