

DOI:10.19431/j.cnki.1673-0062.2018.03.015

香豆素类衍生物的设计、合成及应用研究

郦志阳, 蒋敏, 彭鹏程, 苏昌霖, 肖锡林*

(南华大学 化学化工学院, 湖南 衡阳 421001)

摘要: 香豆素及其衍生物具有很强荧光性, 香豆素类荧光探针广泛应用于药物开发、疾病监测、金属离子检测等。随着工业化的发展, 越来越多的有毒金属离子存在于我们生活环境之中, 如何快速有效地识别金属离子显得尤为重要。用 4-甲基-8-甲酰基-7-羟基香豆素、2-氨基吡啶反应合成了一种能够识别 Cr^{3+} 的新型荧光分子探针 MFHC。当溶液为乙腈时该配体对 Cr^{3+} 具有高度的选择性识别作用, 并且当其他离子在高于 Cr^{3+} 浓度 5 倍的情况下该配体仍具有较强的抗干扰能力。荧光滴定实验表明: 主体与配体之间的配位比应为 1:1, 检测限为 $1.19 \times 10^{-11} \mu\text{mol/L}$ 。

关键词: 荧光探针; 香豆素类衍生物; Cr^{3+} ; 配位

中图分类号: O433.4; TL211 **文献标志码:** B **文章编号:** 1673-0062(2018)03-0084-06

Study on Design, Synthesis and Application of Coumarin Derivatives

LI Zhiyang, JIANG Min, PENG Pengcheng, SU Changlin, XIAO Xilin*

(School of Chemistry and Chemical Engineering, University of South China,
Hengyang, Hunan 421001, China)

Abstract: Coumarin and its derivatives are highly fluorescent. Coumarin fluorescent probes are widely used in drug development, disease monitoring, and metal ion detection. With the development of industrialization, more and more toxic metal ions are present in our living environment. It is particularly important to identify metal ions efficiently and quickly. In this paper, a novel fluorescent molecular probe MFHC capable of recognizing Cr^{3+} was synthesized from 4-methyl-8-formyl-7-hydroxycoumarin and 2-aminomethylpyridine. When the solution is acetonitrile, the ligand has a high selective recognition effect on Cr^{3+} , and the ligand still has a strong anti-interference ability when the other ions are higher than the Cr^{3+} concentration by 5 times. The fluorescence titration experiments show that the coordination ratio between

收稿日期: 2018-03-15

基金项目: 国家自然科学基金项目(11475079)

作者简介: 郦志阳(1993-), 男, 硕士研究生, 主要从事于环境与生化分析的研究. E-mail: usclzy@163.com. * 通信作者: 肖锡林(1978-), 男, 教授, 博士, 主要从事于分析化学与环境生化分析方面的研究. E-mail: xiaoxl2001@163.com

host and ligand should be 1 : 1, and the detection limit was $1.19 \times 10^{-11} \mu\text{mol/L}$.

key words: fluorescent probe; coumarin derivatives; Cr^{3+} ; coordination

0 引言

过渡金属和重金属广泛存在于自然环境中,和人们的生活密切相关.随着工业化的发展,越来越多的有毒金属离子遗留在我们的生活环境之中,荧光分子探针可以实现对它们的检测.相较于其他检测方法,荧光分子探针具有快速简单、选择性好、灵敏度高、实时监控、响应时间短、原位监测等优点^[1].这种荧光分子探针的受体分子通过对金属离子的特殊识别,实现荧光信号的变化.将这种信号转换成已知信息,根据荧光基团的物理性质,可以识别金属离子.荧光探针广泛应用于药物开发、疾病监测、金属离子检测等方面^[2-4].这对保护环境和生命活动具有重要意义.

