

尾式酪氨酸锌卟啉的合成及其非线性光学和热力学性质研究

罗代兵¹ 刘 美¹ 王树军¹ 阮文娟^{*,1} 章应辉¹ 朱志昂¹ 刘智波² 田建国²

(¹南开大学化学系, 天津 300071)

(²南开大学泰达应用物理学院, 天津 300071)

摘要: 报道了一种新型尾式酪氨酸锌卟啉(p -(L -Tyr)NC₂H₄OTPPZn)的合成及表征, 围绕该化合物进行了非线性光学及热力学性质研究。样品在激光作用下, 在一定波长范围内显示出了非常强烈的反饱和吸收行为。对该化合物与 3 对氨基酸甲酯客体的轴向配位热力学性质作了研究, 从热力学数据和圆二色光谱探讨了与不同客体配位能力的差异。

关键词: 尾式酪氨酸锌卟啉; 合成; 非线性光学; 反饱和吸收; 轴向配位; 热力学

中图分类号: O614.24¹; O642.1

文献标识码: A

文献编号: 1001-4861(2006)03-0469-08

Tailed Tyrosine-linked Zn Porphyrin: Synthesis, Nonlinear Optical and Thermodynamic Properties

LUO Dai-Bing¹ LIU Mei¹ WANG Shu-Jun¹ RUAN Wen-Juan^{*,1} ZHANG Ying-Hui¹

ZHU Zhi-Ang¹ LIU Zhi-Bo² TIAN Jian-Guo²

(¹Department of Chemistry, Nankai University, Tianjin 300071)

(²Applied Physics School of Teda, Nankai University, Tianjin 300071)

Abstract: A new kind of tailed Zn porphyrin modified by L -tyrosine (p -(L -Tyr)NC₂H₄OTPPZn) was synthesized and characterized by ¹H NMR, elementary analysis, ultraviolet and visible spectra etc. The nonlinear optical property of p -(L -Tyr)NC₂H₄OTPPZn was studied by Z -scan experiment. Using ns-laser pulse, reverse saturable absorption of the compound is observed. This material has good optical limiting property. The thermodynamic of the axial coordination between this compound and three pairs of amino acid esters were investigated by UV-Vis and CD methods.

Key words: Tailed Tyrosine-linked Zn porphyrin; synthesis; nonlinear optical property; reverse saturable absorption; axial coordination; thermodynamics

卟啉作为一类具有大共轭平面的特殊结构, 在催化、新材料的开发(如磁性材料、液晶材料、光电转换材料、非线性光学材料、光存储材料、气敏材料、分子电子器件等)、分析化学等诸多领域有着广阔的应用前景, 是配位化学研究的重要领域^[1,2]。卟啉衍生物是一类备受瞩目的重要人工主体分子。氨基酸是蛋白质的基本结构单元, 而且对氨基酸及其衍生物的

分子识别也是蛋白质合成的关键步骤。氨基酸及其衍生物的自身结构特点也非常适合作为识别的客体, 因此, 金属卟啉对氨基酸及其衍生物的分子识别是一个重要的研究课题^[3]。

尾式卟啉较为接近细胞色素 P450 和血红素的活性中心的分子结构。本文报道了一种尾式酪氨酸锌卟啉的合成及表征, 并对其非线性光学和热力学

收稿日期: 2005-10-10。收修改稿日期: 2005-12-02。

国家自然科学基金(No.20271030, 20303009)、光电信息技术科学教育部重点实验室(南开大学, 天津大学)基金资助项目。

*通讯联系人。E-mail: wjuan@nankai.edu.cn

第一作者: 罗代兵, 男, 28 岁, 硕士研究生; 研究方向: 手性分子识别与不对称催化。

性质进行了较详细的研究。

1 实验部分

1.1 实验仪器与试剂

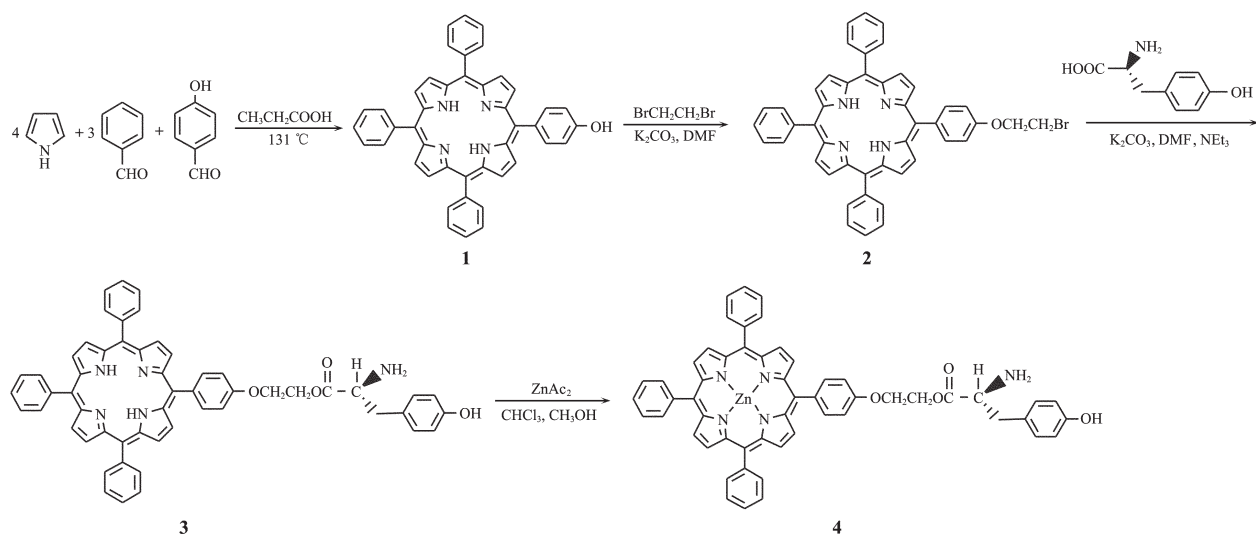
Mercury Vx 300 MHz 核磁共振仪, Perkin-Elementer 240 元素分析仪, Bio-Rad 135 FTIR 红外光谱

