

卟啉在脉冲激光作用下的化学反应

王文韵 明长江 侯跃武 羊彦衡 生明涛 周泽武

(中国科学院长春应用化学研究所)

提要: 以倍频 Nd:YAG 激光器的脉冲 ns 辐射, 对几种卟啉在三种溶剂(氯仿、苯、甲醇)中的作用进行了研究。对于 PPM、HPM 和 TPP 三种卟啉, 只有当在 CHCl_3 溶剂中辐照时才有新的光谱出现和原始光谱消失的情况发生, 在苯和甲醇中并非如此。所形成的反应产物经鉴定为相应的质子化卟啉。我们认为氯仿的介电击穿是卟啉质子化的起因。

Pulsed laser-induced chemical reaction of porphyrins

Wang Wenyun, Ming Changjiang, Hou Yaowu, Yang Yanheng, Sheng Mingtao, Zhou Zhewu

(Changchun Institute of Applied Chemistry, Academia Sinica)

Abstract. The effect of pulsed nanosecond radiation from a frequency doubled Nd:YAG laser on several porphyrins in three solvents (chloroform, benzene, methanol) has been studied. For all three porphyrins (PPM, HPM, TPP), only irradiation in CHCl_3 solutions can bring about the appearance of new spectra and the disappearance of original ones, but never in benzene or methanol solutions. The resulting products have been identified as the corresponding protonated porphyrins. We assume that the dielectric breakdown of chloroform most probably accounts for the reaction pathway.

卟啉是一类与生命现象有密切关系的化合物, 人体内的血红蛋白、肌红蛋白和细胞色素 C 等重要物质都含有卟啉结构。现今用连续波^[1]或脉冲^[2]染料激光, 结合光敏剂血卟啉衍生物 (HPD) 的光动力法治疗癌症的技术, 正在国内外引起重视, 激光的医学应用也在不断扩展。因此, 了解卟啉在激光作用下的行为, 无疑是重要的。

苏联学者 T. I. Karu 等^[3]曾用连续波氩离子激光和锁模 Nd:YAG 激光二次谐波

(532 nm) 对原卟啉二甲酯 (原文误为原卟啉二甲醚) 在四氯化碳、三氯甲烷和二氧六圆三种溶剂中进行了辐照, 得出了在这个光化学反应中脉冲激光的量子产额大于连续波激光的量子产额的结论。连续波激光和脉冲激光辐照给出产物的紫外-可见光谱是不同的。他们推测连续波激光引发反应的产物是原卟啉的光氧化产物, 对于脉冲激光辐照后形成何种产物未能作出任何推断, 只是认为在千兆

收稿日期: 1984年5月8日。

瓦功率密度的微微秒脉冲激光辐照下,原卟啉的三重态几乎不集居,高位单重态由于多步激发而集居,从而产生新种类的光化反应产物。

我们以天然卟啉原卟啉(PP)及其二甲酯(PPM)、血卟啉(HP)及其二甲酯(HPM)以及合成卟啉四苯基卟吩(TPP)及其锌络合物(Zn TPP)等三类卟啉(结构通式如 I)为模拟物,用调 QNd:YAG 激光二次谐波辐照,观察了脉冲激光对这类生物物质的效应,得到了一些有意义的结果。

实验部分

1. 物料

PP、PPM、HP、HPM、TPP 和 ZnTPP 均按文献合成,其结构鉴定已在文献[4~6]中报道过。

酸性氯仿乃以分析纯氯仿与优质纯盐酸一起振荡后分出。

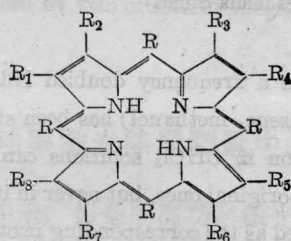


图 1 结构式 I

PPM: R_2, R_4 为 $-\text{CH}=\text{CH}_2$; HPM: R_2, R_4 为 $-\text{CH}=\text{CH}_3$; 其它均为 $R_1, R_3, R_5, R_6, R_7, R_8$ 为 $-\text{H}$, R_2, R_4 为 $-\text{CH}=\text{CH}_3$; 其它均为 $R_1, R_3, R_5, R_6, R_7, R_8$ 为 $-\text{H}$, R_2, R_4 为 $-\text{CH}=\text{CH}_3$;

