

萘酞菁硅配合物的合成及激发态性质研究

牛晓宇^{1,2} 林 芬³ 吴谊群^{2,4} 陈耐生^{*,1} 黄金陵¹

(¹ 福州大学功能材料研究所, 福州 350002)

(² 黑龙江大学化学化工学院, 哈尔滨 150080)

(³ 福州大学测试中心, 福州 350002)

(⁴ 中国科学院上海光学精密机械研究所, 上海 201800)

摘要: 本文合成了 3 种轴向配位的萘酞菁硅配合物(NcSiR_2 , $\text{R}=\text{Cl}, \text{OH}, \text{OCH}_3$), 研究了 3 种萘酞菁配合物激发态性质, 研究结果表明, 随着轴向取代基推电子能力的逐渐增强, 激发单线态寿命和激发三线态寿命逐渐缩短, 产生单线态氧的能力逐渐下降。

关键词: 硅萘酞菁配合物; 激发单线态和三线态寿命; 单线态氧

中图分类号: O613.72; O644.1

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2005)10-1450-05

Synthesis and Excitation Properties of Axially Substituted Silicon Naphthalocyanine (NcSiR_2 , $\text{R}=\text{Cl}, \text{OH}, \text{OCH}_3$)

NIU Xiao-Yu^{1,2} LIN Fen³ WU Yi-Qun^{2,4} CHEN Nai-Sheng^{*,1} HUANG Jin-Ling¹

(*Institute of Functional Materials, Fuzhou University, Fuzhou 350002*)

(*College of Chemistry and Chemical Engineering, Heilongjiang University, Harbin 150080*)

(*Center of Analysis and Mesurement, Fuzhou University, Fuzhou 350002*)

(*Shanghai Institute of Optics and Fine Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201800*)

Abstract: Three kinds of axially substituted silicon naphthalocyanine compounds (NcSiR_2 , $\text{R}=\text{Cl}, \text{OH}, \text{OCH}_3$) have been synthesized. Excitation properties of the compounds have been investigated. The results indicate that the life for excitation singlet and triplet states, and generation of singlet-state oxygen are reduced with increase of push electronic properties of axially substituted groups.

Key words: silicon naphthalocyanine; life of excitation single-state and tri-state; single-state oxygen

萘酞菁配合物的激发态性质是其发生光动力反应、产生对肿瘤细胞杀伤效应的基础, 是萘酞菁配合物光物理化学性质的重要组成部分, 其研究对于筛选、开发萘酞菁配合物作为肿瘤光动力治疗光敏剂具有重要的指导意义。前人曾经对无轴向配位萘酞菁配合物的激发态性质进行了详细的研究^[1-3], 本文基于轴向配位萘酞菁配合物主要作了以下几个方面的工作: (1) 合成一系列轴向配位的萘酞菁硅配合

物; (2) 测定了所合成物种的荧光光谱、荧光量子产率、第一激发单线态寿命、荧光辐射速率常数和第一激发单线态的衰减速率常数等激发单线态性质, 并讨论了轴向取代基对萘酞菁硅配合物激发单线态性质的影响; (3) 测定了轴向配位的萘酞菁硅配合物激发三线态性质及其产生单线态氧($^1\text{O}_2$)的能力, 并探讨了光敏剂分子的立体结构、轴向取代基对配合物的三线态性质及其产生 $^1\text{O}_2$ 能力的影响规律, 为筛

收稿日期: 2005-02-22。收修改稿日期: 2005-06-29。

国家自然科学基金(No.20141001)和黑龙江省自然科学基金(No.B01-07)资助项目。

*通讯联系人。E-mail: nschen@fuz.edu.cn

第一作者: 牛晓宇, 女, 33 岁, 讲师, 研究方向: 功能性配合物材料化学。

选优良的 PDT 光敏剂提供必要的理论依据。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

实验中所用试剂均为国产分析纯试剂,溶剂按文献方法提纯^[4]。标准物质酞菁锌、二甲基咪喃(DMFU)为美国 Aldrich 公司产品。所用分析仪器为:美国 Alpha Contauri 红外光谱仪,日立 U-2000 型紫外可见光谱仪,美国 PE-2400c 型 CHN 分析仪,Hitachi850 型荧光光谱仪,Edinburgh Analytical Instruments LP920 激光闪光光解测试仪器系统(激发光源为 Nd:YAG 激光器(美国 Continuum 公司)),日本岛津 GC-9A 气相色谱仪,LDI-1700 激光质谱仪。

