

C₆₀ 二取代化合物与环状二卟啉相互作用研究

翁俊迎 赵 威 章应辉*
(南开大学化学学院, 天津 300071)

摘要: 通过紫外-可见吸收光谱研究了环状二卟啉与 *trans*-2, *trans*-3, *trans*-4 和 *e* 型 4 种吡咯烷二取代 C₆₀ 衍生物(*bis*-C₆₀)异构体之间的弱相互作用。研究表明, 吡咯烷取代基团的引入使富勒烯与二卟啉的结合常数按 C₆₀>单取代 C₆₀>二取代 C₆₀ 的顺序降低。4 种 *bis*-C₆₀ 与二卟啉的结合常数变化顺序为 *trans*-2>*trans*-3≈*trans*-4>*e*, 表明 2 个取代基间的相对位置对二取代 C₆₀ 与环状二卟啉间作用有一定影响, 分析认为主、客体分子间空间位阻效应的差异是导致这一变化的主要原因。以 *trans*-3 *bis*-C₆₀/二卟啉复合物为代表, 通过密度泛函理论模拟了其几何结构和吸收光谱。

关键词: 环状卟啉二聚体; 吡咯烷 C₆₀ 二取代物; 电子吸收光谱; 空间位阻

中图分类号: O641.3; O614.24+1

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2014)05-1079-08

DOI: 10.11862/CJIC.2014.173

Study on the Interaction Between C₆₀ Bisadducts and Cyclic Porphyrin Dimer

WENG Jun-Ying ZHAO Wei ZHANG Ying-Hui*
(College of Chemistry, Nankai University, Tianjin 300071, China)

Abstract: The interaction between cyclic porphyrin dimer and four kinds of pyrrolidine di-functionalized C₆₀ (*bis*-C₆₀) isomers, namely *trans*-2, *trans*-3, *trans*-4, and *e*, has been studied by UV-Visible absorption spectroscopy. The introduction of pyrrolidine ring weakens the interaction between porphyrin dimer and fullerene in the order of C₆₀>mono-functionalized C₆₀>di-functionalized C₆₀. Four kinds of bisadduct isomers were compared with each other in their interaction with porphyrin dimer, with an order of *trans*-2> *trans*-3≈*trans*-4> *e* isomer, which is attributed to different steric hindrance caused by different substitution pattern. The density functional theory calculation on the interaction geometry and absorption spectra were performed for the *trans*-3 *bis*-C₆₀/cyclic porphyrin dimer complex.

Key words: cyclic porphyrin dimer, di-functionalized C₆₀, UV-Vis absorption spectra, steric hindrance

0 引 言

具有大 π 电子共轭体系的卟啉类分子有独特的光谱性质, 在光吸收系统模拟, 功能分子器件和主客体化学等方面有广泛的应用^[1-2]。拥有扩展大 π 电子共轭体系的富勒烯分子, 是一种良好的电子受体^[3], 其与卟啉类分子的相互作用是近期研究的一个热点。目前报道的卟啉-富勒烯超分子体系按照

作用模式不同, 可分为共价键连接^[4-5], 氢键相互作用驱动^[6-7], π - π 相互作用驱动^[8-11], 静电吸引模式^[12]以及多种作用混合驱动的超分子体系^[13-14], Aida 组^[8-10]在 π - π 相互作用驱动的卟啉/富勒烯超分子体系的设计和合成上做了大量的工作, 其设计的环状二卟啉在球形富勒烯的尺寸选择和手型选择分离上有突出表现。但是, 迄今为止报道的弱相互作用驱动的卟啉-超分子体系中的客体分子主要是未取代富勒

收稿日期: 2013-10-18。收修改稿日期: 2013-12-24。

*通讯联系人。E-mail: zhangyhi@nankai.edu.cn Tel: 022-23498361

烯,也有少量关于单取代富勒烯的研究报道^[13-15],而对于二取代以上的多取代富勒烯与卟啉间弱相互作用研究鲜有报道。最近,我们通过密度泛函理论对吡咯烷二取代 C_{60} 与锌卟吩间的相互作用进行了研究^[16],但是对于二取代富勒烯与环状二卟啉间的相互作用特征还不清楚。

本文中,我们通过吸收光谱分析研究了环状二卟啉与 4 种常见 C_{60} 二取代物间的相互作用。结果表明:小尺寸基团取代的 C_{60} 仍然可以与环状二卟啉形成内包含超分子复合物,但其富勒烯取代基团与卟啉环间相对空间取向不同于二取代富勒烯-ZnP 超分子体系^[16]。由于空间位阻效应,取代基团的数量和分布位置对内包含复合物的稳定性有明显影响。

1 实验部分

1.1 仪器和试剂

紫外-可见吸收光谱是在 Shimadzu UV-2450 紫外-可见分光光度计上测量; ^1H NMR 谱测量是在 Mercury VX 400MHz 核磁共振仪上完成;质谱测量分别在 VGZAB-HS 型质谱仪和 Perkin-Elmer-2400C 飞行质谱仪上完成。

文中所有实验试剂均为分析纯,三氯甲烷,甲

醇, N,N -二甲基甲酰胺,以及吡咯在使用前重蒸,具体处理步骤按试剂手册按试剂手册处理^[17]。碳酸铯使用前在烘箱内(200 $^{\circ}\text{C}$)加热 4 h,放入干燥器中待用。

