Vol. 18, No. 4 Apr., 2002

单核锌双卟啉配合物构象平衡的理论研究及光谱分析

任奇志*.1.2 朱志昂2 王曙光1 计亮年3 陈荣悌2

(1上海交通大学化学化工学院,上海 200240)

(2南开大学化学系,天津 300071)(3中山大学化学系,广州 510275)

合成了一系列以不同长度柔韧链相连的 p/p型单核锌双卟啉配合物。选用 Tripos 力场、利用分子动力学模拟退火和分子 力学构象搜索相结合的方法对该系列双卟啉进行了能量优化和构象分析。理论计算结果表明: 该类双卟啉稳定存在的最低能 量构象为叠合式、最高能量构象为伸展式、并存在一系列的中间能量构象; 双卟啉分子内 π-π 作用和能量转移与双卟啉存在 的两种主要构象密切相关; 分析了分子内 π-π 作用的本质。运用不同光谱测试手段验证了理论计算结果: 利用可见和相应 阶导数吸收光谱研究了双卟啉主要存在的叠合式和伸展式构象、通过红外光谱观察了对双卟啉构象和卟啉环间 π-π 作用较 为敏感的吸收谱带; 利用荧光光谱计算了双卟啉的分子内能量转移效率。

关键词:	单核锌双卟啉配合物	构象分析	分子力学	Tripos 力场
分类号:	0614.33			

卟啉环之间以及相应四吡咯大环分子之间的能 量转移和相互作用在自然界许多金属酶的作用机制 中具有重要的生物效应^[1,2]。光合作用系统中反应中 心的主要电子供体 P680 和 P700 均已证实为卟啉二 聚体结构, 卟啉环之间具有强烈的电子偶合作用, 同 时光合作用系统中光子的捕获和传递都离不开天线 分子叶绿素 a 分子间的能量转移和相互作用^{13~5]}。 近二十年来,科学家合成了大量结构各异的双卟啉 体系、两个卟啉分子间由一条或多条不同长度的柔 性或刚性链相连^[6-9]。其中,以烷氧链共价相连的双 卟啉性质较为独特,不同链长和不同连接位置使双 卟啉具有很大的构象灵活性和特殊性质,例如分子 内显著的 π-π作用及能量转移、金属双卟啉配合物 在模拟细胞色素 P450 酶催化烃类羟化反应中有很 好的催化性能^[10,11]等。由于双卟啉在溶液中存在着 动态的构象平衡,要得到相应的单晶结构十分困难, 因此利用理论计算方法进行该类双卟啉的构象分 析,模拟其三维结构是十分重要的。近年来随着计 算机和理论计算方法的不断发展,构象分析的方法 越来越丰富、使我们能够计算像双卟啉这样的大分

> 收稿日期;2001-08-14。收修改稿日期:2001-11-24。 国家自然科学基金资助项目(No 29871018)。

子体系的可能空间构象。

本文合成和表征了一系列 p/p 型单核锌双卟 啉配合物,利用分子动力学模拟退火和分子力学构 象搜索相结合的方法对双卟啉进行了构象搜索和构 象分析,并对分子内卟啉环间 π-π 作用和本质进行 了探讨。同时利用可见吸收光谱、二阶导数吸收光 谱、红外和荧光光谱验证了理论计算结果,同时计算 了双卟啉分子内能量转移效率。

1 实验部分

1.1 配合物合成

单核锌双卟啉配合物的合成方法参见先前报道 的文献^[10,11]。

1.2 **仪器测试**

红外测试采用 Nicolet 170SX FT-IR 红外光谱仪 (4000~100cm⁻¹), KBr 压片;可见光谱及二阶导数 吸收光谱采用 Shimadzu UV-2401PC 光谱仪;荧光 测量用 JASCO FP-777 荧光光谱仪;核磁共振在 Varian 公司 INOVA 500Nb 核磁共振仪上进行。

1.3 理论计算

^{*}通讯联系人。E-mail: qz_ren@yaboo. com

第一作者:任奇志,女、32岁,副教授;研究方向:配位化学。

构象分析采用分子力学随机搜索和分子动力学 模拟退火相结合的方法,利用 Tripos 公司 SYBYL 6.5 软件包、选用 Tripos 力场、在 SGI Indigo II 工作 站上进行^[12]。具体计算条件为:双卟啉初始三维结 构由软件中 Sketch 模块构建、卟啉环的结构取自单 晶 X-射线衍射数据。用能量优化模块 MINIMIZE 对 其进行了初步分子力学优化、梯度为 0.05keal· mol⁻¹。以得到的构象为初始构象,利用分子动力学 模拟退火的方法得到双卟啉的最低能量构象、再对 此构象进行随机搜索。模拟退火条件:选取初始构 象在 2000K 平衡 1000fs、逐渐降温至 0K,退火时间 1500fs、每隔 50fs 取一次样、上述过程循环 30 次。随 机搜索计算条件:选取柔韧链为可旋转键、RMS 为 0.05、最大出现频率 (hits)为 6,计算轮数 (runs)为 1000 次。

