可逆识别 Hg^{2+} 的罗丹明基荧光增强型探针及在活细胞成像中的应用

陈稼轩 田 怡* 向清祥 熊俊如 张丽群 李 艳

(乐山师范学院化学学院 乐山 614000)

摘要 基于罗丹明类荧光团, 合成了一个新型的 Hg^{2+} 荧光探针 RS. 通过紫外光谱法和荧光光谱法研究了探针 RS 在 EtOH-HEPES 缓冲液($V:V=1:1$, pH=7.3)中对 Hg^{2+} 的识别特性. 结果表明: 探针 RS 可快速、可逆识别 Hg^{2+} . 随着 Hg^{2+} 的滴加, 探针 RS 的内酰胺环结构发生开环, 并形成 1:1 Hg^{2+} 配合物. 在 L929 活细胞中的荧光显微成像表明 RS 可应用于生物体的检测.

关键词 罗丹明 B; 荧光探针; 可逆性; Hg^{2+} 离子; 活细胞

A Reversible Fluorescence Enhancement Probe for Hg^{2+} Based on Rhodamine and Its Application in Live Cell Imaging

Chen, Jiaxuan Tian, Yi* Xiang, Qingxiang Xiong, Junru Zhang, Liqun Li, Yan

(Department of Chemistry, Leshan Normal University, Leshan 614000)

Abstract A novel of Hg^{2+} fluorescence probe (RS) with rhodamine chromophore was synthesized, and its structure was characterized by ^1H NMR, MS spectra and elemental analysis. The recognition properties of the probe RS with Hg^{2+} ions had been investigated in EtOH-HEPES buffer solution ($V:V=1:1$, pH=7.3) by the ultraviolet spectrophotometry and the fluorescence spectrophotometry. The results showed that the recognition is instantaneous and reversible. Upon the addition of Hg^{2+} , the spirolactam ring of probe RS was opened and 1:1 ligand-mercury complex was formed. The fluorescence imaging experiments of Hg^{2+} in L929 living cells demonstrated that the probe RS could be used in biological systems.

Keywords rhodamine B; fluorescent probe; reversibility; Hg^{2+} ions; living cells

汞是目前全球最引人关注的环境污染物之一^[1,2], 环境中的 Hg 单质及 Hg^{2+} 可以被微生物转化为甲基汞, 进一步通过食物链被人体吸收, 从而对人体的脑、肾脏及内分泌系统造成巨大损害^[3~5]. 因此, 对汞离子的检测和识别在环境监测和生命科学领域中具有重大意义. 近年来基于罗丹明螺内酰胺开环反应特性, 设计合成 Hg^{2+} 荧光分子探针已成为人们关注的热点^[6~11]. 利用 Hg^{2+} 对硫原子特有的亲和性, 将硫原子引入到罗丹明探针分子中, 以实现对其 Hg^{2+} 的专一性识别已有大量文献报道. 这些探针分子通过脱 HgS 反应^[12~14]或络合反应^[15~21]诱导螺内酰胺开环产生识别信号. 前者对 Hg^{2+} 识别具有较高的选择性和灵敏性, 但由于识别过程不可逆且产生 HgS 污染物, 影响了其在环境监测和生物体中的应用. 后者虽然存在选择性和灵敏性较差的缺点, 但

具有重复多次使用的潜在价值. 因此设计合成具有高选择性、高灵敏性并能重复使用的 Hg^{2+} 荧光探针是目前研究的一大挑战. 考虑到 2-氨基噻唑分子中具有游离氨基, 能通过酰化反应方便的接入到罗丹明分子中, 并且噻唑环上的硫原子有助于增强对 Hg^{2+} 选择性. 因此, 本文以罗丹明 B 和 2-氨基噻唑为原料合成了能快速响应并能可逆识别 Hg^{2+} 的荧光探针 RS, 并且将其应用于小鼠成纤维细胞 L929 细胞中实现了显微成像. 探针 RS 合成线路如 Scheme 1.

1 结果与讨论

1.1 pH 和时间对探针 RS 识别 Hg^{2+} 的影响

在 EtOH-水($V:V=1:1$)溶剂中, 实验分别考察了 pH 及响应时间对探针 RS 识别 Hg^{2+} 的影响. 由图 1 可知,

* E-mail: tyi3@sina.com

Received May 10, 2013; revised May 31, 2013; published online June 9, 2013.

