

文章编号: 1000-7032(2012)12-1373-08

两种高分子化锌卟啉络合物与 特丁津相互作用的光谱性能研究

喻 龙¹, 王蕊欣^{1*}, 高保娇¹, 耿天奇², 陈玫君²,
雷彩萍¹, 刘少伟¹, 黄小利¹, 雷 鸣¹

(1. 中北大学 化学工程系, 山西 太原 030051;

2. 甘肃银光化学工业集团有限公司, 甘肃 白银 730900)

摘要: 将苯基卟啉(PP)功能化的聚甲基丙烯酸缩水甘油酯(PGMA)即 PP-PGMA 和羟基苯基卟啉(HPP)功能化的 PGMA(HPP-PGMA)分别与锌离子发生络合反应, 制得高分子化的苯基锌卟啉 ZnPP-PGMA 或羟基苯基锌卟啉 ZnHPP-PGMA。采用¹H-NMR 对 ZnPP-PGMA 和 ZnHPP-PGMA 的化学结构进行了表征, 用紫外-可见光谱法、荧光光谱法研究了其光谱性能。将 ZnPP-PGMA 或 ZnHPP-PGMA 与特丁津作用, 研究特丁津对其光谱性能的影响。研究表明: 高分子化的金属卟啉 ZnPP-PGMA 和 ZnHPP-PGMA 都具有强的光谱性能, 相对于 PP-PGMA 和 HPP-PGMA, 其电子吸收光谱 Soret 吸收带红移, 荧光发射峰蓝移。ZnPP-PGMA 和 ZnHPP-PGMA 分别与特丁津作用后, ZnPP-PGMA 的紫外光谱发生一定程度的红移, 且 ZnPP-PGMA 和 ZnHPP-PGMA 发生明显的荧光猝灭现象。随着特丁津浓度的增大, ZnHPP-PGMA 发生荧光猝灭的程度增大。

关键词: 锌卟啉; 聚甲基丙烯酸缩水甘油酯; 特丁津; 轴向配位; 荧光猝灭

中图分类号: O482.3

文献标识码: A

DOI: 10.3788/fgxb20123312.1373

Spectroscopic Properties of Two Kinds of Zn Porphyrin-functionalized Polymer and Their Coordination Products with Terbutylazine

YU Long¹, WANG Rui-xin^{1*}, GAO Bao-jiao¹, GENG Tian-qi², CHEN Mei-jun²,
LEI Cai-ping¹, LIU Shao-wei¹, HUANG Xiao-li¹, LEI Ming¹

(1. Department of Chemical Engineering, North University of China, Taiyuan 030051, China;

2. Gansu Yinguang Chemical Industry Group Co., LTD., Baiyin 730900, China);

* Corresponding Author, E-mail: wx0212@126.com

Abstract: The benzylporphyrin (PP)-functionalized polyglyceryl methacrylate (PGMA) and the hydroxylbenzylporphyrin (HPP)-functionalized PGMA, *i. e.* PP-PGMA and HPP-PGMA, were coordinated with Zn²⁺ ion respectively, resulting in the Zn porphyrin-functionalized PGMA, *i. e.* ZnPP-PGMA and ZnHPP-PGMA. The chemical structures of ZnPP-PGMA and ZnHPP-PGMA were characterized by nuclear magnetic resonance (¹H-NMR) spectroscopy. The spectroscopic properties of ZnPP-PGMA and ZnHPP-PGMA were studied by means of UV-Vis spectroscopy and fluorescence spectroscopy. The axial coordination reaction between two kinds of Zn porphyrin-functionalized PGMA and terbutylazines was studied by using the fluorescence spectrum titration method. The

收稿日期: 2012-09-15; 修订日期: 2012-10-14

基金项目: 山西省青年科技研究基金(2010021008-4)资助项目

作者简介: 喻龙(1986-), 男, 湖北应城人, 主要从事高分子化卟啉的光学性能的研究。

E-mail: yulong1120@126.com

effective factors for fluorescence character of axial coordination reaction were investigated. The results show that both ZnPP-PGMA and ZnHPP-PGMA have possessed strong spectral characteristics. Comparing with PP-PGMA and HPP-PGMA, the Soret absorption bands of ZnPP-PGMA and ZnHPP-PGMA exhibited obvious red shift, and the blue shift occurred for Q emission bands of them. In addition, both the Soret and Q absorption bands of ZnPP-PGMA exhibited red shift in the electronic absorption spectra. The fluorescence quenching occurred in the product of tertbutylazine. The fluorescence quenching for ZnHPP-PGMA was a little less than ZnPP-PGMA. It is because the hydrogen bonding between ZnHPP-PGMA and tertbutylazine led to the weaker axial coordination. Moreover, the fluorescence quenching of ZnHPP-PGMA was strengthened with the increasing concentration of tertbutylazine.

