

新型呋咱阴离子探针的合成、晶体结构及性质研究

傅 玉¹ 曾 晞¹ 牟 兰^{*1} 江学凯¹ 邓 敏¹ 张云黔¹ 张建新² 卫 钢³

(¹ 贵州省大环化学及超分子化学重点实验室; 贵州大学化学与化工学院, 贵阳 550025)

(² 中国科学院贵州省天然产物化学重点实验室, 贵阳 550002)

(³ 澳大利亚联邦科学与工业研究组织, 材料科学与工程, 新南威尔士州, 澳大利亚)

摘要: 设计合成了一种 AcO^- 和 F^- 的阴离子比色/荧光探针 4-氯-7-硝基-2,1,3-苯并呋咱(NBD-Cl)衍生物。探针结构经 X-ray 单晶衍射测定属于三斜晶系、空间群为 $P\bar{1}$ 。用紫外-可见吸收及荧光光谱研究了其识别性能。探针的乙腈溶液加入 AcO^- , F^- 后, 在较短时间内肉眼能观察到颜色由橘黄色变为红色, 同时有显著的荧光增强。核磁滴定及质子溶剂实验证明识别过程为探针与阴离子之间形成的氢键作用力, 伴随着质子化过程发生。

关键词: 呋咱衍生物; 晶体结构; 比色/荧光探针; 阴离子识别

中图分类号: O657.32; O657.34

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2012)08-1635-08

Synthesis, Crystal Structure and Characteristics on Furazan as a New Anion Probe

FU Yu¹ ZENG Xi¹ MU Lan^{*1} JIANG Xue-Kai¹ DENG Min¹ ZHANG Jian-Xin² WEI Gang³

(¹Key Laboratory of Macrocyclic and Supramolecular Chemistry of Guizhou Province, Guizhou University, Guiyang 550025, China)

(²Key Laboratory of Chemistry for Natural Products of Guizhou Province and Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550002, China)

(³CSIRO Materials Science and Engineering, P.O. Box 218, Lindfield, NSW 2070, Australia)

Abstract: 4-chloro-7-nitrobenzofurazan derivative was prepared as colorimetric and fluorescence anion probe which recognized F^- and AcO^- selectively. The crystal structure was determined by X-ray singlecrystal diffraction and showed that the crystal belongs to triclinic; space group was $P\bar{1}$. After addition of F^- or AcO^- to the probe solution of CH_3CN , it gave rise to colour change from orange to red, which was visible to the naked eyes in a short time, and it also led to the fluorescence enhancement. The solvent effect and ^1H NMR investigation confirmed that the hydrogen bonds were formed between F^- or AcO^- and probe, and there was also a deprotonation of binding fragment during the hydrogen bond formation. CCDC: 855144.

Key words: furazan derivative; X-ray crystallographic; fluorescent and colorimetric chemosensor; anion recognition

在生物、医药、催化、环境等领域中阴离子所具有的作用越来越被重视, 设计、合成性能优越的阴离子探针受到无机化学、有机合成、分析化学以及生命科学等领域研究者的广泛关注^[1-5]。多种作用方式被应用于阴离子探针分子的设计中, 如氢键作用、库仑作用、阴离子的偶极作用及路易斯酸中心阴离子配位作用等^[6-9]。利用形成氢键的非共价作用而选择识别阴离子的研究得到了较快发展, 基于氢

键作用的供体成功地应用在很多阴离子识别体系中。如酰胺^[10-11]、硫脲^[12]、吡咯^[13]、酚羟基^[14-15]等化合物作为阴离子识别主体的研究多有报道。在这些研究中利用 N-H、S-H、O-H 等基团质子酸性、分子中取代基推-拉电子效应、共轭效应和空间效应等作用实现光诱导电子、电荷转移、激基缔合、复合物生成而提高识别能力。近年来, 在阴离子识别研究中, 人们关注的是合成方法简便、分子结构简单、光学性

收稿日期: 2011-12-16。收修改稿日期: 2012-03-14。

国家自然科学基金(No.21165006); 教育部“春晖计划”(No.Z2009-1-52001); 贵州省国际合作(No.20107002)基金资助项目。

*通讯联系人。E-mail: sci.lmou@gzu.edu.cn

能敏感、检测手段便捷,能实现物质定性定量检测的阴离子探针的研究。其中,具有比色检测性能的阴离子探针倍受青睐^[16-19]。此类探针主要有包括含硝基的苯基硫脲衍生物^[20]、偶氮类衍生物^[21-23]、大环酰胺衍生物^[24]、蒽醌硫脲衍生物^[25]等。文献报道在芳香环上引入硝基作为生色团,有可能实现肉眼观测,同时利用其较强的拉电子能力,增强对阴离子的识别^[26-27]。

