



23 115-118

四种新型单取代氨基酸四苯基卟啉锌 配合物的合成和光谱表征

倪春林*

(湖北三峡师范学院化学系, 宜昌 443000)

王静秋[✓] 贾密英 秦子斌

(武汉大学化学系, 武汉 430072)

0614.241
0657.3

本文合成了四种新的单取代氨基酸四苯基卟啉锌配合物 Zn[Val-TPP]、Zn[Glu-TPP]、Zn[Tyr-TPP]和 Zn[Trp-TPP]。通过化学分析和元素分析确定了配合物的组成, 研究了它们的紫外、红外、荧光和激光拉曼光谱。

关键词: 氨基酸 卟啉 锌配合物 合成 光谱

四苯基

取代四苯基卟啉锌配合物由于具有较好的光敏性广泛用作光化学和光电化学反应的催化剂^[1-3]。氨基酸是弱的电子授体, 将其连在卟啉环上可以改变卟啉配体的受授性质, 从而影响卟啉配合物的性能。因此, 氨基酸卟啉配合物倍受人们的重视^[4,5]。我们曾合成了一系列单取代氨基酸甲基卟啉及其过渡金属配合物, 并对它们的结构和性质进行了详细研究^[5,6]。本文研究四种尚未见文献报道的单取代缬、谷、酪、色氨酸四苯基卟啉锌配合物的合成和光谱性质。

1 实验部分

1.1 试剂

L-缬氨酸、L-酪氨酸、L-谷氨酸、L-色氨酸均为生化试剂; 中性氧化铝为层析纯, 粒度为200—300目; 乙酸锌和所用溶剂均为分析纯。

1.2 仪器和测试条件

C、H、N含量分析: 意大利 Carlo Erba 1106型元素自动分析仪。

锌离子含量测定: EDTA容量分析法。

* 收稿日期: 1996-04-26。 收修改稿日期: 1996-09-21。

国家自然科学基金和湖北省教委科学基金资助。

通讯联系人。

第一作者: 倪春林, 男, 31岁, 讲师, 从事大环配合物合成和性质研究。

电子吸收光谱测定:日本岛津 UV-265 型紫外可见分光光度计(CHCl₃ 为溶剂)。

红外吸收光谱测定:英国 Nicolet 公司 170 SX 型 FT 红外光谱仪, KBr 压片。

荧光激发和发射光谱的测定:日本岛津 RF-540 型荧光分光光度计。

激光拉曼光谱的测定:法国 U-1000 型双单色仪测定, Ar⁺ 激光器, 波长 514.5 nm。

1.3 配体的合成^[8]

先按文献^[7]合成 5-(4-溴丁氧基苯基)-10,15,20-三(对氯苯基)卟啉,再溶于无水苯中,加入新灼烧过的 K₂CO₃ 粉末,经 NaOH 干燥的三乙胺和稍过量的 L-氨基酸,在 80℃ 下反应数小时,水洗、抽滤、活化中性 Al₂O₃ 柱层析,CHCl₃-C₂H₅OH 重结晶得紫色晶体。

1.4 锌配合物的合成

分别取各配体 2 mmol 溶于 50 mL DMF,加热回流,加入稍过量的乙酸锌,反应 30 min,冷却后,使产物沉淀,经过滤、干燥、柱层析提纯,CHCl₃-C₂H₅OH 重结晶得相应的锌配合物。

2 结果与讨论

2.1 配合物的组成

配合物的元素分析结果和锌离子含量列于表 1。由表 1 数据表明,实验值和计算值吻合,配体与锌离子的配位比为 1:1。

表 1 元素分析结果(% , 计算值)

Table 1 Results of Elementary Analysis (% , Calc.)

compound	molecular formula	C	H	N	Zn	yield%
Zn[Val-TPP]	C ₅₃ H ₄₂ O ₅ N ₅ Cl ₃ Zn	65.61(65.72)	4.75(4.37)	7.04(7.23)	7.14(6.75)	84
Zn[Glu-TPP]	C ₅₃ H ₄₀ O ₅ N ₅ Cl ₃ Zn	64.03(63.74)	4.25(4.04)	6.72(7.01)	6.21(6.54)	87
Zn[Tyr-TPP]	C ₅₄ H ₄₂ O ₇ N ₅ Cl ₃ Zn	65.71(65.90)	4.61(4.15)	6.54(6.86)	6.74(6.40)	90
Zn[Trp-TPP]	C ₅₃ H ₄₂ O ₅ N ₆ Cl ₃ Zn	67.09(67.18)	3.86(4.01)	7.81(7.97)	6.54(6.21)	86

2.2 电子吸收光谱

由表 2 可知,四种卟啉配体均有一个 Soret 带和四个 Q 带,形成锌配合物后, Q I、Q II 和 Q IV 带消失, Soret 带红移了 5~7 nm, Q III 带蓝移 4~12 nm,这正是形成锌卟啉的特点。

表 2 电子吸收光谱数据 λ_{max}(nm)(lgε)

