

新型手性金属卟啉的合成及非线性光学性质研究

王树军* 彭玉苓 傅 丽

(廊坊师范学院化学与材料科学学院, 廊坊 065000)

摘要: 本文合成了一种新型 Boc(叔丁氧羰基)保护手性苏氨酸修饰的自由卟啉及其锌配合物。通过元素分析、紫外-可见光谱、荧光光谱、核磁共振氢谱、CD 光谱等多种谱图对结构进行了表征,并结合理论计算采用模拟退火的方法搜索了手性锌卟啉配合物的最低能量构象。此外,利用 Z-扫描技术测定了手性卟啉化合物的三阶非线性折射率。

关键词: 手性金属卟啉; 谱学性质; Z-扫描技术; 三阶非线性折射率

中图分类号: O614.24¹; O644 文献标识码: A 文章编号: 1001-4861(2009)01-0054-06

Synthesis and Nonlinear Optical Characterization of a Chiral Metalloporphyrin

WANG Shu-Jun* PENG Yu-Ling FU Li

(College of Chemistry and Material Science, Langfang Teachers College, Langfang, Hebei 065000)

Abstract: A chiral Zn porphyrin complex was synthesized and characterized by means of elementary analysis, UV-Vis, Fluorescence spectrum, CD spectrum and ¹H NMR. The result of CD spectroscopy shows that the coupling between the electric moments of the chiral amino acid and those of porphyrin chromophores leads to the symmetrical Cotton effect. And then, the minimum energy conformation of chiral zinc porphyrin complex is obtained by simulated annealing, and zinc ion is projected from the plane of porphyrin ring and the chiral side chain is over the plane of porphyrin ring. Moreover, the third-order nonlinear optical properties of the chiral zinc porphyrin complex were studied. The nonlinear refractive index of the chiral zinc porphyrin complex was measured with nanosecond laser pulses at 532 nm by Z-scan techniques.

Key words: chiral metalloporphyrin; spectral characterization; Z-scan techniques; third-order nonlinear refractive

多年来,卟啉化合物由于其独特的结构被广泛的应用于仿生学、材料化学、医学、光物理与化学等多个相关领域的研究中,而具有手性特征的卟啉化合物通常是卟啉化学领域的热点研究对象之一。目前,手性卟啉化合物的合成及功能性研究已取得了很多的科研成果,如:模拟植物的光合反应中心、细胞色素 P-450 单加氧酶的活性中心以及利用分子识别与手性以及金属卟啉良好的催化性能开发具有高度立体选择性的不对称合成反应等^[1-11]。

非线性光学材料在光通信、医疗器械、光计算

机等领域有着广泛而重要的应用,所以设计和合成具有良好非线性光学性质的新材料已受到现代化学、物理学、材料科学领域越来越多的关注。由于卟啉具有高的 π 电子密度、较好的稳定性及容易进行化学修饰等优点,在可见区和近红外区又有强的吸收,因此卟啉及其衍生物适合作为开发新功能光学材料的研究项目,但当前文献中对卟啉的非线性光学特性的测定大多集中在非手性卟啉化合物^[12-15]。

基于以上考虑,本文设计合成了一种新型 Boc

收稿日期:2008-06-16。收修改稿日期:2008-09-28。

廊坊师范学院科学研究项目博士专项基金(No.LSZB200802)资助。

*通讯联系人。E-mail:lfwshj@yahoo.com.cn

第一作者:王树军,男,38岁,博士,副教授;研究方向:手性合成与不对称催化。

(叔丁氧羰基)保护手性苏氨酸修饰的自由卟啉(*o*-BocThrTAPP)及其锌配合物(*o*-BocThrZnTAPP),并结合紫外-可见光谱、圆二色光谱、荧光光谱、核磁共振氢谱等多种谱图对其结构进行了表征。同时,通过对引入手性基团合成的卟啉化合物进行非线性光学性质的研究,希望为开发新型光学材料及研究卟啉的功能提供一定的基础数据。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

Perkin-Elmer 240 元素分析仪;日本 shimadzu-2550 紫外-可见分光光度计;WGY-10 型荧光分光光度计;MercuryVx 300 核磁共振仪(TMS,CDCl₃);JASCO-715 型圆二色光谱仪;Nd:YAG 激光器。石英比色皿。

