

Study on the Synthesis and Characterization of Dysprosium Phthalocyanine Complexes and the Fluorescent Properties

Linjiu Xiao, Shudong Wang

Shenyang University of Chemical Technology, Shenyang Liaoning
Email: x109@163.com

Received: Mar. 13th, 2017; accepted: Mar. 27th, 2017; published: Mar. 30th, 2017

Abstract

The phthalocyanine dysprosium and the amido functionalized phthalocyanine dysprosium complexes were synthesized by solid phase method by reacting phthalic anhydride or trimellitic anhydride, urea, ammonium molybdate and dysprosium chloride in one pot synthesis. Their structures were identified by UV spectrum and infrared spectrum. It is found that the introduction of dysprosium ion makes the phthalocyanine Q band absorption blue shift, whereas the existence of amide group makes the phthalocyanine dysprosium Q band absorption red shift. The phthalocyanine dysprosium complex at 582 nm and tetra amide phthalocyanine dysprosium complex at 580 nm both have good fluorescence emission, and fluorescence spectra are in similar shape, with small stokes displacement. The fluorescence intensity of tetra amide phthalocyanine complex of dysprosium is 2 - 3 times higher than dysprosium phthalocyanine compound. The energy transfer of phthalocyanine to dysprosium has been found.

Keywords

Dysprosium, Phthalic Anhydride, Trimellitic Anhydride, Phthalocyanine, Fluorescence

镝的酞菁类配合物的合成表征及其荧光性能的研究

肖林久, 汪书东

沈阳化工大学, 辽宁 沈阳
Email: x109@163.com

收稿日期: 2017年3月13日; 录用日期: 2017年3月27日; 发布日期: 2017年3月30日

摘要

以邻苯二甲酸酐和偏苯三酸酐为配体, 尿素, 钼酸铵, 氯化镱等为原料, 采用固相法合成酞菁镱及四酰胺基酞菁镱配合物, 通过紫外-可见光谱和红外光谱对酞菁镱配合物及四酰胺基酞菁镱配合物进行了表征分析。通过对比稀酞菁镱和四酰胺基酞菁镱的紫外光谱发现了镱离子的引入使得酞菁Q带吸收发生蓝移, 酰胺基引入使酞菁Q带吸收发生红移。测定酞菁镱配合物在582 nm、四酰胺基酞菁镱配合物在580 nm处具有良好的荧光发射, 他们的荧光光谱都有相似的形状, 有较小的stokes位移, 通过对比发现引入酰胺基的四酰胺基酞菁镱配合物比酞菁镱配合物的荧光强度高2~3倍, 发现酞菁对镱离子的能量传递。

关键词

镱, 苯酐, 偏苯三酸酐, 酞菁, 荧光

Copyright © 2017 by authors and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

稀土金属酞菁配合物因其具有良好的热稳定性, 真空蒸镀易于成膜的特性和价格低廉、低毒等优点, 使其在很多领域已得到了广泛的应用或表现出良好的前景[1] [2]。其在太阳能电池、燃料电池中的电催化材料、光伏打器件、光电导材料、化学传感器、液晶材料、光催化材料和光动力治疗等方面均得到良好的应用[3]。因此其备受专家学者们的重视, 成为研究的热点和重点。

稀土金属酞菁配合物是一类具有大环共轭结构的化合物[4], 其在结构上具有较大的 π 电子共轭体系, 导致其平面大环体系不仅能够提供 $\pi-\pi^*$ 跃迁和电荷转移, 而且大环的d轨道可以与 π 轨道发生相互作用, 这些结构特征有利于酞菁配合物分子内及分子间的电荷转移。稀土镱离子因其能产生特征荧光被应用于发光材料中, 但是由于镱配合物发光不强, 有关镱配合物[5]的报道并不多见。

