

钯酞菁配合物的荧光光谱与单线态氧的生成速率

许秀枝, 王俊东, 方昕, 陈耐生*, 黄金陵

福州大学化学化工学院功能材料研究所, 结构化学国家重点实验室, 福建 福州 350002

摘要 分别测定了四- α -(2,2,4-三甲基-3-戊氧基)酞菁钯(钡)和四- α -(2,4-二叔丁基苯氧基)酞菁钯(钡)配合物的紫外-可见电子吸收光谱, 荧光发射光谱和单线态氧生成速率, 结果表明虽然酞菁钯的中心金属离子为开壳层电子结构, 但其生成单线态氧(1O_2)的能力与中心金属为闭壳层结构的相应取代酞菁钡相近, 这可能是与其荧光发射很弱, 系间串跃很强相关。

关键词 酞菁钯; 荧光; 单线态氧

中图分类号: O657.3 **文献标识码**: A **文章编号**: 1000-0593(2006)12-2280-03

引言

在光动力疗法(photodynamic therapy, PDT)治疗癌症中, 目前已经应用的光敏剂有卟啉类化合物, 但由于它的最大吸收波长不在红光区, 限制了它的更广泛应用^[1]。而金属酞菁配合物(MPc)由于其Q带最大吸收波长位于红光区, 穿透组织深度和皮肤光毒性都优于前者, 而且其摩尔吸光系数也较前者大一个数量级, 可以减少药剂量, 成为目前研究开发的主要物种之一^[1, 2]。

光敏剂的光动力活性通常是通过它在光激发下产生单线态氧(1O_2)的能力来评价。对于酞菁类光敏剂, 中心金属对产生 1O_2 的能力有决定性的影响。许多研究表明, 闭壳层电子结构的中心金属离子通常比未充满的开壳层电子结构产生 1O_2 的能力高得多^[3]。

Freyer等^[4]曾报道八苯基四萘紫紫菜啉钡配合物在分子氧存在下通过光照产生包括 1O_2 的光氧化, 生成了包含4个端基过氧化物桥连的加合物。本文测定了2种钯酞菁配合物的荧光光谱和 1O_2 生成速率, 结果表明虽然中心金属属开壳层电子结构, 但由于其荧光发射很弱, 系间串跃可能很强, 因此其生成 1O_2 的能力与中心金属为闭壳层结构的钡酞菁相近。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

紫外-可见电子吸收光谱在 Lambda-800 型 UV-Vis 光谱

仪上测定, 荧光光谱在 FL900/FS920 型稳态和瞬态荧光光谱仪上测定, 1O_2 通过 GC-14C 气相色谱仪测定。3-硝基邻苯二甲腈、3-(2',2',4'-三甲基-3'-戊氧基)邻苯二甲腈为本实验室自制, 二甲基咪唑(DMFU)为美国 Aldrich 公司产品, 所用试剂均为市售分析纯。

1.2 合成

3-(2,4-二叔丁基苯氧基)邻苯二甲腈的合成^[5]: 3-硝基邻苯二甲腈与2,4-二叔丁基苯酚(摩尔比1:1)以DMF为溶剂, K_2CO_3 为催化剂, 在 N_2 保护下80℃反应2h, 粗产物经甲醇重结晶得到白色纯品。

四- α -(2,4-二叔丁基苯氧基)酞菁钯(钡)配合物的合成^[5]: 上述制备得到的前驱体与金属盐($PdCl_2$, $ZnCl_2$), DBU(1,8-diazabicyclo[5,4,0] under-7-ene; 1,8-二氮杂环[5,4,0]十一烯-7)的摩尔比为2.5:1:5, 在正戊醇溶剂中150℃回流10h, 冷却后加入甲醇析出, 粗产物经过离心、甲醇洗涤多次得到产品, 记为PcPd(Zn)(1)。

四- α -(2,2,4-三甲基-3-戊氧基)酞菁钯(钡)配合物的合成^[6]: 将一定比例的3-(2',2',4'-三甲基-3'-戊氧基)邻苯二甲腈、尿素、 NH_4Cl 、钼酸铵及 $PdCl_2$ (或 $ZnCl_2$)混合均匀后, 在180℃下加热0.5h熔融, 升温至200℃保温5h, 冷却至室温, 先后用NaCl饱和的3% HCl溶液和 $0.1 mol \cdot L^{-1}$ KOH溶液煮沸, 过滤, 再用热水、甲醇洗涤, 干燥得粗产物。粗产物在硅胶柱上用 $CHCl_3$ 洗脱纯化, 最后得到亮绿色固体产物, 记为PcPd(Zn)(2)。

