

三苯基 Corrole 及其铜配合物的 π - π 堆积效应研究

刘海洋^{*,1,2} 郭平叶¹ 徐志广¹ 应晓³ 江焕峰¹ 张启光^{*,2}

(¹ 华南理工大学化学系, 广州 510641)

(² 香港科技大学化学系, 香港)

(³ 华南理工大学应用物理系, 广州 510641)

关键词: 卟啉; Corrole; 铜配合物; π - π 堆积效应; DFT

中图分类号: O614.121

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2007)03-0504-05

Study on the π - π Stacking Effect of Tri-phenyl Corrole and Its Copper Complex

LIU Hai-Yang^{*,1,2} GUO Ping-Ye¹ XU Zhi-Guang¹ YING Xiao³ JIANG Huan-Feng¹ CHANG Chi-Kwong^{*,2}

(¹ Department of Chemistry, South China University of Technology, Guangzhou 510641)

(² Department of Chemistry, Hong Kong University of Science & Technology, Hong Kong)

(³ Department of Applied Physics, South China University of Technology, Guangzhou 510641)

Abstract: Aggregation behavior of 5,10,15-tris(pentafluorophenyl)corrole (F_{15} TPC), 5,10,15,20-tetra(pentafluorophenyl)porphyrin (F_{20} TPP), and their copper complexes in DCM solution were investigated by using UV-Vis spectroscopic method. F_{20} TPP and F_{20} TPPCu exhibited strong π - π stacking interactions in DCM, and the intermolecular dimerization constants turned out to be 1.82×10^3 and $17.2 \times 10^3 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}$ respectively. However, extinction coefficients of F_{15} TPC and F_{15} TPCCu at Soret band remained unchanged with increasing in their concentrations from 1.0 to 40.0 $\mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$, indicating they remained monomeric in DCM solution. Based on DFT calculation and the π - π stacking geometries observed in crystal structures of metal octaethylcorrole complexes, destroy of π - π interactions in F_{15} TPC and F_{15} TPCCu may be understood by the electrostatic potential surfaces (EPS) features of the molecules and steric repulsions caused by the introducing of three phenyl at the meso-positions of corrole macrocycle.

Key words: porphyrin; corrole; copper complex; π - π stacking; DFT

具有 π 电子共轭结构的芳香分子之间存在一种强的相互吸引力, 这种吸引作用通常称为 π - π 堆积效应。芳香分子在晶体中堆砌模式^[1], 蛋白质和核酸的三维空间结构^[2,3], 化学与生命系统中的分子识别^[4]等均与 π - π 堆积有着重要关系。Corrole 是具有 18- π 共轭电子结构的类卟啉大环化合物 (图 1)。1965 年, Johnson 和 Kay 在试图合成维生素 B₁₂ 的过程中无意发现了 corrole 大环^[5]。由于合成的困难, 在

近 30 多年的时间里对 corrole 的研究并没有引起人们广泛的关注。近年 Gross 和 Gryko 在合成方面的突破性进展^[6,7], 使得有关 Corrole 化合物的研究成了当今国际上卟啉化学的热门课题^[8]。Corrole 环内有 3 个吡咯 N-H 质子, 它是一个三价的阴离子配位体。Corrole 在结构上的差异导致其表现出与卟啉不同的配位化学行为, 如它容易与金属形成高价态的配合物^[8,9]。由于 π - π 堆积效应, 卟啉及其金属配合物

收稿日期: 2006-09-27。收修改稿日期: 2007-01-11。

国家自然科学基金(No.20332030, 20572027), 香港研究资助局和教育部留学回国科研启动基金资助。

*通讯联系人。E-mail: chhyliu@scut.edu.cn; chang@ust.hk

第一作者: 刘海洋, 男, 40 岁, 副教授; 研究方向: 功能大环化合物与化学生物学研究。

在溶液中很容易形成聚集体。卟啉大环 π - π 堆积效应的理论与实验研究已有较多的报道^[10]。虽然在中心位没有取代基的平面八乙基 corrole 钴、铁和铜的配合物晶体中已观察到金属 Corrole 的 π - π 堆积作用^[11-15], 而溶液体系中 corrole 的 π - π 堆积作用研究尚待进一步研究。本文利用紫外可见光谱研究 5,10,15-三(五氟苯基)-Corrole(F_{15} TPC)及其铜配合物(图1)在二氯甲烷溶液中的聚集行为,并利用 DFT 计算从分子的几何与电子结构对实验现象进行了理论分析。

