

亚酞菁的合成、性质与应用研究进展

周姝彤 涂胜男 高子健 王叶梅* 孙莎莎*

(江苏科技大学环境与化学工程学院 江苏镇江 212003)

摘要 亚酞菁是酞菁缩环衍生物的典型代表,表现出新颖的锥形结构、优异的发光性质和丰富的可调控性,是一类有研究前景的新型荧光染料.研究证明通过对亚酞菁轴向、外围或中心环结构的简单修饰,可以有效调控其物理化学性质,如溶解性、吸收/荧光发射、荧光量子产率、单线态氧产率等,近年来引起了化学工作者的广泛关注.介绍了亚酞菁的结构、性质和研究意义,重点综述了亚酞菁的合成、结构和性质的关系及其在生物化学、材料化学和环境化学等领域的应用进展.最后对亚酞菁的发展现状做了简要总结,并对亚酞菁的发展进行了展望.

关键词 亚酞菁; 结构; 光电性质; 应用

Research Progress in Synthesis, Properties and Application of Subphthalocyanine

Zhou, Shutong Tu, Shengnan Gao, Zijian Wang, Yemei* Sun, Shasha*

(School of Environmental and Chemical Engineering, Jiangsu University of Science and Technology, Zhenjiang, Jiangsu 212003)

Abstract Subphthalocyanine, as a typical contracted analogue of phthalocyanine, exhibits novel cone structure, excellent luminescent properties and high flexibility of modification, which enables it as a new type of fluorescent dye with great research prospects. It has been proved that simple modifications of the axial, peripheral or central ring structure of subphthalocyanine can effectively regulate its physical and chemical properties, such as solubility, absorption/fluorescence emission, fluorescence quantum yield and singlet oxygen yield, and these properties have attracted extensive attentions from chemists in recent years. This review introduces the structures, properties and research significance of subphthalocyanine. Then, the progress in the synthesis, the relationship between properties and molecular structure of subphthalocyanine, and their applications in the area of biochemistry, material chemistry and environmental chemistry are reviewed emphatically. Finally, the development status of subphthalocyanine is summarized, and the further development of subphthalocyanine is discussed and proposed.

Keywords subphthalocyanine; structures; photoelectric properties; application

早在 20 世纪初,日本著名化学家 Meller 和 Ossko^[1] 在合成酞菁的过程中就偶然得到了亚酞菁.随后科学家们通过 X 射线单晶衍射分析实验证实了亚酞菁的结构^[2],该发现为酞菁衍生物的发展开辟了新的研究方向.与酞菁相比,亚酞菁具有类似的共轭体系和光电性质,在离子检测、有机太阳能电池、光敏剂、化学传感器、光动力治疗癌症等领域有广阔的应用前景^[3-4],因此本文主要综述了亚酞菁的研究进展.

1 酞菁和亚酞菁简介

酞菁(Phthalocyanine, Pc)是一类由四个异吡咯环通

过氮原子首尾相连形成的大环共轭体系^[5-6],其中心具有直径约为 27 nm 的空腔,可以与许多金属元素进行配位形成高度稳定的金属酞菁(Metal-Phthalocyanine) (Figure 1)^[7-8].无论是空腔酞菁还是金属酞菁配合物都具有丰富的电子结构及优异的光电性质,它们在催化合成^[9-11]、光电材料^[12-13]和生物医学^[14-15]等领域都得到了广泛应用.因此研究者们希望通过修饰酞菁的母核结构促进酞菁领域的发展,例如通过扩大母核结构得到超酞菁^[16-17]或者缩小母核结构得到亚酞菁^[18]、酞茚^[19]等.这样既可以保留酞菁部分优点,又可以获得更多新颖的性质.其中酞菁的缩环衍生物亚酞菁(Subphthalocyanine,

* Corresponding authors. E-mail: wangym@just.edu.cn; sunshasha@just.edu.cn

Received November 16, 2022; revised January 27, 2023; published online March 30, 2023.

Project supported by the Natural Science Foundation of Jiangsu Province (No. BK20210876) and the Natural Science Foundation of the Jiangsu Higher Education Institutions (No. 20KJB150013).

江苏省自然科学基金(No. BK20210876)和江苏省高等学校自然科学基金(No. 20KJB150013)资助项目.

SubPc)具有与酞菁相似的共轭大环体系,表现出与酞菁相似的物理化学性质. 亚酞菁具有更小的 14π 电子共轭环,中心腔较小,且硼原子的存在使其具有新颖的锥形结构,显示出独特的光电性质. 通过对亚酞菁轴向(X)、外围(R)或中心腔结构的简单修饰,可以高效调整其物理化学性质,使其成为与酞菁一样优异的功能性材料,如有机电致发光材料^[20]、生物荧光探针^[21]、有机光探测器^[22]、光记录介质^[23]等. 目前对亚酞菁的研究已经形成了独立的研究领域.

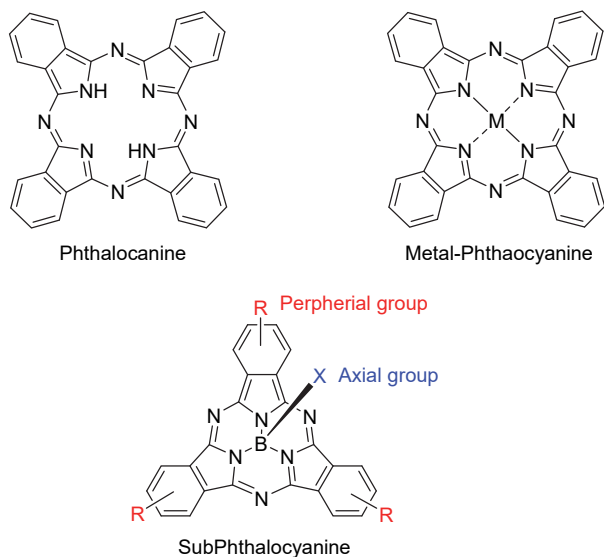


图1 酞菁、金属酞菁和亚酞菁的结构

Figure 1 Structures of phthalocyanine, metal-phthalocyanine and subphthalocyanine

2 亚酞菁的结构与性质

目前已报道的亚酞菁的单晶 X 射线衍射分析表明,其包含的三个异吡啶环通过氮原子首尾相连,形成独特的三维非中心对称锥形结构,这与酞菁的中心对称二维平面结构形成了鲜明的对比. 通过已有的晶体结构可知,亚酞菁中心腔的三个氮原子都与硼原子配位,轴向配体一般为卤素原子、芳香环或烷基基衍生物. 在过去的几十年中,科学家们通过多种方式尝试合成中心无配体或与其它原子配位的亚酞菁,均以失败告终,因此亚酞菁也作为硼配位化合物被熟知. 2018 年,Gotfredsen 等^[24]利用亚酞菁的锥形结构将富勒烯 C_{60} 和 C_{70} 分别包裹在凹面处,得到了 2 : 1 的共晶体 **1** 和 **2** (Figure 2). 2022 年,Moreno-Simoni 等^[25]也利用亚酞菁的锥形结构,将两个亚酞菁通过金属钯相连,形成了一个空心笼状结构,可以通过 π - π 共轭将富勒烯完美地包裹到包合物 **3** 的空腔中. 此外研究表明亚酞菁的中心大环显示出刚性结构,亚酞菁中心环上氮原子和碳原子的位置不会受轴向(X)和外围(R)取代基的种类的影响.

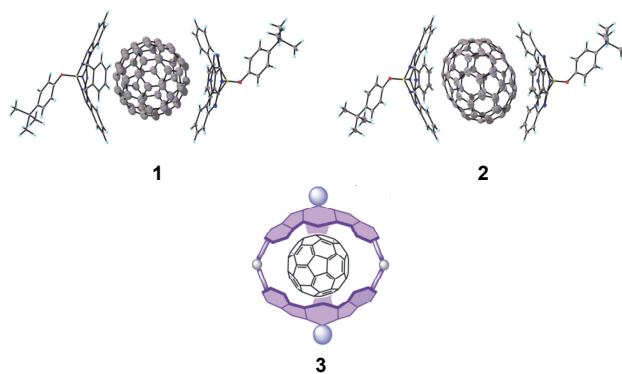


图2 共晶体 **1**, **2** 和包合物 **3** 的结构^[24-25]

Figure 2 Structures of co-crystal **1**, **2** and inclusion compound **3**

Reprinted with permission from Ref. [24]. Copyright © 2018, American Chemical Society and from Ref. [25]. Copyright © The Royal Society of Chemistry 2022.

亚酞菁与酞菁有着相似的紫外-可见吸收光谱,但是有着明显的蓝移,这是因为其具有较小的共轭结构 (Figure 3). 通过对亚酞菁结构的修饰改变其共轭结构,可以有效地调节其吸收/发射光谱. 亚酞菁一个显著的特征是其具有强烈的发光性,即便在室温下被自然光激发也可以明显地被观测到. 此外,亚酞菁还具有热稳定性、化学稳定性及非线性光学等性质.

3 亚酞菁的合成

亚酞菁的发现可以追溯到 1972 年,化学家 Meller 和 Ossko^[1]尝试得到中心硼配位的酞菁的过程中分离提纯得到一个紫色组分. 通过该紫色组分的分析,确定了该组分是轴向为氯原子的亚酞菁 **4**. 由于亚酞菁产率较低、溶解性较差且难以分离提纯,亚酞菁的发展相对比较缓慢. 经过科研人员几十年的努力,目前对亚酞菁的研究取得了许多突破. 然而,研究表明目前亚酞菁的合成仍是以硼原子为模板,邻苯二甲腈衍生物发生缩合反应^[26],因此上述方法仍然是获得亚酞菁的唯一方法. 该方法为在高沸点溶剂中,以硼试剂为模板,邻苯二甲腈为前体发生三次缩合反应得到亚酞菁化合物 (Eq. 1). 因此亚酞菁的合成主要取决于三个基本因素: 邻苯二甲腈前体、硼试剂和高沸点溶剂.

亚酞菁具有非中心对称的锥形结构,当选取具有 C_{2v} 对称性的邻苯二甲腈衍生物作为反应前体,可以得到外围取代基单一的、对称型亚酞菁. 选取非 C_{2v} 对称的邻苯二甲腈前体可合成具有 C_3 或 C_1 对称结构的手性亚酞菁的对映异构体的混合物. 手性结构增加了分子结构的复杂性,增强了它们作为复杂分子组合的构建单元的潜在效用. 2000 年, Torres 和 Claessens^[27]以不对称的 4-碘邻苯二甲腈为原料,通过常规反应条件合成了 C_3 对

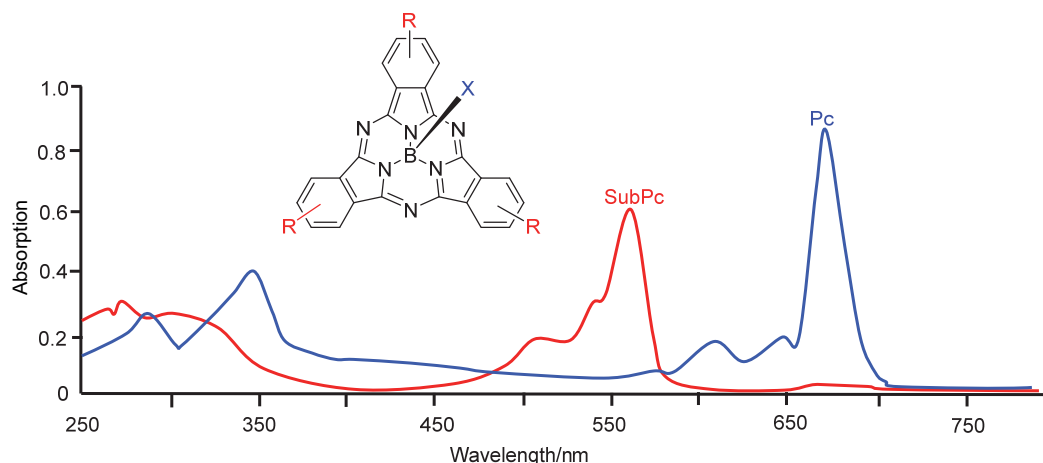
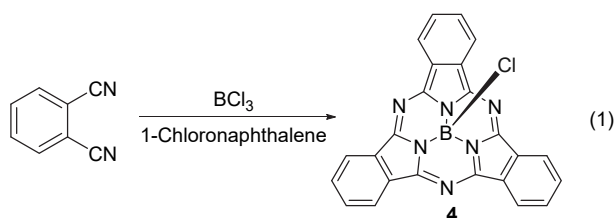


图3 酞菁与亚酞菁典型的紫外吸收谱图
Figure 3 Typical UV/vis absorption spectra of Pc and SubPc



称和 C_1 对称的手性亚酞菁 **5** 和 **6** (Figure 4), 并通过硅胶柱层析法成功分离了这两组对映异构体, 随后又通过高效液相色谱成功分离了 C_3 对称结构的对映异构体. 2011 年, Kobayashi 课题组^[28]以非对称的 1,2-萘二甲腈为原料, 利用通用的合成方法得到了一系列具有 C_3 对称和 C_1 对称结构的手性亚酞菁 **7** 和 **8** (Figure 4), 且成功分离了所有的对映异构体. 随后, 结合吸收光谱、理论计算和磁圆二色谱等手段揭示了这些对映异构体间结构的差异引起的光学性质的变化, 为手性亚酞菁的构建提供了理论基础.

当两种不同的邻苯二甲腈前体以一定的计量比进行缩合反应会形成四种亚酞菁化合物, 包括两种不对称的 A_2B 型亚酞菁. 这四种亚酞菁的比例通常取决于不同的邻苯二甲腈前体的相对反应活性. 目标亚酞菁的产量可以通过选择合适的起始邻苯二甲腈的混合比例进行调整. 在这组亚酞菁中, 随着两种邻苯二甲腈前驱体比例的规律变化, 其化学性质和光学性质也遵循一定的规律随之变化. 这使我们更好地理解亚酞菁的性质与外围取代基性质的关系, 为化学家合成不同性质的亚酞菁化合物提供了指导. 在此合成策略指导下, 我们课题组^[29]利用两种不同结构的邻苯二甲腈为原料反应得到了一系列亚酞菁 **9~11** (Figure 5). 随着外围 1,3-二硫代-2-酮(S_2CO)单元的递增, **9~11** 的紫外吸收和荧光都逐渐发生了蓝移, 这是由于 S_2CO 单元具有比氟原子更强

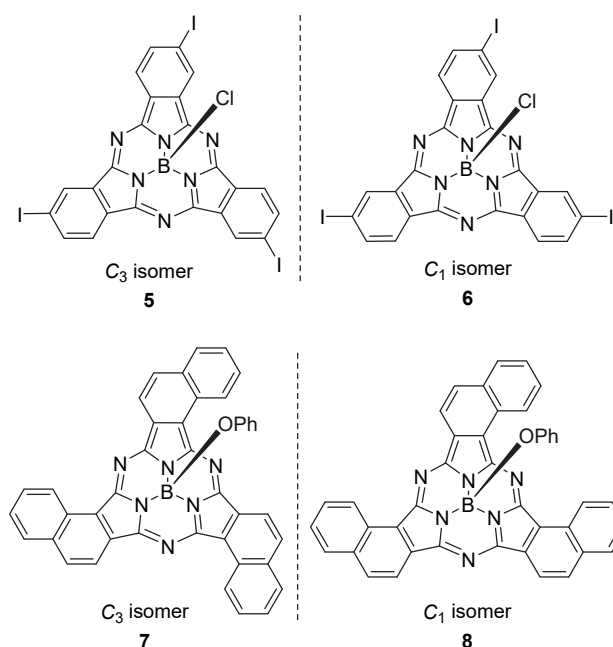


图4 C_3 或 C_1 对称的手性亚酞菁 **5~8** 结构
Figure 4 Structures of C_3 or C_1 -symmetric SubPcs **5~8**

的吸电子效应, 会降低亚酞菁中心共轭环体系的 π 电子云密度.

