

doi: 103969/j. issn. 0490-6756. 2016. 01. 024

微纳米卟啉金属有机络合物的合成

杨建东, 黄 珊

(陇南师范高等专科学校生物化学系, 成县 742500)

摘 要: 我们通过一种简单的绿色合成方法, 得到微纳米尺度的金属卟啉配合物, 并通过选择不同的金属离子, 实现了对金属卟啉配合物的可控组装, 得到了从零位、一维和二维的金属卟啉配合物. 并借助扫描电镜、红外光谱、X射线衍射谱(XRD), X射线光电子能谱(XPS)等对其结构进行了表征, 详细考察了其影响纳米结构的影响因素和动力学生长过程.

关键词: 四羧基苯基卟啉; 金属离子; 微纳米结构; 影响因素

中图分类号: O628 **文献标识码:** A **文章编号:** 0490-6756(2016)01-0145-07

Synthesis and characterization of micro-and nano-metal-porphyrin coordination polymer

YANG Jian-Dong, HUANG Shan

(Department of biology & chemistry, Longnan Normal College, Chengxian, 742500, China)

Abstract: In this paper, we synthesized the nanoscale metal-porphyrin complexes by using a simple and green method. By choosing the different metal ions, the different nanostructures (0D, 1D, 2D) of metal-porphyrin polymers were obtained by the controlled assemble unit. Its structures were characterized by scanning electron microscopy (SEM), infrared spectroscopy (IR), x-ray diffraction (XRD) and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). The impact factors on nanostructures and the dynamic growth of the metal-porphyrin polymers were examined in detail.

Key words: Tetra-carboxyphenyl porphyrin(TCPPP); Metal ions; Micro- and nanostructures; Factor

1 前 言

金属有机配合物(Metal-Organic Frameworks MOFs)或配位聚合物(Coordination Polymer)由具有多价态的金属离子或离子的团聚体和多齿的有机配体桥连而成^[1]. 由于它们组装单元(building blocks)是金属离子和有机配体, 其结构存在很大的化学可裁剪性, 因此表现出诸多良好的性能. 比如, 多孔状的配位聚合物常常应用于气体存储^[2-6]、催化^[7]、识别^[8]和分离^[9]等. 普鲁士蓝和蓝色复合体(蓝藻和绿藻的共生体)是一类经典的配

位聚合物. 关于其纳米粒子的合成和表征已经研究了十多年^[10-13]. 这种纳米粒子表现出许多独特的尺寸依赖效应, 比如超顺磁性^[10], 光致超顺磁性^[11]和玻璃状的旋转行为(spin-glass-like)^[12]等. 随着纳米技术的发展, 在分子水平上将金属离子和有机配体进行复合就会形成一类新的可裁剪的杂化材料—纳米尺寸的配位聚合物(NCPs)和金属有机配合物(NMOFs), 这种材料不仅具有纳米尺寸效应, 而且具有可调的组装单元, 从而具有功能的多样性. 最近有多个研究小组通过沉淀法^[13-17]、溶剂热法^[18,19]和微乳液法^[20]等方法得到微纳米尺寸

收稿日期: 2015-05-26

基金项目: 国家自然科学基金(21175108); 甘肃省自然科学基金(1308RJZK171); 甘肃省高等学校科研项目(2013B-132); 和校重点科研项目(2012LSZK01003); 博士科研启动项目.

