含电子给体乙炔二茂铁化合物的光谱及电化学性质

曹迁永^{1,*} 卢鑫¹ 匡仁云² 李志华¹ 杨震宇¹⁽¹⁾ 南昌大学化学系, 南昌 330031; ⁽²⁾ 井冈山大学化学化工学院, 江西吉安 343009

摘要: 合成了三种含电子给体乙炔基桥连二茂铁化合物 $\text{Fc}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{Ph}-(p-\text{OMe})$ (**3a**), $\text{Fc}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{Ph}-(p-\text{NMe}_2)$ (**3b**) 与 $\text{Fc}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{Ph}-(p-\text{NPh}_2)$ (**3c**), 并对其结构、光化学及电化学性质进行了表征. 吸收光谱表明, 所有化合物在可见光区 400–550 nm 都可归属为 $\text{Fe(II)}\rightarrow\text{Cp}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{Ph}-(p-\text{R})$ (Cp 为环戊二烯基) 的金属到配体的电荷跃迁 (MLCT) 光谱, 同时检测到 **3a** 与 **3c** 氧化态在近红外区 (分别位于 946 与 1044 nm) 可归属为 $\text{Cp}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{Ph}-(p-\text{R})\rightarrow\text{Fe(III)}$ 的配体到金属的电荷跃迁 (LMCT). 电化学测试结果表明, 三种化合物都有稳定的 Fc^+/Fc 可逆氧化还原电位, 且 **3b** 与 **3c** 还出现 $\text{Ph}-\text{NR}_2$ 的氧化电位. **3b** 对质子表现出光及电化学敏感性, 随着质子的加入, 其 MLCT 光谱红移, Fc^+/Fc 电位正移, 而 $\text{Ph}-\text{NR}_2^+/\text{Ph}-\text{NR}_2$ 峰消失.

关键词: 二茂铁; 质子化; 吸收光谱; 氧化; 电化学

中图分类号: O646; O644

Optical and Electrochemical Properties of Ethynyl-Bridged Ferrocenes with Electron Donor Groups

CAO Qian-Yong^{1,*} LU Xin¹ KUANG Ren-Yun² LI Zhi-Hua¹ YANG Zhen-Yu¹⁽¹⁾ Department of Chemistry, Nanchang University, Nanchang 330031, P. R. China;⁽²⁾ College of Chemistry and Chemical Engineering, Jinggangshan University, Ji'an 343009, Jiangxi Province, P. R. China)

Abstract: We present the synthesis, optical and electrochemical properties of three ethynyl-bridged ferrocenes with electron donor groups, $\text{Fc}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{Ph}-(p-\text{OMe})$ (**3a**), $\text{Fc}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{Ph}-(p-\text{NMe}_2)$ (**3b**) and $\text{Fc}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{Ph}-(p-\text{NPh}_2)$ (**3c**). All three compounds show a $\text{Fe(II)}\rightarrow\text{Cp}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{Ph}-(p-\text{R})$ (Cp=cyclopentadienyl) metal to ligand charge transition (MLCT) in 400–550 nm. Upon oxidation, **3a** and **3c** show a $\text{Cp}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{Ph}-(p-\text{R})\rightarrow\text{Fe(III)}$ ligand to metal charge transition (LMCT) in the near-IR range (946 and 1044 nm). A reversible Fc^+/Fc potential for **3a–3c** and an irreversible $\text{Ph}-\text{NR}_2^+/\text{Ph}-\text{NR}_2$ potential for **3b** and **3c** are observed by in the cyclic and differential pulse voltammetry. Finally, **3b** shows an optical and electrochemical response upon protonation, with a red shift of the MLCT transition, an anodic shift of the Fc^+/Fc potential, and disappearance of the $\text{Ph}-\text{NR}_2^+/\text{Ph}-\text{NR}_2$ peak.

