

meso-四(4-酰肼基苯基)卟啉及其金属配合物 共价和非共价修饰多壁碳纳米管

赵鸿斌^{1,2}, 许兰兰², 王红科², 张 辉², 王武林², 常 慧¹, 刘传生¹

(1. 东莞理工学院化学与环境工程学院, 东莞 523808;

2. 湘潭大学化学学院, 环境友好化学与应用省部共建教育部重点实验室, 湘潭 411105)

摘要 采用新方法合成了 *meso*-四(4-酰肼基苯基)卟啉及其金属配合物, 通过化学键将酰肼卟啉上的酰肼基与活化的多壁碳纳米管(MWNTs)发生酰胺化反应, 从而得到卟啉共价化学修饰的多壁碳纳米管复合物; 利用卟啉环上的 π 电子与多壁碳纳米管管壁上的 π 电子通过 π - π 堆积效应, 得到卟啉非共价化学修饰的碳纳米管复合物. 通过红外光谱、紫外和荧光光谱对比分析, 发现在卟啉与碳纳米管间存在强烈的电子效应, 且非共价修饰的卟啉-碳纳米管复合物的荧光猝灭率更高.

关键词 酰肼卟啉; 多壁碳纳米管; 共价修饰; 非共价修饰; 复合物

中图分类号 O621.3

文献标识码 A

文章编号 0251-0790(2010)04-0696-07

碳纳米管(CNTs)自1991年被日本 NEC 公司的 Iijima^[1]发现以来, 因其具有独特的结构、电学和机械性能在纳米电子器件、超强复合材料、储氢材料和催化剂载体等诸多新领域取得了较大突破而受到广泛关注. 卟啉修饰碳纳米管在开发太阳能电池方面有潜在的应用价值. 目前, 卟啉共价修饰碳纳米管的研究已有一些报道, Tomokazu 等^[2]将羧化的单壁碳纳米管通过共价反应, 与 5-(4-氨基苯基)-10,15,20-三(3,5-二叔丁基苯基)卟啉复合, 得到的卟啉-碳纳米管复合物涂在纳米 SnO₂上形成纳米电极, 测得其光电转化效率达到 4.9%. 最近, 我们课题组将 5-(4-氨基苯基)-10,15,20-三苯基卟啉及其金属配合物通过酰胺键成功共价修饰多壁碳纳米管^[3], 用 5-(4-羟基苯基)-10,15,20-三苯基卟啉锌配合物通过共价和非共价修饰多壁碳纳米管, 并对比研究了修饰作用和光电性能^[4]. Hasobe 等^[5]通过 π - π 键作用合成了卟吩修饰的碳纳米管复合物; Murakami 等^[6]将四苯基卟啉锌与单壁碳纳米管通过 π - π 堆积合成了四苯基卟啉锌-碳纳米管复合物, 该复合物在三氯甲烷、四氢呋喃等有机溶剂中能均匀分散. Kauffman 等^[7]将四苯基卟啉(TPP)的 Mn(III), Co(II), Cu(II), Zn(II)金属配合物与碳纳米管通过 π - π 堆积效应复合, 得到四苯基卟啉修饰的碳纳米管, 发现其紫外最大吸收峰与卟啉相比发生了红移.

本文通过改进方法合成了 *meso*-四(4-酰肼基苯基)卟啉及其铜、锌配合物, 并通过与混酸处理的多壁碳纳米管发生酰胺化反应键合到碳纳米管上, 得到了卟啉-碳纳米管的共价修饰复合物; 酰肼卟啉环的 π 电子与多壁碳纳米管管壁上的 π 电子通过 π - π 堆积效应得到卟啉非共价修饰的碳纳米管复合物. 通过红外、紫外和荧光光谱研究了酰肼卟啉及其金属配合物共价和非共价修饰多壁碳纳米管复合物, 发现卟啉与碳纳米管间存在电子授-受作用.

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

多壁碳纳米管(外径 ≤ 10 nm, 内径为 2~5 nm, 长度约 50 μm)由深圳比尔科技有限公司提供. 吡咯为化学纯, 吡啶、对醛基苯甲酸、无水乙醇、三氯甲烷、*N,N*-二甲基甲酰胺、醋酸铜和醋酸锌均为分

收稿日期: 2009-07-15.

基金项目: 广东省自然科学基金(批准号: 9151503102000006, 7007735)和湖南省自然科学基金(批准号: 04JJ40013)资助.

联系人简介: 赵鸿斌, 男, 博士, 教授, 主要从事有机功能材料研究. E-mail: zhaohbhanlf@163.com

析纯,由汕头市西堽化工有限公司生产.

