

具有 Fréchet 树枝结构的新型酞菁锌(II)配合物: 四-{3,5-二-[3,5-二-(4-羧基苯甲氧基)苯甲氧基]-苯甲氧基}酞菁锌(II)的合成与表征

贺丹丹^a 张宏^{a,c} 彭亦如^{*,a} 马冬冬^a
王瑜华^b 杨洪钦^b 陈婉玲^a 张甜甜^a

^(a) 福建师范大学化学与材料学院 福建省高分子材料重点实验室 福州 350007)

^(b) 福建师范大学医学光电科学与技术教育部重点实验室 福州 350007)

^(c) 厦门大学化学化工学院 厦门 361005)

摘要 报道了一种新型 Fréchet 树枝配体取代酞菁锌(II)配合物: 四-{3,5-二-[3,5-二-(4-羧基苯甲氧基)苯甲氧基]-苯甲氧基}酞菁锌(II)的合成与表征. 首先将对氰基苄溴与 3,5-二羟基苯甲醇通过 Fréchet 反应合成 3,5-二-(4-氰基苯甲氧基)苯甲醇(1), 1 与四溴化碳和三苯基膦在四氢呋喃中反应合成 3,5-二-(4-氰基苯甲氧基)苄溴(2), 2 与 3,5-二羟基苯甲醇反应合成 3,5-二-[3,5-二-(4-氰基苯甲氧基)苯甲氧基]苯甲醇(3), 接着, 3 与 4-硝基邻苯二甲腈合成“前驱物”四-{3,5-二-(4-氰基苯甲氧基)}苯甲氧基邻苯二甲腈(4), 然后以 1,8-二氮杂双环[5.4.0]十一碳-7-烯(DBU)为催化剂, 醋酸锌为模板剂, 4 通过缩聚反应合成氰基端基的 Fréchet 树枝配体取代酞菁锌四-{3,5-二-[3,5-二-(4-氰基苯甲氧基)苯甲氧基]-苯甲氧基}酞菁锌配合物 5, 最后, 5 的氰基端基在 NaOH 溶液中水解为相应的以羧基端基 Fréchet 树枝配体取代酞菁锌: 四-{3,5-二-[3,5-二-(4-羧基苯甲氧基)苯甲氧基]-苯甲氧基}酞菁锌(II) (6). 采用元素分析, IR, ¹H NMR, ESI-MS 和 MALDI-TOF-MS 表征所有化合物的结构, 通过 UV/Vis, 稳态和瞬态荧光光谱法研究了 5 和 6 的光物理性质. 5 和 6 是一类性能较好的树枝状酞菁光敏剂.

关键词 四-{3,5-二-[3,5-二-(4-羧基苯甲氧基)苯甲氧基]-苯甲氧基}酞菁锌(II); 合成; 表征; Fréchet 树枝

Synthesis and Characterization of a Novel Fréchet Dendritic Phthalocyanine Zinc(II): Tetra-{3,5-di-[3,5-di-(4-carboxylic benzyloxy)benzyloxy]benzyloxy} Phthalocyanine Zinc(II)

He, Dandan^a Zhang, Hong^{a,c} Peng, Yiru^{*,a} Ma, Dongdong^a Wang, Yuhua^b
Yang, Hongqin^b Chen, Wanlin^a Zhang, Tiantian^a

^(a) College of Chemistry and Materials Science, Fujian Provincial Key Laboratory of Polymer Materials, Fujian Normal University, Fuzhou 350007)

^(b) Key Lab of Optoelectronic Science and Technology for Medicine of Ministry of Education, Fujian Normal University, Fuzhou 350007)

^(c) College of Chemistry and Chemical Engineering, Xiamen University, Xiamen 361005)

Abstract A novel Fréchet structural dendritic substituted photosensitizer, tetra-{3,5-di-[3,5-di-(4-carboxylic benzyloxy)benzyloxy]benzyloxy} phthalocyanine zinc(II) (6), was synthesized by the following steps. Firstly, 3,5-di-(4-cyanobenzyloxy)benzyl alcohol (1) was obtained by reaction of 3,5-di-hydroxybenzyl alcohol with *p*-cyanobenzylobromide. Then, 3,5-di-(4-cyanobenzyloxy)benzyl bromide (2) was synthesized by the reaction of 1 with carbon tetrabromide in the presence of triphenylphosphine and tetrahydrofuran. Following, 2 reacted with 3,5-di-hydroxybenzyl alcohol to afford 3,5-di-[3,5-di-(4-

* E-mail: yirupeng@fjnu.edu.cn

Received April 27, 2012; revised June 2, 2012; published online June 6, 2012.

Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Nos. 60978071, 20604007), the Natural Science Foundation of Fujian Province (Nos. 2011J01029, 2010J01322), and the Scientific Research Fundation of Ministry of Health of China (No. WKJ2008-2-61).

