

## 聚集诱导发光(AIE)和激发态分子内质子转移(ESIPT)结构融合的反应型荧光探针的研究进展

郭钺甜 潘永鑫 汤立军\*

(渤海大学化学与材料工程学院 辽宁锦州 121013)

**摘要** 兼具激发态分子内质子转移(ESIPT)和聚集诱导发光(AIE)性质的反应型荧光探针,因其具有较好的生物相容性、良好的传感性能、较大的斯托克斯位移以及较高的荧光量子效率等优点,在近几年来被广泛应用于检测各种阴离子、金属阳离子和生物分子中。简要总结了结构简单,既是 AIE 结构模块又是 ESIPT 结构模块的苯并噻唑、水杨醛席夫碱、卟啉二胺、查尔酮荧光团等反应型荧光探针的研究进展,并对相关研究进行了总结和展望。

**关键词** 激发态分子内质子转移(ESIPT); 聚集诱导发光(AIE); 荧光探针; 反应型识别

## Progresses in Reactive Fluorescent Probes with Fused Aggregation-Induced Emission (AIE) and Excited State Intramolecular Proton Transfer (ESIPT) Structures

Guo, Yuetian Pan, Yongxin Tang, Lijun\*

(College of Chemistry and Materials Engineering, Bohai University, Jinzhou, Liaoning 121013)

**Abstract** Reactive fluorescent probes with the features of excited state intramolecular proton transfer (ESIPT) and aggregation-induced emission (AIE) have been widely used in the detection of various anions, metal cations and biomolecules in recent years, because they have some advantages including good biocompatibility, good sensing performance, a large Stokes shift, and as well high fluorescence quantum efficiency. The progress in reactive fluorescent probes that are structural simple and have the combined structures of AIE and ESIPT is briefly summarized, and the probes are divided into several types such as benzothiazole, salicylaldehyde Schiff base, hydrazine dihydrazone, chalcone fluorophore, etc. The related researches are discussed and prospected.

**Keywords** excited state intramolecular proton transfer (ESIPT); aggregation-induced emission (AIE); fluorescent probe; reaction-based recognition

自 20 世纪以来,荧光探针技术由于在检测和成像方面具有灵敏、高效以及选择性好等优点,被广泛应用于生命科学、化学、临床研究等各领域上,掀起了一场光电子器件以及传感领域的划时代革命<sup>[1-5]</sup>。荧光探针的基本设计策略遵循着多种荧光机制,例如光诱导电子转移(photo-induced electron transfer, PET)、分子内电荷转移(Internal charge transfer, ICT)、荧光共振能量转移(Förster resonance energy transfer, FRET)、聚集诱导发光(Aggregation-induced emission, AIE)、激发态分子内质子

转移(Excited state intramolecular proton transfer, ESIPT)等<sup>[1,6-7]</sup>。

激发态分子内质子转移(ESIPT)是 Weller 课题组<sup>[8-9]</sup>在水杨酸实验中首次发现并报道的一种光化学过程,是指有机分子吸收光子从基态跃迁到激发态后,分子内的质子供体(如 OH 或 NH<sub>2</sub>)和邻近的质子受体(如 N=C 或 C=O)在激发态发生的分子内质子转移的过程。ESIPT 过程可由图 1 所示 2-(2'-羟基苯基)苯并噻唑(HBT)的四阶能量循环(E-E\*-K\*-K)加以描述。大部分具有 ESIPT

\* Corresponding author. E-mail: ljtang@bhu.edu.cn

Received December 4, 2021; revised January 23, 2022; published online February 17, 2022.

Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Nos. 21878023, U1608222) and the Program for Distinguished Professor of Liaoning Province.

国家自然科学基金(Nos. 21878023, U1608222)和辽宁省特聘教授支持计划资助项目。

性质的分子会产生双荧光发射峰,即激发态的烯醇式结构引起的短波长发射(烯醇式发射)和激发态的酮式结构引起的长波长发射(酮式发射)。近年来,由于ESIPT荧光团具有较大的斯托克斯位移和双重发射的特点,将其用在荧光探针的结构设计上,很大程度避免了激发光谱和发射光谱的重叠,提高了荧光分子的灵敏度,从而得到了广泛的应用<sup>[10-13]</sup>。

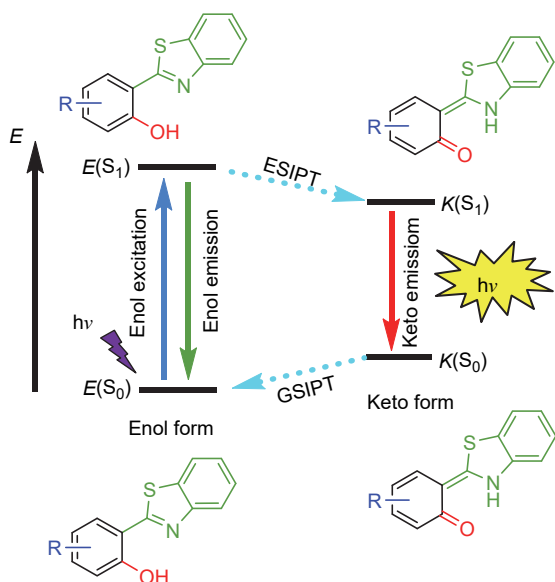


图1 ESIPT过程的四阶能量循环示意图

Figure 1 Schematic representation of the four-level energy cycle of the ESIPT process

传统的荧光探针一般在聚集态或高浓度溶液状态下容易发生分子间强相互作用力而引起荧光淬灭或者发光效率降低的现象,即聚集诱导淬灭效应(Aggregation caused quenching, ACQ)。ACQ效应在很大程度上限制了荧光探针对待测物的灵敏检测,从而限制大部分荧光团在实际中的应用。2001年,唐本忠课题组<sup>[14]</sup>首次发现了一系列化合物,这类化合物的性质与传统的聚集诱导荧光淬灭效应恰好相反,在稀溶液中没有荧光或者荧光微弱,但随着向溶液中加入不良溶剂后,体系变浑浊,分子处于聚集态或固态时,产生强烈荧光,他们把这一现象定义为聚集诱导发光(Aggregation-induced emission, AIE)<sup>[15-18]</sup>。研究指出,产生AIE的原因是由于聚集状态下分子内运动受限(RIM),从而抑制了非辐射通道的能量衰减,产生强烈的荧光发射<sup>[19-21]</sup>。AIE现象<sup>[22-23]</sup>的发现为克服传统探针的ACQ效应提供了根本解决方案,已在荧光探针的设计合成中得到了高度重视<sup>[24-27]</sup>。

近年来,将AIE和ESIPT两种性质赋予在同一个荧光团上引起了研究者的浓厚兴趣<sup>[28-29]</sup>。AIE荧光团通常具有较高的信噪比以及良好的光稳定性;ESIPT荧光团

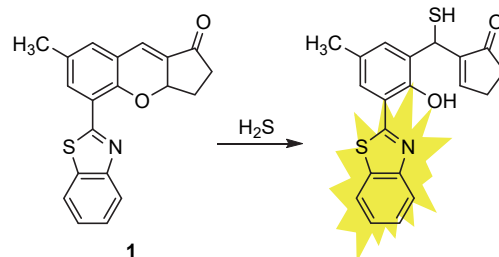
具有大斯托克斯位移,可有效减少自发荧光的干扰,从而提高灵敏度。将这两种性质赋予同一个分子上,可有效发挥出这两种性质的优势,获得性质优良的荧光材料。具有“AIE+ESIPT”性质的荧光团可分为两类,一类是AIE结构和ESIPT结构通过共价键相连接<sup>[30-34]</sup>;另一类是AIE结构和ESIPT结构二者等同,即两种基元相融合。具有“AIE+ESIPT”双重机制的分子在AIE和ESIPT机理的相互促进下,可有效避免ACQ现象,并且具有大斯托克斯位移、低自猝灭、高信噪比、光稳定性好等优点<sup>[35-38]</sup>。近年来,开发结构稳定、合成简单以及性质优良的新型“AIE+ESIPT”小分子荧光探针备受关注。

本文总结了近几年来已报道过的AIE结构和ESIPT结构融合型兼具“AIE+ESIPT”性质反应型荧光探针的研究进展。根据不同的分子骨架,将探针分类为:苯并噻唑类荧光探针、水杨醛席夫碱类荧光探针、胍二胺类荧光探针、查尔酮类荧光探针以及其他杂环类荧光探针。希望通过对相关研究的总结,进一步加深对具有“AIE+ESIPT”结构融合型性质的反应型荧光探针的认识,启发研究者们对这类探针的设计与合成,提供借鉴作用。

## 1 苯并噻唑类反应型荧光探针

2-(2'-羟基(氨基)苯基)苯并噻唑及其衍生物经常被用作ESIPT结构的基元,其中很多化合物同时具有AIE性质<sup>[39]</sup>。这类化合物结构相对简单,易于合成和修饰,因此近年来被广泛应用于设计合成具有“AIE+ESIPT”性质的荧光探针中。

