



新型双阳离子卟啉的聚集行为及超声诱导的转换

刘博闻, 郭东升, 宋保娥, 刘育*

元素有机化学国家重点实验室; 南开大学化学系, 天津 300071

*通讯作者, E-mail: yuliu@nankai.edu.cn

收稿日期: 2010-12-24; 接受日期: 2011-02-22

doi: 10.1360/032010-941

摘要 合成了一种新型水溶性双阳离子卟啉 PP1, 该化合物在结构上同时具有给电子和拉电子基团的分子识别位点. PP1 在其自身浓度低于亚微摩尔/升的条件下就可以自发地形成 J-聚集体, 通过紫外光谱、共振光散射光谱和荧光光谱等手段表征, 并测得了其临界聚集浓度. 随着自身浓度进一步升高, PP1 逐渐转向 H-聚集体. 另外, 一定浓度下 PP1 的 H-聚集能够被超声波诱导而转化为 J-聚集.

关键词

双阳离子卟啉
J-聚集
超声诱导
聚集转换
纳米棒

1 引言

高度有序的生色团阵列作为一种有前景的材料正在引起越来越多的关注. 这方面的研究不仅是出于对自然界中天线叶绿素分子光捕获机理的模拟^[1], 而且也展示出潜在的光电子和光伏转换器件方面的应用^[2]. 在发生光合作用中心的叶绿体中, 数以千计的绿硫细菌叶绿素分子能够不需要蛋白质的协助, 自发地形成棒状聚集体, 并且它们是以头尾衔接的方式有规律排列和激子耦合的^[3]. 因此以同样方式排列形成 J-聚集体(又称 Scheibe 聚集体)的合成卟啉衍生物被给予广泛关注和研究, 这种聚集方式在光谱上相对于非聚集态会表现出吸收峰红移的特点^[4]. 在近来的研究工作中, 水溶性的阴离子卟啉, 如四磺酸卟啉(TPPS)^[5]、四羧酸卟啉(TCPP)^[6]均已被报道在酸性(卟啉中心吡咯氮原子 pKa 约为 4.8)和高离子强度的水溶液中, 借助正电荷中心与边缘基团的静电作用或氢键作用, 成功地构筑了 J-聚集体.

另一方面, 只有少数一些报道直接将分子识别的位点以垂直 π - π 堆积轴方向引入到了卟啉构筑模块

上, 但不难看出由此形成的聚集体都显示出了新颖的性质和应用^[7, 8], 如温和条件下聚集, 凝胶化和对刺激响应. 尤其是近来, 日本学者 Aida 课题组报道了一种通过配位和氢键作用形成的超分子纳米纤维, 在氯仿溶液中能够被声波驱动进行有序排列, 生成线性二色信号^[9]. 目前成功运用声化学控制分子构筑模块的例子还主要限于诱导小分子凝胶因子成凝^[10, 11]和配位高分子链断裂^[12], 因此超声波诱导的卟啉聚集模式转化的研究是非常新颖的. 尽管有机合成反应中超声波的应用可以追溯到几十年前^[13, 14], 但在超分子领域中, 超声波仍不失为是最难加以利用的因子之一.

本文合成了一种新型双阳离子卟啉 PP1, 其四个 meso 位呈十字对称地连接上了拉电子的 *N*-甲基吡啶盐和给电子的茴香醚基团. 在纯水溶液中, PP1 在其浓度低于亚微摩尔/升下就能够自发形成 J-聚集体, 随浓度升高, 又进一步转化为 H-聚集体. 特别是利用超声振荡, 可以将无规则片状的 H-聚集体转化为均一的 J-聚集体的纳米棒.

