三种水杨醛席夫碱荧光探针的合成及对 Zn²⁺的识别

李中燕 覃海波 朱洪宇 樊 旭 袁 霖* (湖南科技学院化学与生物工程学院,永州 425199)

摘要:设计、合成了3种新型席夫碱Zn²⁺荧光探针:水杨醛缩三羟甲基氨基甲烷(L1)、5-氯水杨醛缩三羟甲基氨基甲烷(L2)和4-甲氧基水杨醛缩三羟甲基氨基甲烷(L3),并用¹H NMR、¹³C NMR、元素分析和HRMS进行了表征。光谱分析实验结果表明,相比 于探针L1和L3,探针L2对Zn²⁺具有更好的选择性和灵敏度,检出限为11.96 nmol·L⁻¹,远低于国标GB5749—2006规定的饮水 中Zn²⁺的限量值1.0 mg·L⁻¹(约15 μmol·L⁻¹)。在0~10 μmol·L⁻¹范围内,探针L2的荧光强度与Zn²⁺浓度可呈良好的线性关系。 同时,配合物[Zn(C₁₁H₁₃ClNO₄)₂](L2-Zn²⁺)的单晶结构和Job曲线证实探针L2与Zn²⁺以物质的量之比2:1配位。另外,探针L2能 够对实际水样中的Zn²⁺进行有效检测。

关键词:水杨醛;席夫碱;荧光探针;锌离子 中图分类号:0614.24*1 文献标识码:A 文章编号:1001-4861(2022)07-1291-08 DOI:10.11862/CJIC.2022.137

Three Salicylaldehyde Schiff Base Fluorescent Probes: Synthesis and Recognition of Zn²⁺

LI Zhong-Yan QIN Hai-Bo ZHU Hong-Yu FAN Xu YUAN Lin*

(School of Chemical and Biological Engineering, Hunan University of Science and Engineering, Yongzhou, Hunan 425199, China)

Abstract: Three novel Schiff-base fluorescent probes, 2-((2-hydroxybenzylidene)amino)-2-(hydroxymethyl)propane-1,3-diol (L1), 2-((5-chloro-2-hydro-xybenzylidene)amino)-2-(hydroxymethyl)-propane-1,3-diol (L2), and 2-((2hydroxy-4-methoxy-benzylidene)amino)-2-(hydroxymethyl)propane-1,3-diol (L3), were designed and synthesized, and characterized by ¹H NMR, ¹³C NMR, elemental analysis, and HRMS. The results of the spectral analysis showed that probe L2 was more selective and sensitive to Zn²⁺ than probes L1 and L3. The detection limit of L2 was found to be 11.96 nmol·L⁻¹, which was far lower than the limit value of Zn²⁺ in drinking water, 1.0 mg·L⁻¹ (about 15 μ mol· L⁻¹), stipulated in the national standard GB5749—2006. There was a good linear relationship between the fluorescence intensity of probe L2 and the concentration of Zn²⁺ in a range of 0 to 10 μ mol·L⁻¹. Meanwhile, the singlecrystal structure of complex [Zn(C₁₁H₁₃ClNO₄)₂] (L2-Zn²⁺) and the Job's plot revealed a 2:1 L2-Zn²⁺ identification. Moreover, probe L2 could detect Zn²⁺ in actual water samples. CCDC: 2121021, L2-Zn²⁺.

Keywords: salicylaldehyde; Schiff base; fluorescent probe; zinc ion

0 引 言

金属元素广泛存在于环境及生命体当中,有些 金属元素对生命体的构成是必不可少的,而有些金 属元素则对生物具有高毒性。锌是人体必需的微量元素之一,在调节机体代谢、维持人体正常生理功能等方面有着非常重要的作用,具有"生命的火花塞""智力之源"等美誉。组成人体的元素有60多

收稿日期:2021-12-12。收修改稿日期:2022-04-24。

湖南省自然科学基金(No.2021JJ30291)、湖南省大学生创新创业项目(No.[2021]197-3585)、湖南科技学院大学生创新创业项目 (No.2021)和湖南科技学院应用特色学科资助。