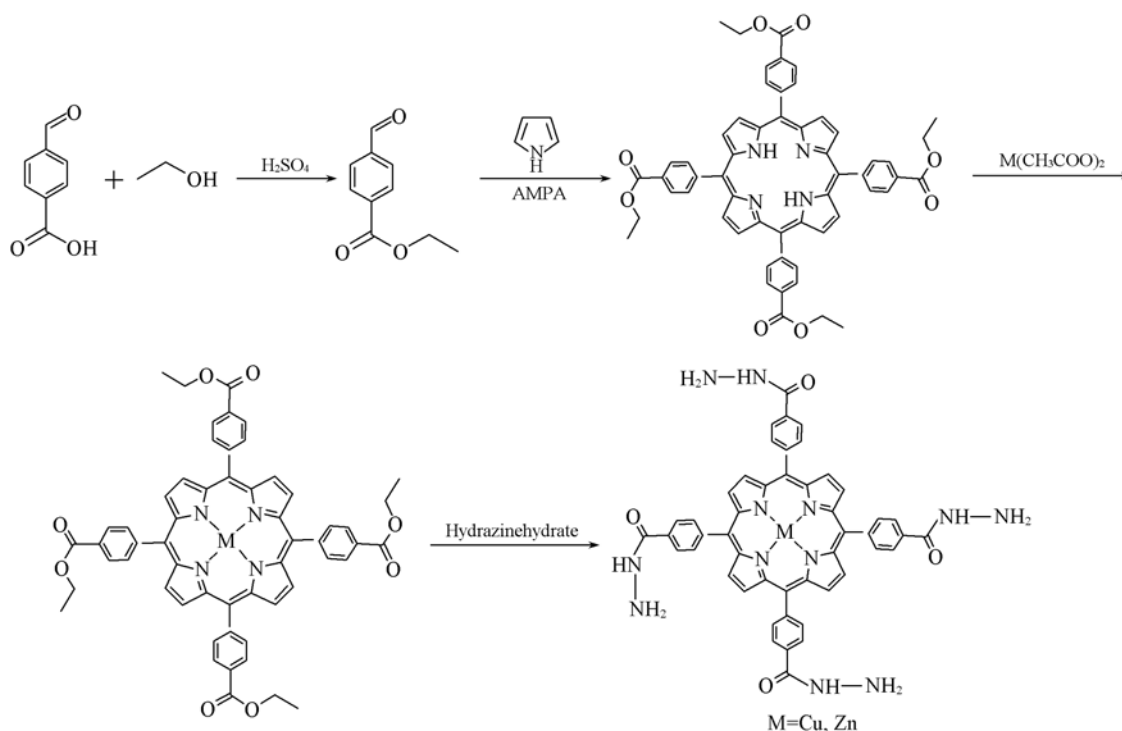
Avance 400MHz 核磁共振仪(瑞士 Bruker 公司), PE-Spectrum One 型傅里叶变换红外光谱仪, Lambda25 型紫外-可见分光光度计和 Ls-55 型荧光仪均为美国 PE 公司产品.

1.2 *meso*-四(4-酰肼基苯基)卟啉 (THPP) 及其金属配合物 [M(II)THPP] 的合成

1.2.1 对醛基苯甲酸乙酯的合成 在 250 mL 的三口瓶中加入磁子、10 g 对醛基苯甲酸、150 mL 无水乙醇和 3 mL 浓硫酸,再加入 20 mL 的苯作带水剂,接通分水器和冷凝管,氮气保护,搅拌回流下反应 4 h. 将反应后的粗酯混合液冷却后倒入烧杯中,用 10% 的 K_2CO_3 溶液调节 pH 值 7~8, 分别用 30 mL 乙酸乙酯萃取 3 次,将得到的上层油状液体加入无水硫酸镁干燥,加热,减压蒸出乙酸乙酯,冷却后得到白色固体即为对醛基苯甲酸乙酯.

1.2.2 *meso*-四(4-甲酸乙酯基苯基)卟啉的合成 在 250 mL 的三口瓶中加入磁子、10 g 对醛基苯甲酸乙酯、120 mL 丙酸,用滴液漏斗加入溶有 5 mL 吡咯的 20 mL 丙酸溶液,通氮气保护,加热回流,滴加吡咯丙酸溶液 30 min,在回流条件下反应 2 h. 冷却至 80 °C,加入 60 mL 无水甲醇,冷却至室温后置于冰箱中冷冻过夜. 将混合物抽滤,滤饼分别用少量的无水甲醇和蒸馏水洗涤,得到紫色的晶体,置于烘箱中干燥.

