

卟啉-富勒烯络合物的合成*

杨绳岩^{1,2**} 吴振奕² 万新军¹ 晏娟¹

(1. 巢湖学院化学与材料科学系 巢湖 238000; 2. 厦门大学化学系 厦门 361005)

摘 要 按照卟啉与富勒烯连接方式的不同,卟啉-富勒烯化合物可分为共价键连接和非共价键连接两种类型。共价键连接的卟啉-富勒烯化合物主要是通过环加成反应来合成,如 1,3-偶极环加成反应、Diels-Alder 环加成反应和 Bingel-Hirsch 环加成反应;非共价键连接的卟啉-富勒烯化合物主要是通过金属的轴向配位及氢键得到。本文综述了近年来不同类型的卟啉-富勒烯化合物的合成研究,着重介绍了共价键连接卟啉-富勒烯化合物的合成及应用前景,分析目前在合成方法上存在的问题,并对未来的研究提出了展望。

关键词 卟啉 富勒烯 合成 环加成反应

中图分类号: O621.3; O641.3; O641.4 文献标识码: A 文章编号: 1005-281X(2011)06-1123-14

Synthesis of Porphyrin-Fullerene Complexes

Yang Shengyan^{1,2**} Wu Zhenyi² Wan Xinjun¹ Yan Juan¹

(1. Department of Chemistry and Materials Science, Chaohu College, Chaohu 238000, China;

2. Department of Chemistry, Xiamen University, Xiamen 361005, China)

Abstract Fullerenes have been found to be good acceptors, due to their unique three-dimensional structure and remarkably withdrawing electron. Porphyrins are frequently used as ideal donors for their π conjugate structure and plentiful π electrons. Also, they are good photosensitizers, and have wide absorbability in UV-vis region. Porphyrin-fullerene complexes become currently active fields for their promising value of mimics of the natural photosynthetic reaction centers and photoinduced electron transfer. This material is hopeful to be applied in photovoltaic cells and solar cells. In accordance with the different ways to connect porphyrin and fullerene, porphyrin-fullerene complexes can be divided into two types: covalently linked and non-covalently linked. Covalently linked porphyrin-fullerene complexes are synthesized mainly through cycloaddition reactions, such as the 1,3-dipolar cycloaddition reaction, Diels-Alder cycloaddition reaction and Bingel-Hirsch cycloaddition reaction. Non-covalently linked porphyrin-fullerene complexes are obtained mainly through the axial coordination of metal and the hydrogen bonding. This review covers the recent progress in synthesis of different types of porphyrin-fullerene complexes, including the synthesis and application prospects of covalently linked porphyrin-fullerene compounds, existing problems in synthetic methods and further prospects in this field.

Key words porphyrin; fullerene; synthesis; cycloaddition reaction

Contents

1 Introduction

2 Synthesis of covalently linked porphyrin-fullerene

complexes

2.1 1,3-dipolar cycloaddition reaction

2.2 Diels-Alder cycloaddition reaction

2.3 Bingel-Hirsch cycloaddition reaction

收稿: 2010 年 10 月, 收修改稿: 2010 年 12 月

* 巢湖学院院级项目 (No. XLY-201009) 资助

** Corresponding author e-mail: yangshengyan19822005@126.com

- 3 Assembly of non-covalently linked porphyrin-fullerene complexes
4 Conclusion and outlook

1 引言

富勒烯衍生物的合成及应用是化学界的热门研究方向之一,合成新型富勒烯衍生物,总结反应规律,研究其光、电、磁特性,对富勒烯科学的发展及开发新型富勒烯材料具有重要的意义。富勒烯 C_{60} 具有独特的三维空间及电子结构、较强的吸电子特性及较小的电子重组能等特点,使其成为良好的电子受体^[1-3];而卟啉化合物具有独特的大 π 共轭结构、稳定性好,同时在紫外可见光区有较强的吸收,是良好的电子给体,两者可通过共价接枝或非共价组装的方式形成给体-受体(D-A)复合物。该类化合物因在构造太阳能电池和模拟生物体光合作用等方面具有重要的应用价值而成为化学、生物和材料等领域的研究热点^[4]。1994年,Gust等^[5]首次制备出共价键连接的卟啉-富勒烯化合物,掀起了卟啉-富勒烯化合物的研究热潮,迄今已有大量的该类化合物被合成出来^[6,7]。共价键连接卟啉-富勒烯化合物主要采用1,3-偶极、Diels-Alder及Bingel-Hirsch环加成反应的方法合成,而非共价键组装的卟啉-富勒烯复合物主要采用金属卟啉的轴向配位或氢键作用来合成。本文就近年来各类型卟啉-富勒烯化合物的合成方法做回顾和总结。

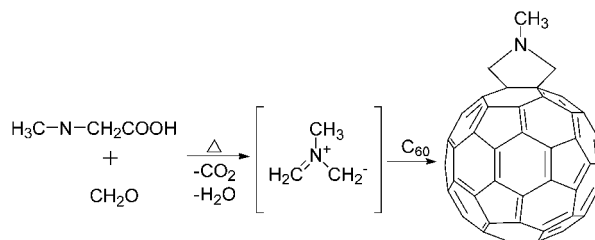
2 共价键连接的卟啉-富勒烯化合物的合成

通过共价键方式将卟啉与富勒烯连接起来形成具有电子给体-受体(D-A)体系的化合物,这类D-A化合物因存在分子内的电荷转移而具有优良的光电转换性能,目前已成为相关领域的研究热点。 C_{60} 具有缺电子烯烃的性质,可以发生一系列的环加成反应,该类型反应条件温和、收率高、产物稳定性较好,且易得到单加成产物,是 C_{60} 进行化学修饰的有效手段。环加成反应包括1,3-偶极环加成、Diels-Alder环加成和Bingel-Hirsch环加成等。共价键连接卟啉-富勒烯化合物主要是通过上述反应类型合成。

2.1 1,3-偶极环加成反应

1993年,Proto等^[8]首次采用1,3-偶极环加成反应,以肌氨酸、甲醛和 C_{60} 在甲苯中进行回流制得了 N -甲基富勒烯吡咯烷,此后,该反应被称为Proto反应(图式1)。

甲醛上可以连接不同基团,从而制得不同修饰



图式1 1,3-偶极环加成反应^[8]

Scheme 1 1,3-dipolar cycloaddition reaction^[8]

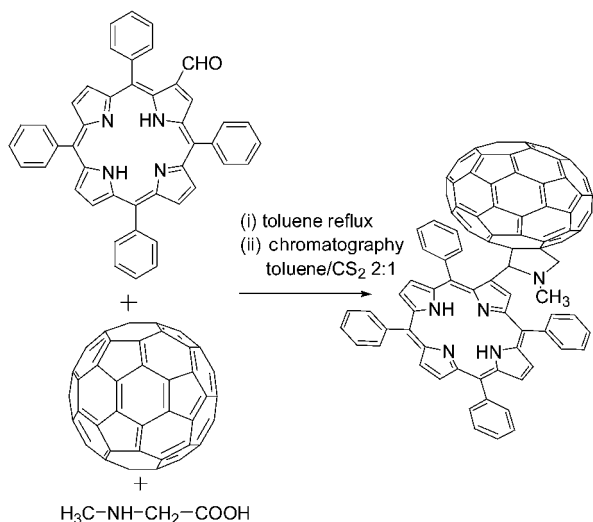
基团的2-取代 N -甲基-3,4-吡咯烷富勒烯衍生物,也可以通过 N -功能化的甘氨酸与醛反应合成 N -取代吡咯烷富勒烯衍生物。目前,这种方法已被广泛地应用于富勒烯的化学共价修饰,成为一种成熟有效的合成方法。该方法主要有以下的优点:(1)产物为单加成且单一;(2)反应物(α -氨基酸和醛)方便易得;(3)可在分子水平上设计具有特殊功能的 C_{60} 衍生物,同时增加 C_{60} 在有机溶剂中的溶解度。近年来,采用Proto加成反应已合成出了大量共价键连接的卟啉-富勒烯化合物。这类化合物因分子内存在显著光诱导电子转移,在太阳能电池、光电子器件及模拟生物体光合作用等方面具有潜在应用前景,日益受到化学家们的青睐。根据电子给体与受体数目的不同,可将卟啉-富勒烯化合物的合成分为以下几类。

2.1.1 卟啉-富勒烯二元体系化合物

卟啉以及醛种类的多样性,使得这类化合物的研究异常活跃,有关新型卟啉-富勒烯的合成及性能研究的报道层出不穷。1995年,Drovetskaya等^[9]首次采用 β -醛基四苯基卟啉 $H_2TPP-CHO$ (15mg, 0.024mmol)与肌氨酸(5mg, 0.06mmol)、 C_{60} (17mg, 0.024mmol)在甲苯溶液(50ml)中回流反应3h,并经柱色谱(硅胶为介质,2:1甲苯/ CS_2 为淋洗液)分离提纯,制得产率40%吡咯烷连接的卟啉- C_{60} 化合物(图式2)。

卟啉的 β 位直接与 C_{60} 共价键连接的报道较少,一般是在 β 位修饰一桥连基团后通过Proto反应接枝 C_{60} ,如以对苯乙炔撑为一链桥,能使电子给体(卟啉)、分子桥和电子受体(富勒烯)之间具有较高的共轭,从而提高 π 电子离域程度^[10]。所以,这种通过共轭分子桥连接卟啉环的 β 位和 C_{60} 所产生的给体-桥体-受体的卟啉-富勒烯二元体系化合物赋予了卟啉和富勒烯新的化学和物理性质。