^{*}通信联系人。E-mail:tcyl431102@163.com

种,而锌在人体内的含量约为0.004%,是仅次于铁 的第二大微量元素^[1-2]。Zn²⁺在基因表达、金属酶调 节、DNA合成和细胞新陈代谢等多种生理过程中均 起着重要作用,如果人体内Zn²⁺代谢紊乱,会导致多 种疾病。缺少Zn²⁺会引起消化不良、食欲不振,缺锌 儿童的生长发育受到严重影响而出现缺锌性侏儒 症等症状;另一方面,Zn²⁺过量会导致一些毒性症状 和神经退行性疾病,如阿尔茨海默病、帕金森氏病、 癫痫症、肌萎缩、家族性脊髓侧索硬化症等^[3-5]。因 此,设计、合成具有高选择性、高灵敏度的Zn²⁺荧光 探针具有非常重要的意义。

目前,传统的金属离子检测方法主要有色谱法、高效液相色谱法、电化学分析法、原子吸收光谱法和质谱法等^[69]。但是这些方法都存在一定的局

限性,检测时间长、检测成本高等因素限制了其在 实际检测工作中的广泛使用。荧光探针作为一种 新型的金属离子检测法,具有选择性好、灵敏度高、 操作简单、分析效率高、响应用时短、不会损坏样品 等诸多其他传统检测方法所没有的优点,在金属离 子检测中备受关注,在分析化学、生物化学和医药 科学等多个领域里得到了普遍应用^[10-13]。

席夫碱类荧光探针由于其合成条件温和且具 有良好的配位能力而得到化学工作者的广泛关 注^[14-18]。我们以水杨醛及其衍生物与三羟甲基氨基 甲烷为原料合成了3种新型的荧光探针L1~L3 (Scheme 1),并通过光谱实验研究了探针对Zn²⁺的选 择性识别检测。



Scheme 1 Synthesis of probes L1-L3

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

主要仪器有 AVANCE Ⅲ HD 400 MHz核磁共振 波谱仪(德国 Bruker公司)、UV-2401 PC 紫外分光光 度计(日本岛津公司)、RF-6000 荧光分光光度计(日 本岛津公司)、UPH-Ⅲ-10TN 超纯水机(四川优普超 纯科技有限公司)。

水杨醛(salicylaldehyde)、5-氯水杨醛(5-chlorosalicylaldehyde)、4-甲氧基水杨醛(4-methoxysalicylaldehyde)、三羟甲基氨基甲烷(tris(hydroxymethyl)methyl aminomethane)均为分析纯(上海泰坦科技股份有 限公司)。其他试剂均为国产分析纯。所用金属离 子为其相应的硝酸盐或盐酸盐。实验用水为超 纯水。

1.2 探针L1~L3的合成及表征

探针的合成路线如Scheme 1 所示。于50 mL圆 底烧瓶中加入水杨醛或取代水杨醛(1 mmol)、三羟 甲基氨基甲烷(121 mg, 1 mmol)和15 mL无水乙醇, 然后在80℃的油浴中加热回流4 h。反应结束后, 真空旋转蒸发除去多余溶剂,加入少量乙醇洗涤, 抽滤,烘干,得到固体粉末。

L1:淡黄色固体,产率91%。m.p. 158~159 ℃。 ¹H NMR(400 MHz, DMSO-d₆): δ 14.54(s, 1H), 8.56(s, 1H), 7.41(dd, *J*=7.9, 1.6 Hz, 1H), 7.33~7.18(m, 1H), 6.87~6.68(m, 2H), 4.76(s, 3H), 3.62(d, *J*=4.3 Hz, 6H)。 ¹³C NMR(101 MHz, DMSO - d₆): δ 164.91, 163.84, 132.81, 132.62, 118.92, 117.87, 117.58, 67.50, 61.78。 元素分析按 C₁₁H₁₅NO₄的计算值(%): C 58.66, H 6.71, N 6.22; 实验值(%): C 58.23, H 6.93, N 6.01。 HRMS 按 C₁₁H₁₅NO₄的计算值(*m/z*): 226.107 9[M+H]⁺; 实验 值: 226.108 0。

L2:橙色固体,产率96%。m.p. 145~146 °C。'H NMR(400 MHz, DMSO - d₆): δ 14.71(s, 1H), 8.54(s, 1H), 7.52(d, *J*=2.7 Hz, 1H), 7.28(dd, *J*=9.0, 2.7 Hz, 1H), 6.77(d, *J*=9.0 Hz, 1H), 4.84(s, 3H), 3.61(s, 6H)。 ¹³C NMR(101 MHz, DMSO - d₆): δ 164.43, 164.10, 132.92, 131.57, 120.63, 119.96, 119.16, 67.55, 61.51。 元素分析按 C₁₁H₁₄CINO₄的计算值(%): C 50.88, H 5.43, N 5.39; 实验值(%): C 50.64, H 5.66, N 5.12。 HRMS 按 C₁₁H₁₄CINO₄的计算值(*m/z*): 260.069 0[M+ H]⁺;实验值: 260.069 3。

