[Article]

doi: 10.3866/PKU.WHXB201601043

www.whxb.pku.edu.cn

卤代苯溶剂对镓咔咯配合物光物理性质的影响：外重原子效应

占 轩¹ 赵 芳² 张 蕾^{2,*} 吕标彪³ 彭素红¹
应 晓³ 王 惠^{2,*} 刘海洋^{1,2,*}¹华南理工大学化学系, 广州 510641; ²中山大学光电材料与技术国家重点实验室, 广州 510275;³华南理工大学应用物理系, 广州 510641)

摘要: 利用紫外-可见光谱、稳态和时间分辨荧光光谱以及飞秒瞬态吸收光谱探测了不同卤代苯溶剂对三种五氟苯基取代的镓咔咯(1-Ga、2-Ga、3-Ga)光物理性质的影响, 结果表明卤代苯溶剂的色散力对于镓咔咯电子光谱吸收峰位置的影响起着主要作用; 溶剂外重原子效应能显著降低镓咔咯的荧光量子产率。飞秒瞬态吸收光谱表明, 光激发下, 镓咔咯与卤代苯溶剂之间可发生电子转移反应, 溶剂的重原子效应可以减缓电荷分离态复合物电荷重组速率。

关键词: 咔咯; 镓; 卤代苯溶剂; 重原子效应; 光物理性质

中图分类号: O641.06

Influence of Halogenated Benzene Solvents on the Photophysical Properties of Gallium Corroles: the External Heavy Atom Effect

ZHAN Xuan¹ ZHAO Fang² ZHANG Lei^{2,*} LÜ Biao-Biao³ PENG Su-Hong¹
YING Xiao³ WANG Hui^{2,*} LIU Hai-Yang^{1,2,*}¹Department of Chemistry, South China University of Technology, Guangzhou 510641, P. R. China;²State Key Laboratory of Optoelectronics Materials and Technologies, Sun-Yat Sen University, Guangzhou 510275, P. R. China;³Department of Applied Physics, South China University of Technology, Guangzhou 510641, P. R. China)

Abstract: The photophysical properties of pentafluorophenyl-substituted gallium corroles in halogenated benzenes were investigated using ultraviolet-visible (UV-Vis), steady-state, time-resolved fluorescence, and femtosecond transient absorption spectroscopies. The results showed that the absorption maximum wavelength of the gallium corroles was mainly related to the dispersion force of the halogenated benzene solvents. The external heavy atom effect of halogenated benzenes may markedly lower the fluorescence quantum yield of gallium corrole complexes. Photoinduced electron transfer between the gallium corroles and halogenated benzene solvents was detected by femtosecond transient absorption spectroscopy. The experimental evidence showed that the heavy atom effect of the solvent might lower the charge recombination rate of charge-separated gallium corrole-solvent complexes.

Key Words: Corrole; Gallium; Halogenated benzene solvent; External heavy atom effect; Photophysical property

Received: November 3, 2015; Revised: December 31, 2015; Published on Web: January 4, 2016.

*Corresponding authors. LIU Hai-Yang, Email: chhyliu@scut.edu.cn; Tel: +86-20-22236805. WANG Hui, Email: stsw@mail.sysu.edu.cn; Tel: +86-20-84110972. ZHANG Lei, Email: zhlei28@mail.sysu.edu.cn; Tel: +86-20-84110972.

The project was supported by the National Natural Science Foundation of China (21171057, 21371059), National Key Basic Research Program of China (973) (2013CB922403), and Open Fund of State Key Laboratory of Opto-Electronic Material and Technologies of Sun-Yat-Sen University, China (OEMT-2015-KF-05).

国家自然科学基金(21171057, 21371059), 国家重点基础研究发展规划项目(973) (2013CB922403)和中山大学光电材料与技术国家重点实验室开放基金(OEMT-2015-KF-05)资助项目

