

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 = 22[42(22-磺基乙基)哌嗪-21-基]乙氧基 (SPEO)、22(哌啶-21-基)乙氧基 (PEO)}; 取代位置分别在 A 位和 B 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 K_{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 B 位取代中心金属离子为 Zn(II) 的酞菁金属配合物 [B2(SPEO)₄PcZn, B2(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: O65713 **文献标识码:** A **DOI:** 10.13964/j.issn.1000-0593(2009)0521354204

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 ([•]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 diagnosis, 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 Lambda2800 UV-Vis Spectrometer (PerkinElmer Instruments) 测定, 样品初始浓度为 25 × 10⁻⁶ mol/L, 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 nm/min, 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 Spectrofluorimeter (Edinburgh Instruments Ltd) 测定, 自动拟合获得荧光寿命 (S), 采用 640 nm 作为四种 A2SPEO₄PcM 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 × 10⁻⁶ mol/L, 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菁锌

收稿日期: 2007206206 修订日期: 2007209208

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 [email: zyhuan@fzu.edu.cn](mailto:zyhuan@fzu.edu.cn)

* 通讯联系人 [email: hjl@fzu.edu.cn](mailto:hjl@fzu.edu.cn)

(ZnPc)为基准 ($S_F = 0.132$)^[6], 激发波长处样品的吸光度用 Lambda 800 UV/V is Spectrometer 测定, R_4PcM 的荧光量子产率 (S_F) 计算如式 (1)。

$$S_F = 0.132 \frac{A_{ZnPc}}{S_{ZnPc}} \frac{S}{A}$$

(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_4PcM 在激发波长处的吸光度; S 为 R_4PcM 的荧光光谱的积分面积。

2 结果与讨论

2.1 UV2V is 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 UV2V is 吸收光谱的 Q 带 K_{max} 及其摩尔消光系数 (E) 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 ($669 \sim 671 \text{ nm}$)^[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 P 电子形成更大的共轭体系, 降低了 $A_{lu}(P) - E_g(P^*)$ 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 $A2(NH_2)_4PcCu$ 的红移结果^[8]。(3) 当中心金属相同、取代基相同时, 取代基的位置对 Q 带 K_{max} 也存在一定的影响。两系列的 A 位取代比 B 位取代的红移更为明显, 这与所有 A 和 B 位取代酞菁金属配合物的 UV2V is 光谱性质一致^[7]。其原因是由于给电子基团的烷氧基在 A 位时, 共轭效应远大于 B 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_4PcM

Central ion				
	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 UV2V is 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+}
Qband absorption /nm	718	716	714	715	687	683	681	685
E (@10 ⁵ L# cm ⁻¹ # mol ⁻¹)	1146	1132	1159	1157	0180	1112	0193	1123

Table 3 UV2V is 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+}
Qband absorption /nm	694	691	687	693	680	680	677	679
E (@10 ⁵ L# cm ⁻¹ # mol ⁻¹)	0181	0172	0192	0180	0187	1104	0196	1128

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 Cq Nj Cu 和 Zn 的 MPc 的 Q 带 K_{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 y Zn 配合物的 Q 带 K_{max} 逐渐红移^[1]。此外, R_4PcM 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 $A2(SPEO)_4PcZn$ 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 (L) 大小来表示^[10], 但随 S_K 的增大, L 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。 $A2(SPEO)_4PcZn$ 的红移值 (S_K) 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)。

$$S_K = 0.0038F + 0.0156$$

(2)

其中 $R^2 = 0.9192$ 。

Table 4 λ_{K} of $\text{A2}(\text{SPEO})_4\text{PcZn}$ in different solvents

Solvent	Dipole moment/L	Refractive index n_D	F	Q2band K_{max}/nm	Red shift $\lambda_{\text{K}}/\text{nm}$
Acetone	21.88	1.1359	0.169	712.5	421.5
Methanol	11.71	1.1329	0.180	713.6	431.6
$\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$	11.78	1.1372	0.185	714.5	441.5
Ethanol	11.69	1.1361	0.181	715.0	451.0
THF	11.75	1.1406	0.197	717.3	471.3
DMF	31.82	1.1430	0.205	718.1	481.1
CH_2Cl_2	11.36	1.1445	0.210	721.6	511.6
Chloroform	11.90	1.1438	0.208	721.7	511.7