作者简介: 杨建东(1976-), 男, 甘肃礼县人, 副教授, 主要从事卟啉纳米材料的合成及其光电性能研究. E-mail: lnszyjd@163.com

的金属有机配合物的粒子^[15-22]. Mirkin 小组和长春应化所汪尔康课题组最早通过溶剂化作用形成化学可裁剪的配位聚合物的纳米粒子^[13-15]; Masel 小组通过微波辅助的溶剂热方法得到微米尺寸的立方体的金属有机配合物^[23]; Lin 等利用油水微乳液的方法制备了基于金属镱(Gd)和对二苯酚(BDC)的纳米棒状的配位聚合物^[24-28]. 卟啉是一种大环有机化合物,其稳定的平面结构常常作为功能化的有机配体从而形成金属有机配合物,来研究其形成的作用机理,配位方式和晶体结构的解析^[29-34]. 然而,基于微纳米尺度的金属卟啉配合物还报道不多,Shelnutt 小组利用再沉淀法将四吡啶基卟啉(TPyP)和氯铂酸(H_2PtCl_6)聚合形成纳米球,并研究其催化性能^[35]; 国内复旦大学钱东金课题组利用界面组装的方法得到卟啉与金属离子形成的配位聚合物^[36,37]. 因此,在微纳米尺度上如何形成不同结构的金属卟啉配合物依旧是一个难点. 在本文中我们通过一种简单的绿色合成方法,得到微纳米尺度的金属卟啉配合物,并通过选择不同的金属离子,实现了对金属卟啉配合物的可控组装,得到了从零位、一维和二维的金属卟啉配合物.

2 实验部分

2.1 试剂

试验中所用四羧基苯基卟啉(TCPP)、高氯酸锰 $Mn(ClO_4)_2$ 、高氯酸锌 $Zn(ClO_4)_2$ 、高氯酸镉 $Cd(ClO_4)_2$ 购置于 Alfa 公司,醋酸锰 $Mn(OAc)_2$ 、氯化锰 $MnCl_2$ 购置于北京化学试剂公司. 所用有机溶剂乙醇、N,N 二甲基甲酰胺、吡啶、四氢呋喃均购置于北京化学试剂公司,除乙醇外,其余设计使用前利用分子筛或无水氯化钙除水. 高纯水(电阻率 = 18.2 MΩ)是通过 Milli-Q 仪器(Millipore)使用孔为 0.02 μm 的无机过滤膜过滤所得.

2.2 制备方法

首先将四羧基苯基卟啉 TCPP 配置成 0.1 mM 的乙醇溶液,分别配置 1 mM 的高氯酸锰、高氯酸锌、高氯酸镉、醋酸锰、氯化锰的水溶液;量取 6 ml 1 mM 上述各种盐的水溶液加入到 20 ml 的小玻璃瓶中,搅拌,然后分别加入 10 ml 0.1 mM 卟啉的乙醇溶液,搅拌 5 min 后,静置 24 h,即得所需样品.

2.3 表征技术

(1)扫描电子显微镜(SEM):把不同的样品经

过洗涤处理后,取一滴转移到干净的硅片上,待晾干后. 在场发射扫描电镜(Hitachi S-4800)操作电压 10KV 下进行观察.

(2)X-射线衍射(XRD):收集足够多的样品,涂覆在物反射衬底上,在转靶粉末 X-射线衍射仪(M18AHF, Japan Mac Science)上测试, Cu 靶 $K\alpha$ ($\lambda = 1.54050 \text{ \AA}$),扫描范围为 $3\theta - 80\theta$.

(3)光电子能谱(XPS):把不同的样品经过洗涤处理后,取一滴转移到干净的硅片上,待晾干. 在英国 NG 公司 ESCALAB Mark II 上测定,以 Mg $K\alpha$ 为激发源.

(4)红外光谱仪(FTIR)和紫外可见光谱仪(UV-Vis):红外样品通过溴化钾压片制备,在 Alpha Centauri FT-IR 型测试,波长为 400-4000 cm^{-1} ;紫外样品的测试在乙醇溶液、乙醇和水的混合液(体积比:乙醇:水 = 5:3)中进行,仪器为 U-3010 spectrophotometer.

3 讨论与结果

3.1 不同形貌的金属-卟啉配合物的形貌表征

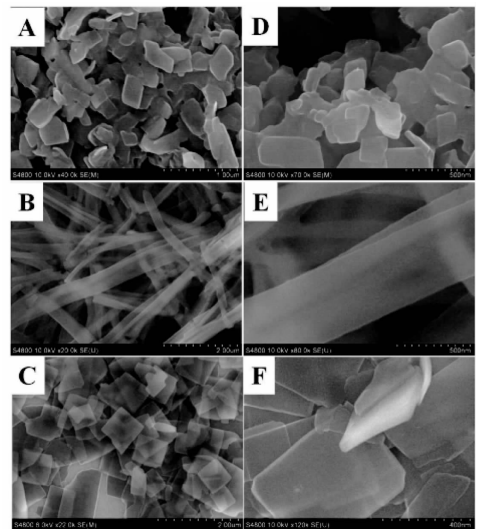


图 1 金属卟啉复合物纳米结构的扫描电镜图. A, D) 锌卟啉; B, E) 锰卟啉; C, F) 镉卟啉

Fig. 1 SEM images of the metal-porphyrin complexes nanostructures. A, D) Zn-TCPP; B, E) Mn-TCPP; C, F) Cd-TCPP

