5,10,15,20-四-[4-(*N*-咔唑)丁烷氧苯基]卟啉及其过渡金属配合物的合成及光电性质研究王彬彬^{a,b} 单凝^a 夏爱清^a 王运方^a 于苗^a 师同顺^{*,a}^(a) 吉林大学化学学院 长春 130021)^(b) 长春师范大学化学学院 长春 130032)

摘要 设计合成了未见报道的 5,10,15,20-四-[4-(*N*-咔唑)丁烷氧苯基]卟啉(**1**)及其过渡金属配合物[M=Co (**2**), Ni (**3**), Cu (**4**), Zn (**5**)]. 通过核磁共振氢谱、紫外-可见光谱、元素分析、红外光谱以及拉曼光谱对过渡金属卟啉配合物进行了表征,并研究了卟啉样品的荧光性质和表面光电压性质. 卟啉 **1**, **3**, **5** 具有较强的荧光,其中卟啉 **5** 的荧光量子效率超过了 ZnTPP,卟啉 **2** 和 **4** 发生荧光淬灭. 卟啉 **2**~**5** 的表面光电压测试结果表明,外加电场性质对光电压信号都有比较明显的影响.

关键词 卟啉; 过渡金属; 配合物; 合成; 荧光; 表面光电压

Synthesis and Photoelectrical Properties of 5,10,15,20-Tetra{4-[(*N*-carbazyl)butyloxyphenyl]}porphyrin and Its Transition Metal ComplexesWang, Binbin^{a,b} Shan, Ning^a Xia, Aiqing^a Wang, Yunfang^a
Yu, Miao^a Shi, Tongshun^{*,a}^(a) College of Chemistry, Jilin University, Changchun 130021)^(b) College of Chemistry, Changchun Normal University, Changchun 130032)

Abstract A novel 5,10,15,20-tetra{4-[(*N*-carbazyl)butyloxyphenyl]}porphyrin and its transition metal complexes [M=Co (**2**), Ni (**3**), Cu (**4**), Zn (**5**)] were prepared and characterized by UV-Vis, ¹H NMR, IR, Raman spectra and elemental analyses. Compared with the porphyrin ligand, the number of the absorption bands of the metalloporphyrin complexes decrease, the most remarkable difference was the absence of some Q bands. When the metal ions substituted the protons on the N atoms in pyrrole rings, the symmetry of the molecule was changed from *D*_{2h} to *D*_{4h}, therefore their absorption spectra were changed to some extent. The IR bands at 3315 and 966 cm⁻¹ in the free base porphyrin ligand are assigned to the N—H stretching and bending vibration of the porphyrin core, respectively. The N—H stretching and bending vibration disappear in the metalloporphyrin complexes, since hydrogen atom in N—H bonding is replaced by transition metal ion. There were high fluorescence intensity and fluorescence quantum yield of the porphyrin ligand and its zinc complex. Fluorescence quantum yield of porphyrin zinc complex was higher than that of ZnTPP. The fluorescence intensity of porphyrin nickel complex was quenched partly but the fluorescence intensity of porphyrin cobalt complex and porphyrin copper complex were quenched completely. This indicates fairly certainly that the spin forbidden process *S*₁~→*T*_n is predominant for radiationless deactivation of *S*₁ in porphyrin compounds. Contrary to the results of the fluorescence intensity of porphyrin complexes, there were high surface photovoltage of porphyrin cobalt complex and porphyrin copper complex without external field. Competition process was showed between fluorescence intensity and surface photovoltage intensity. Positive external field could increase surface photovoltage intensity of porphyrin complexes. Surface photovoltage spectra of porphyrin complexes were influence by the property of external electric field which indicated that the porphyrin complexes were probably used for photovoltaic materials.

Keywords porphyrin; transition metal; complex; synthesis; fluorescence; surface photovoltage

* E-mail: tsshi@jlu.edu.cn

Received January 29, 2013; revised March 15, 2013; published online March 22, 2013.

Project supported by the National Natural Science Foundation of China (No. 20801022).

国家自然科学基金(No. 20801022)资助项目.

