

[Article]

www.whxb.pku.edu.cn

花靛/富勒烯 C<sub>60</sub> 超分子与电子给体的电子转移作用高云燕<sup>1</sup> 欧植泽<sup>1,\*</sup> 杨国强<sup>2</sup> 王雪松<sup>3</sup> 张智斌<sup>1</sup> 礼嵩明<sup>1</sup>( <sup>1</sup>西北工业大学理学院应用化学系, 西安 710072; <sup>2</sup>中国科学院化学研究所光化学重点实验室, 北京 100190;<sup>3</sup>中国科学院理化技术研究所, 北京 100190)

**摘要:** 利用紫外-可见吸收光谱、瞬态吸收光谱及 X 射线衍射等方法研究了花靛染料竹红菌素镁离子配合物 (Mg<sup>2+</sup>-HA) 与富勒烯 C<sub>60</sub> 的相互作用. 结果表明, Mg<sup>2+</sup>-HA 与 C<sub>60</sub> 在溶液和固体状态下都能够形成稳定的超分子. Mg<sup>2+</sup>-HA 存在条件下, C<sub>60</sub> 能够溶于多种极性溶剂, 在二甲基亚砜(DMSO)中的溶解度能够达到 1×10<sup>-4</sup> mol·L<sup>-1</sup>. 作为超分子体系中的光捕获分子, Mg<sup>2+</sup>-HA 能显著地提高 C<sub>60</sub> 与 *N,N*-二甲基苯胺(DMA)的光诱导电子转移反应效率, 生成的 C<sub>60</sub> 负离子自由基的电子自旋共振光谱(ESR)信号强度比未加入 Mg<sup>2+</sup>-HA 时增强了 9 倍左右.

**关键词:** 花靛; 富勒烯 C<sub>60</sub>; 光诱导电子转移反应; 超分子

**中图分类号:** O644

## Photoinduced Electron Transfer between Perylenequinonoid/Fullerene C<sub>60</sub> Supramolecule and Electron Donor

GAO Yun-Yan<sup>1</sup> OU Zhi-Ze<sup>1,\*</sup> YANG Guo-Qiang<sup>2</sup> WANG Xue-Song<sup>3</sup>  
ZHANG Zhi-Bin<sup>1</sup> LI Song-Ming<sup>1</sup>

(<sup>1</sup>Department of Applied Chemistry, School of Science, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, P. R. China;

<sup>2</sup>Key Laboratory of Photochemistry, Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, P. R. China;

<sup>3</sup>Technical Institute of Physics and Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, P. R. China)

**Abstract:** The magnesium complex of hypocrellin A (Mg<sup>2+</sup>-HA) (a perylenequinonoid compound) and pristine fullerene C<sub>60</sub> was used to construct supramolecular assemblies in solution and in the solid state. The assembly was characterized by UV-Vis, transient absorption spectroscopy, and powder X-ray diffraction (XRD). The solubility of C<sub>60</sub> in polar solvent improves significantly in the presence of Mg<sup>2+</sup>-HA. The solubility of C<sub>60</sub> in dimethyl sulfoxide (DMSO) is 1×10<sup>-4</sup> mol·L<sup>-1</sup> when C<sub>60</sub> is allowed to complex with Mg<sup>2+</sup>-HA (4×10<sup>-4</sup> mol·L<sup>-1</sup>). Acting as an antenna molecule in the supramolecular system, Mg<sup>2+</sup>-HA remarkably enhances the photoinduced electron transfer efficiency between C<sub>60</sub> and an electron donor, *N,N*-dimethylaniline (DMA). The electron spin resonance (ESR) signal intensity of C<sub>60</sub><sup>•-</sup> increases 9-fold as strong as that in the absence of Mg<sup>2+</sup>-HA.

**Key Words:** Perylenequinonoid; Fullerene C<sub>60</sub>; Photoinduced electron transfer; Supramolecule

自1990年Kratschmer等<sup>[1]</sup>发明了合成克量级富勒烯C<sub>60</sub>的方法以来, 国内外对C<sub>60</sub>的研究得到了迅速发展<sup>[2,3]</sup>. C<sub>60</sub>是一种很好的电子受体, 在受到光激发后接受电子的能力更强<sup>[4]</sup>. 由于C<sub>60</sub>具有独特的三维共轭结构和小的重组能, 使得C<sub>60</sub>作为能量受体或电

子受体参与电子转移反应时, 能够快速地实现电荷分离、有效地抑制电荷复合<sup>[5]</sup>. 研究发现, C<sub>60</sub>能够与聚合物(如聚噻吩、聚乙烯吡啶)以及DNA, NADH等具有生物活性的物质发生电子转移作用, 从而在光电器件、生物科学等领域表现出广泛的应用前景<sup>[6]</sup>.

