2-[3-氰基呋喃-2(5H)-亚基]丙二腈衍生物的合成及其对 Pd²⁺ 的识别

钟克利^a 周璐璐^a 陈琳^a 汤立军^{*,a}
高雪^b 刘秀英^b 庞秀秀^c 燕小梅^{*,c}

(^a 渤海大学化学与材料工程学院 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 辽宁大连 116044)

摘要 通过两步反应合成了一种 2-(3-氰基呋喃-2(5H)-亚甲基)丙二腈衍生物 **TCF-Pyn**, 该化合物在 MeCN/磷酸缓冲溶液(PBS) (*V*:*V*=2:8, PBS 2×10⁻² mol/L, pH=7.4)混合溶液中能高选择性荧光“OFF-ON”识别 Pd²⁺, 发射波长达到近红外区(653 nm). 该探针具有较好的抗干扰能力、较宽的 pH 适用范围(3~8)和较低的检测限(6.92 μmol/L). 应用研究表明, **TCF-Pyn** 能检测真实水样中的 Pd²⁺, 并可对活细胞中的 Pd²⁺进行荧光成像.

关键词 荧光探针; 近红外发射; 识别; Pd²⁺; 细胞成像

Synthesis of 2-(3-Cyanofuran-2(5H)-ylidene)malononitrile Derivative and Its Recognition for Pd²⁺

Zhong, Keli^a Zhou, Lulu^a Chen, Lin^a Tang, Lijun^{*,a} Gao, Xue^b
Liu, Xiuying^b Pang, Xiuxiu^c Yan, Xiaomei^{*,c}

(^a College of Chemistry and Material 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, Liaoning 116044)

Abstract 2-(3-Cyano-furan-2(5H)-methylene)malononitrile derivative (**TCF-Pyn**) was synthesized by a two-step reaction. Compound **TCF-Pyn** could recognize Pd²⁺ with a high selectivity, “OFF-ON” fluorescent response and the near-infrared emission (653 nm) in MeCN/PBS (*V*:*V*=2:8, PBS 2×10⁻² mol/L, pH=7.4) solution. The probe possesses a good anti-interference capability, a wide pH range (3~8) and a low detection limit (6.92 μmol/L). The application research showed that **TCF-Pyn** could detect Pd²⁺ in real water samples and fluorescent image Pd²⁺ in living cells.

Keywords fluorescent probe; near-infrared emission; recognition; Pd²⁺; cell imaging

钯离子(Pd²⁺)是除了镍离子之外第二大金属致敏物, 尤其是氯化钯, 接触后会强烈刺激动物或人的皮肤和眼睛^[1-2]. 金属钯是汽车尾气排放装置触媒转换器中最重要的催化剂之一, 会导致高速公路两边的设施以及植物叶片上 Pd²⁺含量升高, 残留的 Pd²⁺对人体健康和环境有着极大的危害^[3-5]. 研究表明, Pd²⁺及其化合物进入人体后会很快转运至肝、肾、脾、肾上腺、肺及骨骼等器官,

并且由于其具有非常强的配位能力, 能够与人体内重要生物大分子如含硫氨基酸、DNA、RNA 和蛋白质等产生配位作用, 从而抑制细胞许多正常功能, 引发如哮喘、过敏或结膜炎等疾病^[6-7]. 鉴于 Pd²⁺有如此严重的危害, 欧洲药品监督局规定 Pd²⁺在药品中的含量要低于 0.005%~0.01%. 所以, 快速、有效地检测 Pd²⁺是十分必要的.

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

Received August 25, 2020; revised November 3, 2020; published online November 11, 2020.

Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Nos. 21878023, U1608222), the Natural Science Foundation of Liaoning Province (Nos. 2020-MS-289, 20180551195) 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指导计划(Nos. 2020-MS-289, 20180551195)及辽宁特聘教授支持计划资助项目.

检测 Pd^{2+} 的传统方法包括原子吸收光谱、固态微萃取、高效液相色谱、等离子发射光谱、电感耦合等离子体质谱和 X 射线荧光等^[8-11]。这些方法在一定条件下能够满足测定的要求,但是也存在明显的缺陷,如需对样品进行复杂的前处理、测试速度慢、仪器昂贵成本高及需要熟练的操作人员等,因此急需开发新方法检测 Pd^{2+} 。目前,荧光光谱法由于具有灵敏度高、选择性好、操作简便和成本低等特点,受到了广大研究者的青睐^[12-28]。基于香豆素、罗丹明等多种结构用来检测 Pd^{2+} 的荧光探针已被开发,获得了较好的效果^[29-38]。在已报道的探针中,多数是配位型荧光探针,抗干扰性能略有影响^[39-50];少量是反应型荧光探针,实现了对 Pd^{2+} 的专一性识别,但是部分探针发射波长较短,不能达到近红外区域^[51-57];而已报道的近红外探针又合成复杂、成本较高, pH 适用范围较窄,限制了这些探针的进一步应用^[58-59]。

