

咪唑基尾式卟啉铜(II)配合物合成及其与 锌卟啉-荧光素二元化合物超分子自组装^{*}

吴仁涛, 陆家政, 余汉城, 刘 杰, 付 波, 黄锦汪, 计亮年
(中山大学光电材料与技术国家重点实验室 // 化学与化学工程学院, 广东 广州 510275)

摘 要: 以无水醋酸铜与咪唑基尾式卟啉 5-对[4-(1-咪唑基)丁氧基]苯基-10,15,20-三苯基卟啉(*p*-ImBPTPP)在三氯甲烷/冰醋酸混合溶液中反应, 合成了咪唑基尾式卟啉铜(II)配合物 $\text{Cu}^{\text{II}}(p\text{-ImBPTPP})$ 。以元素分析、ESI-MS、IR、 ^1H NMR、UV-Vis 光谱进行了表征。以 UV-Vis、ESI-MS 和荧光光谱滴定研究了 $\text{Cu}^{\text{II}}(p\text{-ImBPTPP})$ 与锌卟啉-荧光素二元化合物 $\text{Zn}(\text{Fl-PPTPP})$ 的超分子自组装行为, 用荧光光谱滴定数据计算了超分子结合常数。研究表明, $\text{Cu}^{\text{II}}(p\text{-ImBPTPP})/\text{Zn}(\text{Fl-PPTPP})$ 体系是以 $\text{Cu}^{\text{II}}(p\text{-ImBPTPP})$ 的尾端咪唑基与 $\text{Zn}(\text{Fl-PPTPP})$ 中的 $\text{Zn}(\text{II})$ 之间的配位键组装成超分子的, 超分子中电子给体卟啉与电子受体铜卟啉的结合方式对其光诱导电子转移性质有重要影响。

关键词: 咪唑基尾式卟啉铜(II); 锌卟啉-荧光素二元化合物; 超分子自组装; 合成

中图分类号: O657.32; O627.23 文献标识码: A 文章编号: 0529-6579(2004)06-0113-04

研究以氢键、配位键、芳环堆积和疏水作用等非共价键弱相互作用的卟啉超分子自组装, 研究超分子内的能量传递、电子传递及其电荷分离态的形成, 是光合作用光化学反应中心模拟研究的重要内容^[1,2]。在以氢键组装的 $\text{Cu}(\text{II})(p\text{-CPTPP})/\text{Zn}(p\text{-CPTPP})$ 二元超分子的研究中, 曾发现由超分子内光诱导电子转移使 $\text{Cu}(\text{II})(p\text{-CPTPP})$ 还原成 $\text{Cu}(\text{I})(p\text{-CPTPP})$ 而形成电荷分离态, 并产生荧光增强现象^[3]。为了进一步研究以其它弱相互作用组装的卟啉铜(II)-卟啉锌二元超分子内的光诱导电子转移情况, 考察其能否形成类似的电荷分离态, 我们设计合成了咪唑基尾式卟啉铜(II)配合物 $\text{Cu}^{\text{II}}(p\text{-ImBPTPP})$, (*p*-ImBPTPP: 5-对[4-(1-咪唑基)丁氧基]苯基-10,15,20-三苯基卟啉), 以 UV-Vis 光谱、ESI-MS 和荧光光谱研究了它与锌卟啉-荧光素二元化合物 $\text{Zn}(\text{Fl-PPTPP})$ 超分子自组装行为, 用荧光光谱滴定法测定了超分子结合常数。 $\text{Cu}^{\text{II}}(p\text{-ImBPTPP})$ 和 $\text{Zn}(\text{Fl-PPTPP})$ 的结构见图 1。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

Thermo Finnigan LCQ DECA XP 离子阱质谱仪(电喷雾电离); Elementer Vario EL 元素分析仪; Varian Inova 500 核磁共振仪; Nicolet 210 型红外光

