一种席夫碱 Al³⁺荧光探针的制备及细胞成像应用

陈 曦¹ 李思媛² 王 元¹ 吴伟娜^{*,1} 陈 忠^{*,2} (¹河南理工大学化学化工学院,焦作 454000) (²江西科技师范大学材料与机电学院,南昌 330013)

摘要:以4-(二乙氨基)水杨醛与奥肼缩合制备了一例席夫碱类荧光探针1,通过¹H NMR、¹³C NMR 和电喷雾电离质谱表征了1的结构。光谱分析实验结果显示,探针1可选择性与Al³⁺作用,在495 nm 处荧光发射峰显著增强。探针对Al³⁺的检测灵敏度高,检测限低至1.44 μmol·L⁻¹。结合理论计算,证实探针以三齿配位的模式,与Al³⁺形成1:1型稳定配合物。此外,该探针还可用于活细胞中Al³⁺的检测。

关键词:荧光探针;细胞成像;席夫碱;Al^{3*}
中图分类号:0614.3^{*1}
文献标识码:A 文章
DOI: 10.11862/CJIC.2022.190

文章编号:1001-4861(2022)10-1993-06

A Schiff Base Fluorescent Probe for Al³⁺: Synthesis and Application in Living Cells Imaging

CHEN Xi¹ LI Si-Yuan² WANG Yuan¹ WU Wei-Na^{*,1} CHEN Zhong^{*,2}

(¹College of Chemistry and Chemical Engineering, Henan Polytechnic University, Jiaozuo, Henan 454000, China) (²School of Materials and Mechanical and Electrical Engineering, Jiangxi Science and Technology Normal University, Nanchang 330013, China)

Abstract: A fluorescent probe **1** has been synthesized by the Schiff base condensation of 4-(diethylamino)salicylaldehyde with oxamic hydrazide, which has been carefully characterized through ¹H NMR, ¹³C NMR, and electrospray ionization mass spectrometer. Probe **1** exhibited a quite weak emission at 495 nm, which could selectively and sensitively recognize Al^{3+} from other cations by a notable fluorescence enhancement. The limit of detection of probe **1** for Al^{3+} was as low as 1.44 µmol·L⁻¹, indicating its high sensitivity. Based on theory calculation results, probe **1** is proposed to coordinate with Al with the ratio of 1:1 in a tridentate mode. Moreover, the probe was applied to imaging Al^{3+} in living cells.

Keywords: fluorescent probe; cell imaging; Schiff base; Al³⁺

0 引 言

铝是地球上储量第三大的金属(约占地球重量 的8%)。因其具有低密度、抗腐蚀和导热快等优点, 铝制品被人们大量制造及使用,从而导致环境、生 物体内 Al³⁺过量残留^[1]。研究表明,当人体摄入过高 含量的 Al³⁺时,会引发许多器官功能障碍,导致相关 疾病,如痴呆症、贫血、阿尔茨海默病、骨关节炎 等^[2-3];在水体中过量蓄积的 Al³⁺同样会导致水生生 物的死亡。因此,对环境、生物体内 Al³⁺的快速检测 尤为重要^[4-6]。

目前,Al3+的测定方法主要有原子吸收光谱法、

收稿日期:2022-03-08。收修改稿日期:2022-08-03。

国家自然科学基金(No.21907023,21001040)、江西省大学生创新训练计划项目(No.S202111318057)和河南理工大学研究生教改项目 (No.2021YJ16)资助。

