

二噻吩乙烯基四氮杂卟啉锌配合物的光致变色性质 及红外无损读取性质研究

李蕾 齐冬冬 孙绚* 姜建壮

(山东大学化学与化工学院, 济南 250100)

摘要:采用“一步法”合成了2,3,7,8,12,13,17,18-八-(2',4',5'-三甲基-3'-噻吩)四氮杂卟啉锌配合物,并通过谱学及元素分析对化合物进行了表征。电子吸收光谱及核磁信号的改变表明该化合物在365和730 nm波长的光照射下发生了可逆的光致开、关环反应。通过红外吸收光谱表征了该光致变色二芳基乙烯衍生物在溶液中开、关环前后结构的变化,并采用理论化学计算方法研究了该化合物开、关环异构体的红外吸收振动特性。光致变色异构化过程可以通过红外吸收光谱的变化而识别。关环异构体在1705 cm⁻¹处出现的强吸收峰可以用于红外无损读取。

关键词:二芳基乙烯; 四氮杂卟啉; 光致变色; 红外光谱

中图分类号: O614.24¹; O644.19 文献标识码: A 文章编号: 1001-4861(2008)08-1284-06

Diarylethene-based Photochromic Tetraazaporphyrizine: Photochromism and Possibility of Nondestructive Reading in Mid-infrared

LI Lei QI Dong-Dong SUN Xuan* JIANG Jian-Zhuang

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Shandong University, Jinan 250100)

Abstract: A photochromic 1,2-bisthiyleneethenes (BTEs) substituted tetraazaporphyrinato (TAP) zinc complex, 2,3,7,8,12,13,17,18-octakis (2',4',5'-trimethyl-3'-thienyl)tetraazaporphyrizine zinc, was synthesized by “one-pot” reaction, and was characterized by spectroscopic methods as well as the elemental analysis. The changes in the electronic absorption spectrum and ¹H NMR indicate that this BTE-TAP hybrid underwent reversible photocyclization and cycloreversion by irradiation with 365 and 730 nm light in CHCl₃ solution, respectively. Comparisons between the experimental and computational IR spectra clarify the difference of the open- and closed-ring isomers, which indicate that it is possible to identify the tautomeric form of this diarylethene derivative using a highly selective infrared absorption band and the strong absorption at 1705 cm⁻¹ of the ring-closed isomer can be used in non-destructive readout by IR light.

Key words: diarylethene; tetraazaporphyrin; photochromism; IR spectrum

光致变色化合物在信息记录和存储以及光学开关方面具有潜在应用价值,近年来在基础科学和应用研究领域引起了越来越多的关注^[1]。在众多合成的有机光致变色化合物中,1,2-二芳基乙烯衍生物由于具有优良的热稳定性、耐疲劳性和较快的响应时间^[2],成为最具应用前景的新一代光子型存储材料。对于有机光致变色分子,由于信息的读出是

基于检测光化学反应前后紫外-可见吸收光谱的变化进行的,而分子对检测光的吸收将不可避免地导致部分光致变色反应的发生,破坏先前写入的数据。因此,具备无损读取能力成为实现有机光子信息存储不可或缺的条件。近年来,人们着重针对二芳基乙烯有机光致变色分子的无损读取进行了研究,提出了一些解决方法,如门控无损读取^[3]、双波长读