2017年,Chen等<sup>[28]</sup>为实现快速检测H<sub>2</sub>S,设计合成了苯并噻唑类探针1,该探针在磷酸盐缓冲液(PBS) [1.0 mmol/L, pH=7.4, 含有体积分数为10%的N,N-二甲基甲酰胺(DMF)]缓冲溶液中几乎无荧光(荧光量子产率 $\Phi=0.02$ ),当添加H<sub>2</sub>S后,H<sub>2</sub>S与探针发生迈克尔加成反应,并在540 nm处显示出80倍的荧光增强( $\Phi=0.41$ )以及较大的斯托克斯位移(190 nm)。实验结果表明,探针与H<sub>2</sub>S的加成产物具有AIE性质(Scheme 1)。此外,该

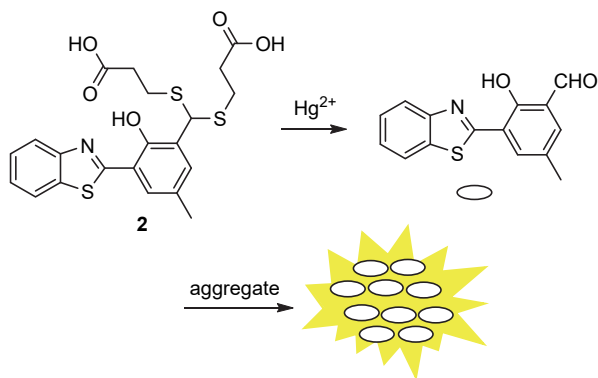


图式1 探针1与H<sub>2</sub>S的反应

Scheme 1 Reaction of probe 1 with H<sub>2</sub>S

探针已经成功地应用于 HeLa 细胞中  $\text{H}_2\text{S}$  的检测, 通过单光子和双光子荧光成像, 表明该探针在分析  $\text{H}_2\text{S}$  在生命系统中的生物学功能和病理作用方面具有很大的潜在应用价值。

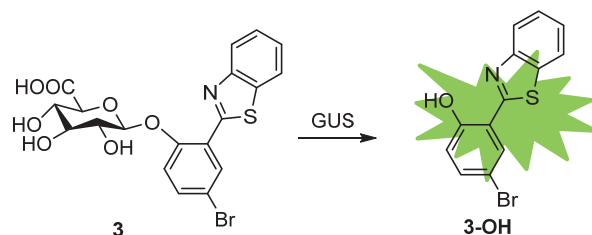
2017 年, 汤立军课题组<sup>[40]</sup>基于  $\text{Hg}^{2+}$  能选择性去除二硫代缩醛的机理, 设计合成了基于苯并噻唑衍生物的反应型的  $\text{Hg}^{2+}$  荧光探针 **2**。探针 **2** 在四氢呋喃/水( $V:V=1:1$ , PBS 20 mmol/L,  $\text{pH}=8.5$ )溶液中对  $\text{Hg}^{2+}$  具有“Off-On”型荧光识别作用, 探针 **2** 因具有水溶性的羧基而具有水溶性, 并表现为弱荧光, 当与  $\text{Hg}^{2+}$  作用后, 探针中的二硫缩醛保护基被脱去, 释放出兼具“ESIPT+AIE”的产物(Scheme 2)。此外, 细胞成像实验表明, 该探针对 MCF-7 细胞具有低毒性和膜透性, 可用于活 MCF-7 细胞中  $\text{Hg}^{2+}$  的荧光成像。



图式 2 探针 **2** 与  $\text{Hg}^{2+}$  的反应  
Scheme 2 Reaction of probe **2** with  $\text{Hg}^{2+}$

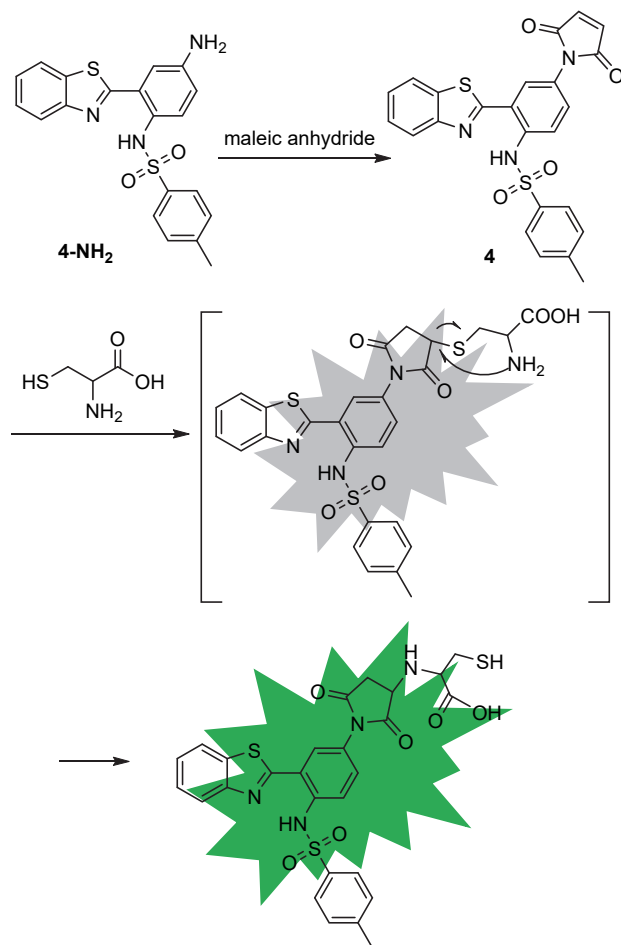
2019 年, 吴清平课题组<sup>[41]</sup>以 2-(5-溴-2-羟基苯基)苯并噻唑(**3-OH**)荧光团为基础, 设计合成了一种结构简单、高灵敏度以及低毒性的荧光探针 **3**, 该探针的合成解决了传统直接法将荧光团糖基化的难题。探针 **3** (20  $\mu\text{mol/L}$ )与不同浓度的  $\beta$ -葡萄糖醛酸酶(GUS, 0~7.0 U/mL)孵育 2 h 后, 在 519 nm 处的荧光强度随 GUS 浓度的增加呈线性增加, 表明探针能实时监测 GUS 活性的作用。探针 **3** 与 GUS 作用后释放出具有 ESIPT+AIE 性质的前体化合物 **3-OH** (Scheme 3), 因而可观察到约 170 倍的荧光增强。探针适用于在酸性条件下( $3.0 \leq \text{pH} < 7.0$ )对 GUS 活性的可视化检测, 可用于活大肠杆菌中内源性 GUS 活性的检测, 也可用于目标菌落的原位和长期定位以及活大肠杆菌的细胞成像。更重要的是, 探针 **3** 是第一个报道成功应用于大肠杆菌胞内 GUS 的原位和长期定位和成像的荧光开启型探针, 对大肠杆菌相关食源性疾病风险的监测具有重要意义。

2020 年, 曾文彬课题组<sup>[42]</sup>利用 HBT 分子设计合成 **4-NH<sub>2</sub>** 荧光团, 研究发现, 具有 ESIPT 效应的荧光团 **4-NH<sub>2</sub>** 在聚集态表现出强荧光, 而在溶液中则表现出弱



图式 3 探针 **3** 与 GUS 的反应  
Scheme 3 Reaction of probe **3** with GUS

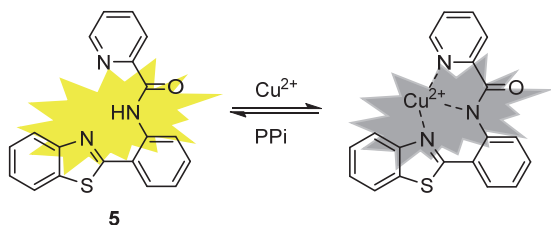
发射, 这种 AIE 特性不仅解决了 ACQ 的缺点, 通过将马来酰亚胺作为识别基团设计合成了一种具有“ESIPT+AIE”特性的荧光探针 **4**, 该探针可特异性识别 Cys (Scheme 4), 并具有超低检测限(9.4 nmol/L)。探针对 Cys 的高选择性归因于迈克尔加成/S<sub>N</sub>2-分子内排列级联反应, 其中巯基和相邻氨基的参与是进行传感过程中所必需的。因此, 基于前述机理, Cys 在反应动力学上可以与 GSH 和 Hcy 进行有效区分。由于识别反应产物的“ESIPT+AIE”性质, Cys 的选择性检测不仅可在水性介质中实现, 而且在纸基即时检测(POCT)中也能实现。值



图式 4 探针 **4** 的合成及 **4** 与 Cys 的反应机理  
Scheme 4 Synthesis of probe **4** and its detection mechanism for Cys