吡咯,CHCl₃ 和 *N,N*-二甲基甲酰胺(DMF)经重蒸处理后使用。所用其他试剂均为分析纯。

1.2 目标化合物的合成

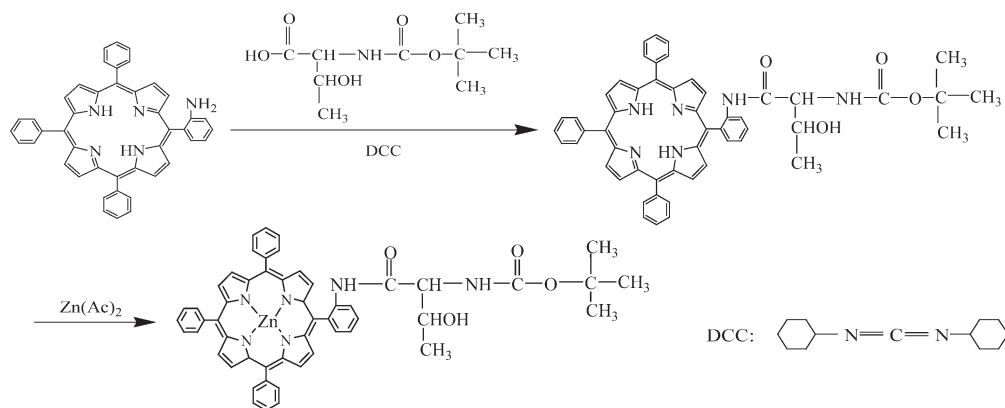
o-NH₂TPP 按文献^[6]方法合成。将 64 mg *o*-NH₂TPP 和 92 mg 保护的氨基酸(叔丁氧羰基保护 *L*-苏氨酸)溶于 40 mL CH₂Cl₂,0 °C 下搅拌 10 min,再加入 58.5 mg DCC(1,3-二环己基碳化二亚胺),反应

10 h,过滤,干燥,蒸去溶剂。粗产品用 CHCl₃ 过柱分离。

o-BocThrTAPP,紫色固体,产率 85%。元素分析(%):实验值:C,67.68;H,5.45;N,8.42;按 C₅₃H₄₆N₆O₄·CHCl₃ 的计算值:C,68.20;H,4.95;N,8.85。¹H NMR(CDCl₃,δ):0.151~0.171(d,3H,CH₃);0.325(d,9H,C(CH₃)₃);3.279~3.302(d,1H,α-CH);3.507(d,1H,β-CH);4.425~4.461(d,H,ArNH);7.245~7.556(t,1H,Boc-NH);7.733~7.821(m,12H,4Ar_m,*p*-H);8.036~8.091(t,1H,ArNH-*o*-H);8.172~8.243(m,6H,3Aro-H);8.566~8.643(d,1H,-OH);8.726~8.853(m,8H,Pyrrole)。

将提纯后的自由卟啉溶于 CHCl₃,加入过量醋酸锌的甲醇饱和溶液 10 mL,低温回流 2 h,以 5% NaHCO₃、5% 柠檬酸、蒸馏水依次进行洗涤,干燥,蒸去溶剂。粗产品用 CHCl₃/乙醚淋洗,过柱分离。

o-BocThrZnTAPP(目标化合物),紫红色固体,产率 92%。元素分析(%):实验值:C,70.89;H,5.04;N,9.17;按 C₅₃H₄₄N₆O₄Zn 的计算值:C,71.22;H,4.93;N,9.41。¹H NMR(CDCl₃,δ):0.255~0.276(d,3H,CH₃);0.468(d,9H,C(CH₃)₃);3.009~3.042(d,1H,α-CH);3.398(s,1H,β-CH);4.547~4.573(d,1H,ArNH);7.546~7.609(m,