Received: August 1, 2008; Revised: October 6, 2008; Published on Web: November 18, 2008.

\*Corresponding author. Email: ouzhize@nwpu.edu.cn; Tel: +8629-88492914; Fax: +8629-88494174.

西北工业大学青年教师科技创新基金(W016224)和西北工业大学翱翔之星项目(07XE0152)资助

© Editorial office of Acta Physico-Chimica Sinica

醌类化合物与富勒烯组成的超分子体系具有优良的接受电子的性能, 并引起了人们的关注<sup>[7,8]</sup>. 文献报道二茂铁-蒽醌与 C<sub>60</sub> 形成的超分子体系表现出很好的光电转换性能<sup>[9]</sup>, 但是醌类化合物与 C<sub>60</sub> 之间的相互作用和光诱导电子转移机理尚未得到详细的研究. 竹红菌素是一类具有茛苳结构的天然光敏剂, 在光动力疗法<sup>[10]</sup>、太阳电池<sup>[11]</sup>、生物荧光探针<sup>[12]</sup>等领域表现出潜在的应用价值. 竹红菌素能够与 Mg<sup>2+</sup>、Al<sup>3+</sup> 等主族元素金属离子<sup>[13,14]</sup>, 以及 La<sup>3+</sup> 等镧系金属离子<sup>[15]</sup> 形成具有长链结构的金属配位聚合物. 这些配位聚合物以制备简单, 且保持了良好的光动力性质等优点而受到人们的关注.

利用卟啉<sup>[16]</sup>、茛苳类化合物<sup>[17]</sup>、酞菁<sup>[18]</sup> 等染料与 C<sub>60</sub> 形成超分子体系, 可以弥补 C<sub>60</sub> 在可见光区吸收弱的不足, 改善 C<sub>60</sub> 的溶解性. 具有茛苳结构的红色醌类染料在自然界中广泛存在, 但是竹红菌素等茛苳类化合物与 C<sub>60</sub> 相互作用的研究非常有限. 本文研究了竹红菌素镁离子配合物(Mg<sup>2+</sup>-HA)与 C<sub>60</sub> 的相互作用, 以及所形成的超分子的光物理、光化学性质.

## 1 实验部分

### 1.1 试剂和仪器

竹红菌甲素(HA)由竹红菌中提取得到, 利用丙酮重结晶两次后使用, 薄层层析检测其纯度大于 98%. 富勒烯 C<sub>60</sub> 购自 Sigma 公司, 纯度为 99.9%, 使用前未经进一步处理. 其余试剂为分析纯, 购自北京化工厂. 测试所用溶剂均经过无水处理后, 使用前重蒸.

所用仪器: Hitachi U-3010 紫外可见吸收光谱仪, 日本; PANalytical X'Pert Pro X 射线衍射仪, 荷兰; Hitachi F-4500 型荧光光谱仪, 日本, 激发波长为 470 nm; Edinburgh LP920 纳秒瞬态吸收光谱, 英国; Bruker ESP-300E 电子自旋共振光谱(ESR)仪, 瑞士.

### 1.2 合成

竹红菌素镁离子配合物(Mg<sup>2+</sup>-HA)按照文献合成<sup>[14]</sup>, 其结构式见图 1.

Mg<sup>2+</sup>-HA / C<sub>60</sub> 超分子的合成方法: 将 Mg<sup>2+</sup>-HA (2×10<sup>-3</sup> mol·L<sup>-1</sup>) 的二甲基甲酰胺(DMF)溶液滴入 5 倍体积的 C<sub>60</sub> (1×10<sup>-4</sup> mol·L<sup>-1</sup>) 的二甲苯溶液中, 避光搅拌过夜. 除去溶剂后, 将固体在 100 °C 条件下真空干燥 12 h 以上, 所得到的 Mg<sup>2+</sup>-HA/C<sub>60</sub> 用于荧光、XRD、瞬态吸收光谱和 ESR 等实验.

