

基于羟苯基苯并咪唑的 Zn^{2+} 比率荧光探针

吴玉防¹ 崔颖娜¹ 李慎敏^{1,2} 贾颖萍^{*,1} 尹静梅^{*,1,2}

(¹ 大连大学环境与化学工程学院, 大连 116622)

(² 大连大学生物有机省重点实验室, 大连 116622)

摘要: 通过羰基将两分子 2-(4-氨基-2-羟苯基)苯并咪唑(4-AHBI)连接, 合成了结构高度对称的新化合物 *N,N'*-二-[3-羟基-4-(2-苯并咪唑)苯基]脲 ($\text{C}_{27}\text{H}_{20}\text{N}_6\text{O}_3$, **1**), 测试了不同溶剂条件下 **1** 的紫外吸收和荧光发射光谱, 研究了 **1** 对 Zn^{2+} 的选择性识别作用。结果表明, 随着溶剂极性的增大, **1** 的紫外吸收峰发生蓝移, 激发态分子内质子转移(ESIPT)荧光发射峰明显增强。与 4-AHBI 相比, **1** 在乙腈溶液中的紫外吸收强度增强约 3.5 倍, 最大吸收峰红移 8 nm, 荧光发射增强 8 倍多。**1** 在乙腈溶液中的 Zn^{2+} 荧光响应行为表明 **1** 与 Zn^{2+} 的结合将导致 **1** 在 445 nm 处的荧光强度不断降低, 而在 395 nm 处出现的新峰的荧光强度不断增强, 具有比率荧光探针的特点, 而且检测范围较宽, 可达 $1 \times 10^{-6} \sim 1 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

关键词: *N,N'*-二-[3-羟基-4-(2-苯并咪唑)苯基]脲; 锌离子; 比率荧光探针

中图分类号: O614.24¹

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2012)05-0910-05

Ratiometric Fluorescent Sensor of Zn^{2+} by Hydroxyphenyl Benzimidazole

WU Yu-Fang¹ CUI Ying-Na¹ LI Shen-Min^{1,2} JIA Ying-Ping^{*,1} YIN Jing-Mei^{*,1,2}

(¹College of Environment and Chemical Engineering, Dalian University, Dalian, Liaoning 116622, China)

(²Liaoning Key Laboratory of Bio-Organic Chemistry, Dalian University, Dalian, Liaoning 116622, China)

Abstract: A novel highly symmetrical compound, *N,N'*-di[3-hydroxy-4-(2-benzimidazole)phenyl]-urea ($\text{C}_{27}\text{H}_{20}\text{N}_6\text{O}_3$, **1**), was synthesized from 2-(4-amino-2-hydroxyphenyl) benzimidazole (4-AHBI), and its specific response to Zn^{2+} as well as its UV absorption and fluorescence emission spectra in different solvents were investigated. The observation indicated that with the polarity of solvent (toluene, acetic ester, methanol, acetonitrile) increasing, the UV absorption peak of **1** was a blue-shift, and the intensity of its excited state intramolecular proton transfer (ESIPT) increased significantly. In comparison with the spectral properties of 4-AHBI, the UV absorption intensity of **1** in acetonitrile solvent was enhanced up to 3.5 folds with a red-shift of 8 nm at the maximum absorption peak, the fluorescence intensity of **1** was enhanced up to 8 folds, indicating that **1** possessed better optical property compared to 4-AHBI. Furthermore, with the increase of Zn^{2+} , the fluorescence intensity of **1** at 445 nm decreased, in the meantime, a new peak at 395 nm was shown up, with intensity increasing gradually. The analysis suggested that **1** could behave as a ratiometric fluorescent sensor for the selective detection of Zn^{2+} with the linear response to a concentration of Zn^{2+} from 1×10^{-6} to $1 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

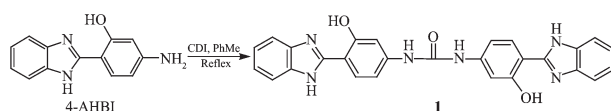
Key words: *N,N'*-di[3-hydroxy-4-(2-benzimidazole)phenyl]-urea; zinc; ratiometric fluorescent sensor

