DOI:10.19789/j.1004-9398.2017.04.010

拓展卟啉与镍、锌配位行为及其发光性质的量化研究*

龙 威[1,2**] 符志鹏[2] 李紫艳[2] 黄银飞[2]

(1. 南华大学期刊社,湖南 衡阳 421001; 2. 南华大学化学化工学院,湖南 衡阳 421001)

摘 要

结合密度泛函 B3LYP 和含时密度泛函 TD-B3LYP 方法在 PCM 溶剂模型下对拓展卟啉及锌、镍双金属离子配合物的电子结构、分子轨道、紫外吸收、荧光发射光谱等进行了理论研究. 结果表明拓展卟啉 hexaphyrins 与 Ni^{2+}、Zn^{2+} 均可以形成较稳定的配合物,过渡金属离子对分子中 N 原子的配位具有一定的选择性,配合物 hexaphyrins-Ni^{2+} 产生了更好的共轭效应,而配合物 hexaphyrins-Zn^{2+} 中电子转移能力更强. 紫外吸收与荧光发射的研究表明它们具有独特的发光性能,其激发态的配合物 hexaphyrins-Ni^{2+} 在强极性溶剂作用下产生了更佳的荧光效应,这为拓展卟啉配合物制备荧光发光材料做了较好的理论解释,也为荧光材料的进一步合成与制备发挥了积极的指导意义.

关键词: 拓展卟啉,密度泛函,含时密度泛函,发光材料.

中图分类号: O641.4

0 前 言

近年来,卟啉类化合物成为了科学研究的热点和重点[1],其原因是它具有一种特殊的大环共轭芳香性结构,这个特殊分子结构使它在光化学、有机光致电物质、光物理等领域均有了广泛的用途[2]. 早在 20 世纪 80 年代,科学界就发现卟啉化合物是叶绿素等生物大分子的核心,能参与植物的光合作用过程[3]. 卟啉化合物在溶液中具有强烈的荧光效应,且卟啉分子之间容易产生荧光猝灭,虽然直接用卟啉作为发光二极管是很难实现,但利用卟啉掺杂高分子链而形成有机电致发光材料获得了成功[4];特基型太阳能电池的结构主要就利用了卟啉的特殊发光性能[5]. 卟啉化合物还广泛用于光存储器的设计和光导材料的合成. 这些都为卟啉化合物成为了新时代的光化学的巨星,奠定了良好的基础[6-8].

然而,简单的卟啉化合物并不能满足现代生活和科技发展的需要,拓展卟啉成为了卟啉化合物的进一步功能型代表,它是由吡咯、呋喃、噻吩或其他杂环直接通过一个或更多原子链接形成的超大的环状结果,其内环至少含有 17 个原子,其共轭的容量超过了卟啉,且超大的共轭结构体现出更多的优越性能[9-10]. 何远航[11]就三种卟啉分子的多光子吸收特性进行了研究,发现卟啉分子中插入噻吩杂环基团形成拓展卟啉,其双光子和三光子吸收峰会红移,从而吸收截面得到显著的提高. 由于拓展卟啉的合成实验比较难[12],故关于拓展卟啉的实验报道仍比较少[13-15],且理论研究报道也比较少[16-17].

如图 1 所示,(a) 为拓展卟啉分子的平面结构,分子由六个含氮的五元环构成,呈左右对称性排布,六个 N 原子朝中部;(b) 为拓展卟啉分子的立体结构,不难发现分子左边的大环与右边大环有一定的扭曲;(c) 为拓展卟啉分子与金属离子形成的配位化合物及关键原子的编号,N 原子上的孤对电子能与 3d 空轨道很好地发生配位成键,其中 M 代表金属离子. 分子或配位体的内部结构决定了光学性质的体现[18],我们也曾使用理论化学的方法对发光材料的光学性质进行过较好的诠释[19]. 我们通过初筛二十多种拓展卟啉分子与过渡金属的配合物,发现 hexaphyrins-Zn^{2+} 与 hexaphyrins-Ni^{2+} 两种配合物具备发光性能的潜质. 因此,使用量化理论方法探究拓展卟啉的配位行为及光学性质,价值意义巨大.

收稿日期: 2016-11-01

* 衡阳市科技局项目(2015KJ09)资助.

