

文章编号: 0253-2239(2007)07-1333-5

# 一种钌配合物与 DNA 相互作用发光增强的 超快过程研究\*

沈 涵<sup>1</sup> 于会娟<sup>1,2</sup> 朱伟玲<sup>1,3</sup> 巢 晖<sup>1,2</sup> 王 惠<sup>1</sup> 计亮年<sup>1,2</sup>

{ 1 中山大学光电材料与技术国家重点实验室, 广州 510275  
2 中山大学化学与化工学院, 广州 510275  
3 茂名学院技术物理系, 茂名 525000 }

**摘要:** 采用时间分辨激光光谱技术, 研究了一种钌配合物  $[\text{Ru}(\text{dmb})_2(\text{mitap})]^{2+}$  发光增强的超快过程。采用比较方法测量了  $[\text{Ru}(\text{dmb})_2(\text{mitap})]^{2+}$  和  $[\text{Ru}(\text{dmb})_2(\text{mitap})]^{2+}/\text{DNA}$  复合物的瞬态发光弛豫过程。 $[\text{Ru}(\text{dmb})_2(\text{mitap})]^{2+}$  和  $[\text{Ru}(\text{dmb})_2(\text{mitap})]^{2+}/\text{DNA}$  复合物的发光均来源于  $[\text{Ru}(\text{dmb})_2(\text{mitap})]^{2+}$  中的电荷转移单态和三重态到基态的辐射跃迁。通过钌配合物与 DNA 的相互作用,  $[\text{Ru}(\text{dmb})_2(\text{mitap})]^{2+}$  的荧光寿命由 339 ns 延长至 589 ns; 磷光寿命由 16  $\mu\text{s}$  延长至 21  $\mu\text{s}$ , 总的发光强度增强了约 1 个数量级。分析表明,  $[\text{Ru}(\text{dmb})_2(\text{mitap})]^{2+}$  发光寿命和发光强度的增加可能来源于  $[\text{Ru}(\text{dmb})_2(\text{mitap})]^{2+}$  与 DNA 之间的电荷转移态的形成, 它导致  $[\text{Ru}(\text{dmb})_2(\text{mitap})]^{2+}$  的最低激发单态和三重态到基态的无辐射概率的减小, 增强了  $[\text{Ru}(\text{dmb})_2(\text{mitap})]^{2+}$  发光效率。

**关键词:** 激光与光电子学; 瞬态发光动力学; 超快激光光谱技术; 钌配合物和 DNA

中图分类号: O43 文献标识码: A

## Study on Ultrafast Dynamics of Luminescence Enhancement in a [DNA and Ru] Complex

Shen Han<sup>1</sup> Yu Huijuan<sup>1,2</sup> Zhu Weiling<sup>1,3</sup> Chao Hui<sup>1,2</sup> Wang Hui<sup>1</sup> Ji Liangnian<sup>1,2</sup>

{ 1 State Key Laboratory of Optoelectronic Materials and Technologies, Sun Yat-Sen University, Guangzhou 510275  
2 Institute of Chemistry and Chemical Engineering, Sun Yat-Sen University, Guangzhou 510275  
3 Department of Technologic Physics, Maoming Institute, Maoming 525000 }

**Abstract:** The ultrafast dynamics of the luminescence enhancement in  $[\text{Ru}(\text{dmb})_2(\text{mitap})]^{2+}$  and  $[\text{Ru}(\text{dmb})_2(\text{mitap})]^{2+}/\text{DNA}$  complex has been studied by use of time-resolved luminescence spectroscopy. The transient luminescence relaxation processes of  $[\text{Ru}(\text{dmb})_2(\text{mitap})]^{2+}$  and  $[\text{Ru}(\text{dmb})_2(\text{mitap})]^{2+}/\text{DNA}$  complex have been measured with comparison method. The luminescence is due to the transition between charge transfer singlet and triplet states. The results show that after interaction with DNA, the lifetimes of fluorescence and phosphorescence of  $[\text{Ru}(\text{dmb})_2(\text{mitap})]^{2+}$  complex are prolonged from 339 ns to 589 ns and from 16  $\mu\text{s}$  respectively, and the total luminescence intensity is enhanced by one order of magnitude. The possible origin may be the formation of the new energy levels of the photoexcited charge-transfer singlet and triplet states by the interaction between  $[\text{Ru}(\text{dmb})_2(\text{mitap})]^{2+}$  and DNA resulting in the decrease of the nonradiative decay rate from the lowest excited state to the ground state and the increase of the luminescence efficiency.