1.2.3 *meso*-四(4-酰肼基苯基)卟啉的合成 参照文献[8,9]中有关酰肼的合成方法,在 100 mL 三口瓶中加入磁子、温度计、0.2 g 四(4-甲酸乙酯基苯基)卟啉、30 mL DMF 和 10 mL 水合肼,加热至 70 °C 搅拌反应 3 h,冷却,将反应物置入烧杯后,加入 100 mL 蒸馏水,抽滤,滤饼用蒸馏水多次洗涤,干燥,得紫色固体 *meso*-四(4-酰肼基苯基)卟啉 1.76 g, 收率 85%. 1H NMR ($CDCl_3$, 400 MHz), δ : -2.82(s, 2H), 4.57(d, 8H, NH_2), 8.31(d, 8H), 8.47(d, 8H), 8.83(s, 8H), 此结果与文献[9]相符. 反应途径见 Scheme 1.



Scheme 1 Synthetic route of porphyrin and metalloporphyrin

1.2.4 *meso*-四(4-酰肼基苯基)卟啉金属配合物的合成 在 100 mL 单口瓶中加入磁子、0.5 g *meso*-四(4-甲酸乙酯基苯基)卟啉、20 mL $CHCl_3$ 、0.2 g 溶于 30 mL DMF 的 $Cu(CH_3COO)_2$ 溶液,加热至 60 °C 下搅拌反应,至 *meso*-四(4-甲酸乙酯基苯基)卟啉反应完全. 冷却后,加入 100 mL 二次水,洗涤,分液,重复操作 3 次,重结晶得到 *meso*-四(4-甲酸乙酯基苯基)卟啉铜 0.49 g, 收率 93%. 用类似的方法合成 *meso*-四(4-甲酸乙酯基苯基)卟啉锌 0.46 g, 收率 87%.

在 100 mL 单口瓶中加入 0.4 g *meso*-四(4-甲酸乙酯基苯基)卟啉铜、50 mL DMF 和 20 mL 水合肼, 加热至 70 °C 搅拌反应 3 h, 冷却, 加入 100 mL 蒸馏水, 抽滤, 用蒸馏水多次洗涤, 干燥后得紫色固体 *meso*-四(4-酰肼基苯基)卟啉铜 0.37 g, 收率 95%; $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz), δ : 4.50 (m, 8H, NH_2), 8.21 (s, 8H). 用同样的方法制取 *meso*-四(4-酰肼基苯基)卟啉锌 0.38 g, 收率 96%; $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz), δ : 4.56 (t, 8H, NH_2), 8.30 (d, 8H), 8.46 (d, 8H), 8.92 (s, 8H).

1.3 多壁碳纳米管 (MWNTs) 的羧化 (MWNTs-COOH) 及酰氯化 (MWNTs-COCl)

参照 Smalley 报道的方法^[10], 将化学气相沉积 (CVD) 方法制备的多壁碳纳米管 0.2 g 置于 30 mL 浓硫酸和浓硝酸 (体积比为 3:1) 的混酸中, 于室温下用 40 kHz 超声波处理 2 h 后, 加热至 80 °C 搅拌反应 6 h. 冷却后用孔径 0.22 μm 的聚四氟乙烯微孔滤膜抽滤, 用去离子水反复洗涤多次至中性, 真空干燥 24 h, 得到羧化的碳纳米管 MWNTs-COOH. 根据文献^[11]报道, 活化后碳纳米管的羧基含量有 2% 左右, 可键合 2%~5% 的卟啉^[4].

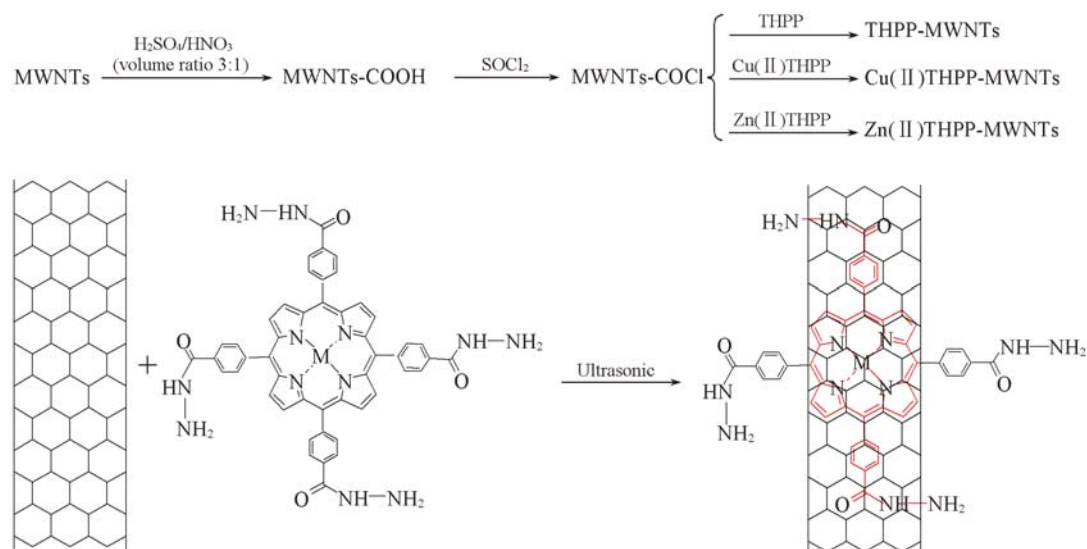
在装有磁子的 100 mL 单口圆底烧瓶中加入已活化的碳纳米管 0.1 g 和新蒸的二氯亚砷 20 mL, 在氮气保护下用 40 kHz 超声波处理 30 min 后, 加热回流反应 72 h, 减压蒸馏除去多余的二氯亚砷, 得到酰氯化的碳纳米管 MWNTs-COCl.

