苯并咪唑基荧光化学传感器的合成与应用研究进展

吴彦城^a 尤嘉宜^b 关丽涛^c 石杰^a
曹梁^a 汪朝阳^{*,a}

(^a 华南师范大学化学与环境学院 教育部环境理论化学重点实验室 广州 510006)

(^b 广东药学院医药化工学院 中山 528458)

(^c 华南农业大学材料与能源学院 广州 510642)

摘要 苯并咪唑类化合物在多种有机溶剂和水溶液中能够发出特征荧光, 而且在一定条件下荧光性质会因多种因素而发生改变, 因此其在荧光检测领域的应用受到了广泛的关注. 综述了苯并咪唑类传感器的合成及其在各种金属离子、阴离子、无机物小分子、金属氧化物纳米粒子和有机小分子等物质检测中应用的新进展, 并展望了苯并咪唑基荧光化学传感器的发展趋势.

关键词 苯并咪唑; 传感器; 合成; 荧光检测; 进展

Progress in the Synthesis and Application of Benzimidazole-Based Fluorescent Chemosensors

Wu, Yancheng^a You, Jiayi^b Guan, Litao^c Shi, Jie^a
Cao, Liang^a Wang, Zhaoyang^{*,a}

(^a Key Laboratory of Theoretical Chemistry of Environment, Ministry of Education, School of Chemistry and Environment, South China Normal University, Guangzhou 510006)

(^b School of Chemistry and Chemical Engineering, Guangdong Pharmaceutical University, Zhongshan 548528)

(^c College of Materials and Energy, South China Agricultural University, Guangzhou 510642)

Abstract Many benzimidazole compounds can emit characteristic fluorescence in various organic solvents and aqueous solutions, and their fluorescence properties can be influenced by some factors under certain conditions, which make them used in the field of fluorescence detection. Recently, more and more attention has been attached to the benzimidazole-based fluorescent chemosensors. Their synthesis and the extensive application in the detection of metal ions, anions, inorganic small molecules, metal oxide nanoparticles, organic small molecules, and so on are reviewed. The development trend of benzimidazole-based fluorescent chemosensors is prospected.

Keywords benzimidazole; sensor; synthesis; fluorescence detection; progress

苯并咪唑类化合物广泛应用于药物化学、生物化学等领域^[1~6], 近年来在阻燃材料、配位化学、液晶材料等方面也得到应用^[5~10], 这些方面已有一些综述报道其研究进展. 事实上, 作为同时含有两个氮原子的杂环, 苯并咪唑类化合物可通过分子内质子转移, 发射出荧光量子产率高的特征荧光, 也容易与金属离子形成配合物, 且其结构中的 NH 易与阴离子形成氢键, 这些因素

均可导致荧光性质的改变, 使其在荧光检测领域也有着广泛的应用. 鉴于此, 本文综述了苯并咪唑基荧光化学传感器的合成与其在检测领域应用的新进展.

1 应用于金属阳离子的检测

金属离子对自然环境和生物生长有着重大影响, 因此近年来环境和生物体中金属离子的检测受到了很大

* E-mail: wangzy@scnu.edu.cn

Received July 20, 2015; revised August 21, 2015; published online August 31, 2015.

Project supported by the Natural Science Foundation of Guangdong Province (No. 2014A030313429), the 3rd Talents Special Funds of Guangdong Higher Education (No. Guangdong-Finance-Education [2011]431) and the National Natural Science Foundation of China (No. 31200439).

广东省自然科学基金(No. 2014A030313429)、广东省高等学校人才引专项资金(No. 粤财教[2011]431号)、国家自然科学基金(No. 31200439)资助项目.

的关注. 其中, 有很多文献报道了基于苯并咪唑化合物的荧光化学传感器用于检测 Hg^{2+} 、 Fe^{3+} 、 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Al^{3+} 等金属离子.

1.1 应用于汞离子的检测

作为污染性强的重金属离子, Hg^{2+} 的检测一直备受关注, 在苯并咪唑基荧光化学传感器中报道最多. 例如, Tzeng 等^[11]报道了 2-(2'-吡啶基)苯并咪唑(**1**)(图 1)与金属镱配位而应用于 Hg^{2+} 检测的传感器.

图 1 用于检测汞离子荧光化学传感器中的一些苯并咪唑配体或结构单元

Figure 1 Some benzimidazole compounds as ligand or basic unit in fluorescent chemosensors for Hg^{2+} detection

罗丹明是常用于设计成荧光探针的荧光基团, 引进苯并咪唑基能够明显提高其荧光性能且能增加其对金属离子的选择性检测. 例如, 将苯并咪唑分子 **2** (Figure 1)通过 $\text{C}=\text{N}$ 键引进到罗丹明 6G 中, 可设计出用于检测 Hg^{2+} 的“turn-on”型比色化学传感器, 在其乙腈溶液中, Hg^{2+} 的加入能够使荧光显著增强. 不仅如此, 加入 Hg^{2+} 后, 溶液的颜色由肉眼就能看出从无色变为淡粉色, 而荧光的颜色由无色变为绿色^[12].

近来, 也有将喹啉荧光团与苯并咪唑荧光团连接起来而设计、合成用于检测 Hg^{2+} 的化学传感器的报道. 例如, 汤立军课题组^[13]以 2-甲基-8-羟基喹啉(**3**)为原料, 为改善目标分子 **4** 的水溶性, 先引入了二乙二醇单甲醚, 再利用醛基与邻苯二胺缩合反应而引进苯并咪唑基 (Scheme 1), 得到的化学传感器 **4** 在 475 nm 处有强的荧光发射峰, 荧光量子产率达 0.37. 加入 Hg^{2+} 后, 目标分子 **4** 喹啉环上 N 原子以及苯并咪唑环上亚胺 N 原子共

图式 1 传感器 **4** 的合成

Scheme 1 Synthesis of sensor **4**

同与 Hg^{2+} 发生 1:1 的络合, 电荷从激发态的 **4** 转移到 Hg^{2+} 上, 导致 **4** 的荧光发生猝灭, 而其他离子不受影响, 从而实现了 Hg^{2+} 的选择性检测.

其实, 如果不先引入二乙二醇单甲醚, 也可获得喹啉荧光团与苯并咪唑荧光团连接的 Hg^{2+} 检测的化学传感器 (Eq. 1). 在 **5** 的 $\text{H}_2\text{O}/\text{DMSO}$ 溶液中, 加入的 Hg^{2+} 与 **5** 发生 1:1 络合, 使传感器 **5** 的荧光猝灭, 且溶液颜色在紫外灯下由蓝色变为无色. **5** 能在 pH 为 2.0~11.0 的范围内工作, 对 Hg^{2+} 检测下限达 $9.56 \times 10^{-9} \text{ mol/L}$. 不仅能在溶液中检测 Hg^{2+} , 而且可用经 **5** 的 $\text{H}_2\text{O}/\text{DMSO}$ 溶液浸泡过的试纸在紫外灯下通过颜色的变化来实现 Hg^{2+} 的检测^[14].

将给电子体三苯胺与苯并咪唑荧光基团相连, 也是设计检测 Hg^{2+} 的化学传感器的一种手段. 例如, Li 等^[15]将 4-二苯胺苯甲醛与邻苯二胺在甲醇溶液中缩合, 可得化学传感器 **6** (Eq. 2). 化合物 **6** 在乙腈溶液中分别与 Hg^{2+} 和 Fe^{3+} 络合, 紫外吸收波长发生蓝移, 而且荧光猝灭使溶液颜色有明显变化. 这是 **6** 与 Hg^{2+} 和 Fe^{3+} 络合影响的分子内电荷转移 (ICT) 过程所导致的颜色改变, 但传感器 **6** 对 Fe^{3+} 的灵敏度优于对 Hg^{2+} 的.

基于廉价氨基酸合成苯并咪唑近年来引人注目^[5,16,17], 利用手性氨基酸构建苯并咪唑类荧光化学传感器也有相关文献报道. 例如 Ghosh 等^[18]利用 L-缬氨酸衍生物 **7** 与邻苯二胺反应, 再进一步以 5-辛氧基间二苯甲酰氯进行连接, 设计合成了含有两个苯并咪唑荧光团的 Hg^{2+} 检测化学传感器 **8** (Scheme 2). 也可用无手性的甘氨酸合成 **8** 的类似物, 但其对 Hg^{2+} 的检测无选择性.

目前, 国内外大多数对于 Hg^{2+} 的检测只是体外检测, 而生物体内的检测鲜见报道. 但 2013 年 Chowdhury 等^[19]在这方面做了重要突破, 他们将苯并咪唑基团键入氟硼二吡咯类荧光分子中, 利用其摩尔吸光系数较高、荧光光谱峰窄而尖锐、光学性质稳定等特点, 得到了可用于体内外检测 Hg^{2+} 的荧光增强型传感器 **9** (Scheme 3), 能实现对人类乳腺癌细胞中 Hg^{2+} 的检测.

图式 2 传感器 8 的合成

Scheme 2 Synthesis of sensor 8

图式 3 传感器 9 的合成

Scheme 3 Synthesis of sensor 9

1.2 应用于铁离子的检测

利用含有苯并咪唑基的荧光探针高效检测 Fe^{3+} 、 Cu^{2+} 等金属离子,也是一直倍受关注的热点^[20~23]。基于罗丹明荧光基团的“turn-on”型荧光探针设计,可应用于 Fe^{3+} 的选择性检测。例如, Pan 等^[24]利用邻苯二胺与羟基乙酸缩合,经氧化制备出苯并咪唑化合物 10 后,将其引进到罗丹明 B 酰肼 11 中,设计、合成了荧光探针 12 (Scheme 4),其在乙腈溶液中 580 nm 处有很弱荧光。但是,当加入 10 equiv. Fe^{3+} 后,12 的荧光红移至 582 nm 并荧光显著增强,增强倍数达 1098 倍。当 Fe^{3+} 与其他金属离子共存时,除了 Cu^{2+} 能够使其荧光稍微减弱外,其

他金属离子无影响,且该选择性检测对 Fe^{3+} 的检测下限为 $1.5 \times 10^{-8} \text{ mol/L}$ 。

由于丹磺酰基强的荧光性能,其经常被设计于检测金属离子的化学传感器中,近年来也有将丹磺酰基与苯并咪唑连接起来而设计用于检测 Fe^{3+} 的荧光探针文献报道。例如,张勇等^[25]利用 *N*-甲基邻苯二胺与亚氨基二乙酸的缩合反应,制得了二苯并咪唑类化合物 13,进一步引进丹磺酰基后合成了荧光探针 14 (Scheme 5),其在 $\text{H}_2\text{O}/\text{DMSO}$ 溶液中能够与 Fe^{3+} 生成 1:1 的配合物,探针 14 的荧光随着 Fe^{3+} 的加入而逐渐猝灭,能实现对 Fe^{3+} 的选择性检测。

图式 4 荧光探针 12 的合成

Scheme 4 Synthesis of fluorescent probe 12

图式 5 荧光探针 14 的合成

Scheme 5 Synthesis of fluorescent probe 14

从设计简单的角度看, 无需其他荧光基团协助的纯苯并咪唑类荧光化学传感器更值得关注. 2014 年, Wei 等^[26]利用邻苯二胺和草酸在多聚磷酸(PPA)作用下反应生成联二苯并咪唑中间体 **15**, 然后引进氰基以增加其与金属离子络合位点, 从而设计合成了化学传感器 **16** (Scheme 6). 在 $\text{H}_2\text{O}/\text{DMSO}$ 溶液中, **16** 能与 Fe^{3+} 形成 1:2 配合物, 荧光发生猝灭, 且在紫外灯下可观察到溶液颜色由淡蓝色变为无色, 而其他离子无此现象. 不仅如此, 在该溶液中继续加入 H_2PO_4^- 时, 由于磷酸铁沉淀的生成, Fe^{3+} 能够从配合物中解离出来, 使 **16** 的荧光恢复, 而其他阴离子则几乎没有影响. 因此, 该设计能成功地得到用于连续检测 Fe^{3+} 和 H_2PO_4^- 的 “on-off-on” 型传感器.