在亚酞菁的合成中, 含硼原子的路易斯酸被常作为模板和催化剂使用, 如 BF_3 、 BCl_3 、 BBr_3 、 BPh_3 、 $PhBF_2$ 或 $BuBBR_2$. 在这些硼试剂中, 三卤化硼(BX_3), 如三溴化硼(BBr_3)和三氯化硼(BCl_3)是目前为止应用最广泛的硼试剂. 与 BBr_3 相比, BCl_3 尤其受到青睐, 因为 $B-Cl$ 键的反应活性中等, 稳定性高于 $B-Br$ 键. 通常三卤化硼储存在不同的溶剂中, 以精确控制它们的化学计量. 此外, 亚酞菁的合成反应中常选择高沸点溶剂, 具有高沸点的溶剂, 如对二甲苯、邻二甲苯、1-氯萘和 1,2,4-

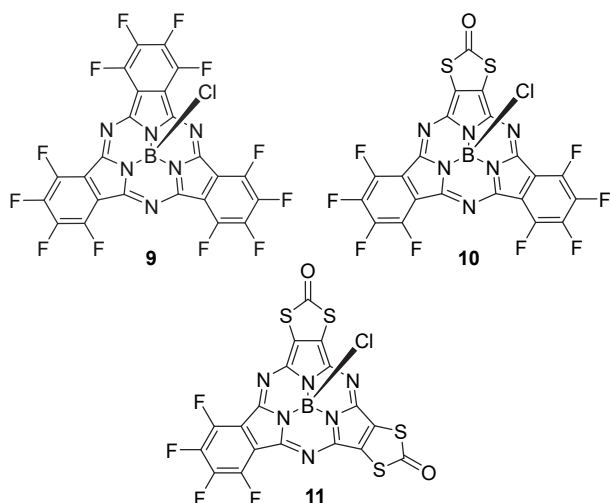


图5 亚酞菁 9~11 的结构
Figure 5 Structures of SubPc 9~11

三氯苯可以更好地溶解邻苯二甲腈前体, 足够高的沸点也有利于反应活性较低的邻苯二甲腈前体充分发生反应。

4 亚酞菁的结构修饰

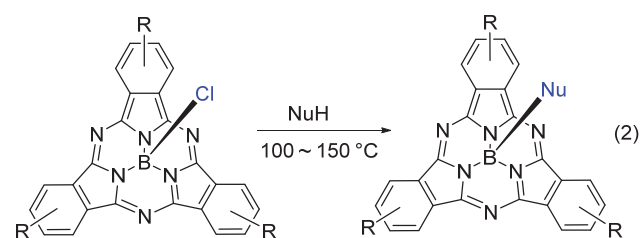
目前已知亚酞菁的合成均以硼试剂为模板, 中心硼原子的存在限制了对亚酞菁中心腔的修饰。随着进一步研究, 研究人员发现针对亚酞菁的中心硼轴向配体和外围芳香族单元进行修饰可以有效地调节其性质, 比如微调物理性质、扩展 14π 共轭体系、提高分子结构的复杂性、与其它分子进行组装等。目前对亚酞菁的结构修饰主要包含五个方向: (1) 提高轴向 B—X 键的反应性; (2) 使亚酞菁的外围功能化; (3) 中心腔的扩环; (4) 苯并环上的芳烃与金属的络合; (5) 单体分子发生自组装。其中, 亚酞菁的轴向取代反应和外围引入功能性基团已经得到了广泛、深入的研究, 在此详细介绍。

4.1 亚酞菁的轴向修饰

到目前为止, 亚酞菁的硼原子的轴向位置进行取代是用来调整亚酞菁的性质及提高分子的复杂性的常用手段。与亚酞菁结构修饰的其它方法相比, 轴向结构的修饰具有以下优点: (1) 通常是一锅反应, 反应条件相对温和且反应步骤简单; (2) 由于反应集中在硼中心, 不需要制备结构复杂的亚酞菁前体; (3) 轴向取代基的修饰不会较大影响亚酞菁的 14π 共轭体系, 从而保持其光电性质。

目前报道的亚酞菁轴向取代反应的途径包含四种, 第一种将轴向为溴原子或氯原子的亚酞菁作为反应前体, 与亲核试剂(NuH)一起溶于芳香性溶剂, 通过亲核取代反应取代轴向卤素原子(Eq. 2)。该反应条件简单、

反应速率快且产率较高。



2012 年, Fulford 等^[30]通过上述方法, 以轴向分别为溴原子和羟基的亚酞菁为原料混合, 通过置换反应得到了轴向以氧原子连接的亚酞菁二聚体 **12** (Figure 6)。相对于亚酞菁单体, 该二聚体的特征光谱并未发生明显的变化。2016 年, Mori 等^[31]通过该方法合成了一种新型的非对称亚酞菁三聚体 **13**, 由三种外围具有不同取代基的亚酞菁单体以间苯三酚为桥梁, 通过亲核取代反应将轴向连接在一起(Figure 6)。亚酞菁 **13** 的紫外吸收、荧光发射、电化学及理论计算表明了该三聚体中的每个亚酞菁单元的共轭电子结构是独立的, 但外围取代基之间的电子转移会导致荧光强度的减弱。上述轴向置换反应通常在高温下进行, 常使亚酞菁发生分解, 因此寻找一种温和的反应条件是有必要的。

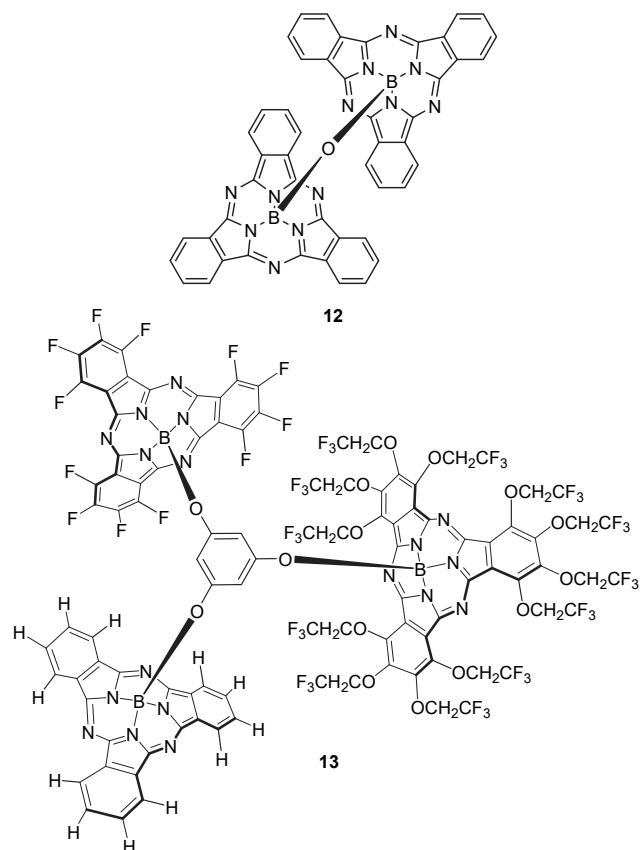


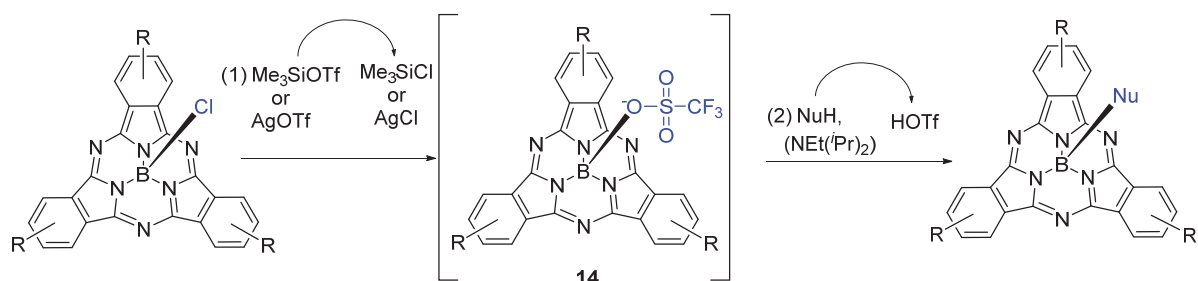
图6 亚酞菁 12 和 13 的结构
Figure 6 Structures of SubPc 12 and 13

2011 年, Torres 课题组^[32]报道了第二种亚酞菁的轴向取代方法, 该方法通过一锅法、利用亲核试剂对亚酞菁的轴向卤素进行取代. 该反应途径分为两步: 第一步通过置换反应利用三氟甲烷磺酸银(AgOTf)或三氟甲磺酸三甲基硅酯(Me₃SiOTf)将亚酞菁的轴向氯原子置换为更容易离去的三氟甲磺酸酯基团(OTf⁻), 形成中间体 SubPc-OTf **14**, 该步反应为不可逆反应. 由于中间体 SubPc-OTf **14** 的轴向三氟甲磺酸酯基团是一种良好的离去基团, 在第二步反应中加入亲核试剂后, 中间体 **14** 的轴向配位键断裂生成的 SubPcB⁺与亲核试剂发生亲核取代反应, 生成轴向取代的亚酞菁及三氟甲烷磺酸(HOTf). 为了避免反应中产生的三氟甲烷磺酸(HOTf)引发副反应, 通常会在第二步反应中加入有机碱二异丙基乙基胺(NEt(Pr)₂)进行中和. 该步骤只需要在中等温度(通常是 20~50 °C)下反应几个小时即可完成(Scheme

1). 随后该课题组通过此方法成功合成了数十种具有不同轴向配位基团(如 OH, OCH₃, OC₅H₁₁, OC(CH₃)₃, OPh(OH), OCOCF₃)的亚酞菁.

2020 年, Swarts 等^[33]基于上述方法选用轴向为氯原子的亚酞菁和亲核试剂二茂铁丙酸衍生物为原料, 在三氟甲烷磺酸银的存在下成功合成了一系列轴向连有二茂铁基团的亚酞菁 **15~18** (Figure 7). 亚酞菁 **15~18** 的紫外吸收光谱表明轴向二茂铁丙酸衍生物的引入并未对亚酞菁的 14- π 共轭体系产生影响, 亚酞菁 **15~18** 的 Soret 带和 Q 带吸收均与轴向为氯原子的亚酞菁相似, 进一步验证了轴向取代基的引入不会较大地影响亚酞菁的光电性质.

2012 年, Morse 等^[34]提出了第三种不同于上述对亚酞菁进行轴向取代的方法. 该方法的第一步通过向轴向卤素取代的亚酞菁中加入氯化铝发生络合反应, 生成中



图式 1 通过形成中间体 SubPc-OTf **14** 合成轴向取代的亚酞菁
Scheme 1 Synthesis of axially substituted SubPcs via a triflate-SubPc **14** intermediate

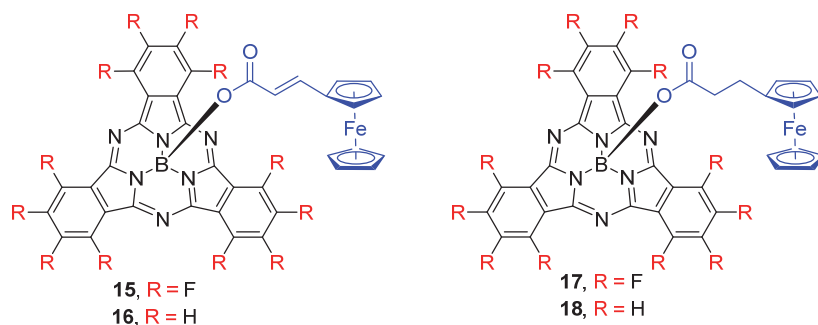
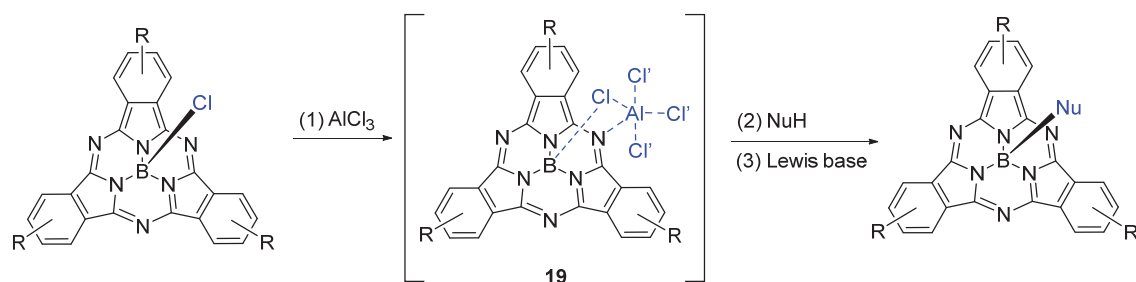


图 7 亚酞菁 **15~18** 的结构
Figure 7 Structures of SubPc **15~18**



图式 2 通过形成中间体 SubPc(Cl)·AlCl₃ **19** 合成轴向取代的亚酞菁
Scheme 2 Synthesis of axially substituted SubPcs via a SubPc(Cl)·AlCl₃ **19** intermediate

间络合物 $\text{SubPc}(\text{Cl})\cdot\text{AlCl}_3$ **19** (Scheme 2). 一旦形成中间络合物 **19**, 溶剂的颜色由深粉色/红色变为深蓝色. 第二步向反应中加入亲核试剂进行亲核取代反应, 最后加入路易斯碱淬灭反应, 即可得到轴向取代的亚酞菁化合物. 这种方法所需要的反应温度比较温和(低于 $60\text{ }^\circ\text{C}$ 的反应温度), 且在常见溶剂(二氯甲烷、氯仿和氯苯)中即可进行.

该课题组通过该方法在不同的溶剂中(氯苯、氯仿和二氯甲烷)合成了一系列轴向具有不同取代基的亚酞菁, 结果表明该方法可以在反应温度低于 $60\text{ }^\circ\text{C}$ 时高效地生成目标亚酞菁. 2016年, Gotfredsen 等^[35]通过该方法在氯化铝存在的条件下, 以三甲基硅基保护的炔基衍生物为亲核试剂, 成功合成了一系列轴向含有芳基、炔基和二茂铁等基团的亚酞菁 **20~24**, 产率高达 97% (Figure 8). 随后 Bukuroshi 课题组^[36]和尹晓红课题组^[37]也通过上述方法, 在温和的反应条件下成功地合成了大量轴向连有不同取代基(如 OPhCN , OPhNO_2 , OPhNH_2 , OPhCHO)的亚酞菁, 并研究了轴向取代基对亚酞菁光电性质的影响.

