

钴卟啉轴向配位反应的紫外可见及圆二色谱研究

胡珍珠¹, 刘建平²

(1. 湖北师范学院化学与环境工程学院, 湖北 黄石 435002; 2. 华中师范大学化学学院, 湖北 武汉 430079)

摘 要:用紫外-可见光谱和圆二色谱研究了氯乙酸胆甾酯钴卟啉和桥联冠醚钴卟啉在 CHCl_3 中的光谱行为,探讨了氯乙酸胆甾酯钴卟啉和桥联冠醚钴卟啉与咪唑、苯并咪唑轴向配位前后的光谱变化。实验结果表明:在反应体系中不同的配体具有不同的最佳浓度:氯乙酸胆甾酯钴卟啉体系中,咪唑、苯并咪唑的最佳浓度分别为 $7.5 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$, $2.5 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$, 低于最佳浓度时有利于增强 CD 光谱的强度和对称性,高于最佳浓度则减弱了 CD 光谱的强度并且使峰形变复杂;同时卟啉和咪唑类分子的结构均对反应体系的紫外-可见光谱和圆二色谱的峰形、强度和波长产生影响。

关键词:钴卟啉;轴向配位;紫外-可见光谱;圆二色谱

中图分类号: O 657.3 **文献标志码:** A

文章编号: 0367-6358(2010)02-0079-04

Study on the Ultraviolet-Visible and Circular Dichroism Spectra of Axial Coordination Reaction of Porphyrin Cobalt() Complex with Imidazoles

HU Zhen-zhu¹, LIU Jian-ping²

(1. College of Chemistry and Environmental Engineering, Hubei Normal University, Hubei Huangshi 435002, China;

2. College of Chemistry, Central China Normal University, Hubei Wuhan 430079, China)

Abstract: Circular dichroism and ultraviolet-visible spectroscopic measurements were used to study porphyrinatocobalt()-cholesterol ester (Co TPP-CE) and bridged crowned porphyrinatocobalt() (BC-Co TPP) in CHCl_3 . The spectral change after axial coordination reaction of Co TPP-CE and BC-Co TPP with imidazole and benzimidazole was observed. The results showed that different guests have different optimal concentrations in axial coordination systems. The best concentrations of imidazole and benzimidazole are $7.5 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$ and $2.5 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$ in system of Co TPP-CE. Below these concentrations the shape of peaks is symmetrical and intensity of CD is strengthened, whereas above those they become weakened and complicated. At the same time, the shape of peaks, intensity and wavelength of CD and UV-Vis spectra are influenced by the structure of hosts and guests.

Key words: porphyrinatocobalt(); axial coordination; UV-Vis spectra; circular dichroism

金属卟啉配合物广泛存在于自然界和生物体中,如叶绿素、细胞色素、血红素等。血红蛋白和肌红蛋白载氧的活性部位是血红素辅基-铁卟啉,在 Fe() 离子和氧分子键合过程中,与 Fe() 离子轴

向配位的咪唑基起了十分重要的作用,它促成了 Fe() 卟啉辅基与球蛋白之间的直接作用,同时又影响 Fe() 卟啉辅基-氧分子复合物中的电子分布^[1]。在生物体内,不同空间结构(包括构型和构

收稿日期:2009-07-13;修回日期:2009-12-29

基金项目:湖北省教育厅重点科研项目(2004D005)

作者简介:胡珍珠(1955~),女,湖北大冶人,教授,主要从事物理化学教学和科研。E-mail:zzhuaa@163.com

象)的生物分子,其生理活性相差很大^[2,3],因而如何研究这些生物分子的空间结构一直是化学和生物化学工作者要解决的关键问题之一。圆二色谱广泛用于研究手性化合物的结构,为物质的绝对构型和构象研究提供许多重要的信息;而紫外-可见吸收光谱是研究和鉴定卟啉类化合物最有效的方法之一。因而,本文运用紫外-可见光谱和圆二色谱研究了氯乙酸胆甾酯钴卟啉(Co TPP-CE)和桥联冠醚钴卟啉(BC-Co TPP)在 CHCl_3 中分别与咪唑(Im)、苯并咪唑(BeIm)轴向配位作用的光谱行为,为咪唑类配体与钴卟啉轴向配位过程中的空间结构研究提供信息。

1 实验部分

1.1 实验仪器与试剂

2501PC 型紫外-可见分光光度计(日本岛津公司),JASCO-810 型圆二色光谱仪(日本分光株式会社),AG 电子分析天平(瑞士梅特勒公司),减压蒸馏装置等。

