降冰片烯荧光三唑化合物的合成及其金属离子识别

祝文斌 吕小兰 朱江华 曹迁永*

(南昌大学化学学院 鄱阳湖环境与资源利用教育部重点实验室 南昌 330031)

摘要 通过点击反应合成了一种以降冰片烯为骨架含蒽荧光团环状双三唑化合物 **1** 及其非环对应物 **2**, 并研究了其对金属离子荧光识别能力. 在 $\text{CH}_3\text{CN}-\text{H}_2\text{O}$ ($V:V=90:10$) 溶液中, 受体分子 **1** 仅对 Hg^{2+} 有很好的荧光淬灭响应. 有意思的是, 非环受体 **2** 对 Zn^{2+} , Hg^{2+} 与 Cu^{2+} 都有荧光识别响应, 其中滴加 Zn^{2+} 使受体 **2** 荧光增强, 而滴加 Hg^{2+} 与 Cu^{2+} 则导致其荧光淬灭. 同时对受体分子与金属离子的结合模式通过 ^1H NMR 滴定及密度泛函理论(DFT)计算进行了探讨.

关键词 降冰片烯; 蒽; 三唑; 荧光; 金属离子识别

Norbornene-Based Triazoles for Fluorescent Sensing of Metal Ions

Zhu, Wenbin Lü, Xiaolan Zhu, Jianghua Cao, Qian Yong*

(Department of Chemistry, Nanchang University, Nanchang 330031)

Abstract A new macrocyclic norbornene-based bis-triazole (**1**) containing anthracene fluorophore and its acyclic analog **2** have been designed and synthesized by “click reaction”, and their fluorescence recognition abilities towards various metal ions have been investigated. In $\text{CH}_3\text{CN}-\text{H}_2\text{O}$ ($V:V=90:10$) solution, cyclic receptor **1** shows exclusive turn-off fluorescent sensing of Zn^{2+} . However, acyclic receptor **2** exhibits fluorescence changes towards Zn^{2+} , Hg^{2+} and Cu^{2+} . Upon addition Zn^{2+} , the fluorescence of **2** give a large enhancement, while the addition of Hg^{2+} and Cu^{2+} leads a fluorescence quenching effect. In addition, the binding mechanisms between receptors and metal ions have been discussed via ^1H NMR titration and density functional theory (DFT) calculation technique.

Keywords norbornene; anthracene; triazole; fluorescence; metal ions recognition

荧光识别过渡金属及重金属离子化学传感器的设计与合成, 由于其操作简便, 灵敏度高, 检测速度快等优点, 近年来引起了广泛的关注^[1-4]. 其中, Zn^{2+} 与 Cu^{2+} 是人体必需的微量元素, 参与人体的新陈代谢与多种酶的合成. 而 Hg^{2+} 为对人体有毒的一种重金属离子, 会导致消化系统、神经系统、心血管等一系列疾病; 铜离子摄入过量会导致铜中毒, 严重的导致肝脏疾病甚至死亡^[5-7]. 因此, 对这些金属离子快速灵敏识别与检测具有重要的意义.

金属离子荧光化学传感器是指将荧光信号单元及金属离子识别单元通过共价键键合的功能分子. 其中荧光信号单元包括稠环芳烃、罗丹明、丹酰氯、萘酰亚胺、荧光素等, 而识别基团则为 O、S、N 等杂原子. 目前, 基于光致电子转移(PET)、荧光共振能量转移(FRET)、分子内电荷转移(ICT)及单分子聚激态发射转换的金属离

子化学传感器已有大量文献报道^[8-13].

2001 年 Sharpless 等^[14,15]提出的 Cu(I)催化的炔与叠氮化合物 1,3-偶极加成合成 1,2,3-环三唑化合物, 即“点击反应”, 由于其反应条件温和、操作简单、反应产率高等优点在有机材料、生物及催化领域有着广泛应用. 同时, “点击反应”生成的环三唑不仅是一个共价键间隔基, 同时是金属离子与阴离子的识别单元: 其 3-位 N 原子是金属离子的配位点, 而 5-位 CH 能与阴离子发生氢键作用, 可用于设计合成不同阴/阳离子荧光化学传感器^[16-25]. 笔者近期关注三唑化合物化学传感器的设计与合成. 继续前期工作, 本文报道了以降冰片烯为骨架含蒽荧光团环状双三唑化合物 **1** 及其非环对应物 **2**, 对其金属离子识别性质通过荧光、 ^1H NMR 及 DFT 计算进行了详细研究.

