可检测 Zn^{2+} , Cd^{2+} 和 Cu^{2+} 的氮杂香豆素荧光探针的合成及性能研究

樊江莉* 徐群利 朱浩 彭孝军

(大连理工大学精细国家重点实验室 大连 116024)

摘要 通过 3-甲酰基-7-*N,N*-二甲基氮杂香豆素(**T1**)与氨基吡啶的缩合反应, 生成一个缩醛胺结构化合物 **NC-1** 而非席夫碱。通过对比产物分子 **NC-2**~**NC-4** 和结构优化计算研究了该反应的机理, 确定了分子内氢键在反应中的稳定作用。光谱测试结果表明, **NC-1** 能够分别与 Zn^{2+} , Cd^{2+} 和 Cu^{2+} 作用, 产生不同的荧光和吸收光谱变化, 现象肉眼可见。

关键词 氮杂香豆素; 席夫碱; 合成机理; 荧光探针

Synthesis and Properties of an Aza-coumarin Based Sensor for Detection of Zn^{2+} , Cd^{2+} and Cu^{2+}

Fan, Jiangli* Xu, Qunli Zhu, Hao Peng, Xiaojun

(State Key Laboratory of Fine Chemicals, Dalian University of Technology, Dalian 116024)

Abstract By condensation of 7-(dimethylamino)-2-oxo-2*H*-benzo[*b*][1,4]oxazine-3-carbaldehyde (**T1**) and 2-aminomethylpyridine, an amina **NC-1** rather than a Schiff base was synthesized. The synthetic mechanism was likely to be determined by stabilizing effect of intramolecular hydrogen bond, which was proved through density functional theory (DFT) calculations and control molecules **NC-2**~**NC-4**. Furthermore, the spectroscopic tests indicated that **NC-1** behaves as a fluorescent probe for sensing Cd^{2+} , Zn^{2+} and Cu^{2+} by different fluorescence and color changes which can be observed by naked eyes.

Keywords aza-coumarin; Schiff base; synthesis mechanism; fluorescent probe

镉、锌、铜三种金属在人类的生产生活中具有非常广泛的应用。镉的单质可用于制造合金及镍镉电池, 硫化镉则是涂料工业中首选的红色颜料; 锌是人体内仅次于铁的第二大过渡金属元素, 在人体生长发育、生殖遗传、免疫、内分泌等重要生理过程中发挥着极其重要的作用, 另一方面锌电池和合金在新型能源材料方面也有很广阔的市场; 铜是人类最早使用的金属之一, 其应用范围更涉及化工、电子、国防等多个领域^[1]。然而, 镉不仅是地球上目前最严重的空气污染物, 而且也是对人体最有危害的重金属元素之一, 研究表明许多疾病如癌症的发生都与镉离子有关^[2]。锌虽然是一种人体中含量较多的金属元素, 但是过量的锌仍会对人和环境造成危害, 近些年来由于含锌污染物的过量排放造成的环境污染问题也逐渐引起了人们的关注^[3]。而铜的污染问题一直以来都是一个比较受人们关注的话题。这三种金属在工业生产中的过度使用和过量排放, 造成严重的环境污

染, 并且威胁人类的身体健康, 因此受到了越来越广泛的关注。

目前已经建立的测定金属离子的方法包括原子吸收光谱法、分光光度法、电化学法和荧光分析法。近些年来, 由于科学技术的不断发展, 以荧光分析技术为代表的新兴检测技术在环境、生命、医药等领域的应用越来越广泛。相对于其他方法, 荧光分析法检测金属离子不仅方法简便, 而且在灵敏度、选择性、响应时间等方面均有突出优势, 引起了众多科学工作者的关注^[4]。一系列利用荧光探针的技术检测 Cd^{2+} , Zn^{2+} 和 Cu^{2+} 三种金属离子的工作得到了人们的认可^[1,5]。本课题组曾开发了一例以氟硼吡咯(BODIPY)荧光染料为母体的荧光探针, 实现了对 Cd^{2+} 的高度选择性识别, 并且首次实现了对镉离子的细胞内荧光比例成像^[6]。最近, 我们通过调控识别配体上氮原子的电荷密度设计合成了一例定位于活细胞溶酶体中的 Zn^{2+} 荧光探针^[7]。2012 年, 尹守春

* E-mail: fanjl@dlut.edu.cn

Received March 11, 2014; revised April 4, 2014; published online April 18, 2014.