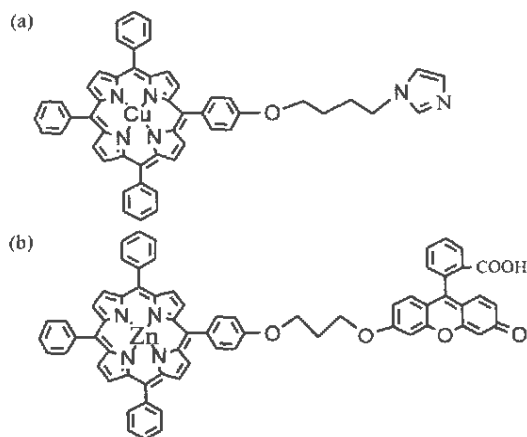


图 1 $\text{Cu}^{\text{II}}(p\text{-ImBPTPP})$ (a) 和 $\text{Zn}(\text{Fl-PPTPP})$ (b) 的结构示意图

Fig. 1 The molecular structures of $\text{Cu}^{\text{II}}(p\text{-ImBPTPP})$ (a) and $\text{Zn}(\text{Fl-PPTPP})$ (b)

谱仪; Hitachi F 4500 荧光光谱仪; Shimadzu UV-3101 PC 光谱仪。

锌(II)卟啉-荧光素二元化合物 $\text{Zn}(\text{Fl-PPTPP})$ 和四苯基卟啉铜配合物 $\text{Cu}^{\text{II}}(\text{TPP})$ 由本实验室合成, 并以元素分析、UV-Vis、IR、 ^1H NMR 和 ESI-MS 进行了表征; 硅胶 G (柱层析用, 青岛海洋化工厂); CH_2Cl_2 (AR, 广州化学试剂厂), 在使用前按常规方法提纯; 其它试剂均为分析纯。

* 收稿日期: 2004-06-17

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(20071034); 广东省自然科学基金资助项目(021726)

作者简介: 吴仁涛(1963年生), 男, 副教授, 泰山学院访问学者;

通讯联系人: 黄锦汪, 博士生导师; 计亮年, 中科院院士; E-mail: ceshiw@zsu.edu.cn

1.2 Cu^{II} (p -ImBPTPP) 的合成

p -ImBPTPP 参考文献[4, 5]的方法合成。

将 76.0 mg (0.10 mmol) p -ImBPTPP 和 0.36 g (1.8 mmol) 无水醋酸铜溶于由 15.0 mL 三氯甲烷和 20.0 mL 冰醋酸组成的混合溶液中, 在电磁搅拌下加热回流 8 h (反应过程保持干燥和避光), 薄层层析检查反应完全后, 冷却到室温。然后加入 30.0 mL 三氯甲烷, 将反应液转移到分液漏斗中, 用无离子水洗涤至 pH=7.0, 有机相旋干, 真空干燥得粗产品。将粗产品用硅胶 G 柱层析分离, 以三氯甲烷/无水甲醇 (体积比为 30:1) 作淋洗液, 收集主要色带, 浓缩旋干, 真空干燥得产品 Cu^{II} (p -ImBPTPP) 73.8 mg, 产率 89.8%。

1.3 Cu^{II} (p -ImBPTPP) /Zn(FI-PPTPP) 体系的紫外-可见吸收光谱测定

以 CH_2Cl_2 为溶剂, 分别配制浓度为 $8.0 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 的 Cu^{II} (p -ImBPTPP) 和 Zn(FI-PPTPP) 溶液, 以及该浓度下的 Cu^{II} (p -ImBPTPP) /Zn(FI-PPTPP) 摩尔比为 1:1 混合溶液, 以 CH_2Cl_2 为参比溶液, 测量室温下样品的吸收光谱 (混合溶液放置 24 h 后再测)。