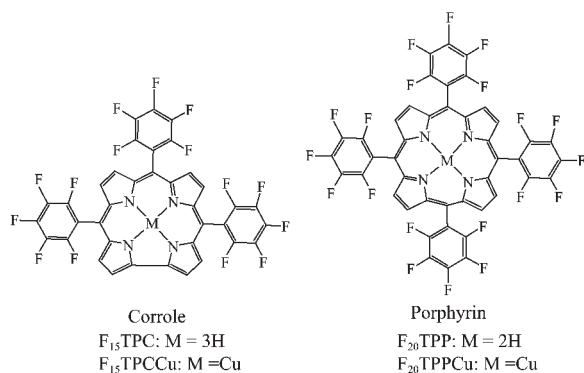


图1 三苯基 Corrole 和四苯基卟啉的分子结构

Fig.1 Molecular Structure of tri-phenyl corrole and tetra-phenyl porphyrin

1 实验部分

1.1 化合物的制备与紫外可见光谱

F_{15} TPC, F_{15} TPCCu, F_{20} TPP, F_{20} TPPCu 的合成方法分别见文献^[16,17,18]。化合物的电子光谱用 HITACHI UV-3010 型光谱仪测定。

1.2 计算方法

F_{15} TPC 和 F_{20} TPP 的分子构型应用 B3LYP 法在 6-31G*^[19]水平上优化得到,相应铜配合物 F_{15} TPCCu 和 F_{20} TPPCu 则采用 UB3LYP 法^[20]在同级水平上进行几何结构优化,各分子的优化几何构型均完成相应的谐振频率的验证(虚频为零)。 F_{15} TPC 和 F_{20} TPP 二聚体分子系统的结构采用 RHF 法在 STO-3G 水平上优化得到。分子和分子系统的单点算均用与几何结构优化相应的方法和水平上进行。所有计算用 Gaussian03 程序^[21]在 P(IV)3.0G 微机上完成。

2 结果与讨论

2.1 紫外-可见吸收光谱

为了便于比较,本文同时合成了四-(五氟苯基)卟啉 F_{20} TPP 及其铜配合物。表1列出了4种大环化

合物(图1)的紫外-可见光谱数据。Corrole 的电子光谱与卟啉很相似,其 Soret 和 Q 带分别在 410 nm 和 500~650 nm 范围。两者电子光谱的差别主要表现在 Q 带的数目和形状上,自由 corrole 的 Q 带通常表现为比较靠近和重叠的 2 个峰,而卟啉的 Q 带则有 4 个清晰的吸收峰。由于 F_{20} TPP 苯环上氟的取代效应,其 Q 带也只能观察到 2 个峰。当 F_{20} TPP 的浓度很高时,才可以在 538 nm 和 635 nm 处观察到另外 2 个吸收峰。Corrole 和卟啉铜配合物的 Soret 带尖锐,且位置很接近。但它们的 Q 带差别很大,Corrole 铜配合物的 Q 带非常弱。图2是 F_{15} TPC 及其铜配合物的电子光谱。图3显示了二氯甲烷溶液中 4 种大环化合物 Soret 带的摩尔消光系数随浓度的变化情况。在 7~40 $\mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 浓度范围, F_{20} TPP 和 F_{20} TPPCu 的摩尔消光系数随浓度增加而显著减小。卟啉的这一减色现象是由于卟啉分子之间的 π - π 堆积作用引发卟啉在溶液中的聚集所致。形成二聚体的常数 K_D 可以由下式求得^[22]:

$$[(\epsilon_M - \epsilon_{\text{obs}})/C_M]^{1/2} = (2K_D / \Delta\epsilon)^{1/2} [\Delta\epsilon - (\epsilon_M - \epsilon_{\text{obs}})] \quad (1)$$

其中, ϵ_M 、 ϵ_D 和 ϵ_{obs} 为单体、二聚体和不同浓度

表1 Corrole 和卟啉化合物的紫外-可见吸收光谱和二聚常数(二氯甲烷溶液)

Table 1 UV-Vis Data and the dimerization constants of corrole and porphyrin derivatives (in CH_2Cl_2)

Compound	$\lambda_{\text{max}} / \text{nm}$			$K_D^a / (\text{L} \cdot \text{mol}^{-1})$
	Soret	Q		
F ₂₀ TPP	412	506	583	1.82×10^3
F ₂₀ TPPCu	408	535	570	17.2×10^3
F ₁₅ TPC	408	562	604	
F ₁₅ TPCCu	407	550		