氯乙酸胆甾酯钴卟啉(Co TPP-CE)和桥联冠醚钴卟啉(BC-Co TPP)分别按文献^[4,5]制备和表征;咪唑(Im)、苯并咪唑(BeIm)经重结晶处理;溶剂 CHCl_3 经 NaHCO_3 和 CaCl_2 干燥处理,重蒸后使用;所有试剂均为分析纯。

1.2 紫外-可见光谱测定

在一定温度下,以 CHCl_3 为溶剂,准确配制浓度为 $(1 \times 10^{-5} \text{ mol/L})$ 的钴卟啉溶液,分别与不同浓度 $(2.5 \times 10^{-4}, 7.5 \times 10^{-4}, 2.5 \times 10^{-3} \text{ mol/L})$ 的 Im、BeIm 反应数小时,待反应体系达到平衡后,测定其紫外-可见光谱。

1.3 圆二色谱测定

在一定温度下,以 CHCl_3 为溶剂,准确配制浓度为 $(1 \times 10^{-5} \text{ mol/L})$ 的钴卟啉溶液,分别与不同浓度 $(2.5 \times 10^{-4}, 7.5 \times 10^{-4}, 2.5 \times 10^{-3} \text{ mol/L})$ 的 Im、BeIm 反应数小时,待反应体系达到平衡后,用圆二色光谱仪记录 25 ℃ 下各样品的 CD 光谱图。设定扫描速度为 50 nm/min ,谱带宽度为 1.0 nm ,所有 CD 光谱都经去噪音处理。

2 结果与讨论

2.1 紫外-可见光谱

在室温下,以 CHCl_3 为溶剂,分别测定 Co TPP-CE 加入 Im、BeIm 前后以及 BC-Co TPP 加入 Im 前后的吸收光谱,数据一并列入表 1,由表 1 可见:Co TPP-CE 和 BC-Co TPP 的 Soret 带分别在 413.1 nm 和 413.5 nm 处;在 Co TPP-CE 中分别加入不同浓度的 Im、BeIm 后,最大吸收峰分别移至

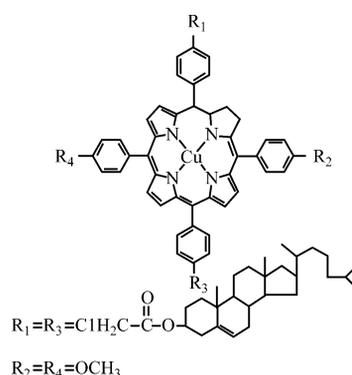


图 1 氯乙酸胆甾酯钴卟啉分子结构示意图

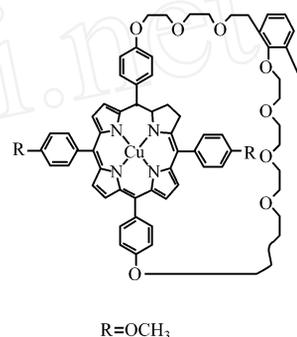


图 2 桥联冠醚钴卟啉分子结构示意图

434.1 nm 、 440.5 nm ,吸光度增大,表现为增色效应;在 BC-Co TPP 中加入不同浓度的 Im,最大吸收峰移至 435.1 nm ,吸光度也增大,也表现为增色效应。这表明两种钴卟啉已经与 Im、BeIm 发生了轴向配位作用。其光谱变化可用 Gouterman 的 4 个轨道模型来解释,Soret 带是由分子轨道 $a_{1u}(\pi)$ 、 $e_g(\pi^*)$ 的跃迁产生的^[6],当钴卟啉的中心离子 $\text{Co}(\text{II})$ 与咪唑类配体反应生成轴配物时,由于咪唑类亲核性较强,其电荷通过中心离子 Co 转移到卟啉环上,卟啉环上电子密度增大, $a_{1u}(\pi)$ 轨道能量增加,与 $e_g(\pi^*)$ 之间的能量差减小,激发能降低,从而造成 Soret 带红移和吸光度增大。增加 Im 的浓度,体系的最大吸收峰波长不变,只是吸光度增大,说明配位数未变,由于 Im 是亲核试剂,其浓度增大使体系的电子密度增加,电子跃迁强度增大,导致吸光值增大。

