

# 四氮杂芳氧基取代酞菁金属配合物的 UV-Vis 吸收光谱研究

薛金萍, 洪湖铭, 叶廷秀, 范长安, 孙纲春, 陈耐生\*, 黄金陵

福州大学功能材料研究所, 化学化工学院, 福建 福州 350002

**摘要** 测定了6个系列18种四氮杂芳氧基取代酞菁金属配合物( $R_4\text{PcM}$ ,  $R=4$ -吡啶氧基、8-喹啉氧基、2-甲基-8-喹啉氧基; 取代位置分别为:  $\alpha$ 位及 $\beta$ 位;  $M=\text{Ni}(\text{II})$ ,  $\text{Cu}(\text{II})$ ,  $\text{Zn}(\text{II})$ )的UV-Vis吸收光谱。探讨了中心金属、取代基种类及取代位置、溶剂对酞菁金属配合物UV-Vis吸收光谱中Q带最大吸收波长( $\lambda_{\text{max}}$ )的影响, 实验结果表明: 标题配合物的Q带 $\lambda_{\text{max}}$ 在680 nm左右; 与相同中心金属无取代酞菁金属配合物(669~671 nm)比较, 标题配合物的Q带 $\lambda_{\text{max}}$ 都发生了不同程度的红移; 当取代基在 $\alpha$ 位时其种类对标题配合物Q带 $\lambda_{\text{max}}$ 的影响较在 $\beta$ 位时显著, 且相同取代基及中心金属的 $\alpha$ 位取代配合物的Q带 $\lambda_{\text{max}}$ 较 $\beta$ 位取代配合物的红移更为明显; 中心金属、溶剂对标题配合物的Q带 $\lambda_{\text{max}}$ 影响不明显。

**主题词** 氮杂芳氧基; 取代酞菁金属配合物; UV-Vis 吸收光谱

**中图分类号:** O611.4 O614.8 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-0593(2006)11-2050-03

## 引言

酞菁及其金属配合物在UV-Vis光谱中有2个属于配体内跃迁的特征吸收带Q带和B带, Q带是由酞菁 $\pi$ 电子的 $\alpha_{1u}(\pi) \rightarrow e_g(\pi^*)$ 跃迁形成的, B带是由 $\alpha_{2u}(\pi) \rightarrow e_g(\pi^*)$ 和 $b_{2u}(\pi) \rightarrow e_g(\pi^*)$ 跃迁形成的<sup>[1, 2]</sup>(见图1)。在酞菁金属配合物的实际应用中, 人们更关注的是其Q带, 如光动力治疗(简

称PDT)中, 理想光敏剂应在600~800 nm波长范围内有强吸收。酞菁金属配合物Q带 $\lambda_{\text{max}}$ 的位置与中心金属、周环取代基(种类、取代位置及数目)及分子间的聚集行为等因素密切相关, 为此, 本文测定了新合成的6个系列18种氮杂芳氧基取代酞菁金属配合物的UV-Vis吸收光谱, 探讨了中心金属、取代基种类及取代位置、溶剂对Q带 $\lambda_{\text{max}}$ 的影响。