Key words: Zn porphyrin; polyglyceryl methacrylate; tertbutylazine; axial coordination reaction; fluorescence quenching

1 引 言

卟啉是一类重要的大环化合物,其独特的化学结构使其具有特殊的生理活性与物理化学性能,如载氧、传输电子、催化、分子识别、光敏活性等。近年来,卟啉类化合物在化学传感器研究中的应用取得了较大进展^[1-3]。从传感材料的光化学性能看,以荧光为输出信号的光化学传感器颇受人们关注^[4-6]。卟啉及其衍生物是一种理想的荧光物质,具有高的荧光量子产率、大的 Stokes 位移、相对长的激发 (>400 nm) 和发射 (>600 nm) 波长(相对长的激发和发射波长能够减少背景荧光的干扰),且卟啉化合物拥有生色基,易于修饰,可以在光谱上感应卟啉与环绕分子间相互作用的微小变化,这些优点使得卟啉成为设计新的荧光分子传感器的潜在荧光基团。此外,金属卟啉具有很好的分子识别作用,其中心金属离子与有机碱尤其是咪唑、嘌呤等含氮杂环可形成稳定的轴向配位,同时其特征的吸收光谱及发射光谱可灵敏地感应这种相互作用^[7-8],从而成为传感器研究的理想模型化合物。目前,国内外科研工作者已经设计并制得了多种基于卟啉及金属卟啉的光化学传感器,用于检测溶液中的物质^[5-6]、溶液的 pH 值^[9]及易爆、有毒气体^[2,4,10]等。但这些研究大多采用在基质中掺杂小分子卟啉或金属卟啉制成传感器材料,缺乏化学稳定性,易被氧化,易通过 π - π 相互作用而聚集,故使其应用受到限制。将卟啉或金属卟啉化学键合到各种载体上^[11-12]用作各种传感器材料,既保留了卟啉或金属卟啉的特

性,又能够提高其化学稳定性,同时使卟啉或金属卟啉也具有了良好的加工性能,可大大拓展卟啉化合物的应用范围,显著提升其应用效能。

本研究制备了两种键合型金属卟啉功能化聚合物材料,研究了其光谱性能,以及主体金属卟啉功能化聚合物材料与客体特丁津之间的相互作用对主体荧光发射光谱的影响。这些研究结果可以为设计和制备性能更为优越的光化学传感器提供一定的理论参考。

2 实 验

2.1 试剂与仪器

N,N-二甲基甲酰胺(DMF,天津市北辰方正试剂厂),分析纯。 $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (北京化工厂),分析纯。特丁津(TBA,山东侨昌化学有限公司),化学纯。聚甲基丙烯酸缩水甘油酯(PGMA,重均分子量 $M_w = 145\ 000$)、四苯基卟啉(TPP)功能化 PGMA(PP-PGMA,PP 键合质量分数为 8.8%)以及四(对羟基苯基)卟啉(THPP)功能化 PGMA(HPP-PGMA,HPP 键合质量分数为 2.5%),按文献^[13-14]方法自制。其余试剂均为市售分析纯试剂。

瑞士 Bruker drx300 超导核磁共振仪;上海尤尼柯公司 UV-2602 型紫外可见分光光度计;日本 HITACHI F-2500 荧光光谱仪;Perkin-Elmer 1700 型傅立叶红外光谱仪。

2.2 金属卟啉功能化聚合物的制备

在四口烧瓶中,加入 2 g 化合物 HPP-PGMA(或 PP-PGMA)、40 mL 的 DMF 与丙酮的混合溶液(体积比 1:1),升温,待 HPP-PGMA(或 PP-PGMA)

完全溶解后, 再在氮气保护下加入 1.3 g $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 回流反应 5 h, 然后将产物溶液冷却至室温, 用甲醇沉淀并洗涤产物, 真空干燥, 即得金属卟啉功能化聚合物材料 ZnHPP-PGMA (或 ZnPP-PGMA)。¹H-NMR 测试结果: $\delta = -2.9$ 附近未出现卟啉内环两个与氮原子相连接的质子共振信号, 而 7.153 ~ 7.532 (苯环上间对位氢), 7.835, 8.217 (苯环上邻位氢), 8.834 (吡咯环上氢), 这些信号的出现证实了金属卟啉已被成功地键合在 PGMA 上, 形成了 ZnHPP-PGMA 或 ZnPP-PGMA。

2.3 金属卟啉功能化聚合物光谱学性能的测定

2.3.1 电子吸收光谱的测定

分别配制 PP-PGMA、HPP-PGMA、ZnPP-PGMA 和 ZnHPP-PGMA 的 DMF 溶液, 测定其电子吸收光谱并进行比较分析; 并在 ZnPP-PGMA 和 ZnHPP-PGMA 的 DMF 溶液中分别加入一定量的特丁津, 测定其电子吸收光谱并进行比较分析。

2.3.2 荧光发射光谱的测定

分别配制 PP-PGMA、HPP-PGMA、ZnPP-PGMA 和 ZnHPP-PGMA 的 DMF 溶液 (为避免分子间的浓度猝灭, 聚合物分子链中卟啉单元的浓度均为 $2.5 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$)。以 DMF 为溶剂, 配制卟啉单元浓度相同 ($2.5 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) 的主体 ZnHPP-PGMA (或 ZnPP-PGMA、HPP-PGMA)、而客体 TBA 的浓度不同的一系列溶液, 避光放置, 待平衡后进行荧光光谱的测定。测试条件: 室温, 样品池为 $1 \text{ cm} \times 1 \text{ cm} \times 4 \text{ cm}$ 石英池, 激发波长 426 nm, 激发狭缝 5 nm, 发射狭缝 5 nm。

