

联二噻吩稠合的近红外 BODIPY 染料的合成与光谱性质

杨永超^{1,2} 盖立志² 张 丹¹ 闫 婧¹ 赵好力宝¹ 沈 珍^{*2}

(¹天津出入境检验检疫局,天津 300308)

(²南京大学化学化工学院,南京 210023)

摘要:以叠氮乙酸乙酯和联二噻吩甲醛为原料,合成了联二噻吩并吡咯单体,之后在酸催化下与 4-*N,N*-二甲基氨基苯甲醛缩合并与三氟化硼配位,得到一个新型的 BODIPY 染料 **SY**。采用 ¹H NMR、质谱以及元素分析对其结构进行了表征。化合物 **SY** 在二氯甲烷中的最大吸收和发射波长分别为 654 和 689 nm;采用荧光光谱滴定方法研究了它对 pH 值的响应,酸性条件下 *N,N*-二甲基氨基基团发生质子化,抑制了光诱导电子转移对 BODIPY 母体的荧光淬灭,其溶液的荧光显著增强,染料 **SY** 可以作为近红外的 pH 值荧光探针。

关键词: 氟硼二吡咯; 联二噻吩; pH 值; 荧光探针

中图分类号: O612.3

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2017)04-0601-06

DOI:10.11862/CJIC.2017.066

Synthesis and Spectroscopic Properties of Bithiophene-Fused BODIPY

YANG Yong-Chao^{1,2} GAI Li-Zhi² ZHANG Dan¹ YAN Jing¹ ZHAO Hao-Li-Bao¹ SHEN Zhen^{*2}

(¹Tianjin Entry-Exit Inspection and Quarantine Bureau, Tianjin 300308, China)

(²School of Chemistry & Chemical Engineering, Nanjing University, Nanjing 210023, China)

Abstract: A bithiophene-fused BODIPY (**SY**) dye is synthesized via acid catalyzed condensation of thiophene substituted thienopyrrole and 4-*N,N*-dimethylaminobenzaldehyde, followed by treatment with boron trifluoride diethyl ether. The structure of **SY** has been characterized by ¹H NMR, mass and elemental analysis. The absorption and emission bands of **SY** are centered at 654 nm and 689 nm in CH₂Cl₂, respectively. Fluorometric titration experiment shows that the fluorescence intensity is enhanced upon protonation of the electron donating *N,N*-dimethylamino group, suggesting that **SY** can be used as a NIR fluorescence probe for pH value.

Keywords: BODIPY; bithiophene; pH value; fluorescence probe

0 引 言

近年来,吸收和发射在近红外区域的分子的设计合成越来越受到广泛的关注,因为该区域和生物窗口(650~1 000 nm)光谱是基本一致的。在生物窗口内,生物组织对光子的吸收和散射都是最低的,近红外光在组织内的穿透深度更大,同时背景荧光的干扰也最低,信噪好。近红外吸收和发射的染料在生物

成像、生物传感器、光电材料以及光动力治疗方面有着极为广泛的应用前景^[1-3]。

在此基础上,各类荧光染料都取得了长足的发展。其中 BODIPY 类染料的研究最为热门。这主要是因为它的许多优异特性:极高的摩尔吸光系数,相对适中的氧化还原电位,光谱性质对环境的极性不敏感,相当高的光稳定性和化学稳定性,结构容易修饰^[4-8]。然而经典的 BODIPY 染料的吸收位于 470~

收稿日期:2016-11-27。收修改稿日期:2017-02-15。

国家自然科学基金(No.21371090)资助项目。

*通信联系人。E-mail:zshen@nju.edu.cn

530 nm 的可见光区域,极大的限制了其在诸多方面的应用。因此,设计和合成吸收、发射光谱在更长波长范围内甚至近红外区域的 BODIPY 分子就显得更加有意义,而这也是近年来国内外研究的焦点^[9-13]。

