

5,10,15,20-四{对[3,5-二-(烷氧基)苯甲酰胺基]苯基}卟啉及其锌配合物的合成表征

连文慧 孙园园 王彬彬 单凝 于连香
于苗 师同顺*

(吉林大学化学学院 长春 130021)

摘要 设计合成了 5 种未见文献报道的 5,10,15,20-四{对[3,5-二-(烷氧基)苯甲酰胺基]苯基}卟啉及其锌金属配合物,并用 IR, UV-Vis, ^1H NMR, 元素分析以及 XPS 对其组成和结构进行了表征,研究了这 10 种酰胺基系列卟啉化合物的拉曼光谱和荧光光谱的变化. 结果显示链长对荧光和拉曼光谱没有明显影响,其取代基效应基本相同,配体的荧光强度强于锌配合物的荧光强度. 在拉曼光谱中,由于卟啉分子平面的对称性由 D_{2h} 变为 D_{4h} 群及其锌离子 d 轨道的电子效应,卟啉配体和锌配合物之间的拉曼光谱有很大差别.

关键词 卟啉; 锌配合物; 光电子能谱; 荧光光谱; 拉曼光谱

Preparation and Characterization of 5,10,15,20-Tetra[4-(3,5-dialkoxybenzamide)phenyl]porphyrin and Their Zn Complexes

Lian, Wenhui Sun, Yuanyuan Wang, Binbin Shan, Ning Yu, Lianxiang
Yu, Miao Shi, Tongshun*

(College of chemistry, Jilin University, Changchun 130021)

Abstract In this paper, five novel 5,10,15,20-tetra[4-(3,5-dialkoxybenzamide)phenyl]porphyrin ligands and their Zn complexes were synthesized and characterized by means of IR, UV-Vis, ^1H NMR, elemental analysis and XPS. Raman and fluorescence spectra of the ten amide group porphyrin ligands and Zn complexes were investigated. The results show that the length of side chains does not have evident effect on the Raman spectra and fluorescence spectra of porphyrin compounds, their substituent effect is basically the same. The fluorescence intensity of porphyrin ligands was stronger than that of Zn complexes. In the Raman spectra, there were much difference between the porphyrin ligands and Zn complexes due to changes of the symmetry of porphyrin plane and electron effect of the d orbits of the zinc ion.

Keywords porphyrin; Zn complex; XPS; fluorescence; raman

卟啉及其金属配合物在自然界中广泛存在,如细胞色素、叶绿素、血红蛋白等生物大分子,其活性中心都是金属卟啉,卟啉化合物由于其独特的结构和性质被广泛地应用于催化、光电转换、医学诊断与治疗、仿生和材料科学等诸多领域^[1-4]. 长期以来,人们一直在用金属卟啉模拟的方法来研究其在生物体内活性物质的活性中心作用机理及性质,同时,化学工作者还合成了种类繁多、性质各异的卟啉化合物. 因此,可以通过改变周边取代基、调节中心氮原子的给电子能力以及采用轴向配位等方法,能够对卟啉类化合物进行功能分子的设

计,赋予其更多特殊的性质^[5,6]. 卟啉液晶由于具有独特的光电特性,可以用作有机半导体、有机光导体等材料,引起了人们的广泛关注. 含有酰胺基元的卟啉液晶,利用分子间的 π - π 相互作用和分子间氢键,有望获得具有较高液晶稳定性的室温液晶材料. 本文合成了一系列未见报道的含有酰胺基的四氨基卟啉的衍生物,我们利用多种手段对其结构进行了表征,研究了配体及其锌配合物的拉曼光谱、荧光光谱以及光电子能谱的变化,为这一系列化合物的液晶性质研究奠定基础.

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

Received June 8, 2011; revised August 29, 2011; accepted September 19, 2011.

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

元素分析通过 Perkin-Elmer 240C 自动元素分析仪测量; 红外光谱通过 Nicolet 5PC FT-IR 红外光谱仪测量 (KBr 压片); 电子吸收光谱在 Shimadzu UV-3000 紫外可见光谱仪上测量; ^1H NMR 在 Varian Unity-500 核磁共振仪上测量 (CDCl_3 为溶剂, TMS 为内标); 拉曼光谱在 Renishawinvia 共聚焦显微拉曼光谱仪上测量, 激发波长 514.6 nm, 分辨率 1 cm^{-1} , 20 倍镜头, CCD 单光栅 (1800 g/mm); 荧光光谱在 Shimadzu RF-5301 荧光光谱仪上测量; 光电子能谱在 Thermo ESCALAB 250 型仪器上测量。

所用的化学试剂都是分析纯试剂。

1.2 实验过程

合成 5 种 3,5-二-(烷氧基)苯甲酰氯, 取代基 R 的碳原子数为 8, 10, 12, 14, 16, 分别和 TAPPH_2 反应合成 5 种周边含有 8 条烷氧基链的酰胺基卟啉化合物, 分别以 8P, 10P, 12P, 14P, 16P 示之, 然后再与乙酸锌配位生成相应的锌卟啉配合物, 分别以 8Zn, 10Zn, 12Zn, 14Zn, 16Zn 示之。我们以碳原子数为 16 的合成为例, 其它 4 个系列化合物的合成与之类似, 合成路线见 Scheme 1。

1.2.1 3,5-二-(十六烷氧基)苯甲酸甲酯的合成

3,5-二-(十六烷氧基)苯甲酸甲酯的合成过程参照文献[7], 并做了适当的改进。向 250 mL 三口烧瓶中加入 1.68 g 3,5-二羟基苯甲酸甲酯, 7.2 g 无水碳酸钾, 0.15 g 碘化钾, 12.2 g 溴代十六烷, 150 mL 丙酮, 在 N_2 保护下回流反应 48 h。趁热过滤, 把滤液冷冻、抽滤, 用丙酮重结晶 2 次, 真空干燥, 得白色固体, 产率 88%。m.p. $53\sim 56\text{ }^\circ\text{C}$; ^1H NMR (CDCl_3 , 500 MHz) δ : 7.15 (d, $J=5\text{ Hz}$, 2H, $o\text{-C}_6\text{H}_3$), 6.63 (t, $J=10\text{ Hz}$, 1H, $p\text{-C}_6\text{H}_3$), 3.96 (t, $J=10\text{ Hz}$, 4H, OCH_2), 3.89 (s, 3H, COOCH_3), 1.72~1.82 (m, 4H, OCCH_2), 1.29~1.47 [m, 52H, $\text{CC}(\text{CH}_2)_{13}\text{CH}_3$], 0.89 [t, $J=10\text{ Hz}$, 6H, $\text{CC}(\text{C})_{13}\text{CH}_3$]; IR (KBr) ν : 2929, 2853 (C—H), 1724 (C=O), $1240\text{ (C—O—C)}\text{ cm}^{-1}$ 。