得注意的是, 探针 **4** 可用于活细胞外源性和内源性 Cys 的荧光成像, 有望成为 Cys 相关生物医学研究和病理分析的工作工具。

2020 年, 汤立军课题组<sup>[43]</sup>报道了一例由 2-(2'-氨基苯基)苯并噻唑与 2-吡啶甲酸为原料合成的结构简单的荧光探针 **5**。探针 **5** 在 DMF 溶液中无荧光发射, 在 DMF/H<sub>2</sub>O (*V*:*V*=1:9, Tris-HCl 10 nmol/L, pH=7.1) 溶液中显示出强烈的荧光发射, 具有典型的 AIE 性质和 ESIPT 性质。当探针 **5** 与 Cu<sup>2+</sup> 发生络合时, 荧光被猝灭, 继续加入 PPI 后, PPI 可将 Cu<sup>2+</sup> 从络合物中夺取出来释放出探针 **5**, 重新聚集而恢复荧光, 通过聚集转换策略可以实现对 Cu<sup>2+</sup> 和 PPI 的接力识别(Scheme 5)。此外, 该探针可以用于一些实际样品中 Cu<sup>2+</sup> 和 PPI 的检测, 具有一定的潜在应用价值。



图式 5 探针 **5** 与 Cu<sup>2+</sup> 和 PPI 的可逆反应

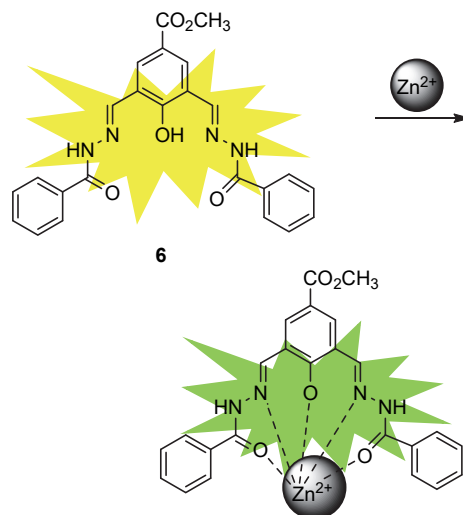
Scheme 5 Reversible reaction of probe **5** with Cu<sup>2+</sup> and PPI

基于 2-(2'-羟基(氨基)苯基)苯并噻唑衍生物的荧光探针合成过程简单、原料廉价易得、荧光量子产率高, 经过合理修饰便可以调控其荧光性质, 改变其识别功能, 成为具有“AIE+ESIPT”双重特性、结构灵活多变的荧光探针。在此基础上, 调控探针识别前后的水溶性, 充分利用 AIE 和 ESIPT 性质, 拓展探针的实际应用具有重要的意义。

## 2 水杨醛席夫碱类反应型荧光探针

水杨醛席夫碱及其衍生物是一类具有 ESIPT 性质的化合物, 由于合成简便的优点, 近年来受到很多研究者的青睐<sup>[44]</sup>, 用于设计合成具有“ESIPT+AIE”效应的荧光探针。

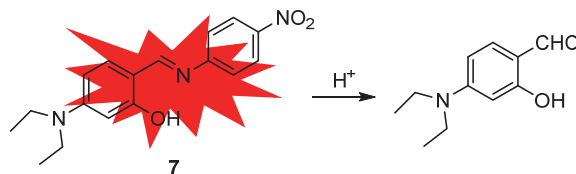
2015 年, 杨正银等<sup>[45]</sup>采用苯甲酰肼和 3,5-二甲酰基-4-羟基苯甲酸甲酯合成了化学探针 **6**, 该化合物具有 AIE 和 ESIPT 性质, 可作为 Zn<sup>2+</sup> 的比例荧光探针, 并对 Zn<sup>2+</sup> 具有较低的检测限(LOD=0.889 μmol/L)。探针 **6** 在不同含水量的 DMF 溶液中表现出不同的荧光发射, 具有典型的 AIE 性质和 ESIPT 性质。此外, 探针分子上的亚胺与邻近的羟基容易与金属离子发生络合反应, 当 Zn<sup>2+</sup> 存在时, 探针与金属离子形成 1:1 络合物, 阻断了 ESIPT 效应, 导致荧光发射发生蓝移(Scheme 6)。此外, 探针 **6** 可用于检测生物系统和环境中微摩尔浓度的 Zn<sup>2+</sup>。



图式 6 探针 **6** 与 Zn<sup>2+</sup> 的反应

Scheme 6 Reaction of probe **6** with Zn<sup>2+</sup>

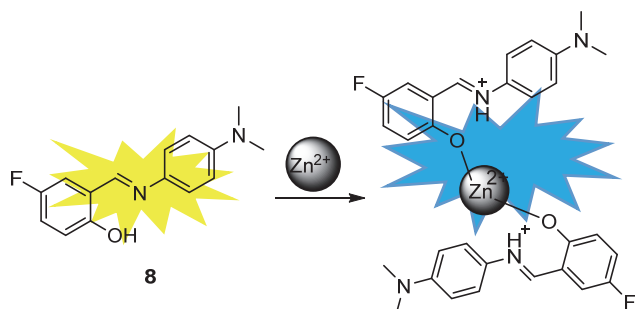
2016 年, 祁争健课题组<sup>[36]</sup>设计合成了一系列水杨醛席夫碱化合物, 考察了取代基类型及位置对化合物荧光性能的影响, 发现所合成的化合物都具有“AIE+ESIPT”性质, 在聚集状态都具有强的荧光发射及高的量子效率。这些席夫碱对 pH 和 Zn<sup>2+</sup> 均显示出良好的化学传感性质。例如, 探针 **7** 和探针 **8** 在乙醇溶液中无荧光发射, 在 EtOH/H<sub>2</sub>O (*V*:*V*=1:9, Tris-HCl, 10 nmol/L, pH=7.4) 溶液中显示出强烈的荧光发射由于探针 **7** 中的硝基和二乙氨基的作用下, 降低了席夫碱 C=N 键的电子云密度, 加上平面结构的优势, 其 ESIPT 效应使得荧光增强。在酸性溶液下(3.0≤pH<7.0), 探针 **7** 发生水解, 荧光猝灭, 达到快速检测 pH 的作用(Scheme 7)。对于探针 **8**, 在 EtOH/H<sub>2</sub>O (*V*:*V*=1:2, Tris-HCl 10 nmol/L, pH=7.4) 中加入 Zn<sup>2+</sup> 后, 发生络合, ESIPT 效应被阻断(Scheme 8), 发射峰由 552 nm 蓝移到 460 nm, 能特异性检测 Zn<sup>2+</sup>(检测线低至 0.26 μmol/L)。通过对水杨醛部分和苯基部分中的不同取代基产生光学性质的差异, 基于此理念可以设计出更多具有“ESIPT+AIE”性质的分子。



图式 7 探针 **7** 与 H<sup>+</sup> 的反应

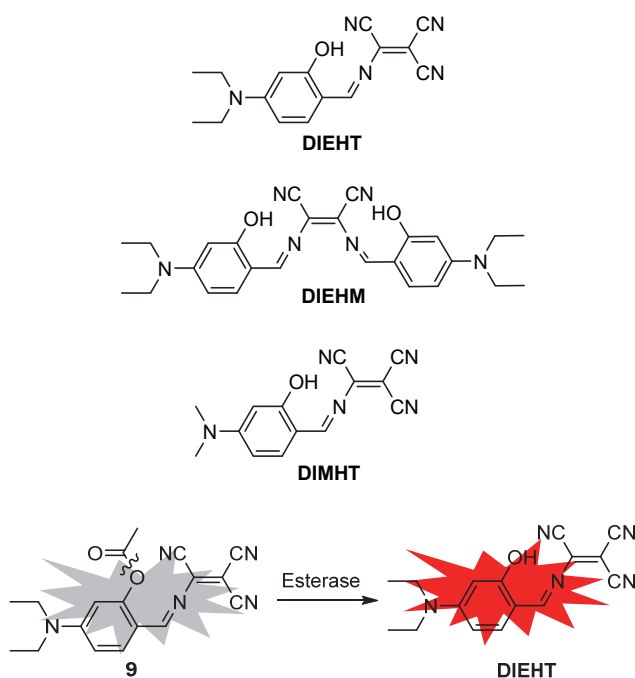
Scheme 7 Reaction of probe **7** with H<sup>+</sup>

2017 年, Lu 等<sup>[29]</sup>合成了三个水杨醛席夫碱衍生物 DIEHT、DIEHM 和 DIMHT。DIEHT 具有“AIE+ESIPT”特性, 而结构相似的对照化合物 DIEHM 和 DIMHT 却表



图式 8 探针 8 与  $\text{Zn}^{2+}$  的反应  
Scheme 8 Reaction of probe 8 with  $\text{Zn}^{2+}$

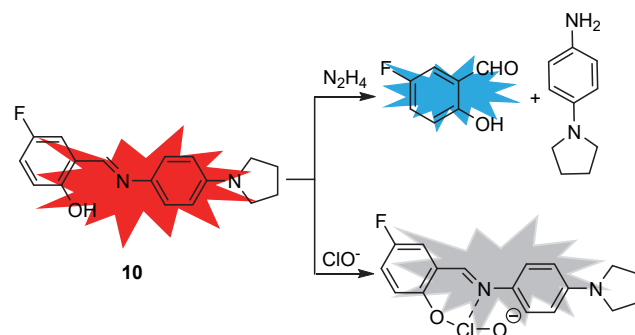
现为 ACQ 效应. 在 DIEHT 中二乙基氨基为电子给体, 来脲为电子受体, 通过 ICT 效应使其发射波长红移, 表现出明亮的红色荧光( $\Phi=24.3\%$ ,  $\lambda_{\text{em}}=650\text{ nm}$ ). 在此基础上, 作者合成了反应型识别酯酶的荧光探针 9. 探针 9 在 PBS (10 mmol/L, pH=7.4) 几乎无荧光发射, 当与酯酶发生反应之后, 乙酰基脱去释放出具有“ESIPT + AIE”的产物 DIEHT (Scheme 9), 实现了酯酶的荧光增强型检测. 此外, 该探针还具有溶酶体靶向性、高浓度不自淬灭、大斯托克位移(213 nm)和对酯酶的高度特异性识别, 可用于活细胞线粒体中酯酶的成像中.



