

冠醚修饰卟啉的合成及其荧光开关性能

蒋荣清^{1,2}, 闫自强¹, 胡丹红¹, 李敏¹, 周再春¹

(1. 湖南科技大学 化学化工学院, 湖南 湘潭 411201; 2. 湖南警察学院 治安系, 湖南 长沙 410138)

摘要:设计合成了一个 5,15-*meso-meso* 冠醚修饰的卟啉 1(化合物 1)作为荧光开关的模型化合物,选择 Cu^+ 离子作为淬灭剂,激发该化合物不同发光单元时,分别记录化合物 1 的荧光淬灭效果,发现不同激发光的使用可以调节激发电子的流向,同时有效地表现出 Cu^+ 离子调控下的荧光开关性能.文中对目标化合物进行了详细的表征,同时对化合物 1 的开关性能进行了合理的解释.

关键词:荧光开关;卟啉;冠醚;光电转移;组装

中图分类号: O627.23

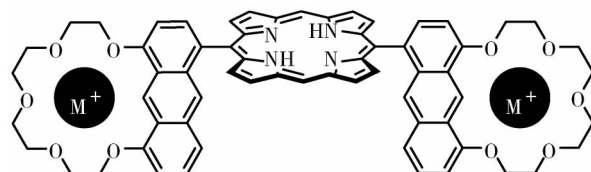
文献标识码: A

文章编号: 1672-9102(2013)04-0106-05

设计制造分子器件的主要目的就是实现特殊的或多功能的性质^[1],可控分子开关的设计、制造和应用是分子器件研究的一个重要内容^[2].有些分子在受到化学、电或光学信号刺激时会改变其结构及电子性质,这类分子被称为分子开关^[3].到目前为止,已经开发了很多类型的有机开关分子,通过温度^[4]、配位^[5-6]、pH 值^[7]、光照^[8]、离子对^[9]和氧化还原^[10]等外加刺激方式改变分子的构型、形状和发光等状态,从而实现分子开关性能.有机荧光分子开关就属于其中研究最活跃的一种,它主要分 3 大类^[11]:利用化学控制的荧光分子开关、通过氧化还原反应控制的荧光分子开关和用光控制的荧光分子开关等.卟啉优异的光物理性能^[12-13]在进行器件分子设计方面具有独特的性能.

某些重金属离子,如 Cu^+ 和 Cu^{2+} 等,可以作为典型荧光发光团的淬灭剂^[6,14];冠醚与体积较大的铵离子螯合也能显示有趣的分子开关性能,因此,带发光团的冠醚-阳离子体系可作为荧光开关的对象^[15].通过调节阳离子在冠醚中的“上”和“下”实

现分子荧光的“OFF”与“ON”.本文设计合成了一种含双冠醚的卟啉分子 1(图 1),它的 2 个冠醚单元能包含金属和铵等阳离子,适合作为多功能型荧光分子开关的模型化合物来探讨其荧光开关效应.



$M^+ = \text{Cu}^+, \text{NH}_4^+$

图 1 冠醚修饰卟啉 1 示意图

Fig. 1 Scheme of porphyrin modified crown ether 1

1 实验部分

1.1 仪器和试剂

紫外-可见吸收光谱用 Varian Cary 300 吸收光谱仪测定;NMR 光谱用 Bruker AC 500 (500 MHz) 核磁共振光谱仪测定,选择溶剂峰(如: CHCl_3 的

收稿日期:2011-03-02

基金项目:国家自然科学基金项目(21071051);大学生科研创新计划项目(SYZ2013045)

通信作者:蒋荣清(1985-),男,湖南永州人,硕士,助教,主要从事有机合成化学及危险物品管理研究. E-mail:273724781@qq.com;
周再春(1974-),男,湖南岳阳人,博士,副教授,主要从事生物无机化学和超分子化学研究. E-mail:zhouzaichun@hnust.edu.cn

7.26) 作为参照. 普通电喷雾质谱 (ESI - MS) 由 Thermo Finnigan LCQ Advantage 质谱仪获得; 高分辨质谱由 Varian QFT - ESI 质谱仪获得. 维持主体浓度 $\sim 10^{-4}$ mol/L 不变, 改变客体的浓度, 在 293 K 条件下进行紫外 - 可见和荧光光谱滴定.

