

BATPPH₂ 及其 Zn 配合物与环糊精的超分子体系研究

王武林¹ 赵鸿斌^{*,1,2} 宁静恒³ 胡羽¹ 张辉¹ 陆旭甲¹ 叶领云²

(¹湘潭大学化学学院环境友好化学与应用省部共建教育部重点实验室,湘潭 411105)

(²东莞理工学院化学与环境工程学院,东莞 523808)

(³长沙理工大学化学与环境工程学院,长沙 410076)

摘要: 设计合成了 5-(4-苯甲酰亚胺基苯基)-10,15,20-三苯基卟啉(BATPPH₂)及其锌配合物(BATPPZn),并通过 ¹H NMR、IR、UV-Vis、元素分析等方法对化合物的结构加以确认。在中性磷酸盐缓冲溶液中,以荧光光谱法、紫外可见分光光度法和 ¹H NMR 法分别研究了 BATPPH₂ 和 BATPPZn 与 α 、 β 、 γ -环糊精相互作用形成的超分子体系。利用双倒数曲线法计算了 BATPPH₂-CD 和 BATPPZn-CD 超分子体系的包结常数,结果表明 BATPPH₂ 和 BATPPZn 与 γ -CD 的包结常数($K_{\gamma\text{-CD}}$, $K_{2\gamma\text{-CD}}$)最大, γ -CD 表现出最强的包结能力,Zn²⁺的配位作用使包结物的稳定性降低。

关键词: 卟啉; 环糊精; 超分子体系; 荧光光谱法; 紫外可见分光光度法; 核磁共振氢谱法

中图分类号: O621.3; O614.24*1; O657.3 文献标识码: A 文章编号: 1001-4861(2010)11-2025-08

Supramolecular Systems of BATPPH₂ and Its Zn Complex with Cyclodextrins

WANG Wu-Lin¹ ZHAO Hong-Bin^{*,1,2} NING Jing-Heng³ HU Yu¹ ZHANG Hui¹

LU Xu-Jia¹ YE Ling-Yun²

(¹Key Laboratory of Environmentally Friendly Chemistry and Applications of Ministry of Education,
College of Chemistry, Xiangtan University, Xiangtan, Hunan 411105)

(²College of Chemical and Environmental Engineering, Dongguan University of Technology, Dongguan, Guangdong 523808)

(³College of Chemistry and Environment Engineering, Changsha University of Science and Technology, Changsha 410076)

Abstracts: A new porphyrin 5-(4-Benzamido Phenyl)-10,15,20-triphenylporphyrin (BATPPH₂) and its Zn complex (BATPPZn) were synthesized and characterized by elemental analyses, IR, UV-Vis spectra and ¹H NMR respectively. In neutral phosphate buffer solution, the inclusive complexation behavior of BATPPH₂ and BATPPZn with α -cyclodextrin (α -CD), β -cyclodextrin (β -CD), and γ -cyclodextrin (γ -CD) have been examined by means of Ultraviolet-visible spectrometry and fluorescence spectroscopy. The formation constants (K) of BATPPH₂ and BATPPZn for the inclusion complexes have been estimated from the absorbance and fluorescence intensity changes. The $K_{\gamma\text{-CD}}$ value (7.20×10^5) of BATPPH₂- γ -CD is bigger than that of the other two CDs, that indicates γ -CD have the strongest inclusion ability, zinc ion coordination destabilizes the inclusion complex of porphyrin and cyclodextrin. In addition ¹H NMR data and 2D-NOESY spectra support the inclusion conformation of the supramolecular system(BATPPH₂- γ -CD and BATPPZn- γ -CD).

Key words: porphyrin; cyclodextrin; supramolecular; fluorescence spectroscopy; ultraviolet-visible spectrometry; ¹H NMR

收稿日期:2010-04-06。收修改稿日期:2010-05-24。

湖南省自然科学基金(No.07JJ6023)和广东省自然科学基金(No.91515031020000006)资助项目。

*通讯联系人。E-mail: zhaohbhanlf@163.com

第一作者:王武林,男,25岁,硕士;研究方向:有机功能材料。

卟啉是卟吩环上带有取代基的同系物和衍生物的总称。卟啉及其金属配合物由于被广泛地应用于光动力学疗法^[1]、光电子设备^[2]、传感器^[3]、人工模拟太阳能捕获和储存系统^[4]、基因免疫印迹分析^[5]和环境污染物的治理^[6]等方面而引起人们的极大兴趣。卟啉不仅作为一种催化剂、光敏剂而且还是重要的抗癌和抑制 HIV-1 病毒药物^[7]。目前,中位取代的四苯基卟啉及其配合物的合成与应用研究已经有较大发展,但有关含有酰胺键(肽键)的四苯基卟啉则少见报道^[8]。

环糊精(CD)及其衍生物对各种分子的包结能力是众所周知的^[9]。环糊精与各种客体分子形成包结物后,能明显改善后者的理化性质。环糊精作为载体具有可以提高客体分子的水溶性^[10]、化学药品和光化降解的稳定性^[11]以及控制药物释放^[12]等性能。目前,金属卟啉大部分实现了对酶催化活性部位的模拟,其催化能力已经接近甚至超过了某些天然酶但仍然达不到很理想的选择性^[13-15]。因此,迫切需要进行既能够模拟生化活性部位又能够模拟结合部位的仿酶卟啉超分子体系的研究,以用于卟啉化合物解决上述应用的限制。环糊精-卟啉包结物正是一种既模拟生化活性部位又模拟结合部位的理想的卟啉超分子体系^[16-19]。

