

不对称卟啉配体及其锌配合物的合成与电化学性质

庄长福¹, 王 瑛¹, 张加研¹, 吴春华¹, 田 珩¹, 秦永剑¹, 师同顺²

(1. 西南林业大学 材料工程学院, 昆明 650224; 2. 吉林大学 化学学院, 长春 130021)

摘要: 采用直接缩合法合成了新型含有肽键的不对称 5-[4-(3,5-二-十二烷氧基苯甲酰亚胺基)苯基]-10,15,20-三苯基卟啉配体(DDTPP)及其锌配合物(DDTPPZn), 并通过元素分析、紫外-可见光谱、红外光谱和核磁共振氢谱等测试方法对化合物的结构进行确认, 利用循环伏安法研究了其电化学性质.

关键词: 卟啉; 配合物; 合成; 电化学

中图分类号: O641.2 **文献标志码:** A **文章编号:** 1671-5489(2012)03-0571-05

Synthesis and Electrochemical Property of an Unsymmetrical Porphyrin and Its Zn Compound

ZHUANG Chang-fu¹, WANG Ying¹, ZHANG Jia-yan¹, WU Chun-hua¹,
TIAN Heng¹, QIN Yong-jian¹, SHI Tong-shun²

(1. Institute of Material Engineering, Southwest Forestry University, Kunming 650224, China;

2. College of Chemistry, Jilin University, Changchun 130021, China)

Abstract: A new 5-[4-(3,5-dicetyloxybenzoylamino) phenyl]-10,15,20-triphenylporphyrin (DDTPP) and its relative zinc compound (DDTPPZn) were synthesized and characterized by means of elemental analyses, UV-Vis, IR and ¹H NMR spectroscopies. Furthermore, and the oxidation and reduction properties of the compounds were studied by the cyclic voltammetry, and the oxidation-reduction potentials were obtained.

Key words: porphyrin; compound; synthesis; electrochemistry

卟啉化合物具有多电子大共轭的分子结构、光电磁性和电子缓冲性, 同时具有配位的多样性及优异的热稳定性等特性且易于合成, 所以对卟啉化合物进行功能分子的设计与合成, 可使卟啉化合物在材料化学、分子识别、光信息存储、光导体、催化剂、显色剂、药物化学等领域具有广阔的应用前景^[1-9]. 对卟啉及其金属配合物电化学性质的研究近年十分活跃, 通过在卟啉的骨架上引入不同的基团可以改变其氧化还原电位, 从而使卟啉化合物具有不同的有机环氧化能力^[10], 对阐明卟啉的生物功能有重要作用. 但目前卟啉周边连接特殊功能基团的合成多为对称的, 而且对于含有肽键的不对称四苯基卟啉配合物的合成报道较少. 本文合成了新型不对称四苯基卟啉衍生物 5-[4-(3,5-二-十二烷氧基苯甲酰亚胺基)苯基]-10,15,20-三苯基卟啉配体(DDTPP)及其锌配合物 5-[4-(3,5-二-十二烷氧基

收稿日期: 2011-09-28.

作者简介: 庄长福(1979—), 男, 汉族, 博士, 讲师, 从事功能材料的研究, E-mail: cfzhuang163@163.com. 通讯作者: 王 瑛(1980—), 女, 汉族, 博士, 讲师, 从事功能材料的研究, E-mail: yingwang_2009@163.com.

基金项目: 国家自然科学基金(批准号: 31060099)、云南省自然科学基金(批准号: 2010ZC093)和西南林业大学重点学科建设项目(批准号: XKX200907).

甲酰亚胺基)苯基]-10,15,20-三苯基卟啉锌(DDTPPZn),合成路线如图1所示.并通过紫外-可见光谱、红外光谱和核磁共振氢谱等方法确定了其结构,同时利用循环伏安法进行了电化学性质的研究.

