

含水介质中高选择性比色识别氰根离子的配合物型传感器分子

林奇 朱鑫 陈佩 符永鹏 张有明 魏太保*

(西北师范大学化学化工学院 生态环境相关高分子材料教育部重点实验室

甘肃省高分子材料重点实验室 兰州 730070)

摘要 以前设计合成的基于香豆素氨基硫脲衍生物的传感器分子 **L** 能在含水介质中单一选择性比色识别铜离子。鉴于铜离子能与氰根离子(CN⁻)结合形成稳定的配合物, 在以前工作基础上, 研究了 **L** 与铜离子形成的配合物对 CN⁻ 的连续识别性能。结果表明, **L** 与 Cu²⁺ 能形成稳定的绿色配合物 CuL₂, 该配合物能专一选择性高灵敏度比色识别水中的 CN⁻。在 CuL₂ 的 DMSO/H₂O (*V*:*V*=3:1) HEPES (*N*-2-羟乙基哌嗪-*N'*-2-乙磺酸)的缓冲体系(pH=7.0)中分别加入 F⁻, Cl⁻, Br⁻, I⁻, AcO⁻, HSO₄⁻, ClO₄⁻, N₃⁻, SO₄²⁻, NO₃⁻, SCN⁻ 和 CN⁻ 等阴离子的水溶液后, 只有 CN⁻ 的加入使得溶液颜色由绿色变为无色, 同时在紫外光谱中, CuL₂ 在 446 nm 处的最大吸收峰消失, 这一识别过程不受其它阴离子的干扰。CuL₂ 对 CN⁻ 的裸眼最低检测限为 8.0×10⁻⁶ mol/L, 紫外光谱检测限为 4.0×10⁻⁷ mol/L (0.4 μmol·L⁻¹), 低于世界卫生组织规定的正常饮用水中 CN⁻ 的含量标准(<1.9 μmol·L⁻¹)。结果表明 CuL₂ 是一种良好的 CN⁻ 比色识别受体, 在含水介质中对 CN⁻ 具有选择性好、灵敏度高以及抗干扰强的性能。制备了基于 CuL₂ 的 CN⁻ 检测试纸, 该试纸可以方便快捷的检测水中的 CN⁻。

关键词 氰根离子; 比色识别; 配合物; 硫脲; 铜离子

Copper Complex Based Chemosensor which Could Colorimetrically Detect CN⁻ in Water with Specific Selectivity and High Sensitivity

Lin, Qi Zhu, Xin Chen, Pei Fu, Yongpeng Zhang, Youming Wei, Taibao*

(Key Laboratory of Polymer Materials of Gansu Province, Key Laboratory of Eco-Environment-Related Polymer Materials Ministry of Education, College of Chemistry and Chemical Engineering, Northwest Normal University, Lanzhou 730070)

Abstract Owing to CN⁻ could firmly bind copper(II) via coordinate bonds, a competitive coordination mechanism based colorimetric chemosensor CuL₂ was designed and synthesized. We carried out a series of CN⁻ recognition research based on this work. As a result, chemosensor CuL₂ could colorimetrically detect CN⁻ in water solution with specific selectivity and high sensitivity. CuL₂ can be utilized as a new colorimetric chemosensor for detection of cyanide at neutral pH in aqueous condition. Upon the addition of cyanide water solution to the DMSO/H₂O (*V*:*V*=3:1) HEPES buffered solution (pH=7.0) of chemosensor CuL₂, the green color of chemosensor CuL₂ faded to colorless immediately, in the corresponding UV-vis spectra, the absorption at 446 nm disappeared. The detection limits were 8.0×10⁻⁶ and 4.0×10⁻⁷ mol/L of CN⁻ using the visual color changes and UV-vis changes respectively, which is lower than the WHO guideline of 1.9 μmol·L⁻¹. Other anions such as F⁻, Cl⁻, Br⁻, I⁻, AcO⁻, HSO₄⁻, ClO₄⁻, N₃⁻, SO₄²⁻, NO₃⁻ and SCN⁻ had no influence on the probing behavior of CuL₂ toward cyanide. The CuL₂ complex showed a highly selective and sensitive response toward cyanide by the complexation between the Cu²⁺ and CN⁻. The process can be monitored by UV-vis spectral changes as well as a visual color change. The good selectivity and high sensitivity of the complex CuL₂ toward cyanide make CuL₂ a promising candidate in practical applications as a good cyanide probe. Considering the simplicity of the analysis and low cost of the starting materials in the present system, this new method may be provided an useful potential candidate of colorimetric chemosensor for determination of cyanide in a variety of biological and environmental systems. Test strips based on CuL₂ were fabricated, when different anion solutions were added to the test strips respectively, only the addition of CN⁻ could induced an obviously color changes, the detection limits of the test strips for CN⁻ is 8.0×10⁻⁵ mol/L. This test strips could act as a convenient and efficient CN⁻ test kit.

