

四-(三氟乙烷氧基)酞菁锌在非水与水溶剂中的电化学性能

吴晓珊, 黄丽英*, 张锦雀, 朱善岚

(福建医科大学药学院, 福建 福州 350004)

摘要: 分别测定四-(三氟乙烷氧基)酞菁锌(ZnPcF)于非水溶剂 N,N-二甲基甲酰胺(DMF)、二甲基亚砜(DMSO)及磷酸盐缓冲溶液(PBS)中玻碳(GC, 抛光)电极的循环伏安行为. 结果表明, ZnPcF 在 DMF 及 DMSO 溶剂均呈现 4 对电流峰, 半波电位分别为 0.558、-0.761、-1.034 和 -1.417 V, 显示该物存在 4 个准可逆酞菁配体的单电子转移过程. 而在 PBS 溶液中, ZnPcF 乳化液仅呈现两个电流峰, 半波电位为 -0.885 和 -1.104 V, 为不可逆反应特征, 与酞菁锌(ZnPc 未取代)相比, 由于其周边取代基—三氟乙烷氧基的吸电子作用, 导致氧化还原电位正移.

关键词: 四-(三氟乙烷氧基)酞菁锌; 电化学; 循环伏安法; 光敏剂

中图分类号: O646; R979.19

文献标识码: A

酞菁类化合物(Pcs)作为光动力疗法(PDT)的新型光敏剂, 已展现了良好的临床试验效果. 与第一代光敏剂血卟啉衍生物(HpD)相比, 具有吸收波长处在人体组织的最佳透射波段(红光区)、在肿瘤组织中可选择性滞留、对癌细胞有明显的光动力杀伤效力、光敏作用强、组成明确、光毒副作用小等特点^[1]. 因此, 酞菁类化合物作为光动力的光敏剂已成为近来的研究热点^[2].

酞菁类化合物的生物功能很大程度上依赖于其氧化还原及电子传输反应^[3-4]. 自 1964 年 Jasinski 发现酞菁化合物在水中的电化学行为以来, 酞菁类化合物的电化学性质已经得到广泛的研究^[5], 许多研究者对金属酞菁的氧化还原规律作了明确阐述^[3-8].

本课题组已合成新型抗肿瘤光敏剂四-(三氟乙烷氧基)酞菁锌(见图 1, 合成和结构另报道), 现报道该光敏剂在非水溶剂 N,N-二甲基甲酰胺(DMF)、二甲基亚砜(DMSO)及 PBS 水溶剂的循环伏安性质.

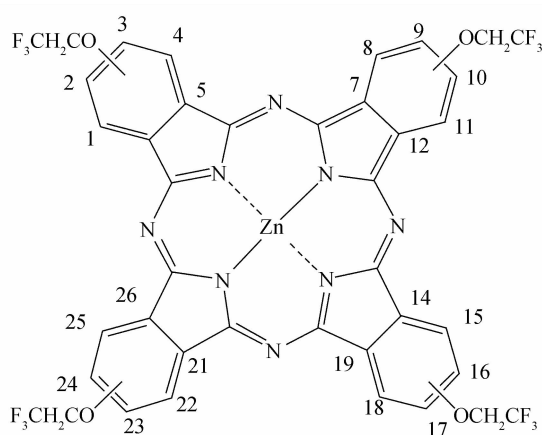


图 1 四-三氟乙烷氧基酞菁锌分子结构

Fig. 1 Molecular structure of ZnPcF

1 材料与方法

1.1 仪器

CHI660C 电化学分析仪(上海辰华)多通道自动切换装置(福州大学研制), 玻碳电极 GCE(\varnothing 3mm, 上海辰华), 铂丝电极和 Ag/AgCl 参比电极(均为上海辰华), pHs-3B 型精密酸度计(上海雷磁), KQ-250DE 型医用数控超声波清洗器(昆山

收稿日期:2010-02-04, 修订日期:2010-04-05 * 通讯作者, Tel:13860635139, E-mail:fjmuhly88@sina.com.cn

福建省自然科学基金(编号:C0710025); 中国科学院福建物质结构研究所结构化学国家重点实验室开放基金课题(编号:07003); 福建省科技厅重点项目(编号:2009I0009)资助

