

溶剂影响锌铜卟啉的光物理性质

李晔

北京科技大学应用科学学院化学系, 北京 100083

E-mail: liye@sas.ustb.edu.cn

2008-04-11 收稿, 2008-08-05 接受

国家自然科学基金(批准号: 20873005)、北京市自然科学基金(批准号: 2083028)、教育部留学回国人员科研启动基金和北京科技大学 422 基金资助项目

摘要 用稳态和时间分辨光谱对四苯基卟啉、四甲基苯基卟啉、邻二氯苯基卟啉的锌、铜的络合物进行了表征。铜邻二氯苯基卟啉在极性溶剂中吸收光谱蓝移, 并且产生一个新的电荷转移(CT)态的吸收带。CT 态的荧光发射位于 650 nm, 荧光寿命为 8.4 ns。反常荧光产生的原因是按照 Marcus 电子转移理论, 极性溶剂有利于增加溶剂外部重组能, 从而降低电子转移过程的活化能。此外, 邻二氯苯基铜卟啉中的卤素原子的存在产生重原子效应, 从而增加了其三线态的寿命。导致其三线态向 CT 态跃迁的几率变大。其他的影响因素如氢键、极性、轴配位的影响等因素被排除。

关键词
金属卟啉
荧光
电子转移
极性

卟啉和金属卟啉衍生物在自然界和生物体中广泛存在, 如植物中的叶绿素亦称镁卟啉是重要的捕光天线色素。由于金属卟啉在植物体系光合作用中的重要性, 它们的光物理性质一直被广泛地研究^[1,2]。金属卟啉的光物理性质随着中心配位的离子和环周围取代基团的不同而显示出很大的差异。含有顺磁性的金属离子的卟啉, 如: 锌卟啉、镁卟啉, 它们的第一激发单线态 S_1 态(π, π^*)是正常的, 有很强的荧光发射^[3]。除了锌、镁以外, 其他的第一过渡系金属卟啉一般存在电子转移(CT)态和 4T_1 态。例如, 三价的铁、三价的铬和二价的锰金属离子与四吡咯环的相互作用而产生电子转移吸收带^[4]。但是, 对于第一过渡系的铜卟啉在可见和紫外区域一般没有电子转移吸收带。此外, 众多研究表明电子转移过渡态敏感于分子构型、轴配位、溶剂极性^[5], 最终可能导致金属卟啉的光物理性质发生改变。因此考察外部环境对卟啉光物理性质的影响有重要的意义。本文中, 通过稳态和时间分辨光谱对四苯基卟啉锌(ZnTPP)、四-2, 4, 6-三甲基苯基卟啉锌(ZnTMP)、四-邻二氯苯基卟啉锌(ZnTPPCl₂)、四苯基卟啉铜(CuTPP)、四-2, 4, 6-三甲基苯基卟啉铜(CuTMP)、四-邻二氯苯基卟啉铜(CuTPPCl₂)的光物理性质进行了研究。重点分析了溶剂极性对激发态的影响, 并对轴配位、聚集体、氢键

等影响因素进行了讨论。结果表明, CuTPPCl₂ 在强极性溶剂中可以存在电子转移过渡态(CT 态), 并且具有荧光发射, 荧光寿命为 8.4 ns。在极性溶剂中, ZnTPPCl₂, CuTPPCl₂ 不会形成聚集体。电子转移过渡态的产生是因为极性环境有利于增加溶剂外部重组能, 从而降低电子转移过程的活化能。而 CuTPP, CuTMP 在极性溶剂中不存在荧光发射和 CT 态, 这可能归因于它们与 CuTPPCl₂ 结构上的差异。

1 实验

() 材料。二氢四-邻二氯苯基卟啉、二氢四苯基卟啉、二氢四-2, 4, 6-三甲基苯基卟啉(低含量二氢卟吩)购于 Frontier Scientific 公司。四苯基卟啉锌(纯度 99.5%, Alfa Aesar)、LH-20 型葡聚糖凝胶(Fluka BioChemika)、二氯甲烷(分析纯)、甲醇(光谱纯)乙酸铜和乙酸锌均从 Aldrich 化学试剂公司购买。卟啉锌和卟啉铜的制备按照 Adler 等人^[6]报道的方法完成。合成过程产生的含氯不纯物先通过 2,3-二氯-5,6-二氰对苯醌(DDQ)氧化以后, 然后通过葡聚糖凝胶柱层析除去 DDQ 和不纯物^[7], 分离过程中以二氯甲烷作为流动相。

