光谱法研究硝基苯基卟啉锌与咪唑类的轴向配位反应

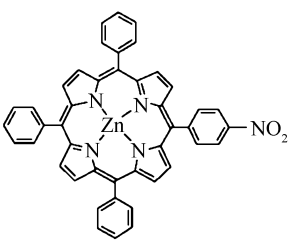
王树军
（廊坊师范学院化学与材料科学学院　廊坊 065000）

摘　要　采用紫外-可见光谱滴定法和荧光光谱法，考察了 5-对硝基苯基-10,15,20-三苯基锌卟啉和 5-邻硝基苯基-10,15,20-三苯基锌卟啉与 3 种咪唑类客体小分子进行轴向配位反应的光谱性质，并探讨取代基团在不同位置时的锌卟啉及具有不同结构特点的客体对该类轴配反应进行的影响。实验结果表明，2 种锌卟啉与咪唑类客体之间的轴配反应是按摩尔比 1∶1 进行，轴配反应的平衡常数均按 K(2-MeIm) > K(*N*-MeIm) > K(Im) 顺序依次减弱，其中 5-邻硝基苯基-10,15,20-三苯基锌卟啉与 2-甲基咪唑间的轴配反应有最大的平衡常数 5.85×10^5 L/mol。轴配反应的平衡常数均随温度的升高而降低，温度升高不利于平衡反应的进行。热力学参数表明，这类反应的驱动力是焓驱动，是自发进行的配位反应。随客体浓度的增加，5-对硝基苯基-10,15,20-三苯基锌卟啉（荧光峰位：592.9、634.2 nm）与咪唑类客体的轴配体系具有荧光增强的效应，5-邻硝基苯基-10,15,20-三苯基锌卟啉（荧光峰位：583.6、629.8 nm）与咪唑类客体的轴配体系具有荧光猝灭的效应。轴配体系的荧光效应是由锌卟啉中硝基基团的位置所决定的，而与客体的结构特点无关。

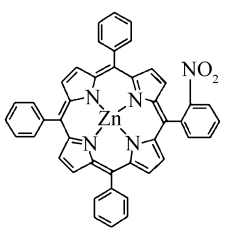
关键词　硝基苯基锌卟啉，咪唑类客体，轴向配位反应，热力学性质，荧光光谱
中图分类号：O621.24 O621.2　　文献标识码：A　　文章编号：1000-0518(2010)06-0721-06
DOI：10.3724/SP.J.1095.2010.90536

金属卟啉的轴向配位现象广泛存在于高等植物的光合作用体系中，金属卟啉类配合物中的叶绿素是植物大分子的核心部分，参与了植物光合作用的一系列重要过程。因此，多年来人们一直利用人工合成的金属卟啉配合物来模拟叶绿素生物大分子的功能[1~4]，如：钌卟啉、锌卟啉、钴卟啉等，但研究大多集中在金属卟啉配合物分子内含有的发色团与嵌入卟啉环中金属离子之间所发生的电子转移和能量传递过程[5~10]。

本文通过紫外-可见光谱滴定法和荧光光谱法分别考察了 5-对硝基苯基-10,15,20-三苯基锌卟啉（*p*-NO_2ZnTPP）、5-邻硝基苯基-10,15,20-三苯基锌卟啉（*o*-NO_2ZnTPP）与咪唑及其衍生物（结构如 Scheme 1 和 Scheme 2 所示）之间进行轴向配位反应的热力学性质和荧光光谱性质，测定了锌卟啉与咪唑类客体之间进行轴向配位反应的平衡常数和热力学参数，由此确定锌卟啉及客体结构对该类轴配反应过程的影响，为进一步理解卟啉衍生物在生物体系中所发挥的重要功能提供一些参考数据。



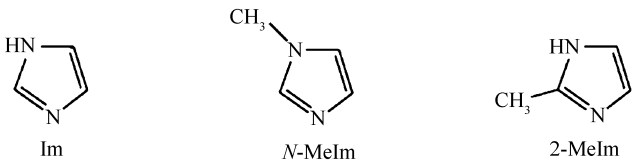
p-NO_2ZnTPP



o-NO_2ZnTPP

Scheme 1　Structure of Zn porphyrins

2009-08-18 收稿，2009-11-09 修回
河北省自然科学基金（B2010001803）、廊坊师范学院科学研究项目重点专项基金（LSZZ200903）资助项目
通讯联系人：王树军，男，博士，副教授；E-mail：d022036@mail.nankai.edu.cn；研究方向：手性化合物的合成及分子识别