将苯并咪唑荧光团引进到对(二苯乙炔基)苯中, 也可设计合成用于检测 Fe^{3+} 的荧光传感器. 例如, 2013 年 Wu 等^[27]从苯的溴代衍生物 **17** 开始, 通过连续引入苯并咪唑荧光团和苯乙炔基, 设计合成了检测 Fe^{3+} 的比率型传感器 **18** (Scheme 7). 在 $\text{H}_2\text{O}/\text{DMSO}$ 溶液中, 随着 Fe^{3+} 的加入, **18** 的紫外吸收明显增强, 原来 433 nm 处的荧光逐渐猝灭, 并在 380 nm 处产生一个新的荧光发射峰. 虽然 Cr^{3+} 对 **18** 的荧光光谱有类似影响, 但是并不改变其紫外吸收光谱, 故 **18** 可分别实现 Fe^{3+} 和 Cr^{3+} 的选择性检测, 检测下限分别为 2 和 25 $\mu\text{mol/L}$.

2-(2'-氨基苯基)-苯并咪唑(**19**)也具有多个 N 原子络合位点, 故利用 **19** 设计荧光探针的报道较多, 特别是 Jang 课题组. 2008 年他们^[28]利用间苯二甲醛通过 $\text{C}=\text{N}$

图式 6 传感器 16 的合成

Scheme 6 Synthesis of sensor 16

图式 7 传感器 18 的合成

Scheme 7 Synthesis of sensor 18

键将 2 个 **19** 分子连接起来, 设计合成了含有多个 sp^2 杂化氮原子的 Fe^{3+} 比率型荧光探针 **20** (Eq. 3). 在 CH_3CN/H_2O 溶液中, 加入 Fe^{3+} 离子后, 荧光探针 **20** 原来在 412 nm 处的强荧光吸收减弱, 在 475 nm 处产生新的荧光发射峰, 而其他金属离子则对其荧光几乎没有影响.

2010 年, Jang 等^[29]将 2-(2'-氨基苯基)-苯并咪唑(**19**)与具有三个醛基的化合物 **21** 进行缩合, 再用 $NaBH_4$

还原, 生成了可用于同时检测 Fe^{3+} 和 Cu^{2+} 的荧光探针 **22** (Scheme 8). 值得注意的是, 化合物 **21** 是一种“三脚架”原料, 此类分子反应后所得的三脚架化合物具有三个灵活的、可与金属离子配位的侧链, 使其应用于生物医药、荧光检测等方面有独特的优越性^[30]. 荧光探针 **22** 在实际应用中, 也的确如此^[29].

如果将三脚架原料 **21** 中的一个苯甲醛侧链更换为蒽基荧光团, 即以三脚架分子 **24** 代替 Scheme 8 的卤代烃 **23** 为原料进行系列合成, 可得到新的同时含有蒽和苯并咪唑的双荧光团 Fe^{3+} 比率型化学传感器 **25** (Scheme 9)^[31].

类似地, 以苯环为中心核的三脚架卤代烃化合物 **26** 为原料, 也可通过多步反应引进苯并咪唑而合成化学传感器 **27** (Scheme 10). 在化合物 **26** 中, 由于邻位基团的空间排斥作用, 相邻基团处于苯环平面的两侧, 这使得传感器 **27** 上的苯并咪唑基团均处于中心核苯环的同一侧, 从而有利于苯并咪唑基荧光团相互堆积, 导致化合物 **27** 在 CH_3CN/H_2O 溶液中于 418 和 580 nm 处出现两个荧光发射峰. 加入各种金属离子后, Fe^{3+} 和 Cu^{2+} 能够

图式 8 荧光探针 **22** 的合成
Scheme 8 Synthesis of fluorescent probe **22**

图式 9 化学传感器 **25** 的合成
Scheme 9 Synthesis of sensor **25**

图式 10 传感器 27 的合成
Scheme 10 Synthesis of sensor 27

使其荧光发射峰发生明显的变化: 随着 Fe^{3+} 的加入, 传感器 27 在 418 nm 处荧光发生猝灭, 在 462 nm 处产生了新的荧光发射峰; 随着 Cu^{2+} 的加入, 化合物 27 在 580 nm 处荧光发生猝灭, 而 418 nm 处荧光增强. 因此, 化学传感器 27 能够同时检测 Fe^{3+} 和 Cu^{2+} [32].

1.3 应用于铜离子的检测

即使只含有一个醛基的喹啉类化合物, 也可用于同 2-(2'-氨基苯基)-苯并咪唑(19)缩合而设计出荧光探针. 2013 年, 汤立军课题组 [33] 利用这种策略将喹啉荧光团引进到苯并咪唑基荧光探针 28 中 (Eq. 4). 在 EtOH/ H_2O 中, 探针 28 在 423 nm 处有微弱的荧光发射峰, 加入 Cu^{2+} 后, 探针 28 与 Cu^{2+} 以化学计量比 2:1 发生络合, 络合常数为 $2.16 \times 10^5 \text{ L}^2 \cdot \text{mol}^{-2}$, 使该处的荧光明显增强, 而其他金属离子无影响. 进一步在 28- Cu^{2+} 复合体溶液中加入不同的阴离子, 发现当加入 CN^- 时, 荧光光谱最大发射峰从 423 nm 处蓝移到 419 nm 处, 荧光再次增强, 而其他离子则无此现象. 因此, 该 “turn-on” 型荧光探针也能够很好地选择性检测 CN^- .

类似地, 只含有一个醛基的邻萘二酚类化合物, 也可用于同 2-(2'-氨基苯基)-苯并咪唑(19)缩合而设计出荧光探针, 如汤立军课题组 [34] 报道的荧光探针 29 (Eq. 5). 在 $\text{CH}_3\text{OH}/\text{H}_2\text{O}$ 溶液中, 不同的 pH 值对探针 29 的荧光性能有很大的影响, 在 $\text{pH}=7$ 时其荧光性能最好. 向探针 29 的溶液加入 1 equiv. 的不同金属离子, 探针 29 的荧

光能够被 Cu^{2+} 猝灭, 而其他离子无影响. 探针 29 与 Cu^{2+} 以 1:1 络合, 络合常数为 $7.38 \times 10^6 \text{ L/mol}$. 再进一步研究表明, 在 29- Cu^{2+} 复合体溶液中加入各种阴离子, 只有 CN^- 能够使其荧光显著增强. 这是由于 CN^- 的加入, 使得 Cu^{2+} 与 CN^- 结合形成 $[\text{Cu}(\text{CN})_x]^{n-}$ 而离开荧光探针 29. 对 CN^- 检测下限达 $1.86 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$, 远低于世界卫生组织制定的饮用水的 CN^- 的含量的最高浓度 ($19 \mu\text{mol/L}$).

其实, 简单的小分子吡咯甲醛也能与 2-(2'-氨基苯基)-苯并咪唑(19)缩合而构建荧光探针, 如 Singh 等 [35] 报道的传感器 30 (Eq. 6). 在 $\text{CH}_3\text{CN}/\text{H}_2\text{O}$ 溶液中, 传感器 30 对 Cu^{2+} 有高灵敏性和选择性, 这主要是 30 与 Cu^{2+} 以 1:1 发生络合而导致荧光猝灭, 络合常数为 $5.34 \times 10^3 \text{ L/mol}$, 检测下限达 $0.98 \mu\text{mol/L}$. 不仅如此, 在 30- Cu^{2+} 复合体溶液中, 加入 PO_4^{3-} 能够使 Cu^{2+} 从复合体中脱离出来而导致传感器 30 的荧光恢复, 而其他阴离子则无此现象, 对 PO_4^{3-} 的检测下限达 $2.8 \mu\text{mol/L}$.

同样地, 含有一个醛基的酚类化合物 **31** 也可通过 C=N 键与 2-(2'-氨基苯基)-苯并咪唑(**19**)相连, 构建用于检测 Cu^{2+} 的化学传感器 **32** (Eq. 7). 在 $\text{CH}_3\text{CN}/\text{H}_2\text{O}$ 溶液中, Cu^{2+} 的加入使 **32** 在 429 nm 处的荧光发生猝灭, 在紫外灯下溶液颜色由深蓝色变为灰色, 检测下限达 $1.82 \times 10^{-8} \text{ mol/L}$. 在 **32**- Cu^{2+} 复合体溶液中继续加入 CN^- 后 **32** 的荧光恢复, 这是由于 CN^- 的加入使得 Cu^{2+} 从复合体中脱离出来, 所以 **32**- Cu^{2+} 复合体能够实现 CN^- 的选择性检测, 检测下限达 $1.62 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$ [36].

最近, Duan 等 [37] 将苯并咪唑引进到苯甲醛的对位上, 先合成了含有一个醛基的化合物 **33**, 再通过 C=N 键与对苯二胺相连, 也构建了用于检测 Cu^{2+} 的化学传感器 **34** (Scheme 11). 在 **34** 的 DMF 溶液中, 加入的 Cu^{2+} 能与 **34** 发生络合而形成一个刚性结构, 导致 **34** 的紫外吸收和荧光增强, 而其他离子则几乎无影响, 从而实现了 Cu^{2+} 的选择性检测, 检测下限达 $1 \times 10^{-9} \text{ mol/L}$.

近来, 汤立军课题组 [38] 在 2-(2'-氨基苯基)-苯并咪唑(**19**)上先引进氯乙酰基得到化合物 **35**, 乙酰基能增强其 2'-NH 的酸性, 有利于发生激发态分子内质子转移 (ESIPT); 再引进亲水性的 *N*-(2-羟乙基)哌嗪增加其水溶

性, 成功设计合成了可先后用于连续检测 Cu^{2+} 和 S^{2-} 的 “on-off-on” 型传感器 **36** (Scheme 12). 在传感器 **36** 的水溶液中, 加入 Cu^{2+} 后, **36** 与 Cu^{2+} 发生 1:1 的络合, **36** 的 ESIPT 过程中断, 使原来在 373 和 495 nm 处的荧光同时猝灭. 在 **36**- Cu^{2+} 的溶液中加入 S^{2-} 后, Cu^{2+} 能够与其结合成 CuS 沉淀物而离开 **36**, **36** 的荧光恢复, 而其他阴离子则无影响.