^{*}通信联系人。E-mail:wangyuan08@hpu.edu.cn,chenzhonglzu@hotmail.com

离子色谱法、电感耦合等离子体法等^[7]。其中,荧光 探针检测法因具有操作简单快捷、可视性强、识别 作用专一性强、灵敏度高、响应时间短、可进行活体 分析和在线监测等优点而备受关注^[8]。因此,针对 Al³⁺的荧光探针取得了一定进展^[9-10],现有探针通常 利用萘^[11-13]、氟硼二吡咯(BODIPY)^[14]、香豆素^[15-16]或罗 丹明^[17-18]作为荧光团,辅以连接基和识别位点构建。 然而,这些荧光基团由于较大的分子量与复杂的合 成步骤,在检测生物性能与成本上受到一定的限 制。相比之下,席夫碱类化合物简便易得^[19],是目前 Al³⁺探针研究的热点。席夫碱结构中的碳氮双键 (C=N)可以与 Al³⁺配位,从而阻止了 C=N 的异构 化,使得体系荧光增强而实现检测^[20-21]。此外,因 Al³⁺具有较高的离子水化能,可在缓冲体系中检测 Al³⁺且应用于细胞成像的席夫碱荧光探针数量 有限。

报

基于此,我们通过一步缩合反应,高效制备了 一例席夫碱类荧光探针1(图1)。在DMSO/H₂O(2:8, V/V)体系中,探针1可特异性与Al³⁺配位,导致体系 荧光显著增强,同时伴随明显的颜色改变。探针1 对Al³⁺检测灵敏度高,检出限低至1.44 μmol·L⁻¹。 通过核磁滴定、质谱分析和理论计算研究了探针与 Al³⁺的配位模式和荧光传感机理,并将其应用于活 细胞内Al³⁺的检测。



图 1 探针 1 的合成路径 Fig.1 Synthetic route of probe 1

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

所有用于实验合成的试剂都可以通过商业公司进行购买并直接使用,无需进一步的处理与纯化。光谱性质测试中,所有溶剂如二甲亚砜(DMSO)等为光谱纯试剂,购自Macklin公司,水为MILIPORE处理过的超纯水。元素分析在Vario EL元素分析仪上进行。NMR谱在Bruker AV400 NMR核磁共振仪上测得。荧光光谱在Varian CARY Eclipse分光光度计上测定。电喷雾电离质谱 (ESI-MS)在Bruker Daltonics Esquire 6000质谱仪上 获得。在Zeiss Leica倒置落射荧光/反射激光共聚 焦扫描显微镜上获得荧光图像。pH值用PHS-3精 密pH计记录。荧光光谱数据用Origin软件包处理。

1.2 探针1的合成

将 0.193 g(1 mmol) 4-(二乙氨基)水杨醛和 0.103 g(1 mmol)奥肼以 100 mL无水乙醇溶解。在 250 mL 圆底烧瓶内加热回流,90 ℃下反应 4 h,点板监测反 应过程。反应完成后,冷却至室温,有黄色固体析出,抽滤得到产物并用无水乙醇洗涤,得到黄色固体。 'H NMR(400 MHz, DMSO - d₆):δ 12.13(s, 1H, NH), 11.31(d, *J*=15.15 Hz, 1H, OH), 8.51(d, *J*=5.05

Hz, 1H, CH=N), 8.26(s, 1H, NH₂), 7.39(s, 1H, NH₂), 7.15~7.99(dd, *J*=6.07 Hz, 2H, NH₂), 6.26(m, 3H, Aryl-H), 3.33~3.38(d, *J*=9.02 Hz, 4H, 2CH₂), 1.08~1.11(t, *J* =6.76 Hz, 6H, 2CH₃)。¹³C NMR(101 MHz, DMSO-d₆): δ 162.26,160.37,156.29,152.85,150.92,132.37,106.68, 104.25, 97.85, 44.28, 12.99。 C₁₃H₁₈N₄O₃元素分析计 算值(%): C 56.10, H 6.52, N 20.13; 实验值(%): C 56.18; H 6.28; N 20.24。ESI-MS:*m*/*z*=279.151 4 [M+ H]⁺。

1.3 探针1的光谱性能测试

将探针1溶于DMSO制得1 mmol·L⁻¹的探针储 备液。探针1的Al³⁺荧光滴定实验检测体系为 DMSO-H₂O(2:8,*V/V*,pH=7.4)。移取20μL的探针储 备液,加入适量Al(NO₃)₃水溶液(1 mmol·L⁻¹),用 DMSO定容至5 mL,充分混匀后进行荧光测试。