图式 9 探针 9 与酯酶的反应  
Scheme 9 Reaction of probe 9 with esterase

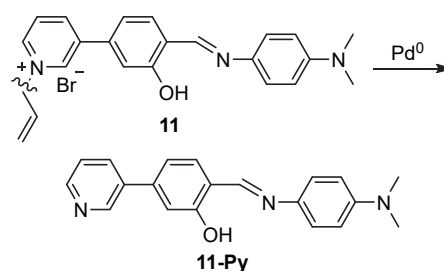
2019 年, 闫立强课题组<sup>[35]</sup>以 5-氟水杨醛和 4-(吡咯烷-1-基)苯胺为原料合成结构简单的基于水杨醛席夫碱骨架的双响应荧光探针 10. 探针在 DMSO 溶液中无荧光发射, 在二甲基亚砜(DMSO)/PBS ( $V:V=1:9$ , pH=7.4) 溶液中显示出强烈的荧光发射, 表明探针具有

典型的 AIE 性质和 ESIPT 性质. 在有脲存在下, 探针 10 上的氟原子有利于  $\text{C}=\text{N}$  键发生断裂, 分解生成 5-氟水杨醛, 其发射波长发生蓝移, 由黄色荧光变为蓝色荧光, 达到快速检测脲的作用. 当添加次氯酸离子时, 探针与次氯酸离子形成复合物, 阻碍了 ESIPT 过程, 使得荧光发生淬灭(Scheme 10). 此外, 探针 10 已成功应用于活的 A54 细胞中  $\text{N}_2\text{H}_4$  和  $\text{ClO}^-$  成像实验.



图式 10 探针 10 与  $\text{N}_2\text{H}_4$  和  $\text{ClO}^-$  的反应  
Scheme 10 Reactions of probe 10 with  $\text{N}_2\text{H}_4$  and  $\text{ClO}^-$

2019 年, Wang 课题组<sup>[46]</sup>设计合成了基于水杨醛席夫碱骨架的荧光探针 11. 该探针在 PBS [5 mmol/L, pH=7.4, 含有 50% (体积分数) 的 DMSO] 溶液中对  $\text{Pd}^0$  具有开启型识别作用, 引入的水溶性吡啶盐赋予探针具有一定的水溶性并有弱发射性. 当  $\text{Pd}^0$  存在时,  $\text{Pd}^0$  促进的脱烯反应会产生水溶性差的 11-Py, 从而发生聚集而具有强烈荧光发射(Scheme 11). 实现结果表明, 探针 11 对  $\text{Pd}^0$  的识别过程具有较大的斯托克斯位移(95 nm)、较高的发光比(116 倍)和较低的检测限( $\text{LOD}=96\text{ nm}$ ). 此外, 实现了探针 11 在环境、人类尿液和药物样品中检测  $\text{Pd}^0$  的实际应用, 表明了基于 AIE 和 ESIPT 机制设计抗 ACQ 效应荧光探针的独特优势.



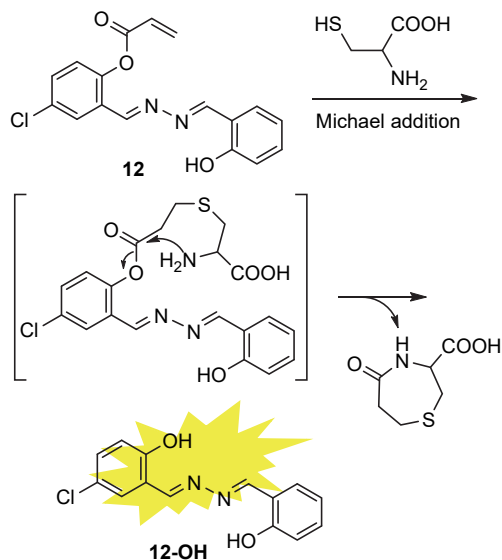
图式 11 探针 11 与  $\text{Pd}^0$  的反应  
Scheme 11 Reaction of probe 11 with  $\text{Pd}^0$

水杨醛席夫碱类荧光探针合成简单、便于引入多样的识别基团, 且在近中性水溶液中可保持稳定. 通过改变水杨醛席夫碱苯环上的取代基团可调节其烯醇式和酮式互变结构的比例<sup>[36]</sup>, 从而调控荧光行为.

### 3 肼二腙类反应型荧光探针

通过水杨醛与肼的反应很容易合成肼二腙结构的荧光团, 由于羟基可与亚氨基中的氮原子形成分子内氢键, 使其具有 ESIPT 特性. 在 AIE 效应的协同作用下, 使其成为构建具有“AIE+ESIPT”性质荧光探针的有效荧光团<sup>[47]</sup>.

2015 年, Tong 等<sup>[48]</sup>将具有典型“AIE+ESIPT”性质的肼二腙型化合物 **12-OH** 作为荧光团, 设计合成了探针 **12**. 在 PBS [10 mmol/L, pH=7.4, 30%(体积分数) DMSO] 溶液中, 探针 **12** 在 558 nm 处显示出非常微弱的荧光. 然而, 当向溶液中逐渐添加 Cys 时, 558 nm 处的荧光强度逐渐增加, 探针 **12** 的丙烯酸酯基团脱落释放出 **12-OH**, 因而显示荧光增强(Scheme 12). 该探针能特异性识别出巯基氨基酸中的 Cys, 其检出限低至 0.46  $\mu\text{mol/L}$ , 并且在较大的 pH 范围内有较好的应用, 可用于牛血清样品中半胱氨酸的检测.

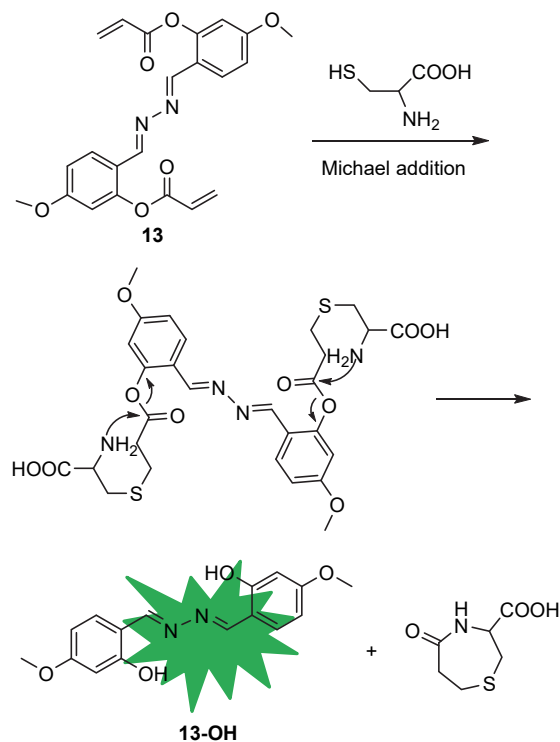


图式 12 探针 **12** 与 Cys 的反应机理

Scheme 12 Reaction mechanism of probe **12** and Cys

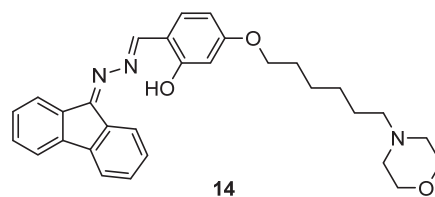
基于类似的思路, 2016 年 Cui 等<sup>[49]</sup>设计合成了肼二腙型探针 **13**, 其中的丙烯酸酯部分既作为 ESIPT 过程的阻断基团, 又作为 Cys 的识别基团. 该探针在 PBS [10 mmol/L, pH=7.4, 1%(体积分数) DMSO] 缓冲溶液中几乎无荧光发射, 当加入 Cys 后, Cys 中的硫醇基团首先与丙烯酸酯基发生迈克尔加成, 然后通过分子内环化反应释放出具有“AIE+ESIPT”性质的水杨醛肼二腙化合物 (**13-OH**), 荧光显著增强(Scheme 13). 此外, 该探针对于 Cys 具有较快速的响应能力, 在 20 min 之内, 其他生物硫醇如 GSH 和 Hcy 都不引起明显的荧光增强, 从而可实现对 Cys 的选择性检测.