收稿日期:2008-04-15。收修改稿日期:2008-05-19。

国家自然科学基金(No.20431010)和山东省自然科学基金(No.Y2006B14)资助项目。

*通讯联系人。E-mail:sunxuan@sdu.edu.cn

第一作者:李蕾,女,28岁,博士研究生;研究方向:配合物功能材料。

出^[4]、利用旋光度的变化进行无损读取^[5]以及荧光、磷光无损读取^[6]等。利用红外光检测光致变色异构体也是实现无损读取的方法之一。

红外读取方法最初由 Seibold^[7]和 Stellacci^[8]等人同时提出,通过红外吸收光谱分别对俘精酸酐和二芳基乙烯化合物的光致变色性质进行了研究。二芳基乙烯光致变色分子在光环化反应后生成2个新的碳碳双键。碳碳双键在红外光谱1400~1600 cm⁻¹区域内的伸缩振动有很高的选择性,适合用于检测分子内结构变化^[8]。红外光的波长较长,能量较低,读取数据时不会引起光致变色异构,所以利用红外光检测光致变色异构体也能够实现无损读取。这方面的研究报道还非常有限^[9]。由于红外吸收强度较紫外-可见吸收要弱得多,因此高的关环量子产率以及开环和关环异构体的完全分离是以红外吸收作为读取手段必不可少的条件。Yokojima 等人通过实验和理论计算方法研究了取代基对二芳基乙烯化合物红外吸收性质的影响^[10]。研究结果表明,取代基团主要从分子结构、电荷分布以及取代基带来的新的振动模式3个方面影响化合物的红外吸收性质。本文合成了二噻吩基乙烯基取代的四氮杂卟啉锌配合物**1**(分子结构如图1所示),研究了该配合物的光致变色性质及其光致开关异构体的红外吸收性质。

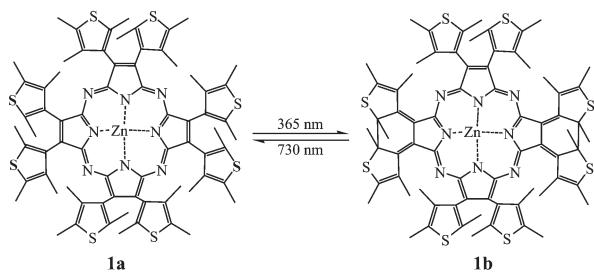


图1 配合物**1**的光致开关结构示意图

Fig.1 Schematic structure of the 1,2-bisthiienylethenes (BTEs) substituted tetraazaporphyrinato (TAP) zinc complex **1** before and after photocyclization (open-form, **1a** and closed-form, **1b**)

1 实验部分

1.1 测试仪器与试剂

Hitachi U-4100型紫外可见光谱仪;BIORAD FTS-165型红外光谱仪;Bruker BIFLEX III型质谱仪;Bruker DPX 300核磁共振光谱仪;Vario EL III元素分析仪

1,2-二氰基-1,2-二(2',4',5'-三甲基-3'-噻吩)乙

烯按文献方法合成^[11]。

1.2 二噻吩乙烯基四氮杂卟啉锌配合物的合成

在反应器中加入1,2-二氰基-1,2-二(2',4',5'-三甲基-3'-噻吩)乙稀150 mg、二水合醋酸锌26 mg,以正戊醇为溶剂,在DBU(1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-ene)的催化下150℃回流2 h。降温后减压蒸出溶剂,用二氯甲烷溶解固体残余物,用硅胶柱进行层析分离。分别以二氯甲烷/石油醚($V/V=4/1$)、纯二氯甲烷为洗脱剂冲下未反应的小分子化合物,再以二氯甲烷/甲醇($V/V=97/3$)淋洗,得到粗产品。用正己烷重结晶得到深蓝色粉末状固体33 mg,产率为18.8%。质谱(MALDI-TOF-MS):模拟值 $m/z=1\,371.3$ [M⁺];测量值 $m/z=1\,371.7$ [M⁺]。¹H NMR(300 MHz, CDCl₃) δ :光照前2.27~2.61(m, 72H);光照后2.35~2.95(m, 72H)。元素分析:按C₇₂H₇₂N₈S₈Zn(+1.25CHCl₃)的计算值(%):C 57.86, H 4.86, N 7.37, S 16.87;测量值(%):C 58.03, H 5.26, N 7.07, S 16.32。

2 结果与讨论

2.1 配合物**1**的光致变色反应

由于外围带有大量甲基取代的噻吩环,配合物**1**在一般溶剂如CH₂Cl₂、CHCl₃、CCl₄和THF中均有较好的溶解度,且具有较大的摩尔吸光系数,这是目前开发高灵敏度的光致变色材料所期望具备的性质。图2所示为二噻吩乙烯基四氮杂卟啉锌配合物**1**在氯仿中的紫外-可见吸收光谱及其在365 nm紫外光照射下发生光致变色反应时电子吸收光谱发生的变化。由图2可以看出,配合物**1a**(开环异构体)在紫外-可见区具有较强的吸收,显示出与酞菁化合物类似的吸收特性,B(Soret)吸收带和Q带的最大吸收峰值 λ_{max} 分别位于364和642 nm处。伴随Q带的最大吸收有一吸收较弱的肩峰位于587 nm处,B带与Q带之间出现一个较弱的宽峰,一方面来源于二噻吩乙烯取代基团的吸收,还包含金属与配体间的电荷转移跃迁。