2 结果与讨论

2.1 单核锌双卟啉配合物表征

元素分析(表1)及 FAB-质谱数据(表2)证实了 合成的配合物结构与图1设计的配合物理论值完全 相符,表2除了观察到双卟啉的分子离子峰 M*外、 还观察到烷氧链在不同位置断裂后的碎片峰、以及 四个苯基及甲苯基断裂后卟啉环的碎片峰;红外谱 图中, 双卟啉吡咯氢振动吸收峰 vx+H 3310cm⁻¹ 和远 红外区 Zn-N 振动峰同时存在, 表明双卟啉中一个卟 啉环已和锌离子配位。 vc+u(aryl-O 即靠近苯环) 1243cm⁻¹ 及 vo-c(O-alkyl 即靠近亚甲基) 1036cm⁻¹ 峰证实了双卟啉中烷氧链的存在; 应用 'H-'H COSY 对双卟啉的质子化学位移作了全面归属、图 2 为 6 的 'H NMR 谱图及质子归属。

表1 双卟啉配合物的元素分析数据

Table 1 Elementary Analysis Data of Porphyrin Dimers'

	compound	C/%	H/%	N/%
2	C93H66N9O2Zn	79, 79(80, 26)	4.90(4.78)	8.01(7.74)
6	C97H74N8O2Zn	79.99(80.47)	5.30(5-16)	7.87(7.75)
10	$C_{101}H_{02}N_1O_2Zn$	80.29(80.66)	5.84(5.50)	7 49(7.46)

a: Data in parentheses are calculated value.

2.2 单核锌双卟啉配合物的构象分析及分子内

π-π作用

对卟啉这样的大分子体系、进行理论计算时、必须采取一定的限制条件^[12,14]、文献中一般采用限制 卟啉环的运动,即把卟啉环看作刚性的结构。本文也 应用了这种方法,卟啉环的结构采用了相应的单晶 数据。即便如此,计算工作仍然十分繁杂。

分子构象的搜索方法有许多种,这里采用了分 子力学随机搜索和分子动力学模拟退火相结合的方

表 2 双卟啉配合物的质谱数据 Table 2 MS Analysis Data of Porphyrin Dimers

compounds	M.	A• + H •	A+0	A + OCH ₂	$A + O(CH_2)_n$	C [*] - 40	B ^ь + H ∙	B+0	B + OCH ₂	$B + O(CH_2)_n$	B - 40
2	1394	680	693	707	720	307	656	672	686	700	290
6	1450	680	693	707	776	307	656	673	686	756	290
10	1506	680	692	707	833	307	657	673	686	812	290









图 2 配合物 6 的 'H NMR 谱图及质子归属



法¹¹²⁻¹⁷¹、最终得到了一系列可能存在的独立构象。 表 3 列出了双卟啉最低能量构象和最高能量构象中 两个卟啉环平面中心的距离、二面角,以及同一分子 的高能和低能构象分子总能量差值 ΔE。图 3 给出 了双卟啉 10 相应构象的三维空间图。通常只有总能 量对于分子构象的能量计算有意义、但理论计算得 到的总能量并非分子的绝对能量值,不能用来比较 不同分子间的能量差异、却可以比较同一分子不同 构象能量的高低¹¹²¹。

由表3及图3可以看出:

;

(1) 双卟啉高能构象为伸展式、低能构象为叠合式;

(2)随着烷氧链长的增加,双卟啉低能构象中两个卟啉环平面中心的距离 d_{ee}逐渐缩短,卟啉环间的二面角也逐渐减小、表明卟啉环的重叠程度逐渐加大,双卟啉的低能构象逐渐趋向于叠合式;

(3) 随着烷氧链长的增加, 双卟啉 2.6, 10 的能



- 图 3 双卟啉 10 的最低能量构象(a) 和最高能量构象 (b) 的三维空间图
- Fig. 3 Viable lowest (a) and the highest energy conformation (b) of dimer 10