1.2 实验方法

单线激发态荧光辐射光谱和激发单线态寿命 τ_s 均在荧光光谱仪上测定,氮分子激光器为脉冲光源,1 cm × 1 cm 石英液槽,实验在室温下进行。荧光量子产率用相对法测定,以酞菁锌为标准($\Phi_f=0.32$)^[5],测定时激发波长为 $\lambda_{ex}=350$ nm。

激发三线态性质用激光闪光光解测试仪测试。激发波长为 355 nm,功率大于 80 mW,脉冲宽度 5 ns,激发束宽 5 mm,检测光为 Xe900 型脉冲氙灯,待测溶液为 1×10^{-5} mol · L⁻¹,样品置于带密封橡皮塞的长颈石英槽中(1 cm × 1 cm),测定前通高纯氮 20 min,激发三线态寿命用最小二乘解卷积叠代拟合程序处理。

配合物在光照下通氧产生 ¹O₂ 的测定采用 DMFU 为探针,光照时,每隔一定时间取样,用气相色谱法检测溶液中 DMFU 浓度的变化,并以 $\Delta C_{DMFU} = C_{DMFU}(t) - C_{DMFU}(0)$ 对时间(t)作图得出直线关系,从直线斜率可以计算出光照时 NcSiR₂ 消耗 DMFU 的速率,即产生 ¹O₂ 的速率^[6]。气相色谱分析条件为:氮气为载气,FID 检测器,GDX-102 色谱柱,柱长 0.5 m,柱温为 165 °C,汽化温度为 180 °C,内标法定量,吡啶为内标。

1.3 萘酞菁硅配合物的合成

NcSiCl₂:在装有三丁胺、四氢萘的三颈瓶中按物质的量比为 4:1 依次加入 1,3-二亚胺基苯并异吡啶和 SiCl₄,混合物回流 3 h,冷却,用 20 mL 甲醇稀释,过滤,用甲醇洗两次,干燥。

NcSi(OH)₂:在三颈瓶中依次加入所得到的 NcSiCl₂、浓氨水,回流 1 h,冷却,过滤、干燥,产物为墨绿色,在 Soxlet 提取器中用吡啶萃取,水洗,干燥。

NcSi(OCH₃)₂:在装有甲醇溶剂的三颈瓶中,按物质的量比 1:3 分别加入 NcSiCl₂ 和甲醇钠,在搅拌下回流 3 h,冷却,滤出固体,水洗,干燥,产物为绿色固体。用 Soxlet 提取器吡啶萃取,旋转蒸发后,水洗,干燥。产物使用红外、紫外、质谱及 C、H、N 元素分析表征。

2 结果与讨论

2.1 质谱和元素分析结果

合成的萘酞菁硅配合物的质谱测定结果表明最大丰度的峰 (M+H)⁺ 分别为 NcSiCl₂:812.05, NcSi(OH)₂:774.70 和 NcSi(OCH₃)₂:803.16,分别与 NcSiCl₂, NcSi(OH)₂ 和 NcSi(OCH₃)₂ 的分子量(811.26, 774.38, 802.41)相一致。

合成萘酞菁硅配合物的元素分析结果见表 1,从中可知实测值与计算值相吻合。

表 1 NcSiR₂ 的元素分析结果

Table 1 Elemental analysis data of NcSiR₂

Compound	C / %	H / %	N / %
	Calcd. (Found)	Calcd. (Found)	Calcd. (Found)
NcSiCl ₂	70.96(70.79)	2.96(3.02)	13.80(13.69)
NcSi(OH) ₂	74.34(74.59)	3.35(3.44)	14.45(14.59)
NcSi(OCH ₃) ₂	74.81(74.70)	3.74(3.80)	13.97(13.85)

