

基于有机小分子的汞离子荧光探针研究进展

李焕清 陈兆华 陈祖佳 邱琪雯 张又才
陈思鸿* 汪朝阳*(华南师范大学化学学院 教育部环境理论化学重点实验室 广州市生物医学分析化学重点实验室
GDMPA 手性药物过程控制与质量评价重点实验室 广州 510006)

摘要 汞具有很强的生物毒性,会对人类的健康和环境造成极大危害。荧光探针具有高灵敏度、高选择性、可实时监测等优点,近年来在汞离子检测中广泛应用。由于小分子具有结构多样性、重复性好、易修饰、感应机制清晰等优点,目前许多检测汞离子的有机小分子荧光探针也已经被开发出来。根据探针与汞离子反应机制的不同,将其分为基于配位型反应和基于断键型反应两类,重点综述了近五年来用于检测汞离子的有机小分子荧光探针的研究进展。展望未来,利用特征性反应开发“Turn On”型的反应性探针,将是检测汞离子的有机小分子荧光探针研究中的重点方向。

关键词 汞离子检测; 荧光探针; 有机小分子; 反应机制; 分子设计与合成

Research Progress in Mercury Ion Fluorescence Probes Based on Organic Small Molecules

Li, Huanqing Chen, Zhaohua Chen, Zujia Qiu, Qiwen Zhang, Youcai
Chen, Sihong* Wang, Zhaoyang**(Key Laboratory of Theoretical Chemistry of Environment, Ministry of Education; Guangzhou Key Laboratory of Analytical Chemistry for Biomedicine; GDMPA Key Laboratory for Process Control and Quality Evaluation of Chiral Pharmaceuticals, School of Chemistry, South China Normal University, Guangzhou 510006)*

Abstract Mercury has strong biological toxicity and poses great harm to human health and the environment. Fluorescent probes have been widely applied in the detection of mercury ion in recent years, due to these probes with high sensitivity, high selectivity, and real-time monitoring. Owing to the advantages of small molecules such as structural diversity, good repeatability, easy modification, and clear sensing mechanisms, many organic small molecular fluorescence probes for detecting mercury ion have also been developed. According to the different reaction mechanisms between probes and mercury ion, these organic small molecular fluorescence probes can be classified into two categories based on coordination type reactions and bond breaking type reactions. The research progress of organic small molecular fluorescence probes used to detect mercury ion in the past five years is summarized in detail. This provides a reference for their further development in the future, especially for the new turn-on type reactive organic small molecular fluorescence probes for detecting mercury ion by utilizing the characteristic reactions.

Keywords mercury ion detection; fluorescent probes; organic small molecules; reaction mechanism; molecular design and synthesis

汞是一种剧毒的不可降解的金属污染物^[1],一旦进入生物体,就会在生物体内累积,影响蛋白质和酶的正常功能,进而导致各种急性中毒事件^[2]。因此,建立一种灵敏、选择性检测汞离子的有效分析方法,对汞离子的监测、临床诊断及治疗具有重要意义^[3]。与用来检测汞离子的传统分析方法,如伏安法、原子吸收光谱法、

X射线吸收光谱法、分光光度法等相比,荧光探针具有高选择性、响应速度快和可实时监测等优点^[4]。这使得汞离子荧光探针引起了研究人员极大的关注,并得到了高速发展^[5-7]。

由于小分子具有结构多样性、重复性好、易修饰、感应机制清晰等优点^[8],有机小分子荧光探针在汞离子

* Corresponding authors. E-mail: wangzy@scnu.edu.cn; 2297658739@qq.com

Received March 28, 2023; revised May 1, 2023; published online May 29, 2023.

Project supported by the Guangdong Basic and Applied Basic Research Foundation (No. 2021A1515012342).

广东省基础与应用基础研究基金(No. 2021A1515012342)资助项目。

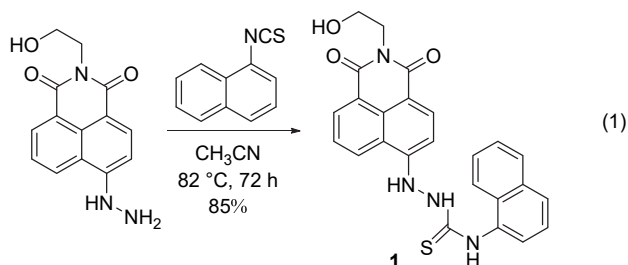
的检测研究中应用广泛^[9]。目前, 尽管已有许多汞离子荧光探针的综述被报道^[8,10], 但他们大多着重描述荧光探针的化学结构^[11], 特别是其荧光团^[12]。因此, 本文侧重于有机小分子荧光探针的反应机制, 根据其汞离子反应机制的不同, 将这些探针分为基于配位型反应和基于断键型反应两类, 对近 5 年来有机小分子类 Hg^{2+} 荧光探针的研究进行综述。

1 配位型反应机制探针

汞离子可与有机探针分子中的杂原子(如 O、N、S 等)快速配位^[13], 形成 $\text{Hg}-\text{O}$ 键^[14]、 $\text{Hg}-\text{N}$ 键^[15]、 $\text{Hg}-\text{S}$ 键^[16]等, 改变了杂原子与荧光团间的电子传递方式, 从而调控荧光变化, 实现 Hg^{2+} 的检测^[17]。因此, 配位型反应机制是指 Hg^{2+} 与探针配体的杂原子(O、N、S 等)之间仅通过简单的配位作用, 形成汞的配合物的过程^[18]。其中, 没有键的断裂(为了讨论需要, 特别是为了便于与后面断键型反应机制中显著的键型变化相区别, 该处涉及的键断裂, 不包括 OH、NH、SH 等键中涉及 H 原子的键断裂)。进一步, 根据探针分子与 Hg^{2+} 配位后荧光信号的变化情况, 可将荧光探针响应模式分为“Turn On”^[19]、“Turn Off”^[20]和比率类^[21]三种。

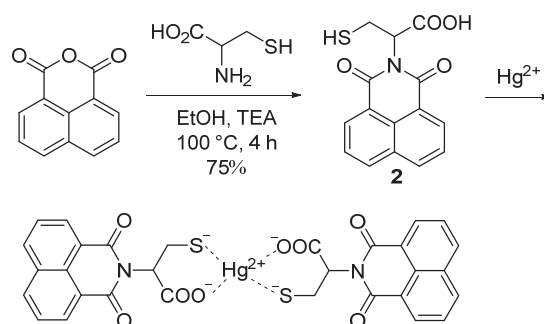
1.1 Turn On 类配位型反应小分子探针

对于“Turn On”响应型小分子探针, 其本身往往没有荧光, 或只发出微弱的荧光, 但在与 Hg^{2+} 配位之后荧光增强^[22]。其中, 萘酰亚胺类化合物, 作为典型的荧光染料, 已被广泛应用于合成“Turn On”类 Hg^{2+} 荧光探针^[23]。一般来说, 萘酰亚胺类荧光探针常常通过两种杂原子与 Hg^{2+} 配位^[24]。例如, Manivannan 课题组^[25]以胍基取代的 1,8-萘酰亚胺和异硫氰酸萘酯为原料, 合成了一种含有 N、S 原子的探针分子 **1** (Eq. 1), 当加入 Hg^{2+} 时, Hg^{2+} 与探针 **1** 中的氮原子、硫原子配位形成配合物, 配位作用使探针 **1** 的光致电子转移(PET)受到限制, 荧光强度增强, 可用肉眼观察到“Off-On”的荧光切换。



萘酰亚胺荧光团通常是通过萘酐与氨水^[26]或伯胺^[27]反应得到。例如, Ahmed 课题组^[28]以半胱氨酸与萘酐为原料, 合成了基于萘酰亚胺的荧光探针 **2**, 其酸性 O 和巯基 S 与 Hg^{2+} 螯合形成配合物(Scheme 1), 通过整

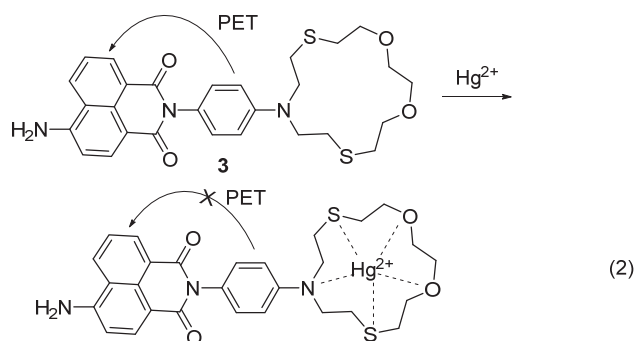
合介导的聚集诱导发射增强(AIEE)来检测 Hg^{2+} 。类似地, 当需要断裂胺基中 N—H 再与 Hg^{2+} 配位时, 该探针也属于配位型探针^[29]。



图式 1 荧光探针 **2** 的合成及其配位作用机理

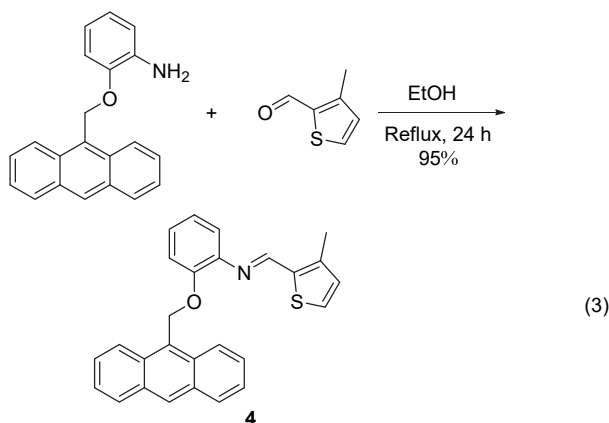
Scheme 1 Synthesis of fluorescent probe **2** and its coordination mechanism

萘酰亚胺类荧光探针也可通过三种杂原子与 Hg^{2+} 配位^[30]。例如, Panchenko 课题组^[31]以萘酰亚胺为荧光团, 冠醚为受体构建了探针 **3** (Eq. 2), 当加入 Hg^{2+} 后, Hg^{2+} 与 N、O、S 原子配位阻碍 PET 过程, 探针荧光显著增强。