Scheme 1 Synthesis of *o*-BocThrZnTAPP

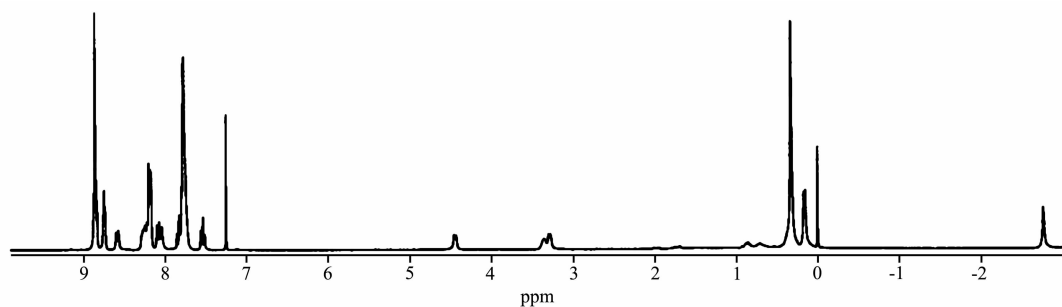
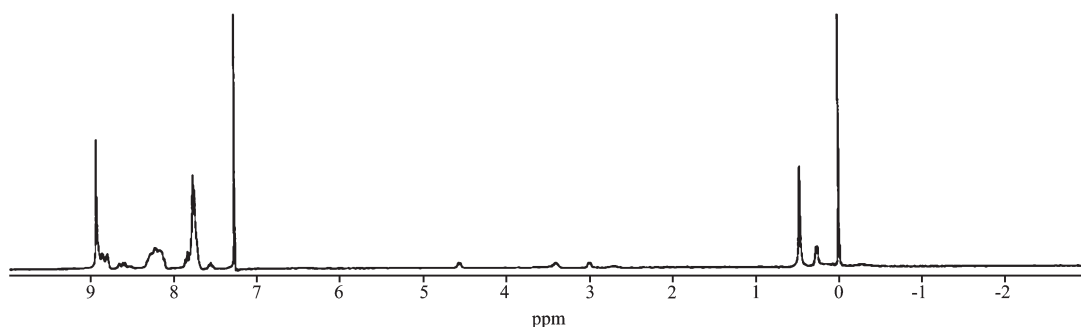


图 1 *o*-BocThrTAPP 的核磁共振氢谱

Fig.1 ¹H NMR spectrum of *o*-BocThrTAPP

图 2 *o*-BocThrZnTAPP 的核磁共振氢谱Fig.2 ^1H NMR spectrum of *o*-BocThrZnTAPP

7H, 3Aro-H + Boc-NH); 7.764 ~ 7.855 (m, 12H, 4Arm, *p*-H); 8.162 ~ 8.222 (t, 1H, ArNH-*o*-H); 8.579 ~ 8.650 (d, 1H, -OH); 8.798 ~ 8.923 (m, 8H, Pyrrole)。

1.3 谱学及非线性光学性质测定

用三氯甲烷配制浓度为 $2.5 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 *o*-BocThrTAPP 和 *o*-BocThrZnTAPP 溶液分别进行紫外-可见光谱 Q 谱带及荧光光谱的测定; 配制浓度为 $2.5 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 *o*-BocThrTAPP 和 *o*-BocThrZnTAPP 溶液分别进行紫外-可见光谱 Soret 谱带的测定。

用 DMF 配制浓度为 $2.5 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ *o*-BocThrTAPP 和 *o*-BocThrZnTAPP 的溶液进行室温下非线性光学性质的测定。*Z* 扫描的测定条件: 重复频率, 10 Hz; 脉冲宽度, 5 ns; 样品厚度, 1 mm; 激发波长, 532 nm; 峰值光强, $2.3085 \text{ GW} \cdot \text{cm}^{-2}$; 束腰, 23 μm 。

