

文章编号: 1000-7032(2015)02-0206-07

不对称卟啉共价固载于硅基介孔薄膜材料模拟反馈回路的研究

李 鹏^{1,2}, 骆永石¹, 范 镛¹, 高 颀¹, 张黎明¹, 李 斌^{1*}

(1. 发光学及应用国家重点实验室 中国科学院长春光学精密机械与物理研究所, 吉林 长春 130033;

2. 中国科学院大学, 北京 100049)

摘要: 将具有氨基功能团的不对称中位四苯基卟啉以共价嫁接的形式固载于介孔二氧化硅薄膜。当将含有卟啉化合物的介孔薄膜材料置于酸性或碱性溶液中并取出时, 卟啉在酸性或碱性环境中的状态会被完整的保存下来, 进而实现对具有逻辑记忆功能的反馈回路(Feedback loop)的模拟。这种分子逻辑器件兼具了介孔薄膜材料的优异性质: 相对较大的表面积不但有利于输入介质与响应单元更有效地接触, 还有益于输入介质的彻底清除, 避免其残留下来影响下次逻辑输入; 周期性排布的均一孔道结构更加有利于器件的后期加工; 高的透过性使得输出(Output)更容易被光学仪器所检测。

关键词: 卟啉; 分子逻辑; 时序逻辑; 介孔分子筛薄膜; 共价接

中图分类号: O625.8 文献标识码: A DOI: 10.3788/fjxb20153602.0206

Feedback Loop Realized with Asymmetric Porphyrin Covalently Connected to Mesoporous Silica Films

LI Peng^{1,2}, LUO Yong-shi¹, FAN Di¹, GAO Jie¹, ZHANG Li-ming¹, LI Bin^{1*}

(1. State Key Laboratory of Luminescence and Applications, Changchun Institute of Optics, Fine Mechanics and Physics, Chinese Academy of Sciences, Changchun 130033, China;

2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

* Corresponding Author, E-mail: libinteacher@163.com

Abstract: An asymmetric porphyrin derivative of 5-(4-aminophenyl)-10, 15, 20-triphenyl-porphyrin (H₂ATPP) has been successfully covalently connected to photo-permeable mesoporous silica thin films as a unit to mimic logic function. This hybrid mesoporous structure is not only advantageous to the interaction between inputs and response materials, but also to separation of the response materials and inputs without information lost. Then molecular logics with the function of memory, based on its characteristic of being sensitive to acid and base, are achieved. With different initial states, it could be handily described as feedback loop for sequential logic.

Key words: porphyrin; molecular logic; mesoporous silica thin film; covalently connected; feedback loop

1 引 言

在传统的数字电路系统中, 一个完整的逻辑电路是由两个部分组成的: 具有信息处理功能的

组合逻辑电路和具有将组合电路处理出来的数据存档的时序逻辑电路^[1-5]。1993年, De Silva 课题组提出了分子逻辑的概念及定义, 即通过使用一种具有双稳态性质的分子系统, 在无电信号传输的

收稿日期: 2014-04-26; 修订日期: 2014-05-27

基金项目: 国家自然科学基金(51172224, 51103145, 51372240); 吉林省科技发展计划(20100533, 201201009)资助项目

情况下模拟传统逻辑电路的功能^[6]。在之后的20年中,一系列相应的简单逻辑电路被成功地模拟出来,如AND门、OR门、XOR门和NOR门等。将这些简单逻辑门有机地集成起来可以形成一些高级复杂逻辑电路,如二进制加减法器^[7,9]、编码解码器^[10-11]及复用器^[12]等。然而这些电路都是组合逻辑电路,并不能将实际处理出来的数据存档,它们只能进行信号处理工作。若想将组合逻辑电路处理出来的数据存储下来,就要借助时序逻辑电路的功能。Raymo课题组首先在溶液中模拟了反馈回路^[13]。在之后的研究中,以记忆作为主要功能的分子逻辑器件的研发引起了广泛的关注^[14-19]。2010年, Van de Boom课题组将联吡啶二价铁配合物以共价嫁接的形式固载到固体基质上,只改变输入介质,使用同一个分子逻辑器件模拟了时序逻辑电路(RS触发器)及多种组合逻辑电路功能。由于响应单元材料被嫁接到固体载体上,所以不会在清洗化学输入的过程中被一并冲洗掉,同时会将其不同的氧化状态保存下来,不但实现了输入介质与响应单元的有效分离,同时还具有把组合逻辑电路处理的数据存储下来的功能,即时序逻辑电路的功能^[14,18,20]。