利用 4-二乙氨基水杨醛良好的供电子特性,通过引入 2-(3-氰基呋喃-2(5H)-亚甲基)丙二腈作为吸电子基团,构建 D- π -A 体系从而增加分子发射波长^[60-61]。通过共价连接丙炔作为识别基团,合成了一种新型荧光探针 **TCF-Pyn**,该探针合成方法简单(Scheme 1),在 MeCN/磷酸缓冲溶液(PBS) ($V:V=2:8$, pH=7.4)中能高选择性识别 Pd^{2+} ,发射波长达到近红外区,具有较宽的适用 pH 范围,并可在实际水样和细胞中检测 Pd^{2+} 。

图式 1 探针 **TCF-Pyn** 的合成路线
Scheme 1 Synthesis route of probe **TCF-Pyn**

1 结果与讨论

1.1 探针 **TCF-Pyn** 对 Pd^{2+} 的选择性

利用 4-二乙氨基水杨醛为原料,通过 Knoevenagel 缩合合成了化合物 **TCF-OH**,在 K_2CO_3 催化下与溴丙炔

反应,得到荧光探针 **TCF-Pyn** (Scheme 1)。用 MeCN/PBS ($V:V=2:8$, pH=7.4)缓冲溶液将探针 **TCF-Pyn** 配制成 $10\text{ }\mu\text{mol/L}$ 溶液,向 **TCF-Pyn** 溶液中分别加入 $80\text{ }\mu\text{mol/L}$ 的各种金属阳离子,测试 **TCF-Pyn** 荧光光谱变化。探针 **TCF-Pyn** 的最大发射波长为 653 nm ,达到了近红外区域,斯托克斯位移为 53 nm 。当向 **TCF-Pyn** 溶液中加入其他各种金属离子时,荧光光谱没有发生明显改变,只有加入 Pd^{2+} 后引起 **TCF-Pyn** 荧光明显增强(图 1),由此可见,探针 **TCF-Pyn** 对 Pd^{2+} 具有良好的选择性。

图 1 **TCF-Pyn** ($10\text{ }\mu\text{mol/L}$) 的 MeCN/PBS ($V:V=2:8$, pH=7.4) 溶液中加入各种阳离子后的荧光光谱($\lambda_{\text{ex}}=550\text{ nm}$)

Figure 1 Fluorescence spectrum of **TCF-Pyn** ($10\text{ }\mu\text{mol/L}$) in MeCN/PBS ($V:V=2:8$, pH=7.4) solution upon addition of various metal cations ($\lambda_{\text{ex}}=550\text{ nm}$)

1.2 探针 **TCF-Pyn** 识别 Pd^{2+} 的灵敏性

为了探究 **TCF-Pyn** 识别 Pd^{2+} 的灵敏性,进行了荧光滴定实验。向 **TCF-Pyn** 溶液中加入不同浓度 Pd^{2+} ,如图 2 所示,探针 **TCF-Pyn** 荧光强度随着 Pd^{2+} 浓度的增大而逐渐增强,当加入浓度为 $80\text{ }\mu\text{mol/L}$ 的 Pd^{2+} 时荧光强度达到最大,继续加入 Pd^{2+} 探针 **TCF-Pyn** 的荧光强度也不会产生明显变化,说明 $80\text{ }\mu\text{mol/L}$ 为饱和浓度。利用荧光滴定数据,以 $\log\{[\text{Pd}^{2+}]/(\text{mol}\cdot\text{L}^{-1})\}$ 为横坐标, $(I-I_{\min})/(I_{\max}-I_{\min})$ 为纵坐标,利用 Origin 对数据进行线性拟合,得到线性相关系数为 0.99307 的一条直线,根据方程 $Y=A+BX$, $Y=0$ 时,检测限为 $10^{-A/B}$,计算出 **TCF-Pyn** 的检测限为 $6.92\text{ }\mu\text{mol/L}$ (图 3)^[62-63],说明该探针具有较好的灵敏度。

1.3 探针 **TCF-Pyn** 识别 Pd^{2+} 的抗干扰能力

为了验证各种阳离子是否会对 Pd^{2+} 的识别产生干扰,进行了不同阳离子共存时 **TCF-Pyn** 识别 Pd^{2+} 的抗干扰实验。如图 4 所示,加入其他 18 种阳离子(Ag^+ , Al^{3+} , Ba^{2+} , Ca^{2+} , Cd^{2+} , Co^{2+} , Cr^{3+} , Cu^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} ,

