卟啉/醌体系在氯仿溶液中基态和激发态的光谱研究

李从举 陈建新 梁德声* 冯 娟 张兴康 张启元
(中国科学院化学研究所分子动态与稳态国家重点实验室, 北京 100080. * 联系人)

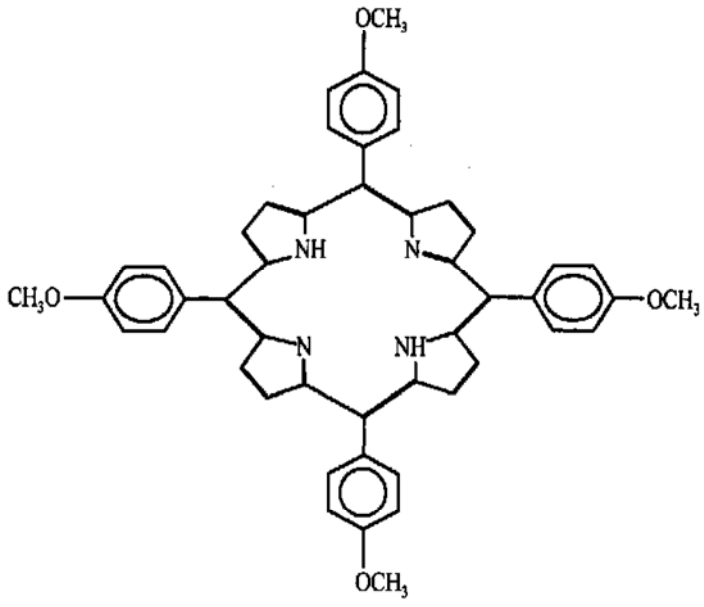
摘要 对甲氧基苯基卟啉与醌类分子在氯仿溶液中的相互作用进行了较为深入、详细的研究, 结果发现在氯仿溶液中, 甲氧基苯基卟啉与蒽醌之间的体系是一个含有基态复合物和激发态复合物的体系. 激发态复合物不仅来自于基态复合物还来自于激发态的卟啉, 并且激发态复合物是发荧光的, 因此这种体系变得复杂且特殊, 也不符合经典的 Sterr-Volmer 定律. 并提出蒽醌与甲氧基卟啉形成基态和激发态的络合常数均比萘醌-甲氧基卟啉和苯醌-甲氧基卟啉大很多.

关键词 甲氧基苯基卟啉 氯仿 醌 基态络合物 激发态络合物

自然界光合作用是效率最高的光能转换过程. 模拟自然界绿色植物的光合作用是当前的重要研究课题. 卟啉和醌类衍生物体系是最为普遍的模拟体系. 尽管人们对它进行了相当多的研究, 但还有不少问题尚不清楚. 1984 年, 曾有文献报道卟啉-醌体系无基态复合物[1], 稍后又有报道在某些极性溶剂中存在基态电子转移复合物[2]. 由于该模型体系的重要性, 所以对此问题作进一步的深入研究具有理论及实际意义. 本文对甲氧基苯基卟啉与醌类分子在氯仿溶液中的相互作用进行了较为详细的研究.

1 实验

(1) 试剂. 本文所用的甲氧基苯基卟啉按文献[3]方法合成. 其结构式如下:



其表征如表 1 所示.

表 1 甲氧基苯基卟啉的元素及核磁结果

元素分析结果	C: 76.33	H: 5.17	N: 7.61	(计算值)
	C: 76.33	H: 5.16	N: 7.01	(实测值)
核磁^{1}HMR 结果	δ= 4.09 (12H, OCH_3), 7.35~ 8.35 (16H, 苯环), 8.87 (8H, 环)			($CDCL_3$)

苯酯、萘醌、蒽醌为 Acros (美国) 公司生产(> 99%), 使用前经重结晶提纯处理.

(2) 溶剂. 氯仿为北京化工厂生产的分析纯试剂, 经干燥、精馏纯化处理, 在实验用的灵敏度范围内, 不出现荧光.

(3) 仪器. 吸收光谱用 UVIKON810 紫外-可见吸收光谱仪测定. 荧光光谱用 HITACHI (日本, 日立) F-3000 型荧光光谱仪测定.

2 结果与讨论

2.1 基态络合物的形成

测定了甲氧基苯基卟啉和蒽醌在氯仿溶液中的吸收光谱(图 1).