我们得到了如图 1 所示不同微纳米结构的金属卟啉配合物. 图 1A, D 是 $Zn(ClO_4)_2$ 与卟啉 TCPP 形成纳米金属有机配合物(Nano Metal-organic Frameworks NMOF) 纳米粒子的 SEM

图,其中 D 图是放大的 SEM 图.形成的纳米粒子的尺寸大小为 300–500nm,大部分呈非球状的六面体结构.从放大图看,形成的纳米粒子分散性不好,有一定的团聚.如果金属盐选用 $Mn(ClO_4)_2$ 、 $Co(ClO_4)_2$ 时,则与卟啉 TCPP 形成的是一维结构的 NMOF.图 1C,E 是 $Mn(ClO_4)_2$ 与 TCPP 形成一维结构的 SEM 图,其中 E 为 B 放大的 SEM 照片.从图 B 可以看出, Mn^{2+} 与 TCPP 形成一维结构的 NMOF 长度达到几十个微米,宽度约为 400–600nm 左右,如果改用界面组装的话,其长度可达到毫米级.从放大图 E 可以看出,该一维结构的 NMOF 的表面光滑,缺陷少,微纳米线有部分的交叉,单分散性不;另外,该一维结构的结晶度不好;从该放大图的断口处也可以看出,该一维结构可能存在层状结构.如果是选用 $Cd(ClO_4)_2$ 的话,则会形成二维的片状结构.图 1C,F 是 Cd^{2+} 与卟啉 TCPP 形成二维片状的 NMOF 结构,其尺寸大小为 1–1.2 μm ,厚度约为 40–60nm 左右,片状结构的 NMOF 表面光滑,部分片层的顶角有部分缺陷.从以上 SEM 图可以说明,不同的金属盐与卟啉 TCPP 可以形成不同结构的纳米级的金属有机配合物(NMOF).这说明金属离子的尺寸大小、种类都会影响其形成的结构.

3.2 金属卟啉配合物的 XPS 表征

为了进一步证实我们所得到的上述结构是金属有机配位形成的金属-有机配合物,我们进一步利用 XPS、红外谱对其进行表征.图 2 是不同

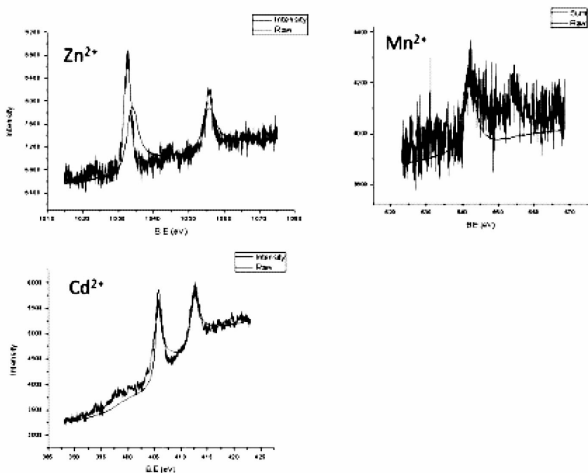


图 2 金属卟啉复合物纳米结构的 XPS 表征,锌卟啉,锰卟啉,镉卟啉.

