

蒽醌氧桥双核锌酞菁的合成与性能研究

徐康,周雪飞,王秀秀,张学俊*
(中北大学理学院,山西太原030051)

摘要:以1,5-二羟基蒽醌、4-硝基邻苯二甲腈、3,5-二甲基苯酚、 β -萘酚为主要原料,合成了3种不同的邻苯二甲腈衍生物前驱体,再经1,8-二氮杂双环[5.4.0]十一碳-7-烯催化聚合合成9(10),16(17),23(24)-三[3,5-二甲基苯氧基]-2(3)-(1,5-二氧基蒽醌)双核锌酞菁(D-CPc)和9(10),16(17),23(24)-三[β -萘氧基]-2(3)-(1,5-二氧基蒽醌)双核锌酞菁(β -CPc)。利用FT-IR、UV-Vis、 $^1\text{H-NMR}$ 、元素分析、循环伏安法对2种化合物的特性进行了表征。结果表明,D-CPc和 β -CPc的Q带分别发生11、10 nm的红移,在400~600 nm范围内表现出明显的紫外光谱吸收,弥补了无取代酞菁在400~600 nm范围内无吸收的缺陷,并且在 $0.1 \times 10^{-5} \sim 1.0 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$ 的DMF溶液中表现出良好溶解性。循环伏安法研究表明,D-CPc和 β -CPc的 E_{LUMO} 值分别为-3.17、-3.26 eV, E_{HOMO} 值分别为-5.16、-5.10 eV,与 TiO_2 能级和氧化还原电对能级相匹配,满足能带间隙规则,能够实现染料的氧化还原。

关键词:双核酞菁;蒽醌;紫外光谱;能带间隙

中图分类号:TQ612.3

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2020)05-0117-05

DOI:10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2020.05.027

Synthesis of binuclear zinc phthalocyanine by anthraquinone oxygen-bridged method and characterization

XU Kang, ZHOU Xue-fei, WANG Xiu-xiu, ZHANG Xue-jun*
(School of Science, North University of China, Taiyuan 030051, China)

Abstract: Three kinds of phthalonitrile derivatives precursors are synthesized with 1,5-dihydroxyanthraquinone, 4-nitrophthalonitrile, 3,5-dimethylphenol and β -naphthol as main raw materials. The precursors are then catalyzed by DBU to form 9(10), 16(17), 23(24)-tris[3,5-dimethylphenoxy]-2(3)-(1,5-dioxyanthraquinone) binuclear zinc phthalocyanine (D-CPc) and 9(10), 16(17), 23(24)-tris[β -naphthoxy]-2(3)-(1,5-dioxyanthraquinone) binuclear zinc phthalocyanine (β -CPc). Two compounds prepared are fully characterized by FT-IR, UV-Vis, $^1\text{H-NMR}$, elemental analysis, and cyclic voltammetry. It is shown that Q bands of both D-CPc and β -CPc undergo 11 nm and 10 nm of red shift, respectively. Both compounds exhibit obvious absorption in the range of 400–600 nm, while non-substituted phthalocyanine shows no-absorption in the range of 400–600 nm. They also show an excellent solubility in $0.1 \times 10^{-5} \sim 1.0 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ DMF solution. Cyclic voltammetry studies show that E_{LUMO} values of D-CPc and β -CPc are -3.17 and -3.26 eV, respectively, and their E_{HOMO} values are -5.16 and -5.10 eV, respectively. They can match with TiO_2 energy level and redox electric pair energy level, meet band gap rules, and realize redox of dyes.

Key words: binuclear phthalocyanine; anthraquinone; UV spectrum; band gap

染料敏化太阳能电池(DSSCs)是一种发展前景广阔的可再生能源,具有结构可调、成本低、易于制造、能量回收时间短等优点^[1]。其基本结构和运行过程与无机太阳能电池不同,最显著的不同是染料光敏剂的引入。染料光敏剂是DSSC的重要组分,其能有效调节宽带隙半导体能级,对近红外光区产生吸收,提高电池光电转换效率^[2]。

酞菁及其衍生物是一种典型的近红外区染料,其结构可修饰性强、化学性质稳定,在近红外光区有较强的Q带吸收,是DSSCs的理想染料之一^[3]。但

酞菁的光谱响应带隙较窄且易引起 π - π 堆积,溶解性差,这些因素制约了其进一步的发展应用^[4]。目前,研究者多是从酞菁分子结构本身出发,在母核引入优势互补的可修饰性基团如噻吩^[5]、呋唑^[6-7]席夫碱^[8]等,弥补酞菁吸收光谱盲区;引入烷基链^[9-10]、三苯基^[11]等空间位阻较大的基团,抑制 π - π 共轭堆积,增大其在有机溶剂中的溶解性。

