

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*

邵文莉¹⁾ 林永锋¹⁾ 林枫灿¹⁾ 彭开美²⁾ 张蕾^{1)†} 王惠^{1)‡} 刘海洋²⁾ 计亮年¹⁾³⁾

1) (中山大学光电材料与技术国家重点实验室, 广州 510275)

2) (华南理工大学化学系, 广州 510641)

3) (中山大学化学与化工工程学院, 广州 510275)

(2012年2月22日收到; 2012年4月26日收到修改稿)

采用激光闪光光解技术测量了 5, 15-二(五氟苯基), 10-苯基 Corrole, 5, 10, 15-三(五氟苯基) Corrole 及其相应 Ga 配合物的三重态瞬态吸收光谱和动力学弛豫过程. 测量结果表明, 四种 Corrole 样品在 440—540 nm 波长范围内具有三重态吸收信号且吸收峰位于 450 nm. 无氧条件下, 金属 Ga Corrole 的三重态寿命比对应的自由 Corrole 三重态寿命短; 有氧条件下, 则反之. 由此推测, 金属 Ga 原子的插入减缓了氧对 Corrole 分子三重态的猝灭速率. 利用稳态红外发光法测量了四种 Corrole 样品的单线态氧稳态发光光谱. 计算结果显示, 金属 Ga 原子的插入使得 Corrole 的单线态氧量子产率有所下降. 结果表明, 金属 Ga 原子产生的重原子效应对 Corrole 三重态动力学和单线态氧的产生有一定的影响.

关键词: Corrole, 金属 Ga 原子, 三重态, 单线态氧

PACS: 78.47.da, 33.20.Ea

1 引言

Corrole (一种新型合成材料) 是具有 18- π 共轭电子结构的类卟啉大环化合物^[1], 金属 Ga Corrole 是中心具有重金属 Ga 原子的一类 Corrole 配合物 (Corrole 的 Ga 配合物)^[2]. 近年来, 它们引起了人们越来越多的关注且被发现在癌症相关治疗方面具有潜在的应用前景^[3,4]. Agadjanian 等^[5,6] 本来只是想利用金属 Ga Corrole 的强荧光特性, 把这些化合物作为探针分子来标记载体蛋白在生物体内的轨迹, 用于肿瘤的诊断, 但他们观察到金属 Ga Corrole 蛋白复合物会自动在肿瘤细胞内富集并杀死肿瘤细胞, 而正常组织被保留下来. 因此, 研究金属 Ga Corrole 在光动力治疗 (photodynamic therapy, PDT)^[7,8] 和光动力探测 (photodynamic de-

tection, PDD)^[9,10] 方面的应用非常重要.

早期的研究表明, Corrole 作为一种新型光敏剂, 在光动力治疗方面的效果比卟啉大 50 倍左右^[11], 并且可以抑制癌细胞的生长和转移^[8]. 在光动力治疗过程中, 单线态氧是一个至关重要的药剂. 人们已经发现, 重原子效应^[8] 能提高单线态氧的量子产率, 因为重原子效应能够促进系间窜越 (intersystem crossing, ISC) 过程 (光敏剂由第一激发单重态跃迁至第一激发三重态), 同时系间窜越过程是产生单线态氧的一个重要过程^[12]. 由此得出, Corrole 的三重态是产生单线态氧的一个至关重要的过渡态, 因此在研究单线态氧的产生过程中, 研究 Corrole 的三重态是非常必要的.

此前, 彭开美等^[2] 已报道过: 金属 Ga 原子插入到 Corrole 后, 荧光寿命缩短, 这是由于重原子效

* 国家自然科学基金 (批准号: 11004256, 61178037, 21171057)、国家重点基础研究发展计划 (批准号: 2013CB922403) 和中山大学光电材料与技术国家重点实验室资助的课题.

† E-mail: zhlei28@mail.sysu.edu.cn

‡ E-mail: stsw@mail.sysu.edu.cn

应促进了激发态的旋轨耦合. 为了进一步研究金属 Ga 原子插入 Corrole 中产生的重原子效应对三重态动力学过程和单线态氧产生的影响, 本文以 5, 15-二(五氟苯基), 10-苯基 Corrole, 5, 10, 15-三(五氟苯基) Corrole 及其 Ga 配合物作为研究对象, 不仅采用激光闪光光解技术测量了这些 Corrole 的三重态瞬态吸收光谱及动力学弛豫过程, 而且运用红外发光法测量了它们的单线态氧稳态发光光谱. 利用三重态的寿命和单线态氧稳态参数分别计算了这四种 Corrole 三重态被氧猝灭的速率 (k_q^T) 与单线态氧产率 (Φ_Δ). 在此基础上, 进一步分析了金属 Ga 原子产生的重原子效应对 Corrole 三重态动力学和单线态氧产生的影响, 这对于金属 Ga Corrole 化合物在光动力治疗领域的应用具有指导意义.