1.2 合成

1) 双(吡咯-2-取代)甲烷 3

67.0 g (1.0 mol) 吡咯和 16.2 g (0.2 mol) 甲醛 (37% ~ 40% 水溶液) 在 1 L 圆底烧瓶中机械搅拌 5 min 后, 缓慢加 2.3 g (0.02 mol) 三氟乙酸, 反应 5 min 后, 反应中大量放热, 用 0.1 mol/L NaOH 溶液 200 mL 猝灭反应. 二氯甲烷萃取 3 次, 饱和食盐水洗萃取液 2 次. 用无水 NaHCO_3 和无水 Na_2SO_4 干燥过夜. 减压蒸除溶剂后, 继续减压蒸馏, 回收吡咯. 硅胶柱色谱分离 (洗脱剂: 石油醚/乙酸乙酯 (7: 1, V/V)) 得到白色固体 10.3 g, 产率为 35%. $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.87 (s, 2 H, NH), 6.66 (s, 2 H), 6.14 (dd, 2 H, $J = 4.8$ Hz, 2.4 Hz), 6.03 (s, 2 H), 3.98 (s, 2 H).

2) 葱-4,5-冠[4]-1-甲醛 2

无水碳酸钾 10.0 g (73.1 mmol) 加入到 4,5-二羟基葱-1-甲醛 5 (4.0 g, 16.8 mmol) 的 80 mL DMF 溶液中, 控温在 60 °C 情况下搅拌 10 min 后, 将 1-(2-溴代乙氧基)-2-[2-(2-溴代乙氧基)乙氧基]乙烷 4 (5.3 g, 16.8 mmol) 缓慢滴加到上述 DMF 溶液中继续搅拌 2 h 然后过滤. 滤液中加水 150 mL, 析出黄色固体, 过滤, 析出的黄色固体溶于 50 mL 氯仿, 用饱和食盐水洗涤该氯仿溶液 (30 mL \times 2), 用无水硫酸钠干燥. 减压下蒸出溶剂, 进一步进行柱色谱分离 (洗脱剂: 石油醚/乙酸乙酯 (10: 1, V/V)) 得到淡黄色固体 2.5 g, 产率为 38%. $^1\text{H NMR}$ (500 MHz, CDCl_3) δ : 10.19 (s, 1 H), 9.89 (s, 1 H), 9.45 (s, 1 H), 7.91 (d, 1 H, $J = 8.0$ Hz), 7.70 (d, 1 H, $J = 7.5$ Hz), 7.44 (t, 1 H, $J = 7.5$ Hz), 6.79 (d, 1 H, $J = 8.0$ Hz), 6.77 (d, 1 H, $J = 7.5$ Hz), 4.46 (t, 2 H, $J = 4.0$ Hz), 4.38 (t, 2 H, $J = 4.0$ Hz), 4.11 (t, 2 H, $J = 4.0$ Hz), 4.07 (t, 2 H, $J = 4.0$ Hz), 3.89 (m, 4 H), 3.85 (m, 4 H); $^{13}\text{C NMR}$ (500 MHz, CDCl_3) δ : 192.36, 160.95, 154.95, 141.94, 134.78, 129.00, 126.78, 125.21, 124.66, 123.86, 121.32, 117.22, 103.24, 101.23, 71.47, 71.32, 70.31, 70.25, 69.21, 68.91, 68.84, 68.29; UV - vis: 267.4, 303.7; 408.3 nm; Em (Ex: 267.4 nm): 497.8 nm.