2.2 红外和紫外光谱表征

3种萘酞菁硅样品的红外光谱主要数据分别为:NcSiCl₂(cm⁻¹):1 263,1 097,893,753 和 472;NcSi(OH)₂(cm⁻¹):3 413,1 259,1 083,887,756 和 471;NcSi(OCH₃)₂(cm⁻¹):2 909,1 262,1 087,898,757 和 469。可以看出,在 1 260,1 080,890,760 和 470 cm⁻¹ 左右均存在萘酞菁环骨架的特征振动吸收峰;对于 NcSi(OH)₂,在 3 413 cm⁻¹ 的峰为-OH 的振动吸收峰;NcSi(OCH₃)₂ 在 2 909 cm⁻¹ 左右出现的吸收峰可归属为烷氧基的-CH₃ 的振动吸收。

表 2 列出了 3 种萘酞菁硅配合物的紫外可见光谱 Q 带最大吸收波长 λ_{max} 的数据。从表 2 可看出:(1) 轴向配位的萘酞菁硅配合物比相应酞菁配合物的 Q 带最大吸收波长 λ_{max} 红移 100 nm 左右(如: PcSiCl₂ 在 DMSO 中的 $\lambda_{max}=670$ nm)。这与理论计算的结果是一致的^[7],即当在酞菁分子的 4 个苯环上分别苯并一个苯环形成具有对称结构的 2,3-萘酞菁分子后,将引起其分子中 HOMO 能级的不稳定作用,导致 HOMO-LUMO 之间的能带变窄,而使他们之间的电子跃迁(Q 带)吸收光谱产生较大的红移。从

分子成键的特征考虑,由于萘酞菁及其配合物比相应的酞菁配合物具有更大的芳烃 π -共轭体系,使得电子受到束缚变小,跃迁所需能量减小,因此引起 $\lambda_{\max}$ 产生较大的红移。(2) 带有轴向配体的萘酞菁硅配合物的 Q 带最大吸收峰波长随轴向配体的不同而改变。对于轴向配体从 Cl、OH 到 CH_3O ,其 Q 带最大吸收波长 $\lambda_{\max}$ 逐渐红移。这是由于其供电子能力逐渐增强,中和中心硅原子的正电荷能力增强,从而使中心原子对分子内环上的电子吸引能力下降,增加了分子内环上的电子云密度。根据分子轨道理论,酞菁或者萘酞菁的 Q 带(600~800 nm)的电子跃迁相当于分子内环上 π - π^* 跃迁,任何增加分子内环上电子云密度的因素都会使 Q 带发生红移^[9]。因此 Q 带最大吸收波长顺序为: $\text{SiNcCl}_2 < \text{SiNc}(\text{OH})_2 < \text{SiNc}(\text{OCH}_3)_2$ 。

表 2 NcSiR₂ 在 DMSO 中的紫外可见光谱数据
Table 2 UV-Vis data of NcSiR₂ in DMSO

Compound	NcSiCl ₂	NcSi(OH) ₂	NcSi(OCH ₃) ₂
$\lambda_{\max} / \text{nm}$	772.12	774.65	776.00

结合质谱、元素分析、红外光谱和紫外可见光谱,可以确定合成的配合物为目标化合物。

2.3 激发单线态性质

肿瘤光动力治疗是以摄入肿瘤组织的光敏剂在一定波长入射光照射下经第一激发单线态(S_1)系间窜跃为第一激发三线态(T_1),后者与生物体内的氧分子相互作用而产生具有生物效应的 $^1\text{O}_2$ 或超氧阴离子自由基等,使肿瘤组织中的生物分子氧化失活,损伤肿瘤细胞,而显示其治疗作用。光敏剂分子在光作用下所产生的激发态能级和光物理过程如图 1 所示,从中可见,当分子从基态 S_0 被光激发至第一激发单线态 S_1 后,存在以下 3 个物理过程:

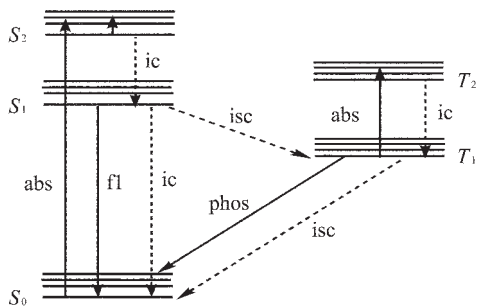


图 1 光敏剂的光物理过程

Fig.1 Potophysical process of photosensitizer

(1) 荧光辐射(用 fl 表示)回到基态: $S_1 \rightarrow S_0 + h\nu$

(2) 内部转变(用 ic 表示)无辐射跃迁回到基态: $S_1 \rightarrow S_0$

(3) 系间窜跃(用 isc 表示)无辐射跃迁至第一激发三线态 $S_1 \rightarrow T_1$

$^1K_f, ^1K_{ic}, ^1K_{isc}$ 分别为上述 3 个过程的速率常数,上角标“1”表示单线态。因此第一激发单线态 S_1 的衰减速率常数 1K 为: $^1K = ^1K_f + ^1K_{ic} + ^1K_{isc}$ 。根据光化学原理^[9],激发单线态 S_1 的寿命 τ_s 为: $\tau_s = 1 / (^1K_f + ^1K_{ic} + ^1K_{isc})$ 。若荧光量子产率用 Φ_f 表示,则 $\Phi_f = ^1K_f / ^1K$,故 $^1K_f = \Phi_f ^1K$ 。

第一激发单线态的能级 E_s ,可从荧光辐射光谱 π - π^* 跃迁的频率,通过 $E = h\nu$ 求得。

2.3.1 荧光发射光谱

在 DMF 中测定了配合物的荧光发射光谱,其结果见图 2 和表 3,从表 3 可以看出 $\text{NcSiCl}_2, \text{NcSi}(\text{OH})_2, \text{NcSi}(\text{OCH}_3)_2$ 的荧光发射最大波长 $\lambda_{\max}^{\text{em}}$ 逐渐依次红移。这与电子吸收光谱中所述的原因是一致的。即随着轴向配体推电子能力的增强,使萘酞菁环的 π - π^* 能级差下降。因此,其荧光发射最大波长顺序为: $\text{NcSiCl}_2 < \text{NcSi}(\text{OH})_2 < \text{NcSi}(\text{OCH}_3)_2$ 。

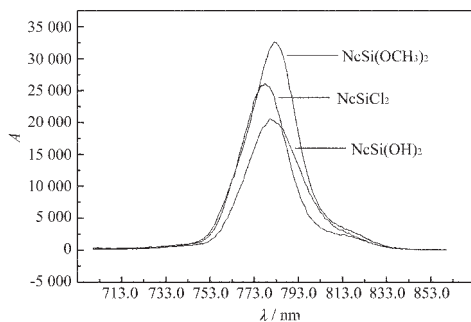


图 2 萘酞菁硅配合物的荧光发射光谱

Fig.2 Fluorescence spectra of NcSiR₂

表 3 萘酞菁硅配合物(NcSiR_2 ($\text{R} = \text{Cl}_2, \text{OH}, \text{CH}_3\text{O}$)) 的荧光光谱数据

Table 3 Fluorescence spectrum data of NcSiR₂ ($\text{R} = \text{Cl}_2, \text{OH}, \text{CH}_3\text{O}$)

	NcSiCl ₂	NcSi(OH) ₂	NcSi(OCH ₃) ₂
$\lambda_{\max}^{\text{em}} / \text{nm}$	778.36	779.87	783.24
$E_s / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	153.53	153.23	152.58

2.3.2 荧光量子产率

从表 4 可看出配合物的荧光量子产率按 $\text{NcSiCl}_2 > \text{NcSi}(\text{OH})_2 > \text{NcSi}(\text{CH}_3\text{O})_2$ 顺序逐渐下降。这是由于,一方面轴向取代基推电子能力的增加引起 S_1 的能级 E_s 下降,使内部无辐射跃迁的份额增加^[9,10],另一方面,-OR 轴向配位后配合物的部分激发能因

烷氧基碳链的转动、摆伸而消耗^[9]。因此,荧光量子产率的下降幅度随着轴向取代基推电子能力的增加而增大。

表 4 荧光量子产率及荧光衰减速率

Table 4 Fluorescence quantum yield and fluorescence decay rate

	NcSiCl ₂	NcSi(OH) ₂	NcSi(OCH ₃) ₂
Φ_f	0.356 2	0.334 8	0.320 00
$^1K_f / s^{-1}$	8.848×10^7	8.306×10^7	7.962×10^7