Fig. 2 XPS spectra of the metal-porphyrin polymers, $Zn(ClO_4)_2$, $Mn(ClO_4)_2$, $Cd(ClO_4)_2$

金属盐与卟啉 TCPP 形成 NMOF 的 XPS 图.高氯酸锌与卟啉形成的 NMOF 中,在 1021.8eV、1044.8eV 处的峰对应于 Zn 的 2p₁、2p₃ 的能级^[47],说明该结构中锌与卟啉 TCPP 中的羧基(COO^-)发生配位,从而形成金属锌-卟啉的配合物.同样,在高氯酸锰、高氯酸镉与卟啉形成的 NMOF 中,能级图中 404.8eV、411.6eV 处分别对应于 Cd^{2+} 的 3d_{5/2}、3d_{3/2}、645.0eV 对应的峰为锰的 2p 能级,说明金属镉、锰也会于卟啉发生配位.但由于锰自身的配位能力低,所以锰的 XPS 的信号太低^[38].为了进一步证实是否形成金属与卟啉的配位作用,我们借助红外谱来对其进行表征确认.

3.3 金属卟啉配合物的红外表征

图 3 是不同金属盐(Zn、Mn、Cd、Co)与卟啉 TCPP 形成金属有机配合物的红外谱.卟啉粉末谱中,1700 cm^{-1} 对应于 COOH 中 C=O 的对称伸缩振动峰.与卟啉粉末谱相比,当与金属形成配位后,1700 cm^{-1} 处 C=O 的强度不同程度的减弱,而大约 1400 cm^{-1} 处出现一强的伸缩振动峰,对应于 COOH 中 COO^- 的对称伸缩振动峰^[39],由于金属离子的配位能力不同,其伸缩振动的强度变化也不一样.这说明金属离子与卟啉中的 COOH 发生配位,形成 M-COO 配位键,从而生成金属卟啉配合物.通过上述结构表明,我们所得到的不同形貌的金属卟啉 NMOF 的结构是由金属与卟啉配位而得到.在相同实验条件下,为什么不同的金属盐会得到不同结构的 NMOF,可能的原因是由于不同金属离子的配位能力的强弱不同, Zn^{2+} 、 Co^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Mn^{2+} 分别是四配位和六配位.另外我们也可以通过 XRD 谱的表征来说明.

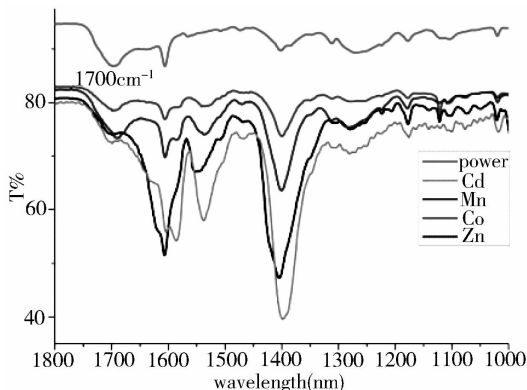


图 3 金属卟啉复合物纳米结构的红外谱

Fig. 3 FTIR spectrum of the metal-porphyrin complexes

3.4 金属卟啉配合物的 XRD 表征

图 4 是不同金属与卟啉形成的 XRD 谱. 与卟啉粉末谱相比, 不同金属卟啉配合物的衍射峰明显不同, 说明有新的相出现. 比如金属离子 Co^{2+} 、 Mn^{2+} 与卟啉形成的一维纳米结构中, 出现类似的衍射峰, 说明其结构具有相似性, 从 SEM 图也可以看出, 它们形成了一维的微纳米结构; 在小角 $3-10^\circ$ 范围处, 出现强的衍射峰, 说明该一维结构中存在着层状结构, 这一点通过 SEM 图也得到证实. 在 Cd^{2+} 形成的二维片状结构中, 小角处也出现中强的衍射峰, 且角度比锌和锰的间距小; 金属离子 Zn^{2+} 形成的纳米离子中, 小角处没有衍射峰出现, 对应于与粉末谱相似的地方出现强的衍射峰. 以上说明不同的金属与卟啉形成的配合物由于金属离子的自身特点, 从而形成不同结构的金属卟啉的微纳米结构. 然而, 目前我们没有得到上述材料的单晶衍射谱, 所以对其形成过程更多是一种假设和推测, 为了更好的理解其生长过程和不同的作用机理, 我们只能选择其他条件的变化来给以佐证.

