

引用格式: 裴杨澜, 胡堃, 王峻东, 等. 铜离子荧光探针设计及识别机制的研究进展[J]. 中国材料进展, 2024, 43(6): 533–542.  
PEI Y L, HU K, WANG J D, *et al.* Advances in the Design and Recognition Mechanism of Fluorescent Probes for Copper Ions[J]. Materials China, 2024, 43(6): 533–542.

## 铜离子荧光探针设计及识别机制的研究进展

裴杨澜<sup>1</sup>, 胡堃<sup>1</sup>, 王峻东<sup>2</sup>, 李路海<sup>1</sup>, 危岩<sup>3</sup>

(1. 北京印刷学院印刷与包装工程学院, 北京 102600)

(2. 中南大学化学化工学院, 湖南 长沙 410083)

(3. 清华大学化学系, 北京 100084)

**摘要:** 铜(Cu)是人体内仅次于铁(Fe)和锌(Zn)的第三大丰富元素,也是生命不可或缺的组成部分,但过量摄入Cu会损伤红细胞和神经系统。因此,铜离子( $\text{Cu}^{2+}$ )的检测在生物医学和环境领域越来越受到重视。在众多 $\text{Cu}^{2+}$ 的检测方法中,荧光探针具有操作方便、灵敏度高且适用于环境和细胞检测等优点,可以对细胞及生物体中的 $\text{Cu}^{2+}$ 进行动态标记,实现实时生物成像,具有广阔的研发前景。归纳总结了近5年用于 $\text{Cu}^{2+}$ 检测的荧光探针的研究进展,根据对 $\text{Cu}^{2+}$ 识别机制的不同,对此类荧光探针进行分类,阐述了 $\text{Cu}^{2+}$ 探针的分子结构和使用性能,并对进一步优化 $\text{Cu}^{2+}$ 荧光探针的发光性质和检测限提出了展望。

**关键词:** 荧光探针; 铜离子; 识别机制; 生物成像

**中图分类号:** O621; R318.08 **文献标识码:** A **文章编号:** 1674-3962(2024)06-0533-10

## Advances in the Design and Recognition Mechanism of Fluorescent Probes for Copper Ions

PEI Yanglan<sup>1</sup>, HU Kun<sup>1</sup>, WANG Jundong<sup>2</sup>, LI Luhai<sup>1</sup>, WEI Yen<sup>3</sup>

(1. School of Printing and Packaging Engineering, Beijing Institute of Graphic Communication, Beijing 102600, China)

(2. College of Chemistry and Chemical Engineering, Central South University, Changsha 410083, China)

(3. Department of Chemistry, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

**Abstract:** While copper is a vital element for life and the third most abundant element in the body after iron and zinc, too much copper can harm the neurological system and red blood cells. As a result, the detection of copper ions has received increasing interest in the biomedical and environmental fields. Fluorescence probes, one of the techniques for detecting copper ions, have the advantages of being simple to use, highly sensitive, and applicable to both environmental and cellular detection. They can also be used to realize real-time bioimaging by dynamically labeling copper ions in cells and organisms, and offer a wealth of opportunities for further research and development. We describe the molecular structure and performance of the copper ion pairs of probes, classify such fluorescent probes according to the various recognition mechanisms of copper ions, summarize the research progress of fluorescent probes for copper ion detection in recent years, and suggest further optimization of the luminescence properties and detection limits of the copper ion fluorescent probes.

**Key words:** fluorescent probe; copper ion; identification mechanism; bioimaging

### 1 前言

$\text{Cu}^{2+}$ 是继 $\text{Fe}^{3+}$ 和 $\text{Zn}^{2+}$ 之后,人体内最重要的微量过渡金属离子之一,是许多蛋白质的关键结构成分,维持 $\text{Cu}^{2+}$ 的健康平衡对各种生理和病理过程都很重要<sup>[1]</sup>。超标的 $\text{Cu}^{2+}$ 会造成人体器官的严重损伤,许多严重的神经退行性、遗传和代谢性疾病,如肝和肾损伤、神经毒性、帕金森病、阿尔茨海默病,都与体内 $\text{Cu}^{2+}$ 的失调有关<sup>[2]</sup>。

收稿日期: 2023-09-28 修回日期: 2024-02-06

基金项目: 国家重点研发计划资助项目(2022YFC2305005); 北京印刷学院研发项目(Ee202207)

第一作者: 裴杨澜,女,1999年生,硕士研究生

通讯作者: 胡堃,男,1975年生,高级工程师,硕士生导师,

Email: kunhu@139.com

DOI: 10.7502/j.issn.1674-3962.202309032

此外, 采矿和冶炼行业产生的过量  $\text{Cu}^{2+}$  废料是造成环境污染的重要原因。因此, 探索  $\text{Cu}^{2+}$  的检测方法对保护人类健康和自然环境至关重要。