Keywords cyanide ion; colorimetric recognition; complex; thiourea; copper(II) ion

* E-mail: weitaibao@126.com

Received June 9, 2013; published July 22, 2013.

Supporting information for this article is available free of charge via the Internet at <http://sioc-journal.cn>.

Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Nos. 21064006, 21161018 and 21262032), the Natural Science Foundation of Gansu Province (No. 1010RJZA018) and the Program for Changjiang Scholars and Innovative Research Team in University of Ministry of Education of China (IRT1177).

项目受国家自然科学基金(Nos. 21064006, 21161018 和 21262032)、甘肃省自然科学基金(No. 1010RJZA018)、教育部长江学者和创新团队发展计划(IRT1177)资助。

1 引言

氰化物被广泛应用于冶金、制革、电镀等化学工艺过程中,在工业生产中具有重要的作用^[1-3]。但是,氰化物具有很强的毒性,并且非常容易被人体吸收,可经口、呼吸道或皮肤进入人体。氰化物进入胃内,在胃酸的解离下,能立即水解为氢氰酸而被吸收。此种物质进入血液循环后,血液中的细胞色素氧化酶中的 Fe^{3+} 与 CN^- 结合,生成氰化高铁细胞色素氧化酶,丧失传递电子的能力,使呼吸链中断,细胞窒息死亡。由于氰化物在类脂中的溶解度比较大,所以中枢神经系统首先受到危害,尤其是呼吸中枢更为敏感。呼吸衰竭乃是氰化物急性中毒致死的主要原因^[4-6]。因此, CN^- 的检测在生命科学和环境监测等领域有着重要的应用。

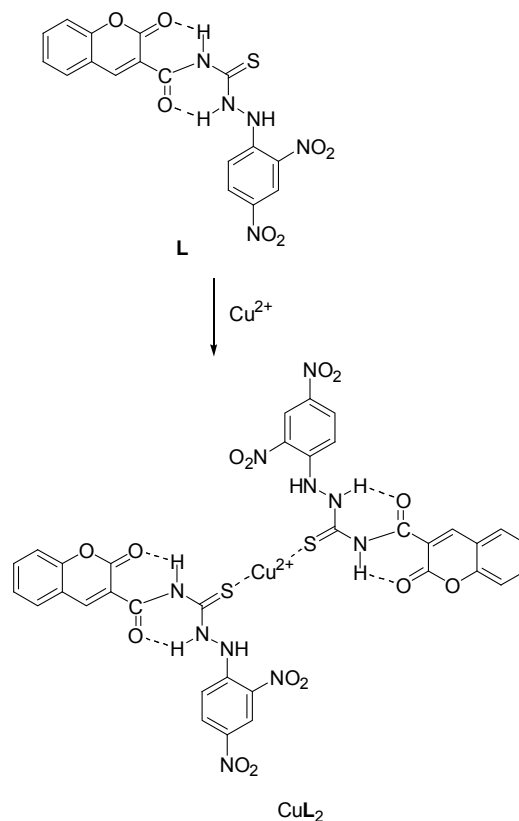
到目前为止,虽然人们已经提出了多种检测 CN^- 的方法,但是其中许多方法需要昂贵的仪器和复杂的操作^[7-10],严重限制了这些方法的应用。近年来,在离子检测领域,比色法或荧光法由于操作简便、仪器易得等原因而成为研究的热点^[11-25]。常见的 CN^- 比色或荧光传感器根据作用方式的不同一般分为五大类。第一类为氢键作用型 CN^- 传感器^[26,27],第二类为脱质子型 CN^- 传感器^[28,29],第三类为加成反应型 CN^- 传感器^[30-34],第四类为配位作用型 CN^- 传感器^[35-37],第五类为基于其它机理的 CN^- 传感器^[38,39]。其中,氢键作用型和脱质子型 CN^- 传感器往往会受到氟离子、醋酸根等碱性阴离子的干扰而无法实现对 CN^- 的单一选择性识别。另外,加成反应型 CN^- 传感器,虽然选择性较高,但是有些加成反应的识别过程速度较慢,不便应用。相比之下,配位作用型 CN^- 传感器具有选择性好、灵敏度高、反应迅速等优点。我们课题组之前报道^[40]的基于香豆素氨基硫脲衍生物的传感器分子 *N*-香豆素-3-甲酰基-*N'*-(2,4-二硝基苯基)氨基硫脲(**L**),它在水相中能够单一选择性比色识别 Cu^{2+} ,并且与 Cu^{2+} 形成了绿色配合物。由于 CN^- 可以和 Cu^{2+} 形成更加稳定的配合物,因此本工作进一步研究了传感器分子 **L** 在选择性结合 Cu^{2+} 后对 CN^- 的连续识别性能。结果发现:**L** 在含水介质中能连续比色识别 Cu^{2+} 和 CN^- 。为了得到更易使用的配合物型 CN^- 传感器分子,我们又合成了配合物 CuL_2 ,该配合物的水溶液可直接快速的比色检测 CN^- ,其检测过程不受其它离子的干扰。