Scheme 2 Structure of imidazole derivatives

1 实验部分

1.1 仪器和试剂

Shimadzu-2550 型紫外-可见分光光谱仪(日本岛津公司);WGY-10 型荧光光谱仪(天津港东科技发展有限公司);Perkin-Elemer 240 型元素分析仪(美国),数据用 Origin 处理。溶剂二氯甲烷经干燥、重蒸后使用。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。*p*-NO_2ZnTPP和*o*-NO_2ZnTPP 按文献[11]方法合成,二者均为紫红色固体。*p*-NO_2ZnTPP,$C_{44}H_{27}N_5O_2Zn$ 元素分析实测值(计算值)/%:C 73.45(73.13),H 3.94(3.74),N 9.51(9.70);*o*-NO_2ZnTPP,$C_{44}H_{27}N_5O_2Zn$ 元素分析实测值(计算值)/%:C 72.94(73.13),H 4.01(3.74),N 9.43(9.70)。

1.2 实验方法

1.2.1 紫外-可见光谱的测定 以二氯甲烷为溶剂,配制浓度均为 2.0 μmol/L 的 *p*-NO_2ZnTPP 和 *o*-NO_2ZnTPP溶液,客体的浓度范围为 0.4 ~ 200 μmol/L。在不同温度下,测定平衡常数时所用每组溶液个数≥8,避光、放置,待反应体系达到平衡后,在配有超级恒温槽的紫外-可见分光光谱仪上,定温测定锌卟啉 Soret 带随客体浓度变化的平衡吸光度值。

1.2.2 荧光光谱的测定 以二氯甲烷为溶剂,配制浓度均为 2 μmol/L 的 *p*-NO_2ZnTPP 和 *o*-NO_2ZnTPP 溶液,客体的浓度范围为 5 ~ 600 μmol/L。荧光光谱测试条件参照文献[12]方法,室温,样品池为 1 cm × 1 cm × 4 cm 石英池,激发狭缝 10 nm,发射狭缝 10 nm,激发波长 424 nm,负高压 170 V,扫描范围 475 ~ 750 nm。

1.3 计算方法

配位数 n、标准平衡常数 K^θ 及热力学参数 $\Delta_rH_m^\theta$、$\Delta_rS_m^\theta$ 采用文献[13]方法计算:利用公式 $\ln[(A_0-A_e)/(A_e-A_\infty)]=\ln K^\theta+n\ln c_L$,以 $\ln[(A_0-A_e)/(A_e-A_\infty)]$ 对 $\ln c_L$ 作线性回归,求出客体的配位数 n 和标准平衡常数 K^θ,式中,A_0 为浓度 2 μmol/L 时的锌卟啉吸光度值,A_e 为客体浓度为 c_L 时轴配体系的吸光度值,A_∞ 代表客体浓度为锌卟啉浓度无穷大倍数时的轴配体系吸光度值。

由 van't Hoff 方程 $\ln K^\theta=-\Delta_rH_m^\theta/RT+\Delta_rS_m^\theta/R$,以不同温度下反应体系 $\ln K^\theta$ 对 $1/T$ 作线性回归,求出反应的熵变 $\Delta_rS_m^\theta$ 和焓变 $\Delta_rH_m^\theta$。