Project supported by the Science and Technology Department (No. 2009JY0078), the Education Department of Sichuan Province (No. 11ZA154), and the Science and Technology Bureau of Leshan City (No. 2011SZD107).

四川省科技厅应用基础(No. 2009JY0078)、四川省教育厅重点(No. 11ZA154)和乐山市科技局重点(No. 2011SZD107)资助项目.

Scheme 1

在未加 Hg^{2+} 以前, RS 在 pH 3~11 范围内无明显荧光响应. 当加入 Hg^{2+} 后, RS 在 pH 7~8 范围内产生强而稳定的荧光响应信号, 这表明 RS 可以在中性条件下用于 Hg^{2+} 测定. 在 EtOH-HEPES ($V:V=1:1$, pH=7.3) 溶液中, 响应时间对探针 RS 识别 Hg^{2+} 的影响如图 1(内插图)所示. 加入 Hg^{2+} (20 $\mu\text{mol/L}$) 后, 探针在 589 nm 处产生荧光响应信号并迅速达到最大值, 继续延长反应时间荧光强度基本不变. 这表明探针 RS 可快速识别 Hg^{2+} . 以下实验均选择 EtOH-HEPES ($V:V=1:1$, pH=7.3) 为溶液体系, 加入金属离子 2 min 后记录光谱数据.

图 1 pH 对探针 RS (10 $\mu\text{mol/L}$) 识别 Hg^{2+} 的影响Figure 1 Effect of pH on probe RS (10 $\mu\text{mol/L}$) recognition Hg^{2+}

pH was adjusted by using aqueous solutions of 1 mol/L HCl or 1 mol/L NaOH. Inset: Effect of time on probe RS (10 $\mu\text{mol/L}$) recognition Hg^{2+} ($\lambda_{\text{ex}}=480$ nm, $\lambda_{\text{em}}=589$ nm)

1.2 探针 RS 对 Hg^{2+} 的选择性

实验考察了探针 RS (10 $\mu\text{mol/L}$) 对 Hg^{2+} 的选择性识别能力. 如图 2 和图 3 所示, RS 在溶液中处于闭环状态时, 溶液为无色在 $\lambda=540$ nm 以上无明显荧光响应. 当

加入 Hg^{2+} 后, Hg^{2+} 与 RS 的络合反应使处于闭环状态的螺内酰胺结构发生开环, 溶液迅速由无色转变为粉红色, 在 $\lambda_{\text{em}}=589$ nm 处荧光显著增强. 而加入 Ag^+ , Al^{3+} , Ba^{2+} , Ca^{2+} , Cd^{2+} , Co^{2+} , Cr^{3+} , Cu^{2+} , Fe^{3+} , K^+ , Mg^{2+} , Mn^{2+} , Na^+ , Ni^{2+} , Pb^{2+} , Sr^{2+} , Zn^{2+} 则无上述颜色及荧光变化. 在相同实验条件下, 共存金属离子对探针 RS 识别 Hg^{2+} 的影响如图 2(内插图)和图 3(内插图)所示. 共存离子对 RS 识别 Hg^{2+} 几乎不产生明显的干扰, 这表明探针 RS 可高选择性的识别 Hg^{2+} 并具有较强的抗干扰能力.

图 2 探针 RS (10 $\mu\text{mol/L}$) 中加入 20 $\mu\text{mol/L}$ 不同金属离子的荧光发射光谱Figure 2 Fluorescence emission spectra of probe RS (10 $\mu\text{mol/L}$) upon addition of 20 $\mu\text{mol/L}$ various metal ions

Inset: The fluorescence response of probe RS (10 $\mu\text{mol/L}$) at 589 nm to various metal ions. The white bars represent the fluorescence intensity of probe RS in the presence of 2.0 equiv. of miscellaneous metal ions, the gray bars represent the fluorescence intensity of the above solution upon addition of 2.0 equiv. of Hg^{2+} . (1) Ag^+ , (2) Al^{3+} , (3) Ba^{2+} , (4) Ca^{2+} , (5) Cd^{2+} , (6) Co^{2+} , (7) Cr^{3+} , (8) Cu^{2+} , (9) Fe^{3+} , (10) K^+ , (11) Mg^{2+} , (12) Mn^{2+} , (13) Na^+ , (14) Ni^{2+} , (15) Pb^{2+} , (16) Sr^{2+} , (17) Zn^{2+} , (18) Hg^{2+} ($\lambda_{\text{ex}}=480$ nm, $\lambda_{\text{em}}=589$ nm)