用365 nm的紫外光照射化合物的氯仿溶液后,溶液颜色逐渐由蓝色变为绿色,其电子吸收光谱也相应发生了显著变化。Q吸收带及其在587 nm处的肩峰的吸收强度明显降低,同时,在706 nm处出现1个新的吸收峰,并且随光照时间的延长其吸收强度逐渐增强。照射时间为70 s时,原来的Q带吸收峰完全消失,而新生成的吸收峰强度不再增强,表明反应达到光稳态。其间,Soret吸收带的强

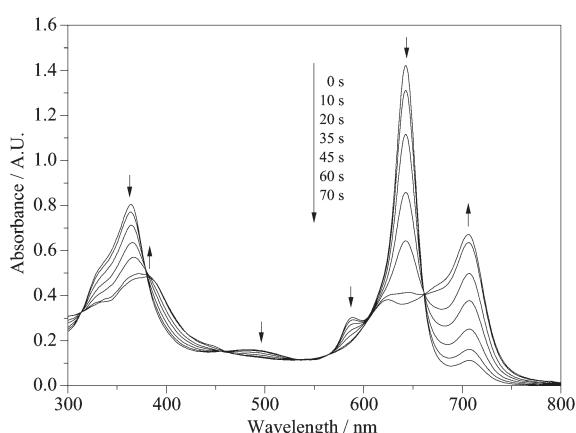


图 2 配合物 1 在氯仿中的紫外-可见吸收光谱及其在 365 nm 光照射下电子吸收谱随时间的变化

Fig.2 Electronic absorption spectrum of the complex 1 in the CHCl_3 and the changes in the absorption spectra under the irradiation of the 365 nm light

度也显著下降且吸收峰位置逐渐红移至 378 nm 处, 而原来位于 457~531 nm 处的宽的吸收峰逐渐消失。达到光稳态后可在 314, 378, 459, 563, 661 nm 处观察到一系列等吸收点, 新产生的光致关环化合物 **1b** 的吸收谱较原来的开环化合物的吸收明显发生了红移。这是由于分子受光激发关环后, 其共轭体系由氮杂卟啉核延伸到了周边取代的噻吩环, π 共轭体系增大, 使其紫外-可见光吸收光谱红移。

在单一组分光致变色体系中仅存在 2 种互变的状态, 即“无色”和“有色”状态作为记录状态。而如果将 2 种或 2 种以上光致变色单元连接在一起, 或将多种光致变色组分混合, 在这一体系中可以进行多种状态之间的转变, 则可以增加记录的数据从而实现同一记录光斑中的高密度信息存储。例如, 将 2 种不同的光致变色化合物混合在一起, 则可以产生开-开、开-关, 以及关-关 3 种状态。通过选取合适的紫外和可见光分别作为写入和擦除光源, 则可通过红外光读取 3 种状态的 8 个数据($2^3=8$)^[12]。设计类似配合物 1 这样的体系, 一方面可以利用氮杂卟啉大环提高光致关环量子产率, 同时也将多个光致变色二芳基乙烯单元连接于同一体系中, 以便实现高密度信息存储。而实验结果表明, 虽然配合物 1 的四氮杂卟啉核周围有四组二噻吩基乙烯(BTE)取代基团, 并非全部 BTE 单元在光照条件下都发生光致开关环反应。我们采用半经验分子轨道方法(MO)进行计算, 结果表明只有 1 组和 2 组(位于氮杂卟啉环的相对位置)的 BTE 单元发生可逆光致开关环反应