其他带有 $-\text{NH}_2$ 基团的苯并咪唑化合物, 如 2-氨基苯并咪唑, 也可广泛应用于荧光探针的设计. 例如, 印度学者 Mathur 等 [39] 从 2,2'-联苯甲酸和 2-氨基苯并咪唑的盐酸盐 **37** 出发, 先合成联苯类中间体 **38**, 再与碘乙烷反应得到荧光探针 **39** (Scheme 13). 在 **39** 的甲醇溶液中, 其与 Cu^{2+} 发生络合后, 原在 300 nm 处的发射峰减弱, 而在 375 nm 处产生新的发射峰, 而其他金属离子则无影响, 因此 **39** 对 Cu^{2+} 有很好的选择性. 在 Na_2EDTA 的存在下, 荧光探针 **39** 对 Cu^{2+} 表现为 “off-on-off” 型的化学传感器.

如果将荧光探针 **39** 中苯并咪唑部分上的乙基更换为对甲基苄基, 则可设计合成另一种荧光探针 **40** (Eq. 8). 他们在性能上的差异是, 荧光探针 **40** 在 300 nm 处的荧光发射峰能够被 Cu^{2+} 和 Ag^+ 猝灭, 但在 375 nm 处没有产生新的荧光发射峰, 只对于 Fe^{3+} 而言存在旧峰猝灭且有新峰产生的现象, 从而能够实现对 Fe^{3+} 的选择性检测 [40].

Ghosh 等 [41] 则利用 2-氨基苯并咪唑与葱衍生物 **41** 反应, 设计合成了用于检测 Cu^{2+} 的三脚架型化学传感器 **42** (Eq. 9), 它是一种检测 Cu^{2+} 的 “turn-on” 型的化学传感器.

图式 11 传感器 **34** 的合成
Scheme 11 Synthesis of sensor **34**

图式 12 传感器 **36** 的合成
Scheme 12 Synthesis of sensor **36**

图式 13 荧光探针 39 的合成
Scheme 13 Synthesis of fluorescent probe 39

2-氨基苯并咪唑 **43** 也是一种带有 NH_2 基团的苯并咪唑化合物, 其应用于 Cu^{2+} 检测化学传感器的设计也有报道. 例如, 汤立军课题组^[42]将其与罗丹明 B 反应, 所得化学传感器 **44** (Eq. 10) 的 $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_3\text{CN}$ 溶液无色, 但加入 Cu^{2+} 后变为粉红色. 这是由于化学传感器 **44** 能与 Cu^{2+} 形成 1:1 的配合物, 络合常数为 $4.27 \times 10^5 \text{ L/mol}$, 对 Cu^{2+} 检测下限达 $2.87 \times 10^{-7} \text{ mol/L}$.

当 2-(2'-氨基苯基)-苯并咪唑(**19**)的苯环上的氨基被同样能参与配位的羟基替换时, 苯并咪唑分子 **45** 本身也是检测金属离子的荧光探针, 其易于由邻苯二胺与邻羟基苯甲酸进行缩合反应而获得(Eq. 11)^[43].

同样利用苯并咪唑中 N 与其他部位 O 与金属离子配位的检测原理, 可设计出含有苯并咪唑结构的冠醚类化合物. 例如, 最近 Karnik 等^[44]将苯并咪唑化合物 **46**

与四乙二醇二对甲苯磺酸酯(**47**)进行取代反应, 可得到能选择性检测 Cu^{2+} 的传感器 **48** (Eq. 12). **48** 中的 R 可以不同, 为苯基时传感器 **48b** 的刚性虽然有所增强, 但检测效果与为甲基时的 **48a** 类似, 它们对 Cu^{2+} 的检测下限都为 10^{-7} mol/L 级别.

杯芳烃中多羟基的配位作用, 也可应用于检测 Cu^{2+} 的苯并咪唑型化学传感器的设计中. 例如, 印度学者 Rao 等^[45]从 2-氯甲基苯并咪唑(**49**)出发, 通过 Click 反应将杯[4]芳烃与苯并咪唑基连接起来, 得到了比率型化学传感器 **50** (Scheme 14). 在其甲醇溶液中, 当 Cu^{2+} 浓度低时, 传感器 **50** 中的苯并咪唑和三唑环上的 N 原子

图式 14 传感器 50 的合成
Scheme 14 Synthesis of sensor 50

与 Cu^{2+} 发生 1:1 的络合. 随着 Cu^{2+} 浓度的增加, 不但苯并咪唑和三唑环上的 N 原子与 Cu^{2+} 发生络合, 传感器 50 中杯环上羟基的 O 原子和三唑环的 N 原子也与 Cu^{2+} 发生络合, 最终络合常数为 $7.24 \times 10^9 \text{ L}^2 \cdot \text{mol}^{-2}$.

2014 年, Goswami 等^[46]将 2-氯甲基苯并咪唑类化合物 51 引进到罗丹明 B 酰肼 11 中, 从而设计合成含有罗丹明和苯并咪唑的双荧光团的 Cu^{2+} 荧光探针 52 (Eq. 13). 在 52 的 CH_3CN 溶液中, 加入 Cu^{2+} 后, 52 在 315 nm 处的紫外吸收减弱, 在 556 nm 处的紫外吸收增强; 而荧光在原来 490 nm 处的发射峰猝灭, 并在 553 nm 处产生一个新的荧光发射峰. 这是由于加入的 Cu^{2+} 与 52 发生 1:1 的络合, 导致 52 中的罗丹明 B 结构开环, 而苯并咪唑单元的发射光谱与开环式罗丹明 B 的吸收光谱能有效地重叠, 这意味 52 是通过荧光共振能量转移机制 (FRET) 来实现 Cu^{2+} 的选择性检测的. 不仅如此, 而且能在 HeLa 细胞内检测 Cu^{2+} .

1.4 应用于锌离子的检测

将苯并咪唑荧光团通过连接体与具有给电子能力的识别基团连接, 设计合成基于光诱导电子转移 (PET) 机理的荧光探针^[47], 用于 Zn^{2+} 等金属离子检测^[48], 也较为引人注目. 例如, Chuburu 等^[49-51]以氮杂大环作为识别基团, 通过亚甲基与苯并咪唑荧光团相连, 设计合成

了一系列用于检测 Zn^{2+} 的“turn-on”型荧光探针 53~55 (图 2). 其中, 荧光探针 55 以 1,4,8,11-四氮杂环十四烷为识别基团, 在甲醇溶液中 55 与 Zn^{2+} 发生 1:1 络合, 导致 PET 过程受阻, 在 304 nm 处的荧光明显增强, 荧光量子产率从 0.02 增加到 0.2, 检测下限可达 $3.31 \times 10^{-9} \text{ mol/L}$ ^[51].

图 2 传感器 53~55 的结构式
Figure 2 Structures of chemosensors 53~55

除了环状胺类化合物外, 同样具有孤对电子的链状化合物二乙醇胺也可作为识别基团引进到苯并咪唑荧光团分子中, 从而设计合成基于 PET 机理的 Zn^{2+} 荧光探针. 例如, 汤立军课题组^[52]将具有亲水性的二乙醇胺基团引入 2-(2'-氨基苯基)-苯并咪唑(19)的衍生物 35 中, 设计合成了用于检测 Zn^{2+} 的化学传感器 56 (Eq. 14). 在水溶液中, 随着 Zn^{2+} 的加入, 56 与 Zn^{2+} 发生 1:1 的络合, 使二乙醇胺上的氮原子到 2-苯基苯并咪唑的 PET 过程终止, 且络合后 L 与 Zn^{2+} 之间发生 ICT, 导致 56 原来在 367 nm 处弱的荧光发射峰猝灭, 而在 427 nm 处产生新的荧光发射峰且增强, 对 Zn^{2+} 的检测下限达 $3.31 \times 10^{-7} \text{ mol/L}$.

如果以化合物 35 与含吡啶基团的胺类化合物反应 (如化合物 57、58), 则可得到基于 ESIPT 机理的 Zn^{2+} 化

学传感器 **59**、**60** (Scheme 15). 在它们各自的溶液中, 加入的 Zn^{2+} 能与它们发生 1:1 络合, 导致 ESIPT 过程受阻, 使它们的荧光发生蓝移. 随后, 加有 Zn^{2+} 的混合溶液中再加入 S^{2-} , 它们的荧光都能够恢复为原来的状态. 因此, 它们都能够实现 Zn^{2+} 和 S^{2-} 的连续检测^[53,54].

利用磺酰胺上 N 原子与金属离子的配位, 将磺酰胺引进到苯并咪唑荧光团上, 也能设计出基于 ESIPT 原理的 Zn^{2+} 化学传感器. 例如, Cohen 等^[55]利用 2-(2'-氨基苯基)-苯并咪唑(**19**)与对甲基苯磺酰氯反应, 可得到用于检测 Zn^{2+} 的化学传感器 **61** (Eq. 15).

当然, 在合成策略上, 也可先引入磺酰胺基再构建苯并咪唑环, 也可以得到一系列用于检测 Zn^{2+} 的化学传感器 **62**~**64** (Scheme 16)^[56].

利用羟基能够参与氢键的形成, 将 2-(2'-氨基苯基)-苯并咪唑(**19**)中 2'-位上的氨基替换为羟基, 也可设计出基于 ESIPT 机理而检测 Zn^{2+} 的苯并咪唑类化学传感器. 例如, Fahrni 等^[57]利用水杨醛类化合物 **65** 与邻苯二胺反应, 设计合成了荧光探针 **66a** 和 **66b** (Eq. 16).

图式 15 传感器 **59** 和 **60** 的合成
Scheme 15 Synthesis of sensors **59** and **60**

图式 16 传感器 **62**~**64** 的合成
Scheme 16 Synthesis of sensors **62**~**64**

假如直接利用 2-(2'-羟基苯基)-苯并咪唑类化合物 (**67**) 为原料, 也可有效构建基于 ESIPT 机理而检测 Zn^{2+} 的苯并咪唑类荧光探针 (Eq. 17), 甚至该含有 2 个 2-(2'-羟基苯基)-苯并咪唑结构的荧光探针 **68** 可在酵母菌细胞等生物系统中识别 Zn^{2+} [58].

羰基上的 O 原子也能够参与金属的配位, 利用羰基中 O、苯并咪唑中 N 与 Zn^{2+} 配位来设计金属离子探针也有相关文献报道. 例如, Mashraqui 等 [59] 曾经利用羟醛缩合反应将苯并咪唑荧光团与查尔酮相连, 设计合成了基于 ICT 机理的 Zn^{2+} 的荧光探针 **69** (Eq. 18).

2013 年, Das 等 [60] 利用 2-(2-吡啶基)-苯并咪唑与 2-氯乙基苯基硫醚在 DMF 下反应, 设计合成了用于检测 Zn^{2+} 的荧光探针 **70** (Eq. 19). 不仅如此, 利用更多配体中的 N、O 参与的配位作用来检测 Zn^{2+} , 也有类似的报道 [61].