2 实验方法

2.1 样品准备

实验中所用的样品由华南理工大学化学与化工学院刘海洋实验室合成^[13,14,2], 其分子结构如图 1 所示. 图 1(a) 为 5, 15-二(五氟苯基), 10-苯基 Corrole, 简称 F10, 图 1(b) 为其 Ga 配合物, 简称 F10-Ga; 图 1(c) 为 5, 10, 15-三(五氟苯基) Corrole, 简称 F15, 图 1(d) 为其 Ga 配合物, 简称 F15-Ga. 实验中将样品溶解于甲苯溶剂中, 浓度均为 25 $\mu\text{mol/L}$, 样品池为 10 mm 厚的石英比色皿, 除氧的样品溶液是通过冷冻除氧法反复进行 8 次并且密封使处于真空状态而得到. 所有的实验数据均在室温下测得.

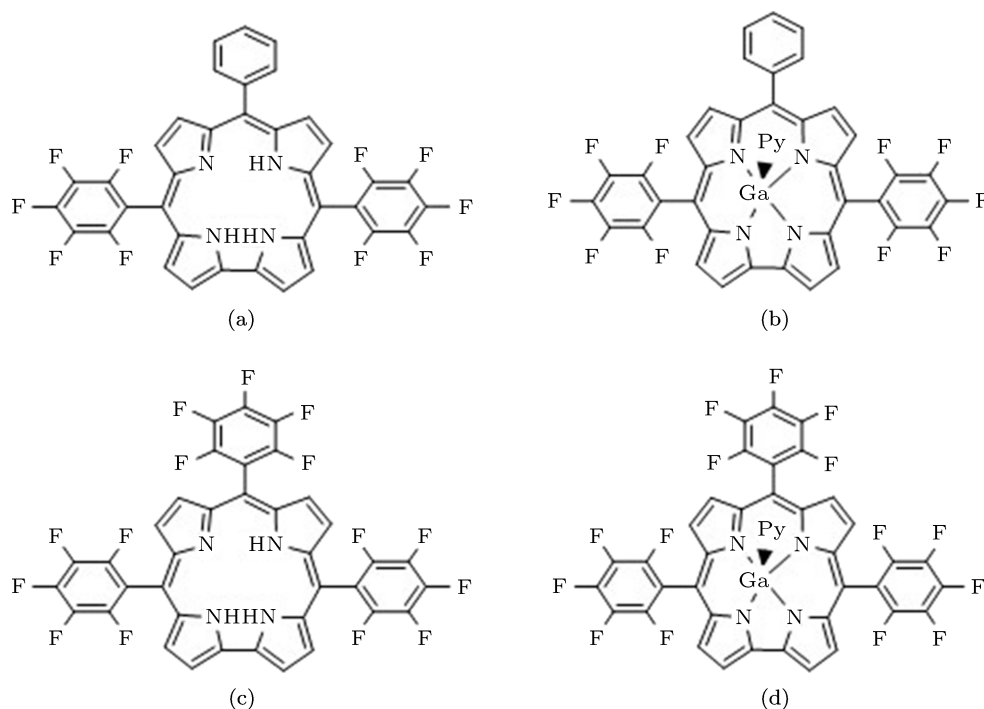


图 1 样品的分子结构式 (a) F10; (b) F10-Ga; (c) F15; (d) F15-Ga

2.2 实验仪器

样品的稳态吸收光谱是用美国 PE 公司生产的 PerkinElmer Lambda 850 型紫外/可见光谱仪测得.

样品三重态瞬态吸收的动力学过程测量是利用激光闪光光解装置 (见图 2), 激发光源是一台脉冲宽度为 25 ps, 重复频率为 10 Hz 的 YAG 激光

器 (EKSPLA PL2143 型) 输出的二倍频 532 nm 的光, 其单脉冲能量约为 5.7 mJ, 分析光源是 150 W 的连续氙灯. 连续波段的分析光垂直于激发光的入射方向通过样品到达单色仪 (WDG30-Z 型), 经过单色仪分光后, 雪崩管 (AD500-8 型) 会将分析光强度的变化转换为电信号并由带宽为 350 MHz 的前置放大器 (SR240A 型) 将信号放大, 最后由 200 MHz 的数字示波器 (Tektronix, TDS2024B 型)

记录数据.