4-氯-7-硝基-2,1,3-苯并呋咱 (NBD-Cl) 是一种含活性卤素及芳香环硝基的荧光衍生试剂,几乎能与所有伯胺和仲胺类化合物反应,具有衍生速率较快,副产物少,反应条件温和等特点^[28],在阴离子识别领域的应用目前还鲜有报道。利用其酚羟基易与阴离子形成氢键配合物的特点,我们设计在邻氨基酚的氨基上引入荧光衍生试剂 NBD-Cl,一步缩合得到对 AcO^- 和 F^- 具有比色及荧光探针性能的 NBD-Cl 衍生物。该化合物含有较强拉电子能力的硝基和酸性的推电子酚羟基,能有效增强分子内的电荷转移,同时含有氮氢和羟基两个阴离子结合位点,增强了对阴离子的识别能力,实现了对阴离子 AcO^- 和 F^- 比色识别。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

仪器:Varian Cary Eclipse 荧光分光光度计;TU-1901 紫外-可见分光光度计;Bruker Smart Apex2 单晶衍射仪;Varian Nova-400 核磁共振波谱仪;Agilent LC/MSD 质谱仪;Bruker Vertex 70 FTIR 红外光谱仪(KBr 压片);X-5 数字显示显微熔点测定仪(温度未校正)。

所有药品均为分析纯。阴离子溶液均由其四丁基铵盐(上海晶纯试剂有限公司)用乙腈配制。其它药品及试剂均为分析纯。

1.2 合成及晶体培养

1.2.1 探针的合成

称取纯化后的邻氨基酚 (109 mg, 1.0 mmol), 4-

氯-7-硝基-2,1,3-苯并呋咱 (NBD-Cl, 200 mg, 1.0 mmol), 量取 25 mL 四氢呋喃(THF), 加至 50 mL 圆底烧瓶中, 加热回流 3 h。反应完全后, 溶液由无色变为橘红色, 减压抽滤, 得粗产品, 用乙醇重结晶得产物 NBD-Cl 衍生物。合成路线如 Scheme 1 所示。

衍生物为棕色块状晶体, 产率 62%; m.p. 104.3~105.9 °C; ^1H NMR(400 MHz, CD_3CN) δ : 6.259~6.281(d, 1H, $J=8.8$ Hz, ArH), 6.699~7.037(t, 1H, $J=7.6$ Hz, ArH), 7.056~7.077(d, 1H, $J=8.4$ Hz, ArH), 7.265~7.308(t, 1H, $J=8.0$ Hz, ArH), 7.365~7.384(d, 1H, $J=9.2$ Hz, ArH), 7.508(s, 1H, NH), 8.434~8.456(d, 1H, $J=8.0$ Hz, ArH), 8.526(s, 1H, OH); IR(KBr, cm^{-1}) ν : 3362.85(N-H), 1301.68, 1568.23(NO_2); MS m/z : (ESI: 273.3[M+H] $^+$); 元素分析: 按 $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_4\text{O}_4$ 的计算值(%): C 52.95, H 2.96, N 20.58; 实验值(%): C 52.88, H 2.93, N 20.70。

1.2.2 探针晶体的培养及结构测定

将 0.27 g 探针完全溶解于 5 mL 乙醇中, 自然挥发溶剂后得到棕色透明块状、适合衍射测定的单晶。

晶体结构测定仪器、方法及参数见文献^[29]。

CCDC: 855144。

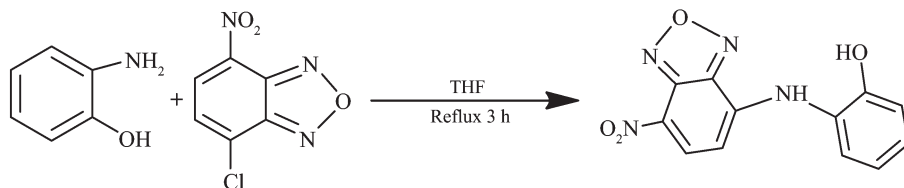
1.3 光谱测试

1.3.1 标准溶液的配制

探针储备液 ($4.0 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$): 称取 10.8 mg, 用乙腈溶解, 配制 100 mL 溶液。所有阴离子均用乙腈配制 ($1.0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$)。配制四丁基铵盐阴离子 AcO^- , F^- 储备液 ($4.0 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$): 分别称取 12.1、12.6 mg 四丁基醋酸铵、四丁基氟化铵, 用乙腈溶解, 配制 100 mL 溶液。其它实验阴离子配制方法相同。