2016 年, 唐本忠课题组<sup>[50]</sup>基于吗啉基团能够靶向



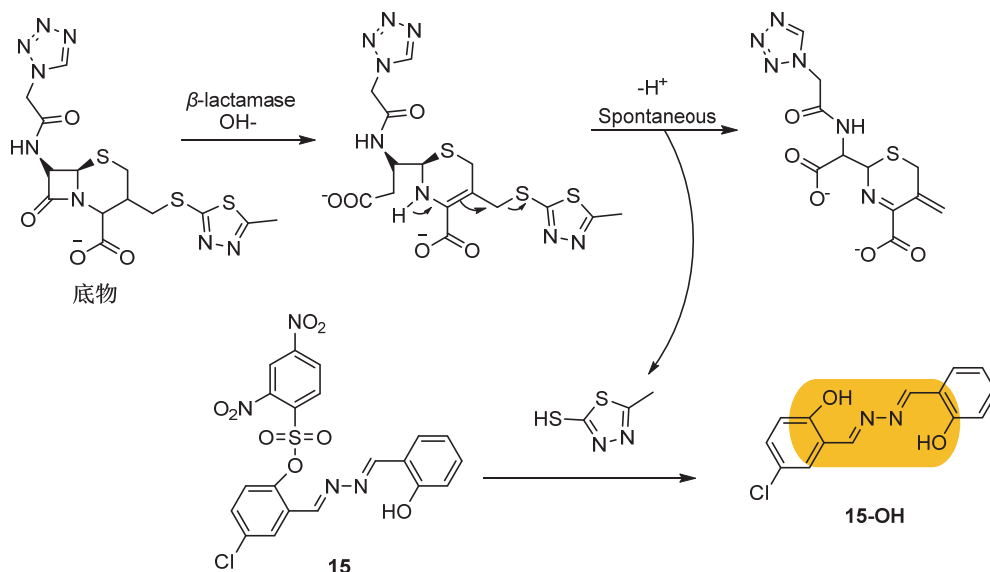
图式 13 探针 **13** 与 Cys 的反应机理

Scheme 13 Reaction mechanism of probe **13** and Cys



溶酶体的策略, 开发了具有 ESIPT 特性的 AIE 活性溶酶体特异性肼二腙衍生物探针 **14**. 在纯 THF 中, 该探针几乎无荧光发射, 在 THF/H<sub>2</sub>O (*V*:*V*=1:99) 溶液中, 探针 **14** 显示出强烈的荧光发射( $\lambda_{\text{em}}=565\text{ nm}$ ). 由于其对溶酶体的高选择性、低毒性和良好的光稳定性, 探针 **14** 能够以更高的分辨率和对比度对 HeLa 细胞中的溶酶体进行染色成像. 它还具有斯托克斯位移大、操作简单、孵育浓度和时间可变、光稳定性好、对溶酶体亲和力高等优点, 使其能够准确定位溶酶体, 更深入地了解溶酶体相关的细胞内活动, 如自噬等.

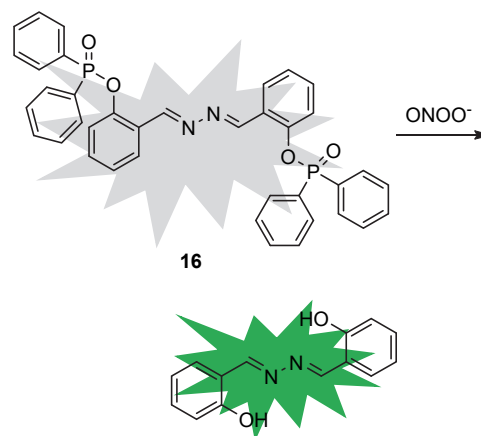
2018 年, Tong 等<sup>[51]</sup>利用水杨醛肼二腙分子骨架设计合成了荧光团 **15-OH**, 研究发现, 荧光团 **15-OH** 溶解在纯 DMSO 中分散性好, 几乎无荧光发射, 在含有体积分数为 1% 的 DMSO 的水溶液中, 在 558 nm 处可观察到强烈的荧光发射, 具有典型的 AIE 性质. 用 2,4-二硝基苯磺酰氯与其中一个酚羟基反应, 既可以封闭 ESIPT 过程, 又可以猝灭其荧光, 同时作为识别巯基的反应性基团, 基于此设计合成了可间接检测  $\beta$ -内酰胺酶的新型荧光探针 **15**.  $\beta$ -内酰胺酶与其底物发生一系列反应后得到

图式 14 探针 15 对  $\beta$ -内酰胺酶的检测机理Scheme 14 The detection mechanism of probe 15 for  $\beta$ -lactamase

的硫醇化合物可与探针中的识别基团发生反应, 释放出具有“AIE+ESIPT”特性的荧光团 **15-OH** 并开启荧光 (Scheme 14). 这种间接检测的方法, 不仅解决了传统的  $\beta$ -内酰胺酶探针合成困难的问题, 而且由于荧光团 **15-OH** 的 AIE 特性, 在水溶液中和试纸上都实现了  $\beta$ -内酰胺酶的发光检测. 对于底物结构复杂而难以开发“直接法”探针的酶, 这种通过检测更简单的中间产物的“间接法”设计策略为探针设计提供了机会.

2019 年, Shen 等<sup>[52]</sup>以水杨醛肼二脒为荧光团, 设计合成了反应型的  $\text{ONOO}^-$  荧光探针 **16**. 该探针在 PBS (50 mmol/L, pH=7.4, 体积分数为 1% 的 DMSO) 缓冲溶液中表现出弱荧光发射, 当加入  $\text{ONOO}^-$  后, 探针的二苯基次磷酸酯脱落, 释放出具有“AIE+ESIPT”性质的水杨醛肼二脒荧光团(**16-OH**), 导致荧光增强 (Scheme 15). 探针 **16** 在生理 pH 下性质稳定、具有选择性好、灵敏度高、大斯托克斯位移(117 nm)、检测限低( $8 \times 10^{-8}$  mol/L)等优点. 更重要的是, 探针 **16** 是第一个报道具有二苯基次磷酸酯作为  $\text{ONOO}^-$  识别基团的荧光探针, 并且该探针可应用于检测活细胞中内源性  $\text{ONOO}^-$  的生物成像, 可作为研究生物系统中  $\text{ONOO}^-$  的有效工具.

经由水杨醛衍生物和水合肼缩合反应得到的肼二脒衍生物, 是一类合成简单的具有“AIE+ESIPT”双重性质的荧光团. 与水杨醛席夫碱类荧光探针表现出的 AIE 特性不同的是, 肼二脒结构中的席夫碱与邻位羟基通过分子内氢键形成了稳定的六元环, 该结构使整个分子可围绕 N—N 单键自由旋转, 由此带来了聚集诱导发光的特性. 因此, 肼二脒作为一种结构对称、合成简单和具有较大的斯托克斯位移的荧光团, 可以构建更多具有实用价值的荧光探针.

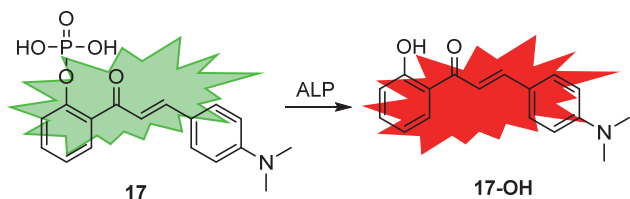
图式 15 探针 16 与  $\text{ONOO}^-$  的反应Scheme 15 Reaction of probe 16 with  $\text{ONOO}^-$ 

#### 4 查尔酮类反应型荧光探针

由 2'-羟基苯乙酮与苯甲醛缩合得到的 2'-羟基查尔酮也是一类具有“ESIPT+AIE”双重性质的荧光团<sup>[48]</sup>, 通过选择合适的反应物可以获得结构修饰的 2'-羟基查尔酮衍生物, 并可以调节荧光团的发射波长及荧光量子效率, 将其用于荧光探针的设计合成亦备受关注.