图2 不同浓度的 Pd^{2+} (0~80 $\mu\text{mol/L}$) 加入到 **TCF-Pyn** (10 $\mu\text{mol/L}$) 的 MeCN/PBS ($V:V=2:8$, $\text{pH}=7.4$) 溶液中的荧光光谱变化 ($\lambda_{\text{ex}}=550\text{ nm}$)

Figure 2 Fluorescence spectrum of **TCF-Pyn** (10 $\mu\text{mol/L}$) in MeCN/PBS ($V:V=2:8$, $\text{pH}=7.4$) solution upon addition different amounts of Pd^{2+} (0~80 $\mu\text{mol/L}$) ($\lambda_{\text{ex}}=550\text{ nm}$)

图3 探针 **TCF-Pyn** 的荧光比值对 $\log\{[\text{Pd}^{2+}]/(\text{mol}\cdot\text{L}^{-1})\}$ 的线性关系

Figure 3 Linear relationship of fluorescence ratio of **TCF-Pyn** against $\log\{[\text{Pd}^{2+}]/(\text{mol}\cdot\text{L}^{-1})\}$

Hg^{2+} , K^+ , Mg^{2+} , Mn^{2+} , Na^+ , Ni^{2+} , Pb^{2+} , Zn^{2+}) 后, **TCF-Pyn** 在 653 nm 处的荧光强度没有明显变化, 而加入 18 种离子后再加入 Pd^{2+} , 溶液中的荧光强度都显著增强, 说明常见阳离子的存在对 **TCF-Pyn** 识别 Pd^{2+} 没有干扰, 探针 **TCF-Pyn** 具有较好的抗干扰能力。

1.4 探针 **TCF-Pyn** 识别 Pd^{2+} 的反应机理

为了探究 **TCF-Pyn** 识别 Pd^{2+} 的机理, 通过薄层色谱法进行了初步判断。将 Pd^{2+} 加入到高浓度的 **TCF-Pyn** 溶液中, 反应后的溶液进行薄层色谱(TLC), 使用乙酸乙酯/石油醚($V:V=1:5$)为展开剂, 发现加入 Pd^{2+} 后溶液的展开高度与前体化合物 **TCF-OH** 高度一致, 说明反应后生成了 **TCF-OH**(图5)。为了进一步验证该反应过程, 对 **TCF-Pyn**+ Pd^{2+} 进行了 HRMS 测试(图

6

图4 在各种阳离子(80 $\mu\text{mol/L}$)存在下 **TCF-Pyn** (10 $\mu\text{mol/L}$) 对 Pd^{2+} (80 $\mu\text{mol/L}$) 识别的抗干扰能力

Figure 4 Anti-interference ability of **TCF-Pyn** (10 $\mu\text{mol/L}$) recognition for Pd^{2+} (80 $\mu\text{mol/L}$) in the presence of various cations (80 $\mu\text{mol/L}$)

图5 在 365 nm 手提式紫外灯照射下探针 **TCF-Pyn**, **TCF-Pyn**+ Pd^{2+} 及化合物 **TCF-OH** 薄层析色谱图

Figure 5 TLC chromatogram of **TCF-Pyn**, **TCF-Pyn**+ Pd^{2+} and **TCF-OH** under the irradiation of 365 nm portable UV lamp

图6 探针 **TCF-Pyn**+ Pd^{2+} 在乙腈中的高分辨质谱
Figure 6 HRMS spectrum of compound **TCF-Pyn**+ Pd^{2+} in MeCN

观察到的 m/z 373.1702 峰可归属于 **TCF-OH** ($[\text{M}-\text{H}]^-$, 计算值 m/z 373.1670)。这些结果表明 **TCF-Pyn** 识别 Pd^{2+} 的过程确实是 Pd^{2+} 促进炔丙基醚键的断裂, 释放出前体化合物 **TCF-OH** ($\Phi=1.40\%$), 恢复了二乙氨基到

丙二腈强的 ICT 效应, 从而使荧光增强^[13]. 以上结果与已报道文献的结果是一致的^[5,33,46,59,64].

