

研究简报

5-(4-丙氨酸丁氧苯基)-10, 15, 20-三苯基卟啉 及其配合物的合成和性质

倪春林*

王静秋 秦子斌

(湖北三峡师范学院化学系, 宜昌 443000) (武汉大学化学系, 武汉 430072)

本文首次合成了一种新型的单取代的丙氨酸四苯基卟啉, 5-(4-丙氨酸丁氧苯基)-10, 15, 20-三苯基卟啉(H_2L), 及其 $Co()$ 、 $Cu()$ 、 $Zn()$ 配合物(CoL 、 CuL 、 ZnL), 用元素分析、电子光谱、红外光谱、荧光光谱和激光拉曼光谱进行表征。研究了 ML 存在下, 用氧气氧化芳醛的过程, 测定了反应体系的吸氧动力学曲线, 研究了氧化过程金属卟啉可见光谱变化以及底物和金属卟啉浓度对反应的影响。结果表明, CoL 能加速芳醛氧化反应, 最大吸氧速率随 CoL 浓度的增加而增大, 但反应诱导期随 CoL 浓度增大而延长。

关键词: 丙氨酸卟啉 配合物 合成 光谱 催化氧化

取代氨基酸四苯基卟啉配合物由于更接近天然卟啉配合物, 具有特殊的化学性质和生物功能, 越来越引起人们的极大兴趣^[1,2]。我们曾合成了单取代苯丙氨酸、色氨酸、酪氨酸、谷氨酸和缬氨酸四苯基卟啉及其铁()、钴()、锰()配合物, 并对其催化氧化芳醛的性质进行了详细研究^[3,4]。本文又报道了新配体 5-(4-丙氨酸丁氧苯基)-10, 15, 20-三苯基卟啉及其钴()、铜()、锌()配合物的合成, 通过元素分析, 电子光谱、红外光谱、荧光光谱和激光拉曼光谱表征了它们的结构, 研究了苯溶液中 $ML(M = Co()、Cu()、Zn())$ 催化氧化芳醛的反应。

实 验 部 分

1 试剂和仪器 L-丙氨酸为生化试剂, DMF 、 $CHCl_3$ 、 $M(Ac)_2(M = Co()、Cu()、Zn())$ 、苯等均为 AR 级, DMF 使用前经 K_2CO_3 干燥处理。C、H、N 用 PE-240C 元素分析仪测定, 金属含量用 EDTA 滴定; 电子吸收光谱采用 UV-260 型分光光度计; 红外光谱用 Nicolet 170SX 型 FT 红外光谱仪测定, KBr 压片; 荧光光谱用岛津 FR-540 型荧光光谱仪, 所用溶剂 ($CHCl_3$) 经荧光预检测, 对样品的荧光结果无干扰。激光拉曼光谱用 U-1000 型激光拉曼光谱仪测量。

收稿日期: 1995-10-30。

湖北省教委自然科学基金资助项目。

* 通讯联系人。

第一作者: 倪春林, 男, 32 岁, 讲师; 研究方向: 配位化学。

2 合成

2.1 H₂L 的合成 按文献^[5]合成 5-(4-溴丁氧基苯基)-10, 15, 20-三苯基卟啉, 再溶于无水苯中, 加入新灼烧的 K₂CO₃ 粉末, 经 NaOH 干燥过的三乙胺和稍过量的 L-丙氨酸, 在 80 °C 下反应 24 h 经水洗、抽滤、活化的中性 Al₂O₃ 柱层析、CHCl₃-C₂H₅OH 重结晶得 H₂L 紫色晶体, 产率为 82%。

2.2 配合物的合成 在溶有 H₂L 的 DMF 中, 加入 M(Ac)₂(M = Co(), Cu(), Zn()), N₂ 保护、回流、薄板监测、反应完全后倒入冰水中, 过滤、水洗、干燥后溶于 CHCl₃, 用活化的 Al₂O₃ 柱层析、CHCl₃ 淋洗、收集第一色带, 旋转蒸发至干, 真空干燥得相应的配合物, 产率分别为: CoL 84%, CuL 86%, ZnL 90%。