* Corresponding author. E-mail: cqyong@ncu.edu.cn

Received November 2, 2016; revised December 12, 2016; published online December 21, 2016.

Project supported by the National Natural Science Foundation of China (No. 21462027).

国家自然科学基金(No. 21462027)资助项目.

1 结果与讨论

1.1 合成目标化合物研究

目标化合物 **1** 和 **2** 的合成见 Scheme 1. 以蒽及降冰片烯二甲酸酐为起始原料, 首先根据文献方法^[26~29]合成降冰片烯双炔化合物 **3**、9,10-二迭氮甲基蒽化合物 **4** 及 9-叠氮甲基蒽化合物 **5**. 非环双三唑化合物 **2** 以典型的“点击反应”催化剂 $\text{CuSO}_4/\text{NaVc}$ 催化在 N,N -二甲基甲酰胺(DMF)溶剂中合成, 而环双三唑化合物 **1** 以 1,8-二氮杂二环[5.4.0]十一碳-7-烯(DBU)/CuI 为催化剂在甲苯溶液中采用极度稀释法^[21,30]合成. 其中环受体分子 **1** 的收率为 39%, 而非环受体分子 **2** 的收率为 80%, 与文献报道值相一致. 同时研究还发现, 非环受体 **2** 在大部分有机溶剂中, 如 CH_2Cl_2 , CHCl_3 , CH_3CN , EtOAc , MeOH , DMF 及二甲基亚砜(DMSO)中都有很好的溶解性, 而环受体仅在强极性溶剂 DMF 及 DMSO 中才有好的溶解性. 它们的结构通过了 ^1H NMR, ^{13}C NMR, ESI-TOF-MS 及元素分析进行了表征.

1.2 阳离子的荧光光谱研究

首先通过荧光光谱研究了受体分子 **1** 与 **2** 对不同金属离子的识别能力. 在 $\text{CH}_3\text{CN}-\text{H}_2\text{O}$ ($V:V=90:10$) 溶液中, 以 360 nm 为激发波长, 受体分子 **1** 与 **2** 在具有基于蒽荧光团强的单体发射峰, 其中 **1** 的发射峰处于 400, 423 和 449 nm, 而受体分子 **2** 的发射峰位于 394, 416 和 439 nm. 受体分子 **1** 较 **2** 发射峰红移可能归因于 **1** 中两个缺电子三唑环对一个蒽生色团的强的吸电子效应,

而在受体 **2** 中则为一个三唑环对一个蒽环的吸电子效应. 当滴加不同金属离子(Na^+ , Mg^{2+} , Ba^{2+} , Hg^{2+} , Cu^{2+} , Cr^{3+} , Zn^{2+} , Fe^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Cd^{2+} , Ag^+)于受体 **1** 或 **2** 时, 环状受体分子 **1** 仅对 Hg^{2+} 有很好的荧光淬灭响应, 而非环受体分子 **2** 对 Zn^{2+} , Hg^{2+} , Cu^{2+} 都表现出不同的荧光信号响应(图 1). 其中滴加 Zn^{2+} 时使受体分子的荧光强度增大, 而滴加 Hg^{2+} 和 Cu^{2+} 时导致荧光淬灭响应. 非环受体 **2** 差的金属离子选择性可能归因其柔性可变的双足构型, 可容纳不同离子半径的金属离子配位.

图 2 为受体分子 **1** 中滴加不同当量 Hg^{2+} 时荧光光谱变化图. 随着 Hg^{2+} 浓度增加, 化合物 **1** 基于蒽单分子发射峰强度逐渐减弱. 当滴加约 250 equiv. 的 Hg^{2+} 时, 其光谱强度变化达到饱和, 其荧光淬灭率 $(I-I_0)/I_0$ 达到 89%. 滴加 Hg^{2+} 导致 **1** 荧光减弱可归因于金属离子 Hg^{2+} 到蒽荧光团 PET 淬灭过程, 如同一些文献报道那样^[11]. 根据荧光光谱滴定数据, 根据 Benesi-Hildebrand^[31]方程线性拟合, 可得出 **1** 和 Hg^{2+} 络合化学计量比为 1:1. 同时算得 **1**- Hg^{2+} 的络合常数为 $2.03 \times 10^3 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}$ ($R=0.998$), 对 Hg^{2+} 检测限为 $3.52 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$ ($R=0.989$).

