

新型 7-羟基四氢喹喔啉-6-甲醛酰肼衍生物的合成及其对 Al^{3+} 的识别钟克利^a 周璐璐^a 邓隆隆^a 汤立军^{*,a}
高雪^b 刘秀英^b 燕小梅^{*,c}^a 渤海大学化学化工学院 辽宁锦州 121013)^b 渤海大学食品科学与工程学院 生鲜农产品贮藏加工及安全控制技术国家地方联合工程研究中心
辽宁锦州 121013)^c 大连医科大学检验医学院 大连 116044)

摘要 以 7-羟基四氢喹喔啉-6-甲醛为基础, 设计合成了一种新型酰肼类荧光探针 **L**, 探针在 DMSO/Tris ($V:V=7:3$) 溶液中能够高选择性识别 Al^{3+} . 向该探针中加入 Al^{3+} 后由无荧光变为紫红色荧光, 最大发射波长为 640 nm, 达到近红外范围, 并且具有较大的斯托克斯位移(170 nm), 检测限为 0.521 $\mu\text{mol/L}$, pH 适用范围为 5~9. 此外, 探针 **L** 可在实际水样中对 Al^{3+} 进行检测, 还可在 MCF-7 细胞中对 Al^{3+} 进行荧光成像.

关键词 7-羟基四氢喹喔啉-6-甲醛; 荧光探针; Al^{3+} ; 识别; 细胞成像

Synthesis of Novel 7-Hydroxytetrahydroquinoxaline-6-formaldehyde Acylhydrazone Derivative and Its Recognition for Al^{3+} Zhong, Keli^a Zhou, Lulu^a Deng, Longlong^a Tang, Lijun^{*,a}
Gao, Xue^b Liu, Xiuying^b Yan, Xiaomei^{*,c}^a College of Chemistry and Chemical Engineering, Bohai University, Jinzhou, Liaoning 121013)^b National & Local Joint Engineering Research Center of Storage, Processing and Safety Control Technology for Fresh Agricultural and Aquatic Products, College of Food Science and Technology, Bohai University, Jinzhou, Liaoning 121013)^c College of Laboratory Medicine, Dalian Medical University, Dalian 116044)

Abstract A novel acylhydrazone derivative (*i.e.* fluorescence probe **L**) was designed and synthesized based on 7-hydroxy-tetrahydroquinoxaline-6-formaldehyde. Probe **L** can recognize for Al^{3+} with highly selectivity in DMSO/Tris ($V:V=7:3$) solution. When Al^{3+} is added into the solution of **L**, the fluorescence color of solution changes from non-fluorescence to purple red fluorescence, and the maximum emission wavelength of **L** is 640 nm within range of the near-infrared. Probe **L** possesses a large Stokes shift (170 nm) and the detection limit of **L** is 0.521 $\mu\text{mol/L}$. In addition, **L** can detect Al^{3+} in the real water samples and imaging for Al^{3+} in MCF-7 cells.

Keywords 7-hydroxytetrahydroquinoxaline-6-formaldehyde; fluorescent probe; Al^{3+} ; recognition; cell imaging

铝是地壳中除了氧和硅之外第三丰富的元素, 被广泛用于食品添加剂、制药、染料生产、纺织包装、汽车和计算机制造等领域^[1~6]. 由于铝产品的不断发展, 水和土壤中铝离子(Al^{3+})的含量在逐渐增加, 高浓度 Al^{3+} 对生物体有很高的毒性, 不仅会抑制植物的生长, 威胁

鱼类的生存, 还影响钙和硒的吸收, 对人类的骨骼、肾脏和肝脏都有一定的损害, 影响人的中枢神经系统诱导出现, 如帕金森氏症、阿尔茨海默病或神经性脑病等^[7~10]. 可见, 在体外或体内准确地检测 Al^{3+} 具有非常重要的意义.

* Corresponding authors. E-mail: ljtang@bhu.edu.cn; xmyan1978@sina.com

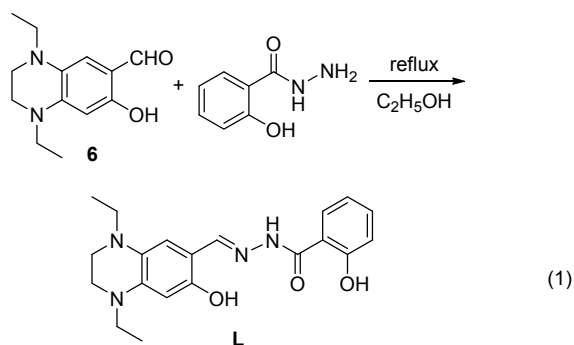
Received December 18, 2019; revised January 18, 2020; published online January 21, 2020.

Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Nos. 21878023, U1608222), the Natural Science Foundation of Liaoning Province (No. 20180551195), the Scientific Research Fund of Liaoning Provincial Education Department (No. LJ2019005), the Basic Research Projects for Undergraduate College of Liaoning Province (No. LQ2017048), and the Program for Distinguished Professor of Liaoning Province.