目前针对金属元素检测的方法主要包括电化学法、激光烧蚀微探针质量分析法、加速器质谱法和原子光谱法等<sup>[3]</sup>。尽管传统方法检测灵敏度高、检测限度低, 但它们通常需要昂贵的仪器, 不仅检测样品制备和检测过程步骤复杂冗长, 而且检测方法繁琐, 检测结果不能快速观察到, 很大程度上限制了它们在实际生活中的应用<sup>[4]</sup>。荧光探针因具有稳定性好、灵敏度高、检测限度低、样品制备和检测步骤简单等优点, 受到广泛关注, 具有广阔的应用前景<sup>[5]</sup>。

目前, 荧光探针根据反应机制不同, 可分为物理反应、分子内化学反应和分子间化学反应荧光探针; 其次, 根据识别机制不同, 可分为光诱导电子转移 (photoinduced electron transfer, PET)、分子内电荷转移 (intramolecular charge transfer, ICT)、螯合荧光增强 (chelation enhanced fluorescence, CHEF)、激发态分子内质子转移 (excited state intramolecular proton transfer, ESIPT)、荧光共振能量转移 (fluorescence resonance energy transfer, FRET)、聚集诱导发光 (aggregation-induced emission, AIE) 等类型。基于这些识别机制, 可以应用于离子、气体、硝酸盐、氰化物 and 细胞等物质检测的荧光探针已经开发出来。目前  $\text{Cu}^{2+}$  荧光探针的分类如图 1 所示。

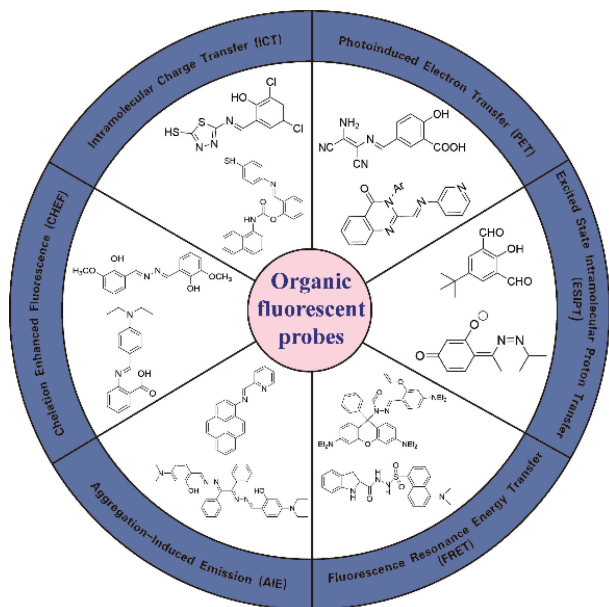


图 1  $\text{Cu}^{2+}$  荧光探针分类示意图

Fig. 1 Schematic diagram of copper ion fluorescent probes classification

本文针对荧光探针在环境、生物体中的检测和应用, 重点介绍近几年来用于检测  $\text{Cu}^{2+}$  的荧光探针的研究进展,

根据识别机制不同进行分类和总结, 归纳和总结了  $\text{Cu}^{2+}$  荧光探针的设计策略和研究进展, 并对未来  $\text{Cu}^{2+}$  荧光检测的发展趋势进行预测。

## 2 光诱导电子转移型荧光探针

大多数 PET 探针分子是由识别基团-连接基团-荧光基团构成的, 识别基团与客体结合之前, 探针分子产生的荧光很微弱甚至无荧光, 当识别基团与待测物相结合时, 由于光诱导电子转移作用受到抑制甚至被阻断, 荧光基团会发射出强荧光。

Jiang 等<sup>[6]</sup>报道了一种以二氨基马二腈为母体的荧光探针 1, 探针 1 与  $\text{Cu}^{2+}$  配合物结合后禁止二氨基马二腈向苯的光诱导电子转移, 从而增强了荧光, 如图 2a。采用荧光成像方法研究发现, 探针 1 还具有良好的细胞渗透性, 可以识别 HepG2 活细胞中的  $\text{Cu}^{2+}$ 。

