

卟啉微纳米材料的制备及应用研究进展

杨建东^{a,b} 王都留^a 卢小泉^{b*}^a陇南师范高等专科学校生物化学系 成县 742500;^b甘肃省生物电化学与环境分析重点实验室,西北师范大学 兰州 730070)

摘 要 综述了卟啉微纳米材料合成的制备方法,以及将其作为传感、光电器件等应用的研究进展。卟啉类化合物是广泛存在于自然界重要的生物分子,其独特的平面骨架和共轭大 π 结构,使之成为分子组装体系中优良的构筑基元。制备的卟啉微纳米材料因其良好的光、热稳定性,已被广泛用于分析化学、仿生、催化及材料科学等领域。

关键词 卟啉化合物,微纳米材料,化学合成,光电器件

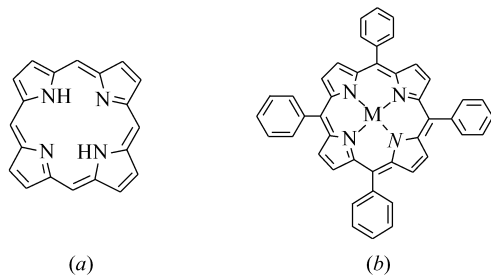
中图分类号:O626

文献标识码:A

文章编号:1000-0518(2012)10-1099-08

DOI:10. 3724/SP. J. 1095. 2012. 20108

卟啉及其衍生物是一类由4个吡咯分子桥连形成的大环共轭平面体系。当母体卟吩(a)中的2个氢质子被金属离子取代后,成为相应的金属卟啉配合物(b)(Scheme 1)。卟啉类化合物广泛存在于生命体内,如血红蛋白、肌红蛋白和细胞色素等生物分子结构的核心部分均是卟啉类化合物,因此将其称之为“生命的染料(Pigment of Life)”^[1]。卟啉化合物不仅具有独特的共轭结构和光电性能,而且具有良好的光、热稳定性以及易裁剪修饰等特点,因此,功能化卟啉材料在分析化学、仿生、催化、医学及材料科学等领域均具有良好的应用前景^[2-5]。卟啉化合物在溶液中的聚集体主要以J和H聚集形态存在^[6-7]。但这种无序聚集体往往具有较大尺寸,没有良好的均一性和分散性,不能作为卟啉光电材料的元件(场效应晶体管、光伏电池和发光二极管等),从而限制了卟啉作为微纳米光电材料在实际中的广泛应用。



Scheme 1 Molecular structure of the derivatives of porphyrin

卟啉分子独特的平面分子骨架、良好的共轭体系等特点成为超分子自组装体系中优良的构筑基元之一。卟啉分子自组装时,不仅可以控制周边功能团的位置和方向,又可对轴向配体周围的空间大小和相互作用的方向进行控制;同时卟啉-卟啉分子之间也存在强烈的相互作用。基于卟啉分子独特的结构和性质,将卟啉、酞菁及其衍生物的单体作为分子水平的组装材料进行材料的设计、组装,已广泛应用在催化、有机发光器件和太阳能电池等光电材料的研究中^[8-11]。有多种制备技术(如表面活性剂,亲、疏水性作用等)用于制备不同功能的卟啉微纳米材料。目前,主要是通过表面活性剂分子的模板效应调控卟啉微纳米的结构,但表面活性剂的存在会影响所制备材料的性能。本文讨论了近年来卟啉微纳米材料的各种制备方法,以及卟啉微纳米材料作为传感、光电器件的研究进展。我们今后将利用卟啉分子本身的相互作用,辅以溶剂效应,开发出一种可控制备卟啉微纳米材料的绿色合成方法;并探寻卟啉微纳米材料光电转换的作用机理,以开发出功能化微纳米尺度的卟啉光电传感器件。

2012-03-22 收稿,2012-04-17 修回

国家自然科学基金(2775060,20875077)资助项目,甘肃省教育厅科研项目(0928B-02)

通讯联系人:卢小泉,教授; Tel/Fax:0931-7975276; E-mail:Luxq@nwnu.edu.cn; 研究方向:功能化卟啉纳米材料与卟啉电化学

1 制备方法

1.1 基于离子的自组装

离子自组装技术借助于 2 种具有不同电荷的卟啉单元通过离子间静电作用形成一维结构的卟啉纳米材料(纳米管、纳米线和纳米纤维等)。Schwab 等^[12]利用原子力显微镜(AFM)首次观察到四磺酸苯基卟啉($\text{H}_4\text{TPPS}^{2-}$)的聚集行为(图 1),沉积在硅片上的卟啉聚集体呈棒状,单根棒的直径约为 3.8 nm,长度达到 0.77 μm ,同时在硅基底上也观察到束状的卟啉纳米棒;其后又报道了这些卟啉纳米棒阵列的光导性能^[13]。