香豆素及其衍生物具有苯并吡喃酮结构,它的荧光量子产率高,并且其产生的荧光稳定,切斯托克斯位移大,近年来成为有机染料的重要品种,主要用作荧光染料^[5]、溶剂染料^[6]和荧光增白剂^[7].香豆素及其衍生物的取代基以甲氧基、羟基、亚甲二氧基、异戊烯基为主.当香豆素的 7 号位取代基为供电子基时,香豆素将红移并且荧光强度增强^[8].这类香豆素及其衍生物性质稳定、荧光性强,适合用作荧光分子探针的荧光团.香豆素及其衍生物的合成方法多种多样,其中以 Perkin 反应^[9]最为经典.还有 Pechman 反应^[10]、Knoevenagel 反应^[11]较为常用.本论文合成的带有羟基的香豆素,这类化合物一般具有很强的荧光性,而且荧光稳定.通过多次实验研究发现^[12-15],利用 Perkin 反应和 Knoevenagel 反应合成带有羟基的香豆素,一般较难反应且产率低,而 Pechmann 反应来合成这类产物产率较高.间苯二酚和乙酰乙酸乙酯在浓硫酸的催化下,反应生成 4-甲基-7-羟基香豆素.通过合理的配料比,可以节约原料和增大产率,这符合绿色化学的观念.

根据上述荧光探针识别的原理^[16-19],结合香豆素类衍生物的光谱性质和合成方法.本实验主要进行香豆素类衍生物的设计、合成及应用研究.利用 Pechmann 反应合成 4-甲基-7-羟基香豆素,接着进行还原反应,再利用醛基和氨基的缩合反应来合成目标产物分子 MFHC.该分子经过溶剂的选择、离子的选择性实验、抗干扰实验、荧光滴定实验等检测,对其性质有了更进一步的了解.以

此来制备新型金属荧光分子探针.

1 实验部分

1.1 实验仪器和试剂

仪器:UV-3900 紫外—可见分光光度计(日本日立公司),Hitachi F-7000 荧光光谱仪(日本日立公司),IR Prestige-21 傅立叶变换红外光谱仪(日本岛津公司),Bruker 400 MHz NMR 核磁谱仪(瑞士布鲁克公司),Flash EA 1112 元素分析仪(美国热电公司),SHB-III 循环水式多用真空泵(山东省菏泽市祥龙电子科技有限公司),RE52CS-1 旋转蒸发器(上海亚荣生化仪器厂),WRS-1B 数字熔点仪(上海申光仪器仪表有限公司),ZF-1 型三用紫外分析仪(上海舒源分析仪器厂),98-II-B 磁力搅拌电热套(苏州江东精密仪器有限公司),DZF-6020 真空干燥箱(上海三发科学仪器有限公司),ZNHW-II 型电子智能控温仪(巩义市予华仪器有限责任公司).

试剂:间苯二酚(Aladdin 化学试剂有限公司),乙酰乙酸乙酯(天津市福晨化学试剂厂),六亚甲基四胺(Aladdin 化学试剂有限公司),浓硫酸(上海苏懿化学试剂有限公司),2-氨基吡啶(成都艾科达化学试剂有限公司),乙醇(国药集团化学试剂有限公司),氢氧化钠(永华化学科技有限公司),冰乙酸(天津市福晨化学试剂厂).

1.2 分子设计

用 Pechmann 反应原理,以间苯二酚和乙酰乙酸乙酯为原料合成了 4-甲基-7-羟基香豆素,进而进行还原反应,再利用醛基和氨基的缩合反应来合成了一种能够识别 Cr^{3+} 的新型荧光分子探针 MFHC.根据绘制的 Chemdraw 3D 模拟图(如图 1),结合配合物的性质^[20-22],在能量最低的时候,通过醛基和氨基的缩合反应,4-甲基-8-甲酰基-7-羟基香豆素上的氧原子与 2-氨基吡啶上的氮原子形成三原子空腔,该空腔可以与金属离子进行配位.

