

烟酸修饰尾式卟啉的合成与轴向配位反应的荧光性质研究

王树军* 彭玉苓 周学文

(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 2 种含有烟酸分子修饰的自由卟啉 p -(nicotin) C_2O -TPP 和 o -(nicotin) C_2O -TPP 及其锌配合物 p -(nicotin) C_2O -TPPZn 和 o -(nicotin) C_2O -TPPZn。通过元素分析、紫外-可见光谱、核磁共振氢谱、红外光谱、荧光光谱等多种谱图对结构进行了表征,并结合理论计算搜索了锌卟啉的最低能量构象。同时,利用荧光光谱滴定法测定了这两种金属锌卟啉与咪唑类客体进行轴向配位反应的光谱性质。实验结果表明,(1) 金属卟啉 p -(nicotin) C_2O -TPPZn 和 o -(nicotin) C_2O -TPPZn 中尾式侧链的不同位置对发色团卟啉环的电子云分布造成了不同程度的影响,在溶液中 o -(nicotin) C_2O -TPPZn 尾式侧链中的吡啶环与卟啉环之间存在 Zn-N 间的配位作用;(2) 2 种锌卟啉与咪唑类客体形成的轴配体系均具有荧光猝灭的性质。

关键词: 烟酸; 锌卟啉; 轴向配位反应; 荧光猝灭

中图分类号: O614.24⁺1; O621.22

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2010)05-0793-08

Synthesis of Porphyrin Modified with Nicotinic Acid and Studies on the Fluorescence Properties of Axial Coordination Reaction

WANG Shu-Jun* PENG Yu-Ling ZHOU Xue-Wen

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

Abstract: Two kinds of porphyrins [p -(nicotin) C_2O -TPP, o -(nicotin) C_2O -TPP] and p -(nicotin) C_2O -TPPZn, o -(nicotin) C_2O -TPPZn modified with nicotinic acid were designed, synthesized and characterized by elementary analysis, UV-Vis, ¹H NMR, IR and fluorescence spectrum, the conformations of Zn porphyrins were sought by theoretical calculation method. And then, the fluorescence properties of axial coordination reaction were studied by means of fluorescence spectrum between two kinds of Zn porphyrins and imidazoles derivatives. The experimental results showed: (1) it was found that there was different effect on electron distributing in porphyrin ring because of the change of position of the side chain in p -(nicotin) C_2O -TPPZn and o -(nicotin) C_2O -TPPZn, the Zn-N axial coordination interaction existed between the pyridine ring in side chain and porphyrin plane of the o -(nicotin) C_2O -TPPZn in solution; (2) the fluorescence quenching was exhibited in the system of axial coordination reaction between Zn porphyrins and imidazoles derivatives.

Key words: nicotinic acid; Zn porphyrin; axial coordination reaction; fluorescence quenching

在生物体系中,金属卟啉配合物是许多酶的活性中心,广泛参与植物光合作用、血红蛋白、动物的肝脏、血液细胞和植物中的过氧化氢酶等一系列重要的生理过程^[1-5]。烟酸(维生素 B₃)是具有生物活性的小分子,在生物体内是以辅酶 I (化学组成是烟酰胺腺嘌呤二核苷酸)和辅酶 II (化学组成

是烟酰胺腺嘌呤二核苷酸磷酸)的形式作用于脱氢酶的辅酶,在这些生物氧化还原反应中起电子载体或递氢体的作用。为实现卟啉与烟酸分子二者生物活性的叠加,师同顺等已合成了烟酸-卟啉二元化合物,并从氧化还原反应的角度研究了其电化学性质^[6-8]。实验结果表明:(1) 当卟啉环上含

收稿日期:2009-11-25。收修改稿日期:2010-01-11。

河北省自然科学基金(No.B2010001803)、廊坊师范学院科学研究项目重点专项基金(No.LSZZ200903)和廊坊市科学技术研究与发展计划项目(No.2008055101)资助。

*通讯联系人。E-mail: d022036@mail.nankai.edu.cn

第一作者:王树军,男,39岁,博士,副教授;研究方向:手性合成与分子识别。

有给电子基团时,卟啉环更容易氧化;(2)在所合成的金属卟啉配合物中,除卟啉环发生氧化还原反应之外,还发生了金属离子的氧化还原反应。这些实验结果为开展化合物的生物活性研究提供了一定的基础数据。

在金属卟啉所形成的配合物中,与天然酶配体结构类似的咪唑类客体是形成轴配物的常见小分子,金属卟啉对咪唑类小分子的配位活化不仅增强了反应活性,而且还创造了有利于反应的空间条件和结构条件。如:在辅基卟啉中,组胺酸中的咪唑通过氮原子与铁原子配位,咪唑分子对稳定整个体系起到了重要的作用;此外,细胞色素 C 氧化过程的电子传递也是通过咪唑环进行的^[9-12]。

本文通过烟酸分子对卟啉环进行修饰,合成了 2 种文献中未见报道的自由卟啉化合物及其对应的金属锌配合物 *p*-(nicacin) C_2O -TPPZn (主体 **1**) 和 *o*-(nicacin) C_2O -TPPZn(主体 **2**),目标产物经核磁共振波谱、红外光谱、荧光光谱等方法进行了表征。研究结果表明,在溶液中主体 **2** 存在着分子内的配位现象,这在文献报道中是不多见的;同时,文中又从客体浓度、取代基团位置两方面探讨了这 2 种含有生物小分子烟酸修饰的锌卟啉与 3 种咪唑类客体之间进行轴向配位反应的荧光性质。研究金属卟啉轴向配位反应的荧光性质在文献中尚少见报道,有利于我们深入认识卟啉衍生物在生物体系中所发挥的重要功能。

