

Research the Property of Organic Nano Gathered Based on Porphyrin

He Wang¹, Xue Wu^{2*}

¹Yanbian University, Yanji

²Key Laboratory of Natural Resources of Changbai Mountain & Functional Molecules, Ministry of Education,

Yanbian University, Yanji

Email: *wuxue@ybu.edu.cn

Received: Mar. 28th, 2012; revised: Apr. 18th, 2012; accepted: Apr. 20th, 2012

Abstract: We designed and synthesized dendritic porphyrin which brings hydrophilic groups and hydrophobic groups. Their different aggregation behaviors in aqueous solution were studied by using UV absorption spectroscopy, scanning electron microscopy (SEM) and Nanoparticle technology. Results indicated that porphyrin 1 bearing hydrophobic group can form rod-like structures introduced by H-aggregation. Porphyrin 2 containing hydrophilic moiety can form hollow spherical structures (diameter is about 340 nm) caused by J-aggregation. So we have come, by changing the the porphyrins external substituents can be modulated by the morphology of nano-aggregates.

Keywords: Porphyrin; H-Aggregation; J-Aggregation; Self-Assemble

卟啉有机纳米聚集体的研究

王贺¹, 吴学^{2*}

¹延边大学, 延吉

²延边大学, 长白山生物资源与功能分子教育部重点实验室, 延吉

Email: *wuxue@ybu.edu.cn

收稿日期: 2012年3月28日; 修回日期: 2012年4月18日; 录用日期: 2012年4月20日

摘要: 本文设计合成了两个以卟啉为核心尾端分别连有亲水基团和疏水基团的枝状化合物, 并对其在水中的聚集行为进行研究及表征。通过紫外可见(UV-vis)吸收光谱和扫描电子显微镜(SEM)的分析, 发现在连有疏水基团的卟啉化合物 1 是 H 型聚集的棒状结构, 而连有亲水基团的卟啉化合物 2 则是 J 型聚集的空心球结构(直径大约 340 nm), 与纳米粒度分析仪计算的结果基本一致。所以我们得出, 通过改变卟啉外部的取代基可以调控其纳米聚集体的形貌。

关键词: 卟啉; H 聚集; J 聚集; 自组装

1. 引言

超分子化学是“研究分子组装和分子间键的化学”, 即基于分子间的非共价键相互作用而形成的分子聚集体的化学^[1,2]。卟啉化合物是一种特殊的大环化合物, 由于其具有独特的性质, 使得它在超分子化学体系上具有潜在的应用价值, 在材料科学领域拥有广

阔的应用前景^[3,4]。近年来, 卟啉类衍生物的超分子聚集体和纳米尺度组装研究已经成为了热点领域, 目前关于各种超分子聚集体的形态结构也报道很多^[5]。然而, 对于通过模拟和设计分子的结构调节分子间作用力以获得所希望得到的有机纳米聚集体材料仍然是一个挑战。

卟啉组装是通过分子间弱相互作用将各个超分

*通讯作者。

子单元相互连接构筑高级结构。在这一过程中,由于弱相互作用(氢键、配位键、 π - π 堆积效应、静电相互作用、疏水相互作用以及范德华力等)种类的不同,可以分别适用于不同的受体分子,从而形成不同类型和结构的组装体。也就是说在卟啉环上修饰上不同的取代基、引入不同的配位金属、改变四个氮原子的给电子能力、或者改变不同的轴向配体,都会使自由卟啉或者金属卟啉显示出不同的功能。

本文设计合成了两种新型卟啉衍生物,分别运用紫外可见(UV-vis)吸收光谱、扫描电子显微镜(SEM)和纳米粒度分析仪对两种卟啉化合物在四氢呋喃与水混合溶剂中的聚集行为进行分析研究。