## 1 实验部分

### 1.1 试剂与样品

N,N-二甲基甲酰胺(DMF)AR(中国医药集团上海化学试剂公司); 四氢呋喃(THF)AR(中国医药集团上海化学试剂公司); 三氯甲烷( $\text{CHCl}_3$ )AR(中国医药集团上海化学试剂公司); 二甲基亚砜(DMSO)AR(中国医药集团上海化学试剂公司); 四- $\alpha$ -(4-吡啶氧基)酞菁金属配合物(简称为 $\alpha$ -(PyO)<sub>4</sub>PcM, 其中 $M=\text{Ni}(\text{II})$ ,  $\text{Cu}(\text{II})$ ,  $\text{Zn}(\text{II})$ ); 四- $\beta$ -(4-吡啶氧基)酞菁金属配合物(简称为 $\beta$ -(PyO)<sub>4</sub>PcM, 其中 $M=\text{Ni}(\text{II})$ ,  $\text{Cu}(\text{II})$ ,  $\text{Zn}(\text{II})$ ); 四- $\alpha$ -(8-喹啉氧基)酞菁金属配合物(简称为 $\alpha$ -(QO)<sub>4</sub>PcM, 其中 $M=\text{Ni}(\text{II})$ ,  $\text{Cu}(\text{II})$ ,  $\text{Zn}(\text{II})$ ); 四- $\beta$ -(8-喹啉氧基)酞菁金属配合物(简称为 $\beta$ -(QO)<sub>4</sub>PcM, 其中 $M=\text{Ni}(\text{II})$ ,  $\text{Cu}(\text{II})$ ,  $\text{Zn}(\text{II})$ ); 四- $\alpha$ -(2-甲基-8-喹啉氧基)酞菁金属配合物(简称为 $\alpha$ -(MQO)<sub>4</sub>PcM, 其中 $M=\text{Ni}(\text{II})$ ,  $\text{Cu}(\text{II})$ ,  $\text{Zn}(\text{II})$ ); 四- $\beta$ -(2-甲基-8-喹啉氧基)酞菁金属配合物(简称为 $\beta$ -(MQO)<sub>4</sub>PcM, 其中 $M=\text{Ni}(\text{II})$ ,  $\text{Cu}(\text{II})$ ,  $\text{Zn}(\text{II})$ );

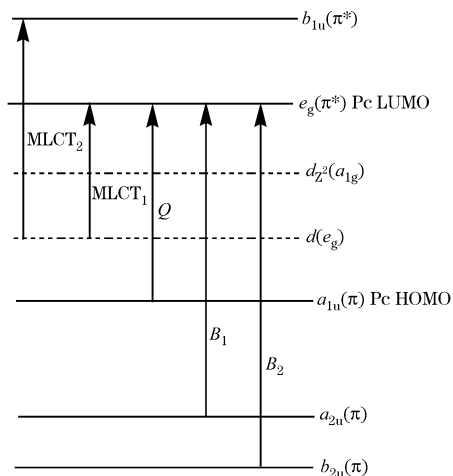


Fig. 1 Electronic energy levels and transitions in the metallophthalocyanines(MPc)

收稿日期: 2005-09-08, 修订日期: 2005-12-18

基金项目: 福建省自然科学基金(E0310013)和福建省科技厅国际合作项目(2003I018)资助

作者简介: 薛金萍, 女, 1966年生, 福州大学功能材料研究所副教授 \* 通讯联系人

(II), Cu(II), Zn(II))。以上取代酞菁金属配合物均为本课题组合成<sup>[3, 4]</sup>。

## 1.2 仪器与实验方法

Lambda-800 型 UV-Vis 光谱仪(美国 Perkin-Elmer 公司); 样品浓度为  $5 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ , 在 300~900 nm 范围内测定的。