**通讯作者

(C)1994-2020 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

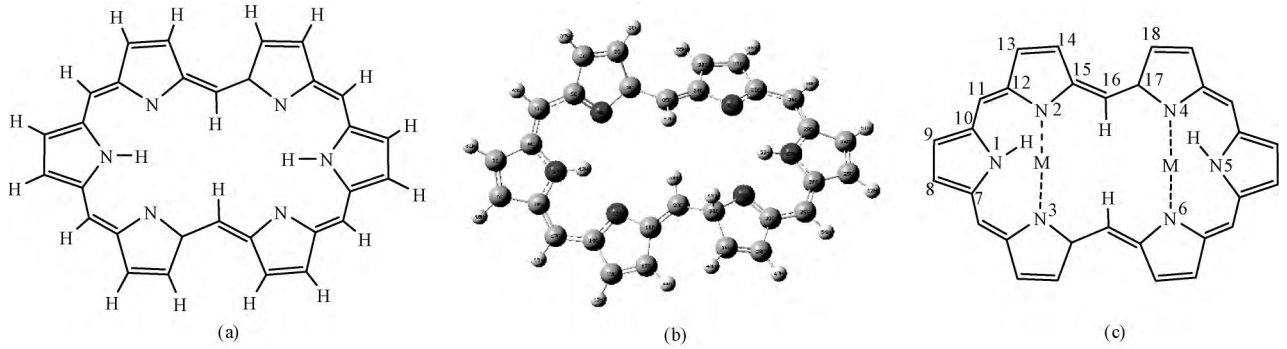


图 1 拓展卟啉分子的平面结构及分子中原子的编号

1 计算方法

基于发光材料的量化计算基础上[20]，我们运用量子化学的密度泛函 B3LYP 方法，对拓展卟啉 hexaphyrins 和它的两种配合物的几何结构进行了全优化计算并进行频率振动分析. 在此基础上探究了配合物的电子结构，同时运用含时密度泛函理论 TDDFT 计算了不同微观分子中低占据的激发态组成、能量及振子强度，并对拓展卟啉 hexaphyrins 及 hexaphyrins-Zn^{2+}、hexaphyrins-Ni^{2+} 配合物的紫外吸收及荧光发射光谱进行了模拟和分析. 计算中考虑分子构型较大，为了节省时间和资源，我们选择了混合基组的方法，即对金属原子使用赝势基组 lanl2dz，其他原子使用 6-31G** 的基组，全部的计算工作使用了 Gaussian09 程序[21]完成，部分结果分析借助了单独的 NBO[22]，Muliwfn[23]，Gaussian View[24]，Origin[25]等程序完成，计算中也利用了中国科学院远程超算网格协助完成. 在分子的电子跃迁引发的发光体系中，其理论模型如图 2 所示，基态的能级低于激发态，a 过程即为电子从基态吸收光子被激发到激发态的垂直吸收，展现的也就是紫外吸收光谱; b 过程即为电子从激发态发射光子退到基态的垂直发射，展现的也就是荧光发射光谱; 两者的能量是有区别的，表现在其对应的波长也有差异，此理论在近期的国内外文献上均有报道[26-30]. 为了简化其分子的发光性质，我们所研究的均是分子的第 1 激发态.

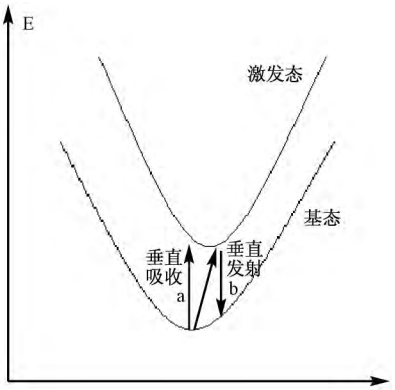


图 2 基态与激发态关系模型示意图

2 结果与讨论

2.1 分子几何结构

为了获得稳定的基态分子构型，我们使用密度泛函方法 B3LYP/GEN 进行了全优化计算，获得了较好的结果. 如表 1 所示的几何结构参数中，整个分子具备现较好的对称性，键长数据表明五元环中有明显的共轭效应. 环内键角之和也接近 540°，这表明其这个环是平面型的，对比其他参数可知，分子的平面是高度对称的.

Hexaphyrins-Ni^{2+} 与 hexaphyrins-Zn^{2+} 配合物的部分几何结构参数如表 2 所示. N 原子结合 Zn^{2+} 的键长均比 N 原子结合 Ni^{2+} 的键长要大 0.02 nm，一方面是由于 Zn^{2+} 的半径本来就比 Ni^{2+} 要稍大，另一方面由于 N 原子的孤对电子与过渡金属原子空轨道的匹配结合程度强弱不同，Ni 原子的电子组态 $3d^84s^2$ 比 Zn 原子的电子组态 $3d^{10}4s^2$ 多了空的 3d 轨道，所以 Ni^{2+} 更容易接受电子形成配位. 四个 N 原子与中心过渡金属配位的能力也是不同的，N^1 和 N^5 原子由于本身 H 原子的位阻效应导致它们与过渡金属原子距离较远，以 Ni^{2+} 中心的键角度数之和约为 360°，而以 Zn^{2+} 为中心的键角度数之和仅为 260°，表明 hexaphyrins-Ni^{2+} 配合物比 hexaphyrins-Zn^{2+} 配合物稳定.

2.2 红外光谱模拟分析

通过 Freq 的振动分析计算表明，hexaphyrins 与 hexaphyrins-M^{2+} 配合物的红外光谱分为三个区域: 位于 3 000 ~ 3 500 cm^{-1} 区域为 N-H、C-H 原子的对

(C)1994-2020 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

表 1　拓展卟啉(hexaphyrins) 分子的几何结构参数

bond	bond length/nm	bond	bond length/nm	bond	bond length/nm
N^1-C^7	0.137 8	C^{10}-C^{11}	0.137 0	C^{15}-N^2	0.146 2
C^7 = C^8	0.145 7	C^{11} = C^{12}	0.144 4	N^2-C^{12}	0.131 1
C^8-C^9	0.135 6	C^{12}-C^{13}	0.147 9	C^{15} = C^{16}	0.150 6
C^9 = C^{10}	0.145 9	C^{13} = C^{14}	0.134 2	C^{16}-C^{17}	0.135 6
N^1-C^{10}	0.137 9	C^{14}-C^{15}	0.151 8	C^{17}-C^{18}	0.147 0
angle	degree(°)	angle	degree(°)	angle	degree(°)
N^1-C^7 = C^8	106.1	C^{10}-C^{11} = C^{12}	124.9	C^{17}-C^{18}-N^2	109.6
C^7-C^8-C^9	108.3	C^{11} = C^{12}-N^2	123.7	N^1-C^{10}-C^{11} = C^{12}	8.2
C^8-C^9 = C^{10}	108.4	N^2-C^{15} = C^{16}	113.5	C^{10}-C^{11} = C^{12}-N^2	12.1
C^9 = C^{10}-N^1	105.9	C^{15} = C^{16}-C^{17}	124.2	C^{12}-N^2-C^{15} = C^{16}	137.6
C^{10}-N^1-C^7	111.1	C^{16}-C^{17}-C^{18}	127.5	N^2-C^{15} = C^{16}-C^{17}	151.1

