在共聚物 P(GMA-co-MMA)侧链实现卟啉化合物的同步合成与键合

王飞宇 高保娇* 王蕊欣

(中北大学化学工程系, 太原 030051)

摘要: 采用溶液聚合的方法, 先合成了甲基丙烯酸缩水甘油酯(GMA)与甲基丙烯酸甲酯(MMA)的线型共聚物 P(GMA-co-MMA); 然后通过环氧基团的开环成醚反应, 将对羟基苯甲醛(HBA)键合于共聚物的侧链上, 形成键合有苯甲醛(BA)的聚合物 BA-P(GMA-co-MMA); 最后采用 Adler 方法, 以 BA-P(GMA-co-MMA)、苯甲醛及吡咯为反应物, 在均相反应体系中, 成功地实现了苯基卟啉(PP)在共聚物 P(GMA-co-MMA)侧链的同步合成与键合, 制得了卟啉功能化的线型大分子 PP-P(GMA-co-MMA). 通过 FTIR 及 $^1\text{H-NMR}$ 对功能大分子 PP-P(GMA-co-MMA)的化学结构进行了表征, 对其谱学性能进行了研究, 较为深入地分析了其光物理行为. 实验结果表明, 大分子 PP-P(GMA-co-MMA)具有与四苯基卟啉(TPP)相同的电子吸收光谱与荧光发射光谱. 随着侧链上 PP 键合量的增大, 大分子 PP-P(GMA-co-MMA)的 Soret 与 Q 吸收带的峰强均不断增强, 而 Q 发射带的强度则呈现先增大后有所减弱的规律, 这是由大分子内的能量转移所致.

关键词: 苯基卟啉; 甲基丙烯酸缩水甘油酯; 卟啉功能化的聚合物; 同步合成与键合; 光谱性能
中图分类号: O644; O631

Simultaneous Synthesis and Linkage of Porphyrin onto Side Chain of Copolymer P(GMA-co-MMA)

WANG Fei-Yu GAO Bao-Jiao* WANG Rui-Xin

(Department of Chemical Engineering, North University of China, Taiyuan 030051, P. R. China)

Abstract: The copolymerization of glyceryl methacrylate (GMA) and methyl methacrylate (MMA) was conducted in a solution polymerization system resulting in the formation of copolymer P (GMA-co-MMA). Parahydroxybenzaldehyde was then bound to the side chains of P(GMA-co-MMA) *via* ring-opening and ether-forming reactions of the epoxy groups on P(GMA-co-MMA). A benzaldehyde (BA)-bound copolymer BA-P(GMA-co-MMA) was thus prepared. The simultaneous synthesis and linkage of the porphyrin onto the side chains of P(GMA-co-MMA) was realized successfully using the Adler method in a homogeneous system. Benzaldehyde, BA-P(GMA-co-MMA), and pyrrole were used as reactants, resulting in the porphyrin (PP)-functionalized line-type macromolecule PP-P(GMA-co-MMA). The chemical structure of PP-P(GMA-co-MMA) was characterized by Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy and nuclear magnetic resonance ($^1\text{H-NMR}$) spectroscopy. The spectral properties of PP-P(GMA-co-MMA) were studied and its photophysical behavior was investigated in depth. Experimental results show that PP-P(GMA-co-MMA) has the same electronic absorption spectrum and fluorescence emission spectrum as tetraphenyl porphyrin. In the electronic absorption spectra of PP-P (GMA-co-MMA) both the Soret absorption band and the Q absorption band strengthen as the amount of bound porphyrin increased. The Q emission band intensity of PP-P(GMA-co-MMA) also first increases with the increase of the amount of bound porphyrin until to a maximum, and then decreases if more porphyrin units are present. Intramolecular energy transfer of the macromolecule PP-P(GMA-co-MMA) should be responsible for this behavior.

Key Words: Phenyl porphyrin; Glyceryl methacrylate; Porphyrin-functionalized polymer; Synchronistic synthesis and linkage; Spectrum property

Received: August 15, 2008; Revised: October 10, 2008; Published on Web: November 18, 2008.

*Corresponding author. Email: gaobaojiao@126.com; Tel: +8635-3921414.