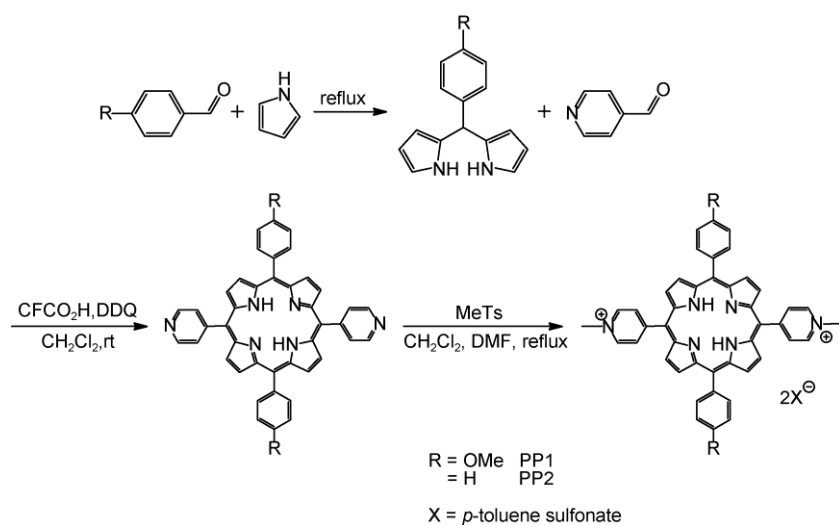


图1 水溶性双阳离子卟啉 PP1 和 PP2 的合成示意图

2 实验部分

2.1 试剂与仪器

5,15-二吡啶基卟啉根据文献合成^[15]. 对甲苯磺酸甲酯(MeTs), 三氟乙酸, 二氯二腈基苯醌(DDQ), 均为分析纯试剂, 未经处理直接使用.

双阳离子卟啉衍生物 PP1 和 PP2 经过 ¹H NMR, ESI-MS 和元素分析表征. ¹H NMR 采用 Varian UNITY plus-400 核磁共振波谱仪, ESI-MS 采用 IonSpec QFT-ESI 质谱仪, 元素分析采用 Perkin-Elmer-2400C 设备. 紫外光谱使用 Shimadzu UV-3600 分光光度计, 并用 PTC-348WI 进行控温. 荧光光谱使用 VARIAN CARY Eclipse 光谱仪, 并通过 VARIAN CARY single cell peltier accessory 进行控温. 原子力显微镜使用 Veeco Company, Multimode, Nano IIIa.

2.2 双阳离子卟啉衍生物的合成

5,15-二吡啶基卟啉 200 mg 溶解于 DMF/CH₂Cl₂ (v/v, 1/4) 的 100 mL 混合溶剂中, 充分搅拌 30 min 至完全溶解, 加入对甲苯磺酸甲酯(MeTs) (5.5 g, 100 equiv.), 在氩气保护下回流反应 48 h, 最后用乙酸乙酯沉淀, 过滤取沉淀, 分别用乙酸乙酯、二氯甲烷、四氢呋喃各清洗三次, 真空干燥得到产品, 产率约 89% (图 1).

PP1: ¹H NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆, ppm): $\delta = 9.45$ (d, $J = 5.5$ Hz, 4H); 9.01 (s, 12H); 8.15 (d, $J = 8.0$

Hz, 4H); 7.45 (t, $J = 9.2$ Hz, 8H); 7.08 (d, $J = 7.5$ Hz, 4H); 4.71 (s, 6H); 4.08 (s, 6H); 2.26 (s, 6H); -2.94 (s, 2H); Anal. Calcd. for C₆₀H₅₂N₆O₈S₂: C, 68.68; H, 5.00; N, 8.01; Found: C, 67.62; H, 5.24; N, 8.12; ESI-MS: [M]²⁺/2: 354.

PP2: ¹H NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆, ppm): $\delta = 9.46$ (d, $J = 5.8$ Hz, 4H); 9.02 (d, $J = 5.4$ Hz, 8H); 8.97 (s, 4H); 8.24 (d, $J = 6.6$ Hz, 4H); 7.89 (d, $J = 6.9$ Hz, 6H); 7.47 (d, $J = 7.7$ Hz, 4H); 7.08 (d, $J = 7.6$ Hz, 4H); 4.71 (s, 6H); 2.25 (s, 6H); -2.97 (s, 2H). Anal. calcd. for C₅₈H₄₈N₆O₆S₂: C, 70.42; H, 4.89; N, 8.50; Found: C, 71.31; H, 4.66; N, 8.75; ESI-MS: [M]²⁺/2: 324.

2.3 PP1 水溶液的配置

实验中配置溶液均使用二次水. 将称量好的 PP1 粉末倒入棕色容量瓶中加入二次水至刻度, 轻轻摇晃至完全溶解, 制得母液 (10 μ M). 溶液避光室温静置 2 h, 然后用吸量管取出相应体积的溶液加入体积为 10 mL 的棕色容量瓶中, 并用二次水稀释至刻度. 全部溶液配置好以后, 避光室温静置 5 h 再进行光谱实验, 以保证充分平衡.