L3:浅棕色固体,产率90%。m.p. 141~142 ℃。 ¹H NMR(400 MHz, DMSO-d₆):δ 14.20(s, 1H), 8.27(s, 1H), 7.16(d, *J*=8.8 Hz, 1H), 6.11(dd, *J*=8.8, 2.4 Hz, 1H), 6.04(d, *J*=2.4 Hz, 1H), 5.02(s, 3H), 3.71(s, 3H), 3.61(s, 6H)。¹³C NMR(101 MHz, DMSO-d₆):δ 174.80, 165.50, 162.46, 135.07, 111.32, 105.33, 102.35, 65.56, 61.40,55.41。元素分析按 C₁₂H₁₇NO₅的计算值(%):C 56.46,H 6.71,N 5.49;实验值(%):C 56.21,H 6.90,N 5.25。HRMS 按 C₁₂H₁₇NO₅的计算值(*m/z*):256.118 5 [M+H]⁺;实验值:256.118 8。

1.3 光谱性质测试

将探针 L1~L3 溶于乙醇制得探针储备液(2 mmol·L⁻¹)。配制金属离子(Na⁺、K⁺、Ag⁺、Ca²⁺、Ba²⁺、Co²⁺、Ni²⁺、Pb²⁺、Zn²⁺、Cu²⁺、Sn²⁺、Fe³⁺、Cr³⁺、Al³⁺)储备液 (2 mmol·L⁻¹)用于金属离子的选择性检测。将4-羟乙基哌嗪乙磺酸(HEPES)溶于超纯水中制备0.1 mg·mL⁻¹的溶液,并用稀 HCl 和 NaOH 调节至 pH=7.47, 作为缓冲溶液。检测体系为 EtOH-H₂O(9:1, *V/V*, pH =7.47)。

进行荧光滴定实验时,移取20 μ L探针储备液 (2 mmol·L⁻¹),加入适量的Zn²⁺和缓冲溶液,然后加入 乙醇定容至2 mL,荧光光谱测定条件: λ_{ex} =381 nm, λ_{em} =390~650 nm,激发/发射狭缝宽度为3 nm/3 nm。 紫外可见吸收滴定实验:移取20 μ L探针储备液(2 mmol·L⁻¹),加入适量的Zn²⁺和缓冲溶液,然后加入乙 醇定容至2mL,测定UV-Vis吸收光谱。

1.4 单晶X射线衍射

为研究探针L2与Zn²⁺离子的结合方式,制备了 配合物L2-Zn²⁺晶体。于50mL圆底烧瓶中加入探针 L2(518mg,2mmol)、醋酸锌(183mg,1mmol)和15 mL无水乙醇,然后在80℃的油浴中加热回流1h。 反应结束后静置冷却,24h后有淡黄色晶体析出。 选取尺寸为0.40mm×0.38mm×0.34mm的配合物 L2-Zn²⁺晶体,置于Bruker APEX II CCD单晶衍射仪 上,在室温下进行单晶X射线衍射分析,采用经石墨 单色化的MoKα辐射(λ=0.071073nm)作为衍射光 源。数据收集、晶胞确定、数据还原和吸收校正通 过multi-scan进行,并通过SIR2004的直接方法求解 结构。对全部非氢原子坐标及其各向异性热参数 用SHELXL-97程序进行全矩阵最小二乘法修正;氢 原子均为理论加氢。配合物L2-Zn²⁺的晶体学数据 见表1。