3 结果与讨论

3.1 金属卟啉功能化聚合物的制备过程

分别将苯基卟啉 (PP) 和羟基苯基卟啉 (HPP) 功能化的聚甲基丙烯酸缩水甘油酯 (PGMA) 与锌离子发生配合反应, 制得锌卟啉功能化的聚合物 ZnPP-PGMA 和 ZnHPP-PGMA, 其反应过程如图 1 所示。

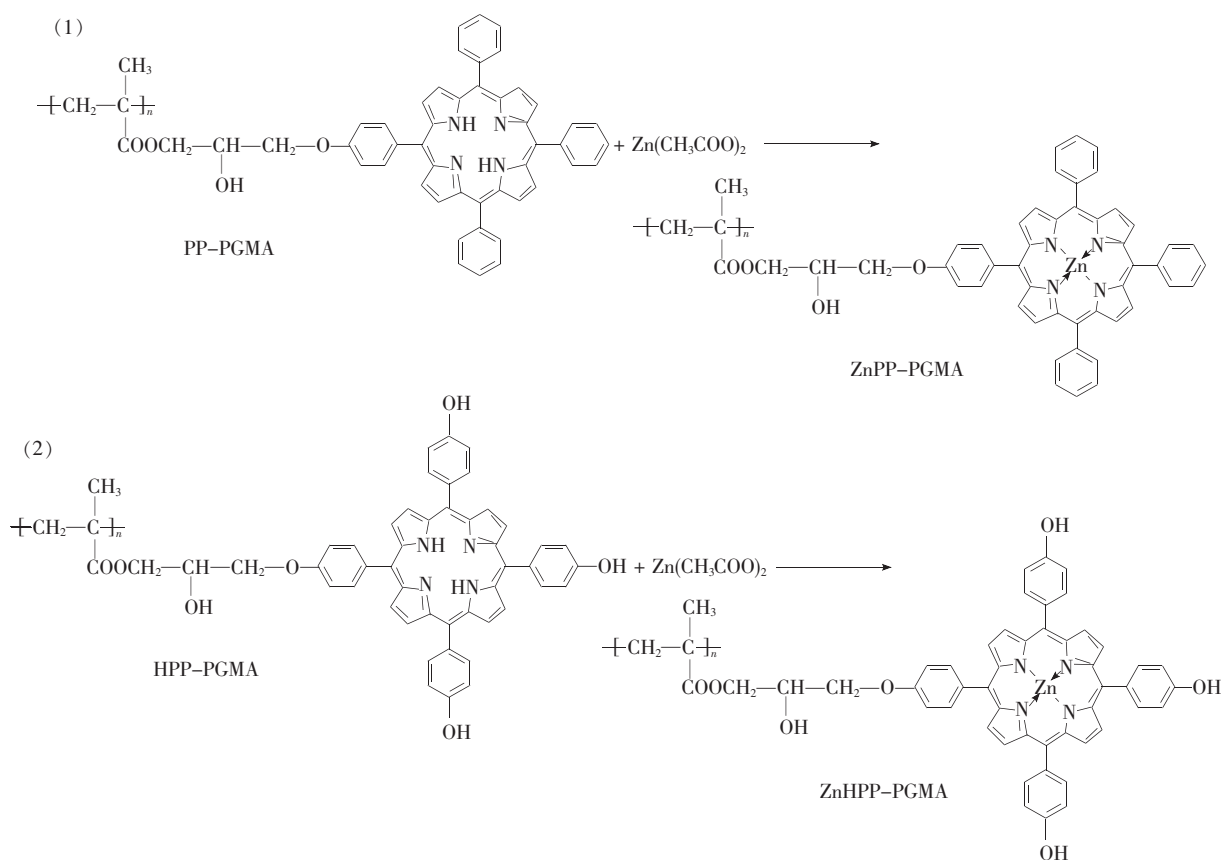


图 1 锌卟啉功能化聚合物 ZnPP-PGMA 和 ZnHPP-PGMA 的制备过程

Fig. 1 Schematic express of process to prepare ZnPP-PGMA and ZnHPP-PGMA

3.2 红外光谱

图 2 给出了 PGMA、ZnPP-PGMA 和 ZnHPP-

PGMA 的红外谱图。在 PGMA 的红外光谱中出现了 GMA 各特征吸收峰, 如 1728 cm^{-1} 和 1157

cm^{-1} 处的峰为酯羰基的特征吸收, 910 cm^{-1} 处的峰为 GMA 单元中环氧键的特征吸收。与 PGMA 的红外光谱图比较, 在两种锌卟啉功能化的聚合物 ZnPP-PGMA 和 ZnHPP-PGMA 的谱图中, 910 cm^{-1} 处环氧键的特征吸收峰消失。与此同时, 在 ZnPP-PGMA 的谱图中清楚地显现出了苯基卟啉的诸特征吸收, $1591, 1495, 1440 \text{ cm}^{-1}$ 处的吸收峰为苯环的骨架振动吸收, 1329 cm^{-1} 处的吸收峰为卟啉环的特征振动吸收, 1034 cm^{-1} 的吸收峰则为锌卟啉中 N—Zn 键的振动吸收。在 ZnHPP-PGMA 的谱图中, $1618, 1522, 1460 \text{ cm}^{-1}$ 处的吸收峰为苯环的骨架振动吸收, 1346 cm^{-1} 的吸收峰为卟啉环的特征振动吸收, 1057 cm^{-1} 的吸收峰则为 N—Zn 键的振动吸收。

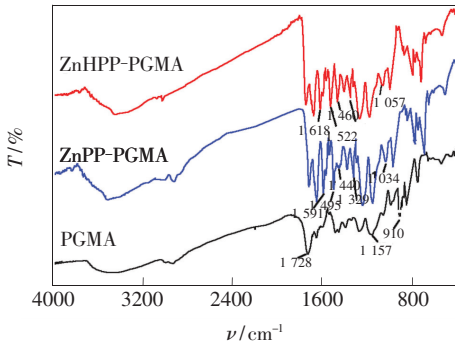


图 2 PGMA、ZnPP-PGMA 和 ZnHPP-PGMA 的红外光谱图。

Fig. 2 FTIR spectra of PGMA, ZnPP-PGMA and ZnHPP-PGMA.