2 结果与讨论

2.1 UV-Vis 光谱的测定

图 1 为客体 2-甲基咪唑和 *N*-甲基咪唑的紫外可见吸收光谱(ε 值分别为 5605 和 11790)图。从图中可以看出,吸收峰分别处于 225.0 和 227.0 nm。图 2*A* 和图 2*B* 分别是不同浓度的客体 2-甲基咪唑、*N*-甲基咪唑滴定浓度为 2.0 μmol/L 的 *p*-NO_2ZnTPP、*o*-NO_2ZnTPP 所形成轴配体系时的光谱变化曲线。图 2*A* 谱线 *a* 为*p*-NO_2ZnTPP在 Soret 谱带(419.1 nm)处的吸收光谱;用不同浓度的 2-甲基咪唑滴定一定浓度的*p*-NO_2ZnTPP溶液时,所形成的吸收谱带与图 1 中 2-甲基咪唑的吸收谱带相比发生了较大程度的位移,说明二者之间发生了轴向配位反应,并且随着加入 2-甲基咪唑浓度的不断增加,*p*-NO_2ZnTPP在 Soret 谱带处的吸光度值不断减小,表明 *p*-NO_2ZnTPP 在逐渐消耗;同时,吸收谱带向长波长处不断的移动,产物的分子谱带强度不断地增加,在 424.3 nm 处产生一个清晰的等吸光点,此时轴配体系中 *p*-NO_2ZnTPP

和所形成的轴配物具有了相同的吸光度值。整个吸收曲线的变化趋势体现了p-NO_2ZnTPP与 2-甲基咪唑之间进行了轴配反应,且随着加入2-甲基咪唑浓度的不断增加所形成轴配物的浓度也在不断的增加。根据 Gouterman 的四轨道模型[14],卟啉分子 Soret 带是由 $a_{1u}(\pi)$-$e_g^*(\pi)$跃迁产生,归属于卟啉 π-π^*跃迁的第二电子激发态。当锌卟啉与客体分子进行配位反应时,由于这些亲核性较强客体的引入,客体电荷通过 Zn^{2+} 转移到卟啉环上,使得卟啉环上电子密度增大,$a_{1u}(\pi)$轨道能量增加,与$e_g^*(\pi)$间的能量差减小,激发能降低,从而造成 Soret 带的红移。

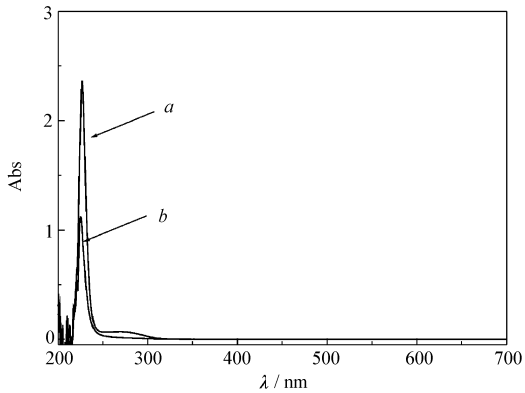


图 1　客体的紫外-可见吸收光谱

Fig. 1　UV-Vis spectra of guest

a. *N*-MeIm; *b*. 2-MeIm

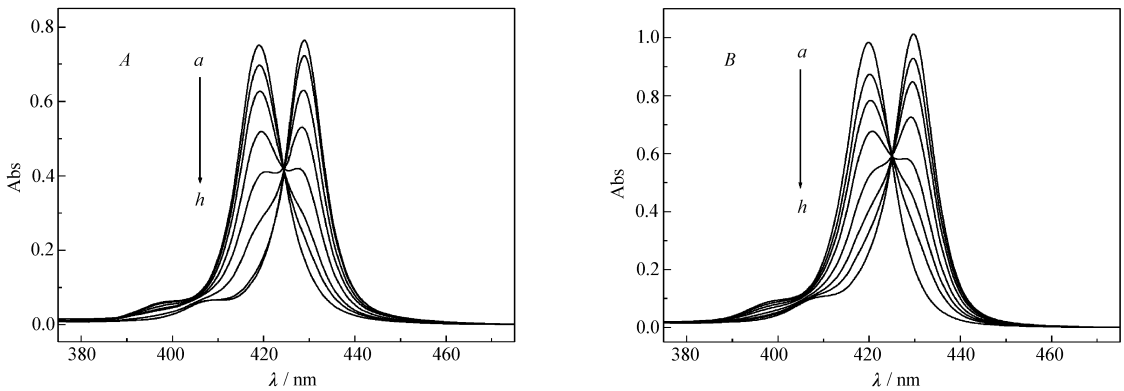


图 2　轴配体系的等吸光点图

Fig. 2　Curve of isosbestic point of the axial coordination reaction

A. p-NO_2ZnTPP-2-MeIm(t = 8 ℃); *B*. p-NO_2ZnTPP-*N*-MeIm(t = 13 ℃);

A:*a*. c(p-NO_2ZnTPP) = 2 μmol/L; c(2-MeIm)/(μmol·L^{-1}):*b*. 0.8; *c*. 2; *d*. 4; *e*. 8; *f*. 20; *g*. 100; *h*. 200;