量差 ΔE 值逐渐加大、说明两个卟啉环间相互作用 逐渐增大。

我们曾经报道过利用¹H NMR 研究双卟啉构象 平衡的情况、发现随着侧链长度的增加、卟啉环上有 关质子的化学位移向高场移动、这与它们处于双卟 啉不同构象中所受到的环流效应有关。经过分析、得 出了随着烷氧链长的增加,双卟啉的构象平衡由伸 展式向叠合式移动的结论¹¹⁸¹。

此处双卟啉理论计算结果和核磁共振得到的结 论完全吻合。随着烷氧链长的增加、双卟啉构象平衡 趋向于叠合式、两个大 π 体系的重叠程度逐渐增 大,相应分子内 π-π作用必然增大、表现为两个卟 啉环间的夹角逐渐减小。π-π作用有利于卟啉分子 能量的降低、使易于形成叠合式构象的双卟啉 10 的 能量差 ΔE 必然为最大; 双卟啉 2 的低能构象中卟 啉环的重叠程度较小、分子内 π-π作用必然不大, ΔE 值相应较小、表现为两个卟啉环的二面角最 大。Q

表 3 双卟啉高能和低能构象的卟啉环中心距离(Å),二面角(°)和能量差值(kcal·mol⁻¹)

 Table 3
 Center-Center Distance, Dibedral Angle and Total Energy Differences between the Highest Energy

 Conformation and the Lowest Energy Conformation of the Porphyrin Dimers

	2		6	i	10	
	highest	lowest	highest	lowest	highest	lowest
dore	18.1897	9. 2650	18. 2256	8. 0850	22. 4272	6. 5472
dihedral angle	125.56	45.62	147.51	28.56	155.08	14. 25
AE	11.0	005	16. :	556	2 2. (208

des: distance between two porphyrin ring centers of porphyrin dimers.

 ΔE : total energy difference between the highest and lowest energy conformations of the dimers.

第 18 卷

众所周知,光合作用反应中心的主要电子供体为一对通过范德华力结合的叶绿素二聚体、称为 special pair。它们具有强烈的电子偶合作用,晶体结构如图 4a,两个卟啉环的中心距离为~7Å.二面角为 15°。对于双卟啉 10 的最低能量构象(图 3a,),卟 啉环的中心距离 d_{ee} 为 6.5472Å,二面角为 14.25°、即卟啉环的空间位置(图 4b)与图 4a 的 special pair 结构极为相似。说明由于具有足够长度的侧链,双 卟啉的空间取向主要受环间 π - π 作用影响,证明了 此处构象分析结果较为可靠。



- 图 4 (a)叶绿索二聚体"Special pair"的立体结构, (b)双卟 啉 10 最低能量构象中卟啉环的相对位置, 双卟啉的 侧链及苯基结构参照图 3a
- Fig. 4 (a) Stereo drawing of special pair of chlorophylls (b) the position of two porphyrin rings of dimer 10 in the lowest energy conformation, * is the connected position of the side chain for the porphyrin rings

随着烷氧链长的增加,两个卟啉环之间的重叠 程度增大,π-π作用同时增大,因此π-π作用的大 小可以近似以高能和低能构象的能量差值ΔE来衡 量^[12,14]。

双卟啉能量组成分析显示,分子内 π - π 作用能量主要来源于范德华力和静电作用,范德华力的影响起决定作用。双卟啉 10 的 ΔE 值为 22. 227kcalmol⁻¹,其中范德华力为 20. 947kcalmol⁻¹,说明 π - π 作用的本质为范德华力的影响,与文献报道相符^[19]。

2.3 双卟啉的光谱特征

2.3.1 可见及二阶导数吸收光谱

双卟啉及卟啉单体 ZnTPP 的可见光谱数据列 于表 4 中。与 ZnTPP 相比, 双卟啉的 Soret 峰发生了 少许蓝移, Soret 峰蓝移一般说明卟啉环间发生了偶 合^[20,21]。为了进一步说明双卟啉的形成对 Soret 峰的 影响,图5显示了双卟啉及其ZnTPP单体Soret峰的 二阶导数吸收光谱。二阶导数光谱的最低峰对应于 吸收光谱的最高峰,它可以清晰显示吸收光谱的峰 形叠合,对于双卟啉,可以直观地显示 Soret 峰的轻 微分裂。文献^[22]报导,对双卟啉的 Soret 峰进行二阶 导数吸收光谱研究,可以显示双卟啉的构象组成,当 双卟啉处于叠合式时、两个卟啉环的激发态偶合导 致了 Soret 峰的蓝移, 而在伸展式构象中, 卟啉环间 相互作用的减弱使 Soret 峰发生红移。换言之, Soret 峰的"红"带对应伸展式构象。而"蓝"带对应叠合式 构象。从图 5a 可以看出、单卟啉 ZnTPP 只有一个 Soret 峰, 双卟啉可以观察到 Soret 带由两个吸收峰 组成,表明双卟啉主要由两种构象组成,并且随着侧 链长度的增加, 蓝带比例逐渐增大 (H₂TPPOH 和 10 的谱图未列出),说明构象平衡由伸展式向叠合式移 动。在不同溶剂中都得到了同样的结论, 与 2.2 节理 论计算结果一致。

