

# 1, 8-萘啉类氟硼荧光化合物研究进展

杨艳华, 马金文, 朱 鹏, 窦思虎, 张帮翠, 张隆铨  
(昆明学院 化学化工学院, 云南 昆明 650214)

**摘要:** 1, 8-萘啉类氟硼化合物具有独特的刚性平面氮杂环结构, 具备独特的光物理性质和配位方式, 并能够对外界环境的变化迅速做出光谱学响应, 而且该化合物在光致发光和荧光探针方面有着广泛的应用. 因此, 通过查阅文献并整理归纳, 以时间为顺序, 简要介绍了 1, 8-萘啉类氟硼化合物在发光材料领域和荧光探针领域的最新研究进展.

**关键词:** 1, 8-萘啉类氟硼化合物; 发光材料; 荧光探针; 进展

**中图分类号:** O626.32 **文献标识码:** A **文章编号:** 1674-5639 (2020) 06-0072-06

**DOI:** 10.14091/j.cnki.kmxyxb.2020.06.016

## Research Progress of 1, 8-naphthyridine Fluoroboron Compounds

YANG Yanhua, MA Jinwen, ZHU Peng, DOU Sihu, ZHANG Bangcui, ZHANG Longduo

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Kunming University, Kunming, Yunnan, China 650214)

**Abstract:** 1, 8-naphthyridine fluoroboron compounds have unique rigid planar heterocyclic structure of nitrogen, with unique photophysical properties and unique coordination mode, and can make rapid spectral response to changes in the external environment. Furthermore, it has been widely applied in photoluminescence and fluorescent probes. So, after sorting and summarizing the literature, based on the time sequence, the latest research progress of 1, 8-naphthyridine fluoroboron compounds in the field of luminescent materials and fluorescent probes are introduced briefly.

**Key words:** 1, 8-naphthyridine fluoroboron compounds; luminescent materials; fluorescence probe; progress

早在 1927 年, 科研人员就已经合成出无取代基团的 1, 8-萘啉. 由于其具有对称结构, 采用量子计算出的母核上碳原子的  $\pi$  电子云密度分布也是对称相同的<sup>[1]</sup>, 如图 1 所示. 通过  $\pi$  电子云分布数值的大小, 可以判断出其进行亲核或亲电反应的难易程度. 这种特殊的氮杂  $\pi$  电子共轭体系, 使其在光物理和光化学研究方面具有不俗表现.

1, 8-萘啉结构上的氮原子具有未配位的孤对电子, 不仅可以作为螯合点和亲核点, 而且也使得该类化合物具备一定的碱性 ( $pK_a = 3.39$ ). 在三氟化硼乙醚溶液中, 三氟化硼常与乙醚形成配合物, 是典型的路易斯酸, 而硼原子的外围电子构型为  $2s^2 2p^1$ , 在配合物中还有空的 p 轨道未参与配

位<sup>[2]</sup>. 在碱性条件下, 1, 8-萘啉衍生物与三氟化硼反应的过程中, 存在质子氢的迁移和氟化氢分子的离去, 此时氮原子上的孤对电子进入硼原子上空的 p 轨道, 形成配位键, 得到具有杂环结构的 1, 8-萘啉类氟硼化合物, 该类化合物是具备较高的荧光量子产率和摩尔消光系数的新型荧光材料.

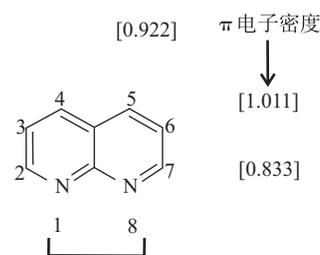


图 1 1, 8-萘啉结构及其电子云密度

收稿日期: 2020-04-14

基金项目: 云南省教育厅科学研究基金资助项目 (2020J0506, 2020J0504); 昆明学院引进人才科研资助项目 (YJL2008, YJL2002).

作者简介: 杨艳华 (1989—), 男, 云南昆明人, 讲师, 博士, 主要从事荧光材料研究.