山西省自然科学基金(2008021013)资助项目

© Editorial office of Acta Physico-Chimica Sinica

卟啉是一类具有共轭骨架的大环化合物,在自然界和生命体中广泛存在.卟啉化合物独特的化学结构,赋予其特殊的生理活性与物理化学性能,在目前的材料科学中,模拟天然卟啉的结构与功能,合成结构与性能各异的卟啉与金属卟啉,已经形成了一个极为活跃的研究领域.卟啉化合物在医学(光动力治疗)、生物化学(分子识别)、材料化学(光电材料)、合成化学(仿生催化)、分析化学(光度分析及传感器)、能源科学(太阳能转换)等^[1-7]多个领域都有着重要的应用.

天然金属卟啉是在特定的天然大分子(多肽)营造的氛围中发挥其特性的,同时也受到了高分子微环境的保护,使其具有化学稳定性^[8,9].而仿生制备的小分子卟啉或金属卟啉,则缺乏化学稳定性,另一方面又不具备加工性能,使其应用受到一定的限制.比如作为有机电致发光材料的组份之一,小分子卟啉只能掺杂在聚合物基质中使用,既容易发生浓度猝灭,也影响材料的力学性能^[10,11].实现卟啉或金属卟啉的高分子化或高聚物的卟啉功能化,既可为卟啉化合物营造一个类似多肽的微环境,以提高其化学稳定性,充分发挥其特性;又可使卟啉化合物也具有了高分子材料的良好加工性能,比如成膜、成球性能等,从而可极大地拓展卟啉化合物的应用范围,提升其应用效能.因此,经过分子设计并通过一定的化学途径,实现高聚物的卟啉功能化,将成为材料科学中具有重大科学意义的研究课题.但迄今为止,对高分子卟啉功能化的研究尚很少^[12,13],在卟啉功能材料的相关研究中,大多采用在基质中掺杂小分子卟啉的方式,如掺杂型非线性光学材料^[14]、掺杂型膜电极^[15]、掺杂型传感器^[16]等.

本文采用在共聚物 P(GMA-co-MMA)侧链同步合成与键合卟啉的方法,制得了卟啉功能化的大分子 PP-P(GMA-co-MMA),并研究了该功能聚合物的谱学性能,较深入地分析了光物理行为.

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

甲基丙烯酸缩水甘油酯(GMA,苏州南航化工有限公司),分析纯,使用前经减压蒸馏提纯;甲基丙烯酸甲酯(MMA,天津市瑞金特化学品有限公司),分析纯,使用前经减压蒸馏提纯;偶氮二异丁腈(AIBN,上海化学试剂厂),分析纯,乙醇重结晶纯化;对羟基苯甲醛(HBA,天津市科密欧化学试剂开发中心),分

析纯;苯甲醛(BA,天津市天力化学试剂有限公司),分析纯;吡咯(上海科丰化学试剂有限公司),化学纯;水杨酸(天津市博迪化工有限公司),分析纯;*N,N*-二甲基甲酰胺(DMF,天津市博迪化工有限公司),分析纯;二甲基亚砜(DMSO,天津市瑞金特化学品有限公司),分析纯;其余试剂均为市售分析纯试剂.

美国 Perkin-Elmer1700 型傅立叶变换红外光谱仪;上海尤尼柯公司 UV-2602 型紫外-可见分光光度计;日本 HITACHI F-2500 荧光光谱仪;瑞士 Bruker drx300 超导核磁共振仪.

1.2 共聚物 P(GMA-co-MMA)的制备

将 5.4 mL GMA、4.4 mL MMA(摩尔比为 1:1)以及 60 mL DMF 加入到装有搅拌器、温度计、回流冷凝管的四口反应烧瓶中,通入 N₂ 排除空气 30 min,加入引发剂 AIBN(单体质量的 0.5%),在 N₂ 保护下于 60 °C 恒温反应 8 h.结束反应后,以甲醇为沉淀剂,沉淀出聚合物,用甲醇洗涤多次,真空干燥,即得共聚物 P(GMA-co-MMA).

