



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 114539552 B

(45) 授权公告日 2023.05.02

(21) 申请号 202210332983.3

(56) 对比文件

(22) 申请日 2022.03.31

W0 9962551 A1,1999.12.09

(65) 同一申请的已公布的文献号

审查员 李金洪

申请公布号 CN 114539552 A

(43) 申请公布日 2022.05.27

(73) 专利权人 西安交通大学

地址 710049 陕西省西安市咸宁西路28号

(72) 发明人 张明明 张亚飞 张泽远

(74) 专利代理机构 西安通大专利代理有限责任

公司 61200

专利代理师 安彦彦

(51) Int.Cl.

C08G 83/00 (2006.01)

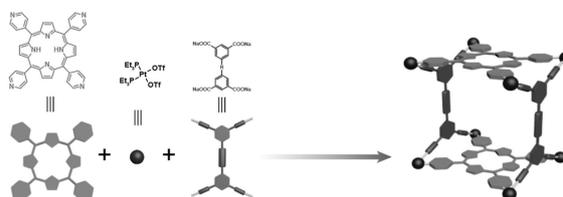
权利要求书3页 说明书9页 附图7页

(54) 发明名称

一种铂基卟啉金属笼及其制备方法

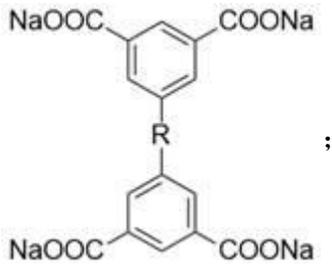
(57) 摘要

本发明公开了一种铂基卟啉金属笼及其制备方法。该配合物通过刚性的金属配位作用,将卟啉与羧酸钠配体按顺序连接,拉开了卟啉分子之间的距离,有效地解决了卟啉分子 $\pi - \pi$ 堆积时激发态能量淬灭的问题。对卟啉的荧光性质进行了优化。对卟啉基团的荧光性能进行优化。超分子金属笼结构具有一定刚性的空腔结构,配位组分之间的距离和夹角保持一定程度上的确定性,且配位得到的超分子金属笼可以通过调控其组装组分优化其溶解性。将花二酰亚胺等物质引入到金属笼状配合物当中,通过荧光共振能量转移将其吸收的450nm-500nm波段的光能传递给卟啉分子,有效地补充了卟啉分子的吸收范围。



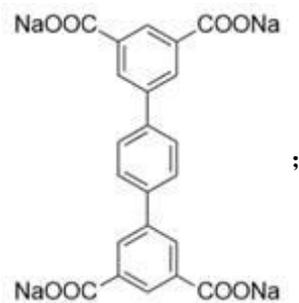
1. 一种铂基卟啉金属笼的制备方法,其特征在于,由四齿羧酸钠配体、有机铂金属离子、四吡啉基卟啉配体自组装获得;

所述四齿羧酸钠配体的结构通式为:

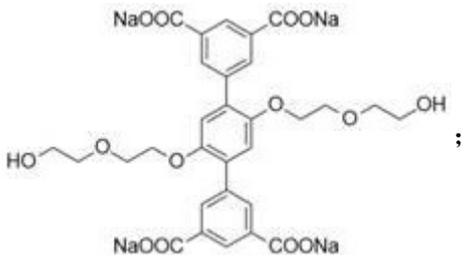


所述四齿羧酸钠配体为1,4-二(5-间苯二甲酸钠基)苯、由二甘醇修饰的1,4-二(5-间苯二甲酸钠基)苯、聚乙二醇单甲醚-400修饰的1,4-二(5-间苯二甲酸钠基)苯、聚乙二醇单甲醚-2000修饰的1,4-二(5-间苯二甲酸钠基)苯、N,N'-二(5-间苯二甲酸钠基)萘二酰亚胺或N,N'-二(5-间苯二甲酸钠基)花二酰亚胺中的一种;

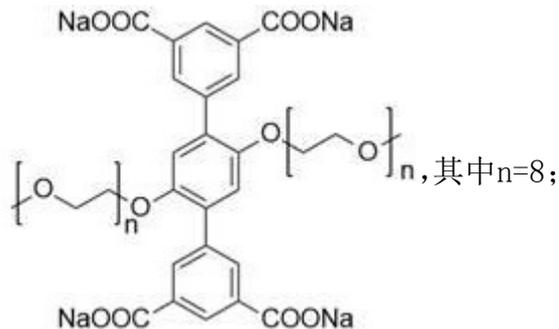
所述1,4-二(5-间苯二甲酸钠基)苯为:



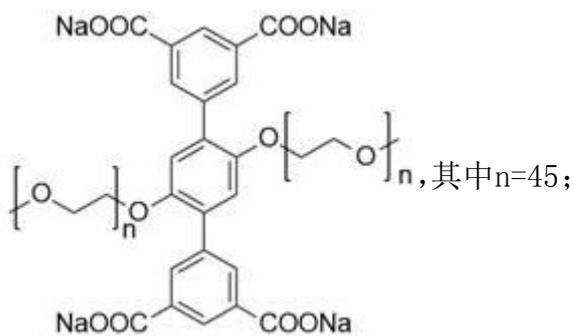
所述由二甘醇修饰的1,4-二(5-间苯二甲酸钠基)苯为:



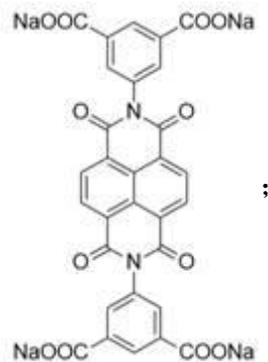
所述聚乙二醇单甲醚-400修饰的1,4-二(5-间苯二甲酸钠基)苯为:



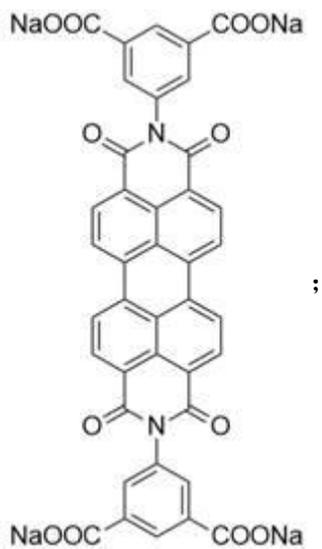
所述聚乙二醇单甲醚-2000修饰的1,4-二(5-间苯二甲酸钠基)苯为:



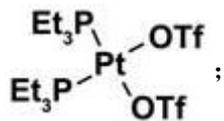
所述N,N'-二(5-间苯二甲酸钠基)萘二酰亚胺为:



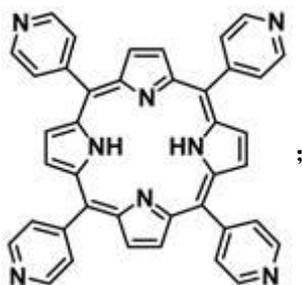
所述N,N'-二(5-间苯二甲酸钠基)花二酰亚胺为:



所述有机铂金属离子的结构式为:



所述四吡啶基卟啉配体的结构式为:



步骤1,将四齿羧酸钠有机配体、有机铂金属离子、四吡啶基卟啉配体混合后,在50~55℃条件下搅拌,获得产物溶液;具体的:

步骤1中,四齿羧酸钠有机配体、有机铂金属离子、四吡啶基卟啉配体的混合摩尔比为1:4:1;

步骤1中,将有机铂金属离子、四吡啶基卟啉配以4:1的摩尔比混合后,加入4倍体积的丙酮在50~55℃下搅拌4h,得到混合溶液;

将1摩尔当量的四齿羧酸钠有机配体溶解在1体积的水中,将四齿羧酸钠有机配体溶液加入在混合溶液中,在50~55℃下搅拌6~8h,得到产物溶液;

步骤2,将产物溶液脱溶,重新溶解,过滤、重结晶、离心后获得铂基卟啉金属笼。

2. 根据权利要求1所述的一种铂基卟啉金属笼的制备方法,其特征在于,所述四吡啶基卟啉配体为5,10,15,20-四(4-吡啶基)卟啉,所述有机铂金属离子为顺二(三乙基磷)二(三氟甲基磺酸)合铂(II)。

3. 根据权利要求1所述的一种铂基卟啉金属笼的制备方法,其特征在于,搅拌时间6~8h。

4. 根据权利要求1所述的一种铂基卟啉金属笼的制备方法,其特征在于,步骤1中,将四齿羧酸钠有机配体、有机铂金属离子、四吡啶基卟啉配体混合后加入水和丙酮作为溶剂。

5. 根据权利要求1所述的一种铂基卟啉金属笼的制备方法,其特征在于,步骤2中,通过乙腈进行溶解并过滤;通过乙醚进行重结晶。

6. 一种通过权利要求1-5任意一项所述制备方法制得的铂基卟啉金属笼。

一种铂基卟啉金属笼及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明属于超分子化学技术领域,具体涉及一种铂基卟啉金属笼及其制备方法。

背景技术

[0002] 超分子金属笼状配合物是超分子化学领域的一个重要研究内容。其以金属离子与有机配位点配位驱动自组装从而自下而上地自发构筑整个笼状结构,进一步应用于微观结构调控、荧光调控、化学传感、生物医学等领域。

[0003] 目前,金属配位驱动的自组装主要采用具有空的d电子轨道的过渡金属,如铂、钯、铁、钴等,可以从分子轨道的角度对其进行设计从而构筑不同的金属笼状配合物。以金属铂为例,在失去两个电子后成为 Pt^{2+} 离子,其轨道杂化为 dsp^2 构型,从轨道价键理论可以推得其配位构型为平面正方形,配位数为4,配位位点之间的夹角恰为 90° 。

