

四苯基卟啉在苯溶液中光解产生自由基的 ESR 研究*

周建威 陈德文** 徐广智

(中国科学院化学研究所, 北京 100080)

提 要

用自旋捕捉-ESR 方法对四苯基卟啉 (H_2TPP) 在苯中光解后产生的活泼自由基进行研究。当 PBN 存在时, 光解中可给出 6 重 ESR 峰, 表明自旋加合物为 $[HTPP-PBN]^\cdot$ 。而氧和碘化物的猝灭作用可知 H_2TPP 的光解是经由三重激发态途径进行的。而 PBN 的光敏分解则是由尚未转入三重态的 H_2TPP 所引起的。

关键词 四苯基卟啉, 自由基, 自旋捕捉, 电子自旋共振, 光解

卟啉及其衍生物作为光敏剂在光化学和生物学中有极重要的作用, 特别是由于卟啉类化合物可用于光疗治癌, 因而近年来引起了人们更大的兴趣^[1-3]。本文用自旋捕捉-顺磁共振波谱技术^[4,5], 检测了四苯基卟啉在苯溶液中光解后生成的活泼自由基中间体, 并研究了在无氧条件下这种中间体的生成过程, 这有可能为深入探讨卟啉类化合物在光化学、光生物学以及光疗过程中的作用机理提供有效的途径。

中。

结果与讨论

四苯基卟啉-PBN 苯溶液经 365nm 左右的紫外光照射 30min, 即给出图 1 所示的 ESR 谱。可以很容易地看出它是两种不同自由基加合物的迭加谱。其一为 1:1:1 等强度三重峰 (图中标有 * 号的峰), 其二为三组两重峰所组成。

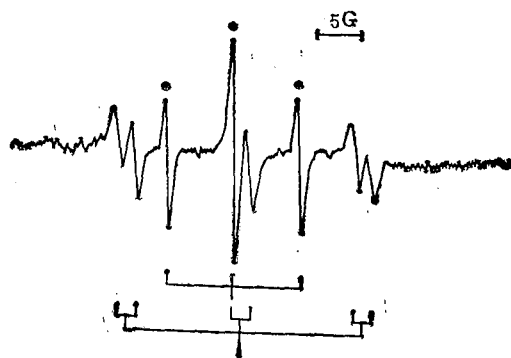


图 1 $H_2TPP-PBN$ 苯溶液的 ESR 谱

Fig. 1 ESR spectra of benzene solution of $H_2TPP-PBN$ Radiation for 30min and flushed with high pure N_2

在氮气氛下光照 30min 后进行检测

材料与方 法

四苯基卟啉 $C_{44}H_{36}N_4(H_2TPP)$ 经元素分析、熔点测定以及荧光试验表明纯度符合要求。自由基捕捉剂 α -苯基-N-特丁基氮氧化物 (PBN) 按文献[6]合成, 经柱色谱提纯并于石油醚中重结晶 4 次。经元素分析、熔点、NMR 和 IR 等的测定证明符合要求。ESR 波谱用 Bruker ESP-300 型谱仪进行检测。光源为 GCQ-200 型超高压汞灯, 主波长为 365nm。

将四苯基卟啉-PBN 体系之苯溶液, 用高纯氮除氧, 经紫外光照后测其 ESR 信号。各体系未经光照时均无 ESR 信号; 四苯基卟啉苯溶液和 PBN 苯溶液无论光照与否, 亦均无任何 ESR 信号。所有检测结果均汇列于表 1

* 国家自然科学基金资助课题。

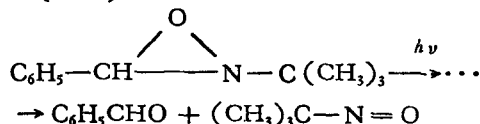
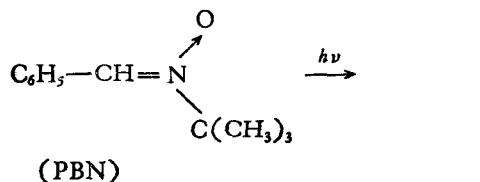
** 通讯联系人。

表 1 H₂TPP 在苯溶液中光化反应实验结果

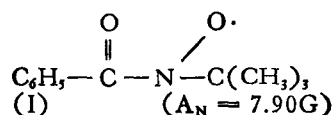
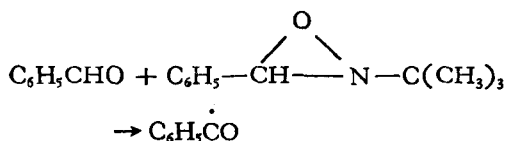
Table 1 The experimental results from photochemical reaction in the benzene solution of H₂TPP

