

共价键连卟啉-富勒烯化合物的合成与表征

凡素华 杨森根* 吴振奕 陈昕 詹梦熊
(厦门大学化学系 厦门 361005)

关键词: 卟啉; 富勒烯; 金属卟啉

中图分类号: O613.7; O614.24*1

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2006)07-1299-04

Synthesis and Characterization of Covalently Linked Porphyrin-fullerene Compounds

FAN Su-Hua YANG Sen-Gen* WU Zhen-Yi CHEN Xin ZHAN Meng-Xiong
(Department of Chemistry, Xiamen University, Xiamen, Fujian 361005)

Abstract: The covalently linked porphyrin-fullerene dyads were synthesized. The ligand 5-[4-(4-Phenoxybutoxy)phenyl]-N-(2-methyl)fulleropyrrolidine-10,15,20-tri-(p-methoxyphenyl)porphyrin (H_2P-C_{60}) was synthesized by 1,3 dipolar cycloaddition reaction with C_{60} , sarcosine and H_2P-CHO . The zinc porphyrin-fullerene was prepared by metalation of H_2P-C_{60} and zinc acetate. The compounds were characterized by means of IR, UV-Vis, ESI-MS, elemental analysis, and 1H NMR.

Key words: porphyrin; fullerene; metal porphyrin

0 引言

给-受体(D-A)体系因具有优良的电荷转移和光电转换等性能已成为化学、生物和材料等领域的研究热点。卟啉类化合物由于其独特的大环共轭结构和独特的性质,不仅是良好的电子给体,而且还是良好的光敏剂,更重要的是卟啉在紫外可见光区有着非常广泛的吸收,这非常有利于太阳能的有效利用^[1]。由于 C_{60} 具有独特的电子结构、电子转移过程中较小的重组能和遍布整个紫外可见区的电子吸收光谱等特点,使其本身成为较好的电子受体^[2,3]。自1994年 Gust 等制备出第一个共价键连的卟啉-富勒烯化合物以来,近年来,大量共价键连的卟啉-富勒烯化合物被合成与研究^[2-5],此类化合物主要被用于人工模拟生物体光合作用、光化学电池材料等。

通过对已有卟啉-富勒烯(D-A)化合物的光致电荷/能量转移研究发现:卟啉和富勒烯之间的连接体对化合物内部电荷/能量转移起着决定作用^[4],已合成的卟啉-富勒烯化合物大都具有刚性的连接体,这不利于分子构象的自动调整,因而很难调节分子内电荷/能量转移的效率。如果我们能在卟啉和富勒烯分子中安置一柔性连接体,分子将具有更多的空间构象,这有利于分子选择优势构象,使得分子内部卟啉和富勒烯之间具有更强的电荷/能量转移作用。另外,由于锌离子(II)具有闭壳层的电子结构,与自由卟啉配体形成的锌卟啉配合物于室温下,在溶液中发荧光,并且热稳定性较强,所以合成锌卟啉-富勒烯配合物,可进一步研究该类化合物的光学性能和光电转换性能,以寻找在实际应用中更为合适的光电转换材料。

收稿日期 2006-01-09。收修改稿日期 2006-04-24。

福建省自然科学基金项目(No.E0410001),厦门大学自选课题基金项目(No.0040-Y07008)。

*通讯联系人。E-mail: sgyang@jingxian.xmu.edu.cn

第一作者:凡素华,女,27岁,硕士研究生,研究方向:光电功能配合物。

本文利用易得的原料、简易的装置,合成了以柔性连接体-CH₂CH₂CH₂CH₂-连接的共价键连卟啉-富勒烯配体及其锌的配合物。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

测定红外光谱用 Nicolet 740 型傅里叶红外光谱仪(KBr 压片法);元素分析用意大利 Carbo Erba-1110 型元素分析仪;采用 Finnigan LCQ 型质谱仪获取质谱数据(大气压化学电离 APCI);电子吸收光谱采用日本岛津 2501PC 型紫外-可见分光光度计测定;¹H NMR 在美国 Varian 公司 Unity 500 MHz 超导核磁共振仪上测得(以 CDCl₃ 为溶剂,TMS 为内标)。