图式 2 探针 TCF-Pyn 识别 Pd²⁺可能的机理
Scheme 2 Possible mechanism of TCF-Pyn sensing Pd²⁺

1.5 pH 对探针 TCF-Pyn 识别 Pd²⁺的影响

为了验证探针 TCF-Pyn 的实用性, 测试了不同 pH 对探针 TCF-Pyn 识别 Pd²⁺的影响, 如图 7 所示. 探针 TCF-Pyn 在不同 pH 的 MeCN/PBS (*V*:*V*=2:8) 溶液中, 653 nm 处的荧光强度均较弱, 说明 TCF-Pyn 很稳定. 加入 Pd²⁺后, pH 在 3~8 范围内 TCF-Pyn 的荧光发射较强, 说明 TCF-Pyn 可在酸性、中性或弱碱性条件下检测 Pd²⁺, 具有较宽的 pH 适用范围, 可潜在应用于生物体系中检测 Pd²⁺.

图 7 TCF-Pyn 和 TCF-Pyn+Pd²⁺在不同 pH 下的荧光变化
Figure 7 Fluorescence changes of TCF-Pyn and TCF-Pyn+Pd²⁺ at different pH

1.6 探针 TCF-Pyn 在实际水样中检测 Pd²⁺

为了考察探针 TCF-Pyn 在实际环境中的潜在应用, 选取渤海大学悠扬湖内的湖水、实验室的自来水和锦州女儿河的河水三种水样, 测定 TCF-Pyn 在实际水样中检测 Pd²⁺的能力. 其中湖水和河水分别进行过滤, 除去水样中部分杂质. 用 MeCN/H₂O (*V*:*V*=2:8) 配置 10 μmol/L 的 TCF-Pyn 溶液, 向其中依次加入 0~80 μmol/L 的 Pd²⁺, 测试 653 nm 处的荧光强度. 如图 8 所示, 探针 TCF-Pyn 溶液的荧光强度与 Pd²⁺浓度在 5~35 μmol/L 范围内有良好的线性关系, 说明 TCF-Pyn 可在此范围内定量检测 Pd²⁺. 利用加标法测试回收率, 结果如表 1 所示, 测得的 Pd²⁺浓度与相应的加标浓度误差很小, 回收率在 92%~107% 范围内, 这些结果表明探针 TCF-Pyn 检测真实水样中 Pd²⁺具有较好的准确性, 能够在 5~35 μmol/L 范围内定量检测 Pd²⁺.

图 8 在实际水样中探针 TCF-Pyn (10 μmol/L) 的荧光强度随 Pd²⁺ 浓度 (5~35 μmol/L) 的变化

Figure 8 Linear fluorescence intensities of TCF-Pyn (10 μmol/L) upon addition of Pd²⁺ (5~35 μmol/L) in three real water samples

表 1 实际水样中 Pd²⁺ 的检测结果^a

Sample	Added/ (μmol·L ⁻¹)	Found/ (μmol·L ⁻¹)	Recovery rate/%	CV (<i>n</i> =3)
Tap water	10	9.82	98.2	0.04
	20	20.33	101.6	0.22
	30	30.71	102.4	0.14
Lake water	10	9.74	97.4	0.32
	20	18.49	92.4	0.11
	30	30.50	101.7	0.07
River water	10	10.42	104.2	0.51
	20	21.48	107.4	0.20
	30	30.30	101.0	0.19

^a Experiments were repeated three times.

1.7 探针 TCF-Pyn 对活细胞中 Pd²⁺ 成像

为了考察探针 TCF-Pyn 是否能应用于生物领域, 用 Cell Counting Kit-8 试剂盒评估了 TCF-Pyn 的细胞毒性. 当用 1、5、10、30、50 $\mu\text{mol/L}$ 的 TCF-Pyn 处理细胞时, 细胞存活率没有明显下降, 即使 TCF-Pyn 的浓度为 50 $\mu\text{mol/L}$ 时, 人乳腺癌(MCF-7)细胞存活率仍然大于 90%, 说明 TCF-Pyn 是低毒的. 选用浓度为 10 $\mu\text{mol/L}$ 的 TCF-Pyn 作为无毒剂量, 用于 MCF-7 细胞成像研究. 将 MCF-7 细胞与 TCF-Pyn 在 37 $^{\circ}\text{C}$ 下孵育 30 min, 然后用 PBS 缓冲液洗涤 3 次, 暗场中只有微弱红色荧光(图 9a). 当将 TCF-Pyn 预处理的 MCF-7 细胞与不同浓度的 Pd²⁺ (10、30、50 和 100 $\mu\text{mol/L}$) 进一步孵育 30 min 时, 暗场下红色荧光的亮度会随着 Pd²⁺ 浓度的增加而逐渐增强(图 9b~9e). 这些结果表明 TCF-Pyn 可以穿过膜屏障, 渗透到 MCF-7 细胞中, 并快速感应细胞内 Pd²⁺. 处理前后细胞明场图像未显示任何形态变