1.3.2 光谱测量过程

分别移取 1 mL 探针的乙腈溶液 ($4.0 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) 于一系列 10.0 mL 容量瓶中, 溶液均无色。分别加入 1 mL 阴离子 AcO^- , HSO_4^- , H_2PO_4^- , F^- , Cl^- , Br^- , I^- 和 NO_3^- 的四丁基铵盐的乙腈溶液 ($1.0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$), 用乙腈稀释至刻度, 使各种阴离子浓度为探针浓度



Scheme 1 Synthesis of probe

的 25 倍,摇匀,放置 30 min。移入 1 cm 的石英比色皿进行紫外-可见吸收和荧光光谱测定。荧光光谱测定的激发和发射波长为 461/554 nm。

光谱滴定,配制一系列探针分子浓度恒定($4.0 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$),加入浓度不同的阴离子 AcO^- 或 F^- 乙醇溶液,测其紫外-可见吸收光谱和荧光光谱。

利用 Job 法测定探针分子与阴离子的化学物质质量之比,保持探针和阴离子的总浓度恒定($8.00 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$),分别改变探针与阴离子的物质的量分数,

以未加阴离子的探针溶液作参比,一一对应,测量紫外-可见吸收和荧光光谱。

2 结果与讨论

2.1 晶体结构解析

探针的晶体结构如图 1 所示,其晶体衍射数据、主要键长和键角分别列于表 1 和表 2。该分子属于三斜晶系、空间群为 $P\bar{1}$ 。其中苯并咪唑部分为一个共轭结构,并通过 C-N 键与苯环相连,对应的 C

表 1 探针主要晶体学参数

Table 1 Crystal data and structure refinement for the probe

Empirical formula	$\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_4\text{O}_4$	θ range / ($^\circ$)	$1.74 \leq \theta \leq 24.99$
Formula weight	272.22	Absorption coefficient / mm^{-1}	0.112
Temperature / K	293(2)	$F(000)$	279.9
Crystal system	Triclinic	Reflections collected	4 150
Space group	$P\bar{1}$	Independent reflections	2 131
a / nm	0.720 9(8)	Observed reflections ($I > 2\sigma(I)$)	1 440
b / nm	0.761 4(9)	Refinement method	Full-matrix least squares on F^2
c / nm	1.209 0(13)	Number of parameters	182
α / ($^\circ$)	101.099(12)	Goodness-of-fit on F^2	1.080
β / ($^\circ$)	96.137(14)	Final R indices ($I > 2\sigma(I)$)	$R_1=0.051$ 5, $wR_2=0.146$ 0
γ / ($^\circ$)	102.440(13)	Rindices (all data)	$R_1=0.074$ 2, $wR_2=0.157$ 2
Volume / nm^3	0.628 2(12)	Final weighting scheme	$w=1/[\sigma^2(F_o^2)]+(0.078$ 5 $P)^2+0.049$ 2 P], $P=[F_o^2+2F_c^2]/3$
Z	2	$(\Delta\rho)_{\text{max}}$ / ($\text{e} \cdot \text{nm}^{-3}$)	249
D_c / ($\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$)	1.439	$(\Delta\rho)_{\text{min}}$ / ($\text{e} \cdot \text{nm}^{-3}$)	-162

表 2 探针键长和键角

Table 2 Bond lengths (nm) and bond angle ($^\circ$) for probe

O2-C2	0.136 8(3)	N3-C7	0.134 6(3)	O1-N2	0.139 0(3)
C1-C2	0.139 4(4)	C7-C8	0.145 0(4)	N1-C8	0.130 9(3)
C2-C3	0.138 4(4)	C8-C9	0.141 7(4)	N2-C9	0.131 6(3)
C3-C4	0.140 5(4)	C9-C10	0.143 6(4)	N4-C10	0.143 1(4)
C4-C5	0.136 0(5)	C10-C11	0.137 0(4)	O3-N4	0.124 1(3)
C5-C6	0.139 3(4)	C11-C12	0.139 8(4)	O4-N4	0.123 1(3)
C6-C1	0.140 1(4)	C12-C7	0.138 0(4)		
C1-N3	0.141 0(3)	O1-N1	0.137 8(3)		
C1-C2-O2	115.4(2)	N3-C7-C8	115.4(2)	C8-C9-C10	117.8(2)
C1-C2-C3	121.3(2)	N3-C7-C12	130.3(2)	C9-C10-C11	117.3(3)
O2-C2-C3	123.3(3)	C7-C8-C9	124.2(2)	C9-C10-N4	120.8(2)
C2-C3-C4	119.1(3)	C7-C8-N1	126.2(2)	C10-C11-C12	124.2(2)
C3-C4-C5	120.1(3)	C8-N1-O1	104.6(2)	C11-C10-N4	121.9(2)
C5-C6-C1	119.5(3)	N1-O1-N2	112.24(18)	C11-C12-C7	122.0(2)
C6-C1-N3	126.4(3)	O1-N2-C9	103.9(2)	C10-N4-O3	117.8(2)
C2-C1-N3	114.8(2)	N2-C9-C8	109.6(2)	C10-N4-O4	119.1(3)
C1-N3-C7	134.7(2)	N2-C9-C10	132.5(2)	O3-N4-O4	123.1(3)

