

文章编号: 0253-2239(2008)12-2375-04

5,10,15-三(五氟苯基)Corrole 及其相似卟啉化合物的光物理特性

张燕伟¹ 史 蕾² 沈 涵¹ 张国良¹ 游丽莉¹ 文锦辉¹ 刘海洋² 王 惠^{1*} 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 中山大学化学与化工学院, 广东 广州 510275

摘要 采用稳态和时间分辨的瞬态光谱技术对比研究了一种 Corrole 化合物 5,10,15-三(五氟苯基)Corrole(F_{15} TPC)和一种卟啉化合物 5,10,15,20-四(五氟苯基)卟啉(F_{20} TPP)的光物理特性。结果表明: F_{15} TPC 的 B 带吸收峰较宽而 F_{20} TPP 的强而窄, F_{15} TPC 的 Q 带有两个吸收峰而 F_{20} TPP 有四个。 F_{15} TPC 的荧光量子产率为 0.15, 荧光寿命为 4.8 ns, F_{20} TPP 的荧光量子产率为 0.05, 荧光寿命为 11.1 ns; 与 F_{20} TPP 相比 F_{15} TPC 具有发光效率高、荧光寿命短的特点。 F_{15} TPC 具有较大的发光速率常数和无辐射跃迁速率常数, 这可能是由于 F_{15} TPC 少了一个氟代苯基, 致使其发色团本身的电子结构发生变化所致。另外空间结构的不对称性和非共面性也对其光物理性质有影响。

关键词 超快光谱学; 光物理特性; Corrole; 卟啉

中图分类号 O644.1 **文献标识码** A **doi**: 10.3788/AOS20082812.2375

Photophysical Properties of 5,10,15-Tris(Pentafluorophenyl) Corrole and Its Porphyrin Analogue

Zhang Yanwei¹ Shi Lei² Shen Han¹ Zhang Guoliang¹ You Lili¹

Wen Jinhui¹ Liu Haiyang² Wang Hui¹ Ji Liangnian^{1,3}

¹ Sate Key Laboratory of Optoelectronics Materials and Technologies, Sun Yat-Sen University, Guangzhou, Guangdong 510275, China

² Department of Chemistry, South China University of Technology, Guangzhou, Guangdong 510641, China

³ Institute of Chemistry and Chemical Engineering, Sun Yat-Sen University, Guangzhou, Guangdong 510275, China

Abstract The photophysical properties of 5,10,15-Tris(pentafluorophenyl) corrole (F_{15} TPC) and its porphyrin analogue 5,10,15,20-Tetra(pentafluorophenyl)porphyrin (F_{20} TPP) were investigated through the steady-state and the time-resolved transient spectroscopy. The results show a wide B band absorption peak for F_{15} TPC, and a sharp peak for F_{20} TPP. The Q band of F_{15} TPC has two absorption peaks, while the F_{20} TPP has four. The luminescence quantum yield and fluorescence life time for F_{15} TPC and F_{20} TPP are 0.15, 4.8 ns and 0.05, 11.1 ns, respectively. The F_{15} TPC is characterized by high luminescence quantum yield and short fluorescence life time compared with F_{20} TPP. The calculation results show that the F_{15} TPC has large emission rate constant and nonemission rate constant. These may be ascribed to the changed electronic structure of the F_{15} TPC chromophore for the lack of a fluorophenyl and its unsymmetrical and non-planar spatial structure.

