

# 系列双亲金属卟啉在 SDS 胶束中的光谱研究

赵晓红 张韞宏

(北京理工大学理学院 北京 100081)

**摘 要** 用敏感于微环境变化的 UV-Vis 光谱, 研究了在 SDS 胶束中系列双亲金属卟啉 ( $P_1Zn$  和  $P_3Zn$ ) 所处微环境对体相 pH 的依赖关系。 $P_1Zn$  和  $P_3Zn$  在强酸下的质子化现象表明: 在 SDS 胶束中,  $P_1Zn$  中的锌原子可以被氢原子取代, 而  $P_3Zn$  中的锌原子则难以质子化。由此分析了在 SDS 胶束中不同侧链取代基对金属卟啉分子聚集行为和定位性质的影响。

**关键词** 双亲金属卟啉 质子化 聚集 SDS 胶束

## The UV-Vis Spectra of Amphiphilic Metalloporphyrins in SDS Micelle

Zhao Xiaohong, Zhang Yunhong

(School of Science, Beijing Insititute of Technology, Beijing 100081)

**Abstract** Taking advantage of the microenviroment sensitivity of the Soret band, UV-Vis spectra were used to study the dependence of location of the amphiphilic metalloporphyrins ( $P_1Zn$  and  $P_3Zn$ ) in SDS micelle on the bulk pH value. The protonation of  $P_1Zn$  and  $P_3Zn$  in strong acidic condition suggests, Zn atom in  $P_1Zn$  was replaced by  $H^+$  in micelle, but Zn atom in  $P_3Zn$  was difficult to be replaced by  $H^+$ . The solubilizing site and aggregating ability of  $P_1Zn$  and  $P_3Zn$  were analyzted in SDS micelle.

**Key words** Amphiphilic metalloporphyrin, Protonate, Aggregation, Sodium Dodecyl Sulfate micelle (SDS micelle)

叶绿素是光合作用的光物理和光化学反应中心, 而叶绿素的主要成分金属卟啉在其中起着关键作用, 如氧的传递和存贮、电子的传递等<sup>[1]</sup>。卟啉分子在膜介质中的位置、取向、聚集行为是与其功能密切相关的基本问题。胶束是膜模拟化学中的最基本模型, Steinberg-yfrach 等<sup>[2]</sup>

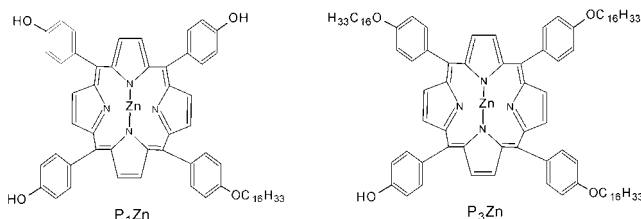


图 1  $P_1Zn$  和  $P_3Zn$  的结构  
Fig.1 Structure of  $P_1Zn$  and  $P_3Zn$

赵晓红 女, 36 岁, 博士生, 现从事物理化学和光谱研究。E-mail: zhaoxiaohong@sinavip.com

霍英东基金资助项目

2003-11-17 收稿, 2004-03-16 接受

利用合成卟啉模拟了光诱导下的跨膜质子转移过程, 笔者曾<sup>[3]</sup>利用双亲卟啉的去质子化性质研究了其在 CTAB 胶束中的跨膜转移过程。Oapkovsky 等<sup>[4]</sup>研究了卟啉酮及其钯、铂配合物在 SDS 胶束中的质子化现象, 但系列双亲金属卟啉在 SDS 胶束的研究还未见报道。本文选择了具有相同卟啉环、不同数目烷基疏水长链的双亲卟啉( $P_1Zn$  和  $P_3Zn$ , 图 1), 由于  $P_1Zn$  和  $P_3Zn$  含有的羟基和疏水长链数目不同, 使得它们在膜介质中的性质有很大差异, 通过测量不同 SDS 胶束微环境中双亲金属卟啉的吸收光谱, 对其质子化行为和聚集行为进行了研究。