卟啉在不同酸碱条件下有不同的紫外吸收及发光性质,在2003年被Langford课题组用来模拟半减器的逻辑功能^[7]。介孔薄膜材料具有均一孔道结构及相对较大表面积等优异的性质^[21],不但有利于输入介质与响应单元更有效地接触,还有益于输入介质的彻底清除,避免其残留影响下次逻辑输入。基于以上考虑,我们将具有优异光谱性质的卟啉化合物以共价嫁接的形式嫁接到透明介孔二氧化硅薄膜中,成功实现了对反馈回路以及RS触发器逻辑功能的模拟。

本文合成了5-(4-氨基苯基)-10,15,20-三苯基卟啉(H_2 TPP),并成功通过有机改性硅源(异氰酸酯基丙基三乙氧基硅烷)将其以共价接的形式嫁接到介孔二氧化硅薄膜材料中,作为一个逻辑单元来模拟简单逻辑电路的功能。这种杂化材料不但有利于输入介质与响应单元材料之间的相互作用,而且还有利于在无信息丢失的前提下将输入介质与响应单元材料分离开,实现对输出信号的存储作用。

2 实 验

2.1 仪器及药品

实验所用的异氰酸酯基丙基三乙氧基硅烷

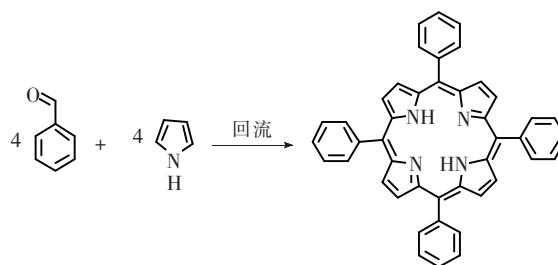
(ICPTES)购于东京化学公司(TCI),其余药品皆购于国药集团。所用的四氢吡喃经无水处理,纳丝与二苯甲酮回流至溶液变成紫色。合成化合物卟啉通过尿键与改性硅源相结合形成有机改性硅源ATPP-Si^[22],不经提纯处理直接被用来合成薄膜材料。采用一个两步合成的方法,以十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)作为表面活性剂,制备了共价搭载卟啉的有机无机杂化介孔薄膜材料^[21,23-25]。旋涂采用的载体基质分别为载玻片和石英玻璃。

红外吸收光谱使用 Model Bruker Vertex 70 FTIR 型光谱仪测得,测试范围为 400 ~ 4 500 cm^{-1} 。紫外-可见吸收光谱使用 Shimadzu UV-3000 光谱仪测得。质子核磁共振谱由 Bruker AC 400 核磁共振仪测得。小角 X 射线衍射谱(SAXRD)使用 Philips PW 1710 型衍射仪测得,辐射源为 Cu 靶 $K\alpha_1$ 射线,步长为 0.02° 。荧光光谱数据由 Hitachi-4500 荧光光谱仪测得。

2.2 化合物的合成

卟啉衍生物 5-(4-氨基苯基)-5,10,15,20-三苯基卟啉(ATPP)按照参考文献^[26]合成并纯化。

2.2.1 化合物 5,10,15,20-四苯基卟啉(TPP)的合成

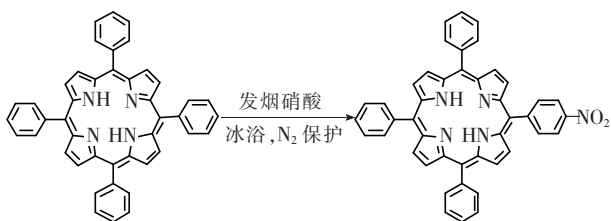


将 6.7 mL 苯甲醛和 150 mL 丙酸置于 250 mL 带有回流装置和恒压滴液漏斗的三颈瓶中,在滴液漏斗中加入溶有 4.4 mL 吡咯的 15 mL 苯甲酸,磁力搅拌下加热至微沸,打开恒压滴液漏斗,在 15 min 内滴完,继续回流反应 30 min。冷却到室温,向反应体系中加入 50 mL 无水乙醇,低温条件下过夜。抽滤,用无水乙醇洗至滤液基本为无色。柱层析以二氯甲烷为洗脱剂,收集紫色第一色带。甲醇重结晶,最后得亮紫色晶体 TPP,产率 22%。