3 催化实验 反应装置与文献^[2]相同, 实验在常压下进行, 未特别注明反应条件时, 催化剂用量: 2.8×10^{-4} mol/L, 底物: 0.7 mol/L, 反应温度 30 °C, 溶剂: 10 ml 苯。

结果与讨论

1 配体和配合物的组成及电子吸收光谱

从表 1 可知, 配体 H₂L 的组成符合化学式 C₅₁H₄₃O₃N₅, ML 的组成符合 [M(C₅₁H₄₁O₃N₅)] (M = Co(), Cu(), Zn())。从电子吸收光谱数据中可以看出, H₂L 的电子光谱是 $\pi-\pi^*$ 跃迁产生的^[6], 由于氨基酸取代基的影响, H₂L 较 TPP 的 Soret 带红移了 7nm。形成配合物后, CoL 和 CuL 的 Soret 带紫移 3-5 nm, ZnL 的红移 6 nm, Q₁、Q₂ 和 Q₃ 带消失, Q₄ 带紫移了 12-24 nm, 这是取代四苯基金属卟啉衍生物的特点。

表 1 配体和配合物的元素分析(%) 和电子吸收光谱 λ_{max} (nm)

Table 1 Elemental Analysis(%) and Electronic Absorption Spectra of H₂L and ML, λ_{max} (nm)

compd	C	H	N	M	Soret	Q ₁	Q ₂	Q ₃	Q ₄
H ₂ L	78.90(79.15)	5.68(5.60)	9.13(9.05)	-	421	518	552	594	648
CoL	73.54(73.73)	5.01(4.97)	8.69(8.43)	7.54(7.09)	418		528		
CuL	73.58(73.30)	5.10(4.95)	8.42(8.38)	7.24(7.60)	416		540		
ZnL	73.05(73.16)	5.20(4.93)	8.12(8.36)	7.44(7.81)	427		546		

2 红外光谱和荧光光谱

表 2 可看出, 配体 H₂L 与 TPP 比较, IR 中出现了 1730, 3378cm⁻¹ 两个吸收峰, 表明单取代氨基酸卟啉的形成。金属离子嵌入卟啉后, 3315, 966 cm⁻¹ 处的峰消失, 而在 1000 cm⁻¹ 左右出现了一个强的吸收峰, 这是由于卟啉环变形振动增强的结果^[7]。与 M-N 键相连的 C-N 键的 $\nu_{\text{C-N}}$ 由 1471 cm⁻¹ 间高频方向移动了 11-14 cm⁻¹, CoL 中由于取代基氨基酸中羰基与中心钴配位^[8], $\nu_{\text{C=O}}$ 向低频方向移动了 43 cm⁻¹。在室温和 310 nm 光激发下, CHCl₃ 中配体及配合物在 350-480 nm 波长范围内出现了 2-3 个荧光发射带(如表 2), 归属于 LL CT 带, d-d^{*} 跃迁影响很小^[9]。

表2 配体和配合物的红外光谱(cm^{-1})和荧光光谱 λ_{max} (nm)Table 2 Infrared Absorption Bands(cm^{-1}) and Fluorescent Spectra λ_{max} (nm) of H_2L and ML

compd	$\nu_{\text{N-H}}$	$\nu_{\text{C=O}}$	$\nu_{\text{C-N}}$	$\nu_{\text{M-N}}$	$\delta_{\text{N-H}}$	$\gamma_{\text{C-H}}$	λ_{ex}	λ_{em}
H_2L	3378m 3315m	1730s	1471m	-	966m	2924w	261	364 464
CoL	3372m -	1687s	1485m	1001s	-	2924w	260	368 470
CuL	3376m -	1729s	1482m	1000s	-	2923w	261	365 462
ZnL	3381m -	1731s	1487m	998s	-	2923w	283	366 390 560

