

可溶性酞菁化合物的溶剂效应

包富荣, 季 春, 卢 珊, 魏少华, 周宁琳, 李 利, 沈 健

(南京师范大学化学与环境科学学院, 江苏省生物医药功能材料工程研究中心, 江苏 南京 210097)

[摘要] 通过对所合成的 9 个可溶性酞菁衍生物在 13 种不同性质溶剂中吸收光谱的研究, 发现其最大吸收波长的波数与 $f(n, \epsilon)$ 具有良好的线性相关性, 表明化合物 λ_{\max} 的位移变化主要由与溶剂折射率 n 相关的 Bayliss 函数项所决定, 且与溶剂的介电常数 ϵ 有关; 忽略酞菁分子之间的相互作用 (即聚集的影响) 以及溶剂的配位能力, 是引起模型线性相关性偏差的主要原因。

[关键词] 酞菁, 溶剂效应, 吸收光谱, 聚集

[中图分类号] O657 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1001-4616(2007)03-0058-06

Solvent Effects of Soluble Phthalocyanines

Bao Furong, Ji Chun, Lu Shan, Wei Shaohua, Zhou Ninglin, Li Li, Shen Jian

(School of Chemistry and Environmental Science, Nanjing Normal University,
Jiangsu Engineering Research Center of Bio-medical Function Materials, Nanjing 210097, China)

Abstract: The results of UV absorption spectroscopy of nine soluble phthalocyanines in thirteen solvents indicated that there is good linearity between the λ_{\max} and $f(n, \epsilon)$, so the change of λ_{\max} are determined by the Bayliss function which is correlating with the refractive index and the dielectric constant of the solvent. In addition, the interaction among the molecules of phthalocyanines and the coordination ability of solvents were the main cause of the calculation error.

Key words: phthalocyanines, solvent effects, absorption spectra, aggregate

0 引言

酞菁 (Phthalocyanines, Pcs) 是一类具有多功能、多用途的化合物。目前有关其应用已被拓展到太阳能电池材料、光盘信息记录材料、电子照相材料、电致变色材料、滤色片材料、非线性材料和电致发光等方面, 并且在激光打印、静电复印及光存贮等方面已获商业应用^[1]。通过分子结构设计, 提高酞菁化合物在各种溶剂中的可溶性, 以利于器件加工, 拓宽其应用范围, 一直是酞菁研究者工作重点之一^[2,3]。

由于可溶性酞菁化合物中心金属和周边取代基的多变性, 使其在不同溶剂中的溶解性能差异较大; 尤其是酞菁化合物的平板状结构和分子之间大 π -电子共扼体系的相互作用, 使其在溶剂中非常容易发生聚集, 而聚集体的存在对化合物应用性能产生较大影响。因此, 开展酞菁化合物的溶剂效应和影响因素研究有着重要意义。从研究现状总体来看, 由于聚集体的存在和溶解性较差, 溶剂可选择范围较小, 对酞菁化合物的溶剂效应研究较为困难使得研究结果有一定的局限性, 目前还没有较为理想的模型。因为不仅要考虑溶剂和溶质分子间色散力、诱导作用和偶极作用力等项的贡献, 还要考虑中心金属原子与溶剂分子配合作用、聚集等因素的影响^[4,5]。

目前, 关于有色化合物的光吸收特性与溶剂的关系主要有两个理论: (1) Bayliss 等人认为随着溶剂折

收稿日期: 2007-03-26 修回日期: 2007-05-10

基金项目: 国家自然科学基金 (20673058)、江苏省自然科学基金 (BK2006216)、江苏省教育厅自然科学基金 (06KJB150053) 资助项目。

作者简介: 包富荣 (1982—), 女, 硕士研究生, 主要从事有机光化学和光谱分析的学习与研究。E-mail: fibao@163.com

通讯联系人: 魏少华, 1964—, 博士, 副教授, 主要从事有机光化学和功能材料的教学与研究。E-mail: shwei@njnu.edu.cn

射率 n 的增大,染料的最大吸收波长向长波移动,并且染料吸收峰的波数 $\tilde{\nu}_{\max}^{-1}(\text{cm}^{-1})$ 与 Bayliss函数 $f(n) = (n^2 - 1)/(2n^2 + 1)$ 成线性关系^[6]. (2) Nicol根据光吸收的量子理论和微扰理论导出处理电子光谱峰的波数与溶剂的折射率 n 及介电常数 ϵ 的关系式,提出染料吸收峰的波数 $\tilde{\nu}_{\max}^{-1}(\text{cm}^{-1})$ 与下列函数成线性关系^[7],即:

$$f(n, \epsilon) = (A + C) \left(\frac{n^2 - 1}{2n^2 + 1} \right) + B \frac{(\epsilon - n^2)(2 + n^2)}{(n + 2)^2} + D \left[\frac{-1}{+2} - \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \right] + E_0,$$

