二茂铁修饰卟啉及含氟卟啉的光物理与电化学性质

苏 敏 李 晴 王亚光 陈树峰 赵海英* 边占喜

(内蒙古大学化学化工学院 呼和浩特 010021)

摘要 合成了二茂铁修饰的卟啉与含有三氟甲基的卟啉. 拉电子的三氟甲基使卟啉的紫外吸收发生蓝移, 而给电子的二茂铁基则使卟啉的紫外吸收发生红移. 在稳态荧光光谱中, 二茂铁对卟啉荧光的猝灭程度大于三氟甲基, 其中含有二茂铁基的卟啉发生了 66% 的荧光猝灭, 量子产率 Φ_f 仅为 0.08, 说明在激发态卟啉和二茂铁之间发生了较强的电子和能量的传递, 这些结果在时间分辨荧光光谱研究中进一步被证实. 电化学性质研究表明三氟甲基的引入使卟啉难失去电子, 增加了卟啉的稳定性; 二茂铁的给电子作用使卟啉更容易被氧化, 是很好的电子给体. 这些性质为此类化合物进一步应用于给受体体系的构筑提供了一定的理论依据.

关键词 二茂铁; 含氟卟啉; 光谱性质; 电化学

Photophysical and Electrochemical Studies of Porphyrin Containing Ferrocene and/or Fluorine

Su, Min Li, Qing Wang, Yaguang Chen, Shufeng Zhao, Haiying* Bian, Zhanxi

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Inner Mongolia University, Huhhot 010021)

Abstract Functionalized porphyrin and porphyrin containing trifluoromethyl with ferrocene were synthesized. The UV-Vis absorption bands of porphyrin with an electron withdrawing trifluoromethyl group were blue-shifted and those of porphyrin with an electron donating ferrocenyl group were red-shifted. The porphyrin containing ferrocenyl exhibited strong fluorescence quenching compared with those containing trifluoromethyl. The quenching efficiency of diferrocenyl porphyrin was about 66% with a quantum yield Φ_f of 0.08. These results indicated that there was a strong interaction between the excited state of porphyrin and ferrocene, which was further confirmed by the time-resolved fluorescence measurements. The electrochemical studies indicated that it was difficult to lost electron for the stable porphyrin with an electron withdrawing trifluoromethyl. However, the porphyrin with a ferrocenyl group was oxidized easily to lost electron and was a good electron donor. The research is supposed to provide some theoretical basis for this kind of compound using in donor-acceptor system.

Keywords ferrocene; porphyrin containing fluorine; spectroscopic property; electrochemistry

卟啉类化合物具有特殊的二维共轭 π -电子结构、较小的 HOMO-LUMO 能带以及很强的可见光吸收和发光等性能, 是非常理想的给-受体(D-A)体系中的给电子部分^[1]. 近年来, 利用卟啉的特殊电子结构和光电性能, 结合电子受体, 模拟植物体内光合反应过程, 以及设计合成光电功能材料及器件, 从而实现对太阳能的有效合理利用, 已成为国内外十分活跃的研究领域^[2~4]. 在这些研究中, 关键的一步是通过给受体之间的光诱导电子转移(PET)以产生长寿命的电荷分离态^[5]. 但是, 由单一的卟啉作为电子给体形成的给受体系统, 其电荷分离态寿命较短, 所以大大影响了材料和器件的性能. 因此,

将卟啉连接上其它发色团如三苯胺、二茂铁、苯四甲酰二亚胺以及另一金属卟啉单元等作为次级电子给体, 通过多步 PET 将电子传递给受体, 成为形成长寿命电荷分离态的重要思路之一^[6~14]. 另一方面, 含氟有机分子由于氟原子的较大电负性及化学惰性, 赋予有机化合物及材料较高的稳定性与独特的性能, 用于液晶材料、光敏材料以及生物与化学传感等, 有机氟化学近年来受到化学界的极大关注^[15~19]. 本文用二茂铁修饰卟啉及含有三氟甲基的卟啉(图 1), 通过紫外-可见吸收光谱(UV-Vis)、稳态和时间分辨荧光光谱以及循环伏安法研究二茂铁和三氟甲基的引入对卟啉光物理和电化学性

* E-mail: hyzhao@imu.edu.cn

Received January 24, 2013; revised March 14, 2013; published online March 22, 2013.

Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Nos. 21102068, 21262023).

国家自然科学基金(Nos. 21102068, 21262023)资助项目.

质的影响, 为此类化合物进一步应用于 D-A 体系的构筑提供了一定的理论依据.

1 结果与讨论

1.1 合成与表征

用双氨基卟啉 **a** 分别与三氟乙酸酐和二茂铁甲酰氯在室温下反应, 得到含氟卟啉 **c** 和双二茂铁取代的卟啉 **g**; 用带有一个二茂铁基的氨基卟啉 **d** 和三氟乙酸酐反应, 得到二茂铁修饰的含氟卟啉 **f**. 二茂铁和三氟甲基的引入, 对卟啉的核磁共振光谱产生了一定的影响. 双乙酰氨基卟啉 **b** 中酰胺质子的化学位移为 δ 7.51, 而双二茂铁甲酰基卟啉 **g** 中由于茂环的去屏蔽作用使得酰胺质子的化学位移向低场移动, 出现在 δ 7.78 处; 化合物 **c** 中, 双三氟乙酰胺基质子的化学位移由于三氟甲基的强拉电子作用移向更低场, 出现在 δ 8.24 处. 同样, 在 ^{13}C NMR 中, 卟啉 **b** 的乙酰基甲基碳原子的化学位移为 δ 24.78, 而卟啉 **c** 的三氟甲基碳原子的化学位移移至低场, 出现在 δ 29.71 处.

图 1 卟啉 **a**~**g** 的结构

Figure 1 Structures of porphyrins **a**~**g**

1.2 紫外-可见吸收光谱

UV-Vis 光谱可反映出二茂铁或三氟甲基与卟啉在基态电子相互作用的情况. 图 2 给出了卟啉 **g**, **c**, **f** 在 *N,N*-二甲基甲酰胺(DMF)中的 UV-Vis 光谱对照. 从图 2 中可以看出, 3 个化合物的吸收很接近, 但是最大吸收

处放大后可以看出一些细微的差别: 连有 2 个三氟甲基的卟啉 **c** 紫外吸收发生了轻微的蓝移; 相反, 二茂铁基则使卟啉的吸收发生轻微的红移. 相对于卟啉 **c**, 连有 1 个和 2 个二茂铁的卟啉 **f** 和 **g** 分别红移了 1 和 2 nm, 而且吸收峰略有变宽. 这种小的扰动说明, 二茂铁或三氟甲基与卟啉在基态存在弱的相互作用. 三氟甲基的强拉电子作用使卟啉 π 电子的 HOMO 和 LUMO 能级差增大, 在紫外吸收表现为蓝移; 而二茂铁本身是较好的电子给体, 连接二茂铁后, 扩大了卟啉的共轭体系, 因此, π 电子的 HOMO 和 LUMO 能级差减小, 在紫外吸收表现为红移^[20].

图 2 卟啉 **c**, **f**, **g** 在 DMF 中的 UV-Vis 光谱(插图是最大吸收处的放大)

Figure 2 UV-Vis absorption spectra of **c**, **f**, **g** in DMF (insert shows the magnification of the maximum absorption)