目前,应用在DSSCs中的酞菁染料分子多是单核酞菁,双核酞菁的合成及报道较少。与单核酞菁相比,双核酞菁拥有更大的 π 共轭体系,有利于扩

收稿日期:2019-07-09;修回日期:2020-03-07

基金项目:山西省回国留学人员科研资助项目(2015-078);山西省自然科学基金资助项目(2015011011)

作者简介:徐康(1994-),男,硕士研究生,研究方向为酞菁类光电材料的合成,915925198@qq.com;张学俊(1971-),男,博士,教授,主要从事功能有机分子的合成与研究,通讯联系人,zhangxuejun@nuc.edu.cn。

大吸收光谱波长范围,使 Q 带吸收波长发生红移^[12]。蒽醌氧桥连接 2 个单核酞菁分子,在增强酞菁分子间电子流动的同时,又能在 400~600 nm 范围内引起光谱吸收,弥补酞菁吸收光谱在 400~600 nm 无吸收的缺陷。蒽醌以半柔性氧桥连接 2 个单核酞菁分子^[13],使 2 个酞菁分子连接存在一定的角度差,处于非同一平面内,极大地减少酞菁分子因 $\pi-\pi$ 共轭引起的堆积现象^[14],有利于酞菁分子以单体的形式负载在 TiO₂ 表面。笔者以 1,5-二羟基蒽醌、4-硝基邻苯二甲腈、3,5-二甲基苯酚、 β -萘酚及乙酸锌等为原料,在有机催化剂 1,8-二氮杂双环[5.4.0]十一碳-7-烯(DBU)作用下合成 2 种新的化合物,并且对这 2 种新型酞菁进行了合成、表征、光谱分析、电化学测试,意在检测其能否成为新型染料敏化剂。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

4-硝基邻苯二甲腈,AR,石家庄埃法化学科技有限公司生产;1,5-二羟基蒽醌(88%)、 β -萘酚(99%)、3,5-二甲基苯酚(98%)、1,8-二氮杂双环[5.4.0]十一碳-7-烯,阿拉丁试剂生产;硅胶、*N,N*-二甲基甲酰胺(DMF)、正戊醇、无水碳酸钾、醋酸锌,AR,天津市大茂化学试剂厂生产。

Unity-400 型核磁共振仪,美国 Vatan Inova 公司生产;4800S 型-红外光谱仪,日本岛津研究所生产;UV-Vis-2300 型紫外-可见分光光谱仪,上海天美仪器有限公司生产;LK2005A 型电化学测试站,天津市兰力科化学电子高科技有限公司生产。

1.2 试验方法

1.2.1 合成路线

2 种双核酞菁的合成路线如图 1 所示。首先由 1,5-二羟基蒽醌和 4-硝基邻苯二甲腈合成蒽醌氧桥(化合物 I),蒽醌氧桥作为桥连基团连接 2 个双核酞菁,一方面弥补酞菁在紫外-可见光谱 400~600 nm 无吸收波长的不足,增强 2 个酞菁环分子内的电子流动^[15];另一方面半柔性氧桥基团连接 2 个单核酞菁,使酞菁分子处在不同的共轭平面上,减少分子的 $\pi-\pi$ 堆积。3,5-二甲基苯酚和 β -萘酚作为大的供电子基团,以亲核取代的方式合成邻苯二甲腈衍生物,再和蒽醌氧桥环四聚合成双核酞菁,为酞菁环增加共轭程度的同时抑制双核酞菁分子聚集^[16]。