CCDC:2121021, L2-Zn²⁺°

Parameter	L2-Zn ²⁺	Parameter	L2-Zn ²⁺	
Empirical formula	$\rm C_{22}H_{26}C_{12}N_2O_8Zn\!\cdot\!H_2O$	$D_{\rm c} /({\rm Mg} \cdot {\rm m}^{-3})$	1.649	
Formula weight	600.73	Absorption coefficient / mm ⁻¹	1.292	
Temperature / K	296(2)	F(000)	1 240.0	
Crystal system	Monoclinic	Crystal size	0.40×0.36×0.32	
Space group	$P2_1/n$	Index ranges	$-13 \le h \le 13, -15 \le k \le 15, -18 \le l \le 18$	
<i>a</i> / nm	1.174 4(17)	Independent reflection	4 257 (<i>R</i> _{int} =0.041 7)	
<i>b</i> / nm	1.337 1(19)	Data completeness	1.000	
<i>c</i> / nm	1.552(2)	Goodness-of-fit on F^2	1.048	
β / (°)	96.828(17)	Final <i>R</i> indices $[I>2\sigma(I)]$	$R_1 = 0.035 \ 1, \ wR_2 = 0.086 \ 2$	
Volume / nm ³	2.420(6)	<i>R</i> indices (all data)	R_1 =0.048 1, wR_2 =0.093 8	
Z	4			

表1 配合物L2-Zn²⁺的晶体学数据 Table 1 Crystallographic data of complex L2-Zn²⁺

2 结果与讨论

2.1 探针L2与L2+Zn²⁺的UV-Vis吸收光谱

探针L2分子中亚胺上的N和酚羟基中的氧原 子均易与Zn²⁺配位,导致分子刚性增强,从而引起探 针L2光谱性质的变化。在EtOH-H₂O(9:1,*V/V*,pH= 7.47)中对L2的UV-Vis光谱性质进行了研究,如图1 所示。探针L2本身在333和414 nm处有2个吸收 带,随着加入的Zn²⁺浓度增加,L2在414 nm处的吸 光度下降,而370 nm处的吸光度增大,且在333 和 400 nm 处出现等吸收点,表明 L2 与 Zn²⁺形成配合物。UV-Vis 吸收光谱吸收带红移的原因可能是探针 L2 与 Zn²⁺配合后,使得 L2 分子中 C=N 异构化受阻,增加了分子的刚性和体系的共轭程度。

2.2 探针L2与L2+Zn²⁺的荧光光谱

如图2所示,在前述的荧光光谱测试条件下,探 针L2本身几乎没有荧光,这可能是因为探针L2分 子中存在C=N双键异构化,加剧了激发态下的非 辐射跃迁,使探针本身几乎不发射荧光。随着Zn²⁺ 的加入,探针L2在462 nm处的荧光强度显著增强,

报



图 1 不同浓度 Zn²⁺存在时探针 L2 的 UV-Vis 吸收光谱 Fig.1 UV-Vis absorption spectra of L2 in the presence of Zn²⁺ with different concentrations









发出强的蓝色荧光,荧光强度增强高达88倍,这可 能是由于探针分子与Zn²⁺结合,使得探针分子的异 构化受阻,同时增加了分子的刚性,产生螯合型荧 光增强,由此可实现对Zn²⁺的识别检测。

如图3所示,荧光滴定实验表明,在0~20 μmol· L⁻¹范围内,随着加入的Zn²⁺浓度的升高,体系的荧光 强度不断增强,在16~20 μmol·L⁻¹范围内,462 nm处 的荧光强度趋于稳定。而且体系的荧光强度与Zn²⁺ 的浓度在0~10 μmol·L⁻¹范围内具有良好的线性关 系(图4),相关系数为0.987 34,检出限为11.96 nmol· L⁻¹,远低于国标GB5749-2006《生活饮用水卫生标 准》规定的饮水中Zn²⁺的限量值1.0 mg·L⁻¹(约15 μmol·L⁻¹),说明探针L2可以高效识别检测Zn²⁺。



图 3 不同浓度 Zn²⁺存在时探针 L2 的荧光光谱

Fig.3 Fluorescence spectra of probe L2 in the presence of Zn^{2+} with different concentrations





2.3 pH对荧光强度的影响

在前述的荧光光谱测试条件下,考察了pH对 探针L2及L2+Zn²⁺的荧光光谱的影响。如图5所示, 探针L2本身的荧光强度非常弱,而且pH对L2的荧 光强度几乎没有影响。而探针L2+Zn²⁺体系的荧光 强度受pH影响较大,在pH=7.0~8.0时体系荧光强 度最大且基本不受溶液酸碱度的影响;当pH<7.0或 pH>8.0时荧光强度会迅速降低。这可能是体系酸 性过大时会导致C=N基团的分解,而碱性过大时 会使体系中的Zn²⁺形成Zn(OH)₂,两者都不利于探针 L2与Zn²⁺的配合。L2+Zn²⁺体系在pH=7.47时荧光强 度最强,故选择测试pH=7.47,缓冲体系为HEPES缓 冲液。