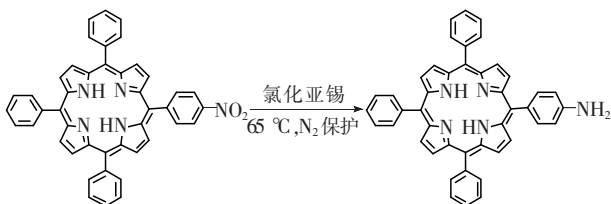
2.2.2 化合物 5-(4-硝基苯基)-10,15,20-三苯基卟啉(NO_2 TPP)的合成

在 250 mL 三颈瓶中,将 0.6 g 的 TPP 溶于 90

mL 新蒸氯仿中。磁力搅拌,氮气保护,在冰浴(0~3 °C)中用恒压滴液漏斗缓慢滴入溶有 1 mL 发烟硝酸的 15 mL 氯仿混合液中,30 min 滴完。继续在冰浴条件下反应,用薄层色谱监测反应进程,待反应物点消失且没出现二硝化产物时停止反应。向反应体系中加入氨水中性体系至 pH 值大约为 7,二氯甲烷萃取有机相,水洗,干燥。柱层析以二氯甲烷/石油醚(3:1)为展开剂,收集紫色第二色带,蒸干溶剂,二氯甲烷/甲醇重结晶。得 NO₂TPP 亮紫色晶体,产率 91%。



2.2.3 化合物 5-(4-氨基苯基)-10,15,20-三苯基卟啉(ATPP)的合成



在 100 mL 单颈瓶中,加入 0.08 g 的 NO₂TPP 与 30 mL 浓硝酸的混合物,搅拌过程中加入还原剂 0.54 g 二氯化亚锡。在室温氮气保护条件下,搅拌 30 min 后,小心加热至 65 °C,继续反应 60 min。将反应液倾入 150 mL 冰水混合物中,加入氨水中性过量的酸至 pH 值为 7~8,二氯甲烷萃取有机相,水洗后干燥。浓缩,柱层析以二氯甲烷/乙酸乙酯(3:1)为展开剂。收集紫色第二色带。浓缩后,二氯甲烷/甲醇重结晶。最后得亮紫色晶体,产率 87%。¹H NMR (CD₃Cl) δ: 8.94 (d, 2H), 8.83 (s, 6H), 8.22 (d, 6H), 8.00 (d, 2H), 7.76 (m, 9H), 7.04 (d, 2H), 4.02 (s, 2H), -2.73 (s, 2H)。IR (KBr): NH stretch (3 442, 3 380, 3 317, 1 616 cm⁻¹)。

2.2.4 有机改性硅源 ATPP-Si 的制备

过量的 0.008 mL 异氰酸酯基丙基三乙氧基硅烷(ICPTES)与 0.001 g 的 ATPP 溶解于 4 mL 干燥的四氢呋喃溶液中。在室温下搅拌 30 min 后,加热至 70 °C,在氮气气氛下反应 24 h。减压蒸出过量的四氢呋喃。冷却后向溶液中加入 20

mL 冷的干燥正己烷得到固体沉淀。离心分离洗涤,最后得到产品 ATPP-Si。IR (KBr): NH stretch (3 401 cm⁻¹); NH—CO—NH stretch (1 695, 1 649, 1 595, 1 537 cm⁻¹)。

2.2.5 有机无机杂化介孔薄膜的制备

先将 0.000 1 g 按上述方法制备的 ATPP 制备成有机改性硅源 ATPP-Si,蒸干溶剂四氢呋喃,然后不经提纯直接用来制备薄膜材料用的溶胶。向反应容器中分别加入 0.1 mL 正硅酸乙酯 (TEOS)、1.0 mL 无水乙醇 (EtOH)、0.312 mL 去离子水(H₂O)以及 0.012 mL 浓度为 0.07 mol/L 的盐酸溶液 (HCl),反应投料的量比为 $n(\text{TEOS}):n(\text{EtOH}):n(\text{H}_2\text{O}):n(\text{HCl}):n(\text{ATPP-Si}) = 1:3.8:1:5 \times 10^{-5}:3.54 \times 10^{-5}$ 。室温搅拌均匀后,升温至 60 °C 回流反应 90 min。反应结束冷却至室温后,向反应体系中加入 0.148 mL 去离子水和 0.5 mL 浓度为 0.07 mol/L 的盐酸溶液,调节其中盐酸的浓度为 7.34×10^{-3} mol/L。上述体系在 25 °C 条件下搅拌 15 min,然后再在 50 °C 条件下老化 15 min。加入溶有十六烷基三甲基溴化铵 (CTAB) 的无水乙醇溶液稀释体系,使其最后反应投料比为 $n(\text{TEOS}):n(\text{EtOH}):n(\text{H}_2\text{O}):n(\text{HCl}):n(\text{CTAB}):n(\text{ATPP-Si}) = 1:22:5:0.004:0.096:3.54 \times 10^{-5}$ 。