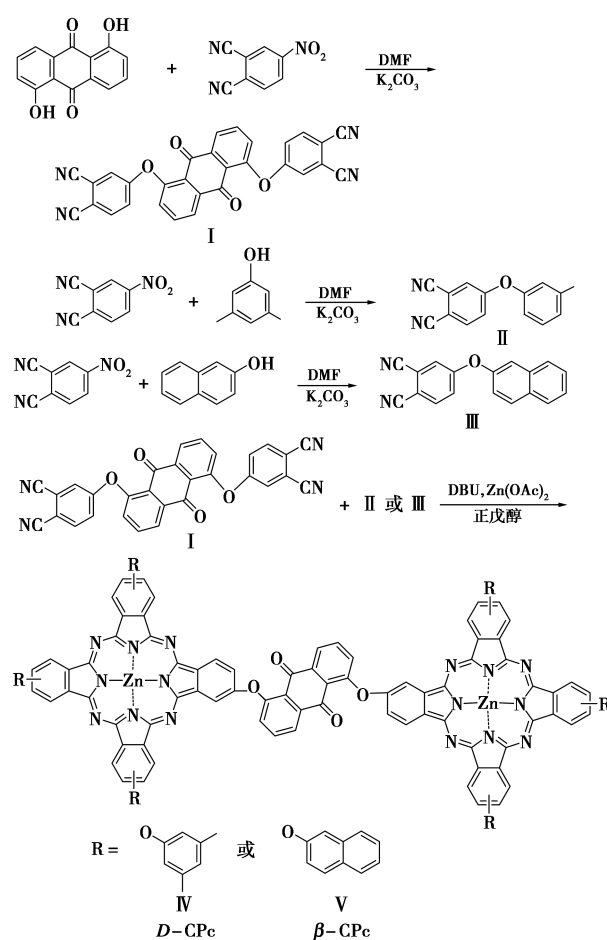


图 1 双核酞菁的合成路线

1.2.2 1,5-二[4-(1,2-二腈基)苯氧基]蒽醌(I)的合成

称取 1.20 g (5.00 mmol) 1,5-二羟基蒽醌和 4.00 g (28.00 mmol) 无水碳酸钾并加入三颈烧瓶内,滴加 25 mL DMF 溶剂使其完全溶解,缓慢加热,在氮气氛围保护下活化 30 min,再加入 1.82 g (10.50 mmol) 4-硝基邻苯二甲腈,控制反应温度在 80℃,并持续搅拌 40 h。然后将反应物倒入 200 mL 冷水中并搅拌 30 min,过滤沉淀物,用冷水、乙醇、苯洗涤数次直至滤液变为中性,真空干燥得到粗产品。按照 $V(\text{氯仿}):V(\text{石油醚})=5:1$ 配置展开剂,进行柱层析提纯,得黄色固体粉末 1.38 g,产率为 56.10%。FT-IR, ν/cm^{-1} : 3 081 (芳香基 C—H), 2 234 (C≡N), 1 251 (C—O), 1 672 (C=O), 1 591, 1 485, 1 421 (Ar, C=C)。¹H-NMR (DMSO-*d*₆), δ/ppm : 7.44 (d, 2H, Ar—H), 7.94 (d, 2H, Ar—H), 8.16 (d, 2H, Ar—H), 7.61 (m, 2H, Ar—H), 8.00 (m, 2H, Ar—H), 8.04 (m, 2H, Ar—H)。元素分析, C₃₀H₁₂N₄O₄, 实测值(计算值): C 73.88 (73.17), H 2.62 (2.46), N 11.54 (11.38)。

1.2.3 4-(3,5-二甲基苯氧基)邻苯二甲腈(II)的合成

称取 1.23 g (10.00 mmol) 3,5-二甲基苯酚和 2.00 g (14.00 mmol) 无水碳酸钾并加入三颈烧瓶内,滴加 20 mL DMF 溶剂使其完全溶解,缓慢加热,在氮气氛围保护下活化 30 min,再加入 1.82 g (10.50 mmol) 4-硝基邻苯二甲腈,在 78℃ 下持续搅拌 34 h。然后将反应物质倒入 200 mL 冷水中并搅拌 15 min,过滤沉淀物,用冷水、乙醇洗涤数次直至滤液变为中性,并从乙醇中结晶。真空条件下干燥,得到棕色产品粉末 1.95 g,产率为 78.60%。FT-IR, ν/cm^{-1} : 2 224 (C \equiv N), 1 241 (C—O), 2 922 (—CH₃), 1 483, 1 430, 1 321 (Ar, C=C)。¹H-NMR (DMSO-*d*₆), δ/ppm : 2.34 (s, 6H), 6.97~7.047 (d, 3H, Ar—H), 7.44~8.16 (m, 3H, Ar—H)。元素分析, C₁₆H₁₂N₂O, 实测值(计算值): C 77.88(77.40), H 4.62(4.87), N 11.54(11.28)。

1.2.4 4-(β -萘氧基)邻苯二甲腈(III)的合成

称取 1.80 g (10.0 mmol) β -萘酚和 2.00 g (14 mmol) 无水碳酸钾并加入三颈烧瓶内,滴加 25 mL DMF 溶剂使其完全溶解,缓慢加热,在氮气氛围保护下活化 30 min,再加入 1.82 g (10.50 mmol) 4-硝基邻苯二甲腈,控制反应温度为 75℃,持续搅拌 36 h。然后将反应物质倒入 200 mL 冷水中并搅拌 15 min,过滤沉淀物,用冷水洗涤数次直至滤液变为中性,并从乙醇中结晶。真空条件下干燥,得粉色结晶产品 1.76 g,产率为 65.9%。FT-IR, ν/cm^{-1} : 2 227 (C \equiv N), 1 276 (C—O), 1 584, 1 480, 1 416 (Ar, C=C)。¹H-NMR (DMSO-*d*₆), δ/ppm : 7.23~8.12 (m, 10H, Ar—H)。元素分析, C₁₈H₁₀N₂O, 实测值(计算值): C 79.36(79.99), H 3.68(3.73), N 10.44(10.36)。

1.2.5 9(10),16(17),23(24)-三(3,5-二甲基苯氧基)-2(3)-(1,5-二氧基葱醌)双核锌酞菁的合成(IV)