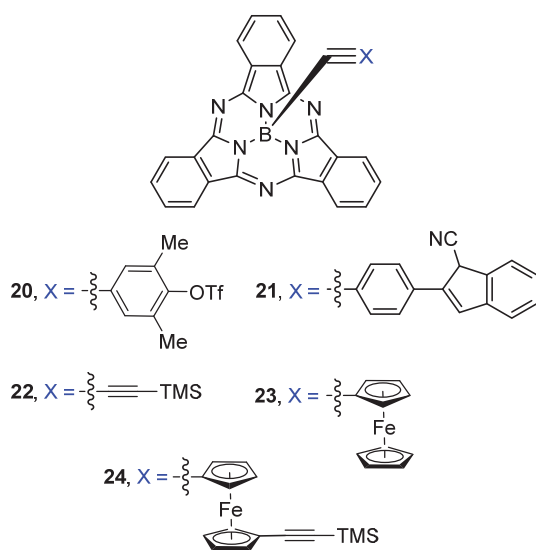


图 8 亚酞菁 **20~24** 的结构
Figure 8 Structures of SubPc **20~24**

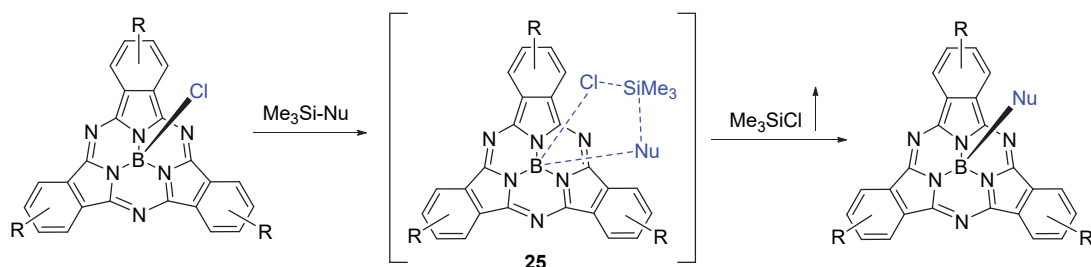
2015 年, Guilleme 等^[38]提出了第四种对亚酞菁进行轴向取代的新策略. 通过实验和理论计算推出该反应以轴向配体为卤素的亚酞菁为原料与三甲基硅基保护的亲核试剂发生亲核取代反应, 生成过渡态亚酞菁 $\text{SubPc}(\text{Cl})\cdot\text{Me}_3\text{SiNu}$ **25**, 其轴向为三甲基硅基、卤素及亲核基团三者与中心硼原子形成的四边形配体, 随后轴向四边形配体的 σ 键断裂, 亚酞菁轴向卤素被亲核试剂取代, 三甲基硅-卤素离去(Scheme 3). 该课题组基于此方法合成了大量轴向具有不同取代基(如 OPh , OPhBr , OCH_2CH_3 , OSO_3CF_3 , CN , Ph)的亚酞菁. 该反应为一步反应, 在 $50\text{ }^\circ\text{C}$ 时即可发生反应, 且产率可高达 89%.

除了上述提到的几种经典的亚酞菁轴向取代策略外, 2020 年 Berna 等^[39]通过在亚酞菁的轴向引入吡啶环, 与锌酞菁中的锌原子发生配位反应, 得到轴向配体为锌酞菁-吡咯的亚酞菁衍生物 **26** (Figure 9). 2022 年, Platzer 等^[40]利用外围具有碘原子的酞菁和轴向具有端位炔基的亚酞菁为原料, 通过钯催化的 Sonogashira 偶联反应, 将酞菁引入到亚酞菁的轴向, 形成了一种具有电子给体-电子受体结构的亚酞菁衍生物 **27** (Figure 9), 其中亚酞菁作为电子给体, 轴向酞菁作为电子受体.

4.2 亚酞菁的外围修饰

亚酞菁的外围引入功能性基团是丰富亚酞菁结构、调节其性质的一种重要方法. 目前, 对亚酞菁外围吡啶环修饰的最常用的方法可以分为两种, 一种是对原料邻苯二甲腈进行修饰, 另一种是通过金属催化的交叉偶联反应在亚酞菁外围引入功能性单元. 前种方法得到了广泛的应用, 通过选取带有各种官能团的邻苯二甲腈为前体, 如卤素原子、硝基、烷基、硫醚和砜等, 可以得到外围结构丰富的亚酞菁.

2016 年, Shimizu 课题组^[41]以 1,2,3,4-四氟邻苯二甲腈和 2,7-二叔丁基-4,5,9,10-四氰基苝为原料混合, 通过常规反应条件得到了含有苝单元的混合亚酞菁 **28** 和通过苝相连的亚酞菁二聚体 **29**, 极大地丰富了亚酞菁的外围官能团和电子结构(Figure 10).



图式 3 通过形成中间体 $\text{SubPc}(\text{Cl})\cdot\text{Me}_3\text{SiNu}$ **25** 合成轴向取代的亚酞菁
Scheme 3 Synthesis of axially substituted SubPcs via a $\text{SubPc}(\text{Cl})\cdot\text{Me}_3\text{SiNu}$ **25** intermediate

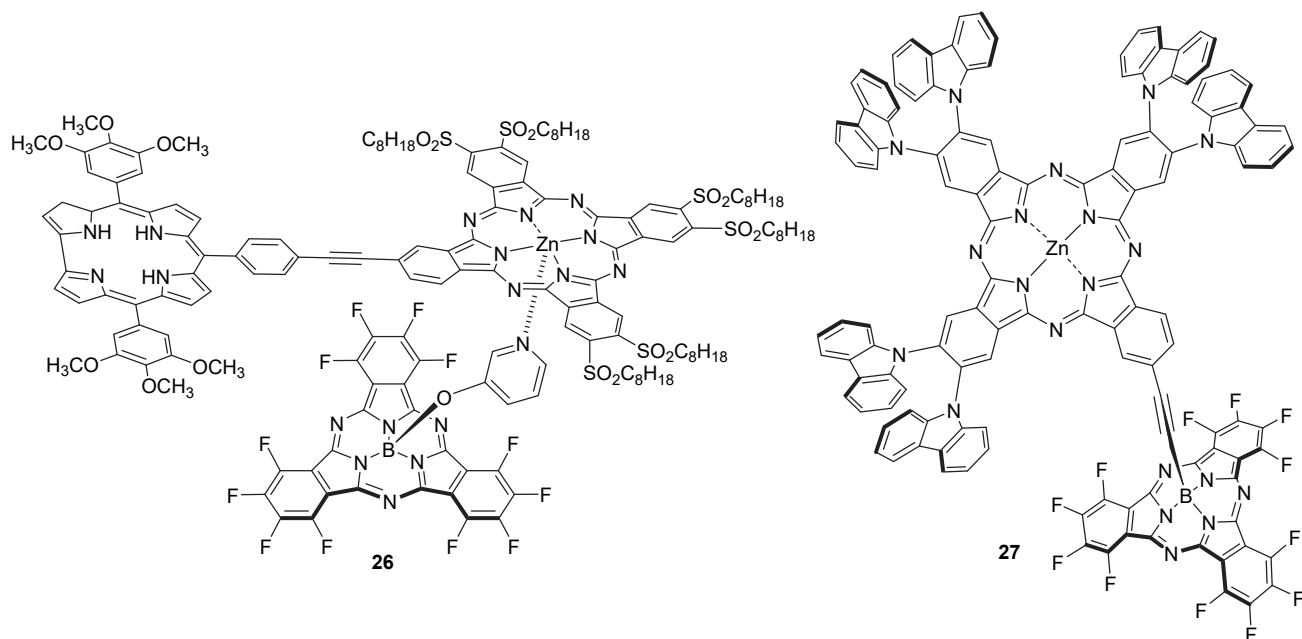


图9 亚酞菁 26 和 27 的结构
Figure 9 Structures of SubPc 26 and 27

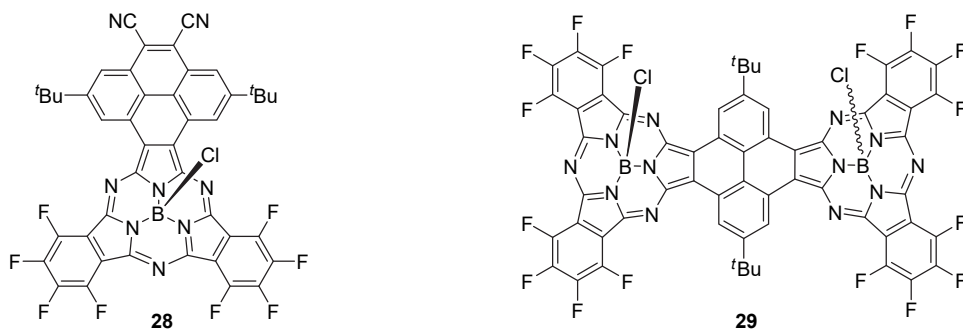


图10 亚酞菁 28 和 29 的结构
Figure 10 Structures of SubPc 28 and 29

2020 年, Fujishiro 等^[42]以 4,5-二氯邻苯二甲酐和 1,2,4,5-四甲氧基苯为原料混合, 通过常规缩合反应合成并分离了一系列亚酞菁混合物, 包括亚酞菁单体 **30**、亚酞菁二聚体 **31** 以及亚酞菁三聚体 **32** (Figure 11). 他们对该系列亚酞菁化合物的光学性质的研究表明, 相比于亚酞菁单体 **30**, 二聚体 **31** 和三聚体 **32** 的 π 共轭结构发生了扩展, 促使紫外吸收和荧光都发生了明显的红移, 可达到近红外区. 此外, **31** 和 **32** 在甲苯和二甲基亚砷溶液中都表现出优异的单线态氧产率及非常低的细胞毒性, 在光动力治疗方面存在着巨大的潜力.

然而, 上述方法限制了许多官能团的引入, 如胺、烷基醚、亚砷、羰基衍生物和不饱和键等, 这是因为它们会迅速与亚酞菁的轴向卤素原子发生反应. 基于此, 以外围碘取代的亚酞菁为前体, 通过钯催化的交叉偶联反应在外围引入官能团的方法得了广泛应用. 2009 年, González-Rodríguez 等^[43]报道了在钯催化下通过 Stille

交叉偶联反应在亚酞菁的外围分别引入乙烯基和乙炔基得到亚酞菁 **33** 和 **34**, 它们的 Q 带吸收分别红移了 13 和 11 nm. 2010 年, 该课题组^[44]以外围含有碘的亚酞菁为原料, 与 2-羟基硼酸频哪醇酯通过 Suzuki 偶联反应得到了亚酞菁 **35**. 2015 年, Guilleme 等^[45]通过钯催化的 Sonogashira 偶联反应, 成功地将 3,4,5-三烷氧基-苯炔与外围含有卤素的亚酞菁进行反应, 得到了亚酞菁 **36** (Figure 12). 通过亚酞菁外围的碘原子, 在钯的催化下发生偶联反应形成新的 C—C 键, 将功能性基团引入亚酞菁外围是一种反应条件温和、速度较快、适用范围广且产率较高的方法, 极大地促进了亚酞菁领域的研究进展.

4.3 亚酞菁的扩环反应

通常不对称酞菁的合成是使用两种不同二氮或二氨基异吡啶混合进行缩合反应. 然而会得到一系列难以通过柱层析分离的混合物. 1990 年, Kobayashi 课题

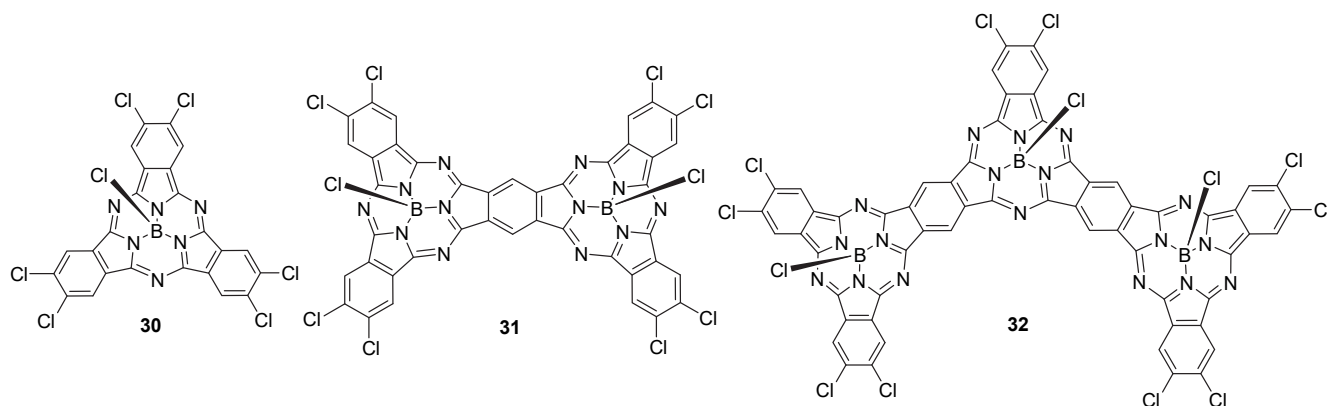


图 11 亚酞菁 30~32 的结构
Figure 11 Structures of SubPc 30~32

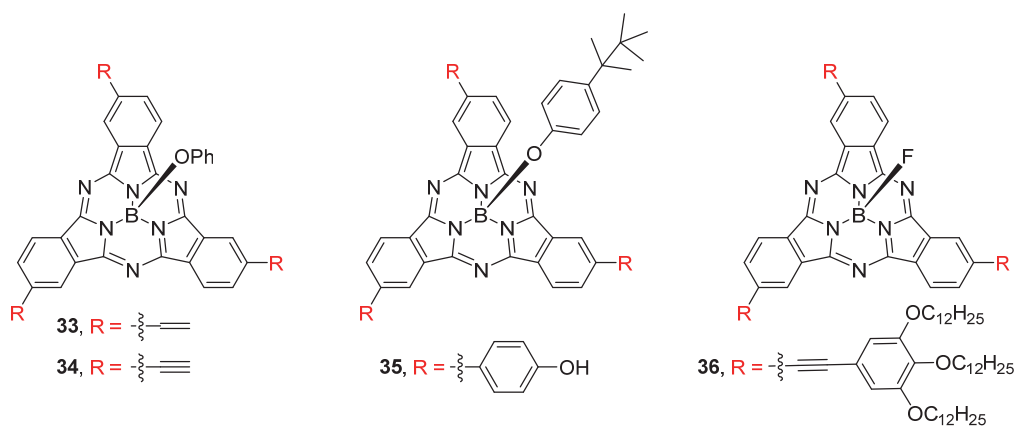


图 12 亚酞菁 33~36 的结构
Figure 12 Structures of SubPc 33~36

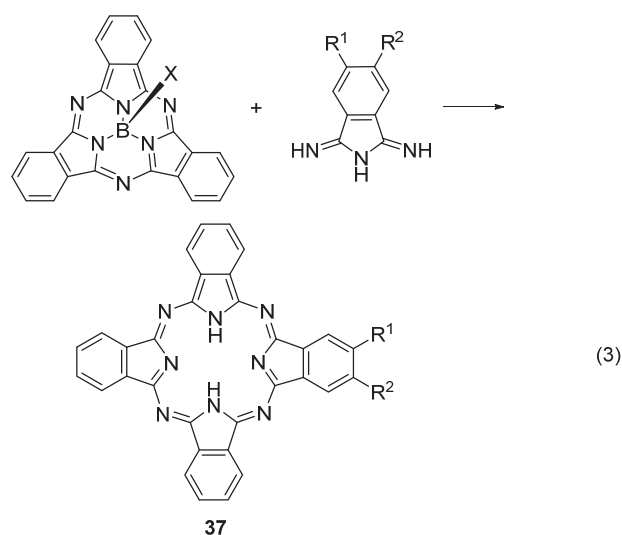
组^[46]首次报道了一系列新颖的 A_3B 型不对称酞菁. 该系列 A_3B -酞菁 **37** 是通过以亚酞菁和亚氨基异吲哚林类似物为原料, N,N -二甲基亚砜和一些高沸溶剂如邻二氯苯、氯苯、1-氯萘和 2-氯萘形成混合溶剂, 发生开环反应得到的(Eq. 3). 与上述混合缩合方法相比, 该合成方法的产率和选择性较高, 且纯化过程变得简单.