国家自然科学基金(Nos. 21878023, U1608222)、辽宁省自然科学基金(No. 20180551195)、辽宁省教育厅科学研究基金(No. LJ2019005)、辽宁省高等学校基本科研项目(No. LQ2017048)、辽宁省特聘教授支持计划资助项目.

传统检测 Al^{3+} 的方法主要有原子吸收光谱法、离子色谱法和电感耦合等离子体质谱法等^[11,12], 然而这些方法大多需要昂贵的仪器或样品制备时使用有害化学试剂^[13]. 近年来, 荧光法检测 Al^{3+} 由于具有高选择性、高灵敏度以及实时检测等优点而得到广泛使用^[14~17]. 目前, 多种荧光团包括罗丹明、香豆素、BODIPY、萘酰亚胺、茈萘和荧光素等都被用来开发 Al^{3+} 荧光探针^[18~23], 例如, Xu 课题组^[24~27]开发了多种性能优异的 Al^{3+} 探针, 并将其用于接力识别氟离子, 拓宽了探针的应用. 然而有些报道的荧光探针可识别多种阳离子, Al^{3+} 和其他离子之间会有一定的干扰; 有些荧光探针虽然能专一性识别 Al^{3+} , 但是发射波长较短, 没有达到近红外发射; 还有部分荧光探针斯托克斯位移较小, 自发荧光的干扰较大, 不能在生物体系内进行 Al^{3+} 成像, 使其应用受到了限制^[28,29]. 因此, 开发专一性识别、大斯托克斯位移、近红外发射、可应用于细胞成像的 Al^{3+} 荧光探针仍然是一个挑战.

本文利用 7-羟基四氢喹啉-6-甲醛与水杨酰肼反应合成了一种新型酰肼类荧光探针 **L** (Eq. 1), 分子 **L** 结构中 $\text{C}=\text{N}$ 的异构化以及存在光诱导电子转移(PET)导致 **L** 几乎没有荧光^[30]; 当 **L** 结合 Al^{3+} 后抑制了 $\text{C}=\text{N}$ 异构化和 PET 过程, 引起螯合荧光增强(CHEF)导致探针 **L** 可以荧光“Off-On”专一性识别 Al^{3+} , 灵敏度较高, 具有较长的发射波长(640 nm), 较大的斯托克斯位移(170 nm). 此外, 探针 **L** 可在实际水样中对 Al^{3+} 进行检测, 并能在 MCF-7 细胞中对 Al^{3+} 进行荧光成像.



1 结果与讨论

1.1 探针 **L** 对 Al^{3+} 的选择性

首先, 用各种阳离子测试探针 **L** 的选择性. 在 10 $\mu\text{mol/L}$ 的探针 **L** 溶液中分别加入 200 $\mu\text{mol/L}$ 各种阳离子, 观察其荧光强度变化, 如图 1 所示. 探针 **L** 自身荧光发射很弱, 这是由 **L** 结构中 $\text{C}=\text{N}$ 的异构化以及存在 PET 过程导致的^[31]. 加入各种阳离子后探针 **L** 的荧光强度均没有发生明显变化, 而加入 Al^{3+} 后 **L** 在 607 和 640

nm 处的荧光发射显著增强, 达到近红外区^[32], 这是由于 **L** 结合 Al^{3+} 后抑制了 $\text{C}=\text{N}$ 异构化和 PET 过程, 引起 CHEF 共同作用的结果^[33]. 在手持式紫外灯照射下, 加入 Al^{3+} 后可观察到探针 **L** 由无荧光变成紫红色荧光(图 2), 而加入其他阳离子探针 **L** 的荧光颜色均没有发生改变, 这些结果说明探针 **L** 对 Al^{3+} 具有良好的选择性.

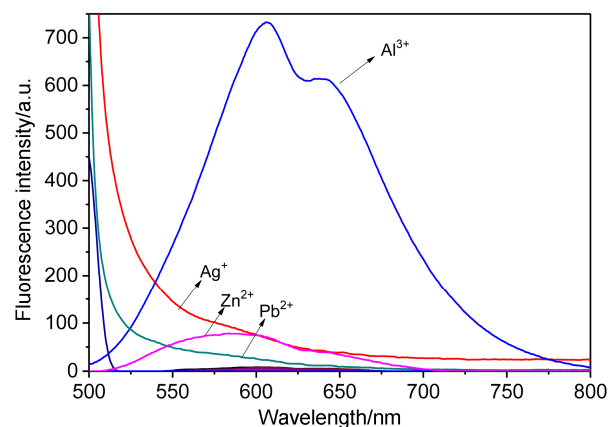


图 1 探针 **L** (10 $\mu\text{mol/L}$) 在 DMSO/Tris ($V:V=7:3$, $\text{pH}=7.4$) 溶液中加入各种阳离子后的荧光光谱变化($\lambda_{\text{ex}}=471\text{ nm}$)

Figure 1 Fluorescence spectra of probe **L** (10 $\mu\text{mol/L}$) in DMSO/Tris ($V:V=7:3$, $\text{pH}=7.4$) solution upon addition of various metal cations ($\lambda_{\text{ex}}=471\text{ nm}$)

