

①9 344-346

第3期
1997年9月无机化学学报
JOURNAL OF INORGANIC CHEMISTRYVol. 13, No. 3
Sept., 1997

研究简报

以氨基酸酯为轴向配体的铁、锰卟啉配合物
的合成及表征穆林静^{*} 邱晓航[✓] 周永洽 黄杰生 申泮文

(南开大学化学系, 天津 300071)

轴向配位

配合物

关键词: 铁卟啉 锰卟啉 氨基酸酯 合成 表征

氨基酸酯是一类最基本的生物分子,有广泛形成配合物的能力。研究发现,二价锌卟啉可识别氨基酸酯,三价的铈卟啉可与氨基酸的氨基、羧基作用^[1,2]。研究中还发现,制约 P₄₅₀ 酶催化活性的因素,主要取决于与之邻近的配体,末端的氨基酸残基和蛋白质本身^[3]。因此合成轴向为氨基酸酯的铁、锰卟啉配合物对进一步了解 P₄₅₀ 酶具有一定意义。

1 实验部分

1.1 主要仪器及试剂

用 Shimadzu UV-240 型紫外可见分光光度计测定样品的紫外可见吸收光谱;用 Yanaco CHN CORDER MT-3 型自动元素分析仪测定样品中碳、氢、氮的含量;用 Nicolet FT-5DX 型红外光谱仪测定样品的红外光谱(KBr 压片);用日本 JES-FEIXG 型电子自旋共振波谱仪记录样品的 ESR 信号。

四苯基卟啉(H₂TPP)、三价铁、锰卟啉 Fe(TPP)Cl 和 Mn(TPP)Cl 参考文献^[4,5]合成。甘氨酸甲酯(Gly-DMe) β -丙氨酸甲酯(β -Ala-OMe)和缬氨酸甲酯(Val-OMe)盐酸盐按文献方法合成^[6],使用的所有液体试剂均为分析纯且经过蒸馏处理。

1.2 铁、锰卟啉氨基酸甲酯配合物的合成

采用 Schlenk 真空系统,在氮气氛下,加入 200 mg Fe(TPP)Cl 于 60 ml CH₂Cl₂ 和 40 ml CH₃OH 的混合液中,磁力搅拌并控制温度为 30~35 C,加入 5 mg 甘氨酸甲酯盐酸盐和 100 mg NaBH₄,继续搅拌 2 hr,蒸出 CH₂Cl₂。反应液冷至室温后,收集紫红色沉淀 (TPP)Fe(GlyOMe)₂ 并用氮气饱和的甲醇和二氯甲烷重结晶,产率为 86%。元素分析(%)实验值:C:70.45,H:5.17,N:9.99;理论值:C:70.92,H:4.96,N:9.93。同法可得到 (TPP)Fe(β -Ala-OMe)₂,元素分析(%)实验值:C:70.86,H:5.42,N:9.51;理论值:C:71.39,H:5.26,N:9.61。产率为 74%。但未得到相应缬氨酸甲酯的铁卟啉配合物。

收稿日期:1996-08-28。 收修改稿日期:1997-01-02。

天津市 21 世纪青年基金资助课题。

* 通讯联系人。

第一作者:穆林静,女,28岁,博士;研究方向:无机合成。

采用同法只得到了紫色晶状锰卟啉甘氨酸甲酯配合物,产率为 82%。元素分析(%)实验值:C;73.98,H;4.73,N;8.54;理论值:C;74.60,H;4.63,N;9.26。

2 结果与讨论

图 1 给出了合成的铁、锰卟啉氨基酸甲酯配合物在 CHCl_3 中的电子吸收谱图。由图 1 可知,它们的 Soret、 α 、 β 谱带分别为 $\lambda(\lg \epsilon)$: 427 nm(5.23), 564(3.98), 527(4.38) 和 440(5.07), 590(4.03), 560(4.09)。上述谱带可归属为 $a_{1g}, a_{2g} \rightarrow e_g^*$ ($\pi \rightarrow \pi^*$) 的跃迁。它们的电子吸收光谱分别与已知的其它低自旋六配位和高自旋五配位的二价金属卟啉的谱图相似^[7,8]。根据 Buchler 等的观点^[9],可以认为二价铁卟啉的电子吸收光谱为 Hypso 光谱;二价锰卟啉的电子吸收光谱为准 Normal 光谱。

表 1 给出了合成的铁、锰卟啉配合物的红外光谱(IR)数据。由表 1 可知,甘氨酸甲酯与铁、锰卟啉配位时,得到锰卟啉 N—H 的伸缩振动频率比相应的铁卟啉的 $\nu_{\text{N-H}}$ 高 30 cm^{-1} 左右。说明二价铁卟啉较锰卟啉易与氨基酸酯形成稳定的配合物。配位键的形成,削弱了配体中 N—H 键的强度,故观察到的 $\nu_{\text{N-H}}$ 伸缩振动频率较自由的氨基酸酯的 $\nu_{\text{N-H}}$ 低。