4.4 亚酞菁与金属络合

2012 年, Torres 课题组^[47]以轴向配体为芳基的亚酞菁和 $CpRu(MeCN)_3PF_6$ 为原料合成了一系列在三个 π 表面(轴向芳基、凹面和凸面)分别具有金属配位的亚酞菁 **38~40** (Figure 13), 这三种亚酞菁之间的比率取决于亚酞菁外围取代基的性质. 亚酞菁 **38~40** 的紫外吸收/发射光谱及电化学光谱表明金属与亚酞菁络合会极大地改变亚酞菁的光学性质, 其中亚酞菁 **39** 和 **40** 的吸收分别蓝移了 24 和 14 nm, 由此可见金属在亚酞菁凹面进行络合对亚酞菁中心环的 π 共轭体系的影响更为显著.

4.5 亚酞菁单体自组装

Torres 和 González-Rodríguez 课题组^[48-49]报道了手



性亚酞菁 **41** 或 **42** 可以通过分子单体之间的氢键作用、 π - π 共轭效应以及轴向硼原子和氟原子(B—F)之间的偶极作用力自组装形成了非中心对称的具有手性的柱状聚合物(Figure 14). 通过对其光电性质的表征, 显示该手性亚酞菁聚合物具有强烈的圆二色谱信号, 且与手性

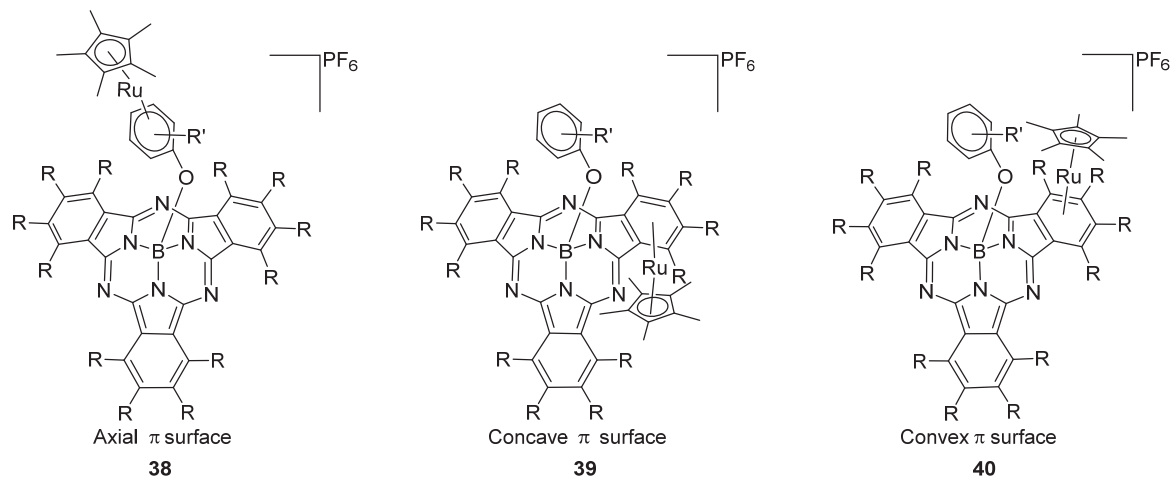


图 13 亚酞菁 38~40 的结构
Figure 13 Structures of SubPc 38~40

亚酞菁单体相比, 聚集后的自组装体依旧保留着优异的光学性能, 丰富了亚酞菁领域的研究。

4.6 亚酞菁的结构修饰-光学性质的关系

通过对亚酞菁结构-性质之间关系的深入研究, 揭示了亚酞菁的光学性质可以受外围及轴向取代基性质的调控. Shimizu 课题组报道了多例外围修饰的亚酞菁

43~46, 它们的轴向配位为苯酚(OPh), 外围取代基分别为吡嗪^[50]、茚酮^[51]、苝^[52]和氟原子(Figure 15). 亚酞菁 43~46 在氯仿中的吸收峰分别为 565, 589, 593 和 573 nm, 它们的荧光发射光谱也表现出了相似的差异, 表明了外围取代基的性质对亚酞菁光学性质产生较大的影响。

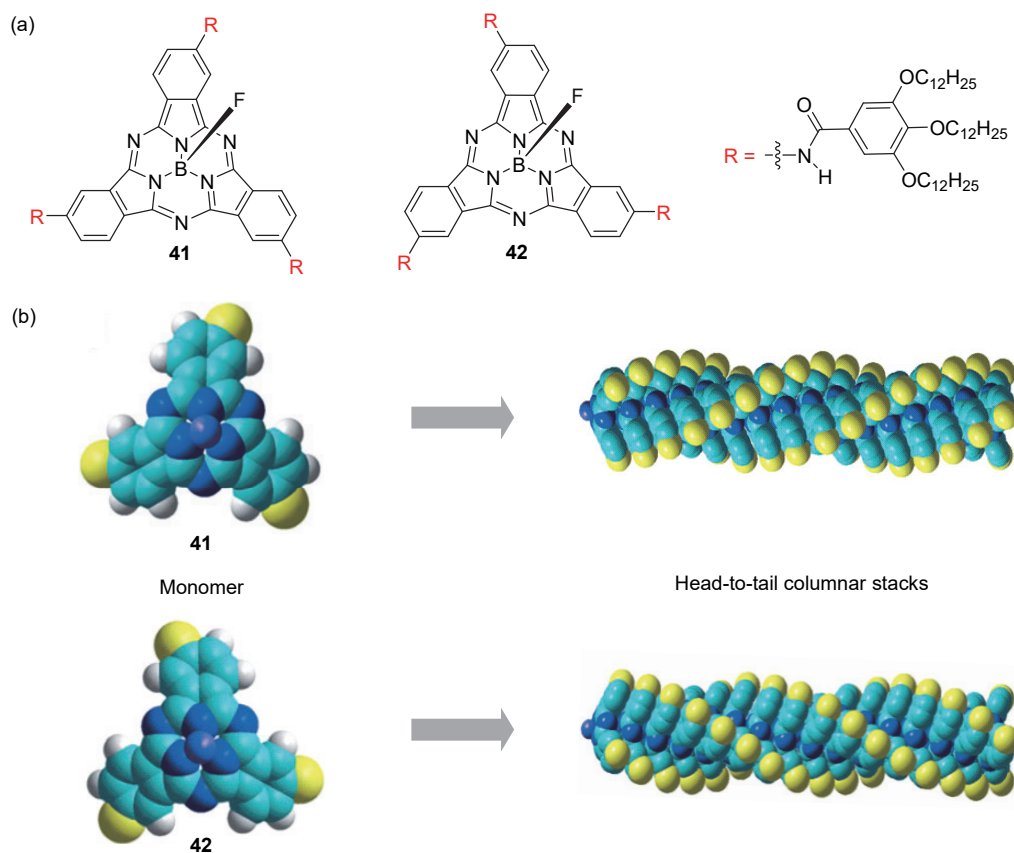


图 14 (a)亚酞菁 41 和 42 的结构; (b)亚酞菁 41 和 42 的模型及手性柱状聚合物^[48]
Figure 14 (a) Structures of SubPc 41 and 42; (b) model of 41 and 42, and the corresponding homochiral columnar stacks
Reprinted with permission from Ref. [48]. Copyright © 2020, American Chemical Society.

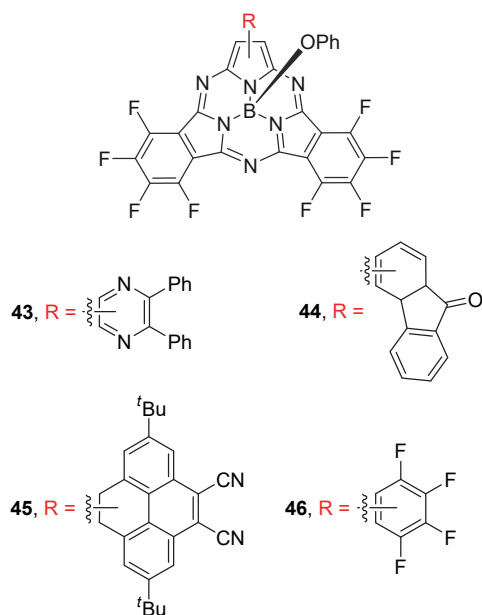


图 15 亚酞菁 43~46 的结构
Figure 15 Structures of SubPc 43~46

NoII 课题组^[53]合成了一系列外围连有萘环和氟原子的混合亚酞菁 46~49, 随着外围含氟原子的苯环逐渐被萘环取代, 亚酞菁的 π 共轭结构不断扩大, 亚酞菁 46~49 在二氯甲烷中的紫外吸收逐渐红移, 分别为 573, 617, 640 和 673 nm (Figure 16). 2019 年, 我们课题组^[54]报道了外围含有 1,3-二硫代-2-酮(S_2CO)的两例亚酞菁 50 和 51 (Figure 16). 它们在结构上的差异在于前者的 S_2CO 单元直接与亚酞菁中心环直接相连, 后者的 S_2CO

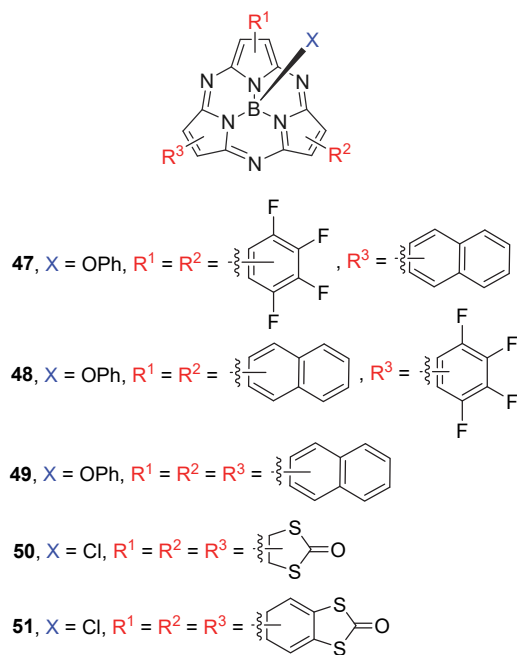
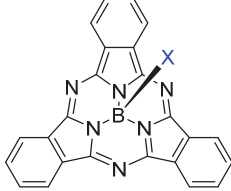


图 16 亚酞菁 47~51 的结构
Figure 16 Structures of SubPc 47~51

单元连接在异吡啶环的苯环上. 由于中间苯环的存在导致 S_2CO 单元对亚酞菁共轭环的吸电子效应降低, 和 50 相比, 51 的吸收发生明显的红移(约 53 nm). 由此可见, 亚酞菁外围结构的修饰可以有效地调节其光电性质.

研究人员对具有不同轴向配体的亚酞菁进行了深入研究, 尤其是其光学性质. 亚酞菁 4 和 52~60 具有相同的外围取代基和不相同的轴向配体基团 (Figure 17)^[55-61], 通过对它们的吸收和发射光谱比较可以发现, 轴向配体基团的不同吸/供电子性质对亚酞菁吸收的影响非常小 ($\lambda_{abs} = 561 \sim 569$ nm), 对发射波长影响略大 ($\lambda_{em} = 568 \sim 592$ nm), 这是因为轴向取代基的电子结构对亚酞菁中心共轭的环的影响较小, 从而对其光学性质的影响也远远小于外围取代基团.

表 1 亚酞菁 4 和 52~60 的结构及吸收/发射波长
Table 1 Structures of SubPcs 4 and 52~60, and their absorption/emission wavelength



Compound	X	λ_{abs}/nm	λ_{em}/nm
4	Cl	564	569
52	F	562	568
53	Br	566	572
54	$HO(CH_2)_3O-$	561	570
55	$HO-C_6H_4-CHO$	564	571
56	$HO-C_6H_4-CH_3$	567	575
57	$Ph-N-C(=O)-Ph$	569	577
58	$HO-C_6H_4-NBu_2$	566	581
59	$HO-C_6H_4-O(CH_2)_3CH_3$	562	571
60	$HO-C_6H_2(F)_3$	563	592

5 亚酞菁的应用研究

随着对亚酞菁合成、性质的不断深入研究,其在应用方面的研究也越来越受到科研工作者的关注。亚酞菁与酞菁在结构上的相似导致二者在物理化学性质上具有相似性。与酞菁一样,亚酞菁具有丰富的光谱性质,离域的 π 共轭体系及易调节的电子结构,此外亚酞菁还具有独特的锥形结构,使其在荧光探针、生物医学及材料化学等领域得到了深入研究。

5.1 亚酞菁在材料化学领域的应用

亚酞菁衍生物应用于有机太阳能电池的研究不断被报道。这是由于亚酞菁具有以下优点: (1)对亚酞菁结构的简单修饰可以调节其电子最高占据轨道(HOMO)和最低未占轨道(LUMO),使其既可以作为电子供体也可以作为电子受体; (2)亚酞菁的锥形结构减小了分子间的 π - π 堆积,增强了相邻分子之间的电荷转移积分,从而提升了材料的载流子迁移率和光伏性能; (3)亚酞菁在可见光区有较强的吸收,与太阳光谱相匹配。

2006年, Mutolo 等^[62]受传统铜酞菁/富勒烯(CuPc/C₆₀)电池的启发,报道了以亚酞菁 4 为供体, 石墨烯为受体的双层异质结有机太阳能电池 SubPc/C₆₀ (Figure 17)。研究者发现亚酞菁比铜酞菁具有更低的 HOMO 轨道, 亚酞菁与富勒烯之间的界面间隙($I_g=1.9$ eV)大于铜酞菁与富勒烯的界面间隙($I_g=1.5$ eV), 这与它们的 V_{oc} 值的增幅是一致的, 且短路电流(J_{sc})未发生变化, 因此界面间隙被认为是影响开路电压的决定性因素。这篇报道为调整有机太阳能电池的界面间隙、开路电压及光电转化效率提供了思路。