3 结果与讨论

3.1 PP1 的紫外吸收光谱

为了尽可能保证 PP1 以单体形式存在于溶液中, 我们采用了逐级稀释的方法, 将其从浓度为 10 μ M 的母液稀释到亚微摩尔/升的浓度. 但意外的是, 其

浓度依赖的摩尔消光行为仍旧十分异常. 在亚微摩尔/升的浓度下, PP1 的 Soret 带表现为一个位于 452 nm 的弱吸收峰, 并且随浓度升高, 该吸收带蓝移至 424 nm, 吸收增强(图 2). 根据先后在 447 nm 和 445 nm 出现的两个等吸收点, 可以将该过程分为两个阶段 (0.16 至 1.25 μM 和 2.50 至 10.00 μM), 分别由平衡的两种状态组成. 显然, 对 452 nm 处吸收峰的准确归属是分析整个复杂的光谱变化的关键. 根据文献报道^[16], 醇类溶剂的加入能够将卟啉聚集体解聚为单体, 所以我们将不同体积的乙醇加入到含有的 0.62 μM PP1 的水溶液中, 由此导致的 452 nm 处吸收峰的消失, 以及 426 nm 处吸收峰的出现分别对应着聚集体和单体的吸收带.

3.2 PP1 的共振光散射光谱

共振光散射技术(RLS)已经被证明是一种用于确定合成卟啉和天然叶绿素聚集体存在的高选择性、高灵敏度的工具^[17]. 因此借助 RLS 技术可以进一步确认 PP1 聚集体的存在及类型. 通过 RLS 光谱中 461 nm 处的强散射峰(图 3(a)), 以及紫外光谱中 452 nm 处吸收峰可以推断 PP1 在亚微摩尔/升的浓度下就已经形成了 J-聚集体. 在 RLS 信号对 PP1 浓度的依赖关系图中, 可以看到信号强度先是随 PP1 浓度线性升高, 在 1.25 μM 时达到最大, 然后随着浓度进一步升高, 逐渐衰减(图 3(b)). 另外, 在不同比例的水/乙醇混合溶剂中, 监测 0.62 μM PP1 的 RLS 信号, 也可观察到随乙醇体积增加导致的类似的信号衰减现象, 说明 J-聚集体发生了解聚.

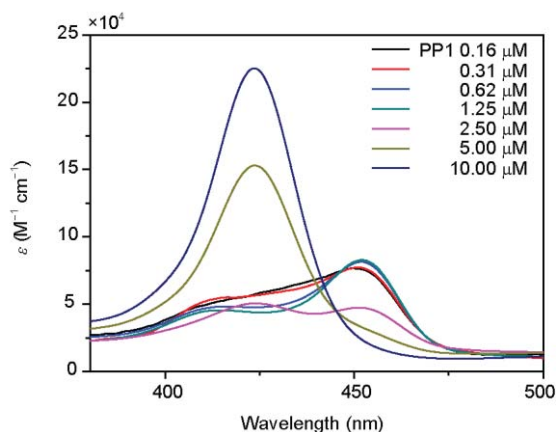


图 2 纯水中不同浓度 PP1 的 Soret 带紫外吸收光谱(纵坐标为摩尔消光系数)