R_7 — $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOCH}_3$, R — H ; TPP: R_1 — R_8 为 $-\text{H}$, R 为 $-\text{C}_6\text{H}_5$; ZnTPP: Zn 取代两个中央 H, 其余同 TPP

2. 激光辐照实验

本工作中使用中国科学院上海光学精密机械研究所研制的调 Q Nd:YAG 激光器二次谐波输出,用吸热玻璃滤掉剩余的基频光。脉冲重复率 10 pps,脉宽 7 ns,每个脉冲能量 7 mJ。辐照光功率密度为 25 MW/cm²。浓度为 4×10^{-5} M 的卟啉溶液装在 1 cm 厚的

石英池(溶液体积 4 ml)或 2 cm 厚的光学玻璃池(溶液体积 6 ml)内,以磁搅拌混和溶液,辐照 10 分钟,然后在 Varian DMS-90 紫外可见分光光度计上记录电子光谱。

3. 酸化试验

向未辐照的原始卟啉溶液加酸性氯仿至溶液变色,记录电子光谱。

结果与讨论

原卟啉、血卟啉和四苯基卟吩自由碱的紫外可见光谱均为 Etio 型,即由一个在 400 nm 附近的极强 Soret 谱带和在可见区的四个强度递降的谱带组成。PPM 和 HPM 各峰值中心波长彼此很接近,TPP 各峰值与前两种天然来源卟啉诸峰值差异稍大些。这三类卟啉在本文所用 2~3 种溶剂中按统一条件辐照后,只有以氯仿为溶剂时卟啉的光谱才有变化,而苯或甲醇溶液的光谱并无改变(表 1),强度也未降低。PPM-CHCl₃ 和 HPM-CHCl₃ 辐照后形成的光谱如图 2、3 中实线所示,我们把它叫做光谱类型 1; TPP-CHCl₃ 辐照产物的光谱如图 4 实线,称为类型 2; ZnTPP-CHCl₃ 辐照后给出一些低坦峰。需要指出,我们在毫微微秒脉冲激光器上对 HPM-CHCl₃ 和 PPM-CHCl₃ 辐照后所得到的 1 型光谱与 T. L. Karu 等在微微秒脉冲激光器上对 PPM-CHCl₃ 辐照后所得到的光谱是完全相同的。

基于卟啉化合物的特性,我们判断辐照后形成的 1 型和 2 型光谱是相应卟啉的质子化谱。1 型谱的特征是在可见区有两个主峰, I 号峰的强度约是 II 号峰的 $\frac{1}{2}$, Soret 带红移数毫微米; 2 型谱的特征是 I 号峰特别强,约是 II 号峰强度的 6 倍, Soret 带红移约 25 nm。这此数值与文献对 PPM^[7,8] 和 TPP^[9] 的双阳离子给出的数值(见表 1)是完全相符的。为作进一步证实,我们将酸性氯

表 1 各种卟啉溶液的电子光谱数据

卟啉	溶剂	处理方式	光谱类型	IV 号峰	III 号峰	II 号峰	I 号峰
PPM	CHCl ₃	辐照	1			560	600
PPM	C ₆ H ₆	辐照	原始	502	535	572	628
PP	CH ₃ OH	辐照	原始	500	534	570	623
PPM	CHCl ₃	酸化	1			560	600
PPM	C ₆ H ₆	酸化	1			560	600
PP	0.1 N HCl		1			554	597
(PPM)H ₄ ²⁺	2.7 N HCl		1 ^(a)			554	598
HPM	CHCl ₃	辐照	1			557	599
HPM	C ₆ H ₆	辐照	原始	500	532	570	623
HP	CH ₃ OH	辐照	原始	498	531	568	621
HPM	CHCl ₃	酸化	1			558	600
HPM	C ₆ H ₆	酸化	1			560	600
HP	0.1 N HCl		1			553	595
TPP	CHCl ₃	辐照	2			604	660
TPP	C ₆ H ₆	辐照	原始	512	547	589	647
TPP	C ₆ H ₆	酸化	2			601	657
(TPP)H ₄ ²⁺	DMF-H ₂ O	1.6 M HClO ₄	2 ^(b)			602	659
Zn TPP	CHCl ₃	辐照				轮廓不特征的低坦峰	
Zn TPP	C ₆ H ₆	辐照	原始			551	592
Zn TPP	C ₆ H ₆	酸化				原始谱与 2 型谱的混合轮廓	

