

卟啉铁 (III) 配合物尾端基团稳定化效应的研究^{*}

何宏山¹, 黄锦汪², 计亮年²

(1. 华侨大学化学工程学院, 福建 泉州 362011;

2. 中山大学化学与化学工程学院, 广东 广州 510275)

摘 要: 合成并表征了 6 种苯并咪唑 (BzIm)、苯并噻唑 (BzTa) 和苯并恶唑 (BzAz) 作为尾端基团的卟啉铁 (III) 配合物, 以 UV-vis 光谱技术测定了配合物与咪唑等形成的加合物稳定常数 β_2 、跟踪了抗坏血酸存在下 O_2 和卟啉铁 (II) 的反应过程. 结果表明, 由于尾端基团对中心铁 (III) 和铁 (II) 的配位, 使稳定常数增大、反应中间体稳定性增强.

关键词: 卟啉; 尾式金属卟啉; 稳定常数; 中间体

中图分类号: O614.01 文献标识码: A 文章编号: 0529-6579 (2001) 06-0035-04

将轴向配体通过烷基侧链连接于四苯基卟啉 (TPP) 苯基的邻位或间位, 利用其配位作用从而提高金属卟啉的催化活性是近些年来细胞色素 P 450 单加氧酶模拟研究的一个重要方向^[1]. 我们曾合成了一系列以咪唑^[2]、吡啶^[3]、苯并咪唑^[4,5]、苯并噻唑^[6]等作为尾端基团的功能型非对称金属卟啉, 发现在单氧源如 PhIO 或分子氧和抗坏血酸存在下它们对环己烷具有较四苯基卟啉金属配合物高的催化活性. 为进一步阐明尾端基团的作用, 制备了 6 种以 BzIm、BzTa 和 BzAz 为尾端基团的非对称铁 (III) 卟啉配合物并测定了咪唑加合物的稳定常数, 跟踪了抗坏血酸存在下 O_2 与铁卟啉的反应, 得出了一些有意义的结果.

1 实验部分

1.1 试剂及合成

咪唑 (AR, 上海试剂一厂), 抗坏血酸 (AR, 上海试剂采购供应站), 溶剂均为 AR, 使用前经纯化处理. 尾式卟啉及其铁配合物 (图 1) 按文献 [4~6] 方法合成并经元素分析、¹H NMR 表征.

1.2 仪器及测定

UV-vis 光谱及吸光度的测量采用 Shimadzu MPS 2000 紫外-可见分光光度计, 温度由 Shi-

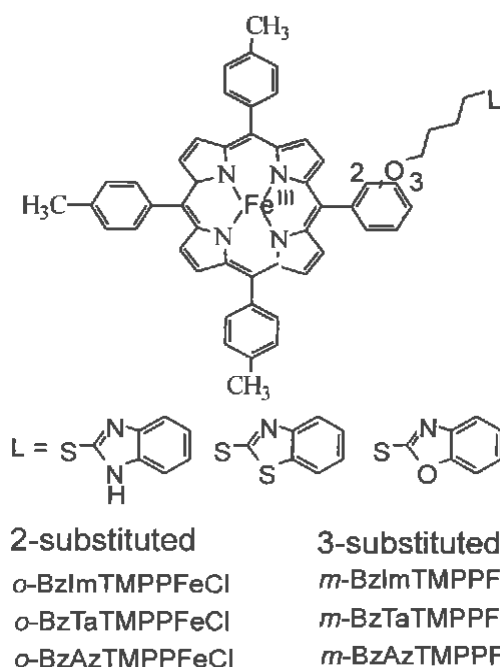


图 1 邻位及间位取代尾式卟啉结构

Fig 1 Structures of the porphyrins

madzu TB 85 超级恒温槽控制, 使用 1 cm×1 cm 石英比色皿. 测量时, 先配制一系列含有一定浓度 (8×10^{-5} mol/L) 的卟啉铁 (III) 及不同浓度的咪唑 (浓度大于 8×10^{-3} mol/L) 的混合溶液 (溶剂为氯仿), 待反应达平衡后在一定温度和 510 nm 波长下测定体系的吸光度. 采用文献

^{*} 基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (20071034); 福建省自然科学基金资助项目 (D0010009); 华侨大学博士启动科研基金资助项目

收稿日期: 2001-01-19; 作者简介: 何宏山 (1966—), 男, 博士, 副教授.