1.4 THPP 和 Cu(II) THPP, Zn(II) THPP 共价修饰多壁碳纳米管

按照文献^[3]方法, 在装有磁子和温度计的 50 mL 三口瓶中加入 0.5 g THPP、30 mL 新蒸的吡啶和 30 mg 酰氯化的多壁碳纳米管 (MWNTs-COCl), 于氮气保护下用 40 kHz 超声波处理 30 min 后, 加热回流搅拌反应 10 d. 冷却后用孔径 0.22 μm 的聚四氟乙烯微孔滤膜抽滤, 用吡啶反复洗涤多次至滤液无色, 为了除去物理性吸附在碳纳米管上的卟啉, 将得到的黑色固体分散于吡啶中超声化处理后抽滤, 重复洗涤抽滤 5 次; 为了除去没有被修饰的碳纳米管, 将洗涤后的产物分散到 50 mL DMF 中超声 30 min, 离心分离 (重复操作 2 次), 取上层溶液, 用孔径 0.22 μm 的聚四氟乙烯微孔滤膜抽滤, 最后得到黑色蓬松的 THPP-MWNTs 固体 18 mg.

用同样的方法, 分别将 30 mg MWNTs-COCl 与 0.5 g Cu(II) THPP、0.5 g Zn(II) THPP 反应, 得到 Cu(II) THPP-MWNTs 20 mg, Zn(II) THPP-MWNTs 15 mg.

反应式见 Scheme 2.



Scheme 2 THPP functionalized MWNTs covalently and non-covalently

1.5 THPP 和 Cu(II) THPP, Zn(II) THPP 非共价修饰多壁碳纳米管

参照 Saito 报道的方法^[12], 在 50 mL 的单口瓶中加入磁子、30 mL 新蒸的吡啶、0.5 g THPP 和 20 mg 纯 MWNTs, 40 kHz 超声波处理 30 min 后加热至回流搅拌反应 4 h. 与共价修饰碳纳米管的处理方法类似: 冷却后用孔径 0.22 μm 的聚四氟乙烯微孔滤膜抽滤, 用 DMF 反复洗涤多次至滤液无色, 为了

除去物理性吸附在碳纳米管上的卟啉,将得到的黑色固体分散于吡啶中超声化处理后抽滤,洗涤3次;为了除去没有被修饰的碳纳米管,将洗涤后的产物分散到50 mL DMF中超声30 min,离心分离(重复操作2次),取上层溶液,用孔径0.22 μm 的聚四氟乙烯微孔滤膜抽滤,最后得到黑色固体 THPP- π - π -MWNTs 5 mg. 用同样的方法制取 Cu(II)THPP- π - π -MWNTs 3 mg 和 Zn(II)THPP- π - π -MWNTs 6 mg.

2 结果与讨论

2.1 *meso*-四(4-酰肼基苯基)卟啉及其金属配合物的合成

文献[9]报道了 *meso*-四(4-酰肼基苯基)卟啉的合成方法,用对醛基苯甲酸与吡咯在丙酸作溶剂,回流条件下反应,该法反应易产生黑色副产物不易分离纯化,生成的 *meso*-四(4-羧基苯基)卟啉溶解性差,后处理复杂,不易分离. 本文采用新法合成了 *meso*-四(4-酰肼基苯基)卟啉,并对合成条件进行了优化:先用对醛基苯甲酸和乙醇在浓硫酸作催化剂的条件下发生酯化反应,生成对醛基苯甲酸乙酯后,以对醛基苯甲酸乙酯和吡咯为原料合成 *meso*-四(4-甲酸乙酯基苯基)卟啉. 应用该法合成的 *meso*-四(4-甲酸乙酯基苯基)卟啉,溶解性能良好,易溶于多种有机溶剂,易纯化处理;以 DMF 为溶剂,该卟啉与水合肼反应,合成了 *meso*-四(4-酰肼基苯基)卟啉,该反应可高产率地完成卟啉的酰肼化,后处理简单,省去过柱等较复杂的分离纯化过程.

由于 *meso*-四(4-酰肼基苯基)卟啉的溶解性差,难以与金属醋酸盐反应,因此改进了一般卟啉金属配合物的合成方法,先将 *meso*-四(4-甲酸乙酯基苯基)卟啉与金属醋酸盐反应,得到的酯基卟啉金属配合物再与水合肼反应,纯化后得到酰肼基卟啉的金属配合物.