(a) 文献[7]数据

(b) 文献[9]数据

仿加到各卟啉的原始溶液中去，立刻得到了相应溶液的颜色变化和所预期的 1 型或 2 型谱(表 1)。此外，用数倍体积溶剂稀释辐照后的卟啉氯仿溶液，辐照谱因酸度降低而可回复到原始光谱形状。凡此都证明，532 nm 脉冲激光并未破坏卟啉分子，只是使它在

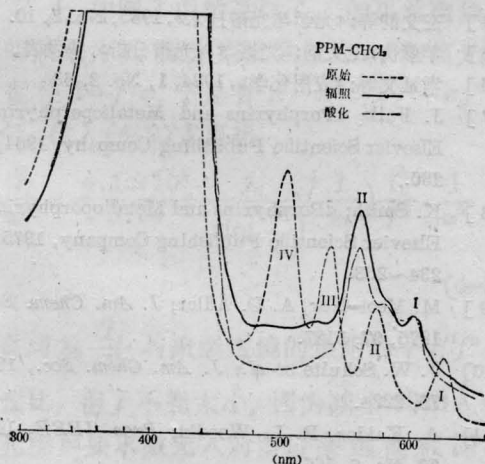


图 2 PPM(CHCl₃)的原始谱、辐照谱和酸化谱

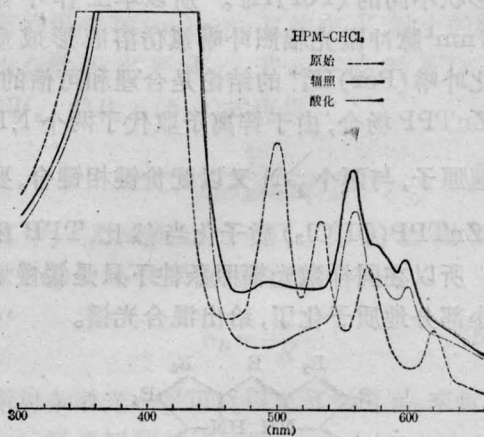


图 3 HPM(CHCl₃)的原始谱、辐照谱和酸化谱

CHCl₃ 溶液中形成双阳离子即质子化卟啉 (Por)H₄²⁺ (结构式 II)。从卟啉分子的结构 (结构式 I) 可知，卟啉环中央的氮原子可分为两类：一类是仲胺基 >NH，可失去两个质子而与金属离子络合而形成金属卟啉；另一类是叔胺基 >>N，可以与酸加合形成季胺