**Key words:** laser and optoelectronics; transient luminescence dynamics; ultrafast laser and spectroscopic technology; Ru complex and DNA

\* 国家自然科学基金(60478013, 20571089)、广东省自然科学基金重点项目(05101819)、博士点基金(20040558031)和茂名学院科研基金(203346)资助课题。

作者简介: 沈 涵 (1984—), 女, 广东汕头人, 硕士研究生, 主要从事生物分子中超快过程的研究。

E-mail: sto3shh@mail2.sysu.edu.cn

导师简介: 王 惠 (1962—), 女, 湖南长沙人, 副教授, 主要从事有机和生物光电材料的超快过程和器件研究。

E-mail: stsw@mail.sysu.edu.cn

收稿日期: 2006-08-08; 收到修改稿日期: 2007-01-08

## 1 引 言

近年来,基于钌配合物和脱氧核糖核酸(DNA)的相互作用的分子器件的研究引起了国内外的广泛关注<sup>[1]</sup>。由于 DNA 分子器件具有尺度小、信息量大等优点,在生命科学、信息科学等领域都具有重要的应用前景<sup>[2,3]</sup>。

在研究一些钌等金属配合物与 DNA 相互作用时发现,配合物的发光效率可提高  $10^3 \sim 10^4$  倍<sup>[4,5]</sup>,即所谓“光开关效应”。初步研究表明,基于这种效应的光探测方法是了解 DNA 分子结构和实时控制 DNA 分子器件的工作状态的最有效方法之一。但到目前为止,大部分的研究都着重于样品的制备和稳态发光性能的测量<sup>[6,7]</sup>。而关于钌配合物与 DNA 相互作用导致配合物荧光增强的动力学过程以及微观机理的研究还很少<sup>[8]</sup>。

本文以一种新合成的钌配合物  $[\text{Ru}(\text{dmb})_2(\text{mitatp})]^{2+}$  为研究对象,将其插入到 DNA 中,实验上观察到稳态发光增强现象。采用时间分辨的瞬态荧光光谱技术<sup>[9,10]</sup> 分别测量了  $[\text{Ru}(\text{dmb})_2(\text{mitatp})]^{2+}$  和  $[\text{Ru}(\text{dmb})_2(\text{mitatp})]^{2+}/\text{DNA}$  复合物的瞬态发光动力学过程,并分析了上述过程的来源。结果表明,钌配合物的发光分别来源于  $[\text{Ru}(\text{dmb})_2(\text{mitatp})]^{2+}$  的电荷转移态的单重态第一激发态(荧光)和最低三重态(磷光)到基态的辐射跃迁。通过与 DNA 的相互作用,钌配合物的荧光和磷光的寿命延长,导致其发光效率提高。

## 2 实验方法

实验中所使用的钌配合物  $[\text{Ru}(\text{dmb})_2(\text{mitatp})]^{2+}$ , 以及  $[\text{Ru}(\text{dmb})_2(\text{mitatp})]^{2+}/\text{DNA}$  的复合物由中山大学化学系生物无机实验室制备。钌配合物  $[\text{Ru}(\text{dmb})_2(\text{mitatp})]^{2+}$  的分子结构如图 1 所示。

$[\text{Ru}(\text{dmb})_2(\text{mitatp})]^{2+}$  和  $[\text{Ru}(\text{dmb})_2(\text{mitatp})]^{2+}/\text{DNA}$  复合物均为水溶液样品。其中,  $[\text{Ru}(\text{dmb})_2(\text{mitatp})]^{2+}$  的水溶液样品中 Ru 的摩尔浓度为  $10 \mu\text{M}/\text{L}$ ;  $[\text{Ru}(\text{dmb})_2(\text{mitatp})]^{2+}/\text{DNA}$  复合物的水溶液样品中: Ru 的摩尔浓度为  $10 \mu\text{M}/\text{L}$ 、DNA 的摩尔浓度为  $100 \mu\text{M}/\text{L}$ 。  $[\text{Ru}(\text{dmb})_2(\text{mitatp})]^{2+}$  和  $[\text{Ru}(\text{dmb})_2(\text{mitatp})]^{2+}/\text{DNA}$  复合物的吸收光谱均在  $455 \text{ nm}$  处有一个很强的吸收峰,对应于  $[\text{Ru}(\text{dmb})_2(\text{mitatp})]^{2+}$  的  $d\pi \rightarrow \pi^*$  跃迁,其吸收系数约为  $0.2 \text{ cm}^{-1}$ 。