3.3 电子吸收光谱

图 3 (a) 为 PP-PGMA、ZnPP-PGMA 和 ZnPP-PGMA 与 TBA 作用后的 DMF 溶液的电子吸收光谱, 图 3 (b) 为 HPP-PGMA、ZnHPP-PGMA 和 ZnHPP-PGMA 与 TBA 作用后的 DMF 溶液的电子吸收光谱。

卟啉化合物的最高占有轨道(HOMO)上有两个能量接近的 $a_{1\mu}(\pi)$ 和 $a_{2\mu}(\pi)$ 能级, 最低空轨道(LUMO)上有一对简并的 $e_g(\pi^*)$ 能级。在 PP-PGMA 的吸收光谱图中, 416 nm 附近的强吸收是 Soret 带, 由分子 $a_{1\mu}(\pi) \rightarrow e_g(\pi^*)$ 的跃迁产生, 归属为卟啉 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁的第二电子激发态; $514, 550, 593, 645 \text{ nm}$ 附近的弱吸收带是 Q 带, 由 $a_{2\mu}(\pi) \rightarrow e_g(\pi^*)$ 跃迁产生, 归属为卟啉 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁的第一电子激发态, 这与文献[15]报道的小分子 TPP 的电子吸收光谱相似, 与 PP-PGMA 的吸收光谱相

似。在 HPP-PGMA 的吸收光谱中, 其 Soret 带出现在 422 nm 附近, Q 带出现在 $519, 557, 594, 650 \text{ nm}$ 附近, 与文献[16]报道的小分子 THPP 的电子吸收光谱相似。这说明 TPP 和 THPP 被高分子化后, 卟啉功能化聚合物 PP-PGMA 和 HPP-PGMA 保留了小分子 TPP 和 THPP 的光谱性能。

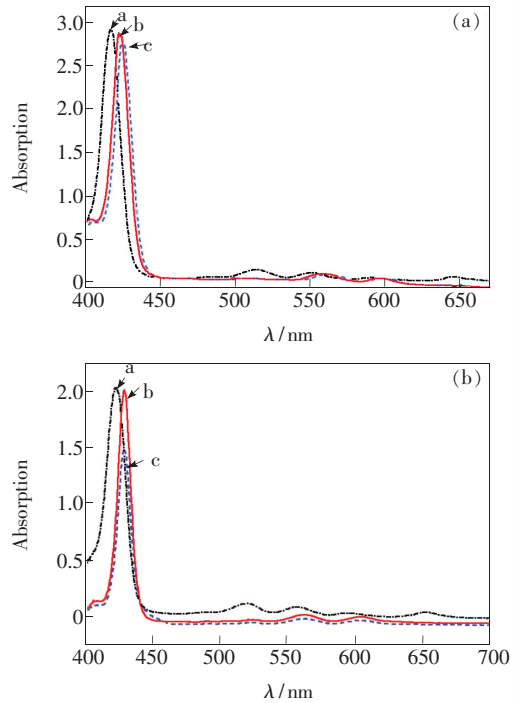


图 3 卟啉及锌卟啉功能化聚合物在 DMF 溶液中的电子吸收光谱。(a) a: PP-PGMA; b: ZnPP-PGMA; c: ZnPP-PGMA/TBA。(b) a: HPP-PGMA; b: ZnHPP-PGMA; c: ZnHPP-PGMA/TBA。

Fig. 3 Electronic absorption spectra of porphyrin and Zn porphyrin-functionalized polymer in DMF solution. (a) a: PP-PGMA, b: ZnPP-PGMA, c: ZnPP-PGMA/TBA, (b) a: HPP-PGMA, b: ZnHPP-PGMA, c: ZnHPP-PGMA/TBA.

与 PP-PGMA 和 HPP-PGMA 的电子吸收光谱相比较, 可以看出在 ZnPP-PGMA 和 ZnHPP-PGMA 的吸收光谱中, 其 Soret 吸收带均发生了红移, 分别由 416 nm 和 419 nm 红移至 422 nm 和 429 nm ; Q 吸收带的个数都变少了, 由原来的 4 个峰减少到 2 个。当金属原子与卟啉环形成配合物时, 形成 σ 授予键(电子由卟啉环流向金属原子)和 π 反馈键(电子由金属原子流向卟啉环)。由于 Zn 的相对离子半径较大, 对外层价电子的束缚能力较弱, 使得电子更容易流向卟啉环, 即 π 反馈键对电子云密度的影响大于 σ 授予键, 使得卟

