

进展与评述

## 金属卟啉配合物超分子自组装

刘海洋\* 胡希明 应晓\*\* 刘义

(华南理工大学应用化学系, 物理系, 广州 510641)

黄锦汪 计亮年

(中山大学化学系, 广州 510275)

介绍了金属卟啉配合物超分子自组装的基本方法和电子给-受体仿生超分子的研究; 对金属卟啉配合物超分子自组装研究的发展方向进行了探讨。

关键词: 卟啉 金属卟啉配合物 超分子自组装

## 0 前言

在实验室里, 化合物通常是利用共价键一步一步地合成。这种经典的合成方法对于复杂生物分子的形成则存在许多固有的局限性。如果一个细胞所有的组分都是依靠共价键而连接起来, 其形成的困难是难于想象的。一方面最终产物的合成需要大量时间, 另一方面合成的每一步都必须绝对精确, 任何误差都将危及目标产物的功能。相对简单的原始生命分子“建筑模块”(building blocks)是怎样形成原生细胞的? Wald<sup>[1]</sup>认为所有的生命分子都已包含与其他合适分子进行识别和作用的信息, 生命分子“建筑模块”可以自发地组装而形成细胞。而今, 生物分子的自组装(self-assembly)已被认为是生命进化的关键和生物合成的必须步骤<sup>[2]</sup>。事实上许多细胞构件如核糖体、线粒体和酶复合物等都是由相对简单的亚单位(subunit)通过非共价键作用而形成的。利用自组装来形成功能生物分子有三个优点: 1. 在自组装时可以剔除有缺陷的亚单位, 从而减少最终产物结构上的误差; 2. 通过快速的非共价键相互作用使得最终产物容易形成; 3. 合成上的经济; 在生物系统中同一亚单位的拷贝常用于多种功能超分子的组装, 这对基因材料来说是经济的。

尽管超分子自组装在生命系统中是普遍存在的, 然而人工组织系统的设计与构建还是一门年轻的学科, 对自组装超分子的研究已成了当今化学学科的新领域<sup>[3]</sup>。目前, 对于超分子自组装(supramolecular self-assembly)的定义和范围尚未有一定的说法。可以认为由两个或多个分子亚单位通过非共价键相互作用自动结合而形在稳定的、具有特定空间构象或功能的大分子

收稿日期: 1997-10-31。 收修改稿日期: 1998-04-28。

广东省自然科学基金、华南理工大学自然科学基金资助。

\* 通讯联系人。

第一作者: 刘海洋, 男, 32岁, 博士, 讲师, 研究方向: 金属卟啉功能超分子。

聚集体(aggregate)的过程就叫超分子自组装。超分子自组装的驱动力是氢键、配位键、立体排斥、堆积效应(stacking effect)、静电作用和疏水作用等<sup>[4]</sup>。

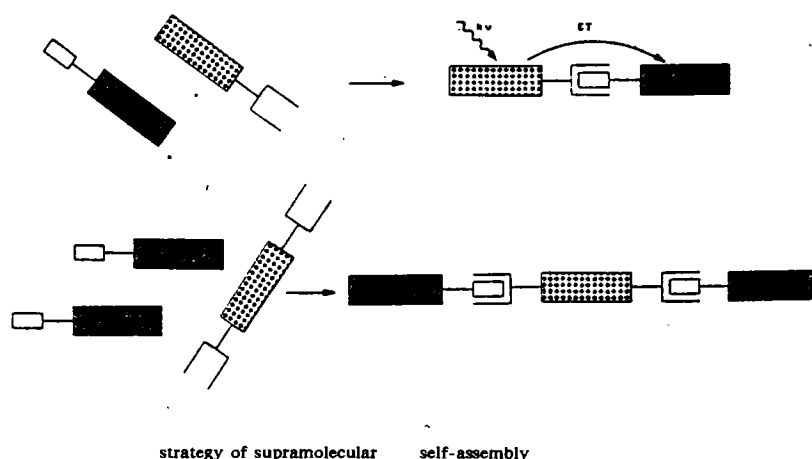
自然界中的金属卟啉配合物都是与蛋白质或生物膜组装后才发挥其功能的,因此金属卟啉配合物的超分子自组装研究也就成了卟啉仿生化学的热门课题<sup>[5]</sup>。本文就金属卟啉超分子的自组装方法和金属卟啉电子给-受体仿生超分子的研究作一基本介绍,并对金属卟啉自组装超分子研究的发展方向进行了探讨。

## 1 金属卟啉超分子自组装的基本方法

自组装超分子是由两个或多个分子亚单位通过非共价相互作用而形成的聚集体,其结构与性能取决于亚单位的性质和相对位置。在生物体中,功能活性自组装超分子亚单位之间可以同时存在成千上万精确的非共价相互作用。如何构筑具有精确定位多重相互作用的人工自组装超分子却是一个难题。从自组装的驱动方式看,金属卟啉超分子的组装大致有以下几种类型:氢键、配位键、堆积效应、静电作用、疏水作用和模板驱动自组装。

### 1.1 氢键驱动自组装

氢键是超分子自组装的基本驱动力之一<sup>[6]</sup>。在生物体系中,双螺旋和三螺旋(triplehelical) DNA 等结构的维系都离不开氢键<sup>[7]</sup>。由于氢键的“方向性”(directionality)和“选择性”(selectivity)<sup>[8]</sup>,近年,人们普遍利用氢键来构筑自组装超分子。氢键的“方向性”是指利用它来构筑超分子时,有可能预知亚单位之间的间隔,在某些情况下甚至可以预知亚单位之间的排列方式;而“选择性”是指在具有多重氢键相互作用的系统中可以通过仔细挑选精确互补的分子亚单位来对氢键驱动自组装过程进行控制,以得到具有所期望结构的聚集体。单个氢键的作用力相对较弱( $\sim 10 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ),利用多重氢键则可使作用强度达到  $50 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  或者更高。Paolo Tecilla 等<sup>[9]</sup>根据氢键相互作用设计了一个简明的卟啉多发色团超分子自组装策略并构筑了具有多重氢键作用的卟啉超分子 1(图 1)。与卟啉连接的巴比妥酸基和连接在丹酰二甲氨基萘磺酰基团上的氨酰吡啶受体形成六个氢键,多重氢键作用使得分子亚单位之间有很强的结合力( $K = 10^6 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{dm}^3$ ),1 中丹酰二甲氨基萘磺酰基的荧光由于其向卟啉有效的能量转移而几乎被完全淬灭。



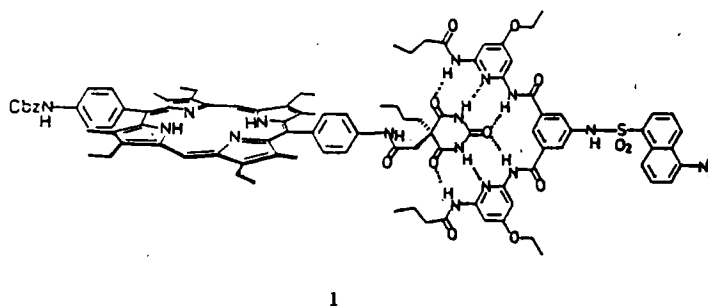
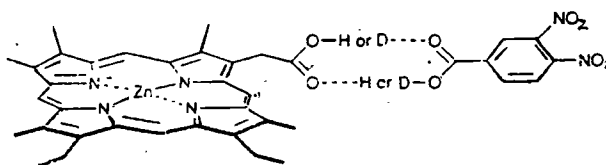


图 1 氢键驱动卟啉多发色团自组装超分子

Fig. 1 Hydrogen-bonding self-assembly of porphyrin multi-chromophore supramolecules

图 2 显示了界面(interface)具有两个和三个氢键的一些金属卟啉超分子(2、3、4)。这些含卟啉的电子给-受体分子序(supramolecular array)通常用于光诱导电子与能量转移的研究。2 是



