

文章编号: 1000-7032(2016)02-0158-07

## 一种新型尾式卟啉的合成及其光电性质研究

李 晨<sup>1</sup>, 李剑峰<sup>2</sup>, 段武彪<sup>1</sup>, 刘 博<sup>1\*</sup>

(1. 北京交通大学 理学院, 北京 100044; 2. 中国科学院大学 材料科学与光电技术学院, 北京 101408)

**摘要:** 合成了新型尾式 5-(2-( $\alpha$ -咪唑基间甲基苯甲酰胺基)苯基)-10,15,20-三苯基卟啉( $H_2$ TPP-BzIm)及其 Fe、Co、Zn 配合物,并用核磁、质谱、红外光谱、紫外-可见光谱等对其化合物进行了表征,通过紫外吸收、荧光分析、循环伏安法研究了化合物的光电性质。结果表明,与四苯基卟啉( $H_2$ TPP)相比,该尾式卟啉及其配合物的紫外和荧光光谱均出现较明显红移。Fe 和 Co 卟啉的循环伏安曲线表明不仅发生了卟啉环上的氧化还原反应,还发生了金属离子的氧化还原反应。

**关键词:** 尾式卟啉; 荧光; 循环伏安

中图分类号: O621.3 文献标识码: A DOI: 10.3788/fgxb20163702.0158

## Synthesis, Spectral and Electrochemical Properties of A New Tailed Porphyrin

LI Chen<sup>1</sup>, LI Jian-feng<sup>2</sup>, DUAN Wu-biao<sup>1</sup>, LIU Bo<sup>1\*</sup>

(1. School of Science, Beijing Jiaotong University, Beijing 100044, China;

2. College of Materials Science and Opto-electronic Technology, University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 101408, China)

\* Corresponding Author, E-mail: boliu@bjtu.edu.cn

**Abstract:** A new tailed-porphyrin  $H_2$ TPP-BzIm and different transition metalloporphyrins (Fe, Co, Zn) were synthesized and characterized by <sup>1</sup>H NMR, MS, IR, UV-Vis. The spectral and electrochemical properties were studied by UV-Vis spectrum, fluorescence spectrum and cyclic voltammetry method. Compared with tetraphenylporphyrin ( $H_2$ TPP), the absorption and emission peaks of the tailed porphyrin have obvious red-shifts. The CV curves of Fe, Co metalloporphyrins indicate that Fe and Co undergo the changing of oxidation state in addition to the redox on the porphyrin ring.

**Key words:** tailed porphyrin; fluorescence; cyclic voltammetry

## 1 引 言

卟啉是一类特殊的具有 16 中心 18  $\pi$  电子的大环共轭体系,其 4 个吡咯环的  $\beta$  位和 4 个亚甲基的 meso 位上的 H 原子可以被不同的基团所取代,卟啉环内的两个 H 原子可以被金属离子取代,因此形成了一系列不同种类的卟啉衍生物,目前已广泛应用于光电材料<sup>[1-2]</sup>、太阳能应用<sup>[3-4]</sup>、生物仿生<sup>[5]</sup>、催化反应<sup>[6-7]</sup>、电化学<sup>[8]</sup>等方面。

本文设计合成了一种未见文献报道的新型尾式卟啉 5-(2-( $\alpha$ -咪唑基间甲基苯甲酰胺基)苯基)-10,15,20-三苯基卟啉( $H_2$ TPP-BzIm, **2**)及其 Fe(**3**),Co(**4**),Zn(**5**)的配合物。“尾巴”是由一个苯环和一个咪唑组成,通过共价键连接在卟啉环上,并且末端的咪唑可以作为轴向配体与中心金属离子配位。通过核磁、紫外-可见光谱等手段对产物进行了表征,对其进行了一些荧光及电化学分析。

收稿日期: 2015-10-19; 修订日期: 2015-11-03

基金项目: 国家自然科学基金(21072019)资助项目

## 2 实验

### 2.1 试剂与仪器

实验所用到的试剂均为市售分析纯且重新蒸馏后使用。旋转蒸发器:东京理化 N-1200A;紫外-可见分光光度计:Perkin-Elmer Lambda-25;核

磁共振谱仪:BRUKER AV600;荧光光谱仪:HITACHI F-4500 荧光仪;电化学工作站:上海辰华 CHI 600a;质谱仪:Bruker Autoflex III MALDI-TOF MS;红外光谱仪:Nicolet 5700。