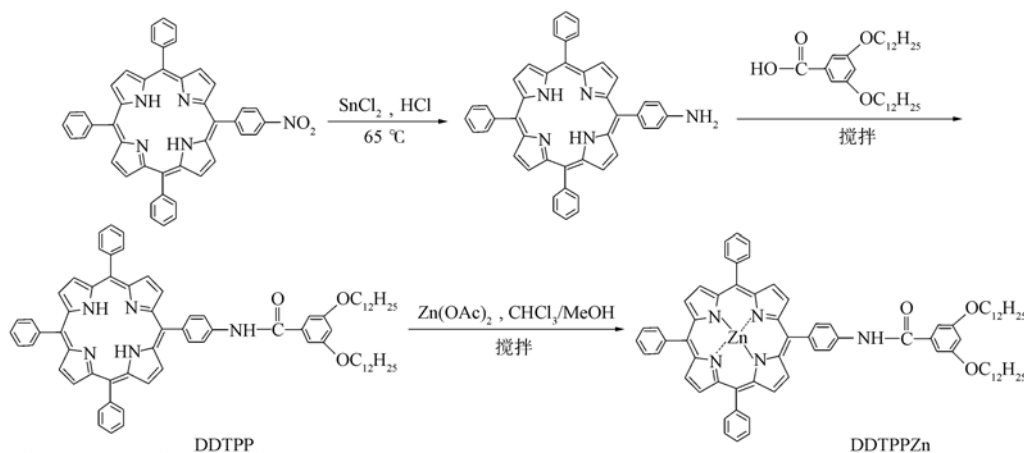


图1 卟啉及其金属配合物的合成路线

Fig. 1 Synthetic route of porphyrin and metalloporphyrin

1 实验

1.1 仪器和试剂

^1H NMR 在 Varian Unity-500 型(300 MHz)波谱仪(CDCl_3 为溶剂,美国 Varian 公司)上测量;红外光谱在 Nicolet 5PC 型 FT-IR 红外光谱仪(KBr 压片,美国 Nicolet 公司)上测量;元素分析在 Perkin-Elmer 240C 自动元素分析仪(美国 Perkin-Elmer 公司)上进行;紫外吸收光谱用 Shimadzu UV-240 型波谱仪(日本 Shimadzu 公司)测量;电化学仪器为 CHI660A 型电化学工作站(美国 CHI 公司).

1.2 测试条件

电化学性质在 CHI660A 型电化学工作站上测量,以四丁基高氯酸胺(TBAP)为支持电解质,采用循环伏安法三电极体系,铂碳和铂丝电极分别用于工作和辅助电极,参比电极为 Ag^+/Ag 电极(0.1 mol/L TBAP 的乙腈溶液 + 0.01 mol/L AgNO_3). 用经过纯化处理的 DMF 为溶剂,配制浓度为 10^{-3} mol/L 的卟啉溶液. 测定前氮气除氧 20 min,测试过程中保持氮气环境,扫描速度为 100 mV/s.

1.3 实验过程

1.3.1 3,5-二-十二烷氧基苯甲酸的合成 3,5-二-十二烷氧基苯甲酸的合成参考文献[11].

1.3.2 DDTPP 的合成 5-(4-氨基)苯基-10,15,20-三苯基卟啉(MATPP)的合成参考文献[12]. 向装有 20 mL 二氯甲烷的三口瓶中加入 40 mg 3,5-二-十二烷氧基苯甲酸和 50 mg (0.41 mmol) 4-二甲氨基吡啶(DMAP)固体,并加 2 mL 干燥的三乙胺,冰浴冷却至 $0\text{ }^\circ\text{C}$,再加入 80 mg (0.42 mmol) 1-(3-二甲氨基丙基)-3-乙基碳化二亚胺盐酸盐(EDC)于混合液中. 搅拌 1 h,加入 95 mg (0.15 mmol) MATPP 于反应溶液中,室温反应过夜. 反应结束后,将 200 mL 蒸馏水加入反应液中,用等体积氯仿萃取 3 次,浓缩萃取液,硅胶柱层析,以 $V(\text{乙酸乙酯}):V(\text{二氯甲烷})=1:10$ 混合溶剂淋洗,收集第一带为目标产物. 旋干溶剂得到紫色固体,产率为 80%. ^1H NMR (CDCl_3 , 300 MHz) δ : 8.842 ~ 8.897 (m, 8H, 吡咯环), 8.210 ~ 8.231 (m, 8H, *o*- C_6H_4), 8.117 (s, 1H, —NH—CO—), 8.021 ~ 8.037 (d, 2H, *m*-苯基), 7.731 ~ 7.792 (m, 9H, *p*, *m*-三苯基), 7.118 (s, 2H, *o*- C_6H_3), 6.692 (s, 1H, *m*- C_6H_3), 4.050 ~ 4.076 (m, 4H, —O— CH_2 —), 1.814 ~ 1.870 (m, 4H, —O— CH_2 — CH_2 —), 1.225 ~ 1.391 (m, 36H, — CH_2 —), 0.871 ~ 0.899 (m, 6H, — CH_3), -2.760 (s, 2H, 吡咯 N—H).