1 引言

卟咯配合物已成为卟啉化学的热点研究课题^{1,2}。由于卟咯大环“一锅”合成法^{3,4}的发现使得其在催化⁵，光化学⁶，生物化学^{7,8}和配位化学^{9,10}等领域得到广泛应用。金属镓卟咯配合物具有较好的双光子效应、较高的 S_1-S_0 荧光量子产率以及在含氧条件下的高的单线态氧产率，这些特性使其在光动力治疗¹¹、染料敏化太阳能电池^{12,13}以及荧光探针¹⁴方面具有潜在的应用前景。镓卟咯配合物的生物无机化学研究已经取得了相当的进展。水溶性镓磺酸基卟咯与特定蛋白结合后能靶向识别并杀死癌细胞¹⁵⁻¹⁷； β -位碘代的镓磺酸基卟咯配合物具有很长的三重态寿命，在光动力治疗中有潜在的应用。卟咯配合物作为一类潜在的光动力治疗(PDT)光敏剂，溶剂对其光物理性质的影响是个重要的课题。目前，有关溶剂效应对于镓卟咯光物理性质影响的文献还较少。早前我们组¹⁸曾报道过溶剂极性对于镓卟咯光物理性质的影响。本文利用卤代苯为介质，以三种具有不同推拉电子性质的镓卟咯配合物(图1)为模型，考查了溶剂的外重原子效应对镓卟咯配合物的紫外吸收光谱、荧光光谱、荧光量子产率以及荧光寿命等光物理性质的影响，特别是测定了不同卤代苯溶剂中3-Ga的飞秒瞬态吸收光谱，探讨了外重原子效应对于其激发态吸收的影响。

2 实验部分

2.1 仪器与试剂

2.1.1 仪器

U-3900型紫外-可见吸收光谱仪(日本日立公司生产)；F-4500型荧光光谱仪(日本日立公司生产)；FLSP920组合式荧光寿命与稳态荧光光谱仪

(德国Bruker)；AVANCE Digital 400 MHz超导核磁共振谱仪(德国Bruker)，氘代三氯甲烷($CDCl_3$)为溶剂，四甲基硅烷(TMS)为内标。飞秒瞬态吸收仪器的搭建及使用见文献¹⁹，该光路系统所使用的光源是重复频率为500 Hz的钛宝石再生放大器激光器(35 fs, 800 nm)。基频光被光楔分为两束，一束能量约为 $6 \mu J \cdot pulse^{-1}$ 被聚集至流动水中产生超连续白光，作为探测光。另一束通过偏硼酸钡晶体(BBO)倍频晶体产生400 nm的倍频光，作为泵浦光。泵浦光的脉冲通过光纤光谱仪(Avantes, AvaSpec_ULS2048L-USB2)记录，将泵浦光的偏振方向与探测白光偏振方向调至 54.7° ，最终泵浦光能量约为 $2 \mu J \cdot pulse^{-1}$ ，时间分辨率为35 fs。

2.1.2 试剂

无机试剂：氯化镓(> 99%, sigma公司)。

有机试剂：卟咯($\geq 98\%$)；2,3-二氯-5,6-二氨基-1,4-苯($\geq 98\%$, Acros Oranics公司)；苯甲醛($\geq 98\%$, 广州试剂公司)；苯(分析纯，广州试剂公司)；甲苯(分析纯，广州试剂厂)；氯苯(分析纯，广州试剂厂)；乙醇(分析纯，广州试剂厂)；吡啶(分析纯，广州试剂厂)；二氯甲烷(DCM)(分析纯，广州试剂厂)；三氟乙酸(TFA)(分析纯，广州试剂厂)；三乙胺(分析纯，广州试剂厂)；正己烷(分析纯，广州试剂厂)；溴苯(> 98%，国药集团化学试剂公司)；氟苯(> 98%，Adamsa peagent公司)；碘苯(> 98%，Adamsa peagent公司)。

2.2 样品的制备及表征

目标化合物的合成和表征见我们组相关文献¹⁸。

3 结果与讨论

3.1 紫外-可见光谱

图1 镓卟咯配合物的分子结构

Fig.1 Molecular structures of gallium corrole complexes

三种镓咔咯在不同卤代苯溶剂中的紫外-可见光谱数据列于表1。图2给出了1-Ga的电子光谱, 在不同卤代苯溶剂中, 镓咔咯配合物均显示特征性的电子光谱, 在400 nm左右较尖锐的 *Soret* 带和500–650 nm处强度较小的 *Q* 带。在不同的卤代苯溶剂环境下, 可以发现 *Soret* 带与 *Q* 带的吸收强度均有不同程度的减弱, 以1-Ga为例, 从氟苯到碘苯溶剂, *Soret* 带有较小的红移(422–426 nm)。在同种卤代苯溶剂中, 2-Ga与3-Ga的 *Soret* 带吸收峰位置基本相似, 但均较1-Ga蓝移, 这是因为在中位苯环上引入吸电子基团会增加Corrole的HOMO-LUMO能隙²⁰。