表 1 ZnPcF(DMF)循环伏安扫描(图 2)参数值
Tab.1 Corresponding calculated data for the cyclic voltammetric curves of ZnPcF in DMF(Fig. 2)

Scanning rate/ mV · s ⁻¹	ZnPcF(DMF solvent)					
	<i>E</i> _{1/2} (Ox)	Δ <i>E</i> _p	<i>i</i> _{p,a} / <i>i</i> _{p,c}	<i>E</i> _{1/2} (Red1)	Δ <i>E</i> _p	<i>i</i> _{p,a} / <i>i</i> _{p,c}
50	0.547	0.108	2.77	−0.767	0.118	0.45
100	0.554	0.105	3.46	−0.756	0.120	0.35
200	0.575	0.124	2.56	−0.760	0.147	0.23
	<i>E</i> _{1/2} (Red2)	Δ <i>E</i> _p	<i>i</i> _{p,a} / <i>i</i> _{p,c}	<i>E</i> _{1/2} (Red3)	Δ <i>E</i> _p	<i>i</i> _{p,a} / <i>i</i> _{p,c}
50	−1.033	0.111	0.25	−1.412	0.063	0.25
100	−1.036	0.116	0.50	−1.418	0.072	0.33
200	−1.033	0.151	2.25	−1.422	0.095	0.34

* $E_{1/2} = (E_{p,c} + E_{p,a})/2$, $\Delta E_p = |E_{p,c} - E_{p,a}|$

超声),JB-1 型搅拌器(上海雷磁),BS110S 电子分析天平(Sartorius 公司)移液枪,(1 ~ 1000 μL, Dragon 公司).

1.2 主要试剂

高氯酸四丁基铵(TBAP,99%),普罗尼克 F68 水溶液(Pluronic F68 solution, Sigma 公司,10%),二甲亚砜(DMSO)、N,N-二甲基甲酰胺(DMF)、NaH₂PO₄ · 2H₂O、NaCl、NaOH、H₃PO₄、K₃Fe(CN)₆、KNO₃ 及无水乙醇等,均为 AR 级.

2 实 验

2.1 溶 液

1) ZnPcF 乳化液:将 ZnPcF (67.85 mg)溶解于乙醇(2 mL),尔后又缓慢加入 50 mL F68 水溶液(剧烈搅拌),配成 1.3 mg · mL⁻¹ ZnPcF (1.34 mmol · L⁻¹) 9.6% F68 (by mass)的溶液.另将 2 mL 乙醇加到 50 mL F68 水溶液中,作为对照溶液(储存于冰箱避光).

2) 磷酸盐缓冲液(PBS):由 50 mmol · L⁻¹ Na₂HPO₄-NaH₂PO₄ 和 20 mol · L⁻¹ NaCl 配制,用 H₃PO₄(50 mmol · L⁻¹)和 NaOH 调节 pH 值.

2.2 电化学测试

三电极体系由玻碳(抛光 GC,工作电极),Ag/AgCl(参比电极),铂丝(对电极)组成.实验系统先经 2 mmol · L⁻¹ K₃Fe(CN)₆ 和 1 mol · L⁻¹ KNO₃ 溶液扫描校准,电位测量误差为 ±0.004 V.循环伏安电位扫描范围 −1.8 ~ +1.2 V,扫速分别为 50, 100 和 200 mV · s⁻¹.

3 结果及讨论

3.1 ZnPcF 循环伏安曲线

1) DMF 溶剂

从图 2 可见,在 DMF 溶剂中 ZnPcF 循环伏安扫描呈现 4 对氧化还原峰,半波电位分别为 0.558、−0.761、−1.034 和 −1.417 V,基本不受扫速影响(见表 1).参照文献[6-7],酞菁锰、铁、钴及其衍生物的第 1 氧化还原过程是发生在中心金属上,而酞菁镍、铜、锌及其衍生物的氧化还原过程仅发生在酞菁环或配体上.据此,图中于 −0.761、−1.034 和 −1.417 V 处出现的峰应该属于酞菁环的还原,而 0.558 V 处的峰对应于酞菁环的氧化.在同一电位处,这些氧化还原峰没有出现劈裂,表明 ZnPcF 的氧化还原乃为单电子反应过程.与文献[8]比较,除 0.558、−0.761