国家自然科学基金(Nos. 60978071, 20604007)、福建省自然科学基金(Nos. 2011J01029, 2010J01322)和卫生部科学研究基金(No. WKJ2008-2-61)资助项目.

cyanobenzyloxy]benzyloxy] benzyl alcohol (**3**). The fragment 4-{3,5-di-[3,5-di-(4-cyanobenzyloxy)benzyloxy]} phthalonitrile (**4**) was obtained by reaction of **3** with 4-nitrophthalonitrile. Tetra-{3,5-di-[3,5-di-(4-cyanobenzyloxy)benzyloxy]benzyloxy} phthalocyanine zinc(II) (**5**) was obtained by condensation of **4** with acetate zinc and 1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-ene (DBU) in *n*-pentanol. The tetra-{3,5-di-[3,5-di-(4-carboxylic benzyloxy)benzyloxy]benzyloxy} phthalocyanine zinc(II) (**6**) was obtained by hydrolyzed **5** in NaOH. The structures of above compounds were characterized by a combination of methods including elemental analysis, ¹H NMR, IR, ESI-MS and MALDI-TOF-MS. The photophysical properties of **5** and **6** were studied by UV/Vis, steady state and transient fluorescence spectrometry. The compound **6** is a kind of good performance of dendritic photosensitizer.

Keywords tetra-{3,5-di-[3,5-di-(4-carboxylicbenzyloxy)benzyloxy]benzyloxy} phthalocyanine zinc(II); synthesis; characterization; Fréchet dendritic

光动力疗法(Photodynamic therapy, PDT)是一种治疗肿瘤和非肿瘤类疾病的有效新方法^[1-3],它是在特定波长激光照射下,光敏剂与氧分子产生具有光毒性活性氧(或单线态氧)分子杀死肿瘤细胞的方法^[4].其中,光敏剂是光动力治疗的关键^[5].作为第二代光敏剂的酞菁类配合物因具有近红外区最大吸收波长,组织穿透深度较强,皮肤暗毒性较低,荧光量子产率和单线态氧量子产率较高等优点引起化学家和药物学家极大的兴趣^[6].但是,酞菁类大环共轭结构往往导致分子间聚集行为,聚集体的形成,导致酞菁配合物单线态和三线态氧量子产率和荧光寿命降低,从而降低其光动力活性^[7].研究表明,赋予酞菁水溶性将有利于其通过血清蛋白,有选择地运输和富集于新生组织^[8].因此合成具有水溶性且不易聚集的酞菁配合物是研究的热点之一.

树枝型大分子是近几十年发展起来的一类具有特殊结构的新型化合物,它由核心、支化单元和外围官能团三部分构成^[9,10].随着树枝代数的增加,支化单元和外围官能团数目呈指数增长.支化单元和外围官能团可以屏蔽核心的功能基团,起到位点分离的作用^[11].若在酞菁周边或轴向位置引入树枝型大分子,其庞大的树枝结构将在一定程度上阻止聚集体的形成.在酞菁周边引入树枝分子的研究,国内外已有文献报道^[12-16].研究结果表明随着树枝代数的增加,其庞大的空间位阻在一定程度上抑制酞菁聚集体的形成,提高酞菁荧光量子产率和荧光寿命,从而提高光敏活性^[17].为了提高酞菁类配合物的水溶性,酞菁周边引入如磺酸基^[18,19]、羧基^[20,21]、膦酰基^[22]等亲水基团文献已见报道.但是,以羧基为端基的具有 Fréchet 树枝结构的取代酞菁锌国内外尚未见报道.本文报道了经多步反应(Scheme 1)合成的一类新型 Fréchet 结构酞菁锌配合物:四-{3,5-二-[3,5-二-(4-羧基苯甲氧基)苯甲氧基]-苯甲氧基}酞菁锌(II)(**6**)的合成和表征,并通过 UV/Vis, 稳态和瞬态荧光光谱法研究其光物理性质.