[7] 方法, 以 $\lg (A_c - A_0) / (A_\infty - A_c)$ 对 $\lg c_{\text{Im}}$ 作线性拟合, 由斜率可求得轴向配体加合数 n , 由截距可求得稳定常数 $\lg \beta_n$. 改变温度可求得不同温度下的 $\lg \beta_n$ 值, 以 $\lg \beta_n$ 对 $\lg (1/T)$ 作线性拟合, 由斜率可求得 ΔH , 由截距可求得 ΔS . 抗坏血酸存在下 O_2 与卟啉铁 (II) 反应过程的跟踪是在室温 ($25\text{ }^\circ\text{C}$) 下, 往已经除氧的 2.5 mL 卟啉铁 (III) 溶液 (浓度 $2\times 10^{-5}\text{ mol/L}$, 溶剂为丙酮/水, 体积比为 $10:1$) 中加入约 0.5 g 的抗坏血酸固体, 10 min 后待铁 (III) 由三价转变至二价后, 将氧气慢慢通入后在 $350\sim 700\text{ nm}$ 之间测定的.

2 结果与讨论

2.1 尾端基团对卟啉铁 (III) 与咪唑加合物稳定常数的影响

尾式卟啉铁 (III) 与咪唑加合时, 紫外可见光谱发生明显的变化, 510 nm 和 650 nm 处峰降低, 在 570 nm 处有一新峰出现, 在 620 nm 和 510 nm 处出现两个等吸光点, 其中在 510 nm 处的等吸光点略有移动. 这与文献 [7] 报道的 $\text{TPPFe}(\text{III})\text{Cl}$ 与咪唑加合时紫外可见光谱的变化一致. 图 2 给出的是 $o\text{-BzImTMPFe}(\text{III})\text{Cl}$ 与咪唑加合时光谱的变化.

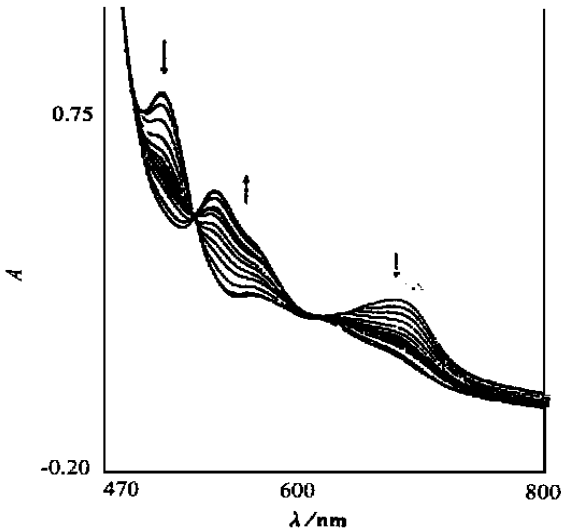


图 2 $o\text{-BzImTMPFe}(\text{III})\text{Cl}$ 与咪唑加合时紫外可见光谱的变化

Fig. 2 UV-vis spectral changes of $o\text{-BzImTMPFe}(\text{III})\text{Cl}$ during the imidazole titration

6 种铁卟啉与咪唑在不同温度下的稳定常数 $\lg \beta_2$ 及配位数 n 见表 1.

由表 1 可以看出: $25\text{ }^\circ\text{C}$ 下, 邻位及间位取代尾式铁(III)卟啉与咪唑加合物的 β_2 均比 $\text{TPPFe}(\text{Im})_2\text{Cl}$ 的大; 邻位苯并咪唑基尾式铁(III)卟啉咪唑加合物的 β_2 值要比间位苯并咪唑基尾式铁(III)卟啉咪唑加合物的略高.

表 1 不同温度下尾式铁(III)卟啉与咪唑加合反应的热力学常数

Tab. 1 Thermodynamic data for tailed iron (III) porphyrins and imidazole in CHCl_3 at different temperatures

化合物	n	$\lg \beta_2$				$\frac{-10^{-2}\Delta H}{(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})}$	$\frac{-10^{-2}\Delta S}{(\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1})}$
		$20\text{ }^\circ\text{C}$	$30\text{ }^\circ\text{C}$	$37\text{ }^\circ\text{C}$	$45\text{ }^\circ\text{C}$		
TPPFeCl	$1.98^{1)}$	$6.19^{1)}$					
$o\text{-BzImTMPFeCl}$	2.01	6.94	6.51	6.02	5.46	1.26	2.95
$o\text{-BzTaTMPFeCl}$	2.01	6.44	6.15	5.66	5.30	1.16	1.64
$o\text{-BzAzTMPFeCl}$	2.00	6.35	6.05	5.54	5.25	1.09	2.45
$m\text{-BzImTMPFeCl}$	2.04	6.78	6.32	5.84	5.37	1.33	3.14
$m\text{-BzTaTMPFeCl}$	1.99	6.49	6.20	5.53	5.28	1.06	2.35
$m\text{-BzAzTMPFeCl}$	2.03	6.30	6.02	5.47	5.18	1.02	2.23

