

# 锌卟啉轴向配合物的光谱特性及配位 二聚体分子内的能量传递

徐昕 邹建忠<sup>\*</sup> 叶蕾 丁晓峰 潘毅

(南京大学化学系, 南京 210093; <sup>\*</sup>东南大学应用化学系, 南京 210096)

通过轴向配位作用构造了 ZnTPP-H<sub>2</sub>(*m*-py)TPP 卟啉二元体系, 研究了配位二聚体的可见吸收光谱和荧光发射光谱特性, 考察了二聚体分子内的能量传递过程, 观察到能量从激发态 ZnTPP<sup>\*</sup> 流向 H<sub>2</sub>(*m*-py)TPP。作为对比, 研究了 ZnTPP-py 体系的可见吸收光谱和荧光发射光谱。轴向配位的吡啶引起了 ZnTPP 荧光光谱明显红移, 没有分子内的能量转移过程发生。用吸收光谱和荧光光谱方法计算了加合反应的平衡常数, 得到了基本一致的结果。

锌卟啉

关键词: 卟啉二元体系 能量传递 荧光光谱 配位二聚体  
分类号: O644.14

二聚体

卟啉及其衍生物在光合作用、生命过程<sup>[1]</sup>和高新技术<sup>[2]</sup>中起着重要的作用。卟啉二元体系分子内的能量传递和电子传递在光合作用反应中心的电荷分离过程中占有重要地位。搞清这些过程, 对设计人工的太阳能转换体系具有特别重要的意义。

尽管已经合成了许多卟啉环共价键相联的模型分子<sup>[3]</sup>, 但以配位键相联的卟啉二聚体却研究得很少<sup>[4]</sup>, 这是合成模型化合物的一条新的路线, 值得进行深入研究。以配位键相联的卟啉二元体系将会产生一些新的结构和有趣的光电性质。作为配位键相联的卟啉二聚体模型分子, 本文报道了 5,10,15,20-四苯基卟啉锌(简记为 ZnTPP)和 5-吡啶基-10,15,20-三苯基卟啉(简记为 H<sub>2</sub>(*m*-py)TPP)之间的配位二聚反应及二聚体的基态吸收光谱和荧光光谱, 讨论了分子内的能量流动。作为对比, 同时研究了 ZnTPP 与吡啶体系的光谱特征。

## 1 实验

### 1.1 试剂

所用试剂均按常规方法进行纯化处理。

### 1.2 测试仪器

C、H、N 元素分析使用 Perkin-Elmer 240C 型元素分析仪测定。可见紫外吸收光谱用日本岛津 UV-240 型分光光度计测量。荧光光谱在 Perkin-Elmer 5050 型荧光光谱仪上测量。

### 1.3 化合物合成和纯化

收稿日期: 1997-12-11。 收修改稿日期: 1998-03-15。

通讯联系人。

第一作者: 徐昕, 男, 28岁, 工程师; 研究方向: 从事催化、配位化学和金属有机化学研究, 近年来着重研究主族元素金属有机化学。

$H_2$ TPP、ZnTPP 和  $H_2(m-py)$ TPP 按文献<sup>[5]</sup>方法合成,并经柱层析分离纯化。它们的氯仿溶液的可见紫外吸收光谱: $H_2$ TPP(419, 516, 550, 590, 647 nm);ZnTPP(422, 546, 598 nm); $H_2(m-py)$ TPP(418, 514, 548, 589, 644 nm)。 $H_2(m-py)$ TPP 元素分析结果如下,括号内为分子式为  $C_{15}H_{25}N_5$  的理论值;C: 83.2<sup>0</sup><sub>0</sub>(83.88<sup>0</sup><sub>0</sub>), H: 4.58<sup>0</sup><sub>0</sub>(4.75<sup>0</sup><sub>0</sub>), N: 10.92<sup>0</sup><sub>0</sub>(11.38<sup>0</sup><sub>0</sub>)。

## 2 结果与讨论

### 2.1 ZnTPP 加合物的基态可见吸收光谱

通过吡啶基与金属卟啉的配位作用生成配位二聚体,作为研究分子内能量传递的模型分子。为了便于对比,首先研究 ZnTPP-py 和 ZnTPP-4,4'-bipy 体系的可见光谱特征,然后再考察 ZnTPP- $H_2(m-py)$ TPP 体系的可见光谱特征。

