

(13) 191-196

第2期
1997年6月无机化学学报
JOURNAL OF INORGANIC CHEMISTRYVol. 13, No. 2
June, 1997四-(对甘-缬二肽苯基)卟啉及其
过渡金属配合物的研究0614.711
0614.811

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)

本文以四-(对氨基苯基)卟啉和 N-氯乙酰缬氨酸为原料, 在 DMF 中首次合成了一种新型的含二肽基团的四苯基卟啉, 四-(对甘-缬二肽苯基)卟啉(H_2L), 及其 $Mn(II)$ 、 $Fe(II)$ 、 $Co(II)$ 、 $Ni(II)$ 、 $Cu(I)$ 、 $Zn(I)$ 配合物 $MnLCl$ 、 $FeLCl$ 、 CoL 、 NiL 、 CuL 、 ZnL 。用元素分析、红外光谱、电子光谱、荧光光谱、氢核磁共振谱和激光拉曼光谱进行了表征, 研究了这些新型配合物与含 N、S 碱的轴向加合性质。

取代四苯基 卟啉

锰 铁 钴 镍 铜

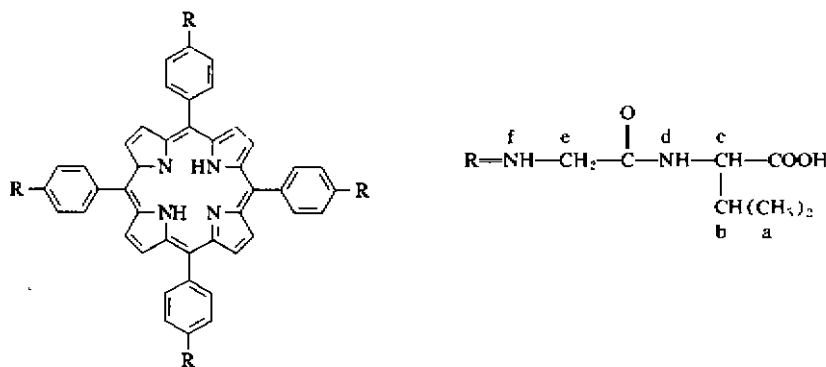
关键词: 四-(对甘-缬二肽苯基)卟啉
轴向配体

过渡金属配合物

光谱

锌

取代四苯基卟啉及其过渡金属配合物由于具有特殊的光电化学性质和磁学性质, 并且容易制备, 广泛用于化学、医学和生命科学等学科的许多领域^[1]。目前, 卟啉周边连有特殊功能基团的四苯基卟啉配合物的合成和应用研究已引起人们极大兴趣^[2,3]。但含有二肽基团的四苯基卟啉配合物的研究尚未见文献报道。本文合成了一种新型的四-(对甘-缬二肽苯基)卟啉(结构式如图 1)及其 $Mn(II)$ 、 $Fe(II)$ 、 $Co(II)$ 、 $Ni(II)$ 、 $Cu(I)$ 、 $Zn(II)$ 配合物, 用元素分析和化学分析确定了它们的组成, 由 IR、UV-Vis、FR、 1H NMR 和 Raman 光谱表征了它们的性质, 研究了 $MnLCl$ 、 $FeLCl$ 和 CoL 配合物与含 N、S 碱的轴向加合性质。

图 1 H_2L 的结构Fig. 1 Structure of H_2L

收稿日期: 1996-07-08。 收修改稿日期: 1996-12-09。

湖北省教委科学基金资助重点课题。

* 通讯联系人。

第一作者: 倪春林, 男, 32 岁, 讲师; 研究方向: 大环配合物的合成和性质研究。

1 实验部分

1.1 主要试剂

L-缬氨酸为生化试剂。对硝基苯甲醛为进口试剂。吡咯为化学纯,使用前重蒸。DMF、 CHCl_3 、 $\text{Co}(\text{Ac})_2$ 、 $\text{Cu}(\text{Ac})_2$ 、 $\text{Ni}(\text{Ac})_2$ 、 $\text{Zn}(\text{Ac})_2$ 、 FeCl_2 、 MnCl_2 均为 AR 级,其中 DMF 使用前经 K_2CO_3 干燥处理。

