

铁 (III) 锌 (II) 双卟啉的合成及卟啉环间相互作用^{*}

黄锦汪 刘展良 任奇志 黄伟壮 计亮年

(中山大学化学系, 广州 510275)

摘 要 合成 3 种苯环上分别带推电子和拉电子取代基的以 1,4-二氧丁基相连的 *p/p* 型铁 (III) 锌 (II) 双卟啉, 以元素分析、紫外可见光谱、红外光谱、¹H 核磁共振谱和 X 射线光电子能谱进行了表征. 通过紫外可见光谱、红外光谱和荧光光谱研究双卟啉卟啉环间的相互作用. 结果表明, 分子内能量转移过程的存在, $\nu_{\text{C}=\text{O}}$ 谱带向高频位移和锌 (II) 卟啉的荧光淬灭现象都是卟啉环间相互作用的结果; 从锌 (II) 卟啉苯环上取代基性质对荧光淬灭的影响可知, 对 *p/p* 型双卟啉, 自旋-轨道耦合效应是卟啉环间相互作用的重要方式.

关键词 铁 (III) 锌 (II) 双卟啉, 合成, 卟啉环间相互作用

分类号 O 614. 33

金属卟啉在光合作用中起着重要的作用, 以金属卟啉二聚体作为光合作用模拟体研究其能量转移和电子转移过程越来越受到人们的重视^[1~4]. 双卟啉金属配合物独特的结构使其具有特殊的性质, 如, 双卟啉铁 (III) 配合物在模拟细胞色素 p450 催化分子氧对环己烷的羟化作用时具有较高的催化活性^[5,6]. 本文合成了 3 种苯环上分别带推电子和拉电子取代基, 以 1,4-二氧丁基相连的铁 (III) 锌 (II) 双卟啉 *p*-FeTPPCL/*p*-ZnTTP *p*-FeTPPCL/*p*-ZnTTP 和 *p*-FeTPPCL/*p*-ZnTCPP (图 1), 研究了它们卟啉环间的相互作用, 结果表明, 对于 *p/p* 双卟啉, 自旋-轨道耦合是卟啉环间相互作用的重要方式.

1 实验部分

1.1 试 剂

吡咯 (CP, Fluka 公司), 使用前重蒸收集 128~130℃ 馏分并立即使用. 对甲基苯甲醛、对羟基苯甲醛和对氯苯甲醛均为 Fluka 公司产品, 苯甲醛 (AR) 和 1,4-二溴丁烷 (CP) 为上海试剂一厂产品. 还原铁粉 (CP) 为上海金属加工厂产品, 醋酸锌 (AR) 为广州试剂厂产品, 以上试剂均未经处理直接使用. 苯 (AR) 按常规方法进行提纯.

1.2 实验仪器及测试条件

Perkin-Elmer 公司 240 型元素分析仪; 日本岛津 MPS-2000 型紫外可见分光光度计 (10^{-6} mol/L 苯溶液); Bruker IFS 120 HR 付里叶变换红外光谱仪 (3 600~150 cm^{-1} , CsI 压

^{*} 国家自然科学基金 (29371033) 和中科院兰州化物所 OSSO 国家重点实验室资助项目

收稿日期: 1997-01-31 黄锦汪, 男, 50 岁, 副教授

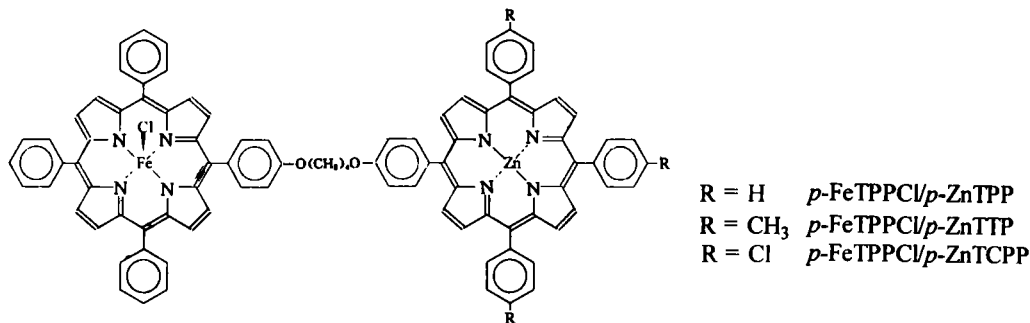


图 1 铁(III)锌(II)双卟啉的结构
Fig. 1 Structure of iron(III)-Zinc(II) porphyrin dimers

片); Bruker 400 MHz 超导核磁共振谱仪 (CDCl₃ 为溶剂); 英国 Fisons 公司 ESCALAB 210 电子能谱仪; 日立 850 荧光光谱仪 (10⁻⁶ mol/L 苯溶液)。

