

卟啉酞菁模型化合物光致电子转移研究*

陈建新 田宏健¹ 张红灏 周庆复¹ 许慧君¹ 徐广智

(北京分子动态及稳态结构国家重点实验室, 中国科学院化学研究所, 北京 100080;

¹ 中国科学院感光化学研究所, 北京 100101)

摘要 本文采用时间相关单光子计数对卟啉酞菁 TTP-(CH₂)_n-Pc 模型化合物的光致电子转移进行了研究. 发现激发 Pc 时, 呈现单指数衰减, n=4 时电子转移速率最快, 激发 TTP 时呈现双指数衰减, 表明除能量转移外, 同时存在电子转移, 随 n 的增大电子转移速率减小, 活化能、重排能增加, 电子转移效率下降, 电子转移反应 ΔG_{CS} 与电荷分离活化络合物衰变速率 k_{CT} , 按以下规律:

$$\Delta G_{CS}^{(5)} > \Delta G_{CS}^{(3)} > \Delta G_{CS}^{(4)} > \Delta G_{CS}^{(2)}$$

$$k_{CS}^{(2)} > k_{CS}^{(3)} > k_{CS}^{(4)} > k_{CS}^{(5)}$$

其 $\Delta G_{CS}^{(4)}$ 与 $\Delta G_{CS}^{(3)}$ 倒置可按 Marcus 理论中重排能增加使活化能增加得以解释.

关键词: 卟啉酞菁, 电子转移, 时间相关单光子计数, 荧光

卟啉是一种十分重要的化合物, 存在于自然界中, 它是叶绿素的主要成份^[1,2], 并存在于血红蛋白、肌红蛋白中^[3,4]. 设计合成各种类型的卟啉模型化合物以求模拟自然过程^[5-8], 如光合作用等, 一直是科学家努力奋斗的目标, 特别是能源危机的当今世界, 人工利用太阳能的研究尤为重要. 设计合成高性能光致电荷分离体系就成为这方面研究的一个主要内容. 人们发现, 无论是自然存在的还是人工合成的化合物体系中, 能形成双聚体的分子, 光致分子内电子转移效率就比较高^[8,9]. 依照这个发现, 本文合成了系列卟啉酞菁 TTP-(CH₂)_n-Pc 模型化合物, 并采用时间分辨荧光光谱技术对此系列化合物的光物理过程进行了研究.

1 实验

样品: 制备见文献[10], 样品的结构式见图 1.

溶剂: 甲苯 Ar(北京化工厂), 经精馏处理, 配成 $\sim 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 溶液.

采用自行研制的时间相关单光子计数荧光光谱仪测量荧光寿命^[11]. 3800 连续锁模 Nd:YAG 激光器, 3695 光纤压缩器, 3500 染料激光器和腔倒空器 (Spectra Physics Laser Inc.) 为激发光源, 激发波长 600nm, 脉宽 < 1ps, 重复频率 4MHZ. 样品荧光收集入自制的双光栅相减式单色仪, 检测波长 660nm, 710nm. R2809U-01 MCP-PMT(HAMAMATSU) 为检测器. 信号经放大送入 935CFD(EG&G, ORTEC) 等, 仪器响应半高宽 (FWHM) < 55ps.

样品检测前经鼓 Ar (15~20min) 除氧.

实验曲线采用自己编制的程序解卷积得结果, 图 4 中 (a)、(b) 为两例解卷积结果图示.