采用文献[23-24]中提到的方法对基质载玻片和石英片分别清洗。在 3 000 r/min 的转速下将制备好的溶胶旋涂在基质上。首先在室温条件下避光老化 6 d,使溶胶中的溶剂挥发掉。进一步在 100 °C 的烘箱中继续老化 24 h^[25]。冷至室温,用滤纸将材料包住,置于索氏提取器中,分别用 50 mL 丙酮索提 7 h 和 50 mL 浓度为 1 mol/L 的盐酸乙醇溶液索提 12 h^[23-24]。用去离子水及无水乙醇冲洗后干燥。制得透明均匀的有机无机介孔杂化薄膜。

3 结果与讨论

3.1 小角 X 射线衍射

图 1 给出了本体系用到的化合物卟啉的结构及嫁接到薄膜材料中的方式。图 2 给出了用来确定薄膜介孔性质的小角 X 射线衍射谱。对于未进行索氏提取的薄膜,只有(100)方向的衍射峰,这种衍射峰证明了一种双重连续的 worm-like 介孔结构的存在^[21,25]。经过索氏提取后,由于在酸性乙醇溶液中硅基介孔材料的孔径发生了收缩,使其孔径变小,所以最后得到的沉积膜的衍射峰

发生了微小的位移。

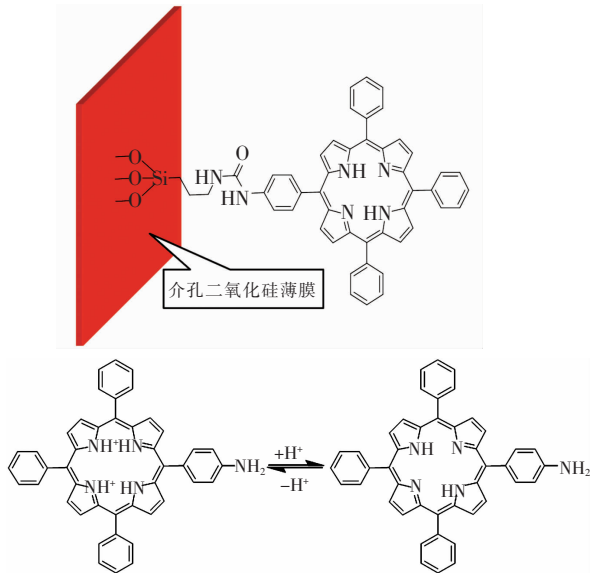


图 1 卟啉与薄膜的嫁接以及卟啉在酸碱条件下的变化
Fig. 1 Structure of porphyrin used in this study and the alternative structures of porphyrin under base or acid condition

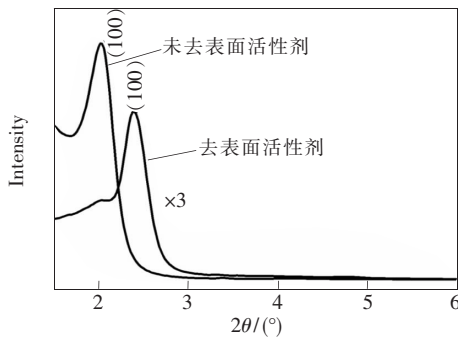


图 2 薄膜材料的小角 X 射线衍射谱
Fig. 2 XRD patterns of the films

3.2 红外光谱

图 3 给出了相应物质的红外光谱性质，

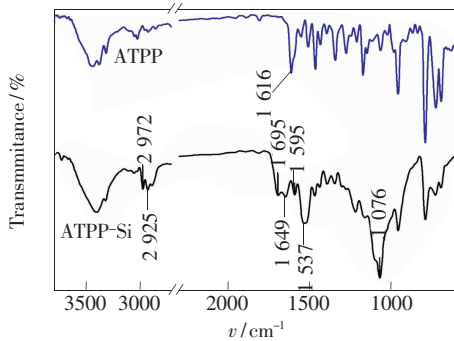


图 3 卟啉 (ATPP) 以及有机改性硅源 (ATPP-Si) 的红外光谱
Fig. 3 FT-IR spectra of porphyrin (ATPP) and silane porphyrin (ATPP-Si)