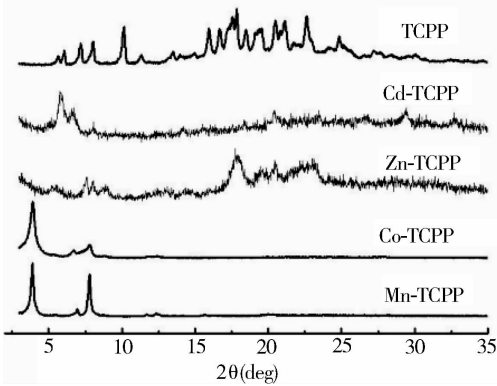


图 4 金属卟啉复合物纳米结构的 XRD 图.

Fig. 4 XRD spectrums of the different metal-porphyrin complexes.

3.5 影响因素

(1) 对离子的影响

我们以金属锰为例, 考察不同的锰盐对其结构的影响. 从图 5-5 中 SEM 照片可以看出, 不同的对离子对其结构没有明显的影响, 由于对离子与金属锰的配位能力不同, 所以在形成 NMOF 过程中其结晶速度不同, 从而形成结晶度不同的金属卟啉配合物, 另外从红外谱也可以看出, 它们得到类似的配位过程. 这说明形成的卟啉-锰一维结构的骨架中, 主要是金属锰与卟啉形成的配位键, 从而形成一维的锰卟啉金属有机配合物.

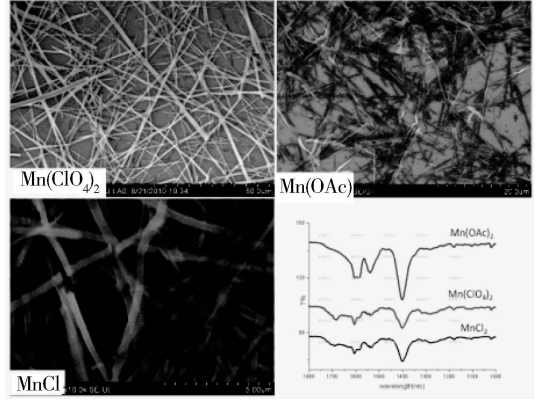


图 5 金属卟啉复合物纳米结构的扫描电镜图和红外光谱.

Fig. 5 SEM images and FTIR spectrums of the metal-porphyrin complexes.

(2) 溶液的 pH 值

如果改变溶液的 pH 值, 由于卟啉 TCPP 中羧酸中的解离常数不同, 从而影响其与金属离子的配位程度; 其次, 当溶液的 pH 过低时, 不能使羧酸根发生解离, 则会降低金属与其的配位能力, 甚至不发生配位作用而卟啉会以氢键的方式自身聚集, 再次, 如果溶液的 pH 过高, 则金属离子易发生水解, 从而会形成金属盐的氧化物, 所以考察溶液 pH 的影响对其结构的改变是有意义的, 起到很关键的作用. 图 6 是不同 pH 值下形成的卟啉与锰离子形成的 NMOF 结构的 SEM 照片, 当溶液的 pH

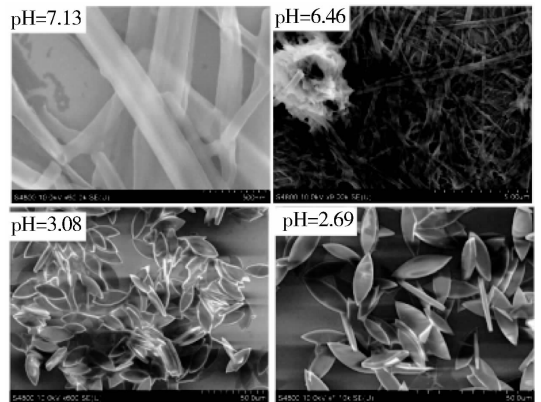


图 6 不同 pH 下金属卟啉复合物纳米结构的扫描电镜图.