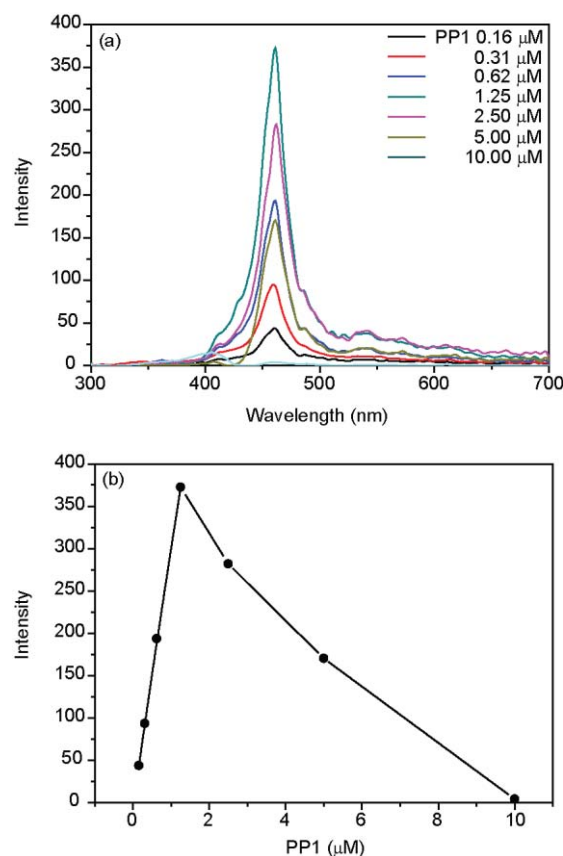


图 3 (a)含不同浓度 PP1 水溶液的 RLS 光谱; (b)461 nm 处 RLS 信号对 PP1 浓度的依赖关系图

3.3 PP1 的荧光发射光谱

到目前为止, 无论是紫外光谱还是 RLS 光谱中, PP1 随浓度升高引起的光谱变化(高于 1.25 μM 后)都显示出与引入乙醇导致的光谱变化有着诸多的相似之处. 但明显二者经历的不是相同的过程. 借助于荧光光谱, 我们可以很清楚地区分这两种过程. 众所周知, 荧光的产生是由于一个处于能量较高的激发态的轨道电子, 通过发射一个光子而弛豫回到基态导致的. 相对于能量较低基态, 激发态对环境的响应更为敏感. 当 PP1 的浓度低于 1.25 μM 时, 其荧光发射光谱都表现为一个位于 670 nm 处的主发射峰和一个位于 726 nm 处的肩峰; 而高于这个浓度后, 726 nm 处肩峰的强度开始上升, 并最终超过主峰(图 4(a)). 用 726 nm 的荧光强度与 670 nm 的荧光强度之比(L_{726}/L_{670})对 PP1 的浓度作图, 也能够观察到在 1.25 μM 处的拐点(图 4(b)). 然而无论是向高浓度(4.00 μM)还是低浓度(0.62 μM)的 PP1 水溶液加入乙醇, 均不能导致相同

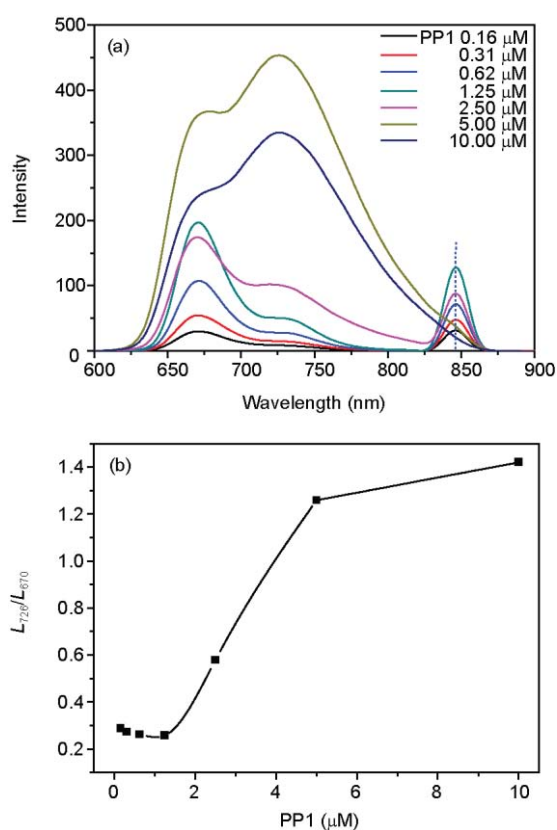


图 4 (a)含不同浓度 PP1 水溶液的荧光发射光谱($\lambda_{ex} = 424$ nm; $\lambda = 848$ nm 处为倍频峰); (b)726 nm 与 670 nm 处发生峰强度之比对 PP1 浓度的依赖关系图

的荧光变化, 只能得到相同的单体荧光发射谱图. 由此可以推测, 在高浓度时, PP1 形成了另一种聚集体, 其排列模式不同于 J-聚集体, 而不是发生了解聚.

3.4 PP1 J-聚集体临界聚集浓度的测定

根据文献报道的方法^[18], 利用荧光激发光谱可以测得单体在不同浓度下的激发强度, 然后对浓度作图, 根据拐点位置即可得到临界聚集浓度(CAC). 图 5(a)中可以看到 PP1 单体的激发峰出现在 430 nm 处, 并随浓度升高红移至 452 nm. 临界聚集浓度由三次平行测量结果平均值计算为 24.2 ± 2.0 nM(表 1).