仪, Shimadzu UV-265 紫外-可见光谱分光光度计; JASCO-715 型圆二色光谱仪。

吡咯、对羟基苯甲醛、碳酸钾、三氯甲烷、硅胶(200 目层析用)按试剂纯化手册处理^[4]。

1.2 合成

合成路线见 Scheme 1。



Scheme 1 Synthesis of $p\text{-(L-Tyr)C}_2\text{H}_4\text{OTPPZn}$

化合物 **1**(5-对羟基苯基-10,15,20-三苯基卟啉 $p\text{-HOTPP}$), 化合物 **2**(5-对(4-溴乙氧基)苯基-10,15,20-三苯基卟啉 $\text{BrC}_2\text{H}_4\text{OTPP}$)按照文献^[5]的方法合成。

化合物 **3**(5-对[4-(L -酪氨酸)乙氧基]苯基-10,15,20-三苯基卟啉 $p\text{-(L-Tyr)C}_2\text{H}_4\text{OTPP}$)的合成:在装有回流冷凝管的 100 mL 圆底烧瓶中,加入 0.2609 g 的 5-对(4-溴乙氧基)苯基-10,15,20-三苯基卟啉,30 mL 的 DMF,回流溶解后,加入 L -酪氨酸 0.1044 g,新灼烧的无水碳酸钾 0.3 g,经氢氧化钠干燥过的三乙胺 1.7 mL。反应 24 h 后,冷却,将反应液倒入 100 mL 的蒸馏水中,用三氯甲烷加少量甲醇进行萃取。分离出有机相,旋蒸除去溶剂后得到紫色固体。将所得到的粗产品用氯仿溶解后,过柱分离。氯仿淋洗下前面的 5 个色带后,以三氯甲烷/甲醇($V:V=100:3.5$)作淋洗剂淋洗下紧接着的一个主色带,此色带即为所需的酪氨酸卟啉。产量 0.05 g,产率 16.9%。元素分析结果: $\text{C}_{55}\text{H}_{43}\text{N}_5\text{O}_4$;calcd.:C 78.85,H 5.14,N 8.36;found:C 78.24,H 5.25,N 8.52。

化合物 **4**(5-对[4-(L -酪氨酸)乙氧基]苯基-10,15,20-三苯基锌卟啉 $p\text{-(L-Tyr)C}_2\text{H}_4\text{OTPPZn}$)的合成:将 0.04 g 的 5-对[4-(L -酪氨酸)乙氧基]苯基-10,15,20-三苯基卟啉溶于 50 mL 的 CHCl_3 溶液中,加入乙

酸锌的甲醇饱和溶液 10 mL,避光条件下低温回流 2 h,水洗、干燥,旋干。粗产品用硅胶柱提纯,三氯甲烷/甲醇($V:V=100:3.5$)作淋洗剂,收集主要色带^[6],旋干得紫红色固体 0.035 g,产率 81.4%。元素分析结果: $\text{C}_{55}\text{H}_{41}\text{N}_5\text{O}_4\text{Zn}$;calcd.:C 73.33,H 4.55,N 7.78;found:C 73.24,H 4.72,N 7.60。

1.3 非线性光学实验方法及参数设置

实验采用 Z -扫描方法。图 1 是 Z -扫描方法的基本装置^[7]。激光器输出的高斯光束经过分束器 BS 后分成 2 束,一束光用探测器 D_1 接收,用于标定光源功率;另一束经会聚透镜后进入样品,探测器 D_2 接收进入小孔 Aperture 的光信号,当样品沿 Z 轴移动时,由于样品在强光下的非线性作用,经小孔后的入射光透过率将发生变化,以 D_2/D_1 为归一化透过率,则 D_2/D_1 为样品位置 Z 的函数。

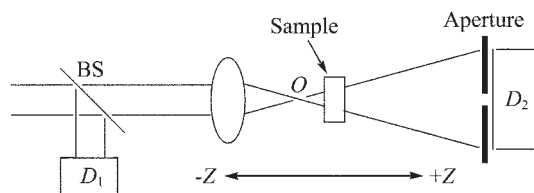


图 1 Z -扫描实验装置

Fig.1 Experimental setup of Z -scan

实验采用 Nd:YAG 激光器,实验参数为:束腰:23 μm ,峰值光强:2.308 5 $\text{GW}\cdot\text{cm}^{-2}$,扫描波长:532 nm,重复频率:10 Hz,脉冲宽度:5 ns,样品厚度:1 mm,溶剂:DMF,浓度: $2.0 \times 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 。

