

新型羧基卟啉铁(Ⅲ)、锌(Ⅱ)配合物的合成及其超分子自组装^{*}

李 涛, 黄锦汪, 丁才蓉, 汪河洲, 计亮年

(中山大学超快速激光光谱学国家重点实验室/化学与化学工程学院, 广东 广州 510275)

关键词: 锌卟啉; 铁卟啉; 合成; 超分子自组装; 荧光光谱滴定

中图分类号: O627.23 文献标识码: A 文章编号: 0529-6579 (2001) 01-0125-02

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机理, 对于光合作用的原初过程包括能量传递和电荷分离过程的了解, 具有重要意义. 报道了以共价键相连的二元化合物模拟光合作用光化学反应中心的研究, 包括以柔韧链相连的双卟啉^[1]、卟啉-酞菁二元化合物^[2]、卟啉-酞二元化合物^[3]等. 光合作用光化学反应中心各成分并不是通过共价键方式而是以非共价弱相互作用结合的事实, 引起人们的关注, 以氢键、配位键、芳环堆积作用和疏水作用等非共价弱相互作用组装的二元化合物体系模拟光合作用光化学反应中心的研究陆续有所报道^[4]. de Rege 等研究了羧基卟啉锌(Ⅱ)、铁(Ⅲ)配合物通过氢键自组装的超分子体系的电子转移过程, 发现通过氢键组装的超分子体系光诱导电子转移要强于完全由 C—C σ 键组成的相似体系^[5]. 蛋白质中肽键为酰胺键, 为了研究酰胺键在以氢键组装的超分子体系光诱导电子转移中的影响, 我们合成并表征了一种带有酰胺键的羧基卟啉及其锌(Ⅱ)、铁(Ⅲ)配合物(图1), 并初步考察锌(Ⅱ)、铁(Ⅲ)配合物间超分子自组装行为.

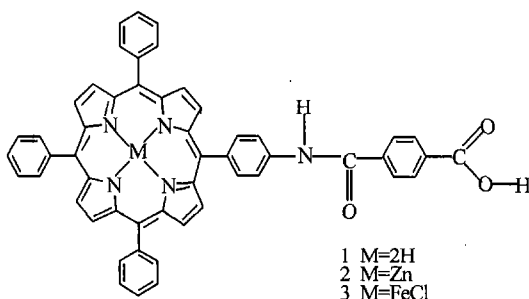


图1 卟啉配合物的结构图

Fig.1 The structures of the porphyrins

1 实验部分

5-[(4-羧基苯基)-甲酰氨基]苯基-10,15,20-三苯基卟啉(*p*-CPTPP)的合成: 按文献先合成5-对氨基苯基-10,15,20-三苯基卟啉(*p*-APTP)^[6].

在100 mL圆底烧瓶中分别加入0.1358 g(0.2 mmol) *p*-APTP, 0.406 g(2.0 mmol) 对苯二甲酰氯, 50 mL无水无噻吩苯, 少量无水吡啶, 加热回流8 h, 减压蒸去苯及吡啶, 加入氯仿及 φ = 10%的氨水各20 mL, 搅拌2 h, 再加入 φ = 36%醋酸, 调节pH值为5左右, 搅拌2 h, 水洗, 以氯仿萃取多遍, 蒸干. 以60~100目的硅胶H柱分离, 氯仿为淋洗剂, 洗去未反应物及生成的双卟啉, 再以氯仿:甲醇(*V*(氯仿):*V*(甲醇) = 5:1)为淋洗剂, 收集第2色带得目标化合物*p*-CPTPP, 再以CHCl₃-CH₃OH重结晶得纯品77.2 mg, 产率为50%.

锌(Ⅱ)、铁(Ⅲ)配合物 Zn(*p*-CPTPP)和 Fe(*p*-CPTPP)Cl按文献[5,6]方法制备, 产率分别为89%, 83%.