1.3 共聚物 P(GMA-co-MMA)与对羟基苯甲醛的键合反应

在装有电动搅拌器的 100 mL 四口瓶中,加入 1.2 g 共聚物 P(GMA-co-MMA)与 20 mL DMF,浸泡 24 h,使共聚物充分溶解;将 18 mL 溶有 1.0 g 对羟基苯甲醛(HBA)的 DMF 溶液及 0.6 g NaHCO₃,一并加入四口瓶中,在氮气保护下升温至 100 °C,恒温反应 5 h.反应结束后,立即用冰水浴将体系冷却至室温,用蒸馏水和甲醇的混合液为沉淀剂,沉淀出产物聚合物,并用混合溶液冲洗多次,真空干燥,即得侧链键合有 BA 的线型聚合物 BA-P(GMA-co-MMA).

1.4 卟啉在共聚物 P(GMA-co-MMA)侧链上的同步合成与键合及产物的表征

在装有搅拌器的 100 mL 四口烧瓶中,依次加入 15 mL 溶解有 1.0 g 共聚物 BA-P(GMA-co-MMA)的 DMF、2.0 mL(0.02 mol)苯甲醛与 6 mL DMSO,再加入 1.5 g 水杨酸,搅拌下加热至 130 °C.用恒压滴液漏斗逐滴加入 1.4 mL(0.02 mol)吡咯,15 min 内滴加完毕,于 130 °C 的恒温条件下继续反应一定时间.反应结束后,将混合物冷却至室温,用蒸馏水和甲醇的混合液沉淀出产物聚合物,并用混合溶液洗涤多次,直到洗涤液中不再含有小分子卟啉为止(用分光光度法检测),真空干燥至恒重,得到褐色的产物,即为侧链键合有苯基卟啉(PP)的线型共聚物 PP-P(GMA-co-MMA).通过控制反应时间,制备了 PP 键合量不

同的聚合物PP-P(GMA-co-MMA).

采用KBr压片法,测定PP-P(GMA-co-MMA)的红外光谱;以氘代二甲基亚砜为溶剂,测定PP-P(GMA-co-MMA)的核磁共振氢谱,表征其化学结构.以DMF为溶剂,采用分光光度法($\lambda=416$ nm)测定PP-P(GMA-co-MMA)分子链中PP的键含量(g/100 g).

1.5 PP-P(GMA-co-MMA) 光物理行为的研究

1.5.1 电子吸收光谱的测定

分别配制四苯基卟啉(TPP)和 PP-P(GMA-co-MMA)的DMF溶液,测定其电子吸收光谱,考察卟啉功能化聚合物 PP-P(GMA-co-MMA)的谱学特性.

1.5.2 荧光发射光谱的测定

分别配制 TPP 和 PP-P(GMA-co-MMA)的 DMF 溶液(为避免分子间的浓度淬灭,小分子 TPP 的浓度及聚合物PP-P(GMA-co-MMA)分子链中PP单元浓度均控制在 10^{-6} mol·L⁻¹数量级),以 $\lambda=560$ nm的可见光为激发光波,测定它们的荧光发射光谱,考察卟啉功能化聚合物PP-P(GMA-co-MMA)的光物理行为特征.

2 结果与讨论

2.1 在共聚物 P(GMA-co-MMA)侧链实现卟啉同步合成与键合的化学过程

在NaHCO₃的催化作用下,DMF溶液中的对羟基苯甲醛与线型共聚物P(GMA-co-MMA)的环氧侧基之间,发生开环成醚反应,从而生成侧链键合有苯甲醛的线型聚合物BA-P(GMA-co-MMA);在酸催化剂作用下,DMF溶液中的苯甲醛、大分子BA-P(GMA-co-MMA)侧链上键合的苯甲醛与吡咯之间发生Adler反应,实现苯基卟啉(PP)在共聚物P(GMA-co-MMA)侧链的同步合成与化学键合,从而制得了卟啉功能化的线型聚合物PP-P(GMA-co-MMA),整个化学过程如图式1所示.

个化学过程如图式1所示.