其中 A 、 B 、 C 、 D 和 E_0 为不随溶剂变化的常数. 此函数模型包括了色散力、诱导作用和偶极作用力等贡献,但忽略了溶质-溶剂多极作用、溶质与溶质分子间作用力、氢键作用等的贡献.

我们通过在酞菁环上引入官能团的方式合成出 9 个具有不同溶解性的可溶性酞菁化合物,并对其结构和性质进行了表征^[8,9]. 本文在此基础上,通过对该 9 个酞菁化合物在不同环境下紫外-可见吸收光谱的研究,分析并比较化合物吸收峰的波数与函数 $f(n, \epsilon)$ 、 $f(n)$ 的线性相关性,同时对影响线性相关性的原因进行了系统讨论.

1 实验部分

1.1 试剂

9 个酞菁化合物由本实验室设计合成,结构式如图 1 所示. 所用的化学试剂均为分析纯.

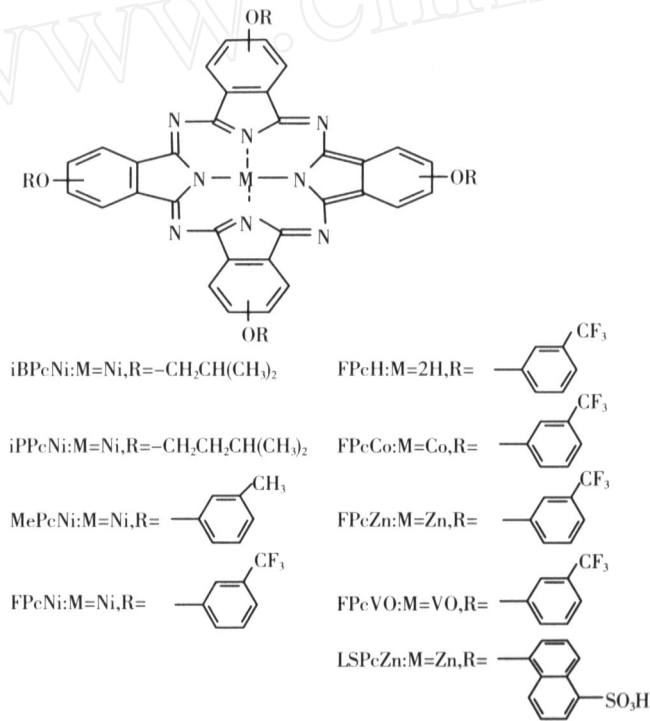


图 1 酞菁化合物的结构式
Fig.1 The structures of phthalocyanines

1.2 仪器

吸收光谱由 Model TU - 1901 双光束紫外可见分光光度仪测定.

1.3 测试方法

将 9 个酞菁化合物配制成浓度为 $1 \times 10^{-4} \sim 3 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$ 的四氢呋喃 (LSPcZn 为甲醇) 溶液, 然后分别用各种溶剂稀释, 浓度约为 10^{-6} mol/L 后测试其紫外可见吸收光谱. 由于 THF 或甲醇的质量分数在小于 2% 时, 所引起的光谱位移均小于 0.5 nm, 因此在本实验中可以忽略^[10]. 测试温度为 $(25 \pm 1)^\circ\text{C}$.

本文选取了不同折射率 n 和介电常数 ϵ 的溶剂 13 种, 其相关物理参数见表 1. 其中, 波数 $\tilde{\nu}_{\max}^{-1}$ 对函数 $f(n, \epsilon)$ 中的不变常数由 MATLAB 软件进行多元回归计算得出.