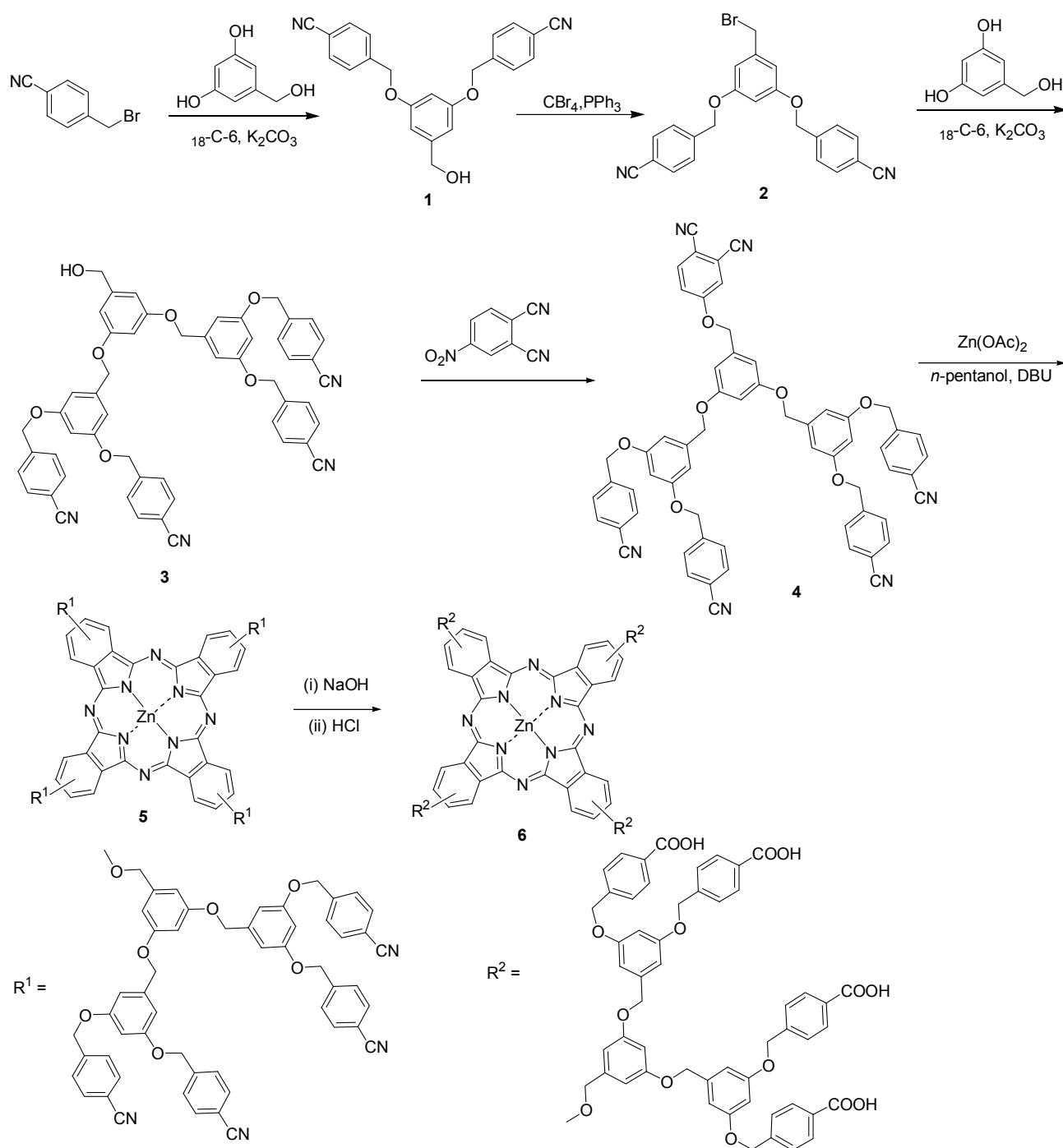
1 结果与讨论

1.1 合成条件优化

目标化合物 **6** 经过 6 步反应制得,首先通过收敛法合成了氰基端基的 Fréchet 结构苄醇树枝分子 **1** 和 **3**:即以对氰基苄溴为单体,与 3,5-二羟基苯甲醇和无水碳酸钾在丙酮中反应合成第 1 代 Fréchet 结构苄醇树枝分子 3,5-二-(4-氰基苯甲氧基)苯甲醇(**1**),**1** 与四溴化碳在三苯基膦催化下反应合成 3,5-二-(4-氰基苯甲氧基)苄溴(**2**),**2** 与 3,5-二羟基苯甲醇反应合成第 2 代 Fréchet 结构苄醇树枝分子 3,5-二-(3,5-二-(4-氰基苯甲氧基)苯甲氧基)苯甲醇(**3**),**3** 经甲醇/二氯甲烷和正己烷/二氯甲烷混合溶剂重结晶纯化.接着 **3** 与 4-硝基邻苯二甲腈反应合成酞菁“前驱物”四-{3,5-二-(4-氰基苯甲氧基)}苯甲氧基邻苯二甲腈(**4**).最后,以 1,8-二氮杂双环[5.4.0]十一碳-7-烯(DBU)为催化剂,醋酸锌为模板剂,**4** 经缩聚反应合成以氰基为端基 Fréchet 结构树枝配体取代酞菁 **5** 粗产品,粗产品经硅胶柱层析分离提纯.最后,**5** 在 1 mol/L NaOH 中水解,粗产物经重复碱溶和酸析提纯,合成相应羧基端基的 Fréchet 结构取代酞菁锌配合物 **6**.上述所有化合物的结构经元素分析,IR, ¹H NMR, ESI-MS 和 MALDI-TOF-MS 表征确定.**5** 在 CHCl₃, CH₂Cl₂, 丙酮, *N,N*-二甲基甲酰胺(DMF), 二甲基亚砜(DMSO)等有机溶剂中有很好的溶解性,而 **6** 在 DMF, DMSO 和水溶液中具有很好的溶解性.

1.2 **5** 和 **6** 的紫外和荧光光谱测定

配制 ZnPc, **5** 和 **6** 的储备液(浓度为 1×10^{-4} mol/L⁻¹). 25 °C 下 200~800 nm 分别扫描 ZnPc, **5** 和 **6** 的紫外-可见吸收光谱.以 610 nm 激发,分别测定 ZnPc, **5** 和 **6** 在 600~800 nm 的稳态荧光光谱;以脉冲氙灯 405 nm 为激发波长,测定 **5** 和 **6** 的荧光衰减曲线,通过指数方程 $\text{Fit} = A + B_1 e^{-t/\tau_1} + B_2 e^{-t/\tau_2}$ 拟合得到荧光寿命.