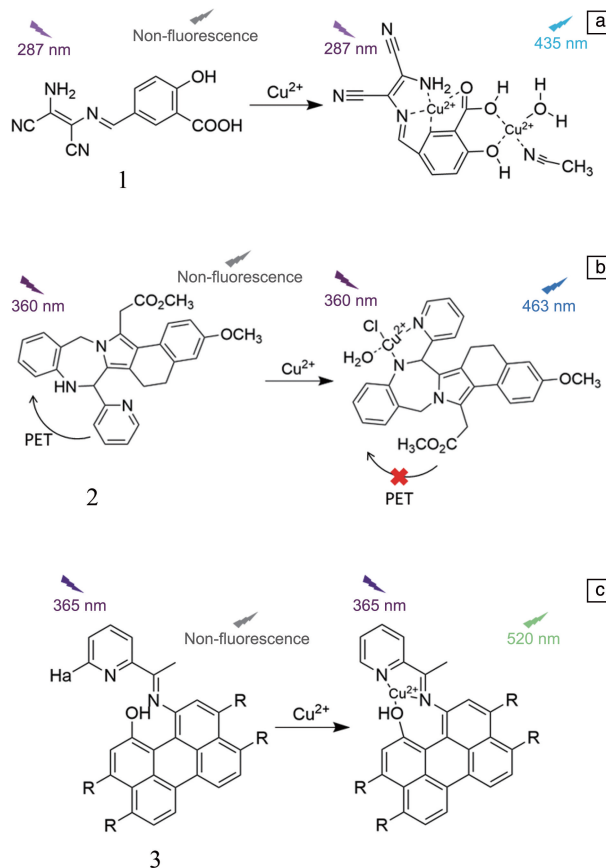


图 2 光诱导电子转移 (PET) 型  $\text{Cu}^{2+}$  荧光探针 1~3 (a~c) 与  $\text{Cu}^{2+}$  结合模式<sup>[6-8]</sup>

Fig. 2 The binding modes of photoinduced electron transfer (PET) type  $\text{Cu}^{2+}$  fluorescent probes 1~3 (a~c) and  $\text{Cu}^{2+}$ , respectively<sup>[6-8]</sup>

Adak 等<sup>[7]</sup>报道了吡咯苯二氮平类荧光探针 2, 胺的氮原子对  $\text{Cu}^{2+}$  具有很强的结合亲和力, 配位后探针 2 的光诱导电子转移可能被限制 (图 2b), 导致探针的荧光发

射强度增强了 58 倍,检测限为 35.58 nmol/L。探针 2 无细胞毒性,可通过细胞成像检测细胞内  $\text{Cu}^{2+}$ 。

Hao 等<sup>[8]</sup>表征了一种新型的花四羰基荧光探针 3。在探针中加入  $\text{Cu}^{2+}$  溶液后,吸收峰红移,颜色由浅蓝色变为橙色,由于氮和氧的孤对电子与  $\text{Cu}^{2+}$  相互作用,避免了光诱导电子转移,增加了荧光发射强度,如图 2c。该探针还能有效地对活细胞中的  $\text{Cu}^{2+}$  进行生物成像,证明了其实用性。

接下来讨论一些由于 PET 过程对  $\text{Cu}^{2+}$  实现荧光“关断”的荧光探针(图 3a~3c)。

He 等<sup>[9]</sup>设计合成了含有香豆素荧光基团的席夫碱探针 4,通过香豆素醛和噻吩-2-碳酰肼偶联,形成了良好的共轭体系,并产生 PET 效应,当与  $\text{Cu}^{2+}$  螯合时,该 PET 平台受到干扰,荧光淬灭。该探针可用于逻辑门和先进分子逻辑器件的构建,同时探针 4 具有良好的膜透性和无毒特性,可以检测活细胞、斑马鱼和果蝇中的  $\text{Cu}^{2+}$  和  $\text{Zn}^{2+}$ 。

Soliman 等<sup>[10]</sup>介绍了一种以新型喹啉酮衍生物为发色基团、以席夫碱为识别基团检测  $\text{Cu}^{2+}$  的探针 5,由于反向 PET 机制,加入的  $\text{Cu}^{2+}$  溶液引起了探针 5 发射强度的显著淬灭。该探针可应用于实际海水样品中的  $\text{Cu}^{2+}$  检测。

Gao 等<sup>[11]</sup>合成了以噻苯达唑为识别单元的新型共轭聚合物(探针 6),探针在四氢呋喃中的荧光光谱在 471 nm 处有一个峰值,表现出较强的蓝绿光荧光,  $\text{Cu}^{2+}$  溶液的加入导致 PET 机制的发生,该机制显著淬灭了荧光。探针 6- $\text{Cu}^{2+}$  聚合物中加入半胱氨酸后,荧光强度逐渐增大,该研究为利用共轭聚合物荧光探针间接检测阳离子和小分子提供了很好的思路。

### 3 分子内电荷转移型荧光探针

大共轭(D- $\pi$ -A 结构)的分子一般都会存在很强的 ICT 作用,ICT 是设计荧光探针的主要机制之一。ICT 型荧光探针是由荧光基团与识别基团直接相连构成的,光激发荧光基团后,分子内的电子将从电子供体荧光基团转移到电子受体识别基团,对荧光基团的推-拉电子作用产生影响,导致光谱位移,从而产生比率信号,因此基于 ICT 机理设计的荧光探针主要是比率型荧光探针。

Zhu 等<sup>[12]</sup>设计并合成了一种以硼烷衍生物为荧光基团,吡啶甲酸盐为  $\text{Cu}^{2+}$  识别位点的荧光探针 7(图 4a)。当探针 7 与  $\text{Cu}^{2+}$  溶液混合后,从羟基到硼烷核的 ICT 过程可能受到抑制,使得探针 7 的荧光强度增加,最大发射波长发生色移。

