

# 光谱法研究 Fe(Ⅲ) 与茜素绿之间的相互作用

唐 静<sup>1,2</sup>, 周 林<sup>1,2</sup>, 王 薇<sup>1,2</sup>, 冯玉英<sup>1,2</sup>, 魏少华<sup>1,2</sup>, 周家宏<sup>1,2</sup>, 周延怀<sup>3</sup>

(1. 南京师范大学分析测试中心, 江苏 南京 210046)

(2. 江苏省生物功能材料重点实验室, 江苏 南京 210046)

(3. 南京师范大学物理科学与技术学院, 江苏 南京 210046)

[摘要] 利用紫外-可见吸收光谱、荧光光谱和傅里叶红外漫反射光谱系统研究了 Fe(Ⅲ) 与茜素绿水溶液之间的相互作用. 实验结果表明金属/配体摩尔比为 1:3, 茜素绿具有一定的光敏产生单线态氧的能力. Fe(Ⅲ) 与茜素绿形成配合物后光稳定性降低, 单线态氧量子产率明显提高.

[关键词] 茜素绿, Fe(Ⅲ) 配合物, 光稳定性, 单线态氧

[中图分类号] O657.3 [文献标志码] A [文章编号] 1001-4616(2011)03-0065-04

## Spectroscopic Studies on Interaction of Fe(Ⅲ) With Alizarin Green

Tang Jing<sup>1,2</sup>, Zhou Lin<sup>1,2</sup>, Wang Wei<sup>1,2</sup>, Feng Yuying<sup>1,2</sup>, Wei Shaohua<sup>1,2</sup>,  
Zhou Jiahong<sup>1,2</sup>, Zhou Yanhuai<sup>3</sup>

(1. Analysis & Testing Center, Nanjing Normal University, Nanjing 210046, China)

(2. Biofunctional Materials Key Laboratory of Jiangsu Province, Nanjing 210046, China)

(3. School of Physics and Technology, Nanjing Normal University, Nanjing 210046, China)

**Abstract:** The interaction between Fe(Ⅲ) and Alizarin Green was investigated by the use of UV-vis, fluorescence and FTIR spectroscopy. The results of experiments indicated that the molar ratio of metal/ligand was 1:3 and the metal iron chelated effect reduced the light stability of Alizarin Green. However, singlet oxygen quantum yield of Fe(Ⅲ) - AG25 was greatly improved comparing with free AG25 in the aqueous solution.

**Key words:** Alizarin Green, Fe(Ⅲ) complex, light stability, singlet oxygen

配位化合物大多通过有机配体和金属离子络合形成, 兼有机分子和金属的某些特性, 由于一些配合物具有奇特功能, 因此已经在光、电、信息、催化、医药、冶金、新材料及生命科学等领域展现了广阔的应用前景. 近年来, 配位化合物已经成为无机化学的重要研究热点和迅速发展的领域<sup>[1-5]</sup>.

茜素绿又叫酸性绿 25 (AG25), 是一种常用的蒽醌染料, 其结构如图 1 所示, 具有 2 个磺酸基, 水溶性好, 广泛用于皮革、羊毛、蚕丝、锦纶、混合纺织品以及生物制品的染色<sup>[6]</sup>. 本实验研究表明, 茜素绿具有一定的光敏产生单线态氧的能力, 前期研究成果已证实金属配合可以改变单线态氧量子产率<sup>[7]</sup>. 铁是重要的生命元素, 研究铁配合物的合成具有现实意义<sup>[8,9]</sup>. Fe(Ⅲ) 与茜素绿络合发现, 茜素绿光敏产生单线态氧的能力有明显提高. 结果显示, Fe(Ⅲ)-茜素绿配合物在光动力疗法以及光催化领域有一定的应用潜能.

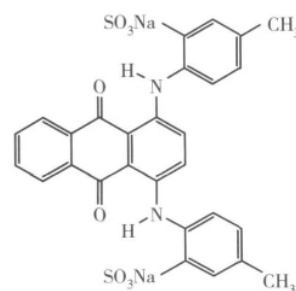


图 1 茜素绿(AG25)的分子结构

Fig.1 Molecular structure of Alizarin Green (AG25)

收稿日期: 2011-03-04.