() 方法。紫外可见光谱通过 Cary 500 型(美国 Varian 公司)紫外-可见光谱仪测定。荧光发射光谱

通过 F4500 型(日本 Hatachi 公司)荧光光谱仪检测. 测定过程中样品的吸光度通过溶剂稀释调节到 0.20~0.25, 以保证光谱测量过程中不被样品自吸收所干扰. 样品测定前通过多次的冷冻-抽真空的循环过程除去溶液中的氧气. 确定未知卟啉的量子产量时, 首先确定其吸光度和荧光发射的峰面积. 再和已知量子产量的卟啉的吸光度和荧光发射的峰面积比较后, 校正溶剂的折射率, 根据已报道的公式计算得到^[8]. 荧光寿命通过采用锁模掺钛蓝宝石(Ti-sapphire)激光器飞秒脉冲激发光源, 基于时间相关单光子计数(TCSPC)原理测定荧光衰减^[9]. 实验中未测定量子产量小于 10^{-5} 的卟啉, 原因是寿命小于 25 ps, 超出了使用仪器的检测范围.

2 结果与讨论

图 1 给出了实验中使用的 6 种卟啉锌和卟啉铜分子结构图. 表 1 给出了金属卟啉在二氯甲烷中的光物理数据. 表 1 中, 对于锌卟啉, Zn TPP 和 Zn TMP 的光物理数据几乎相同. 这说明甲基化并不影响激发态的性质, 然而 ZnTPPCL₈ 的量子产率和荧光强度

都表现出明显的下降. 和 ZnTPP 相比较, 荧光寿命从 1.78 ns 降到了 0.33 ns, 这可以归结于 4 个苯环上 8 个氯原子取代以后的重原子效应^[10]. 对于卟啉铜, 一般认为由于铜离子是未成对的, 孤对电子容易跟四吡咯环的三线态 2T_1 相互作用. 从而形成更稳定的含有 3 个孤对电子三线态(4T_1).

具体说由卟啉铜第一激发单线态 2S_1 通过系间穿越可以产生第一激发三线态 2T_1 , 2T_1 经过自旋转化可以形成更低的能级 4T_1 态, 2T_1 和 4T_1 都可以通过辐射或者非辐射的跃迁回到基态. 其中 $^4T_1 \rightarrow ^2S_0$ 跃迁对应一个自旋禁阻磷光发射, 而 $^2S_1 \rightarrow ^2S_0$ 对应的荧光发射一般是检测不到的.

CuTPPCL₈ 和 CuTPP, CuTMP 相比较, 磷光寿命有很大的增加. 这可以解释为四苯基卟啉铜在邻位取代了卤素原子以后有利于提高 $^2S_1 \rightarrow ^2T_1$ 的跃迁几率, 从而可以使得其磷光寿命有很大的增加^[11]. 此外 CuTPPCL₈ 的激发态性质还依赖于溶剂的极性. 图 2 给出了 CuTPPCL₈ 在二氯甲烷中和甲醇中的吸收光谱. 图 2 中, CuTPPCL₈ 的 Soret 吸收带和 Q 吸收带在极性