Divya 和 Thennarasu<sup>[13]</sup>建立了一种无色探针 8(图 4b),

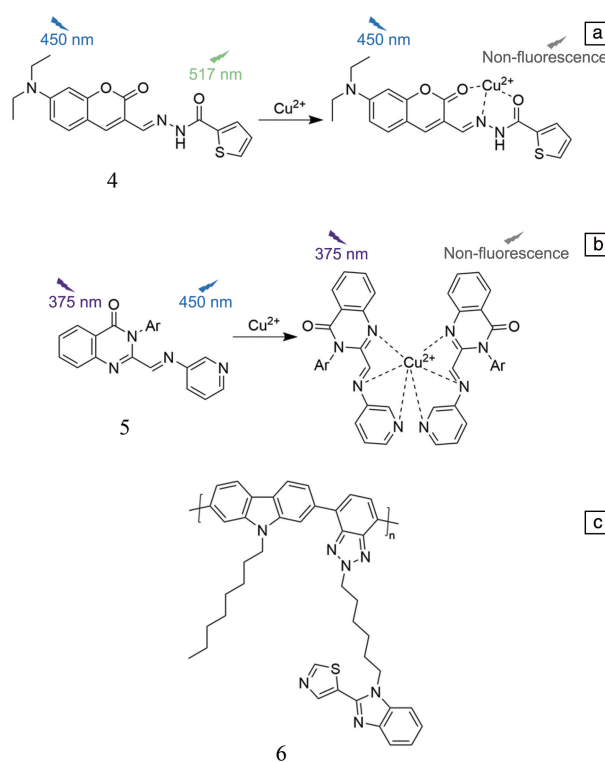


图3 光诱导电子转移(PET)型  $\text{Cu}^{2+}$  荧光探针<sup>[9-11]</sup>: (a, b) 荧光探针 4 和 5 与  $\text{Cu}^{2+}$  结合模式, (c) 荧光探针 6 的分子结构

Fig. 3 Photoinduced electron transfer (PET) type  $\text{Cu}^{2+}$  fluorescent probes<sup>[9-11]</sup>: (a, b) the binding modes of fluorescent probes 4 and 5 to  $\text{Cu}^{2+}$ , respectively, (c) the molecular structure of fluorescent probe 6

该探针在  $\text{Hg}^{2+}$  和  $\text{Cu}^{2+}$  存在下分别变成砖红色和黄色。由于内部电荷转移,加入  $\text{Cu}^{2+}$  溶液后,观察到探针 8 在 380 nm 处的吸收强度下降,并出现了一个新的吸收波段,在 470 nm 处表现出最大吸收强度。探针 8 和涂覆荧光探针 8 的二氧化硅板可用于工业和环境样品中  $\text{Cu}^{2+}$  和  $\text{Hg}^{2+}$  的检测和回收。

Chounechenan 等<sup>[14]</sup>研制了一种新型高效的二氨基嘧啶化学探针 9(图 4c),该探针可以选择性地与  $\text{Cu}^{2+}$  相互作用,导致最大吸收强度的波长从 429 移动到 449 nm,探针溶液颜色变为红色,并且在 501 nm 波长处具有显著的荧光淬灭现象,这是由于嘧啶环上富电子的 N 原子与  $\text{Cu}^{2+}$  结合单元发生了 ICT 过程。探针 9 在实际应用中可以多次用于  $\text{Cu}^{2+}$  的测定,并可用于活 Hela 细胞中  $\text{Cu}^{2+}$  的显微成像。

Xu 等<sup>[15]</sup>合成了一种由氰基取代吡啶衍生物和 5-硝基水杨醛组成的新型探针 10(图 4d)。探针 10 具有很强的分子内电子转移性能,加入  $\text{Cu}^{2+}$  溶液能增强该探针在 393 nm 波长处的最大吸收强度,并伴有明显的发射波长蓝移。