与 N 的键长分别为 0.134 6(3), 0.141 0(3) nm, C-N-C 的键角为 134.7(2)°。苯并呋咱的平面与苯环平面的夹角为 2.57°, 几乎为共平面结构。

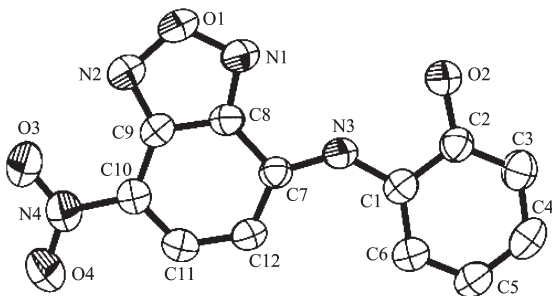


图 1 探针的椭球图

Fig.1 Molecular structure of the probe with probability of ellipsoid at 50%

2.1 光谱性质

探针乙腈溶液的紫外-可见吸收光谱在 330 和 461 nm 波长处有明显的吸收峰; 在 461 nm 波长的激发下, 呈现了 554 nm 处最大的荧光发射。当分别加入 HSO_4^- , H_2PO_4^- , Cl^- , Br^- , I^- 和 NO_3^- 的四丁基铵盐乙腈溶液时, 其吸收和荧光光谱与未加入相比均无

明显变化, 显示探针对上述阴离子没有明显的识别作用; 而分别加入 AcO^- , F^- 离子, 放置 30 min 后, 即可观察到探针溶液的吸收光谱和荧光强度均发生了显著变化。结果如图 2(a) 和 (b) 所示, 表明探针对这 2 种阴离子具有识别性能。在探针溶液中加入 AcO^- , F^- 后, 吸收光谱发生显著变化, 吸收峰红移。颜色由橘黄色变成红色, 如图 3。而加入相对于探针 25 倍量的 HSO_4^- , H_2PO_4^- , Cl^- , Br^- , I^- , NO_3^- 其他阴离子不会使探针的光谱及颜色发生改变, 从而实现了对于 AcO^- , F^- 这两种阴离子的裸眼和光谱识别。在有上述试验阴离子共存时也不对识别的选择性产生影响。

紫外-可见光谱滴定考察了 AcO^- , F^- 与探针的结合能力。在探针溶液中分别逐步增加 AcO^- 或 F^- 量的吸收光谱变化曲线如图 4。加入 AcO^- 或 F^- 后, 探针 330 nm 处的峰逐渐减弱, 在 398 nm 出现新峰, 并随阴离子浓度的增大而增加; 同时 461 nm 处的吸收峰红移至 498 nm 并随浓度增大逐渐增强。探针的吸收峰出现红移现象, 归因于分子中苯环上的强吸电子基团硝基及强供电子基团羟基的协同

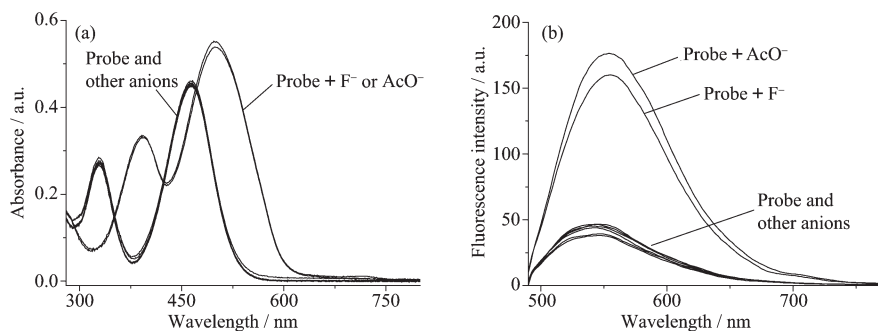


图 2 探针与不同阴离子的紫外-可见吸收(a)和荧光光谱(b)