卟啉分子具有特殊的大环共轭结构, 其分子轨道中的 HOMO 能级和 LUMO 能级之间的能级差小, 可以更快更有效的进行能量传递和电子传递, 所以卟啉分子具有活泼的光电氧化还原活性. 人们已经成功地合成了多种具有良好的物理、化学性质的卟啉及金属卟啉, 并将其应用在光电器件、催化^[1]、分子导线^[2]、传感器、超分子自组装^[3]和太阳能转化^[4]等许多方面.

目前, 卟啉周边连有特殊功能基团的四苯基卟啉配合物的合成和应用研究已引起人们极大兴趣, 卟啉作为功能基团可以有效的进行能量传输^[5], 一些连有卟啉基团的金属卟啉配合物被报道^[6]. 本文设计合成了 5,10,15,20-四-[4-(*N*-卟啉)丁烷氧苯基]卟啉及其过渡金属配合物[M=Co (2), Ni (3), Cu (4), Zn (5)]. 通过紫外-可见光谱、红外光谱、拉曼光谱、元素分析以及核磁共振氢谱对过渡金属卟啉配合物进行了表征, 分析比较了卟啉样品的荧光性质和表面光电压性质, 为该类金属卟啉在光电器件方面的研究提供了一定的依据.

1 结果与讨论

1.1 紫外-可见光谱和元素分析

卟啉 1~5 的紫外-可见光谱数据和元素分析数据列于表 1.

卟啉化合物的紫外-可见吸收光谱是由电子从基态 S_0 分别跃迁到两个最低激发单重态 S_1 和 S_2 产生的, 电子从 $S_0 \rightarrow S_1$ 在可见光区(500~700 nm)产生 4 个弱的吸收峰, 称为 Q 带; $S_0 \rightarrow S_2$ 在近紫外区(380~450 nm)产生强的吸收峰, 称为 Soret 带. 由表 1 可知, 在卟啉配体 1 的紫外-可见光谱中, Soret 带出现在 422 nm 处, Q 带共有 4 个, 分别出现在 518, 554, 593 和 650 nm 处. 与卟啉配体相比, 配合物 2~5 的 Soret 带发生了一定的移动, 且 Q 带吸收峰的个数减少^[7]. 这是由于金属离子进入卟啉环内与中心 N 原子配位, 使 D_{2h} 变为 D_{4h} , 分子对称性增强, 简并度增加, 造成了电子跃迁种类的减少, Q 带数目减少^[8]. 紫外-可见光谱的明显变化说明金属离子已与卟啉配体配位, 生成了金属卟啉配合物. 由表 1 中数据可见, 卟啉 1~5 元素分析的结果与理论计算结果

相吻合.

1.2 红外光谱

卟啉 1~5 的红外光谱数据列于表 2, 卟啉配体 1 在 3315 和 966 cm^{-1} 处的振动峰归属于卟啉环中心 N—H 伸缩振动和弯曲振动, 金属离子嵌入卟啉环后两处峰消失, 这是由于卟啉孔穴中 N—H 键上的氢原子被金属取代, 生成了 M—N 键, 这是卟啉配体生成卟啉配合物的红外光谱的主要证据之一^[9]. 卟啉配体 1 的骨架振动出现在 997 cm^{-1} , 生成配合物后此峰向高波数移动且增强, 这也是卟啉配体生成卟啉配合物的红外光谱的主要证据. 3049, 2924, 2854 cm^{-1} 附近的谱带为化合物的 C—H 伸缩振动, 其中 3049 cm^{-1} 左右吸收峰为苯环的 C—H 振动^[10], 1248 cm^{-1} 附近为 C—O—C 的振动峰, 1599, 1464 cm^{-1} 附近出现了吡啶及苯环的骨架振动峰^[11]. 由于化合物的 4 个长链中包含着 4 个亚甲基, 所以在 725 cm^{-1} 附近存在着亚甲基面内摇摆振动峰. 红外光谱证明了所合成化合物的结构.