单线态氧稳态发光光谱是用由英国 EDINBURGH 公司生产的组合式荧光寿命和稳态光谱仪测得, 该光谱仪由一个 TM300 激发单色仪和一

个发射单色仪构成, 其中发射单色仪处连接着超低温光电倍增管 (Hamamastu R5509-72 型), 可探测的波长范围为 600—1700 nm. 实验中所用激发波长为 532 nm.

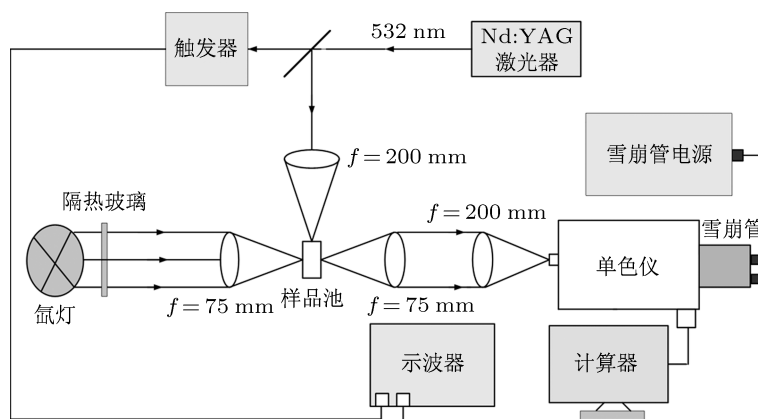


图2 三重态动力学实验光路图

3 实验结果与分析

3.1 稳态吸收光谱

图 3 为 Corrole 样品的稳态吸收光谱. 由图 3 可看出, 4 种 Corrole 样品在 418 nm 附近均具有较

强的 B 带 (Soret 带) 吸收, 而在 500—650 nm 之间也存在较弱的 Q 带吸收. 在 Corrole 的中心插入金属 Ga 原子, F10-Ga 的 B 带吸收比 F10 的吸收强, F15-Ga 的 B 带吸收亦比 F10 的吸收强. 这可能是因为插入金属 Ga 原子后, Corrole 大环的平面性变好, 有利于 π 电子的共轭.

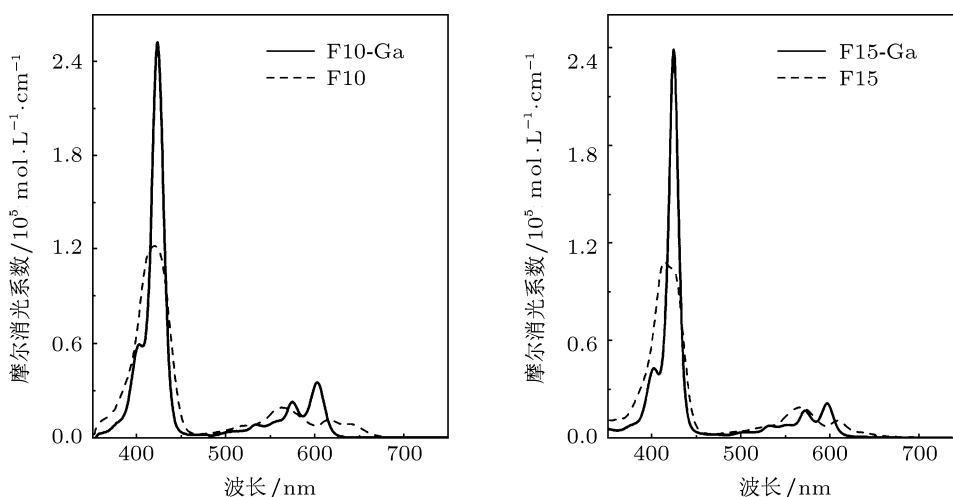


图3 四种 Corrole 样品的稳态吸收光谱

3.2 三重态瞬态吸收光谱

样品 F10-Ga, F10 和 F15-Ga, F15 在无氧条

件下的瞬态吸收光谱分别见图 4. 在图 4(a), (b) 中, F10-Ga, F10 的整体光谱分别在 440—540 nm 和 440—520 nm 范围内是正吸收且吸收峰均对应