Fig.2 Absorption (a) and Fluorescence spectra (b) of probe with different anions

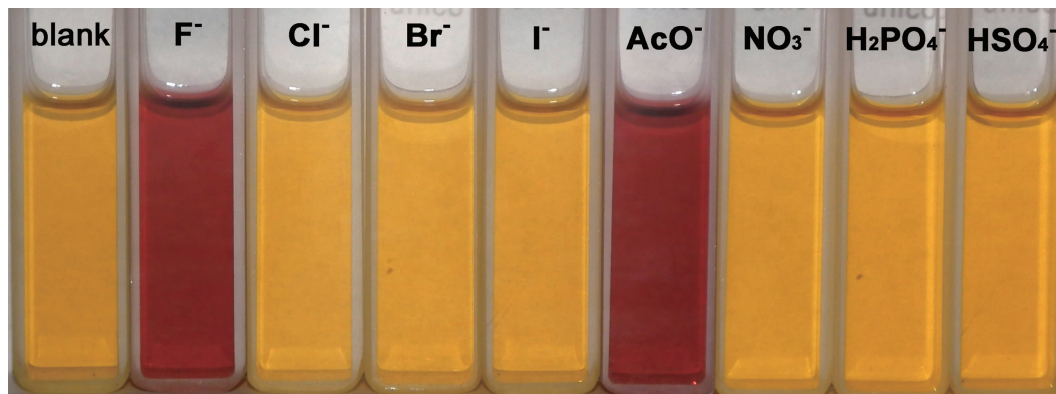
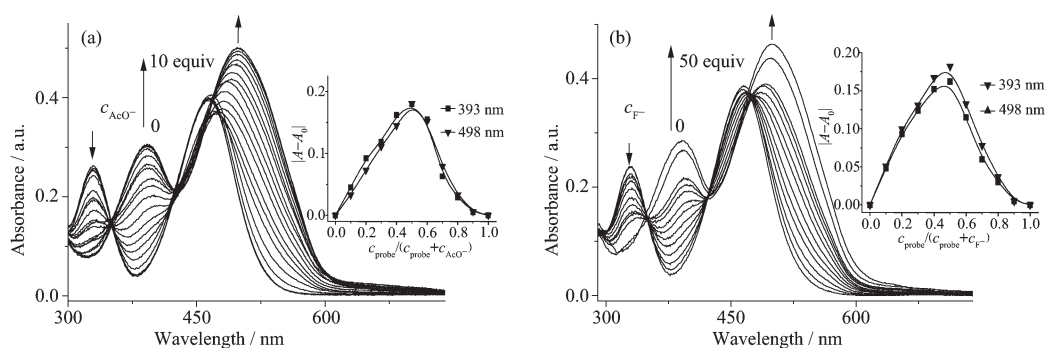
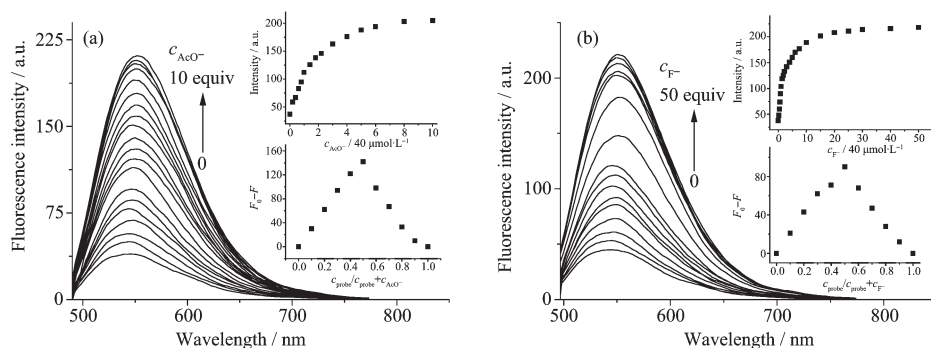


图 3 自然光下探针乙腈溶液及阴离子存在时的颜色

Fig.3 Color of probe in different anions in CH_3CN under natural light

图 4 探针与 AcO^- (a), F^- (b) 吸收光谱滴定曲线及 Job 法Fig.4 Curves of absorption spectrum titration of probe with AcO^- (a) or F^- (b) and Job's plot图 5 探针与 AcO^- (a), F^- (b) 荧光光谱滴定曲线及 Job 法Fig.5 Curves of fluorescence spectrum titration of probe with AcO^- (a) or F^- (b) and Job's plot

作用,在阴离子与其配合作用时能快速有效地转移电子,使得配合物的光谱向长波方向移动^[30-31]。同时,在 345,420 nm 处可以观察到 2 个明晰的等吸收点,表明探针与 AcO^- 或 F^- 形成了具有确定组成的阴离子配合物^[26]。化学物质量之比法和 Job 法测其紫外-可见吸收光谱。均推测出 AcO^- 或 F^- 与探针的配合化学物质量之比均为 1:1。

荧光滴定实验如图 5 所示。随着阴离子逐步滴加,荧光强度呈有规律的增强。通过 AcO^- 或 F^- 对探针的荧光滴定,化学物质量之比法和 Job 法均推测出 AcO^- 、 F^- 与探针的配合化学物质量之比均为 1:1,与吸收光谱滴定结果吻合。

