

研究简报

细胞色素 P-450 模拟体系的活性中间体—亚碘酰苯铬 (IV)四苯基卟啉配合物的分离、表征和氧化反应

舒火明 谷淑珍 金日镇 刘永盛 郑敬河

(中国科学院长春应用化学研究所, 长春 130022)

关键词: 四苯基卟啉 铬(III)四苯基卟啉 亚碘酰苯铬(IV)四苯基卟啉

铬(III)四苯基卟啉—亚碘酰苯体系在温和条件下能催化氧化碳氢化合物, 是细胞色素 P-450 很好的模拟体系。分离和表征细胞色素 P-450 模拟体系的活性中间体, 不仅能解释细胞色素 P-450 模拟体系催化氧化碳氢化合物的反应机理, 而且也有助于深入了解细胞色素 P-450 催化氧化碳氢化合物的反应机理及其活性中间体的结构。我们首先分离和表征的细胞色素 P-450 模拟体系的一种活性中间体—氧配位铬(V)四苯基卟啉配合物⁽¹⁾, 具有氧化碳氢化合物的活性。这篇论文报道细胞色素 P-450 模拟体系的另一种活性中间体—亚碘酰苯铬(IV)四苯基卟啉配合物的分离、表征和对环己烯的氧化性质。

实 验 部 分

试剂: 按 Lucas 方法合成亚碘酰苯⁽²⁾。按 Adler⁽³⁾ 和 Smith⁽⁴⁾ 方法合成和纯制四苯基卟啉。一氯四苯基卟啉合铬(III)是按 Summervill 方法合成的⁽⁵⁾。

测试: UV-3000 型紫外—可见分光光度计测定可见吸收光谱。FTS-20 型红外光谱仪测定红外光谱。TES-FE3AS 型顺磁共振仪测定 X-带 ESR 波谱。

Cr(III)TPP(C₆H₅O)THF, (I), 的合成: 0.5g(0.71 mmol) Cr(III)TPP(Cl)溶解于 25ml 四氢呋喃中加入 0.8g (7.0mmol) C₆H₅ONa 溶解于 10ml 水中的溶液, 用氮气赶空气 1 小时, 在氮气保护下加入 0.5g 活性锌, 激烈地搅拌 2 小时, 然后在空气中搅拌一夜, 过滤, 用 50ml 三氯甲烷萃取滤液, 用热水洗, 减压除溶剂得到紫色固体。在四氢呋喃—乙醚—己烷中重结晶, 真空干燥得到 0.35g Cr(III)TPP(C₆H₅O)THF, 收率为 60%。

C₅₄H₄₁N₄CrO₂ 的计算值: C, 78.17; H, 4.95; N, 6.76; Cr, 6.27。分析值: C, 76.60; H, 5.05; N, 6.38; Cr, 6.10。

(PhIO)Cr(IV)TPP(C₆H₅O)py, (II), 的合成: 反应瓶中加入 0.5g (0.60mmol) Cr(III)TPP(C₆H₅O)—THF 和 0.5g (2.3mmol) 亚碘酰苯, 抽真空后充满氮气, 用注射器将预先除氧的 30ml 二氯甲烷加入反应瓶中, 在室温下搅拌 5 分钟后立即离心分离, 将上清溶液转移至另一充满氮气的反应瓶中, 减压除大部分溶剂后加入 40ml 己烷, 离心分离得到黑色产物。氮气保

本文于1990年6月30日收到。

国家自然科学基金委员会资助项目。

护下在二氯甲烷-吡啶-己烷中重结晶得到 0.42g(PhIO)Cr(IV)TPP(C₆H₅O)py, 产率为 60%。

C₆₁H₄₃N₅CrIO₂ 的计算值: C, 69.32; H, 4.07; N, 6.63; Cr, 4.92; I, 12.03。分析值: C, 70.61; H, 4.33; N, 6.86; Cr, 4.73; I, 11.80。

II 与环己烯的反应: 反应瓶中加入 2ml (1.6mmol) 环己烯和 20ml 二氯甲烷, 抽真空后充满氮气, 氮气保护下加入 0.1g (0.10mmol) II, 室温下搅拌 45 分钟。GC-MS 法测定氧化产物和产率。

结 果 与 讨 论

可见吸收光谱: 配合物 I 的可见吸收光谱在 392 和 447nm 处有强的 Soret 带, 560 和 602nm 处有弱的肩吸收带, 这是三价铬卟啉的特征吸收。配合物 II 的可见吸收光谱如图 1 所示, 在 429nm 处有强的 Soret 带, 540nm 处有弱的肩吸收带。这是四价铬卟啉的特征吸收。

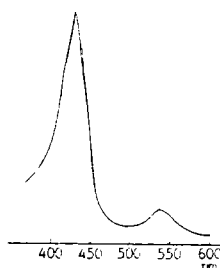


图 1 配合物 II 在二氯甲烷中测定的可见吸收光谱

Fig.1 Visible absorption spectrum of (PhIO)Cr(IV)TPP(C₆H₅O)py determined in CH₂Cl₂