卟啉环电子云密度增加,降低了卟啉环的电子跃迁所需要的能量,使 Soret 带发生红移现象。此外,卟啉形成金属配合物以后,大环上 4 个 N 原子均与中心金属离子配位,使卟啉分子由 D_{2h} 点群变为 D_{4h} 点群,其对称性提高,能级靠近,分子轨道的分裂程度减少,吸收峰数目减少^[17]。电子吸收光谱的变化说明锌离子已与卟啉配体发生配合作用,生成了 ZnPP-PGMA 或 ZnHPP-PGMA。

当 ZnPP-PGMA 的 DMF 溶液中加入特丁津后,与 ZnPP-PGMA 的吸收光谱相比较,可以看出其 Q 带发生了明显的红移。由于特丁津为含 N 的杂环芳香化合物,环上的 N 有未成键的孤对电子,可作为强供电子体与金属离子配位,因此特丁津能够与 ZnPP-PGMA 之间发生轴向配位反应,其 N 原子上的部分电荷通过中心金属离子转移到卟啉环上,使卟啉环电子云密度有所增加, $a_{2\mu}(\pi)$ 的轨道能量增加,与 $e_g(\pi^*)$ 之间的能量差减小,激发能降低,从而使 Q 带发生红移^[8]。

而在 ZnHPP-PGMA 的 DMF 溶液中加入特丁津后,与 ZnHPP-PGMA 的吸收光谱相比较,其吸收带未发生明显位移。这是由于在卟啉环周围的苯环上含有羟基,增大了卟啉环的电荷密度,降低了锌离子的正电性,从而减弱了其特丁津之间的轴向配位能力^[18],导致其吸收光谱变化较小。

3.4 荧光发射光谱

卟啉是具有双荧光行为的大环共轭化合物,它可以产生第二单重激发态(S_2)向基态(S_0)发生 $S_2 \rightarrow S_0$ 跃迁,所产生的发射带相当于吸收光谱中的 Soret 带,被称为 Soret 发射带;第一单重激发态(S_1)向基态(S_0)发生 $S_1 \rightarrow S_0$ 跃迁,产生的发射带相当于吸收光谱中的 Q 带,被称为 Q 发射带。但由于光的散射和强吸收 Soret 带的再吸收,卟啉的 Soret 荧光带很难被监测到,故本文主要讨论 Q 发射带^[16]。

图 4(a) 为 PP-PGMA、ZnPP-PGMA 和 ZnPP-PGMA 与 TBA 作用后的 DMF 溶液的荧光发射光谱图,图 4(b) 为 HPP-PGMA、ZnHPP-PGMA 和 ZnHPP-PGMA 与 TBA 作用后的 DMF 溶液的荧光发射光谱图。由图可知,PP-PGMA 的 Q 发射带中心位于 653 nm,而 HPP-PGMA 的 Q 发射带中心位于 662 nm。相对于 PP-PGMA, HPP-PGMA 的 Q 发射带发生红移。这是由于羟基的孤对电子的电子云与卟啉环的共轭 π 电子的电子云平行,使得

羟基孤对电子和卟啉环共同分享了共轭 π 轨道,扩大了卟啉环的共轭体系;另外,由于卟啉周边羟基的出现,空间位阻和分子内作用的加强使卟啉平面发生扭曲^[19],卟啉平面的共面性减弱,导致卟啉分子的最高占有轨道(HOMO)和最低空轨道(LUMO)的能量差减小,从而使 HPP-PGMA 的 Q 发射带发生红移。

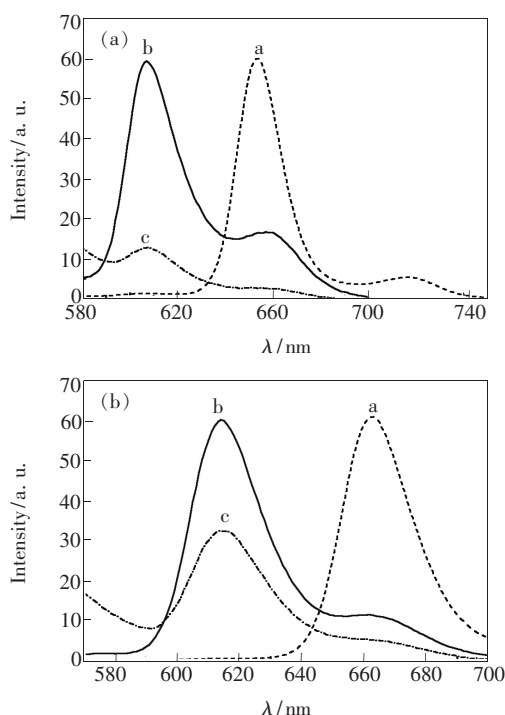


图 4 卟啉及锌卟啉功能化聚合物体系在 DMF 溶液中的荧光发射光谱图。(a) a: PP-PGMA; b: ZnPP-PGMA; c: ZnPP-PGMA/TBA。(b) a: HPP-PGMA; b: ZnHPP-PGMA; c: ZnHPP-PGMA/TBA。

Fig. 4 Fluorescence emission spectra of porphyrin and Zn porphyrin-functionalized polymer in DMF solution (a) a: PP-PGMA, b: ZnPP-PGMA, c: ZnPP-PGMA/TBA. (b) a: HPP-PGMA, b: ZnHPP-PGMA, c: ZnHPP-PGMA/TBA.

