

基于黄酮醇的新型荧光探针的合成及应用研究

曾碧涛¹, 钟学芳², 赵志刚², 石治川^{2*}

(1. 宜宾职业技术学院, 四川 宜宾 644003; 2. 西南民族大学化学与环境学院, 四川 成都 610225)

摘要:以末端氯甲酸烯丙酯作为识别位点, 3-羟基黄酮衍生物作为荧光团, 通过特定的钯触发的裂解过程设计并合成了一种有较大红移的新型 Pd²⁺ 荧光探针 (ZRC)。利用紫外-可见吸收光谱和荧光发射光谱研究了探针 ZRC 对 Pd²⁺ 的识别效果, 结果表明, 探针 ZRC 在温和条件下对溶液中的 Pd²⁺ 具有快速响应、高选择性和高灵敏度, 检测限低至 3.2 nmol/L。此外, 探针 ZRC 还成功应用于斑马鱼体和实际液体样品中的 Pd²⁺ 检测。

关键词: 荧光探针; 钯离子; 黄酮醇; 烯丙基碳酸酯; 反应型

中图分类号: O656.9

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2023)10-0251-06

DOI: 10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2023.10.045

Synthesis and application of novel fluorescent probes based on flavonol

ZENG Bi-tao¹, ZHONG Xue-fang², ZHAO Zhi-gang², SHI Zhi-chuan^{2*}

(1. Yibin Vocational & Technical College, Yibin 644003, China;

2. College of Chemistry & Environment, Southwest Minzu University, Chengdu 610225, China)

Abstract: 2-(5-Bromothiophen-2-yl)-4-oxy-4h-chroene-3-yl acrylate (ZRC), a novel Pd²⁺ fluorescent probe with significant red shift, is designed and synthesized through a specific palladium triggered cleavage process by using allyl chloroformate as the recognition site and 3-hydroxyflavonoid derivatives as the fluorescent group. The detection effect of ZRC probe on Pd²⁺ is studied by means of UV-Vis absorption spectra and fluorescence emission spectra. It is indicated that ZRC probe shows fast response, high selectivity and high sensitivity to Pd²⁺ in solution under mild conditions. The detection limit is as low as 3.2 nM. In addition, ZRC probe is also successfully applied to detect Pd²⁺ in zebrafish body and actual water samples.

Key words: fluorescent probe; palladium ion; flavonol; allyl carbonate; reactive

钯是一种重要的过渡金属,在医药、化工、医疗器械、材料、电子等诸多领域受到广泛应用,对其多领域前沿的研究也日益活跃^[1-5]。研究表明,钯离子与含硫醇的氨基酸和蛋白质结合可抑制酶的活性,引起接触性皮炎、牙龈疾病和心功能抑制^[6-7]。为了保护人们的健康,欧洲药品评估机构(EMA)将药物的含钯浓度限制为 $5 \times 10^{-6} \sim 10 \times 10^{-6} \mu\text{mol/L}$, 建议每日膳食中钯的安全摄入量小于 $1.5 \sim 15 \text{ mg}$ ^[8]。因此,探索高效、简便、快速的钯离子检测分析方法对生物系统、环境和食品具有重要意义。

目前,有许多报道检测钯离子的传统方法^[9-11],虽然这些检测方法对钯的敏感性突出,但存在抗干扰性弱、水溶性差、响应时间长等缺点,限制了其应用。与传统检测方法相比,荧光探针检测方法具有

灵敏高效、操作便捷、响应迅速等优点,在实时和原位检测方面具有巨大的发展潜力。因此,荧光探针分析方法越来越受关注^[12-15]。

黄酮醇是一种重要的天然产物,普遍存在于水果和蔬菜中,由于具有超低的生物毒性和良好的生物相容性,被认为是具有生物应用前景的荧光团^[16-18]。此外,黄酮类衍生物中的 3-羟基黄酮衍生物因固有的基于激发态的分子内质子转移(ESIPT)过程,使其具有优异的光稳定性和较高的荧光量子产率^[19]。设计了一种基于 ESIPT 响应机制的新型荧光探针 ZRC(图 1)用于检测 Pd²⁺。该探针对 Pd²⁺ 的响应机制是基于特定的钯触发裂解过程,它以黄酮醇为荧光团,末端氯甲酸烯丙基为识别位点。实验结果表明,探针 ZRC 可用于检测 Pd²⁺,具有高选

