

## 平面型卟啉类衍生物吸收光谱的密度泛函计算

周彩华, 丁 晓

咸阳师范学院化学与化工学院, 陕西 咸阳 712000

**摘 要** 用于光动力疗法(PDT)中的光敏剂是一类吸收一定波长的光后达到激发三重态,然后将三重态能量转移给生物体内的氧分子使得基态氧激发为单线态氧的一类物质。目前,临床应用的光敏剂大部分是以卟啉为主的平面型分子。平面分子一般具有较大的共轭键,被光激发后系间窜跃小,三重态寿命较长,因此可以获得高产率的单线态氧。然而临床使用的这类光敏剂吸收波长位于紫外区域,照射光会对人体组织造成光损伤,因此改善临床光敏剂光毒性特征,合成具有可见光区域吸收波段的光敏剂是光动力疗法研究的重要内容之一。该研究依据密度泛函(DFT)及其含时理论(TD-DFT),对三类平面型卟啉衍生物[耳坠型卟啉(a),三磺酸基酞菁(b),三磺酸基酞菁合Ni(II)(c)]的基态和激发态性质进行了严格的密度泛函计算。几何优化计算显示:分子(a)的最稳定构型中,所有原子都处于一个平面,分子直径大约是7 Å,分子空穴达到5 Å。分子(b)所有的原子也处于同一平面,分子直径达到8 Å,但是分子空穴只有4 Å。分子(c)的最稳定构型与平面结构发生了偏离,这是由于金属Ni的四配位倾向形成变形四面体,分子的空穴变得更小。几何优化结果说明耳坠型卟啉分子大的空穴有助于其捕获更多的基态氧并进行能量传递。前线轨道能量和轨道布局计算显示:耳坠型分子(a)最高占据能量是最高的,即电子更易被激发。三类分子的最高占据轨道与最低空轨道的能级间隔分别为0.072, 0.076和0.075 a. u.,可以看出耳坠型分子(a)有最低的能级间隔。从轨道布局来看,三类分子中所有原子的p轨道参与了共轭大 $\pi$ 键的形成,其中分子(c)中金属d轨道也参与了大 $\pi$ 键的形成。对三类分子的吸收光谱进行了模拟,三类分子都具有卟啉特有的Soret带和Q带。(a)分子Q带位于450~900 nm,(b)分子和(c)分子的Q带位于400~800 nm,其中(a)分子的最大吸收波段是939 nm。该研究从分子结构,轨道能量以及吸收光谱对三类卟啉类光敏剂的微观特性进行了理论计算和讨论,研究结果将为发现和开发近红外吸收的卟啉类高效光敏剂提供理论依据。

**关键词** 光敏剂;卟啉;密度泛函;吸收光谱

**中图分类号**: O641

**文献标识码**: A

**DOI**: 10.3964/j.issn.1000-0593(2022)06-1769-05

## 引 言

近年来,应用于光动力疗法(photodynamic therapy, PDT)的光敏剂性能研究,引起了人们高度的重视,作为第三代光敏剂,大多数以卟啉类衍生物为主。目前大部分卟啉类光敏剂被广泛应用于老年性黄斑变性的辅助治疗<sup>[1-2]</sup>。研究表明羟基取代会导致三重激发态转移能量给基态氧引发单线态氧的产率较低,主要以氧自由基存在,导致治疗效果不明显,需要反复治疗<sup>[3-4]</sup>;同时,以光克洛为主的临床光敏药物的吸收光范围都在于紫外区域,治疗时需要向患者照射紫外光,由于紫外光对机体组织损伤较大,造成额外的光损伤。因此改善卟啉类光敏剂吸收光的范围以及获得高产率单

