

不同代硝基芳基苄醚树枝配体轴向取代硅(IV)酞菁光物理性质的比较

刘 静¹ 王瑜华² 吴克勤¹ 邱燕珠¹ 马冬冬¹ 贺丹丹¹ 杨洪钦^{*2} 彭亦如^{*,1,2}

(¹ 福建师范大学化学与材料学院,福建省高分子材料重点实验室,福州 350007)

(² 福建师范大学医学光电科学与技术教育部重点实验室,福州 350007)

摘要: 在二氯硅酞菁轴向位置引入硝基芳基苄醚树枝配体是一种减少酞菁配合物聚集体形成,提高其光动力活性的有效方法。本文采用 UV/Vis、稳态和瞬态荧光光谱法比较了 1-3 代硝基芳基苄醚树枝配体轴向取代硅(IV)酞菁的光物理性质。研究结果表明,随着轴向树枝配体代数的增加,Q 带最大吸收峰强度增大,酞菁核荧光强度增强,荧光量子产率降低,荧光寿命增长。研究结果将为开发轴向取代硅(IV)酞菁配合物作为新型光敏剂提供重要的理论依据。

关键词: 硅(IV)酞菁; 树枝配体; 轴向取代; 光谱性质

中图分类号: O611.4; R979.1

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2012)05-0949-04

Comparison of Photophysical Properties of Poly (Nitro Aryl Benzyl Ether) Axially Substituted Phthalocyanine Silicon(IV)

LIU Jing¹ WANG Yu-Hua² WU Ke-Qin¹ QIU Yan-Zhu¹

MA Dong-Dong¹ HE Dan-Dan¹ YANG Hong-Qin^{*2} PENG Yi-Ru^{*,1,2}

(¹College of Chemistry and Materials Science, Fujian Provincial Key Laboratory of
Polymer Materials, Fujian Normal University, Fuzhou 350007, China)

(²Key Laboratory of Optoelectronic Science and Technology for Medicine of Ministry of Education,
Fujian Normal University, Fuzhou 350007, China)

Abstract: Poly (nitro aryl benzyl ether) dendritic ligands axially substituted phthalocyanine silicon (IV) is an effective approach to reduce the formation of aggregation leading to higher photodynamic therapy efficacy. The photophysical properties of 1-3rd generations poly(nitro aryl benzyl ether) dendritic ligands axially substituted phthalocyanine silicon (IV) were studied by UV-Vis, steady-state fluorescence and time-resolved fluorescence spectrum. With the dendrimer increased, the intensity of fluorescence, singlet state lifetimes and Q band absorption spectra of phthalocyanine core increased, while their fluorescence quantum yield decreased gradually. G₃-SiPc(NO₂)₁₆ can be regarded as an ideal photosensitizer and may have a high potential utility for in vivo photodynamic therapy applications.

Key words: phthalocyanine silicon(IV); dendritic ligands; axially substitution; spectral characteristics

酞菁是一类结构明确、具有良好光、热稳定性的配合物。它是光动力治疗的一种新型有潜力光敏剂^[1-4]。但是,由于酞菁分子共轭体系在水溶液中存

在强的 π - π 疏水作用,导致其容易聚集,降低其单线态和三线态氧的量子产率和荧光寿命,从而降低光敏效果^[5-6]。如何设计并合成不易聚集的新型酞菁

收稿日期:2011-11-14。收修改稿日期:2011-12-16。

国家自然科学基金(No.60978071,20604007),福建省自然科学基金(No.2011J01029,2010J01322),福建省教育厅 B 类项目(No.JB10021)和卫生部科学研究基金(No.WKJ2008-2-61)资助项目。

*通讯联系人。E-mail: yirupeng@fjnu.edu.cn, hqyang@fjnu.edu.cn

配合物是当前研究的热点问题之一^[7-12]。自 1985 年 Tomalia^[13]等首次合成了聚酰胺-胺(PAMAM)树枝状大分子以来,树枝状大分子就凭借其独特的高度支化结构和特殊性质,引起了人们的广泛关注。树枝状大分子由核心、支化单元和表面功能团组成^[14]。与传统线性分子相比,它具有结构规整,分子大小、形状及功能基团可裁剪和精确控制等特点^[15],而且外围的树枝结构可以屏蔽核心的功能基团,起到位点分离的作用^[16]。研究发现,在二氯硅(IV)酞菁分子的轴向引入两个树枝配体取代基,利用树枝配体取代基本身的空间位阻,可以减少分子间的聚集倾向,有效地提高树枝配体取代硅(IV)酞菁的光物理性质^[17]。最近,有研究报道了苯基芳醚树枝配体轴向取代硅(IV)酞菁^[18]、甲酯基芳基苯醚树枝配体轴向取代硅(IV)酞菁^[19]等,而有关硝基芳基苯醚树枝配体轴向取代硅(IV)酞菁的相关研究尚未见报道。