收稿日期:2023-05-22;修回日期:2023-08-09

基金项目:宜宾职业技术学院院级重点科研项目(22ZRZD-07)

作者简介:曾碧涛(1982-),男,硕士,副教授,研究方向为有机合成, zbt917@163.com;石治川(1985-),男,硕士,高级实验师,研究方向为有机小分子合成,通讯联系人, szc169@163.com。

择性、高灵敏度且检出限低至 3.2 nmol/L、响应时间快等优良性能。

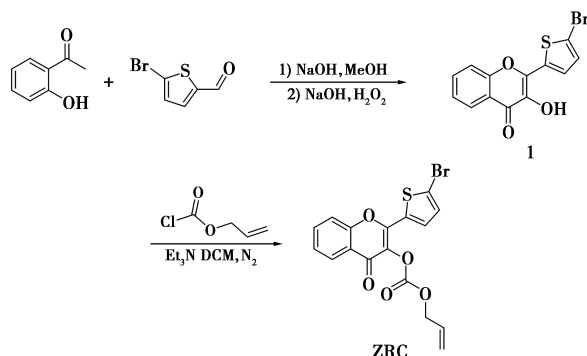


图 1 探针 ZRC 的合成路线

1 仪器与试剂

1.1 仪器

Dual-FL 型快速荧光光谱仪(日本 HORIBA 公司); Cary 600 FT-IR 红外光谱仪(新加坡安捷伦公司, KBr 压片); 核磁共振波谱仪(Me_4Si 作内标, 400 MHz-DD2400-MR, 新加坡安捷伦公司); WP-UPT-10 型超纯水机(四川沃特水处理设备有限公司); FE28 型 pH 计(美国梅特勒-托利多公司); WRS-1B 型数字熔点仪(上海申光仪器仪表有限公司)。

1.2 试剂

2-羟基苯乙酮、5-溴噻吩-2-甲醛、氯甲酸烯丙酯、甲醇、乙醇、氢氧化钠、三乙胺、乙酸乙酯、石油醚、二氯甲烷, 均为分析纯。

2 实验方法

2.1 中间体 1 的合成

在 2-羟基苯乙酮(1.16 mL, 9.65 mmol) 和 5-溴-2-噻吩醛(1.15 mL, 9.65 mmol) 的甲醇溶液(50 mL) 中滴加 5 mol/L NaOH 溶液(6 mL)。在室温下搅拌反应混合物 24 h, 然后滴入 30% 过氧化氢溶液(2 mL)。将得到的混合物在室温下搅拌 5 h, 然后倒入冷水(300 mL), 用醋酸酸化至 pH=4。减压过滤, 并用水和环己烷淋洗, 得到黄色固体; 产率为 65%; M. p. 162~165°C。IR(neat): 3 454, 2 374, 1 612, 1 434, 1 272, 744 cm^{-1} 。 ^1H NMR(400 MHz, DMSO- d_6), δ 10.59(s, 1H), 8.06(d, $J=7.2$ Hz, 1H), 7.76(d, $J=6.2$ Hz, 1H), 7.68(d, $J=12.1$ Hz, 2H), 7.42(dd, $J=14.3, 6.4$ Hz, 2H)。 ^{13}C NMR(100 MHz, DMSO- d_6), δ 172.42, 154.53, 142.49,

137.22, 134.19, 133.99, 131.31, 128.63, 125.26, 125.06, 122.31, 118.56, 117.56。HRMS; m/z (%) calcd for $\text{C}_{13}\text{H}_7\text{BrO}_3\text{S}$: 322.937 2 [$\text{M} + \text{H}^+$], Found: 322.937 3。