是能量所允许的, 对位关环产物具有最稳定构型。由图 2 可以看出, 光致变色反应过程中未发生等吸收点的漂移, 说明 2 组 BTE 单元的关环反应是同时进行的, 即最终产物为对位 2 组 BTE 同时关环的产物, 结构如图 1 所示。这与田禾^[13]所报道的结果是一致的。通过配合物 1 光致变色前后核磁信号的变化也可以进行确认。虽然化合物 1 的核磁信号峰有所展宽, 但光照前后谱图变化非常明显。开环异构体 **1a** 在 CDCl_3 溶液的 ^1H NMR 的 3 组甲基峰分别出现在 2.61, 2.49 和 2.27 ppm。经 365 nm 光照射得到光稳态体系后, ^1H NMR 谱图上产生了 3 组新峰, 分别位于 2.95, 2.86 和 2.35 ppm。这 3 个新的质子信号可归属于关环反应生成的关环异构体 **1b** 的噻吩环上的 3 组甲基的质子信号。同时, 开环异构体的 3 组甲基质子的信号有所减弱。开环、关环异构体的 3 组甲基质子信号的积分面积之比大约都为 1:1, 表明只生成了对位 2 组 BTE 同时关环的产物^[13]。配合物 1 的关环量子产率是 0.42, 可见, 氮杂卟啉大环结构抑制了二噻吩基乙烯的镜面对称结构, 从而有效提高了化合物的光致关环量子产率^[11]。这与量子化学计算的结果是非常吻合的。计算结果表明, 配合物 1 中的所有二噻吩基乙烯单元都是以 C_2 构象存在的。

该光致变色过程是可逆的, 当用 700 nm 以上的光照射光稳态时的配合物 1 的氯仿溶液时逐渐恢复到初始态的吸收光谱和颜色。开环量子产率较低, 为 0.18。分别以 365 和 730 nm 光源反复照射配合物 1 的氯仿溶液, 循环 10 次时未发现配合物 1 有明显分解。文献^[13c]报道的这类化合物具有良好的抗疲劳性质, 在空气中可反复开、关环达 90 至 200 次以上而没有分解。

2.2 计算及实验所得配合物 1 的红外吸收光谱变化

采用半经验 PM3 方法模拟得到的开环异构体 **1a** 和关环异构体 **1b** 的红外吸收谱如图 3 所示。图 4 所示为开环异构体 **1a** 及其经 365 nm 光照射达到光稳态后的体系在四氯化碳溶液中测得的红外吸收谱图。理论计算与实验结果在 900~3 200 cm^{-1} 范围内较为吻合。由图 3 和图 4 可见, 配合物 1 经光照环化反应后, 由于分子对称性降低, 红外振动模式增加, 红外吸收谱图发生了明显变化, 开环异构体 **1a** 和关环异构体 **1b** 的特别是在 1 400~1 700 cm^{-1} 范围内具有显著不同的红外吸收特征。

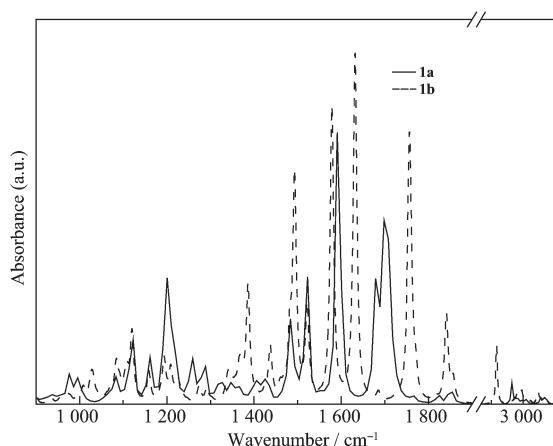
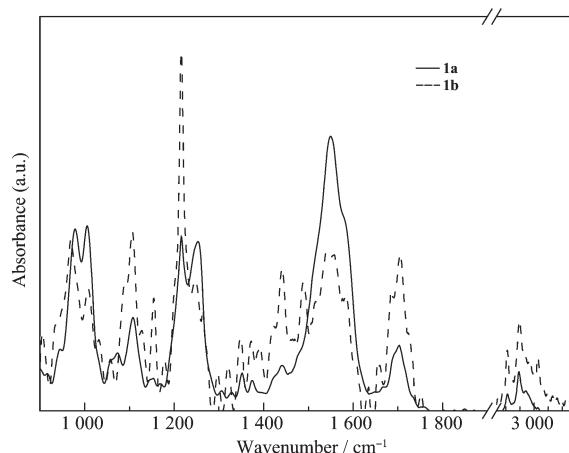


