

四取代酞菁金属配合物的紫外-可见吸收光谱和荧光发射光谱研究

黄紫洋^{1,2}, 黄剑东¹, 陈耐生¹, 黄金陵^{1*}

1. 福州大学功能材料研究所, 福建 福州 350002

2. 福建师范大学化学与材料学院, 福建 福州 350007

摘要 报道了16种含哌嗪或含哌啶四取代酞菁金属配合物(R₄PcM, R=2-[4-(2-磺基乙基)哌嗪-1-基]乙氧基(SPEO—)、2-(哌啶-1-基)乙氧基(PEO—); 取代位置分别在 α 位和 β 位; M=Zn(II), Ni(II), Co(II), Cu(II))的UV-Vis吸收光谱和荧光发射光谱的测定, 探讨了中心金属离子、取代基种类及其取代位置、溶剂等因素对酞菁金属配合物UV-Vis吸收光谱和荧光发射光谱性质的影响。结果表明: R₄PcM的Q带 λ_{\max} 落在681~718 nm范围内, 与相同中心金属离子的无取代酞菁金属配合物(669~671 nm)比较都发生了不同程度的红移, 荧光发射光谱与UV-Vis吸收光谱呈镜像关系, 特别的是两种 β 位取代中心金属离子为Zn(II)的酞菁金属配合物[β -(SPEO)₄PcZn, β -(PEO)₄PcZn]具有极高的摩尔消光系数、较大的荧光量子产率和较长的荧光寿命, 有望开发成新型的光动力诊疗用光敏剂。

关键词 酞菁金属配合物; 紫外-可见吸收光谱; 荧光发射光谱

中图分类号: O657.3 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3964/j.issn.1000-0593(2009)05-1354-04

引言

光动力治疗(photodynamic therapy, PDT)是利用肿瘤组织特异性摄入化学物质或对化学物质的选择性滞留, 以及这些物质在一定波长光作用下产生光动力效应, 达到对肿瘤组织的光灭活的效果^[1]。这类化学物质称为光敏剂(Photosensitizer)^[2], 酞菁金属配合物(MPc)是光敏剂中最典型的一种。在PDT中, 酞菁分子吸收600~800 nm的红光, 诱发消耗氧分子光敏化产生具有生物学效应的单线态氧(¹O₂)、过氧化氢(H₂O₂)或超氧阴离子自由基(\cdot O₂⁻)等活性氧物质(ROS), 损伤肿瘤细胞从而显示其治疗的作用。另外, 利用酞菁分子可被肿瘤组织选择性摄取并在一定波长光作用下可产生特征荧光发射光谱的特性, 可以诊断肿瘤组织的存在和位置, 这个过程称为光动力诊断(photodynamic diagnose, PDD)^[3]。由此可见, MPc既可作为肿瘤治疗用的光敏剂, 这取决于它对红光的吸收所产生的光敏化作用, 同样也可作为肿瘤的诊断剂, 这取决于其荧光发射光谱的特性^[4]。因此, 开展酞菁金属配合物的UV-Vis吸收光谱性质和荧光发射光谱性质的研究具有重要的意义。

1 实验部分

1.1 试剂

所用溶剂购自中国医药集团上海化学试剂公司, 均为市售分析纯(AR)。水溶液全部采用去离子水配制。16种含哌嗪或含哌啶四取代酞菁金属配合物(R₄PcM)均由本课题组合成, 相应的分子组成如表1。

1.2 仪器与实验方法

采用Lambda-800 UV/Vis Spectrometer (Perkin-Elmer Instruments)测定, 样品初始浓度为 $25 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 溶液采用逐步稀释法配制, 记录波长范围300~800 nm, 纯溶剂的吸收光谱作为基线, 记录速率 $750 \text{ nm} \cdot \text{min}^{-1}$, 扫描波长间隔为0.02 nm。

荧光发射光谱用FL/FS920 PCSPC Steady and Lifetime Spectrometer and Spectro-fluorimeter (Edinburgh Instruments Ltd.)测定, 自动拟合获得荧光寿命(τ), 采用640 nm作为四种 α -SPEO₄PcM的荧光发射光谱的激发波长, 其余12种酞菁金属配合物采用610 nm作为激发波长^[5]。受试样品初始浓度为 $5 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 测定前通高纯氮除氧20 min, 实验在(15~30 °C)下进行。荧光量子产率以无取代酞

