

• 研究论文 •

具有圆偏振光特性的卟啉衍生物的合成、表征和 CD 光谱研究

骆开均^{a,b} 晋 军^c 谢明贵^{*,b} 蒋 青^b 徐玲玲^a

(^a 四川师范大学化学与材料学院 成都 610068)

(^b 四川大学化学学院 成都 610064)

(^c 四川大学分析测试中心 成都 610064)

摘要 合成了一组不同碳链的胆甾醇酯侧链卟啉配体和金属 Zn 配合物. 研究了它们的吸收光谱和发射光谱. 将这些卟啉配体以一定浓度掺杂在聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)中制成固体薄膜, 发现由于在卟啉环上引入了手性的胆甾醇酯侧链, 卟啉化合物在 *soret* 带和 *Q* 带均有较强的 CD 吸收, 这种现象可能是卟啉环上的四个手性胆甾醇酯侧链与四苯基卟啉环发生偶合作用. 进一步还发现这些卟啉化合物的圆偏振吸收性质与在 PMMA 中的浓度有关.

关键词 胆甾醇酯侧链; 卟啉化合物; 圆二色谱(CD); 圆偏振发光材料

Synthesis, Characterization and CD Spectrum of Porphyrin Derivatives with Circularly Polarized Property

LUO, Kai-Jun^{a,b} JIN, Jun^c XIE, Ming-Gui^{*,b} JIANG, Qing^b XU, Ling-Ling^a

(^a Institute of Chemistry and Materials, Sichuan Normal University, Chengdu 610068)

(^b Institute of Chemistry, Sichuan University, Chengdu 610064)

(^c Testing Centre of Sichuan University, Chengdu 610064)

Abstract A series of porphyrin compounds and Zn complexes with cholesterol ester side chains were synthesized and their UV-Vis and fluorescence spectrum were tested. CD spectrum showed that these compounds in polymethyl methacrylate (PMMA) solid film had circular dichroism property in *soret* and *Q* bands because of mutual coupling between chiral cholesterol ester moieties and tetraphenylporphyrin ring, furthermore, it was found that the CD spectrum of cholesterol ester porphyrin compounds was changed along with concentration of these compounds in PMMA solid film.

Keywords cholesterol ester side chain; porphyrin compound; circular dichroism; circularly polarized luminescence

卟啉化合物作为制备发红光的有机电致发光器件的材料一直引起人们的极大关注, 例如将四苯基卟啉(TPPH₂)及其 Zn 配合物(ZnTPP)、八乙基铂卟啉(PtOEP)等掺杂在主体材料中, 都能得到发红光的有机发光器件^[1~3]. 另一方面, 近年来有机圆偏振发光材料(CPL)受到了人们的高度关注, CPL 材料在液晶显示器背光源、光电信息储存和处理等方面都具有重要的应用价值^[4~6].

获得有机圆偏振发光材料的有效方法是将一定的手性基团引入到发光分子中. 由于手性基团的引入, 分子产生螺旋的排列, 螺旋排列的分子在光的吸收和发射时都处于光活性状态, 结果分子会出现圆偏振吸收和圆偏振发射现象^[7~10]. 本文以四苯基卟啉为母体, 通过接枝光活性的胆甾醇酯侧链, 合成了 3 种具有不同链长的胆甾醇侧链的卟啉配体和相应的金属 Zn 配合物, 并对它们

* E-mail: xiemingg@mail.sc.cninfo.net

Received June 20, 2006; revised November 27, 2006; accepted January 9, 2007.

国家自然科学基金(No. 20472060)资助项目.

在 PMMA 薄膜中的圆偏振吸收性质进行了研究.

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

PE-2400 元素分析仪; WYG-10 型荧光分光光度计 (天津); 日立 U3400 紫外可见分光光度计; Varian-Unity-400MHz 核磁共振仪; FINNIN LCQDECA 质谱仪; J-500 圆二色谱仪. 所用试剂均为分析纯. 合成路线见 Scheme 1.