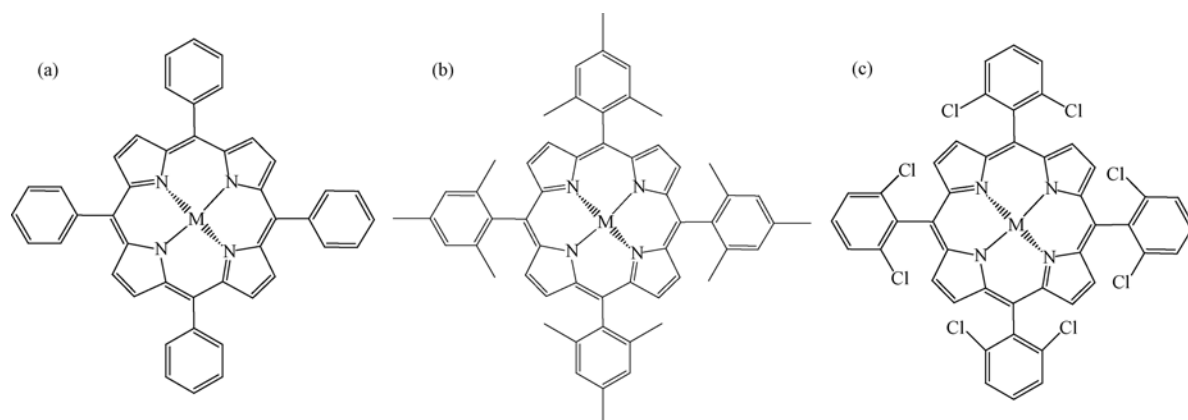


图 1 卟啉锌和卟啉铜的分子结构图

(a) Metal meso-tetraphenylporphine, M= Zn^{2+} (ZnTPP), Cu^{2+} (CuTPP); (b) metal meso-tetra(2,4,6-trimethylphenyl)porphine, M= Zn^{2+} (ZnTMP), Cu^{2+} (CuTMP); (c) metal meso-tetra(o-dichlorophenyl)porphine, M = Zn^{2+} (ZnTPPCL₈), Cu^{2+} (CuTPPCL₈)

表 1 室温下金属卟啉在二氯甲烷中的光物理数据

化合物	Soret 带吸收值 λ_{max}/nm ($\log \epsilon/L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$)	Q 带吸收值 λ_{max}/nm ($\log \epsilon/L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$)	发射波长 λ_{max}/nm	寿命/ns
ZnTPP	420(5.74)	552 (4.60), 587	603	1.78 ^{a)}
ZnTMP	423(5.78)	547 (4.81), 585	605	2.22 ^{a)}
ZnTPPCL ₈	421(5.61)	549 (4.32), 587	647	0.33 ^{a)}
CuTPP	414(5.66)	538 (4.28), 574	805 ^{b)}	40 ^{b)}
CuTMP	415(5.63)	540 (4.36), 575	775 ^{b)}	32 ^{b)}
CuTPPCL ₈	415(5.90)	541 (4.26), 576	756 ^{b)}	300 ^{b)}

a) 荧光发射寿命; b) 磷光发射寿命

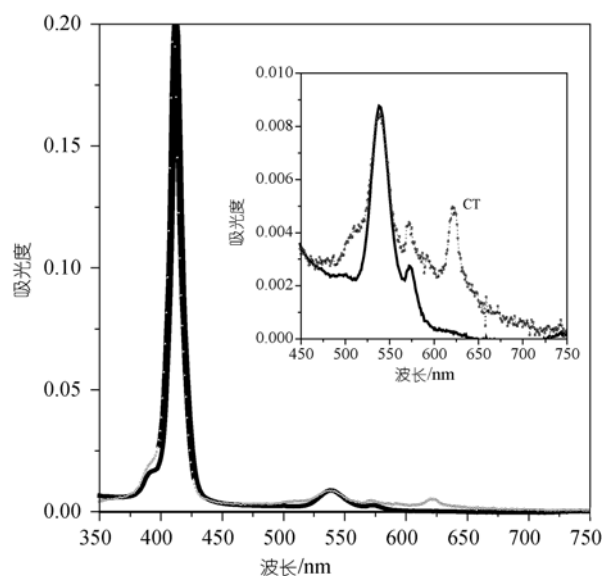


图 2 CuTPPCL_8 在二氯甲烷(实线)中和甲醇(虚线)中的吸收光谱

插图是 CuTPPCL_8 分别在二氯甲烷(实线)中和甲醇(虚线)中的 Q 吸收带的放大吸收光谱

溶剂甲醇中与在非极性溶剂二氯甲烷中比较, 产生了 5 nm 的蓝移, 并且, 在 622 nm 产生一个新的吸收带——CT 带. 研究表明, 金属卟啉的电荷转移过渡态是由于电子在四吡咯环和配位金属离子的分子轨道之间重新分配而产生. 产生的 CT 可以归属为(d,

π^*)CT 激发态或者(π , d) CT 激发态. 前者是 Cu 的 $d_{x^2-y^2}$ 轨道上的电子向四吡咯环的 $e_g(\pi^*)$ LUMO 轨道转移. 而后者是四吡咯环的 HOMO 向 $d_{x^2-y^2}$ 的电子转移.