Lembo等^[11]合成了以 β -苯乙炔基作为分子桥的新型二元体系 H_2P-C_{60} (图式3),他们首先合成

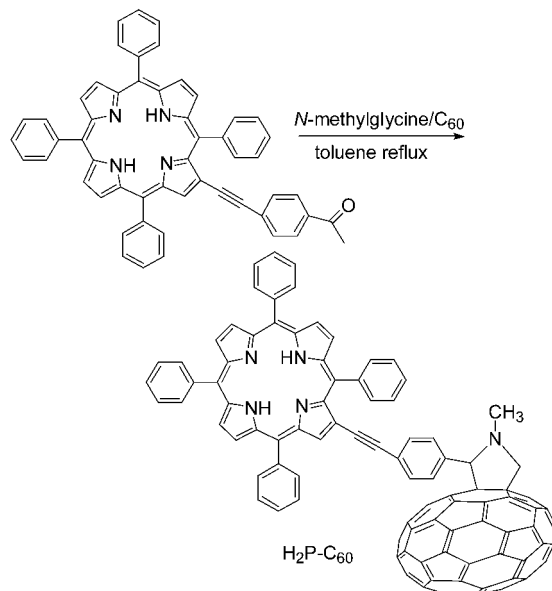
图式 2 四苯基卟啉-C₆₀共轭体的合成^[9]

Scheme 2 Synthesis of the C₆₀-tetraphenylporphyrin conjugate^[9]

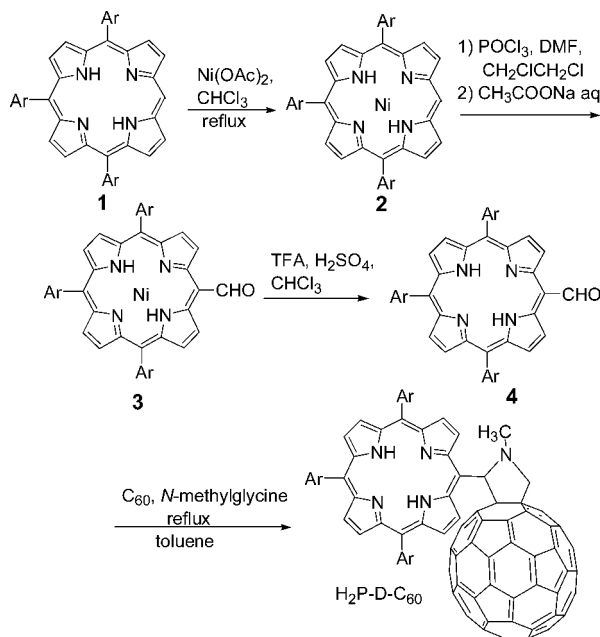
β -取代的 4-醛基苯乙炔基卟啉,之后与 C₆₀ 发生 1,3-偶极环加成反应。采用硅胶柱分离,甲苯作洗脱剂,得到 59% 的产物 H₂P-C₆₀。紫外可见吸收光谱(UV-vis)、核磁共振光谱(NMR)和循环伏安(CV)研究表明: β -取代的 4-醛基苯乙炔基卟啉的 4 个吡咯环和 4-醛基苯乙炔基链之间通过 π - π 轨道相互作用存在明显的电子共轭,与 C₆₀ 形成二元体系后,在卟啉和富勒烯之间发生能量和电子转移。瞬态荧光吸收光谱也佐证了在极性和非极性溶剂中存在着超快的能量和电子转移发生,且速率常数较高。

采用荧光转换和泵浦-探测瞬态吸收技术研究表明:卟啉-C₆₀二元体系的连接基团越短,C₆₀与卟啉分子间的相互作用越强,电荷转移速率越快。2003 年,Tkachenko 等^[12]采用 α -醛基卟啉与 C₆₀ 合成了卟啉与 C₆₀ 近连接的吡咯烷衍生物(图式 4)。

在卟啉的 α 位修饰醛基时为稳定卟啉环,先加入金属镍离子进行配位,之后用酸脱掉金属离子,同时在 Proto 反应合成产物 H₂P-D-C₆₀ 的过程中,肌氨酸需大大过量,反应时间长达 70h,且产率不高。可见,卟啉的 α 位修饰醛基合成卟啉-富勒烯二元体系化合物的步骤繁琐,反应时间较长,产率偏低。因此,卟啉 α 位醛基修饰方法的应用受到了一定的限制。文献一般采用在 α 位苯环上修饰醛基后再与 C₆₀ 发生 1,3-偶极环加成反应^[13]。例如,2006 年,Milanesio 等^[14]合成了卟啉与 C₆₀ 通过吡咯环直接相连的新型二元体系 6(图式 5)。该反应在甲苯溶液中进行,醛基卟啉、氨基酸和 C₆₀ 三者物质的量比为

图式 3 H₂P-C₆₀的合成^[11]

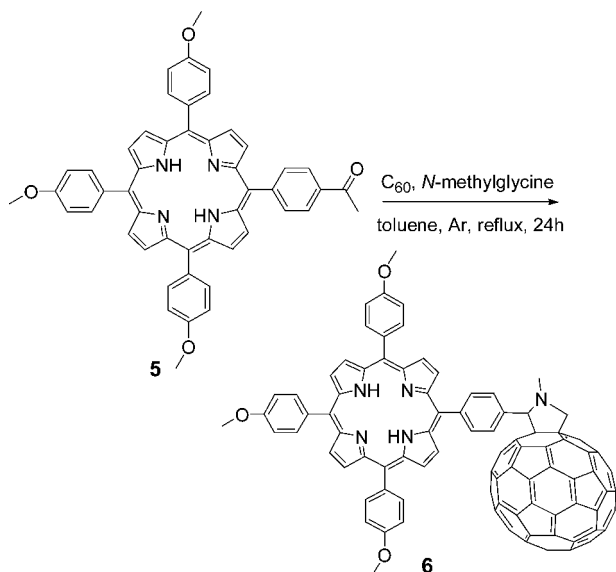
Scheme 3 Synthesis of H₂P-C₆₀^[11]

图式 4 H₂P-D-C₆₀的合成^[12]

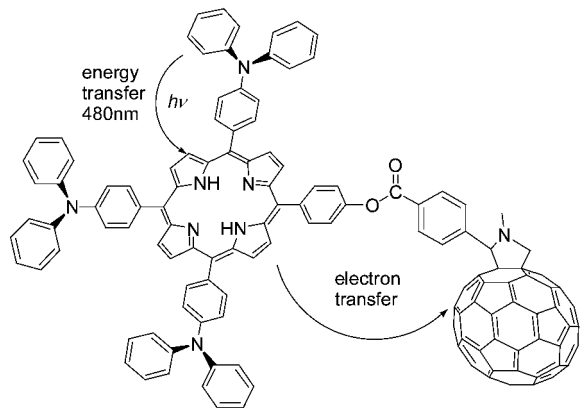
Scheme 4 Synthesis of H₂P-D-C₆₀^[12]

1.0:1.1:1.0,在氩气下加热回流 6h 后得到 48% 的产物。这种在卟啉环的 α -苯基上修饰醛基之后,再与 C₆₀ 的反应,简化了反应步骤,提高了反应产率。

在 1,3-偶极环加成反应过程中,需要先合成醛基修饰的卟啉及其衍生物,常见的卟啉是 AB₃ 型卟啉,即中位 4 个取代基中有 3 个相同结构的 B 和一个不同结构的 A,通过 A 基团将卟啉与其他分子连接起来。如 2007 年,D'Souza 等^[15]采用 AB₃-卟啉合

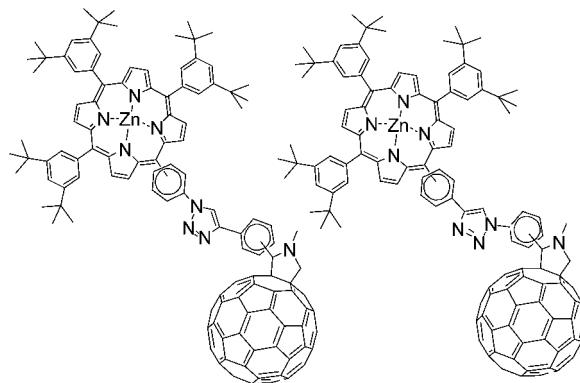
图式 5 二元体系化合物 6 的合成^[14]Scheme 5 Synthesis of 6^[14]

成了一种新颖的卟啉- C_{60} 化合物(图式 6)。该分子卟啉环的三个中位被三苯胺取代,由于三苯胺可吸收紫外光,是给电子体,也作为传输天线;而卟啉首先作为能量接受体,并通过激发能促进电子转移到 C_{60} 。在这个共轭体系中,由于三苯胺直接与卟啉环连接,很大程度影响了卟啉环的电子性能,促使卟啉与三苯胺的 π 电子离域化,进而减缓电子转移过程中的电荷重组过程,大大延长电荷分离态寿命。该过程很好地模拟了自然界光合作用的不同方面。

图式 6 多个三苯胺取代的卟啉- C_{60} 的结构及能量和电子转移过程^[15]Scheme 6 Structure of multi-triphenylamine-substituted porphyrin- C_{60} and energy and electron transfer process^[15]

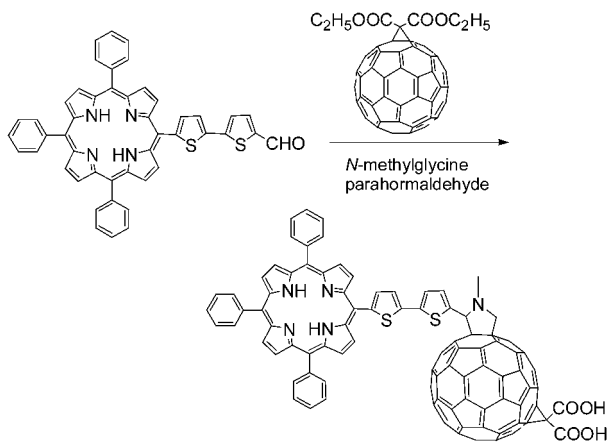
有关卟啉-富勒烯二元体系光诱导能量和电子转移速率及机理已进行深入而广泛的研究。相对的两个发色团的连接基团的长短及性质很大程度影响

了电子和能量转移是该类化合物的研究主题之一。桥连基团有两个作用,首先它是电子转移的通道;其次通过桥连基团固定了两个发色团间的距离和键角。Fazio 等^[16]合成了以苯三唑为桥连基团的卟啉-富勒烯二元体系(图式 7)。通过改变三唑两端的苯基位置,系统地改变了两发色团的距离,据此作者设计合成出大量此结构的化合物。