2

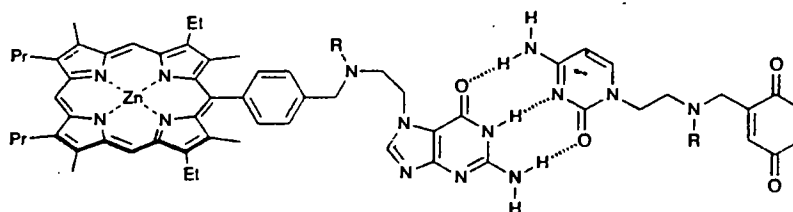
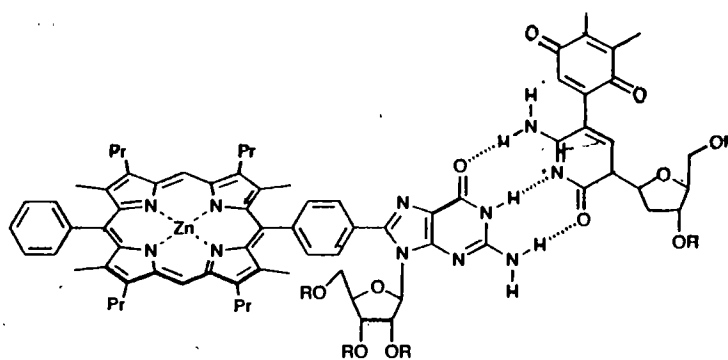
3 [R=CH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>O(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>O(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>OCH<sub>3</sub>]4 [R=SiMe<sub>2</sub>Bu']

图 2 二重和三重氢键结合的电子给-受体卟啉超分子

Fig. 2 Electro donor-acceptor porphyrin supramolecules via double and triple hydrogen bond

由锌卟啉周边的羧基与二硝基苯甲酸的羧基通过两个氢键的结合而形成<sup>[10]</sup>, 稳态荧光淬灭实验测得两者的结合常数为  $698 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{l}$ , 当羧基的氢被氘同位素取代时, 结合常数下降为  $316 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{l}$ ; 研究结果表明给-受体之间的氢键连接可以影响电子转移过程。3、4 是界面由胞嘧啶-鸟嘌呤三重氢键结合而形成的卟啉超分子<sup>[11]</sup>, 胞嘧啶与酞共价连接、鸟嘌呤与卟啉共价连接。3、4 的电子转移反应速率( $K_{\text{ET}}$ )分别是  $4 \times 10^8$  和  $8 \times 10^8 \text{ s}^{-1}$ 。

图 3 是通过氢键结合的含多个卟啉生色团的超分子(5、6、7)。5 中铁卟啉核是电子受体,

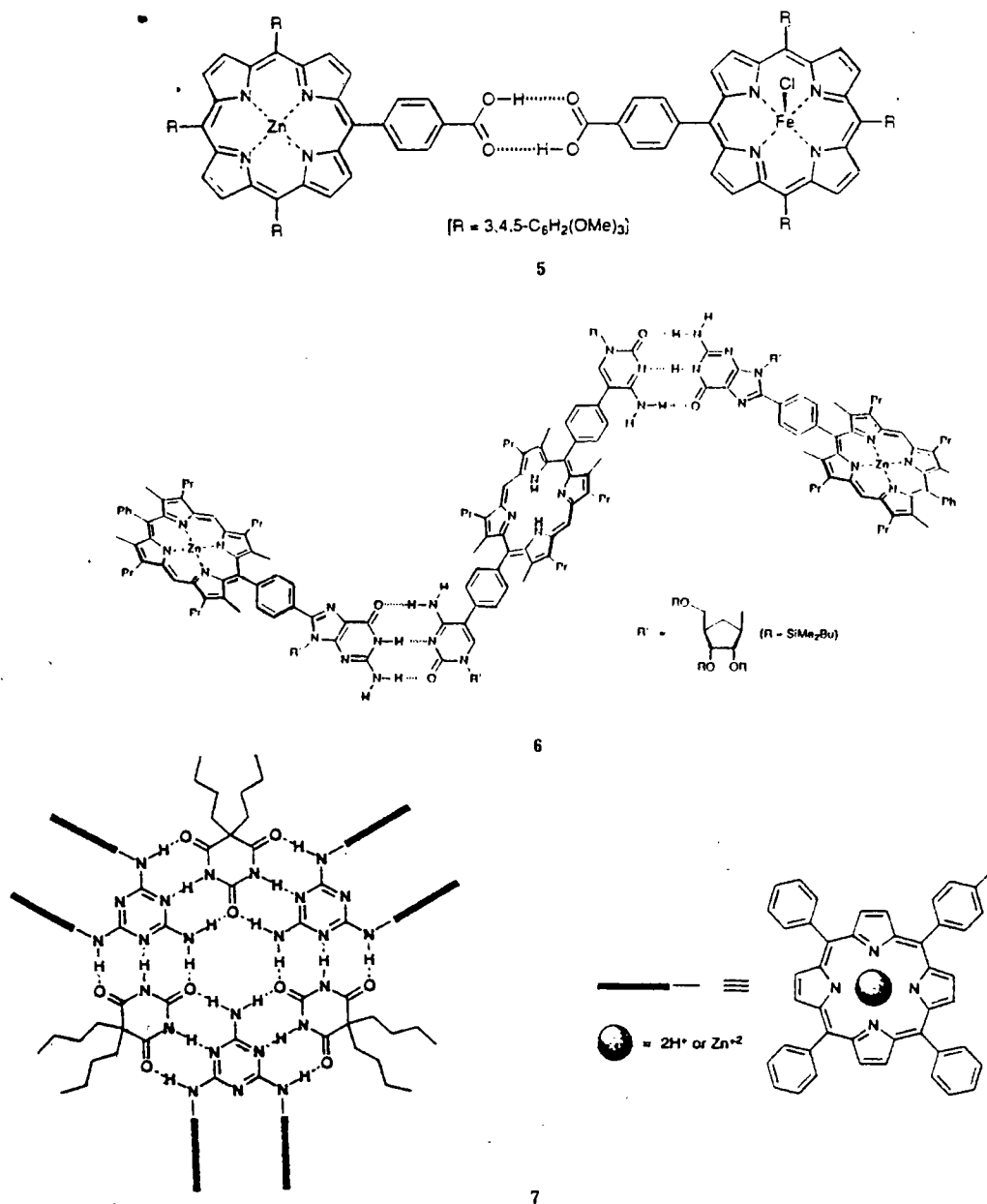


图 3 氢键结合含多个卟啉生色团的超分子

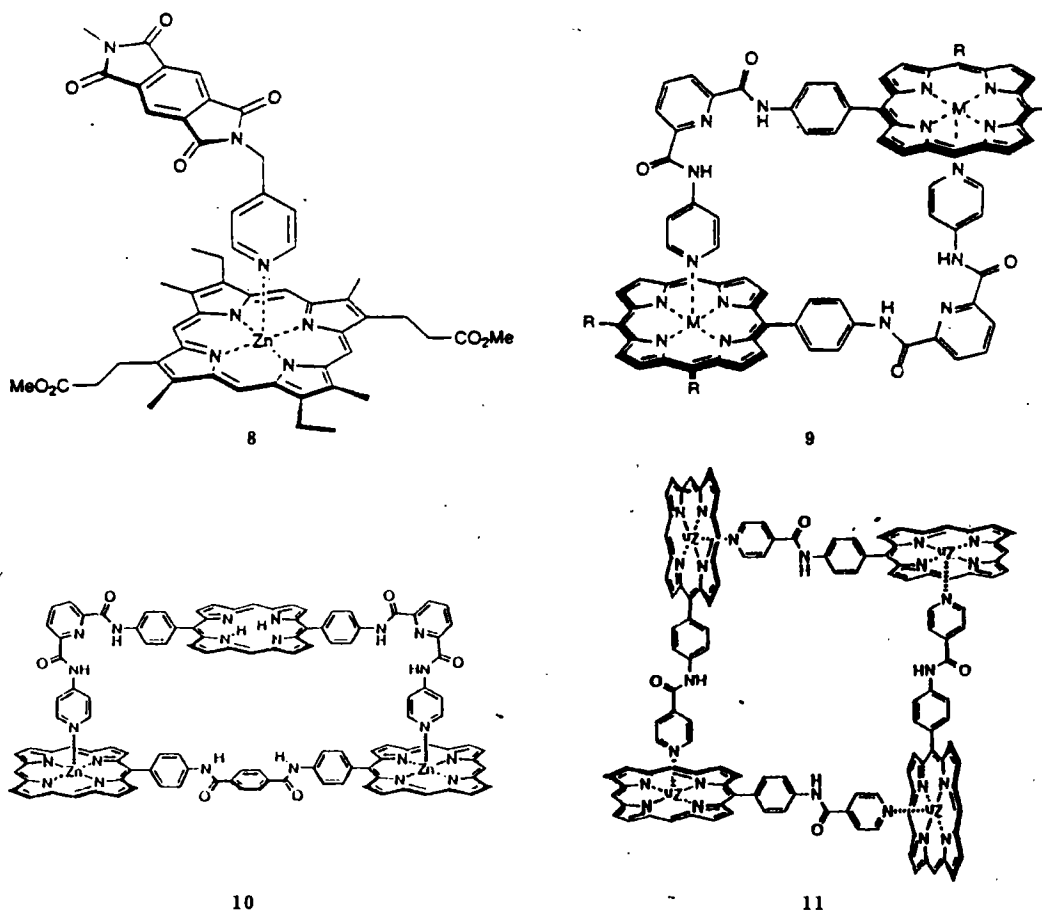
Fig. 3 Hydrogen-bonding supramolecular architecture containing multi-porphyrin chromophore

