

基于脲衍生物阴离子识别的电化学检测*

李敏睿** 郭永亮 杨保平 郭军红 崔锦峰

(兰州理工大学石油化工学院 兰州 730050)

摘要 作为优良的氢键给予体,脲基(—NH—CO—NH—)是构筑阴离子识别受体的理想结构单元。而电化学方法因其方便快捷、灵敏度高等优点,近年来被广泛应用于阴离子的识别检测。本文对脲类受体的电化学阴离子识别进行了讨论,主要包括:(i)归纳整理了电化学阴离子识别的机理,包括识别位点与阴离子结合之后对氧化还原中心的5种扰动机理和溶液中电化学测试受体和阴离子相互作用时常见现象的分析及对应结合常数的计算;(ii)电活性脲类阴离子受体的研究进展,包括受体分子的设计、识别和机理;(iii)探讨了该领域的后续发展方向。

关键词 阴离子识别 脲 电化学传感器

中图分类号:O657.1;O641.3 文献标识码:A 文章编号:1005-281X(2015)05-0559-12

Electrochemical Analyses of Anion Recognition Based on Urea Derivatives*

Li Minrui** Guo Yongliang Yang Baoping Guo Junhong Cui Jinfeng

(College of Petrochemical Technology, Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050, China)

Abstract As an excellent hydrogen-bond donor, urea is a kind of ideal unit for constructing anion recognition receptors based on multiple hydrogen bonds. Electrochemical technology has been widely applied in anion binding in recent years due to its rapid, sensitive and convenient measurement. This review summarizes some distinctive aspects of electrochemical analyses of anion recognition based on urea derivatives: (i) we aim to illustrate the mechanisms and methodologies of electrochemical experiments about the interactions between urea receptors modified by the redox-active center and anions in solution, (ii) the most recent advances in the field are also detailed including design, synthesis and the interpretation of the solution behavior, and (iii) the trends of development in this field are discussed.

Key words anion recognition; urea; electrochemical sensor

Contents

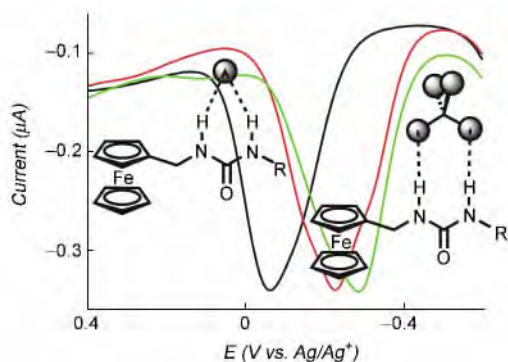
1 Introduction	3 Anion receptors with redox unit
2 Mechanism of electrochemical analyses of anion recognition	3.1 Anion receptors based on ferrocene
	3.2 Others
	4 Prospects

收稿:2014年11月,收修改稿:2015年1月,网络出版:2015年5月5日

* 甘肃省自然科学基金青年基金项目(No. 1212RJYA018)资助

The work was supported by the Natural Science Foundation of Gansu Province (No. 1212RJYA018).

** Corresponding author e-mail: liminrui@lut.cn



This review summarizes recent developments about electrochemical analyses of anion acceptors based on urea derivatives.

1 引言

阴离子在环境科学、生命科学和医学等领域扮演着重要的角色^[1-3]。例如,细胞膜对 Cl^- 和 HCO_3^- 的传输失调,会引发电解质紊乱和细胞 pH 失衡,并进一步诱发肌肉僵直、巴特综合征、囊肿性纤维化等疾病。三磷酸腺苷(ATP)则是生物体细胞一切生命活动所需能量的直接来源。ATP 能够通过断裂 P—O 键而释放能量,供给蛋白质、脂肪、糖和核苷酸的合成,促使机体各种细胞的修复和再生。 SO_4^{2-} 作为平衡离子是核废水中的主要物质,而 NO_3^- 和 Cl^- 等则是工业污染的主要成分。因此,阴离子识别和检测具有重要的研究和应用价值。而阴离子自身粒径和构型的差异,以及低电荷密度和高水合能导致其选择性识别较为困难,近年来阴离子特异性识别逐渐成为超分子化学的重要挑战。阴离子的选择性识别通常基于氢键、阴离子- π 、静电、阴离子-卤键等非共价相互作用而构筑与阴离子尺寸匹配的受体空腔而实现的。阴离子识别受体一般包含两部分,即结合阴离子的识别基团和信号报告基团,两者可由连接臂(spacer)相连,亦可直接相连。一旦阴离子被结合就会引起信号基团电子环境的改变,进而导致电子的得失或光吸收/发射信号的改变,从而实现信号指示。按照信号基团的不同,阴离子传感器主要分为电化学传感器^[4-7]和光学传感器^[8-12]两大类。由于水体系中氧气和水对发色团的荧光淬灭,水溶液中阴离子光化学传感器的发展受到局限。而且,通常发色团均为共轭的大 π 平面分子,其自身较强的 π - π 堆积作用并不利于构筑具有适宜尺寸的受体空腔。而电化学信号基团没有这方面的限制,且二茂铁(Fc)两个环戊二烯的间距为

3.32 Å(与氢键的距离相似),修饰柔性侧链后,有利于通过氢键俘获阴离子而形成稳定结构。电化学方法作为一种成熟的检测手段,因其使用方便、仪器成本低廉、响应快捷、灵敏度高等优点正被化学家广泛应用于研究阴离子识别的超分子化学体系中。

脲基团($-\text{NH}-\text{CO}-\text{NH}-$)作为良好的氢键给予体,是一种理想的阴离子受体构筑单元,它既可以与一个客体原子形成六配位的络合物,也可以与含氧阴离子中的相邻两个氧原子形成八配位络合物^[13,14]。由于多重氢键的作用,脲基对阴离子的结合比酰胺强^[15,16],因此含脲基的受体可以在更低浓度下监测阴离子。此外,脲类化合物合成简单且产率比较高—通过胺和异氰酸酯反应可得到对称或不对称取代的脲类衍生物,因此自1992年第一例脲基阴离子受体^[17]成功合成之后,作为中性受体的脲类化合物在阴离子识别领域中发展迅速^[14,18-25]。

2 电化学阴离子识别的机理

在阴离子识别的各种监测方法中,常见的电化学方法有:循环伏安法(CV)、差示脉冲法(DPV)、方波伏安法(SWV)和交流阻抗法(EIS)。电化学阴离子受体包括氧化还原单元和与之相连的阴离子识别位点。当客体分子和受体结合之后,氧化还原单元(信号基团)的电化学性质会发生改变,这种变化可通过电化学方法加以检测(图1)。

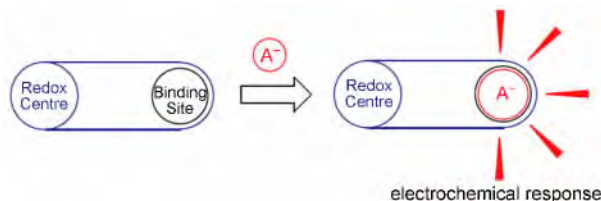


图1 电活性受体中主客体结合的电化学响应示意图^[1]

Fig.1 A guest-binding event triggers an electrochemical response in a redox-active receptor^[1]

设计图1类传感器至关重要的一点就是识别位点和信号基团的位置:即识别位点与客体的结合要能扰动受体氧化还原中心的电子状态,使之电化学性质(得失电子的能力)发生改变,从而在电化学测试中表现出信号传输的变化(氧化还原电位产生位移)。具体来说,如果结合使受体更难氧化,则显示出阳极位移,而受体更难还原则显示出阴极位移^[26]。在阴离子识别中,显然阴离子所带的负电荷对功能基团中的电子产生排斥作用,从而使功能基团得到电子的还原作用变得更困难,所以一般都产

生阴极位移。一般为了信号的有效输出,在设计受体时尽量将结合位点置于距离信号基团较近的位置。

Beer 等提出了氧化还原活性受体结合客体分子导致氧化还原活性中心发生改变的 5 种机理(图 2)^[1]:包括空间诱导(结合位点和氧化还原中心距离非常近)、直接键合(受体和氧化还原中心直接结合)、通过键传递(在结合位点和氧化还原中心中存在具有共轭结构的化学键,结合客体造成的扰动可以通过共轭结构传递到氧化还原活性基团)、构象改变(结合改变了受体的构象从而引起了氧化还原信号基团电位的改变)以及信号基团间相互影响(由于客体的结合使多个氧化还原活性基团之间产生了相互作用)。这为辨析电化学识别机理及设计受体分子提供了很好的理论支撑和分析方法。