^a at temperature 25.0 (± 0.1) $^\circ\text{C}$

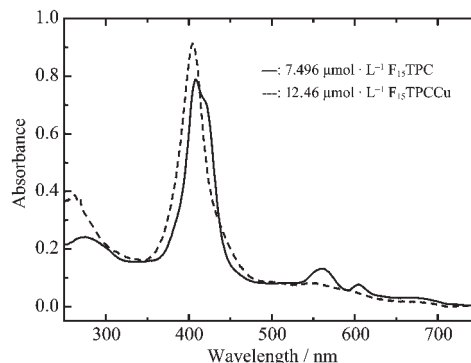


图2 F_{15} TPC 和 F_{15} TPCCu 在二氯甲烷中的紫外-可见吸收光谱

Fig.2 UV-Vis spectra of F_{15} TPC and F_{15} TPCCu in CH_2Cl_2

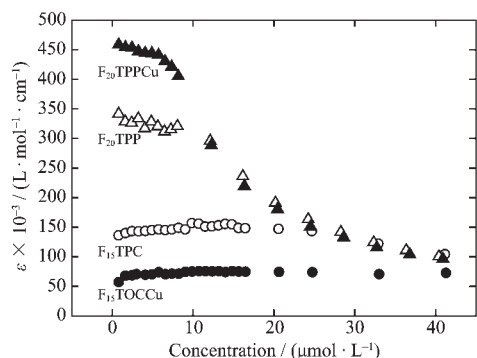


图 3 二氯甲烷溶液中 Corrole 和卟啉化合物 soret 带 $\lambda_{\max}$ 摩尔消光系数随浓度的变化

Fig.3 Extinction coefficient change at soret $\lambda_{\max}$ in CH_2Cl_2 of porphyrin and corrole derivatives with the increase in their concentrations

溶液观测到的摩尔消光系数, C_M 为基于单体分子量计算的摩尔浓度, $\Delta\epsilon = \epsilon_M - \epsilon_D$, K_D 为形成二聚体的平衡常数。利用 $[(\epsilon_M - \epsilon_{\text{obs}})/C_M]^{1/2}$ 对 $(\epsilon_M - \epsilon_{\text{obs}})$ 作图则可以求出 K_D 。在 $20 \sim 40 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 浓度范围, $F_{20}\text{TPP}$ 和 $F_{20}\text{TPPCu}$ 的摩尔消光系数随浓度的变化与公式(1)吻合(图 4)。可以求出 $F_{20}\text{TPP}$ 和 $F_{20}\text{TPPCu}$ 的 K_D 分别为 1.82×10^3 和 $17.2 \times 10^3 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。由于金属- π 相互作用, 金属卟啉的聚集倾向通常大于自由卟啉^[10]。在 $1 \sim 40 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 浓度范围, $F_{15}\text{TPC}$ 和 $F_{15}\text{TPCCu}$ 的摩尔消光系数变化不大, 说明在溶液中它们仍然以单体的形式存在, 即 $F_{15}\text{TPC}$ 和 $F_{15}\text{TPCCu}$ 的 π - π 堆积作用均很弱。在中位没有取代基的八乙基 corrole 铜配合物(OECCu)的晶体结构中^[15], corrole 环平面之间的距离是 0.343 nm , OECCu 分子之间存在显著的 π - π 堆积作用。而 $F_{15}\text{TPCCu}$ 的 π - π 堆积作用却很弱, 这说明 corrole 环的中位有苯环取代基时, 铜