$\nu_{as}(\text{Si-CH}_2, 1\ 165\ \text{cm}^{-1})$ 和 $\nu_{as}(\text{Si-OEt}, 1\ 076\ \text{cm}^{-1})$ 红外吸收峰的出现证明在 ATPP-Si 中存在可水解的三乙氧基硅烷部分, 在 1 695, 1 649, 1 595, 1 537 cm^{-1} 处吸收峰的出现和 1 616 cm^{-1} 处 NH 伸缩振动特征红外吸收峰的消失, 证明在 ATPP-Si 中产生了尿键 (NH—CO—NH)。

3.3 薄膜材料中不对称卟啉的上载量

为了确定薄膜材料中不对称卟啉的上载量, 我们使用丙酮将未共价接到薄膜材料上的不对称卟啉提取出来, 定容至 10 mL。配制一系列含有不同浓度不对称卟啉的丙酮溶液, 并测试其吸收光谱, 图 4 中给出了不对称卟啉在 646 nm 处的吸收峰。

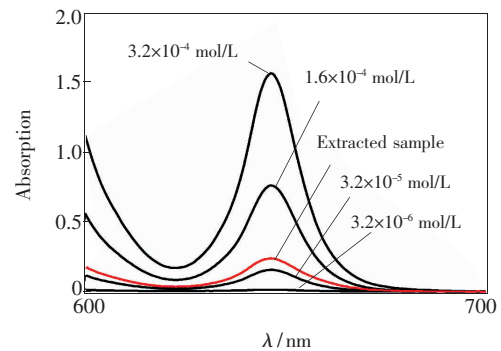


图 4 卟啉 (ATPP) 丙酮溶液位于 646 nm 处的吸收峰
Fig. 4 Absorption peak at 646 nm of porphyrin with different concentration

通过图 4 中不对称卟啉在 646 nm 处吸收峰的强度和浓度的关系可以得到如图 5 所示的线性关系。通过计算, 可以得到未反应的不对称卟啉丙酮溶液的浓度为 4.968×10^{-5} mol/L, 未反应的不对称卟啉的质量为 3.13×10^{-4} g。

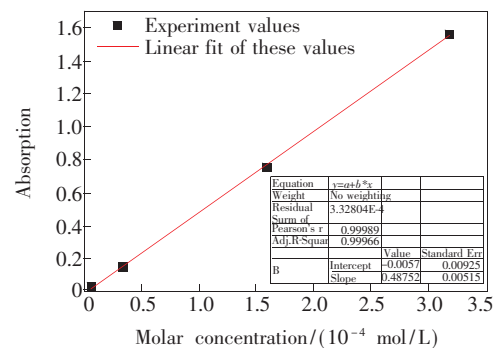


图 5 646 nm 处的线性拟合曲线
Fig. 5 Linear fit line at 646 nm

对所得到的值进行误差分析, 分别做出 646.5 nm 处和 645.5 nm 处吸收强度和浓度的关系, 如

图 6(a) 和 (b) 所示。通过拟合分析得到未反应的 ATPP 的质量分数是 $(3.13 \pm 0.01)\%$ 。凝胶最后的反应投料比为 $n(\text{TEOS}):n(\text{EtOH}):n(\text{H}_2\text{O}):n(\text{HCl}):n(\text{CTAB}):n(\text{ATPP-Si}) = 1:22:5:0.004:0.096:3.43 \times 10^{-5}$ 。

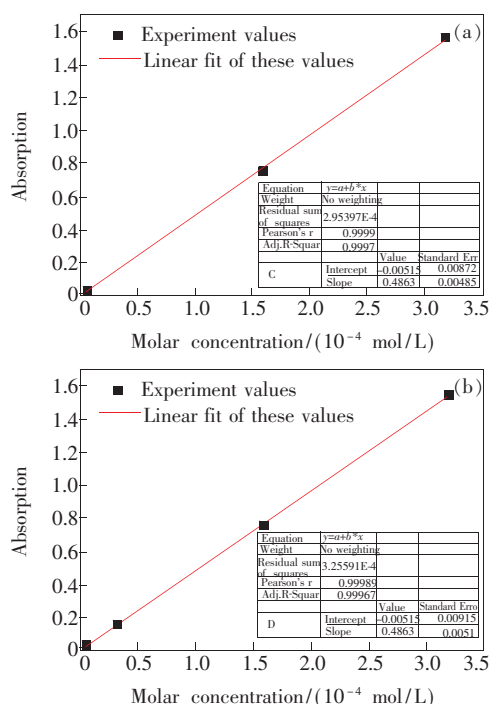


图 6 646.5 nm 处的线性拟合曲线 (a) 及 645.5 nm 处的线性拟合曲线 (b)