本文以固相法[6]合成酞菁镱配合物和四酰胺基酞菁镱配合物, 探讨酰胺基团的存在对荧光性能的影响以及镱离子和酞菁之间的能量传递关系。

2. 实验部分

2.1. 实验仪器

紫外光谱仪, 岛津国际贸易(上海)有限公司(UV-2550); 红外光谱仪, NICOLET 公司(TR-470); 荧光光谱仪, 日本日立公司(F-4600); 马弗炉, 沈阳通用电炉制造有限公司(SX-1-10)。

2.2. 实验药品

尿素(分析纯); 无水碳酸钠(分析纯); 氯化铵(分析纯); 无水乙醇(分析纯); 钼酸铵(分析纯); 邻苯二甲酸酐(分析纯); 氢氧化钠(分析纯); 偏苯三酸酐(97%); 盐酸(分析纯); 氧化镱(高纯试剂(4N))。

2.3. 氯化镱的制备

称取一定量的氧化镱(Dy_2O_3), 加入少量蒸馏水用玻璃棒搅拌成均匀, 然后加入浓 HCl (过量 0.5 倍摩

尔)进行溶解;等溶解反应完成后,得到透明液体,过滤,除去杂质;在滤液中加一定量的 NH_4Cl ,同时搅拌溶解,然后将滤液倒入坩埚中加热蒸发浓缩,此时伴有刺激性气体产生,在整个蒸发过程中必须不停地搅拌,直至液体蒸干此时坩埚底部有白色固体出现;最后再将坩埚放入马弗炉内设置温度 500°C 焙烧 3 h,冷却取出装袋,放入干燥箱中备用。

2.4. 酞菁镱的合成

按照图 1 合成路线合成酞菁镱配合物;反应完成后将得到的固体倒入研钵中研碎成粉末状,放入烧杯中,并向烧杯中加入适量的稀盐酸,然后超声震荡至均匀;将悬浊液倒入离心管中,离心洗涤分离纯化。将产物分别进行酸洗、碱洗、醇洗和水洗至中性,离心分离得酞菁镱配合物;放入烘箱, 60°C 干燥收集产品,产率为 60.57%。

2.5. 四酰胺基酞菁镱的合成

按照图 2 合成路线合成四酰胺基酞菁镱配合物;反应完成后将得到的固体加入研钵中研磨成粉末状,放入烧杯中,加入适量的稀 NaOH 溶液溶解,此时溶液深绿色,然后超声震荡至溶解充分;过滤,收集滤液;向装有滤液的烧杯中滴加稀盐酸,逐滴加入,边滴加边搅拌,逐渐有墨绿色固体析出,滴加直至无固体析出, pH 约为 2 时停止滴加;过滤,收集滤饼;然后将向滤饼中加入去离子水,超声震荡均匀倒入离心管中,多次离心洗涤分离纯化;再经醇洗和水洗至中性,离心分离得四酰胺基酞菁镱配合物;放入烘箱, 60°C 干燥收集产品,产率为 61.23%。

3. 结果与讨论

3.1. 镱的酞菁类配合物的表征分析

由图 3 和图 4 可见,两配合物在 260 nm 和 680 nm 处有出现了最大吸收,分别处于金属酞菁的紫外吸收光谱的两大特征吸收带 Q 带和 B 带中[7],这可证实酞菁大环结构的存在。从图中我们还可以看出,酞菁镱和四酰胺基酞菁镱的 Q 带比酞菁发生了一定程度的蓝移,这是由于与氢原子相比,镱离子的引入在一定程度上中和了酞菁环上的部分负电荷,降低了酞菁环上的电子密度,增大了配合物中的 $\pi-\pi^*$ 之间的能级差,从而使其 Q 带吸收较酞菁蓝移。