1.3 稳态及时间分辨荧光光谱

为了研究激发态二茂铁和三氟甲基与卟啉之间的电子相互作用情况, 分别测试了卟啉 **c**~**g** 的稳态与时间分辨荧光光谱. 图 3 是卟啉 **c**~**g** 在激发波长 427 nm 处具有相同吸收时的稳态荧光光谱对照. 从图 3 可知, 除了卟啉 **c** 外, 其他几个化合物的较强荧光位于 653 和 719 nm 处, 而 **c** 的荧光发生了 2~3 nm 的蓝移, 出现在 650 和 717 nm 处. 此外, 与卟啉 **b** 相比, 带有二茂铁和三氟甲基的卟啉均发生了不同程度的荧光猝灭, 为了定量计算卟啉的荧光猝灭程度, 以 5,10,15,20-四苯基卟啉(TPP, $\Phi_f=0.11$, CHCl_3 溶液)为标准, 通过比较的方法计算了卟啉 **c**~**g** 在 DMF 溶液中的荧光量子产率^[21], 相应化合物的荧光量子产率(Φ_f)与猝灭率(Q)^[22]见表 1. 从表 1 可以看出, 卟啉 **b** 的 Φ_f 为 0.23, 两个三氟甲基(**c**, $\Phi_f=0.17$, $Q=27\%$)与一个二茂铁基(**e**, $\Phi_f=0.16$, $Q=31\%$)对卟啉的荧光猝灭程度接近, 而带有两个二茂铁 **g** 的卟啉荧光发生了 66% 的猝灭, Φ_f 仅为 0.08. 这些结果说明二茂铁和三氟甲基均与卟啉在激发态存在较强分子内电子或能量转移相互作用, 而二茂铁与卟啉之间的

作用更大.

图3 卟啉 **c~g** 的 DMF 溶液在激发波长 427 nm 处具有相同吸收的荧光光谱

Figure 3 Fluorescence spectra of **c~g** in DMF with normalization of the absorbance of the excitation wavelength 427 nm to the same value

表1 卟啉 **b~g** 的荧光猝灭率(Q)、荧光量子产率(Φ_f)及荧光寿命(τ_f)

Table 1 Quenching ratio (Q), fluorescence quantum yields (Φ_f) and fluorescence lifetime (τ_f) of compounds **b~g**

Compound	$Q/\%$	Φ_f	τ_f/ns (fraction)
b	—	0.23	12.47 (100%)
c	27	0.17	12.77 (100%)
e	31	0.16	12.04 (100%)
f	39	0.14	12.24 (100%)
g	66	0.08	11.44 (100%)

二茂铁和三氟甲基与卟啉之间的相互作用在时间分辨荧光光谱中也得到了确证. 图4给出了卟啉 **g, c, e** 的时间分辨荧光衰减曲线, 他们都表现为单指数衰减, 用单指数方程进行拟合得出卟啉激发单线态荧光寿命,

图4 卟啉 **c, e** 和 **g** 在 DMF 中的荧光衰减曲线($\lambda_{\text{ex}}=427$ nm, $\lambda_{\text{em}}=653$ nm)

Figure 4 Time profiles of fluorescence lifetime measurement of **c, e** and **g** in DMF ($\lambda_{\text{ex}}=427$ nm, $\lambda_{\text{em}}=653$ nm)

具体数据列于表1. 从表1可以看出, 连有2个三氟甲基 **c** 的荧光寿命比 **b** 的略长, **f** 比 **e** 的荧光寿命也略长, 说明拉电子的三氟甲基使卟啉的荧光衰减速度减慢; 而给电子的二茂铁基使卟啉的荧光衰减速度加快, 带有2个二茂铁基卟啉 **g** 的荧光寿命最短, 仅为 11.44 ns, 说明二茂铁和卟啉之间发生较强的电子或能量的传递^[23].

1.4 电化学性质

为了研究二茂铁与三氟甲基对卟啉电化学性质的影响, 用循环伏安法测试了卟啉 **b~g** 的氧化还原电势, 结果列于表2. 从表2数据可知, 卟啉 **b** 和含氟卟啉 **c** 都出现了四对氧化还原电位, 而连接上二茂铁的卟啉 **e~g**, 除了卟啉的四对氧化还原电势外, 又在比卟啉第一氧化电势低的位置 0.17~0.22 V 附近出现了1个归属于二茂铁的氧化还原电势, 说明二茂铁作为电子给体能够将电子转移给卟啉. 此外, 通过对卟啉的第一氧化电势数据进行对比, 发现连有2个三氟甲基的 **c** 比未连三氟甲基 **b** 的第一氧化电势高 55 mV, 而连有1个三氟甲基 **f** 的第一氧化电势比 **e** 也高 14 mV, 说明三氟甲基的引入使卟啉难失去电子, 增加了卟啉的稳定性; 相反, 连有二茂铁的 **e** 和 **f** 中卟啉的第一氧化电势都比 **b** 的低, 说明二茂铁的给电子作用使卟啉更容易失去电子而被氧化, 因此这类卟啉在 D-A 体系中可以作为优良电子给体和光敏材料.