1.2.2 3,5-二-(十六烷氧基)苯甲酸的合成

向 250 mL 圆底烧瓶中加入 7.0 g 3,5-二-(十六烷氧基)苯甲酸甲酯, 10 g KOH, 150 mL 乙醇, 回流反应 12 h, 冷却, 抽滤, 然后用乙醇重结晶 2 次。产率 90%, m.p. $60\sim 62\text{ }^\circ\text{C}$; ^1H NMR (CDCl_3 , 500 MHz) δ : 7.21 (d, $J=5.0\text{ Hz}$, 2H, $o\text{-C}_6\text{H}_3$), 6.68 (t, $J=2.5\text{ Hz}$, 1H, $p\text{-C}_6\text{H}_3$), 3.98 (t, $J=22.5\text{ Hz}$, 4H, OCH_2), 1.75~1.80 (m, 4H, OCCH_2), 1.25~1.49 [m, 52H, $\text{CC}(\text{CH}_2)_{13}\text{CH}_3$], 0.89 [t, $J=22.5\text{ Hz}$, 6H, $\text{CC}(\text{C})_{13}\text{CH}_3$]; IR (KBr) ν : 2921, 2848 (C—H), 1693

(C=O), $1248\text{ (C—O—C)}\text{ cm}^{-1}$ 。

1.2.3 3,5-二-(十六烷氧基)苯甲酰氯

6.02 g 3,5-二-(十六烷氧基)苯甲酸溶于 20 mL SOCl_2 , 回流 12 h, 然后减压蒸馏, 为了把 SOCl_2 完全蒸出, 可以在 SOCl_2 基本完全蒸出前加几滴甲苯。

1.2.4 5,10,15,20-四{对[3,5-二-(十六烷氧基)苯甲酰胺基]苯基}卟啉的合成

参考文献合成 5,10,15,20-四(对氨基苯基)卟啉 (TAPPH_2)^[8]。在 250 mL 三口瓶中加入 TAPPH_2 2 mmol, 3,5-二-(十六烷氧基)苯甲酰氯 9 mmol, 150 mL 新蒸的氯仿, 先室温反应 1 h, 然后加入 2 mL 干燥过的三乙胺, 再加热回流反应, 反应过程中保持干燥和避光, 用 TLC 点板检测反应进程, 反应结束后冷却到室温, 加入 200 mL 蒸馏水, 然后用氯仿多次萃取。以 200~300 目的硅胶柱层析, 先以氯仿为淋洗液, 再用 $V(\text{氯仿}):V(\text{乙醇})=50:1$ 为淋洗液, 收集第一带得目标产物, 再以氯仿-甲醇重结晶得纯品, 产物为紫色固体。

1.2.5 5,10,15,20-四{对[3,5-二-(十六烷氧基)苯甲酰胺基]苯基}卟啉锌配合物的合成

在 100 mL 圆底烧瓶中, 加入 30 mL 三氯甲烷与甲醇(体积比 3:1)的混合液, 0.12 g 乙酸锌晶体, 0.10 g 卟啉配体, 加热回流反应, 用紫外光谱监测反应进程。大约 1.5 h 反应完全, 蒸干溶剂, 将所得的产物溶于少量的氯仿中, 以 200~300 目的硅胶为固定相, $V(\text{氯仿}):V(\text{乙醇})=20:1$ 为淋洗液, 收集第二层析带并进行二次柱层析, 真空干燥 24 h, 得暗红色固体。