Key words ultrasfast spectroscopy; photophysical property; corrole; porphyrin

1 引 言

光动力治疗(PDT)^[1]是通过光辐照破坏吸收光

敏剂后的肿瘤组织治疗癌症的一种光学疗法。在 PDT 中,光敏剂利用光将三线态的氧(3O_2)转变成

收稿日期: 2008-03-24; 收到修改稿日期: 2008-05-26

基金项目: 国家自然科学基金(60478013,20571089,20771039)和广东省自然科学基金重点项目(05101819)资助课题。

作者简介: 张燕伟(1982-),男,硕士研究生,主要从事生物分子中超快过程的研究。E-mail: zhangyw_82@126.com

导师简介: 王 惠(1962-),女,副教授,硕士生导师,主要从事有机和生物光电材料的超快过程和器件等方面研究。

E-mail: stswh@sysu.edu.cn(通信联系人)

单线态的氧(1O_2),使细胞氧化损伤,最后导致癌细胞凋亡或坏死^[2]。以往光敏剂通常是卟啉类化合物^[3]。研究显示利用 Corrole 及其衍生物作为光敏剂用于光动力治疗,可以更好地抑制癌细胞的生长和转移^[4~6]。

Corrole 在结构上的差异导致其与卟啉不同的配位化学行为,如易与金属形成高价态的配合物等; Corrole 化合物在应用于传感器方面具有比卟啉更优越的性能,如 Co-Corrole 可以用来制作监测 CO 的传感器^[7]。但 Corrole 的发光性能,特别是瞬态光谱还未得到详细研究^[8,9]。

本文以 5,10,15-三(五氟苯基) Corrole (F_{15} TPC)和 5,10,15,20-四(五氟苯基)卟啉(F_{20} TPP)以及 5,10,15,20-四苯基卟啉(TPP)为研究对象,通过紫外-可见分光光度计和荧光光度计分别研究了它们的吸收光谱和稳态发光光谱,并利用时间分辨

的瞬态光谱技术^[10,11]研究了它们的瞬态发光动力学过程,对 Corrole 的这些光物理特性进行了比较研究。结果表明,Corrole 具有相对较大的发光速率常数 k_f 和无辐射跃迁常数 k_{nr} ,使 Corrole 具有短的荧光寿命和高的量子产率。

2 实验方法

实验中所用样品由华南理工大学化学系合成^[12,13]。Corrole 由四个吡咯环通过三个亚甲基相连形成,具有 18 π 共轭电子结构,结构与卟啉很相似,区别仅仅是少一个“meso”位置的 C 原子,两个吡咯的 α 碳原子直接相连组成[图 1(a)、图 1(b)]。 F_{15} TPC 和 F_{20} TPP 的分子结构式如图 1(c)、图 1(d)所示。在实验中将样品溶解在甲苯(toluene)溶剂中,浓度均为 10 μ M,所有实验数据均在室温(23 \pm 1) $^{\circ}$ C 下测得。

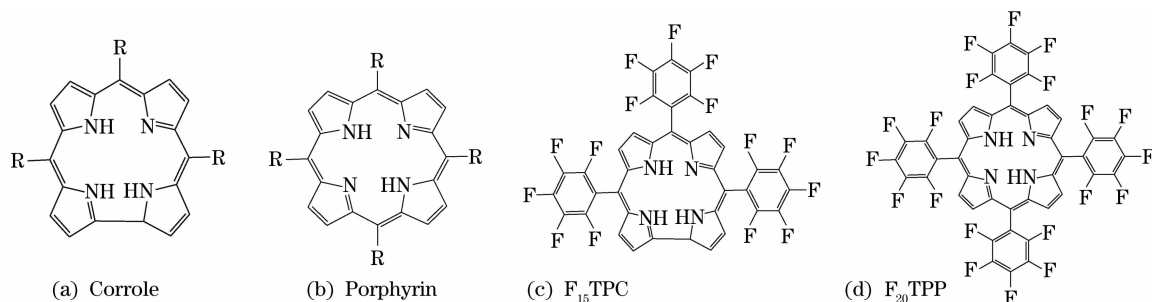


图 1 Corrole (a), 卟啉 (b), F_{15} TPC (c), F_{20} TPP (d) 的分子结构式

Fig.1 Molecular structures of Corrole (a), Porphyrin (b), F_{15} TPC (c), F_{20} TPP (d)