线态氧以改善光动力治疗的效果和性能迫在眉睫<sup>[5]</sup>。

由于卟啉具有平面型共轭结构,并且研究已经表明平面构型分子的刚性较大,当分子被激发后,激发态之间的系间窜越较小,导致三重激发态有足够的寿命将能量传递给周围的基态氧原子,从而产生单线态氧。因此在开发新型光敏剂的过程中,人们特别关注分子的平面构型和共轭 $\pi$ 键的大小。耳坠型卟啉分子正是一类具有中央腔和外围三吡咯烯环,并具有拓展型 $\pi$ 键的共轭分子。此类分子拥有62个原子的平面结构而且分子能够稳定存在,分子一边“顺耳”模腔有类似于吡咯共轭结构的特性,同时“耳朵”和“面子”之间的最短距离插入金属可有效延长电子共轭性并具有电子激发卟啉环的活性。因此,在非线性光学材料如传感器、人工模拟捕光天线模型方面有着潜在的研究价值,特别是其较长的三重

收稿日期: 2021-04-29, 修订日期: 2021-06-24

基金项目: 陕西省自然科学基金基础研究计划项目(2021JQ-820), 陕西省教育厅项目(18JK0836)资助

作者简介: 周彩华,女,1977年生,咸阳师范学院化学与化工学院副教授 e-mail: xbdxzh@126.com

激发态寿命可以做为光敏材料,在医疗救治等领域具有应用前景<sup>[6]</sup>。2016 年我国学者报道了一类具有单耳构型的耳坠型卟啉分子不仅具有稳定的激发态结构还具有强的近红外吸收光谱可作为潜在光敏剂对肿瘤细胞进行识别<sup>[7]</sup>。与此同时酞菁分子作为光敏剂的优势也得到了空前的研究,为了增加酞菁分子的溶解性,许多研究将酞菁分子用磺酸基进行修饰,也有研究为了拓展更大的共轭键对酞菁进行金属配位。为了对比这几类平面分子在吸收光谱和诱导单线态氧方面各自的优势和不足,本工作利用密度泛函理论计算模拟这类耳坠型卟啉(a)和另外两类卟啉衍生物(磺酸基酞菁(b)和磺酸基酞菁合 Ni(c)的微观属性及光谱性质,比较三类卟啉衍生物的前线分子轨道布局,电荷分布以及激发能的性质,揭示三类卟啉衍生物各自具有光敏特性的本质因素。本文从微观视角解释了单耳卟啉分子(a)独特的空腔结构与优良的光谱特征使其具有潜在的应用价值的相互关系,研究结果可以为新型光敏剂的开发提供研究思路。

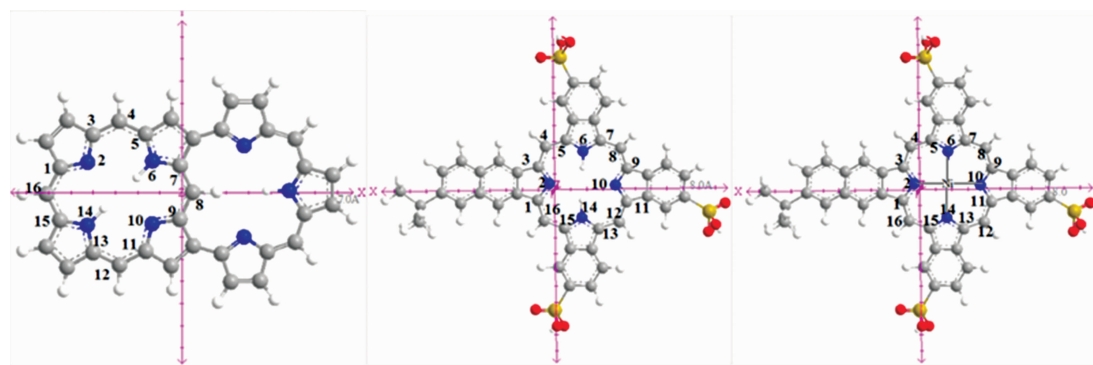


图 1 单耳卟啉(a),三磺酸基取代卟啉(b),三磺酸基取代卟啉合 Ni(II)(c)的结构图

Fig. 1 The molecular structure of earring-porphyrin; (b): The molecular structure of trisulfo-phthalocyanine; (c): The molecular structure of trisulfo-phthalocyanine Ni(II)