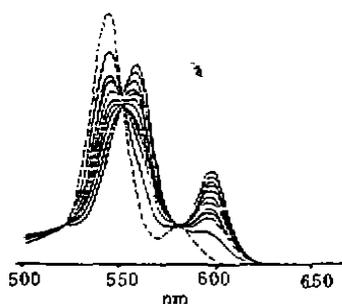


图 1 ZnTPP 氯仿溶液的可见吸收光谱随吡啶浓度的变化  
Fig. 1 Visible absorption spectra of ZnTPP recorded in dilute chloroform solution with various concentrations of pyridine

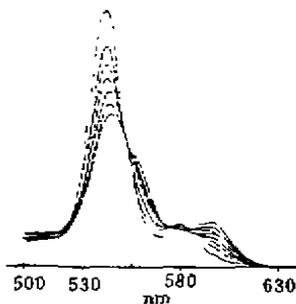


图 2 ZnTPP 氯仿溶液的可见吸收光谱随 4,4'-bipy 浓度的变化  
Fig. 2 Visible absorption spectra of ZnTPP recorded in dilute chloroform solution with various concentration of 4,4'-bipy

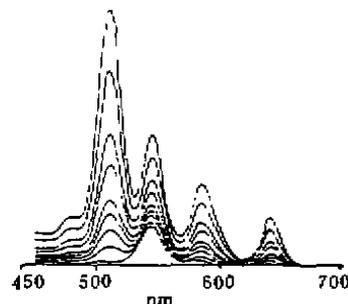


图 3 ZnTPP 氯仿溶液的可见吸收光谱随  $H_2(m-py)$ TPP 浓度的变化  
Fig. 3 Visible absorption spectra of ZnTPP recorded in dilute chloroform solution with various concentrations of  $H_2(m-py)$ TPP

图 1 是 ZnTPP-py 体系的可见吸收光谱,虚线所示是 ZnTPP 的可见吸收光谱,有两个吸收极大,分别位于 544 和 582 nm。加入吡啶后,544 nm 处的吸收峰下降,582 nm 的吸收强度不变,在 598 nm 处产生一个新的吸收峰。随着吡啶浓度的增加,在 544 nm 吸收强度不断减小,598 nm 的吸收强度不断增大,同时在 544 nm 峰的长波长侧出现一个肩峰,它的强度随着吡啶浓度的增大而增加,最后在 558 nm 处形成一个新的吸收峰。与 ZnTPP 的吸收光谱相比,ZnTPP-py 轴向加合物的可见吸收光谱分别红移了 14 nm(从 544 nm 红移至 558 nm)和 16 nm(从 582 nm 红移至 598 nm)。从图 1 可以看到,在 550 nm 和 582 nm 处形成了两个等吸收点,表明 ZnTPP-py 轴向加合物的形成。根据文献<sup>[6]</sup>方法可以求得室温下加合反应的平衡常数  $K \approx 4 \times 10^4 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{dm}^3$ 。

ZnTPP-4,4'-bipy 体系的可见光谱(图 2)有类似的特征。随着 bipy 浓度的增加,ZnTPP 的 544 nm 吸收峰减小,在 560 nm 处出现肩峰,在 598 nm 处出现新的吸收峰。如果 bipy 的浓度继

续增加,则 560 nm 处的肩峰会逐渐增大并发展成新的吸收峰。在 552 nm 和 598 nm 处形成两个等吸收点,表明有轴向加合物形成。

图 3 是  $ZnTPP-H_2(m-py)TPP$  体系的可见吸收光谱。与吡啶和联吡啶体系不同,没有出现等吸收点。该体系的吸收光谱好像是  $ZnTPP$  和  $H_2(m-py)TPP$  吸收光谱的迭加。这可能是由于  $H_2(m-py)TPP$  在可见波段的吸收掩盖了  $ZnTPP$  加合物光谱的变化所致。轴向化合物的生成已被类似体系<sup>[14]</sup>的<sup>1</sup>H NMR 和晶体结构所证实,也被将在下面讨论的荧光光谱所证实。根据吸光度的变化,可求得室温下加合反应的平衡常数  $K \approx 2 \times 10^4 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{dm}^3$ ,与下面从荧光光谱求得的  $K$  值一致。