最近, 汤立军课题组 [62] 还以喹啉衍生物 **71** 与邻苯二胺缩合, 制备了化合物 **72** (Eq. 20). 在 **72** 的 $\text{CH}_3\text{CN}/\text{H}_2\text{O}$ 溶液中, 由于 PET 过程的发生, **72** 的荧光很弱. 加入 Zn^{2+} 后, Zn^{2+} 与 **72** 的苯并咪唑 N 原子和喹啉环上羟基

O 原子络合, 导致 PET 过程终止, **72** 的紫外吸收和荧光增强, 溶液颜色由微黄色变为绿色, 而其他金属离子则无影响, 故 **72** 可实现 Zn^{2+} 的选择性检测.

目前 Zn^{2+} 的检测很少应用于生物体内检测, 但国内学者 Zheng 等 [63] 在这方面取得了重要的突破, 他们报道了基于苯并咪唑荧光的能用于体内外检测的荧光探针 **73**, 其易于由水杨醛与 2-氨基苯并咪唑 (**43**) 进行缩合而得到 (Eq. 21). 由于发生 ESIPT 过程, **72** 的荧光很弱, 但在不同的溶液中可实现不同金属离子的选择性检测. 例如, 在 DMF 溶液中, 加入 Zn^{2+} 使 **73** 在 515 nm 处的荧光增强 17 倍; 在 DMSO 溶液中, 加入 Al^{3+} 可使 **73** 在 510 nm 处的荧光增强 62 倍; 而在甲醇溶液中, 加入 Zn^{2+} 可使在 525 nm 处的荧光增强 47 倍, 加入 Al^{3+} 可使在 485 nm 处的荧光增强 181 倍. 不仅如此, 探针 **73** 对 HeLa 细胞的毒性低、亲和性高, 故可在 HeLa 细胞内检测 Zn^{2+} 和 Al^{3+} .

1.5 应用于铝离子的检测

利用 2-(2'-氨基苯基)-苯并咪唑 (**19**) 同芳香醛缩合而制备 Al^{3+} 荧光探针, 近来有较多报道. 例如, Chellappa 等 [64] 利用 2-咪唑甲醛同 **19** 缩合, 设计了比率型的 Al^{3+} 荧光探针 **74** (Scheme 17). 在 **74** 的 $\text{DMSO}/\text{H}_2\text{O}$ 中, 加入 Al^{3+} 后, **74** 转变为席夫碱形式的开环结构 **75**, 其与 Al^{3+} 发生 1:1 络合, 使紫外吸收光谱中原来 354 nm 处的吸收减弱、在 409 nm 处出现新的吸收峰, 而荧光光谱中原来 415 nm 处的发射峰减弱, 在 472 nm 处出现新的荧光发射峰, 并在紫外灯下可看到溶液的颜色由蓝色变为蓝绿色. 加入 EDTA 后, 其荧光恢复, 这可能是由于 Al^{3+} 从其配合物中解离出来.

类似地, 利用含有偶氮苯结构的芳香醛, 也可与化合物 **19** 反应而合成出苯并咪唑基的荧光探针 **76** (Scheme 18). 在 DMSO 溶液中, 加入 F^- 后, F^- 能与 **76** 的羟基形成氢键, 影响其 ICT 过程, 导致 **76** 的荧光增强, 溶液颜色在日光灯下由粉红色变为蓝色. 在溶液中, **76** 可通过 1,5- σ 键迁移, 转变为开环结构 **77**, Al^{3+} 的加入也

图式 17 荧光探针 74 的合成与作用机理

Scheme 17 Synthesis of fluorescent probe 74 and its interaction mechanism

图式 18 荧光探针 76 的合成与作用机理

Scheme 18 Synthesis of fluorescent probe 76 and its interaction mechanism

可使其荧光增强, 溶液颜色变为黄色. 因此, 该成功的设计可得到分别用于检测 F^- 和 Al^{3+} 的“turn-on”型荧光探针^[65].

在国内, 张尊听等^[66]设计合成嘧啶并[1,6-*a*]苯并咪唑磺化物荧光探针 78(图 3), 其可在水溶液实现 Al^{3+} 可视化检测.

1.6 应用于其他金属离子的检测

除了上述的 Fe^{3+} 、 Al^{3+} 外, 其他三价金属离子(如 Cr^{3+})的检测也越来越受到关注. 例如, Garcia 等^[67]合成了含有 N、S 的大环型苯并咪唑类荧光探针 79(图 3), 其可选择性检测 Cr^{3+} .

利用 2-(2'-氨基苯基)-苯并咪唑(19)与一些特别结构的芳香醛缩合, 也可构建系列苯并咪唑基检测 Cr^{3+} 传感器. 例如, 其与 5-硝基-2-羟基苯甲醛反应, 可得化合物 80 (Eq. 22). 在 CH_3CN/H_2O 溶液中, Cr^{3+} 的加入能使 80 在原 415 nm 处的荧光猝灭, 并在 475 nm 处产生一个新

图 3 传感器 78 和 79 的结构式

Figure 3 Structures of chemosensors 78 and 79

的荧光发射峰; 而加入 Mg^{2+} 时, 虽然 **80** 的荧光光谱无变化, 但 **80** 在原 400 nm 处的紫外吸收峰减弱, 在 350 nm 处增强, 并在 385 nm 处存在等消光点. 因此, 传感器 **80** 可通过荧光光谱和紫外光谱的变化, 来分别实现 Cr^{3+} 和 Mg^{2+} 的选择性检测. 不仅如此, **80** 还可在酵母菌细胞中实现 Cr^{3+} 的检测^[68].

类似地, 利用 2-吡啶甲醛与 **19** 的反应, 也可设计检测 Cr^{3+} 的传感器 **81** (Eq. 23). 在 $\text{CH}_3\text{CN}/\text{H}_2\text{O}$ 溶液中, 加入 Cr^{3+} 能使 **81** 在原 420 nm 处的荧光猝灭, 并在 470 nm 处产生一个新的荧光发射峰, 而其他金属离子则无此现象, 故 **81** 能够实现对 Cr^{3+} 的选择性检测, 检测下限为 1.25 $\mu\text{mol/L}$. 不仅如此, 在 **81**- Cr^{3+} 的复合溶液中, 加入 F^- 能够使其在 420 nm 处的荧光增强; 而加入 HSO_4^- 能够使其在 420 nm 处的荧光减弱, 并在 475 nm 处产生一个新的荧光发射峰. 因此, 该设计可以实现 Cr^{3+} 和 F^- (HSO_4^-) 的连续性检测. 进一步的对比实验表明, 以 3-吡啶甲醛进行设计合成时, 所得荧光传感器的性能与 **81** 相似, 但 4-吡啶甲醛则不能实现 Cr^{3+} 的选择性检测^[69].

随着银被广泛应用于医药、电子工业、摄影等行业中, 高浓度银离子对环境的影响越来越严重, 故用传感器检测环境中的银离子开始受到关注^[70,71]. 例如, Rao 等^[72]以 β -萘酚为原料, 设计合成了一种苯并咪唑基的“turn-on”型探针 **82** (Scheme 19). 在 $\text{MeOH}/\text{H}_2\text{O}$ 溶液

图式 19 荧光探针 **82** 的合成
Scheme 19 Synthesis of fluorescent probe **82**

中, 探针 **82** 在 360 nm 处有一微弱的发射峰, 加入不同的金属离子, 其中 Ag^+ 与 **82** 发生 1:1 络合, 导致 **82** 的荧光红移至 390 nm 并显著增强, 络合常数为 $4.07 \times 10^4 \text{ L/mol}$, 检测下限达 430 ppb. 利用 **82**- Ag^+ 进一步分别与 20 多种氨基酸相互作用, 发现半胱氨酸、天门冬氨酸以及谷氨酸能够使其荧光猝灭.

2 应用于阴离子的检测

氟是人体必需的微量元素之一, 对骨骼和牙齿的形成具有重要作用, 但过量的氟会造成氟中毒, 所以在环境监测及食品安全等领域氟离子的检测受到关注. 由于具有灵敏度高和选择性好等优点, 荧光方法被广泛用于检测氟离子^[73]. 其中, 有很多文献报道了苯并咪唑类化合物与金属离子络合而构成的荧光化学传感器应用于氟离子的检测^[74-76]. 例如, Wang 等^[74]报道了以 2-(2'-吡啶基)苯并咪唑(**1**)与金属铈配位而应用于 F^- 检测的传感器.

通过多羧基芳香酸与邻苯二胺类化合物的缩合反应, 可构建含有多个苯并咪唑结构的 F^- 检测传感器. 例如, Iyer 等^[77]利用间二苯甲酸与 4,5-二甲基邻苯二胺反应, 得到了化学传感器 **83** (Eq. 24). 在 **83** 的 CH_3CN 溶液中, 加入 F^- 后, 氢键的形成导致 **83** 原在 339 nm 处的紫外吸收峰减弱, 且在 368 nm 处有一个等消光点; **83** 原来 393 nm 处的荧光发射峰猝灭, 并红移至 403 nm 处. 由于其他阴离子对 **83** 紫外和荧光的影响程度都远不及 F^- , 故 **83** 能够实现 F^- 的选择性检测.

也可利用芳香醛类与邻苯二胺类化合物的缩合反应来构建含有苯并咪唑基的 F^- 传感器, 如 Luxami 等^[78]制备的荧光探针 **84** (Eq. 25). 在 CH_3CN 溶液中, 加入 F^- 能使 **84** 在原 335 nm 处的紫外吸收减弱, 在 360 nm 出现新的紫外吸收; 原 540 nm 处的荧光发射峰减弱, 并在 420 nm 处产生新的荧光发射峰. 这是由于加入 F^- 后, 导致 **84** 中的羟基失去质子, 抑制了羟基到苯并咪唑的 N 原子上的 ESIPT 过程. 因此, **84** 可通过紫外吸收光谱和

荧光光谱的改变, 实现 F^- 的选择性检测.

类似地, 利用含有醛基的氟硼二吡咯类化合物 **85** 与邻苯二胺反应, 可设计合成用于 F^- 检测的化学传感器 **86** (Eq. 26). 在 **86** 的 CH_3CN 溶液中, 由于苯并咪唑上的 NH 与 F 原子生成分子内氢键, PET 过程受阻, **86** 有强的荧光性能, 荧光量子产率大约 0.5. 加入 F^- 后, **86** 中的分子内氢键被破坏, 导致 **86** 的 PET 过程开启而荧光猝灭, 溶液颜色在日光灯下由荧光性的桃红色变为非荧光性的蓝色. 继续往溶液加入三氟乙酸(TFA), **86** 的荧光和颜色恢复为原状. 因此, **86** 可在选择性检测 F^- 中多次重复使用^[79].

利用醛类化合物对 2-氨基苯并咪唑化合物进行结构改造, 可得到含有 $C=N$ 的苯并咪唑类 F^- 传感器. 例如, Tolpygin 等^[80]将 2-氨基苯并咪唑(**43**)与含有蒽基的醛类化合物 **87** 缩合, 设计合成了荧光探针 **88** (Eq. 27).