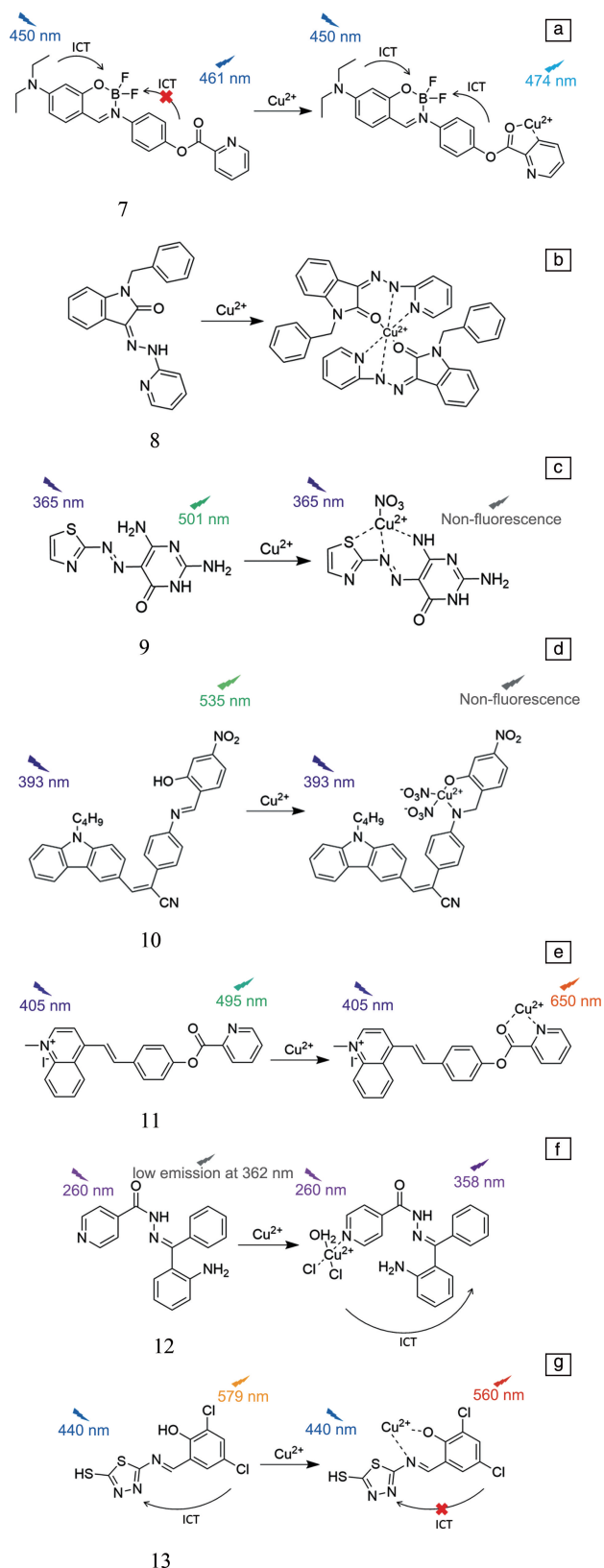


图 4 分子内电荷转移 (ICT) 型  $\text{Cu}^{2+}$  荧光探针 7~13 (a~g) 与  $\text{Cu}^{2+}$  结合模式<sup>[12-18]</sup>

Fig. 4 The binding modes of intramolecular charge transfer (ICT) type  $\text{Cu}^{2+}$  fluorescent probes 7~13 (a~g) to  $\text{Cu}^{2+}$ , respectively<sup>[12-18]</sup>

Yao 等<sup>[16]</sup>设计并合成了一个以吡啶羰基为识别基的半花青碱的  $\text{Cu}^{2+}$  荧光探针 11。加入  $\text{Cu}^{2+}$  溶液后, 由于吡啶羰基的吸电子作用降低了 ICT 过程, 在 365 nm 紫外灯下观察到从淡绿色到橙色的荧光颜色变化。探针 11 能在 2 min 内快速对  $\text{Cu}^{2+}$  作出响应。

Leslee 等<sup>[17]</sup>研发了一种新型的氨基苯甲酮-异烟肼荧光探针 12。加入  $\text{Cu}^{2+}$  溶液后, 由于探针 12 与  $\text{Cu}^{2+}$  的强相互作用, 形成基态络合物和发生 ICT 过程, 溶液吸光度发生明显变化, 在 282 nm 处增强, 在 424 nm 处略有淬灭, 在可见光下观察到从黄色到绿色的颜色变化。探针 12 可用于检测实际水样和蔬菜中的  $\text{Cu}^{2+}$ 。

Chhikara 等<sup>[18]</sup>设计了一种席夫碱型荧光探针 13, 在加入等量  $\text{Cu}^{2+}$  溶液后, 荧光探针 13 的发射强度显著降低, 最大发射峰发生了蓝移 (从 579 nm 向 560 nm)。在与  $\text{Cu}^{2+}$  的螯合作用下, 酚羟基的 ICT 能力受到限制, 发射强度减弱, 观察到溶液从黄色到暗红色的明显颜色变化, 加入  $\text{EDTA}^{2-}$  溶液后, 原来的黄色立即恢复。席夫碱受体 13 及其  $\text{Cu}^{2+}$  配合物对靶受体具有良好的亲和性, 可作为抗癌药物进行更深层的研究。

由于席夫碱类化合物合成方法相对简单, 原料易得, 对生产条件要求不苛刻, 已经被广泛应用于生物体内金属离子的检测。最近的研究表明人们已经在席夫碱类分子探针的设计和合成上取得了一些进展。

