

含两个酰胺基团的卟啉二聚体分子间氢键引起的发光光谱红移

骆开均* 张仕林 苏祎伟 李 权

(四川师范大学化学与材料科学学院, 成都 610068)

摘要: 通过 5-(4-甲酸基苯基)-10,15,20-三(4-十二烷氧基苯基)卟啉(HAcTPP)与乙二胺, 丙二胺和丁二胺反应, 制备了一类含 2 个酰胺基团的卟啉二聚体 $C_2(\text{AmTPP})_2$ 、 $C_3(\text{AmTPP})_2$ 和 $C_4(\text{AmTPP})_2$ 以及相应的配合物 $\text{Pt}_2C_2(\text{AmTPP})_2$ 、 $\text{Pt}_2C_3(\text{AmTPP})_2$ 和 $\text{Pt}_2C_4(\text{AmTPP})_2$ 。采用 ^1H NMR、 ^{13}C NMR、质谱、元素分析、循环伏安、紫外-可见吸收光谱和荧光发射光谱等对二聚体的化学结构、热稳定性、电化学和光物理性质进行了表征。实验发现, 二聚体和相应的铂配合物的光致发光(PL)光谱性质与溶液的浓度有关, 在 $10^{-7} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ THF 稀溶液中, 二聚体与单羧基卟啉的 PL 光谱基本一致。当浓度增加到 $10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ THF 溶液时, 二聚体的光致发光光谱最大值从 657 nm 红移到 675 nm, 比单羧基卟啉红移了 18 nm。当与金属铂配位后, 这种发射光谱随浓度增加而变化的特性更加明显。二聚体配合物在 $10^{-7} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ THF 稀溶液中 PL 光谱就产生了红移现象, 最大发射峰 λ_{max} 为 673 nm, 比单羧基卟啉红移 16 nm。在高浓度 $10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ THF 溶液和升华薄膜中的 PL 最大发射峰进一步红移到 727 nm 的近红外区。进一步, 为了证实二聚体配合物分子间的 π - π 和 Pt-Pt 相互作用, 我们以配合物 $\text{Pt}_2C_3(\text{AmTPP})_2$ 为例, 对二聚体配合物固体在常温和低温 77 K 的 PL 光谱进行了测试, 发现固体配合物表现出与温度相关的 PL 性质。当温度降到 77 K 时, 配合物的最大发射峰从 658 nm 红移到 674 nm, 红移了 16 nm。实验表明, 卟啉二聚体和相应的配合物的红移现象与二聚体的分子结构直接相关, 卟啉二聚体中的两个酰胺基团能够产生较强的分子间氢键, 导致二聚体分子之间产生一定程度的 π - π 和 Pt-Pt 相互作用, 使得二聚体 PL 光谱产生红移。

关键词: 卟啉二聚体; 氢键; 酰胺; 光谱红移

中图分类号: O614.82*6

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2016)10-1747-10

DOI: 10.11862/CJIC.2016.218

Dimeric Porphyrins and Platinum(II) Complexes: Red Shifted Emission from Hydrogen Bonds between Dimeric Porphyrins

LUO Kai-Jun* ZHANG Shi-Lin SU Yi-Wei LI Quan

(College of Chemistry and Materials Science, Sichuan Normal University, Chengdu 610068, China)

Abstract: A new series of dimeric porphyrins with two amide groups linkage and the corresponding platinum(II) complexes were synthesized by the amidation of ethylenediamine, 1,3-diaminopropane and 1,4-diaminobutane with 5-(4-carboxy-phenyl)-10,15,20-tri-(4-dodecyloxyphenyl) porphyrin (HAcTPP) and characterized by ^1H NMR, ^{13}C NMR, MS, elemental analysis, cyclic voltammetry, UV-Vis and fluorescent spectrometer. It is found that photoluminescence (PL) spectra for the dimers show concentration dependences. In dilute solution ($10^{-7} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$), maxima of PL peak for dimers was located at 657 nm, which has identical PL peak with single porphyrin, HAcTPP. When concentration was increased to $10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, the maximal PL peak value (675 nm) for the dimeric porphyrins exhibited 18 nm bathochromic shift (relative to single porphyrin, HAcTPP). Moreover, the concentration dependence PL spectra become more sensitive for dimeric complexes that were obtained by refluxing dimeric porphyrin with PtCl_2 in benzonitrile solution. The maximal PL peak values (about 673 nm) for

收稿日期: 2016-03-21。收修改稿日期: 2016-08-06。

国家自然科学基金(No.21172161, 21072147)资助项目。

*通信联系人。E-mail: luo-k-j007@163.com

dimers complexes showed 16 nm red-shifts compared with that for HAcTPP even in 10^{-7} mol·L⁻¹ dilute THF solution. With concentration increase to 10^{-4} mol·L⁻¹, the emission peak for complexes of dimeric porphyrin was at 727 nm, which is red-shifted to near-infrared range. To examine the correlation between the luminescence and intermolecular π - π and/or Pt(II)-Pt(II) interactions for the dimeric complexes, the solid-state luminescence for the dimeric complex, Pt₂C₃(AmTPP)₂, at room temperature and 77 K was measured, which showed low-energy emissions with a maximum at 658 nm at room temperature. Upon cooling the solid sample to 77 K, the solid sample exhibited red-shift of 16 nm (from 658 to 674 nm) and there was more structured spectrum with an additional weak emission at 706 nm. Furthermore, sublimating films of the complexes also yielded red-shift emission at about 727 nm and broadened PL profile with an additional tailing at 760~810 nm, which would account for more intensive π - π interaction and/or Pt(II)-Pt(II) interaction in sublimating films.

Keywords: dimeric porphyrin; hydrogen bond; amide; red shift of photoluminescence spectra

0 引言

卟啉化合物是一类具有多电子、大共轭体系的分子,由于卟啉化合物易于在环外进行修饰,能够形成各种不同的卟啉衍生物,同时它具有的许多特殊的物理性质,一直以来都是人们的研究热点。在光致和电致发光研究领域,卟啉化合物如四苯基卟啉及其金属铂配合物是一种重要的红色发光材料,最大发射峰在 650 nm 左右^[1-10]。通过对卟啉的中位或 β 位进行修饰,可以降低卟啉配合物的能隙,将光谱从红色移动到近红外区域^[11-14]。另一方面,卟啉低聚物在光电能量转换、近红外发光及其自组装^[15-19]等的应用也吸引了人们的研究目光。卟啉低聚物是在单卟啉的中位或 β 位通过醚键、酯基、碳-碳单键、双键、三键等将 2 个以上的卟啉连接在一起的卟啉化合物。吉林大学师同顺等^[20-21]以酯基作为连接基团,合成了不同取代基的卟啉二聚体和三聚体,他们发现吸收和发射峰与单卟啉如四苯基卟啉(TPP)等的吸收和发射峰基本一致。Zhan 等^[22]合成了以取代花酰亚胺基团和卟啉基团以快键相连共聚得到的化合物。由于共轭体系扩大,在 820~950 nm 的近红外区域产生很强的吸收。Fenwick 等^[23]合成了一类线形以及环状的卟啉六聚体配合物。由于 π 共轭体系的扩大,线形六聚体与环状六聚体的光致发射光谱最大发射波长相比于单环卟啉化合物分别红移至 873 和 920 nm。苏伟伟等^[24]通过不同碳链的烷氧基合成了一类卟啉二聚体和金属铂配合物,实验发现当碳链长度大于 6 个碳原子时,二聚体在高浓度下存在“闭合式”构型,分子内卟啉环之间产生一定程度的 π - π 相互作用,进而引起二聚体