3 激光拉曼光谱

由表3得知,三种新的配合物在 $1592\text{--}1594\text{ cm}^{-1}$, $1019\text{--}1034\text{ cm}^{-1}$, $1001\text{--}1008\text{ cm}^{-1}$ 和 $878\text{--}888\text{ cm}^{-1}$ 处出现了苯环的振动带,在 $1554\text{--}1570\text{ cm}^{-1}$, $1492\text{--}1500\text{ cm}^{-1}$, $1230\text{--}1244\text{ cm}^{-1}$, $1070\text{--}1075\text{ cm}^{-1}$, $610\text{--}642\text{ cm}^{-1}$, $374\text{--}391\text{ cm}^{-1}$ 处出现了吡啶环特征振动带。此外, CuL 和 ZnL 分别在 1361 cm^{-1} 和 1354 cm^{-1} 出现了铜吡啶和锌吡啶的特征带^[10]。由于取代基中氨基酸的羰基与中心钴配位, CoL 除了在 1372 cm^{-1} 处出现特征峰外还在 1352 cm^{-1} 处出现了一个新峰,这与红外光谱所得结果一致。

表3 配合物的激光拉曼光谱(cm^{-1})Table 3 Frequencies (cm^{-1}) of Raman Bands of ML

CoL			CuL			ZnL		
1593	1570	1500	1594	1564	1498	1592	1554	1492
1372	1352	1244	1361	-	1230	1354	-	1234
1070	1034	1008	1075	1019	1004	1070	1022	1001
888	642	382	878	610	391	882	620	374

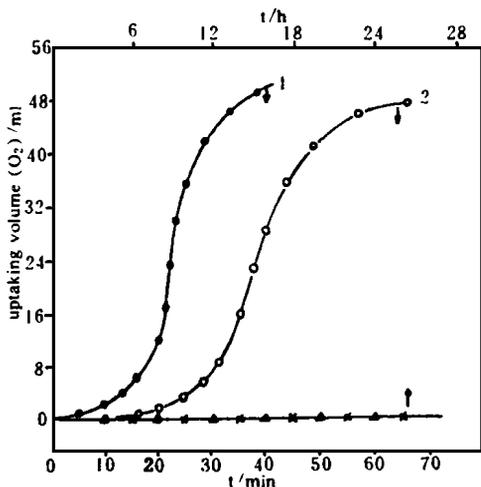


图1 ML 存在下芳醛的氧化

Fig. 1 Oxidation of aromatic aldehydes in the presence of ML ($\text{M} = \text{Co}(\bullet), \text{Cu}(\circ), \text{Zn}(\blacksquare)$); substrate: benzaldehyde (\bullet) *p*-chlorobenzaldehyde (\circ)

4 H_2L 和 ML 的催化性质

在苯溶剂中测定了 H_2L 和 ML ($\text{M} = \text{Co}(\bullet), \text{Cu}(\circ), \text{Zn}(\blacksquare)$) 存在下, 芳醛氧化过程。实验结果表明, 除 CoL 外, H_2L 、CuL、ZnL 及空白对照实验中, 24h 未观察到溶液颜色的改变和对氧的吸收。图1 吸氧曲线可以看到, 实验条件下, CoL 催化氧化苯甲醛的最大吸氧速度为 3.4 ml/min , 反应诱导期为 12 min (曲线2)。

我们在不同的反应时间取样测定电子光谱得到了如图2的电子光谱变化图, 随着反应的进行, CoL 的 Soret 带和 Q 带的强度明显下降最后消失。这与文献报道的结果一致^[11], 但从变化时间上看, CoL 较文献报道的 CoTPP 的反应变化时间快得多。以对氯苯甲醛代替苯甲醛进行实验发现, 对氯苯甲醛催化氧化无明显诱导期(曲线1), 其氧化比苯甲醛快, 这是对位氯原子的诱导效应促使生成的活性中间体