2. 实验

2.1. 仪器和试剂

Prestige-21 型傅里叶变换红外光谱仪(日本岛津公司); AV-300 型核磁共振仪(瑞士布鲁克公司); RF-5301PC 型荧光光谱仪(日本岛津公司); UV-3010 型紫外-可见分光光度计(日本日立公司); MALDI-TOF-MS 基质辅助质谱仪; S-520 型扫描电镜(日本日立公司)。所用的试剂均为分析纯,水为二次蒸馏水,四氢呋喃是在使用前处理精制。

2.2. 合成路线

化合物 3 的合成: 在装有回流管的 500 ml 四口圆底烧瓶中分别加入 60 ml 丙酸, 60 ml 硝基苯, 60 ml 冰醋酸, 加热 130°C, 回流半小时。再向反应瓶中滴加 7.32 g(60 mmol)的对羟基苯甲醛的 40 ml 丙酸溶液, 滴加 4.02 g(60 mmol)的新蒸吡咯的 40 ml 硝基苯溶液, 加热回流 1 h。停止加热静置过夜, 然后进行抽滤, 得黑绿色粉末(粗产物), 以 200~300 目的硅胶为固定相, 乙酸乙酯为洗脱液进行柱层析分离, 旋干溶剂后得紫色固体 2.3 g, 产率为 22%。

$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, DMSO) δ 9.96 (s, 4H), 8.86 (s, 8H), 7.99 (d, $J = 8.3$ Hz, 8H), 7.20 (d, $J = 8.3$ Hz, 8H), -2.90 (s, 2H)。

化合物 4 的合成: 在装有分水器、回流管的 250 ml 两口反应瓶中加入 20 g(0.117 mol) 3,4,5-三羟基苯甲酸, 100 ml 乙醇和 20 ml 苯, 加热回流, 待 3,4,5-三羟基苯甲酸完全溶解, 缓慢加入 5 ml 浓硫酸, 加热回

流 12 h。反应停止后, 用乙酸乙酯萃取, 分离出有机相, 用无水硫酸镁干燥, 浓缩, 以 200~300 目的硅胶为固定相, 用乙酸乙酯进行柱层析分离, 得白色固体 19 g, 产率为 87%。

化合物 5 的合成: 在装有冷凝管的 250 ml 两口反应瓶中, 加入 2 g(0.01 mol) 化合物 4, 加入 100 ml DMSO, 加热待完全溶解之后加入 5.2 g(0.093 mol) 氢氧化钾粉末, 搅拌加热至 75°C, 再向其中滴加 10 g(0.04 mol) 溴代十六烷的 DMSO 溶液(10 min), 反应 12 h。停止反应后用乙酸乙酯萃取, 分离出有机相, 无水硫酸镁干燥, 浓缩, 以 200~300 目的硅胶为固定相, $V(\text{石油醚}):V(\text{二氯甲烷}) = 2:1$ 柱层析分离, 得白色固体 4 g, 产率为 34%。

$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) δ 7.25 (s, 2H), 4.35 (q, $J = 7.1$ Hz, 2H), 4.01 (t, $J = 6.4$ Hz, 6H), 1.85 - 1.69 (m, 6H), 1.26 (s, 84H), 0.88 (t, $J = 6.1$ Hz, 9H)。

化合物 6 的合成: 在装有回流管的 100 ml 两口反应瓶中加入 2.45 g(2.8 mmol) 化合物 5, 加入 60 ml 乙醇, 加热至完全溶解, 再向其中滴加 0.3 g(7.5 mmol) NaOH 的水溶液, 加热回流 8 h。停止反应后冷却, 然后用稀盐酸中和至 PH 值为 2 时, 析出固体, 过滤, 并用水多次清洗, 得白色固体 2 g, 产率为 83%。