优化结果显示在单耳卟啉(a)与三磺酸酞菁(b)的最稳定构型中,共轭芳环都处在同一平面上,但是在三磺酸酞菁合 Ni(II)中,共轭芳香环与平面发生了偏离,金属 Ni(II)的变形四面体配位模式导致了分子平面发生了扭曲。对分子的最大直径进行了计算,酞菁类分子的直径达到 8 Å,耳坠型卟啉达到了 7 Å,然而耳坠型卟啉(a)的空穴直径达到 5 Å,空穴远远大于分子(b)和(c),可以判断耳坠型卟啉(a)捕获氧气的能力强于分子(b)和(c)。表 1 中列出了基本单元卟啉环在三种衍生物中的键长与键角。从表 1 列出的三组卟啉环的数据可知,组成的卟啉大环的五元吡咯环中 C—C 和 C—N 键的键长各自都非常接近,C—C 键长在 1.40~1.41 Å,C—N 键的键长在 1.38~1.39 Å 之间,单耳卟啉衍生物(a)和三磺酸酞菁(b)的吡咯环中的四个 ∠CNC 键角平均值为 124.39°,表明这两种衍生物对卟啉环的平面性质没有影响。然而在金属 Ni 配位的三磺酸酞菁合 Ni(II)中,四个 ∠CNC 键角值变化较大,最小键角 110°,最大键角 129°,表明金属对卟啉环的共面性质有较大影响。特别是在单耳卟啉分子(a)中,连接“耳”-吡咯环与“脸”-吡咯环的两个 C—C 键的距离分别为 1.444 和 1.442 3 Å,“耳”-吡咯环与“脸”-卟啉环之间

## 1 计算方法

采用密度泛函理(DFT/B3LYP)方法,在 6-311G(d, p)基组水平对三类卟啉衍生物的几何结构进行了结构优化,并同时进行了频率计算,均无虚频出现,表明所得结构均是势能面上能量最小的稳定点。在相同基组水平下,在基态几何结构的基础上利用 TD-DFT/B3LYP/6-311G(d, p)方法对三种卟啉分子的激发态能和吸收光谱进行了计算和模拟。以上所有计算均运用 Gaussian 09 程序完成。

## 2 结果与讨论

### 2.1 卟啉类衍生物分子基态几何与电子结构计算

对 3 种平面型卟啉类衍生物分子构型进行了最优化计算,3 种卟啉衍生物分子的稳定构型见图 1(a—c)。

表 1 三种分子中卟啉环的部分键长和键角

Table 1 The partial bond length and band angles of porphyrin-  
ing for three types of propyrins derivatives

Molecules		(a)	(b)	(c)
Bond Lengths	N(2)—C(1)	1.385	1.385	1.392
	C(3)—C(4)	1.402	1.415	1.411
	N(5)—C(6)	1.382	1.384	1.375
	C(7)—C(8)	1.409	1.413	1.407
Bond Angles	C(1)—N(9)—C(3)	125.1	124.7	110.5
	C(5)—N(6)—C(7)	123.2	123.2	117.4
	C(9)—N(10)—C(11)	124.9	125.2	129.1
Dihedral Angles	N(1)—N(3)—N(13)—N(15)	174.9	176.4	120.6

的二面角 ∠N1N3N13N15 为 174.89°,接近 180°。说明单耳坠型卟啉的单耳可以与原卟啉大环可以共面存在,形成稳定的共轭大 π 体系,与大多数文献报道类似<sup>[8]</sup>。然而对于分子(c)二面角 ∠N1N3N13N15 达到了 120°,表明金属 Ni 配位后严重影响了原卟啉环的平面结构。而对于光敏剂药物分子的平面性质直接影响系间窜越的效率,不利于三重态能量的有

效转移。

## 2.2 卟啉类衍生物分子吸收光谱模拟

一般卟啉类化合物的紫外吸收光谱能带有两种, 分别是 Soret 带和 Q 带。造成这两种差异的原因是在四轨道理论中这两种能带在紫外可见光范围的吸收强度不同, 很强吸收波段称为 Soret 带, 是由激发离域大  $\pi$  键所致, 强度很高, 摩尔