1) 参考[7]

尾式卟啉铁(III)配合物与咪唑加合物 β_2 值增大的原因之一是由于尾端基团对卟啉铁中心的配位. Reed 等^[8]发现氯仿溶液中咪唑基尾式铁(III)卟啉($o\text{-Im}(\text{CH}_2)_4\text{ONHTPPFeClO}_4$)存在四配位和六配位加合物的平衡. 对合成的尾式铁(III)卟啉进行了 ESR 研究, 发现在 77 K 时, 当等摩尔的苯并咪唑加入 $o\text{-BzImTMPFe}(\text{III})\text{Cl}$ 的氯仿溶

液中时, 没有观察到任何信号, 与文献[9]报道的 $\text{TPPFe}(\text{III})(\text{BzIm})_2\text{Cl}$ 的 ESR 光谱特性一致, 说明溶液中同样存在四配位和五配位平衡. 因此认为尾式卟啉同咪唑加合反应可能按图 3 方式进行 (以 $o\text{-BzImTMPFe}(\text{III})\text{Cl}$ 为例)

由于尾端基团的配位, 铁(III)中心电子移向

尾端基团,增加了另一分子咪唑对铁(III) 的配位,导致 k_1 增大, k_1 的增大引起 β_2 的增大.

β_2 增大的另一个因素可能来源于尾端基团与配位咪唑间氢键作用.尾端基团中 N,O 等与配位的咪唑 NH 之间形成氢键,使铁(III) 中心的电子向尾端基团转移,增强了咪唑与铁(III) 的作用,从而导致 β_2 的增加,这与曹锡章等^[10]对 2-乙基氨基作尾端基团的尾式铁(III) 卟啉的研究结果相一致.

图 3 *o*-BzImTMPPFe(III)Cl
与咪唑加合的可能模式

Fig. 3 The proposed binding of
o-BzImTMPPFe(III)Cl with imidazol

由于苯并噻唑基与苯并恶唑基的配位能力较弱,与中心离子配位及与外加咪唑形成氢键的能力差,所以它们的稳定常数差别不大.反应的焓减小,说明该反应是放热反应,同时由于配位后体系中混乱度减小,所以 ΔS 为负值.

2.2 尾端基团对卟啉铁(II) 与 O₂ 反应中间体稳定性的影响

为进一步研究尾端基团对中心离子的影响,跟踪了抗坏血酸存在下铁(II) 卟啉与 O₂ 反应过程,如图 4 所示.反应在丙酮/水(体积比为 10 :1) 的混合溶剂中进行,扫描间隔为 2 min.

从图中可以看出,对 TPP(III)Cl/抗坏血酸体系,当 O₂ 慢慢通入后,铁(II) 卟啉的 Soret 峰迅速下降直至基本消失,在 500~700 nm 范围内吸光度略有上升,但是对 *o*-BzImTMPPFe(III)

Cl/抗坏血酸体系,当 O₂ 通入后,Soret 峰只减弱,并没有消失,同时在 438 nm 处出现一较强的峰且该峰较稳定.

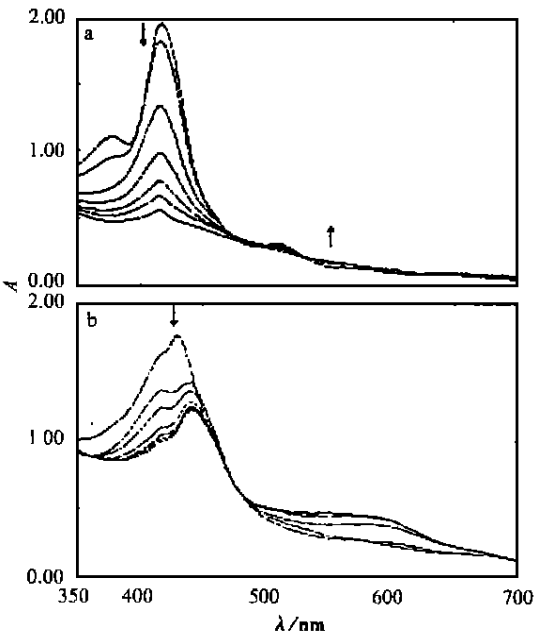


图 4 室温下 TPPFe(II) (a) 和
o-BzImTMPPFe(II) (b) 在丙酮/水溶剂中
与 O₂ 反应中紫外可见光谱的变化

Fig. 4 Changes of the UV vis spectra for the
TPPFe(II) (a) and *o*-BzImTMPPFe(II) (b) when O₂
was bubbled into the CH₃COCH₃/H₂O at room temperature