称取化合物(I) 0.24 g (0.50 mmol)、化合物(II) 0.93 g (3.40 mmol)、0.27 g (1.20 mmol) 醋酸锌并加入三颈烧瓶内,再加入 40 mL 正戊醇作为溶剂,在氮气保护下搅拌反应约 30 min,加入 2 mL DBU 催化剂,在氮气保护下将温度调整到 150℃ 反应 24 h。冷却后,通过加入一定量的甲醇使生成的酞菁混合物沉淀,真空抽滤,并以甲醇和乙醇作为洗涤液多次洗涤得到的产品,除去未反应的前体,然后

进行干燥处理。按照 $V(\text{二氯甲烷}):V(\text{四氢呋喃})=7:3$ 的比例配置洗脱液,将粗品进行柱层析分离提纯。最终得了 0.18 g 墨绿色固体产物,产率为 17.06%。FT-IR, ν/cm^{-1} : 1 601, 1 467 (C \equiv N), 1 291 (C—O), 1 731 (C=O), 955, 810, 678 (C—H)。¹H-NMR (DMSO-*d*₆), δ/ppm : 2.24 (m, 10H), 6.88 (d, 12H, Ar—H), 7.21 (d, 6H, Ar—H) 7.32~8.16 (m, 18H, Ar—H)。元素分析, C₁₂₅H₈₁N₁₆O₁₀Zn₂, 实测值(计算值): C 72.06(71.57), H 3.76(3.89), N 10.54(10.68)。

1.2.6 9(10),16(17),23(24)-三(β -萘氧基)-2(3)-(1,5-二氧基葱醌)双核锌酞菁的合成(V)

称取化合物(I) 0.24 g (0.50 mmol)、化合物(III) 0.95 g (3.30 mmol)、0.27 g (1.20 mmol) 醋酸锌并加入三颈烧瓶内,再加入 40 mL 正戊醇作为溶剂,在氮气保护下搅拌反应约 30 min,加入 2 mL DBU 催化剂,在氮气保护下将温度调整到 145℃ 反应 24 h。冷却后,通过加入一定量甲醇使生成的酞菁混合物沉淀。过滤分离产物,用蒸馏水和乙醇多次洗涤处理粗产品,滤掉未反应的前体,然后进行干燥处理。按照 $V(\text{乙酸乙酯}):V(\text{四氢呋喃})=4:1$ 的比例配置洗脱液,将粗品进行柱层析分离提纯。最终得了 0.21 g 墨绿色固体产物,产率为 17.50%。FT-IR, ν/cm^{-1} : 1 601, 1 464 (C \equiv N), 1 227 (C—O), 1 720 (C=O), 950, 810, 614 (C—H)。¹H-NMR (DMSO-*d*₆), δ/ppm : 7.35~8.02 (d, 142H, Ar—H), 7.42~8.16 (m, 20H, Ar—H)。元素分析, C₁₃₈H₇₂N₁₆O₁₀Zn₂, 实测值(计算值): C 71.25(71.57), H 3.63(3.89), N 10.42(10.68)。

2 结果与讨论

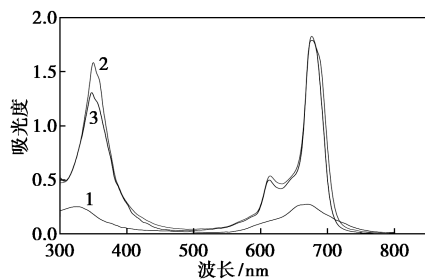
2.1 结构分析

根据 FT-IR 光谱数据,前体 I、II、III 最明显的变化是—C \equiv N 伸缩振动峰的出现以及邻苯二甲腈的 NO₂⁻ 吸收谱带的消失。前体 I、II、III 的—C \equiv N 伸缩振动峰分别位于 2 234、2 224、2 227 cm⁻¹, 前体 I 在 1 251 cm⁻¹ 出现了醚键(C—O—C)的伸缩振动吸收峰, 1 672 cm⁻¹ 为—C=O 与芳环共轭的伸缩振动吸收峰, 在 1 591、1 485、1 421 cm⁻¹ 处出现苯环骨架 C=C 振动吸收峰。前体 II 的 C—H 伸缩振动在 3 000 cm⁻¹ 左右, 并且在 1 241 cm⁻¹ 处出现醚键(C—O—C)的特征吸收峰。双核酞菁红外光谱与前体最大的不同在于—C \equiv N 伸缩振动峰的消失以及醚键