对比图 3 和图 4 我们还可以发现在相同的溶剂中,酞菁镱和四酰胺基酞菁镱的 Q 带最大吸收波长 λ_{max} 分别为 680 nm 和 688 nm 四酰胺基酞菁镱相对于酞菁镱的 Q 带最大吸收波长 λ_{max} 发生红移。由于与稀土元素生成配位化合物,所以在稀土酞菁分子中只有 16 个 π 电子,又由于分子的共轭作用,与稀土原子相连的共价键和配位键在本质上是等同的;共轭体系的形成使分子的最高已占轨道能级升高,最低空轨道能级降低, $\pi-\pi^*$ 跃迁的能量降低,共轭体系越长, $\pi-\pi^*$ 能量差越小[8],又四个酰胺基取代了外围苯环上的氢,共轭增强吸收发生红移。

对酞菁和酞菁镱配合物红外谱图(见图 5)参照文献[9][10]进行解析得到如下表:

由表 1 可见,在波数为 856 cm^{-1} 处出现吸收峰可以归属为稀土离子-配体振动吸收峰,为金属酞菁配合物的特征吸收峰,证明了镱离子与酞菁环上的氮原子发生了配位。在表中还标识了酞菁镱配合物各特征吸收峰的吸收位置及其归属,说明反应生成的酞菁镱配合物。

对四酰胺基酞菁和四酰胺基酞菁镱配合物红外谱图(见图 6)参照文献[9][10]进行解析得到如下表:

由表 2 可见,表中标识了四酰胺基酞菁镱配合物各特征吸收峰的吸收位置及其归属,由此可以证明反应生成的四酰胺基酞菁镱配合物;在波数为 831 cm^{-1} 处出现吸收峰可以归属为稀土离子-配体振动吸收峰,为金属酞菁配合物的特征吸收峰,说明了镱离子与酞菁环上的氮原子发生了配位。

