

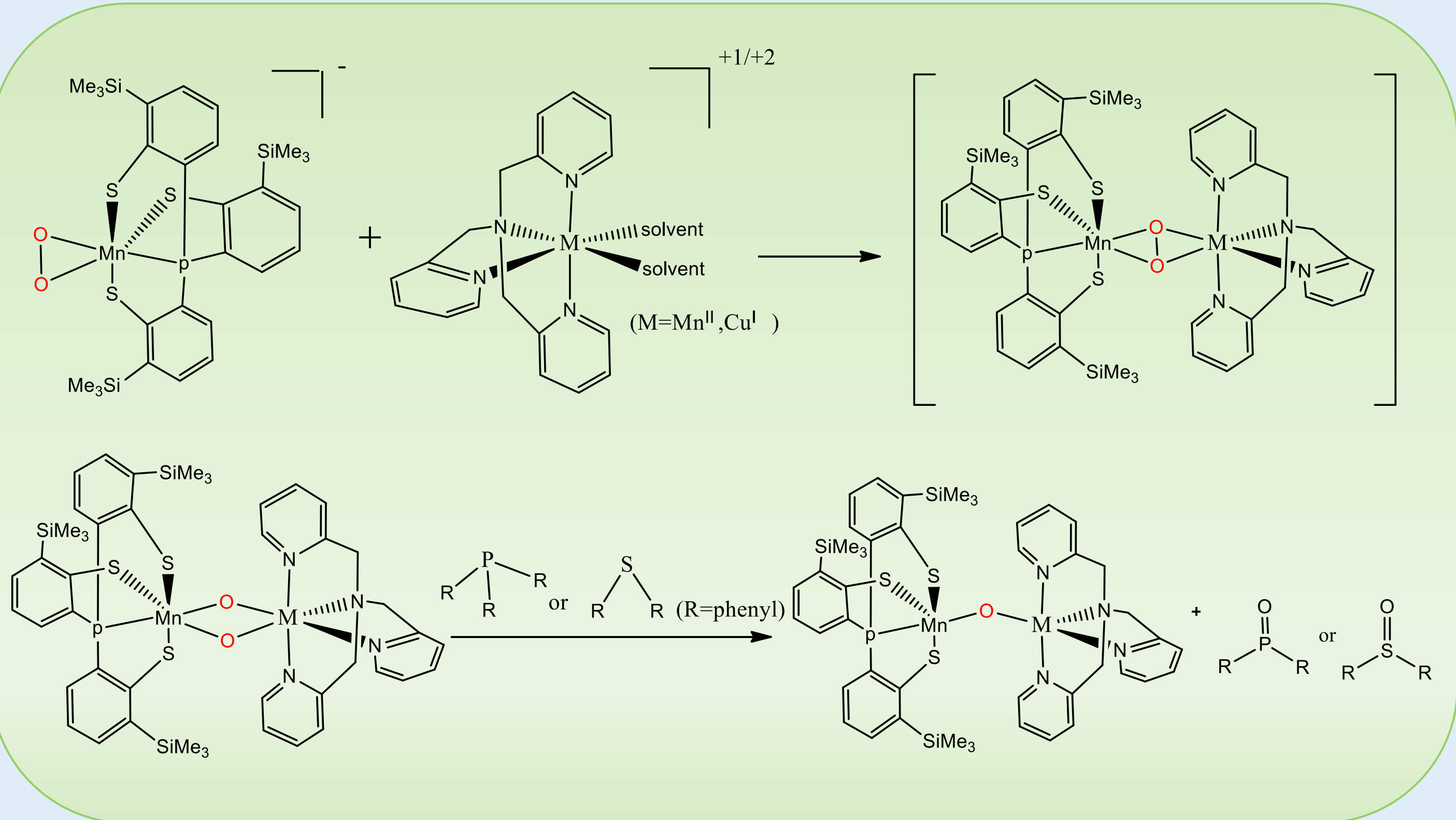
利用銅一價或錳二價化合物活化錳四價過氧化物的過氧基團

Utilizing a Copper(I) or Manganese(II) species to Activate a Manganese(IV)-Peroxo Complex

摘要:

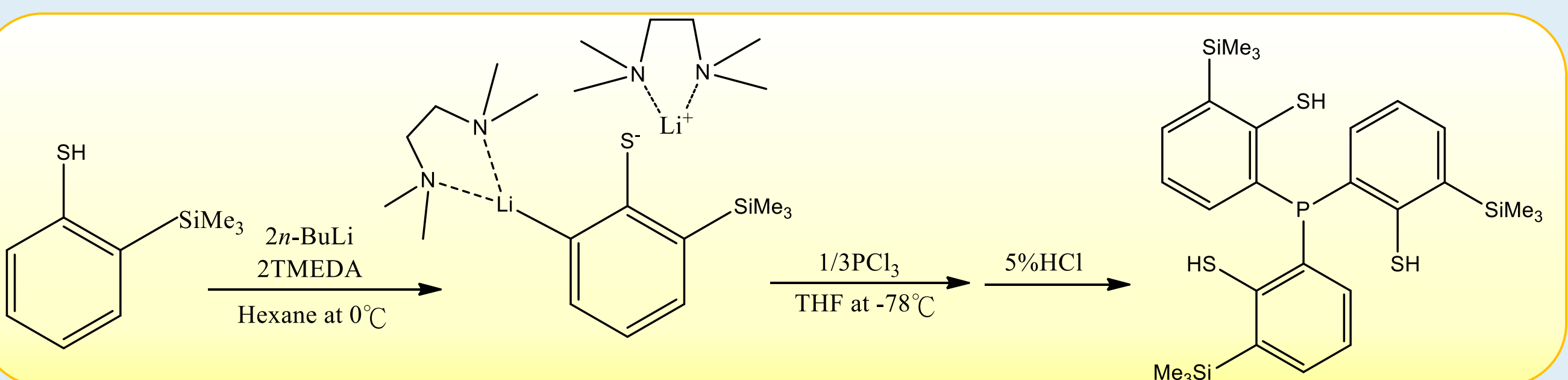
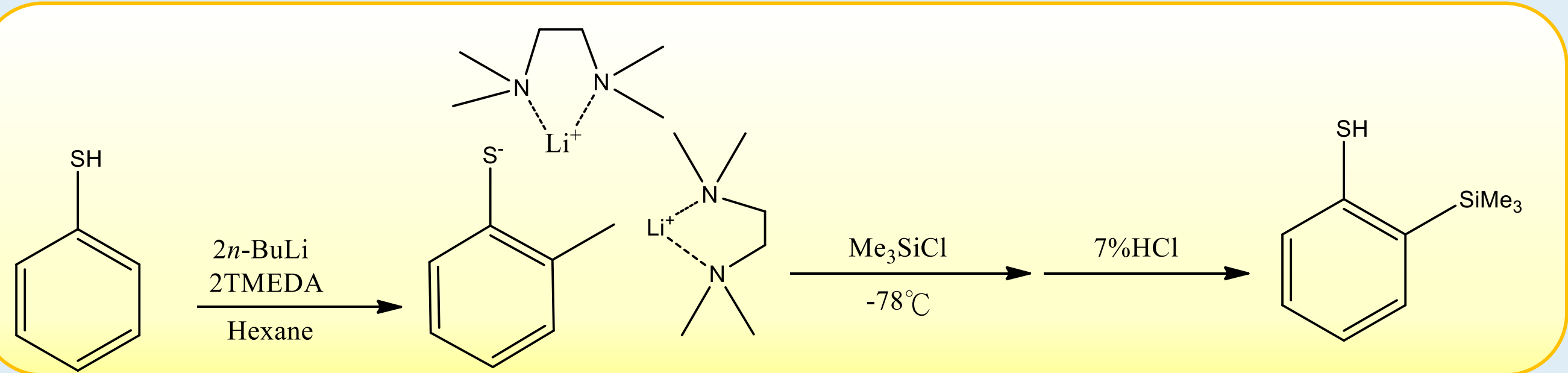
目前發現生物以錳金屬作為酵素輔酶的物種逐漸增加，然而這些酵素作用的機制尚未被完整驗證。錳金屬的模擬化合物近年來廣泛的被討論，我們實驗室已成功合成出四價錳以side-on的方式與過氧鍵結的化合物 $[PPN][Mn^{IV}(\eta^2-O_2)(TMSPS_3)]$ (PPN= 2-[bis(diisopropylphosphanyl)methyl]-6-methylpyridine) ($TMSPS_3$ =tris(2-thiol-3-trimethylsilylphenyl)phosphine)，在此我們認為可以用此錯合物當氧化劑，與二價錳錯合物 $Mn^{II}(tpa)Cl_2$ (tpa= tris-2-picolyamine)、或是帶一價銅錯合物 $[Cu^I(tpa)]^+$ 反應，形成雙核以過氧橋接 O^{2-} 的化合物，並嘗試與有機受質反應，進一步探討此化合物氧原子轉移的化學。