Fig. 6 SEM images of the metal-porphyrin complexes fabricated with the different values of pH

值低于 3 左右时, 卟啉 TCPP 不发生解离, 而以氢键的形式自身结合形成卟啉的聚集体(如图, $\text{pH}=3.08, \text{pH}=2.69$), 当溶液的 pH 过高时, 溶液中解离的羧酸根过多, 容易与金属离子配位, 从而导致形成金属卟啉配合物发生团聚, 结晶度差, 容易形成凝胶状. 但由于这类分子刚性太强, 形成的凝胶易发生断裂, 所以选择合适的溶液的 pH 值, 是形成单分散、结晶度高的金属卟啉 TCPP 纳米结构的关键因素.

3.6 动力学生长过程

由于我们没有得到金属卟啉 TCPP 的单晶谱, 从 XRD 粉末谱也没有给出其清晰的晶体结构. 所以, 我们利用其生长过程中吸收变化来观察其形成不同微纳米结构的金属卟啉配合物的动力

学生长过程, 来推测其形成的结晶速度. 图 7 反应了不同金属离子与卟啉 TCPP 作用的吸收曲线变化. 从 7A 图中, 经过 1h 后, 卟啉的吸收峰已经降低了很多; 同时, 卟啉的吸收峰变宽, 说明溶液中有金属锌与卟啉配合物的悬浮物生成, 说明金属锌与卟啉 TCPP 的配位作用较强; 同样对于金属锰而言, 经过 1h 后卟啉的吸收并没有降低多少, 经过 25h 其吸收强度也变化不大, 这说明卟啉与金属锰之间的配位作用较弱, 其形成的一维微纳米结构中, 可能也存在卟啉分子间氢键的作用; 但对于金属镉而言, 其吸收变化与金属锌类似, 很容易和卟啉发生配位作用, 但由于其配位能力与金属锌不同, 金属镉易形成六配位, 所以形成金属镉卟啉的二维结构.

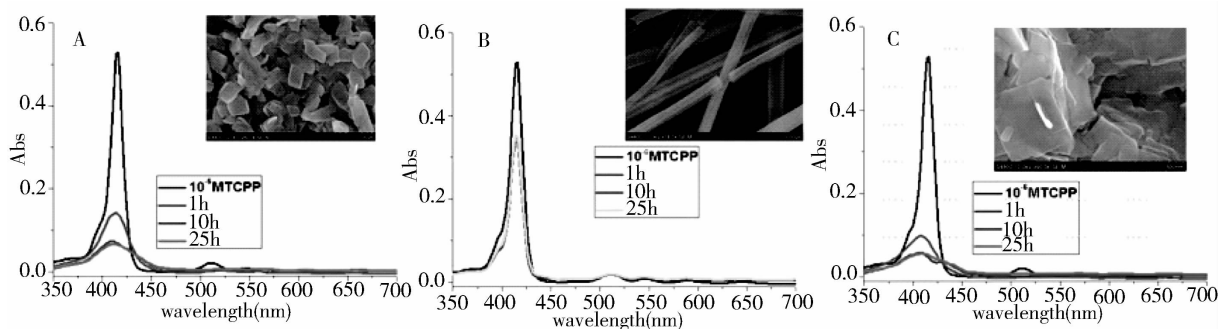


图 7 随时间变化金属卟啉复合物形成的紫外吸收谱

Fig. 7 UV-Vis spectrums with interval of the metal-porphyrin complexes

4 结 论

本文通过一种简单、绿色的合成方法, 得到系列金属卟啉配合物的微纳米结构, 金属锌与卟啉 TCPP 易形成 NMOF 的纳米粒子; 金属钴、锰易形成 NMOF 的一维结构; 金属镉易形成 NMOF 的二维纳米结构. 并通过 SEM、XPS、红外谱、XRD 等对其结构、作用机理进行了分析表征, 通过对其形成动力学过程中卟啉吸收的变化考察了其不同金属离子间的配位差异、结晶速度等. 最后通过对金属离子中对离子和溶液 pH 值等影响因素的考察, 优化出形成单分散性、结晶度高的金属卟啉配合物的形成条件. 通过选择不同的金属离子, 就可以实现不同形貌的金属卟啉微纳米结构, 是一种制备金属卟啉配合物的简便方法. 这些微纳米结构的不同可能产生不同的性能, 比如一维的纳米线可以作为器件单元应用在微纳电子线路中, 二维的结构可以作为有机模板原位生长贵金属纳米粒子, 从而形成

具有高催化性能的有机无机复合材料等. 这些具有微纳米结构的金属卟啉配合物有望作为气体吸附、气体传感和有机光电器件, 应用到不同的领域中.