比较 Co TPP-CE 与 Im、BeIm 轴配反应的紫外-可见吸收光谱的最大吸收波长,发现 BeIm 体系比 Im 体系红移了 6.4 nm ,原因是 BeIm 为一共轭体系,当与 Co TPP-CE 配位后,BeIm 通过中心离子 Co 转移到卟啉环的电荷比 Im 要多,使得 $a_{1u}(\pi)$ 与 $e_g(\pi^*)$ 之间的能量差减小的更多,激发能降低也更多,因而 Soret 带红移的更多。

再考察 Co TPP-CE 和 BC-Co TPP 与 Im 反应的紫外-可见吸收光谱会发现:BC-Co TPP 体系的最大

吸收波长较 Co TPP-CE 红移了 1 nm,其原因:一是由于 Co TPP-CE 中两个对位苯基上连接了两个氯乙酸胆甾酯,中心离子 Co 周围的空间位阻较大;二是氯乙酸胆甾酯中的氯是吸电子基,使部分电荷转移到胆甾酯中的羰基上,从而引起 Soert 带红移的差异。由此可见,金属卟啉和咪唑类分子的结构对体系的电子吸收光谱均有一定的影响。

表 1 紫外-可见吸收光谱数据

System/ mol · L ⁻¹	max/ nm	A
Co TPP-CE 1 × 10 ⁻⁵	413.1	1.2291
Co TPP-CE + 7.5 × 10 ⁻⁴ Im	434.1	1.9093
Co TPP-CE + 2.5 × 10 ⁻³ Im	434.1	1.9579
Co TPP-CE + 7.5 × 10 ⁻⁴ BeIm	440.5	1.3108
Co TPP-CE + 2.5 × 10 ⁻³ BeIm	440.5	1.6592
BCCo TPP 1 × 10 ⁻⁵	413.5	1.6011
BCCo TPP + 7.5 × 10 ⁻⁴ Im	435.1	1.9530

2.2 钴卟啉分子的 CD 光谱

用圆二色光谱仪记录 Co TPP-CE 和 BC-Co TPP 的 CD 光谱,见图 3 和图 4,由此可以看出,两种钴卟啉均在 Soret 带产生吸收峰,并且分裂为多重峰,这是由于在激发时卟啉环与多个芳环跃迁偶极矩相互耦合而产生的,按照 Tionco 的理论,羰基的磁跃迁($n \rightarrow \pi^*$ 跃迁)及电子跃迁偶极矩($\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁)和卟啉 Soret 带的电子跃迁偶极矩之间的偶合作用是 Soret 带产生裂分 Cotton 效应的主要原因,基于微扰理论,Soret 带旋光强度的公式如下:

$$R_x = [2 a \text{Im } \mu_x \cdot m] / [h(\frac{2}{b} - \frac{2}{a})]$$

$$R_y = [2 a \text{Im } \mu_y \cdot m] / [h(\frac{2}{b} - \frac{2}{a})]$$

a 和 b 分别是卟啉 Soret 带和羰基基团 $n \rightarrow \pi^*$ 跃迁的跃迁频率, μ_x 和 μ_y 是卟啉 Soret 带相近的两个简并能级的电子跃迁偶极矩, m 是羰基基团的磁跃迁偶极矩, μ_1 和 μ_2 分别是 Soret 带两个简并能级的势能微扰项。假定 μ_1 和 μ_2 并且 m 与 μ_x 和 μ_y 之间的角度为 45°,则 $R_x = -R_y$,即旋光强度相反,因

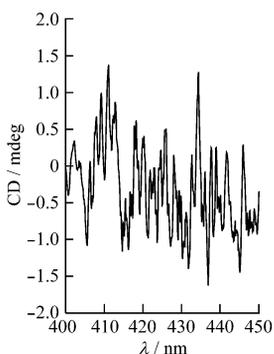


图 3 Co TPP-CE 的 CD 光谱

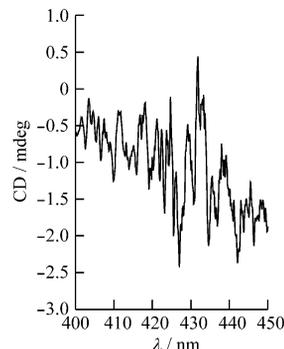


图 4 BC-Co TPP 的 CD 光谱

而导致裂分的 Cotton 效应。

对于 BC-Co TPP,CD 谱呈现负的 Cotton 效应,是因为卟啉环和多个芳环在激发时存在弱的跃迁偶极矩耦合;而 Co TPP-CE 出现分裂的 CD 谱,是由于 Co TPP-CE 中的羰基与卟啉大环平面产生激发态的偶合作用,产生了多重裂分的 Cotton 效应^[7]。