图式 7 首个三唑连接的卟啉- C_{60} 化合物^[16]Scheme 7 First triazole-linked porphyrin-fullerene^[16]

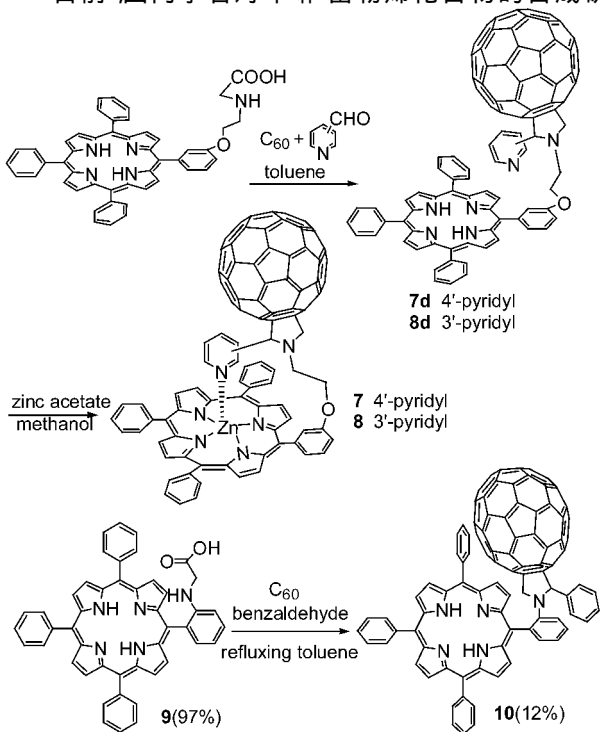
2008 年,Shiga 等^[17]采用低聚噻吩为桥连基团,合成了卟啉-双噻吩-富勒烯体系。一般卟啉-富勒烯的衍生物主要是对卟啉环进行修饰,鲜有对 C_{60} 的修饰,而此体系则是在富勒烯上修饰有羧基基团再与卟啉衍生物进行 1,3-偶极环加成反应,得到羧基富勒烯-卟啉衍生物 Por- C_{60} (COOH)(图式 8)。采用 Por- C_{60} (COOH) 分子作为敏化太阳能电池的染料时,通过 COOH 基团与 TiO_2 纳米粒子的相互作用, C_{60} 单元被连接在卟啉单元和 TiO_2 之间,卟啉单元产生的光诱导电子经由 C_{60} 基团转移到纳米多孔 TiO_2 上,因而能够产生较高的光生电流,从而提高了光电转化效率。

除了在卟啉和富勒烯上进行功能基团的修饰外,还可以先对氨基酸进行修饰,之后再与 C_{60} 、吡啶醛进行 1,3-偶极环加成反应(图式 9)。2001 年, D'Souza 等^[11]合成了吡啶对位取代的 C_{60} -卟啉衍生物,反应中, α -卟啉氨基酸:吡啶醛: C_{60} = 1:5:5,在甲苯溶液中回流 12h 后,粗产物以甲苯:乙酸乙酯(90:10)为淋洗剂,使用硅胶柱分离提纯后,分别得到吡啶对位取代的 C_{60} -卟啉衍生物 8d(产率为 28%)和吡啶间位取代的 C_{60} -卟啉衍生物 7d(产率为 25%)。7d 和 8d 的吡啶基团可作为轴向配体与金属锌进行配位形成新型的金属卟啉 C_{60} 衍生物,进而可对卟啉- C_{60} 二元体系的近距离效应做深入研究。

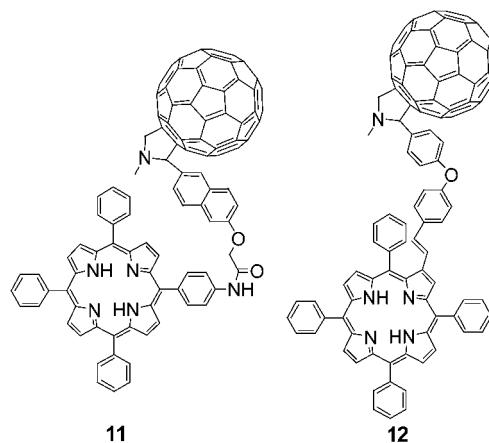
图式 8 Por-C₆₀(COOH) 的合成^[17]Scheme 8 Synthesis of Por-C₆₀(COOH)^[17]

2009 年, Lembo 等^[18] 采用卟啉取代的甘氨酸基代替肌氨酸制得一新的 π - π 堆积的卟啉-富勒烯二元体系 **10** (图式 9)。¹H 和 ¹³C-NMR 及 UV-vis 研究表明, 两个发色团之间的近距离接触诱导了基态电子的相互作用。当引入其他带有醛基的光敏或电活性的发色团时可构建出三元体系化合物, 这对于评价在电子激发态多重电子相互作用有重要的意义。

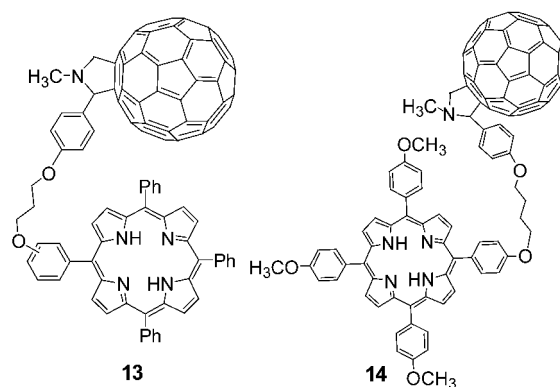
目前, 国内学者对卟啉-富勒烯化合物的合成研

图式 9 氨基酸修饰的卟啉与 C₆₀ 的 1,3-偶极环加成反应^[1,18]Scheme 9 The 1,3-dipolar cycloaddition reactions of amino acid-modified porphyrin and C₆₀^[1,18]

究相对较少, 汪磊^[19] 研究了卟啉-富勒烯化合物的合成及在有机太阳能电池方面的应用。作者将两种不对称卟啉醛与富勒烯进行 1,3-偶极环加成反应, 得到通过卟啉中位相连的卟啉-C₆₀ 化合物 **11** 和通过卟啉 β 位连接的卟啉-C₆₀ 大分子 **12**, 并经 ¹H-NMR、MS、UV-vis、IR 分析确定了结构。通过稳态荧光光谱和瞬态荧光光谱的研究, 发现新合成的卟啉-C₆₀ 化合物 **11** 和 **12** 在光激发下, 有光致电荷分离现象的产生, 作为人工光致电荷转移中心, 用于太阳能电池敏化材料, 具有潜在的应用前景, 但两化合物在光电转换性能上没有明显的差异。



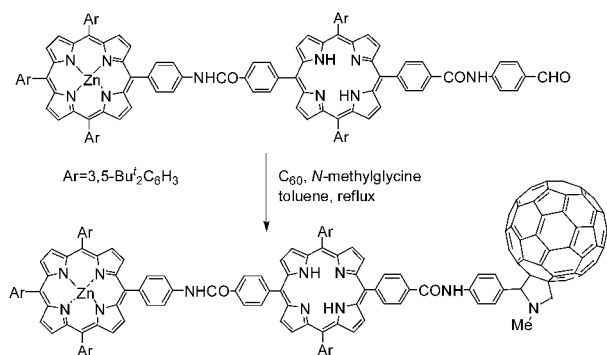
本课题组对卟啉-富勒烯二元体系化合物的合成做了深入研究^[20-22]。采用 1,3-偶极环加成合成了以柔性连接体—CH₂CH₂CH₂—及—CH₂CH₂CH₂CH₂—连接的卟啉-富勒烯给受体配合物 (**13**, **14**)。这类柔性基团连接的卟啉-富勒烯化合物在溶液中具有更多的空间构象, 可调节给受体间电子的相互作用及电子转移的速率。光伏效应研究结果表明, 这类化合物均具有优良的光电性能。



2.1.2 卟啉-富勒烯三元体系化合物

卟啉-富勒烯三元体系化合物指的是由卟啉、富勒烯和第三个官能团所构成的体系, 第三个官能团

包括卟啉、二茂铁、冠醚、聚噻吩等。研究表明,在给电子体连接的 C_{60} 二元体系中, C_{60} 能够加速光诱导电荷分离、减缓电荷重组, C_{60} 的这种独特效应与植物光合作用的多级电荷转移过程极其相似。受其启发, Koichi 等^[23] 设计了多成分的富勒烯衍生物体系来模拟光合作用。他们合成了一种新颖的共价键连的双卟啉- C_{60} 三元体系化合物(产率为 79%) (图式 10)。



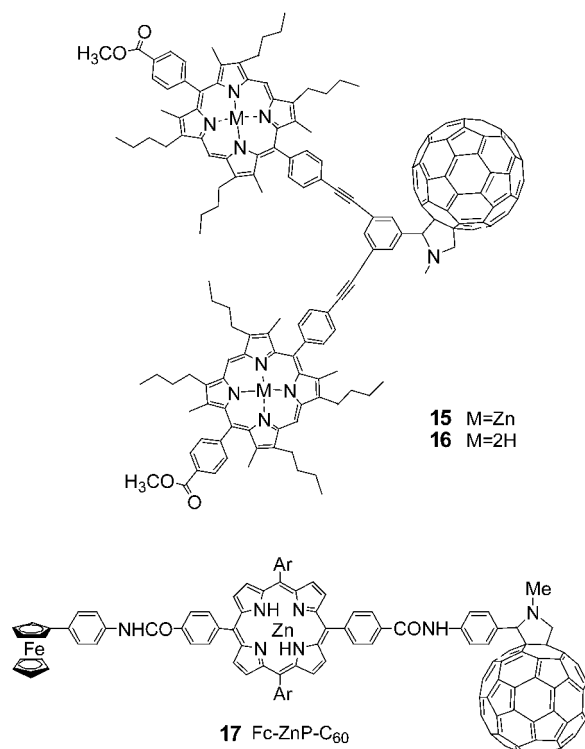
图式 10 双卟啉- C_{60} 三元化合物的合成^[23]