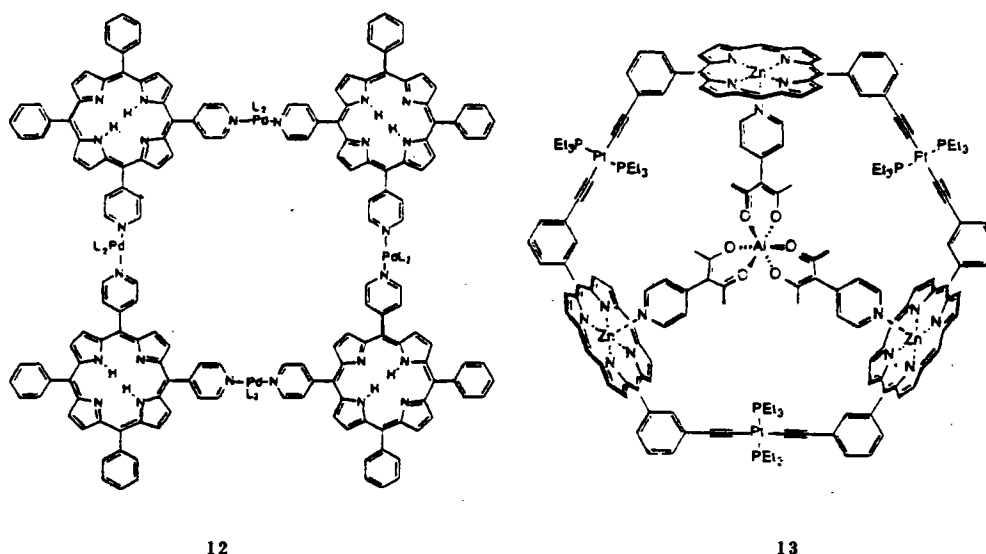
激发态锌卟啉是电子给体<sup>[12]</sup>,用单光子计数光谱法测得其单线态电子转移速率  $K_{ET}$  为  $8.1 \times 10^9 \text{ s}^{-1}$ 。**6** 是通过鸟嘌呤-胞嘧啶三重氢键结合而形成的含三个卟啉单位的超分子<sup>[13]</sup>,在 **6** 中可以观察到锌卟啉单位(其激发态具有较高的能量)向自由卟啉单位的快速能量转移。**7** 是由三个 2-氨基-4,6-双[5-(4'-氨基苯基)-10,15,20-三苯基卟啉锌]-1,3,5-三嗪(diZnPT)与三个 5,5-二丁基巴比妥酸(diBBA)单位通过氢键而形成的环状卟啉超分子<sup>[14]</sup>,这种具有三个金属卟啉二聚体的环状结构超分子可以作为研究光合细菌 B850 叶绿素超分子蛋白环(supramolecular protein ring)的模拟物。

## 1.2 配位键驱动自组装

配位键是通过配体的孤对电子与中心金属的作用而形成的,它大致可细分为动力学惰性中心金属和动力学活性中心金属配位键两种类型。前者类似共价键,一旦形成则很稳定,自由配体不参与键合和非键合状态之间的平衡;后者则类似氢键,单齿配体之间可以进行交换。

图 4 显示了一些通过配位键结合的含一到四个卟啉单位的超分子(**8**、**9**、**10**、**11**、**12**、**13**)。它们基本上都是利用吡啶氮与锌卟啉单位的轴向配位作用组装起来的。吡啶与锌卟啉的轴向配位结合常数大约为  $10^3 \sim 10^4 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{l}$ 。**8** 中与 1,2,4,5-苯四甲酰二亚胺连接的吡啶基在轴向与锌卟啉配位结合<sup>[15]</sup>,它是一个“给体-间隔基-受体”(donor-spacer-acceptor)组装体,吡啶基是间隔基团,锌卟啉单位(给体)的特征荧光因激发态锌卟啉向 1,2,4,5-苯四甲酰二亚胺(受体)的





12

13

图4 配位键驱动金属卟啉自组装超分子

Fig. 4 Examples of coordinate-bonding self-assembled metalloporphyrin supramolecules

电子转移而消失( $K_{ET}=2.1 \times 10^{10} \text{ s}^{-1}$ )。9、10、11 是利用卟啉周边的吡啶基与金属卟啉中心金属轴向结合而形成的含 2、3、4 个卟啉单位的聚集体<sup>[16]</sup>。四苯基卟啉两个相邻的苯基换成吡啶基后,可以通过吡啶基与金属钯(II)的配位结合而形成 12 所示含四个卟啉单位的方型结构超分子<sup>[17]</sup>。13 是环状自组装锌卟啉主体分子与自组装客体分子结合而形成的含三种不同中心金属原子的卟啉超分子<sup>[18]</sup>,三个锌卟啉单位通过三个铂原子结合构成具有大空穴结构的三聚锌卟啉大环主体分子,三个带吡啶基的配体与铝原子结合则形成自组装客体分子,主客体分子之间的结合常数高达  $1.0 \times 10^{10} \text{ mol}^{-1} \cdot \text{l}$ 。

由于金属离子和配体的多样性,利用配位键构筑超分子时,人们可以根据金属离子的特性和配体的结构较好地进行超分子的分子工程设计。配位键驱动自组装在超分子化学领域占有相当重要的位置<sup>[19]</sup>。Anthony Harriman<sup>[20]</sup>等提出了一个组装不对称线性二聚卟啉的方法(图 5):在卟啉周边连接上环状的螯合配体,利用螯合配体与过渡金属离子的结合将两个卟啉发色团“拉”在一起而形成二聚卟啉超分子序。Hidekazu Miyaji<sup>[21]</sup>通过单取代氢醌镁卟啉周边羟基与中心金属镁的轴向配位组装出多聚镁卟啉超分子 14(图 6)。最近,我们提出了利用单金属卟啉或锌双卟啉二聚体中心金属离子与线性二齿配体的配位作用来组装一维金属卟啉超分子序的“模块-连接物”(module-linker)自组装策略<sup>[22]</sup>(图 7)。以氨基酸桥联的手性锌双卟啉二聚体<sup>[23]</sup>为模块,乙二醇为连接物,我们组装了手性的线性锌卟啉超分子序<sup>[22]</sup>(图 8, 15)。16 是类似吊带卟啉的多肽-卟啉超分子<sup>[24]</sup>(图 9),其自组装过程是由铜离子与多肽链上组氨酸和卟啉周边取代基的配位结合驱动的,卟啉的中心金属锌并不与多肽侧链配位结合。

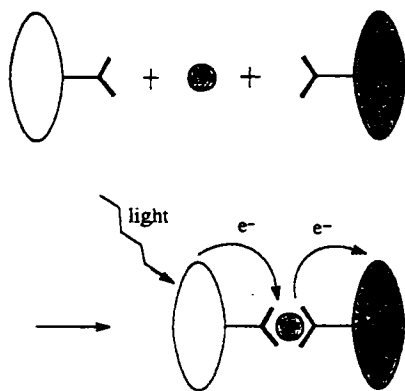


图5 中心金属离子周围组装不对称双卟啉的方法  
Fig. 5 Strategy used to assemble asymmetrical bisporphyrin around a central metal cation

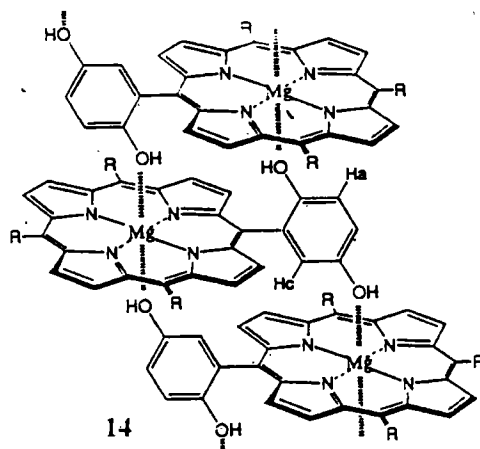


图6 自组装多聚单取代氢醌镁卟啉超分子  
Fig. 6 Self-assembled mono(hydroquinonyl)-porphyrin Mg Supramolecules