## 2 结果与讨论

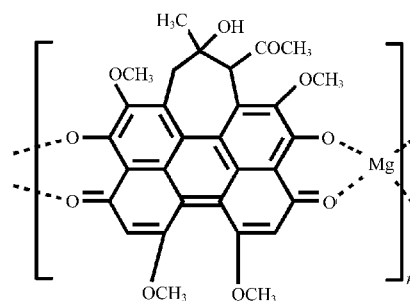


图 1 Mg<sup>2+</sup>-HA 的化学结构式  
Fig.1 Chemical structure of Mg<sup>2+</sup>-HA

### 2.1 紫外吸收光谱

分别测试了在不同 C<sub>60</sub> 浓度条件下 Mg<sup>2+</sup>-HA 的紫外-可见吸收光谱(图2), 实验过程中采用相应浓度的 C<sub>60</sub> 作为参比溶液, 研究形成超分子后, C<sub>60</sub> 对 Mg<sup>2+</sup>-HA 的紫外可见吸收光谱的影响. 从图 2 中可以看出, Mg<sup>2+</sup>-HA 在 470 nm 左右的吸收峰随着 C<sub>60</sub> 的浓度增加而逐渐升高, 而在 600–650 nm 处的吸收随着 C<sub>60</sub> 的加入而降低, 且在 410 和 594 nm 处具有一组等吸收点, 说明 Mg<sup>2+</sup>-HA 与 C<sub>60</sub> 在基态具有较强相互作用(图 2a). 但是 C<sub>60</sub> 对 Mg<sup>2+</sup>-HA 在甲苯

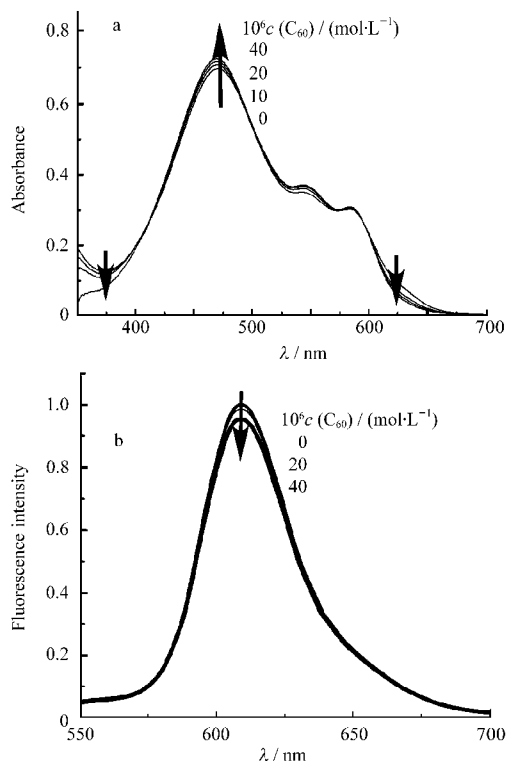


图 2 Mg<sup>2+</sup>-HA (4×10<sup>-5</sup> mol·L<sup>-1</sup>) 甲苯溶液在不同浓度 C<sub>60</sub> 存在下的紫外光谱(a)和荧光光谱(b) (λ<sub>ex</sub>=470 nm)  
Fig.2 (a) UV-absorption spectra and (b) fluorescence spectra (λ<sub>ex</sub>=470 nm) of Mg<sup>2+</sup>-HA (4×10<sup>-5</sup> mol·L<sup>-1</sup>) with different concentrations of C<sub>60</sub> in toluene solution