2.2 探针 ZRC 的合成

在 0°C 下, 将化合物 1(0.5 mg, 1.6 mmol) 和氯甲酸烯丙酯(0.2 mL, 1.9 mmol) 溶于干燥的二氯甲烷(10 mL) 中, 搅拌 5 min。向反应液中逐滴加入 Et_3N (0.2 mL, 1.6 mmol) 后, 在 0°C 下反应 2 h, TLC 监测反应进程。待原料反应完毕后, 旋出溶剂, 用石油醚和乙酸乙酯(20:1, v/v) 的混合溶剂进行柱层析分离纯化, 得到黄色固体探针 ZRC(326 mg); 产率为 80%; M. p. 182~186°C。IR(neat): 3 458, 2 375, 1 781, 1 660, 1 631, 1 426, 1 202, 761 cm^{-1} 。 ^1H NMR(400 MHz, CDCl_3), δ 8.23(d, $J=7.8$ Hz, 1H), 7.71(dd, $J=12.5, 5.4$ Hz, 2H), 7.53(d, $J=8.4$ Hz, 1H), 7.43(t, $J=7.4$ Hz, 1H), 7.20(d, $J=3.7$ Hz, 1H), 6.06(ddd, $J=22.3, 10.8, 5.6$ Hz, 1H), 5.52(d, $J=17.2$ Hz, 1H), 5.39(d, $J=10.4$ Hz, 1H), 4.85(d, $J=5.3$ Hz, 2H)。 ^{13}C NMR(100 MHz, CDCl_3), δ 171.28, 154.96, 151.53, 150.26, 134.16, 132.06, 131.57, 131.03, 130.98, 130.74, 126.05, 125.36, 123.56, 120.41, 119.71, 117.82, 70.15。HRMS; m/z (%) calcd for $\text{C}_{17}\text{H}_{11}\text{BrO}_5\text{S}$: 428.940 3 [$\text{M} + \text{Na}^+$], Found: 428.941 0。

2.3 样品制备和光学测试

2.3.1 探针 ZRC 和其他金属离子溶液的配制方法

探针 ZRC 用 DMSO 溶解配制成 1×10^{-3} mol/L 的储备液。不同金属的硝酸盐 (Ag^+ 、 Ca^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Co^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Cr^{3+} 、 Fe^{3+} 、 Hg^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Na^+ 、 Pb^{2+} 和 Zn^{2+})、乙酸盐 (Al^{3+} 、 Ba^{2+}) 及 PdCl_2 的储备溶液用超纯水制备, 分别配制成 1×10^{-3} mol/L 的溶液。

2.3.2 荧光光谱测定

探针 ZRC 的最佳激发波长为 371 nm, 发射波长为 412, 544 nm, 扫描范围为 300~750 nm。根据公式“ $\text{DL} = 3\sigma/k$ ”计算探针 ZRC 对 Pd^{2+} 的检测限。其中“ σ ”为 10 次空白测量的标准偏差, “ k ”为荧光强度与 Pd^{2+} 浓度线性回归曲线的斜率。

3 结果与分析

3.1 探针 ZRC 识别 Pd^{2+} 的紫外-可见吸收光谱

为了研究探针 ZRC 对 Pd^{2+} 的紫外吸收响应, 测

定了探针 ZRC ($2 \mu\text{mol/L}$) 与 Pd^{2+} ($10 \mu\text{mol/L}$) 在 $\text{EtOH}/\text{H}_2\text{O}$ ($1:1, v/v$) 溶液中反应 5 min 后的光谱性质。如图 2 所示, 探针 ZRC 最大紫外吸收峰位于 341 nm , 随着 Pd^{2+} 溶液的加入, 探针 ZRC+ Pd^{2+} 溶液的最大紫外吸收峰发生红移 30 nm , 出现在 371 nm 处且强度增强, 并且在 448 nm 处产生一个新的吸收峰。这可能是由于钯离子触发末端氯甲酸丙烯基团发生裂解导致反应前后结构发生变化, 使得结构中电子的 $\pi-\pi^*$ 和 $n-\pi^*$ 电子跃迁发生变化产生。另外, 在自然光下, 肉眼可观察到探针 ZRC+ Pd^{2+} 溶液颜色从无色变为黄色。

