

新型螺[色烯并(2,3-*c*)吡唑-4,1'-异苯并呋喃]-3'-酮类化合物的合成及光学性能研究

岳永双 解正峰* 褚义成 薛松松

(西南石油大学化学化工学院 油气田应用化学四川省重点实验室 成都 615000)

摘要 在酸催化及脱水作用下,以 2-(4-二丁基氨基-2-羟基苯甲酰基)苯甲酸或 2-(4-二乙基氨基-2-羟基苯甲酰基)苯甲酸和吡唑啉酮为原料,通过 Knoevenagel 缩合和脱水反应,合成了一系列新型螺[色烯并(2,3-*c*)吡唑-4,1'-异苯并呋喃]-3'-酮类化合物. 考察了反应物配比、催化剂、温度和时间等因素对反应的影响,初步探究了所合成化合物在不同 pH、溶剂中的光学性能,其中 1-(4-氯苯基)-7-(二乙基氨基)-3-甲基-1*H*,3'*H*-螺[色烯并[2,3-*c*]吡唑-4,1'-异苯并呋喃]-3'-酮(**1e**)和 1-(4-氯苯基)-7-(二丁基氨基)-3-甲基-1*H*,3'*H*-螺[色烯并[2,3-*c*]吡唑-4,1'-异苯并呋喃]-3'-酮(**1j**)有潜力作为强酸强碱的 pH 指示剂.

关键词 螺[色烯并(2,3-*c*)吡唑-4,1'-异苯并呋喃]-3'-酮; 吡唑啉酮; Knoevenagel 反应; pH

Synthesis and Optical Properties of Novel Spiro[chromo(2,3-*c*)-pyrazole-4,1'-isobenzofuran]-3'-one Compounds

Yue, Yongshuang Xie, Zhengfeng* Chu, Yicheng Xue, Songsong

(Oil & Gas Field Applied Chemistry Key Laboratory of Sichuan Province, College of Chemistry and Chemical Engineering, Southwest Petroleum University, Chengdu 610500)

Abstract A series of novel spiro[chromo(2,3-*c*)pyrazole-4,1'-isobenzofuran]-3'-one compounds were synthesized via Knoevenagel condensation and dehydration reaction of 2-(4-dibutylamino-2-hydroxybenzoyl)benzoic acid or 2-[4-(diethylamino)-2-hydroxybenzoyl]benzoic acid with pyrazolones using acid as catalysts and dehydrants. The effects of the ratio of the substrates, catalyst, temperature and reaction time were examined. Their optical properties in different pH and solvent were investigated. It shows that 1-(4-chlorophenyl)-7-(diethylamino)-3-methyl-1*H*,3'*H*-spiro[chromene[2,3-*c*]pyrazole-4,1'-isobenzofuran]-3'-one (**1e**) and 1-(4-chlorophenyl)-7-(dibutylamino)-3-methyl-1*H*,3'*H*-spiro[chromene[2,3-*c*]pyrazole-4,1'-isobenzofuran]-3'-one (**1j**) have potential as pH indicators for strong acids and bases.

Keywords spiro[chromo(2,3-*c*)pyrazole-4,1'-isobenzofuran]-3'-one; pyrazolone; Knoevenagel reaction; pH

荧光化合物以螺[异苯并呋喃-1,9'-氧杂蒽]-3-酮为母体骨架,分子的主体是咕吨环,其刚性结构非常有利于荧光的产生,是使用较早的一类隐色染料,被广泛应用于传真纸、无碳复写纸、油墨、热敏防伪、热打印纸和示温材料等方面,并且在生物医学标记、环境检测、电子和激光等诸多高新技术领域也开始广泛应用,是一类重要的功能材料^[1~7]. 如香豆素和罗丹明等具有荧光性质可调控、抗酸碱的干扰能力强、荧光量子产率高及荧光辐射波长在可见光区域等优点,因而被广泛应用到染料及分子探针中^[8~11]. 这些应用不仅促进了荧光化合

物的研究向更深入的方向发展,也极大地改变了人们的生活. 但通过对现有荧光化合物的母体进行修饰来研究其性质和应用已无法满足科研工作者的需要^[12~14],使得新型类似荧光化合物的制备和研究引起了科研工作者的关注,寻找新的具有优异光物理特性的母体骨架,构建结构多样、功能各异的分子是目前染料发展和应用领域的热点之一.

本课题组依据荧光化合物母体的结构,设计合成了一种螺[色烯并[2,3-*c*]吡唑-4,1'-异呋喃]-3'-酮^[15,16]和一种螺[色烯并(2,3-*c*)吡唑-4,1'-异苯并呋喃]-3'-酮^[15,16]新骨

* Corresponding author. E-mail: xiezhf@swpu.edu.cn

Received July 24, 2019; revised September 9, 2019; published online October 9, 2019.

Project supported by the Youth Science and Technology Innovation Team of Southwest Petroleum University (No. 2017CXTD05).

西南石油大学精细化学品青年科技创新团队(No. 2017CXTD05)资助项目.

架结构的类似荧烷的化合物, 基于课题组在探针方面的一些工作基础^[17~20], 所制备的两种化合物也成功用于氰根和铜离子的检测. 而与罗丹明和荧光素这类以氧杂蒽为母体的荧烷化合物不同, 合成的新化合物是以色烯并(2,3-*c*)吡唑为基本骨架(图 1, **B**). 吡唑环对化合物的性能有一定影响, 且这种完全不对称的结构使其内部电子排列和迁移有更多的可能性, 有可能改善化合物的光学性能. 鉴于此, 本工作进一步合成了一些未见报道的以螺[色烯并(2,3-*c*)吡唑-4,1'-异苯并呋喃]-3'-酮为母体的化合物(Eq. 1), 并测试了其紫外-可见吸收光谱和荧光发射光谱, 研究其对 pH 值的光学响应.

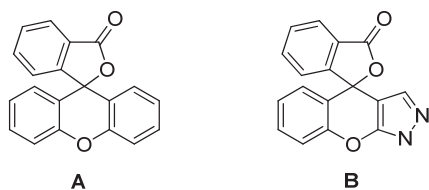
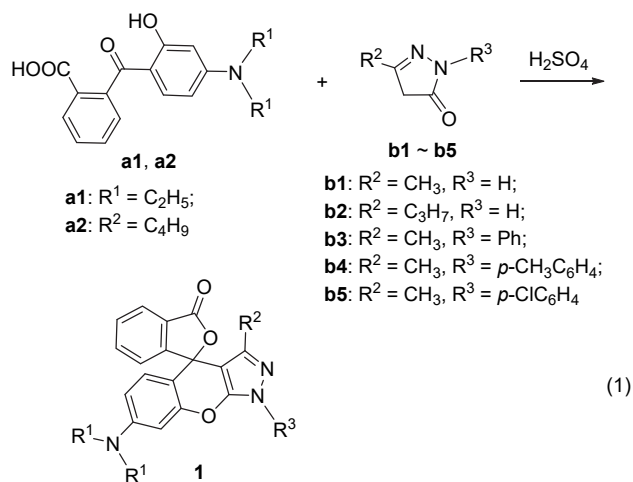


图 1 罗丹明或荧光素的骨架结构 **A** 和所合成化合物的骨架结构 **B**

Figure 1 Skeleton structure of rhodamine or fluorescein **A** and the skeleton structure of the synthesized compounds **B**



1a: $R^1 = C_2H_5, R^2 = CH_3, R^3 = H$; **1b**: $R^1 = C_2H_5, R^2 = C_3H_7, R^3 = H$;
1c: $R^1 = C_2H_5, R^2 = CH_3, R^3 = Ph$; **1d**: $R^1 = C_2H_5, R^2 = CH_3, R^3 = p-CH_3C_6H_4$;
1e: $R^1 = C_2H_5, R^2 = CH_3, R^3 = p-ClC_6H_4$; **1f**: $R^1 = C_4H_9, R^2 = CH_3, R^3 = H$;
1g: $R^1 = C_4H_9, R^2 = C_3H_7, R^3 = H$; **1h**: $R^1 = C_4H_9, R^2 = CH_3, R^3 = Ph$;
1i: $R^1 = C_4H_9, R^2 = CH_3, R^3 = p-CH_3C_6H_4$;
1j: $R^1 = C_4H_9, R^2 = CH_3, R^3 = p-ClC_6H_4$

1 结果与讨论

1.1 合成条件的优化

以 2-(4-二丁基氨基-2-羟基苯甲酰基)苯甲酸和 1-苯基-3-甲基-5-吡唑啉酮的反应为模板, 对影响反应的多种因素进行了系统研究, 探索了一锅法合成目标化合物的较优反应条件.

