

卟啉金属化对氢键组装的卟啉-蒽醌衍生物 超分子稳定性影响*

罗海英, 马丽, 毛伟斌, 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: 分别研究了 5-(对-羧基亚甲基)苯基-10, 15, 20-三(对-甲基)苯基卟啉(*p*-CMPTTP)及其锌(II)配合物 Zn(*p*-CMPTTP)与(1-氨基)蒽醌(AAQ)通过氢键的超分子自组装。根据静态猝灭过程的描述式由荧光光谱滴定数据计算了它们的结合常数, 发现锌(II)配合物与 AAQ 超分子的结合常数小于自由羧基卟啉与 AAQ 超分子的结合常数。这可能是由于卟啉的金属化作用对超分子不对称氢键强度的影响引起的。

关键词: 羧基卟啉; 锌卟啉; 蒽醌衍生物; 超分子自组装; 荧光光谱滴定; 结合常数

中图分类号: O627.23 **文献标识码:** A **文章编号:** 0529-6579 (2002) 05-0118-03

设计合成光合作用光化学反应中心的模拟体系, 研究其光诱导电子转移过程, 对于光合作用中能量转移、电荷分离等原初过程的了解, 具有重要的意义。超分子化学的发展给光合作用光化学反应中心模拟研究注入了新的活力。以非共价键弱相互作用组装的模拟体系不但与自然界中光合体系中给体-受体的结合方式相同, 而且还具有合成容易和合成多样化的优点, 因而引起人们的广泛关注^[1, 4]。由于通过氢键组装的卟啉-醌衍生物超分子体系更有利于模拟研究光合系统 II 中细胞色素 b₃ 与质体醌的结合和光诱导电子转移, 因此是研究的热点^[1-4]。在这些研究中, 几乎都是以锌卟啉作为电子给体, 而直接以卟啉配体作为电子给体的体系还很少报道。我们在合成羧基卟啉的基础上, 分别研究了卟啉配体和卟啉锌配合物与(1-氨基)蒽醌超分子自组装, 考察了卟啉金属化对卟啉-醌衍生物超分子稳定性的影响。

1 实验部分

5-(对-羧基亚甲基)苯基-10, 15, 20-三(对-甲基)苯基卟啉(*p*-CMPTTP)由本实验室按新法合成, 其锌(II)配合物 Zn(*p*-CMPTTP)(图 1)参照文献[5]方法合成, 都经 EA, UV-Vis, IR, ¹H NMR 等表征。荧光光谱滴定所用溶剂 CH₂Cl₂ 为分析纯试剂, 使用前经常规方法提纯。(1-氨基)蒽醌(AAQ)为分析纯试剂(东京化成株式会社), 未经提纯直接使用。荧光光谱滴定在 Hitachi F-4500 荧光光谱仪上进行。

2 结果和讨论

在 CH₂Cl₂ 中, 当激发波长为 421.0 nm 时, Zn

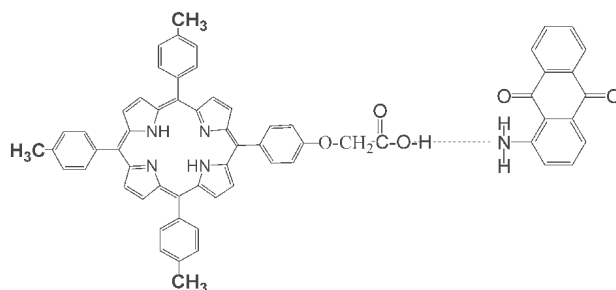


图 1 羧基卟啉-(1-氨基)蒽醌超分子的构建模式
Fig. 1 The structured mode of carboxyl porphyrin-AAQ supramolecular complex

(*p*-CMPTTP) 的发射峰位于 596.0 nm 和 655.0 nm, 而 AAQ 的发射峰位于 550.2 nm。由于 AAQ 的发射峰与 Zn(*p*-CMPTTP) 的互不干扰, 因此以 AAQ 对锌卟啉进行荧光光谱滴定时, AAQ 的荧光光谱对滴定曲线的影响可以忽略。光谱滴定时, 激发波长为 421.0 nm, Zn(*p*-CMPTTP) 的浓度为 2×10^{-8} mol/L, AAQ 的浓度范围为 $0 \sim 1 \times 10^{-7}$ mol/L, 实验结果见图 2(a), 随着体系中 AAQ 浓度的增大, Zn(*p*-CMPTTP) 位于 596.0 nm 和 655.0 nm 处荧光强度逐渐下降, 显然这是 AAQ 对 Zn(*p*-CMPTTP) 荧光猝灭的结果。在相同的浓度条件下, 以 Zn(TTP) (TTP 为 5, 10, 15, 20-四-(对-甲基)苯基卟啉)代替 Zn(*p*-CMPTTP) 进行荧光光谱滴定, 体系的荧光强度几乎不变。由于 Zn(*p*-CMPTTP) 有成氢键基团羧基, 而 Zn(TTP) 无成氢键基团, 显然, AAQ 对 Zn(*p*-CMPTTP) 的荧光猝灭