表 2　拓展卟啉 hexaphyrins-Ni^{2+} 与 hexaphyrins-Zn^{2+} 配合物的几何结构参数

bond	bond length /nm	angle	degree (°)	bond	bond length /nm	angle	degree (°)
N^1-Ni	0.205 2	N^1-Ni-N^2	92.6	N^1-Zn	0.306 0	N^1-Zn-N^2	58.8
N^2-Ni	0.191 5	N^1-Ni-N^3	95.5	N^2-Zn	0.216 9	N^1-Zn-N^3	71.7
N^3-Ni	0.189 1	N^2-Ni-N^3	171.8	N^3-Zn	0.208 1	N^2-Zn-N^3	130.0
N^4-Ni	0.189 9	N^4-Ni-N^5	95.2	N^4-Zn	0.208 0	N^4-Zn-N^5	74.6
N^5-Ni	0.205 5	N^5-Ni-N^6	94.0	N^5-Zn	0.306 8	N^5-Zn-N^6	59.2
N^6-Ni	0.190 7	N^4-Ni-N^6	170.7	N^6-Zn	0.220 8	N^4-Zn-N^6	130.0

称伸缩振动,0 ~ 800 cm^{-1}区域为多环在平面内共轭旋转摆动,特征峰出现在 1 617.9 cm^{-1}处,这是分子中 C ═C 双键强烈的伸缩振动所致(如图 3 所示) . hexaphyrins 形成配合物后此振动峰出现了一定程度的蓝移,这可能是由于过渡金属离子引入后形成配合物使分子的活性进一步提升. hexaphyrins 的红外光谱中 1 341.8 cm^{-1}和 1 195.1 cm^{-1}分别为分子面内剪式振动和垂直平面的摆动,而相应的配合物 hexaphyrins-Ni^{2+} 中的强度有所减弱,却配合物 hexaphyrins-Zn^{2+}中对应的强度有所增强,同时增加了 1 031.0 cm^{-1}处 N^2-Zn-N^3、N^4-Zn-N^6 的强烈特征吸收峰.

2.3　前沿轨道分析

分子前沿轨道理论方法已成为了众多化学问题解释的有效工具,通过计算 hexaphyrins 分子及配合物的前沿轨道及能量,获其结果列于表 3 所示. hexaphyrins 分子的所有前沿轨道能级数据均为负数,表明其基态分子是稳定的,配合物 hexaphyrins-Ni^{2+}的前沿轨道能级均有大幅度的下降约 12 eV,而 hexaphyrins-Zn^{2+}配合物的前沿轨道能级均有小幅度升高,表明配合物 hexaphyrins-Ni^{2+}更稳定. 前沿轨道能级差 $\triangle E = E_{LUMO} - E_{HOMO}$被誉为化学反应活性高低的一项指标,hexaphyrins-Ni^{2+} 配合物的 $\triangle E$ 数值增大到 2.525 eV,而 hexaphyrins-Zn^{2+}配合物的 $\triangle E$ 数值减少到 1.414 eV 可知它的内部电子跃迁活性更强,即配合物中的电子更容易发生前沿轨道上的跃迁,这可能是因为电荷激发所导致的. 偶极距数据表明,hexaphyrins-Zn^{2+} 配合物的分子间极性增大,这与分子中几何构型的结论相一致,而 hexaphyrins-Ni^{2+}配合物的结论刚好相反. 同样,我们也用 $\triangle E'$数值来表示分子配位后总能量的下降,不难发现分子形成两种配合物之后总能量均有大的下降,其 hexaphyrins-Ni^{2+}配合物下降的能量数据大表明其配合物构型更加稳定一些.

表 3　前沿轨道能级分布数据　　eV

frontier orbitals	hexaphyrins	hexaphyrins-Ni^{2+}	hexaphyrins-Zn^{2+}
LUMO + 3	-1.494	-13.415	-1.012
LUMO + 2	-1.912	-13.457	-1.055
LUMO + 1	-2.487	-14.456	-1.360
LUMO	-2.816	-14.504	-1.794
HOMO	-4.689	-17.029	-3.208
HOMO-1	-4.842	-17.132	-3.298
HOMO - 2	-5.565	-18.298	-4.994
HOMO - 3	-5.840	-18.377	-5.073
$\triangle E = E_{LUMO} - E_{HOMO}$	1.873	2.525	1.414
Dipole(Debye)	0.792	0.228	1.096
$\triangle E' = E_{hexaphyrins\text{-}M^{2+}} - (E_{hexaphyrins} + 2E_{M^{2+}})$	—	-408.63 kcal/mol	-392.18 kcal/mol

前沿轨道上的电子分布如图 4 所示,hexaphyrins 分子中 HOMO 占据轨道做主要贡献的是各个五元环之间的 C—N 键或者环之间的 C ═C 键上 π 成键电子云,而 LUMO 空轨道主要集中在分子右边五元环的 C—C 单键. hexaphyrins-Ni^{2+} 配合物的 HOMO 轨道的主要贡献类似 hexaphyrins 分子,