四-(对氨基)苯基卟啉和 N-氯乙酰缬氨酸分别按文献^[4,5]合成并提纯,并经元素分析和红外光谱所证实。

1.2 测试方法和仪器

金属含量用 EDTA 配位滴定,C、H、N 元素含量用 PE-2400 元素分析仪测定;红外光谱用美国 Nicolet 170 SX 型 IR 光谱仪测定,KBr 压片;电子光谱用日本岛津 UV-265 型分光光度计测定;氢核磁共振谱用 Varian XL-200 型核磁共振仪测定,TMS 为内标, CDCl_3 为溶剂;荧光光谱用岛津 FR-540 型荧光光谱仪测定;激光拉曼光谱用法国 U-1000 型仪测定。

1.3 配体的合成

将 1.0 mmol 四-(对氨基)苯基卟啉溶于 400 ml DMF 中,加入稍过量的 N-氯乙酰缬氨酸和少量 py 及新灼烧的 K_2CO_3 ,80 °C 下搅拌反应 12 h,经水洗,抽滤,干燥,粗产品溶于 CHCl_3 ,用中性 Al_2O_3 (200-300 目)柱层析, CHCl_3 淋洗,收集第二色带,蒸去溶剂, $\text{CH}_3\text{OH}-\text{CHCl}_3$ 重结晶得 H_2L 紫色晶体,产率 80%。

1.4 配合物的合成

在 50 ml DMF 中加入 0.1 mmol $\text{M}(\text{Ac})_2$ ($\text{M}=\text{Co}(\text{I})$ 、 $\text{Ni}(\text{I})$ 、 $\text{Cu}(\text{I})$ 、 $\text{Zn}(\text{I})$) 和 0.1 mmol H_2L , N_2 保护,加热回流,搅拌反应 4 h,薄层监测,反应完全后,冷却,倒入含有碎冰的蒸馏水中,过滤、水洗、干燥后粗产品溶于 CHCl_3 ,用活化的中性 Al_2O_3 柱层析, CHCl_3 淋洗,收集第一色带,蒸去溶剂,真空干燥得相应配合物,产率分别为 CoL 81%, NiL 74%, CuL 89%, ZnL 85%。用 MCl_2 ($\text{M}=\text{Fe}(\text{I})$ 、 $\text{Mn}(\text{I})$) 代替 $\text{M}(\text{Ac})_2$,类似条件合成 FeLCl 和 MnLCl ,产率分别为 54% 和 73%。

1.5 $\text{ML}(\text{Cl})$ 与有机碱反应电子光谱测定

向浓度为 1.2×10^{-5} mol/L 的 MnLCl 、 FeLCl 、 CoL 的 CHCl_3 溶液中分别加入过量的咪唑、吡啶和 1,4-苯并噻嗪后测定电子光谱。

2 结果与讨论

2.1 配体和配合物的组成和溶解性

元素分析结果(表 1)表明,配体的组成为 $\text{C}_{73}\text{H}_{78}\text{N}_{12}\text{O}_{12}$, CoL 、 NiL 、 CuL 、 ZnL 的组成符合化学式 $\text{MC}_{73}\text{H}_{78}\text{N}_{12}\text{O}_{12}$ ($\text{M}=\text{Co}(\text{I})$ 、 $\text{Ni}(\text{I})$ 、 $\text{Cu}(\text{I})$ 、 $\text{Zn}(\text{I})$), MnLCl 和 FeLCl 的组成多一个氯原子。配体及配合物易溶于 CHCl_3 、DMF、 CH_3CN 、 CH_2Cl_2 和苯,在无水 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 、 CH_3H 和丙酮中微溶,不溶于 CCl_4 。

表1 配体和配合物的元素分析结果(%),括号内为计算值

Table 1 Elemental Analysis of H_2L and Its Complexes

compound	C	H	N	M
H_2L	66.58(66.34)	6.24(6.03)	12.71(12.89)	—
MnLCl	62.43(62.13)	5.72(5.50)	12.10(12.08)	3.70(3.95)
FeLCl	61.88(62.09)	5.83(5.50)	11.94(12.07)	3.72(4.01)
CoL	63.20(63.57)	5.91(5.63)	12.21(12.35)	4.07(4.33)
NiL	63.12(63.58)	6.01(5.63)	12.01(12.36)	4.12(4.32)
CuL	63.54(63.35)	6.12(5.61)	11.97(12.31)	4.79(4.66)
ZnL	63.59(63.27)	6.10(5.60)	12.10(12.30)	4.98(4.77)