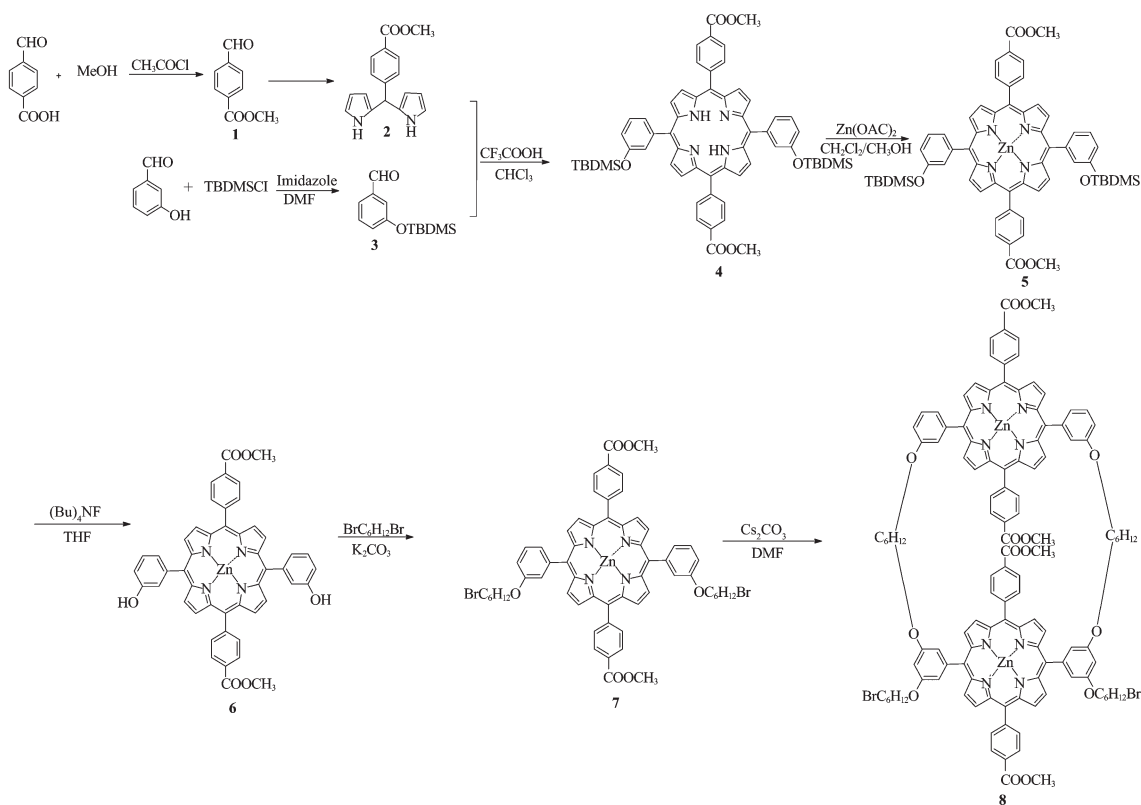
1.2 合成

1.2.1 环状二卟啉的合成路线

环状二卟啉(**8**)的合成方法参照文献^[10]进行(见合成路线 1),与文献不同的是,我们通过引入羧甲基来代替苯基上的十二烷基链来增加目标主体分子的溶解性。

(1) 4-二吡咯甲基羧甲基苯(**2**)的合成

在 100 mL 三颈瓶中加入 2 g(12.20 mmol) 对羧甲基苯甲醛,21.1 mL (305.00 mmol) 吡咯。通氮气 1 h 后,加入 0.05 mL(0.66 mmol) 三氟乙酸。常温下电磁搅拌 4 h 后,向反应体系中加入 60 mL 二氯甲烷,用 $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 氢氧化钠水溶液洗涤($3\times 60 \text{ mL}$),有机相经无水硫酸钠干燥,旋蒸除去大量二氯甲烷后,再减压蒸去吡咯。得到的固体混合物经硅胶柱分离,以二氯甲烷为淋洗剂,收集目标带,旋蒸得到 2.1 g 白色固体,产率为 62.6%。 ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3 , ppm): $\delta=7.99$ (s, 2H, -NH), 7.95 (s, 2H, -Ar), 7.27 (s, 2H, -Ar), 6.72 (m, 2H, Pyr.-H), 6.17 (m, 2H,



Scheme 1 Synthesis route of cyclic porphyrin dimer **8**

Pyr.-H), 5.88(s, 2H, Pyr.-H), 5.53(S, 1H, -CH), 3.49 (S, 3H, -COOCH₃)。

(2) 3-(叔丁基二甲基)硅氧基苯甲醛(**3**)的合成

在 250 mL 三颈瓶中加入 1.0 g(8.19 mmol) 间羟基苯甲醛, 1.7 g(24.57 mmol) 咪唑, 3.7 g(24.57 mmol) 叔丁基二甲基氯硅烷, 置换氮气保护, 电磁搅拌下加入 40 mL 无水 *N,N*-二甲基甲酰胺。反应 2 h 后, 向体系中加入 50 mL 二氯甲烷, 体系用 50 mL 蒸馏水洗涤 3 次, 有机相用无水硫酸钠干燥, 旋蒸得到无色油状液体, 用硅胶柱分离提纯, 收集第 1 带为目标产物, 旋转蒸发后得到无色油状液体 1.2 g, 产率为 63.4%。¹H NMR (300 MHz, CDCl₃, ppm): δ=9.87 (S, 1H, -CHO), 7.29 (m, 2H, -Ar), 6.85 (d, 2H, -Ar), 1.0 (S, 9H, -C(CH₃)₃), 0.19 (S, 6H, -Si(CH₃)₂)。