1.3 铁(III)锌(II)双卟啉的合成

按文献 [5] 方法合成 *p*-FeTPPCL/*p*-H₂TPP。在 100 mL 圆底烧瓶中分别加入 *p*-FeTPPCL/*p*-H₂TPP 1.0 × 10⁻⁴ mol 氯仿 30 mL 冰乙酸 30 mL 和 2.0 g 醋酸锌, 在 70℃ 下回流约 7 h。经薄层层析检查反应接近完全时, 将反应液倾入水中, 以饱和 NaCl 溶液萃取 3 次, 再用蒸馏水水洗有机相 3 次。干燥有机相, 减在蒸馏, 待剩下少量氯仿时加入无水乙醇使产物结晶析出, 抽滤得 *p*-FeTPPCL/*p*-ZnTTP, 产率 83.4%。

p-FeTPPCL/*p*-ZnTTP, *p*-FeTPPCL/*p*-ZnTCPP 按类似方法合成, 产率分别为 82.8%, 85.1%。

2 结果与讨论

2.1 铁(III)锌(II)双卟啉的表征

铁(III)锌(II)双卟啉的元素分析数据列于表 1, 其元素组成的实验值与理论计算值相一致。

表 1 铁(III)锌(II)双卟啉的元素分析数据

Tab. 1 Elemental analytical data of iron(III)-zinc(II) porphyrin dimers

化合物	w (C) %	w (H) %	w (N) %
<i>p</i> -FeTPPCL/ <i>p</i> -ZnTPP (C ₆₂ H ₃₂ O ₂ N ₈ ClFeZn) 74.52 (75.31)	4.25 (4.23)	7.76 (7.64)	
<i>p</i> -FeTPPCL/ <i>p</i> -ZnTTP (C ₆₅ H ₃₈ O ₂ N ₈ ClFeZn) 74.85 (75.55)	4.55 (4.51)	7.33 (7.42)	
<i>p</i> -FeTPPCL/ <i>p</i> -ZnTCPP (C ₆₂ H ₃₀ O ₂ N ₈ Cl ₂ FeZn) 69.83 (70.30)	3.82 (3.75)	7.06 (7.13)	

括号内为计算值

铁(III)锌(II)双卟啉的紫外可见光谱与相应的铁(III)卟啉-锌(II)卟啉 1:1 混合物的基本相同(表 2), 表明双卟啉中铁(III)卟啉和锌(II)卟啉的存在。

在铁(III)锌(II)双卟啉的红外光谱中, 可以清楚地观察到靠近苯环一侧的 ν_{C-O} 振动谱带 (1 245~1 242 cm⁻¹) 和靠近亚甲基一侧的 ν_{C-O} 振动谱带 (1 044~1 042 cm⁻¹), 说明两卟

啉环是通过烷氧链而相连的. 归属于卟啉配体吡咯环上 N—H 振动谱带 ($3\,317\,980$ 和 $729\,\text{cm}^{-1}$) 的消失和由于 M—N 键的生成而加强的卟啉环 $\nu_{\text{C-N}}$ 敏感谱带 ($1\,000\,\text{cm}^{-1}$ 附近) 存在, 为双卟啉中金属离子与卟啉环的配位提供了证据.

在铁 (III) 锌 (II) 双卟啉和 $p\text{-FeTPP} \text{Cl} / p\text{-HtTPP}$ 的 $^1\text{H NMR}$ 谱中, 都可观察到归属于 1,4-二氧丁基的二组谱带 (W 为 $4.47, 2.37\,\text{ppm}$); 与后者相比, 原归属于自由卟啉吡咯环上 $>\text{N-H}$ 的谱带 (W 为 $-2.75\,\text{ppm}$) 消失, 说明卟啉环已为金属离子所配位.