Das 等<sup>[19]</sup>开发了一种由 1,2-氨基乙基哌嗪和 5-氯水杨醛一步缩合得到的席夫碱荧光探针 14, 该探针可方便和选择性地检测  $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Zn}^{2+}$  和  $\text{F}^{-}$ 。在  $\text{Cu}^{2+}$  的存在下, 通过分子间电荷转移, 探针 14 的发射强度逐渐减弱, 发光颜色消失 (图 5a)。

Aroua 等<sup>[20]</sup>报道了一种席夫碱氨基甲酸酯荧光探针 15, 分子结构如图 5b 所示。 $\text{Cu}^{2+}$  溶液加入后, 探针 15 在 426 nm 处的发光灵敏度基本被淬灭, 信号衰减幅度达到 74.43%。探针 15 检测  $\text{Cu}^{2+}$  是基于 ICT 的选择性, 通过螯合荧光淬灭, 以此实现对  $\text{Cu}^{2+}$  的检测效果。利用乙二醇作为强螯合剂, 能获得荧光探针 15 的可逆性。

Shruthi 等<sup>[21]</sup>报道了一种基于亚胺的荧光开关探针 16。在探针 16 中加入  $\text{Cu}^{2+}$  溶液后, 肉眼观察到溶液由无色变为淡黄色, 探针 16 的荧光强度显著淬灭, 这种变化表明探针 16 的氮原子上的孤对电子可能与对  $\text{Cu}^{2+}$  具有强配位性的羟基发生 ICT, 如图 5c。

此外, 巧妙地利用一些意想不到的反应可以获得优异的  $\text{Cu}^{2+}$  检测结果。Dwivedi 等<sup>[22]</sup>开发了一种基于芳酰肼的荧光探针 17,  $\text{Cu}^{2+}$  溶液的加入使探针的颜色由无色变为黄绿色。当  $\text{Cu}^{2+}$  与探针螯合时, 荧光基团在供体和受体之间进行 ICT, 发生了有效的荧光淬灭



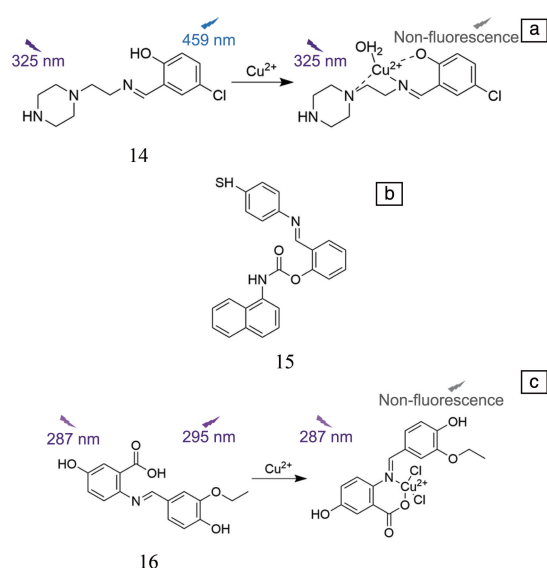


图5 分子内电荷转移(ICT)型  $\text{Cu}^{2+}$  荧光探针<sup>[19-21]</sup>: (a, c) 荧光探针 14 与 16 与  $\text{Cu}^{2+}$  结合模式, (b) 荧光探针 15 的分子结构

Fig. 5 Intramolecular charge transfer (ICT) type  $\text{Cu}^{2+}$  fluorescent probes<sup>[19-21]</sup>: (a, c) the binding modes of fluorescent probes 14 and 16 to  $\text{Cu}^{2+}$ , respectively, (b) the molecular structure of fluorescent probe 15

过程(图 6a), 在吸收光谱中观察到特征峰的明显红移。采用该探针在活体生物中检测  $\text{Cu}^{2+}$  已经得到了很好的研究成果。

Kalavathi 等<sup>[23]</sup>合成了一种新型高选择性喹诺酮(探针 18), 它能连续荧光检测水溶液中的  $\text{Cu}^{2+}$  和  $\text{HS}^-$ 。探针 18 的发射过程具有明显的 ICT 特征, 这可能是该探针在纯二甲基亚砜(DMSO)中在 435 nm 处表现出强烈蓝色荧光的原因, 加入  $\text{Cu}^{2+}$  溶液后引起荧光淬灭(图 6b), 而在探针 18- $\text{Cu}^{2+}$  配合物中加入  $\text{HS}^-$  溶液, 则会使金属离子从配合物中置换出来而导致荧光增强。该探针可检测实际水样中的  $\text{Cu}^{2+}$  和  $\text{HS}^-$ , 且回收率高达 99%。

