罗丹明 B 衍生物的合成及其对 Cu^{2+} , Hg^{2+} 的识别研究

陈稼轩 田 怡 向清祥* 张丽群 熊俊如

(乐山师范学院化学与生命科学学院 乐山 614000)

摘要 以罗丹明 B-酰肼和 2-羟基-3-喹啉醛缩合反应得到新型罗丹明 B 衍生物 **L**, 其结构经 ^1H NMR, MS 及元素分析表征. 通过紫外光谱法和荧光光谱法研究了目标物 **L** 在 $\text{CH}_3\text{CN}-\text{H}_2\text{O}$ 溶液中与金属离子的识别特性. 结果表明: 目标物 **L** 作为探针可选择性比色识别 Cu^{2+} 和荧光识别 Hg^{2+} . 随着 Cu^{2+} 或 Hg^{2+} 的滴加, 探针 **L** 的内酰胺环结构发生开环, 并形成 $\text{L}-\text{Cu}^{2+}$ 1:1 配合物或 $\text{L}-\text{Hg}^{2+}$ 1:2 配合物, 识别过程均是可逆的.

关键词 罗丹明 B 衍生物; 比色识别; 荧光识别; 金属离子

Synthesis and Properties of Rhodamine B Derivative for Recognition of Cu^{2+} and Hg^{2+}

Chen, Jiaxuan Tian, Yi Xiang, Qingxiang* Zhang, Liqun Xiong, Junru

(Department of Chemistry and Life Science, Leshan Normal University, Leshan 614000)

Abstract A novel rhodamine B derivative **L** was synthesized facily by the condensation reaction of rhodamine B hydrazide and 2-hydroxyquinoline-3-carbaldehyde, and its structure was characterized by ^1H NMR, MS techniques and elemental analysis. The recognition properties of the target compound **L** with metal ions had been investigated in $\text{CH}_3\text{CN}-\text{H}_2\text{O}$ ($V: V=1:1$) solution by the ultraviolet spectrophotometry and the fluorescence spectrophotometry. The results showed that the probe **L** exhibited the selective colorimetric recognition of Cu^{2+} and the fluorogenic recognition of Hg^{2+} . Upon the addition of Cu^{2+} or Hg^{2+} , the spirolactam ring of probe **L** was opened and 1:1 ligand-copper complex or 1:2 ligand-mercury complex was formed, and both of the Cu^{2+} and Hg^{2+} recognition processes were proven to be a reversible process.

Keywords rhodamine B derivative; colorimetric recognition; fluorogenic recognition; metal ion

作为催化辅助因子, 铜在线粒体的呼吸、铁的吸收、酶的氧化还原等不同的生理过程中起着十分重要作用^[1]. 但是当人体内摄入过量铜时, 会引起如 Alzheimer's, Menke's 和 Parkinson's 等神经性疾病^[2~4]. 汞是环境中普遍存在的有毒金属之一, 由于其具有持久性、易迁移性和高度的生物富集性, 使其成为目前全球最引人关注的环境污染物之一^[5,6]. 当人体通过皮肤或口摄入汞离子后, 会对脑、肾脏及内分泌系统造成损害^[7]. 因此, 开发能识别 Cu^{2+} , Hg^{2+} 的荧光分子探针备受人们关注. 罗丹明染料由于具有光稳定性好、荧光量子收率高等优点, 在环境科学、生命科学等领域得到广泛的应用. 在特定金属离子诱导下, 罗丹明探针分子的螺内酰胺环结

构发生开环, 同时伴随着溶液变成粉红色, 具有特征荧光^[8]. 自 1997 年 Czarnik 等^[9]报道了罗丹明 B-酰肼结构的 Cu^{2+} 探针及其开环反应的开创性工作以来, 基于罗丹明螺内酰胺结构设计的金属离子荧光探针已有大量文献报道^[10~12]. 但是, 利用荧光分子探针识别两种或多种金属离子的报道相对较少^[13~16]. 我们以罗丹明 B-酰肼和 2-羟基-3-喹啉醛为原料, 通过一步缩合反应得到了能比色法识别 Cu^{2+} 和荧光法识别 Hg^{2+} 的罗丹明型金属离子探针 **L**, 研究了其与 Cu^{2+} 和 Hg^{2+} 的识别特性. 合成线路如 Eq. 1.