Scheme 10 Synthesis of diporphyrin- C_{60} triad^[23]

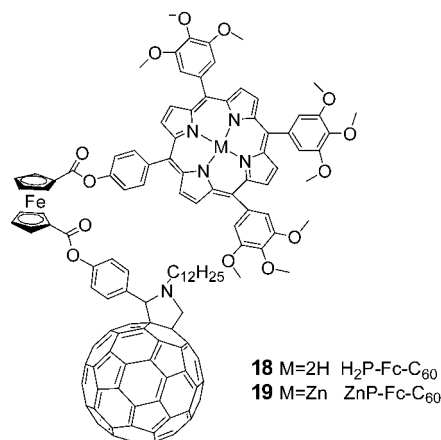
这种含有一个 C_{60} 和两个卟啉的三元体系中 C_{60} 和卟啉一般是以直线共价相连, 形成 $P_A-P_B-C_{60}$ 形式的化合物。其中与 C_{60} 直接相连的卟啉 P_B 是电子给体; 而与 P_B 相连的第二个卟啉 P_A 可作为“天线”, 起到转移单激发态能量给卟啉 P_B 的作用, 同时它还作为电子给体把光诱导电子转移给阳离子 $P_B^{+\cdot}$, 形成 $P_A^{+\cdot}-P_B-C_{60}^{+\cdot}$ 电荷分离态。2004 年, Liddell 等^[24] 合成了一种不同构象、对称的 $P-C_{60}-P$ 双卟啉-富勒烯三元体系 (15, 16)。卟啉和 C_{60} 之间通过苯乙炔键相连, 三取代的苯环强加给分子一个限定几何构型的构象, 这种构象在某些方面有着独特的应用。

二茂铁是具有芳香型夹心结构的金属络合物, 其氧化电位较低, 是较好的电子给体, 与卟啉-富勒烯共同构成三元或四元分子体系时, 可发生多步电荷分离, 在很多方面都有着重要的潜在应用, 诸如化学传感器, 卟啉-辅助的电子转移, 太阳能转换和分子器件等^[25]。因此, 二茂铁-卟啉-富勒烯三元体系化合物如 $Fe-ZnP-C_{60}$ (17) 的合成在太阳能电池、模拟光合作用等方面有重要的意义。

Li 等^[26] 通过一锅法合成了一种新的三元化合物 $H_2P-Fc-C_{60}$ (18, 19)。柔性的 1,1'-双取代二茂铁对卟啉和富勒烯两者的相互取向有着显著影响, 通过该基团可对 π -体系进行定位, 进而控制其分离/结合, 该基团在卟啉和富勒烯之间起到一个有效的

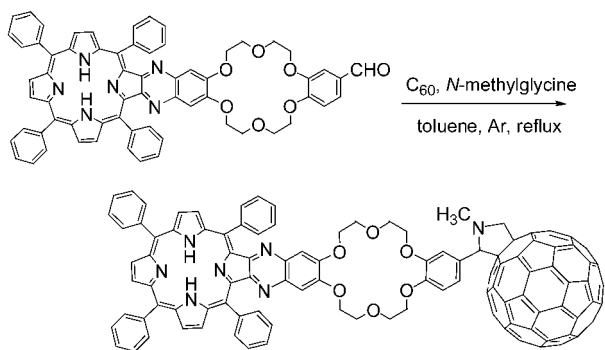


调节器作用。光化学和光物理学研究表明, 基态时卟啉和富勒烯之间有着较强的相互作用, 这是因为在二茂铁连接基的协助下, 两个发色团分子内存在的 π -堆积作用造成的。同时荧光寿命测量表明: 在这个三元体系中, 可能同时存在系间窜跃和电子转移两个不同的荧光猝灭过程。



冠醚最突出的性质是分子中有很多醚键, 并具有特定大小的空穴, 可通过醚键络合金属离子, 同时对金属离子还具有很高的选择性。Ghiggino 等^[27] 采用 1,3-偶极环加成反应, 合成产率为 52% 的 18-冠-6 桥连的卟啉-富勒烯化合物(图式 11)。研究表明, 18-冠-6 桥连的卟啉- C_{60} 化合物溶液中加入碱金属离子后发生了荧光衰减。这是因为碱金属离子的嵌入改变桥连基团的构象, 促使给受体分离。对桥

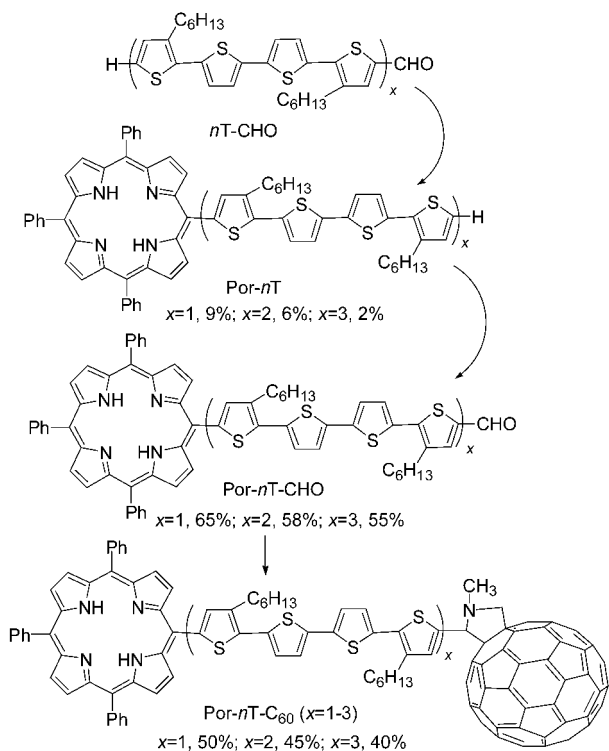
连基团进行优化,可进一步控制分子中的电子(ET)和能量(EnT)转移,这类化合物在离子传感器和荧光开关设备方面具有潜在应用。



图式 11 冠醚桥连卟啉-富勒烯化合物的合成^[27]

Scheme 11 Synthesis of crown ether bridged porphyrin-fullerene compound^[27]

为了研究对低聚噻吩- C_{60} ($nT-C_{60}$) 的电荷分离^[28-30], Ikemoto 等^[31] 合成了系列分子内电子转移的卟啉-低聚噻吩-富勒烯 ($Por-nT-C_{60}$) 三元化合物 (图式 12)。通过改变低聚噻吩柔性连接臂的长度 (四聚噻吩, 八聚噻吩和十二聚噻吩) 来研究该体系的远程电子转移过程, 并计算电子转移和臂长间的相互依赖关系。



图式 12 $Por-nT-C_{60}$ 的合成路径^[31]

Scheme 12 Synthesis scheme of $Por-nT-C_{60}$ ^[31]

$Por-nT-C_{60}$ 的具体合成路径如图式 12 所示: 首先, 通过 Vilsmeier 反应在低聚噻吩上接上醛基得到 $nT-CHO$ ^[32], 之后采用林德赛 (Lindsey) 合成方法^[33], 在 4molar 当量三氟乙酸的存在下, 与 3molar 当量的苯甲醛、4molar 当量的吡啶, 发生混杂缩聚反应。之后对氯醌进行氧化得到了混杂有苯基取代基卟啉和四苯基卟啉的低聚噻吩, 通过硅胶柱层析分离, 得到产率为 2%—9% 的 $Por-nT$, 该合成方法产率虽低但过程简单。随后, Vilsmeier 反应在 $Por-nT$ 上接上醛基, 最后采用 1,3-偶极环加成反应, 制得到目标产物 $Por-nT-C_{60}$ (产率 40%—50%)^[34]。研究表明: 在 $Por-4T-C_{60}$ 化合物中, 由于卟啉和 C_{60} 之间发生电子转移, 卟啉荧光发生猝灭, 猝灭率达 95%, 而 $Por-8T-C_{60}$ 和 $Por-12T-C_{60}$ 的荧光猝灭率分别只有 46% 和 21%。可见, 链越长, 荧光猝灭程度越小。

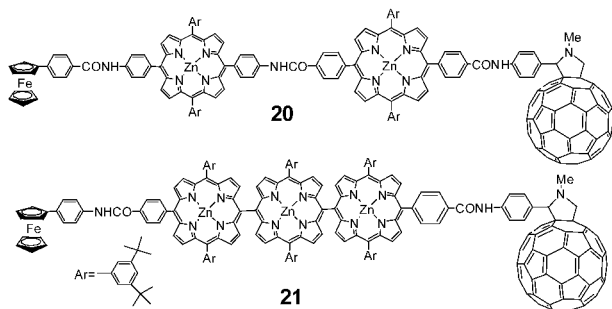
2.1.3 卟啉-富勒烯多元体系化合物

卟啉-富勒烯多元体系化合物指的是由多个卟啉、 C_{60} 及二茂铁等组成的超共轭分子体系。2006 年, Tanihara 等^[35] 合成了一种由共轭的卟啉四聚物分子、 C_{60} 以及二茂铁组成的多元化合物 $C_{60}C_{60}$ 和 $C_{60}Fc$, 研究了其双光子吸收 (2PA) 性能。研究表明: 含有给体/受体且具有 π -共轭对称的 D- π -D (或 A- π -A) 及非对称的 (D- π -A) 体系显示出较大的 $\sigma^{(2)}$ 值, 因而这类物质可用于研究双光子吸收性能。而不构成给体/受体结构的简单卟啉, 如四苯基卟啉 (H_2TPP) 和八乙基卟啉锌 ($ZnOEP$), 只显示出很小的横截面值 $\sigma^{(2)}$ ^[36]。

多步电子转移是影响光合反应的关键因素, 为了延长最后一步电荷分离态的寿命, 提高电荷分离态的量子产率, Imahori^[37] 设计合成了 $Fc-ZnP-H_2P-C_{60}$ 四元化合物 **20**。作者选择卟啉三聚体 (ZnP)₃ 作为电子载体及捕光天线, 并组合到光合作用的多步能量转移模型中, 形成了以二茂铁作为电子给体, C_{60} 作为电子受体的 $Fc-(ZnP)_3-C_{60}$ 五元体系化合物 **21**。卟啉-富勒烯多元体系化合物由于结构复杂、合成步骤繁琐, 其合成和应用有一定的局限性。