图3 探针 RS (10 $\mu\text{mol/L}$) 中加入不同金属离子 (20 $\mu\text{mol/L}$) 的吸收光谱

Figure 3 The absorption spectra of probe RS (10 $\mu\text{mol/L}$) upon addition of various metal ions (20 $\mu\text{mol/L}$)

Inset: The absorbance of RS (10 $\mu\text{mol/L}$) at 561 nm to various metal ions. The white bars represent the absorption of probe RS in the presence of 2.0 equiv. of miscellaneous metal ions, the gray bars represent the absorption of the above solution upon addition of 2.0 equiv. of Hg^{2+} . (1) Ag^+ , (2) Al^{3+} , (3) Ba^{2+} , (4) Ca^{2+} , (5) Cd^{2+} , (6) Co^{2+} , (7) Cr^{3+} , (8) Cu^{2+} , (9) Fe^{3+} , (10) K^+ , (11) Mg^{2+} , (12) Mn^{2+} , (13) Na^+ , (14) Ni^{2+} , (15) Pb^{2+} , (16) Sr^{2+} , (17) Zn^{2+} , (18) Hg^{2+}

1.3 探针 RS 与 Hg^{2+} 的络合研究

可逆性实验是推测探针开环识别途径的主要方法之一。在 Hg^{2+} (20 $\mu\text{mol/L}$) 存在下, 向探针 RS (10 $\mu\text{mol/L}$) 溶液中加入 NaI 溶液, 如图 4 所示。随着 NaI 的加入, I^- 夺取了 Hg^{2+} -L 络合物中的 Hg^{2+} , 使得原来参与配位的开环酰胺重新闭合, 相应的荧光强度也逐渐下降。当 NaI 浓度达到 40 $\mu\text{mol/L}$ 时, 荧光强度基本不再下降, 溶液也由粉红色转变为无色, 这表明 NaI 可以与 Hg^{2+} 发生定量的配合。当再次加入 20 $\mu\text{mol/L}$ Hg^{2+} 时, 荧光强度恢复至原来位置, 如此重复多次, 这种变化仍然存在, 如图 4(内插图所示)。上述现象表明探针 RS 是通过络合反应识别 Hg^{2+} 的, 这一识别过程可以多次重复可逆。

通过荧光光谱滴定和等摩尔连续变化(Job-Plot)法实验, 确定了探针 RS 与 Hg^{2+} 的络合比和络合常数。如图 5(内插图)所示, 当 RS 与 Hg^{2+} 的浓度比为 1 : 1 时, 其荧光响应强度最高, 表明 RS 与 Hg^{2+} 的络合比例为 1 : 1。如图 5 和图 6(内插图)所示, 随着 Hg^{2+} 的加入, 荧光强度在 589 nm 处逐渐增强, 溶液颜色也从无色变为桃红色, 肉眼即可方便地定性分辨出溶液中是否含有 Hg^{2+} 。利用光谱滴定数据根据 Benesi-Hildebrand^[20] 方程拟合直线为: $y = 0.00171x + 0.00162$, 线性相关系数 $R = 0.9970$, 如图 6 所示。由方程进一步确证了 RS 与 Hg^{2+} 的络合比为 1 : 1 并计算得络合常数 $K_a = 9.47 \times 10^4$

图4 EtOH-HEPES 缓冲溶液 ($V:V=1:1$, $\text{pH}=7.3$) 中 NaI 浓度对探针 RS+ Hg^{2+} 的荧光强度影响

Figure 4 Fluorescence intensity of probe RS+ Hg^{2+} as a function of NaI concentration in EtOH-HEPES buffer ($V:V=1:1$, $\text{pH}=7.3$) solution.

Inset: Stepwise complexation/decomplexation cycles carried out with RS and Hg^{2+} ($\lambda_{\text{ex}}=480 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{em}}=589 \text{ nm}$)

$\text{dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ 。在 $3.0 \times 10^{-7} \sim 9.0 \times 10^{-7} \text{ mol/L}$ 范围内, Hg^{2+} 浓度与荧光强度具有良好的线性关系 ($R=0.9939$), 如图 7 所示。以 3 倍标准偏差计算得出探针 RS 对 Hg^{2+} 的最低检测限为 $1.07 \times 10^{-7} \text{ mol/L}$ 。

图5 探针 RS (10 $\mu\text{mol/L}$) 中加入不同浓度 Hg^{2+} (0~10 equiv.) 的荧光发射光谱

Figure 5 Fluorescence emission spectra changes of probe RS (10 $\mu\text{mol/L}$) upon the addition of different amounts of Hg^{2+} (0~10 equiv.)