反應機制:

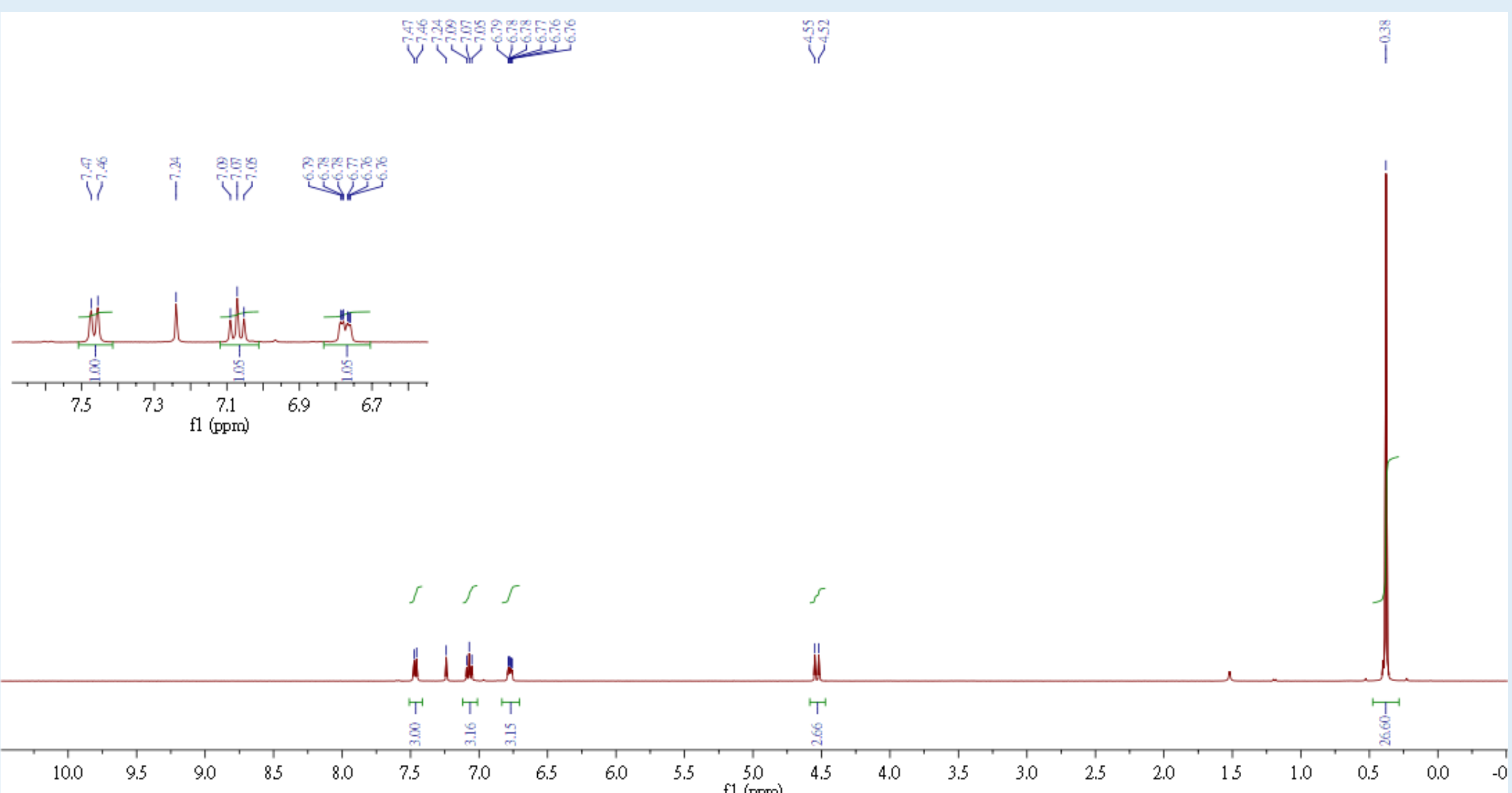


實驗與結果:

製備配位基 $P(C_6H_4-3-SiMe_3-2-SH)_3$ ($TMSPS_3$)