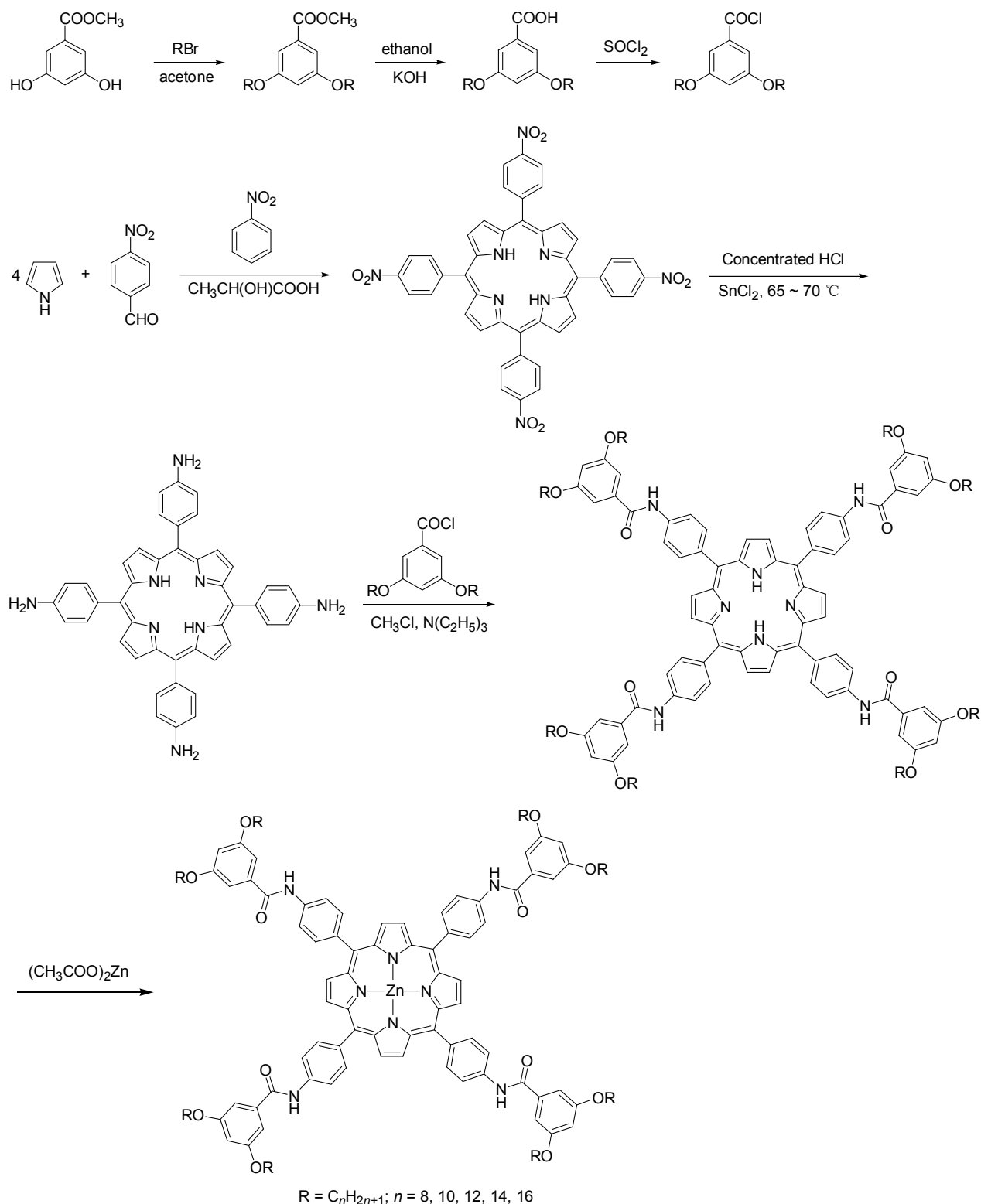
2 结果与讨论

2.1 化合物的表征

化合物的表征见表 1。

2.2 紫外可见光谱

10P 和 10Zn 在氯仿中的紫外-可见光谱见图 1, 酰胺基卟啉配体及其锌配合物的紫外数据见表 2。典型的卟啉化合物的紫外-可见吸收光谱, 包括电子从基态 S_0 跃迁到两个最低激发单重态 S_1 (Q 带)和 S_2 (Soret 带), 吸收光谱在近紫外区($380\sim 450\text{ nm}$)产生的强吸收是 Soret 吸收带, 是由卟啉分子 $a_{1u}(\pi)\text{-}e_g^*(\pi)$ 跃迁产生的, 这个带是卟啉 $\pi\text{-}\pi^*$ 跃迁的第二电子激发态。吸收光谱在可见光区域($500\sim 700\text{ nm}$)产生的弱的吸收是 Q 吸收带, 是由卟啉的 $a_{2u}(\pi)\text{-}e_g^*(\pi)$ 跃迁产生的, 这个带是卟啉 $\pi\text{-}\pi^*$ 跃迁的第一电子激发态^[9]。由表 2 可知, 酰胺基卟啉配体的 Soret 带均出现在 425 nm, 4 个弱的 Q 带分别为 520, 555, 595, 650 nm。锌卟啉配合物的 Soret 带均出现在 425



Scheme 1

nm, Q 带出现在 551, 592 nm. 与配体相比, 锌卟啉配合物 Q 带的数目减少, 这是因为当锌离子进入卟啉环内形成锌配合物后, 卟啉环中心被锌离子占据, 卟啉环上 4 个 N 原子均与锌离子配位, 对称性由 D_{2h} 变为 D_{4h} , 分子

的对称性提高, 能级靠近, 简并度增加, 同时分子轨道的分裂程度也随之减少, 表现为 Q 带吸收峰的个数减少和减弱, 这是卟啉形成相应配合物的紫外光谱特征, 这与文献[10]报道的一致.

表 1 酰胺基卟啉配体及其锌配合物的元素分析数据
Table 1 The data of elemental analysis of porphyrin ligands and Zn complexes

Compd.	Molecular formula	Yield/%	Elemental analysis, found (calcd)		
			C	H	N
8P	C ₁₃₆ H ₁₇₈ N ₈ O ₁₂	62.4	77.12 (77.16)	8.42 (8.48)	5.26 (5.20)
10P	C ₁₅₂ H ₂₁₀ N ₈ O ₁₂	58.8	77.87 (77.97)	9.10 (9.04)	4.72 (4.79)
12P	C ₁₆₈ H ₂₄₂ N ₈ O ₁₂	56.7	78.81 (78.64)	9.47 (9.51)	4.48 (4.37)
14P	C ₁₈₄ H ₂₇₆ N ₈ O ₁₂	56.8	79.22 (79.15)	9.88 (9.96)	4.07 (4.01)
16P	C ₂₀₀ H ₃₀₆ N ₈ O ₁₂	50.9	79.76 (79.68)	10.17 (10.23)	3.66 (3.72)
8Zn	C ₁₃₆ H ₁₇₆ N ₈ O ₁₂ Zn	90.5	74.99 (74.93)	8.30 (8.35)	5.07 (5.02)
10Zn	C ₁₅₂ H ₂₀₈ N ₈ O ₁₂ Zn	90.2	75.78 (75.86)	8.86 (8.79)	4.64 (4.66)
12Zn	C ₁₆₈ H ₂₄₀ N ₈ O ₁₂ Zn	89.8	76.69 (76.83)	9.27 (9.18)	4.26 (4.32)
14Zn	C ₁₈₄ H ₂₇₄ N ₈ O ₁₂ Zn	85.7	77.34 (77.12)	9.74 (9.82)	3.92 (3.88)
16Zn	C ₂₀₀ H ₃₀₄ N ₈ O ₁₂ Zn	84.6	77.99 (78.07)	10.12 (10.01)	3.58 (3.64)

表 2 酰胺基系列卟啉配体及其锌配合物的紫外、红外、及其核磁数据
Table 2 UV-Vis, IR and ¹H NMR spectral data of porphyrin ligands and Zn complexes