(C)1994-2020 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

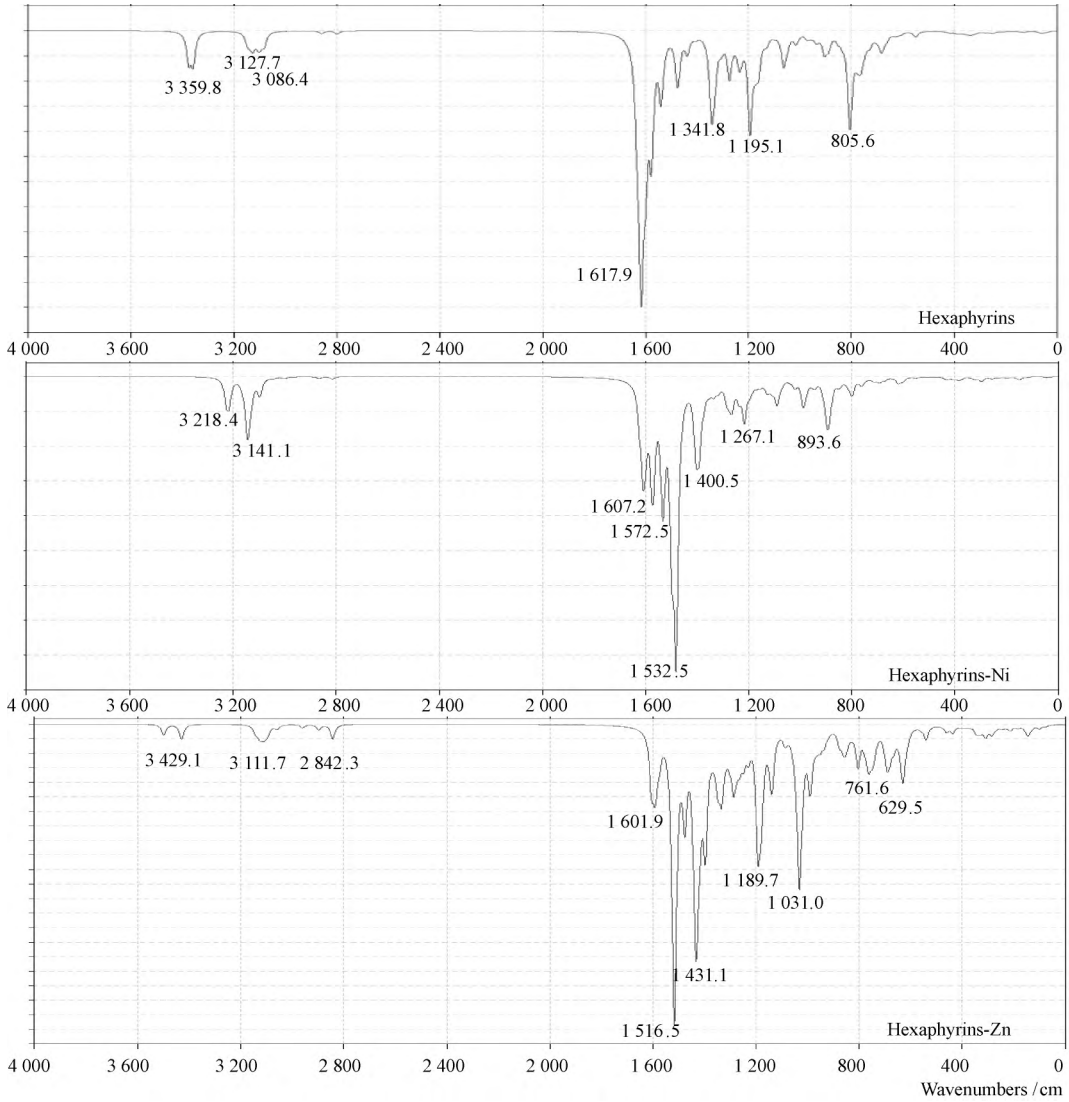


图 3 计算模拟的红外光谱图(注:配合物中 Ni 和 Zn 均为 2 + 的离子)

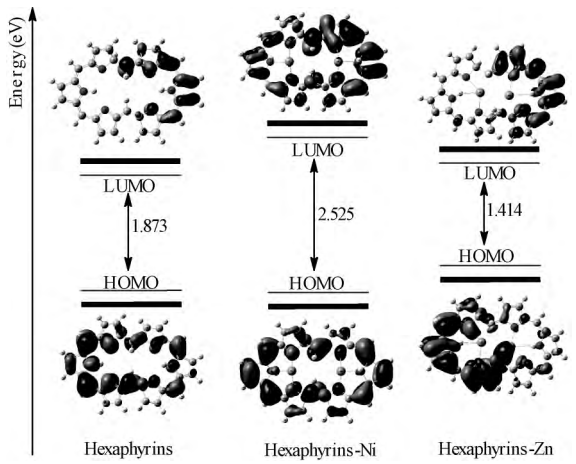


图 4 前沿轨道能级图示

但 LUMO 轨道上电子云分布更加均匀,表明配合物形成后共轭效应得到了增强. 电子云分布的构型基本不变,表明此类激发应属于电子跃迁激发类型. 相比之下,hexaphyrins-Zn^{2+} 配合物的的轨道上主要贡献的电子云分布出现左右不均匀分布,这是因为分子内有强烈的电荷激发,导致受分子的极性变化所影响,这与其偶极距数值发生变化相一致,表明 hexaphyrins-Zn^{2+} 配合物的激发属于电荷激发. 受金属离子与分子内配位行为的影响,电荷可以在整个分子中进行移动,包含从金属离子到分子、分子的一边到另一边,其行为特征为分子轨道分布图发生了明显的变化. 图 4 中已经生动地体现了 hexaphyrins-Zn^{2+} 配合物的电荷激发特征.