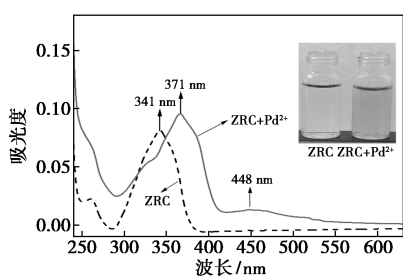


图 2 在探针 ZRC 识别 Pd^{2+} 的紫外吸收光谱

3.2 探针 ZRC 对不同金属阳离子的选择性及抗干扰性

为了探究该探针对 Pd^{2+} 的选择性, 考察了探针 ZRC ($2 \mu\text{mol/L}$) 与不同金属离子 (Ag^+ 、 Al^{3+} 、 Cu^{2+} 、 Ba^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Co^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Cr^{3+} 、 Fe^{3+} 、 Hg^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Na^+ 、 Pb^{2+} 、 Pd^{2+} 和 Zn^{2+}) ($10 \mu\text{mol/L}$) 分别反应 5 min 后的荧光响应。如图 3 所示, 探针 ZRC 在 412 nm 处有一个很强的发射峰有淡蓝色荧光, 但在 544 nm 处的发射峰很微弱。当 Pd^{2+} 溶液 ($10 \mu\text{mol/L}$) 加入后, 探针 ZRC 在 412 nm 处的强吸收峰急剧降低, 而在 544 nm 处的吸收峰则显著增强, 发生了 132 nm 的红移。其他金属离子 (Ag^+ 、 Al^{3+} 、 Cu^{2+} 、 Ba^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Co^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Cr^{3+} 、 Fe^{3+} 、 Hg^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Na^+ 、 Pb^{2+} 和 Zn^{2+}) 的加入并未对探针 ZRC 的荧光响应产生明显影响。紫外灯下, 肉眼可见探针溶液从蓝色荧光变为黄色荧光。这些数据表明, 探针 ZRC 对检测 Pd^{2+} 的特异性识别作用优于其他金属离子。竞争实验进一步考察了探针 ZRC 在复杂的环境中对 Pd^{2+} 检测的专一性。探针 ZRC 在各种不同金属离子与 Pd^{2+} 共存情况下反应 5 min, 测定其在 544 nm 处的荧光强度。如图 4 所示, 其他金属离子的存在, 不会影响探针 ZRC 对 Pd^{2+} 的识别作用。这说明探针 ZRC 即使在复杂的

环境中也能检测到 Pd^{2+} , 具备了良好的抗干扰能力, 有利于实际应用。

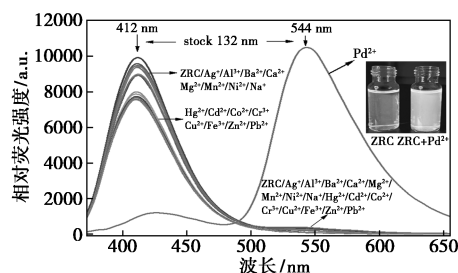


图 3 探针 ZRC 与不同金属离子的荧光发射光谱

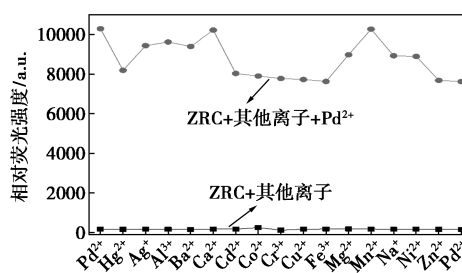


图 4 探针 ZRC 的抗干扰测试

3.3 探针 ZRC 对 Pd^{2+} 的荧光滴定及检测限

为了研究探针 ZRC ($2 \mu\text{mol/L}$) 对 Pd^{2+} 的灵敏度, 在探针溶液中逐渐加入不同浓度的 Pd^{2+} 溶液 ($0 \sim 10 \mu\text{mol/L}$) 进行荧光滴定实验。如图 5 所示, 随着 Pd^{2+} 离子的不断加入, 探针 ZRC 的末端氯甲酸丙烯基在形成 ZRC- Pd^{2+} 复合物时能与 Pd^{2+} 进行特异性反应。在 Pd^{2+} 的抑制(关闭)的协同作用下, 探针 ZRC 溶液在 412 nm 处的荧光强度不断减弱, 在 544 nm 处的荧光强度逐渐增强。当 Pd^{2+} 浓度加至 $3 \mu\text{mol/L}$ 时, 在 544 nm 处的荧光强度趋于稳定。根据“ $\text{DL} = 3\sigma/k$ ”计算探针的检测限。在 Pd^{2+} 浓度为 $0 \sim 3 \mu\text{mol/L}$ 时, 探针 ZRC- Pd^{2+} 溶液的荧光强度与 Pd^{2+} 浓度具有良好的线性关系(图 6), 线性回归方程为 $Y = 3612.66774X - 458.98411$, $R^2 = 0.99024$ 。检测限低至 3.2 nmol/L , 这说明探针 ZRC 检测 Pd^{2+} 具有高度灵敏性。