目标物 1 的合成: 在装有氮气保护装置的 50 ml 两口反应瓶中加入 250 mg(0.296 mmol) 化合物 6, 用 20 ml 精制的氯仿将其溶解, 再加入 EDC、DMAP, 充分搅拌 30 min, 将 30 mg(0.044 mmol) 的化合物 3 的 DMF 溶液加入反应瓶中, 氮气保护, 反应 36 h。停止反应后, 用二氯甲烷多次萃取, 分离出有机相, 用无水硫酸镁干燥, 浓缩, 以 200~300 目的硅胶为固定相, $V(\text{石油醚}):V(\text{乙酸乙酯}) = 6:1$ 进行柱层析分离, 得紫色固体 200 mg, 产率 72%。

$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) δ 8.95 (s, 8H), 8.29 (d, $J = 8.3$ Hz, 8H), 7.64 (d, $J = 8.4$ Hz, 8H), 7.60 (s, 8H), 4.14 (dd, $J = 13.9, 6.6$ Hz, 24H), 1.92 - 1.79 (m, 24H), 1.58 (s, 24H), 1.27 (d, $J = 5.3$ Hz, 313H), 0.90 - 0.86 (m, 36H), -2.78 (s, 2H)。

$^{13}\text{C NMR}$ (75 MHz, CDCl_3) δ 153.14 (s), 139.65 (s), 135.43 (s), 123.97 (s), 120.19 (s), 108.75 (s), 77.46 (s), 77.03 (s), 76.61 (s), 73.70 (s), 69.40 (s), 31.96 (s), 29.58 (d, $J = 27.0$ Hz), 29.36 - 29.02 (m), 26.19 (s), 22.72 (s),

14.14 (s).

化合物 7 的合成: 在装有空气冷凝管的 250 ml 两口瓶中加入 7 g(0.175 mol)氢氧化钠, 再加入 50 ml 水搅拌至溶解, 然后加入 50 ml 的四氢呋喃, 充分搅拌, 再加入 10 g(0.051 mol)三缩四乙二醇, 搅拌均匀后, 将对 6.5 g(0.034 mol)甲基苯磺酰氯的四氢呋喃溶液缓慢滴加至反应瓶中, 搅拌 10 h。停止反应后将溶剂旋干, 用二氯甲烷萃取, 分离出有机相, 加入无水硫酸镁干燥, 浓缩, 以 200~300 目的硅胶为固定相, V(二氯甲烷: V(乙酸乙酯) = 5:1 为洗脱剂进行柱层析分离, 旋干溶剂后得透明液体 12 g, 产率为 72%。

目标物 2 的合成: 在装有空气冷凝管的 50 ml 两

口瓶中加入 0.1 g(0.14 mmol)化合物 3, 进行氮气保护, 加入 20 ml 精致的 DMF 将其溶解, 加入 0.2 g(1.4 mmol)无水碳酸钾搅拌 30 min, 将 0.135 g(0.7 mmol)化合物 7 的 DMF 溶液滴加至反应瓶中, 反应 12 h。停止反应后将溶剂旋干, 用乙酸乙酯多次萃取, 分离出有机相, 加入无水硫酸钠干燥, 过滤, 浓缩, 再用乙酸乙酯-石油醚重结晶, 得紫色晶体 120 mg, 产率 67%。合成路线如图 1 所示。

$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, DMSO) δ 8.84 (s, 8H), 8.09 (d, $J = 8.3$ Hz, 8H), 7.36 (d, $J = 8.3$ Hz, 8H), 4.37 (d, $J = 0.6$ Hz, 8H), 3.92 (d, $J = 2.9$ Hz, 8H), 3.73 - 3.67 (m, 8H), 3.66 - 3.55 (m, 24H), 3.51 - 3.47 (m, 8H), 3.46 - 3.42 (m, 8H), -2.91 (s, 2H).