的生成。

2.2 紫外测试

酞菁类衍生物的吸收光谱有明显的 B 带和 Q 带特征峰,即由电子从较低能级轨道向 LUMO 轨道跃迁引起的 B 带和由电子从 HOMO 轨道向 LUMO 轨道跃迁引起的 Q 带^[17]。Q 带吸收位于红外及近红外区,易引起迁移,是酞菁类染料引起关注的原因所在。单核酞菁、D-CPc、和 β -CPc 同一浓度下的紫外吸收光谱如图 2 所示。由图 2 中可以看出,与无取代单核酞菁相比,双核酞菁 D-CPc 和 β -CPc 表现出明显的 B 带(300 nm)和 Q 带(600~800 nm)特征吸收峰,同浓度下的吸收峰增强,并且由 $a_{1u}(\pi) \rightarrow eg(\pi^*)$ 跃迁形成的 Q 带发生明显的红移^[18-19]。从图 2 中还可以看出,D-CPc、 β -CPc 的 Q 带分别位于 678、677 nm 处,与无取代单核酞菁 Q 带(667 nm)相比,分别红移 11、10 nm。这是由于双核酞菁的共轭程度强于单核酞菁,且蒽醌氧桥增强了分子的电子流动性,使得跃迁能带间隙减小,光谱表现为红移。

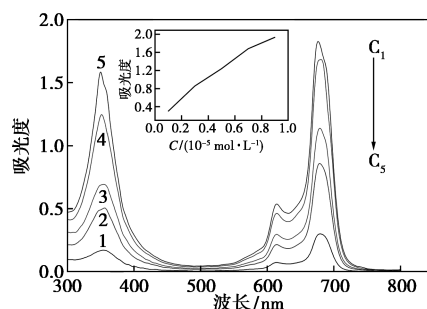


1—Pc; 2—D-CPc; 3— β -CPc

图 2 无取代酞菁、D-CPc、 β -CPc 的 UV-Vis 吸收光谱

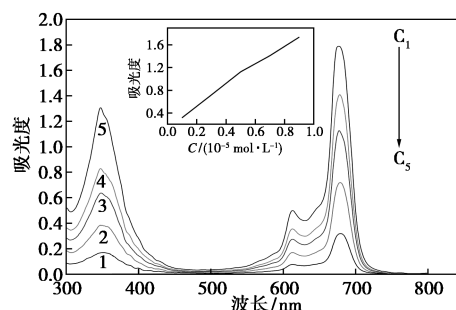
酞菁因分子之间强烈的耦合作用而容易引起团聚,造成酞菁紫外-可见性光吸收峰蓝移,所以解决酞菁聚集是实现酞菁应用的关键点。以 DMF 为溶剂配置 $0.1 \times 10^{-5} \sim 1.0 \times 10^{-5}$ mol/L 不同浓度的 D-CPc、 β -CPc 溶液,测定其 UV-Vis 吸收光谱并加以比较,结果如图 3 和图 4 所示。由图 3 和图 4 中可以看出,不同浓度产物 Q 带与 B 带位置大体相同,最大吸收波长位于 678、677 nm,产生了少量红移。根据 Lambert-beer 定律^[20],随着浓度的增加,吸光度(ABS)也随之增大,不同浓度的摩尔吸光系数基本保持不变(内插图最大吸收波长处吸光度与浓度关系,基本呈线性关系)。由此可以说明,蒽醌氧桥半柔性基团连接 2 个单核酞菁以及在酞菁外围引入较大空间位阻的基团能有效解决酞菁分子之间因

强烈的耦合作用而引起的 π - π 堆积现象,使得双核酞菁在 DMF 溶液中以单体形式存在。



1—0.1; 2—0.3; 3—0.5; 4—0.7; 5—0.9 ($\times 10^{-5}$ mol·L⁻¹)

图 3 D-CPc 在 DMF 中不同浓度的吸收光谱



1—0.1; 2—0.3; 3—0.5; 4—0.7; 5—0.9 ($\times 10^{-5}$ mol·L⁻¹)

图 4 β -CPc 在 DMF 中不同浓度的吸收光谱

2.3 电化学测试

对合成的新型双核酞菁 D-CPc 和 β -CPc 进行电化学性能测试,利用循环伏安曲线分析电子的 LUMO 轨道和 HOMO 轨道,判断是否与 TiO₂ 导带和 I⁻/I₃⁻ 氧化还原电势相匹配。以甘汞电极作为参比电极,铂电极作为工作电极、对电极,在氮气保护下检测得到的循环伏安曲线分别如图 5、图 6 所示^[21]。

双核酞菁的 HOMO-LUMO 轨道能级可根据 Leeuw 公式计算^[22]:

$$E_{\text{LUMO}} = - (E_{\text{onset} \rightarrow \text{SCE}}^{\text{Red}} + 4.4 \text{ eV}) \quad (1)$$

$$E_{\text{HOMO}} = - (E_{\text{onset} \rightarrow \text{SCE}}^{\text{Oxy}} + 4.4 \text{ eV}) \quad (2)$$