1.4 Cu^{II} (p -ImBPTPP) 对 Zn(FI-PPTPP) 的荧光光谱滴定

以 CH_2Cl_2 为溶剂, 固定 Zn(FI-PPTPP) 溶液浓度为 $4.0 \times 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, 以 Cu^{II} (p -ImBPTPP) 分别配制一系列浓度比的 Cu^{II} (p -ImBPTPP) /Zn(FI-PPTPP) 混合溶液 Cu^{II} (p -ImBPTPP) 浓度范围为 $0 \sim 8.0 \times 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, 放置 24 h 后, 测量室温下样品的稳态荧光光谱。

2 结果与讨论

2.1 Cu^{II} (p -ImBPTPP) 的表征

在电喷雾电离条件下, 由 Cu^{II} (p -ImBPTPP) 在 ESI 正离子模式下的质谱图观察到 Cu^{II} (p -ImBPTPP) 的准分子离子峰 $[\text{M} + \text{H}]^+$ (m/z 814.3), 与理论计算值十分吻合。元素分析数据 ($w/\%$, 括号内为按 $\text{C}_{51}\text{H}_{38}\text{N}_{60}\text{Cu}$ 的计算值): C 75.5 (75.21); H 4.68 (4.703); N 10.1 (10.32)。实测值与计算值也相当吻合。

参考文献[6, 7]对 Cu^{II} (p -ImBPTPP) 的红外光谱进行经验归属。 ν/cm^{-1} : 3 056.0 (phenyl C—H), 3 023.1 (phenyl C—H), 2 925.2 (ν_{as} , C—H), 2 869.0 (ν_{s} , C—H), 1 599.6 (Phenyl, C=C), 1 535.3 (Pyrrole C=C), 1 504.7 (Imidazolyl C=C or C=N), 1 467.7 (Pyrrole, C=N), 1 440.9 (Pyrrole δ -C—H),

1 387.0 (Pyrrole β N—H), 1 343.3 (Pyrrole=C—N), 1 241.0 (Phenyl=C—O), 1 108.0 (p -subst. Phenyl C—O—C), 1 071.2 (ν_{as} , C—O—C), 998.9 (Pyrrole π p, C—H), 798.4 (Pyrrole Ring)。原归属于配体 p -ImBPTPP 的 ν N—H ($3\,315.7 \text{ cm}^{-1}$) 消失, 说明 Cu^{II} 嵌入卟啉环内, 取代了环内的 2 个质子, 形成 Cu^{II} (p -ImBPTPP) 配合物。

Cu^{II} (p -ImBPTPP) 的 ^1H NMR (CDCl_3/TMS) 数据 δ : 1.876 (2H, Butoxyl H), 2.088 (2H, Butoxyl H), 4.092 (4H, Butoxyl H), 6.976 (2H, Imidazolyl H), 7.101 (3H, Porphyrin Phenyl H), 7.487 (8H, Pyrrole β H; 2H, 5 Phenyl H), 7.554 (2H, 5 Phenyl H), 7.631 (12H, Porphyrin Phenyl H; 1H, Imidazolyl H)。从谱图中仍然可以观察到配体 p -ImBPTPP 归属于丁氧基链质子的化学位移和归属于咪唑基质子的化学位移。归属于卟啉环内 2 个吡咯环上的 N—H 质子化学位移 (—2.794) 在形成配合物后消失, 也说明 Cu^{II} 已经与 p -ImBPTPP 发生配位。

Cu^{II} (p -ImBPTPP) 的 UV-Vis (CH_2Cl_2) 数据: solet 带 414 nm, Q 带 547 nm。 p -ImBPTPP 形成铜(II)配合物后吸收峰减少, 是提高了对称性的结果。