2.3.3 激发单线态寿命

表 5 给出了 3 种萘酞菁配合物的荧光衰减速率常数(1K)及激发单线态寿命(τ_s)。 τ_s 是通过测定样品激发后发出的荧光强度随时间的衰减,用半对数坐标描绘,并从直线的斜率直接求得^[10]。

表 5 萘酞菁硅配合物的激发单线态寿命和第一激发单线态的衰减速率常数

Table 5 Life of excited single-state and rate constant of the first excited single-state

	NcSiCl ₂	NcSi(OH) ₂	NcSi(OCH ₃) ₂
τ_s / ns	4.05	4.03	4.02
$^1K / s^{-1}$	2.469×10^8	2.481×10^8	2.488×10^8

从表 5 可以看出:随着轴向取代基推电子能力增加使配合物的激发单线态 S_1 寿命由 4.05 ns 逐渐缩短至 4.02 ns, S_1 的衰减速率常数从 2.469×10^8 逐渐增加至 2.488×10^8 。这是由于随着轴向取代基推电子能力的增加将引起 S_1 特性的下列变化:(1) S_1 能级 E_s 下降,引起系间窜跃速率加快, K_{isc} 增大;(2) 因 E_s 下降,使 S_1 - S_0 间的能隙减小,内部转变速率增大, K_{ic} 增大^[9,10]。因此, S_1 的衰减速率常数 1K 随轴向取代基推电子能力的增强逐渐增大,从而 S_1 的寿命逐渐缩短。

2.4 激发三线态性质

实验结果表明:(1) 轴向配位的萘酞菁硅配合物 NcSi(OH)₂、NcSi(OCH₃)₂ 的激发三线态寿命 38.46 μs 、36.95 μs 均比 NcSiCl₂ 的 42.25 μs 小,相应的激发三线态衰减速率常数 $2.60 \times 10^4 s^{-1}$ 、 $2.71 \times 10^4 s^{-1}$ 均比 NcSiCl₂ 的衰减速率常数 $2.37 \times 10^4 s^{-1}$ 大,这是由于轴向配位基的推电子效应引起的。文献^[11]报道

金属萘酞菁配合物 S_1 与 T_1 的能级差 $E_{ST}=65.2 \pm 1.7 kJ \cdot mol^{-1}$, S_1 能级下降,从而 T_1 能级相应降低,导致 T_1 - S_0 能级差减小,无辐射系间窜跃速率加快^[9]。因此,轴向推电子基的引入使配合物的激发三线态寿命缩短。并且随着轴向配位基推电子能力的增强, T_1 能级的逐渐下降,其激发三线态寿命逐渐下降(表 6)。(2) 比较相同浓度下, NcSi(OCH₃)₂、NcSi(OH)₂ 在 $T_1 \lambda_{max}^{em}$ 处的吸收强度为 34.38、36.56,均比 NcSiCl₂ 的吸收强度 10.42 强,可见轴向配位基推电子基团的引入对提高较高激发三线态能级上的电子布居有着十分重要的作用。

表 6 NcSiR₂ 激发三线态光物理数据Table 6 Excited tri-state photo-physical data of NcSiR₂

Sample	$\tau_T / \mu s$	$^3K / s^{-1}$
NcSiCl ₂	42.25	2.37×10^4
NcSi(OH) ₂	38.46	2.60×10^4
NcSi(OCH ₃) ₂	36.95	2.71×10^4

2.5 光激发下产生单线态氧能力

表 7 列出了不同轴向取代基的萘酞菁硅配合物和不同周环取代基的萘酞菁锌配合物^[12]的光敏消耗 DMFU 的速率的比较。从中可以看出取代基在轴向位置的萘酞菁硅配合物的产生 1O_2 的能力要远大于取代基在配合物外环或内环的萘酞菁锌配合物。研究表明^[13]二维平面结构的光敏剂分子之间存在较强的分子间作用力,易以二聚体形式存在,当分子受光照激发时,易离解成单体使之消耗其激发态能量,从而降低其三线态量子产额和产生 1O_2 的能力;或因二聚体与 1O_2 作用而使 1O_2 淬灭,丧失其光动力效应。当引入轴向配体时,分子形成三维立体结构,空间位阻增加,分子间作用力减弱,阻碍二聚体的形成,而避免了激发后激发态能量的损失,保证三线态量子产额和寿命,从而有利于产生 1O_2 。