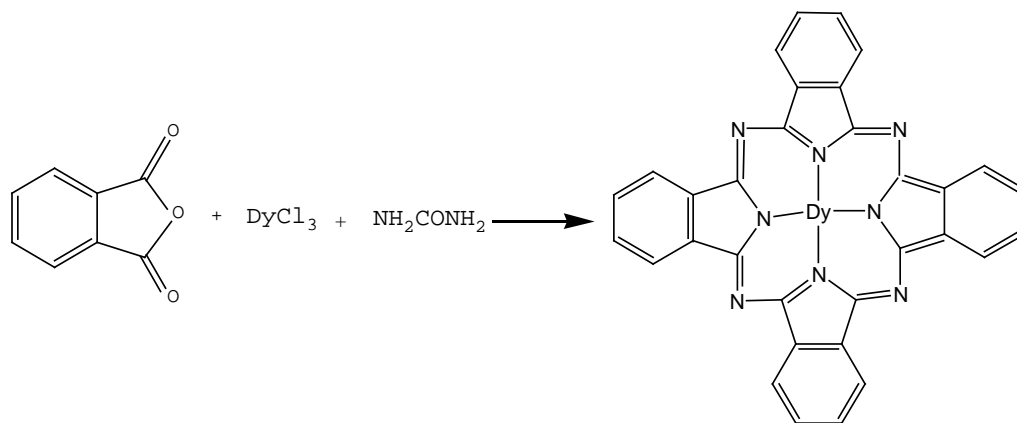


Figure 1. Reaction of phthalocyanine dysprosium complex

图 1. 酞菁铜配合物的合成路线

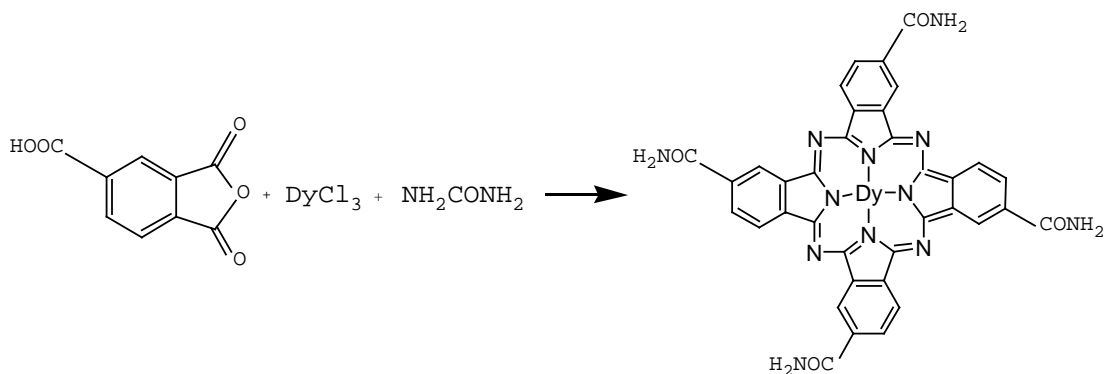


Figure 2. Reaction of tetraamide phthalocyanine dysprosium complex

图 2. 四酰胺基酞菁稀土配合物的合成路线

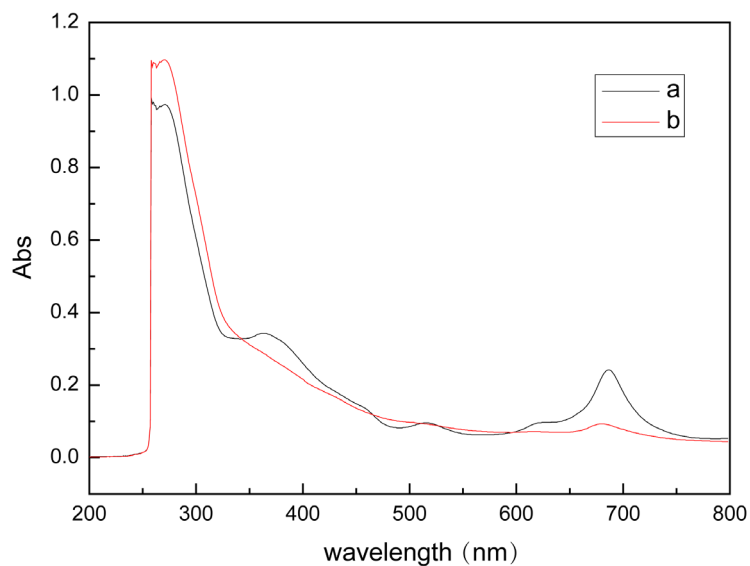


Figure 3. UV visible spectrum of phthalocyanine (a) and phthalocyanine dysprosium (b)

图 3. 酞菁(a)及酞菁铜(b)的紫外-可见光光谱

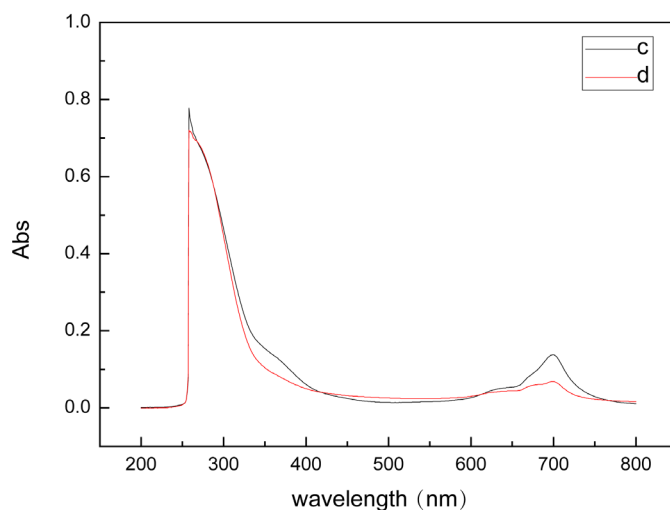


Figure 4. UV visible spectrum of tetraamide phthalocyanine (c) and tetraamide phthalocyanine dysprosium (d)