2.2 Cu^{II} (p -ImBPTPP) — Zn(FI-PPTPP) 超分子自组装

Cu^{II} (p -ImBPTPP) 对 Zn(FI-PPTPP) 的稳态荧光光谱滴定 Cu^{II} (p -ImBPTPP) — Zn(FI-PPTPP) 超分子的形成提供了实验依据。在 CH_2Cl_2 中, 当激发波长为 420 nm 时, Zn(FI-PPTPP) 的发射峰为 600.6 nm 和 648.4 nm, 其中位于 600.6 nm 的发射峰为最大发射峰。随着 Cu^{II} (p -ImBPTPP) 浓度的增加, Zn(FI-PPTPP) 发射峰的强度逐渐减小 (图 2)。 Cu^{II} (p -ImBPTPP) 为顺磁性金属配合物, 顺磁性金属配合物通常不发荧光。显然, Zn(FI-PPTPP) 的荧光猝灭是 Zn(FI-PPTPP) 与 Cu^{II} (p -ImBPTPP) 之间相互作用的结果。在相同的条件下, 以 Cu^{II} (TPP) 代替 Cu^{II} (p -ImBPTPP) 作空白实验, 发现体系荧光光谱基本没有变化。由 Cu^{II} (p -ImBPTPP) 和 Cu^{II} (TPP) 的分子结构可知, 前者在一个苯环对位上连接着通过丁氧基结合的咪唑基, 这是一个可与金属卟啉中心金属离子配位的基团, 而后者苯环上却没有任何取代基。由此可见, Zn(FI-PPTPP) / Cu^{II} (p -ImBPTPP) 体系有效的荧光猝灭是 Zn(FI-PPTPP) — Cu^{II} (p -ImBPTPP) 超分子自组装并发生分子内光诱导电子转移的结果, Cu^{II} (p -ImBPTPP) 尾端咪唑基与 Zn(FI-PPTPP) 中心离子锌(II) 配位形成的配位键是超分子自组装的驱动力。有意思的是, 在 Zn(FI-PPTPP) / Cu^{II} (p -ImBPTPP) 体系中加入性质不同的 Lewis 碱如哌啶, 体系的荧光强度又逐渐恢复。哌啶 ($\text{p}K_{\text{a}} = 11.22$),

是比咪唑($pK_a=6.95$)更强的 Lewis 碱^[8]。显然, 这是体系中加入的哌啶取代了 $Cu^{II}(p\text{-ImBPTPP})$ 中已与 $Zn(\text{Fl-PPTPP})$ 中心离子 $Zn(II)$ 配位的尾端咪唑基, 而使体系中超分子 $Cu^{II}(p\text{-ImBPTPP})-Zn(\text{Fl-PPTPP})$ 离解的结果。

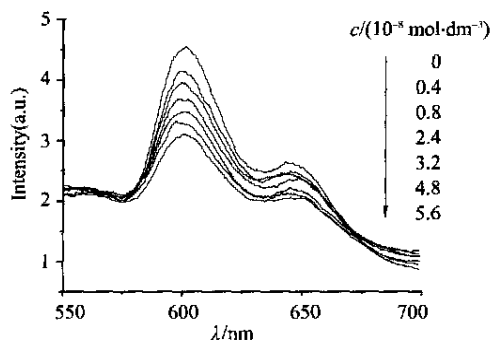


图2 $Cu^{II}(p\text{-ImBPTPP})$ 对 $Zn(\text{Fl-PPTPP})$ 的荧光光谱滴定图

Fig 2 Fluorescence spectroscopic titration of $Zn(\text{Fl-PPTPP})$ by $Cu^{II}(p\text{-ImBPTPP})$

荧光物质与猝灭剂的基态复合物的生成, 通常会导致紫外-可见吸收光谱的变化^[9]。在 CH_2Cl_2 中分别测定浓度均为 $8.0 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 的 $Cu^{II}(p\text{-ImBPTPP})$ 和 $Zn(\text{Fl-PPTPP})$ 的 UV-Vis 光谱的基础上, 对 $Cu^{II}(p\text{-ImBPTPP})$ 和 $Zn(\text{Fl-PPTPP})$ 的 UV-Vis 光谱进行线性加合。还测定了 $Cu^{II}(p\text{-ImBPTPP})/Zn(\text{Fl-PPTPP})$ 体系摩尔比为 1:1 混合溶液的 UV-Vis 光谱 (2组分浓度均为 $8.0 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$), 结果见图3。

