

长链烷基二茂铁取代卟啉的合成与性质

陈 东 拓巧艳 刘温馨 殷 钦 佟旭光 赵海英*
李保国 边占喜

(内蒙古大学化学化工学院 内蒙古自治区精细有机合成重点实验室 呼和浩特 010021)

摘要 合成了两类长链烷基二茂铁取代的卟啉及其金属锌卟啉, 其中一类二茂铁通过酰胺键与卟啉相连, 长链在外围(卟啉 **5** 与锌卟啉 **6**); 另一类二茂铁通过长链与卟啉相连(卟啉 **7** 与锌卟啉 **8**)。研究了两类卟啉及其金属锌卟啉的光谱与电化学性质。两类卟啉配体的吸收位置几乎相同, 与卟啉配体相比, 两类金属锌卟啉的最大吸收均收发生了 7 nm 的红移。荧光光谱中, 酰胺键桥连的卟啉 **5** 与锌卟啉 **6** 的荧光猝灭程度相对增大, 量子产率降低。电化学研究表明, 当卟啉配体与金属锌离子配位后, 卟啉环及二茂铁的氧化还原半波电位均发生负移。此外, 将连接二茂铁与卟啉的酰胺键换成长链烷基后, 卟啉配体及配合物的第一氧化电势略有降低(13~18 mV), 而二茂铁的第一氧化电势却降低 182~194 mV 左右。

关键词 二茂铁; 卟啉; 紫外光谱; 荧光光谱; 电化学

Synthesis and Properties of Porphyrin Containing Long Chain Alkylferrocene

Chen, Dong Tuo, Qiaoyan Liu, Wenxin Yin, Qin Tong, Xuguang
Zhao, Haiying* Li, Baoguo Bian, Zhanxi

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Inner Mongolia University, Inner Mongolia Key Laboratory of Fine Organic Synthesis, Hohhot 010021)

Abstract Two series of porphyrins and their Zn (II) complexes modified with long chain alkylferrocene were designed. One was close conjugate connection of porphyrin and ferrocene containing long chain alkyl group by an amide linkage in *meso* site of porphyrin (porphyrin **5** and its Zn (II) complex **6**), the other was placed ferrocene on the skirt of *meso*-tetraphenylporphyrin with long chain alkoxy group (porphyrin **7** and its Zn(II) complex **8**). The spectroscopic and electrochemistry properties of two series of compounds were investigated. The absorption bands of free porphyrins were almost the same, but those of their Zn(II) complexes were red-shifted by 7 nm. Porphyrins **5** and **6** with an amide linkage exhibited strong fluorescence quenching with a low quantum yield compared with those containing a long chain alkoxy group linkage (**7** and **8**). Compared with the free porphyrins, the negative potential shifts of the Zn(II) complexes were observed in cyclic voltammetry experiments. In addition, the first oxidation potentials of porphyrin in **7** and **8** were slight negative shifts relative to **5** and **6**, but the first oxidation potentials of ferrocene in **7** and **8** shifted about 182~194 mV.

Keywords ferrocene; porphyrin; UV-Vis absorption spectrum; fluorescence spectrum; electrochemistry

卟啉及其金属络合物是一类重要的功能分子材料, 在自然界中, 光合反应中心的叶绿素以及人类与动物体内储存和运输氧的血红素就分别是镁卟啉和铁卟啉。卟啉这些重要功能激发科学工作者从仿生的角度合成各

种卟啉衍生物。其中, 金属锌卟啉由于易于制备且性能优良是应用频率较高的金属卟啉之一^[1~3], 如利用锌卟啉中心金属易于配位的特点, 通过与受体分子的配位作用可以构筑具有特定功能的组装体^[4,5]。另一方面, 二茂

* E-mail: hyzhao@imu.edu.cn

Received September 6, 2015; revised October 14, 2015; published online October 26, 2015.

Project supported by the National Natural Science Foundation of China (No. 21562032), the Research Program of Science and Technology at Universities of Inner Mongolia (No. NJZZ001) and the Natural Science Foundation of Inner Mongolia (Nos. 2013MS0207, 2014JQ02).

国家自然科学基金(No. 21562032)、内蒙古自治区高等学校科学研究(No. NJZZ001)和内蒙古自治区自然科学基金(Nos. 2013MS0207, 2014JQ02)资助项目。