### 2.2 实验过程

合成路线如图 1 所示。

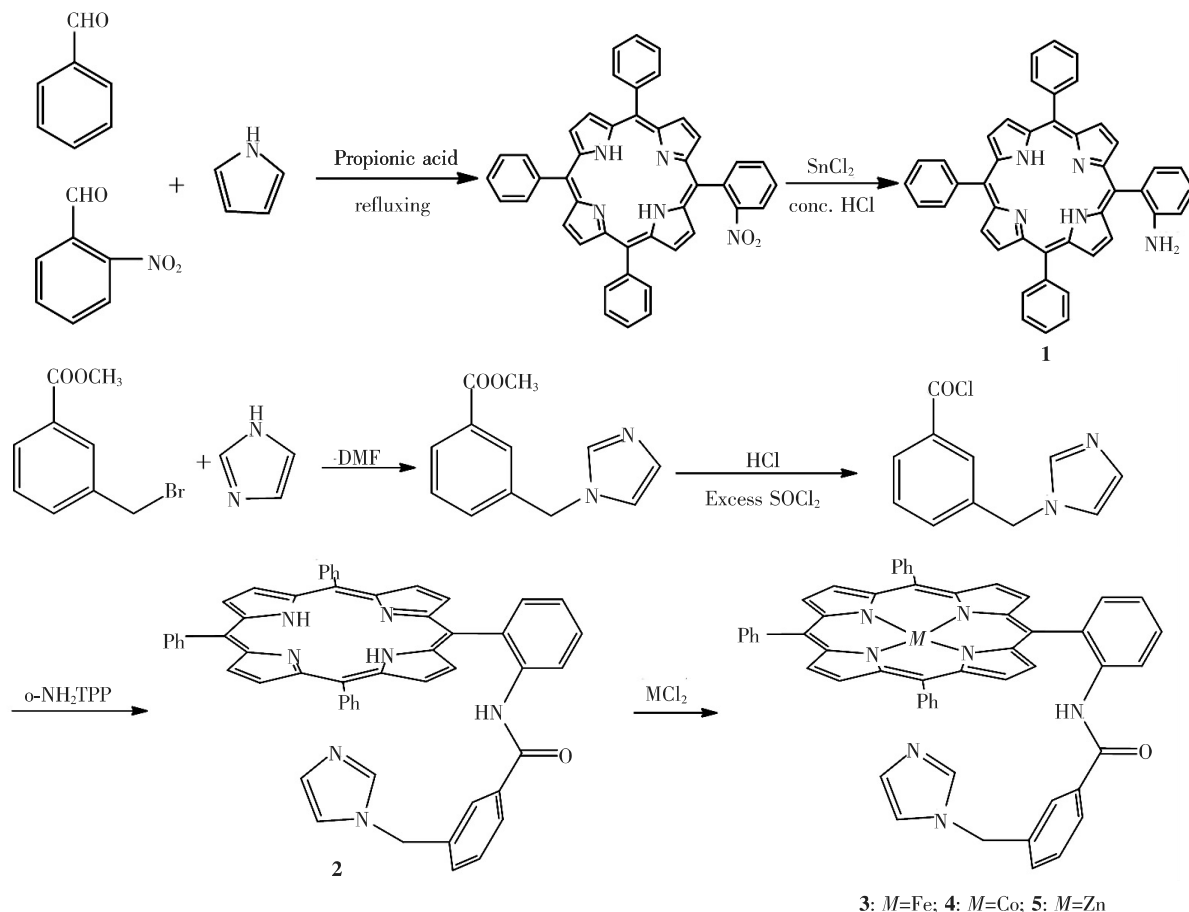


图 1 化合物 1~5 的合成路线

Fig. 1 Synthetic route of porphyrins 1-5

#### 2.2.1 化合物 1 的合成

化合物 1 按文献[9]合成。具体步骤如下:将 8.14 mL 苯甲醛(0.08 mol)、12.09 g 邻硝基苯甲醛(0.08 mol)溶于 600 mL 丙酸中。混合液加热至回流后,迅速加入 11.1 mL 吡咯(0.16 mol),继续加热 0.5 h。之后将溶液冷却,静置,过滤,并用甲醇洗涤,干燥后得到约 6 g 的紫色粗产物。将粗产物通过多次色谱柱分离(200~300 目硅胶,用氯仿与正己烷体积比 4:1 作洗脱剂),收集第二个条带,得到邻单硝基四苯基卟啉( $\text{NO}_2\text{TPP}$ )。将  $\text{NO}_2\text{TPP}$ (0.11 g)溶于 25 mL 浓盐酸中,0.6 g 二氯亚锡水合物( $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ )溶于 5 mL 浓盐酸中,缓慢加入到溶有卟