(3) 5,15-(3-(叔丁基二甲基)硅氧基)-10,20-(4-羧甲基苯基)卟啉(**4**)合成

将 200 mL 三氯甲烷加入到 250 mL 三颈瓶中, 氮气鼓泡 1 h 后, 电磁搅拌下加入 685.3 mg (2.90 mmol) 化合物 **3**。继续通氮气 15 min, 加入 812.9 mg (2.90 mmol) 化合物 **2**, 搅拌 15 min 后, 再加入 506.4 mL (5.80 mmol) 三氟乙酸, 将混合液体系密封, 常温避光搅拌过夜。20 h 后向反应体系中加入 2 852.2 mg 四氯苯醌, 室温下避光搅拌 2 h, 混合溶液变为深紫红色, 旋蒸浓缩后通过氧化铝柱粗分离(以二氯甲烷为淋洗剂), 将得到的紫红色粗产物, 进一步用硅胶柱提纯分离, 以 *V*_{二氯甲烷}:*V*_{石油醚}=5:1(加 1% 三乙胺)为淋洗剂, 收集目标产物, 旋蒸得到紫色固体产物 42.3 mg, 产率为 2.52%。¹H NMR (300 MHz, CDCl₃, ppm): δ=8.91 (d, 4H, Por.-H_β), 8.81 (d, 4H, Por.-H_β), 8.45 (d, 4H, -ArCOOCH₃), 8.32 (d, 4H, -ArCOOCH₃), 7.27~7.82 (m, 8H, -ArOSi), 4.11 (s, 6H, -COOCH₃), 1.05 (s, 18H, -C(CH₃)₃), 0.33 (s, 12H, -Si(CH₃)₂), -2.82 (s, 2H, -NH)。ESI-MS: *m/z* Calcd. 991.42; Exp. 991.60 [M+H]⁺。

(4) 5,15-(3-(叔丁基二甲基)硅氧基苯基)-10,20-(4-羧甲基苯基)锌卟啉(**5**)的合成

5 的合成按照标准的卟啉金属化方法进行。¹H NMR (300 MHz, CDCl₃, ppm): δ=9.00 (d, 4H, Por.-H_β), 8.90 (d, 4H, Por.-H_β), 8.43 (d, 4H, -ArCOOCH₃), 8.32 (d, 4H, -ArCOOCH₃), 7.27~7.82 (m, 8H, -ArOSi), 4.12 (s, 6H, -COOCH₃), 1.06 (s, 18H, -C(CH₃)₃), 0.34 (s, 12H, -Si(CH₃)₂)。

(5) 5,15-(3-羟基苯基)-10,20-(4-羧甲基苯基) 锌

卟啉(**6**)的合成

在 250 mL 三颈瓶中加入 60 mL 四氢呋喃, 120.8 mg (0.119 mmol) 化合物 **5**, 124.8 mg (0.477 mmol) 四丁基氟化铵, 电磁搅拌下避光过夜反应后, 旋蒸除去四氢呋喃, 得到的固体混合物用 100 mL 二氯甲烷溶解, 用 100 mL 蒸馏水洗涤 3 次, 得到的有机相用无水硫酸钠干燥, 用硅胶柱分离提纯, 以 *V*_{环己烷}:*V*_{乙酸乙酯}=1.5:1 为淋洗剂, 收集目标产物, 旋蒸得到紫色固体产物 80 mg, 产率为 84.6%。¹H NMR (300 MHz, CDCl₃, ppm): δ=8.91 (d, 4H, Por.-H_β), 8.81 (d, 4H, Por.-H_β), 8.41 (d, 4H, -ArCOOCH₃), 8.35 (d, 4H, -ArCOOCH₃), 7.27~7.68 (m, 8H, -ArOSi), 4.11 (s, 6H, -COOCH₃), ESI-MS: *m/z* Calcd. 825.16; Exp. 825.27 [M+H]⁺。

(6) 5,15-(3-(溴己烷氧基) 苯基)-10,20-(4-羧甲基苯基) 锌卟啉(**7**)的合成

在 250 mL 三颈瓶上安装恒压滴液漏斗, 向三颈瓶中加入 400 mg 碳酸钾, 恒压滴液漏斗中加入 46 mg (0.056 mmol) 化合物 **6**, 在氮气保护下向三颈瓶中加入 20 mL *N,N*-二甲基甲酰胺, 0.6 mL (0.112 mmol) 1,6-二溴己烷, 向恒压滴液漏斗中加入 10 mL *N,N*-二甲基甲酰胺, 控制滴液漏斗滴加速度为 1 min 1 滴, 避光反应 2 d, TLC 检测反应进程, 反应结束后, 向反应体系中加入 100 mL 二氯甲烷, 用 100 mL 蒸馏水洗涤 3 次, 有机相用无水硫酸钠干燥, 用硅胶柱分离。以二氯甲烷/乙酸乙酯混合溶剂进行梯度淋洗 (溶剂体积比由 25:0 逐渐调节到 25:1) 收集第 3 紫色带为目标产物, 旋转蒸发得到 18 mg 紫色固体, 产率为 29.6%。¹H NMR (400 MHz, CDCl₃, ppm): δ=8.91 (d, 4H, Por.-H_β), 8.79 (d, 4H, Por.-H_β), 8.42 (d, 4H, -ArCOOCH₃), 8.31 (d, 4H, -ArCOOCH₃), 7.30~7.84 (m, 8H, -ArOC₆H₁₂Br), 4.16 (m, 4H, -ArOCH₂), 4.11 (s, 6H, -COOCH₃), 3.40 (m, 4H, -BrCH₂), 1.89 (m, 8H, -OCH₂CH₂(CH₂)₂CH₂CH₂Br), 0.85 (m, 8H, -OCH₂CH₂(CH₂)₂CH₂CH₂Br), ESI-MS: *m/z* Calcd. 1 089.90; Exp. 1 089.33 [M-Zn+H]⁺。