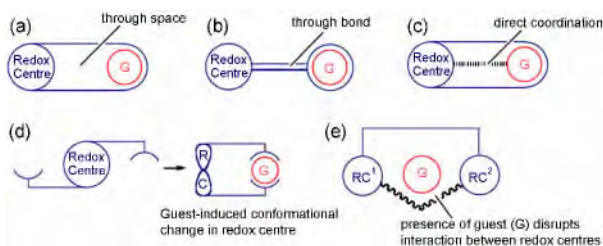


图 2 Beer 等提出的电化学识别机理^[1]

Fig. 2 Mechanisms identified by Beer and co-workers^[1]

脲类受体可以通过共价键结合一个或多个氧化还原基团转化为电化学阴离子传感器。氧化还原基团应能在工作电极上提供快速可逆(或准可逆)的单电子氧化还原变化,这样就可以得到可逆伏安响应。一般来说氧化还原基团应保持在还原状态,并且容易发生氧化半反应: $L \rightarrow L^+ + e^-$ 。一般期望氧化态能够增加或改变受体对阴离子的亲合性,其本质是氧化态(L^+)的建立对受体和阴离子的结合提供额外的静电相互作用。此外,氧化态的取代基可进一步极化脲基团中 N—H,从而增加氢键形成过程中脲质子对电子的亲合力。电化学方法监测受体与阴离子结合通常有三种情况:

(1) 如果还原态的受体和氧化态的受体都能够和阴离子形成稳定的络合物,那么在阴离子加入之后显示两个响应峰,称之为“双波行为”,它是 Echegoyen, Gokel 和 Kaifer 等在研究冠醚受体对阳离子的结合时发现的^[27]。在中性受体和阳离子结合能力较强时($K \geq 1 \times 10^4$),会出现这种现象。

图 3(a) 为用差示脉冲法或方波伏安法描述阴离子识别过程中理想状态下的双波响应:假设受体

L 和氧化态受体 L^+ 都能够和阴离子形成稳定的 1:1 络合物,而且二者的结合常数 K 和 K^+ 都大于等于 10^4 ,若在乙腈溶液中,受体浓度为 $1 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$,支持电解质为 0.1 mol/L 如四丁基高氯酸铵,纯受体在 500 mV 处出现一个峰(参比电极为饱和甘汞电极)对应半反应为 $L \rightarrow L^+ + e^-$ 。加入阴离子 X^- 后,原峰强度减弱的同时在 400 mV 处出现一个新峰,可归于氧化态的受体和阴离子形成的络合物与中性受体与阴离子形成络合物之间的氧化还原反应,即: $[L \cdots X]^- \rightarrow [L \cdots X] + e^-$,新峰高度在加入一倍阴离子时达到最大值。此时 500 mV 的峰完全消失。该行为可用热力学循环(图 3(b))来描述,加入阴离子前后电位的变化值为 $\Delta E = E - E_x$ 。

$$(E - E_x) nF/RT = \ln(K^+/K) \quad (1)$$

将氧化还原电位值 E 和 E_x 代入方程(1),得到 K^+ 和 K 的比值 (K^+/K , 称之为结合增强因子 BEF 或电抗耦合效率 RCE)。主体分子得到电子(还原)或者失去电子(氧化)会改变配合物的稳定常数,从而改变 K^+/K 的值。稳定常数的改变会引起主体氧化还原电位的改变。如果通过核磁或者紫外滴定确定其中的一个值(一般为 K),就可以求出另一个结合常数值(K^+)。结合阴离子之后主体电位改变的幅度及方向主要依赖于电抗耦合的机理和参与配位的阴离子的性质。

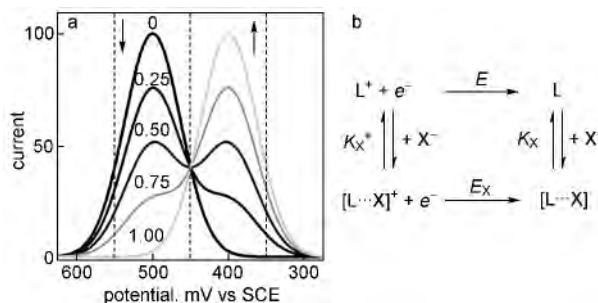


图 3 双波行为:(a) 向受体中滴加阴离子 X^- 的差示脉冲图或方波伏安图(理想状态);(b) 对应伏安响应的热力学循环示意图^[28]

Fig. 3 The two-wave behavior: (a) ideal differential pulse voltammetry or square wave voltammetry profiles; (b) thermodynamic cycle accounting for the observed voltammetric response^[28]

(2) 无新峰出现而只是峰的位置发生持续移动的现象在图 4 中加以解释: $K < 1$ 时,观察到持续的阴极位移,加入过量的阴离子 X^- ,峰位置会移动到极限阴极位移 E_x 处。根据 $\Delta E = E - E_x$ 在 $25 \text{ }^\circ\text{C}$ 时用公式(2)就可计算出 K^+ 值。

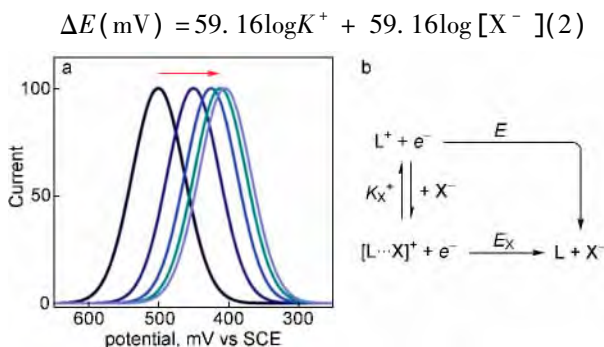


图4 单峰位移: (a) 向受体L中滴加阴离子 X^- 的差分脉冲或者方波伏安曲线; (b) 该伏安响应过程中的热力学循环^[28]

Fig. 4 Single wave shifting behavior: (a) ideal differential pulse voltammetry or square wave voltammetry profiles; (b) thermodynamic cycle accounting for the observed voltammetric response^[28]

(3) 如果 $1 < K < 10^4$, 此时应该用适合的电化学实验来确定结果。

在阳离子识别过程中观察到的双波行为和持续电位移动行为在阴离子识别中同样出现, 彼此可被称之为“镜面对称”(specular)行为^[28]。

3 具有氧化还原基团的阴离子受体

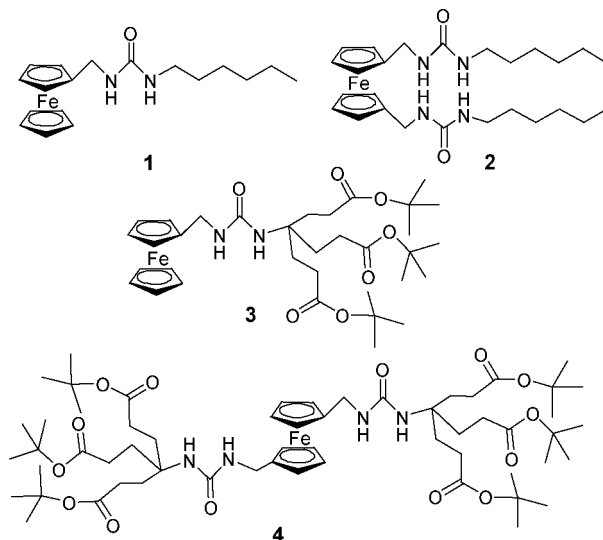
3.1 二茂铁基阴离子传感器

在阴离子识别受体中经常使用的氧化还原基团是二茂铁(Fe)^[15], 原因为: ①稳定性好且具有优良的电化学活性: 二茂铁中的亚铁离子跟环戊二烯基阴离子配合后更容易失去一个电子发生可逆过程得到二茂铁鎓离子($Fe \rightarrow Fe^+ + e^-$), 这使二茂铁具有优异的单电子可逆氧化-还原性; ②电中性: 二茂铁基团为电中性基团, 不会改变中性受体在低极性溶剂中的溶解性, 这一特性对研究受体和阴离子之间建立氢键相互作用非常重要; ③芳香性: 二茂铁基团易被官能化形成结构各异的各种衍生物; ④光性质: Fe/Fe^+ 半反应经常伴随光谱(紫外等)或颜色变化(从桔红色到蓝色), 故可通过光谱-电化学双信号通道进行检测; ⑤氧化态鎓离子与阴离子相互稳定, 由于阴阳离子的静电相互作用, 阴离子与受体的配位可以稳定氧化态的二茂铁鎓离子。