表 1 溶剂的物性参数和函数 $f(n, \nu)$ 中各项参数值

Table 1 Physical parameters and the values of $f(n, \nu)$ for various solvents

溶剂编号	溶剂	$E_T^{(30)} / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	n		$\frac{n^2 - 1}{2n^2 + 1}$	$\frac{(-n^2)(2 + n^2)}{(n + 2)^2}$	$\frac{-n^2}{+2} - \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2}$
1	环己酮	171	1.451 0	18.30	0.212 1	2.876 1	0.583 0
2	丙酮	176	1.358 7	20.70	0.180 3	3.491 7	0.647 9
3	乙醇	217	1.361 4	24.55	0.181 3	4.169 1	0.665 5
4	三氯甲烷	163	1.442 9	4.81	0.209 5	0.559 9	0.294 4
5	甲苯	/	1.496 1	2.39	0.226 1	0.036 5	- 0.257 6
6	乙腈	192	1.344 1	37.50	0.174 9	6.537 3	0.712 2
7	乙酸乙酯	159	1.372 4	6.02	0.185 3	0.841 2	0.398 4
8	正己烷	129	1.374 9	1.88	0.186 2	- 0.002 7	- 0.002 1
9	DMF	183	1.426 9	37.00	0.204 3	6.118 4	0.666 4
10	二氯甲烷	173	1.424 2	8.93	0.203 4	1.310 9	0.470 3
11	二甲亚砜	188	1.478 3	46.68	0.220 7	7.527 5	0.655 2
12	四氢呋喃	156	1.407 2	7.58	0.197 6	1.090 7	0.440 6
13	吡啶	168	1.510 2	12.40	0.230 3	1.793 6	0.492 5

2 结果与讨论

2.1 不同溶剂中的光谱特性与理论模型的线形拟合

通过对酞菁化合物在不同溶剂中的吸收光谱(相关光谱数据见表 2和表 3)研究,可以看出该类酞菁化合物在不同溶剂中的吸收光谱各不相同,合成的酞菁化合物在溶剂 THF中的吸收光谱峰具有酞菁化合物典型特征;而在溶剂乙醇中则有明显的变化,在某些溶剂中甚至峰形都发生改变,与其它类型有色化合物的研究结论相比稍有不同^[11],这充分说明了酞菁类化合物溶剂效应的复杂性.

表 2 不同中心金属酞菁在溶剂中的光谱数据 $\lambda_{\text{max}}(\text{nm})$

Table 2 The spectral values of different metal phthalocyanines in various solvents

溶剂	FPcNi	FPcCo	FPcZn	FPcVO	FPcH
环己酮	/	669(5.250)	674(5.336)	695(5.269)	696(5.154)
丙酮	661(4.558)	663(5.273)	671(5.333)	692(5.221)	693(4.970)
乙醇	×	665(4.974)	671(5.26)	689(5.184)	×
三氯甲烷	670(5.300)	670(5.233)	675(5.285)	700(5.346)	699(5.288)
甲苯	670(5.648)	669(5.234)	/	/	699(5.282)
乙腈	×	664(4.907)	663(5.267)	692(4.998)	×
乙酸乙酯	664(4.934)	663(5.187)	671(5.081)	692(5.233)	694(5.174)
正己烷	664(3.541)	660(4.996)	670(5.314)	/	695(4.658)
DMF	669(5.110)	662(5.111)	675(5.480)	693(5.207)	—
二氯甲烷	669(5.266)	672(4.495)	675(5.346)	698(5.333)	697(5.228)
二甲亚砜	666(4.299)	659(5.081)	/	/	—
四氢呋喃	667(5.360)	663(5.15)	672(5.48)	691(5.540)	696(5.22)
吡啶	672(5.371)	665(5.017)	679(5.11)	699(5.262)	699(5.192)

说明: / 符号表示该溶剂中未测; × 符号表示酞菁在该溶剂中以聚集体存在; - 符号表示酞菁在该溶剂中的吸收光谱发生明显变化.

从表 2和表 3中的实验结果可以看出,9个酞菁化合物的 λ_{max} 总体上随着溶剂折射率 n 的增大有明显的红移.为了探讨酞菁化合物的溶剂效应规律,将实验测定的波数 $(\tilde{\nu} = 1/\lambda_{\text{max}})$ 分别与 Bayliss函数和 $f(n, \nu)$ 进行了线性拟合(拟合线性相关系数见表 4).