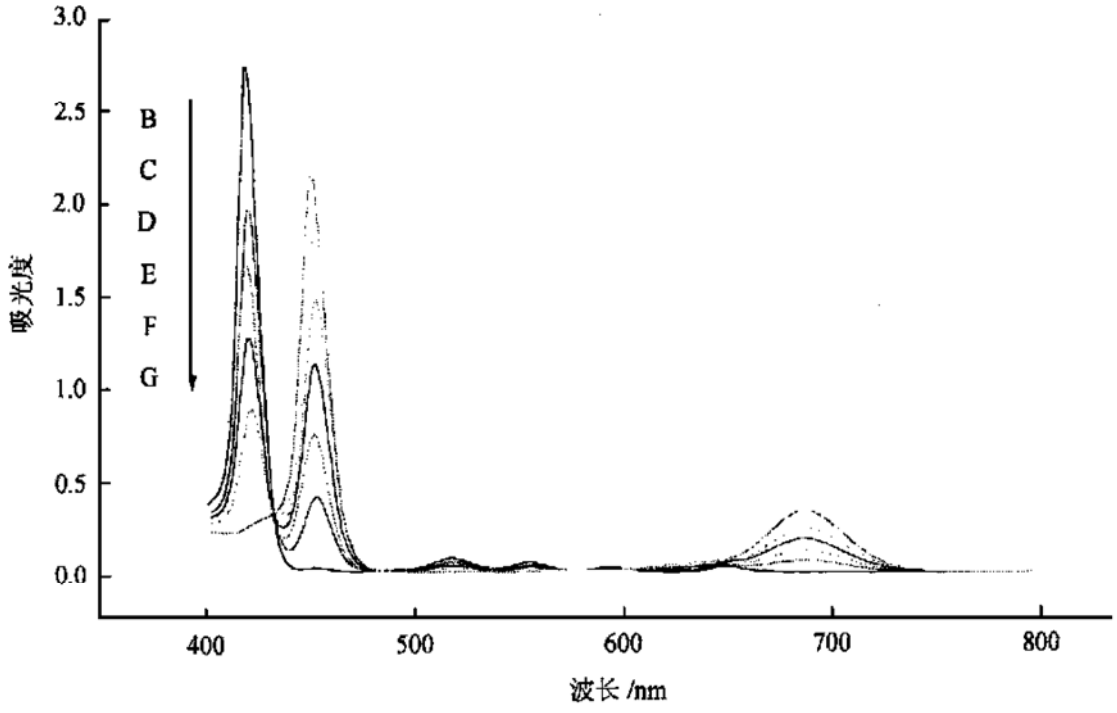


图 1 甲氧基苯基卟啉与蒽醌在氯仿溶液中的吸收光谱图

甲氧基苯基卟啉浓度: 5.56×10^{-6} mol/L、蒽醌浓度 $\times10^3$(mol/L): B —— 0、C —— 0.18、D —— 0.36、E —— 0.54、F —— 0.72、G ——1.08

从图 1 可以看出, 甲氧基苯基卟啉的吸收光谱(图 1-B) 随着蒽醌的浓度增加, 卟啉单分子的吸收光谱峰值下降, 在长波位置出现逐渐增强的新吸收谱带, 峰值为 454 和 686 nm 左右, 其变化通过几处等吸收点. 以上特点说明了卟啉与蒽醌的氯仿体系中有基态络合物的生成. 用 H-B 方程[4] 处理吸收光谱.

$$[P]t/\Delta A = 1/K_S^* \Delta\varepsilon[q]t + 1/\Delta\varepsilon,$$

K_S 为基态络合物的络合常数. 由 $P/\Delta A$ 对 $1/q$ 作图, 得图 2.

从图 2 可以看出, 线性关系很好. 对苯醌、萘醌也有同样的现象, 但络合常数 K_S: 蒽醌>

萘醌> 苯醌, 见表 2.

2.2 激发态复合物的形成

我们用吸收光谱中的 434 nm 等吸收点作为激发波长测定了甲氧基卟啉在氯仿溶液中的荧光发射谱图(图 3), 从图 3 发现峰值为 655 和 725 nm 的荧光光谱, 随着蒽醌的加入, 655 nm 处荧光强度下降, 而 725 nm 处荧光强度上升, 其变化通过一等发射点. 比较 655 和 725 nm 激发光谱(图 4), 发现它们有很大的区别. 这说明 655 和 725 nm 谱带的产生不是来源于同一生色团. 这表明除了卟啉的单分子激发态以外, 尚有新的激发态存在. 我们用基态络合物的吸收光谱去激发, 可直接得到基态络合物的荧光发射谱带(图 5).