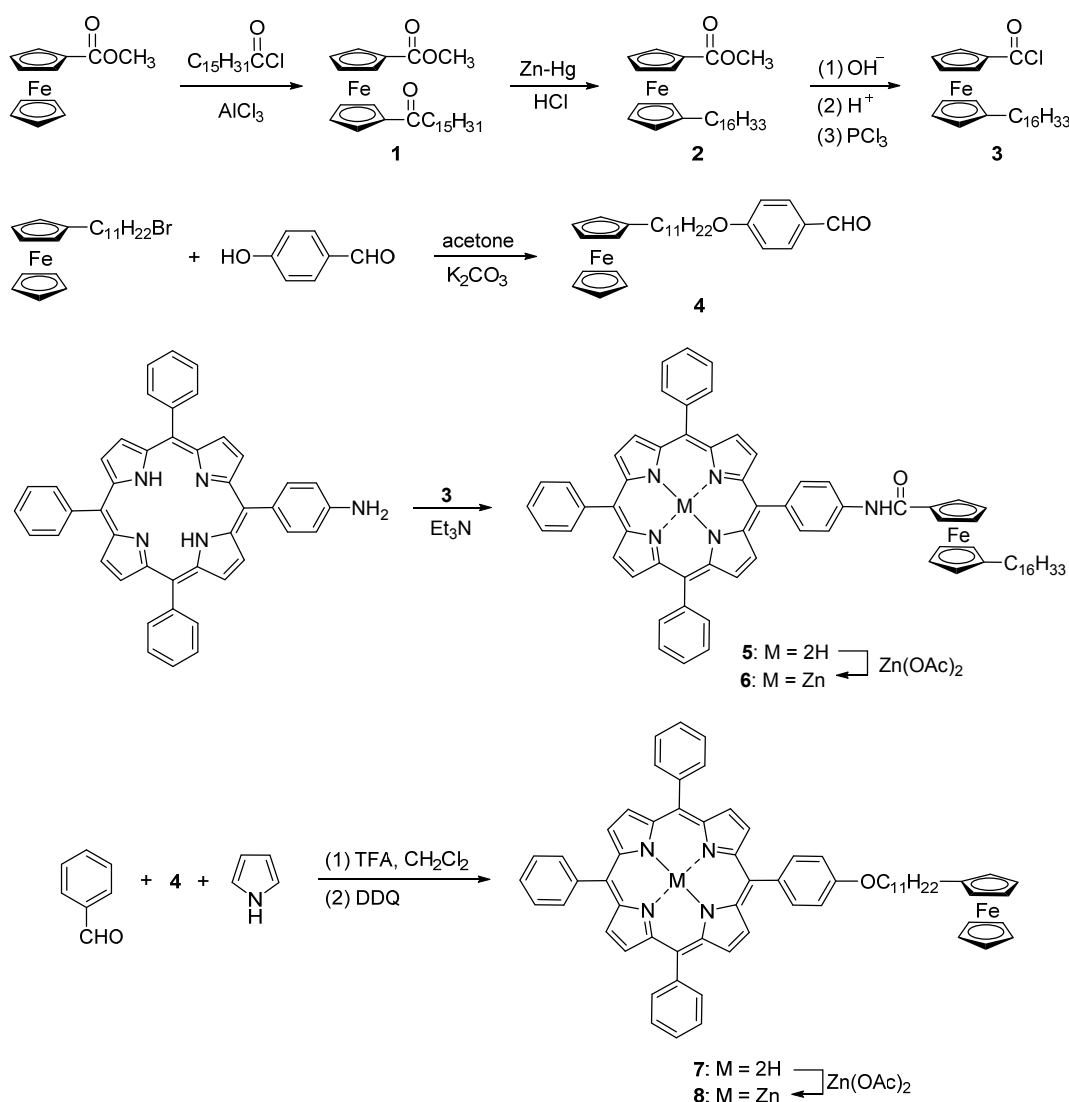
铁取代卟啉化合物的合成及应用近年来引起人们的极大兴趣^[6-8]。二茂铁主要通过直连, *meso* 位取代和 β 位取代对卟啉进行修饰。将二茂铁通过共轭方式与卟啉连接, 由于二茂铁具有低的氧化电势, 作为电子给体可以将电子传递给卟啉, 从而降低卟啉的氧化电势, 使卟啉更易于氧化; 同时二茂铁的引入还能减小 π 电子的 HOMO 和 LUMO 能级差, 从而改善卟啉类化合物的光吸收及发光性能^[9]。因此二茂铁修饰卟啉后赋予了卟啉分子新的功能, 常用作性能优良的光敏剂, 在光电功能材料及器件——如通过给受体之间的光诱导电子转移模拟光合反应中心^[10]、基于多氧化还原中心的光电化学传感及电子器件^[11,12]、基于多电子氧化还原催化剂^[13,14]、分子水平的信息存储^[15]及主客体化学^[16]等多领域得到广泛应用。二茂铁取代卟啉化合物的应用目前仍是人们研究的热点^[17,18]。为了开发新型的卟啉类功能分子, 本

文合成了两类二茂铁修饰卟啉及其金属锌卟啉(Scheme 1), 通过紫外-可见吸收光谱(UV-Vis)、荧光光谱以及循环伏安法(CV)研究两类化合物的光谱与电化学特征。

1 结果与讨论

1.1 合成与表征

不对称的 1,1'-双取代二茂铁由于容易产生多种异构体, 一般难于合成。如 Scheme 1 所示, 本文将二茂铁甲酸甲酯与十六酰氯进行富氏酰基化反应, 得到 1'-十六酰基二茂铁甲酸甲酯, 随后经锌汞齐还原、皂化、酸化制得 1'-十六酰基二茂铁甲酸^[19]。将 1'-十六酰基二茂铁甲酸用三氯化磷处理, 得到酰氯 **3**, 将酰氯 **3** 与 5-(4-氨基苯基)-10,15,20-三苯基卟啉在室温下反应, 得到卟啉 **5**; 将 1 分子 4-(11-二茂铁基十一烷氧基)苯甲醛(**4**)^[20]