Scheme 1

以 DMSO 为溶剂, 无取代酞菁锌(ZnPc)为基准 ($\Phi_F=0.32$)配合物的荧光量子产率 Φ_x 的计算依据公式 (1):

$$\Phi_x = \Phi_{\text{ZnPc}} \times \frac{F_x}{F_{\text{ZnPc}}} \times \frac{A_{\text{ZnPc}}}{A_x} \quad (1)$$

式中: A_{ZnPc} 为 ZnPc 激发波长处的吸光度; F_{ZnPc} 为 ZnPc 的荧光光谱的积分面积; A_x 为 5 和 6 在激发波长处的吸光度; F_x 为 5 和 6 目标酞菁荧光光谱的积分面积。

1.2.1 紫外可见吸收光谱

图 1 为 5 在 DMSO 溶液中的 UV/Vis 光谱. 297 nm 左右为芳基苯醚树枝配体的吸收峰; 酞菁的 B 带和 Q 带吸收峰分别位于 350 和 686 nm. 与无取代基酞菁锌 ($\lambda_{\text{max}}=670$ nm)相比, 5 的 Q 带吸收峰均红移, 这可能是由于芳基苯醚树枝中与亚甲基相连的氧的 P 电子与酞菁环形成共轭结构, 导致酞菁环电子云密度降低的缘故. 5 在 DMSO 中主要以单体形式存在, 当酞菁浓度从 $1 \times$

10^{-6} mol/L 变化到 1×10^{-4} mol/L 范围内, **5** 的吸收峰位置和形状基本没有变化, 表明在锌酞菁的周边引入树枝配体, 可以有效减少聚集体的形成。

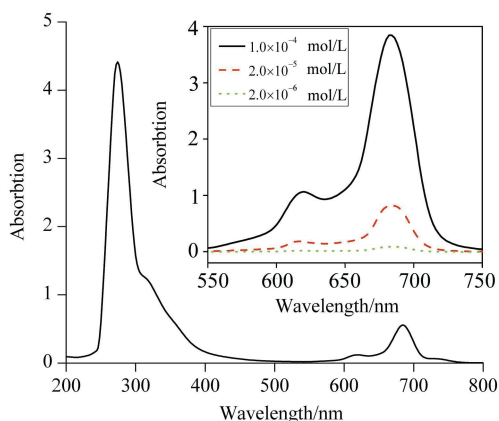


图 1 **5** 在 DMSO 中的 UV/Vis 光谱图

Figure 1 UV/Vis spectra of **5** in DMSO

Inset showed the UV/Vis of different concentrations of **5**

图 2 为 **6** 在水溶液和十六烷基三甲基溴化铵 (CTAB) 溶液中的 UV/Vis 光谱。**6** 在 627 nm 左右有一个宽的最大吸收峰, 表明其可能在水溶液中主要以二聚体的形式存在^[26]。这可能是由于 **6** 通过端基羧基形成分子间氢键来形成聚集体。加入 CTAB 后, 二聚体吸收峰明显减弱, 单体吸收峰明显增强, 这可能是由于加入相反电荷的 CTAB 后, CTAB 的阳离子与 **6** 带负电荷的羧基通过静电作用相结合, 破坏二聚体中的氢键而导致聚集体解聚^[27,28], **6** 在 CTAB 溶液中主要以单体形式存在。

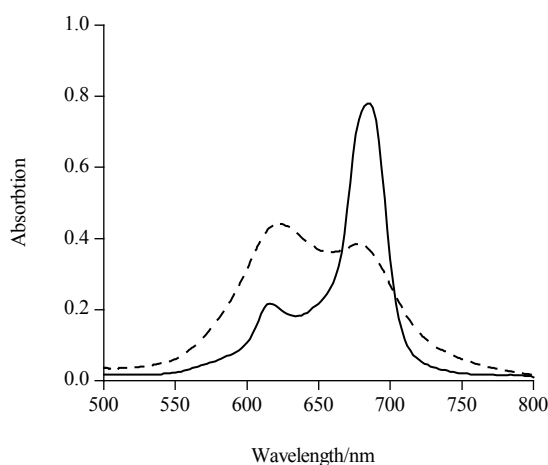


图 2 **6** 在水溶液中(- -)和 CTAB 溶液中(—)的 UV/Vis 光谱

Figure 2 UV/Vis spectra of **6** in water (- -) and **6** in CTAB (—)
6 in water: $C_6 = 2 \times 10^{-5}$ mol/L; **6** in CTAB: $C_{CTAB} = 1.4 \times 10^{-3}$ mol/L

1.2.2 稳态荧光光谱和瞬态荧光光谱

图 3 为 **5** 在 DMSO 溶剂中的荧光光谱及其相应的荧光衰减曲线图。在 610 nm 波长下激发, 如图 3a 所示,

5 的荧光最大发射光谱位于 704 nm 左右, 具有明显的 stoke 位移。图 3b 为 **5** 的荧光衰减曲线, 根据计算机 FIT 的拟合方程 $\text{Fit} = A + B_1 e^{-t/\tau_1} + B_2 e^{-t/\tau_2}$ 拟合得 **5** 的荧光寿命为 3.62 ns。