与此同时, Rotomskis 等^[14]也借助于 AFM 观察到硅表面 $\text{H}_4\text{TPPS}^{2-}$ 聚集成卟啉纳米带以及纳米带的团聚体。最近, Vlaming 等^[15]借助低温冷冻透射显微镜(Cryo-TEM)观察了单根卟啉纳米管,其管壁的厚度与 $\text{H}_4\text{TPPS}^{2-}$ 分子尺寸相当。该纳米结构可作为叶绿素中染料分子聚集态结构的生物模型。Shelnutt 等^[16]利用离子组装技术成功制备了系列一维卟啉纳米材料,并首次报道了离子组装形成单分散的卟啉纳米管^[17](图 2),四磺酸苯基卟啉($\text{H}_4\text{TPPS}^{2-}$)带负电,四吡啶基金属锡卟啉($\text{Sn}^{\text{IV}}\text{T}(4\text{-Py})\text{P}^{4+}$)带正电。在 $\text{pH} = 2$ 的盐酸介质中,将 $\text{H}_4\text{TPPS}^{2-}$ 和 $\text{Sn}^{\text{IV}}\text{T}(4\text{-Py})\text{P}^{4+}$ 等比例混合,产生绿色沉淀。由透射电子显微镜(TEM)观察到形成的纳米材料呈管状结构,直径为 50 ~ 70 nm,长度可达到毫米级;管壁厚度约为 20 nm,呈同心圆层状结构。系列研究表明,卟啉分子中是否有金属离子以及金属离子的种类均对卟啉纳米材料的形貌起到关键作用^[16]:没有金属存在时,形成卟啉纳米棒;如果将 $\text{Sn}^{\text{IV}}\text{T}(4\text{-Py})\text{P}^{4+}$ 中金属离子改为(Fe^{III} , Co^{III}),同样也会形成卟啉的管状结构,只是管坍塌的程度不同。 $\text{V}^{\text{IV}}(\text{O})\text{T}(3\text{-Py})\text{P}^{4+}$ 和 $\text{Ti}^{\text{IV}}(\text{O})\text{T}(3\text{-Py})\text{P}^{4+}$ 也可以产生很好的管状结构;如果改为金属 Zn^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Cu^{2+} ,则不会形成管状结构的卟啉聚集体。

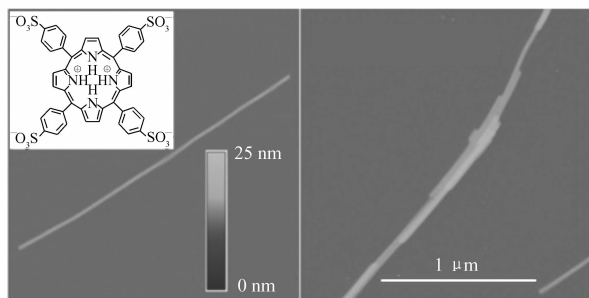


图 1 四磺酸苯基卟啉纳米线的 AFM 图^[12]
Fig. 1 AFM images of the porphyrin ($\text{H}_4\text{TPPS}^{2-}$) nanowires^[12]

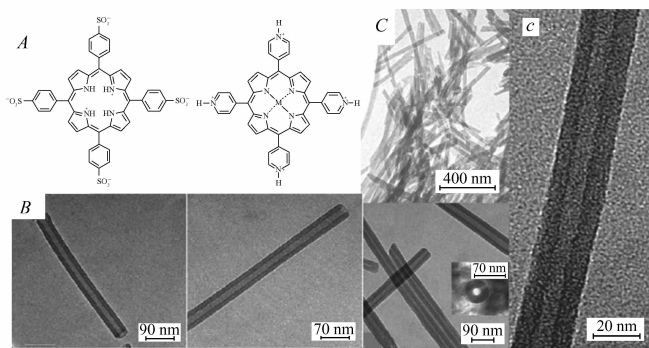


图 2 由离子组装技术形成不同的一维纳米结构(A)和卟啉分子结构(B,C)卟啉纳米管的 TEM 图^[17]
Fig. 2 Molecular structures of the porphyrins(A), TEM images of the nanotubes by ionic self-assembly(B,C)^[17]

自下而上组装形成的纳米材料在某种程度上会呈现出三维复杂结构。最近, Martin 等^[18]利用多级离子组装技术制备出卟啉纳米材料的复杂结构,如 ZnTN-EtOH-4-PyP 和 SnTPPS 在 23 $^{\circ}\text{C}$ 下形成四叶草状(“four-leaf” clover)的复杂结构(图 3),SEM 照片清晰地表明存在花瓣、茎杆、血管状的生物形态,其直径为 2 ~ 5 μm 。该复杂结构的形成与温度和溶液环境有关,而与卟啉浓度无关。组装驱动力主要由金属卟啉的种类所决定。用 ZnTN-EtOH-4-PyP 和 SnTPPS 也同样形成具有“Ninjn-stars”型的复杂结构,并且这种三维材料表现出特有的光电现象。

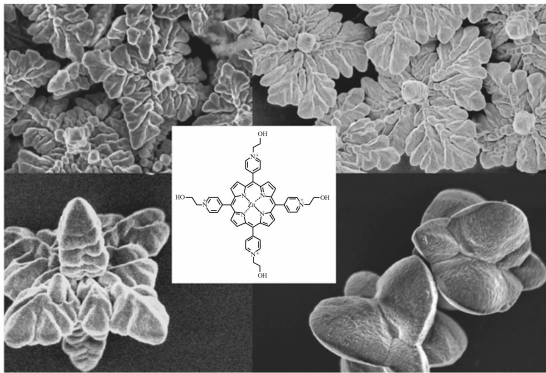


图3 三维复杂结构的卟啉组装体(插入图为卟啉的分子结构)^[18]