2 结果与讨论

p-CPTPP及其锌(Ⅱ)、铁(Ⅲ)配合物的M⁺分别为(括号里为计算值): 778(777), 841(840)和867(866); 元素分析数据(*w*/% , 括号内为计算值): *p*-CPTPP, C 80.01(80.29), H 4.69(4.53), N 8.92(9.00); Zn(*p*-CPTPP), C 73.93(74.24), H 4.06(3.95), N 8.17(8.32); Fe(*p*-CPTPP)Cl, C 71.69(72.02), H 3.94(3.84), N 8.11(8.08). 其数据与理论值十分吻合. 红外光谱, ν/cm^{-1} (PhCOOH二聚体中的C=O): *p*-CPTPP, 1705.0, Zn(*p*-CPTPP), 1693.9, Fe(Ⅲ)(*p*-CPTPP)Cl, 1687.5. 以*V*(DMSO):*V*(CDCl₃) = 1:1为溶剂的¹H NMR(500 MHz), *p*-CPTPP在10.700出现—COOH的特征峰, 7.78出现—NH—CO—的特征峰, -2.859出现吡咯N—H(2H)的特征峰; Zn(*p*-CPTPP)在10.675出现—COOH的特征峰, 7.76出现NH—CO—的特征峰^[6], 同时-2.859吡咯N—H的特征峰消失, 证明已生成卟啉锌化合物. 紫外光谱 $\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$ (lg ϵ): *p*-CPTPP, 418.5(5.53), 516.0(4.27), 551.5(4.08), 595.5(3.95), 645.5(3.95); Zn(*p*-CPTPP), 420.0(5.56), 548.1(4.18), 586.7(3.85);

* 基金项目: 国家自然科学基金资助项目(29771034, 20071034); 广东省自然科学基金资助项目(970152)

收稿日期: 2000-11-14; 作者简介: 李涛(1969-), 男, 博士研究生; 通讯联系人: 黄锦汪, 计亮年.

$\text{Fe}(p\text{-CPTPP})\text{Cl}$, 418.0(4.92), 509.2(4.04), 571.3(3.54). 可见, Soret 带在 420 nm 左右, 由于卟啉环与金属配位, $\text{Zn}(p\text{-CPTPP})$ 与 $\text{Fe}(p\text{-CPTPP})\text{Cl}$ 的 Q 带由 $p\text{-CPTPP}$ 的 4 个减少到 2 个. 这些数据表明, 所合成的产物是目标化合物.

为了考察 $\text{Zn}(p\text{-CPTPP})$ 与 $\text{Fe}(p\text{-CPTPP})\text{Cl}$ 超分子自组装行为, 分别测定了它们的稳态荧光发射光谱, 并以 $\text{Fe}(p\text{-CPTPP})\text{Cl}$ 对 $\text{Zn}(p\text{-CPTPP})$ 进行荧光光谱滴定. 在 CH_2Cl_2 中, $\text{Zn}(p\text{-CPTPP})$ 激发波长为 420.4 nm, 发射波长为 592.2 nm, 643.4 nm. 由于铁(III)离子的顺磁性, $\text{Fe}(p\text{-CPTPP})\text{Cl}$ 没有荧光. 以 421 nm 为激发波长进行光谱滴定, $\text{Zn}(p\text{-CPTPP})$ 的浓度为 $3.0 \times 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $\text{Fe}(p\text{-CPTPP})\text{Cl}$ 的浓度变化范围为 $0 \sim 21 \times 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 结果见图 2. 从图 2 可以看出, 随着体系中 $\text{Fe}(p\text{-CPTPP})\text{Cl}$ 浓度增大, 592.2, 643.4 nm 的荧光强度逐步下降. 显然这是 $\text{Fe}(p\text{-CPTPP})\text{Cl}$ 对 $\text{Zn}(p\text{-CPTPP})$ 荧光猝灭的结果. 以 $\text{Fe}(\text{TPP})\text{Cl}$ (TPP: 5, 10, 15, 20-四苯基卟啉) 代替 $\text{Fe}(p\text{-CPTPP})\text{Cl}$, 在同样条件下进行光谱滴定, 发现 $\text{Zn}(p\text{-CPTPP})$ 荧光强度略微下降, 但基本保持不变. 由于 $\text{Fe}(p\text{-CPTPP})\text{Cl}$ 带有可成氢键基团, 而 $\text{Fe}(\text{TPP})\text{Cl}$ 不带有可成氢键基团, 无疑, $\text{Fe}(p\text{-CPTPP})\text{Cl}$ 对 $\text{Zn}(p\text{-CPTPP})$ 荧光猝灭是 $\text{Fe}(p\text{-CPTPP})\text{Cl}$ 与 $\text{Zn}(p\text{-CPTPP})$ 通过氢键自组装成超分子并发生有效光诱导电子转移的结果. 有趣的是, 往 $\text{Fe}(p\text{-CPTPP})\text{Cl}/\text{Zn}(p\text{-CPTPP})$ 体系中滴加甲醇、乙醇, 体系的荧光增大, 并趋于定值. 这是由于甲醇、乙醇作为一种氢键试剂, 在体系中破坏了 $\text{Fe}(p\text{-CPTPP})\text{Cl}-\text{Zn}(p\text{-CPTPP})$ 之间的氢键^[5]. 这一实验事实提供了 $\text{Fe}(p\text{-CPTPP})\text{Cl}$ 与 $\text{Zn}(p\text{-CPTPP})$ 通过氢键自组装超分子的进一步证据. 有关 $\text{Fe}(p\text{-CPTPP})\text{Cl}-\text{Zn}(p\text{-CPTPP})$ 超分子自组装及其光诱导电子转移的研究仍在进行中.