有机太阳能电池中供体材料种类繁多, 但合适的受体材料却寥寥无几, 绝大多数还是以富勒烯为受体材料。富勒烯具有许多优异的性质, 但其制备困难、难以提纯、结构难以修饰、价格昂贵、难以调控其吸收光谱和能级, 一定程度上限制了有机太阳能电池效率的进一步提高。亚酞菁易于合成、成本较低, 较宽的紫外-可见光吸收范围且能级易调控, 与众多的给体材料匹配, 近年来作为非富勒烯类有机小分子受体材料得到广泛研究。2012年, Jones 课题组^[63]报道了以亚酞菁 4 作为受体材料, 并四苯作为给体材料制备的单异质结有机太阳能电池 Tc/SubPc。相比于以富勒烯作为受体材料的 Tc/C₆₀ 电池, Tc/SubPc 的 I_g 增大导致功率转换效率 η_p 和 V_{oc} 值得到了提升, 其光电转换效率也从 1.8% 提升到了 2.9%。同年该课题组^[64]为了亚酞菁能够成为具有良好溶解性的电子受体, 合成了外围具有六个氯原子和六个氟原子的 30 和 61 (Figure 18)。外围卤素原子的引入大大提升了亚酞菁的溶解性, 且降低了其电子未占据轨道的能

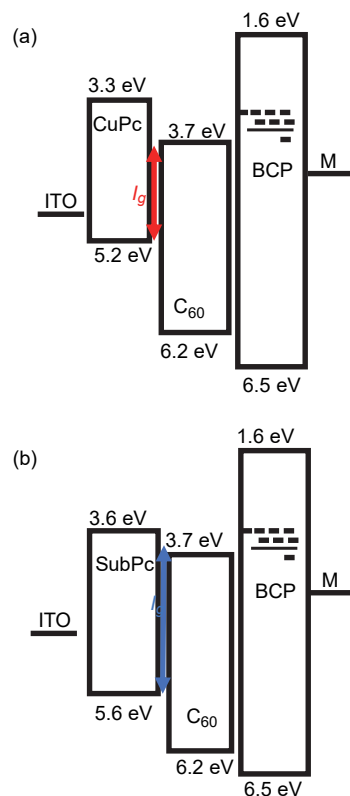


图 17 (a)铜酞菁或者(b)亚酞菁 4 作为供电子层的器件能级示意图^[62]

Figure 17 Schematic energy level diagram for devices with (a) CuPc or (b) SubPc as the donor layer
Reprinted with permission from Ref. [62]. Copyright © 2006, American Chemical Society.

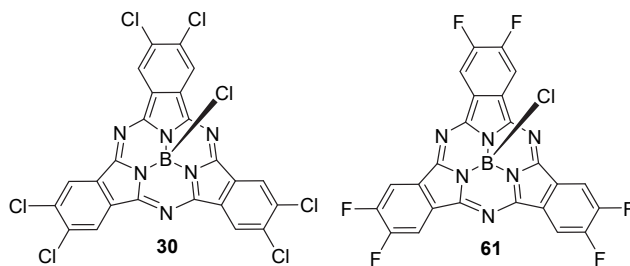


图 18 亚酞菁 30 和 61 的结构
Figure 18 Structures of SubPc 30 and 61

量, 使其在本体异质结型有机太阳能电池(BHJOSCs)中成为更好的电子受体材料, 且光电转换效率达到 2.68%, 说明了相比与富勒烯, 亚酞菁作为受体材料在有机太阳能领域的应用存在着潜力。

2014年, Heremans 课题组^[65]优化了亚酞菁结构, 得到了以亚酞菁为受体, 六聚噻吩作为供体的双层太阳能电池 α -6T/SubPc/SubNc, 光电转化效率达到 4.7% (Figure 19)。当亚酞菁 4 与亚酞菁 62 结合作为受体, 六聚噻吩作为供体制备三层平面器件时, 光电转换效率达到了

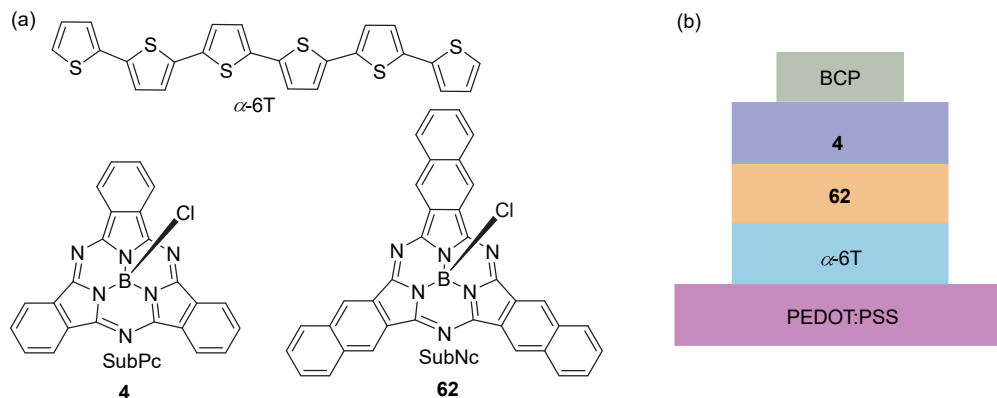


图 19 (a)亚酞菁 4, 亚萘菁 62 和 α -6T 的结构; (b) α -6T/SubPc/SubNc 体系结构示意图

Figure 19 (a) Structures of SubPc 4, SubNc 62 and α -6T; (b) Schematic representation of α -6T/SubPc/SubNc architecture

8.4%, 这是目前报道的亚酞菁化合物作为受体材料制备有机太阳能电池时所能达到的最高光电转换效率^[65].

2016 年, 段春晖等^[66]另辟蹊径, 设计并合成了四个外围具有六个氯原子, 不同轴向取代基的亚酞菁分子 30 和 63~65 (Figure 20), 作为电子受体材料. 外围的氯原子提高亚酞菁的溶解性的同时降低了其 LUMO 能级, 使其成为了可溶液处理的受体材料.

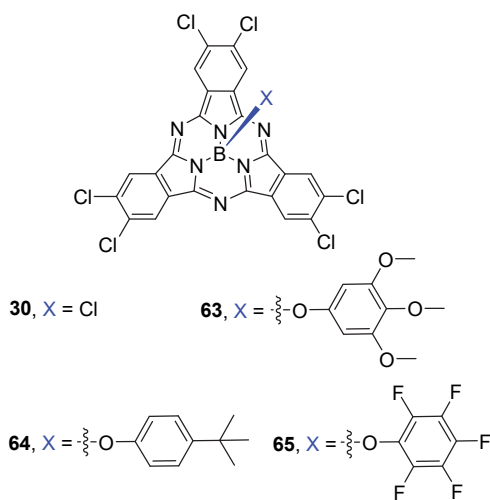


图 20 亚酞菁 30 和 63~65 的结构

Figure 20 Structures of SubPc 30 and 63~65

该系列亚酞菁分子中 30, 63 和 64 与富勒烯类材料有着相似的开路电压($V_{oc} \approx 0.80$ V), 而 65 的 HOMO 能级和 LUMO 能级的降低使其产生更多的能量损失, 从而具有较低的 V_{oc} (0.50 V). 通过对电荷载流子的传输性能、单分子与双分子电荷复合, 以及形貌等多方面的探究, 揭露了较低电子迁移率、电荷复合以及没有形成有效的相分离, 导致了该系列亚酞菁具有较低的填充因子($FF < 0.5$). 此外, 亚酞菁分子轴向取代基的性质不同对短路电流的大小起着较大的影响. 以 SubPc 30 为受体, PTB7-Th 为给体, 所制得的非富勒烯受体材料的本体异质结型有机太阳能电池光电转化效率达到 4%, 外

量子效率接近 60%, 并且给体和受体对光电流都有重要贡献. 预示着亚酞菁分子将作为新型受体材料在有机太阳能电池中扮演重要角色^[66].

此外亚酞菁可以与其它有机荧光小分子相结合成为电子受体材料, 茈二酰亚胺(PDI)具有优异的光电性能, 常作为有机太阳能电池中的受体材料, 然而其平面结构导致分子间的强聚集降低了电子传输性能, 从而限制了茈二酰亚胺在光电材料方面的发展. 针对这一问题, 2018 年, 吴晓富课题组^[67]以具有锥形结构的亚酞菁作为中心核, 三个茈二酰亚胺分别引入亚酞菁外围的三个苯环上, 合成了非富勒烯受体材料 SubPc 66 (Figure 21), 与供体材料聚合物 PTB7-Th 共混制备了体异质结器件.

该课题组通过对 SubPc 66 的晶体结构分析指出外围 PDI 单元与亚酞菁间通过单键相连, 单键旋转使得 PDI 单元和亚酞菁间存在着二面角, 有效地减弱 PDI 分子间的堆积, 有利于提高电子迁移率及形成有效的相分离. 此外, SubPc 66 具有较高的 LUMO 能级(-3.98 eV), 能够减少能量的损失, 从而具有更高的开路电压(0.89 V), 其光电效率达到 4.53%. 同年该课题组^[68]还报道了以亚酞菁为中心核, 在其外围引入 IC 端基, 制备了亚酞菁衍生物 SubPc 67, 其具有与 66 相似的 LUMO 能级(-4.06 eV), 及较宽的分子吸收, 使其作为受体材料, 与 PBDO-T 给体材料共同应用于体相异质结太阳能电池, 具有较高的开路电压和短路电流, 其光电转换效率达到了 4.69%.

在此工作基础上, 2019 年, 王朝晖课题组^[69]通过对 S-SubPc-PDI 66 进行闭环反应, 得到了具有更大共轭体系的亚酞菁衍生物 SubPc-3PDI 68 和 69 (Figure 22). 较大的共轭结构使得该化合物的吸收发生了红移, 在溶液中最大吸收可达 800 nm, 对太阳光具有更好的吸收.

该课题组以亚酞菁 68 和 69 分别作为受体材料, PBDBT-2F 为给体材料制备有机太阳能电池. PBDBT-2F

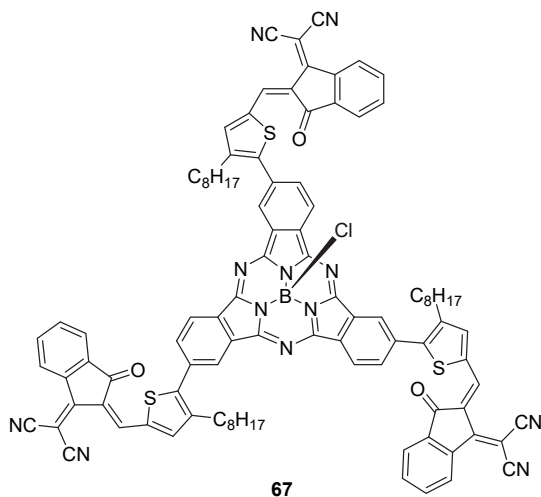
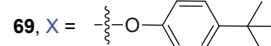
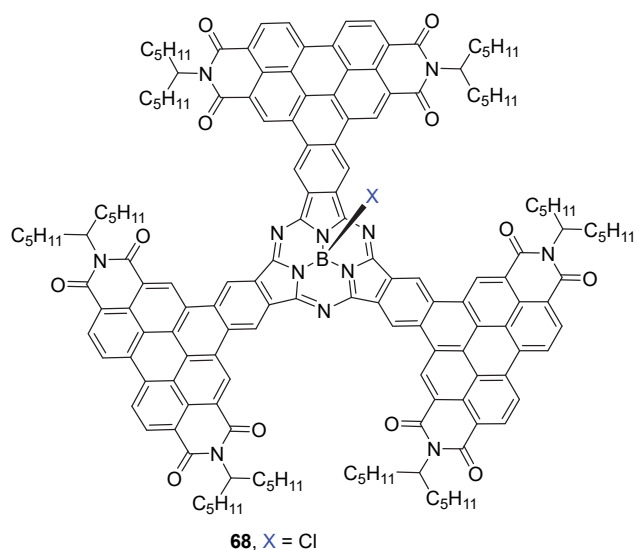
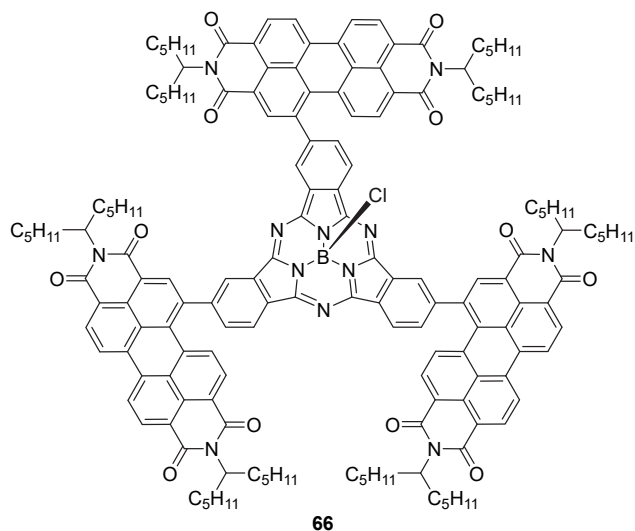


图 21 亚酞菁 66 和 67 的结构
Figure 21 Structures of SubPc 66 and 67

作为给体材料, 具有较低的 HOMO 能级和 LUMO 能级, 分别为 -5.45 , -3.65 eV, 其光学吸收范围为 $300\sim 680$ nm, 与 SubPc 68 和 69 的光学吸收相互补充, 能够有效地利用更宽范围的太阳光谱. 当给体材料和受体材料的质量比为 $1:1$, 且溶液添加剂体积分数为 1% 的 1,8-二碘辛烷时, 构建的有机太阳能电池的性能最优. 以 SubPc 68 为电子受体时的太阳能电池的开路电压为 0.97 V, 短路电流为 $14.10\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, 填充因子为 55.04% , 最大光电转换效率为 7.53% . 然而, 以 SubPc 69 为电子受体时有机太阳能电池表现出较低的短路电流和光电转换效率分别为 $11.05\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 和 4.63% . 前者表现出较高的短路电流, 是由于有源层收获光电流较好. 该课题组研究表明亚酞菁作为电子受体材料有巨大的潜力.