图 9 在 MCF-7 细胞中探针 TCF-Pyn 对 Pd²⁺ 荧光成像

Figure 9 Fluorescence images of TCF-Pyn for Pd²⁺ in MCF-7 cells

The cells were only incubated with probe TCF-Pyn (10 $\mu\text{mol/L}$) for 30 min. (a) 0, (b) 10, (c) 30, (d) 50, (e) 100 $\mu\text{mol/L}$ of Pd²⁺ were added into the cells reincarnated with TCF-Pyn and further incubated for 30 min. Images from left to right: bright field, fluorescence field and merged images

化, 表明 MCF-7 细胞仍然存活. 说明探针 TCF-Pyn 具有较好的细胞通透性, 能够检测活细胞中的 Pd²⁺.

另外, 对比了已发表的基于钯催化脱丙炔机制识别 Pd²⁺ 的荧光探针, 合成的荧光探针 TCF-Pyn 在发射波长方面具有一定优势. 近红外发射具有较深的组织穿透性、较低的自荧光背景以及对生物样品较少的光损伤, 因此, 探针 TCF-Pyn 在环境和生物领域可以作为一种有效的传感 Pd²⁺ 工具.

2 结论

设计合成了一种新型的荧光探针 TCF-Pyn, 对其结构进行了表征. TCF-Pyn 能在 MeCN/PBS ($V:V=$

2:8, pH=7.4)缓冲体系中高选择性识别 Pd^{2+} , 具有较好的抗干扰能力, 发射波长可达近红外区, 检测限低至 $6.92 \mu\text{mol/L}$, pH 适用范围为 3~8. 应用研究表明, **TCF-Pyn** 能检测真实水样中的 Pd^{2+} , 并可对活细胞中的 Pd^{2+} 进行荧光成像.

3 实验部分

3.1 仪器与试剂

970CRT 荧光分光光度计(上海三科); pH 计为 PHS-25B(上海大普); SP-1900 型双光束紫外分光光度计(上海光谱公司); 核磁共振光谱仪(400 MHz, Agilent 公司, 美国).

丙二腈, 3-羟基-3-甲基-2-丁酮, 4-二乙氨基水杨醛, 氢氧化钠, 溴丙炔, 碳酸钾等均来自阿拉丁(上海, 中国), 无需纯化即可使用; **TCF-OH** 按照文献[61]方法合成; 本实验所使用的溶剂均是市售分析纯, 需干燥后使用.

3.2 实验方法

称取 **TCF-OH** (374.4 mg, 1.0 mmol)和碳酸钾(691.0 mg, 5.0 mmol)并将其溶于丙酮(15 mL)中, 搅拌 20 min 后加入溴丙炔(475.8 mg, 4.0 mmol), 回流 12 h. 用薄层色谱(TLC)跟踪反应进程. 反应结束后, 将反应混合物经薄层柱色谱纯化, 用乙酸乙酯/石油醚($V:V=1:5$)作洗脱剂, 得到 282.0 mg **TCF-Pyn**, 产率 68.4%. m.p. $239.7\sim 240.3^\circ\text{C}$; ^1H NMR (400 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ : 8.20 (d, $J=15.6$ Hz, 1H), 7.79 (d, $J=9.2$ Hz, 1H), 6.93 (d, $J=15.6$ Hz, 1H), 6.54 (dd, $J=9.2, 2.5$ Hz, 1H), 6.32 (d, $J=2.5$ Hz, 1H), 5.00 (s, 2H), 3.68 (s, 1H), 3.53 (q, $J=7.2$ Hz, 4H), 1.70 (s, 6H), 1.18 (t, $J=7.2$ Hz, 6H); ^{13}C NMR (101 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ : 175.8, 132.0, 119.5, 114.1, 113.9, 111.1, 109.9, 105.5, 101.8, 98.8, 69.6, 44.9, 25.6, 12.9; HRMS (ESI⁻) calcd for $\text{C}_{25}\text{H}_{23}\text{N}_4\text{O}_2$ [$\text{M}-\text{H}$]⁻ 411.1826, found 411.1831.

3.3 荧光光谱测定方法

3.3.1 各种金属离子溶液的配制

用盐酸盐配置所需的金属离子溶液. 以 Pd^{2+} 为例, 准确称取 8.9 mg PdCl_2 固体, 用甲醇/蒸馏水($V:V=3:1$)定容于 10 mL 容量瓶中, 充分溶解, 摇匀, 得到 50×10^{-3} mol/L 的 PdCl_2 溶液, 其他金属离子(Cu^{2+} , Co^{2+} , Ag^+ , Al^{3+} , Ca^{2+} , Cd^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Hg^{2+} , K^+ , Mg^{2+} , Mn^{2+} , Na^+ , Ni^{2+} , Pb^{2+} , Na^+ , Zn^{2+})均用蒸馏水定容, 配置方法与 PdCl_2 溶液相同, 在此基础上用蒸馏水稀释, 即可得到所需浓度的离子溶液.