近几年来,卟啉-CD 的超分子体系已经有了较多的研究,Liu 等^[20]制备了带有富勒烯的 CD-卟啉互锁型超分子体系,发现由于其大量卟啉和富勒烯单元的存在而显示突出的手性和电化学行为,开辟了一条设计与制备功能纳米材料新途径。Kano 等^[21]则通过构筑铁卟啉和 β -CD 的超分子包合物,在水溶液中成功模拟了血红蛋白运送氧气的机理模型。Liu 等^[22]还将 β -CD 和 TM- β -CD 修饰四苯基卟啉配合物,然后与四磺酸钠基苯基卟啉形成了微结构完全不同的卟啉阵列,通过透射电镜、原子力显微镜、扫描电镜证实形成了不同的网状纳米聚集体。我们课题组^[23]研究过 5 种烷氧基苯基卟啉与环糊精相互作用形成的超分子体系,探讨了不同取代位置、不同链长的烷氧基对非水溶性烷氧基苯基卟啉与不同空腔直径的环糊精的超分子体系的影响。含有肽键的卟啉与环糊精超分子体系的研究对药物动力学、生命科学和仿生科学等方面的研究也有着积极的促进作用。

本文合成了一种未见文献报道的含有肽键的四苯基卟啉衍生物(BATPPH₂)及其锌配合物 BATPPZn,并对其结构进行了表征确认。利用荧光光

谱法、紫外可见分光光度法和 ¹H NMR 技术研究了 BATPPH₂ 及 BATPPZn 与 3 种不同空腔大小的环糊精形成的超分子体系,并且考察了卟啉环内 Zn 离子对包结的影响。有关 BATPPH₂ 及 BATPPZn 与环糊精超分子体系的研究目前尚未见相关文献报道,研究结果表明 BATPPH₂ 和 BATPPZn 均与这 3 种环糊精相互作用形成了包结物。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

美国 PE 公司 Ls-55 型荧光仪;日本岛津仪器公司 Lambda25 型紫外可见分光光度计;瑞士 Bruker 公司 AV400 核磁共振仪;美国 Element 公司 Vario EL III 元素分析仪;美国 PE 公司 Spectrum one 型傅立叶变换红外光谱仪。

$5.00 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 BATPPH₂ 及 BATPPZn (溶剂为 DMF,冰箱中避光保存)贮备液,pH=7.04 的 KH₂PO₄-Na₂HPO₄ 缓冲液($0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$), $1.0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 α -CD、 γ -CD(FLUKA 试剂公司)、 β -CD(上海化学试剂总厂)的贮备液备用。所用试剂均为市售分析纯试剂,实验用水为蒸馏水经艾科浦超纯水系统产生的超纯水。