啉的盐酸溶液中,常温下搅拌 45 min 后,加热到 65 °C,继续搅拌 30 min。将溶液在冰水浴中冷却后,用浓氨水中和至  $\text{pH} = 10$ 。将得到的棕色溶液与 200 mL 氯仿混合,快速搅拌 1 h,分离出有机层,并用蒸馏水洗涤 3 次,再用无水  $\text{MgSO}_4$  干燥。过滤后,用旋转蒸发器蒸干溶剂,得到紫色固体。通过色谱柱分离(200~300 目硅胶,二氯甲烷作洗脱剂),得到纯的化合物 1(0.80 g, 产率约 76%)。UV-Vis ( $\text{CHCl}_3$ )  $\lambda_{\text{max}}$ : 417 (Soret), 514, 549, 589, 645 nm。 $^1\text{H NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz)  $\delta$ : 8.6~9.1(m, 8H,  $\beta$ -pyrrole), 6.8~8.3(m, 19H, phenyl), 3.36(s, 2H,  $\text{NH}_2$ ), -2.66(s, 2H, pyrrole NH)。元素分析(%):  $\text{C}_{44}\text{H}_{31}\text{N}_5$ , 计算值:C 83.92, H 4.96,

N 11.12; 实测值: C 83.43, H 5.18, N 10.92。质谱 (MALDI-TOF-MS,  $m/z$ ): 计算值 ( $M + H^+$ ): 630.8; 实测值: 630.7。

### 2.2.2 化合物 2 的合成

$\alpha$ -咪唑基间甲基苯甲酸盐按文献[10]的方法合成。取 0.1 g  $\alpha$ -咪唑基间甲基苯甲酸盐 (0.42 mmol) 与 1.0 mL 过量的新蒸的二氯亚砷混合, 溶于 2 mL 二氯甲烷中, 在氩气氛围下回流。3 h 后, 溶液变澄清。将过量的二氯亚砷和二氯甲烷在真空下除去, 得到灰白色固体, 即  $\alpha$ -咪唑基间甲基苯甲酰氯。将 0.100 g  $NH_2TPP$  溶于 15 mL 无氧无水的二氯甲烷中, 快速搅拌。将上述得到的酰氯溶于 5 mL 无氧无水的二氯甲烷中, 悬浊液用转移管缓慢滴加到化合物 1 的溶液中。整个过程均在氩气保护的氛围下, 搅拌过夜。之后将溶液溶于 100 mL 二氯甲烷, 与 80 mL  $NaHCO_3$  的饱和水溶液充分振荡接触, 有机层再用 100 mL 蒸馏水洗涤 3 次。经过无水  $MgSO_4$  干燥后, 抽滤, 旋蒸干溶剂得到紫色固体。通过色谱柱分离 (300 ~ 400 目硅胶, 二氯甲烷与甲醇体积比为 95:5 作洗脱剂), 得到纯的产物 100 mg, 产率 92%。UV-Vis ( $CHCl_3$ )  $\lambda_{max}$ : 419 (Soret), 515, 550, 589, 645 nm。 $^1H$  NMR ( $CDCl_3$ , 300 MHz)  $\delta$ : 9.0 (m, 9H,  $\beta$ -pyrrole (8H) and aminophenyl (1H)), 8.21 ~ 8.2 (m, 7H, *para* phenyl (5H), benzyl (1H) and aminophenyl (1H)), 7.9 ~ 7.6 (m, 13H, meta phenyl (10H), benzyl (2H) and aminophenyl (1H)), 6.82 (s, 1H,  $NH-C=O$ ), 6.27 (s, 1H, imidazolyl), 6.17 (s, 1H, imidazolyl), 6.45 ~ 6.39 (m, 2H, benzyl (1H) and aminophenyl (1H)), 6.36 (m, 1H, imidazolyl), 3.80 (s, 2H,  $-CH_2-$  benzyl), -2.69 (s, 2H,  $NH$  pyrrole)。质谱 (MALDI-TOF-MS,  $m/z$ ): 计算值 ( $M + H^+$ ): 815.0; 实测值: 814.7。

化合物 3、4 和 5 的合成方法参照文献[11]。

### 2.2.3 化合物 3 的合成 ( $H_2TPP$ = 四苯基卟啉, Bz = 苄基, Im = 咪唑)

首先活化  $FeCl_2$ 。将 200 mg  $FeCl_2$  置于 Schlenk 瓶中, 真空抽干。加入无氧无水的氯苯 100 mL, 搅拌回流 2 h 后, 常压蒸馏, 真空抽干。在另外一个 Schlenk 瓶中, 将 100 mg 化合物 2 溶于 10 mL 无氧无水的四氢呋喃中, 再将此溶液转移至活化后的  $FeCl_2$  中, 加入 0.2 mL 2,6-二甲基