1 实验部分

1.1 主要仪器与试剂

Perkin-Elementer 240 元素分析仪;Shimadzu-2550 紫外-可见分光光度计;WGY-10 型荧光分光光度计;Varian 400 M 核磁共振仪(TMS, $CDCl_3$);傅立叶变换红外光谱仪(Prestige-21);石英比色皿。

咪唑(Im)、2-甲基咪唑(2-MeIm)经重结晶处理使用,*N*-甲基咪唑(*N*-MeIm)直接使用。 $CHCl_3$ 经干燥处理,重蒸后使用,其它试剂均为分析纯。5-(4-溴乙氧基)苯基-10,15,20-三苯基卟啉 [*p*-Br C_2OTPP]、5-(2-溴乙氧基)苯基-10,15,20-三苯基卟啉 [*o*-Br C_2OTPP] 的合成参照文献^[13]方法制备。

1.2 实验方法

紫外-可见光谱的测定:以二氯甲烷为溶剂,配制浓度为 $20 \mu mol \cdot L^{-1}$ 和 $2.0 \mu mol \cdot L^{-1}$ 的主体 **1** 和主体 **2** 溶液,分别进行 Q 谱带和 Soret 谱带的测定,数据见表 1。

荧光光谱的测定:以二氯甲烷为溶剂,配制浓度均为 $2.0 \mu mol \cdot L^{-1}$ 的主体 **1** 和主体 **2** 溶液,客体的浓度范围为 $0.01 \sim 0.4 mmol \cdot L^{-1}$ 。荧光光谱测试条件:室温,样品池为 $1 cm \times 1 cm \times 4 cm$ 石英池,激发狭缝 $10 nm$,发射狭缝 $10 nm$,激发波长为 $426 nm$,负高压: $140 V$,扫描范围: $475 \sim 750 nm$ 。

红外光谱采用溴化钾压片法,在 $4000 \sim 400 cm^{-1}$ 范围内摄谱,主要吸收峰光谱数据列于表 2。

表 1 自由卟啉及其锌配合物在二氯甲烷中的紫外-可见吸收光谱数据

Table 1 Value of UV-Vis spectroscopy of free porphyrin and zinc complexes in CH_2Cl_2

Compound	Soret band / nm ($10^{-3} \epsilon / (mol^{-1} \cdot dm^3 \cdot cm^{-1})$)	Q band / nm ($10^{-4} \epsilon / (mol^{-1} \cdot dm^3 \cdot cm^{-1})$)			
		Q _I	Q _{II}	Q _{III}	Q _{IV}
<i>p</i> -Br C_2 -HOTPP ^[13]	416.7(4.05)	513.4(2.04)	549.0(0.67)	588.0(0.41)	644.6(0.25)
<i>p</i> -(nicacin) C_2O -TPP	418.1(6.12)	515.1(2.39)	551.0(1.18)	591.4(0.71)	648.0(0.76)
Host 1	419.6(7.08)		548.7(2.68)	586.9(0.52)	
<i>o</i> -Br C_2 -HOTPP ^[13]	416.3(4.78)	513.1(2.14)	548.1(1.05)	587.4(0.67)	642.4(0.34)
<i>o</i> -(nicacin) C_2O -TPP	417.9(4.40)	514.4(1.82)	548.8(0.72)	589.8(0.54)	645.8(0.37)
Host 2	427.2(5.36)		560.4(1.89)	599.8(0.77)	

表 2 自由卟啉及其锌配合物的红外特征吸收光谱数据

Table 2 Value of IR spectroscopy of free porphyrin and zinc complexes

Characteristic vibration	<i>p</i> -(nicacin) C_2O -TPP	Host 1	<i>o</i> -(nicacin) C_2O -TPP	Host 2	Nicotinic acid natrium	Intensity
						cm^{-1}
$\nu_{N-H(pyrrole)}$	3 311.78	—	3 318.35	—		m
$\nu_{C=C(H)(pyrrole)}$	3 066.67	3 050.42	3 083.14	3 081.22	3 070.68	w
$\nu_{C-H(phenyl)}$	3 051.39	3 032.10	3 049.65	3 052.39		w