2.4 离子选择性和抗干扰性

考察了采用探针 L2 检测 Zn²⁺的选择性。如图 6 所示,在含有 10 μmol·L⁻¹探针 L2 的 EtOH-H₂O(9:1,



 $c_{L2}=10 \ \mu \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}, c_{\text{Zn}^{2+}}=20 \ \mu \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$

图 5 pH 对探针 L2(10 μmol·L⁻¹)和 L2+Zn²⁺体系荧光 强度的影响





 $c_{L2}=10 \ \mu \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}, c_{\text{Mn}^{+}}=c_{\text{Zn}^{2}+}=20 \ \mu \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$

- 图6 探针L2对金属离子的选择性,以及Zn²⁺与其他 金属离子共存时L2在462 nm处的荧光强度
 - Fig.6 Selectivity of probe L2 for metal ions and the fluorescence intensity of L2 at 462 nm when Zn^{2+} coexists with other metal ions

V/V, pH=7.47)体系中分别加入 20 μmol·L⁻¹的 Na⁺、 K⁺、Ag⁺、Ca²⁺、Ba²⁺、Co²⁺、Ni²⁺、Pb²⁺、Zn²⁺、Cu²⁺、Sn²⁺、 Fe³⁺、Cr³⁺和 Al³⁺,只有 Zn²⁺能使探针 L2 的荧光强度显 著增强,表明探针对 Zn²⁺有特异性响应。进一步考 察了共存离子的影响,除了 Cu²⁺和 Ni²⁺,其他离子对 体系荧光强度的影响不明显。Cu²⁺和 Ni²⁺,其他离子对 像车系的荧光,可能是由于这 2 种离子具有顺磁性, 能够与配体发生电子或能量转移而导致荧光猝灭。 但是这 2 个体系依然具有较强的荧光强度,分别是 探针 L2 荧光强度的 7.5 倍和 11.2 倍,这表明探针 L2 在上述共存离子存在下可以有效地选择性识别检测Zn²⁺。

2.5 探针L2与Zn²⁺的结合模式

图7为利用等物质的量连续变换法测定的结合 比曲线,据此可以确定探针L2与Zn²⁺的结合比为 2:1。



 $c_{L2} + c_{Zn^{2}} = 20 \ \mu \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$

图 7 探针 L2 与 Zn²⁺相互作用的 Job 图 Fig.7 Job's plot for interaction between L2 and Zn²⁺

进一步运用核磁滴定法探究了L2与Zn²⁺的结 合模式。将L2溶于DMSO-d₆,并加入等量的Zn²⁺,结 果如图8a、8b所示,酚羟基在 δ =14.71的质子峰(H1) 消失,发生去质子化,亚胺的质子峰(H2)由 δ =8.56移 动到8.29,苯环上的质子峰(H3、H4、H5)均向高场发 生了移动,羟甲基中的羟基质子峰变宽且向低场移 动。由此可见,探针L2中的亚胺N原子、酚羟基中 的氧原子与羟甲基中的氧原子参与了L2与Zn²⁺的 配位。综上所述,根据等物质的量连续变换法及核 磁滴定结果,推断L2与Zn²⁺可能的结合模式如图8c 所示。

为了进一步研究探针L2与Zn²⁺的结合模式,我 们在乙醇溶液中培养了配合物L2-Zn²⁺的晶体。配 合物L2-Zn²⁺的晶体结构如图9所示。结构分析显 示,探针L2与Zn²⁺以物质的量之比2:1配位,探针 L2中的C=N基团中的N原子、酚羟基中的氧原子 以及羟甲基中的氧原子均参与了L2与Zn²⁺的配位, 同时酚羟基发生了去质子化,这也与核磁数据相吻 合。

2.6 取代基对探针L1~L3荧光光谱的影响

为了探究取代基(H、Cl、OCH₃)对探针荧光性能 的影响,考察了探针L1~L3对Zn²⁺的荧光响应性,如 图 10所示。结果表明,含Cl原子的探针L2的荧光







图 8 (a) L2+Zn²⁺和(b) 单独的L2的¹H NMR 谱图; (c) L2与Zn²⁺可能的结合模式 Fig.8 ¹H NMR spectra of (a) L2+Zn²⁺ and (b) L2 only; (c) Proposed binding mode of L2 and Zn²⁺