## 2.2 ZnTPP 轴向加合物的稳态荧光特性

$ZnTPP$  的室温荧光光谱与  $H_2(m-py)TPP$  的基态吸收光谱有很大的重叠区域,根据 Frost 理论, $ZnTPP$  的激发态能量可以有效地传递给  $H_2(m-py)TPP$ 。



在氯仿溶液中  $ZnTPP$  的荧光带中心位于 593 nm 和 640 nm ( $\lambda_{em} = 547 \text{ nm}$ )。前者的强度大于后者; $H_2(m-py)TPP$  的荧光带中心位于 650 nm ( $\lambda_{em} = 514$  和 548 nm)。当用  $\lambda_{ex} = 514 \text{ nm}$  激发  $ZnTPP$  时,在 593 nm 和 640 nm 处的荧光发射非常微弱。这是由于  $ZnTPP$  对 514 nm 的激发光吸收很微弱的缘故。由于仪器测量波长范围的限制,波长大于 700 nm 的荧光观测不到。图 4 (a)和 (b)是  $ZnTPP-H_2(m-py)TPP$  配位二聚体的荧光光谱。

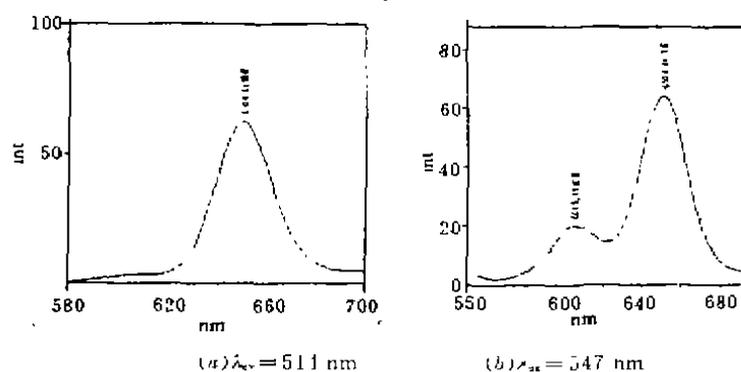


图 4  $ZnTPP-H_2(m-py)TPP$  配位二聚体氯仿溶液的荧光光谱

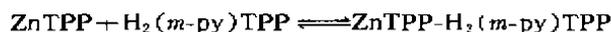
Fig. 4 Fluorescence spectrum of coordination dimer  $ZnTPP-H_2(m-py)TPP$  recorded in dilute  $CHCl_3$  solution

从吸收光谱可知,514 nm 相应于  $H_2(m-py)TPP$  的吸收峰, $ZnTPP$  在 514 nm 处没有吸收峰。因此, $\lambda_{ex} = 514 \text{ nm}$  的激发光主要激发二聚体中的  $H_2(m-py)TPP$ 。图 4(a)中 650 nm 的荧光发射主要来自于配位的  $H_2(m-py)TPP$ 。图 4(b)激发波长为 547 nm,从可见吸收光谱可知,547 nm 相应于  $ZnTPP$  Q 带的主吸收峰和  $H_2(m-py)TPP$  Q 带的第二个吸收峰,两者的消光系数相差较大。547 nm 的激发光大部分被  $ZnTPP$  吸收,使  $ZnTPP$  处在激发态。如果  $ZnTPP$  和配位的  $H_2(m-py)TPP$  之间没有能量传递发生,则发射的荧光主要具有  $ZnTPP$  的荧光特征,即在 593 nm 和 640 nm 附近出现两个荧光谱带,且前者的强度应大于后者。然而,图 4(b)的荧光谱表明 650 nm 处的荧光强度大大大于 604 nm 处的荧光峰,表明  $ZnTPP$  激发态的能量通过无辐射跃