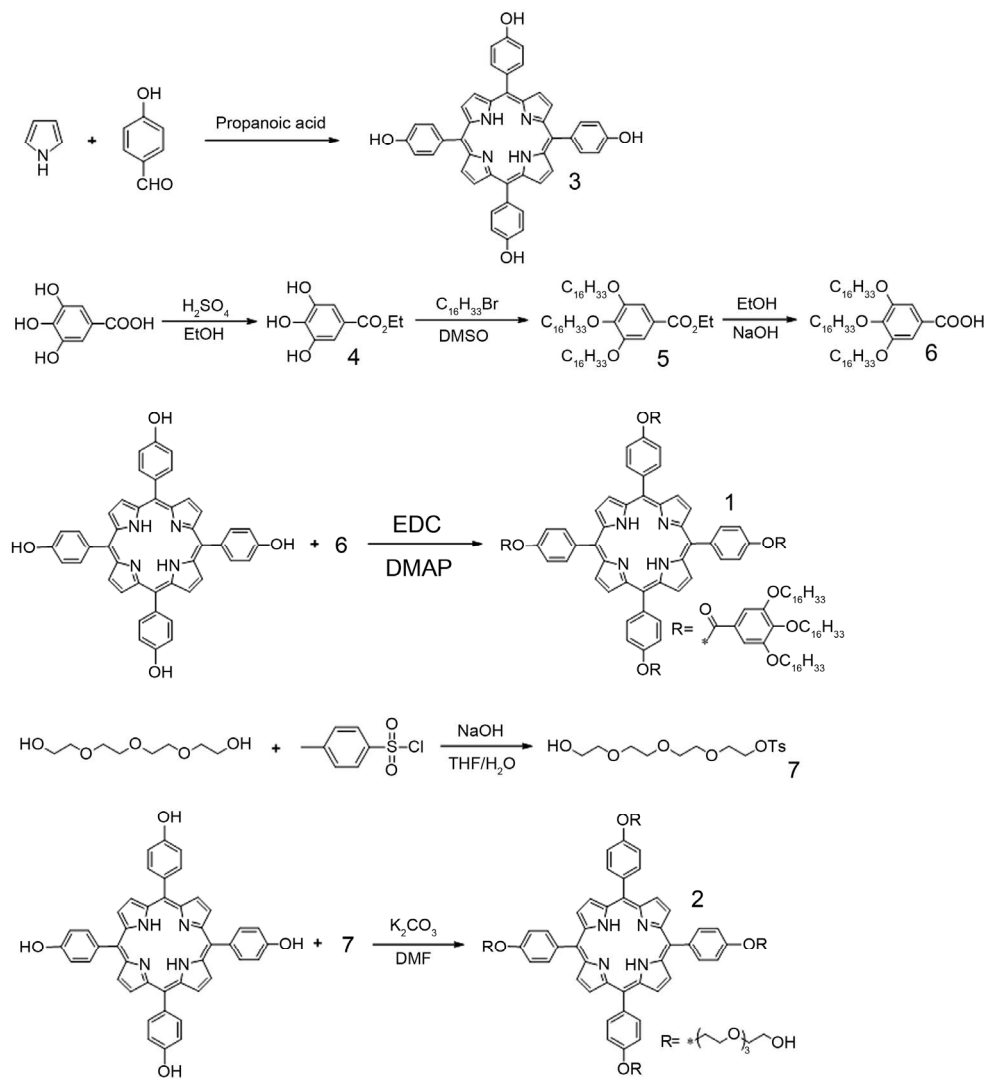


Figure 1. Synthesis route of compound
图 1. 化合物的合成

2.3. 溶液配制

化合物 1 和 2 的纳米材料是利用相转移的方法制备^[6-11]。把卟啉化合物 1 和 2 配成四氢呋喃溶液，再将四氢呋喃溶液用微量注射器注入大量水中，配制浓度为 $1 \times 10^{-6} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ，用注射器均匀搅拌。再注入过程中，注射速度会影响到其聚集程度，所以尽量保证注射速度相等来获得良好的结果。