在 450 nm. 这些正吸收应归于第一激发三重态到更高的激发三重态的跃迁 (T_1-T_n). 此外, 从 F10-Ga 和 F10 的光谱中观察到, 在 540—590 nm 范围内和波长小于 440 nm 处均有负吸收, 并且发现负吸收峰对应于稳态吸收光谱中 (见图 3) 的吸收峰, 因此, 可以断定这是基态漂白信号. 同时样品 F15-Ga 和 F15 的瞬态吸收光谱也分别类似于 F10-Ga

和 F10 的瞬态吸收光谱, 见图 4(c), (d). 四种样品的瞬态吸收光谱均在记录的时间 5, 55, 205 μs 下发生改变. 随着时间的推移, 在正吸收处, 它们的光密度之差不断减小; 而在负吸收处, 光密度之差则增加. 并且也测量了所有 Corrole 样品在有氧条件下的瞬态吸收光谱, 它们均与在无氧条件下的光谱相似.

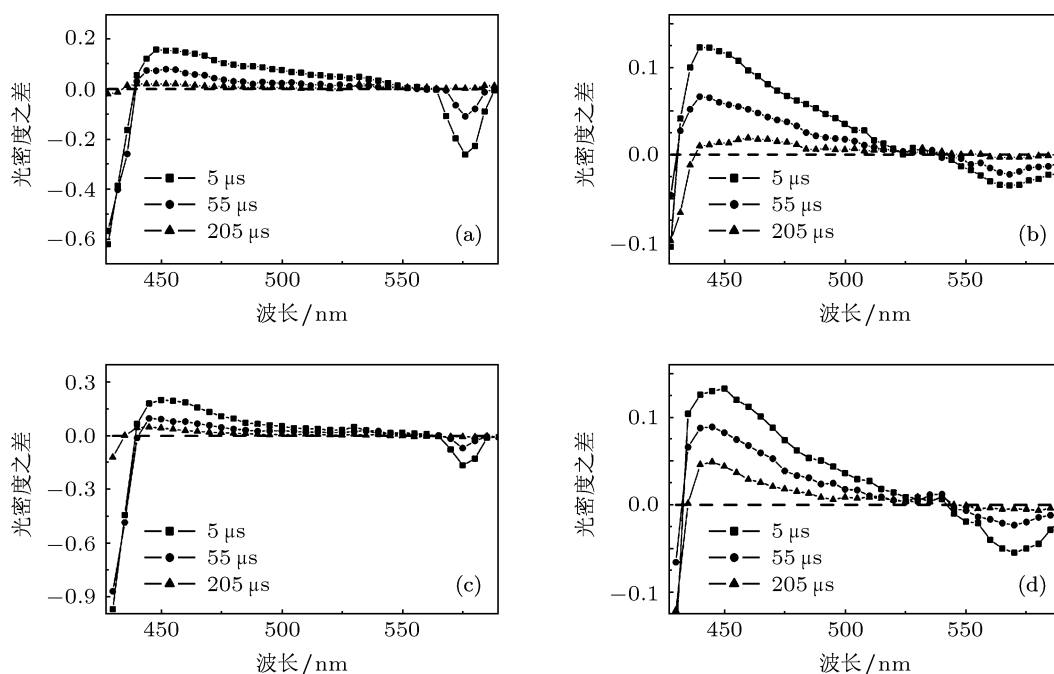


图 4 四种 Corrole 样品在无氧情况下的瞬态吸收光谱 (a) F10-Ga; (b) F10; (c) F15-Ga; (d) F15

3.3 三重态动力学

F10-Ga, F10 在无氧条件下和有氧条件下的三重态动力学曲线分别见图 5(a) 和 (b); F15-Ga, F15 在无氧条件下和有氧条件下的三重态动力学衰减曲线分别见图 5(c) 和 (d). 四种 Corrole 样品的三重态动力学衰减曲线均在正吸收峰值波长为 450 nm 处测得, 均能很好地运用单指数函数拟合, 拟合寿命见表 1. 图 5(a) 和 (b) 以及图 5(c) 和 (d) 相比较, 发现所有样品在无氧条件下的三重态寿命 (微秒量级) 要远远大于有氧条件下的三重态寿命 (纳秒量级), 这应该是归于氧的猝灭效果 [15]. 同时从图 5(a) 和 (c) 中还发现, 在无氧条件下, F10-Ga 的三重态寿命短于 F10, F15-Ga 的三重态寿命亦短于 F15; 在有氧条件下, F10-Ga 的三重态寿命长于 F10, F15-Ga 的三重态寿命亦长于 F15. 分析表明: 金属 Ga Corrole 在无氧条件下