Fig.3 SEM images of the 3D complex nanostructures (inset image;molecular structure of the porphyrin)^[18]

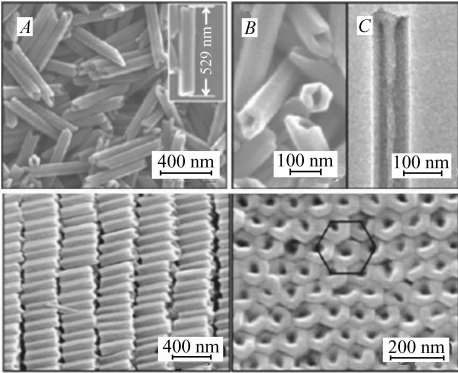


图4 表面活性剂(CTAB)形成卟啉(ZnTPyP)的六棱柱结构及三维组装体^[19]

Fig.4 SEM images of the prismic ZnTPyP nanotubes and 3D self-assembly by surfactant(CTAB)^[19]

A,B. SEM images; C. HRTEM image

1.2 再沉淀法与表面活性剂相结合的自组装

Hu 等^[19]首次利用再沉淀法,辅助表面活性剂(CTAB)得到了四吡啶基锌卟啉(ZnTPPy)中空六棱柱状的纳米结构,其长约为529 nm,宽95 nm,长宽比达到5.6,其管壁厚度为30 nm(图4)。中空六棱柱的尺寸控制通过CTAB的浓度改变来实现。其生长动力学的光谱表明,这是一个快速发生的卟啉J-聚集的变化过程。X射线衍射(XRD)和单晶模拟谱表明,形成中空结构的作用力主要是Zn与2个吡啶基间的配位作用。溶剂蒸发时,中空纳米结构可以组装形成三维液晶超结构。

Wang 等^[20]利用该法在无表面活性剂的条件下制备了卟啉的纳米盘,SEM照片表明,正方形纳米盘的边长为0.3~1.0 μm,厚度为7~12 nm,有1/3纳米盘对角线上生长出三角形(图5)。通过改变不同的组装条件,得到了不同形貌的卟啉纳米结构。XRD结果表明,该纳米结构的形成主要是由于卟啉层之间水分子的氢键作用。

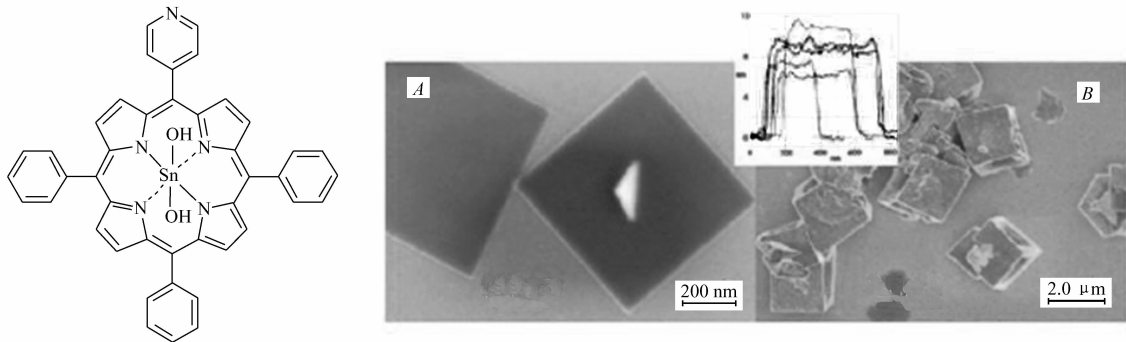


图5 卟啉分子结构和微纳米材料的SEM图^[21]

Fig.5 Molecular structure and SEM images of the porphyrin nanoplates^[21]

A. porphyrin nanoplates; B. microcubes

另外,聚乙二醇和非离子型的嵌段聚合物F127也常被用于形成一维卟啉纳米结构^[21-25]。再沉淀法辅助表面活性剂法主要是利用表面活性剂所形成胶束的内侧或外侧为模板,将卟啉分子冲入胶束中或包裹在胶束外侧,最后用合适的溶剂将胶束除去,就可以得到卟啉的微纳米结构。随着表面活性剂浓度的升高,所形成的胶束依次为球状(Sphere)、棒状(band)、六方堆积的棒(hexagonally packed rods)和木栅排列(palisade layer structure),从而实现由改变表面活性剂的胶束浓度达到不同卟啉纳米结构的控制。刘鸣华等^[26]利用卟啉分子在界面组装诱导产生超分子手性。由于卟啉分子在界面处产生了聚集,

破坏了原有分子的对称排列形态,从而因“分子的对称性破缺”产生了手性。如利用表面活性剂辅助组装制备了不同形貌的卟啉纳米结构(图 6),通过组装时间的动态控制,实现对其形貌的调控,不同组装体产生的手性信号也不同。