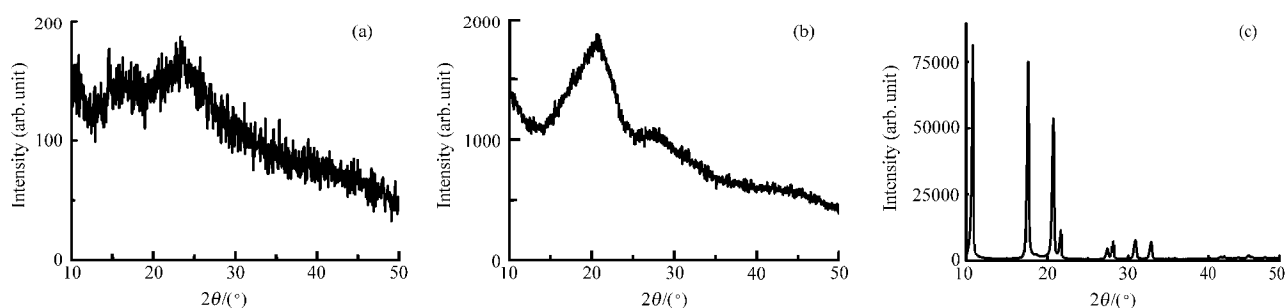


图3  $Mg^{2+}$ -HA (a),  $Mg^{2+}$ -HA/ $C_{60}$  (b)和  $C_{60}$  (c)的 X 射线衍射谱图  
 Fig.3 XRD patterns of  $Mg^{2+}$ -HA (a),  $Mg^{2+}$ -HA/ $C_{60}$  (b), and  $C_{60}$  (c)

溶液中的荧光光谱影响很小(图2b),说明在甲苯溶液中  $Mg^{2+}$ -HA 的单重态与  $C_{60}$  的相互作用较弱. 加入  $C_{60}$  可以增强 HA 在 400–600 nm 范围内的吸收,但没有发现等吸收点,表明图 2a 中的光谱变化主要来源于  $Mg^{2+}$ -HA 与  $C_{60}$  形成了超分子体系,而不是  $C_{60}$  与竹红菌甲素的分子间作用力. 文献[19–21]报道  $C_{60}$  与多种芳烃具有较强的  $\pi$ - $\pi$  相互作用,可形成稳定的超分子体系.  $Mg^{2+}$ -HA 具有萘环结构,含有多个酚羟基、甲氧基等给电子基团,有利于  $Mg^{2+}$ -HA 与  $C_{60}$  通过  $\pi$ - $\pi$  相互作用形成超分子.

## 2.2 X 射线衍射

X 射线衍射(XRD)是研究晶体结构的可靠手段之一. 图 3 为  $Mg^{2+}$ -HA,  $Mg^{2+}$ -HA/ $C_{60}$  和  $C_{60}$  的 X 射线衍射图.  $C_{60}$  的 XRD 特征峰在  $2\theta$  为  $11.0^\circ$ ,  $17.5^\circ$ ,  $21.7^\circ$ 处(图3c)[22]. 当  $Mg^{2+}$ -HA 与  $C_{60}$  的摩尔比为 4:1 时,  $C_{60}$  的特征 XRD 峰被明显抑制,所得到固体的 XRD 谱图与  $C_{60}$  和  $Mg^{2+}$ -HA 的 XRD 谱图完全不一样(图3b). 这说明  $C_{60}$  和  $Mg^{2+}$ -HA 在固态条件下也能够形成稳定的超分子体系. 文献[23]报道  $C_{60}$  与环糊精等化合物形成超分子后,  $C_{60}$  的晶体结构发生明显变化.

## 2.3 $Mg^{2+}$ -HA/ $C_{60}$ 超分子的稳态光物理性质

文献[24]报道,  $C_{60}$  在大多数极性溶剂中的溶解度非常小,且不溶于水(溶解度约为  $10^{-24} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ). 形成超分子后,  $Mg^{2+}$ -HA 能够大幅度地增加  $C_{60}$  在乙醇、DMF、水等极性溶剂中的溶解度 ( $>1\times 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ). 当  $Mg^{2+}$ -HA 在二甲基亚砜(DMSO)中浓度为  $4\times 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  时,  $C_{60}$  在 DMSO 中的溶解度能够达到  $1\times 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ , 所得到的溶液能够稳定两周以上. 紫外-可见吸收光谱表明,与  $C_{60}$  形成超分子后,  $Mg^{2+}$ -HA 在 DMSO 中的吸收光谱发生明显蓝移(图4A). 在 331 nm 处的吸收峰为  $C_{60}$  的特征吸收峰.  $C_{60}$  的存在增强了  $Mg^{2+}$ -HA 在 DMSO 中的荧光强度,并改变了  $Mg^{2+}$ -HA 荧光光谱的形状(图4B). 这说明与  $C_{60}$  形成超分子后  $Mg^{2+}$ -HA 的光物理性质发生了明显的变化.