要实现 BODIPY 分子的光谱红移,一般包括以下几种方法:(1) 在 BODIPY 分子中的 1-,3-,5-,和/或 7-位置上取代苯乙炔基^[14-17];(2) 在 BODIPY 共轭体系内引入一个氧原子来和硼进一步配位^[18-19];(3) 中位 C 原子被 N 原子取代,即所谓的氮杂 BODIPY^[20-25];(4) 通过偶联反应在 3,5-位引入芳基,芳基苯乙炔基,芳基苯乙炔基^[26-28];(5) 在 BODIPY 的母核上稠合芳香性杂环^[29-30]。本文采用芳环稠合的方式,实现了 BODIPY 吸收和发射的红移。我们使用的芳环是噻吩环,主要是因为其特殊的性质:芳香性较强,极其稳定,结构易于修饰以及较低电子离域能(低于苯环)。在此基础上,我们设计了一个以联二噻吩稠合吡咯为单元的 BODIPY 染料。

人体体液酸碱平衡是人体的三大基础平衡之一(体温平衡、营养平衡、体液酸碱平衡)。而现代医学酸碱平衡理论研究结果告诫人们:人体营养平衡受制于体液酸碱平衡。正常组织的 pH 值通常为中性 7.4,癌细胞为弱酸性 pH=6.5~6.8^[10],溶酶体(lysosomes)内 pH 值为弱酸性(pH=4.0~6.0),溶酶体的 pH 值是动态的,在细胞凋亡等过程中,pH 值会进一步下降。利用正常细胞和癌细胞之间 pH 值的差别,设计合成用于检测癌细胞的近红外 pH 值探针引起了人们的广大兴趣。

在本文中我们在联二噻吩稠合的 BODIPY 染料的中位引入了电子给体-N(Me)₂ 得到染料 **SY**,既保证了染料在溶液中最大吸收峰和发射峰都进入了近红外区域,同时也保证了染料对 H⁺ 的响应,可用作 pH 值的荧光探针。

1 实验部分

1.1 实验主要试剂和仪器

1.1.1 实验主要试剂

实验过程中所用到的试剂(没有特别指出之外)都是分析纯,均购于南京试剂厂。所用无水 THF 用 Na 丝在氮气氛围下回流,二苯甲酮显为蓝色,蒸馏出 65~66 °C 的馏分。无水二氯甲烷则是用 CaH₂ 进行预处理,然后 CaH₂ 存在下回流蒸出。测试过程用到的二氯甲烷购于日本 TCI,色谱纯。

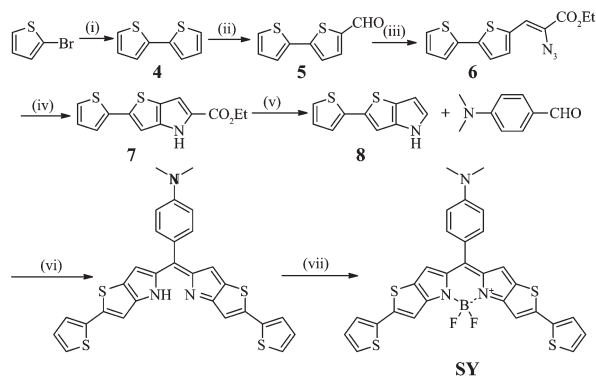
1.1.2 实验主要仪器

MALDI-TOF Mass 数据测试使用的是 Bruker Daltonics autoflex II 质谱仪。¹H NMR 是以 CDCl₃ 为溶剂,用 500 MHz Bruker spectrometer 进行测试。荧光和紫外测试分别用到的仪器是 Hitachi (日立)F-4600,SHIMADZU(岛津)UV-2550。元素分析使用的仪器型号是 CHN-O-Rapid,德国 Heraeus 公司生产。

1.2 BODIPY 染料合成

1.2.1 染料 **SY** 的合成步骤

BODIPY 染料(**SY**)是通过联二噻吩并吡咯与 *N,N*-二甲基氨基苯甲醛在三氟乙酸(TFA)的催化下,经二氯二氰基苯醌(DDQ)氧化,得到的中间体经三乙胺(TEA)去质子化,然后与三氟化硼乙醚溶液(BF₃·Et₂O)中的 BF₃ 配位得到(图 1 所示)。反应的关键步骤在于联二噻吩并吡咯单元的合成,其合成是以 2-溴噻吩为原料,经过格式试剂 Kumada 偶联反应得到联二噻吩(化合物 **4**),再经过 Vilsmeier 反应得到联二噻吩的醛(化合物 **5**),进一步与叠氮化物反应后环化得到吡咯衍生物(化合物 **7**),最后高温脱酯基得到联二噻吩并吡咯基团(化合物 **8**)。最终得到的染料 **SY** 用 ¹H NMR 和 MALDI-TOF-MASS 以及元素分析进行结构表征。