2 结果与讨论

2.1 手性锌卟啉的最低能量构象

采用模拟退火的理论计算方法搜索了手性锌卟啉的最低能量构象(见图 3), 理论计算方法参考文献^[17]。

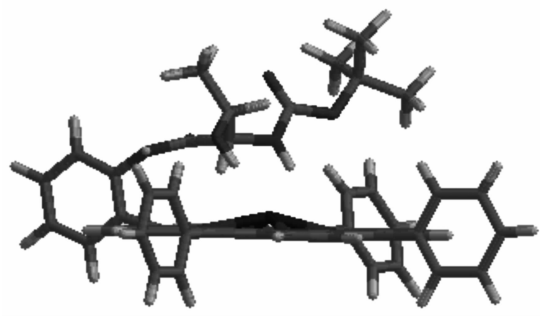


图 3 手性锌卟啉的最低能量构象

Fig.3 Lowest energy conformation of chiral zinc porphyrin

2.2 紫外可见光谱的测定

在 CHCl_3 溶液中, 测定并绘制了 *o*-BocThrTAPP

及 *o*-BocThrZnTAPP 的紫外-可见光谱图。由图 4、5 和表 1 可以看出, *o*-BocThrTAPP 由 Soret 带和 4 个 Q 带组成, 分别位于 418.40; 514.40; 550.00; 589.60; 644.60 nm 处; *o*-BocThrZnTAPP 由 Soret 带和 2 个 Q 带组成, 分别位于 424.20; 554.80, 595.20 nm 处。与 *o*-BocThrTAPP 相比, 手性锌卟啉的 Q 谱带数目减少, 且 Soret 带和 Q 带吸收峰位置均发生了较大程度的红移。这是因为, 从最低能量构象图(图 3)可以看出, 当 Zn^{2+} 配位于自由卟啉后, Zn^{2+} 处于突出卟啉环平面的位置, 影响了卟啉环的共平面性。再从理论上讲, Zn^{2+} 又是 d^{10} 组态的金属离子, 因此 Zn^{2+} 的配位影响了卟啉环的电子云密度, 故由 $a_{2u}(\pi) \rightarrow e_g^*(\pi)$ 跃迁产生的 Q 带数目相应减少, 表现为 Q_I 、 Q_{IV} 谱带消失^[18]。这符合金属卟啉紫外-可见光谱的吸收特征。

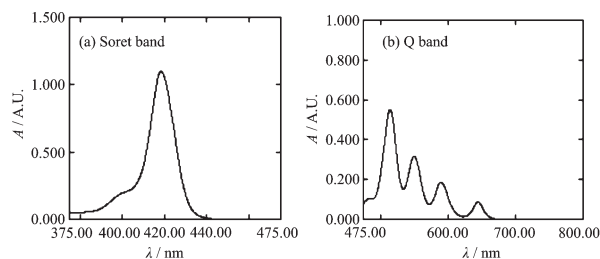
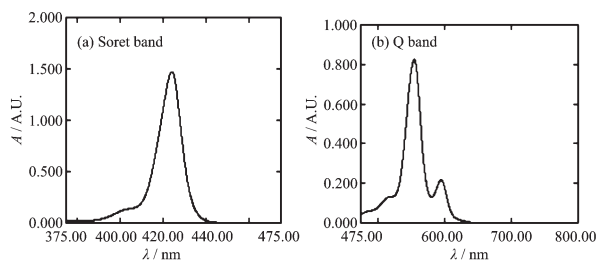
图 4 *o*-BocThrTAPP 的紫外-可见光谱Fig.4 UV-Vis spectrum of *o*-BocThrTAPP图 5 *o*-BocThrZnTAPP 的紫外-可见光谱Fig.5 UV-Vis spectrum of *o*-BocThrZnTAPP

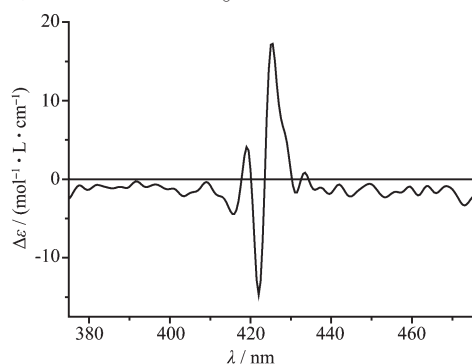
表 1 手性卟啉化合物的 Soret 带和 Q 带

Table 1 Soret band and Q band value of chiral porphyrin

Sample	Soret band / nm ($10^{-5}\epsilon / (\text{mol}^{-1}\cdot\text{L}\cdot\text{cm}^{-1})$)	Q band / nm ($10^{-5}\epsilon / (\text{mol}^{-1}\cdot\text{L}\cdot\text{cm}^{-1})$)			
		Q _I	Q _{II}	Q _{III}	Q _{IV}
<i>o</i> -BocThrTAPP	418.40(4.39)	514.40(2.20)	550.00(1.16)	589.60(0.66)	644.60(0.55)
<i>o</i> -BocThrZnTAPP	424.20(58.9)		554.80(32.9)	595.20(8.68)	

2.3 圆二色光谱的测定

图 6 为 *o*-BocThrZnTAPP 的 CD 光谱。由图可以看出:(1) 手性锌卟啉在 Soret 区表现出裂分的 CD 光谱,正负 Cotton 效应的强度也近乎相同;(2) 长波长处的 CD 光谱为正的 Cotton 效应,短波长处的 CD 光谱为负的 Cotton 效应。