非极性溶剂对溶质电子光谱吸收峰位置的影响, 可以用如下公式描述表示²¹:

$$\nu_A^S - \nu_A^I = A \times F(n) \quad (1)$$

表1 镓咔咯在不同卤代苯溶剂中的紫外可见谱数据
Table 1 UV-Vis spectral data of gallium corroles in different halogenated benzene solvents

Gallium corrole	Solvent	λ/nm	
		<i>Soret</i> band	<i>Q</i> band
1-Ga	fluorobenzene	422	567, 600
	chlorobenzene	424	567, 603
	bromobenzene	425	567, 603
	iodobenzene	426	570, 603
2-Ga	fluorobenzene	420	574, 600
	chlorobenzene	423	575, 601
	bromobenzene	424	575, 602
	iodobenzene	425	576, 604
3-Ga	fluorobenzene	420	571, 594
	chlorobenzene	422	573, 596
	bromobenzene	423	573, 597
	iodobenzene	425	573, 597

图2 不同卤代苯溶剂中1-Ga的紫外-可见光谱
Fig.2 UV-Vis spectra of 1-Ga in different halogenated benzene solvents
color on web version

$\nu_A^I(\text{cm}^{-1})$ 表示气态样品的最大电子吸收峰的频率, 对于固定样品为固定值: $\nu_A^S(\text{cm}^{-1})$ 表示样品在溶剂中的最大电子吸收峰的频率, 其中 $F(n) = \frac{n^2 - 1}{2n^2 + 1}$; n 为溶剂的折射率, A 是与溶质本身性质有关的参数。镓咔咯在不同溶剂中的 *Soret* 带吸收(ν_A)为纵坐标, 以溶剂的 $F(n)$ 值为横坐标作图, 发现其良好的线性关系(见图3)。说明色散力对于镓咔咯电子光谱的影响占主要作用²¹。当考虑溶剂极性效应时, 可以用 $F(\epsilon, n)$ 代替 $F(n)$, $F(\epsilon, n)$ 计算公式如下²²:

$$F(\epsilon, n) = \frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} - \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \quad (2)$$

图3 镓咔咯的 *Soret* 带吸收峰对卤代苯 $F(n)$ 函数作图
Fig.3 Plot of *Soret* band of gallium corroles vs function $F(n)$ of halogenated-benzene solvents

发现 $\nu_A - F(\epsilon, n)$ 线性关系不好(图4), 说明卤代苯溶剂的偶极作用对镓咔咯电子光谱影响较小²¹。

3.2 荧光光谱

镓咔咯化合物具有典型的双荧光性质²³, 即不仅存在 $S_1 \rightarrow S_0$ 的荧光, 还可以通过荧光上转换的技术手段将红外波段信号的测量转变为可见波段信号的测量从而检测到其 $S_2 \rightarrow S_0$ 的荧光信号。图5为三种镓咔咯在四种卤代苯溶剂中的荧光发射光谱, 镓咔咯化合物在卤代苯溶剂中的发射峰位置均在 600 nm 左右, 在同一溶剂中, 随着 *meso* 位取代基F原子的增多, 咔咯环上电子密度减小, 造成分子基态与激发态之间能隙增大使发射峰出现蓝

移¹⁸。以在氟苯中为例(图5(d)), 1-Ga、2-Ga、3-Ga的发射峰位置分别为610、608、598 nm。与此同时, 1-Ga的荧光强度最大, 而2-Ga与3-Ga的荧光强度较小, 这可能是因为1-Ga环内电子密度的分布更加不均, 从而有效促进其荧光过程²⁴。而对于2-Ga与3-Ga而言, 5、15位处的五氟苯基是相对称的, F原子吸电子导致环内电子密度的分布更均匀, 从而有利于非辐射跃迁过程导致其荧光强度比1-Ga的弱。