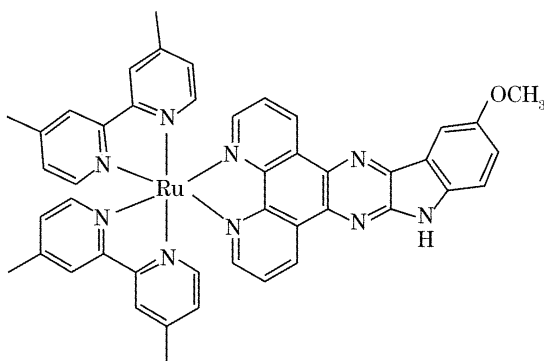


图 1 钌配合物  $[\text{Ru}(\text{dmb})_2(\text{mitatp})]^{2+}$  的分子结构

Fig. 1 Molecular structure of  $[\text{Ru}(\text{dmb})_2(\text{mitatp})]^{2+}$

稳态发光光谱使用 RF-5301PC 型荧光分光光度计(Spectrofluorophotometer)(日本岛津公司)测得。瞬态发光动力学过程的测量,使用 FLS920 型组合式稳态光谱测量系统(Combined steady state and lifetime spectrometer)(英国 Edinburgh)。其中皮秒瞬态发光的测量中激发光源是一台与 FLS920 配套的半导体激光器,所发出的波长为  $401 \text{ nm}$ ,脉宽为  $63 \text{ ps}$ ,重复频率为  $500 \text{ kHz}$ 。微秒激发光源是一台  $\mu\text{F900}$  灯,其发出波长为  $455 \text{ nm}$ ,脉宽为  $1.5 \sim 3 \mu\text{s}$ ,重复频率为  $1 \text{ kHz}$ 。样品的发光通过单色仪,由一台光子计数器(R1527)记录。由于实验中稳态光谱测量系统所探测到的发光衰减曲线包含了激发光脉冲宽度及仪器响应函数,因此,通过采用蒙特卡罗(Monte-Carlo)方法对最佳解进行搜索的方法,对实验测得发光衰减函数  $F_m(t)$  和仪器响应函数  $E(t)$  进行解卷积和多指数拟合,可得到样品的瞬态发光衰变时间常数<sup>[11]</sup>。

## 3 实验结果与分析

图 2 为钌配合物  $[\text{Ru}(\text{dmb})_2(\text{mitatp})]^{2+}$  的稳态发光光谱和  $[\text{Ru}(\text{dmb})_2(\text{mitatp})]^{2+}/\text{DNA}$  复合

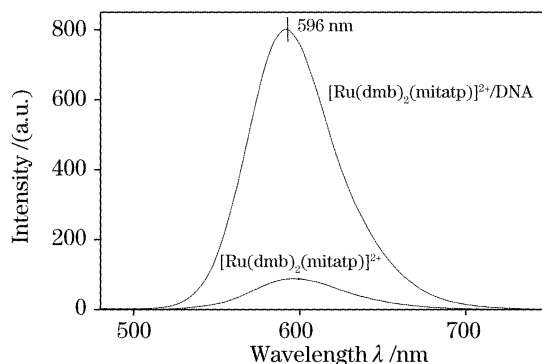
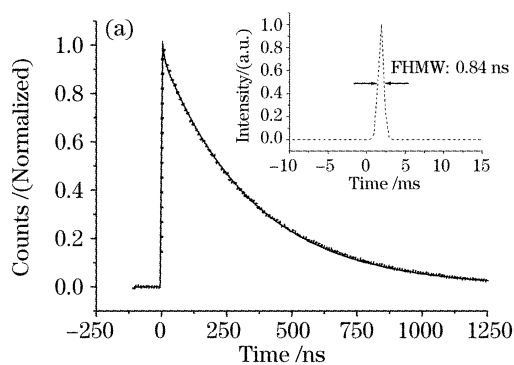