图 3 中给出了 CuTPPCL_8 在二氯甲烷中和甲醇中的荧光发射光谱. 虽然在二氯甲烷中 CuTPPCL_8 的荧光发射检测不到. 但是 CuTPPCL_8 在甲醇中确存在明显的荧光发射, 最大发射峰位于 650 nm.

CuTPPCL_8 在其他溶剂中的光物理性质被列于表 2. CuTPPCL_8 在其他的强极性溶剂 CH_3CN 和 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 中同样具有荧光, 并且荧光寿命也几乎一样. 在

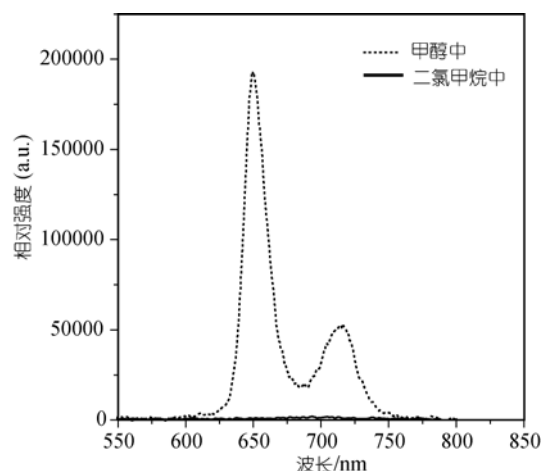


图 3 CuTPPCL_8 在二氯甲烷中和甲醇中的荧光发射光谱

表 2 室温下不同溶剂中金属卟啉的光物理数据

化合物	溶剂	介电常数	荧光量子产率	寿命/ns
ZnTPP	二氯甲烷	8.93	3.30×10^{-2}	1.7
	甲醇	32.70	3.41×10^{-2}	1.8
	乙醚	37.5	2.82×10^{-2}	1.3
CuTPP	甲醇	32.70	$< 1 \times 10^{-5}$	—
	二氯甲烷	8.93	$< 1 \times 10^{-5}$	估计 < 6 ps
ZnTMP	甲醇	32.70	3.51×10^{-2}	2.2
	二氯甲烷	8.93	3.61×10^{-2}	2.3
CuTMP	甲醇	32.70	$< 1.0 \times 10^{-5}$	—
	二氯甲烷	8.93	$< 1.0 \times 10^{-5}$	—
ZnTPPCL ₈	甲醇	32.70	3.34×10^{-3}	0.31
	二氯甲烷	8.93	3.35×10^{-3}	0.32
CuTPPCL ₈	甲醇	32.70	4.70×10^{-3}	8.4
	乙醇	24.58	1.49×10^{-3}	8.6
	乙醚	37.5	2.67×10^{-3}	8.3
	甲苯	2.379	$< 1.0 \times 10^{-5}$	—
	二氯甲烷	8.93	$< 1.0 \times 10^{-5}$	—
	氯仿	4.806	$< 1.0 \times 10^{-5}$	—
	吡啶	12.4	$< 1.0 \times 10^{-5}$	—
	苯	4.33	$< 1.0 \times 10^{-5}$	—

CH_3CN 和 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 中, CuTPPCL_8 的 Soret 带和 Q 带跟在极性溶剂甲醇中的吸收光谱一样产生 5 nm 的蓝移, 并且同样在 622 nm 附近产生一个新的电荷转移(CT)吸收带.

众多研究表明, 电子转移(CT)带容易在强极性溶剂中观测到, 因为按照 Marcus 电子转移理论, 极性溶剂有利于增加溶剂外部重组能, 从而降低电子转移过程的活化能. 所以有关电子转移的报道通常是在强极性溶剂中的, 而非极性溶剂中的很少^[12]. 尽管我们以前的研究表明 ZnTTP 可以在无水乙腈溶剂中形成亚稳定聚集体, 并在稀溶液中容易自发解聚^[13]. 本实验中所有测定的卟啉不可能存在聚集体, 因为所有的测定均在高度稀释的溶液中完成.