2 结果与讨论

2.1 传感器分子 **L** 对金属离子的识别性能

我们在以前的工作中^[40]设计合成了传感器分子 **L**(图式 1),研究了 **L** 在 $\text{DMSO}/\text{H}_2\text{O}$ ($V:V=9:1$) $\text{pH}=7.0$ 的 HEPES (*N*-2-羟乙基哌嗪-*N'*-2-乙磺酸)缓冲溶液中对多种金属离子 Fe^{3+} , Hg^{2+} , Ag^+ , Ca^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} ,

Pb^{2+} , Cd^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Cr^{3+} 和 Mg^{2+} 的识别性能,结果表明 **L** 对 Cu^{2+} 具有单一比色识别能力,当在 **L** 的溶液中加入 Cu^{2+} 时,溶液颜色由红褐色变为绿色,其它金属离子对这一识别过程没有干扰。通过 IR 和 Job 曲线法研究表明:**L** 与 Cu^{2+} 形成了 2:1 型的稳定的配合物 CuL_2 ^[40](图式 1)。



图式 1 传感器分子 **L** 与 CuL_2 的结构式^[40]
Scheme 1 Structures of sensor **L** and CuL_2 ^[40]

2.2 配合物型传感器分子 CuL_2 对 CN^- 的识别

L 对 Cu^{2+} 具有单一选择性比色识别性能,鉴于 Cu^{2+} 与 CN^- 有很强配位结合能力,我们预计 **L** 结合 Cu^{2+} 后,可对 CN^- 进行连续比色识别。因此,我们先做了下述实验。直接将配体 **L** 溶解在 $\text{DMSO}/\text{H}_2\text{O}$ 的缓冲溶液中,然后在该溶液中加入适量的 Cu^{2+} ,再直接用该溶液对 CN^- 进行连续识别。具体操作如下:将 2 equiv. 的 Cu^{2+} 加入到 **L** ($c=2.0 \times 10^{-5}$ mol/L) 的 $\text{DMSO}/\text{H}_2\text{O}$ ($V:V=3:1$) $\text{pH}=7.0$ 的 HEPES 缓冲体系中,此时溶液颜色为绿色。再将 50 equiv. 的 F^- , Cl^- , Br^- , I^- , AcO^- , HSO_4^- , ClO_4^- , N_3^- , SO_4^{2-} , NO_3^- , SCN^- 和 CN^- 等阴离子的水溶液分别加入到上述体系中。发现只有 CN^- 的加入使得溶液颜色瞬间由绿色变为无色(图 1)。在紫外光谱上, CN^- 的加入使得 446 nm 处的最大吸收峰消失,这一识别过程不受其它阴离子的干扰(图 2)。因此 **L** 可以实现在含水介质中对 Cu^{2+} 和 CN^- 的连续裸眼检测。



图1 在配合物 CuL_2 ($c=2.0 \times 10^{-5}$ mol/L) 的 $\text{DMSO}/\text{H}_2\text{O}$ ($V:V=3:1$) HEPES 缓冲溶液中, 分别加入不同阴离子($c=1.0 \times 10^{-3}$ mol/L)的比色效果图

Figure 1 Color changes of CuL_2 ($c=2.0 \times 10^{-5}$ mol/L) in $\text{DMSO}/\text{H}_2\text{O}$ ($V:V=3:1$) HEPES buffered solution upon addition of various anions ($c=1.0 \times 10^{-3}$ mol/L)

From left to right: free CuL_2 , F^- , Cl^- , Br^- , I^- , AcO^- , HSO_4^- , ClO_4^- , N_3^- , SO_4^{2-} , NO_3^- , SCN^- , CN^-