本文同时研究了受体 **2** 中分别滴加 Zn^{2+} , Cu^{2+} 与 Hg^{2+} 时荧光光谱进行测定(图 3), 其一些络合参数列于表 1. **2** 可与 Zn^{2+} , Cu^{2+} 与 Hg^{2+} 形成稳定的 1:1 型络合物, 可通过荧光 Job 曲线证实. 从图 3 及表 1 的数据可以发现, **2** 与 Zn^{2+} , Cu^{2+} 与 Hg^{2+} 的络合常数分别为 6.73×10^3 , 1.40×10^4 与 $1.97 \times 10^3 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}$, 荧光检测限

图式 1 目标分子 **1** 和 **2** 的合成路线

Scheme 1 Synthetic route of **1** and **2**

图1 在 $\text{CH}_3\text{CN-H}_2\text{O}$ ($V:V=90:10$) 溶液中化合物 **1** (a) 与 **2** (b) 中滴加等量 (**1** 为 20 equiv., **2** 为 5 equiv.) 不同金属离子荧光光谱变化图

Figure 1 Fluorescence spectra of **1** (a) and **2** (b) upon addition equiv. (20 equiv. for **1** and 5 equiv. for **2**) of metal ions in $\text{CH}_3\text{CN-H}_2\text{O}$ ($V:V=90:10$) solution $c=2.0 \times 10^{-5}$ mol/L, $\lambda_{\text{ex}}=360$ nm. Inset: the bar graph of **1** at 423 nm or **2** at 415 nm upon addition of various metal ions

图2 化合物 **1** (2.0×10^{-5} mol/L) 在 $\text{CH}_3\text{CN-H}_2\text{O}$ ($V:V=90:10$) 中滴加不同当量的 Hg^{2+} 的荧光光谱图

Figure 2 Fluorescence spectra of **1** (2.0×10^{-5} mol/L) upon addition various amount of metal ions in $\text{CH}_3\text{CN-H}_2\text{O}$ ($V:V=90:10$) solution Inset: the bar graph of **1** at 423 nm upon addition various amount of mercury metal ions

图3 $\text{CH}_3\text{CN-H}_2\text{O}$ ($V:V=90:10$) 中化合物 **2** (2×10^{-5} mol/L) 滴加不同当量的 Zn^{2+} , Hg^{2+} 和 Cu^{2+} 时位于 416 nm 荧光光谱相对强度变化图

Figure 3 Relative fluorescence spectra of **2** (2.0×10^{-5} mol/L) at 416 nm upon addition various amount of Zn^{2+} , Hg^{2+} , Cu^{2+} in $\text{CH}_3\text{CN-H}_2\text{O}$ ($V:V=90:10$) solution

表1 受体分子 **1/2** 与不同金属离子络合参数

Table 1 The binding parameters between **1/2** and metal ions

1/2-M²⁺	Binding constant	Limit of detection	Saturated equivalent/equiv.
1-Hg²⁺	2.03×10^3	3.52×10^{-4}	250
2-Zn²⁺	6.73×10^3	8.4×10^{-7}	5
2-Hg²⁺	1.40×10^4	4.1×10^{-7}	5
2-Cu²⁺	1.97×10^3	1.2×10^{-5}	5

分别为 8.4×10^{-7} , 4.1×10^{-7} 和 1.2×10^{-5} mol/L, 表明 **2** 对这些离子荧光识别能力顺序为 $\text{Cu}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Hg}^{2+}$. 同时根据滴定数据可发现, 虽然环受体 **1** 较非环受体 **2** 有更好的荧光识别选择性, 而其荧光识别灵敏度却有很大的减弱, 就可能归因于受体分子 **1** 中大的刚性环结构, 使得其不能同时与 **1** 中的 N, O 配位原子发生强的配位键合.