X 射线光电能谱 (XPS) 提供了铁 (III) 锌 (II) 与卟啉配位的直接证据. 在铁 (III) 锌 (II) 双卟啉的 XPS 谱中, $\text{Fe}\,2\text{p}_{3/2}$ 的结合能约为 $711\,\text{eV}$, $\text{Zn}\,2\text{p}_{3/2}$ 的结合能约为 $1\,020\,\text{eV}$ (图 2), 与文献报道的 $\text{Fe}(\text{III})$, $\text{Zn}(\text{II})$ 的 $2\text{p}_{3/2}$ 结果能相一致^[7], 说明这些双卟啉金属配合物为异核双卟啉. 在 XPS 谱中, 还观察到结合能约为 $533\,\text{eV}$ 归属于 $\text{O}1\text{s}$ 的谱带, 再次证明了连结两卟啉环的烷氧链的存在.

表 2 铁 (III) 锌 (II) 双卟啉及其相应的铁 (III) 卟啉和锌 (II) 卟啉

1: 1 混合物的紫外可见光谱数据

Tab. 2 UV-Vis data of iron(III)-zinc(II) porphyrin dimers and 1: 1 mixture of $\text{FeP} + \text{ZnP}$

化合物	$\lambda_{\text{max}}/\text{nm}(\epsilon \times 10^{-4})$
$p\text{-FeTPP} \text{Cl} / p\text{-ZnTPP}$	370.1(5.53), 423.5(63.6), 509.1(1.74), 549.7(3.03), 587.9(0.97), 682.3(0.38)
$\text{FeTPP} \text{Cl} + \text{ZnTPP}$	368.7(6.88), 421.9(69.5), 508.3(1.86), 548.7(2.73), 586.7(0.70), 688.7(0.37)
$p\text{-FeTPP} \text{Cl} / p\text{-ZnTTP}$	372.9(5.77), 424.3(63.6), 509.3(1.67), 550.9(2.60), 590.3(0.87), 688.3(0.37)
$\text{FeTPP} \text{Cl} + \text{ZnTTP}$	370.3(6.82), 423.5(76.8), 508.1(1.78), 550.5(2.94), 588.3(0.85), 687.5(0.37)
$p\text{-FeTPP} \text{Cl} / p\text{-ZnTCPP}$	369.9(5.33), 424.5(55.8), 508.7(1.55), 550.9(2.38), 590.1(0.67), 689.3(0.37)
$\text{FeTPP} \text{Cl} + \text{ZnTCPP}$	369.3(6.99), 423.5(68.2), 508.9(1.88), 549.2(2.75), 587.7(0.77), 687.3(0.37)

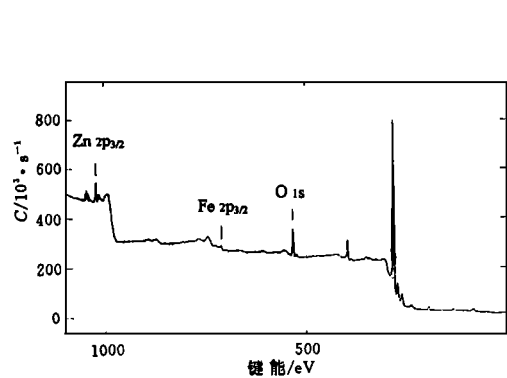


图 2 $p\text{-FeTPP} \text{Cl} / p\text{-ZnTTP}$ 的 XPS 图
Fig. 2 XPS of $p\text{-FeTPP} \text{Cl} / p\text{-ZnTTP}$

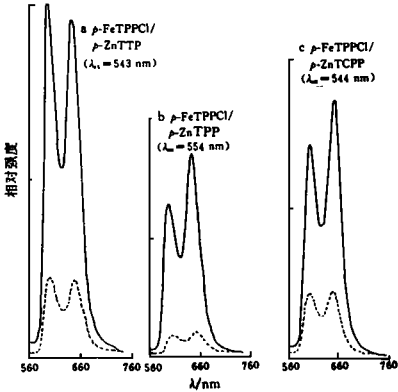


图 3 铁 (III) 锌 (II) 双卟啉的荧光光谱
Fig. 3 Fluorescence spectra of iron(III)-zinc(II) porphyrin dimers
..... 铁 (III) 锌 (II) 双卟啉
—— 1: 1 铁卟啉和锌卟啉混合物