基金项目: 国家自然科学基金(20603018).

通讯联系人: 周延怀 教授, 研究方向: 光电子材料研究. E-mail: zhouyanhuai@njnu.edu.cn

# 1 实验部分

## 1.1 试剂

茜素绿( $C_{28}H_{22}N_2O_8S_2 \cdot 2Na$ ) 购自 PCI 公司; 9,10-二苯基蒽丙酸钠盐(9,10-ADPA) 购自 Sigma 公司。 $FeCl_3 \cdot 6H_2O$  为国产分析纯; 水为超纯去离子水。9,10-ADPA 使用前制备成浓度为 5.5 mmol/L 的水溶液。 $FeCl_3$  和茜素绿在使用之前均用去离子水配成  $10^{-2}$  mol/L 的储备液, 避光保存。

## 1.2 仪器

紫外可见吸收光谱和荧光光谱实验分别采用 Varian 公司 Cary5000 型紫外可见光谱仪和 Perkin-Elmer 公司 LS-50B 型荧光光谱仪, 红外光谱实验采用 NEXUS 公司 670-FT-IR 型傅里叶红外漫反射光谱仪。

## 1.3 $Fe(III)$ 配合物的制备

分别取不同量的  $FeCl_3 \cdot 6H_2O$  和茜素绿储备液, 比色管中混匀即可。实验温度保持在室温( $20 \pm 2$ )  $^{\circ}C$ 。

## 1.4 单线态氧量子产率的测定

茜素绿(AG25) 和  $Fe(III)$ -AG25 配合物在水溶液中光敏产生单线态氧量子产率的测定采用的是 9,10-ADPA 光氧化漂白法<sup>[10,11]</sup>。实验中的光源为 500 W 的高压汞灯。

# 2 结果和讨论

## 2.1 光谱性质

在 200 nm ~ 800 nm 范围内, 在水溶液中的茜素绿(AG25) 有 5 个特征吸收峰(图 2 曲线 a), 分别位于 254 nm、284 nm、409 nm、604 nm 和 643 nm。紫外区吸收带 254 nm、284 nm 是  $SO_3^{2-}$  苯基取代的结果。可见光区的最大吸收对应于 604 nm 和 643 nm 的双波段吸收。当  $Fe(III)$  存在时, 吸收峰均增强(图 2 曲线 b), 有较小的红移, 并且在 535 nm 和 693 nm 出现等吸收点, 表明  $Fe(III)$  与茜素绿之间发生了络合反应, 生成了新的化合物。

图 3 是用发色集团的吸收峰 643 nm 激发所得荧光光谱, 曲线 a 显示水溶液中的 AG25 在 701 nm 处有 1 个发射峰, 峰强为 89, 曲线 b 是当配体 AG25 与  $Fe(III)$  配位时, 荧光发射强度增强到 93, 并且发生 2 nm 的红移。通过实验可以看出, AG25 与  $Fe(III)$  配位后仍保持了 AG25 原有的发光性质, 可以作为潜在的荧光检测探针。

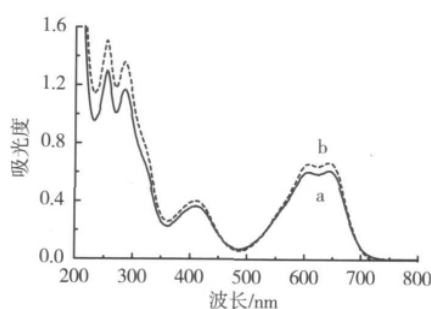


图 2 AG25 与  $Fe(III)$ -AG25 水溶液的紫外吸收光谱

Fig.2 UV-visible absorption spectra of AG25 (a) and AG25- $Fe(III)$  (b) in aqueous solution

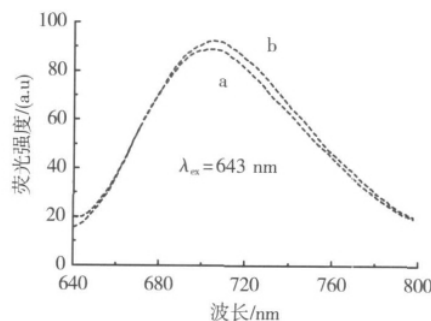


图 3 AG25 与  $Fe(III)$ -AG25 水溶液的荧光光谱

Fig.3 Fluorescence spectra of AG25 (a) and  $Fe(III)$ -AG25 (b) in aqueous solution.  $\lambda_{ex}=643$  nm