上述方法虽然可用于 CN^- 的检测, 但操作较为复杂. 为了能更方便地检测 CN^- , 我们想直接合成出 Cu^{2+} 和 L 的配合物 CuL_2 , 用其作为配合物型 CN^- 传感器分子, 这样可以显著地简化操作, 更加便于应用. 我们首先合成了配合物 CuL_2 , 然后将合成的配合物 CuL_2 ($c=2.0 \times 10^{-5}$ mol/L) 作为识别主体, 溶解在 $\text{DMSO}/\text{H}_2\text{O}$ ($V:V=3:1$) pH=7.0 的 HEPES 缓冲体系中, 分别加入 50 equiv. 的 F^- , Cl^- , Br^- , I^- , HSO_4^- , ClO_4^- , N_3^- , SO_4^{2-} , NO_3^- , SCN^- 和 CN^- 等阴离子的水溶液后, 只有 CN^- 的加入使得溶液颜色瞬间由绿色变为无色. 在相应的紫外光谱中, 也能产生和图 2 类似的吸收光谱. 因此, CuL_2 可作为新型的配合物型 CN^- 离子传感器分子, 用于 CN^- 的快速裸眼比色检测.

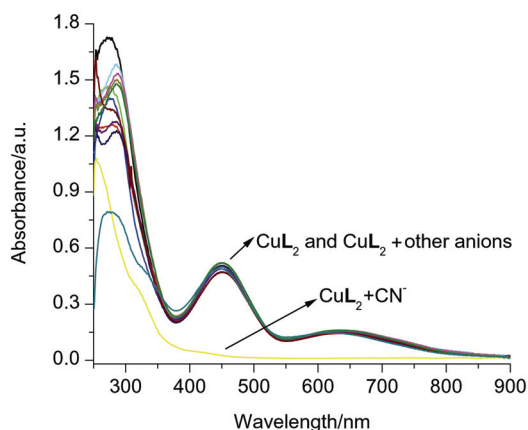


图2 在配合物 CuL_2 ($c=2.0 \times 10^{-5}$ mol/L) 的 $\text{DMSO}/\text{H}_2\text{O}$ ($V:V=3:1$) HEPES 缓冲溶液中, 加入不同阴离子的紫外吸收光谱图

Figure 2 UV-Absorption of CuL_2 ($c=2.0 \times 10^{-5}$ mol/L) in $\text{DMSO}/\text{H}_2\text{O}$ ($V:V=3:1$) HEPES buffered solution upon addition of various anions ($c=1.0 \times 10^{-3}$ mol/L)

2.3 配合物型传感器分子 CuL_2 对 CN^- 的紫外滴定

为了进一步探究配合物型传感器分子 CuL_2 对 CN^- 的识别机理, 我们进行了紫外可见光谱(UV-vis)滴定实验(图 3, 4). 移取 2 mL CuL_2 ($c=2.0 \times 10^{-5}$ mol/L) 的 $\text{DMSO}/\text{H}_2\text{O}$ ($V:V=3:1$) pH=7.0 的 HEPES 缓冲溶液

于石英池中, 用累积加样法逐渐加入 CN^- , 随着 CN^- 的加入, CuL_2 在 446 nm 处的特征吸收峰逐渐降低直至消失. 当加入 0~2 equiv. 的 CN^- 时, 吸光度下降剧烈, 并在 CN^- 加入量为 1.5~2 equiv. 时产生一个拐点, 说明此时 CN^- 进行了与 Cu^{2+} 的配位反应, 形成了图 5 所示的配合物 $\text{CuL}_2(\text{CN})_2$. 当继续加入 CN^- 时, 在 CN^- 加入量为 2~4 equiv. 的过程中, 吸光度仍在下降, 而直到加入 CN^- 的量达到 4 equiv. 以上时, 吸光度的变化趋于稳定, 这说明 CN^- 继续与 $\text{CuL}_2(\text{CN})_2$ 上的 Cu^{2+} 反应, 直至形成了 $[\text{Cu}(\text{CN})_4]^{2-}$ 稳定的配合物, 夺取了传感器分子的 Cu^{2+} 后反应达到平衡.