2.2 铁 (III) 锌 (II) 双卟啉卟啉环间的相互作用

如上所述, 铁 (III) 锌 (II) 双卟啉的紫外可见光谱与相应的铁 (III) 卟啉—锌 (II) 卟啉 1

: 1 混合物的基本相同.但是,双卟啉位于 420 nm附近的 Soret 谱带都红移 1~ 2 nm,各谱带的摩尔消光系数也大大降低(约为混合物的 80%~ 90%).这是双卟啉分子内卟啉环间相互作用的结果,是分子内能量转移的反映^[3,4].

Maruyama 等^[2]已经从瞬态吸收光谱证明,在极性溶剂中,通过某些基团以共价相连的铁(III)锌(II)双卟啉存在着锌(II)卟啉的单重激发态到铁(III)卟啉的电子转移过程.虽然在我们研究的苯体系中还未得到铁(III)锌(II)双卟啉分子内电子转移的光谱直接证据,但在红外光谱中却获得了一些有意义的信息.金属卟啉配合物 M—N 键和 M—Cl 键的伸缩振动以及卟啉的变形振动通常都出现在远红外区.虽然 M—N 键伸缩振动与卟啉环的变形振动会发生耦合且强度较弱,从 M—N 伸缩振动数据难以得到双卟啉分子内电子转移的信息,但是铁(III)锌(II)双卟啉的 M—Cl 伸缩振动谱带与 FeTPPCl 的有着明显的差别,*p*-FeTPPCl/*p*-ZnTPR *p*-FeTPPCl/*p*-ZnTTP 和 *p*-FeTPPCl/*p*-ZnTCPP 的 Fe—Cl 伸缩振动谱带分别为 381.1, 384.1 和 385.4 cm^{-1} ,而 FeTPPCl 的为 366.7 cm^{-1} ,即 FeTPPCl 与锌(II)卟啉以烷氧链共价相连后, $\nu_{\text{Fe-Cl}}$ 向高频位移了 14~ 18 cm^{-1} .显然,这是因为铁(III)卟啉与锌(II)卟啉间存在着强烈的相互作用,锌(II)卟啉向铁(III)卟啉的电子转移增大了铁(III)离子的电子密度的结果.