在罗丹明和荧光素类化合物的制备中, 用作催化剂

的酸通常也是反应溶剂^[21,22]. 因此, 本工作尝试了浓硫酸、甲烷磺酸和三氟甲基磺酸作为催化和反应溶剂来合成目标化合物(表 1, Entries 1~3). 结果表明, 浓硫酸的效果最佳可能是由于浓硫酸优异的脱水能力有利于反应的进行. 对浓硫酸的用量进行了研究(表 1, Entries 3~6), 在 1 mmol 2-(4-二丁基氨基-2-羟基苯甲酰基)苯甲酸(**a2**)和 1 mmol 1-苯基-3-甲基-5-吡唑啉酮(**b3**)的反应体系中, 浓硫酸用量以 4 mL 为宜, 浓硫酸用量. 反应不够充分, 产率不高; 浓硫酸用量过多, 副反应增多, 产率也随之降低. 所以最终选择浓硫酸的用量为 4 mL. 此外, 反应物在浓硫酸中的溶解性较在甲烷磺酸或三氟甲基磺酸中的要好.

表 1 溶剂的选择及用量、反应物配比、温度和时间对反应的影响

Table 1 Effects of selection and amount of solvents, molar ratio of reagents, temperatures and time on the reaction

Entry	Solvent (mL)	$n(\mathbf{a2}) : n(\mathbf{b3})$	Temp./°C	Time/h	Yield ^a /%
1	CH ₃ SO ₃ H (5)	1 : 1	110	10	24
2	CF ₃ SO ₃ H (5)	1 : 1	110	10	40
3	H ₂ SO ₄ (5)	1 : 1	110	10	50
4	H ₂ SO ₄ (3)	1 : 1	110	10	45
5	H ₂ SO ₄ (4)	1 : 1	110	10	55
6	H ₂ SO ₄ (6)	1 : 1	110	10	48
7	H ₂ SO ₄ (4)	1.2 : 1	110	10	49
8	H ₂ SO ₄ (4)	1.1 : 1	110	10	52
9	H ₂ SO ₄ (4)	1 : 1.1	110	10	60
10	H ₂ SO ₄ (4)	1 : 1.2	110	10	71
11	H ₂ SO ₄ (4)	1 : 1.2	80	10	46
12	H ₂ SO ₄ (4)	1 : 1.2	90	10	63
13	H ₂ SO ₄ (4)	1 : 1.2	100	10	73
14	H ₂ SO ₄ (4)	1 : 1.2	120	10	65
15	H ₂ SO ₄ (4)	1 : 1.2	130	10	60
16	H ₂ SO ₄ (4)	1 : 1.2	100	6	38
17	H ₂ SO ₄ (4)	1 : 1.2	100	8	52
18	H ₂ SO ₄ (4)	1 : 1.2	100	12	70
19	H ₂ SO ₄ (4)	1 : 1.2	100	14	71
20	H ₂ SO ₄ (4)	1 : 1.2	100	16	70

^a Isolated yields by column chromatography.

在确定以浓硫酸为溶剂、催化剂和脱水剂的条件下, 进一步探究了底物 2-(4-二丁基氨基-2-羟基苯甲酰基)苯甲酸(**a2**)和 1-苯基-3-甲基-5-吡唑啉酮(**b3**)投料比对反应的影响(表 1, Entries 5, 7~10), 反应结果显示, 当两者以物质的量之比为 1 : 1.2 反应时, 目标产物产率达到最大值, 而继续增加 2-(4-二丁基氨基-2-羟基苯甲酰基)苯甲酸用量, 对产率几乎没有影响.

在有机化合物的合成中温度对反应的影响很明显^[23,24], 通过不同温度下进行的反应对比实验发现(表 1, Entries 10~15), 较适宜的反应温度为 100 °C. 温度过低, 反应速度慢, 使反应不完全. 但温度高于 100 °C

时, 产率下降, 可能是高温导致副反应增加, 降低了主反应的产率。

时间对有机反应而言也是一个十分重要的影响因素。为了确保反应的完全, 在保证其它条件不变, 通过改变反应时间来探究其对反应产率的影响(表 1, Entries 13, 16~20)。结果表明, 产率随着反应时间的增加而逐渐提高, 当时间达到 10 h, 反应产率最高达到了 73%。而当反应时间继续增加, 反应的产率基本不变, 因此最佳的反应是 10 h。

通过上述对酸、投料比、温度和时间的考察, 最终确定合成化合物 **1h** 的最优条件为, 2-(4-二丁氨基-2-羟基苯甲酰基)苯甲酸和 1-苯基-3-甲基-5-吡啶酮的物质的量比为 1 : 1.2, 浓硫酸(4 mL)为溶剂、催化剂和脱水剂, 温度为 100 °C, 反应时间为 10 h。

1.2 反应普适性的研究

在优化的反应条件下, 选择不同的原料对反应的普适性进行了研究(表 2)。综合对比相同类型的化合物, 发现 R^1 为乙基或丁基时对反应产率的影响并不明显, 当产率的影响较大, 当 R^2 为 C_3H_7 时, 其合成产物的产率较 CH_3 高, 可能是脂肪链的增加更有利于在水相中析出

表 2 目标化合物的产率^a
Table 2 Yield of target compounds

Entry	R^1	R^2	R^3	Product	Yield ^b /%
1	C_2H_5	CH_3	H	1a	52
2	C_2H_5	C_3H_7	H	1b	65
3	C_2H_5	CH_3	Ph	1c	70
4	C_2H_5	CH_3	$p\text{-CH}_3C_6H_4$	1d	71
5	C_2H_5	CH_3	$p\text{-ClC}_6H_4$	1e	63
6	C_4H_9	CH_3	H	1f	52
7	C_4H_9	C_3H_7	H	1g	60
8	C_4H_9	CH_3	Ph	1h	73
9	C_4H_9	CH_3	$p\text{-CH}_3C_6H_4$	1i	70
10	C_4H_9	CH_3	$p\text{-ClC}_6H_4$	1j	69

^a Reaction conditions: $n(a) : n(b) = 1 : 1.2$, 5 mL of H_2SO_4 , and 10 h, at 100 °C under air; ^b Isolated yields by column chromatography.

表 3 化合物 **1a~1j** 的光谱数据^a
Table 3 Optical data of compound **1a~1j**

Product	UV-Vis absorption			Stokes shift/ cm^{-1}	Emission		
	λ_{max}/nm	Abs.	$\epsilon/(mol \cdot L^{-1} \cdot cm^{-1})$		λ_{ex}/nm	λ_{em}/nm	PL intensity
1a	470	0.5392	53920	2465	475	538	355.3
1b	471	0.4032	40320	2689	475	542	92.1
1c	503	0.0411	4110	2781	475	552	32.3
1d	504	0.1029	10290	1765	475	548	50.7
1e	506	0.0353	3530	1593	475	547	22.7
1f	475	0.3103	31030	1481	475	552	202.5
1g	475	0.1618	16180	2937	475	545	145.4
1h	325	0.0495	4950	2704	325	432	18.4
1i	325	0.0335	3350	7621	325	434	15.2
1j	325	0.0250	2500	7728	325	433	12.2

^a Data tested in DMF-buffer ($V : V = 1 : 99$, pH=7.1), 1×10^{-5} mol/L, at 25 °C.