图式 1 卟啉 **5~8** 的合成
Scheme 1 Synthesis of porphyrins **5~8**

与 3 分子苯甲醛和吡咯反应, 制得卟啉 **7**; 将卟啉 **5** 与 **7** 与醋酸锌反应, 制得相应的金属锌卟啉 **6** 与 **8**. 在卟啉 **5** 与 **7** 的核磁共振氢谱中(^1H NMR), 由于卟啉环的强屏蔽作用, 中心氮原子上质子的化学位移出现在 δ -2.76 处, 与金属锌配位后, 该信号消失. 此外, 不同的取代方式, 对卟啉中苯环氢的化学位移产生一定的影响, 在卟啉 **5** 与 **6** 中, 与酰胺基相连苯环邻位质子的化学位移出现在 δ 7.90~8.00 处, 而在卟啉 **7** 与 **8** 中, 与氧相连苯环邻位质子的化学位移出现在 δ 7.27~7.28 处, 这可能由于酰胺基及茂环的进一步去屏蔽作用所致. 卟啉中酰胺基上质子的化学位移出现在 δ 7.63~7.69 处, 与氧相连的亚甲基质子化学位移出现在 δ 4.24 处. 在 ^{13}C NMR 中, 卟啉 **5** 与 **6** 羰基碳的化学位移出现在 δ 168.74~168.88 处, 而在红外光谱中, 羰基的伸缩振动出现在 1640 cm^{-1} 附近. 高分辨质谱中均出现了卟啉 **5**~**8** 的正离子信号. 这些表征确证了新合成卟啉的结构.

1.2 紫外-可见吸收光谱

UV-Vis 光谱可反映出二茂铁与卟啉在基态电子相互作用的情况. 图 1 给出了卟啉 **5**~**8** 在 *N,N*-二甲基甲酰胺(DMF)中的 UV-Vis 光谱对照. 在 DMF 中, 两种卟啉配体 **5** 与 **7** 的最大吸均出现在 419 nm 附近, 两种金属锌卟啉 **6** 与 **8** 的最大吸均出现在 426 nm 附近. 与卟啉配体相比, 金属锌卟啉的最大吸收发生了 7 nm 的红移, 且摩尔吸光系数增加, Q 带吸收峰的数量由 4 个减少到 2 个. 金属锌卟啉的 UV-Vis 光谱的变化说明锌离子已与卟啉配体发生配位作用. 从上述数据还可以看出, 卟啉与二茂铁单元不同的连接方式与距离对卟啉的吸收几乎未产生影响, 说明基态下二茂铁与卟啉几乎未发生作用.

1.3 荧光光谱

为了研究两种不同连接方式的二茂铁修饰卟啉在激发态电子相互作用情况, 分别测试了卟啉 **5**~**8** 的荧光光谱. 图 2 是卟啉 **5**~**8** 以及 5,10,15,20-四苯基卟啉(TPP)在激发波长 420 nm 处具有相同吸收时的荧光光谱对照. 从图 2 可以看出, 两种卟啉配体的较强荧光均出现在 651 与 717 nm 处, 与 TPP 的位置几乎相同, 而金属锌配合物的荧光发生了较大幅度的蓝移, 这是由于 Zn^{2+} 具有空 4s 轨道, 激发态时有部分电子从配体的 π 轨道跃迁到 Zn^{2+} 的空 4s 轨道上, 当从 4s 轨道再发射时比单纯的 $\pi^*-\pi$ 跃迁蓝移^[21]. 此外, 卟啉配体及锌配合物的荧光相对于 TPP 均发生了猝灭, 与卟啉 **7** 与锌卟啉 **8** 相比, 含有酰胺键的卟啉 **5** 与 **6** 荧光猝灭程度更大. 为了定量计算卟啉的荧光猝灭程度, 以 TPP ($\Phi_f=0.11$, CHCl_3 溶液)为标准, 通过比较的方法计算了卟啉 **5**~**8** 在 DMF 溶液中的荧光量子产率^[7]. 通过长链相连的二

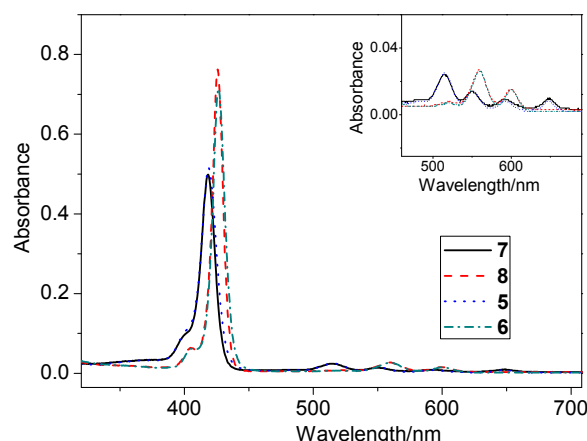


图 1 卟啉 **5**~**8** 在 DMF 中的 UV-Vis 光谱
Figure 1 UV-Vis absorption spectra of **5**~**8** in DMF
Insert shows the magnification of Q bands absorption

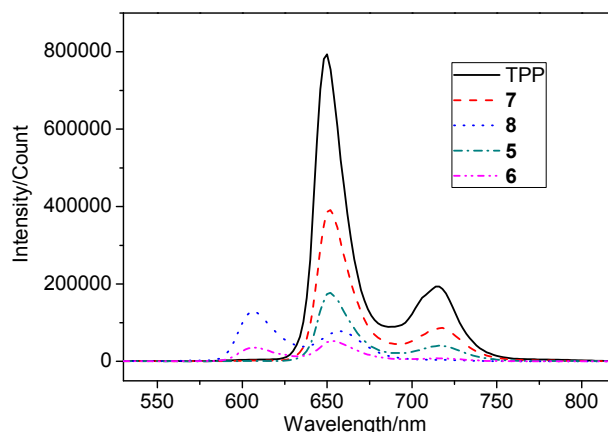


图 2 卟啉 **5**~**8** 的 DMF 溶液在激发波长 420 nm 处具有相同吸收的荧光光谱
Figure 2 Fluorescence spectra of **5**~**8** in DMF with normalization of the absorbance of the excitation wavelength 420 nm to the same value

茂铁修饰卟啉 **7** 与锌卟啉 **8** 的荧光量子产率 Φ_f 分别为 0.061 与 0.030, 而通过酰胺键相连的卟啉 **5** 与 **6** 的 Φ_f 大大降低, 分别为 0.029 与 0.013. 这些结果说明酰胺键的共轭连接方式更有助于二茂铁与卟啉在激发态相互作用.