续表 2

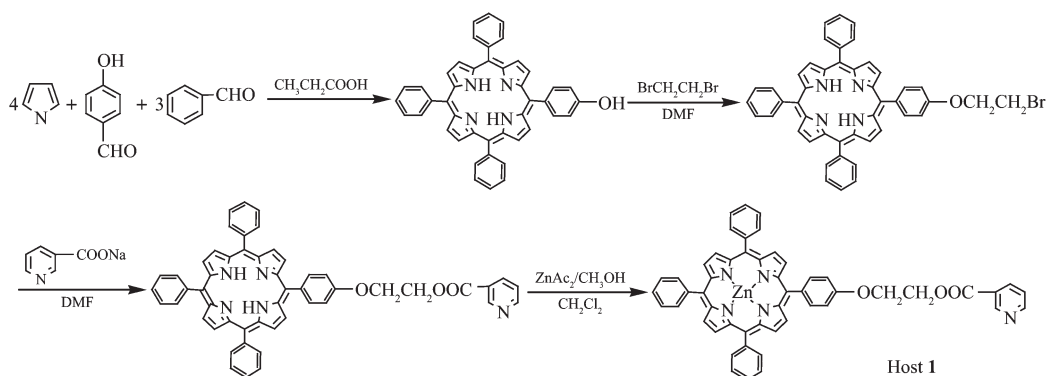
$\nu_{\text{C-H(pyrrole)}}$	2 954.95	2 954.95	3 000.01	3 000.01		m
$\nu_{\text{C=O(carbonyl)}}$	1 721.05	1 729.05	1 718.58	1 734.01	1 609.23	s
$\nu_{\text{C=O(pyridine)}}$	1 613.25	1 600.37	1 613.25	1 603.38	1 591.27	m
$\nu_{\text{C=O(phenyl)}}$	1 576.05	1 577.05	1 578.06	1 578.02		w
$\nu_{\text{C=O(phenyl)}}$	1 560.41	1 561.41	1 560.75	1 561.83		m
$\nu_{\text{C=N(pyridine)}}$	1 473.62	1 508.33	1 495.17	1 493.24	1 481.33	w
$\nu_{\text{C=O}}$	1 347.24	1 349.34	1 348.24	1 348.24	1 319.13	m
$\nu_{\text{C-N(pyrrole)}}$	1 325.10	1 338.60	1 340.24	1 338.60		w
$\nu_{\text{C-Cl(pyridine)}}$	1 219.01	1 203.58	1 204.32	1 203.21	1 199.72	s
$\nu_{\text{C-H(pyrrole)}}$	1 070.49	1 064.71	1 062.58	1 066.64		m
$\delta_{\text{C-H(pyrrole)}}$	964.41	930.73	931.62	927.76		m
$\nu_{\text{Zn-N}}$	—	993.34	—	991.41		s
$\delta_{\text{N-H(pyrrole)}}$	747.56	—	742.59	—		m

1.3 目标化合物的合成

1.3.1 主体 1 的合成

1.3.1.1 主体 1 的合成路线图

合成路线图如下:



1.3.1.2 *p*-(nicotin)₂O-TPP 的合成

取烟酸 2 g 溶于 20 mL 热水中,滴加氢氧化钠溶液(1 mol·L⁻¹)。调 pH 值至 8~9,用水浴蒸干。用红外光谱对其结构进行了表征。

在 100 mL 圆底烧瓶中加入 40 mg 烟酸钠和 100 mg 5-(4-溴乙氧基)苯基-10,15,20-三苯基卟啉,并加入 20 mL DMF,用 75 °C 水浴加热搅拌反应,待反应完全停止后冷却,加入 60 mL 饱和食盐水使产物析出,过滤、洗涤、干燥。粗产品以硅胶为固定相,进行柱色谱分离,先用三氯甲烷为淋洗剂分离第一色带,再改用以三氯甲烷:乙醚(V:V=25:1)比例配成的混合溶液为淋洗剂,收集第二色带。旋干得紫色晶体,产率为 65.7%。

¹H NMR(CDCl₃,400 MHz), δ : -2.781(s,2H,Pyrrole N-H),4.592~4.603(t, J =4.4 Hz,2H,-CH₂),4.843~4.851(t, J =3.2 Hz,2H,-CH₂),7.186~7.206(d, J =8 Hz,2H,ArO-*o*-H),7.302~7.323(t, J =8.4 Hz,1H,Py-5-H),7.763~7.780(m, J =6.8 Hz,9H,3Ar-*m*,*p*-H),8.060~8.082(d,

J =8.8 Hz,2H,ArO-*m*-H),8.129~8.150(d, J =8.4 Hz,2H,Py-4,6-H),8.203~8.226(m, J =9.2 Hz,6H,3Ar-*o*-H),8.848~8.878(m, J =12.0 Hz,8H,Pyrrole),8.884(s,1H,Py-2-H)。C₅₂H₃₇N₅O₃ 元素分析值(括号内为计算值,%):79.68(80.10),H 4.96(4.75),N 8.75(9.00)。

1.3.1.3 主体 1 的合成

将 76 mg *p*-(nicotin)₂O-TPP 化合物溶于 20 mL CHCl₃ 中,加入过饱和的乙酸锌甲醇溶液,避光,微

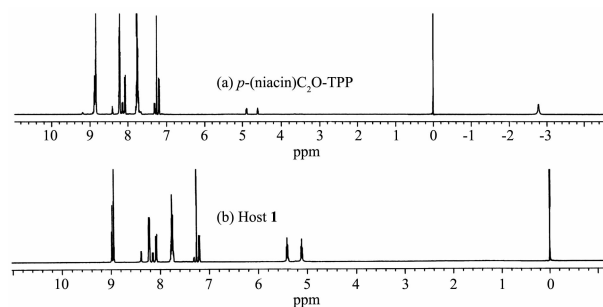


图 1 核磁共振氢谱

Fig.1 ¹H NMR spectrum

微回流 1 h, 产物由紫色变成紫红色, 冷却, 水洗, 再用三氯甲烷萃取, 旋干。以三氯甲烷: 乙醚($V:V=25:1$) 比例配成的混合溶液为淋洗剂, 硅胶(300~400 目) 为固定相, 将粗产品进行分离, 收集主要色带, 旋干蒸发得到紫红色晶体, 产率为 92.6%。