1.4 金属离子选择性实验

金属离子选择性及 Al^{3+} 与碱金属、碱土金属的 竞争性实验都在上述 DMSO-H₂O 体系中进行。将 AgNO₃、Al(NO₃)₃、Ca(NO₃)₂、Cd(NO₃)₂、Co(NO₃)₂、CrCl₃、 Cu(NO₃)₂、Fe(NO₃)₃、HgCl₂、KNO₃、Mg(NO₃)₂、MnCl₂、 NaNO₃、Ni(NO₃)₂、Pb(NO₃)₂、Zn(NO₃)₂分别溶解,配制 成浓度为1 mmol·L⁻¹的金属储备液。激发波长为 390 nm,狭缝宽度为5 nm。 在探针1对常见金属离子选择性实验中,向2 mL的DMSO-H₂O体系中加入20 μL浓度为1 mmol· L⁻¹的探针1溶液到比色皿中,依次分别加入60 μL Al³⁺ (1 mmol·L⁻¹)和60 μL其它常见金属离子(1 mmol·L⁻¹),测定495 nm处的荧光强度。在Al³⁺识别 实验中,在2 mL的DMSO-H₂O体系中,取20 μL浓度 为1 mmol·L⁻¹探针1到比色皿中,用微量进样器不 断加入Al³⁺溶液,测定495 nm处的荧光强度。在竞 争实验中,向2 mLDMSO-H₂O体系中加入20 μL浓 度为1 mmol·L⁻¹的探针1溶液和60 μL浓度为1 mmol·L⁻¹的招针1溶液和60 μL浓度为1 mmol·L⁻¹的阳离子溶液:Ag⁺、Ca²⁺、Cd²⁺、 Co²⁺、Cr³⁺、Fe³⁺、Hg²⁺、K⁺、Mg²⁺、Mn²⁺、Na⁺、Ni²⁺、Pb²⁺、 Zn²⁺,充分混合后,记录光谱。

1.5 细胞毒性和成像实验

选用 Hela 细胞为研究对象,在培养有 Hela 细胞的培养 皿中分别加入浓度为0、10、20、30和40 μmol·L⁻¹的探针1,37℃下培养24 h后,通过 MTT法测定细胞活力。

将探针 1(20 μmol·L⁻¹) 孵育的 Hela 细胞加入到 含有 10% 胎牛血清的 Dulbecco 改良 Eagle 培养基 (DMEM)中培养 30 min,用空白培养基清洗 3次,除去 过量探针,进行荧光共聚焦成像。加入20µmol·L⁻¹的Al³⁺,在37℃培养30min后,再次进行荧光成像。

2 结果与讨论

2.1 探针1对常见金属离子识别

首先,我们测定了探针1与常见金属离子的荧 光响应。在DMSO-H₂O(2:8,V/V,pH=7.4)的溶液中, 探针1(20 µmol·L⁻¹)在390 nm激发波长下无荧光。 当加入Al³⁺后,在495 nm处峰值明显升高,体系荧光 强度增加。且在365 nm的紫外灯下,肉眼可观察到 溶液由无色变为蓝绿色(图2a插图)。除Zn²⁺能够引 起探针溶液荧光轻微增强(约为加Al³⁺时强度的1/ 8),其它离子如Ag⁺、Ca²⁺、Cd²⁺、Co²⁺、Cr³⁺、Fe³⁺、Hg²⁺、 K⁺、Mg²⁺、Mn²⁺、Na⁺、Ni²⁺和Pb²⁺,对探针荧光发射无影 响。故该探针可实现对Al³⁺的选择性识别。可以作 为开启型Al³⁺荧光探针。

其次,测定了探针1与Al³⁺的反应时间,如图2b 所示。实验结果显示,将探针1溶解到DMSO-H₂O 体系,加入60 µmol·L⁻¹的Al³⁺溶液后,其495 nm处 的荧光强度随时间的增加明显增强,20 min后荧光 强度达到峰值。因此,探针1对Al³⁺的响应时间为 20 min。