的三重态寿命比相应的自由 Corrole 短, 是由于金属 Ga 原子插入 Corrole 大环产生了重原子效应, 重原子效应能加快系间穿越速率, 但同时也会缩短三重态的固有寿命 [16]; 金属 Ga Corrole 在有氧条件下的三重态寿命比相应的自由 Corrole 长, 是因为金属 Ga Corrole 的三重态不仅本身会被氧猝灭, 同时氧也会与 Corrole 中心的金属 Ga 原子发生微弱的作用, 从而降低了金属 Ga Corrole 三重态被氧猝灭的速率, 使得在有氧条件下金属 Ga Corrole 的三重态寿命长于相应的自由 Corrole (作为光敏剂的其他金属化合物亦有此现象, 见文献 [17]).

为了定量地分析氧对 Corrole 三重态的猝灭效应, 我们运用下式 [18] 计算氧的猝灭速率 k_q^T :

$$k_q^T = \left[\frac{1}{\tau_T} - \frac{1}{\tau_T^0} \right] \frac{1}{[O_2]}, \quad (1)$$

其中 τ_T^0 , τ_T 分别是样品在无氧条件下和有氧条件下的三重态寿命; $[O_2]$ 是在室温条件下甲苯中有氧条件下的氧浓度, 为 $2.1 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ ^[19]. 计算得到四种 Corrole 的 k_q^T 见表 1. 可以看出 F10-Ga 的 k_q^T 要比 F10 的小, F15-Ga 的 k_q^T 要比 F15 的小.

表 1 四种 Corrole 样品三重态在无氧和有氧条件下的三重态寿命以及氧的猝灭速率

样品	$\tau_T^0/\mu\text{s}$ (无氧)	τ_T/ns (有氧)	$k_q^T/10^9 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$
F10-Ga	64	419	1.13
F10	91	218	2.18
F15-Ga	67	502	0
F15	104	241	1.98

3.4 单线态氧稳态发光光谱

F10-Ga, F10 和四苯基卟啉 (TPP) 的单线态氧稳态发光光谱如图 6(a) 所示; F15-Ga, F15 的单线

态氧稳态发光光谱如图 6(b) 所示. 所有样品的单线态氧发光范围均在 1240—1320 nm 范围内且发光峰在 1270 nm. 为了定量分析, 我们运用下式^[20] 计算了它们的单线态氧量子产率 Φ_Δ :

$$\Phi_\Delta = \Phi_{\Delta(\text{std})} \frac{I}{I_{(\text{std})}} \frac{(1 - 10^{-A_{(\text{std})}})}{(1 - 10^{-A})}, \quad (2)$$

其中 $\Phi_{\Delta(\text{std})}$ 是标准样品的单线态氧产率; I, I_{std} 分别是所测样品和标准样品的单线态氧发光峰处强度; A 和 A_{std} 分别代表所测样品和标准样品在激发波长 550 nm 处的吸收. 四种样品的单线态氧发光峰处强度 I 以及在激发波长 550 nm 处的吸收 A 见表 2. 采用 H_2TPP 为标准样品 (其 Φ_Δ 为 0.7^[21]), 其在激发波长 550 nm 处的吸收是 0.1685, 单线态氧发光峰处强度是 3676. 计算得到 F10-Ga, F10, F15-Ga, F15 的 Φ_Δ 分别为 0.57, 0.70, 0.52, 0.58. 则 F10-Ga 的 Φ_Δ 比 F10 的低, F15-Ga 的 Φ_Δ 比 F15 的亦低, 所以 Corrole 中心插入金属 Ga 原子后, 单线态氧的量子产率下降.