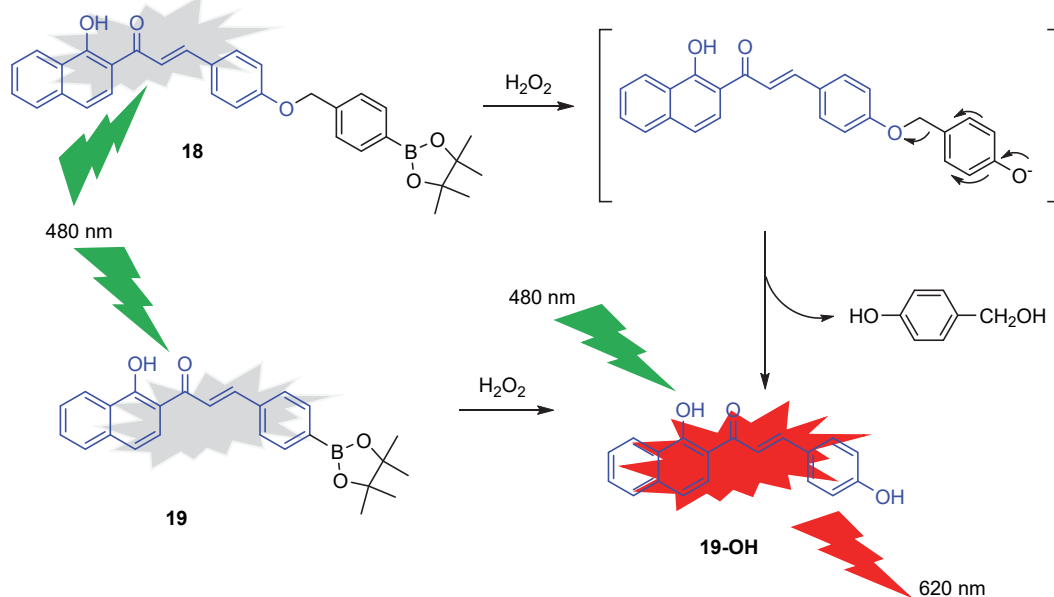
为了避免活细胞自体荧光的强烈影响, 设计出红色荧光探针用于碱性磷酸酯酶(ALP)活性测定具有重要意义. 2014 年, 唐本忠课题组<sup>[45]</sup>以 2'-羟基查尔酮衍生物为分子骨架, 设计合成了比率荧光探针 **17**. 磷酸酯基团阻止了 ESIPT 过程, 并使分子具有较好的水溶性, 因此探针 **17** 在 Tris-HCl (pH=9.2) 缓冲液中发出黄绿色荧光. 在 ALP 存在的情况下, 探针 **17** 上的磷酸酯基团被裂解, 释放出具有“AIE+ESIPT”性质的不溶性产物(**17-OH**),

发出强烈的红色荧光(Scheme 16), 对 ALP 的检出限低至 0.15 mU/mL, 足以达到在生物水平上检测 ALP 的条件. 此外, 探针 **17** 可用于细胞间液中碱性磷酸酶的检测和相应活细胞的可视化, 该分子设计策略为利用天然产物构建具有高灵敏度和聚集态红色荧光发射的比率荧光探针提供了一个新的例子.

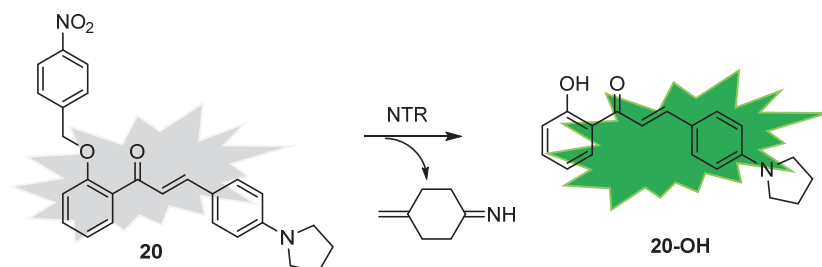


图式 16 探针 **17** 与 ALP 的反应  
Scheme 16 Reaction of probe **17** with ALP

2017 年, 王鹏课题组<sup>[29]</sup>报道了两个基于苯硼酸频哪醇酯的荧光探针 **18** 和探针 **19**, 这两种探针基于 4-羟基苯并查尔酮(**19-OH**)为荧光团, 苯环上的羟基与临近的羰基可形成氢键, 分子内氢键进一步增大共轭共面  $\pi$  电子系统的长度, 进而提高荧光性能, 体现出 “AIE+”



图式 17 探针 **18** 和 **19** 与  $\text{H}_2\text{O}_2$  的反应机理  
Scheme 17 Reaction mechanism of probe **18** and **19** with  $\text{H}_2\text{O}_2$



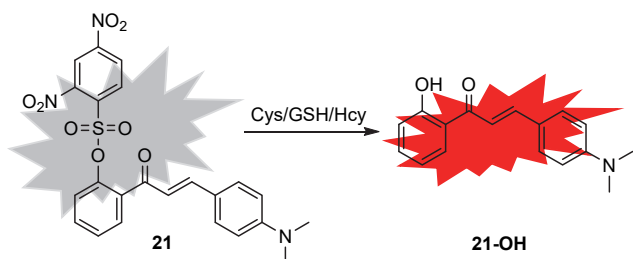
图式 18 探针 **20** 与 NTR 的反应  
Scheme 18 Reaction of probe **20** with NTR

ESIPT” 性质. 探针 **18** 和探针 **19** 在 DMSO/PBS ( $V:V=1:1$ , 20 mmol/L, pH=7.4) 溶液下几乎无荧光发射. 当探针 **18** 和探针 **19** 与  $\text{H}_2\text{O}_2$  反应后, 在 620 nm 处观察到大于 100 倍的荧光增强. 这种现象可归结为探针 **18** 的苯硼酸酯单元先与  $\text{H}_2\text{O}_2$  发生氧化水解反应, 随后发生 1,6-消除反应完成自脱落, 释放出中间体 **19-OH**, 增强了分子内电荷转移效应. 探针 **19** 的硼酸酯基团直接发生氧化水解同样释放出 **19-OH**. 这两种探针对于  $\text{H}_2\text{O}_2$  都具有良好的灵敏度和选择性(Scheme 17), 探针 **19** 对  $\text{H}_2\text{O}_2$  的响应速度比探针 **18** 快. 重要的是, 探针 **19** 已成功应用于活体细胞和组织中  $\text{H}_2\text{O}_2$  的成像, 表明探针 **19** 在监测生物系统中的  $\text{H}_2\text{O}_2$  方面具有巨大潜力.

2018 年, 刘斌课题组<sup>[54]</sup>合成了用于检测硝基还原酶(NTR)的新型查尔酮荧光探针 **20**, 探针通过硝基还原为氨基, 继而发生 1,6-消除的串联反应释放出中间体化合物 **20-OH** (Scheme 18), 该中间体具有 “AIE+ESIPT” 性质. 探针 **20** 在 PBS 缓冲溶液中无荧光发射, 当加入 NTR 后释放出具有 “ESIPT+AIE” 性质的产物 **20-OH**, 荧光急剧增强.

该探针制备过程简单,生物相容性好,可用于NTR的检测,其检测限达到27 ng/mL.值得注意的是,该探针已成功应用于肿瘤细胞的乏氧成像,为乏氧预诊断提供了有力的工具.

2020年,王超课题组<sup>[55]</sup>基于简单的2'-羟基查尔酮(21-OH)荧光团,开发了用于生物硫醇检测的新型开启型荧光探针21.探针21溶解在DMSO/HEPES( $V:V=3:7$ , 50 mmol/L, pH=7.4)溶液中,由于探针上的2,4-二硝基苯磺酰(DNBS)部分,阻止了ESIPT过程,同时猝灭了荧光,当添加生物硫醇后,探针与生物硫醇反应释放出具有“AIE+ESIPT”性质的荧光团21-OH (Scheme 19),可观察到大斯托克斯位移和长波长红色荧光发射.此外,探针21具有合成过程简单、荧光增强显著、灵敏度高、选择性好、细胞毒性低等优点,可方便地检测溶液和活细胞中的生物硫醇.得益于其AIE特性,该探针还可用于RGB颜色红色值指示纸上的生物硫醇检测,可以通过智能手机应用程序轻松获取.



图式 19 探针 21 与 Cys/GSH/Hcy 的反应

Scheme 19 Reaction of probe 21 with Cys/GSH/Hcy

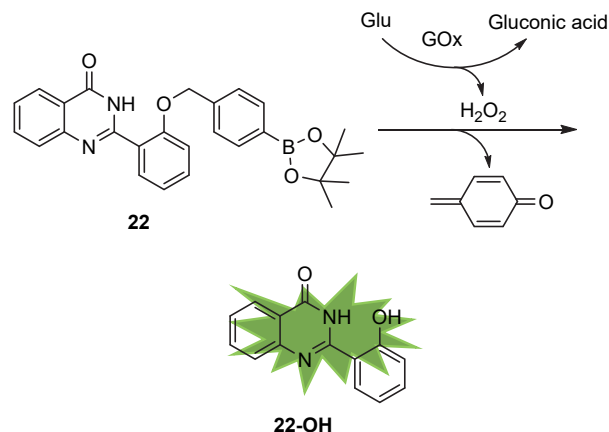
能够形成D- $\pi$ -A结构的2'-羟基查尔酮,由于其 $\pi$ 共轭骨架的共平面性和分子内电荷转移效应,有利于构筑长波长发射荧光团.由于2'-羟基查尔酮衍生物合成简便,生物相容性好,因此是一种很有应用前景的荧光团.