* 收稿日期: 2002-06-23

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(970152)

作者简介: 罗海英(1976年生)女, 硕士研究生; 通讯联系人: 黄锦汪; E-mail: ceshjw@zsu.edu.cn

Zn (*p*-CMPTTP) 的羧基与 AAQ 通过氢键自组装成超分子并产生光诱导电子转移的结果。如往 Zn (*p*-CMPTTP) /AAQ 体系中滴加氢键试剂如甲醇或乙酸, 体系中 Zn (*p*-CMPTTP) -AAQ 超分子之间的氢键受到破坏, 体系的荧光强度逐渐增大, 并趋于定值。这一实验事实为 Zn (*p*-CMPTTP) 与 AAQ 通过氢键自组装成超分子提供了进一步的证据。

p-CMPTTP/AAQ 体系的荧光光谱滴定的条件和结果类似于 Zn (*p*-CMPTTP) /AAQ 体系。在 CH₂Cl₂ 中, 当激发波长为 420.8 nm 时, *p*-CMPTTP 的发射峰位于 649.8 nm, 也与 AAQ 的发射峰互不干扰。以 420.8 nm 为激发波长, 以 AAQ 对 *p*-CMPTTP 进行荧光光谱滴定, *p*-CMPTTP 在 649.8 nm 处的荧光强度也在逐渐的下降, 如图 2 (b) 所示。

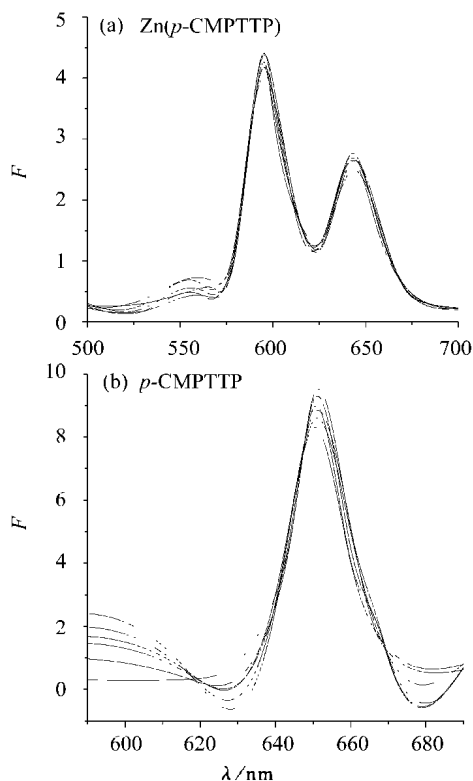


图 2 AAQ 对 Zn (*p*-CMPTTP) 和 *p*-CMPTTP 的荧光光谱滴定曲线

Fig. 2 Fluorescence spectroscopic titration curves of Zn (*p*-CMPTTP) or *p*-CMPTTP by AAQ

对于 *p*-CMPTTP/AAQ 的质量比为 1 : 1 的混合物, 与 *p*-CMPTTP 光谱和 AAQ 光谱的线性叠加相比, 虽然 *p*-CMPTTP 谱带移动不明显, 但吸收峰强度减弱达 12%。Zn (*p*-CMPTTP) /AAQ 体系可见吸收光谱也有类似现象。荧光物质和猝灭剂基态复合物的生成通常会导致荧光物质可见吸收光谱的变化^[6]。两体系可见吸收光谱的变化再次证明体系中

卟啉 (金属卟啉) -蒽醌衍生物超分子的生成。

实验表明, 当羧卟啉或其锌配合物浓度在 $0 \sim 1.4 \times 10^{-7}$ mol/L 范围内, 卟啉的荧光强度与卟啉浓度成正比。换句话说, 当卟啉及猝灭剂浓度在 $0 \sim 1.4 \times 10^{-7}$ mol/L 范围内, 由分子碰撞引起的荧光猝灭 (动态猝灭) 可以忽略。荧光光谱滴定中, 羧卟啉及其锌配合物的浓度、AAQ 的浓度均在 $0 \sim 1.4 \times 10^{-7}$ mol/L 范围内。显然, 体系的荧光猝灭过程为静态淬灭。

根据静态猝灭过程的描述式^[7]由荧光光谱滴定数据所计算的 Zn (*p*-CMPTTP) /AAQ 体系和 (*p*-CMPTTP) /AAQ 体系的结合常数分别为 0.81×10^6 和 1.2×10^6 mol⁻¹·L。锌 (II) 配合物与 AAQ 超分子的结合常数小于自由羧卟啉与 AAQ 超分子的结合常数, 表明羧卟啉的金属化对超分子结合常数有重要影响。