1.3 合成步骤

4-甲基-7-羟基香豆素的合成:(见图 2)将 22 g 间苯二酚充分溶解在 26 g 乙酰乙酸乙酯中,充分混合.将 200 mL 浓硫酸加入到 500 mL 的三颈烧瓶中,待浓硫酸温度降到 0 °C,逐滴滴加上述澄清液体并充分搅拌 3 h.撤去冰水浴,在室温条

件下,充分搅拌 20 h.再将反应混合物倒入 350 mL 冰水中,有大量白色固体析出,静置沉淀,抽滤.再将得到的固体溶解在质量分数为 5%的氢氧化钠溶液中,充分搅拌,进行抽滤,除去不溶物.收集滤液,将滤液用稀硫酸调节 pH 至中性.溶液中有固体析出,静置沉淀,抽滤得到固体.重结晶得到纯产物 4-甲基-7-羟基香豆素.

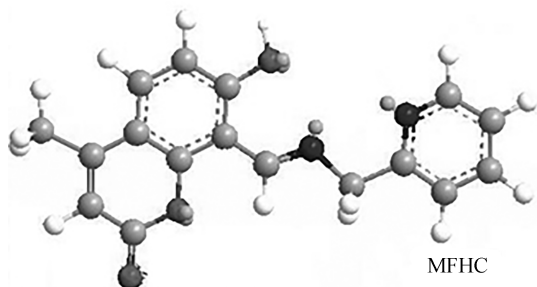


图1 MFHC 的 Chemdraw 3D 模拟图

Fig.1 Chemdraw 3D simulation of MFHC

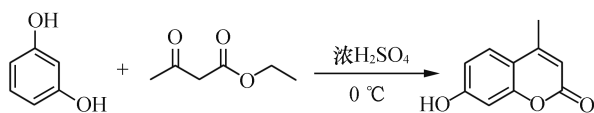


图2 4-甲基-7-羟基香豆素的合成

Fig.2 Synthesis of 4-methyl-7-hydroxycoumarin

4-甲基-8-甲酰基-7-羟基香豆素的合成:(如图3所示)将 0.5 g 的 4-甲基-7-羟基香豆素和 1 g 的六亚甲基四胺充分混合加入到 50 mL 的三颈烧瓶中,加入 4 mL 冰乙酸作为溶剂,在 95 °C 温度下搅拌 6 h,充分反应.随后加入 10 mL 稀释的浓盐酸,调节温度至 80 °C,反应 1 h 后冷却,随后倒入 40 mL 的冰水中,放入冷藏室静置 10 h.将静置的混合液用乙酸乙酯进行萃取、蒸馏,待有少量固体析出时,停止加热,并加入 2~3 勺硅胶.所得固体通过硅胶柱层层析(展开剂 乙酸乙酯:石油醚体积比=1:1)分离,得到黄色固体 4-甲基-8-甲酰基-7-羟基香豆素.

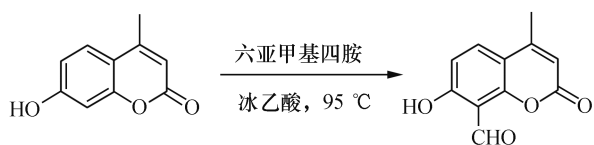


图3 4-甲基-8-甲酰基-7-羟基香豆素的合成

Fig.3 Synthesis of 4-methyl-8-formyl-7-hydroxycoumarin

MFHC 的合成:(如图4所示)在 100 mL 的三颈烧瓶中加入 204 mg 的带醛基的香豆素,用一定

量的无水乙醇溶解,然后滴加 108 mg 的 2-氨基吡啶,加入 2~3 滴乙酸作为催化剂,在 80 °C 下反应 3 h.重结晶得到最终产物 MFHC,并对产物 MFHC 进行 ^1H NMR 和元素分析.