1.4 电化学性质

为了研究二茂铁不同取代对卟啉电化学性质的影响, 用 CV 法测试了卟啉 **5**~**8** 的氧化还原电势, CV 曲线见图 3, 氧化还原电势数据列于表 1. 从图 3 与表 1 可知, 化合物 **5**~**8** 均出现了 5 对氧化还原电势, 其中卟啉的第一、第二氧化电势分别出现在 0.383~0.567 和 0.682~0.896 V 附近, 卟啉的第一、第二还原电势分别出现在 -1.637~-2.004 和 -1.957~-2.189 V 附近, 而二茂铁的氧化还原电势出现在 -0.012~0.184 V 附近, 比卟啉

的第一氧化电势低,说明二茂铁作为电子给体能够将电子转移给卟啉。此外,当卟啉配体与金属锌离子配位后,卟啉环及二茂铁的氧化还原半波电位均发生负移,这是因为卟啉配体与金属离子配位后对称性增大,环共轭效应增强,卟啉大环的电子密度降低,使得配合物比配体更难以还原。这一点与紫外可见光谱的变化是相对应的。此外,通过对卟啉的第一氧化电势数据进行对比,发现二茂铁距卟啉核较远的 **7** 与 **8** 比近距离连接的相应的卟啉配体及配合物 **5** 与 **6** 的第一氧化电势略有降低(13~18 mV),而二茂铁的第一氧化电势降低幅度较大,降低 182~194 mV 左右。说明二茂铁与卟啉连接方式的不同对卟啉的氧化还原电势影响不大,但是在通过长链烷基相连的二茂铁修饰的卟啉中,卟啉单元对二茂铁的氧化还原电势影响不大(都接近自由二茂铁的电势 0 V),而通过酰胺键桥连的二茂铁修饰的卟啉中,由于卟啉与二茂铁单元的电子能量作用较强,卟啉单元对二茂铁的氧化还原电势有较大的影响,使二茂铁单元更不易失去电子而被氧化。

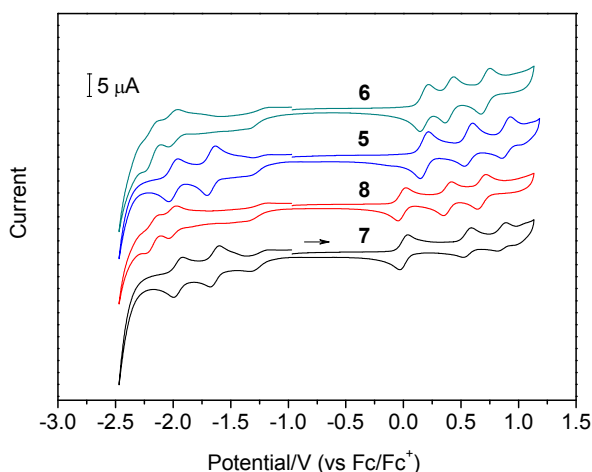


图3 卟啉 **5**~**8** 在 CH_2Cl_2 溶液中的 CV 曲线

Figure 3 CV curves of porphyrin **5**~**8** in CH_2Cl_2

表1 卟啉 **5**~**8** 在 CH_2Cl_2 溶液中的氧化还原电势^a

Table 1 Electrochemical redox potentials of porphyrins **5**~**8** in CH_2Cl_2

Compd.	Potential/V vs Fc/Fc^+				
	$\text{P}^{-2/-}$	$\text{P}^{0/-}$	$\text{Fc}^{0/+}$	$\text{P}^{0/+}$	$\text{P}^{+2/+}$
5	-1.998	-1.670	0.184	0.567	0.896
6	-2.189	-2.001	0.182	0.401	0.715
7	-1.957	-1.637	0.002	0.554	0.858
8	-2.181	-2.004	-0.012	0.383	0.682

^a Half-wave potential: $E_{1/2} = 1/2(E_{\text{pa}} + E_{\text{pc}})$, where E_{pa} is the anodic peak potential, E_{pc} is the cathodic peak potential. P: $E_{1/2}$ of porphyrin; Fc: $E_{1/2}$ of ferrocene