2.2 配合物稳定常数的测定

根据吸光度和荧光强度随阴离子浓度变化曲线,由探针与阴离子 1:1 的化学化学物质量之比^[32],

经非线性拟和计算出 AcO^- 或 F^- 与探针作用的稳定常数列于表 3。两种光谱法测定结果都表明探针与 F^- 的作用常数略大于与 AcO^- 的作用常数。说明前者结合更稳定。

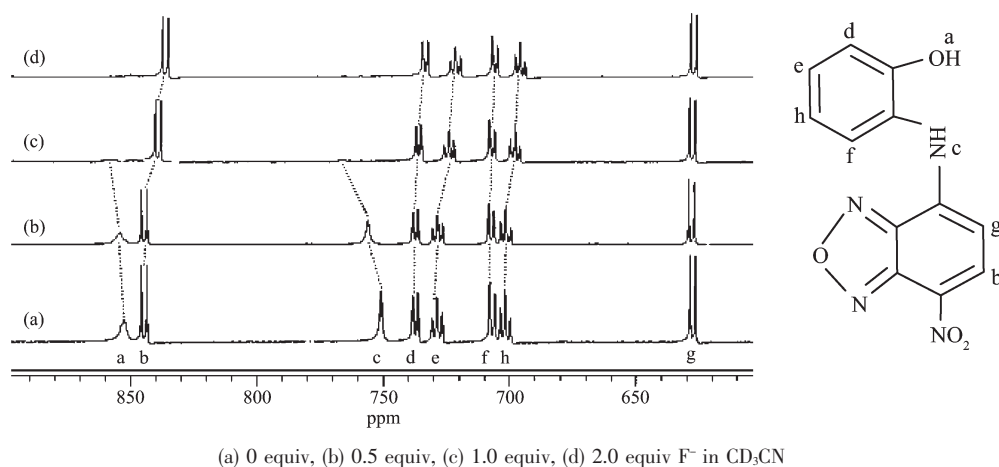
2.3 识别机理探讨

在阴离子识别研究中,用 ^1H NMR 共振谱研究识别体系中的氢键作用是最为经典的方法之一,也是揭示阴离子配合物作用的直接证据。利用 ^1H NMR 滴定研究探针与 F^- 的相互作用如图 6 所示。当加入相对于探针 0.5 倍量 F^- 时,探针分子中 OH (Ha $\delta=8.526$ ppm)与 NH(Hc $\delta=7.508$ ppm)的化学位移值分别向低场移动了 0.015 和 0.052 ppm,此时芳环上质子(Hh,Hf,He,Hd,Hb)的位移很小,这 2 个质子(Ha,Hc)为与 F^- 作用的相关质子,即为以氢键配合的结合位点。随着 F^- 离子量的增加,OH 和 NH 质

表 3 探针与阴离子作用常数及相关系数

Table 3 Binding constants of probe with anions and correlation coefficients

Anion	Absorption		Emission	
	$K_s / (\text{L} \cdot \text{mol}^{-1})$	R	$K_s / (\text{L} \cdot \text{mol}^{-1})$	R
F^-	2.317×10^4	0.991 9	2.641×10^4	0.993 4
AcO^-	1.956×10^4	0.996 1	2.140×10^4	0.998 1

图 6 探针与 F^- 的核磁滴定Fig.6 1H NMR titration spectral of probe with F^-

子向低场移动及强度减弱更加明显,苯环上质子信号明显向高场位移,表明由于探针中 2 个芳环之间进一步的共平面作用,导致共轭作用增强,苯环上的电子密度增加。阴离子结合位点的质子峰信号继续向低场移动并最终消失,表明过量的 F^- 导致探针的识别位点发生了去质子化。