阴离子与识别位点之间的相互作用改变了二茂铁基的电子云分布, 从而引起了受体氧化还原电位的负向移动(阴极位移)。正是基于此原理, 用电化学方法可以灵敏快速的检测出与受体有结合作用的阴离子。下面就具有 Fe/Fe^+ 氧化还原中心的一些

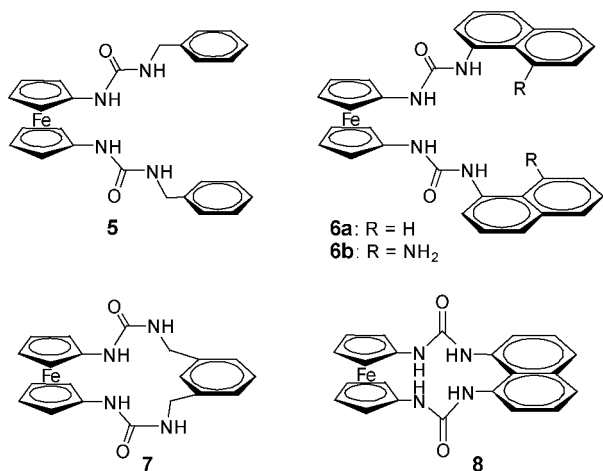
脲基阴离子受体进行讨论。

受体1~4是Beer课题组合成的, 这是首篇关于脲基电化学传感器的报道^[29]。几例受体经核磁滴定(1H NMR)确认都能够和被测阴离子($H_2PO_4^-$, Cl^-)形成1:1的络合物。同时, 对二茂铁氧化峰的扰动也表现出受体对 $H_2PO_4^-$, Cl^- 和 AcO^- 的电化学识别。体积庞大的叔丁基酯基团的引入导致空间位阻效应增大, 不利于构筑尺寸匹配的空腔, 从而使受体3和4不利于结合体积较大的 $H_2PO_4^-$, 反而对 Cl^- 有很好的络合能力。双边取代的受体比单边取代受体对阴离子的结合能力更强, 这应该是由于存在两个脲基团, 而导致阴离子和脲识别位点形成多重氢键的结果。受体1在 CD_3CN 中用 $[Bu_4N]H_2PO_4$ 进行核磁滴定, 计算得到 $K_a = 50$, 该值太低以至于可以预计在电化学测试中加入阴离子后伏安波会出现连续的阴极位移。事实也是如此, 向受体1溶液中滴加 $[Bu_4N]H_2PO_4$ 时观察到加入10倍 $H_2PO_4^-$ 时阴极位移达到 $\Delta E = 115$ mV。受体2能够和 $H_2PO_4^-$ 形成更稳定的络合物($K = 1.15 \times 10^3$, CD_3CN , 1H NMR 滴定), 但 K 值不够大, 所以没有出现双波行为而仅观察到持续的单峰位移($\Delta E = 150$ mV, 10倍 $H_2PO_4^-$)。受体2对 $H_2PO_4^-$ 的结合比 Cl^- 强是因为 $H_2PO_4^-$ 的碱性比较强。



Molina 等用1,1'-二异氰酸酯二茂铁合成了一系列二茂铁双脲阴离子受体5~8^[30]。这4例由于双边脲基团的存在, 都能通过多重氢键对 F^- 和 $H_2PO_4^-$ 具有明显识别, 表现为核磁滴定中脲质子移向低场而在电化学测定(CV & DPV)中显示出明显的阴极位移。详细的电化学数据(核磁滴定确定的结合比以及结合常数)列于表1。在受体5~8中,

加入阴离子的最小响应量为 0.1 倍的受体都显示出双波行为, 而为 0.25 倍的受体仅显示出波的移动, 与结合常数对照发现和前述理论印证的很好, 即: 结合常数大, 才会显示双波行为。



[Bu₄N]H₂PO₄ 滴定受体 **6a** 时显示双波行为, 当加入 1 倍阴离子时, 更靠近阳极的峰消失而阴极峰的强度达到最大。Δ*E*_{1/2} 值为 90 mV, 按照公式 (1) 计算得到相应的增长因子 BEF (即 *K*⁺/*K*) 值为 3312, 意味着还原态受体和阴离子结合比氧化态受体和阴离子结合要困难 3312 倍。同时在 DMSO-*d*₆ 溶液中通过 ¹H NMR 滴定得 *K* = 2.1 × 10⁴, 因此可

计算出 *K*⁺ = 6.9 × 10⁷。

受体 **8** 是含有 4 个氮原子的二茂铁螯合物, 是该系列化合物中刚性最强的一个。虽然受体 **6a**、**6b** 和 **8** 都含有荧光基团—萘, 但只有 **8** 和阴离子的结合表现出明显的荧光选择性。¹H NMR 滴定显示连有萘基团的二茂铁受体 **8** 和 F⁻ 结合比为 1:2, 形成了作用力非常强的配合物, 结合常数 *K*_a > 10⁴ M⁻¹, 远高于 H₂PO₄⁻ (*K*_a = 405 M⁻¹), 结合比为 1:1)。受体对 Cl⁻, Br⁻ 和 HSO₄⁻ 无明显结合, 核磁滴定的结果和循环伏安的结果一致。在 2 倍的 F⁻ 和 H₂PO₄⁻ 共存下, 两种阴离子各自的阴极位移分别为 Δ*E*_{1/2} (F⁻) = 190 mV, Δ*E*_{1/2} (H₂PO₄⁻) = 125 mV (DMSO, TBAPF₆)。同时计算得到 BEF 分别为 1628 (F⁻) 和 130 (H₂PO₄⁻)。荧光响应 (图 5) 表明, 加入这两种阴离子引起体系荧光的显著增强 (溶剂为 DMF), 增幅分别可达 1186% (F⁻) 和 172% (H₂PO₄⁻)。所设计的荧光基团—萘的系列化合物中, 仅有受体 **8** 实现了电化学-荧光双通道选择性识别阴离子 F⁻ 和 H₂PO₄⁻。**6a** 和 **6b** 虽然都可以和阴离子形成较强的络合物且具有核磁与电化学响应, 但是并未表现出荧光响应。像受体 **8** 这样易于检测的荧光响应在专一底物传感器的发展方面非常有用。

表 1 受体 5~8 的伏安测试及络合数据

Table 1 Voltammetric and complexation data of ligands 5~8

receptor A	<i>E</i> _{1/2} (V) free	<i>E</i> _{1/2} (V) complex	Δ <i>E</i> _{1/2} (mV)	min equiv	max equiv	R/A	<i>K</i> _{as}
5•F ⁻	-0.320	-0.480	-160	0.1	3	1:2	7.2 × 10 ⁵ M ⁻²
5•H ₂ PO ₄ ⁻	-0.320	-0.462	-142	0.25	3	1:1	5.6 × 10 ³ M ⁻¹
(6a)•F ⁻	-0.330	-0.540	-208	0.1	2.25	1:2	4.0 × 10 ⁶ M ⁻²
(6a)•H ₂ PO ₄ ⁻	-0.330	-0.420	-90	0.1	1	1:1	2.1 × 10 ⁴ M ⁻¹
(6b)•F ⁻	-0.342	-0.402	-60	0.25	2	1:1	3.7 × 10 ³ M ⁻¹
(6b)•H ₂ PO ₄ ⁻	-0.342	-0.450	-108	0.25	2	1:1	4.4 × 10 ⁴ M ⁻¹
7•F ⁻	-0.398	-0.510	-112	0.25	2	2:1	3.3 × 10 ⁶ M ⁻²
7•H ₂ PO ₄ ⁻	-0.398	-0.471	-76	0.25	1.5	2:1	3.0 × 10 ⁴ M ⁻²
8•F ⁻	-0.350	-0.540	-190	0.1	2	1:2	8.5 × 10 ⁴ M ⁻²
8•H ₂ PO ₄ ⁻	-0.350	-0.475	-125	0.1	2	1:1	405 M ⁻¹

2002 年 Tucker 和 Moody 报道了具有氧化还原活性的手性受体 **9a** 和 **9b**^[31]。这两例受体对 2-苯基丁酸根阴离子 (i) 有很强的亲合性。通过 CD₃CN 中 ¹H NMR 滴定实验求出受体 **9a** 和外消旋的 2-苯基丁酸根的结合常数为 2080 M⁻¹。而受体 **9b** 在相同溶剂中对该阴离子的结合作用太强以至于无法由 ¹H NMR 滴定的方法求出准确的结合常数。因此, 通过紫外滴定计算得到受体 **9b** 和 (S)、(R) 型 2-苯基丁酸根的结合常数分别为 2350 和 2910 M⁻¹