1.4 热力学性质研究

1.4.1 溶液的配制

本文配制溶液的方法一律采用称量法。溶剂为三氯甲烷,主体锌卟啉溶液的浓度为 $2.0 \times 10^{-6} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$,客体(结构式如图2所示)的浓度范围为 $5 \times 10^{-5} \sim 5 \times 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$,是主体浓度的数十倍至上千倍不等。测定每个平衡常数所用每组溶液不少于8个。在同一组溶液中,主体浓度均相同,而客体浓度各不相同。

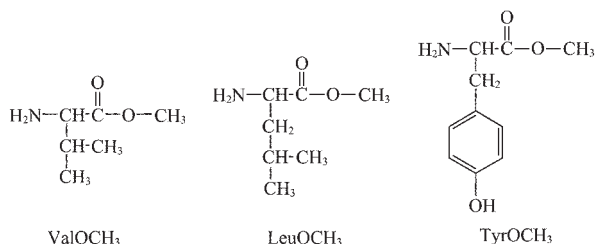


图2 氨基酸甲酯的结构简式

Fig.2 Structure of the amino esters

1.4.2 吸光度的测量

将配制好的溶液避光放置数小时待反应体系达到平衡后,在配有超级恒温槽的紫外可见分光光度计上进行测量。在选定的波长下,定温测定卟啉 Soret 带随配体浓度变化的平衡吸光度值。

2 结果与讨论

2.1 表征

2.1.1 核磁解析

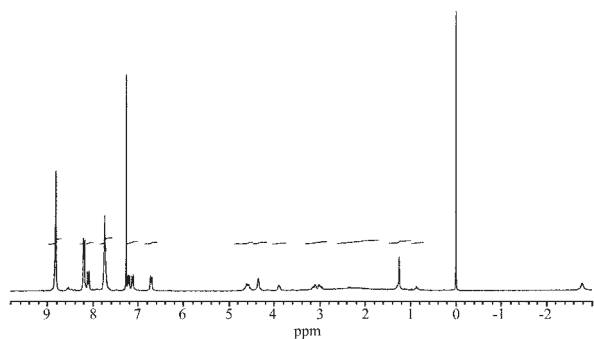


图3 5-对[4-(L-酪氨酸)乙氧基]苯基-10,15,20-三苯基卟啉的核磁图

Fig.3 ^1H NMR spectrum of $p\text{-(L-Tyr)NC}_2\text{H}_4\text{OTPP}$

$p\text{-(L-Tyr)NC}_2\text{H}_4\text{OTPP}$: ^1H NMR (CDCl_3 , 300 MHz)

δ : -2.78(s, 2H, pyrrole N-H), 2.91~3.20(m, 2H, TyrCH₂), 3.89(s, 2H, TyrNH₂), 4.38(t, $J=4.4$ Hz, 2H, CH₂), 4.59(t, $J=3.6$ Hz, 2H, CH₂), 6.70~6.77(m, 2H, TyrPhenyl), 7.12(d, $J=2.7$ Hz, 2H TyrPhenyl), 7.20(d, $J=2.7$ Hz, 2H, ArO-*o*-H), 7.68~7.80(m, 9H, 3Ar-*m*, *p*-H), 8.12(d, $J=3.9$ Hz, 2H, ArO-*m*-H), 8.09~8.12(m, 6H, 3Ar-*o*-H), 8.86(t, $J=2.8$ Hz, 8H, β -pyrrole)。

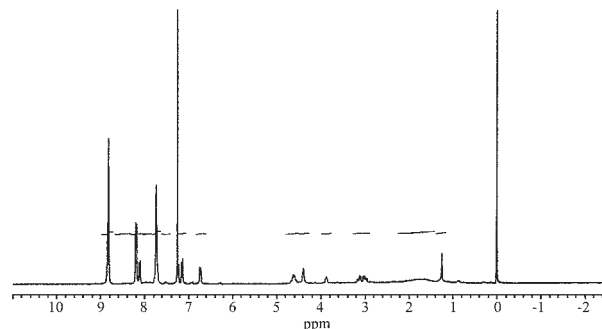


图4 5-对[4-(L-酪氨酸)乙氧基]苯基-10,15,20-三苯基卟啉的核磁图

Fig.4 ^1H NMR spectrum of $p\text{-(L-Tyr)NC}_2\text{H}_4\text{OTPPZn}$

$p\text{-(L-Tyr)C}_2\text{H}_4\text{OTPPZn}$: ^1H NMR(CDCl_3 , 300 MHz) δ : 2.91~3.20(m, 2H, CH₂), 3.88(s, 2H, TyrNH₂), 4.38(t, $J=4.5$ Hz, 2H, CH₂), 4.61(t, $J=3.6$ Hz, 2H, CH₂), 6.70~6.76(m, 2H, TyrPhenyl), 7.12(d, $J=2.7$ Hz, 2H TyrPhenyl), 7.20(d, $J=2.7$ Hz, 2H, ArO-*o*-H), 7.68~7.80(m, 9H, 3Ar-*m*, *p*-H), 8.12(d, $J=3.8$ Hz, 2H, ArO-*m*-H), 8.09~8.12(m, 6H, 3Ar-*o*-H), 8.86(t, $J=2.8$ Hz, 8H, β -pyrrole)。