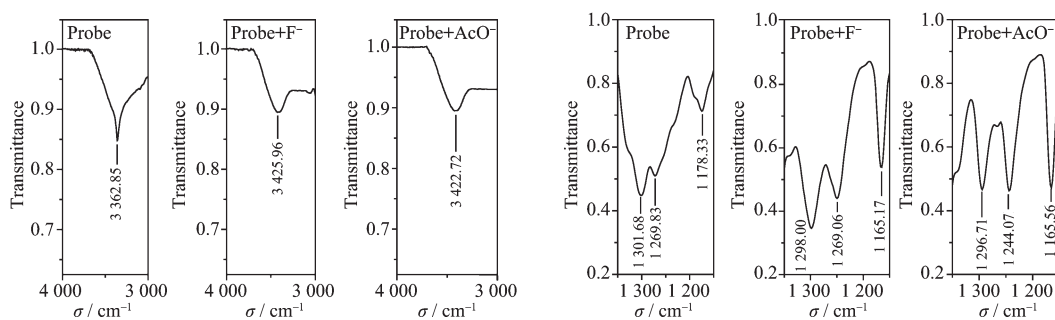
图 7 的红外光谱观察到探针在 3362.85 cm^{-1} 处一个峰顶尖锐而峰底宽的 NH 和 OH 伸缩振动峰,当加入 2 倍量的 F^- 后,只在 3425.96 cm^{-1} 处观察到一个宽而平滑的峰。主要原因可能是 F^- 使探针的 NH 识别位点去失质子而不再观察到峰顶尖锐的 NH 峰。而探针本身在 $1269.83, 1178.33\text{ cm}^{-1}$ 处含有 C-O 的伸缩振动峰,当加入 F^- 后两峰分别移至 $1249.06, 1165.17\text{ cm}^{-1}$,说明了芳环上的 OH 参与了 F^- 的作用。与此相同,加入 AcO^- 后测定的红外光谱也有相似的结果,表明探针与这两种阴离子的作用机理相似。

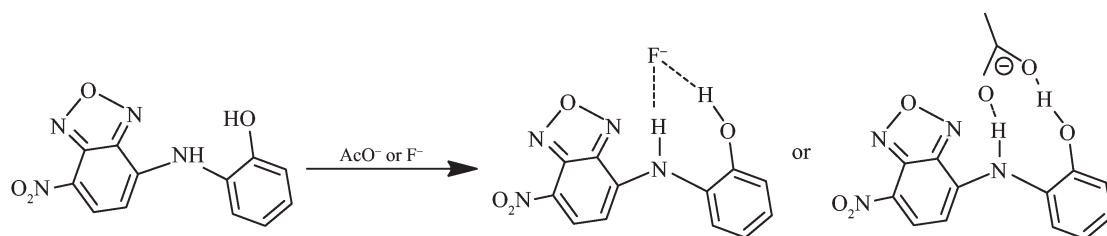
质子性溶剂常用于与阴离子竞争结合探针,观

察配合物作用稳定性,考察是否为氢键结合作用。用水为质子性溶剂,试验对配合物吸收光谱和颜色影响的结果表明,探针与 AcO^- 或 F^- 共存的乙腈溶液显红色,向该溶液中逐滴加入质子溶剂,随着溶剂量的逐渐增加,其配合物吸收光谱逐渐恢复为单纯探针分子的吸收光谱,并且溶液颜色由红色逐渐恢复为橘黄色。核磁滴定及质子溶剂效应实验都证明了探针与阴离子间的氢键作用本质。

综上所述,探针与 F^- 或 AcO^- 作用可能模式为: F^- 或 AcO^- 与探针分子中的 NH 和 OH 首先形成氢键作用,随着 F^- 或 AcO^- 的继续加入发生了分子间质子转移。探针的阴离子结合点的氢脱去后,电子云密度增加,促进整个体系分子内电荷转移,吸收光谱大幅红移。同时,带有硝基的芳环上电子云密度大大增加,芳环上氢的化学位移明显向高场移动。推测探针与 F^- 或 AcO^- 之间形成氢键时的相互作用模式如图示 2 所示。

氢键作用型探针对于阴离子的识别能力取决于

图 7 探针与 F^- , AcO^- 的红外光谱Fig.7 Infrared spectra of probe and F^- , AcO^-



图示2 推测的作用机理

Scheme 2 Proposed bound structure of probe and F^- , AcO^-

形成氢键能力、离子半径大小及识别作用的构型匹配效应。在卤素阴离子中 F^- 半径最小, 形成氢键能力最强, 因此探针表现出对 F^- 的识别能力最强。其他卤素离子 Cl^- , Br^- , I^- 与氢键配位能力低而没有观察到识别信息。探针对 AcO^- 具有良好的选择性, 一方面是由于 AcO^- 的碱性强, 与质子结合能力强; 另一方面其平面三角型结构中 2 个氧原子的距离和角度可能刚好与探针分子的 NH 和 OH 适合形成氢键。当然这种空间几何匹配性低于 F^- , 从而结合常数要比 F^- 略小。

3 结论

通过简单的一步合成, 得到了一种能选择性识别阴离子 AcO^- 和 F^- 的新型呋咱衍生物探针。探针与阴离子的识别响应快, 选择性高, 通过肉眼实现快速检测, 可作为阴离子的比色和荧光检测探针。探针分子设计中, 基于探针对阴离子键合能力的强弱取决于形成氢键的能力和与响应离子的构型空间匹配程度。利用酚羟基和氨基为作用位点, 同时引入推-拉电子基团, 增强了作为氢键给予体的能力, 即增强与阴离子的结合能力, 而表现出快速灵敏的识别性能。