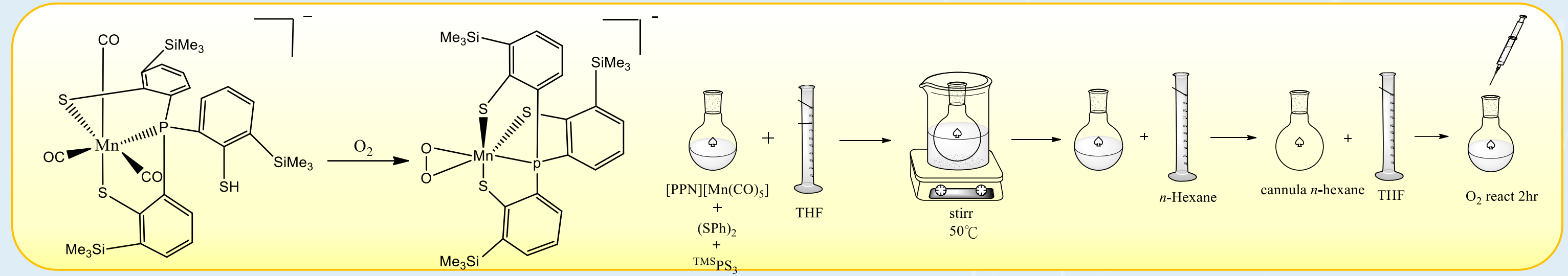


(圖一)製備 $P(C_6H_4-3-SiMe_3-2-SH)_3$ 反應流程

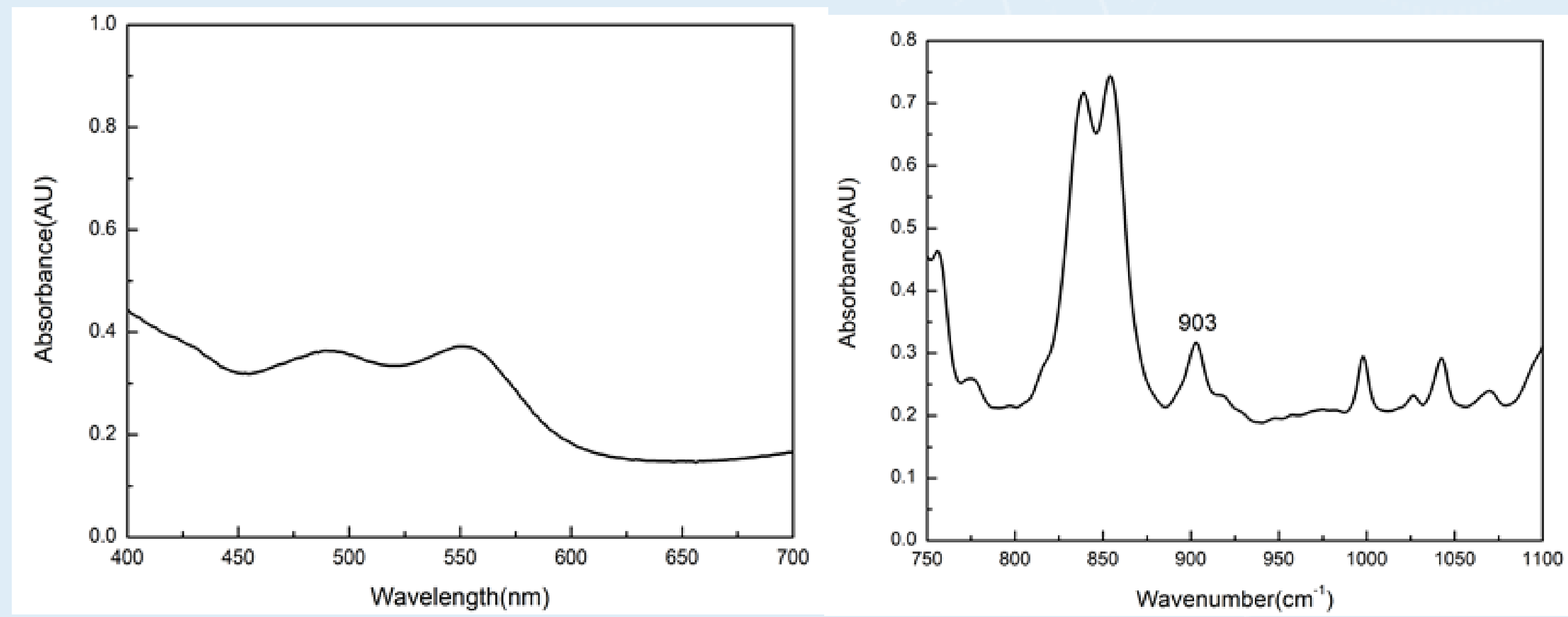


(圖二) 1H -NMR 光譜圖 $P(C_6H_4-3-SiMe_3-2-SH)_3$ in $CDCl_3$