Water molecules are omitted for clarity 图 9 L2-Zn²⁺的 50% 概率晶体结构椭球图 Fig.9 Crystal structure of L2-Zn²⁺ shown as ellipsoids with 50% probability

响应最强,其次是无取代基的探针L1,含OCH₃基团 的探针L3最弱。这可能是因为中间体M的稳定性 与探针中取代基的电负性有关:M(Cl)>M(H)> M(OCH₃),而中间体M越容易生成就越有利于探针 与Zn²⁺的结合,与图8c所示的结合模式相吻合。





2.7 水样中 Zn²⁺的检测

以自来水和潇水河水为研究对象,测试了探针 L2 对实际水样中Zn²⁺的检测效果,如表2所示,2种 水样的加标回收率分别为99.2%~102.5%和 100.8%~104.3%,相对标准偏差(RSD)均小于5%。

Table 2Determination of Zn2+ by L2 in tap water and river water					
Sample	Added / $(\mu mol {\boldsymbol \cdot} L^{1})$	Found / $(\mu mol {\boldsymbol \cdot} L^{{\scriptscriptstyle -} l})$	Recovery / %	$\mathrm{RSD^{b}}$ / $\%$	
Tap water	0	—	—	—	
	4.00	4.10	102.5	1.38	
	8.00	7.93	99.2	1.15	
	12.00	12.15	101.3	1.88	
River water ^a	0	—	—	—	
	4.00	4.17	104.3	1.67	
	8.00	8.06	100.8	1.33	
	12.00	12.33	102.7	2.22	

^a Sample was taken from Xiaoshui River; ^b n=5

数据表明探针L2可以用于实际水样中Zn²⁺的检测。

3 结 论

以取代水杨醛和三羟甲基氨基甲烷为原料,通 过简单的反应合成了3种新型的席夫碱类荧光探针 探针L1~L3,其中探针L2对Zn²⁺表现出出色的选择 性和灵敏度。探针L2与Zn²⁺可形成配合物引起体 系荧光增强,发出明亮的蓝色荧光,检出限为11.96 nmol·L⁻¹。通过¹H NMR等方法对L2与Zn²⁺的结合 模式进行了探索。结果表明,探针L2中的亚胺N原 子、酚羟基中的氧原子与羟甲基中的氧原子参与了 L2与Zn²⁺的配位。配合物L2-Zn²⁺的单晶结构和Job 曲线证实探针L2与Zn²⁺以物质的量之比2:1配位。 同时,探针L2在实际水样中的性能测试表明该探针 在检测环境中的Zn²⁺方面具有潜在的应用价值。

参考文献:

- [1]Chen Y C, Bai Y, Han Z, He W J, Guo Z J. Photoluminescence Imaging of Zn²⁺ in Living Systems. *Chem. Soc. Rev.*, 2015,44:4517-4546
- [2]Bouain N, Shahzad Z, Rouached A, Khan G A, Berthomieu P, Abdelly C, Poirier Y, Rouached H. Phosphate and Zinc Transport and Signalling in Plants: Toward a Better Understanding of Their Homeostasis Interaction. J. Exp. Bot., 2014,65:5725-5741
- [3]Pathak R K, Hinge V K, Rai A, Panda D, Rao C P. Imino-Phenolic-Pyridyl Conjugates of Calix[4]arene (L₁ and L₂) as Primary Fluorescence Switch-On Sensors for Zn²⁺ in Solution and in Hela Cells and the Recognition of Pyrophosphate and ATP by [ZnL₂]. *Inorg. Chem.*, 2012,51:4994-5005

[4]万丹丹,苏光余,许子华,张玉明,吴正轶,何卫江,郭子建.基于2-(2'-吡啶基)苯并咪唑的Zn²⁺比例计量型荧光识别.无机化学学报, 2008,24(8):1253-1260