表 4 双卟啉及 ZnTPP 的可见光谱数据

Table 4 Visible Spectra Data of Porphyrin Dimers and ZnTPP(10⁻³mol · L⁻¹ CHCl₃)

compounds			λ	/nm		
ZnTPP	418.6		509.1	547.8	586. 2	
2	416.2	485.1	516.1	548. 9	589. I	647 7
6	415.9	484. 3	516.3	548.9	588.5	647.5
10	415.2	485, 0	516. 7	549.1	589, 3	648.3

2.3.2 红外光谱

系统测试了双卟啉及单体 ZnTPP 和 H₂TTPOH 的红外光谱(4000~400cm⁻¹),表 5 列出了对双卟啉 构象及分子内相互作用较为敏感的 N-H, C-O 和 Zn-N 等谱带数据。

H₂TTPOH 单卟啉吡咯环上 ν_{A-R} 振动谱带为 3318.5cm⁻¹, ZnTPP 谱图中 ν_{N-R} 峰消失, 利用侧链将 上述两个单卟啉相连后, 吡咯环 ν_{A-R} 值移向低频。 双卟啉 2 的 ν_{N-R} 值最大, 为 3314.4cm⁻¹, 10 的 ν_{A-R} 值最小、3310.4cm⁻¹。不同链长的溴卟啉 [5-(2- 溴 烷氧基) 苯基 -10, 15, 20- 三 (对 - 甲基苯基) 卟啉] 红外光谱(数据未列出)表明不同链长的溴卟啉 ν_{A-R} 值基本为 3318cm⁻¹, 与 H₂TTPOH 相近, 即烷氧链对 表 5 双卟啉和单卟啉的部分 IR 数据及归属 Table 5 Selected IR Data and Assignments of Porphyrin Dimers and Monomers cm⁻¹

	Dimers and Monomers						
Direct Concerning	лотег		dimers				
ZnTPP	H ₁ TTPOIl	2	6	10	as-rennem		
	3318.5	3314.4	3312.3	3310.4	ν a(pytrole)		
	1257.1	1244, 3	1243. 8	1243.9	$\nu_{c.c.}$ (aryl-O)		
		1047.4	1036.0	1035.6	vcolO-alkyl)		
995, 3		1002.1	1001.6	1002.3	VC.C. VL.A		
					(pyrrole)		
245. 1		240. 1	242. 5	243. 0	PZn-N		
203. 0		218.3	220. 5	223. 2	ν _{Ζη-} Ν		

*: H₂TTPOH: 5-(p-hydroxy)phenyl-10, 15, 20-tn(p-methyl) phenyl-porphyrm



- 图 5 双卟啉和 ZnTPP 在氯仿中的二阶导数吸收光谱和吸 收光谱
- Fig. 5 Second-derivative (---) and absorption spectra (...) in the Soret band of the dimers and monomer ZnTPP in CHCli (a) ZnTPP, (b) 2, (c) 6

N-H 振动模式影响不大,说明双卟啉 ν_{N-H} 值移至低 频是由于卟啉环间相互作用所致。随着链长的增加,双卟啉有利于形成叠合式构象,卟啉环间相互作 用最大,相应 N-H 键强度减弱,导致 ν_{N-H} 吸收峰向 低频移动。

双卟啉形成后, vc.o(aryl-0) 吸收峰比羟卟啉向

低频移动近 20cm⁻¹,但不同链长双卟啉的振动值则 变化不大、约为 1244cm⁻¹。与此相反, $\nu_{co}(O-alkyl)$ 吸收峰发生了明显变化,随着链长的增加,双卟啉 $\nu_{co}(O-alkyl)$ 振动变化规律与 N-H 振动的变化规律 相同、2 的 $\nu_{co}(O-alkyl)$ 值最高,1047.4cm⁻¹,10 的 $\nu_{co}(O-alkyl)$ 最低,1035.6cm⁻¹、再次说明了随烷氧 链增长,双卟啉容易形成叠合式构象,此时烷氧链部 位形成近似环状结构、C-O-C 键角变小而键张力变 大,键强度受到削弱。相应伸缩振动值必然向低频移 动。