2-氨基苯并咪唑类化合物还可与芳基二酰卤化合物发生亲核取代反应, 有效地构建出含有两个苯并咪唑基的 F^- 传感器. 例如, Jang 等^[81]利用间二苯酰胺氯与化

合物 **89** 反应, 得到化学传感器 **90** (Eq. 28). 在 **90** 的 $CH_3CN/DMSO$ 溶液中, 加入 F^- 后, 由于苯并咪唑上激发态的电子转移到了硝基上, 导致 **90** 在原 277 和 339 nm 处的紫外吸收减弱, 并在 429 nm 处出现一个新的紫外吸收峰, 溶液颜色可通过肉眼观察到从无色变为黄色. AcO^- 也有类似的效果, 因此 **90** 可成功地用作为 F^- 和 AcO^- 的比色型化学传感器, 检测下限达 100 $\mu mol/L$.

利用类似的思路, Lin 等^[82]以氨基酸等为原料, 经过系列反应, 设计合成同时含有苯并咪唑和 1,10-邻二氮杂菲荧光团的荧光探针 **91a~91b** (Scheme 20). 在 **91a** 的 $DMSO$ 溶液中, 加入 F^- 后, 由于苯并咪唑上的 NH 发生去质子化, 导致苯并咪唑基可自由旋转, 通过 PET 过程使 **91a** 的荧光发生猝灭. 但是, 加入 4 equiv. 的 Cl^- 后, 加入的 Cl^- 与 **91a** 上的两个苯并咪唑基的 NH 以氢键结合, 使 **91a** 分子的刚性增加, 故荧光增强, 荧光量子产率从 0.09 增加到 0.16. 加入 Br^- 和 I^- 时, 有与 Cl^- 相似的

图式 20 荧光探针 **91** 的合成
Scheme 20 Synthesis of fluorescent probes **91**

影响,但灵敏性远不及 Cl^- . 对探针 **91b**, 由于 CH_3 的给电子作用不利于 Cl^- 、 Br^- 和 I^- 等卤离子与 NH 形成氢键,故增强了对 F^- 的选择性.

2-(2'-羟基苯基)-苯并咪唑(**45**)是一个可用于金属离子检测的传感器^[43],但也可通过引进叔丁基二甲基硅基(TBS)来抑制其 ESIPT 过程,从而设计合成出比率型荧光传感器 **92** 检测 F^- (Scheme 21). 在 **92** 的 DMF 溶液中,加入 F^- 后 TBS 从 **92** 中脱离下来,使 ESIPT 过程开启,导致原 360 nm 处的荧光猝灭,并在 425 nm 处产生一个新的荧光发射峰. 由于其他阴离子无影响,故 **92** 能实现 F^- 的选择性检测,检测下限达 $0.19 \mu\text{mol/L}$ ^[83].

图式 21 荧光探针 **92** 的合成与作用机理

Scheme 21 Synthesis of fluorescent probe **92** and its interaction mechanism

在 2-(2'-羟基苯基)-苯并咪唑(**45**)上通过引入 $\text{N}=\text{N}$ 来改善苯并咪唑与阴离子的结合能力,亦可有效地设计含有苯并咪唑基的阴离子传感器,如化合物 **93** (Scheme 22). 在 CH_3CN 溶液中,加入 F^- 、 AcO^- 、 CN^- 以及 H_2PO_4^- 后, **93** 的紫外吸收从 315 nm 处红移至 470 nm 处,溶液颜色由无色变为橙色. 通过 ^1H NMR 测试表明,这些阴离子都能与 **93** 发生 2:1 的络合,络合能力的顺序为: $\text{AcO}^- > \text{CN}^- > \text{F}^- > \text{H}_2\text{PO}_4^-$ ^[84].

图式 22 化合物 **93** 的合成

Scheme 22 Synthesis of compound **93**

除了 F^- 外,其他卤素离子(如 Cl^- 、 I^- 等)的荧光法检测也备受关注^[82]. 由于 I^- 、 Cl^- 的离子半径比 F^- 大得多,故在目前为数不多的文献局限于苯并咪唑类化合物与金属离子络合而构成荧光化学传感器的情况下^[85,86],设计可用于检测 I^- 、 Cl^- 的传感器更具有挑战性,这方面 Jang 等^[87]以化合物 **26** 与 2-氨基苯并咪唑(**43**)反应,设计合成了三脚架型的苯并咪唑基传感器 **94** (Eq. 29). 在 $\text{CH}_3\text{CN}/\text{H}_2\text{O}$ 溶液中,加入的 I^- 能与 **94** 的 NH_2 以氢键结合,导致 **94** 的紫外吸收从原 258 nm 处蓝移到 248 nm 处

并增强,且荧光发生猝灭,而其他阴离子则无影响,故 **94** 可实现 I^- 的选择性检测,检测下限达 $7.46 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$.

由于 CN^- 具有很强的毒性,其识别与检测在环境科学和生命科学具有重要的意义^[88],目前也是苯并咪唑基荧光化学传感器的关注点之一^[89]. 例如, Hu 等^[90]利用邻苯二胺与含有羟基的萘醛缩合,设计合成了含有萘基和苯并咪唑基的比色化学传感器 **95** (Eq. 30). 在 $\text{H}_2\text{O}/\text{DMSO}$ 溶液中,加入的 CN^- 能够使 **95** 上的羟基脱去质子,从而影响了 **95** 分子 ICT 过程,使 **95** 在 450 nm 处的荧光显著增强,溶液颜色由浅蓝色变成深蓝色,检测下限低于 WHO 的标准,可达 $8.8 \times 10^{-8} \text{ mol/L}$,且其他阴离子对其没有任何干扰.

如果对芳香醛苯环上的羟基进一步引进亲水性基团,可设计得到能在水溶液检测 CN^- 的荧光探针,如化合物 **96** (Scheme 23). 在水溶液中, **96** 能与加入的 Hg^{2+} 络合形成 **96**- Hg^{2+} 配合物而导致其荧光猝灭,继续加入 CN^- 后, Hg^{2+} 离开 **96**,从而其荧光恢复. 其他阴离子则无此现象,故 **96**- Hg^{2+} 配合物能实现 CN^- 的选择性检测,检测下限达 $0.19 \mu\text{mol/L}$. 值得注意的是, **96** 能在 HeLa 细胞中实现 CN^- 的检测^[91].

利用邻苯二胺与多羧基类化合物的缩合反应,可用于构建检测 AcO^- 的苯并咪唑基荧光探针,如 Iyer 等^[92]制备的化合物 **97** (Eq. 31). 在 CH_3CN 溶液中,加入的 AcO^- 能与 **97** 以氢键结合,使原在 327 nm 处的紫外吸收减弱,在 368 nm 有新的紫外吸收,在 350 nm 处出现等消光点;荧光光谱中,使其原在 375 nm 处的荧光猝灭. **97** 用于 AcO^- 的选择性检测,检测下限可达 10^{-7} mol/L .

利用荧光法检测其他的一价阴离子(如 HSO_4^- 、 HSO_3^-)也备受关注. 例如, Chattopadhyay 等^[93]利用苯并咪唑类化合物 **19** 与取代苯甲醛反应,得到了可用于

图式 23 化合物 96 的合成
Scheme 23 Synthesis of compound 96

HSO_4^- 选择性检测的苯并咪唑基传感器 **98** (Eq. 32). 由于对细胞没有毒性, **98** 能在 HeLa 细胞内实现 HSO_4^- 的检测. 当 **98** 上 R 基为硝基时, 传感器 **98a** 在 CH_3CN 溶液中能与 HSO_4^- 发生 1:1 络合, 导致 **98a** 的 PET 过程终止, 使其在 485 nm 处荧光增强; 当 **98** 上 R 基为甲氧基时, 加入 HSO_4^- 后, PET 过程的终止不但使传感器 **98b** 在 485 nm 处荧光增强, 且在原 430 nm 处的荧光减弱. 因此, 仅 **98b** 能够设计成比率型传感器.

利用对二苯甲醛与等物质的量邻苯二胺反应后剩余一个醛基的特点, 可设计合成用于检测 HSO_3^- 的苯并咪唑类传感器 **99** (Scheme 24). 在 $\text{CH}_3\text{OH}/\text{H}_2\text{O}$ 溶液中, 加入的 HSO_3^- 与 **99** 反应, 使 **100** 的 ICT 过程终止, 导致 **99** 原在 320 nm 处的紫外吸收减弱, 在 304 nm 处出现新的紫外吸收峰; 在原 368 nm 处的荧光猝灭, 但原 498 nm 处的荧光增强. 由于其他阴离子则无此现象, 故 **99** 能够实现 HSO_3^- 的选择性检测, 检测下限达 $0.4 \mu\text{mol/L}$ [94].

除了各种一价阴离子, 用于检测二价阴离子 (如 HAsO_4^{2-} 、 S^{2-} 等) 的苯并咪唑基传感器也有相关报道. 例如, Sahana 等 [95] 报道了以 2-(2'-吡啶基)苯并咪唑 (**1**) 与金属锰配位而应用于 HAsO_4^{2-} 检测的传感器, 其可用于细胞内检测.

图式 24 传感器 99 的合成与作用机理
Scheme 24 Synthesis of sensor 99 and its interaction mechanism

Das 等 [96] 利用卤代烃 **23** 与 2-氨基苯并咪唑 (**43**) 的反应, 设计合成了三脚架的荧光探针 **101** (Eq. 33). **101** 具有高荧光性能, 在 $\text{CH}_3\text{CN}/\text{H}_2\text{O}$ 溶液中其能够与 Cu^{2+} 形成 **101**- Cu^{2+} 配合物而导致荧光猝灭. 继续加入 S^{2-} , CuS 沉淀的生成可使 **101** 的荧光恢复. 其他阴离子无此现象, 故该设计可成功实现 Cu^{2+} 、 S^{2-} 连续性检测.

利用含有一个醛基的邻苯二酚类化合物与邻苯二胺反应, 可设计同时含有联苯和苯并咪唑结构的荧光探针 **102** (Eq. 34), **102** 能与 Cu^{2+} 以 2:1 络合, 形成 **102**- Cu^{2+} 配合物. 在磷酸盐缓冲溶液-DMF 中, 不同 pH 对荧光探针有着不同的影响. 例如, 当 $\text{pH}=7.4$ 时, 加入 S^{2-} 能够使 **102**- Cu^{2+} 配合物在 590 nm 处的荧光增强, 溶液颜色由蓝色变为橙色, 而 $\text{pH}=10$ 时, 加入 S^{2-} 能够使

102-Cu²⁺配合物在 517 nm 处的荧光增强, 溶液颜色由蓝色变为绿色. 不仅如此, **102**-Cu²⁺配合物除了识别 S²⁻ 外, 还可识别溶液中的 HS⁻ 和空气中的 H₂S 等硫源^[97].

将苯并咪唑基团嵌入聚合物中, 也可利用其荧光性质实现荧光检测^[98], 包括阴离子的检测. 例如, Iyer 等^[99]利用多溴化合物对 2-苯基苯并咪唑 **103** 进行 *N*-烷基化, 之后再通过 Suzuki 偶联反应, 设计合成了可用于检测唾液中的无机磷酸盐的荧光探针 **104** (Scheme 25). **104** 能够与 Fe³⁺ 结合, 形成的 **104**-Fe³⁺ 配合物会导致 **104** 的荧光猝灭, 而加入的无机磷酸盐能够使 Fe³⁺ 从 **104**-Fe³⁺ 脱离出来, 导致 **104** 荧光恢复.