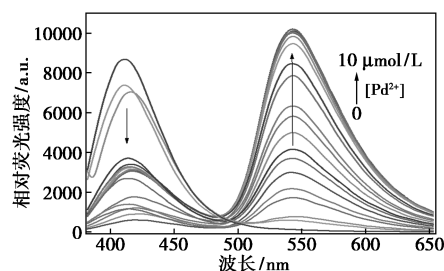


图 5 探针 ZRC 在不同浓度 Pd^{2+} 的荧光滴定实验

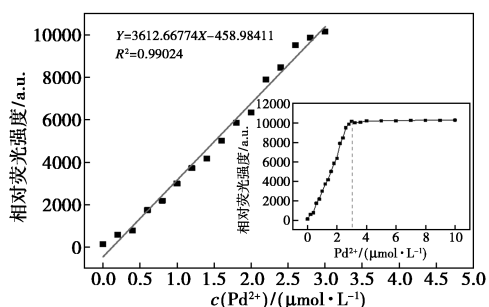


图 6 探针 ZRC 与不同浓度 Pd²⁺ 的线性关系图

3.4 不同 pH 及时间对探针 ZRC 识别 Pd²⁺ 的影响

研究了不同 pH (3.0、4.0、5.0、6.0、7.0、8.0、9.0、10.0 和 11.0) 环境对探针 ZRC 检测 Pd²⁺ 的影响。如图 7 所示, 在加入 Pd²⁺ 前后, 分别记录不同 pH 下探针 ZRC 在 544 nm 处的荧光强度。在 pH 为 3.0~11.0 的范围内, 探针 ZRC (2 μmol/L) 在 544 nm 处有微弱并且稳定的荧光响应。随着 Pd²⁺ 溶液 (10 μmol/L) 的加入, 探针 ZRC 的荧光强度表现出红移现象, 在 544 nm 处的荧光强度显著增强。从图中可以看出, 当溶液的 pH 由 3.0 不断增加到 11.0 的过程中, 该处的荧光强度不断增强。在溶液 pH 接近中性时, 荧光强度达最大值, 之后略有减弱, 这可能是由于丙烯酸酯基团在酸性和碱性 2 种条件下都容易水解。实验结果表明, 探针 ZRC 具有很高的背景荧光, 可以在很宽的 pH 范围内检测 Pd²⁺。通过动态监测过程中的荧光淬灭效率, 研究了探针 ZRC 检测 Pd²⁺ 的荧光响应时间。如图 8 所示, 探针

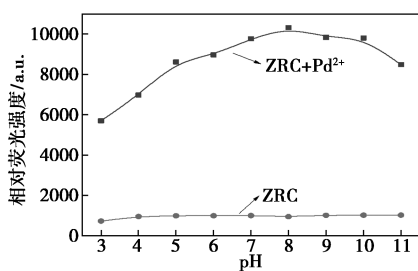


图 7 不同 pH 下对探针 ZRC 影响

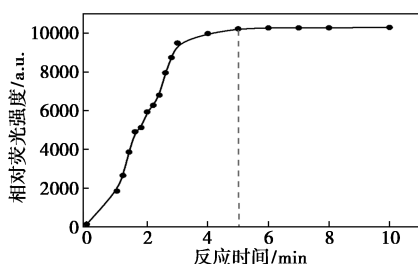


图 8 不同反应时间对探针 ZRC 影响

ZRC 在没有 Pd²⁺ 的情况下表现出弱的荧光强度 (544 nm)。由于探针 ZRC 末端氯甲酸丙烯基在形成 ZRC-Pd²⁺ 复合物时能与 Pd²⁺ 进行特异性反应, 探针 ZRC 在 544 nm 处荧光强度在加入 Pd²⁺ 后随着与 Pd²⁺ 与氯甲酸丙烯基的不断反应, 荧光强度逐渐增强, 5 min 后稳定。显示出较快的响应时间。

3.5 探针 ZRC 与 Pd²⁺ 反应机理研究

根据之前的文献报道^[20], 探针 ZRC 缺电子的氯甲酸丙烯基团降低了酚羟基对荧光团的给电子能力, 导致分子内质子转移 (ESIPT) 过程被阻断。当 Pd²⁺ 存在时, Pd²⁺ 触发探针 ZRC 的末端氯甲酸丙烯基被裂解从而释放—OH 基团, 生成对烯丙基钯化合物, 再进一步电子转移, 最后进行脱羧反应形成化合物 1, 使其荧光发射恢复, 紫外吸收峰从 341 nm 红移到 371 nm。如图 9 所示。