(293 K)。尽管结合常数值相差不大, 但是这种区别很重要, 因为通过这种方法来识别手性阴离子潜力巨大。

2008 年 Tucker 和 Moody 等在之前工作基础上又设计合成了具有手性的二茂铁单臂和双臂受体 **10**, **11**^[32], 通过改变 α 位烷基的取代基得到了化合物 **10a**~**10c**, 引入两个识别位点得到受体 **11**。紫外和电化学研究表明, 它们在有机溶剂中均可通过氢键相互作用识别一系列具有手性的羧酸根阴离子

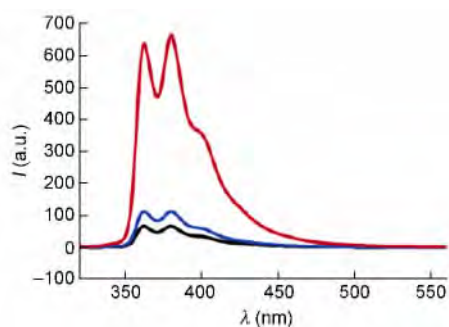


图5 受体8的荧光发射图谱($\lambda_{\text{ex}} = 310 \text{ nm}$)^[30]

Fig. 5 Fluorescent emission of **8** ($\lambda_{\text{ex}} = 310 \text{ nm}$)^[30]

(i)、(ii)和(iii)。受体**10a**~**10c**与阴离子在 CH_3CN 或DMSO溶液中形成1:1的络合物。受体**11**经研究也和阴离子形成1:1的络合物,由两臂脲基团同时结合一个阴离子而导致两臂被牵引到一侧的结构比两臂中仅有一侧脲基团和阴离子结合的结构更多。受体**10a**是**9b**^[31]的对映异构体。受体**10**,**11**都够和旋光对映体(i)~(iii)形成络合物,而且对(S)异构体具有更好的选择性。这和2002年报道的**9a**的对映异构体对手性客体的选择性一致。电化学研究发现,虽然对映体与受体结合引起的阴极位移并不大,但如果客体的对映选择性足够大,对映体之间仍然可以通过电化学测试进行区别。如可以通过电化学方法完成受体**10c**对*N*-苯磺氨基脯氨酸(iii)对映体的识别(见图6)。将电位差 ΔE 和客体倍数作图可区分(S)-(iii)和(R)-(iii)。手性受体的出现丰富了阴离子识别的对象,虽然位移差并不大,但是能够区分对映体这一特性已经引起人们足够的重视。

Tarraga和Molina等^[33]报道了二茂铁受体**12**和**13**。**12**的CV测试显示出典型的单电子可逆氧化还原峰,观察到向受体**12**中加入2.5倍的 H_2PO_4^- 和3.5倍的 F^- 达到饱和(溶剂为 CH_2Cl_2),对应的半波电位差分别为 $\Delta E_{1/2} = -136 \text{ mV}$ 和 -63 mV ,说明它们均能选择性的识别、传感 F^- 和 H_2PO_4^- 。而 Cl^- , Br^- 和 HSO_4^- 即使大量存在对DPV测试也无影响。而受体**13**在DMSO中进行CV测试显示出EC机理,这是由于电子转移引起了化学反应导致的^[6,34]。

2003年Beer课题组合成了上沿分别由2个和4个二茂铁脲单元修饰的杯芳烃受体**14**和**15**^[35]。¹H NMR研究发现,在非极性溶剂 C_6D_6 中**14**可通过氢键形成囊状二聚体,但在强极性溶剂DMSO- d_6 中,由于溶剂的竞争效应,**14**以单体形式

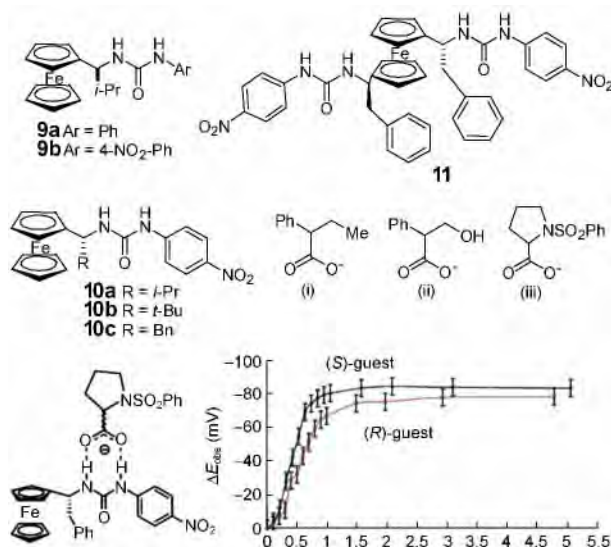
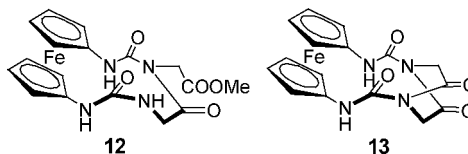


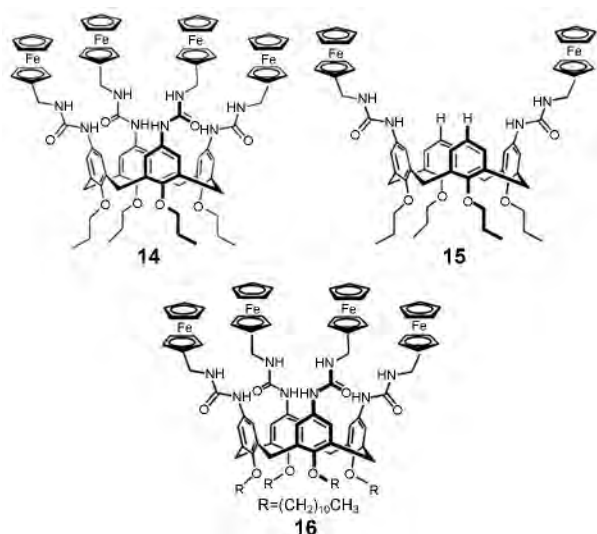
图6 在 CH_3CN 中进行CV滴定,用受体**10c**的氧化还原峰电位差对加入(iii)对映体的物质的量作图:(S)-(iii)(蓝点)和(R)-(iii)(粉色方块)^[32]

Fig. 6 Titration of the ΔE_{obs} value in CH_3CN of the redox wave of receptor **10c** against molar equivalents of (S)-(iii) (blue diamonds) and (R)-(iii) (pink squares)^[32]



存在。电化学测定发现受体**14**和**15**都表现出单电子准可逆氧化峰(Fc/Fc^+)。受体**14**可电化学识别 H_2PO_4^- , PhCO_2^- 和 Cl^- ,尤其对碱性更强的 H_2PO_4^- 表现出明显的选择性($\Delta E_{\text{pa}} = 220 \text{ mV}$)。加入计量倍数的阴离子客体,主体氧化峰出现明显的阴极位移,而还原峰消失。氧化峰的阴极位移是脲基团的NH质子和阴离子结合且距离二茂铁基团足够近对其电子云有所扰动导致的。还原峰消失的原因可能是阴离子和二茂铁鎓离子之间产生络合相互作用后不利于二茂铁鎓离子还原为中性二茂铁,或者是出现了EC机理。 H_2PO_4^- 的加入出现双波行为,有两个脲基团的受体**15**和阴离子的结合作用很弱且无法区分不同的阴离子。

2004年Kaifer也报道了含有4个二茂铁脲类似结构的杯芳受体**16**^[36],该受体在电化学测试中表现出良好的可逆单电子循环,只是氧化峰电流和还原峰电流值不一样,这可能是氧化态的溶解度比较小的缘故。¹H NMR测试发现在 CDCl_3 中该受体也能形成稳定的囊状二聚体。但是当受体中4个二茂铁单元被氧化时,由于静电斥力导致二聚体解聚。



这也是第一例在氧化还原作用控制下形成的电活性二聚体分子胶囊。杯芳烃类二茂铁基受体和阴离子的作用通常基于多重氢键和氧化电位下的静电作用。因为本身的结构特性决定其在空腔匹配作用方面更具有优势,特别是能够形成二聚体分子胶囊的这部分受体,为受体分子中构造疏水微环境的空腔,进一步增强了对疏水性阴离子的结合强度。