在表 4中函数 $f(n, \nu)$ 相应的系数 $(A + C)$ 、 B 、 D 和常数项 E_0 ,是用 $\tilde{\nu}$ 对 $f(n, \nu)$ 中的两个溶剂参数进行三元线性回归后得到的,并运用这些系数计算出函数 $f(n, \nu)$ 的数值.

在函数 $f(n, \nu)$ 中,第一项(Bayliss函数项)表示溶质分子与溶剂分子之间的色散力作用及溶质分子固有偶极与溶剂分子诱导偶极间相互作用;第二项表示溶质分子的诱导偶极与溶剂分子的固有偶极间的作用;第三项表示溶质与溶剂分子固有偶极间的作用.

研究结果表明,酞菁化合物的最大吸收峰的波数与溶剂的客观物理性质 (n, ν) 所表达的函数 $f(n, \nu)$ 存在较好的线性关系(FPcCo除外),其与 Bayliss函数 $f(n)$ 也存在一定的线性相关性.由表 4的多元回归结果可见,系数 $(A + C)$ 的绝对值最大(远大于 B 、 D 的绝对值,且 B 、 D 都是很小的值),由此说明与折射率

n 相关的 Bayliss函数项 $(n^2 - 1)/(2n^2 + 1)$ 决定了该物质吸收光谱最大吸收峰 λ_{\max} 的位移变化,即溶剂的折射率起到了决定作用,这也与实验结果以及与 Bayliss函数 $f(n)$ 线性拟合结果是一致的.同时, $(A + C)$ 的符号为负, D 的符号也为负(FPcVO除外),这充分说明了研究的可溶性酞菁化合物的溶剂效应基本规律是:

- (1) 酞菁化合物分子与溶剂分子之间的色散力及酞菁化合物分子固有偶极与溶剂分子诱导偶极间相互作用导致其在溶液中的最大吸收峰波长发生红移;
- (2) 溶剂和酞菁分子的固有偶极相互作用使其最大吸收峰波长产生小的红移;
- (3) 溶剂分子的固有偶极与酞菁分子的诱导偶极的相互作用仅使最大吸收峰波长产生微弱的红移或蓝移.

虽然 λ_{\max} 与 $f(n)$ 及 $f(n)$ 之间存在较好的线性关系,但由于酞菁结构的变化及溶剂类型的改变,在某些条件下,酞菁化合物的溶剂效应会偏离上述的研究规律,以下将进一步讨论这些影响因素.

表 3 不同取代基金属酞菁在溶剂中的光谱数据 $\lambda_{\max}(\log)$

Table 3 The spectral values of phthalocyanines with different substitutional groups in solvents					nm
溶剂	BPcNi	iPPcNi	MePcNi	LSPcZn	
环己酮	672 (5.011)	673 (5.119)	671 (5.184)	/	
丙酮	667 (4.758)	668 (4.770)	665 (4.765)	674 (5.01)	
乙醇	663 (4.395)	665 (4.452)	×	675 (5.34)	
三氯甲烷	674 (5.086)	675 (5.224)	673 (5.300)	/	
甲苯	/	672 (5.235)	671 (5.764)	/	
乙腈	663 (4.166)	×	×	674 (5.21)	
乙酸乙酯	666 (4.894)	670 (5.007)	667 (5.056)	/	
正己烷	664 (4.649)	665 (4.714)	665 (4.318)	/	
DMF	673 (5.021)	676 (4.984)	671 (5.275)	676 (5.24)	
二氯甲烷	672 (5.018)	670 (4.584)	672 (4.900)	/	
二甲亚砜	/	679 (4.399)	676 (4.844)	678 (5.36)	
四氢呋喃	671 (5.200)	671 (5.140)	669 (5.285)	672 (5.28)	
吡啶	676 (5.072)	677 (5.205)	674 (5.289)	679 (5.31)	

说明: /符号表示该溶剂中未测; ×符号表示酞菁在该溶剂中以聚集体存在.