## 1 在发光材料领域的研究进展

2010年 Li 等<sup>[3]</sup>用 1, 8-萘啉偶氮还原配体与三氟化硼乙醚制备出 1, 8-萘啉双核氟硼化合物 **1**, 结构式如图 2 所示. 该化合物在  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  中的荧光量子产率 ( $\Phi_f$ ) 高达 0.965, 且具备双光子发射特性. 在荧光发射光谱中, 荧光量子寿命 ( $\tau$ ) 分别为 121 ns (478 nm) 和 124 ns (512 nm), 最大摩尔消光系数 ( $\epsilon$ ) 为  $30\,083\text{ dm}^3/(\text{mol} \cdot \text{m})$ . 这意味着化合物 **1** 在荧光显微镜成像方面具有潜在应用价值. 从分子结构可以看出, 1, 8-萘啉环作为电子受体 (A) 部分以及含有氟硼核的五元环作为电子供体 (D) 部分, 组成 A-D-D-A 体系分子, 整体分子呈现“S”型框架结构, 由分子内电荷转移 (Intramolecular charge transfer, ICT) 机理主导了化合物 **1** 的发光机制. 之后, 权莉等<sup>[4]</sup>又报道了一种具有 A-D-D-A 体系的 1, 8-萘啉双核氟硼化合物 **2**, 由于合成原料的不同, 化合物 **2** 的 1, 8-萘啉环 2 号位为氯原子, 5 号位为氢原子, 结构式如图 2 所

示. 化合物 **2** 也是由 ICT 机理主导发光机制,  $\Phi_f$  ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ) 为 0.92. 晶体数据表明, 硼的配位构型为畸变四面体. 以上两种氟硼化合物都是  $\text{BF}_2$  核通过  $\text{N}^{\wedge}\text{N}^{\wedge}\text{N}$  螯合基团配位成的五元环配合物, 而通过  $\text{N}^{\wedge}\text{N}^{\wedge}\text{N}$  螯合基团配位成的六元环配合物 **3** ~ **6** 于 2012 年被 Quan 等<sup>[5]</sup>报道, 其结构式如图 2 所示. 晶体测试表明, 化合物 **3** ~ **6** 的芳香环几乎在同一平面. 经实验测定, 1, 8-萘啉单核氟硼化合物 **3** ~ **6** 的  $\Phi_f$  ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) 在 0.72 ~ 0.87 间, 而  $\Phi_f$  (固态) 在 0.10 ~ 0.64 间;  $\tau$  在 0.11 ~ 3.05 ns (413 ~ 642 nm) 间;  $\epsilon$  ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) 的数量级都在  $10^4\text{ dm}^3/(\text{mol} \cdot \text{m})$ . 由于 **3** 和 **4** 的平面性比 **5** 和 **6** 的更好, 则  $\Phi_f$  ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) 高一些, 且它们的  $\tau$  都很短, 这可能是由于单线态的  $\pi$ - $\pi^*$  跃迁导致的. 此外, 化合物 **3** ~ **6** 都由 ICT 机理主导发光机制. 进一步测试表明, 此类化合物在  $\text{DMSO}/\text{H}_2\text{O}$  的体系中有聚集态诱导发光行为. 以上性质说明, 上述 4 种化合物在有机发光二极管器件上具有潜在应用价值.