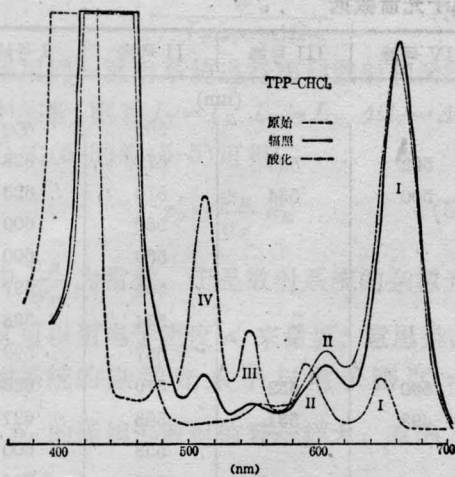


图4 TPP(CHCl₃)的原始谱、辐照谱和酸化谱

盐。卟啉的酸化是十分容易进行的反应(表征单质子化反应的 PK_3 和双质子化反应的 PK_4 对 PPM 分别为 4.8 和 1.84)^[8], 人们常常用稀酸(例如 0.05 N HCl)溶液来提取卟啉以与其它物质分开。文献[8]报道在 CHCl₃-HCl 溶液中只存在 (Por)H₂⁺, 而不存在光谱形状不同的 (Por)H₃⁺。所以本工作中用 532 nm 脉冲激光辐照卟啉氯仿溶液形成质子化卟啉 (Por)H₂⁺ 的结论是合理和可信的。在 ZnTPP 场合, 由于锌离子取代了两个 NH 的氢原子, 与两个 N 又以配价键相键合, 要使 ZnTPP(CHCl₃) 质子化当然比 TPP 困难, 所以在同样激光辐照条件下只是缓慢地或小部分地质子化了, 给出混合光谱。

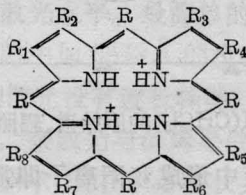


图5 结构式 II, 卟啉双阳离子 (Por)H₂⁺

至于卟啉受脉冲激光辐照而在 CHCl₃ 溶液中质子化的原因, 我们作如下考虑。

我们认为“激光 pH 突变”未必是形成质子化卟啉的原因。虽然按照 Lewis 酸碱定义, 酸是接受电子的品种, 碱是授予电子的品种;

分子受到激发后电子结构改变, 应当相应地有酸碱性质的改变。但激光 pH 突变是暂态性质, 是微微秒时标的激发态质子转移, 这与本工作的实验情况不符。因为 532 nm 激光虽与 PPM 和 HPM 的三号峰波长相匹配, 却对应于 TPP 光谱的峰谷, 不能有效地激发 TPP, 所以卟啉是否被激发, 与它的质子化无关。

我们认为 CHCl₃ 是卟啉受激光辐照后转变为质子化卟啉的质子供体。从文献[10]获知, γ 射线辐照氯仿时产生 HCl, 而且空气或氧的存在能加速此种分解反应。可见区强激光辐射可引起物质的介电击穿, 产生离子品种^[11]。我们所用的激光功率密度 (25 MW/cm²), 对击穿容易分解出 HCl 的 CHCl₃ (它的 C-H 和 C-Cl 断键能量为 80~90 kcal/M) 是足够强的。除 CHCl₃ 外, 我们采用的其它溶剂苯和甲醇, 以及 T. L. Karu 等采用的四氯化碳和二氧六圈, 均不能给出与氯仿相同的效果, 说明脉冲激光辐照使卟啉质子化的起因是氯仿。

参 考 文 献

- [1] 北京市激光血卟啉研究小组; 《中华肿瘤杂志》, 1982, 4, No. 2, 122.
- [2] 高孟林等; 《应用激光联刊》, 1983, 3, No. 4, 19.
- [3] T. I. Karu, P. C. Kryukov, V. S. Letokhov et al.; *Appl. Phys.*, 1981, 24, 245.
- [4] 王文韵等; 《光学与光谱技术》, 1983, No. 2, 10.
- [5] 羊彦衡, 王文韵; 《光谱学与光谱分析》, 待发表.
- [6] 孝延文等; 《应用化学》, 1984, 1, No. 2, 63.
- [7] J. Falk; 《Porphyrins and Metalloporphyrins》, Elsevier Scientific Publishing Company, 1964, p. 236.
- [8] K. Smith; 《Porphyrins and Metalloporphyrins》, Elsevier Scientific Publishing Company, 1975, p. 234~238.
- [9] M. Meot-Ner, A. D. Adler; *J. Am. Chem. Soc.*, 1975, 97, 5107.
- [10] J. W. Schulte et al.; *J. Am. Chem. Soc.*, 1953, 75, 2224.
- [11] A. Kaldor, R. L. Woodin; *Proc IEEE*, 1982, 70, No. 6, 565.