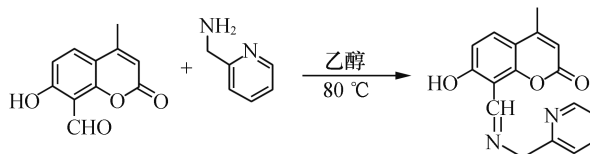


图4 MFHC 的合成

Fig.4 Synthesis of MFHC

1.4 荧光探针性质的测定

1.4.1 溶剂的选择实验

首先配制 1×10^{-5} mol/L 的 MFHC 溶液.分别取 3 mL 不同的溶剂于紫外比色皿中,再向比色皿中加入 3 μL 的 MFHC 溶液,然后依次将紫外比色皿放入紫外分析仪器中,测出它们的紫外最大吸收波长、紫外最大吸收.然后将配置好的紫外比色皿中的溶剂移到荧光比色皿中,将荧光比色皿放入荧光分析仪器中,以之前测得紫外最大吸收波长为依据测出荧光最大发射波长以及荧光强度^[23].

1.4.2 MFHC 的选择性实验

首先配制 1×10^{-5} mol/L 的各种常见金属离子水溶液(常见金属离子有 Fe^{3+} , Al^{3+} , Cr^{3+} , NH_4^+ , Zn^{2+} , Cu^{2+} , Co^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Mg^{2+} , Mn^{2+} , Pb^{2+} , Hg^{2+} , Ni^{2+} , Na^+ , K^+ 等).先取 3 mL 的水于紫外比色皿中,然后再加入 3 μL 的 MFHC 溶液,最后再分别加入 3 μL 的各种金属离子溶液,然后依次将紫外比色皿放入紫外分析仪器中,测出它们的紫外最大吸收波长、紫外最大吸收波长.然后将配置好的紫外比色皿中的溶剂移到荧光比色皿中,将荧光比色皿放入荧光分析仪器中,以之前测得紫外最大吸收波长为依据测出荧光最大发射波长以及荧光强度.

1.4.3 MFHC 的抗干扰性实验

首先取 3 mL 水、3 μL MFHC 溶液和 3 μL 铬离子溶液作为配体于紫外比色皿中,然后分别向紫外比色皿中加入金属离子(剩余的 15 种金属离子) 15 μL ,然后依次将紫外比色皿放入紫外分析仪器中,测出它们的紫外最大吸收波长、紫外最大吸收波长.然后将配置好的紫外比色皿中的溶剂移到荧光比色皿中,将荧光比色皿放入荧光分析仪器中,以之前测得紫外最大吸收波长为依据按

照软件方法测出荧光最大发射波长以及荧光强度。

1.4.4 荧光滴定实验

首先取 3 mL 水和 3 μL MFHC 溶液作为配体于紫外比色皿中,然后分别加入 0.3、0.6、0.9、1.2、1.5、1.8、2.1、2.4、2.7、3.0、3.6、4.2、4.8、5.4、6.0 μL 的铬离子于紫外比色皿中,然后依次将紫外比色皿放入紫外分析仪器中,测出它们的紫外最大吸收波长.然后将配置好的紫外比色皿中的溶剂移到荧光比色皿中,将荧光比色皿放入荧光分析仪器中,以之前测得紫外最大吸收波长为依据测出荧光最大发射波长以及荧光强度。

2 结果与讨论

2.1 MFHC 的核磁共振氢谱图

用 ^1H NMR (300 MHz, DMSO) 对分子 MFHC 进行扫描得到核磁共振氢谱图 (如图 5 所示). 由图可知, 该分子主要有 10 组峰, 其中 $\delta = 2.43 \times 10^{-6}$ (s, 3H, C-H), $\delta = 5.14 \times 10^{-6}$ (s, 2H, C-H), $\delta = 6.27 \times 10^{-6}$ (s, 1H, C-H), $\delta = 7.09 \times 10^{-6}$ (d, 1H, ArH), $\delta = 7.67 \times 10^{-6}$ (m, 1H, ArH), $\delta = 7.78 \times 10^{-6}$ (d, 1H, ArH), $\delta = 8.51 \times 10^{-6}$ (m, 1H, C-H), $\delta = 8.54 \times 10^{-6}$ (s, 1H, C-H), $\delta = 10.27 \times 10^{-6}$ (s, 1H, O-H), 根据各峰的化学位移和归属, 推断化学分子式为 $\text{C}_{17}\text{H}_{14}\text{O}_3\text{N}_2$.