Key Words: Ferrocene; Protonation; Absorption spectrum; Oxidation; Electrochemistry

含有延伸 π 电子共轭体系的金属有机化合物由于其光、电、磁性等方面所具有的独特性能, 已经引起了人们的广泛重视和深入研究^[1–3]. 二茂铁及其衍生物由于好的芳香性、氧化还原活性、稳定性及易

化学修饰等特点, 在这一领域中具有重要的地位^[4]. 近年来, 这类共轭体系二茂铁化合物在非线性光化学、化学传感器、超分子组装及异核金属有机化合物合成等方面的研究获得了较大的进展^[5–10]. 在这些共

Received: January 5, 2010; Revised: April 6, 2010; Published on Web: June 25, 2010.

*Corresponding author. Email: cqyong@ncu.edu.cn; Tel: +86-791-3969252.

The project was supported by the National Natural Science Foundation of China (20963007), Bureau of Education of Jiangxi Province, China (GJJ09074) and Program for Innovative Research Team of Nanchang University, China.

国家自然科学基金(20963007), 江西省教育厅自然科学基金(GJJ09074)和南昌大学创新团队基金资助

© Editorial office of Acta Physico-Chimica Sinica

二茂铁化合物中,二茂铁部分(Fc)一般作为电子给体(D),而其余部分常含吸电子基作为电子受体(A),通过双键或三键等不饱和键相连形成D(Fc)- π -A二元化合物,给体与受体部分通过不饱和键有效地进行分子内电荷转移.而相对于其余部分含供电子基的D(Fc)- π -D二元化合物的研究则相对较少^[11-13].由于二茂铁稳定的氧化态,通过适当的化学氧化或电化学氧化,这种D(Fc)- π -D二元化合物可变为A(Fc⁺)- π -D,有望应用于分子导线及近红外光检测等领域^[5].在此,我们合成了三种D(Fc)- π -D型二元化合物,Fc—C $\equiv$ C—Ph—(*p*-OMe)(**3a**), Fc—C $\equiv$ C—Ph—(*p*-NMe₂)(**3b**)与 Fc—C $\equiv$ C—Ph—(*p*-NPh₂)(**3c**).研究了它们中性及氧化态电子吸收光谱及电化学性质,并对化合物**3b**进行了质子识别研究.

1 实验部分

1.1 试剂、仪器及相关测试

乙炔二茂铁(**2**)与 *N,N*-二苯基-对溴苯胺(**1c**)按文献方法^[14-15]合成, Pd(PPh₃)₂Cl₂ 及 HBF₄·Et₂O(分析纯)从英国 Alfa Aesar 公司购买,其它试剂及药品(分析纯)购于国药集团化学试剂公司.无水溶剂按文献方法纯化^[16].

使用日本 Shimadzu UV2300 型紫外光谱仪;美国 PE 公司 Spectrum One 傅里叶变换红外仪(KBr 压片);美国 Varian 400 MHz 核磁共振仪,四甲基硅烷(TMS)为内标;上海辰华电化学工作站 CHI 610C;德国 IKA-RET 磁力搅拌器.

电化学相关测试在上海辰华仪器有限公司生产的 CHI 610C 电化学工作站上进行,测试时采用三电极体系,以铂圆盘电极为工作电极、铂丝电极为对电极、Ag/Ag⁺为参比电极(Ag⁺的浓度 0.10 mol·L⁻¹),六氟磷酸四丁基铵(0.10 mol·L⁻¹)为支持电解质,乙腈为溶剂.测试样品浓度为 500 μ mol·L⁻¹,测定之前通 N₂, 15–20 min 除氧,在氮气气氛中进行测定,利用循环伏安法(CV)和常规差分脉冲伏安法(DPV)(脉冲宽度为 50 ms)进行测定,其扫描范围为–0.100 – 1.000 V,扫描速率为 0.05 V·s⁻¹.

