

双核金属卟啉的合成及其对细胞色素 P-450 的模拟

Ⅲ. μ -氧-双(四苯基卟啉铁(Ⅲ))衍生物的合成及光谱特征

郭灿城 雷裕武 张 尚

(湖南师范大学化学系, 长沙 410006)

关键词: μ -氧-双(卟啉铁(Ⅲ)) 合成 光谱

μ -氧-双(四苯基卟啉铁(Ⅲ)), $[\text{TPPFc}^{\text{III}}]_2\text{O}$, 是一个具有生物活性的化合物⁽¹⁾, 它可由氯化四苯基卟啉铁(Ⅲ) ($\text{TPPFc}^{\text{III}}\text{Cl}$) 与浓 NaOH 剧烈搅拌⁽²⁾ 或通过中性 Al_2O_3 色谱柱反应⁽³⁾ 制得。前一方法由于金属离子脱落而影响产物纯度并使产率降低。我们采用后一方法由取代单卟啉铁(Ⅲ) ($\text{TXPPFc}^{\text{III}}\text{Cl}$) 合成了 14 种取代 μ -氧-双(卟啉铁(Ⅲ)) ($[\text{TXPPFc}^{\text{III}}]_2\text{O}$, 图 1), 并研究了它们的生物活性。本文报道这些 μ -氧-双(卟啉铁(Ⅲ)) 的合成和光谱特征。

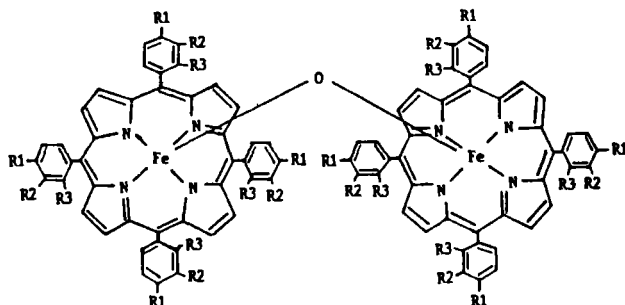
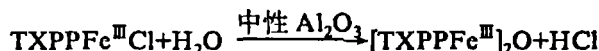
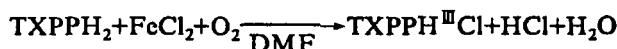
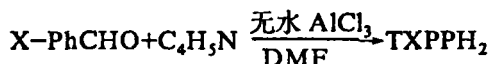


图 1 14 种 $[\text{TXPPFc}^{\text{III}}]_2\text{O}$ 的分子结构式

Fig.1 Structures of 14 kinds of $[\text{TXPPFc}^{\text{III}}]_2\text{O}$

- | | | |
|--|--|---|
| 1. $\text{R}_1 = \text{R}_2 = \text{R}_3 = \text{H}$ | 2. $\text{R}_1 = \text{CH}_3, \text{R}_2 = \text{R}_3 = \text{H}$ | 3. $\text{R}_1 = \text{Cl}, \text{R}_2 = \text{R}_3 = \text{H}$ |
| 4. $\text{R}_1 = i\text{-C}_3\text{H}_7, \text{R}_2 = \text{R}_3 = \text{H}$ | 5. $\text{R}_1 = \text{F}, \text{R}_2 = \text{R}_3 = \text{H}$ | 6. $\text{R}_1 = \text{Br}, \text{R}_2 = \text{R}_3 = \text{H}$ |
| 7. $\text{R}_1 = \text{I}, \text{R}_2 = \text{R}_3 = \text{H}$ | 8. $\text{R}_1 = \text{H}, \text{R}_2 = \text{F}, \text{R}_3 = \text{H}$ | 9. $\text{R}_1 = \text{H}, \text{R}_2 = \text{Cl}, \text{R}_3 = \text{H}$ |
| 10. $\text{R}_1 = \text{H}, \text{R}_2 = \text{Br}, \text{R}_3 = \text{H}$ | 11. $\text{R}_1 = \text{H}, \text{R}_2 = \text{CH}_3, \text{R}_3 = \text{H}$ | 12. $\text{R}_1 = \text{R}_2 = \text{H}, \text{R}_3 = \text{F}$ |
| 13. $\text{R}_1 = \text{R}_2 = \text{H}, \text{R}_3 = \text{Cl}$ | 14. $\text{R}_1 = \text{R}_2 = \text{H}, \text{R}_3 = \text{Br}$ | |

取代单卟啉铁(Ⅲ) ($\text{TXPPFc}^{\text{III}}\text{Cl}$) 由取代苯甲醛与吡咯在无水 AlCl_3 催化下缩合⁽⁴⁾, 然后与 FeCl_2 反应而合成。整个反应过程可表示如下:



用中性 Al_2O_3 色谱柱制备 $[\text{TXPPFe}^{\text{III}}]_2\text{O}$ 的方法我们已经报道⁽³⁾, 但制备 $[\text{TXPPFe}^{\text{III}}]_2\text{O}$ 的方法还未见文献报道. 化合物 4-14 为未见报道的新化合物. 它们的结构均由元素分析、红外光谱和紫外光谱证实.