笔者同时测定了受体环状 **1** 在其他竞争性金属离子存在时对 Hg^{2+} 的荧光响应. 从图 4 可看出, 在其他金属离子存在时, 受体 **1** 对 Hg^{2+} 仍然有很好的识别能力, 可用于 Hg^{2+} 选择性识别的荧光探针. 同时, 探针 **1** 在不同 pH 值时对 Hg^{2+} 也进行了探讨, 受体分子在 pH 值 4~9 范围内对 Hg^{2+} 都有很好的识别能力.

文章同时测定 **1/2** 中滴加不同金属离子时紫外光谱变化. 不同于荧光光谱, 滴加 Zn^{2+} , Hg^{2+} , Cu^{2+} 及其他金属离子时, 受体分子 **1/2** 的吸收光谱变化不大(图 5), 表明受体分子与金属络合后对其基态电子光谱影响并不大.

1.3 识别机理研究

受体分子 **1/2** 对金属离子荧光响应可归因于受体分子中 O 及 N 原子与金属离子配位的结果. 由于 **1** 的溶解性差, 本文以 **2** 为例通过 ^1H NMR 滴定来证实这一设想.

图4 CH₃CN-H₂O (*V*:*V*=90:10)溶液中受体 **1** (2.0×10^{-5} mol/L)滴加 20 equiv. 其他金属离子再滴加 20 equiv. Hg²⁺在 423 nm 荧光强度变化柱状图

Figure 4 Bar graph of **1** (2.0×10^{-5} mol/L) at 423 nm upon addition 20 equiv. other metal ions and then 20 equiv. Hg²⁺ in CH₃CN-H₂O (*V*:*V*=90:10) solution

图5 在 CH₃CN-H₂O (*V*:*V*=90:10)溶液中滴加 Zn²⁺化合物 **2** (2.0×10^{-5} mol/L)的紫外光谱变化图

Figure 5 UV-Vis spectra of **2** (2.0×10^{-5} mol/L) upon addition various amount of Zn²⁺ in CH₃CN-H₂O (*V*:*V*=90:10) solution

图6为在 CD₃CN/CDCl₃ (*V*:*V*=8:2)溶液中受体分子 **2** 中滴加不同当量 Hg²⁺时 ¹H NMR 变化图。随着 Hg²⁺ 的加入, 受体分子三唑环上的氢 H(1)化学位移发生了从 δ 7.17 到 7.32 的低场移动(加入 3 equiv. Hg²⁺), 同时烷氧键邻位亚甲基上的质子 H(3)发生了高场移动($\Delta\delta=0.05$)及从单峰裂分为四重峰的变化。这表明受体分子中 O 及 N 原子可能发生了金属离子配位。

DFT 计算结果也进一步证明了受体分子中 N 及 O 原子参与金属配位的合理性。配合物 **1**-Hg²⁺与 **2**-Hg²⁺的 DFT 计算最优构型见图 7。从图中看出, 受体分子 **1** 与 **2** 中的三唑环上的 3-位 N 原子及醚氧键中的 O 原子与中心原子 Hg²⁺参与了的配位。从键长数据可看出, 两受体分子中 N 原子的配位能力强于 O 原子。同时从图中还可看出, 虽然 **1** 与 **2** 中配位原子与中心离子配位键长相差不大, 但 **1**-Hg²⁺中金属离子 Hg²⁺位于环的侧面(图 7b),

2-Hg²⁺则位于受体分子平面腔孔中。这种侧面配位 (**1**-Hg²⁺)与平面配位差异可解释受体 **1** 较 **2** 更弱的与 Hg²⁺络合能力结果。

图6 CD₃CN/CDCl₃ (*V*:*V*=8:2)溶液中化合物 **2** 对 Hg²⁺的核磁滴定图

Figure 6 ¹H NMR spectrum of **2** upon addition of Hg(ClO₄)₂ in CD₃CN/CDCl₃ (*V*:*V*=8:2) solution

▲ represents the residual water peak in system

图7 **1**-Hg²⁺与 **2**-Hg²⁺络合 DFT 计算最优构型

Figure 7 Optimized structures of **1**-Hg²⁺ and **2**-Hg²⁺ complexes by DFT calculations

The a and c present top views, and b and d present the side views. The hydrogen atoms and anions are omitted for clarity