1.3 拉曼光谱

拉曼光谱是研究卟啉及其衍生物的结构与动力学的有效工具, 是红外光谱的有力补充. 图 1 给出了卟啉配体 1 和配合物 4 的拉曼光谱图. 卟啉配体 1 及其金属配合物的拉曼光谱数据和经验归属列于表 3. 从表 3 中可以看出卟啉配体和配合物的拉曼谱有明显的不同. 由于激发波长为 514.5 nm, 激发频率对卟啉 Q 带是共振的. 962 cm^{-1} 是卟啉配体的特征峰, 也是判断是否形成金属配合物的标志. 配体出现在 1551 cm^{-1} 的峰归属为 $C_\beta-C_\beta$ 伸缩振动 ν_2 模式, 配合物中这个峰向高波数移动(锌卟啉除外), 这是由于过渡金属与卟啉形成配合物时, 使卟啉分子平面由原来的 D_{2h} 变为 D_{4h} , 分子的对称性增强. 对于二价的过渡金属, 配合物在 1553, 1501, 1455, 1369, 1004 cm^{-1} 附近卟啉环上的骨架振动的波数顺序为 $\text{Co}^{2+} > \text{Ni}^{2+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Zn}^{2+}$. 这是因为他们的卟啉络合物均为平面正方形, 根据配位化学的晶体场理论中 d 轨道分裂, 当 Zn^{2+} 的 $d_{x^2-y^2}$ 轨道上填充电子时, 对卟啉环上 4 个氮原子起排斥作用, 使拉曼频率降低^[12]. 出现在 1239 cm^{-1} 的振动峰归属为 C_m-Ph 的振动, 形成配合

表 1 卟啉 1~5 的紫外-可见光谱和元素分析数据

Table 1 Data of UV-Vis spectra and elemental analysis of porphyrins 1~5

Porphyrin	UV-Vis spectra, $\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$ ($\epsilon \times 10^{-3} \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$)				Elemental analysis ^a		
	Soret band	Q band			C	H	N
1	422 (276.4)	518 (15.9) 554 (9.8) 593 (4.0) 650 (4.1)			82.90 (82.94)	5.85 (5.80)	7.13 (7.16)
2	415 (222.0)	530 (25.6)			80.07 (80.03)	5.39 (5.47)	6.88 (6.91)
3	423 (290.1)	541 (23.0)			80.00 (80.04)	5.52 (5.47)	6.89 (6.91)
4	420 (316.4)	542 (25.0)			79.69 (79.80)	5.40 (5.46)	6.97 (6.89)
5	423 (264.0)	550 (19.8) 590 (6.3)			79.64 (79.71)	5.43 (5.45)	6.93 (6.89)

^a Theoretical values are given in parentheses.

表2 卟啉1~5的部分红外光谱数据(KBr, ν/cm^{-1})Table 2 Data of the partial infrared spectra of porphyrins 1~5 (KBr, ν/cm^{-1})

1	2	3	4	5	Mode number	Assignment
3315					w	$\nu_{\text{N-H}}(\text{pyrrole})$
3049	3050	3047	3045	3049	m	$\nu_{\text{C-H}}(\text{phenyl})$
2924	2920	2922	2924	2924	s	$\nu_{\text{C-H}}$
2854	2860	2850	2852	2850	s	$\nu_{\text{C-H}}$
1599	1600	1602	1603	1601	m	$\nu_{\text{Cm-C}\alpha}, \nu_{\text{C}\alpha-\text{N}}, \nu_{\text{C}=\text{C}}$
1464	1460	1460	1461	1464	m	$\nu_{\text{C}=\text{N}}$
1329	1320	1327	1325	1325	m	$\nu(\text{C-N})(\text{pyrrole})$
1248	1250	1246	1248	1246	m	$\nu_{\text{Ar-O-C}}$
1174	1170	1170	1169	1168	s	$\delta_{\text{C}\beta-\text{H}}$
997	1005	1004	1005	1006	s	π_{p}
966					m	$\delta_{\text{N-H}}(\text{pyrrole})$
802	806	804	806	810	m	π_{p}
721	725	725	723	725	m	$\gamma_{\text{CH}-(\text{CH}_2)_4}$

图1 卟啉1和4的拉曼光谱图

Figure 1 Raman spectra of porphyrins 1 and 4

表3 卟啉1~5的拉曼光谱数据(cm^{-1})Table 3 Data of the Raman spectra (cm^{-1}) of porphyrins 1~5