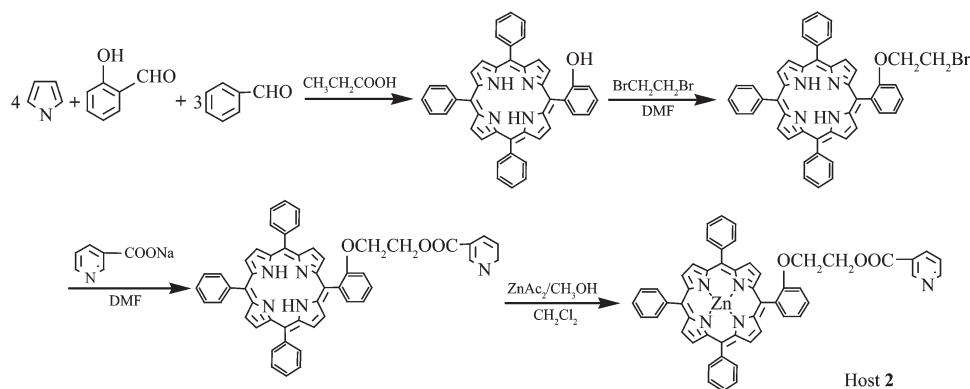
^1H NMR(CDCl_3 , 400 MHz), δ : 5.142~5.155(t, $J=5.2$ Hz, 2H, $-\text{CH}_2$), 5.421~5.430(t, $J=3.6$ Hz, 2H, $-\text{CH}_2$), 7.193~7.214(d, $J=8.4$ Hz, 2H, ArO- o -H), 7.322~7.337(t, $J=6.0$ Hz, 1H, Py-5-H), 7.744~7.769(m, $J=10.0$ Hz, 9H,

3Ar- m , p -H), 8.068~8.089(d, $J=8.4$ Hz, 2H, ArO- m -H), 8.132~8.154(d, $J=8.8$ Hz, 2H, Py-4, 6-H), 8.214~8.232(m, $J=7.2$ Hz, 6H, 3Ar- o -H), 8.941~8.978(m, $J=14.8$ Hz, 8H, Pyrrole), 8.990(s, 1H, Py-2-H)。C₅₂H₃₅N₅O₃Zn 元素分析值 (括号内为计算值, %): 73.81 (74.11), H 4.53 (4.16), N 8.67(8.31)。

1.3.2 主体 2 的合成

1.3.2.1 主体 2 的合成路线图

合成路线图如下:



1.3.2.2 o -(nicotinyl)C₂O-TPP 的合成

方法同 p -(nicotinyl)C₂O-TPP 的合成。 o -(nicotinyl)C₂O-TPP 为紫色晶体, 产率为 70%。

^1H NMR(CDCl_3 , 400 MHz), δ : -2.883(s, 2H, Pyrrole N-H), 3.911~3.934(t, $J=9.2$ Hz, 2H, $-\text{CH}_2$), 4.174~4.198(t, $J=9.6$ Hz, 2H, $-\text{CH}_2$), 6.274~6.303(m, $J=11.6$ Hz, 1H, Py-5-H), 7.386~7.421(d, $J=8.4$ Hz, 1H, ArO- o -H), 7.727~7.760(m, $J=13.2$ Hz, 9H+3H, 3Ar- m , p -H+ArO- m , p -H), 7.856~7.872(t, $J=6.4$ Hz, 1H, Py-6-H), 8.010~8.033(t, $J=9.2$ Hz, 1H, Py-4-H), 8.199~8.237(m, $J=15.2$ Hz, 6H, 3Ar- o -H), 8.295~8.299(d, $J=1.6$ Hz, 1H, Py-2-H), 8.816~8.835(m, $J=7.6$ Hz, 8H, Pyrrole)。C₅₂H₃₇N₅O₃·H₂O 元素分析值(括号内为计算值, %): C 78.02(78.29), H 5.21 (4.89), N 8.32(8.78)。

1.3.2.3 主体 2 的合成

方法同主体 1 的合成。 o -(nicotinyl)C₂O-TPP 为紫红色晶体, 产率为 90.3%。

^1H NMR(CDCl_3 , 400 MHz), δ : 4.105~4.122(t, $J=6.8$ Hz, 2H, $-\text{CH}_2$), 4.419~4.438(t, $J=7.6$ Hz, 2H, $-\text{CH}_2$), 6.849~6.868(d, $J=7.6$ Hz, 1H, Py-5-H), 7.352~7.381(t, $J=11.6$ Hz, 1H, ArO- o -H), 7.686~7.721(m, $J=14.0$ Hz, 9H+3H, 3Ar- m , p -H+ArO- m , p -H), 7.914~7.931(d, $J=6.8$ Hz, 1H, Py-6-H), 8.252(s, 1H, Py-4-H), 8.043~8.061(d, $J=7.2$ Hz, 4H, 2Ar- o -H), 8.132~8.148(d, $J=6.4$ Hz,

2H, Ar- o -H), 8.737~8.743(d, $J=2.4$ Hz, 1H, Py-2-H), 8.801~8.816(m, $J=6.0$ Hz, 6H, pyrrole), 8.880~8.904(m, $J=9.6$ Hz, 2H, pyrrole)。C₅₂H₃₅N₅O₃Zn 元素分析值 (括号内为计算值, %): C 73.91(74.11), H 3.94(4.16), N 8.04(8.31)。

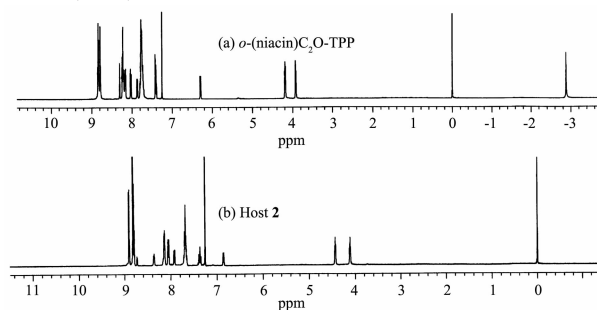


图 2 核磁共振氢谱

Fig.2 ^1H NMR spectrum

2 结果与讨论

2.1 最低能量构象

采用理论计算的方法搜索了主体 1 和主体 2 的最低能量构象(见图 3), 理论计算按参考文献方法^[14]完成。由最低能量构象图可以看出, 主体 1 中尾式侧链距离卟啉环较远, 二者无明显的相互作用, 而在主体 2 中, 当尾式侧链处于卟啉环上方近乎平行的位置时其最低能量构象的能量为 60.542 kJ·mol⁻¹(见图 3(b): Host 2-1), 但如果烟酸吡啶环中 N