图3 采用半经验PM3方法计算的配合物**1**在光致变色前后红外吸收光谱的变化

Fig.3 Calculated IR spectra by PM3 of the pen-ring isomer **1a** (solid line) and the closed-ring isomer **1b** (broken line)

电荷分布是影响红外吸收强度的一个决定性因素。在激发对称性允许条件下,一个原子如果携带大量有效电荷,则一般具有振幅较大的振动模式,因而其红外吸收强度较强。Yokojima 等人^[10]通过理论计算和实验比较了二芳基乙烯化合物开、关环前后电荷密度分布的变化。结果表明,由于轨道的离域使得关环异构体上的电荷分布与开环异构体存在显著的差异,从而导致化合物的红外光谱在900~1 700 cm⁻¹范围内的吸收强度发生明显改变。这里,我们通过PM3哈密顿量进行半经验计算得到开环异构体**1a**及关环异构体**1b**的电荷密度分布



Isomer **1a** (solid line) and the system in the isosbestic point (broken line)

图4 实验测得的配合物**1**在四氯化碳溶液中光致变色前后红外吸收光谱的变化

Fig.4 Observed IR spectra of the complex **1** in CCl₄ before and after photocyclization

状况如图5所示。配合物**1**的开环异构体**1a**发生对位关环形成关环异构体**1b**后,轨道的离域程度增加,由原来的氮杂卟啉大环延伸至关环的噻吩部分,电荷密度分布也发生了相应变化。从开、关异构体分子键长及二面角的变化可以更清晰地分辨出光致变色反应前后配合物**1**分子结构的变化。

图6为关环异构体**1b**部分键角变化示意图。配合物**1**发生光致变色关环后,关环异构体**1b**中对位关环的2组BTE单元结构发生了明显改变。二面角 ξ (C4-C5-C7-C9)及 ξ (C5-C4-C6-C8)在开环结构

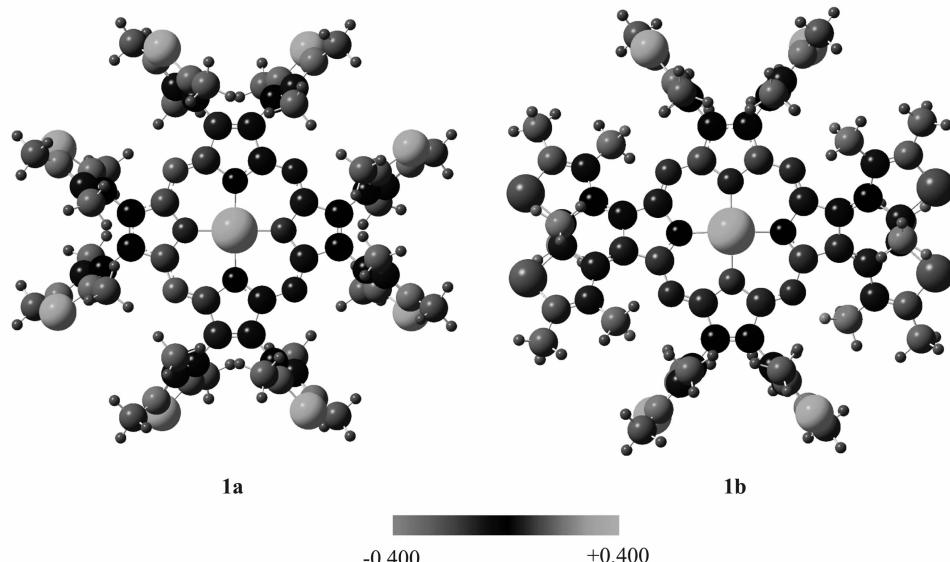


图5 采用半经验PM3方法计算的开环异构体**1a**关环异构体**1b**电荷密度分布变化情况

Fig.5 Calculated charge density distribution of the open-ring isomer **1a** and the closed-ring isomer **1b**