2.4 NBO 分析

近年来,NBO 分析(natural atomic orbital and natural bond orbital analysis)成为了量化研究的新兴亮点,借助自然轨道布局的分析,我们可以清晰地判

(C)1994-2020 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

断化学键的种类、键的形成、电子的排布结构和分子中键与键的剧烈作用力等,这些都有利于从本质上认识配位化合物的真实结构和成键实质. 在获得了几何优化的稳定构型后,我们使用了 Pop = NBO 方法对 hexaphyrins, hexaphyrins-Ni^{2+} 和 hexaphyrins-Zn^{2+} 三种分子进行了分析和扫描,其结果如表 4 所示.

表 4　NBO 分析得到的原子电荷和电子构型

分子	Hexaphyrins		Hexaphyrins-Ni^{2+}		Hexaphyrins-Zn^{2+}	
原子	Natural Charge	电子构型	Natural Charge	电子构型	Natural Charge	电子构型
N^1	-0.564	$2s^{1.232}p^{4.323}p^{0.01}$	-0.727	$2s^{1.362}p^{4.363}p^{0.01}$	-0.500	$2s^{1.192}p^{4.303}p^{0.01}$
N^2	-0.479	$2s^{1.412}p^{4.053}p^{0.01}$	-0.603	$2s^{1.372}p^{4.223}p^{0.01}$	-0.782	$2s^{1.362}p^{4.413}p^{0.01}$
N^3	-0.518	$2s^{1.402}p^{4.103}p^{0.01}$	-0.623	$2s^{1.352}p^{4.263}p^{0.01}$	-0.745	$2s^{1.332}p^{4.403}p^{0.01}$
N^4	-0.511	$2s^{1.402}p^{4.093}p^{0.01}$	-0.627	$2s^{1.352}p^{4.263}p^{0.01}$	-0.809	$2s^{1.332}p^{4.473}p^{0.01}$
N^5	-0.566	$2s^{1.232}p^{4.323}p^{0.01}$	-0.731	$2s^{1.362}p^{4.363}p^{0.01}$	-0.526	$2s^{1.202}p^{4.323}p^{0.01}$
N^6	-0.484	$2s^{1.422}p^{4.053}p^{0.01}$	-0.599	$2s^{1.372}p^{4.223}p^{0.01}$	-0.687	$2s^{1.372}p^{4.303}p^{0.01}$
M-left	—	—	1.368	$4s^{0.233}d^{7.254}p^{0.16}$	1.391	$4s^{0.423}d^{8.964}p^{0.22}$
M-right	—	—	1.380	$4s^{0.233}d^{7.244}p^{0.16}$	1.419	$4s^{0.413}d^{8.974}p^{0.20}$

注: 原子的电子构型中内壳层电子 [core] 已经省略.

不难发现,随着过渡金属离子的引入,过渡金属离子附近的 N 原子所带的负自然电荷均有一定程度的增加,这表明过渡金属的 3d 轨道上提供的电子能被 N 原子所吸引,分析 N 原子的电子构型也得知 Ni^{2+} 上 3d 轨道上发生的电子转移幅度略小于 Zn^{2+},不仅 3d 轨道上的电子能转移到 4s 轨道上,而且能转移到附近的 N 原子上,这些都表明过渡金属离子能有效地与分子中 N 原子相互吸引而成键,从而使得总能量降低. NBO 扫描分析得到的二级微扰能数据列于表 5,$E(2)$ 数值的大小能反应分子内化学键相互作用的影响,随着过渡金属的引入,hexaphyrins 分子受到活化从而使 $E(2)$ 数值有了约 20 kcal/mol 的明显增加,对应的相互作用的轨道也发生了变化,这些表明了过渡金属引入后,分子的活性得到增强,而 Hexaphyrins-Zn^{2+} 配合物中的 N^2-Zn^{left} 成键轨道的二级微扰能较大,这可能是电荷激发转移所造成的.

表 5　NBO 扫描分析得到的二级微扰能

分子	Donor NBO(i)	Acceptor NBO(j)	$E(2)$ kcal/mol
hexaphyrins	BD* [C^{12}-N^2]	BD* [C^{13} = C^{14}]	96.41
	BD* [C^{17}-N^4]	BD* [C^{18} = C]	95.29
	LP-N^1	BD* [C_{10}-C_{11}]	46.67
hexaphyrins-Ni^{2+}	BD* [C^{16}-C^{17}]	BD [N^2-C^{15}]	123.71
	BD* [N^2-C^{12}]	BD* [C^{10}-C^{11}]	30.39
	LP-N^3	LP* -Ni^{left}	29.19
hexaphyrins-Zn^{2+}	BD [N^2-Zn^{left}]	LP-C^{12}	122.54
	LP-N^4	BD* [C^{16}-C^{17}]	67.01
	BD [C^9-C^{10}]	LP-C^{11}	38.62

2.5　紫外可见光吸收光谱

Hexaphyrins 分子及 hexaphyrins-Ni^{2+}, hexaphyrins-Zn^{2+} 的紫外-可见光吸收光谱如图 5 所示. 其最大峰波长为 572.4 nm,较实验光谱数据[15]的 615.4 nm 相差不大,表明计算的精度是较好的. 引入过渡金属 Ni 以后的配合物相对于原来分子发生了约 33.1 nm 的红移,这可能是因为整个配合物中多个环的共轭体系变得更加均匀,从而降低了电子跃迁所需要的能量,分子的刚性也增加. 然而相反的是,引入过渡金属 Zn 后配合物发生了相对于原来分子发生了约 132.1 nm 的大幅度蓝移,这可能是因为配合物不稳定的空间结构,原有共轭体系反而遭到部分打乱,从而电子跃迁所需要的能量对应增加的缘故. 令人满意的是,所有吸收峰均落在可见光范围内,这有效地表明了此种材料可具备良好的光学潜能,其中,hexaphyrins-Ni^{2+} 配合物的效果最好.