1.3.3 DDTPPZn 的合成 参考文献[13]. 在 20 mL 氯仿中溶解 100 mg DDTPP,向溶液中滴加 10 mL 溶有 180 mg (0.82 mmol) 醋酸锌的甲醇溶液,在室温下搅拌 30 min,减压蒸干反应溶液,用少量氯仿重新溶解并柱层析提纯,再用氯仿淋洗未反应的配体,用 $V(\text{乙醇}):V(\text{氯仿})=1:50$ 淋洗得第二带为产品,旋干溶剂得紫红色固体,产率为 82%.

2 结果与讨论

2.1 核磁共振氢谱

对卟啉化合物及其金属配合物进行¹H NMR 表征,卟啉的¹H NMR 明显特征是峰位置受卟啉环电流效应的影响而产生位移,8.021~8.037(d,2H,*m*-苯基)是双峰,受相邻碳上H原子的影响劈裂为二重峰;8.117是酰胺基N—H的质子峰,7.118(s,2H,*o*-C₆H₃)和6.692(s,¹H,*m*-C₆H₃)都是单峰,因为它们相邻碳上都没有H原子互相耦合.4.050~4.076(m,4H,—O—CH₂—)由于氧原子的吸电子产生去屏蔽作用而处于低场.在 $\delta = -2.760$ 处为DDTPP卟啉环中吡咯N—H质子的特征峰,1.225~1.391(m,36H,—CH₂—)强峰的出现表明3,5-二-十二烷氧基苯甲酸与MATPP连接生成了DDTPP,这是形成卟啉目标化合物的标志.与DDTPP的¹H NMR谱相比,DDTPPZn的卟啉环N—H在-2.760处的化学位移消失,这也是形成配合物的标志.

2.2 紫外-可见光谱和元素分析

表1列出了卟啉化合物的紫外-可见光谱和元素分析数据.由表1可见,元素分析与理论值相符,证明是目标化合物.卟啉的紫外-可见光谱包括电子从基态S₀跃迁至两个最低激发单重态S₂(Soret带)和S₁(Q带),电子从S₀→S₁在可见光区域(500~700 nm)产生4个弱的Q带,S₀→S₂在近紫外区(380~450 nm)产生强的Soret吸收带.由表1可见,DDTPP的Soret带出现在420 nm处,4个弱的Q带分别出现在521,554,594,651 nm处.金属锌卟啉配合物的Soret带出现在421 nm处,Q带出现在545,595 nm处.卟啉配体与其金属配合物相比,金属配合物的Q带数减少且Soret带发生移动,这是由于卟啉大环的中心被金属离子配位后,卟啉配合物的对称性发生变化,由卟啉配体DDTPP的D_{2h}变成了配合物DDTPPZn的D_{4h},而且能级靠近,减少了分子轨道的分裂程度,简并度增加,从而使吸收峰的数目减少^[14].

表1 DDTPP和DDTPPZn的紫外-可见光谱和元素分析数据

Table 1 UV-Vis data and elemental analysis of DDTPP and DDTPPZn

| 化合物 | UV-Vis 光谱* | | 元素分析**/% | | | |
|---------|---------------------------------|---------------------------------|-----------|--------------|------------|------------|
| | S带($\epsilon \times 10^5$)/nm | Q带($\epsilon \times 10^3$)/nm | | C | H | N |
| DDTPP | 420(0.72) | 521(3.78) | 554(2.01) | 81.73(81.71) | 7.51(7.59) | 6.29(6.35) |
| | | 594(1.50) | 651(1.22) | | | |
| DDTPPZn | 421(1.39) | 545(8.63) | 595(2.34) | 77.21(77.26) | 7.08(7.00) | 6.08(6.01) |

* CHCl₃ 做溶剂; ** 括号内为理论值.