Inset: Job's plot of probe RS. The total concentration of RS and Hg^{2+} was 20 $\mu\text{mol/L}$ ($\lambda_{\text{ex}}=480 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{em}}=589 \text{ nm}$)

根据以上实验结果并参考文献[13, 21], 推测其识别过程如 Scheme 2。探针 RS 分子中的两个硫原子与一个 Hg^{2+} 发生配位, 并在配位过程中螺内酰胺环打开, 产生明显的荧光增强。

图6 RS 与 Hg^{2+} 1 : 1 络合时的 Benesi-Hildebrand 线性分析曲线($\lambda_{\text{ex}}=480\text{ nm}$, $\lambda_{\text{em}}=589\text{ nm}$)

Figure 6 Benesi-Hildebrand plot of RS assuming 1 : 1 binding stoichiometry with Hg^{2+} ($\lambda_{\text{ex}}=480\text{ nm}$, $\lambda_{\text{em}}=589\text{ nm}$)

Insert: Color changes of the probe RS (10 $\mu\text{mol/L}$) solution in the absence and presence of 20 $\mu\text{mol/L}$ Hg^{2+} under (a) ambient laboratory light and (b) 365 nm UV-light

图7 探针 RS 对 Hg^{2+} 的检测范围

Figure 7 Fluorescence intensity of RS (10 $\mu\text{mol/L}$) versus the concentration of Hg^{2+} in the low concentration range ($3.0 \times 10^{-7} \sim 9.0 \times 10^{-7}\text{ mol/L}$) ($\lambda_{\text{ex}}=480\text{ nm}$, $\lambda_{\text{em}}=589\text{ nm}$)

Scheme 2

1.4 荧光显微成像实验

在细胞成像实验中, 将 10 $\mu\text{mol/L}$ 探针 RS 加入到培养好的小鼠成纤维细胞 L929 细胞中, 在 37 $^{\circ}\text{C}$ 下于培养基

中培养 30 min 后成像. 如图 8(a)和图 8(b)所示, 活细胞并无荧光信号产生. 当向上述含探针的细胞培养液中加入 Hg^{2+} (40 $\mu\text{mol/L}$)并在 37 $^{\circ}\text{C}$ 的条件下孵化 30 min 后再次成像. 如图 8(c)和图 8(d)所示, 在活细胞中发出了明亮的荧光[图 8(d)]并与亮场图像[图 8(c)]具有良好的重合度, 这表明探针 RS 具有良好的细胞渗透性和低毒性, 可以用来检测活细胞中的 Hg^{2+} .

图8 探针 RS 在 L929 细胞中对 Hg^{2+} 的识别成像

Figure 8 Fluorescence images of Hg^{2+} in L929 cells. Bright-field transmission image (a, c) and fluorescence image (b, d) of L929 cells incubated with 0, 40 $\mu\text{mol/L}$ of Hg^{2+} for 30 min, respectively (Excited with green light)

2 结论

以上研究表明, RS 荧光探针在 EtOH-HEPES ($V:V=1:1$, pH=7.3) 溶液中能快速、高选择性的比色和荧光识别 Hg^{2+} 。通过络合反应, 探针与 Hg^{2+} 形成 1:1 配合物并产生识别信号。探针识别 Hg^{2+} 的过程是可逆的, 具有一定的重复使用性, 可用于环境和生物体内 Hg^{2+} 的检测。

3 实验部分

3.1 仪器与试剂

核磁共振谱 (^1H NMR): Bruker-DPX-400 MHz (CDCl_3 为溶剂, TMS 为内标); 质谱(MS): Finnigan LCQ DECA 型质谱仪; 元素分析: Carlo-Erba-1106 型元素分析仪; 紫外-可见光谱仪: JACOU-530UV/Vis Spectrophotometer (SHIMADZU), 带恒温夹套; 荧光分光光谱仪: RF-5301 PC Spectrofluorophotometer (SHIMADZU); 正立荧光生物显微镜: Leica-DM1000; 熔点: XT4A 型显微熔点测定仪(北京科仪电光仪器厂), 温度计未经校正。