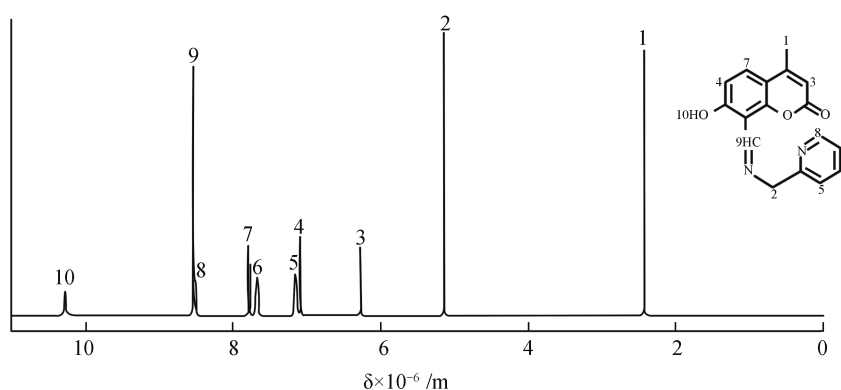


图 5 MFHC 的核磁共振氢谱图

Fig.5 ^1H NMR spectrum of MFHC

2.2 MFHC 的元素分析

配体的元素分析结果列于表 1 所示. 可知 C、H、O、N 的质量分数实验值和理论值大致相吻合, 可初步证明产物为目标产物, 化学式推断为 $\text{C}_{17}\text{H}_{14}\text{O}_3\text{N}_2$.

表 1 MFHC 的元素分析

Table 1 Elemental analysis of MFHC				
$\text{C}_{17}\text{H}_{14}\text{O}_3\text{N}_2$	C	H	O	N
计算值	69.39	4.76	16.33	9.52
实测值	69.12	4.81	16.49	9.58

2.3 荧光探针性质的测定

2.3.1 溶剂的选择实验

为了找出目标产物 MFHC 在何种溶剂中荧光强度最大, 将其溶解在不同溶剂中, 进行紫外和荧光检测. 表 2 所示为目标产物 MFHC 在不同溶剂中紫外最大吸收波长, 荧光最大发射波长和强度的数据. 可以发现, 不断增加溶剂极性的极性, 化合物 MFHC 的最大紫外吸收波长逐渐增大, 往

红外方向移动. 荧光最大发射波长往红外方向移动幅度更大. 根据荧光强度, 发现该化合物在乙醇和乙腈溶剂中荧光强度最大. 综上所述, 选择乙醇、乙腈为溶剂来测试该化合物对不同金属离子的识别能力。

表 2 配体在不同溶剂中的紫外和荧光光谱数据

Tebal 2 Uv and fluorescence spectra of ligands in different solvents			
溶剂	$\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$	$\lambda_{\text{em}}/\text{nm}$	IF
Toluene	220	527	2.58
CH_2Cl_2	234	563	45.59
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$	286	581	273.50
$\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$	292	570	83.96
CH_3OH	304	582	263.40
1,4-dioxane	312	598	102.60
acetone	318	602	2.37
CH_3CN	326	621	265.80
DMF	332	681	24.72
DMSO	338	681	23.87

2.3.2 MFHC 的选择性实验

为了找出该目标产物 MFHC 对金属离子的识别能力,可用乙腈为溶剂定容至 1×10^{-5} mol/L, 配置等浓度的常见金属离子氯化物等体积混合, 进行荧光检测. 结果如图 6 所示, 发现目标产物 MFHC 与 Cr^{3+} 进行配位时, 荧光强度变化幅度很大, 而其他离子的荧光强度几乎没有变化. 综上所述, 该化合物在以乙腈为溶剂的溶液中可以准确的识别 Cr^{3+} 离子.