## 2.2 求 $Fe(III)$ 配合物组成的实验

用摩尔比法确定配合物的组成。固定配体茜素绿的浓度, 改变金属离子  $Fe(III)$  的浓度, 得到一系列  $[Fe(III)]/[AG25]$  比例不同的溶液, 分别测其吸光度。随着  $Fe(III)$  量的逐渐增加, 生成的络合物便不断增加。当  $Fe(III)$  增加到一定的浓度时, 吸光度达到最大值, 此时  $Fe(III)$  与 AG25 正好络合, 继续增加  $Fe(III)$  的量, 生成络合物的量不再增加, 吸光度趋于稳定, 如图 4 所示。拐点对应的横坐标  $[Fe(III)]/[AG25]$  比值为 1:3, 所以络合物的配比为 1:3。

在  $3\ 800 \sim 400\text{ cm}^{-1}$  的红外光谱范围内, 配体 AG25( 图 5 曲线 a) 及配合物 Fe(Ⅲ)-AG25( 图 5 曲线 b) 的光谱数据如图: 曲线 a 中  $3\ 445\text{ cm}^{-1}$  处宽且强的吸收峰归属于 AG25 的仲胺 N—H 伸缩振动, 配合物曲线 b 中此吸收峰蓝移到  $3\ 405\text{ cm}^{-1}$ , 说明 N—H 已参与配位.  $3\ 000\text{ cm}^{-1} \sim 2\ 800\text{ cm}^{-1}$  间的几个弱吸收峰是苯环上的 CH 键引起的. 另外,  $\text{R-SO}_3^{2-}$  的特征吸收带在  $1\ 200 \sim 1\ 000\text{ cm}^{-1}$  之间, 曲线 a 中  $1\ 086\text{ cm}^{-1}$  处的吸收峰是茜素绿苯环上的  $\text{SO}_3^{2-}$  峰, 形成配合物以后峰强明显变小, 并且发生蓝移. 因此推测 AG25 中与 Fe(Ⅲ) 配位原子为  $\text{SO}_3^{2-}$  中的 O 原子与仲胺 N—H 中的 N 原子.