所用试剂均为分析纯, 实验用水为二次蒸馏水。探针 RS 贮备液: 准确称取一定量的 RS 溶于乙醇中, 配成浓度为 1.0×10^{-3} mol/L 的贮备液。金属离子贮备液: 准确称取一定量的硝酸盐 [Mn(II) 为硫酸盐] 溶于蒸馏水中, 制成浓度为 1.0×10^{-2} mol/L 的贮备液, 使用时根据需要适当稀释。

3.2 实验方法

3.2.1 探针 RS 的合成

将罗丹明 B 3.0 g (6.3 mmol), POCl_3 5 mL 和 1,2-二氯乙烷 10 mL 加入反应瓶中, 回流反应 6 h, 减压蒸除溶剂和过量 POCl_3 得罗丹明酰氯粗品。将新制罗丹明酰氯溶于 50 mL 二氯甲烷中, 在室温下滴加入含有 2-氨基噻唑 1.3 g (12.6 mmol), 三乙胺 5 mL 和二氯甲烷 30 mL 的反应液中, 回流反应 6 h, 冷却至室温, 依次用 5% NaOH 溶液、蒸馏水洗涤有机相, 无水硫酸钠干燥, 减压蒸除二氯甲烷, 残余物用硅胶 300~400 目柱层析, 洗脱液用二氯甲烷, 得化合物 RO 淡黄色固体, 产率 35%, m.p. 268~269 $^{\circ}\text{C}$; ^1H NMR (CDCl_3 , 400 MHz) δ : 1.16 (t, $J=7.0$ Hz, 12H), 3.35 (q, $J=6.9$ Hz, 8H), 6.15 (d, $J=6.0$, 2.8 Hz, 2H), 6.37~6.43 (m, 4H), 6.80 (d, $J=3.6$ Hz, 1H), 7.17 (d, $J=7.2$ Hz, 1H), 7.25 (d, $J=3.6$ Hz, 1H), 7.49~7.57 (m, 2H), 8.03 (d, $J=7.2$ Hz, 1H); ESI-MS m/z (%): 525.70 ($\text{M}^+ + \text{H}$, 100). Anal. calcd for $\text{C}_{31}\text{H}_{32}\text{N}_4\text{O}_2\text{S}$: C 70.96, H 6.15, N 10.68; found C 70.73, H 6.16, N 10.65。

将 0.56 g (1.1 mmol) 化合物 RO, 0.45 g (1.1 mmol) 劳森试剂, 30 mL 甲苯加入到反应瓶中, N_2 保护下回流

反应 4 h, 减压蒸除溶剂, 残余物用硅胶 200~300 目柱层析, 洗脱液为 $V(\text{二氯甲烷}):V(\text{石油醚})=1:1$, 得 0.32 g 黄色固体, 产率 53.8%, m.p. 242~243 $^{\circ}\text{C}$; ^1H NMR (CDCl_3 , 400 MHz) δ : 1.14 (t, $J=7.0$ Hz, 12H), 3.30 (t, $J=6.6$ Hz, 8H), 6.12 (d, $J=8.8$ Hz, 2H), 6.34 (d, $J=8.4$ Hz, 2H), 6.42 (s, 2H), 6.82 (d, $J=3.2$ Hz, 1H), 7.13 (d, $J=7.6$ Hz, 1H), 7.35 (d, $J=2.8$ Hz, 1H), 7.49~7.53 (m, 2H), 8.20 (d, $J=5.6$ Hz, 1H); ESI-MS m/z (%): 541.07 ($\text{M}^+ + \text{H}$, 100). Anal. calcd for $\text{C}_{31}\text{H}_{32}\text{N}_4\text{OS}_2$: C 68.86, H 5.96, N 10.36; found C 68.93, H 6.16, N 9.96。

3.2.2 光谱测定方法

向一系列 10 mL 刻度试管中, 加适量探针 RS 储备液和一定体积的金属离子储备液, 用乙醇-HEPES(体积比 1:1, pH=7.3)稀释定容, 摇匀并放置一定时间, 取 3 mL 样品液于比色皿中(石英比色皿厚度为 1 cm), 测定紫外-可见吸收光谱和荧光光谱。荧光光谱以 $\lambda_{\text{ex}}=480$ nm 为激发波长, 扫描 535~700 nm 波长范围内的荧光发射光谱, 狭缝宽度为 5 nm。

辅助材料(Supporting Information) 辅助材料包含探针 RS 的核磁共振谱和质谱。这些材料可以免费从本刊网站(<http://sioc-journal.cn/>)上下载。