2.2 电子光谱

自由配体 H_2L 和六种配合物在 $CHCl_3$ 中的电子光谱数据列于表2。可以看出, H_2L 的 B 带在 416 nm, 较 H_2TPP 的 B 带红移 3 nm, 这是甘-缬二肽取代基影响的结果, Q 带四峰随波长增大而强度顺序减弱。形成配合物后, CoL 、 NiL 、 CuL 、 ZnL 的 B 带位移 1—6 nm, Q 带由 H_2L 的四峰变为单峰, 分别在 530 nm, 529 nm, 542 nm 和 550 nm 处, 为 D_{4h} 对称性四苯基卟啉配合物的特征吸收峰, 归属于 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁。FeLCl 的谱带除 B 带红移 3 nm 外, Q 带与 FeTPPCl 相比, 只出现了两个吸收峰, 未观察到 650 nm 和 690 nm 处的吸收带。对比 H_2L 光谱, MnLCl 的 B 带红移了 62 nm, 为 a_{1u} 与 eg^* 之间的 $\pi-\pi^*$ 跃迁带, Q 带峰位变化明显, 其中 QI 带为 $b_{2u}-d\pi$ 的荷移跃迁带; QII 带是由 $\pi-\pi^*$ 跃迁引起的; $QIII$ 带为 a_{1u} , $a_{2u} \rightarrow eg^*$ 荷移跃迁带, QIV 带归属于 a_{1u} , $a_{2u} \rightarrow d_z^2$ [8]。

表2 配体和配合物的电子光谱

Table 2 Electronic Spectrum of H_2L and ML , λ_{max}/nm

compound	B	QIV	$QIII$	QII	QI
H_2L	416	519	554	587	645
MnLCl	478	379	406	585	624
FeLCl	419	512	574		
CoL	411		530		
NiL	415		529		
CuL	422		542		
ZnL	418		550		

2.3 红外光谱和荧光光谱

从表3数据可以看到, 自由卟啉配体 H_2L 与 H_2TPP 比较, IR 中出现了 1664 cm^{-1} 、 1732 cm^{-1} 两个吸收峰, 标识为甘-缬二肽基团中两个 $C=O$ 的伸缩振动, 表明二肽卟啉的生成。六种配合物的 IR 基本相近, 但与自由配体 H_2L 的红外光谱相比有明显区别, H_2L 在 3317 cm^{-1} 和 967 cm^{-1} 处有较强的卟啉环内 $N-H$ 伸缩振动和弯曲振动吸收带, 形成配合物后, 这两吸收带明显消失, 并在 $994-1004\text{ cm}^{-1}$ 范围内出现了一个强吸收带, 这表明 H_2L 与过渡金属离子配位时, $N-H$ 键变成 $M-N$ 键 [7]。与 $M-N$ 键相连的 $C-N$ 键的伸缩振动频率由 1472 cm^{-1} 向长波数方向移动了 $12-18\text{ cm}^{-1}$, 这与取代氨基酸四苯基卟啉配合物的情况类似 [4]。在室温下用 310 nm 紫外光激发, H_2L 在 361 nm、462 nm 处呈现荧光, 分别归属于 $eg(\pi^*) \rightarrow a_{2u}(\pi)$ 和 $eg(\pi^*) \rightarrow a_{1u}(\pi)$ [8], 六种配合物在 350—580 nm 波长范围内出现 2-3 个荧光发射带 366、473 (MnLCl), 367、480 (FeLCl), 357、459 (CoL), 362、468 (NiL), 364、457 (CuL) 和 368、392、568 (ZnL) nm。

表3 配体和配合物的红外光谱
Table 3 Infrared Absorption Bands (cm^{-1}) of H_2L and ML

compound	$\nu_{\text{N-H}}$	$\nu_{\text{C-H}}$	$\nu_{\text{C=O}}$	$\nu_{\text{C=C}}$	$\nu_{\text{C=N}}$	$\nu_{\text{C-N}}$	$\delta_{\text{N-H}}$	$\delta_{\text{N-H}}$
H_2L	3317m	3051m 3034m 2924w	1732s 1664m	1607m	1568m	1472m	967m	801m 730w
MnLCl	—	3058m 3032m 2926w	1723s 1667m	1604m	1571m	1486m	—	798m 724m
FeLCl	—	3061m 3025m 2927w	1724s 1670m	1605m	1575m	1485m	—	797m 732w
CoL	—	3066m 3031m 2925w	1729s 1668m	1606m	1570m	1490m	—	804m 728w
NiL	—	3054m 3019m 2928w	1730s 1670m	1604m	1565m	1488m	—	802m 725w
CuL	—	3061m 3024m 2930w	1725s 1669m	1601m	1562m	1489m	—	800m 721w
ZnL	—	3059m 3030m 2932w	1731s 1671m	1603m	1581m	1484m	—	799m 730w

