

四磺酸基酞菁锌在水和非水溶剂中的电化学性质研究

刘尔生* 吴谊群 杨建辉 黄丽英**
王俊东 杨素苓 陈耐生 黄金陵

(福州大学化学系 福州大学功能材料研究所 福州 350002)

摘要 在非水溶剂(二甲基亚砷(DMSO)及N,N-二甲基甲酰胺(DMF))中的伏安曲线,呈现三对电流峰,表明存在三个可逆或准可逆酞菁配体的单电子转移过程,而在水溶液中则不呈现准可逆行为,且波形改变很大.此外,还比较了四磺酸基酞菁锌的水溶液在自然光和红光(600~700 nm)照射下的循环伏安曲线,其氧化还原峰的数目和峰电位基本不变,但在红光照射下比自然光照射下的峰电流明显增大.

关键词 四磺酸基酞菁锌,电化学,光电化学效应

近年来,磺酸基酞菁金属配合物作为光动力治疗癌症敏化剂的研究,引起了人们的广泛重视,因为酞菁与卟啉具有相同的骨架结构,而最大吸收波长又位于近红外光区(600~700 nm),其对皮肤光毒性远远小于卟啉^[1],光与热稳定性也好于卟啉,有希望成为新一代抗癌光敏剂^[2].John^[3]等报道过一些磺酸基取代的酞菁金属配合物在水和二甲基亚砷(DMSO)中的循环伏安特性.本文研究了四磺酸基酞菁锌在水和一些非水溶剂中以及在自然光和红光照射下的电化学性能.

1 实验部分

1.1 试剂

TSPcZn按参考文献方法^[4]合成:首先,合成环周边无取代的酞菁锌配合物(ZnPc),然后,在一定温度下用发烟硫酸进行直接磺化,得到含不同数目磺酸基的酞菁锌混合物,最后通过反相高效液相色谱分离和纯化得到四磺酸基酞菁锌(TSPcZn)配合物;支持电解质:高氯酸四丁基铵(TBAP)为课题组自制,配制溶液使用亚沸石英水.所用非水溶剂均按文献方法^[5]纯化后进行CV检测,证实在测定的电位范围内,溶剂无氧化还原行为.

本文1998-04-17收到,1998-08-27收到修改稿;福建省科委、厦门大学固体表面物理化学国家重点实验室资助项目

* 通讯联系人, ** 福建医科大学访问学者

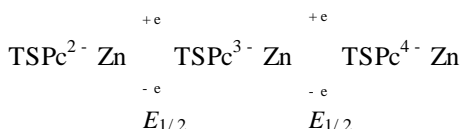
1.2 仪器与方法

用 HDV-7c 型晶体管恒电位仪(福建三明无线电厂),HD-1A 型电化学信号发生器(福建三明无线电厂),LM20A 型函数记录仪(上海大华仪表厂)进行 CV 测试;KDH-B 型红光治疗仪(北京科电高科技公司)作为红光照射光源;pHS-10A 型数字酸度计(萧山科学仪器厂)测定样品水溶液的 pH 值.VU/VIS/NIR 光谱仪(德国 Perkin-Elmer 公司)测定样品的吸收波长.实验是在氮气保护下于三电极电解池中进行,以铂电极为工作电极,饱和甘汞电极为参比电极,铂丝为辅助电极.实验前,测定系统用 2 mmol/L 的 $K_3Fe(CN)_6$ 和 1 mol/L 的 KNO_3 水溶液校准,电位测量误差为 ± 0.004 V.四磺酸基酞菁锌水溶液和非水溶液(DMSO、DMF)的浓度均为 5.0×10^{-4} mol/L,其氧化还原半波电位,由循环伏安法测定.支持电解质为 0.1 mol/L T-BAP,电位扫描从 -1.8 V 到 +1.8 V,扫速 50 mV/s 或 100 mV/s,红光照射强度为 $12 J/cm^2$,整个实验在室温下(25 ± 2)进行.