中约为 104° ,关环结构中接近 0° 。同时,关环异构体**1b**中未发生关环的部分由于空间位阻的影响,二面角 $\xi(C4'-C5'-C7'-C9')$ 及 $\xi(C5'-C4'-C6'-C8')$ 也由原来的 104° 变为接近 90° ,不能再进一步关环。从键长的变化可以看出,关环异构体**1b**中未发生关环的部分较开环异构体**1a**的变化小,而对位关环部分,原子间键长发生了改变,具有明显共轭性质,表明分子关环后电子离域程度由原来的氮杂卟啉大环延伸至噻吩基团。

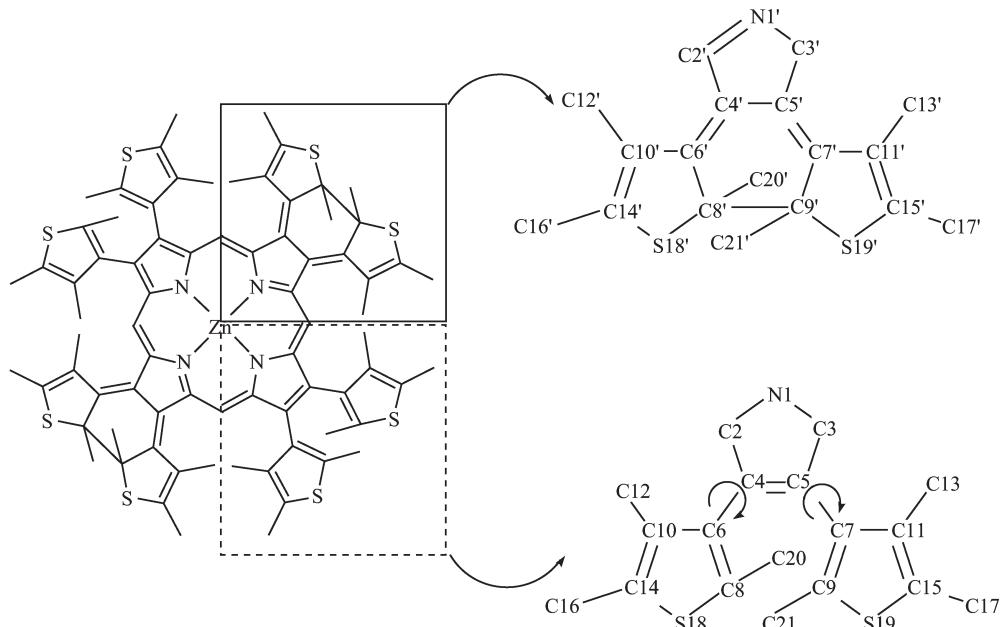


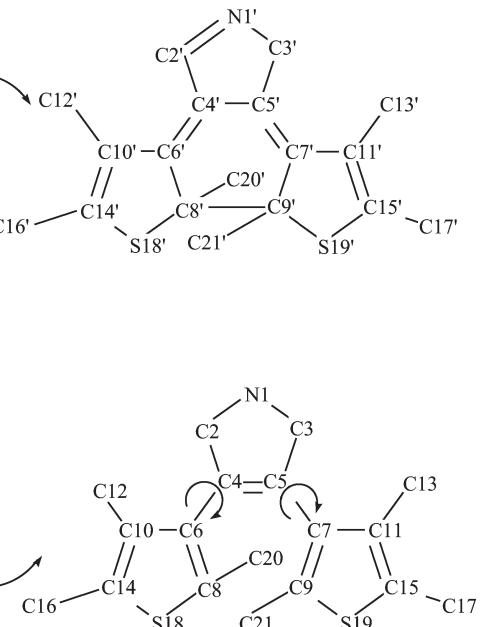
图6 采用半经验PM3方法计算的关环异构体**1b**的二面角 $\xi(C4-C5-C7-C9)$, $\xi(C5-C4-C6-C8)$ 和
二面角 $\xi(C4'-C5'-C7'-C9')$, $\xi(C5'-C4'-C6'-C8')$

Fig.6 Calculated dihedral angles $\xi(C4-C5-C7-C9)$, $\xi(C5-C4-C6-C8)$ and $\xi(C4'-C5'-C7'-C9')$, $\xi(C5'-C4'-C6'-C8')$