1.2 合成与表征

1.2.1 胆甾醇-4-溴-正丁酸酯(1a)的合成

将 4-溴正丁酸 3.0 g (0.018 mol), 胆甾醇 6.9 g (0.018 mol), 0.2 g 磺基水杨酸 0.2 g 和 100 mL 甲苯加到 500 mL 装有分水器和回流管的三颈瓶中, 回流反应 10 h. 反应结束后将反应液用盐水洗 3 次, 加入无水硫酸镁干燥过夜. 分离干燥剂后蒸除溶剂, 固体物用乙醇-甲苯混合溶剂[V(乙醇):V(甲苯)=4:1]重结晶, 得到 6.9 g 白色固体, 产率 69%, m.p. 57 °C; $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz) δ : 5.33 (t, $J=4$ Hz, 1H, C=CH in cholesterol), 3.21~3.31

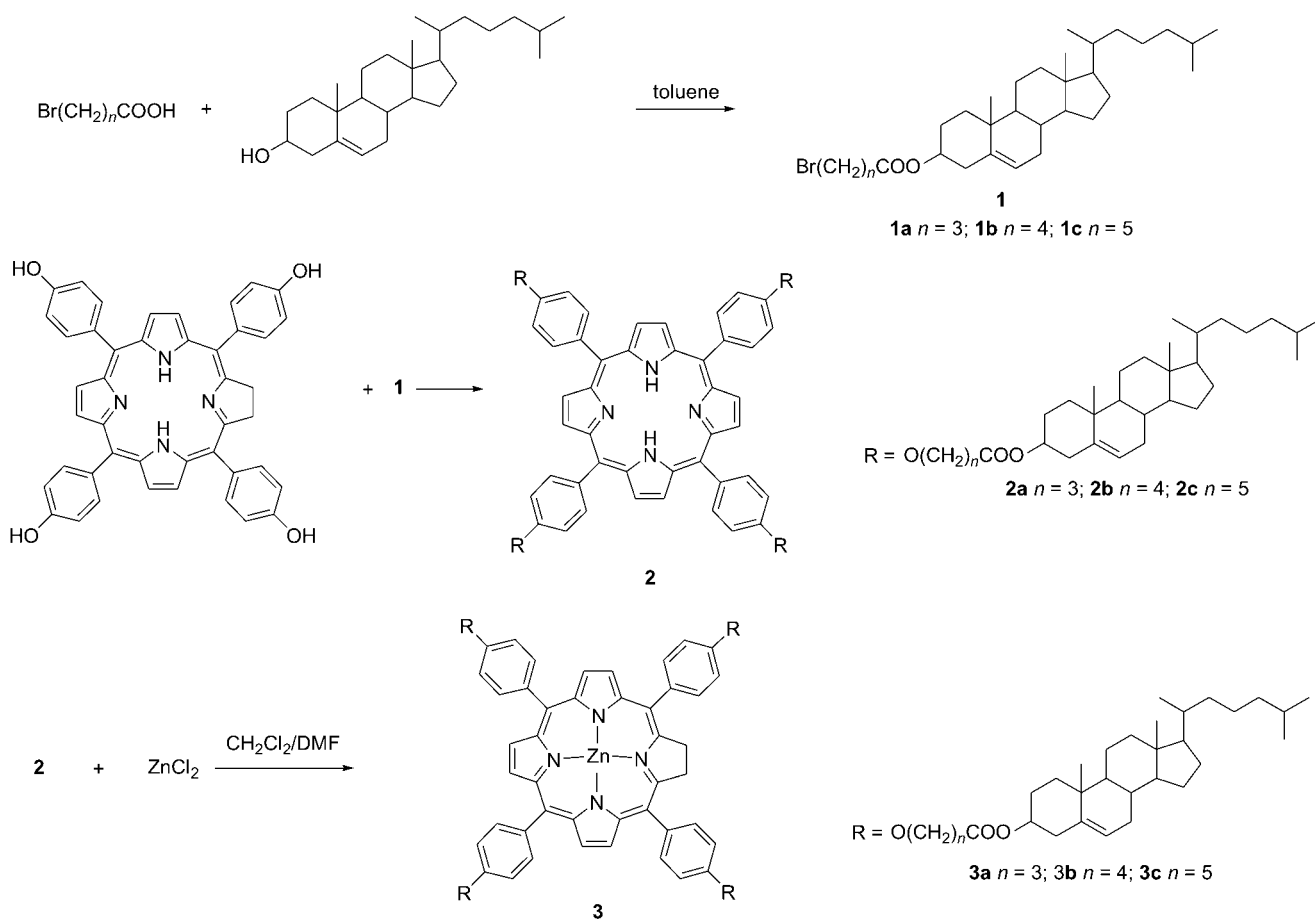
(m, 1H, COOCH in cholesterol), 2.21~2.32 (m, 2H, CBrH₂), 1.99~2.03 (m, 2H, OOCCH₂), 1.94~1.98 (m, 2H, CBrCH₂CH₂CH₂), 0.67~2.15 (m, 43H, cholesterol); MS (ESI) m/z (%): 557.3 ($\text{M}^+ + 23$, 100).