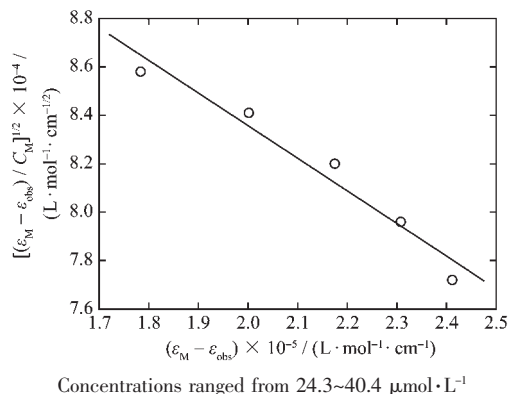


图 4 二氯甲烷溶液中 $F_{20}\text{TPP}$ 二聚常数的确定, soret 412 nm 带

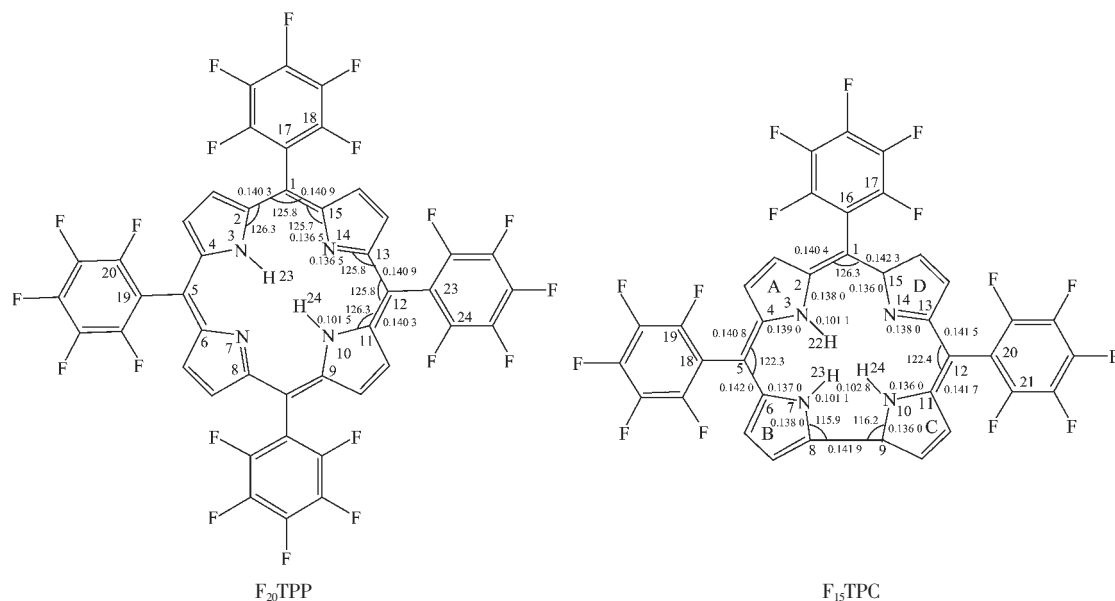
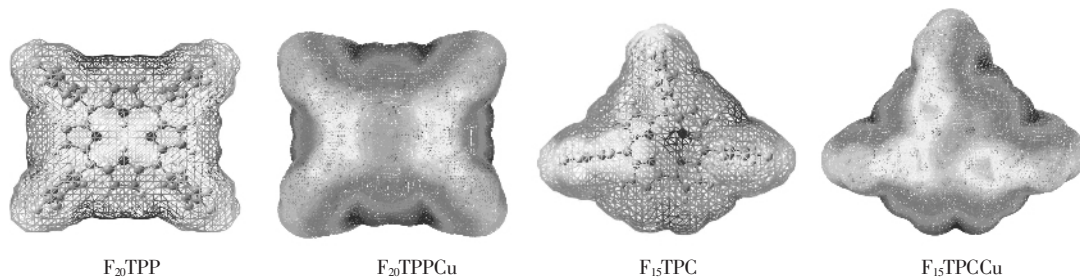
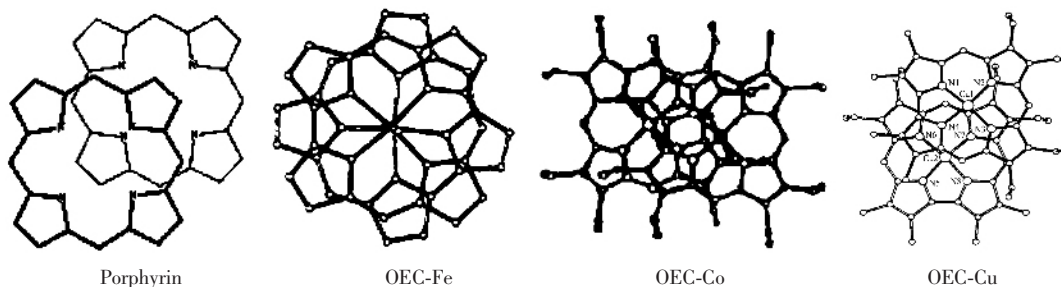
Fig.4 Plot to determine dimerization constant of $F_{20}\text{TPP}$ in CH_2Cl_2 using soret 412 nm band

corrole 的 π - π 堆积作用急剧减弱。这可以从 5,10,15-三(2,6-二氯苯基)corrole 铜配合物的晶体结构得到进一步的印证^[16], 该配合物晶体中相邻两个 corrole 环平面之间的二面角是 44° , corrole 大环之间并没有 π - π 堆积作用。