用羟基代替脂肪氨基时却未能得到预期产物。而 R^2 对产物, R^3 对产率也有一定影响, 当吡啶酮上有芳基取代时, 其产率要比没有取代的吡啶酮的产率略好, 芳基上的卤素和烷基对产率影响不大, 如果是磺酸基取代能从薄层板上看到有少许目标产物, 但纯化困难, 未得到纯化后产物。

1.3 对所得化合物的紫外和荧光性能的测试

在中性环境中(pH=7.1)测定了所合成化合物的紫外-可见光吸收光谱和荧光发射光谱。测试结果表明, 吡啶环 N 原子上没有芳基取代的化合物吸光度较强, 且 475 和 503 nm 左右处出现两个吸收峰。而吡啶环 N 原子上有芳基取代时, 其吸光度较弱且大都小于 0.05(图 2)。此外, 选取不同的激发波长, 分别探究所合成化合物的荧光性能。结果表明, 吡啶环 N 上没有取代基的化合物的荧光强度较连有芳基的化合物更强。化合物 **1a~1j** 的各项光谱数据见表 3。

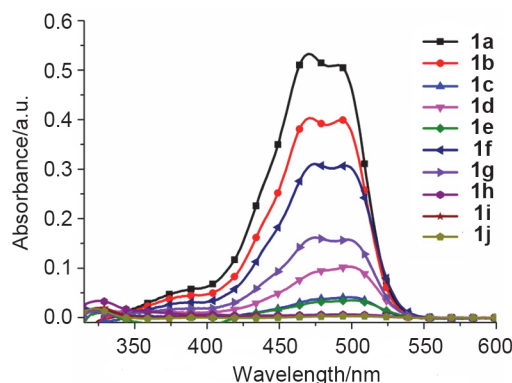


图 2 化合物 **1a~1j** 的紫外吸收光谱
Figure 2 Absorption spectrum of compounds **1a~1j**

1.4 化合物对 pH 响应性研究

当引入的吡啶环 N 原子上有芳基取代时, 以 **1b** 为例, 研究了化合物对 pH 的响应。如图 3 和表 4 所示, 在

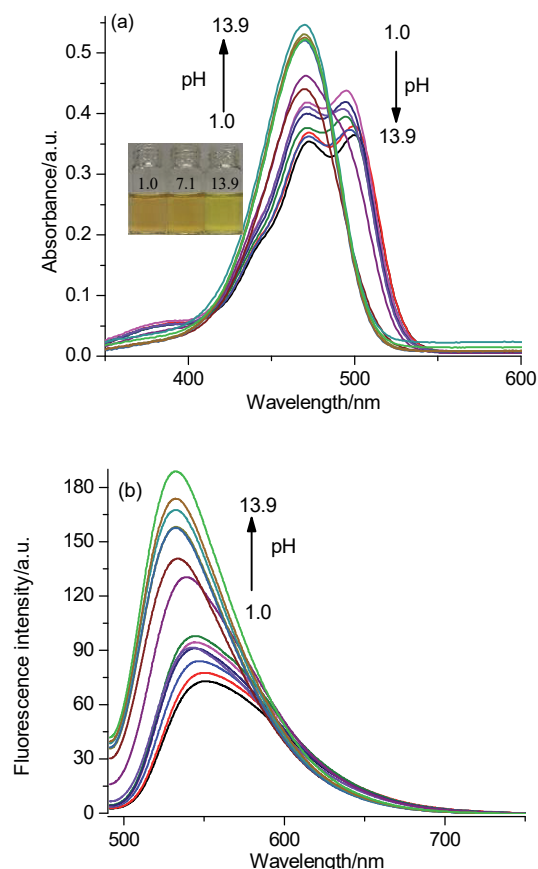


图3 不同pH值下化合物**1b**的紫外吸收(a)和荧光发射(b)光谱(插图为可见光照片)

Figure 3 Absorption spectrum (a) and fluorescence emission spectrum (b) at different pH values of compound **1b** (inset is photographs under visible light)

表4 不同pH值下**1b**的光谱数据^a

Table 4 Optical data of compound **1b**

Entry	pH	UV-Vis absorption		Emission ^b	
		Abs. (λ_{471})	Abs. (λ_{495})	λ_{em}/nm	PL intensity
1	1.0	0.3523	0.3542	551	72.9
2	2.1	0.3672	0.3711	551	77.6
3	2.9	0.3615	0.3718	548	84.0
4	4.0	0.4180	0.4374	545	94.5
5	5.1	0.3760	0.3949	544	97.9
6	6.1	0.3996	0.4190	544	91.1
7	7.1	0.4110	0.4057	542	92.1
8	8.0	0.4616	0.3603	539	130.5
9	9.1	0.4399	0.2193	533	140.7
10	10.1	0.5195	0.2309	532	158.1
11	11.1	0.5298	0.2186	532	157.7
12	11.9	0.5450	0.2374	532	167.5
13	13.1	0.5244	0.2235	532	173.78
14	13.9	0.5221	0.2332	532	188.936

^a Data tested in DMF/buffer ($V:V=1:99$), 1×10^{-5} mol/L, at 25 °C;

^b excited at 475 nm.

荧光光谱中,随着体系pH值由1.0升高至13.9,其最大

发射波长发生了轻微蓝移,且其最大发射强度的整体变化趋势为增强,体系pH由7.1变化到8.0时,该现象最为明显.而在紫外光谱中,当体系pH在1.0~7.1范围内,其在471和495 nm处出现两个吸收峰,当pH值增大至9.1时495 nm处吸收峰彻底消失,体系的吸收光谱由双峰变为单峰;随体系pH值由9.1升高至13.9,其在471 nm处的吸收峰先升后降.在这个过程中,**1b**的溶液颜色由淡橙红色变为黄色,再从黄色变为淡黄色.

当引入的吡唑环N原子上有芳基取代时,以**1e**为例,研究了化合物对pH的响应.如图4和表5所示,其溶液在pH值1.0~2.1的范围内有较弱的荧光,而当pH进一步增大,其荧光迅速减弱,当体系pH值超过13.1时,其荧光完全淬灭.**1e**溶液的紫外吸收光谱在pH 2.9~10.1的范围内没有明显的变化,在强酸性的环境下,其在475和505 nm的吸收峰有明显的增强;在强碱性环境下,其紫外吸收发生明显的红移,且只在542 nm处出现一个吸收峰.在强酸性、中性、强碱性的环境下

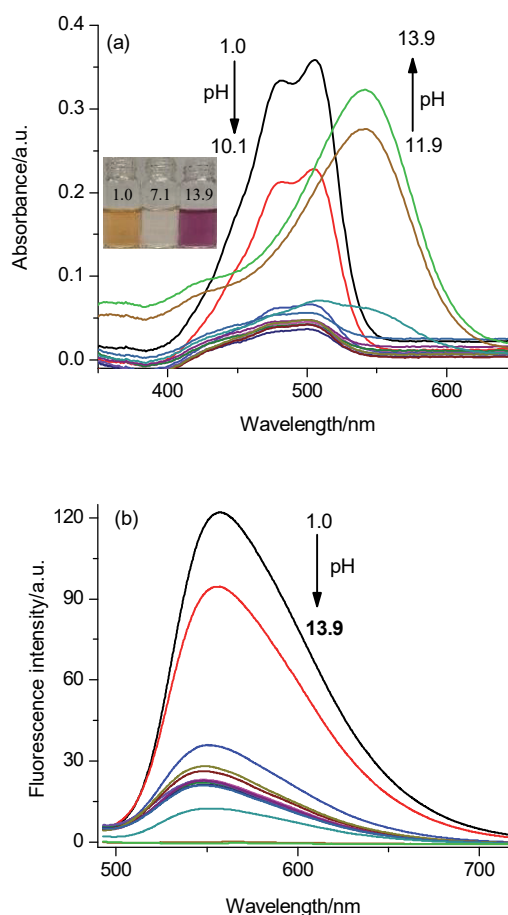


图4 不同pH值下化合物**1e**的紫外吸收(a)和荧光发射(b)光谱(插图为可见光照片)

Figure 4 Absorption spectrum (a), fluorescence emission spectrum (b) of compound **1e** at different pH values (Inset is photographs under visible light)