Compd.	UV-vis λ /nm	IR (KBr) ν /cm ⁻¹	¹ H NMR (CDCl ₃) δ
8P	425 (Soret), 520, 555, 595, 650	3314 [$\nu_{N-H}(\text{pyrrole})$], 2925, 2855 (ν_{C-H}), 1674 ($\nu_{C=O}$), 1521 [$\delta_{N-H}(\text{amide})$], 1245 (ν_{Ar-O-C}), 966 [$\delta_{N-H}(\text{pyrrole})$], 986 (Π_p), 728 [(CH ₂) _n ($n > 4$)]	8.920 (s, 8H, pyrrole ring), 8.296 (s, 4H, NHCO), 8.228 (d, $J=16.8$ Hz, 8H, <i>o</i> -C ₆ H ₄), 8.055 (d, $J=16.5$ Hz, 8H, <i>m</i> -C ₆ H ₄), 7.007 (d, $J=16.8$ Hz, 8H, ArH), 6.665 (d, $J=16.5$ Hz, 4H, ArH), 4.099~4.216 (m, 16H, OCH ₂), 1.782~1.982 (m, 16H, OCCH ₂), 1.489~1.639 (m, 16H, CH ₂ CH ₃), 1.212~1.399 [m, 64H, (CH ₂) ₄], 0.900 (t, $J=17.1$ Hz, 24H, CH ₃), -2.737 (s, 2H, pyrrole NH)
			8.929 (s, 8H, pyrrole ring), 8.257 (s, 4H, NHCO), 8.237 (d, $J=16.2$ Hz, 8H, <i>o</i> -C ₆ H ₄), 8.056 (d, $J=16$ Hz, 8H, <i>m</i> -C ₆ H ₄), 7.018 (d, $J=15.3$ Hz, 8H, ArH), 6.670 (d, $J=17$ Hz, 4H, ArH), 4.033~4.103 (m, 16H, OCH ₂), 1.789~1.966 (m, 16H, OCCH ₂), 1.499~1.564 (m, 16H, CH ₂ CH ₃), 1.174~1.298 [m, 96H, (CH ₂) ₆], 0.887 (t, $J=17.4$ Hz, 24H, CH ₃), -2.741 (s, 2H, pyrrole NH)
12P	425 (Soret), 520, 555, 595, 650	3313 ($\nu_{N-H}(\text{pyrrole})$), 2923, 2852 (ν_{C-H}), 1662 ($\nu_{C=O}$), 1524 [$\delta_{N-H}(\text{amide})$], 1247 (ν_{Ar-O-C}), 967 [$\delta_{N-H}(\text{pyrrole})$], 988 (Π_p), 727 [(CH ₂) _n ($n > 4$)]	8.954 (s, 8H, pyrrole ring), 8.277 (s, 4H, NHCO), 8.242 (d, $J=15.9$ Hz, 8H, <i>o</i> -C ₆ H ₄), 8.066 (d, $J=16.6$ Hz, 8H, <i>m</i> -C ₆ H ₄), 6.992 (d, $J=18.7$ Hz, 8H, ArH), 6.671 (d, $J=17.2$ Hz, 4H, ArH), 4.036~4.088 (m, 16H, OCH ₂), 1.752~1.955 (m, 16H, OCCH ₂), 1.486~1.625 (m, 16H, CH ₂ CH ₃), 1.195~1.345 [m, 128H, (CH ₂) ₈], 0.85 (t, $J=15.8$ Hz, 24H, CH ₃), -2.793 (s, 2H, pyrrole NH)
			8.921 (s, 8H, pyrrole ring), 8.225 (s, 4H, NHCO), 8.261 (d, $J=19.3$ Hz, 8H, <i>o</i> -C ₆ H ₄), 8.046 (d, $J=15.2$ Hz, 8H, <i>m</i> -C ₆ H ₄), 7.105 (d, $J=16.8$ Hz, 8H, ArH), 6.656 (d, $J=18$ Hz, 4H, ArH), 4.024~4.107 (m, 16H, OCH ₂), 1.732~1.974 (m, 16H, OCCH ₂), 1.453~1.611 (m, 16H, CH ₂ CH ₃), 1.199~1.332 [m, 160H, (CH ₂) ₁₀], 0.878 (t, $J=15.4$ Hz, 24H, CH ₃), -2.751 (s, 2H, pyrrole NH)
14P	425 (Soret), 520, 555, 595, 650	3313 [$\nu_{N-H}(\text{pyrrole})$], 2923, 2853 (ν_{C-H}), 1663 ($\nu_{C=O}$), 1531 ($\delta_{N-H}(\text{amide})$), 1247 (ν_{Ar-O-C}), 968 [$\delta_{N-H}(\text{pyrrole})$], 987 (Π_p), 728 [(CH ₂) _n ($n > 4$)]	8.920 (s, 8H, pyrrole ring), 8.269 (s, 4H, NHCO), 8.235 (d, $J=18.1$ Hz, 8H, <i>o</i> -C ₆ H ₄), 8.055 (d, $J=14.9$ Hz, 8H, <i>m</i> -C ₆ H ₄), 7.009 (d, $J=18.4$ Hz, 8H, ArH), 6.667 (d, $J=15.5$ Hz, 4H, ArH), 4.036~4.096 (m, 16H, OCH ₂), 1.734~1.988 (m, 16H, OCCH ₂), 1.452~1.574 (m, 16H, CH ₂ CH ₃), 1.105~1.315 [m, 192H, (CH ₂) ₁₂], 0.859 (t, $J=13.2$ Hz, 24H, CH ₃), -2.793 (s, 2H, pyrrole NH)