图 2  $[\text{Ru}(\text{dmb})_2(\text{mitatp})]^{2+}$  的稳态发光光谱

Fig. 2 Steady-state emission spectra of  $[\text{Ru}(\text{dmb})_2(\text{mitatp})]^{2+}$  and  $[\text{Ru}(\text{dmb})_2(\text{mitatp})]^{2+}/\text{DNA}$

物的稳态发光光谱。由图 2 可以看出：在没有与 DNA 相互作用时，其发光强度很弱，插入到 DNA 后，发光效率得到很大的增强（约 1 个数量级），而发光峰值波长（596 nm）基本不变，这表明复合物的发光主要来源于  $[\text{Ru}(\text{dmb})_2(\text{mitatp})]^{2+}$ ，与国内外以往报道完全一致<sup>[12,13]</sup>。

图 3(a)和图 3(b)分别为在皮秒光源所产生激



光脉冲的激发下， $[\text{Ru}(\text{dmb})_2(\text{mitatp})]^{2+}$  和  $[\text{Ru}(\text{dmb})_2(\text{mitatp})]^{2+}/\text{DNA}$  复合物在发射峰波长处（600 nm）的瞬态发光弛豫过程。

图 4(a)和图 4(b)分别为在微秒光脉冲激发下， $[\text{Ru}(\text{dmb})_2(\text{mitatp})]^{2+}$  和  $[\text{Ru}(\text{dmb})_2(\text{mitatp})]^{2+}/\text{DNA}$  复合物在发射峰波长处的瞬态发光的弛豫过程。

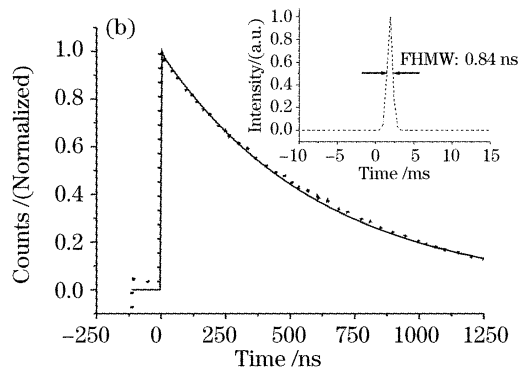


图 3  $[\text{Ru}(\text{dmb})_2(\text{mitatp})]^{2+}$  (a)和 $[\text{Ru}(\text{dmb})_2(\text{mitatp})]^{2+}/\text{DNA}$  (b)在发射峰波长处的瞬态发光弛豫过程的实验曲线(···)、拟合曲线(—)。插图为仪器响应函数的放大图

Fig. 3 Transient luminescence decay process (dotted line) of  $[\text{Ru}(\text{dmb})_2(\text{mitatp})]^{2+}$  (a) and  $[\text{Ru}(\text{dmb})_2(\text{mitatp})]^{2+}/\text{DNA}$  (b). The solid lines are the fitting curves. The insets are the instrument response functions

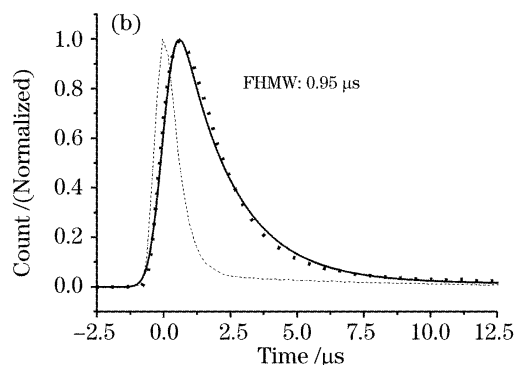
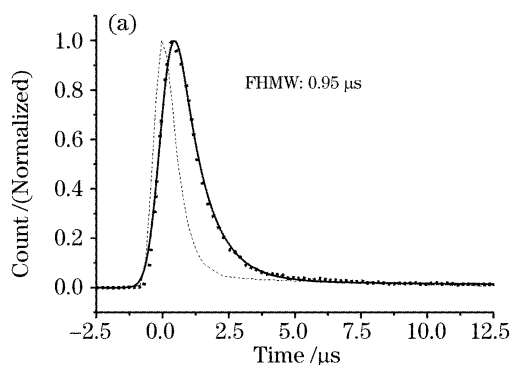