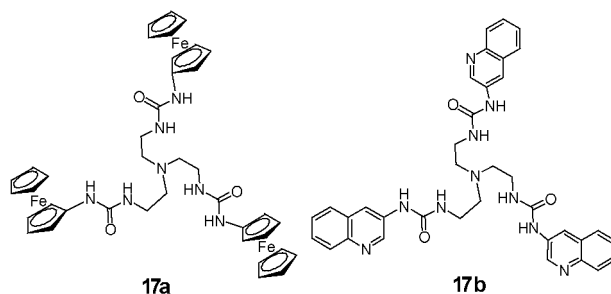
近年来我们设计合成了新型中性二茂铁三足脲受体 **17a**^[37,38,40]。半胶囊型的受体通过多重氢键与四面体型阴离子 SO_4^{2-} 、 HPO_3^{2-} 相互匹配。通过电化学循环伏安法(CV)和差示脉冲伏安法(DPV)以及紫外吸收光谱检测发现该受体能够选择性识别硫酸根/磷酸根阴离子,可以作为这两种阴离子的光电传感器^[37]。在 CHCl_3 中通过电化学方法检测发现,四面体阴离子的加入使二茂铁氧化/还原峰电位出现了明显的阴极位移。由于结合作用很强,故都体现出明显的“双波行为”。当加入 1 倍的 SO_4^{2-} 时,氧化峰和还原峰均出现了明显的阴极位移 ($\Delta E_{\text{p}_c} = -190 \text{ mV}$, $\Delta E_{\text{p}_a} = -150 \text{ mV}$)。当 SO_4^{2-} 的加入量 ≥ 1.6 倍时,由于 EC 机理的作用二茂铁的氧化还原峰消失。¹H NMR 和 ESI-MS 证明在溶液中 SO_4^{2-} 、 F^- 和受体之间存在较强的结合作用,且通过核磁竞争实验证明受体对 SO_4^{2-} 具有高度选择性(1 倍阴离子)。除溶液中的结合性质外,还进一步得到了 2 个阴离子配合物, $(\text{TBA})_2 \cdot [\text{SO}_4 \subset \text{L}] \cdot \text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{TBA}[\text{F} \subset \text{L}]$ 。晶体结构分析发现,两个阴离子和受体都是以 1:1 的模式结合,阴离子被包夹在三足脲空腔中,在对阳离子 TBA^+ 的协同作用下通过多重氢键共同构筑了半胶囊状的超分子结构。多信号通道受体降低了受体对检测仪器、环境的要求(不同环境下存在任何一种仪器即可进行检测);且通

化学进展, 2015, 27(5): 559~570

过不同传感方法相互验证在提高检测准确度方面具有特别的优势。

将不同信号基团、相同骨架的两个受体 **17a**、**17b** 和 SO_4^{2-} 阴离子组合可以得到由氧化还原作用驱动分子荧光开关^[38]。在中性条件下,含有氧化还原基团(二茂铁基)的受体 **17a** 对 SO_4^{2-} 的结合能力小于具有荧光基团(喹啉基)的受体 **17b**,但是通过电化学氧化可以使 **17a** 和阴离子之间的作用力从单一的氢键作用变成氢键作用与静电作用之和,从而大于 **17b** 和 SO_4^{2-} 之间单纯的氢键作用。这样两种受体对 SO_4^{2-} 的结合能力在氧化前后发生了翻转,实现了阴离子在分子间的传递形成分子荧光开关。由单纯研究阴离子与受体之间的相互作用拓展到构筑分子机器^[39],是单一化向模块化的发展,也为阴离子传感器在器件方面的应用提供了理论基础。

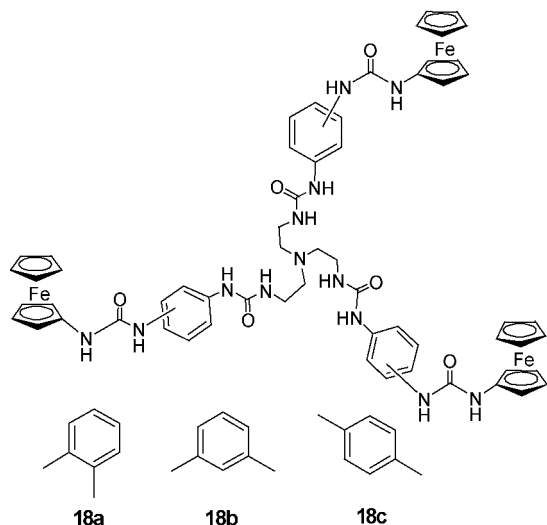
在酸性环境下,二茂铁三足脲受体 **17a** 的桥头氮被质子化后发生变构作用结合 CF_3SO_3^- 和 HSO_4^- ,得到两个阴离子配合物 $(\text{L}^1\text{H}) \cdot \text{CF}_3\text{SO}_3$ 和 $(\text{LH}) \cdot \text{HSO}_4$ ^[40]。¹H NMR 滴定证明在溶液中受体和阴离子可以通过氢键作用形成 1:1 的配合物。滴定 $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ 过程中,脲质子和亚甲基质子出现慢交换现象。这种现象在阴离子的定量分析和反应过程监测中具有潜在的应用价值。



2013 年我们课题组发表了系列二茂铁基三足六脲阴离子受体 **18a**~**18c**^[41],研究了三个受体在 DMSO 中对系列阴离子 (F^- , Cl^- , Br^- , I^- , NO_3^- , ClO_4^- , CH_3COO^- , H_2PO_4^- , HSO_4^- 和 SO_4^{2-}) 的结合性质。三个受体都预组织形成了适宜阴离子结合的空腔,因而对 SO_4^{2-} 、 F^- 、 H_2PO_4^- 和 Cl^- 有良好电化学响应,在 CV 测试中都表现出明显的单电子可逆氧化还原响应。受体 **18a** 对 SO_4^{2-} 、 F^- 、 H_2PO_4^- 和 Cl^- 有电化学响应。加入 Cl^- 出现典型的双波行为,对应明显的阴极位移,而 SO_4^{2-} 、 F^- 、 H_2PO_4^- 、 HSO_4^- 和 CH_3COO^- 的加入仅引起波的移动并伴随还原峰逐渐消失(EC 机理),其他阴离子的加入没

•565•

有引起变化。受体 **18a** 与 SO_4^{2-} 的结合引起的峰位移比 **18b** 和 **18c** 都小,这和该受体仅在内腔结合 SO_4^{2-} 而二茂铁基团在末端导致信号传输距离过远有关。



有趣的是受体 **18a** 将 SO_4^{2-} 包夹在内腔形成 1:1 的络合物,而受体 **18b** 却可以利用其三足内腔和外腔分别逐步包夹 2 个 SO_4^{2-} 形成 1:2 的络合物(图 7) 受体 **18c** 内腔结合第一个 SO_4^{2-} 过程中受到外腔脲质子空间阻力的干扰,对第二个 SO_4^{2-} 的结合作用比间位受体 **18b** 弱。核磁和分子建模研究显示:从能量角度来说是不利于第二个 SO_4^{2-} 包夹的,但是受体 **18b** 脲基团中多重氢键的空间互补作用克服了静电排斥力,所以可结合 2 个 SO_4^{2-} ,而受体 **18a** 和 **18c** 外腔结构和该阴离子的互补性均不如 **18b**。晶体结构也显示邻位受体 **18a** 末端的二茂铁和邻位苯环之间形成的 $\text{CH}\cdots\pi$ 相互作用进一步稳定了受体与 SO_4^{2-} 形成的配合物晶体,并对空腔形成了“类闭合”作用;而对位受体 **18c** 的第二个空腔对 SO_4^{2-} 太大,结合作用比间位受体 **18b** 弱。

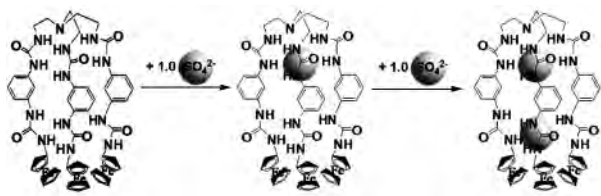


图 7 受体 **18b** 以 1:1 and 1:2 结合 SO_4^{2-} 离子时可能出现的结构^[41]

Fig. 7 Possible structures of the 1:1 and 1:2 anion complexes between **18b** and SO_4^{2-} ions^[41]