稳定性增加的结果^[2]。

在苯溶剂中测定不同 CoL 浓度对反应的诱导期和最大吸氧速率, 结果表明, 当 [CoL] [苯甲醛] = 1 5000; 1 2500; 1 1000 和 1 500 时, 反应诱导期 (min) 分别为 4; 12; 20 和 60, 而最大吸氧速率 (ml/min) 相应为 2.8; 3.4; 5.4 和 7.2, 即随反应体系中 CoL 浓度的增大, 反应诱导期延长, 吸氧速率变快。这是因为金属卟啉 CoL 浓度愈大, 对反应的抑制作用愈强, 卟啉环破坏后, 形成的新催化活性种浓度愈大, 对反应催化愈强^[11]。

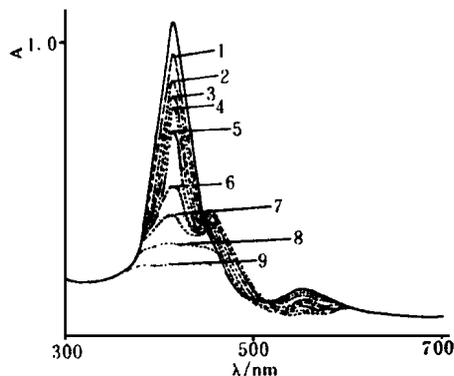


图2 苯甲醛氧化 CoL 电子光谱的变化

Fig. 2 Changes in the electronic spectra of CoL in the oxidation of benzaldehyde; the reaction time: 1. 15 min, 2. 25 min, 3. 45 min, 4. 55 min, 5. 65 min, 6. 80 min, 7. 100 min, 8. 120 min, 9. 140 min

参 考 文 献

- [1] Tetreau, C., *J. Chem. Soc., Chem. Comm.*, 1805(1989).
- [2] 倪春林、王静秋、贾密英等, *无机化学学报*, **10**(3), 317(1994).
- [3] 王静林、倪春林、贾密英等, 第四届全国无机化学学术讨论会论文摘要集, B-1-203, 024, 174(1992).
- [4] 王静秋、贾密英、倪春林等, 第六届全国大环化合物学术讨论会论文摘要集, F11-F14, 208(1992).
- [5] 黄素秋、张克凌、陈敏东等, *有机化学*, **9**, 321(1989).
- [6] Gouterman, M., *J. Chem. Phys.*, **30**, 3159(1959).
- [7] 胡翠娥、陈琼、任建国等, *武汉大学学报(自然科学版)*, **3**, 75(1988).
- [8] 黄素秋、刘德伟、姜仁慈等, *药化学报*, **24**(11), 817(1989).
- [9] 王静秋、贾密英、杨爱群等, *无机化学学报*, **10**(2), 139(1994).
- [10] Hirohito, Y., Masaya, N., Koichi, I., *Chem. Letters*, 1397(1982).
- [11] 王先云、王柔、李广年等, *化学学报*, **45**, 780(1987).

SYNTHESIS AND PROPERTIES OF 5-(4-ALANINE BUTOXYPHENYL)-10, 15, 20-TRIPHENYLPORPHYRIN AND ITS COMPLEXES

Ni Chunlin

(Department of Chemistry, Hubei Sanxia Teachers College, Yichang 443000)

Wang Jingqiu Qin Zibin

(Department of Chemistry, Wuhan University, Wuhan 430072)

A new monosubstituted alanine tetraphenylporphyrin, 5-(4-alanine butoxyphenyl)-10, 15, 20-triphenyl porphyrin (H_2L) and its $Co()$ 、 $Cu()$ 、 $Zn()$ complexes have been synthesized. Their structures are characterized by elemental analysis, UV, IR, fluorescent spectrum and resonance Raman spectra. The oxidation of aromatic aldehydes with molecular oxygen has been investigated. The oxygen uptaking and changes in the electronic spectra of ML during the course of the reaction are measured. On the other hand the effect of ML concentration and substrate on oxidation reaction is studied. The results show that CoL can catalyze the oxidation of aromatic aldehydes, the oxygen maximum uptaking rates gradually increases and the induction period decreases with respectively increase of CoL concentration.

Keywords: **alanine porphyrin** **complex** **synthesis** **spectra** **catalytic oxidation**