通过图5(a-c)可以看出, 镓咔咯的荧光强度从氟苯到碘苯溶剂呈明显的下降趋势, 这是因为激发态产生荧光的辐射过程与其系间窜越的非辐射过程是彼此竞争的过程, 溶剂的外重原子效应能够有效地增强 $S_n \rightarrow T_n$ 的系间窜越过程, 导致荧光强度的降低。荧光量子产率的计算可以用以下公式进行计算²⁵:

$$\Phi_u = \Phi_s \times (F_u/F_s) \times (A_s/A_u) \times (n_s)^2 \div (n_u)^2 \quad (3)$$

式中 Φ_u 、 F_u 、 A_u 、 n_u 分别表示待测样品在特定溶剂中的荧光量子产率、荧光激发强度、激发波长下的吸光度以及溶剂的折射率。 Φ_s 、 F_s 、 A_s 、 n_s 为参考样品四苯基卟啉(H_2TPP)在甲苯中的荧光量子产率(0.11)²⁶、荧光激发强度、激发波长下的吸光度以及甲苯的折射率(1.4961)。其相应计算结果列于表2。由于碘苯有最大的重原子碘, 所有镓咔咯的荧光量子产率在碘苯中均急剧下降。

为了更好地分析卤代苯溶剂对于镓咔咯化合物的激发态性质的影响, 我们利用组合式荧光光谱仪测定镓咔咯化合物在不同芳香溶剂下的荧光寿命, 相关数据列于表2。图6给出1-Ga在四种卤代苯溶剂中的荧光衰减曲线, 在氟苯及氯苯中均采用单指数拟合且契合程度好, 而在溴苯以及碘苯中采用双指数拟合使得偏离程度较小, 将拟合出的寿命的主要成分 τ_1 归为荧光寿命, 而 τ_2 组分可能是激发态的互变异构体或电荷分离态。对照表2中2-Ga与3-Ga的荧光寿命数据可得, 由于系间窜越过程与荧光过程是彼此竞争的过程, 故随着外重原子效应的加强, 分子内系间窜越过程的加剧使得荧光过程相应减弱²⁷并造成荧光寿命的减少, 这与表2中荧光寿命数据大致的下降趋势是一致的, 但对于1-Ga在溴苯中较长的荧光寿命, 尚不明确其原因。对于3-Ga, 在碘苯溶剂中由于极弱的荧光强度无法测到其荧光寿命。

利用荧光寿命和镓咔咯在卤代苯溶剂中的荧

图4 镓咔咯的Soret带吸收峰对卤代苯 $F(\epsilon, n)$ 函数作图
Fig.4 Plot of Soret band of gallium corroles vs function $F(\epsilon, n)$ of halogenated-benzene solvents

图5 镓咔咯在不同溶剂(a–c)与在氟苯(d)中的荧光发射光谱

Fig.5 Fluorescence emission spectra of gallium corroles in different solvents (a–c) and fluorobenzene (d)

表2 镓咔咯在卤代苯溶剂中的光物理性质数据

Table 2 Photophysical data of gallium corroles in halogenated benzene solvents

Sample	Solvent	<i>n</i>	Φ^a	τ^b/ns	$10^{-8}K_r^c/\text{s}^{-1}$	$10^{-8}K_{nr}^d/\text{s}^{-1}$
1-Ga	fluorobenzene	1.4650	0.5264 ± 0.0060	2.700 ± 0.016	1.940 ± 0.020	1.75 ± 0.02
	chlorobenzene	1.5246	0.2877 ± 0.0030	2.500 ± 0.013	1.150 ± 0.030	2.85 ± 0.03
	bromobenzene	1.5590	0.2500 ± 0.0030	3.100 ± 0.012	0.800 ± 0.010	2.42 ± 0.02
	iodobenzene	1.6200	0.0314 ± 0.0040	2.300 ± 0.013	0.136 ± 0.010	4.20 ± 0.03
2-Ga	fluorobenzene	1.4650	0.480 ± 0.005	2.400 ± 0.011	2.00 ± 0.03	2.17 ± 0.02
	chlorobenzene	1.5246	0.260 ± 0.003	2.300 ± 0.012	1.13 ± 0.02	3.22 ± 0.05
	bromobenzene	1.5590	0.174 ± 0.002	2.200 ± 0.012	0.79 ± 0.01	3.75 ± 0.04
	iodobenzene	1.6200	0.056 ± 0.001	1.800 ± 0.011	0.31 ± 0.01	5.24 ± 0.03
3-Ga	fluorobenzene	1.4650	0.2710 ± 0.0030	1.300 ± 0.011	2.08 ± 0.02	5.60 ± 0.04
	chlorobenzene	1.5246	0.3130 ± 0.0040	2.500 ± 0.012	1.25 ± 0.02	2.75 ± 0.02
	bromobenzene	1.5590	0.1520 ± 0.0020	1.200 ± 0.010	1.25 ± 0.01	7.07 ± 0.05
	iodobenzene	1.6200	0.0277 ± 0.0020	—	—	—