表5 不同 pH 值下 **1e** 的光谱数据^a
Table 5 Optical data of compound **1e**

Entry	pH	UV-Vis absorption		Emission ^b	
		$\lambda_{\max}/\text{nm}$	Abs.	$\lambda_{\text{em}}/\text{nm}$	PL Intensity
1	1.0	505	0.3587	557	122.06
2	2.1	505	0.2282	557	94.6
3	2.9	505	0.0657	552	35.8
4	4.0	505	0.0449	549	23.0
5	5.1	505	0.0418	549	22.0
6	6.1	505	0.0358	550	21.2
7	7.1	505	0.0413	547	22.7
8	8.0	505	0.0469	548	22.7
9	9.1	505	0.0411	550	26.2
10	10.1	505	0.0467	550	28.1
11	11.1	505	0.0558	550	20.8
12	11.9	542	0.0622	550	12.4
13	13.1	542	0.2760	550	0.2
14	13.9	542	0.3228	550	0.1

^a Data tested in DMF/buffer ($V:V=1:99$), 1×10^{-5} mol/L, at 25 °C;

^b excited at 475 nm

其溶液分别为淡黄色、无色和紫色，相同的现象也在 **1c**、**1d**、**1h**、**1i** 和 **1j** 的溶液中观察到。这说明，这几个化合物有可能作为强酸性和强碱性的 pH 指示剂。在 pH 为 4.0~11.9 的范围内，其溶液无色且不发生明显变化；当 pH 小于 2.1 时，其溶液显黄色；当 pH 大于 13.1 时，其溶液显紫色。通过分析紫外吸收强度和颜色识别度的变化，发现取代芳基上有氯的化合物 **1e** 和 **1j** 在强酸和强

碱环境下的颜色变化更为明显。

1.5 化合物对 pH 响应机理的探究

为了进一步确定化合物对 pH 的响应机理是否属于内酯环的打开，对比了化合物 **1d** 加 NaOD 前后的 ^{13}C NMR，由于 NaOD 不溶于 CDCl_3 ，因此加 NaOD 后的 ^{13}C NMR 是在 $\text{DMSO}-d_6$ 中测定。比较 ^{13}C NMR 发现，未加 NaOD 时，化合物 **1d** 分子中螺环季碳的化学位移在 δ 83.29 左右处，而以 $\text{DMSO}-d_6$ 为溶剂并加入 NaOD 后， δ 83.44 处的螺环季碳原子并没有消失(图 5)，说明该化合物在碱性环境下并没有将螺环的打开，这也说明了为什么其吸收光谱仅在 542 nm 处有吸收峰，也证明了这类化合物对 pH 的响应机理不是内酯环的开环。

通过分析化合物在不同 pH 下的光学性能，并结合上述核磁滴定结果，提出了可能的响应机理(Scheme 1)。对于吡唑环的 N 原子上没有芳基取代的化合物，在强酸环境下，其溶液颜色由黄色变为淡橙红色，可能是由于氨基和吡唑环上的氮质子化^[25]；在碱性条件下，其溶液颜色由黄色变为淡黄色，可能是吡唑环上的活泼 H 被拔去形成 N^- ， N^- 与 Na^+ 结合形成盐，导致体系的共轭程度降低。而对吡唑环 N 原子上有芳基的化合物，在强酸环境下，溶液颜色由无色变为橙红，可能是其氨基和吡唑环上的氮发生质子化；然而，在碱性条件下，其紫外吸收峰发生红移，溶液颜色由无色变紫色，由于其吡唑环

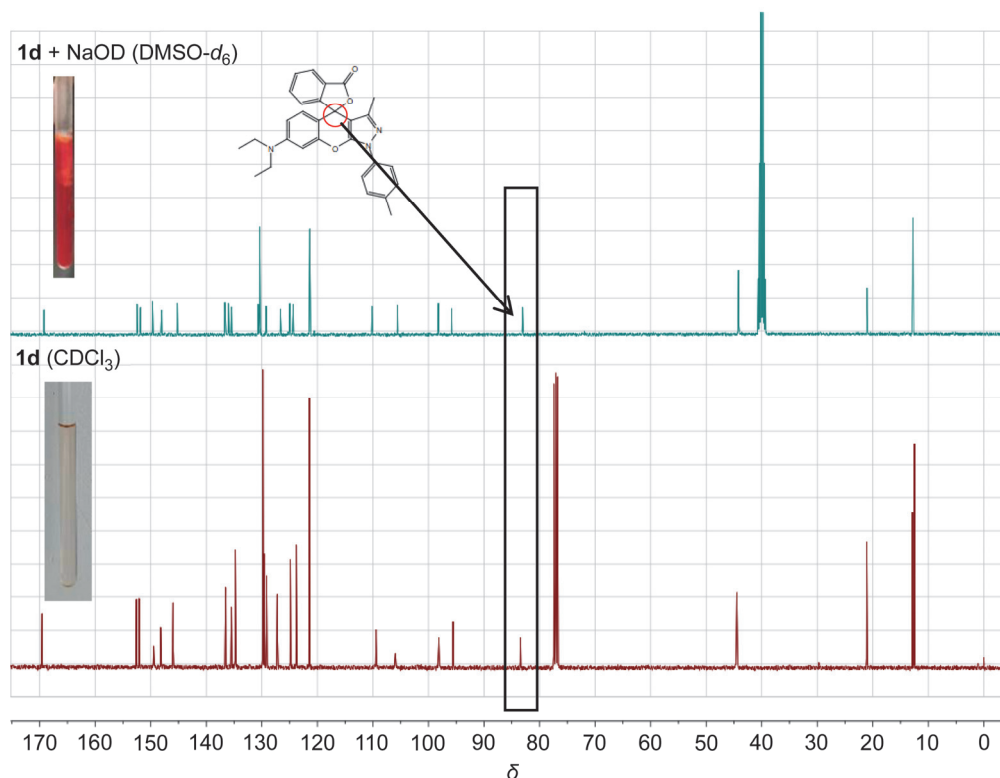
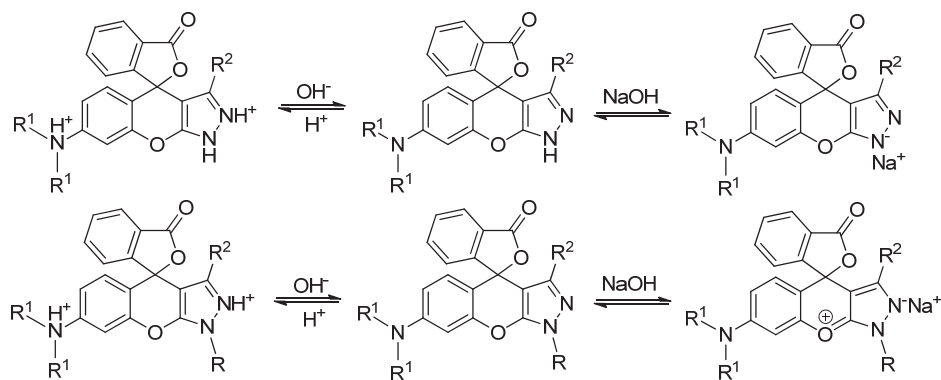


图5 化合物 **1d** 和 **1d**+NaOD 的核磁共振谱及溶液的可见光照片
Figure 5 ^{13}C NMR spectra of **1d** and **1d**+NaOD and photographs under visible light of solutions



图式 1 两类化合物对 pH 可能的响应机理

Scheme 1 Possible response mechanism of two series of compounds to pH

N 上有芳环取代而少了活泼 H 的缓冲作用, 在碱性水溶液中, 就可能发生分子内的电荷转移(ICT)导致双键转移并形成新的共轭体系, 在强碱环境中 N 上的 H 被拔去。