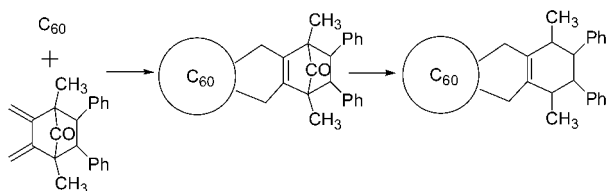
2.2 Diels-Alder 环加成反应

Diels-Alder 反应是有机化学中非常重要的一类反应, 是指含有共轭二烯结构的双烯体和含不饱和键的亲双烯体, 通过 1,4-加成得到环状烯烃, 所以也称双烯合成反应。其反应的本质是双烯体和亲双烯体进行 [4+2] 环加成, 反应时, 双烯体和亲双烯体彼此靠近, 协同作用, 形成一个环状过渡态, 然后



逐渐转化为产物分子。

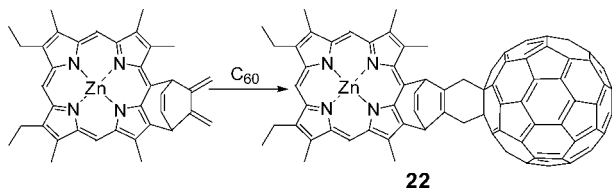
研究表明, C_{60} 是一个理想的亲双烯体, 可发生一系列 Diels-Alder 反应, 制得许多具有诱人应用前景的卟啉- C_{60} 化合物 (图式 13)。



图式 13 C_{60} 的 Diels-Alder 环加成反应

Scheme 13 The Diels-Alder cycloaddition of C_{60}

1994 年, Gust 等^[5] 通过 Diels-Alder 加成反应, 首次制得了共价键连接卟啉-富勒烯双官能团化合物 (图式 14), 并对其光物理性质进行了初步的研究。



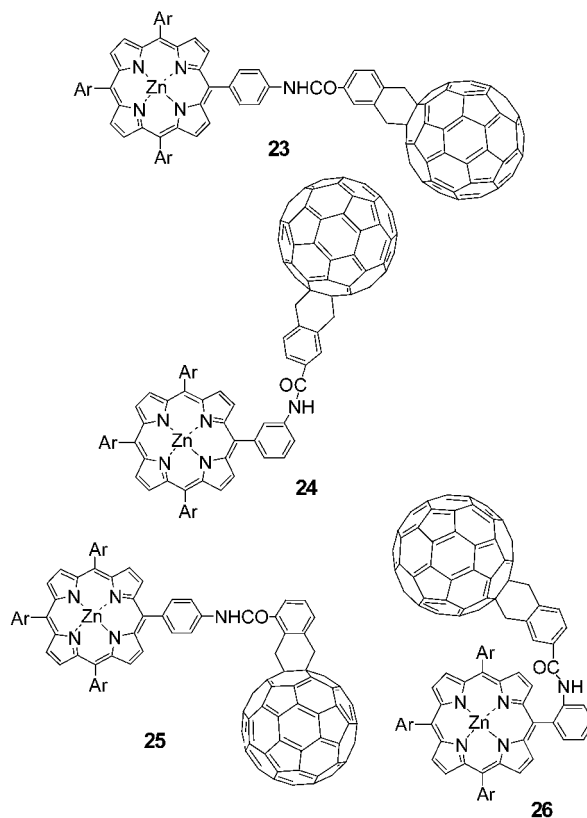
图式 14 第一个共价键连卟啉-富勒烯化合物^[39]

Scheme 14 The first covalently linked porphyrin-fullerene compounds^[39]

与此同时, Imahori 等^[38] 通过 Diels-Alder 加成反应制备和研究了另一种共价键连接的卟啉- C_{60} 衍生物 23。为了提高化合物 23 在一般有机溶剂中的溶解度, 在卟啉的中位苯环上引入 6 个叔丁基。采用 Diels-Alder 加成反应, C_{60} 通过酰胺键共价键连接到卟啉中位苯环的对位。化合物 23 与卟啉单体的紫外-可见吸收光谱和氧化还原电位峰几乎一致, 表明 23 的两个组成部分之间的电子相互作用很小。

改变卟啉和 C_{60} 之间的连接基团, 如改变卟啉环中位连接基的取代位置, 合成出了邻位、间位和对位 3 种同分异构体 24—26^[39, 40]。皮秒荧光寿命和时

间分辨瞬态吸收光谱的测量表明: 在不同连接的 4 个同分异构体中, 都能够观察到光诱导电荷分离和随后的电荷重组。但是化合物 24 的电荷分离和电荷重组的速率要比其他 3 种慢许多, 这可能是因为在邻位连接基的两个发色团之间电子耦合作用要比其他两个位置要小。在邻位异构体 26 中, C_{60} 近距离接触卟啉环, ¹H NMR、分子模拟和 UV-vis 研究发现卟啉和 C_{60} 之间存在特殊的 π - π 相互作用^[37]。



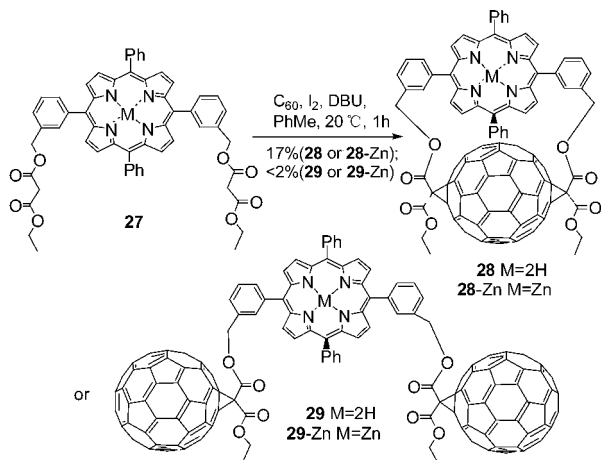
然而, 卟啉-富勒烯化合物的合成却较少采用 Diels-Alder 环加成反应, 主要是因为双烯取代的卟啉原料难以得到且反应过程较为复杂; 同时这类化合物具有刚性连接体, 不利于分子构象的自动调整, 所造成的两生色团分离限制了对它的进一步研究。

2.3 Bingel-Hirsch 环加成反应

Bingel-Hirsch 反应是最早用于制备 C_{60} 亚甲基衍生物的合成方法, 该反应所得到的产物在各种化学环境中通常比较稳定^[41]。在碱存在下, C_{60} 与溴代丙二酸酯类化合物发生亲核加成, 得到单一的 6—6 闭环产物, 且产率较高。这一反应是富勒烯环丙烷化的有效途径, 可以被广泛应用于 C_{60} 的多加成衍生物的合成, 是合成卟啉-富勒烯化合物的一种重要方法。

Bourgeois 等^[42] 报道了一种有效的制备双环丙

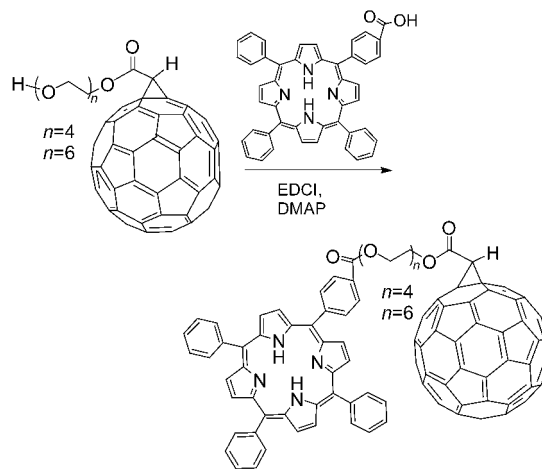
烷化富勒烯衍生物的方法。这种方法具有区域选择性和立体选择性,即采用双重 Bingel 加成对富勒烯球体进行大环化作用^[43]。该反应可有效地定位有机发色团使之与富勒烯表面近距离接触,从而诱导这种 C-同素异形体的性质发生深刻变化。在 Bingel 反应中,连有卟啉的双丙二酸酯 **27** 或 **27-Zn** 与 1 摩尔当量的 C₆₀ 在 I₂ 单质和 DBU 的存在下进行 Bingel 大环化反应,得到具有立体选择性的反式-双加成产物 **28** 和 **28-Zn**(图式 15),产率为 17%,同时还得到了副产物 **29** 和 **29-Zn**(图式 15),产率小于 2%。与 **28** 和 **28-Zn** 不同的是,该副产物是连有卟啉的双丙二酸酯与两个 C₆₀ 逐一反应得到。如果在 Bingel 反应中使用过量的 C₆₀(5 摩尔当量的 C₆₀) 在 0℃ 反应,则可得到产率达 50% 的化合物 **29**。在大环化反应中具有区域选择性的例子有很多,所产生的其他区位异构体的产量很低,并且也不能分离提纯得到完全纯净的化合物。在化合物 **28** 和 **29** 及相应的金属化合物中,由于富勒烯和卟啉的空间距离近,卟啉的荧光发生了有效猝灭。

图式 15 **28** **28-Zn** 及 **29** **29-Zn** 的合成路径^[42]Scheme 15 Synthesis scheme of **28**, **28-Zn** and **29**, **29-Zn**^[42]