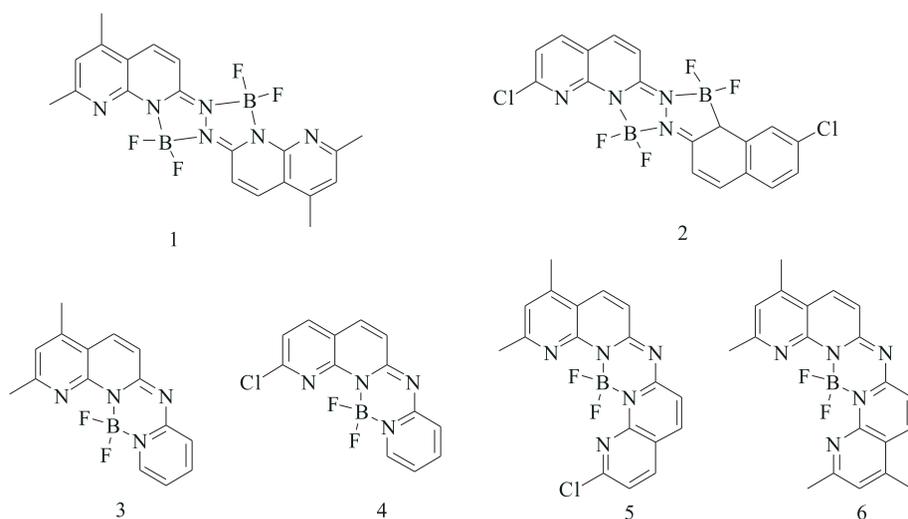


图 2 具有  $\text{N}^{\wedge}\text{N}^{\wedge}\text{N}$  螯合基团的 1, 8-萘啉类氟硼化合物结构式

为了进一步探究吸电子取代基与  $\text{BF}_2$  核框架对 1, 8-萘啉类衍生物光学性质的影响, 2018 年 Wang 等<sup>[6]</sup>对化合物 **1** ~ **6** 进行了量子化学计算研究, 采用可极化连续介质模型研究了化合物在不同极性有机溶剂中的溶剂效应. 结果表明, 1, 8-萘啉类氟硼化合物 **1** ~ **6** 的最高占据轨道 (HOMO)、最低未占空轨道 (LUMO)、能隙 ( $E_g$ )、电离能 ( $IE$ ) 和电子亲和势 ( $EA$ ) 都随共轭程度的不同而有规律的变化; 吸电子基团仅对分子键长或键角产生影

响, 对光谱几乎无影响. 同时也印证了此类化合物在有机发光器件上的应用前景. 此外, 此项研究为设计更多的 1, 8-萘啉类氟硼化合物在荧光材料方面的研究提供了新的方向和思路, 并提供了有价值的理论指导.

相对于具有  $\text{N}^{\wedge}\text{N}^{\wedge}\text{N}$  螯合基团的配合物来说, 具有  $\text{N}^{\wedge}\text{N}^{\wedge}\text{O}$  螯合基团的 1, 8-萘啉类氟硼化合物的报道更为广泛. 2012 年 Wu 等<sup>[7]</sup>通过控制固相中的分子排列和  $\pi$ - $\pi$  相互作用的数目, 成功合成了

具有固态荧光发射性能的1,8-萘啉类氟硼化合物**7**~**10**, 结构式如图3所示. 经实验测定, 此类物质中, 化合物**9**的 $\Phi_f(\text{CH}_2\text{Cl}_2)$ 最高, 为0.54; 化合物**7**的 $\tau$ 最高, 为3.05 ns (537 nm); 全部化合物的 $\epsilon(\text{CH}_2\text{Cl}_2)$ 数量级都在 $10^4 \text{ dm}^3/(\text{mol} \cdot \text{m})$ . 在固态时, 化合物**10**的 $\Phi_f(\text{固态})$ 最高, 为0.27; 化合物**7**的 $\tau$ 最高, 为3.70 ns (542 nm). 通过引入具有供电子特性的-NMe<sub>2</sub>基团进行修饰

后, 在ICT机理作用下的化合物**7**和**8**具有更大的Stokes位移. 此外, 还验证了通过不同电荷特性的取代基团修饰, 可以实现对固体荧光性能的调控. 之后, 通过再次改变取代基团得到了化合物**11**(图3), 其荧光发射峰的峰形、峰位置和 $\Phi_f$ 都表现出随溶剂极性增大而有规律的变化<sup>[8]</sup>. 固态发射波长为400~700 nm. 因此, 其在有机固体发光材料方面具有潜在应用前景.