3.3.2 荧光光谱测定

荧光光谱测定均在室温下进行, 激发波长为 550 nm, 灵敏度为 3, 激发狭缝宽度为 10 nm, 发射狭缝宽度为 10 nm.

辅助材料(Supporting Information) 探针 **TCF-Pyn** 和 **TCF-OH** 的 ^1H NMR, ^{13}C NMR 和 HRMS 图谱, **TCF-Pyn** 在实际水样中检测 Pd^{2+} 及 **TCF-Pyn** 细胞毒性实验等数据. 这些材料可以免费从本刊网站(<http://sioc-journal.cn/>)上下载.

References

- [1] Jun, M. E.; Ahn, K. H. *Org. Lett.* **2010**, *12*, 2790.
- [2] Santra, M.; Ko, S. K.; Shin, I.; Ahn, K. H. *Chem. Commun.* **2010**, 46, 3964.
- [3] Balamurugan, R.; Chien, C. C.; Wu, K. M.; Chiu, Y. H.; Liu, J. H. *Analyst* **2013**, *138*, 1564.
- [4] Chen, H.; Lin, W.; Yuan, L. *Org. Biomol. Chem.* **2013**, *11*, 1938.
- [5] Liu, B.; Wang, H.; Wang, T.; Bao, Y.; Du, F.; Tian, J.; Li, Q.; Bai, R. *Chem. Commun.* **2012**, 48, 2867.
- [6] Sun, S.; Qiao, B.; Jiang, N.; Wang, J.; Zhang, S.; Peng, X. *Org. Lett.* **2014**, *16*, 1132.
- [7] Li, H.; Cao, J.; Zhu, H.; Fan, J.; Peng, X. *Tetrahedron Lett.* **2013**, *54*, 4357.
- [8] Kaur, V.; Aulakh, J. S.; Malik, A. K. *Anal. Chim. Acta* **2007**, *603*, 44.
- [9] Locatelli, C.; Melucci, D.; Torsi, G. *Anal. Bioanal. Chem.* **2005**, *382*, 1567.
- [10] Van Meel, K.; Smekens, A.; Behets, M.; Kazandjian, P.; Van Grieken, R. *Anal. Chem.* **2007**, *79*, 6383.
- [11] Calvo Fornieles, A.; García de Torres, A.; Vereda Alonso, E.; Cano Pavón, J. M. *Microchem. J.* **2016**, *124*, 82.
- [12] Tang, L.; Xia, J.; Zhong, K.; Tang, Y.; Gao, X.; Li, J. *Dyes Pigm.* **2020**, *178*, 108379.
- [13] Luo, X.; Li, J.; Zhao, J.; Gu, L.; Qian, X.; Yang, Y. *Chin. Chem. Lett.* **2019**, *30*, 839.
- [14] Yu, L.; Qiao, Y.; Miao, L.; He, Y.; Zhou, Y. *Chin. Chem. Lett.* **2018**, *29*, 1545.
- [15] Tang, L.; Zhou, L.; Yan, X.; Zhong, K.; Gao, X.; Li, J. *J. Photochem. Photobiol., B* **2020**, *387*, 112160.
- [16] Yang, B.; Xu, J.; Zhu, H.-L. *Free Radicals Biol. Med.* **2019**, *145*, 42.
- [17] Zhu, Z.; Liu, W.; Cheng, L.; Li, Z.; Xi, Z.; Yi, L. *Tetrahedron Lett.* **2015**, *56*, 3909.
- [18] Tang, L.; Zhou, L.; Yan, X.; Zhong, K.; Gao, X.; Liu, X.; Li, J. *Dyes Pigm.* **2020**, *182*, 108644.
- [19] Peng, R.; Xu, Y.; Cao, Q. *Chin. Chem. Lett.* **2018**, *29*, 1465.
- [20] Zhong, K.; He, Y.; Deng, L.; Yan, X.; Li, X.; Tang, Y.; Hou, S.; Tang, L. *Anal. Chim. Acta* **2020**, *1127*, 49.
- [21] Gao, W.; Wang, W.; Yao, S.; Wu, S.; Zhang, H.; Zhang, J.; Jing, F.; Mao, H.; Jin, Q.; Cong, H. *Anal. Chim. Acta* **2017**, *958*, 77.
- [22] Liu, X.; Li, N.; Li, M.; Chen, H.; Zhang, N.; Wang, Y.; Zheng, K. *Coord. Chem. Rev.* **2020**, *404*, 213109.