图 4. 四酰胺基酞菁(c)和四酰胺基酞菁镝(d)的紫外-可见光光谱

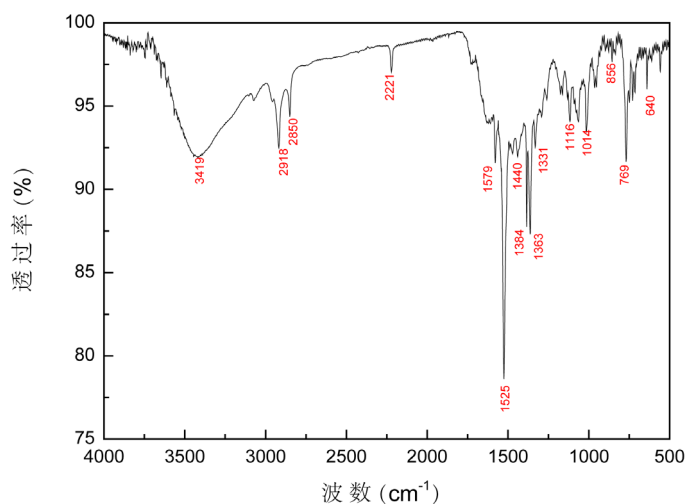


Figure 5. Infrared spectra of phthalocyanine dysprosium complex

图 5. 酞菁镝配合物红外谱图

Table 1. Phthalocyanine dysprosium complex characteristic absorption peak

表 1. 酞菁镝配合物特征吸收峰

波数(cm^{-1})	特征峰
3419	酞菁内环 N-H 振动吸收峰
1579	金属酞菁中苯伸缩振动吸收峰
1440	金属酞菁中异吡咯伸缩振动吸收峰
1331	金属酞菁中吡咯伸缩振动吸收峰
1116	酞菁环 C-H 伸缩振动吸收峰
856	稀土离子-配体振动吸收峰
769	金属酞菁中 C-H 摇摆振动吸收峰
640	金属酞菁呼吸振动吸收峰

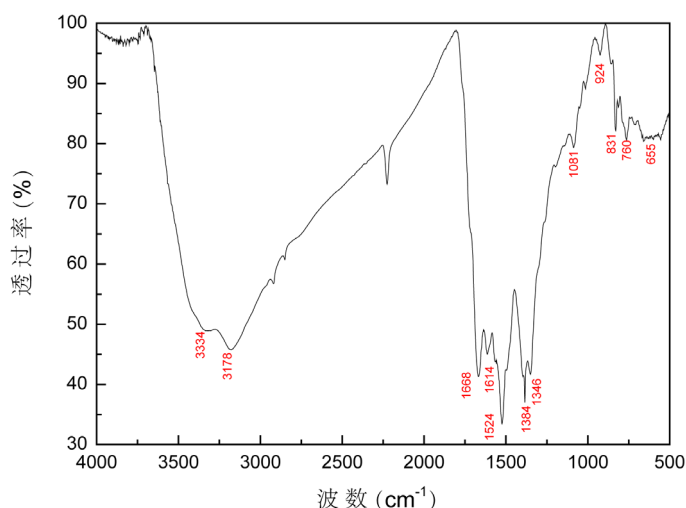


Figure 6. Infrared spectrum of tetraamide phthalocyanine dysprosium complex

图 6. 四酰胺基酞菁镱红外谱图

Table 2. Tetraamide phthalocyanine dysprosium complex characteristic absorption peak
表 2. 四酰胺基酞菁镱配合物特征吸收峰

波数(cm^{-1})	特征峰
3334	酞菁内环 N-H 振动吸收峰
1668	$\sigma\text{C}=\text{O}$ 酰胺的第 I II III 谱带
1614	$\delta\text{N-H}$ 酰胺的第 II 谱带
1524	金属酞菁中苯伸缩振动吸收峰
1384	$\sigma\text{C-N}$ 酰胺的第 III 谱带
1346	金属酞菁中吡咯伸缩振动吸收峰
1081	金属酞菁环 C-H 伸缩振动吸收峰
831	稀土离子—配体振动吸收峰
760	金属酞菁中 C-H 摇摆振动吸收峰
655	金属酞菁呼吸振动吸收峰