1.2.2 胆甾醇-5-溴-正戊酸酯(1b)的合成

同样方法得到胆甾醇-5-溴-正戊酸酯(1b). 产率 55%, m.p. 93 °C; $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz) δ : 5.33 (t, $J=3.9$ Hz, 1H, C=CH in cholesterol), 3.23~3.30 (m, 1H, COOCH in cholesterol), 2.24~2.31 (m, 2H, CBrH₂), 2.12~2.15 (m, 2H, OOCCH₂), 1.68~2.01 [m, 4H, CBrCH₂(CH₂)₂CH₂], 0.67~2.19 (m, 43H, cholesterol); MS (ESI) m/z (%): 571.3 ($\text{M}^+ + 23$, 100).

1.2.3 胆甾醇-6-溴-正己酸酯(1c)的合成

同样方法得到胆甾醇-6-溴-正己酸酯(1c). 产率 55%, m.p. 114 °C; $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz) δ : 5.32 (t, $J=4.0$ Hz, 1H, C=CH in cholesterol), 3.25~3.29 (m, 1H, COOCH in cholesterol), 2.28~2.33 (m, 2H, CBrH₂), 2.01~2.05 (m, 2H, OOCCH₂), 1.68~1.97 [m, 6H, CBrCH₂(CH₂)₃CH₂], 0.67~2.12 (m, 43H, cholesterol); MS (ESI) m/z (%): 585.3 ($\text{M}^+ + 23$, 100).



Scheme 1

1.2.4 四-[3 β -5-(胆甾醇氧基)羰基丁氧基苯基]卟啉(**2a**)的合成

将胆甾醇-4-溴-正丁酸酯(**1a**) 3.0 g (5.6 mmol)和四-(对羟基)苯基卟啉[T(4-HP)P] 0.4 g (0.58 mmol)加到装有 50 mL 无水 DMF 的三颈瓶中, 再加入 2.0 g 干燥的 K₂CO₃ 作为催化剂, 60 °C 下反应 3 d. 反应完成后, 在反应液中加入 100 mL 水和 100 mL 三氯甲烷, 分离水层后用水洗有机相三次, 有机相用无水硫酸镁干燥后蒸除溶剂得到深紫色固体物, 固体物以硅胶为固定相, 三氯甲烷和乙酸乙酯[V(三氯甲烷):V(乙酸乙酯)=10:2]混合溶剂为淋洗剂进行两次柱层析, 收集第一色层带, 蒸除溶剂后, 80 °C 下真空干燥 24 h, 得紫红色固体 0.18 g, 产率 45%, m.p. 269~272 °C; ¹H NMR (CDCl₃, 400 MHz) δ : 8.86 (s, 8H, pyrrole H), 7.5~8.12 (m, 16H, ArH), 5.40 (t, $J=4.0$ Hz, 4H, C=CH in cholesterol), 4.10~4.12 (m, 8H, ArOCH₂), 3.22~3.26 (m, 4H, COOCH in cholesterol), 2.09~2.12 (m, 8H, OOCCH₂), 1.68~2.01 (m, 8H, CBrCH₂CH₂CH₂), 0.67~2.19 (m, 172H, cholesterol), -2.76 (s, 2H, NH); MS (ESI) m/z : 2496.8 (M⁺+1). Anal. calcd for C₁₆₈H₂₃₀N₄O₁₂: C 80.78, H 9.29, N 2.24; found C 80.23, H 9.31, N 2.18.