(7) 环状二卟啉(**8**)的合成

在 250 mL 三颈瓶上安装恒压滴液漏斗, 向三颈瓶中加入 600 mg 碳酸铯, 向恒压滴液漏斗中依次加入 14 mg (0.036 mmol) 化合物 **6**, 18 mg (0.036 mmol) 化合物 **7**。向三颈瓶中加入 10 mL *N,N*-二甲基甲酰胺, 向恒压滴液漏斗中加入 20 mL *N,N*-二甲基甲酰胺, 控制滴液漏斗滴加速度为 2 min 1 滴左

右。滴加完毕后,继续避光反应 2 d, TLC 检测反应进程。反应结束后向反应体系中加入二氯甲烷 100 mL,用 100 mL 蒸馏水洗涤 3 次,有机相用无水硫酸钠干燥,通过尺寸排他柱分离,收集第 3 色带,旋蒸至干得到 3 mg 紫色固体,产率为 10.5%。 ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3 , ppm): $\delta=8.81$ (d, 8H, Por.-H β), 8.75 (d, 8H, Por.-H β), 8.41~7.96 (m, 16H, -ArCOOCH $_3$), 7.76-7.15 (m, 16H, -ArO), 4.13 (s, 12H, -COOCH $_3$), 3.74 (m, 8H, -ArOCH $_2$), 1.90 (m, 8H, -OCH $_2$ CH $_2$ (CH $_2$) $_2$ Br), 0.88 (m, 8H, -OCH $_2$ CH $_2$ (CH $_2$) $_2$ CH $_2$ Br), MALDI-TOF MS: m/z Calcd. 1 816.66; Exp. 1 816.33 $[\text{M}+\text{H}]^+$ 。

1.2.2 二(*N*-甲基吡咯烷) C_{60} 的合成

二(*N*-甲基吡咯烷) C_{60} (bis- C_{60})的合成与分离参考文献^[18,19]进行。主要分离得到 4 种产率较高的吡咯烷二取代 C_{60} 异构体: *trans*-2, *trans*-3, *trans*-4 和 *e* 型,用作超分子体系中的客体分子。

1.3 吡咯烷二取代 C_{60} 对环状二卟啉的光谱滴定分析

环状锌卟啉二聚体的三氯甲烷溶液浓度为 $2 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, 富勒烯衍生物的三氯甲烷溶液浓度为 $10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, 室温下先取 2~2.5 mL 二卟啉溶液,测

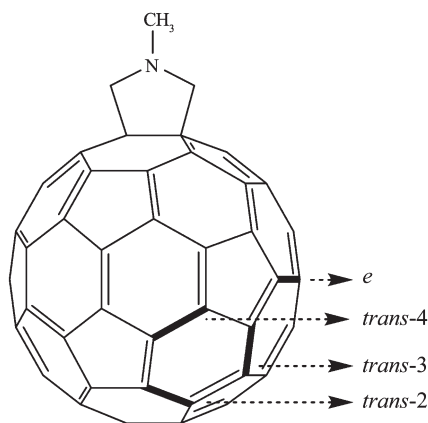
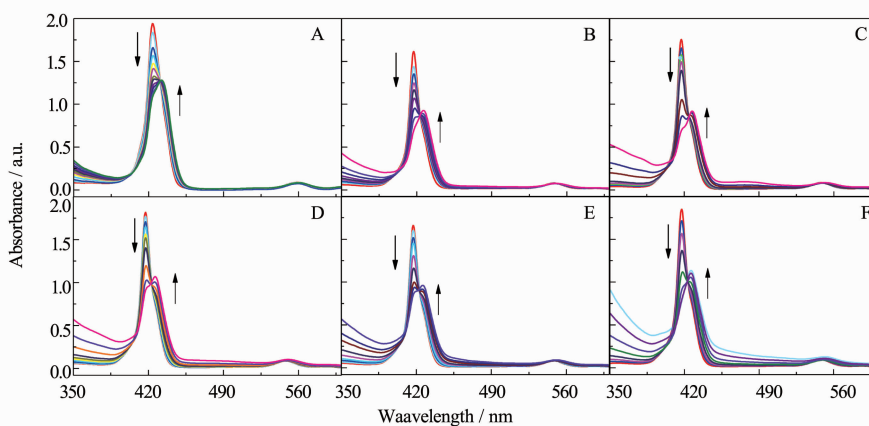


图 1 C_{60} 二取代衍生物结构示意图

Fig.1 Structural representation of C_{60} bisadducts

量紫外吸收光谱,而后用微量进样器加入适量富勒烯衍生物溶液,摇匀后,静止 2 min,测量吸收光谱的变化。逐步增加富勒烯衍生物的浓度,直到体系的吸光度变化很小为止。

按此方法分别进行了 C_{60} , mono- C_{60} , 以及 *trans*-2, *trans*-3, *trans*-4, *e* 型 bis- C_{60} 对环状二卟啉的紫外光谱滴定(见图 2)。



(A) C_{60} ; (B) mono- C_{60} ; (C) *trans*-2 bis- C_{60} ; (D) *trans*-3 bis- C_{60} ; (E) *trans*-4 bis- C_{60} ; and (F) *e* bis- C_{60}

图 2 富勒烯衍生物对环状二卟啉滴定的紫外光谱图.