## 5 其他杂环类反应型荧光探针

除了上述几种典型的“AIE+ESIPT”双重性质荧光团以外,某些杂环类化合物也具有类似性质<sup>[56-57]</sup>,并被用于荧光探针的合成.

2017年,冯雪萍课题组<sup>[37]</sup>设计合成了基于“AIE+ESIPT”特性的噻唑啉酮衍生物22,用于 $H_2O_2$ 的荧光开启型检测.探针22在HEPES缓冲溶液中几乎无荧光发射,当与 $H_2O_2$ 作用后能通过串联反应释放出具有“AIE+ESIPT”性质的22-OH荧光团(Scheme 20),显示出强烈的荧光发射,并产生较大的斯托克斯位移(162 nm).探针22对 $H_2O_2$ 的检测具有高灵敏度、高选择性和检测限低(121 nmol/L)的优点.同时,探针22在葡萄糖氧化酶存在下对葡萄糖有显著的荧光响应,可在

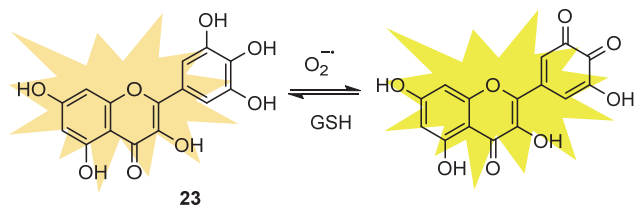
0.05~0.45 mmol/L 范围内实现葡萄糖浓度的定量检测.探针22还可用于癌细胞中 $H_2O_2$ 的荧光成像.这项研究工作为研究人员探索基于ESIPT和AIE过程的荧光探针提供了一个有前景的策略.



图式 20 探针 22 与  $H_2O_2$  的反应机理

Scheme 20 Reaction mechanism of probe 22 with  $H_2O_2$

2019年,Wang等<sup>[58]</sup>从藤茶中提取了黄酮类化合物杨梅素(探针23),将其用作识别超氧负离子的荧光探针.杨梅素具有“ESIPT+AIE”性质,在THF中以烯醇式的短波长发射为主,在THT/ $H_2O$ ( $V:V=20:80$ )溶液中以酮式发射为主.当杨梅素被 $H_2O_2$ 氧化后,2位的多酚单元生成了邻苯醌结构(Scheme 21),长波发射强度增强,具有斯托克斯位移大、光稳定性高、生物相容性好、细胞毒性低等优点,且杨梅素对超氧负离子响应快速,并具有可逆性.此外,作者还将杨梅素纳米晶应用于HeLa细胞和小鼠活体成像,该工作为基于“ESIPT+AIE”性质的荧光团设计出更多应用性的荧光探针提供了很好的思路.

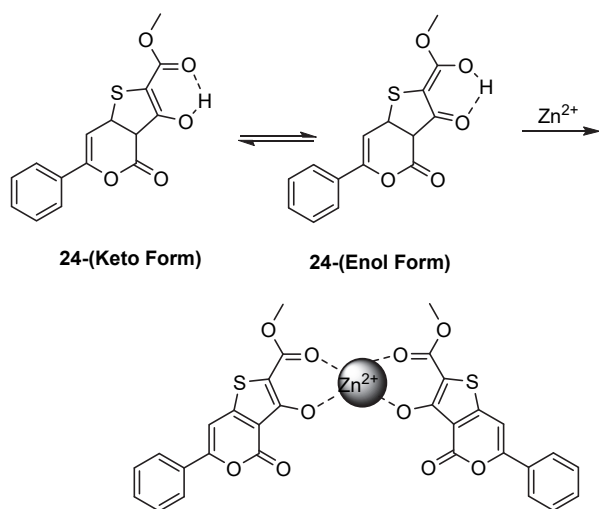


图式 21 探针 23 与超氧负离子的反应

Scheme 21 Reaction of probe 23 with superoxide anion

2020年,Pratap等<sup>[59]</sup>合成了一种基于噻吩并[3,2-c]吡喃衍生物的荧光探针24,探针24具有“AIE+ESIPT”性质,对 $Zn^{2+}$ 具有良好的选择性.该探针在良性溶剂四氢呋喃中表现出弱荧光发射,在水的体积分数为60%的四氢呋喃溶液中进行聚集,因芳基和2H-吡喃基团之间的单键自由旋转受到抑制而产生荧光增强,最大发射峰

在 484 nm 处, 表现出明显的 AIE 特性. 当加入  $\text{Zn}^{2+}$  后, 荧光强度增强约 10 倍, 这些现象归结为  $\text{Zn}^{2+}$  与探针进行络合(Scheme 22), 虽然阻碍探针的 ESIPT 效应, 但由于进一步增强了荧光团的刚性结构, 使得其荧光大大增强, 从而达到检测  $\text{Zn}^{2+}$  的作用.



图式 22 探针 24 与  $\text{Zn}^{2+}$  的反应机理

Scheme 22 Reaction mechanism of probe 24 with  $\text{Zn}^{2+}$

## 6 总结和展望

具有“ESIPT+AIE”性质荧光探针的研究方兴未艾, 且在设计合成及应用中不断得到新的发展. 本文仅对 AIE 和 ESIPT 两种结构相融合的荧光团在探针中的应用做了简要总结. 基于荧光发光机制, 对该类荧光团进行合理修饰, 可得到合成简单、结构相对稳定、性质优良、用途广泛的荧光探针, 并且设计合成的荧光探针可通过络合反应、水解反应、氧化反应等特异性反应检测待测物. 具有“ESIPT+AIE”联合机制荧光探针虽然应用广泛, 但在设计时仍需要考虑以下问题: (1)为降低因分子之间的  $\pi$ - $\pi$  堆积导致的非辐射能量衰减, 可考虑在分子骨架上引入立体的支链结构; (2)大量的“AIE+ESIPT”荧光探针分子是在已有的 AIE 结构或者 ESIPT 结构基础上进行设计和研究的, 因此设计荧光探针时要兼顾 AIE 和 ESIPT 带来的影响, 如探针分子的溶解性, 对溶剂极性 & pH 敏感的问题等. 随着研究的不断深入发展, 这些问题都可以得到合理解决. 可以预见, 基于“AIE+ESIPT”双重性质的荧光探针将在环境监测、食品安全检测、生物传感及成像等领域得到越来越多的应用.

## References

- [1] Xu, Z.; Wang, Y.; Wang, Y.; Li, J.; Luo, W.; Wu, W.; Fan, Y. *Spectrochim. Acta, Part A* **2019**, 212, 146.
- [2] Liao, Z.; Zheng, J.; Tan, H.; Zheng, X.; Jin, L. *RSC Adv.* **2016**, 6,