3. 结果与讨论

3.1. 溶液中的紫外可见(UV-vis)吸收光谱分析

图 2(a)和(b)展示了化合物 1 和 2 样品溶解在四氢呋喃及分散在水中的 UV-vis 光谱图，从图中我们可以看出，化合物 1 和 2 分散在水中时，其紫外吸收都发生了明显不同的变化。首先，图 2(a)发现在水中化合物 1 的最大吸收峰从四氢呋喃溶液中的 417 nm 蓝移至 401 nm，且吸光度也发生了明显的降低。卟啉分子在 400~500 nm 之间的吸收带称为 Soret 带(也称为 B 带)，此带具有较高的摩尔吸光系数，Soret 带的出现是由于卟吩环内的电子发生 $\pi-\pi^*$ 跃迁而形成离域大 π 键所致。对于卟啉聚集体，吸收光谱 Soret 带比较单体分子的吸收峰发生蓝移的是 H-型聚集体，分子间呈“面对面”排列，即卟啉分子形成一个以卟啉环中心点为轴的共轴聚集体。其次，图 2(b)中发现在水中的化合物 2 的 Soret 吸收峰相比四氢呋喃中发生了明显的红移，从 423 nm 红移至 436 nm。相对于单体分子的吸收峰发生红移的是 J-型聚集体，分子之间呈“端对端”排列，在这种聚集体中，卟啉分子没有发生旋

转，而是完全平行于同一个轴^[12,13]。通常 H-型聚集体的形成原因主要来自卟吩环之间较强的 $\pi-\pi$ 堆积作用；而 J-型聚集体的形成则主要是由于卟吩发色团分子间的氢键、静电引力作用和疏水作用所致^[14]。所以我们可以通过紫外吸收光谱的变化来判断卟啉分子的堆积模式即 H 聚集和 J 聚集。通过对比研究我们发现，化合物 1 主要是由于卟啉分子之间的 $\pi-\pi$ 相互作用导致；但是，当把羟基引入到卟啉尾端形成两性亲化合物 2 分散在水中时，其 Soret 带发生了红移，这一结果表明化合物 2 的聚集体中，除了卟啉分子间的 $\pi-\pi$ 相互作用外还存在着氢键的作用，从而形成端对端相连的聚集体。为了证明这一理论，我们下面通过扫描电子显微镜对化合物 1 和 2 在水中的聚集体进行表征，并进一步研究该聚集体的形貌。

3.2. 扫描电子显微镜(SEM)对聚集体的分析

图 3 给出了化合物 1 和 2 在水中聚集体的 SEM 图。图 3(a)显示化合物 2 在水中聚集成棒状结构，这充分说明化合物 1 是通过分子间 $\pi-\pi$ 相互作用而导致这种面对面的 H 型聚集，由图 3(a)中的放大图我们可以看出化合物 1 在水中聚集成长度大约为 100 微米的棒状结构；而对化合物 2 来说，图 3(b)显示了化合物 2 在水中聚集成球状结构，这也进一步证明我们上述所说，化合物 2 在聚集过程中，除了卟啉分子间的 $\pi-\pi$ 作用力外，还有氢键的作用，导致其以 J 型聚集的形式存在，我们从图 3(b)放大图中观察，小球中间有暗色部分，这说明化合物 2 在水中聚集成空心球结构，其直径大概为 340 nm，壁厚为 100 nm 左右，这使