1	2	3	4	5	Intensity	Assignment
1551vs	1553vs	1553vs	1553vs	1540vs	ν_2	$\nu_{\text{C}\beta-\text{C}\beta}$
1492m	1501m	1501m	1500m	1484m	Φ_5	Phenyl
1453m	1455m	1455m	1453m	1452m	ν_3	$\nu_{\text{C}\alpha-\text{C}\beta}$
1361w	1369vs	1368vs	1360vs	1350vs	ν_4	$\nu_{\text{C}\alpha-\text{N}}/\nu_{\text{C}\alpha-\text{C}\beta}$
1239m	1239m	1239m	1235m	1240m	ν_1	$\nu_{\text{Cm-Ph}}$
1137w	1173w	1189w	1189w	1176w	Φ_6	$\nu_{\text{Cm-Ph}}$
1079w	1074m	1073m	1071m	1080w	ν_9	$\nu_{\text{C}\beta-\text{H}}$
1001m	1004m	999m	999m	980m	$\nu_{15}+\Phi_8$	$\nu_{\text{C}\alpha-\text{C}\beta}/\nu_{\text{C}\alpha-\text{N}}$
962w					ν_6	$\beta_{\text{N-H}}(\text{pyrrole})$
	886w	886w	886w	886w	ν_7	Phenyl
331w	379w	379w	379w	379w	ν_8	$\nu_{\text{N-M}}$

物后, 峰值向低波数移动, 说明引入金属离子后, 苯环和卟啉环产生了扭曲^[13].

1.4 荧光光谱

在室温下, 以三氯甲烷为溶剂, 测得浓度为 $10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 3 个卟啉的荧光光谱. 并将它们的发射光谱数据及各自的量子效率(以四苯基卟啉锌为标准)列于表

4 中. 卟啉是具有双荧光性质的大环共轭, 可以产生 B 带(S_2-S_0)的跃迁和 Q 带(S_1-S_0)的跃迁. B 带是由第二激发单重态向基态的跃迁, 即 S_2 荧光; Q 带是第一激发单重态向基态的跃迁, 称为 S_1 荧光. S_2 荧光只有在低温和极稀得溶液中才能得到, 我们得到的是 S_1 荧光. 由于卟啉 2 和卟啉 4 的荧光太弱, 图 2 只给出了卟啉配体 1 及其配合物 3 和 5 的荧光发射光谱图(其中激发波长为 420 nm). 从光谱图中可见, 卟啉配体 1 和配合物 3 位于 656 和 657 nm 处的峰分别是卟啉分子第一激发态 S_1 到基态 S_0 的荧光发射峰, 与电子吸收光谱中 $Q_y(0,0)$ 成镜像对称; 配合物 5 具有较强的荧光, 在 600 和 648 nm 处出现发射峰, 与电子吸收光谱中 $Q_y(0,0)$ 和 $Q_y(1,0)$ 成镜像对称; 配位金属离子对荧光的影响是很明显的, 配合物 5 有较弱的荧光, 配合物 3 荧光较弱, 而配合物 2 和 4 却观察不到荧光发射光谱. 这是因为具有开壳型顺磁性电子构型的金属离子的 Co(II), Cu(II) 金属外层电子结构的 d 轨道呈现单电子状态, 当这类金属与卟啉核配位形成配合物后仍然呈现单电子构型, 卟啉环的大 π 共轭体系将被破坏, 顺磁性金属卟啉配合物中 $\pi-\pi^*$ 激发单重态与中心金属的多重态之间发生较强的相互作用, 形成单重态和三重态, 这两种状态的自旋多重度具有一定的相似性, 其间的电子跃迁在一定程度上为自旋允许跃迁, 导致快速的系间窜跃; 而且顺磁性粒子的存在加强了体系中带电分子、极性分子以及可极化分子的不规则运动产生的瞬间磁效应, 这种磁效应的微扰可与电子自旋耦合, 从而改变自旋方向, 使系间窜跃速率增大, 以上两个因素共同作用使最低激发单重态到基态的跃迁几率降低, 产生荧光淬灭^[14].