Fig. 6 Linear fit lines at 646.5 nm (a) and 645.5 nm (b)

3.4 紫外-可见吸收光谱及发射光谱

含有卟啉的介孔二氧化硅薄膜材料的紫外-可见吸收光谱采用以二氧化硅为基片的薄膜样品测试。薄膜材料的主吸收峰位于 416 nm, 如图 7(a) 所示。薄膜材料的最大发射峰位于 646 nm, 如图 7(b) 所示。将薄膜材料置于酸性溶液中 5 min 后取出, 用去离子水及无水乙醇冲洗后, 其吸收峰红移至 444 nm, 此时发射峰消失。再将薄膜材料置于碱性溶液中 5 min 后取出, 用去离子水及无水乙醇冲洗后, 其吸收峰蓝移至 416 nm, 最大发射峰出现在 646 nm。

将薄膜材料置于碱性溶液时, 固载于薄膜材料上的卟啉不会失去中心的质子变成完全去质子化的卟啉, 这在很多碱性溶液中都已测试过。卟啉不能被完全去质子化的原因可能是由于卟啉被固载在介孔薄膜材料中, 卟啉环内部的质子由于被溶液包裹很难被亲核试剂进攻而失去中心的质

子。而当我们把薄膜材料置于酸性溶液中时, 溶液中的质子很容易通过具有较大比表面积的多孔材料游离到孔道内部, 并与固载在薄膜材料上的卟啉作用生成质子化的卟啉。

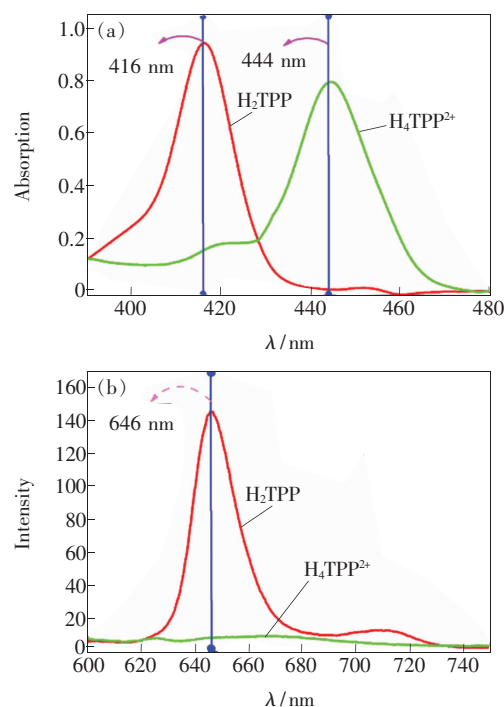


图 7 薄膜材料的紫外-可见吸收 (a) 及发射光谱 (b)

Fig. 7 Absorption spectra (a) and emission spectra (b) of the neutral and protonated porphyrin

3.5 时序逻辑电路

我们将在酸性条件下质子化的卟啉 ($\text{H}_4\text{TPP}^{2+}$) 定义为“0”状态, 将在中性条件下的卟啉 (H_2TPP) 定义为“1”状态, 在图 1 中列出了不同卟啉在酸性及中性条件下的结构。从图 7 中可以看到薄膜材料在酸性及中性条件下的紫外-可见吸收光谱及发射光谱。通过分析, 得到在“1”状态, 即中性的卟啉, 在 416 nm 处出现卟啉特征吸收峰并且伴随有卟啉化合物在 646 nm 处的特征发射; 在“0”状态, 即质子化的卟啉, 在 444 nm 处出现吸收峰并且伴随有卟啉化合物在 646 nm 处的特征发射消失。基于以上卟啉不同的光谱性质, 接下来讨论如何用制得的薄膜材料模拟时序逻辑电路的功能。

由于在薄膜的制备过程中引入了盐酸, 使嫁接有卟啉的薄膜材料的状态为“1”状态, 即薄膜中的卟啉被质子化了。为了讨论及叙述逻辑操作的方便, 将其初始状态置为“1”状态。

