

# 新型光敏剂 Corrole 激发态动力学研究\*

王雪<sup>1</sup>, 封昌盛<sup>1</sup>, 何霜<sup>2</sup>, 史蕾<sup>2</sup>, 张蕾<sup>1</sup>,  
刘海洋<sup>2</sup>, 王惠<sup>1</sup>, 计亮年<sup>1,3</sup>

(1. 中山大学理工学院//光电材料与技术国家重点实验室, 广东 广州 510275

2. 华南理工大学化学系, 广东 广州 510641

3. 中山大学化学与化学工程学院, 广东 广州 510275)

**摘要:** 通过采用稳态和飞秒荧光上转换的激光光谱技术, 测量了三种新型光敏剂镓 Corrole: F10-Ga、P-OH-Ga 及 P-P-Ga 分别在非极性溶剂甲苯和极性溶剂乙醇中的吸收和发光过程。结果表明, 苯环上的单羟基与吩噻嗪取代对镓 Corrole 的吸收和发光性能影响不明显。而三种镓 Corrole 在乙醇中的 B 带吸收峰都明显蓝移、荧光峰则明显红移、荧光量子产率减小, 而且激发态弛豫过程  $S_2 \rightarrow S_1$  明显比在甲苯中慢。

**关键词:** Corrole; 飞秒荧光上转换技术; 超快动力学

**中图分类号:** O611.3 **文献标志码:** A **文章编号:** 0529-6579 (2014) 01-0063-04

## The Studies on Ultrafast Dynamics of Three Kinds of Corroles

WANG Xue<sup>1</sup>, FENG Changsheng<sup>1</sup>, HE Shuang<sup>2</sup>, SHI Lei<sup>2</sup>, ZHANG Lei<sup>1</sup>,  
LIU Haiyang<sup>2</sup>, WANG Hui<sup>1</sup>, JI Liangnian<sup>1,3</sup>

(1. State Key Laboratory of Optoelectronics Materials and Technologies,  
Sun Yat-sen University, Guangzhou 510275, China;

2. Department of Chemistry, South China University of Technology, Guangzhou 510641, China;

3. School of Chemistry and Chemical Engineering, Sun Yat-sen University, Guangzhou 510275, China)

**Abstract:** The steady-state spectroscopy and the femtosecond fluorescence upconversion in three kinds of Ga Corroles in toluene and ethanol solvent have been studied. The results show that the effect of the hydroxyl and PTZ substitution on the properties of those Corroles is not significant. In contrast, the blue shifts in absorption spectra, the red shifts in emission spectra and the reduction in fluorescence quantum yield observed when ethanol replaces toluene as a solvent. Moreover, the ultrafast dynamics  $S_2 \rightarrow S_1$  of those Corroles varied significantly in different solvents. Evidently, solvent has a significant effect on those Corroles' energy level structure and optical properties.

**Key words:** Corroles; femtosecond fluorescence upconversion technology; ultrafast dynamics

Corrole 是一种类卟啉大环化合物, 作为新型光敏剂, 在光动力学治疗和敏化太阳能电池等方面都获得了很好的应用<sup>[1-3]</sup>。而且, Corrole 还具有灵活地可操作性, 通过中心金属和周边配体的嵌入可以灵活地改变其分子结构, 从而改变其光学性

质<sup>[4-6]</sup>。我们的前期研究表明: 通过将金属镓 (Ga) 嵌入到 Corrole 的中心可大大增强 Corrole 的荧光量子产率<sup>[7]</sup>, 而吩噻嗪作为周边配体的加入则可以增强 DNA 断裂效果<sup>[8]</sup>。Dorota Kowalska 等人研究了金属 Corrole 在苯与吡啶混合液中, 轴向

\* 收稿日期: 2013-04-03

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (61178037, 11004256, 21171057)、国家重点基础研究发展计划 973 资助项目 (2013CB922403); 中山大学光电材料与技术国家重点实验室开放课题资助项目

作者简介: 王雪 (1988 年生), 男; 研究方向: 生物光子学; 通讯作者: 王惠; E-mail: stsw@ mail. sysu. edu. cn

配体吡啶对光谱带来的影响<sup>[9]</sup>。另外,邵文莉等人采用激光闪光光解的方法对三种系列 Corrole 的三重动力学和单线态氧的产生进行了详细研究<sup>[2-3]</sup>。