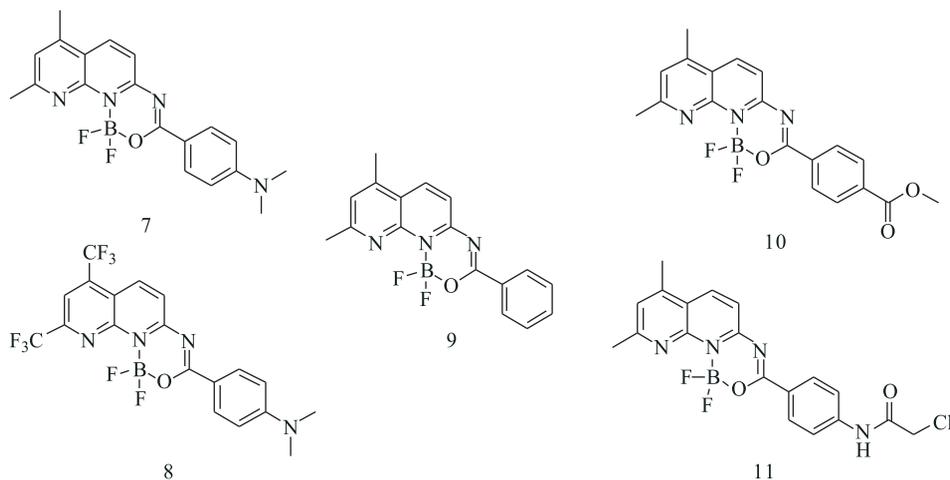


图3 具有N<sup>∧</sup>N<sup>∧</sup>O螯合基团的1,8-萘啉类氟硼化合物结构式

由于1,8-萘啉母体的2号位和7号位 $\pi$ 电子云密度相对较低, 易进行亲核取代反应, 因此, 研究者后续报道的具有N<sup>∧</sup>N<sup>∧</sup>O或N<sup>∧</sup>C<sup>∧</sup>O螯合基团的1,8-萘啉类氟硼化合物基本上都是在对2号位或7号位进行结构修饰. 图4中的化合物结构式就是Du等<sup>[9]</sup>在2014年制备的. 当同时存在N<sup>∧</sup>N<sup>∧</sup>O和N<sup>∧</sup>C<sup>∧</sup>O螯合基团时, BF<sub>2</sub>核先选择和N<sup>∧</sup>C<sup>∧</sup>O螯合成环, 这表明酮配体形成的1,8-萘啉类氟硼化合物比含有乙酰氨基的配合物更加稳定. 光谱学性能测试显示, 化合物**12**~**14**在CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>中的发射波长( $\lambda_{\text{max}}$ )约为384 nm,  $\tau < 0.5$  ns,  $\Phi_f = 0.02 \sim 0.20$ , 并且Stokes位移小, 说明它们的发射态具有S1( $\pi-\pi^*$ )特征. 化合物**15**的紫外吸收光谱发生红移,  $\Phi_f(\text{CH}_2\text{Cl}_2)$ 为0.98. 晶体测试表明, 化合物**12**~**14**中相邻分子以头到尾的方式排列, 在ac平面上形成二维层状结构. 化合物**15**以面对面方式排列, 沿a轴方向形成无限长的链. 而不同的分子堆积形式造成了化合物间光谱学性能的差异. BF<sub>2</sub>与N<sup>∧</sup>C<sup>∧</sup>O螯合成环形成的化合物**16**~**19**与化合物**12**~**14**相比较, 在361~412 nm(CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>)间的吸收光谱明显红移, 荧光强度(CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>)明显增

强且红移,  $\Phi_f(\text{CH}_2\text{Cl}_2)$ 在0.23~0.84间. 实验结果表明, BF<sub>2</sub>核与N<sup>∧</sup>C<sup>∧</sup>O螯合成环的配合物荧光发射增强, 而BF<sub>2</sub>核与N<sup>∧</sup>N<sup>∧</sup>O螯合成环的配合物吸收光谱和最大发射光谱都会发生红移.

从上述研究结果可知, 制备的1,8-萘啉类氟硼化合物都是在5号位和7号位上引入相同的取代基团(-CH<sub>3</sub>(甲基)或-CF<sub>3</sub>(三氟甲基))进行修饰, 这可能是以2,6-二氨基吡啶和1,3-二酮为原料合成1,8-萘啉衍生物时, 5号位和7号位的区域异构活性比较低造成的. 为解决这一缺陷, Bonaccorso等<sup>[10]</sup>经过不断尝试, 合成出具有5,7-取代的区域性1,8-萘啉衍生物. 由于-CF<sub>3</sub>与杂环的结合可以用来调节物理、化学和生物特性, 因此5号位为-CF<sub>3</sub>基团, 而7号位是供电子基团或吸电子基团, 分子结构式如图5所示. 其制备出的化合物**20**~**28**用于评估取代基团对化合物的影响, 并且罕见地对硼和氟的核磁共振进行了研究. 研究表明, 在<sup>19</sup>F NMR(CDCl<sub>3</sub>)中-CF<sub>3</sub>基团的单峰平均位置( $\delta$ )在-60.81. 而在-132.05~-130.18间存在宽的基带扭曲四重峰, 四重峰是由<sup>11</sup>B和<sup>19</sup>F核间耦合(自旋为3/2, 自然丰度为80.1%)造

成的, 而宽的基带则是 $^{19}\text{F}$ 与 $^{10}\text{B}$ 核间耦合(自旋为3, 自然丰度为19.9%)的重叠产生. 由于分子中取代基的电荷特性不同, 吸收光谱能带存在差异, 并且发生移位, 这些都是由溴原子的吸电子效应、噻吩环的 $\pi$ 电子共轭和硝基基团的内共振引起的. 所有化合物的 $\Phi_f(\text{CHCl}_3)$ 在0.183~0.620间, 含有供电子基团的化合物**24**和**26**与含有吸电子基团的化合物**27**和**28**具有最佳的 Stokes 位移, 分别为76, 53, 197, 220 nm.