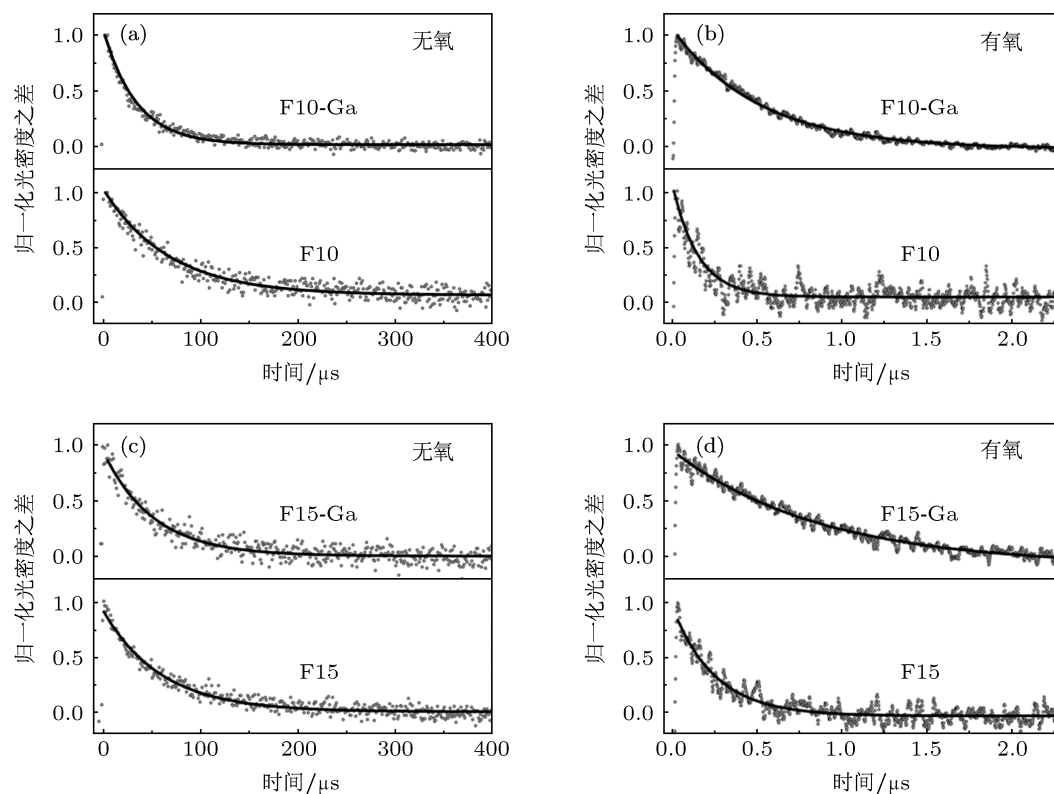


图 5 四种 Corrole 在无氧和有氧条件两种情况下在三重态吸收峰值波长 450 nm 处的三重态动力学曲线 (a) F10-Ga, F10 (无氧); (b) F10-Ga, F10 (有氧); (c) F15-Ga, F15 (无氧); (d) F15-Ga, F15 (有氧)

彭开美等^[2] 报道, 金属 Ga 原子插入到 Corrole 后, 荧光寿命缩短, 这是由重原子效应造成的. 重原子效应能促进系间窜越过程, 加快系间窜越速率,

进而有利于单线态氧的产生. 但是在本文中我们发现 Corrole 中插入金属 Ga 原子后 Φ_Δ 稍有下降, 也就是金属 Ga 原子的重原子效应并没有提高单线态

氧的产生. 结合单线态氧产生的过程, 得知单线态氧产生的最后过程是 Corrole 从其三重态到基态分子氧的能量转移过程^[12]. 因此, 单线态氧产生的效率不仅仅与 Corrole 的系间窜越过程有关, 还依赖于 Corrole 从其三重态到基态分子氧的能量转移效率. 该能量转移是靠 Corrole 三重态被氧猝灭这一过程来实现^[22]. 然而, 从计算的 k_q^T 中发现, F10-Ga 的 k_q^T 比 F10 的小, F15-Ga 的 k_q^T 亦比 F15 的小, 这最终可能降低了 Corrole 从其三重态到基态分子氧的能量转移效率, 从而使得 Corrole 中心插入金属 Ga 原子后其单线态氧的量子产率下降.

此外, 彭开美等^[2] 也报道过, Corrole 中心插入金属 Ga 原子后, 使得荧光发射发生蓝移. 荧光发射蓝移可能增加第一激发态单重态与基态的能量

差, 进而也增加了第一激发态三重态与基态的能量差^[23]. 这可能降低在能量转移过程中 Corrole 与氧分子两者之间的光谱重叠, 根据 Forster 能量转移理论^[24], 供体与受体两者之间光谱重叠的减小会降低能量转移效率, 所以最终使得 Corrole 中心插入金属 Ga 原子后单线态氧的量子产率下降.