为了进一步研究的方便, 我们将该系统的初

始状态设置为“1”状态即中性卟啉(H_2TPP);同时将盐酸的加入或不加入定义输入(Input)分别为“1”或者“0”;而将卟啉化合物在416 nm处的特征吸收峰的有无作为输出(Output)。

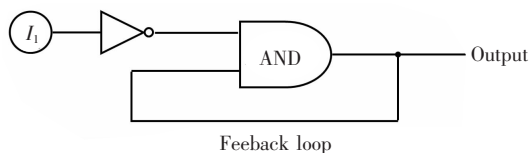


图8 反馈回路的逻辑关系图

Fig. 8 Logic graph of feedback loop

将薄膜材料浸入浓度为0.01 mol/L盐酸乙醇溶液中5 min。取出分别用无水乙醇和去离子水冲洗2~3次,然后吹干。由于嫁接与介孔薄膜材料中的卟啉被输入的酸质子化,所以其在416 nm处的卟啉的特征吸收峰消失,即输出信号为“0”。因为卟啉在薄膜材料中的载量远远低于输入介质酸或碱的浓度,并且由于介孔材料大的表面积更加有利于输入介质酸或碱与响应材料单元的相互作用,所以我们认为嫁接于介孔薄膜材料上的卟啉在进行逻辑操作时被完全质子化或去质子化了。向该系统再一次加入输入介质时,由于卟啉被完全质子化,因此紫外吸收光谱不再有变化,即此时的系统状态保持为“0”。然而对于单输入的反馈回路来说,只有当系统状态为“1”且输入为“0”时,系统的输出为“0”,即系统当前的状态为“0”;当继续向该系统中引入输入,此时的系统状态为“0”,系统的输出依旧为“0”。其输出表现为:当系统状态为“0”时,紫外-可见吸收光谱在444 nm处出现吸收峰;当系统状态为“1”时,紫外-可见吸收光谱在416 nm处出现吸收峰。图8中给出了反馈回路的逻辑关系,表1给出该

表1 反馈回路的真值表

Table 1 Truth table of feedback-loop

Entry	In	Current state	Next state	Output
	H^+			
1	0	1	1	1
2	1	1	0	0
3	0	0	0	0
4	1	0	0	0

反馈回路的真值表。

在没有新的其他输入介质的前提下,嫁接于介孔薄膜材料中的卟啉以质子化卟啉的形式被保存下来,即时状态为“0”。总体上来说,该单输入反馈回路可以作为一个小的随机存储单元(RAM)。在进一步的应用中,可以将该器件单元以阵列的形式集成在一起构成一个以数据记忆为主要功能的记忆器件。将数据记录在由酸引入而发生变化的部分阵列中,以达到将数据记录下来的功能。卟啉在质子化情况下出现在444 nm处的吸收峰同样可以作为反馈回路输出检测点,将相应的碱作为输入介质同样可以得到反馈回路。

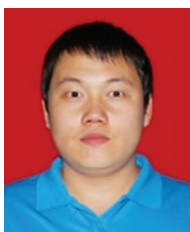
4 结 论

合成了不对称卟啉化合物5-(4-氨基苯基)-10,15,20-三苯基卟啉(H_2TPP),并通过共价嫁接的形式成功将其嫁接到介孔二氧化硅薄膜材料中。基于卟啉化合物对酸碱的特异性响应,通过对输入、输出及状态的设置成功模拟了传统数字电路中时序逻辑电路的反馈回路的逻辑功能。由于介孔材料具有较大的表面积,其不但有利于嫁接于介孔材料中的卟啉与酸碱的更有效相互作用,而且还有利于更加彻底地清除掉酸碱输入。

参 考 文 献:

- [1] Pischel U. Advanced molecular logic with memory function [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2010, 49(8):1356-1358.
- [2] Andréasson J, Pischel U, Straight S D, et al. All-photonics multifunctional molecular logic device [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2011, 133(30):11641-11648.
- [3] Gust D, Andréasson J, Pischel U, et al. Data and signal processing using photochromic molecules [J]. *Chem. Commun.*, 2012, 48(14):1947-1957.
- [4] Andréasson J, Pischel U. Smart molecules at work-mimicking advanced logic operations [J]. *Chem. Soc. Rev.*, 2010, 39(1):174-188.
- [5] De Ruiter G, Van der Boom M E. Surface-confined assemblies and polymers for molecular logic [J]. *ACC. Chem. Res.*, 2011, 44(8):563-573.
- [6] De Silva P A, Gunaratne N H Q, McCoy C P. A molecular photoionic AND gate based on fluorescent signalling [J]. *Nature*, 1993, 364(6432):42-44.