2.3 配体的浓度对体系 CD 光谱的影响

先考察同一浓度 Co TPP-CE 与不同浓度 Im 相互作用的 CD 光谱。实验中固定 Co TPP-CE 的浓度为 1.0 × 10⁻⁵ mol/L,当 Im 浓度为 Co TPP-CE 浓度的 25、75 和 250 倍时,其 CD 光谱如图 5 所示。从图 5 可以看出:(1) 随着 Im 浓度的增加,体系在 Soret 带 435.1 nm 左右表现出裂分的 Cotton 效应,且裂分的峰数先减少,后又增多;(2) 体系的 CD 光谱强度发生了变化,在 Im 体系中负的 CD 光谱强度显著增强,而正的 CD 光谱强度先显著增强,而后稍微减弱。由于有机物发色团的能级跃迁受到不对称环境的影响是产生 CD 的 Cotton 效应的本质原因^[8],我们所研究的卟啉分子中含有卟啉环、羰基和芳环等发色团,它们之间可以产生激发态电子跃迁或磁跃迁耦合,则实验中所得到的 CD 谱就是卟啉环与多个芳环和羰基基团耦合的总和,并在其 Soret 带附近表现出裂分的 Cotton 效应。同时卟啉是一个相对刚性的大环化合物,而且卟啉大环可以发生变形、扭曲^[9]。因此可能的解释是加入 7.5 × 10⁻⁴ mol/L 咪唑,可以使 Co TPP-CE 适当变形,最大程度的有利于卟啉环与多个芳环以及羰基基团耦合,形成强而对称的 CD 光谱;而当 Im 浓度减小或增大时,都会使得卟啉环侧链基团与整个卟啉环之间距离增大,Soret 区电子跃迁偶极矩的角度增大,侧链羰基与卟啉环跃迁矩之间的偶合减弱,造成 CD 光谱强度变弱且峰形变得复杂。再考察 Co TPP-CE 与 BeIm 发生轴配反应的 CD 光谱。当 BeIm 浓度为 Co TPP-CE 浓度的 25、75、250 倍时,其 CD 光谱如图 6 所示,由此可见,Co TPP-CE 与 BeIm 轴向配

位之后,所得的 CD 光谱发生了如下变化:(1) 随着配体浓度的增加,体系在 Soret 带 440.5 nm 左右也表现出裂分 Cotton 效应,裂分的峰数先增加,后变化不大;(2) 体系的 CD 光谱强度发生了变化,正负 CD 光谱强度先显著增强后又减弱。同样可以说明,当加入过量的 BeIm (即浓度大于 2.5×10^{-4} mol/L),也增大了卟啉侧链基团与整个卟啉环之间距离,进而增大 Soret 区电子跃迁偶极矩的角度,减弱了羰基与卟啉大环跃迁矩之间的偶合,造成 CD 光谱强度变弱,峰形变得复杂。由文献^[10]知,Co TPP-CE 与咪唑类按 1:1 配位,其原因是:(1) 溶剂 CHCl_3 是良好的氢键试剂, CHCl_3 分子中极性的氢原子与 Im 中氮原子之间的氢键作用,使配体的配位能力下降;(2) 卟啉分子中取代基氯乙酸胆甾酯的空间位阻较大,取代基翘出卟啉环平面阻碍了咪唑从这一侧接近中心钴离子,从而影响了配体与中心离子的配位。因此,对于配位数一定的反应体系,CD 光谱的变化只是配体浓度影响的结果,而且不同配体具有不同的最佳浓度。

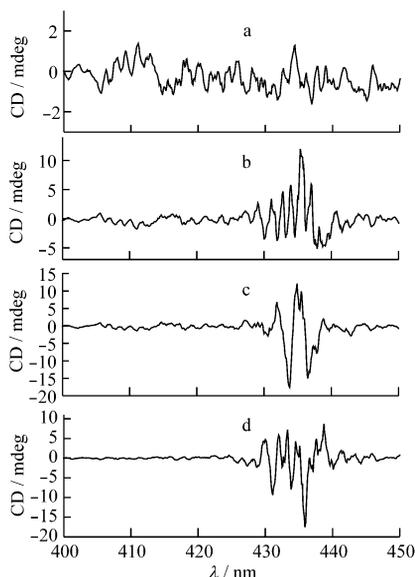


图 5 Co TPP-CE 与不同浓度的 Im 反应的 CD 光谱

$[\text{Co TPP-CE}] = 1.0 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $[\text{Im}] / \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$: a. 0; b. 2.5×10^{-4} ; c. 7.5×10^{-4} ; d. 2.5×10^{-3}