收稿日期: 2007-06-06, 修订日期: 2007-09-08

基金项目: 国家自然科学基金项目(20201005)和福建省自然科学基金项目(E0513011)资助

作者简介: 黄紫洋, 1970年生, 福建师范大学化学与材料学院副教授 e-mail: zyhuang@finu.edu.cn

* 通讯联系人 e-mail: hjl@fzu.edu.cn

菁锌(ZnPc)为基准($\Phi_F=0.32$)^[6], 激发波长处样品的吸光度用 Lambda 800 UV/Vis Spectrometer 测定, R_1 PcM 的荧光量子产率(Φ_F)计算如式(1)。

$$\Phi_F = 0.32 \cdot \frac{A_{ZnPc}}{S_{ZnPc}} \cdot \frac{S}{A} \quad (1)$$

式中: A_{ZnPc} 为 ZnPc 激发波长处的吸光度; S_{ZnPc} 为 ZnPc 的荧光光谱的积分面积; A 为 R_1 PcM 在激发波长处的吸光度; S 为 R_1 PcM 的荧光光谱的积分面积。

2 结果与讨论

2.1 UV-Vis 吸收光谱的性质

表 2 和表 3 给出两系列 16 种酞菁金属配合物在 DMF 溶液中的 UV-Vis 吸收光谱的 Q 带 λ_{\max} 及其摩尔消光系数(ϵ)的测定结果。

2.1.1 取代基的影响

从表 2 和表 3 中数据可见: (1)与相同中心金属离子的 MPc 的 Q 带最大吸收峰(669~671 nm)^[1]相比, 两系列取代酞菁金属配合物的 Q 带都发生了不同程度的红移。这是由于酞菁周环引入供电子基团—OR 后, —OR 中氧原子的 p 电子云与酞菁大环轨道平行, 从而与大环的 π 电子形成更大的共轭体系, 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^[7]。(2)当中心金属离子相同、取代位置相同时, (SPEO)₄PcM 的红移程度远远大于 (PEO)₄PcM, 其原因可能与 (SPEO)₄PcM 的周环取代基上带有磺酸基有关, 磺酸基上的氢原子可能与酞菁桥连的氮原子形成分子内氢键, 其机理类似于 α -(NH₂)₄PcCu 的红移结果^[8]。(3)当中心金属离子相同、取代基相同时, 取代基的位置对 Q 带 λ_{\max} 也存在一定的影响。两系列的 α 位取代比 β 位取代的红移更为明显, 这与所有 α 和 β 位取代酞菁金属配合物的 UV-Vis 光谱性质一致^[7]。其原因是由于给电子基团的烷氧基在 α 位时, 共轭效应远大于 β 位, 从而降低了与 LUMO 间的能级差^[9]。

Table 1 Central ion, substituent and its substituted position of R_1 PcM

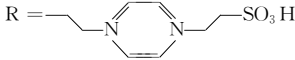
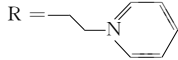
| Central ion | R =  | | R =  | |
|------------------|---|--|---|--|
| | Tetra-substituted in α -position | Tetra-substituted in β -position | Tetra-substituted in α -position | Tetra-substituted in β -position |
| Zn ²⁺ | 3a: α -(SPEO) ₄ PcZn | 4a: β -(SPEO) ₄ PcZn | 3w: α -(PEO) ₄ PcZn | 4w: β -(PEO) ₄ PcZn |
| Ni ²⁺ | 3b: α -(SPEO) ₄ PcNi | 4b: β -(SPEO) ₄ PcNi | 3x: α -(PEO) ₄ PcNi | 4x: β -(PEO) ₄ PcNi |
| Co ²⁺ | 3c: α -(SPEO) ₄ PcCo | 4c: β -(SPEO) ₄ PcCo | 3y: α -(PEO) ₄ PcCo | 4y: β -(PEO) ₄ PcCo |
| Cu ²⁺ | 3d: α -(SPEO) ₄ PcCu | 4d: β -(SPEO) ₄ PcCu | 3z: α -(PEO) ₄ PcCu | 4z: β -(PEO) ₄ PcCu |