至此根据以上实验结果, 可以将整个 PP1 随浓度变化导致的聚集行为归纳为三个过程: 在低于临

表 1 水溶液中 PP1 的临界聚集浓度

测试次数	1	2	3
CAC 值	22.8 nM	25.1 nM	24.6 nM

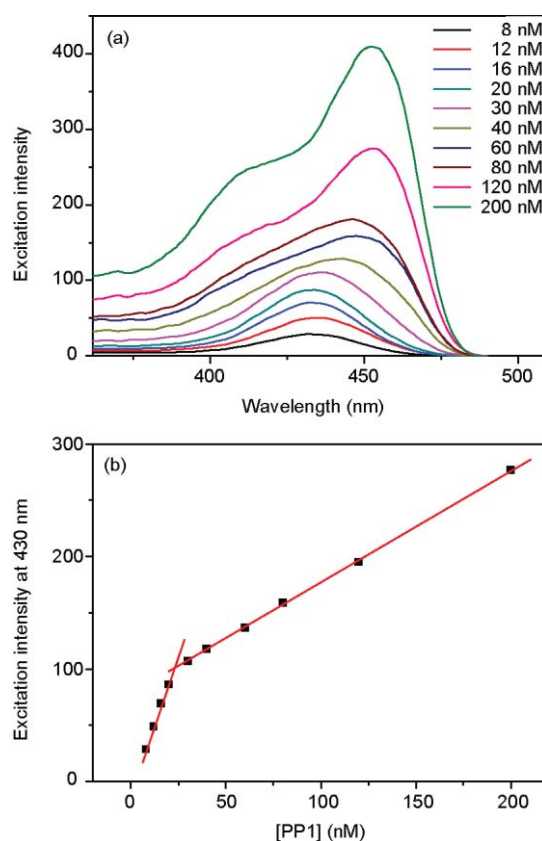


图 5 (a) 含不同浓度 PP1 水溶液的荧光激发光谱; (b) 430 nm 处激发强度对 PP1 浓度的依赖关系图

界聚集浓度浓度时, PP1 以单体存在; 随浓度升高, 首先自发地形成 J-聚集体; 当浓度高于 $1.25 \mu\text{M}$ 后, 其聚集模式发生转变, 成为面对面的 H-聚集体^[19].

3.5 控制实验

我们分别测量了实验所用的二次水, $0.16 \mu\text{M}$ 和 $10.00 \mu\text{M}$ PP1 水溶液 pH 值, 结果均在 6.7 左右, 高于卟啉中心吡咯氮原子的 pKa, 说明 PP1 的加入不会引起溶液 pH 值的改变, 并且在测试中 PP1 中心都未发生质子化. 另外, 为了体现 PP1 这种新型双阳离子卟啉衍生物在结构上的优点, 我们还合成了另一种已知的双阳离子卟啉 PP2, 该化合物外缘不同时拥有电子给受体基团, 通过光谱实验, 我们发现 PP2 在相同浓度下不能专一地形成 J-聚集体.

3.6 超声诱导的 PP1 聚集模式转变

鉴于 PP1 显示出的对自身浓度和环境敏感性, 我们尝试通过超声波来调控 PP1 的聚集模式. 实验结

果表明, 对 PP1 浓度高于 $2.50 \mu\text{M}$ 的溶液在室温下进行超声振荡 20 min, 可以促使 PP1 由 H-聚集转变为 J-聚集(图 6). 先前的光谱实验结果均显示 PP1 浓度为 $1.25 \mu\text{M}$ 时, 溶液中含有的 J-聚集体浓度最大. 于是我们以 $1.25 \mu\text{M}$ PP1 溶液的 RLS 为标准进行计算, 得到超声诱导 $5.00 \mu\text{M}$ 和 $10.00 \mu\text{M}$ PP1 溶液聚集模式转换的效率分别为 47.2% 和 9.5%.

为了更加直观地了解超声振荡前后 PP1 聚集模式的变化, 我们使用原子力显微镜来观察振荡前后的聚集体形貌. 图 7 显示, 未扰动过的溶液中 PP1 聚集体为大小不均一的无规则的层状结构, 经超声后, 形成了尺寸均一的纳米棒. 同时根据测量到的高度, 可以认为 PP1 在超声前面对面地垂直立在云母基底上(2 nm, 约等于 PP1 分子长度)^[20], 而振荡后则依次部分重叠地近于平行贴在基底上(1.2 nm).