的吸收和发射光谱的红移。Cavaleiro 等^[25-26]通过一个酰胺键将 2 个卟啉环连接形成卟啉二聚体,在二氯甲烷溶液中,吸收和发射光谱仅比单卟啉红移了几个纳米。本文以 5-(4-甲酸苯基)-10,15,20-三(4-十二烷氧基苯基)卟啉与乙二胺等反应,合成了一类含两个酰胺基团的卟啉二聚体及其金属铂配合物。实验发现卟啉二聚体及其配合物的发射光谱与溶液的浓度密切相关,在高浓度溶液和升华薄膜中二聚体的发射光谱发生了较大的红移。我们对红移的原因进行了讨论。

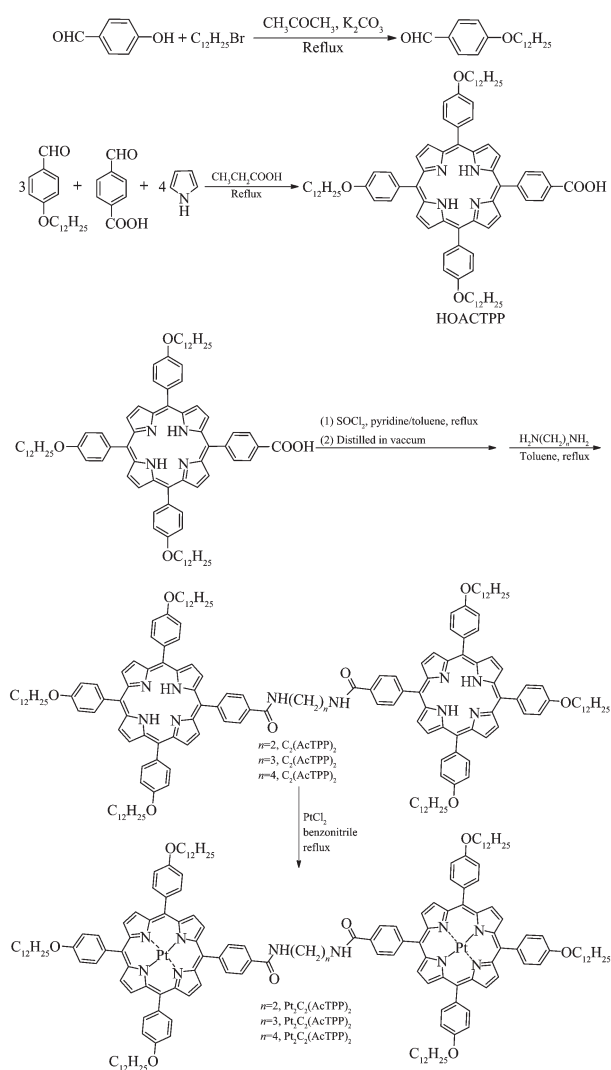
1 实验部分

卟啉二聚体及其金属铂配合物按以下合成路线合成见 Scheme 1。

1.1 仪器、试剂与测试方法

实验所用药品和试剂均为分析纯。试验中所用四氢呋喃(THF)等溶剂使用前经干燥处理;核磁共振仪 (¹H NMR, 400 MHz, ¹³C NMR, 100 MHz Varian Unity), 氘代氯仿(CDCl₃)/氘代二甲亚砜(DMSO-d₆)作溶剂;质谱(MS): Finnigan-LCQDECA 质谱仪;电化学工作站(LK2003 天津);TA Q500 热重分析仪,升温速度 10 °C·min⁻¹, N₂ 保护;紫外可见吸收光谱(UV-Vis): Unico UV-4802s 紫外可见分光光度计;荧光光谱: HORIBA FlouoroMax-4 稳态/瞬态荧光光谱仪。寿命采用 FlouoroMax-4 测试, NANOLED370 为激发光源(λ =373 nm, 1.1 ns pulse), 光子收集使用 TCSPC 模式;元素分析采用 CARLO ERBA 1106 元素分析仪。

循环伏安测试: 采用三电极体系, 玻碳电极为工作电极, 银电极(Ag/Ag⁺, CH₃CN)为参比电极, 铂电极为辅助电极, 电解质为 0.1 mol·L⁻¹ 四正丁胺六氟



Scheme 1 卟啉二聚体和金属铂配合物的合成路线

Scheme 1 Synthetic route of dimeric porphyrins and the corresponding platinum(II) complexes

磷酸铵, 溶剂为色谱纯乙腈, 配合物浓度为 $10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 二茂铁为内标物。测试扫描速度为 $50 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$, 灵敏度为 10 nA 。

配合物的量子效率在除水、脱气 THF 溶液中测定, 参比物为二氯-三(2,2'-二吡啶)合钌(III)六水合物 ($\text{Ru}[(\text{bpy})_3]\text{Cl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) (水溶液量子效率为 4.2%), 参比物和配合物的浓度在 $1.0 \times 10^{-5} \sim 5.0 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。溶剂的脱气采用冷冻-脱气-溶解循环脱气方法 (freeze-pump-thaw cycles)。

1.2 卟啉二聚体的合成

1.2.1 对十二碳烷氧基苯甲醛的合成

4-羟基苯甲醛 (12.2 g, 0.1 mol), 1-溴代十二烷 (27.3 g, 0.11 mol) 加入 100 mL 丙酮中, 搅拌溶解, 加入新炒制除水的碳酸钾固体 0.3 g, 60°C 搅拌反应 8

h。以水、二氯甲烷萃取洗涤, 合并有机层, 以无水硫酸镁干燥 12 h。抽滤, 旋蒸至液体不再减少, 有不溶解的固体出现, 此为未反应的 4-羟基苯甲醛, 抽滤, 液体混合物以柱色谱进行分离。硅胶 (200~300 目, 柱层析用) 为固定相, 石油醚/乙酸乙酯 (10:1, V/V) 为淋洗剂, 第一带为反应物 1-溴代十二烷, 第二带为目标产物对十二烷氧基苯甲醛, 旋蒸移去有机溶剂得无色透明液体 21.1 g, 产率 72.8%。 $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ : 9.871 (s, 1H, -CHO), 7.829~7.824 (m, 2H, m-alkoxyphenyl), 6.990~6.968 (m, 2H, o-alkoxyphenyl), 4.041 (t, 2H, $J=5.2 \text{ Hz}$, $\alpha\text{-CH}_2$), 1.823~1.786 (m, 2H, $\beta\text{-CH}_2$), 1.479~1.424 (m, 2H, $\gamma\text{-CH}_2$), 1.370~1.265 (m, 16H, $-(\text{CH}_2)_n-$), 0.897 (t, 3H, $J=6.8 \text{ Hz}$, $-\text{CH}_3$)。