表 2 四种 Corrole 样品的稳态光物理参数以及单线态氧产率

样品	A	I	Φ_{Δ}
F10-Ga	0.2216	4078	0.57
F10	0.3977	7410	0.70
F15-Ga	0.2113	3524	0.52
F15	0.3332	5546	0.58

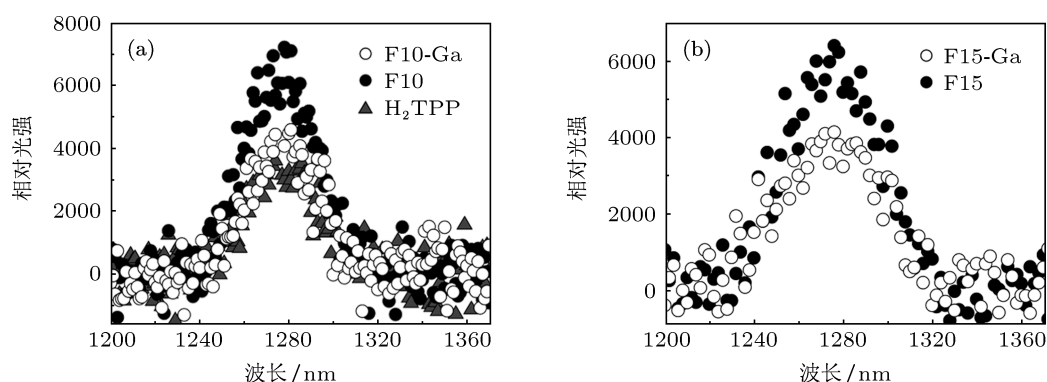


图 6 四种 Corrole 样品以及 TPP 的单线态氧稳态发光光谱, 其中激发波长为 550 nm (a) F10-Ga, F10, TPP; (b) F15-Ga, F15

4 结论

本文以 5, 15-二(五氟苯基), 10-苯基 Corrole, 5, 10, 15-三(五氟苯基) Corrole 及其 Ga 配合物 (F10-Ga, F15-Ga) 为研究对象, 分别采用激光闪光光解技术和稳态测量技术研究了 Corrole 中心插入金属 Ga 原子后对 Corrole 三重态动力学过程和单线态氧量子产率的影响. 结果表明, Corrole 中心插入 Ga 原子后, 无氧条件下的三重态寿命缩短, 有氧

条件下的三重态寿命变长, 由此减缓了 Corrole 三重态被氧猝灭的速率. 金属 Ga 原子对 Corrole 产生的重原子效应并没有提高 Corrole 的单线态氧量子产率, 反而降低了 Corrole 的单线态氧量子产率, 可能是由于金属 Ga 原子的插入减小了 Corrole 的三重态被氧猝灭的速率, 从而降低了 Corrole 从其三重态到基态氧的能量转移效率. 研究结果可为金属 Ga Corrole 用于肿瘤治疗的进一步研究提供帮助.

[1] Liu H Y, Guo P Y, Xu Z G, Ying X, Jiang H F, Zhang Q G 2007 *J. Inorganic Chem.* **23** 504 (in Chinese) [刘海洋, 郭平叶, 徐志广, 应晓, 江焕峰, 张启光 2007 *无机化学学报* **23** 504]

[2] Peng K M, Shao W L, Wang H H, Ying X, Wang H, Ji L N, Liu H Y 2011 *Acta Phys. Chim. Sin.* **27** 199 (in Chinese) [彭开美, 邵文

莉, 汪华华, 应晓, 王惠, 计亮年, 刘海洋 2011 *物理化学学报* **27** 199]

[3] Mahammed A, Gross Z 2010 *Dalton Trans.* **39** 2998

[4] Hwang J Y, Gross Z, Gray H B, Medina-Kauwe L K, Farkas D L 2011 *Proc. SPIE.* **7902** 79020F-1