吡啶, 搅拌回流过夜。之后将溶剂抽干, 暴露在空气中, 溶于 50 mL 二氯甲烷中, 用 150 mL 蒸馏水洗涤 3 次, 除去残留的无机盐。通过色谱柱分离 (300 ~ 400 目硅胶, 二氯甲烷与甲醇体积比为 95:5 作洗脱剂), 得到 92 mg 的化合物 3, 产率: 83%。UV-Vis ( $CHCl_3$ )  $\lambda_{max}$ : 420 (Soret), 569, 610 nm。质谱 (MALDI-TOF-MS,  $m/z$ ): 计算值 ( $FeTPPBzIm$ ) $^+$ : 867.8; 实测值: 867.3。IR (KBr,  $cm^{-1}$ )  $\nu$ : 3 055, 3 026, 2 954, 2 925 (C—H, Ar—H), 1 722 (C=O), 1 682, 1 599, 1 581, 1 520, 1 489 (C—C (phenyl, Im)), 1 441 ( $C_\beta$ —H), 1 338 ( $C_{im}$ —N), 1 304 ~ 1 072 (卟啉骨架 C—C, C—N), 1 003, 800, 754, 702 ( $\pi_p$ ), 729 ( $-CH_2-$ )。

### 2.2.4 化合物 4 的合成

将 100 mg 化合物 2 与 200 mg  $CoCl_2$  置于同一个 Schlenk 瓶中, 真空干燥。在无氧无水的条件下, 加入 10 mL 氯苯溶解, 并加入 0.2 mL 2,6-二甲基吡啶, 搅拌加热至 80  $^{\circ}C$ , 2 h 后反应结束。将溶剂抽干, 溶于 50 mL 二氯甲烷, 用 150 mL 蒸馏水洗涤 3 次。通过色谱柱分离 (300 ~ 400 目硅胶, 二氯甲烷与甲醇体积比为 95:5 作洗脱剂), 得紫色粉末化合物 4。UV-Vis ( $CHCl_3$ )  $\lambda_{max}$ : 433 (Soret), 550 nm。质谱 (MALDI-TOF-MS,  $m/z$ ): 计算值 (M): 870.9; 实测值: 870.3。IR (KBr,  $cm^{-1}$ )  $\nu$ : 3 053, 2 956, 2 918, 2 850 (C—H, Ar—H), 1 727 (C=O), 1 682, 1 599, 1 581, 1 522, 1 489 (C—C (phenyl, Im)), 1 441 ( $C_\beta$ —H), 1 339 ( $C_{im}$ —N), 1 306 ~ 1 072 (卟啉骨架 C—C, C—N), 1 007, 796, 752, 701 ( $\pi_p$ ), 731 ( $-CH_2-$ )。

### 2.2.5 化合物 5 的合成

将 60 mg 化合物 2 与 200 mg  $ZnAc_2$  溶于 30 mL 乙腈中, 加热回流, 通过薄层色谱法监测反应进度, 直到原料点消失 (约 2 h)。溶于 60 mL  $CH_2Cl_2$ , 用 150 mL 蒸馏水洗涤 3 次, 用旋蒸旋干溶剂, 得洋红色固体化合物 5。UV-Vis ( $CHCl_3$ )  $\lambda_{max}$ : 430 (Soret), 564, 604 nm。 $^1H$  NMR ( $CDCl_3$ , 300 MHz)  $\delta$ : 9.1 (m, 9H,  $\beta$ -pyrrole (8H) and aminophenyl (1H)), 8.23 ~ 8.22 (m, 7H, *para* phenyl (5H), benzyl (1H) and aminophenyl (1H)), 8.0 ~ 7.5 (m, 13H, meta phenyl (10H), benzyl (2H) and aminophenyl (1H)), 6.82 (s, 1H,  $NH-C=O$ ), 6.28 (s, 1H, imidazolyl), 6.18 (s, 1H, imidazolyl), 6.45 ~ 6.38 (m, 2H, benzyl

(1H) and aminophenyl (1H)), 6.37 (m, 1H, imidazolyl), 3.8 (s, 2H, —CH<sub>2</sub>—benzyl)。质谱(MALDI-TOF-MS,  $m/z$ ): 计算值(M): 877.3; 实测值: 877.1。IR (KBr, cm<sup>-1</sup>)  $\nu$ : 3 054, 3 027, 2 952, 2 922 (C—H, Ar—H), 1 728 (C=O), 1 681, 1 601, 1 584, 1 521, 1 484 (C—C (pheny, Im)), 1 439 (C <sub>$\beta$</sub> —H), 1 351 (Cl<sub>m</sub>—N), 1 307 ~ 1 069 (卟啉骨架 C—C, C—N), 1 006, 797, 744, 702 ( $\pi_p$ ), 721 (—CH<sub>2</sub>—)。