2 结论

合成了两类二茂铁修饰的卟啉及其金属锌卟啉,其

中一类将长链烷氧基二茂铁通过酰胺键与卟啉相连,另一类将二茂铁通过长链与卟啉相连。二茂铁与卟啉的不同连接方式对卟啉的吸收位置未产生影响,但是却使卟啉的荧光光谱发生较大变化,表现为酰胺键桥连的二茂铁修饰卟啉及金属卟啉的荧光猝灭程度增大,量子产率降低。说明在激发态,在近距离共轭相连的二茂铁修饰卟啉中,卟啉和二茂铁之间发生了较强的电子和能量的传递。电化学研究表明,由于卟啉配体与金属锌离子配位后,环共轭效应增强,卟啉大环的电子密度降低,使得配合物比配体更难以还原;二茂铁与卟啉的不同连接方式对卟啉的第一氧化电势影响不大,但是在通过长链烷基相连的二茂铁修饰的卟啉中,卟啉单元对二茂铁的氧化还原电势影响不大,而通过酰胺键桥连的二茂铁修饰的卟啉中,由于卟啉与二茂铁作用较强,卟啉单元对二茂铁的氧化还原电势有较大的影响,使二茂铁单元更不易失去电子而被氧化。

3 实验部分

3.1 仪器与试剂

NEXUS-670 傅里叶变换红外光谱仪, KBr 压片; Avance 500 Bruker (500 MHz)核磁共振仪,以 TMS 为内标;岛津 UV2600 UV-Vis 光谱仪; Bruker ultrafleXtreme MALDI-TOF/TOF 高分辨质谱仪; Edinburgh Instruments FLS920 荧光光谱仪; AUTOLAB PGSTAT302 电化学分析仪,在 298 K 下,样品溶于干燥的 CH_2Cl_2 溶液,加入 $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 四丁基六氟磷酸铵(TBAPF₆)作为支持电解质,用三电极方法,玻碳电极为工作电极, Pt 为对电极, Ag/AgCl 为参比电极, Fc/Fc^+ 作为外标,扫描速率 100 mV/s 。所用试剂均为市售分析纯试剂,溶剂的干燥按常规方法进行。

3.2 5-[4-(1'-十六烷基二茂铁甲酰胺基)苯基]-10,15,20-三苯基卟啉及其锌配合物的合成

3.2.1 1'-十六酰基二茂铁甲酸甲酯(**1**)的合成

在 250 mL 三口瓶中加入三氯化铝(3.5 g, 26.22 mmol), 30 mL 二氯甲烷,在冰水浴下(0~5 °C)经 15 min 滴加十六酰氯(4.06 g, 14.8 mmol)溶于 10 mL 二氯甲烷的溶液。滴加完毕,将 20 mL 溶有二茂铁甲酸甲酯(3.0 g, 12.29 mmol)的二氯甲烷溶液 30 min 内滴入上述溶液中,此时溶液变为红色,滴加完毕,在冰水浴下继续反应 2 h。反应完毕,将反应液倒入冰水中,分出有机相,依次用水和 5%碳酸氢钠溶液洗涤,无水硫酸镁干燥,经硅胶柱层析(100~200 目)[$V(\text{石油醚}) : V(\text{乙酸乙酯}) = 10 : 1$ 洗脱],蒸干溶剂得棕红色固体,产率 87%。m.p. 71~74 °C; ^1H NMR (CDCl_3 , 500 MHz) δ : 4.81~4.78 (m, 4H, FcH), 4.49 (t, $J=2.0 \text{ Hz}$, 2H, FcH), 4.40 (t, $J=2.0$

Hz, 2H, FcH), 3.82 (s, 3H, OCH₃), 2.68 (t, $J=7.0$ Hz, 2H, CH₂), 1.70~1.66 (m, 2H, CH₂), 1.37~1.26 (m, 24H, CH₂), 0.88 (t, $J=7.0$ Hz, 3H, CH₃). Anal. calcd for C₂₈H₄₂FeO₃: C 69.70, H 8.77; found C 69.58, H 8.83.

3.2.2 1'-十六烷基二茂铁甲酸甲酯(**2**)的合成

在 250 mL 三口瓶中加入 15 g 锌粉, 用 4% 的盐酸溶液 100 mL 分 5 次洗涤锌粉, 剧烈搅拌下, 加入 1.2 g 氯化汞溶于 1 mL 浓盐酸和 25 mL 水的溶液, 使其充分搅拌 30 min, 倾出上层清液, 此时锌汞齐制作完成. 将 **1** (4.82 g, 10 mmol) 用 22 mL 苯与 5 mL 无水甲醇溶解, 加入到上述锌汞齐中, 加热至回流, 加入 7 mL 浓盐酸, 继续回流反应 3 h. 用二氯甲烷萃取, 有机相经水洗至中性, 用无水硫酸镁干燥, 硅胶柱层析(100~200 目) [V (石油醚): V (乙酸乙酯)=10:1 洗脱], 除去溶剂得棕红色液体, 产率 81%. ¹H NMR (CDCl₃, 500 MHz) δ : 4.72 (t, $J=2.0$ Hz, 2H, FcH), 4.33 (t, $J=2.0$ Hz, 2H, FcH), 4.07 (s, 4H, FcH), 3.79 (s, 3H, OCH₃), 2.23 (t, $J=7.5$ Hz, 2H, CH₂), 1.46~1.42 (m, 2H, CH₂), 1.25 (b, 26H, CH₂), 0.88 (t, $J=6.0$ Hz, 3H, CH₃). Anal. calcd for C₂₈H₄₄FeO₂: C 71.78, H 9.47; found C 71.43, H 9.69.