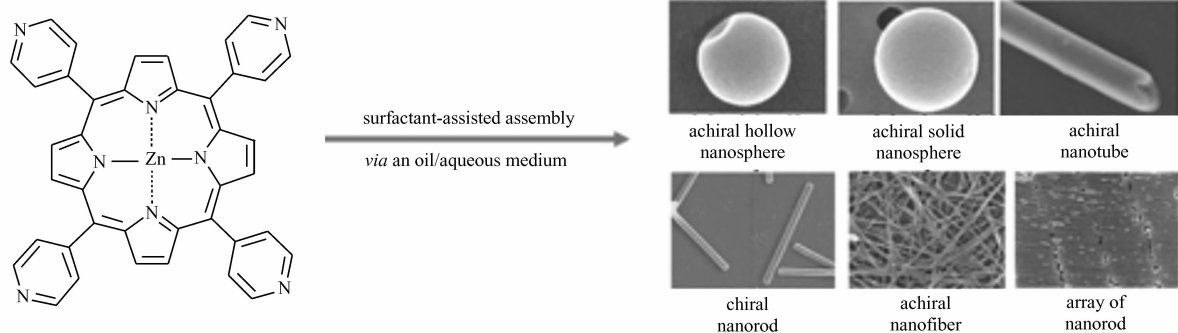


图 6 卟啉纳米结构的路线及 SEM 图^[26]

Fig. 6 Scheme and SEM images of different nanostructure of porphyrin^[26]

1.3 配位聚合

卟啉配位聚合物的形成主要是利用 T(4-Py)P 与其它金属卟啉产生配位聚合。以往对卟啉配合物的研究主要在于解析其晶体结构^[27-28],即很少关注尺寸在 100 ~ 500 nm 卟啉配合物的微纳米结构和性能研究。Wang 等^[29]将四吡啶基金属卟啉 MT(4-Py)P (M = Sn, Fe, Co) 与 4 ~ 8 倍的氯铂酸混合搅拌,暗处放置,首次得到了卟啉聚合物的纳米球(图 7)。由 SEM 照片观察到这种纳米球的平均直径约为 161 nm, XRD 结果表明,该纳米球呈多孔状。通过改变金属卟啉的种类,可控制所形成纳米球的大小;利用混合金属卟啉也得到了类似的结果,并且通过卟啉吸收谱的变化研究了该纳米球的生长动力学过程。钱东金等^[30-32]利用界面组装方法也得到了系列卟啉与金属离子形成的具有微纳米尺度的配位聚合物。

1.4 蒸发扩散法

控制溶剂在固体或溶液表面的挥发速度,可以降低分子的结晶速度,使其有足够的时间重新排列,从而形成单分散的一维纳米结构。这种蒸发扩散方法简单有效,可以实现在基底表面的有序组装,已成为目前实现有机纳米材料组装的主要方法。它主要是通过调节界面作用力(去润湿, dewetting)和分子间相互作用力的协同效应,实现有机分子在固体表面沉积的形貌可控。Hameren 等^[33]研究了卟啉三聚体在石墨表面的组装行为(图 8)。当一滴卟啉三聚体的溶液滴加到石墨表面后,由于溶剂的挥发,液滴边缘产生不连续收缩而形成卟啉纳米线;如果增加滴加在石墨表面上液滴的体积,溶剂完全挥发需要更长的时间,其自组装过程将被大大改变。这时决定分子聚集体生长的不再是不断收缩的液滴边缘的附着固定(pinning),而是溶剂挥发引起的分子径向流动,导致液滴边缘处的溶液浓度增加,即所谓的“咖啡效应”(coffee effect)。分子的径向流动以及它们不断的自组装,使它们沉积的线垂直于液滴边缘。这种情况下,沉积线不再是 1 个分子的厚度,而是包括许多束的分子聚集体,聚集体之间的间隔为几个微米。从而实现卟啉分子在基底表面的可控、有序组装。

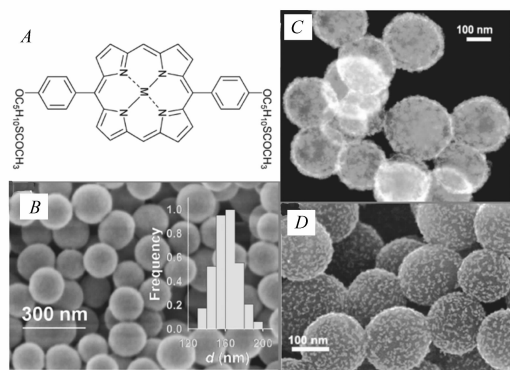


图 7 卟啉分子结构(A)、形成卟啉纳米球的 SEM 图(B)及粒径分布(C)自金属光催化的 STEM 暗场图(D)化学反应后的 SEM 图^[29]

Fig. 7 Molecular structure of the porphyrin(A), SEM images of the nanosphere (B), photocatalytic self-metallization(STEM dark-field image) (C) and SEM image after chemical reaction(D)^[29]