3) 5,15-meso,meso-双[葱-4,5-冠[4]-1-]卟啉 1

葱-4,5-冠[4]-1-甲醛 2 (0.80 g, 2.0 mmol) 与双吡咯甲烷 (3) (0.29 g, 2.0 mmol) 溶于 200 mL 二氯甲烷 (氩气保护) 中, 充分混合 5 min. 滴入 0.23 g (2.0 mmol) 三氟乙酸 (TFA), 避光条件下室温搅拌 4 h 后, TCL 跟踪反应至原料消耗完全. 加入二氯二氟苯醌 (DDQ) 0.45 g (2 mmol) 下继续搅拌 45 min. 加三乙胺中和 TFA, 减压蒸除溶剂, 柱层析分离 (洗脱剂: 二氯甲烷, 重结晶得红棕色粉末 60 mg (5.8%). $^1\text{H NMR}$ (500 MHz, CDCl_3) δ : 10.27 (s, 2 H), 9.72 (s, 2 H), 9.27 (d, 4 H, $J = 4.5$ Hz), 8.87 (d, 4 H, $J = 4.5$ Hz), 8.23 (d, 2 H, $J = 7.5$ Hz), 9.51 (s, 2 H), 7.19 (d, 2 H, $J = 7.5$ Hz), 6.97 (t, 2 H, $J = 7.5$ Hz), 6.51 (d, 2 H, $J = 7.5$ Hz), 6.49 (d, 2 H, $J = 7.5$ Hz), 4.71 (m, 2 H), 4.39 (m, 2 H), 4.31 (m, 2 H); 4.15 - 4.00 (m, 20 H); -2.81 (s, 2 H); UV - vis ($\epsilon/\text{L} \cdot \text{mol}^{-1}$): 261.0 (3.43×10^4), 409.6 (3.60×10^4); 507.6 (4.47×10^3); 542.2 (1.45×10^3); 576.8 (1.68×10^3); 635.6 (4.32×10^2) nm; Em (Ex: 409.6 nm): 636, 4 nm, 695.2 nm; ESI - MS ($M + 1$): m/z calcd: 1 043.2, found: 1 043.2, ESI - HRMS ($[M + H]^+$): m/z calcd: 1 043.223, found: 1 043.220.

2 结果和讨论

2.1 合成

根据文献多步合成的方法^[16] 制备目标卟啉化合物 1 (图 2). 首先合成 2 类构件化合物: 含冠醚单元的葱甲醛 2 和双(吡咯-2-取代)甲烷 3, 然后在两者摩尔比 1:1 的情况下通过 2+2 缩合得到化合物 1. 双(吡咯-2-取代)甲烷 3 是依据文献合成^[17].

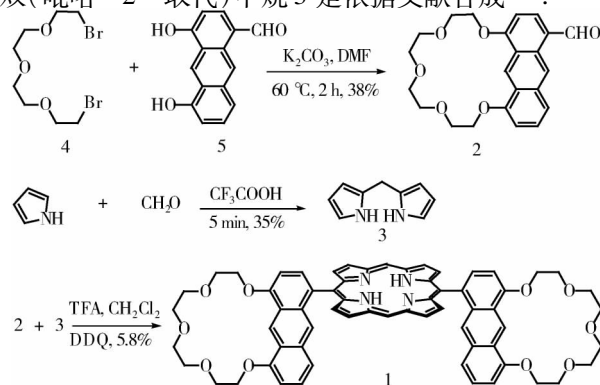


图 2 冠醚修饰卟啉 1 的合成路线

Fig. 2 Synthesis of porphyrin modified crown ether 1

2.2 含冠醚卟啉化合物 1 的结构

目标化合物 1 构成一个潜在的荧光开关体系. 化合物 1 中心的卟啉单元作为发光团, 卟啉单元 5, 15-*meso*, *meso* 位所取代的葱代冠醚, 可以作为潜在的电子受体单元. 因为葱与卟啉之间处于交叉排列, 2 个不饱和单元之间不能有效的共轭, 电子在两单元之间的跃迁不容易自由发生, 这种结构形式实际上构成了一个间隔型的荧光开关体系(图 3). 化合物 1 具有很好的对称性, 存在顺、反两种构型, 本文中只涉及卟啉与冠醚两单元之间的电子转移性能, 所以没有进行异构体分离和构型区分.