## 1 实验部分

### 1.1 主要仪器和试剂

TU-1901 型双光束紫外可见分光光度计(北京普析通用仪器有限公司), pH S-3C 型酸度计(上海雷磁仪器厂), KQ-100 型超声波振荡器(昆山市检测仪器厂); 卟啉的合成参见文献<sup>[3]</sup>, 阴离子表面活性剂 SDS(光谱纯, 北京百灵威化学试剂公司); 其它试剂为分析纯, 实验用水为去离子水。

### 1.2 实验方法

配制  $0.02\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$  的 SDS 胶束水溶液, 取适量  $2 \times 10^{-4} \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$  的卟啉四氢呋喃溶液, 调制成为卟啉浓度为  $2.7 \times 10^{-6} \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$  的四氢呋喃溶液和 SDS 胶束溶液, 超声波震荡 20min, 在恒温条件下, 测定胶束溶液随 pH 变化的紫外-可见吸收光谱, 体系的 pH 由  $1.5\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$  的 HCl 溶液来调节。

## 2 结果与讨论

### 2.1 双亲金属卟啉在不同 SDS 胶束微环境中的质子化

图 2 给出了 pH 滴定过程中双亲金属卟啉( $P_1Zn$  和  $P_3Zn$ )在 SDS 溶液中的紫外-可见光谱。中性条件下,  $P_1Zn$  的 Soret 带出现在  $\lambda_{\text{max}}=428\text{nm}$ , 两个 Q 带出现在  $559\text{nm}$  和  $602\text{nm}$ 。随着 pH 的减小, Soret 带和 Q 带的吸收强度逐渐减弱, 当  $\text{pH} \approx 2.67$  时伴随着 Q 带的消失, 在  $452\text{nm}$  和  $698\text{nm}$  处出现了两个新峰, 而且吸收不断增强; 而对于  $P_3Zn$  则情形完全不同, 中性条件下,  $P_3Zn$  的 Soret 带出现在  $\lambda_{\text{max}}=428\text{nm}$ , 两个 Q 带出现在  $559\text{nm}$  和  $600\text{nm}$ , 随着 pH 的减小, Soret 带的吸收红移到  $430\text{nm}$ , 而强度并未发生明显的改变, 在  $702\text{nm}$  处出现一新峰, 而且吸收强度不断增加, 而 Q 带在 pH 变化过程中, 其峰强和位置未发生变化。从图 2 可以看出, 在中性条件下,  $P_1Zn$  和  $P_3Zn$  的吸收光谱并没有很大差异, 但随着酸性的增强, 差异却越来越明显,

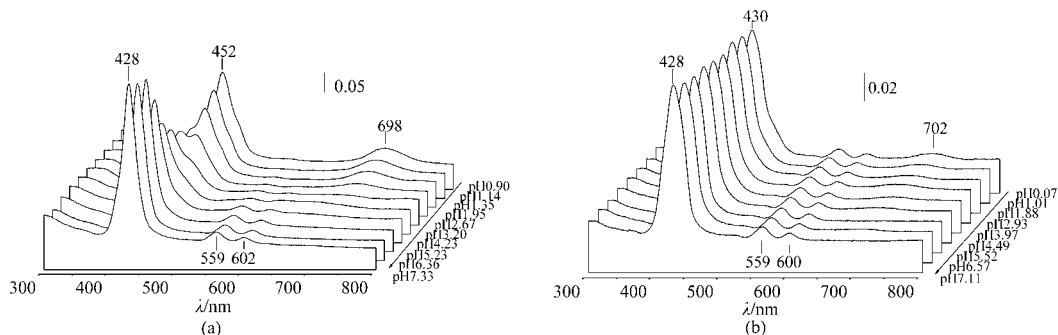


图 2  $P_1Zn$ (a)和  $P_3Zn$ (b)在 SDS 胶束溶液中随体相 pH 变化的 UV-Vis 光谱

Fig.2 UV-Vis spectra of  $P_1Zn$ (a) and  $P_3Zn$ (b) in SDS solutions at various bulk pH values