- [5] Agadjanian H, Ma J, Rentsendorj A, Valluripalli V, Hwang J Y, Mahammed A, Farkas D L, Gray H B, Gross Z, Medina-Kauwe L K 2009 *Proc. Nat. Acad. Sci. USA* **106** 6105
- [6] Agadjanian H, Weaver J J, Mahammed A, Rentsendorj A, Bass S, Kim J, Dmochowski I J, Margalit R, Gray H B, Gross Z, Medina-Kauwe L K 2006 *Pharm. Res.* **23** 367
- [7] Sessler J L, Seidel D 2003 *Angew. Chem. Int. Ed.* **42** 5134
- [8] You L L, Shen H, Shi L, Zhang G L, Liu H Y, Wang H, Ji L N 2010 *Sci. China* **40** 224 (in Chinese) [游丽莉, 沈涵, 史蕾, 张国良, 刘海洋, 王惠, 计亮年 2010 中国科学 **40** 224]
- [9] Lipson R L, Baldes E J, Gray M J 1967 *Cancer* **20** 2255
- [10] Ackroyd R, Kelty C, Brown N, Reed M 2001 *Photochem. Photobiol.* **74** 656
- [11] Aviezer D, Cotton S, David M, Segev A, Khaselev N, Galili N, Gross Z, Yayon A 2000 *Cancer Res.* **60** 2973
- [12] Shi L, Liu H Y, Shen H, Hu J, Zhang G L, Wang H, Ji L N, Chang C K, Jiang H F 2009 *J. Porphy. Phthalocya.* **13** 1221
- [13] Lian P, Liu H Y, Chen L, Yam F, Chang C K 2009 *J. Inorganic Chem.* **25** 1420 (in Chinese) [练萍, 刘海洋, 陈玲, 任飞, 张启光 2009 无机化学学报 **25** 1420]
- [14] Simkhovich L, Goldberg I, Gross Z 2000 *J. Inorg. Biochem.* **80** 235
- [15] Tanielian C, Wolff C 1995 *J. Phys. Chem.* **99** 9825
- [16] Nifiatis F, Athas J C, Gunaratne D D, Gurung Y, Monette M K, Shivokevich P J 2011 *Open Spectroscopy J.* **5** 1
- [17] Drzewiecka-Matuszek A, Skalna A, Karocki A, Stochel G, Fiedor L 2005 *J. Biol. Inorg. Chem.* **10** 453
- [18] Ha J H, Jung G Y, Kim M S, Lee Y H, Shin K, Kim Y R 2001 *Bull. Korean Chem. Soc.* **22** 63
- [19] Ha J H, Kim M S, Park Y I, Ryu S, Park M, Shin K, Kim Y R 2002 *Bull. Korean Chem. Soc.* **23** 281
- [20] Mathai S, Smith T A, Ghiggino K P 2007 *Photochem. Photobiol. Sci.* **6** 995
- [21] Dupuis B, Michaut C, Jouanin I, Delaire J, Robin P, Feneyrou P, Dentan V 1999 *Chem. Phys. Lett.* **300** 169
- [22] Abdel-Shafi A A, Worrall D R 2005 *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **172** 170
- [23] Rejo Jeice A, Navaneethakrishnan K 2009 *Braz. J. Phys.* **39** 526
- [24] Shen H, Liu J, Chen Z F, Huang J W, Shen Y, Wang H, Ji L N 2008 *Acta Phys. Sin.* **57** 7354 (in Chinese) [沈涵, 刘杰, 陈志峰, 黄锦汪, 沈勇, 王惠, 计亮年 2008 物理学报 **57** 7354]

The influence of central metal Ga atom on triplet-state dynamics and singlet oxygen generation of Corrole*

Shao Wen-Li¹⁾ Lin Yong-Feng¹⁾ Lin Feng-Can¹⁾ Peng Kai-Mei²⁾ Zhang Lei^{1)†}
Wang Hui^{1)‡} Liu Hai-Yang²⁾ Ji Liang-Nian¹⁾³⁾

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)

(Received 22 February 2012; revised manuscript received 26 April 2012)

Abstract

In this paper, the triplet-state transient absorption spectra and the dynamic processes of 5, 15-bis (pentafluorophenyl)-10-(phenyl) corrole, 5, 10, 15-tris (pentafluorophenyl) corrole and their corresponding free-base corroles are measured by the laser flash photolysis technique. The measurement results show that the wavelength region of triplet-state absorption of these corroles ranges from 440 nm to 540 nm and the absorption peak wavelength of each sample is 450 nm. The insertion of metal Ga atom into corrole ring shortens the triplet lifetime of corrole under anaerobic condition and makes triplet lifetime longer under aerobic condition, which reduces oxygen quenching rate. The steady-state emissions of singlet oxygen of these corroles are also measured by the infrared luminescence method. The results show that the insertion of metal Ga atom makes singlet oxygen quantum yield of corroles slightly decrease. The results indicate that the heavy atom effect generated from metal Ga atom influences the triplet-state dynamics and singlet oxygen generation of corrole.

Keywords: Corrole, metal Ga atom, triplet-state, singlet oxygen

PACS: 78.47.da, 33.20.Ea

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 11004256, 61178037, 21171057), the National Basic Research Program of China (Grant No. 2013BC922403), and the Open Fund of the State Key Laboratory of Optoelectronic Materials and Technologies of Sun Yat-Sen University, China.

† E-mail: zhlei28@mail.sysu.edu.cn

‡ E-mail: stsw@mail.sysu.edu.cn