[0004] 铂在组装当中的应用,往往有两种方式。其一是将铂的三个配位位点进行键合,形成配位位点方向由设计的分子决定的金属有机配体,另一种方式则是将铂直接进行配位,对其相邻的两个位置进行封堵,使得空余的两个配位位点露出,形成配位位点方向接近直角的金属有机配体。该方法得到的结构具有一定刚性,较易用美国犹他大学Peter教授提出的定向键合策略进行自组装结构的设计。

[0005] 如果将卟啉基团引入超分子金属笼,将在拓展超分子金属笼结构的多样性,但是卟啉的溶解性较差,分子堆积导致荧光淬灭,光谱吸收在450nm到500nm当中存在空白,使得卟啉超分子金属笼状配合物从而优化其荧光性质。

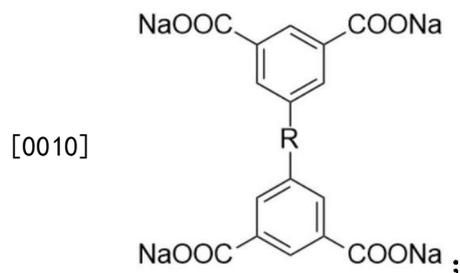
发明内容

[0006] 本发明的目的在于克服上述现有技术的缺点,提供一种铂基卟啉金属笼及其制备方法,以解决现有的卟啉的溶解性较差,分子堆积导致荧光淬灭,使得卟啉超分子金属笼状配合物荧光性质不好的问题。

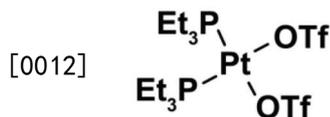
[0007] 为达到上述目的,本发明采用以下技术方案予以实现:

[0008] 一种铂基卟啉金属笼的制备方法,由四齿羧酸钠配体、有机铂金属离子、四吡啉基卟啉配体自主装获得;

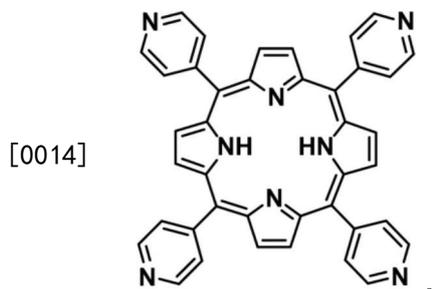
[0009] 所述四齿羧酸钠配体的结构通式为:



[0011] 所述有机铂金属离子的结构式为:



[0013] 所述四吡啶基卟啉配体的结构式为：



[0015] 本发明的进一步改进在于：

[0016] 优选的，所述四齿羧酸钠配体为四齿羧酸钠配体为1,4-二(5-间苯二甲酸钠基)苯、由二甘醇修饰的1,4-二(5-间苯二甲酸钠基)苯、聚乙二醇单甲醚-400修饰的1,4-二(5-间苯二甲酸钠基)苯、聚乙二醇单甲醚-2000修饰的1,4-二(5-间苯二甲酸钠基)苯、N,N'-二(5-间苯二甲酸钠基)萘二酰亚胺或N,N'-二(5-间苯二甲酸钠基)茱二酰亚胺中的一种。

[0017] 优选的，所述四吡啶基卟啉配体为5,10,15,20-四(4-吡啶基)卟啉，所述有机铂金属离子为顺二(三乙基磷)二(三氟甲基磺酸)合铂(II)。

[0018] 优选的，步骤1，将四齿羧酸钠有机配体、有机铂金属离子、四吡啶基卟啉配体混合后，在50~55℃条件下搅拌，获得产物溶液；

[0019] 步骤2，将产物溶液脱溶，重新溶解，过滤、重结晶、离心后获得铂基卟啉金属笼。

[0020] 优选的，步骤1中，四齿羧酸钠有机配体、有机铂金属离子、四吡啶基卟啉配体的混合摩尔比为1:4:1。

[0021] 优选的，搅拌时间6~8h。

[0022] 优选的，步骤1中，将四齿羧酸钠有机配体、有机铂金属离子、四吡啶基卟啉配体混合后加入水和丙酮作为溶剂。

[0023] 优选的，步骤2中，通过乙腈进行溶解并过滤；通过乙醚进行重结晶。

[0024] 优选的，步骤1中，将有机铂金属离子、四吡啶基卟啉配以4:1的摩尔比混合后，加入4倍体积的丙酮在50~55℃下搅拌4h，得到混合溶液；

[0025] 将1摩尔当量的四齿羧酸钠有机配体溶解在1体积的水中，将四齿羧酸钠有机配体溶液加入在混合溶液中，在50~55℃下搅拌6~8h，得到产物溶液。

[0026] 一种通过上述制备方法制得的铂基卟啉金属笼。

[0027] 与现有技术相比，本发明具有以下有益效果：

[0028] 本发明公开了一种基于金属配位构筑的卟啉超分子金属笼状配合物的制备方法，该制备过程中，有机金属铂离子将在脱去两个三氟甲基磺酸根之后与一个吡啶配位位点上的氮原子结合，有机金属铂离子同时和一个羧酸配位位点进行自组装，整个制备过程更为简单，在超分子化合物自纠错性质的影响之下最终形成目标产物。本发明的制备过程通过助溶基团(三乙基磷， PEt_3)的引入，有效地解决了卟啉分子在部分溶剂中的溶解性差的问题。

[0029] 进一步的，本发明进一步发展了一种高效的一锅串联合成法，使得所制备的基于

茈二酰亚胺基团为核的四齿羧酸钠配体的卟啉-金属笼状配合物的产率从传统的一锅法的41%提高到78%。完全的一锅法过程中,虽然自组装反应具有动态可逆的性质,但由于对反应时间和效率的控制,还是会有很多的配体错配现象。该方法中第一步每一个卟啉的四个角的团上都会配一个金属铂离子,能够减少整体配体错配现象。

[0030] 本发明还公开了一种铂基卟啉金属笼。该配合物通过刚性的金属配位作用,将卟啉与羧酸钠配体按顺序连接,拉开了卟啉分子之间的距离,有效地解决了卟啉分子 π - π 堆积时激发态能量淬灭的问题。对卟啉的荧光性质进行了优化。对卟啉基团的荧光性能进行优化。超分子金属笼的优势在于,具有一定刚性的空腔结构,配位组分之间的距离和夹角保持一定程度上的确定性,且配位得到的超分子金属笼可以通过调控其组装组分优化其溶解性。将茈二酰亚胺等物质引入到金属笼状配合物当中,通过荧光共振能量转移将其吸收的450nm-500nm波段的光能传递给卟啉分子,有效地补充了卟啉分子的吸收范围。

附图说明

[0031] 图1为本发明的一锅法制备流程图;

[0032] 图2为实施例1得到的超分子金属笼状配合物纯品的 ^1H NMR图;

[0033] 图3为实施例1得到的超分子金属笼状配合物纯品的 ^{31}P NMR图;

[0034] 图4为实施例3得到的超分子金属笼状配合物纯品的 ^1H NMR图;

[0035] 图5为实施例3得到的超分子金属笼状配合物纯品的 ^{31}P NMR图;

[0036] 图6为实施例4得到的超分子金属笼状配合物纯品的 ^1H NMR图;

[0037] 图7为实施例4得到的超分子金属笼状配合物纯品的 ^{31}P NMR图;

[0038] 图8为实施例6得到的超分子金属笼状配合物纯品的 ^1H NMR图;

[0039] 图9为实施例6得到的超分子金属笼状配合物纯品的 ^{31}P NMR图;

[0040] 图10为实施例7得到的超分子金属笼状配合物纯品的 ^1H NMR图;

[0041] 图11为实施例7得到的超分子金属笼状配合物纯品的 ^{31}P NMR图;

[0042] 图12为实施例8得到的超分子金属笼状配合物纯品的 ^1H NMR图;

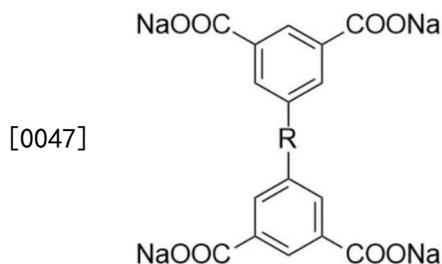
[0043] 图13为实施例8得到的超分子金属笼状配合物纯品的 ^{31}P NMR图;

[0044] 图14为实施例8得到的超分子金属笼状配合物纯品在470nm的激发波长下在625nm到800nm范围内的荧光发射图。

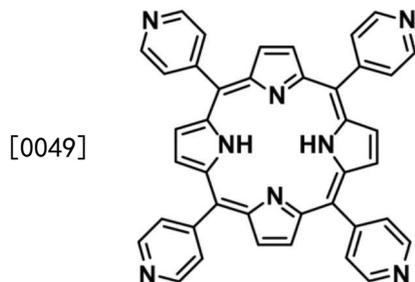
具体实施方式

[0045] 下面结合附图和具体的实施例对本发明做进一步详细描述:

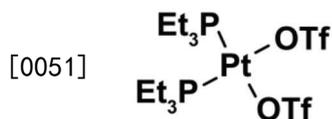
[0046] 本发明的一个实施例公开了一种基于金属配位构筑的卟啉超分子金属笼状配合物,该配合物由四齿羧酸钠配体与有机铂金属离子、四吡啶基卟啉配体自组装获得。采用的四齿羧酸钠配体结构通式为:



四吡啶基卟啉配体为5,10,15,20-四(4-吡啶基)卟啉,其结构式为:



[0050] 有机铂金属离子为顺二(三乙基磷)二(三氟甲磺酸)合铂(II),结构式为:



[0052] 具体的,四齿羧酸钠配体为1,4-二(5-间苯二甲酸钠基)苯、由二甘醇修饰的1,4-二(5-间苯二甲酸钠基)苯、聚乙二醇单甲醚-400修饰的1,4-二(5-间苯二甲酸钠基)苯、聚乙二醇单甲醚-2000修饰的1,4-二(5-间苯二甲酸钠基)苯、N,N'-二(5-间苯二甲酸钠基)萘二酰亚胺或N,N'-二(5-间苯二甲酸钠基)茈二酰亚胺。

[0053] 本发明的一个实施例公开了一种基于金属配位构筑的卟啉超分子金属笼状配合物的制备方法,其卡通示意图如图1所示,该制备方法为一锅法制备。该制备方法包括以下步骤:

[0054] 1) 将四齿羧酸钠有机配体与有机铂金属离子、四吡啶基卟啉配体以1:4:1的摩尔比当量称量并混合到容器中,加入水和丙酮(水:丙酮=1:4v/v)的混合溶剂,在50~55℃的条件下搅拌6~8h,得到混合溶液A。该温度可以在防止溶剂沸腾的基础上使得分子运动速率加快,更容易达到平衡态。由于超分子化学动态可逆的特性,溶液内将根据其物质含量以1:4:1的比例形成金属笼,该比例能够防止基团之间错配,如Pt和两个羧酸钠,或两个吡啶的配位,进而防止产物结构扭曲,产物不纯。

[0055] 2) 吹干混合溶液A中溶剂,采用乙腈将目标金属笼状配合物溶解并过滤掉其中不溶于乙腈的副产物三氟甲磺酸钠及其他未配位的杂质,如卟啉,继而在溶液中加入适量乙醚进行重结晶,提高产物纯度,离心并干燥后得到的沉淀即为目标金属笼。

[0056] 本发明的一个实施例公开了一种基于金属配位构筑的卟啉超分子金属笼状配合物的制备方法,所述基于金属配位构筑的卟啉超分子金属笼状配合物采用一锅串联合成法进行制备,包括以下步骤:

[0057] 1) 将有机铂金属离子、四吡啶基卟啉配体以4:1的摩尔比当量称量并混合到容器中,加入4体积的丙酮在50~55℃的条件下搅拌4小时,得到混合溶液,该步骤中,每一个卟啉的四个角的吡啶基团的氮原子上都会配位一个金属铂离子,能够减少后续步骤中整体基

团上错配的现象。

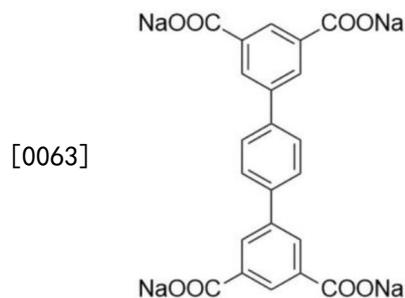
[0058] 2) 将1当量的四齿羧酸钠有机配体完全溶解在1体积的水中,获得四齿羧酸钠有机配体溶液,并在搅拌的条件下将其转移到第一步得到的溶液中,在50~55℃的条件下搅拌6~8h。

[0059] 3) 吹干其中溶剂,采用乙腈和乙醚进行重结晶,离心并干燥后得到目标的基于金属配位构筑的卟啉超分子金属笼状配合物。

[0060] 下面结合具体的实施例进一步分析

[0061] 实施例1:铂基卟啉金属笼的一锅法制备

[0062] 采用的四齿羧酸钠配体如图所示:



[0064] 称取1,4-二(5-间苯二甲酸钠基)苯(2.47mg,0.005mmol,1.0equiv),顺二(三乙基磷)二(三氟甲基磺酸)合铂(II)(14.59mg,0.02mmol,4.0equiv),5,10,15,20-四(4-吡啶基)卟啉(3.09mg,0.005mmol,1.0equiv),一次性加入到一个容量为20mL的玻璃瓶当中。在玻璃瓶中加入水(2mL),丙酮(8mL),在55℃的条件下搅拌7h。此后在通风橱中用干燥的氮气吹干其中溶剂,加入乙腈(2mL)溶解并过滤,取滤液加入乙醚(4mL)重结晶,离心后得到产物金属笼,干燥后呈黑紫色固体,产率:11.36mg(68%)。

[0065] 如图2,图3所示,由¹H NMR和³¹P NMR数据共同表征证明产物金属笼纯品的获得。其中¹H NMR中积分比例正确,³¹P NMR裂分的双峰证明有机金属铂配体上的两个P原子所处化学环境不同,符合预期金属笼的构型。

[0066] 实施例2:铂基卟啉金属笼的一锅串联合成法制备

[0067] 采用的四齿羧酸钠配体同实施例1。

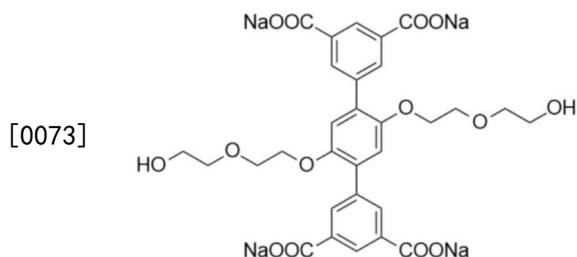
[0068] 第一步,称取5,10,15,20-四(4-吡啶基)卟啉(3.09mg,0.005mmol,1.0equiv),顺二(三乙基磷)二(三氟甲基磺酸)合铂(II)(14.59mg,0.02mmol,4.0equiv),加入到一个容量为20mL的玻璃瓶当中。加入溶剂丙酮(8mL),在55℃的条件下搅拌4小时。

[0069] 第二步,在一个容量为10mL的玻璃瓶中称取1,4-二(5-间苯二甲酸钠基)苯(2.47mg,0.005mmol,1.0equiv),完全溶解在水(1.5mL)中,并在搅拌的条件下将其滴加到第一步得到的溶液中,进一步用水(0.5mL)转移残留在玻璃瓶内壁上的物料,保证完全转移,进一步在55℃的条件下搅拌7h。

[0070] 第三步,在通风橱中用干燥的氮气将第二步得到的溶液吹干,将得到的固形物溶解在乙腈(2mL)中并过滤掉不溶物,取滤液用乙醚(4mL)重结晶,离心后得到卟啉金属笼,干燥后呈产物黑紫色固体,产率:13.53mg(81%)。

[0071] 实施例3:铂基卟啉金属笼的一锅法制备

[0072] 采用的四齿羧酸钠配体如图所示:

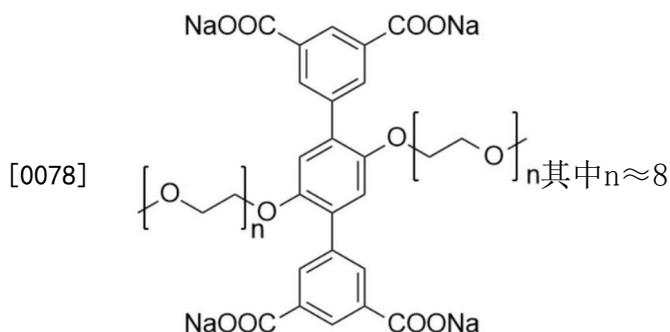


[0074] 称取由二甘醇修饰的1,4-二(5-间苯二甲酸钠基)苯(3.51mg,0.005mmol,1.0equiv),顺二(三乙基磷)二(三氟甲基磺酸)合铂(II)(14.59mg,0.02mmol,4.0equiv),5,10,15,20-四(4-吡啶基)卟啉(3.09mg,0.005mmol,1.0equiv),一次性加入到一个容量为20mL的玻璃瓶当中。在玻璃瓶中加入水(2mL),丙酮(8mL),在55°C的条件下搅拌7h。此后在通风橱中用干燥的氮气吹干其中溶剂,加入乙腈(2mL)溶解并过滤,取滤液加入乙醚(4mL)重结晶,离心后得到产物金属笼,干燥后呈黑紫色固体,产率:13.46mg(76%)。

[0075] 如图4,图5所示,由¹H NMR和³¹P NMR数据共同表征证明产物金属笼纯品的获得。其中¹H NMR中积分比例正确,³¹P NMR裂分的双峰证明有机金属铂配体上的两个P原子所处化学环境不同,符合预期金属笼的构型。

[0076] 实施例4:铂基卟啉金属笼的一锅法制备

[0077] 采用的四齿羧酸钠配体如图所示:



[0079] 称取由聚乙二醇单甲醚-400修饰的1,4-二(5-间苯二甲酸钠基)苯(6.45mg,0.005mmol,1.0equiv),顺二(三乙基磷)二(三氟甲基磺酸)合铂(II)(14.59mg,0.02mmol,4.0equiv),5,10,15,20-四(4-吡啶基)卟啉(3.09mg,0.005mmol,1.0equiv),一次性加入到一个容量为20mL的玻璃瓶当中。在玻璃瓶中加入水(2mL),丙酮(8mL),在50°C的条件下搅拌8h。此后在通风橱中用干燥的氮气吹干其中溶剂,加入乙腈(2mL)溶解并过滤,取滤液加入乙醚(4mL)重结晶,离心后得到产物金属笼,干燥后呈黑紫色固体,产率:14.69mg(71%)。

[0080] 如图6,图7所示,由¹H NMR和³¹P NMR数据共同表征证明产物金属笼纯品的获得。其中¹H NMR中积分比例正确,³¹P NMR裂分的双峰证明有机金属铂配体上的两个P原子所处化学环境不同,符合预期金属笼的构型。

[0081] 实施例5:铂基卟啉金属笼的一锅串联合成法制备

[0082] 采用的四齿羧酸钠配体同实施例4。

[0083] 第一步,称取5,10,15,20-四(4-吡啶基)卟啉(3.09mg,0.005mmol,1.0equiv),顺二(三乙基磷)二(三氟甲基磺酸)合铂(II)(14.59mg,0.02mmol,4.0equiv),加入到一个容量为20mL的玻璃瓶当中。加入溶剂丙酮(8mL),在55°C的条件下搅拌4小时。