3.2. 镱的酞菁类配合物的荧光性能

由图 7 和图 8 可以看出酞菁镱和四酰胺基酞菁镱荧光光谱都有相似的形状, 与相应的吸收光谱相比较, 均呈镜像关系, 并都有较小的 Stokes 位移。

用 467 nm 的光激发得到酞菁镱和四酰胺基酞菁镱发射光谱图(见图 8), 从图中可以看出酞菁镱的荧光发射峰在 582 nm 处, 四酰胺基酞菁镱的荧光发射峰位置在 580 nm 处, 两者发射峰位置相差不大, 但是四酰胺基酞菁镱的荧光强度要远远大于酞菁镱。然后在 582 nm 监测下, 得到酞菁镱和四酰胺基酞菁镱激发光谱图(见图 7), 从图中可以看出酞菁镱的荧光发激发峰在 469 nm 处, 四酰胺基酞菁镱的荧光发激发峰位置在 467 nm 处, 两者激发峰位置相差不大, 但是四酰胺基酞菁镱的荧光强度要远远大于酞菁镱。酰胺基的引入致使在相同条件下四酰胺基酞菁镱比酞菁镱比具有更高的荧光强度, 荧光分子上的各种取代基团对分子的荧光光谱和荧光强度都有很大的影响。大多数能产生荧光的物质都含有芳香环或者杂环, 它们的特点是具有共轭的 $\pi-\pi^*$ 跃迁, 酰胺基的引入增加了酞菁分子的共轭效应, 又由于共轭程度越大,

荧光效率越大, 且最大激发和发射波长都向长波方向移动。

由图 7 和图 8 可见, 两种配合物的荧光发射峰位置均 582 nm 附近, 这相应于 Dy^{3+} 的 ${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{13/2}$ 跃迁, 配合物的发射光谱是受配体微扰的 $\text{Dy}(\text{III})$ 的特征光谱。 Dy^{3+} 与配体形成配合物后, 固态配合物在室温下受到配体敏化, 发射 Dy^{3+} 的特征线状光谱, 这表明配体的三重态能级与 Dy^{3+} 最低共振能级间的能量匹配适合, 分子内能量传递效率高。假定稀土离子从激发态到基态的跃迁仅有两种可能, 并且为简化将配体基态的各个振动能级作为一个能级考虑, 构建配体和 Dy^{3+} 之间的能量传递模型如图 9 [11]。

由图 9 可以看出配体吸收能量后, 从基态 S_1 跃迁到激发单重态 S , 经系间窜越到三重态 T , 接着由三重态能级传递给 Dy^{3+} , Dy^{3+} 的基态电子受激发跃迁到激发态, 然后再以辐射方式跃迁回低能级而发射的荧光[12]。配体对光的吸收强度、能量转移效率以及稀土离子的发射效率这三个因素决定稀土离子的发光强度。

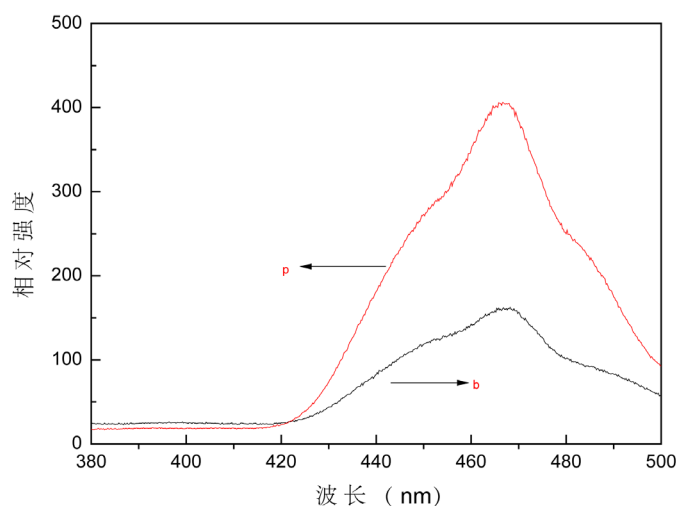


Figure 7. Fluorescence emission spectra of phthalocyanine dysprosium (b) and tetraamide phthalocyanine dysprosium (p)