表2 卟啉 **b~g** 的在 CH_2Cl_2 溶液中的氧化还原电势

Table 2 Electrochemical redox potentials of **b~g** in CH_2Cl_2

Compd.	Potential/V vs. Fc/Fc^+				
	$\text{P}^{-/2-}$	$\text{P}^{0/-}$	$\text{Fc}^{0/+}$	$\text{P}^{0/+}$	$\text{P}^{+/2+}$
b	-2.108	-1.749	—	0.494	0.777
c	-2.110	-1.754	—	0.549	0.847
e	-2.122	-1.780	0.224	0.485	0.764
f	-2.124	-1.782	0.174	0.499	0.811
g	-2.129	-1.774	0.187	0.483	0.780

2 结论

合成了二茂铁和三氟甲基单独或共同修饰的卟啉. 研究发现给电子的二茂铁和拉电子的三氟甲基对卟啉的光物理和电化学性质产生相反的作用. 拉电子的三氟甲基使卟啉的紫外吸收发生轻微蓝移, 而给电子的二茂铁基则使卟啉的吸收发生轻微红移, 说明在基态二茂铁、三氟甲基与卟啉之间存在弱的相互作用. 在稳态荧光光谱中, 二茂铁对卟啉荧光的猝灭程度大于三氟甲基, 其中含有双二茂铁基的卟啉发生了 66% 的荧光猝灭, 量子产率 Φ_f 仅为 0.08; 时间分辨荧光光谱研究发现三氟甲基使卟啉的荧光衰减速度略微减慢; 而二茂铁基使卟啉的荧光衰减速度加快, 荧光寿命缩短. 这些结果说明在激发态卟啉和二茂铁之间发生了较强的电子或

能量的传递. 电化学性质研究表明三氟甲基的引入使卟啉难失去电子, 增加了卟啉的稳定性; 二茂铁的给电子作用使卟啉更容易被氧化, 是很好的电子给体. 这些研究此类化合物进一步应用于 D-A 体系的构筑提供了一定的理论依据.

3 实验部分

3.1 仪器与试剂

NEXUS-670 傅里叶变换红外光谱仪, KBr 压片; Avance Bruker (500 MHz)核磁共振仪, 以 TMS 为内标; Analytikjena SPECORD.50 UV-Vis 光谱仪; IonSpec 710T FTICR/MS 高分辨质谱仪(MALDI 源). Edinburgh Instruments FLS920 稳态和时间分辨荧光光谱仪, 用时间相关单光子计数(TCSPC)方法, NF900 氢灯作为光源, 测试前样品需置于带有塞子的 1 cm 石英池中并通氮气饱和 15 min; MEC-12B 电化学分析仪, 在 298 K 下, 样品溶于干燥的 CH_2Cl_2 溶液, 加入 0.1 mol/L 四丁基六氟磷酸盐(TBAPF₆)作为支持电解质, 用三电极方法, 玻碳电极为工作电极, Pt 为对电极, Ag/Ag⁺为参比电极, Fc/Fc⁺作为外标. 所用试剂均为市售分析纯试剂, 溶剂的干燥按常规方法进行.

3.2 实验方法

本文所研究化合物的结构如图 1 所示, 其中化合物 **a**, **b** 按文献[9]方法合成, 化合物 **d**, **e** 按文献[10]方法合成.