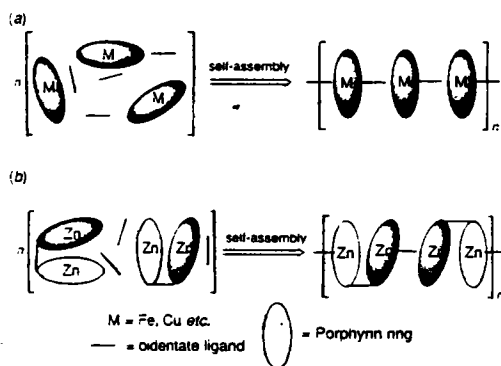


图7 一维金属卟啉超分子序的“模块-连接物”自组装策略  
Fig. 7 “module-linker” strategy used to assemble one-dimensional metalloporphyrin supramolecular arrays

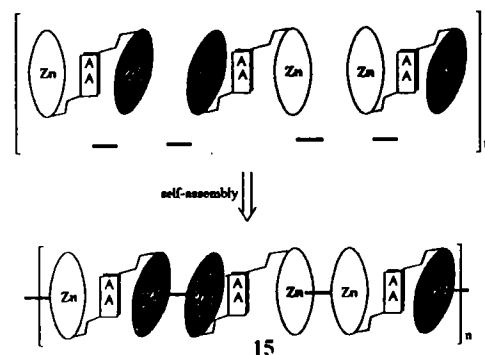


图8 自组装手性一维氨基酸桥联锌双卟啉-乙二胺超分子序  
Fig. 8 Self-assembled chiral one-dimensional amino acid bridged zinc porphyrin dimer-ethylenediamine supramolecular array

### 1.3 堆积效应驱动自组装

人们很早就发现溶液中的卟啉容易聚集<sup>[25]</sup>,这是由卟啉-卟啉堆积效应相互作用导致的。卟啉-卟啉堆积效应主要包括两种相互作用: $\pi$ - $\pi$ 相互作用和金属- $\pi$ 相互作用<sup>[26,27]</sup>。就 $\pi$ - $\pi$ 相互作用而言,尽管 C. A. Hunter<sup>[28]</sup>建立了理论模型, $\pi$ - $\pi$ 相互作用的性质仍然是有待进一步探讨的问题<sup>[29]</sup>。堆积效应对光合反应中心卟啉-卟啉对(porphyrin-porphyrin pair)的形成起着重要作用<sup>[30]</sup>。它也是卟啉配合物超分子自组装的驱动力。17 是甲基-8,12-二乙基-细菌脱镁叶绿甲酯一酸 d 的锌配合物<sup>[31]</sup>(图 10),与期望结果相反,该配合物在 1,2-二氯苯溶剂中自组装形成

二聚体时,周边的羟基并不与中心金属锌配位结合,而是通过羟基-酮基氢键结合形成反向平行的面-面式二聚体 **18**, 对角氢键互相结合的两官能团氧原子之间的距离是: O1-O2' 为 2.89(1) Å, O1'-O2 为 2.88(1) Å, 二聚体中卟啉亚单位平面间的距离为 3.33 Å。由于配位键比氢键强得多, **18** 二聚体的形成说明  $\pi$ - $\pi$  相互作用给自组装过程提供了强的驱动力。此外,在结晶时二聚体 **18** 以 3.54 Å 的间隔有序堆砌在一起(图 11, 19), 这也说明了卟啉-卟啉  $\pi$ - $\pi$  强相互作用的存在。**18** 是一个很好的研究细菌叶绿素 *d* 聚集体的模型化合物。

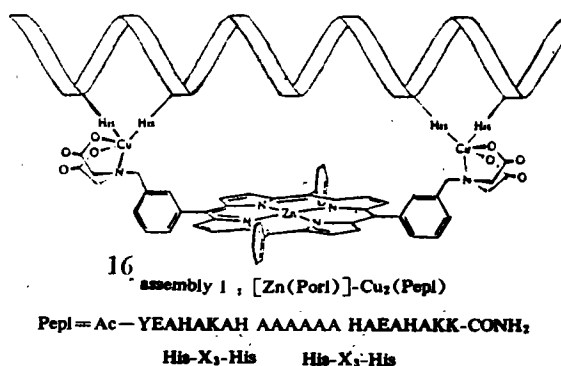
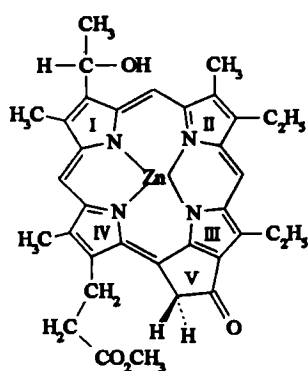
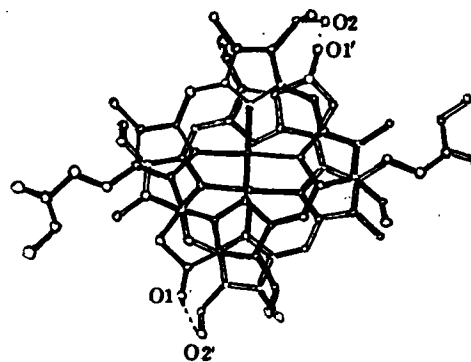


图9 吊带式自组装多肽-卟啉超分子

Fig. 9 Self-assembled strapped peptide-porphyrin supramolecule



17



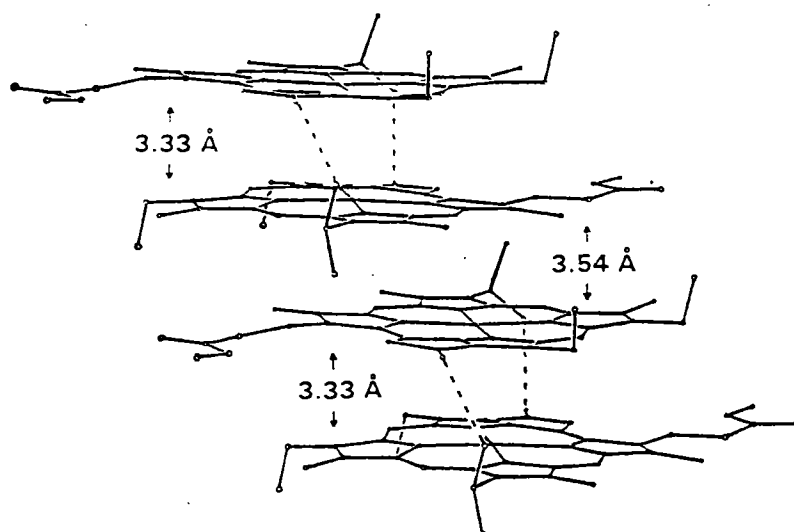
18

图10 甲基-8,12-二乙基-细菌脱镁叶绿甲酯-酸 *d* 的锌配合物及其自组装二聚体超分子Fig. 10 Zinc methyl-8,12-diethyl-bacteriopheophorbide *d* and its self-assembled dimeric supramolecule

#### 1.4 静电作用驱动自组装

近几年,阴、阳离子静电吸引自组装已广泛用于“分子沉积膜”(MD膜)的制备<sup>[32]</sup>。将离子化基片交替浸入带有相反电荷的聚电解质溶液中,静置一段时间,取出冲洗干净,循环以上过程,则得到多层膜体系(图 12)。孙轶鹏等<sup>[33]</sup>利用静电作用成功地组装了酞菁/卟啉多层分子沉积膜。其做法之一是将亲水处理后的单晶硅片在氮气保护下与 4-氨基丁基二甲基甲氧基硅烷反应约 15 小时,使之修饰上一层表面露氨基的自组装膜,经盐酸处理后得到表面带正电荷的离子化基片,然后将基片交替浸入磺酞菁钴 Na<sub>4</sub>[Co(TsPc)]和季铵盐钴卟啉[Co(TAP)]Br<sub>4</sub>中,则可制得[Co(TsPc)]/[Co(TAP)]阴阳离子静电吸引组装的多层酞菁/卟啉有序分子沉积膜。图 13 是在阳离子 n-型硅基片上酞菁/卟啉沉积膜的表面光电电压响应谱(SPS)。从谱图可以看到,当基片修饰上一层[Co(TsPc)]膜时,基片的光电压响应增加一个数量级。当基片修饰上[Co(TsPc)]/[Co(TAP)]双层膜时,光电压响应谱却发生了反转,这一现象说明[Co(TsPc)]和[Co(TAP)]层之间产生了有效的光诱导电荷转移。