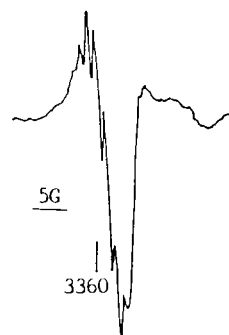


图 2 配合物 II 在三氯甲烷中测定的 X-带 ESR 波谱

Fig.2 X-band ESR spectrum of (PhIO)Cr(IV)TPP(C₆H₅O)py determined in CHCl₃

ESR 波谱: 配合物 I 在三氯甲烷中测定的 X-带 ESR 波谱在 $g=1.979$ 和 4.011 处有共振。配合物 II 在三氯甲烷中测定的 X-带 ESR 波谱如图 2 所示, 在 $g=2.004$ 附近有 7 条超精细劈裂, 这表明它是四价铬卟啉。

红外光谱: 配合物 I 和 II 的红外光谱如图 3 所示。I 的红外光谱在 2850 和 2940cm^{-1} 处有四氢呋喃的 C-H 伸缩振动, 1230 和 1245cm^{-1} 处有苯酚的 C-O 伸缩振动, 这表明 I 的轴向第五和第六配体为 C₆H₅O⁻ 和 THF。II 的红外光谱在 1230 和 1270cm^{-1} 处有苯酚的 C-O 伸缩振动。 570cm^{-1} 处有 Cr-O-I 的伸缩振动^[6]。这表明 II 是亚碘酰苯铬配合物, 轴向第五配体为 C₆H₅O⁻。

II 氧化环己烯: 用 II 在室温氧化环己烯, 产率为 40%, 产物分布为 1, 2-环氧己烷 24%, 环己烯-2-醇 14%, 环己烯-2-酮 2%。这表明亚碘酰苯铬(IV)卟啉是有效的氧化剂。

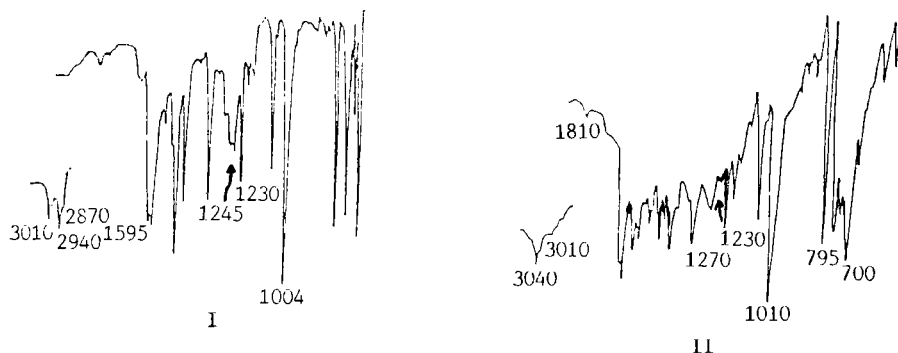


图3 配合物 I 和 II 以 KBr 压片测定的红外光谱

Fig.3 Infrared spectra of Cr(III)TPP(C₆H₅O)THF and (PhIO)Cr(IV)TPP(C₆H₅O)py determined as KBr pellets

参 考 文 献

- (1) Gu Shuzhen, Cui Xiuzhen, Jin Rizhen, Na Yuxian, *J. Mol. Sci.*, **5**, 249(1987).
- (2) Horning, E.C., (Ed.), *Organic Syntheses, Collective*, Vol. III, Wiley, p.483, New York.
- (3) Adler, A. D., Longo, F.R., Finarelli, R.D., Goldmacher, J., Assour, J., Korsakoff, L., *J. Org. Chem.*, **32**, 476(1967).
- (4) Barnett, G. H., Hudson, M.F., Smith, K.M., *Tetrahedron Lett.*, 2887(1973).
- (5) Summerville, D. A., Jones, R. D., Hoffman, B. M., Basolo, F., *J. Am. Chem. Soc.*, **99**, 8195 (1977).
- (6) Smegal, J. A., Schardt, B.C., Hill, C.L., *J. Am. Chem. Soc.*, **105**, 3510(1983).

ISOLATION, CHARACTERIZATION AND OXIDATION PROPERTY OF IODOSYLBENZENE CHROMIUM(IV) TETRA- PHENYLPORPHYRIN COMPLEX AS THE ACTIVE INTER- MEDIATE IN CYTOCHROME P-450 MODEL SYSTEM

Shu Huoming Gu Shuzhen Jin Rizhen Liu Yongsheng Zheng Jinghe

(Changchun Institute of Applied Chemistry, Academia Sinica, Changchun 130022)

Iodosylbenzene chromium (IV) tetraphenylporphyrin complex, (PhIO)Cr(IV)TPP(C₆H₅O)py, has been isolated by the oxidizing Cr(III)TPP(C₆H₅O)THF in dichloromethane with iodosylbenzene at room temperature under nitrogen. The iodosylbenzene chromium (IV) tetraphenylporphyrin complex has been characterized by visible, infrared and ESR spectroscopy. It is capable of oxidizing cyclohexene.

Keywords: tetraphenylporphyrin chromium(III) tetraphenylporphyrin
iodosylbenzene chromium(IV) tetraphenylporphyrin