分别用美国 PE 公司生产的 PerkinElmer Lambda 850 UV/Vis Spectrometer 和 PerkinElmer LS55 Luminescence Spectrometer 测得吸收光谱和稳态荧光光谱。测量瞬态发光动力学过程用的光源是一台由立陶宛 EKSPLA 公司制造的 PG401SH/DFG2-10 皮秒激光器,具体参数为:波长调谐范围 0.2~10 μ m,脉冲宽度 25 ps,重复频率 10 Hz,单脉冲能量最高可达 20 mJ。用 418 nm 的光作为激发光,利用透镜组合收集起来的荧光分别利用光谱仪、条纹相机(日本 Hamamatsu C1587)的组合和单色仪、光电倍增管、300 MHz 双通道示波器(美国 Tektronix TDS3032B)的组合进行记录。再对实验所测数据 $F_m(t)$ 和仪器响应函数 $E(t)$ 进行解卷积和单指数拟合,最后得到样品的瞬态发光衰减常数即样品发光寿命^[14]。

3 实验结果与分析

图 2 为 F_{15} TPC 和 F_{20} TPP 以及作为参考的

TPP 的吸收光谱, F_{15} TPC 与 F_{20} TPP 的吸收光谱很相似。由于适用于卟啉的“四轨道模型”理论同样适用于 Corrole^[15],推知 F_{15} TPC 的吸收光谱主要由 $\pi-\pi^*$ 电子跃迁引起^[5,16]。 F_{15} TPC 在 420 nm 附近具有宽而强的 B 带(Soret 带)吸收峰,在 500~700 nm

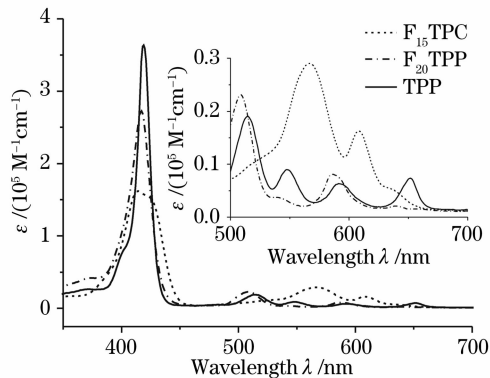


图 2 三种化合物的甲苯溶液的吸收光谱

Fig.2 Absorption spectra of the three compounds in toluene solutions

Q 带吸收峰较弱。Corrole 的 B 带吸收较宽可能是由于在 Corrole 大环中的三个质子会与四个 N 原子结合,形成快速变化的异构体(如图 3 所示),以致对不同的 Corrole 化合物在某些溶剂中可以看到两个相互分立的吸收峰^[5,17]。另外由于结构的不对称性,与 F₂₀ TPP 相比,F₁₅ TPC 的 B 带吸收减弱,Q 带吸收增强。与卟啉类似^[18],推测对于取代基不同的 Corrole 化合物,其对称性进一步降低时,在某些溶剂中,由于取代基与溶剂的相互作用,B 带,Q 带吸收系数之比将趋于 1。从图中可看出 Corrole 对长波段的吸收明显强于卟啉的吸收。此种情况有利于单线态氧的形成^[19],表明 Corrole 比以往的卟啉类化合物更适合用于光动力治疗。

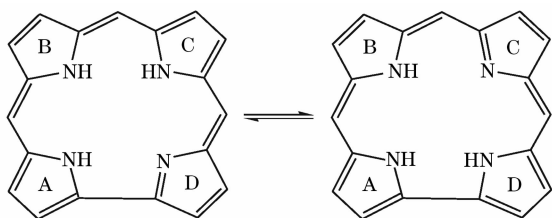


图 3 由于质子与不同环上的氮结合而形成的两种异构体
Fig. 3 Two tautomers of corrole where protons are assigned to N element of different rings