19

图 11 自组装 19 二聚体分子的晶体结构

Fig 11 Crystal structure of Stacked self-assembled 19 dimer

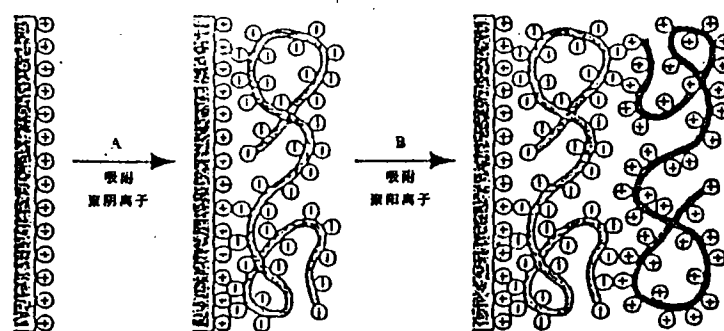


图 12 静电作用驱动自组装分子沉积膜

Fig. 12 Self-assembled molecular deposition film driven by electrostatic interaction

图 14 中 20 是溶液体系阴阳离子静电作用卟啉自组装的一个例子<sup>[34]</sup>。20 中卟啉周边脱质子的羧基与质子化的五聚吡咯大环化合物通过多重盐桥作用结合,这种结合使得两个分子单位只能互相垂直排列,聚集体激发态卟啉向五聚吡咯大环的能量转移速率常数是  $1.8 \times 10^9 \text{ s}^{-1}$ 。这类多重盐桥相互作用静电吸引自组装的优点是利用简单的阴离子(硫酸根、磷酸根离子等)作间隔基就可以导引生色团按一定的方向进行组装。

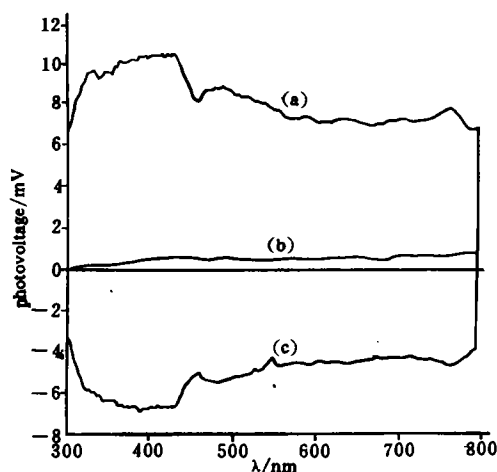
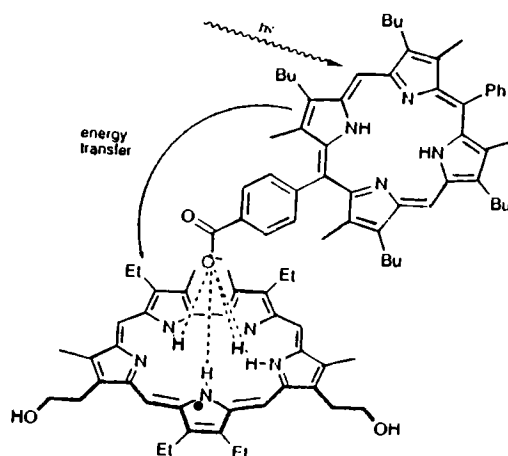


图 13 阳离子 n-型硅基片酞菁/卟啉 [Co(TsPc)]/[Co(TAP)]自组装沉积膜的表面光电电压响应谱

Fig. 13 Surface photovoltaic spectra of [Co(TsPc)]/[Co(TAP)] self-assembled MD film on cationic n-Si substrate;  
(a) one layer of [Co(TsPc)],  
(b) pure n-Si plate,  
(c) [Co(TsPc)]/[Co(TAP)] bilayer

### 1.5 疏水作用驱动自组装

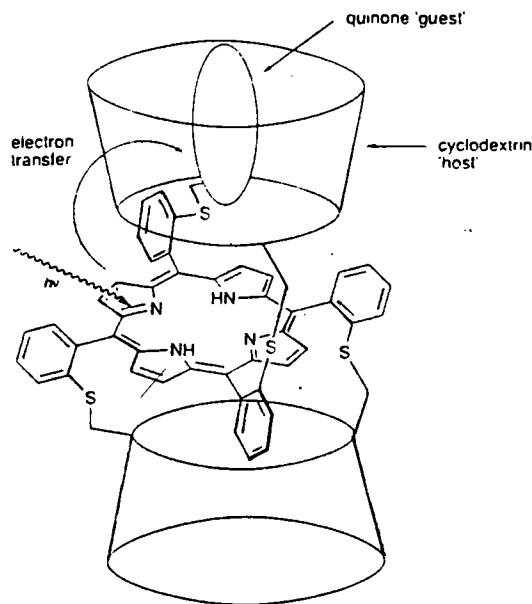
在水溶液或极性溶剂中,非极性分子倾向于聚集在一起,这是由疏水作用导致。疏水作用是一种方向性较差的弱相互作用力,它在细胞膜的形成和许多酶-底物结合过程中起着重要作用。疏水作用在超分子自组装过程中也是一种不可忽视的作用力。**21** 是一个典型的疏水作用驱动自组装卟啉超分子<sup>[35]</sup>(图 15)。环糊精是一类水溶性的中空环状圆锥型分子,在极性溶剂中它的疏水性内腔可以“捕获”一些非极性的小分子。在卟啉环平面上通过硫醚键连接上两个环糊精分子后就得到带有两个“疏水空穴”的卟啉环糊精主体分子,当其水溶液中存在疏水性醌衍生物时,醌分子进入环糊精空穴,卟啉的荧光因电子转移而被淬灭( $K_{ET}=10^9 \text{ s}^{-1}$ );而当溶液中的醌不带疏水性取代基时,醌分子不能进入环糊精空穴,卟啉的荧光因而不能被醌淬灭。



20

图 14 静电作用自组装卟啉超分子

Fig. 14 self-assembled porphyrin supramolecule driven by electrostatic interactions



21

图 15 疏水作用驱动自组装卟啉超分子

Fig. 15 Self-assembled porphyrin supramolecule driven by hydrophobic interaction

### 1.6 模板驱动自组装

应用分子、离子等作为模板进行的自组装就叫模板驱动自组装(template-driven self-assembly),其特点是可以使组装的超分子具有独特的结构或功能。主体分子与模板之间的作用力仍然是非共价键力。J. S. Manka 等<sup>[36]</sup>利用四氨基卟啉 **22** 与环糊精模板 **23** (Me-CD) 的自组装构筑了卟啉超分子 **24** (图 16)。在 pH 为 6 的环糊精水溶液中加入四氨基卟啉 **22**, 两个环糊精分子则以对位的方式将四氨基卟啉 **22** “套住”, 此时, 卟啉的 Soret 峰将从 444 nm 蓝移至 418 nm, <sup>1</sup>H NMR 谱中环糊精 C-3、C-5 质子的化学位移也因受卟啉环流效应的影响而向高场分别移动 36.3、41.4 Hz; 再加入四苯硼酸钠溶液后就得到超分子组装体 **24**。这一方法为制备具有疏水卟啉中心又溶于水的仿生卟啉开辟了新的途径。L. D. Sarson 等<sup>[37]</sup>采用带吡啶基的硼酸甲酯 **26** 作为模板、卟啉 **25** 的锌、镁配合物为主体分子, 构筑了二聚锌卟啉 **27** 和多聚镁卟啉 **28** 超分子 (图 17)。硼酸甲酯与卟啉周边苯环上邻位的两个羟基通过形成硼酸酯而结合, 吡啶基则通过轴向配位与卟啉中心金属原子结合。须指出的是在 **27**、**28** 中, 硼酸-二醇的相互作用是共价键, 由于这一相互作用处于可逆的快速动态平衡中, 因此可近似地看成非共价相互作用。