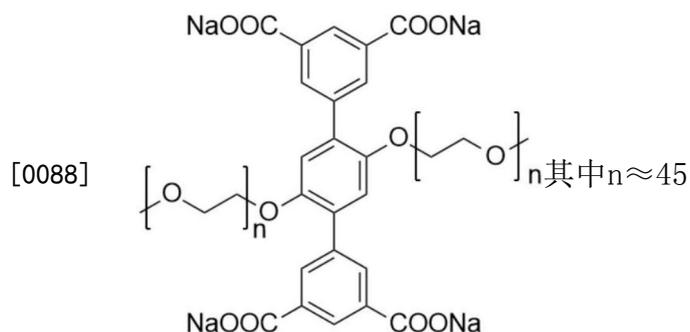
[0084] 第二步,在一个容量为10mL的玻璃瓶中称取聚乙二醇单甲醚-400修饰的1,4-二

(5-间苯二甲酸钠基)苯 (6.45mg, 0.005mmol, 1.0equiv), 完全溶解在水 (1.5mL) 中, 并在搅拌的条件下将其滴加到第一步得到的溶液中, 进一步用水 (0.5mL) 转移残留在玻璃瓶内壁上的物料, 保证完全转移, 进一步在 55°C 的条件下搅拌 7h。

[0085] 第三步, 在通风橱中用干燥的氮气将第二步得到的溶液吹干, 将得到的固形物溶解在乙腈 (2mL) 中并过滤掉不溶物, 取滤液用乙醚 (4mL) 重结晶, 离心后得到卟啉金属笼, 干燥后呈产物黑紫色固体, 产率: 16.14mg (78%)。

[0086] 实施例6: 铂基卟啉金属笼的一锅法制备

[0087] 采用的四齿羧酸钠配体如图所示:

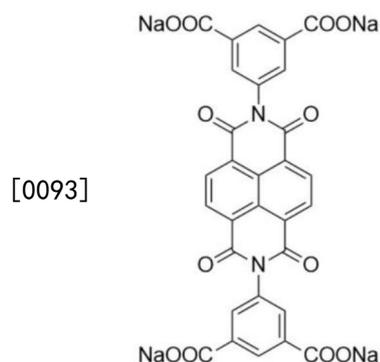


[0089] 称取由聚乙二醇单甲醚-2000修饰的1,4-二(5-间苯二甲酸钠基)苯 (22.45mg, 0.01mmol, 1.0equiv), 顺二(三乙基磷)二(三氟甲基磺酸)合铂(II) (14.59mg, 0.02mmol, 4.0equiv), 5,10,15,20-四(4-吡啶基)卟啉 (3.09mg, 0.005mmol, 1.0equiv), 一次性加入到一个容量为20mL的玻璃瓶当中。在玻璃瓶中加入水 (2mL), 丙酮 (8mL), 在 52°C 的条件下搅拌 6h。此后在通风橱中用干燥的氮气吹干其中溶剂, 加入乙腈 (2mL) 溶解并过滤, 取滤液加入乙醚 (4mL) 重结晶, 离心后得到产物金属笼, 干燥后呈黑紫色固体, 产率: 20.62mg (56%)。

[0090] 如图8, 图9所示, 由¹H NMR和³¹P NMR数据共同表征证明产物金属笼纯品的获得。其中¹H NMR中积分比例正确, ³¹P NMR裂分的双峰证明有机金属铂配体上的两个P原子所处化学环境不同, 符合预期金属笼的构型。

[0091] 实施例7: 铂基卟啉金属笼的一锅法制备

[0092] 采用的四齿羧酸钠配体如图所示:



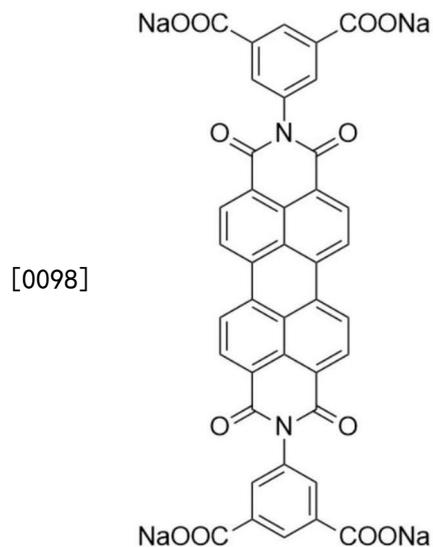
[0094] 称取N,N'-二(5-间苯二甲酸钠基)萘二酰亚胺 (6.82mg, 0.01mmol, 1.0equiv), 顺二(三乙基磷)二(三氟甲基磺酸)合铂(II) (29.18mg, 0.04mmol, 4.0equiv), 5,10,15,20-四(4-吡啶基)卟啉 (6.19mg, 0.01mmol, 1.0equiv), 一次性加入到一个容量为40mL的玻璃瓶当中。在玻璃瓶中加入水 (4mL), 丙酮 (16mL), 在 50°C 的条件下搅拌 6h。此后在通风橱中用干燥的氮气吹干其中溶剂, 加入乙腈 (3mL) 溶解并过滤, 取滤液加入乙醚 (4mL) 重结晶, 离心后得

到产物金属笼,干燥后呈黑紫色固体,产率:23.3mg (66%)。

[0095] 如图10,图11所示,由 ^1H NMR和 ^{31}P NMR数据共同表征证明产物金属笼纯品的获得。其中 ^1H NMR中积分比例正确, ^{31}P NMR裂分的双峰证明有机金属铂配体上的两个P原子所处化学环境不同,符合预期金属笼的构型。

[0096] 实施例8:铂基卟啉金属笼的一锅法制备

[0097] 采用的四齿羧酸钠配体如图所示:



[0099] 称取N,N'-二(5-间苯二甲酸钠基)花二酰亚胺(8.07mg,0.01mmol,1.0equiv),顺二(三乙基磷)二(三氟甲基磺酸)合铂(II)(29.18mg,0.04mmol,4.0equiv),5,10,15,20-四(4-吡啶基)卟啉(6.19mg,0.01mmol,1.0equiv),一次性一锅法加入到一个容量为40mL的玻璃瓶当中。在玻璃瓶中加入水(4mL),丙酮(16mL),在53℃的条件下搅拌6h。此后在通风橱中用干燥的氮气吹干其中溶剂,加入乙腈(3mL)溶解并过滤,取滤液加入乙醚(4mL)重结晶,离心后得到产物金属笼,干燥后呈黑紫色固体,产率:14.98mg (41%)。

[0100] 如图12,图13所示,由 ^1H NMR和 ^{31}P NMR数据共同表征证明产物金属笼纯品的获得。其中 ^1H NMR中积分比例正确, ^{31}P NMR裂分的双峰证明有机金属铂配体上的两个P原子所处化学环境不同,符合预期金属笼的构型。

[0101] 如图14所示,为30 $\mu\text{mol/L}$ 的金属笼纯品在乙腈当中的溶液在470nm激发波长下的荧光谱图。氢卟啉的吸收光谱不含470nm的波长,花二酰亚胺官能团的吸收光谱含有470nm的波长。图14由470nm激发的荧光谱图显示的恰为氢卟啉的荧光发射特征峰,说明在470nm波长的激发下,卟啉分子与花二酰亚胺之间发生了荧光共振能量传递,将光能由花二酰亚胺传递给卟啉分子,有效地补充了卟啉分子的吸收范围。

[0102] 实施例9:铂基卟啉金属笼的一锅串联合成法制备

[0103] 采用的四齿羧酸钠配体同实施例6。

[0104] 第一步,称取5,10,15,20-四(4-吡啶基)卟啉(6.19mg,0.01mmol,1.0equiv),顺二(三乙基磷)二(三氟甲基磺酸)合铂(II)(29.18mg,0.04mmol,4.0equiv),加入到一个容量为40mL的玻璃瓶当中。加入溶剂丙酮(16mL),在55℃的条件下搅拌4小时。

[0105] 第二步,在一个容量为10mL的玻璃瓶中称取N,N'-二(5-间苯二甲酸钠基)花二酰亚胺(8.07mg,0.01mmol,1.0equiv),完全溶解在水(3mL)中,并在搅拌的条件下将其滴加到

第一步得到的溶液中(使得反应充分,防止基团错配),进一步用水(1mL)转移残留在玻璃瓶内壁上的物料,保证完全转移,进一步在55℃的条件下搅拌8h。

[0106] 第三步,在通风橱中用干燥的氮气将第二步得到的溶液吹干,将得到的固形物溶解在乙腈(3mL)中并过滤掉不溶物,取滤液用乙醚(4mL)重结晶,离心后得到卟啉金属笼,干燥后呈产物黑紫色固体,产率:28.67mg(78%)。

[0107] 实施例9所得化合物与实施例8完全相同,产率有较大幅度提升。

[0108] 以上所述仅为本发明的较佳实施例而已,并不用以限制本发明,凡在本发明的精神和原则之内,所作的任何修改、等同替换、改进等,均应包含在本发明的保护范围之内。