图 4 是 F₁₅ TPC、F₂₀ TPP 和 TPP 用 418nm 光激发时的稳态荧光光谱,从图 4 可见,F₁₅ TPC 较 F₂₀ TPP 的荧光峰红移了 1.5 nm 但强了很多。用 550 nm 的光作为激发光,以 TPP 发光效率为 0.11 作参考,通过计算它们的积分荧光光谱得到 F₁₅ TPC 的发光效率为 0.15 远大于 F₂₀ TPP 的 0.05,与参考文献^[5,20]一致(见表 1)。

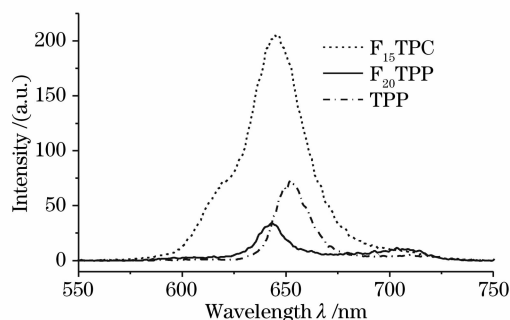


图 4 用 418 nm 光激发时三种化合物的稳态荧光发射谱
Fig. 4 Steady-state fluorescence emission spectra of the three compounds excited with 418 nm light

图 5 是用条纹相机测量的 F₁₅ TPC 和 F₂₀ TPP 在各自荧光发射峰处的衰减曲线,通过解卷积和单指数拟合得到 F₁₅ TPC 的荧光寿命为 4.8 ns。由图 5 可见,由于条纹相机所能测量的时间宽度有限,

而 F₂₀ TPP 的寿命又相对较长,在测量范围内很难看到 F₂₀ TPP 的衰减趋势,处理数据时误差会比较大。采用单色仪、光电倍增管、300 MHz 示波器的组合系统进行测量,结果如图 6 所示。将系统响应函数代入所测数据,解卷积拟合后得荧光寿命为 11.1 ns。

表 1 有关 F₁₅ TPC 和 F₂₀ TPP 的特征常数
Table 1 Some characteristic constants of F₁₅ TPC and F₂₀ TPP

Sample	F ₁₅ TPC	F ₂₀ TPP
Absorption peaks / nm	414, 425	417
Emission peaks / nm	645, 706	643, 705
Quantum yield ϕ_f	0.15	0.05
Life time τ / ns	4.8	11.1
Emission rate constant $k_f / (10^7 \text{ s}^{-1})$	3.1	0.45
Nonemission rate constant $k_{nr} / (10^7 \text{ s}^{-1})$	17.7	8.56

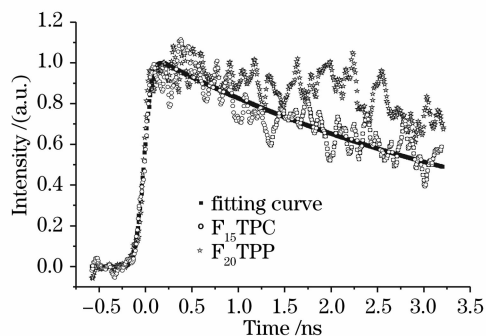


图 5 用条纹相机所测 F₁₅ TPC 和 F₂₀ TPP 的瞬态发光动力学过程曲线

Fig. 5 Transient luminescence process of F₁₅ TP and F₂₀ TPP detected by streak camera

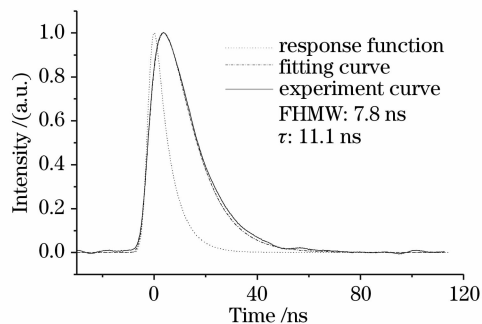


图 6 用示波器测量的 F₂₀ TPP 的瞬态发光过程的实验和拟合曲线以及仪器响应函数

Fig. 6 Transient luminescence process of F₂₀ TPP detected by oscillograph, the response function and the fitting curve