5,15-双(4-三氟乙酰胺基苯基)-10,20-双(3,5-二辛氧基苯基)卟啉(**c**)的合成: 卟啉 **a** (15 mg, 0.013 mmol)溶于 6 mL 甲苯和 3 mL 吡啶, 加入三氟乙酸酐(20 mg, 0.26 mmol)和 4-二甲基氨基吡啶(DMAP) (3 mg, 0.025 mmol), N₂ 保护下室温搅拌 2 h. 减压蒸除溶剂, 过硅胶柱, CH_2Cl_2 洗脱, 得到 11 mg 紫色粉末 **c**, 产率 63%. UV-Vis (CHCl_3) λ_{max} (lg ϵ): 428 (5.61), 522 (4.23), 557 (3.83), 597 (3.79), 651 (3.58) nm; Fluorescence (CHCl_3 , $\lambda_{\text{ex}}=425$ nm) λ_{em} : 650, 714 nm; ¹H NMR (CDCl_3 , 400 MHz) δ : 9.00 (d, $J=4.69$ Hz, 4H, β -pyrrole-H), 8.80 (d, $J=4.69$ Hz, 4H, β -pyrrole-H), 8.26 (d, $J=8.42$ Hz, 4H, phenyl-H), 8.24 (s, 2H, CONH), 8.01 (d, $J=8.42$ Hz, 4H, phenyl-H), 7.38 (s, 4H, phenyl-H), 6.90 (s, 2H, phenyl-H), 4.13 (t, $J=6.57$ Hz, 8H, OCH_2), 1.88~1.83 (m, 8H, CH_2), 1.52~1.46 (m, 8H, CH_2), 1.40~1.26 (m, 32H, CH_2), 0.87 (t, $J=6.78$ Hz, 12H, CH_3), -2.83 (s, 2H, pyrrole-NH); ¹³C NMR (CDCl_3 , 500 MHz) δ : 158.35, 143.66, 140.32, 135.24, 134.89, 120.39, 118.68, 118.61, 117.00, 114.71, 114.43, 101.03, 68.39, 31.80, 29.71, 29.39, 29.37, 29.24, 26.11, 22.65, 14.09; IR (KBr) ν : 3318, 2925, 2855, 1734, 1594,

1161, 800 cm^{-1} ; HRMS calcd for $\text{C}_{80}\text{H}_{95}\text{F}_6\text{N}_6\text{O}_6$ [$\text{M}+\text{H}$]⁺ 1349.7217, found 1349.7215.

5-(4-二茂铁甲酰胺基苯基)-15-(4-三氟乙酰胺基苯基)-10,20-双(3,5-二辛氧基苯基)卟啉(**f**)的合成: 卟啉 **d** (11 mg, 0.008 mmol)溶于 6 mL 甲苯和 3 mL 吡啶, 加入乙酰氯(6 mg, 0.08 mmol)和 DMAP (1.8 mg, 0.015 mmol), N₂ 保护下室温搅拌 2 h. 减压蒸除溶剂, 过硅胶柱, CH_2Cl_2 洗脱, 得到 8 mg 紫色粉末 **f**, 产率 68%. UV-Vis (CHCl_3) λ_{max} (lg ϵ): 428 (5.91), 521 (4.61), 558 (4.31), 597 (4.12), 653 (4.04) nm; Fluorescence (CHCl_3 , $\lambda_{\text{ex}}=425$ nm) λ_{em} : 651, 714 nm; ¹H NMR (CDCl_3 , 500 MHz) δ : 8.98 (d, $J=4.30$ Hz, 4H, β -pyrrole-H), 8.92 (d, $J=4.45$ Hz, 2H, β -pyrrole-H), 8.80 (d, $J=4.30$ Hz, 2H, β -pyrrole-H), 8.25 (d, $J=8.28$ Hz, 2H, phenyl-H), 8.23 (s, 1H, CONH), 8.20 (d, $J=8.28$ Hz, 2H, phenyl-H), 8.01 (t, $J=8.34$ Hz, 4H, phenyl-H), 7.74 (s, 1H, CONH), 7.37 (s, 4H, phenyl-H), 6.89 (s, 2H, phenyl-H), 4.94 (s, 2H, FcH), 4.53 (s, 2H, FcH), 4.40 (s, 5H, FcH), 4.12 (t, $J=6.50$ Hz, 8H, CH_2O), 1.88~1.83 (m, 8H, CH_2), 1.52~1.46 (m, 8H, CH_2), 1.38~1.27 (m, 32H, CH_2), 0.85 (t, $J=6.50$ Hz, 12H, CH_3), -2.81 (s, 2H, pyrrole-NH); ¹³C NMR (CDCl_3 , 500 MHz) δ : 169.01, 158.31, 143.77, 140.41, 137.87, 135.24, 134.83, 120.23, 119.76, 118.66, 118.29, 117.96, 114.39, 101.00, 71.13, 70.04, 68.40, 68.37, 31.80, 29.71, 29.39, 29.37, 29.24, 26.11, 22.65, 14.10; IR (KBr) ν : 3319, 3095, 2923, 2853, 1738, 1650, 1592, 1261, 1161, 1023, 801 cm^{-1} ; HRMS calcd for $\text{C}_{89}\text{H}_{104}\text{F}_3\text{FeN}_6\text{O}_6$ [$\text{M}+\text{H}$]⁺ 1465.7319, found 1465.7315.