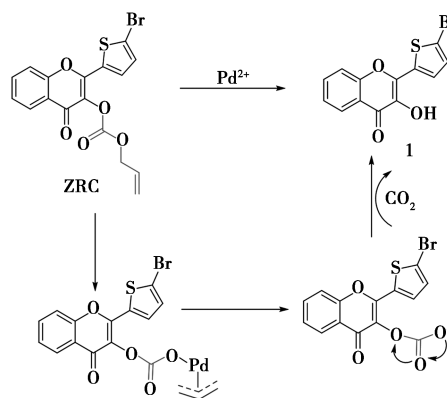


图 9 探针 ZRC 识别 Pd²⁺ 反应机理

为了验证推测的机制, 利用 ¹HNMR 对探针 ZRC 和 ZRC+Pd²⁺ 中的特征峰谱图进行了比较 (图 10)。在分离产物的 ¹HNMR 出现了 10.59×10⁻⁶—

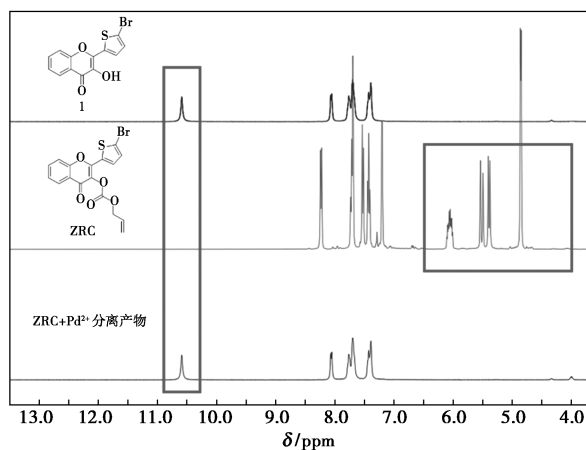


图 10 化合物 1 (上), 探针 ZRC (中) 和探针 ZRC-Pd²⁺ (下) 核磁氢谱部分对比

个新的特征峰,归因于化合物 1 中的—OH 基团。表明探针 ZRC 与 Pd²⁺反应后导致化合物 1 的释放,这些实验结果进一步验证了所提出的探针 ZRC 与 Pd²⁺的反应机理。

3.6 探针 ZRC 对实际水样检测

为评估探针 ZRC 的实用价值,选取了市售饮用纯净水、白酒 1(五粮醇)和白酒 2(叙府酒)这 3 种液体样来进行测试。经过除杂处理后的各水样用 EtOH/H₂O(1:1, v/v)在容量为 10.00 mL 的容量瓶中进行稀释。各水样中分别都加标 1.8、2.4、3.0 μmol/L 的 Pd²⁺。结果如表 1 所示,结果表明,探针 ZRC 具有良好的回收率,在 Pd²⁺的分析中表现出较高的准确性。纯净水回收率在 96.7%~105.6%,白酒 1 回收率在 97.1%~104.0%,白酒 2 回收率在 96.3%~104.4%;纯净水、白酒 1 和白酒 2 的相对标准偏差(RSD)分别为≤3.71%、≤2.92%和≤3.50%。因此,探针 ZRC 可以测量真实液体中 Pd²⁺的浓度,在环境和食品分析中具有实用价值。

表 1 液体样中 Pd²⁺的检测回收实验

样品	pH ^①	Pd ²⁺ 加标值/ (μmol·L ⁻¹)	Pd ²⁺ 测定值 ^② / (μmol·L ⁻¹)	回收率/ %	RSD ^③ / %
纯净水	6.92	1.8	1.85	102.7	3.71
		2.4	2.32	96.7	
		3.0	3.17	105.6	
白酒 1	7.23	1.8	1.84	102.2	2.92
		2.4	2.33	97.1	
		3.0	3.12	104.0	
白酒 2	8.35	1.8	1.88	104.4	3.50
		2.4	2.35	97.9	
		3.0	2.89	96.3	

注:①加入 Pd²⁺前用 pH 计测定;②结果基于 3 次测量的均值;③RSD 为相对标准偏差。

3.7 探针 ZRC 的斑马鱼成像研究

为了进一步拓展探针 ZRC 在生物体内的成像性能,将该探针应用于斑马鱼的 Pd²⁺成像。如图 11 所示,5 d 喂养的斑马鱼幼体内没有荧光,当其在探针 ZRC(2 μmol/L)溶液中进行 28℃ 下孵育 10 min 后,可以观察到微弱的荧光。将探针处理过的斑马鱼用 Pd²⁺(1 μmol/L)处理 5 min 后,观察到斑马鱼腹部有明显的荧光。这表明探针 ZRC 具有良好的活体生物相容性,可用于监测活体内的 Pd²⁺分布情况。