本文通过会聚法合成了 1~3 代 3 种新型不同代硝基芳基苯醚树枝配体轴向取代硅(IV)酞菁,即二[3,5-二(4-硝基苯甲氧基)-1-亚甲氧苯基]轴向取代硅(IV)酞菁(G_1 -SiPc(NO_2)₄)、二{3,5-二[3,5-二(4-硝基苯甲氧基)-1-亚甲氧苯基]-1-亚甲氧苯基}轴向取代硅(IV)酞菁(G_2 -SiPc(NO_2)₈)、二{3,5-二{3,5-二[3,5-二(4-硝基苯甲氧基)-1-亚甲氧苯基]-1-亚甲氧苯基}-1-亚甲氧苯基}轴向取代硅(IV)酞菁(G_3 -SiPc(NO_2)₁₆)。采用紫外光谱、稳态荧光光谱和瞬态荧光光谱法研究了 3 种不同代的硝基芳基苯醚树枝配体轴向取代硅(IV)酞菁的光谱特性。

1 实验部分

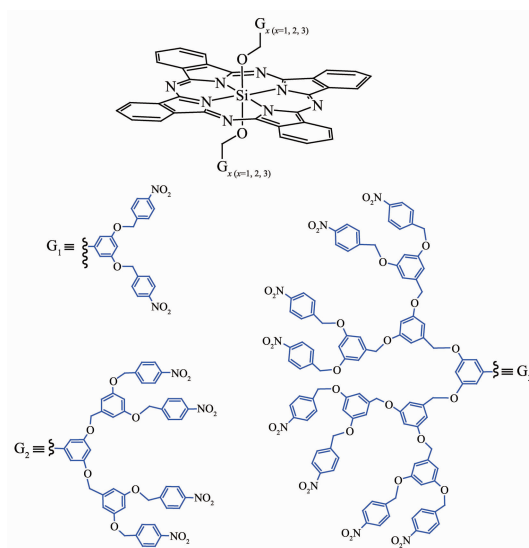
1.1 仪器与材料

紫外-可见吸收光谱仪(Cary 50, 美国瓦里安公司); 稳态和瞬态荧光光谱仪 (FLS920, 英国 Edinburgh 分析仪器公司)。所用试剂均为分析纯。

1.2 表征与测试

1~3 代硝基芳基苯醚树枝配体轴向取代硅(IV)酞菁的结构如图 1 所示,它们的结构均经核磁、飞行时间质谱、元素分析方法进行了表征确认。

配制 1~3 代硝基芳基苯醚树枝配体轴向取代硅(IV)酞菁的储备液(浓度为 $1 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$)。25 °C 下 200~800 nm 分别扫描 G_1 -SiPc(NO_2)₄、 G_2 -SiPc(NO_2)₈ 和 G_3 -SiPc(NO_2)₁₆ 的紫外-可见吸收光谱。以 610 nm 激发,分别测定 G_1 -SiPc(NO_2)₄、 G_2 -SiPc(NO_2)₈ 和 G_3 -SiPc(NO_2)₁₆ 在 600~800 nm 的稳态荧光光谱;以脉冲



(1) G_1 -SiPc(NO_2)₄; (2) G_2 -SiPc(NO_2)₈; (3) G_3 -SiPc(NO_2)₁₆

图 1 1-3 代硝基芳基苯醚树枝配体轴向取代硅(IV)酞菁分子结构图

Fig.1 Chemical structures of 1-3rd generations (nitro aryl benzyl ether) axially substituted silicon phthalocyanine

氢灯 350nm 为激发波长,测定 G_1 -SiPc(NO_2)₄、 G_2 -SiPc(NO_2)₈ 和 G_3 -SiPc(NO_2)₁₆ 的荧光衰减曲线,通过指数方程 $\text{Fit} = A + B_1 e^{-t/\tau_1} + B_2 e^{-t/\tau_2} + B_3 e^{-t/\tau_3}$ 拟合得到荧光寿命。

以 DMSO 为溶剂,无取代酞菁锌(ZnPc)为基准 ($\Phi_F = 0.32$ ^[20]),配合物的荧光量子产率 Φ_x 的计算可以依据以下公式:

$$\Phi_x = \Phi_{\text{ZnPc}} \times \frac{F_x}{F_{\text{ZnPc}}} \times \frac{A_{\text{ZnPc}}}{A_x}$$