5,15-双(4-二茂铁甲酰胺基苯基)-10,20-双(3,5-二辛氧基苯基)卟啉(**g**)的合成: 双氨基卟啉 **a** (8 mg, 0.007 mmol)溶于 5 mL 甲苯和 3.5 mL 吡啶, 加入 DMAP (1.65 mg, 0.014 mmol), 室温下滴加溶有二茂铁甲酰氯(6.9 mg, 0.028 mmol)的甲苯溶液, N₂ 保护下室温搅拌 1 h. 减压蒸除溶剂, 过硅胶柱, CH_2Cl_2 洗脱, 得到 5.8 mg 紫色粉末 **g**, 产率 53%. UV-Vis (CHCl_3) λ_{max} (lg ϵ): 429 (5.44), 523 (4.11), 560 (3.84), 597 (3.67), 653 (3.54) nm; Fluorescence (CHCl_3 , $\lambda_{\text{ex}}=425$ nm) λ_{em} : 653, 716 nm; ¹H NMR (CDCl_3 , 400 MHz) δ : 9.00 (d, $J=4.63$ Hz, 4H, β -pyrrole-H), 8.92 (d, $J=4.63$ Hz, 4H, β -pyrrole-H), 8.22 (d, $J=8.28$ Hz, 4H, phenyl-H), 8.02 (d, $J=8.28$ Hz, 4H, phenyl-H), 7.78 (s, 2H, CONH), 7.40 (s, 4H, phenyl-H), 6.91 (s, 2H, phenyl-H), 4.96 (s, 4H, FcH), 4.54 (s, 4H, FcH), 4.42 (s, 10H, FcH), 4.14 (t, $J=6.49$ Hz, 8H, CH_2O), 1.88~1.83 (m, 8H, CH_2), 1.52~1.46 (m, 8H, CH_2), 1.38~1.27 (m, 32H, CH_2), 0.87 (t, $J=6.56$ Hz, 12H, CH_3), -2.77 (s, 2H,

pyrrole-NH); ^{13}C NMR (CDCl_3 , 500 MHz) δ : 168.98, 158.31, 143.9, 137.85, 135.21, 120.08, 119.45, 117.96, 114.39, 101.05, 71.11, 70.03, 68.41, 68.37, 31.80, 29.39, 29.23, 26.11, 22.64, 14.10; IR (KBr) ν : 3317, 3095, 2923, 2854, 1650, 1589, 1509, 1261, 1161, 1056, 800 cm^{-1} ; HRMS calcd for $\text{C}_{98}\text{H}_{113}\text{Fe}_2\text{N}_6\text{O}_6$ $[\text{M}+\text{H}]^+$ 1582.7454, found 1582.7660.