- [23] Tang, Y.; Huang, Y.; Chen, Y.; Lu, L.; Wang, C.; Sun, T.; Wang, M.; Zhu, G.; Yang, Y.; Zhang, L. *Spectrochim. Acta, Part A* **2019**, *218*, 359.
- [24] Wang, D.; Fan, X.; Sun, S.; Du, S.; Li, H.; Zhu, J.; Tang, Y.; Chang, M.; Xu, Y. *Sens. Actuators, B* **2018**, *264*, 304.
- [25] Tang, Y.; Huang, Y.; Lu, L.; Wang, C.; Sun, T.; Zhu, J.; Zhu, G.; Pan, J.; Jin, Y.; Liu, A. *Tetrahedron Lett.* **2018**, *59*, 3916.
- [26] 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.)
- [27] Shi, Y.; Yu, Y.; Xue, L.; Wang, Y. *Chin. J. Org. Chem.* **2019**, 39, 3414 (in Chinese).
(石岩, 于有伟, 薛林, 王延凤, 有机化学, **2019**, 39, 3414.)
- [28] Chen, S.; Pang, C.; Chen, X.; Yan, Z.; Huang, S.; Li, X.; Zhong, Y.; Wang, C. *Chin. J. Org. Chem.* **2019**, 39, 1846 (in Chinese).
(陈思鸿, 庞楚明, 陈孝云, 严智浩, 黄诗敏, 李香弟, 钟雅婷, 汪朝阳, 有机化学, **2019**, 39, 1846.)
- [29] Wang, Q.; Chen, Q.; Li, C.; Lai, Q.; Zou, F.; Liang, F.; Jiang, G.; Wang, J. *Microchem. J.* **2020**, 153, 104503.
- [30] Tang, F. K.; Chan, S. M.; Wang, T.; Kwan, C. S.; Huang, R.; Cai, Z.; Leung, K. C. *Talanta* **2020**, 210, 120634.
- [31] Soares-Paulino, A. A.; Girollo, L.; Pradie, N. A.; Reis, J. S.; Back, D. F.; Braga, A. A. C.; Stefani, H. A.; Lodeiro, C.; Dos Santos, A. A. *Dyes Pigm.* **2020**, 179.
- [32] Dong, Z.; Chen, W.; Li, H.; Dai, Y.; Zheng, T.; Zhang, H.; Xu, H.; Lu, H. *Inorg. Chem. Commun.* **2020**, 116.
- [33] Zhang, X. P.; Yuan, Q.; Qi, Y. L.; Zheng, D. J.; Liu, Q. X.; Wang, B. Z.; Yang, Y. S.; Zhu, H. L. *Spectrochim. Acta, Part A* **2019**, 220, 117134.
- [34] Yang, M.; Wang, L.; Leng, X.; Zhang, Y. *Tetrahedron* **2019**, 75, 130570.
- [35] Su, K.; Ming, J.; Zhang, L.; Xiang, S.; Cui, M.; Yang, H. *Opt. Mater.* **2019**, 93, 25.
- [36] Chen, X.-Z.; Ma, X.-D.; Wang, H.-M.; Wang, M.; Zhang, Y.-Y.; Gao, G.; Liu, J.-J.; Hou, S.-C. *New J. Chem.* **2017**, 41, 8026.
- [37] Zhou, J.; Zhang, J.; Ren, H.; Dong, X.; Zheng, X.; Zhao, W. *Chin. J. Chem.* **2016**, 34, 715.
- [38] Huang, Y.; Lei, L.; Zheng, C.; Wei, B.; Zhao, Z.; Qin, A.; Hu, R.; Tang, B. *Acta Chim. Sinica* **2016**, 74, 885 (in Chinese).
(黄玉章, 雷洛奇, 郑超, 危博, 赵祖金, 秦安军, 胡蓉蓉, 唐本, 化学学报, **2016**, 74, 885.)
- [39] Mondal, S.; Manna, S. K.; Pathak, S.; Masum, A. A.; Mukhopadhyay, S. *New J. Chem.* **2019**, 43, 3513.
- [40] Luo, W.; Lei, M.; Wang, Y.; Gao, H.; Wang, Y.; Zhou, Q.; Xu, Z.; Yang, F. *Anal. Methods* **2019**, 11, 1080.
- [41] Li, Y.; Yang, L.; Du, M.; Chang, G. *Analyst* **2019**, 144, 1260.
- [42] Ke, B.; Chen, H.; Cui, Y.; Ma, L.; Liu, Y.; Hu, X.; Bai, Y.; Du, L.; Li, M. *Talanta* **2019**, 194, 925.