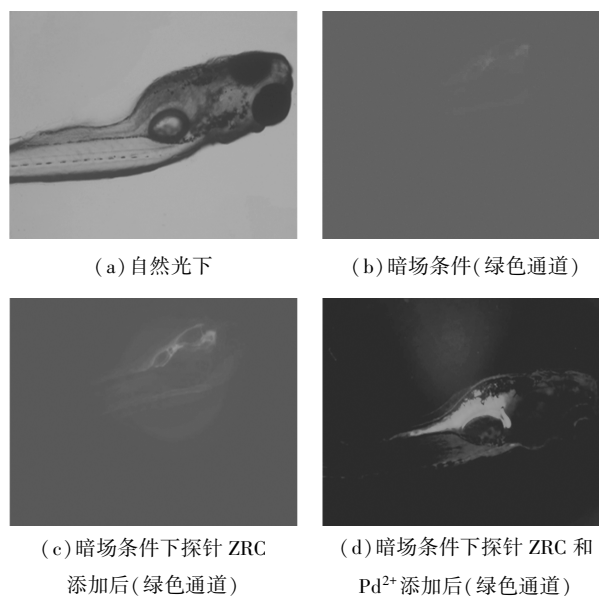


图 10 斑马鱼体内荧光成像

4 结论

以黄酮醇为荧光团设计了一种新型荧光探针 ZRC,用于特定性地检测 Pd²⁺,引入末端氯甲酸丙烯基作为对 Pd²⁺的识别位点。探针 ZRC 对 Pd²⁺具有快速、高选择性和高灵敏度的荧光响应,检测限低至 3.2 nmol/L。并通过紫外和荧光性质的研究以及 ¹HNMR 验证了其识别机理。探针 ZRC 还成功运用在实际液体样品和斑马鱼中对 Pd²⁺进行监测,表明探针 ZRC 在 Pd²⁺检测领域具有广阔的应用前景,为食品以及环境系统中 Pd²⁺的检测提供了一种简便、快速的检测策略。

参考文献

- [1] Su W, Gu B, Hu X J, et al. A near-infrared and colorimetric fluorescent probe for palladium detection and bioimaging [J]. *Dyes and Pigments*, 2017, 137(1): 293–298.
- [2] Wang L, Zheng X Y, Zhang X, et al. A quinoline-based fluorescent chemosensor for palladium ion (Pd²⁺)-selective detection in aqueous solution [J]. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 2021, 249(1): 119283.
- [3] Ortega-Feliu I, Gómez-Tubío B, Scrivano S, et al. Palladium analysis in gold items from Punic jewellery (Cádiz, Spain) [J]. *Radiation Physics and Chemistry*, 2020, 167(1): 108239.
- [4] Jang D Y, Koo J, Choi H R, et al. Coke-free oxidation of methanol in solid oxide fuel cells with heterogeneous nickel-palladium catalysts prepared by atomic layer deposition [J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2020, 8(28): 10529–10535.
- [5] Li Y M, Zhong H F, Huang Y Y, et al. Recent advances in AIEgens for metal ion biosensing and bioimaging [J]. *Molecules*, 2019, 24