收稿日期: 2011-11-14。收修改稿日期: 2011-12-31。

辽宁省教育厅 2010 年度高等学校科研项目(重点实验室项目)(No.LS2010005)资助项目。

*通讯联系人。E-mail: yingpingjia@163.com; yinjingmei@dlu.edu.cn

2-(4-氨基-2-羟苯基)苯并咪唑(4-AHBI)是一种典型的激发态分子内质子转移(ESIPT)化合物,此分子因具有特殊的光物理过程而倍受关注^[1-2]。近年来,关于 ESIPT 化合物,特别是基于 2-(2'-羟苯基)苯并咪唑类的 ESIPT 化合物^[3-8],作为荧光探针方面的报道较多,但通常为荧光增强或荧光猝灭型,且对离子的检测范围较窄,如 Fahrni 等报道了以 2-(2'-羟苯基)苯并咪唑类为母体的一类锌离子荧光增强型探针,检测范围为 $1.0 \times 10^{-5} \sim 1.0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ^[5]。与荧光增强或荧光猝灭型探针相比,比率荧光探针因可有效消除探针自身浓度、光源强度波动及仪器灵敏性等因素引起的数据失真,从而能够得到更准确的结果^[9-10]。本文利用 N,N' -羰基二咪唑(CDI)的化学特性,将其羰基与两分子的 4-AHBI 反应合成了一个新化合物 N,N' -二-[3-羟基-4-(2-苯并咪唑)苯基]脲($\text{C}_{27}\text{H}_{20}\text{N}_6\text{O}_3$, **1**)(Scheme 1),并研究了其光谱性质。研究发现 **1** 的紫外吸收光谱和荧光发射光谱都比 4-AHBI 有了很大的改善,相同条件下 **1** 比 4-AHBI 的紫外吸收强度增大约 3.5 倍,最大吸收峰红移 8 nm,荧光发射强度增强 8 倍多,这主要是因为 **1** 仍是一个平面分子,而且其共轭体系大大增长。研究还表明,**1** 可以通过更精准的比率荧光的方式来检测锌离子,检测范围为 $1 \times 10^{-6} \sim 1 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$,重现性好,选择性高。



图示 1 **1** 的合成路线

Scheme 1 Synthetic route for **1**

1 实验部分

1.1 仪器和试剂

日本 Jasco 公司 V-560 型 UV-Vis 分光光度计; 日本日立公司 F-4500 型荧光/磷光/发光分光光度计; 美国尼高利公司 Nicolet-550 型红外光谱仪; 瑞士 Bruker 公司 APEX II 质谱仪; 瑞士 Bruker 公司 AV500 型核磁共振仪。4-氨基水杨酸(98%), 邻苯二胺(98%), 多聚磷酸 PPA(98%), N,N' -羰基二咪唑(98%), 以上试剂从上海晶纯实业有限公司购得, 所用溶剂均为分析纯, 使用前均经除水精制。所用无机盐均为上海试剂公司分析纯试剂。

1.2 **1** 的合成

将 0.225 g (1.0 mmol) 4-AHBI^[11]和 0.097 g (0.6

mmol) CDI 加入到 20 mL 甲苯中, 在干燥和氮气保护下搅拌回流, 油浴温度控制在 $118 \sim 120^\circ\text{C}$, 反应瓶中逐渐出现淡黄色固体, 12 h 后淡黄色固体的量不再增加, 停止反应。反应液冷却至室温, 过滤得到粗产物, 用 8 mL DMSO 对粗产物进行重结晶, 将 DMSO 溶液加热到 100°C , 待淡黄色固体溶解后将溶液冷却至室温, 再用冰水冷却, 将析出的固体过滤后再用真空干燥器进行干燥, 得到淡黄色固体产品 0.216 g, 产率 91%。IR(KBr), $\nu(\text{cm}^{-1})$: 3 344, 3 185, 3 046, 1 777, 1 642, 1 623。 ^1H NMR(DMSO- d_6), δ : 7.22 (m, 2H), 7.27 (dd, $J=8.65$ Hz, 1H), 7.43 (d, $J=1.75$ Hz, 1H), 7.61 (m, 2H), 7.94 (d, $J=8.60$ Hz, 1H), 12.22 (s, 1H), 13.25 (s, 1H)。MALDI-TOF, m/z : 理论值 476.5 (M^+); 实测值 477.1 ($\text{M}+\text{H}$)⁺, 499.1 ($\text{M}+\text{Na}$)⁺。