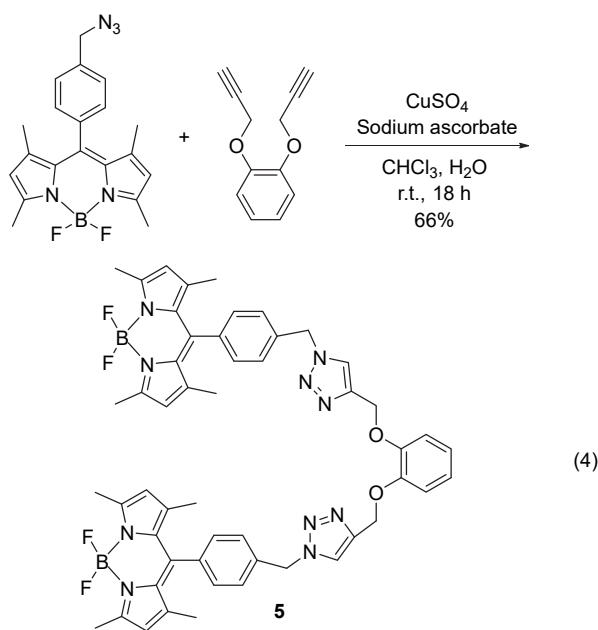


席夫碱类探针中的 N、O、S 杂原子也可与 Hg^{2+} 配位^[32], 用于检测 Hg^{2+} ^[33]。目前, 已经有许多席夫碱类荧光探针通过醛^[34]或酮^[35]与伯胺的简单且高产率的反应获得。席夫碱化合物与金属离子配位后发生的“Turn On”型荧光响应, 常通过抑制 $\text{C}=\text{N}$ 异构化获得^[36]。例如, Tumay 课题组^[37]制备了基于蒽荧光团的席夫碱荧光探针 **4** (Eq. 3)。加入 Hg^{2+} 后, 席夫碱侧的 N、O、S 原子会与 Hg^{2+} 配位, 在螯合增强荧光(CHEF)的作用下, 席夫碱部分到蒽荧光团的 PET 过程被抑制, 从而产生“Turn On”型荧光响应。化合物 **4** 还被用于制备纸基测试试剂盒, 并成功应用于选择性检测食品和环境样品中的 Hg^{2+} 。

氟化硼二吡咯(BODIPY)^[38]及其类似物^[39]都是具有优异光学性能的荧光团, 常被用来合成 Hg^{2+} 荧光探针^[40]。通过点击反应^[41]获得的三唑结构修饰荧光团, 有

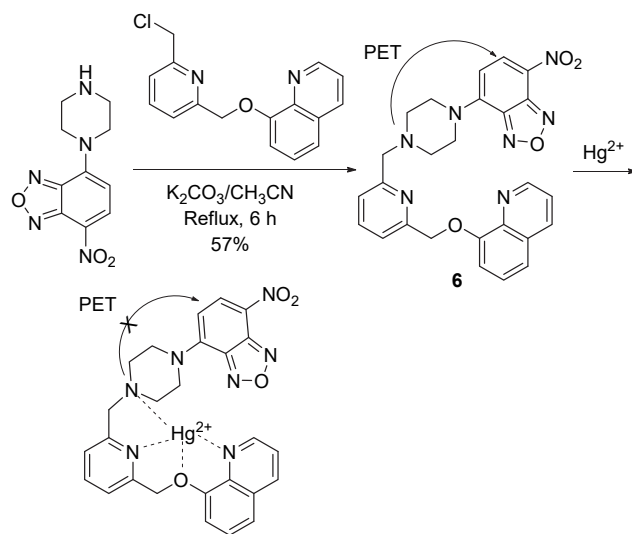


利于增强荧光性能^[42], 且其含有多个 N 原子与 Hg^{2+} 配位, 能作为 Hg^{2+} 的识别单元, 故 BODIPY-三唑组合作为 Hg^{2+} 检测荧光探针也有报道^[43]. 例如, Kiatisevi 课题组^[44]通过在邻苯二酚单元上桥接两个 BODIPY 荧光团/三唑结合基团单元构建了探针 **5** (Eq. 4). 探针 **5** 通过 N、O 原子与 Hg^{2+} 配位, 分子内旋转受到限制而激活的 CHEF 效应来检测 Hg^{2+} .



苯并噻二唑是一种具有强吸电子特性的荧光团^[45], 通常被用来构建供体-受体(D-A)型分子^[46], 并且成功应用于合成 Hg^{2+} 荧光探针^[47]. 类似地, 苯并噻二唑类化合物, 也可用作 Hg^{2+} 荧光探针, 且由于其在可见光频率下的强发射和良好的细胞渗透性而被广泛用于检测生物体内的 Hg^{2+} ^[48]. 例如, 双少敏课题组^[49]合成的探针 **6**, 其 N、O 原子与 Hg^{2+} 配位后, N 孤电子对不再用于参与 PET 过程, 使探针分子产生“Turn On”的荧光响应, 可在人类肝癌细胞和斑马鱼以及拟南芥的活组织中显示

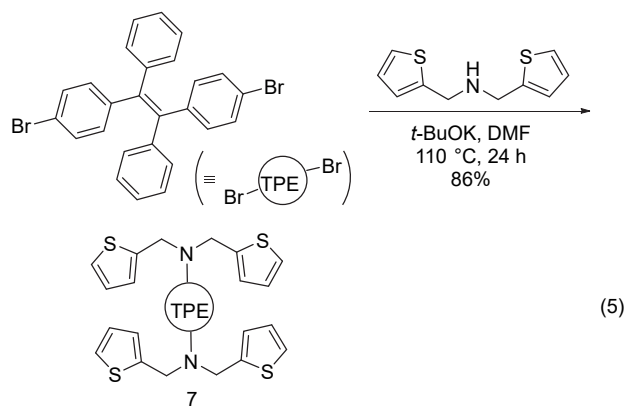
Hg^{2+} 识别 (Scheme 2).



图式 2 荧光探针 **6** 的合成及其配位作用机理

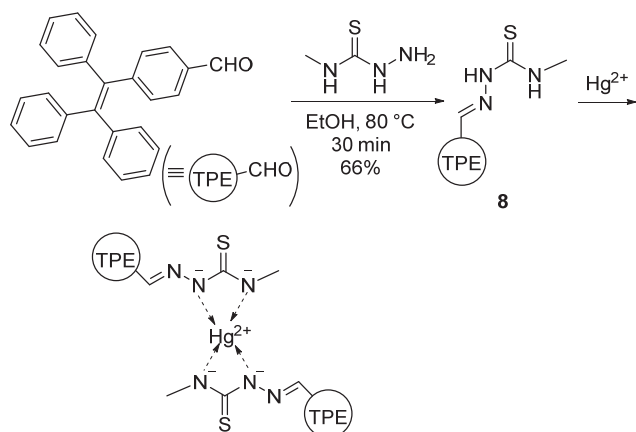
Scheme 2 Synthesis of fluorescent probe **6** and its coordination mechanism

聚集诱导发射(AIE)效应可克服传统发光体聚集引起的猝灭^[50], 已成为制备“Turn On”类荧光探针的新策略^[51], 特别是将最典型的 AIE 基元四苯乙烯(TPE)^[52]用于构建 Hg^{2+} 荧光探针^[53]. 例如, Lee 课题组^[54]通过简单的取代反应合成了含 TPE 骨架和多噻吩基的胺类化合物 **7** (Eq. 5), 其良好 AIE 性能被成功地用于实际水样中 Hg^{2+} 的测定.



1.2 Turn Off 类配位型反应小分子探针

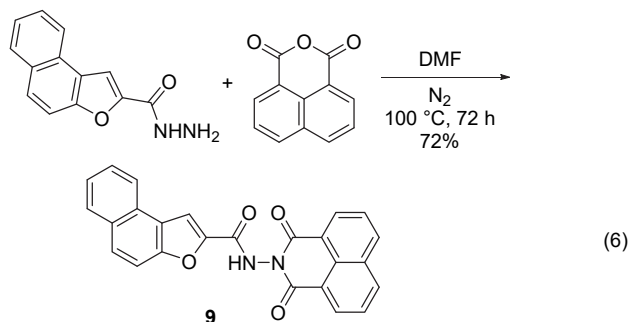
TPE 基元不仅可构建“Turn On”类荧光探针, 也可用来制备“Turn Off”类荧光探针^[55]. 通常, 它们是通过不饱和键(如 $\text{C}=\text{C}$ 、 $\text{C}=\text{N}$ 等)与 TPE 荧光团的苯基共轭来构建的^[56]. 当不饱和键桥连的含 N、O、S 结构片段与 Hg^{2+} 配位后, 探针分子的荧光颜色减弱^[57]. 例如, Anbhule 课题组^[58]以 TPE 基甲醛和 4-甲基-3-氨基硫脲为原料, 合成了探针分子 **8**, 其具有 AIE 特性和机械致色特性, 可作为“Turn Off”类 Hg^{2+} 荧光探针 (Scheme 3).



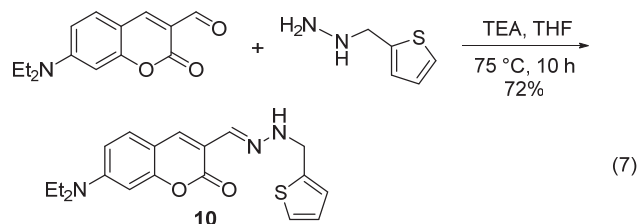
图式 3 探针 8 的合成及其配位作用机理

Scheme 3 Synthesis of fluorescent probe 8 and its coordination mechanism

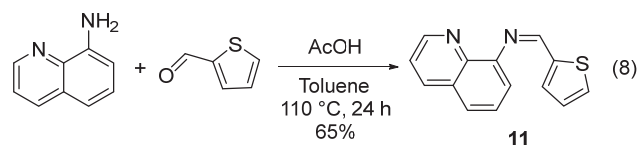
上述这种配位后荧光减弱的探针属于“Turn Off”型^[59],但更常见的是与 Hg^{2+} 络合后荧光发生猝灭的探针^[60]. 这些“Turn Off”类荧光探针的猝灭机制,主要是由于 Hg^{2+} 存在重离子效应^[61],探针分子与 Hg^{2+} 配位后通过自旋轨道耦合^[62]、能量转移^[63]或电荷转移^[64]等引起的. 其中,萘酰亚胺类探针常通过电荷转移机制导致荧光猝灭来检测 Hg^{2+} ^[65]. 例如,林奇课题组^[66]以萘并呋喃酰肼和萘酐为原料合成了一种新型 Hg^{2+} 探针 9 (Eq. 6). 当加入 Hg^{2+} 时,探针 9 通过 N、O 原子与 Hg^{2+} 配位,从萘并呋喃到萘酰亚胺的分子内电荷转移(ICT)过程被抑制,荧光发生猝灭.