卟啉的核磁共振光谱最明显的特点就是峰位置受卟啉环效应的影响。由于卟啉环上 π 电子的屏蔽作用, $p\text{-(L-Tyr)C}_2\text{H}_4\text{OTPP}$ 吡咯环中的 H 质子峰的化学位移在 -2.78 ppm 处,而在金属卟啉 $p\text{-(L-Tyr)C}_2\text{H}_4\text{OTPPZn}$ 核磁图中,该峰已消失,说明形成了锌配合物。其它质子处于卟啉环的去屏蔽区,在较低场位置出峰,上锌前后未出现大的位移变化。

2.1.2 红外图谱

红外光谱采用 KBr 压片,在 400~4000 cm^{-1} 范围内摄谱。红外光谱图见图5,各主要特征峰的归属为:酪氨酸的 O-H 伸缩振动:3423.76 cm^{-1} , Zn-N 键伸缩振动:994.09 cm^{-1} , 酪氨酸的 N-H 伸缩振动:3423.76 cm^{-1} , 羰基的 C=O 伸缩振动:1700.24 cm^{-1} , 亚甲基的 CH₂ 反对称伸缩振动:2921.11 cm^{-1} , 苯环的 C=C 骨架伸缩振动:1595.76 cm^{-1} , 吡咯的 C-H 伸缩振动:1067.63 cm^{-1} 。

2.1.3 紫外光谱

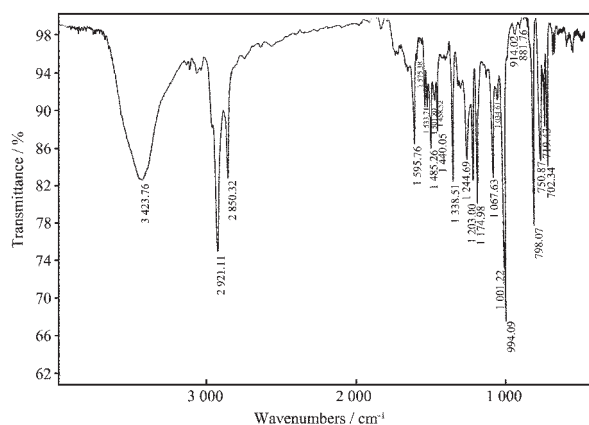
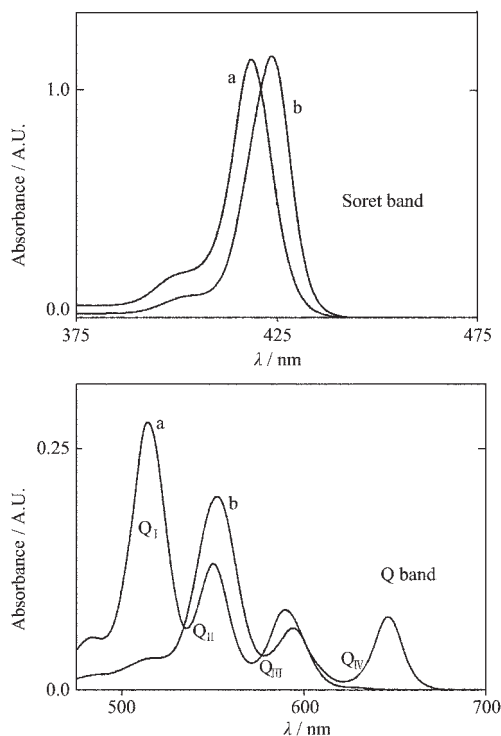


图 5 5-对[4-(L-酪氨酸)乙氧基]苯基-10,15,20-三苯基卟啉锌的红外光谱图

Fig.5 IR spectrum of *p*-(L-Tyr)NC₂H₄OTPPZn

卟啉上锌前后的紫外光谱如图 6 所示,自由卟啉有 1 个 Soret 带和 4 个 Q 带,锌离子嵌入后,可发现体系的颜色立刻由原来的紫红色变成桃红色,即金属卟啉的 Soret 带位置出现一定程度红移,这是受到金属锌配位作用的影响。卟啉环内共轭程度增加, Q_I、Q_{IV}带消失,这是 Zn 卟啉形成的特征。图 6 中锌卟啉的特征吸收为 Soret 带:424.0 nm, Q 带:554.2, 595.2 nm。



a: *p*-(L-Tyr)C₂H₄OTPP, b: *p*-(L-Tyr)C₂H₄OTPPZn

图 6 嵌入锌离子后紫外可见吸收光谱图的变化

Fig.6 Transfer of UV-Vis spectra after embedment of Zn

2.1.4 圆二色光谱

从图 7 可以看出,在 Soret 带(424.0 nm)处 CD 光谱裂分,在长波长处为正的 Cotton 效应,短波长处为负的 Cotton 效应,具有很好的对称性。发色团之间若极化方向相反,将产生相反的 CD 光谱^[8]。酪氨酸手性中心与卟啉环平面之间极化方向正好相反,产生相反的 CD 光谱特征。