B:*a*. c(p-NO_2ZnTPP) = 2 μmol/L; c(*N*-MeIm)/(μmol·L^{-1}):*b*. 0.8; *c*. 1.6; *d*. 4; *e*. 8; *f*. 16; *g*. 30; *h*. 80

2.2　配位数 *n* 值的测量

由表 1 结果可知,2 种锌卟啉与咪唑类配位反应在各个温度下测得的配位数 n 值均接近于 1。由此可知,此类配位反应是按摩尔比 1∶1 进行。

表 1　锌卟啉与咪唑类客体轴配反应的配位数 *n* 值及线性相关系数

Table 1　Values of axial coordination number(n) for reactions of Zn porphyrin with imidazole derivatives and linear correlation coefficient(r)

Zn porphyrin	Guest	Value of axial coordination number n(r)				
		3 ℃	8 ℃	13 ℃	18 ℃	$\bar{n}$
p-NO_2ZnTPP	2-MeIm	1.075(0.9997)	1.068(0.9995)	1.036(0.9992)	1.024(0.9994)	1.051
	N-MeIm	1.034(0.9994)	1.031(0.9990)	1.014(0.9995)	1.014(0.9994)	1.023
	Im	1.052(0.9989)	1.048(0.9992)	1.042(0.9980)	1.035(0.9996)	1.044
o-NO_2ZnTPP	2-MeIm	1.069(0.9992)	1.062(0.9982)	1.032(0.9996)	1.022(0.9988)	1.046
	N-MeIm	1.016(0.9996)	0.996(0.9981)	0.988(0.9989)	0.985(0.9983)	0.996
	Im	1.017(0.9996)	1.019(0.9996)	1.008(0.9995)	1.014(0.9999)	1.015

r is linear correlation coefficient.

2.3　平衡常数 K 的测定及影响因素

本文测量了 3、8、13、18 ℃共 4 个温度下 2 种锌卟啉与不同客体进行轴配反应的平衡常数,其数值列于表 2。

表 2 轴向配位反应的平衡常数和热力学参数

Table 2 Equilibrium constants and thermodynamic data of coordination reactions in $CHCl_2$

Zn porphyrin	Guest	Equilibrium constant $10^{-5}K$/(L·mol^{-1})				$\Delta_rH_m^\theta$/	$\Delta_rS_m^\theta$/	r
		3 ℃	8 ℃	13 ℃	18 ℃	(kJ·mol^{-1})	(J·K^{-1}·mol^{-1})	
p-NO_2ZnTPP	2-MeIm	4.47	2.88	1.89	1.26	−56.50	−96.53	1.0000
	N- MeIm	2.03	1.50	1.10	0.79	−41.78	−49.63	0.9993
	Im	1.56	1.17	0.84	0.65	−39.67	−44.27	0.9993
o-NO_2ZnTPP	2-MeIm	5.85	3.31	2.11	1.33	−65.35	−126.54	0.9991
	N-MeIm	3.48	2.43	1.68	1.14	−49.79	−74.20	0.9994
	Im	2.26	1.63	1.18	0.87	−42.74	−52.33	1.0000

r is linear correlation coefficient.