1.6 溶剂的极性对化合物的影响

研究还发现所合成的目标化合物有一定的溶剂效应。选取吡唑环 N 上没有芳基取代的化合物 **1b** 和有芳基取代的 **1d** 为例, 分别测试其在二氯甲烷($\lambda_{\text{ex}}=325$ nm)、乙醇($\lambda_{\text{ex}}=475$ nm)、甲醇($\lambda_{\text{ex}}=475$ nm)、乙二醇($\lambda_{\text{ex}}=475$ nm)和甲酸($\lambda_{\text{ex}}=475$ nm)中的荧光发射光谱和紫外吸收光谱。实验结果如图 6 和 7 所示, 溶剂极性对化合物 **1b** 和 **1d** 的光学性能的影响较为相似。在二氯甲烷中, 其溶液体系吸收峰很弱(最大吸光度小于 0.02)很难被观察到, 随着溶剂极性的增大, 其吸收峰的峰值逐渐增强, 且伴随着轻微的红移。此外, **1b** 溶解在甲醇中为黄色, 而在极性稍小的乙醇中却呈现淡淡的微黄, 当溶剂极性的进一步增大, 其溶液颜色由黄色逐渐加深至橙红色。不同的是, **1d** 溶解在乙醇中就呈现出淡黄色, 且随着溶剂极性的增大, 其溶液颜色由淡黄色逐渐加深至橙红色。溶剂极性对化合物 **1b** 和 **1d** 的荧光发射光谱有较大影响, 随着溶剂极性的增加, 其最大发射波长不断向红波方向移动(495~551 nm), 化合物在二氯甲烷和乙二醇中的荧光较强, 在乙醇和甲醇中荧光很弱甚至没有荧光。说明有芳基取代的化合物对溶剂的极性更加敏感些, 且随着溶剂极性增大, 紫外和荧光发生红移。

2 结论

以 2-(4-(二丁基氨基)-2-羟基苯甲酰基)苯甲酸、2-(4-(二乙基氨基)-2-羟基苯甲酰基)苯甲酸和吡唑啉酮为原料, 合成了一系列新型螺[色烯并(2,3-*c*)吡唑-4,1'-异苯并呋喃]-3'-酮(类荧烷)类化合物 **1a~1j**, 收率为 52%~73%。通过光谱测试探究了其在不同 pH 下的光

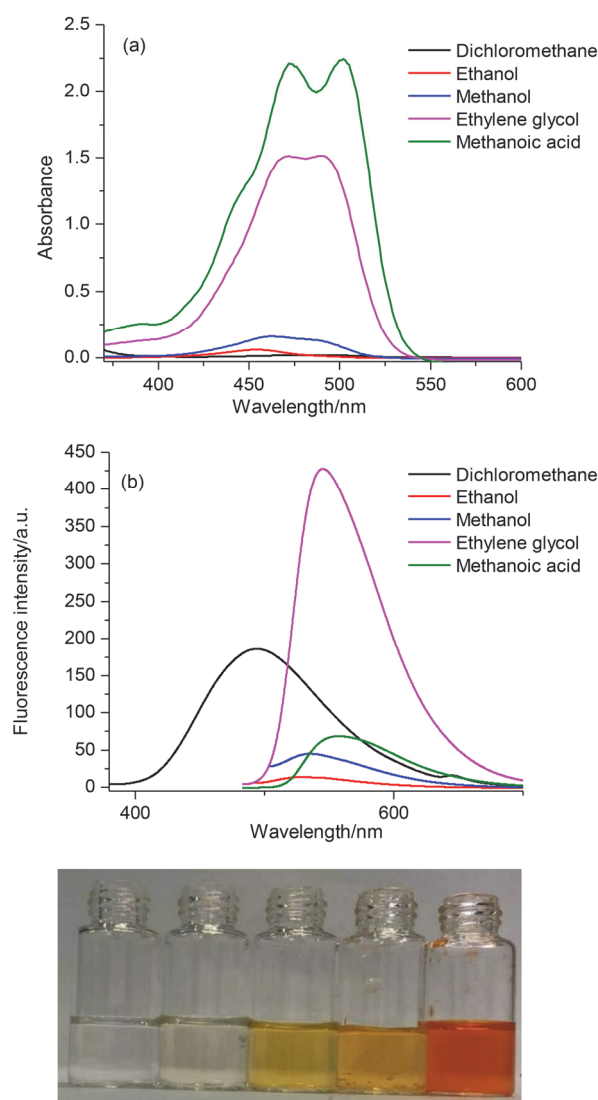


图 6 化合物 **1b** 在不同溶剂中的紫外吸收(a)、荧光发射光谱(b)和可见光照片(c)

Figure 6 Absorption spectrum (a), fluorescence emission spectrum (b) and photographs under visible light (c) of compound **1b** in different solvents

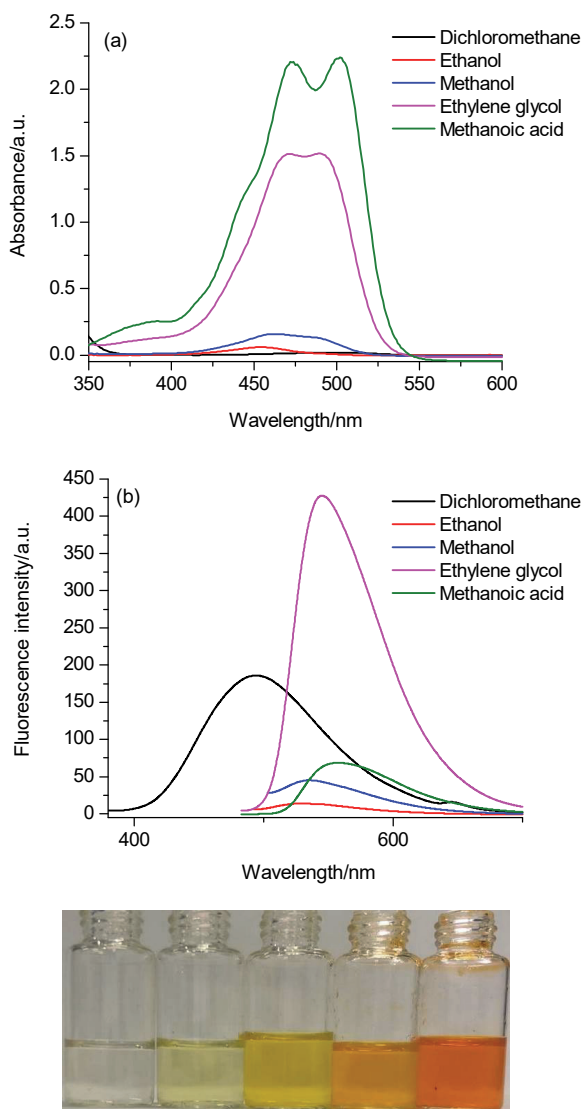


图7 化合物 **1d** 在不同溶剂中的紫外吸收(a)、荧光发射光谱(b)和可见光照片(c)

Figure 7 Absorption spectrum (a), fluorescence emission spectrum (b) and photographs under visible light (c) of compound **1d** in different solvents

学性能, 结果表明, 吡唑环 N 原子上无取代基和有芳基取代的化合物在光学性能有明显差异. 在强碱环境中 (pH 13.1~13.9), 吡唑环的 N 上无取代基的, 其吸收光谱无显著变化; 而对于吡唑环 N 上有芳基取代的, 由于其没有活泼 H 的缓冲作用, 其吸收峰发生明显的红移, 且溶液呈现紫色. 通过中性和强碱条件下的 ^{13}C NMR 比对, 确定了螺环内酯并没有发生开环, 并根据实验结果提出了可能的机理. 同时, 探究了化合物 **1b** 和 **1d** 在不同极性溶剂中的光学性能, 实验表明, 在二氯甲烷中, 溶液体系吸收峰很弱(吸光度最大小于 0.02), 随着溶剂极性的增大, 其吸收峰的峰值逐渐增强, 且伴随着轻微的红移, 溶剂呈黄色, 且颜色逐渐加深至橙红色. 荧光性能方面, 随着溶剂极性的增加, 其最大发射波长不断

向红波方向移动(495~551 nm), 化合物在二氯甲烷和乙二醇中的荧光较强, 在乙醇和甲醇中荧光很弱甚至没有荧光. 化合物 **1e** 和 **1j** 有望成为强酸强碱指示剂.