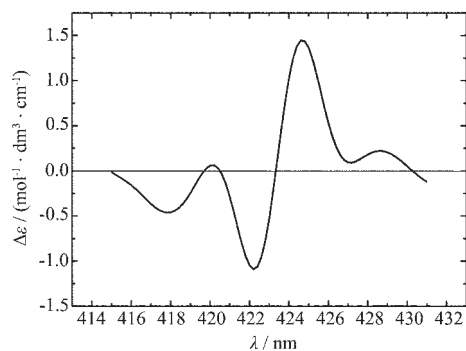


图 7 5-对[4-(L-酪氨酸)乙氧基]苯基-10,15,20-三苯基卟啉锌的 CD 光谱图

Fig.7 CD spectra of *p*-(L-Tyr)NC₂H₄OTPPZn

2.2 非线性光学性质研究

样品的 Z 扫描曲线如图 8 所示,横坐标(Z 轴)为样品在光路上的位置;纵坐标为归一化透过率;closed aperture 表示闭孔曲线;open aperture 表示开孔曲线;division result 为闭孔与开孔相除所得的曲线。闭孔条件下,探测器 D₂ 接收到的光子数目最少,在开孔条件下则最多。Z=0 mm 即为透镜焦点处,此处光强达到峰值,能量最高。

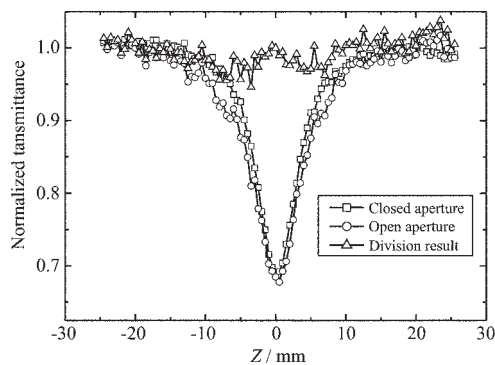


图 8 尾式酪氨酸锌卟啉的 Z 扫描图

Fig.8 Open and closed aperture Z-scan results of *p*-(L-Tyr)NC₂H₄OTPPZn

样品在 Z 轴上由 -30 mm 处向 +30 mm 处移动的过程中,入射光的透射率先是呈波谷状减小,在焦点处(Z=0 mm)达到了最小值(即在光强最大时对光子的吸收达到了最大值)。随着样品继续向小孔方向

移动,透射率又陡然增强,吸收减弱。从 division result 曲线可以看出,无论是在开孔还是闭孔条件下,入射光对样品的透过率基本为一定值。在强光作用下,样品对光子的吸收随着入射光强的增大而增强,具有强烈的反饱和吸收特征。反饱和吸收发生的条件是分子系统的激发态吸收截面大于基态吸收截面。

对比合成的中间体 $\text{BrC}_2\text{H}_4\text{OTPP}$ 的 Z 扫描图(图9)发现, $p\text{-(L-Tyr)C}_2\text{H}_4\text{OTPPZn}$ 相对于 $\text{BrC}_2\text{H}_4\text{OTPP}$ 有着更强烈的反饱和吸收特性。这说明当 $\text{BrC}_2\text{H}_4\text{OTPP}$ 连接上酪氨酸并嵌入锌离子后,其非线性光学性质有了很大的改变。

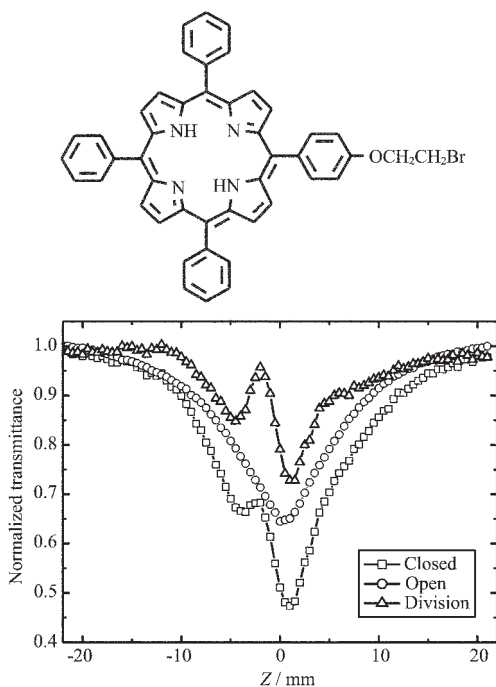


图9 $\text{BrC}_2\text{H}_4\text{OTPP}$ 的结构及 Z 扫描图

Fig.9 Structure of $\text{BrC}_2\text{H}_4\text{OTPP}$ and its Z -scan curves

材料的非中心对称结构是产生大的非线性系数的主要因素^[9]。在手性介质中,极化电荷常被认为是沿螺旋路径运动的。这种电荷位移的螺旋性隐含了除诱导电偶极矩外,也诱导了磁偶极矩,其辐射场与电偶极矩的辐射场相互垂直。手性分子中出现的电偶极矩和磁偶极矩振荡将会导致入射光束偏振面的旋转,磁偶极矩跃迁强度与电偶极矩跃迁强度相比已不可忽略。而在其他分子系统中,磁偶极矩的贡献要比电偶极矩的贡献小几个数量级^[10,11]。当在 $\text{BrC}_2\text{H}_4\text{OTPP}$ 尾端引入 L 型酪氨酸基团后,增大了物质的磁偶极矩跃迁强度;对于卟啉发色团,在其中心引入锌离子后,单重激发态寿命会改变,其截面相对