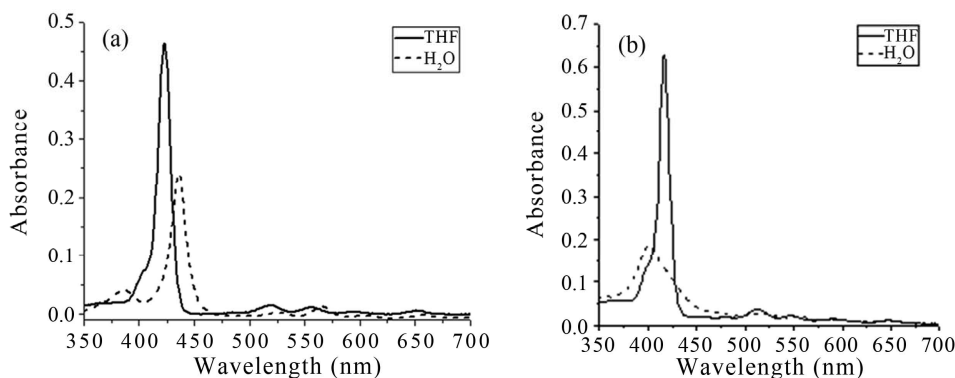


Figure 2. Electronic absorption spectra of (a) compound 1 in THF ($1 \times 10^{-6} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, solid) and compound 1 in water ($1 \times 10^{-6} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, dotted); (b) Compound 2 in THF ($1 \times 10^{-6} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, solid) and compound 2 in water ($1 \times 10^{-6} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, dotted)

图 2. (a)图显示化合物 1 在四氢呋喃溶液中($1 \times 10^{-6} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, 实线)和化合物 1 在水溶液中($1 \times 10^{-6} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, 虚线)。(b)图显示化合物 2 在四氢呋喃溶液中($1 \times 10^{-6} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, 实线)和化合物 2 在水溶液中($1 \times 10^{-6} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, 虚线)

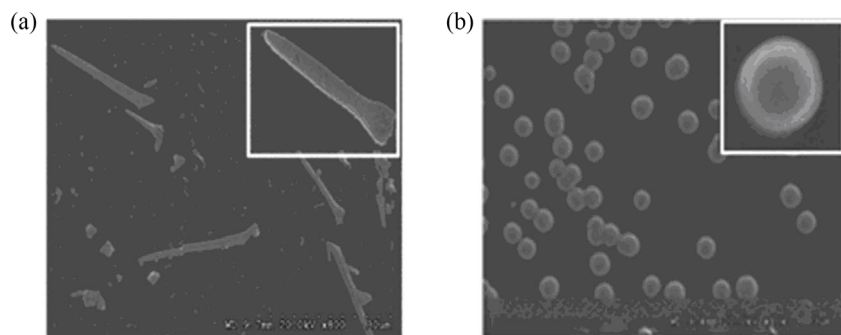


Figure 3. SEM images of self-assembled nanostructures of compound 1-2. Rod-like structures formed from 1 in water observed by SEM (a); hollow spheres formed from 2 in water observed by SEM (b)
 图 3. 化合物 1 和 2 自组装成纳米结构的 SEM 图。图(a)显示化合物 1 在水中形成棒状结构的 SEM 图；图(b)显示化合物 2 在水中形成空心球结构的 SEM 图

在药物传输等领域会有很好较的应用价值。

3.3. 粒径分析

根据化合物 2 的 SEM 得出，在水中聚集成的空心球直径大约为 340 nm 左右，为此我们通过纳米粒度分析仪对化合物 2 的粒径大小进行分析，图 4(a)表示不同体积的占有比例，该图显示出化合物 2 的聚集体大多聚集为 330 nm，而图 4(b)表示不同数量的占有比例，该图显示出化合物 2 在水中的聚集体为 325 nm 的占大多数。根据纳米粒度分析仪的分析计算出化合物 2 在水中聚集体平均直径为 330 nm，这与我们通过 SEM 照片分析出的 340 nm 的直径非常接近，从而进一步证明了上述所说的化合物 2 的形貌和大小。