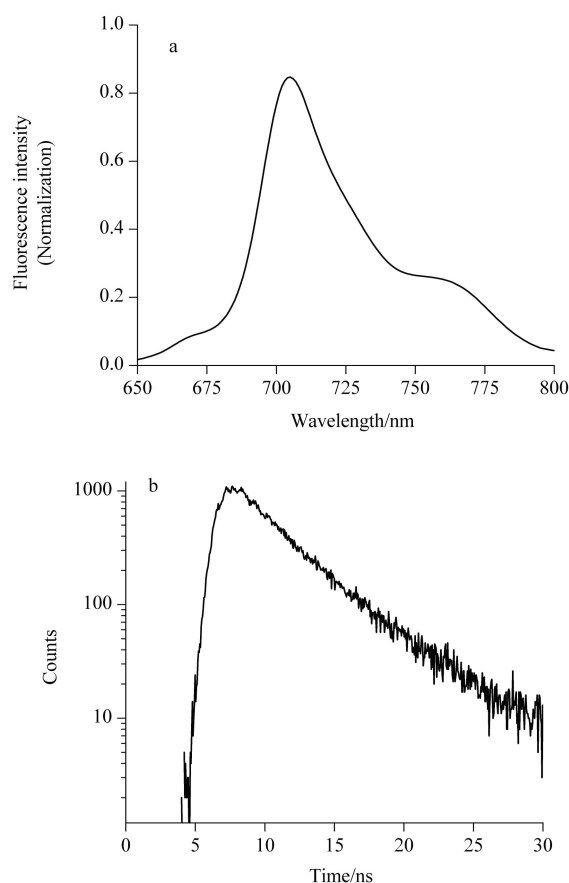


图 3 **5** 在 DMSO 中的荧光光谱(a)和荧光衰减曲线(b)

Figure 3 Fluorescence spectra (a) and fluorescence decay curves (b) of **5** in DMSO

$C_5: 2 \times 10^{-5}$ mol/L

图 4 为 **6** 在水溶液中的荧光光谱及荧光衰减曲线。在 610 nm 波长下激发, **6** 在水溶液中的荧光最大发射峰位于 709 nm。图 4b 为 **6** 的荧光衰减曲线, 根据计算机 FIT 的拟合方程 $\text{Fit} = A + B_1 e^{-t/\tau_1} + B_2 e^{-t/\tau_2}$ 拟合得 **6** 在水溶液中的荧光寿命为 2.93 ns。

相对于 ZnPc ($\Phi_F = 0.32$), **5** 和 **6** 在 DMSO 溶剂中荧光量子产率分别为 0.44 和 0.71, **6** 在水溶液中的荧光量子产率为 0.02, 如表 1 所示。**6** 在 DMSO 溶剂和水溶液中荧光量子产率明显发生变化, 这可能是由于 **6** 在 DMSO 中主要以单体形式存在, 而在水溶液中由于分子间氢键的作用, 易于形成二聚体, 降低了其荧光强度, 导致荧光量子产率的不同。

2 结论

合成了以氰基和羧基为端基的新型具有 Fréchet 结

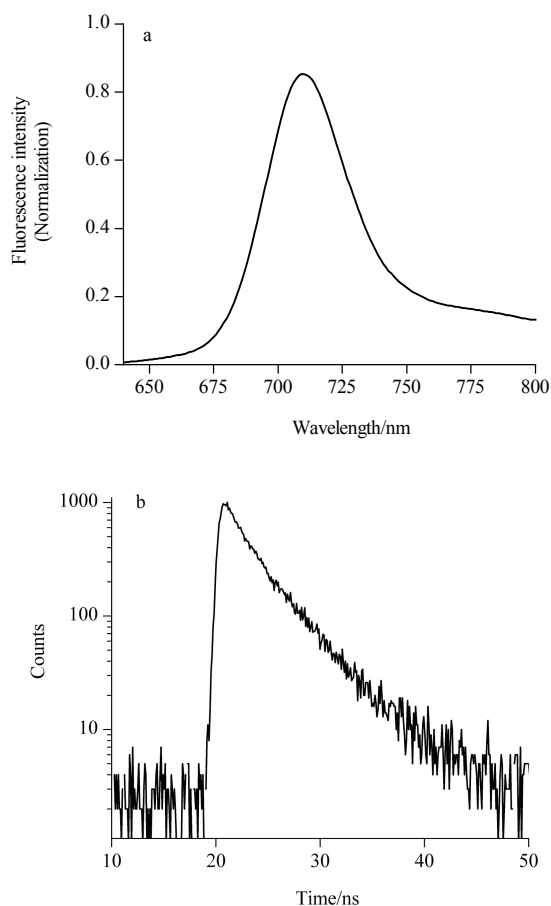


图4 6在水溶液中的荧光光谱(a)和荧光衰减曲线(b)

Figure 4 Fluorescence spectra (a) and fluorescence decay curves (b) of **6** in water

$C_c: 2 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$

表1 5和6酞菁锌的光物理性质

Table 1 Photophysical properties of **5** and **6** phthalocyanine

Complex	$\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$		$\log \epsilon_{\text{max}}$	Φ_{F}^a	τ_s/ns
	Absorption	Emission			
ZnPc (DMSO)	672	681	5.43	0.32	4.73
5 (DMSO)	686	703	6.27	0.44	3.62
6 (DMSO)	684	709	6.99	0.71	4.39
6 (Water)	620	709	4.35	0.02	2.93

^a以 ZnPc ($\Phi_{\text{F}}=0.32$)为标准.

构树枝配体取代酞菁锌(II)配合物: 四-[3,5-二-(4-羧基苯甲氧基)苯甲氧基]-苯甲氧基}酞菁锌(**5**)和四-[3,5-二-(4-羧基苯甲氧基)苯甲氧基]-苯甲氧基}酞菁锌(**6**), 通过元素分析, IR, ^1H NMR, ESI-MS 和 MALDI-TOF-MS 对所合成化合物结构进行了表征. **5** 在 DMSO 溶液中主要以单体的形式存在; **6** 在水溶液中主要以二聚体形式存在, 加入阳离子表面活性剂 CTAB 后, **6** 主要以单体的形式存在. 稳态和瞬态荧光光谱法研究 **5** 和 **6** 的荧光强度, 荧光量子产率及荧光寿命, **5** 在 DMSO 溶液中荧光最大发射峰位于 704 nm 左右, 荧光

量子产率为 0.44, 荧光寿命 3.62 ns; **6** 在水溶液中荧光最大发射峰位于 709 nm, 荧光量子产率为 0.02, 荧光寿命 2.93 ns. 新型具有 Fréchet 结构酞菁锌配合物 **6** 是一类性能较好的光敏剂.