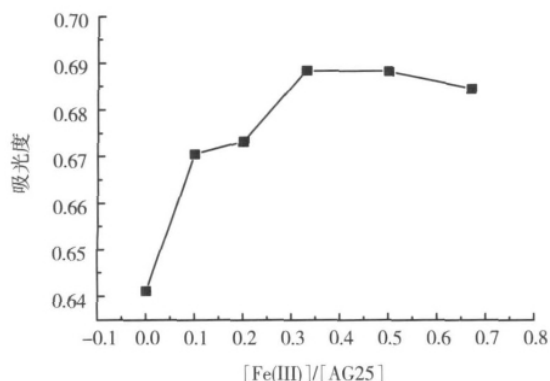


图 4 摩尔比法测定配合物组成

Fig.4 Determination of the molar ratio of complex

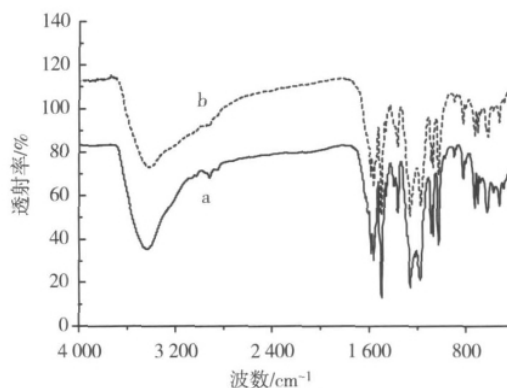


图 5 AG25 与 Fe(Ⅲ)-AG25 水溶液的红外光谱图

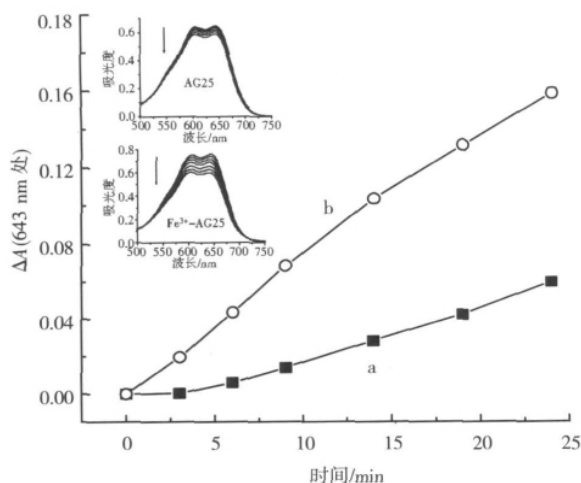
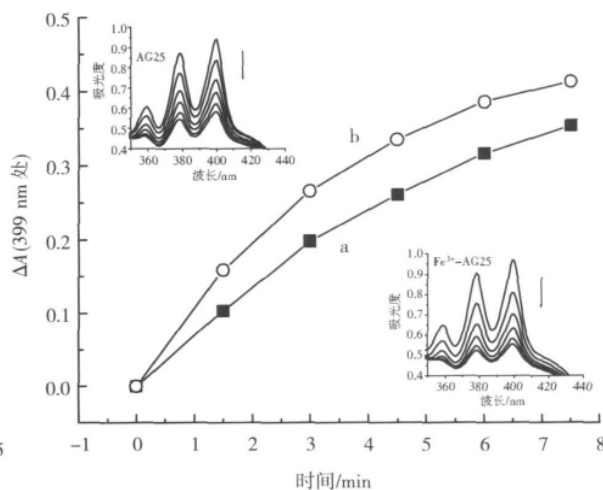
Fig.5 FTIR spectra of AG25 (a) and Fe(Ⅲ)-AG25 (b) in aqueous solution

### 2.3 光稳定性实验

图 6 是光照 AG25 或 Fe(Ⅲ)-AG25 配合物( 插图) 水溶液的紫外可见吸收光谱. 发现随着光照时间的延长,  $604\text{ nm}$  和  $643\text{ nm}$  2 个特征吸收峰的吸收强度均降低. 对照实验表明, Fe(Ⅲ)-AG25 配合物( 图 6b) 的光稳定性要比 AG25( 图 6a) 差.

### 2.4 单线态氧实验

图 7 是光照 9,10-ADPA 和 AG25( 图 7a) 或 Fe(Ⅲ)-AG25 配合物( 图 7b) 的有氧水溶液时 9,10-ADPA 的紫外可见吸收光谱. 发现随着光照时间的延长, 9,10-ADPA 无论是在 AG25 水溶液中, 还是在 Fe(Ⅲ)-AG25 配合物水溶液中, 其位于  $345 \sim 420\text{ nm}$  范围内的 3 个特征吸收峰的吸收强度均发生明显的降低. 对照实验表明, 若溶液中缺少 AG25 或 Fe(Ⅲ)-AG25 配合物、氧气和光照中任何一个条件, 均观察不到

图 6 AG25 与 Fe(Ⅲ)-AG25 水溶液位于  $643\text{ nm}$  处的  $\Delta A$  与光照时间的关系曲线Fig.6 The relative curves between  $\Delta A(643\text{ nm})$  and irradiation time in the aqueous solution of AG25 (a) and Fe(Ⅲ)-AG25 (b)图 7 9,10-ADPA 在 AG25 (a) 与 Fe(Ⅲ)-AG25 (b) 水溶液中位于  $399\text{ nm}$  处的  $\Delta A$  与光照时间的关系曲线Fig.7 The relative curves between  $\Delta A(399\text{ nm})$  of 9,10-ADPA and irradiation time in the aqueous solution of AG25 (a) and Fe(Ⅲ)-AG25 (b)

9,10-ADPA漂白的现象,这说明 AG25 和 Fe( III) -AG25 配合物的光敏过程中有单线态氧的生成.

比较图 7 中曲线 a 和 b 可以直观地发现,Fe( III) -AG25 配合物光敏产生单线态氧的能力要强于 AG25.