图 6 *o*-BocThrZnTAPP 的圆二色光谱Fig.6 CD spectrum of *o*-BocThrZnTAPP

Soret 带 CD 光谱的裂分是以发色团激发偶合机理作为理论解释的^[19]。该理论认为,发色团之间的偶合可以产生 CD 光谱,发色团的极化方向相反,将会产生一个裂分的但强度相同的 CD 光谱。在本文中,合成原料 *o*-NH₂TAPP 中唯一的发色团是卟啉环,没有其他发色团能与之相互作用,而从手性锌卟啉的最低能量构象图可以看出,手性氨基酸侧链位于卟啉环平面的上方,侧链中含有的发色团羰基其电跃迁偶极矩能够与卟啉环的电跃迁偶极矩进行有效的偶合,从而产生了裂分的 Cotton 效应。同时,由于羰基发色团与卟啉发色团的极化方向相反,故产生了对称性的 CD 光谱。由此,可以更进一步证实形成了手性卟啉化合物。

2.4 核磁共振氢谱

在 CDCl₃ 溶液中测定了 *o*-BocThrTAPP 及 *o*-BocThrZnTAPP 的 ¹H NMR 谱。合成表征部分详细确定了各峰的归属。在合成原料 *o*-NH₂TAPP 中,-NH₂ 中 H 的化学位移在 3.549 ppm 处,而在合成的 *o*-BocThrTAPP 中,由于受到连接手性氨基酸的影响,

-NH-中 H 的化学位移在 4.437 ppm 处;同时,在 8.036~8.091 ppm 处生成了氨基酸中酰胺氮上 H 的核磁共振峰。由此,证实 Boc 保护手性氨基酸与 *o*-NH₂TAPP 发生了化学变化,形成了手性自由卟啉化合物。再进一步观察图 1 和图 2,在 *o*-BocThrTAPP 的核磁图谱中,卟啉环内 2 个质子的化学位移在-2.767 ppm 处,而在 *o*-BocThrZnTAPP 的核磁图谱中,该吸收峰消失,证实形成了锌卟啉手性配合物。

2.5 荧光光谱的测定

观察图 7,在三氯甲烷溶液中当激发波长为 420 nm 时,*o*-BocThrTAPP 的荧光特征峰峰位在 650.0 和 713.0 nm 处;*o*-BocThrZnTAPP 的荧光特征峰峰位在 601.0 和 646.0 nm 处。与 *o*-BocThrTAPP 相比较,*o*-BocThrZnTAPP 的荧光特征峰的峰位发生了蓝移。这是由于当 Zn²⁺与卟啉环配位后,一方面,吡咯 N 原子通过 σ 给予与 Zn²⁺生成配位键,另一方面,Zn²⁺又通过 *d* 电子的给予与 N 原子形成反馈 π 键。由于 Zn²⁺富有 *d* 电子,反馈 π 键的形成使卟啉环共轭体系的 π 电子密度增加,从而使荧光特征峰的峰位发生改变^[20,21]。此外,由图还可以看出,*o*-BocThrZnTAPP 的荧光强度弱于 *o*-BocThrTAPP 的荧光强度,说明手性锌卟啉配合物具有荧光猝灭的性质。

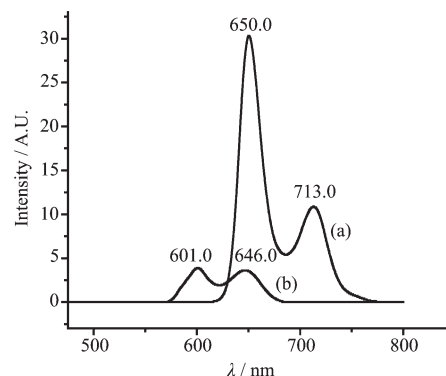
a: fluorescence curve of *o*-BocThrTAPP, b: fluorescence curve of *o*-BocThrZnTAPP

图 7 手性卟啉化合物的荧光光谱

Fig.7 Fluorescence spectra of chiral porphyrin

2.6 三阶非线性光学性质

测定样品非线性光学性质利用 Nd:YAG 激光器,实验原理见文献^[22]。图 8 是样品的扫描曲线图(横坐标为样品位置,纵坐标为归一化透过率)。a 线是开孔扫描曲线,b 线是闭孔扫描曲线,c 线是 Z 扫描曲线。从扫描曲线图可以看出,开孔曲线都有较好的对称性,显示出深的峰谷,说明样品都具有非线性吸收行为。由闭孔曲线看,曲线的峰、谷呈不对称状态,其中峰较低,谷较深,说明这种卟啉具有反饱和吸收特性。样品的 Z 扫描曲线显示出先峰后谷的现象,即为负的非线性吸收特征,具有自散焦效应的光学性质。该光学性质起源于单重激发态分子布局,当样品分子在纳秒激光脉冲的作用下,分子吸收激光能量后由基态跃迁到激发态,通过系间跃迁布局于三重激发态而致^[23]。