## 2.4 瞬态吸收

文献[2,10]报道,竹红菌素和  $C_{60}$  的光化学、光物理过程主要通过三重态进行. 图5是  $Mg^{2+}$ -HA ( $1.2\times 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ) 的纳秒瞬态吸收光谱,在 560、660 nm 处的吸收峰能够被氧气迅速猝灭,因此这两个峰可归属为  $Mg^{2+}$ -HA 三重态-三重态(T-T)吸收峰. 在  $Mg^{2+}$ -

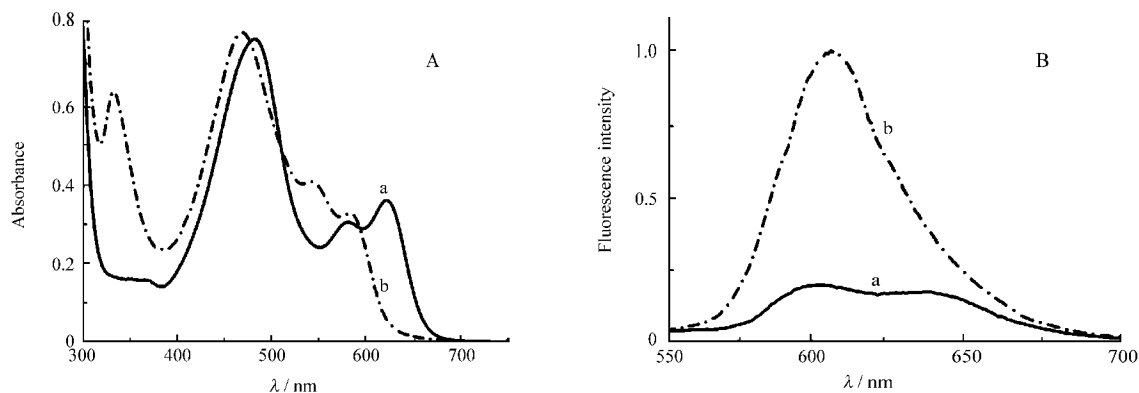


图4  $Mg^{2+}$ -HA 及  $Mg^{2+}$ -HA/ $C_{60}$  在 DMSO 溶液中的吸收光谱(A)和荧光光谱图(B)( $\lambda_{\text{ex}}=470 \text{ nm}$ )  
 Fig.4 UV-Vis absorption spectra (A) and fluorescence spectra ( $\lambda_{\text{ex}}=470 \text{ nm}$ ) of  $Mg^{2+}$ -HA and  $Mg^{2+}$ -HA/ $C_{60}$  in DMSO solution

a)  $c(Mg^{2+}\text{-HA})=4\times 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ; b)  $c(Mg^{2+}\text{-HA})=4\times 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ,  $c(C_{60})=1\times 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ; DMSO: dimethyl sulfoxide

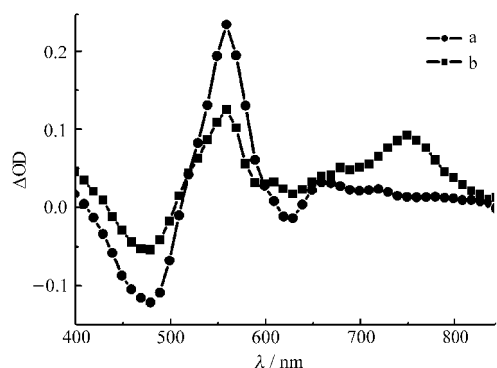


图5 饱和氩气条件下 DMSO-甲苯溶液中的激光光解 (532 nm)瞬态吸收光谱

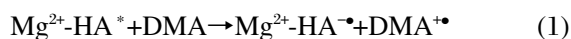
Fig.5 Transient absorption spectra observed by excitation with 532 nm laser light in Ar-saturated DMSO-toluene solution

a)  $c(\text{Mg}^{2+}\text{-HA})=1.2\times 10^{-4}\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ; b)  $c(\text{Mg}^{2+}\text{-HA})=1.2\times 10^{-4}\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ,  $c(\text{C}_{60})=3\times 10^{-5}\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ;  $\Delta\text{OD}$ : differential optical density