图 4  $[\text{Ru}(\text{dmb})_2(\text{mitatp})]^{2+}$  (a)和 $[\text{Ru}(\text{dmb})_2(\text{mitatp})]^{2+}/\text{DNA}$  (b)在发射峰波长处的瞬态发光弛豫过程的实验曲线(···)、拟合曲线(—)及仪器响应函数(---)

Fig. 4 Transient luminescence decay process (dotted line) of  $[\text{Ru}(\text{dmb})_2(\text{mitatp})]^{2+}$  (a) and  $[\text{Ru}(\text{dmb})_2(\text{mitatp})]^{2+}/\text{DNA}$  (b). The solid lines are the fitting curves. The dashed lines are the instrument response functions

对图 3 和图 4 的瞬态发光过程进行拟合的结果表明， $[\text{Ru}(\text{dmb})_2(\text{mitatp})]^{2+}$  和  $[\text{Ru}(\text{dmb})_2(\text{mitatp})]^{2+}/\text{DNA}$  复合物的瞬态发光衰变过程是由一个初始的快过程和一个紧接着的慢过程组成的。快过程  $\tau_1$  可能来源于激发态分子的无辐射弛

豫过程。而慢过程  $\tau_2$  代表样品的发光寿命。表 1 列出了  $[\text{Ru}(\text{dmb})_2(\text{mitatp})]^{2+}$  和  $[\text{Ru}(\text{dmb})_2(\text{mitatp})]^{2+}/\text{DNA}$  复合物的发光衰变时间常数  $\tau_1$  和  $\tau_2$ 。

表 1  $[\text{Ru}(\text{dmb})_2(\text{mitatp})]^{2+}$  和  $[\text{Ru}(\text{dmb})_2(\text{mitatp})]^{2+}/\text{DNA}$  复合物的发光衰变时间常数

Table 1 Time constants of luminescence decay for  $[\text{Ru}(\text{dmb})_2(\text{mitatp})]^{2+}$  and  $[\text{Ru}(\text{dmb})_2(\text{mitatp})]^{2+}/\text{DNA}$

Sample	Time constant / ns				Time constant / $\mu\text{s}$			
	$\tau_1$	$A_1$	$\tau_2$	$A_2$	$\tau_1$	$A_1$	$\tau_2$	$A_2$
$[\text{Ru}(\text{dmb})_2(\text{mitatp})]^{2+}$	8.13	2.11	339.09	97.89	0.98	98.41	15.88	1.59
$[\text{Ru}(\text{dmb})_2(\text{mitatp})]^{2+}/\text{DNA}$	17.81	1.7	588.77	98.2	1.94	98.27	21.07	1.73

由于有机聚合物分子的荧光寿命通常在  $10^{-8} \sim 10^{-9}$  s 的时域, 本实验中样品的 ns 量级的发光应该来源于激发态分子从最低激发单态到基态的跃迁所产生的荧光, 而  $\mu$ s 量级的发光可能为最低三重激发态到基态的跃迁产生的磷光<sup>[14]</sup>。

以往的研究表明, 钌配合物的发光强烈依赖于周围的环境(如, 溶剂等)。光激发后, 除了钌与配位体的相互作用形成电荷转移态以外, 配位体与溶剂中的分子也会发生相互作用形成电荷转移态。以单重态到基态的跃迁为例, 在水中, 钌配合物中插入配体 mitatp 环上的两个氮原子易与水分子发生电荷转移而形成的电荷转移态(如图 5 中 MLCT''), 其能级低于钌与配位体的相互作用形成电荷转移态(如图 5 中 MLCT')。因此, 处于  $S_1$  态上的分子可以在很短的时间内无辐射弛豫到 MLCT' 态上。而处于此态上的分子往往在很短的时间内(约 250 ps)通过 MLCT'' 态无辐射弛豫到基态<sup>[15]</sup>。而当配合物分子与 DNA 形成复合物时, 通过将配合物中的一部分(插入配体 mitatp)插入到 DNA 的碱基对平面间, 使得配合物与 DNA 之间发生电荷转移, 但这一过程会导致电荷转移态的能级 MLCT'' 提高, 高于 MLCT' 的能级<sup>[15]</sup>, 从而导致处于 MLCT' 能级分子的无辐射弛豫概率的减小。由三重态到基态的弛豫过程也可进行类似的分析。由此, 配合物分子与 DNA 分子的相互作用将导致处于激发态单态和三重态上的分子的无辐射弛豫概率的减小, 从而导致配合物的较高的发光效率。与以往的结果进行比较, 虽然本实验中的钌配合物  $[\text{Ru}(\text{dmb})_2(\text{mitatp})]^{2+}$  通过与 DNA 相互作用使得配合物的发光效率得到的增强倍数小于已报道的最大值( $10^3 \sim 10^4$  倍)。但是, 由于  $[\text{Ru}(\text{dmb})_2(\text{mitatp})]^{2+}$  本身的分子结构使得配合物在没有插入到 DNA 时已具有一定的发光(而在以