Fig.2 UV-Visible absorption titration of cyclic porphyrin dimer with series of C_{60} derivatives

2 结果与讨论

2.1 光谱滴定结果与分析

卟啉化合物在可见区域的电子吸收带主要有位于约 417 nm 处的 B 带和位于 500~650 nm 区间的 Q 带^[20-22],其中 B 带的吸光系数远大于 Q 带,常被选

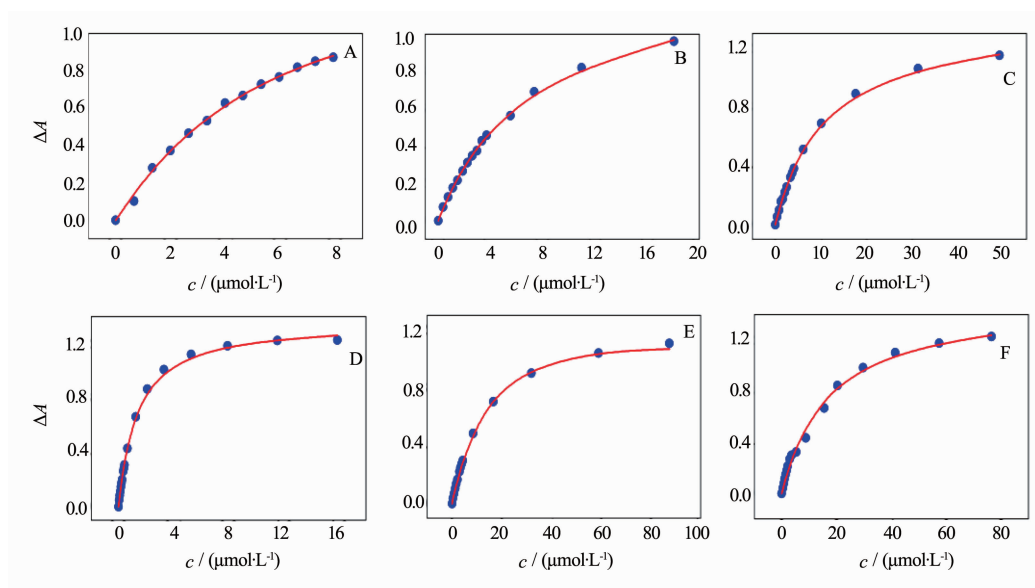
作观察卟啉吸收光谱变化的特征吸收带。从图 2 中各个滴定图中均可以看出,各种富勒烯衍生物的加入,都使得环状二卟啉的 B 吸收带(417 nm)强度显著减弱,同时在~430 nm 处吸收强度显著增加。吸收光谱滴定过程中,在 426 nm 左右均出现了一等吸收点,说明了富勒烯衍生物与环状二卟啉相互作用

形成了新的配合物, 导致卟啉化合物的电子吸收峰发生红移约 13 nm, Q 带区域也观察得到明显的红移。Aida 小组在研究类似环状二卟啉与富勒烯的相互作用时, 观察到了相似的光谱变化^[8-10], 并通过晶体结构分析表明富勒烯与环状二卟啉形成的是内包含化合物。另外作为对比, 我们也分别测量了 C₆₀ 和 *trans*-3 *bis*-C₆₀ 对单卟啉 **7** 滴定的紫外光谱 (见附图 S1)。发现富勒烯衍生物的加入, 对单卟啉的吸收光谱基本没有影响, 表明富勒烯衍生物与单卟啉间的相互作用很弱。由此可以认为富勒烯衍生物与环状二卟啉的作用要显著强于与单卟啉的相互作用, 这种差异难以用卟啉单元数目的不同来解释, 因此, 可以认为是形成了内包含复合物。

我们通过观察二卟啉的 B 吸收带(417 nm)处吸

光强度随富勒烯浓度的变化, 按照文献方法^[10], 拟合分析了不同富勒烯衍生物与环状二卟啉(**8**)的结合稳定常数(见图 3)。在拟合过程中, 考虑了体系体积变化和富勒烯吸光度影响等因素, 对吸光度数据进行了相应校正, 稳定常数数据收集在表 1 中。

从表 1 可以看出, 取代基团的引入对富勒烯与环状二卟啉的结合稳定性有明显的影响。结合稳定常数按顺序 C₆₀ > *mono*-C₆₀ > *bis*-C₆₀ 逐渐降低, 表明吡咯烷取代基团的引入降低了内包含复合物的稳定性。同时, 4 种吡咯烷二取代 C₆₀ 与二卟啉的结合常数也有明显的差异, 其结合常数按照 *trans*-2 > *trans*-3 ≈ *trans*-4 > *e* 的顺序逐步降低, 表明 2 个吡咯烷取代基团间的相对位置对 C₆₀ 与二卟啉的结合稳定性有明显影响。



(A) C₆₀; (B) *mono*-C₆₀; (C) *trans*-2 *bis*-C₆₀; (D) *trans*-3 *bis*-C₆₀; (E) *trans*-4 *bis*-C₆₀; (F) *e* *bis*-C₆₀

图 3 紫外滴定法对环状二卟啉-富勒烯衍生物复合物结合常数的拟合曲线

Fig.3 Simulated profile for the binding constant of inclusion complexes formed between cyclic porphyrin dimer and series of C₆₀ derivatives determined by UV-Vis spectral titration

表 1 富勒烯衍生物与环状二卟啉结合常数 K_{assoc}

Table 1 Binding constants K_{assoc} for the inclusion complexes formed between C₆₀ derivatives and cyclic porphyrin dimer

Guest	C ₆₀	<i>mono</i> -C ₆₀	<i>bis</i> -C ₆₀			
			<i>trans</i> -2	<i>trans</i> -3	<i>trans</i> -4	<i>e</i>
$K_{\text{assoc}} / (\text{L} \cdot \text{mol}^{-1})$	$(2.33 \pm 0.23) \times 10^5$	$(1.30 \pm 0.035) \times 10^5$	$(1.12 \pm 0.02) \times 10^5$	$(0.86 \pm 0.027) \times 10^5$	$(0.82 \pm 0.045) \times 10^5$	$(0.66 \pm 0.064) \times 10^5$
R^2	0.997 5	0.999 1	0.999 7	0.998 9	0.997 2	0.992 4