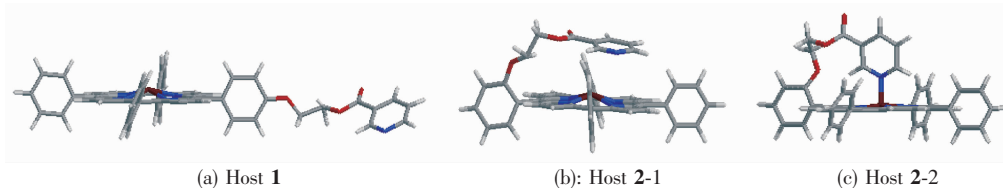


图3 主体的最低能量构象

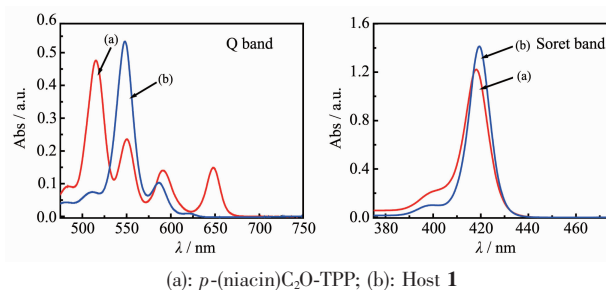
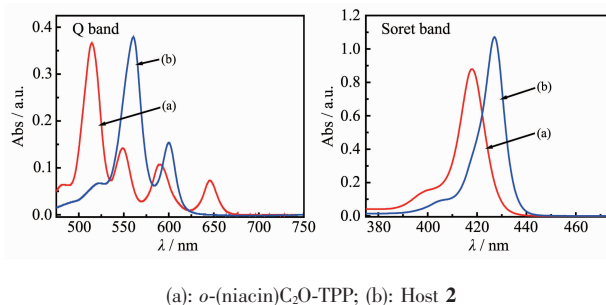
Fig.3 Lowest energy conformation of host

原子与卟啉环中 Zn^{2+} 之间存在配位作用时其最低能量构象的能量为 $55.026 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ (见图 3(b): Host 2-2), 能量越低构象越稳定^[15]。由此, 我们认为主体 2 中 Zn^{2+} 除与卟啉环中 4 个 N 原子配位之外, 还存在着与侧链吡啶环中 N 原子之间的配位作用, 也就是说主体 2 中 Zn^{2+} 形成了五配位。

2.2 紫外可见吸收光谱

图 4 和图 5 是自由卟啉及其锌配合物在二氯甲烷中的紫外-可见吸收光谱。结合图 4、图 5 和表 1 中数据可以看出, (1) p -(nicotin) C_2O -TPP 和 o -(nicotin) C_2O -TPP 的紫外可见吸收光谱分别处于 418 nm 左右及 500~650 nm 之间。根据 Gouterman 的四轨道模型^[16], 在 418 nm 附近的强吸收是 Soret 吸收带, 由 $a_{1u}(\pi) \rightarrow e_g(\pi^*)$ 电子跃迁产生, 归属于卟啉 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁的第二电子激发态; 吸收光谱在 500~650 nm 之间的吸收带是 Q 带, 由 $a_{2u}(\pi) \rightarrow e_g(\pi^*)$ 电子跃迁产生, 归属为卟啉 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁的第一电子激发态, 2 种化合物的紫外可见吸收光谱均由 1 个 Soret 带和 4 个 Q 带组成, 这些紫外可见吸收光谱是自由卟啉类化合物典型的光谱特征; 此外, 与 p -Br C_2HOTPP 和 o -Br C_2HOTPP 的吸收光谱相比, p -(nicotin) C_2O -TPP 和 o -(nicotin) C_2O -TPP 的 Soret 带和 Q 带均发生了一定程度的位移, 再结合化合物极性的的大小可以初步判断合成了新的物质; (2) 从表 1 和图 4、5 可以看出, 自由卟啉络合金属锌离子后 Q_1 、 Q_4 带消失, 锌卟啉的紫外吸收光谱中有 1 个 Soret 带和 2 个 Q 带。与 p -(nicotin) C_2O -TPP 相比, 主体 1 Soret 带红移 2 nm, Q 带蓝移 2 nm 和 3 nm; 与 o -(nicotin) C_2O -TPP 相比, 主体 2 的 Soret 和 Q 带红移均近 10 nm。分析引起吸收光谱发生变化的原因, Zn^{2+} 是 d^{10} 组态的金属离子, 当金属锌离子配位于自由卟啉化合物后, 卟啉环内形成 $\text{Zn}-\text{N}$ 键, 配合物的对称性发生了变化, 由配体的 D_{2h} 变为配合物的 D_{4h} , 且能级靠近, 分子轨道的分裂程度减少, 简并度增加, 由 $a_{2u}(\pi) \rightarrow e_g(\pi^*)$ 电子跃迁产生的 Q 带数目相应减少, 表现为 Q_1 、 Q_4 谱带消失, Soret 谱带发生一定程度的位移,