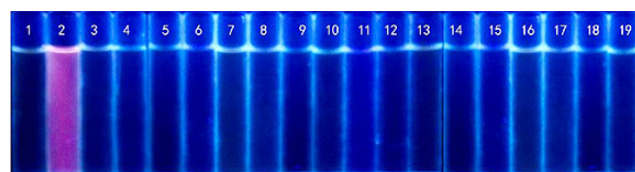


图 2 在 365 nm 手持式紫外灯照射下探针 **L** (10 $\mu\text{mol/L}$) 中加入不同阳离子的荧光颜色变化

Figure 2 Fluorescence color change of **L** (10 $\mu\text{mol/L}$) upon addition of a variety of cations under portable UV lamp at 365 nm

1: **L**; 2: Al^{3+} ; 3: Co^{2+} ; 4: Ag^{+} ; 5: Cu^{2+} ; 6: Ca^{2+} ; 7: Cd^{2+} ; 8: Fe^{2+} ; 9: Fe^{3+} ; 10: Hg^{2+} ; 11: K^{+} ; 12: Mg^{2+} ; 13: Mn^{2+} ; 14: Na^{+} ; 15: Ni^{2+} ; 16: Pb^{2+} ; 17: Cr^{3+} ; 18: Zn^{2+} ; 19: Ba^{2+}

1.2 探针 **L** 对 Al^{3+} 的荧光滴定实验

为了检验探针 **L** 的灵敏性, 测试了探针 **L** 的 DMSO/Tris ($V:V=7:3$, $\text{pH}=7.4$) 溶液荧光强度随 Al^{3+} 浓度变化情况. 如图 3 所示, 当加入不同浓度(0~200 $\mu\text{mol/L}$) 的 Al^{3+} 时, 探针 **L** 在 607 和 640 nm 处的荧光强度随 Al^{3+} 浓度的增加而逐渐增强, 当 Al^{3+} 浓度为 200 $\mu\text{mol/L}$ 时荧光强度不再变化, 说明达到饱和. 同时, 观察到 Al^{3+} 浓度在 10~140 $\mu\text{mol/L}$ 范围内 640 nm 处的荧光强度有很好的线性关系($R^2>0.99$, 图 4). 根据方程 $\text{LOD}=3S/K$ (其中 S 是空白溶液的标准偏差, K 是标准曲线的斜率) 计算出探针 **L** 对 Al^{3+} 的检测限为 0.521 $\mu\text{mol/L}$, 检测限较低说明探针 **L** 识别 Al^{3+} 的灵敏度较高^[34].

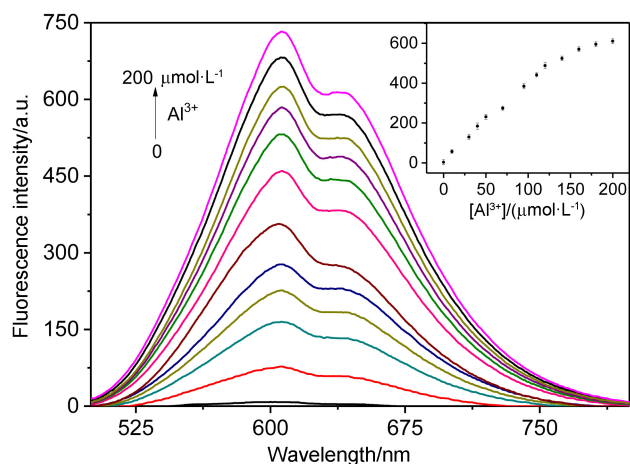


图3 探针 **L** (10 $\mu\text{mol/L}$) 的 DMSO/Tris ($V:V=7:3$, $\text{pH}=7.4$) 溶液中加入不同浓度 (0~200 $\mu\text{mol/L}$) 的 Al^{3+} 后 **L** 的荧光发射变化 ($\lambda_{\text{ex}}=471\text{ nm}$)

Figure 3 Fluorescence emission change of **L** (10 $\mu\text{mol/L}$) upon addition different amounts of Al^{3+} (0~200 $\mu\text{mol/L}$) in DMSO/Tris ($V:V=7:3$, $\text{pH}=7.4$) solution ($\lambda_{\text{ex}}=471\text{ nm}$).

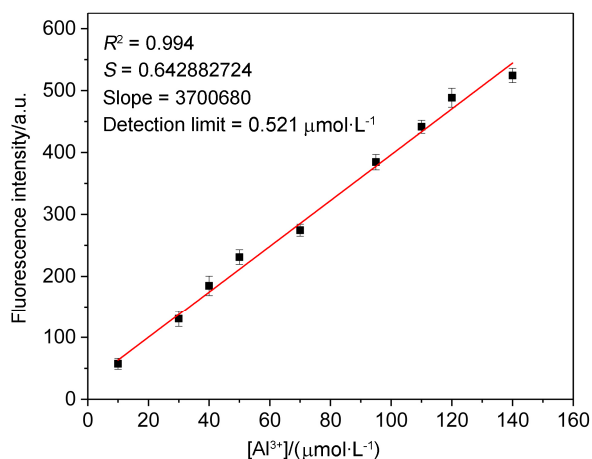


图4 在 DMSO/Tris ($V:V=7:3$, $\text{pH}=7.4$) 缓冲液中发射强度与 Al^{3+} 浓度的校准曲线。

Figure 4 Standard calibration curve of the emission intensity of **L** against Al^{3+} concentrations in DMSO/Tris ($V:V=7:3$, $\text{pH}=7.4$) solution