1.3 光谱测定条件

采用稀释法配制酞菁配合物的DMF溶液($1 \times 10^{-5} mol \cdot L^{-1}$), 进行紫外-可见电子吸收光谱和荧光光谱的测试。

收稿日期: 2005-10-08, 修订日期: 2006-01-18

基金项目: 福建省科技厅重大项目(2002H006), 福建省自然科学基金项目(E0310007)和福州大学科技发展基金项目(2004-XQ-10)资助

作者简介: 许秀枝, 女, 1979年生, 福州大学化学化工学院博士研究生 * 通讯联系人

稳态荧光在 633 nm 激发, 瞬态荧光在 320 nm 激发。以 ZnPc 为标准物 ($\Phi_F=0.18$)^[7], 用相对法测定荧光量子产率。

1.4 单线态氧测定条件

根据文献[3], 酞菁配合物在光照下产生的¹O₂ 可以为 DMFU 捕获, 通过测定不同时间消耗 DMFU 的量, 拟合直线计算¹O₂ 生成的速率。

配制甲醇溶液: MPcs ($5.0 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$), DMFU ($1.50 \times 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$), Py ($1.00 \times 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$)。

光源: PDT-670 激光器 (半导体激光器, 输出的激光波长为 670 nm, 最大输出功率为 2 W) 连续照射, 使用功率 $0.15 \text{ W} \cdot \text{cm}^{-2}$ 。

气相色谱检测条件: 以 N₂ 为载气, 毛细管柱 CBP1-M25-025 (硅胶非极性键合相, 0.25 mm × 25 m), FID 检测, 柱温 80 °C, 汽化温度 150 °C, 采用保留时间定性, 内标法定量 (内标物为吡啶) 测定。

2 结果与讨论

2.1 电子吸收光谱与荧光光谱

图 1 和图 2 分别是酞菁钡 (锌) 配合物电子吸收光谱图和其相应的荧光发射光谱图, 表 1 列出了具体的数据。从中可以看出, 在相同浓度下, 4 种酞菁配合物的 Q 带最大吸收波长处的强度相近, 但荧光强度差别较大, 中心金属为闭壳层的钡酞菁具有较强的荧光, 而开壳层的钡酞菁荧光很弱, 荧光量子产率 Zn ≫ Pd, 说明钡酞菁第一激发单线态的荧光辐射跃迁概率相对钡酞菁要小得多。

2.2 单线态氧

表 2 给出酞菁钡 (锌) 配合物单线态氧的生成速率及相应的线性拟合偏差因子 (r^2), 可以看出, 同样为开壳层电子结构的钡酞菁配合物, 生成单线态氧的能力与中心金属为闭壳

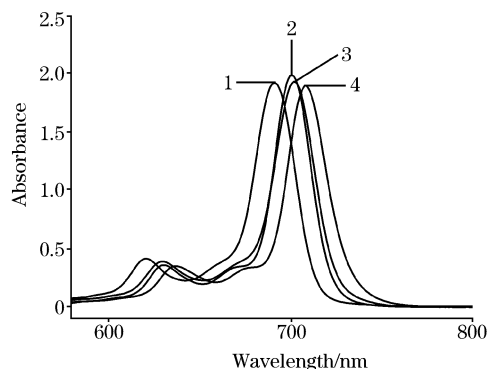


Fig. 1 Absorption spectra of PcPd(Zn)

1: PcPd(1); 2: PcZn(1); 3: PcPd(2); 4: PcZn(2)

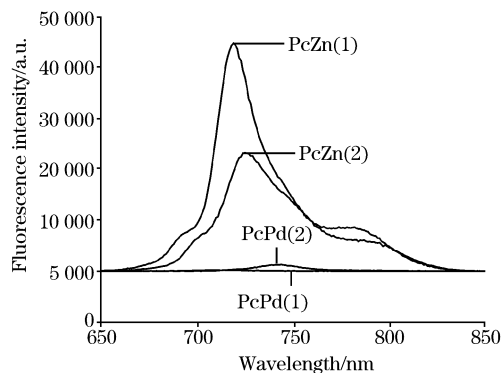


Fig. 2 Fluorescence emission spectra of PcPd(Zn)