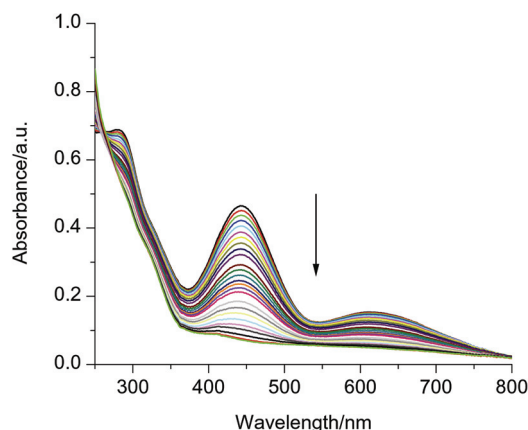


图3 在配合物 CuL_2 ($c=2.0 \times 10^{-5}$ mol/L) 的 $\text{DMSO}/\text{H}_2\text{O}$ ($V:V=3:1$) HEPES 缓冲溶液中, 累积加入 CN^- 的紫外滴定图

Figure 3 Titration curves of CuL_2 ($c=2.0 \times 10^{-5}$ mol/L) in $\text{DMSO}/\text{H}_2\text{O}$ ($V:V=3:1$) HEPES buffered solution upon addition of CN^-

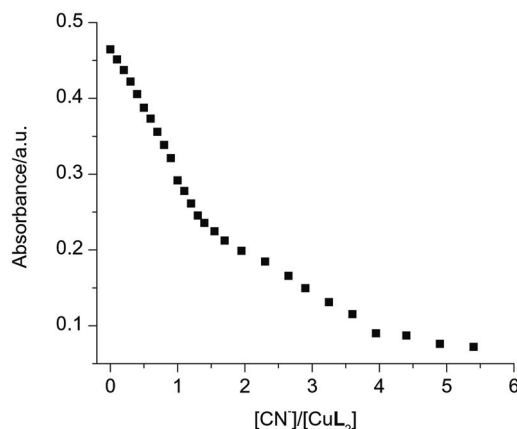


图4 在配合物 CuL_2 ($c=2.0 \times 10^{-5}$ mol/L) 的 $\text{DMSO}/\text{H}_2\text{O}$ ($V:V=3:1$) HEPES 缓冲溶液中, 累积加入 CN^- 时, 在 446 nm 处的紫外吸收变化图

Figure 4 Plot of the absorbance intensity of CuL_2 ($c=2.0 \times 10^{-5}$ mol/L) in $\text{DMSO}/\text{H}_2\text{O}$ ($V:V=3:1$) HEPES buffered solution upon addition of CN^- at $\lambda=446$ nm

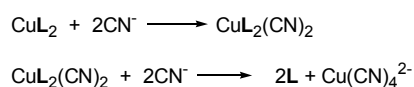


图5 配合物 CuL_2 与 CN^- 作用的可能机理

Figure 5 Proposed complexation mechanism of CuL_2 with CN^-

2.4 配合物型传感器分子 CuL_2 对 CN^- 最低检测限的测定

根据 $3\sigma_B/S$ 方法^[41], 计算出 CuL_2 对 CN^- 的最低检出限可以达到 4.0×10^{-7} mol/L. 为了测定 CuL_2 对 CN^- 的裸眼比色最低检测限, 我们做了以下的实验(图6). 将配合物 CuL_2 配制成 2.0×10^{-4} mol/L, 2.0×10^{-5} mol/L, 2.0×10^{-6} mol/L 和 2.0×10^{-7} mol/L 四种浓度的溶液, 再分别向其中加入 CN^- 的水溶液, 观察它们的颜色变化, 裸眼比色最低检测限为 8.0×10^{-6} mol/L. 因此该配合物对水中 CN^- 的检测具有较高的灵敏度.

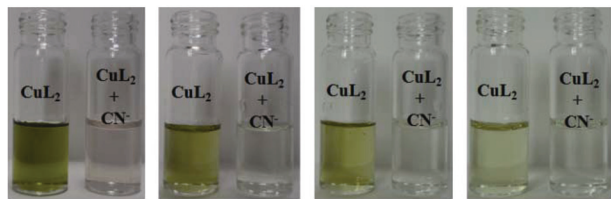


图6 配合物 CuL_2 对水中 CN^- 的可见比色检测实验

Figure 6 Color changes observed upon the addition of CN^- in water solution to the CuL_2 . Left to right, 2.0×10^{-4} , 2.0×10^{-5} , 2.0×10^{-6} , 2.0×10^{-7} mol/L in $\text{DMSO}/\text{H}_2\text{O}$ ($V:V=3:1$) HEPES buffered solution