续表

Compd.	UV-vis, λ/nm	IR (KBr) ν/cm^{-1}	$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3) δ
8Zn	425 (Soret), 551, 592	3285 [$\nu_{\text{N-H}}(\text{NHCO})$], 2924, 2851 ($\nu_{\text{C-H}}$), 1664 ($\nu_{\text{C=O}}$), 1525 [$\delta_{\text{N-H}}(\text{amide})$], 1245 ($\nu_{\text{Ar-O-C}}$), 996 (Π_{p}), 721 [$(\text{CH}_2)_n$ ($n > 4$)]	8.992 (s, 8H, pyrrole ring), 8.211 (d, $J=17$ Hz, 8H, <i>o</i> -C ₆ H ₄), 8.056 (s, 4H, CONH), 7.954 (d, $J=12.4$ Hz, 8H, <i>m</i> -C ₆ H ₄), 7.263 (d, $J=12.7$ Hz, 8H, ArH), 6.913 (t, $J=14.1$ Hz, 4H, ArH), 3.976 (t, $J=17.3$ Hz, 16H, OCH ₂), 1.682~1.985 (m, 16H, OCCH ₂), 1.356~1.521 (m, 16H, CH ₂ CH ₃), 1.221~1.516 [m, 64H, (CH ₂) ₄], 0.883 (t, $J=16.6$ Hz, 24H, CH ₃)
10Zn	425 (Soret), 551, 592	3285 [$\nu_{\text{N-H}}(\text{NHCO})$], 2925, 2853 ($\nu_{\text{C-H}}$), 1662 ($\nu_{\text{C=O}}$), 1523 [$\delta_{\text{N-H}}(\text{amide})$], 1242 ($\nu_{\text{Ar-O-C}}$), 997 (N—Zn), 719 [$(\text{CH}_2)_n$ ($n > 4$)]	8.996 (s, 8H, pyrrole ring), 8.257 (d, $J=24.9$ Hz, 8H, <i>o</i> -C ₆ H ₄), 8.156 (s, 4H, CONH), 7.879 (d, $J=17.4$ Hz, 8H, <i>m</i> -C ₆ H ₄), 7.232 (d, $J=19.3$ Hz, 8H, ArH), 6.809 (t, $J=17.1$ Hz, 4H, ArH), 3.982 (t, $J=19$ Hz, 16H, OCH ₂), 1.692~1.895 (m, 16H, OCCH ₂), 1.378~1.489 (m, 16H, CH ₂ CH ₃), 1.268~1.496 [m, 96H, (CH ₂) ₆], 0.908 (t, $J=17.9$ Hz, 24H, CH ₃)
12Zn	425 (Soret), 551, 592	3286 [$\nu_{\text{N-H}}(\text{NHCO})$], 2924, 2852 ($\nu_{\text{C-H}}$), 1662 ($\nu_{\text{C=O}}$), 1522 [$\delta_{\text{N-H}}(\text{amide})$], 1246 ($\nu_{\text{Ar-O-C}}$), 997 (N—Zn), 719 [$(\text{CH}_2)_n$ ($n > 4$)]	8.992 (s, 8H, pyrrole ring), 8.237 (d, $J=20.4$ Hz, 8H, <i>o</i> -C ₆ H ₄), 8.096 (s, 4H, CONH), 7.839 (d, $J=18$ Hz, 8H, <i>m</i> -C ₆ H ₄), 7.242 (d, $J=19.6$ Hz, 8H, ArH), 6.719 (t, $J=20$ Hz, 4H, ArH), 3.987 (t, $J=16.7$ Hz, 16H, CH ₂), 1.793~1.926 (m, 16H, OCCH ₂), 1.466~1.576 (m, 16H, CH ₂ CH ₃), 1.298~1.422 [m, 128H, (CH ₂) ₈], 0.874 (t, $J=14$ Hz, 24H, CH ₃)
14Zn	425 (Soret), 551, 592	3284 [$\nu_{\text{N-H}}(\text{NHCO})$], 2924, 2851 ($\nu_{\text{C-H}}$), 1663 ($\nu_{\text{C=O}}$), 1524 [$\delta_{\text{N-H}}(\text{amide})$], 1244 ($\nu_{\text{Ar-O-C}}$), 996 (N—Zn), 720 [$(\text{CH}_2)_n$ ($n > 4$)]	8.896 (s, 8H, pyrrole ring), 8.228 (d, $J=22$ Hz, 8H, <i>o</i> -C ₆ H ₄), 8.136 (s, 4H, CONH), 7.965 (d, $J=18.1$ Hz, 8H, <i>m</i> -C ₆ H ₄), 7.212 (d, $J=14.4$ Hz, 8H, ArH), 6.914 (t, $J=19.6$ Hz, 4H, ArH), 3.952 (t, $J=18.8$ Hz, 16H, OCH ₂), 1.678~1.886 (m, 16H, OCCH ₂), 1.398~1.524 (m, 16H, CH ₂ CH ₃), 1.208~1.486 [m, 160H, (CH ₂) ₁₀], 0.919 (t, $J=15.1$ Hz, 24H, CH ₃)
16Zn	425 (Soret), 551, 592	3286 [$\nu_{\text{N-H}}(\text{NHCO})$], 2924, 2851 ($\nu_{\text{C-H}}$), 1662 ($\nu_{\text{C=O}}$), 1522 [$\delta_{\text{N-H}}(\text{amide})$], 1242 ($\nu_{\text{Ar-O-C}}$), 997 (N—Zn), 721 [$(\text{CH}_2)_n$ ($n > 4$)]	8.899 (s, 8H, pyrrole ring), 8.253 (d, $J=27$ Hz, 8H, <i>o</i> -C ₆ H ₄), 8.196 (s, 4H, CONH), 8.021 (d, $J=21$ Hz, 8H, <i>m</i> -C ₆ H ₄), 7.012 (d, $J=22.4$ Hz, 8H, ArH), 6.751 (t, $J=22.7$ Hz, 4H, ArH), 4.047 (t, $J=14.7$ Hz, 16H, OCH ₂), 1.698~1.886 (m, 16H, OCCH ₂), 1.431~1.526 (m, 16H, CH ₂ CH ₃), 1.208~1.486 [m, 192H, (CH ₂) ₁₂], 0.919 (t, $J=15.1$ Hz, 24H, CH ₃)