2.6　单重激发态分析与荧光发射光谱

基于物质的发光与激发态密切,我们通过优化计算获得了三种物质的第一激发态几何构型(如图 6 所示,N^1, N^5 原子所连接的氢原子被排挤到分子背面),不难发现处于第一激发态的 Hexaphyrins 分子中共轭构型激发后仍然保持完好; 引入了过渡金

(C)1994-2020 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

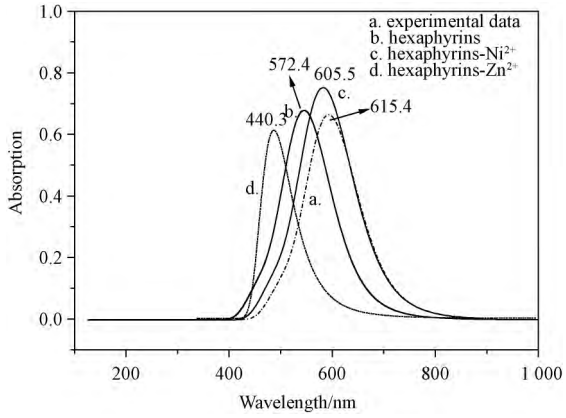
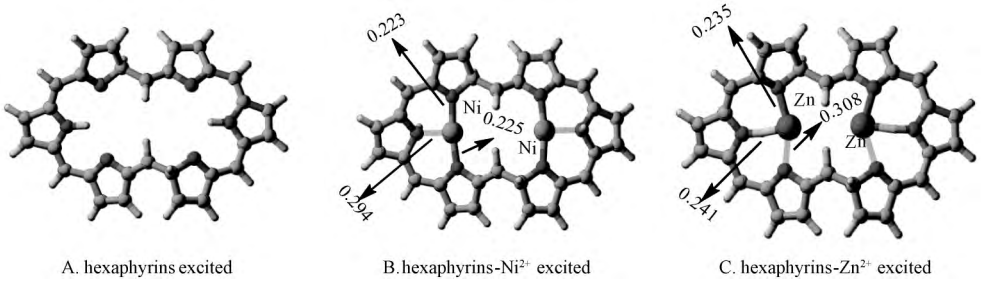


图5 紫外吸收光谱图

属后,我们容易发现 N–M 键的键长较基态分子变长. 因空间位阻效应,过渡金属并未均匀地与 3 个 N 原子进行共平面的配位,其中 Ni 更容易与 Hexaphyrins 的 N^1 和 N^2 配位,而 Zn 更容易与 Hexaphyrins 的 N^4 和 N^5 配位,这刚好是两种不同的形态. 键长数据表明,激发态的 hexaphyrins–Zn^{2+} 的配合物分子极性变得更强,其稳定性不如激发态的 hexaphyrins–Ni^{2+} 配合物.

在第一激发态的优化构型基础上,我们用相同的方法同样计算了三种激发态的荧光发射光谱如图 7 所示. hexaphyrins 激发态存在着两种不同的荧光



A. hexaphyrins excited B. hexaphyrins-Ni^{2+} excited C. hexaphyrins-Zn^{2+} excited

图6 第一激发态的分子构象图

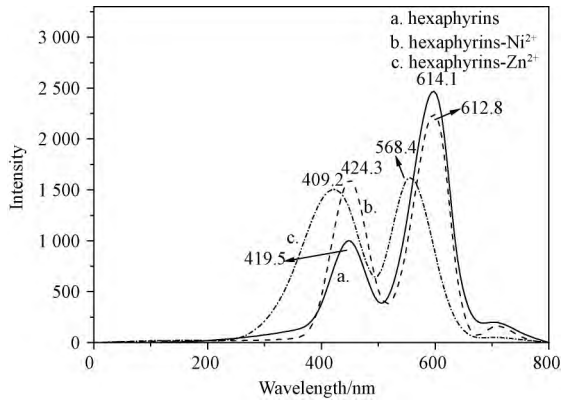


图7 荧光发射光谱图

发射峰(419.5 nm,614.1 nm),分别归属于分子内电荷转移的发射和含吡咯的卟啉共轭母体的发射;两种配合物的激发态中电荷转移引发的荧光发射强度均有所增加,而配合物 hexaphyrins–Zn^{2+} 的激发态中含吡咯的卟啉共轭发射峰有所减弱,这说明 Zn^{2+} 的引入对分子的整体共轭性质产生了一定负面影响,而 Zn^{2+} 的引入对电荷转移的发射峰增强效应是十分明显的. 荧光发射的波长均落在了 400 ~ 650 cm^{-1} 的可见光范围内,这可表明两种配合物亦可作为良好的荧光材料.