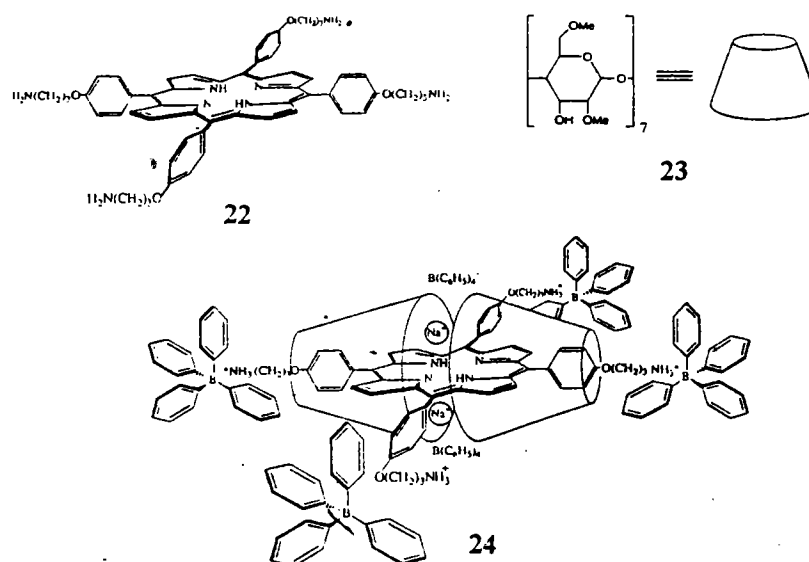


图 16 环糊精模板驱动自组装卟啉超分子

Fig. 16 Cyclodextrin template-driven self-assembled porphyrin supramolecule

## 2 仿生自组装金属卟啉超分子

在相当长的一段时期内,以共价键为基础的各种金属卟啉的合成与性能研究一直是卟啉仿生化学的主流。随着超分子化学的日益崛起,对金属卟啉自组织体系及其所形成的超分子功能的研究成了卟啉仿生化学的重要课题。从文献看,目前有关电子给-受体自组装仿生卟啉超

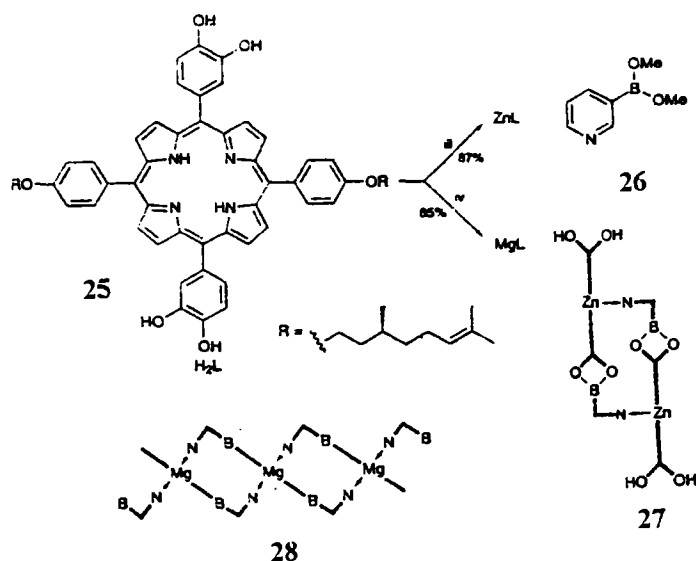


图 17 硼酸模板驱动自组装卟啉超分子

Fig. 17 Boronic acid template-driven self-assembled porphyrin supramolecule

分子的构筑和电子与能量转移研究报道较多,这也可以从前面列举的一些例子中看出。在此,我们就这方面的研究作一简要介绍。

绿色植物和光合细菌的光合成器中,卟啉生色团分子序是以非共价的方式固定于蛋白质骨架中的,其特殊的排列使得光诱导电子和能量转移可以高效、定向地进行<sup>[38]</sup>。在细菌光合成反应中心光诱导电子转移链中,生色团和电子给体是一对通过中心金属镁离子与蛋白质组氨酸侧链配位结合的细菌叶绿素,最终的电子受体是通过氢键与蛋白质羰基氧结合的醌<sup>[39]</sup>。近年,利用醌-卟啉自组装超分子来模拟和研究这一过程引起了人们的广泛注意<sup>[40]</sup>。H. Imahori 等<sup>[41]</sup>通过带两个吡啶基的醌与锌双卟啉的“两点”配位结合组装了图 18 所示醌-卟啉超分子 29,该超分子单线激发态卟啉向醌的电子转移反应速率是  $1.6 \times 10^{10} \text{ s}^{-1}$ 。图 19 中 33 是一个三元金属卟啉超分子配合物<sup>[42]</sup>,主体分子 30 通过配位键与锌卟啉 31 结合 ( $K =$

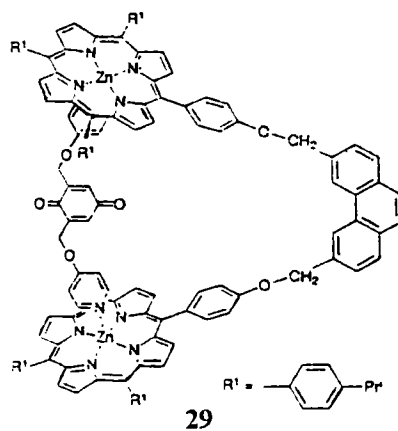


图 18 吡啶醌与锌卟啉二聚体组装的超分子配合物

Fig. 18 Supramolecular complex between zinc porphyrin dimer and pyridine-linked quinone

$320 \pm 30 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{l}$ ) 形成受体分子 32,它与客体分子对苯醌通过氢键和芳环堆积效应结合 ( $K = 3000 \pm 300 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{l}$ ) 形成三元醌-卟啉超分子 33。33 中醌分子的平面与锌卟啉平面垂直,这样就控制了电子给体和受体的作用方向。受体分子 32 以类似光合微生物光合成反应中心蛋白质骨架的功能加速了卟啉与醌之间的光诱导电子转移过程。T. Hayashi 等<sup>[43]</sup>利用中- $\alpha, \alpha, \alpha, \alpha$ -四

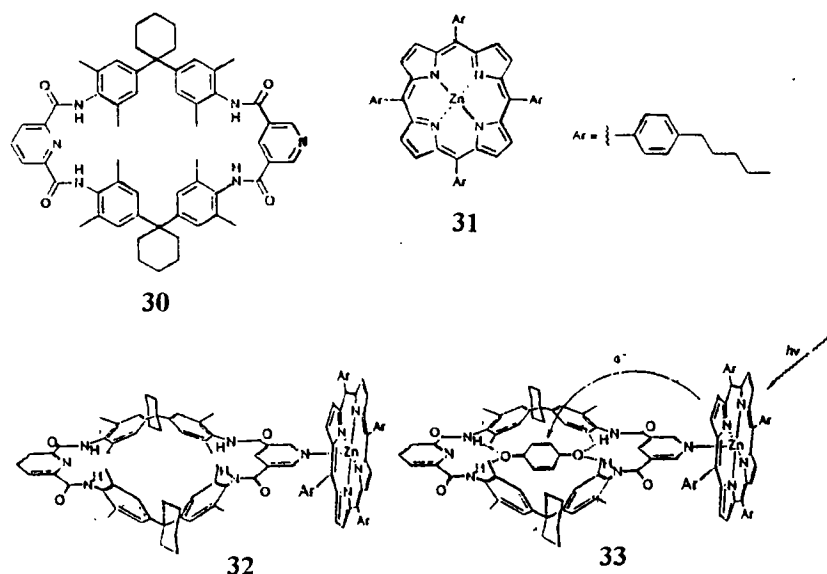


图 19 三元金属卟啉超分子配合物

Fig. 19 Ternary self-assembled metalloporphyrin supramolecular complex

(2-羟基-1-萘酚基)卟啉锌 **34** 和中- $\alpha, \alpha, \alpha, \alpha$ -四(7-羟基-1-萘酚基)卟啉锌 **35** 周边的萘酚羟基与四甲氧基对苯醌 **36** 之间的氢键作用组装了面-面式醌-卟啉超分子 **34-36** 和 **35-36** (图 20)。时间分辨荧光研究表明,这类超分子锌卟啉与醌之间的光诱导电子转移可在皮秒级时间范围完成。图 21 是一个模拟线粒体膜电子转移系统的人工模型<sup>[44]</sup>。在这一模型中,锰卟啉 **37** 在疏水作用驱动下被嵌入二棕榈酰磷脂酰胆碱(DPPC)或二肉豆蔻酰磷脂酰胆碱(DMPC)磷脂双分子里,锌卟啉 **38** 经配位键与 **37** 结合 ( $K = 5 \times 10^6 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{l}$ ),而细胞色素 C 则通过与 **38** 周边羧基的静电作用被组装在膜的表