1.2 合成

化合物 **3a–3c** 由 **2** 与溴代苯在 Pd(PPh₃)₂Cl₂/CuI 催化下,通过 Sonogashira 偶联反应^[17-18]得到(见图1).其基本反应步骤如下:在 N₂ 保护下,将 2 mmol(420 mg)**2**和 2 mmol 溴代苯(**1**), 0.06 mmol Pd(PPh₃)₂Cl₂, 0.06 mmol CuI 加入 40 mL 的无水三乙胺和四氢呋

图1 3a–3c 的合成方法

Fig.1 Synthetic approach for 3a–3c

喃(体积比为 1/1)中,搅拌回流 18 h.反应结束后,抽滤,将滤液旋干,粗产品通过硅胶柱分离(洗脱剂:乙酸乙酯/石油醚)得到黄色固体.

3a: 379 mg, 产率 60%. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃, 25 °C, TMS) δ : 3.18(s, 3H), 3.93–3.96 (d, 2H), 4.11 (s, 5H), 4.48–4.51 (d, 2H), 6.57–6.62 (d, 2H), 7.47–7.52 (m, 2H). 分析计算得 C₁₉H₁₆FeO (316.06): C, 72.18%; H, 5.10%; O, 5.06%. 实验得到: C, 72.33%; H, 5.01%; O, 5.16%. IR (KBr, cm⁻¹): 1258, 1389, 2180.

3b: 467 mg, 产率 71%. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃, 25 °C, TMS) δ : 2.98 (s, 6H), 4.19–4.2 (d, 2H), 4.23(s, 5H), 4.46–4.47 (d, 2H), 6.63–6.66 (d, 2H), 7.35–7.38 (d, 2H). 分析计算得 C₂₀H₁₉FeN (329.09): C, 72.97%; H, 5.82%; N, 4.25%. 实验得到: C, 72.85%; H, 5.90%; N, 4.14%. IR (KBr, cm⁻¹): 1378, 2215.

3c: 607 mg, 产率 67%. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃, 25 °C, TMS) δ : 4.22–4.23 (m, 2H), 4.26 (s, 5H), 4.47–4.48 (t, 2H), 6.98–7.0 (d, 2H), 7.03–7.05 (d, 2H), 7.06–7.12 (m, 4H), 7.27–6.29 (d, 4H), 7.32–7.34 (d, 2H). 分析计算得到 C₃₀H₂₃FeN (453.12): C, 79.48%; H, 5.11%; N, 3.09%. 实验得到: C, 79.30%; H, 5.23%; N, 3.02%. IR (KBr, cm⁻¹): 2210.

2 结果与讨论

2.1 化合物的吸收光谱及电化学性质

化合物 **3a–3c** 在乙腈溶液中的吸收光谱见图 2, 详细的光谱数据见表 1. 从表 1 和图 2 可看出, 三

图2 3a-3c ($30 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$) 在 CH_3CN 溶液中的紫外-可见吸收光谱

Fig.2 UV-Vis spectra of 3a-3c ($30 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$) in CH_3CN solution

inset: enlarge figure in the range of 380-600 nm

种化合物在紫外区都有强的吸收($\lambda < 380 \text{ nm}$), 可归属为配体 $\text{Cp}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{Ph}-(p-\text{R})$ (Cp 为环戊二烯基)内部 $\pi-\pi^*$ 或 $n-\pi^*$ 跃迁. 同时, 在可见光区 400-550 nm 处有一低能吸收, 吸收峰分别位于 446、440 和 443 nm, 可以归属为 $\text{Fe}(\text{II}) \rightarrow \text{Cp}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{Ph}-(p-\text{R})$ 的 MLCT 带^[4-5]. 该吸收峰相对于含吸电子基- NO_2 的 D-A 二元化合物有一定的蓝移^[9], 这与文献报道结果一致, 即吸电子基使 MLCT 光谱红移, 而供电子基导致蓝移.