吸光系数均在  $10^5$  量级, 但相差不大; 另一个波段由四个波段组成的可见区域, 称为 Q 带, 由第一激发态跃迁引起, 强度相对较弱。本工作对单耳卟啉和两种三磺酸取代酞菁的吸收光谱进行了计算, 表 2 列出了三种衍生物分子最小的以及最强的激发能和吸收强度的数据。

表 2 单耳卟啉 (a) 及三磺酸取代卟啉 (b) 和 (c) 的最小和最强激发能数据

Table 2 The smallest and the strongest excited energies of earing-porphyrin (a) and trisulfo-phthalocyanine (b) and (c)

Molecules	Electronic transitions	$E/eV$	$f$	Main configurations	Cal. $\lambda_{max}/nm$	Expl $\lambda_{max}/nm$
a	$S_0-S_1$	1.621 8	0.284 1	$H>L (+88\%), H>L+1(6\%)$	939.14	1 100 <sup>[8]</sup>
	$S_0-S_{20}$	2.128 8	1.019 3	$H-14>L (51\%), H-6>L+1(14\%)$	393 (Soret)	431 (Soret) <sup>[8]</sup>
b	$S_0-S_1$	1.893 9	0.265 8	$H>L (+97\%)$	657	612 <sup>[9]</sup>
	$S_0-S_{29}$	3.466 6	1.034 3	$H-10>L+1(+62\%) H-7>L+1(6\%)$		
c	$S_0-S_1$	1.802 3	0.244 2	$H>L (+96\%)$	712	693 <sup>[10]</sup>
	$S_0-S_{29}$	3.074 1	1.186 8	$H-12>L+1(+56\%)$		
				$H-9>L+0(30\%)$		

从表 2 中可看出本文研究的三类分子与所有卟啉类化合物具有相同的特征, 最小的激发能对应最长的吸收波段, 然而吸收强度较弱。其中三磺酸基取代酞菁的第一激发能最大 1.893 9 eV, 单耳卟啉衍生物 (a) 的第一激发能最小 1.621 8 eV。从三种分子激发能的轨道贡献分析, 发现三磺酸基取代酞菁及其 Ni 配合物的电子第一激发中 96% 以上来自于从最高占据轨道 (HOMO) 向最低占据轨道 (LUMO) 跃迁。然而对于耳坠型卟啉 (a), HOMO 到 LUMO 的跃迁只有 88%, 还有小部分来自于 HOMO 向 LUMO+1 跃迁, 可见耳坠型卟啉轨道的离域效应更好。基于激发能数据, 模拟了三种分子的吸收光谱曲线, 曲线如图 2 所示。从吸收光谱图中可以看出, 三种分子的吸收光谱满足卟啉类分子的吸收的特征, 都含有 Soret 带和 Q 带。单耳坠型卟啉分子 (a) 中吸收波长可达到  $\lambda_{max}=939.14$  nm, 最强吸收峰的  $\lambda=393.85$  nm,  $f_{max}=1.019 3$ , 与此类单耳卟啉的实验数据 Soret 带 431 nm 接近<sup>[8]</sup>, 最大吸收波长没有达到 1 000 以上是因为计算没有考虑溶剂化效应。与此同时, 发现单耳卟啉 Q 带的吸收峰变宽, 分析认为卟啉环与三吡咯烯之间存在强烈的电子耦合作用。说明耳坠型卟啉分子的内部存在着两种不同跃迁偶极矩。不同的吸收波段反映了分子中的电子从占据轨道向空轨道跃迁的能力不同, 跃迁强度越大, 跃迁的能力就越强。耳坠型卟啉分子中每种类型的电子跃迁所占比例都相差不大, 因此耳坠型卟啉分子的结构对称性高, 分子构型稳定。三磺酸基取代酞菁的分子吸收光谱类似于酞菁分子的吸收光谱<sup>[9]</sup>, 三磺酸基团给电子能力没有明显影响吸收峰的波长, 但是在它的 Soret 带上可以看到吸收峰的分裂, 最大吸收波长 657 nm。对于含有中心金属的分子 (c), 由于过渡金属 d 电子参与激发, 吸收光谱 Q 带明显红移, 在 600 nm 附近有强的吸收峰, 分析认为金属 Ni 的 d 电子参与成键, 形成了更多分子轨道。最长的吸收波段达到了近红外 712 nm, 非常接近实验测定的 693 nm 的数据<sup>[10]</sup>。