参考文献:

- [1] Rowsell J, Spencer E, Eckert J, *et al.* Gas adsorption sites in a large-pore metal-organic framework [J]. *Science*, 2005, 309: 1350.
- [2] Matsuda R, Kitaura R, Kitagawa S, *et al.* Highly controlled acetylene accommodation in a metal-organic microporous material [J]. *Nature*, 2005, 436: 238.
- [3] Yaghi O M, Keeffe M O, Ockwig N W, *et al.* J. Kim, Reticular synthesis and the design of new materials [J]. *Nature*, 2003, 423: 705.
- [4] Zhao X B, Fletcher A J, Thomas K M, *et al.* Hysteretic adsorption and desorption of hydrogen by nanoporous metal-organic frameworks [J]. *Science*, 2004, 306: 1012.

- [5] Maji T K, Matsuda R, Kitagawa S. A flexible interpenetrating coordination framework with a bimodal porous functionality[J]. *Nat. Mater.* 2007, 6:142.
- [6] Cui Y J, Zou W F, Song R J, *et al.* A ratiometric and colorimetric luminescent thermometer over a wide temperature range based on a lanthanide coordination polymer [J]. *Chem Commun*, 2014, 50: 719.
- [7] Horcajada P, Chalati T, Serre C, *et al.* Porous metal-organic-framework nanoscale carriers as a potential platform for drug delivery and imaging[J]. *Nature Materials*, 2010, 9: 172.
- [8] He C B, Lu K D, Lin W B. Nanoscale metal organic frameworks for real-time intracellular pH sensing in live cells [J]. *J Am Chem Soc*, 2014, 136: 12253.
- [9] William R E, Gregory S G. High-temperature molecular magnets based on cyanovanadate building blocks: spontaneous magnetization at 230K[J]. *Science*, 1995, 268: 397.
- [10] Vaucher S, Li M, Mann S. Synthesis of prussian blue nanoparticles and nanoparticles superlattices in reverse microemulsions[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2000, 39: 1793.
- [11] Vaucher S, Fielden J, Li M, *et al.* Molecule-based magnetic nanoparticles: synthesis of cobalt hexacyanoferrate, cobalt pentacyanonitrosylferrate, and chromium hexacyanochromate coordination polymers in water-in-oil microemulsions [J]. *Nano Lett.* 2002, 2: 225.
- [12] Makiura R, Motoyama S, Kitagawa H, *et al.* Surface nano-architecture of a metal-organic framework [J]. *Nature Materials*, 2010, 9: 565.
- [13] Uemura T, Kitagawa S. Prussian blue nanoparticles protected by poly (vinylpyrrolidone) [J]. *J Am Chem Soc*, 2003, 125: 7814.
- [14] Taguchi M, Yamada K, Suzuki K, *et al.* Photo-switchable magnetic nanoparticles of prussian blue with amphiphilic azobenzene [J]. *Chem Mater*, 2005, 17:4554.
- [15] Uemura T, Kitagawa S. Nanocrystals of coordination polymers[J]. *Chem Lett*, 2005, 34: 132.
- [16] Fiorito P A, Gonçalves V R, Ponzio E A, *et al.* Synthesis, characterization and immobilization of prussian blue nanoparticles. A potential tool for bio-sensing devices[J]. *Chem Commun*, 2005, 366.
- [17] Oh M, Mirkin C A. Chemically tailorable colloidal particles from infinite coordination polymers [J]. *Nature*, 2005, 438: 651.
- [18] Oh M, Mirkin C A. Ion exchange as a way of controlling the chemical compositions of nano- and microparticles made from infinite coordination polymers[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2006, 45: 5492.
- [19] Sun X, Dong S, Wang E. Coordination-induced formation of submicrometer-scale, monodisperse, spherical colloids of organic inorganic hybrid materials at room temperature[J]. *J Am Chem Soc*, 2005, 127: 13102.
- [20] Park K H, Jang K, Son S U, *et al.* Self-supported organometallic rhodium quinonoid nanocatalysts for stereoselective polymerization of phenylacetylene [J]. *J Am Chem Soc*, 2006, 128: 8740.
- [21] Wei H, Dong S J, Wang E K. Nucleobase metal hybrid materials: preparation of submicrometer-scale, spherical colloidal particles of adenine-gold (III) via supramolecular hierarchical self-assembly approach[J]. *Chem Mater*, 2007, 19: 2987.
- [22] Oh J M. Monitoring Shape Transformation from nanowires to nanocubes and size-controlled formation of coordination polymer particles [J]. *Angew Chem Int Ed*, 2008, 47: 2049.
- [23] Ni Z, Maser R I, Rapid production of metal-organic frameworks via microwave-assisted solvothermal synthesis[J]. *J Am Chem Soc*, 2006, 128: 12394.
- [24] Rieter W J, Taylor K M L, Lin W B, *et al.* Nanoscale metal-organic frameworks as potential multimodal contrast enhancing agents [J]. *J Am Chem Soc*, 2006, 128: 9024.
- [25] Kim J S, W. Rieter J, Lin W B, *et al.* Self-assembled hybrid nanoparticles for cancer-specific multimodal imaging [J]. *J Am Chem Soc*, 2007, 129: 8962.
- [26] Rieter W J, Taylor K M L, Lin W B. Surface modification and functionalization of nanoscale metal-organic frameworks for controlled release and luminescence sensing [J]. *J Am Chem Soc*, 2007, 129: 9852.
- [27] Taylor K M L, Kim J S, Lin W B. Mesoporous silica nanospheres as highly efficient MRI contrast agents[J]. *J Am Chem Soc*, 2008, 130: 2154.
- [28] Rieter W J, Pott K M, Lin W B *et al.* Nanoscale coordination polymers for platinum-based anticancer drug delivery [J]. *J Am Chem Soc*, 2008, 130: 11584.
- [29] Spokoyny A M, Kim D, Mirkin C A. Infinite coor-