2.3.1 *锌卟啉与客体结构对轴配反应的影响* 由表 2 可知,(1)在 2 种锌卟啉中加入咪唑类客体后,不同温度下轴配体系的平衡常数均出现 K(2-MeIm) > K(*N*-MeIm) > K(Im)的顺序,表明客体配位于锌卟啉的能力按 2-MeIm > *N*-MeIm > Im 的顺序依次减弱。这是因为 2-甲基咪唑中因其配位 N 原子邻位甲基的供电子性,使其在进行配位反应时,其供电子效应要强于空间位阻效应,有利于配位反应的进行。而 *N*-甲基咪唑中,甲基处于配位氮原子的间位,虽无明显的空间位阻效应,但其供电子效应也相应减弱,所以出现了上述平衡常数的顺序;(2)比较 2 种锌卟啉,在 *o*-NO_2ZnTPP 中每个咪唑类客体的 K 值均大于在 *p*-NO_2ZnTPP 中的 K 值。考虑锌卟啉的结构特点,*o*-NO_2ZnTPP 中的硝基处于邻近卟啉大环的位置,*p*-NO_2ZnTPP 中的硝基处于卟啉大环的对位,强的吸电子诱导效应使得 *o*-NO_2ZnTPP 中硝基在一定程度上进一步降低了卟啉环的电子云密度,由此相应的增大了 Zn^{2+} 离子的正电性,所以 *o*-NO_2ZnTPP 的轴向配位能力增强,与咪唑类客体进行配位反应的平衡常数较大。由此可见,锌卟啉中硝基的位置和客体分子本身的结构特点共同影响了配位反应的发生。

2.3.2 *温度对配位反应的影响* 由表 2 可见,对于同一种咪唑类客体,与锌卟啉形成配合物的平衡常数随着温度的升高而逐渐减小,说明温度升高不利于轴配反应的进行。结合热力学参数数据(见表 2)可以看出,2 种锌卟啉分子进行配位反应的焓变和熵变均为负值,焓变是整个轴配过程的主要驱动力。

2.4 荧光光谱的测定

图 3*A* 为不同浓度的 2-MeIm 滴定浓度为 2 μmol/L 的 *o*-NO_2ZnTPP 时所形成轴配体系的荧光变化谱线图,图 3*A* 谱线 *i* 是客体 2-MeIm 浓度为 600 μmol/L 时的荧光光谱图。由图 3*A* 可见,1) *o*-NO_2ZnTPP 的 S_1 态荧光特征峰有 $Q(0,0)_{(583.6\ nm)}$ 和 $Q(0,1)_{(629.8\ nm)}$,这是由 $a_{2u}(\pi)$-$e_g^*(\pi)$ 跃迁产生;2)客体 2-甲基咪唑的荧光特征峰在 643.0 nm 处,且荧光强度很小;3)当不同浓度的 2-甲基咪唑滴定一定浓度的 *o*-NO_2ZnTPP溶液时,反应体系的荧光谱线与 2-甲基咪唑相比,荧光峰位和强度均发生了较大变化,说明 *o*-NO_2ZnTPP 与 2-甲基咪唑之间进行了轴向配位反应,并且随着加入客体 2-甲基咪唑浓度的不断增加,所形成轴配体系的荧光谱线与 *o*-NO_2ZnTPP 的荧光谱线相比呈现出不断降低的趋势,即产生了荧光猝灭效应。这是因为在配位反应前,客体 2-甲基咪唑中配位 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,使得卟啉环上的电子密度增大;由于*o*-NO_2ZnTPP 中具有强吸电子性的硝基处于卟啉环的邻位,使整个共轭体系的电子云分布更不均匀,分子的对称性降低,导致 S_1 态振动模式发生变化,荧光强度减弱,即发生荧光猝灭效应[15,16]。*o*-NO_2ZnTPP-咪唑和 *o*-NO_2ZnTPP-*N*-甲基咪唑轴配体系的荧光光谱也有相同的变化趋势。

图 3*B* 为不同浓度的 2-甲基咪唑滴定浓度为 2 μmol/L 的 *p*-NO_2ZnTPP 时所形成轴配体系的荧光变化谱线图。图中可见,*p*-NO_2ZnTPP 的 S_1 态荧光特征峰有 $Q(0,0)_{(592.9\ nm)}$ 和 $Q(0,1)_{(634.2\ nm)}$,与 2-甲基咪唑所形成轴配体系的荧光强度随着加入客体浓度的增加呈现不断升高的趋势,即产生了荧光增强效应。这是由于 *p*-NO_2ZnTPP 中具有强吸电子性的硝基基团处于卟啉环的对位,使卟啉环增大的电子云密度又趋于分散,卟啉环 π 电子共轭体系的对称性增强,故荧光强度增大。*p*-NO_2 ZnTPP-咪唑和 *p*-NO_2ZnTPP-*N*-甲基咪唑轴配体系的荧光光谱也有相同的变化趋势。