1.3 探针 **L** 识别 Al^{3+} 的 pH 影响及抗干扰能力

为了验证探针 **L** 的实用性, 测试了不同 pH 对探针 **L** 识别 Al^{3+} 的影响, 如图 5 所示. 探针 **L** 溶液在 $\text{pH} 2\sim 13$ 范围内荧光基本没有变化, 在探针 **L** 中加入 Al^{3+} 后, 可看出 pH 在 $5\sim 9$ 范围内都能引起荧光显著增强, 说明探针 **L** 可在弱酸性、中性和弱碱性条件下检测 Al^{3+} , 具有较宽的 pH 适用范围. 此外, 测试了探针 **L** 的抗干扰能力来进一步评价其应用潜力. 向探针 **L** 溶液中分别加入各种金属离子测定 640 nm 处的荧光强度, 可看出只有 Al^{3+} 能引起 **L** 的荧光强度显著增强. 再往各个含金属离子的 **L** 溶液中加入 Al^{3+} 时, 可看出含 Co^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Fe^{2+} 、 Fe^{3+} 这几种顺磁性阳离子没有使 **L** 溶液的

荧光强度显著升高, 说明这些离子共存时对探针 **L** 识别 Al^{3+} 有一定的干扰.

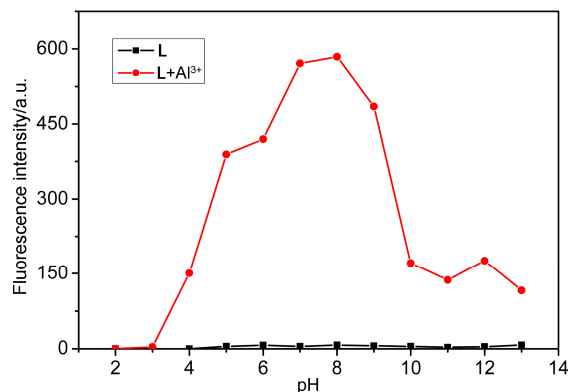


图5 探针 **L** 和 **L** + Al^{3+} 在不同 pH 下荧光强度变化 ($\lambda_{\text{em}}=640\text{ nm}$)

Figure 5 Fluorescence intensity changes of probe **L** and **L** + Al^{3+} at the different pH ($\lambda_{\text{em}}=640\text{ nm}$)

1.4 探针 **L** 识别 Al^{3+} 的结合模式和反应机理

为了确定探针 **L** 与 Al^{3+} 的结合比, 使用滴定数据选用 1:1 非线性拟合公式, 利用 origin 软件进行了拟合, 拟合曲线如下:

$$Y = Y_0 + \frac{Y_{\text{lim}} - Y_0}{2} \left\{ 1 + \frac{C_M}{C_L} + \frac{1}{K_S C_L} - \left[\left(1 + \frac{C_M}{C_L} + \frac{1}{K_S C_L} \right)^2 - 4 \frac{C_M}{C_L} \right]^{\frac{1}{2}} \right\}$$

Y_0 为受体本身的荧光强度, C_L 为受体浓度, C_M 为加入的离子浓度, K_S 为结合常数.

获得的拟合相关系数 $R^2 > 0.99$, 计算 **L** 与 Al^{3+} 的结合常数为 $4.14 \times 10^5\text{ L/mol}$. 由 1:1 拟合结果可看出探针 **L** 结合 Al^{3+} 的计量比为 1:1. 为了进一步验证这个结果, 测试了 **L** 识别 Al^{3+} 后溶液的高分辨质谱, 我们找到了质谱峰 $m/z\ 575.2406$, 是 $[\text{L}-3\text{H}+\text{Al}+\text{K}+8\text{H}_2\text{O}]^+$ 相应的峰, 说明 **L** 上脱除了 3 个 H 原子后与 Al^{3+} 螯合. 为了进一步弄清 **L** 与 Al^{3+} 的结合模式, 测试了 **L** + Al^{3+} 的核磁氢谱 (图 6). 从图中可以看出, 苯甲酰脲 NH 上的 H 和两个酚羟基上的 H 消失, 说明苯甲酰脲上的 N 原子和两个 O 原子参与了 Al^{3+} 的络合, 这个结果与高分辨质谱的数据是一致的. 同时, 席夫碱 ($\text{CH}=\text{N}$) 上的 H 由 $\delta\ 8.46$ 移动到 $\delta\ 9.58$, 明显向低场移动, 说明席夫碱上的 N 原子也参与了络合. 根据结合比和酰脲类化合物结构特点及相关 Al^{3+} 识别文献^[35,36], 给出探针 **L** 与 Al^{3+} 可能的结合模式如 Eq. 2 所示.