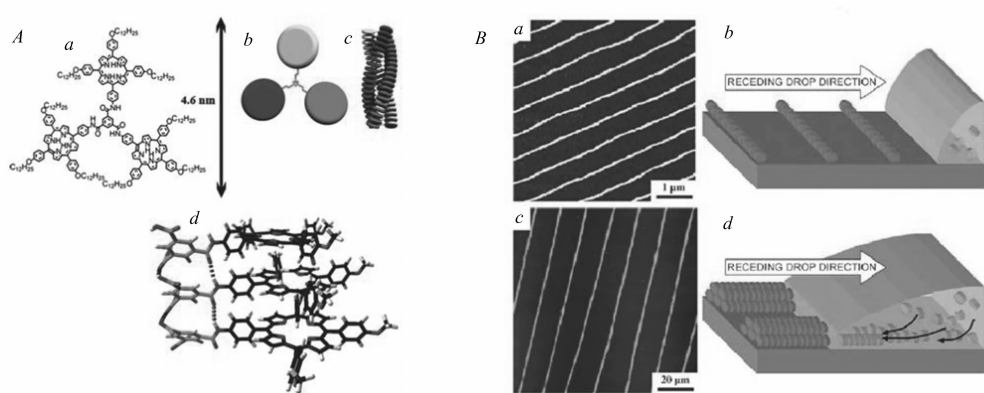


图 8 (A)卟啉三聚体的结构式(a)、模型图(b)和晶体的空间排布(c);(B)自组装线(截面数十纳米)的 AFM 照片(a)、纳米级线的形成过程示意图(b)、大液滴形成的自组装线(截面数百纳米)(c)和截面大的线形成过程示意图(d)^[33]

Fig. 8 (A) Molecular structure of the porphyrin trimer(a), model diagram(b), space array of the crystal(c); (B) AFM images of the self-assembled nanowires(a), the process scheme of nanowires(b), nanowires by larger droplet (c), the process scheme of nanowires prepared cross-sectional area(d)^[33]

1.5 其它合成方法

Yoon 等^[34]利用气相沉积方法(蒸发-浓缩-再结晶技术)得到了 H₂T(4-Py)P 的单晶矩形纳米管。在 Ar 气保护下,将卟啉的粉末在管式炉中加热至 450 ℃,在降温过程中,卟啉分子产生重结晶,在炉子的尾端上放置硅片(温度为 350 ℃),就会形成管状结构的卟啉纳米材料,通过截面图可以看到不同尺寸的管径(图 9)。

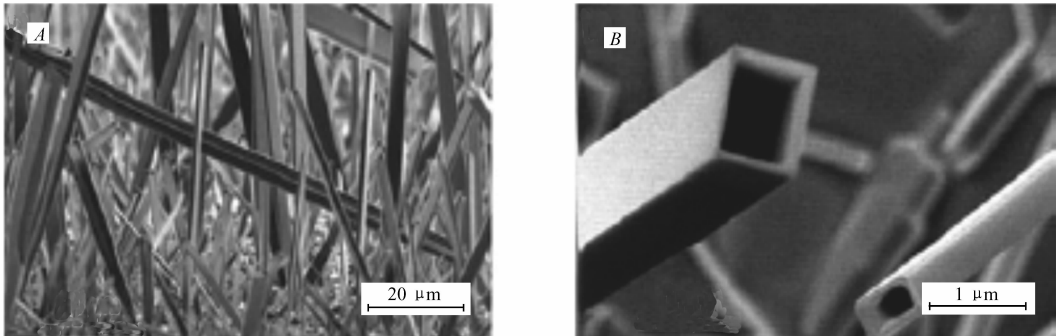


图 9 利用气相沉积法得到卟啉纳米管的 SEM(A)及截面图(B)^[34]

Fig. 9 SEM images(A) and cross-section(B) of the nanotubes prepared by vapor deposition^[34]

另外,超声技术也是近年来合成有机纳米材料的常用方法。Hasobe 等^[35]借助超声方法得到了长 5.02 μm、宽 360 nm 的卟啉微纳米棒,并将其组装在铟-锡氧化物(indium-tin oxide ITO)表面,研究其光电行为;Gong 等^[36]借助溶剂效应实现了对卟啉微纳米结构的调控。

2 卟啉纳米材料的应用

2.1 化学传感

卟啉分子作为“电子鼻”传感器件首次被 Suslick 等^[37-39]报道以来,已经得到了广泛的应用。Dini 等^[40]首次报道了单分散的卟啉纳米结构(纳米管)作为光学传感器件实现了对化学物质的分析。结果表明,卟啉纳米管对气体分析的灵敏度比溶液中的卟啉分子提高了好几倍。可能的原因是当分析物处在不同的分析环境(管内、外壁)时,大大影响了卟啉纳米管 J-聚集状态,从而改变了该聚集态的吸收变化,因此可以作为高灵敏、光响应气体检测器。同样在金属离子的检测方面,卟啉纳米材料检测性能也

大大优于溶液中的卟啉分子。一般溶液中卟啉分子检测金属盐的浓度仅达到亚毫摩尔级,而用卟啉纳米材料可使每种金属盐的分析信号大大增强,说明形成的卟啉纳米结构对分析物的检测更灵敏。这是因为,外界条件(比如溶液的 pH 值、离子强度等)会影响纳米结构,从而增加了卟啉纳米材料对外界的高灵敏响应。如将卟啉纳米管分散到聚合物中,利用待分析气体对聚合物的渗透作用,可以大大提高气体分析的检测限。而且卟啉纳米管可以同时分析甲苯、醋酸、乙醇、三乙胺和氮氧化物等多种化合物,其中对三乙胺的响应最大,说明卟啉纳米材料对同时检测多组分化合物具有独特的优势。