表 4 多元回归和线性拟合结果

Table 4 Results of multiregression and fit linear

化合物	$A + C$	B	D	E_0	与 $f(n)$ 线性 相关系数	与 $f(n)$ 线性 相关系数
FPcNi	- 0.423 7	0.001 5	- 0.008 6	1.585 2	0.895 7	0.817 6
FPcCo	- 0.153 1	0.002 4	- 0.012 4	1.533 4	0.556 0	0.181 3
FPcZn	- 0.426 1	0.001 5	- 0.011 3	1.572 7	0.901 2	0.877 3
FPcVO	- 0.288 7	- 0.001 3	0.035 4	1.482 7	0.831 2	0.774 0
FPcH	- 0.232 5	0.001 8	- 0.035 9	1.482 0	0.959 0	0.883 7
BPcNi	- 0.568 0	0.000 6	- 0.009 8	1.609 4	0.936 5	0.929 6
iPPcNi	- 0.491 5	- 0.000 6	- 0.009 7	1.594 2	0.902 2	0.879 9
MePcNi	- 0.423 6	- 0.000 1	- 0.008 0	1.582 1	0.925 1	0.927 5
LSPcZn	- 0.346 3	0.001 7	- 0.073 1	1.586 4	0.976 7	0.781 1

2.2 聚集的影响

在研究中发现(见表 2、表 3),当化合物的最大吸收峰的 \lg 小于 5 时,都有分子聚集体存在;小于 4.5 时,聚集体的吸收峰强度超过单分子的最大吸收峰的强度;在某些溶剂中(弱极性溶剂(如正己烷)和强极性溶剂(如乙腈、乙醇))只有聚集体的存在.聚集体存在将直接影响到化合物的吸收光谱特性,而聚集体类型的不同,对光谱的影响是不同的.对于我们研究的化合物由于在周边环上引入了取代基,使得分子空间位阻效应较大,所形成的聚集体基本上是平行二聚体,而对于平行二聚体,只有高能跃迁是允许的,从而使得单分子的 λ_{\max} 出现蓝移^[12].由于 Nicol's 模型和 Bayliss 函数没有考虑溶质分子之间的相互作用,因此聚集体的存在将直接影响到它们的线性相关性.如 FPcCo 在不同溶剂中的溶解度均较低,从而导致其线性相关系数很小,只有 0.181 3; FPcNi 在不同溶剂中 λ_{\max} 与 $f(n)$ 的线性相关系数为 0.817 6,如排除聚集

程度较大的溶剂 (丙酮、正己烷、二甲亚砜),其线性相关系数为 0.954 2; LSPcZn 的线性相关系数为 0.781 1,如排除溶剂 THF,则其线性相关系数增大为 0.983 3 (见图 2).

在不同溶剂中,随着聚集程度增加, λ_{max} 有发生蓝移的趋势 (虽并不是普遍规律),因此我们在讨论周边苯环上带取代基酞菁类化合物的溶剂效应时,不能忽略酞菁分子聚集的影响.

2.3 溶剂极性和介电性质的影响

光谱对由环境变化产生的电场是很敏感的,因此化合物在不同溶剂中的光谱位移与溶剂的极性密切相关,但我们将不同溶剂中的 λ_{max} 与经典的溶剂极性参数 $E_T^{(30)}$ 进行关联时,没有发现良好的线性关系,说明在研究金属酞菁化合物的溶剂效应时,仅考虑溶剂极性是不够的.但是溶剂极性的不同,将直接影响到酞菁化合物的聚集程度 (或溶解性),从而进一步影响到化合物的光谱性质.经分析表 1 中溶剂性质数据,并结合表 2 和表 3 中的实验结果,可以发现对于研究的油溶性酞菁化合物,在极性较强且介电常数较大的溶剂中 (如在 DMSO、乙醇、乙腈中) 或无极性溶剂中 (如在正己烷中),将有聚集体的存在,其聚集程度大小与酞菁中心金属离子类型有关,如钒氧酞菁与锌酞菁在上述类型溶剂中聚集程度较小,镍酞菁则主要以聚集体存在,如图 3

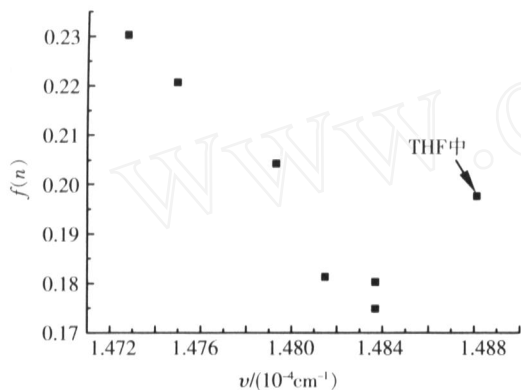


图 2 LSPcZn 在不同溶剂中的吸收峰波数 ν 与 $f(n)$ 的相关图
Fig.2 The relative plot between the ν and $f(n)$ of LSPcZn in the different solvents