1.2.2 5-(4-羧基苯基)-10,15,20-三(4-十二烷氧基苯基)卟啉(HAcTPP)的合成

4-羧基苯甲醛 (1.80 g, 0.012 mol), 对十二碳烷氧基苯甲醛 (10.44 g, 0.036 mol) 加热溶解于 300 mL 丙酸中, 搅拌回流 0.5 h。取 3.22 g 新蒸吡咯溶于 5 mL 丙酸中, 加入恒压滴液漏斗, 在 2 min 内滴入反应液中, 溶液由淡亮黄色变为棕色, 最终变为紫黑色, 继续回流搅拌 0.5 h。减压蒸馏移去 2/3 的溶剂, 冷却至室温, 加入等体积甲醇, 混合均匀, 放置过夜。布氏漏斗抽滤, 以甲醇洗涤滤渣多次, 得深紫色固体粉末, 真空干燥 24 h。以硅胶 (200~300 目, 柱层析用) 为固定相, 二氯甲烷/甲醇 (20:1, V/V) 为淋洗剂, 第一色带为四-(4-十二烷氧基苯基)卟啉, 收集第二棕色带, 旋蒸移去有机溶剂。以硅胶 (200~300 目, 柱层析用) 为固定相, 二氯甲烷/甲醇 (60:1, V/V) 为淋洗剂, 第一褐色带为吡咯自身缩合产物, 第二紫色带即为目标产物 HAcTPP, 其后为多羧基卟啉化合物。产品旋蒸浓缩, 以甲醇重结晶, 真空干燥 24 h, 得 0.81 g 紫色片状固体, 产率 5.2%。 $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ : 13.293 (s, 1H, $-\text{COOH}$), 8.864 (s, 4H, $\beta\text{-pyrrolic}$), 8.842 (s, 2H, $\beta\text{-pyrrolic}$), 8.830 (s, 2H, $\beta\text{-pyrrolic}$), 8.108~8.079 (m, 4H, o-phenyl), 8.031 (d, 2H, $J=4.4 \text{ Hz}$, o-carboxyphenyl), 7.269~7.240 (m, 8H, o, p-phenyl), 7.106 (d, 2H, $J=4.2 \text{ Hz}$, m-carboxyphenyl), 4.223 (t, 6H, $J=6.8 \text{ Hz}$, $\alpha\text{-CH}_2$), 1.988~1.952 (m, 6H, $\beta\text{-CH}_2$), 1.635~1.577 (m, 6H, $\gamma\text{-CH}_2$), 1.532~1.419 (m, 48H, $-(\text{CH}_2)_n-$), 0.897 (t, 9H, $J=7.0 \text{ Hz}$, $-\text{CH}_3$), -2.750 (s, 2H, inner NH)。

1.2.3 含酰胺基团卟啉二聚体的合成

$\text{C}_3(\text{AmTPP})_2$: 亚硫酸氯 (SOCl_2) 使用时蒸馏, 取

85~90 °C 无色馏分。HAcTPP(0.28 g, 0.23 mmol) 溶解于 15 mL 甲苯中, 加热搅拌回流, 加入 1 mL 吡啶, 5 mL 新蒸 SOCl_2 , 10 min 滴完, 溶液由紫红色变为墨绿色, 继续回流 2 h。冷却, 抽滤除去吡啶盐酸盐固体, 减压蒸馏移去甲苯溶剂, 得卟啉酰氯, 以干燥除水的甲苯洗涤固体 2~3 次。15 mL 甲苯溶解卟啉酰氯, 加热回流, 1,3-丙二胺(12.7 mg, 0.173 mmol) 溶解于 2 mL 甲苯中, 滴加, 3 min 内滴完, 溶液由墨绿色逐渐变为紫红色, 继续反应 2 h。减压蒸馏移去溶剂, 固体残余物以水洗, 二氯甲烷萃取, 合并有机层, 无水硫酸镁干燥 12 h, 旋蒸得固体混合物。以硅胶(200~300 目, 柱层析用) 为固定相, 二氯甲烷为淋洗剂, 收集第一色带, 此为二聚体与单侧酰胺化的产品混合物。以硅胶(200~300 目, 柱层析用) 为固定相, 二氯甲烷/石油醚(1:1, V/V) 为淋洗剂, 第一紫色带为单侧酰胺化产品, 第二紫色带即为目标产品 $\text{C}_3(\text{AmTPP})_2$, 旋蒸, 真空干燥, 得 0.11 g 深紫色晶体, 产率 44.8%。 ^1H NMR(400 MHz, CDCl_3) δ : 8.872(d, 8H, $J=2.2$ Hz, β -pyrrolic), 8.807(d, 4H, $J=2.0$ Hz, β -pyrrolic), 8.485(d, 4H, $J=2.2$ Hz, β -pyrrolic), 8.350~8.275(m, 8H, o -phenyl), 8.104(d, 4H, $J=4.0$ Hz, o -carboxyphenyl), 7.992(d, 8H, $J=4.0$ Hz, o -phenyl), 7.653(s, 2H, -CONH-), 7.345~7.208(m, 8H, p -phenyl), 7.125(d, 4H, $J=4.4$ Hz, m -carboxyphenyl), 4.257~4.242(m, 4H, α' -CH₂), 4.100(t, 12H, $J=5.8$ Hz, α -CH₂), 4.034(s, 2H, β' -CH₂), 1.995~1.889(m, 12H, β -CH₂), 1.619~1.565(m, 12H, γ -CH₂), 1.455~1.256(m, 96H, $-(\text{CH}_2)_n-$), 0.881(t, 18H, $J=4.4$ Hz, -CH₃), -2.773(s, 4H, inner NH)。 ^{13}C NMR(100 MHz, CDCl_3): 14.166, 22.724, 26.219, 26.251, 29.399, 29.458, 29.535, 29.556, 29.692, 29.729, 31.949, 45.125, 45.161, 45.178, 45.200, 45.242, 68.174, 68.324, 76.701, 77.019, 77.337, 112.579, 112.687, 120.095, 125.508, 134.074, 134.761, 135.470, 135.522, 135.553, 135.592, 146.018, 158.862。

$\text{C}_2(\text{AmTPP})_2$: 合成方法同 $\text{C}_3(\text{AmTPP})_2$ 。0.12 g 深紫色晶体, 产率 48.3%。 ^1H NMR(400 MHz, CDCl_3) δ : 8.868(d, 8H, $J=2.2$ Hz, β -pyrrolic), 8.833(d, 4H, $J=2.4$ Hz, β -pyrrolic), 8.790(d, 4H, $J=2.4$ Hz, β -pyrrolic), 8.340~8.264(m, 8H, o -phenyl), 8.096(d, 4H, $J=4.0$ Hz, o -carboxyphenyl), 7.962(d, 8H, $J=4.4$ Hz, o -phenyl), 7.677(s, 2H, -CONH-), 7.277~7.259(m, 8H, p -phenyl), 7.102(d, 4H, $J=2.8$ Hz, m -carboxyphenyl), 4.255~4.202(m, 4H, α' -CH₂), 4.079(t, 12H, $J=6.4$ Hz, α -CH₂), 2.000~