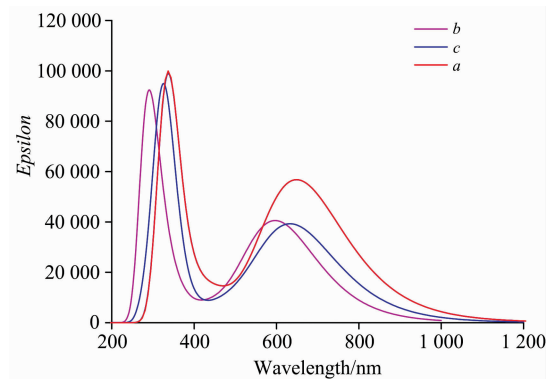


图 2 单耳卟啉 (a) 及三磺酸基取代酞菁 (b) 和 (c) 的吸收光谱图

Fig. 2 The absorption spectra of earing-porphyrin (a), trisulfo-phthalocyanine (b) and trisulfo-phthalocyanine (c)

## 2.3 轨道能量与轨道布局分析

为了研究单耳卟啉吸收波段明显红移的原因, 对三种分子的前线轨道能量及其轨道布局进行了计算和比较, 如图 3 所示, 分析决定分子性质的最高占据轨道 (HOMO) 和最低空轨道 (LUMO) 的轨道轮廓图发现, 与取代酞菁 (b) 及其酞菁金属配合物 (c) 对比, 单耳卟啉的每个碳原子都参与了离域键的形成, 整个分子形成了一个的大  $\pi$  键。离域键的一个重要特点是将原本简并的定域轨道进行了组合得到了相同数量能级差小的非简并轨道, 因此电子跃迁时需要较低的能量, 甚至只需要吸收近红外能量也可以将电子激发。从能量数值进行比较发现, 单耳卟啉分子 (a) 的最高占据轨道能 HOMO 的能量是 0.186 16 a. u., 最低空轨道 LUMO 的能量是 0.113 86 a. u., 因此前线轨道的能级差 ( $E_{HOMO}-E_{LUMO}$ ) 为 0.072 a. u.。对于三磺酸基酞菁衍生物 (b) 和 (c), HOMO 轨道的组成只有部分原子参与, 磺酸根和金属对前线分子轨道都没有贡献, 因此  $\pi$  电子的离域范围小于单耳卟啉 (a)。各能

级间隔分别是 0.076 和 0.075 a. u.。由于能级间隔( $E_{\text{HOMO}} - E_{\text{LUMO}}$ )变大,因此当(b)和(c)分子被激发,电子由 HOMO 向 LUMO 跃迁需要吸收波长小于单耳卟啉分子的光。反映