1.3 **1** 和 4-AHBI 的光谱性质研究

分别配制浓度为 $0.5 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 **1** 的乙腈溶液(甲醇溶液、甲苯溶液或乙酸乙酯溶液)和浓度为 $0.5 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 4-AHBI 的乙腈溶液, 以相应的纯溶剂为空白, 测定它们的紫外光谱, 并在 350 nm 激发光激发下测定它们的荧光光谱。

1.4 **1** 溶液的 Zn^{2+} 荧光滴定方法

配制浓度分别为 1×10^{-1} 、 1×10^{-2} 、 $1 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 等一系列的 Zn^{2+} 水溶液。首先, 向样品池中加入 3 mL **1** 的乙腈溶液($0.5 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$), 依次滴加浓度为 $1 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 Zn^{2+} 水溶液 3、3.9、9.6 μL , 充分混匀后在 350 nm 激发光激发下扫谱; 然后分别换成浓度为 1×10^{-2} 、 1×10^{-1} 和 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 Zn^{2+} 水溶液重复上述操作, 以避免使用同一低浓度的 Zn^{2+} 水溶液进行滴加所需体积过大带来的影响。

1.5 **1** 溶液对不同金属离子的荧光响应性能

向 3 mL **1** 的乙腈溶液($0.5 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)中加入 15 μL 金属离子水溶液($1 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$), 使配体与金属离子比例为 100:1, 充分混匀后在 350 nm 激发光激发下记录荧光光谱。为考察其它金属离子对 **1** 检测 Zn^{2+} 时的影响, 在 3 mL **1** 的乙腈溶液($0.5 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)中分别加入 15 μL 的其它金属离子水溶液 ($1 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) 和 15 μL Zn^{2+} 水溶液($1 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$), 充分混匀后扫谱。

1.6 **1** 溶液的 Zn^{2+} 紫外滴定方法

配制浓度分别为 1×10^{-2} 、 $1 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 Zn^{2+} 水溶液。首先, 向样品池中加入 3 mL **1** 的乙腈溶液($1 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$), 每次滴加浓度为 $1 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 Zn^{2+} 水溶液 15 μL , 充分混匀后测定吸收光谱, 滴加

3 次后,将样品池洗净,重新加入 3 mL **1** 的乙腈溶液 ($1 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$),依次滴加浓度为 $1 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 Zn^{2+} 水溶液 6、3、3、6、6 μL ,充分混合后测定吸收光谱,参比池中每次加入与相应样品相同含水量的乙腈以消除引入水的影响。

2 结果与讨论

2.1 **1** 在不同溶剂中的光谱性质

图 1 显示的是 **1** 在不同溶剂甲苯、乙酸乙酯、甲醇和乙腈中的紫外吸收光谱(a)和荧光发射光谱(b)图,这 4 种不同溶剂的介电常数分别是 2.38、6.02、32.70、37.50,极性依次增大。由图 1(a)可以看

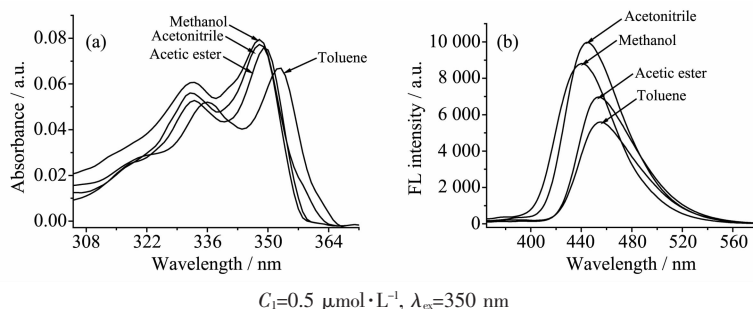


图 1 **1** 在不同溶剂中的紫外光谱图 (a) 和荧光光谱图 (b)

Fig.1 UV spectra (a) and fluorescence spectra (b) of **1** in different solvents

2.2 **1** 和 4-AHBI 光谱性质比较

图 2 显示的是 **1** 和 4-AHBI 分别在乙腈溶液中的紫外吸收光谱(a)和荧光发射光谱(b)图。由图 2(a)可知,与 4-AHBI^[2,13]相比,**1** 的吸光强度大大增强,最大吸收峰强度增强约 3.5 倍,且最大吸收峰的波长红移明显,约 8 nm,这说明通过羰基将两分子 4-