1.882(m, 12H, β -CH₂), 1.625~1.523(m, 12H, γ -CH₂), 1.302~1.231(m, 96H, $-(\text{CH}_2)_n-$), 0.919(t, 18H, $J=4.8$ Hz, -CH₃), -2.766(s, 4H, inner NH)。 ^{13}C NMR(100 MHz, CDCl_3): 14.164, 22.721, 26.218, 26.251, 29.395, 29.457, 29.534, 29.554, 29.689, 29.727, 29.863, 29.881, 31.947, 68.172, 68.323, 76.700, 77.018, 77.336, 112.579, 112.685, 114.123, 114.283, 120.092, 125.511, 134.078, 134.773, 135.470, 135.591, 158.865, 168.901。

$\text{C}_4(\text{AmTPP})_2$: 合成方法同 $\text{C}_3(\text{AmTPP})_2$ 。0.12 g 深紫色晶体, 产率 45.4%。 ^1H NMR(400 MHz, CDCl_3) δ : 8.880(d, 8H, $J=2.0$ Hz, β -pyrrolic), 8.848(d, 4H, $J=2.2$ Hz, β -pyrrolic), 8.780(d, 4H, $J=2.2$ Hz, β -pyrrolic), 8.354~8.281(m, 8H, o -phenyl), 8.100(d, 8H, $J=4.4$ Hz, o -phenyl), 8.020(d, 4H, $J=4.8$ Hz, o -carboxyphenyl), 7.507(s, 2H, -CONH-), 7.290~7.259(m, 8H, p -phenyl), 7.154(d, 4H, $J=4.4$ Hz, m -carboxyphenyl), 4.248~4.221(m, 4H, α' -CH₂), 4.110(t, 12H, $J=5.8$ Hz, α -CH₂), 3.795(d, 4H, $J=4.4$ Hz, β' -CH₂), 1.999~1.946(m, 12H, β -CH₂), 1.660~1.587(m, 12H, γ -CH₂), 1.481~1.261(m, 96H, $-(\text{CH}_2)_n-$), 0.902(t, 18H, $J=4.4$ Hz, -CH₃), -2.764(s, 4H, inner NH)。 ^{13}C NMR(100 MHz, CDCl_3): 14.185, 22.741, 22.768, 26.223, 26.257, 29.355, 29.416, 29.463, 29.518, 29.563, 29.622, 29.636, 29.703, 29.751, 29.820, 31.967, 31.997, 68.317, 76.707, 77.024, 77.342, 112.620, 112.710, 134.178, 134.723, 135.515, 135.596, 158.990。

1.2.4 金属铂(II)卟啉二聚体配合物的合成

$\text{Pt}_2\text{C}_3(\text{AmTPP})_2$: PtCl_2 (24.4 mg, 0.092 mmol) 加入 11 mL 卞腈中, 加热搅拌溶解, 回流 5 h, 溶液变为透明亮黄色, 冷却至室温。加入卟啉二聚体配体 $\text{C}_3(\text{AmTPP})_2$ (66.5 mg, 0.027 mmol), 加热搅拌回流 3 h, 薄层色谱监测反应物反应完全。减压蒸去溶剂, 固体剩余物以水, 二氯甲烷洗涤, 萃取, 合并有机层, 旋蒸得固体混合物。以硅胶(200~300 目, 柱层析用) 为固定相, 二氯甲烷/石油醚(1:1, V/V) 为淋洗剂, 第一橙色带为二氯化铂与卞腈反应生成的配合物 $\text{Pt}(\text{PhCN})_2\text{Cl}_2$, 第二橙色带为目标产物 $\text{Pt}_2\text{C}_3(\text{AmTPP})_2$, 其后的橙色带为卟啉配体高温下氧化得到的副产物。产物旋干, 以二氯甲烷/甲醇重结晶, 得 18.8 mg 橙红色固体, 产率 18.4%。 ^1H NMR(400 MHz, CDCl_3) δ : 8.795(d, 4H, $J=2.4$ Hz, β -pyrrolic), 8.754(d, 4H, $J=2.4$ Hz, β -pyrrolic), 8.683~8.650(m, 8H, β -pyrrolic), 8.221~8.139(m, 8H, o -phenyl), 8.022(d, 4H, $J=4.4$ Hz, o -carboxyphenyl), 7.832(d, 8H, $J=3.8$ Hz, o -phenyl), 7.368(s,

2H, -CONH-), 7.215(d, 4H, $J=4.4$ Hz, *m*-carboxyphenyl), 7.008(d, 8H, $J=4.0$ Hz, *p*-phenyl), 4.178(t, 4H, $J=6.2$ Hz, α' -CH₂), 3.993(t, 12H, $J=6.4$ Hz, α -CH₂), 3.712(s, 2H, β' -CH₂), 1.987~1.838(m, 12H, β -CH₂), 1.651~1.504(m, 12H, γ -CH₂), 1.448~1.237(m, 96H, -(CH₂)_n-), 0.845(t, 18H, $J=6.0$ Hz, -CH₃)。 ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃): 14.166, 22.724, 26.219, 26.251, 29.399, 29.458, 29.535, 29.556, 29.692, 29.729, 31.949, 45.125, 45.161, 45.178, 45.200, 45.242, 68.174, 68.324, 76.701, 77.019, 77.337, 112.579, 112.687, 120.095, 125.508, 134.074, 134.761, 135.470, 135.522, 135.553, 135.592, 146.018, 158.862。 MS-ESI m/z 2 875.6 [M+1]⁺。 Anal. Calcd. for Pt₂C₃(AmTPP)₂: C, 69.59%; H, 7.29%; N, 4.92%。 Found: C, 69.71%; H, 7.44%; N, 5.03%。

Pt₂C₂(AmTPP)₂: 合成方法同 Pt₂C₃(AmTPP)₂。 21.3 mg 橙红色固体, 收率: 21.2%。 ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ : 8.780(d, 4H, $J=2.4$ Hz, β -pyrrolic), 8.730(d, 4H, $J=2.4$ Hz, β -pyrrolic), 8.676~8.630(m, 8H, β -pyrrolic), 8.222~8.157(m, 8H, *o*-phenyl), 7.963(d, 4H, $J=4.4$ Hz, *o*-carboxyphenyl), 7.828(d, 8H, $J=3.8$ Hz, *o*-phenyl), 7.577(s, 2H, -CONH-), 7.203(d, 4H, $J=7.6$ Hz, *m*-carboxyphenyl), 6.993(d, 8H, $J=3.8$ Hz, *p*-phenyl), 4.172(t, 4H, $J=3.0$ Hz, α' -CH₂), 3.959(t, 12H, $J=6.4$ Hz, α -CH₂), 1.962~1.821(m, 12H, β -CH₂), 1.610~1.558(m, 12H, γ -CH₂), 1.508~1.222(m, 96H, -(CH₂)_n-), 0.882(t, 18H, $J=4.8$ Hz, -CH₃)。 ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃): 14.164, 22.721, 26.218, 26.251, 29.395, 29.457, 29.534, 29.554, 29.689, 29.727, 31.947, 68.172, 68.217, 68.323, 76.624, 76.700, 77.018, 77.224, 77.336, 112.579, 112.685, 114.123, 114.283, 120.092, 125.474, 125.511, 125.533, 131.443, 132.003, 133.940, 134.078, 134.269, 134.605, 134.693, 134.715, 134.742, 134.773, 135.392, 135.470, 135.591, 146.008, 158.865, 158.976。 MS-ESI m/z 2 861.5 [M+1]⁺。 Anal. Calcd. for Pt₂C₂(AmTPP)₂: C, 69.51%; H, 7.26%; N, 4.94%。 Found: C, 69.41%; H, 7.43%; N, 4.83%。