在紫外光谱中,在研究的三个分子中单耳卟啉(a)具最大吸收波段。

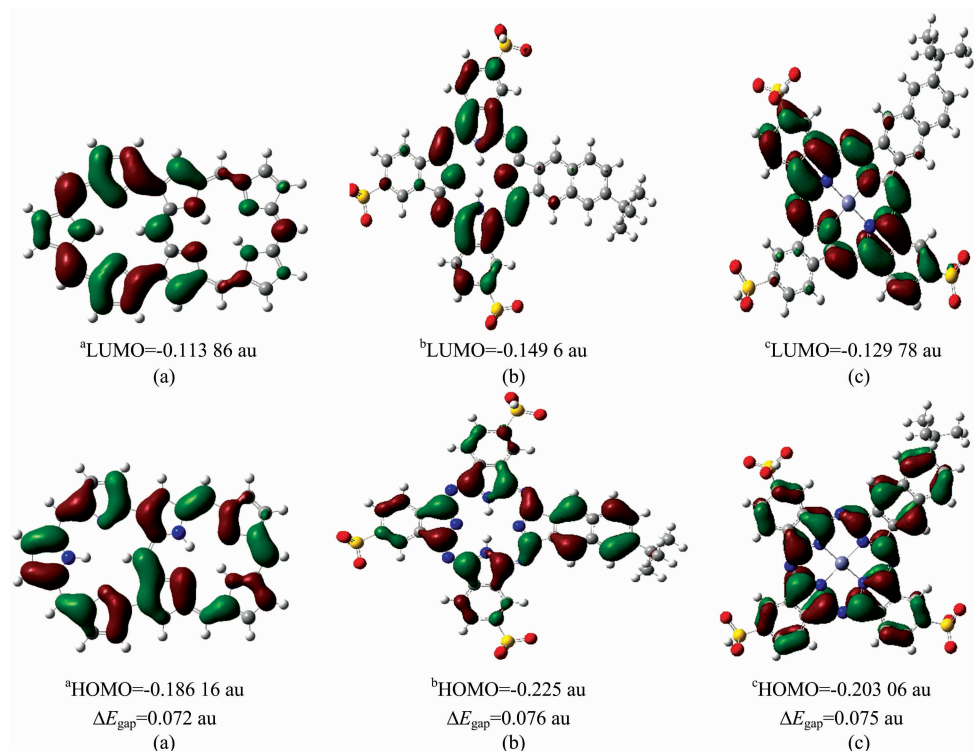


图 3 单耳卟啉(a)及三磺酸基(b)和(c)的分子轨道布局图

Fig. 3 The frontier orbital populations of earing-porphyrin (a), trisulfo-phthalocyanine (b) and trisulfo-phthalocyanine (c)

### 3 结 论

对单耳卟啉分子(a)以及两个三磺酸基酞菁(b)及酞菁合 Ni(II)(c)的几何结构,轨道布局以及激发能进行了密度泛函计算。结果如下:

(1) 几何结构优化结果显示,在三个卟啉类衍生物中,对于分子(a)和(b),卟啉大环的平面结构特征不受取代基团的影响,依然保持共面共轭的特征,满足光敏剂分子需要的激发态能量高效转移。对于金属 Ni 参与配位的分子(c),配位键需要的构型扭曲了分子的平面特征,不利于激发态能量转移。

(2) 通过计算获得的 50 个激发能数据,模拟了三个分子吸收光谱,吸收光谱图显示三种卟啉衍生物都具有卟啉分子特有的 Soret 带和 Q 带;三种分子的最大吸收波段都达到了

近红外区域。其中单耳卟啉(a)的最强吸收带在 549 nm,最大的吸收波长达到了近红外 939 nm。分子(b)和分子(c)的最大吸收波段分别是 657 和 712 nm,计算数据符合实验数据。

(3) 从卟啉衍生物的轨道布局可以看出,单耳卟啉(a)的前线轨道中所有原子都参与了分子轨道组成,导致 HOMO 与 LUMO 能级间隔更小,而三磺酸基取代的衍生物(b)和(c)中,LUMO 轨道中部分取代基团没有贡献,即当电子被激发后共轭效应降低。

本研究针对三类平面型分子的吸收光谱特征进行研究,研究将单耳卟啉(a)与传统酞菁分子的几何结构,吸收光谱和分子轨道能量进行对比,计算数据揭示了具有大空腔平面卟啉分子的潜在光谱特性,研究结果为合成结构和光谱性质更加优良的新型光敏剂提供理论依据。

### References

- [ 1 ] Hu Zhen, Zhang Chunhua, Huang Yudong, et al. Chem. Biol. Interact., 2012, 195(1): 86.
- [ 2 ] FENG You-gang, WANG Guang-ming, HAO Jie, et al(冯友刚,王光明,郝杰,等). Chinese Science Bulletin(当代中国科学), 1998, (2): 102.
- [ 3 ] Liu Weirong, Shi Tingna. Chemical Research in Chinese Universities, 1998, (2): 102.