Table 2 UV-Vis absorption spectra data of (SPEO)₄PcM

| Complexes | 3a | 3b | 3c | 3d | 4a | 4b | 4c | 4d |
|--|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|
| Central ion | Zn ²⁺ | Ni ²⁺ | Co ²⁺ | Cu ²⁺ | Zn ²⁺ | Ni ²⁺ | Co ²⁺ | Cu ²⁺ |
| Q-band absorption/nm | 718 | 716 | 714 | 715 | 687 | 683 | 681 | 685 |
| $\epsilon(\times 10^5 \text{ L} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1})$ | 1.46 | 1.32 | 1.59 | 1.57 | 0.80 | 1.12 | 0.93 | 1.23 |

Table 3 UV-Vis absorption spectra data of (PEO)₄PcM

| Complexes | 3w | 3x | 3y | 3z | 4w | 4x | 4y | 4z |
|--|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|
| Central ion | Zn ²⁺ | Ni ²⁺ | Co ²⁺ | Cu ²⁺ | Zn ²⁺ | Ni ²⁺ | Co ²⁺ | Cu ²⁺ |
| Q-band absorption/nm | 694 | 691 | 687 | 693 | 680 | 680 | 677 | 679 |
| $\epsilon(\times 10^5 \text{ L} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1})$ | 0.81 | 0.72 | 0.92 | 0.80 | 0.87 | 1.04 | 0.96 | 1.28 |

2.1.2 中心金属离子的影响

在相同溶剂中, 当取代基及其取代位置均相同时, 中心金属分别为 Co, Ni, Cu 和 Zn 的 MPc 的 Q 带 λ_{\max} 有所不同, 总体变化趋势是随中心金属原子序数增加而增大, 即从 Co \rightarrow Zn, 配合物的 Q 带 λ_{\max} 逐渐红移^[1]。此外, R_1 PcM 还存在中心金属离子轨道上电子向配体轨道的跃迁(即 MLCT)和中心金属离子的 $d-d$ 跃迁, 以及中心金属离子与酞菁环空穴络合时引起的配位场构型的微扰等, 这些因素或多或少都影响到配合物的 Q 带性质。因此相对于配体中取代基的影响而言, 中心金属离子的影响更为复杂。

2.1.3 溶剂的影响

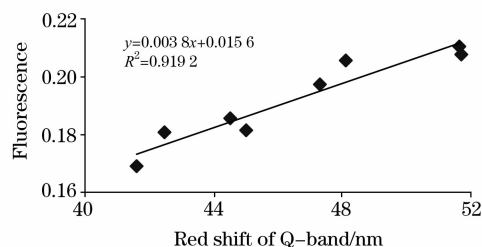
表 4 列出了 α -(SPEO)₄PcZn 在不同溶剂中的最大吸收波长及溶剂的折射率及偶极矩数据。一般情况下, 溶剂的配位能力可用其偶极矩(μ)大小来表示^[10], 但随 $\Delta\lambda$ 的增大, μ 值的变化没有出现任何规律性。进一步采用 Bayliss^[11]对溶剂极化作用处理方法, 计算得到的因子 F 的值列于表 4 中。 α -(SPEO)₄PcZn 的红移值($\Delta\lambda$)对因子 F 作图得图 1, 各数据点按线性关系处理得到线性关系式(2)。

$$\Delta\lambda = 0.0038F + 0.0156 \quad (2)$$

其中 $R^2=0.9192$ 。

Table 4 $\Delta\lambda$ of α -(SPEO)₄PcZn in different solvents

| Solvent | Dipole moment μ | Refractive index n_D | F | Q-band λ_{\max}/nm | Red shift $\Delta\lambda/\text{nm}$ |
|--|---------------------|------------------------|-------|-----------------------------------|-------------------------------------|
| Acetone | 2.88 | 1.359 | 0.169 | 712.5 | 42.5 |
| Methanol | 1.71 | 1.329 | 0.180 | 713.6 | 43.6 |
| CH ₃ COOC ₂ H ₅ | 1.78 | 1.372 | 0.185 | 714.5 | 44.5 |
| Ethanol | 1.69 | 1.361 | 0.181 | 715.0 | 45.0 |
| THF | 1.75 | 1.406 | 0.197 | 717.3 | 47.3 |
| DMF | 3.82 | 1.430 | 0.205 | 718.1 | 48.1 |
| CH ₂ Cl ₂ | 1.36 | 1.445 | 0.210 | 721.6 | 51.6 |
| Chloroform | 1.90 | 1.438 | 0.208 | 721.7 | 51.7 |