2.2 卟啉碳纳米管复合物的红外光谱分析

meso-四(4-酰肼基苯基)卟啉及其金属配合物共价、非共价修饰碳纳米管复合物的红外光谱如图1所示. 由图1可见,图1谱线 *d* 为未活化的碳纳米管,谱线 *e* 为活化后带羧基的碳纳米管,其中谱线 *d* 没有明显吸收峰;而谱线 *e* 除了在 3450 cm^{-1} 附近出现的 O—H 吸收峰外,在 1710 cm^{-1} , 1210 cm^{-1} 等处附近出现吸收峰,其中 1710 和 1210 cm^{-1} 分别为 C=O 和 C—O 的伸缩振动峰,说明经氧化后在 MWNTs 表面产生了一COOH 基团. 从图1谱线 *a* 可知,在 3440 cm^{-1} 处有卟啉 N—H 的伸缩振动 $\nu_{\text{N-H}}$, 1550 cm^{-1} 处的峰为 N—H 的弯曲振动, 1630 cm^{-1} 处为酰胺键的伸缩振动吸收峰^[13], 以上特征峰证明酰肼键的存在. 从图1谱线 *a*, *b* 和 *c* 可知, THPP, THPP-MWNTs 和 THPP- π - π -MWNTs 在 1630 cm^{-1} 附近都有酰肼键的吸收峰,与 THPP 相比, THPP-MWNTs 和 THPP- π - π -MWNTs 的吸收峰减弱,这是由于碳纳米管修饰后所含卟啉的含量很少,并且碳纳米管的电子传输较快,导致吸收减弱^[14]. THPP-MWNTs 与 THPP- π - π -MWNTs 相比,其在 1630 cm^{-1} 附近处的吸收峰更强,可能是由于在卟啉-碳纳米管复合物中,酰肼卟啉本身含有酰胺键,而酰肼卟啉的氨基与酰氯化的碳纳米管反应又产生酰胺键,从而导致卟啉共价修饰碳纳米管的酰胺键伸缩强度比非共价键修饰的大. Cu(II)THPP, Zn(II)THPP 共价和非共价修饰的红外吸收峰也有类似的现象. 根据以上红外光谱分析,可初步确定 *meso*-四(4-酰肼基苯基)卟啉通过共价、非共价方式修饰了碳纳米管,得到碳纳米管的复合物.

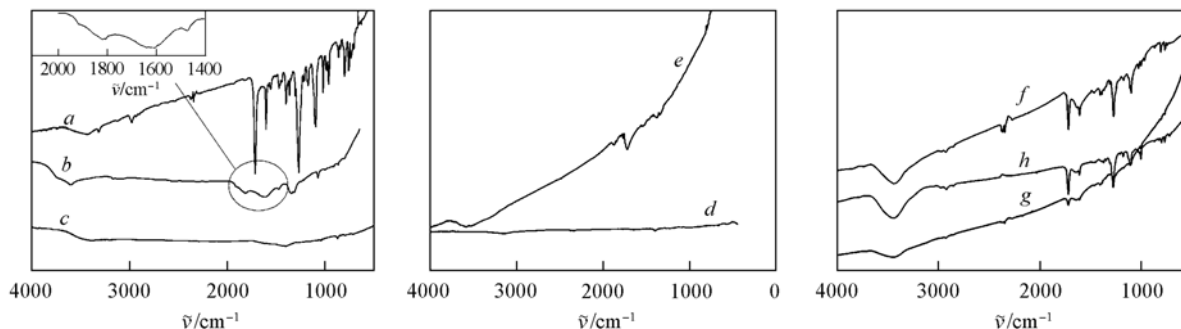


Fig. 1 FTIR spectra of THPP(*a*), THPP-MWNTs(*b*), THPP- π - π -MWNTs(*c*), MWNTs(*d*), MWNTs-COOH(*e*), Cu(II)THPP(*f*), Cu(II)THPP-MWNTs(*g*) and Cu(II)THPP- π - π -MWNTs(*h*)

2.3 卟啉碳纳米管复合物的紫外光谱分析

THPP 的紫外光谱如图 2 谱线 *a* 所示, Soret 带在 421 nm, Q 带是 515, 550, 591 和 650 nm, 形成金属卟啉后, 吸收减弱, Q 带减少; Zn(II) THPP 的紫外光谱如图 2 谱线 *b* 所示: Soret 带红移至 423 nm, Q 带为 547 和 593 nm; Cu(II) THPP 的紫外光谱如图 2 谱线 *c* 所示: Soret 带蓝移至 417 nm, Q 带为 540 nm, 形成金属配合物后, Soret 带发生红移或蓝移, Q 带减少, 这是卟啉形成金属配合物后的明显特征.