* E-mail: qxxiang711@163.com

Received April 27, 2012; revised May 23, 2012; published online June 6, 2012.

Project supported by the Science and Technology Department of Sichuan Province (No. 2009JY0078), the Education Department of Sichuan Province (No. 11ZA154) and the Science and Technology Bureau of Leshan Town (No. 2011SZD107).

四川省科技厅应用基础(No. 2009JY0078)、四川省教育厅重点(No. 11ZA154)和乐山市科技局重点(No. 2011SZD107)资助项目.

1 结果与讨论

1.1 紫外-可见光谱法研究

1.1.1 实验条件的确定

实验考察了溶剂体系、pH 及响应时间对探针 **L** 识别 Cu^{2+} 的影响. 由辅助材料图 S1 可知, 在乙腈含量 30%~90% 范围内, 探针 **L** 对 Cu^{2+} 产生较稳定的吸收增强响应, 因此实验选择 $V(\text{CH}_3\text{CN}) : V(\text{H}_2\text{O}) = 1 : 1$ 进行测试. 由辅助材料图 S2 可知, 探针 **L** 在较宽的 pH 范围内 (pH 4~11) 主要以稳定的螺内酰胺环形式存在, 溶液为无色且在 500 nm 以上无明显吸收, 这表明 **L** 是一个在中性条件下对 pH 不敏感的分 子探针. 当加入 Cu^{2+} 后, 探针 **L** 在 pH 4~8 范围内对 Cu^{2+} 表现出稳定的吸收增强响应, 因此 **L** 可作为在中性条件下使用的 Cu^{2+} 探针. 在乙腈-水 (体积比 1 : 1) 溶液中, 实验测试了探针 **L** (10 $\mu\text{mol/L}$) 对 Cu^{2+} 的响应时间, 如辅助材料图 S3 所示. 加入 Cu^{2+} (20 $\mu\text{mol/L}$) 30 s 后, 在 554 nm 处的吸光度达到最大值, 继续延长反应时间, 吸光度基本不变. 这表明探针 **L** 识别 Cu^{2+} 的过程在 30 s 后达到稳定. 因此, 在紫外-可见光谱法研究中, 实验选择乙腈-水 (体积比 1 : 1) 为溶液体系, 加入金属离子 2 min 后记录光谱数据.

1.1.2 探针 **L** 对 Cu^{2+} 的选择性识别

为测试探针 **L** 识别金属离子的选择性, 在 10 $\mu\text{mol/L}$ 探针 **L** 的乙腈-水 (体积比 1 : 1) 溶液中分别加入 20 $\mu\text{mol/L}$ 的不同金属离子, 测定其紫外-可见光谱, 结果如图 1 所示. 结果表明: 未加金属离子时, 探针 **L** 为无色, 在 480 nm 以上无明显吸收. 当加入 Cu^{2+} 后, 探针 **L** 显桃红色, 在 554 nm 处吸光度明显增强 (87 倍). 而在相同条件下, 其它金属离子如: Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ba^{2+} , Ca^{2+} , Fe^{3+} , Hg^{2+} , Mn^{2+} , Cd^{2+} , Cr^{3+} , Zn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Ag^+ , Pb^{2+} 均无明显响应.

共存离子的影响是探针性能的重要性质之一, 因此我们研究了金属离子共存下探针 **L** 对 Cu^{2+} 的识别, 结果

图 1 探针 **L** (10 $\mu\text{mol/L}$) 中加入不同金属离子 (20 $\mu\text{mol/L}$) 的紫外-可见吸收光谱

Figure 1 Absorption spectra of probe **L** (10 $\mu\text{mol/L}$) upon addition of various metal ions (20 $\mu\text{mol/L}$)

如辅助材料图 S4 所示. 当其它金属离子加入到探针 **L** 的 $\text{CH}_3\text{CN}-\text{H}_2\text{O}$ (体积比 1 : 1) 溶液中时, 不会产生明显的吸收峰及颜色变化. 但再向该体系中加入 Cu^{2+} 后, 在 554 nm 处吸光度明显增强, 溶液颜色也由无色变为桃红色. 这表明在共存离子存在下, 探针 **L** 对 Cu^{2+} 的识别具有较强的抗干扰能力, 是一个高选择性的 Cu^{2+} 比色探针.