2.5 配合物型传感器分子 CuL_2 对 CN^- 识别的抗干扰实验

对离子识别的受体来讲, 抗干扰性能是一个非常重要的指标, 为了研究配合物型传感器分子 CuL_2 对 CN^- 识别的抗干扰性能, 我们做了如下的抗干扰试验: 将 50 equiv. 的 F^- , Cl^- , Br^- , I^- , AcO^- , HSO_4^- , ClO_4^- , N_3^- , SO_4^{2-} , NO_3^- , SCN^- 加入到 CuL_2 ($c=2.0 \times 10^{-5}$ mol/L) 的 $\text{DMSO}/\text{H}_2\text{O}$ ($V:V=3:1$) pH=7.0 的 HEPES 缓冲体系中, 溶液颜色不退去. 再将等量的 CN^- 水溶液分别加入到上述体系中, 此时溶液颜色瞬间褪去, 这与只加入 CN^- 的紫外光谱也重合, 即 446 nm 处的吸收峰消失. 取 446 nm 处数据做柱状图(图7), 从该图中可以清晰的看到, 其它阴离子对 CN^- 的识别没有干扰. 因此, 配合物型传感器分子 CuL_2 可以单一选择性比色识别水中的 CN^- , 并且对其它阴离子有很好的抗干扰性.

2.6 基于 CuL_2 的 CN^- 检测试纸的制备和应用性能

为了探究配合物型传感器分子 CuL_2 对 CN^- 检测的实际应用性能, 我们制作了基于 CuL_2 的比色检测试纸(图8). 首先用稀盐酸浸泡滤纸, 然后用蒸馏水洗其至中性并真空烘干, 剪成长约 4 cm 宽约 1 cm 的滤纸片, 将含有传感器分子 CuL_2 ($0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) 的溶液负载到该滤纸上, 然后真空干燥. 干燥好的试纸将被应用到 CN^- 的检测当中, 试纸本身为绿色, 在该试纸条上滴加不同浓度的 CN^- 的水溶液, 观察它们的颜色变化, 试纸对 CN^- 的最低检测限为 8.0×10^{-5} mol/L. 结果表明, 该检测试纸可快速灵敏的检测水中 CN^- 的存在, 具有一定的应用

前景.

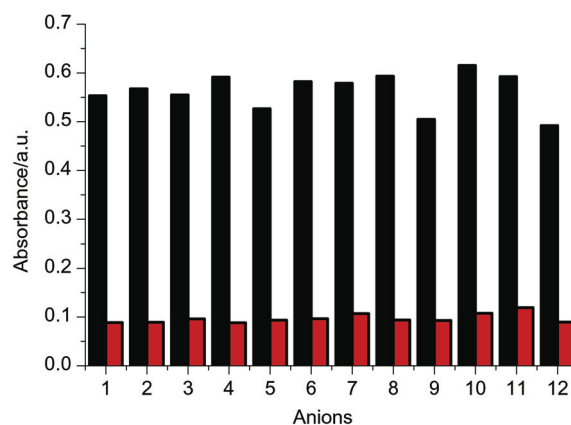


图7 配合物 CuL_2 ($c=2.0 \times 10^{-5}$ mol/L) 对 CN^- ($c=1.0 \times 10^{-3}$ mol/L) 识别的抗干扰图

Figure 7 Optical absorption of CuL_2 ($c=2.0 \times 10^{-5}$ mol/L) in the presence of CN^- ($c=1.0 \times 10^{-3}$ mol/L)

Miscellaneous anions including F^- , Cl^- , Br^- , I^- , AcO^- , HSO_4^- , ClO_4^- , N_3^- , SO_4^{2-} , NO_3^- , SCN^- (from left to right, $\lambda=446 \text{ nm}$). Black bar: CuL_2 + other anions; Red bar: CuL_2 + other anions + CN^-

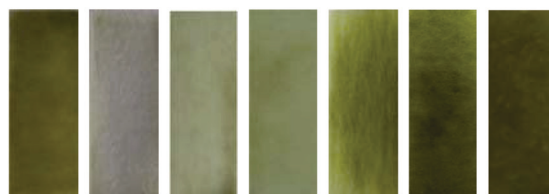


图8 基于配合物 CuL_2 检测水中不同浓度的 CN^- 的比色效果图

Figure 8 Photographs of the CuL_2 based test strips colorimetric detect CN^-

Left to right: free test strip, test strip + $1 \times 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{CN}^-$, test strip + $1 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{CN}^-$, test strip + $1 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{CN}^-$, test strip + $1 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{CN}^-$, test strip + $8 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{CN}^-$, test strip + $1 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{CN}^-$

3 结论

设计合成的配合物型传感器分子 CuL_2 能够高选择性的比色识别水中的 CN^- , 其它阴离子对这一检测过程没有干扰. CuL_2 对水中的 CN^- 裸眼检出限为 8.0×10^{-6} mol/L, 紫外光谱检测限达 4.0×10^{-7} mol/L ($0.4 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$), 低于世界卫生组织规定的正常饮用水中 CN^- 的含量标准 ($<1.9 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$). 此外, 还制备了 CN^- 的检测试纸, 该试纸可用于方便快捷的检测水中的 CN^- .