通过循环伏安(CV)和常规差分脉冲伏安(DPV)法表征了所有化合物的电化学性质(表 1 和图 3). 对于 3a, 在循环伏安曲线中, 半波电位 $E_{1/2}=0.193 \text{ V}$ ($\Delta E=0.088 \text{ V}$)处出现一个可归属为 Fc^+/Fc 的单电子可逆氧化还原峰. 对于 3b 和 3c, 除观察到 $E_{1/2}$ 分别位于 0.161 及 0.187 V, 归属为 Fc^+/Fc 的单电子可逆氧化还原峰外, 同时在阳极电位峰 E_{pa} 为 0.632 和 0.788 V 处出现单电子非可逆氧化还原峰, 可归属为苯胺 N 原子 $\text{Ph}-\text{NR}_2^+/\text{Ph}-\text{NR}_2$ 电位, 同样的结果在文献中也有报道^[20]. 与 CV 法相一致, 在 DPV 法中, 3a 仅在 0.179 V 处出现单氧化峰, 而 3b 和 3c 都出

图3 3a-3c ($500 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$) 在 CH_3CN 溶液中的循环伏安谱图(A)和在 CH_3CN 溶液中常规差分脉冲谱图 (50 ms 脉冲宽度)(B)

Fig.3 CVs of 3a-3c ($500 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$) in CH_3CN solution (A) and DPVs (50 ms pulse width) of 3a-3c ($500 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$) in CH_3CN solution (B)

现了两个氧化峰, 分别对应为 Fc (3b) 的 0.144 V 和 3c 的 0.162 V) 及苯胺 N 原子 (3b 0.564 V 和 3c 0.692 V) 的得失电子过程. 同时, 通过比较 Fc^+/Fc 电位, 发现其电位按 3a、3c、3b 的顺序减少, 且都小于含吸电子取代基化合物 $\text{Fc}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{Ph}-(p-\text{NO}_2)$ 氧化还原电位 (0.20 V, 相对于二茂铁电位)^[12]. 这与取代基的给电子能力相一致: 吸电子取代基使 Fc^+/Fc 电位增大, 而供电子取代基使 Fc^+/Fc 电位减少. $-\text{OCH}_3$ 、 $-\text{NPh}_2$ 、 $-\text{NMe}_2$ 都为供电子取代基, 且供电子能力依次增强.

表 1 3a-3c 的紫外-可见-近红外吸收数据和电化学数据

Table 1 UV-Vis-NIR absorption and electrochemical data of 3a-3c

	$\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$ ($10^{-3}\varepsilon/(\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1})$) ^a						$E_{1/2}$ (ΔE) ^d	E_{pa} ^d	E_{pi} ^e	E_{pe} ^e
	Neutral		Oxidized ^b							
3a	302 (29.5), 446 (0.8)	292 (19.7), 409 (6.5), 491 (5.5), 946 (1.0)					0.193 (0.088)	—	0.179	—
3b	310 (45.4), 440 (1.1)	352 (25.6), 450 (14.2) ^c					0.161 (0.094)	0.632	0.144	0.564
3c	340 (36.3), 443 (1.0)	295 (27.3), 327 (25.5), 493 (6.4), 1044 (1.4)					0.187 (0.084)	0.788	0.162	0.692

^a by UV-Vis-NIR, high-energy bands ($>290 \text{ nm}$) not given; ^b after oxidized by added $60 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ Cu}(\text{OTf})_2$; ^c Shoulder,

^d cyclic voltammetry (CV), $E_{1/2}$ and ΔE (given in parentheses) (*vs* Ag/Ag^+), the $E_{1/2}$ of unsubstituted ferrocene is 0.037 V (*vs* Ag/Ag^+),

^e differential pulse voltammetry (DPV), E_p (*vs* Ag/Ag^+), 50 ms pulse width; $E_{1/2}$: half potential; ε : molar absorbance coefficient;

E_{pa} : anodic potential peak; E_{pi} : the first oxidation potential peak; E_{pe} : the second oxidation potential peak