图 2 (a) 探针 1 在无金属离子和加入 60 μmol·L⁻¹不同金属离子后 495 nm 处的荧光强度;
(b) 探针 1 加入 60 μmol·L⁻¹ Al³⁺后 495 nm 处荧光强度随时间变化的曲线

Fig.2 (a) Fluorescence intensity of probe 1 before and after addition of 60 μ mol·L⁻¹ different metal ions; (b) Time-dependent fluorescence intensity of probe 1 at 495 nm upon treatment with 60 μ mol·L⁻¹ Al³⁺

2.2 探针1对溶液中的Al³⁺的识别

我们测试了不同的 Al³⁺加入量(每次加入2 μL) 对探针1的荧光光谱的影响,结果如图3所示。荧 光光谱图表明,随着 Al³⁺加入量的增大,探针1在 495 nm 处的荧光强度上升。当加入40 μmol·L⁻¹的 Al³⁺时,495 nm 处的荧光强度升为最高;将 Al³⁺浓度 继续增加至 60 μ mol·L⁻¹,荧光强度也基本保持不 变。测试了探针 1 与 Al³⁺反应后的荧光强度与 Al³⁺ 浓度的关系。如图 3 插图所示,经过线性拟合可得 线 性 回 归 方 程 : *y*=25.908 66+19.748 88*x*, *R*²= 0.991 94,说明探针可以定量检测 Al³⁺。经计算得出 检出限 LOD=3 σ/k =1.44 μ mol·L⁻¹(σ 指空白标准偏 差,k是线性方程的斜率),这远远低于世界卫生组织 规定的Al³⁺最高允许水平(7.41 mmol·L⁻¹)^[22]。



Inset: the change of fluorescence intensity at 495 nm with the change of the concentration of Al^{3+}

- 图3 加入不同浓度的Al³⁺后探针1的荧光光谱
- Fig.3 Fluorescence spectra of probe 1 upon addition of $\mathrm{Al}^{3*} \text{ with different concentrations}$

2.3 探针分子的抗干扰能力

探针分子在实际应用中容易受到多种因素的 荧光强度干扰。如图4所示,向探针1-Al³⁺体系内分 別加入60 μ L浓度为1 mmol·L⁻¹的Ag⁺、Ca²⁺、Cd²⁺、 Co²⁺、Cr³⁺、Fe³⁺、Hg²⁺、K⁺、Mg²⁺、Mn²⁺、Na⁺、Ni²⁺、Pb²⁺、 Zn²⁺,其均对体系荧光发射无明显影响。这一结果 说明探针1对Al³⁺的检测具有较强的抗干扰能力。



图 4 竞争离子存在下探针 1 识别 Al³⁺的荧光响应 Fig.4 Fluorescence response of probe 1 to Al³⁺ with competition ions

2.4 探针1对Al³⁺的识别机理

通过ESI-MS实验分析了探针1与Al3+的反应模

式。取1mg探针溶解在2mLCH₃OH溶液,加入 Al(NO₃)₃2mg,混合20min后进行ESI-MS测试。如 图5a所示,1+Al³⁺在m/z321.1206处出现了新峰,与 [Al(1-H)(OH)]⁺(计算值321.1179,1+Al³⁺)相对应。而 m/z=335.1370、349.1101和417.0989处的峰归属于 溶剂化离子[Al(1-H)(OCH₃)]⁺(计算值335.1379)、 [Al(1-H-NH₂+OCH₃)(OCH₃)]⁺(计算值350.1379)和 [Al(1-H-NH₂)(OCH₃)(NO₃)](计算值416.1421)。