参考文献:

- [1] Schmidtchen F P. *Coord. Chem. Rev.*, **2006**, **250**:2918-2928
- [2] Beer P D, Gale P A. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2001**, **40**:486-516
- [3] ZHANG You-Ming(张有明), XU Wei-Xia(徐维霞), ZHOU Yan-Qing(周艳青), et al. *Acta Chimica Sinica(Huaxue Xuebao)*, **2006**, **64**:79-83
- [4] NI Li(聂丽), ZHANG Xuan(张焯), WU Fang-Ying(吴芳英), et al. *Acta Chimica Sinica(Huaxue Xuebao)*, **2004**, **62**:369-372
- [5] Saravanakumar D, Sengottuvelan N M, Aravindan P G, et al.

Tetrahedron Lett., **2005**, **46**:7255-7261

- [6] Beer P D, Ale P A. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2001**, **40**:486-516
- [7] Stastny V, Lhotak, Pavelj M V, et al. *Tetrahedron*, **2002**, **58** (36):7207-7210
- [8] Llinares J M, Powell D, Bowman J K. *Coord. Chem. Rev.*, **2003**, **240**:57-62
- [9] Manoj K J, Nagendra B, Vandana B. *Talanta*, **2010**, **81**:9-14
- [10] Xiao P B, Jin H Y, Yu H Z. *Sensors and Actuators B*, **2009**, **140**:467-472
- [11] Shao J. *Dyes and Pigments*, **2010**, **87**:272-276
- [12] LI Chao(黎朝), CHEN Yao-Han(陈瑶函), JIANG Yun-Bao(江云宝). *Science in China, Series B(Zhongguo Kexue B: Huaxue)*, **2009**, **39**(2):144-152
- [13] Shive M S C, Tanuja B, Bhaskar G. *Sensors and Actuators B*, **2009**, **141**:116-123
- [14] Xuan Z, Lin G, Fang Y W, et al. *Org. Lett.*, **2003**, **5** (15): 2667-2670
- [15] Yousef M H, Belygona B, Alvin P K, et al. *Sensors and Actuators B*, **2009**, **136**:297-302
- [16] Pfeffer F M, Gunnlaugsson T, Jensen P, et al. *Org. Lett.*, **2005**, **7**:5357-5360
- [17] Neumann T, Dienes Y, Baumgartner T. *Org. Lett.*, **2006**, **8**: 495-498
- [18] Ryuhei N, Pavel A J. *Org. Lett.*, **2006**, **8**:359-362
- [19] Cho E J, Ryu B J, Lee Y J, et al. *Org. Lett.*, **2005**, **7**:2607-2609
- [20] Kato R, Nishizawa S, Hayashita T, et al. *Tetrahedron Lett.*, **2001**, **42**:5053-5056
- [21] Lee K H, Lee H Y, Lee D H, et al. *Tetrahedron Lett.*, **2001**, **42**:5447-5449
- [22] Lee C, Lee D H, Hong J I. *Tetrahedron Lett.*, **2001**, **42**:8665-8668
- [23] WU Fang-Ying(吴芳英), TAN Xiao-Fang(谭晓芳), HU Mei-Hua(胡美华), et al. *Acta Chimica Sinica(Huaxue Xuebao)*, **2004**, **15**(15):1451-1453
- [24] Piatek P, Jurczak J. *Chem. Commun.*, **2002**:2450-2451
- [25] Jiménez D, Martínez M R, Sancenón F, et al. *Tetrahedron*

- Lett.*, **2002**,**43**:2823-2825
- [26]QU Sheng-Ju(区升举), ZHANG Bing-Guang(张丙广), LIAO Hai-Ping(廖海平), et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2006**,**22**(5):817-822
- [27]LIU Ge(刘阁), SHAO Jie(邵杰). *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2011**,**27**(4):731-736
- [28]JIN Ying-Lan(金英兰), ZHANG Bing(张兵), LI Lin-Chun(李林春), et al. *Journal of Jilin Medical College (Jilin Yiyao Xueyuan Xuebao)*, **2010**,**31**(2):65-67
- [29]ZHANG Ling-Fei(张玲菲), ZHAO Jiang-Lin(赵江林), ZENG Xi(曾晞), et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2010**,**26**(10):1796-1803
- [30]Christopher B B, Bruno A, Andrew C T. *J. Am. Chem. Soc.*, **1999**,**121**:10438-10439
- [31]Santis G D, Fabbrizzi L, Licchelli M, et al. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1996**,**35**(2):202-204
- [32]Valeur B, Pouget J, Bourson J, et al. *J. Phys. Chem.*, **1992**, **96**:6545-6549