^afluorescence quantum yield $\pm$ standard uncertainty; ^bmeasured fluorescence lifetime $\pm$ standard uncertainty; ^ccalculated radiative transition constant $\pm$ standard uncertainty; ^dcalculated irradiative transition constant $\pm$ standard uncertainty

光量子产率数据，可以计算其辐射跃迁常数 K_r ($K_r = \phi_u/\tau_f$, ϕ_u 为荧光量子产率, τ_f 为荧光寿命)及非辐射跃迁常数 K_{nr} ($K_{nr} = (1 - \phi_u)/\tau_f$) (表2)。由于外重原子效应促进了系间窜越这种非辐射跃迁，三种镓咔咯在氟苯中的 K_r 数值最大，在碘苯中的 K_{nr} 数值最大，这与所预期的结果相同。镓咔咯在氟苯中的荧光强度和荧光量子产率都较之在其他卤代

苯溶剂中高，这不仅是因为氟原子较弱的重原子性，还跟其很高的电负性以及较小的范德华半径有关，相比于其他卤素原子而言更能提高荧光的稳定性²⁸。有文献曾报道过卤代苯溶剂对于吡吩荧光的猝灭机理²⁹，一般认为有两种方式：重原子溶剂分子与激发态溶质分子发生碰撞时，通过电子交换机理对激发态的荧光过程产生作用，这种方

图6 卤代苯溶剂中1-Ga的荧光衰减曲线

Fig.6 Fluorescence decay curves of 1-Ga in halogenated solvents

 $\lambda_{\text{excitation}} = 405 \text{ nm}$

式称之为动态猝灭；重原子溶剂分子与激发态分子产生电荷转移复合物，这种方式称之为静态猝灭。一般认为，卤代苯溶剂猝灭荧光是通过产生电荷转移复合物的方式进行的，溶剂的重原子可以通过旋-轨耦合增大单重态到三重态的系间窜越过程，与卤素取代吡咯的分子内重原子效应类似³⁰。

3.3 瞬态吸收光谱

为考查卤代本溶剂对镓吡咯配合物激发态 S_2 - S_1 内转换及其振动弛豫性质的影响，本文测定了3-Ga在不同卤代苯溶剂中的超快速瞬态吸收光谱(图7)。结合稳态紫外可见吸收光谱与荧光光谱，3-Ga在氟苯中最大瞬态吸收峰位于448 nm处强的正吸收信号归属为3-Ga的激发态吸收(ESA)信号，433 nm处弱的负吸收为Soret带的基态漂白(GB)信号。考虑到3-Ga在的荧光发射峰在600 nm左右，596 nm处较强的负瞬态吸收峰可以归属为Q带的基态漂白和 S_1 态的受激发射(SE)重叠信号。此外，在波长700 nm处还有一个明显的ESA信号。在不同卤代苯溶剂中，3-Ga的瞬态吸收光谱明显不同。最

具特征的变化是随着卤素原子量的增加波长在450–500 nm处ESA的峰变宽，600 nm处的负吸收峰减弱。在碘苯溶剂中，3-Ga的荧光最弱，瞬态吸收光谱中600 nm处的负峰则基本消失，表明该峰主要来源于 S_1 态的受激发射，而Q带的基态漂白所占的成分很小。