1.1.3 探针 **L** 与 Cu^{2+} 的结合比和结合常数测定

Cu^{2+} 对探针 **L** 的紫外-可见吸收光谱滴定如图 2 所示. 当不加 Cu^{2+} 时, 探针 **L** 主要以螺环形式存在, 无色、无吸收. 随着 Cu^{2+} 的加入, 吸光度在 554 nm 处逐渐增强, 证明探针 **L** 分子明显发生了开环. 溶液颜色也从无色变为桃红色, 肉眼即可方便地定性分辨出溶液中是否含有 Cu^{2+} . 在 $1.0 \times 10^{-6} \sim 1.0 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$ 范围内, Cu^{2+} 浓度与吸光度呈良好的线性关系 ($R = 0.9939$) 如辅助材料图 S5, 探针 **L** 对 Cu^{2+} 的检测限为 $2.44 \times 10^{-8} \text{ mol/L}$.

为确定探针 **L** 与 Cu^{2+} 的结合比, 进行了等摩尔连续变化 (Job-Plot) 法实验. 如辅助材料图 S6 所示, 在固定探针 **L** 与 Cu^{2+} 总浓度为 100 $\mu\text{mol/L}$ 条件下, 测得探针 **L** 与 Cu^{2+} 在物质的量的比为 0.5 处出现最大吸收值, 这表明探针 **L** 与 Cu^{2+} 的结合比为 1 : 1. 探针 **L** 与 Cu^{2+} 的结合常数 K_a 可由 Benesi-Hildebrand 方程确定^[15].

$$\frac{1}{A - A_0} = \frac{1}{K_a (A_{\max} - A_0) [\text{Cu}^{2+}]} + \frac{1}{A_{\max} - A_0} \quad (2)$$

式中 A_0 和 A 分别为加入 Cu^{2+} 前后体系的吸光度. $A_{\max}$ 为加入过量 Cu^{2+} 时 **L** 的饱和吸光度. 如图 2 (内插图) 所示, $1/(A - A_0)$ 与 $1/[\text{Cu}^{2+}]$ 存在良好的线性关系, 线性相关系数 $R = 0.9911$, 这进一步表明探针 **L** 与 Cu^{2+} 的结合比

图2 $\text{CH}_3\text{CN}/\text{H}_2\text{O}$ ($V:V=1:1$) 溶液中 Cu^{2+} (0~2 equiv.) 对探针 **L** (10 $\mu\text{mol/L}$) 的紫外-可见光谱滴定

Figure 2 UV-vis spectra changes of probe **L** (10 $\mu\text{mol/L}$) upon the addition of different amounts of Cu^{2+} (0~2 equiv.) in $\text{CH}_3\text{CN}/\text{H}_2\text{O}$ ($V:V=1:1$)

Inset: Benesi-Hildebrand plot (absorbance at 554 nm) of probe **L** assuming 1:1 binding stoichiometry with Cu^{2+}

为 1:1. 由 Eq. 2 可计算得结合常数 $K_a=67484.3 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}$.

1.1.4 探针 **L** 对 Cu^{2+} 的可逆性实验

探针的重复使用在实际应用中具有十分重要的意义, 同时可逆性实验也是判断探针与金属离子反应模式的一种重要方法. 如图 3 所示, 在探针 **L** (10 $\mu\text{mol/L}$) 的 $\text{CH}_3\text{CN}-\text{H}_2\text{O}$ (体积比 1:1) 溶液中加入 5 equiv. Cu^{2+} (50 $\mu\text{mol/L}$) 后, 在 554 nm 附近产生强的吸收谱带. 当加入 40 equiv. 的乙二胺四乙酸钠(EDTA)后, 吸收强度明显减弱, 这表明大部分 Cu^{2+} 已与 EDTA 发生配合, 被打开的

图3 探针 **L** (10 $\mu\text{mol/L}$) 中加入 Cu^{2+} 和 EDTA 的紫外-可见吸收光谱

Figure 3 Absorbance spectra of probe **L** (10 $\mu\text{mol/L}$) upon addition of Cu^{2+} and EDTA