一些与不同取代基结合的香豆素类小分子具有强烈荧光^[67],当与 Hg^{2+} 配位后,荧光会发生猝灭,故常被用于设计“Turn Off”型 Hg^{2+} 探针^[68]. 特别地,通过在香豆素的 7 号位引入氨基可增强电荷转移^[69],促进金属离子传感特征行为,得到多功能传感探针^[70]. 例如,Isaad 课题组^[71]以 7-二乙基氨基香豆素-3-甲醛与噻吩甲基肼为原料,合成了连续比色荧光探针 10 (Eq. 7). 在添加 Hg^{2+} 后,探针 10 荧光猝灭,伴随着溶液颜色从黄色到红色的明显颜色变化;继续加入 CN^- ,由于 Hg^{2+} 和 CN^- 的竞争性配位,溶液荧光恢复. 因此,探针 10 可灵敏、高选择性地检测 Hg^{2+} 和 CN^- .



其实,这种生成亚胺的席夫碱结构,常被用于构建 Hg^{2+} 探针^[72]. 而且,基于各种含氮的荧光团(如三苯胺^[73]、咪唑^[74]以及苯并噻唑^[75]等)引入亚胺结构,均可增强与 Hg^{2+} 的配位能力,提高 Hg^{2+} 荧光探针的选择性^[76]. 例如,赵龙课题组^[77]以 8-氨基喹啉和 2-噻吩甲醛为原料,通过一步席夫碱缩合反应,合成了探针 11 (Eq. 8). 加入 Hg^{2+} 后,探针 11 的 N、S 原子与 Hg^{2+} 配位,通过螯合增强荧光淬灭(CHEQ)机制,形成灵敏的“Turn Off”响应.

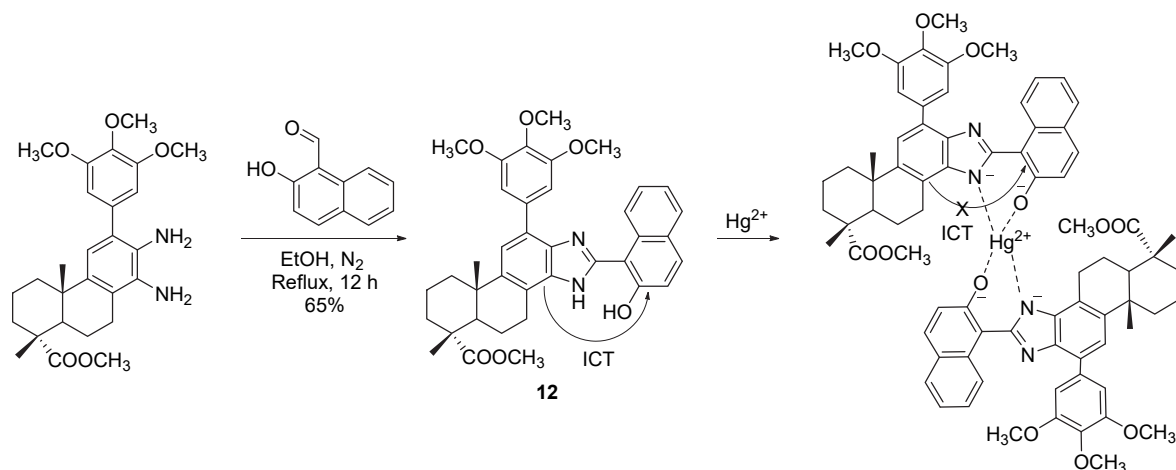


类似地,含有 N 原子的咪唑支架也是合成新型 Hg^{2+} 探针的重要单元^[78]. 其中,苯并咪唑衍生物^[79]因为具有良好的光物理特性^[80]和存在 Hg^{2+} 的潜在选择性结合位点^[81],常被用来制备 Hg^{2+} 探针^[82]. 例如,谷文课题组^[83]合成了含有脱氢松香酸(DAA)结构的新型 Hg^{2+} 探针 12. 加入 Hg^{2+} 后,通过 N、O 原子与 Hg^{2+} 配位,ICT 过程被打断,荧光发生猝灭(Scheme 4). 同时,由于 DAA 的存在,探针 12 表现出低细胞毒性,可用于检测活细胞中的 Hg^{2+} .

不仅如此,噻啉^[84]、巴比妥酸^[85]、萘并噻啉^[86]等含有 N 原子的结构,也常被用于构建 Hg^{2+} 探针^[87]. 例如,Paul 课题组^[88]通过两个由间苯二甲胺基桥接 7-硝基苯并噻二唑单元,构建了探针 13. 加入 Hg^{2+} 后,探针 13 的胺基去质子化,且与 Hg^{2+} 配位(Eq. 9),荧光发生猝灭,溶液颜色由黄色变为红色.

1.3 比率类配位型反应小分子探针

与前面提到的“Turn On”和“Turn Off”类探针只涉及单一发射峰的变化不同,比率类型的荧光探针利用不同发射波长的荧光强度比值作为检测标准^[89]. 因此,它们具有准确量化分析物、自我校正、消除环境因素的干扰等优点^[90]. 例如,Panchenko 课题组^[91]通过点击反应在以萘酰亚胺为荧光团、冠醚为受体的结构中引入了苯乙烯基吡啶(SP)得到了探针 14 (Figure 1). 探针 14 通过抑制冠醚到萘酰亚胺的 PET 过程,增强荧光团的发射



图式 4 探针 12 的合成及其配位作用机理

Scheme 4 Synthesis of fluorescent probe 12 and its coordination mechanism

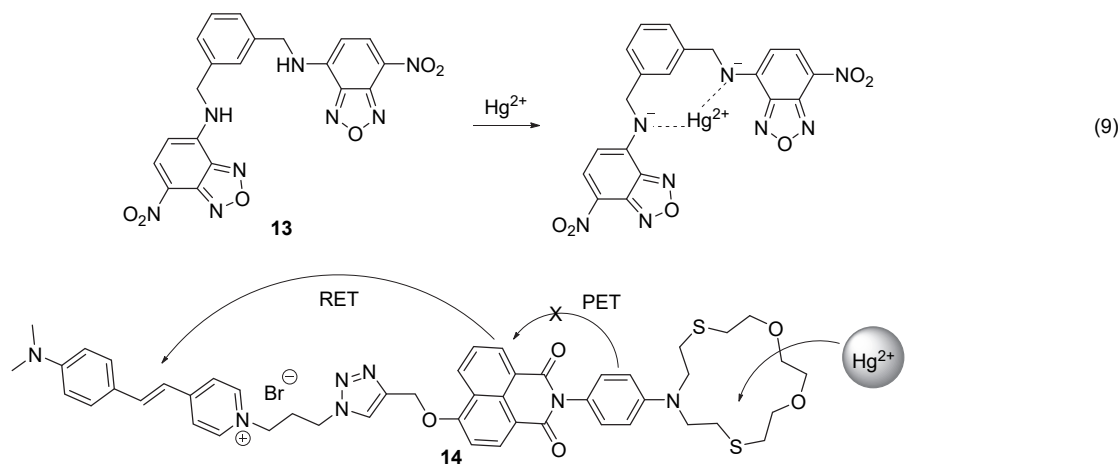


图 1 探针 14 的分子结构式及其配位机理

Figure 1 Molecular structure of probe 14 and its coordination mechanism

强度来选择性地响应 Hg^{2+} . 同时, 萘酰亚胺部分到 SP 发色团的共振能量转移(RET)产生的荧光带不受 Hg^{2+} 的影响, 显示出双重发射光谱, 在检测汞离子的同时还可提供记录比率荧光响应的能力.

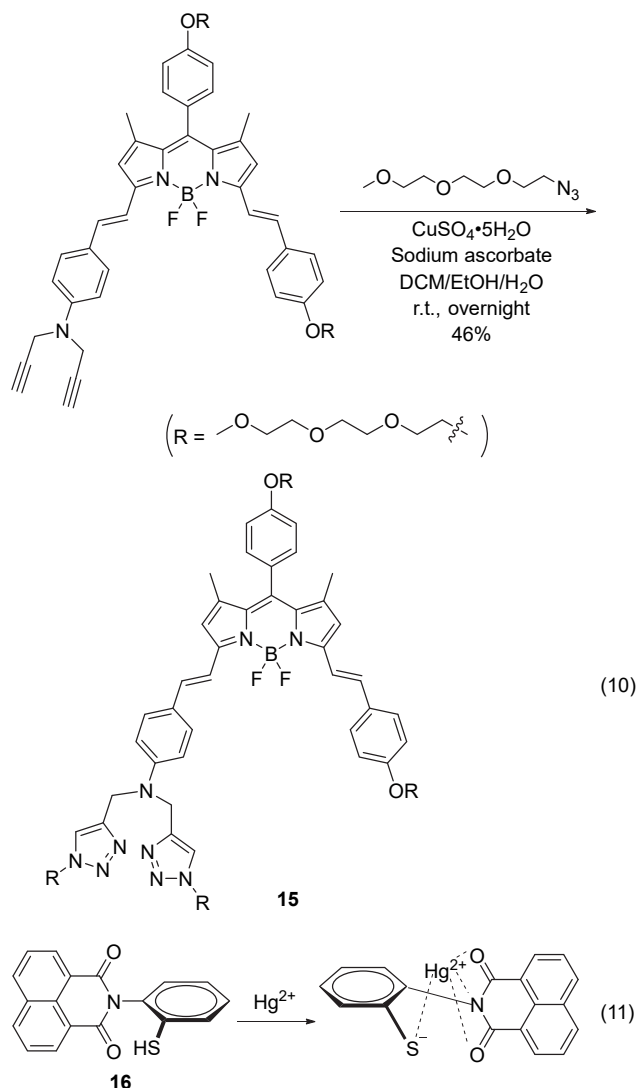
比率类型的探针常通过 ICT 机制来识别 Hg^{2+} [92]. 当探针分子与 Hg^{2+} 配位后, 配合物的 ICT 过程会受到抑制, 探针分子本身的荧光发射减弱或消失的同时出现蓝移的荧光增强[93]. 例如, 史文静课题组[94]合成了含双三唑结构的 BODIPY 基近红外探针 15 (Eq. 10), 其多个 N 原子与两个 Hg^{2+} 配位后, N 原子到 BODIPY 核的 ICT 过程被有效抑制, 荧光发生强烈的蓝移和增强, 溶液颜色由绿色变为蓝绿色, 可裸眼检测 Hg^{2+} .