式中, Φ_{ZnPc} 为 ZnPc 的荧光量子产率, A_{ZnPc} 为 ZnPc 激发波长处的吸光度; F_{ZnPc} 为 ZnPc 荧光光谱的积分面积; A_x 为 G_1 -SiPc(NO_2)₄、 G_2 -SiPc(NO_2)₈ 和 G_3 -SiPc(NO_2)₁₆ 在激发波长处的吸光度; F_x 为 G_1 -SiPc(NO_2)₄、 G_2 -SiPc(NO_2)₈ 和 G_3 -SiPc(NO_2)₁₆ 目标酞菁荧光光谱的积分面积。

2 结果与讨论

2.1 紫外-可见吸收光谱

图 2 为 1-3 代硝基芳基苯醚树枝配体轴向取代硅酞菁配合物 G_1 -SiPc(NO_2)₄、 G_2 -SiPc(NO_2)₈ 和 G_3 -SiPc(NO_2)₁₆ 在 DMSO 中的 UV/Vis 光谱图。其中, 297 nm 左右为 1-3 代硝基芳基苯醚树枝配体的吸收峰,随树枝配体代数增加,树枝配体吸收峰逐渐增强;酞菁核的 Q 带最大吸收峰分别在 677 nm,

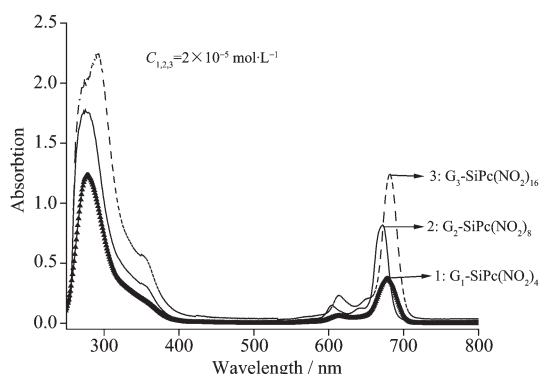


图2 1-3代硝基芳基苄醚树枝配体轴向取代硅(IV)酞菁在DMSO中的紫外-可见光谱

Fig.2 UV-Vis spectra of 1-3rd generations (nitro aryl benzyl ether) axially substituted silicon phthalocyanine in DMSO

表1 1-3代硝基芳基苄醚树枝配体轴向取代硅(IV)酞菁光物理性质

Table 1 Photophysical properties of 1-3 generations poly(nitro aryl benzyl ether) axially substituted silicon phthalocyanine

Complexes	Absorption λ_{max} / nm	Emission λ_{max} / nm	ε / ($\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$)	Φ_{F}^*	τ_{F} / ns
$\text{G}_1\text{-SiPc}(\text{NO}_2)_4$	678	688	1.41×10^4	0.68	5.37
$\text{G}_2\text{-SiPc}(\text{NO}_2)_8$	677	692	2.57×10^4	0.48	5.52
$\text{G}_3\text{-SiPc}(\text{NO}_2)_{16}$	678	703	2.88×10^4	0.15	6.09

Note: *ZnPc(Φ_{F} =0.32) to be as standard substance.