2002 年 Kaifer 等得到一组端基为二茂铁脲的树状化合物^[42] 电化学研究发现此类受体在溶液中

显示出良好的可逆单电子氧化还原循环,对阴离子有很强的结合作用,加入 H_2PO_4^- 会引起最大的阴极位移。而且树状化合物中每 2 个二茂铁脲臂结合 1 个 H_2PO_4^- 形成 2:1 的楔状络合物(图 8)。SWV 研究显示受体 **19a** 在 DMSO 中,有 Cl^- 和 HSO_4^- 存在下仍可结合目标阴离子 H_2PO_4^- ,且 $\Delta E_{1/2} = 116$ mV (1.0 倍 H_2PO_4^-)。按照预想,随着枝状化合物分枝的增加,阴极位移也会增大,即所谓的“枝状效应”^[43, 44]。实验发现第一代脲基树枝状分子 **19a** 的作用比较弱,第二代和第三代脲基树枝状分子 **19b** 和 **19c** 都明显增加,但是第四代受体 **19d** 对 H_2PO_4^- 的结合能力却比受体 **19b** 和 **19c** 弱得多。这是受体

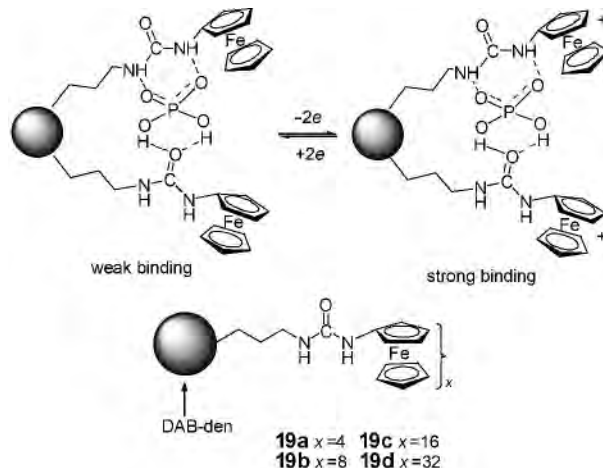


图 8 金纳米颗粒表面固定的树状化合物中每两个二茂铁脲臂结合一个 H_2PO_4^- 离子形成 2:1 的楔状络合物^[42]

Fig. 8 Proposed binding mode of H_2PO_4^- forming 2:1 complexes with two ferrocenyl ureas of dendrimer or dendritic wedges, or dendritic wedges immobilized at Au nanoparticles^[42]

19d 的位阻效应降低了其和 H_2PO_4^- 的结合能力导致。第三代脲基树枝状分子可以在极低浓度—— $2.5 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$ 的 DMSO 溶液中识别阴离子。加入 H_2PO_4^- $\Delta E_{1/2} = 140 \text{ mV}$ 。结果表明 极强极性溶剂中能够识别阴离子的受体,将有希望应用到水相体系。树状分子系列与阴离子的作用中“枝状效应”一般是“增幅”作用,然而随着该效应的增加,空间位阻效应变的越来越无法忽略,找到其中的优化配比仍是此类受体设计应用中的一个实际问题。

将电化学阴离子传感器通过自组装固定在基底上实现二维有序排列是向传感器实际应用迈进的一大步。在设计阴离子受体时引入巯基得到尾式巯基化合物,再通过 S-Au 共价键固定在金表面,得到功能化的 SAMs (自组装单分子膜),从而实现了电化学阴离子传感器的二维有序组装。受体 20 ~ 22 都属于这一类型。将受体 20^[45] 组装在金电极表面形成 SAM 后,在水相和有机相中都可以识别阴离子(图 9)。从电化学表征的数据可以看到 $\Delta E(\text{H}_2\text{PO}_4^-) = 300 \text{ mV}$, $\Delta E(\text{Cl}^-) = 100 \text{ mV}$,和在溶液中核磁滴定求得的该受体对这 2 种阴离子的结合常数的大小顺序一致, $K(\text{H}_2\text{PO}_4^-) = 360 \text{ M}^{-1}$, $K(\text{Cl}^-) = 100 \text{ M}^{-1}$ 。

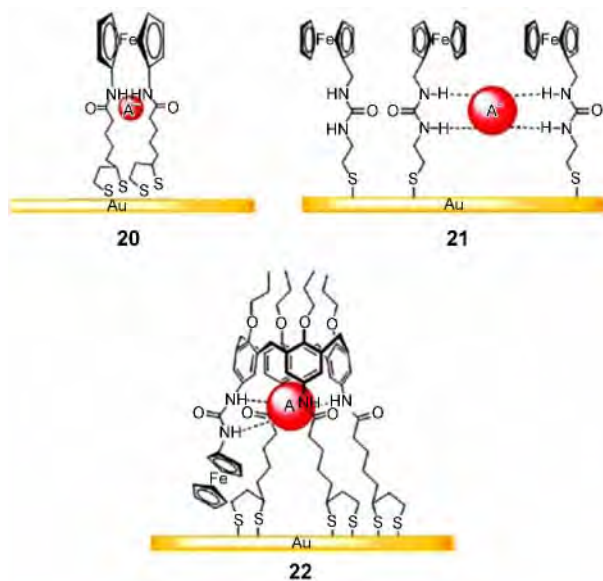


图 9 金纳米颗粒表面固定的树状化合物中每两个二茂铁脲臂结合一个 H_2PO_4^- 离子形成 2:1 的楔状络合物^[45, 46]

Fig. 9 SAMs on Au substrate formed by ferrocene urea receptors with thiol ending^[45, 46]

2010 年 Beer 课题组合成了带有非环状双二茂铁脲功能基团的双硫化物 21 和带有单二茂铁脲的

杯 [4] 芳烃的双硫化物 22 并用于制备自组装单分子膜氧化还原阴离子传感器^[46]。核磁和伏安法对自由受体在溶液中性质的表征结果显示,二者与阴离子的结合都可以引起 Fc/Fc^+ 的阴极位移。将受体组装在金表面后,对阴离子的识别效果具有放大作用——即用相同阴离子分别结合溶液中的自由受体和 SAMs 中的受体发现,后者结合引起的阴极位移明显增加,例如对 Cl^- 而言,受体 21 在溶液中引起的阴极位移为 $\Delta E(\text{Cl}^-) = 30 \text{ mV}$,而组装成为 SAMs 后 $\Delta E(\text{Cl}^-) = 115 \text{ mV}$;受体 22 的阴极位移也从 60 mV (溶液状态) 增加到 115 mV (SAM) ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CH}_3\text{CN} 1:1$, TBABF₄ 0.1 mol/L, 293 K)。因此,这 2 种受体形成的 SAM 都可以作为电化学阴离子传感器的模型。

3.2 其他相关研究

近年设计了电活性基团为武斯特兰的体系,即: *N,N'*-四甲基-1,4-对苯二胺(TMPD, L)^[47]。首先,该受体 L(23) 在适当的负电压下通过单电子可逆氧化反应成为半醌自由基阳离子 $\text{L}^{\cdot+}$ (24),接着在更正的电压下进一步失去一个电子氧化为醌离子 L^{2+} (25),如图 10 所示。

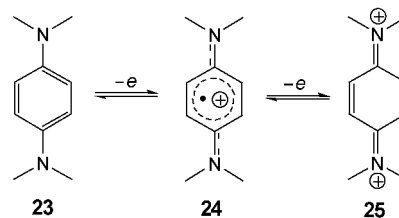


图 10 武斯特兰及其氧化型^[47]

Fig. 10 Wurster's blue and its oxidised forms^[47]

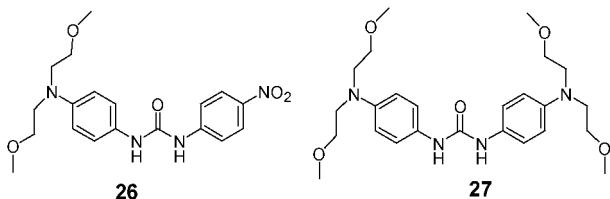
2009 年 Sargent 和 Sibert 课题组报道了由脲基团连接的“武斯特型”电活性阴离子受体 26^[48],该氧化还原基团和受体 23 的质子类型区别很大,因为它包含一个叔苯胺的氮原子,而且还有含酰基的仲苯胺基团。后一个基团经证明没有还原性,受体 26 在乙腈溶液中于 180 mV 处表现出准可逆单电子氧化性,即在比受体 23 正的多的电位处发生反应。而且,在溶剂分解之前没有观察到进一步的氧化反应。让人特别感兴趣的是受体 26 和羧酸根的反应。在乙腈溶液中通过光谱滴定确定羧酸根和受体形成 1:1 的络合物 ($\log K = 5.7 \pm 0.1$)。CV 研究显示典型的“双波行为”阴极位移 $\Delta E = 173 \text{ mV}$, BEF 值为 $14\,400$ 。苯甲酸根和受体反应的 $\Delta E = 184 \text{ mV}$,对应的增强因子 K^+/K 值为 1300 。受体 27 包含由脲基