高激发态的电子可以通过辐射跃迁(荧光发射)和非辐射跃迁(内部转换:IC、系间窜跃:ISC)两种方式向低能级弛豫。根据前面所测数据,通过(1)式

$$\phi_f = \frac{k_f}{k_f + k_{nr}} = k_f \tau, \quad (1)$$

计算得到 F₁₅ TPC 和 F₂₀ TPP 的发光速率常数 k_f 和无辐射跃迁速率常数 k_{nr} , 详见表 1。F₁₅ TPC 的 k_f 约是 F₂₀ TPP 的 7 倍, 而 F₁₅ TPC 的 k_{nr} 相当于 F₂₀ TPP 的两倍, 所以 F₁₅ TPC 具有较高的量子产率和较短的荧光寿命。这可能是由于与 F₂₀ TPP 相比 F₁₅ TPC 在“meso”位置少了一个氟代苯基, 导致其发色团的电子结构与 F₂₀ TPP 的不同。另外 F₁₅ TPC 的结构对称性也比 F₂₀ TPP 低, 而且 F₁₅ TPC 的空间结构是非平面的 (F₂₀ TPP 是平面结构)^[17,18,20]。研究结果^[21]表明, F₂₀ TPP 具有较强的 π - π 堆积效应, 可以引起荧光猝灭, 而 F₁₅ TPC 则没有 π - π 堆积效应, 这也是 F₁₅ TPC 荧光量子产率高的原因。从计算结果可知, F₁₅ TPC 的无辐射跃迁速率大于 F₂₀ TPP 的无辐射跃迁速率, 可能会使 F₁₅ TPC 从单线态到三线态跃迁的几率大于 F₂₀ TPP 跃迁的几率, 从而有利于提高单线态氧的产率^[19], 说明 Corrole 比卟啉类化合物在光动力治疗方面更有优越性。

4 结 论

以 5,10,15-三(五氟苯基)Corrole(F₁₅ TPC)为研究对象, 通过稳态光谱和时间分辨的瞬态光谱技术, 采用与 5,10,15,20-四(五氟苯基)卟啉(F₂₀ TPP)对比的方法, 研究了它们的光物理特性。结果表明, F₁₅ TPC 有较大的发光速率常数 k_f , 和非辐射跃迁速率常数 k_{nr} ; 具有发光量子效率高, 荧光寿命短的特点。这可能是由发色团本身的电子结构及空间结构引起的。通过进一步在理论上和实验上对 Corrole 化合物特性方面的研究, 可为其今后在 PDT 方面的应用奠定一定的基础。