3.2.3 5-[4-(1'-十六烷基二茂铁甲酰胺基)苯基]-10,15,20-三苯基卟啉(**5**)的合成

在 50 mL 三口瓶中加入 1.2 g 氢氧化钠, 4.5 mL 水, 搅拌至溶解, 加入 4.5 mL 溶有 **2** (3.51 g, 7.5 mmol) 的乙醇溶液, 回流反应 4 h. 加入 20 mL 水稀释, 用乙醚萃取, 水相用稀盐酸调至 pH 为 1, 析出沉淀, 沉淀物用乙醚溶解, 水洗后经无水硫酸镁干燥, 减压蒸除溶剂得到红褐色固体 1'-十六烷基二茂铁甲酸粗产物, 产率 87%.

将上述制得的 1'-十六烷基二茂铁甲酸粗产物(2.27 g, 5.0 mmol)溶于 25 mL 无水苯中, 加入 1 mL 三氯化磷, 50 °C 反应 3 h, 蒸除溶剂, 用石油醚提取, 过滤, 减压蒸除溶剂得红色油状 1'-十六烷基二茂铁甲酰氯(**3**), 待用.

在 100 mL 圆底烧瓶中加入 5-(4-氨基苯基)-10,15,20-三苯基卟啉(50 mg, 0.079 mmol), 35 mL 二氯甲烷, 1 mL 三乙胺, 搅拌下滴加上述新制的 **3** (0.158 mmol, 74 mg) 溶于 2 mL 二氯甲烷的溶液. 滴毕, 回流 8 h, 冷却至室温后, 蒸干溶剂, 过硅胶柱 [V (二氯甲烷): V (石油醚)=1:2 洗脱], 蒸除溶剂, 二氯甲烷/甲醇重结晶, 得紫红色固体 **5** 35.3 mg, 产率为 42%. m.p. 184 °C; UV-Vis (DMF) $\lambda_{\max}$ [lg ϵ /(L·mol⁻¹·cm⁻¹): 419 (5.66), 515 (4.35), 551 (4.10), 592 (3.86), 647 (3.86) nm; Fluorescence (DMF, $\lambda_{\text{ex}}=420$ nm) λ_{em} : 651, 717 nm; ¹H NMR (CDCl₃, 500 MHz) δ : 8.93 (d, $J=4.0$ Hz, 2H, β -pyrrole-H), 8.85 (s, 6H, β -pyrrole-H), 8.22 (d, $J=6.0$ Hz, 8H, phenyl-H), 8.00

(d, $J=8.0$ Hz, 2H, phenyl-H), 7.77~7.74 (m, 9H, phenyl-H), 7.69 (s, 1H, CONH), 4.83 (s, 2H, FcH), 4.44 (s, 2H, FcH), 4.25 (s, 4H, FcH), 2.40 (t, $J=7.5$ Hz, 2H, CH₂), 1.31~1.15 (m, 28H, CH₂), 0.85 (t, $J=6.5$ Hz, 3H, CH₃), -2.76 (s, 2H, pyrrole-NH); ¹³C NMR (CDCl₃, 125 MHz) δ : 168.88, 142.17, 137.89, 137.72, 135.25, 134.55, 127.69, 126.67, 120.14, 120.09, 119.64, 117.90, 91.46, 71.72, 69.91, 69.17, 68.83, 31.87, 31.30, 29.68, 29.64, 29.62, 29.57, 29.29, 28.86, 22.65, 14.10; IR (KBr) ν : 3426, 3312, 3101, 2920, 2850, 1641, 1586, 1508, 1399, 1311, 1177, 1072, 965, 800 cm⁻¹; HRMS calcd for C₆₇H₆₃FeN₅O 1065.5008, found 1065.5005.

3.2.4 5-[4-(1'-十六烷基二茂铁甲酰胺基)苯基]-10,15,20-三苯基卟啉(II)卟啉(**6**)的合成

卟啉 **1b** (20 mg, 18.8 mmol) 溶于 15 mL 氯仿中, 加入 0.5 mL 饱和醋酸锌的甲醇溶液, 室温反应 3 h, 水洗四次, 无水 Na₂SO₄ 干燥, 减压蒸除溶剂, 硅胶柱层析 [V (石油醚): V (乙酸乙酯)=10:1 洗脱], 得到 19.5 mg 紫色粉末 **2b**, 产率 92%. m.p. 230 °C; UV-Vis (DMF) $\lambda_{\max}$ [lg ϵ /(L·mol⁻¹·cm⁻¹): 426 (5.81), 560 (4.37), 600 (4.13) nm; Fluorescence (DMF, $\lambda_{\text{ex}}=420$ nm) λ_{em} : 606, 654 nm; ¹H NMR (CDCl₃, 500 MHz) δ : 9.02~8.94 (m, 8H, β -pyrrole-H), 8.23~8.18 (m, 8H, phenyl-H), 7.90 (d, $J=8.5$ Hz, 2H, phenyl-H), 7.74 (d, $J=7.5$ Hz, 9H, phenyl-H), 7.63 (s, 1H, CONH), 4.74 (s, 2H, FcH), 4.42 (s, 2H, FcH), 4.22 (s, 4H, FcH), 2.37 (t, $J=7.5$ Hz, 2H, CH₂), 1.43~1.13 (m, 28H, CH₂), 0.83 (t, $J=7.0$ Hz, 3H, CH₃); ¹³C NMR (CDCl₃, 125 MHz) δ : 168.74, 142.85, 138.37, 137.66, 135.09, 134.44, 132.03, 127.50, 126.56, 121.17, 117.77, 91.50, 71.77, 70.03, 69.25, 68.89, 31.87, 31.27, 29.70, 29.67, 29.63, 29.58, 29.29, 28.87, 22.65, 14.08; IR (KBr) ν : 3413, 3101, 2921, 2851, 1639, 1513, 1450, 1397, 1260, 1190, 1069, 994, 801 cm⁻¹; HRMS calcd for C₆₇H₆₁FeN₅OZn 1071.3517, found 1071.3523.