于基态截面有一定增加,因此 $p\text{-(L-Tyr)C}_2\text{H}_4\text{OTPPZn}$ 比 $\text{BrC}_2\text{H}_4\text{OTPP}$ 的非线性吸收有了很大的增强。

可以将 $p\text{-(L-Tyr)C}_2\text{H}_4\text{OTPPZn}$ 的这种光学品质可被应用于激光防护材料上。具有这类性质的材料可被用来限制激光的穿透强度,保护贵重光学组件免遭强光毁损;还可以制作成护目镜,保护人们的眼睛不被强光损伤^[12]。

2.3 热力学结果与讨论

2.3.1 等吸光点图

以主体与 $L\text{-LeuOMe}$ 体系为例(图10所示),当在主体分子溶液中加入氨基酸酯类客体后,随着客体浓度的不断增加,主体分子在 Soret 带(424.0 nm)处的吸光度值不断减小,产物分子谱带强度不断增加,且向长波长处不断的移动,在长波长处出现一个新的特征峰,同时,产生一个清晰的等吸光点,这个现象是轴配的特征。

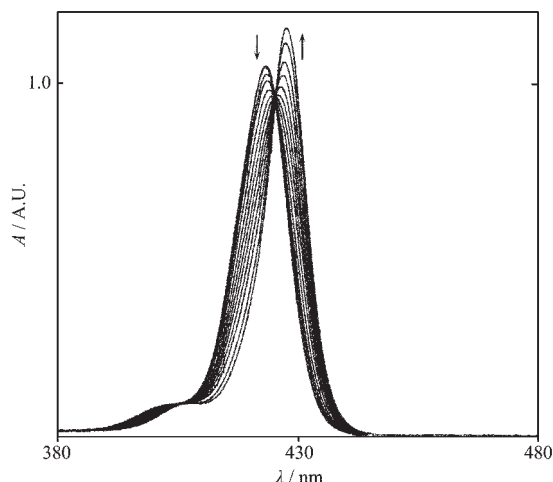


图10 主体与 $L\text{-亮氨酸甲酯}$ 配位的等吸光点图

Fig.10 Electronic absorption spectra of host- $L\text{-LeuOMe}$

2.3.2 配位数 n 值及平衡常数 $K^\ominus$ 的测量

为了定量地测量配位数 n 及平衡常数 $K^\ominus$ 值,将每次测量的吸光度 A 和配体浓度 c_L 代入下式^[13]:

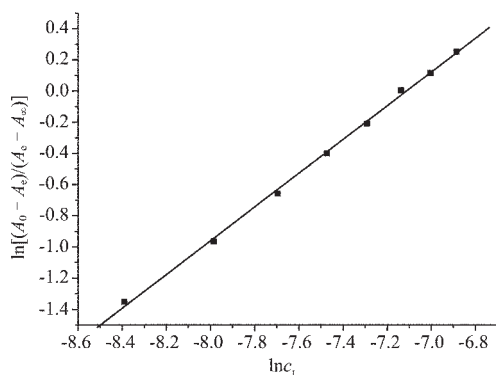
$$\ln[(A_0 - A_e)/(A_e - A_\infty)] = \ln K^\ominus + n \ln c_L$$

以 $\ln[(A_0 - A_e)/(A_e - A_\infty)]$ 对 $\ln c_L$ 作图,其斜率即为 n ,其截距为 $\ln K^\ominus$ 。以图11为例,可以看出得到的数据点呈线性关系,具体数值列于表1中。

进行线性拟合后,通过计算得出,主体与氨基酸酯类配位反应在各个温度下测得的 n 值都近似于1。因此,我们认为所研究的体系的轴配反应是按1:1进行的。在15、20、25、30℃4个温度下主体与客体的轴配反应平衡常数,其数值亦列于表1中。

表 1 三氯甲烷中主体与氨基酸酯体系的配位数 $\bar{n}$ 的平均值及平衡常数 $K^\ominus$ Table 1 Average values of the coordination number $\bar{n}$ and the equilibrium constant $K^\ominus$ in CHCl_3