## 2 结果与讨论

### 2.1 取代基的影响

表 1 给出了在 DMF 溶液中 18 种标题化合物及三种无取代酞菁金属配合物的 UV-Vis 吸收光谱中 Q 带  $\lambda_{\text{max}}$  (nm) 数据。分析表中数据可见: (1) 与相同中心金属无取代酞菁配合物(669~671 nm)比较, 四氮杂芳氧基取代酞菁金属配合物的 Q 带都发生了不同程度的红移。这主要是由于酞菁环上引入供电子基团—OAr 后, —OAr 中氧原子的非键  $n$  电子云几乎与大环轨道平行, 可与大环的  $\pi$  电子形成了更大的共轭体系, 降低了  $a_{1u}(\pi) - e_g(\pi^*)$  之间的能级差, 使最大吸收波长产生红移<sup>[5, 6]</sup>。(2) 在中心金属相同, 相同取代位置, 当取代基为(8-喹啉氧基)和(2-甲基-8-喹啉氧基)时, 其 Q 带最大吸收波长红移程度比(4-吡啶氧基)稍大, 这显然是由于取代基的供电子能力的差异, 引起酞菁金属配合物的大  $\pi$  共轭体系的差异<sup>[7]</sup>。(3) 当中心金属相同、取代基也相同时, 取代基的位置对 Q 带  $\lambda_{\text{max}}$  也存在一定的影响: i) 氮杂芳氧基  $\alpha$  位取代酞菁金属配合物比  $\beta$  位取代的红移更为明显, 这与其他  $\alpha$ ,  $\beta$  取代酞菁金属配合物的光谱变化是一致的。而且, 当取代基的共轭体系增大时, 这种差异会更为显著, 如  $\alpha$ -(PyO)<sub>4</sub>PcZn 比  $\beta$ -(PyO)<sub>4</sub>PcZn 红移 2 nm, 而  $\alpha$ -(QO)<sub>4</sub>PcZn 则比  $\beta$ -(QO)<sub>4</sub>PcZn 红移 14 nm。ii) 当取代基位于  $\beta$  位时, 取代基共轭体系的大小对 Q 带  $\lambda_{\text{max}}$  的影响似乎不明显, 如  $\beta$ -(PyO)<sub>4</sub>PcZn,  $\beta$ -(QO)<sub>4</sub>PcZn 和  $\beta$ -(MQO)<sub>4</sub>PcZn 的 Q 带  $\lambda_{\text{max}}$  分别为 680, 681, 681 nm, 而当取代基位于  $\alpha$  位时, 取代基共轭体系的大小对 Q 带  $\lambda_{\text{max}}$  的影响就比较显著, 如  $\alpha$ -(PyO)<sub>4</sub>PcZn,  $\alpha$ -(QO)<sub>4</sub>PcZn 和  $\alpha$ -(MQO)<sub>4</sub>PcZn 的 Q 带  $\lambda_{\text{max}}$  分别为 682, 695 和 695 nm。这是由于给电子基团的芳氧基在  $\alpha$  位置时, 可与酞菁环形成更富电子的大环共轭结构, 提高了 PcHOMO 能级, 从而降低了与 PcLUMO 间的能级差。而在  $\beta$  位芳氧基取代酞菁中, 这种共轭效应由于位置关系不明显。

### 2.2 中心金属的影响

对于金属酞菁配合物, 当酞菁配体和中心金属离子主要为静电作用(如碱金属)时, 金属离子对 Q 带的影响不大, 但当酞菁配体与中心金属主要为共价键合(如过渡金属)时, 中心金属对 Q 带的影响就较明显, 它引起 PcHOMO 能级的改变, 而对 PcLUMO 通常没有什么影响, 所以在相同溶剂中, 当取代基和取代位置均相同而中心金属分别为 Ni, Cu 和 Zn 时, 其配合物 Q 带  $\lambda_{\text{max}}$  值也不同, 而且变化总趋势是随其原子序数增加而增大, 即从 Ni→Zn, 配合物的 Q 带  $\lambda_{\text{max}}$  值逐渐红移(见图 2 和表 1)。其中, 中心金属为 Ni 的配合物因其  $d^8$  电子结构, 在酞菁为配体的平面四方型配位场中  $d_{z^2}(a_{1g})$  轨

道上电子已成对, 而  $d_{x^2-y^2}(b_{1g})$  轨道是空的, 相对于  $\text{Cu}^{2+}(d^9)$  和  $\text{Zn}^{2+}(d^{10})$  在较高能级的  $d_{x^2-y^2}(b_{1g})$  轨道上有 1~2 个电子比较要更稳定些(见图 3), 因此,  $\text{Ni}^{2+}$  与  $\text{Cu}^{2+}$  配合物 Q 带  $\lambda_{\text{max}}$  的差值要比  $\text{Cu}^{2+}$  与  $\text{Zn}^{2+}$  配合物 Q 带  $\lambda_{\text{max}}$  的差值一般略大些。同时, 应指出在酞菁配合物中由于还存在中心离子轨道上电子向配体轨道的跃迁(即 MLCT)和中心离子的  $d-d$  跃迁, 以及中心离子与酞菁环空穴的大小而引起的配位场构型的改变等情况, 也都影响配合物的 Q 带光谱, 因此相对于配体中取代基的影响而言, 中心离子的影响更为复杂些。