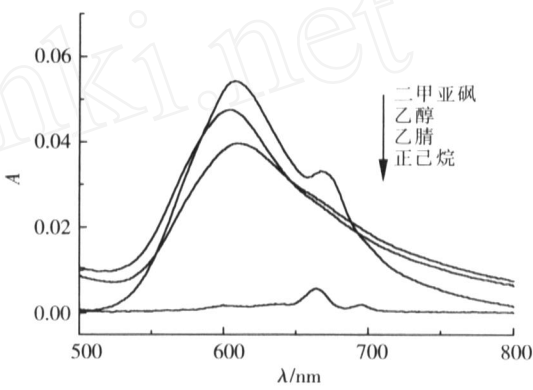


图 3 FPcNi 在不同溶剂中的吸收光谱
Fig.3 UV absorption spectra of FPcNi in the different solvents

与 Bayliss函数线性拟合的线性相关系数要比 λ_{max} 与 $f(n)$ 的线性相关系数要小 (见表 4),说明了酞菁的溶剂效应中溶剂的折射率起到了决定性作用,但介电常数也起着重要的作用.图 4 是 LSPcZn 在甲醇-水不同体积比混合溶剂中的吸收光谱,结果表明随着甲醇含量的增加, LSPcZn 的 λ_{max} 向长波方向移动,这是因为甲醇 ($n = 1.3614$; $\epsilon = 24.55$) 和水 ($n = 1.3330$; $\epsilon = 80.20$) 的折射率相差很小,而水的介电常数是甲醇的 3.26 倍,故在甲醇-水混合溶剂体系中,化合物 λ_{max} 的移动主要是由介电常数的变化引起的.这进一步证实了溶剂极性与酞菁分子之间的作用对吸收峰的位移是不容忽视的.

2.4 溶剂配位能力的影响

从以上讨论可知,溶剂影响酞菁化合物的吸收光谱因素很多,而金属酞菁化合物由于分子结构中有中心金属离子,溶剂对其吸收光谱影响更具有特殊性,因此本文进一步研究溶剂与酞菁中心离子配位能力的影响.从表 2 和表 3 可知,金属酞菁的 λ_{max} 在吡啶、DMSO、DMF 及 THF 中都有向短波方向移动的趋势,且相差 5 ~ 7 nm,其主要原因是由于酞菁环中电子的跃迁,都相当于电子云由中心向四周迁移,任何可以增加分子内氮原子电子云密度的因素都会使 Q - band 红移^[12],因此随着溶剂配位能力增加,中心金属离子的电子云密度增加,在一定程度上增加了氮原子上的电子云密度,从而使得 λ_{max} 发生一定程度的红移.如 FPcNi 在这 4 种溶剂中的 λ_{max} 依次为 672 nm、666 nm、669 nm 和 667 nm; LSPcZn 依次为 679 nm、678 nm、676 nm、672 nm.但对于 FPcNi 等在溶剂 DMSO 中出现了例外,主要原因是聚集体的存在.对于不含中心金属的 FPcH,其 λ_{max} 从吡啶到 THF,仅相差 3 nm,且在 DMSO 和 DMF 中吸收光谱的形状都发生了改变 (见图 5).因此在讨论酞菁化合物的溶剂效应时,同时也要考虑溶剂的配位能力的影响,这也进一步说明了溶剂对酞菁吸收光谱影响的复杂性.