Table 2 Electronic Spectra Data λ_{max}(nm) (lgε)

compound	Soret	Q III	Q II	Q I	Q IV
H ₂ [Val-TPP]	419(5.89)	517(4.91)	553(4.80)	593(4.80)	649(4.69)
Zn[Val-TPP]	424(5.94)		548(4.64)		
H ₂ [Glu-TPP]	420(4.84)	517(4.55)	551(4.35)	591(4.25)	648(4.18)
Zn[Glu-TPP]	427(5.07)		547(4.50)		
H ₂ [Tyr-TPP]	420(5.47)	516(3.93)	553(3.77)	595(3.57)	649(3.16)
Zn[Tyr-TPP]	425(5.59)		541(4.35)		
H ₂ [Trp-TPP]	421(5.94)	417(4.60)	551(4.36)	593(4.26)	644(4.15)
Zn[Trp-TPP]	426(5.99)		545(4.62)		

2.3 红外光谱和荧光光谱

四种锌配合物的红外光谱主要振动频率之归属列于表 3,为了便于比较,表 3 中同时列

出了四种配体的红外光谱数据。

表 3 红外光谱和荧光光谱数据(cm^{-1} , nm)

Table 3 Infrared and Fluorescence Spectra Data (cm^{-1} , nm)

compound	$\nu_{\text{N-H}}$	$\nu_{\text{C-H}}$	$\nu_{\text{C=O}}$	$\nu_{\text{C=C}}$	ring	λ_{ex}	λ_{em}	
H ₂ [Val-TPP]	3315m	2925w	1729s	1604m	966m	260	360	442
Zn[Val-TPP]	—	2925w	1728s	1605m	995s	280	359	387
H ₂ [Glu-TPP]	3314m	2935w	1724s	1605m	965m	260	367	450
Zn[Glu-TPP]	—	2932w	1725s	1604m	1001s	275	365	448
H ₂ [Tyr-TPP]	3313m	2934w	1726s	1607m	966m	265	360	470
Zn[Tyr-TPP]	—	2935w	1727s	1604m	1008s	278	362	460
H ₂ [Trp-TPP]	3315m	2922w	1729s	1604m	966m	255	452	648
Zn[Trp-TPP]	—	2923w	1726s	1605m	998s	273	450	560

产物在 1724~1729 cm^{-1} 范围内有吸收(表 3),表明产物中有羧酸键,归属于 C=O 的伸缩振动,与配体的红外光谱数据比较,四种锌配合物的红外光谱图中,3314 cm^{-1} 和 966 cm^{-1} 左右的吸收峰消失,而在 1000 cm^{-1} 附近出现了一个强吸收峰,归属于卟啉的环振动^[8], $\nu_{\text{C-O}}$ 在配合物形成前后位移不显著,表明取代基中氨基酸上的羧基未与锌配位。

在室温和 310 nm 光激发下,四种新型的锌卟啉在 CHCl_3 中呈现两个荧光发射带,这与吸收带中的 Soret 带和 Q 带相对应,属于 LL'CT 带^[9]。由表 3 数据还可知,从配体到配合物,其激发波长发生明显红移,进一步说明了锌卟啉的形成,与电子吸收光谱和红外光谱所得结果一致。四种锌卟啉荧光的产生和差异性与分子具有较大共轭体系和所连氨基酸基团的影响有关。

2.4 激光拉曼光谱

四种锌配合物在 1592~1595 cm^{-1} , 1020~1024 cm^{-1} , 1001~1004 cm^{-1} 和 878~882 cm^{-1} 处出现了取代四苯基卟啉中苯环特征带;在 1549~1553 cm^{-1} , 1490~1493 cm^{-1} , 1230~1235 cm^{-1} , 1058~1067 cm^{-1} 处呈现出卟啉的骨架振动带;1353~1357 cm^{-1} 处的峰归属于锌卟啉的特征峰,与 Hirohito^[10]报道的 ZnTPP 相似。

参 考 文 献

- [1] Takagi, K.; Ogata, Y. *J. Org. Chem.*, **1982**, *47*, 1409.
- [2] Harriman, A.; Richoux, M. C. *J. Photochem.*, **1981**, *15*, 355.
- [3] Golubchikov, O. A.; Berezin, B. D. *Russ. Chem. Rev.*, **1988**, *55*, 774.
- [4] 倪春林,王静秋,贾密英,秦子斌,无机化学学报, **1994**, *10*(3), 317.
- [5] 贾密英,武汉大学研究生论文, **1991**.
- [6] 倪春林,武汉大学研究生论文, **1993**.
- [7] 王静秋,倪春林,无机化学学报, **1990**, *12*(1), 85.
- [8] 胡翠娥,陈琼,任建国,武汉大学学报(自然科学版), **1988**, *3*, 75.
- [9] 王静秋,贾密英,扬爱群等,无机化学学报, **1994**, *10*(2), 139.
- [10] Hirohito, Y. et al, *Chem. Lett.*, **1982**, 1397.

STUDIES ON THE SYNTHESSES AND SPECTROSCOPIC PROPERTIES
OF FOUR NEW MONOSUBSTITUTED AMINO ACID
TETRAPHENYLPORPHYRIN ZINC COMPLEXES

Ni Chunlin

(Department of Chemistry, Hubei Sanyia Teachers' College, Yichang 443000)

Wang Jingqiu, Jia Miying, Qin Zibin

(Department of Chemistry, Wuhan University, Wuhan 430072)

In this paper four new monosubstituted amino acid tetraphenylporphyrins zinc complexes with general $Zn[Val-TPP]$, $Zn[Glu-TPP]$, $Zn[Tyr-TPP]$ and $Zn[Trp-TPP]$ are obtained and characterized by elemental analysis, chemical analysis, IR, electronic spectra, fluorescence spectra and Laser Raman spectra.

Keywords: amino acid porphyrin zinc complex synthesis spectra