Cao 等<sup>[24]</sup>报道了一种由苯基-吡啶阳离子荧光基团和二-(2-吡啶)胺受体单元组成的新型 D- $\pi$ -A 型荧光探针 19。D- $\pi$ -A 共轭体系具有典型的 ICT 性质, 与  $\text{Cu}^{2+}$  配位后会引发构象畸变(图 6c), 并且对  $\text{Cu}^{2+}$  有更高的选择性, 只有  $\text{Cu}^{2+}$  能明显淬灭该探针的荧光。并且探针 19 在生理 pH 范围内对  $\text{Cu}^{2+}$  保持相对稳定的响应, 因此该探针可在实际环境监测  $\text{Cu}^{2+}$ 。

#### 4 螯合荧光增强型荧光探针

CHEF 机制的荧光探针通常由荧光基团、连接基团和识别基团 3 部分组成, 是 OFF-ON 荧光检测的常见机制。这类荧光探针分子中的连接基团含有可自由旋转的

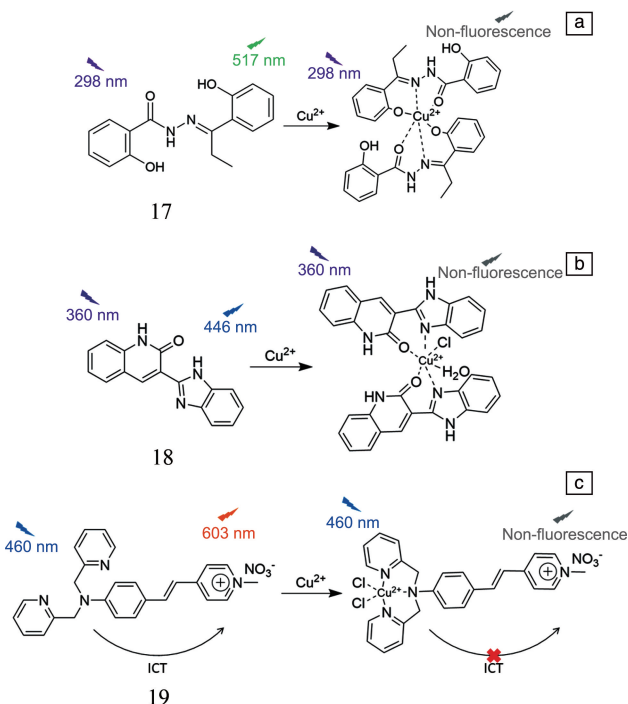


图6 分子内电荷转移(ICT)型  $\text{Cu}^{2+}$  荧光探针 17~19 (a~c) 与  $\text{Cu}^{2+}$  结合模式<sup>[22-24]</sup>

Fig. 6 Intramolecular charge transfer (ICT) type  $\text{Cu}^{2+}$  fluorescent probes 17~19 (a~c) to  $\text{Cu}^{2+}$ , respectively<sup>[22-24]</sup>

化学键, 能以非辐射的方式消耗荧光分子激发态的能量, 使荧光淬灭。当识别基团与靶识别分子结合后, 荧光检测分子的结构改变, 以符合分子内化学键的自由旋转, 并通过增强分子平面的刚性来抑制激发态能量的非辐射衰减, 使得荧光增强。

Zhu 等<sup>[25]</sup>设计并研制了一种新的三响应型荧光席夫碱探针 20, 用于同时识别  $\text{Fe}^{3+}$ 、 $\text{Fe}^{2+}$  和  $\text{Cu}^{2+}$ , 探针与  $\text{Cu}^{2+}$  反应呈现出由无色到黄色的明显颜色变化, 与  $\text{Fe}^{3+}$  和  $\text{Fe}^{2+}$  呈现出由无色到浅棕色的颜色变化。由于  $\text{Cu}^{2+}$  的螯合增强荧光淬灭效应, 当探针溶液中加入等量的  $\text{Cu}^{2+}$  时, 荧光强度表现出显著的淬灭, 如图 7a。可以通过抗坏血酸进一步还原来区分探针对  $\text{Fe}^{3+}$ 、 $\text{Fe}^{2+}$  和  $\text{Cu}^{2+}$  的不同响应。在探针溶液中加入过量的抗坏血酸, 能使探针 20- $\text{Fe}^{3+}$  淬灭后的荧光再次增强, 相反, 对探针 20- $\text{Fe}^{2+}$  的影响很小。抗坏血酸同样能使探针 20- $\text{Cu}^{2+}$  荧光增强, 但只能达到探针最大荧光的一半。

Sahu 等<sup>[26]</sup>开发了以邻香兰素与胍缩合反应生成的黄色固体席夫碱探针 21, 该探针分子结构如图 7b。加入  $\text{Cu}^{2+}$  和  $\text{Mo}^{6+}$  溶液后, 溶液颜色由无色变为黄色。 $\text{Mo}^{6+}$  存在时, 探针在 274 nm 处出现了一个强峰, 在 313 nm 处的吸光度增强。当  $\text{Cu}^{2+}$  溶液加入时, 探针在 434 nm 处出现了一个新的吸收峰。该探针的发射强度仅在  $\text{Cu}^{2+}$  存在