出,随着溶剂极性的增大,紫外吸收峰发生了蓝移,以最大吸收峰为例,在甲苯、乙酸乙酯、甲醇和乙腈中的 λ_{max} 分别为 353、349、348、348 nm,这是因为随着溶剂极性的增加,分子内的部分氢键结构遭到破坏,导致苯环与苯并咪唑环之间的共轭程度降低^[2,12]。另外,仅从介电常数而言,甲醇的极性不及乙腈,但甲醇是质子型极性溶剂,对分子内的氢键影响更大,因此 **1** 在甲醇和乙腈中最大吸收峰蓝移程度相同。由图 1(b)可知,随着溶剂极性的增大,ESIPT 荧光发射峰明显增强,且蓝移,说明 **1** 在极性溶剂中更易发生 ESIPT 过程。

AHBI 连接得到的新化合物 **1** 的共轭体系增长了。4-AHBI 的荧光性质已有报道,其最强荧光发射峰是 ESIPT 荧光峰^[2]。从图 2(b)可以看出,**1** 的 ESIPT 荧光峰更强,其发射强度比 4-AHBI 增强 8 倍多,说明新化合物 **1** 更易发生 ESIPT 过程。

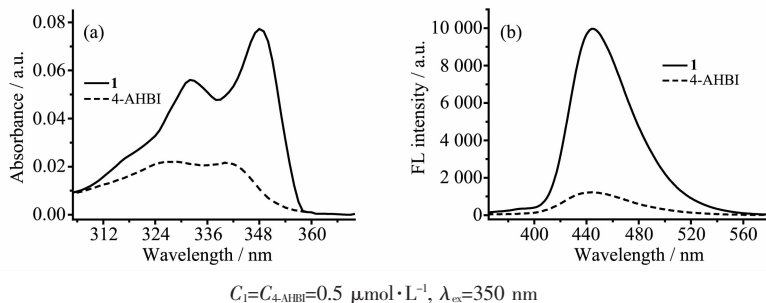


图 2 乙腈溶液中 **1** 和 4-AHBI 的紫外光谱图 (a) 和荧光光谱图 (b)

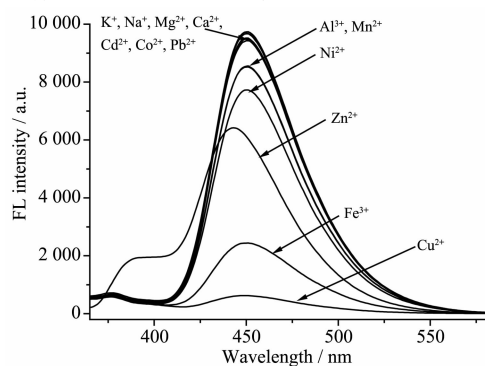
Fig.2 UV spectra (a) and fluorescence spectra (b) of **1** and 4-AHBI in acetonitrile solution

2.3 **1** 对锌离子的荧光检测

在化合物 **1** 的乙腈溶液中分别加入 100 倍量的 K^+ 、 Na^+ 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Co^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Al^{3+} 、 Mn^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Fe^{3+} 和 Cu^{2+} 等 13 种不同的金属离子,研究了它们对 **1** 的荧光发射的影响,如图 3 所示。从图 3 可

知,**1** 对 K^+ 、 Na^+ 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Co^{2+} 、 Pb^{2+} 的响应很弱, Al^{3+} 、 Mn^{2+} 、 Ni^{2+} 能够使 **1** 的荧光发射轻微猝灭, Fe^{3+} 和 Cu^{2+} 猝灭的较为严重,而只有 Zn^{2+} 在最大发射峰猝灭的同时,在 395 nm 处出现了一个新的荧光发射峰,呈现出比率荧光的特征,因此,新化合物 **1**