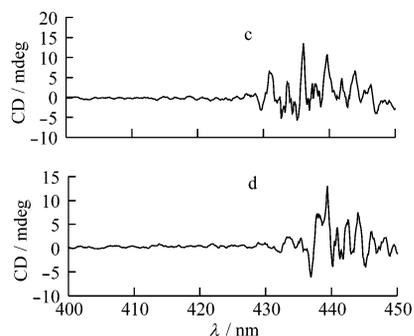
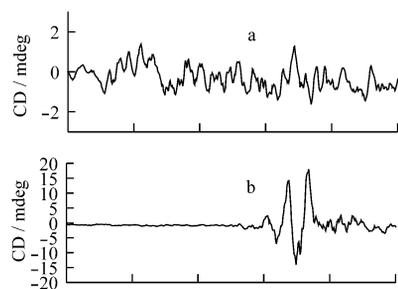


图 6 Co TPP-CE 与不同浓度 BeIm 反应的 CD 光谱
 $[\text{Co TPP-CE}] = 1.0 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $[\text{BeIm}] / \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$: a. 0; b. 2.5×10^{-4} ; c. 7.5×10^{-4} ; d. 2.5×10^{-3}

2.4 配体的分子结构对体系 CD 光谱的影响

浓度为 $1.0 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$ 的 Co TPP-CE 分别与 $7.5 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$ 的 Im、BeIm 反应的光谱如图 7 所示,Im 体系表现出来的 CD 光谱强度大且很对称,而 BeIm 体系的 CD 光谱表现为多重峰且正的 CD 光谱强度明显大于负的 CD 光谱强度。原因是:(1) 由于分子 BeIm 比 Im 大,增大了分子内的排斥作用,使得 Co TPP-CE 中羰基与卟啉平面之间的距离增大,引起羰基与卟啉平面间的耦合减小,所以 CD 光谱强度逐渐减弱,并且峰形变的复杂;(2) 由于 BeIm 的亲核性大于 Im (见表 1, BeIm 比 Im 体系红移了 6.4 nm),与 Co TPP-CE 结合能力较强,对羰基与卟啉环的激发偶合以及苯环与卟啉环之间作用力的影响较大,并降低了跃迁偶极矩之间的偶合,从而使 CD 光谱强度变弱,峰形变的复杂。因此可以看出配体分子的结构也是影响卟啉圆二色谱的一个因素。

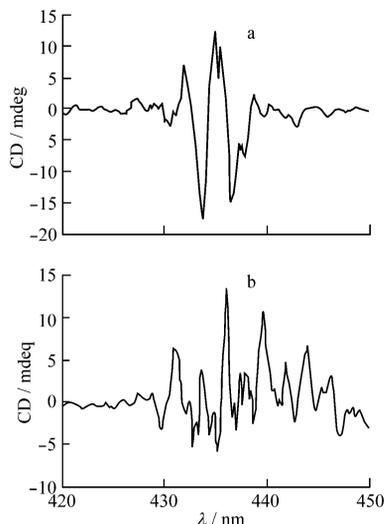


图 7 Co TPP-CE 与同一浓度的 Im 和 BeIm 反应的 CD 光谱

2.5 钴卟啉分子的取代基对体系 CD 光谱的影响

图 8 是浓度均为 $1.0 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$ 的不同钴卟

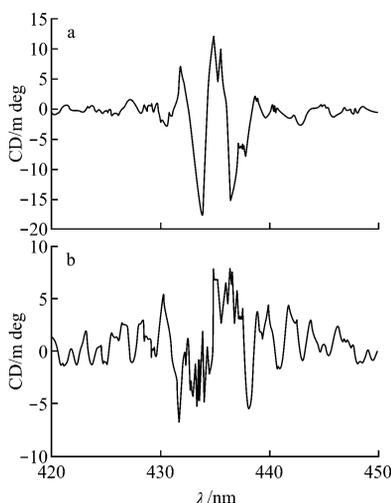


图 8 相同浓度 Co TPP-CE 和 BC-Co TPP 与 Im 反应的 CD 光谱

中加入 7.5×10^{-4} mol/L Im 后所得 CD 光谱。从图可看出:(1)体系在 Soret 区表现出分裂的 CD 光谱;(2) BC-Co TPP 与 Im 轴配反应的 CD 光谱强度比 Co TPP-CE 反应体系要弱得多,且峰形复杂。这是因为在 Co TPP-CE 侧链中有一个羰基基团,它可以与卟啉大环平面、多个芳环在激发态时相互耦合,产生多重裂分的 Cotton 效应;而 BC-Co TPP 只有卟啉大环平面和多个芳环在激发态时相互耦合,因而在相同条件下光谱强度就相对弱些。CD 谱在 Soret 区的形状对卟啉环上的取代基特别是对能够