2.2 化合物的化学氧化

二茂铁化合物具有稳定的氧化态,通过适当的电化学氧化或化学氧化剂氧化,可将 $\text{Fc} \rightarrow \text{Fc}^+$,这在研究化合物分子内电荷转移机理及分子导线设计等领域有重要的意义^[21].在此我们以三氟甲基磺酸铜作为氧化剂^[22],研究了 **3a–3c** 氧化态 $\text{Fc}^+ - \text{C} \equiv \text{C} - \text{Ph} - (p\text{-R})$ 在 200–1100 nm 处的电子光谱变化.其氧化态时的电子光谱数据见表 1,同时图 4 给出了 **3c** 不断滴加氧化剂时光谱变化.从图 4 中可看出,随着氧化剂浓度的增加, **3c** 在紫外光区 340 nm 吸收峰减弱并蓝移至 327 nm, 300 nm 吸收峰增强蓝移至 295 nm; 在可见光区 410 及 493 nm 出现两个新的宽的吸收峰.同时,在近红外区 $\lambda_{\text{max}} = 1044$ nm (摩尔吸光系数 $\varepsilon = 1.4 \times 10^3 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) 出现了一个宽的可归属为 $\text{Cp} - \text{C} \equiv \text{C} - \text{Ph} - (p\text{-R}) \rightarrow \text{Fe(III)}$ 的 LMCT 光谱^[11,23].在 311 和 365 nm 处的等吸收点表明两化学氧化过程中仅出现 **3c** 与氧化态 **3c**⁺ 两种组份. **3a**⁺ 的电子光谱同 **3c** 类似,其 LMCT 光谱 $\lambda_{\text{max}} = 946$ nm ($\varepsilon = 1.0 \times 10^3 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$).而对于 **3b**,滴加氧化剂时在 UV-Vis 区域光谱变化类似于 **3a** 与 **3c**,其在紫外区 310 nm 处吸收峰减弱直至消失,伴随 352 nm 出现新的吸收峰($\varepsilon = 25.6 \times 10^3 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$);在可见光区 410–650 nm 出现宽的低能吸收.同时,在 274 和 339 nm 处出现两个等吸收点.在仪器测试范围 200–1100 nm,未检测到近红外区吸收,这可能因为 **3b**⁺ 的 LMCT 光谱处于更低级,因为 $-\text{NMe}_2$ 相比 $-\text{NPh}_2$ 与 $-\text{OCH}_3$ 为更强的供电子基.这一点同样可从 **3c** 与 **3a** 及文献中报道不含吸电子基 $\text{Fc} - \text{C} \equiv$

$\text{C} - \text{Ph}$ 的吸收光谱得到证实^[11].随着供电子能力减弱,其 LMCT 最大吸收峰分别位于 1044、946 及 797 nm 处.

2.3 化合物 **3b** 的质子识别

由于 **3b** 中的 N 原子含有孤对电子,具有一定的碱性.通过质子化, $-\text{NMe}_2$ 由供电子基转变为吸电子基 $-\text{NHMe}_2^+$,从而使化合物的电子谱及电化学性质发生改变.基于这一原理,质子识别的光化学及电化学传感器已有文献报道^[24–25].在此,我们研究了化合物 **3b** 滴加不同浓度质子时的电子光谱及电化学性质的变化.

3b 在乙腈溶液中滴加 $\text{HBF}_4 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ 的吸收光谱变化见图 5.从图中可看出,随着 $\text{HBF}_4 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ 浓度的增加,在紫外光区 310 nm 吸收峰减弱并蓝移到 306 nm, 247 nm 吸收峰减弱并消失,同时,在 358 nm 产生一个新的吸收峰;而在可见光区,归属为 $\text{Fe(II)} \rightarrow \text{Cp} - \text{C} \equiv \text{C} - \text{Ph} - (p\text{-NMe}_2)$ 的 MLCT 带增强并发生红移(由 440 $\rightarrow$ 446 nm).在 272 及 353 nm 处的两个等吸收点表明该过程中存在质子化产物^[24].当滴加 $\text{HBF}_4 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ 浓度至 10 倍当量时,峰形不再变化,表明 **3b** 质子化为 **3b** H⁺.