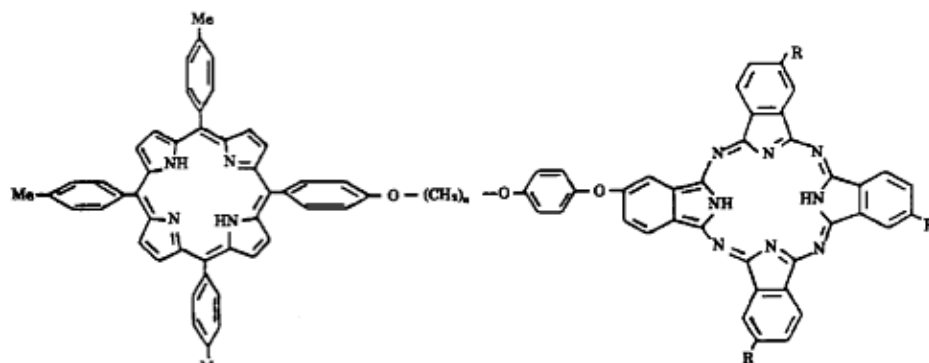


图1 TTP-(CH₂)_n-Pc 化合物结构示意图
Fig.1 The structure of TTP-(CH₂)_n-Pc compounds

2 结果讨论

图2为化合物荧光光谱. 从图2中可以看出, 随 n 的增加 TTP 660nm 发射减弱, 而 Pc 710nm 的发射有不同程度的增强, $n=5$ 时最强, 这说明有明显的从 TTP 到 Pc 的能量传递. 从 Pc 的吸收光谱和 TTP 的发射光谱 (见图3) 可以看出两者间有较大的交叠, 所以有效的能量传递是理所当然的. 稳态荧光研究^[10] 得出的各化合物 TTP 向 Pc 能量传递速率见表1.

表1 卟啉酞菁化合物的能量传递速率

Table 1 Energy transfer rates of porphyrin-phthalocyanine compounds

Compound	Energy Transfer Rates
n	$k_{E_{TTP}}/s^{-1}$ *
2	3.5×10^7
3	3.5×10^7
4	2.9×10^7
5	5.0×10^7

* 摘自文献 [10]

表2为我们测得的荧光动力学数据. 表中显示在710nm处为单指数衰减, 随 n 的增大, 寿命变短, $n=4$ 时寿命最短. 由于Pc不可能向TTP传能, 而有关的氧化还原电位研究证实无论是TTP的激发态, 还是Pc的激发态, TTP向Pc进行电子转移均是可能的^[10], 所以增加710nm (Pc^{*}) 的去激活途径为电子转移, 可按下式计算出电子转移速率:

$$k_{et} = 1/\tau - 1/\tau_0$$

表2 卟啉酞菁模型化合物的荧光动力学数据

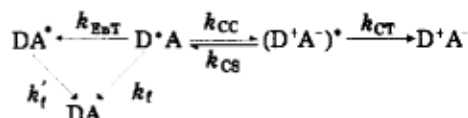
Table 2 Fluorescence kinetic data of porphyrin-phthalocyanine compounds

Compound	660nm			710nm			
	n	τ_1/ps	τ_2/ps	A_1/A_2	τ/ps	χ^2	DW
2		1890	8330	0.768	1.13	1.97	
					6450	1.27	1.70
3		2090	8330	0.671	1.17	1.76	
					6220	1.07	1.82
4		2060	6630	0.331	1.03	1.88	
					6030	1.07	1.82
5		2300	7110	0.0326	1.13	1.86	
					6650	1.26	1.86
TTP		11200			1.13	1.65	
Pc					7060	1.12	1.73

其中 τ 为模型化合物的荧光寿命, τ_0 为Pc的荧光寿命, 计算得的 k_{et} 列于表3中, 可以

看出当 $n=4$ 时 k_{et} 最大, 说明 $n=4$ 的化合物的受体与电子给体基团间可以处于比较好的取向, 有利于电子转移.

前面已经讨论过, 由于分子内的能量传递, 使得 660nm 的荧光被猝灭, 模型化合物在 660nm 的荧光很弱 (见图 2), 特别是当 n 增大时, 化合物荧光减至非常弱, 但是我们仍然测得了化合物在 660nm 的荧光动力学曲线, 这说明时间相关单光子计数是一种检测灵敏度非常高的实验方法. 从表 2 中可以看出 660nm 的荧光呈现双指数衰减, 这说明 TTP 基团荧光猝灭除能量转移外, 还存在其它过程, 即电子转移, 并且存在一个电荷分离的中间体, 其动力学过程为:



其中 D 表示 TTP 基团, A 表示 Pc 基团, 此过程的动力学方程为:

$$\begin{aligned}
 -d[\text{D}^* \text{A}]/dt &= (k_f + k_{EnT} + k_{CS})[\text{D}^* \text{A}] - k_{CC}[(\text{D}^+ \text{A}^-)^*] \\
 -d[(\text{D}^+ \text{A}^-)^*]/dt &= (k_{CC} + k_{CT})[(\text{D}^+ \text{A}^-)^*] - k_{CS}[\text{D}^* \text{A}]
 \end{aligned}$$