(i) Mg, Ni (dppp)₂Cl₂, THF; (ii) POCl₃, DMF, 0~70 °C; (iii) N₃CH₂CO₂Et, EtOH, NaOEt, 0 °C~RT; (iv) Toluene, reflux; (v) (CH₂OH)₂, KOH, reflux; (vi) TFA, DDQ, CH₂Cl₂, dark; (vii) TEA, BF₃Et₂O

图 1 染料 **SY** 的合成路线

Fig.1 Synthetic route for dye **SY**

1.2.2 BODIPY 染料的合成路线

1.2.2.1 中间体 **4** 的合成

将 356 mg 活化的镁屑 (Mg, 13.2 mmol) 放入到 50 mL 二颈瓶中,加入 5 mL 无水 THF。先将 2 g 2-溴噻吩(12.3 mmol)溶于 20 mL 无水 THF,升温至回流,反应 1 h。然后停止加热,冰水将反应瓶冷却到 0 °C。用注射器将瓶内反应液抽出,Ar 气保护下注入

到 2-溴噻吩(1.65 g, 10.2 mmol)和 1,3-二(二苯基膦)丙烷二氯化镍(II)(Ni(dppp)Cl₂(56 mg, 0.10 mmol)的无水 THF(20 mL)混合液中,溶液由红色变为棕黄色,室温下再搅拌 3 h。加入 2 mol·L⁻¹ 的 NH₄Cl 溶液淬灭反应,氯仿萃取,饱和食盐水洗,无水 Na₂SO₄ 干燥。用 100~140 目硅胶装柱,石油醚作为洗脱剂进行层析分离,蒸干溶剂后得到中间体 **4**(无色固体,产率 94.3%)。¹H NMR(500 MHz, CDCl₃): δ 7.22(dd, J =5.1, 1.0 Hz, 2H), 7.19(dd, J =3.5, 1.0 Hz, 2H), 7.02(dd, J =5.1, 3.6 Hz, 2H)。

1.2.2.2 中间体 **5** 的合成

在 50 mL 圆底烧瓶中加入 15 mL 无水 DMF,冰水浴将其冷至 0 °C, 然后加入 1.3 mL 三氯氧磷(POCl₃, 13.9 mmol), 0 °C 搅拌 30 min, 溶液变黄变粘稠。接着将 954 mg 中间体 **4**(5.74 mmol)溶于约 10 mL 无水 DMF 中,室温下搅拌 30 min, 然后升温至 70 °C, 反应过夜。停掉反应,加入稀 HCl 溶液淬灭反应,用乙酸乙酯萃取,饱和食盐水洗,合并有机相,无水 Na₂SO₄ 干燥。用 100~140 目硅胶装柱,乙酸乙酯/石油醚(1:4, V/V)作为洗脱剂进行层析分离,蒸干溶剂后得到中间体 **5**(黄色固体,产率 90.1%)。¹H NMR(500 MHz, CDCl₃): δ 9.85(s, 1H), 7.66(d, J =3.9 Hz, 1H), 7.37~7.30(m, 2H), 7.24(d, J =3.9 Hz, 1H), 7.07(dd, J =4.9, 3.8 Hz, 1H)。

1.2.2.3 中间体 **6** 的合成

将 4.32 g 乙醇钠固体 (NaOEt, 63.6 mmol) 加到 250 mL 圆底烧瓶中,加入 100 mL 乙醇溶解,冰水浴冷到 0 °C, 慢慢滴加叠氮乙酸乙酯(液体, 8.20 g, 63.6 mmol), 中间体 **5**(固体, 6.17 g, 31.8 mmol)和少量乙醇的混合液。滴完之后,撤掉冰水浴,恢复到室温,搅拌 3.5 h。加入饱和的 NH₄Cl 溶液淬灭反应,用无水乙醚萃取~100 mL×3, 饱和食盐水洗 1 次,无水 Na₂SO₄ 干燥。用 200~300 目硅胶装柱,乙酸乙酯/石油醚(1:30, V/V)作为洗脱剂进行层析分离,蒸干溶剂后得到中间体 **6**(黄色固体,产率 38.6%)。¹H NMR(500 MHz, CDCl₃): δ 7.28~7.27 (m, 1H), 7.20 (d, J =3.9 Hz, 1H), 7.13(d, J =3.9 Hz, 1H), 7.10(s, 1H), 7.07~7.03(m, 1H), 4.36(q, J =7.1 Hz, 2H), 1.39(t, J =7.1 Hz, 3H)。