1.2.5 四-[3 β -5-(胆甾醇氧基)羰基戊氧基苯基]卟啉(**2b**)

用同样方法得到 **2b**. 产率 47%, m.p. 233~236 °C; ¹H NMR (CDCl₃, 400 MHz) δ : 8.86 (s, 8H, pyrrole H), 7.4~8.15 (m, 16H, ArH), 5.40 (t, $J=4.1$ Hz, 4H, C=CH in cholesterol), 4.09~4.11 (m, 8H, ArOCH₂), 3.24~3.26 (m, 4H, COOCH in cholesterol), 2.10~2.12 (m, 8H, OOCCH₂), 1.68~2.01 [m, 16H, CBrCH₂(CH₂)₂CH₂], 0.67~2.19 (m, 172H, cholesterol), -2.76 (s, 2H, NH); MS (ESI) m/z : 2552.8 (M⁺+1). Anal. calcd for C₁₇₂H₂₃₈N₄O₁₂: C 80.88, H 9.40, N 2.19; found C 80.46, H 9.33, N 2.21.

1.2.6 四-[3 β -5-(胆甾醇氧基)羰基己氧基苯基]卟啉(**2c**)

用同样方法得到 **2c**. 产率 56%, m.p. 215~218 °C; ¹H NMR (CDCl₃, 400 MHz) δ : 8.86 (s, 8H, pyrrole H), 7.5~8.16 (m, 16H, ArH), 5.40 (t, $J=4.1$ Hz, 4H, C=CH in cholesterol), 4.11~4.14 (m, 8H, ArOCH₂), 3.23~3.24 (m, 4H, COOCH in cholesterol), 2.12~2.13 (m, 8H, OOCCH₂), 1.68~2.01 [m, 24H, CBrCH₂(CH₂)₃CH₂], 0.67~2.19 (m, 172H, cholesterol), -2.76 (s, 2H, NH); MS (ESI) m/z : 2608.8 (M⁺+1). Anal. calcd for C₁₇₆H₂₄₆N₄O₁₂: C 80.99, H 9.51, N 2.15; found C 81.33, H 9.28, N 2.18.

1.2.7 四-[3 β -5-(胆甾醇氧基)羰基丁氧基苯基]卟啉锌配合物 **3a** 的合成

在 250 mL 三颈瓶中加入二氯甲烷和 DMF 混合溶剂 [V(CH₂Cl₂):V(DMF)=2:1] 50 mL, 再加入 **2a** 0.2 g (0.08 mmol), 通入氮气 15 min 后, 加入新焙烧的 ZnCl₂

0.15 g (1.1 mmol), 氮气保护下回流 2.5 h. 蒸除溶剂后用硅胶柱两次柱层析分离, 用氯仿和苯混合溶剂[V(氯仿):V(苯)=6:4]作淋洗剂, 收集第一色层带. 减压蒸除溶剂, 80 °C 下真空干燥 24 h, 得深红色固体 0.12 g, 产率 80%, m.p. 265~268 °C; ¹H NMR (CDCl₃, 400 MHz) δ : 8.91 (s, 8H, pyrrole H), 7.5~8.12 (m, 16H, ArH), 5.41 (t, $J=3.7$ Hz, 4H, C=CH in cholesterol), 4.12~4.015 (m, 8H, ArOCH₂), 3.26~3.29 (m, 4H, COOCH in cholesterol), 2.10~2.12 (m, 8H, OOCCH₂), 1.68~2.01 (m, 8H, CBrCH₂CH₂CH₂), 0.67~2.20 (m, 172H, cholesterol); MS (ESI) m/z : 2560.2 (M⁺+1). Anal. calcd for C₁₆₈H₂₂₈N₄O₁₂Zn: C 78.77, H 8.98, N 2.19; found C 78.92, H 8.92, N 2.21.