延迟时间在约3–70 ps时，瞬态吸收 ΔOD 值变化较快，而在约70–1000 ps时， ΔOD 值变化放缓(图7)，显示有多种激发态物种存在。图8给出3-Ga在各卤代苯溶剂中的最大激发态吸收峰处信号的动力学曲线，衰减信号符合三指数拟合，得到寿命分别为 τ_{d1} 、 τ_{d2} 、 τ_{d3} 的三种瞬态物种。其中 τ_{d3} 在纳秒数量级，与荧光寿命接近，它对应于 S_1 态物种的荧光和系间窜越过程。不同卤代苯溶剂中3-Ga的 τ_{d2} 的变化范围较大，在17–110 ps之间。一些自由吡咯的 $S_1^* \rightarrow S_1$ 振动弛豫在16–109 ps之间¹⁹， τ_{d2} 可以归属为3-Ga的 $S_1^* \rightarrow S_1$ 振动弛豫过程。3-Ga的 τ_{d1} 时尺度比较短，卤代苯溶剂中可观察到其在0.77–8.64 ps。Steer等²³曾研究过3-Ga在甲苯溶剂中 S_2 态的性质，测得其 S_2 态的寿命为0.28 ps。与3-

图7 卤代苯溶剂中3-Ga的飞秒瞬态吸收谱图

Fig.7 Femtosecond transient absorption spectra of 3-Ga in halogenated-benzene solvents

excitation at 400 nm, color on web version

图8 卤代苯溶剂中3-Ga最强激发态吸收峰信号的时间曲线

Fig.8 Time profiles at the maximum wavelengths of excited state absorption peak for 3-Ga in halogenated-benzene solvents

Ga对应的自由卟咯3在甲苯溶液中 $S_2 \rightarrow S_1^*$ 内转换过程的寿命为0.62 ps¹⁹。因此, 3-Ga在卤代苯溶剂中的 τ_{d1} 对应的是 $S_2 \rightarrow S_1^*$ 内转换过程。

有趣的是3-Ga在卤代苯溶剂中, $S_2 \rightarrow S_1^*$ 寿命显著延长, 在碘苯中达到了8.64 ps。这是由于3-Ga与卤代苯溶剂分子之间发生了光诱导电子转移(ET)形成了激发态电荷分离(CS)复合物。CS复合物形成的另一个证据是3-Ga在氯苯、溴苯与碘苯溶剂中450–500 nm处ESA的峰显著变宽, 这一现象在锌卟啉体系中也可以观察到^{31,32}。由于激发CS态的形成是个超快速过程³², 在卤代苯溶剂中3-Ga的 τ_{d1} 反映的是 $S_{2CS} \rightarrow S_1^*$ 过程, 可近似拆分为电荷

图9 卤代苯溶剂中3-Ga瞬态吸收 S_2 上升沿动力学曲线
Fig.9 Transient absorption S_2 rise kinetics of 3-Ga at rise curve in halogenated-benzene solvents

图10 卤代苯溶剂中3-Ga激发态可能的弛豫途径图
Fig.10 Possible relaxation pathways of excited state for 3-Ga in halogenated-benzene solvents

BET: back electron transfer; ESA: excited-state absorption; IC: internal conversion; VC: vibration cooling; ISC: intersystem crossing

重组 $S_{2CS} \rightarrow S_2$ 和内转换过程 $S_2 \rightarrow S_1^*$ 。由于3-Ga在苯溶剂中 $S_2 \rightarrow S_1^*$ 的速度很快($\tau_{d1} = 0.28$ ps)²³, 可以近似认为在卤代苯溶剂中的 τ_{d1} 反映了3-Ga的 $S_{2CS} \rightarrow S_2$ 态电荷重组的速率。据此, 在氟苯、氯苯、溴苯和碘苯中3-Ga的 S_{2CS} 态电荷重组的速率常数 K_{BET} (BET, 反向电子转移)分别为 13.0×10^{11} , 4.07×10^{11} , 3.33×10^{11} 和 1.16×10^{11} s⁻¹。可见, 随着卤代苯溶剂中卤素原子量的增大, 3-Ga与溶剂分子形成的 S_{2CS} 态电荷重组速度减慢, 而对 $S_1^* \rightarrow S_1$ 振动弛豫的影响则取决溶剂本身的性质, 与重原子效应无关。需要注意的是, 不同卤代苯溶剂对3-Ga的 S_1 态物种寿命影响不大, 尽管对荧光寿命有很大影响, 这是由于 τ_{d3} 反映的是荧光和系间串越的总和。3-Ga在卤代溶剂中激发态吸收信号的上升沿动力学曲线见图9, 单指数拟合得到 τ_r , 反映的是 $S_2 \rightarrow S_n$ ($n = 3, 4, \dots$)过程, τ_r 的数值在0.010–0.460 ps, 表明它是个超快过程, 溶剂影响不大。3-Ga激发态可能的弛豫途径归纳如图10所示。