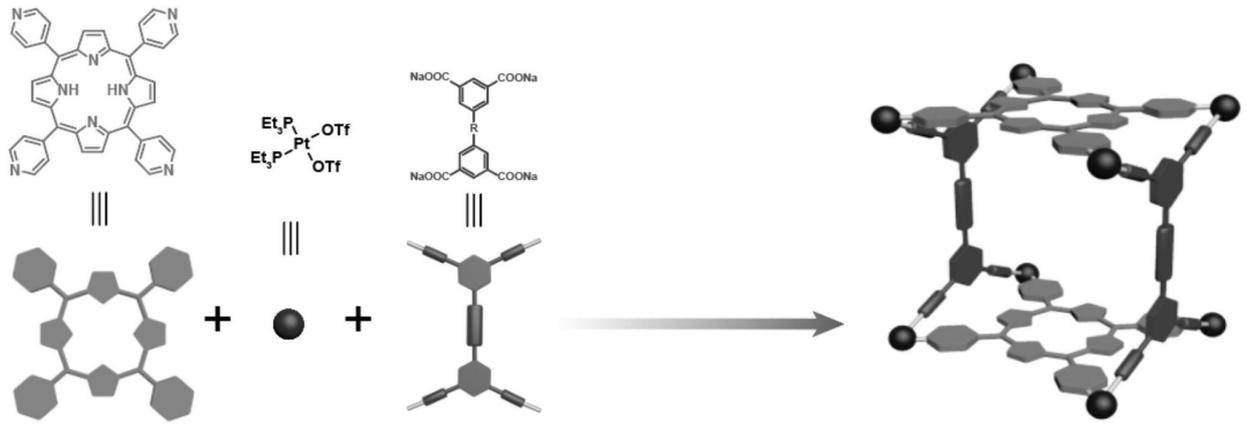


图1

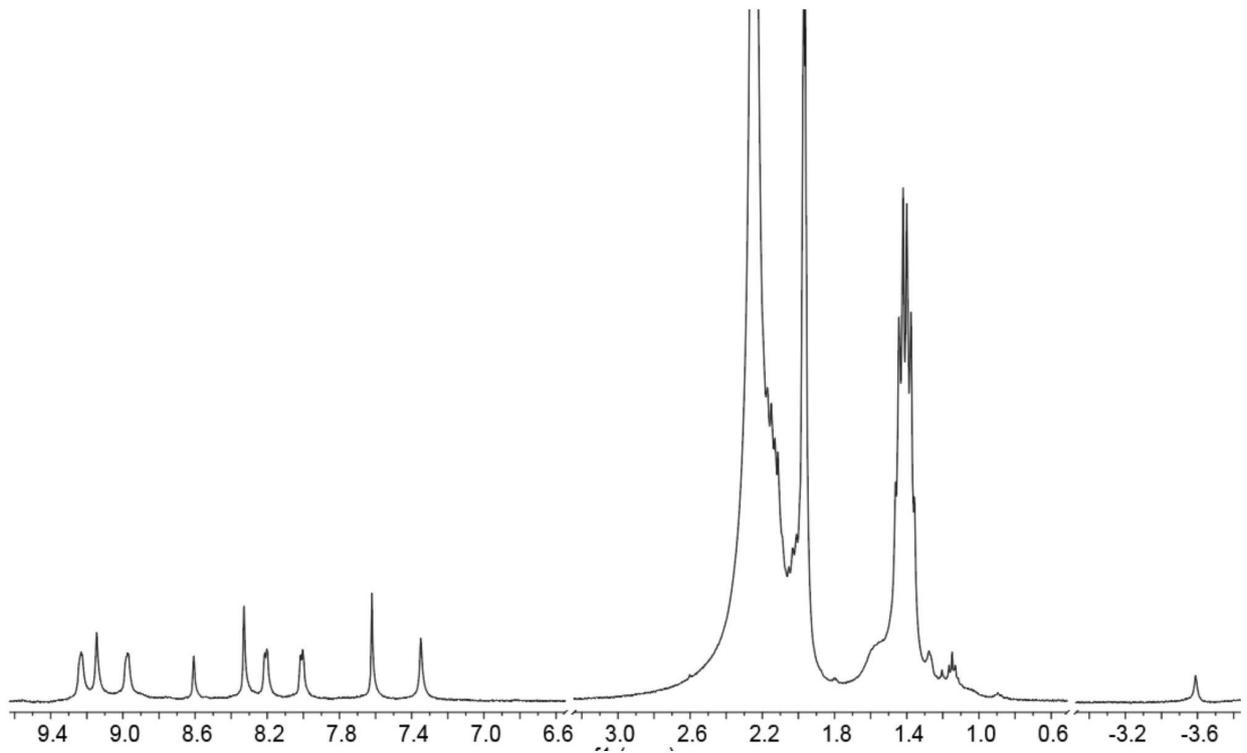


图2

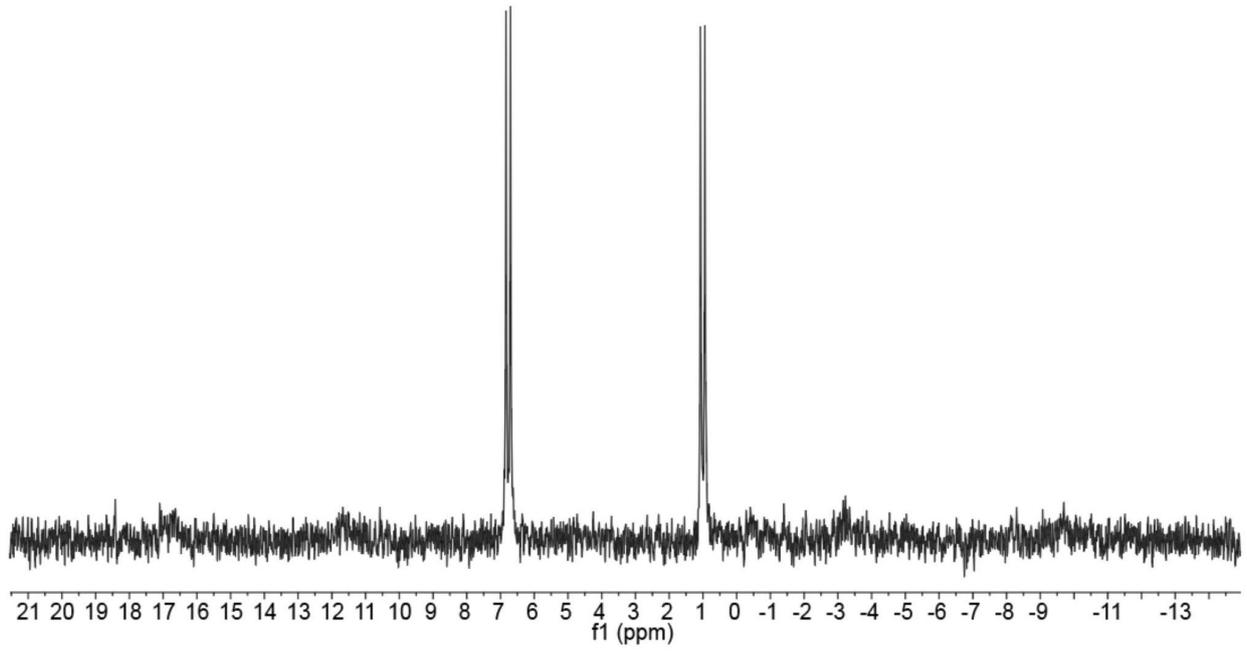


图3

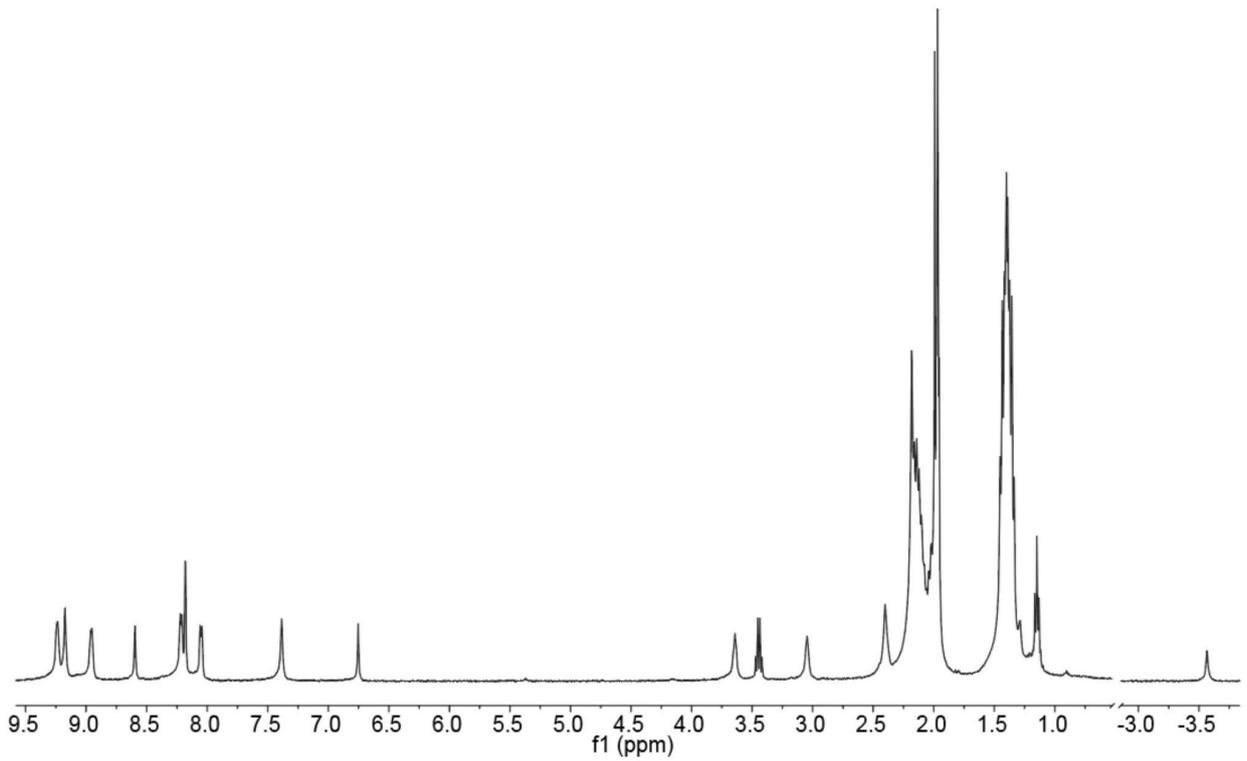