这符合金属卟啉紫外-可见光谱的吸收特征^[17]; 同时, 从光谱位移的实验结果看, 主体 2 的 Soret 和 Q 带与其对应自由卟啉的吸收光谱相比均发生了较大程度的红移, 结合主体 2 的理论计算构象, 由于主体 2 中 Zn^{2+} 与吡啶环中 N 原子还形成了轴向配位作用, Zn^{2+} 由四配位转变为五配位时一般均会使 Soret 发生较大程度的红移, 这是因为配体电荷通过 Zn^{2+} 转移到卟啉环上, 使得卟啉环的 $a_{2u}(\pi)$ 轨道能量增加, 与 $e_g(\pi^*)$ 间的能量差减小, 激发能降低, 因此跃迁吸收谱带明显向长波长方向移动, 从而造成 Soret 带的红移, 这与文献^[18-20]中的研究结果是相一致的。由此, 初步看到侧链基团的不同位置对发色团卟啉环的电子分布造成了一定的影响。

图4 p -(nicotin) C_2O -TPP 及主体 1 的紫外-可见吸收光谱Fig.4 UV-Vis spectroscopy of p -(nicotin) C_2O -TPP and host 1图5 o -(nicotin) C_2O -TPP 及主体 2 的紫外-可见吸收光谱Fig.5 UV-Vis spectroscopy of o -(nicotin) C_2O -TPP and host 2

2.3 核磁共振氢谱

根据实验结果, 并参照文献^[21]对自由卟啉 p -(nicotin) C_2O -TPP 和 o -(nicotin) C_2O -TPP 及其锌配合物

的核磁共振氢谱进行了归属,图谱见图 1 和图 2,数据列于合成表征部分。由测试数据可以看出:(1) 自由吡啶 p -(nicotin) C_2O -TPP 和 o -(nicotin) C_2O -TPP 吡啶环中 N-H 键的化学位移分别在 -2.781 和 -2.883 ppm 处,而在主体 1 和主体 2 中该处峰均消失,说明确实形成了金属锌吡啶配合物;(2) p -(nicotin) C_2O -TPP 吡啶环中 H 的化学位移在 7.302~7.323、8.129~8.150、8.884 ppm 处,与锌离子配位形成主体 1 后吡啶环中 H 的化学位移在 7.322~7.337、8.132~8.154、8.990 ppm 处;而 o -(nicotin) C_2O -TPP 吡啶环中 H 的化学位移在 6.274~6.303、7.856~7.872、8.010~8.033、8.295~8.299 ppm 处,与锌离子配位形成主体 2 后吡啶环中 H 的化学位移在 6.849~6.868、7.914~7.931、8.252、8.737~8.743 ppm 处。文献中烟酸负离子中 H 的化学位移在 7.41、8.15、8.49、8.83 ppm 处^[22],与之对比, p -(nicotin) C_2O -TPP 和主体 1 中吡啶环上 H 的化学位移没有明显大的变化,而 o -(nicotin) C_2O -TPP 和主体 2 中吡啶环上 H 的化学位移均向高场进行了移动,对于 o -(nicotin) C_2O -TPP 来说,或许是侧链中吡啶环受到了吡啶环环流效应的影响所造成的,而对于主体 2, Zn^{2+} 与吡啶环中 N 原子的配位使得吡啶环中 H 原子的化学位移向高场移动,这些实验结果与文献^[23-25]中报道是相一致的。由此进一步看到,尾式侧链基团所处位置的差异对吡啶分子的结构特点所造成的影响。

2.4 红外光谱

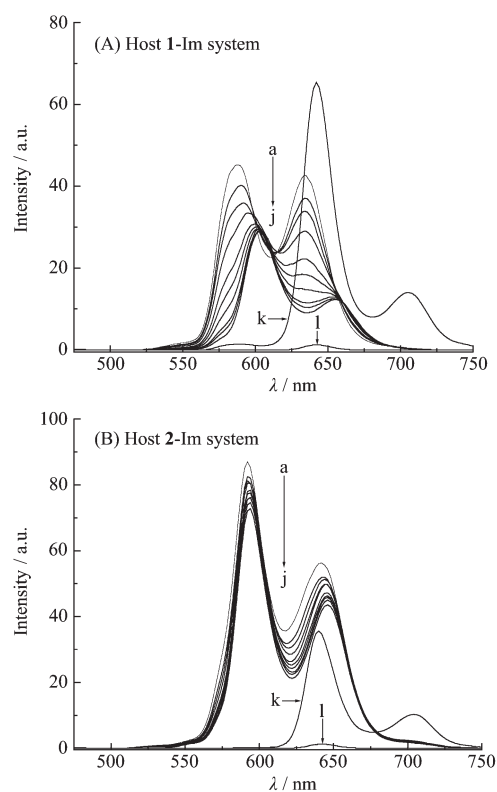
根据文献^[21]对自由吡啶及其锌配合物的红外特征吸收光谱进行了经验归属,数据列于表 2 中。由表 2 可以看出,烟酸钠的典型红外光谱吸收峰在 3 070.68、1 609.23、1 591.27、1 481.33、1 319.31、1 199.72 cm^{-1} 处,其中 1 591.27 和 1 481.33 cm^{-1} 处的吸收峰为烟酸钠吡啶环的伸缩振动吸收峰。 p -(nicotin) C_2O -TPP 和 o -(nicotin) C_2O -TPP 中羰基的强特征吸收峰分别出现在 1 721.05、1 718.58 cm^{-1} 处,在 1 347.24 和 1 348.24 cm^{-1} 处有酯键的典型特征吸收峰。这些实验结果说明,烟酸负离子以成酯的方式与吡啶侧端的乙氧链相连接生成了新的化合物。