3.4. 聚集原理分析

紫外可见吸收光谱和扫描电子显微镜对化合物 1 和 2 的分析，我们得知，化合物 1 在水中是发生了 H

型聚集，并聚集成棒状结构，按照激子理论得知，化合物 1 主要是由于分子间强烈的 $\pi-\pi$ 作用所导致这种面对面堆积，其堆积原理如图 5(a)^[15,16]。而化合物 2，我们在卟啉尾端连接亲水基团，使其成为两亲性化合物，在水中是 J 型聚集模式，可以说是空心球中，相邻的分子间氢键的形成使得它们之间首尾相连的模式进行了有序的堆积。所以我们推测，化合物 2 不单单是分子间的 $\pi-\pi$ 相互作用，在其尾部的羟基同样也会有氢键的作用，共同导致空心球的形成，图 5(b)则是化合物 2 聚集的原理图。

4. 结论

综上所述，我们设计合成的卟啉化合物 1 和 2，并对其在水溶液中的自组装性质进行研究。对比发现，在自组装过程中，除了 $\pi-\pi$ 堆积作用外，氢键的竞争和协同作用使得分子间发生不同的堆积模式进而得到不同的形貌。化合物 1 是通过分子间强烈的 $\pi-\pi$

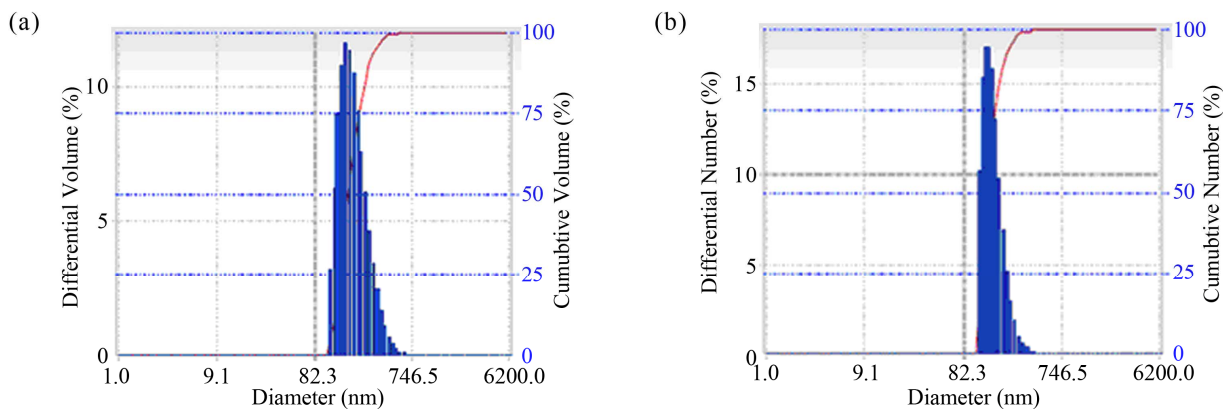


Figure 4. Size distribution of compound 2
 图 4. 化合物 2 的粒径分布图

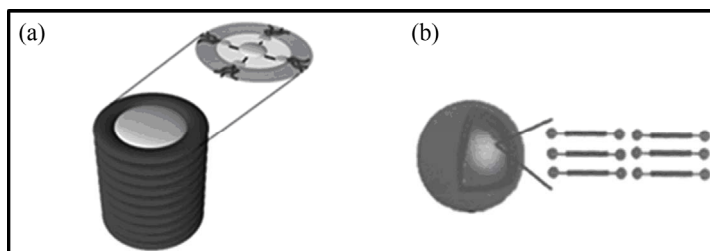


Figure 5. Schematic diagram of self-assembled nanostructures of compounds 1-2, (a) Rod-like structure of self-assembled formed from compound 1 in water; (b) Hollow spheres of self-assembled formed from compound 2 in water.
图 5. 化合物 1 和 2 自组装成纳米结构的原理图。(a) 显示化合物 1 在水中自组装形成棒状结构; (b) 化合物 2 在水中自组装成空心球结构