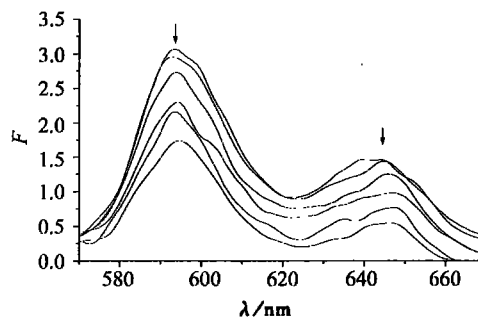


图2 $\text{Fe}(p\text{-CPTPP})\text{Cl}$ 存在下的 $\text{Zn}(p\text{-CPTPP})$ 荧光光谱

Fig. 2 Fluorescence spectra of $\text{Zn}(p\text{-CPTPP})$ in the presence of $\text{Fe}(p\text{-CPTPP})\text{Cl}$

参考文献:

- [1] 黄锦汪, 谭俏, 覃夏, 等. 苯环上取代基的性质对双卟啉分子内能量转移的影响[J]. 高等学校化学学报, 1992, 13(1): 115.
- [2] 赵福利, 汪河洲, 余振新, 等. 卟啉-酞菁二元化合物分子内的能量传递[J]. 中山大学学报(自然科学版), 1998, 37(3): 50.
- [3] WARD V D. Photo-induced electron and energy transfer in non-covalently bonded supramolecular assemblies[J]. Chemical Society Reviews, 1997, 26: 365.
- [4] POITROWAK P. Photoinduced electron transfer in molecular systems: recent developments[J]. Chemical Society Reviews, 1999, 28: 143.
- [5] De REGE P J F, WILLIAMS S A, THERIEN M J. Direct evaluation of electronic coupling mediated by hydrogen bonds: implications for biological electron transfer[J]. Science, 1995, 269: 1409.
- [6] KRUPER W J, CHAMBERLIN T A, KOCHANNY M. Regiospecific aryl nitration of meso-substituted tetraarylporphyrins: a simple route to bifunctional porphyrins[J]. J Org Chem, 1989, 54(11): 2753.

Synthesis and Supramolecular Self-assembly of Novel Zinc and Iron Complexes Porphyrin with Carboxy

LI Tao, HUANG Jin-wang, DING Cai-rong, WANG He-zhou, JI Liang-nian

(Institute of Laser and Spectroscopy/School of Chemistry and Chemical Engineering, Zhongshan University, Guangzhou 510275, China)

Abstract: Novel porphyrin with carboxy and its zinc and iron complexes were synthesized and characterized by MS, EA, IR, UV-vis and ^1H NMR. The fluorescence spectroscopic titration of the iron complex to the zinc complex was used to examine their behavior of supramolecular self-assembly and the results indicated that the fluorescence quench of the zinc complex was resulted from the formation of zinc complex/iron complex supramolecular by hydrogen-bonding.

Keywords: zinc porphyrin; iron porphyrin; synthesis; supramolecular self-assembly; fluorescence spectroscopic titration