Project supported by the National Natural Science Foundation of China (No. 21136002), the Program for New Century Excellent Talents in University (No. NCET-12-0080) and the Natural Science Foundation of Liaoning Province (No. 2013020115).

国家自然科学基金(No. 21136002)、教育部新世纪优秀人才支持计划(No. NCET-12-0080)和辽宁省自然科学基金(No. 2013020115)资助项目。

等^[8]报道了一例通过 DPA (di-2-picolyamine) 配体检测 Cu^{2+} 的荧光探针, 实现了对 Cu^{2+} 的比率检测. 但到目前为止, 仅钱旭红组、Yoon 组和钱国栋组报道了三例能够同时检测 Zn^{2+} 和 Cd^{2+} 的探针^[9], 而能够同时检测三种金属离子的探针仅有一例^[10].

氮杂香豆素的分子量小, 荧光量子产率高, Stokes 位移大, 相较于传统香豆素染料有明显的波长红移等优点. 因此本工作选用氮杂香豆素作为荧光团设计合成了探针分子 **NC-1**. 一般认为, 醛和胺通过缩合反应能够得到席夫碱产物, 该反应也经常应用于荧光探针的合成^[11]. 但是氮杂香豆素 **T1** 与 2-氨基甲基吡啶通过缩合反应生成的产物 **NC-1** 并非席夫碱, 而是一个缩醛胺结构化合物. 我们利用对比分子 **NC-2**~**NC-4** 研究了该反应中生成缩醛胺化合物 **NC-1** 的影响因素, 并最终通过分子结构优化计算确定了该反应的机理. 在乙醇溶液中, **NC-1** 能够通过荧光发射强度的差别和颜色变化同时检测 Zn^{2+} , Cd^{2+} 和 Cu^{2+} 三种离子.

1 结果与讨论

1.1 探针 **NC-1** 的合成机理讨论

席夫碱的合成条件温和, 一般由醛和胺在室温条件下搅拌数小时即可得到相应的席夫碱产物. 反应机理如 Scheme 1 所示, 首先含有孤对电子的氨基与醛基上的碳原子发生亲核加成, 形成半缩醛胺过渡态, 该过渡态脱去羟基与仲胺上的氢原子形成席夫碱. 然而, 在合成目标分子 **NC-1** 的过程中发现, 原料 2-甲酰基香豆素(**T1**) 与 2-氨基甲基吡啶在上述条件下反应, 并未得到相应的席夫碱产物, 而是得到了缩醛胺产品(Scheme 2). 通过查阅文献发现, 分子内氢键会改变醛胺缩合反应的结果. 例如已报道的苯甲醛和 8-氨基喹啉的反应^[12]. 在室温条件下苯甲醛和 8-氨基喹啉在乙醇溶剂中搅拌反应 2 h 后, 得到的是缩醛胺化合物 **NC-0** (Scheme 1). Dikusar 推测, 该反应之所以形成缩醛胺化合物 **NC-0**, 是因为反应过

程中仲胺上的氢原子与喹啉上的氮原子形成了分子内氢键. 因此, 我们推测在 **NC-1** 的合成过程中, 发生了类似的分子内氢键作用. 为了进一步解释这种现象, 我们合成了对比分子 **NC-2**, 并找到了已报道的对比分子 **NC-3**^[13], **NC-4**^[14].