1.2.8 四-[3 β -5-(胆甾醇氧基)羰基戊氧基苯基]卟啉锌配合物 **3b** 的合成

用同样方法得到 **3b**. 产率 75%, m.p. 227~229 °C; ¹H NMR (CDCl₃, 400 MHz) δ : 8.96 (s, 8H, pyrrole H), 7.26~8.15 (m, 16H, ArH), 5.40 (t, $J=3.6$ Hz, 4H, C=CH in cholesterol) 4.09~4.12 (m, 8H, ArOCH₂), 3.29~3.31 (m, 4H, COOCH in cholesterol), 2.23~2.26 (m, 8H, OOCCH₂), 1.68~2.15 [m, 16H, CBrCH₂(CH₂)₂CH₂], 0.69~2.21 (m, 172H, cholesterol); MS (ESI) m/z : 2616.2 (M⁺+1). Anal. calcd for C₁₇₂H₂₃₆N₄O₁₂Zn: C 78.93, H 9.10, N 2.14; found C 79.34, H 9.21, N 2.18.

1.2.9 四-[3 β -5-(胆甾醇氧基)羰基己氧基苯基]卟啉锌配合物 **3c** 的合成

用同样方法得到 **3c**. 产率 82%, m.p. 201~203 °C; ¹H NMR (CDCl₃, 400 MHz) δ : 8.92 (s, 8H, pyrrole H), 7.25~8.16 (m, 16H, ArH), 5.41 (t, $J=3.9$ Hz, 4H, C=CH in cholesterol) 4.11~4.14 (m, 8H, ArOCH₂), 3.24~3.28 (m, 4H, COOCH in cholesterol), 2.14~2.16 (m, 8H, OOCCH₂), 1.68~2.12 [m, 24H, CBrCH₂(CH₂)₃CH₂], 0.67~2.19 (m, 172H, cholesterol), MS (ESI) m/z : 2672.2 (M⁺+1). Anal. calcd for C₁₇₆H₂₄₄N₄O₁₂Zn: C 79.07, H 9.21, N 2.1; found C 79.61, H 9.28, N 2.16.

1.3 固体薄膜的制备和样品 CD 光谱实验

将样品 **2a**, **2b** 和 **2c** 溶解在聚甲基丙烯酸甲酯 (PMMA) 的氯仿溶液中, 然后将溶液滴加到石英玻片上, 慢慢挥发溶剂后形成均匀的薄膜, 真空干燥除去溶剂. 每个样品在固体薄膜中的质量分数分别为 1%, 5%, 10%. 使用同样的条件对每组样品进行 CD 光谱测定.

2 结果与讨论

2.1 化合物的光谱性质

对所合成的胆甾醇卟啉化合物进行了紫外和荧光

分析,并将它们与 T(4-HP)P 的吸收和发射光谱作对照,结果见表 1. 从表 1 可见,胆甾醇酯侧链的引入对卟啉母体的光谱性质有一定影响,在紫外-可见光谱中,soRET 带分裂成了两个谱带,一个峰为弱吸收,与 T(4-HP)P 基本相同,但强度减弱,另一个 soRET 带红移了约 35 nm,且吸收强度最大. 这主要是在卟啉环上引入胆甾醇酯后,胆甾醇酯侧链具有很大的空间位阻破坏了平面卟啉环的共面性,使得卟啉环发生变形,从而降低了卟啉环的 $\pi-\pi^*$ 跃迁能量^[11]. 同样的原因也使得胆甾醇酯卟啉化合物的荧光发射光谱与未取代的 T(4-HP)P 相比红移了约 10 nm. 当与金属 Zn 配合后,分子的对称性提高,原先 Q 带的 4 个吸收峰减少成了两条,这是大多数卟啉化合物的共同特性. 另外,从表 1 中可见胆甾醇酯的碳链长度的变化基本上不影响吸收和发射光谱的特征.

图 1 是化合物 **2a**, **2b** 和 **2c** 在 PMMA 固体薄膜中的荧光光谱,三个化合物的荧光光谱很相似,分别在 660 和 723 nm 处出现发射峰,是卟啉分子第一激发单线态 S_1 到基态 S_0 的荧光发射峰,分别对应于卟啉分子在 Q 带的吸收. 从表 1 和图 1、图 2 可以看出化合物 **2a**, **2b** 和 **2c** 在 PMMA 固体薄膜中的荧光光谱与在 $CHCl_3$ 溶液中的荧光发射光谱基本一致.