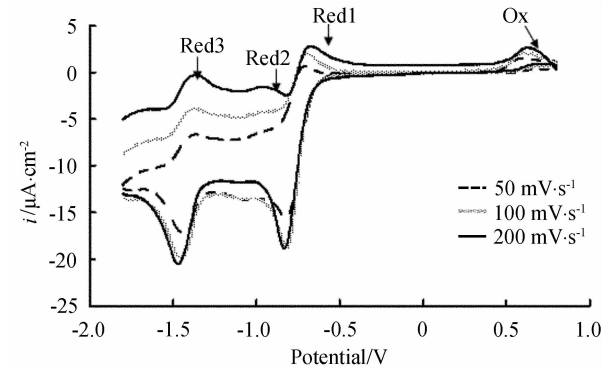
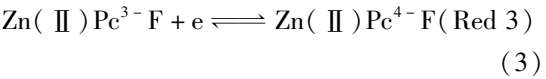
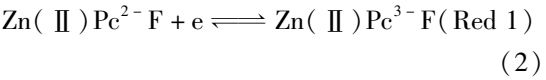
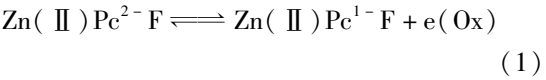
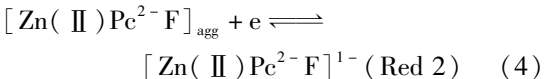


图 2 ZnPcF 在 DMF 溶剂中的循环伏安曲线
Fig. 2 Cyclic voltammetric curves of the ZnPcF in DMF electrolyte:0.1 mol · L⁻¹ TBAP + 5.0 × 10⁻⁴ mol · L⁻¹ ZnPcF, *t*:15 ± 2 °C

和 -1.417 V 三者的电流峰(其半波电位值也基本一致)外,图 2 在 -1.034 V 处还显示一氧化还原过程.上述 -0.761 、 -1.034 和 -1.417 V 处的氧化还原反应可表示为:



另从光谱推测,即如 UV-vis 吸收光谱图显示,其于 610 nm 处呈现当表征 ZnPcF 的聚集态吸收峰(见图 3),说明在 DMF 中 ZnPcF 可能形成聚集态的酞菁,聚集态的形成将导致还原电位负移.据此似可指认 -1.034 V 处发生的电极过程,乃系聚集态的酞菁还原^[7,9-10]:



又从图 2 可知,Ox、Red1、Red2 和 Red3 4 对电流峰表征的氧化还原均为可逆过程^[8].与未取代的酞菁锌相比^[8,11],由于其周边取代基——三氟乙烷氧基的吸电子作用,致使对应的氧化还原电位正向位移.

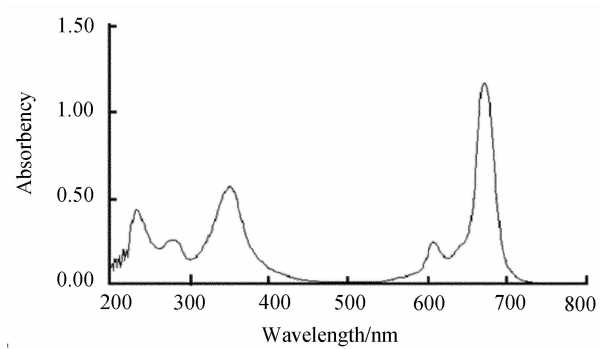


图 3 四-(三氟乙烷氧基)酞菁锌紫外-可见吸收光谱
($C=5.15 \times 10^{-6}\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$)
Fig. 3 UV-vis spectrum of the ZnPcF ($C=5.15 \times 10^{-6}\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) solvent:DMF

2)DMSO 溶剂

ZnPcF 在 DMSO 溶液中的循环伏安曲线见图 4,相应的计算参数列于表 2.