Table 1  $\lambda_{\text{max}}$  (nm) of Q band of metallophthalocyanine in DMF

M	Ni	Cu	Zn
PcM	671	669	669
$\alpha$ -(PyO) <sub>4</sub> PcM	689	693	682
$\beta$ -(PyO) <sub>4</sub> PcM	679	677	680
$\alpha$ -(QO) <sub>4</sub> PcM	691	694	695
$\beta$ -(QO) <sub>4</sub> PcM	672	680	681
$\alpha$ -(MQO) <sub>4</sub> PcM	691	695	695
$\beta$ -(MQO) <sub>4</sub> PcM	675	681	681

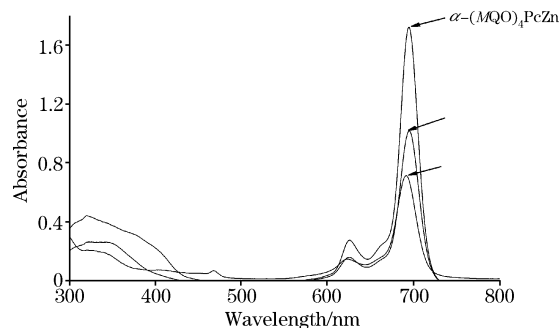


Fig. 2 UV-Vis spectras of three kinds  $\alpha$ -(MQO)<sub>4</sub>PcM (M=Ni, Cu, Zn) in DMF

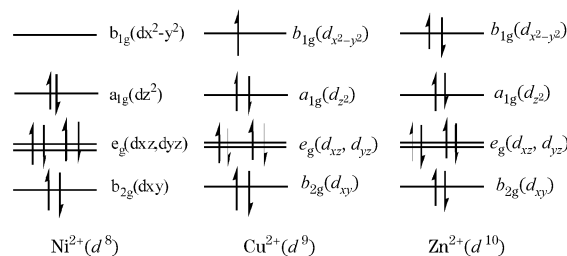


Fig. 3 Metal  $d$  orbitals in square field and their electronic distribution

### 2.3 溶剂的影响

表 2 给出 THF,  $\text{CH}_3\text{Cl}$ , DMF 和 DMSO 等不同溶剂中取代酞菁锌配合物的 Q 带  $\lambda_{\text{max}}$  数据。结果表明, 溶剂对上述酞菁金属配合物的 Q 带  $\lambda_{\text{max}}$  影响不大, 说明溶剂与这些配合物间主要是溶剂化作用, 而不是溶剂配位作用。而且, 不同溶剂对同一酞菁配合物的 UV/Vis 吸收光谱的影响差别也不

大。说明对于带有体积较大的周环取代基的酞菁金属配合物溶剂性质(如极性和亲水/亲脂性等)主要影响其溶解度和聚集状态,而对其 Q 带  $\lambda_{\max}$  值影响不大。

**Table 2**  $\lambda_{\max}$  (nm) of Q band of metallophthalocyanine in different solvents

Solvents(Dipole)	THF(1.69)	CH <sub>3</sub> Cl(1.90)	DMF(3.79)	DMSO(3.96)
$\alpha$ -(PyO) <sub>4</sub> PcZn	692	691	682	695
$\beta$ -(PyO) <sub>4</sub> PcZn	678	679	680	683
$\alpha$ -(QO) <sub>4</sub> PcZn	693	694	695	698
$\beta$ -(QO) <sub>4</sub> PcZn	678	678	681	684
$\alpha$ -(MQO) <sub>4</sub> PcZn	693	696	694	698
$\beta$ -(MQO) <sub>4</sub> PcZn	679	679	681	684