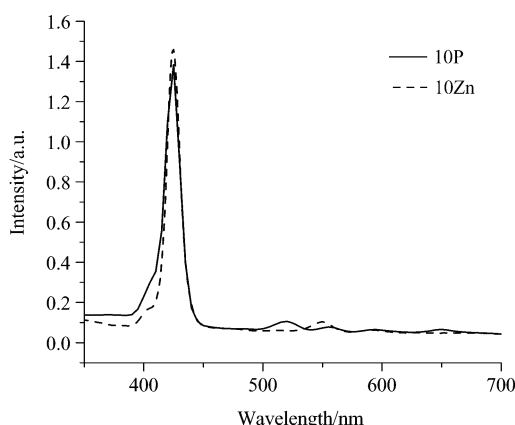


图1 10P和10Zn的紫外-可见光谱
Figure 1 UV-Vis spectra of 10P and 10Zn

2.3 红外光谱

10P和10Zn的红外光谱见图2, 其他配体和配合物的红外光谱图与之相似, 酰胺基卟啉配体及其锌配合物

的部分红外归属见表2. 由表2可知, 在酰胺基系列卟啉配体的红外光谱中, 吡咯环的N—H伸缩振动和N—H面内弯曲振动分别出现在3308~3314和966~968 cm^{-1} 处, 他们都是比较强的吸收谱带. 当形成锌卟啉配合物后, 这两个吸收谱带消失, 这是由于锌离子嵌入卟啉环, 取代了卟啉环内的两个吡咯质子生成了配合物, 由此可以判定锌卟啉配合物的生成^[11]. 同时, 在996 cm^{-1} 附近出现一个强吸收峰, 这表明配体与锌离子配位, 这也是形成金属卟啉配合物的红外特征之一^[12]. 由于卟啉侧链上存在酰胺基团, 所以在3300 cm^{-1} 附近也存在酰胺基团的N—H伸缩振动, 在卟啉配体中卟啉环位于3308~3314 cm^{-1} 处的N—H振动较酰胺基团的强, 而且两者波数相差不大, 所以卟啉环的N—H振动掩盖了酰胺中的N—H振动, 在锌配合物中, 由于金属与吡咯环上的N配位, 吡咯环上的N—H键消失, 从而可以观察到酰胺中的N—H振动. 2924~2925和2852~2853 cm^{-1} 归属为这些化合物CH₂的C—H伸缩

振动吸收峰. 在 1662 cm^{-1} 附近的强振动峰归属为卟啉配体及其锌配合物酰胺 I 带羰基振动峰, 酰胺 II 带出现在 1521 cm^{-1} 附近. 在 1240 cm^{-1} 附近的峰归属为配体及其配合物醚键相连的 C—O—C 振动峰. 由于化合物的 8 个长链中包含 4 个以上的亚甲基, 因此在 725 cm^{-1} 附近存在着亚甲基面内摇摆振动峰.

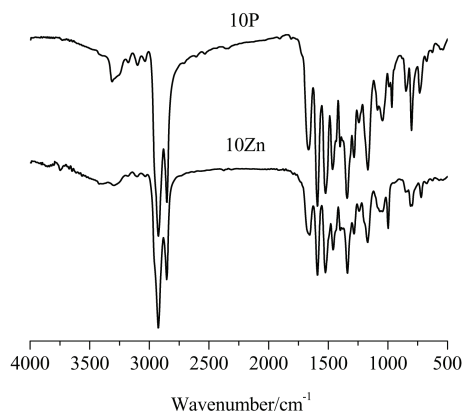


图 2 10P 和 10Zn 的红外光谱
Figure 2 IR spectra of 10P and 10Zn

2.4 荧光光谱

卟啉具有大的刚性共轭体系, 是有双荧光行为的化合物. 当金属离子与其配位后, 结构对称性的增加使其荧光光谱发生变化. 我们将合成的卟啉配体及其锌配合物在室温下以三氯甲烷为溶剂, 浓度为 $3.0 \times 10^{-6}\text{ mol/L}$ 的条件下进行荧光测试, 激发光波长为 420 nm , 以四苯基卟啉锌(ZnTPP)为参比标准, 三氯甲烷溶液中 Φ_s 为 0.033 , λ_{ex} 为 420 nm 计算荧光量子效率. 荧光量子产率计算公式:

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

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} ($\Phi_{\text{ZnTPP}} = 0.033$) 为样品和参比在相同激发波长下的荧光量子产率. 其荧光发射光谱数据见表 3. 由表 3 可以看出, 随着链长的增加, 卟啉配体的荧光量子产率略有增加, 链长对卟啉配体及其锌配合物的最大吸收波长影响较小. 酰胺基卟啉配体的荧光量子产率比 TPP ($\Phi_{\text{TPP}} = 0.11^{[13]}$) 的低, 由于在卟啉环周边连接有吸电子的酰胺基团, 氮原子上的孤对电子与苯环所成的 $p-\pi$ 共轭被削弱, 使与之相连的不饱和体系的 HOMO 能级降低, 从而导致 HOMO 与 LUMO 之间的能隙变大, 并导致向激发态跃迁变得困难, 发射强度下降^[14].

图 3 给出了 10P 和 10Zn 的荧光光谱, 从图 3 可以看出: 10P 位于 $657, 721\text{ nm}$ 处的峰是卟啉分子第一激发

表 3 酰胺基卟啉配体及其配合物的荧光量子产率

Table 3 Emission spectra yields of porphyrin ligands and complexes

Compd.	Q(0-0)/nm	Q(0-1)/nm	Φ_f
8P	654	718	0.082
10P	654	717	0.0877
12P	654	717	0.096
14P	655	718	0.097
16P	654	717	0.098
8Zn	598	655	0.058
10Zn	598	646	0.048
12Zn	597	645	0.062
14Zn	599	647	0.052
16Zn	598	648	0.051

态 S_1 到基态 S_0 的荧光发射峰, 10Zn 的荧光发射峰出现在 597 和 645 nm 处. 与配体相比较, 锌配合物的荧光发射峰的峰位发生了蓝移, 这是由于当 Zn^{2+} 与卟啉环配位后, 一方面, 卟啉环的吡咯 N 原子通过 σ 给予与 Zn^{2+} 生成配位键, 另一方面, Zn^{2+} 又通过 d 电子的给予与吡咯 N 原子形成反馈 π 键. 由于 Zn^{2+} 富有 d 电子, 反馈 π 键的形成使卟啉环共轭体系的 π 电子密度增加, HOMO-LUMO 的能隙增大, 导致荧光特征峰的吸收波长蓝移^[15,16]. 另外, 由图 3 还可以看出, 锌配合物的荧光强度下降, 这是由于卟啉环中插入 Zn^{2+} 离子后, Zn^{2+} 自旋轨道耦合增强, 增加了从最低单重激发态到三重态 T 和 T_1 的系间窜跃和内转化, 致使荧光强度衰减, 可见锌卟啉配合物具有荧光猝灭的性质.