1.2 实验过程

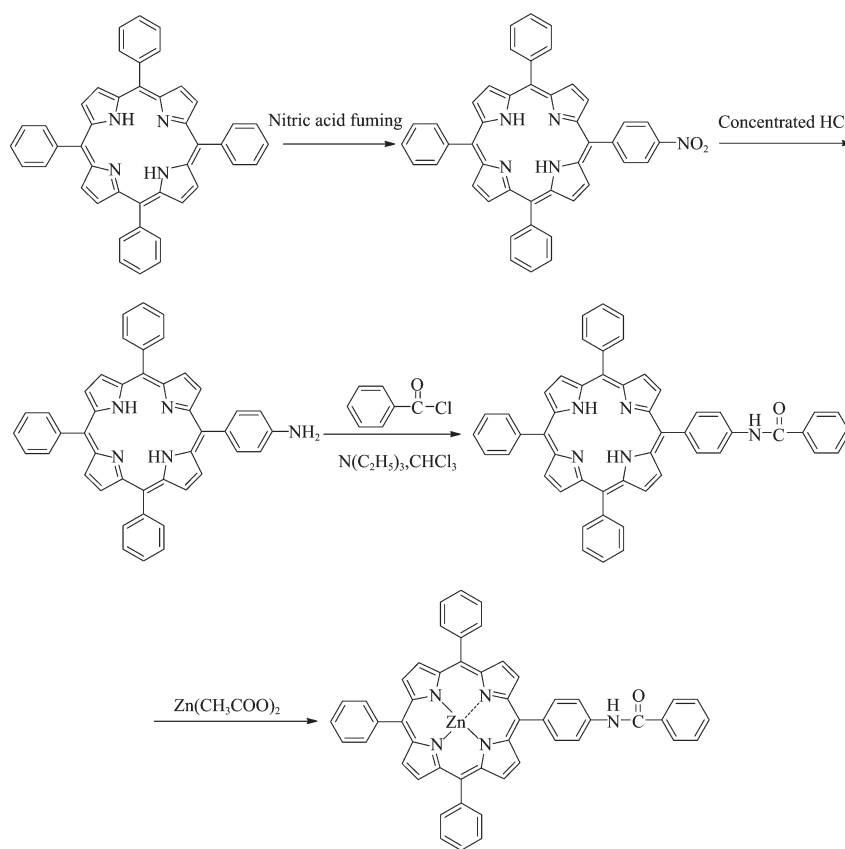
1.2.1 5-(4-氨基苯基)-10,15,20-三苯基卟啉的合成

参照文献^[24-25]合成了 5-(4-硝基苯基)-10,15,20-三苯基卟啉。将 1.00 g(1.52 mmol) 5-(4-硝基苯基)-10,15,20-三苯基卟啉溶于 80 mL 浓盐酸中,加入 2.00 g(8.89 mmol) SnCl₂·2H₂O。控温在 65~70 °C 反应 2 h,冷却至室温后加入超纯水 100 mL 抽滤,用浓氨水调节 pH 值为 9,加入氯仿萃取,分液,有机相浓缩后以 100~200 目硅胶柱层析分离,以氯仿为溶剂,收集第一色带,旋干得到紫色晶体 5-(4-氨基苯基)-10,15,20-三苯基卟啉(APTPH₂)0.779 g,收率 82%。¹H NMR(400 MHz,CDCl₃) δ : 8.95 (s, β -pyrrole, 2H), 8.83 (s, β -pyrrole, 6H), 8.22 (d, C₆H₅, 6H), 7.98(d, *m*-C₆H₄NH₂, 2H), 7.74-7.76 (m, C₆H₅, 9H), 7.05 (d, *o*-C₆H₄NH₂, 2H), 4.03 (s, NH₂, 2H), -2.75 (s, N-H, 2H); UV-Vis (λ/nm in DMF): Soret: 420, Q band: 516, 554, 592, 648; IR (ν/cm^{-1} KBr): 3413, 1594, 1472, 1345, 965, 798。

BATPPH₂ 及 BATPPZn 的合成路线见 Scheme 1。

1.2.2 BATPPH₂ 的合成

参照文献^[26],往三口瓶中加入 1.00 g(1.59 mmol)

Scheme 1 Synthetic routes of BATPPH₂ and BATPPZn

APTTPH₂ 和 150 mL 新蒸氯仿, 并加入 2 mL 已干燥的三乙胺。先将 1.0 mL (8.59 mmol) 苯甲酰氯溶于 8 mL 氯仿中, 缓慢加入到反应瓶中, 3 h 内加完。反应过程中保持干燥及避光, 加热回流 10 h 后冷至室温。加入 200 mL 超纯水, 分液, 收集有机层。再用 200 mL 超纯水洗涤 3 次, 浓缩有机相。以 100~200 目硅胶柱层析分离, 用氯仿-乙醇(11:1, V/V)作淋洗剂, 收集第二色带, 旋干得到紫色晶体 BATPPH₂ 0.39 g, 产率为 33.5%。¹H NMR (400 MHz, CD₃SOCD₃) δ : 10.71 (s, -NH-CO-, 1H), 8.93 (s, β -pyrrole, 2H), 8.84 (s, β -pyrrole, 6H), 8.23~8.29 (m, *o*-C₆H₅, C₆H₄, 10H), 8.11 (m, *o*-C₆H₅-CO, 2H), 7.78 (m, C₆H₅, 9H), 7.65 (m, C₆H₅-CO-, 3H), -2.76 (s, N-H, 2H); UV-Vis (λ /nm in DMF): Soret: 419, Q band: 515, 549, 591, 645; IR (ν /cm⁻¹ KBr): 3 313, 1 596, 1 473, 1 317, 966, 799; 元素分析实测值 (%): C 82.98, H 4.93, N 9.17; C₅₁H₃₅N₅O 计算值(%): C 83.47, H 4.81, N 9.54。

1.2.3 BATPPZn 的合成

参照文献^[27], 取 0.12 g (0.164 mmol) 5-(4-苯甲酰亚胺基苯基)-10,15,20-三苯基卟啉于 100 mL 单口

瓶中, 加入 30 mL 氯仿, 20 mL 冰醋酸以及 0.12 g (0.659 mmol) 醋酸锌, 磁力搅拌, 加热至回流。反应过程中保持干燥和避光, 直至反应物溶液由墨绿色变为紫红色。待反应完全后, 将反应液转入分液漏斗中, 用超纯水洗至中性, 浓缩回收氯仿, 以氯仿为洗脱剂硅胶柱层析进行分离, 收集第二色带。浓缩蒸干淋洗液, 得到紫红色晶体 BATPPZn 0.116 g, 收率 89%。¹H NMR (400 MHz, CD₃SOCD₃) δ : 10.66 (s, -NH-CO-, 1H), 8.80 (s, β -pyrrole, 2H), 8.72 (s, β -pyrrole, 6H), 8.01~8.19 (m, *o*-C₆H₅, C₆H₄, 10H), 7.92 (m, *o*-C₆H₅-CO, 2H), 7.76 (m, C₆H₅, 9H), 7.53~7.56 (m, C₆H₅-CO-, 3H); UV-Vis (λ /nm in DMF): Soret: 427, Q band: 559, 600; IR (ν /cm⁻¹ KBr): 1 596, 1 513, 1 352, 1 006, 797; 元素分析实测值 (%): C 76.67, H 4.13, N 8.87. C₅₁H₃₃N₅OZn 计算值(%): C, 76.84; H, 4.17; N, 8.78。

1.3 超分子体系研究的实验方法

室温下准确移取 1 mL BATPPH₂ (溶剂为 DMF) 贮备液至 10 mL 容量瓶中, 加入 1 mL 的 KH₂PO₄-Na₂HPO₄ 缓冲液 (0.2 mol·L⁻¹, pH=7.04), 再分别加入不同量的环糊精溶液 (其浓度从 3.3×10⁻⁵ mol·L⁻¹ 变

化到 $3.0 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$), 用超纯水定容。振摇均匀, 放置 10 min 后, 分别在紫外可见分光光度计和荧光光谱仪上进行测试。 $^1\text{H NMR}$ 的测定所用溶剂为氘代 DMSO(不添加缓冲溶液)。