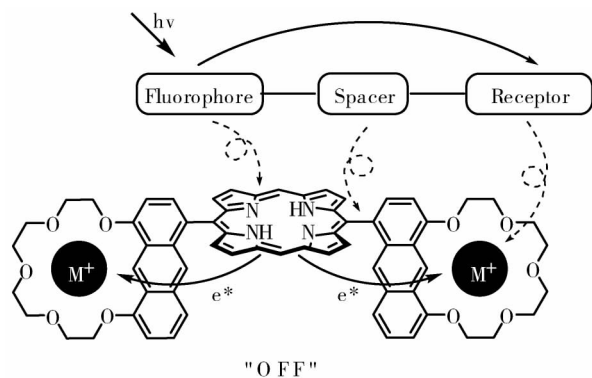


图 3 间隔型的荧光开关体系

Fig. 3 "Fluorophore - Spacer - Receptor" fluorescence switch system

化合物 1 的¹H NMR 谱图(图 4)显示, 它的顺反 2 种异构体在核磁谱图上难以区分, 说明冠醚的化学环境没有因为构型异构而产生差异; 葱上质子信号受卟啉去屏蔽的影响较大, 使葱两侧的质子信号差异比较大. 如分子中质子信号 5 与 4 和 6 与 10 (信号标记见图 4), 它们的化学位移差异分别有 1.6 和 2.3 ppm. 化合物 1 的结构也得到其二维核磁(HH-COSY)谱图和高分辨质谱的证实.

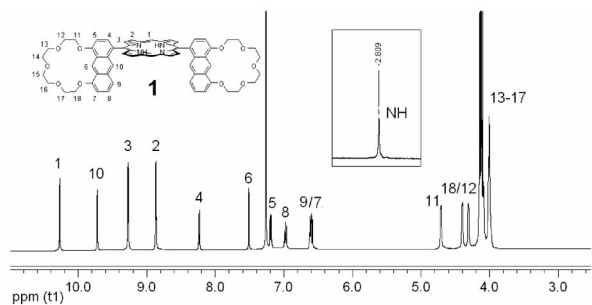


图 4 冠醚修饰卟啉 1 的¹H NMR 光谱

Fig. 4 ¹H NMR spectra of porphyrin modified by crown ether 1

化合物 1 具有很好的发光效果, 用 409 nm 的光

激发时, 在 636.4 nm 处出现很强的荧光(图 5). 从化合物 1 的紫外-可见光谱图可看出, 该化合物的葱和卟啉 2 个单元具有独立的吸收峰, 分别出现在 261.6 nm(葱)和 409.4 nm(卟啉 Soret 带), 与它们相应的前体化合物相比, 位移的幅度很小, 这说明它们之间的吸收光谱相互影响很小, 适合对它们进行独立的光谱性能研究.

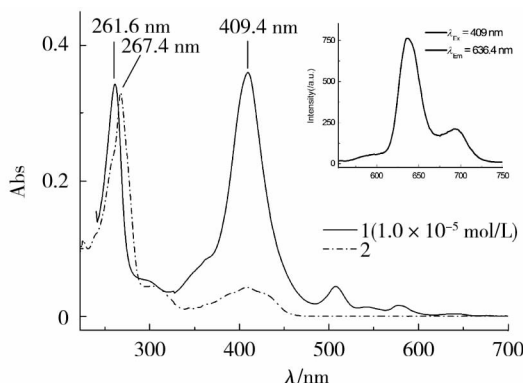


图 5 化合物 1 和 2 的电子光谱(温度为 293 K)