3 实验部分

3.1 仪器与试剂

X-4 数字显微熔点测定仪(北京泰克仪器有限公司); WQF-520 55 红外光谱仪(KBr 压片); Q-TOF 高分辨飞行时间质谱仪(美国 Waters 公司); BRUKER 400 MHz 核磁共振仪; F-320 荧光光谱仪(港东科技公司); UV-6000 pc UV-Vis 光谱仪(上海元析仪器有限公司); pH 计 PHS-3E 型(上海佑科仪器仪表有限公司); 真空干燥箱 DZF-6050 型(上海鸿都电子科技有限公司); GJ-1A 型红外快速干燥箱(上虞市宏光仪器厂); CP214 型电子分析天平(奥豪斯仪器有限公司); DF-II 集热式磁力加热搅拌器(上海汗诺仪器有限公司).

所有试剂和溶剂购自 Adams 和 Acros Chemical Co., 无需纯化即可使用.

3.2 实验方法

在 25 mL 反应管中加入 1.0 mmol 2-[4-(二乙基氨基)-2-羟基苯甲酰基]苯甲酸或 1.0 mmol 2-[4-(二丁基氨基)-2-羟基苯甲酰基]苯甲酸, 1.2 mmol 吡唑啉酮, 4 mL 浓硫酸, 磁力搅拌下于 100 °C 反应 10 h. 反应毕, 将反应混合物倒入 30 mL 冰水混合物中, 抽滤得固体, 用蒸馏水反复洗涤滤饼, 粗产物经柱层析(洗脱液: 石油醚/乙酸乙酯, $V:V=4:1$)得目标产物 **1a**~**1j**.

7-(二乙基氨基)-3-甲基-1*H*,3'*H*-螺[色烯并[2,3-*c*]吡唑-4,1'-异苯并呋喃]-3'-酮(**1a**): 黄色固体, 产率 52%. m.p. 128~132 °C; ^1H NMR (400 MHz, DMSO) δ : 12.54 (s, 1H), 8.02~7.93 (m, 1H), 7.79 (td, $J=7.5, 1.1$ Hz, 1H), 7.70 (td, $J=7.5, 0.9$ Hz, 1H), 7.27 (d, $J=7.6$ Hz, 1H), 6.55~6.38 (m, 3H), 3.35 (q, $J=7.1$ Hz, 4H), 1.53 (s, 3H), 1.09 (t, $J=7.0$ Hz, 6H); ^{13}C NMR (101 MHz, DMSO) δ : 169.22, 157.64, 153.64, 152.03, 149.57, 137.24, 135.94, 130.44, 129.14, 126.63, 124.87, 124.18, 108.82, 105.81, 98.24, 95.95, 83.47, 44.22, 40.40, 40.19, 39.98, 39.77, 39.57, 12.78, 10.03; IR (KBr) ν : 2920, 2854, 1757, 1610, 1498, 1252, 1109, 759 cm^{-1} ; HRMS (TOF-MS $^+$) calcd for $\text{C}_{22}\text{H}_{22}\text{N}_3\text{O}_3$ 376.1656, found 376.1658.

7-(二乙基氨基)-3-正丙基-1*H*,3'*H*-螺[色烯并[2,3-*c*]吡唑-4,1'-异苯并呋喃]-3'-酮(**1b**): 淡黄色固体, 产率 65%. m.p. 156~160 °C; ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 8.00 (d, $J=7.5$ Hz, 1H), 7.62 (dt, $J=23.1, 7.2$ Hz, 2H), 7.20 (d, $J=7.5$ Hz, 1H), 6.58 (d, $J=8.9$ Hz, 1H), 6.46~6.29 (m, 2H), 3.33 (q, $J=7.0$ Hz, 4H), 2.10~1.97 (m,

2H), 1.31~1.19 (m, 2H), 1.15 (t, $J=7.0$ Hz, 6H), 0.71 (t, $J=7.3$ Hz, 3H); ^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3) δ : 169.78, 157.87, 153.43, 152.73, 149.43, 142.99, 134.81, 129.52, 128.98, 126.85, 124.72, 123.89, 108.38, 105.78, 98.24, 95.84, 83.54, 44.48, 27.17, 21.95, 13.81, 12.46; IR (KBr) ν : 2968, 2873, 1755, 1627, 1496, 1253, 1115, 762 cm^{-1} ; HRMS (TOF- MS^+) calcd for $\text{C}_{24}\text{H}_{26}\text{N}_3\text{O}_3$ 404.1969, found 404.1974.

7-(二乙基氨基)-3-甲基-1-苯基-1*H*,3'*H*-螺[色烯并[2,3-*c*]吡啶-4,1'-异苯并呋喃]-3'-酮(**1c**): 橙色固体, 产率 70%. m.p. 240~242 $^{\circ}\text{C}$; ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.93 (d, $J=7.5$ Hz, 1H), 7.77 (d, $J=7.9$ Hz, 2H), 7.58 (t, $J=7.1$ Hz, 1H), 7.51 (t, $J=7.3$ Hz, 1H), 7.42 (t, $J=7.9$ Hz, 2H), 7.24 (t, $J=7.4$ Hz, 1H), 7.15 (t, $J=7.0$ Hz, 1H), 6.59~6.53 (m, 1H), 6.43~6.29 (m, 2H), 3.26 (q, $J=7.1$ Hz, 4H), 1.20~1.14 (m, 3H), 1.07 (t, $J=7.1$ Hz, 6H); ^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3) δ : 169.55, 152.56, 152.06, 149.52, 148.36, 146.28, 137.98, 134.82, 129.63, 129.27, 129.14, 127.21, 126.58, 124.87, 123.79, 121.26, 109.50, 105.90, 98.13, 95.82, 83.32, 44.46, 12.89, 12.50; IR (KBr) ν : 2925, 2860, 1745, 1625, 1521, 1253, 1106, 763 cm^{-1} ; HRMS (TOF- MS^+) calcd for $\text{C}_{28}\text{H}_{26}\text{N}_3\text{O}_3$ 452.1969, found 452.1971.

7-(二乙基氨基)-3-甲基-1-(对甲苯基)-1*H*,3'*H*-螺[色烯并[2,3-*c*]吡啶-4,1'-异苯并呋喃]-3'-酮(**1d**): 白色固体, 产率 71%. m.p. 167~170 $^{\circ}\text{C}$; ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 8.02 (d, $J=7.5$ Hz, 1H), 7.66 (dd, $J=27.0$, 12.8, 7.8 Hz, 4H), 7.33 (d, $J=8.3$ Hz, 2H), 7.23 (d, $J=7.6$ Hz, 1H), 6.65 (d, $J=8.9$ Hz, 1H), 6.53~6.35 (m, 2H), 3.36 (q, $J=7.0$ Hz, 4H), 2.43 (s, 3H), 1.65 (d, $J=6.7$ Hz, 3H), 1.17 (t, $J=7.1$ Hz, 6H); ^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3) δ : 169.57, 152.58, 152.08, 149.47, 148.21, 146.00, 136.53, 135.48, 134.78, 129.81, 129.59, 129.15, 127.22, 124.87, 123.79, 121.45, 109.43, 105.96, 98.14, 95.56, 83.44, 44.49, 21.09, 12.87, 12.49; IR (KBr) ν : 2964, 2873, 1751, 1621, 1519, 1257, 1108, 769 cm^{-1} ; HRMS (TOF- MS^+) calcd for $\text{C}_{29}\text{H}_{28}\text{N}_3\text{O}_3$ 466.2125, found 466.2121.