- [43] Li, L.; Guan, R.; Guo, M.; Ning, P.; Shao, R.; Meng, X. *Sens. Actuators, B* **2018**, 254, 949.
- [44] Kinska, K.; Jimenez-Lamana, J.; Kowalskay, J.; Krasnodebska-Ostrega, B.; Szpunar, J. *Sci. Total Environ.* **2018**, 615, 1078.
- [45] Huo, B.; Du, M.; Gong, A.; Li, M.; Fang, L.; Shen, A.; Lai, Y.; Bai, X.; Yang, Y. *Anal. Methods* **2018**, 10, 3475.
- [46] Huang, J.; Ding, Y.; Fu, H.; Chen, B.; Han, Y. *New J. Chem.* **2018**, 42, 15587.
- [47] Feng, W.; Feng, G. *Sens. Actuators, B* **2018**, 255, 2314.
- [48] Ding, Y.; Zhao, S.; Wang, Q.; Yu, X.; Zhang, W. *Sens. Actuators, B* **2018**, 256, 1107.
- [49] Long, Y.; Bai, Y.; Zhou, J.; Yang, B. *J. Photochem. Photobiol., A* **2017**, 332, 422.
- [50] Higashi, A.; Kishikawa, N.; Ohyama, K.; Kuroda, N. *Tetrahedron Lett.* **2017**, 58, 2774.
- [51] Che, C.; Chen, X.; Wang, H.; Li, J.-Q.; Xiao, Y.; Fu, B.; Qin, Z. *New J. Chem.* **2018**, 42, 12773.
- [52] Ashwin, B.; Sivaraman, G.; Stalin, T.; Yuvakkumar, R.; Muthu Mareeswaran, P. *J. Photochem. Photobiol., B* **2018**, 183, 302.
- [53] Chen, T.; Wei, T.; Zhang, Z.; Chen, Y.; Qiang, J.; Wang, F.; Chen, X. *Dyes Pigm.* **2017**, 140, 392.
- [54] Bhanja, A. K.; Mishra, S.; Das Saha, K.; Sinha, C. *Dalton Trans* **2017**, 46, 9245.
- [55] Zhou, L.; Hu, S.; Wang, H.; Sun, H.; Zhang, X. *Spectrochim. Acta, Part A* **2016**, 166, 25.
- [56] Chen, Y.; Zhang, M.; Han, Y.; Wei, J. *RSC Adv.* **2016**, 6, 8380.
- [57] Chen, Y.; Chen, B.; Luo, D.; Cai, Y.; Wei, Y.; Han, Y. *Tetrahedron Lett.* **2016**, 57, 1192.
- [58] Wu, H.; Yang, X.; Men, J.; Zhang, H.; Zhou, J. *Anal. Sci.* **2019**, 35, 1305.
- [59] Wen, J.; Lv, Y.; Xia, P.; Liu, F.; Xu, Y.; Li, H.; Chen, S. S.; Sun, S. *Bioorg. Med. Chem.* **2018**, 26, 931.
- [60] Zhong, K.; Chen, L.; Yan, X.; Tang, Y.; Hou, S.; Li, X.; Tang, L. *Dyes Pigm.* **2020**, 182, 108656.
- [61] Zhong, K.; Chen, L.; Pan, Y.; Yan, X.; Hou, S.; Tang, Y.; Gao, X.; Li, J.; Tang, L. *Spectrochim. Acta, Part A* **2019**, 221, 117135.
- [62] Zhong, K.; Zhao, J.; Li, Q.; Hou, S.; Tang, Y.; Bian, Y.; Tang, L. *Chin. J. Org. Chem.* **2018**, 38, 1786 (in Chinese).
(钟克利, 赵杰, 李秋莹, 侯淑华, 汤铁伟, 边延江, 汤立军, 有机化学, **2018**, 38, 1786.)
- [63] Zhong, K.; Guo, B.; Sun, X.; Zhou, X.; Zhang, Q.; Tang, L.; Zhang, X. *Chin. J. Org. Chem.* **2017**, 37, 2002 (in Chinese).
(钟克利, 郭宝峰, 孙笑寒, 周雪, 张强, 汤立军, 张行荣, 有机化学, **2017**, 37, 2002.)
- [64] Dhoun, S.; Kaur, I.; Kaur, P.; Singh, K. *Dyes Pigm.* **2017**, 143, 361.

(Zhao, C.)