我们在研究羧卟啉与氨基酸酯超分子自组装时指出, 由于羧卟啉的羧基的酸性, 羧卟啉会优先与底物呈碱性的氨基结合成氢键^[8]。我们认为, 羧卟啉及其锌 (II) 配合物与 (1-氨基) 蒽醌自组装成超分子的氢键是 O—H…N 型氢键 (图 1)。超分子的结合常数实际上取决于氢键的强弱。Pauling 曾指出, 对于不对称氢键 A—H…B 来说, 要增加氢键的强度, 一般可以通过增加 A 的正电荷和 B 的负电荷来实现^[9]。由于 AAQ 中氨基 N 原子的负电荷是固定的, 影响氢键强度的因素只来源于羧卟啉, 即氢键强度取决于羧基中羟基氧的总的总电荷。Zn²⁺ 是 d¹⁰ 组态的金属离子, 当 Zn²⁺ 与羧卟啉配位后, 一方面, 吡咯 N 原子通过 σ 给予与 Zn²⁺ 生成配位键, 另一方面, Zn²⁺ 又通过 d 电子的给予与 N 原子形成反馈 π 键。由于 Zn²⁺ 富有 d 电子, 反馈 π 键的形成使卟啉环的共轭 π 体系的 π 电子密度增加。卟啉环共轭 π 体系对羧基的电子诱导作用可能会减少羧基中羟基氧的总的总电荷, 这就使 O—H…N 氢键强度减弱了。这可能是锌 (II) 配合物与 AAQ 超分子结合常数小于自由羧卟啉与 AAQ 超分子结合常数的根本原因。

参考文献:

- [1] WARD M D. Photo-induced electron and energy transfer in non-covalently bonded supramolecular assemblies[J]. Chem Soc Rev, 1997, 26: 365.
- [2] PIOTROWIAK P. Photoinduced electron transfer in molecular system: recent developments[J]. Chem Soc Rev, 1999, 28: 143.
- [3] HAYASHI T, MIYAHARA T, KOIDE N, et al. Solvent effects on thermodynamic parameters for porphyrin-quinone in-

- teraction through multiple hydrogen bonding[J]. Chem Commun, 1997(19): 1865.
- [4] REMPEL U, MEYER S, von MALTZAN B, et al. Energy transfer and distance independent charge separation in self-organised porphyrin-quinone aggregates [J]. J Luminescence, 1998, 78(2): 97.
- [5] 李涛, 黄锦汪, 丁才蓉, 等. 新型羧基卟啉铁(III)、锌(II) 配合物的合成及其超分子自组装[J]. 中山大学学报(自然科学版), 2001, 40(1): 125—126.
- [6] NAGAA N, KUGIMIYA S I, KOBUE Y. Antenna functions of 5, 15-bis(imidazol-4-yl)-10, 20-bis(4-dodecyloxyphenyl)-porphyrin supramolecular assembly through imidazole-imidazole hydrogen bonding[J]. J Chem Soc Chem Commun, 2000: 1389.
- [7] MCGOWN L B, NITHIPATIKON K. Molecular fluorescence and phosphorescence[J]. Applied spectroscopy Reviews, 2000, 35(4): 353.
- [8] PENG X B, HUANG J W, LI T, et al. Molecular recognition of amino acid esters by porphyrinatozinc(II): observation of a new binding mode[J]. Inorg Chim Acta, 2000, 305: 111.
- [9] PAULING L. 化学键的本质[M]. 卢嘉锡, 等译. 上海: 上海科技出版社, 1966: 464.

The Effect of Porphyrin Metalation on the Stabilities of Porphyrin aminoanthraquinone Supramolecular Complexes Self assembled by Hydrogen bonding

LUO Hai ying, MA Li, MAO Wei bin, HUANG Jin wang, JI Liang nian

(State Key Laboratory of Optoelectronic Materials and Technologies //

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

Abstract: The supramolecular self assemblies of 5-(*p*-carboxylmethylene) phenyl-10, 15, 20 tri(*p*-tolyl) porphyrin (*p*-CMPTTP) and its zinc(II) complex [Zn(*p*-CMPTTP)] with 1-aminoanthraquinone (AAQ) were studied by fluorescence spectroscopic titration and UV-vis spectra. The association constants of the supramolecular complexes were determined from the fluorescence spectroscopic titration data. It was found that the association constant of the Zn(*p*-CMPTTP)-AAQ supramolecular complex is smaller than that of (*p*-CMPTTP)-AAQ supramolecular complex, which may be caused by the effect of porphyrin metalation on the hydrogen bonding strength of the supramolecular complexes.

Key words: carboxyl porphyrin; porphyrinatozinc(II); anthraquinone derivative; supramolecular self assembly; fluorescence spectroscopic titration; association constant