2 结论

通过点击反应合成了一种以降冰片烯为骨架含蒽荧光团非环及环状双三唑化合物 **1** 和 **2**, 并研究了其对金属离子荧光识别能力。在 CH₃CN-H₂O (*V*:*V*=90:10)中, 荧光光谱表明环受体 **1** 仅对 Hg²⁺有荧光淬灭响应, 而 **2** 对 Zn²⁺, Hg²⁺与 Cu²⁺都有很好的荧光识别能力,

其荧光识别能力顺序为 $\text{Cu}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Hg}^{2+}$. 同时研究发现虽然 **1** 较 **2** 具有更好的金属离子识别选择性, 但其荧光识别灵敏度有很大减弱. ^1H NMR 滴定及 DFT 计算表明受体分子受体分子中的三唑环上的 3 位 N 原子及醚氧基团中的 O 原子参与了金属配位. 同时 DFT 计算表明非环受体 **2** 较 **1** 有更好同 Hg^{2+} 尺寸匹配, 导致其有更好的离子识别灵敏度. 目前虽然大量文献报道环状受体分子由于好的预组织性及刚性结构较非环受体有更好的客体分子选择性与灵敏性识别^[32], 本文的结果表明主客体间空间尺寸匹配性常有更大的影响. 本文的研究为设计高选择性与灵敏度的环状受体具有一定的参考价值.

3 实验部分

3.1 仪器与试剂

化合物 **3**, **4** 和 **5** 按文献方法合成, 其它试剂及药品(分析纯)购于国药集团化学试剂公司; 无水溶剂按文献方法纯化制备, 其他试剂均为分析纯, 使用前未作进一步纯化.

核磁共振仪(德国 Bruker 公司, Bruker Vance 400 MHz, TMS 为内标)、紫外可见光谱(HITACHI U-3010 型紫外可见分光光度计)、荧光光谱(Hitachi F-4600 型荧光光谱仪). 滴定所用金属离子 Na^+ , Mg^{2+} , Ba^{2+} , Hg^{2+} , Cu^{2+} , Cr^{3+} , Zn^{2+} , Fe^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Cd^{2+} , Ag^+ 等)均为高氯酸盐.

3.2 实验方法

3.2.1 $(1^4\text{Z}, 5^4\text{Z}, 9^1\text{R}, 9^3\text{S}, 9^4\text{S})$ -1 $^1\text{H}, 5^1\text{H}$ -7,11-二氧-1,5(1,4)-二三唑-3(9,10)-蒽-9(2,3)-二环[2.2.1]庚烷环二十烷-9 5 -烯(**1**)的合成

在氮气保护下, 将 1.5 mL 的 1,8-二氮杂二环[5.4.0]十一碳-7-烯(DBU, 10 mmol)及 28.5 mg CuI (0.015 mmol)加入到 200 mL 除水甲苯中, 并将溶液升温至 70 $^{\circ}\text{C}$. 同时化合物 **3** (115 mg, 0.5 mmol)和 **4** (144 mg, 0.5 mmol)溶于 100 mL 除水甲苯中, 并缓慢滴加到上述溶液. 滴加约 8 h, 滴加完毕后, 继续反应 2 h. 减压蒸馏除去溶剂, 残留物用 $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$ ($V:V=98:2$)过柱, 得到 102 mg (0.18 mmol)白色固体 **1**, 收率 39%. m.p. 198~199 $^{\circ}\text{C}$; ^1H NMR (400 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ : 8.77 (s, 2H), 8.44 (s, 2H), 7.74 (s, 2H), 7.59 (s, 2H), 7.02 (s, 2H), 6.77 (q, $J=15.4$ Hz, 3H), 5.73 (s, 1H), 4.46 (d, $J=13.8$ Hz, 2H), 4.27 (s, 2H), 3.90 (d, $J=13.3$ Hz, 2H), 2.35 (s, 2H), 1.91 (s, 2H), 1.61 (s, 2H), 1.21 (s, 2H), 0.94 (s, 1H), 0.86 (s, 1H); ^{13}C NMR (101 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ : 143.6, 134.5, 130.7, 130.17, 128.6, 127.6, 125.2, 124.8, 123.3, 67.1, 62.8, 45.7, 44.4, 40.5, 40.1, 39.9, 39.8, 39.5, 39.3~

38.9 (m); ESI-MS m/z : 520.25 ($\text{M}+1$) $^+$. Anal. calcd for $\text{C}_{31}\text{H}_{30}\text{N}_6\text{O}_2$: C 71.79, H 5.83, N 16.20; found C 71.65, H 5.85, N 16.32.