Pt₂C₄(AmTPP)₂: 合成方法同 Pt₂C₃(AmTPP)₂。 17.1 mg 橙红色固体, 产率 17.6%。 ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ : 8.828(d, 4H, $J=2.4$ Hz, β -pyrrolic), 8.815(d, 4H, $J=2.4$ Hz, β -pyrrolic), 8.693~8.681(m, 8H, β -pyrrolic), 8.497~8.477(m, 8H, *o*-phenyl), 8.282(d, 8H, $J=4.2$ Hz, *o*-carboxyphenyl), 8.037(d, 8H, $J=4.2$ Hz, *o*-phenyl), 7.521(s, 2H, -CONH-), 7.245(d, 8H, $J=4.4$ Hz, *p*-carboxyphenyl), 6.998(d, 4H, $J=4.0$ Hz, *m*-carboxy-

phenyl), 4.236(t, 12H, $J=6.4$ Hz, α -CH₂), 4.161(t, 4H, $J=6.4$ Hz, α' -CH₂), 3.998(s, 4H, β' -CH₂), 2.029~1.942(m, 12H, β -CH₂), 1.701~1.582(m, 12H, γ -CH₂), 1.428~1.254(m, 96H, -(CH₂)_n-), 0.881(t, 18H, $J=7.2$ Hz, -CH₃)。 ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃): 14.185, 22.741, 22.768, 26.223, 26.257, 29.416, 29.463, 29.518, 29.563, 29.622, 29.636, 29.703, 29.751, 29.820, 31.967, 31.997, 68.317, 76.707, 77.024, 77.342, 112.620, 112.710, 134.178, 134.723, 135.515, 135.596, 158.990。 MS-ESI m/z 2 889.6 [M+1]⁺。 Anal. Calcd. for Pt₂C₄(AmTPP)₂: C, 69.67%; H, 7.33%; N, 4.89%。 Found: C, 69.58%; H, 7.49%; N, 4.78%。

2 结果与讨论

2.1 卟啉二聚体金属铂配合物的热稳定性

利用热重分析(TGA)对卟啉二聚体铂配合物的热稳定性进行了分析(图 1)。配合物 Pt₂C₂(AmTPP)₂、Pt₂C₃(AmTPP)₂ 和 Pt₂C₄(AmTPP)₂ 失重 5% 的分解温度分别为 340、332 和 268 °C。随着碳链长度的增加, 配合物热稳定性有一定降低。

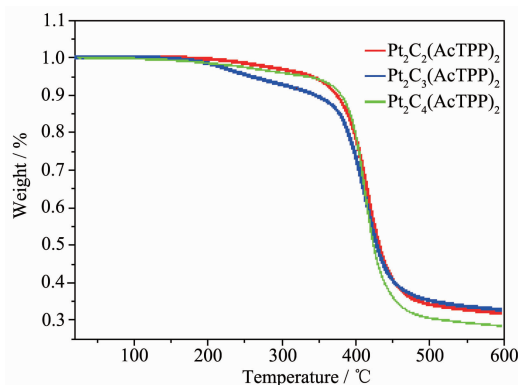


图 1 卟啉二聚体配合物的热重分析曲线

Fig.1 TGA curve for dimeric porphyrin complexes

2.2 卟啉二聚体配合物的电化学性质

以二茂铁(Fe/Fe⁺)为内标, 对配合物 Pt₂C₂(AmTPP)₂、Pt₂C₃(AmTPP)₂ 和 Pt₂C₄(AmTPP)₂ 进行了循环伏安测试(图 2)。在阳极扫描过程中 3 个配合物都显示不可逆的氧化峰, 表明卟啉配位的二价金属铂离子发生了不可逆的氧化过程。同时, 配合物的氧化电位基本相同(0.99~1.00 V), 仅相差 10 mV。说明它们的基态具有相同的电荷分布。二聚体配合物的还原过程发生在卟啉环上, 与氧化过程不同, 3 个配合物都出现准可逆的还原过程, ΔE 分别为 0.12、0.1 和 0.085 V。从表 1 可见, 随着碳链长度的增加, 还原电位稍有增加。配合物氧化还原循环伏安曲线表

表 1 配合物的电化学性质数据

Table 1 Electrochemical data for dimeric complexes

Complex	E_{ox} / V	E_{red} / V	$\Delta E / V^a$	E_{HOMO} / eV	E_{LUMO} / eV	E_g / eV^b	λ_{csp} / nm^c	Optical E_g / eV^d
$Pt_2C_2(AcTPP)_2$	1.00	-0.99	0.12	-5.71	-3.72	1.99	588	2.10
$Pt_2C_3(AcTPP)_2$	1.00	-1.02	0.10	-5.71	-3.69	2.02	585	2.12
$Pt_2C_4(AcTPP)_2$	0.99	-1.05	0.08	-5.70	-3.66	2.04	585	2.12

^a $\Delta E = |E_{pa} - E_{pc}|$, ^b Electrochemical energy gap, ^c Values were obtained from onset value of the lowest absorption band, ^d Value of optical energy gap was calculated by the formula $E_g = 1240 / \lambda_{csp}$

明二聚体配合物中碳链的长度对它们的电化学性质影响较小。通过氧化还原电位计算出配合物 $Pt_2C_2(AcTPP)_2$ 、 $Pt_2C_3(AcTPP)_2$ 和 $Pt_2C_4(AcTPP)_2$ 的能隙分别为 1.99、2.02 和 2.04 eV, 与通过紫外-可见吸收光谱估算的光学能隙(2.10~2.12)相近。

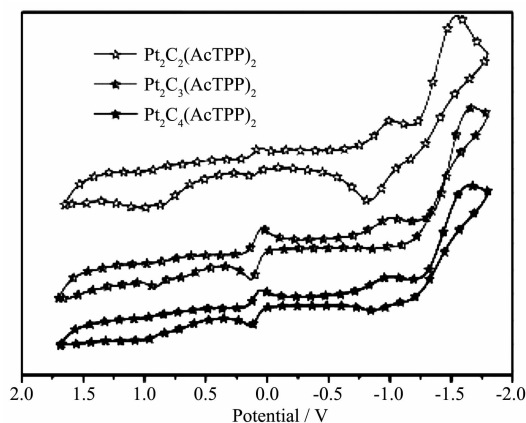
图 2 配合物以二茂铁(Fc/Fc^+)为内标的循环伏安曲线

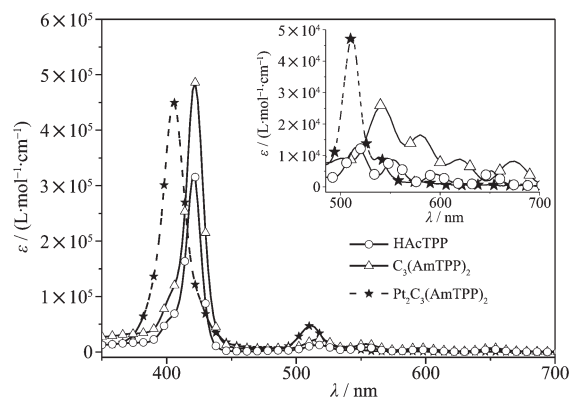
Fig.2 Cyclic voltammetry (vs ferrocene) for dimeric complexes