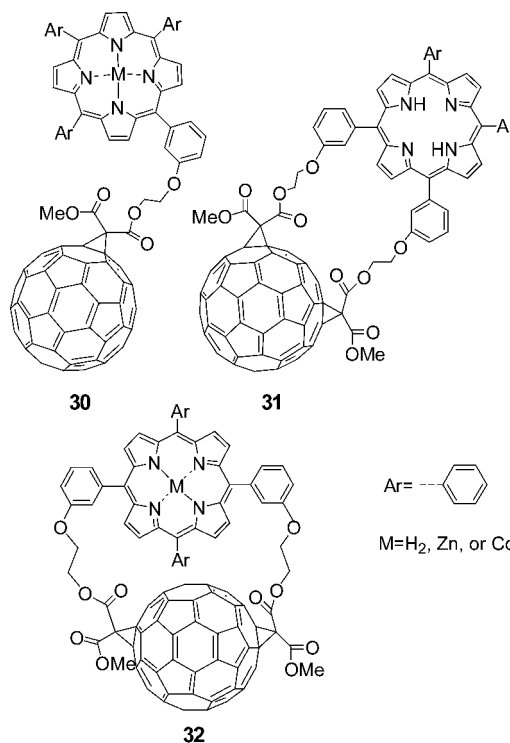
Davide 等^[44-46]根据 Bingel-Hirsch 加成反应,利用富勒烯酸(醇)和卟啉醇(酸)进行酯化反应制得大量的卟啉-富勒烯柔性化合物,并根据两个发色团之间连接基团的种类进行分类。这些连接基团或分子主要有乙二醇、邻苯二酚、炔烃以及萘。

利用富勒烯醇与卟啉酸进行酯化反应可制得一系列乙二醇连接的柔性化合物^[44](图式 16)。由于这类化合物由单键连接,在溶剂中可以自由转动或折叠,从而调整卟啉和富勒烯之间的距离,富勒烯和卟啉之间及富勒烯-卟啉分子与分子间可通过 $\pi-\pi$

电子/ $\pi-\pi$ 轨道的相互作用发生电荷传递,从而提高分子内电荷转移的速率。

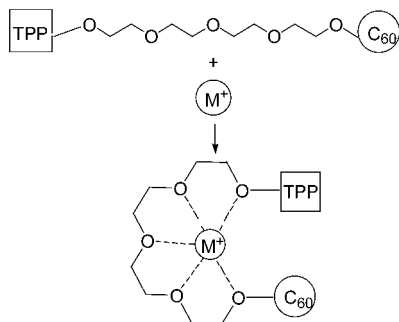
图式 16 乙二醇连接的卟啉-C₆₀ 的合成^[44]Scheme 16 Synthesis of glycol-linked porphyrin-C₆₀^[44]

采用改进的 Bingel-Hirsch 环丙烷化反应,以连有一个或两个丙二酸酯的金属卟啉作为反应原料,可制得单加成或双加成的卟啉-C₆₀ 共轭体 **30**, **31**, **32**^[47]。相对于自由基卟啉来说,以金属卟啉为原料进行反应产率较高。



乙二醇连接基团的 TPP-C₆₀ 还可用于研究金属阳离子的络合效应,如乙二醇连接的 TPP-C₆₀ 化合物与金属阳离子络合后得到开链冠醚的主客体模拟物(图式 17)^[44]。通过计算研究证实,配位后缩短了

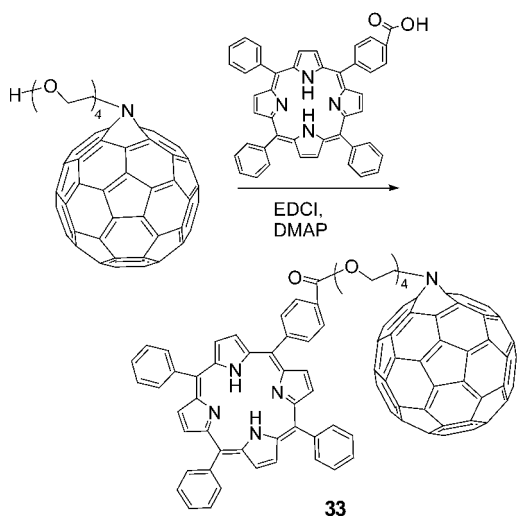
卟啉和富勒烯两个发色团的距离。采用 NaSCN 和 KSCN 的丙酮溶液制得 Na^+ 与 K^+ 的络合物,并通过荧光猝灭的研究证实此化合物中存在更强的分子内电子相互作用。



图式 17 金属离子的络合^[44]

Scheme 17 Metal ion complexation^[44]

采用类似的方法,合成出了氮杂乙二醇连接基的 C_{60} -卟啉二元体系化合物(图式 18),它是第一个被合成出的氮杂卟啉-富勒烯化合物^[44]。这对于探索富勒烯球体不同的连接原子对光物理性能和络合作用的影响,有着重要的意义。

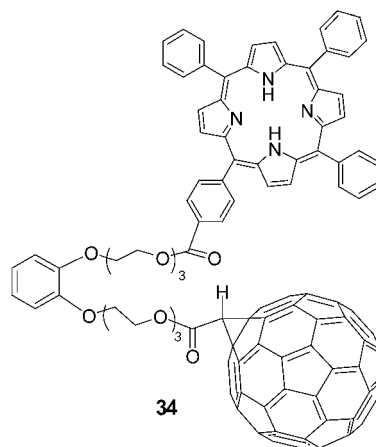


图式 18 氮杂乙二醇连接的卟啉- C_{60} 的合成^[44]

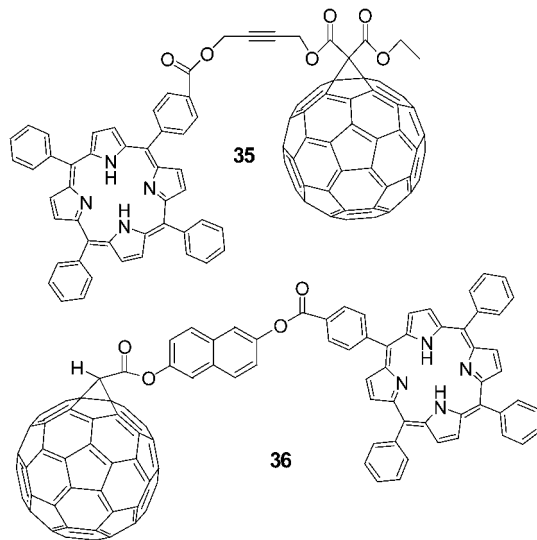
Scheme 18 Synthesis of aza-glycol-linked porphyrin- C_{60} ^[44]

以邻苯二酚作为连接基团的卟啉-富勒烯化合物 34^[48]在溶剂中具有较高的溶解度和较好的阳离子络合作用。该化合物络合金属阳离子后并未出现任何的构象重组,但荧光猝灭现象表明,该化合物对于形成光敏化的单线态氧有着非常高的量子产率。

为了探索共轭芳香族连接体对卟啉-富勒烯化合物光物理性能的影响,Macmahon 等^[44]设计合成了以炔烃作为连接基团的 35 和萘作为连接基团的



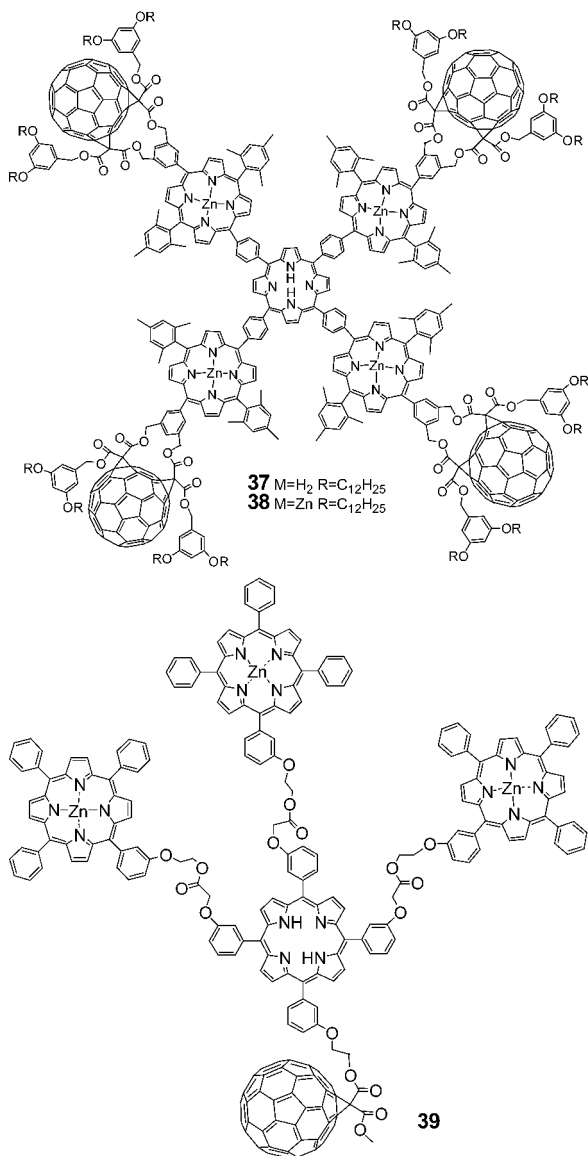
36。令人惊讶的是,在化合物 35 和 36 中,观察到显著的荧光猝灭现象,表明两个发色团的激发态存在强烈的相互作用。计算表明,这些连接基团有较高的灵活性,使得卟啉和富勒烯基团近距离靠近。



利用 Bingel-Hirsch 环加成反应还可以合成出结构复杂、新颖的卟啉-富勒烯衍生物。Urbani 等^[49]合成出一种卟啉环上接有 4 个卟啉-富勒烯二元体系、具有高对称性的新型高分子卟啉-富勒烯衍生物 37 38。变温 NMR 研究显示 4 个对位取代基围绕卟啉核中心自由旋转的阻力较大,所以能够分辨出该物质的顺式和反式构象。Schlundt 等^[50]采用 Bingel-Hirsch 反应合成了新奇的树状 C_{60} - H_2P - $(\text{ZnP})_3$ 共轭体 39,此体系成功模仿了光合作用的主要过程,即捕光、单向能量转移和电荷转移反应。