1.5 探针 **L** 在实际水样中检测 Al^{3+}

为了考察探针 **L** 在实际环境中的潜在应用, 选取不同水样测定探针 **L** 检测 Al^{3+} 的能力. 取渤海大学隽永湖内的湖水、实验室的自来水、锦州太和区女儿河的河水,

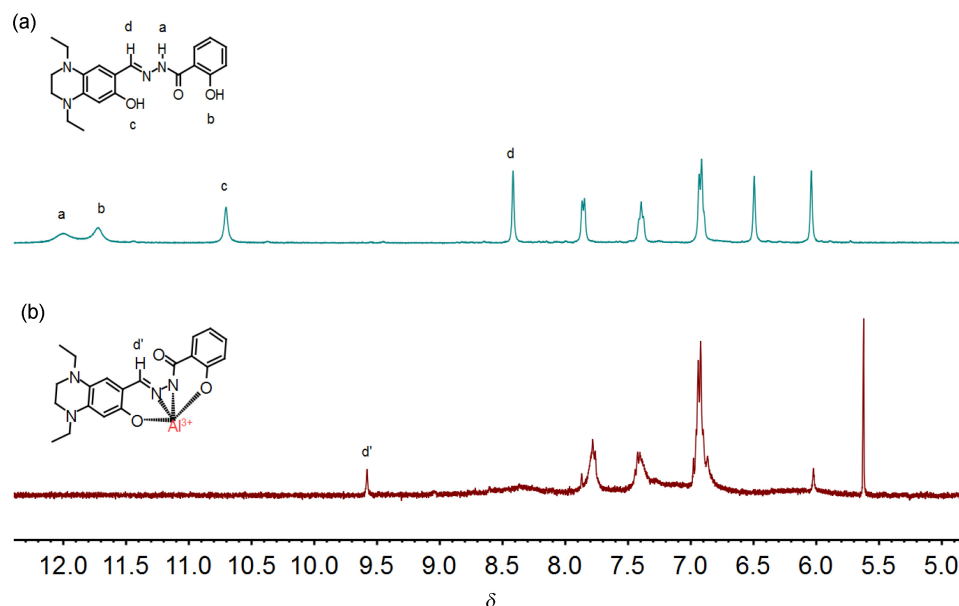
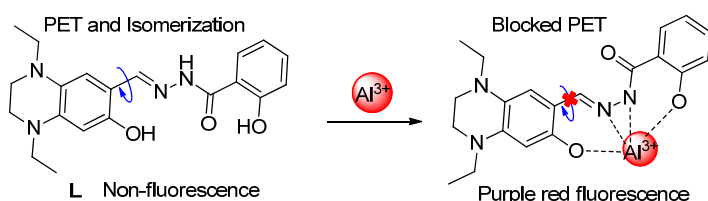


图6 探针 **L**(a)和 **L** + Al^{3+} (b)在 $\text{DMSO}-d_6$ 中的 ^1H NMR 图
Figure 6 ^1H NMR spectra of (a) **L**, (b) **L** + Al^{3+} in $\text{DMSO}-d_6$.



(2)

经过滤, CH_2Cl_2 洗涤后用来配制 $10\text{ }\mu\text{mol/L}$ 的荧光探针 **L** 的 $\text{DMSO}/\text{H}_2\text{O}$ ($V:V=7:3$) 溶液。在探针 **L** 溶液中依次加入 $0\sim 200\text{ }\mu\text{mol/L}$ 的 Al^{3+} , 放置 15 min 后测试 640 nm 处的荧光强度。如图7所示, 在 $10\sim 110\text{ }\mu\text{mol/L}$ 范围内探针 **L** 溶液的荧光强度与 Al^{3+} 浓度有良好的线性关系, 说明探针 **L** 可在 Al^{3+} 浓度为 $10\sim 110\text{ }\mu\text{mol/L}$ 的范围内定量检测 Al^{3+} 。

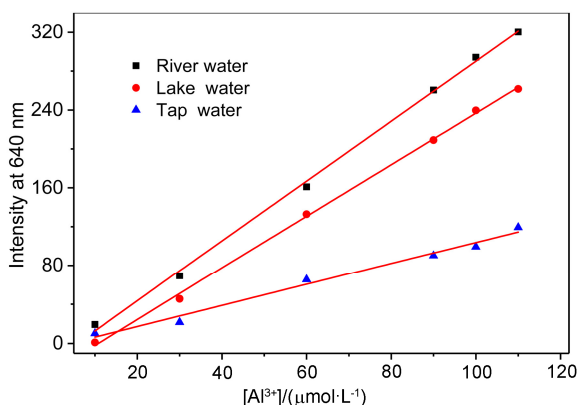


图7 在三种实际水样中探针 **L** ($10\text{ }\mu\text{mol/L}$) 的荧光强度随 Al^{3+} 浓度 ($10\sim 110\text{ }\mu\text{mol/L}$) 的变化