对比发现分子 **NC-2**~**NC-4** 的合成条件与 **NC-1** 类似(Scheme 2). 将 **NC-1** 合成过程中的反应物 2-氨基甲基吡啶替换为氨基甲基苯, 与 **T1** 在相同条件下反应 2 h, 得到席夫碱产物 **NC-2**. 将反应物 **T1** 替换成 2-甲酰基吡啶, 与 2-氨基甲基吡啶反应 1 h, 得到席夫碱产物 **NC-3**. 将反应物 **T1** 替换成 2-甲酰基-7-*N,N*-二乙基香豆素, 与 2-氨基甲基吡啶在类似条件下反应, 得到席夫碱产物 **NC-4**. 由于席夫碱 **NC-4** 为不稳定产物, 很容易与水结合发生可逆反应, 需要延长反应时间, 并在反应过程中加入了脱水剂 MgSO_4 和还原剂 NaBH_4 , 以得到稳定的仲胺产物. 为验证在 **T1** 与 2-氨基甲基吡啶反应过程中是否生成不稳定席夫碱, 我们在 **NC-1** 的反应体系中先加入 MgSO_4 , 点板检测反应物点消失后加入 NaBH_4 , 反应结果与不加脱水剂和还原剂时相同, 均未见有相应的仲胺产物生成, 这说明在该反应过程中没有生成席夫碱产物. 综上所述, 2-氨基甲基吡啶中吡啶环上的氮原子、**T1** 化合物 2 位上的羰基以及 4 位上的氮原子, 均对缩醛胺 **NC-1** 的生成有直接影响. 因此, 我们推测, **T1** 与 2-氨基甲基吡啶首先反应生成半缩醛胺过渡态, 该过渡态由于上述三个基团的影响未能脱去羟基和氢原子形成席夫碱, 而是直接被另一分子的 2-氨基甲基吡啶进攻, 生成了缩醛胺产物 **NC-1** (Scheme 3).

为验证上述作用是否为氢键, 我们利用计算化学的方法对 **NC-1** 的过渡态进行了结构优化. 优化计算结果如图 1 所示, 在最优构象条件下, 2-氨基甲基吡啶部分中, 吡啶环上的氮原子与仲胺上氢原子的距离为 1.9 Å; **T1** 部分中, 2 位羰基上的氧原子与过渡态中羟基氢原子的距离为 1.6 Å, 4 位氮原子与过渡态中羟基氢原子的距离

Scheme 1

Scheme 2

Scheme 3

图1 结构优化后 NC-1 过渡态的较优构象

Figure 1 Preferential conformation of transient state optimized by computations

为 1.8 Å. 优化计算得出的三个数据均符合形成氢键的要求^[15], 验证了之前的推测. 因此我们认为, NC-1 的反应是受到三个不同位置氢键的影响而导致的, 其反应机理应为 Scheme 4 所示, 2-氨基甲基吡啶的氨基首先进攻 T1 的醛基碳原子, 发生亲核加成反应, 形成半缩醛胺过渡

态, 该过渡态中形成三个不同的氢键, 从而使其无法像一般醛胺缩合一样脱去羟基和氢原子, 而另一个 2-氨基甲基吡啶可继续进攻该碳原子, 发生亲核取代反应, 脱去一分子水, 形成产物 NC-1.

1.2 探针 NC-1 的荧光与吸收特性

探针 NC-1 与离子结合之前在 395 nm 处有吸收, 并且由于光诱导电子转移(PET)的作用, 其在 510 nm 处的荧光很弱. 而在分别与 Cd²⁺, Zn²⁺和 Cu²⁺三种离子作用以后, 其荧光和吸收发生不同变化(图 2): 在加入 Cd²⁺之后, 吸收红移到 420 nm, 同时在 525 nm 处产生非常强的荧光发射; 加入 Zn²⁺之后, 在 557 nm 处出现一个新的吸收峰, 探针荧光略有增强, 溶液颜色变为红色; 加入 Cu²⁺之后, 在 571 nm 处出现一个吸收峰, 并且溶液荧光完全被淬灭, 溶液颜色变为蓝紫色.