2 结果与讨论

2.1 BATPPH₂-CD 包结物光谱化学性质的变化

2.1.1 紫外可见分光光度法

将 $10 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 α -CD 逐渐加入到 BATPPH₂ 溶液中(每次 $10 \mu\text{L}$, 下同), BATPPH₂ 的 UV-Vis 光谱图变化如图 1 所示。在中性条件下($\text{pH}=7.04$), 随着 α -CD 浓度的增加, BATPPH₂ 的 Soret 带吸光度值(A)明显减小。这可以认为是该卟啉的大环 π 共轭体系与 α -CD 之间发生了强烈的相互作用, 与文献报道相似^[28-29]。在同样的 pH 值条件下, 分别将其它 2 种环糊精 (β -CD, γ -CD) 加到 BATPPH₂ 溶液中, BATPPH₂ 的 UV-Vis 光谱图变化趋势类似, 即随加入 CDs 浓度的增大该卟啉 Soret 带吸光度值(A)都随之降低。

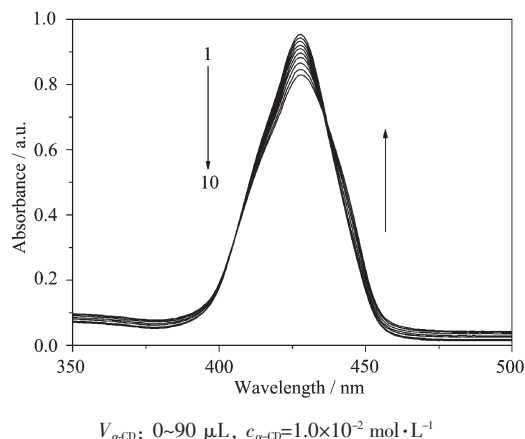


图 1 BATPPH₂ 与 α -CD 作用的 UV-Vis 光谱图

Fig.1 UV-Vis spectra of BATPPH₂ containing various concentrations of α -CD in neutral solution

图 2 表示 β -CD、 γ -CD 与 BATPPH₂ 的 Soret 带吸光度值随 CD 浓度变化的曲线, 由图可知 BATPPH₂ 与这 2 种环糊精都发生了相互作用形成了超分子体系。BATPPZn 的 UV-Vis 光谱图变化随着环糊精浓度的增加吸光度明显降低, 表明 BATPPZn 与环糊精发生了包结^[9]。图 3 为 BATPPZn 与 α -CD 作用的 UV-Vis 光谱图, β -CD、 γ -CD 与其 UV-Vis 光谱图变化趋势和此类似(图略)。由图 1 和图 3 可见, 在 438 和 442 nm 处分别出现一个等吸收点, 这表明 α -CD 与 BATPPH₂、BATPPZn 作用后形

成了单一的包结物^[28-29]。

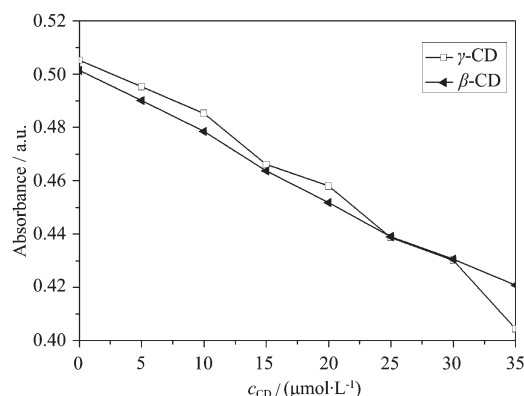
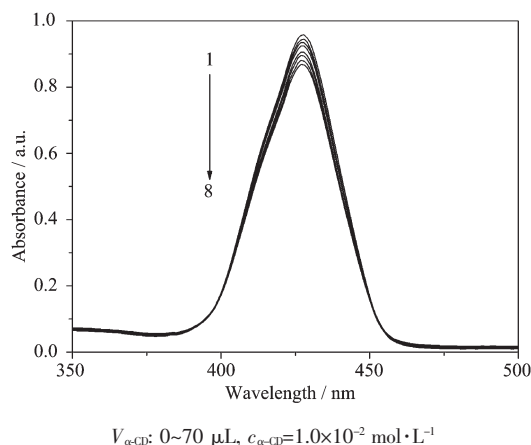


图 2 BATPPH₂ 的 Soret 带吸光度值(A)随 γ -CD、 β -CD 浓度变化图

Fig.2 Effect of CDs concentration on the BATPPH₂ (γ -CD, β -CD)



$V_{\alpha\text{-CD}}$: 0~70 μL , $c_{\alpha\text{-CD}}=1.0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

图 3 BATPPZn 与 α -CD 作用的 UV-Vis 光谱图

Fig.3 UV-Vis spectra of BATPPZn containing various concentrations of α -CD in neutral solution

2.1.2 荧光光谱法

向 BATPPH₂ 溶液中逐渐加入 $10 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 α -CD, BATPPH₂ 的荧光光谱的变化如图 4 所示。由图可见, BATPPH₂ 的荧光峰呈现显著增强的趋势, 这表明 α -CD 的空腔为客体分子提供了一个疏水环境, 二者发生作用后导致卟啉分子的荧光增强。 β -CD 和 γ -CD 与 BATPPH₂ 作用的荧光光谱变化趋势与其类似(见图 5, 6), 同样随着 CD 浓度增加 BATPPH₂ 的荧光强度均随之增加。

以同样的方法测试 BATPPZn 与环糊精超分子体系, 往 BATPPZn 溶液中加入 $10 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 γ -CD, BATPPZn 的荧光光谱变化如图 7 所示。由图可见, BATPPZn 的荧光峰均呈现显著的增强, 说明 γ -CD 与 BATPPZn 相互作用形成了包结物。在 α -CD