2.2 光电器件

卟啉化合物的共轭结构使其分子的 HOMO 和 LUMO 之间的能量差降低,因而在可见光区的发光量子效率较高;卟啉分子由于结构易修饰,改变其周边取代基可以改变它的荧光发射波长,同时与金属易形成金属配合物,所以在光电分子器件的设计和合成上有潜在的应用^[41]。

Imahori 等^[42]利用巯基卟啉和金纳米粒子构筑的三维纳米光电器件,不仅可作为模拟光合作用电荷分离的新模型,而且采用“自下而上”的组装技术实现了有机太阳能电池的构建。并首次利用 C₆₀ 低重组能作为分子受体,大大提高了卟啉分子的光电转化效率,减少了电子空穴复合的几率;还利用电泳技术构筑四级结构的光电池 OTE/SnO₂/(HPCMPc + C₆₀)_m,光电转化效率达到 1.5%,比相同条件下没有该结构的参照电池 OTE/SnO₂/(H₂P-re + C₆₀)_m ($\eta = 0.035\%$) 提高了 45 倍^[43],说明这种三维结构对电子的转移能够起到促进作用。然而这类光电池的染料分子不是以单层的方式覆盖在电极表面,而是很多染料分子无序堆积,虽然增加了对光的吸收率,但由于激发态电子在向电子传输的过程中大多数被纳米金粒子淬灭,从而造成很大的能量耗散。

2.3 太阳能制氢

据 Shelnutt 等^[16]报道锡卟啉和铂纳米粒子形成的纳米复合材料可用于太阳能制氢。在电子给-受体存在的条件下,当光激发该复合纳米球时,锡卟啉吸收太阳光,形成卟啉的激发态,产生的能量经由激子快速转移到纳米球表面,将激发能转移到低能级三线态的 9-蒽羧酸盐(AA⁻)分子,由于该分子自身不吸收可见光,AA⁻将电子 e⁻ 转移到还原态的甲基紫晶(MV⁺),然后甲基紫晶分子将该 e⁻ 转移到纳米球表面上的铂纳米粒子,使氢发生还原。在此过程中电子牺牲体(EDTA)重新产生 AA⁻。整个过程经 EDTA 补给后完成了产生氢气的循环。

另外,卟啉纳米材料还广泛被用作光子导线^[44]、光致分子开关^[45-46]和分子存储器件^[47]等纳米器件。

3 展 望

卟啉化合物作为一类重要的生物分子,由于其独特的平面型分子骨架、良好的共轭体系等特征而成为超分子化学中最为优良的构筑基元之一。目前,借助表面活性剂、油/水体系等辅助组装技术,开发出系列功能化、不同结构的卟啉微纳米材料。但同有机纳米材料一样,卟啉微纳米材料同样存在稳定性、制备的可控性不好等缺点,需要研究者改进或提出新的组装方法;另外,对于有机纳米材料的制备,它不能像无机材料那样进行大面积、有序的合成,因此有机纳米材料的开发还处于实验阶段。如果能将有机分子的多样性、易修饰的特点与纳米加工技术、自组装技术有机结合,从而实现大面积制备有序、稳定性好的有机纳米材料;并进一步开发出具有微纳尺度的有机光电转换元件,有望使有机纳米材料最终走出实验室,实现产业化。

参 考 文 献

- [1] Battersby A R, McDonald E. Origin of the Pigments of Life; the Type-III Problem in Porphyrin Biosynthesis[J]. *Acc Chem Res*, 1979, **12**: 14-22.
- [2] Jonathan L S, Daniel S. Synthetic Expanded Porphyrin Chemistry[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2003, **42**(42): 5134-5175.
- [3] Senge M O, Fazekas M, Notaras E G A, et al. Nonlinear Optical Properties of Porphyrins[J]. *Adv Mater*, 2007, **19**(19): 2737-2774.
- [4] Horvath O, Huszank R, Valicsek Z, et al. Photophysics and Photochemistry of Kinetically Labile, Water-soluble Porphyrin