4 实验部分

化合物 CuL_2 的合成: 在研钵中加入 3 mmol 的香豆素氨基硫脲衍生物 **L** 和 1.5 mmol 的 $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 在室温下充分研磨 20~30 min, 反应混合物由黄色变为绿色, 得到产物.

绿色固体 CuL_2 , 产率: 90%, m.p. 218~222 °C; IR (KBr) ν : 3323 (N-H), 1711, 1615 (C=O), 1141 (C=S)

cm^{-1} . Anal. calcd for $\text{C}_{34}\text{H}_{24}\text{CuN}_{10}\text{O}_{15}\text{S}_2$ ($\text{CuL}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$): C 43.43, H 2.57, N 14.90, Cu 6.76, S 6.82; found C 43.29, H 2.65, N 14.79, Cu 6.57, S 6.94.

References

- [1] Young, C.; Tidwell, L.; Anderson, C. *Cyanide: Social, Industrial, and Economic Aspects*, Minerals, Metals, and Materials Society, Warrendale, **2001**.
- [2] Baud, F. J.; Hum, E. *Toxicol.* **2007**, *26*, 191.
- [3] Koenig, R. *Science* **2000**, *287*, 1737.
- [4] Anderson, R. A.; Harland, W. A. *Med. Sci. Law* **1982**, *22*, 35.
- [5] Zamecnik, J.; Tam, J. J. *Anal. Toxicol.* **1987**, *11*, 47.
- [6] Way, J. L. *Annu. Rev. Pharmacol.* **1984**, *24*, 451.
- [7] Yen, S.; Wang, C. T.; Wang, J. S. *Chem. Eng. Commun.* **1991**, *109*, 167.
- [8] Bhalla, V.; Singh, H.; Kumar, M. *Dalton Trans.* **2012**, *41*, 11413.
- [9] Chattaraj, S.; Das, A. K. *Analyst* **1991**, *116*, 739.
- [10] Bark, L. S.; Higson, H. G. *Analyst* **1963**, *88*, 751.
- [11] Zhang, Y.-M.; Shi, B.-B.; Zang, P.; Huo, J. Q.; Chen, P.; Lin, Q.; Liu, J.; Wei, T.-B. *Sci. China, Chem.* **2013**, *56*, 612.
- [12] Liu, S.-Y.; Wang, F.-J.; Wei, L.-H.; Xiao, W.; Meng, L.-Z.; He, Y.-B. *Sci. China, Ser. B* **2003**, *33*, 504. (刘顺英, 王法军, 隗兰花, 肖旺, 孟令芝, 何永炳, 中国科学 B 辑, **2003**, *33*, 504.)
- [13] Zhang, Y.-M.; Lin, Q.; Wei, T.-B.; Wang, D.-D. *Sens. Actuators, B* **2009**, *137*, 447.
- [14] Yang, Y.-M.; Zhao, Q.; Feng, W.; Li, F.-Y. *Chem. Rev.* **2013**, *113*, 192.
- [15] Lin, Q.; Fu, Y.-P.; Chen, P.; Wei, T.-B.; Zhang, Y.-M. *Dyes Pigm.* **2013**, *96*, 1.
- [16] Zhang, Y.-M.; Lin, Q.; Wei, T.-B.; Li, Y.; Qin, X.-P. *Chem. Commun.* **2009**, 6074.
- [17] Fang, X.-L.; Gao, B.-J.; Huang, X.-W.; Zhang, Y.-Q.; Gu, L.-Y. *Acta Chim. Sinica* **2012**, *70*, 2452. (房晓琳, 高保娇, 黄小卫, 张永奇, 顾来沅, 化学学报, **2012**, *70*, 2452.)
- [18] Liu, Z.-Q.; Shi, M.; Li, F.-Y.; Fang, Q.; Chen, Z.-H.; Yi, T.; Huang, C.-H. *Org. Lett.* **2005**, *7*, 5481.
- [19] Du, J.-M.; Gao, B.-J.; Huang, X.-W.; Zhang, Y.-Q.; Wang, M.-J. *Acta Chim. Sinica* **2012**, *70*, 1831. (杜俊玫, 高保娇, 黄小卫, 张永奇, 王明娟, 化学学报, **2012**, *70*, 1831.)