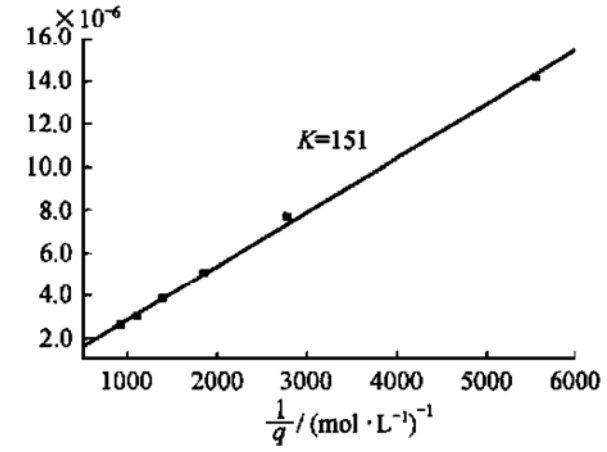


图 2 用 H-B 方程处理吸收光谱数据的结果

表 2 甲氧基卟啉与醌类在氯仿溶液中的混合体系的配制及基态络合平衡常数 K_S 和激发态形成常数 K_d 值[a)]

体 系	醌的浓度 × 10^6						K_S	K_d
(CH30-)TPP-苯醌	0	0.45	1.34	2.23	3.12	4.01	77	623
(CH30-)TPP-萘醌	0	0.40	0.80	1.21	1.61	2.01	91	717
(CH30-)TPP-蒽醌	0	0.18	0.36	0.54	0.72	1.08	151	12 908

a) 甲氧基卟啉浓度为 5.56×10^{-6} mol/L

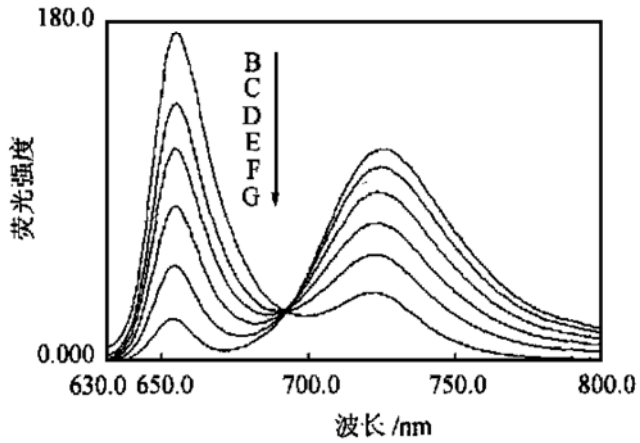


图 3 氯仿溶液中蒽醌对甲氧基苯基卟啉的荧光猝灭图

激发波长 434 nm, 甲氧基苯基卟啉浓度: 5.56×10^{-6} mol/L, 蒽醌浓度 × 10^3(mol/L): B——0, C——0.18, D——0.36, E——0.54, F——0.72, G——1.08

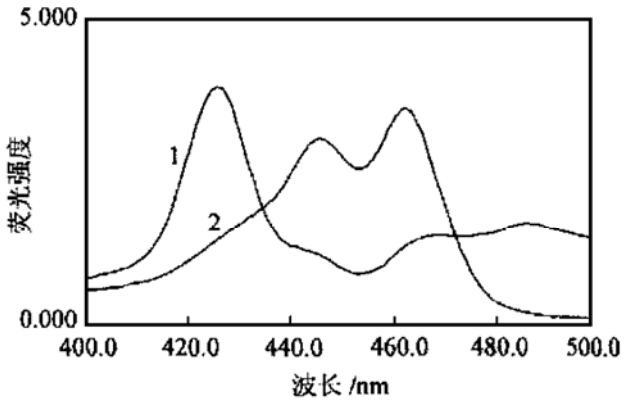
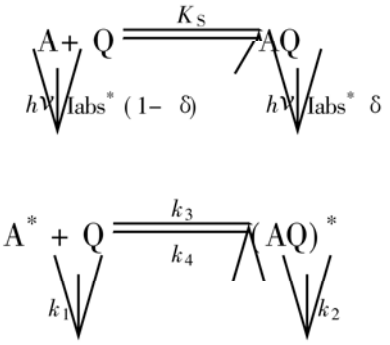


图 4 激发光谱图

1——em 655 nm, 2——em 725 nm

从图 5 可以看出, 该谱带与卟啉、醌的氯仿混合体系荧光的长波谱带非常相似, 说明基态络合物是混合体系发射光谱中长波谱带的来源之一. 我们还发现该体系的荧光猝灭偏离 Sterr-Volmer 定律. 我们提出了甲氧基苯基卟啉的激发态及其复合物激发态存在平衡(即 $A^* + Q \Leftrightarrow AQ^*$), 并且都发出荧光的光物理过程:



包括辐射和无辐射过程　包括辐射和无辐射过程

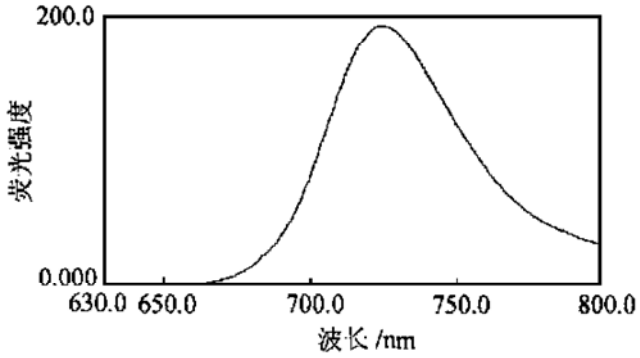


图 5　基态络合物的荧光发射谱图

ex 687 nm

根据稳态处理, 得到:

$$d[A^{*}]/dt = I_0(1-\delta) + k_4(AQ)^{*} - (k_1 + k_3 \cdot Q)A^{*} = 0,$$
$$d[AQ]^{*}/dt = I_0\delta + k_3A^{*} \cdot Q - (k_2 + k_4)(AQ)^{*} = 0.$$

令

$$b = (k_1 \cdot k_s + k_3)/(k_2 + k_4);\ c = k_3 \cdot k_s/(k_2 + k_4);\ a = k_4 \cdot k_s/(k_2 + k_4),$$

则

$$[(AQ)^{*}/A^{*}]/[Q] = [b + c \cdot Q]/[1 + a \cdot Q].$$

设 $K_D = k_3/k_4 = c/a$, 则 K_D 为动态猝灭 Sterm-Volmer 常数.

$$[F_{(AQ)^{*}}/F_{A^{*}}]/[Q] = [b + c \cdot Q]/[1 + a \cdot Q] \qquad (1)$$

或$[F_0/F_{A^{*}} - 1]/[Q] = [b + c \cdot Q]/[1 + a \cdot Q]$,

式中 F_0, $F_{A^{*}}$ 分别为未加和加入蒽醌后卟啉的荧光发射强度, $F_{(AQ)^{*}}$ 为激基复合物的荧光发射强度, [Q] 为所加入蒽醌的浓度. 其中, 当不存在 k_3, k_4 即 $k_3 = k_4 = 0$时上式变为: $[F_0/F_{A^{*}} - 1]/[Q] = b = k_1^{*}k_s/k_2$, 符合静态 Sterm-Volmer 方程. 当不存在 k_s 即 $k_s = 0$ 时上式变为: $[F_0/F_{A^{*}} - 1]/[Q] = b = k_3/(k_2 + k_4)$, 符合动态 Sterm-Volmer 方程. 当不存在 k_4, 即 $k_4 = 0$ 时, A^{*} 与 Q 很快形成$(AQ)^{*}$, 而$(AQ)^{*}$ 就立即衰减不返回, 则上式变为 $[F_0/F_{A^{*}} - 1]/[Q] = [b + c \cdot Q]$, 符合静态和动态结合的 Sterm-Volmer 方程.

根据非线性拟合得到的参数 a, b, c 由公式 $K_D = c/a$ 很方便地计算出该体系形成激发态复合物的平衡常数. 在甲氧基苯基卟啉与蒽醌的氯仿体系中, 我们发现蒽醌对甲氧基苯基卟啉的荧光猝灭很好地服从(1) 式, 即$[F_0/F_{A^{*}} - 1]/[Q]$ 对 [Q] 作图得到图 6.