Dawson 等^[11]的研究发现细胞色素 P 450 活性中心 Fe^V=O 的吸收峰在 436 nm 左右,根据反应中的现象,认为观察到的 438 nm 的峰即为尾式铁卟啉 Fe^V=O 的吸收峰.当尾式铁(III) 卟啉被抗坏血酸还原至二价后,尾端基团 BzIm 等将与 Fe(II) 配位^[9].与分子氧等作用并最终形成 Fe^V=O 后^[11],电子云向具有共轭特性的 BzIm 等离域,使其稳定性增强.这正是在实验中观察到的现象,同时也说明了尾端基团在催化反应中的作用正在于此.

尾端基团对中心铁的配位采用分子内或者分子间配位形式^[8],一般认为邻位取代尾式金属卟啉采取分子内配位模式,间位取代尾式金属卟啉则采取分子间配位模式,详细情况尚需进一步研究.

参考文献:

- [1] MEUNIER B. Metalloporphyrins as versatile catalysts [J]. Chem Rev, 1992, 92: 1410.
- [2] 黄锦汪, 焦向东, 刘军峰, 等. 尾式金属卟啉配合物的研究(III) [J]. 高等学校化学学报, 1995, 16: 163.
- [3] 焦向东, 黄锦汪, 计亮年. 尾式金属卟啉配合物的研究(IV) [J]. 化学学报, 1995, 53: 861.
- [4] 何宏山, 黄锦汪, 计亮年. 尾式金属卟啉配合物的研究(V) [J]. 高等学校化学学报, 1996, 17: 1817.
- [5] HE H S, HUANG J W, JI L N. Studies of metalloporphyrins VI [J]. Transition Met Chem, 1997, 22: 113.
- [6] 何宏山, 黄锦汪, 劳彩玲, 等. 尾式金属卟啉配合物的研究(VIII) [J]. 中山大学学报(自然科学版), 1997, 36(3): 6—9.
- [7] WALKER F A, LO M W, REE M T. Electronic effects in transition metal porphyrins. The reactions of imidazoles and pyridines with a series of para-substituted tetraphenylporphyrin complexes of chloroiron (III) [J]. J Am Chem Soc, 1976, 98: 5552.
- [8] MASHIKO T, REED C A, HALLER K J, et al. Thioether ligation in iron porphyrin complexes: models for cytochrome [J]. J Am Chem Soc, 1981, 103: 5758.
- [9] NAKAMURA M, TAJIMA K, TADA K, et al. Rotation and orientation of axially coordinated imidazoles in low-spin ferric porphyrin complexes [J]. Inorg Chem Acta, 1994, 224: 113.
- [10] 曹锡章, 修正坤, 牟西海, 等. 尾式金属卟啉铁配合物与有机碱的加合作用 [J]. 化学学报, 1985, 43: 1043.
- [11] DAWSON J H, SONO M. Cytochrome P-450 and chloroperoxidase: thiolate-ligated hemoenzymes. Spectroscopic determination of their active site structures and mechanistic implications of thiolate ligation [J]. Chem Rev, 1987, 87: 1255.

Studies on the Stabilization of the Terminal Groups to the Iron Porphyrins

HE Hong shan¹, HUANG Jin wang², JI Liang nian²

(1. Department of Chemistry, National Huaqiao University, Quanzhou 362011, China;

2. School of Chemistry and Chemical Engineering, Zhongshan University, Guangzhou 510275, China)

Abstract: The stability constants (β_2) of bis(imidazole) adducts of heterocyclic bases 2 benzimidazole (Bz-Im), 2 benzthiazole (BzTa) and 2 benzazole (BzAz) linked iron (III) porphyrin complexes in CHCl_3 were measured by UV-vis spectrophotometer between 25.0~45.0 °C. The β_2 is greater than that of bis(imidazole) adduct of $\text{TPPFe}^{\text{III}}\text{Cl}$. The reaction of iron (II) porphyrin with dioxygen in $\text{Me}_2\text{CO}-\text{H}_2\text{O}$ ($V/V=10/1$) in the presence of ascorbic acid was also monitored at 25.0 °C and the reactive species was quite stable. These results indicate that the axial ligand plays an important role on stabilization of the adducts and reactive species of the iron (III) porphyrin complexes. The possible reasons are discussed in detail.

Keywords: porphyrins; tailed metalloporphyrins; stability constants; intermediate