2.7 溶剂效应

荧光发射峰对溶剂的极性有较强的依耐性,我们还计算了不同溶剂下各物质第一激发态的荧光发射光谱,其含吡咯的卟啉共轭母体的荧光发射在甲醇、二氯乙烷和正己烷溶剂下的波长及跃迁轨道、振子强度等信息如表 6 所示. 随着溶剂 CH_3OH、CH_2Cl_2 及 C_6H_{14} 的极性依次减弱,各物质的波长出

表6 计算所得到的荧光发射峰、主要跃迁轨道及振子强度

物质	溶剂	波长 λ/nm	跃迁轨道	f
hexaphyrins	CH_3OH	603.4	HOMO→LUMO(0.833)	1.508 7
	CH_2Cl_2	598.3	HOMO→LUMO+1(0.845)	1.342 5
	C_6H_{14}	542.1	HOMO−1→LUMO+1(0.903)	1.302 1
hexaphyrins–Ni^{2+}	CH_3OH	603.6	HOMO→LUMO(0.896)	1.620 1
	CH_2Cl_2	592.3	HOMO→LUMO+1(0.814)	1.453 2
	C_6H_{14}	576.4	HOMO−1→LUMO+1(0.898)	1.120 3
hexaphyrins–Zn^{2+}	CH_3OH	543.1	HOMO−1→LUMO(0.703)	1.352 1
	CH_2Cl_2	532.9	HOMO−1→LUMO+1(0.698)	1.246 9
	C_6H_{14}	501.7	HOMO−1→LUMO+2(0.712)	1.102 3

(C)1994-2020 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

现了一定程度的蓝移，跃迁轨道也不局限于 HOMO→LUMO，其振子强度也依次减少，表明溶剂的强极性对荧光跃迁有利. 从振子强度的数值及波长数据对比可知，hexaphyrins-Ni^{2+} 配合物体现了更加的荧光发射效应.

3　结　论

本文通过结合密度泛函 B3LYP 和含时密度泛函 TD-B3LYP 的量化方法，对拓展卟啉及锌、镍离子双金属配合物的电子结构、分子轨道、紫外吸收光谱、荧光发射光谱进行了深入详尽的理论计算研究. 结果表明:

(1) 拓展卟啉与 Ni^{2+}、Zn^{2+} 均均有良好的配位作用，可以形成较稳定的配合物;

(2) 配合物中过渡金属对 N 原子的配位具有一定的选择性，其中 hexaphyrins-Ni^{2+} 配合物产生了更好的共轭效应，而 hexaphyrins-Zn^{2+} 配合物中电子转移能力更强;

(3) 三种分子均能产生相似的紫外吸收光谱，荧光发射峰归属于两种不同的行为，其激发态的 hexaphyrins-Ni^{2+} 配合物在强极性溶剂作用下产生了更佳的荧光效应. 这些均为拓展卟啉及锌、镍双金属配合物制备荧光发光材料做了较好的理论解释和充足的证实，也为它们成为光学功能型材料发挥了重要的理论指导意义.

参　考　文　献

[1] Yella A, Lee H W, Tsao H N, et al. Porphyrin-sensitized solar cells with cobalt (II/III) -based redox electrolyte exceed 12 percent efficiency [J]. Science, 2011, 334(6056): 629 - 634.

[2] Bonnett R. Photosensitizers of the porphyrin and phthalocyanine series for photodynamic therapy [J]. Chemical Society Reviews, 1995, 24(1): 19 - 33.

[3] Kalyanasundaram K. Photochemistry of polypyridine and porphyrin complexes [M]. London: Academic Press, 1992.

[4] Sun G, Lei E, Liu X S, et al. Theoretical investigation of structure diversity and electronic properties in the series isomeric [26] hexaphyrin (1.1.1.1.1.1) and [28] hexaphyrin (1.1.1.1.1.1) [J]. Computational and Theoretical Chemistry, 2016, 1087: 18 - 25.

[5] Reddy J S, Anand V G. Aromatic expanded isophlorins: stable 30π annulene analogues with diverse structural features [J]. Journal of the American Chemical Society, 2009, 131(42): 15433 - 15439.

[6] Liang P, Zhang H Y, Yu Z L, et al. Solvent-controlled photoinduced electron transfer between porphyrin and carbon nanotubes [J]. The Journal of Organic Chemistry, 2008, 73(6): 2163 - 2168.

[7] He G S, Markowicz P P, Lin T C, et al. Observation of stimulated emission by direct three-photon excitation [J]. Nature, 2002, 415(6873): 767 - 770.

[8] Rumi M, Ehrlich J E, Heikal A A, et al. Structure-property relationships for two-photon absorbing chromophores: bis-donor diphenylpolyene and bis (styryl) benzene derivatives [J]. Journal of the American Chemical Society, 2000, 122(39): 9500 - 9510.

[9] Fliegl H, Sundholm D, Taubert S, et al. Aromatic pathways in twisted hexaphyrins [J]. The Journal of Physical Chemistry A, 2010, 114(26): 7153 - 7161.

[10] Koide T, Furukawa K, Shinokubo H, et al. A stable non-kekulé singlet biradicaloid from meso-free 5, 10, 20, 25-tetrakis (pentafluorophenyl) -substituted [26] hexaphyrin (1.1.1.1.1.1) [J]. Journal of the American Chemical Society, 2010, 132(21): 7246 - 7247.

[11] 何远航，惠仁杰，易院平，等. 拓展卟啉分子的多光子吸收特性 [J]. 物理化学学报，2008, 24(4): 565 - 570.

[12] Tsuda A, Osuka A. Fully conjugated porphyrin tapes with electronic absorption bands that reach into infrared [J]. Science, 2001, 293(5527): 79 - 82.

[13] Zhu X J, Fu S T, Wong W K, et al. A near-infrared fluorescent chemodosimeter for mercuric ion based on an expanded porphyrin [J]. Angewandte Chemie International Edition, 2006, 45(19): 3150 - 3154.

[14] Umetani M, Tanaka T, Kim T, et al. Double ring expansion from an aromatic [18] Porphyrin (1.1.1.1) to an antiaromatic [20] Porphyrin (2.1.2.1) [J]. Angewandte Chemie International Edition, 2016, 128(28): 8277 - 8231.