图式1 苯基卟啉在共聚物 P(GMA-co-MMA)侧链同步合成与键合的化学过程

Scheme1 Chemical process of synchronistic synthesis and bonding of PP on side chains of P(GMA-co-MMA)

(a) bonding of parahydroxybenzaldehyde on side chains of P(GMA-co-MMA); (b) synchronistically synthesizing and bonding porphyrin on side chains of P(GMA-co-MMA)

2.2 PP-P(GMA-co-MMA)的表征

2.2.1 PP-P(GMA-co-MMA)的红外光谱

图1给出了P(GMA-co-MMA)、BA-P(GMA-co-MMA)与 PP-P(GMA-co-MMA)三种聚合物的红外光谱.

在P(GMA-co-MMA)的红外光谱图中,显示出2种甲基丙烯酸酯类单体单元的共同特征吸收峰:1730 cm⁻¹处的峰为酯羰基的特征吸收;1250与

图1 三种聚合物的红外光谱图

Fig.1 FTIR spectra of three copolymers

1149 cm^{-1} 处的峰分别为酯基中 C—O—C 键的不对称与对称伸缩振动吸收; 2950 cm^{-1} 处的峰则为主链侧甲基的特征吸收; 2992 cm^{-1} 处的峰为主链亚甲基的不对称伸缩振动吸收. 1440 cm^{-1} 处的峰则为 MMA 酯基中甲基的特征吸收. 最重要的是在 908 cm^{-1} 处显示出了 GMA 单元中环氧键的特征吸收.

在 BA-P(GMA-co-MMA) 的红外光谱图中, 908 cm^{-1} 处环氧键的特征吸收峰消失; 与此同时, 在 3451 与 1311 cm^{-1} 处则出现了环氧键开环后生成的仲羟基的振动吸收, 在 1047 cm^{-1} 处出现了开环成醚反应后所形成的醚键的伸缩振动; 在 1686 与 2751 cm^{-1} 处还出现了醛基特征吸收, 前者为羰基 C=O 的伸缩振动吸收, 后者为醛基上 C—H 键的伸缩振动吸收; 另外还显示出苯环的特征吸收峰(下面将分析)以及 840 cm^{-1} 处二元取代后苯环上 C—H 键的面外弯曲振动(键合的苯甲醛). 上述这些谱峰的变化充分表明, 对羟基苯甲醛已与 P(GMA-co-MMA) 侧链的环氧基团发生了开环成醚反应, 形成了键合有 BA 的聚合物 BA-P(GMA-co-MMA).

在 PP-P(GMA-co-MMA) 的红外光谱图中, 醛基的特征吸收峰消失, 但却清楚地显现出了苯基卟啉的诸特征吸收. 卟啉环的特征吸收出现在 1350、960 及 798 cm^{-1} 等处, 其中 1350 和 798 cm^{-1} 处的峰为卟啉环骨架伸缩振动吸收, 960 cm^{-1} 则为卟啉内环 N—H 键的伸缩振动. 苯基卟啉外环上苯基的特征吸收峰: 1600 cm^{-1} 处的苯环骨架(C—C)振动吸收; 3058 与 3023 cm^{-1} 处的苯环上 C—H 键的伸缩振动吸收, 1504 及 1450 cm^{-1} 处苯环上 C—H 键的面内及面外弯曲振动吸收; 762 和 698 cm^{-1} 处的峰则为苯环的单取代特征吸收. 上述这些谱峰的变化清楚地表明, BA-P(GMA-co-MMA)、小分子苯甲醛与吡

咯之间已经发生了 Adler 反应, 形成了侧链键合有卟啉的聚合物 PP-P(GMA-co-MMA).

2.2.2 PP-P(GMA-co-MMA)的 $^1\text{H-NMR}$ 谱

图 2 给出了 PP-P(GMA-co-MMA) 的 $^1\text{H-NMR}$ 谱. 由于在 P(GMA-co-MMA) 大分子链的侧链键合了卟啉, 故在 PP-P(GMA-co-MMA) 的 $^1\text{H-NMR}$ 谱中除显示出 P(GMA-co-MMA) 的各种氢质子的化学位移外, 也清楚地显示出 PP 的各氢质子的化学位移. 在 PP-P(GMA-co-MMA) 的大分子链中, 并非全部的 GMA 单元其侧链都键合了 PP, 还有少量的 GMA 单元未参加反应, 其侧链仍以环氧键的形式存在, 为便于 $^1\text{H-NMR}$ 谱的分析, 在下面的 PP-P(GMA-co-MMA) 结构表达式中, 特将此少量未参加反应的 GMA 单元也表示出来.