3 实验部分

3.1 仪器与试剂

Cary 50 型紫外可见吸收光谱仪(美国 Varian 公司); UN ITY 400 型核磁共振仪(美国 Varian 公司); PE-983G 型傅立叶红外光谱仪(英国 Perkin-Elmer 公司); LCQ Deca XP Max 型质谱仪(美国 Finnigan 公司); REFLEX III 型 MALDI-TOF 质谱仪(德国 Bruker 公司); FL900/FS920 型稳态和瞬态荧光光谱仪(英国 Edinburgh 分析仪器公司); Vario EL III 型元素分析仪(德国 Element 公司).

18-冠醚-6(安耐吉, AR); DBU (Aldrich, AR); 3,5-二羟基苯甲醇(上海嘉辰化工有限公司, AR); 对氰基苄溴、无水碳酸钾、四溴化碳、三苯基膦(天津市福晨化学试剂公司, AR). 药品均经过干燥处理.

3.2 实验方法

3.2.1 化合物 2 的合成

3,5-二-(4-氰基苯甲氧基)苯甲醇(**1**)的合成参见文献[23].

氮气保护下, 将 3,5-二-(4-氰基苯甲氧基)苯甲醇(**1**) (5 g, 13.5 mmol), 四溴化碳(5 g, 15.0 mmol), 三苯基膦(3.7 g, 15.0 mmol)和四氢呋喃(10 mL)加入干燥三颈瓶(100 mL)中, 搅拌反应 20 min 后, 先后补加四溴化碳(1 g)和三苯基膦(1 g), 继续反应 1 h 至出现白色沉淀. 反应物用三氯甲烷(100 mL)溶解, 加蒸馏水(100 mL)萃取洗涤, 水层用三氯甲烷萃取(10 mL \times 3), 合并有机相, 无水硫酸镁干燥, 抽滤, 用 V (正己烷): V (二氯甲烷)=3:2 的混合溶剂重结晶, 得到白色粉末状固体 **2** (5.2 g, 产率 82.5%). ^1H NMR (CDCl_3 , 400 MHz) δ : 7.66 (d, $J=8$ Hz, 4H), 7.51 (d, $J=8$ Hz, 4H), 6.61 (s, 2H), 6.47 (s, 1H), 5.00 (s, 4H), 4.63 (s, 2H); IR (KBr) ν : 3400, 2930, 2830, 2230, 1600, 1443, 1416, 1318, 1295, 1214, 1150, 1073, 1020, 822 cm^{-1} ; ESI-MS m/z : 457 ($[\text{M}+\text{Na}]^+$). Anal. calcd for $\text{C}_{23}\text{H}_{17}\text{N}_2\text{O}_2\text{Br}$: C 63.58, H 3.79, N 6.56; found C 63.74, H 3.93, N 6.47.

3.2.2 化合物 3 的合成

氮气保护下, 将 **2** (5 g, 11.1 mmol), 3,5-二羟基苯甲醇(0.74 g, 5.0 mmol), 18-C-6 冠醚(0.29 g, 1.07 mmol), 无水碳酸钾(12.1 g, 87.0 mmol)和丙酮(50 mL)加入干燥三颈瓶(100 mL)中, 55 $^\circ\text{C}$ 搅拌回流 48 h. 反应完成后, 冷却至室温, 抽滤, 滤饼用三氯甲烷(100 mL)溶解, 加蒸

馏水(100 mL)萃取洗涤,水层用三氯甲烷萃取(10 mL×3),合并有机相,无水硫酸镁干燥。粗产物先用 $V(\text{甲醇}):V(\text{二氯甲烷})=2:1$ 的混合溶剂重结晶,然后再用 $V(\text{正己烷}):V(\text{二氯甲烷})=3:2$ 的混合溶剂重结晶,得到白色片状固体 **3** (3.25 g, 产率 75%)。 $^1\text{H NMR}$ (DMSO- d_6 , 400 MHz) δ : 7.84 (d, 8H), 7.62 (s, 8H), 6.73 (s, 4H), 6.65 (s, 2H), 6.58 (s, 2H), 6.49 (s, 2H), 5.21 (s, 8H), 5.01 (s, 4H), 4.44 (s, 2H); IR (KBr) ν : 3400, 2930, 2230, 1500, 1450, 1415, 1318, 1298, 1214, 1160, 1050, 822 cm^{-1} ; ESI-MS m/z : 867 ($[\text{M}+\text{Na}]^+$). Anal. calcd for $\text{C}_{53}\text{H}_{40}\text{N}_4\text{O}_7$: C 75.58, H 4.51, N 6.62; found C 75.36, H 4.74, N 6.64.