2.3 卟啉二聚体的吸收和光致发光光谱

2.3.1 紫外-可见吸收光谱

单羧基卟啉和卟啉二聚体及其铂配合物在 $1 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 四氢呋喃(THF)中的紫外-可见吸收光谱数据见表 2。由于这一系列的二聚体配体及其配

合物具有相近的紫外-可见光吸收性质, 我们选用配体 $C_3(AcTPP)_2$ 和配合物 $Pt_2C_3(AcTPP)_2$ 来讨论它们的吸收性质 (见图 3)。单羧基卟啉 HAcTPP 的 Soret 带为 420 nm, 摩尔吸收系数(ϵ)为 $3.18 \times 10^5 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ 。Soret 带吸收归属于卟啉分子的 $\pi-\pi^*$ 跃迁的第二电子激发态, 由 $a_{1u}(\pi)-e_g(\pi^*)$ 电子的跃迁产生。在 510~650 nm 区域有 4 个吸收强度逐渐减弱的 Q 带吸收峰, ϵ 在 $1.1 \times 10^4 \sim 3.6 \times 10^4 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ 之间, 归属于卟啉分子的 $\pi-\pi^*$ 跃迁的第一电子激



Insert: Enlarged Q bands

图 3 单羧基卟啉 HAcTPP 与 $C_3(AcTPP)_2$ 及其配合物 $Pt_2C_3(AcTPP)_2$ 的紫外可见吸收光谱Fig.3 UV-Vis spectra of HAcTPP, $C_3(AcTPP)_2$ and $Pt_2C_3(AcTPP)_2$ in THF

表 2 卟啉配体与铂配合物的紫外可见吸收光谱数据

Table 2 UV-Vis data of dimers and corresponding complexes

Complex	$\lambda_{max} / nm (\epsilon / (\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}))$				
	Soret band	Q band			
HAcTPP	420(3.18×10^5)	516(1.12×10^4)	552(7.10×10^3)	594(2.67×10^3)	652(3.60×10^3)
$C_2(AcTPP)_2$	422(5.13×10^5)	518(2.48×10^4)	554(1.52×10^4)	596(7.88×10^3)	650(7.86×10^3)
$Pt_2C_2(AcTPP)_2$	406(6.12×10^5)	535(5.34×10^4)	562(2.05×10^4)		
$C_3(AcTPP)_2$	423(4.86×10^5)	540(2.60×10^4)	581(1.66×10^4)	616(8.82×10^3)	675(8.14×10^3)
$Pt_2C_3(AcTPP)_2$	406(4.50×10^5)	512(4.78×10^4)	538(9.48×10^3)		
$C_4(AcTPP)_2$	422(4.55×10^5)	538(4.01×10^4)	580(1.52×10^4)	620(4.87×10^3)	675(4.79×10^3)
$Pt_2C_4(AcTPP)_2$	407(7.09×10^5)	533(3.65×10^4)	563(9.10×10^3)		

发态,由 $a_{2u}(\pi)-e_g(\pi^*)$ 电子的跃迁产生。从表 2 和图 3 可见,单羧基卟啉与不同碳链的二胺反应形成二聚体后,吸收光谱中 Soret 带和 Q 带仅出现几个纳米的变化。二聚体的吸收光谱性质与那些在四苯基卟啉中位的苯环上引入羟基、酯基等卟啉衍生物类似^[9,26]。在相同浓度下,二聚体在 Soret 带和 Q 带的摩尔吸收系数差不多是单羧基卟啉的 2 倍,这是因为每个二聚体分子中有 2 个卟啉吸收单元。在形成金属 Pt(II)配合物二聚体后,Soret 带的吸收比配体蓝移了约 15 nm,同时,由于金属离子 Pt(II)占据大环中心的位置,4 个 N 原子与其配位,增强了分子的对称性,使得能级靠近,Q 带数目简并为 2 个。另外,由于金属填充 d 电子的 $e_g(d\pi)$ 轨道与卟啉环最低电子空轨道(LUMO)的相互作用,提升了卟啉环的 e_g (LUMO)轨道能级,导致配合物的 Soret 带和 Q 带吸收峰都产生了一定程度的蓝移。进一步,我们以 $\text{Pt}_2\text{C}_3(\text{AmTPP})_2$ 为例,测试了配合物浓度对紫外-可见吸收光谱的影响(见论文附件图 7)。在高浓度($110^{-4} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$)时,配合物在 512 和 538 nm 处出现 2 个 Q 带特征吸收峰,这与配合在低浓度($1\times 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$)的吸收完全一致。但是高浓度时,在 580 nm 附近还出现了一个新的强度较弱的吸收峰,归属于高浓度时卟啉配合物分子间出现的 $\pi-\pi$ 或 Pt-Pt 相互作用而产生的吸收。

2.3.2 光致发光光谱

单羧基卟啉 HAcTPP 与卟啉二聚体及其相应的配合物的光致发光(PL)光谱数据被归纳在表 3 中。从表 3 可见,单羧基卟啉 HAcTPP 在低浓度($10^{-7} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$)和高浓度($10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$)的 PL 光谱完全一致,浓度的变化对 PL 光谱不产生影响。最大发射峰在 657 nm 处,在 713 nm 处有一个弱的发射峰。与未取代的四苯基卟啉(TPP)相比,最大发射峰仅仅

红移了几个 nm。说明卟啉外围的烷氧基和羧基对卟啉的 PL 光谱仅产生较小的影响。

图 4 和图 5 分别表示二聚体 $\text{C}_3(\text{AmTPP})_2$ 和配合物 $\text{Pt}_2\text{C}_3(\text{AmTPP})_2$ 在低浓度($10^{-7} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$)和高浓度($10^{-4}\sim 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$)的 PL 光谱。整个 PL 光谱分为三部分,在 550 nm 左右的极弱发射归属于 Soret 带跃迁产生的 S_2-S_0 的辐射衰减发射,在 650 nm 和 710 nm 范围的发射归属于 Q(0-0)和 Q(0-1)产生的发射峰。通过酰胺键形成二聚体后出现了与浓度相关的 PL 光谱性质,对于卟啉二聚体而言,在 $10^{-7} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 稀溶液中的最大发射峰值为 657 nm,与单羧基卟啉 HAcTPP 的最大发射峰一致,当浓度增加到 $10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,二聚体的最大发射峰从 657 nm 红移到 675 nm,红移了 18 nm。同时随着最大发射峰的红移,半峰宽增加,在 713 nm 的弱发射峰消失。PL 光谱随浓度增加产生的红移现象以及无结构特征的 PL 光谱往往意味着分子间产生了一定程度的 $\pi-\pi$ 相互作用^[27-28]。由于二聚体中酰胺键具有较强的氢