P(GMA-co-MMA) 的各种氢质子的化学位移为 $\delta=1.044$ 、1.218(b) 处的两峰均为 PP-P(GMA-co-MMA) 主链上侧甲基氢质子的特征共振信号, $\delta=1.900$ –2.026(c) 范围的两峰为主链上亚甲基氢质子的特征共振吸收, $\delta=3.787$ (g) 处的峰是 MMA 单元酯甲基的特征共振信号, $\delta=2.730$ 、2.893、3.542(e, f) 处的峰为 GMA 单元未参加反应的环氧基团中氢质子的特征共振吸收, $\delta=4.247$ (j) 处的两峰为 GMA 单元酯基中亚甲基氢质子的特征共振信号, $\delta=3.895$ (h) 处的两峰为环氧键开环后次甲基氢质子的特征共振吸收, $\delta=4.004$ (i) 处的两峰为环氧键开环后醚键亚甲基氢质子的特征共振信号, $\delta=2.323$ (d) 处的两峰为环氧键开环后仲羟基的氢质子特征共振吸收.

键合在 P(GMA-co-MMA) 侧链上的 PP 其诸氢质子的化学位移: $\delta=-2.935$ (a) 的单峰为卟啉内环两个与氮原子相连接的质子的共振信号, $\delta=7.147$ –7.526(k) 的多重峰为 4 个苯环上间、对位质子的共振

图 2 PP-P(GMA-co-MMA) 的 $^1\text{H-NMR}$ 谱图
Fig.2 $^1\text{H-NMR}$ spectrum of PP-P(GMA-co-MMA)

信号, $\delta=7.852, 8.204(\text{l})$ 的多重峰为 4 个苯环上 8 个邻位质子的共振信号; $\delta=8.829(\text{m})$ 的单峰是 4 个吡咯环上 8 个质子的共振信号。

上述 $^1\text{H-NMR}$ 谱数据进一步证实, 键合有苯甲醛的大分子 BA-P(GMA-co-MMA)、小分子苯甲醛与吡咯已经发生了 Adler 反应, 实现了卟啉的同步合成与在大分子上的键合, 形成卟啉功能化的聚合物 PP-P(GMA-co-MMA)。

2.3 PP-P(GMA-co-MMA)的电子吸收光谱

使用 PP 键合量不同的 PP-P(GMA-co-MMA)样品, 配制聚合物浓度相同的 DMF 溶液 ($C=0.03 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$), 图 3 给出了各聚合物的电子吸收光谱。从图中看到, 由于在 P(GMA-co-MMA)大分子链的侧基上键合了卟啉, 使之也具有了卟啉的吸收性能。PP-P(GMA-co-MMA)的电子吸收光谱与文献报道^[7]的苯基卟啉的电子吸收光谱相一致, 416 nm 附近的强吸收是 Soret 吸收带, 是卟啉分子的 π 电子发生向第二电子激发态跃迁($\pi-\pi^*$)所产生的; 在 513、549、593 及 645 nm 附近的弱吸收带是 Q 吸收带, 是卟啉分子的 π 电子发生向第一电子激发态跃迁($\pi-\pi^*$)所产生的。

从图 3 还可以看到, 随着 PP-P(GMA-co-MMA)分子链中卟啉键合量的增大, 各吸收峰的强度逐渐增强, 充分显示出大分子 P(GMA-co-MMA)卟啉功能化后的特征。

2.4 PP-P(GMA-co-MMA)的荧光发射光谱

卟啉是具有双荧光行为的大环共轭化合物, 第二单重激发态(S_2)向基态(S_0)发生 $S_2 \rightarrow S_0$ 跃迁所产生的荧光发射约在 440 nm 附近, 这一发射带相应于吸收光谱中的 Soret 带, 故被称为 Soret 发射带; 第一单重激发态(S_1)向基态(S_0)发生 $S_1 \rightarrow S_0$ 跃迁所产生