在此基础上, Bonacorso 等<sup>[11]</sup>于2018年制备了化合物**29**~**32**, 并首次通过 $^{15}\text{N}$  NMR对1, 8-萘啉类氟硼化合物进行表征, 分子结构式如图5所示. 由于N-15在自然丰度下的接受性较低, 采用间接

的 $^1\text{H}$ - $^{15}\text{N}$ -HMBC NMR实验获得了相应的化学位移. 测试结果显示,  $\text{BF}_2$ 核与 $\text{N}^{\wedge}\text{N}^{\wedge}\text{O}$ 螯合成六元环上的桥链N, 与未参与配位的1, 8-萘啉环上的N的化学位移值同文献[12]中其他类似的杂环相似. 光谱学性能测试表明, 由于这些分子结构中都存在弱的 ICT 态和 $-\text{CH}_3$ 基团与主体结构的推拉电子效应, 所有化合物都存在较小的 Stokes 位移,  $\Phi_f(\text{CHCl}_3)$ 在0.109~0.168间. 化合物溶解于DMSO/Tris-HCl(pH=7.2)后, 加入小牛胸腺DNA, 小牛胸腺DNA中的碱基与 $\text{BF}_2$ -萘啉杂环部分的氢键通过 $\pi$ - $\pi$ 堆积作用, 导致紫外可见光谱发生蓝移, 与小牛胸腺DNA的结合常数数值大小为**29**>**31**>**32**>**30**.

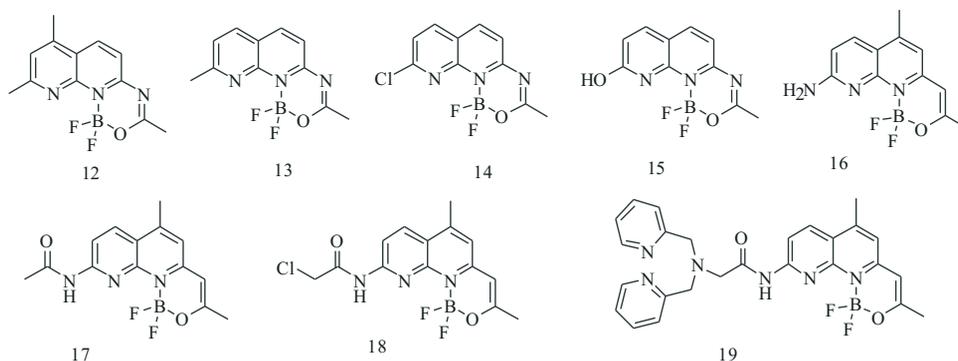


图4 Du等报道的1, 8-萘啉类氟硼化合物结构式

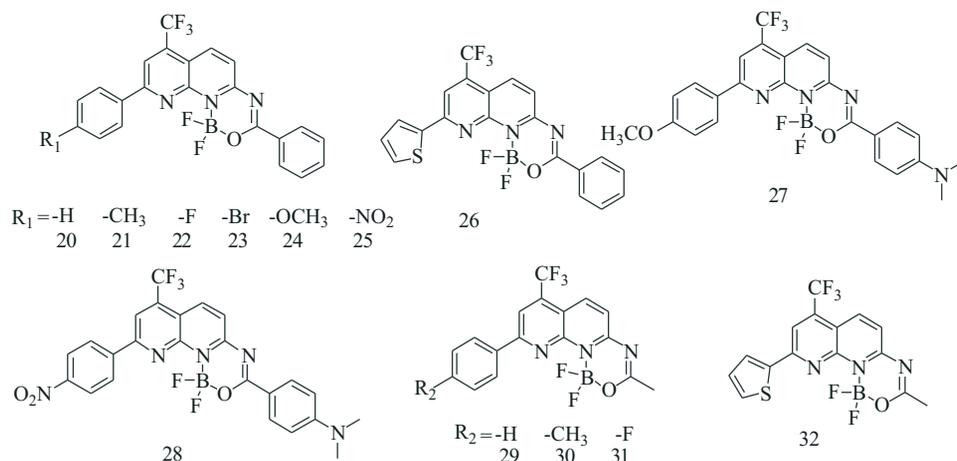


图5 Bonacorso等报道的1, 8-萘啉类氟硼化合物结构式

以上报道的各类1, 8-萘啉类氟硼化合物中, 有一部分化合物显示了双光子吸收(Two-photon absorption, 2PA)特性, 而具备2PA性能的材料, 在非线性光学器件上具有潜在应用价值. 为探究双光子吸收性能, Dipold等<sup>[13]</sup>经过不懈努力, 制备出一系列具备2PA性能的1, 8-萘啉类氟硼化合物**20**~**25**、**27**和**28**. 在不同电荷特性基团的作用