对 Corrole 单重态动力学和瞬态荧光的研究通常借助飞秒荧光上转换的方法,探测样品瞬态发光过程,从而可了解 Corrole 单重态高激发态的弛豫过程。以色列 Gross 小组采用飞秒荧光上转换系统,测量了金属镓 Corrole 和铝 Corrole 在苯溶剂中  $S_2 \rightarrow S_1$  态弛豫过程,分别为 280fs 和 520fs<sup>[10]</sup>。本文利用我们所搭建的飞秒荧光上转换系统,对三种金属镓 Corrole: F10-Ga、P-OH-Ga 及 P-P-Ga 的瞬态发光动力学过程进行了测量,研究了中心金属镓和周边苯环对位上的单羟基和吩噻嗪取代基以及不同溶剂对 Corrole 单重激发态动力学的影响。

## 1 实验方法

实验样品由华南理工大学化学系合成<sup>[11]</sup>,分子结构式如图 1 所示,样品分别溶解于甲苯和乙醇中。所有实验数据均是在室温下测得。

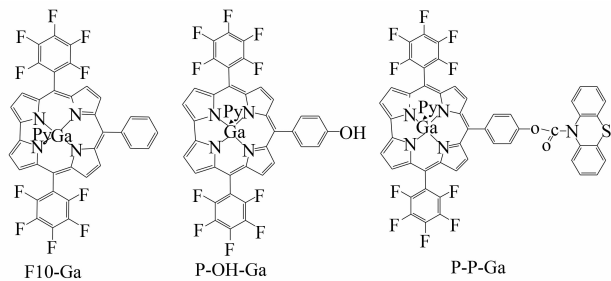


图 1 样品 F10-Ga、P-OH-Ga 及 P-P-Ga 分子结构式

Fig. 1 Molecular structure of F10-Ga, P-OH-Ga and P-P-Ga

所有样品的稳态吸收和荧光光谱是由一台 PerkinElmer Lambda 850 型紫外-可见光谱仪和 PerkinElmer LS55 荧光光谱仪测得,样品测量浓度为  $1 \times 10^{-6}$  mol/L。

飞秒荧光上转换系统由钛宝石激光器产生 80 MHz 的激光脉冲,然后经过再生放大器,输出波长 800 nm、重复频率 1 kHz、功率 300 mW 左右的激光脉冲,脉冲宽度在 250 fs 左右。输出的激光经分束片分成两束,一束经倍频 BBO 发生倍频,倍频出的 400 nm 的激光被用来激发样品,产生荧光;另一束经过延迟线(精度 1 $\mu$ m),与荧光聚焦在和频 BBO(切割角 33.7°,厚度 0.4 mm)上的同一

点,产生的和频信号经过三棱镜和单色仪等器件后由单光子计数模块 H8259 (Hamamatsu) 及 C8855 (Hamamatsu) 进行采集。样品测量浓度为  $1 \times 10^{-4}$  mol/L,样品池采用 1 cm  $\times$  0.1 cm  $\times$  4 cm 的石英比色皿。采集到的数据通过双指数函数和时间响应函数的卷积来进行数据拟合,从而得到上升沿的时间常数。

## 2 实验结果与分析

图 2 所示为 F10-Ga 在甲苯中的稳态光谱。乙醇中的稳态光谱见表 1。三种 Corrole 在甲苯和乙醇溶剂中都显示出相近的光谱结构:在 420 nm 附近有一强的 Soret 带吸收,在 500 ~ 650 nm 之间有几个较弱的 Q 带吸收。稳态发光均在 560 ~ 750 nm 之间,荧光光谱与 Q 带吸收谱有镜像对称关系,这是由于基态与第一激发态分子构型上的相似。

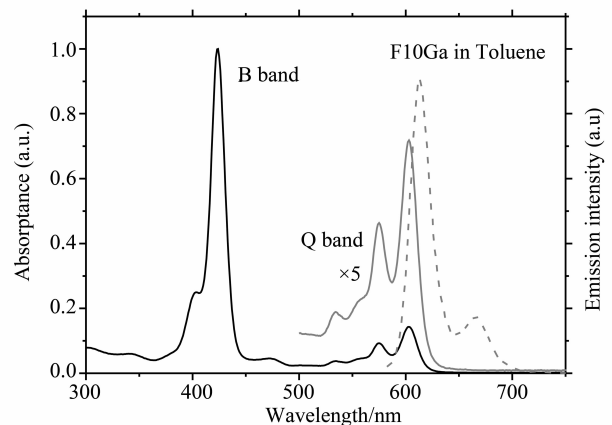


图 2 F10-Ga Corrole 在甲苯中的吸收(实线)和荧光(虚线)光谱

Fig. 2 Absorption and fluorescence spectra of F10-Ga in toluene solution are represented as solid and dotted line, respectively