1.2.2.4 中间体 **7** 的合成

将 2.24 g 中间体 **6** (7.33 mmol) 放入到 100 mL 圆底烧瓶中,加入 60 mL 甲苯溶解,之后加热到回流状态,反应 2 h, 停止加热,恢复到室温。减压蒸馏除去甲苯,用乙酸乙酯/石油醚(1:4, V/V)作为洗脱剂

进行柱层析分离, 得到中间体 **7** (棕色固体, 产率 74.3%)。¹H NMR (500 MHz, CDCl₃): δ 9.15(s, NH), 7.24(d, J =5.1 Hz, 1H), 7.21(d, J =2.9 Hz, 1H), 7.09(s, 1H), 7.04~7.02(m, 2H), 4.38(q, J =7.1 Hz, 2H), 1.39(t, J =7.1 Hz, 3H)。

1.2.2.5 中间体 **8** 的合成

将 1.52 g 中间体 **7**(5.48 mmol)和 1.20 g 氢氧化钾(KOH, 21.4 mmol)放入到 100 mL 圆底烧瓶中,加入 40 mL 乙二醇,加热至回流,反应 1 h。氯仿萃取,无水 Na₂SO₄ 干燥,氯仿作为洗脱剂进行柱层析分离后得到中间体 **8**(白色固体,产率 70.5%)。¹H NMR (500 MHz, CDCl₃): δ 8.22 (s, NH), 7.18~7.14(m, 2H), 7.07(s, 1H), 7.02~6.97(m, 2H), 6.46~6.41(m, 1H)。

1.2.2.6 染料 **SY** 的合成

将 100 mg 中间体 **8** (0.49 mmol) 和 36.4 mg (0.244 mmol) *N,N*-二甲基氨基苯甲醛放入到 100 mL 圆底烧瓶中,加入 30 mL 无水二氯甲烷溶解,加入少量三氟乙酸在室温下反应 12 h, 加入 55.4 mg (0.25 mmol)二氯二氰基苯醌(DDQ)氧化 1 h, 加入 1 mL 三乙胺(TEA)和 1 mL 三氟化硼乙醚溶液(BF₃·Et₂O),室温下再反应 1 h。二氯甲烷萃取,依次用水, NaHCO₃ 溶液, 饱和 NaCl 溶液洗涤, 最后用无水 Na₂SO₄ 干燥。乙酸乙酯/石油醚(1:8, V/V)作为洗脱剂进行层析分离,得到 BODIPY 染料 **SY**, 粗产物经氯仿/正己烷重结晶后得到金黄色固体, 产率: 19.3%。¹H NMR (500 MHz, CDCl₃): δ 7.58 (d, J =7.9 Hz, 1H), 7.38(d, J =8.3 Hz, 3H), 7.09(s, 1H), 6.93(s, 2H), 3.13(s, 3H)。MALDI-MS m/z : 按 C₂₉H₂₀BF₂N₃S₄ 计算值: 587.557, 实测值: 607.75 [M+Na]⁺, 566.90[MF]⁺。元素分析计算值(%): C, 59.28; H, 3.43; N, 7.15; 实测值(%): C, 59.05; H, 3.21; N, 7.31。

2 结果与讨论

2.1 化合物 **SY** 的光化学性质

化合物 **SY** 的吸收和发射光谱如图 2 所示, 联二噻吩基团稠合增大了 BODIPY 母核的共轭体系, 因此, 在二氯甲烷中, S₀→S₁ 的电子跃迁能级差减小, 吸收峰比简单的 BODIPY(470~530 nm)红移到 664 nm(实线)。除了噻吩基团的引入, 染料分子本身的平面性也非常好(参见本课题组发表文章^[3]中的近乎平面结构的化合物 **II**, 二者的母核结构极为相似), 有利于分子激发态电子的有效离域。另外, 染料 **SY** 的摩尔吸光系数非常大 (ϵ =1.68×10⁵ L·mol⁻¹·