反应体系 Reaction Systems	光照时间 Irradiated time (min)	波谱参数(高斯) ESR parameters(G)			信号特性 Signal status
		加合物 IV adduct IV		加合物 I adduct I	
		A _N	A _H	A _N	
C ₆ H ₆ $\xrightarrow{h\nu}$	90	—	—	—	无 ESR 信号 No signal
H ₂ TPP $\xrightarrow{h\nu}$	90	—	—	—	无 ESR 信号 No signal
PBN $\xrightarrow{h\nu}$	90	—	—	—	无 ESR 信号 No signal
H ₂ TPP + PBN $\xrightarrow{h\nu}$	30	13.61	1.92	7.90	6 重峰与 3 重峰相 迭加 Overlapping spectra with 6 lines and 3 lines
H ₂ TPP + PBN + ³ O ₂ $\xrightarrow{h\nu}$	30	很弱 weak	很弱 weak	7.85	3 重峰 Triple lines
H ₂ TPP + PBN + NaI $\xrightarrow{h\nu}$	30	很弱 weak	很弱 weak	7.88	3 重峰 Triple lines

已知自旋捕捉剂 PBN 在强紫外光长时间照射下能发生如下反应^[7]:

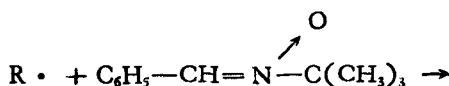


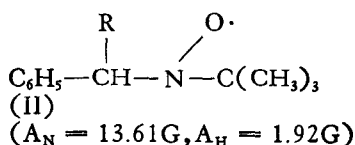
而



最后生成的氮氧自由基 (I), 实际上即为 PBN 之光解产物 (CH₃)₃NO (亚硝基特丁烷 MNP, 也是一种自旋捕捉剂) 与苯甲酰基之自旋加合物, 其未偶电子与 N 原子 (I = 1) 作用产生等强度三重峰的 ESR 信号, 裂分常数为 A_N = 7.90G. 而图 1 中的三重峰的超精细裂分常数 A_N 亦恰为 7.90G, 由此可确定此信号是 PBN 光解反应产物 (I) 的反映. 另一方面, 在本实验条件下无 H₂TPP 存在时, PBN-苯体系经光照 7h 也未观察到有三重峰出现; 但当体系中存在 H₂TPP 时, 只光照 30min 即可得到图 1 的结果, 由此说明 H₂TPP 对 PBN 的光解反应具有敏化作用.

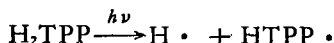
图 1 中的六重峰, 可能是捕捉剂 PBN 与光反应过程中产生的自由基 R· 所生成之自旋加合物(II)的信号:



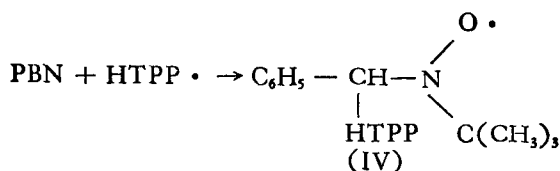
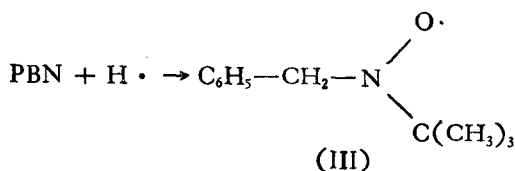


因为自旋加合物(II)中未偶电子与N原子和 β -H的偶合作用恰恰产生六重ESR峰。但谱中并未体现出R·基团的超精细结构,因此图1只能给出H₂TPP-PBN苯溶液体系在光照过程中产生了自由基的信息,无法确知R·的结构。

考虑到PBN苯溶液在相同条件下光照并不产生ESR信号,因此R·只能来源于H₂TPP的光解。而H₂TPP中与N原子直接成键的氢较为活泼,故其光解反应可能是

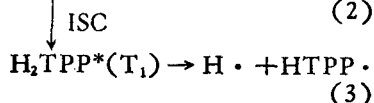
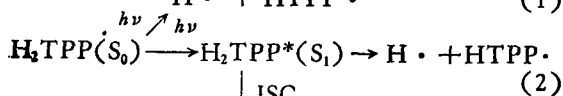


当H·和HTPP·被PBN捕获后应分别形成自旋加合物(III)和(IV):



在加合物(III)中,由于有两个等同的 β -H,未偶电子经N原子及两个 β -H的作用应产生3(1:1:1)×3(1:2:1)的9重峰,但与实测谱不符。因此,图1中6重峰的贡献就只可能是来源于加合物(IV),其未偶电子与N及 β -H作用刚好产生与实测结果一致的6重ESR谱峰。

H₂TPP光解产生上述自由基有如下几种可能途径:



此三种途径中,途径(1)的几率很小或者说不可能的,一般光化学反应不可能从基态发生。至于途径(2)和(3)两种可能性中,究竟是二者均有还是只有其中一种途径起作用,我们通过实验确定其取舍。为此,首先考察H₂TPP-PBN-³O₂苯溶液体系。将H₂TPP-PBN苯溶液通入纯氧同时光照30min后,再用高纯氮将氧除尽,以消除氧对ESR谱线的增宽作用,即可得到图2所示的ESR谱。与图1比较可看到图2中6重峰大大减弱甚至近于消失,而三重峰却几乎不受影响。而已知³O₂不能猝灭吡啶类化合物的单重激发态(S₁)*,但它对吡啶类化合物的三重激发态(T₁)*的猝灭作用却非常有效^[8,9]。图2所示O₂对H₂TPP*(T₁)三重激发态的猝灭而导致6重峰消失的事实,确切地表明了四苯基吡啶在苯中的光解是通过其三重激发态的途径进行的,即系通过(3)而非通过(2)完成的。