图4

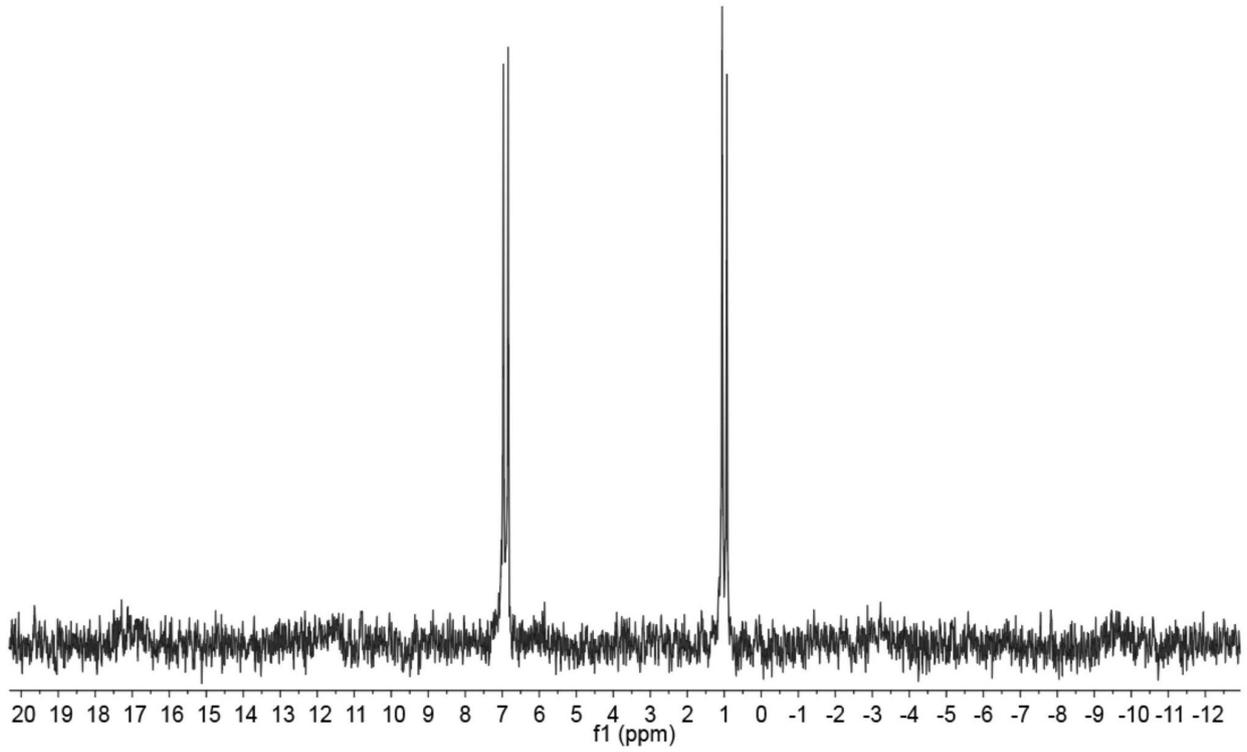


图5

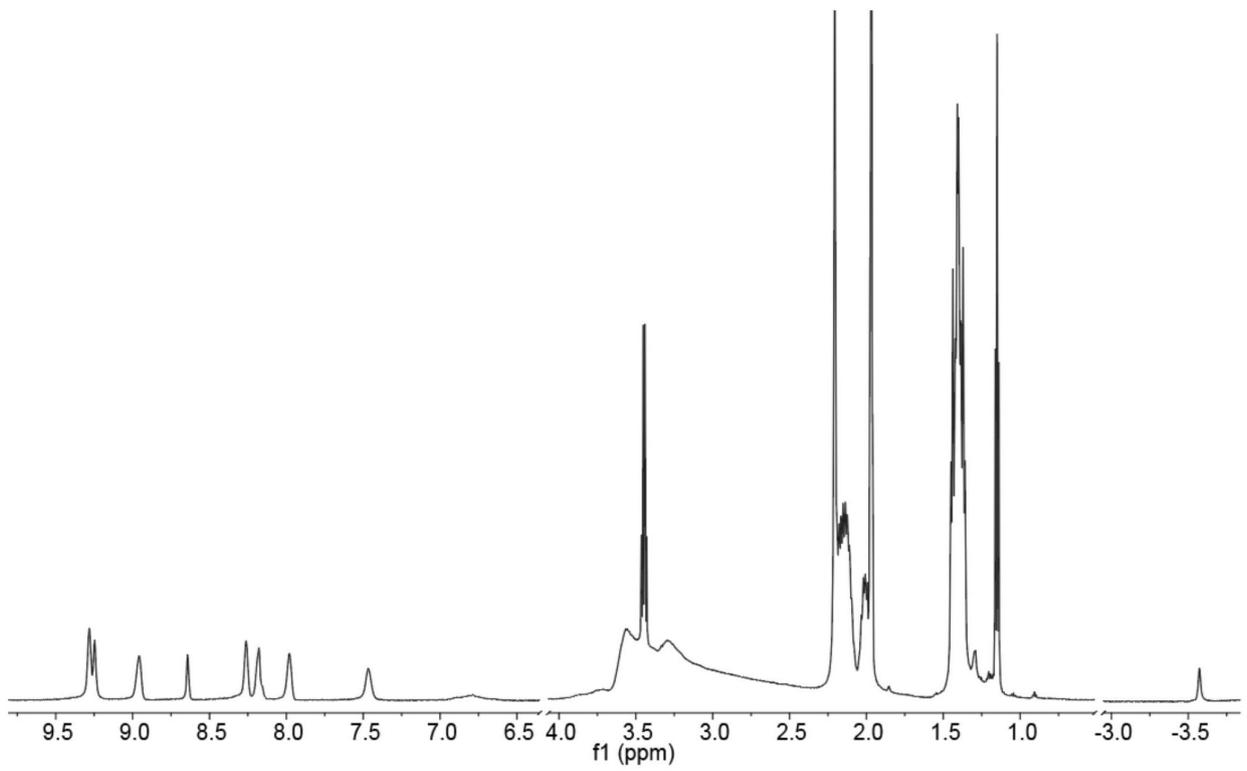


图6

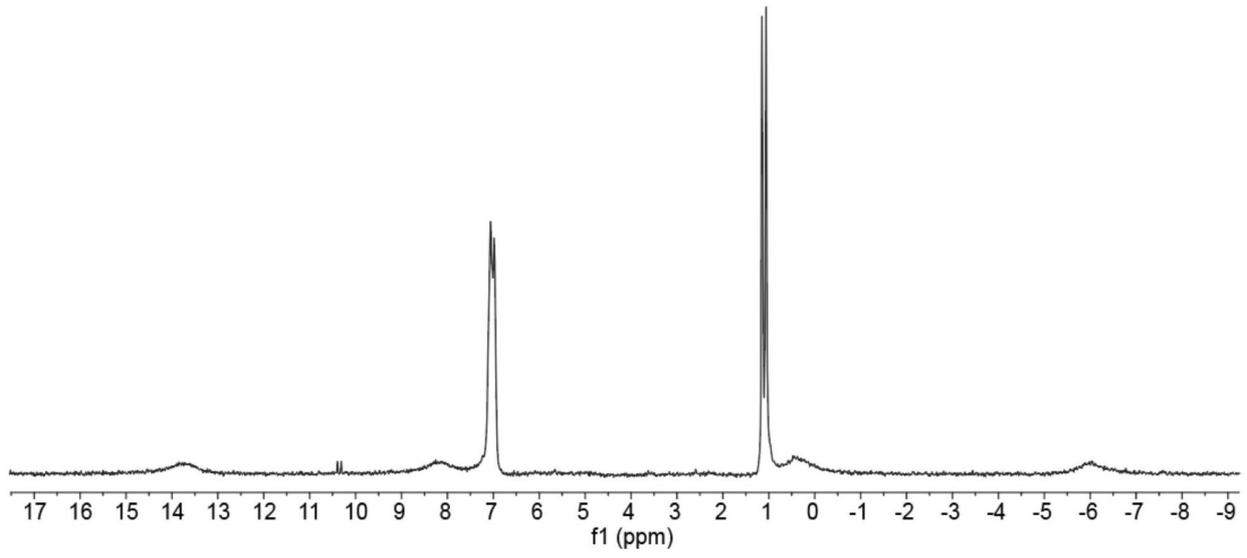


图7