表 1 新合成铁、锰卟啉的 IR 数据

Table 1 IR Data of Synthesized Iron and Manganese Porphyrins

complex	OSMB(cm^{-1})	$\nu_{\text{N-H}}$ (cm^{-1})	$\nu_{\text{C-O}}$ (cm^{-1})
(TPP)Mn(Gly-OMe)	1318, 990	3361, 3287	1737
(TPP)Fe(Gly-OMe) ₂	1343, 794	3326, 3271	1737
(TPP)Fe(β -Ala-OMe) ₂	1343, 793	3328, 3271	1729

铁卟啉的氧化态敏感带(OSMB)为 1343 cm^{-1} 和 794 cm^{-1} ,说明合成的铁卟啉为低自旋且氧化态为 +2^[10]。锰卟啉的 OSMB 与已知其它高自旋二价锰卟啉的氧化态敏感带相近^[11]。

在室温下测得的二价锰卟啉固体样品的 ESR 谱图表明,合成的锰卟啉的 g 因子只有两个, $g_{\perp} \approx 6$ 和 $g_{\parallel} \approx 2$,说明其配体场是轴对称的且有较大的零场分裂,所合成的二价锰卟啉为高自旋组态($s=5/2$),与上述电子吸收光谱和红外光谱得到的结论一致。

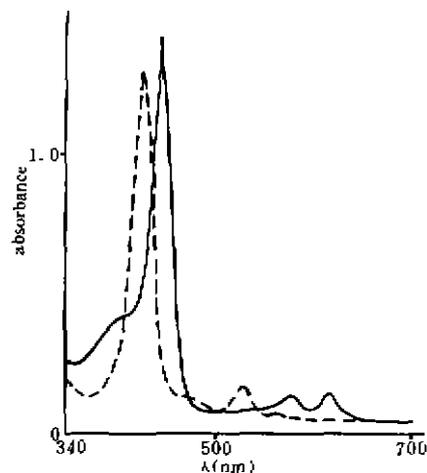


图 1 (TPP)Fe(Gly-OMe)₂ ($7.7 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$)---和 (TPP)Mn(Gly-OMe) ($1.2 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$)——在 CHCl_3 溶液中的电子吸收光谱图
Fig. 1 UV-Vis spectra of (TPP)Fe(Gly-OMe)₂ ($7.7 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$)--- and (TPP)Mn(Gly-OMe) ($1.2 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$)—— in CHCl_3 at room temperature

参 考 文 献

- [1] Yasuhisa Kuroda; Yusuke Kato; Hisanobu Ogoshi *J. Am. Chem. Soc.*, **1995**, **117**, 10950.
 [2] Yasuhisa Koyama; Atsushi Yamagishi; Hisanobu Ogoshi *J. Am. Chem. Soc.*, **1988**, **110**, 4076.
 [3] 王静秋、倪春林, 无机化学学报, **1996**, **12**, 85.
 [4] Adler, A. D.; Longu, F. R.; Kampas, F.; Kim, J. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **1970**, **32**, 2443.
 [5] Adler, A. D. *J. Org. Chem.*, **1967**, **32**, 476.
 [6] Applewhite, T. H.; Waite, H.; Niemann, C. *J. Am. Chem. Soc.*, **1958**, **80**, 1465.
 [7] Jones, R. D.; Summerville, D. A.; Basolo, F. *J. Am. Chem. Soc.*, **1978**, **100**, 4416.
 [8] Landrum, J. T.; Harano, K.; Reed, C. A. et al *J. Am. Chem. Soc.*, **1980**, **102**, 6729.
 [9] Buchler, J. W. *Struct. Bonding (Berlin)*, **1978**, **34**, 79.
 [10] Hiroki Oshio; Tomoharu Ama; Takeshi Watanabe et al *Spectrochimica Acta*, **1984**, **40A**, 863.
 [11] 卞林静, 博士学位论文, 南开大学, **1996**.

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF IRON AND MANGANESE PORPHYRIN COMPLEXES WITH AMINO-ACID-ESTERS AS AXIAL LIGAND

Mu Linjing Qiu Xiaohang Zhou Yongqia Huang Jiasheng Shen Panwen
 (Department of Chemistry, Nankai University, Tianjin, 300071)

The new six-coordinate complexes (TPP)Fe^{II}(Gly-OMe)₂(C₃₀H₄₂FeN₄O₄) and (TPP)Fe^{II}(β-Ala-OMe)₂(C₃₂H₄₀FeN₄O₄) where TPP = meso-tetraphenyl porphyrinate, Gly-OMe = glycine methyl ester, β-Ala-OMe = β-alanine methyl ester and five-coordinate complex (TPP)Mn^{II}(Gly-OMe)(C₂₇H₃₁MnN₃O₄) have been prepared by sodium borohydride method. These complexes were characterized by UV-Vis, IR, ESR, spectra and by elemental analysis. The synthesized divalent iron porphyrins are d⁶ low spin states and their UV-Vis spectra are Hypso type; while divalent manganese porphyrin is d⁵ high spin state and its UV-Vis spectrum is pseudo-Normal type.

Keywords: iron porphyrin manganese porphyrin amino acid ester synthesis
 characterization