图2 卟啉1, 3和5的荧光光谱图

Figure 2 Fluorescence spectra of porphyrins 1, 3 and 5

以四苯基卟啉(ZnTPP)为标准物, 三氯甲烷溶液中 Φ_s 为 0.033, λ_{ex} 为 420 nm^[15]. 荧光量子效率计算公式:

$$\phi_{\text{sample}} = \frac{F_{\text{sample}}}{F_{\text{ZnTPP}}} \times \frac{A_{\text{ZnTPP}}}{A_{\text{sample}}} \times \phi_{\text{ZnTPP}}$$

F_{sample} 和 F_{ZnTPP} 为样品和参比(ZnTPP)的荧光积分面积, A_{sample} 和 A_{ZnTPP} 为样品和参比的吸光度, ϕ_{sample} 和 ϕ_{ZnTPP} ($\phi_{\text{ZnTPP}}=0.033$) 样品和参比在相同激发波长下的荧光量子效率. 表 4 给出了卟啉 **1**, **3**, **5** 的荧光量子效率. 卟啉配体 **1** 和配合物 **5** 的荧光量子效率较大, 其中锌卟啉配合物 **5** 的荧光量子效率大于 ZnTPP, 说明卟啉基团的引入有利于分子中能量的传递.

表 4 卟啉 **1**, **3** 和 **5** 的荧光光谱数据

Table 4 Fluorescence spectra data of porphyrins **1**, **3** and **5**

Porphyrin	$\lambda_{\text{em}}/\text{nm}$	Φ
1	656	0.020
3	657	0.008
5	600, 648	0.037

1.5 表面光电压谱

表面光电压是一种由光致电子跃迁在固体表面所产生的光生伏特响应. 由图 3 可见, 在无外加电场的测试条件下, 卟啉配体 **1** 没有检测到明显的光电压信号. 配合物 **2** 和 **4** 的最大光电压信号分别为 14.4 和 43.7 μV , 大于配合物 **3** (9.2 μV) 和 **5** (7.4 μV) 的最大光电压信号. 对比配合物 **2~5** 的荧光光谱图, 配合物 **2** 和 **4** 由于发生荧光淬灭而没有得到发射光谱, 而配合物 **3** 和 **5** 的荧光较强. 以上结果说明表面光电压与荧光发射属于相互竞争过程, 一种物质如果荧光性质较好, 那么相对应的其光电压信号必然较弱. 配合物 **4** 具有良好的光伏响应, 在 300~380 nm 范围产生的光伏响应为 P 带, 是由比较高的能级跃迁产生的, 对应的跃迁是次最高分子占有轨道(NHOMO)向最低空轨道(LUMO)的跃迁^[16]. 其表面光电压光谱谱在 400~600 nm 范围是 $\pi \rightarrow \pi^*$ 的跃迁产生. 卟啉的 π , π^* 轨道与半导体的价带和导带类似, 光

图 3 卟啉 **2~5** 在无外加电场下的表面光电压谱图

Figure 3 Surface photovoltage spectra of porphyrins **2~5** without external field

生电荷可以在 π 体系的能带中自由运动, 光生电荷在导带中运动时, 光生空穴则在价带中运动. 配合物 **2~5** 中由 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁产生光伏响应远小于 P 带响应, 该类卟啉过渡金属配合物的表面光电压光谱中 P 带响应占绝对主导地位.

在外加电场作用下, 卟啉样品的场诱导表面光电压谱见图 4. 在正负电场作用下配合物 **2~4** 的表面光电压信号主要是由 NHOMO 向 LUMO 跃迁产生的光伏响应. 配合物 **2** 在外电场为 +0.5 V 作用下产生的表面光电压信号有所增强, 达到 16.8 μV , 在外电场为 -0.5 V 时, 表面光电压信号大幅减小, 仅为 3.0 μV . 配合物 **3** 和 **4** 在 +0.5 V 的电场的作用下均能产生良好的光伏响应, 其中配合物 **3** 的表面光电压增加到 76.4 μV , 超过了配合物 **4** (76.0 μV), 为所有样品中最强的正电场光电压信号; 在外电场为 -0.5 V 时, 配合物 **3** 和 **4** 的表面光电压分别减少到 7.8 和 27.0 μV . 在正电场的作用下, 有利于配合物 **2~4** 的电荷分离, 其中配合物 **3** 的变化最为敏感. 此外, 配合物 **3** 和 **4** 在负电场的作用下, 由 NHOMO 向 LUMO 跃迁产生的光伏响应大幅减弱, 由 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁产生的光伏响应相对增强. 配合物 **5** 在外电场为 +0.5 V 作用下产生的表面光电压信号增大到 13.3 μV , 但是在在外电场为 -0.5 V 时, 几乎没有光伏响应, 表明负电压阻碍了配合物 **5** 分子电荷的分离.