Fig. 1 Plot of red shift ($\Delta\lambda$) of Q-band vs. factor F

从上述数据分析可知, α -(SPEO)₄PcZn 在不同溶剂中产生的 Q 带 λ_{\max} 红移, 主要影响因素是溶剂极化作用而非溶剂的配位能力。

2.2 荧光发射光谱的性质

R₁PcM 在 DMF 溶剂中的荧光发射光谱数据如表 5,

Table 5 Fluorescence properties of R₁PcM

| Complexes | 3a | 4a | 4b | 4c | 4d | 3w | 4w |
|--|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| $\lambda_{\text{ex}}/\text{nm}$ | 640 | 610 | 610 | 610 | 610 | 610 | 610 |
| Maximum $\lambda_{\text{abs}}/\text{nm}$ | 718 | 687 | 683 | 681 | 685 | 694 | 680 |
| Maximum $\lambda_{\text{flu}}/\text{nm}$ | 725 | 692 | 694 | 690 | 688 | 705 | 688 |
| Stokes' shift/nm | 9 | 5 | 11 | 9 | 3 | 11 | 8 |
| $E_s/(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$ | 166.0 | 173.8 | 174.0 | 174.8 | 174.5 | 171.3 | 175.2 |
| τ/ns | 2.8 | 3.1 | 3.8 | 2.8 | 3.2 | 2.9 | 3.0 |
| Φ_F | 0.08 | 0.18 | 0.04 | 0.01 | 0.01 | 0.07 | 0.11 |

2.2.2 取代基的影响

给电子取代基(SPEO—, PEO—)的存在, 使得酞菁锌配合物的荧光最大发射波长 λ_{flu} 与 UV-Vis 吸收光谱 λ_{abs} 相比都出现一定的红移, 其原因在于激发单线态发射荧光回到基态的同时还会有其它衰减方式存在。含哌嗪取代酞菁锌较含哌啶取代酞菁锌具有更高的荧光量子产率, 这可能与(PEO)₄PcM 表现为较大的聚集行为有关。当引入磺酸基后, α 位取代和 β 位取代酞菁锌配合物的 Φ_F 较 ZnPc(0.32) 降低近 2.5 和 4.5 倍, 表明磺酸基在分子中的旋轨偶合作用更强, 更有利于激发态分子采取无辐射跃迁的方式回到基态, 因而其 Φ_F 较低。

2.2.3 取代位置的影响

根据分子轨道理论计算结果^[10], α 位取代的 HOMO (A_{1u}) 轨道的 LCAO 系数比 β 位的 LCAO 系数大, 因此供电子的烷氧基在 α 位取代比 β 位取代时 HOMO 贡献更大, 进

R₁PcM 的荧光光谱具有相似的形状, 且与相应的紫外-可见吸收光谱呈镜像关系, 并出现 Stokes 位移。

2.2.1 中心金属离子的影响

中心金属离子对 R₁PcM 的荧光发射光谱的 λ_{flu} 的影响与其对 UV-Vis 吸收光谱 λ_{abs} 的影响规律基本一致。比较它们的 UV-Vis 吸收光谱与荧光发射光谱的镜像关系, 根据 Levschin 规则说明激发态的分子构型与基态分子基本相同, 同时没有明显的溶剂重组现象^[5]。除中心金属离子为 Zn 的酞菁配合物外, 其余三种中心金属离子的酞菁配合物荧光量子产率 Φ_F 均很小。可能的原因是当中心金属离子具有闭壳层电子结构时, 由于没有单电子故大大降低了旋轨偶合作用, 从而降低了发生系间窜跃的几率, 使荧光发射的概率得到提高。而当中心金属离子具有开壳层电子结构时, 由于具有单电子或受激发后产生单电子使得旋轨偶合作用加强, 促使发生系间窜跃以致降低荧光量子产率。

而降低了激发单线态的能级, 使得其荧光发射光谱的最大发射波长红移, 因此出现 α 位取代较相应的 β 位取代的 Stokes 位移大。这种效应同时也反映在 UV-Vis 吸收光谱中。

3 结 论

通过对 16 种含哌嗪或含哌啶取代酞菁金属配合物的 UV-Vis 吸收光谱和荧光发射光谱的测定, 分别探讨了中心金属离子、取代基种类及取代位置、溶剂等因素对 Q 带 λ_{\max} 的影响以及中心金属、取代基种类及取代位置对荧光发射光谱性质的影响。结果表明, R₁PcM 都具有极高的摩尔消光系数(达 $10^5 \text{ L} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$), 特别是 β -(SPEO)₄PcZn 和 β -(PEO)₄PcZn 分别具有 3.1 和 3.0 ns 的荧光寿命及 0.18 和 0.11 的荧光量子产率, 有望开发成新型的 PDT 和 PDD 用光敏剂。