团隔开的两个等同的氧化还原基团组成^[48]。如果两个氧化还原基团是独立的,它们应该在不同的电位下进行氧化反应,通过统计学计算,电位差值应为 36 mV,由于电位差别比较小会显示出一个单峰。但是在 CV 测试中发现受体 27 显示出明显的“双波行为”,分别在 107 mV 和 241 mV 处出峰。说明在两个氧化还原基团之前存在显著的电子传递行为^[49]。也就是说,第一个氧化还原基团在氧化过程中产生的正电荷部分转移至第二个氧化还原基团,使第二个氧化反应更加难以进行。 ΔE 越大,两个氧化还原基团之间的电子相互作用趋势越大,形成的“混合价态”化合物就越稳定。即, ΔE 值和可逆反应(3)的结合常数 K_c 相关,该值可以通过方程(4)求得:



$$E = RT/F \ln K_c \quad (4)$$

醋酸根离子和受体 27 形成稳定的 1:1 络合物(光谱测定得 $\log K = 4.4$)。而在电化学研究方面,预计该受体每个峰应该引起两个裂分。但是这种裂分行为仅在 107 mV 峰处观察到,而 241 mV 的峰没有观察到明显的裂分。无论如何,至少观察到了 173 mV 的阴极位移,对应 BEF 值为 850。



在双二茂铁衍生物受体 28 中也观察到了脲基团的电子传输作用。该受体的结构经过 X 射线衍射研究,详见图 11^[49]。事实上,乙腈溶液中的方波伏安研究显示两个峰,分别在 422 和 559 mV 处(参比电极为 Ag/AgCl),峰间电位差 ΔE 为 137 mV,可得 $K_c = 210$,该值和受体 27 的测定值接近,因此可以确定脲基在电子转移过程中显示出明显的可穿透性。可惜的是受体 28 并没有进一步研究其阴离子识别作用,如此典型的体系是值得进一步研究其阴离子传感应用电子传输机理的。

基于脲和阴离子之间氢键相互作用也是另一种形式的电化学开关,对中性基底 X 溶液的伏安滴定,在一定电压下, X 容易得到一个电子发生还原反应变成 X^- ,然后脲基受体和 X^- 发生相互作用。受体和阴离子之间的相互作用会使电位 $E(X/X^-)$ 发生很大变化,例如硝基苯即可发生上述反应^[50]。

氧化还原驱动的络合物平衡描述见图 12。硝

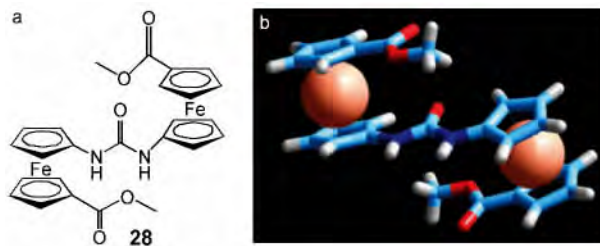


图 11 (a) 二甲基-10,10-脲-亚脲二-(1-二茂铁羧化物),受体 28; (b) 受体 28 的结构^[49]

Fig. 11 (a) Dimethyl-10,10-ureylene-di(1-ferrocenecarboxylate), 28; (b) structure of 28^[49]

基苯衍生物 29 对脲基受体 30 并没有显示出氢键受体的趋势。但是,化合物 29 通过单电子可逆还原反应得到一个自由基阴离子,负电子离域在被硝基取代的苯环上。该自由基阴离子在结构上类似羧基并且可以和受体 30(1,3-二苯基脲)建立两个平行氢键,从而形成络合物 31。事实上也的确如此,如硝基苯 29 在 0.1 mol/L $[Bu_4N]PF_6$ 的 CH_2Cl_2 溶液中显示出一个可逆还原峰,其半波电位 $E_{1/2} = -1.582$ V (vs. Fc^+/Fc)。加入受体 30,半波电位持续发生少量的阴极位移,形成具有 2 个平行氢键的络合物 31。当加入过量 50 倍的受体 30 时,位移达到 153 mV。这种行为和图 4 中的描述类似,意味着:①受体和还原基底 X^- 形成稳定络合物;②中性基底和受体之间未发生化学反应。且随硝基苯衍生物 29 苯环上的取代基不同,从 $-NH_2$ 到 $-CF_3$,其给电子或吸电子趋势不同,硝基苯的还原半波电位值可以在比较大的电压范围内(~ 0.5 V)发生变化。有趣的是,当加入 50 倍过量的脲基受体后,所引起的电位移值在半波电位 $E_{1/2}$ 和位移差值 ΔE 之间存在近似的线性关系(图 13)。半波电位越负,位移差值越大。这是因为硝基苯衍生物的半波电位值越负,说明越多的负电子离域到还原态硝基的氧原子上,从而能够与受

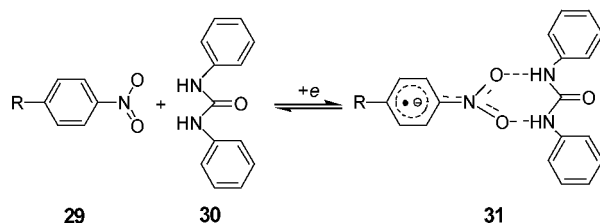


图 12 脲基受体和电解还原得到的硝基苯衍生物自由基阴离子之间的反应^[50]

Fig. 12 The interaction of a urea-based receptor with the radical anion generated from the electrochemical reduction of a nitrobenzene derivative^[50]

体 32 建立更强的氢键。31/32 体系代表了一个令人感兴趣的全有机氧化-还原开关体系,这是一个研究氧化还原驱动的氢键结合方面的较好例子。

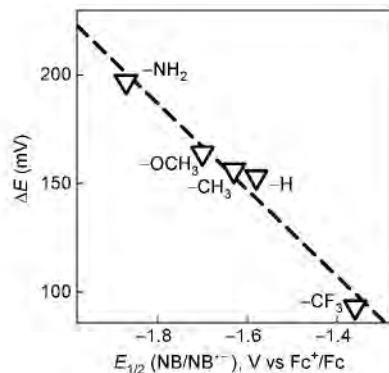


图 13 $E_{1/2}(NB/NB^{\bullet-})$: 反应 $NB + e^- \rightleftharpoons NB^{\bullet-}$ 对应的半波电位^[28]

Fig. 13 $E_{1/2}(NB/NB^{\bullet-})$: half-wave potential associated to the halfreaction^[28]

4 结论与展望

电化学阴离子识别是电化学与超分子化学相互交叉的前沿领域,其目的在于发展对特定目标底物具有高选择性和高灵敏度的电化学传感器件。而含—HN—CO—NH—结构单元的脲类阴离子识别受体具有结构丰富,易于设计,合成简便等独特优点,因此设计合成脲类电化学阴离子传感器是一个崭新而又前景光明的研究方向。本文总结了电化学阴离子识别的反应机理,从受体设计方面讨论了受体结构及其阴离子识别性能之间的关系;综述了该领域发展至今的主要研究成果,特别是通过机理讨论,区别了“双波行为”和“连续阴极位移行为”与结合强度及结合机理之间的关系及相关参数的计算方法。

阴离子识别今后的工作重点仍然是设计合成新的阴离子受体,在设计时可以从以下几个方面加以考虑:

1) 设计高亲和力、高度选择性及灵敏度,最好是对特定离子具有单一选择性的电化学传感器。即需要考虑目标阴离子的碱性、电荷密度、立体构型,进而引入不同形式的阴离子结合位点(如氢键、静电基团等),并关注结合位点所在的位置(考虑识别位点和阴离子能否有效结合;识别后能否实现高效信号传输)和与阴离子结合过程中所能够提供的空间匹配效应;

2) 构筑多通道信号受体,即设计具有多种信号基团,或者具有 2 种(及以上)信号发射功能的单信号基团的受体。如将电化学信号和光学信号(紫外、荧光或裸眼识别等)相结合加以利用;