3.2.3 化合物 **4** 的合成

氮气保护下,将 **3** (2 g, 2 mmol), 4-硝基邻苯二甲腈 (0.34 g, 2.02 mmol), 无水碳酸钾(0.621 g, 4.5 mmol)和 DMF (10 mL)加入干燥三颈瓶(100 mL)中, 80 °C 搅拌反应 12 h。反应结束后,冷却,抽滤,滤液倾倒入冰水(10 mL)中,析出沉淀,抽滤,干燥,用热甲醇洗涤(10 mL×3),得到淡黄色固体 **4** (1.19 g, 产率 60%)。 $^1\text{H NMR}$ (DMSO- d_6 , 400 MHz) δ : 8.03 (d, $J=12$ Hz, 1H), 7.84 (d, $J=8$ Hz, 9H), 7.60 (d, $J=8$ Hz, 8H), 7.48 (d, $J=12$ Hz, 1H), 6.71 (s, 4H), 6.69 (s, 3H), 6.65 (s, 1H), 5.20 (s, 10H), 5.02 (s, 4H); IR (KBr) ν : 3300, 2932, 2230, 1599, 1450, 1430, 1318, 1295, 1250, 1160, 1060, 1020, 822 cm^{-1} ; ESI-MS m/z : 994 ($[\text{M}+\text{Na}]^+$). Anal. calcd for $\text{C}_{61}\text{H}_{42}\text{N}_6\text{O}_7$: C 75.28, H 4.23, N 8.66; found C 75.36, H 4.33, N 8.65.

3.2.4 化合物 **5** 的合成

氮气保护下,将 **4** (0.39 g, 0.4 mmol), 醋酸锌(0.02 g, 0.1 mmol)和正戊醇(10 mL)加入干燥三颈瓶(100 mL)中, 130 °C 搅拌反应 30 min, 待混合物溶解后,滴加 DBU (1 mL), 150 °C 搅拌回流反应 24 h。反应结束后,冷却至室温,抽滤,收集沉淀,真空干燥,经3次柱层析[硅胶,洗脱剂: $V(\text{甲醇}):V(\text{三氯甲烷})=1:9$,展开剂:三氯甲烷]提纯,得到深绿色固体 **5** (0.24 g, 产率 80%)。 $^1\text{H NMR}$ (DMSO- d_6 , 400 MHz) δ : 7.81 (d, $J=8$ Hz, 32H), 7.57 (d, $J=8$ Hz, 32H), 7.38 (s, 4H), 7.29 (s, 4H), 7.20 (d, 4H), 6.69 (s, 16H), 6.61 (s, 12H), 6.57 (s, 8H), 5.17 (s, 40H), 4.99 (s, 16H); IR (KBr) ν : 3300, 2920, 2800, 2230, 1600, 1450, 1430, 1251, 1153, 1067, 1060, 822, 580 cm^{-1} ; MALDI-TOF-MS m/z : 3968 ($[\text{M}+\text{H}_3\text{O}]^+$). Anal. calcd for $\text{C}_{244}\text{H}_{168}\text{N}_{24}\text{O}_{28}\text{Zn}$: C 74.11, H 4.18, N 8.48; found C 74.15, H 4.25, N 8.51.

3.2.5 化合物 **6** 的合成

将 **5** (0.5 g, 0.2 mmol), 1 mol/L NaOH (100 mL)加入

三颈瓶(250 mL)中, 100 °C 搅拌回流 7 h。反应结束后,冷却,抽滤,往滤液中加入 1 mol/L 盐酸(100 mL),析出深绿色固体,过滤,滤饼重新溶解于 1 mol/L NaOH (100 mL)中,再次加入 1 mol/L 盐酸(100 mL),析出深绿色固体,过滤,得到深绿色固体 **6** (0.55 g, 产率 82%)。 $^1\text{H NMR}$ (DMSO- d_6 , 400 MHz) δ : 7.95 (d, $J=8$ Hz, 32H), 7.79 (s, 4H), 7.54 (d, $J=8$ Hz, 32H), 7.31 (s, 4H), 7.12 (s, 4H), 6.73 (s, 16H), 6.72 (s, 16H), 6.66 (s, 8H), 5.18 (s, 32H), 5.12 (s, 8H), 5.02 (s, 16H); IR (KBr) ν : 3300, 3040, 2930, 1700, 1600, 1450, 1400, 1250, 1160, 1053, 1020, 822, 580 cm^{-1} ; MALDI-TOF-MS m/z : 4253 ($[\text{M}]^+$). Anal. calcd for $\text{C}_{244}\text{H}_{184}\text{N}_8\text{O}_{44}\text{Zn}$: C 68.66, H 4.24, N 2.58; found C 68.84, H 4.33, N 2.63.

辅助材料(Supporting Information) 化合物 **5** 和 **6** 的氢谱、质谱图,化合物 **6** 在 DMSO 溶剂中的稳态荧光光谱和瞬态荧光光谱图,以及化合物 **5** 和 **6** 在不同溶剂中的溶解性情况! 这些材料可以免费从本刊网站(<http://sioc-journal.cn/>)上下载。