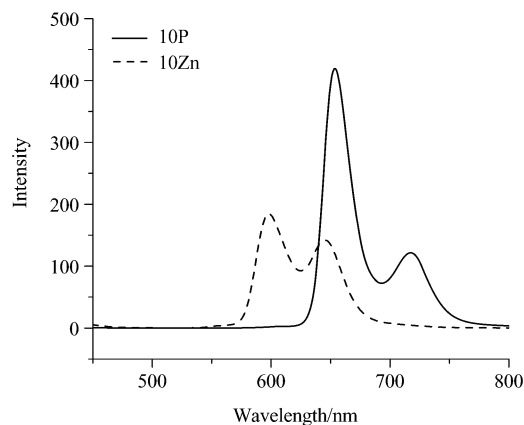


图 3 10P 和 10Zn 的荧光光谱
Figure 3 Fluorescence spectra of 10P and 10Zn

2.5 拉曼光谱

拉曼光谱是研究卟啉及其衍生物结构与动力学的有效工具, 是红外光谱的有力补充. 图 4 给出了 12P 和 16P 的拉曼光谱图, 酰胺基卟啉及其锌配合物的拉曼光谱数据和经验归属见表 4.

表4 酰胺基卟啉配体及其配合物的拉曼数据(cm^{-1})
Table 4 Raman spectra (cm^{-1}) and assignment of the porphyrin ligands and complexes

8P	10P	12P	14P	16P	8Zn	10Zn	12Zn	14Zn	16Zn	Assignment
1553 vs	1555 vs	1554 vs	1553 s	1554 vs	1550 s	1549 s	1548 s	1550 s	1547 s	$\nu_2, \nu(\text{C}_\beta-\text{C}_\beta)$
1496 m	1496 m	1495 m	1496 m	1496 m	1494 m	1493 m	1494 m	1493 m	1494 m	$\nu_{11}(\text{phenyl})$
1455 s	1458 s	1456 s	1457 m	1458 s	1454 w	1459 w	1457 w	1457 w	1454 w	$\nu_3, \nu(\text{C}_\alpha-\text{C}_m)$
1360 m	1361 m	1360 m	1361 w	1361 m	1353 s	1353 s	1353 s	1353 s	1353 s	$\nu_4, \nu(\text{C}_\alpha-\text{N})/\nu(\text{C}_\alpha-\text{C}_\beta)$
1330 m	1330 m	1330 m	1329 w	1332 m						$\nu_1, \nu(\text{C}_m-\text{Ph})$
1240 m	1241 m	1242 s	1239 m	1240 s	1242 w	1242 m	1243 m	1240 w	1242 m	$\Phi_6, \nu(\text{C}_m-\text{Ph})$
1081 w	1080 m	1082 m	1082 w	1082 m	1067 w	1069 w	1065 w	1068 m	1067 w	$\nu_9, \nu(\text{C}_\beta-\text{H})$
1002 m	1003 s	1004 s	1002 m	1002 s	1008 m	1008 m	1009 m	1006 m	1013 w	$\nu_6, \nu(\text{C}_\alpha-\text{C}_\beta)/\nu(\text{C}_\alpha-\text{N})$
963 w	966 w	965 m	964 w	965 m						$B(\text{N}-\text{H})_{\text{pyrrole}}$
719 w	720 w	716 w	721 w	717 w	717 w	719 w	722 w	720 w	724 w	$\nu_7(\text{phenyl})$
					404 w	404 w	406 w	409 w	412 w	$\nu(\text{M}-\text{N})$
335 w	335 w	344 w	336 w	335 w						$\nu_8, \nu(\text{N}-\text{M})$

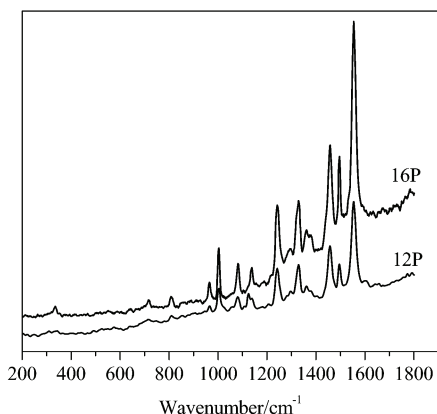


图4 12P和16P的拉曼光谱图
Figure 4 Raman spectra of 12P and 16P

由表4可以看出, 8P, 10P, 12P, 14P, 16P这5个不同链长的酰胺基卟啉化合物的拉曼光谱数据没有太大的变化, 这说明链长对化合物的拉曼光谱没有太大的影响. 酰胺基卟啉配体在 1554 cm^{-1} 附近的峰被归属为 $\text{C}_\beta-\text{C}_\beta$ 伸缩振动 ν_2 模式, 在锌卟啉配合物中这个峰向低波数方向移动到 1548 cm^{-1} 附近, 位于 1350 cm^{-1} 附近的峰归属为 $\nu(\text{C}_\alpha-\text{N})/\nu(\text{C}_\alpha-\text{C}_\beta)$ 的 ν_4 振动模式, 它对金属配位很敏感, 在酰胺基卟啉配体中此带比较弱, 出现在 1360 cm^{-1} 附近, 在酰胺基锌卟啉中此带明显增强, 而且蓝移至 1353 cm^{-1} 附近, 酰胺基卟啉与金属锌配位后出现的频移可用金属离子半径和 $d_{x^2-y^2}$ 电子对卟啉的排斥作用来解释, Zn^{2+} 的离子半径比较大, 因此外环化学键 $\text{C}_\beta-\text{C}_\beta$ 和 $\text{C}_\alpha-\text{C}_m$ 被拉长, 从而导致化学键的振动频率向低波数移动, 且根据配位化学晶体场理论, 酰胺基卟啉锌络合物为平面正方形, Zn^{2+} 的 d 轨道发生能级分裂, $d_{x^2-y^2}$ 上有2个电子, 对卟啉环上4个氮原子起排斥作用, 致使卟啉环“心膨胀”, 卟啉环上某些键强度降低, 因此结构灵敏带的拉曼频率降低^[17].