图 7. 酞菁镝(b)和四酰胺基酞菁镝(p)的荧光发射光谱

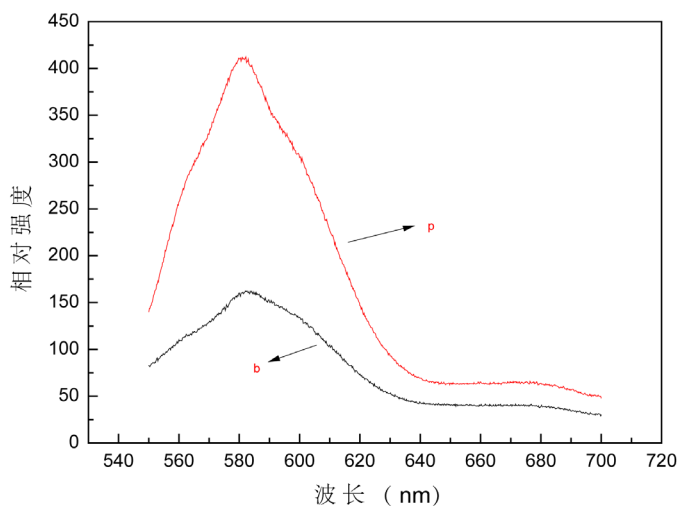


Figure 8. Fluorescence excitation spectra of phthalocyanine dysprosium (b) and tetraamide phthalocyanine dysprosium (p)

图 8. 酞菁镝(b)和四酰胺基酞菁镝(p)的荧光激发光谱

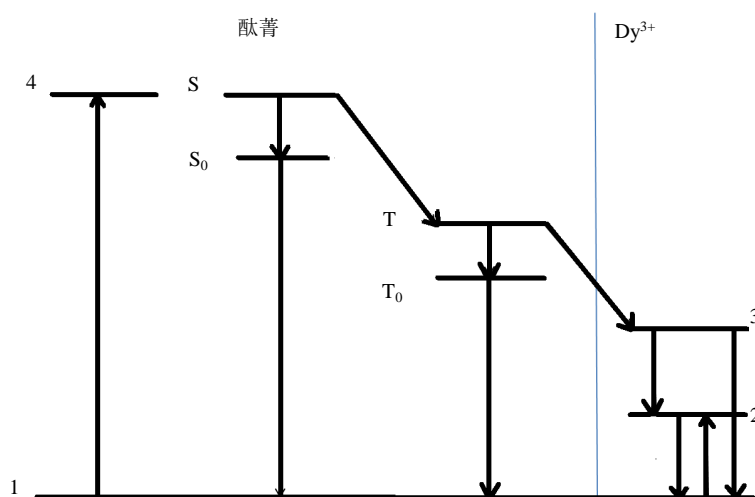


Figure 9. Energy transfer model between ligand and Dy^{3+}
图 9. 配体和 Dy^{3+} 之间的能量传递模型

4. 结论

分别以邻苯二甲酸酐和偏苯三酸酐为配体, 尿素, 钼酸铵, 稀土氯化物等为原料, 采用固相合成法合成了酞菁镱及四酰胺基酞菁镱配合物; 通过紫外可见光谱和红外光谱对酞菁镱配合物及四酰胺基酞菁镱配合物进行了表征分析, 证实了产物的存在; 通过对比稀酞菁镱和四酰胺基酞菁镱的紫外光谱发现了稀土金属离子的引入使得酞菁 Q 带吸收发生蓝移; 酰胺基的引入使得酞菁 Q 带吸收发生红移。