2.2 内包含物的结构和电子吸收光谱的理论模拟

以 *trans*-3 *bis*-C₆₀/二卟啉内包含物为代表, 我们通过 Gaussian 09 软件包^[23], 使用 wB97XD^[24]泛函和

3-21G* 基组 (对所有原子) 模拟了该超分子的几何结构。已有研究表明, 考虑了长程色散作用的 wB97XD 泛函可以很好地应用于酞菁/富勒烯和卟

啉/富勒烯体系中的弱相互作用研究上^[16,25]。我们已有的研究表明^[9],在与 wB97XD 泛函结合研究卟啉/富勒烯体系中的弱相互作用方面,3-21G* 基组与 6-31G(d)基组计算结果基本吻合。考虑到 *trans*-3 *bis*-C₆₀/二卟啉超分子体系较大,我们选取 3-21G* 基组进行计算。二卟啉的结构参考文献^[8]中报道的晶体结构构建。在结构优化过程中,为降低计算量,*meso*-苯甲酸甲酯用 H 原子代替,富勒烯取代基中 N-CH₃ 用 N-H 代替,同时不对二卟啉分子结构作进一步优化,仅对富勒烯衍生物结构以及其与二卟啉的相对位置做优化。在结构优化的基础上,通过 TDDFT 方法模拟了 *trans*-3 *bis*-C₆₀/二卟啉超分子的电子吸收光谱,作为比较,我们同时也计算了环状二卟啉的吸收光谱。在结构优化和吸收光谱模拟过程中均考虑了溶剂效应的影响(CPCM 极化导体模型^[26-27]+氯仿)。

2.2.1 几何结构

类似环状二卟啉内腔尺寸 (2 个卟啉环中心锌离子间距离) 为 1.24 nm^[8],我们对富勒烯的几何优化结果表明其尺寸约为 0.69 nm,对内包含物的结构优化表明富勒烯与卟啉环间距离约为 0.26 nm,

这与文献^[8]结果基本吻合,说明形成内包含复合物的两种结构单元尺寸是匹配的。

优化得到 2 个代表性稳定结构(见图 4),在结构 A 中,吡咯烷取代基指向链接 2 个卟啉环的柔性烷氧基链,在结构 B 中,富勒烯吡咯烷取代基团靠近卟啉环方向。其中,A 型结构单点能相对更低,表明结构可能更稳定,这与二取代富勒烯与单卟啉作用时,取代基团更靠近卟啉环的结构^[16]不一样,应归因于 2 个卟啉环的共同作用。从模拟结构中明显看出,不论采用哪种结合方式,富勒烯上的吡咯烷取代基团都会与环状二卟啉分子产生一定的空间位阻效应。并且,可以预见随着 2 个吡咯烷取代基团相互靠拢(由 *trans*-2 变化到 *e* 型),该空间位阻会逐渐增大,导致结合稳定性降低。这与实验观测到的吡咯烷基团对富勒烯-二卟啉间相互作用强度的影响变化趋势相一致。需要说明的是,已有研究表明富勒烯衍生物的两个吡咯烷取代基团是等价的,比如 *trans*-3 型二取代富勒烯具有 C₂ 对称轴^[9]。同时研究表明,富勒烯在环状二卟啉中处于一动态平衡中^[9],所以不能区分哪个吡咯烷取代基指向柔性链、哪个指向卟啉环。

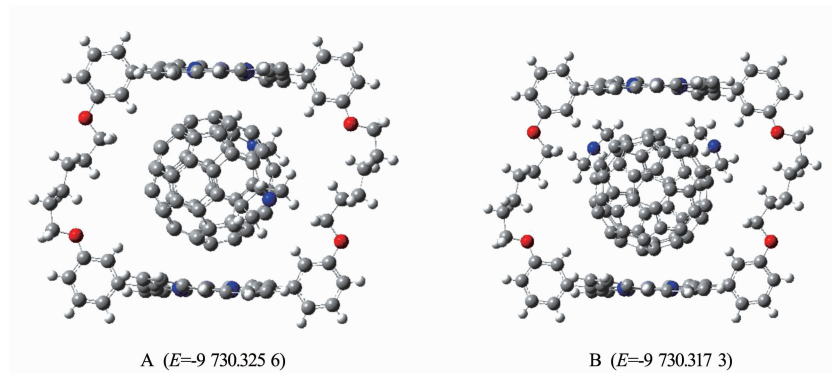


图 4 *trans*-3 *bis*-C₆₀/二卟啉内包含物的两种模拟结构和单点能计算(in hartree)

Fig.4 Two typical simulated structure of *trans*-3 *bis*-C₆₀/cyclic porphyrin dimer inclusion complexes and corresponding single point energy (in hartree)

2.2.2 电子轨道能级结构

为解释超分相互作用导致的卟啉吸收光谱的红移,我们对 *trans*-3 *bis*-C₆₀/二卟啉内包含物的电子结构进行了理论研究,并与 *trans*-3 *bis*-C₆₀ 和二卟啉的电子结构进行了比较,计算结果收集在表 2 中,前沿轨道能级结构图收集在图 S1 中。从图 S1 中可以发现:内包含物的 LUMO、LUMO+1 轨道基本分布在 *trans*-3 C₆₀ 上,而 HOMO、HOMO-1、HOMO-2、HOMO-3 等 4 个近似简并轨道基本分布在卟啉环上,为卟