THPP, Cu(II) THPP 和 Zn(II) THPP 共价和非共价修饰碳纳米管后的紫外光谱如图 3 所示, 与相应的卟啉(金属卟啉)相比, Soret 带吸收强度减弱, Q 带的吸收峰均消失, 而且非共价修饰比共价修饰的紫外吸收更弱.

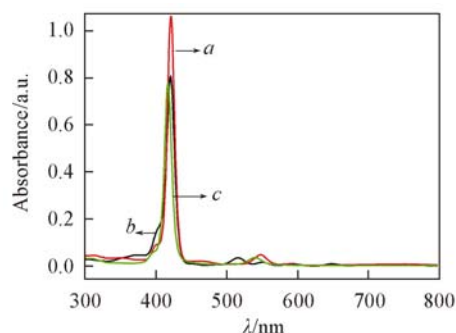


Fig. 2 UV absorption spectra of THPP(*a*), Zn(II) THPP(*b*), Cu(II) THPP(*c*) in DMF (1×10^{-7} mol/L)

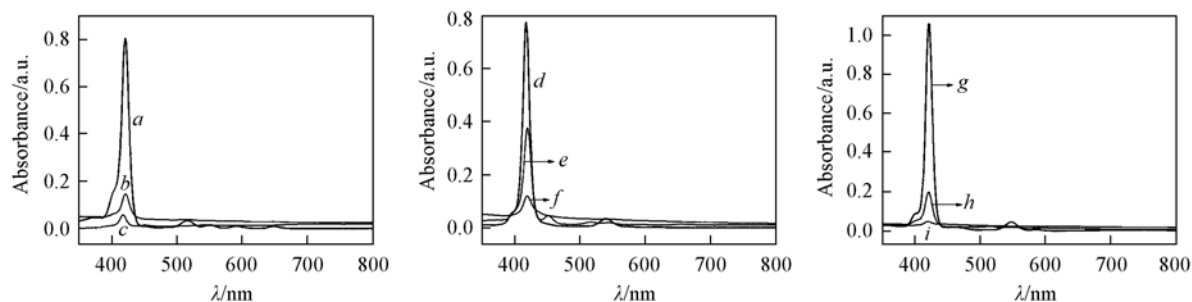


Fig. 3 UV absorption spectra of THPP(*a*), THPP-MWNTs(*b*), THPP- π - π -MWNTs(*c*), Cu(II) THPP(*d*), Cu(II) THPP-MWNTs(*e*), Cu(II) THPP- π - π -MWNTs(*f*), Zn(II) THPP-MWNTs(*g*), Zn(II) THPP-MWNTs(*h*) and Zn(II) THPP- π - π -MWNTs(*i*) in DMF (1×10^{-7} mol/L)

meso-四(4-酰肼基苯基)卟啉修饰碳纳米管后的复合物与卟啉相比, Soret 带发生红移, 吸收减弱, 这是由于卟啉作为电子给体^[15], 而碳纳米管具有中空结构, 管壁上有自由移动的 π 电子, 作为受体接受电子, 使得电子在管壁上快速传输, 导致能量降低, 吸收峰红移, 吸收减弱.

2.4 卟啉碳纳米管复合物的荧光光谱分析

通过对产物的荧光光谱进行分析, 可进一步了解卟啉与碳纳米管间的电子效应. 分别取 THPP, Zn(II) THPP 和 Cu(II) THPP 浓度为 1×10^{-7} mol/L 的 DMF 稀溶液, 用波长为 420 nm 的光激发, 所得荧光光谱见图 4. 从图 4 可看到, THPP 在波长为 653 和 716 nm 处有 2 个最强荧光发射峰, 类似的 Zn(II) THPP 和 Cu(II) THPP 分别在 655, 715 nm 和 653, 716 nm 处有强的荧光发射峰. 相对于 THPP, 其锌、铜配合物的荧光发射强度均减弱, 即产生荧光猝灭现象, 这是卟啉形成金属配合物的特征现象.

从图 5 谱线 *b*, *e* 和 *h* 可见, THPP-MWNTs 的荧光发射峰分别在 654 和 715 nm 处, 与 THPP 相比, 荧光猝灭率达 44%. Cu(II) THPP-MWNTs 的发射峰为 653 和 716 nm, 与 Cu(II) THPP 相比, 荧光猝灭率达 75%. 同样锌卟啉共价修饰碳纳米管的复合物 Zn(II) THPP-MWNTs 也发生 40% 的猝灭. 从图 5 可知, *meso*-四(4-酰肼基苯基)卟啉及其金属配合物在共价修饰碳纳米管后, 复合物的荧光光谱均发生