为了获得更多关于配合物的信息,我们进行 了'H NMR测试。取5 mg探针溶于0.6 mL的DMSOd₆中,再加入含5 mg Al(NO₃)₃的DMSO-d₆溶液,等待 20 min后进行'H NMR测试,谱图见图5b。随着 Al³⁺ 的加入,1的OH质子峰消失,说明探针1的羟基脱 氢与 Al³⁺配位。同时,探针1的CH=N、NH₂和 Ar-H 质子峰向低场区轻微位移,证实探针1分子中的亚 氨基氮原子以及羰基氧原子参与了配位。根据以 上实验结果,推断1通过ONO给体与Al³⁺结合,结合 模式如图6所示。

为了进一步研究探针1与Al³⁺的配位行为,我们用Gaussian 09程序包和B3LYP交换函数进行密度



图 5 探针 1 和 1+Al³⁺的(a) ESI-MS 谱图和(b) ¹H NMR 谱图(DMSO-d₆)

Fig.5 (a) ESI-MS and (b) $^1\mathrm{H}$ NMR spectra (DMSO-d_6) of 1 and $1\mathrm{+Al^{3+}}$



图 6 探针 1 与 Al³⁺离子反应的可能机理 Fig.6 Proposed reaction mechanism of 1 with Al³⁺ ion

泛函理论(DFT)计算。如图7所示,探针1的HOMO 集中在席夫碱部分,而LUMO主要位于吡嗪基上,这 与其微弱的荧光相一致。探针1的C=N异构化在 配合物中被抑制,这是导致荧光增强的原因。配合 物形成后,电子云扩展到了包括HOMOs和LUMOs 在内的整个探针中,这也支持了这一事实。1+Al³⁺ 的HOMO和LUMO之间的能量差为3.14 eV,低于探 针1中HOMO和LUMO的能量差(3.56 eV)。结果表 明,1与Al³⁺形成的配合物比1更稳定。



图7 探针1和1+Al³⁺的优化结构和分子轨道排布 Fig.7 Optimized structures and HOMO/LUMO of 1 and 1+Al³⁺

2.5 探针1检测细胞中Al3+

为了评价探针1检测生物细胞中Al³⁺的性能,首 先进行了探针1的细胞毒性实验。具体实验内容为 将浓度为0~40 μmol·L⁻¹的探针1分别孵育到Hela 细胞中24h,检测Hela细胞的存活率,如图8所示。 实验结果表明,孵育24h,探针1浓度为40 μmol·L⁻¹ 时80%的细胞存活,说明探针1细胞毒性较低。

之后,我们测试了探针1对细胞中Al³⁺的成像。 37 ℃下,将10 µmol·L⁻¹探针1与Hela细胞孵育30 min,绿色通道弱荧光(图9a);在相同的条件下补加 10 µmol·L⁻¹的Al³⁺,继续孵育30 min后Hela细胞内



All samples were done in triplicate; Incubation time: 24 h 图 8 MTT法测定的探针1对Hela细胞的毒性 Fig.8 Toxicity of probe 1 to Hela cells using the MTT assay



(a, d) Green channel; (b, e) Brightfield; (c, f) Overlay

- 图 9 Hela 细胞共聚焦荧光图像: (a、b、c) 37℃下, 10 µmol· L⁻¹探针 1 孵化 Hela 细胞 30 min; (d、e、f)继续加入 10 µmol·L⁻¹ Al³⁺, 37 ℃孵化该细胞 30 min
- Fig.9 Confocal fluorescence images of Hela cells: (a, b, c) Hela cells incubated with 10 μ mol·L⁻¹ of probe **1** for 30 min at 37 °C; (d, e, f) the cells with probe **1** incubated with 10 μ mol·L⁻¹ Al³⁺ for another 30 min at 37 °C