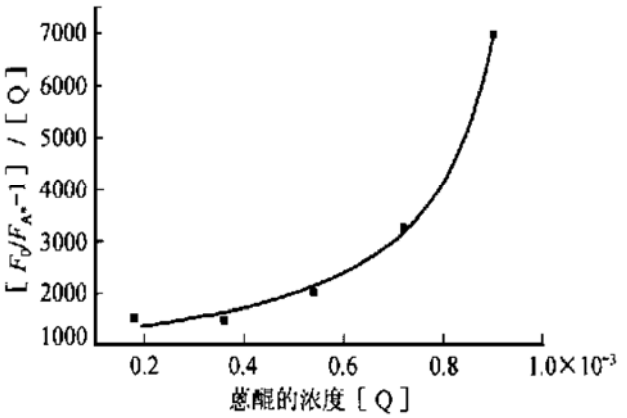


图 6　蒽醌在氯仿溶液中对(CH_3O-)TPP 的荧光猝灭$[F_0/F_{A^{*}} - 1]/[Q]$-[Q] 拟合图

$y = (b + cx)/(1 + ax)$, 考虑到 a, b, c 须为正值, 则选取 $K_D = 12\ 908$

图 6 的结果表明, 我们提出的包含激发态平衡的动力学模型是正确的. 即在氯仿溶液中, 甲氧基苯基卟啉与蒽醌之间的体系是一个含有基态复合物和激发复合物的复杂体系. 激发复合物来自基态复合物或激发态的卟啉, 并且激发态复合物是发荧光的, 因此这种体系复杂且特殊, 也不

符合 Sterrr-Volmer 定律.

苯醌、萘醌也有同样的现象, 但络合常数 K_D: 蒽醌> 萘醌> 苯醌, 见表 2. 从表 2 中可知, K_S(蒽醌): K_S(萘醌): K_S(苯醌) = 2.0: 1.2: 1, K_D(蒽醌): K_D(萘醌): K_D(苯醌) = 2.0: 1.2: 1. 即蒽醌与甲氧基卟啉形成基态和激发态络合物的络合常数均比萘醌-甲氧基卟啉和苯醌-甲氧基卟啉大很多. 这说明甲氧基卟啉无论在基态还是激发态, 它和蒽醌的作用均要比同萘醌和苯醌的强. 并且在激发态时的络合作用比在基态时强. 对于更多的卟啉衍生物在多种溶剂中相互作用的系统研究正在进行中.

致谢 本工作为国家自然科学基金(批准号: 39890390)和国家重点基础研究发展规划资助项目.

参 考 文 献

1 Michael R W, Mark P N. Photoinduced electron transfer in meso-triphenyltriptycenylperphyrirr-qiuenes, restricting donor-acceptor distances and orientations. J Am Chem Soc, 1984, 106: 5043~ 5045

2 Klaas W, Steren M L, Galli C, et al. Porphyrirr-quinone electron transfer revisited. The role of excited-state degeneracy in ultrafast charge transfer reactions. J Am Chem Soc, 1995, 117 (13): 3749

3 Little R G, Anton A, Loach P A, et al. The Synthesis of some substieuted Tetraarylporphyrins. J Heterocyclic Chem, 1975, 12: 343

4 Bensi H A, Hildebrand J H. Aspectrophotometric investigation of the interaction of iodine with aromatic hydrocarbons. J Am Chem Soc, 1949, 71: 2703

(1998-07-17 收稿, 1998-12-05 收修改稿)

非休眠期成年牛耳成纤维细胞用于核移植

刘冀珑 王敏康④ 廉 莉 李劲松㈣ 高绍荣
韩之明 孙青原 宋祥芬 张冬梅 李义海
徐 直 陈大元*

(中国科学院动物研究所生殖生物学国家重点实验室, 北京 100080; ④云南教育学院, 昆明 650223;
㈣扬州大学农畜牧兽医学院, 扬州 225009; 北京师范大学生命科学学院, 北京 100875;
天津畜牧兽医研究所, 天津 300112. * 联系人)

摘要 哺乳动物的自然生殖方式是有性生殖, 需要精子和卵子进行受精作用. 核移植技术为哺乳动物无性生殖提供手段. 以前, 人们多采用未分化或分化不完全的胚胎细胞作为供核细胞. 自 Wilmut 等人应用成年绵羊体细胞作为供核细胞进行核移植获得全程发育以来, 体细胞核移植已在多种动物上获得成功. Wilmut 等人认为, 应用 G_0 期成年体细胞作为供核细胞是核移植成功的关键("G_0 期假定"). 为了验证"G_0 期假定", 我们用非休眠期成年牛耳成纤维细胞作为供体, 以去核牛卵母细胞(体外成熟)作为受体进行核移植. 实验中核移植后电融合率达 51.6%, 融合后重组卵卵裂率达 54.5%, 并且有 9.1% 发育到 32 细胞期. 这些结果表明: 处于非休眠期的成年牛供核体细胞移植到去核卵母细胞至少能进行早期发育.

关键词 **非休眠期 成年牛 成纤维细胞 核移植**

1997 年, Wilmut 等人[1]报道用成年绵羊乳腺上皮细胞作为供体, 以去核绵羊卵母细胞作