吡咯(C.P.,使用前重蒸),4-甲氧基苯甲醛(C.P.),4-羟基苯甲醛(C.P.),C₆₀(武汉大学三维碳簇材料有限公司),肌氨酸(上海吉尔生化有限公司),无水碳酸钾(A.R.,使用前焙烧),中性氧化铝(200~300目),使用前于 180℃ 活化 2 h,硅胶(300~400目),使用前于 105℃ 活化 1 h,其他试剂均为分析纯试剂。

1.2 合成

1.2.1 中间体的合成

中间体 5-(4-羟基苯基)-10,15,20-三-(4-甲氧基

苯基)卟啉(1)和 5-[4-(4-溴丁氧基苯基)]-10,15,20-三-(4-甲氧基苯基)卟啉(2)的合成参照文献^[7]。

1 的合成:将 2.44 g (0.02 mmol) 4-羟基苯甲醛,8.16 g (0.06 mmol) 4-甲氧基苯甲醛,加入 250 mL 丙酸中,加热至沸,滴加新蒸吡咯 5.36 g (0.08 mmol),回流 30 min。减压蒸出 2/3 体积的丙酸,加入等体积的乙醇,静置过夜,抽滤,得紫蓝色结晶 4.1 g。中性氧化铝(200~300目)柱层析,氯仿淋洗收集第一色带,再改用 V_{氯仿}:V_{乙醇}=10:1 的氯仿、乙醇混合溶剂淋洗,收集第二色带。再经硅胶(300~400目)柱层析一次,氯仿淋洗,收集第一色带,得紫蓝色固体(1) 1.39 g,产率 9.5%。

2 的合成:把 72 mg (0.1 mmol) 1,0.25 mL 1,4-二溴丁烷,180 mg 新灼烧的 K₂CO₃ 加到 15 mL DMF 中,避光,70℃ 水浴反应 4 h。冷却,加入 25 mL 三氯甲烷和 40 mL 水,分液,水洗有机层 3 次,减压蒸出溶剂,得粗产品。中性氧化铝(200~300目)柱层析,三氯甲烷淋洗,收集第一色带,得紫红色固体(2) 59.9 mg,产率 70%。

5-[4-(4-醛基苯氧丁氧基苯基)]-10,15,20-三-(4-甲氧基苯基)卟啉(H₂P-CHO)的合成:在氮气氛围下,向含有 85.5 mg (0.1 mmol) 5-[4-(4-溴丁氧基苯基)]-10,15,20-三-(4-甲氧基苯基)卟啉(2)、36.6 mg (0.3 mmol)