3) 在同一个受体中同时引入阴阳离子的识别位点,以期同时识别特定阴阳离子,为离子传感器的集成化进行前期探索;

4) 拓展传感器的使用环境,发展水相可用的受体。设计时可以考虑受体分子结构、极性,提高受体在水中的溶解度,同时提高受体在水相中对阴离子的竞争能力;也可以考虑在受体分子中构造疏水微环境,如分子胶囊等,在水相中建立非水相微环境;

5) 引入末端基团,实现受体在基底表面的固定化。如巯基的引入可以将受体固定在金基底表面,从而发展其在器件方面的应用并探讨修饰电极在电催化和电分析中的应用;

6) 构筑分子机器,从单一的受体对阴离子的识别向组合化发展,通过多个受体与阴离子的协同作用设计组装分子开关等分子机器;

7) 进一步研究结合机理,丰富和完善相关热力学、动力学理论,为设计符合预期的受体提供理论支撑与方向指导。

参考文献

- [1] Sessler J L, Gale P A, Cho W-S. *Anion Receptor Chemistry*. Cambridge: The Royal Society of Chemistry, 2006, 327.
- [2] Beer P D, Gale P A. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2001, 40: 486.
- [3] Bianchi A, Bowman-James K, Garcia-España E. *Supramolecular Chemistry of Anions*. New York: Wiley-VCH, 1997.
- [4] Nijhuis C A, Ravoo B J, Huskens J, Reinhoudt D N. *Coord. Chem. Rev.*, 2007, 251: 1761.
- [5] Bu J, Lilienthal N D, Woods J E, Nohrden C E, Hoang K T, Truong D, Smith D K. *J. Am. Chem. Soc.*, 2005, 127: 6423.
- [6] Beer P D, Gale P A, Chen Z. *Adv. Phys. Org. Chem.* Bethell D Ed. London: Academic Press, 1998. Vol. 31, 1.
- [7] 胡京汉(Hu J H), 陈娟娟(Chen J J), 李建斌(Li J B), 祁京(Qi J). *无机化学学报(Chin. J. Inorg. Chem.)*, 2014, 30: 2544.
- [8] Duke R M, Veale E B, Pfeffer F M, Kruger P E, Gunlaugsson T. *Chem. Soc. Rev.*, 2010, 39: 3936.
- [9] Gunlaugsson T, Glynn M, Tocci G M, Kruger P E, Pfeffer F M. *Coord. Chem. Rev.*, 2006, 250: 3094.
- [10] Xu Z, Chen X, Kim H N, Yoon J. *Chem. Soc. Rev.*, 2010, 39: 127.
- [11] 曾振亚(Zeng Z Y), 何永炳(He Y B), 孟令芝(Meng L Z). *化学进展(Prog. Chem.)*, 2005, 17(2): 254.
- [12] 吴芳英(Wu F Y), 张焯(Zhang X), 江云宝(Jiang Y B). *高等学校化学学报(Chem. Res. Chin. Univ.)*, 2003, 24(11):

- 1990.
- [13] Nishizawa S, Bühlmann P, Iwao M, Umezawa Y. *Tetra. Lett.*, 1995, 36: 6483.
- [14] Fan E, Van Arman S A, Kincaid S, Hamilton A D. *J. Am. Chem. Soc.*, 1993, 115: 369.
- [15] Beer P D, Bayly S R. *Top. Curr. Chem.*, 2005, 255: 125.
- [16] 钱小红(Qian X H), 金灿(Jin C), 张晓宁(Zhang X N), 姜艳(Jiang Y), 林晨(Lin C), 王乐勇(Wang L Y). *化学进展(Prog. Chem.)*, 2014, 26(10): 1701.
- [17] Smith P J, Reddington M V, Wilcox C S. *Tetrahedron Lett.*, 1992, 33: 6085.
- [18] Nishizawa S, Bühlmann P, Iwao M, Umezawa Y. *Tetrahedron Lett.*, 1995, 36: 6483.
- [19] Li A-F, Wang J H, Wang F, Jiang Y B. *Chem. Soc. Rev.*, 2010, 39: 3729.
- [20] Jagessar R C, Shang M, Scheidt W R, Burns D H. *J. Am. Chem. Soc.*, 1998, 120: 11684.
- [21] Custelcean R, Moyer B A, Bryantsev V S, Hay B P. *Cryst. Growth Des.*, 2006, 6: 555.
- [22] Gale P A. *Chem. Soc. Rev.*, 2010, 39: 3746.
- [23] Wenzel M, Hiscock J R, Gale P A. *Chem. Soc. Rev.*, 2012, 41: 480.
- [24] Gale P A, Busschaert N, Haynes C J E, Karagiannidis L E, Kirby I L. *Chem. Soc. Rev.*, 2014, 43: 205.
- [25] 魏梅莹(Wei M Y), 李少光(Li S G), 贾传东(Jia C D), 吴彪(Wu B). *高等学校化学学报(Chem. Res. Chin. Univ.)*, 2011, 32(9): 1939.
- [26] 陈政(Chen Z). *科学(Science)*, 1995, 47(1): 40.
- [27] Miller S R, Gustowski D A, Chen Z H, Gokel G W, Echegoyen L, Kaifer A E. *Anal. Chem.*, 1988, 60: 2021.
- [28] Amendola V, Fabbri L, Mosca L. *Chem. Soc. Rev.*, 2010, 39: 3889.
- [29] Pratt M D, Beer P D. *Polyhedron*, 2003, 22: 649.
- [30] Otón F, Tarraga A, Espinosa A, Velasco M D, Molina P. *J. Org. Chem.*, 2006, 71: 4590.
- [31] Laurent P, Miyaji H, Collinson S R, Prokeš I, Moody C J, Tucker J H R, Slawin A M Z. *Org. Lett.*, 2002, 4: 4037.
- [32] Willener Y, Joly K M, Moody C J, Tucker J H R. *J. Org. Chem.*, 2008, 73: 1225.
- [33] Otón X X, Tarraga A, Espinosa A, Velasco M D, Bautista D, Molina P. *J. Org. Chem.*, 2005, 70: 6603.
- [34] Bard A J, Faulkner L R. *Electrochemical Methods*. New York: John Wiley & Sons, 1980, p29.
- [35] Evans A J, Matthews S E, Cowley A R, Beer P D. *Dalton Trans.*, 2003: 4644.
- [36] Moon K, Kaifer A E. *J. Am. Chem. Soc.*, 2004, 126: 15016.
- [37] Li M, Wu B, Jia C, Huang X, Zhao Q, Shao S, Yang X J. *Chem. Eur. J.*, 2011, 17: 2272.
- [38] Li M, Hao Y, Wu B, Jia C, Huang X, Yang X J. *Org. Biomol. Chem.*, 2011, 9: 5637.
- [39] Evans N H, Beer P D. *Org. Bio. Chem.*, 2011, 9: 92.
- [40] Li M, Wu B, Cui F, Hao Y, Huang X, Yang X J. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 2011, 637: 2306.
- [41] Huang X, Wu B, Jia C, Hay B P, Li M, Yang X J. *Chem. Eur. J.*, 2013, 19: 9034.
- [42] Alonso B, Casado C M, Cuadrado I, Morón M, Kaifer A E. *Chem. Commun.*, 2002, 1778.
- [43] 王建军(Wang J J), 王立(Wang L), 王学杰(Wang X J). *化学进展(Prog. Chem.)*, 2003, 15(5): 409.
- [44] Valério C, Fillaut J L, Ruiz J, Guittard J, Blais J C, Astruc D. *J. Am. Chem. Soc.*, 1997, 119: 2588.
- [45] Beer P D, Davis J J, Drillsma-Milgrom D A, Szemes F. *Chem. Commun.*, 2002: 1716.
- [46] Cormode D P, Evans A J, Davis J J, Beer P D. *Dalton Trans.*, 2010, 39: 6532.
- [47] Ito A, Sakamaki D, Ino H, Taniguchi A, Hirao Y, Tanaka K, Kanemoto K, Kato T. *Eur. J. Org. Chem.*, 2009: 4441.
- [48] Clare J P, Statnikov A, Lynch V, Sargent A L, Sibert J W. *J. Org. Chem.*, 2009, 74: 6637.
- [49] Mahmoud K, Long Y T, Schatte G, Kraatz H B. *J. Organomet. Chem.*, 2004, 689: 2250.
- [50] Bu J, Lilienthal N D, Woods J E, Nohrden C E, Hoang K P, Truong D, Smith D K. *J. Am. Chem. Soc.*, 2005, 127: 6423.