- [7] Langford S J, Yann T. Molecular Logic: A half-subtractor based on tetraphenylporphyrin [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2003, 125(37):11198-11199.
- [8] Margulies D, Melman G, Shanzer A. Fluorescein as a model molecular calculator with reset capability [J]. *Nat. Mater.*, 2005, 4(10):768-771.
- [9] Pischel U. Chemical approaches to molecular logic elements for addition and subtraction [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2007, 46(22):4026-4040.
- [10] Andréasson J, Straight S D, Moore T A, *et al.* Molecular all-photonic encoder-decoder [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2008, 130(33):11122-11128.
- [11] Ceroni P, Bergamini G, Balzani V. Old molecules, new concepts: $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ as a molecular encoder-decoder [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2009, 48(45):8516-8518.
- [12] Amelia M, Baroncini M, Credi A. A simple unimolecular multiplexer/demultiplexer [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2008, 47(33):6240-6243.
- [13] Raymo F M, Alvarado R J, Giordani S, *et al.* Memory effects based on intermolecular photoinduced proton transfer [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2003, 125(8):2361-2364.
- [14] Baron R, Onopriyenko A, Katz E, *et al.* An electrochemical/photochemical information processing system using a monolayer-functionalized electrode [J]. *Chem. Commun.*, 2006(20):2147-2149.
- [15] Pita M, Strack G, MacVittie K, *et al.* Set-reset flip-flop memory based on enzyme reactions: Toward memory systems controlled by biochemical pathways [J]. *J. Phys. Chem. B*, 2009, 113(49):16071-16076.
- [16] Periyasamy G, Collin J P, Sauvage J P, *et al.* Electrochemically driven sequential machines: An implementation of copper rotaxanes [J]. *Chem. Eur. J.*, 2009, 15(6):1310-1313.
- [17] Pischel U, Andréasson J. A simplicity-guided approach toward molecular set-reset memories [J]. *New J. Chem.*, 2010, 34(12):2701-2703.
- [18] De Ruiter G, Van der Boom M E. Sequential logic and random access memory (RAM): A molecular approach [J]. *J. Mater. Chem.*, 2011, 21(44):17575-17581.
- [19] Remän P, Bälter M, Li S, *et al.* An all-photonic molecule-based D flip-flop [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2011, 133(51):20742-20745.
- [20] De Ruiter G, Tartakovsky E, Oded N, *et al.* Sequential logic operations with surface-confined polypyridyl complexes displaying molecular random access memory features [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2010, 49(1):169-172.
- [21] Lu Y F, Ganguli R, Drewien C A, *et al.* Continuous formation of supported cubic and hexagonal mesoporous films by sol gel dip-coating [J]. *Nature*, 1997, 389(6649):364-368.
- [22] Sanchez C, Lebeau B, Chaput F, *et al.* Optical properties of functional hybrid organic-inorganic nanocomposites [J]. *Adv. Mater.*, 2003, 15(23):1969-1994.
- [23] De la Luz V, Garcia-Sanchez M A, Campero A. Luminescent porphyrinosilica obtained by the sol-gel method [J]. *J. Non-Cryst. Solids*, 2007, 353(22-23):2143-2149.
- [24] Lei B F, Li B, Zhang H R, *et al.* Mesostructured silica chemically doped with Ru-II as a superior optical oxygen sensor [J]. *Adv. Funct. Mater.*, 2006, 16(14):1883-1891.
- [25] Tao S Y, Li G T, Zhu H S. Metalloporphyrins as sensing elements for the rapid detection of trace TNT vapor [J]. *J. Mater. Chem.*, 2006, 16(46):4521-4528.
- [26] Kruper W J, Chamberlin T A, Kochanny M. Regiospecific aryl nitration of meso-substituted tetraarylporphyrins—A simple route to bifunctional porphyrins [J]. *J. Org. Chem.*, 1989, 54(11):2753-2756.



李鹏(1984 -),男,吉林长春人,博士研究生,2007年于吉林师范大学获得学士学位,主要从事卟啉及荧光素衍生物发光及传感性质的研究。

E-mail: lptree2004@163.com



李斌(1964 -),男,吉林长春人,研究员,1997年于长春应化所获得博士学位,主要从事光化学纳米复合传感材料及其生物成像、高效发光材料与器件性能方面的研究。

E-mail: lib020@ciomp.ac.cn