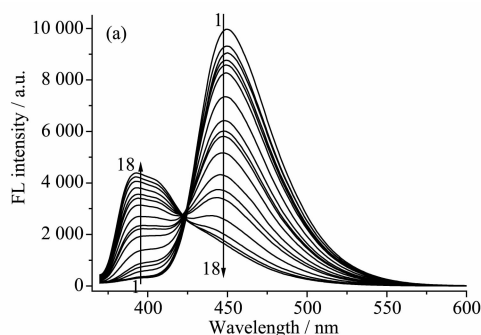
具备了作为检测 Zn^{2+} 的比率荧光探针的基本条件。



$C_1 = 0.5 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $C_{\text{ion}} = 5 \times 10^{-5} \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $\lambda_{\text{ex}} = 350 \text{nm}$

图3 加入不同金属离子时 **1** 的荧光光谱

Fig.3 Fluorescence spectra of **1** in the presence of various metal ions



1: blank, 2: 1×10^{-6} , 3: 2×10^{-6} , 4: 5×10^{-6} , 5: 8×10^{-6} , 6: 1×10^{-5} , 7: 2×10^{-5} , 8: 5×10^{-5} , 9: 8×10^{-5} , 10: 1×10^{-4} , 11: 2×10^{-4} , 12: 5×10^{-4} , 13: 8×10^{-4} , 14: 1×10^{-3} , 15: 2×10^{-3} , 16: 5×10^{-3} , 17: 8×10^{-3} , 18: $1 \times 10^{-2} \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$; $C_1 = 0.5 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$

图4 (a) 乙腈溶液中 **1** 在滴加 ZnCl_2 过程中的荧光光谱 ($\lambda_{\text{ex}} = 350 \text{nm}$), (b) 根据 395 nm 和 445 nm 处荧光强度变化给出的滴定曲线

Fig.4 (a) Fluorescence spectra of **1** in acetonitrile solution obtained in Zn^{2+} titration process ($\lambda_{\text{ex}} = 350 \text{nm}$), (b) Corresponding titration profiles according to the emission at 395 nm and 445 nm

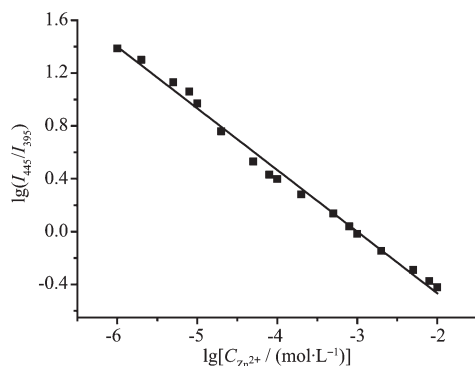
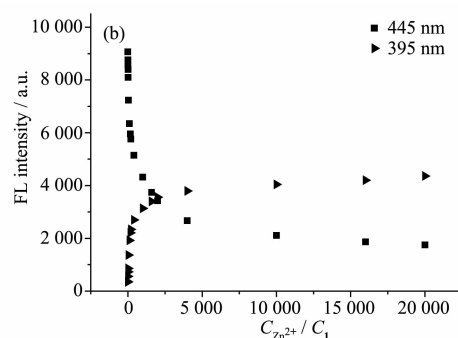


图5 $\lg(I_{445}/I_{395})$ 与 $\lg C_{\text{Zn}^{2+}}$ 的线性关系图

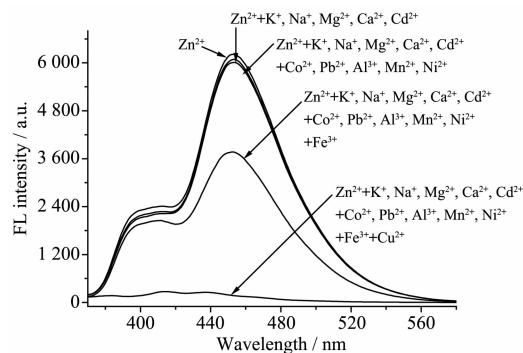
Fig.5 Plot of $\lg(I_{445}/I_{395})$ as a function of the $\lg C_{\text{Zn}^{2+}}$

另外研究了其它金属离子对 **1** 检测 Zn^{2+} 时的影响,如图6所示。在 **1** 的乙腈溶液中加入 100 倍的 Zn^{2+} 后,再分别加入 100 倍的 K^+ 、 Na^+ 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Co^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Al^{3+} 、 Mn^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Fe^{3+} 和 Cu^{2+} , 发现 Fe^{3+} 和