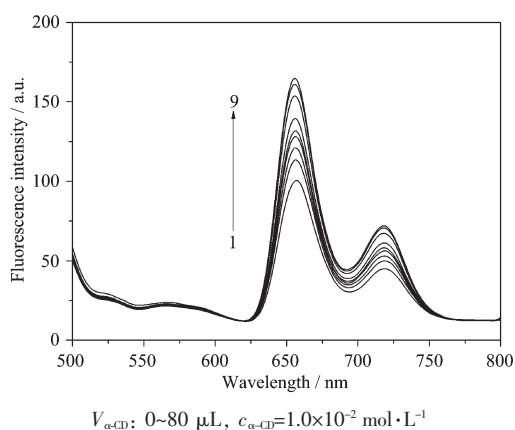
图4 BATPPH₂ 与 α -CD 作用的荧光光谱图

Fig.4 Fluorescence spectra of BATPPH₂ containing various concentrations of α -CD in neural solution (pH=7.04)

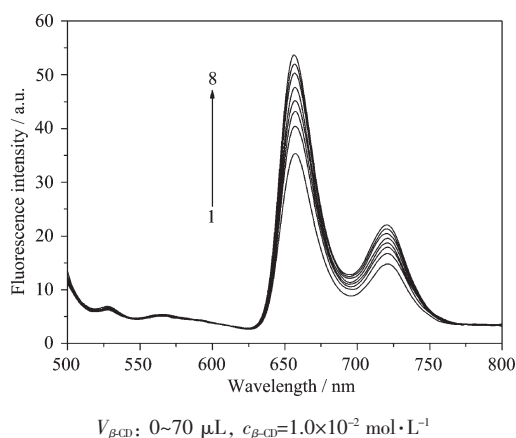
图5 BATPPH₂ 与 β -CD 作用的荧光光谱图

Fig.5 Fluorescence spectra of BATPPH₂ containing various concentrations of β -CD in neural solution (pH=7.04)

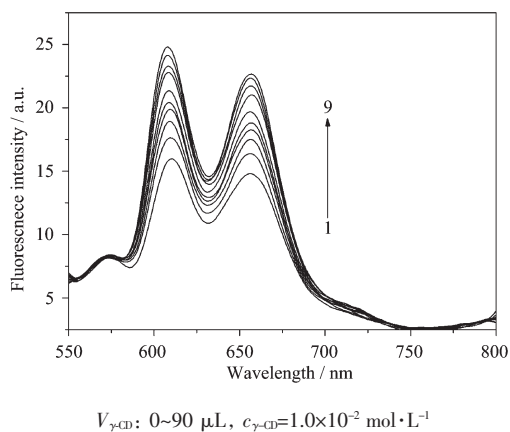
图6 BATPPH₂ 与 γ -CD 作用的荧光光谱图

Fig.6 Fluorescence spectra of BATPPH₂ containing various concentrations of γ -CD in neural solution (pH=7.04)

和 β -CD 作用下, 该卟啉的荧光发射峰最大值也是随着环糊精浓度的增加而增大(见图 8)。这表明 BATPPH₂ 和 BATPPZn 与这 3 种环糊精都分别发生了相互作用, 形成了超分子体系。

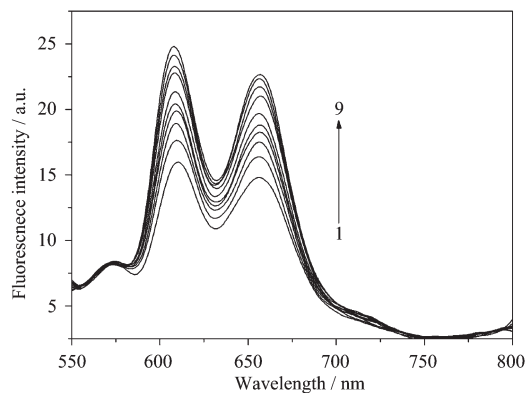
图7 BATPPZn 与 γ -CD 作用的荧光光谱图

Fig.7 Fluorescence spectra of BATPPZn containing various concentrations of γ -CD in neural solution (pH=7.04)

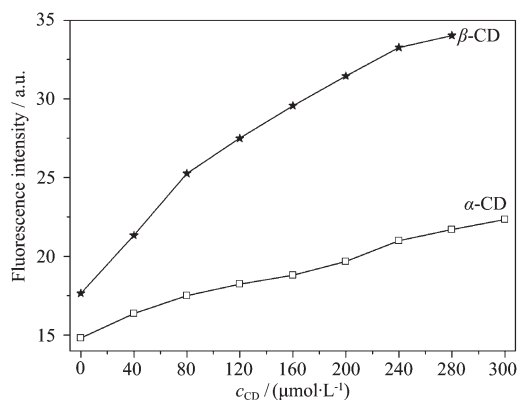
图8 BATPPZn 分别与 α -CD、 β -CD 作用的荧光强度峰值的变化图

Fig.8 Effect of CDs concentration on the BATPPZn (α -CD, β -CD)

2.2 包结常数和包结比的确定

包结常数(K)是代表环糊精与客体分子包结作用的重要常数。紫外可见分光光度法是一种测定包结常数的常用方法, 当客体卟啉浓度固定时, 1: n 型包结物可按下列公式计算^[30]:

$$\frac{1}{(A-A_0)} = \frac{1}{\alpha} + \frac{1}{(\alpha \times K \times c_{\text{CD}}^n)} \quad (1)$$