1-(4-氯苯基)-7-(二乙基氨基)-3-甲基-1*H*,3'*H*-螺[色烯并[2,3-*c*]吡啶-4,1'-异苯并呋喃]-3'-酮(**1e**): 淡粉色固体, 产率 63%. m.p. 250~252 $^{\circ}\text{C}$; ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 8.02 (d, $J=7.5$ Hz, 1H), 7.83 (d, $J=8.8$ Hz, 2H), 7.65 (dt, $J=25.7$, 7.3 Hz, 2H), 7.49 (d, $J=8.8$ Hz, 2H), 7.23 (d, $J=7.5$ Hz, 1H), 6.72~6.37 (m, 3H), 3.37 (q, $J=7.0$ Hz, 4H), 1.64 (d, $J=11.0$ Hz, 3H), 1.18 (t, $J=7.0$ Hz, 6H); ^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3) δ : 169.48, 152.44,

151.93, 149.53, 148.35, 146.66, 136.54, 134.85, 131.95, 129.69, 129.38, 129.17, 127.16, 124.93, 123.73, 122.22, 109.62, 105.80, 98.03, 96.08, 83.09, 44.50, 12.87, 12.49; IR (KBr) ν : 2969, 2921, 1751, 1623, 1519, 1259, 1105, 767 cm^{-1} ; HRMS (TOF- MS^+) calcd for $\text{C}_{28}\text{H}_{25}\text{ClN}_3\text{O}_3$ 486.1579, found 486.1581.

7-(二丁基氨基)-3-甲基-1*H*,3'*H*-螺[色烯并[2,3-*c*]吡啶-4,1'-异苯并呋喃]-3'-酮(**1f**): 淡黄色固体, 产率 52%. m.p. 204~207 $^{\circ}\text{C}$; ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 8.00 (d, $J=4.0$ Hz, 1H), 7.66 (t, $J=16.0$ Hz, 1H), 7.59 (t, $J=12.0$ Hz, 1H), 7.2 (d, $J=8.0$ Hz, 1H), 6.57 (d, $J=8.0$ Hz, 1H), 6.41 (d, $J=4.0$ Hz, 1H), 6.32 (dd, $J=12.0$, 4.0 Hz, 1H), 3.25 (t, $J=16.0$ Hz, 4H), 1.72 (s, 3H), 1.59~1.45 (m, 4H), 1.42~1.22 (m, 4H), 0.94 (t, $J=12.0$ Hz, 6H); ^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3) δ : 169.66, 158.17, 153.49, 152.28, 149.91, 138.16, 134.81, 129.47, 128.80, 126.90, 124.79, 123.73, 108.43, 105.38, 98.45, 96.74, 83.27, 50.79, 29.27, 20.26, 13.95, 10.34; IR (KBr) ν : 2954, 2867, 1756, 1614, 1498, 1257, 1112, 755 cm^{-1} ; HRMS (TOF- MS^+) calcd for $\text{C}_{26}\text{H}_{30}\text{N}_3\text{O}_3$ 432.2282, found 432.2274.

7-(二丁基氨基)-3-正丙基-1*H*,3'*H*-螺[色烯并[2,3-*c*]吡啶-4,1'-异苯并呋喃]-3'-酮(**1g**): 淡黄色固体, 产率 60%. m.p. 158~162 $^{\circ}\text{C}$; ^1H NMR (400 MHz, DMSO) δ : 12.54 (s, 1H), 8.02~7.99 (m, 1H), 7.68~7.59 (m, 2H), 7.21 (d, $J=7.6$ Hz, 1H), 6.50~6.37 (m, 3H), 3.33~3.20 (m, 4H), 1.93~1.68 (m, 2H), 1.48 (dd, $J=14.9$, 8.2 Hz, 4H), 1.32 (dt, $J=14.8$, 7.2 Hz, 4H), 1.09 (dd, $J=16.6$, 9.4 Hz, 2H), 0.91 (t, $J=7.3$ Hz, 6H), 0.54 (t, $J=7.4$ Hz, 3H); ^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3) δ : 169.70, 157.96, 153.37, 152.68, 149.86, 142.84, 134.75, 129.49, 128.84, 126.89, 124.71, 123.89, 108.43, 105.57, 98.30, 96.04, 83.47, 77.09, 50.81, 29.27, 27.10, 21.80, 20.26, 13.95, 13.75 cm^{-1} ; IR (KBr) ν : 2948, 2863, 1758, 1626, 1492, 1236, 1112, 758; HRMS (TOF- MS^+) calcd for $\text{C}_{28}\text{H}_{34}\text{N}_3\text{O}_3$ 460.2595, found 460.2599.

7-(二丁基氨基)-3-甲基-1-苯基-1*H*,3'*H*-螺[色烯并[2,3-*c*]吡啶-4,1'-异苯并呋喃]-3'-酮(**1h**): 偏淡粉固体, 产率 73%. m.p. 202~204 $^{\circ}\text{C}$; ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 8.02 (d, $J=7.5$ Hz, 1H), 7.86 (dd, $J=7.7$, 1.0 Hz, 2H), 7.68 (t, $J=7.4$ Hz, 1H), 7.61 (t, $J=7.9$ Hz, 1H), 7.56~7.50 (m, 2H), 7.35 (t, $J=7.4$ Hz, 1H), 7.24 (d, $J=7.6$ Hz, 1H), 6.64 (d, $J=8.9$ Hz, 1H), 6.48~6.36 (m, 2H), 3.32~3.22 (m, 4H), 1.66 (s, 3H), 1.56 (dt, $J=15.2$, 7.6 Hz, 4H), 1.35 (dq, $J=14.7$, 7.3 Hz, 4H), 0.95 (t, $J=7.3$ Hz, 6H); ^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3) δ : 12.89, 13.96, 20.28, 29.27,

50.77, 83.35, 95.79, 98.18, 105.80, 109.63, 121.37, 123.79, 124.89, 126.60, 127.23, 129.05, 129.26, 129.60, 134.77, 137.96, 146.33, 148.36, 149.90, 152.03, 152.58, 169.52; IR (KBr) ν : 2952, 2863, 1757, 1621, 1500, 1261, 1110, 755 cm^{-1} ; HRMS (TOF-MS⁺) calcd for C₃₂H₃₄N₃O₃ 508.2595, found 508.2596.

7-(二丁基氨基)-3-甲基-1-(对甲苯基)-1*H*,3'*H*-螺[色烯并[2,3-*c*]吡啶-4,1'-异苯并呋喃]-3'-酮(**1i**): 白色固体, 产率 70%. m.p. 172~174 °C; ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ : 8.01 (d, J =7.5 Hz, 1H), 7.75~7.62 (m, 3H), 7.70 (t, J =7.4 Hz, 1H), 7.35 (d, J =8.0 Hz, 2H), 7.31~7.24 (m, 1H), 6.62 (d, J =12.0 Hz, 1H), 6.47~6.38 (m, 2H), 3.26 (t, J =16.1 Hz, 4H), 2.43 (s, 3H), 1.65 (s, 3H), 1.62~1.47 (m, 4H), 1.37~1.25 (m, 4H), 0.95 (t, J =16.2 Hz, 6H); ¹³C NMR (101 MHz, CDCl₃) δ : 169.53, 152.51, 152.06, 149.88, 148.22, 146.00, 136.52, 135.48, 134.73, 129.79, 129.55, 129.02, 127.24, 124.85, 123.79, 121.48, 109.53, 105.83, 98.17, 95.55, 83.45, 50.75, 29.27, 21.08, 20.28, 13.96, 12.87; IR (KBr) ν : 2952, 2867, 1749, 1625, 1521, 1267, 1105, 769 cm^{-1} ; HRMS (TOF-MS⁺) calcd for C₃₃H₃₆N₃O₃ 522.2751, found 522.2720.

1-(4-氯苯基)-7-(二丁基氨基)-3-甲基-1*H*,3'*H*-螺[色烯并[2,3-*c*]吡啶-4,1'-异苯并呋喃]-3'-酮(**1j**): 白色固体, 产率 69%. m.p. 184~186 °C; ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ : 8.04 (d, J =7.6 Hz, 1H), 7.88~7.78 (m, 2H), 7.70~7.56 (m, 2H), 7.55~7.42 (m, 2H), 7.29~7.19 (m, 1H), 6.63 (d, J =11.8 Hz, 1H), 6.48~6.39 (m, 2H), 3.27 (t, J =12.1 Hz, 4H), 1.65 (s, 3 H), 1.60~1.51 (m, 4H), 1.41~1.33 (m, 4H), 0.95 (t, J =12.0 Hz, 6H); ¹³C NMR (101 MHz, CDCl₃) δ : 169.43, 152.37, 151.91, 149.94, 148.36, 146.66, 136.53, 134.79, 131.97, 129.64, 129.37, 129.05, 127.18, 124.92, 123.73, 122.26, 109.72, 105.67, 98.06, 96.07, 83.09, 50.75, 29.27, 20.28, 13.96, 12.87; IR (KBr) ν : 2952, 2867, 1754, 1625, 1519, 1268, 1101, 765 cm^{-1} ; HRMS (TOF-MS⁺) calcd for C₃₂H₃₃ClN₃O₃ 542.2205, found 542.2206.