3.2.2 (1R,4S,5R)-5,6-二{[1-(蒽-9-亚甲基)-1H-1,2,3-三唑-4-亚]甲氧基}甲基}二环[2.2.1]庚烷-2-烯(**2**)的合成

在氮气保护下, 将 115 mg (0.5 mmol)化合物 **3**、280 mg (1.2 mmol)化合物 **5**、25 mg 五水硫酸铜、20 mg 抗坏血酸钠溶于 10 mL DMF 中, 反应混合液室温下反应 4 h. 待反应结束后, 在反应液中加入氯化钠水溶液, 过滤, 取滤渣. 干燥后粗产物用二氯甲烷-甲醇的混合液体($V:V=98:2$)过柱, 减压蒸馏, 得到 284 mg 白色固体 **2**, 产率 80%. m.p. 145~146 $^{\circ}\text{C}$; ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 8.51 (s, 2H), 8.31 (d, $J=8.8$ Hz, 4H), 8.01 (d, $J=8.0$ Hz, 4H), 7.59~7.56 (m, 4H), 7.50~7.46 (m, 4H), 7.10 (s, 2H), 6.51 (s, 4H), 5.73 (s, 2H), 5.30 (s, 2H), 4.25~4.18 (m, 4H), 4.25~4.18 (m, 4H), 3.03 (t, $J=13.2$ Hz, 2H), 2.81 (t, $J=15.4$ Hz, 2H), 2.66 (s, 2H), 2.18 (s, 4H), 1.61~1.58 (m, 1H), 1.27 (d, $J=16.2$ Hz, 1H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 31.0, 41.2, 45.3, 46.3, 48.8, 53.5, 64.1, 70.5, 122.0, 123.0, 123.8, 125.4, 127.6, 129.4, 129.8, 129.8, 130.8, 131.4, 135.0, 145.3; ESI-MS m/z : 698.22 ($\text{M}+1$) $^+$. Anal. calcd for $\text{C}_{45}\text{H}_{40}\text{N}_6\text{O}_2$: C 77.56, H 5.79, N 12.06; found C 77.72, H 5.83, N 12.14.

3.3 紫外及荧光光谱滴定实验

紫外及荧光光谱测定受体分子浓度为 2×10^{-5} mol/L 乙腈-水($V:V=90:10$)溶液, 金属离子配制成 2×10^{-3} mol/L 溶液. 荧光光谱测定时激发波长为 360 nm. 测试时用移液枪向 **1** 和 **2** 中滴加高氯酸盐的阳离子, 观察受体分子与阳离子结合后紫外及荧光光谱变化.

3.4 ^1H NMR 滴定测试

Bruker Vance 400 MHz 核磁共振仪, CD_3CN 溶液中化合物 **2** (2.0×10^{-4} mol/L)中利用累积滴加法逐次加入高氯酸盐的阳离子, 观察受体分子 **2** 与 Hg^{2+} 结合后活泼氢化学位移的变化.

3.5 量子化学结构计算

采用高斯 09 的 B3LYP/6-31G*(d,p)方法, 计算目标化合物 **1**, **2** 与阳离子作用后的结构模型.

辅助材料(Supporting Information) 化合物 **1** 和 **2** 与金属离子的紫外光谱图, ^1H NMR、 ^{13}C NMR 及 ESI-MS. 这些材料可以免费从本刊网站(<http://sioc-journal.cn/>)上下载.