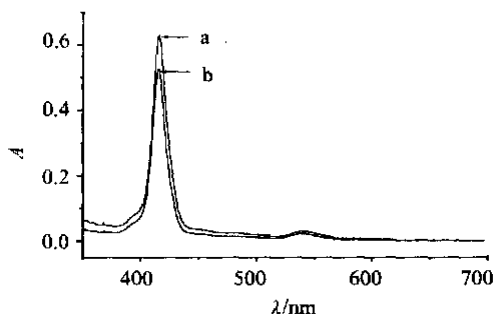


图3 $Cu^{II}(p\text{-ImBPTPP})/Zn(\text{Fl-PPTPP})$ 体系的紫外-可见吸收光谱

Fig 3 UV-Vis absorption spectra of $Cu^{II}(p\text{-ImBPTPP})/Zn(\text{Fl-PPTPP})$ porphyrin system

a: The superposition of the spectra;

b: $x(Cu^{II}(p\text{-ImBPTPP})) : x(Zn(\text{Fl-PPTPP})) = 1 : 1$

由图3可见, $Cu^{II}(p\text{-ImBPTPP})/Zn(\text{Fl-PPTPP})$ 体系的摩尔比为 1:1 混合溶液的 UV-Vis 光谱 (图3, a) 与其线性加和的 UV-Vis 光谱 (图3, b) 相比, 谱带位置和吸收强度均发生明显的变化, 说明

$Cu^{II}(p\text{-ImBPTPP})$ 与 $Zn(\text{Fl-PPTPP})$ 生成了基态复合物, 即 $Cu^{II}(p\text{-ImBPTPP})-Zn(\text{Fl-PPTPP})$ 超分子。相同条件下, 以 $Cu^{II}(\text{TPP})$ 代替 $Cu^{II}(p\text{-ImBPTPP})$ 与 $Zn(\text{Fl-PPTPP})$ 组成的体系, 其摩尔比为 1:1 混合溶液的 UV-Vis 光谱与其线性加和的 UV-Vis 光谱几乎重合。两者的差别是 $Cu^{II}(p\text{-ImBPTPP})$ 尾端的咪唑基与 $Zn(\text{Fl-PPTPP})$ 中的 $Zn(II)$ 配位的结果。

$Cu^{II}(p\text{-ImBPTPP})/Zn(\text{Fl-PPTPP})$ 体系的 ESI-MS 谱为 $Cu^{II}(p\text{-ImBPTPP})-Zn(\text{Fl-PPTPP})$ 超分子的生成提供了直接的证据。在 CH_2Cl_2 中, 测定了摩尔比为 1:1 组成的 $Cu^{II}(p\text{-ImBPTPP})/Zn(\text{Fl-PPTPP})$ 体系的电喷雾质谱, 由质谱图中可观察到超分子位于 $m/z 1882$ 的 $[M+2H]^+$ 的分子离子峰。图4为超分子分子离子峰的同位素峰簇。

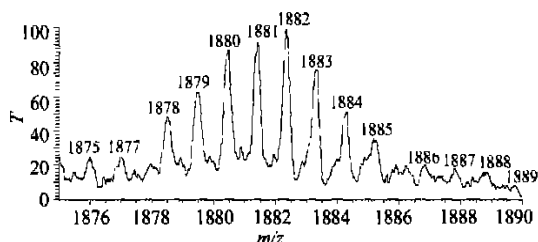


图4 $Cu^{II}(p\text{-ImBPTPP})/Zn(\text{Fl-PPTPP})$ 体系摩尔比为 1:1 混合物的 ESI-MS 谱

Fig 4 ESI-MS of $Cu^{II}(p\text{-ImBPTPP})/Zn(\text{Fl-PPTPP})$ system

由此可见, 在 $Cu^{II}(p\text{-ImBPTPP})/Zn(\text{Fl-PPTPP})$ 体系中, 两组分通过配位键自组装成 $Cu^{II}(p\text{-ImBPTPP})-Zn(\text{Fl-PPTPP})$ 超分子。