其中, A_0 和 A 分别为加入环糊精前后卟啉溶液的吸光度值, α 为常数。 n 为包结比, c_{CD} 为环糊精的

浓度, K 为包结常数。以 $(A-A_0)$ 对 $1/c_{\text{CD}}^n$ 作图, n 取不同的整数, 线性关系最好的 (R 值最大) n 值为该包结物的包结比, 由此得出的线性方程的截距与斜率的比值就是包结物的包结常数。

荧光光谱法也是研究包结物包结常数和包结比的常用有效手段之一。利用双倒数曲线法计算求得包结常数, 可以通过下列公式获得^[31-32]:

$$\frac{1}{\Delta F_i} = \frac{1}{K\alpha c_G} \times \frac{1}{c_{\text{CD}_i}^n} + \frac{1}{\alpha c_G} \quad (2)$$

其中, ΔF_i 为 CD 浓度为零和 CD 浓度为 c_{CD_i} 时的荧光强度之差, α 在一定条件下是常数, n 为包结比, c_{CD} 为环糊精的总浓度, c_G 为卟啉的浓度, K 为包结常数。以 $1/\Delta F$ 对 $1/c_{\text{CD}}^n$ 作 n 取不同值时的线性方程, 选取线性最好时的 n 值, 确定包结比, 由直线的截距与斜率的比值计算出包结常数。如图 9A 所示, 最好的线性关系 (R 值) 显示 α -CD、 β -CD 和 γ -CD 均与 BATPPH₂ 形成了 1:1 的包结物。以同样的方法作图可知, α -CD、 β -CD 和 γ -CD 与 BATPPZn 也形成了 1:1 的包结物 (见图 9B)。

通过斜率与截距计算出 BATPPH₂ 和 BATPPZn 与 3 种环糊精的包结常数, 计算结果见表 1。BATPPH₂ 和 BATPPZn 与环糊精的包结常数 (K_1 值, K_2 值) 按 α -CD < β -CD < γ -CD 的顺序依次增加, 表明 γ -CD 与 BATPPH₂ 和 BATPPZn 的包结能力是 3 种环糊精中最强的, 其原因可能是由于环糊精与 BATPPH₂ 和 BATPPZn 相互作用的过程中, 客体分子与空腔尺寸匹配在决定包结物的稳定性中起着重要作用。 α -CD、 β -CD、 γ -CD 的空腔容积分别为 0.174、0.262 和 0.427 nm³, 尺寸较大的客体分子无法进入环糊精的空腔, 而尺寸较小的客体分子则不能与环糊精空腔产生强的疏水作用和范德华力作用, 这 2 种情况都不易形成稳定的包结物。BATPPH₂

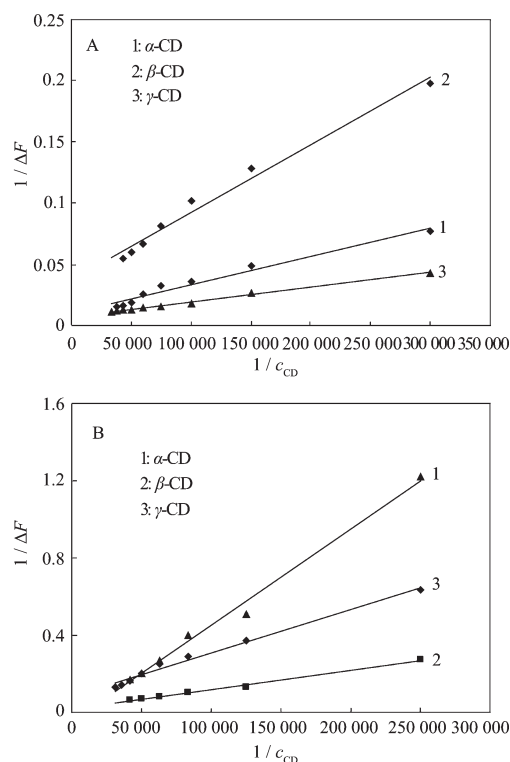


图 9 BATPPH₂ 环糊精超分子体系(A)与 BATPPZn 环糊精超分子体系(B)的线性相关性

Fig.9 Linear plot for the determination of inclusion constants of BATPPH₂-cyclodextrins and BATPPZn-cyclodextrins supramolecular systems

和 BATPPZn 的尺寸、几何形状与 γ -CD 的空腔尺寸和性质最为匹配, 从而在 3 种环糊精中显示出最强的包结能力。与文献^[23]的结果相比, γ -CD 对 BATPPH₂ 和 BATPPZn 的包结常数相对烷氧基卟啉也较大, 表现出更强的包结能力。 α -CD 与目标卟啉的包结常数最小, 表明相对于 β -CD 和 γ -CD 而言, α -CD 更小的空腔不利于包结物的形成。这也同样显示了环糊精与客体分子的空腔匹配以及客体分子的疏水性是影响其包结能力的主要因素。

表 1 卟啉与环糊精的包结常数与线性相关系数(1: BATPPH₂; 2: BATPPZn)

Table 1 Formation constants and linear correlation coefficient of the BATPPH₂ and BATPPZn with different CDs

	α -CD	β -CD	γ -CD
K_1	5.05×10^4	6.22×10^4	7.20×10^5
R_1	0.986	0.994	0.997
K_2	9.62×10^3	2.02×10^4	4.11×10^4
R_2	0.992 2	0.996 9	0.994 0

2.3 ¹H NMR 研究

NMR 谱已经成功地用于卟啉-CD 超分子体系

的分析研究^[33]。本文通过 ¹H NMR 谱的化学位移确认了 BATPPH₂- γ -CD 以及 BATPPZn- γ -CD 超分子化

学体系的形成。图 10 为 γ -CD 和 BATPPH₂- γ -CD 的 ¹H NMR 部分谱图。表 2 是 BATPPH₂- γ -CD、BATPPZn- γ -CD 包结物的化学位移值。