另一方面,在有机发光二极管(OLED)的结构中,发光层中的发光材料是以固体薄膜或掺杂在主体中形成薄膜的,发光分子间的距离很近,如果分子间形成激基缔合物(excimer),发射光谱将向长波方向移动,出现一个强而宽的无结构发射峰,同时还会降低发光层的发光效率,因此在分子设计中应尽量避免生成激基缔合物. 激基缔合物的形成与发光分子的浓度有关,通常判断一个化合物是否形成激基缔合物是在溶液中测定它的荧光发射光谱,观察是否荧光光谱随浓度发生变化. 我们以 **2a** 为例,测定了在不同浓度下的荧光发射光谱(图 2),从图中可以看出当 **2a** 的浓度从 10^{-2} mol/L 变化 10^{-6}

mol/L 时,出峰位置基本没有变化(660 nm),这说明这类胆甾醇酯侧链卟啉化合物不会形成激基缔合物.

2.2 化合物的圆偏振吸收(CD)性质

我们发现,尽管具有胆甾醇酯手性侧基化合物 **2a**, **2b** 和 **2c** 在 CH_2Cl_2 溶液并没有显示出 CD 吸收特征,但是将它们以一定浓度中添加到 PMMA 中制成薄膜,在相同的条件下测试薄膜的圆偏振吸收,确实发现化合物在 soRET 带和 Q 带都表现出相似的圆二色性,以 **2b** 为例(图 3),其 CD 光谱有以下几个特征: (1)在 soRET 区出现三个 CD 光谱,在 420 和 448 nm 处出现正 Cotton,在 436 nm 出现负 Cotton; (2)在 Q 区分别在 510, 560 和 620 nm 附近出现一对正 Cotton 和负 Cotton 吸收. (3) CD 吸收光谱和紫外吸收光谱类似,都在 Q 区和 soRET 区产生多处吸收,并且 soRET 区吸收强度远大于 Q 区的吸收强度. 通过在卟啉环上引入适当的手性基团可以使卟啉化合物的溶液在 soRET 区域出现圆二色吸收,一般认为是由于手性侧链上的生色基团与卟啉大共轭环产生耦合,使得手性基团的构象相对稳定^[12,13]. 我们得到的卟啉化合物在固体薄膜中的 CD 吸收可能也与侧链和卟啉环的耦合有关. 作为有机发光材料,人们更关心材料在固体薄膜(纯的或掺杂型)状态时的圆偏振性质.

由于四苯基卟啉的对称性,单纯的卟啉环在 soRET 和 Q 区只出现电子吸收光谱,不会出现 CD 光谱. 而胆甾醇酯在 soRET 和 Q 区既没有电子吸收光谱也没有 CD 光谱,很显然,胆甾醇酯卟啉化合物的 CD 光谱与卟啉环和手性的胆甾醇酯都有关系. 胆甾醇酯卟啉化合物在 PMMA 中具有 CD 吸收的原因可能是因为胆甾醇酯中的生色基团与卟啉环相互作用,形成所谓的“手性聚集体”^[9],在“手性聚集体”中卟啉化合物成螺旋排列,结果卟啉化合物在紫外和可见光范围内产生 CD 吸收. 这说明胆甾醇酯侧链与卟啉环的相互耦合作用,不仅出现在 soRET 带,

表 1 胆甾醇酯卟啉化合物的紫外-可见吸收和荧光光谱数据^a

Table 1 UV-vis absorption and fluorescence data of tetra-(4-hydroxyphenyl) porphyrins with cholesterol ester side chain

Sample	λ_{\max}/nm ($CHCl_3$)					Emission peak	
	SoRET band (ABS)			Q band (ABS)		λ/nm	
T(4-HP)P	416 (1.70)	518 (0.16)	552 (0.12)	600 (0.058)	651 (0.026)	650	721
2a	420 (0.30)	455 (1.7)	519 (0.21)	557 (0.16)	594 (0.007)	659	723
2b	422 (0.20)	456 (1.4)	518 (0.18)	557 (0.13)	596 (0.040)	660	723
2c	420 (0.15)	455 (1.6)	518 (0.10)	557 (0.12)	598 (0.030)	660	723
3a	424 (0.06)	457 (1.2)		557 (0.45)	596 (0.026)	660	723
3b	424 (0.07)	457 (1.1)		556 (0.30)	596 (0.040)	660	723
3c	423 (0.12)	459 (1.4)		557 (0.50)	597 (0.018)	660	723

^a Concentration of the samples is 10^{-6} mol/L in $CHCl_3$; the excitation wavelength is 480 nm.