为了探讨 **1** 对 Zn^{2+} 比率荧光的定量关系,研究了 **1** 在乙腈溶液中进行 Zn^{2+} 滴定的荧光发射光谱,如图4所示。可以看出,随着 Zn^{2+} 的滴加,445 nm 处的荧光强度不断降低,395 nm 处出现的新峰的荧光强度不断增强,而且当 Zn^{2+} 的浓度远高于 **1** 的浓度时,仍未能达到平衡,这可能与 **1** 对 Zn^{2+} 配位能力不强有关,也可能与 **1** 和 Zn^{2+} 会形成多个配位物种有关^[14]。当以荧光峰强度变化 $\lg(I_{445}/I_{395})$ 为纵坐标, $\lg C_{\text{Zn}^{2+}}$ 为横坐标做工作曲线,表明 $\lg(I_{445}/I_{395})$ 与 $\lg C_{\text{Zn}^{2+}}$ 呈现较好的线性关系(图5),趋势线方程: $\lg(I_{445}/I_{395}) = -0.47 \lg C_{\text{Zn}^{2+}} - 1.40 (R^2 = 0.993)$,说明新化合物 **1** 的确可以作为 Zn^{2+} 的比率荧光探针,对 Zn^{2+} 浓度的检测范围较宽,为 $1 \times 10^{-6} \sim 1 \times 10^{-2} \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。



Cu^{2+} ,尤其是 Cu^{2+} 使荧光猝灭明显,能够干扰 Zn^{2+} 的检测,这可能是由于二价铜离子是 d^9 结构的顺磁性离子,对荧光具有极强的猝灭性^[15],至于 Fe^{3+} 使荧光

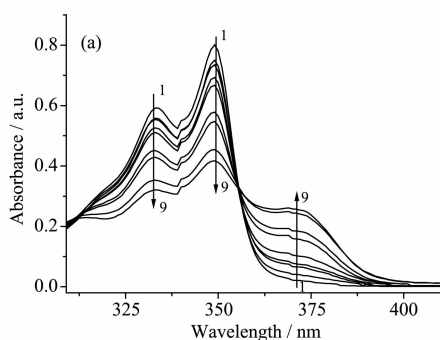


$C_1 = 0.5 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $C_{\text{ion}} = 5 \times 10^{-5} \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $\lambda_{\text{ex}} = 350 \text{nm}$

图6 不同金属离子对 **1** 检测 Zn^{2+} 时的干扰影响

Fig.6 Effects of various metal ions on the determination of Zn^{2+} with **1** as sensor

猝灭的原因是否与 Fe^{3+} 也是顺磁性离子有关,还有待进一步研究。其它金属离子的存在对 Zn^{2+} 的检测基本无影响,说明 Zn^{2+} 的配位能力可能远强于这些金属离子,其中值得一提的是 Cd^{2+} , 由于它和 Zn^{2+} 有相似电子构型,经常会干扰 Zn^{2+} 的测定^[16],但在本研究中, Cd^{2+} 的存在对 Zn^{2+} 的检测基本无影响,原因可能是 Cd^{2+} 的半径比 Zn^{2+} 大,不利于与 **1** 进行配位。



1: blank, 2: 5×10^{-6} , 3: 1×10^{-5} , 4: 1.5×10^{-5} , 5: 2×10^{-5} , 6: 3×10^{-5} , 7: 4×10^{-5} , 8: 6×10^{-5} , 9: $8 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; $C_1 = 1 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

图7 (a) 乙腈溶液中 **1** 在滴加 ZnCl_2 过程中的紫外光谱, (b) 根据 372 nm 处紫外吸收变化给出的滴定曲线

Fig.7 (a) UV spectra of **1** in acetonitrile solution obtained in Zn^{2+} titration process, (b) Corresponding titration