2019 年, 黄晓帅等^[70]从邻二甲苯出发合成了一系列含有酰亚胺基团的亚酞菁受体 70~74 (Figure 23). 酰亚胺基团稳定性高、电子接受能力强, 易于合成, 一直

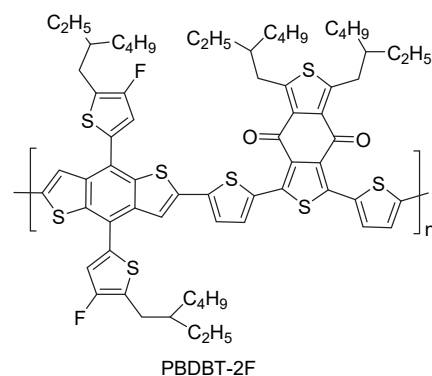


图 22 亚酞菁 68、69 和 PBDBT-2F 的结构
Figure 22 Structures of SubPc 68, 69 and PBDBT-2F

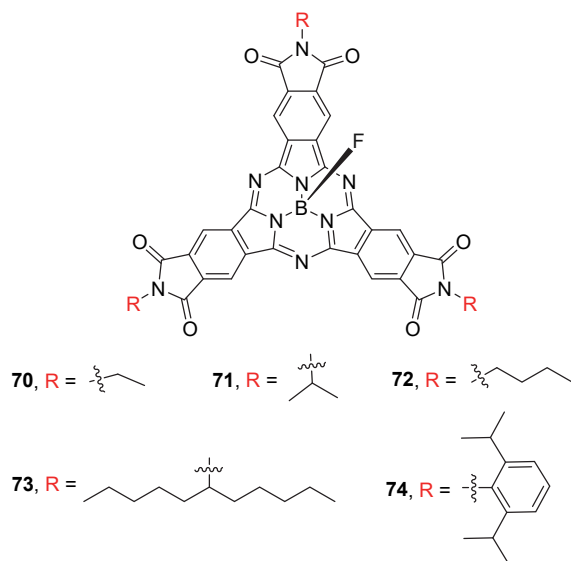


图 23 亚酞菁 70~74 的结构
Figure 23 Structures of SubPc 70~74

以来在有机半导体领域作为优秀的受体材料被广泛研究. 在亚酞菁的 β -位引入酰亚胺基团使吸收红移了 20~30 nm, 降低了分子的最低未占有轨道(LUMO)能级(-3.91~-3.98 eV), 增强了分子接受电子的能力, 同时外围烷基链的引入提高了亚酞菁分子的溶解性, 使得亚酞菁分子可以作为优秀的电子受体.

该课题组选取一系列与亚酞菁 **72** 具有良好的能级匹配和互补的吸收范围的聚合物 PBDB-T-SF、PM6、PM7 和 PBDB-T-S 作为电子供体, 分别与亚酞菁 **72** 制备体相异质结有机太阳能电池. 当这些聚合物与 **72** 之间的质量比例为 10:10 时, 它们构建的太阳能器件的光电转化效率分别为 2.56%、3.63%、3.42% 和 2.90%. 当 PM6 为电子供体时, 改变聚合物 PM6 与 **72** 之间的比例以及添加不同的溶剂添加剂, 可以调整太阳能器件的性能, PM6 与 **72** 之间的质量比例为 1:1, 且溶液添加剂的体积分数为 0.5% 的 1,8-二碘辛烷时, 该有机太阳能电池的性能最优, 其光电转换效率可以达到 4.92%.

5.2 亚酞菁在生物医学领域的应用

恶性肿瘤死亡占居民全部死因的 20% 以上, 临床发现对恶性肿瘤的及早发现和治疗可以有效降低约三分之一的死亡率^[71-72]. 光动力治疗是临床上认可的治疗肿瘤的有效手段, 相比较于传统的放疗、化疗等, 具有选择性较高、创伤小、副毒作用小、适用范围更广等优点. 亚酞菁易于合成, 它们的吸收/发射光谱出现在生物窗口(700~900 nm), 具有较高的荧光量子产率($\Phi_F=0.20\sim0.90$)和单线态氧量子产率($\Phi_\Delta=0.20\sim0.50$), 可以通过荧光成像对肿瘤进行诊断, 因此亚酞菁非常适合作为光动力治疗中的光敏剂.

2018 年, Torres 课题组^[73]合成报道了一系列轴向具有不同取代基的亚酞菁 **75~77** (Figure 24), 它们在 570

nm 左右显示出强烈的荧光($\Phi_F=0.29\sim0.38$), 且具有较高的单线态氧量子产率($\Phi_\Delta=0.37\sim0.56$), 有光学成像及光动力治疗肿瘤的双重作用. 在细胞层面上, 以宫颈癌 HeLa 细胞和皮肤鳞癌 SCC13 细胞为模型, 亚酞菁 **75** 和 **76** 可以很好地进入细胞并定位在溶酶体中, 而亚酞菁 **77** 仅被观察发现分布在细胞核附近. 进一步通过四唑盐(MTT)比色法揭示了 SubPc **75~77** 产生单线态氧可以对宫颈癌 HeLa 细胞、皮肤鳞癌 SCC13 细胞及表皮癌 A431 细胞产生凋亡作用. 在动物层面上, 在光照条件下亚酞菁 **75** 和 **77** 对裸鼠身体两侧表皮癌 A431 显示出了高效的光动力治疗效果.

对亚酞菁结构的修饰可以使其在纳米摩尔浓度下对细胞产生较高的光毒性. 2021 年, Novakova 课题组^[74]报道了一系列外围具有不同取代基, 轴向配位为苯甲酸酯(CE)或酪氨酸甲酯(Tyr)的亚酞菁化合物 **78~85** (Figure 25), 并研究了这些亚酞菁的结构与单线态氧产率以

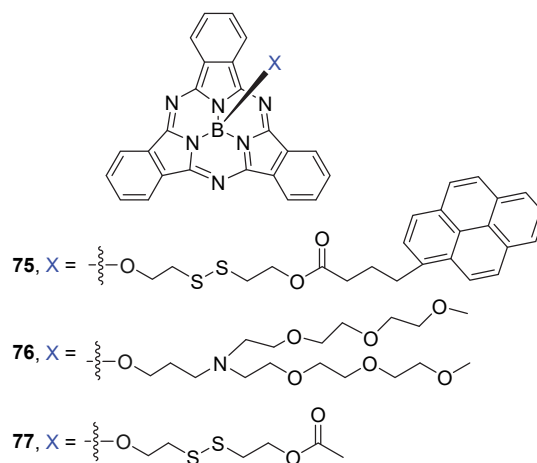


图 24 亚酞菁 **75~77** 的结构
Figure 24 Structures of SubPc **75~77**

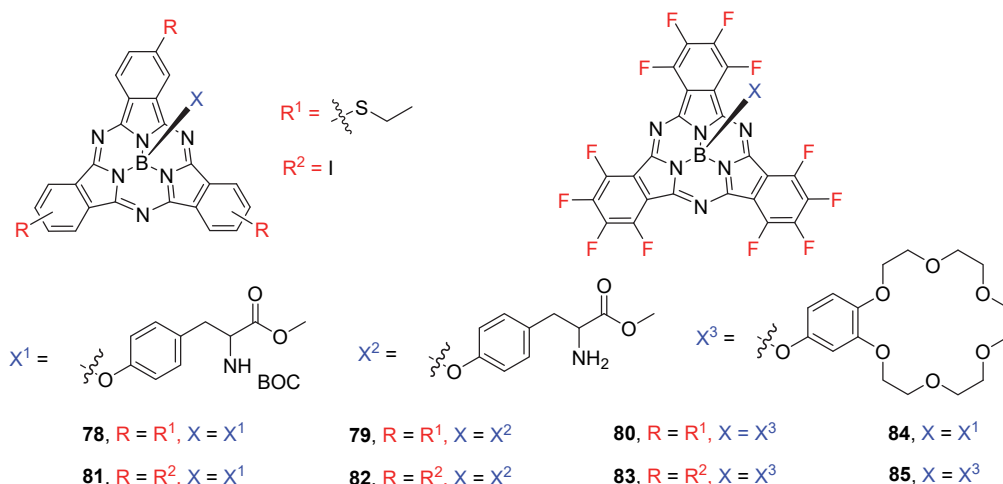


图 25 亚酞菁 **78~85** 的结构
Figure 25 Structures of SubPc **78~85**

及荧光量子产率之间关系,表明外围取代基的性质对单线态氧产率以及荧光量子产率影响较大,而轴向配位体的影响较小.当外围取代基为硫乙基(SEt),轴向为苯并18-冠-6 (CE)、酪氨酸甲酯(Tyr)或连有叔丁氧羰基的酪氨酸甲酯(TrtBoc)时,亚酞菁 **78~80** 在乙醇和四氢呋喃溶液中都显示出了较强的荧光发射($\Phi_F=0.16\sim0.21$)和较高的单线态氧产率($\Phi_\Delta=0.49\sim0.70$).当外围取代基为碘原子时,由于重原子效应,亚酞菁 **81~83** 的荧光发射显著降低($\Phi_F=0.022\sim0.041$),但仍保留着较高的单线态氧产率($\Phi_\Delta=0.29\sim0.77$).当外围取代基为十二个氟原子时,亚酞菁 **84** 和 **85** 的荧光发射($\Phi_F=0.011\sim0.090$)和单线态氧产率都处于较低的水平($\Phi_\Delta=0.056\sim0.19$).

为了进一步探究它们的光动力治疗效果,Novakova 课题组^[74]研究了亚酞菁 **78~85** 在 SK-MEL-28 和 HeLa 细胞中的药物半数有效浓度(EC50)和半抑制浓度(IC50).实验显示它们的光动力治疗性能与它们的单线态氧的产率呈正相关,当单线态氧产率高于 0.5 时,亚酞菁 **80** 在恶性黑色素瘤 SK-MEL-28 细胞和宫颈癌 HeLa 细胞中表现出较低的 EC50 值(分别为 2.3 和 4.4 nmol/L)和较高的 IC50 值(分别为 14.49 和 5.25 $\mu\text{mol/L}$).同时,该系列亚酞菁可以通过内吞作用进入细胞,并定位在溶酶体中发射出强烈的荧光,通过特定范围的光照可以快速(4~8 h)实现肿瘤细胞的凋亡.说明通过对亚酞菁结构的修饰可以有效地调节其发光性能与单线态氧产率,提高其光动力治疗效果.

2022 年, Torres 课题组^[75]基于之前的工作报道了一种具有两亲性的光敏剂亚酞菁 **86** (Figure 26), 外围引入的聚乙二醇链一方面有利于提高其水溶性; 另一方面增强了其细胞通透性和滞留效应.以两亲性 SubPc(PEG)₃ 作为聚合物基质,进一步制备了具有良好生物相容性的超分子纳米颗粒 SubPc(PEG)₃ NPs. 以宫颈癌 HeLa 细胞和肝癌 HepG2 细胞作为模型,在细胞层面上验证了这种纳米颗粒在荧光成像引导光动力治疗的效果,并解释了其被激活的机理.该课题组将纳米颗粒 SubPc(PEG)₃ NPs 与细胞孵育 24 h 后,分别使用溶酶体、线粒体及内质网绿色荧光探针进行染色,通过共聚焦激光扫描显微镜观察得知纳米颗粒 SubPc(PEG)₃ NPs 能够靶向定位在溶酶体中.此外,细胞实验表明亚酞菁 **86** 聚集形成超分子纳米颗粒后荧光发生淬灭,当纳米颗粒 SubPc(PEG)₃ NPs 通过内吞作用进入细胞,并定位在溶酶体后不断分解成单分子,其光敏性能被激活,产生更强的荧光及更高的单线态氧产生效率,避免了光敏剂在治疗过程中保持常亮带来的影响.随后,该课题组进一步通过 MTT 法揭示了 SubPc(PEG)₃ NPs 通过产生单线

态氧对宫颈癌 HeLa 细胞和肝癌 HepG2 细胞产生的凋亡作用,揭示了 SubPc(PEG)₃ NPs 对肿瘤细胞具有较高的光学毒性.

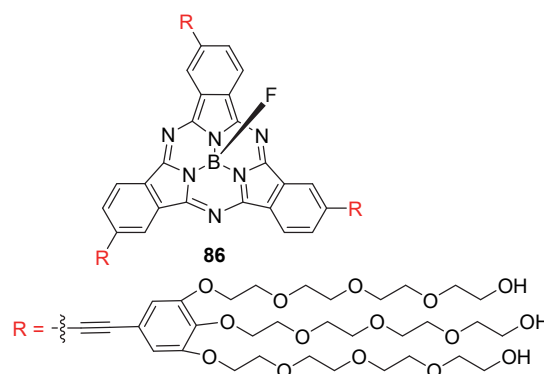


图 26 亚酞菁 **86** 的结构
Figure 26 Structures of SubPc **86**

2023 年,我们课题组^[76]合成了一系列外围具有不同取代基的低对称亚酞菁 **87~89**,并研究了它们的细胞成像作用(Figure 27).将 SubPc **87~89**, Hoechst 33342 和 LysoTracker Green DND-26 分别与 HeLa 细胞共孵育,通过荧光显微镜观察到 SubPc **87~89** 在细胞中发射出明显的红色荧光. Hoechst 33342 和 LysoTracker Green DND-26 分别用于标记 HeLa 细胞的细胞核和溶酶体发射蓝色和绿色荧光.通过将三组图片叠加发现这些亚酞菁的红色荧光与 LysoTracker Green DND-26 的绿色荧光共定位发射出强烈的黄色荧光信号,说明大部分 SubPc **87~89** 通过细胞内吞作用被困在溶酶体中.继续将 SubPc **87~89** 与 HeLa 细胞孵育 24 h 后,细胞形态仍保持正常,说明 SubPc **87~89** 具有良好的生物相容性,在细胞成像领域有着巨大的潜力.

Decreau^[77]、Kim^[78]等课题组也报道了一系列外围或轴向修饰的亚酞菁化合物,并研究了其荧光成像和光动力治疗的效果.通过对亚酞菁结构的简单修饰可以有效地提高其水溶性、荧光发射波长、荧光量子产率及单线态氧产率等,无论是在细胞层面还是实验都显示出了较好的光动力治疗效果.进一步说明亚酞菁是一种较为优异的光敏剂,可以实现荧光成像引导光动力治疗.