图 4 总结了激发态的衰减过程, CuTPPCL_8 从基态激发到 $^2\text{S}_1$ 以后, 首先经历一个快速系间穿越到 $^2\text{T}_1$, 然后弛豫到 CT 态(CT 态不能直接从 $^2\text{S}_1$ 态弛豫得到). 尽管 Yan 和 Holten^[14]报道了八乙基卟啉铜在甲基环己烷中存在 CT 态, 吸收位于 640 nm 和一个 10 ns 的荧光寿命. 在我们的实验中, 8.4 ns 的 CT 态仅仅在强极性溶剂中被观察到. 此外, 内部重原子效应也有利于稳定 CT 态, 因为这可以增加 $^2\text{T}_1$ 向 CT 态转化的几率.

CuTPPCL_8 在甲醇溶剂中根据时间相关单光子计数原理测定的荧光衰减曲线显示在图 5, 结果用单指数进行了拟合.

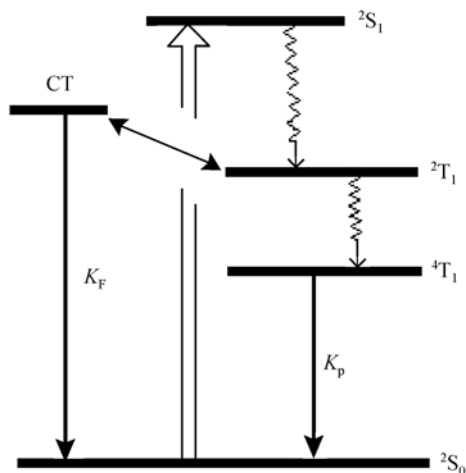


图 4 CuTPPCL_8 能级结构图和 CT 带的产生示意图

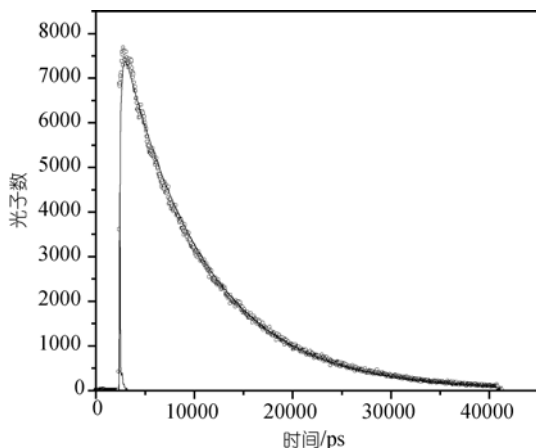


图 5 荧光衰减曲线

不论是不能进行轴配位的溶剂如氯仿、甲苯、苯, 还是可以轴配位的溶剂如吡啶、DMF 都没有检测到荧光发射或者 CT 吸收带. 这些结果与 CT 态仅仅在极性溶剂中才能被观察到的推论吻合.

此外, 8.4 ns 的寿命组分不是未进行螯合反应的二氢四-邻二氯苯基卟啉(H_2TPPCL_8). 因为测得的 H_2TPPCL_8 的寿命为 220 ps. 有报道表明氢键可以影响激发态能级的性质, 这会导致荧光光谱红移并增加荧光量子产率^[15]. 因此实验还进一步分析了氢键对 CuTPPCL_8 激发态能级和荧光性质的影响. 实验测定了 CuTPPCL_8 氘代甲醇中的荧光发射光谱. 结果表明, 相同浓度的样品在氘代甲醇中的荧光发射强度跟甲醇几乎一样.

3 结论

通过检测几个锌、铜卟啉在不同溶剂中的光物理性质, 结果表明, 四苯基卟啉铜在邻位取代了卤素原子以后有利于促进 $^2\text{S}_1 \rightarrow ^2\text{T}_1$ 的跃迁. 这使得磷光寿命有很大的增加. 邻二氯苯基卟啉铜的光物理性质依赖于溶剂的极性, 在非极性溶剂中, 光谱没有明显的变化. 邻二氯苯基卟啉铜在极性溶剂中吸收光谱蓝移, 并且产生一个新的 CT 带. CT 带的荧光发射位于 650 nm, 荧光寿命为 8.4 ns. 结果表明特殊结构的金属卟啉的光物理性质依赖于溶剂的极性, 研究铜卟啉光物理性质时, 外部环境的影响必须考虑.