$P_1Zn$  的 Q 带随酸性的增强逐渐消失表明金属卟啉中的锌原子被氢原子取代,而在 452nm 和 698nm 处的新峰其吸收类似于  $P_1Zn$  在  $1.5\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$  的 HCl 溶液中(见表 1)的吸收,表明  $P_1Zn$  发生了质子化;而  $P_3Zn$  中的 Q 带即使是在强酸条件下也未发生明显变化,表明在强酸条件下  $P_3Zn$  中的锌原子也难以被氢原子取代,而在 450nm 左右出现的肩峰和 702nm 处的质子峰表明  $P_3Zn$  也有一定程度的质子化。前文<sup>[5]</sup>曾报道  $P_3$  由于含有疏水长链易发生聚集,在 CTAB 胶束溶液中以单体形式存在的  $P_3$  浓度仅为总浓度的 1/70 左右,由此可以推测在 SDS 胶束中, $P_3Zn$  由于自聚集作用,卟啉环中的锌原子被疏水长链包围,处于疏水微环境中,因而难以被取代,而由于  $P_3Zn$  中仍有少量单体存在,因而  $P_3Zn$  中有少量的锌原子仍然可以被取代,从而发生质子化。

表 1  $P_1Zn$  和  $P_3Zn$  在不同溶剂下的光谱参数

Tab.1 Spectral parameters of the amphiphilic metalloporphyrins in different solvent environments

| 双亲金属卟啉  | 溶剂类型  | Soret 带                          |                     | Q 带, $\lambda/\text{nm}$ |       |       |
|---------|---|----------------------------------|---------------------|--------------------------|-------|-------|
|         |   | $\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$ | $W_{1/2}/\text{nm}$ | $Q_1$                    | $Q_2$ | $Q_3$ |
| $P_1Zn$ | pH 7.33 的 SDS 胶束溶液                          | 428                              | 26                  | 559                      | 602   |       |
|         | $1.5\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ HCl 水溶液 | 452                              |                     |                          |       | 712   |
| $P_3Zn$ | pH 7.11 的 SDS 胶束溶液                          | 428                              | 36                  | 559                      | 600   |       |
|         | $1.5\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ HCl 水溶液 | 432                              |                     | 559                      | 600   | 714   |

## 2.2 卟啉在 SDS 胶束中的定位和聚集

由表 2 可知,  $P_1Zn$  和  $P_3Zn$  在四氢呋喃溶液中, 不仅吸收光谱极其相似, 而且荧光发光行为也相近, 表明它们在四氢呋喃中都是以单体形式存在的<sup>[6]</sup>, 而且在非极性环境中不同侧链取代基对卟啉的吸收光谱影响很小, 因为  $P_1Zn$  和  $P_3Zn$  上的侧链取代基均为烷基和羟基, 都为第一类定位基, 从而对卟啉环的电子态影响较小, 因而称  $P_1Zn$  和  $P_3Zn$  为相同电子态卟啉。在中性 SDS 胶束中  $P_1Zn$  和  $P_3Zn$  的光谱却有差异,  $P_1Zn$  在 428nm 处半峰宽为 26nm, 而  $P_3Zn$  在 428nm 处半峰宽为 36nm, 在 pH 变化的过程中, 这种差异越来越大, 这种差异可能来自于由于取代基不同而引起的分子增溶位置及分子聚集状态的改变。 $P_1Zn$  含有三个亲水性的羟基和一个疏水性的烷氧基, 胶束浓度与卟啉浓度之比为 10000, 笔者认为每个胶束中只含有一个卟啉分子, 这种结构决定了它在 SDS 胶束中以单体形式处于胶束中接近表面的位置, 在 pH 变化过程中,  $P_1Zn$  由于发生了质子化, 其亲水能力大大增强, 卟啉环有可能从疏水的胶束内核迁移到胶束的亲水表面,  $P_3Zn$  含有三个疏水长链, 其疏水-亲脂作用极强, 更易处于非极性环境中, 即胶束的内核,  $P_3Zn$  的半峰宽较宽, 表明它发生了一定程度的聚集。由图 3 可知,  $P_3Zn$  在 THF 中是以单体形式存在的, 在水溶液中由于  $P_3Zn$  的很强的疏水性, 很容易聚集, 其半峰宽最大, 是以聚集形式存在的, 而在 SDS 胶束中的吸收光谱介于两者之间, 可以推测在 SDS 胶束溶液中存在两种形式: 单体和聚集体。 $P_3Zn$  在 SDS 胶束溶液中随 pH 变化, Soret 带吸收强度和 Q 带的峰位置几乎未发生变化说明  $P_3Zn$  对 pH 变化并不敏感, 一方面表明随 pH 变化其增溶位置未变, 另一方面说明  $P_3Zn$  发生了聚集现象, 显然  $P_3Zn$  不利于以单体形式增溶在胶束内, 而是处于更复杂的聚集状态中。而从结构上推测  $P_3Zn$  处于比  $P_1Zn$  更接近胶核的位置, 而  $P_3Zn$  由于本身的自聚集作用难以发生质子化, 其亲水性未发生变化, 因而其增溶位置也难以改变。