啉的 Gouterman 型占有轨道。而相应的卟啉 Gouterman 型空轨道分别为 LUMO+3、LUMO+4、LUMO+5、LUMO+6 轨道,这与文献中的报道相一致^[28-30]。同时,内包含物的形成导致卟啉环的前沿空轨道和 HOMO、HOMO-1 轨道向高能级方向移动。分析还表明 *trans*-3 *bis*-C₆₀/二卟啉内包含物的占有轨道和空轨道间隙值,不论是 |HOMO-LUMO| 能级间隙 (0.184 68 hartree),还是最小的 Gouterman 型能级间隙 |HOMO-(LUMO+3)| (0.208 24 hartree),都小于二

表 2 $trans$ -3 bis - C_{60} 、环状二卟啉、以及 $trans$ -3 bis - C_{60} /二卟啉内包含物的电子轨道能级(in hartree)
Table 2 Orbital level of $trans$ -3 bis - C_{60} , cyclic porphyrin dimer and $trans$ -3 bis - C_{60} /cyclic porphyrin dimer inclusion complex (in hartree)

Orbit	Cyclic porphyrin dimer	$trans$ -3 bis - C_{60} / cyclic porphyrin dimer	$trans$ -3 bis - C_{60}
		-0.032 00 ^a	
LUMO+5		-0.033 33 ^a	
LUMO+4		-0.036 93 ^a	
LUMO+3	-0.030 69	-0.038 60 ^a	-0.017 30
LUMO+2	-0.030 76	-0.041 02 ^b	-0.041 04
LUMO+1	-0.036 48	-0.054 09 ^b	-0.055 40
LUMO	-0.035 65	-0.062 16 ^b	-0.065 81
HOMO	-0.248 79	-0.246 843 ^a	-0.282 40
HOMO-1	-0.248 80	-0.248 483 ^a	-0.291 59
HOMO-2	-0.254 41	-0.254 433 ^a	-0.294 66
HOMO-3	-0.254 42	-0.255 773 ^a	-0.301 46
HOMO-LUMO	0.213 14	0.184 68 (0.208 24 ^c)	0.216 59

a: The MOs locating mainly on porphyrin moiety; b: The MOs locating mainly on fullerene moiety; c: the smallest level gap of Gouterman frontier orbitals |(HOMO)-(LUMO+3)|

卟啉的|HOMO-LUMO|能级间隙(0.213 14 hartree)。这应该是导致卟啉吸收光谱红移的主要原因。

2.2.3 $trans$ -3 bis - C_{60} /二卟啉内包含物电子吸收光谱模拟

我们还通过 TDDFT 方法对环状二卟啉和 $trans$ -3 bis - C_{60} /二卟啉内包含物的吸收光谱进行了模拟(模拟吸收光谱见图 5, 电子跃迁结构计算结果分别见 Table S1、S2)。对于 $trans$ -3 bis - C_{60} /二卟啉内包含物计算了 36 个激发单态, 对于环状二卟啉计算了 25 个激发单态。吸收波长范围涵盖了卟啉单元的 B 和 Q 吸收带。需要说明的是, 杂化泛函方法对电子跃迁能量的预测值往往大于实验测量值, 表现出预测的吸收带波长显著小于实测吸收波长, 但在预测吸收波长随外界刺激移动趋势上, 与实验结果吻合较

好^[16-21]。我们对环状二卟啉的吸收光谱模拟数据中, 两个电子激发 (348.2 和 347.2 nm) 对吸收光谱的 B 带有近似相等的贡献, 这两个激发都是 Gouterman 型占据轨道向 Gouterman 型空轨道的电子跃迁, 表明环状二卟啉的电子吸收光谱仍可以用 Gouterman 四轨道模型来描述。

对于内包含物, 由于富勒烯电子轨道的插入, 导致内包含物的电子吸收光谱结构比环状二卟啉的较为复杂。主要表现有:

(1) B 带吸收区域出现了多个振子强度较大(> 0.1) 的电子激发 (见 Table S2)。其中, 365.5, 363.2, 362.3, 358.4 nm 等激发, 都是以 Gouterman 型占据轨道向 Gouterman 型空轨道的电子跃迁为主, 富勒烯型轨道间的电子激发的振子强

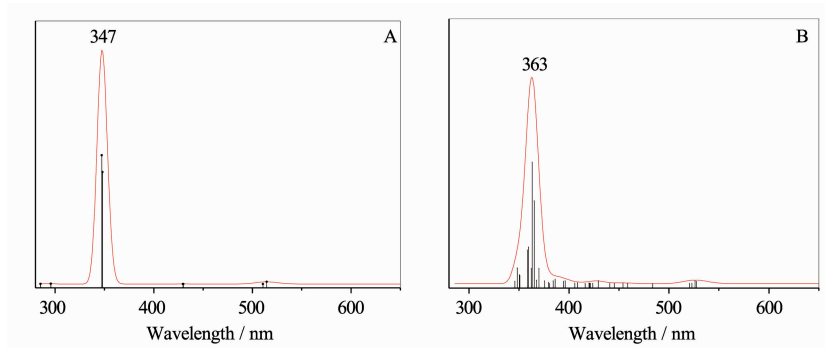


图 5 TDDFT 模拟的电子吸收光谱

Fig.5 TDDFT simulated absorption spectra of (A) cyclic porphyrin dimer; (B) $trans$ -3 bis - C_{60} /cyclic porphyrin dimer inclusion complex

度明显较小,这与实验观察到的该区域富勒烯分子吸光系数显著小于卟啉分子吸光系数相一致;