式中: $E_{\text{onset} \rightarrow \text{SCE}}^{\text{Oxy}}$ 为起始氧化电位; $E_{\text{onset} \rightarrow \text{SCE}}^{\text{Red}}$ 为起始还原电位。

由图 5 可知, D-CPc 的起始还原电位 $E_{\text{onset} \rightarrow \text{SCE}}^{\text{Red}}$ 为 -1.226 eV, 起始氧化电位 $E_{\text{onset} \rightarrow \text{SCE}}^{\text{Oxy}}$ 为 0.76 eV。通过上式计算: $E_{\text{LUMO}} = -3.174 \text{ eV}$, $E_{\text{HOMO}} = -5.16 \text{ eV}$ 。而 TiO₂ 导带能级为 -3.6 eV, 低于 D-CPc 的电子未占有最低空轨道 $E_{\text{LUMO}} = -3.174 \text{ eV}$, 能为激发态电子注入 TiO₂ 导带提供动力; I⁻/I₃⁻ 的氧化还原电势为 -4.6 eV, 高于 D-CPc 的电子最高占有轨道能级 $E_{\text{HOMO}} = -5.16 \text{ eV}$, 保证了激发态电子的还原,

使电子重新进入下一次循环中。由图6中可以看出, β -CPc的起始还原电位 $E_{\text{onset} \rightarrow \text{SCE}}^{\text{Red}}$ 为 -1.14 eV , 起始氧化电位 $E_{\text{onset} \rightarrow \text{SCE}}^{\text{Oxy}}$ 为 0.70 eV 。同理计算可得: $E_{\text{LUMO}} = -3.26 \text{ eV}$, $E_{\text{HOMO}} = -5.10 \text{ eV}$ 。 β -CPc的能级轨道也满足能带间隙规则, 能够实现染料氧化还原。

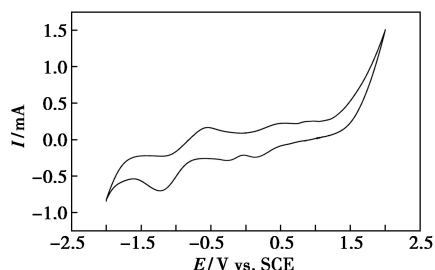


图5 D-CPc的循环伏安曲线

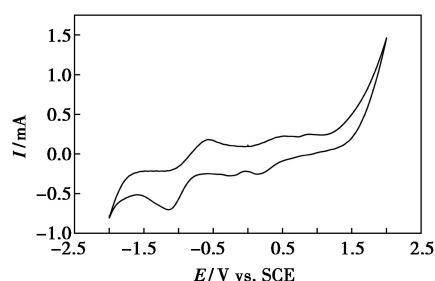


图6 β -CPc的循环伏安曲线

D-CPc和 β -CPc的能级分布图如图7所示。从图7中可以看出, 合成的2种新型酞菁的 E_{LUMO} 能级高于 TiO_2 导带, E_{HOMO} 能级低于电解质电动势, 满足能带间隙规则, 能够做为新型染料敏化剂。

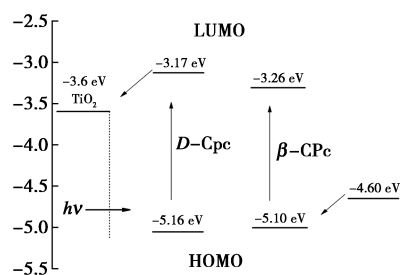


图7 D-CPc β -CPc 能级分布图

3 结论

以半柔性葱醌氧桥连接2个单核酞菁所形成的新型双核酞菁, 与单核酞菁相比, 双核酞菁 D-CPc、 β -CPc 具有更高的摩尔吸光系数, 在 $400 \sim 600 \text{ nm}$ 范围内产生明显吸收, 最大吸收波长向近红外光区红移, 并且由于半柔性基团的作用, 使双核酞菁在 DMF 溶剂中以单体形式存在。从能级结构图中可以看出, D-CPc β -CPc 受光激发后更容易将激发态