2 结论

综上所述, 本文合成了一种含有卟啉基团的卟啉及其过渡金属配合物[M=Co (**2**), Ni (**3**), Cu (**4**), Zn (**5**)]. 对配合物的结构进行了表征, 研究了其荧光性质和表面光电压性质. 荧光性质表明, 卟啉配体和卟啉锌配合物均具有较强的荧光和较大的荧光量子效率, 卟啉镍配合物荧光被抑制程度增大, 且具有顺磁性的 Co(III), Cu(II) 发生荧光淬灭. 在表面光电压性质的研究中发现, 在无外加电场的情况下, 卟啉 Co 和卟啉 Cu 具有较高的表面光电压, 这一结果恰好表明表面光电压与荧光发射属于相互竞争过程. 在不同性质的电场的作用下, 卟啉配合物显示出不同的光伏响应, 为今后进一步研究卟啉分子在光电器件方面的应用奠定了基础.

3 实验部分

3.1 仪器与试剂

Varian Unity2500 (300 MHz)核磁共振波谱仪(美国 Varian 公司); Axima CFR MALDI-TOF 飞行时间质谱(英国 Axima 公司); UV-240 型紫外-可见分光光度计(日本 Shimadzu 公司); Perkin-Elmer 240C 元素分析仪(美国 Perkin-Elmer 公司); Nicolet 5PC FT-IR 红外光谱仪测量

图4 卟啉 2~5 在外加电场下的表面光电压谱图(a, 0.5 V; b, -0.5 V)

Figure 4 Surface photovoltage spectra of porphyrins 2~5 under external fields (a, 0.5 V; b, -0.5 V)

(美国 Nicolet 公司, KBr 压片); Renishawinvia 共聚焦显微拉曼光谱仪(英国 Renishaw 公司); Shimadzu RF-5301 荧光光谱仪(日本 Shimadzu 公司; 自制表面光电压的测试仪器。

吡咯(分析纯, 上海科丰化学试剂有限公司), 使用前重新蒸馏, 其他所用试剂均为分析纯。5,10,15,20-四-(4-羟基苯基)卟啉的合成参见文献[17]。

3.2 实验方法

5,10,15,20-四-[4-(*N*-咔唑)丁烷氧苯基]卟啉及其过渡金属卟啉配合物的合成路线见 Scheme 1。

3.2.1 *N*-(4-溴丁基)咔唑的合成

在三口瓶中加入 5.0 g (0.03 mol) 咔唑和 2.0 g NaH (0.05 mol) 和 120 mL DMF, 60 °C 加热搅拌 1 h, 将 3.0 mL (0.04 mol) 1,4-二溴丁烷逐滴加入到三口瓶中, 在 60 °C 加热搅拌 24 h 后冷却到室温, 过滤除去固体残渣, 减压蒸去 DMF, 以 200~300 目的硅胶柱层析, 以石油醚为淋洗液, 在紫外灯下收集第三层析带, 产物为无色针状晶体, 产率为 38%。¹H NMR (300 MHz, CDCl₃, 25 °C, TMS) δ : 8.10 (d, J =7.5 Hz, 2H), 7.47 (t, J =8.0 Hz, 2H), 7.41 (t, J =8.0 Hz, 2H), 7.25 (t, J =7.5 Hz, 2H), 4.33 (t, J =7.0 Hz, 2H), 3.36 (t, J =6.5 Hz, 2H), 1.78~1.93 (m,

4H)。

3.2.2 5,10,15,20-四-[4-(*N*-咔唑)丁烷氧苯基]卟啉(1)的合成

在三口瓶中加入 0.80 g (1 mmol) 5,10,15,20-四-(4-羟基苯基)卟啉、2.4 g (8 mmol) *N*-(4-溴丁基)咔唑、1.4 g (10 mmol) K₂CO₃ 和 250 mL DMF, 在氮气保护下, 80 °C 加热搅拌 24 h, 过滤除去固体残渣, 减压蒸去 DMF, 以 200~300 目的硅胶柱层析, 以二氯甲烷为淋洗液, 收集第一层析带, 产物为紫色固体, 产率为 25%。¹H NMR (300 MHz, CDCl₃, 25 °C, TMS) δ : 8.84 (s, 8H), 8.43~8.48 (m, 8H), 8.14~8.17 (m, 8H), 8.07~8.10 (m, 8H), 7.55 (d, J =8.0 Hz, 16H), 7.24 (t, J =7.5 Hz, 8H), 4.57 (t, J =7.0 Hz, 8H), 4.24 (t, J =6.5 Hz, 8H), 2.26~2.31 (m, 8H), 2.03~2.07 (m, 8H), -2.79 (s, 2H); MS m/z : 1563.8 [M⁺]