相反地, Hg^{2+} 的配位也可激活配合物的 ICT 过程, 导致探针分子出现红移的荧光增强[95]. 例如, Ahmed 课题组[96]以 1,8-萘酐和 2-氨基苯硫酚为原料, 合成了探针 16. 在加入 Hg^{2+} 之前, 探针 16 分子内萘酰亚胺环与苯

环之间 C—N 键的旋转是自由的, 削弱了 ICT, 从而表现出弱荧光发射. 当加入 Hg^{2+} 后, Hg^{2+} 与酰胺上的 N 原子和 O 原子、巯基的 S 原子通过简单的配位作用结合(Eq. 11), 配合物的分子内旋转受到限制, ICT 状态打开, 荧光发生红移, 并显示出非常强的荧光.

2 断键型反应机制探针

与配位型 Hg^{2+} 探针不同[97], 断键型探针通过 Hg^{2+} 诱导化学键的断裂(一般为 C—N[98]、C—S[99]、C=S[100]、C—O[101]等), 引起体系的荧光或紫外吸收光谱发生改变, 其化学反应的专一选择性强[102], 可高选择性地检测 Hg^{2+} [103]. 由于断键型反应机制探针涉及 Hg^{2+} 与探针分子之间发生的旧键断裂和新建形成的过程[104], 虽然反应后的光谱也是涉及到“Turn On”、“Turn Off”和“比率类”三种形式的变化, 但为了强调是由何种反应引起的前期变化, 故根据其反应类型的不同, 将其细分为

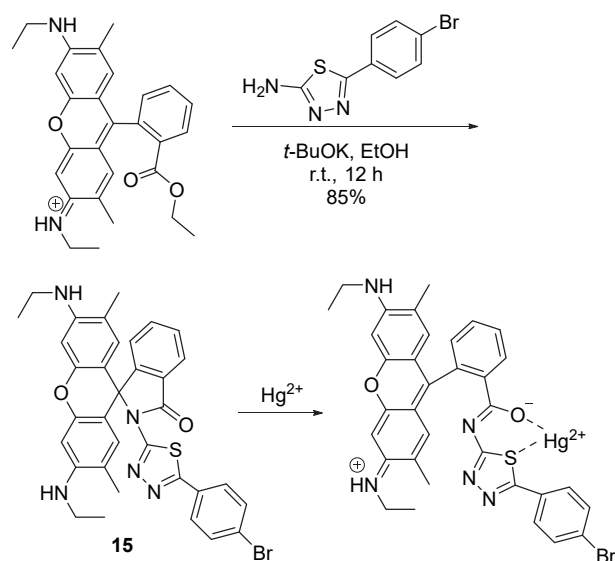


开环反应类^[105]、脱硫反应类^[106]、二硫代缩醛/酮脱保护反应类^[107]以及其他反应类^[108]等。

2.1 开环反应类断键型小分子探针

在开环反应类断键型小分子探针中,基于罗丹明衍生物的探针是最常见的^[109]。罗丹明类探针具有优良的光谱性质和结构易于修饰等优点^[110],且罗丹明的螺环结构与 Hg^{2+} 接触易开环,引起荧光变化,从而选择性检测 Hg^{2+} ^[111]。例如, Lee 课题组^[112]合成了一种基于罗丹明的探针 **17** (Scheme 5),其具有较小的共轭体系,表现为无色和非荧光。加入 Hg^{2+} 后, Hg^{2+} 进攻羰基 O,促进螺内酯开环,探针分子的电子云密度重新分布,共轭结构延长,然后 Hg^{2+} 和羰基 O、噻二唑 S 配位,使荧光显著增强,且溶液颜色由无色变成红色。

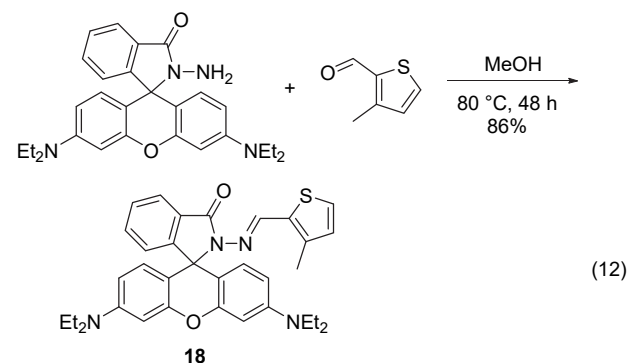
由于通过螺环开环并与 Hg^{2+} 配位来检测 Hg^{2+} 是最常见的作用机制^[113],故为了增强探针与 Hg^{2+} 的配位能力和探针的灵敏度^[114],常对罗丹明结构进行修饰,以引入可与 Hg^{2+} 配位的含 N、O、S 等杂原子结构^[115]。例



图式 5 探针 **17** 的合成及其作用机理

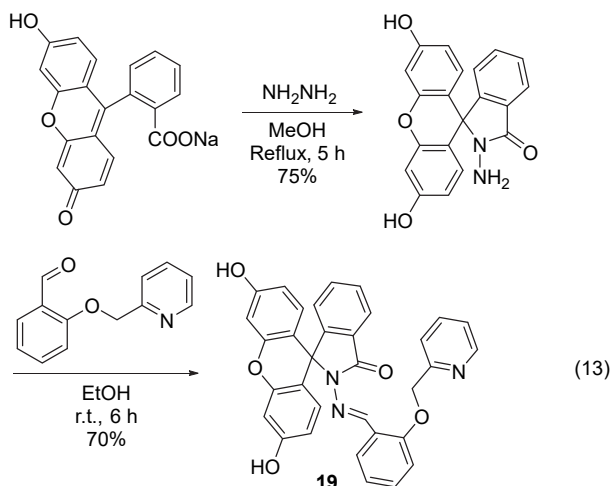
Scheme 5 Synthesis of fluorescent probe **17** and its function mechanism

如,最近田福利课题组^[116]通过以罗丹明 B 酰肼和 3-甲基-2-噻吩甲醛为原料,通过席夫碱反应,合成了新型的罗丹明探针 **18** (Eq. 12)。



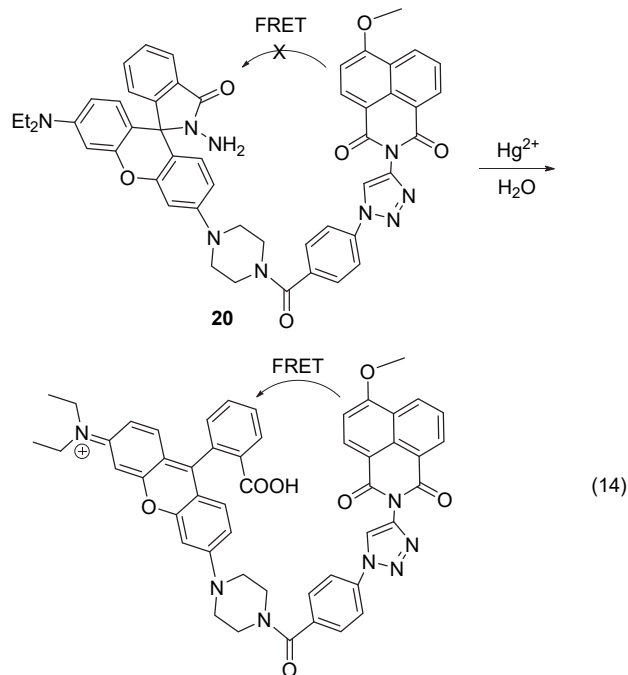
同样地,具有螺环结构的荧光素^[117]、螺噻嗪^[118]类分子,也可通过开环-配位反应来检测 Hg^{2+} 。例如, Ali 课题组^[119]先在荧光素结构中引入酰肼基团,再通过席夫碱反应合成了一种新型 Hg^{2+} 探针 **19** (Eq. 13)。加入 Hg^{2+} 后,探针 **19** 打开螺内酰胺环,并与 Hg^{2+} 螯合。由于 CHEF 效应,发生灵敏的“Turn On”荧光响应。此外,探针 **19** 具有低细胞毒性和细胞渗透性,能够在活 HepG2 细胞中进行生物成像应用。

其实,当罗丹明类探针中含有酰肼结构时,还可通过开环-水解反应来检测 Hg^{2+} ^[120]。但是,这类探针大多基于单次发射强度的变化,易受到环境因素的影响^[121],所以常通过引入 BODIPY^[122]、蒽^[123]、苯并噻唑^[124]等荧光团,构建双发射荧光探针。例如,最近刘刚课题组^[125]合成了一种基于罗丹明和蔡酰亚胺基团的新型探针 **20**,当 Hg^{2+} 进攻羰基 O 和氨基 N 时,触发螺环开环,然后酰