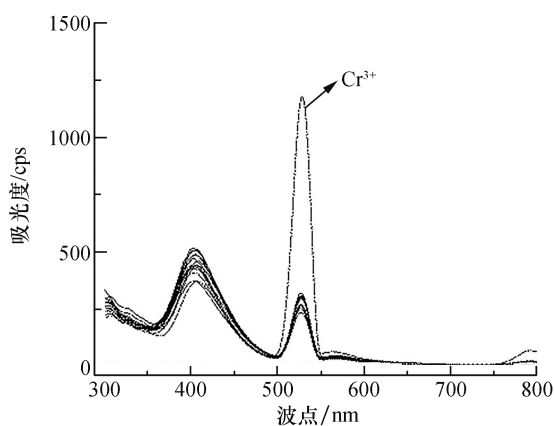


图 6 化合物 MFHC 与阳离子的荧光发射光谱图
Fig.6 Compound MFHC and cationic fluorescence emission spectrogram

2.3.3 MFHC 的抗干扰性实验

为了检测 Cr^{3+} 离子与其他金属离子共同存在于同一溶液中是否对其识别性能有影响. 可以用上面配置的目标产物 MFHC 和 Cr^{3+} 离子的混合液, 再加入 5 倍其他金属离子 (浓度为 7×10^{-5} mol/L) 的溶液进行荧光检测. 将所测数据填写到图 7 中, 可发现, 其他金属离子几乎不影响目标产物对 Cr^{3+} 的识别作用. 综上所述, 该化合物抗干扰能力很强.

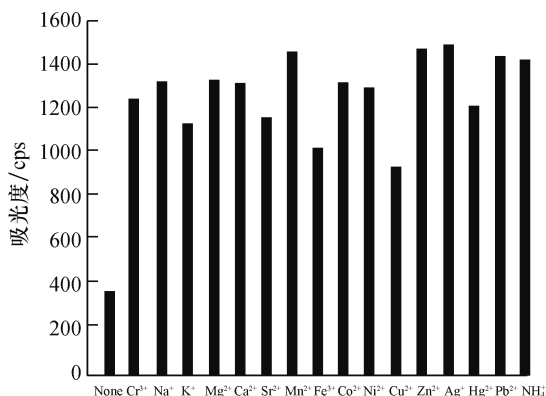


图 7 MFHC 的干扰性实验
Fig.7 Interference experiment of MFHC

2.3.4 荧光滴定实验

为了进一步研究 MFHC 和 Cr^{3+} 离子的配位情况以及它对 Cr^{3+} 离子的最小检出限, 分别进行了荧光滴定实验. 结果如图 7 所示, 当 Cr^{3+} 加入量与 MFHC 的体积比为 1 : 1 时, 荧光强度最大, 配体 MFHC 与 Cr^{3+} 的配合比可能为 1 : 1. 然后通过线性拟合如图 8、图 9 所示: 当配体的浓度为 1×10^{-5} mol/L 时, Cr^{3+} 的浓度在 $8 \times 10^{-7} \sim 5 \times 10^{-6}$ mol/L 范围内呈现良好的线性关系, 线性回归方程 $\Delta F = 40706x - 76.9$, 线性拟合系数为 0.996 95, 说明当配体的浓度为 1×10^{-5} mol/L 时, 能够对 $8 \times 10^{-7} \sim 5 \times 10^{-6}$ mol/L 浓度范围内的 Cr^{3+} 进行定量计算, 检测限为 1.19×10^{-11} $\mu\text{mol/L}$.