3.2.3 5,10,15,20-四-[4-(*N*-咔唑)丁烷氧苯基]卟啉过渡金属配合物的合成

在三口瓶中加入溶有 0.03 g (0.02 mmol) 5,10,15,20-四-[4-(*N*-咔唑)丁烷氧苯基]卟啉的 20 mL DMF 和 20 mL 氯仿的混合溶液, 通入氮气除氧 30 min, 加入 0.04 g (0.2 mmol) ZnCl₂·4H₂O, 搅拌, 在氮气保护下加热回流,

Scheme 1

用紫外光谱监测反应进程. 大约 4 h 后反应完全, 减压蒸去 DMF, 将产物溶于少量氯仿中, 以 200~300 目的硅胶为固定相, 二氯甲烷为淋洗液, 收集第二层析带并进行二次柱层析, 产物为紫色锌卟啉配合物 **5**, 固体, 产率为 85%. ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3 , 25 °C, TMS) δ : 8.83 (s, 8H), 8.44~8.45 (m, 8H), 8.11~8.16 (m, 8H), 7.99~8.10 (m, 8H), 7.54 (d, $J=8.0$ Hz, 16H), 7.25 (t, $J=7.5$ Hz, 8H), 4.57 (t, $J=7.0$ Hz, 8H), 4.24 (t, $J=6.5$ Hz, 8H), 2.87~2.95 (m, 8H), 2.05~2.06 (m, 8H).

钴卟啉配合物 **2**、镍卟啉配合物 **3** 和铜卟啉配合物 **4** 的合成与之相似.

配合物 **2**: ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3 , 25 °C, TMS) δ : 8.82 (s, 8H), 8.39~8.44 (m, 8H), 8.11~8.16 (m, 8H), 8.06~8.10 (m, 8H), 7.89 (d, $J=8.0$ Hz, 16H), 7.26 (t, $J=7.5$ Hz, 8H), 4.56 (t, $J=7.0$ Hz, 8H), 4.25 (t, $J=6.5$ Hz,

8H), 2.87~2.95 (m, 8H), 2.04~2.06 (m, 8H).

配合物 **3**: ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3 , 25 °C, TMS) δ : 8.83 (s, 8H), 8.42~8.47 (m, 8H), 8.15~8.16 (m, 8H), 8.06~8.09 (m, 8H), 7.55 (d, $J=8.0$ Hz, 16H), 7.26 (t, $J=7.5$ Hz, 8H), 4.58 (t, $J=7.0$ Hz, 8H), 4.26 (t, $J=6.5$ Hz, 8H), 2.88~2.95 (m, 8H), 2.05~2.08 (m, 8H).

配合物 **4**: Cu(II)作为典型的顺磁性金属离子空间构型为 d^9 , 对核磁共振场产生干扰, 所以没有得到满意的核磁数据.

References

- [1] (a) Sun, Y.; Hu, X. B.; Li, H. R. *Comput. Theor. Chem.* **2011**, 966, 62.
(b) Abu-Omar, M. M. *Dalton Trans.* **2011**, 40, 3435.
- [2] (a) Fukuzumi, S.; Liu, J. Y.; El-Khouly, M. E.; Nq, D. K. *Chem. Eur. J.* **2011**, 17, 1605.