References

- [1] Masayuki, M.; Michael, M.; Peter, W.; Richard, A.; Kim, D. *Org. Lett.* **2005**, *7*, 4943.
- [2] Kallol, B.; Anand, K.; Moupriya, N.; Soumen, B. *Anal. Chem.* **2014**, *86*, 2740.
- [3] Zhang, X.; Guo, C.; Li, Z.; Shen, G.; Yu, R. *Anal. Chem.* **2002**, *74*, 821.
- [4] Seraphine, V.; Hasan, A.; Murat, S.; Jun, Y.; Chuan, H. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 2567.
- [5] Wu, L.; Guo, Q.; Liu, Y.; Sun, Q. *Anal. Chem.* **2015**, *87*, 5318.
- [6] Koushik, G.; Sudipto, D.; Shibashis, H.; Aradhita, B.; Corrado, R.; Partha, R. *J. Mol. Struct.* **2016**, *325*, 1118.
- [7] Mehdi, A.; Roghayeh, S.; Soraia, M. *Sens. Actuators, B* **2016**, *233*, 355.
- [8] Ding, Y.; Zhu, W.-H.; Xie, Y. *Chem. Rev.* **2017**, *117*, 2203.
- [9] Ding, Y.; Li, X.; Li, T.; Zhu, W.; Xie, Y. *J. Org. Chem.* **2013**, *78*, 5328.
- [10] Xie, Y.; Wei, P.; Li, X.; Hong, T.; Zhang, K.; Furuta, H. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 19119.
- [11] Ding, Y.; Tang, Y.; Zhu, W.; Xie, Y. *Chem. Soc. Rev.* **2015**, *44*, 1101.
- [12] Tang, Y.; Ding, Y.; Li, X.; Ågren, H.; Li, T.; Zhang, W.; Xie, Y. *Sens. Actuators, B* **2015**, *206*, 291.
- [13] Martinez-Manez, R.; Sancenon, F. *Chem. Rev.* **2003**, *103*, 4419.
- [14] Kolb, H.; Finn, M.; Sharpless, B. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2001**, *40*, 2004.
- [15] Lau, Y. H.; Rutledge, P. J.; Watkinson, M.; Todd, M. H. *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 2848.
- [16] Ge, J.; Liu, Z.; Cao, Q.; Chen, Y.; Zhu, J. *Chem. Asian J.* **2016**, *11*, 687.
- [17] Dai, B.; Cao, Q.; Wang, L.; Wang, Z.; Yang, Z. *Inorg. Chim. Acta* **2014**, *423*, 163.
- [18] Zhu, J.; Fan, X.; Cao, Q. *Inorg. Chim. Acta* **2016**, *451*, 111.
- [19] Wang, Z.; Palacios, M.; Pavel, A. *Anal. Chem.* **2008**, *80*, 7451.
- [20] JWu, Y.; Tan, Y.; Wu, J.; Chen, S.; Chen, Y.; Zhou, X.; Jiang, Y.; Tan, C. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2015**, *7*, 6882.
- [21] Wang, Z.; Dai, B.; Qiu, J.; Cao, Q.; Ge, J. *Chin. J. Org. Chem.* **2015**, *35*, 2383 (in Chinese).
(王智成, 戴博娜, 丘继芳, 曹迁永, 葛金柱, 有机化学, **2015**, *35*, 2383.)
- [22] Emiliano, T.; Arna, K.; Lisa, M.; Matthew H. T.; Michael, W. *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 319.
- [23] Sui, B.; Kim, B.; Zhang, Y.; Frazer, A.; Belfield, K. *ACS Appl. Mater. Inter.* **2013**, *5*, 2920.
- [24] Maity, D.; Govindaraju, T. *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 7229.
- [25] Xu, K.; Chen, Z.; Zhou, L.; Zheng, O.; Wu, X.; Guo, L.; Qiu, B.; Lin, Z.; Chen, G. *Anal. Chem.* **2015**, *87*, 816.
- [26] Banti, D.; North, M. *Tetrahedron Lett.* **2002**, *43*, 1561.
- [27] Zhou, L.; Sun, Q. *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 16767.
- [28] Reuter, R.; Wegner, H. *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 146.
- [29] Kumari, A.; Swamy, K. *J. Org. Chem.* **2016**, *81*, 1425.
- [30] Caricato, M.; Olmo, A.; Gargiulli, C.; Gattuso, G.; Pasini, D. *Tetrahedron* **2012**, *68*, 7861.
- [31] Szejtli, J. *Cyclodextrine Technology*, Kluwer Academic Publishers, Dodrecht, The Netherlands, **1988**.
- [32] Hua, Y.; Flood, A. H. *Chem. Soc. Rev.* **2010**, *39*, 1262.

(Lu, Y.)