References

- [1] Renzoni, A.; Zino, F.; Franchi, E. *Environ. Res.* **1998**, 77(2), 68.
- [2] Boening, D. W. *Chemosphere* **2000**, 40(12), 1335.
- [3] Harada, M.; Minamata, D. *Crit. Rev. Toxicol.* **1995**, 25(1), 1.
- [4] Nendza, M.; Herbst, T.; Kussatz, C.; Gies, A. *Chemosphere* **1997**, 35, 1875.
- [5] Clarkson, T. W. *Am. J. Clin. Nutr.* **1995**, 61, 682.
- [6] Li, N.; Liu, M.; Yin, W.-T.; Yang, Z.; Li, J.-L.; Shi, Z. *Chin. J. Org. Chem.* **2011**, 31, 39 (in Chinese). (李娜, 刘美玲, 尹文婷, 杨征, 李剑利, 史真, 有机化学, **2011**, 31, 39.)
- [7] Chen, J.-X.; Tian, Y.; Xiang, Q.-X.; Zhang, L.-Q.; Xiong, J.-R. *Chin. J. Org. Chem.* **2012**, 32, 1930 (in Chinese). (陈稼轩, 田怡, 向清祥, 张丽群, 熊俊如, 有机化学, **2012**, 32, 1930.)
- [8] Mariana, B.; Carlos, A. M. A.; José, M. G. M. *Chem. Soc. Rev.* **2009**, 38, 2410.
- [9] Huang, W.-J.; Wu, W.-H.; Liang, J.-X. *Acta Chim. Sinica* **2012**, 70, 873 (in Chinese). (黄文君, 吴文辉, 梁嘉香, 化学学报, **2012**, 70, 873.)
- [10] Zhang, Q.; Xu, J. *Acta Chim. Sinica* **2011**, 69, 2287 (in Chinese). (张强, 许娟, 化学学报, **2011**, 69, 2287.)
- [11] Lv, S.-Y.; Ye, T.; Jiang, X.; Wang, J.-J.; Wei, G.-F.; Lv, J.-Q. *Acta Chim. Sinica* **2011**, 69, 831 (in Chinese). (吕诗言, 叶泰, 姜欣, 王晶晶, 魏国芬, 吕鉴泉, 化学学报, **2011**, 69, 831.)
- [12] Yang, Y. K.; Yook, K. J.; Tae, J. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 16760.
- [13] Wang, F.; Nam, S. W.; Guo, Z. Q.; Park, S. S.; Yoon, J. Y. *Sens. Actuators B* **2012**, 161, 948.

- [14] Gong, Y. J.; Zhang, X. B.; Chen, Z.; Yuan, Y.; Jin, Z.; Mei, L.; Zhang, J.; Tan, W. H.; Shen, G. L.; Yu, R. Q. *Analyst* **2012**, *137*, 932.
- [15] Liu, W. M.; Chen, J. H.; Xu, L. W.; Wu, J. S.; Xu, H. T.; Zhang, H. Y.; Wang, P. F. *Spectrochim. Acta, A* **2012**, *85*, 38.
- [16] Wang, H. G.; Li, Y. P.; Xu, S. F.; Li, Y. C.; Zhou, C.; Fei, X. L.; Sun, L.; Zhang, C. Q.; Li, Y. X.; Yang, Q. B.; Xu, X. Y. *Org. Biomol. Chem.* **2011**, *9*, 2850.
- [17] Kim, H. N.; Nam, S. W.; Swamy, K. M. K.; Jin, Y.; Chen, X. Q.; Kim, Y. M.; Kim, S. J.; Park, S. S.; Yoon, J. Y. *Analyst* **2011**, *136*, 1339.
- [18] Zhan, X. Q.; Qian, Z. H.; Zheng, H.; Su, B. Y.; Lan, Z.; Xu, J. G. *Chem. Commun.* **2008**, *16*, 1859.
- [19] Zheng, H.; Qian, Z. H.; Xu, L.; Yuan, F. F.; Lan, L. D.; Xu, J. G. *Org. Lett.* **2006**, *8*, 859.
- [20] Tang, L. J.; Li, F. F.; Liu, M. H.; Nandhakumar, R. *Spectrochim. Acta A* **2011**, *78*, 1168.
- [21] Yang, Z.; She, M. Y.; Yin, B.; Cui, J. H.; Zhang, Y. Z.; Sun, W.; Li, J. L.; Shi, Z. *J. Org. Chem.* **2012**, *77*(2), 1143.

(Qin, X.)