合成化合物 $[PPN][Mn^{IV}(\eta^2-O_2)(TMSPS_3)]$



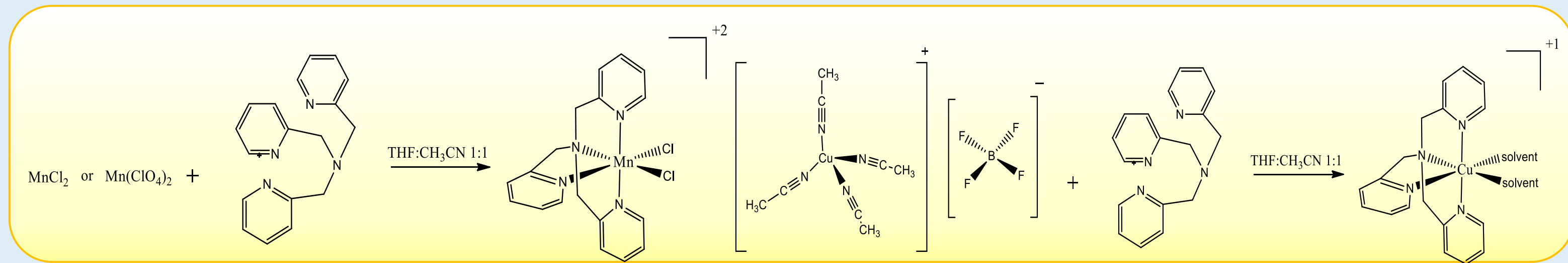
(圖三) $[PPN][Mn^{IV}(\eta^2-O_2)(TMSPS_3)]$ 實驗流程圖