下, 该类化合物通过增加共轭长度和 ICT, 致使得到的化合物具有不同的2PA横截面. 化合物**28**中含有强的电子受体( $-\text{NO}_2$ )和强的电子供体( $-\text{NMe}_2$ )部分, 导致 ICT 较大, 2PA横截面也是所有化合物中最大的, 为268 GM(990 nm); 而化合物**20**的分子两端无取代基团, 电子从末端环向 $\text{BF}_2$ 核中心 HOMO-LUMO 跃迁的 ICT 较小, 2PA横

截面为 47 GM (530 nm). 其他化合物的 2PA 横截面虽然也受到电子供体和电子受体的影响, 但 2PA 横截面都位于 46 ~ 156 GM (530 ~ 770 nm) 间. 研究表明, 这类化合物在可见光和近红外光谱区都具有很好的非线性应用潜力.

## 2 在荧光探针领域的研究进展

由于没有  $\text{BF}_2$  核的 1, 8-萘啉衍生物中存在的未配位点较多, 且含有孤对电子的 N 原子易与具有空轨道的离子配位, 或与含有氢原子的物质形成氢键, 使得 1, 8-萘啉衍生物具有荧光离子或分子识别的作用. 而  $\text{BF}_2$  核的引入占据了较多的识别位点, 因此具备荧光探针功能的 1, 8-萘啉类氟硼化合物较少, 但是, 通过引入具有识别功能的基团延长分子链或增加作用位点, 依然可以起到荧光探针的作用.

2013 年 Wu 等<sup>[14]</sup>报道的两种 1, 8-萘啉类氟硼化合物 **33** 和 **34**, 分子结构式如图 6 所示. 由于化合物 **34** 具有双  $\text{BF}_2$  结构,  $\Phi_f(\text{CH}_2\text{Cl}_2)$  和  $\tau$  都相对

较高, 分别为 0.38 和 1.62 ns, 而化合物 **33** 的  $\Phi_f$  和  $\tau$  分别为 0.11 和 0.13 ns, 并且 **34** 的固态荧光强度大于 **33**, 这主要是因为 **34** 是 ICT 机理主导, 而 **33** 中含有的酰胺部分与 2-吡啶胺受体 (DPA) 并没有参与配位, 存在光诱导电子转移 (Photoinduced electron transfer, PET), PET 过程抑制了 ICT 过程, 造成 **33** 的荧光性能弱于 **34**. 但是没有参与  $\text{BF}_2$  核配位的酰胺-DPA 部分增加了离子识别位点. 对不同金属离子的荧光响应测试发现, 在 ICT 和 PET 的双重作用下,  $\text{Zn}^{2+}$  可以使荧光光谱蓝移, 并且呈现出精细结构得到发射峰. 说明 **33** 可以作为荧光探针, 对  $\text{Zn}^{2+}$  进行特异性识别. Liu 等<sup>[15]</sup>合成的 1, 8-萘啉类氟硼化合物 **35** 和 **36** 为同分异构体, 在乙醇溶液中 ( $c = 2 \times 10^{-5}$  mol/L) 加入 1.2 倍的  $\text{CdCl}_2$  溶液 ( $2.4 \times 10^{-5}$  mol/L) 30 s 后, 溶液的发射峰红移且强度增加,  $\Phi_f(\text{EtOH})$  从 0.092 变为 0.105, 显示出双通道荧光传感行为. 晶体测试表明, 当  $\text{CdCl}_2$  加入溶液中时,  $\text{BF}_2$  核解离并且配体与  $\text{Cd}^{2+}$  作用导致识别效果的产生.