表 1 甲苯和乙醇中三种 Corrole 样品的光学特性常数  
Table 1 Summary of fluorescence data for the three sets of Corroles in toluene and ethanol solution

溶剂	样品	Soret/nm	$\lambda_{\max}$ /nm	$\Phi_{S1}$	$\tau$ /fs
甲苯	F10-Ga	424	612.5	0.247	286
	P-P-Ga	425	611	0.558	263
	P-OH-Ga	424	615.5	0.321	213
乙醇	F10-Ga	417	619	0.201	834
	P-P-Ga	421	620.5	0.133	793
	P-OH-Ga	420	621.5	0.101	876

如图 2 和表 1 所示, F10-Ga、P-OH-Ga 及 P-

P-Ga 在乙醇中的吸收峰相对在甲苯溶剂中发生明显蓝移, 而荧光光谱发生了红移。三种样品在乙醇中的荧光量子产率均比甲苯中低。吩噻嗪的取代导致 P-P-Ga 相对于单羟基的取代的 P-OH-Ga B 带吸收峰红移, 荧光峰蓝移, 荧光量子产率更高, 这与我们以往的结果一致<sup>[7-8]</sup>。

结果分析表明: 乙醇中样品的  $S_2$  与  $S_1$  能级间的能级差  $\Delta E$  大于在甲苯中的, 这应归因于溶剂导致的样品分子激发态极性的变化, 从而引起了能级差的变化<sup>[13]</sup>。

图 3 显示了三种样品的飞秒荧光上转换信号。通过数据拟合上升沿可得到  $S_2 \rightarrow S_1$  态的弛豫时间  $\tau$  (列于表 1 中)。

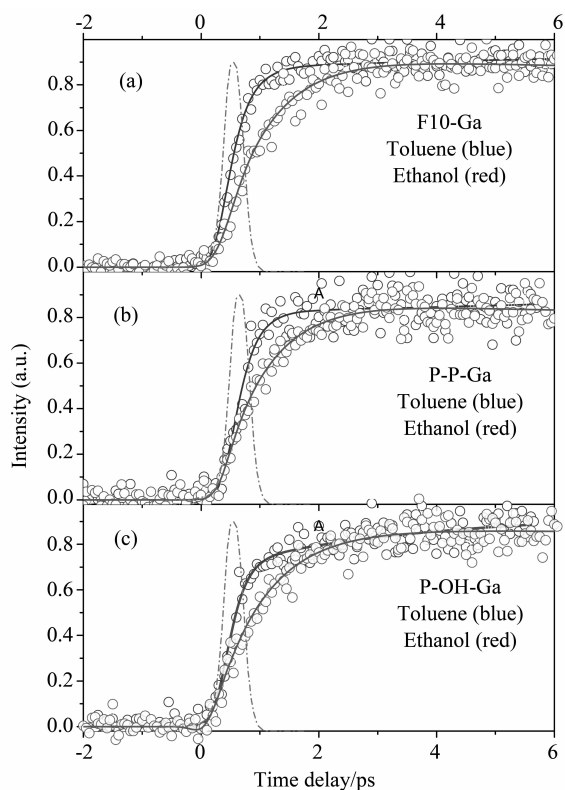


图 3 甲苯和乙醇中的 F10-Ga、P-P-Ga 和 P-OH-Ga 的飞秒荧光上转换信号

Fig. 3 The Ultrafast dynamics for three sets Corroles'  $S_1$  state in toluene and ethanol solution

由图 3 和表 1 可见, 苯环上的单羟基和吩噻嗪取代对 Corrole 的发光动力学影响并不明显。而溶剂的变化对发光动力学上升沿却有明显的影响。

由于 Corrole 与卟啉的能级结构具有相似性, 可根据卟啉四能级模型对上述结果进行分析<sup>[10,12-13]</sup>, 即光激发到  $S_2$  能级的分子会在很短时间内内转换到  $S_1$  能级, 因此实验中测到的发光动力

学上升, 反映了  $S_2 \rightarrow S_1$  内转换过程的时间  $\tau$ 。

$S_2$  能级与  $S_1$  能级之间的内转换属于无辐射弛豫过程, 无辐射跃迁速率  $k_{nr}$  可以表示为<sup>[14]</sup>

$$k_{nr} = \frac{2\pi}{\hbar} C^2 F \quad (1)$$

其中  $C$  为能级之间的耦合能,  $F$  为 Franck-Condon 因子, 即无辐射跃迁速率与耦合能和 Franck-Condon 因子有关。在弱耦合情况下,  $C$  改变很小,  $k_{nr}$  可以由下式表示:

$$k_{nr} = \left\{ \sqrt{2\pi C^2 / \hbar} (\hbar\omega_M \Delta E)^{1/2} \right\} \exp \left\{ -(\gamma / \hbar\omega_M) \Delta E \right\} \quad (2)$$

$$\text{其中 } \gamma = \ln \left\{ 2\Delta E / \sum_m \hbar\omega_M \Delta_M^2 \right\} - 1 \quad (3)$$