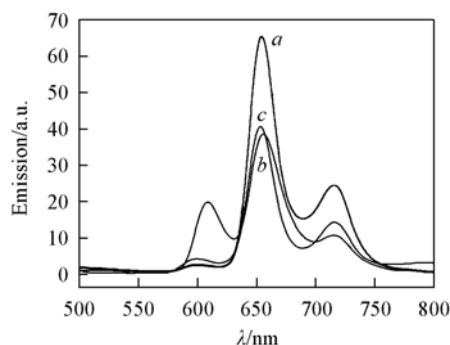


Fig. 4 Fluorescence spectra of THPP(*a*), Zn(II) THPP(*b*), Cu(II) THPP(*c*) in DMF (1×10^{-7} mol/L)

不同程度的荧光猝灭. 从图 5 谱线 *c*, *f* 和 *i* 可见, THPP- π - π -MWNTs 的荧光发射峰在 654 和 715 nm 处, Cu(II)THPP- π - π -MWNTs 和 Zn(II)THPP- π - π -MWNTs 的发射峰均在 653 和 715 nm 处, 与相应的卟啉(金属卟啉)相比均发生 90% 左右的荧光猝灭, 且非共价修饰的荧光猝灭率要比共价修饰的复合物高.

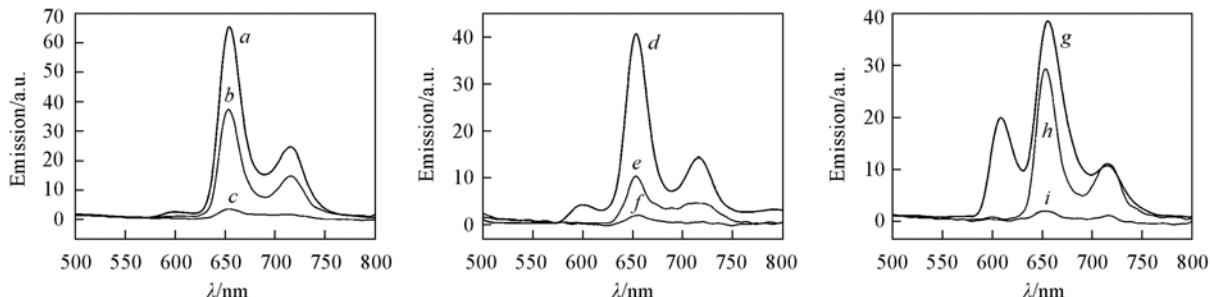


Fig. 5 Fluorescence spectra of THPP(*a*), THPP-MWNTs(*b*), THPP- π - π -MWNTs(*c*), Cu(II)THPP(*d*), Cu(II)THPP-MWNTs(*e*), Cu(II)THPP- π - π -MWNTs(*f*), Zn(II)THPP(*g*), Zn(II)THPP-MWNTs(*h*) and Zn(II)THPP- π - π -MWNTs(*i*) in DMF(1×10^{-7} mol/L)

通过对 *meso*-四(4-酰肼基苯基)卟啉及其金属配合物共价、非共价修饰碳纳米管复合物的荧光光谱进行分析比较, 发现荧光猝灭率都很高, 共价修饰的荧光猝灭率 > 40%, 非共价修饰的荧光猝灭率 > 90%. Zhu 等^[16] 发现卟啉有机共价修饰碳纳米管也同样发生高的荧光猝灭率, 并且共价修饰后的碳纳米管使得该有机物的电子能态发生改变; Guldi 等^[17] 认为这种高效率的荧光猝灭是由于光致电荷在卟啉与碳纳米管间的传输所致. 卟啉及其金属配合物修饰碳纳米管的复合物, 因发生体系内的能量-电荷转移导致猝灭. 该类复合材料的这一特性在光电材料领域中具有潜在的应用价值^[18].

卟啉非共价修饰碳纳米管的荧光猝灭率最高, 这与紫外光谱的原因类似, 可能是非共价修饰复合物中的卟啉环与碳纳米管的管壁的距离小, 整个环紧贴于管壁上, 导致从卟啉至碳纳米管间的电子传输较快; 而共价修饰的复合物中卟啉环与碳纳米管是刚性连接, 卟啉环与管壁间的距离与非共价修饰的碳纳米管复合物相比更远, 从而电子传输相对较慢.

3 结 论

通过改进合成路线合成了 *meso*-四(4-酰肼基苯基)卟啉及其锌、铜的金属配合物, 该方法避免了合成难分离和纯化的 *meso*-四(4-羧基苯基)卟啉中间体的过程, 使得反应和分离更简单.