这种质子化过程中取代基推位电子效应的变化同样导致 **3b** 电化学性质的变化(见图 6).随着 $\text{HBF}_4 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ 浓度的增加, CV 变化曲线中 **3b** 中第一对二茂铁的可逆氧化还原峰 Fc^+/Fc 电位向正方向移动($E_{1/2}$ 由 0.161 增大至 0.231 V);同时,由于 N 原子孤对电子对与质子络合,其在 0.632 V 处归属为 $-\text{NMe}_2^+/-\text{NMe}_2$ 氧化峰发生正移,直至消失.这个结果在 **3b**

图 4 **3c** ($30 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$) 在乙腈中滴定 $\text{Cu}(\text{OTf})_2$ ($0\text{--}60 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$) 的紫外-可见-近红外光谱图
Fig.4 UV-Vis-NIR spectra of **3c** ($30 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$) on titration with $\text{Cu}(\text{OTf})_2$ ($0\text{--}60 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$) in CH_3CN solution
inset: enlarge figure in the range of 700–1100 nm

图 5 **3b** ($30 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$) 在乙腈中滴定 $\text{HBF}_4 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ ($0\text{--}150 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$) 的紫外-可见吸收谱图
Fig.5 UV-Vis spectra of **3b** ($30 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$) on titration with $\text{HBF}_4 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ ($0\text{--}150 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$) in CH_3CN solution
inset: enlarge figure in the range of 400–600 nm

图 6 3b (500 $\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$) 在乙腈中滴定 $\text{HBF}_4\cdot\text{Et}_2\text{O}$ (0–2.5 $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$) 的循环伏安(A)和常规差分脉冲伏安谱图(B)

Fig.6 CVs (A) and DPVs (B) of 3b (500 $\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$) on titration with $\text{HBF}_4\cdot\text{Et}_2\text{O}$ (0–2.5 $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$) in CH_3CN solution

加酸的 DPV 变化曲线中得到了进一步的印证, 随着酸的浓度加大, 二茂铁的半波电位 E_p 不断增大 ($\Delta E_p=0.086\text{ V}$), 而 $-\text{NMe}_2^+/-\text{NMe}_2$ 氧化峰正移, 减弱至逐渐消失。

虽然 3c 中的 N 原子同样含有孤对电子, 但加入大量 $\text{HBF}_4\cdot\text{Et}_2\text{O}$ 后其吸收光谱及电化学性质并没有很大的变化. 这可能是因为三芳胺与 *N,N*-二甲基-苯胺相比为更弱的碱, 文献报道它们的 $\text{p}K_a$ 值分别为 5.15 及 $-5.0^{[26]}$ 。

3 结论

合成了三种含电子给体乙炔基桥连二茂铁化合物 3a–3c, 这些化合物相比于一些含吸电子基的二元化合物的 MLCT 光谱出现了一定程度蓝移, 但其氧化态在近红外区有更低能量的配体内部电荷转移 (ILCT) 吸收. 三化合物都有稳定的 Fc^+/Fc 可逆氧化还原电位, 且 3b 与 3c 还出现 $\text{Ph}-\text{NR}_2$ 的氧化电位. 对于含 $-\text{NMe}_2$ 取代基 3b, 发现对质子表现出光