3 非共价键连卟啉-富勒烯化合物的组装

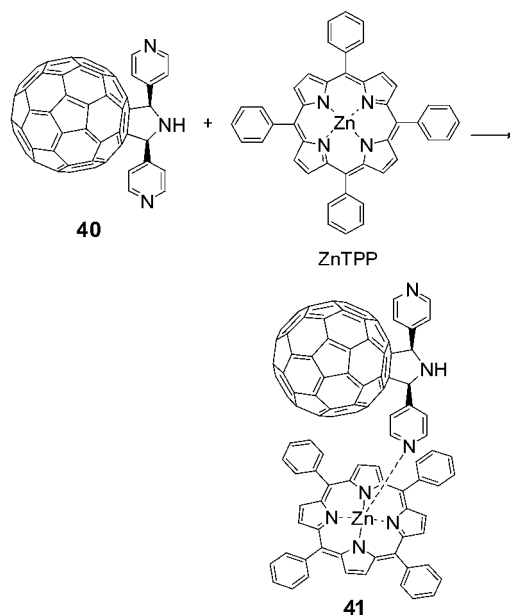
富勒烯与卟啉除了以共价键方式相连外,还可以非共价键方式相连。非共价键连接包括范德华力、氢键、轴向配位等。近来,越来越多通过配位键



连接的给体-受体超分子体系被研究,这是由于金属卟啉环有较大的表面,可以容纳大体积的轴向配体。这类配体通常为吡啶、咪唑等,它们利用氮与卟啉环中的金属进行轴向配位,形成非共价键连卟啉-富勒烯化合物^[51-53]。这类化合物以其特有的仿生性质,日益受到人们的关注。

非共价键连超分子组装体系的光诱导电子和能量转移的研究,对于有机太阳能的利用及光合作用机理的研究具有重要的意义。Yin 等^[54]合成了双吡啶基 C₆₀ 衍生物 **40**,之后与 ZnTPP 反应得到非共价键连的卟啉-富勒烯复合物 **41** (图式 19)。虽然 **40** 能与 ZnTPP 形成 1:1 或 1:2 的复合物,但在低浓度溶液中只观察到 1:1 的 **41** 的形成,这是因为 **40** 中两个吡啶基的顺式构象有利于 1:1 化合物的形成。而 ESI-MS 谱图也显示化合物在 1995.6 (M + H⁺) 处出

现分子离子峰,证实了二者确实形成了 1:1 复合物。荧光光谱测定表明:ZnTPP 的环己烷溶液中加入 **40** 发生了荧光猝灭现象,这是因为在轴向配位的超分子化合物 **41** 中,发生了从 ZnTPP 到 C₆₀ 的光诱导能量转移。



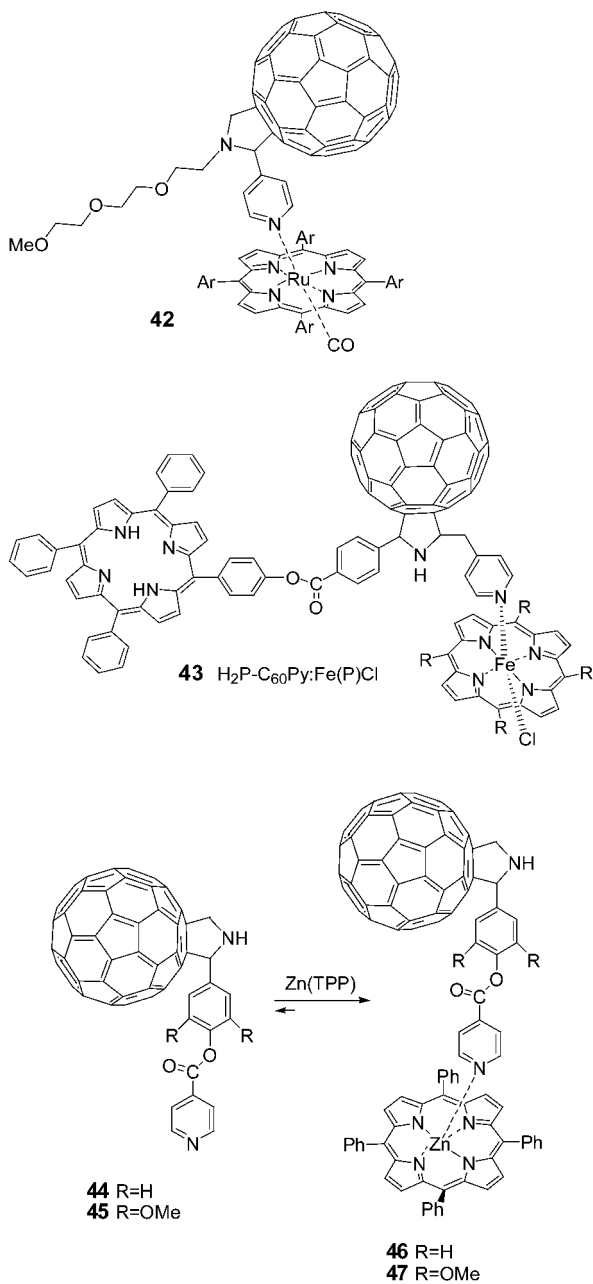
图式 19 **40** 与 ZnTPP 在环己烷中的轴向配位反应^[54]

Scheme 19 **40** axially reacts with ZnTPP in cyclohexane^[54]

锌卟啉常作为轴向配位的研究对象,少数的稀有金属卟啉也被用于轴向配位的研究,如钌卟啉 **42**^[55]。若在此化合物中吡咯环的氮原子上连有三乙二醇单醚链,则具有较强的增溶作用,能够提高配合物的溶解性。D'Souza 等^[56]合成了一种包含自由基卟啉、富勒烯和铁卟啉的超分子三元化合物 (**43**)。该化合物中富勒烯的吡咯烷一侧共价连接自由基卟啉,而另一侧连接吡啶配体,并与铁卟啉进行轴向配位。

为了深入了解由轴向配位主导的自组装机理,并评价空间位阻、电子效应等对配合物稳定性的影响,Xiang 等^[57]合成了两种新的吡啶连接的富勒烯配体,并通过轴向配位与 ZnTPP 形成了自组装化合物 **46** 和 **47** (图式 20)。对 ZnTPP 和吡啶连富勒烯的 1:1 混合物进行 ESI-MS、¹H NMR 及缔合常数的测定,结果表明,与 **44** 相比,化合物 **45** 能与 ZnTPP 形成更为稳定的化合物。这主要是因为化合物 **45** 的两个甲氧基取代基为供电子基团。

卟啉和富勒烯一直是被广泛研究的两个超分子组装部分,由于卟啉的 4 个吡咯环和富勒烯的弯曲

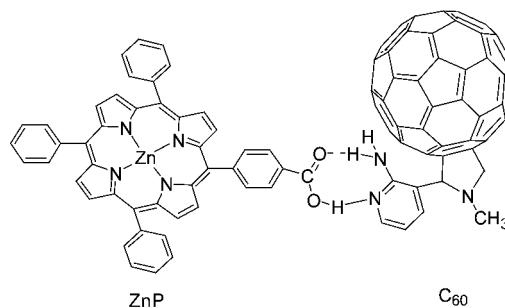
图式 20 化合物 46 和 47 的合成路径^[57]

Scheme 20 Synthesis route of complex 46 and complex 47^[57]

球面之间存在天然的亲和力,从而产生了系列超分子体系^[58]。近年来,富勒烯(或多富勒烯)共价键合多卟啉的复杂超分子体系日益受到化学家们的青睐^[59]。如 Xie 等^[60]报道了一类新型的多卟啉-富勒烯超分子体系,该体系的卟啉分子通过两个等同的配位键绑定客体分子。两个锌卟啉(ZnP)首先通过乙炔基与中心卟啉(OxP)的吡咯环上的氮原子相连,之后与双 4-吡啶基取代的富勒烯进行轴向配位,形成了非共价键连卟啉-富勒烯四元体系化合物

$OxP-(ZnP)_2:Py_2C_{60}$ 。4 个 ZnP 与 OxP 共价相连并与两个双 4-吡啶基取代的富勒烯以轴向配位方式形成了 $OxP-(ZnP)_4:(Py_2C_{60})_2$ 七元体系化合物。同时,采用了光谱法、电化学法和光化学法的分析方法对该化合物进行表征,荧光发射光谱研究表明此类超分子体系发生了强烈的荧光猝灭现象。

氢键也是组装非共价键连卟啉-富勒烯化合物的一种重要方法,由氢键所构筑的给-受体共轭体系可作为标准的仿生模型系统。D'Souza 等^[61]构建出一个自组装的给体-受体共轭体系(图式 21),该体系完全通过氢键连接,即卟啉官能化的羧基和富勒烯官能化的 2-氨基吡啶的自组装连接。在此体系中,电子转移也通过氢键进行。

图式 21 通过氢键结合的卟啉-富勒烯的结构^[61]

Scheme 21 Structure of the porphyrin-fullerene conjugate held by hydrogen bonding^[61]

4 结论与展望

卟啉-富勒烯化合物是典型的给体-受体电子体系,在太阳能电池、光电子器件以及模拟生物体光合作用等方面具有潜在应用,已成为富勒烯化学修饰的重要组成部分。目前已合成出各种不同类型的卟啉-富勒烯衍生物,方法涉及环加成反应中的 1,3-偶极环加成反应、Diels-Alder 环加成反应和 Bingel-Hirsch 环加成反应。三种环加成反应各自有其反应特点、适用条件,其中,1,3-偶极环加成反应是被研究较多的一种合成方法,文献中的卟啉-富勒烯化合物的合成一般采用这种方法。此外,通过吡啶键连富勒烯与金属卟啉进行轴向配位的非共价键连卟啉-富勒烯化合物,也是目前的研究热点之一。

综上所述,卟啉-富勒烯化合物一般采用常规的有机合成方法来合成,而一些特殊的合成技术,如微波辐射技术、电化学合成技术、有机光化学技术、快速振动研磨技术,目前仍很少应用到卟啉-富勒烯化合物的合成上。与常规有机合成方法相比,这些特

殊合成技术具有加热均匀,加热速度快,加热温度高,有机反应速度快、产率高等特点,而且反应可在没有溶剂和无机载体条件下进行,副产物少,产物易于纯化。相信,随着研究的不断深入,特殊合成技术必将为具有广泛应用前景的富勒烯衍生物的合成提供更为广阔的空间。