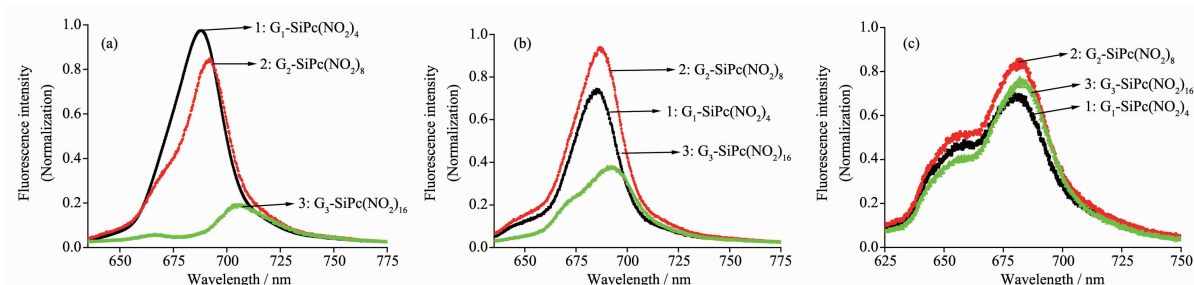
2.2 稳态荧光光谱和时间分辨荧光光谱

图3a、b、c分别给出了在不同浓度 2×10^{-4} 、 2×10^{-5} 、 $2 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 条件下,1-3代轴向取代硅(IV)酞菁配合物 $\text{G}_1\text{-SiPc}(\text{NO}_2)_4$ 、 $\text{G}_2\text{-SiPc}(\text{NO}_2)_8$ 和 $\text{G}_3\text{-SiPc}(\text{NO}_2)_{16}$ 在DMSO中的荧光光谱。它们均在610 nm激发,1-3代硝基芳基苄醚树枝配体轴向取代硅(IV)酞菁的荧光最大发射峰均位于681 nm左右,随着树枝代数的增加,最大发射峰的位置变化不明显,但荧光强度随着树枝代数增加而变化。降低浓度, $\text{G}_2\text{-SiPc}(\text{NO}_2)_8$ 和 $\text{G}_3\text{-SiPc}(\text{NO}_2)_{16}$ 的相对荧光强度均有增加,且浓度越低,荧光强度差别越小。这可能是由

672 nm和683 nm,与无取代基酞菁锌(λ_{max} =670 nm)相比,1-3代硝基芳基苄醚树枝配体轴向取代硅(IV)酞菁的Q带吸收峰均红移,这可能是由于芳基苄醚树枝中与亚甲基相连的氧的p电子与酞菁环形成共轭结构,导致酞菁环电子云密度降低的缘故。1-3代硝基芳基苄醚树枝配体轴向取代硅(IV)酞菁在DMSO中主要以单体形式存在,当酞菁浓度从 $2 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 变化到 $2 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 范围内,3种硝基芳基苄醚树枝配体轴向取代硅(IV)酞菁基本没有变化,表明在硅酞菁的轴向位置引入树枝配体,可以有效减少聚集体的形成。随着树枝配体代数增加,摩尔消光系数变化不大(表1),说明树枝配体对酞菁核确实存在位点分离作用^[21]。

于随着树枝代数的增加,分子体积增大,随着浓度的增加激发态分子间相互碰撞的几率增加,出现荧光强度 $\text{G}_1\text{-SiPc}(\text{NO}_2)_4 > \text{G}_2\text{-SiPc}(\text{NO}_2)_8 > \text{G}_3\text{-SiPc}(\text{NO}_2)_{16}$;当浓度降低后,分子间距离增加,碰撞几率减弱,从而相对荧光强度增加,但当浓度降低100倍后, $\text{G}_3\text{-SiPc}(\text{NO}_2)_{16}$ 的荧光强度仍未超过 $\text{G}_2\text{-SiPc}(\text{NO}_2)_8$,这可能是由于第三代树枝配体体积增加,分子对称度下降,导致相对荧光强度不高。

图4给出了在相同浓度 $2 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 条件下,1-3代轴向取代硅酞菁配合物 $\text{G}_1\text{-SiPc}(\text{NO}_2)_4$ 、 $\text{G}_2\text{-SiPc}(\text{NO}_2)_8$ 和 $\text{G}_3\text{-SiPc}(\text{NO}_2)_{16}$ 在DMSO中的荧光衰减



Excitation at 610 nm: (a) $2 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; (b) $2 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; (c) $2 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

图3 1-3代硝基芳基苄醚树枝配体轴向取代硅(IV)酞菁在DMSO中的荧光光谱图

Fig.3 Fluorescence spectra of 1-3rd generations (nitro aryl benzyl ether) axially substituted silicon phthalocyanine in DMSO

曲线。1-3 代硝基芳基苄醚树枝配体轴向取代硅(IV)酞菁均在 350 nm 激发,通过 $\text{Fit}=A+B_1e^{-t/\tau_1}+B_2e^{-t/\tau_2}+B_3e^{-t/\tau_3}$ 拟合得到激发单线态荧光寿命分别为 (5.3 ± 0.5) ns、 (5.5 ± 0.6) ns 和 (6.1 ± 0.6) ns。随着树枝代数的增加,荧光寿命变化不明显,表明不同代数树枝配体取代基并不能显著改变 1-3 代硝基芳基苄醚树枝配体轴向取代硅(IV)酞菁激发单线态性质,也进一步说明树枝配体结构的位点分离作用。

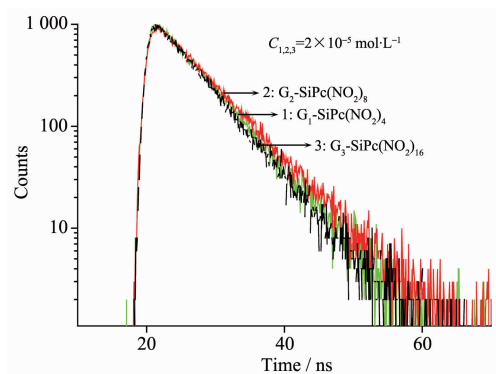


图 4 1-3 代硝基芳基苄醚树枝配体轴向取代硅(IV)酞菁的荧光衰减曲线

Fig.4 Fluorescence decay curves of 1-3rd generations (nitro aryl benzyl ether) axially substituted silicon phthalocyanine