面。锰卟啉向细胞色素 C 的电子转移反应速率是  $10^3 \text{ s}^{-1}$ 。

图 22 是最近 Gall Steinberg-Yfach 等<sup>[45]</sup>构筑的一个人工脂质体光合反应中心模型,它可将光能转变成脂质体膜内外的质子势能(proton potential)。C-P-Q 是周边连接有带羧基的萘醌降冰片烯(Q)和类胡萝卜素多烯(C)基团的四苯基卟啉, Qs 为 1,5-二苯基萘醌, Ps 是水溶性焦宁三磺酸盐染料,其激发荧光光谱 406 nm 和 456 nm 处强度之比值 ( $I_{406}/I_{456}$ ) 大小可以标示溶液的 pH 值。双分子层含 Qs 的脂质体可由标准逆相蒸发技术制备,在其水溶液中加入 C-P-Q 的四氢呋喃溶液后,则得到如图所示 C-P-Q 脂质体光合反应中心模型。C-P-Q 通过疏水作用嵌入

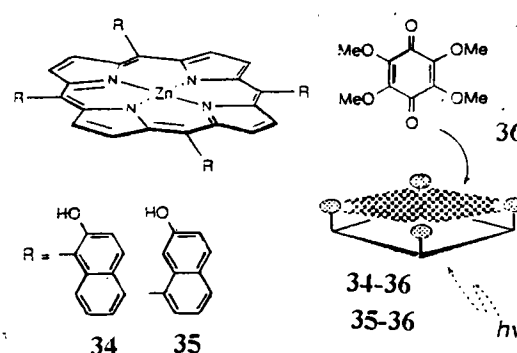


图 20 自组装面-面式苯醌-卟啉超分子

Fig. 20 Self-assembled face to face benzoquinone-porphyrin supramolecules

脂质体双分子层中,由于 C-P-Q 的 Q 端带羧基,组装时 C-P-Q 此端只能在脂质体外侧,这就保证了 C-P-Q 分子的有序组装。C-P-Q 脂质体是通过下述机制实现从其外侧向内侧溶液的光泵浦质子转移过程的。第一步:光照后,由于单线激发态卟啉 P 向 Q 的分子内电子转移而形成电荷分离物种  $C-P^+-Q^-$ ,随即发生类胡萝卜素 C 向卟啉的电子转移完成电荷重组进一步形成  $C^+-P-Q$ ;第二步:脂质体膜外侧的  $Q_s$  从  $C^+-P-Q$  得到一个电子转变为  $Q_s^-$ ,  $C^+-P-Q$  变成  $C^+-P-Q$ ;第三步: $Q_s^-$  从脂质体外部的的水溶液中接受一个质子形成半醌  $Q_sH$ ;第四步: $Q_sH$  经扩散跨越双分子层到达脂质体膜内侧水相附近;第五步: $Q_sH$  被  $C^+-P-Q$  氧化成  $Q_s^+H$ ,  $C^+-P-Q$  变回 C-P-Q;第六步: $Q_s^+H$  向脂质体内的水相释放质子变回  $Q_s$ ,第七步: $Q_s$  经扩散返回脂质体膜外侧。在整个过程中,C-P-Q 成了捕获光能的“光泵”,而  $Q_s$  扮演了质子跨膜运送载体的角色。脂质体内 Ps 染料激发荧光光谱的变化显示脂质体内的质子浓度随光照时间的增加而增加,质子跨膜运送的量子产率为 0.004。

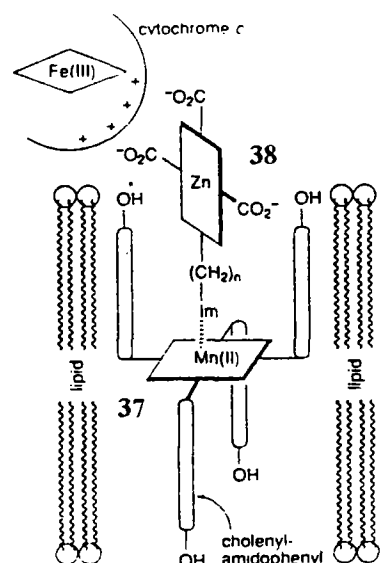


图 21 线粒体膜的人工模型

Fig. 21 Artificial model to mimic the mitochondrial membrane

### 3 展 望

在漫长的生物进化过程中,自然界选择卟啉生色团来捕获太阳能(叶绿素)和运送氧气(血红蛋白)等一定有其深奥的道理。金属卟啉配合物自组装超分子的研究为人们寻找更加有效的仿生卟啉和探索生命系统中卟啉超分子的化学物理机制提供了新的途径。今后这一领域的研究内容主要有以下几个方面。1. 卟啉超分子自组装体系的构建:这一研究主要是探索卟啉超分子自组装的一些最基本的规律。它除涉及基于各种非共价键作用如何进行自组装体系的选择、亚单位的分子设计与合成和各种因素对自组装过程的影响外;还涉及卟啉自组装超分子的结构表征和物理化学性质研究。由于卟啉超分子自组装的研究仍处于其早期阶段,可以说这是目前此领域的主要研究方向。2. 仿生卟啉自组装超分子的构建:制造高效实用的仿生卟啉是卟啉化学发展的动力所在。在以往的研究中,人们大多基于共价键来合成各种仿生卟啉,尽管这些仿生卟啉已能够在一定程度模拟卟啉生物大分子的功能,但其效率离应用相距甚远;由于这种传统的化学模拟方法很难真正模拟自然卟啉生色团所处的微环境,因而其发展的潜力是很有限的。利用金属卟啉自组装超分子来模拟细胞色素 P450、血红蛋白、光合成反应中心等的功能是仿生卟啉研究的新思路。另外,根据对自然界卟啉结构与功能的认识,对其特征进行简化处理来构筑功能超分子组装物理器件是一个很有前途的研究方向。例如,人们已积累了许多关于延长卟啉给体-受体分子光诱导电子转移电荷分离状态寿命的知识<sup>[46]</sup>,利用这一性质可以研制卟啉有机生色团光太阳能电池、光-电传感器等。卟啉给-受体分子稳定的有序定向

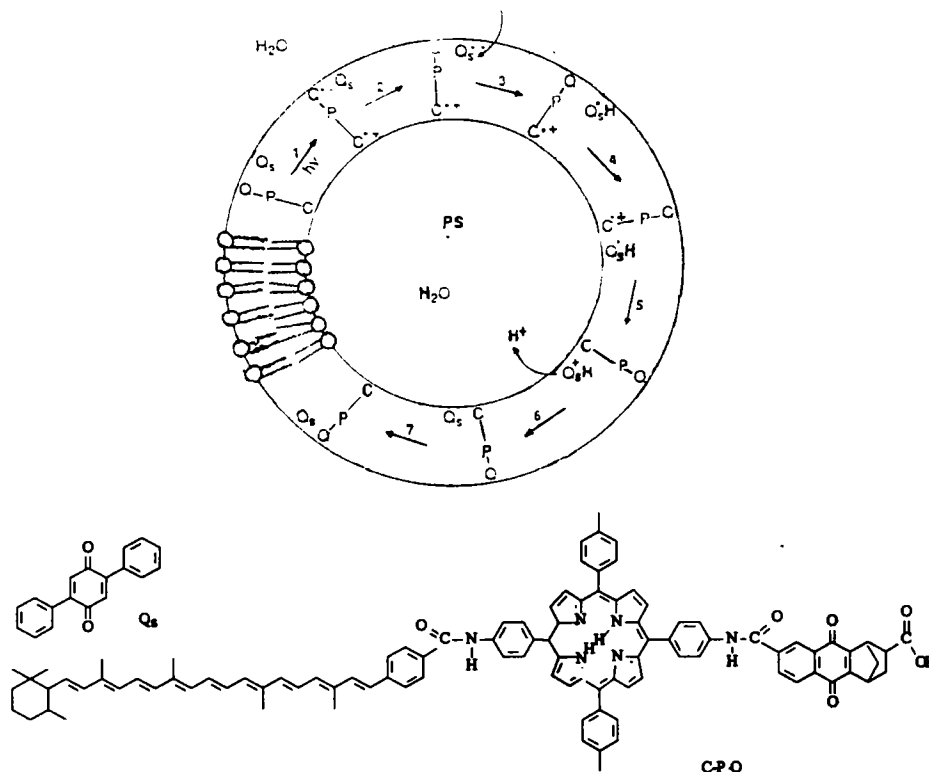


图 22 人工光合成反应中心

Fig. 22 Artificial photosynthetic reaction centre

排列是这一研究的关键之一,自组装技术为解决这一问题提供了有效途径。3. 自组装卟啉超分子非线性光学材料的研究:非线性光学材料是波导电光调制器件,光信息存储元件和光导计算机等高科技研究领域的关键基础物质。非线性光学材料的制备技术和材料的结构-性能研究成了当今十分活跃的高技术研究课题<sup>[47]</sup>。研究表明,分子的二阶非线性极化率 $\beta$ 值的大小取决于如下因素:分子不对称或是手性分子;分子具有共轭电子体系;分子内部存在电子给体和受体,通过推拉作用产生内部的电荷转移<sup>[48]</sup>。由于卟啉具有大的可极化 $\pi$ 电子系统,周边可以引入推拉电子基团,且可与过渡金属形成配合物;此外,还可以通过引入手性基团来使分子呈现非对称中心结构,因而可以很好地通过分子设计对卟啉生色团的非线性光学性能进行调节。