2.2 几何与电子结构

$F_{20}\text{TPP}$ 和 $F_{15}\text{TPC}$ 的几何结构用 B3LYP/6-31G* 计算得到(图 5), 相应 Cu 配合物的几何结构则采用 UB3LYP 法在 6-31G* 水平上优化得到。 $F_{20}\text{TPP}$ 和 $F_{20}\text{TPPCu}$ 的 4 个吡咯环基本上是共平面的, 而 $F_{15}\text{TPC}$ 和 $F_{15}\text{TPCCu}$ 的 4 个吡咯环并不共面, 其中吡咯环 B 稍往下沉, A 稍往上抬升。 $F_{15}\text{TPC}$ 中 4 个氮原子组成的二面角 $\angle \text{N}_3\text{N}_7\text{N}_{10}\text{N}_{14}$ 为 -2.858° , 与 Cu^{3+} 离子配位后则增大为 -15.661° 。5,10,15-三(2,6-二氯苯基)corrole 铜配合物的晶体结构显示其 corrole 大环是非平面的^[16], 而分子间存在显著 π - π 堆积作用的 OECCu 的 4 个吡咯环几乎是共平面的^[15]。因此, 从分子的几何结构特征上看, $F_{15}\text{TPC}$ 及其 Cu 配合物大环的非共面性是导致其 π - π 堆积作用减低的因素之一。

图 6 是 $F_{20}\text{TPP}$ 、 $F_{20}\text{TPPCu}$ 、 $F_{15}\text{TPC}$ 和 $F_{15}\text{TPCCu}$ 的静电势能图 (Electrostatic potential surface, EPS)。 $F_{20}\text{TPP}$ 及 Cu 配合物呈现规则的正-负相间对称静电势能图, 分子的五氟苯基形成一负电荷区域, 大环中的 4 个 N 原子带负电, 从而在分子大环的垂直方向形成负电荷区域, 而吡咯环上的 β -H 在大环外形成正电荷区域。 $F_{15}\text{TPC}$ 及 Cu 配合物的则由于其大环有一吡咯与吡咯的直接相连, 使得吡咯与吡咯相连的 β -H 区域正电势加强, 破坏了整体的正-负相间的对称静电势形状。卟啉的 π - π 堆积作用主要由分子间的静电作用产生^[10], 因此在形成 π - π 聚集体时分子间的静电势能否形成较好的正-负匹配是影响 π - π 堆积作用的重要因素。金属卟啉分子之间 π - π 堆积作用的最佳几何构型是错位(offset)型的(图 7)^[10], 在此几何构型下 $F_{20}\text{TPP}$ 及 Cu 配合物的静电势均可以有较好的正-负匹配。仔细考查晶体结构后, 我们发现金属 corrole π - π 堆积作用的最佳几何构型随中心金属不同有较大的变化(图 7)。OEC-Fe 是面-面型的^[14], 面-面之间旋转 135° ; OEC-Co 是错位型的^[11], 面-面之间旋转 180° ; OEC-Cu 是错位型的^[15], 面-面之间旋转 90° 。按照这些 π - π 作用的几何构型, $F_{15}\text{TPC}$ 及 Cu 配合物的静电势均不能形成较好的正-负匹配。此外, 当 $F_{15}\text{TPC}$ 及 Cu 配合物按金属 corrole

图5 几何优化得到的 F₂₀TPP 和 F₁₅TPC 分子的键长与键角Fig.5 Optimized bond distances (nm) and bond angles (°) for F₂₀TPP and F₁₅TPC图6 F₂₀TPP、F₂₀TPPCu、F₁₅TPC 和 F₁₅TPCCu 的静电势能图Fig.6 EPS of F₂₀TPP, F₂₀TPPCu, F₁₅TPC and F₁₅TPCCu图7 自由卟啉和金属八乙基 Corrole 配合物 π - π 作用的几何构型Fig.7 π - π stacking geometries of metal octaethylcorrole complexes and porphyrin

错位型几何结构进行 π - π 堆积时,分子间中位有两个苯基还存在立体位阻作用。以面-面式为初始构型,采用 RHF 方法在 STO-3G 水平上对两个 F₁₅TPC 和 F₂₀TPP 构成的二聚体分子系统进行几何优化,发现两 F₁₅TPC 分子的静电势确没有较大的正-负匹配重叠(图 8),且两分子平面并不平行,两 corrole 最相近的原子间的距离为 0.604 nm;而 F₂₀TPP 二聚体则仍然保持面-面式结构,卟啉环的静电势呈现出很好