电子注入 TiO_2 导带, 在开发 DSSC 中具有广阔的应用前景。

参考文献

- [1] Brogdon P, Cheema H, Delcamp J H. Near-Infrared-absorbing metal-free organic, porphyrin, and phthalocyanine sensitizers for panchromatic dye-sensitized solar cells[J]. *ChemSuschem*, 2018, 11(1): 86-103.
- [2] Urbani M, Ragoussi M E, Nazeeruddin M K, et al. Phthalocyanines for dye-sensitized solar cells[J]. *Coordination Chemistry Reviews*, 2019, 381(5): 1-64.
- [3] Harrath K, Hussain Talib S, Boughdiri S. Theoretical design of metal-phthalocyanine dye-sensitized solar cells with improved efficiency[J]. *Journal of Molecular Modeling*, 2018, 24(10): 273-279.
- [4] Han M L, Zhang X J, Zhang X X, et al. Azo-coupled zinc phthalocyanines: Towards broad absorption and application in dye-sensitized solar cells[J]. *Polyhedron*, 2015, 85(35): 864-873.
- [5] Cogal S, Ocakoglu K, Oksuz A U. The synthesis, photophysical and electrochemical studies of symmetrical phthalocyanines linked thiophene substituents[J]. *Inorganica Chimica Acta*, 2014, 423(8): 139-144.
- [6] İpsiz, Yenilmez H Y, Kaya K, et al. Carbazole-substituted metallophthalocyanines: Synthesis, electrochemical, and spectroelectrochemical properties[J]. *Synthetic Metals*, 2016, 217(14): 94-101.
- [7] Majeed S A, Nwaji N, Mack J, et al. Nonlinear optical responses of carbazole-substituted phthalocyanines conjugated to graphene quantum dots and in thin films[J]. *Journal of Luminescence*, 2019, 213: 88-97.
- [8] Khoza P, Antunes E, Nyokong T. Synthesis and photophysical/chemical properties of zinc phthalocyanine derivatized with benzothiazole or carbazole photosensitizers[J]. *Polyhedron*, 2013, 61(22): 119-125.
- [9] Bilgiçli A T, Yaraşır M N, Kandaz M, et al. Nonperipheral tetraphthalocyanines bearing alkyl chain moiety; Synthesis, characterization and fabrication of the OFET based on phthalocyanine[J]. *Synthetic Metals*, 2015, 206(11): 33-41.
- [10] Erdoğan A, Arıcı M. Novel soluble octa-substituted phthalocyanines bearing chloro and long alkyl chain containing fluorine; Synthesis, characterization and photophysical and photochemical properties[J]. *Journal of Fluorine Chemistry*, 2014, 166(7): 127-133.
- [11] Dubinina T V, Tychinsky P I, Borisova N E, et al. Zinc complexes of 3-(ethylthio) phenyl-substituted phthalocyanines and naphthalocyanine; Synthesis and investigation of physicochemical properties[J]. *Dyes and Pigments*, 2017, 144(15): 41-47.
- [12] Makinde Z O, Louzada M S, Britton J, et al. Spectroscopic and nonlinear optical properties of alkyl thio substituted binuclear phthalocyanines[J]. *Dyes and Pigments*, 2019, 162(26): 249-256.

(下转第127页)