2 结果与讨论

2.1 TSPcZn 在非水溶剂中的电化学氧化还原过程

(1) TSPcZn 在 DMSO 或 DMF 中自然光照射下的伏安行为 图 1 为 TSPcZn 在 DMSO 中的循环伏安(CV)曲线,根据各阳极峰电流与阴极峰电流之比(i_{pa}/i_{pc})均接近于 1,峰电位差为 60~90 mV,峰电位与扫描速度无关等,可认为在 DMSO 中呈现出的三对电流峰应分别表征可逆或准可逆酞菁配体的单电子转移过程^[6],其半波电位值分别为: -0.84 V、-1.10 V、-1.31 V.此结果与文献^[3]比较,除 -0.84 V 和 -1.31 V 处的两对氧化还原电流峰(相应的半波电位数值基本一致)外,本文还观察到在 -1.10 V 处的一个氧化还原过程.在 -0.84 V 和 -1.31 V 处的两个氧化还原过程可指认为:



另外,根据 TSPcZn 在 DMSO 中的 NMR 谱及在 UV/Vis 区域中 608 nm 处出现新的吸收峰(见图 3),说明 TSPcZn 在 DMSO 中形成了溶剂配位物种,并使其还原电位负移,因此,在 $E_{1/2}^{\text{la}} = -1.10$ 处的氧化还原过程,可归属为溶剂配位物种还原,即:

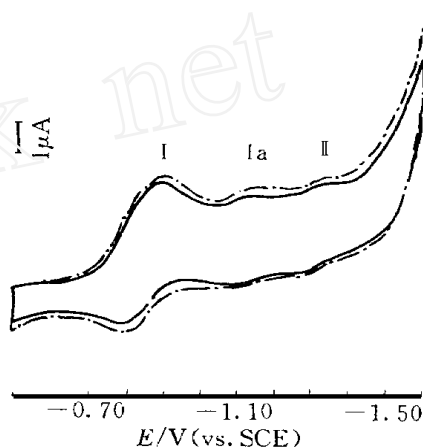


图 1 TSPcZn 在 DMSO 溶剂中的 CV 图

Fig. 1 Cyclic voltammograms of TSPcZn in DMSO solvent

— at nature light irradiation ,
 ---- at red light irradiation



图 2 为 TSPcZn 在 DMF 中的 CV 图,从图中可见 TSPcZn 在 DMF 中与在 DMSO 中不同,在 DMF 中还可观察到半波电位 $E_{1/2} = +0.68 \text{ V}$ ($E_p = 90 \text{ mV}$) 的电流峰,参照金属酞菁配合物电化学研究结果^[7,8],说明 RPcZn (R 可为:

- OCH₃、- OC₆H₅、- CO₂H、- SO₂NHC₄H₉、- NO₂、- SO₃H 等)氧化时,电子的转移不是发生在中心金属 Zn²⁺ 离子上,而是发生在酞菁环配体上,其氧化还原过程可指认为:

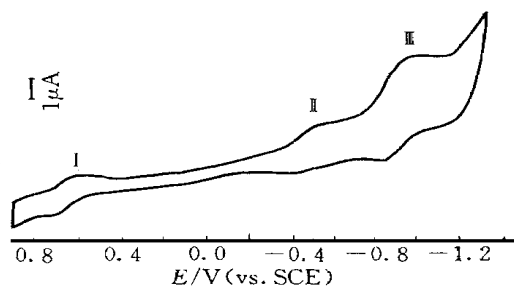
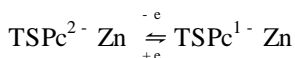


图 2 TSPcZn 在 DMF 溶剂中的 CV 图

Fig. 2 Cyclic voltammograms of TSPcZn in DMF solvent

表 1 TSPcZn 在 DMSO 和 DMF 溶剂中的氧化还原半波电位

Tab. 1 Half - wave potentials/ V (vs aqueous SCE) of reactions for TSPcZn in DMSO or DMF solvents

Solvent	Oxidation/ Reduction Processes			
	$\text{TSPc}^{1-}\text{Zn} \xrightleftharpoons[\text{-e}]{\text{+e}} \text{TSPc}^{2-}\text{Zn}$	$\text{TSPc}^{2-}\text{Zn} \xrightleftharpoons[\text{-e}]{\text{+e}} \text{TSPc}^{3-}\text{Zn}$	$[\text{TSPc}^{2-}\text{Zn}]_{\text{DMSO}} \xrightleftharpoons[\text{-e}]{\text{+e}} \text{TSPc}^{3-}\text{Zn}$	$\text{TSPc}^{3-}\text{Zn} \xrightleftharpoons[\text{-e}]{\text{+e}} \text{TSPc}^{4-}\text{Zn}$
	$E_{1/2}/\text{V}$	$E_{1/2}/\text{V}$	$E_{1/2}/\text{V}$	$E_{1/2}/\text{V}$
DMSO		- 0.84	- 1.10	- 1.31
DMF	+ 0.68	- 0.45		- 0.91