HA/C<sub>60</sub>体系中,除了Mg<sup>2+</sup>-HA的三重态T-T吸收特征峰以外(图4B),在750 nm处的吸收峰为C<sub>60</sub>的T-T吸收特征峰<sup>[25]</sup>.通过检测560 nm处的瞬态吸收光谱的衰变过程,测得Mg<sup>2+</sup>-HA三重态单指数寿命为12.8 μs,与HA的三重态寿命相近(13 μs)<sup>[26]</sup>.与C<sub>60</sub>形成超分子后,Mg<sup>2+</sup>-HA三重态单指数寿命缩短为12.0 μs,说明Mg<sup>2+</sup>-HA三重态被C<sub>60</sub>猝灭了.750 nm处的瞬态吸收衰变过程表明,在Mg<sup>2+</sup>-HA存在条件下,C<sub>60</sub>的三重态单指数寿命由18 μs减小为10 μs.C<sub>60</sub>的激发态寿命对环境非常敏感,在形成聚集体后其三重态寿命明显下降<sup>[27]</sup>.Mg<sup>2+</sup>-HA及C<sub>60</sub>的三重态寿命变化主要来源于Mg<sup>2+</sup>-HA与C<sub>60</sub>之间较强的相互作用.相同条件下激发只有C<sub>60</sub>的体系,在750 nm处C<sub>60</sub>的T-T瞬态吸收值与Mg<sup>2+</sup>-HA存在下C<sub>60</sub>的T-T吸收值数值相近,说明两者之间没有明显的能量传递.

## 2.5 ESR 实验

*N,N*-二甲基苯胺(DMA)是一种典型的电子给体,能够与醌类化合物<sup>[20]</sup>和富勒烯<sup>[20]</sup>等电子受体的激发态发生电子转移反应.ESR实验表明,Mg<sup>2+</sup>-HA作为电子受体能够与给体DMA发生电子转移作用(式(1)),生成Mg<sup>2+</sup>-HA负离子自由基Mg<sup>2+</sup>-HA<sup>-•</sup>.自由基的 $g$ 值是电子自旋在磁场中分裂大小的量度,ESR谱能够提供自由基结构的信息.Mg<sup>2+</sup>-HA<sup>-•</sup>具有与负离子自由基HA<sup>-•</sup>相同的 $g$ 值( $g=2.002$ ) (图6a),说明发生了以下发应:



C<sub>60</sub>在可见光区的吸收较弱,光照条件下C<sub>60</sub>与

电子给体DMA发生电子转移作用(式(2)),得到的C<sub>60</sub>负离子自由基(C<sub>60</sub><sup>-•</sup>)的ESR信号非常弱( $g=2.000$ ) (图6b).



采用532 nm激光照射Mg<sup>2+</sup>-HA/C<sub>60</sub>/DMA体系2 min,能够同时检测到Mg<sup>2+</sup>-HA<sup>-•</sup>和C<sub>60</sub><sup>-•</sup>的ESR信号(图6c).瞬态吸收光谱实验表明,在Mg<sup>2+</sup>-HA/C<sub>60</sub>超分子体系中,光照条件下能够同时产生Mg<sup>2+</sup>-HA及C<sub>60</sub>的三重态,这些激发三重态能够分别通过式(1)和式(2)途径进行电子转移反应,得到相应的负离子自由基.但是,在相同条件下采用532 nm激光照射2 min时,光照Mg<sup>2+</sup>-HA/C<sub>60</sub>/DMA体系得到的C<sub>60</sub><sup>-•</sup>ESR信号(图6c)比光照C<sub>60</sub>/DMA体系所得到的C<sub>60</sub><sup>-•</sup>ESR信号(图6b)增强9倍左右,说明C<sub>60</sub><sup>-•</sup>还可以通过式(2)以外的途径产生.利用荧光光谱和瞬态吸收光谱方法未能检测到Mg<sup>2+</sup>-HA和C<sub>60</sub>之间具有高效的能量转移过程,说明C<sub>60</sub>负离子自由基ESR信号的增强不是通过能量传递得到的C<sub>60</sub>激发态与DMA之间的电子转移作用生成.在没有电子给体DMA存在的条件下,光照Mg<sup>2+</sup>-HA与C<sub>60</sub>的DMSO-甲苯溶液,并没有观察到Mg<sup>2+</sup>-HA或C<sub>60</sub>的负离子自由基的ESR信号,说明图6c中的ESR信号并不是来源于Mg<sup>2+</sup>-HA/C<sub>60</sub>超分子体系内的电子转移反应.