- thermal stability of Cu-SAPO-34 by the addition of Ag for ammonia selective catalytic reduction of NO_x[J]. *Applied Catalysis A General*, 2018, 551: 79–87.
- [4] Wang L, Li W, Qi G, *et al.* Location and nature of Cu species in Cu/SAPO-34 for selective catalytic reduction of NO with NH₃[J]. *Journal of Catalysis*, 2012, 289(5): 21–29.
- [5] Bing L, Wang G, Yi K, *et al.* One-pot synthesis of Cu-SAPO-34 catalyst using waste mother liquid and its application in the selective catalytic reduction of NO with NH₃[J]. *Catalysis Today*, 2018, 316: 37–42.
- [6] Zhao H, Li H, Li X, *et al.* The promotion effect of Fe to Cu-SAPO-34 for selective catalytic reduction of NO_x with NH₃[J]. *Catalysis Today*, 2017, 297: 84–91.
- [7] Shuang Z, Li M H, B Q J, *et al.* Stability of Cu-Mn bimetal catalysts based on different zeolites for NO_x, removal from diesel engine exhaust[J]. *Chinese Journal of Catalysis*, 2018, 39(4): 800–809.
- [8] Li J, Chang H, Ma L, *et al.* Low-temperature selective catalytic reduction of NO_x with NH₃ over metal oxide and zeolite catalysts—A review[J]. *Catalysis Today*, 2011, 175(1): 147–156.
- [9] Wang J, Fan D, Yu T, *et al.* Improvement of low-temperature hydrothermal stability of Cu/SAPO-34 catalysts by Cu²⁺ species[J]. *Journal of Catalysis*, 2015, 322: 84–90.
- [10] Tang J, Xu M, Yu T, *et al.* Catalytic deactivation mechanism research over Cu/SAPO-34 catalysts for NH₃-SCR (II): The impact of copper loading[J]. *Chemical Engineering Science*, 2017, 168: 414–422.
- [11] Xue J, Wang X, Qi G, *et al.* Characterization of copper species over Cu/SAPO-34 in selective catalytic reduction of NO_x with ammonia; Relationships between active Cu sites and de-NO_x performance at low temperature[J]. *Journal of Catalysis*, 2013, 297(1): 56–64.
- [12] Zhang D, Yang R T. NH₃-SCR of NO over one-pot Cu-SAPO-34 catalyst; Performance enhancement by doping Fe and MnCe and insight into N₂O formation[J]. *Applied Catalysis A: General*, 2017, 543: 247–256.
- [13] Yu T, Wang J, Huang Y, *et al.* NH₃ Oxidation mechanism over Cu/SAPO-34 catalysts prepared by different methods[J]. *Chemcatchem*, 2014, 6(7): 2074–2083.
- [14] Xue S L, Xiao D W, Duan W, *et al.* Evolution of copper species on Cu/SAPO-34 SCR catalysts upon hydrothermal aging[J]. *Catalysis Today*, 2017, 281: 596–604.
- [15] Cao Y, Lan L, Feng X, *et al.* Cerium promotion on the hydrocarbon resistance of a Cu-SAPO-34 NH₃-SCR monolith catalyst[J]. *Catalysis Science & Technology*, 2015, 5(9): 4511–4521.
- [16] Dou B, Lv G, Wang C, *et al.* Cerium doped copper/ZSM-5 catalysts used for the selective catalytic reduction of nitrogen oxide with ammonia[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2015, 270: 549–556.
- [17] Cao Y, Zou S, Lan L, *et al.* Promotional effect of Ce on Cu-SAPO-34 monolith catalyst for selective catalytic reduction of NO_x with ammonia[J]. *Journal of Molecular Catalysis A Chemical*, 2015, 398: 304–311.
- [18] Niu C, Shi X, Liu K, *et al.* A novel one-pot synthesized CuCe-SAPO-34 catalyst with high NH₃-SCR activity and H₂O resistance[J]. *Catalysis Communications*, 2016, 81: 20–23.
- [19] Niu C, Shi X, Liu F, *et al.* High hydrothermal stability of Cu-SAPO-34 catalysts for the NH₃-SCR of NO_x[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2016, 294: 254–263.
- [20] 赵文雅, 李永红, 刘小娇, 等. Fe 改性 Cu-SSZ-13 的方法对催化剂 NH₃-SCR 脱硝性能的影响[J]. *化工进展*, 2016, 35(12): 3898–3906.
- [21] Rntkowska M, Pacia I, Basg S, *et al.* Catalytic performance of commercial Cu-ZSM-5 zeolite modified by desilication in NH₃-SCR and NH₃-SCO processes[J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2017, 246: 193–206.
- [22] Hu X, Yang M, Fan D, *et al.* The role of pore diffusion in determining NH₃ SCR active sites over Cu/SAPO-34 catalysts[J]. *Journal of Catalysis*, 2016, 341: 55–61. ■
-
- (上接第 121 页)
- [13] Mori S, Nagata M, Nakahata Y, *et al.* Enhancement of incident photon-to-current conversion efficiency for phthalocyanine-sensitized solar cells by 3D molecular structuralization[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2010, 132(12): 4054–4055.
- [14] Mafukidze D M, Nyokong T. A comparative study of the singlet oxygen generation capability of a zinc phthalocyanine linked to graphene quantum dots through π-π stacking and covalent conjugation when embedded in asymmetric polymer membranes[J]. *Journal of Molecular Structure*, 2019, 1180: 307–317.
- [15] Zhang J, Lalevée J, Morlet-Savary F, *et al.* Photopolymerization under various monochromatic UV/visible LEDs and IR lamp; Diamino-anthraquinone derivatives as versatile multicolor photoinitiators[J]. *European Polymer Journal*, 2019, 112: 591–600.
- [16] 曹杰. 羧氧桥双核酞菁类化合物的合成与性能[D]. 太原: 中北大学, 2016.
- [17] Mack J, Stillman M J. Assignment of the optical spectra of metal phthalocyanines through spectral band deconvolution analysis and zindo calculations[J]. *Coordination Chemistry Reviews*, 2001, 219–221(20): 993–1032.
- [18] Zhu B, Zhang X, Han M, *et al.* Novel planar binuclear zinc phthalocyanine sensitizer for dye-sensitized solar cells; Synthesis and spectral, electrochemical, and photovoltaic properties[J]. *Journal of Molecular Structure*, 2015, 1079: 61–66.
- [19] Martín-Gomis L, Parejo C, Ivarez J C, *et al.* Dye sensitized solar cells (DSSCs) based on bulky tert-octylphenoxy-carboxyphenyl substituted phthalocyanine without the presence of co-adsorbents[J]. *Inorganica Chimica Acta*, 2017, 468(9): 327–333.
- [20] Mäntele W, Deniz E. UV-Vis absorption spectroscopy; Lambert-Beer reloaded[J]. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 2017, 173(6): 965–968.
- [21] He R X, Zha D W. Cyclic voltammetry and voltabsorptometry studies of redox mechanism of lumazine[J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2017, 791(8): 103–108.
- [22] De Leeuw D M, Simenon M M J, Brown A R, *et al.* Stability of n-type doped conducting polymers and consequences for polymeric microelectronic devices[J]. *Synthetic Metals*, 1997, 87(1): 53–59. ■