- (24): 4593.
- [6] Gao Z G, Qiu S Y, Yan M C, *et al.* A highly selective turn-on fluorescence probe with large Stokes shift for detection of palladium and its applications in environment water and living cells [J]. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 2022, 267(2): 120500.
- [7] Liu Q C, Liu C, Cai S T, *et al.* A highly sensitive sensor for colorimetric detection of palladium(II) in lysosomes and its applications [J]. *Dalton Transactions*, 2022, 51(8): 3116–3121.
- [8] Garrett C E, Prasad K. The art of meeting palladium specifications in active pharmaceutical ingredients produced by Pd-catalyzed reactions [J]. *Advanced Synthesis & Catalysis*, 2004, 346(8): 889–900.
- [9] Petrova P, Velichkov S, Velitchkova N, *et al.* Problems, possibilities and limitations of inductively coupled plasma atomic emission spectrometry in the determination of platinum, palladium and rhodium in samples with different matrix composition [J]. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 2010, 65(2): 130–136.
- [10] Adam V, Hanustiak P, Krizkova S, *et al.* Palladium biosensor [J]. *Electroanalysis*, 2007, 19(18): 1909–1914.
- [11] Chen M, Wang X H, Wang N N, *et al.* Homopropargyl as a new recognition moiety of a fluorescent probe for detection of palladium in living cells [J]. *Analytical Methods*, 2019, 11(32): 4093–4098.
- [12] 张向阳, 吴庆林, 王菲菲, 等. 一种以 2-羟基-N,N-二甲苯胺为新识别基团的钯离子近红外荧光探针及其细胞成像 [J]. *有机化学*, 2022, 42(6): 1786–1791.
- [13] Xu F, Zhang D K, Lu Q Y, *et al.* Rational design of fluorescent chemosensor for Pd²⁺ based on the formation of cyclopalladated complex [J]. *Talanta*, 2023, 253: 123967.
- [14] Zhou J L, Xu S, Yu Z L, *et al.* Two-channel responsive fluorescent probe of meso carboxylate of BODIPY with AIE characteristics for fast detection of palladium [J]. *Dyes and Pigments*, 2019, 170: 107656.
- [15] Zhang S Z, Li H D, Yao Q C, *et al.* A unique two-photon fluorescent probe based on ICT mechanism for imaging palladium in living cells and mice [J]. *Chinese Chemical Letters*, 2020, 31(11): 2913–2916.
- [16] Qin T Y, Liu B, Xu Z Y, *et al.* Flavonol-based small-molecule fluorescent probes [J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2021, 336: 129718.
- [17] Nguyen K H, Hao Y Q, Chen W S, *et al.* Recent progress in the development of fluorescent probes for hydrazine [J]. *Luminescence*, 2018, 33(5): 816–836.
- [18] Carrillo J T, Borthakur D. Do uncommon plant phenolic compounds have uncommon properties? A mini review on novel flavonoids [J]. *Journal of Bioresources and Bioproducts*, 2021, 6(4): 279–291.
- [19] Qin A, Zhang Y, Gong S, *et al.* A novel flavonol-based colorimetric and turn-on fluorescent probe for rapid determination of hydrazine in real water samples and its bioimaging in vivo and in vitro [J]. *Frontiers of Chemical Science and Engineering*, 2023, 17(1): 24–33.
- [20] Gao Z G, Qiu S Y, Yan M C, *et al.* A highly selective turn-on fluorescence probe with large Stokes shift for detection of palladium and its applications in environment water and living cells [J]. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 2022, 267(2): 120500. ■

(上接第 250 页)

- [4] Brian P Chaplin. Critical review of electrochemical advanced oxidation processes for water treatment applications [J]. *Environmental Science Processes & Impacts*, 2014, 16: 1182–1203.
- [5] Marco Panizza, Giacomo Cerisola. Electrochemical degradation of methyl red using BDD and PbO₂ anodes [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2008, 47: 6816–6820.
- [6] Wang Xi, Wu Dandan, Yuan Du, *et al.* A nano-lead dioxide-composite electrochemical sensor for the determination of chemical oxygen demand [J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2022, 10(3): 22133437.
- [7] Elaissaoui I, Akrouit H, Grassini S, *et al.* Effect of coating method on the structure and properties of a novel PbO₂ anode for electrochemical oxidation of Amaranth dye [J]. *Chemosphere*, 2019, 217: 26–34.
- [8] Tan X, Zhao Y, Sun W, *et al.* Three-dimensional hierarchically porous PbO₂ electrode for electrochemical degradation of m-cresol [J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2020, 856: 113726.
- [9] Feng Dongyue, Shang Zhijie, Xu Pan, *et al.* Electrochemical degradation of hydrolyzed polyacrylamide by a novel La-In co-doped PbO₂ electrode: Electrode characterization, influencing factors and degradation pathway [J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2022, 906: 116017.
- [10] 楚鑫鹏. 三维 PbO₂ 电极制备及电催化降解含酚废水研究 [D]. 武汉: 华中科技大学, 2018.
- [11] 范越, 梁晓雄, 黄莉. 基于新型多孔二氧化铅电极处理哌啶 [J]. *上海计量测试*, 2020, 47(1): 42–45.
- [12] Ghorai T K, Biswas S K, Pramanik P. Photooxidation of different organic dyes (RB, MO, TB, and BG) using Fe(III)-doped TiO₂ nanophotocatalyst prepared by novel chemical method [J]. *Applied Surface Science*, 2008, 254(22): 7498–7504. ■