再观察表 2, p -(nicotin) C_2O -TPP 和 o -(nicotin) C_2O -TPP 的 N-H 伸缩振动吸收带分别出现在 3 311.78、747.56 和 3 318.35、742.59 cm^{-1} 处,在其所对应的锌配合物中,这 2 条谱带均消失,同时分别在 993.34 和 991.41 cm^{-1} 处生成了一个新的强伸缩振动吸收峰,该峰归属于吡啶环内 Zn-N 配位键的振动吸收

峰。这些实验数据表明,吡啶环内的 2 个氢原子被锌离子取代后形成了稳定的金属吡啶配合物。再进一步考虑主体 2, 在红外光谱中除观察到吡啶环内 Zn-N 配位键振动吸收峰之外,并没有观察到侧链中吡啶环与吡啶环平面之间形成 Zn-N 配位键的振动吸收峰,由此我们认为,在溶液中主体 2 分子内才存在着吡啶环中 N 原子与吡啶环内 Zn^{2+} 之间的配位作用。

2.5 荧光光谱滴定实验

图 6A 和 6B 分别是不同浓度的咪唑滴定浓度为 2.0 $\mu mol \cdot L^{-1}$ 主体 1 和主体 2 时所形成轴配体系的荧光变化曲线图。由图可知:(1) 图 6A 和 6B 中 L 线是客体咪唑浓度为 0.6 $mmol \cdot L^{-1}$ 时的荧光光谱图,荧光特征峰在 641.5 nm 处,荧光强度很小;(2) 图 6A 和 6B 中 k 线分别是 p -(nicotin) C_2O -TPP 和 o -(nicotin) C_2O -TPP 浓度为 2.0 $\mu mol \cdot L^{-1}$ 时的 S_1 态荧光特征吸收光谱,荧光特征峰位分别是 $Q(0,0)_{(641.8\text{ nm})}$ 、 $Q(0,1)_{(704.4\text{ nm})}$ 和 $Q(0,0)_{(642.0\text{ nm})}$ 、 $Q(0,1)_{(706.1\text{ nm})}$;(3) 图 6A 和 6B 中 a 线分别是主体 1 和主体 2 的 S_1 态荧光特征吸收光谱,荧光峰位分别是 $Q(0,0)_{(587.3\text{ nm})}$ 、 $Q(0,1)_{(634.3\text{ nm})}$ 和 $Q(0,0)_{(595.2\text{ nm})}$ 、 $Q(0,1)_{(644.8\text{ nm})}$ 。对比自由吡啶和主体的荧光光谱,其荧光峰位均发生了蓝移,说明反应体系能量增加,形成了锌吡啶配合物^[26]。此外, p -(nicotin) C_2O -TPP 形成主体 1 后产生了荧光猝灭的性质,而 o -(nicotin) C_2O -TPP 形成主体 2 后产生了荧光增强的性质。这是因为,对于主体 1 而言,一方面,吡啶 N 原子通过 σ 给予与 Zn^{2+} 生成配位键,另一方面, Zn^{2+} 又通过 d 电子的给予与 N 原子形成反馈 π 键。由于 Zn^{2+} 富有 d 电子,反馈 π 键的形成使吡啶环共轭体系的 π 电子密度增加,从而使荧光特征峰的峰位发生改变并产生荧光猝灭效应^[27-28];而对于主体 2 来说,在二氯甲烷溶液中 Zn^{2+} 既与吡啶环内 N 原子配位又与侧链烟酸中的 N 原子存在着配位作用,从而造成整个分子内配位环境不对称,金属离子处于这种独特环境中可以大大增加跃迁的可能性而导致荧光强度的增大,文献^[29]也报道了类似结果;(4) 观察图 6A 和 6B 中的 a~j 线,当不同浓度的咪唑滴定一定浓度的主体 1 和主体 2 时,反应体系的荧光曲线与自由吡啶和咪唑相比,荧光峰位及强度均发生了较大变化,说明主体与咪唑之间进行了轴向配位反应;并且随着加入客体咪唑浓度的不断增加,所形成轴配体系的荧光曲线呈现出不断降低的趋势,即产生了荧光猝灭效应。以主体 2 为例,



(a): $C_{\text{host}} = 2.0 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$; (b~j): $C_{\text{Im}} = 0.010, 0.020, 0.040, 0.060, 0.10, 0.12, 0.20, 0.30, 0.40 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$

图6 主体与咪唑形成轴配体系的荧光光谱图

Fig.6 Fluorescence spectrum between host-Im system

当主体 2 中加入咪唑类客体之后,由于咪唑类客体的配位能力强于吡啶类衍生物^[30],咪唑类客体的引入破坏了 Zn^{2+} 与吡啶中 N 原子间的配位作用。因此,轴向配位反应是在主体 2 与咪唑类客体之间进行,也就是说无论是主体 1 还是主体 2 均与咪唑类客体进行轴向配位反应。在主客体之间进行配位反应之前,客体咪唑中配位 N 原子上具有孤对电子,带有较多负电荷,配位后,客体电荷通过 Zn^{2+} 离子转移到卟啉环上,此时,轴向配体的引入后会与卟啉环中心的 4 个 N 原子发生排斥作用,导致 $a_{2u}(\pi)$ 轨道能量的显著增加。总之,轴配的结果均会使得主体中卟啉环上的电子云密度增大,造成整个共轭体系的电子云分布更不均匀,分子的对称性由原来的 D_{4h} 变成 C_{4v} ,荧光强度减弱,即发生荧光猝灭效应^[27,31]。2-甲基咪唑和 N -甲基咪唑与主体所形成的轴配体系也具有荧光猝灭的效应。