Fig. 5 The absorption spectra of compound 1 and 2 at 293 K

2.3 含冠醚卟啉化合物 1 的荧光开关性能研究

阳离子与发光团的螯合作用可以决定荧光分子的 OFF-ON 状态^[18], 很多阳离子都可与冠醚作用, Cu⁺ 是许多典型荧光分子的强淬灭剂, 能与荧光分子构成可逆的光诱导电子转移体系^[19]. 这里选择 Cu⁺ 和 NH₄⁺ 作为淬灭剂与冠醚作用, NH₄⁺ 为参照以进行比较, 测定化合物 1 及其螯合物的稳态荧光变化. 结果表明, 分别用 2 个不同波长的光对化合物 1 进行照射, 在加入 Cu⁺ 后都有很好的荧光淬灭效果(图 6), 而 NH₄⁺ 的加入对该体系的荧光强度和位置没有任何影响.

用 261 nm 光照射化合物 1 的氯仿溶液时, 分别在 525.2 nm 和 636.4 nm 出现发射峰, 但是荧光强度远较同浓度下其前体化合物 2 的要低, 当加入定量的 Cu⁺ 后, 葱的荧光完全淬灭(图 6 左). 这里可以解释为(图 7 左): 当葱单元吸收光能后, 一部分以荧光的形式释放, 还有一部分被卟啉单元吸收, 导致 636.4 nm 处出现卟啉的荧光信号, 也就是说在葱-卟啉之间具有光诱导电子转移(PET)性能. 加入的 Cu⁺ 离子与冠醚螯合, 电子激发能通过葱-Cu⁺ 体系完全转移, 葱-Cu⁺ 之间构成一个更有效的 PET 体系.

当用 409 nm 光照射化合物 1 的溶液时, 出现卟啉的特征荧光信号(636.4 nm 和 690.0 nm)^[7], 在 636.4 nm 有很强的发射信号, 当逐步滴加 Cu⁺ 离子时, 葱的荧光也随之淬灭, 加到约 4 当量时, 荧光几

乎完全淬灭(图 6 右). 这是因为(图 7 右): 蒽和冠醚单元都不能吸收卟啉电子的激发能, 整个体系相当于一个卟啉发光团, 所以都以荧光的形式释放, 且

荧光强度很高. 但是 Cu^+ 离子加入后与冠醚螯合, 卟啉 - Cu^+ 之间构成一个有效的 PET 体系, 蒽在该体系中起着间隔 (Spacer) 和电子通道的作用.

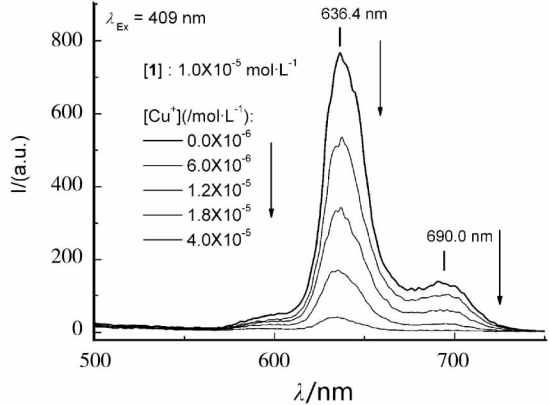
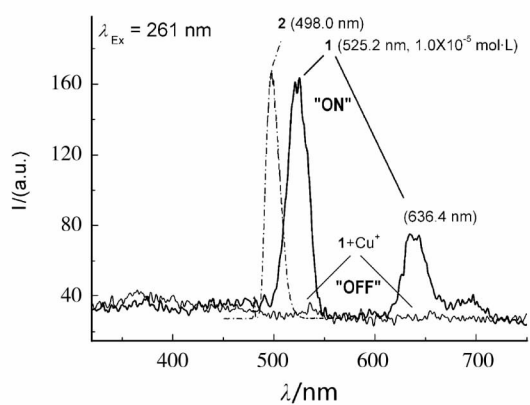