酞菁镱配合物在 582 nm、四酰胺基酞菁镱配合物在 580 nm 处具有良好的荧光发射, 且荧光光谱都有相似的形状, 与相应的吸收光谱相比较, 均呈镜像关系, 并都有较小的 Stokes 位移, 引入酰胺基的四酰胺基酞菁镱配合物比酞菁镱配合物具有更高的荧光强度; Dy^{3+} 与配体形成的固态配合物在室温下受到配体敏化, 发射 Dy^{3+} 的特征线状光谱, 配体的三重态能级与 Dy^{3+} 最低共振能级间的能量匹配适合, 分子内能量传递效率高。

基金项目

辽宁省教育厅科研项目(L2015420)资助。

参考文献 (References)

- [1] He, W., Cheng, C.H., *et al.* (2008) Synthesis and Near-Infrared Luminescence of Tetra-(2-isopropyl-5-methyl-phenoxy)phthalocyaninato) Titanium (VI) Oxide. *Chinese Journal of Luminescence*, **29**, 727-731.
- [2] 李文菊. 几种新型四取代金属酞菁配合物的合成及性质研究[D]: [博士学位论文]. 长春: 东北师范大学, 2010.
- [3] 程振华, 蔡婷婷, 陈际海, 等. 酞菁金属化合物的合成与应用进展[J]. 石油化工, 2012, 41(9): 1092-1110.
- [4] 周毅, 王廷, 顾英楠. 四羧基酞菁钐和铈的合成、表征及荧光性能的研究[J]. 稀土, 2014, 35(6): 84-88.
- [5] 魏晓燕, 赵永亮, 薛珍, 等. 苯甲酸含氮杂环镱配合物的合成、表征及发光性质[J]. 发光学报, 2009, 30(1): 108-112.
- [6] 殷焕顺, 邓建成, 周艳. 金属酞菁的固相法合成[J]. 染料与染色, 2004, 41(3): 150-152.
- [7] Kobayashi, N., Ogata, H., *et al.* (2003) Effect of Peripheral Substitution on the Electronic Absorption and Fluorescence Spectra of Metal-Free and Zinc Phthalocyanines. *European Journal of Chemistry*, **9**, 5123-5134. <https://doi.org/10.1002/chem.200304834>
- [8] 黄金岭, 等. 金属酞菁配合物结构研究的一些谱学方法[J]. 光谱学与光谱分析, 2001, 21(1): 1-5.

- [9] Lu, F.L., Cui, J.Z. and Yan, X.R. (2005) Infrared Spectroscopic Characteristics of Octa-Substituted Bis(Phthalocyaninato) Rare Earth Complexes Peripherally Substituted with (4-Methoxy)Phenoxy Derivatives. *Spectrochimica Acta Part A*, **63**, 550-555. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2005.06.002>
- [10] Jiang, J.Z., Bao, M., Rintoul, L. and Arnold, D.P. (2006) Vibrational Spectroscopy of Phthalocyanine and Naphthalocyanine in Sandwich-Type (Na)Phthalocyaninato and Porphyrinato Rare Earth Complexes. *Coordination Chemistry Reviews*, **250**, 424-448.
- [11] 杨程. 稀土有机配合物及其复合材料的光致发光性能研究[D]: [博士学位论文]. 北京: 北京化工大学, 2006.
- [12] Yan, B. and Zhou, B. (2005) Photophysical Properties of Dysprosium Complexes with Aromatic Carboxylic Acids by Molecular Spectroscopy. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, **171**, 181-186.

期刊投稿者将享受如下服务:

1. 投稿前咨询服务 (QQ、微信、邮箱皆可)
2. 为您匹配最合适的期刊
3. 24 小时以内解答您的所有疑问
4. 友好的在线投稿界面
5. 专业的同行评审
6. 知网检索
7. 全网络覆盖式推广您的研究

投稿请点击: <http://www.hanspub.org/Submission.aspx>

期刊邮箱: ms@hanspub.org