References

- [1] Wainwright, M. *Chem. Soc. Rev.* **1996**, 25, 351.
- [2] Yslas, E.; Rivarola, V.-N.; Durantini, E. *Bioorg. Med. Chem.* **2005**, 13(1), 39.
- [3] Medina, W.-S.-G.; Santos, N.-A.-G.; Curti, C.; Tedesco, A.-C.; Santos, A.-C. *Chem. Biol. Interact.* **2009**, 179, 402.
- [4] Jonathan, P.-C.; Bryan, Q.-S.; Imra, R.; Conoe, L.-E.; Kimberley, S.-S.; Sarika, V.; Brian W.-P.; Tayyaba, H. *Chem. Rev.* **2010**, 110(5), 2796.
- [5] Gomer, C.-J. *Photochem. Photobiol.* **1991**, 54(6), 1093.
- [6] Yanik, H.; Aydın, D.; Durmuş, M.; Ahsen, V. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **2009**, 206(1), 18.
- [7] Zhao, P.; Niu, L.-H.; Zhong, C.; D, S.-D.; Zhang, F.-S. *Chin. Sci. Bull.* **2008**, 53(20), 3159.
- [8] Sakamoto, K.; Kato, T.; Ohno-Okumura, E.; Watanabe, M.; Cook, M.-J. *Dyes Pigm.* **2005**, 64(1), 64.
- [9] Chen, J.-P.; You, C.-J.; Yang, G.-Q.; Li, Y. *Prog. Chem.* **2005**, 17, 722 (in Chinese). (陈金平, 游长江, 杨国强, 李娜, 化学进展, **2005**, 17, 722.)
- [10] Liu, S.-H.; Gao, F.; Cao, Y.-M.; Hou, Y.; Li, H.-R.; Zhang, S.-T. *Prog. Chem.* **2010**, 22(10), 2034 (in Chinese). (刘世洪, 高放, 高懿萌, 侯莹, 李红茹, 张胜涛, 化学进展, **2010**, 22(10), 2034.)
- [11] Li, Y.; Jang, W.-D.; Nishiyama, N.; Kishimura, A.; Kawauchi, S.; Morimoto, Y.; Miake, S.; Yamashita, T.; Kikuchi, M.; Aida, T.; Kataoka, K. *J. Mater. Chem.* **2007**, 19(23), 5558.
- [12] Kasuga, K.; Matsuura, N.; Inoue, K.; Handa, M.; Sugimori, T.; Isa, K.; Nakataet, M. *Chem. Lett.* **2002**, 31(3), 352.
- [13] Zhang, G.-D.; Harada, A.; Nishiyama, N.; Jiang, D.-L.; Koyama, H.; Aida, T.; Kataoka, K. *J. Controlled Release* **2003**, 93(2), 144.
- [14] Dahan, A.; Portnoy, M. *Macromolecules* **2003**, 36(4), 1034.
- [15] Jang, W.-D.; Nakagishi, Y.; Kawauchi, S.; Kawauchi, S.; Morimoto, Y.; Kikuchi, M.; Kataoka, K. *J. Controlled Release* **2006**, 113(1), 74.

- [16] Nishida, M.; Momotake, A.; Shinohara, Y.; Nishimura, Y.; Arai, T. *J. Porphyrins Phthalocyanines* **2007**, *11*(6), 448.
- [17] Leclarie, J.; Dagiral, R.; Pla-Quintana, A.; Caminade, A.-M.; Majoral, J.-P. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2007**, *18*, 2890.
- [18] Yang, Y.-C.; Ward, J.-R.; Seiders, R.-P. *Inorg. Chem.* **1985**, *24*(12), 1766.
- [19] Ogawa, K.; Kinoshita, S.; Yonehara, H.; Nakahara, H.; Fukuda, K. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1989**, *8*, 477.
- [20] Kliesch, H.; Weitemeyer, A.; Muller, S.; Wöhrle, D. *Eur. J. Org. Chem.* **1995**, *1995*(7), 1269.
- [21] Sharman, W.-M.; Kudrevich, S.-V.; van Lier, J.-E. *Tetrahedron Lett.* **1996**, *37*(33), 5831.
- [22] Filippis, M.-P.-D.; Dei, D.; Fantetti, L.; Roncucci, G. *Tetrahedron Lett.* **2000**, *41*, 9143.
- [23] Que, S.-L.; Peng, Y.-R.; Zhang, H.; Chen, L.-L.; Huang, L.-S.; Liu, J.-S.; Chen, K.-Z.; Wu, S.-Y. *Acta Chim. Sinica* **2011**, *69*, 734 (in Chinese).
- (阙寿林, 彭亦如, 张宏, 陈丽丽, 黄丽珊, 刘建生, 陈奎治, 吴松一, 化学学报, **2011**, *69*, 734.)
- [24] Xu, M.-H.; Lv, W.-Y.; Liu, F.; Chen, W.-X. *J. Zhejiang Sci-Tech Univ.* **2008**, *25*, 239 (in Chinese).
- (徐敏虹, 吕汪洋, 刘凡, 陈文兴, 浙江理工大学学报, **2008**, *25*, 239.)
- [25] Liu, W.; Ye, T.; Guo, R. *Acta Phys. Chim. Sin.* **2005**, *21*(7), 764 (in Chinese).
- (刘巍, 叶涛, 郭荣, 物理化学学报, **2005**, *21*(7), 764.)
- [26] Kimura, M.; Nakada, K.; Yamaguchi, Y.; Hanabusaa, K.; Shiraia, H.; Kobayashi, N. *Chem. Commun.* **1997**, *13*, 1216.
- [27] Ralston, A.-W.; Hoerr, C.-W.; Hoffman, E.-J. *J. Am. Chem. Soc.* **1942**, *64*(1), 100.
- [28] Li, X.-Y.; He, X.; Ng, A.-C.-H.; Wu, C.; Ng, D.-K.-P. *Macromolecules* **2000**, *33*, 2119.

(Qin, X.)