3.7 J-聚集体的形成机理以及超声作用的影响

已知带有 *N*-甲基吡啶盐卟啉衍生物, 其正电荷会部分离域分散到卟啉环上, 导致整个卟啉环带有

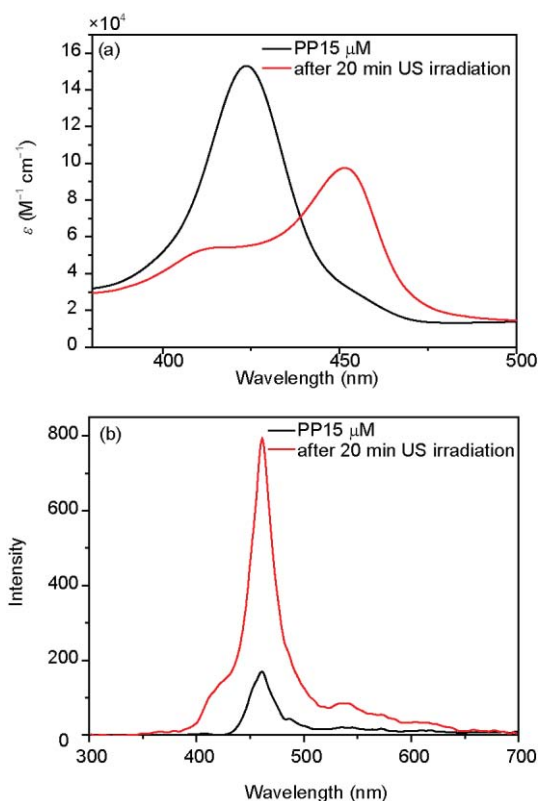


图 6 (a)超声前后 $5.00 \mu\text{M}$ PP1 溶液的 Soret 带紫外吸收光谱; (b)超声前后 $5.00 \mu\text{M}$ PP1 溶液的 RLS 光谱

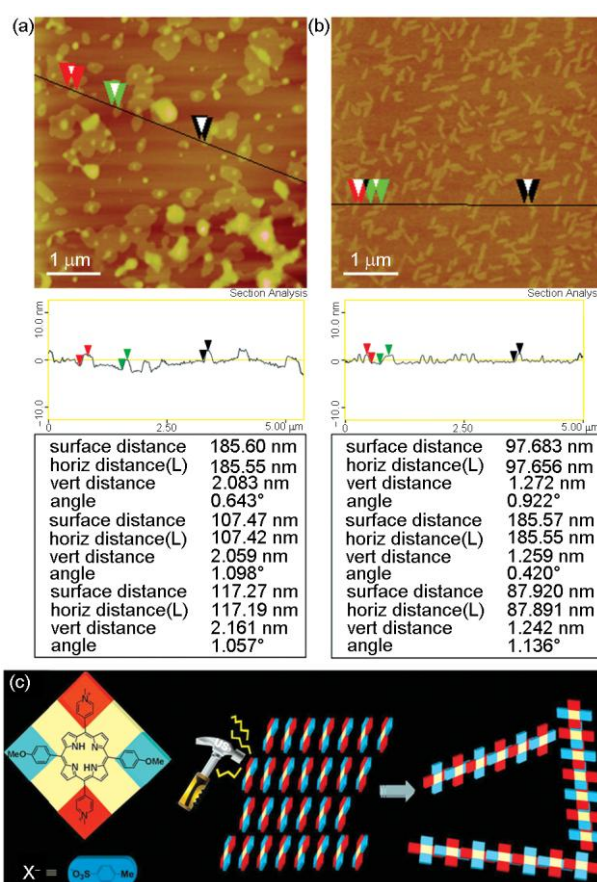


图 7 超声振荡前(a)后(b)AFM 图及示意图(c)

一定的正电, 因此使得邻近的卟啉构筑模块产生静电排斥, 不利于形成聚集体^[21]. 而 PP1 分子中同时具有给电子和拉电子基团, 能够在很大程度上削弱这种静电排斥作用. 同时, 在聚集过程中, 给电子和拉电子基团之间形成电荷转移作用, 从而增强了卟啉聚集的强度. 不具备这一特征的控制化合物 PP2 在同样条件下则不能专一地形成 J-聚集体.