### 3 结果与讨论

#### 3.1 光谱性质研究

以二氯甲烷为溶剂,将化合物 **1**, **4**, **5** 配成浓度约为  $1 \times 10^{-5}$  mol/L 的溶液,对所合成的卟啉进行了紫外吸收和荧光光谱分析,荧光激发波长为 420 nm,并与同等条件下 H<sub>2</sub>TPP 作对比<sup>[12]</sup>,结

果见表 1。得到的紫外谱图和荧光光谱图如图 2、3 所示。

表 1 给出了化合物 **1** ~ **5** 的紫外-可见光谱: 电子由 a<sub>1u</sub> ( $\pi$ ) 跃迁到 e<sub>g</sub><sup>\*</sup> ( $\pi$ ), 在 420 nm 附近产生一个较强吸收的 Soret 带, 由 a<sub>2u</sub> ( $\pi$ ) 跃迁到 e<sub>g</sub><sup>\*</sup> ( $\pi$ ) 在 500 ~ 670 nm 处产生 4 个 Q 带<sup>[13-14]</sup>; 而当卟啉中心插入金属离子与之配位后, 其 Q 带减少至 1 ~ 2 个。这是由于形成金属卟啉之后, 卟啉中心的 N 原子不再与 H 原子结合, 从而使卟啉环的 4 个 N 原子趋于平均, 分子的对称性增强, 分子轨道的简并度增加而分裂程度减少, 导致电子跃迁种类减少, 因此 Q 带数目减少<sup>[15]</sup>。表 1 中, 摩尔吸收系数  $\epsilon$  是由公式  $A = \epsilon bc$  计算得出, 其中  $A$  为吸光度,  $b$  为吸收池光程长 (1 cm),  $c$  为物质的浓度 (单位为 mol/L)。

与 H<sub>2</sub>TPP 相比, 化合物 **1** 和 **2** 的 Soret 带均出

表 1 化合物 **1** ~ **5** 的紫外吸收和荧光发射峰位置

Tab. 1 Absorption and emission peaks position of porphyrin **1** - **5**

Complex	$\lambda_{\max}/\text{nm}(\text{CH}_2\text{Cl}_2)$					$\epsilon/(\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1})$	Emission peak/nm
	Soret	Q(IV)	Q(III)	Q(II)	Q(I)		
H <sub>2</sub> TPP	415	515	550	590	646	$1.26 \times 10^5$ <sup>[16]</sup>	648, 710
<b>1</b>	417	514	549	589	645	$1.75 \times 10^5$	650, 716
<b>2</b>	419	515	550	589	645	$2.42 \times 10^5$	650, 716
<b>3</b>	420		569			$1.36 \times 10^5$	
<b>4</b>	433		550			$1.19 \times 10^5$	
<b>5</b>	430		564	604		$1.95 \times 10^5$	651, 715

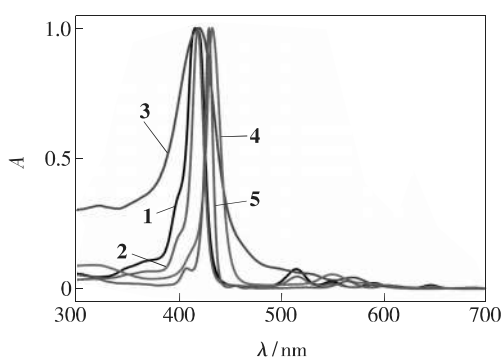


图 2 化合物 **1** ~ **5** 的紫外-可见吸收光谱

Fig. 2 UV-Vis spectra of porphyrin **1** - **5**

现了一定的红移。这是由于在苯环上引入了给电子基团(—NH<sub>2</sub>)后, 卟啉环的电子云密度增大, 使电子激发能降低, 从而产生红移效应; 而对于化合物 **2**, 其与苯环相连的链上的酰胺键(—NH—CO—)与苯基均可以与卟啉环产生共轭效应, 共

轭的  $\pi$  电子在更大的共轭体系中流动, 收到的束缚相对减弱, 从而更易于被激发, 也产生红移效应<sup>[17]</sup>。金属卟啉以化合物 **5** 为例, 与四苯基卟啉锌(ZnTPP,  $\lambda_{\max}/\text{nm}$ : 418 (12), 547 (17), 584 (20), 括号内为红移纳米数) 相比, 其紫外-可见光谱产生较为明显的红移。除了上述原因之外, 链的末端连接的咪唑可以与中心金属离子配位, 形成五配位的化合物, 由于咪唑亲核性较强, 其电荷通过 Zn 离子转移到卟啉环上, 使环的电子密度增大, 也是产生红移的一个重要因素<sup>[18-19]</sup>。