- Complexes[J]. *Coord Chem Rev*,2006,**250**(13/14):1792-1803.
- [5] Lo P C,Leng X B,Dennis K P N. Hetero-arrays of Porphyrins and Phthalocyanines[J]. *Coord Chem Rev*,2007,**251**(17/20):2334-2353.
- [6] Groennings S. Quantitative Determination of the Porphyrin Aggregate in Petroleum[J]. *Anal Chem*,1953,**25**(6):938-941.
- [7] Micali N,Villari V,Castriciano M A,*et al.* From Fractal to Nanorod Porphyrin J-Aggregates. Concentration-Induced Tuning of the Aggregate Size[J]. *J Phys Chem B*,2006,**110**(16):8289-8295.
- [8] Campbell W M,Burrell A K,Officer D L,*et al.* Porphyrins as Light Harvesters in the Dye-sensitised TiO₂ Solar Cell[J]. *Coord Chem Rev*,2004,**248**:1363-1379.
- [9] Takagi S,Eguchi M,Tryk D A,*et al.* Porphyrin Photochemistry in Inorganic/organic Hybrid Materials;Clays, Layered Semiconductors, Nanotubes, and Mesoporous Materials[J]. *J Photochem Photobiology C;Photochem Rev*,2006,**7**:104-126.
- [10] Drain C M,Varotto A,Radivojevic I. Self-Organized Porphyrinic Materials[J]. *Chem Rev*,2009,**109**:1630-1658.
- [11] Ethirajan M,Chen Y H,Joshi P,*et al.* The Role of Porphyrin Chemistry in Tumor Imaging and Photodynamic Therapy[J]. *Chem Soc Rev*,2011,**40**:340-362.
- [12] Schwab A D,Smith D E,Rich C S,*et al.* Porphyrin Nanorods[J]. *J Phys Chem B*,2003,**107**:11339-11345.
- [13] Schwab A D,Smith D E,Hone J,*et al.* Photoconductivity of Self-Assembled Porphyrin Nanorods[J]. *Nano Lett*,2004,**4**(7):1261-1265.
- [14] Rotomskis R,Augulis R,Snitka V. Hierarchical Structure of TPPS₄ J-Aggregates on Substrate Revealed by Atomic Force Microscopy[J]. *J Phys Chem B*,2004,**108**(9):2833-2838.
- [15] Vlaming S M,Augulis R,Stuart M C A,*et al.* Exciton Spectra and the Microscopic Structure of Self-Assembled Porphyrin Nanotubes[J]. *J Phys Chem B*,2009,**113**(8):2273-2283.
- [16] Medforth C J,Wang Z C,Shelnutt J A,*et al.* Self-Assembled Porphyrin Nanostructures[J]. *Chem Commun*,2009,(47):7261-7277.
- [17] Wang Z,Medforth C J,Shelnutt J A,*et al.* Self-Metallization of Photocatalytic Porphyrin Nanotubes[J]. *J Am Chem Soc*,2004,**126**:16720-16721.
- [18] Martin K E,Wang Z C,Busani T,*et al.* Donor-Acceptor Biomorphs from the Ionic Self-Assembly of Porphyrins[J]. *J Am Chem Soc*,2010,**132**:8194-8201.
- [19] Hu J S,Guo Y G,Liang H P,*et al.* Three-Dimensional Self-Organization of Supramolecular Self-Assembled Porphyrin Hollow Hexagonal Nanoprisms[J]. *J Am Chem Soc*,2005,**127**:17090-17095.
- [20] Wang Z,Li Z,Medforth C J,*et al.* Self-Assembly and Self-Metallization of Porphyrin Nanosheets[J]. *J Am Chem Soc*,2007,**129**:2440-2441.
- [21] Gong X,Milic T,Xu C,*et al.* Preparation and Characterization of Porphyrin Nanoparticles[J]. *J Am Chem Soc*,2002,**124**:14290-14291.
- [22] Drain C M,Smeureanu G,Patel S,*et al.* Porphyrin Nanoparticles as Supramolecular Systems[J]. *New J Chem*,2006,**30**:1834-1843.
- [23] Lee S J,Hupp J T,Nguyen S T. Growth of Narrowly Dispersed Porphyrin Nanowires and Their Hierarchical Assembly into Macroscopic Columns[J]. *J Am Chem Soc*,2008,**130**:9632-9633.
- [24] Lee S J,Malliakas C D,Kanatzidis M G,*et al.* Amphiphilic Porphyrin Nanocrystals;Morphology Tuning and Hierarchical Assembly[J]. *Adv Mater*,2008,**20**:3543-3550.
- [25] Lee S J,Jensen R A,Malliakas C D,*et al.* Effect of Secondary Substituent on the Physical Properties, Crystal Structures, and Nanoparticle Morphologies of (Porphyrin) Sn(OH)₂: Diversity Enabled *via* Synthetic Manipulations[J]. *J Mater Chem*,2008,**18**:3640-3646.
- [26] Qiu Y F,Chen P L,Liu M H,*et al.* Evolution of Various Porphyrin Nanostructures *via* an Oil/Aqueous Medium;Controlled Self-Assembly, Further Organization, and Supramolecular Chirality[J]. *J Am Chem Soc*,2010,**132**:9644-9652.
- [27] Carlucci L,Ciani G,Proserpio D M,*et al.* Open Network Architectures from the Self-Assembly of AgNO₃ and 5,10,15,20-Tetra(4-pyridyl) porphyrin (H₂TPyP) Building Blocks;the Exceptional Self-Penetrating Topology of the 3D Network of [Ag₈(Zn II TPyP)₇(H₂O)₂](NO₃)₈][J]. *Angew Chem,Int Ed*,2003,**42**:317-322.
- [28] Ohmura T,Usuki A,Fukumori K,*et al.* New Porphyrin-Based Metal-Organic Framework with High Porosity:2-D Infinite 22.2-Å Square-Grid Coordination Network[J]. *Inorg Chem*,2006,**45**:7988-7990.
- [29] Wang Z,Lybarger L E,Wang W,*et al.* Monodisperse Porphyrin Nanospheres Synthesized by Coordination Polymerization[J]. *Nanotechnology*,2008,**19**:395604-395610.
- [30] Liu B,Chen M,Nakamura C,*et al.* Coordination Polymer Nanocombs Self-Assembled at the Water-chloroform Interface[J]. *New J Chem*,2007,**31**:1007-1012.
- [31] Qian D J,Nakamura C,Miyake J. Layer-by-layer Assembly of Metal-mediated Multiporphyrin Arrays[J]. *Chem Commun*,2001,(22):2312-2313.