Figure 7 Linear fluorescence intensities of **L** ($10\text{ }\mu\text{mol/L}$) upon addition of Al^{3+} ($10\sim 110\text{ }\mu\text{mol/L}$) in three real water samples

1.6 探针 **L** 对活细胞中 Al^{3+} 成像

为了考察探针 **L** 是否能应用于生物领域, 首先测试了探针 **L** 的细胞毒性。将不同浓度 ($1, 5, 10, 30$ 和 $50\text{ }\mu\text{mol/L}$) 的探针 **L** 与人乳腺癌细胞 (MCF-7) 细胞培育 24 h 后, 通过 3-(4,5-二甲基噻唑-2)-2,5-二苯基四氮唑溴盐 (MTT) 比色法分别检测细胞的存活率, 获得的结果可知即使探针 **L** 的浓度为 $50\text{ }\mu\text{mol/L}$ 时, MCF-7 细胞存活率仍然大于 90% , 说明探针 **L** 没有明显的毒性。选用浓度为 $5\text{ }\mu\text{mol/L}$ 的探针 **L** 对 MCF-7 细胞进行细胞成像实验。在 MCF-7 细胞中加入 $5\text{ }\mu\text{mol/L}$ 探针 **L** 在 $37\text{ }^\circ\text{C}$ 条件下孵育 30 min , 然后在暗场下观察, 发现没有荧光 (图 8b)。将含有探针 **L** 的 MCF-7 细胞用磷酸盐 (PBS) 缓冲液洗涤 3 次, 加入不同浓度 ($10, 50, 100\text{ }\mu\text{mol/L}$) 的 Al^{3+} 继续孵育 30 min 。用 PBS 洗去残余的 Al^{3+} , 在暗场中可看到红色荧光逐渐增强 (图 8d, 8f, 8h), 说明探针 **L** 具有较好的细胞通透性, 能够检测活细胞中的 Al^{3+} 。

2 结论

本文设计合成了一种新型的 7-羟基四氢喹啉-6-甲醛腙类荧光探针 **L**。该探针在 DMSO/Tris ($V:V=7:3$, $\text{pH}=7.4$) 溶液中能够高选择性地荧光 “Off-On” 识

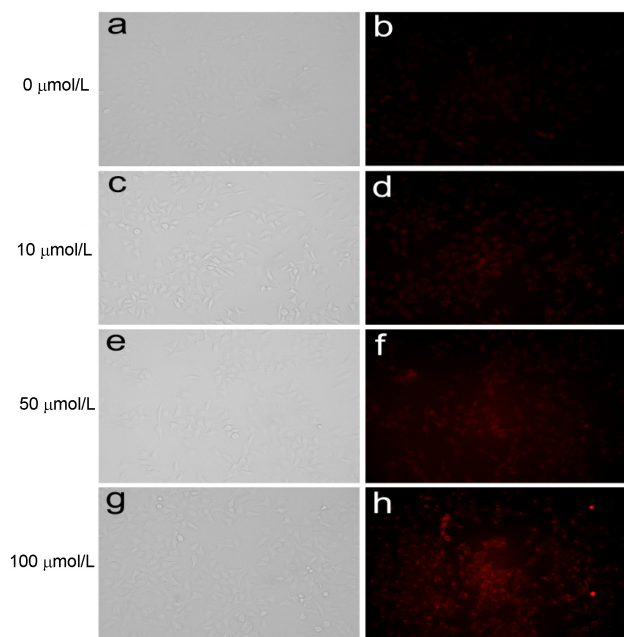


图8 在37℃下探针L (5 μmol/L)加入到MCF-7细胞中孵育30 min, 然后加入不同浓度的Al³⁺再孵育30 min的成像

Figure 8 Images of MCF-7 cells after successive incubation with L (5 μmol/L) and different concentrations of Al³⁺ for 30 min

Bright-field (a, c, e, g), dark field (b, d, f, h). a, b: 0 μmol/L; c, d: 10 μmol/L; e, f: 50 μmol/L; g, h: 100 μmol/L

别Al³⁺, 发射波长(640 nm)达到近红外范围, 且具有较大的斯托克斯位移(170 nm), 检测限为0.521 μmol/L, 灵敏度较高. 经非线性拟合和质谱测定, 探针L识别Al³⁺的结合比为1:1, 结合常数为 $K_a=4.14 \times 10^5$ L/mol. 此外, 该探针可在实际水样中10~110 μmol/L范围内定量检测Al³⁺, 并可在细胞中对Al³⁺进行荧光成像, 在生物领域有潜在的应用价值.

3 实验部分

3.1 试剂与仪器

热式恒温加热磁力搅拌器(DF-101S)、玻璃仪器气流烘箱(C型)、旋转蒸发仪(RE-2000): 均从郑州长城科工贸有限公司购买; WRS-1B型数字熔点仪: 上海仪点物理光学仪器有限公司; JY12001电子天平: 塞多利斯科学仪器(北京)有限公司; 移液器(天津市泰斯特仪器有限公司); PHS-25B pH计: 上海大普有限公司; 400 MHz核磁共振仪: 美国Agilent公司; 970CRT荧光分光光度计: 上海三科仪器有限公司.