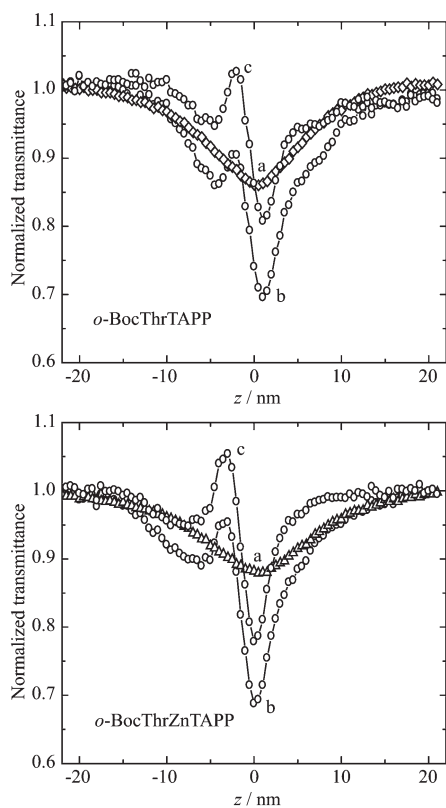


图 8 Z 扫描曲线图

Fig.8 Z-scan curve

通过 Z 扫描技术,结合实验原理计算所得各样品的非线性折射率 n_2 值列于表 2 中。从表中数据可以看到,手性锌卟啉的非线性折射率大于自由卟啉的非线性折射率。该实验结果说明,通过 Zn^{2+} 与自由卟啉的配位反应可以调整非线性折射的信号强度并提高卟啉化合物的非线性折射率。

表 2 非线性折射率 n_2 数值

Table 2 Value of nonlinear refractive indexes

	<i>o</i> -BocThrTAPP	<i>o</i> -BocThrZnTAPP
n_2 / esu	-7.44×10^{-9}	-1.28×10^{-8}

“-” means self-defocusing effect.

决定三维非线性光学材料折射率大小的重要特征之一是分子存在的极化程度。卟啉化合物的光学非线性来源于卟啉环离域大 π 键的极化,非线性折射率的数值由卟啉衍生物的结构所决定。结合圆二色光谱研究,当卟啉分子连有手性基团后,手性侧链与卟啉环之间将存在一定的耦合作用,使得卟啉环大 π 键的极化增强。从理论上讲,卟啉环中插入 Zn^{2+} 离子后, Zn^{2+} 自旋轨道耦合增强,减少了单重态驰豫时间,增加了三重态驰豫时间,从而使得金属卟啉配合物比自由卟啉化合物有了更大的三阶非线性折射率。因此,结合 *o*-BocTyrZnTAPP 和 *p*-(*L*-Leu) C_2O -ZnTAPP 的三阶非线性光学性质研究及该论文中研究结果^[22, 24],可以初步确定手性金属卟啉的三阶非线性折射率大于自由卟啉的三阶非线性折射率,这与文献中所研究非手性卟啉中金属卟啉的三阶非线性折射率大于其所对映的自由卟啉的三阶非线性折射率的结论是相一致的^[14]。

3 结 论

本文设计合成了一种新型 Boc 保护苏氨酸修饰的卟啉化合物及其锌配合物,并通过元素分析,紫外可见光谱,荧光光谱,核磁共振氢谱,CD 光谱等多种谱图对结构进行了表征。理论计算表明,Boc 保护手性氨基酸侧链处于卟啉环平面的上方。圆二色实验光谱显示,手性锌卟啉侧链中氨基酸基团所含有的发色团羰基其电跃迁偶极矩可以与卟啉环的电跃迁偶极矩进行有效的耦合,故产生了裂分的 Cotton 效应。同时,采用 Z 扫描技术研究了手性锌卟啉配合物的三阶非线性光学性质。实验结果表明,手性锌卟啉配合物有较大的三阶非线性折射率数值,具有自散焦效应的光学性质。