2.4 氢核磁共振和激光拉曼光谱

自由配体的 ^1H NMR谱中中位取代苯环质子的化学位移值为 δ 7.8-8.6(16H,多重峰),卟啉环吡咯质子的化学位移值为 δ 8.5-9.0(8H,多重峰);苯环对位取代甘-缬二肽基中各质子的化学位移值分别为 δ 0.91(Ha,双峰)、 δ 2.18(Hb,多重峰)、 δ 4.36(Hc,四重峰)、 δ 7.43(Hd,双峰)、 δ 4.01(He,单峰)、 δ 7.73(Hf,单峰);卟啉环内N-H上质子的化学位移值为 δ -2.80(2H,单峰),与图1所示结构相符。生成配合物后,由于N-H上氢被金属取代,-2.80峰消失,其他峰略有位移,这表明卟啉配体与过渡金属离子形成了配合物,与紫

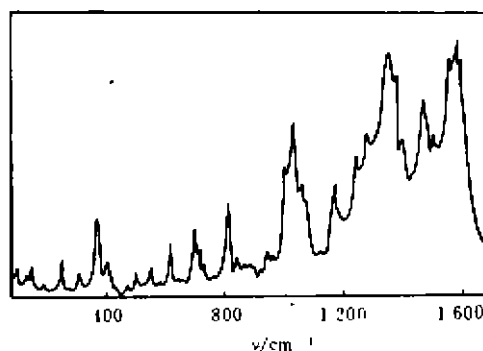


图2 配合物CoL的拉曼光谱

Fig. 2 Raman spectra of CoL

外、红外所得结果一致。六种配合物的激光拉曼光谱基本相近(CoL的Raman谱如图2),在 $1575-1604\text{ cm}^{-1}$, $1021-1041\text{ cm}^{-1}$, $1001-1011\text{ cm}^{-1}$ 和 $875-884\text{ cm}^{-1}$ 处出现了苯环的振动带,在 $1554-1566\text{ cm}^{-1}$, $1487-1498\text{ cm}^{-1}$, $1231-1245\text{ cm}^{-1}$, $1065-1089\text{ cm}^{-1}$, $621-663\text{ cm}^{-1}$ 和 $378-392\text{ cm}^{-1}$ 处出现了卟啉环特征振动带;并分别在 $1366(\text{MnLCl})$ 、 $1371(\text{FeLCl})$ 、 $1354(\text{CoL})$ 、 $1358(\text{NiL})$ 、 $1362(\text{CuL})$ 、 $1356(\text{ZnL})\text{ cm}^{-1}$ 处出现了金属四苯基卟啉的特征峰。由于二肽基的引入未改变卟啉环的基本结构,除峰位略有改变外,与文献报道的MTPP-Cl Raman光谱相似^[9]。

2.5 MLCI 与含 N、S 杂环化合物轴间加合反应

将咪唑(Im)、吡啶(py)、苯并噻嗪(B)加到 CoL、MnLCl 和 FeLCl 的 CHCl_3 溶液中,其电子光谱的变化情况如图 3 所示。从图 3a 可知,在 CoL 中加入 Im、py、B 时,电子光谱发生明显变化,其中 B 带红移了约 25 nm, Q 带由原来的 530 nm 变为 550(Im), 552、592(py) 和 480、507、524(B) nm,这是由于 CoL 与这些杂环化合物形成了加合物。图 3b 表明了 FeLCl 形成加合物的电子光谱变化。B 带变化不明显, Q 带由加合前的 512、574 nm 两个峰变为 550(Im), 572(py) 和 503、521(B) nm,其中加入 Im 后的电子光谱与文献^[10]报道的 $\text{Fe(Im)}_2 \text{TPPCI}$ 的电子光谱一致,可推测 FeLCl 与 Im 形成了 1:2 型加合物。MnLCl 的电子光谱变化情况(图 3c)与 CoL 和 FeLCl 不同,加入 Im、py 后, MnLCl 的电子光谱有很好的相似性,只是峰位发生了程度不大的位移,这是这些含 N 碱与 MnLCl 发生加合时对 Mn 的 d 轨道作用较弱的结果。当含 S 的杂环化合物与 MnLCl 发生轴向配位作用时,由于 S 的配位作用强,不仅与卟啉环 π 电子作用而且对 Mn 的能级影响较大,从而导致了 MnLCl 电子光谱的显著变化。