荧光猝灭一般可分为由荧光物质与猝灭剂分子相碰撞而引起的动态猝灭和由荧光物质与猝灭剂分子形成基态复合物而引起的静态猝灭。如前所述, 荧光光谱滴定、紫外-可见吸收光谱、电喷雾质谱等研究都表明, $Cu^{II}(p\text{-ImBPTPP})/Zn(\text{Fl-PPTPP})$ 体系中两组分通过配位键自组装成 $Cu^{II}(p\text{-ImBPTPP})-Zn(\text{Fl-PPTPP})$ 超分子, 显然, 体系中 $Zn(\text{Fl-PPTPP})$ 的荧光猝灭是静态猝灭。根据静态猝灭公式^[9,10]

$$I_0/I_f = 1 + K_s[Q]$$

式中, I_0 为未加猝灭剂时荧光物质的荧光强度; I_f 为猝灭剂浓度为 $[Q]$ 时, 荧光物质的荧光强度; K_s 为超分子结合常数。以最大发射峰 600.6 nm 的相对荧光强度值 I_0/I_f 对 $[Q]$ 作图, 求得: $K_s = 6.7 \times 10^6 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{dm}^3$ 。

在研究氢键驱动的羧基卟啉锌-铜(II)二元超分子体系组装时, 发现以羧基卟啉铜(II)配合物对羧基卟啉锌配合物进行荧光光谱滴定会表现出荧光增强现象, 并推断是从羧基卟啉锌(II)到羧

基卟啉铜的光诱导电子转移使 $\text{Cu}(\text{II})$ 还原为 $\text{Cu}(\text{I})$ 的结果^[3]。锌卟啉-荧光素二元化合物 $\text{Zn}(\text{Fl-PPTP})$ 的荧光素组分是优良电子给体, 具有良好的从荧光素到卟啉的光诱导电子转移特性^[11]。照理来说, $\text{Zn}(\text{Fl-PPTP})$ 中荧光素组分的存在有利于从锌卟啉到 $\text{Cu}^{\text{II}}(\text{p-ImBPTP})$ 的光诱导电子转移和 $\text{Cu}^{\text{II}}(\text{p-ImBPTP})$ 中 $\text{Cu}(\text{II})$ 的还原, 以 $\text{Cu}^{\text{II}}(\text{p-ImBPTP})$ 对 $\text{ZnFl-PPTP})$ 进行荧光光谱滴定也会表现出荧光增强现象。研究结果与此相反, 在 $\text{Cu}^{\text{II}}(\text{p-ImBPTP})/\text{Zn}(\text{Fl-PPTP})$ 体系中不但观察不到荧光增强现象, 反而表现为荧光猝灭性质。羧基卟啉锌-铜(II)体系与本文的 $\text{Cu}^{\text{II}}(\text{p-ImBPTP})/\text{Zn}(\text{Fl-PPTP})$ 体系的差别主要是超分子组装的方式不同, 前者为以氢键组装的, 后者为以配位键组装的。看来, 超分子中电子给体锌卟啉与电子受体铜卟啉的结合方式对其光诱导电子转移性质有重要影响, 是值得进一步研究的课题。

参考文献:

- [1] PIOTROWIAK P. Photoinduced electron transfer in molecular systems: recent developments[J]. Chem Soc Rev, 1999, 28: 143-150.
- [2] 徐昕, 邹建忠, 叶蕾, 等. 锌卟啉轴向配合物的光谱特性及配位二聚体分子内的能量传递[J]. 无机化学学报, 1999, 15(1): 89-94.
- [3] LI T, HUANG J W, MA L, et al. A carboxyl porphyrin zinc(II)-copper(II) supramolecular system with fluorescence strengthening properties[J]. Transition Metal Chemistry, 2003, 28: 288-291.
- [4] 黄锦汪, 刘军锋, 焦向东, 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(2): 163-167.
- [5] 计亮年, 覃夏, 黄锦汪. 新型尾式卟啉配合物的合成和表征[J]. 中山大学学报(自然科学版), 1993, 32(2): 1-7.
- [6] THOMAS D W, MARTELL A E. Metal chelates of tetraphenylporphine and of some *p*-substituted derivatives[J]. J Am Chem Soc, 1959, 81: 5111-5119.
- [7] 师同顺, 刘国发, 于连香, 等. FTIR-PAS 技术在卟啉类化合物中的应用(III)[J]. 高等学校化学学报, 1995, 16(1): 94-97.
- [8] ALBERT A. Physical methods in heterocycle chemistry, Vol. 1, academic press[M]. New York and London: 1963: 67-98.
- [9] HUANG J W, HU S G, LI T, et al. A fluorescence study of tetraphenylporphyrinatozinc(II)/imidazole-linked porphyrinatoiron(III) systems[J]. Spectrochimica Acta(Part A), 2003, 59: 2585-2591.
- [10] McGOWN L B, NITHIPATIKOM N. Molecular fluorescence and phosphorescence[J]. Applied Spectroscopy Reviews, 2000, 35(4): 353-393.
- [11] 阎晓斌, 翁敏, 张曼华, 等. 荧光素卟啉分子间分子能量及电子转移反应[J]. 中国科学(B 辑), 1997, 27(3): 282-288.

Synthesis and Characterization of Imidazolyl Tailed Porphyrinatocopper (II) and Its Supramolecular Self-assembly with Porphyrinatozinc fluorescein Hybrid

WU Ren tao, LU Jia zheng, YU Han cheng, LIU Jie, FU Bo, HUANG Jin wang, JI Liang nian

(State Key Laboratory of Optoelectronic Materials and Technologies //

School of Chemistry and Chemical Engineering, Sun Yat-sen University, Guangzhou 510275, China)

Abstract: 5-[*p*-(4-(1-imidazolyl)butoxyl)phenyl]-10, 15, 20-triphenylporphyrinatocopper(II), $\text{Cu}^{\text{II}}(\text{p-ImBPTP})$, was synthesized by the reaction of 5-[*p*-(4-(1-imidazolyl)butoxyl)phenyl]-10, 15, 20-triphenylporphyrin (p-ImBPTP) with anhydrous CuSO_4 in $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{HAc}$ mixed solvent and characterized by elementary analysis, electrospray ionization mass spectrometry (ESI-MS), IR and ^1H NMR. The behavior of supramolecular self-assembly of $\text{Cu}^{\text{II}}(\text{p-ImBPTP})$ with porphyrinatozinc fluorescein hybrid, $\text{Zn}(\text{Fl-PPTP})$, was studied. It was found that the $\text{Cu}^{\text{II}}(\text{p-ImBPTP})-\text{Zn}(\text{Fl-PPTP})$ supramolecule was assembled by coordination bonding formed by the coordination of the imidazolyl group in $\text{Cu}^{\text{II}}(\text{p-ImBPTP})$ to $\text{Zn}(\text{II})$ in $\text{Zn}(\text{Fl-PPTP})$. The supramolecular association constant was determined by fluorescence spectrum titration. The effect of the linkage mode between electron donor and electron acceptor on the properties of photoinduced electron transfer in supramolecule was also discussed.

Key words: imidazolyl tailed porphyrinatocopper (II); porphyrinatozinc fluorescein hybrid; supramolecular self-assembly; synthesis