相比于开环异构体**1a**,其关环异构体**1b**的红外吸收谱发生了明显变化。配合物**1**中2组关环结构的存在增强了关环异构体与开环异构体红外吸收特征的差异。由理论计算结果可知(图3),形成关环异构体**1b**后最显著的变化是在 1757 cm^{-1} 处出现1个强的吸收峰,该吸收峰是由配合物**1**中对位两组噻吩基乙烯光致变色活性基团发生关环后, π -电子共轭体系由四氮杂卟啉大环延伸至关环的噻吩取代基骨架,所共轭部分的骨架C=C及C=N面内伸缩振动所产生的。实验结果表现为 1705 cm^{-1} 处增强的吸收(图4)。这一吸收光谱的变化可以用于无损读取,但开环异构体**1a**在相邻位置也具有一定吸收,为了便于选择用于读出数据的关环异构体的吸收,理想状况是吸收峰位置彼此之间较为离散^[9]。

在 $1300\text{~}1500\text{ cm}^{-1}$ 范围内,关环异构体**1b**显

从图3和图4可以看出,**1a**和**1b**在 $1500\text{~}1700\text{ cm}^{-1}$ 范围内都具有很强的吸收峰,这是由四氮杂卟啉骨架面内伸缩振动产生的特征峰;在 $1200\text{~}1250\text{ cm}^{-1}$ 处的2个中等强度的吸收都是整个分子协同振动以及噻吩环上甲基C-H摇摆振动的结果;而在 $970\text{~}977\text{ cm}^{-1}$ 处的吸收峰归属为Zn-N伸缩振动和甲基的C-H摇摆吸收;在 $2800\text{~}3100\text{ cm}^{-1}$ 范围内还有较弱的吸收,主要是甲基的C-H伸缩振动吸收。



示出比开环异构体**1a**强的吸收信号,这一范围内可以观察到2个新出现的吸收峰。 1489 cm^{-1} 处吸收为关环异构体**1b**中关环部分骨架C=C及C=N面内伸缩振动的结果,而 1441 cm^{-1} 处出现的吸收为关环异构体**1b**中吡咯环C=C与关环部分噻吩C-H伸缩振动引起的吸收。开环异构体**1a**中 1441 和 1489 cm^{-1} 处几乎没有吸收。这一范围内的吸收光谱变化虽然明确,但新出现的吸收峰强度相对较弱,化合物**1**的光致结构异构化过程虽易于通过振动光谱的变化被检测出来,但不足以作为光学信号读出使用。主要是因为化合物**1**经紫外光照射达到光稳态时,生成对位2组BTE同时关环的产物,即异构体**1b**。由于振动强度与分子电子偶极距存在如下关系^[8],即

$$I_i = \text{const} \left| \frac{\partial M}{\partial Q_i} \right|^2,$$

其中, M 是整个分子的电子偶极距, Q_i 代表第*i*个振动模式。理论计算表明,化合物**1**的分子结构的对称性及其关环异构体**1b**的对称性决定了异构化前后分子电子偶极距都为0,因此振动强度变化较弱。由上述结果可知,降低分子的对称性可能增加分子电子偶极距的改变,从而有利于增强红外振动模式的吸收强度,满足红外无损信号读出的要求。

3 结 论

本文采用“一步法”合成了2,3,7,8,12,13,17,18-八-(2',4',5'-三甲基-3'-噻吩)四氮杂卟啉锌配合物,通过电子吸收光谱及核磁方法研究了该配合物的光致变色性质,并利用计算和实验的方法研究了配合物的光致开、关环异构体的红外吸收特性的变化,研究其红外无损读取的可行性。结果表明,配合物在365和730 nm波长的光照射下发生了可逆的光致开关反应,其中,仅在四氮杂卟啉大环对位位置的两对二噻吩乙烯基团发生了关环。氮杂卟啉大环结构抑制了二噻吩基乙烯的镜面对称结构,从而有效提高了化合物的光致关环量子产率。开环和关环异构体的红外谱图的显著变化及理论化学计算结果表明该二芳基乙烯衍生物光致变色反应后其关环异构体在1705 cm⁻¹处出现的强吸收峰可以用于红外无损读取。而1441和1489 cm⁻¹处出现的吸收峰也可用于识别该配合物的光致异构化过程。降低分子结构的对称性,增加分子电子偶极距的变化,有利于增加异构体红外吸收振动的强度的变化,满足实现红外无损读取的技术要求。