3.3 5-(4-(11-二茂铁基十一烷氧基)苯基)-10,15,20-三苯基卟啉及其锌配合物的合成

3.3.1 4-(11-二茂铁基十一烷氧基)苯甲醛(**4**)的合成

参照文献[20]方法合成, 产率 75%. m.p. 60~61 °C (文献值 m.p. 54~56 °C); ¹H NMR (CDCl₃, 500 MHz) δ : 9.88 (s, 1H, CHO), 7.82 (d, $J=8.5$ Hz, 2H, phenyl-H), 6.99 (d, $J=8.5$ Hz, 2H, phenyl-H), 4.09~4.02 (m, 11H, FcH, OCH₂), 2.31 (t, $J=7.5$ Hz, 2H, CH₂), 1.82~1.79 (m, 2H, CH₂), 1.50~1.45 (m, 4H, CH₂), 1.35~1.29 (m, 12H, CH₂).

3.3.2 5-[4-(11-二茂铁基十一烷氧基)苯基]-10,15,20-三苯基卟啉(7)的合成

在 250 mL 三口瓶中加入 **4** (0.46 g, 1 mmol)、新蒸苯甲醛(0.318 g, 3 mmol)、新蒸吡咯(0.268 g, 4 mmol)、250 mL 新蒸的二氯甲烷。氮气保护下, 避光室温搅拌 15 min 后, 将三氟乙酸(0.66 g, 5.7 mmol)用 2 mL 二氯甲烷溶解滴入上述体系, 搅拌 1 h。称取二氯二氧基苯醌(0.91 g, 4 mmol)用 5 mL 四氢呋喃溶解滴加。室温继续搅拌 3 h, 加几滴三乙胺, 减压蒸除溶剂, 氧化铝柱层析, 二氯甲烷为洗脱剂, 收集第一带深紫色色带, 接着硅胶(200~300 目)柱层析 [V (石油醚): V (二氯甲烷)=5:2 洗脱], 接收第二带, 蒸除溶剂得紫色固体 **7**, 产率为 18%。m.p. 123~125 °C; UV-Vis (DMF) $\lambda_{\max}$ [$\lg \varepsilon/(\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1})$]: 419 (5.66), 515 (4.34), 550 (4.11), 591 (3.92), 648 (3.96) nm; Fluorescence (DMF, $\lambda_{\text{ex}}=420$ nm) λ_{em} : 651, 717 nm; ^1H NMR (CDCl_3 , 500 MHz) δ : 8.89 (d, $J=4.5$ Hz, 2H, β -pyrrole-H), 8.84 (s, 6H, β -pyrrole-H), 8.21 (d, $J=7.0$ Hz, 6H, phenyl-H), 8.11 (d, $J=8.5$ Hz, 2H, phenyl-H), 7.78~7.73 (m, 9H, phenyl-H), 7.28 (d, $J=8.5$ Hz, 2H, phenyl-H), 4.24 (t, $J=6.5$ Hz, 2H, OCH_2), 4.09~4.03 (m, 9H, FcH), 2.32 (t, $J=7.0$ Hz, 2H, CH_2), 2.0~1.95 (m, 2H, CH_2), 1.63~1.60 (m, 2H, CH_2), 1.52~1.34 (m, 14H, CH_2), -2.77 (s, 2H, pyrrole-NH); ^{13}C NMR (CDCl_3 , 125 MHz) δ : 159.02, 142.25, 142.21, 135.64, 134.58, 134.32, 127.70, 126.69, 120.23, 120.07, 119.94, 112.74, 89.64, 68.47, 68.35, 68.07, 66.99, 31.18, 29.73, 29.70, 29.62, 29.57, 29.54, 26.27; IR (KBr) ν : 3314, 3125, 2922, 2849, 1606, 1468, 1400, 1244, 1176, 965, 800, 700 cm^{-1} ; HRMS calcd for $\text{C}_{65}\text{H}_{60}\text{FeN}_4\text{O}$ 968.4117, found 968.4125.

3.3.3 5-(4-(11-二茂铁基十一烷氧基)苯基)-10,15,20-三苯基锌(II)卟啉(8)的合成

称取 **7** (20 mg, 21 μmol)溶于氯仿中, 加入 0.5 mL 饱和醋酸锌的甲醇溶液, 室温反应 5 h, 水洗四次, 无水 Na_2SO_4 干燥, 减压蒸除溶剂, 硅胶柱层析 [V (石油醚): V (乙酸乙酯)=5:1 洗脱]得到紫色金属配合物 **8**, 产率 92%。m.p. 149 °C; UV-Vis (DMF) $\lambda_{\max}$ [$\lg \varepsilon/(\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1})$]: 426 (5.81), 560 (4.36), 600 (4.10) nm; Fluorescence (DMF, $\lambda_{\text{ex}}=420$ nm) λ_{em} : 606, 657 nm; ^1H NMR (CDCl_3 , 500 MHz) δ : 8.99~8.93 (m, 8H, β -pyrrole-H), 8.22 (d, $J=6.5$ Hz, 6H, phenyl-H), 8.11 (d, $J=7.5$ Hz, 2H, phenyl-H), 7.74 (d, $J=7.0$ Hz, 9H, phenyl-H), 7.27 (d, $J=7.5$ Hz, 2H, phenyl-H), 4.24 (t, $J=6.5$ Hz, 2H, OCH_2), 4.19 (s, 9H, FcH), 2.23 (s, 2H, CH_2), 2.00~1.95 (m, 2H,