图式 25 荧光探针 **104** 的合成

Scheme 25 Synthesis of fluorescent probe **104**

除了以上苯并咪唑类荧光探针可应用于阴离子的检测外, 一些刚性 L 形的苯并咪唑类化合物(如 **105**、**106**, 图 4)也可用于检测阴离子(如 F⁻、AcO⁻), 甚至这种特别结构的苯并咪唑类荧光探针还可用于检测酸、碱^[100].

图 4 传感器 **105** 和 **106** 的结构式

Figure 4 Structures of chemosensors **105** and **106**

3 应用于其他无机物的检测

除前面提及的 H₂S 外^[97], 随着荧光方法在检测领域的快速发展, 也有苯并咪唑基荧光探针应用于 NO、CO₂ 等无机物气体检测的文献报道. 例如, 陈江宁等^[101]报道, 2-(2'-羟基苯基)-苯并咪唑(**45**)与铜离子可形成配合物, 其能应用于 NO 的选择性检测, 甚至 **45**-Cu²⁺ 配合物亦可应用于小鼠巨噬细胞内的 NO 检测.

在国外, Sessler 等^[102]利用苯并咪唑衍生物、吡啶和 TFA 在 1-(3-二甲氨基丙基)-3-乙基碳二亚胺盐(EDC)作用的三组分反应, 合成了可应用于检测 CO₂ 的化学传感器 **107** (Scheme 26). 在乙腈溶液中, 高荧光性能的 **107** 可由 F⁻ 去质子化后形成无荧光性能的 **107**-F⁻ 化合物. 继续往溶液中通入 CO₂ 气体后, 其荧光恢复, 溶液颜色在紫外灯下可看到发生明显的变化, 而通入空气中其他气体(如 O₂、N₂)等气体则无此现象, 故能实现 CO₂ 的选择性检测, 检测下限可达 4.1 × 10⁻⁷ mol/L.

图式 26 传感器 **107** 的合成与作用机理

Scheme 26 Synthesis of sensor **107** and its interaction mechanism

除无机氧化物气体分子外, 近年来也有苯并咪唑类传感器应用于纳米金属氧化物半导体检测的报道. 例

如, Jayabharathi 等^[103]报道了利用苯甲醛与邻苯二胺缩合, 设计合成了化学传感器 **108** (Eq. 35). 在 **108** 的溶液中, 加入 ZnO 纳米粒子后, **108** 被吸附在 ZnO 纳米粒子的表面, 影响了其 PET 过程, 导致 **108** 在 270 nm 处的紫外吸收峰明显增强, 且在 360 nm 的荧光发射峰显著增强.

类似地, Jayabharathi 等^[104,105]还报道, 利用 *N*-取代邻苯二胺与对氟苯甲醛缩合, 可合成了化学传感器 **109** (Eq. 36), **109** 也能被吸附在 TiO₂、WO₃、CuO 和 Fe₂O₃ 等纳米粒子的表面导致其光学性质的改变, 故可实现这些纳米粒子的检测.

4 应用于有机分子的检测

与上述无机物的检测相比, 苯并咪唑基传感器应用于有机物的检测相对较少, 但近来也开始引起关注, 其中报道较多的是硝基芳香爆炸物, 如三硝基甲苯(TNT)、苦味酸(PA)等. 例如, Su 等^[106]利用 *N*-烷基取代的 2-苯基

苯并咪唑和其他含氮配体与金属铈配位, 构建了可应用于 PA 检测的荧光化学传感器.

杯芳烃修饰的苯并咪唑传感器除可应用于金属离子的检测外^[45], 也可应用于硝基爆炸物的检测, 如传感器 **110** (Scheme 27). 在 THF 溶液中, 加入不同的爆炸物分子, 发现 TNT 与 **110** 以 3 : 1 发生络合, 导致 **110** 的荧光猝灭. 但是, 其他爆炸物(如黑索金和季戊四醇四硝酸酯), 则对 **110** 荧光的影响程度远不及 TNT. 因此, **110** 能够实现 TNT 的选择性检测, 检测下限可达 3.05 μmol/L. 值得注意的是, **110** 不仅能在溶液中检测 TNT, 还能用于 TNT 的固态检测, 因此可设计出用于固态检测 TNT 的压阻悬臂梁式传感器^[107].

本课题组^[10]在苯并咪唑类荧光材料研究的基础上, 先利用均苯三甲酸和邻苯二胺类化合物在 PPA 催化下进行缩合, 再引进长烷基链来改善分子的溶解性并防止分子聚集而导致荧光猝灭, 设计合成了含有三个苯并咪唑基的荧光探针 **111** (Scheme 28). 在 THF 溶液中, 加入的 PA 能与 **111** 发生 FRET, 导致 **111** 荧光猝灭, 而加入相同量的其他硝基爆炸物(如 TNT、DNP 等)对 **111** 的荧光猝灭程度远不及 PA, 故 **111** 能够实现 PA 的选择性检测, 检测下限可达 50 μg/L. 值得注意的是, **111** 不仅能在溶液上检测 PA, 还能在 TLC 板上或 Whatman 滤纸上实现 PA 的固态可视化检测, 可望应用于 PA 固态检测的传感器^[108].

除了硝基芳香爆炸物的检测外, 也有一些关于苯并咪唑类传感器用于其他有机小分子(如 DMF、有机磺酸等)的检测报道. 例如, Yesilel 等^[109]设计了苯并咪唑基

图式 27 传感器 **110** 的合成
Scheme 27 Synthesis of sensor **110**

图式 28 荧光探针 **111** 的合成
Scheme 28 Synthesis of fluorescent probe **111**

铜配位物传感器, 往其 CH_3OH 溶液中滴加各种常用溶剂, 只有滴加 DMF 时, 溶液由蓝色变为绿色, 故可通过颜色变化来实现 DMF 的选择性检测。

Ghosh 等^[110]利用 9-氯甲基蒽对 2-氨基苯并咪唑 **43** 进行 *N*-烷基化得到化合物 **112**, 再将荧光团通过酰胺基连接到芳基二酰卤类受体上, 设计合成了基于 PET 机理的传感器 **113** (Scheme 29)。在 CHCl_3 溶液中, 加入各种有机酸类, 发现有机磺酸(如甲磺酸、对甲苯磺酸等)能诱导 **113** 发生质子化, 影响其 PET 过程, 使 **113** 的荧光猝灭, 而其他有机酸(如乙酸、三氟乙酸等)对 **113** 的荧光的影响程度不及有机磺酸类, 故能在有机酸类中实现有机磺酸的检测。

图式 29 传感器 **113** 的合成
Scheme 29 Synthesis of sensor **113**

化合物 **77** 除可应用于 Al^{3+} 的检测外^[65], 也可利用其与 Cu^{2+} 配位后形成 **77**- Cu^{2+} 配合物而应用于有机小分子草酸的检测。在 **77**- Cu^{2+} 配合物的 $\text{CH}_3\text{OH}/\text{H}_2\text{O}$ 溶液中, 加入草酸后, Cu^{2+} 从 **77**- Cu^{2+} 配合物中脱离出来, 导致其在紫外吸收从原 415 nm 处蓝移至 375 nm 处, 而加入其他二羧酸或阴离子则无影响, 故 **77**- Cu^{2+} 配合物可实现草酸的选择性检测, 检测下限可达 $70.8 \mu\text{mol/L}$ ^[111]。

近年来, 也有相关苯并咪唑类传感器应用于生物活性分子检测的文献报道^[112]。例如, Mathur 等^[113]利用苯并咪唑类化合物 **114** (图 5)与金属铜配位后应用于多巴胺的检测; Ghosh 等^[114]利用苯并咪唑基传感器 **115** 可从三磷酸腺苷(ATP)、二磷酸腺苷(ADP)和单磷酸腺苷(AMP)中选择识别出 ATP, 且 **115** 能穿过 HeLa 细胞膜实现生物体内检测 ATP。

图 5 传感器 **114** 和 **115** 的结构式
Figure 5 Structures of chemosensors **114** and **115**

5 应用于 pH 的检测

苯并咪唑类传感器在 pH 检测方面的应用, 近年来也引起关注^[115]。例如, Tolpygin 等^[116]利用化合物 **112** 上氨基与 2-吡啶甲醛反应, 得到了可用于检测 H^+ 的化学传感器 **116** (Eq. 37)。在乙腈溶液, 加入 H^+ 后, **116** 的 PET 过程终止, 使得 **116** 原在 760 nm 处的荧光增强, 其他离子(如金属离子)对 **116** 的荧光影响程度远不及 H^+ 。因此, 化合物 **116** 能够选择性检测 H^+ 而被设计成为检测 pH 的传感器。

基于 ESIPT 的机理, Chan 等^[117]将苯并咪唑基连接到螺吡喃上, 也设计合成了可用于 pH 检测的传感器 **117** (Scheme 30)。在中性条件下 **117** 在 517 nm 处有一个荧光发射峰, 当加入酸性物质使 pH 下降时, **117** 中的螺吡喃发生开环, 构型发生变化, 影响其 ESIPT 过程, 导致 **117** 在原 517 nm 处的荧光减弱, 并在 690 nm 处的荧光增强, 特别是当 $\text{pH}=5.5$ 时, **117** 在 690 nm 处的荧光达到最大。因此, 可利用 690 nm 处与 517 nm 处的荧光强度比值变化, 设计出用于检测 pH (5.5~7.0 范围处) 的传感器。

由于许多生物代谢过程在酸性条件下进行, 故设计可用于体内检测 pH 的传感器更是意义重大。Kim 等^[118]在这方面做了重要的贡献, 他报道了系列可用于体内检测 pH 的双光子苯并咪唑类传感器 **118**、**119** (Scheme 31)。

图式 30 传感器 117 的合成
Scheme 30 Synthesis of sensor 117

在缓冲溶液中, 碱性或者中性条件下 **118** 的紫外吸收峰和荧光发射峰一样, 而酸性条件下 **118** 的紫外吸收峰和荧光发射峰发生了明显的变化, 且荧光颜色由蓝色变为绿色。这是由于在酸性条件下 **118** 发生了质子化, 导致 ICT 过程加强, 故 **118** 能够实现 pH 的检测。 **118** 无细胞毒性, 能够在 HeLa 细胞和小鼠脑组织中实现 pH 值的测定。传感器 **119** 具有与 **118** 类似的性质, 但特别的是, **119** 能够对体内溶酶体有靶向作用, 可实现细胞中溶酶体 pH 的测定。

图式 31 传感器 118 和 119 的合成
Scheme 31 Synthesis of sensors 118 and 119

6 结束语

利用苯并咪唑类传感器对环境 and 生物体内各种物质的检测, 目前都得到了空前的发展, 但是报道较多的仍然以金属离子、阴离子为主, 且大部分都是体外的检测。因此, 展望未来, 利用苯并咪唑基荧光化学传感器检测其他物质, 如无机物小分子、氧化物纳米粒子以及有机分子等, 尚待加强研究。同时, 鉴于荧光传感器在生物体内检测^[119,120]的重要性, 加强苯并咪唑类传感器的体内检测研究也很重要。