参考文献:

- [1] (a)Dürr H, Bouas L H. *Photochromism: Molecules and System, Studies in Organic Chemistry*, Vol.40. Amsterdam: Elsevier, 1990.329
 (b)Bertelson R C. in *Photochromism* (Ed: Brown G H). New York: Wiley, 1971.Ch.3
 (c)Irie M. *Molecular Switches* (Ed. Feringa B L), Weinheim: Wiley-VCH, 2001.Ch.2
 (d)Yokoyama Y. *Chem. Rev.*, 2000,100:1717~1739
- [2] Irie M. *Chem. Rev.*, 2000,100:1683~1684
- [3] (a)Irie M, Eriguchi T, Takata T, et al. *Tetrahedron*, 1997,53: 12263~12271
 (b)Miyasaka H, Murakami M, Itaya A, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, 2001,123:753~754
 (c)Ohsumi M, Fukaminato T, Irie M. *Chem. Comm.*, 2005: 3921~3923
- (d)Pina F, Melo M J, Maestri M, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, 1997,119:5556~5561
- (e)Kawai S H, Gilat S L, Posinet R, et al. *Chem. Eur. J.*, 1995,1:285~293
- [4] Tatezono F, Harada T, Shimizu Y, et al. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 1993,32:3987~3990
- [5] (a)Nurguly E, Norsten T B, Branda N R. *Angew. Chemie. Int. Ed.*, 2001,40:1752~1755
 (b)Wigglesworth T J, Sud D, Norsten T B, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, 2005,127:7272~7273
 (c)Yamaguchi T, Uchida K, Irie M. *J. Am. Chem. Soc.*, 1997, 119:6066~6071
 (d)Yokoyama Y, Shiraishi H, Tani Y, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, 2003,125:7194~7195
- [6] (a)Irie M, Fukaminato T, Sasaki T, et al. *Nature*, 2002,420: 759~760
 (b)Jeong Y C, Yang S I, Kim E, et al. *Tetrahedron*, 2006,62: 5855~5861
 (c)Jeong Y C, Yang S L, Ahn K H, et al. *Chem. Commun.*, 2005:2503~2505
 (d)Norsten T B, Branda N R. *Adv. Mater.*, 2001:347~349
- [7] Seibold M, Port H, Gustav K. *Chem. Phys. Lett.*, 1999,314: 65~72
- [8] Stellacci F, Bertarelli C, Toscano F, et al. *Chem. Phys. Lett.*, 1999,302:563~570
- [9] Uchida K, Saito M, Murakami S, et al. *Adv. Mater.*, 2003,15: 121~125
- [10]Takata A, Yokojima S, Nakagawa H, et al. *J. Phys. Org. Chem.*, 2007,20:998~1006
- [11]Irie M, Mohri M. *J. Org. Chem.*, 1988,53:803~808
- [12] (a)Mrozek T, Görner H, Daub J. *Chem. Eur. J.*, 2001,7:1028 ~1040
 (b)Spreitzer H, Daub J. *Chem. Eur. J.*, 1996,2:198~206
 (c)Achatz J, Fischer C, Salbeck J, et al. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 1991:504~507
 (d)Matsuda K, Irie M. *J. Am. Chem. Soc.*, 2001,123:9896~9897
 (e)Iyoda T, Saika T, Honda K, et al. *Tetrahedron Lett.*, 1989, 30:5429~5432
 (f)Fernandez-Acebes A, Lehn J M. *Adv. Mater.*, 1999,11: 910~913
 (g)Morimoto M, Kobatake S, Irie M. *J. Am. Chem. Soc.*, 2003, 125:11080~11087
- [13] (a)Chen B Z, Wang M Z, Wu Y Q, et al. *Chem. Commun.*, 2002:1060~1061
 (b)Tian H, Chen B Z, Tu H Y, et al. *Adv. Mater.*, 2002,14: 918~923
 (c)Luo Q F, Chen B Z, Wang M Z, et al. *Adv. Funct. Mater.*, 2003,13:233~239