

研究简报

单取代色氨酸四苯基卟啉及其配合物的合成、 结构表征及催化性质研究

王静秋* 倪春林

(武汉大学化学系, 武昌 430072)

关键词: 色氨酸金属卟啉 合成 配合物 催化

模拟细胞色素 P-450 的活性中心金属卟啉及周围氨基酸残基的结构, 研究以其共轭大 π 电子体系和中心金属原子价改变为基础的金属卟啉的氧化还原性质, 以及中心金属对轴向配体的配位能力是当前人们感兴趣的课题^[1]。本文报道了 5-[(对-N-色氨酸丁氧基) 苯基]-10-15-20-三(对氯苯基) 卟啉及其铁、钴、锰配合物的合成、结构表征和对芳醛的催化氧化行为。

实 验 部 分

合成

1. 色氨酸四苯基卟啉(H₄L)的合成: 按文献^[2]先合成单对羟基卟啉(收率 4.2%), 再与 1,4-二溴丁烷反应得单对溴丁氧基四苯基卟啉(收率 60%), 取后者 0.8 g 溶解于 80 ml 无水苯后, 加 0.5 g L-色氨酸, 80 °C 下反应 24 h, 稍冷过滤, 沉淀用氯仿洗至滤液呈无色, 收集滤液旋转蒸发至干, 再溶于少量 CHCl₃ 中, 用活化过的中性氧化铝柱层析, CHCl₃ 淋洗, 收集第二色带, 蒸干得产品 H₄L, 收率 71%。

2. 配合物的合成: 在 50 ml DMF 中加 0.2 g H₄L 和 0.2 g MCl₂ (M = Fe, Mn), 60-70 °C 搅拌 4-5 h, 薄层监测, 冷却, 倒入 100 ml 含有碎冰的蒸馏水中, 搅拌使沉淀, 抽滤、水洗, 干燥后溶于 CHCl₃, 用活化的中性氧化铝柱层析, CHCl₃ 淋洗, 收集第一色带, 蒸去溶剂, 于 80 °C 真空干燥 4 h, 得色氨酸卟啉铁(1) 收率 69% 和色氨酸卟啉锰(3) 收率 62.5%; 在 N₂ 气保护下用醋酸钴代替 MCl₂, 类似条件合成色氨酸卟啉钴(2), 收率 85%。

结 果 与 讨 论

一. 结构表征

* 收稿日期: 1995-02-27。

* 通讯联系人。

第一作者: 王静秋, 女, 58 岁, 副教授。长期从事大环配合物合成等基础研究及无机化学应用研究。

表 1 列出了这些新配合物的元素分析结果, 实验值与计算值基本一致, 色氨酸卟啉配体与金属的组成比为 1 : 1。可见光谱中, H₂L 的 B 带在 421 nm, Q 带四峰随波长的增加而强度顺序减弱, 配合物 B 带分别紫移 3(1), 9(2), 54(3) nm, 各 Q 带变化很有特征, 配合物 2 在 435、528 nm, 1 在 510、573 nm, 而 3 分别为 407、480、584 和 620 nm, 其中除 435、510、407、480 nm 属电荷转移跃迁外, 均归属卟啉环的 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁^[3]。用 310 nm 紫外光激发, H₂L 在 648、455 nm 处呈现荧光, 归属于 $e_g(\pi^*) \rightarrow a_{1u}(\pi)$ 或 $a_{2u}(\pi)$ ^[4], 其配合物在 500、452(1)、645(2) 和 448、505(3) nm 有荧光发射。红外光谱中, H₂L 环内的 N-H 和氨基酸的特征吸收峰分别在 3315、966、3424、1729 cm^{-1} 处。配合物中 3315、966 cm^{-1} 环内的 N-H 的吸收峰消失, 而在 1000 cm^{-1} 附近出现强的吸收峰, 卟啉环骨架振动谱带分别向高频移动 7-22 个波数。1 的拉曼光谱, 与 Burke^[5]报道的 FeTPPCl 相似, 仅 $\nu_{\text{Ca-N}}$ 向高频移动 14 cm^{-1} , 这可能是色氨酸中的 N 与中心离子发生轴向配位的影响。配合物 2 和 3 出现两个 $\nu_{\text{Ca-N}}$ 峰, 即又出现了 1 个 B_{1g} 带, 是四苯基钴、锰卟啉衍生物的特征^[6]。

表 1 元素分析

Table 1 Elemental Analysis

		found (calcd.) %			
		C	H	N	M
H ₂ L		71.31 (71.48)	4.96 (4.47)	8.36 (8.48)	
1		65.81 (65.57)	3.21 (3.92)	7.05 (7.78)	5.32 (5.17)
2		68.08 (67.80)	3.73 (4.05)	7.29 (8.04)	5.32 (5.17)
3		66.10 (65.63)	3.20 (3.92)	6.87 (7.78)	5.54 (5.09)