- [20] Lin, Q.; Wei, T.-B.; Yao, H.; Zhang, Y.-M. *Acta Chim. Sinica* **2007**, *65*, 159. (林奇, 魏太保, 姚虹, 张有明, 化学学报, **2007**, *65*, 159.)
- [21] Mao, J.; Wang, L.-N.; Dou, W.; Tang, X.-L.; Yan, Y.; Liu, W.-S. *Org. Lett.* **2007**, *9*, 4567.
- [22] Tang, X.-L.; Peng, X.-H.; Dou, W.; Mao, J.; Zheng, J.-R.; Qin, W.-W.; Liu, W.-S.; Chang, J.; Yao, X.-J. *Org. Lett.* **2008**, *10*, 3653.
- [23] Huang, X.-H.; Zhang, G.-X.; Zhang, D.-Q. *Acta Chim. Sinica* **2012**, *70*, 2133. (黄显虹, 张关心, 张德清, 化学学报, **2012**, *70*, 2133.)
- [24] Ma, W.-H.; Xia, W.; Xu, Q.; Han, H.-Y.; Song, B.; Sun, L.-W.; Liang, C.-H. *Acta Chim. Sinica* **2012**, *70*, 917. (马文辉, 夏威, 徐群, 韩宏彦, 宋波, 孙丽微, 梁春花, 化学学报, **2012**, *70*, 917.)
- [25] Liu, G.; Shao, J. *Acta Chim. Sinica* **2011**, *69*, 1070. (刘阁, 邵杰, 化学学报, **2011**, *69*, 1070.)
- [26] Saha, S.; Ghosh, A.; Mahato, P.; Mishra, S.; Mishra, S. K.; Suresh, E.; Das, S.; Das, A. *Org. Lett.* **2010**, *12*, 3406.
- [27] Kumar, V.; Kaushik, M. P.; Srivastava, A. K.; Pratap, A. Thiruvengadam, V.; Row, T. N. *Anal. Chim. Acta* **2010**, *663*, 77.
- [28] Odago, M. O.; Colabello, D. M.; Lees, A. J. *Tetrahedron* **2010**, *66*, 7465.
- [29] Kumari, N.; Jha, S.; Bhattacharya, S. J. *Org. Chem.* **2011**, *76*, 8215.
- [30] Yao, L.-M.; Zhou, J.; Liu, J.-L.; Feng, W.; Li, F.-Y. *Adv. Funct. Mater.* **2012**, *22*, 2667.
- [31] Lin, Q.; Chen, P.; Fu, Y.-P.; Zhang, Y.-M.; Shi, B.-B.; Zhang, P.; Wei, T.-B. *Chin. Chem. Lett.* **2013**, *24*, 699.
- [32] Yang, L.; Li, X.; Yang, J.-B.; Qu, Y.; Hua, J.-L. *Appl. Mater. Interfaces* **2013**, *5*, 1317.
- [33] Jo, J.; Olasz, A.; Chen, C. H.; Lee, D. J. *Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 3620.
- [34] Duan, Y.-L.; Zheng, Y.-S. *Talanta* **2013**, *107*, 332.
- [35] Lee, J. H.; Jeong, A.; Shin, I. S.; Kim, H. J.; Hong, J. I. *Org. Lett.* **2010**, *12*, 764.
- [36] Zelder, F. H. *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 1264.
- [37] Guo, Y.-Y.; Tang, X.-L.; Hou, F.-P.; Wu, J.; Dou, W.; Qin, W.-W.; Ru, J.-X.; Zhang, G.-L.; Liu, W.-S.; Yao, X.-J. *Sens. Actuators, B* **2013**, *181*, 202.
- [38] Kim, M. H.; Kim, S.; Jang, H. H.; Yi, S. J.; Seo, S. H.; Han, M. S. *Tetrahedron Lett.* **2010**, *51*, 4712.
- [39] Lou, X.-D.; Zhang, Y.; Qin, J.-G.; Li, Z. *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 9691.
- [40] Lin, Q.; Chen, P.; Liu, J.; Fu, Y.-P.; Zhang, Y.-M.; Wei, T.-B. *Dyes Pigm.* **2013**, *98*, 100.
- [41] Analytical Methods Committee, *Analyst* **1987**, *112*, 199.

(Zhao, C.)