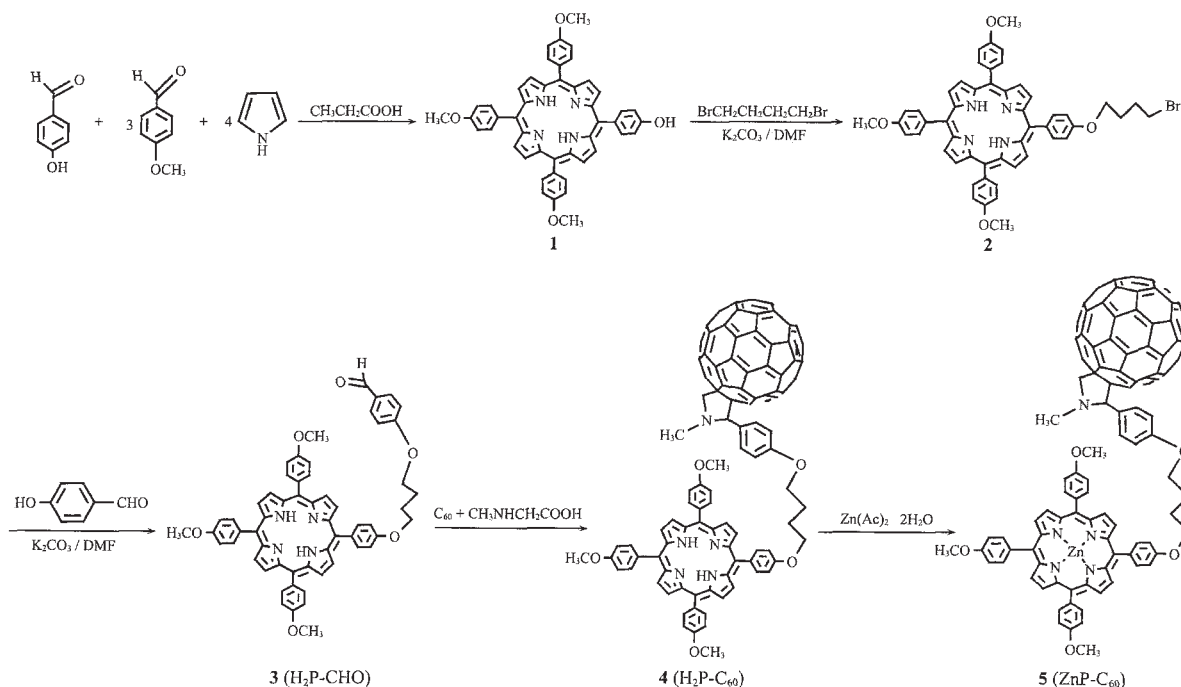


图1 合成路线

Fig.1 Route of synthesis

4-羟基苯甲醛的 30 mL DMF 溶液中加入新灼烧的 300 mg K_2CO_3 , 85 °C 油浴反应 4 h。待反应液冷却, 加入 25 mL 三氯甲烷和 40 mL 水, 分液, 水洗有机层 3 次, 减压蒸出溶剂, 得粗产品。将粗产品溶于甲苯, 用硅胶(300~400 目)柱层析, $V_{\text{甲苯}}/V_{\text{三氯甲烷}}=8/1$ 混合溶剂淋洗, 收集第二色带, 得紫红色固体 62.7 mg, 产率 70%。UV-Vis ($CHCl_3$): $\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$ 650, 594, 556, 519, 422, 275。ESI-MS 397($M+H^+$)。

1.2.2 配体(H_2P-C_{60})的合成

在 N_2 保护下, 将 89.6 mg (0.1 mmol) H_2P-CHO , 216 mg (0.3 mmol) C_{60} , 133.5 mg (1.5 mmol) 肌氨酸溶解在 200 mL 甲苯中, 加热回流 12 h 后, 冷却, 过滤, 将反应液浓缩。用硅胶柱层析, 甲苯洗脱, 收集第二色带, 即为目标物。得 107 mg 固体, 产率 65%。 1H NMR ($CDCl_3$, 500 MHz): -2.83(2H, imino-H), 2.56 (3H, pyrrolidine, N- CH_3), 4.41 (1H, pyrrolidine-H), 4.46, 3.68 (2H, pyrrolidine-H), 4.00 (9H, $-OCH_3$), 4.44 (2H, CH_2O), 4.19 (2H, $-OCH_2$), 1.25~2.01 (4H, $-CH_2CH_2-$), 8.80 (8H, pyrrole-H), 6.84~8.24 (20H, benzene-H)。UV-Vis ($CHCl_3$): $\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$ 651, 594, 556, 519, 423, 306, 258。ESI-MS: 1643.2(M^+), 720(C_{60}^+)。

1.2.3 锌配合物的合成

将 $Zn(Ac)_2 \cdot 2H_2O$ 的甲醇饱和溶液加到 32.9 mg (0.02 mmol) H_2P-C_{60} 的三氯甲烷溶液中, 加热回流 1 h。冷却反应液至室温, 加入蒸馏水, 分液, 有机层用水洗 3 次, 减压蒸出溶剂, 得粗产品。将粗产品溶于甲苯中, 硅胶柱层析, 甲苯洗脱得紫色固体 31 mg, 产率 90%。 1H NMR ($CDCl_3$, 500 MHz): 2.52 (3H, pyrrolidine, N- CH_3), 4.35 (1H, pyrrolidine-H), 4.42, 3.60 (2H, pyrrolidine-H), 4.01 (9H, $-OCH_3$), 4.39 (2H, CH_2O), 4.12 (2H, $-OCH_2$), 1.30~2.10 (4H, $-CH_2CH_2-$), 8.85 (8H, pyrrole-H), 6.90~8.31 (20H, benzene-H)。UV-Vis ($CHCl_3$): $\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$ 597, 554, 517, 425, 306, 257。ESI-MS: 1706.6 (M^+), 720(C_{60}^+)。