图 4 示明在 DMSO 溶剂中 ZnPcF 同样出现了 4 对氧化还原峰,半波电位分别为 0.658 、 -0.686 、 -1.035 和 -1.430 V .与 DMF 相比,可以发现由

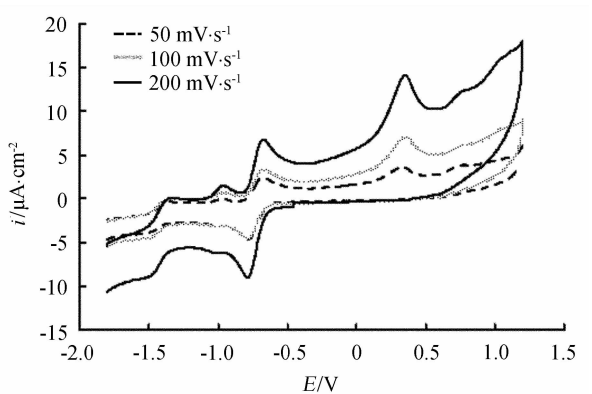


图 4 ZnPcF 在 DMSO 溶剂中的循环伏安曲线
Fig. 4 Cyclic voltammetric curves of ZnPcF in DMSO electrolyte; $0.1\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ TBAP + $5.0 \times 10^{-4}\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ZnPcF , t : $15 \pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$

表 2 ZnPcF (DMSO)循环伏安扫描(图 4)参数值
Tab. 2 Corresponding calculated data of cyclic voltammetric curves of ZnPcF in DMSO(Fig. 4)

ZnPcF(DMSO)	Ox	Red1	Red2	Red3
$E_{1/2}$	0.658	-0.686	-1.035	-1.430
ΔE_p	0.065	0.073	0.105	0.112
$ i_{p,a}/i_{p,c} $	0.716	2.793	1.380	0.216

于溶剂的极性差异,峰电位稍有位移.在 DMF 溶剂中 Ox 及 Red1 的 i_p 较高,而在 DMSO 溶剂中的 Red2 i_p 较低(见表 2),说明 ZnPcF 在 DMSO 溶剂中较容易生成聚集体.

3.2 ZnPcF 乳化液的循环伏安特性

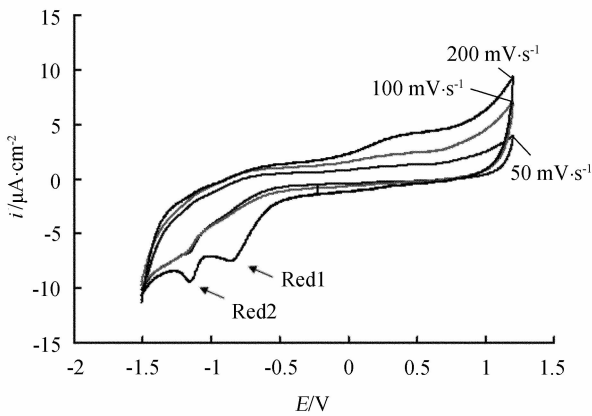


图 5 ZnPcF 乳化液的循环伏安曲线
Fig. 5 Cyclic voltammetric curves of the ZnPcF emulsion-electrolyte; 1 mL ZnPcF emulsion ($1.3 \times 10^{-4}\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) + 9 mL PBS, t : $15 \pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$

表 3 ZnPcF(PBS)循环伏安扫描(图 5)参数值
Tab.3 Corresponding calculated data of cyclic voltammetric curves of ZnPcF emulsion (Fig. 5)

ZnPcF(PBS)	Red1	Red2
$E_{1/2}$	-0.885	-1.104
ΔE_p	0.233	0.088
$ i_{p,a}/i_{p,c} $	0.963	0.233

* $E_{1/2} = (E_{p,c} + E_{p,a})/2, \Delta E_p = |E_{p,c} - E_{p,a}|$

与 DMSO、DMF 有机溶剂相比,ZnPcF 乳化液在 PBS 溶液中的循环伏安扫描仅呈现两个电流峰(图 5),半波电位分别 -0.885 V 和 -1.104 V. 与图 2、图 4 比较,在 DMSO 或 DMF 溶剂中测得的于 0.60 V 附近出现的酞菁环氧化峰已几乎检测不到,而图中与 -0.761 V, -1.034 V 两处相当的电流峰也都是不可逆的单电子还原峰,其 Red1、Red2 反应式可依上述式(2)、式(3)指认.