通过 *meso*-四(4-酰肼基苯基)卟啉的氨基与酰氯化的碳纳米管反应, 共价化学键接到碳纳米管壁上, 得到了共价修饰的 *meso*-四(4-酰肼基苯基)卟啉-碳纳米管复合物; 同时通过卟啉大环的 π 电子与碳纳米管的 π 电子间的 π - π 堆积效应, 将卟啉非共价修饰碳纳米管, 得到非共价修饰的 *meso*-四(4-酰肼基苯基)卟啉-碳纳米管复合物. 通过对 *meso*-四(4-酰肼基苯基)卟啉及其金属配合物共价、非共价修饰碳纳米管复合物的分析比较, 发现在卟啉和碳纳米管之间都存在着强烈的电子效应.

参 考 文 献

- [1] Iijima S.. Nature[J], 1991, **354**: 56—58
- [2] Umeyama T., Fujita M., Tezuka N., *et al.* J. Phys. Chem. C[J], 2007, **111**: 11484—11493
- [3] XU Lan-Lan(许兰兰), ZHAO Hong-Bin(赵鸿斌), XU Yong-Jun(徐勇军), *et al.* Acta Chim. Sinica(化学学报)[J], 2008, **66**: 1228—1234
- [4] WANG Hong-Ke(王红科), ZHAO Hong-Bin(赵鸿斌), XU Lan-Lan(许兰兰), *et al.* Acta Chim. Sinica(化学学报)[J], 2009, **67**(14): 1643—1649
- [5] Hasobe T., Fukuzumi S., Kamat P. V.. J. Am. Chem. Soc. [J], 2005, **127**(34): 11884—11885
- [6] Murakami H., Nomura T., Nakashima N.. Chem. Phys. Lett. [J], 2003, **378**: 481—485
- [7] Kauffman D. R., Kuzmich O., Star A.. J. Phys. Chem. [J], 2007, **111**(9): 3539—3543
- [8] SHI Hai-Bo(史海波). Chinese Journal of Synthetic Chemistry(合成化学)[J], 2007, **3**(15): 372—373

- [9] Budyka M. F. , Gavrishova T. N. , Shastin A. V. . Mendeleev Commun. [J], 2000, **10**(6) : 220—221
- [10] Liu J. , Rinzler A. G. , Smalley R. E. . Science[J], 1998, **280** : 1253—1256
- [11] Wang Y. , Chen H. Z. , Li, H. Y. , *et al.* . Mater. Sci. Eng. B[J], 2005, **117** : 296—301
- [12] Saito K. , Troiani V. , Qiu H. J. , *et al.* . J. Phys. Chem. C[J], 2007, **111**(3) : 1194—1199
- [13] Xu M. , Huang Q. H. , Chen Q. , *et al.* . Chem. Phys. Lett. [J], 2003, **375** : 598—604
- [14] Azamian B. R. , Davis J. J. , Coleman K. S. , *et al.* . J. Am. Chem. Soc. [J], 2002, **124**(43) : 12664—12665
- [15] Lee J. Y. , Lee S. J. , Kim H. J. . J. Phys. Chem. B[J], 2006, **110**(11) : 5337—5342
- [16] Zhu W. H. , Minami N. , Kazaoui S. . J. Mater. Chem. [J], 2003, **13** : 2196—2201
- [17] Guldi D. M. , Taieb H. , Aminur Rahman G. M. . Adv. Mater. [J], 2005, **17**(7) : 871—875
- [18] Valentini L. , Trentini M. , Mengoni F. . Diamond & Related Materials[J], 2007, **16** : 658—663

Covalently and Non-covalently Modification of Multi-walled Carbon Nanotubes with Tetra-(4-hydrazidephenyl) porphyrin and Metalloporphyrin

ZHAO Hong-Bin^{1,2*} , XU Lan-Lan² , WANG Hong-Ke² , ZHANG Hui² ,
WANG Wu-Lin² , CHANG Hui¹ , LIU Chuan-Sheng¹

- (1. *College of Chemical and Environmental Engineering, Dongguan University of Technology, Dongguan 523808, China;*
2. *Key Laboratory of Environmentally Friendly Chemistry and Applications of Ministry of Education, College of Chemistry, Xiangtan University, Xiangtan 411105, China*)

Abstract Tetra-(4-hydrazidephenyl) porphyrin and its Cu, Zn complexes were synthesized with new techniques. The covalent porphyrins-functionalized MWNTs were gained by amidation reaction between the oxidized multi-walled carbon nanotubes (MWNTs) and the hydrazide porphyrins. The non-covalent porphyrins-functionalized MWNTs were obtained through π - π pileup with tetra-(4-hydrazidephenyl) porphyrin and MWNTs. The structures of the resultant products were characterized by FTIR. Strong electronic effects between porphyrins and MWNTs were found from UV-Vis absorption and fluorescence spectroscopy. Moreover, non-covalent composites provide a higher emission quenching compared with covalent composites.

Keywords Hydrazide porphyrin; Multi-walled carbon nanotubes; Covalently chemical functionalized; Noncovalently chemical functionalized; Composite

(Ed. : F, G)