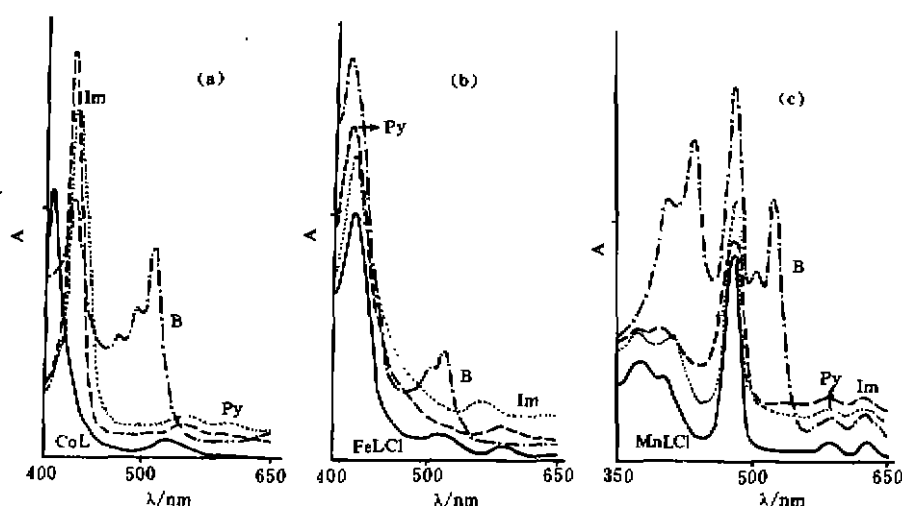


图 3 MLCI 与含 N、S 碱加合物的电子光谱

Fig. 3 Electronic spectrum of additive compounds of MLCI with bases containing nitrogen or sulfur atom

参 考 文 献

- [1] Mansuy, D. *Pure and Appl. Chem.*, 1990, 62(4), 714.
- [2] 倪春林, 王静秋, 贾密英等, 无机化学学报, 1994, 10(3), 317.
- [3] 倪春林, 王静秋, 秦子斌, 化学通报, 1996, 4, 22.
- [4] Collman, J. P.; Gange, R. R.; Reed, C. A. et al *J. Am. Chem. Soc.*, 1975, 97(6), 1427.
- [5] Creenstein, J. P.; Wintg, M. *Chem. of the Amino Acids*, Willey, N. Y., 1961, 2, 827.
- [6] Offenhardt, P. O. D. *J. Chem. Phys.*, 1965, 42, 3566.
- [7] 胡翠娥, 陈 琼, 任建国等, 武汉大学学报(自然科学版), 1988, 3, 75.
- [8] Smith, T. D.; Pilbrow, J. R. *Coord. Chem. Rev.*, 1981, 39, 295.
- [9] Parthasarathi, N.; Hansen, C.; Yamaguchi, S. et al *J. Am. Chem. Soc.*, 1987, 109, 3867.
- [10] Lex, D.; Momentau, M.; Mispelter, J. *Biochem. Biophys. Acta*, 1974, 338, 151.

STUDY ON TETRA (*p*-GLYCYLVALINEPHENYL) PORPHYRIN AND ITS TRANSITION METAL COMPLEXES

Ni Chunlin

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

Wang Jingqiu Qin Zibin

(Department of Chemistry, Wuhan University, Wuhan 430072)

A new tetra (*p*-glycylvalinephenyl) porphyrin (H_2L) and its transition metal Mn(II), Fe(II), Co(II), Ni(II), Cu(II) and Zn(II) complexes $MnLCl$, $FeLCl$, CoL , NiL , CuL , ZnL have been synthesized by the direct reaction of tetra (*p*-aminophenyl) porphyrin with *N*-chroloacetylvaline in DMF. Their structures are characterized by elemental analysis, UV, IR, FR, 1H NMR and Resonance Raman spectra. The axial additive property of the complexes with bases containing nitrogen and sulfur atoms are studied.

Keywords: tetra (*p*-glycylvalinephenyl) porphyrin transition metal complex spectrum
axial ligand