实 验

一. 仪器与试剂 美国 PE L-17 UV-Vis 分光光度计; 美国 PE 2400 型元素分析仪; 美国 PE783 红外光谱仪. 中性 Al_2O_3 在 100°C 烘 5 小时后使用. 其他试剂除特别说明外, 均为市售分析纯试剂, 未作进一步处理. TXPPH_2 , $\text{TXPPFe}^{\text{III}}\text{Cl}$ 分别按文献方法^(4,5) 合成, 其结构由元素分析, 红外光谱和紫外光谱证实.

二. $[\text{TXPPFe}^{\text{III}}]_2\text{O}$ 合成 将 2 克 $\text{TXPPFe}^{\text{III}}\text{Cl}$ 的苯溶液通过湿法填充有 500 克 Al_2O_3 的色谱柱中, 用含 5% $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 的苯作淋洗液. 流出液真空旋转蒸发至干. 重复上述过程一次. 产物用 HPLC 或 IR 检测. 如果在 HPLC 中, 具有 $\text{TXPPFe}^{\text{III}}\text{Cl}$ 保留时间的组分全部消失 (色谱条件见文献[3]); 或在 IR 中, 380cm^{-1} 处的 $\nu_{\text{Fe-Cl}}$ 吸收全部消失, 则表明反应物已转化完全. 否则, 再重复上述过程一次. 14 种 $[\text{TXPPFe}^{\text{III}}]_2\text{O}$ 的元素分析、IR 和 UV-Vis 测试数据见表 1.

表 1 $[\text{TXPPFe}^{\text{III}}]_2\text{O}$ 的元素分析、紫外和红外光谱数据

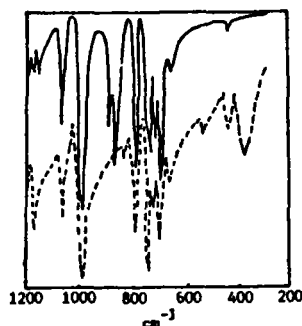
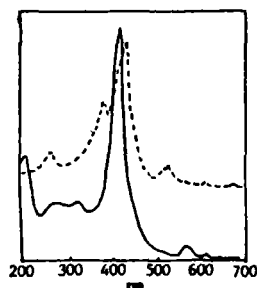
Table 1 Data of Elemental Analyses, λ_{max} and $\nu_{\text{Fe-O-Fe}}$ of $[\text{TXPPFe}^{\text{III}}]_2\text{O}$

com- pound No.	elemental analyses						λ_{max} benzene / nm	$\nu_{\text{Fe-O-Fe}} / \text{cm}^{-1}$
	C		H		N			
	found	calcd.	found	calcd.	found	calcd.		
1	78.09	78.11	4.23	4.17	8.05	8.28	407.6, 570.0, 611.2	870, 895
2	78.23	78.68	4.86	4.95	7.66	7.68	409.2, 572.8, 612.8	870, 895
3	64.73	64.90	2.88	2.97	7.11	6.88	408.0, 570.8, 611.2	870, 895
4	79.27	79.61	6.25	6.20	6.64	6.63	409.6, 572.4, 613.6	870, 895
5	69.81	70.58	2.95	3.21	7.74	7.49	408.0, 570.0, 610.8	875, 895
6*	52.83	53.26	2.08	2.44	5.35	5.65		872, 893
7*	45.13	44.76	2.26	2.03	4.95	4.77		878, 890
8	70.01	70.58	2.95	3.21	7.61	7.49	405.6, 568.4, 607.2	880, 905
9	64.52	64.90	2.78	2.97	7.03	6.88	407.6, 568.8, 608.8	880, 910
10	52.95	53.26	2.13	2.44	6.02	5.65	408.0, 569.4, 611.4	880, 910
11	78.33	78.68	4.85	4.95	7.68	7.68	406.4, 570.4, 610.4	885, 920
12	71.02	70.58	3.15	3.21	7.63	7.49	410.5, 571.3, 610.8	870, 895
13	64.35	64.90	3.13	2.97	7.05	6.88	409.7, 569.9	870, 894
14	52.45	53.26	2.05	2.44	5.35	5.65	420.9, 572.3	868, 893

* insoluble in benzene

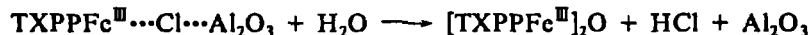
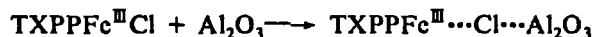
结 果 与 讨 论