螺内酰胺环又关闭了, 溶液呈无色. 当体系中再加入 80 equiv. Cu^{2+} 时, 在 554 nm 附近吸收谱带再次恢复, 溶液又呈桃红色. 以上研究表明探针 **L** 对 Cu^{2+} 的识别过程是一可逆过程. 结合相关文献[17~19]报道, 推测其识别过程如下: 探针 **L** 的羰基氧原子以及羟基与 Cu^{2+} 发生配位, 并诱导螺内酰胺开环, 当加入 EDTA 后, Cu^{2+} 与 EDTA 配合并导致探针 **L** 螺内酰胺闭环, 如 Eq. 3 所示.

1.2 荧光光谱法研究

1.2.1 实验条件的确定

实验考察了溶剂体系、pH 及响应时间对探针 **L** 识别 Hg^{2+} 的影响. 由辅助材料图 S7 可知, 在乙腈含量 40%~60% 范围内, 探针 **L** 对 Hg^{2+} 产生稳定的荧光增强响应, 因此实验选择 $V(\text{CH}_3\text{CN}):V(\text{H}_2\text{O})=1:1$ 进行测试. 由辅助材料图 S8 可知, 探针 **L** 在 pH 4~11 范围内主要以螺内酰胺环形式稳定存在, 在 500 nm 以上无明显荧光响应. 当加入 Hg^{2+} 后, 探针 **L** 在 pH 5~8 范围内产生稳定的荧光增强响应, 这表明探针 **L** 可以在中性条件下用于 Hg^{2+} 测定. 在乙腈-水 (体积比 1:1) 溶液中, 实验测试了探针 **L** 对 Hg^{2+} 的响应时间, 如辅助材料图 S9 所示. 探针 **L** 识别 Hg^{2+} 的过程在 120 min 后达到稳定. 因此, 在荧光光谱法研究中, 实验选择乙腈-水 (体积比 1:1) 为溶液体系, 加入金属离子 120 min 后记录荧光光谱数据.

1.2.2 探针 **L** 对 Hg^{2+} 的选择性识别

利用荧光光谱法测试了探针 **L** 对金属离子的选择性识别. 在 1 $\mu\text{mol/L}$ 探针 **L** 的 $\text{CH}_3\text{CN}-\text{H}_2\text{O}$ (体积比 1:1) 溶液中分别加入 10 $\mu\text{mol/L}$ 不同种类金属离子, 在 $\lambda=530 \text{ nm}$ 激发下测定其荧光发射光谱. 结果如图 4 所示, 未加金属离子时, 探针 **L** 在 $\lambda=538 \text{ nm}$ 以上无明显吸收, 当加入 Hg^{2+} 后, 在 $\lambda_{\text{em}}=588.97 \text{ nm}$ 处荧光显著增强 (73.2 倍). 而在相同条件下, 除 Fe^{3+} 有一定的荧光增强外 (24.2 倍), 其它金属离子如 Ag^+ , Ba^{2+} , Ca^{2+} , Cd^{2+} , Co^{2+} , Cr^{3+} , Cu^{2+} , K^+ , Mg^{2+} , Mn^{2+} , Na^+ , Ni^{2+} , Pb^{2+} , Zn^{2+}

均无明显响应, 这表明探针 **L** 对 Hg^{2+} 具有较高的识别能力, 但 Fe^{3+} 的存在会对识别产生一定的干扰. 实验考察了共存金属离子对探针 **L** 识别 Hg^{2+} 的影响, 如辅助材料图 S10 所示. 在相同实验条件下, 除 Cu^{2+} , Mg^{2+} 对荧光淬灭比较明显外, 其它金属离子如 Ag^+ , Ba^{2+} , Ca^{2+} , Cd^{2+} , Co^{2+} , Cr^{3+} , Fe^{3+} , K^+ , Mn^{2+} , Na^+ , Ni^{2+} , Pb^{2+} , Zn^{2+} 几乎没有明显影响, 这表明探针 **L** 对 Hg^{2+} 具有较高的选择性和较好的抗干扰能力.