水杨酰肼来自萨思化学技术(上海)有限公司, 无水乙醇来自天津永大化学试剂有限公司, 所用其他药品及溶剂均为市售分析纯, 柱色谱所用硅胶为青岛裕名化工厂产品(100~200目), 实验用水为去离子水.

3.2 探针L的合成

将化合物6 (234 mg, 1.0 mmol)加入到20 mL无水乙醇中, 随后加入水杨酰肼(152 mg, 1.0 mmol), 将混合物回流6 h后, 冷却至室温, 过滤, 粗产物用乙醇重结晶, 得到黄色片状固体267 mg, 产率72.5%. m.p. 203.0~205.0℃; ¹H NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆) δ: 12.07 (s, 1H), 11.77 (s, 1H), 10.75 (s, 1H), 8.46 (s, 1H), 7.90 (d, *J*=7.7 Hz, 1H), 7.44 (t, *J*=7.6 Hz, 1H), 6.96 (t, *J*=8.1 Hz, 2H), 6.54 (s, 1H), 6.08 (s, 1H), 3.41 (s, 2H), 3.34 (d, *J*=7.0 Hz, 2H), 3.27~3.17 (m, 2H), 3.11 (s, 2H), 1.09 (td, *J*=6.6, 2.9 Hz, 6H); ¹³C NMR (101 MHz, DMSO-*d*₆) δ: 164.26, 159.7, 153.3, 151.4, 140.1, 134.1, 128.5, 128.3, 119.3, 117.7, 115.8, 111.3, 97.4, 47.1, 45.1, 10.7, 10.2; HRMS (ESI⁺) calcd for C₂₀H₂₅N₄O₃ [M+H]⁺ 369.1927, found 369.1910.

3.3 荧光光谱测定方法

3.3.1 各种阳离子溶液的配制

阳离子用硝酸盐或氯化盐配制, 均配成 5×10^{-2} mol/L的溶液, 以Al³⁺为例: 准确称量187.57 mg Al(NO₃)₃·9H₂O化合物, 用去离子水溶解后转入10 mL容量瓶中, 标定至刻度线, 摇匀, 配成 5×10^{-2} mol/L的Al³⁺溶液. 用相同的方法配制其他阳离子的溶液(Hg²⁺, Ni²⁺, Cu²⁺, Pb²⁺, Fe³⁺, Mg²⁺, Ca²⁺, Zn²⁺, Ba²⁺, Cd²⁺, Co²⁺, Fe²⁺, Mn²⁺, Na⁺, Ag⁺, K⁺, Cr³⁺), 用去离子稀释后, 即可得到更低浓度的其他阳离子溶液.

3.3.1 探针L溶液的配制

准确称取9.21 mg的探针L, 用DMSO溶解后转入25 mL容量瓶中, 定容至刻度线, 摇匀, 得到 1×10^{-3} mol/L的探针L溶液. 量取1.0 mL的上述溶液, 用配制好的DMSO/Tris (*V*:*V*=7:3, pH=7.4)定容至100 mL的容量瓶中, 即配制成测试荧光性能所用的10 μmol/L的探针L溶液. 荧光光谱测定均在室温下进行, 样品池为石英比色皿, EX狭缝宽为5, EM狭缝宽为10, 激发波长为471 nm.

辅助材料(Supporting Information) 化合物6的合成过程和表征、探针L的表征数据以及探针L的抗干扰数据和细胞毒性等结果. 这些材料可以免费从本刊网站(<http://sioc-journal.cn/>)上下载.

References

- [1] Shellaiah, M.; Wu, Y. H.; Lin, H. C. *Analyst* **2013**, *138*, 2931.
- [2] Naskar, B.; Modak, R.; Sikdar, Y.; Maiti, D. K.; Bauzá, A.; Frontera, A.; Katarkar, A.; Chaudhuri, K.; Goswami, S. *Sens. Actuators, B* **2017**, *239*, 1194.
- [3] Irimia-Vladu, M. *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43*, 588.