往报导的钌配合物水溶液中, 没有观察到发光)<sup>[15]</sup>。因此, 插入到 DNA 的  $[\text{Ru}(\text{dmb})_2(\text{mitatp})]^{2+}$  应具有较高的发光效率。

## 4 结 论

本文以一种新合成的钌配合物  $[\text{Ru}(\text{dmb})_2(\text{mitatp})]^{2+}$  和  $[\text{Ru}(\text{dmb})_2(\text{mitatp})]^{2+}/\text{DNA}$  复合物为研究对象, 通过比较测量它们的稳态发光强度和瞬态发光弛豫过程, 研究了配合物发光增强的瞬态过程和微观机理。结果表明, 钌配合物的发光分别来源于  $[\text{Ru}(\text{dmb})_2(\text{mitatp})]^{2+}$  的电荷转移态的单重态第一激发态(荧光)和最低三重态(磷光)到基态的辐射跃迁。通过与 DNA 的相互作用, 钌配合物的荧光和磷光的寿命和发光效率的增加。通过进一步在理论上和实验上对钌配合物与 DNA 的相互作用机理的研究, 可掌握钌配合物发光增强的微观机理。

## 参 考 文 献

- Chen Xiaodong, Jiang Siguang, Liu Minghua *et al.*. DNA-based molecular device[J]. *Process in Chemistry*, 2003, **15**(4): 332~337 (in Chinese)  
陈晓东, 姜思光, 刘鸣华 等. DNA 分子器件[J]. 化学进展, 2003, **15**(4): 332~337
- Ji Liangnian, Zhang Qianling, Liu Jinggang. DNA structure, binding mechanism and biology functions of polypyridyl complexes in biomedicine[J]. *Science in China (Series B)*, 2001, **44**(3): 246~259 (in Chinese)  
计亮年, 张黔玲, 刘劲刚. 生物医学中 DNA 的结构、构象、作用机制及其生物功能的研究进展[J]. 中国科学(B辑), 2001, **31**(3): 193~204
- Ji Liangnian, Zhang Qianling, Chao Hui *et al.*. Functions and applications of polypyridyl complexes in DNA[J]. *Chinese Science Bulletin*, 2001, **46**(16): 1332~1337 (in Chinese)  
计亮年, 张黔玲, 巢 晖 等. 多吡啶配合物在大分子 DNA 中的功能及其应用前景[J]. 科学通报, 2001, **46**(6): 451~460
- Alan E. Friedman, Jean-Claude Chambron, Jean-Pierre Sauvage *et al.*. Molecular "Light Switch" for DNA:  $\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{dppz})^{2+}$  [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 1990, **112**: 4960~4962
- Xiao-Hua Zou, Liang-Nian Ji. Molecular "light-switch" for DNA: the development and possible mechanism[J]. *Trends in Inorganic Chemistry*, 2001, **7**: 99
- Han Heyou, He Zhike, Zeng Yun' e. Study on the chemiluminescent characteristics of multibipyridine ruthenium (II) complexes[J]. *Acta Chimica Sinica*, 2001, **59**(9): 1513~1518 (in Chinese)  
韩鹤友, 何治柯, 曾云鹗. 多吡啶钌(II)配合物化学发光性质研究[J]. 化学学报, 2001, **59**(9): 1513~1518
- Catharina Hiort, Per Lincoln, Bengt Nordén. DNA Binding of  $\Delta^-$  and  $\Delta^-$   $[\text{Ru}(\text{phen})_2\text{DPPZ}]^{2+}$  [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 1993, **115**(9): 3448~3454
- Jon R. Schoonover, W. Douglas Bates, Thomas J. Meyer. Application of resonance Raman spectroscopy to electronic structure in metal complex excited states. Excited-state ordering and electron delocalization in dipyrrodo [3, 2 - ~; 2', 3' - c]