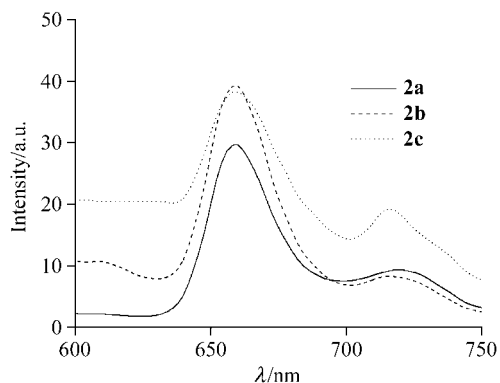


图 1 化合物 2a~2c 在 PMMA 薄膜中的荧光光谱(样品在 PMMA 中的质量分数均为 5%)

Figure 1 Fluorescence spectra of compounds 2a~2c in PMMA film ($w=5\%$)

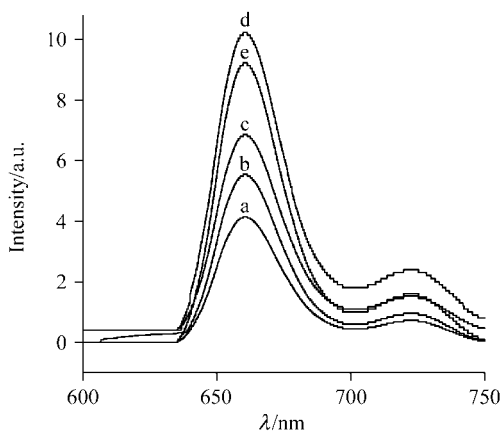


图 2 化合物 2a 在不同浓度的 CHCl_3 溶液中的荧光光谱

Figure 2 Fluorescence spectra of compound 2a in chloroform (a) 10^{-2} mol/L, (b) 10^{-3} mol/L, (c) 10^{-4} mol/L, (d) 10^{-5} mol/L, (e) 10^{-6} mol/L

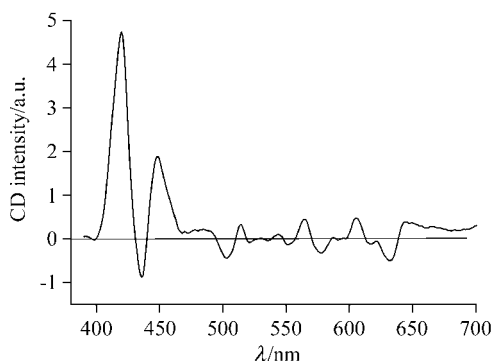


图 3 化合物 2b 在 PMMA 薄膜中的 CD 吸收光谱

Figure 3 CD spectrum of compound 2b in PMMA film

而且影响到 Q 带的吸收。此外,在胆甾醇酯卟啉化合物的结构中,由于胆甾醇酯侧链是接在四苯基卟啉中苯环的对位,四个手性侧链都会与卟啉环发生偶合,所以观察到的 CD 吸收应该是胆甾醇酯侧链与卟啉环总的偶合作用的结果。这和只有一个手性侧链的手性卟啉是有所

不同的。至于这些胆甾醇酯侧链所产生的总的耦合效应是加强还是减弱了卟啉分子的螺旋排列结构,手性侧链之间会不会产生排斥作用等问题还有待进一步研究。

实验还发现胆甾醇酯卟啉化合物的 CD 吸收光谱与它们在 PMMA 中的浓度有关,图 4 是化合物 2b 在不同浓度下的 CD 光谱,从图 4 中可见,当胆甾醇酯卟啉在 PMMA 中的质量分数为 1% 时,基本上观察不到 CD 吸收。随着胆甾醇酯卟啉浓度的增加,CD 吸收强度增加。出现这种情况的原因可能是胆甾醇酯卟啉化合物在固溶体中的螺旋结构受到 PMMA 的影响,随着胆甾醇酯卟啉在 PMMA 中浓度的降低,PMMA 的“溶剂”作用会降低胆甾醇酯与卟啉环的偶合,从而使螺旋排列结构受到破坏。这也解释了为什么化合物 2a~2c 在三氯甲烷溶液($10^{-2} \sim 10^{-4}$ mol/L)中,无论在 Soret 带或是 Q 带都没有 CD 吸收光谱的原因。