(2) 分析同时也表明,在这些激发态中,除了 Gouterman 型轨道间电子跃迁的贡献外, Goutermann 型轨道与富勒烯型轨道间的电子跃迁也有显著贡献。例如,在 365.4 nm 带中,从 Gouterman 型占据轨道向富勒烯型空轨道的电子跃迁贡献比重 >8%,而在 358.4 nm 带中($f=0.134$),该贡献更高达 31%。这表明该内包含复合物的电子和光谱结构不能简单地以 Gouterman 四轨道模型来描述,需加以修正。

从图 5 中可以看出,与环状二卟啉的 B 吸收峰(吸收峰最高点位于 347 nm)相比较, *trans*-3 *bis*-C₆₀/二卟啉内包含物的 B 吸收带(吸收峰最高点位于 363 nm)发生明显的红移,这与实验观察到的吸收光谱红移相一致。也与内包含复合物中电子占有轨道和空轨道能级间隙变小的趋势相吻合。理论预测的红移幅度(约 16 nm)与实验测量红移幅度(约 13 nm)基本吻合。这些分析表明卟啉吸收红移主要是由于卟啉环与富勒烯间的弱相互作用引发的电子轨道能级变化所导致。

4 结 论

本文通过紫外-可见吸收光谱研究了二取代 C₆₀ 衍生物(*bis*-C₆₀)与环状二卟啉形成内包含物的稳定性,研究表明:吡咯烷取代基团的引入使富勒烯-二卟啉内包含物的稳定性按 C₆₀>单取代 C₆₀>二取代 C₆₀ 顺序降低。研究同时表明,两个取代基团位置的逐步接近,也会使内包含物的稳定性按 *trans*-2 > *trans*-3 ≈ *trans*-4 > *e* 顺序降低。DFT 理论结构模拟指出空间位阻效应是导致内包含物稳定性降低的主要原因。利用 TDDFT 模拟很好地解释了内包含物吸收带的红移现象。

参考文献:

- [1] Yella A, Lee H W, Tsao H N, et al. *Science*, **2011**, **334**:629-633
- [2] Moraoka T, Kinbara K, Aida T. *Nature*, **2006**, **440**:512-515
- [3] Faist M A, Kirchartz T, Gong W, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2011**, **134**(1):685-692
- [4] Kesti T J, Tkachenko N V, Vehmanen V, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, **124**(27):8067-8077
- [5] Kodis G, Terazono Y, Liddell P A, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, **128**(6):1818-1827
- [6] Gadde S, Islam D M S, Wijesinghe C A, et al. *J. Phys.*

Chem. C, **2007**, **111**(34):12500-12503

- [7] Sanchez L, Sierra M, Martin N, et al. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2006**, **45**(28):4637-4641
- [8] Tashiro K, Aida T, Zheng J Y, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **1999**, **121**(40):9477-9478
- [9] Tashiro K, Hirabayashi Y, Aida T. *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, **124**(41):12086-12087
- [10] Shoji Y, Tashiro K, Aida T. *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, **126**(21):6570-6571
- [11] Zhang C, Wang Q, Long H, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2011**, **133**(51):20995-21001
- [12] Balhinot D, Atalick S, Guldi D, et al. *J. Phys. Chem. B*, **2003**, **107**(48):13273-13279
- [13] Wu Z Q, Shao X B, Li C, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, **127**(49):17460-17468
- [14] Solladie N, Walther M E, Gross M, et al. *Chem. Commun.*, **2003**, **19**:2412-2413
- [15] Mukherjee P, Chattopadhyay S, Bhattacharya S, et al. *J. Solution Chem.*, **2012**, **41**(2):200-214
- [16] Zhao L H, Weng J Y, Zhao W, et al. *Chem. Phys.*, **2013**, **423**:43-48
- [17] Perrin D D, Armarego W L F, Perrin D R. Translated by SHI Yu (时雨). *Methods of Purification for Laboratory Chemical Medicine*(实验室化学药品的提纯方法). Beijing: Chemical Industry Press, **1987**.
- [18] Marchesan S, Da Ros T, Prato M. *J. Org. Chem.*, **2005**, **70**(12):4706-4713
- [19] Nishimura T, Tsuchiya K, Ohsawa S, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, **126**(37):11711-11717
- [20] Chen D M, Liu X, He T J, et al. *Chem. Phys.*, **2003**, **289**(2/3):397-407
- [21] Zhang Y H, Zhao L H, Ruan W J, et al. *Spectrochim. Acta A*, **2011**, **79**(5):1449-1460
- [22] WANG Guan-Yao (王官耀), YAN Wei-Wei (闫伟伟), ZHANG Xiao-Hong (张晓红), et al. *Acta Phys.-Chim. Sin.* (物理化学学报), **2012**, **28**(12):2774-2782
- [23] Gaussian 09, Revision B.01: Frisch M J, et al. Gaussian, Inc.: Wallingford, CT, **2009**.
- [24] Chai J D, Head-Gordon M. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2008**, **10**(44):6615-6620
- [25] Qi D D, Zhang L J, Wan L, et al. *J. Phys. Chem. A*, **2012**, **116**(25):6785-6791
- [26] Barone V, Cossi M. *J. Phys. Chem. A*, **1998**, **102**:1995-2001
- [27] Cossi M, Rega N, Scalmani, G, et al. *J. Comp. Chem.*, **2003**, **24**:669-681
- [28] Liao M S, Watts J D, Huang M J. *J. Phys. Chem. B*, **2007**, **111**(7):4374-4382
- [29] Vilmercati P, Castellarin-Cudia C, Gebauer R, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2009**, **131**(2):644-652
- [30] Ghosh P, Gebauer R. *J. Chem. Phys.*, **2010**, **132**(10):104102