一. $[\text{TXPPFe}^{\text{III}}]_2\text{O}$ 的光谱特征 $[\text{TXPPFe}^{\text{III}}]_2\text{O}$ 的 IR 和 UV-Vis 分别见图 2 和图 3. 与相对应的 $\text{TXPPFe}^{\text{III}}\text{Cl}$ 比较, $[\text{TXPPFe}^{\text{III}}]_2\text{O}$ 的红外光谱在 870 和 895cm^{-1} 多两个明显的特征吸收, 它们由 Fe-O-Fe 伸缩振动所引起.

图2 [TXPPFe^{III}]₂O 的 IR(KBr)Fig.2 IR of [TXPPFe^{III}]₂O(KBr)—[TXPPFe^{III}]₂O; ---TXPPFe^{III}Cl图3 [TXPPFe^{III}]₂O 的可见-紫外光谱(CH₂Cl₂)Fig.3 UV-Vis spectra of [TXPPFe^{III}]₂O in CH₂Cl₂—[TXPPFe^{III}]₂O; ---TXPPFe^{III}Cl

化合物 1-14 的 IR 分析表明, 卟啉环的苯基上取代基的变化对这一吸收影响不大。在紫外可见光谱的 410-420nm 范围内, [TXPPFe^{III}]₂O 的 Soret 吸收比相应的 TXPPFe^{III}Cl 紫移约 5nm, 并且 [TXPPFe^{III}]₂O 在 380nm 附近无特征吸收, 而相应的 TXPPFe^{III}Cl 在这一区域有一个较强的特征吸收。[TXPPFe^{III}]₂O 和 TXPPFe^{III}Cl 中的 Fe 原子都为 *d*⁵ 构型, TXPPFe^{III}Cl 在室温下的 ESR 谱表现出明显的高自旋 *d*⁵ 特征, 而 [TXPPFe^{III}]₂O 则没有观察到 ESR 讯号⁽¹⁾, 这是两个 Fe³⁺ 通过 O 桥呈反铁性偶合所致。这一现象为 [TXPPFe^{III}]₂O 的 μ -氧桥结构提供了进一步的证据。

二. TXPPFe^{III}Cl 在中性 Al₂O₃ 作用下的转化 [TXPPFe^{III}]₂O 在 Al₂O₃ 作用下形成的产率受 Al₂O₃ 表面吸水量的影响。实验表明, Al₂O₃ 含水量在 5-7% 时, [TXPPFe^{III}]₂O 的产率较高, Al₂O₃ 的含水量低于 5% 或高于 7% 都使 [TXPPFe^{III}]₂O 产率降低。如果将中性 Al₂O₃ 在 200℃ 烘烤 24 小时后使用, TXPPFe^{III}Cl 几乎不转化为 [TXPPFe^{III}]₂O, 而 TXPPFe^{III}Cl 与水剧烈搅拌 72 小时也未见 [TXPPFe^{III}]₂O 形成。这些事实表明, TXPPFe^{III}Cl 由于被 Al₂O₃ 表面吸附, Fe-Cl 的键作用力被削弱, 然后在水分子作用下转化为 [TXPPFe^{III}]₂O。这一过程可表示如下:



(HCl 可被 Al₂O₃ 吸附)。

参 考 文 献

- [1] 郭灿城、朱申杰、桂明德, 化学学报, 50(2), (1992).
[2] Fleischer, E.B., Srivastava, T.S., *J. Am. Chem. Soc.*, 91(9), 2403(1969).
[3] 郭灿城、朱申杰、桂明德, 化学试剂, 12(5), 270(1990).
[4] 郭灿城、何兴涛、邹纲要, 有机化学, 11(4), 414(1991).

STUDIES ON THE SYNTHESSES OF BIS-METALLOPORPHYRINS AND BIOMIMESIS FOR CYTOCHROME P-450

III. SYNTHESSES AND SPECTRAL CHARACTERIZATION OF μ -OXO BIS(PORPHYRINIRON(III)) DERIVANTS

Guo Cancheng Lei Yuwu Zhang Shang

(Department of Chemistry, Hunan Normal University, Changsha 410006)

14 kinds of μ -oxo bis(porphyriniron(III)) derivatives are synthesized by passing mono(porphyriniron(III)) derivatives through neutral alumina chromatographic column. 11 kinds of them are new compounds. Their constructions are characterized by elemental analysis, IR and UV-Vis. This synthetic method of μ -oxo bis(porphyriniron(III)) derivatives was not reported before.

Keywords: μ -oxo bis(porphyriniron(III)) synthesis spectrum