2.3 红外光谱

卟啉配体DDTPP在965,3318 cm⁻¹处的振动峰为卟啉环中心N—H弯曲振动和伸缩振动,卟啉配体DDTPP的骨架振动出现在994 cm⁻¹处.卟啉侧链上接有酰亚胺基团,在3442,3302 cm⁻¹附近也有酰亚胺的N—H伸缩振动,但由于卟啉配体DDTPP中卟啉环位于3318 cm⁻¹处的N—H伸缩振动比酰亚胺在3302 cm⁻¹的振动强,且二者波数相差不大,因此卟啉环的N—H伸缩振动掩盖了酰亚胺的N—H振动.卟啉配体DDTPP的羰基振动峰酰胺I带在1662 cm⁻¹处出现,酰胺II带在1524 cm⁻¹处出现.由于配体DDTPP的侧链中含有4个以上的亚甲基,因此在723 cm⁻¹处有亚甲基的面内摇摆振动峰.与卟啉配体DDTPP相比,金属卟啉DDTPPZn的红外光谱特征是:卟啉环N—H键在965 cm⁻¹处的弯曲振动峰和3318 cm⁻¹处的特征伸缩振动峰消失.生成金属配合物DDTPPZn后,在1005 cm⁻¹处出现一个强吸收峰,这是由于金属离子的嵌入,增强了卟啉环的变形振动,DDTPPZn的环振动向高频方向移动,证明卟啉中心与金属离子配位已经生成目标产物^[15-16].

2.4 电化学性质

图2为不对称卟啉配体DDTPP和金属卟啉DDTPPZn的循环伏安曲线.由图2可见,DDTPP和DDTPPZn在负电位区间出现了两对可逆峰,为两个单电子的还原过程.DDTPP在正电位区间呈现一对可逆的氧化还原峰,但DDTPPZn在此区间却呈现两对.比较化合物DDTPP和DDTPPZn的第一还

原峰与第一氧化峰的差值, 配体 DDTTP 的 $\Delta E_{1/2} = 2.15 \text{ V}$, 配合物 DDTPPZn 的 $\Delta E_{1/2} = 2.18 \text{ V}$, 与卟啉环发生氧化还原反应的 $\Delta E_{1/2} = (2.25 \pm 0.15) \text{ V}$ 一致, 与文献[17]中的计算值 2.18 V 也相近. 表明卟啉配体 DDTTP 和配合物 DDTPPZn 有相同的电极反应过程, 电子转移反应在卟啉环上进行, 被氧化成 π 阳离子或被还原为 π 阴离子, 且进一步被还原成二价的阴离子.

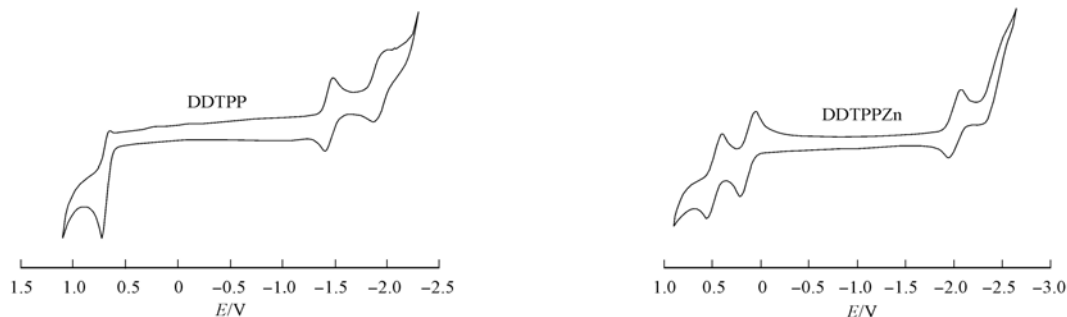


图2 DDTTP 和 DDTPPZn 的循环伏安曲线

Fig.2 Cyclic voltammograms of DDTTP and DDTPPZn

卟啉 DDTPPZn 的反应步骤如下:

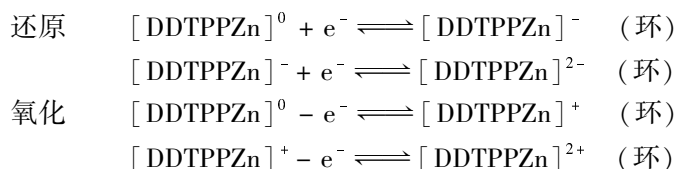


表2列出了不对称卟啉配体 DDTTP 和金属卟啉 DDTPPZn 的半波电位数据. 由表2可见, DDTTP 的第一环还原半波电位 $E_{1/2} = -1.46 \text{ V}$, 但是 DDTPPZn 的 $E_{1/2}$ 减小至 -2.03 V , 这是因为相对于卟啉配体 DDTTP, 配合物 DDTPPZn 的对称性增大, 卟啉环相对稳定性增强, 还原也较难进行, 所以 DDTPPZn 需更高的负电位才能还原.

表2 DDTTP 和 DDTPPZn 的氧化还原电势

Table 2 Redox potentials of DDTTP and DDTPPZn

| 化合物 | E_{ox1}/V | E_{red1}/V | E_{red2}/V | $\Delta E_{1/2}^*/\text{V}$ |
|---------|---------------------------|----------------------------|----------------------------|-----------------------------|
| DDTTP | 0.69 | -1.46 | -1.93 | 2.15 |
| DDTPPZn | 0.15 | -2.03 | -2.46 | 2.18 |

* $\Delta E_{1/2}$ 为卟啉环第一氧化峰与第一还原峰的电位差.

综上所述, 本文合成了 DDTTP 及 DDTPPZn, 并通过元素分析、紫外-可见光谱、核磁共振氢谱、红外光谱对其结构进行了表征, 研究了其电化学性质. 结果表明, 卟啉的电化学性质不仅与其周边取代基性质有关, 还受其共轭体系电子离域程度的影响.

参 考 文 献

- [1] Stites W E. Protein-Protein Interactions: Interface Structure, Binding Thermodynamics, and Mutational Analysis [J]. Chemical Reviews, 1997, 97(5): 1233-1250.
- [2] Larsen T A, Olsen A J, Goodsell D S. Morphology of Protein-Protein Interfaces [J]. Structure, 1998, 6(4): 421-427.
- [3] Chothia C, Janin J. Principles of Protein-Protein Recognition [J]. Nature, 1975, 256: 705-708.
- [4] ZHENG Yi, HE Chun-ying, ZOU Rui-xue, et al. Synthesis of Tetra- α -(3-pyridyloxy) phthalocyanine Cobalt and Its Aggregation in Organic Solvents [J]. Journal of Natural Science of Heilongjiang University, 2011, 28(1): 76-80. (郑毅, 贺春英, 邹瑞雪, 等. 四- α -(3-吡啶氧基)-酞菁钴的合成及其在有机溶剂中聚状态的研究 [J]. 黑龙江大学自然科学学报, 2011, 28(1): 76-80.)
- [5] NING Bo, GUO Zeng-cai, KE Fu-bo, et al. Preparation and Characterization of Nanoscale Metal Phthalocyanines MPc (M = Fe, Co, Ni, Cu, Zn) [J]. Journal of Northeast Normal University: Natural Science Edition, 2011, 43(3): 80-83. (宁波, 郭增彩, 柯福波, 等. 纳米金属酞菁 MPc (M = Fe, Co, Ni, Cu 和 Zn) 的合成与表征 [J]. 东北师大学报:

- 自然科学版, 2011, 43(3): 80-83.)
- [6] LI Gui-ping, CHEN Wei, HE Chun-ying, et al. Synthesis and IR Spectrum Study of 3 : 1 Monoisothiocyano-Substituted Asymmetrical Phthalocyanine Zinc (II) [J]. Journal of Natural Science of Heilongjiang University, 2007, 24(6): 800-803. (李桂平, 陈伟, 贺春英, 等. 单异硫氰基 3 : 1 不对称酞菁锌的合成及红外光谱的研究 [J]. 黑龙江大学自然科学学报, 2007, 24(6): 800-803.)
- [7] JIN Xiao-qi, SHAO Shi-zhuang, WANG Hai-yan, et al. Synthesis and Characterization of Copper (II)-tetra-nitro Phthalocyanine/Mesoporous Silica [J]. Journal of Natural Science of Heilongjiang University, 2008, 25(2): 246-249. (金效齐, 邵世壮, 王海艳, 等. 四硝基取代酞菁铜/介孔二氧化硅复合材料的合成及表征 [J]. 黑龙江大学自然科学学报, 2008, 25(2): 246-249.)
- [8] SONG Wei-xin, CAI Xue. Structures and Properties of Phthalocyanine Platinum: Density Functional Theory Calculations [J]. Journal of Natural Science of Heilongjiang University, 2008, 25(5): 687-691. (宋伟新, 蔡雪. 酞菁铂结构和性质研究: 密度泛函理论计算 [J]. 黑龙江大学自然科学学报, 2008, 25(5): 687-691.)
- [9] HE Chun-ying, LIU Lin, WEI Xi-ran, et al. Synthesis of Tetra-(2-(2-ethoxyethoxy) ethoxy) phthalocyaninatocopper and the Gas Sensitivities [J]. Journal of Natural Science of Heilongjiang University, 2011, 28(4): 508-512. (贺春英, 刘琳, 魏翕然, 等. 四-(2-(2-二乙氧基)乙氧基)酞菁铜的合成及气敏特性研究 [J]. 黑龙江大学自然科学学报, 2011, 28(4): 508-512.)
- [10] FA Huan-bao, WANG Xing-qiao. Electrochemical Properties of Porphyrins and Transition Metalloporphyrins [J]. Journal of Jilin University: Science Edition, 2007, 45(1): 107-110. (法焕宝, 王杏乔. 卟啉及过渡金属卟啉的电化学性质 [J]. 吉林大学学报: 理学版, 2007, 45(1): 107-110.)
- [11] LI Jian-zhong, TANG Tao, LI Fan, et al. The Synthesis and Characterization of Novel Liquid Crystalline, Meso-tetra [4-(3,4,5-trialkoxybenzoate)phenyl]porphyrins [J]. Dyes and Pigments, 2008, 77(2): 395-401.
- [12] WANG Dong, SU Lian-jiang, CHENG Xiu-li, et al. Synthesis and Purification of Porphyrin-Schiff Base Using Ethyl Vanillin [J]. Chemical Research in Chinese Universities, 2007, 23(2): 135-137.
- [13] ZHUANG Chang-fu, ZHANG Yu-jing, XIA Ai-qing, et al. Synthesis, Spectroscopic and Electrochemical Property of an Unsymmetrical Porphyrin and Its Zn Compound [J]. Chinese Chemical Letters, 2010, 21(7): 769-773.
- [14] Wasbotten I H, Conradie J, Ghosh A. Electronic Absorption and Resonance Raman Signatures of Hyperporphyrins and Nonplanar Porphyrins [J]. J Phys Chem B, 2003, 107(15): 3613-3623.
- [15] LIU Wei, SHI Yu-hua, WANG Yin-jie, et al. Synthesis of Tetra (4-*n*-lauryloxyphenyl)porphyrin Complexes and Its Liquid Crystalline Characterization [J]. Chem J Chinese Univ, 2003, 24(2): 200-204.
- [16] SHAN Ning, ZHENG Wen-qi, FA Huan-bao, et al. Metallization and Characterization of Meso-5(*p*-hydroxyphenyl)-10,15,20- triphenylporphyrin [J]. Journal of Jilin University: Science Edition, 2007, 45(2): 283-287. (单凝, 郑文琦, 法焕宝, 等. 5-(对-羟基苯基)-10,15,20-三苯基卟啉的金属化及性质表征 [J]. 吉林大学学报: 理学版, 2007, 45(2): 283-287.)
- [17] Lippard S J, Kadish K M. The Electrochemistry of Metalloporphyrin in Nonaqueous Media [J]. Chin J Appl Chem, 1986, 3(3): 1-7.

(责任编辑: 单凝)