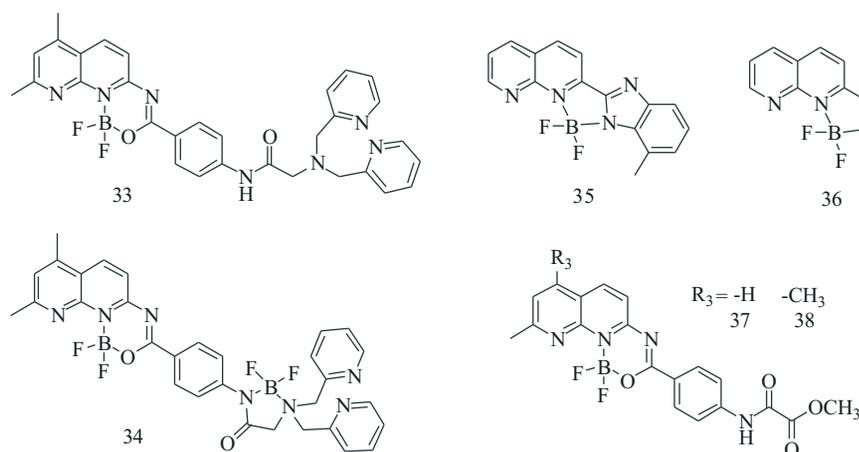


图 6 具有荧光识别功能的 1, 8-萘啉类氟硼化合物结构式

WU 等<sup>[16]</sup>合成的 1, 8-萘啉类氟硼化合物 **37** 和 **38** 含有甲氧基乙二酰. 研究表明, 这两个化合物是有效的磷酸盐离子 ( $\text{Pi}$ ) 探针. 在 ICT 机理作用下, 两者都具有高消光系数和良好的荧光量子产率. 在 DMSO/HEPES ( $V(\text{DMSO}):V(\text{HEPES}) = 8:2, 0.02$  mol/L, pH = 7.4) 的缓冲溶液中, 加入  $\text{Pi}$  后, 溶液从无色变为浅黄色, 紫外可见光谱发生红移, 荧光发射淬灭. 生物成像结果显示, 即使最终荧光淬灭, 但化合物 **37** 和 **38** 依然可以成功地渗透到 HeLa 细胞和秀丽隐杆线虫体内, 通过荧光

强度的变化去探测  $\text{Pi}$  的存在.

## 3 展望

1, 8-萘啉作为电子受体, 被具有供电子效应的官能团修饰后, 共轭体系扩大, 显示出稳定的荧光性能. 与  $\text{BF}_2$  核配位后, 在螯合基团中的 B-O 或 N-O 的共价键与 B-N 配位键作用下, 固定了分子平面, 一方面增强了共轭, 降低分子  $\pi^*$  轨道能量; 另一方面, 减少了电子的非辐射跃迁, 致使紫外吸收光谱发生红移、 $\Phi_f$  较高. 分子的共轭程

度、取代基基团电荷特性、环境温度、表面活性剂和含氧量等因素都对1, 8-萘啉类氟硼化合物的荧光发射光谱有影响. 一般认为:  $\text{BF}_2$  核配位后, 荧光发射光谱强度增强或淬灭的1, 8-萘啉类氟硼化合物, 由PET控制其发光机制; 荧光发射光谱发生红移或蓝移, 由ICT控制其发光机制. 1, 8-萘啉类氟硼化合物在固态时存在 $\pi$ - $\pi$ 堆积, 降低了 $\pi^*$ 轨道能量, 使得固态荧光发射光谱比溶液明显红移. 在这些影响因素作用下, 1, 8-萘啉类氟硼化合物具有良好的光化学稳定性、高的 $\Phi_f$ 和 $\epsilon$ 等特性, 使得这类化合物在光动力治疗试剂、生物分子标记、激光染料、太阳能电池敏化剂、非线性光学器件和荧光探针识别等方面具有较大的应用潜力.

但是, 在研究过程中也逐渐发现: 1, 8-萘啉类氟硼化合物的水溶性、耐高温性较差; 部分化合物未与 $\text{BF}_2$ 核配位前, 在有机溶剂中的溶解度较差; 对主族金属离子的识别性不强、未达到近红外光谱区等缺陷也逐渐显现出来. 随着研究的不断深入, 在研究人员的不懈努力下, 这些不利因素终将被改善.