及电化学敏感性, 对设计合成新的化学传感器有一定的参考价值。

References

- Gust, D.; Moore, T. A.; Moore, A. L. *Acc. Chem. Res.*, **2001**, *34*: 40
- Sauvage, J. P.; Collin, J. P.; Chambron, J. C.; Guillerez, S.; Coudret, C.; Balzani, V.; Barigelli, F.; Cola, L. D.; Flamigni, L. *Chem. Rev.*, **1994**, *94*: 993
- Bella, S. D. *Chem. Soc. Rev.*, **2001**, *30*: 355
- Fery-Forgues, S.; Delavaux-Nicot, B. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, **2000**, *132*: 137
- Debroy, P.; Roy, S. *Coord. Chem. Rev.*, **2007**, *251*: 203
- Peris, E. *Coord. Chem. Rev.*, **2004**, *248*: 279
- Liao, Y.; Eichinger, B. E.; Firestone, K. A.; Haller, M.; Luo, J. D.; Kaminsky, W.; Benedict, J. B.; Reid, P. J.; Jen, A. K. Y.; Dalton, L. R.; Robinson, B. H. *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, *127*: 2758
- Delavaux-Nicot, B.; Maynadie, J.; Lavabre, D.; Fery-Forgues, S. *Inorg. Chem.*, **2006**, *45*: 5691
- Guldi, D. M.; Maggini, M.; Scorrano, G.; Prato, M. *J. Am. Chem. Soc.*, **1997**, *119*: 974
- Ceccon, A.; Santi, S.; Orian, L.; Bisello, A. *Coord. Chem. Rev.*, **2004**, *248*: 683
- Cuffe, L.; Hudson, R. D. A.; Gallagher, J. F.; Jennings, S.; McAdam, C. J.; Connelly, R. B. T.; Manning, A. R.; Robinson, B. H.; Simpson, J. *Organometallics*, **2005**, *24*: 2051
- Chawdhury, N.; Long, N. J.; Mahon, M. F.; Ooi, L.; Raithby, P. R.; Rooke, S.; White, A. J. P.; Williams, D. J.; Younus, M. J. *Organomet. Chem.*, **2004**, *689*: 840
- Chen, Y. J.; Pan, D. S.; Chiu, C. F.; Su, J. X.; Lin, S. J.; Kwan, K. S. *Inorg. Chem.*, **2000**, *39*: 953
- Polin, J.; Schottenberger, H. *Org. Synth.*, **1998**, *9*: 411
- Xiao, H. B.; Shen, H.; Lin, Y. G.; Su, J. H.; Tian, H. *Dyes Pigments*, **2007**, *73*: 224
- Perrin, D. D.; Armarego, W. L. F.; Perrin, D. R. *Purification of laboratory chemicals*. 2th ed. Oxford: Pergamon Press, 1980
- Muthiah, C.; Kumar, K. P.; Mani, C. A.; Swamy, K. K. C. *J. Org. Chem.*, **2000**, *65*: 3733
- Kocher, S.; Lang, H. *J. Organomet. Chem.*, **2001**, *637–639*: 198
- Barlow, S.; Marder, S. R. *Chem. Commun.*, **2000**: 1555
- Ju, H. D.; Tao, X. T.; Wan, Y.; Shi, J. H.; Yang, J. X.; Xin, Q.; Zou, D. C.; Jiang, M. H. *Chem. Phys. Lett.*, **2006**, *432*: 321
- Barlow, S.; O'ahare, D. *Chem. Rev.*, **1997**, *637–669*: 97
- Martinez, R.; Ratera, I.; Tarraga, A.; Molina, P.; Veciana, J. *Chem. Commun.*, **2006**: 3809
- McGale, E. M.; Robinson, B. H.; Simpson, J. *Organometallics*, **2003**, *22*: 931
- Zuccherro, A. J.; Wilson, J. N.; Bunz, U. H. F. *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, *128*: 11872
- García-Acosta, B.; Martínez-Máñez, R.; Sancenón, F.; Soto, J.; Rurack, K.; Spies, M.; García-Breijo, E.; Gil, L. *Inorg. Chem.*, **2007**, *46*: 3123
- Goodall, W.; Williams, J. A. G. *Chem. Commun.*, **2001**: 2514