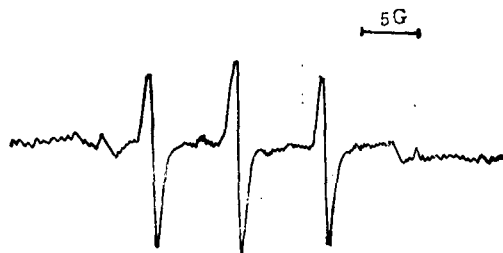


图2 H₂TPP-PBN-O₂体系苯溶液的ESR谱

Fig. 2 ESR spectrum of benzene solution of H₂TPP-O₂ system

将体系光照30min再用高纯N₂除O₂后进行检测
Flushed with high pure N₂ to remove O₂ after being irradiated for 30 min

其次,考察H₂TPP-PBN-NaI苯溶液体系,已知NaI也是吡啶类化合物三重态的一种典型的猝灭剂^[9]。于H₂TPP-PBN苯溶液中加入适量NaI·2H₂O晶体,用超声振荡数分钟以增加NaI在苯中的分散度。经光照50min也只得到与图2相同的三重ESR谱峰,从而进一步肯定了上述关于光解是经由三重激发态途径进行的结论。

另一方面,由于O₂及NaI对H₂TPP*(T₁)三重激发态的猝灭并不影响图1中三重

ESR 峰的存在,从而可以推测,在本实验条件下,敏化 PBN 光解反应主要是尚未转入三重激发态的 H_2TPP 分子。此外,这一实验结果也提示我们,在使用自旋捕捉剂 PBN 研究卟啉类化合物的光生物化学或光疗过程时,应当考虑到卟啉类化合物对 PBN 的光敏作用问题。

参 考 文 献

1 Felix C L *et al.* *Photochem Photobiol*, 1983;37:141

- 2 Richard P *et al.* *Photochem Photobiol*, 1983; 37:287
- 3 Mossoba M M *et al.* *Photochem Photobiol*, 1984; 39:731
- 4 Perkins M J. *Advan Phys Org Chem*, 1980; 17:1
- 5 周建威,徐广智,唐有祺. *物理化学学报*, 1985;1: 1
- 6 Emmons W D. *J Am Chem Soc*, 1957; 79: 5739
- 7 Blum A L *et al.* *J Am Chem Soc*, 1970; 92:1444
- 8 Cannistraro S *et al.* *Biochem Biophys Res Commun*, 1977; 74:1177
- 9 Cauzzo G *et al.* *Photochem Photobiol*, 1977;25:389

[本文于 1990 年 5 月 28 日收到,9 月 24 日修回]

INVESTIGATION ON THE FREE RADICALS PRODUCED IN THE PHOTOLYSIS OF TETRA-PHENYL-PORPHYRIN IN BENZENE SOLUTION BY ESR METHOD

Zhou Jianwei Chen Dewen Xu Guangzhi

(Institute of Chemistry, Academia Sinica, Beijing 100080)

ABSTRACT

The active radicals produced from the photolysis of tetra -phenyl-porphyrin(H_2TPP) in benzene have been investigated by spin trapping-ESR technique. The ESR spectrum with 6 lines was detected in the presence of spin trap PBN, it means that spin adduct is $[HTPP-PBN]^{\cdot}$. The ESR signal with 6 lines was quenched by O_2 and NaI, it can be concluded, therefore, that the photolysis process of H_2TPP was accomplished via triplet excited state.

Key words tetra-phenyl-porphyrin, photolysis, ESR, spin trapping, free radical

(上接第 318 页)

综合上述结果可知,采用一次异构化反应和三级色谱分离方法,木酮糖的精制回收率达 43.8%,精制木酮糖对原料木糖的产率为 10.4%。

应用木糖异构酶可使木糖异构化成木酮糖。在 50℃ 和初始 $pH = 8$ 的条件下,平衡异构化率为 20—21.6%;反应温度升高,木酮糖的平衡转化率也随之增大。应用离子交换树脂作固定相的液相色谱法可使木糖与木酮糖分离,经三级分离可得到纯的木酮糖。通过进一

步优选分离性能更佳的离子交换树脂,优化分离工艺,可望使木糖异构化制取木酮糖的工艺实现工业化。

参 考 文 献

- 1 Cheng S G. *Annual Reports on Fermentation Processes*, 1983; 6: 253
- 2 Slininger P J *et al.* *Enzyme Microb Technol*, 1987; 9 (1): 5
- 3 Kerstin Skoog, Barbel Hahn-Hageral. *Enzyme Microb Technol*, 1988; 10(2): 66

[本文于 1990 年 5 月 8 日收到]