CH_2), 1.67~1.48 (m, 2H, CH_2), 1.42~1.29 (m, 14H, CH_2); ^{13}C NMR (CDCl_3 , 125 MHz) δ : 150.23, 142.89, 135.43, 134.44, 132.10, 131.96, 131.88, 127.48, 126.55, 112.64, 68.37, 29.68, 29.55, 26.27; IR (KBr) ν : 3092, 2924, 2851, 1606, 1505, 1466, 1243, 1174, 998, 798, 484; HRMS calcd for $\text{C}_{65}\text{H}_{58}\text{FeN}_4\text{OZn}$ 1030.3252, found 1030.3244.

References

- [1] Fungo, F.; Milanesio, M. E.; Durantini, E. N.; Otero, L.; Ditttrich, T. *J. Mater. Chem.* **2007**, *17*, 2107.
- [2] Vecchi, A.; Erickson, N. R.; Sabin, J. R.; Floris, B.; Conte, V.; Venanzi, M.; Galloni, P.; Nemykin, V. N. *Chem. Eur. J.* **2015**, *21*, 269.
- [3] Fukuzumi, S.; Kojima, T. *J. Mater. Chem.* **2008**, *18*, 1427.
- [4] Villegas, C.; Wolf, M.; Joly, D.; Delgado, J. L.; Guldi, D. M.; Martín, N. *Org. Lett.* **2015**, *17*(20), 5056.
- [5] Rousseaux, S. A. L.; Gong, J. Q.; Haver, R.; Odell, B.; Claridge, T. D. W.; Herz, L. M.; Anderson, H. L. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 12713.
- [6] Tagliatesta, P.; Pizzoferrato, R. *J. Organomet. Chem.* **2015**, *787*, 27.
- [7] Zhao, H.; Gu, X.; Yan, X.; Liu, Z.; Chen, Q.; Bian, Z. *Chin. J. Org. Chem.* **2014**, *34*, 371 (in Chinese). (赵海英, 顾雪松, 鄢小卿, 刘智波, 陈强, 边占喜, 有机化学, **2014**, *34*, 371.)
- [8] Bucher, C.; Devillers, C. H.; Moutet, J.-C.; Saint-Aman, E. *Coord. Chem. Rev.* **2009**, *253*, 21.
- [9] Gokulnath, S.; Achary, B. S.; Kumar, C. K.; Trivedi, R.; Sridhar, B.; Giribabu, L. *Photochem. Photobiol.* **2015**, *91*, 33.
- [10] Wijesinghe, C. A.; El-Khouly, M. E.; Fukuzumi, S.; D'Souza, F. *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 9629.
- [11] Lvova, L.; Galloni, P.; Floris, B.; Lundström, I.; Paolesse, R.; Natale, C. D. *Sensors* **2013**, *13*, 5841.
- [12] Sirbu, D.; Turta, C.; Benniston, A. C.; Abou-Chahine, F.; Lemmetyinen, H.; Tkachenko, N. V.; Wood, C.; Gibson, E. *RSC Adv.* **2014**, *4*, 22733.
- [13] Mittra, K.; Chatterjee, S.; Samanta, S.; Dey, A. *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 14317.
- [14] Sirbu, D.; Turta, C.; Gibson, E. A.; Benniston, A. C. *Dalton Trans.* **2015**, *44*, 14646.
- [15] Vecchi, A.; Galloni, P.; Floris, B.; Nemykin, V. N. *J. Porphyrins Phthalocyanines* **2013**, *17*, 165.
- [16] Brahma, S.; Ikbal, S. A.; Dhamija, A.; Rath, S. P. *Inorg. Chem.* **2014**, *53*, 2381.
- [17] Sun, B.; Ou, Z.; Meng, D.; Fang, Y.; Song, Y.; Zhu, W.; Solntsev, P. V.; Nemykin, V. N.; Kadish, K. M. *Inorg. Chem.* **2014**, *53*, 8600.
- [18] Zhu, P.; Kan, L.; Han, X.; Feng, J.; Jia, J.; Zhang, X. *Dyes Pigm.* **2015**, *113*, 55.
- [19] Wang, L.; Li, B.; Shi, Y. *Chin. J. Org. Chem.* **2006**, *26*, 120 (in Chinese). (王丽英, 李保国, 石艳菊, 有机化学, **2006**, *26*, 120.)
- [20] Majumdar, K. C.; Chakravorty, S.; Pal, N.; Sinha, R. K. *Tetrahedron* **2009**, *65*, 7998.
- [21] Yu, L.; Wang, R.; Gao, B.; Geng, T.; Chen, M.; Lei, C.; Liu, S.; Huang, X.; Lei, M. *Chin. J. Lumin.* **2012**, *33*, 1373 (in Chinese). (喻龙, 王蕊欣, 高保娇, 耿天奇, 陈玫君, 雷彩萍, 刘少伟, 黄小利, 雷鸣, 发光学报, **2012**, *33*, 1373.)

(Li, L.; Fan, Y.)