图 6 Cu^+ 对化合物 1 的荧光滴定

Fig. 6 Fluorescence titration of Cu^+ to compound 1

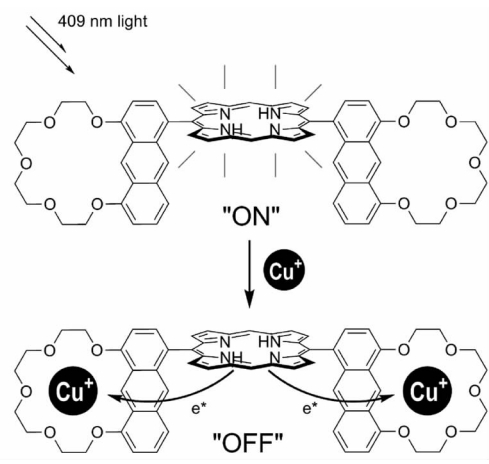
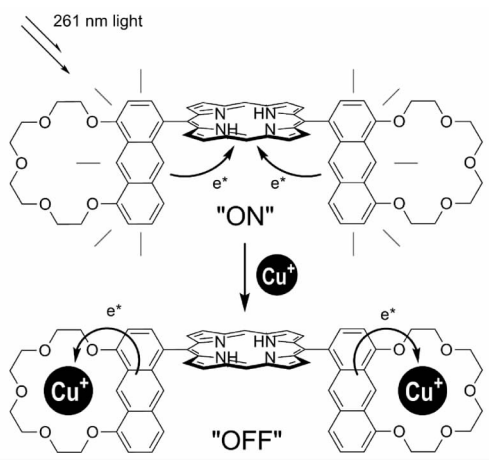


图 7 化合物 1 的荧光开关原理

Fig. 7 Mechanism of fluorescence switch properties of compound 1

3 结论

上述的淬灭性能研究表明, 分别对化合物 1 的不同单元进行光激发, 通过 Cu^+ 的调控, 都具有很好的荧光开关性能. 用不同的光激发, 可以调节激发电子的流向, 因为冠醚优良的螯合性能可以与不同的阳离子作用, 适合添加不同性能的荧光淬灭剂, 同时, 卟啉既是发光团, 也兼具荧光淬灭功能; 所以该荧光开关体系具有灵敏度高、淬灭方式多、ON - OFF 调控方便等优点, 有助于进行更新颖的分子荧光开关的设计和应用.

参考文献:

[1] Balzani V, Venturi M, Credi A. Molecular devices and machines; a

journey into the nanoworld [M]. Weinheim: Wiley - VCH, 2003.
 [2] Tour J M. Molecular electronics. synthesis and testing of components [J]. Accounts of Chemical Research, 2000, 33 (11): 791 - 804.
 [3] Szaciowski K. Digital information processing in molecular systems [J]. Chemical Reviews, 2008, 108 (9): 3481 - 3548.
 [4] Zhou Z C, Zhang X, Liu Q H, et al. Geometry & temperature dependence of meso - Aryl rotation in strained metalloporphyrins: adjustable turnstile molecules [J]. Inorganic Chemistry, 2013, 52 (18): 10258 - 10263.
 [5] Zhou Z C, Cao C Z, Yin Z Q, et al. Bis(zinc porphyrin) bridged by benzo orthocarbonates as a conformational switch under regulation of DABCO and a Cu^+ ion [J]. Organic Letters, 2009, 11 (8): 1781 - 1784.
 [6] 周再春, 朱义州, 郑健禹. 剪刀型双卟啉锌配合物在 Cu^+ 离子和 DABCO 双客体调控下的荧光开关效应 [J]. 高等学校化学学报, 2008, 29(6): 1153 - 1158.
 Zhou Z C, Zhu Y Z, Zheng J Y. Fluorescence switch of tweezers - type bis (Zinc porphyrin) complex regulated by double guests of