金属卟啉配合物远红外区(400~100em⁻¹)振动 提供了金属离子与配体成键信息、M-N 键伸缩振动 和卟啉环的变形振动会发生偶合^[23]。ZnTPP 的同位 素实验证实了 ν_{Zn-N} 与卟啉环的复合振动在 245 和 203em⁻¹。形成双卟啉 2 后,此复合振动移向低频 240.1 和 218.3em⁻¹处,并且随链长的增加、相应谱 带更移向高频,这可能是卟啉环间发生的电子能量 转移使锌与卟啉环间相互作用增大的结果。

2.3.3 稳态荧光光谱

测定了双卟啉、相应摩尔比1:1的 ZnTPP 和 H₂TTPOH 的混合物以及 ZnTPP, H₂TTPOH 的稳态 荧光光谱、荧光峰值数据列于表6中,图6为相应荧 光谱图。

表 6 双卟啉、摩尔比 1:1 ZnTPP + H₂TTPOH 及 ZnTPP, H₂TTPOH 的荧光光谱峰值

Table 6Fluorescence Data of Porphyrin Dimers,
Monomers and 1:1ZnTPP + H2TTPOH
(10⁻⁵mol · L⁻¹ CHCl₃)

compounds		λ _{EM} / nm		ф 1т / %
ZnTPP	592	637		
H ₂ TTPOH			650	
ZnTPP + H2TTPOH	59t		648	
2	593		650	55 89
6	595		650	71. (8
10	597		650	85.59

在 550nm 激发波长下, 当发射波量程在 570 ~ 700nm 范围内, ZnTPP 在 592、637nm 处有荧光峰, 其中 637nm 为肩峰; H₂TTPOH 在 650nm 处有荧光 峰。双卟啉以及摩尔比 1:1 的 ZnTPP 和 H₂TTPOH 混 合物溶液都在 592、650nm 处出现荧光峰。对于双卟啉, 归于 ZnTPP 的 592nm 吸收峰强度降低、而归于 H₂TTPOH 的 650nm 吸收峰强度升高、表明自由卟啉 环的存在对锌卟啉环产生了荧光淬灭作用, 因为双 卟啉分子内存在着从 ZnTPP 到 H₂TTPOH 的单重态

第18卷



- 图 6 双卟啉、ZnTPP、H₂TTPOH 及相应 1:1 的 ZnTPP + H₂TTPOH 混合物的荧光光谱
- Fig. 6 Fluorescence spectra of porphyrin dimers, monomers and
 1: I ZnTPP + H₂TTPOH, The curves at 593nm up to
 down are: (a) → (f), (a) ZnTPP, (b) ZnTPP +
 H₂TTPOH, (c) 2, (d) 6, (e) 10, (f) H₂TTPOH

能量转移过程:

· 340 ·

ZnTPP*/H₂TTPOH → ZnTPP/H₂TTPOH* 计算了双卟啉分子内能量转移效率 $\phi_{\text{ET}}(\%)$ 值(表 6)⁽²⁴⁾, 2 最小, 10 最大,显然能量转移与溶液中构象 平衡及卟啉环间 π - π 作用密切相关。已知 10 易于 形成叠合式构象, π - π 作用最大,分子内能量转移 相应最大。我们认为以柔韧烷氧链相连的双卟啉环 间能量转移是由于叠合式构象导致两个卟啉环 π - π 作用增大引起的。

3 结 论

利用分子动力学模拟退火和分子力学构象搜索 相结合的方法对单核锌双卟啉配合物进行了构象分 析和能量计算。理论计算结果表明:该类双卟啉的 最低能量构象为叠合式,最高能量构象为伸展式。 随着侧链长度的增加、双卟啉叠合式构象中两个卟 啉环的重叠程度逐渐加大、同一分子的最高能量和 最低能量构象的能量差 ΔE 逐渐增大,表明分子内 卟啉环间的相互作用和能量转移增大。分子内 π - π 相互作用能量主要来源于范德华力。利用可见光谱 及相应二阶导数光谱、红外和荧光光谱证实了理论 计算结果,计算了双卟啉分子内能量转移效率 $\phi_{\rm Err}$ (%)。 参考文献