Guest	$\bar{n}$	$K^\ominus / (\text{mol}^{-1} \cdot \text{L})$				r
		15 °C	20 °C	25 °C	30 °C	
<i>D</i> -TyrOMe	1.068	4 612.9	3 766.9	2 913.2	2 423.6	0.995 2
<i>L</i> -TyrOMe	1.051	4 238.7	3 439.2	2 710.8	2 257.5	0.991 3
<i>D</i> -LeuOMe	1.077	2 956.3	2 443.2	2 036.0	1 725.4	0.993 3
<i>L</i> -LeuOMe	1.110	2 776.6	2 354.3	1 945.0	1 702.8	0.991 0
<i>D</i> -ValOMe	1.025	2 567.6	1 960.6	1 706.2	1 481.8	0.998 1
<i>L</i> -ValOMe	1.065	2 280.2	1 916.0	1 647.5	1 439.4	0.995 0

图 11 主体与 *L* 亮氨酸甲酯体系的 $\ln[(A_0 - A_e)/(A_e - A_\infty)]$ 与 $\ln c_L$ 关系图Fig.11 Plots of $\ln[(A_0 - A_e)/(A_e - A_\infty)] - \ln c_L$ of the host and *L*-LeuOMe

2.3.3 影响平衡常数的因素

由热力学的测定结果可知,3 种氨基酸酯的平衡常数顺序为: $K_{\text{TyrOCH}_3}^\ominus > K_{\text{LeuOCH}_3}^\ominus > K_{\text{ValOCH}_3}^\ominus$; 而 3 对对映异构的氨基酸酯的配位体系中,平衡常数均在 10^3 数量级;对于不同构型的同种氨基酸酯,*D* 型对映体与主体的平衡常数均略大于 *L* 型对映体,可以断定主体对不同客体有一定的立体选择性;另外还可以观察到,随着温度的升高,平衡常数呈下降趋势。

D 型氨基酸酯与主体的平衡常数均略大于 *L* 型对映体,这是因为所采用的 *L* 型主体与 *D* 型对应体之间在空间上存在手性匹配特征;主体的立体选择性并不算大,但平衡常数相对较大,这是因为其空间位阻较小所导致的;酪氨酸甲酯的 K 值较其他 2 种氨基酸甲酯的大,可能是由于酪氨酸甲酯上带有酚羟基,可与相配位的酪氨酸甲酯产生氢键作用,而且由于酪氨酸甲酯本身带有 1 个苯基,可以与卟啉侧链的酪氨酸上的苯基产生 π - π 堆积相互作用,使主客体结合更加紧密。对于亮氨酸甲酯和缬氨酸甲酯,虽然两者相差 1 个亚甲基 CH_2 ,但是前者多出的这

个亚甲基,使得连在氨基上的异丙基这个空间位阻较大的基团离中心金属配位点相对较远,因此配位的空间位阻要小一些;再考虑到前者的供电子能力稍强于后者,使得前者与锌结合的能力要略强于后者,综合这两个因素,可以解释亮氨酸甲酯的平衡常数要强于缬氨酸甲酯的实验结论。

2.3.4 热力学函数的计算

热力学函数 $\Delta_r H_m^\ominus$ 、 $\Delta_r S_m^\ominus$ 、 $\Delta_r G_m^\ominus$ 由 van't Hoff 方程^[13]给出:

$$\ln K^\ominus = -\Delta_r H_m^\ominus / (RT) + \Delta_r S_m^\ominus / R$$

将表 1 中的数据带入上面的公式,将所得的 $\ln K^\ominus$ 对 $1/T$ 作图,再将数据作线性拟合处理后,从得到拟合直线的斜率 $-\Delta_r H_m^\ominus / R$ 和截距 $\Delta_r S_m^\ominus / R$ 即可求得标准焓变和熵变,根据 Gibbs 自由能公式: $\Delta_r G_m^\ominus = \Delta_r H_m^\ominus - T\Delta_r S_m^\ominus$ 可以计算得到标准 Gibbs 自由能的变化值,温度取 298 K。具体数值列于表 2 中。

对于一个轴向配位体系,热力学参数能更进一步地反映出平衡过程的特征。从热力学数据还能看出,随着温度的升高,平衡常数均有不同程度的降低,温度升高不利于对氨基酸酯的配位反应。另外,配位反应的焓变和熵变均为负值,表明该类反应是放热反应,是熵减小的过程。反应的熵减小,不利于反应的进行,但是其数值远小于焓变,因此由它引起的不利因素被焓变所抵消。总体而言,整个轴配过程是靠焓变驱动进行的,该反应是焓驱动的过程。

2.3.5 圆二色光谱研究

主体分子的圆二色光谱显示,在卟啉的紫外-可见光谱的 Soret 带产生 Cotton 裂分,且具有很好的对称性。产生圆二色光谱吸收峰的原因是卟啉侧链上的氨基酸上发色基团(羰基)与卟啉环共轭体系的过渡态偶极之间的偶合。

表 2 主体与氨基酸酯配位的热力学函数
Table 2 Thermodynamic functions of the coordination in CHCl₃

Guest	$-\Delta_r H_m^\ominus / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	$-\Delta_r S_m^\ominus / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	$-\Delta_r G_m^\ominus / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	r
<i>D</i> -TyrOMe	31.76	40.09	19.81	0.998 2
<i>L</i> -TyrOMe	30.88	37.35	19.79	0.999 0
<i>D</i> -LeuOMe	26.11	24.23	18.89	0.999 8
<i>L</i> -LeuOMe	24.06	17.64	18.80	0.998 1
<i>D</i> -ValOMe	22.62	14.03	18.44	0.997 5
<i>L</i> -ValOMe	22.22	12.95	18.36	0.998 9