表 1 室温下染料 SY 在乙腈、四氢呋喃、二氯甲烷中的光谱数据

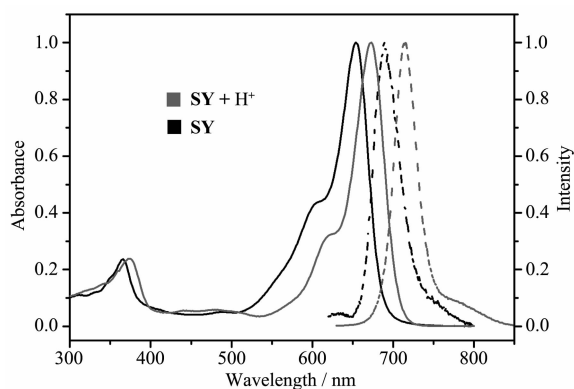
Table 1 Spectroscopic properties of dye SY in MeCN, THF, CH₂Cl₂ at 298 K

Dye	Solvent	$\lambda_{\text{abs}} / \text{nm}$	FWHM / nm	$\varepsilon / (\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1})$	$\lambda_{\text{em}} / \text{nm}$	Stokes shift / nm	Φ_{f}^*
SY	MeCN	654	48.0	1.63×10^5	689	35	0.005
	THF	660	38.5	1.65×10^5	685	25	0.007
	CH ₂ Cl ₂	664	39.0	1.68×10^5	691	27	0.023

* Methylene blue in ethanol was used as a reference, $\Phi_{\text{f}}=0.04^{[9]}$.

cm⁻¹),这也是具有良好光性能染料的重要参数之一。

与传统 BODIPY 染料类似,SY 最大吸收峰的短波长位置也有一个肩峰,波长为 610 nm,这是由分子骨架中 C-C 振动引起的。而在 300~400 nm 处的吸收峰则为 S₀→S₂ 弱的电子跃迁,强度较弱。



$\lambda_{\text{ex}}=575 \text{ nm}$, slit width = 5 nm, $c=10 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$

图 2 染料 SY, SY+H⁺在二氯甲烷中的归一化吸收(实线)和发射光谱(虚线)

Fig.2 Normalized absorption (solid line) and emission (dash line) of SY, SY+H⁺ in dichloromethane

值得注意的是, BODIPY 染料中位苯环上的 N 原子上存在一对孤对电子, 结合质子以后染料 SY 在二氯甲烷中的最大吸收峰和发射峰的位置均发生了明显的红移, 如图 2 所示: 最大吸收峰由 664 nm 红移到 677 nm, 相应的荧光发射峰则由 691 nm 红移到了 714 nm。同时, 染料的荧光量子产率急剧降低, 这是多方面原因造成的: (1) S 原子的重原子效应; (2) 与噻吩吡咯单元连接的噻吩环可以自由旋转, 导致染料平面刚性不足; (3) N 原子上存在孤对电子, 发生分子内光诱导电子转移。

2.2 紫外和荧光滴定实验

2.2.1 紫外滴定

染料 SY 对 H⁺响应的紫外滴定具体测试方法如下: 在 2 mL 含有 $10 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ SY 的二氯甲烷溶液中, 依次加入 $2 \mu\text{L} 1 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 H⁺(每次相当于 0.1 倍物质的量的三氟乙酸)二氯甲烷溶液, 测试结果如

图 3 所示。随着 H⁺的加入, SY 最大吸收峰 664 nm 的吸光度逐渐下降, 且伴随红移现象。当加入 1 倍物质的量的 H⁺后, SY 的最大吸收峰红移到了 677 nm, 溶液由蓝色变为绿色, 摩尔吸光系数略有降低。之后再增大 H⁺浓度, 光谱无明显变化, 证明滴定达到了平衡点。因此, 化合物 SY 与 H⁺的相应结合比例是 1:1。