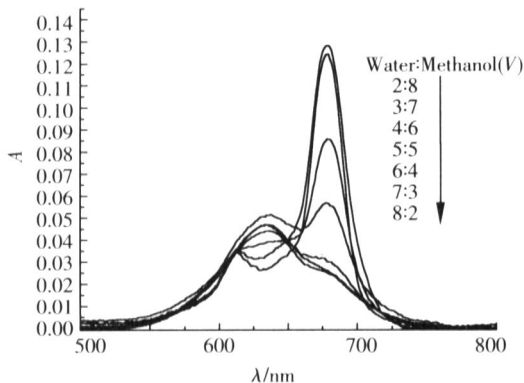


图 4 LSPcZn 在甲醇-水混合溶剂体系中的吸收光谱

Fig.4 UV absorption spectra of LSPcZn in the system of methanol and water

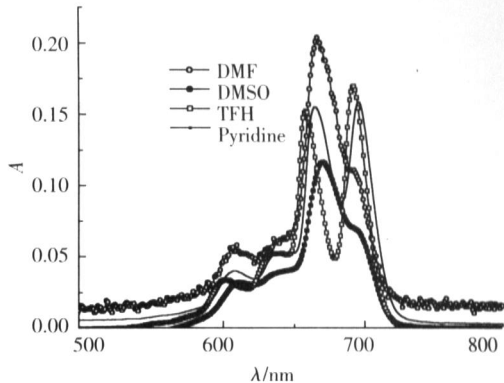


图 5 FPcH 在不同溶剂中的吸收光谱

Fig.5 UV absorption spectra of FPcH in the different solvents

3 结论

- (1) 对合成的 9 个酞菁系列化合物在 13 种不同溶剂中的吸收光谱进行了研究,发现最大吸收波长的波数 与 $f(n_r)$ 具有良好的线性相关性,表明与折射率 n 相关的 Bayliss 函数项决定化合物 λ_{max} 的位变化,而且与溶剂的介电常数 ϵ 有关.
- (2) 分析理论函数模型 $f(n_r)$ 发现,忽略酞菁分子之间的相互作用 (即聚集的影响) 以及溶剂的配位能力,是引起与模型线性相关性偏差的主要原因.
- (3) 溶剂的极性与介电性质,对化合物的光谱性质影响极为复杂,主要通过对酞菁化合物分子形成聚集体的影响而造成分子吸收光谱的变化.

[参考文献]

[1] Arthur L Thom s Phthalocyanine Research and Applications[M]. London, UK: CRC Press Inc, 1994.

[2] Suzette A Priola, Anne Raines, Winslow S Caughey Porphyrin and phthalocyanine antiscrapie compounds[J]. Science, 2000, 287: 1 503-1 506

[3] 魏少华,黄德音,韩莉. 可溶性镍酞菁的光谱特性研究 [J]. 感光科学与光化学, 2002, 20 (6): 411-416

[4] Gao Lindong, Qian Xuehong Absorption and p luorescence spectral properties of tetra (fluoroalkoxy) metallophthalocyanines [J]. Dyes and Pigments, 2001, 51 (1): 51-55

[5] 魏少华,黄德音. 四异丁氧基镍酞菁的合成及其溶剂效应 [J]. 精细化工, 2002, 19 (10): 581-583

[6] Bayliss N S, Mcrae E G Solvent effects in organic spectra: dipole forces and the Frank-Condon principle [J]. J Phys Chem, 1954, 58: 1 002-1 006

[7] Nicol M. Solvent effects on electronic spectra[J]. Appl Spectrosc Rev, 1974, 8 (2): 183-192

[8] Wei Shaohua, Zhou Jiahong, Huang Deyin, et al Synthesis and Type /Type photosensitizing properties of a novel am- phiphilic zinc phthalocyanine[J]. Dyes and Pigments, 2006, 71 (1): 61-67.

[9] Wei Shaohua, Huang Deyin, Li Li, et al Synthesis and properties of some novel soluble metallophthalocyanines containing 3-trifluoromethylphenoxy moiety[J]. Dyes and Pigments, 2003, 56 (1): 1-6

[10] West A, Geddes A L. The effect of solvents and of solid substrates on the visible molecular absorption spectrum of cyanine dyes[J]. J Phys Chem, 1964, 68 (4): 837-844

[11] 唐福龙,顾冬红,朱从善,等. 可溶性钒氧酞菁在不同介质中的吸收光谱研究 [J]. 光学学报, 1997, 17 (10): 1 450-1 456

[12] 黄剑东,刘尔生,杨素苓,等. 某些金属酞菁配合物的电子吸收光谱和荧光光谱 [J]. 光谱学与光谱分析, 2000, 20 (1): 95-97.

[责任编辑:丁 蓉]