2 结果与讨论

2.1 红外光谱

由表 1 数据, 与 H_2P-CHO 相比较, H_2P-C_{60} 的红外光谱, 1686 cm^{-1} 醛基的伸缩振动峰消失, 在 526 cm^{-1} 处出现了一强吸收峰, 此峰为 C_{60} 骨架振动的特征吸收峰^[8]。与 H_2P-C_{60} 比较, $ZnP-C_{60}$ 的红外光谱, 3318 cm^{-1} 、965 cm^{-1} 处的卟啉环内氮氢伸缩振动和弯曲振动峰消失, 而在 996 cm^{-1} 出现了强的锌-氮键

吸收峰, 这是由于卟啉孔穴中 N-H 键上的氢原子被锌离子取代, 生成了 Zn-N 键, 所以自由碱卟啉的 N-H 键振动谱带全部消失, 表明已生成了相应的锌卟啉配合物^[9,10]。

表 1 H_2P-CHO , H_2P-C_{60} , $ZnP-C_{60}$ 部分红外光谱数据

H_2P-CHO	H_2P-C_{60}	$ZnP-C_{60}$	Band attribution
3318m	3318m		(N-H)
3068w	3067w	3062w	[C-H(aryl)]
3031w	3033w	3033w	[C-H(aryl)]
2922s	2922s	2922s	(C-H)
2850m	2851m	2852m	(C-H)
	2776w	2775w	[C-H(N- CH_3)]
2735w			[C-H(aldehyde)]
1686s			(C=O)
1602s	1604s	1604s	[C=C(bezenel)]
1508s	1507s	1508s	[C=C(bezenel)]
1468m	1463m	1461m	[C=N(pyrrole)]
1248s	1245s	1245s	(C-O-C)
990w	982w	996vs	(P)
966vs	965vs		(N-H)
804vs	800vs	796vs	(P)
	526s	526s	(C_{60})

2.2 电子吸收光谱

从图 2 可知, 自由碱卟啉 H_2P-CHO , H_2P-C_{60} 中均出现 4 个 Q 带和 1 个 Soret 带, 当金属锌进入卟啉环内形成配合物后, 由于分子对称性增加, Q 带吸收峰的个数减少, Soret 带发生移动, 这是自由碱卟

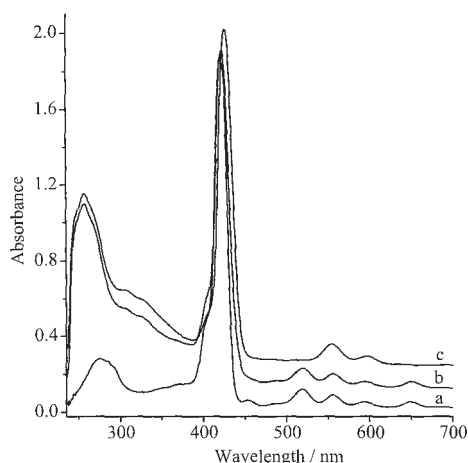


图 2 H_2P-CHO (a), H_2P-C_{60} (b), $ZnP-C_{60}$ (c) 的电子吸收光谱
Fig.2 Electronic absorption spectra of H_2P-CHO (a), H_2P-C_{60} (b), $ZnP-C_{60}$ (c)

啉形成相应配合物的光谱特征^[11]。H₂P-CHO 在 275 nm 处的紫外吸收峰可归属为醛基部分的 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁,与 C₆₀ 形成卟啉-富勒烯化合物后该谱带消失,而在 306 nm,258 nm 处出现了紫外吸收峰,这 2 个吸收峰为 C₆₀ 在紫外区的特征吸收带^[12]。

2.3 核磁共振、质谱和元素分析

由图 3 及合成部分的核磁数据可知,卟啉环穴中 N-H 键上氢原子的化学位移为 -2.83,生成锌配合物后,由于卟啉孔穴 N-H 键上的氢原子被锌离子取代,所以在 -2.83 处的峰消失,这表明自由碱卟啉已与金属离子配位,生成了金属卟啉配合物^[13],其他氢配位前后位移变化不大。