- Cu⁺ ion and DABCO [J]. Chemical Journal of Chinese Universities, 2008, 29(6): 1153–1158.
- [7] Richmond C J, Parenty A D C, Song Y F. Realization of a “lockable” molecular switch via pH – and redox – modulated cyclization [J]. Journal of the American Chemical Society, 130 (39): 13059 – 13065.
- [8] Klok M, Boyle N, Pryce M T, et al. MHz unidirectional rotation of molecular rotary motors [J]. Journal of the American Chemical Society, 2008, 130(32): 10484 – 10485.
- [9] Barrell M J, Leigh D A, Lusby P J, et al. An ion – pair template for rotaxane formation and its exploitation in an orthogonal interaction anion – switchable molecular shuttle [J]. Angewandte Chemie International Edition, 2008, 47(42): 8036 – 8039.
- [10] Fioravanti G, Haraszkiewicz N, Kay E R, et al. Three state redox – active molecular shuttle that switches in solution and on a surface [J]. Journal of the American Chemical Society, 2008, 130(8): 2593 – 2601.
- [11] De Silva A P, Vance T P, West M E S, et al. Bright molecules with sense, logic, numeracy and utility [J]. Organic & Biomolecular Chemistry, 2008, 6(14): 2468 – 2480.
- [12] Zhou Z C, Liu Q H, Yan Z Q, et al. Conversion of electron configuration of iron through core contraction of Porphyrin; implications for Heme distortion [J]. Organic Letters, 2013, 15 (3): 606 – 609.
- [13] Zhou Z C, Cao C Z, Liu Q H, et al. Hybrid orbital deformation (HOD) effect and spectral red – shift property of nonplanar porphyrin [J]. Organic Letters, 2010, 12(8): 1780 – 1783.
- [14] Borsarelli C D, Braslavsky S E. Enthalpy, volume, and entropy changes associated with the electron transfer reaction between the 3MLCT state of Ru (Bpy)₃²⁺ and methyl viologen cation in aqueous solutions [J]. Journal of Physical Chemistry A, 1999, 103 (12): 1719 – 1727.
- [15] D'Souza F, Chitta R, Gadde S, et al. Potassium ion controlled switching of intra – to intermolecular electron transfer in crown ether appended free – base porphyrin – fullerene donor – acceptor systems [J]. Journal of Physical Chemistry A, 2006, 110(13): 4338 – 4347.
- [16] Luguya R, Jaquinod L, Fronczek F R, et al. Synthesis and reactions of meso – (p – nitrophenyl) porphyrins [J]. Tetrahedron Letters, 2004, 60(12): 2757 – 2763.
- [17] Littler B J, Miller M A, Hung C H. Refined synthesis of 5 – substituted dipyrromethanes [J]. Journal of Organic Chemistry, 1999, 64(4): 1391 – 1396.
- [18] Fernandez – Gutierrez A, Munoz de la P A. Molecular luminescence spectroscopy: methods and applications [M]. New York: Wiley, 1985.
- [19] Czarnecki J J, Margerum D W. Circular dichroism of copper and nickel tetra – and pentapeptide complexes [J]. Inorganic Chemistry, 1977, 16(8): 1997 – 2003.

Synthesis and fluorescence switch properties of crown ether modified porphyrin

JIANG Rong – qing^{1,2}, YAN Zi – qiang¹, HU Dan – hong¹, Li Min¹, ZHOU Zai – chun¹

(1. School of Chemistry and Chemical Engineering, Hunan University of Science and Technology, Xiangtan, 411201, China;

2. Department of Public Security, Hunan Police Academy, Changsha, 410138, China)

Abstract: A crown ether modified 5,15 – meso, meso – porphyrin 1, as a model compound of a fluorescence switch, was designed and synthesized, and Cu⁺ ion was selected as quencher to investigate its switch effect. It was founded that the direction of excited electron transfer can be adjusted through changing the stimulation to different light – emitting components in the compound, and also display effective fluorescence switching property under the regulation of Cu⁺ ions. The target compound 1 was deliberately characterized and its switching properties were reasonably explained.

Key words: molecular switch; porphyrin; crown ether; photoelectric transfer (PET); assembly