- [32] Liu B, Qian D J, Chen M, *et al.* Metal-mediated Coordination Polymer Nanotubes of 5,10,15,20-Tetrapyridylporphine and tris(4-Pyridyl)-1,3,5-triazine at the Water Chloroform Interface[J]. *Chem Commun*, 2006, (30):3175-3177.
- [33] Hameren R V, Schön P, Buul A M V, *et al.* Macroscopic Hierarchical Surface Patterning of Porphyrin Trimers *via* Self-Assembly and Dewetting[J]. *Science*, 2006, **314**:1433-1436.
- [34] Yoon S M, Hwang I-C, Kim K S, *et al.* Synthesis of Single-crystal Tetra(4-pyridyl)porphyrin Rectangular Nanotubes in the Vapor Phase[J]. *Angew Chem, Int Ed*, 2009, **48**:2506-2509.
- [35] Sandanayaka A S D, Araki Y, Hasobe T, *et al.* Size-Controlled Self-Assembled Porphyrin Nanoassemblies Organized by Ethylene Glycol Derivatives for Photophysical Studies[J]. *J Phys Chem C*, 2008, **112**:19209-19216.
- [36] Gong X, Milic T, Xu C, *et al.* Preparation and Characterization of Porphyrin Nanoparticles[J]. *J Am Chem Soc*, 2002, **124**:14290-14291.
- [37] Rakow N A, Suslick K S. A Colorimetric Sensor Array for Odour Visualization[J]. *Nature*, 2000, **406**:710-714.
- [38] Zhang C, Suslick K S. A Colorimetric Sensor Array for Organics in Water[J]. *J Am Chem Soc*, 2005, **127**:11548-11549.
- [39] Suslick K S. An Optoelectronic Nose: Colorimetric Sensor Arrays[J]. *MRS Bull*, 2004, **29**:720-725.
- [40] Dini F, Martinelli E, Pomarico G, *et al.* Chemical Sensitivity of Self-Assembled Porphyrin Nano-aggregates [J]. *Nanotechnology*, 2009, **20**:055502-055508.
- [41] Martinez-Diaz M V, de la Torre G, Torres T. Lighting Porphyrins and Phthalocyanines for Molecular Photovoltaics[J]. *Chem Commun*, 2010, **46**:7090-7108.
- [42] Imahori H, Umeyama T, Ito S. Large π -Aromatic Molecules as Potential Sensitizers for Highly Efficient Dye-Sensitized Solar Cells[J]. *Acc Chem Res*, 2009, **42**:1809-1818.
- [43] Hasobe T, Imahori H, Kamat P V, *et al.* Photovoltaic Cells Using Composite Nanoclusters of Porphyrins and Fullerenes with Gold Nanoparticles[J]. *J Am Chem Soc*, 2005, **127**:1216-1228.
- [44] Roth K M, Lindsey J S, Kuhr W G, *et al.* Characterization of Charge Storage in Redox-Active Self-Assembled Monolayers [J]. *Langmuir*, 2002, **18**:4030-4040.
- [45] Wang Z X, Nygård A M, Cook M, *et al.* An Evanescent-Field-Driven Self-Assembled Molecular Photoswitch for Macrocyclic Coordination and Release[J]. *Langmuir*, 2004, **20**:5850-5857.
- [46] Reddy D R, Maiya B G. An Evanescent-Field-Driven Self-Assembled Molecular Photoswitch for Macrocyclic Coordination and Release[J]. *Chem Commun*, 2001:117-118.
- [47] Li C, Ly J, Thompson M, *et al.* Data Storage Studies on Nanowire Transistors with Self-Assembled Porphyrin Molecules[J]. *J Phys Chem B*, 2004, **108**:9646-9649.

Recent Development in the Preparation and Application of Porphyrin Micro- and Nanomaterials

YANG Jiandong^{a,b}, WANG Duliu^a, LU Xiaoquan^{b*}

(^aDepartment of Biology & Chemistry, Longnan Normal College, Chengxian 742500, China;

^bKey Laboratory of Bioelectrochemistry & Environmental Analysis of Gansu Province, Northwest Normal of University, Lanzhou 730070, China)

Abstract Recent development in the preparation and application of porphyrin micro- and nanomaterials was summarized. Currently, a variety of methods for preparing organic nanomaterials have been used for the preparation of porphyrin micro- and nanomaterials, such as surfactants templating, re-precipitation and ultrasound methods. In addition, porphyrin molecules have been chosen as excellent building blocks for the assembling in supermolecular chemistry due to their unique planar molecular skeleton and conjugated π - π bondings. Up to date, the research on organic nanomaterials has been mainly focused on the preparation of functional porphyrin micro- and nanomaterials in recent years. With excellent optical property and thermal stability, porphyrin micro- nanomaterials will show broadly potentials in application fields of analytical chemistry, biomimetics, catalysis and materials science fields.

Keywords porphyrin compounds, micro- and nanomaterials, chemical synthesis, optoelectronic devices