参 考 文 献

- Kadish K. M., Smith K. M., Guillard R. *The Porphyrin Handbook* [M]. San Diego: Academic Press, 2000
- Nancy L. Oleinick, Rachel L. Morris, Irina Belichenko. The role of apoptosis in response to photodynamic therapy: what, where, why, and how[J]. *Photochem. Photobiol. Sci.*, 2002, **1**(1): 1~21
- Ian J. Macdonald, Thomas J. Dougherty. Basic principles of photodynamic therapy[J]. *J. Porphyrins Phthalocyanines*, 2001, **5**(2): 105~109
- David Aviezer, Sara Cotton, Magda *et al.*. Porphyrin analogues as novel antagonists of fibroblast growth factor and vascular endothelial growth factor receptor binding that inhibit endothelial cell proliferation, tumor progression, and metastasis[J]. *Cancer Res.*, 2000, **60**: 2973~2980
- Barbara Ventura, Alessandra D. E., Beata K. *et al.*. Photophysical characterization of free-base corroles, promising chromophores for light energy conversion and singlet oxygen generation[J]. *New J. Chem.*, 2005, **29**: 1559~1566
- Liu Haiyang, Guo Pingye, Kong Pakwing *et al.*. Heavy-atom effect of corrole photosensitizer for photodynamic therapy[J]. *Chem. J. Chin. Univ.*, 2006, **27**(7): 1363~1365
刘海洋, 郭平叶, 江柏荣等. Corrole 光敏剂在光动力治疗中的重原子效应[J]. *高等化学学报*, 2006, **27**(7): 1363~1365
- J-Michem Barbe, G. Canard, S. Brandes *et al.*. Organic-inorganic hybrid sol-gel materials incorporating functionalized cobalt (III) corroles for the selective detection of CO[J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2005, **44**: 3103~3106
- Gryko D. T.. A simple, rational synthesis of meso-substituted A₂B-corroles[J]. *Chem. Commun.*, 2000, **22**: 2243~2244
- Hai-Yang Liu, Tai-Shing Lai, Lam-Lung Yeung *et al.*. First synthesis of perfluorinated corrole and its Mn=O complex[J]. *Org. Lett.*, 2003, **5**(5): 617~620
- 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
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
- Shen Han, Yu Huijuan, Zhu Weiling *et al.*. Study on ultrafast dynamics of luminescence enhancement in a [DNA and Ru] complex[J]. *Acta Optica Sinica*, 2007, **27**(7): 1333~1337
沈涵, 于会娟, 朱伟铃等. 一种钌配合物与 DNA 相互作用发光增强的超快过程研究[J]. *光学学报*, 2007, **27**(7): 1333~1337
- Zeev Gross, Nitsa Galili, Irena Saltsman. The first direct synthesis of corroles from pyrrole[J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 1999, **38**(10): 1427~1429
- Jonathan S. Lindsey, Richard W. Wagner. Investigation of the synthesis ortho-substituted tetraphenylporphyrins [J]. *J. Org. Chem.*, 1989, **54**: 828~836
- 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, **25**(4): 318~322
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, **25**(4): 318~322
- Abhik Ghosh, Tebikie Wondimagegn, Andreas B. J. Parusel. Electronic structure of gallium, copper, and nickel complexes of corrole. High-valent transition metal centers versus noninnocent ligands[J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2000, **122**: 5100~5104
- Tang Ding, Elvin A. Aleman, David A. Modarelli *et al.*. Photophysical properties of a series of free-base corroles[J]. *J. Phys. Chem. A*, 2005, **109**: 7411~7417
- R. Paolesse, F. Sagone, A. Macagnano *et al.*. Photophysical behaviour of corrole and its symmetrical and unsymmetrical dyads[J]. *J. Porphyrins Phthalocyanines*, 1999, **3**: 364~370
- Jennifer L. Retsek, Craig J. Medforth, Daniel J. Nurco *et al.*. Conformational and electronic effects of phenyl-ring fluorination on the photophysical properties of nonplanar dodecaarylporphyrins[J]. *J. Phys. Chem. B*, 2001, **105**: 6396~6411
- E. G. Azenha, A. C. Serra, M. Pineiro *et al.*. Heavy-atom effects on metalloporphyrins and polyhalogenated porphyrins[J]. *Chem. Phys.*, 2002, **280**: 177~190
- Sung I K Yang, Jyoti Seth, Jon-Paul Strachan *et al.*. Ground and excited state electronic properties of halogenated tetraarylporphyrins. Tuning the building blocks for porphyrin-based photonic devices[J]. *J. Porphyrins Phthalocyanines*, 1999, **3**: 117~147
- Liu Haiyang, Guo Pingye, Xu Zhigang *et al.*. Study on the π - π stacking effect of tri-phenyl corrole and its copper complex[J]. *Chin. J. Inorg. Chem.*, 2007, **23**(3): 504~508
刘海洋, 郭平叶, 徐志广等. 三苯基 Corrole 及其铜配合物的 π - π 堆积效应研究[J]. *无机化学学报*, 2007, **23**(3): 504~508