图4 探针 **L** (1 $\mu\text{mol/L}$) 中加入不同金属离子 (10 $\mu\text{mol/L}$) 的荧光发射光谱 ($\lambda_{\text{ex}}=530\text{ nm}$, slit=5 nm)

Figure 4 Fluorescence emission spectra of probe **L** (1 $\mu\text{mol/L}$) upon addition of 10 $\mu\text{mol/L}$ various metal ions ($\lambda_{\text{ex}}=530\text{ nm}$, slit=5 nm)

1.2.3 探针 **L** 与 Hg^{2+} 的结合比和结合常数测定

Hg^{2+} 对探针 **L** 的荧光光谱滴定结果如图 5 所示, 随着 Hg^{2+} 的加入, 在 $\lambda_{\text{ex}}=530\text{ nm}$ 激发下荧光强度逐渐增强. 在 $2.2\times 10^{-6}\sim 5.0\times 10^{-6}\text{ mol/L}$ 范围内, Hg^{2+} 的浓度与吸光度呈良好的线性关系 ($R=0.9915$) 如辅助材料图 S11, 探针 **L** 对 Hg^{2+} 的检测限为 $9.69\times 10^{-8}\text{ mol/L}$. 等摩尔 Job 法 (辅助材料图 S12) 实验表明探针 **L** 与 Hg^{2+} 的结合比为 1:2, 由 Eq. 4 可进一步确定探针 **L** 与 Hg^{2+} 的结合比及结合常数 K_a [20].

$$\lg \frac{F-F_{\min}}{F_{\max}-F} = \lg K + n \lg [\text{Hg}^{2+}] \quad (4)$$

式中 $F_{\min}$ 和 F 分别为加入 Hg^{2+} 前后体系的荧光强度, $F_{\max}$ 为加入过量 Hg^{2+} 时探针 **L** 的荧光强度, n 为 **L** 与 Hg^{2+} 的结合比. 如图 5 (内插图) 所示, $\lg[(F-F_{\min})/(F_{\max}-F)]$ 与 $\lg[\text{Hg}^{2+}]$ 存在良好的线性关系, 线性方程为 $y=2.1437x+9.6647$, 线性相关系数 $R=0.9973$. 这进一步证实了探针 **L** 与 Hg^{2+} 的结合比为 1:2. 由方程可计算得结合常数为 $K_a=10^{9.6647}\text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}$.

图5 $\text{CH}_3\text{CN-H}_2\text{O}$ ($V:V=1:1$) 中 Hg^{2+} (0~34 equiv.) 对探针 **L** (1 $\mu\text{mol/L}$) 的荧光光谱滴定

Figure 5 Fluorescence emission spectra changes of probe **L** (1 $\mu\text{mol/L}$) upon the addition of different amounts of Hg^{2+} (0~34 equiv.) in $\text{CH}_3\text{CN-H}_2\text{O}$ ($V:V=1:1$)
Inset: normalized fluorescence intensity at 588.97 nm of probe **L** (1 $\mu\text{mol/L}$) versus increasing concentration of $\lg[\text{Hg}^{2+}]$

1.2.4 探针 **L** 对 Hg^{2+} 的可逆性实验

如图 6 所示, 在探针 **L** (5 $\mu\text{mol/L}$) 的 $\text{CH}_3\text{CN-H}_2\text{O}$ (体积比 1:1) 溶液中加入 Hg^{2+} (50 $\mu\text{mol/L}$), 使探针 **L** 产生强的荧光响应信号. 利用碘负离子对 Hg^{2+} 具有强的配位能力 [21], 向探针溶液中加入过量的 NaI 溶液, 荧光强度明显下降. 当再加入过量 Hg^{2+} 时, 荧光强度再次恢复. 这表明探针 **L** 对 Hg^{2+} 的识别是可逆过程. 推测其识别过程如 Eq. 5: 探针 **L** 分子中的喹啉 N 原子和邻位的羟基氧原子与一个 Hg^{2+} 发生配位, 而探针 **L** 分子的羰基氧和亚胺键的 N 原子与另一 Hg^{2+} 发生配位, 并在配位过程中螺内酰胺环打开, 产生明显的荧光增强.