参考文献:

- [1] ZHOU Xian-Tai(周贤太), JI Hong-Bing(纪红兵), PEI Li-Xia(裴丽霞), et al. *Chin. J. Org. Chem. (Youji Huaxue)*, **2007**, *27* (9):1039~1049
- [2] LI Zhen(李 臻), JIANG Zhen-Qiang(景震强), XIA Chun

- Gu(夏春谷). *Chin. J. Org. Chem.(Youji Huaxue)*, **2007**,**27**(1):34~44
- [3] Wei J J, Schafmeister C, Bird G, et al. *J. Phys. Chem. B*, **2006**,**110**(3):1301~1308
- [4] REN Qi-Zhi(任奇志), Rose E, Andrioletti B, et al. *Acta Chimica Sinica(Huaxue Xuebao)*, **2006**,**64**(24):2447~2455
- [5] Simonneaux G, Maux P L. *Coord. Chem. Rev.*, **2002**,**228**:43~60
- [6] Hodgson M J, Borovkov V V, Inoue Y, et al. *J. Organomet. Chem.*, **2006**,**691**:2162~2170
- [7] XU Kuo-Xi(徐括喜), LIU Shun-Ying(刘顺英), HE Yong-Bing(何永炳), et al. *Acta Chimica Sinica(Huaxue Xuebao)*, **2006**,**64**(21):2205~2209
- [8] Gao G Y, Joshua V R, Allen D B, et al. *J. Org. Chem.*, **2007**,**72**(24):9060~9066
- [9] Frek J M H, Martin W, Zhang J, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2007**,**129**(31):9819~9828
- [10] Chen Y, Ruppel J V, Zhang X P. *J. Am. Chem. Soc.*, **2007**, **129**(40):12074~12075
- [11] Lubitz I, Borovok N, Kotlyar A. *Biochemistry*, **2007**,**46**(45): 12925~12929
- [12] Jiang L, Jiu T G, Li Y L, et al. *J. Phys. Chem. B*, **2008**,**112**(3):756~759
- [13] Liu Z B, Zhu Y, Zhu Y Z, et al. *J. Phys. Chem. B*, **2007**,**111**(51):14136~14142
- [14] Paresh C R, Bonifassi P, Leszynski J. *J. Phys. Chem. A*, **2008**,**112**(13):2870~2879
- [15] YING Xiao(应晓), ZHANG Xin-Wei(张新伟), LIAO Shi-Jun(廖世军), et al. *Chem. J. Chin. Univ.(Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao)*, **2006**,**27**(12):2381~2385
- [16] WANG Shu-Jun(王树军). *Thesis for the Doctorate of Nankai University*(南开大学博士学位论文). **2005**.
- [17] WANG Shu-Jun(王树军), RUAN Wen-Juan(阮文娟), ZHAO Xiao-Jing(赵小菁), et al. *Chem. J. Chin. Univ.(Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao)*, **2004**,**25**(5):908~912
- [18] Ogoshi H, Mizutani T. *Acc. Chem. Res.*, **1998**,**31**:81~89
- [19] Mizutani T, Ema T, Yoshida T, et al. *Inorg. Chem.*, **1993**,**32**(10):2072~2077
- [20] JIANG Yue-Shun(姜月顺), LI Tie-Jin(李铁津). *Photochemistry*(光化学). Beijing: Chemical Industry Press, **2005**.
- [21] CHEN Guo-Zhen(陈国珍), HUANG Xian-Zhi(黄贤智), ZHENG Zhu-Zi(郑朱梓), et al. *Fluorometric Determination*(荧光分析法). Beijing: Science Press, **1990**.
- [22] WANG Shu-Jun(王树军), LUO Dai-Bing(罗代兵), RUAN Wen-Juan(阮文娟), et al. *Acta Phys.-Chim. Sin.(Wuli Huaxue Xuebao)*, **2005**,**21**(8):834~839
- [23] WANG Yu-Xiao(王玉晓), WANG Yang(王燕), SONG Ying-Lin(宋瑛林), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.(Wuji Huaxue Xuebao)*, **2004**,**20**(12):1441~1444
- [24] WANG Shu-Jun(王树军), ZHANG Ying-Hui(章应辉), RUAN Wen-Juan(阮文娟), et al. *Acta Phys.-Chim. Sin.(Wuli Huaxue Xuebao)*, **2006**,**22**(8):981~986