导致卟啉 Soret 区电跃迁偶极矩的极化方向改变的现象的变化很敏感^[11],从而表现出 CD 谱峰形差异。由此可以看出圆二色谱与钴卟啉分子的结构有关。

参考文献:

- [1] 计亮年,黄锦汪,莫庭焕,等.生物无机化学导论(第二版).广州:中山大学出版社,2001:59.
- [2] van G Adriaan J, Frans B H, Cornelis E, *et al.* J of Biol Inorg Chem[J],2004,9(1):109-117.
- [3] 计亮年,彭小彬,黄锦汪.自然科学进展[J],2002,12(2):120-129.
- [4] 柯汉忠,夏淑贞,周翔,等.应用化学[J],1993,10(1):62-65.
- [5] 夏淑贞,姜照慈,黄素秋.武汉大学学报[J],1991(3):79-83.
- [6] 游效曾,孟庆金,韩万书.配位化学进展[M].北京:高等教育出版社,2000:74-75.
- [7] 赵小菁,阮文娟,张玉玲,等.高等学校化学学报[J],2003,8(24):1419-1423.
- [8] 尤田耙.手性化合物的现代研究方法[M].合肥:中国科学技术大学出版社,1993:229-246.
- [9] Song X Z, Jentzen W, Jaquinod L, *et al.* Inorg Chem[J],1998,37(9):2117-2128.
- [10] 胡珍珠.华中师范大学学报(自)[J],1999,专辑:113-116.
- [11] 彭小彬,梁世强.物理化学学报[J],2001,17(3):234-237.

(上接第 72 页)

特性等,并且这些因素是交互作用的,所以不同的微乳酸体系会表现出明显的耐盐能力的差异。该体系的耐盐性为 10 g/L,可以满足大多数油田的矿化度要求。

3 结论

在微乳盐酸的基础上研究了微乳混酸(盐酸、磷酸)的配制和性能,得到稳定的新型微乳混酸体系。得到了 Gemini AEO₉ = 1, 正丁醇 正辛醇 = 2, 3, 助表面活性剂 主表面活性剂 = 1 的优化配比;明确了影响相行为的因素、耐氯化钙、耐温和延缓反应性能。与微乳盐酸相比,该体系的缓释效果显著。

参考文献:

- [1] Shameem S, Hisham A, Naser D, *et al.* J of Petro Sci and Eng[J], 2006, 54(3):93-111.
- [2] 关富佳,姚光庆,向蓉.新疆石油学院学报[J], 2003, 15(2):50-52.
- [3] Ignac Capek. Adv in Colloid Interf Sci[J], 2004, 107(3):125-155.

- [4] Zeng H X, Li Z P, Wang H Q. Act phy Chim Sin[J], 1999, 15(6):522-526.
- [5] Andreasson E M, Egeli F, Holmberg K A, *et al.* US 795404[P]. 1985-06-04.
- [6] Gardner T R, Dill W R, Ford W G F, *et al.* U S 464277[P]. 1990-07-01.
- [7] Regis L, Maurice M. CN: 1107509[P], 1995-11-01.
- [8] Sjoblom J, Lindbergh R, Friberg S E. Adv Colloid Interf Sci[J], 1996, 95:125-287.
- [9] 赵仁保,岳湘安,侯吉瑞,等.应用化学[J], 2006, 23(2):149-152.
- [10] Zhang S Y, Wang F, Chen Y D, *et al.* Chin J of Chem Eng[J], 2008, 16(2):287-291.
- [11] 慎安娜,王芳,张赛玉,等.石油与天然气化工[J], 2008, 37(4):328-332.
- [12] 杨永华,胡丹,林立世.海洋石油[J], 2006, 26(3):61-65.
- [13] 崔正刚,殷福珊.微乳化技术及应用[M].北京:中国轻工业出版社,1999.
- [14] 张赛玉,王芳,陈彦东,等.石油与天然气化工[J], 2007, 36(4):315-319.