References

- [1] Guldi, D. M.; Rahman, G. M. A.; Sgobba, V.; Ehli, C. *Chem. Soc. Rev.* **2006**, 35, 471.
- [2] Fungo, F.; Milanesio, M. E.; Durantini, E. N.; Otero, L.; Dittrich, T. *J. Mater. Chem.* **2007**, 17, 2107.
- [3] Straight, S. D.; Andréasson, J.; Kodis, G.; Moore, A. L.; Moore, T. A.; Gust, D. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 2717.
- [4] Fukuzumi, S.; Kojima, T. *J. Mater. Chem.* **2008**, 18, 1427.
- [5] Imahori, H.; Sekiguchi, Y.; Kashiwagi, Y.; Sato, T.; Araki, Y.; Ito, O.; Yamada, H.; Fukuzumi, S. *Chem. Eur. J.* **2004**, 10, 3184.
- [6] D'Souza, F.; Gadde, S.; Islam, D. M. S.; Wijesinghe, C. A.; Schumacher, A. L.; Zandler, M. E.; Araki, Y.; Ito, O. *J. Phys. Chem. A* **2007**, 111, 8552.
- [7] Imahori, H.; Tamaki, K.; Yamada, H.; Yamada, K.; Sakata, Y.; Nishimura, Y.; Yamazaki, I.; Fujitsuka, M.; Ito, O. *Carbon* **2000**, 38, 1599.
- [8] Imahori, H.; Tamaki, K.; Guldi, D. M.; Luo, C.; Fujitsuka, M.; Ito, O.; Sakata, Y.; Fukuzumi, S. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 2607.
- [9] Zhao, H. Y.; Chen, C.; Zhu, Y. Z.; Shi, M. Z.; Zheng, J. Y. *J. Nanopart. Res.* **2012**, DOI: 10.1007/s11051-012-0765-0.
- [10] Zhao, H. Y.; Zhu, Y. Z.; Chen, C.; He, L.; Zheng, J. Y. *Carbon* **2012**, 50, 4894.
- [11] Galloni, P.; Floris, B.; Cola, L. D.; Cecchetto, E.; Williams, R. M. *J. Phys. Chem. C* **2007**, 111, 1517.
- [12] Samanta, S.; Sengupta, K.; Mittra, K.; Bandyopadhyay, S.; Dey, A. *Chem. Commun.* **2012**, 48, 7631.
- [13] Zhu, P.; Ma, P.; Wang, Y.; Wang, Q.; Zhao, X.; Zhang, X. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2011**, 4241.
- [14] Rohde, G. T.; Sabin, J. R.; Barrett, C. D.; Nemykin, V. N. *New J. Chem.* **2011**, 35, 1440.
- [15] Zhou, X. L.; Kang, S. W.; Kumar, S.; Li, Q. *Liq. Cryst.* **2009**, 36, 269.
- [16] Sakurai, T.; Tashiro, K.; Honsho, Y.; Saeki, Akinori.; Seki, Shu.; Osuka, A.; Muranaka, A.; Uchiyama, M.; Kim, J.; Ha, S.; Kato, K.; Takata, M.; Aida, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, 133, 6537.
- [17] Kim, E. H.; Kadkin, O. N.; Kim, S. Y.; Choi, M.-G. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2011**, 2933.
- [18] Kim, S. Y.; Kadkin, O. N.; Kim, E. H.; Choi, M.-G. *J. Organomet. Chem.* **2011**, 696, 2429.
- [19] Bonar-Law, R. P. *J. Org. Chem.* **1996**, 61, 3623.
- [20] He, D.; Zhang, H.; Peng, Y.; Ma, D.; Wang, Y.; Yang, H.; Chen, W.; Zhang, T. *Chin. J. Org. Chem.* **2012**, 32, 1320 (in Chinese). (贺丹丹, 张宏, 彭亦如, 马冬冬, 王瑜华, 杨洪钦, 陈婉玲, 张甜甜, 有机化学, **2012**, 32, 1320.)
- [21] Ormond, A. B.; Freeman, H. S. *Dyes Pigm.* **2013**, 96, 440.
- [22] Xu, H.; Zhu, Y. Z.; Zheng, J. Y. *Supramol. Chem.* **2007**, 19, 365.
- [23] D'Souza, F.; Smith, P. M.; Gadde, S.; McCarty, A. L.; Kullman, M. J.; Zandler, M. E.; Itou, M.; Araki, Y.; Ito, O. *J. Phys. Chem. B* **2004**, 108, 11333.

(Qin, X.)