- Wasielewski M. R. Photoinduced Electron Transfer, Fox M. A., Chanon M. Ed., Elsevier: Amsterdam, 1988, part A, p161.
- [2] Collman J. P., Fu L., Hermann P. C., Wang, Z., Rapta M. Angew. Chem. Int. Ed., 1998, 37, 3397.
- [3] Modermott G., Prince S. M., Freer A., Papiz M. Z. Nature, 1995, 374, 517.
- [4] Breton J., Vermeglio A. The Photosynthetic Bacterial Reaction Center, Structure and Dynamics, Plenum Press: New York (London), 1988, p111.
- [5] Deiseuhofer J., Michel H. Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 1989, 28, 829.
- [6] Wagner R. W., Johnson T. E., Lindsey J. S. J. Am Chem. Soc., 1996, 118, 11166.
- [7] Gust D., Moore T. A., Moore L. A., Legget L. J. Phys. Chem., 1993, 97, 7926.
- [8] Senge M. O., Kalisch W. W., Ruhlandt-Senge K. J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1996, 2149.
- [9] Mayer T. J. Acc. Chem. Rev., 1989, 22, 163.
- [10] Ren Q. Z., Huang, J. W., Ji L. N. J. Mol. Catal. A: Chem., 1999, 148, 9.
- [11] Ren Q. Z., Zhu Z. A., Huang J. W., Ji L. N., Chen Y. T. Chin. Chem. Lett., 2000, 11, 981.
- [12] Sybyl Molecular Modeling Software, Tutorial Manual, 1995.
- [13] Chang G., Still W. C. J. Am. Chem. Soc., 1989, 111, 4379.
- [14] Leach A. R. Molecular Modelling Principles and Applications, Addison Wesley Langman Limited. London, 1996, p313.
- [15] Sanders M., Houk K. N., Yun-Dong W. C. J. Am. Chem. Soc., 1990, 112, 1419.
- [16] Sanders M. J. Am. Chem. Soc., 1987, 109, 3150.
- [17] Robert W. H. J. Compt. Chem., 1993, 14, 831.
- [18] REN Qi-Zhi(任奇志), HUANG Jin-Wang(黄锦汪)、JI Liang-Nian(计亮年) Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao (Chem. J. Chin. Univ.), 1999, 20, 333.
- [19] Hunter C. A., Sanders J. K. S. J. Am Chem. Soc., 1990, 113, 5515.
- [20] Kratiky C., Duntitz J. D. J. Mol. Biol., 1977, 133, 431,
- [21] Rodney R., Steven B., Boxer G. J. Am. Chem. Soc., 1982, 104, 340.
- [22]Kaizu Y., Maekaki H., Kobayashi H. J. Phys. Chem., 1986, 90, 4234.
- [23] SHI Tong-Shun (师同順)、 CHAO Xi-Zhang (曹锡章) Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao (Chem. J. Chin. Univ.), 1992, 13, 1432.
- [24]Brookfield R. L., Ellue H., Harriman A. J. Chem. Soc. Faraday Trans. H. 1986, 82, 219.

维普资讯 http://www.cqvip.com

Theoretic Conformation Analysis and Spectroscopic Properties of Alkoxy-Linked Dimeric Porphyrins

REN Qi-Zhi^{*,1,2} ZHU Zhi-Ang² WANG Shu-Guang¹ JI Liang-Nian³ CHEN Rong-Ti² (¹School of Chemistry and Chemical Technology, Shanghai Jiaotong University, Shanghai 200240) (²Department of Chemistry, Nankai University, Tianjin 300071) (³Department of Chemistry, Zhongshan University, Guangzhou 510275)

A series of zinc porphyrin dimers have been synthesized and characterized. Conformation analysis and π - π interaction estimated value were performed using molecular mechanics conformation search and molecular dynamics simulated annealing methods (in Tripos force field, SYBYL computation). Conformation equilibrium, intramolecular π - π interaction and energy transfer have also been investigated in detail via various spectroscopic methods: Visible adsorption and second-derivative adsorption, IR, and fluorescence spectrum. The theoretic viable lowest energy conformations greatly coincide with spectroscopic data. The porphyrin dimers were mainly existed in extended and folded conformations, as the increase of the side chain length, the π - π folded degree and intramolecular energy transfer increase gradually.

Keywords: zinc porphyrin dimers conformation analysis molecular mechanics

tripos force field