### 3 结论

本文通过 Fe( III) 盐的水溶液和茜素绿( AG25) 配体反应形成 Fe( III) 的配合物,光谱实验表明金属/配体摩尔比为 1:3. 与 AG25 的水溶液相比,配合物光稳定性降低,单线态氧量子产率得到明显增强. 以上结论说明,Fe( III) -AG25 配合物在单线态氧诱导的过程如光动力疗法等领域具有一定的应用潜能.

### [参考文献]

- [1] Albinati A, Calderazzo F, Marchetti F, et al. A trinuclear an ionic trifluoroacetato derivative of iron ( II ) containing a centra-  
IO ( - I ) ligand [J]. Inorg Chem Commun, 2007, 10: 902-905.
- [2] Choi S B, Seo M J, Cho M Y, et al. A porous and interpenetrated metal organic framework comprising tetranuclear iron  
( III ) -oxo clusters and tripodal organic carboxylates and its implications for ( 3 8 ) -coordinated networks [J]. Crystal Growth  
& Design, 2007, 7( 11 ) : 2 290-2 293.
- [3] Snežko N, Gutierrez Puebal E, Martinez J L, et al. The complexity of the complexes. A twelve-fold anchored ligand in a Co  
( II ) hybrid polymeric material with ferromagnetic order [J]. Chem Mater, 2002, 14( 4 ) : 1 879-1 883.
- [4] Liu J B, Liu J H, Yu X B, et al. Synthesis, crystal structure and property of B type anderson structure Cr-Mo compound  
[J]. Journal of Jilin University: Science Edition, 2005, 43( 2 ) : 214-218.
- [5] 徐敏, 张鹏, 王恩波, 等. { [Cu<sub>2</sub>( 2,2'-bipy )<sub>2</sub>( 4,4'-bipy )<sub>2</sub> ] [Cu( 4,4'-bipy ) ] [PW<sub>10</sub>( VI ) W<sub>2</sub>( V ) O<sub>40</sub> ] } ( bipy 二联吡啶 ) 的  
合成与表征 [J]. 东北师大学报: 自然科学版, 2008, 40( 4 ) : 90-92.
- [6] Fabbri D, Calza P, Prevot A B. Photoinduced transformations of Acid Violet 7 and Acid Green 25 in the presence of TiO<sub>2</sub>  
suspension [J]. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 2010, 213( 1 ) : 14-22.
- [7] Zeng Z H, Zhou J H, Zhang Y, et al. Photodynamic properties of hypocrellin A, complexes with rare earth trivalent ions:  
role of the excited state energies of the metal ions [J]. Journal of Physical Chemistry B, 2007, 111: 2 688-2 696.
- [8] Yu J H, Xu J Q, Zhang L Y, et al. Oxalate-bridged transition-metal supramolecular polymers: syntheses, structures and  
properties of [Co( im )<sub>2</sub>( C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> ) ] and [Fe<sub>2</sub>( im )<sub>4</sub>( C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> )<sub>2</sub> ] [J]. Journal of Molecular Structure, 2005, 743( 1/3 ) : 243-  
248.
- [9] Bi H, Chen Q W, Zhuang Y L, et al. Effect of a low magnetic field on crystallinity and magnetic susceptibility of molecular  
magnet { NBu<sub>4</sub> [FeCr( ox )<sub>3</sub> ] }<sub>x</sub> ( NBu<sup>4+</sup> = Tetra( n-butyl ) ammonium ion; ox<sup>2-</sup> = Oxalate Ion ) [J]. Journal of Magnetism  
and Magnetic Materials, 2006, 307( 1 ) : 38-42.
- [10] Roy I, Onillchansky T Y, Pudavar H E, et al. Ceramic-based nanoparticles entrapping water-insoluble photosensitizing an-  
ticaner drugs: a novel drug carrier system for photodynamic therapy [J]. J Am Chem Soc, 2003, 125( 26 ) : 7 860-7 865.
- [11] Tang W, Xu H, Kopelman R, et al. Photodynamic characterization and in vitro application of methylene blue-containing  
nanoparticle platforms [J]. Photochem and Photobiol, 2005, 81( 2 ) : 242-249.

[责任编辑:顾晓天]