参 考 文 献

- [1] McKeown N B. Phthalocyanine Materials Synthesis, Structure and Function. London: Cambridge University Press, 1998. 1.
- [2] Lever A B P, Pickens S R, Minor P C, et al. Journal of American Chemical Society, 1981, 103: 6800.
- [3] HUANG Jin-ling, CHEN Nai-sheng, HUANG Jian-dong, et al(黄金陵, 陈耐生, 黄剑东, 等). Science in China(Series B), 2001, 44(2): 113.
- [4] Dirk D V, Huwyler J, Eberle A, et al. Canada Int. J. Cancer, 2002, 101: 78.
- [5] Abimbola O, David M, Tebello N. J. Molecular Structure, 2003, 650: 131.
- [6] Zhang X F, Xu H J. Journal of Chemical Society, Faraday Transition I, 1993, 89(18): 3347.
- [7] XUE Jin-ping, HONG Hu-ming, YE Ting-xiu, et al(薛金萍, 洪湖铭, 叶廷秀, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2006, 26(11): 2050.
- [8] CONG Fang-di, DU Xi-guang, ZHAO Bao-zhong, et al(丛方地, 杜锡光, 赵宝中, 等). Journal of Molecular Science(分子科学学报), 2003, 19(1): 26.
- [9] ZHU Xiao-li, XU Xiu-zhi, YANG Liang, et al(朱晓利, 许秀枝, 杨亮, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2007, 27(5): 953.
- [10] Hiromi S, Olga T, Gunter S, et al. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 2006, 184: 50.
- [11] Bayliss N S. Journal of Chemical Physics, 1950, 18(3): 292.

Study on UV-Vis Absorption Spectra and Fluorescence Emission Spectra of Sixteen Tetra-Substituted Metallophthalocyanine Complexes

HUANG Zi-yang^{1, 2}, HUANG Jian-dong¹, CHEN Nai-sheng¹, HUANG Jin-ling^{1*}

1. Institute of Research on Functional Materials, Fuzhou University, Fuzhou 350002, China

2. College of Chemistry and Materials Science, Fujian Normal University, Fuzhou 350007, China

Abstract The UV-Visible absorption spectra and the fluorescence emission spectra of sixteen tetra-substituted metallo-phthalocyanine complexes {R₄PcM, where R = 2-[4-(2-sulfonic ethyl) piperazin-1-] ethoxyl (SPEO—), 2-(piperidin-1-yl) ethoxyl (PEO—); substitution position at α -position and β -position of phthalocyanine ring; M = Zn(II), Ni(II), Co(II) and Cu(II)} were measured. The influence of different central ion, substituted group and its position, as well as different solvent on the Q-band of phthalocyanine complex in its UV-Vis absorption spectra was investigated. The influence of different central ion, substituted group and its position on the fluorescence emission spectra was discussed. Some properties of the UV-Vis absorption spectra such as the maximum absorption wavelength (λ_{\max}) of Q-band and its molar extinction coefficient (ϵ), and those of the fluorescence emission spectra such as fluorescence quantum yield (Φ_F), fluorescence lifetime (τ) and excited state energy (E_s) were studied. The results showed that the λ_{\max} of Q-band of all complexes were located at 681-718 nm, which had a distinct red shift in contrast with unsubstituted metallophthalocyanines (669-671 nm). All complexes of R₄PcM possessed a very high molar extinction coefficient up to 10⁵ L · mol⁻¹ · cm⁻¹. And the UV-Vis absorption spectra and the fluorescence emission spectra of all complexes exhibited mirror shape concurrently. Two β -substituted zinc phthalocyanine complexes with formula β -(SPEO)₄PcZn and β -(PEO)₄PcZn possessed very high molar extinction coefficient, fluorescence quantum yield and fluorescence lifetime specially. Therefore, it is hoped that these two would be developing to be new photosensitizers for photodynamic therapy (PDT) and photodynamic diagnosis (PDD).

Keywords Metallophthalocyanine complex; UV-Vis absorption spectra; Fluorescence emission spectra

(Received Jun. 6, 2007; accepted Sep. 8, 2007)

* Corresponding author