### 3 结 论

本文报道的 18 种氮杂芳氧基四取代酞菁金属配合物,其 Q 带  $\lambda_{\max}$  值均在 680 nm 左右,与无取代相应金属配合物相比均有不同程度的红移。当取代基位于  $\alpha$  位时配合物 Q 带  $\lambda_{\max}$  红移程度随取代基共轭体系的增大而显著增加,而取代基位于  $\beta$  时这种差别不大;同时,随中心金属 *d* 电子数的增加而增大;溶剂对其影响不大。其中,某些物种的光动力学活性正在研究中,有望开发成为新型 PDT 用光敏剂。

### 参 考 文 献

- [1] Lever A B P, Pickens S R, Minor P C, et al. J. Am. Chem. Soc., 1981, 103: 6800.
- [2] Danilo Dini, Michael Hanack. J. Porphyrins and Phthalocyanines, 2004, 8: 915.
- [3] XUE Jin-ping, HONG Hu-ming, CAI Sen-lin, et al(薛金萍, 洪湖铭, 蔡森林, 等). Chinese J. Inorg. Chem. (无机化学学报), 2005, 21(6): 810.
- [4] HONG Hu-ming, XUE Jin-ping, SUN Gang-chun, et al(洪湖铭, 薛金萍, 孙纲春, 等). J. of Fuzhou University • Natural Science Edition (福州大学学报 • 自然科学版), 2005, 33(3): 382.
- [5] HUANG Jin-ling, PENG Yi-ru, CHEN Nai-sheng(黄金陵, 彭亦如, 陈耐生). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2001, 21(1): 1.
- [6] HUANG Jian-dong, LIU Er-sheng, YANG Su-ling, et al(黄剑东, 刘尔生, 杨素苓, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2000, 20(1): 95.
- [7] SHEN Shu-yin, LIU Kai, DING Xi-ming, et al(沈淑引, 刘 恺, 丁西明, 等). Applied Chemistry(应用化学), 1997, 14(5): 43.

## Study on UV-Vis Absorption Spectra of Tetra-Azo-Aromaticoxy Substituted Metallophthalocyanines

XUE Jin-ping, HONG Hu-ming, YE Ting-xiu, FAN Chang-an, SUN Gang-chun, CHEN Nai-sheng\*, HUANG Jin-ling  
Institute of Functional Materials, College of Chemistry and Chemical Engineering, Fuzhou University, Fuzhou 350002, China

**Abstract** UV-Vis absorption spectras of six series (18 kinds) of tetra- azo-aromaticoxy substituted metallophthalocyanines ( $R_4$ PcM,  $R=4$ -pyridyloxy, 8-quinolinoxy, 2-methyl-8-quinolinoxy; substitution position:  $\alpha$  position and  $\beta$  position;  $M=Ni(II)$ ,  $Cu(II)$ ,  $Zn(II)$ ) were measured. The effects of central mentals, the kinds and the positions of substitution groups, and solvents on the metallophthalocyanines'  $\lambda_{\max}$  in Q-band were discussed. Experimental data show: The  $\lambda_{\max}$  in Q-band of title complexes is about 680 nm. In contrast with substitution-free metallophthalocyanines(669-671 nm), the  $\lambda_{\max}$  in Q-band of the title complexes with the same central metal exhibits a different red-shift. The effect of substitution group's kinds on  $\lambda_{\max}$  in Q-band of the title complexes is more obvious in  $\alpha$  position than in  $\beta$  position, and with the same substitution group and central metal,  $\lambda_{\max}$  in Q-band of  $\alpha$  position substituted complexes exhibits more obvious red-shift than  $\beta$  position substituted complexes. The effects of central metal and solvent on  $\lambda_{\max}$  in Q-band of the title complexes aren't obvious.

**Keywords** Azo-aromaticoxy; Substituted metallophthalocyanine; UV-Vis absorption spectra

(Received Sep. 8, 2005; accepted Dec. 18, 2005)

\* Corresponding author