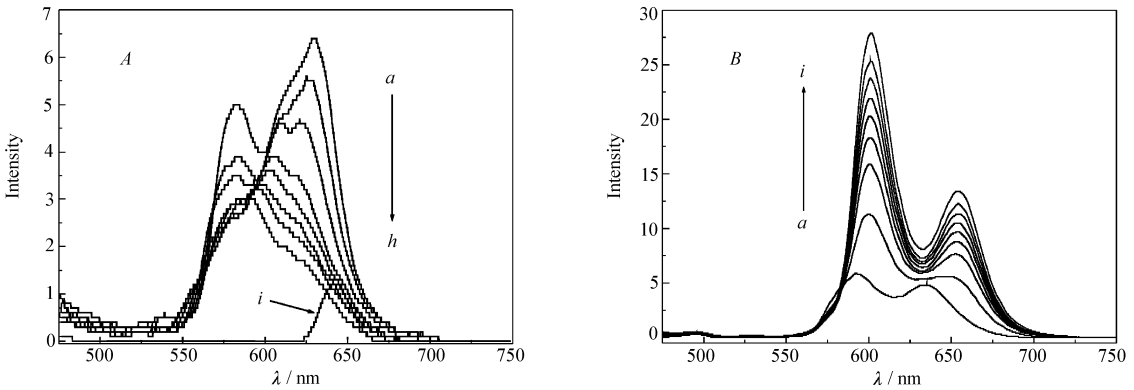


图 3　轴配体系的荧光光谱图

Fig. 3　Fluorescence spectra of the axial coordination reaction

A. *o*-NO_2ZnTPP-2-MeIm systems; *B*. *p*-NO_2ZnTPP-2-MeIm systems;

A: *a*. *co*-NO_2ZnTPP = 2 μmol/L; *c*(2-MeIm)/(μmol·L^{-1}): *b*. 5.0; *c*. 10.0; *d*. 20.0; *e*. 30.0; *f*. 40.0; *g*. 60.0; *h*. 80.0;

B. *a*. *c*(*p*-NO_2ZnTPP) = 2.0 μmol/L; *c*(2-MeIm)/(μmol·L^{-1}): *b*. 5.0; *c*. 10.0; *d*. 20.0; *e*. 40.0; *f*. 60.0; *g*. 200.0; *h*. 400.0; *i*. 600.0

上述结果表明,锌卟啉与咪唑类客体间所形成轴配体系荧光光谱的变化规律是由卟啉环中强吸电子基团—硝基的位置所决定的,与客体的分子结构特点无关。

参　考　文　献

1　Ferdinand C G, Coralie H R, Paulette P, Laurens D A S, Harry L A. *J Am Chem Soc*[J], 2007, **129**(44): 13370

2　Chen L X, Zhang X Y, Wasinger E C, Attenkofer K, Jenning G, Muresan A Z, Lindsey J S. *J Am Chem Soc*[J], 2007, **129**(31): 9616

3　Richard F K, Suk J L, Thea M W, Yasuyuki N, David M T, Atsuhiro O, Joseph T H, Michael R W. *J Am Chem Soc*[J], 2008, **130**(13): 4277

4　Ken H, Mamoru F, Akira S, Tetsuro M. *J Phys Chem A*[J], 2007, **111**(45): 11430

5　Raghu C, Atula S D S, Amy L S, Lawrence D S, Yasuyuki A, Osamu I, Francis D S. *J Phys Chem C*[J], 2007, **111**(19): 6947

6　Liang P, Zhang H Y, Yu Z L, Liu Y. *J Org Chem*[J], 2008, **73**(6): 2163

7　SUN Er-Jun(孙二军), WANG Dong(王栋), CHENG Xiu-Li(程秀利), SHI Yu-Hua(师宇华), SHI Tong-Shun(师同顺). *Chem J Chinese Univ*(高等学校化学学报)[J], 2007, **28**(7): 1208