2.6 光电子能谱

过渡金属同卟啉配体中的 N 原子作用形成配合物, 卟啉环上氮原子的电子向金属原子外层空轨道转移, 形成给-受体配位化合物, 形成配合物后定域在 N 原子上的电荷发生变化, 导致 N_{1s} 结合能发生位移, 利用 XPS 可以获得这种相互作用的信息.

配体 8P 及其锌配合物的 XPS 谱见图5, 对于卟啉配体, 4个吡咯 N 原子(N, NH)上的电荷分布并不等同, 带有 H 原子的吡咯 N(NH)的能量通常高于不带 H 原子的吡咯 N(N)^[18], 另外, 仲酰胺中氮原子(NH)的能量也在 400.0 eV 左右^[19]. 由图5可见, 在配体中, N_{1s} 在 397.7 eV 处有一小峰, 为吡咯环上不带 H 的2个 N; 而在 399.8 eV 处有一大峰, 半峰宽较大, 此峰为吡咯环带 H 的2个 N 和卟啉侧链酰亚胺基团上的4个 N 的合峰, 两峰的面积比约为 1:3. 锌卟啉配合物 N_{1s} 有两个峰, 两峰的半峰宽都较大, N_{1s} 在 397.85 eV 处的峰为卟啉环上的4个 N ($\text{N}-\text{M}$), N_{1s} 在 399.95 eV 处的峰为酰亚胺的4个 N, 两峰的面积比约为 1:1. 可以看出, 当卟啉配体与金属

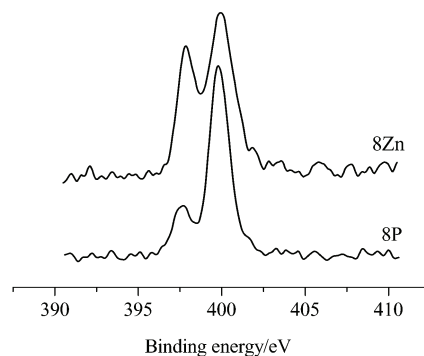


图5 8P和8Zn的XPS谱图
Figure 5 XPS spectra of N_{1s} of 8P and 8Zn

锌配位后, 卟啉环上 N 原子的电子向锌原子的空轨道转移, N 原子的离子化能降低, 4 个吡咯 N 原子变成同种 N, 即 4 个 N 原子与金属离子等距离排布, 是等价的. 同时我们也测量了锌配合物中 $\text{Zn}_{2p_{3/2}}$ 的结合能, 为 1021.1 eV, 比相应的金属盐中 $\text{Zn}_{2p_{3/2}}$ 的结合能低, 说明形成配合物时吡咯 N 原子的电子向金属空轨道转移, 金属从吡咯 N 原子上得到电子, 形成给-受键配合物.

References

- [1] Smith, K. M. *Porphyrins and Metalloporphyrins*, Amsterdam, Elsevier, **1975**.
- [2] Lammi, R. K.; Ambrose, A.; Balasubramanian, T.; Wagner, R. W.; Bocian, D. F.; Holten, D.; Lindsey, J. S.; *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 7579.
- [3] Sternberg, E. D.; Dolphin, D.; Bruckner, C. *Tetrahedron* **1998**, *54*, 4151.
- [4] Li, J.; Ambrose, A.; Yang, S. I. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 8927.
- [5] Anderson, H. L. *Chem. Commun.* **1999**, *23*, 2323.
- [6] Burroughes, H.; Bradley, D. C.; Brown, A. R.; Parker, L. D. *Nature* **1990**, *347*, 539.
- [7] (a) Ohtake, T.; Ogasawara, M.; Ito-Akita, K.; Nishina, N.; Ujiie, S.; Ohno, H. *Chem. Mater.* **2000**, *12*, 782.
(b) Percec, V.; Johansson, G.; Ungar, G.; Zhou, J. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 9855.
(c) Lehmann, M.; Gearba, R. I.; Koch, M. H. J.; Ivanov, D. A. *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 374.
- [8] Zhu, B. K.; Xu, Z. K.; Xu, Y. Y. *Chin. J. Appl. Chem.* **1999**, *16*(1), 68 (in Chinese).
(朱宝库, 徐志康, 徐又一, *应用化学*, **1999**, *16*(1), 68.)
- [9] Wang, D. J.; Zhang, J.; Shi, T. S.; Wang, B. H. *J. Photochem. Photobiol. A* **1996**, *93*, 21.
- [10] Horrocks Jr, W. D.; Wong, C.-P. *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 7157.
- [11] Liu, W.; Shi, Y. H.; Shi, T. S. *Chem. J. Chin. Univ.* **2003**, *24*, 200.
- [12] Maaon, S. F. *J. Am. Chem. Soc.* **1958**, 976.
- [13] Gouterman, M. *J. Mol. Spectrosc.* **1961**, *6*, 138.
- [14] Luo, G. T.; Xu, Q. B.; Chen, Z. X.; Teng, L. L. *Chin. J. Org. Chem.* **2009**, *29*, 9 (in Chinese).
(罗国添, 徐庆兵, 陈治希, 滕莉丽, *有机化学*, **2009**, *29*, 9.)
- [15] Jiang, Y. S.; Li, T. J. *Photochemistry*, Chemical Industry Press, Beijing, **2005** (in Chinese).
(姜月顺, 李铁津, *光化学*, 化学工业出版社, **2005**.)
- [16] Chen, G. Z.; Huang, X. Z.; Zheng, Z. Z.; Xu, J. G.; Wang, Z. B.; *Fluorometric Determination*, Science Press, Beijing, **1990** (in Chinese).
(陈国珍, 黄贤智, 郑朱梓, 许金钩, 王尊本, *荧光分析法*, 科学出版社, 北京, **1990**.)
- [17] Falk, E. *Porphyrins and Metalloporphyrin*, Elsevier, Amsterdam, **1964**, p. 55.
- [18] Gottfried, J. M.; Flechtner, K.; Kretschmann, A.; Lukasczyk, T.; Steinruck, H. P. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 5644.
- [19] Wagner, C. D.; Riggs, W. M.; Davis, L. E.; Moulder, J. F.; Muilenberg, G. E. *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy*, Perkin-Elmer Corporation, New York, **1979**.

(Qin, X.; Fan, Y.)