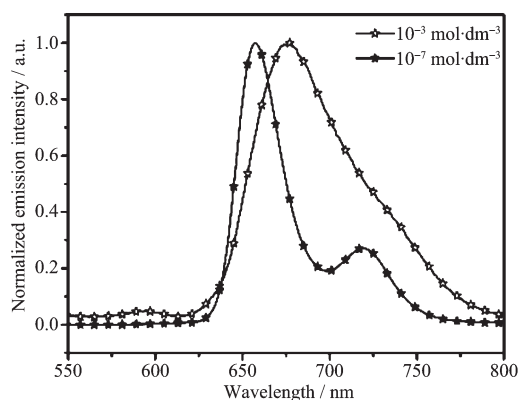


图 4 二聚体 $\text{C}_3(\text{AmTPP})_2$ 在 10^{-3} 、 $10^{-7} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 中的 PL 光谱

Fig.4 Photoluminescence spectra of $\text{C}_3(\text{AmTPP})_2$ at 10^{-3} , $10^{-7} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ THF solution

表 3 二聚体的荧光光谱、寿命和量子效率数据

Table 3 Photophysical properties of dimers and corresponding complexes

Complex	λ / nm				Φ_{lum}	$\tau / \mu\text{s}$
	$10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$	$10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$	$10^{-7} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$	Sublimate film		
HOAcTPP	657, 713		657, 713			
$\text{C}_2(\text{AcTPP})_2$	675		657, 712		0.037	0.009 2
$\text{C}_3(\text{AcTPP})_2$	675		657, 713		0.039	0.011
$\text{C}_4(\text{AcTPP})_2$	674	657, 713			0.036	0.009 4
$\text{Pt}_2\text{C}_2(\text{AcTPP})_2$		725	673	726	0.025	29
$\text{Pt}_2\text{C}_3(\text{AcTPP})_2$		725	672	726	0.023	27
$\text{Pt}_2\text{C}_4(\text{AcTPP})_2$		727	673	727	0.022	30

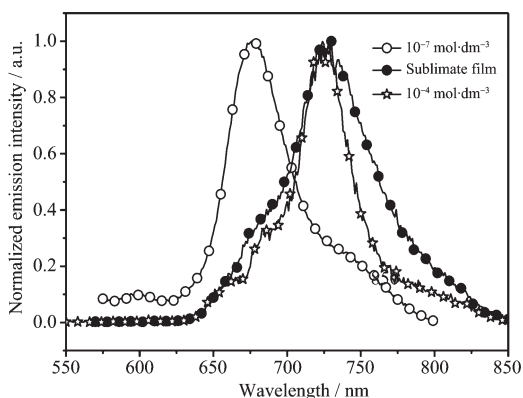


图 5 配合物 $\text{Pt}_2\text{C}_3(\text{AmTPP})_2$ 在 10^{-4} 、 $10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 浓度和升华薄膜的 PL 光谱

Fig.5 PL spectra of $\text{Pt}_2\text{C}_3(\text{AmTPP})_2$ at 10^{-4} 、 $10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ in THF solution and sublimating films

键,随着二聚体浓度增高,氢键作用逐渐增强,二聚体分子间卟啉环的 π - π 相互作用也逐渐增强,结果导致了 PL 光谱红移。卟啉二聚体与金属铂配位形成双核卟啉配合物后 PL 光谱进一步红移,甚至在 $10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ THF 稀溶液中最大发射峰就红移到 673 nm,当浓度增高到 $10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,最大发射峰红移到 727 nm,产生了约 50 nm 的红移,最大发射峰已经进入近红外区域,说明浓度变化对配合物 PL 光谱的影响大于对配体的影响。为什么在相同浓度下,配合物的最大发射波长会产生更大的红移呢? 我们推测,金属铂配合物的形成可能影响了卟啉环的构型,从而促进了二聚体之间的 π - π 相互作用。同时,在氢键的作用下,除卟啉环之间的 π - π 相互作用外,还可能存在着金属-金属(Pt-Pt)的相互作用。通常,具有 π - π 和 Pt-Pt 相互作用的配合物其固体在低温 77 K(或 10 K)下 PL 光谱会出现一定程度的红移。原因是在较低的温度下,固体的晶格会产生一定程度的收缩,导致分子间 π - π 平面和 Pt-Pt 距离进一步降低^[29-31]。我们以配合物 $\text{Pt}_2\text{C}_3(\text{AmTPP})_2$ 为例,对固体配合物在 77 K 和常温下的 PL 光谱进行了比较(见图 6)。从图 6 中可见,常温下配合物最大发射波长为 658 nm,在 734 nm 出现一个强度较弱的发射峰。当温度降到 77 K 时,配合物的最大发射峰从 658 nm 红移到 674 nm,红移了 16 nm。同时低温下的光谱出现更明显的结构特征,除了在 731 nm 出现一个类似常温固体的较弱发射外,在 706 nm 出现一个新的发射峰。低温下配合物固体的红移现象也从另一方面证实了该系列的卟啉二聚体配合物的确存在一定程度的分子间 π - π 或 Pt-Pt

相互作用。以 $\text{Ru}(\text{bpy})_3\text{Cl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 为参照物,分别对二聚体和相应的配合物在 THF 中 PL 量子效率进行了测试,二聚体的 PL 量子效率在 0.041~0.036 之间。相应配合物的量子效率在 0.025~0.022 之间。配合物的量子效率略低于二聚体配体,这主要是因为测试浓度($10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$)下,二聚体配合物的最大发射光谱为 720 nm 左右,光谱已进入近红外范围,配合物的能隙比卟啉二聚体更低,而能隙越低,非辐射衰减越大,从而导致量子效率降低。将配合物 $\text{Pt}_2\text{C}_2(\text{AmTPP})_2$ 、 $\text{Pt}_2\text{C}_3(\text{AmTPP})_2$ 和 $\text{Pt}_2\text{C}_4(\text{AmTPP})_2$ 通过真空蒸镀的方式制备成相应的升华薄膜,对薄膜进行了 PL 光谱测试,结果见表 3 和图 5。升华薄膜与 $10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 溶液的 PL 光谱基本一致,最大发射峰都在 727 nm 左右。但是我们注意到升华薄膜 PL 半峰宽进一步加宽,并且 PL 光谱在 760~810 nm 近红外区间有明显的拖尾现象。这是因为在无定性的升华薄膜中,二聚体之间的距离进一步降低,卟啉环之间的 π - π 和 Pt-Pt 相互作用进一步加强。

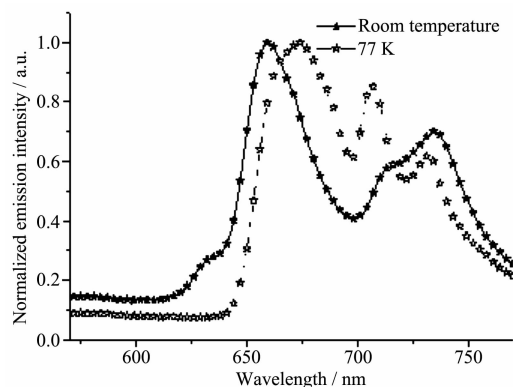


图 6 配合物 $\text{Pt}_2\text{C}_3(\text{AmTPP})_2$ 固体在常温和 77 K 下的 PL 光谱

Fig.6 Solid PL spectra of $\text{Pt}_2\text{C}_3(\text{AmTPP})_2$ at room temperature and 77 K