[15] Oh J, Sung Y M, Kim W, et al. Aromaticity reversal in the lowest excited triplet state of archetypical Möbius

(C)1994-2020 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

heteroannulenic systems [J]. Angewandte Chemie, 2016, 128(22): 6597 - 6601.

[16] Sun G, Fu Q, Liu C, et al. TD-DFT and LDM studies of the electronic spectrum properties of 2-(2'-pyridyl) benzimidazole derivatives and their related complexes [J]. Journal of Molecular Structure: THEOCHEM, 2010, 955(1): 7 - 13.

[17] Sun G, Li H, Jiang S, et al. Theoretical study on electronic spectrum properties of group 12 bis-metal (II) complexes of [26] hexaphyrin (1.1. 1.1. 1.1) [J]. Computational and Theoretical Chemistry, 2011, 976(1): 68 - 75.

[18] 覃彪,陈勇,吕小军,等. 2-(2'-羟基苯基)吡啶并噻唑类化合物的合成、结构及光谱性质研究 [J]. 影像科学与光化学,2014, 32(2): 171 - 180.

[19] 龙威,颜雪明,陈仲清. BiOX(X = F, Cl, Br, I)的溶剂效应、电子结构和光学性质 [J]. 黑龙江大学自然科学学报, 2013, 30(5): 635 - 641.

[20] Karthik G, Cha W Y, Ghosh A, et al. Phenylene-bridged core-modified planar aromatic octaphyrin: aromaticity, photophysical and anion receptor properties [J]. Chemistry—An Asian Journal, 2016, 11(9): 1447 - 1453.

[21] Frisch M, Trucks G W, Schlegel H B, et al. Gaussian 09, Revision A 02 [CP/OL]. Gaussian Inc, Wallingford CT, 2009.

[22] Glendening E D, Badenhoop J K, Reed A E, et al. NBO, version 5.0 [CP/OL]. Theoretical Chemistry Institute, University of Wisconsin, Madison WI, 2001.

[23] Lu T, Chen F. Multiwfn: a multifunctional wavefunction analyzer [J]. Journal of Computational Chemistry, 2012, 33(5): 580 - 592.

[24] Alipanah A, Esmaeili S. Numerical solution of the two-dimensional Fredholm integral equations using Gaussian radial basis function [J]. Journal of Computational and Applied Mathematics, 2011, 235(18): 5342 - 5347.

[25] Marsden D, Lingenfelter R E, Rothschild R E, et al. Nature versus nurture: the origin of soft gamma-ray repeaters and anomalous X-ray pulsars [J]. The Astrophysical Journal, 2001, 550(1): 397.

[26] 晏瑾懿,阳珠生,阳年发. 螺旋聚 [(S)-3-(二苯羟甲基)-3'-乙烯基-2,2'-二羟基-1,1'-联萘] 的合成、光学性质及其在杂-Diels-Alder 反应中的不对称诱导 [J]. 有机化学, 2016, 36(4): 812 - 817.

[27] 要永,周琳,朱卫华,等. 新型含氯(氟)的 A_2B 型卟咯化合物的合成及其光学性质 [J]. 合成化学, 2015, 23(10): 948 - 951.

[28] Chow C Y, Trivedi E R, Pecoraro V, et al. Heterometallic mixed 3d-4f metallacrowns: structural versatility, luminescence, and molecular magnetism [J]. Comments on Inorganic Chemistry, 2015, 35(4): 214 - 253.

[29] Hu Z, Huang G, Lustig W P, et al. Achieving exceptionally high luminescence quantum efficiency by immobilizing an AIE molecular chromophore into a metal-organic framework [J]. Chemical Communications, 2015, 51(15): 3045 - 3048.

[30] Bai S Q, Jiang L, Sun B, et al. Five Cu (I) and Zn (II) clusters and coordination polymers of 2-pyridyl-1,2,3-triazoles: synthesis, structures and luminescence properties [J]. CrystEngComm, 2015, 17(17): 3305 - 3311.

Quantum Chemistry Research of Coordination Behavior and Luminescent Properties of Hexaphyrins, Hexaphyrins-Ni^{2+} and Hexaphyrins-Zn^{2+}

Long Wei[1,2] Fu Zhipeng[2] Li Ziyan[2] Huang Yinfei[2]

(1. Research Institute of Journal, University of South China, Hengyang Hunan 4210001;
2. School of Chemistry and Chemical Engineering, University of South China, Hengyang Hunan 421001)

Abstract

The electronic structure, molecular orbital, UV absorption, and fluorescence emission spectra of hexaphyrins, hexaphyrins-Ni^{2+} and hexaphyrins-Zn^{2+} were studied by using density functional B3LYP and time-dependent density functional theory TD-B3LYP method in PCM solvent model. The results show that hexaphyrins can form stable complexes with Ni^{2+} or Zn^{2+}, and the transition metal select some nitrogen atoms to coordinate in the

(C)1994-2020 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

molecule. The hexaphyrins-Ni complex produces a better conjugation effect, but the electron transfer ability of the hexaphyrins-Zn complex is stronger. They all have a unique luminescent property by UV absorption and fluorescence emission peak simulation, and the excited state of hexaphyrins-Ni^{2+} complex show a better fluorescence effect in a strong polar solvent. This work can explain the reason of these complexes can be prepared into the fluorescent luminescent materials, which also can guide the further synthesis of new fluorescent material.

Key words: hexaphyrins, density functional, time-dependent density functional, luminescence material.

作者简介　**龙威**(1983 -),**男,在读博士,实验师. 研究方向: 药物分子活性研究、光催化材料、电致发光材料的设计和量化研究**. E-mail: usclw2013@163.com.

(C)1994-2020 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net