8　Jane L, Ben B, Tony K, Joseph S, Maxwell J C, Villy S, Eva A. *J Phys Chem A*[J], 2007, **111**(42): 10589

9　Masatoshi K, Kogen A, Keiji O. *Org Lett*[J], 2007, **9**(8): 1509

10　GUO Xi-Ming(郭喜明), SHI Yu-Hua(师宇华), ZHANG Yi-Hua(张忆华), YU Lian-Xiang(于连香), SHI Tong-Shun(师同顺). *Chinese J Org Chem*(有机化学)[J], 2006, **26**(2): 247

11　WANG Shu-Jun(王树军). Doctoral Dissertation([博士学位论文]). Tianjin(天津): Department of Chemistry, Nankai University(南开大学化学系), 2005

12　LONG Li-Ping(龙立平), LI Wang-Ying(李旺英), LEI Cun-Xi(雷存喜), ZHONG Tong-Sheng(钟桐生). *Chinese Spectr Lab*(光谱实验室)[J], 2004, **21**(3): 595

13　WANG Shu-Jun(王树军), RUAN Wen-Juan(阮文娟), LUO Dai-Bing(罗代兵), ZHU Zhi-Ang(朱志昂). *Acta Chim Sin*(化学学报)[J], 2004, **62**(21): 2165

14　Hisanobu O, Tadashi M. *Acc Chem Res*[J], 1998, **31**: 81

15　FENG Juan(冯娟), ZHANG Hui-Juan(张慧娟), XIANG Jun-Feng(向俊锋), AI Xi-Cheng(艾希成), ZHANG Xing-Kang(张兴康), XU Guang-Zhi(徐广智), ZHANG Jian-Ping(张建平). *Sci China*(*Series B*)(中国科学 B 辑)[J], 2003, **33**(1): 8

16　JIANG Yue-Shun(姜月顺). LI Tie-Jin(李铁津)Chief-Edr(主编). Photochemistry(光化学)[M], Chapt. 1(第 1 章). Beijing(北京): Chemical Industry Press(化学工业出版社), 2005

Axial Coordination Reaction Between Nitryl Phenyl Zn Porphyrin and Imidazole Derivatives Studied by Spectroscopic Method

WANG Shu-Jun

(*School of Chemistry & Material*, *Langfang Teachers College*, *Langfang* 065000)

Abstract The spectroscopic properties of coordination reactions between two Zn prophyrin [5-(*p*-nitrylphenyl)-10,15,20-triphenyl Zn porphyrin and 5-(*o*-nitrylphenyl)-10,15,20-triphenyl Zn porphyrin] and three imidazole(Im) derivatives were studied by means of UV-Vis spectroscopy titrations and fluorescence spectroscopy. The axial coordination reactions were related to different positions of substituent group in Zn prophyrin and the structure of guest. The results show: the axial coordination reaction was carried out in a molar ratio of 1∶1, the association constants decreased in the order of K(2-MeIm) > K(*N*-MeIm) > K(Im), in which the maximum association constant was 5.85×10^5 L/mol between 5-(*o*-nitrylphenyl)-10,15,20-triphenyl Zn porphyrin and 2-MeIm; the association constant would decrease with increasing temperature, which was a disadvantage factor for the reaction; the thermodynamic parameters revealed that the driving force was the change of enthalpy and the reaction was spontaneous; the intensity of fluorescence increased in the system of axial coordination reaction of 5-(*p*-nitrylphenyl)-10,15,20-triphenyl Zn porphyrin (fluorescence peak:592.9 nm, 634.2 nm) with increasing the guest concentration, and the fluorescence quenching exhibited in the system of axial coordination reaction of 5-(*o*-nitrylphenyl)-10,15,20-triphenyl Zn porphyrin (fluorescence peak:583.6 nm, 629.8 nm). The fluorescence effect was determined by the position of nitryl group in Zn prophyrin and independent of the structure of guest.

Keywords nitrylphenyl Zn porphyrin, imidazole derivative, axial coordination reaction, thermodynamic property, fluorescence spectrum