图2 (1)只有探针 NC-1 ($5 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)、(2)含有 NC-1 ($5 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)和 Cd^{2+} ($20 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)、(3)含有 NC-1 ($5 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)和 Zn^{2+} ($20 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)、(4)含有 NC-1 ($5 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)和 Cu^{2+} ($20 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)的白光图和荧光图

Figure 2 Bright field and fluorescence field of (1) NC-1 ($5 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$) only, (2) NC-1 ($5 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)+ Cd^{2+} ($20 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$), (3) NC-1 ($5 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)+ Zn^{2+} ($20 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$), and (4) NC-1 ($5 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)+ Cu^{2+} ($20 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)

Scheme 4

图3 (a)乙醇溶剂中探针 NC-1 ($5 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)在加入 Cd^{2+} ($0, 5, 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)后荧光随浓度变化曲线和(b)探针 NC-1 与 Cd^{2+} 的线性拟合曲线

Figure 3 (a) Emission spectra of NC-1 ($5 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$) upon addition of Cd^{2+} ($0, 5, 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$) in ethanol solution and (b) fluorescence signals of NC-1 to Cd^{2+} concentration ($0\sim 5 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)

Linear regression curve was then fitted to the fluorescence (525 nm) intensity data. Excitation wavelength is 420 nm, slit: 5.0 nm/2.5 nm

1.3 Cd^{2+} 的检测

在浓度为 $5 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 NC-1 乙醇溶液中, 随着 Cd^{2+} ($1\sim 40 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)浓度的增加, 体系荧光逐渐增强, 在 Cd^{2+} 浓度 $20 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 处达到最大值(图 3a). 经过拟合得到线性回归方程 $Y=4.10+5.29X$, $R=0.977$ (图 3b), 计算得到探针 NC-1 对 Cd^{2+} 的检测限为 $0.23 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$. 以罗丹明 B 为标准参比溶液, 我们测得 NC-1 探针本身的荧光量子产率为 0.063, 加入 Cd^{2+} 后, 荧光量子产率为 0.66, 荧光量子产率增强 10 倍. 综上数据, 说明探针 NC-1 是一例对 Cd^{2+} 具有高度灵敏性的荧光探针.

1.4 Zn^{2+} 和 Cu^{2+} 的识别

在浓度为 $5 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 NC-1 乙醇溶液中, 随着 Zn^{2+} ($1\sim 40 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)浓度的增加, 其在 399 nm 处的吸收逐渐降低, 在 557 nm 处的吸收逐渐升高(图 4a); 在浓

度为 $5 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 NC-1 乙醇溶液中, 随着 Cu^{2+} ($1\sim 40 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$) 浓度的增加, 其在 399 nm 处的吸收逐渐降低, 在 571 nm 处的吸收逐渐升高(图 4b). 通过吸收变化, 溶液颜色发生变化, 该现象肉眼可见(图 2). 因此, 探针 NC-1 可以用以检测 Zn^{2+} 和 Cu^{2+} .

1.5 阳离子选择性实验与干扰性实验

在分别含有 Ag^+ , Ca^{2+} , Na^+ , Co^{3+} , Mn^{2+} , Pb^{2+} , Fe^{3+} , Hg^{2+} , Al^{3+} , Zn^{2+} 和 Cu^{2+} 等金属离子的乙醇溶液中, 考察了探针 NC-1 对金属离子的选择识别能力(图 5a), NC-1 对 Cd^{2+} 外的其他常见金属离子均没有良好的响应, 说明 NC-1 对 Cd^{2+} 有良好的选择性识别. 在 $5 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NC-1 的乙醇溶液中, 先分别加入其他金属离子, 如 Ag^+ , Ca^{2+} , Na^+ , Co^{3+} , Mn^{2+} , Pb^{2+} , Fe^{3+} , Hg^{2+} , Al^{3+} , Zn^{2+} 和 Cu^{2+} , 再加入 Cd^{2+} , 结果如图 5b 所示. 除 Zn^{2+} 和

Cu^{2+} 外, 其他金属离子对 NC-1 的竞争干扰不明显.