表 2  $P_1Zn$  和  $P_3Zn$  在 THF 中的吸收、发射和激发光谱参数  
 Tab.2 Spectral parameters of the absorption, the emission and the excitation  
 of the amphiphilic metalloporphyrins in tetrahydrofuran solutions

| 双亲金属<br>卟啉 | Soret 带            |              | Q 带, $\lambda/nm$ |       | 发射带<br>( $\lambda_{ex}=430nm$ ) |       | 激发带<br>( $\lambda_{ex}=670nm$ ) |       |
|------------|--------------------|--------------|-------------------|-------|---------------------------------|-------|---------------------------------|-------|
|            | $\lambda_{max}/nm$ | $W_{1/2}/nm$ | $Q_1$             | $Q_2$ | $Q_1$                           | $Q_2$ | $Q_1$                           | $Q_2$ |
| $P_1Zn$    | 426                | 10           | 557               | 598   | 608                             | 657   | 559                             | 600   |
| $P_3Zn$    | 426                | 10           | 557               | 598   | 607                             | 656   | 560                             | 600   |

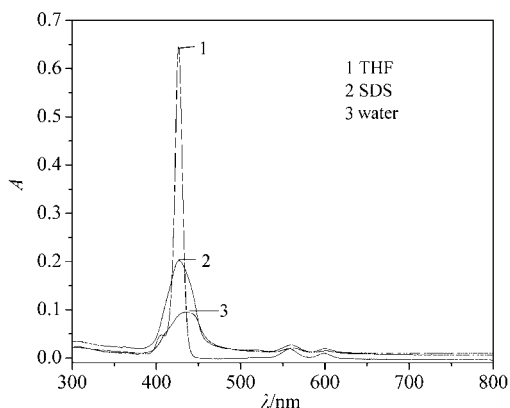


图 3  $P_3Zn$  在 THF、SDS 胶束和水中的紫外-可见光谱

Fig.3 UV-Vis spectra of the amphiphilic metalloporphyrins in THF, SDS and aqueous solution

上述研究结果表明, 系列双亲金属卟啉对所处微环境的变化敏感, 其质子化程度、聚集和定位性质表现在其吸收光谱的 Soret 带和 Q 带的峰位变化及 Soret 带的半峰宽变化。侧链疏水长链越多, 其聚集和定位情况越复杂, 关于  $P_3Zn$  的定位和聚集尚在进一步研究中。

#### 参考文献

- [1] J N Robinson, D J Cole-Hamilton. Chem. Soc. Rev., 1991, 20: 49~94.
- [2] G Steinberg-yfrach, P A Liddell, S C Hung et al. Nature, 1997, 385: 239~242.
- [3] Y H Zhang, L Guo, C Ma et al. Phys. Chem. Chem. Phys., 2001, 3: 583~587.
- [4] B D Oapkovsky, G V Ponomarev. Spectrochimica Acta, Part A, 1997, 53: 613~621.
- [5] 马琛, 张韞宏, 李前树. 高等学校化学学报, 2000, 11: 1713~1716.
- [6] D C Barber, R A Freitag-Beeston, D G Whitten. J. Phy. Chem., 1991, 95: 4074~4076.