4 结论

本文研究了不同卤代苯溶剂对于三种不同氟原子数取代的镓卟咯光物理性质的影响。卤代苯溶剂对于镓卟咯紫外光谱的影响主要来自色散力的作用; 稳态荧光光谱图及时间分辨分析结果说明, 外重原子效应可加速 $S_1 \rightarrow T_1$ 系间串越速率造成相应的荧光量子产率的减少; 飞秒瞬态吸收谱分析结果说明, 在Soret带光激发下3-Ga与卤代苯溶剂之间存在光诱导电子转移反应, 形成电荷分离复合物, 溶剂的重原子效应能减缓其电荷重组速率, 而对于 S_1 态寿命以及 $S_2 \rightarrow S_n$ ($n = 3, 4, \dots$)过程影响不大。

References

- (1) Zdilla, M. J.; Abu, O. M. *Inorg. Chem.* **2008**, 47 (22), 10718. doi: 10.1021/ic801182q
- (2) Flamigni, L.; Gryko, D. T. *Chem. Soc. Rev.* **2009**, 38, 1635. doi: 10.1039/b805230c
- (3) Gross, Z.; Galili, N.; Saltsman, I. *Angew. Chem. Int. Edit.* **1999**, 38, 1427. doi: 1433-7851/99/3810-1428
- (4) Paolesse, R.; Jaquinod, L.; Nurco, D.; Mini, S.; Sagone, F.; Boschi, T.; Smith, K. M. *Chem. Commun.* **1999**, 1307. doi: 10.1039/A903247I
- (5) Bose, S.; Pariyar, A.; Biswas, A. N.; Bandyopadhyay, P. *Catal. Commun.* **2011**, 12, 1193. doi: 10.1016/j.catcom.2011.04.026