- 33798.
- [3] Samanta, S.; P. D.; Ramesh, A.; Das, G. *Chem. Commun.* **2016**, 52, 10381.
- [4] Visscher, A.; Bachmann, S.; Schnegelsberg, C.; Teuteberg, T.; Mata, R.; Stalke, D. *Dalton Trans.* **2016**, 45, 5689.
- [5] Shi, W.; Chen, Y.; Chen, X.; Xie, Z.; Hui, Y. *J. Lumin.* **2016**, 174, 56.
- [6] Hu, F.; Huang, Y.; Zhang, G.; Zhao, R.; Zhang, D. *Tetrahedron Lett.* **2014**, 55, 1471.
- [7] Che, W.; Zhang, L.; Li, Y.; Zhu, D.; Xie, Z.; Li, G.; Zhang, P.; Su, Z.; Dou, C.; Tang, B. *Anal. Chem.* **2019**, 91, 3467.
- [8] Weller, A.; Elektrochem. Z. Ber. Bunsen-Ges. **1956**, 60, 1144.
- [9] Knibbe, H.; Dieter Rehm, D.; Weller, A. *Ber. Bunsen-Ges.* **1968**, 72, 125.
- [10] Massue, J.; Felouat, A.; Curtil, M.; V  rit  , P. M.; Jacquemin, D.; Ulrich, G. *Dyes Pigm.* **2019**, 160, 915.
- [11] Lampkin, B.; Monteiro, C.; Powers, E.; Bouc, P.; Kelly, J.; VanVeller, B. *Org. Biomol. Chem.* **2019**, 17, 1076.
- [12] Niu, Y.; Wang, R.; Shao, P.; Wang, Y.; Zhang, Y. *Chemistry* **2018**, 24, 16670.
- [13] Munch, M.; Curtil, M.; V  rit  , P.; Jacquemin, D.; Massue, J.; Ulrich, G. *Eur. J. Org. Chem.* **2018**, 5, 1134.
- [14] Luo, J.; Xie, Z.; Lam, J. W. Y.; Cheng, L.; Chen, H.; Qiu, C.; Kwok, H. S.; Zhan, X.; Liu, Y.; Zhu, D.; Tang, B. *Chem. Commun.* **2001**, 18, 1740.
- [15] Xu, B.; Chi, Z.; Yang, Z.; Chen, J.; Deng, S.; Li, H.; Li, X.; Zhang, Y.; Xu, N.; Xu, J. *J. Mater. Chem.* **2010**, 20, 4135.
- [16] Li, X.; Chi, Z.; Xu, B.; Li, H.; Zhang, X.; Zhou, W.; Zhang, Y.; Liu, S.; Xu, J. *J. Fluoresc.* **2011**, 21, 1969.
- [17] Ma, C.; Xu, B.; Xie, G.; He, J.; Zhou, X.; Peng, B.; Jiang, L.; Xu, B.; Tian, W.; Chi, Z.; Liu, S.; Zhang, Y.; Xu, J. *Chem. Commun.* **2014**, 50, 7374.
- [18] Gu, X.; Yao, J.; Zhang, G.; Zhang, C.; Yan, Y.; Zhao, Y.; Zhang, D. *Chem. Asian J.* **2013**, 8, 2362.
- [19] La, D.; Bhosale, S.; Jones, L.; Bhosale, S. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2018**, 10, 12189.
- [20] Mei, J.; Huang, Y.; Tian, H. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2018**, 10, 12217.
- [21] Mei, J.; Leung, N. L.; Kwok, R. T.; Lam, J. W.; Tang, B. *Z. Chem. Rev.* **2015**, 115, 11718.
- [22] La, D.; Bhosale, S.; Jones, L. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2018**, 10, 12189.
- [23] Liang, J.; Tang, B.; Liu, B. *Chem. Soc. Rev.* **2015**, 10, 2798.
- [24] Li, Y. Y.; Liu, S. J.; Ni, H. W.; Zhang, H. K.; Zhang, H. Q.; Chuah, C.; Ma, C.; Wong, K. S.; Lam, J. W. Y.; Kwok, R. T. K.; Qian, J.; Lu, X. F.; Tang, B. *Z. Angew. Chem., Int. Ed.* **2020**, 59, 12822.
- [25] Zhang, J.; Wang, Q.; Guo, Z.; Zhang, S.; Yan, C.; Tian, H.; Zhu, W. *Adv. Funct. Mater.* **2019**, 29, 1808153.
- [26] Jiang, M. J.; Gu, X. G.; Lam, J. W. Y.; Zhang, Y. L.; Kwok, R. T. K.; Wong, K. S.; Tang, B. *Z. Chem. Sci.* **2017**, 8, 5440.
- [27] Zhang, J. D.; Liu, A. C.; Chen, J.; Yuan, G. H.; Jin, H. F. *Prog. Chem.* **2020**, 32, 594 (in Chinese).
- (张继东, 刘阿晨, 陈娇, 袁光辉, 金华峰, 化学进展, **2020**, 32, 594.)
- [28] Chen, L.; D. W.; Lim, C.; Kim, D. *Chem. Commun.* **2017**, 53, 4791.
- [29] Huang, J.; Li, T.; Liu, R.; Zhang, R.; Wang, Q.; Li, N.; Gu, Y.; Wang, P. *Sens. Actuators, B* **2017**, 248, 257.
- [30] Liu, Y.; Nie, J.; Niu, J.; Wang, W.; Lin, W. *J. Mater. Chem. B* **2018**, 6, 1973.
- [31] Chen, Q.; Zhang, Y.; Du, W.; Wang, Y.; Huang, Y.; Yang, Q.; Zhang, Q. *J. Mater. Chem. B* **2017**, 5, 7736.
- [32] Zhang, P.; Nie, X.; Gao, M.; Zeng, F.; Qin, A.; Wu, S.; Tang, B. *Mater. Chem. Front.* **2017**, 1, 838.
- [33] Sen Gupta, A.; Paul, K.; Luxami, V. *Sens. Actuators, B* **2017**, 246, 653.
- [34] Hu, Z.; Zhang, H.; Chen, Y.; Wang, Q.; Elsegood, M.; Teat, S.; Feng, X.; Islam, M.; Wu, F.; Tang, B. *Dyes Pigm.* **2020**, 175, 108175.

- [35] Xie, Y.; Yan, L.; Tang, Y.; Tang, M.; Wang, S.; Bi, L.; Sun, W.; Li, J. *J. Fluoresc.* **2019**, *29*, 399.
- [36] Yan, L.; Li, R.; Wang, Z.; Qi, Z. *RSC Adv.* **2016**, *6*, 63874.
- [37] Wang, X.; Y. H.; W. L.; C. L.; W. Z.; Y. Z.; Feng, X. *Anal. Methods* **2017**, *9*, 1872.
- [38] Chen, K.; Han, B. C.; Ji, S. X.; Sun, J.; Gao, Z. Z.; Hou, X. F. *Acta Chim. Sinica* **2019**, *77*, 365 (in Chinese).  
(陈凯, 韩百川, 嵇思鑫, 孙瑾, 高振忠, 侯贤锋, 化学学报, **2019**, *77*, 365.)
- [39] Bai, L.; Feng, W.; Feng, G. *Dyes Pigm.* **2019**, *163*, 483.
- [40] Xu, D.; Tang, L.; Tian, M.; He, P.; Yan, X. *Tetrahedron Lett.* **2017**, *58*, 3654.
- [41] Wei, X.; Wu, Q.; Feng, Y.; Chen, M.; Zhang, S.; Chen, M.; Zhang, J.; Yang, G.; Ding, Y.; Yang, X.; Ye, Q.; Zhang, Y.; Gu, Q.; Wang, J.; Wu, S.; Pang, R.; Li, Y. *Sens. Actuators, B* **2019**, *304*, 127242.
- [42] Feng, B.; Liu, Y.; Huang, S.; Huang, X.; Huang, L.; Liu, M.; Wu, J.; Du, T.; Wang, S.; Feng, X.; Zeng, W. *Sens. Actuators, B* **2020**, *325*, 128786.
- [43] Tang, L.; Xia, J.; Zhong, K.; Tang, Y.; Gao, X.; Li, J. *Dyes Pigm.* **2020**, *178*, 108379.
- [44] Naha, S.; Velmathi, S. *Microchem. J.* **2020**, *153*, 104499.
- [45] Qin, J.; Wang, B.; Yang, Z.; Yu, K. *Sens. Actuators, B* **2016**, *224*, 892.
- [46] Wang, Q.; Chen, Q.; Li, C.; Lai, Q.; Zou, F.; Liang, F.; Jiang, G.; Wang, J. *Microchem. J.* **2020**, *153*, 104503.
- [47] Xu, D.; Liu, M.; Zou, H.; Tian, J.; Huang, H.; Wan, Q.; Dai, Y.; Wen, Y.; Zhang, X.; Wei, Y. *Talanta* **2017**, *174*, 803.
- [48] Liu, H.; X. W.; Yu Xiang, Y.; Tong, A. *Anal. Methods* **2015**, *7*, 5028.
- [49] Cui, L.; Baek, Y.; Lee, S.; Kwon, N.; Yoon, J. *Mater. Chem. C* **2016**, *4*, 2909.
- [50] Leung, C.; Wang, Z.; Zhao, E.; Hong, Y.; Chen, S.; Kwok, R. T.; Leung, A. C.; Wen, R.; Li, B.; Lam, J. W.; Tang, B. Z. *Adv. Healthcare Mater.* **2016**, *5*, 427.
- [51] Peng, L.; Xiao, L.; Ding, Y.; Xiang, Y.; Tong, A. *J. Mater. Chem. B* **2018**, *6*, 3922.
- [52] Shen, Y.; Li, M.; Yang, M.; Zhang, Y.; Li, H.; Zhang, X. *Spectrochim. Acta, Part A* **2019**, *222*, 117230.
- [53] Jin, X.; Di, X.; Huang, H.; Liu, J.; Sun, X.; Zhang, X.; Zhu, H. *RSC Adv.* **2015**, *5*, 87306.
- [54] Zhu, K.; Qin, T.; Zhao, C.; Luo, Z.; Huang, Y.; Liu, B.; Wang, L. *Sens. Actuators, B* **2018**, *276*, 397.
- [55] Dai, F.; Zhao, M.; Yang, F.; Wang, T.; Wang, C. *Dyes Pigm.* **2020**, *183*, 108627.
- [56] Czernel, G.; Budziak, I.; Oniszczyk, A.; Karcz, D.; Pustula, K.; Gorecki, A.; Matwijczuk, A.; Gladyszewska, B.; Gagos, M.; Niewiadomy, A.; Matwijczuk, A. *Molecules* **2020**, *25*, 4168.
- [57] Dwivedi, B. K.; Singh, V. D.; Paitandi, R. P.; Pandey, D. S. *Chem-PhysChem* **2018**, *19*, 2672.
- [58] Long, R.; Tang, C.; Xu, J.; Li, T.; Tong, C.; Guo, Y.; Shi, S.; Wang, D. *Chem. Commun.* **2019**, *55*, 10912.
- [59] Singhal, D.; Althagafi, I.; Kumar, A.; Yadav, S.; Prasad, A. K.; Pratap, R. *New J. Chem.* **2020**, *44*, 12019.

(Cheng, F.)