图6 探针 **L** (5 $\mu\text{mol/L}$) 中加入 Hg^{2+} (50 $\mu\text{mol/L}$) 和 NaI (1 mmol/L) 的荧光光谱 ($\lambda_{\text{ex}}=530\text{ nm}$, slit=5 nm)

Figure 6 Fluorescence spectra of probe **L** (5 $\mu\text{mol/L}$) upon addition of Hg^{2+} (50 $\mu\text{mol/L}$) and NaI (1 mmol/L) ($\lambda_{\text{ex}}=530\text{ nm}$, slit=5 nm)

2 结论

本工作设计合成了含喹啉基团的罗丹明型席夫碱探针 **L**。利用紫外-可见光谱法, 探针 **L** 在 $\text{CH}_3\text{CN}-\text{H}_2\text{O}$ (体积比 1:1) 溶液中可选择性识别 Cu^{2+} , 而利用荧光光谱法, 探针 **L** 则可选择性识别 Hg^{2+} 。探针 **L** 与 Cu^{2+} , Hg^{2+} 的结合比分别为 1:1 和 1:2, 识别过程均是可逆的。

3 实验部分

3.1 仪器与试剂

核磁共振谱 (^1H NMR): Bruker-DPX-400 MHz (CDCl_3 为溶剂, TMS 为内标); 质谱 (MS): Finnigan LCQ DECA 型质谱仪; 元素分析: Carlo-Erba-1106 型元素分析仪; 紫外-可见光谱仪: JACOU-530UV/vis Spectrophotometer (SHIMADZU), 带恒温夹套; 荧光分光光谱仪: RF-5301 PC Spectrofluorophotometer (SHIMADZU); 熔点: XT4A 型显微熔点测定仪 (北京科仪厂), 温度计未经校正。

罗丹明 B-酰肼(**1**)和 2-羟基-3-喹啉醛(**2**)参考文献 [20, 22] 合成, 其余试剂均为分析纯; 实验用水为二次蒸馏水。探针 **L** 贮备液: 准确称取一定量的探针 **L** 溶于乙腈中, 配成浓度为 1.0×10^{-3} mol/L 的贮备液。金属离子贮备液: 准确称取一定量的硝酸盐 [Mn(II)] 或硫酸盐溶于蒸馏水中, 制成浓度为 1.0×10^{-2} mol/L 的贮备液, 使用时根据需要适当稀释。

3.2 实验方法

3.2.1 探针 **L** 的合成

将 1.0 g (2.2 mmol) 罗丹明 B-酰肼, 0.38 g (2.2 mmol) 2-羟基-3-喹啉醛溶于 60 mL 的四氢呋喃溶液中。在 55 $^{\circ}\text{C}$ 下, 搅拌反应过夜, 减压蒸出四氢呋喃, 残余物用无水乙醇多次重结晶, 得黄色针状晶体 **L**, 产率 45.8%。

m.p. 298~299 $^{\circ}\text{C}$; ^1H NMR (CDCl_3 , 400 MHz) δ : 1.10 (t, $J=8.0$ Hz, 12H), 3.26 (q, $J=6.7$ Hz, 8H), 6.24 (d, $J=8.0$ Hz, 2H), 6.45 (s, 2H), 6.53 (d, $J=8.0$ Hz, 2H), 7.10~7.22 (m, 2H), 7.42~7.59 (m, 5H), 8.03 (d, $J=8.0$ Hz, 1H), 8.42 (s, 1H), 8.70 (s, 1H), 11.72 (s, 1H); ESI-MS m/z (%): 634.67 ($\text{M}^+ + \text{Na}$, 100). Anal. calcd for $\text{C}_{38}\text{H}_{37}\text{N}_5\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$: C 70.40, H 6.32, N 10.80; found C 70.65, H 6.00, N 10.43.