文献[29]报道C<sub>60</sub>的氧化电位与苯醌相当,要高于萘醌、蒽醌等具有大共轭体系的醌类化合物的氧化电位.孙建等人<sup>[30]</sup>报道C<sub>60</sub>的受电子能力要强于茚醌染料竹红菌乙素,竹红菌乙素负离子自由基能够

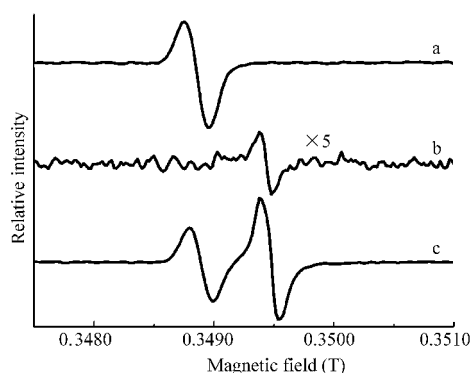


图6 *N,N*-二甲基苯胺(0.001 mol·L<sup>-1</sup>)存在条件下,利用532 nm激光照射氩气饱和DMSO-甲苯溶液2 min后的ESR谱图

Fig.6 ESR spectra of a deoxygenated DMSO-toluene solution in the presence of *N,N*-dimethylaniline (0.001 mol·L<sup>-1</sup>) irradiated with 532 nm laser for 2 min

a)  $c(\text{Mg}^{2+}\text{-HA})=1.2\times 10^{-4}\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ; b)  $c(\text{C}_{60})=3\times 10^{-5}\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ; c)  $c(\text{Mg}^{2+}\text{-HA})=1.2\times 10^{-4}\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ,  $c(\text{C}_{60})=3\times 10^{-5}\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$

与基态的  $C_{60}$  发生电子转移反应.  $Mg^{2+}$ -HA 在激发波长 532 nm 处的消光系数为  $C_{60}$  的 9.3 倍,  $Mg^{2+}$ -HA 作为超分子体系中的光捕获分子, 可以被有效地激发至激发态, 与电子给体 DMA 发生电子转移反应生成  $Mg^{2+}$ -HA $\cdot^-$ (式(1)). 竹红菌素金属离子配合物的还原电位与竹红菌素本身相近<sup>[15]</sup>, 因此生成的  $Mg^{2+}$ -HA $\cdot^-$ 能与基态  $C_{60}$  发生电子转移反应(式(3)):



在图 6c 中,  $Mg^{2+}$ -HA $\cdot^-$ 的 ESR 信号强度要比没有  $C_{60}$  存在时明显降低, 说明有一部分  $Mg^{2+}$ -HA $\cdot^-$ 通过式(3)的途径转变成基态  $Mg^{2+}$ -HA. 而  $C_{60}\cdot^-$ 的信号强度在  $Mg^{2+}$ -HA 存在条件下得到了显著增强, 也进一步表明基态  $C_{60}$  可以与  $Mg^{2+}$ -HA $\cdot^-$ 通过电子转移反应生成  $C_{60}\cdot^-$ .

### 3 结论

利用多种方法研究了竹红菌素镁离子的配位聚合物( $Mg^{2+}$ -HA)与  $C_{60}$  在溶液和固体状态下的相互作用.  $Mg^{2+}$ -HA 与  $C_{60}$  在基态条件下有较强的相互作用, 形成超分子体系后,  $Mg^{2+}$ -HA 和  $C_{60}$  的三重态寿命均明显下降, 但是未检测到二者通过单重态或三重态进行有效的能量传递过程; 固态条件下形成超分子后,  $C_{60}$  的 XRD 特征峰被明显抑制, 其晶体结构发生变化;  $Mg^{2+}$ -HA 作为超分子体系的光捕获分子, 通过多步电子转移反应大幅度地增强了  $C_{60}$  与电子给体  $N,N$ -二甲基苯胺的光诱导电子转移效率.