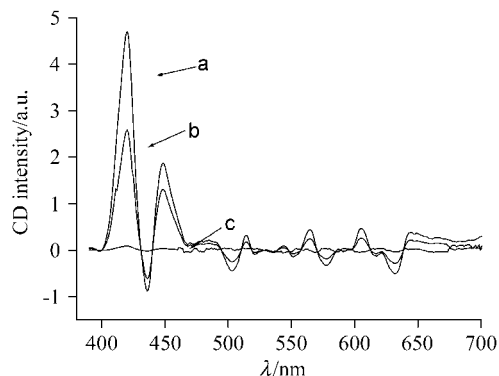


图 4 化合物 2b 在不同浓度的 PMMA 薄膜中的 CD 光谱

Figure 4 CD spectra of compound 2b in PMMA film

(a) 10% PMMA, (b) 5% PMMA, (c) 1% PMMA

3 结论

合成了一组不同碳链的胆甾醇酯侧链卟啉配体和金属 Zn 配合物,实验发现将这些卟啉配体以一定浓度掺杂在 PMMA 固体薄膜中,它们在 Soret 带和 Q 带均有 CD 吸收,实验还发现这些化合物的 CD 吸收强度与化合物在 PMMA 中的浓度有关。由于它们在 Q 带有明显的 CD 吸收,根据物质吸收光谱与发射光谱的对应性,可以推断这些卟啉化合物可能会出现圆偏振发射特征。关于化合物的圆偏振发光性质正在作进一步的研究。

References

- Burrows, P. E.; Forrest, S. P.; Buey, J.; Hissler, M. *Appl. Phys. Lett.* **1996**, *69*, 2959.
- Baldo, M. A.; O'Beien, D. F.; You, Y.; Sheldrick, J. M. *Nature* **1998**, *395*, 151.
- Sakakibara, Y. *Appl. Phys. Lett.* **1999**, *74*, 2587.

- 4 Chen, S. H.; Katsis, D. *Nature* **1999**, 397, 506.
- 5 Grell, M.; Bradley, D. D. C. *Adv. Mater.* **1999**, 11(11), 895.
- 6 O'Neill, M.; Stenphen, M. K. *Adv. Mater.* **2003**, 15(14), 1135.
- 7 Rachel, S. D.; Judith, A. H.; Janet, M. M.; Gray, H. B. *Chem. Commun.* **1997**, 18, 1012.
- 8 Meskers, S. C. J.; Peeters, E.; Langeveldvoss, B. M. W. *Adv. Mater.* **2000**, 12(8), 589.
- 9 Emiel, P.; Marwijn, P. T. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119(41), 9909.
- 10 Luo, K. J.; Xie, M. G.; Jiang, Q.; Zou, D. C. *Acta Chim. Sinica* **2004**, 62(24), 2425 (in Chinese).
(骆开均, 谢明贵, 蒋青, 邹德春, 化学学报, **2004**, 62(24), 2425.)
- 11 Guo, C. C.; Yi, Z. M.; Zhu, J. T.; Ni, R. *Chem. J. Chin. Univ.* **2002**, 23(5), 832 (in Chinese).
(郭灿城, 伊振明, 朱锦涛, 倪蓉, 高等学校化学学报, **2002**, 23(5), 832.)
- 12 Peng, X. B.; Liang, S. Q. *Acta Phys.-Chim. Sin.* **2001**, 17(3), 234 (in Chinese).
(彭小彬, 梁世强, 物理化学学报, **2001**, 17(3), 234.)
- 13 Guo, X. M.; Su, L. J.; Yu, L. X.; Shi, T. S. *Chem. J. Chin. Univ.* **2006**, 27(3), 410 (in Chinese).
(郭喜明, 苏连江, 于连香, 师同顺, 高等学校化学学报, **2006**, 27(3), 410.)

(A0606207 QIN, X. Q.; ZHENG, G. C.)