参考文献

- White W I. Aggregation of porphyrins and metalloporphyrins. In: Dolphin D, ed. The Porphyrins. Vol V. Chapt 7. New York: Academic Press, 1979

- 2 Ishii K, Kobayashi N. The excited multiplet states of metalloporphyrins and metallophthalocyanines coordinated or linked to nitroxide radicals. *Coord Chem Rev*, 2000, 198(2): 231—250[doi]
- 3 Even U, Magen J, Jortner J, et al. Isolated ultracold porphyrins in supersonic expansions. I. Free-base tetraphenylporphyrin and zinc-tetraphenylporphyrin. *J Chem Phys*, 1982, 77(9): 4374—4383[doi]
- 4 Corwin A H. Interpretations of porphyrin spectra. *Ann N Y Acad Sci*, 1973, 206: 201—209[doi]
- 5 Harmon H J. Specific visible spectral changes induced by guanine binding to cyt-osine-derivatized porphyrin. *J Porphyr Phthalocya*, 2002, 6(1): 73—77
- 6 Harriman A. Luminescence of porphyrins and metalloporphyrins. *J Chem Soc Faraday*, 1981, 77: 369—377[doi]
- 7 Barnett G H, Hudson M F, Smith K M. Concerning meso-tetraphenylporphyrin purification. *J Chem Soc Perkin Transactions*, 1975, 1: 1401—1403
- 8 Harada A, Yamaguchi H, Okamoto K, et al. Control of photoinduced electron transfer from zinc-porphyrin to methyl viologen by supramolecular formation between monoclonal antibody and zinc-porphyrin. *Photochem Photobiol*, 1999, 70(3): 298—302[doi]
- 9 He X, Xia G, Zhou, Y, et al. Comparative study of photophysical properties of isomeric tetrapyrrolyl-and tetra-(N-hexadecylpyridiniumyl) porphyrins. *Spectro Acta A*, 1999, 55(4): 873—880[doi]
- 10 Azenha E G, Serra A C, Pineiro M. Heavy-atom effects on metalloporphyrins and polyhalogenated porphyrins. *Chem Phys*, 2002, 280(1-2): 177—190[doi]
- 11 张慧娟, 冯娟, 孙照勇, 等. 苯环上氯原子的不同取代位置对四苯基锌卟啉-酪氨酸光物理性质的影响. *高等学校化学学报*, 2003, 24(4): 2069—2072
- 12 Marcus R A. Electron transfer and tunneling in chemical and biological systems. In: Gerischer H, Katz H, eds. *Light-induced Charge Separation in Biology and Chemistry*. Berlin: Verlag Chemie, 1979. 15—43
- 13 Li Y, Steer R P. Kinetics of disaggregation of a non-covalent zinc tetraphenylporphyrin dimer in solution. *Chem Phys Lett*, 2003, 373: 94—99[doi]
- 14 Yan X, Holten D. Effects of temperature and solvent on excited-state deactivation of copper(II) octaethyl-and tetraphenylporphyrin: Relaxation via a ring-to-metal charge-transfer excited state. *J Phys Chem*, 1988, 92(21): 5982—5986 [doi]
- 15 Yamashita K, Imahashi S. Photophysics of 2,6-bis(4'-diethylaminobenzylidene)-cyclopentanone in a polymer matrix containing carboxyl groups. *J Photochem Photo A*, 2000, 135(2-3): 135—139[doi]

· 书 讯 ·

《实用电子磁共振波谱学》

作者：徐元植

出版：科学出版社 2008 年 1 月

定价：98 元

ISBN: 978-7-03-02021-16

本书主要论述电子磁共振波谱学的基本原理和实际应用。在论述基本原理的同时着重引导读者学会如何“解谱”。除在书中穿插一些应用实例外，还专门用 5 章的篇幅介绍了电子磁共振在相关领域中应用，概述了过渡金属离子及其配合物的电子磁共振波谱、固体催化剂及其催化体系中的电子磁共振波谱、电子磁共振在医学和生物学中的应用、便携式电子磁共振谱仪及其开发应用等内容。

本书适合高等院校非物理专业的电子磁共振波谱领域的科研工作者阅读，也可作为高等院校相关专业的研究生教材。