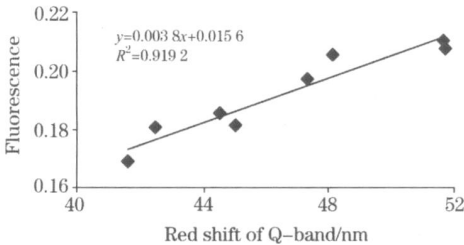


Fig1 Plot of red shift (λ_{K}) of Q2band vs factor F

从上述数据分析可知， $\text{A2}(\text{SPEO})_4\text{PcZn}$ 在不同溶剂中产生的 Q 带 K_{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。

2.1.2 荧光发射光谱的性质

R_4PcM 在 DMF 溶剂中的荧光发射光谱数据如表 5。

Table 5 Fluorescence properties of R_4PcM

Complexes	3a	4a	4b	4c	4d	3w	4v
K_{ex}/nm	640	610	610	610	610	610	610
Maximum K_{abs}/nm	718	687	683	681	685	694	680
Maximum K_{flu}/nm	725	692	694	690	688	705	688
Stokes shift/nm	9	5	11	9	3	11	8
$E_s/(kJ \cdot mol^{-1})$	1661.0	1731.8	1741.0	1741.8	1741.5	1711.3	1751.2
S/ns	21.8	31.1	31.8	21.8	31.2	21.9	31.0
ϕ_F	0.108	0.118	0.104	0.101	0.101	0.107	0.111

2.1.2.2 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 K_{flu} 与 UV-Vis 吸收光谱 K_{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 $(\text{PEO})_4\text{PcM}$ 表现为较大的聚集行为有关。当引入磺酸基后，A 位取代和 B 位取代酞菁锌配合物的 ϕ_F 较 ZnPc (0.132) 降低近 21.5 和 41.5 倍，表明磺酸基在分子中的旋轨耦合作用更强，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。

2.1.2.3 取代位置的影响

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

R_4PcM 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。

2.1.2.1 中心金属离子的影响

中心金属离子对 R_4PcM 的荧光发射光谱的 K_{flu} 的影响与其对 UV-Vis 吸收光谱 K_{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 Levensch 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^[9]。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耦合作用，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耦合作用加强，促使发生系间窜跃以致降低荧光量子产率。

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 A 位取代较相应的 B 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 K_{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， R_4PcM 都具有极高的摩尔消光系数 (达 $10^5 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$)，特别是 $\text{B2}(\text{SPEO})_4\text{PcZn}$ 和 $\text{B2}(\text{PEO})_4\text{PcZn}$ 分别具有 31.1 和 31.0 ns 的荧光寿命及 0.118 和 0.111 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] McKee 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 Jinling, CHEN Naisheng, HUANG Jiandong, 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 N, 1993, 89(18): 3347
- [7] XUE Jinping, HONG Huiming, YE Tingxiu, 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 Fangdai, DU Xiguang, ZHAO Baozhong, 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 Xiaoli, XU Xuezhong, 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] Hirami S, Ogo 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 Ziyang^{1, 2}, HUANG Jiandong¹, CHEN Naisheng¹, HUANG Jinling^{*}

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-Vis absorption spectra and the fluorescence emission spectra of sixteen tetra-substituted metallophthalocyanine complexes $\{R_4PcM\}$, where $R = 22[42(22\text{-sulfinic ethyl})\text{-}p\text{-}piperazin-2(1H)]\text{-}ethoxyl$ (SPEO), $22(p\text{-}piperidin-2(1H)\text{-}ethoxyl$ (PEO); substitution position at A2 position and B2 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 Q2 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 Q2 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 Q2 band of all complexes were located at 681~671 nm, which had a distinct red shift in contrast with unsubstituted metallophthalocyanines (669~671 nm). All complexes of R_4PcM possessed a very high molar extinction coefficient up to $10^5\text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$. And the UV-Vis absorption spectra and the fluorescence emission spectra of all complexes exhibited mirror shape concurrently. Two B2-substituted zinc phthalocyanine complexes with formula $B2(SPEO)_4PcZn$ and $B2(PEO)_4PcZn$ 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