Table 1 Absorption and fluorescence emission spectra data of PcPd(Zn)

MPcs	λ_{\max}/nm	$\lambda_{\text{em}}/\text{nm}$	Stokes shift/nm	t/ns	Φ_F
PcZn(1)	701	721	20	3.03	0.086 0
PcPd(1)	691	708	17	—	0.000 6
PcZn(2)	709	726	17	2.92	0.039 3
PcPd(2)	702	744	40	3.52	0.002 6

Table 2 Photo-generating rate of singlet oxygen of PcPd(Zn)

MPcsr	$r \times 10^5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$	r^2
PcZn(1)	6.00	0.989
PcPd(1)	6.13	0.993
PcZn(2)	5.50	0.964
PcPd(2)	7.85	0.993

层结构的钡酞菁相近。说明了开壳层电子结构的一些中心金属, 如钡的配合物也具有较强产生单线态氧的能力。这可能是由于荧光辐射过程与系间串跃形成激发三线态过程之间存在竞争, 即对于钡酞菁, 它可以由激发单线态 S_1 经系间串跃到激发三线态 T_1 , T_1 与基态氧 ($^3\text{O}_2$) 作用生成¹O₂, 也可以从 S_1 通过荧光辐射回到基态 S_0 。在这个竞争中, 钡酞菁受激后其系间串跃为主要过程 (其荧光辐射很弱就是一个佐证), 因而有利于产生单线态氧。

3 结论

取代酞菁钡的中心金属离子为开壳层电子结构, 但其生成¹O₂ 的能力与中心金属为闭壳层结构的相应取代酞菁钡相近, 这可从它的荧光发射弱、相对系间串跃可能很强得到说明。

参 考 文 献

- [1] Ochsner M. J. Photochem. Photobiol. B; Boi. , 1997, 39: 1.
- [2] 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.
- [3] WU Yi-qun, ZUO Xia, OUYANG Rui-zhen, et al(吴宜群, 左霞, 欧阳瑞珍, 等). Chinese J. Chem. Phys. (化学物理学报), 1999, 12(1): 93.
- [4] Freyer W, Leupold D. J. Photochem. Photobiol. A; Chem. , 1997, 105: 153.
- [5] LI Bang-yu, WANG Jun-dong, YANG Su-ling, et al(李邦玉, 王俊东, 杨素苓, 等). Chinese J. Syn. Chem. (合成化学), 2003, 11(2): 138.
- [6] XU Xiu-zhi, WANG Jun-dong, LIN Mei-jin, et al(许秀枝, 王俊东, 林梅金, 等). Chinese J. Inorg. Chem. (无机化学学报), 2005, 21(7): 1009.
- [7] Ogunsipe A, Nyokong T. J. Mol. Stru. , 2004, 689: 89.

Fluorescence Spectra and Photo-Generating Rate of Singlet Oxygen of Phthalocyaninatopalladium

XU Xiu-zhi, WANG Jun-dong, FANG Xin, CHEN Nai-sheng*, HUANG Jin-ling

Institute of Research on Functional Materials, College of Chemistry and Chemical Engineering, Fuzhou University, State Key Laboratory of Structural Chemistry, Fuzhou 350002, China

Abstract The absorption spectral properties, fluorescence spectral properties and the abilities of photo-generating singlet oxygen of four phthalocyanines, namely tetra- α -(2,2,4-trimethyl-3-pentoxy) phthalocyaninatopalladium (zinc) and tetra- α -(2,4-diterbutylphenoxy) phthalocyaninatopalladium (zinc), were determined. Experimental results show that the ability of photo-generating singlet oxygen of phthalocyaninatopalladium is similar to that of phthalocyaninatozinc, though palladium(II) is an open shell electron structure and zinc(II) is a closed shell structure. This may be concerned with a weak fluorescence intensity and a strong inter-crossing transition of phthalocyaninatopalladium.

Keywords Phthalocyaninatopalladium; Fluorescence spectra; Singlet oxygen

(Received Oct. 8, 2005; accepted Jan. 18, 2006)

* Corresponding author