由表 1 可得, 只有化合物 **1**, **2**, **5** 显示出荧光信号, 均发射较强的红光; 中心过渡金属 Fe、Co 使分子荧光完全猝灭。化合物 **1**, **2** 的荧光发射谱基本类似, 但卟啉的苯环上的取代基(—NH<sub>2</sub>, —NH—CO—Ph—)均使荧光发射波长比未取代的四苯基卟啉(TPP)有一定程度的红移, 也是由

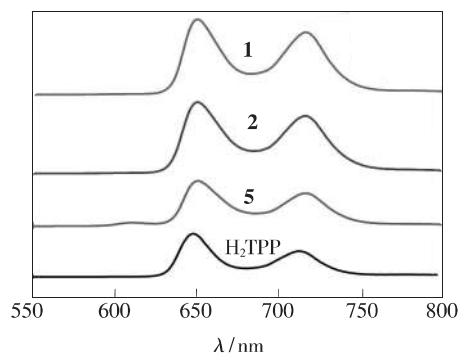


图 3 化合物 1、2、5 与 TPP 的荧光光谱。

Fig. 3 Fluorescence spectra of porphyrin 1, 2, 5 and TPP.

于取代基使得卟啉环上共轭体系增大,  $\pi$  电子跃迁能级降低所致<sup>[17]</sup>。化合物 5 中心金属离子为 Zn 离子, Zn 离子的价电子轨道为全满 ( $d^{10}$ ), 也能发射较强红光<sup>[20]</sup>, 同样由于链末端的咪唑可与 Zn 离子配位, 使得荧光峰略有红移<sup>[19]</sup>。

### 3.2 电化学性质

选取化合物 3 和 4 进行循环伏安特性的测试。电化学池为三电极体系: 工作电极为玻碳电极, 对电极为铂电极, 参比电极为饱和甘汞电极。测定循环伏安曲线时, 以二氯甲烷为溶剂, 支持电解质为 0.1 mol/L 的四正丁基高氯酸铵 (TBAP), 样品浓度约为  $1 \times 10^{-3}$  mol/L, 扫描速度为 0.05 V/s, 扫描电位范围为  $-2.0 \sim +2.0$  V。循环伏安测试结果如图 4 所示。

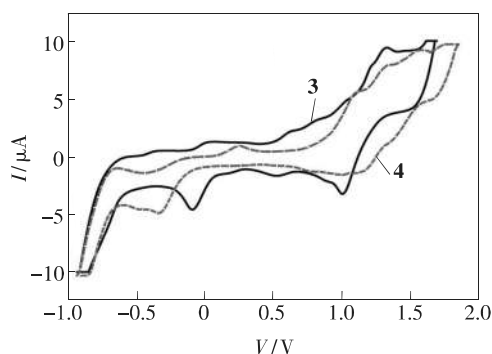


图 4 化合物 3 和 4 的循环伏安曲线图

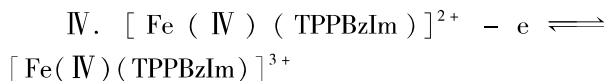
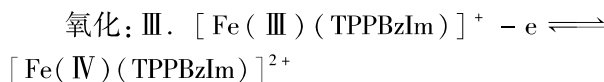
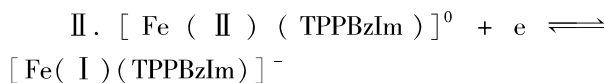
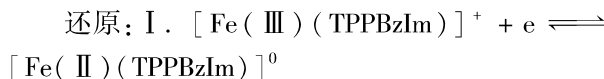
Fig. 4 Cyclic voltammogram of compounds 3 and 4

由图 4 可以得出, 3 与 4 的半波电位分别为: Fe ( $E_{1/2}/V$ , I, II, III, IV):  $-0.228, 0.090, 0.894, 1.411$ ; Co ( $E_{1/2}/V$ , I, II, III, V):  $-0.490, 1.115, 1.354, 1.616$ 。

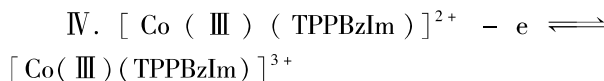
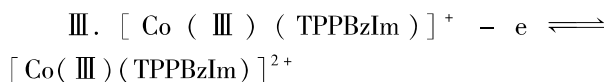
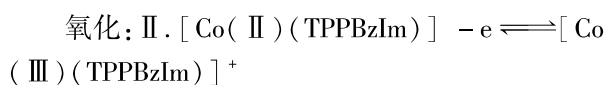
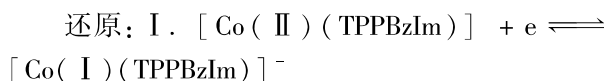
### 参 考 文 献:

[1] XIE Y S, TANG Y Y, WU W J, *et al.*. Porphyrin cosensitization for a photovoltaic efficiency of 11.5%: a record for non-

化合物 3 的电极过程为:



化合物 4 的电极过程为:



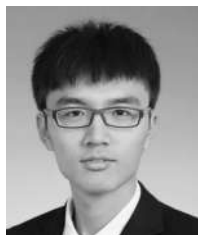
以化合物 4 为例, 与同样体系中的 CoTPP 相比, 化合物 4 的 CV 图形比较相似, 说明苯基上链状取代基的存在对电极反应机理影响不大<sup>[21]</sup>。然而化合物 4 的第一氧化电位与文献值<sup>[22]</sup>相比, 向正值移动了 0.365 V; 第一还原电位变化不大, 但也向负值有略微移动<sup>[23]</sup>。其原因也是链状取代基末端的咪唑可以作为轴向配体与金属离子配位, 形成更加稳定的五配位 Co(II) 化合物, 使得卟啉中心金属离子较难发生氧化还原反应。这与文献<sup>[22]</sup>所述相符。

## 4 结 论

合成了一类新型尾式卟啉及其金属 (Fe, Co, Zn) 配合物, 通过  $^1\text{H NMR}$ 、MS、IR、UV-Vis 等手段对其进行了表征。由于苯基上链状取代基的存在, 其光学及电化学性质表现出了一定的特殊性。与四苯基卟啉 ( $\text{H}_2\text{TPP}$ ) 相比, 该尾式卟啉及其配合物的紫外和荧光光谱均出现较明显红移。Fe 和 Co 卟啉的循环伏安曲线表明不仅发生了卟啉环上的氧化还原反应, 还发生了金属离子的氧化还原反应。

- ruthenium solar cells based on iodine electrolyte [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2015, 137(44):14055-14058.
- [2] DING Y B, TANG Y Y, ZHU W H, *et al.*. Fluorescent and colorimetric ion probes based on conjugated oligopyrroles [J]. *Chem. Soc. Rev.*, 2015, 44(5):1101-1112.
- [3] WANG Y Q, CHEN B, WU W J, *et al.*. Efficient solar cells sensitized by porphyrins with an extended conjugation framework and a carbazole donor: from molecular design to cosensitization [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2014, 53(40):10779-10783.
- [4] MALIGASPE E, KUMPULAINEN T, SUBBAIYAN N K, *et al.*. Electronic energy harvesting multi BODIPY-zinc porphyrin dyads accommodating fullerene as photosynthetic composite of antenna-reaction center [J]. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2010, 12(27):7434-7444.
- [5] MANSUY D. Biomimetic catalysts for selective oxidation in organic chemistry [J]. *Pure Appl. Chem.*, 1990, 62(4):741-746.
- [6] MOGHADAM M, TANGESTANINEJAD S, MIRKHANI V, *et al.*. High-valent tin (IV) porphyrin, Sn<sup>IV</sup> (TPP) (BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, as an efficient catalyst for the ring-opening of epoxides [J]. *Catal. Commun.*, 2007, 8(12):2087-2095.
- [7] HE L, CHAN P W H, TSUI W M, *et al.*. Ruthenium (II) porphyrin-catalyzed amidation of aromatic heterocycles [J]. *Org. Lett.*, 2004, 6(14):2405-2408.
- [8] ALVARO M, ATIENZAR P, DE LA CRUZ P, *et al.*. Synthesis, photochemistry, and electrochemistry of single-wall carbon nanotubes with pendent pyridyl groups and of their metal complexes with zinc porphyrin. Comparison with pyridyl-bearing fullerenes [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2006, 128(20):6626-6635.
- [9] COLLMAN J P, BRAUMAN J I, DOXSEE K M, *et al.*. Synthesis and characterization of 'tailed picket fence'porphyrins [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 1980, 102(12):4182-4192.
- [10] YOUNG R, CHANG C K. Synthesis and characterization of blocked and ligand-appended hemes derived from atropisomeric meso-diphenylporphyrins [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 1985, 107(4):898-909.
- [11] BERTO T C, PRANEETH V K K, GOODRICH L E, *et al.*. Iron-porphyrin NO complexes with covalently attached N-donor ligands: formation of a stable six-coordinate species in solution [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2009, 131(47):17116-17126.
- [12] 郭灿城,尹振明,朱锦涛,等. 一种新型红色荧光卟啉的合成、表征及光谱性质 [J]. 高等学校化学学报, 2002, 23(5):832-834.
- GUO C C, YIN Z M, ZHU J T, *et al.*. Synthesis, characterization and spectrum property of a new red-fluorescence porphyrin [J]. *Chem. J. Chin. Univ.*, 2002, 23(5):832-834. (in Chinese)
- [13] 朱志昂,张智慧,江冬青,等. 四苯基卟吩及取代四苯基卟啉-铁配合物的紫外可见光谱研究 [J]. 光谱学与光谱分析, 1990, 10(1):15-20.
- ZHU Z A, ZHANG Z H, JIANG D Q, *et al.*. UV-Vis spectra of meso-tetraphenylporphyrin and para-substituted tetraphenylporphyrin complexes of chloro-iron(III) [J]. *Spectrosc. Spectral Anal.*, 1990, 10(1):15-20. (in Chinese)
- [14] 左国防,雷新有,杜捷,等. 系列卟啉化合物的合成及其光谱和电化学性质研究 [J]. 光谱实验室, 2008, 25(3):290-296.
- ZUO G F, LEI X Y, DU J, *et al.*. Study on synthesis and spectral and electrochemical properties of a series of porphyrins [J]. *Chin. J. Spectrosc. Laborat.*, 2008, 25(3):290-296. (in Chinese)
- [15] 单凝,王彬彬,连文慧,等. 稀土金属尾式组氨酸卟啉配合物的合成及光电性质 [J]. 高等学校化学学报, 2011, 33(18):1651-1656.
- SHAN N, WANG B B, LIAN W H, *et al.*. Synthesis and surface photovoltage property of tailed histidine-linked lanthanum metalloporphyrins [J]. *Chem. J. Chin. Univ.*, 2011, 33(18):1651-1656. (in Chinese)
- [16] 肖隼. 四苯基卟啉及其衍生物的光谱性质研究 [D]. 武汉:华中师范大学, 2000.
- XIAO S. *Studies on Spectral Properties of Tetraphenylporphyrin and Its Substitutive Derivatives* [D]. Wuhan: Central China Normal University, 2000. (in Chinese)
- [17] 夏梅君,申琦,郭九吉,等. 取代四苯基卟啉的紫外、荧光光谱及电化学性质 [J]. 郑州大学学报(理学版), 2010, 42(4):83-87.
- XIA M J, SHEN Q, GUO J J, *et al.*. The UV-Vis, fluorescence and electrochemical properties of tetraphenylporphyrin