3 结论

本文通过亲核取代反应合成了 2 种含有烟酸分子修饰的自由卟啉 p -(niacin) C_2O -TPP和 o -(niacin)

C_2O -TPP及其锌配合物 p -(niacin) C_2O -TPPZn和 o -(niacin) C_2O -TPPZn。通过元素分析、紫外-可见光谱、核磁共振氢谱、红外光谱、荧光光谱等多种谱图对结构进行了表征。实验数据显示,主体中尾式侧链基团的不同位置对发色团卟啉环的电子分布造成了不同的影响,在溶液中 o -(niacin) C_2O -TPPZn尾式侧链中的吡啶环与卟啉环平面内 Zn^{2+} 之间存在着 Zn-N 间的配位作用。荧光光谱滴定实验表明, 2 种锌卟啉与咪唑类客体之间形成的轴配体系均具有荧光猝灭的性质。

参考文献:

- [1] Richard F K, Suk J L, Thea M W, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**,**130**(13):4277-4284
- [2] Ferdinand C G, Coralie H R, Paulette P, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2007**,**129**(44):13370-13371
- [3] Raghu C, Atula S D S, Amy L S, et al. *J. Phys. Chem. C*, **2007**,**111**(19):6947-6955
- [4] Marco G, Claudio C, You C C, et al. *J. Phys. Chem. A*, **2008**,**112**(15):3376-3385
- [5] Chen L X, Zhang X Y, Wasinger E C, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2007**,**129**(31):9616-9618
- [6] Wang D, Cheng X L, Shi Y H, et al. *Solid State Sci.*, **2009**,**11**(1):195-199
- [7] SU Lian-Jiang(苏连江), LI Wei-Hong(李卫宏), XU Chun-Fang(徐春放), et al. *Chem. J. Chinese Universities(Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao)*, **2008**,**29**(9):1716-1720
- [8] CHENG Xiu-Li(程秀丽), CHEN Zheng-Xia(陈正霞), SUN Er-Jun(孙二军), et al. *Chem. J. Chinese Universities(Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao)*, **2007**,**28**(3):402-405
- [9] Linder D P, Rodgers K R. *Inorg. Chem.*, **2005**,**44**(5):1367-1380
- [10] Linder D P, Rodgers K R. *Inorg. Chem.*, **2005**,**44**(23):8259-8264
- [11] Hu C J, An J, Noll B C, et al. *Inorg. Chem.*, **2006**,**45**(10):4177-4185
- [12] Francis D S, Smith P M, Zandler M E, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**,**126**(25):7898-7907
- [13] WANG Shu-Jun(王树军). *Thesis for the Doctorate of Nankai University*(南开大学博士学位论文). **2005**.
- [14] WANG Shu-Jun(王树军), PENG Yu-Ling(彭玉苓), FU Li(傅丽). *Chinese J. Inorg. Chem.(Wuji Huaxue Xuebao)*, **2009**,**25**(1):54-59
- [15] JI Guang-Fu(姬广富), XIAO He-Ming(肖鹤鸣), DONG Hai-Shan(董海山). *Acta Chim. Sin.(Huaxue Xuebao)*, **2002**,**59**(2):39-42

- [16]Gouterman M. *J. Chem. Phys.*, **1959**,**30**:1139-1161
- [17]SUN Er-Jun(孙二军), WANG Dong(王 栋), CHENG Xiu-Li(程秀丽), et al. *Chem. J. Chinese Universities(Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao)*, **2007**,**28**(7):1208-1213
- [18]Harada K, Fujitsuka M, Sugimoto A, et al. *J. Phys. Chem. C*, **2007**,**111**(45):11430-11436
- [19]Mikael U W, Joakim K, Mattias E, et al. *J. Phys. Chem. C*, **2007**,**111**(19):7192-7199
- [20]Li X Y, Tanasova M, Vasileiou C, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**,**130**(6):1885-1893
- [21]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
- [22]YI Ping-Gui(易平贵), YU Xian-Yong(于贤勇), ZHANG Jun(张 峻), et al. *Acta Chim. Sin.(Huaxue Xuebao)*, **2008**,**66**(20):2203-2208
- [23]James P C, Miroslav R, Martin B, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **1999**,**121**(6):1387-1388
- [24]Christopher A H, Robert K H. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1996**,**35**(17):1936-1938
- [25]Everly B F, Amy M S. *Inorg. Chem.*, **1991**,**30**(19):3763-3769
- [26]WANG Xiao-Ping(王小萍), WANG Jun-Wen(王君文), HE Ming-Vi(何明威), et al. *Chin. J. Appl. Chem.(Yingyong Huaxue)*, **2001**,**18**(9):713-716
- [27]JIANG Yue-Shun(姜月顺), LI Tie-Jin(李铁津). *Photochemistry(光化学)*. Beijing: Chemical Industry Press, **2005**.
- [28]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**.
- [29]CHEN Hong(陈 鸿), ZHANG Wen-Gong(章文贡). *Acta Chim. Sin.(Huaxue Xuebao)*, **2008**,**66**(4):481-486
- [30]LI Yong(李 永), XIE Xia-Feng(谢夏丰), CHENG Da-Hui(陈大茴), et al. *J. Wenzhou Med. College(Wenzhou Yixueyuan Xuebao)*, **2004**,**34**(5):361-362
- [31]FENG Juan(冯 娟), ZHANG Hui-Juang(张慧娟), XIANG Jun-Feng(向俊锋), et al. *Sci. China Ser. B(Zhongguo Kexue B)*, **2003**,**33**(1):8-13