当 PP-PGMA 和 HPP-PGMA 分别被金属化形成 ZnPP-PGMA 和 ZnHPP-PGMA 后,其荧光发射光谱分别出现在 607, 658 nm 和 614, 664 nm。与 PP-PGMA 和 HPP-PGMA 的荧光发射光谱相比, ZnPP-PGMA 和 ZnHPP-PGMA 荧光发射带分别发生了蓝移。这是由于卟啉与金属配位后,激发态有部分电子从配体 π 轨道跃迁到 Zn^{2+} 的空 4s 轨道上,当从 4s 轨道再发射时比单纯的 $\pi^* - \pi$ 跃迁蓝移^[20]。

在 ZnPP-PGMA 和 ZnHPP-PGMA 的 DMF 溶

液中分别加入 0.3 mol/L 的特丁津,达到平衡后测其荧光发射光谱,如图 4 所示。与 ZnPP-PGMA 和 ZnHPP-PGMA 的荧光光谱图比较,加入特丁津后,其荧光强度均发生了不同程度的减弱,即产生了荧光猝灭效应。特丁津是一种含 N 杂环化合物,N 原子上具有孤对电子,而金属卟啉具有很好的分子识别作用,其中心金属离子能够与特丁津杂环上的 N 发生配位作用,从而形成稳定的轴向配位化合物。当金属卟啉与特丁津轴向配位后,客体特丁津 N 原子上的负电荷通过 Zn 离子转移到卟啉环上,引起卟啉环上电子云密度增大, $a_{2u}(\pi)$ 的轨道能量增加,与 $e_g(\pi^*)$ 之间的能量差 ΔE 减小, $S_1 \rightarrow S_0$ 的内转换速率加快;同时,客体轴向配位于主体后,卟啉环中 Zn^{2+} 会处于凸出卟啉环平面的位置,致使分子对称性由原来的 D_{4h} 变成 C_{4v} ,导致 S_1 态振动模式发生变化, $S_1 \rightarrow S_0$ 的内转换及 $S_1 \rightarrow T_1$ 的无辐射跃迁被加强,从而造成荧光强度减弱,即发生荧光猝灭效应。

由图 4 还可看出,向卟啉单元浓度相同 ($2.5 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) 的 ZnPP-PGMA 和 ZnHPP-PGMA 的溶液中分别加入同浓度 ($0.3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) 的特丁津,其荧光猝灭程度不同,ZnPP-PGMA/TBA 体系比 ZnHPP-PGMA/TBA 体系的荧光猝灭程度大。在苯基卟啉环周边苯基上引入羟基后,由于羟基的给电子效应,增大了卟啉环的电荷密度,降低了锌离子的正电性,从而减弱了 ZnHPP-PGMA 与特丁津之间的轴向配位能力,导致该体系的荧光猝灭程度较小。此外,ZnHPP-PGMA 中的羟基能够与特丁津分子之间产生氢键相互作用,使卟啉环变形,卟啉的共面性减弱,导致卟啉的 $S_1 \rightarrow T_1$ 系间窜跃和 $S_1 \rightarrow S_0$ 之间内转化增加^[19],从而发生荧光猝灭。为了证实这一现象,本研究配制了与 ZnHPP-PGMA 中卟啉单元浓度相同的 HPP-PGMA 溶液,并加入 $0.3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的特丁津,其荧光发射光谱如图 5 所示。由图 5 可知,在 HPP-PGMA 溶液中加入特丁津后,其荧光发射强度也出现了一定程度的猝灭,但与 ZnHPP-PGMA/TBA 体系相比,其荧光猝灭程度很弱。这说明 ZnHPP-PGMA/TBA 体系出现的荧光猝灭是由 ZnHPP-PGMA 和特丁津的轴向配位作用及 ZnHPP-PGMA 中的羟基与特丁津分子之间的氢键相互作用共同产生的。由于 ZnHPP-PGMA 与特丁津之间的轴向配位能力较弱,以及 ZnHPP-PGMA

中的羟基与特丁津分子之间的氢键相互作用所导致的荧光猝灭程度较小,最终导致 ZnPP-PGMA/TBA 体系比 ZnHPP-PGMA/TBA 体系的荧光猝灭程度大。

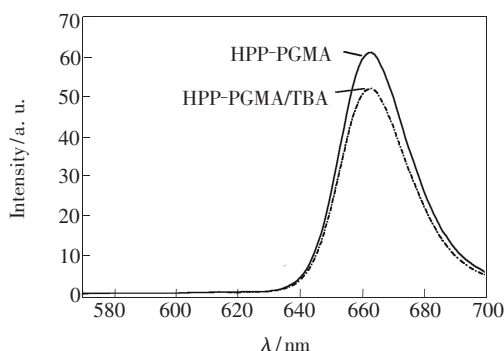


图 5 HPP-PGMA 与 HPP-PGMA/TBA 体系的荧光发射光谱

Fig. 5 Fluorescence emission spectra of HPP-PGMA and HPP-PGMA/TBA

3.5 不同因素对 ZnHPP-PGMA 荧光发射光谱的影响

3.5.1 不同时间下 ZnHPP-PGMA/TBA 体系的荧光发射光谱

在卟啉单元浓度为 $2.5 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 ZnHPP-PGMA 溶液中加入特丁津(浓度为 $0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$),在不同时间下测其荧光发射光谱,如图 6 所示。从图中可以看出,刚开始随着时间的延长,ZnHPP-PGMA/TBA 体系的荧光发射强度大幅度减小;2 h 以后,其发射强度几乎不变。这说明在 ZnHPP-PGMA/TBA 体系中,刚开始 ZnHPP-PGMA 与特丁津之间的相互作用较强,导致体系荧光猝灭程度较大;2 h 以后,ZnHPP-PGMA 与特丁津之间的轴向配位作用以及氢键相互作用表观上已达平衡,所以其荧光发射强度也不再变化。