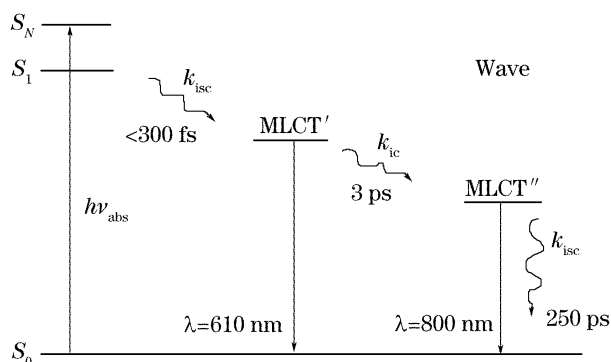


图 5  $[\text{Ru}(\text{dmb})_2(\text{mitatp})]^{2+}$  超快弛豫过程的能级示意图  
Fig. 5 Energy-level structure of the ultrafast nonradiative relaxation of  $[\text{Ru}(\text{dmb})_2(\text{mitatp})]^{2+}$  molecule

- phenazine (dppz); complexes of Re ( I ) and Ru( II ) [J]. *Inorg. Chem.*, 1995, **34**: 6421~6422
- 9 Wang Hui, K. S. Wong. Femtosecond study of luminescence dynamics of two kinds of polydiacetylene derivatives [J]. *Acta Optica Sinica*, 1999, **19**(3): 360~362 (in Chinese)  
王 惠, K. S. Wong. 两种可溶性聚乙炔衍生物的飞秒发光动力学研究 [J]. *光学学报*, 1999, **19**(3): 360~362
- 10 Wang Hui, Zhang Wei, Yu Hancheng *et al.*. Femtosecond fluorescence dynamics in a novel porphyrin side-chain polymer [J]. *Acta Optica Sinica*, 2006, **26**(5): 865~868 (in Chinese)  
王 惠, 张 伟, 余汉城 等. 一种新型卟啉侧链聚合物的飞秒荧光动力学 [J]. *光学学报*, 2006, **26**(5): 865~868
- 11 Zhao Fuli, Zheng Xiguang, Wang Hezhou *et al.*. Study on the time-resolved fluorescence spectroscopy of four kinds of allophycocyanin trimers [J]. *Chin. J. Lasers*, 1998, **A25**(4): 318~322 (in Chinese)  
赵福利, 郑锡光, 汪河洲 等. 四种别藻蓝蛋白三聚体的时间分辨荧光光谱研究 [J]. *中国激光*, 1998, **A25**(4): 318~322
- 12 Deng Hong, Li Hong, Xu Hong. Influence of ligand configuration and hydrophobicity on DNA binding of polypyridyl ruthenium ( II ) complexes [J]. *Acta Chemica Sinica*, 2002, **60**(12): 2159~2166  
邓 洪, 李 红, 徐 宏 等. 配体的空间构型及疏水性对钌( II )多吡啶配合物与 DNA 作用的影响 [J]. *化学学报*, 2002, **60**(12): 2159~2166
- 13 Richard M. Hartshorn, Jacqueline K. Barton. Novel dipyrrophenazine complexes of ruthenium ( II ); exploring luminescent reporters of DNA [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 1992, **114**: 5919~5925
- 14 M. A. Baldo, D. F. O'Brien, Y. You *et al.*. High efficient phosphorescent emission from organic electroluminescent devices [J]. *Nature*, 1998, **395**: 151~154
- 15 E. J. C. Olson, D. Hu, A. Hörmann *et al.*. First observation of the key intermediate in the "light-switch" mechanism of [Ru (phen)<sub>2</sub>dppz]<sup>2+</sup> [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 1997, **119**: 11458~11467