2.4 卟啉二聚体的成胶性质

由于在卟啉二聚体中,2 个卟啉环通过 2 个酰胺键连接在一起,在溶液中具有较强的氢键作用,这些卟啉二聚体能否在适当的溶剂中通过氢键自组装成胶体呢? 为此,我们对卟啉二聚体和它们的金属铂配合物进行了成胶实验。将样品放在带螺旋口的试样瓶中,加入适量的溶剂,旋紧瓶盖后加热,直到样品溶,然后静置冷却到室温。如果将试剂瓶倒置,瓶内的样品溶液不产生流动,即被认为产生了凝胶。我们对二聚体和金属铂配合物在 1,4-二氧六环、三氯甲烷、THF、甲苯、正十二烷、正辛烷、环己

烷等溶液中的成胶性质进行了考察。发现样品或者始终是稳定的溶液,或者形成沉淀。只有在 $V_{\text{甲苯}}:V_{\text{正十二烷}}=4:1$ 混合溶剂中,二聚体浓度为 $2.5 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,在 10°C 或更低温度下能够形成稳定的不太透明的胶体(图 7),但温度升高到 25°C 以上时,胶体即产生沉淀,说明胶体仅在低温下稳定。



图 7 10°C 时二聚体在 $V_{\text{甲苯}}:V_{\text{正十二烷}}=4:1$ 混合溶剂中形成的胶体

Fig.7 Gel obtained with dimers in mixed solvent of toluene and dodecane (4:1, V/V) at 10°C

3 结 论

通过 5-(4-甲酰基苯基)-10,15,20-三(4-十二烷氧基苯基)卟啉与乙二胺,丙二胺和丁二胺反应,制备了一类新型的含酰胺基团的卟啉二聚体和相应的金属铂配合物。由于卟啉二聚体配体和配合物中含有两个酰胺基团,能够在溶液或中产生较强的分子间氢键,氢键的产生降低了二聚体分子间卟啉环的距离,从而产生了强的 $\pi-\pi$ 相互作用,导致吸收和发射光谱产生较大的红移。二聚体配合物在 $10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ THF 溶液中最大发射峰为 727 nm , PL 量子效率在 0.02 左右。配合物固体薄膜的最大发射峰为 727 nm 左右。这些光谱性质加上二聚体配合物良好的化学和热稳定性,使得这类新的卟啉二聚体在近红外有机发光领域具有一定的应用潜力。

参考文献:

[1] Baldo M A, O'Brien D F, You Y, et al. *Nature*, **1998**, **395** (6698):151-154
 [2] WU Jing(吴敬), LIU Peng-Yi(刘彭义), ZHANG Jing-Lei(张靖磊), et al. *Opto-Electron. Eng.*(光电工程), **2007**, **34**(12): 134-137
 [3] CHEN Xin-Bin(陈新斌), SUN Yong-Fen(孙咏芬), CHEN Jun-Chen(陈俊琛), et al. *Chin. J. Spectrosc. Lab.*(光谱实验室), **2006**, **23**(2):374-376

[4] WU Jun(吴俊), ZHONG Guo-Lun(钟国伦), SUN Jian-Zhong(孙建中). *Chin. Sci. Bull.*(科技通报), **2007**, **23**(3):308-313
 [5] XIE Yu-Qing(谢玉卿), GUO Jian-Hua(郭建华), PENG Jun-Biao(彭俊彪), et al. *Acta Phys. Sin.*(物理学报), **2005**, **54**(7): 3424-3428
 [6] GUO Jian-Hua(郭建华), WU Ying(吴英), YE Kai-Qi(叶开其), et al. *J. Mol. Sci.*(分子科学学报), **2005**, **21**(1):1-5
 [7] CHEN Xin-Bin(陈新斌), SUN Yong-Fen(孙咏芬), SANG Yan-Kui(桑言奎), et al. *J. Henan University: Nat. Sci.*(河南大学学报:自然科学版), **2006**, **36**(1):41-43
 [8] ZUO Guo-Fang(左国防), LEI Xin-You(雷新有), DU Jie(杜捷), et al. *Chin. J. Spectrosc. Lab.*(光谱实验室), **2008**, **25**(3): 290-296
 [9] GUO Xi-Ming(郭喜明), SHI Yu-Hua(师宇华), ZHANG Yi-Hua(张忆华), et al. *Chin. J. Org. Chem.*(有机化学), **2006**, **26**(2):247-251
 [10] WAN Zhong-Quan(万中全), JIA Chun-Yang(贾春阳), ZHANG Jia-Qiang(张家强), et al. *Acta Chim. Sinica*(化学学报), **2010**, **68**(21):2222-2226
 [11] Lai S W, Hou Y J, Che C M, et al. *Inorg. Chem.*, **2004**, **43** (12):3724-3732
 [12] Graham K R, Yang Y, Sommer J R, et al. *Chem. Mater.*, **2011**, **23**(24):5305-5312
 [13] Sommer J R, Shelton A H, Parthasarathy A, et al. *Chem. Mater.*, **2011**, **23**(24):5296-5304
 [14] Qian G, Wang Z Y. *Chem. Asian J.*, **2010**, **5**(5):1006-1029
 [15] Xiao S, El-Khouly M E, Li Y, et al. *J. Phys. Chem. B*, **2005**, **109**(8):3658-3667
 [16] Odom S A, Kelley R F, Ohira S, et al. *J. Phys. Chem. A*, **2009**, **113**(40):10826-10832
 [17] Konarev D, Khasanov S, Kornev A. et al. *Dalton Trans.*, **2012**, **41**:791-798
 [18] Huang C, Wen L, Liu H. et al. *Adv. Mater.*, **2009**, **21**:1721-1725
 [19] Wang F, Tang J, Liu J, et al. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **2011**, **84**(4):427-436
 [20] SUN Yuan-Yuan(孙园园), SHAN Ning(单凝), WANG Bin-Bin(王彬彬), et al. *Chem. J. Chinese Universities*(高等学校化学学报), **2012**, **33**:496-500
 [21] XIA Ai-Qing(夏爱清). *Thesis for the Doctorate of Jilin University*(吉林大学博士论文), **2011**.
 [22] Xiao S, El-Khouly M E, Li Y, et al. *J. Phys. Chem. B*, **2005**, **109**(8):3658-3667
 [23] Fenwick O, Sprafke J K, Binas J, et al. *Nano Lett.*, **2011**, **11** (6):2451-2456
 [24] SU Yi-Wei(苏伟伟), LUO Kai-Jun(骆开均), ZHANG Chen-Yang(张晨阳), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2013**, **29**:2695-2704

- [25]Faustino M A, Neves M G, Vicente M G, et al. *Photochem. Photobiol.*, 1997,66(4):405-412
- [26]Faustino M A, Neves M G, Cavaleiro J A, et al. *Photochem. Photobiol.*, **2000**,72(2):217-225
- [27]Chan C W, Lai T F, Che C M, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **1993**,115(24):11245-11253
- [28]Lu W, Chan M C, Zhu N, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, **126**(24):7639-7651
- [29]Miskowski V M, Houlding V H, Che C M, et al. *Inorg. Chem.*, **1993**,32(11):2518-2524
- [30]Lai S W, Lam H W, Lu W, et al. *Organometallics*, **2002**,21(1):226-234
- [31]Tzeng B C, Chiu T H, Lin S Y, et al. *Cryst. Growth Des.*, **2009**,9(12):5356-5362