铁(III)锌(II)双卟啉及其相应的铁(III)卟啉和锌(II)卟啉 1: 1 混合物的稳态荧光光谱如图 3.在本文所研究的金属卟啉配合物中,只有锌(II)卟啉发出荧光,因此图 3 中约 600, 650 nm 的荧光峰都可全部归属于锌(II)卟啉.从图 3 可见,与相同浓度的铁(III)卟啉和锌(II)卟啉 1: 1 混合物相比,铁(III)锌(II)双卟啉的荧光强度大大降低,即双卟啉中铁(III)卟啉的存在对锌(II)卟啉的荧光产生淬灭作用.这种荧光淬灭作用正是双卟啉卟啉环间相互作用的直接反映.人们普遍认为,能量转移、电子转移和自旋—轨道耦合效应(荧光发射体与淬灭体间轨道的耦合)都可导致荧光淬灭现象^[8].显然,前面所述的双卟啉分子内能量转移、电子转移都对此荧光淬灭作用作出了贡献.自旋—轨道耦合的荧光淬灭机理通常为人们所忽视.本文研究的 3 种铁(III)锌(II)双卟啉是以烷氧链在两卟啉环上苯环的对位相连的 *p*/*p* 型双卟啉,存在着开放型构象(“线形”构象)和闭合型构象(“面—面”构象)的平衡^[6,8].在闭合型构象中,锌(II)卟啉 π 系统与所相连的铁(III)卟啉的铁(III)d 轨道可以产生有效的重叠,并导致锌(II)卟啉的荧光淬灭.我们推断,自旋—轨道耦合是 *p*/*p* 型铁(III)锌(II)双卟啉荧光淬灭的重要方式.锌(II)卟啉苯环上取代基性质对荧光淬灭程度(混合物荧光强度与双卟啉荧光强度之差/混合物荧光强度)的影响有力地支持了这一结论.根据图 3 计算,*p*-FeTPPCl/*p*-ZnTPR *p*-FeTPPCl/*p*-ZnTTP 和 *p*-FeTPPCl/*p*-ZnTCPP 的荧光淬灭程度分别为 85%, 77% 和 69%.对于 *p*-FeTPPCl/*p*-ZnTCPP,由于 ZnTCPP 卟啉环上苯环取代基(Cl)的拉电子作用,不利于自旋—轨道耦合时 ZnTCPP 向 FeTPPCl 的电子转移,因此 *p*-FeTPPCl/*p*-ZnTCPP 的荧光淬灭程度比 *p*-FeTPPCl/*p*-ZnTTP 的小;对于 *p*-FeTPPCl/*p*-ZnTTP,虽然 ZnTTP 卟啉环上苯环取代基(CH₃)具有推电子作用,有利于自旋—轨道耦合时 ZnTTP 向 FeTPPCl 的电子转移,但 *p*-FeTPPCl/*p*-ZnTTP 的荧光淬灭程度仍比 *p*-FeTPPCl/*p*-ZnTTP 的小,这可能与 ZnTTP 上取代基 CH₃ 具有较大的空间位阻而不利于锌(II)卟啉的 π 系统与铁(III)d 轨道的重叠有关.

参 考 文 献

- 1 Wasielewski M R. Photoinduced electron transfer in supramolecular systems for articial photosynthesis. *Chem Rev*, 1992, 92: 435
- 2 Maruyama K, Osuka A. A chemical approach toward photosynthetic reaction Center. *Pure Appl Chem*, 1990, 62(8): 1511
- 3 Brookfield R L, Ellul H, Harriman A, et al. Luminescence of porphyrins and metalloporphyrins. *J Chem Soc, Faraday Trans*, 2, 1986, 82: 219
- 4 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. *高等学校化学学报*, 1992, 13(1): 115
- 5 Huang Jinwang, Liu Zhanliang, Gao Xiurui, et al. Hydroxylation of cyclohexane catalyzed by iron(III)-metal-free porphyrin dimer with molecular oxygen. *J Mol Catal, A*, 1996, 111: 261
- 6 刘展良,黄锦汪,劳彩玲,等. 同核双卟啉金属配合物的合成及其对细胞色素 p450模拟. *中山大学学报(自然科学版)*, 1996, 35(4): 42
- 7 刘世宏. X射线光电子能谱分析. 北京: 科学出版社, 1988. 317~ 321
- 8 Brookfield R L, Ellul A, Harriman A. Luminescence of porphyrins and metalloporphyrins, Part 10. *J Chem Soc, Faraday Trans* 2, 1985, 81: 1837

Synthesis and Intramolecular Interaction Between Two Porphyrin Rings of Iron(III)-Zinc(II) Porphyrin Dimers

Huang Jinwang^{*} Liu Zhanliang Ren Qizhi Huang Weizhuang Ji Liangnian

Abstract Three iron(III)-zinc(II) porphyrin dimers linked with flexible butoxy chains at *para* position of two phenyl rings have been synthesized and characterized by EA, UV-vis, IR, ¹H NMR and XPS. The intramolecular interaction between two porphyrin rings has been studied by UV-vis, IR and steady-state fluorescence spectra. The existence of intramolecular energy transfer processes, the shift of ν_{Fe-Cl} to higher frequency and the quenching of fluorescence attributed to zinc(II) porphyrin may be the results of the intramolecular interaction between two porphyrin rings. The dependence of fluorescence quenching to the properties of substituents at phenyl rings of tetraphenylporphyrin indicate that spin-orbit coupling effects may be a important way of intramolecular interaction between two porphyrin rings.

Keywords iron(III)-zinc(II) porphyrin dimers, synthesis, intramolecular interaction between two porphyrin rings

^{*} Department of Chemistry, Zhongshan University, Guangzhou 510275