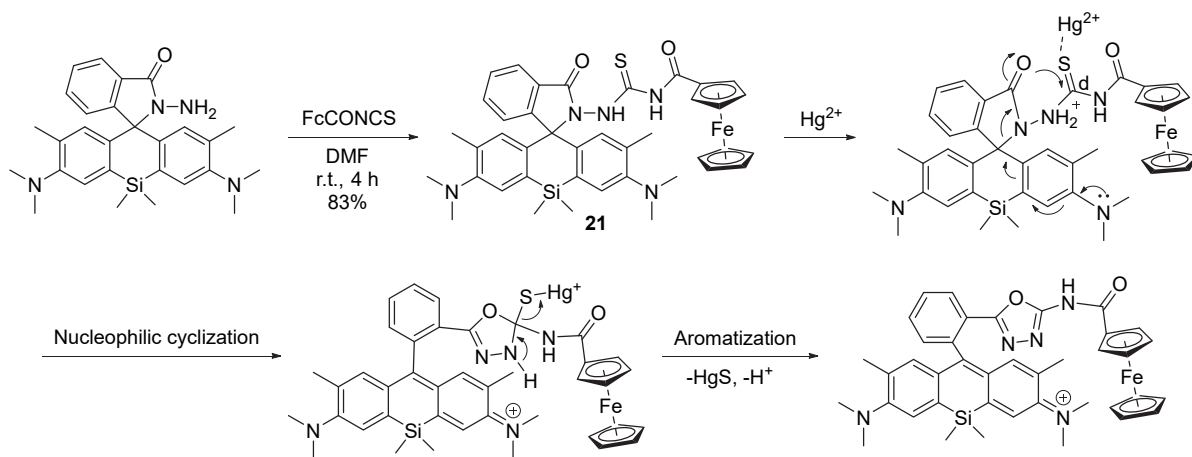
胍发生水解、生成羧基(Eq. 14). 在这个过程中, 罗丹明荧光团转化为荧光形式, 荧光共振能量转移(FRET)过程被打开, 导致羧基酰胺处荧光发射减少, 罗丹明处发射增强. 因此, 探针 **20** 可通过双发射荧光高选择性识别 Hg^{2+} .

除此之外, 罗丹明类探针还可引入氨基硫脲基团, 通过 Hg^{2+} 促进的开环-脱硫-环化反应来检测 Hg^{2+} [126]. 为了拓展这类探针的应用, 常引入喹啉[127]、苯并噻唑[128]等结构修饰以及使用硅罗丹明[129]来增大探针的斯托克斯位移. 例如, 郭佃顺课题组[130]以硅罗丹明 B 酰肼和二茂铁甲酰基异硫氰酸酯(FcCONCS)为原料, 合成了一种新型的近红外探针 **21** (Scheme 6). Hg^{2+} 与羰基 S 配位, 促进螺环被不可逆的打开, 然后氨基硫脲部分进行分子内亲核加成环化和芳构化, 得到 1,3,4-噁二唑衍生物. 此外, 由于硅罗丹明具有良好的生物相容性, 故探针 **21** 可用于水介质和活细胞中高效多模型检测 Hg^{2+} .



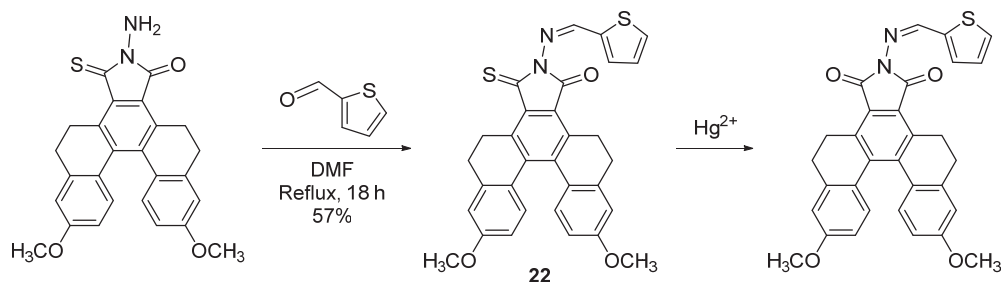
2.2 脱硫反应类断键型小分子探针

实际上, 基于 Hg^{2+} 的亲硫性, 仅是硫代羰基化合物的脱硫反应, 也可被用于设计 Hg^{2+} 探针[131]. 目前, 已报道的硫代羰基化合物, 有硫代甲酰胺酯[132]、硫代碳酸酯[133]、硫代氨基脲[134]等. 例如, Charoenpanich 课题组[13]以[5]螺旋烯衍生物为荧光团, 通过席夫碱反应引入噻吩衍生物构建了“Turn On”型探针 **22** (Scheme 7). 在加入 Hg^{2+} 后, 噻吩的硫原子作为导向基团与 Hg^{2+} 配位, 可更有效地促进硫代酰胺部分发生脱硫反应, 同时生成稳定的 HgS 沉淀. 因此, 探针 **22** 对 Hg^{2+} 检测表现出高灵敏度和高选择性.



图式 6 探针 **21** 的合成及其作用机理

Scheme 6 Synthesis of fluorescent probe **21** and its function mechanism



图式 7 探针 22 的合成及其作用机理

Scheme 7 Synthesis of fluorescent probe 22 and its function mechanism

特别地,当硫代碳酸酯作为响应基团时^[135],探针一旦与 Hg^{2+} 接触,不仅发生脱硫反应,还会发生水解反应^[136]。例如,李洪启课题组^[137]将硫代碳酸酯部分引入异佛尔酮衍生物中,合成了一种新型 Hg^{2+} 探针 23 (Scheme 8)。 Hg^{2+} 可诱导探针中的苯基硫代碳酸酯发生脱硫-水解反应,然后生成 HgS 沉淀,释放出相应的荧光基团。由于 ICT 效应改变了探针分子中的电子排列,探针 23 的斯托克斯位移显著增加,溶液由无色变为黄色,故可实现裸眼检测 Hg^{2+} 。

2.3 二硫代缩醛/酮脱保护反应类断键型小分子探针

不仅如此,硫代缩醛/缩酮的脱保护反应也常被用于设计 Hg^{2+} 探针^[138]。 Hg^{2+} 可催化硫代缩醛/缩酮脱保护反应的进行,常通过在萘酰亚胺^[139]、三苯胺^[140]、呋唑^[141]等荧光团中引入二硫缩醛/缩酮部分作为 Hg^{2+} 的反应位点,构建新型的 Hg^{2+} 探针^[142]。

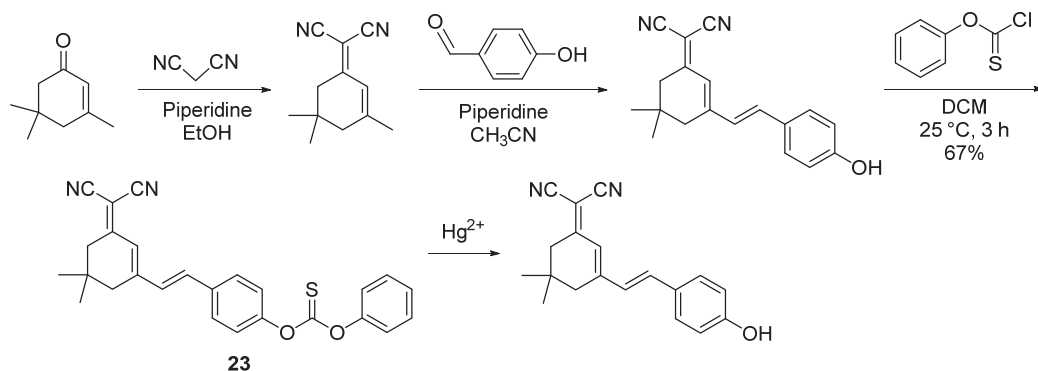
段洪东课题组^[143]以香豆素作为荧光团,通过高效

的合成策略构建了探针 24 (Scheme 9)。在 Hg^{2+} 存在的情况下,二硫缩醛基团可被特异性快速地脱保护变成醛基,ICT 过程打开,使探针分子产生“Turn On”的荧光响应。此外,该探针已成功用于检测试纸、HeLa 细胞和活体斑马鱼幼体中的 Hg^{2+} 。

2.4 其他反应类断键型小分子探针

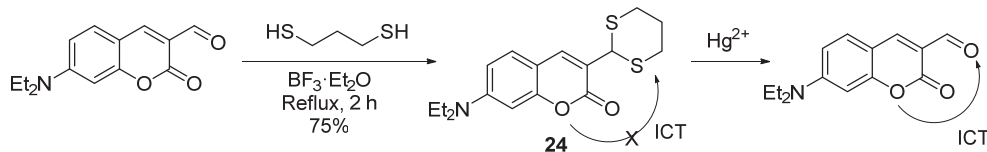
除了上面提到的三种反应类型外,还有一些汞诱导的特殊化学反应^[144],包括烯烃氧汞化反应^[145]、炔烃加成反应^[146]和苯硼酸置换反应^[147]等断键型反应,都可被用来设计检测 Hg^{2+} 的探针。

Lee 课题组^[148]以苊作为荧光团,苯硼酸作为反应位点,构建了一种高选择性的 Hg^{2+} 探针 25 (Eq. 15)。加入 Hg^{2+} 后,探针 25 的亲水硼酸部分与 Hg^{2+} 反应,生成的芳基汞产物由于疏水性增加而在水溶液中发生聚集,故探针 25 与 Hg^{2+} 的反应可进一步应用于去除样品中的 Hg^{2+} 并通过荧光光谱红移检测 Hg^{2+} 。



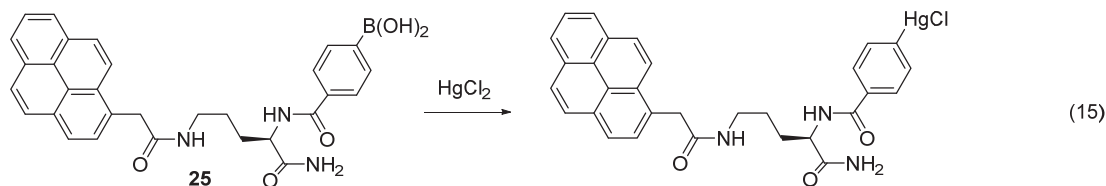
图式 8 探针 23 的合成及其作用机理

Scheme 8 Synthesis of fluorescent probe 23 and its function mechanism



图式 9 探针 24 的合成及其作用机理

Scheme 9 Synthesis of fluorescent probe 24 and its function mechanism



3 总结与展望

近年来, 各种设计、合成有机小分子类汞离子荧光探针的研究, 无论是基于配位型反应的, 还是基于断键型反应的, 都得到了快速地发展, 极大地促进了实际样品中汞离子的检测. 但是, 从绿色化学的角度看, 目前利用易得原料与绿色反应的报道仍然有限. 同时, 一些有机小分子荧光探针本身具有一定的毒性, 且检测时往往要加入一定量有机溶剂, 会对环境及生物样品造成损伤, 不易实现样品的实时原位检测. 此外, 目前许多的汞离子探针的荧光团主要集中在紫外-可见光区, 使其在细胞及生物体内荧光成像中的应用受到限制.