比较 TSPcZn 在 DMSO 和 DMF 中的氧化还原电位,可见溶剂对其影响较大(见表 1),这是由于 $\text{TSPc}^{2-}\text{Zn}$ 平面上中心金属轴向配位空位,而溶剂 DMSO 和 DMF 可作为路易斯碱与中心金属发生轴向配位,致使酞菁环平面分子上的电子密度增大,溶剂的配位能力(通常以溶剂的给予体数 DN 值表示)越大,环平面分子上的电子密度越大,其还原电位越负移,DMSO 和 DMF 的 DN 值分别为 29.8 和 26.6,即 TSPcZn 在 DMSO 中较在 DMF 中难还原,另外,在扫描范围内,于 DMSO 中并未观察到 TSPcZn 上酞菁环(Pc^{2-})的氧化过程,也说明 $\text{TSPc}^{2-}\text{Zn}$ 在 DMF 中氧化还原较在 DMSO 中容易发生。

(2) TSPcZn 在溶剂 DMSO 中红光照射下的伏安行为 图 1 中的虚线为红光照射下测得的 CV 图,可看到,其与自然光下各氧化还原峰的位置相比基本没有改变,而峰电流略有增加的趋势,这可能是由于“光电化学效应”(Photoelectrochemical effect)引起的,即处于基态最低

振动能级的溶剂化 TSPcZn 分子当受到光照射时,分子吸收和它特征频率相一致的光(红光光源的波长为 600 ~ 700 nm, TSPcZn 在 DMSO 中的最大吸收波长_{max} 为 675.52 nm(见图 3), 使其由原来的基态跃迁到激发态,并在电极上反应,从而增大了产生的电流,因而红光照射下的 TSPcZn 比自然光下产生较大的峰电流.

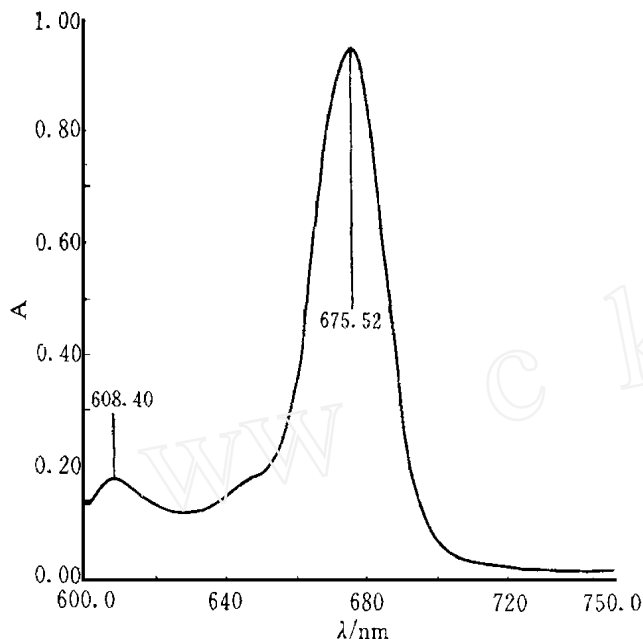


图 3 TSPcZn 在 DMSO 中的 UV/ VIS 吸收光谱

Fig. 3 UV/ VIS absorption spectra of TSPcZn in DMSO Solvent

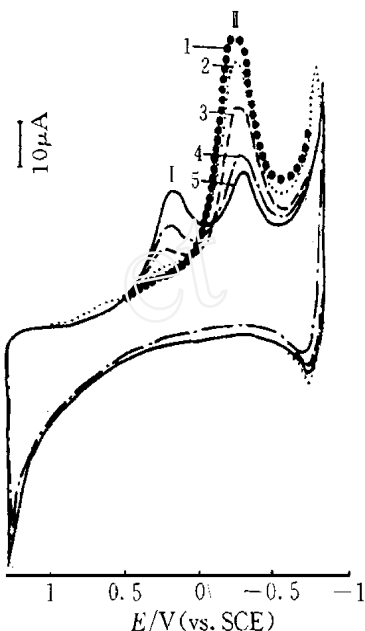


图 4 TSPcZn 在不同 pH 值水溶液中的 CV 图

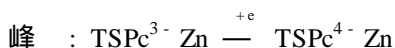
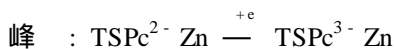
Fig. 4 Cyclic Voltammograms of TSPcZn in aqueous at various pH value

pH: 1) 9.58, 2) 8.27, 3) 4.87

4) 4.41, 5) 4.07

2.2 在水溶液中 TSPcZn 的伏安行为

(1) 溶液 pH 值对 TSPcZn 伏安行为的影响 图 4 表明: 1) 与 TSPcZn 在非水溶剂中情况完全不同, 其在扫描区域内还原过程可观察到的两个还原波是不可逆的. 2) 改变溶液的 pH 值时, 峰电位基本不改变, 但随溶液 pH 值的增加, 峰的峰电流逐渐变小, 直至消失. 而峰的峰电流却逐渐变大. 此结果与 John. J. S^[3] 利用悬汞电极研究结果基本一致. 还原过程如下:



(2) 红光照射下 TSPcZn 水溶液 CV 行为的研究 图 5 为 TSPcZn 于 pH = 4.07 的水溶液中在红光与自然光照射下的 CV 图, 如图可见, 不论是用自然光或是红光照射, CV 图上还原峰

数和峰电位基本不变,但在红光照射下,峰 的峰电流下降,而峰 的峰电流明显增加. 改变溶液的 pH 值,重复上述实验得到了同样的结果. 这可能是由于 TSPcZn 在水溶液中可能同时存在着单体和二聚体形式,而在特定波长的红光照射下,部分二聚体解离成为单体,从而使 CV 图上的峰电流发生较大的改变. 若把红光照射后的 TSPcZn 水溶液放置一段时间(4 h)再测其 CV 图,峰电流又复到原来未照红光前的数值,这说明溶液中存在单体与二聚体平衡,红光照射可引起平衡向解聚方向移动,从而产生“光电化学效应”.

3 结 论

1) TSPcZn 在非水溶剂 DMSO 和 DMF 中均呈现三个可逆或准可逆酞菁配体的单电子转移过程,但在 DMSO 溶剂中,由于存在着溶剂配位物种,使其氧化还原电位发生了负移. 此与在水溶液中行为完全不同,在水溶液中其还原波为不可逆的,并且峰电位不随溶液 pH 值不同而改变.

2) 发现 TSPcZn 在水和非水溶剂中,用与其 λ_{\max} 相匹配的红光(600 ~ 700 nm)照射,均可产生“光电化学效应”. 与自然光下相比,其氧化还原峰数和峰位基本不变,但峰电流明显增大. 在水和非水溶剂中产生“光电化学效应”的机理是不同的.



图 5 TSPcZn 在水溶液(pH = 4.07)中的 CV 图(1)自然光照射,2)红光照射

Fig. 5 Cyclic Voltammograms of TSPcZn in aqueous solution(pH = 4.07). 1) at nature light irradiation, 2) at red light irradiation

Study of Electrochemistry of Tetrasulphonated Phthalocyanine Zinc in Aqueous and Nonaqueous Solvents

Liu Ersheng* Wu Yiqun Yang Jianhui Huang Liying
Wang Jundong Yang Suling Chen Naisheng Huang Jinling

(Dept. of Chem., Inst. of Functional Materials, Fuzhou Univ., Fuzhou 350002)

Abstract The voltammetry of Tetra-sulphonated phthalocyanine Zn (TSPcZn) in DM-SO and DMF solution has been examined and compared with those obtained in aqueous solution.

The results showed that three pairs of redox peaks were appear in non-aqueous solvents ,exhibiting three quasi-reversible phthalocyanine ligand based one-electron transfers ,while in aqueous solution did no quasi-reversible behaviour was observed. The photoelectrochemical effect of light on TSPcZn redox reactions were also discussed.

Key words Tetrasulphonated phthalocyanine Zn , Electrochemistry , Photoelectrochemical effect

References

- 1 刘尔生,黄剑东,戴志飞等. 磺酸基-邻苯二甲酰亚氨基酞菁锌的合成及光动力活性研究. 无机化学学报, 1997,13(4):411
- 2 Rosenthal I. Phthalocyanines as photodynamic sensitizers. Photochem. Photobiol,1991,53(6):859~870
- 3 John T S Irvinc,Brian R Eggins. The cyclic voltammetry of some sulphonated transition metal phthalocyanines in dimethylsulphoxide and in water. J. Electroanal. Chem. ,1989,271:161~172
- 4 Weber J H,Busch D H Complexes derived from strong field ligands. XIX. Magnetic properties of transition metal derivatives of 4,4',4'',4'''-tetrasulfo-phthalocyanine. Inorg. Chem,1965,4(4):469~471
- 5 Perrin D D,Aroveg W L F,Perrin D R 著,时雨译. 实验室化学药品的提纯方法,第二版. 北京:北京工业出版社,1987:53~361
- 6 Anson F,(讲演稿)黄慰曾等编译,高小霞,杨文治校. 电化学和电分析化学. 北京:北京大学出版社,1983年:14
- 7 沈涛,袁振利,许慧君. 酞菁类染料的氧化还原电位研究. 化学学报,1985,(43):865~867
- 8 Wolberg A,Manassen J.J. Am. Chem. Soc. ,1970,92:2 982