- [4] Han, T.; Feng, X.; Tong, B.; Shi, J.; Chen, L.; Zhi, J.; Dong, Y. *Chem. Commun.* **2012**, 48, 416.
- [5] Gui, S.; Huang, Y.; Hu, F.; Jin, Y.; Zhang, G.; Yan, L.; Zhang, D.; Zhao, R. *Anal. Chem.* **2015**, 87, 1470.
- [6] Das, S.; Sahana, A.; Banerjee, A.; Lohar, S.; Saffin, D. A.; Babashkina, M. G.; Bolte, M.; Garcia, Y.; Hauli, I.; Mukhopadhyay, S. K.; Das, D. *Dalton Trans.* **2013**, 42, 4757.
- [7] Vallejos, S.; Munoz, A.; Ibeas, S.; Serna, F.; Garcia, F. C.; Garcia, J. M. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2015**, 7, 921.
- [8] Mirza, A.; King, A.; Troakes, C.; Exley, C. *J. Trace Elem. Med. Biol.* **2017**, 40, 30.
- [9] House, E.; Esiri, M.; Forster, G.; Ince, P. G.; Exley, C. *Metallomics* **2012**, 4, 56.
- [10] Chen, Y. C.; Lee, I. L.; Sung, Y. M.; Wu, S. P. *Talanta* **2013**, 117, 70.
- [11] Lian, H.; Kang, Y.; Bi, S.; Arkin, Y.; Shao, D.; Li, D.; Chen, Y.; Dai, L.; Gan, N.; Tian, L. *Talanta* **2004**, 62, 43.
- [12] Ahmed, M. J.; Hossan, J. *Talanta* **1995**, 42, 1135.
- [13] Sen, B.; Pal, S.; Lohar, S.; Mukherjee, M.; Mandal, S. K.; Khuda-Bukhsh, A. R.; Chattopadhyay, P. *RSC Adv.* **2014**, 4, 21471.
- [14] Zhong, K.; Deng, L.; Zhao, J.; Yan, X.; Sun, T.; Li, J.; Tang, L. *RSC Adv.* **2018**, 8, 23924.
- [15] Wang, R.; Lai, X.; Qiu, G.; Liu, J. *Chin. J. Org. Chem.* **2019**, 39, 952 (in Chinese).
(王瑞祥, 赖晓静, 邱观音生, 刘晋彪, 有机化学, **2019**, 39, 952.)
- [16] Tang, L.; Tian, M.; Chen, H.; Yan, X.; Zhong, K.; Bian, Y. *Dyes Pigm.* **2018**, 158, 482.
- [17] Tang, L.; He, P.; Yan, X.; Sun, J.; Zhong, K.; Hou, S.; Bian, Y. *Sens. Actuators, B* **2017**, 247, 421.
- [18] Neeraj, Kumar, A.; Asthana, S. K.; Shweta; Upadhyay, K. K. *J. Photochem. Photobiol., A* **2016**, 329, 69.
- [19] Ma, T.; Zhang, J.; Liu, L.; He, Y.; Zhang, Z. *Chin. J. Org. Chem.* **2014**, 34, 1780 (in Chinese).
- (马拓, 张瑾, 刘龙珠, 贺云, 张尊听, 有机化学, **2014**, 34, 1780.)
- [20] Liu, X.; Qi, F.; Su, Y.; Chen, W.; Yang, L.; Song, X. *J. Mater. Chem. C* **2016**, 4, 4320.
- [21] Li, M. X.; Zhang, X.; Fan, Y. H.; Bi, C. F. *Luminescence* **2016**, 31, 851.
- [22] Jagtap, A. R.; Satam, V. S.; Rajule, R. N.; Kanetkar, V. R. *Dyes Pigm.* **2009**, 82, 84.
- [23] Hou, P.; Chen, S.; Wang, H.; Wang, J.; Voitchovsky, K.; Song, X. *Chem. Commun.* **2014**, 50, 320.
- [24] Fu, J.; Chang, Y.; Li, B.; Mei, H.; Yang, L.; Xu, K. *Analyst* **2019**, 144, 5706.
- [25] Fu, J.; Yao, K.; Chang, Y.; Li, B.; Yang, L.; Xu, K. *Spectrochim. Acta A* **2019**, 222, 117234.
- [26] Luo, X.; Li, X.; Wang, Y.; Xie, X.; Yang, L. *ChemistrySelect* **2019**, 4, 10643.
- [27] Fu, J.; Li, B.; Mei, H.; Chang, Y.; Xu, K. *Spectrochim. Acta, Part A* **2020**, 227, 117678.
- [28] Dhaka, G.; Kaur, N.; Singh, J. *J. Fluoresc.* **2017**, 27, 1943.
- [29] Dey, S.; Maity, A.; Shyamal, M.; Das, D.; Maity, S.; Giri, P. K.; Mudi, N.; Samanta, S. S.; Hazra, P.; Misra, A. *Photochem. Photobiol. Sci.* **2019**, 18, 2717.
- [30] Li, Z.; Dai, F.; Wang, J.; Wang, S.; Xiao, L.; Li, L. *Synth. Met.* **2020**, 259, 116234.
- [31] Aydin, D. *Talanta* **2020**, 210, 120615.
- [32] Datta, B. K.; Thiyagarajan, D.; Kar, C.; Ramesh, A.; Das, G. *Anal. Chim. Acta* **2015**, 882, 76.
- [33] Liu, C.; Liu, L. M.; Li, T. R.; Liu, K.; Yang, Z. Y. *Inorg. Chim. Acta* **2020**, 502, 119327.
- [34] Sinha, S.; Chowdhury, B.; Ghosh, P. *Inorg. Chem.* **2016**, 55, 9212.
- [35] Chen, Y.; Wei, T.; Zhang, Z.; Chen, T.; Li, J.; Qiang, J.; Lv, J.; Wang, F.; Chen, X. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2017**, 56, 12267.
- [36] Sahana, A.; Banerjee, A.; Lohar, S.; Sarkar, B.; Mukhopadhyay, S. K.; Das, D. *Inorg. Chem.* **2013**, 52, 3627.

(Cheng, F.)