因此, 基于荧光素类^[119]、硅罗丹明类^[130]、香豆素类^[144]等具有生物相容性的化合物, 以各种原子经济性反应来进一步开发具有低毒性、水溶性以及近红外响应的荧光探针, 以期能够实现环境、生物样品中汞离子的高效检测, 也能实现细胞及生物体内汞离子的荧光成像分析, 仍然是未来的研究重点. 特别是根据不同的反应类型, 设计独特的“Turn On”响应型探针分子, 其在新型小分子汞离子荧光探针的探索中值得关注.

References

- [1] Liu, Z. C.; Chen, B. N.; Wang, L. A.; Urbanovich, O.; Nagorskaya, L.; Li, X.; Tang, L. *J. Hazard. Mater.* **2020**, *400*, 123138.
- [2] Budnik, L. T.; Casteleyn, L. *Sci. Total Environ.* **2019**, *654*, 720.
- [3] Wang, Y.; Zhang, L. W.; Chen, L. X. *Anal. Chem.* **2019**, *92*, 1997.
- [4] Shuai, H.; Xiang, C.; Qian, L.; Bin, F.; Liu, X. H.; Ding, J. P.; Chang, Z.; Liang, J. H.; Zeng, W. B. *Dyes Pigm.* **2021**, *187*, 109125.
- [5] Wang, Y.; Zhang, L.; Han, X. Y.; Zhang, L. W.; Wang, X. Y.; Chen, L. X. *Chem. Eng. J.* **2020**, *406*, 127166.
- [6] Wang, D.; Marin, L.; Cheng, X. J. *Int. J. Biol. Macromol.* **2022**, *198*, 194.
- [7] Qi, M. R.; Zhang, Z. H.; Li, L.; Mu, X. Y.; Wang, Y. *Food Chem.* **2023**, *408*, 135211.
- [8] Chen, S.-Y.; Li, Z.; Li, K.; Yu, X.-Q. *Coord. Chem. Rev.* **2021**, *429*, 213691.
- [9] Wu, D.; Ma, M. Y.; Zhang, M. L.; Xiao, Y. N.; Yu, H. B.; Shao, Y. H.; Zhang, X. F.; Cheng, Z. H.; Xiao, W. *Dyes Pigm.* **2022**, *198*, 110001.
- [10] Bhardwaj, V.; Nurchi, V. M.; Sahoo, S. K. *Pharmaceuticals* **2021**, *12*, 123.
- [11] Yuan, Z. H.; Yang, Y. S.; Lv, P. C.; Zhu, H. L. *Crit. Rev. Anal. Chem.* **2020**, *52*, 250.
- [12] Aderinto, S. O. *Chem. Pap.* **2020**, *74*, 3195.
- [13] Kaewnok, N.; Sirirak, J.; Jungstutiwong, S.; Wongnongwa, Y.; Kamkaew, A.; Petdum, A.; Panchan, W.; Sahasithiwat, S.; Sooksimuang, T.; Charoenpanich, A.; Wanichacheva, N. *J. Hazard. Mater.* **2021**, *418*, 126242.
- [14] Kumar, A.; Sardhalia, V.; Sahoo, P. R.; Kumar, A.; Kumar, S. *J. Mol. Struct.* **2021**, *1235*, 130233.
- [15] Ravichandiran, P.; Kaliannagounder, V. K.; Maroli, N.; Boguszewska-Czubara, A.; Maslyk, M.; Kim, A. R.; Park, B.-H.; Han, M.-K.; Kim, C. S.; Park, C. H.; Yoo, D. J. *Spectrochim. Acta, Part A* **2021**, *257*, 119776.
- [16] Erdemir, S.; Oguz, M.; Malkondu, S. *Anal. Chim. Acta* **2022**, *1192*, 339353.
- [17] Li, G. J.; Guan, Y. H.; Ye, F. Y.; Liu, S. H.; Yin, J. *Spectrochim. Acta, Part A* **2020**, *239*, 118465.
- [18] Tripathy, M.; Subuddhi, U.; Patel, S. *Dyes Pigm.* **2020**, *174*, 108054.
- [19] Verma, A.; Modi, K.; Dey, S.; Kongor, A.; Panchal, M.; Vora, M.; Panjwani, F.; Jain, V. K. *J. Fluoresc.* **2022**, *32*, 637.
- [20] Xue, S. R.; Wang, P.; Chen, K. *Spectrochim. Acta, Part A* **2020**, *226*, 117616.
- [21] Divya, D.; Thennarasu, S. *Spectrochim. Acta, Part A* **2020**, *243*, 118796.
- [22] Wang, S. X.; Cao, J.; Cheng, Y. X.; Lu, C. H. *Chem. Res. Chin. Univ.* **2019**, *35*, 967.
- [23] Liu, D. Y.; Zhu, H. L.; Shi, J.; Deng, X. X.; Zhang, T. T.; Zhao, Y.; Qi, P. P.; Yang, G. M.; He, H. R. *Anal. Methods* **2019**, *11*, 3150.
- [24] Shen, Q. Q.; Kong, X. X.; Li, K. Y.; Wan, T. T.; Dong, J. P.; Wu, H. L. *J. Chin. Chem. Soc.* **2022**, *69*, 960.
- [25] Mahata, S.; Kumar, S.; Dey, S.; Mandal, B. B.; Manivannan, V. *Inorg. Chim. Acta* **2022**, *535*, 120876.
- [26] Su, M. J.; Liu, C. Y.; Zhang, Y.; Rong, X. D.; Wang, X.; Li, X. W.; Wang, K.; Zhu, H. C.; Zhu, B. C. *Anal. Chim. Acta* **2022**, *1230*, 340337.
- [27] Said, A. I.; Staneva, D.; Angelova, S.; Grabchev, I. *Sensors* **2023**, *23*, 399.
- [28] Bahta, M.; Ahmed, N. *J. Photochem. Photobiol., A* **2019**, *378*, 85.
- [29] Su, M. J.; Liu, C. Y.; Liang, Y. Y.; Zhang, Y.; Rong, X. D.; Wang, X.; Li, X. W.; Wang, K.; Zhu, H. C.; Yu, M. H.; Sheng, W. L.; Zhu, B. C. *New J. Chem.* **2022**, *46*, 10951.
- [30] Liu, S. D.; Zhang, X.; Yan, C. X.; Zhou, P. P.; Zhang, L.; Li, Q. Z.; Zhang, R. J.; Chen, L. X.; Zhang, L. W. *J. Hazard. Mater.* **2021**, *424*, 127701.
- [31] Panchenko, P. A.; Fedorov, Y. V.; Fedorova, O. A. *J. Photochem. Photobiol., A* **2018**, *364*, 124.
- [32] Bu, F. Q.; Zhao, B.; Kan, W.; Ding, L. M.; Liu, T.; Wang, L. Y.; Song, B.; Wang, W. B.; Deng, Q. G. *J. Photochem. Photobiol., A* **2020**, *387*, 112165.
- [33] Ngororabanga, J. M. V.; Moyo, C. B.; Tshentu, Z. R. *Spectrochim. Acta, Part A* **2020**, *242*, 118651.
- [34] Krishnan, U.; Iyer, S. K. *Photochem. Photobiol.* **2022**, *98*, 843.
- [35] Sidana, N.; Devi, P.; Kaur, H. *Opt. Mater.* **2022**, *124*, 111985.
- [36] Kaur, B.; Gupta, A.; Kaur, N. *Microchem. J.* **2020**, *153*, 104508.
- [37] Tumay, S. O.; Yesilot, S. J. *Photochem. Photobiol., A* **2021**, *407*, 113093.
- [38] Chen, W.; Guan, Y. H.; Chen, Q.; Ren, J.; Xie, Y.; Yin, J. *Dyes Pigm.* **2022**, *200*, 110134.
- [39] Malankar, G. S.; Shelar, D. S.; Manikandan, M.; Patra, M.; Butcher, R. J.; Manjare, S. T. *Dalton Trans.* **2022**, *51*, 10069.
- [40] Haldar, U.; Lee, H. I. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2019**, *11*, 13685.
- [41] Tan, Y.-H.; Li, J.-X.; Huo, J.-P.; Xue, F.-L.; Wang, Z.-Y. *Synth. Commun.* **2014**, *44*, 2974.
- [42] Huo, J.-P.; Luo, J.-C.; Wu, W.; Xiong, J.-F.; Mo, G.-Z.; Wang, Z.-Y. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2013**, *52*, 11850.
- [43] Shi, W. J.; Liu, J. Y.; Lo, P. C.; Ng, D. K. P. *Chem. Asian J.* **2019**, *14*, 1059.