以上微分方程组的解为^[7]:

$$\begin{aligned}
 I_{\text{DA}}(t) &= [I_0 / (1/\tau_2 - 1/\tau_1)] \cdot [(1/\tau_2 - k_f - k_{EnT} - k_{CS}) \cdot \\
 &\quad e^{-t/\tau_1} + (k_f + k_{EnT} + k_{CS} - 1/\tau_1) \cdot e^{-t/\tau_2}]
 \end{aligned}$$

这里:

$$\begin{aligned}
 1/\tau_1(1/\tau_2) &= (1/2) \cdot \{(k_f + k_{EnT} + k_{CS} + k_{CC} + k_{CT}) \pm \\
 &\quad [(k_{CT} + k_{CC} - k_f - k_{EnT} - k_{CS})^2 + 4k_{CS} \cdot k_{CC}]^{1/2}\}
 \end{aligned}$$

从以上两式可解出:

$$\begin{aligned}
 k_{CS} &= \frac{1/\tau_2 + (1/\tau_1 \cdot A_1/A_2) - (k_f + k_{EnT}) \cdot (1 + A_1/A_2)}{1 + A_1/A_2} \\
 k_{CC} &= \frac{(1/\tau_2 - 1/\tau_1)^2 - [1/\tau_1 + 1/\tau_2 - 2(k_f + k_{EnT} + k_{CS})]^2}{4k_{CS}} \\
 k_{CT} &= 1/\tau_1 + 1/\tau_2 - k_f - k_{EnT} - k_{CS} - k_{CC}
 \end{aligned}$$

其中: $k_f = 1/\tau_{\text{TTP}}$

将表 1、2 中的有关数据代入上面的式中, 计算出 k_{CS} 、 k_{CC} 与 k_{CT} 列于表 3 中, 其中电荷分离速率 k_{CS} 和其它卟啉衍生物的电荷分离速率在同一数量级^[12-14]. 根据 $\Delta G_{CS} = -RT \ln(k_{CS}/k_{CC})$ 计算出 ΔG_{CS} 也列于表 3 中.

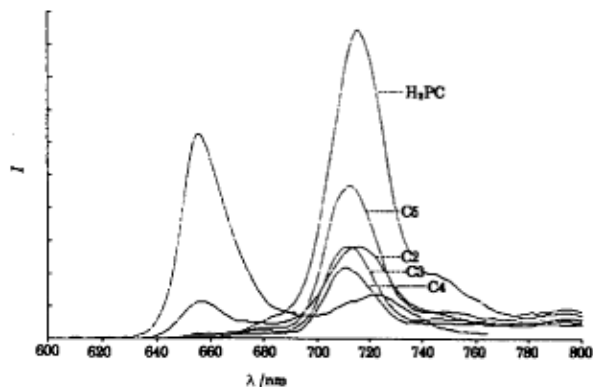


图 2 TTP-(CH₂)_n-Pc 化合物溶液的荧光光谱

Fig.2 Fluorescence spectra of TTP-(CH₂)_n-Pc compounds in solution

C₂ ~ C₅ are n=2, ..., 5 Compound, respectively

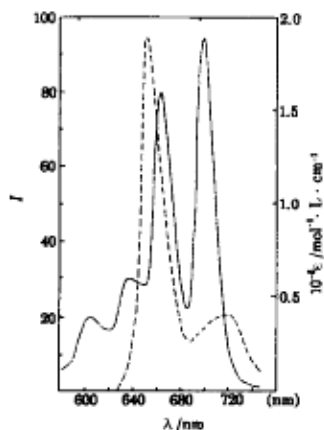


图 3 Pc 的吸收光谱与 TTP 的发射光谱
Fig.3 Absorption spectrum of Pc (—) and fluorescence spectrum of TTP (- - -)