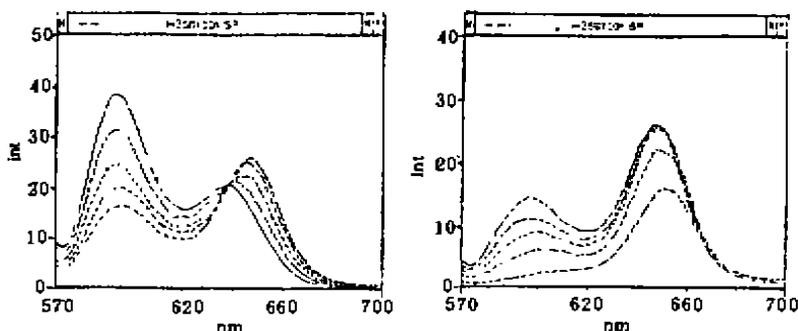
迁传递给了配位的  $H_2(m-py)TPP$ 。图 5 是  $ZnTPP-H_2(m-py)TPP$  体系的荧光随  $H_2(m-py)TPP$  浓度的变化图。随着  $H_2(m-py)TPP$  浓度的增大, 593 nm 处的荧光强度逐渐减小, 640 nm 处的荧光强度不断增大, 同时两者均发生红移, 最终荧光带中心位于 604 nm 和 650 nm 附近。当  $H_2(m-py)TPP$  的浓度小于  $4 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  时, 分子间的能量传递可以忽略, 从图上可以粗略地估算出表观的能量传递效率<sup>[7]</sup>。

$$\Phi_{ET} = \left(1 - \frac{I_d^{595}}{I_{Zn}^{595}}\right) \times 100\% \quad (1)$$

$\Phi_{ET} \approx 57\%$ 。表观的能量传递效率不高, 这是由于溶液中存在下列平衡:



溶液中未配位的  $ZnTPP$  使测得的 595 nm 处的荧光强度偏高, 导致  $\Phi_{ET}$  偏低。



(a)  $C_{H_2(m-py)TPP} > 4 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  (b)  $C_{H_2(m-py)TPP} \leq 4 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$

图 5  $ZnTPP-H_2(m-py)TPP$  的荧光光谱随  $H_2(m-py)TPP$  浓度的变化

Fig. 5 Fluorescence spectra of coordination dimer  $ZnTPP-H_2(m-py)TPP$  recorded in dilute  $CHCl_3$  solution with various concentrations of  $H_2(m-py)TPP$  ( $\lambda_{ex} = 560 \text{ nm}$ )

当  $H_2(m-py)TPP$  浓度大于  $5 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ , 轴向加合物的浓度提高, 未配位的  $ZnTPP$  浓度降低, 595 nm 处的荧光峰逐渐降低, 最后变成一个平坦的宽峰。按常理 605 nm 处的荧光强度应该不断增加, 但图 5(b) 表明 650 nm 处的荧光强度反而逐渐减小, 这是由于浓度淬灭不可忽略并占了主导地位。根据化学平衡原理可得静态淬灭过程中荧光强度与淬灭剂之间的关系。

$$F_0/F = 1 + Ks[Q] \quad (2)$$

式中  $Ks$  为  $ZnTPP$  轴向加合反应平衡常数,  $[Q]$  为轴向配体浓度,  $F_0$  和  $F$  分别为  $ZnTPP$  和轴向加合物的荧光强度。利用图 5(a) 的数据, 以  $F_0/F - 1$  对  $[Q]$  作图得一直线, 从直

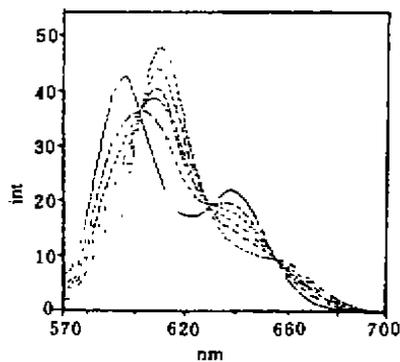


图 6  $ZnTPP-py$  体系的荧光光谱随  $py$  浓度的变化

Fig. 6 Fluorescence spectra of  $ZnTPP-py$  recorded in dilute  $CHCl_3$  solution with various concentrations of  $py$  ( $\lambda_{ex} = 558 \text{ nm}$ )

线斜率求得  $Ks \approx 2 \times 10^4 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{dm}^3$ , 与从吸收光谱求得的  $K$  值相一致, 落在吡啶基轴向配位的平衡常数范围之内 ( $10^3 \sim 10^6 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{dm}^3$ )<sup>[4]</sup>。