- (6) Liu, H. Y.; Mahmood, M. H. R.; Qiu, S. X.; Chang, C. K. *Coord. Chem. Rev.* **2013**, *25*, 1306. doi: 10.1016/j.ccr.2012.12.017
- (7) Chang, C. K.; Kong, P. W.; Liu, H. Y.; Yeung, L. L.; Koon, H. K.; Mak, N. K. *Proc. SPIE-Int. Soc. Opt. Eng.* **2006**, *6139*, 613911. doi: 10.1117/12.646328
- (8) Zhang, Y.; Chen, H.; Wen, J. Y.; Wang, X. L.; Wang, H.; Ji, L. N.; Liu, H. Y. *Chem. J. Chin. Univ.* **2013**, *34*, 2462. [张 阳, 陈 欢, 闻金燕, 王湘利, 王 惠, 计亮年, 刘海洋. 高等化学学报, **2013**, *34*, 2462.] doi: 10.7503/cjcu20130610
- (9) Robert, C.; Ohkawara, T. *Chem. Eur. J.* **2014**, *20* (16), 4789. doi: 10.1002/chem.v20.16
- (10) Zou, H. B.; Yang, H.; Liu, Z. Y.; Liu, H. Y. *Organometallic* **2015**, *34* (12), 2791. doi: 10.1021/acs.organomet.5b00069
- (11) Barata, J. F. B.; Zamarron, A.; Neves, M.; Graca, P. M. S. *Eur. J. Med. Chem.* **2015**, *92*, 135. doi: 10.1016/j.ejmech.2014.12.025
- (12) Chun, Z.; Jin, X. *J. Power Sources* **2015**, *283*, 343. doi: 10.1016/j.jpowsour.2015.02.136
- (13) Basumatary, B.; Sekhar, A. *Inorg. Chem.* **2015**, *54* (9), 4257. doi: 10.1021/ic502919s
- (14) Santtos, C. I. M.; Oliveria, E. *Inorg. Chim. Acta* **2014**, *417*, 148. doi: 10.1016/j.ica.2013.09.049
- (15) Agadjannian, H.; Ma, J.; Rentsendorj, A.; Valluripalli, V.; Hwang, J. Y.; Mohammed, A.; Farkas, D. L.; Gray, H. B.; Gross, Z.; Medina-Kauwe, L. K. *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **2009**, *106* (15), 6105. doi: 10.1073/pnas.0901531106
- (16) Wang, J. Y.; Lubow, I.; Chu, D.; Hwang, J. Y.; Lubow, J.; Chu, D.; Ma, J.; Agadjannian, H.; Sims, J.; Gray, H. B.; Gross, Z.; Farkas, D. L.; Lali, K.; Medina-Kauwe, L. K. *Mol. Pharm.* **2011**, *8*, 2233. doi: 10.1021/mp200094w
- (17) Lim, P.; Mohammed, A.; OKun, Z.; Saltsman, I.; Gross, Z.; Gray, H. B.; Termini, J. *Chem. Res. Toxicol.* **2012**, *25*, 400. doi: 10.1021/tx200452w
- (18) Peng, K. M.; Shao, W. L.; Wang, H. H.; Ying, X.; Wang, H.; Ji, L. N.; Liu, H. Y. *Acta Phys. -Chim. Sin.* **2011**, *27* (1), 199. [彭开美, 邵文莉, 汪华华, 应 晓, 王 惠, 计亮年, 刘海洋. 物理化学学报, **2011**, *27* (1), 199.] doi: 10.3866/PKU.WHXB20110129
- (19) Zhang, L.; Liu, Z. Y.; Zhan, X.; Liu, H. Y. *Photochem. Photobiol. Sci.* **2015**, *14*, 953. doi: 10.1039/c5pp00060b
- (20) Liu, H. Y.; Lai, T. S.; Yeung, L. L. *Org. Lett.* **2003**, *5*, 617. doi: 10.1021/ol027111i
- (21) Jozefowicz, M.; Bajorek, M.; Heldt, J. J. *Lumin.* **2014**, *153*, 152. doi: 10.1016/j.jlumin.2014.03.019
- (22) Strat, G.; Strat, M. *Spectros. Lett.* **1994**, *27*, 177. doi: 10.1080/00387019408000836
- (23) Liu, X.; Mahammed, A.; Tripathy, U.; Gross, Z.; Steer, R. P. *Chem. Phys. Lett.* **2008**, *459*, 113. doi: 10.1016/j.cplett.2008.05.038
- (24) Shao, W. L. Photophysical Study on Ultrafast Electron Transfer in Biomolecular Systems. Sun-Yat Sen University: Guangzhou, 2012; pp 15–30. [邵文莉. 新型光敏剂 Corrole 的激发态动力学及单线态氧产生过程研究[D]. 广州: 中山大学, 2012: 15–30.]
- (25) Yang, X.; Pan, Z. T.; Ma, Y. *J. Analytical. Sci.* **2003**, *19* (6), 588. doi: 10.3969/j.issn.1006-6144.2003.06.028
- (26) Paul, G. S.; Martin, G. J. *Mol. Spectrosc.* **1969**, *3*, 1. doi: 10.1016/0022-2852(69)90335-X
- (27) You, L. L.; Shen, H.; Shi, L.; Zhang, G. L.; Liu, H. Y.; Wang, H.; Ji, L. N. *Scientia Sinica chimica* **2010**, *40*, 224. [游丽莉, 沈 涵, 史 蕾, 张国良, 刘海洋, 王 惠, 计亮年. 中国科学, **2010**, *40*, 224.]
- (28) Chen, P.; Ge, F. Y. *Chemistry Online* **2014**, *77*, 243. [陈 鹏, 葛凤燕. 化学通报, **2014**, *77*, 243.] doi: 10.14159/j.cnki.0441-3776.2014.03.008
- (29) Guo, C.; Feng, M. B. *Chin. J. Lumin.* **1987**, *8* (2), 92. [郭 础, 冯梅波. 发光学报, **1987**, *8* (2), 92.]
- (30) Shi, L.; Liu, H. Y.; Shen, H. *J. Porphyr. Phthalocya.* **2009**, *13*, 1221. doi: 10.1142/S1088424609001546
- (31) Ghosh, M.; Mora, A. K.; Sukhendu, N. P.; Kumar, P. H.; Bangal, P. R.; Sinha, S. J. *Photochem. Photobiol. A* **2015**, *306*, 55. doi: 10.1016/j.jphotochem.2015.03.019
- (32) Hayes, R. T.; Walsh, C. J.; Wasielewski, M. R. *J. Phys. Chem. A* **2004**, *108*, 2375. doi: 10.1021/jp037176i