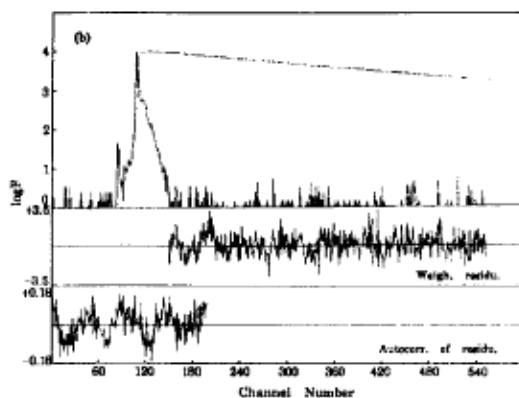
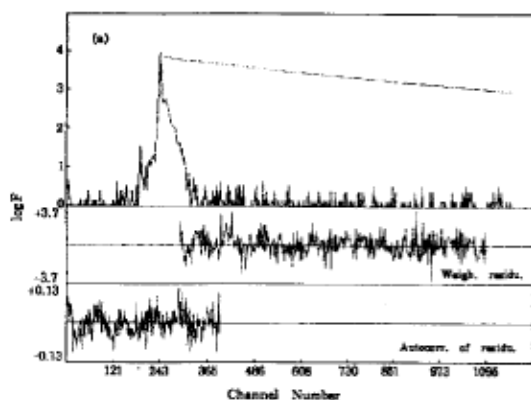


图 4 TTP-(CH₂)_n-Pc (660nm(a), 710nm(b)) 荧光衰减曲线解卷积结果

Fig.4 Fluorescence decay curves and deconvolution results of TTP-(CH₂)_n-Pc (660nm(a), 710nm(b))

根据电荷转移络合物的过渡态经典理论, 得电子转移速率表示为^[6]:

$$k_{CS} = \kappa(kT/h) \cdot e^{-E_a/kT}$$

其中 κ 为穿透系数, 在较宽的温度范围内一般认为约等于 1^[6], k 为玻尔兹曼常数, h 为普朗克常数, E_a 为活化能, 按照电子转移的 Marcus 理论^[8]:

$$E_a = (\Delta G + \lambda)^2 / 4\lambda$$

其中 λ 为重排能.

采用表 3 中的 k_{CS} 按过渡态的经典理论关系式估算出各化合物的活化能, 再按 Marcus 理论估算出化合物的重排能 λ , 根据 k_{CS} 、 k_f 、 k_{ET} , 算出电荷转移效率 Q_{CS} , 将以上计算结果列于表 4 中。

表 3 卟啉酞菁模型化合物的电子转移动力学参量
Table 3 Parameters of electron transfer of porphyrin-phthalocyanine compounds

Compound		$10^{-6}k_{CS}$	$10^{-6}k_{CC}$	ΔG_{CS}	$10^{-6}k_{CT}$	710nm
n		s^{-1}	s^{-1}	eV	s^{-1}	$10^{-7}k_{ct}$
2		1.73	2.37	8.07×10^{-3}	1.15	1.34
3		1.40	2.21	1.17×10^{-2}	1.14	1.90
4		1.16	1.81	1.14×10^{-2}	2.22	2.43
5		0.107	2.47	8.04×10^{-2}	1.78	0.858

表 4 卟啉酞菁模型化合物电子转移过渡态参量
Table 4 Parameters of electron transfer transient state of porphyrin-phthalocyanine compounds

Compound			660nm
n	E_a /eV	λ /eV	Q_{CS} (%)
2	0.269	1.06	0.58
3	0.274	1.07	0.53
4	0.279	1.09	0.50
5	0.340	1.19	0.07

从表 3 中可以看出在激发 TTP 的情况下与激发 Pc 时不同, 电荷转移速率随 n 增大而减小, 特别是当 $n=5$ 时低了一个数量级, 表 4 中 E_a 、 λ 也显示随 n 的增大而增加, 电子转移效率则随 n 增大而减小, 这里有趣的是 ΔG_{CS} 与 k_{CS} 的变化与其它参量不同, 其规律为:

$$k_{CS}^{(2)} > k_{CS}^{(3)} > k_{CS}^{(4)} > k_{CS}^{(5)}$$

$$\Delta G_{CS}^{(5)} > \Delta G_{CS}^{(3)} > \Delta G_{CS}^{(4)} > \Delta G_{CS}^{(2)}$$