在设计合成方面, 目前涉及的荧光检测机理很多, 如 ICT、ESIPT、PET^[120,121]以及 FRET^[46,108]等, 因此根据实际需要, 巧妙利用这些机理设计合成出高选择性、高灵敏度的苯并咪唑类传感器仍需要努力。同时, 随着杂环类化合物的绿色、高效合成方法的发展^[122], 以简洁的合成方法得到理想的苯并咪唑基荧光传感器仍然是一个充满活力的课题。

References

- [1] Singh, S.; Bharti, N.; Mohapatra, P. P. *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 1900.
- [2] Marson, C. M. *Chem. Rev.* **2011**, *111*, 7121.
- [3] Mao, Z.-Z.; Wang, Z.-Y.; Hou, X.-N.; Song, X.-M.; Luo, Y.-F. *Chin. J. Org. Chem.* **2008**, *28*, 542 (in Chinese). (毛郑州, 汪朝阳, 侯晓娜, 宋秀美, 罗玉芬, *有机化学*, **2008**, *28*, 542.)
- [4] Zhu, G.-M.; Yang, L.-Y.; Cui, D.-M. *Chin. J. Org. Chem.* **2014**, *34*, 495 (in Chinese). (朱观明, 杨柳阳, 崔冬梅, *有机化学*, **2014**, *34*, 495.)
- [5] Peng, P.; Xiong, J.-F.; Li, B.; Mo, G.-Z.; Chen, R.-H.; Wang, Z.-Y. *Chin. J. Org. Chem.* **2013**, *33*, 1891 (in Chinese). (彭湃, 熊金锋, 李豹, 莫广珍, 陈任宏, 汪朝阳, *有机化学*, **2013**, *33*, 1891.)
- [6] Li, Y.; Ma, H.-Q.; Wang, Y.-L. *Chin. J. Org. Chem.* **2008**, *28*, 210 (in Chinese). (李焱, 马会强, 王玉炉, *有机化学*, **2008**, *28*, 210.)
- [7] Mao, Z.-Z.; Li, J.-X.; Xue, F.-L.; Chen, R.-H.; Wang, Z.-Y. *Chem. Res. Appl.* **2012**, *24*, 497 (in Chinese). (毛郑州, 李建晓, 薛福玲, 陈任宏, 汪朝阳, *化学研究与应用*, **2012**, *24*, 497.)
- [8] Xiong, J.-F.; Luo, S.-H.; Wang, Q.-F.; Wang, Z.-Y.; Qi, J. *Des. Monomers Polym.* **2013**, *16*, 389.
- [9] Xiong, J.-F.; Wang, Q.-F.; Peng, P.; Shi, J.; Wang, Z.-Y.; Yang, C.-L. *J. Appl. Polym. Sci.* **2014**, *131*, 40275.
- [10] Xiong, J.-F.; Luo, S.-H.; Huo, J.-P.; Liu, J.-Y.; Chen, S.-X.; Wang, Z.-Y. *J. Org. Chem.* **2014**, *79*, 8366.
- [11] Tzeng, B. C.; Chen, B. S.; Chen, C. K.; Chang, Y. P.; Tzeng, W. C.; Lin, T. Y.; Lee, G. H.; Chou, P. T.; Fu, Y. J.; Chang, A. H. H. *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 5379.
- [12] Yu, H.; Wang, S.; Son, Y. A. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **2012**, *568*, 117.
- [13] Zhong, K.-L.; Zhou, X.; Hou, R.-B.; Zhou, P.; Hou, S.-H.; Bian, Y.-J.; Zhang, G.; Tang, L.-J.; Shang, X.-H. *RSC Adv.* **2014**, *4*, 16612.
- [14] Hu, J.-H.; Li, J.-B.; Qi, J.; Chen, J.-J. *New J. Chem.* **2015**, *39*, 843.
- [15] Yang, Y.; Li, B.; Zhang, L.-M.; Guan, Y.-L. *J. Lumin.* **2014**, *145*, 895.

- [16] Peng, P.; Xiong, J.-F.; Mo, G.-Z.; Zheng, J.-L.; Chen, R.-H.; Chen, X.-Y.; Wang, Z.-Y. *Amino Acids* **2014**, *46*, 2427.
- [17] Chen, R.-H.; Xiong, J.-F.; Peng, P.; Mo, G.-Z.; Tang, X.-S.; Wang, Z.-Y.; Wang X.-F. *Asian J. Chem.* **2014**, *26*, 926.
- [18] Ghosh, K.; Sarkar, T. *Supramol. Chem.* **2012**, *24*, 748.
- [19] Madhu, S.; Sharma, D. K.; Basu, S. K.; Jadhav, S.; Chowdhury, A.; Ravikanth, M. *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 11136.
- [20] Wang, Q.-M.; Tan, C.-L. *Anal. Chim. Acta* **2011**, *708*, 111.
- [21] Kim, S. J.; Kool, E. T. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 6164.
- [22] Jayabharathi, J.; Thanikachalam, V.; Jayamoorthy, K.; Sathishkumar, R. *Spectrochim. Acta, Part A* **2012**, *97*, 384.
- [23] Cimen, O. Z.; Dincalp, H.; Varlikli, C. *Sens. Actuators B* **2015**, *209*, 853.
- [24] Li, J.-B.; Hu, Q.-H.; Yu, X.-L.; Zeng, Y.; Cao, C.-C.; Liu, X.-W.; Guo, J.; Pan, Z.-Q. *J. Fluoresc.* **2011**, *21*, 2005.
- [25] Zhang, Y.; Wang, J.-M.; Shu, W.-H.; Chen, Q.; Ma, Z.-G.; Chen, X.-M. *Chin. J. Inorg. Chem.* **2013**, *29*, 150 (in Chinese).
(张勇, 王继猛, 舒威虎, 陈其, 马志刚, 陈雪梅. 无机化学学报, **2013**, *29*, 150.)
- [26] Liu, J.; Lin, Q.; Zhang, Y.-M.; Wei, T.-B. *Sci. China Chem.* **2014**, *57*, 1257.
- [27] Wang, M.; Wang, J.-G.; Xue, W.-J.; Wu, A.-X. *Dyes Pigm.* **2013**, *97*, 475.
- [28] Jung, H. J.; Singh, N.; Jang, D. O. *Tetrahedron Lett.* **2008**, *49*, 2960.
- [29] Lee, D. Y.; Singh, N.; Jang, D. O. *Tetrahedron Lett.* **2010**, *51*, 1103.
- [30] Lu, L.-J.; Yin, M.-C.; Fan, Y.-T.; Hou, H.-W.; Wu, Y.-J. *Chin. J. Inorg. Chem.* **2001**, *17*, 478 (in Chinese).
(卢会杰, 尹明彩, 樊耀亭, 侯红卫, 吴养洁, 无机化学学报, **2001**, *17*, 478.)
- [31] Lee, D. Y.; Singh, N.; Jang, D. O. *Tetrahedron Lett.* **2011**, *52*, 1368.
- [32] Lee, D. Y.; Singh, N.; Jang, D. O. *Tetrahedron Lett.* **2011**, *52*, 3886.
- [33] Tang, L. J.; Zhou, P.; Zhong, K. L.; Hou, S. H. *Sens. Actuators, B* **2013**, *182*, 439.
- [34] Tang, L. J.; Wang, N. N.; Zhang, Q.; Guo, J. J.; Nandhakumar, R. *Tetrahedron Lett.* **2013**, *54*, 536.
- [35] Saluja, P.; Kaur, N.; Singh, N.; Jang, D. O. *Tetrahedron Lett.* **2012**, *53*, 3292.
- [36] Tang, L.-J.; Cai, M.-J. *Sens. Actuators B* **2012**, *173*, 862.
- [37] Wang, X.-J.; Xu, T.; Duan, H.-D. *Sens. Actuators B* **2015**, *214*, 138.
- [38] Tang, L.-J.; Dai, X.; Cai, M.-J.; Zhao, J.; Zhou, P.; Huang, Z.-L. *Spectrochim. Acta, Part A* **2014**, *122*, 656.
- [39] Mahiya, K.; Mathur, P. J. *Fluoresc.* **2013**, *23*, 767.
- [40] Mahiya, K.; Mathur, P. *Spectrochim. Acta, Part A* **2013**, *113*, 386.
- [41] Ghosh, K.; Sarkar, T. *Supramol. Chem.* **2011**, *23*, 435.
- [42] Tang, L.-J.; Li, F.-F.; Liu, M.-H.; Nandhakumar, R. *Bull. Korean Chem. Soc.* **2010**, *31*, 3212.
- [43] Chipem, F. A. S.; Behera, S. K.; Krishnamoorthy, G. *Sens. Actuators B* **2014**, *191*, 727.
- [44] Pandey, A. D.; Pissurlenkar, R. R. S.; Karnik, A. V. *J. Inclusion Phenom. Macrocycl. Chem.* **2015**, *81*, 251.
- [45] Pathak, R. K.; Hinge, V. K.; Mondal, P.; Rao, C. P. *Dalton Trans.* **2012**, *41*, 10652.
- [46] Goswami, S.; Maity, S.; Maity, A. C.; Maity, A. K.; Das, A. K.; Saha, P. *RSC Adv.* **2014**, *4*, 6300.
- [47] Lal, A. K.; Milton, M. D. *Sens. Actuators B* **2014**, *202*, 257.
- [48] Jayabharathi, J.; Thanikachalam, V.; Jayamoorthy, K. *Spectrochim. Acta, Part A* **2012**, *95*, 143.
- [49] El Majzoub, A.; Cadiou, C.; Dechamps-Olivier, I.; Chuburu, F.; Aplincourt, M. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2007**, 5087.
- [50] El Majzoub, A.; Cadiou, C.; Dechamps-Olivier, I.; Chuburu, F.; Aplincourt, M.; Tinant, B. *Inorg. Chim. Acta* **2009**, *362*, 1169.
- [51] El Majzoub, A.; Cadiou, C.; Dechamps-Olivier, I.; Tinant, B.; Chuburu, F. *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 4029.
- [52] Zhong, K.-L.; Cai, M.-J.; Hou, S.-H.; Bian, Y.-J.; Tang, L.-J. *Bull. Korean Chem. Soc.* **2014**, *35*, 489.
- [53] Tang, L.-J.; Cai, M.-J.; Zhou, P.; Zhao, J.; Zhong, K.-L.; Hou, S.-H.; Bian, Y.-J. *RSC Adv.* **2013**, *3*, 16802.
- [54] Tang, L.-J.; Cai, M.-J.; Zhou, P.; Zhao, J.; Huang, Z.-L.; Zhong, K.-L.; Hou, S.-H.; Bian, Y.-J. *J. Lumin.* **2014**, *147*, 179.
- [55] Martin, D.; Rouffet, M.; Cohen, S. M. *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 10226.
- [56] Henary, M. M.; Wu, Y.; Fahrni, C. J. *Chem. Eur. J.* **2004**, *10*, 3015.
- [57] Henary, M. M.; Fahrni, C. J. *J. Phys. Chem. A* **2002**, *106*, 5210.
- [58] Kim, M. J.; Kaur, K.; Singh, N.; Jang, D. O. *Tetrahedron* **2012**, *68*, 5429.
- [59] Mashraqui, S. H.; Sundaram, S.; Khan, T. *Chem. Lett.* **2006**, *135*, 786.
- [60] Lohar, S.; Karak, D.; Guha, S.; Banerjee, A.; Sahana, A.; Das, D. *Spectrosc. Lett.* **2013**, *46*, 28.
- [61] Kumar, A.; Singh, A. K.; Gupta, T. *Analyst* **2013**, *138*, 3356.
- [62] Velmurugan, K.; Raman, A.; Don, D.; Tang, L.-J.; Easwaramoorthi, S.; Nandhakuma, R. *RSC Adv.* **2015**, *5*, 44463.
- [63] Cao, W.; Zheng, X.-J.; Sun, J.-P.; Wong, W.-T.; Fang, D.-C.; Zhang, J.-X.; Jin, L.-P. *Inorg. Chem.* **2014**, *53*, 3012.
- [64] Jeyanthi, D.; Iniya, M.; Krishnaveni, K.; Chellappa, D. *RSC Adv.* **2013**, *3*, 20984.
- [65] Iniya, M.; Jeyanthi, D.; Krishnaveni, K.; Chellappa, D. *J. Lumin.* **2014**, *157*, 383.
- [66] Ma, T.; Zhang, J.; Liu, L.-Z.; He, Y.; Zhang, Z.-T. *Chin. J. Org. Chem.* **2014**, *34*, 1780 (in Chinese).
(马拓, 张瑾, 刘龙珠, 贺云, 张尊听, 有机化学, **2014**, *34*, 1780.)
- [67] Alvaro, M.; Garcia, H.; Palomares, E.; Achour, R.; Moussaif, A.; Zniber, R. *Chem. Phys. Lett.* **2001**, *350*, 240.
- [68] Saluja, P.; Sharma, H.; Kaur, N.; Singh, N.; Jang, D. O. *Tetrahedron* **2012**, *68*, 2289.
- [69] Saluja, P.; Kaur, N.; Singh, N.; Jang, D. O. *Tetrahedron* **2012**, *68*, 8551.
- [70] Alizadeh, A.; Khodaei, M. M.; Hamidi, Z. *Sens. Actuators, B* **2014**, *190*, 782.
- [71] Firooz, A. R.; Ensafi, A. A.; Kazemifard, N.; Sharghi, H. *Talanta* **2012**, *101*, 171.
- [72] Dessingou, J.; Mitra, A.; Tabbasum, K.; Baghel, G. S.; Rao, C. P. *J. Org. Chem.* **2012**, *77*, 371.
- [73] Li, G.; Gong, W.-T.; Ye, J.-W.; Lin, Y.-A.; Ning, G.-L. *Tetrahedron Lett.* **2011**, *52*, 1313.
- [74] Pang, S.-T.; Zheng, Y.-H.; Zhou, Z.; Tan, C.-L.; Wang, Q.-M.; Li, X.-D. *Opt. Mater.* **2013**, *35*, 1157.
- [75] Wang, J.-A.; Bai, F.-Q.; Xia, B.-H.; Sun, L.; Zhang, H.-X. *J. Phys. Chem. A* **2011**, *115*, 1985.
- [76] Khanmohammadi, H.; Rezaeian, K. *New J. Chem.* **2014**, *38*, 5536.
- [77] Chetia, B.; Iyer, P. K. *Sens. Actuators, B* **2014**, *201*, 191.
- [78] Gupta, A. S.; Paul, K.; Luxami, V. *Spectrochim. Acta, Part A* **2015**, *138*, 67.
- [79] Madhu, S.; Ravikanth, M. *Inorg. Chem.* **2014**, *53*, 1646.
- [80] Bren, V. A.; Tolpygin, I. E.; Tikhomirova, K. S.; Popova, O. S.; Bren, Z. V.; Revinskii, Y. V.; Dubonosov, A. D.; Minkin, V. I. *Chem. Heterocycl. Compd.* **2014**, *50*, 1665.
- [81] Moon, K. S.; Singh, N.; Lee, G. W.; Jang, D. O. *Tetrahedron* **2007**, *63*, 9106.
- [82] Shao, J.; Qiao, Y.-H.; Lin, H.; Lin, H.-K. *J. Fluoresc.* **2009**, *19*,