(2) 和 (3) 式中,  $\Delta E$  为发生无辐射跃迁的两能级间的能级差, 可通过分析稳态吸收和发光数据获得。 $\omega$  为频率,  $\Delta_M$  为接收模式减小的位移。由 (2) 式可看出,  $k_{nr}$  与能级差  $\Delta E$  成反比关系, 即能级差越小,  $k_{nr}$  越大, 内转换过程越快,  $S_2 \rightarrow S_1$  弛豫时间常数  $\tau$  越小。稳态结果已表明: 在同一溶剂中, 所有三种样品的  $S_2$  能级与  $S_1$  能级的能级差  $\Delta E$  相近; 在乙醇中的  $\Delta E$  (约为  $7239 \text{ cm}^{-1}$ ) 明显比甲苯 (约为  $7001 \text{ cm}^{-1}$ ) 中的大。而根据公式 (2), 较大的  $\Delta E$  导致速率  $k_{nr}$  变小,  $\tau$  变大, 即内转换过程变慢。这与样品在乙醇中较长的  $S_2 \rightarrow S_1$  内转换过程一致。此外, Corrole 在两种溶剂中的能级间的耦合能的不同, 也可能对其内转换过程时间有一定影响<sup>[6,8-9]</sup>。

### 3 结 论

本文以甲苯和乙醇溶剂中的三种镓 Corrole——F10-Ga、P-P-Ga 及 P-OH-Ga 为研究对象, 分别进行了稳态光谱及飞秒荧光上转换信号的测量。研究了苯环对位上的单羟基与吩噻嗪取代以及溶剂对镓 Corrole 激发态动力学过程的影响。结果表明, 苯环上的单羟基和吩噻嗪取代对三种 Corrole 的发光和  $S_2 \rightarrow S_1$  的弛豫过程影响很小。相对取代的影响, 溶剂变化的影响明显, 三种镓 Corrole 的稳态吸收和荧光光谱、荧光量子产率以及  $S_1$  态发光动力学上升沿时间在两种不同溶剂中发生了明显的变化。而  $S_1$  态发光动力学上升沿时间的变化可能来源于溶剂所引起的  $\Delta E$  的变化。

### 参考文献:

- [1] AVIV I, GROSS Z. Corrole-based applications [J]. Chemical Communications, 2007, 20: 1987-1999.

- [2] SHAO W L, WANG H, HE S, et al. Photophysical properties and singlet oxygen generation of three sets of halogenated corroles[J]. *J Phys Chem B*, 2012, 116 (49): 14228 – 14234.
- [3] 邵文莉, 林永锋, 林枫灿, 等. 中心金属 Ga 原子对 Corrole 三重态动力学及单线态氧产生的影响[J]. *物理学报*, 2012, 61 (20): 480 – 487.
- [4] 张燕伟, 史蕾, 沈涵, 等. 一种用于光动力治疗的新型 Corrole 化合物发光特性研究[J]. *中山大学学报: 自然科学版*, 2008, 47(5): 67 – 70.
- [5] SIMKHOVICH L, GALILI N, SALTSMAN I, et al. Coordination chemistry of the novel 5, 10, 15 – tris (pentafluorophenyl) corrole; synthesis, spectroscopy, and structural characterization of its cobalt (III), rhodium (III), and iron (IV) complexes[J]. *Inorganic chemistry*, 2000, 39(13): 2704 – 2705.
- [6] NIGEL-ETINGER I, GOLDBERG I, Gross Z. 5d early-transition-metal corroles; a trioxo-bridged binuclear tungsten (VI) derivative [J]. *Inorganic chemistry*, 2012, 51(4): 1983 – 1985.
- [7] 彭开美, 邵文莉, 汪华华, 等. 溶剂对镓 Corrole 光谱性质的影响[J]. *物理化学学报*, 2011, 27 (1): 199 – 206.
- [8] SHI L, LIU H Y, PENG K M, et al. Synthesis of phenothiazine-corrole dyads: the enhanced DNA photocleavage properties [J]. *Tetrahedron Letters*, 2010, 51: 3439 – 3442.
- [9] KOWALSKA D, LIU X, TRIPATHY U, et al. Ground-and excited-state dynamics of aluminum and gallium corroles [J]. *Inorganic chemistry*, 2009, 48(6): 2670 – 2676.
- [10] LIU X, MAHAMMED A, UMAKANTA T, et al. Photophysics of Soret-excited tetrapyrroles in solution. III. Porphyrin analogues: Aluminum and gallium corroles [J]. *Chemical Physics Letters*, 2008, 459: 113 – 118.
- [11] 何霜, 陈欢, 张松金, 等. 铝镓卟啉配合物的发光性质, 堆积效应与轴向配位作用[J]. *无机化学学报*, 2013, 29(1): 15 – 23.
- [12] LIU X, TRIPATHY U, SHESHANATH V, et al. Photophysics of soret-excited tetrapyrroles in solution. II. Effects of perdeuteration, substituent nature and position, and macrocycle structure and conformation in zinc (II) porphyrins [J]. *J Phys Chem A*, 2008, 112: 8986 – 8998.
- [13] MATAGA N, SHIBATA Y, CHOSROWJAN H. Internal conversion and vibronic relaxation from higher excited electronic state of porphyrins; Femtosecond fluorescence dynamics studies [J]. *J Phys Chem B*, 2000, 104(17): 4001 – 4004.
- [14] TRIPATHY U, KOWALSKA D, LIU X, et al. Photophysics of soret-excited tetrapyrroles in solution. I. Metalloporphyrins: MgTPP, ZnTPP, and CdTPP [J]. *J Phys Chem A*, 2008, 112: 5824 – 5833.