参 考 文 献

- [1] D'Souza F, Deviprasad G R, El-Khouly M E, Fujitsuka M, Ito O. *J. Am. Chem. Soc.*, 2001, 123(22): 5277—5284
- [2] Luo C, Guldi D M, Imahori H, Tamaki K, Sakata Y. *J. Am. Chem. Soc.*, 2000, 122(28): 6535—6551
- [3] Graja A, Olejniczak I, Bogucki A, Bonifazi D, Diederich F. *Chem. Phys.*, 2004, 300(1/3): 227—232
- [4] Imahori H. *Org. Biomol. Chem.*, 2004, 2: 1425—1433
- [5] Liddell P A, Sumida J P, Macpherson A N, Noss L, Seely G R, Clark K N, Moore A L, Moore T A, Gust D. *Photochem. Photobiol.*, 1994, 60(6): 537—541
- [6] Meijer M D, Van Klink G P M, Van Koten G. *Cood. Chem. Rev.*, 2002, 230: 141—163
- [7] Fungo F, Otero L A, Sereno L, Silber J J, Durantini E N. *Dyes and Pigments*, 2001, 50(3): 163—170
- [8] Maggini M, Scorrano G, Prato M. *J. Am. Chem. Soc.*, 1993, 115(21): 9798—9799
- [9] Drovetskaya T, Reed C A, Boyd P. *Tetrahedron Letters*, 1995, 36(44): 7971—7974
- [10] Lembo A, Tagliatesta P, Guldi D M, Wielopolski M, Nuccetelli M. *J. Phys. Chem. A*, 2009, 113(9): 1779—1793
- [11] Lembo A, Tagliatesta P, Guldi D M. *J. Phys. Chem. A*, 2006, 110(40): 11424—11434
- [12] Tkachenko N V, Lemmetyinen H, Sonoda J, Ohkubo K, Sato T, Imahori H, Fukuzumi S. *J. Phys. Chem. A*, 2003, 107(42): 8834—8844
- [13] Imahori H, Tkachenko N V, Vehmanen V, Tamaki K, Lemmetyinen H, Sakata Y, Fukuzumi S. *J. Phys. Chem. A*, 2001, 105(10): 1750—1756
- [14] Milanesio M E, Durantini E N. *Synth. Commun.*, 2006, 36(15): 2135—2144
- [15] 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(35): 8552—8560
- [16] Fazio M A, Lee O P, Schuster D I. *Org. Lett.*, 2008, 10(21): 4979—4982
- [17] Shiga T, Motohiro T. *Thin Solid Films*, 2008, 516(6): 1204—1208
- [18] Lembo A, Tagliatesta P, Cicero D, Leoni A, Salvatori A. *Org. Biomol. Chem.*, 2009, 7: 1093—1096
- [19] 汪磊(Wang L). 天津大学博士论文(Doctoral Dissertation of Tianjin University), 2009
- [20] 杨森根(Yang S G), 刘见永(Liu J Y), 吴振奕(Wu Z Y), 田玲(Tian L), 凡素华(Fan S H), 詹梦熊(Zhan M X). 高等学
校化学学报(*Chemical Journal of Chinese Universities*), 2005, 26(7): 1202—1205
- [21] 凡素华(Fan S H), 杨森根(Yang S G), 吴振奕(Wu Z Y), 陈昕(Chen X), 詹梦熊(Zhan M X). *无机化学学报(Chinese Journal of Inorganic Chemistry)*, 2006, 22(7): 1299—1302
- [22] 杨森根(Yang S G), 刘见永(Liu J Y), 吴振奕(Wu Z Y), 凡素华(Fan S H), 詹梦熊(Zhan M X). *高等学校化学学报(Chemical Journal of Chinese Universities)*, 2006, 27(12): 2248—2251
- [23] Koichi T, Hiroshi, Yoshinobu N, Iwao Y, Yoshiteru S. *Chem. Commun.*, 1999, 625—626
- [24] Liddell P A, Kodis G, Kuciauskas D, Andreasson J, Moore A L, Moore T A, Gust D. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2004, 6: 5509—5515
- [25] Burrell A K, Campbell W, Officer D L. *Tetrahedron Lett.*, 1997, 38(7): 1249—1252
- [26] Li Y J, Gan Z H, Wang N, He X R, Li Y L, Wang S, Liu H B, Araki Y, Ito O, Zhu D B. *Tetrahedron*, 2006, 62(18): 4285—4293
- [27] Ghiggino K P, Hutchison J A, Islan D M S, Araki Y, Ito O, Langford S J, Lau V L, Takezaki M. *Photochem. Photobiol. Sci.*, 2006, 5: 1150—1153
- [28] Fujitsuka M, Ito O, Yamashiro T, Aso Y, Otsubo T. *J. Phys. Chem. A*, 2000, 104(21): 4876—4881
- [29] Fujitsuka M, Matsumoto K, Ito O, Yamashiro T, Aso Y, Otsubo T. *Res. Chem. Intermed.*, 2001, 27(1/2): 73—88
- [30] Van Hal P A, Knol J, Langeveld-Voss B M W, Meskers S C J, Hummelen J C, Janssen R A. *J. Phys. Chem. A*, 2000, 104(25): 5974—5988
- [31] Ikemoto J, Takimiya K, Aso Y, Otsubo T, Fujitsuka M, Ito O. *Organic Letters*, 2002, 4(3): 309—311
- [32] Yamashiro T, Aso Y, Otsubo T, Tang H, Harima Y, Yamashita K. *Chem. Lett.*, 1999, 443—444
- [33] Lindsey J S, Schreiman I C, Hsu H C, Kearney P C, Marguerettaz A M. *J. Org. Chem.*, 1987, 52(5): 827—836
- [34] Prato M, Maggini M. *Acc. Chem. Res.*, 1998, 31(9): 519—526
- [35] Tanihara J, Ogawa K, Kobuke Y. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 2006, 178(2/3): 140—149
- [36] Drobizhev M, Karotki A, Kruk M, Rebane A. *Chem. Phys. Lett.*, 2002, 355(1/2): 175—182
- [37] Imahori H. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 2007, 80(04): 621—636
- [38] Imahori H, Hagiwara K, Akiyama T, Taniguchi S, Okada T, Sakata Y. *Chem. Lett.*, 1995, 24(4): 265—266
- [39] Imahori H, Hagiwara K, Aoki M, Akiyama T, Taniguchi S, Okada T, Shirakawa M, Sakata Y. *J. Am. Chem. Soc.*, 1996, 118(47): 11771—11782
- [40] Imahori H, Sakata Y. *Eur. J. Org. Chem.*, 1999, (10): 2445—2457
- [41] Bingel C. *Chem. Ber.*, 1993, 126(8): 1957—1959
- [42] Bourgeois J P, Diederich F, Echegoyen L, Nierengarten J F. *Helv. Chim. Acta*, 1998, 81(10): 1835—1844

- [43] Nierengarten J F , Herrmann A , Tykwinski R R , Riittimann M , Diederich F , Boudon C , Gisselbrecht J P , Gross M. *Helv. Chim. Acta* , 1997 , 80 (1) : 293—316
- [44] Macmahon S , Fong R , Baran P S , Safonov I , Wilson S R , Schuster D I. *J. Org. Chem.* , 2001 , 66 (16) : 5449—5455
- [45] El-Khouly M E , Araki Y , Ito O , Gadde S , McCarty A L , Karr P A , Zandler M E , D'Souza F. *Phys. Chem. Chem. Phys.* , 2005 , 7 : 3163—3171
- [46] Schuster D I , Macmahon S , Guldi D M , Echegoyen L , Braslavsky S E. *Tetrahedron* , 2006 , 62 (9) : 1928—1936
- [47] Sutton L R , Scheloske M , Pirmer K S , Hirsch A , Guldi D M , Gisselbrecht J P. *J. Am. Chem. Soc.* , 2004 , 126 (33) : 10370—10381
- [48] Safonov I G , Baran P S , Schuster D I. *Tetrahedron Lett.* , 1997 , 38 (47) : 8133—8136
- [49] Urbani M , Nierengarten J F. *Tetrahedron Lett.* , 2007 , 48 (46) : 8111—8115
- [50] Schlundt S , Kuzmanich G , Spanig F , Kovacs C , Garcia M A , Guldi D M , Hirsch A. *Chem. Eur. J.* , 2009 , 15 (45) : 12223—12233
- [51] Guldi D M , Luo C , Ros T D , Prato M , Dietel E , Hirsch A. *Chem. Commun.* , 2000 , 375—376
- [52] D'Souza F , Rath N P , Deviprasad G R , Zandler M E. *Chem. Commun.* , 2001 , 267—268
- [53] D'Souza F , El-Khouly M E , Gadde S , McCarty A L , Karr P A , Zandler M E , Araki Y , Ito O. *J. Phys. Chem. B* , 2005 , 109 (20) : 10107—10114
- [54] Yin G , Xu D P , Xu Z. *Chemical Physics Letters* , 2002 , 365 (3/4) : 232—236
- [55] Mateo-Alonso A , Soombar C , Prato M. *Org. Biomol. Chem.* , 2006 , 4 : 1629—1637
- [56] D'Souza F , Gadde S , Schumacher A L , Zandler M E , Sandanayaka A S D , Araki Y , Ito O. *J. Phys. Chem. C* , 2007 , 111 (29) : 11123—11130
- [57] Xiang Y , Wei X W , Zhang X M , Wang H L , Wei X L , Hu J P , Yin G , Xu Z. *Inorganic Chemistry Communications* , 2006 , 9 (5) : 452—455
- [58] Boyd P D W , Reed C A. *Acc. Chem. Res.* , 2005 , 38 (4) : 235—242
- [59] D'Souza F , Subbaiyan N K , Xie Y S , Hill J P , Ariga K , Ohkubo K , Fukuzumi S. *J. Am. Chem. Soc.* , 2009 , 131 (44) : 16138—16146
- [60] Xie Y S , Hill J P , Schumacher A L , Sandanayaka A S D , D'Souza F. *J. Phys. Chem. C* , 2008 , 112 (28) : 10559—10572
- [61] D'Souza F , Venukadasula G M , Yamanaka K I , Subbaiyan N K , Zandler M E , Ito O. *Org. Biomol. Chem.* , 2009 , 7 (6) : 1076—1080