作用力使其自组装成棒状结构; 而化合物 2 是分子间 π - π 作用和氢键的协同作用, 使得成为空心球状。它们在相同的自组装条件下, 得到了不同形貌的超分子结构, 这些研究表明非共价键, 尤其是 π - π 堆积、氢键等协同作用在调节和控制卟啉分子自组装结构中起着非常重要的作用, 这为开发和探索新型的基于分子的电子器件制备提供一条新的参考途径。

5. 致谢

该论文是在自然科学基金(21065013)的资助下完成的, 同时还要感谢周鑫博士在室验中的帮助。

参考文献 (References)

- [1] X. Zhang, J. C. Shen. Self-assembled ultrathin films: From layered nanoarchitectures to functional assemblies. *Advanced Materials*, 1999, 11(13): 1139.
- [2] T. Neseemann. Positive nonlinear difference equations: Some results and applications. *Nonlinear Annals*, 2001, 47(7): 4707-4717.
- [3] V. Balzani, A. Credi, F. M. Raymo, J. F. Stoddart. Artificial molecular machines. *Angewandte Chemie International Edition*, 2000, 39(19): 3348-3391.
- [4] M. I. Skolnik. *Radar handbook*. New York: McGraw-Hill, 1990: 234-238.
- [5] C. M. Drain, A. Varotto and I. Radivojevic. Self-organized porphyrinic materials. *Chemical Reviews*, 2009, 109(5): 1630-1658.
- [6] Z. Wang, Z. Li, C. J. Medforyh and J. A. Shelnutt. Self-assembly and self-metallization of porphyrin nanosheets. *Journal of the American Chemical Society*, 2007, 129(9): 2440-2441.
- [7] M. Sauer. Single-molecule-sensitive fluorescent sensors based on photoinduced intramolecular charge transfer. *Angewandte Chemie International Edition*, 2003, 42: 1790-1793.
- [8] I. Hamza. Intracellular trafficking of porphyrins. *ACS Chemical Biology*, 2006, 1(10): 627- 629.
- [9] P. -C. Lo, C. M. H. Chan, J.-Y. Liu, W.-P. Fong and D. K. P. Ng. Highly photocytotoxic glucosylated silicon (iv) phthalocyanine. Effects of peripheral chloro substitution on the photophysical and photodynamic properties. *Journal of Medical Chemistry*, 2007, 50: 2100-2107.
- [10] R. Vanyur, K. Heberger, J. Jakus. Prediction of Anti-HIV-1 activity of a series of tetrapyrrole molecules. *Journal of Chemical Information and Computer Science*, 2003, 43(1): 1829-1836.
- [11] Y. Li, X. Li, H. Liu, S. Wang, H. Gan, J. Li, N. Wang, X. He and D. Zhu. Controlled self-assembly behavior of an amphiphilic bisporphyrin-bipyridinium-palladium complex: From multibilayer vesiclesto hollow capsules. *Angewandte Chemie International Edition*, 2006, 45(22): 3639-3643.
- [12] X. Gong, T. Milic, C. Xu, J. D. Batteas, C. M. Drain. Preparation and Characterization of porphyrin nanoparticles. *Journal of American Chemical Society*, 2002, 124(48): 14290-14291.
- [13] N. C. Maiti, S. Mazumdar and N. Periasamy. J- and H- Aggregates of porphyrin-surfactant complex: Time-resolved fluorescence and other spectroscopic studies. *Journal of Physical Chemistry*, 1998, 102: 1528-1538.
- [14] 王丽丽. 两亲性金属卟啉界面和溶液有序组装结构的研究[D]. 山东大学, 2009.
- [15] X. Gong, T. Milic, C. Xu, J. D. Batteas and C. M. Drain. Preparation and characterization of porphyrin nanoparticles. *Journal of American Chemical Society*, 2002, 124: 14290-14291.
- [16] M. Kasha, H. R. Rawls and M. A. El-Bayoumi. The exciton model in molecular spectroscopy. *Pure Applied Chemistry*, 1965, 11(3-4): 371-392.