图 3 共聚物 PP-P(GMA-co-MMA)在 DMF 溶液中的电子吸收光谱

Fig.3 Electronic absorption spectra of PP-P(GMA-co-MMA) in DMF solution

图 4 共聚物 PP-P(GMA-co-MMA)在 DMF 溶液中的荧光发射光谱

Fig.4 Fluorescence emission spectra of PP-P(GMA-co-MMA) in DMF solution
room temperature; excitation at 560 nm

的荧光发射约在 650 nm 附近, 相应于吸收光谱中的 Q 带, 因此被称为 Q 发射带。由于 $S_2 \rightarrow S_1$ 的内转化速度很快^[18], 致使卟啉的 Soret 荧光带很弱, 因此本文主要讨论 Q 发射带。

以 DMF 为溶剂, 使用 PP 键合量不同的 PP-P(GMA-co-MMA)样品, 配制聚合物浓度相同的溶液, 图 4 给出了各聚合物的荧光发射光谱。从图 4 可以看到, 由于在 P(GMA-co-MMA)大分子链的侧基键合了卟啉, 使之也具有了卟啉的光物理行为, 在 650 nm 附近产生了苯基卟啉的 Q 发射带^[19]。从图 4 还可以发现, 随着 PP-P(GMA-co-MMA)分子链中卟啉键合量的增大, Q 带的发射带的强度呈现先增强后减弱的变化规律。为更清楚地显示上述规律, 由图 4 的数据绘制荧光发射强度-卟啉键合量的关系曲线, 示于图 5。

图 5 共聚物 PP-P(GMA-co-MMA) 荧光发射强度随 PP 键合量的变化曲线

Fig.5 Variation of fluorescence intensity with bonding amount of PP for PP-P(GMA-co-MMA)

图6 四苯基卟啉与聚合物 PP-P(GMA-co-MMA) 的荧光发射光谱

Fig.6 Fluorescence emission spectra of TPP and copolymer PP-P(GMA-co-MMA) room temperature; excitation at 560 nm

当 PP-P(GMA-co-MMA) 大分子链中卟啉键含量较低时, 随着键含量的增大, 由于体系中发射荧光的卟啉单元的浓度增大, 故 Q 发射带的强度增强; 但是随着卟啉键含量的进一步增大, 大分子 P(GMA-co-MMA) 侧链上键合的卟啉单元密度进一步增大, 当卟啉单元密度增大到一定程度时, 同一条大分子链中相近的卟啉侧基之间可能会发生能量转移^[20,21], 产生荧光猝灭, 或形成激基缔合物, 从而导致在荧光强度曲线上出现最高点后又转而下降的变化规律; 此后, 随着卟啉键含量的继续增大, 大分子 P(GMA-co-MMA) 侧基的卟啉密度继续增大, 能量转移导致的荧光猝灭程度加重. 显然, 上述实验结果反映出了卟啉功能化大分子的一种高分子效应.

将图 5 中键含量最大的聚合物(卟啉键含量为 12.45 g/100 g) 的荧光发射光谱与四苯基卟啉的荧光发射光谱(两者溶液中卟啉单元的浓度均为 $7 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) 进行比较(见图 6), 荧光猝灭现象会显示得更加清楚. 从图 6 的数据可以看出, 小分子卟啉 TPP 的 Q 发射带强度(21.31) 是 PP-P(GMA-co-MMA) 强度(6.36) 的 3.4 倍之多, 说明 PP-P(GMA-co-MMA) 发生了较强的荧光猝灭现象.