profile according to the absorbance at 372 nm

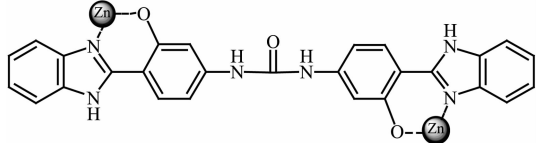


图8 Zn^{2+} 与 **1** 形成的配合物的示意图

Fig.8 Diagram of Zn^{2+} -bound form of **1**

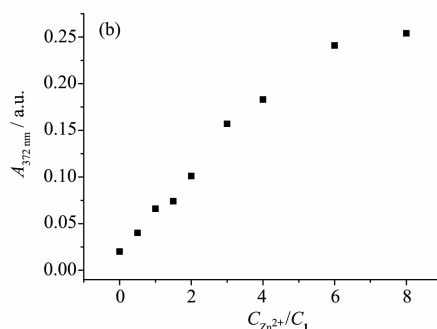
3 结论

使用简单方法将两分子具有 ESIPT 性质的 4-AHBI 连接, 合成了一个新的化合物 N,N' -二-[3-羰基-4-(2-苯并咪唑)苯基]脲(**1**), 与 4-AHBI 相比, **1** 具有更好的光学性能, 其紫外吸收强度和荧光发射强度均明显增强。虽然荧光滴定和紫外滴定实验都表明 **1** 对 Zn^{2+} 的配位能力不强, 还存在多种配位的可能性, 但是, 荧光实验表明, **1** 与 Zn^{2+} 的配位完全满足比率荧光探针的特点, 而且对 Zn^{2+} 的检测有较好的选择性, 趋势线方程为 $\lg(I_{445}/I_{395}) = -0.47 \lg C_{\text{Zn}^{2+}} - 1.40$ ($R^2 = 0.993$), 检测范围较宽, 达 $1 \times 10^{-6} \sim 1 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

参考文献:

[1] Yang X F, Qi H P, Wang L P, et al. *Talanta*, **2009**, *80*:92-97
[2] Rodembusch F S, Leusin F P, Campo L F, et al. *J. Lumin.*, **2007**, *126*:728-734

Zn^{2+} 紫外滴定结果[图 7(a)]表明 **1** 位于 334 nm 和 348 nm 处的吸收峰逐渐降低, 并在 372 nm 处出现了新峰, 这与 **1** 和 Zn^{2+} 配位并发生了酚羟基的去质子化作用有关, 如图 8 所示^[5], 从而抑制了 **1** 原有的 ESIPT 过程。而滴定曲线[图 7(b)]也说明 **1** 和 Zn^{2+} 可能会形成多个配位物种, 反映出 **1** 对 Zn^{2+} 的配位能力确实不强^[14]。



[3] Qin W, Obare S O, Murphy C J, et al. *Anal. Chem.*, **2002**, *74*:4757-4762
[4] Zhang X B, Peng J, He C L, et al. *Anal. Chim. Acta*, **2006**, *567*:189-195
[5] Henary M M, Fahrni C J. *J. Phys. Chem. A*, **2002**, *106*:5210-5220
[6] Ma Q J, Zhang X B, Zhao X H, et al. *Spectrochim. Acta, Part A*, **2009**, *73*:687-693
[7] ZHENG Jia-Jin(郑加金), ZHANG Gui-Lan(张桂兰), WU Feng(吴峰), et al. *Spectrosc. Spectr. Anal. (Guangpuxue Yu Guangpu Fenxi)*, **2008**, *28*(5):970-973
[8] YUAN Yan-Jie(袁彦杰), HE Rong-Xing(何荣幸), WANG Hui(王辉), et al. *Chem. J. Chinese Universities (Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao)*, **2009**, *30*(5):992-1000
[9] LIU Ge(刘阁), SHAO Jie(邵杰). *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2011**, *27*(4):731-736
[10] Henary M M, Wu Y G, Fahrni C J. *Chem. Eur. J.*, **2004**, *10*:3015-3025
[11] Rodembusch F S, Leusin F P, Bordignon L B, et al. *J. Photochem. Photobiol. A*, **2005**, *173*:81-92
[12] Santra S, Krishnamoorthy G, Dogra S K. *Chem. Phys. Lett.*, **1999**, *311*:55-61
[13] Mintova S, Waele V D, Holz M, et al. *J. Phys. Chem. A*, **2004**, *108*:10640-10648
[14] WAN Dan-Dan(丹丹), SU Guang-Yu(苏光余), XU Zi-Hua(许子华), et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2008**, *24*(8):1253-1260
[15] XU Zhao-Chao(徐兆超). *Thesis for the Doctorate of Dalian Univ. Tech.*(大连理工大学博士学位论文). **2006**.
[16] Taki M, Wolford J L, O'Halloran T V. *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, *126*(3):712-713