- 183.
- [83] Yang, X.-F.; Qi, H.-P.; Wang, L.-P.; Su, Z.; Wang, G. *Talanta* **2009**, *80*, 92.
- [84] Kaur, N.; Dhaka, G.; Singh, J. *Tetrahedron Lett.* **2015**, *56*, 1162.
- [85] Sharma, H.; Guadalupe, H. J.; Narayanan, J.; Hofeld, H.; Pandiyan, T. Singh, N. *Anal. Methods* **2013**, *5*, 3880.
- [86] Sharma, H.; Bhardwaj, V. K.; Kaur, N.; Singh, N.; Jang, D. O. *Tetrahedron Lett.* **2013**, *54*, 5967.
- [87] Lee, D. Y.; Singh, N.; Kim, M. J.; Jang, D. O. *Org. Lett.* **2011**, *13*, 3024.
- [88] Mahapatra, A. K.; Maiti, K.; Manna, S. K.; Maji, R.; Das M. C.; Pakhira, B.; Sarkar, S. *Chem. Asian J.* **2014**, *9*, 3623.
- [89] Zelder, F. H. *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 1264.
- [90] Li, J.-B.; Hu, J.-H.; Chen, J.-J.; Qi, J. *Spectrochim. Acta, Part A* **2014**, *133*, 773.
- [91] 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.
- [92] Chetia, B.; Iyer, P. K. *Spectrochim. Acta, Part A* **2011**, *81*, 313.
- [93] Mukherjee, M.; Pal, S.; Sen, B.; Lohar, S.; Banerjee, S.; Banerjee, S.; Chattopadhyay, P. *RSC Adv.* **2014**, *4*, 27665.
- [94] Wang, G.; Qi, H.-P.; Yang, X.-F. *Luminescence* **2013**, *28*, 97.
- [95] Das, S.; Banerjee, A.; Lohar, S.; Sarkar, B.; Mukhopadhyay, S. K.; Matalobos, J. S.; Sahana, A.; Das, D. *New J. Chem.* **2014**, *38*, 2744.
- [96] Kar, C.; Das, G. *J. Photochem. Photobiol., A* **2013**, *251*, 128.
- [97] Sun, M.-T.; Yu, H.; Li, H.-H.; Xu, H.-D.; Huang, D.-J.; Wang, S.-H. *Inorg. Chem.* **2015**, *54*, 3766.
- [98] Choi, H. W.; Kim, Y. S.; Yang, N. C.; Suh, D. H. *J. Appl. Polym. Sci.* **2004**, *91*, 90.
- [99] Saikia, G.; Iyer, P. K. *Macromolecules* **2011**, *44*, 3753.
- [100] Lirag, R. C.; Le, H. T. M.; Miljanic, O. S. *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 4304.
- [101] Zhao, Y.; Gao, F.-B.; Wu, K.; Shen, C.; Hong, H.; Wang, X.-Y.; Chen, J.-N.; Mang, J.-F. *Chin. J. Inorg. Chem.* **2009**, *25*, 1513 (in Chinese).
(赵勇, 高凤博, 吴可, 沈超, 洪浩, 王晓勇, 洪浩, 陈江宁, 张峻峰, 无机化学学报, **2009**, *25*, 1513.)
- [102] Ishida, M.; Kim, P.; Choi, J.; Yoon, J.; Kim, D.; Sessler, J. L. *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 6950.
- [103] Karunakaran, C.; Jayabharathi, J.; Jayamoorthy, K.; Vinayagamoorthy, P. *J. Photochem. Photobiol., A* **2012**, *247*, 16.
- [104] Karunakaran, C.; Jayabharathi, J.; Jayamoorthy, K. *Sens. Actuators B* **2013**, *188*, 207.
- [105] Karunakaran, C.; Jayabharathi, J.; Jayamoorthy, K. *Sens. Actuators B* **2013**, *182*, 514.
- [106] Han, Y.; Cao, H.-T.; Sun, H.-Z.; Shan, G.-G.; Wu, Y.; Su, Z.-M.; Liao, Y. *J. Mater. Chem. C* **2015**, *3*, 2341.
- [107] Kandpal, M.; Bandela, A. K.; Hinge, V. K.; Rao, V. R.; Rao, C. P. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2013**, *5*, 13448.
- [108] Xiong, J.-F.; Luo, S.-H.; Huo, J.-P.; Liu, J.-Y.; Chen, S.-X.; Wang, Z.-Y. *J. Org. Chem.* **2014**, *79*, 11619.
- [109] Arici, M.; Yesilel, O. Z.; Tas, M. *Dalton Trans.* **2015**, *44*, 1627.
- [110] Ghosh, K.; Sen, T.; Patra, A. *New J. Chem.* **2010**, *34*, 1387.
- [111] Saluja, P.; Kaur, N.; Kang, J.; Singh, N.; Jang, D. O. *Tetrahedron* **2013**, *69*, 9001.
- [112] Dai, M.; Zhu, W.-P.; Xu, Y.-F.; Qian, X.-H.; Liu, Y.; Xiao, Y.; You, Y. *J. Fluoresc.* **2008**, *18*, 591.
- [113] Khattar, R.; Mathur, P. *Inorg. Chem. Commun.* **2013**, *31*, 37.
- [114] Ghosh, K.; Tarafdar, D.; Samadder, A.; Khuda-Bukhsh, A. R. *RSC Adv.* **2014**, *4*, 58530.
- [115] Saeed, M. A.; Le, H. T. M.; Miljanic, O. S. *Acc. Chem. Res.* **2014**, *47*, 2074.
- [116] Tolpygin, I. E.; Revinskii, Y. V.; Starikov, A. G.; Dubonosov, A. D.; Bren, V. A.; Minkin, V. I. *Chem. Heterocycl. Compd.* **2013**, *47*, 1230.
- [117] You, Q.-H.; Fan, L.; Chan, W.-H.; Lee, A. W. M.; Shuang, S.-M. *RSC Adv.* **2013**, *3*, 15762.
- [118] Kim, H. J.; Heo, C. H.; Kim, H. M. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 17969.
- [119] Ashton T. D.; Jolliffe K. A.; Pfeffer F. M. *Chem. Soc. Rev.* **2015**, *44*, 4547.
- [120] Vendrell, M.; Zhai, D. T.; Er, J. C.; Chang, Y. T. *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 4391.
- [121] Daly, B.; Ling, J.; de Silva, A. P. *Chem. Soc. Rev.* **2015**, *44*, 4203.
- [122] Guo, X.-X.; Gu, D.-W.; Wu, Z.-X.; Zhang, W.-B. *Chem. Rev.* **2015**, *115*, 1622.

(Cheng, F.)