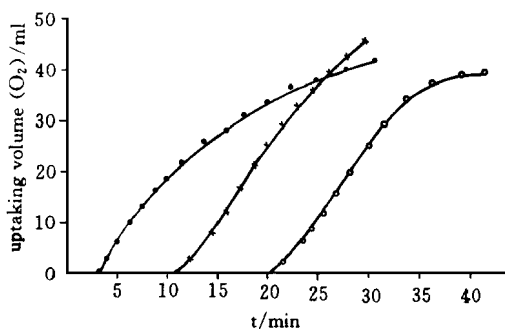


图 1 配合物 1-3 对苯甲醛的氧化吸氧曲线

Fig 1 Oxidation of phenyl aldehyde in the presence of complexes

[1-3] = $1.4 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$;[phenyl aldehyde] = 0.7 mol/L ;

solvent: benzene, 30 °C; (x) 1; (*) 2; (°) 3

二. 催化性质

三种配合物对苯甲醛氧化过程的吸氧曲线(图 1), 看出催化体系经一诱导期后吸氧明显加速, 最高吸氧速度 (ml/min) 三者比较相近, 为 3.4(1, 3)、3.3(2), 反应诱导期 (min) 按 $3(20.5) > 1(10.5) > 2(2.9)$ 递减。同样条件自由卟啉和空白实验没有对氧的吸收能力; 不同浓度的配合物 1 对苯甲醛氧化实验表明, 反应体系中 1 的浓度越大, 反应诱导期越长, 最高吸氧速度越快(吸氧曲线见图 2); 溶剂对反应诱导期的影响是乙酸乙酯(46) > 环己烷(28.5) > 苯(10.5), 强极性溶剂如 DMF 24 h 都不反应。反应诱导期还随温度的升高而缩短: 8.5 (137)、20.5 (51)、30 (10.5)。底物苯环上不同取代基团的影响也很明显, 对氯

苯甲醛的氧化反应没有诱导期, 而对羟基或对甲氧基苯甲醛的氧化反应在 30 °C 进行 24 h 均观测不到氧的吸收, 这些结果与前文^[7]讨论的情况基本一致。

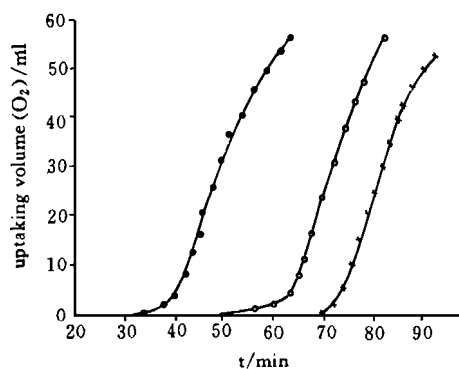


图 2 浓度对苯甲醛氧化反应的影响

Fig 2 Effect of concentration

[1] [phenyl aldehyde]:

(•) 1 10000; (°) 1 5000;

(×) 1 2500, 21.5

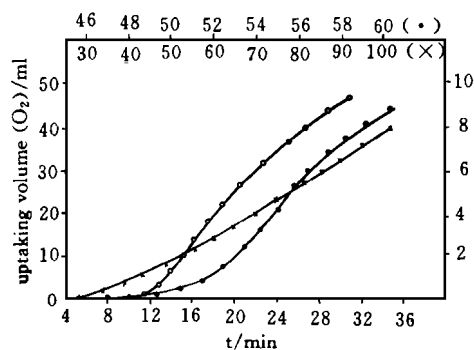


图 3 溶剂的影响

Fig 3 Effect of solvent

(°)benzene; (•)ethyl acetate;

(×)cyclohexane

参 考 文 献

- [1] 吴 越, 叶兴凯, 化学学报, **1**, 4(1988).
 [2] 黄素秋, 高等学校化学学报, **4**(3), 381(1983).
 [3] Boucher, L. J., *J. Am. Chem. Soc.*, **92**, 2725(1970).
 [4] Smith, T. D., Pilbrow, J. R., *Coord. Chem. Rev.*, **39**, 295(1981).
 [5] Boucher, L. J. et al, *J. Am. Chem. Soc.*, **89**, 1340(1967).
 [6] Burke, J. M. et al, *J. Am. Chem. Soc.*, **100**, 6077(1978).
 [7] 倪春林, 王静秋, 贾密英, 秦子斌, 无机化学学报, **10**(3), 317(1994)

SYNTHESIS, CHARACTERIZATION AND CATALYTIC PROPERTIES OF MONOSUBSTITUTED TRYPTOPHANE TETRAPHENYL PORPHYRIN AND ITS COMPLEXES

Wang Jingqiu Ni Chunlin

(Department of Chemistry, Wuhan University, Wuhan 430072)

A *meso*-5-[(*p*-N-tryptophane butoxyl) phenyl]-10, 15, 20-tri(*p*-chlorophenyl) porphyrin (H₂L) and its complexes ML (Cl) [M = Fe(1), Co(2) and Mn(3)] were synthesized and characterized by elemental analysis, IR, UV-vis, Raman and fluorescence spectra. The oxidation of aromatic aldehydes with O₂ has been investigated in the presence of complexes. The oxygen uptake volume of ML (Cl) during the course of the reaction was measured. It was observed the complexes 1-3 can all catalyze the oxidation aromatic aldehydes, while H₂L is inactive. The O₂ maximum uptaking rates are 3.4, 3.3 and 3.4 (ml/min) respectively. In addition it was studied that the effect of tryptophane metalloporphyrin concentration, temperature, solvent and substrate on oxidation of aromatic aldehydes.

Keywords: tryptophane metalloporphyrin synthesis complex catalytic