- [44] Saiyasombat, W.; Kiatissevi, S. *RSC Adv.* **2021**, *11*, 3703.
- [45] Yu, B.; Yuan, R. M.; He, T. Z.; Liang, L. J.; Huang, K. *J. Fluoresc.* **2022**, *32*, 2077.
- [46] He, H. F.; Meng, X. Y.; Deng, L. L.; Sun, Q.; Huang, X. L.; Lan, N.; Zhao, F. *Org. Biomol. Chem.* **2020**, *18*, 6357.
- [47] Meng, X. Y.; Wang, J. B.; Li, X.; Sun, Q.; Tu, Q. D.; Liu, X. H.; He, H. F.; Zhao, F. *Microchem. J.* **2021**, *169*, 106551.
- [48] Kraithong, S.; Panchan, W.; Charoenpanich, A.; Sirirak, J.; Sathasithiwat, S.; Swanglap, P.; Promarak, V.; Thamyongkit, P.; Wanchacheva, N. *J. Photochem. Photobiol., A* **2020**, *389*, 112224.
- [49] Wang, J. H.; Liu, Y. M.; Dong, Z. M.; Chao, J. B.; Wang, H.; Wang, Y.; Shuang, S. M. *J. Hazard. Mater.* **2020**, *382*, 121056.
- [50] Wang, B.-W.; Jiang, K.; Li, J.-X.; Luo, S.-H.; Wang, Z.-Y.; Jiang, H.-F. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2020**, *59*, 2338.
- [51] Wang, P.; Xue, S. R.; Chen, B.; Liao, F. *Anal. Bioanal. Chem.* **2022**, *414*, 4717.
- [52] Li, Y. X.; Zhang, Y. L.; Wang, M.; Wang, D. J.; Chen, K.; Lin, P. C.; Ge, Y. S.; Liu, W. S.; Wu, J. *J. Hazard. Mater.* **2021**, *415*, 125712.
- [53] Zhang, Y. Q.; Zhou, H.; Du, X. R.; Guo, X.; Wang, Q. S.; Zeng, X. *J. Lumin.* **2022**, *244*, 118738.
- [54] Selvaraj, M.; Rajalakshmi, K.; Ahn, D.-H.; Yoon, S.-J.; Nam, Y.-S.; Lee, Y.; Xu, Y.-G.; Song, J.-W.; Lee, K.-B. *Anal. Chim. Acta* **2021**, *1148*, 238178.
- [55] Tian, J.-J.; Deng, D.-D.; Wang, L.; Chen, Z.; Pu, S.-Z. *Front. Chem.* **2022**, *9*, 811294.
- [56] Tang, A. L.; Yin, Y.; Chen, Z.; Fan, C. B.; Liu, G.; Pu, S. Z. *Tetrahedron* **2019**, *75*, 130489.
- [57] Tang, A. L.; Chen, Z.; Deng, D. D.; Liu, G.; Tu, Y. Y.; Pu, S. Z. *RSC Adv.* **2019**, *9*, 11865.
- [58] Jagadhane, K. S.; Bhosale, S. R.; Gunjal, D. B.; Nille, O. S.; Kolekar, G. B.; Kolekar, S. S.; Dongale, T. D.; Anbhule, P. V. *ACS Omega* **2022**, *7*, 34888.
- [59] Kumar, A.; Kumar, S.; Chae, P. S. *Dyes Pigm.* **2020**, *181*, 108522.
- [60] Rajadurai, M.; Reddy, E. R. *RSC Adv.* **2021**, *11*, 14862.
- [61] Satheeshkumar, K.; Nandhini, C.; Shanmugapriya, R.; Vennila, K. N.; Elango, K. P.; Kumar, P. S. *Inorg. Chem. Commun.* **2022**, *139*, 109299.
- [62] Liu, Q.-S.; Yang, Z.-H.; Wang, Z.-L.; Sun, Y.; Chen, L.-L.; Sun, L.; Sun, X.-B.; Gu, W. *J. Photochem. Photobiol., A* **2022**, *423*, 113597.
- [63] Mondal, S.; Patra, N.; Nayek, H. P.; Hira, S. K.; Chatterjee, S.; Dey, S. *Photochem. Photobiol. Sci.* **2020**, *19*, 1211.
- [64] Ye, F.; Liang, X. M.; Xu, K. X.; Pang, X. X.; Chai, Q.; Fu, Y. *Talanta* **2019**, *200*, 494.
- [65] Hu, L.; Xie, K. L.; Gao, A. Q.; Hu, Y.; Hou, A. Q. *Dyes Pigm.* **2022**, *199*, 110048.
- [66] Guan, W. L.; Zhang, Y. F.; Zhang, Q. P.; Zhang, Y. M.; Wei, T. B.; Yao, H.; Lin, Q. *J. Lumin.* **2022**, *244*, 118722.
- [67] Elmas, S. N. K.; Dincer, Z. E.; Erturk, A. S.; Bostanci, A.; Karagoz, A.; Koca, M.; Sadi, G.; Yilmaz, I. *Spectrochim. Acta, Part A* **2020**, *224*, 117402.
- [68] Ngororabanga, J. M. V.; Tshentu, Z. R.; Mama, N. *J. Fluoresc.* **2020**, *30*, 985.
- [69] Isaad, J.; El Achari, A. *J. Lumin.* **2022**, *243*, 118668.
- [70] Muthusamy, S.; Rajalakshmi, K.; Zhu, D. W.; Zhu, W. H.; Wang, S. J.; Lee, K. B.; Xu, H. J.; Zhao, L. *Sens. Actuators, B* **2021**, *346*, 130534.
- [71] Isaad, J.; Malek, F.; El Achari, A. *J. Mol. Struct.* **2022**, *1270*, 133838.
- [72] Rathod, R. V.; Bera, S.; Maity, P.; Mondal, D. *ACS Omega* **2020**, *5*, 4982.
- [73] Xue, S. S.; Xie, Z. F.; Wen, Y. P.; He, J. W.; Liu, Y. C.; Shi, W. *ChemistrySelect* **2021**, *6*, 7123.
- [74] Yin, P. C.; Niu, Q. F.; Liu, J. Q.; Wei, T.; Hu, T. T.; Li, T. D.; Qin, X. Y.; Chen, J. B. *Sens. Actuators, B* **2021**, *331*, 129418.
- [75] Aydin, D.; Yilmaz, I. *J. Photochem. Photobiol., A* **2021**, *414*, 113280.
- [76] Erdemir, E.; Suna, G.; Gunduz, S.; Sahin, M.; Eglence-Bakir, S.; Karakus, E. *Food Chem.* **2022**, *371*, 131309.
- [77] Musikavanhu, B.; Muthusamy, S.; Zhu, D. W.; Xue, Z. L.; Yu, Q.; Chiyumba, C. N.; Mack, J.; Nyokong, T.; Wang, S. J.; Zhao, L. *Spectrochim. Acta, Part A* **2022**, *264*, 120338.
- [78] Yu, S. B.; Gao, L.; Li, R.; Fu, C.; Meng, W.; Wang, L.; Li, L. Z. *Spectrochim. Acta, Part A* **2021**, *250*, 119246.
- [79] Gharami, S.; Aich, K.; Ghosh, P.; Patra, L.; Murmu, N.; Mondal, T. K. *Dalton Trans.* **2020**, *49*, 187.
- [80] Wang, L. Y.; Lou, C. H.; Duan, S. Y.; Cheng, D. Y.; Wang, A. Q.; Zhao, B.; Zhao, H. P.; Yin, G. M.; Zhao, M. *Inorg. Chem. Commun.* **2020**, *119*, 108096.
- [81] Darroudi, M.; Ziarani, G. M.; Ghasemi, J. B.; Badiei, A. *J. Mol. Struct.* **2021**, *1241*, 130626.
- [82] Ergun, E. G. C.; Ertas, G.; Eroglu, D. *J. Photochem. Photobiol., A* **2020**, *394*, 112469.
- [83] Li, A.-L.; Wang, Z.-L.; Wang, W.-Y.; Liu, Q.-S.; Sun, Y.; Wang, S.-F.; Gu, W. *Microchem. J.* **2021**, *160*, 105682.
- [84] Ziarani, G. M.; Roshankar, S.; Mohajer, F.; Badiei, A.; Karimi-Maleh, H.; Gaikwad, S. V. *Environ. Res.* **2022**, *212*, 113245.
- [85] Zhang, Y.; Liu, C. Y.; Su, M. J.; Rong, X. D.; Wang, X.; Wang, K.; Li, X. W.; Zhu, H. C.; Yu, M. H.; Sheng, W. L.; Zhu, B. C. *J. Photochem. Photobiol., A* **2022**, *425*, 113706.
- [86] Kumar, A.; Hur, W.; Seong, G. H.; Kumar, S.; Chae, P. S. *Dyes Pigm.* **2022**, *198*, 110025.
- [87] Lv, H. H.; Yuan, G.; Zhang, G. B.; Ren, Z. Q.; He, H. P.; Sun, Q.; Zhang, X. H.; Wang, S. F. *Dyes Pigm.* **2020**, *172*, 107658.
- [88] Bhatt, S.; Vyas, G.; Paul, P. *J. Fluoresc.* **2020**, *30*, 1531.
- [89] Wang, L. Y.; Lou, C. H.; Zhao, M.; Zhao, B.; Zhao, H. P.; Ma, W. H.; Wang, A. Q.; Wang, X.; Wang, N.; Li, Y. F. *Inorg. Chem. Commun.* **2021**, *129*, 108662.
- [90] Muzey, B.; Naseem, A. *Photochem. Photobiol., A* **2020**, *391*, 112354.
- [91] Panchenko, P. A.; Efremenko, A. V.; Polyakova, A. S.; Feofanov, A. V.; Ustimova, M. A.; Fedorov, Y. V.; Fedorova, O. *Biosensors* **2022**, *12*, 770.
- [92] Tripathy, M.; Subuddhi, U.; Patel, S. *ChemistrySelect* **2020**, *5*, 4803.
- [93] Chan, C. M.; Liu, H. R.; Xue, Z. L. *Microchem. J.* **2021**, *166*, 106247.
- [94] Shi, W. J.; Liu, J. Y.; Lo, P. C.; Ng, D. K. P. *Chem. Asian J.* **2019**, *14*, 1059.
- [95] Seenan, S.; Manickam, S.; Iyer, S. K. *New J. Chem.* **2021**, *45*, 17667.
- [96] Bahta, M.; Ahmed, N. *J. Photochem. Photobiol., A* **2019**, *373*, 154.
- [97] Wei, P.; Xiao, L.; Gou, Y. T.; He, F.; Wang, P.; Yang, X. P. *Spectrochim. Acta, Part A* **2023**, *285*, 121836.
- [98] Erdemir, S.; Malkondu, S. *J. Mol. Liq.* **2021**, *326*, 115279.
- [99] Yu, Y. M.; Sheng, W. L.; Liu, C. Y.; Gao, N.; Tian, B.; Zhu, H. C.; Jia, P.; Li, Z. L.; Zhang, X.; Wang, K.; Li, X. W.; Zhu, B. C. *Spectrochim. Acta, Part A* **2021**, *249*, 119279.
- [100] Mohamed, M. B. I.; El-Sedik, M. S.; Youssef, Y. A.; Mohamed, N. A.; Aysha, T. S. *J. Photochem. Photobiol., A* **2022**, *433*, 114206.
- [101] Picard-Lafond, A.; Lariviere, D.; Boudreau, D. *ACS Omega* **2020**, *5*, 701.
- [102] Wang, G. M.; Xu, W. J.; Liu, Y. F.; Fu, N. Y. *Microchem. J.* **2022**, *179*, 107481.
- [103] Yu, Y. M.; Liu, C. Y.; Tian, B.; Cai, X. Y.; Zhu, H. C.; Jia, P.; Li, Z. L.; Zhang, X.; Sheng, W. L.; Zhu, B. C. *Dyes Pigm.* **2020**, *177*, 108290.
- [104] Li, X. M.; Li, X.; Zhao, H.; Kang, H. M.; Fan, C. B.; Liu, G.; Pu, S. *J. Fluoresc.* **2021**, *31*, 1513.
- [105] Erdemir, S. *Sens. Actuators, B* **2019**, *290*, 558.
- [106] Xu, Z. Y.; He, X. D.; Han, L.; Wang, X. H.; Li, H. S.; Chen, J. R.; Xu, L. Q.; Luo, H. Q.; Li, N. B. *Chem. Eng. J.* **2022**, *444*, 136601.
- [107] Samanta, T.; Das, N.; Patra, D.; Kumar, P.; Sharmistha, B.; Shunmugam, R. *ACS Sustainable Chem. Eng.* **2021**, *9*, 5196.
- [108] Choi, M. G.; Yun, B. H.; Kim, H. M.; Ahn, S.; Chang, S. K. *RSC Adv.* **2022**, *12*, 24107.
- [109] Du, B. X.; Li, Q.; Huang, K.; Wang, Q.; Liang, L. J. *J. Photochem.*