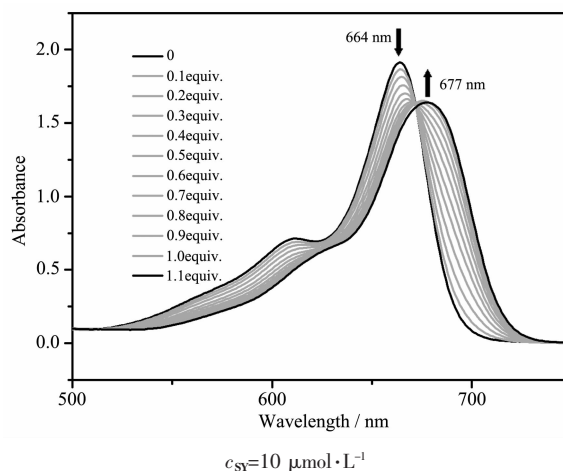
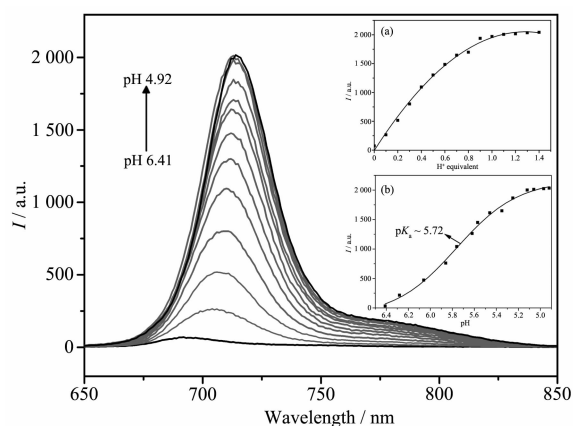


图 3 染料 SY 的二氯甲烷溶液中逐渐加入 0~1.1 倍物质的量 H⁺之后的紫外吸收变化

Fig.3 Absorption spectra changes of SY in dichloromethane upon addition of 0~1.1 equiv. H⁺

2.2.2 荧光滴定

荧光滴定的具体测试方法如下: 在 2 mL $10 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ SY 的二氯甲烷溶液中, 逐步加大 H⁺浓度, 测试结果如图 4 所示。随着 pH 值由 6.41 逐渐降低到 4.92, SY 的荧光强度逐渐增强并伴随着光谱的红移。当 pH 值降到 5.12 后, SY 红色荧光强度上升到最大值, 即达到了平衡点, 之后 pH 值再降低, 荧光强度不再变化。图 4 中的内嵌图(a)也证实了这一点, 曲线随着 H⁺浓度增大, 荧光强度呈曲线式增大, 在 1.0 倍量 H⁺以后, 曲线变为直线, 这说明 1.0 倍量 H⁺为滴定的平衡点。化合物 SY 可以作为一种荧光增强型的 pH 值探针。此外, 利用 Henderson-Hasselblad 方程对滴定曲线进行拟合(内嵌图(b)), 结果表明该



$\lambda_{\text{ex}}=575$ nm, slit width=5 nm; Inset: (a) Plot of emission intensity vs amount of H^+ ; (b) Related pK_a simulation profile

图 4 染料 SY 在不同 pH 值下的荧光变化情况

Fig.4 Emission spectra of SY in dichloromethane with different pH values

染料探针的 pK_a 约为 5.72。

2.2.3 量子化学计算

紫外和荧光滴定实验表明加入氢离子后化合物 SY 的吸收光谱发生红移, 荧光增强。为了更好的解释光谱性能, 我们同时也进行了相关的量子化学理论计算。基态几何构型结构最优化利用密度泛函理论(DFT), 使用 B3LYP 函数, 使用 T6-31G(d) 基组, 整个计算在 Gaussian 09W 软件程序包内完成^[32]。染料分子 SY 和 $\text{SY}+\text{H}^+$ 的最低激发能主要是由 HOMO→LUMO 跃迁组成的, HOMO 轨道分布在整個共轭体系上。对于染料 SY, LUMO 轨道定域在 BODIPY 和中位苯环及 *N,N*-二甲基基团上, 激发态的电子从