#### [参考文献]

- [1] CLEARFIELD A, SIMS M J, SINGH P. The crystal structure of 1, 8-naphthyridine [J]. *Acta Crystalllog B*, 1972, 28 (2): 350–355.
- [2] 郑学家. 氟硼化合物 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2011.
- [3] LI H J, FU W F, LI L, et al. Intense one-and two-photon excited fluorescent bis ( $\text{BF}_2$ ) core complex containing a 1, 8-naphthyridine derivative [J]. *Org Lett*, 2010, 13 (12): 2924–2927.
- [4] 权莉, 陈勇, 傅文甫. 基于1, 8-萘啉双硼核化合物的合成、结构及光谱性质研究 [J]. *影像科学与光化学*, 2013, 31 (1): 42–52.
- [5] QUAN L, CHEN Y, LV X, et al. Aggregation-induced photoluminescent changes of naphthyridine- $\text{BF}_2$  complexes [J]. *Chem Eur J*, 2012, 46 (28): 14599–14604.
- [6] WANG J, NING H, YANG L, et al. Influences of enhanced conjugated framework on the structures and photophysical properties of  $\text{BF}_2$  core compounds containing 1, 8-naphthyridine derivative: A DFT/TD-DFT study [J]. *Opt Mater*, 2018, 84: 694–702.
- [7] WU Y Y, CHEN Y, GOU G Z, et al. Large stokes shift induced by intramolecular charge transfer in N, O-chelated naphthyridine- $\text{BF}_2$  complexes [J]. *Org Lett*, 2012, 20 (14): 5226–5229.
- [8] 朱令, 袁娟娟, 吴云英. 新型1, 8-萘啉氟硼化合物的合成、光物理性质及理论计算 [J]. *云南民族大学学报 (自然科学版)*, 2017, 26 (1): 24–28.
- [9] DU M L, HU C Y, WANG L F, et al. New members of fluorescent 1, 8-naphthyridine-based  $\text{BF}_2$  compounds: selective binding of  $\text{BF}_2$  with terminal bidentate  $\text{N}^{\wedge}\text{N}^{\wedge}\text{O}$  and  $\text{N}^{\wedge}\text{C}^{\wedge}\text{O}$  groups and tunable spectroscopy properties [J]. *Dalton Transactions*, 2014, 43 (37): 13924–13931.
- [10] BONACORSO H G, CALHEIRO T P, MARTINS M A P, et al. Synthesis,  $^{11}\text{B}$ - and  $^{19}\text{F}$  NMR spectroscopy, and optical and electrochemical properties of novel 9-aryl-3-(aryl/heteroaryl)-1, 1-difluoro-7-(trifluoromethyl)-1H-[1,3,5,2]oxadiazaborinino [3, 4-a] [1, 8-naphthyridin-11-ium-1-uide complexes [J]. *Tetrahedron Letters*, 2016, 57 (46): 5017–5021.
- [11] BONACORSO H G, CALHEIRO T P, MARTINS M A P, et al. Multinuclear NMR spectroscopy, photophysical, electrochemical and DNA-binding properties of fluorinated 1, 8-naphthyridine-based boron [J]. *J Fluorine Chem*, 2018, 205: 8–14.
- [12] OSMIALOWSKI B, KOLEHMAINEN E, BEHERA B, et al. Intermolecular steric hinderance in 7-acylamino-[1H]-2-oxo-1, 8-naphthyridines: NMR, ESI-MS, IR, and DFT calculation studies [J]. *Struct Chem*, 2011, 22: 1143–1151.
- [13] DIPOLD J, ROMERO E E, MARTINS M A P, et al. Two-photon absorption properties of BODIPYs-like compounds based on  $\text{BF}_2$ -naphthyridine complexes [J]. *Phys Chem Chem Phys*, 2019, 21 (12): 6662–6671.
- [14] WU Y Y, CHEN Y, FU W F F, et al. Naphthyridine- $\text{BF}_2$  complexes with an amide-containing Di-2-picolyamine receptor: Synthesis, structures and photo-induced electron transfer [J]. *J Photoch Photobio A*, 2013, 272: 73–79.
- [15] LIU X, CHEN M, LI Z, et al. Synthesis of 1, 8-naphthyridine ad  $\text{BF}_2$ -based isomers and their application in fluorogenic sensing  $\text{Cd}^{2+}$  [J]. *Tetrahedron*, 2014, 70 (3): 658–663.
- [16] WU G F, ZHANG J F, ZHOU Y, et al. 1, 8-naphthyridine-based boron complexes: visible colorimetric probes for highly selective sensing of phosphoric ion [J]. *Tetrahedron Letters*, 2015, 56 (35): 5034–5038.