(上接第 62 页)

- [6] 刘广海, 吴璟莉. 基于颜色体积直方图的图像检索 [J]. *计算机科学*, 2012, 39(1): 273 – 275.
- [7] 贺广南, 杨育彬, 阮佳彬, 等. 基于视觉一致性的图像检索 [J]. *中国图象图形学报*, 2011, 16(4): 503 – 509.
- [8] 傅启明, 刘全, 王晓燕, 等. 遗传反馈的多特征图像检索 [J]. *中国图象图形学报*, 2011, 16 (10): 1858 – 1865.
- [9] DONOHO D. Compressed sensing [J]. *IEEE Transactions on Information Theory*, 2006, 52(4): 1289 – 1306.
- [10] ROMBERG J. Imaging via compressive sampling [J]. *IEEE Signal Processing Magazine*, 2008, 25(2): 14 – 20.
- [11] CANDÈS E, WAKIN M. An introduction to compressive sampling [J]. *IEEE Signal Processing Magazine*, 2008, 25(2): 21 – 30.
- [12] JOEL G, KEITH F, BENJAMIN M. Efficient reconstruction of block – sparse signals [J]. *IEEE Statistical Signal Processing Workshop*, 2011: 629 – 632.
- [13] TANER I, ARIF N, NURDAL W. Nonconvex compressed sensing with partially known signal support [J]. *Signal Processing*, 2013, 93(1): 338 – 344.
- [14] LIU H X, SONG B, QIN H, et al. An Adaptive – ADMM Algorithm With Support and Signal Value Detection for Compressed Sensing [J]. *IEEE Trans on Signal Processing Letters*, 2013, 20(4): 315 – 318.
- [15] PATEL V, MALEH R, GILBERT A, et al. Gradient – based image recovery methods from incomplete Fourier measurements [J]. *IEEE Transactions on Image Processing*, 2012, 21(1): 94 – 105.
- [16] CANDÈS E. The restricted isometric property and its implications for compressed sensing [J]. *Comptes Rendus Mathematique*, 2008, 346(9/10): 589 – 592.
- [17] RONALD A. Deterministic constructions of compressed sensing matrices [J]. *J of Complexity*, 2007, 23: 918 – 925.
- [18] 李志林, 陈后金, 李居朋, 等. 一种有效的压缩感知图像重建算法 [J]. *电子学报*, 2011, 39(12): 2796 – 2800.
- [19] 焦李成, 杨淑媛, 刘芳, 等. 压缩感知回顾与展望 [J]. *电子学报*, 2011, 39(7): 1651 – 1662.
- [20] 戴琼海, 付长军, 季向阳. 压缩传感研究 [J]. *计算机学报*, 2011, 34(3): 425 – 434.
- [21] 谢志鹏, 陈松灿. CSMP: 基于约束等距的压缩感知匹配追踪 [J]. *计算机研究与发展*, 2012, 49(3): 579 – 588.