5.3 亚酞菁在环境化学领域的应用

亚酞菁在环境化学领域的应用主要集中在检测对环境有害的离子.早在 2005 年, Soto 课题组^[79]就报道了一种能够高效检测溶液中氰离子(CN⁻)的亚酞菁 **90** (Figure 28), 其外围连有的十二个氯原子提高了其溶解性,在 300 和 550 nm 处显示出吸收峰,且在溶液中能够显示出强烈的红色荧光.在不同浓度的 SubPc **90** 溶液中滴加氰离子后两个吸收峰都显著下降,且肉眼可见溶液

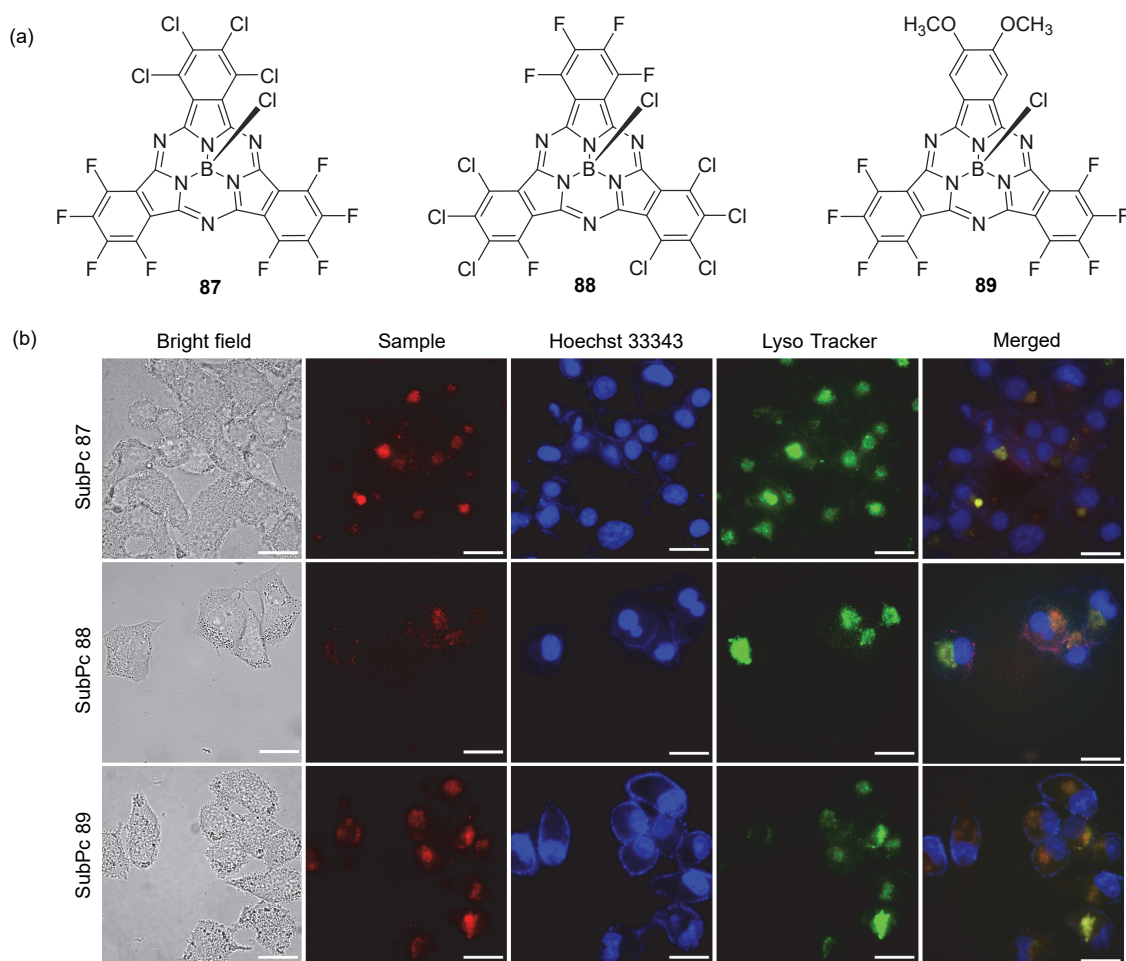


图 27 (a)亚酞菁 87~89 的结构; (b)亚酞菁 87~89 及各种亚细胞荧光探针与 HeLa 细胞孵育 4 h 后的细胞内的荧光

Figure 27 (a) Structures of SubPc 87~89; (b) Visualization of the intracellular fluorescence of SubPc 87~89 (after incubation for 4 h) and various subcellular trackers in HeLa cells

The corresponding bright-field and merged images are given in lines 1 and 5, respectively. The figures in line 2 show the fluorescence intensity profiles of 87~89 and the corresponding images of Hoechst 33342 and Lyso Tracker Green DND-26 in lines 3 and 4, respectively. Scale bar: 5 μm .

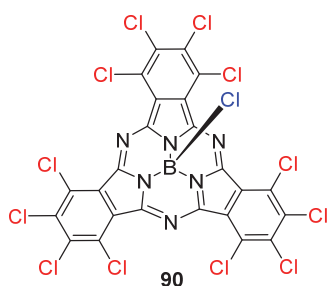


图 28 亚酞菁 90 的结构

Figure 28 Structures of SubPc 90

由紫红色变为无色, 荧光消失。

2007 年, 田禾课题组^[80]报道了一种轴向配位体为 1,8-萘二甲酰亚胺(NAP)的亚酞菁 SubPc 91 用来检测溶液中的氟离子(Figure 29a)。SubPc 91 的轴向配体 1,8-萘二甲酰亚胺基团被氟离子取代, 导致 SubPc 91 的 Soret 带(291 nm)和 Q 带(565 nm)吸收峰逐渐减弱, 在 696 nm

处出现一个不断增强的新的吸收峰。同时, SubPc 91 在 578 nm 处的荧光发射也不断降低, 1,8-萘二甲酰亚胺在 495 nm 处的荧光恢复(Figure 29b)。此外, SubPc 91 溶液中加入其它阴离子(Cl^- , Br^- , I^- 和 ClO_4^-)并未引起 SubPc 91 的光谱发生变化(Figure 29c~29d), 说明该亚酞菁对氟离子具有较高的选择性。

2019 年, Park 课题组^[81]报道了一种能够快速、高效地检测氟离子的亚酞菁 92 (Figure 30), 其外围三个异吡咯环上各连有一个三吡啶单元。当 SubPc 92 检测氟离子时, 其 580 和 400~280 nm 的吸收峰逐渐减弱, 且 450 nm 处的肉眼可见的蓝绿色荧光显著增强。此时 SubPc 92 还在 280 nm 处出现一个不断增强的新吸收峰, 且在 310 nm 处出现了一个等吸收点。

通过理论计算和光谱分析可知等吸收点的出现是由于氟基连接到了亚酞菁核与三吡啶中间的乙烯键上, 同时 280 nm 出现的吸收峰是源于氟基连接在乙烯双键

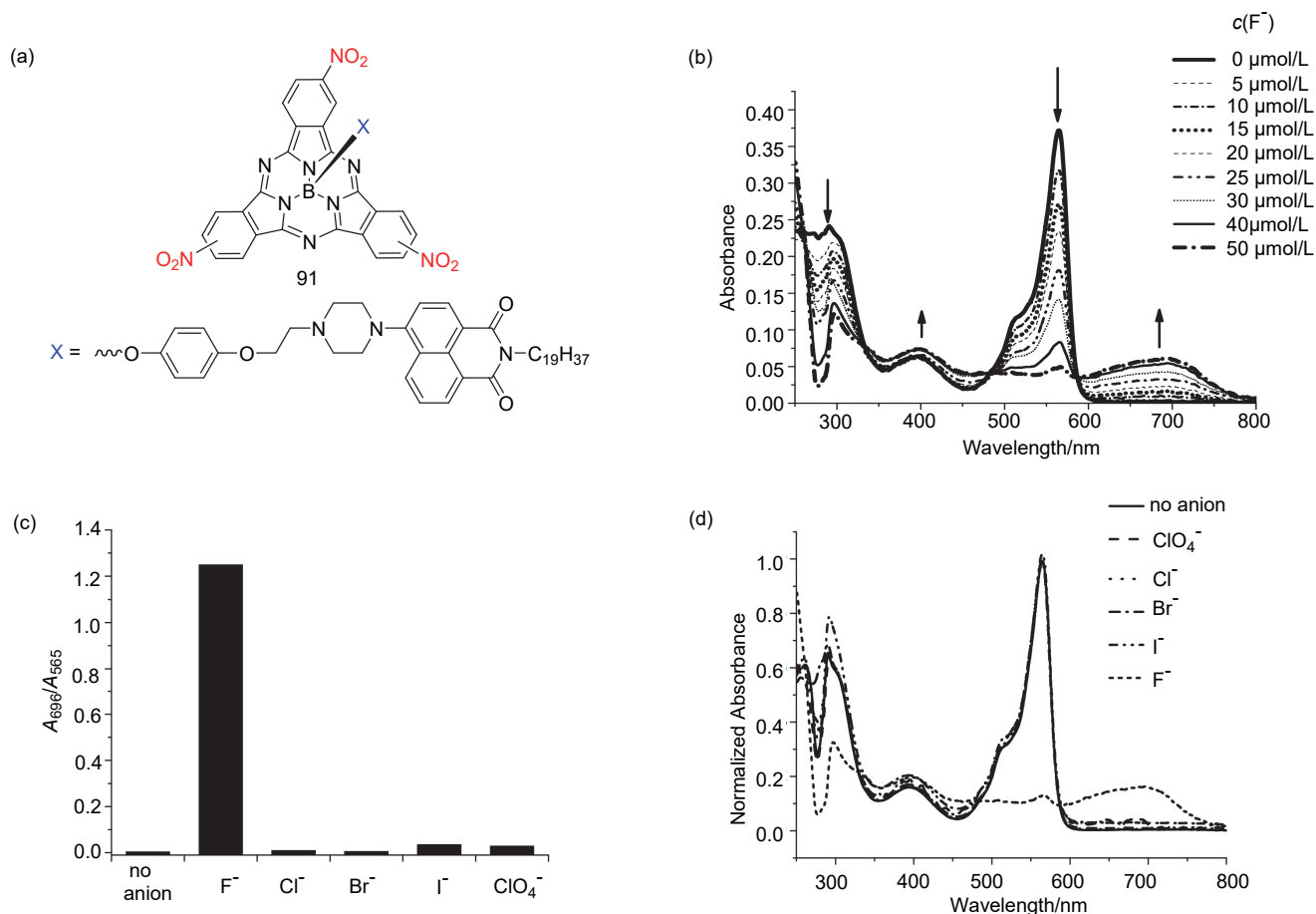


图 29 (a)亚酞菁 **91** 的结构; (b)亚酞菁 **91** 溶液中加入四氟化丁胺(TBAF)后的吸收光谱变化; (c)亚酞菁 **91** 中加入不同阴离子后在 696 和 565 nm 处的吸收光谱的比值; (d)亚酞菁 **91** 溶液中加入不同阴离子后的归一化吸收光谱^[80]

Figure 29 (a) Structures of SubPc **91**; (b) The absorption spectral change of SubPc **91** upon addition of tetrabutylammonium fluoride (TBAF); (c) Absorption ratio of SubPc **91** between 696 nm and 565 nm to the anions; (d) Normalized absorption spectra of **91** in the presence of anions

Reprinted with permission from Ref. [80]. Copyright © 2007 The Chemical Society of Japan.

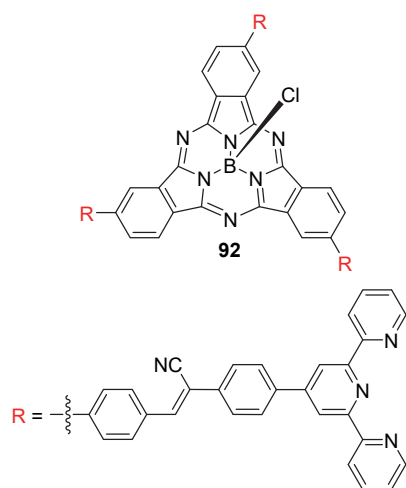
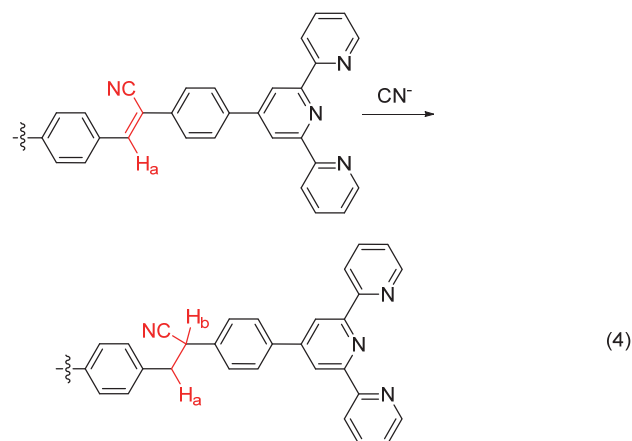


图 30 亚酞菁 **92** 的结构
Figure 30 Structures of SubPc **92**

上导致双键断裂变单键, 从而三吡啶单元可以自由旋转

(Eq. 4). 该亚酞菁在溶液中对氰离子的检测限为 $9.4 \times 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 远低于世界卫生组织规定的检测限 $1.9 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$. 向 SubPc **92** 中滴加环境中常见的氟离子、氯离子、溴离子、磷酸根离子、硝酸根离子等, 其吸收和



发射峰均未发生明显的改变. 说明了 SubPc 92 能够灵敏、高选择性地对溶液中的氰离子进行检测.

6 结论和展望

亚酞菁首次成功合成以来, 亚酞菁的研究已成为酞菁化学的一个重要分支, 是具有前沿性和创新性的研究课题. 亚酞菁的研究目前仍存在以下问题: (1)以邻苯二甲腈衍生物为前体, 硼试剂为模板发生缩合反应仍是合成亚酞菁的唯一方法, 目前报道的亚酞菁中心都被硼原子占据, 这极大地限制了亚酞菁结构的丰富和光电性质的多样化; (2)亚酞菁的产率较低, 溶解性较差及难以提纯等缺点一度阻碍了亚酞菁的发展. 例如外围连有供电子效应的取代基时, 极低的溶解性导致其难以分离提纯, 大大限制了其应用; 合成混合亚酞菁时, 由于各组分亚酞菁间极性相似, 难以分离; (3)亚酞菁在材料化学、生物化学和环境化学等领域的应用研究还有待进一步的拓宽. 例如目前关于离子检测的报道仅限于氰离子和氟离子; 对肿瘤的光动力治疗的报道大多数还停留在细胞层面. 目前亚酞菁已有的丰富的研究成果和存在的问题说明了对亚酞菁的研究仍存在较大的空间和重要的意义. 基于此, 我们对亚酞菁的发展有以下几点展望: (1)寻找合适的实验方法合成中心非硼原子配位或无配位的亚酞菁, 丰富亚酞菁衍生物的结构. 例如在中心无配位的亚酞菁中引入金属配体, 形成金属-有机配合物, 可以进一步拓宽亚酞菁衍生物在催化、材料、生物医学、仿生等领域的应用; (2)优化反应条件, 寻找合适的催化剂提高目标亚酞菁的产率和纯度; 引入合适的外围取代基, 提高亚酞菁的溶解性, 甚至水溶性, 提高其在生物医药、环境领域应用的可能性; (3)进一步研究亚酞菁的结构与性质之间的关系, 通过结构-性质的有效调节拓展亚酞菁在各应用领域的应用. 如修饰亚酞菁的结构赋予其更多作为荧光探针的功能, 如金属离子探针、阳离子金属探针等; 拓宽生物医学领域的研究, 探索亚酞菁的结构与生物活性及产生机理之间的关系, 构建能够实现肿瘤诊疗一体的新型亚酞菁; 深入亚酞菁在多功能材料领域的研究, 如半导体光刻、有机光致发光、电致发光、传感器和激光显示器等. 虽然关于亚酞菁的合成、性质和应用方面的研究已经有了许多报道, 但仍有很大的研究空间. 随着对亚酞菁认识的不断深入, 越来越多的亚酞菁将进一步被合成报道, 亚酞菁必将展现更加广阔的应用前景.