上标 () 为化合物的 n 值。

其中 $\Delta G_{CS}^{(3)}$ 与 $\Delta G_{CS}^{(4)}$ 次序与 $n=3,4$ 时 k_{CS} 大小次序正好相同, 按热力学定律 ΔG_{CS} 小者应该有利于电子转移反应, 这里 k_{CS} 反而减小, 其主要原因可按 Marcus 理论中有关重排能的增加 (见表 4), 使 E_a 增加, 使 k_{CS} 减小, 来得到合理的解释。

作者衷心感谢唐有祺教授、张启元教授对本工作的关心与支持

参 考 文 献

- 1 严国光等编著. 光合作用原初过程, 北京: 科学出版社, 1987
- 2 程极济. 光生物物理学, 北京: 高等教育出版社, 1987
- 3 Hochstrasser R M, Johnson C K. Biological Processes Studies by Ultrafast Laser Techniques, Chap. 9 in "Ultrashort Laser Pulses", Ed. Kaiser Washington: Springer-Verlag, 1988
- 4 沈 同, 王镜岩, 赵邦悌主编. 生物化学, 上册, 北京: 高等教育出版社, 1980

- 5 Frey W, Klann R, Laermer F, *et al. Chem. Phys. Lett.*, **1992**, **196**(6):567
- 6 土田英俊等编著 (日), 方世璧等译, 高分子络合物的电子功能, 北京: 北京大学出版社, 1992
- 7 Heitele H, Pollinger F, Kremer K, *et al. Chem. Phys. Lett.*, **1992**, **188**(3,4):270
- 8 Wasielewski M R. *Chem. Rev.*, **1992**, **92**(3):435
- 9 Pavson W W, Cogdell R J. *Biochem. Biophys. Acta*, **1975**, **105**:416
- 10 Tian H J, Zhou Q F, Shon S Y, Xu H J. *J. Photochem. Photobio.*, 待发表
- 11 陈建新. 超快速光谱实验方法与快速过程研究, 中国科学院化学研究所博士学位论文, 1993年8月
- 12 Schmidt J A, Liu J Y, Bolton J R, *et al. J. Chem. Soc., Faraday Trans. I*, **1989**, **85**(5):1027
- 13 Schmidt J A, McIntosh A R, Weedon A C, *et al. J. Am. Chem. Soc.*, **1988**, **110**:1733
- 14 Liu J Y, Bolton J R. *J. Phys. Chem.*, **1992**, **96**:1718

Study on the Intramolecular Electron Transfer of TTP-(CH₂)_n-Pc

Chen Jianxin Tian Hongjian¹ Zhang Honghao Zhou Qingfu¹ Xu Huijun¹ Xu Guanzhi
 (State Key Laboratory for Structural Chemistry of Unstable and Stable Species, Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080; ¹ Institute of Photographic Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100101)

Abstract The intramolecular electron transfer of TTP-(CH₂)_n-Pc was studied by means of time correlated single-photon counting method. When the Pc subunit of the compound is excited, the fluorescence of the compound is quenched by intramolecular electron transfer and the electron transfer is most favorable in the compound with $n=4$. When the TTP subunit of the compound is excited, the fluorescence decay of the compound will be biexponential, which shows the existence of an electron transfer process. Some kinetic parameters were derived from the experimental data. With n increasing, the activation energy and the reorganization energy increases whereas the electron transfer rate decreases. Moreover, the free enthalpy change of electron transfer reaction ΔG_{CS} and the charge-separated rate k_{CS} are in the order of:

$$\Delta G_{CS}^{(5)} > \Delta G_{CS}^{(3)} > \Delta G_{CS}^{(4)} > \Delta G_{CS}^{(2)}$$

$$k_{CS}^{(2)} > k_{CS}^{(3)} > k_{CS}^{(4)} > k_{CS}^{(5)}$$

The difference between the order of ΔG_{CS} and of electron transfer rate can be interpreted according to Marcus theory.

Keywords: Porphyrin-phthalocyanine, Electron transfer, Time correlated single photon counting, Fluorescence