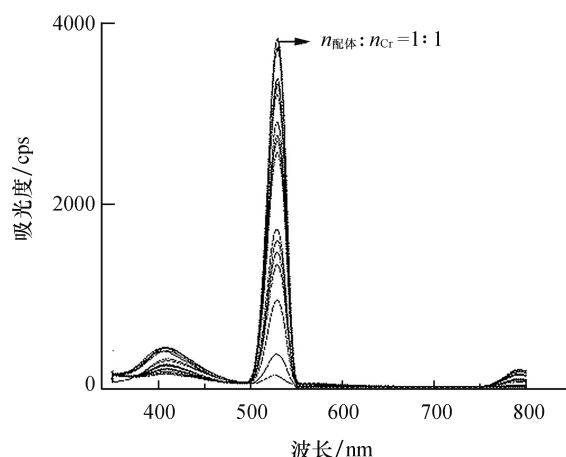


图 8 化合物 MFHC 与 Cr^{3+} 的荧光滴定图
Fig.8 Fluorometric titration of compound MFHC and Cr^{3+}

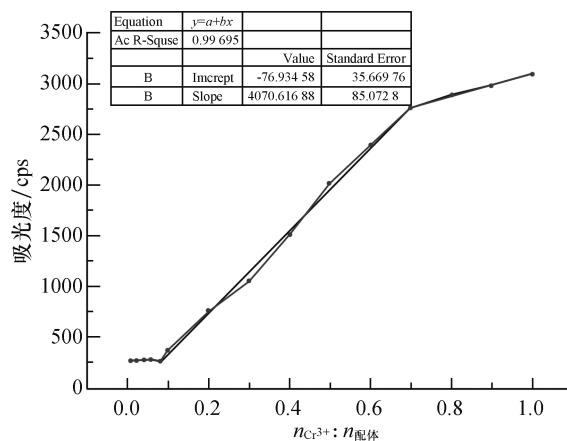


图 9 MFHC 的线性测量范围
Fig.9 Linear measurement range of MFHC

3 结论

用 Pechmann 反应原理, 以间苯二酚和乙酰乙

酸乙酯为原料合成了4-甲基-7-羟基香豆素,进而进行还原反应,再利用醛基和氨基的缩合反应来合成了一种能够识别 Cr^{3+} 的新型荧光分子探针MFHC.当溶液为乙腈时该配体对 Cr^{3+} 具有高度的选择性识别作用,当其他离子在高于 Cr^{3+} 浓度5倍的情况下该配体仍具有较强的抗干扰能力,荧光滴定实验研究表明主体与配体之间的配位比应为1:1,检测限为 $1.19 \times 10^{-11} \mu\text{mol/L}$.

参考文献:

- [1] BOSCH P, CATALINA F, CORRALES T, et al. Fluorescent probes for sensing processes in polymers [J]. *Chemistry-A European Journal*, 2005, 11(15): 4314-4325.
- [2] TREMBLAY M S, HALIM M, SAMES D. Cocktails of Tb^{3+} and Eu^{3+} complexes: a general platform for the design of ratiometric optical probes [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2007, 129(24): 7570-7577.
- [3] DEO S, GODWIN H A. A selective, ratiometric fluorescent sensor for Pb^{2+} [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2000, 122(1): 174-175.
- [4] MELLO J V, FINNEY N S. Dual-signaling fluorescent chemosensors based on conformational restriction and induced charge transfer [J]. *Angewandte Chemie-International Edition*, 2001, 40(8): 1536-1538.
- [5] CHRISTIE R M, MORGAN K M, ISLAM M S. Molecular design and synthesis of N-arylsulfonated coumarin fluorescent dyes and their application to textiles [J]. *Dyes and Pigments*, 2008, 76(3): 741-747.
- [6] AYYANGAR N R, SRINIVASAN K V. Synthesis, laser characteristics and dyeing behaviour of 7-diethylamino-2H-1-benzopyran-2-ones [J]. *Dyes and Pigments*, 1991, (16)3: 197-204.
- [7] 肖锦平, 竹百均, 金可刚, 等. 3-苯基-7-氨基香豆素和香豆素类型荧光增白剂 [J]. *印染助剂*, 2007, 36(8): 4-7.
- [8] YU T Z, ZHAO Y L, FAN D W. Synthesis, crystal structure and photoluminescence of 3-(1-benzotriazole)-4-methylcoumarin [J]. *Journal of Molecular Structure*, 2006, 791(1/2/3): 18-22.
- [9] CRAWFORD M, SHAW J A M. The course of the perkin coumarin synthesis part I [J]. *Journal of Chemical Society*, 1953: 3435-3439.
- [10] 周成栋, 谢国龙, 林富钦. 香豆素合成工艺的改进 [J]. *应用化学*, 1992, 9(3): 79-82.
- [11] AYYANGAR N R, SRINIVASAN K V, DANIEL T. Synthesis, laser characteristics and dyeing behaviour of 7-diethylamino-2H-1-benzopyran-2-ones [J]. *Dyes and Pigments*, 1991, 16(3): 197-204.
- [12] ISMAILOVA G O, MAVLYANOV S M, KAMAEV F G. Synthesis of structural fragments of natural 3-phenoxycoumarins [J]. *Russian Journal of Bioorganic Chemistry*, 2012, 38(4): 435-437.
- [13] NGOC T M, NHIEM N X, KHOI N M, et al. A new coumarin and cytotoxic activities of constituents from *Cinnamomum cassia* [J]. *Natural Product Communications*, 2014, 9(4): 487-488.
- [14] KWON Y B, PARK J H, CHOI B R, et al. Synthesis of 3-benzylcoumarins using Suzuki coupling reaction [J]. *Bulletin-Korean Chemical Society*, 2011, 32(8): 2897-2898.
- [15] DIKOVA A, CHEVAL N P, BLANC A, et al. Handy protocols using vinyl nosylates in Suzuki-Miyaura cross-coupling reactions [J]. *Advanced Synthesis & Catalysis*, 2015, 357(18): 4093-4100.
- [16] BHAT H R, JHA P C. Cyanide anion sensing mechanism of 1,3,5,7-tetratolyl aza-BODIPY: intramolecular charge transfer and partial configuration change [J]. *Chemical Physics Letters*, 2017, 669: 9-16.
- [17] JIANG X D, ZHAO J L, XIAO L J, et al. Synthesis of NIR fluorescent thienyl-containing Aza-BODIPY and its application for detection of Hg^{2+} : electron transfer by bonding with Hg^{2+} [J]. *Dyes and Pigments*, 2016, 125: 136-141.
- [18] VONGNAM K, MUANGNOI C, ROJSITTHISAK P, et al. A highly selective turn-on fluorescent sensor for glucosamine from amidoquinoline-naphthalimide dyads [J]. *Biosens Bioelectron*, 2016, 86: 472-476.
- [19] JOSHI J, KUMARI T, DUCHANIYA Y. Chemical sciences Aza-BODIPY: as an organic photovoltaic material [J]. *International Journal of Engineering Technology, Management and Applied Sciences*, 2015, 3(增刊1): 200-211.
- [20] SUZUKI K, SATO R, MIZUNO N. Reversible switching of single-molecule magnet behaviors by transformation of dinuclear dysprosium cores in polyoxometalates [J]. *Chemical Science*, 2013, 4(2): 596-600.
- [21] LIN P H, SUN W B, TIAN Y M, et al. Ytterbium can relax slowly too: a field-induced Yb_2 single-molecule magnet [J]. *Dalton Transactions*, 2012, 41(40): 12349-12352.
- [22] GUO Y N, CHEN X H, XUE S F, et al. Modulating magnetic dynamics of three Dy_2 complexes through keto-enol tautomerism of the o-vanillin picolinoylhydrazone ligand [J]. *Inorganic Chemistry*, 2011, 50(19): 9705-9713.
- [23] 肖锡林, 许丽, 王娇, 等. 新型双极双齿配体的合成及其与铈酰离子相互作用的共振光散射 [J]. *南华大学学报(自然科学版)*, 2017, 31(2): 79-81.

(责任编辑: 龙威)