- and its derivatives [J]. *J. Zhengzhou Univ. (Nat. Sci. Ed.)*, 2010, 42(4):83-87. (in Chinese)
- [18] MIZUTANI T, EMA T, YOSHIDA T, *et al.*. Recognition of  $\alpha$ -amino acid esters by zinc porphyrin derivatives *via* coordination and hydrogen bonding interactions. Evidence for two-point fixation from thermodynamic and induced circular dichroism spectroscopic studies [J]. *Inorg. Chem.*, 1993, 32(10):2072-2077.
- [19] 王树军, 彭玉琴, 刘光仙, 等. 卟啉类化合物与人血清白蛋白相互作用的研究进展 [J]. 化学通报, 2013, 76(6):491-498.
- WANG S J, PENG Y L, LIU G X, *et al.*. Progress on the interaction between porphyrins and human serum albumin [J]. *Chemistry*, 2013, 76(6):491-498. (in Chinese)
- [20] SEYBOLD P G, GOUTERMA M. Porphyrins: XIII: fluorescence spectra and quantum yields [J]. *J. Mol. Spectrosc.*, 1969, 31(1-13):1-13.
- [21] 何亚楠, 邵子厚, 喻诚, 等. 卟啉化合物电化学性质研究 I. 5, 10, 15, 20-四-(4-乙酰氧基苯)卟吩及其 Cu、Zn、Fe、Co、Ni 配合物的合成及循环伏安研究 [J]. 无机化学学报, 1993, 9(4):336-341.
- HE Y N, TAI Z H, YU C, *et al.*. Investigation of electrochemical characteristics of porphyrins. I. cyclic voltammetry investigation of 5, 10, 15, 20-tetrakis-(4-acetoxyphenyl) porphine and its Cu, Zn, Fe, Co, Ni complexes [J]. *J. Inorg. Chem.*, 1993, 9(4):336-341. (in Chinese)
- [22] TRUXILLO L A, DAVIS D G. Electrochemistry of cobalt tetraphenylporphyrin in aprotic media [J]. *Anal. Chem.*, 1975, 47(13):2260-2267.
- [23] KADISH K M, MORRISON M M. Substituent effects on the redox reactions of tetraphenylporphyrins [J]. *Bioinorg. Chem.*, 1977, 7(2):107-115.



李晨(1990 -), 男, 江苏六合人, 硕士研究生, 2012 年于北京交通大学获得学士学位, 主要从事卟啉化合物的合成及其光电性质的研究。  
E-mail: 12121727@bjtu.edu.cn



刘博(1963 -), 男, 山西太原人, 教授, 博士生导师, 1995 年于南开大学获得博士学位, 主要从事有机合成方面的研究。  
E-mail: boliu@bjtu.edu.cn