3 结 论

通过共聚物 P(GMA-co-MMA) 侧基环氧基团与对羟基苯甲醛之间的开环成醚反应, 形成了键合有苯甲醛的大分子 BA-P(GMA-co-MMA), 接着在溶液体系中, 使小分子苯甲醛、BA-P(GMA-co-MMA) 与吡咯发生 Adler 反应, 实现了卟啉在大分子 P(GMA-co-MMA) 侧链的同步合成与键合, 成功地制备了卟

啉功能化的线型聚合物 PP-P(GMA-co-MMA). 该卟啉功能化的聚合物具有四苯基卟啉的光物理行为, 且电子吸收光谱强度随着卟啉键含量的增大而增强. 其荧光发射光谱强度随着卟啉键含量的增大呈现先增大后减小的变化规律, 是由于大分子链内发生了能量转移的荧光猝灭所致.

References

- 1 Venosa, G. D.; Fukuda, H.; Batlle, A.; MacRobert, A.; Casas, A. *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology*, **2006**, *83*: 129
- 2 Zhou, H.; Baldini, L.; Hong, J.; Wilson, A. J.; Hamilton, A. D. *Journal of the American Chemical Society*, **2006**, *128*: 2421
- 3 Ohmori, Y.; Itoh, E.; Miyairi, K. *Thin Solid Films*, **2006**, *499*: 369
- 4 Moreira, M. S. M.; Martins, P. R.; Curi, R. B.; Nascimento, O. R.; Iamamoto, Y. *Journal of Molecular Catalysis A*, **2005**, *233*: 73
- 5 Liu, J. H.; Itoh, J. I. *Talanta*, **2006**, *70*: 791
- 6 Weng, Y. Q.; Teng, Y. L.; Yue, F.; Zhong, Y. R.; Ye, B. H. *Inorganic Chemistry Communications*, **2007**, *10*: 443
- 7 Takechi, K.; Shiga, T.; Motohiro, T.; Akiyama, T.; Yamada, S.; Nakayama, H.; Kohama, K. *Solar Energy Materials & Solar Cells*, **2006**, *90*: 1322
- 8 Mukherjee, M.; Ray, A. R. *Journal of Molecular Catalysis*, **2007**, *266*: 207
- 9 Moghadam, M.; Tangestaninejad, S.; Mirkhani, V.; Mohammadpoor-Baltork, I.; Kargar, H. *Bioorganic & Medicinal Chemistry*, **2005**, *13*: 2901
- 10 Grenoble, S.; Gouterman, M.; Khalil, G.; Callis, J.; Dalton, L. *Journal of Luminescence*, **2005**, *113*: 33
- 11 Lo, S. C.; Burn, P. L. *Synthetic Metals*, **1999**, *102*: 1089
- 12 Monnereau, C.; Blart, E.; Montembault, V.; Fontaine, L.; Odobel, F. *Tetrahedron*, **2005**, *61*: 10113
- 13 Oh, K. C.; Lim, S. M.; Paeng, I. R.; Paeng, K. J. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **2001**, *506*: 42
- 14 Sendhil, K.; Vijayan, C.; Kothiyal, M. P. *Optical Materials*, **2005**, *27*: 1606
- 15 Górski, L.; Meyerhoff, M. E.; Malinowska, E. *Talanta*, **2004**, *63*: 101
- 16 Stevens, N.; Akins, D. L. *Sensors and Actuators B*, **2007**, *123*: 59
- 17 Zhang, P. Y.; Zhang, J. B.; Yu, X. C.; Zhang, L. W.; Wei, X. H. *Acta Phys. -Chim. Sin.*, **2008**, *24*(1): 143 [张鹏燕, 张建斌, 于熙昌, 张凌伟, 魏雄辉. 物理化学学报, **2008**, *24*(1): 143]
- 18 Deda, M. L.; Ghedini, M.; Aiello, I.; Franco, I. D. *Inorganic Chemistry Communications*, **2004**, *7*: 1273
- 19 Shi, Y. Y.; Zheng, W. Q.; Li, X. Q.; Yu, L. X.; Wang, X. Q. *Chemical Journal of Chinese Universities*, **2005**, *26*: 9 [石莹岩, 郑文琦, 李向清, 于连香, 王杏乔. 高等学校化学学报, **2005**, *26*: 9]
- 20 Balasubramaniam, E.; Natarajan, P. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, **1997**, *103*: 201
- 21 Nowakowska, M.; Karewicz, A.; Loukine, N.; Guillet, J. E. *Polymer*, **2002**, *43*: 2003