相对于 ZnPc ($\Phi_F=0.32$), 新型 1-3 代硝基芳基苄醚树枝配体轴向取代硅(IV)酞菁配合物 $G_1\text{-SiPc}(\text{NO}_2)_4$ 、 $G_2\text{-SiPc}(\text{NO}_2)_8$ 和 $G_3\text{-SiPc}(\text{NO}_2)_{16}$ 在 DMSO 溶剂中的荧光量子产率(Φ_F)分别为 0.68, 0.48 和 0.15, 见表 1 所示。由表 1 可以明显看出,随着树枝代数增加,1-3 代硝基芳基苄醚树枝配体轴向取代硅(IV)酞菁配合物的荧光量子产率明显降低,而且 $G_3\text{-SiPc}(\text{NO}_2)_{16}$ 的量子产率仅为 $G_1\text{-SiPc}(\text{NO}_2)_4$ 约 1 代四分之一,这充分说明了随着树枝结构代数的增加,由于分子中旋轨偶合作用的增强,从而有利于处于激发态分子以无辐射跃迁方式返回基态,造成其量子产率 Φ_F 迅速下降。

3 结 论

本研究采用 UV/Vis、稳态和瞬态荧光光谱法研究了不同树枝配体结构对 1-3 代硝基芳基苄醚树枝配体轴向取代硅(IV)酞菁的光物理性质的影响。随着

树枝代数增加,可以有效增强酞菁核的 Q 带吸收峰强度,荧光强度和单线态寿命。 $G_3\text{-SiPc}(\text{NO}_2)_{16}$ 被认为是很有应用前景的光敏剂。

参考文献:

- [1] Dini D, Hanack M. *Porphyrins Phthalocyanines*, **2004**,**8**:915-933
- [2] Taquet J P, Frochot C, Manneville V, et al. *Curr. Med. Chem.*, **2007**,**14**:1673-1687
- [3] Nishiyama N, Nakagishi Y, Morimoto Y, et al. *J. Controlled Release*, **2009**,**133**:245-251
- [4] Anula H M, Berlin J C, Wu H, et al. *Phys. Chem. A*, **2006**, **110**:5215-5233
- [5] Arslan S, Yilmaz I. *Polyhedron*, **2007**,**26**:2387-2394
- [6] Peng Y R, Zhang H, Wu H L, et al. *Dyes Pigments*, **2010**, **87**:10-16
- [7] Idowu M, Nyokong T. *Photochem. Photobiol. Chem.*, **2008**, **199**:282-290
- [8] Nishida M, Momotake A, Shinohara Y, et al. *Porphyrins Phthalocyanines*, **2007**,**11**:448-454
- [9] Ng D K P. *Comptes Rendus Chimie*, **2003**,**6**:903-910
- [10] Jiang W D, Nakagishi Y, Nishiyama N, et al. *J. Controlled Release*, **2006**,**113**:73-79
- [11] Masilela N, Nyokong T. *J. Lumin.*, **2010**,**113**:1787-1793
- [12] QUE Shou-Lin(阙寿林), PENG Yi-Ru(彭亦如), ZHANG Hong(张宏), et al. *Acta Chim. Sin.(Huaxue Xuebao)*, **2011**, **69**(6):731-738
- [13] Tomalia D A, Baker H, Dewald J, et al. *Polymer*, **1985**,**17**: 105-115
- [14] Gillies E R, Fréchet J M J. *Drug Discovery Today*, **2005**,**10**: 35-43
- [15] Yang Z, Zhang W Q, Zou J H, et al. *Polymer*, **2007**,**48**:931-938
- [16] Leclaire J, Dagiral R, Fery-Forques S, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**,**127**:15762-15770
- [17] Nyokong T. *Coord. Chem. Rev.*, **2007**,**251**:1707-1722
- [18] Brewis M, Clarkson G J, Goddard V, et al. *Angew. Chem. Int.*, **1998**,**37**:1092-1094
- [19] Nishida M, Horiuchi H, Momotake A, et al. *Porphyrins Phthalocyanines*, **2010**,**15**:47-53
- [20] Zhang X F, Xu H J. *Faraday Trans. Chem. Soc.*, **1993**,**89**: 3347-3351
- [21] Jiang D L, Aida T. *J. Am. Chem. Soc.*, **1998**,**120**:10895-10901