从表 7 可以看出产生 1O_2 能力的大小顺序为: SiNcCl₂>SiNc(OH)₂>SiNc(OCH₃)₂。这主要由两方面因素引起的:一方面是轴向取代基的推电子能力逐渐增强,使配合物的激发三线态寿命缩短(表 6)。另一方面,随着 T_1 能级的逐渐下降使 T_1 与 3O_2 之间的能

表 7 金属萘酞菁配合物光敏消耗 DMFU 的速率

Table 7 Rate of consumption of DMFU sensitized by metal naphthalocyanine

Sensitizer	ZnNc	ZnNc(OC ₄ H ₉) ₈	ZnNcS ₄	NcSi(OCH ₃) ₂	NcSi(OH) ₂	NcSiCl ₂
$r / (\mu mol \cdot L^{-1} \cdot s^{-1})$	5.58	5.17	6.17	10.38	12.5	19.2

量转移难度增大,这是由于配合物将基态氧激发成 $^1\text{O}_2$ 所需的跃迁能量为 $92\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$,并且能量转移过程是可逆的^[4],随着 T_1 能级的逐渐降低使正向反应效率降低所引起的。两种因素综合作用的结果,随着轴向取代基推电子能力的增强,其产生单线态氧的能力逐渐下降。

3 结 论

本文对轴向配位的酞菁硅配合物的激发态的性质研究表明,随着轴向配位基团推电子能力的增强:(1) 其荧光最大发射波长逐渐增长,激发单线态能级逐渐下降,从而引起荧光量子产率逐渐下降,激发单线态的衰减速率常数逐渐增大,激发单线态寿命逐渐缩短;(2) 激发三线态寿命逐渐下降;(3) 产生单线态氧的能力逐渐下降,但其产生 $^1\text{O}_2$ 的能力要远大于取代基在配合物外环或内环的金属酞菁配合物。

参考文献:

- [1] Pandey R K. *J. Porphyrins Phthalocyanines*, **2000**,**4**:368~373
- [2] Peeva M, Shopovaet M J. *Porphyrins Phthalocyanines*, **2001**,**5**:645~651
- [3] Ogunsipe A, Chen J Y, Nyokong T. *New J. Chem.*, **2004**,**(7)**: 822~827
- [4] Perrin D D, Aroveg W L F, Perrin D R, Translated by SHI Yu(时雨). *The Purifying Method of Chemicals for Laboratory, Second Edition*(实验室化学药品提纯方法,第二版), Beijing: Chemistry Industry Press, **1987**.
- [5] Zhang X F, et al. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **1993**,**89**(18): 3347~3358
- [6] LIU Ri-Xin(刘日新), ZHU Qin-Qin(朱琴琴), CUI Guo-Zhu(崔国柱), et al. *Kexue Tongbao(Chinese Science Bulletin)*, **1982**,**19**:1181~1187
- [7] Hanack M, Renz G, Strahle J, et al. *J. Org. Chem.*, **1991**,**56**: 3501~3509
- [8] YANG Su-Ling(杨素玲), LIU Er-Sheng(刘尔生), CHEN Nai-Sheng(陈耐生), et al. *Jiegou Huaxue(Chinese J. Struct. Chem.)*, **1997**,**16**(2):144~148
- [9] Barltrop J A, Coyle J D, Translated by SONG Xin-Qi(宋心琦). *Principles of Photochemistry*(光化学原理). Beijing: Press of Tsinghua University, **1983**.
- [10] CAO Jin(曹瑾). *Conspectus of Photochemistry*(光化学概论). Beijing: Higher Education Press, **1985**.19~20
- [11] Ford W E, Rihter B D, Rodgers M A J. *J. Am. Chem. Soc.*, **1989**,**111**:2362~2363
- [12] WU Yi-Qun(吴谊群). *Thesis for the Doctorate of Fuzhou University*(福州大学博士论文). **1999**.
- [13] Henderson B W, Dougherty T. *J. Photochem. Photobiol.*, **1992**,**55**:145~157
- [14] Firey P A, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **1988**,**110**:7626~7630