的正-负匹配重叠,两卟啉环平面的距离约为 0.5 nm。虽然卟啉分子间 π - π 作用的距离在 0.34 nm 左右^[10],但这一计算结果仍能说明 F₁₅TPC 的形成二聚体的能力比 F₂₀TPP 要差。因此,corrole 中位有 3 个苯基取代时,其 π - π 堆积作用会因电子结构和立体位阻因素而被破坏。这还可以从一个共价键相连的卟啉-Corrole 二聚体的晶体结构得到印证^[23],该二聚体含有一个中位有苯环取代的 corrole,结晶时需加

入一些吡啶, 晶体中分子间钴 corrole 的堆积要利用轴向配位吡啶之间的 π - π 作用。

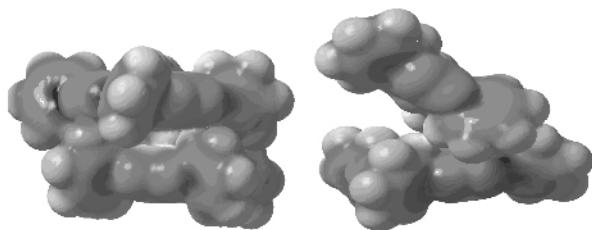


图 8 F_{20} TPP 和 F_{15} TPC 二聚体分子的静电势能图

Fig.8 EPS of optimized F_{20} TPP and F_{15} TPC dimmer

参考文献:

- [1] Desiraju G R, Gavezzotti A. *J. Chem. Soc. Commun.*, **1989**: 621~623
- [2] Burley S K, Petsko G A. *Adv. Protein Chem.*, **1988**,**39**:125~192
- [3] Saenger W. *Principles of Neucleic Acid Structure*. New York: Springer-Verlag, **1984**.132~140
- [4] Meyer E A, Castellano R K, Diederich F. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2003**,**42**:1210~1250
- [5] Johnson A W, Kay I T. *J. Chem. Soc.*, **1965**:1620~1629
- [6] Gross Z, Galili N, Saltsman I. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1999**,**38** (10):1427~1429
- [7] Gryko D T, Koszarna B. *Org. Biomo. Chem.*, **2003**,**1**(2):350~357
- [8] (a)Liu H Y, Lai T S, Yeung L L, et al. *Org. Lett.*, **2003**,**5**(5): 617~620
(b)LIU Hai-Yang(刘海洋), GUO Ping-Ye(郭平叶), KONG Pak-Wing(江柏荣), et al. *Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao (Chem. J. Chinese U.)*, **2006**,**27**(7):1363~1365
- [9] Golubkov G, Gross Z. *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**,**127**:3258~3259
- [10]Hunter C A, Sanders K M. *J. Am. Chem. Soc.*, **1990**,**112**(14): 5525~5534
- [11]Will S, Lex J, Vogel E, et al. *Inorg. Chem.*, **1996**,**35**:5577~5583
- [12]Ramdhanie B, Telser J, Canischi A, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**,**126**:2515~2525
- [13]Vogel E, Will S, Tilling A S, et al. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1994**,**33**(7):731~735
- [14]Autret M, Will S, Caemelbecke E V, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **1994**,**116**:9141~9149
- [15]Will S, Lex J, Vogel E, et al. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1997**,**36** (4):357~361
- [16]Luobeznova I, Simkhovich L, Goldberg I, et al. *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2004**:1724~1732
- [17]Linsey J S, Wagner R W. *J. Org. Chem.*, **1989**,**54**:828~836
- [18]Dolphin D. *The Porphyrins*. Academic Press, **1978**.1~6
- [19]Hehre W J, Ditchfield R, Pople J A. *J. Chem. Phys.*, **1972**,**56**: 2257~2261
- [20]Lee C, Yang W, Parr R G. *Phys. Rev. B*, **1988**,**37**:785~789
- [21]Frisch M J, Trucks G W, Schlegel H B, et al. *Gaussian03*, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, **2003**.
- [22]Yamakawa N, Ishikawa Y, Uno T. *Chem. Pharm. Bull.*, **2001**, **49**(12):1531~1540
- [23]Barbe J M, Burdet F, Espinosa E, et al. *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2005**:1032~1041