2 结论

在氮杂香豆素母体 T1 基础上, 设计合成了一例新型荧光化合物 NC-1, 通过对比分子和理论计算等方法确定了 NC-1 的合成机理. 研究表明, 该反应之所以生成缩醛胺 NC-1, 是受到了 T1 母体上的 2 位羰基和 4 位氮原子与半缩醛胺过渡态中的羟基以及 2-氨基吡啶环上的氮原子与半缩醛胺过渡态中的仲胺形成的分子内氢键影响, 改变了反应途径, 未发生脱水形成双键, 而是与另一分子 2-氨基吡啶发生了亲核取代反应. 光谱研究表明, NC-1 可用于对 Zn^{2+} , Cd^{2+} 和 Cu^{2+} 进行荧光和比色检测.

图 4 乙醇溶剂中探针 NC-1 ($5 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$) 中加入(a) Zn^{2+} 和(b) Cu^{2+} 后吸收随浓度变化曲线
Figure 4 Absorption spectra of $5 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NC-1 upon addition of (a) Zn^{2+} and (b) Cu^{2+} in ethanol
Concentrations of Zn^{2+} and Cu^{2+} are 0, 1, 3, 5, 7, 10, 20, 25, 30, 35, $40 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ follow the arrow

图 5 (a)乙醇体系中分别向探针 NC-1 ($5 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$) 中加入常见阳离子后的荧光光谱和(b)乙醇体系中探针 NC-1 ($5 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$) 的荧光强度

Figure 5 (a) The fluorescence spectra of NC-1 ($5 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$) in the presence of common cations in ethanol and (b) the fluorescence intensity at 525 nm of NC-1 ($5 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$) in ethanol
Blank bars represent the addition of individual metal ions while the gray bars represent the emission that occurs upon the subsequent addition of Cd^{2+} ($5 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$) to the above solution

3 实验部分

3.1 仪器与试剂

Varian INOVA 400 型(400 MHz)核磁共振仪(TMS 为内标); HP 1100LC/MSD 电喷雾质谱(ESI-MS); HP-8453 紫外分光光度计; PTI-700Felix 荧光分光光度计; BS-210S 万分之一电子天平(德国 Sartorius 公司). 试剂均为市售分析纯产品, 实验用水为二次去离子水.

3.2 目标产物合成

3.2.1 探针 NC-1 的合成

将 120 mg **T1** 和 120 mg 2-氨基吡啶溶于 10 mL 乙醇中, 室温下搅拌 2 h, 减压蒸馏除去溶剂得到黄色固体, 粗产物用硅胶柱层析提纯(洗脱液为乙酸乙酯/甲醇, $V:V=3:1$), 得到黄色粉末状固体 81 mg, 产率 35%. ^1H NMR (CDCl_3 , 400 MHz) δ : 8.59 (d, $J=4.0$ Hz, 1H), 8.44 (d, $J=4.0$ Hz, 1H), 8.28 (s, 1H), 7.66~7.62 (m, 2H), 7.47 (d, $J=8.0$ Hz, 1H), 7.35~7.28 (m, 2H), 7.20 (q, $J=4.0$ Hz, 1H), 7.12 (q, $J=4.0$ Hz, 1H), 6.37 (d, $J=8.0$ Hz, 1H), 6.09 (s, 1H), 6.02 (s, 1H), 4.76~4.69 (m, 2H), 4.16 (q, $J=8.0$ Hz, 2H), 2.98 (s, 6H), 2.62 (s, 2H); ^{13}C NMR (CDCl_3 , 100 MHz) δ : 163.14, 159.31, 157.06, 152.62, 149.29, 146.83, 145.02, 136.71, 129.41, 122.13, 106.32, 99.70, 78.42, 49.92, 44.64, 40.26; HRMS calcd for $\text{C}_{23}\text{H}_{25}\text{N}_6\text{O}_2$ $[\text{M}+\text{H}]^+$ 439.1858, found 439.1859.