绿色通道荧光显著增强,如图9d所示。因此,探针1 能够高效检测细胞中Al³⁺的存在。

3 结 论

以4-(二乙氨基)水杨醛和奥肼缩合,合成了一种非常简单的席夫碱类荧光探针1,该探针对Al³⁺具有良好的识别作用,受其他金属离子干扰影响较弱。在DMSO/H₂O(2/8,*V/V*,pH=7.40)溶液中形成配合物,可引起体系荧光增强,且使溶液颜色由无色变为蓝绿色,可以用于Al³⁺的裸眼识别检测。结合NMR研究表明,配位位点为1中的酚羟基氧原子、亚氨基氮原子以及羰基氧原子。所制备的席夫碱探针1合成简单、对Al³⁺选择性好、检测灵敏度高,并且能在细胞内实现Al³⁺的荧光成像,因此在传感器研制方面具有潜在的应用价值。

参考文献:

- [1]Li Y, Niu Q F, Wei T, Li T D. Novel Thiophene-Based Colorimetric and Fluorescent Turn-On Sensor for Highly Sensitive and Selective Simultaneous Detection of Al³⁺ and Zn²⁺ in Water and Food Samples and Its Application in Bioimaging. *Anal. Chim. Acta*, **2019**,**1049**:196-212
- [2]Wang T R, Pang Q D, Tong Z P, Wang M N, Xiao N. Selective Sensing of PPi by Fluorogenic Al(III)-Probe Complex in Aqueous Medium. Spectroc. Acta Pt. A-Molec. Biomolec. Spectr., 2021,250:119249
- [3]Xing C B, Hao L B, Zang L B, Tang X D, Zhao Y Y, Lu J L. A Highly Selective Fluorescent Probe for Al³⁺ Based on Bis(2-hydroxy-1-naphthaldehyde) Oxaloyldihydrazone with Aggregation-Induced Emission Enhancement and Gel Properties. *Spectroc. Acta Pt. A-Molec. Biomolec. Spectr.*, 2020,224:117406
- [4]Mahalakshmi G, Kumar P S, Vennila K N, Sivaraman G, Seenivasaperumal M, Elango K P. Multi-Site Probe for Selective Turn-On Fluorescent Detection of Al (III) in Aqueous Solution: Synthesis, Cation Binding, Mode of Coordination, Logic Gate and Cell Imaging. *Methods Appl. Fluoresc.*, 2020,8:035003
- [5]Fan L, Qin J C, Li C R, Yang Z Y. A Schiff-Base Receptor Based Chromone Derivate: Highly Selective Fluorescent and Colorimetric Probe for Al(III). Spectroc. Acta Pt. A-Molec. Biomolec. Spectr., 2019, 218:342-347
- [6]Hou L J, Liang W T, Deng C H, Zhang C F, Liu B, Shuang S M, Wang Y. A Sensitive OFF-ON-OFF Fluorescent Probe for the Cascade Sensing of Al³⁺ and F⁻ Ions in Aqueous Media and Living Cells. *RSC Adv.*, 2020,10:21629-21635
- [7]Kalaiarasi G, Ranjani M, Prabhakaran R, Athira P R, Kosiha A. A Novel Coumarin Based Probe for Al(III): Synthesis, Spectral Characterization, Photophysical Properties, DFT Calculations and Fluorescence Cellular Bio-Imaging. *Inorg. Chim. Acta*, 2022,535:120846

[8]Shanmugapriya R, Kumar P S, Poongodi K, Nandhini C, Elango K P.

Optical Detection of Al(III) and Cu(II) Ions in an Aqueous Medium by Using a Simple Probe Possessing O, O - Donor Moiety. *Phosphorus Sulfur Silicon Relat. Elem.*, **2021,196**:780-790