**致谢:** 作者对中国科学院理化技术研究所陈景荣副研究员和中国科学院化学研究所李沙渝副研究员在实验过程中给予的大力帮助表示感谢.

### References

- Kratschmer, W.; Lamb, L. D.; Fostiropoulos, K.; Huffman, D. R. *Nature*, **1990**, *347*: 354
- Guldi, D. M.; Rahman, G.; Sgobba, V.; Ehli, C. *Chem. Soc. Rev.*, **2006**, *35*: 471
- Li, Y. L.; Liu, H. B.; Zhu, D. B. *Sci. Technol. Rev.*, **2004**, *22*: 22 [李玉良, 刘辉彪, 朱道本. 科技导报, **2004**, *22*: 22]
- Mikami, K.; Matsumoto, S.; Ishida, A.; Takayuku, S.; Suenobu, T.; Fukuzumi, S. *J. Am. Chem. Soc.*, **1995**, *117*: 11134
- Guldi, D. M.; Asmus, K. D. *J. Am. Chem. Soc.*, **1997**, *119*: 5744
- Nakamura, E.; Isobe, H. *Acc. Chem. Res.*, **2003**, *36*: 807
- Martin, N.; Sanchez, L.; Illescas, B.; Perez, I. *Chem. Rev.*, **1998**, *98*: 2527
- Illescas, B.; Martin, N. C. R. *Chimie*, **2006**, *9*: 1038
- Okamoto, K.; Hasobe, T.; Tkachenko, N. V.; Lemmetyinen, H.; Kamat, P. V.; Fukuzumi, S. *J. Phys. Chem. A*, **2005**, *109*: 4662
- Jiang, L. J.; He, Y. Y. *Chin. Sci. Bull.*, **2000**, *45*: 2019 [蒋丽金, 何玉英. 科学通报, **2000**, *45*: 2019]
- Wu, T.; Weng, M.; Chen, S.; Wang, L.; Bi, Z.; Li, T.; Zhang, M.; Shen, T. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, **1998**, *118*: 189
- Miller, G. G.; Brown, K.; Moore, R. B.; Diwu, Z. J.; Liu, J.; Huang, L.; Lown, J. W.; Begg, D. A.; Chlumecky, V.; Tulip, J.; McPhee, M. S. *Photochem. Photobiol.*, **1995**, *61*: 632
- Ma, J.; Zhao, J. Q.; Jiang, L. *New J. Chem.*, **2001**, *25*: 847
- Diwu, Z. J.; Zhang, C. L.; Lown, J. W. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, **1992**, *66*: 99
- Zeng, Z.; Zhou, J.; Zhang, Y.; Qiao, R.; Xia, S.; Chen, J.; Wang, X.; Zhang, B. *J. Phys. Chem. B*, **2007**, *111*: 2688
- Lehtivuori, H.; Lemmetyinen, H.; Tkachenko, N. V. *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, *128*: 16036
- Hua, J.; Meng, F.; Ding, F.; Li, F.; Tian, H. *J. Mater. Chem.*, **2004**, *14*: 1849
- Fukuda, T.; Masuda, S.; Kobayashi, N. *J. Am. Chem. Soc.*, **2007**, *129*: 5472
- Kawase, T.; Fujiwara, N.; Tsutumi, M.; Oda, M.; Maeda, Y.; Wakahara, T.; Akasaka, T. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2004**, *43*: 5060
- Perez, E. M.; Sierra, M.; Sanchez, L.; Torres, M. R.; Viruela, R.; Viruela, P. M.; Orti, E.; Martin, N. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2007**, *46*: 1847
- Liu, Y.; Wang, H.; Chen, Y.; Ke, C.; Liu, M. *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, *127*: 657
- Scanloss, J. C.; Ebert, L. B. *J. Phys. Chem.*, **1993**, *97*: 7138
- Murthy, C. N.; Geckeler, K. E. *Chem. Commun.*, **2001**: 1194
- Korobov, M. V.; Smith, A. L. *Fullerenes: Chemistry, physics, and technology*. New York: Wiley, 2000: 53-55
- Arbogast, J. W.; Foote, M.; Kao, C. S. *J. Am. Chem. Soc.*, **1992**, *114*: 2277
- Weng, M.; Wang, W. Q.; Zhang, M. H.; Shen, T. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **1997**, *93*: 3491
- Guldi, D. M.; Prato, M. *Acc. Chem. Res.*, **2000**, *33*: 695
- Sun, Y. P.; Bunker, C. E.; Ma, B. *J. Am. Chem. Soc.*, **1994**, *116*: 9692
- Illescas, B.; Martin, N.; Segura, J. L.; Seoane, C.; Orti, E.; Viruela, P. M.; Viruela, R. *J. Org. Chem.*, **1995**, *60*: 5643
- Sun, J.; Liu, Y.; Chen, D. W.; Zhang, Q. Y.; An, J. Y. *Chin. J. Magn. Reson.*, **1999**, *16*: 321 [孙健, 刘扬, 陈德文, 张启元, 安静仪. 波谱学杂志, **1999**, *16*: 321]