由表 2 的数据可以看出, γ -CD 和 BATPPH₂、BATPPZn 作用后,其环上各氢的化学位移值均有不同程度的变化,说明 γ -CD 与 BATPPH₂、BATPPZn 发生了包结。

通过包结前后 γ -CD 化学位移变化发现: $\Delta\delta_1$ 和 $\Delta\delta_2$ 中 H-5 位移差和 H-6 位移差比 H-3 的位移差大很多,表明 BATPPH₂ 和 BATPPZn 都可能是通过窄

端进入环糊精的空腔^[9],并形成了包结物。

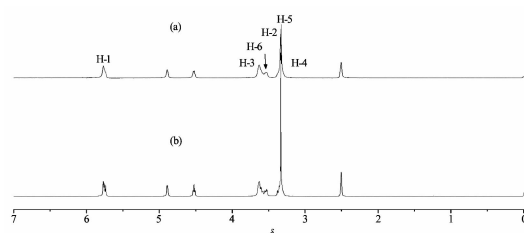


图 10 BATPPH₂- γ -CD 超分子体系的 ¹H NMR 谱图

Fig.10 ¹H NMR spectra (400 MHz, CD₃SOCD₃) of (a) γ -CD, (b) BATPPH₂- γ -CD

表 2 BATPPH₂- γ -CD 与 BATPPZn- γ -CD 超分子体系的 ¹H NMR 化学位移值

Table 2 Chemical shifts (δ : ppm) of γ -CD and the supramolecular system (BATPPH₂- γ -CD and BATPPZn- γ -CD complex)

	H-1	H-2	H-3	H-4	H-5	H-6
γ -CD	5.768	3.372	3.629	3.255	3.334	3.531
BATPPH ₂ - γ -CD	5.772	3.378	3.630	3.266	3.344	3.526
$\Delta\delta_1$	0.004	0.006	0.001	0.011	0.010	0.005
BATPPZn- γ -CD	5.759	3.376	3.628	3.290	3.348	3.575
$\Delta\delta_2$	0.009	0.004	0.001	0.035	0.014	0.044

二维 NMR 谱也是确证卟啉-CD 超分子体系的立体结构的有效手段。为了深入考察包结化合物的结构,本文通过 NOESY 进一步确定了其结构(见图 11)。如图所示,主体-CD 的 H-5、H-6 与客体卟啉中苯甲酰亚胺基邻位 H 以及亚胺 H 有明显的 NOE 效应,表明 BATPPH₂ 通过窄端进入 γ -CD 空腔,形成了 1:1 的包结物。这与 ¹H NMR 谱测试结果一致。综上所述,可以推断 BATPPH₂、BATPPZn 与 γ -CD 超分子体系的结构如图 12 所示。

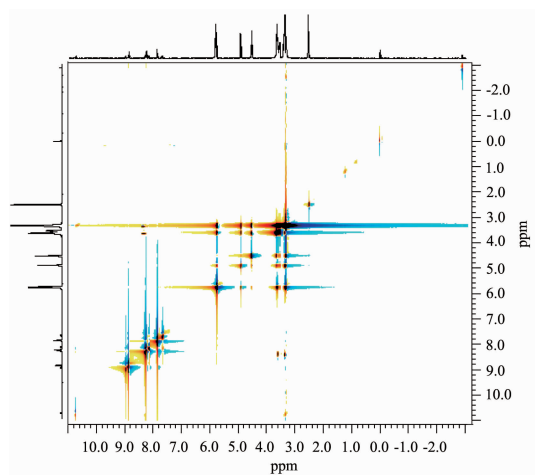


图 11 BATPPH₂- γ -CD 的 NOESY 谱图

Fig.11 2D-NOESY(400MHz, CD₃SOCD₃) of BATPPH₂- γ -CD complex

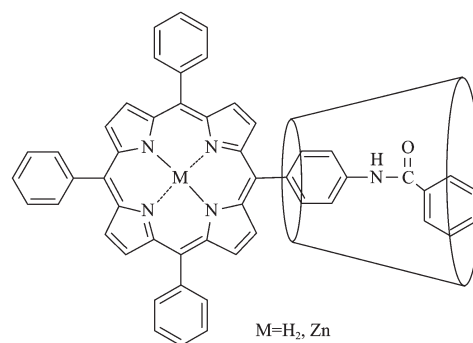


图 12 BATPPH₂- γ -CD 与 BATPPZn- γ -CD 包结物可能的结构

Fig.12 Proposed structure of the BATPPH₂- γ -CD and BATPPZn- γ -CD complex

3 结 论

本文设计合成了 5-(4-苯甲酰亚胺基苯基)-10,15,20-三苯基卟啉 (BATPPH₂) 及其锌配合物 (BATPPZn),并通过多种手段确认化合物的结构。以荧光光谱法、紫外可见分光光度法和 NMR 法分别研究了 BATPPH₂ 和 BATPPZn 与不同环糊精相互作用形成的超分子体系。荧光光谱法、紫外可见分光光度法的测试结果证明了包结的形成,利用双倒数曲线法计算了 BATPPH₂-CD 和 BATPPZn-CD 超分子体系的包结比和包结常数。其中 BATPPH₂ 和