3.2.2 对比化合物 NC-2 的合成

将 120 mg **T1** 和 120 mg 氨基苯溶于 5 mL 乙醇中, 室温下搅拌 2 h 得到黄色沉淀, 过滤, 干燥后用乙醇重结晶, 得到黄色固体粉末 75 mg, 产率 45%. ^1H NMR (CD_3OD , 400 MHz) δ : 7.35~7.33 (m, 6H), 7.21 (d, $J=8.0$ Hz, 2H), 6.02 (s, 1H), 4.05 (d, $J=4.0$ Hz, 2H), 3.02 (s, 6H); ^{13}C NMR (CD_3OD , 100 MHz) δ : 162.84, 152.60, 146.98, 145.42, 139.39, 138.22, 128.18, 106.28, 99.80, 78.42, 48.73, 43.37, 40.31; HRMS calcd for $\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{N}_3\text{O}_2$ $[\text{M}+\text{H}]^+$ 308.1394, found 308.1394.

3.2 测试方法

3.2.1 探针母液的制备

准确称取提纯后的探针分子粉末, 移入 5 mL 的容量瓶中, 用 DMSO 定容, 最终制备成浓度为 5.0×10^{-3} mol/L ($5 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$) 的探针母液. 用微量进样器量取 3.0×10^{-6} L ($3 \mu\text{L}$) 的探针母液, 将其溶于含有 3 mL 测试体系溶液的比色皿中, 将溶液混合均匀, 得到测试体系中探针的浓度为 5.0×10^{-6} mol/L ($5 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$).

3.2.2 离子母液的配置

所有测试需要制备的金属离子母液所使用的无机

盐分别为 $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, AgNO_3 , $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, NaNO_3 , $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$. 将测试所需上述无机盐准确称取, 转入 5 mL 或 10 mL 容量瓶中并用去离子水定容, 得到一定浓度的离子母液, 分别对应离子为 Cd^{2+} , Ag^+ , Ca^{2+} , Na^+ , Co^{2+} , Mn^{2+} , Pb^{2+} , Fe^{3+} , Hg^{2+} , Al^{3+} , Zn^{2+} 和 Cu^{2+} .

3.2.3 荧光量子产率的计算方法

在紫外-可见和荧光分光光度仪上测定染料的吸收光谱和荧光发射光谱, 记录最大吸收波长、发射波长以及最大吸收波长处的吸光度. 然后将溶液稀释至吸光度在 0.06~0.08 之间, 测定其发射光谱, 并采用下式计算染料在该溶剂中的荧光量子产率^[16]:

$$\Phi_x = \Phi_s \times (F_x/F_s) \times (A_x/A_s) \times (\lambda_x/\lambda_s) \times (n_x/n_s)^2$$

式中, Φ 为荧光量子产率; F 为发射光谱曲线的积分值; A 为在激发波长处的吸光度; λ 为激发光的波长; n 为所用溶剂的折光系数; 下标 s 和 x 分别代表相应的标准染料(罗丹明 B)和被测染料.

辅助材料(Supporting Information) 化合物 **NC-1** 与 **NC-2** 的 ^1H NMR 与 ^{13}C NMR 谱图. 这些材料可以免费从本刊网站(<http://sioc-journal.cn/>)上下载.