近年,卟啉生色团的非线性光学性能研究正在日益引起人们的重视<sup>[49]</sup>。非线性光学材料的制备同样必须解决生色团的有序排列问题,金属卟啉超分子自组装技术可望在卟啉非线性光学材料的研制中得到应用。目前,我们正在开展这方面的研究工作。

综上所述,卟啉和金属卟啉配合物的超分子自组装研究已成为当代超分子化学的重要分支,它不仅给卟啉仿生化学的发展注入了新的活力,而且为具有实用意义的功能超分子的研究展示了诱人的前景。

### 参 考 文 献

- [1] Wald, G. *Sci. Am.*, 1954, 191, 44-53
- [2] Lehninger, A. L. *Biochemistry*, Worth Publishers, Inc.; New York, 1976, Chapter 36.

- [3] Lehn J. M. , *Supramolecular Chemistry*, VCH Press: New York, 1995;  
Lawrence D. S. , Jiang Tao, Levett M. *Chem. Rev.* , 1995, 95, 2229;  
Endo K. , et al *J. Am. Chem. Soc.* , 1997, 119, 499;  
Bowden N. , et al, *Science*, 1997, 276, 233.
- [4] Rebek, J. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* , 1990, 29, 245.
- [5] Toru, A. et al *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* , 1996, 2133;  
Richard, G. K. , et al *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* , 1996, 35, 2496;  
Hisakazu, Mihara et al *Chemistry Letters*, 1996, 187.
- [6] Sijbesma, R. P. et al *Science*, 1997, 278, 1601.
- [7] Saenger, W. *Principles of Nucleic structure*, Springer-verlag: New York, 1984, p253;  
Moser, H. E. ; Dervan, P. B. *Science*, 1987, 238, 645.
- [8] Philip, D. ; Stoddart, J. F. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* , 1996, 35, 1154.
- [9] Tecilla, P. et al *J. Am. Chem. Soc.* , 1990, 112, 9408.
- [10] Turro, C. et al *J. Am. Chem. Soc.* , 1992, 114, 4013.
- [11] Harriman, A. et al *J. Am. Chem. Soc.* , 1992, 114, 388;  
Berman, A. et al. , *J. Am. Chem. Soc.* , 1995, 117, 8252.
- [12] Derege, P. J. F. et al *Science*, 1995, 269, 1409.
- [13] Sessler, J. L. et al *J. Am. Chem. Soc.* , 1995, 117, 704.
- [14] Drain, C. M. Russell, K. C. ; Lehn J. M. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* , 1996, 337.
- [15] Hunter, C. A. et al *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* , 1989, 1765.
- [16] Hunter, C. A. ; Sarson, L. D. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* , 1994, 33, 2313;  
Hunter, C. A. ; Hyde, R. K. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* , 1996, 35, 1936;  
Chi, X. L. et al *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* , 1995, 2567.
- [17] Drain, C. M. ; Lehn, J. M. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* , 1994, 2313.
- [18] Mackay, L. G. et al *J. Chem. Soc. Chem. Perkin I* , 1995, 2269.
- [19] Linton, B. ; Hamilton, A. D. *Chem. Rev.* , 1997, 97, 1169;  
Piguet, C. et al *Chem. Rev.* , 1997, 97, 2005.
- [20] Harriman, A. Sauvage, J. P. *Chem. Soc. Rev.* , 1996, 25(1), 41.
- [21] Hidekazu Miyajiri et al *Chemistry Letters*, 1996, 497.
- [22] Liu, H. Y. et al *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* , 1997, 1575.
- [23] 刘海洋等, 中山大学学报(自然科学版), 1996, 35(5), 131.
- [24] Karpishin, T. P. ; Vannelli, T. A. ; Glover, K. J. *J. Am. Chem. Soc.* , 1997, 119, 9063.
- [25] Abraham, R. J. et al *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* , 1976, 698.
- [26] Leighton, P. et al *J. Org. Chem.* , 1988, 53, 737.
- [27] Hunter, C. A. et al *J. Am. Chem. Soc.* , 1990, 112, 5773.
- [28] Hunter C. A. ; Sanders, J. K. M. *J. Am. chem. Soc.* , 1990, 112, 5525.
- [29] Christophe, C. et al *J. Am. chem. Soc.* , 1996, 118, 11217.
- [30] Deisenhofer, J. et al *J. Mol. Biol.* , 1984, 180, 385.
- [31] Barkigia, K. M. et al *Spectrochimica Acta Part A*, 1997, 53, 463.
- [32] 沈家骢、张 希、孙铁鹏, 自然科学进展, 1997, 7(1), 1.
- [33] Sun Yipeng et al *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* , 1996, 2379.
- [34] Kral, V. ; Springs, S. L. ; Sessler, J. L. *J. Am. Chem. Soc.* , 1995, 117, 8881.
- [35] Kuroda, Y. et al *J. Am. chem. Soc.* , 1993, 115, 7003.



- [36] Manka, J. S. ; Lawrence, D. S. *J. Am. Chem. Soc.* , **1990**, **112**, 2440.
- [37] Sarson, L. D. et al *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* , **1996**, 619.
- [38] McDermott, G. et al *Nature*, **1995**, **374**, 517;  
Diesenhofer J. ; Michel, H, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* , **1989**, **28**, 829.
- [39] Yeates, T. O. et al *Proc. Natl. Acad. Sci.* , U. S. A. , **1988**, **85**, 7933.
- [40] Hayashi, T. ; Ogoshi, H. *Chemical Society Reviews*, **1997**, **26**, 355;  
Ward, M. D. *Chemical Society Reviews*, **1997**, **26**, 365.
- [41] Hiroshi Imahori, et al *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* , **1996**, 1133.
- [42] Hunter, C. A. ; Shannon, R. J. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* , **1996**, 1361.
- [43] Takashi Hayashi, et al *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* , **1996**, **35**, 1964.
- [44] Lahiri, J. et al *J. Am. Chem. Soc.* , **1996**, **118**, 2347.
- [45] Gall Steinberg-yfrach, et al *Nature*, **1997**, **385**, 239.
- [46] Wasielewski, M. R. *Chem. Rev.* , **1992**, **92**, 435.
- [47] Marder S. R. et al *Nature*, **1997**, **388**, 345.
- [48] 国家自然科学基金委员会编,《光物理学》(自然科学学科发展战略调研报告),科学出版社,1994.
- [49] Kandasany, K. et al *J. Chem. Soc. , Chem. Commun.* , **1997**, 1159;  
Beljonne, D. et al *J. Chem. Phys.* , **1997**, **106**(23), 9439.

## SUPRAMOLECULAR SELF-ASSEMBLY OF METALLOPORPHYRIN

Liu Haiyang\* Hu Ximing Ying Xiao\*\* Liu Yi

(Department of Applied Chemistry, \*\* Department of Physics,  
South China University of Technology, Guangzhou 510641)

Huang Jinwang Ji Liangnian

(Department of Chemistry, Zhongshan University, Guangzhou 510275)

Current development in supramolecular self-assembly of metalloporphyrin is reviewed. The construction of self- assembling system of metalloporphyrin and biomimetic assembled porphyrin supramolecules are discussed in detail.

**Keywords:** porphyrin metalloporphyrin supramolecular self-assembly