近来, Sijbesma 等人^[22]报道了超声诱导的超分子聚集现象. 更近来, Huang 等人^[10]报道了超声诱导小分子凝胶因子成凝. 这些结果都是利用超声波能在纳秒的时间尺度形成高温高压并以极快的速度冷却 ($>10^{10} \text{Ks}^{-1}$) 的能力, 破坏分子内弱作用力, 产生分子间作用力, 进而生成头尾衔接的聚集体. 因此可以推测, 经超声诱导, 高浓度下原来聚集体内 PP1 分子间的 π - π 作用遭到破坏, 在极短的时间内相邻分子间的相对位置发生错位, 同时导致给拉电子基团靠近, 形成电荷转移相互作用, 最终转化成为头尾衔接的 J-聚

集体.

4 结论

本文报道了一种新型双阳离子卟啉 PP1, 在纯水溶液中, PP1 在其浓度低于亚微摩尔/升以下就能够自发由单体形成 J-聚集体, 临界聚集浓度经测量计算为

24.2 ± 2.0 nM. 而对照化合物 PP2 在相同浓度下则不能专一地形成 J-聚集体. 当 PP1 的浓度达到 $1.25 \mu\text{M}$ 时, 溶液中的 J-聚集体含量达到最大, 继续升高浓度, PP1 转而形成 H-聚集体. 对 PP1 浓度高于 $2.50 \mu\text{M}$ 的溶液在室温下进行超声振荡 20 min, 能够促使 H-聚集体转化为 J-聚集体, 聚集体的形貌也有无规则的层状转化为均一的纳米棒.

致谢 本工作得到国家重点基础研究发展计划(973 计划, 2011CB932502)和国家自然科学基金(20932004)资助, 特此致谢.

参考文献

- 1 Liu Z, Yan H, Wang K, Kuang T, Zhang J, Gui L, An X, Chang W. Crystal structure of spinach major light-harvesting complex at 2.72 \AA resolution. *Nature*, 428: 287–292
- 2 Kobayashi T, Ed. *J-Aggregates*. Singapore: World Scientific, 1996
- 3 Egawa A, Fujiwara T, Mizoguchi T, Kakitani Y, Koyama Y, Akutsu H. Structure of the light-harvesting bacteriochlorophyll c assembly in chlorosomes from chlorobium limicola determined by solid-state NMR. *Proc Natl Acad Sci*, 2007, 104: 790–795
- 4 Xu CJ, Xu KM, Gu HW, Zheng RK, Liu H, Zhang XX, Guo ZH, Xu B. Dopamine as a robust anchor to immobilize functional molecules on the iron oxide shell of magnetic nanoparticles. *J Am Chem Soc*, 2004, 126: 9938–9939
- 5 Wang Z, Medforth CJ, Shelnutt JA. Porphyrin nanotubes by ionic self-assembly. *J Am Chem Soc*, 2004, 126: 15954–15955
- 6 Doan SC, Shanmugham S, Aston DE, McHale JL. Counterion dependent dye aggregates: Nanorods and nanorings of tetra(*p*-carboxyphenyl)porphyrin. *J Am Chem Soc*, 2005, 127: 5885–5892
- 7 Tanaka S, Shirakawa M, Kaneko K, Takeuchi M, Shinkai S. Porphyrin-based organogels: Control of the aggregation mode by a pyridine-carboxylic acid interaction. *Langmuir*, 2005, 21: 2163–2172
- 8 Yamaguchi T, Kimura T, Matsuda H, Aida T. Macroscopic spinning chirality memorized in spin-coated films of spatially designed dendritic zinc porphyrin J-aggregates. *Angew Chem Int Ed*, 2004, 43: 6350–6355
- 9 Tsuda A, Nagamine Y, Watanabe R, Nagatani Y, Ishii N, Aida T. Spectroscopic visualization of sound-induced liquid vibrations using a supramolecular nanofibre. *Nature Chemistry*, 2010, 2: 977–983
- 10 Wu J, Yi T, Shu T, Yu M, Zhou Z, Xu M, Zhou Y, Zhang H, Han J, Li F, Huang C. Ultrasound switch and thermal self-repair of morphology and surface wettability in a cholesterol-based self-assembly system. *Angew Chem Int Ed*, 2008, 47: 1063–1067
- 11 Bardelang D, Camerel F, Margeson JC, Leek DM, Schmutz M, Zaman MB, Yu K, Soldatov DV, Ziessel R, Ratcliffe CI, Ripmeester JA. Unusual sculpting of dipeptide particles by ultrasound induces gelation. *J Am Chem Soc*, 2008, 130: 3313–3315
- 12 Paulusse MJJ, Beek DJM, Sijbesma RP. Reversible switching of the sol-gel transition with ultrasound in rhodium(I) and iridium(I) coordination networks. *J Am Chem Soc*, 2007, 129: 2392–2397
- 13 Cravotto G, Fokin VV, Garella D, Binello A, Boffa L, Barge A. Ultrasound-promoted copper-catalyzed azide-alkyne cycloaddition. *J Comb Chem*, 2010, 12: 13–15
- 14 Teo BM, Prescott SW, Price GJ, Grieser F, Ashokkumar M. Synthesis of temperature responsive poly(*N*-isopropylacrylamide) using ultrasound irradiation. *J Phys Chem B*, 2010, 114: 3178–3184
- 15 Meng GG, James BR, Skov KA, Korbek M. Porphyrin chemistry pertaining to the design of anti-cancer drugs; part 2, the synthesis and *in vitro* tests of water-soluble porphyrins containing, in the meso positions, the functional groups: 4-methylpyridinium, or 4-sulfonatophenyl, in combination with phenyl, 4-pyridyl, 4-nitrophenyl, or 4-aminophenyl. *Can J Chem*, 1994, 72: 2447–2457
- 16 Choi MY, Pollard JA, Webb MA, McHale JL. Counterion-dependent excitonic spectra of tetra(*p*-carboxyphenyl)porphyrin aggregates in acidic aqueous solution. *J Am Chem Soc*, 2003, 125: 810–820
- 17 Pasternack RF, Collings PJ. Resonance light scattering: A new technique for studying chromophore aggregation. *Science*, 1995, 269: 935–939
- 18 Tomas S, Milanesi L. Hydrophobically self-assembled nanoparticles as molecular receptors in water. *J Am Chem Soc*, 2009, 131:

6618–6623

- 19 Helmich F, Lee CC, Nieuwenhuizen MML, Gielen JC, Christianen PCM, Larsen A, Fytas G, Leclère PELG, Schenning APHJ, Meijer EW. Dilution-induced self-assembly of porphyrin aggregates: A consequence of coupled equilibria. *Angew Chem Int Ed*, 2010, 49: 3939–3942
- 20 Arai Y, Segawa H. J-Aggregation of protonated meso-tetrakis(sulfonatothienyl)porphyrin isomers: Morphological selection of self-assembled nanostructures from structurally similar zwitterionic porphyrins. *Chem Commun*, 2010, 46: 4279–4281
- 21 Kano K, Minamizono H, Kitae T, Negi SJ. Self-aggregation of cationic porphyrins in water. Can π - π stacking interaction overcome electrostatic repulsive force? *J Phys Chem A*, 1997, 101: 6118–6124
- 22 Paulusse JMJ, Sijbesma RP. Molecule-based rheology switching. *Angew Chem Int Ed*, 2006, 45: 2334–2337

Aggregation behaviors of novel dicationic porphyrin and ultrasound-induced aggregation transformation

LIU BoWen, GUO DongSheng, SONG BaoE & LIU Yu

State Key Laboratory of Elemento-Organic Chemistry; Department of Chemistry, Nankai University, Tianjin 300071, China

Abstract: A novel dicationic porphyrin derivative PP1 has been synthesized, with electron-withdrawing pyridium groups and electron-donating anisole groups crosswise located at its peripheral. Upon dissolving in water, it started to spontaneously form J-aggregates from the monomer with its concentration below sub-micromole, which was comprehensively demonstrated by UV-vis, resonance light scattering and fluorescence spectroscopy. The critical aggregation concentration value was also determined. While the concentration of it continued to increase, PP1 became to form H-aggregates. Furthermore, according the spectral results, ultrasound irradiation was imposed on certain concentration of PP1 solution, which could transform H-aggregates into J-aggregates.

Keywords: dicationic porphyrin, J-aggregates, ultrasound-induced, aggregation transformation, nanorod