References

- [1] Meller, A.; Ossko, A. *Monatsh. Chem.* **1972**, *103*, 150.
- [2] Rauschnabe, J.; Hanack, M. *Tetrahedron Lett.* **1995**, *36*, 1629.
- [3] Claessens, C. G.; Gonzalez-Rodriguez, D.; Rodriguez-Morgade, M. S.; Medina, A.; Torres, T. *Chem. Rev.* **2014**, *114*, 2192.
- [4] Claessens, C. G.; Gonzalez-Rodriguez, D.; Torres, T. *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 835.
- [5] Liu, W.; Lee, C. H.; Li, H. W.; Lam, C. K.; Wang, J.-Z.; Mak, T. C.; Ng, D. K. P. *Chem. Commun.* **2002**, *6*, 628.
- [6] Li, D.-P.; Zhang, P.; Ge, S.-X.; Sun, G.-F.; He, Q.; Fa, W.-J.; Li, Y.; Ma, J.-T. *RSC Adv.* **2021**, *11*, 31226.
- [7] Yuan, Y.-B.; Li, H.; Jiang, Z.; Lin, Z.-C.; Tang, Y.-R.; Wang, H.-X.; Liang, Y.-Y. *Chem. Sci.* **2022**, *13*, 11260.
- [8] Poirier, M.; Pouget, J. P.; Thompson, J. A.; Hoffman, B. M. *Phys. Rev. B* **1995**, *51*, 14861.
- [9] Zhong, H.-X.; Wang, M.-C.; Ghorbani-Asl, M.; Zhang, J.-C.; Ly, K. H.; Liao, Z.-Q.; Chen, G.-B.; Wei, Y.-D.; Biswal, B. P.; Zschech, E.; Weidinger, I. M.; Krashenninnikov, A. V.; Dong, R.-H.; Feng, X.-L. *J. Am. Chem. Soc.* **2021**, *143*, 19992.
- [10] Zhong, H.-X.; Ly, K. H.; Wang, M.-C.; Krupskaya, Y.; Han, X.-C.; Zhang, J.-C.; Zhang, J.; Kataev, V.; Buchner, B.; Weidinger, I. M.; Kaskel, S.; Liu, P.; Chen, M.-W.; Dong, R.-H.; Feng, X.-L. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **2019**, *58*, 10677.
- [11] Liu, Z.-L.; Zhang, X.-J.; Zhang, H.; Jiang, H.; Zhao, X.-M.; Shi, L.; Zhu, X.-J.; Hao, X.-Q.; Song, M.-P. *Chin. J. Org. Chem.* **2020**, *40*, 2755 (in Chinese). (刘子林, 张小洁, 张恒, 姜辉, 赵雪梅, 石林林, 朱新举, 郝新奇, 宋毛平, 有机化学, **2020**, *40*, 2755.)
- [12] Yu, Z.-F.; Wang, L.-Y.; Mu, X.-J.; Chen, C.-C.; Wu, Y.-Y.; Cao, J.; Tang, Y. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2021**, *60*, 6294.
- [13] Boileau, N. T.; Cranston, R.; Mirka, B.; Melville, O. A.; Lessard, B. H. *RSC Adv.* **2019**, *9*, 21478.
- [14] Wu, Y.-J.; Lv, F.-H.; Kan, J.-L.; Guan, Q.; Xue, A.-Q.; Wang, Q.-B.; Li, Y.-A.; Dong, Y.-B. *RSC Adv.* **2020**, *10*, 25958.
- [15] Luo, T.-K.; Nash, G. T.; Xu, Z.-W.; Jiang, X.-M.; Liu, J.-Q.; Lin, W.-B. *J. Am. Chem. Soc.* **2021**, *143*, 13519.
- [16] Furuyama, T.; Sato, T.; Kobayashi, N. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 13788.
- [17] Furuyama, T.; Ogura, Y.; Yoza, K.; Kobayashi, N. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2012**, *51*, 11110.
- [18] Kudrevich, S.; Brasseur, N.; La Madeleine, C.; Gilbert, S.; Van Lier, J. E. J. *Med. Chem.* **1997**, *40*, 3897.
- [19] Zheng, W.; Zhao, Y.; Zhuang, W.-H.; Wu, J.-J.; Wang, F.-Z.; Li, C.-H.; Zuo, J.-L. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2018**, *57*, 15384.
- [20] De la Torre, G.; Bottari, G.; Torres, T. *Adv. Energy Mater.* **2017**, *7*, 1601700.
- [21] Dubbert, J.; Hoing, A.; Riek, N.; Knauer, S. K.; Voskuhl, J. *Chem. Commun.* **2020**, *56*, 7653.
- [22] Lee, K. H.; Leem, D. S.; Castrucci, J. S.; Park, K. B.; Bulliard, X.; Kim, K. S.; Jin, Y.-W.; Lee, S.; Bender, T. P.; Park, S. Y. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2013**, *5*, 13089.
- [23] Chan, H.; Wong, H. L.; Ng, M.; Poon, C. T.; Yam, V. W. *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 7256.
- [24] Gottfredsen, H.; Holmstrom, T.; Munoz, A. V.; Storm, F. E.; Tortzen, C. G.; Kadziola, A.; Mikkelsen, K. V.; Hammerich, O.; Nielsen, M. B. *Org. Lett.* **2018**, *20*, 5821.
- [25] Moreno-Simoni, M.; Torres, T.; de la Torre, G. *Chem. Sci.* **2022**, *13*, 9249.
- [26] Nohr, R. S.; McCallum, C. M.; Schuchmann, H. P. *J. Porphyrins Phthalocyanines* **2010**, *14*, 271.
- [27] Claessens, C. G.; Torres, T. *Tetrahedron Lett.* **2000**, *41*, 6361.
- [28] Shimizu, S.; Miura, A.; Khene, S.; Nyokong, T.; Kobayashi, N. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 17322.
- [29] Wang, Y.-M.; Mori, S.; Furuta, H.; Shimizu, S. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2019**, *58*, 10975.
- [30] Fulford, M. V.; Lough, A. J.; Bender, T. P. *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci.* **2012**, *68*, 636.
- [31] Mori, S.; Ogawa, N.; Tokunaga, E.; Tsuzuki, S.; Shibata, N. *Dalton Trans.* **2016**, *45*, 908.
- [32] Guilleme, J.; Gonzalez-Rodriguez, D.; Torres, T. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2011**, *50*, 3506.
- [33] Swarts, P. J.; Conradie, J. *Inorg. Chem.* **2020**, *59*, 7444.
- [34] Morse, G. E.; Bender, T. P. *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 6460.

- [35] Gotfredsen, H.; Jevric, M.; Broman, S. L.; Petersen, A. U.; Nielsen, M. B. *J. Org. Chem.* **2016**, *1*, 1.
- [36] Bukuroshi, E.; Petersen, A. U.; Broløs, L.; Bender, T. P.; Nielsen, M. B. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2020**, *36*, 3481.
- [37] Ma, F.; Zhang, G.-J.; Wu, X.-M.; Qu, W.-X.; Sun, Z.; Li, X.-G.; Yin, X.-H. *J. Phys. Chem. C* **2022**, *126*, 13496.
- [38] Guilleme, J.; Martinez-Fernandez, L.; Corral, I.; Yanez, M.; Gonzalez-Rodriguez, D.; Torres, T. *Org. Lett.* **2015**, *17*, 4722.
- [39] Berna, B. B.; Platzer, B.; Wolf, M.; Lavarda, G.; Nardis, S.; Galloni, P.; Torres, T.; Guldi, D. M.; Paolesse, R. *Chem* **2020**, *26*, 13451.
- [40] Platzer, B.; Ghazal, B.; Mariñas, V.; Labella, J.; Martínez-Díaz, M. V.; Maksheed, S.; Guldi, D. M.; Torres, T. *ChemPhotoChem* **2022**, e202200213.
- [41] Nakano, S.; Kage, Y.; Furuta, H.; Kobayashi, N.; Shimizu, S. *Chem. - Eur. J.* **2016**, *22*, 7706.
- [42] Fujishiro, R.; Sonoyama, H.; Ide, Y.; Fujimura, T.; Sasai, R.; Kaufman, N. E. M.; Zhou, Z.-H.; Vicente, M. G. H.; Ikeue, T. *J. Porphyrins Phthalocyanines* **2020**, *24*, 212.
- [43] González-Rodríguez, D.; Torres, T. *Eur. J. Org. Chem.* **2009**, *2009*, 1871.
- [44] Gonzalez-Rodriguez, D.; Martinez-Diaz, M. V.; Abel, J.; Perl, A.; Huskens, J.; Echegoyen, L.; Torres, T. *Org. Lett.* **2010**, *12*, 2970.
- [45] Guilleme, J.; Aragón, J.; Ortí, E.; Cavero, E.; Sierra, T.; Ortega, J.; Folcia, C. L.; Etxebarría, J.; González-Rodríguez, D.; Torres, T. *J. Mater. Chem. C* **2015**, *3*, 985.
- [46] Kobayashi, N.; Kondo, R.; Nakajima, S.; Osa, T. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 9640.
- [47] Caballero, E.; Fernandez-Ariza, J.; Lynch, V. M.; Romero-Nieto, C.; Rodriguez-Morgade, M. S.; Sessler, J. L.; Guldi, D. M.; Torres, T. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2012**, *51*, 11337.
- [48] Mayoral, M. J.; Guilleme, J.; Calbo, J.; Arago, J.; Aparicio, F.; Ortí, E.; Torres, T.; Gonzalez-Rodriguez, D. *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, *142*, 21017.
- [49] Guilleme, J.; Mayoral, M. J.; Calbo, J.; Arago, J.; Viruela, P. M.; Ortí, E.; Torres, T.; Gonzalez-Rodriguez, D. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2015**, *54*, 2543.
- [50] Skvortsov, I. A.; Nikitin, I. A.; Lazovskiy, D. A.; Stuzhin, P. A. *Dyes Pigm.* **2022**, *202*, 110282.
- [51] Tejerina, L.; Martinez-Diaz, M. V.; Torres, T. *Org. Lett.* **2019**, *21*, 2908.
- [52] Shimizu, S.; Nakano, S.; Hosoya, T.; Kobayashi, N. *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 316.
- [53] Stork, J. R.; Potucek, R. J.; Durfee, W. S.; Noll, B. C. *Tetrahedron Lett.* **1999**, *40*, 8055.
- [54] Wang, Y.-M.; Uchihara, K.; Mori, S.; Furuta, H.; Shimizu, S. *Org. Lett.* **2019**, *21*, 3103.
- [55] Xu, H.; Jiang, X.-J.; Chan, E. Y.; Fong, W. P.; Ng, D. K. *Org. Biomol. Chem.* **2007**, *5*, 3987.
- [56] Kuninobu, K.; Tsutomu, I.; Makoto, H.; Yoichi, U.; Takaji, F.; Kimio, I. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1996**, *69*, 2559.
- [57] Paton, A. S.; Lough, A. J.; Bender, T. P. *CrystEngComm* **2011**, *13*, 3653.
- [58] Camerel, F.; Ulrich, G.; Retailleau, P.; Ziessel, R. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2008**, *47*, 8876.
- [59] Rodriguez-Morgade, M. S.; Claessens, C. G.; Medina, A.; Gonzalez-Rodriguez, D.; Gutierrez-Puebla, E.; Monge, A.; Alkorta, I.; Elguero, J.; Torres, T. *Chem.-Eur. J.* **2008**, *14*, 1342.
- [60] Morse, G. E.; Castrucci, J. S.; Helander, M. G.; Lu, Z. H.; Bender, T. P. *ACS Appl. Mater. Inter.* **2011**, *3*, 3538.
- [61] Gonzalez-Rodriguez, D.; Torres, T.; Guldi, D. M.; Rivera, J.; Herranz, M. A.; Echegoyen, L. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 6301.
- [62] Mutolo, K. L.; Mayo, E. I.; Rand, B. P.; Forrest, S. R.; Thompson, M. E. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 8108.
- [63] Beaumont, N.; Cho, S. W.; Sullivan, P.; Newby, D.; Smith, K. E.; Jones, T. S. *Adv. Funct. Mater.* **2012**, *22*, 561.
- [64] Sullivan, P.; Duraud, A.; Hancox, I.; Beaumont, N.; Mirri, G.; Tucker, J. H. R.; Hatton, R. A.; Shipman, M.; Jones, T. S. *Adv. Energy Mater.* **2011**, *1*, 352.
- [65] Cnops, K.; Rand, B. P.; Cheyns, D.; Verreert, B.; Empl, M. A.; Heremans, P. *Nat. Commun.* **2014**, *5*, 3406.
- [66] Duan, C.-H.; Zango, G.; Garcia Iglesias, M.; Colberts, F. J.; Wienk, M. M.; Martinez-Diaz, M. V.; Janssen, R. A.; Torres, T. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2017**, *56*, 148.
- [67] Hang, H.; Zhang, Z.-J.; Wu, X.-F.; Chen, Y.-H.; Li, H.; Wang, W.-J.; Tong, H.; Wang, L.-L. *J. Mater. Chem. C* **2018**, *6*, 7141.
- [68] Hang, H.; Wu, X.-F.; Xu, Q.; Chen, Y.-H.; Li, H.; Wang, W.-J.; Tong, H.; Wang, L.-L. *Dyes Pigm.* **2019**, *160*, 243.
- [69] Huang, T.-D.; Chen, H.; Feng, J.-J.; Zhang, A.-D.; Jiang, W.; He, F.; Wang, Z.-H. *ACS Mater. Lett.* **2019**, *1*, 404.
- [70] Huang, X.-S.; Hu, M.; Zhao, X.-H.; Li, C.; Yuan, Z.-Y.; Liu, X.; Cai, C.-S.; Zhang, Y.-D.; Hu, Y.; Chen, Y.-W. *Org. Lett.* **2019**, *21*, 3382.
- [71] Jiang, D.-F.; Pan, Y.-F.; Yao, H.-Y.; Sun, J.-M.; Xiong, W.-W.; Li, L.-L.; Zheng, F.-F.; Sun, S.-S.; Zhu, J.-J. *Anal. Chem.* **2022**, *94*, 9074.
- [72] Yao, H.-Y.; Jiang, D.-F.; Dong, G.-Q.; Sun, J.-M.; Sun, S.-S.; Li, L.-L.; Zheng, F.-F.; Xiong, W.-W. *Analyst* **2021**, *146*, 5115.
- [73] Winckel, E.; Mascaraque, M.; Zamarrón, A.; Juarranz de la Fuente, Á.; Torres, T.; Escosura, A. *Adv. Funct. Mater.* **2018**, *28*, 1705938.
- [74] Demuth, J.; Gallego, L.; Kozlikova, M.; Machacek, M.; Kucera, R.; Torres, T.; Martinez-Diaz, M. V.; Novakova, V. *J. Med. Chem.* **2021**, *64*, 17436.
- [75] Casellas, N. M.; Dai, G.; Xue, E. Y.; Fonseca, A.; Ng, D. K. P.; Garcia-Iglesias, M.; Torres, T. *Chem. Commun.* **2022**, *58*, 669.
- [76] Zhou, S.-T.; Lv, X.-J.; Li, M.-H.; Gao, Z.-J.; Tu, S.-N.; Qiao, S.-S.; Mo, M.-J.; Tang, X.; Wang, Y.-M.; Sun, S.-S. *Molecules* **2023**, *28*, 725.
- [77] Bernhard, Y.; Winckler, P.; Chassagnon, R.; Richard, P.; Gigot, E.; Perrier-Cornet, J. M.; Decreau, R. A. *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 13975.
- [78] Roy, I.; Shetty, D.; Hota, R.; Baek, K.; Kim, J.; Kim, C.; Kappert, S.; Kim, K. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **2015**, *54*, 15152.
- [79] Ros-Lis, J. V.; Martinez-Manez, R.; Soto, J. *Chem. Commun.* **2005**, *42*, 5260.
- [80] Li, Y.; Xu, S.; Li, X.; Chen, K.-C.; Tian, H. *Chem. Lett.* **2007**, *36*, 664.
- [81] Arockiam, J. B.; Park, J. S. *Spectrochim. Acta, Part A* **2019**, *207*, 112.

(Cheng, F.)