References

- [1] Yang, Y.-M.; Zhao, Q.; Feng, W.; Li, F.-Y. *Chem. Rev.* **2011**, 219.
- [2] Nicole, R.; Loïc, B.; Martin, M.; Laurent, F.; Claudia, C. *Environ. Sci. Technol.* **2013**, 47, 8825.
- [3] Chen, G.-C.; Wang, R.-M.; Yang, X.-E. *Rice Sci.* **2003**, 11, 47.
- [4] Du, J.-J. *Ph.D. Dissertation*, Dalian University of Technology, Dalian, **2009** (in Chinese). (杜建军, 博士论文, 大连理工大学, 大连, **2009**.)
- [5] (a) Xu, Z.-C.; Yoon, J.-Y.; David, R. S. *Chem. Soc. Rev.* **2010**, 1996.
(b) Yuan, Y.-H.; Tian, M.-Z.; Feng, F.; Meng, S.-M.; Bai, Y.-F. *Prog. Chem.* **2010**, 22, 1929 (in Chinese). (袁跃华, 田茂忠, 冯峰, 孟双明, 白云峰, 化学进展, **2010**, 22, 1929.)
(c) Sang, Q.-G.; Yang, J.-K. *Chin. J. Chem.* **2012**, 30, 1410.
(d) Chen, X.-Q.; Tuhin, P.; Wang, F.; Kim, J.-S.; Yoon, J.-Y. *Chem. Rev.* **2012**, 112, 1910.
- [6] Peng, X.-J.; Du, J.-J.; Fan, J.-L.; Wang, J.-Y.; Wu, Y.-K.; Zhao, J.-Z.; Sun, S.-G.; Xu, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129, 1500.
- [7] Zhu, H.; Fan, J.-L.; Zhang, S.-L.; Cao, J.-F.; Song, K.-D.; Ge, D.; Dong, H.-J.; Wang, J.-Y.; Peng, X.-J. *Biomater. Sci.* **2014**, 2, 89.
- [8] Huang, J.-L.; Wang, B.; Ye, J.-G.; Liu, B.; Qiu, H.-Y.; Yin, S.-C. *Chin. J. Chem.* **2012**, 30, 1857.
- [9] (a) Lu, C.-L.; Xu, Z.-C.; Cui, J.-N.; Zhang, R.; Qian, X.-H. *J. Org. Chem.* **2007**, 72, 3554.
(b) Xu, Z.-C.; Beak, K.-H.; Kim, H.-N.; Cui, J.-N.; Qian, X.-H.; David, R. S.; Shin, I.; Yoon, J.-Y. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, 132, 601.
(c) Tan, Y.-Q.; Gao, J.-K.; Yu, J.-C.; Wang, Z.-Q.; Cui, Y.-J.; Yang, Y.; Qian, G.-D. *Dalton Trans.* **2013**, 42, 11465.

- [10] (a) Li, H.-L.; Fan, J.-L.; Wang, J.-Y.; Tian, M.-Z.; Du, J.-J.; Sun, S.-G.; Sun, P.-P.; Peng, X.-J. *Chem. Commun.* **2009**, 5904.
(b) Shen, K.; Yang, X.; Cheng, Y.-X.; Zhu, C.-J. *Tetrahedron* **2012**, 68, 5719.
- [11] Su, H.-Z.; Chen, X.-B.; Fang, W.-H. *Anal. Chem.* **2014**, 86, 891.
- [12] Dikumar, E. A.; Kozlov, N. G.; Potkin, V. I. *Russ. J. Gen. Chem.* **2009**, 79, 1880.
- [13] Warren, G. L.; Fernando, G. M.; Valery, V. F.; Finn, M. G. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 9152.
- [14] Evgeny, K.; René, A.; Tobias, R.; Heinrich, L. *Inorg. Chem.* **2012**, 51, 7948.
- [15] Frank, H.-A.; Olga, K.; David, G.-W.; Lee, B.; Orpen, A.-G.; Robin, T. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1987**, S1.
- [16] Karstens, T.; Kobs, K. *J. Phys. Chem.* **1980**, 84, 1871.

(Zhao, C.)