- [9]Kashyap K S, Kumar A, Hira S K, Dey S. Recognition of Al³⁺ through the Off-On Mechanism as a Proficient Driving Force for the Hydrolysis of BODIPY Conjugated Schiff Base and Its Application in Bio-Imaging. *Inorg. Chim. Acta*, 2019,498:119157
- [10]Zhou Z C, Niu W J, Lin Z Q, Cui Y H, Tang X, Li Y J. A Novel "Turn-Off" Fluorescent Sensor for Al³⁺ Detection Based on Quinolinecarboxamide-Coumarin. *Inorg. Chem. Commun.*, 2020,121:108168
- [11]Fu J X, Yao K, Chang Y X, Li B, Yang L, Xu K X. A Novel Colorimetric-Fluorescent Probe for Al³⁺ and the Resultant Complex for F⁻ and Its Applications in Cell Imaging. Spectroc. Acta Pt. A-Molec. Biomolec. Spectr., 2019,222:117234
- [12]Tian L M, Xue J, Li S L, Yang Z Y. A Novel Chromone Derivative as Dual Probe for Selective Sensing of Al(III) by Fluorescent and Cu(II) by Colorimetric Methods in Aqueous Solution. J. Photochem. Photobiol. A, 2019,382:111955
- [13]Zhu Y L, Gong X S, Li Z P, Zhao X, Liu Z Q, Cao D X, Guan R F. A Simple Turn-On ESIPT and PET-Based Fluorescent Probe for Detection of Al³⁺ in Real - Water Sample. Spectroc. Acta Pt. A - Molec. Biomolec. Spectr., 2019,219:202-205
- [14]Gul A, Oguz M, Kursunlu A N, Yilmaz M. A Novel Colorimetric/ Fluorometric Dual-Channel Sensor Based on Phenolphthalein and Bodipy for Sn(II) and Al(III) Ions in Half-Aqueous Medium and Its Applications in Bioimaging. Dyes Pigment., 2020,176:108221
- [15]Li S L, Cao D L, Meng X J, Hu Z Y, Li Z C, Yuan C C, Zhou T, Han X H, Ma W B. A Novel Schiff Base Fluorescent Probe Based on Coumarin and Benzothiazole for Sequential Detection of Al³⁺ and PPi and Its Applicability in Live Cell Imaging. J. Photochem. Photobiol. A, 2020.392:112427
- [16]Zhu G H, Huang Y, Wang C, Lu L X, Sun T M, Wang M, Tang Y F, Shan D D, Wen S J, Zhu J L. A Novel Coumarin-Based Fluorescence Chemosensor for Al³⁺ and Its Application in Cell Imaging. Spectroc. Acta Pt. A-Molec. Biomolec. Spectr., 2019.210:105-110
- [17]Das S, Mukherjee U, Pal S, Maitra S, Sahoo P. Selective Sensing of Al³⁺ Ions by Nitrophenyl Induced Coordination: Imaging in Zebrafish Brain Tissue. Org. Biomol. Chem., 2019,17:5230-5233
- [18]Erdemir S, Malkondu S. Dual-Emissive Fluorescent Probe Based on Phenolphthalein Appended Diaminomaleonitrile for Al³⁺ and the Colorimetric Recognition of Cu²⁺. Dyes Pigment., 2019,163:330-336
- [19]Consty Z A, Zhang Y X, Xu Y K. A Simple Sensor Based on Imidazo [2,1-b]Thiazole for Recognition and Differentiation of Al³⁺, F⁻ and PPi. J. Photochem. Photobiol. A, 2020,397:112578
- [20]Mishra S, Hossain S M, Singh A K. TICT Fluorescent Probe for Al³⁺: Sequential Detection of PPi, ATP and ADP in Semi-aqueous Medium and Real-Life Applications. Spectroc. Acta Pt. A-Molec. Biomolec. Spectr., 2020,240:118600
- [21]Wang Z L, Zhang Y, Yin J, Li M X, Luo H, Yang Y Q, Xu X, Yong Q, Wang S F. An Easily Available Camphor-Derived Ratiometric Fluorescent Probe with AIE Feature for Sequential Ga³⁺ and ATP Sensing in a Near-Perfect Aqueous Media and Its Bio-Imaging in Living Cells and Mice. Sens. Actuator B-Chem., 2020,320:128249
- [22]Kumar V, Kumar P, Kumar S, Singhal D, Gupta R. Turn-On Fluorescent Sensors for the Selective Detection of Al³⁺ (and Ga³⁺) and PPi Ions. *Inorg. Chem.*, 2019,58:10364-10376