$[PPN][Mn^{IV}(\eta^2-O_2)(TMSPS_3)]$ (圖四)UV/visible (圖五)FT-IR

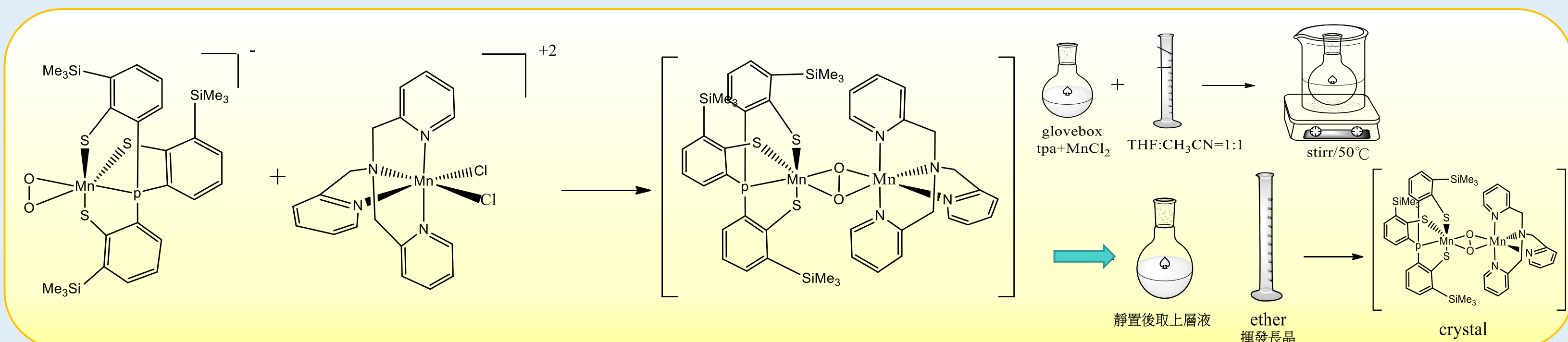
合成 $Mn^{II}(tpa)Cl_2$

合成 $[Cu^I(tpa)]BF_4^-$

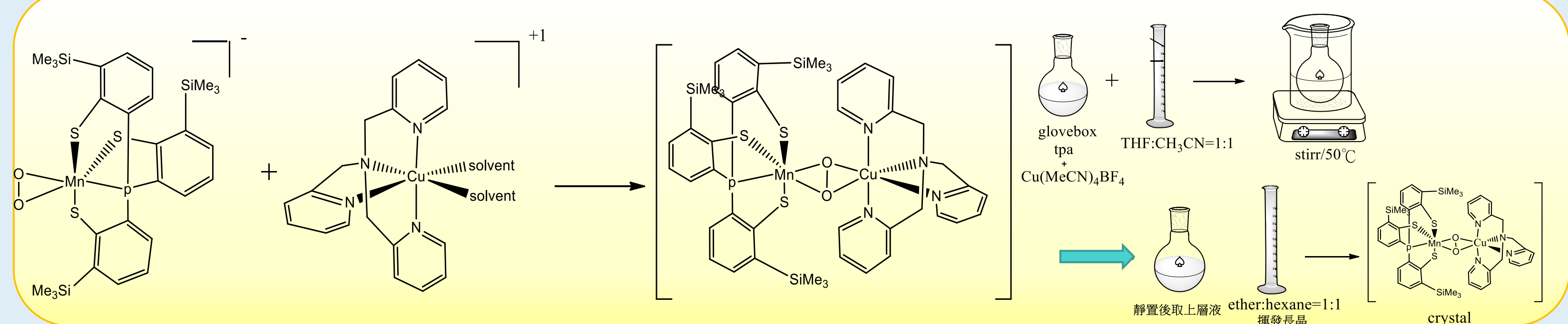


(圖六) $Mn^{II}(tpa)Cl_2$ 、 $[Cu^I(tpa)]BF_4^-$ 反應機制圖

合成模擬生物酵素

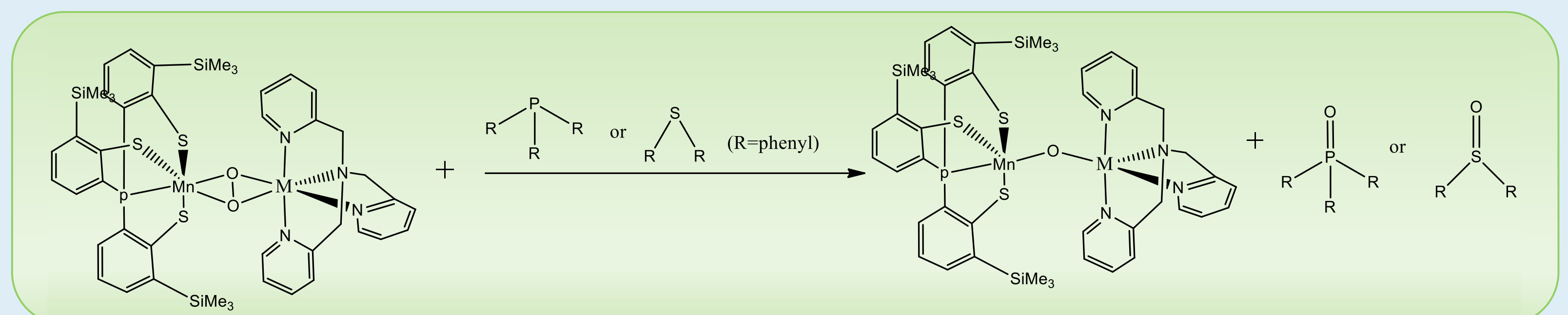


(圖七)合成雙核錳錯合物實驗流程圖



(圖八)合成錳銅錯合物實驗流程圖

與有機受質反應



(圖九)模擬生物酵素與有機受質反應機制圖

結論:

金屬與氧結合的中間體是了解生物酵素如何作用得重要指標，但這些中間體往往不穩定而難以觀察，我們希望能透過低價金屬化合物 $Mn^{II}(tpa)Cl_2$ 、 $[Cu^I(tpa)]BF_4^-$ ，與四價錳化合物 $[PPN][Mn^{IV}(\eta^2-O_2)(TMSPS_3)]$ 反應，以低價金屬化合物做為有效路易士酸穩定金屬和氧的鍵結，再藉由有機受質，使氧原子轉移到有機受質上，最後透過光譜驗證，證明我們所預測的反應機制及氧原子轉移路徑。