- dination polymer nano- and microparticle structures [J]. Chem Soc Rev, 2009, 38: 1218.
- [30] Lin W B, Rieter W J, Taylor K M L. Modular synthesis of functional nanoscale coordination polymers [J]. Angew Chem Int Ed, 2009, 48: 650.
- [31] Wang X S, McHale R. Metal-containing polymers; building blocks for functional (nano) materials[J]. Macromol Rapid Commun, 2010, 31: 331.
- [32] DeVries L D, Choe W. Classification of structural motifs in porphyrinic coordination polymers assembled from porphyrin building units, 5, 10, 15, 20-tetrapyrrolylporphyrin and its derivatives[J]. J Chem Crystallogr, 2009, 39: 229.
- [33] Lipstman S, Goldberg I. 2D and 3D coordination networks of tetra(carboxyphenyl)-porphyrins with cerium and thulium ions[J]. Journal of Molecular Structure, 2008, 890: 101.
- [34] Goldberg I. Crystal engineering of nanoporous architectures and chiral porphyrin assemblies [J]. Cryst Eng Comm, 2008, 10: 637.
- [35] Wang Z, Lybarger L E, Shelnutt J A, *et al.* Mono-disperse porphyrin nanospheres synthesized by coordination polymerization[J]. Nanotechnology, 2008, 19: 395604.
- [36] Liu B, Chen M, Qian D J. Coordination polymer nanocombs self-assembled at the water-chloroform interface[J]. New J Chem 2007, 31: 1007.
- [37] Qian D J, Nakamura C, Miyake J. Layer-by-layer assembly of metal-mediated multiporphyrin arrays [J]. Chem Commun, 2001, 2312.
- [38] 刘芬, 赵志娟, 邱丽美等. XPS 光电子峰和俄歇电子峰峰位表 [J]. 分析测试技术与仪器, 2009, 15: 1.
- [39] Zhang C F, Chen M, Qian D J, Electrochemically driven generation of manganese(IV, V)-oxo multiporphyrin arrays and their redox properties with manganese(III) species in langmuir-blodgett films [J]. Langmuir, 2008, 24: 13490.