3.2.2 光谱测定方法

向一系列 10 mL 刻度试管中, 加适量探针 **L** 储备液和一定体积的金属离子储备液, 用乙腈-水 (体积比 1:1) 稀释定容, 摇匀并放置一定时间, 取 3 mL 样品液于比色皿中 (石英比色皿厚度为 1 cm), 测定紫外-可见吸收光谱和荧光光谱。荧光光谱以 $\lambda_{\text{ex}}=530$ nm 为激发波长, 扫描 535~700 nm 波长范围内的荧光发射光谱, 狭缝宽度为 5 nm。

辅助材料(Supporting Information) 探针 **L** 识别 Cu^{2+} 的紫外-可见光谱图 S1~S6, 探针 **L** 识别 Hg^{2+} 的荧光光谱图 S7~S12 及探针 **L** 的核磁共振谱和质谱图。这些材料可以免费从本刊网站 (<http://sioc-journal.cn/>) 上下载。

References

- [1] Tapiero, H.; Townsend, D. M.; Tew, K. D. *Biomed. Pharmacother.* **2003**, 57, 386.
- [2] Waggoner, D. J.; Bartnikas, T. B.; Gitlin, J. D. *Neurobiol. Dis.* **1999**, 6, 221.
- [3] Vulpe, C.; Levinson, B.; Whitney, S.; Packman, S.; Gitschier, J. *Nat. Genet.* **1993**, 3, 7.
- [4] Lee, J. C.; Gray, H. B.; Winkler, J. R. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 6898.
- [5] Renzoni, A.; Zino, F.; Franchi, E. *Environ. Res.* **1998**, 77, 68.
- [6] Boening, D. W. *Chemosphere* **2000**, 40, 1335.
- [7] Harada, M.; Minamata, D. *Crit. Rev. Toxicol.* **1995**, 25, 1.
- [8] Kim, H. N.; Lee, M. H.; Kim, H. J.; Kim, J. S.; Yoon, J. *Chem. Soc. Rev.* **2008**, 37, 1465.
- [9] Dujols, V.; Ford, F.; Czarnik, A. W. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 7386.
- [10] Li, N.; Liu, M.; Yin, W.-T.; Yang, Z.; Li, J.-L.; Shi, Z. *Chin. J. Org. Chem.* **2011**, 31, 39 (in Chinese). (李娜, 刘美玲, 尹文婷, 杨征, 李剑利, 史真, 有机化学, **2011**, 31, 39.)
- [11] Sun, W.; Hu, D.-Y.; Wu, Z.-B.; Song, B.-A.; Yang, S. *Chin. J. Org. Chem.* **2011**, 31, 997 (in Chinese). (孙伟, 胡德禹, 吴志兵, 宋宝安, 杨松, 有机化学, **2011**, 31, 997.)
- [12] Mariana, B.; Carlos, A. M. A.; José, M. G. M. *Chem. Soc. Rev.* **2009**, 38, 2410.
- [13] Wang, L. N.; Yan, J. X.; Qin, W. W.; Liu, W. S.; Wang, R. *Dyes Pigm.* **2012**, 92, 1083.
- [14] Zhang, L. F.; Zhao, J. L.; Zeng, X.; Mu, L.; Jiang, X. K.; Deng, M.; Zhang, J. X.; Wei, G. *Sens. Actuators, B* **2011**, 160, 662.
- [15] Tang, L. J.; Li, F. F.; Liu, M. H.; Nandhakumar, R. *Spectrochim. Acta, A* **2011**, 78, 1168.
- [16] Weerasinghe, A. J.; Abebe, F. A.; Sinn, E. *Tetrahedron Lett.* **2011**,

- 52, 5648.
- [17] Xiang, Y.; Tong, A.-J.; Jin, P.-Y.; Ju, Y. *Org. Lett.* **2006**, *8*, 2863.
- [18] Zhou, Y.; Wang, F.; Kim, Y.; Kim, S.-J.; Yoon, J. *Org. Lett.* **2009**, *11*, 4442.
- [19] Jiang, L.; Wang, L.; Zhang, B.; Yin, G.; Wang, R.-Y. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2010**, *28*, 4438.
- [20] Dong, M.; Ma, T.-H.; Zhang, A.-J.; Dong, Y.-M.; Wang, Y.-W.; Peng, Y. *Dyes Pigm.* **2010**, *87*, 164.
- [21] Coronado, E.; Galan-Mascaros, J. R.; Marti-Gastaldo, C.; Palomares, E.; Durrant, J. R.; Vilar, R.; Gratzel, M.; Nazeeruddin, M. K. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 12351.
- [22] Srivastava, A.; Singh, R. M. *Indian J. Chem., B* **2005**, *44*, 1868.
- (Zhao, C.)