WAN D D, SU G Y, XU Z H, ZHANG Y M, WU Z Y, HE W J, GUO Z J. Ratiometric Sensing of Zn²⁺ by 2-(Pyridin-2'-yl)-1*H*-benzo[d]imid-

azole. Chinese J. Inorg. Chem., 2008,24(8):1253-1260

- [5]Li K, Tong A. A New Fluorescent Chemosensor for Zn²⁺ with Facile Synthesis: "Turn-On" Response in Water at Neutral pH and Its Application for Live Cell Imaging. *Sens. Actuator B-Chem.*, 2013,184:248-253
- [6]Vallee B L, Falchuk K H. The Biochemical Basis of Zinc Physiology. Physiol. Rev., 1993,73:79-118
- [7]Frederickson C J, Koh J Y, Bush A I. The Neurobiology of Zinc in Health and Disease. Nat. Rev. Neurosci., 2005,6:449-462
- [8]Lodeiro C, Pina F. Luminescent and Chromogenic Molecular Probes Based on Polyamines and Related Compounds. *Coord. Chem. Rev.*, 2009,253:1353-1383
- [9]Wang L, Li Y F, Li G P, Xie Z K, Ye B X. Electrochemical Characters of Hymecromone at the Graphene Modified Electrode and Its Analytical Application. *Anal. Methods*, 2015,7:3000-3005
- [10]Sarkar D, Pramanik A, Biswas S, Karmakar P, Kumar Mondal T. Al³⁺ Selective Coumarin Based Reversible Chemosensor: Application in Living Cell Imaging and as Integrated Molecular Logic Gate. RSC Adv., 2014,4:30666-30672
- [11]何强芳, 吴映红, 蔡志健, 谢旺. 基于水杨醛席夫碱锌配合物交联 稳定化荧光聚合物胶束的合成及其对铜离子的荧光响应性. 应 用化学, 2016,33(6):701-709
- HE Q F, WU Y H, CAI Z J, XIE W. Synthesis of Fluorescent Crosslinked Stabilized Polymeric Micelles Based on Salicylidene Schiff Base/Zn²⁺ Complexes and Sensor for Cu²⁺ Detection. *Chinese Journal* of Applied Chemistry, **2016**,**33**(6):701-709
- [12]Savory J, Ghribi O, Forbes M S, Herman M M. Aluminium and Neuronal Cell Injury: Inter - Relationships between Neurofilamentous Arrays and Apoptosis. J. Inorg. Biochem., 2001,87:15-19
- [13]Walton J R. Aluminum in Hippocampal Neurons from Humans with Alzheimer's Disease. *Neurotoxicology*, 2006,27:385-394
- [14]陈邦, 王少静, 宋战科, 郭媛. 一种用于活细胞中检测 Zn²⁺的萘酚 席夫碱类荧光探针. 无机化学学报, **2017**,**33**(10):1722-1730 CHEN B, WANG S J, SONG Z K, GUO Y. Naphthol-Based Shiff Base as a Selective Fluorescent Probe for Detecting Zn²⁺ in Living Cells. *Chinese J. Inorg. Chem.*, **2017**,**33**(10):1722-1730
- [15]胡斌, 张益, 朱琳, 罗旭彪, 周丹, 谢宇, 黄伟. 一种吡啶三唑修饰

的香豆素类荧光探针对 Cu²⁺的选择性识别. 无机化学学报, **2020,36**(7):1375-1382

- HU B, ZHANG Y, ZHU L, LUO X B, ZHOU D, XIE Y, HUANG W. A Pyridine Triazole Modified Coumarin Fluorescent Sensor for Selective Detection of Cu²⁺ Ions. *Chinese J. Inorg. Chem.*, **2020,36**(7):1375-1382
- [16]吴红梅, 郭宇, 曹建芳, 陈强强. 高灵敏度席夫碱镁离子荧光探针的合成及识别性能研究. 分析化学, 2018,46(3):379-385

WU H M, GUO Y, CAO J F, CHEN Q Q. A Highly Sensitive Fluorescent Probe for Detection of Magnesium Ion Based on Novel Schiff's Base. Chin. J. Anal. Chem., 2018,46(3):379-385

报

- [17]董振明,王佳娜,张强,王煜.新型双功能席夫碱荧光探针分别识别检测Zn²⁺和CN⁻. 分析化学, 2018,46(3):354-363
 DONG Z M, WANG J N, ZHANG Q, WANG Y. A Novel Fluorescent Probe Based on Schiff Base for Dual Sensing of Zn²⁺ and CN⁻. Chin. J. Anal. Chem., 2018,46(3):354-363
- [18]Xie H F, Yu C J, Huang Y L, Xu H, Zhang Q L, Sun X H, Feng X, Redshaw C. A Turn-Off Fluorescent Probe for the Detection of Cu²⁺ Based on a Tetraphenylethylene-Functionalized Salicylaldehyde Schiff-Base. *Mater. Chem. Front.*, **2020**,**4**:1500-1506