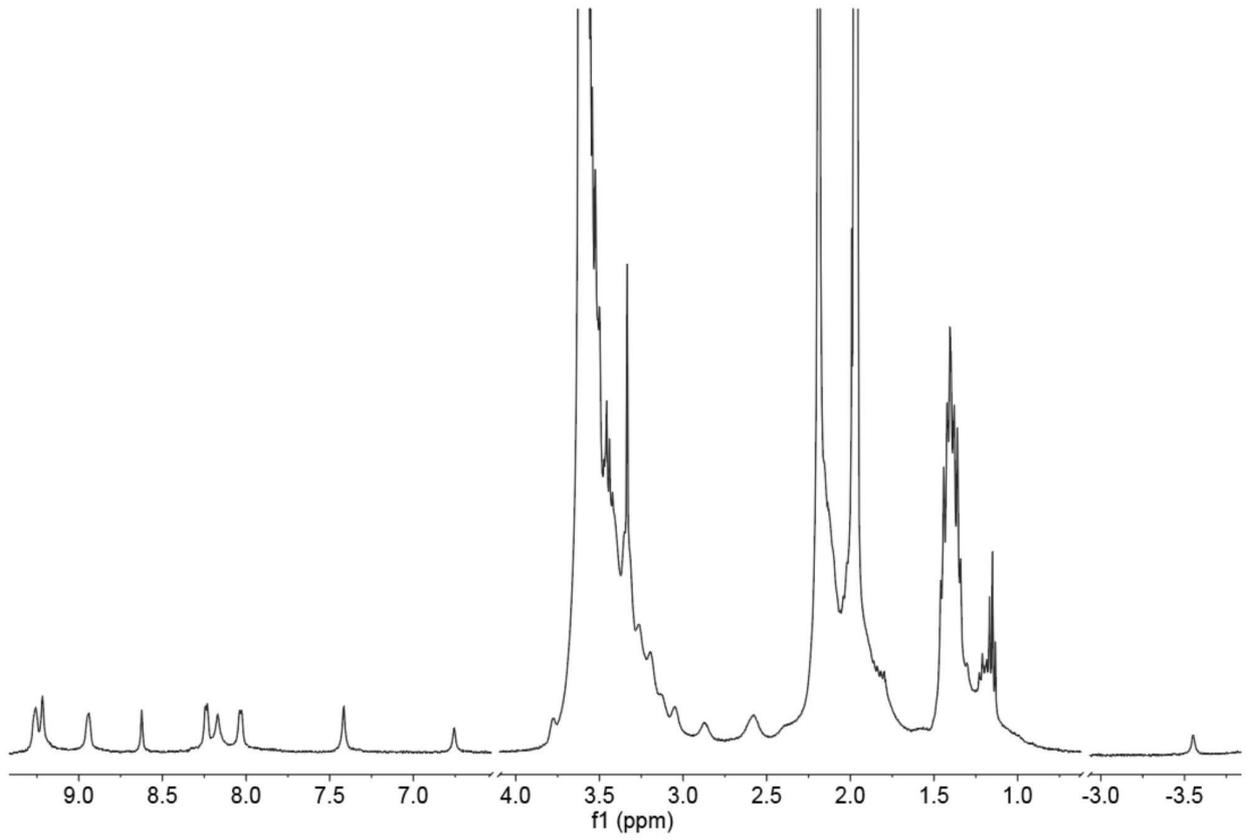


图8

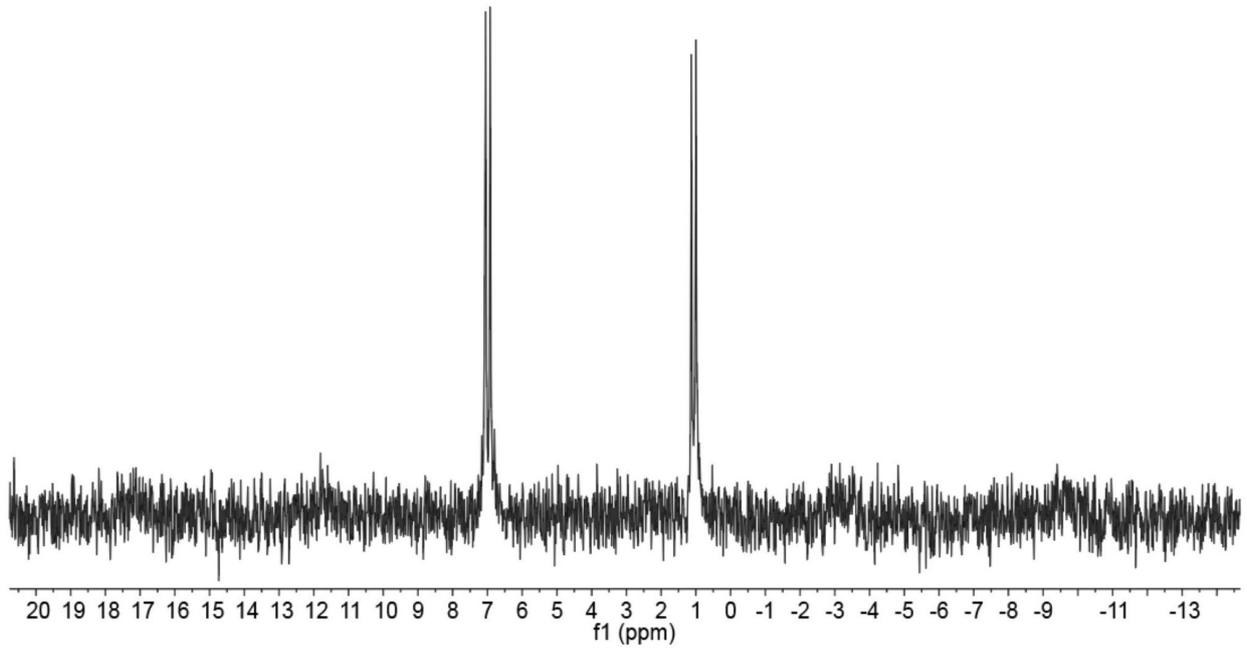


图9

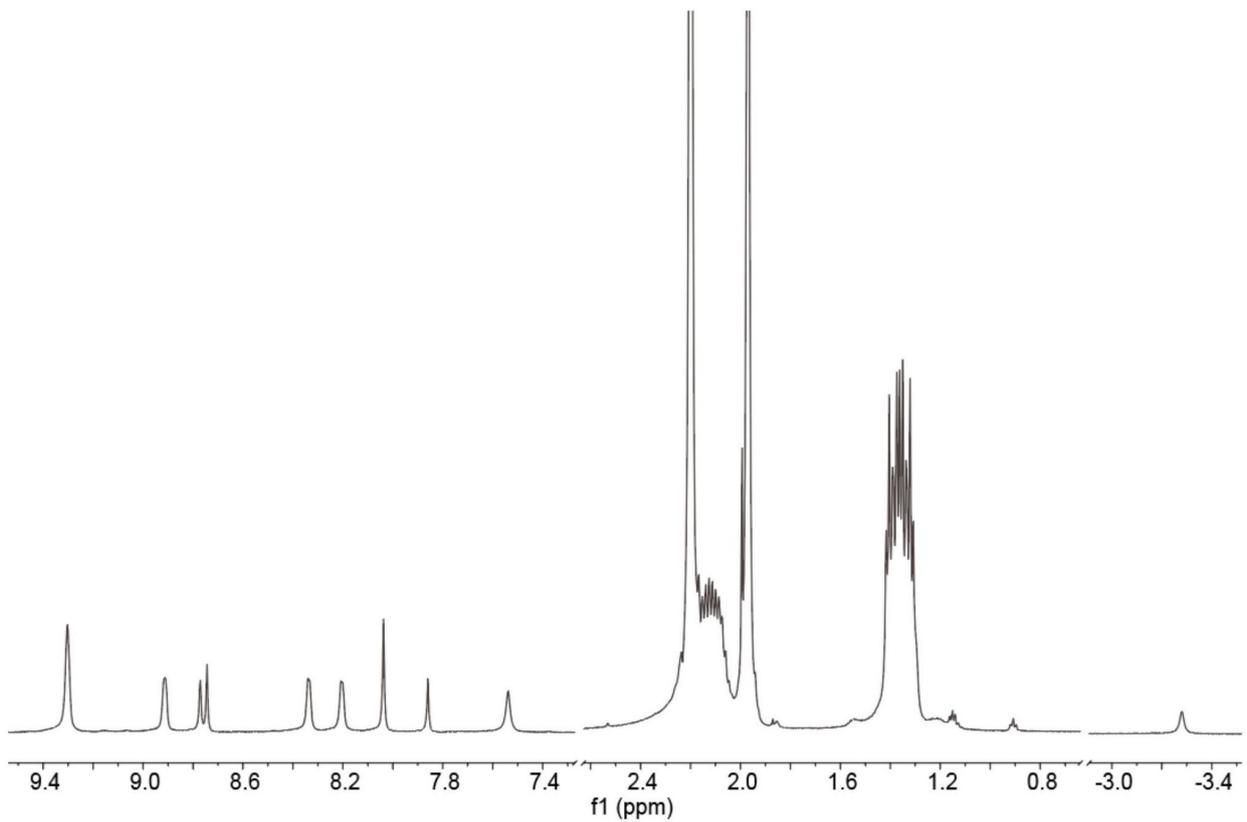


图10

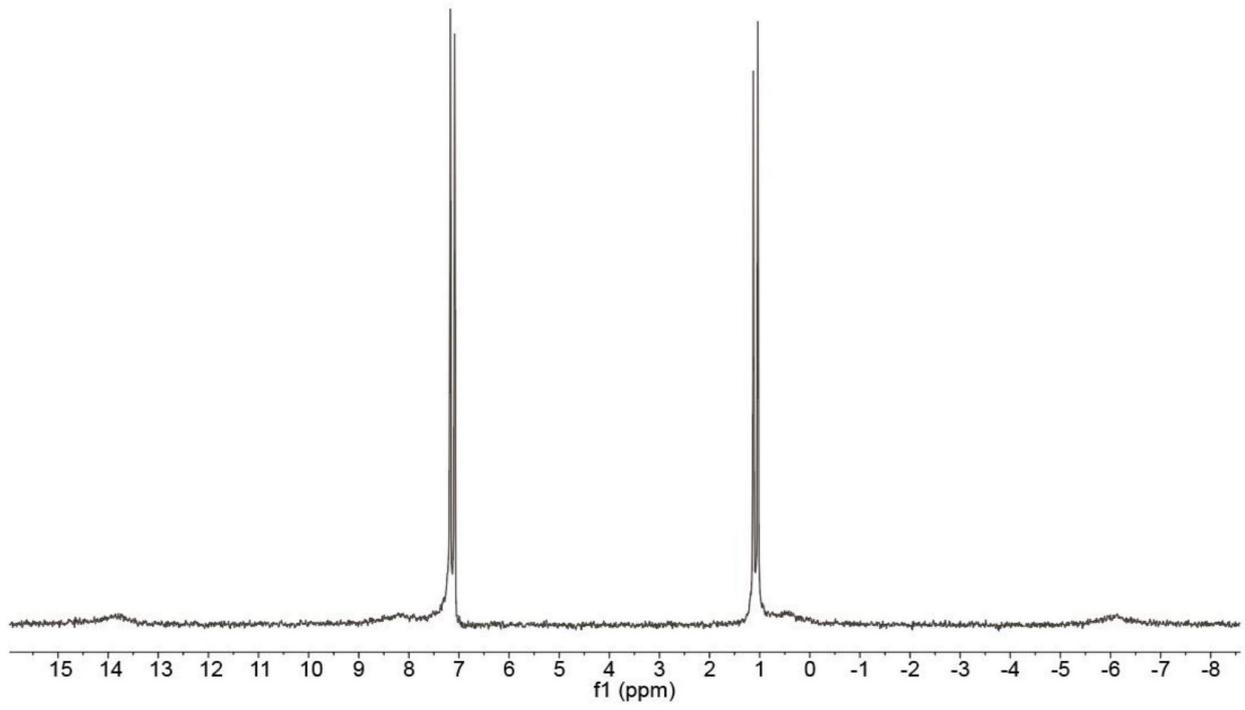