- Photobiol., A* **2023**, *436*, 114419.
- [110] Singh, S.; Coulomb, B.; Boudenne, J.-L.; Bonne, D.; Dumur, F.; Simon, B.; Robert-Peillard, F. *Talanta* **2021**, *224*, 121909.
- [111] Yang, X. F.; Ding, Y. M.; Li, Y. X.; Yan, M.; Cui, Y.; Sun, G. X. *Spectrochim. Acta, Part A* **2021**, *258*, 119868.
- [112] Vanjare, B. D.; Mahajan, P. G.; Ryoo, H.-I.; Dige, N. C.; Choi, N. G.; Han, Y.; Kim, S. J.; Kim, C. H.; Lee, K. H. *Sens. Actuators, B* **2021**, *331*, 129308.
- [113] Gauthama, B. U.; Narayana, B.; Sarojini, B. K.; Suresh, N. K.; Sangappa, Y.; Kudva, A. K.; Satyanarayana, G.; Raghu, S. V. *Microchem. J.* **2021**, *166*, 106233.
- [114] Hu, W.; Wang, J. Y. *Dalton Trans.* **2022**, *51*, 1005.
- [115] Wei, T.-B.; Zhao, Q.; Li, Z.-H.; Dai, X.-Y.; Niu, Y.-B.; Yao, H.; Zhang, Y.-M.; Qu, W.-J.; Lin, Q. *Dyes Pigm.* **2021**, *192*, 109436.
- [116] Li, B.; Tian, F. L.; Hua, Y. P. *RSC Adv.* **2022**, *12*, 21129.
- [117] Wei, G.; Lin, N. B.; Gu, Y. L.; Ren, X.; Zhao, G.; Guang, S. Y.; Feng, J. H.; Xu, H. Y. *Sens. Actuators, B* **2020**, *321*, 128532.
- [118] Pattaweepaiboon, S.; Nanok, T.; Kaewchangwat, N.; Suttisintong, K.; Sirisaksoontorn, W. *Dyes Pigm.* **2021**, *186*, 108996.
- [119] Mohammad, H.; Islam, A. M.; Sasmal, M.; Prodhon, C.; Ali, M. *Inorg. Chim. Acta* **2022**, *543*, 121165.
- [120] Wang, Y. S.; Ding, H. C.; Zhu, Z. F.; Fan, C. B.; Tu, Y. Y.; Liu, G.; Pu, S. Z. *J. Photochem. Photobiol., A* **2020**, *309*, 112302.
- [121] Huang, K.; Liu, Y. T.; Zhao, P.; Liang, L. J.; Wang, Q.; Qin, D. B. *Spectrochim. Acta, Part A* **2022**, *282*, 121688.
- [122] Wen, D.; Deng, X. K.; Xu, G.; Wu, H. R.; Yu, Y. H. *J. Mol. Struct.* **2021**, *1236*, 130323.
- [123] Zhang, Q.; Ding, H. C.; Xu, X. H.; Wang, H. X.; Liu, G.; Pu, S. Z. *Spectrochim. Acta, Part A* **2022**, *276*, 121242.
- [124] Zhu, Z. F.; Ding, H. C.; Wang, Y. S.; Fan, C. B.; Tu, Y. Y.; Liu, G.; Pu, S. Z. *J. Photochem. Photobiol., A* **2020**, *400*, 112657.
- [125] Zhang, Q.; Ding, H. C.; Xu, X. H.; Liu, G.; Pu, S. Z. *Inorg. Chem. Commun.* **2022**, *139*, 109352.
- [126] Zhao, M.; Shao, G.-K.; Guo, Y.-S.; Tang, Y.-L.; Liu, J.-B.; Guo, D.-S. *New J. Chem.* **2020**, *44*, 12538.
- [127] Huang, K.; Liu, Y. T.; Li, Q.; Yu, B.; Liang, L. J.; Qin, D. B. *Spectrochim. Acta, Part A* **2022**, *281*, 121651.
- [128] Chen, S.; Wang, W. J.; Yan, M. M.; Tu, Q.; Chen, S.-W.; Li, T. B.; Yuan, M.-S.; Wang, J. Y. *Sens. Actuators, B* **2018**, *255*, 2086.
- [129] Zhao, M.; Guo, Y.-S.; Fu, G.-D.; Wang, Q.; Sheng, W.-L.; Guo, D.-S. *Microchem. J.* **2021**, *171*, 106855.
- [130] Zhao, M.; Guo, Y.-S.; Fu, G.-D.; Xue, A.-Q.; Shao, Q.-H.; Wang, Q.; Guo, D.-S. *Spectrochim. Acta, Part A* **2020**, *248*, 119252.
- [131] Liu, Y. L.; Yang, L.; Li, L.; Liang, X. M.; Li, S. J.; Fu, Y. *Spectrochim. Acta, Part A* **2020**, *241*, 118678.
- [132] Liu, J. F.; Li, J.; Tang, J.; Yang, X. P.; Zhang, D.; Ye, Y.; Zhao, Y. F. *Talanta* **2021**, *234*, 122606.
- [133] Cheng, X.; Huang, S.; Lei, Q.; Chen, F.; Zheng, F.; Zhong, S. B.; Huang, X. Y.; Feng, B.; Feng, X. P.; Zeng, W. B. *Chin. Chem. Lett.* **2022**, *33*, 1861.
- [134] Tang, H. J.; Wang, Y. H.; Chen, Z. Y.; Yang, K. X.; Qin, J.; Li, X. H.; Li, H. J.; Gao, L.; Lu, S. Y.; Wang, K. M. *Spectrochim. Acta, Part A* **2022**, *279*, 121396.
- [135] Jiang, L.; Zheng, T.; Xu, Z. X.; Li, J. Y.; Li, H. Q.; Tang, J. J.; Liu, S. C.; Wang, Y. Y. *Spectrochim. Acta, Part A* **2022**, *271*, 120916.
- [136] Cui, W.-L.; Zhang, Z.-H.; Wang, L.; Qu, J. B.; Wang, J.-Y. *Spectrochim. Acta, Part A* **2021**, *267*, 120516.
- [137] Qi, Y. G.; Li, Y. J.; Nan, T. T.; Li, H. Q.; Tang, J. J.; Liu, S. C.; Wang, Y. Y. *Opt. Mater.* **2022**, *123*, 111929.
- [138] Wang, Z. L.; Zhang, Y.; Yin, J.; Yang, Y. Q.; Luo, H.; Song, J.; Xu, X.; Wang, S. F. *ACS Sustainable Chem. Eng.* **2020**, *8*, 12348.
- [139] Jothi, D.; Iyer, S. K. *Inorg. Chem. Commun.* **2022**, *143*, 109735.
- [140] Erdemir, S.; Malkondu, S. *Food Chem.* **2022**, *376*, 131951.
- [141] Pan, J. M.; Ma, J.; Liu, L.; Li, D. H.; Huo, Y. T.; Liu, H. J. *Photochem. Photobiol., A* **2021**, *416*, 113322.
- [142] Pei, S.-C.; Li, C.-Z.; Pei, X.-Y.; Zeng, W.-H.; Zhang, Y.-Y.; Jiang, K.-X.; Huang, X.; Liao, X.-L.; Chen, J. *Spectrochim. Acta, Part A* **2022**, *285*, 121886.
- [143] Li, H.; Sheng, W. L.; Wang, L. Z.; Meng, X.; Duan, H. D.; Chi, L. Q. *RSC Adv.* **2021**, *11*, 23597.
- [144] Li, C. Q.; Xiao, L.; Zhang, Q. Y.; Cheng, X. J. *Spectrochim. Acta, Part A* **2020**, *243*, 118763.
- [145] Choudhary, N. K.; Mittapelli, L. L.; Roy, P. K.; Das, G.; Mandal, M.; Gore, K. R. *Spectrochim. Acta, Part A* **2022**, *285*, 121887.
- [146] Tutuncu, B. B.; Cebeci, M.; Emrullahoglu, M. *Chem. - Asian J.* **2022**, *17*, e202200273.
- [147] Subedi, S.; Neupane, L. N.; Mehta, P. K.; Lee, K. H. *Dyes Pigm.* **2021**, *191*, 109374.
- [148] Subedi, S.; Neupane, L. N.; Yu, H.; Lee, K.-H. *Sens. Actuators, B* **2021**, *338*, 129814.

(Cheng, F.)