3 结 论

ZnPcF 在 DMSO 和 DMF 溶剂中,其循环伏安扫描均呈现 4 个准可逆酞菁环上的单电子转移过程,而在 DMSO 溶剂中,ZnPcF 易产生聚集态,氧化还原 Red2 的 i_p 较高. 在 PBS 水溶液中 ZnPcF 乳化液循环伏安扫描显示有两个不可逆的还原峰. 与未取代的酞菁锌相比,由于其周边取代基——三氟乙烷氧基的吸电子作用,导致氧化还原电位向正极移动.

参考文献(References):

[1] Keizer P, Wenjun H, Stillman J. Photochemically-induced radical reactions of zinc phthalocyanine[J]. Inorg Chem,2004,41(2):353-358.
[2] Gerald B, Micael A, Marilyn D, et al. Convenient synthesis of water soluble, isomerically pure ruthenium phthalocyanine complexes[J]. Inorg Chem, 1995, 34(6):1524-1527.
[3] Li R, Zhang X, Kobayashi N, et al. Electron-donating or

withdrawing nature of substituents revealed by the electrochemistry of metal-free phthalocyanines[J]. Inorg Chem,2006,45(5):2327-2334.
[4] Peeters K, De Wael K, Vincze L, et al. A comparison of different surface modification techniques for electrodes by means of electrochemistry and micro synchrotron radiation X-ray fluorescence dimerization of cobalt tetrasulfonated phthalocyanine and its influence on the electrodeposition on gold surfaces[J]. Anal Chem, 2005, 77(17):5512-5519.
[5] Jasinski R. A new fuel cell cathode catalyst[J]. Nature, 1964, 201:1212-1213.
[6] Lever A B, Milaev E R, Speier G, et al. The redox chemistry of metallophthalocyanines in solution[J]. Phthalocyanines Properties and Applications, 1993(3):160-214.
[7] Selmaünlü, Meryem N Y, Mehmet K, et al. Synthesis, spectroscopy and electrochemical properties of highly soluble fluoro containing phthalocyanines[J]. Polyhedron, 2008, 27(13):2805-2810.
[8] Ma C Y(马春雨). Synthesis and photoelectric property study of new phthalocyanines[D]. Dalian: Dalian University of Technology, 2006.
[9] Liu E S(刘尔生), Wu Y Q(吴宜群), Yang J H(杨建辉), et al. Study of electrochemistry of tetrasulfonated phthalocyanine zinc in aqueous and nonaqueous solvents[J]. Electrochemistry(电化学), 1999, 5(1):80-85.
[10] Huang L Y(黄丽英), Lin X H(林新华), Liu E S(刘尔生), et al. Separation of mono-and tetrasulfonated Zinc phthalocyanine and their electrochemical properties in aqueous solution[J]. Journal of Fujian Medical University(福建医科大学学报), 2000, 34(3):277-280.
[11] Aga H, Aramata A, Hisaeda Y. The electroreduction of carbon dioxide by macrocyclic cobalt complexes chemically modified on a glassy carbon electrode[J]. Journal of Electroanalytical Chemistry, 1997, 437(1):111-118.

Electrochemical Performance of Zinc Tetra(Trifluoroethoxy) Phthalocyaninate in Aqueous and Nonaqueous Solvents

WU Xiao-shan, HUANG Li-ying^{*}, ZHANG Jin-que, ZHU Shan-lan

(*College of Pharmaceutical, Fujian Medical University, Fuzhou 350004, China*)

Abstract: The cyclic voltammetric performance of ZnPcF in N,N-dimethylformamide (DMF), dimethyl sulfoxide (DMSO) solution and phosphate buffer solutions (PBS) has been examined. The results showed that four pairs of redox peaks appeared in nonaqueous solvents, and the values of half-wave redox potential were 0.558 V, -0.761 V, -1.034 V, -1.417 V, respectively, exhibiting four quasi-reversible phthalocyanine ligand based one-electron transfers. In PBS only two redox peaks were observed and the values of half-wave redox potential were -0.885 V, -1.104 V, exhibiting irreversible behavior characteristics. Comparing to the zinc phthalocyanine (unsubstitute ZnPc), introducing electron-withdrawing groups-trifluoroethoxyl to the peripheral sites of the phthalocyanines shifts the redox processes of the complex toward positive potentials.

Key words: zinc 4,8,12,16-tetra(trifluoroethoxy) phthalocyaninate (ZnPcF); electrochemistry; cyclic voltammetry; sensitizer