3.3 光谱性能测试

3.3.1 紫外-可见吸收光谱和荧光发射光谱的测定

准确称取样品 **1a**~**1j**, 定容配制 10 mL 1.0×10⁻³ mol/L 母液. 用移液枪准确移取母液, 加入缓冲液(pH=7.1)稀释成 1.0×10⁻⁵ mol/L 测试液. 于室温下分别测定各化合物测试液的紫外-可见光吸收光谱和荧光发射光谱. 其中, 化合物 **1a**~**1g** 激发波长为 475 nm, 化合物 **1h**~**1j** 的激发波长为 325 nm.

3.3.2 光谱 pH 滴定

参照文献[26]方法, 准确移取 20 μL 合成化合物的 *N,N*-二甲基甲酰胺(DMF)溶液(1.0×10⁻³ mol/L), 用 1980 μL 不同 pH 的缓冲溶液稀释, 使溶液(DMF/缓冲溶液, $V:V=1:99$)中化合物的浓度为 1.0×10⁻⁵ mol/L, 溶液稳定 30 s 后, 对溶液进行紫外-可见光吸收光谱和荧光光谱测试. 不同 pH 的缓冲液体系如下, HCl 溶液(pH 1.0~2.1), 柠檬酸-柠檬酸钠(pH 2.9~5.1), 磷酸缓冲液(PBS, pH 6.1~8.0), Tris-HCl (pH 9.1~10.1), Na₂HPO₄-NaOH (pH 11.1~11.9), NaOH 溶液(pH 13.1~13.9).

3.3.3 不同极性溶剂下化合物在溶液中的光谱研究

准确称取样品 **1b** 和 **1d**, 分别用二氯甲烷、乙醇、甲醇、乙二醇、甲酸定容配制 10 mL 1.0×10⁻³ mol/L 母液. 准确移取母液, 用相应溶剂稀释成浓度为 2.0×10⁻⁴ mol/L 的测试液. 于室温下测定各测试液的紫外-可见光吸收光谱和荧光发射光谱, 溶剂为二氯甲烷时选取激发波长为 325 nm, 其余溶剂其激发波长为 475 nm.

辅助材料(Supporting Information) 化合物 **1a**~**1j** 的荧光发射光谱、¹H NMR、¹³C NMR、红外谱图和质谱谱图. 这些材料可以免费从本刊网站(<http://sioc-journal.cn/>)上下载.

References

- [1] Wan, D.; Li, Y.-X.; Zhu, P. *Sens. Actuators, B* **2015**, 221, 1271.
- [2] Liu, T.-Q.; Wan, X.-J.; Yao, Y.-W. *Sens. Actuators, B* **2017**, 254, 1094.
- [3] Hou, S.; Qu, Z.; Zhong, K.; Bian, Y.; Tang, L. *Tetrahedron Lett.* **2016**, 57, 2616.
- [4] Jiao, Y.; Zhang, L.; Zhou, P. *Talanta* **2016**, 150, 14.
- [5] Tao, Z.; Wu, B.; Zou, Z.; Wu, Y.; Zheng, J.; Wong, W.-K.; Wong, K. L. *J. Lumin.* **2016**, 170, 187.
- [6] Wang, S.; Li, C.; Li, J.; Chen, B.; Guo, Y. *Acta Chim. Sinica* **2017**, 75, 383 (in Chinese).
(王少静, 李长伟, 李锦, 陈邦, 郭媛, 化学学报, **2017**, 75, 383.)
- [7] Ma, W.; Xia, W.; Xu, Q.; Han, H.; Song, B.; Sun, L.; Liang, C. *Acta Chim. Sinica* **2012**, 70, 917 (in Chinese).
(马文辉, 夏威, 徐群, 韩宏彦, 宋波, 孙丽微, 梁春花, 化学学报, **2012**, 70, 917.)
- [8] Dujols, V.; Czarnik, A. W. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 7386.
- [9] Kim, H. N.; Lee, M. H.; Kim, H. J.; Kim, J. S.; Yoon, J. *Chem. Soc. Rev.* **2008**, 37, 1465.
- [10] Xiang, Y.; Tong, A.; Jin, P.; Ju, Y. *Org. Lett.* **2006**, 8, 2863.
- [11] Zheng, H.; Qian, Z.-H.; Xu, L.; Yuan, F.-F.; Lan, L.-D.; Xu, J.-G. *Org. Lett.* **2006**, 8, 859.
- [12] Yang, Y. K.; Cho, H. J.; Lee, J.; Shin, I.; Tae, J. *Org. Lett.* **2009**, 11, 859.
- [13] Cai, L.; Lü, L.; Wang, M.; Wu, Y.; Huang, J.; Zeng, X. *Chin. J. Org. Chem.* **2018**, 38, 158 (in Chinese).
(蔡柳, 吕柳, 王梦颖, 吴禹胜, 黄锦锋, 曾向潮, 有机化学, **2018**, 38, 158.)
- [14] Hong, M.; Lu, S.; Feng, L.; Xu, D. *Dyes Pigm.* **2016**, 127, 94.
- [15] Hao, Y.; Xie, Z.; Bao, W.; Wang, X.; Shi, W. *Chin. J. Org. Chem.* **2018**, 38, 2109 (in Chinese).

- (郝云鹏, 解正峰, 包万睿, 王馨, 石伟, 有机化学, **2018**, 38, 2109.)
- [16] Yue, Y.; Xie, Z.; Chu, Y.; Shi, W. *Russ. J. Org. Chem.* **2019**, 55, 866.
- [17] Feng, L.; Shi, W.; Ma, J.; Chen, Y.; Fan, K.; Hui, Y.; Xie, Z. *Sens. Actuators, B* **2016**, 237, 563.
- [18] Li, Y.; Shi, W.; Ma, J.; Wang, X.; Kong, X.; Zhang, Y.; Feng, L.; Hui, Y.; Xie, Z. *J. Photochem. Photobiol. A* **2017**, 338, 1.
- [19] Wang, X.; Shi, W.; Feng, L.; Ma, J.; Li, Y.; Kong, X.; Chen, Y.; Hui, Y.; Xie, Z. *Inorg. Chem. Commun.* **2017**, 79, 50.
- [20] Chu, Y.; Xie, Z.; Yue, Y.; Kong, X.; Shi, W.; Feng, S. *ACS Omega* **2019**, 4, 5367.
- [21] Kim, I. J.; Ramalingam, M.; Son, Y. A. *Dyes Pigm.* **2018**, 151, 64.
- [22] Wang, Y.; Lv, X.; Guo, W. *Dyes Pigm.* **2017**, 139, 482.
- [23] Liu, J.; Sun, Y.-Q.; Wang, P.; Zhang, J.; Guo, W. *Analyst* **2013**, 138, 2654.
- [24] Huang, K.; Liu, M.; Liu, Z.; Cao, D.; Jing, H.; Zeng, W. *Dyes Pigm.* **2015**, 118, 88.
- [25] Ge, J.; Fan, L.; Zhang, K.; Ou, T.; Li, Y.; Zhang, C.; Dong, C.; Shuang, S.; Wong, M. S. *Sens. Actuators, B* **2018**, 262, 913.
- [26] Zhang, X.; Jing, S.-Y.; Huang, S.-Y.; Zhou, X.-W.; Bai, J.-M.; Zhao, B.-X. *Sens. Actuators, B* **2015**, 206, 663.

(Zhao, C.)