作为比较, 图 6 示出 ZnTPP-py 体系的荧光光谱, 从图上可以看到, 随着 py 浓度的增加, 595 nm 处的荧光峰发生红移, 最后定位于 610 nm, 荧光强度逐渐减小, 随后又逐渐增加并超过了纯的 ZnTPP 的荧光强度; 随着吡啶浓度的增加, 640 nm 处的荧光强度逐渐减小, 最后在 665 nm 处形成一个新的肩峰。光谱图上出现三个等发射点, 表明基态时形成的加合物在激发态时仍稳定存在。根据公式(2)可以求得  $Ks = 2.6 \times 10^3 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{dm}^3$ , 与根据吸收光谱求得的  $K$  值相吻合。由于吡啶在可见光区没有吸收, 与 ZnTPP 的荧光发射没有重叠区域, 激发态 ZnTPP 的能量不可能传递给吡啶, 这是与 ZnTPP-py 体系的荧光光谱相一致的。

### 3 结 论

在以配位键相联的 ZnTPP-H<sub>2</sub>(*m*-py)TPP 二元体系存在着能量传递过程, 能量从激发态的 ZnTPP\* 流向自由碱卟啉 H<sub>2</sub>(*m*-py)TPP。在 ZnTPP-py 体系中由于吡啶在可见波段没有吸收, 与 ZnTPP 的荧光发射之间无重叠区域, 激发态 ZnTPP\* 的能量不能流向吡啶。与 ZnTPP 相比, 吡啶加合物的荧光发射波长发生明显的红移。

实验结果表明, 通过配位键构造卟啉二元和多元体系来研究分子内的能量传递过程是一条较为方便的路线。

### 参 考 文 献

- [1] (a) Wasielewski R. *Chem. Rev.*, **1992**, **92**, 435.  
(b) Sessler J. L., Johnson M. R., Lin T., Greager S. E. *J. Am. Chem. Soc.*, **1988**, **110**, 3659.
- [2] (a) Breslow L. R. *Science*, **1982**, **218**, 532.  
(b) Lehn J. M. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1988**, **27**, 89.
- [3] Lindsey J. S. *Tetrahedron*, **1989**, **45**, 4845.
- [4] (a) Li Ming, Xu Zheng et al *Inorg. Chim. Acta*, **1997**, **261**, 211.  
(b) Brun A. M., Atherton S. J., Harriman A., Heiz V., Sauvage J. P. *J. Am. Chem. Soc.*, **1992**, **114**, 4632.  
(c) Anderson S., Anderson H. L., Basha A., McPartlin M., Sanders J. K. M. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1995**, **34**, 1096.  
(d) Anderson H. L., Basha A., Hebrick K., McPartlin M., Sanders J. K. M. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1994**, **33**, 420.  
(e) Hunter C. A., Sarson L. D. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1994**, **33**, 2313.
- [5] (a) Colwan J. A., Sanders J. K. *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I*, **1988**, 2335.  
(b) ZOU Jian-Zhong (邹建忠) *Master Degree Thesis of Nanjing University*, **1992**, **6**.
- [6] Xu Zheng (徐 正), LIN Jian-Hua (林建华), YU Yun-Peng (俞运鹏) et al. *Huaxue Xuebao (Acta Chimica Sinica)*, **1989**, **47**, 623.
- [7] Brookfield R. L., Elliot H., Harriman A., Porter G. *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I*, **1986**, **82**, 219.
- [8] Dolphin D, Ed. *The Porphyrins*, Academic, New York, **1978~1979**, 1~7.

## SPECTRA CHARACTERISTIC OF AXIAL ADDUCT OF ZINC PORPHYRIN WITH $H_2(m-py)TPP$ AND ENERGY TRANSFER IN COORDINATION DIMER

XU Xin ZOU Jian-Zhong YE Lei DING Xiao-Feng PAN Yi

(*Department of Chemistry, Nanjing University, Nanjing 210093*)

(*\* Department of Applied Chemistry, Southeast University, Nanjing 210096*)

Porphyrin dyad ZnTPP- $H_2(m-py)TPP$  was constituted through coordination reaction. Visible absorption and fluorescence spectra of coordination dimer were studied. The energy transfer in coordination dimer was proved by fluorescence spectra, which shown that ZnTPP unit transfers excitation energy to the  $H_2(m-py)TPP$ . As comparison, visible absorption and fluorescence spectra of ZnTPP-py were studied. The fluorescence spectra of ZnTPP undergoes a red shift by pyridine ligation. There is no energy transfer in ZnTPP-py. The equilibrium constants of coordination reaction were calculated using absorption and fluorescence spectra separately which is consistent.

**Keywords:** porphyrin dyad energy transfer fluorescence spectrum coordination dimer