BODIPY 核到中位苯环及 *N,N*-二甲基基团明显存在电荷转移, 这也是导致荧光量子产率低的直接原因。在极性溶剂中, 从二氯甲烷到己腈溶剂, 有利于分子内电荷转移, 增强非辐射速率, 导致荧光淬灭, 这与测试结果一致。

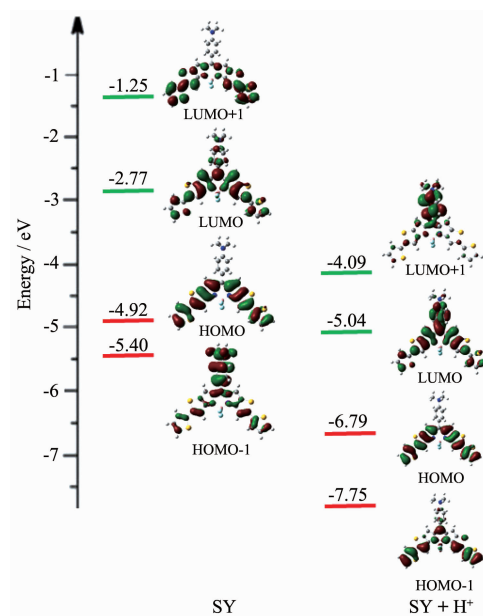


图 5 采用 B3LYP 函数, 使用 6-31G(d) 基组计算的染料 SY 质子化前后的前线轨道能级

Fig.5 Frontier orbital energy of the dyes SY and $\text{SY}+\text{H}^+$ calculated with B3LYP level 6-31G(d) basis sets

对于 $\text{SY}+\text{H}^+$, 氨基质子化以后, 使得 HOMO 和 LUMO 的能隙降低, 紫外吸收红移, 这与实验测试的数据一致。另外从电子分布来看, 由于氨基的质子化

表 2 计算的电子激发能、振子强度和相应的波函数

Table 2 Calculated electronic excitations energies, oscillator strengths and the related wave functions

	S^a	λ / nm	Energy / eV	f^b	Orbitals (coefficient) ^c
SY	S_1	567	2.18	1.309	H→L(+102%)
	S_2	536	2.31	0.398	H-1→L(+98%)
	S_4	455	2.72	0.022	H-3→L(+85%) H-4→L(+13%)
	S_5	410	3.02	0.026	H-4→L(+69%) H→L+1(+23%) H-3→L(7%)
	S_6	354	3.49	0.120	H-5→L(+50%) H→L+2(28%) H→L+1(14%)
$\text{SY}+\text{H}^+$	S_1	686	1.81	0.73	H→L(+92%) H→L+1(+7%)
	S_2	547	2.27	0.004	H-2→L(+84%) H→L+1(8%)
	S_3	544	2.28	0.103	H→L+1(+58%) H→L+2(26%) H-2→L(+12%)
	S_4	527	2.35	0.091	H-1→L(+63%) H-3→L(29%)
	S_5	521	2.38	0.562	H→L+2(+68%) H→L+1(+23%) H→L(9%)
	S_6	465	2.67	0.217	H-3→L(+67%) H-1→L(+25%) H→L+4(+6%)
	S_7	386	3.21	0.005	H-4→L(+72%) H-5→L(+12%) H-6→L(10%)

^a Excited state; ^b Oscillator strength; ^c MOs involved in the transitions.

可抑制向氨基的电子转移,减弱了分子内电子转移,荧光逐渐增强,可用作荧光增强型 pH 值探针。

3 结 论

采用芳香性杂环稠合的方式,选用性能良好的联二噻吩基团对经典的 BODIPY 进行修饰,得到化合物 **SY**。化合物 **SY** 的吸收和发射光谱成功红移到 650~1 000 nm 区域,其最大吸收和发射峰分别落在 664 和 691 nm(二氯甲烷中)。另外,化合物 **SY** 对 pH 值有快速的响应,pH 值发生变化时,其紫外吸收和荧光发射光谱都会发生明显的变化,肉眼可见。紫外和荧光滴定实验均证明了染料 **SY** 与 H⁺结合比例是 1:1。因此,化合物 **SY** 可作为 pH 值荧光探针。为后续工作提供了理论和实验数据的支持。我们将进一步改善这类 BODIPY 衍生物的水溶性,以期应用在细胞成像方面。