- [ 4 ] Zhu Yifei, Qi Dongdong, Zhang Lijuan, et al. Science China (Chemistry), 2010, 10: 2183.
- [ 5 ] YANG Wei-hai, CHEN Dian-bao, WANG Xiu-mei(杨卫海, 陈滇宝, 王秀美). Progress in Pharmaceutical Sciences(药学进展), 2004, 28(6): 243.
- [ 6 ] He Yuxian, Li Ming. Chinese Journal of Applied Chemistry(应用化学), 2016, (3): 1.
- [ 7 ] WANG Xiao-ping, WANG Jun-wen, et al(王小萍, 王君文, 等). Chinese Journal of Applied Chemistry(应用化学), 2001, 9(18): 713.
- [ 8 ] Li Cheng, Fei Long, Yu Tao, et al. Angew. Chem. Int. Ed., 2019, 58: 8124.
- [ 9 ] Zhou Caihua, Liu Yongning, Zhao Xiang. Inorganica Chimica Acta, 2015, 425: 11.
- [ 10 ] WEI Shao-hua, HUANG De-yin, HAN Li(魏少华, 黄德音, 韩莉). Photographic Science and Photochemistry(感光科学与光化学), 2002, 20(6): 411.

## DFT Calculation of Absorption Spectra for Planar Porphyrin Derivatives

ZHOU Cai-hua, DING Xiao

College of Chemistry and Chemical Engineering, Xianyang Normal University, Xianyang 712000, China

**Abstract** The photosensitizer was applied photodynamic therapy (PDT), a molecule that can absorb light with a certain wavelength. And the photosensitizer can transfer excited energy to ground state oxygen. As a result, the ground state oxygen gets the energy and becomes the singlet oxygen. Currently, those applied photosensitizers are almost planar molecules containing porphyrin ring, and those planar molecules have a big delocalized  $\pi$  bonds. Simultaneously, there is a slight inter-system crossing and a long triplet lifetime after the planar molecules are excited by light. So those planar molecules have a high yield of singlet oxygen. However, the absorption bands of the applied photosensitizers always lie in the UV regions, which easily damage the body issue. Due to the photo-damage character is not beneficial for the therapy, so the study on photosensitizers with Vis-IR absorption bands were widely concerned. Based on the above reason, we investigate three photosensitizers (earring-porphyrin (a), trisulfo-phthalocyanine (b) and trisulfo-phthalocyanine Ni(II) (c)) using the DFT and TD-DFT. The optimized results show that all atoms of (a) are in a plane, the radius of (a) is almost 7 Å, and the cavity radius is 5 Å. All atoms of (b) are also in a plane, the radius of trisulfo-phthalocyanine is 8 Å, and the radius of the cavity is 4 Å. But (c) is a distorted plane due to the coordinated mode of Ni(II). Therefore, the earing-porphyrin (a) in a big cave can capture more ground-state oxygen. The orbital energies and populations show that the HOMO energy of (a) is the biggest among them. That is, the electrons of the earing-porphyrin (a) were excited to higher energy levels easily. The energy gaps ( $E_{\text{homo-lumo}}$ ) of three molecules are 0.072, 0.076 and 0.075 a. u. The earing-porphyrin (a) has the lowest energy gap. The orbital populations show that the atomic p orbitals constitute the big delocalized bond, and the d orbitals of Ni also join in the delocalized bond in the molecule (c). At last, the absorption spectra of three molecules were simulated by TD-DFT/B3LYP/6-311G(d, p). For three planar molecules, there are the Soret band and Q band in their spectra. The Q band lies at 450~900 nm for molecules (a) and (c) and about 400~800 nm for molecule (b). In conclusion, this paper has calculated and discussed the structural optimization, the orbital energies, and the absorption bands of three planar molecules. The investigated results will improve the discovery and development of photosensitizers with near-infrared absorption bands, and it also will provide the theoretical basis for the study of the photosensitizer.

**Keywords** Photosensitizer; Porphyrins; Density functional; Absorption spectra

(Received Apr. 29, 2021; accepted Jun. 24, 2021)