图 12a 记录了向主体的三氯甲烷溶液中加入 *D* 型氨基酸酯后的 CD 光谱变化。可以看出,当加入 *D* 型客体分子后,在长波方向的波峰逐渐下降,显示出了主体由原本正的 Cotton 效应变化为负的 Cotton 效应的趋势。而图 12b 则显示了当加入 *L* 型客体分子后,光谱的变化表现出原先的 Cotton 效应得到了加强。

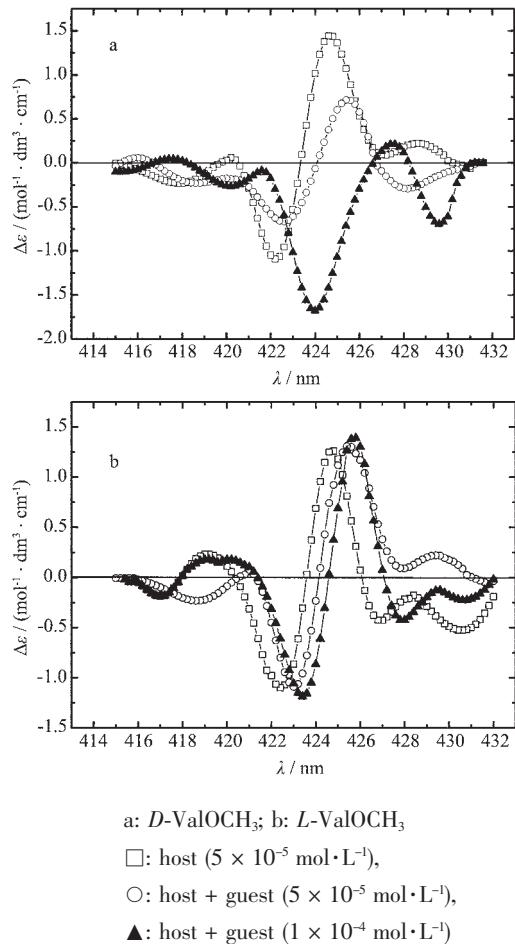


图 12 加入客体后的 CD 光谱变化
Fig.12 Circular dichroism spectra of *D*-, *L*- amino ester with the host

3 结 论

在合成了尾式酪氨酸锌卟啉的基础上, 围绕着该化合物进行了非线性光学和热力学性质研究。在光学性质上,该物质具有好的光限幅效应,为开发卟啉化合物光限幅材料提供了有益的借鉴。通过对氨基酸甲酯的轴向配位热力学研究, 计算了轴配过程的热力学函数 $\Delta_r H_m^\ominus$ 、 $\Delta_r S_m^\ominus$ 和 $\Delta_r G_m^\ominus$, 确定该轴向配位的驱动力是焓驱动。通过圆二色光谱进一步说明了配位体系的缔合过程。

参考文献:

[1] YOU Xiao-Zeng(游效曾), MENG Qing-Jin(孟庆金), HAN Wan-Shu(韩万书). *Development of Coordination Chemistry* (配位化学进展). Beijing Higher Education Press, **2000**.74~85
[2] Ray P C, Leszczynski J. *J. Phys. Chem. A.*, **2005**,**109**(30):6689~6696
[3] Wada K, Mizutani T, Kitagawa S. *J. Org. Chem.*, **2003**,**68**:5123~5131
[4] SHI Yu(时雨). *Methods of Purification for Laboratory Chemical Medicine* (实验室化学药品的提纯方法). Beijing: Chemical Industry Press, **1987**.
[5] Warne P K, Morgan R S. *Biochemistry*, **1978**,**118**:273~276
[6] Hunter C A, Sarson L D. *Self-assembly of a Porphyrin Host*, *Chem. Int. Eng.*, **1994**,**33**:2313~2316
[7] Bahae M S, Said A A, Wei T H, et al. *IEEE J. Quantum Electronics.*, **1990**,**26**(4):760~769
[8] Mizutani T, Ema T, Yoshida T, et al. *Inorg. Chem.*, **1993**,**32**: 2072~2077
[9] YE Cheng(叶成), Zyss J. *Theory and Practice of the Non-linear Optics of Molecules*(分子非线性光学的理论与实践), Beijing: Chemical Industry Press, **1996**.89~90

- [10]Kauranen M, Verbist T. *Nonlinear Optics*, **1996**,**15**:13~20
- [11]XIN Li(辛 丽), LI Jun-Qing(李俊庆), LI Chun-Fei(李淳飞). *Wuli(Physics)*, **2000**,**29**(4):216~219
- [12]YU Shi-Rui(于世瑞), ZHAO You-Yuan(赵有源), LI Lu-Ying(李潞瑛). *Acta Physica Sinica*, **2003**,**52**(4):859~863
- [13]ZHU Bi-Xue(朱必学), RUAN Wen-Juan(阮文娟), WANG Shu-Jun(王树军), et al. *Wuji Huaxue Xuebao(Journal of Inorganic Chemistry)*, **2005**,**21**(2):169~175