BATPPZn 与 γ -CD 的包结常数($K_{1\gamma\text{-CD}}, K_{2\gamma\text{-CD}}$)最大,表现出最强的包结能力。表明 BATPPH₂ 和 BATPPZn 尺寸、几何形状与 γ -CD 的空腔尺寸和性质更为匹配。通过对比研究 BATPPH₂ 和 BATPPZn 与相同环糊精的包结行为, BATPPZn-CDs 相对 BATPPH₂-CDs 包结常数有所降低 (如 $K_{1\gamma\text{-CD}}=7.20\times 10^5 > K_{2\gamma\text{-CD}}=4.11\times 10^4$), 证明 Zn^{2+} 的配位作用使包结物的稳定性降低; 最好的线性关系显示 BATPPZn-CDs 与 BATPPH₂-CDs 对应的包结比一致, 表明了 Zn^{2+} 对包结物的包结比并没有产生很大影响。

参考文献:

- [1] Sternberg E D, Dolphi D N, Bruckner C, et al. *Tetrahedron*, **1998**,**54**:4151-4202
- [2] Lammi R K, Ambroise A, Balasubramanian T, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**,**122**:7579-7591
- [3] Mirkin C A, Ratner M A. *Annu. Rev. Phys. Chem.*, **1992**,**43**: 719-754
- [4] Gregory V P, Shreve A P, Lindsey J S, et al. *J. Phys. Chem. B*, **1998**,**102**:4209-4216
- [5] Meunier B. *Chem. Rev.*, **1992**,**92**:1411-1456
- [6] Fukushima M, Tatsumi K. *Environ. Sci. Technol.*, **2005**,**39**: 9337-9342
- [7] Sessler J L, Cyr M J, Lynch V, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **1990**, **112**:2810-2813
- [8] SUN Er-Jun(孙二军), SHI Yu-Hua(师宇华), SHI Tong-Shun (师同顺), et al. *Chem. J. Chinese Universities (Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao)*, **2007**,**28**(7):1208-1213
- [9] Kong L H, Guo Y J, Pan J H, et al. *Spectrochim. Acta Part A*, **2007**,**66**:594-598
- [10] Hostetler J S, Hanson L H, Sevens D A, et al. *Antimicrobial Agents and Chemotherapy*, **1992**,**36**:477-480
- [11] Muller B W, Albers E. *J. Pharm. Sci.*, **1991**,**80**:599-604
- [12] Uekama K, Matsubara K, Abe K, et al. *J. Pharm. Sci.*, **1990**, **79**:244-248
- [13] CHEN Yong(陈湧), CHI Heng(迟恒), LIU Yu(刘育). *Acta Chim. Sin. (Huaxue Xuebao)*, **2008**,**66**(1):91-96
- [14] ZHAN Hai-Ying(詹海莺), LIU Hai-Yang(刘海洋), JIANG Huan-Feng(江焕峰), et al. *Sci. China, Series B: Chem. (Zhongguo Kexue B: Huaxue)*, **2009**,**39**(3):253-268
- [15] GUO Zhong-Xian(郭忠先), SHEN Han-Xi(沈含熙). *Chin. J. Anal. Chem. (Fenxi Huaxue)*, **1998**,**26**(2):226-233
- [16] Dick D L, Rao T S, Sukumaran D, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **1992**,**114**:2664-2669
- [17] Josep M R, Anton F J, Maria L V, et al. *Tetrahedron*, **1995**,**51**:3705-3712
- [18] Kano K, Kitagishi H. *Artif. Organs*, **2009**,**33**:177-182
- [19] Kralova J, Kral V, Kral A, et al. *J. Med. Chem.*, **2010**,**53**: 128-138
- [20] Liu Y, Liang P, Chen Y, et al. *Macromolecules*, **2005**,**38**: 9095-9099
- [21] Kano K, Kitagishi H, Dagallier C, et al. *Inorg. Chem.*, **2006**, **45**:4448-4460
- [22] Liu Y, Ke C F, Zhang H Y, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, **130**:600-605
- [23] HU Yu(胡羽), ZHAO Hong-Bin(赵鸿斌), NING Jing-Heng (宁静恒), et al. *Acta Chim. Sin. (Huaxue Xuebao)*, **2008**,**66** (21):2391-2396
- [24] Collman J P, Gagne R R, Reed C A, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **1975**,**97**:1427-1430
- [25] Krupke W J, Chamberlin T A, Kochanny M, et al. *J. Org. Chem.*, **1989**,**54**(11):2753-2756
- [26] Sun E J, Shi Y H, Zhang P, et al. *J. Mol. Struct.*, **2008**,**889**: 28-34
- [27] XU Lan-Lan(许兰兰), ZHAO Hong-Bin(赵鸿斌), XU Yong-Jun (徐勇军), et al. *Acta Chim. Sin. (Huaxue Xuebao)*, **2008**,**66**(10):1228-1234
- [28] LI Xiao-Xiang(李小香), WANG Jun-Wen(王君文), GUO Yu-Jing(郭玉晶), et al. *Chin. J. Anal. Lab. (Fenxi Shiyanshi)*, **2006**,**25**(10):19-23
- [29] KONG Ling-Hong(孔令宏), GUO Yu-Jing(郭玉晶), PAN Jing-Hao (潘景浩), et al. *Chin. J. Anal. Chem. (Fenxi Huaxue)*, **2007**,**35**(4):537-540
- [30] Hamai S, Koshiyama T. *Spectrochim. Acta Part A*, **2001**,**57**: 985-992
- [31] Catena G C, Bright F V. *Anal. Chem.*, **1989**,**61**:905-909
- [32] Shuang S M, Guo S Y, Pan J H, et al. *Anal. Lett.*, **1998**,**31**: 1357-1366
- [33] Nishiyabu R, Kano K. *Eur. J. Org. Chem.*, **2004**:4985-4988