由合成部分的质谱数据和表 2 的元素分析值表

表 2 H₂P-CHO, H₂P-C₆₀, ZnP-C₆₀ 元素分析结果
Table 2 Elemental analysis data of H₂P-CHO, H₂P-C₆₀, ZnP-C₆₀

Compounds	Molecular formula	Elemental analytical values (Calcd.) / %		
		C	H	N
H ₂ P-CHO	C ₃₃ H ₄₈ N ₄ O ₆	77.88(77.68)	5.66(5.36)	6.48(6.25)
H ₂ P-C ₆₀	C ₁₂₀ H ₅₃ N ₅ O ₅	88.01(87.64)	3.01(3.23)	4.36(4.26)
ZnP-C ₆₀	ZnC ₁₂₀ H ₅₁ N ₅ O ₅	82.05(84.41)	3.11(2.99)	4.35(4.10)

3 结 论

本文以简单的原料、简易的方法合成了以柔性连接体-CH₂CH₂CH₂CH₂-连接的卟啉-富勒烯化合物,该类化合物分子中既含有给电子体卟啉或金属卟啉,又含有得电子体富勒烯(C₆₀)。关于其光学和光电性能正在研究中。

参考文献:

- [1] Dolphin D. The Porphyrins, Ed. New York: Academic Press, 1978. Vols.1~6
- [2] Luo C, Guldi D M, Imahori H, et al. J. Am. Chem. Soc., 2000, 122:6535~6551
- [3] D Souza F, Devi Prasad G R, El-Khouly M E, et al. J. Am. Chem. Soc., 2001, 123:5277~5284
- [4] Meijer M D, Van Klink G P M, Van Koten G. Coord. Chem. Rev., 2002, 230:141~163
- [5] Fungo F, Otero L A, Sereno L, et al. Dyes and Pigments, 2001, 50:163~170
- [6] Imahori H, Hagiwara K, Aoki M, et al. J. Am. Chem. Soc., 1996, 118:11771~11782
- [7] HUANG Su-Qiu(黄素秋), ZHANG Ke-Ling(张克凌), CHEN Min-Dong(陈敏东). Youji Huaxue(Chinese Journal of Organic Chemistry), 1989, 9:321~324
- [8] Cox D M, Behal S, Disko M, et al. J. Am. Chem. Soc., 1991, 113:2940~2944
- [9] SHI Tong-Shun(师同顺), LIU Wei(柳 巍), WANG Yin-Jie(王银杰), et al. Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao(Chem. J. Chin. Univ.), 1998, 19:1794~1798
- [10] Oshio H, Ama T, Watanabe T. Spectrochimica Acta, 1984, 40: 863~870
- [11] LIU Wei(柳 巍), TAO Jian-Zhong(陶建中), SHI Tong-Shun(师同顺). Yingyong Huaxue(Chinese Journal of Applied Chemistry), 2001, 18:228~230
- [12] Da Ros T, Prato M, Guldi D M, et al. Chem. A Eur. J., 2001, 7: 816~827
- [13] WEN Ke(文 珂), LI Zhao-Hui(李朝辉), CAO Xi-Zhang(曹锡章). Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao(Chem. J. Chin. Univ.), 1993, 14:147~149

明,新合成化合物的实验值与理论值基本吻合。表明所合成的为目标产物。

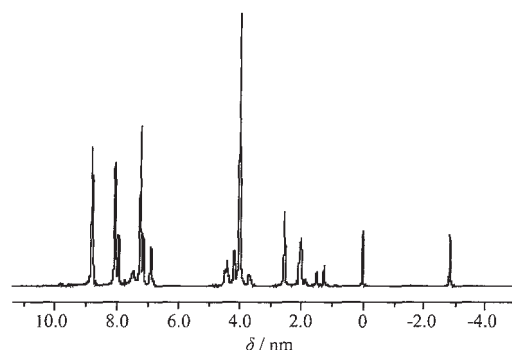


图 3 H₂P-C₆₀ 的核磁共振氢谱图
Fig.3 ¹H NMR spectra of H₂P-C₆₀