- (b) Maligaspe, E.; Kumpulainen, T.; Subbaiyan, N. K.; Zandler, M. E.; Lemmetyinen, H.; Tkachenko, N. V.; D'Souza, F. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2010**, *12*, 7434.
- (c) Wallin, S.; Monnereau, C.; Blart, E.; Gankou, J. R.; Odobel, F.; Hammarström, L. *J. Phys. Chem. A* **2010**, *114*, 1709.
- [3] (a) She, C. X.; Lee, S. J.; McGarrah, J. E.; Vura-Weir, J.; Wasielewski, M. R.; Chen, H. N.; Schatz, G. C.; Ratner, M. A.; Hupp, J. T. *Chem. Commun.* **2010**, 46, 547.
- (b) Morisue, M.; Morita, T.; Kuroda, Y. *Org. Biomol. Chem.* **2010**, *8*, 3457.
- [4] (a) Karousis, N.; Sandanayaka, A. S. D.; Hasobe, T. *J. Mater. Chem.* **2011**, *21*, 109.
- (b) Xiang, N.; Liu, Y. J.; Zhou, W. P.; Huang, H.; Guo, X.; Tan, Z.; Zhao, B.; Shen, P.; Tan, S. T. *Eur. Polym. J.* **2010**, *46*, 1084.
- (c) Wu, S. L.; Lu, H. P.; Yu, H. T.; Chuang, S. H.; Chiu, C. L.; Lee, C. W.; Diau, E. W. G.; Yeh, C. Y. *Energy Environ. Sci.* **2010**, *3*, 949.
- [5] (a) Xin, H.; Li, F. Y.; Guan, M.; Huang, C. H.; Sun, M.; Wang, K. Z.; Zhang, Y. A.; Jin, L. P. *J. Appl. Phys.* **2003**, *94*, 4729.
- (b) Zhang, L. Y.; Li, T. L.; Li, B.; Lei, B. F.; Yue, S. M.; Li, W. L. *J. Lumin.* **2007**, *126*, 682.
- [6] Li, Y. Q.; Rizzo, A.; Salerno, M.; Mazzeo, M. *Appl. Phys. Lett.* **2006**, *89*, 061125.
- [7] (a) Lian, W.-H.; Wang, B.-B.; Sun, Y.-Y.; Shan, N.; Yu, L.-X.; Yu, M.; Shi, T.-S. *Chin. J. Org. Chem.* **2012**, *32*, 113 (in Chinese).
(连文慧, 王彬彬, 孙园园, 单凝, 于连香, 于苗, 师同顺, 有机化学, **2012**, *32*, 113.)
- (b) Lian, W. H.; Sun, Y. Y.; Wang, B. B.; Shan, N.; Shi, T. S. *J. Serb. Chem. Soc.* **2012**, *77*, 335.
- [8] Thomas, D. W.; Martell, A. E. *J. Am. Chem. Soc.* **1956**, *78*, 1335
- [9] Inokuma, Y.; Osuka, A. *Org. Lett.* **2004**, *6*, 3663.
- [10] Guo, X.-M.; Shi, T.-S.; Su, L.-J. *Chem. J. Chin. Univ.* **2006**, *27*, 410 (in Chinese).
(郭喜明, 师同顺, 苏连江, 高等学校化学学报, **2006**, *27*, 410.)
- [11] Sun, Y.-Y.; Lian, W.-H.; Wang, J.-C.; Wang, B.-B.; Shan, N.; Yu, L.-X.; Yu, M.; Shi, T.-S. *Acta Chim. Sinica* **2011**, *69*, 2465 (in Chinese).
(孙园园, 连文慧, 王建成, 王彬彬, 单凝, 于连香, 于苗, 师同顺, 化学学报, **2011**, *69*, 2465).
- [12] Sun, E.-J.; Wang, D.; Cheng, X.-L.; Shi, Y.-H.; Shi, T.-S. *Chem. J. Chin. Univ.* **2007**, *28*, 1208 (in Chinese).
(孙二军, 王栋, 程秀丽, 师宇华, 师同顺, 高等学校化学学报, **2007**, *28*, 1208.)
- [13] Paulat, F.; Franceth, V. K. K.; Lehnert, N.; Lether, C. *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 2835.
- [14] Quimby, D. J.; Longo, F. R. *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 5111.
- [15] Zheng, W. Q.; Shan, N.; Yu, L. X.; Wang, X. Q. *Dyes Pigm.* **2008**, *77*, 153.
- [16] Zhao, Z. X.; Xie, T. F.; Li, D. M.; Wang, D. J.; Liu, G. F. *Synth. Met.* **2001**, *123*, 33.
- [17] Guo, X. M.; Shi, T. S. *J. Mol. Struct.* **2006**, *789*, 8.

(Cheng, F.)