图11

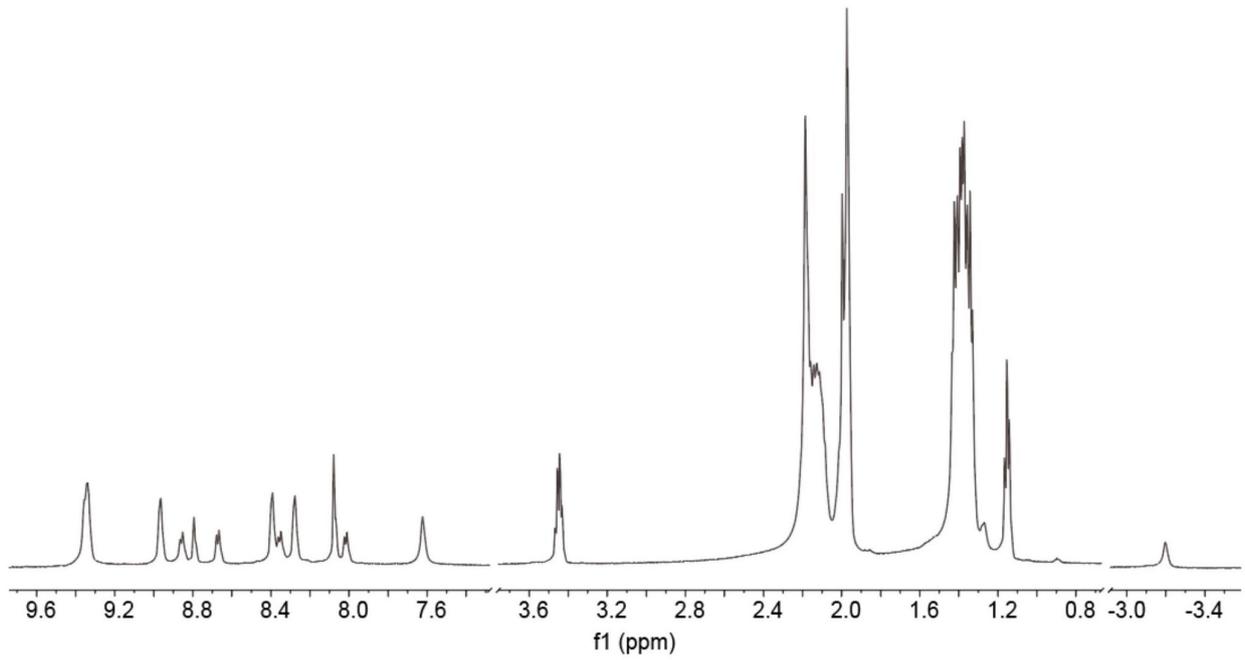


图12

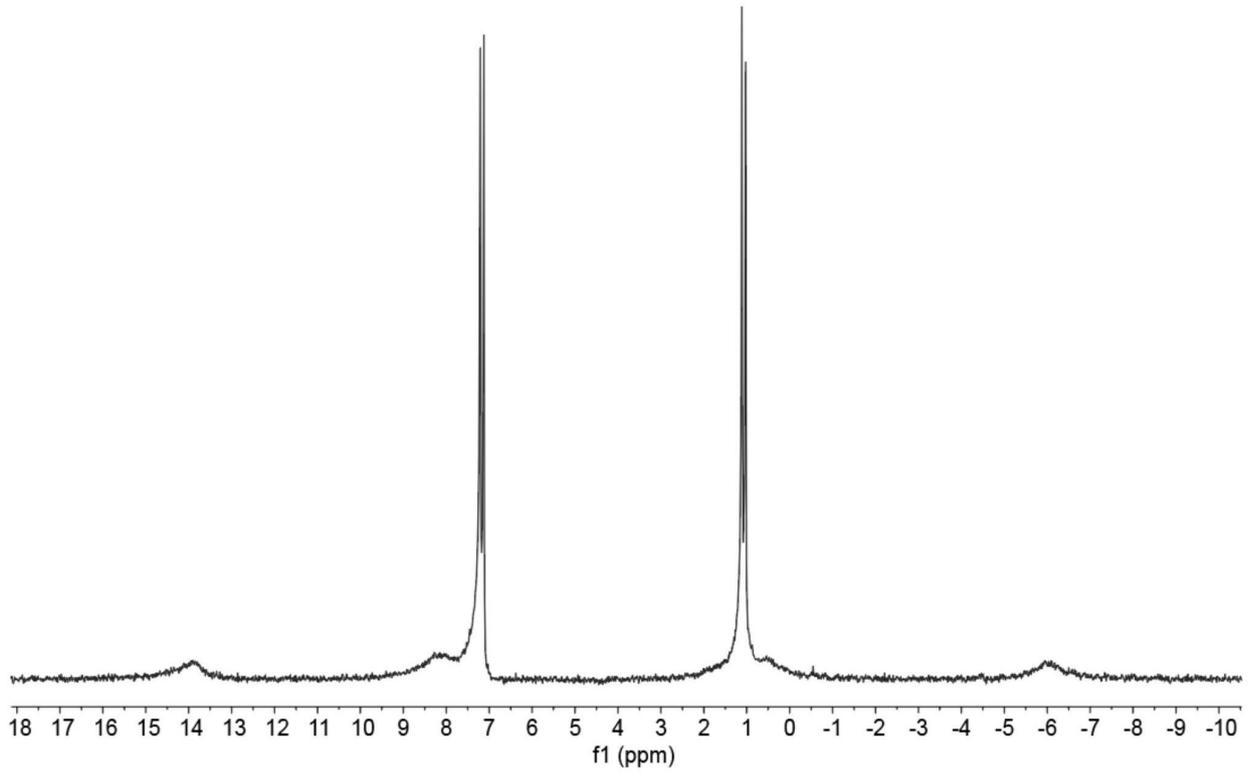


图13

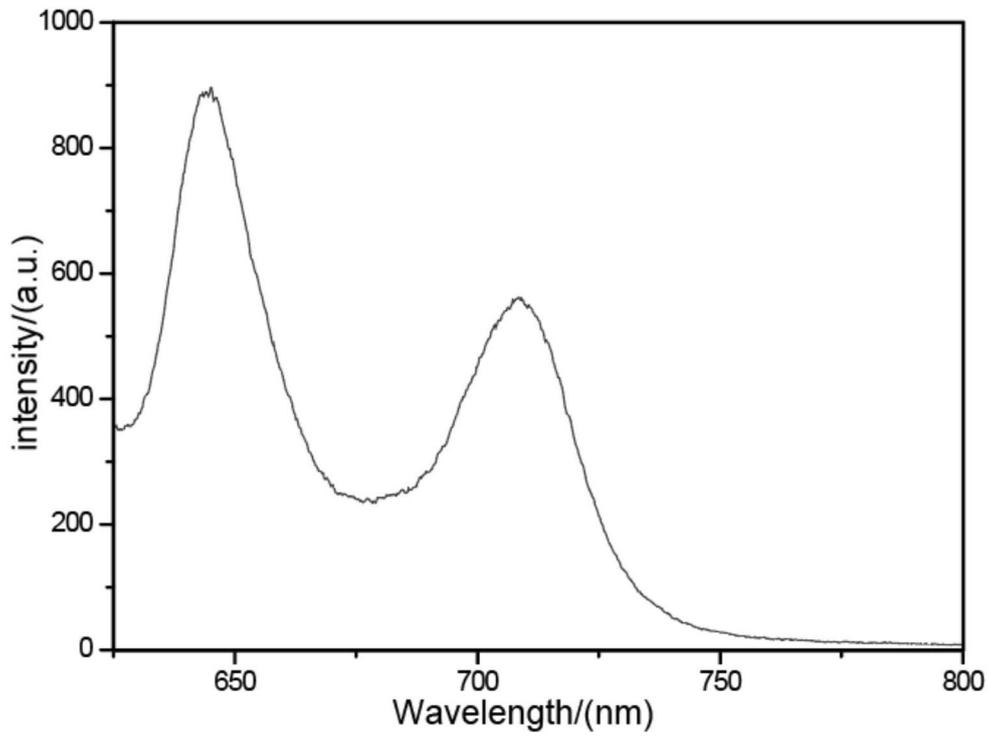


图14