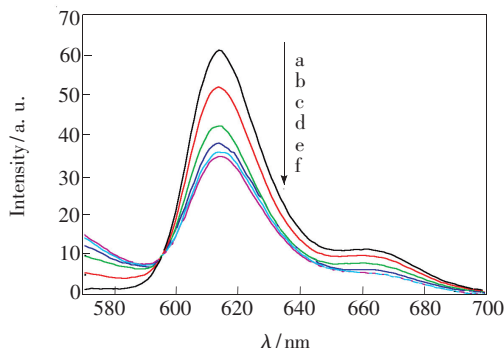


图 6 ZnHPP-PGMA/TBA 的荧光发射光谱随时间的变化
Fig. 6 Fluorescence emission spectra of ZnHPP-PGMA/TBA at different time

3.5.2 相同浓度 ZnHPP-PGMA 与不同浓度特丁津体系的荧光发射光谱

在卟啉单元浓度为 $2.5 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 ZnHPP-PGMA 溶液中分别加入不同浓度的特丁津,保持配位 6 h 后,测量各个体系的荧光发射光谱,如图 7 所示。由图 7 可以看出,在 ZnHPP-PGMA 溶液中,随着特丁津浓度的增加,体系荧光发射强度呈现不断降低的趋势,即产生了荧光猝灭效应。这是由于加入特丁津后,ZnHPP-PGMA 中的 ZnHPP 与特丁津发生了轴向配位作用,形成轴向配合物,引起卟啉环上电子云密度增大,并且分子对称性发生了变化,导致 S_1 态振动模式发生变化,从而使 $S_1 \rightarrow S_0$ 的内转换及 $S_1 \rightarrow T_1$ 的无辐射

跃迁被加强,因而发生荧光猝灭效应;此外,加入特丁津后,ZnHPP-PGMA 中部分 ZnHPP 与特丁津之间形成了氢键相互作用,也导致荧光猝灭。并且随着特丁津浓度的增加,ZnHPP-PGMA 中越来越多的 ZnHPP 与特丁津发生了轴向配位作用以及氢键相互作用,从而使其荧光猝灭程度增强。当特丁津浓度增加至一定程度后,ZnHPP-PGMA 中的 ZnHPP 与特丁津之间的相互作用表现上接近平衡,其荧光不再猝灭或猝灭程度减弱。

4 结 论

制备了金属锌卟啉功能化聚合物 ZnPP-PGMA 和 ZnHPP-PGMA,通过紫外-可见光谱法和荧光光谱法研究了两种金属锌卟啉功能化聚合物的光谱性能,并考察了两种金属锌卟啉功能化聚合物与三嗪类化合物特丁津进行配位反应的光谱变化规律。结果表明:所制备的金属锌卟啉功能化聚合物 ZnPP-PGMA 和 ZnHPP-PGMA 具有小分子锌卟啉的谱学性能;在 ZnPP-PGMA 和 ZnHPP-PGMA 中加入特丁津后,体系均发生了荧光猝灭效应,且在一定的特丁津浓度和一定时间范围内,随特丁津浓度的增加以及时间的延长,荧光猝灭程度加强;由于羟基的给电子效应,使得 ZnHPP-PGMA 与特丁津的配位能力比 ZnPP-PGMA 与特丁津的配位能力弱,导致 ZnHPP-PGMA/特丁津体系的荧光猝灭程度小于 ZnPP-PGMA/特丁津体系。这些实验结果为研究该类材料作为发光材料以及该类材料作为检测三嗪类农药的光化学传感器提供了依据。

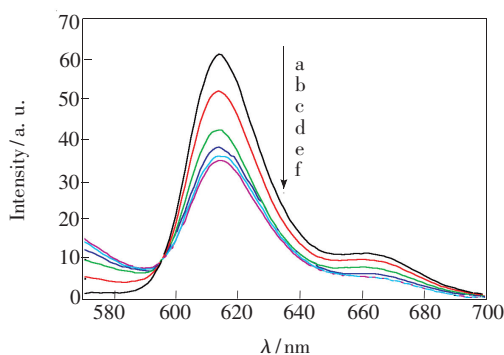


图 7 TBA 浓度不同时 ZnHPP-PGMA/TBA 的荧光发射光谱。a: $[\text{ZnHPP-PGMA}] = 2.5 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; b ~ f: $[\text{TBA}] = 0.05, 0.08, 0.1, 0.2, 0.3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

Fig. 7 Fluorescence emission spectra of ZnHPP-PGMA/TBA at different concentration of TBA. a: $[\text{ZnHPP-PGMA}] = 2.5 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. b ~ f: $[\text{TBA}] = 0.05, 0.08, 0.1, 0.2, 0.3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

参 考 文 献:

- [1] Liu Q, Zhang X, Shi S K, *et al.* Intercalation assembly and optical properties of metalloporphyrin into an inorganic lamellar framework [J]. *Chin. J. Lumin.* (发光学报), 2011, 32(6):617-621 (in Chinese).
- [2] Lu X Q, Quan Y L, Xue Z H, *et al.* Determination of explosives based on novel type of sensor using porphyrin functionalized carbon nanotubes [J]. *Colloids Surf., B*, 2011, 88(1):396-401.
- [3] Lvova L, Mastroianni M, Pomarico G, *et al.* Carbon nanotubes modified with porphyrin units for gaseous phase chemical sensing [J]. *Sens. Actuators B*, 2012, 170:163-171.
- [4] Li B, Zuo Q H. Preparation and oxygen-sensing properties of ruthenium(II) complex as optical oxygen-sensing material [J]. *Chin. J. Lumin.* (发光学报), 2011, 32(3):211-215 (in Chinese).
- [5] Kim J, Lim S H, Yoon Y, *et al.* A fluorescent ammonia sensor based on a porphyrin cobalt(II)-dansyl complex [J]. *Tetrahedron Lett.*, 2011, 52(21):2645-2648.
- [6] Bozkurt S S, Ayata S, Kaynak I. Fluorescence-based sensor for Pb(II) using tetra-(3-bromo-4-hydroxyphenyl) porphyrin in liquid and immobilized medium [J]. *Spectrochim. Acta, Part A*, 2009, 72(4):880-883.
- [7] Manisankar M, Brook R D, Ronald P S. Photophysics of soret-excited tetrapyrroles in solution. IV. Radiationless decay

- and triplet-triplet annihilation investigated using tetraphenylporphinato Sn(IV) [J]. *J. Phys. Chem. A*, 2009, 113(42):11318-11326.
- [8] Wang S J, Peng Y L, Zhou X W. Synthesis of porphyrin modified with nicotinic acid and studies on the fluorescence properties of axial coordination reaction [J]. *Chin. J. Inorg. Chem.* (无机化学学报), 2010, 26(5):793-800 (in Chinese).
- [9] Fang Z H, Zhou J L, Wan Q Z, *et al.* Tetra(*p*-amino-phenyl) porphyrin based optical fiber chemical sensor for measurement of pH with wide range [J]. *Chem. Sensors* (化学传感器), 2008, 28(1):49-53 (in Chinese).
- [10] Muthukumar P, Abraham J S. Highly sensitive detection of HCl gas using a thin film of meso-tetra(4-pyridyl) porphyrin coated glass slide by photochemical method [J]. *Sens. Actuators B*, 2011, 159(1):238-244.
- [11] Borisov S M, Lehner P, Klimant I. Novel optical trace oxygen sensors based on platinum(II) and palladium(II) complexes with 5,10,15,20-meso-tetrakis-(2,3,4,5,6-pentafluorophenyl)- porphyrin covalently immobilized on silica-gel particles [J]. *Anal. Chim. Acta*, 2011, 690(1):108-115.
- [12] Zhou X F, Su F Y, Tian Y Q, *et al.* Platinum(II) porphyrin-containing thermoresponsive poly(*N*-isopropylacrylamide) copolymer as fluorescence dual oxygen and temperature sensor [J]. *Sens. Actuators B*, 2011, 159(1):135-141.
- [13] Zhang Y, Wang R X, Gao B J, *et al.* Preparation and spectroscopic properties of line-type poly(glyceryl methacrylate) bondingmanganoporphyrin on side chain [J]. *Chem. J. Chin. Univ.* (高等学校化学学报), 2008, 29(3):634-639 (in Chinese).
- [14] Wang F Y, Gao B J, Wang R X. Realization of synchronistically synthesizing and bonding of porphyrin on side chain of copolymer P(GMA-co-MMA) [J]. *Acta Phys. Chim. Sinica* (物理化学学报), 2009, 25(2):341-346 (in Chinese).
- [15] Zhang P Y, Zhang J B, Yu X C, *et al.* Synthesis, characterization and photochemical characteristic of magnesium tetraphenyl porphyrin [J]. *Acta Phys. Chim. Sinica* (物理化学学报), 2008, 24(1):143-146 (in Chinese).
- [16] Guo X N, Shi Y H, Zhang Y H, *et al.* Synthesis of *p*-hydroxyphenylporphyrin arrays and their fluorescence spectrum study [J]. *Chin. J. Org. Chem.* (有机化学), 2006, 26(2):247-251 (in Chinese).
- [17] Wang L Z, Yu Y B. Spectroscopic analysis of substituted tetraphenylporphyrin iron, manganese, cobalt, copper and zinc complexes [J]. *Spectrosc. Spectral. Anal.* (光谱学与光谱分析), 2008, 28(10):2312-2317 (in Chinese).
- [18] Peng Y L, Wang S J. Study on the spectroscopic properties of coordination reaction between Zn porphyrin and imidazoles derivatives [J]. *Chem. Res. Appl.* (化学研究与应用), 2012, 24(2):181-186 (in Chinese).
- [19] Gentemann S, Medforth C J, Forsyth T P, *et al.* Photophysical properties of conformationally distorted metal-free porphyrins. Investigation into the deactivation mechanisms of the lowest excited singlet state [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 1994, 116:7363-7368.
- [20] Chi Y X, Niu S Y, Jin J. Crystal structures and luminescence property of d^{10} transition metal complexes [J]. *Spectrosc. Spectral. Anal.* (光谱学与光谱分析), 2008, 28(10):2258-2262 (in Chinese).