参考文献:

- [1] Dqhne S, Resch-Genger U, Wolfbeis O S. *Near-Infrared Dyes for High Technology Applications*. Dordrecht: Kluwer, **1998**.
- [2] Mishra A, Behera R K, Mishra B B, et al. *Chem. Rev.*, **2000**,**100**(6):1973-2011
- [3] Prasad P N. *Introduction to Biophotonics*. New Jersey Hoboken: John Wiley & Sons, **2003**.
- [4] Shen Z, Röhr H, Rurack K, et al. *Chem.-Eur. J.*, **2004**,**10**(19):4853-4871
- [5] Gorman A, Killoran J, O'Shea C, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**(126):10619-10631
- [6] McDonnell S O, Hall M J, Allen L T, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**,**127**(47):16360-16361
- [7] Yogo T, Urano Y, Ishitsuka Y, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**,**127**(35):12162-12163
- [8] Atilgan S, Ekmekci Z, Dogan A L, et al. *Chem. Commun.*, **2006**(42):4398-4400
- [9] Erbas S, Gorgulu A, Kocakusakogullari M, et al. *Chem. Commun.*, **2009**(33):4956-4958
- [10] Ozlem S, Akkaya E U. *J. Am. Chem. Soc.*, **2009**,**131**(1):48-49
- [11] Lim S H, Thivierge C, Nowak-Sliwinska P, et al. *J. Med. Chem.*, **2010**,**53**(7):2865-2874
- [12] He H, Lo P C, Yeung S L, et al. *Chem. Commun.*, **2011**,**47**(16):4748-4750
- [13] He H, Lo P C, Yeung S L, et al. *J. Med. Chem.*, **2011**,**54**(8):3097-3102
- [14] Yu Y H, Descalzo A B, Shen Z, et al. *Chem. Asian J.*, **2006**,**1**:176-18
- [15] Zheng Q, Xu G, Prasad P N. *Chem. Eur. J.*, **2008**,**14**(19):5812-5819
- [16] Rurack K, Kollmannsberger M, Daub J. *Angew. Chem.*, **2001**,**113**:396-399
- [17] Rurack K, Kollmannsberger M, Daub J. *New J. Chem.*, **2001**,**25**:289-292
- [18] Zhou Y, Xiao Y, Chi S, et al. *Org. Lett.*, **2008**,**10**(4):633-636
- [19] Feng J, Liang B, Wang D, et al. *Org. Lett.*, **2008**,**10**(20):4437-4440
- [20] Coskun A, Yilmaz M D, Akkaya E U. *Org. Lett.*, **2007**,**9**(4):607-609
- [21] Zhao W, Carreira E M. *Chem. Eur. J.*, **2006**,**12**(27):7254-7263
- [22] Zhao W, Carreira E M. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2005**,**44**(11):1677-1679
- [23] Liu H, Mack J, Guo Q, et al. *Chem. Commun.*, **2011**,**47**:12092-12094
- [24] Loudet A, Bandichhor R, Wu L X, et al. *Tetrahedron*, **2008**,**64**:3642-3654
- [25] Adarsh N, Avirah R R, Ramaiah D. *Org. Lett.*, **2010**,**12**(24):5720-5723
- [26] Awuah S G, Polreis J, Biradar V, et al. *Org. Lett.*, **2011**,**13**(15):3884-3887
- [27] Jiao L, Pang W, Zhou J, et al. *J. Org. Chem.*, **2011**,**76**(24):9988-9996
- [28] Varanasi P R, Jen A K Y, Chandrasekhar J, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **1996**,**118**(49):12443-12448
- [29] Kim S, Ohulchanskyy T Y, Baev A, et al. *J. Mater. Chem.*, **2009**,**19**(20):3181-3188
- [30] Chen Y, Zhao J, Xie L, et al. *RSC Adv.*, **2012**,**2**:3942-3953
- [31] Yang Y, Guo Q, Chen, H, et al. *Chem. Commun.*, **2013**,**49**:3940-3942
- [32] Frisch M J, Trucks G W, Schlegel H B, et al. *Gaussian 09, Revision A.1*, Gaussian, Inc., Wallingford CT, **2009**.