时才会增强,这是因为探针与  $\text{Cu}^{2+}$  结合后抑制了  $\text{CH}=\text{N}$  异构化过程,并诱导了 CHEF 过程。而  $\text{Mo}^{6+}$  的存在则会导致探针的荧光淬灭。荧光探针 21 的合成步骤简单且没有形成有害的副产物。

Kumar 等<sup>[27]</sup>构建了一种“开关”模式的荧光探针,以 2-(苯基硫)苯胺为受体和 5-甲基-2-呋喃甲醛为氢供体的探针 22。当  $\text{Cu}^{2+}$  溶液加入到探针溶液中,抑制了  $\text{CH}=\text{N}$  异构化过程,并诱导了 CHEF 效应,反应后溶液在 468 nm 处的荧光峰增加,蓝移较小,荧光增强明显(图 7c),能观察到黄色(正常光)和青色(紫外光)。该探针在分子逻辑门、分子键盘锁应用和水样分析中的实际适用性也得到了展示。

Du 等<sup>[28]</sup>研制了一种新的吡咯修饰的苯并[9,10-d]咪唑荧光探针 23,分子结构如图 7d,探针 23 在水介质中表现出明显的聚集特性。在  $\text{Cu}^{2+}$  存在的情况下,探针与  $\text{Cu}^{2+}$  的配位会破坏探针的聚集,促进分子内的自由旋转,而导致荧光淬灭,在探针 23- $\text{Cu}^{2+}$  配合物中加入  $\text{HPO}_4^{2-}$  溶液能恢复荧光。该探针能成功检测环境样品和活细胞中的  $\text{Cu}^{2+}$  和  $\text{HPO}_4^{2-}$ 。

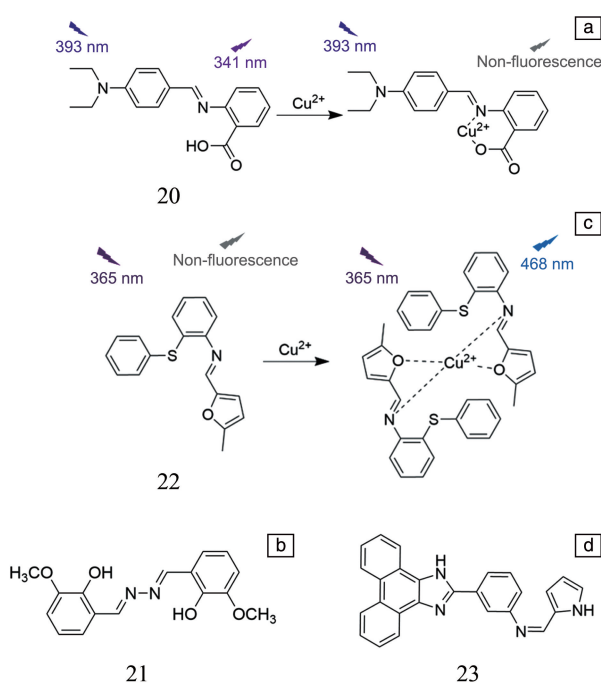


图 7 螯合荧光增强(CHEF)型  $\text{Cu}^{2+}$  荧光探针<sup>[25-28]</sup>: (a, c) 荧光探针 20 和 22 与  $\text{Cu}^{2+}$  结合模式, (b, d) 荧光探针 21 和 23 的分子结构

Fig. 7 Chelation enhanced fluorescence (CHEF) type  $\text{Cu}^{2+}$  fluorescent probes<sup>[25-28]</sup>: (a, c) the binding modes of fluorescent probes 20 and 22 to  $\text{Cu}^{2+}$ , respectively, (b, d) the molecular structures of fluorescent probes 21 and 23

## 5 激发态分子内质子转移型荧光探针

ESIPT 机制的荧光探针分子通常包含质子供体基团 ( $-\text{NH}_2$  和  $-\text{OH}$ ) 和质子受体基团 ( $=\text{N}-$  和  $-\text{C}=\text{O}$ )。ESIPT 过程是一个四级光化学循环过程。荧光探针分子吸收光能,从烯醇基态(Enol, E)过渡到烯醇激发态( $\text{E}^*$ )。然后,荧光分子的部分烯醇激发态会通过分子内氢键将质子从质子供体转移到质子受体上。在这个极短的过程中,部分烯醇激发态会转化为酮激发态( $\text{Keto}^*$ ,  $\text{K}^*$ )。然而,由于酮激发态和酮基态( $\text{Keto}$ ,  $\text{K}$ )之间的能隙小于烯醇激发态和烯醇基态之间的能隙。因此,处于酮基态的荧光探针会通过反向质子转移(RPT)回到烯醇基态,从而完成整个四级光化学循环( $\text{E}-\text{E}^*-\text{K}-\text{K}^*$ )。具有 ESIPT 机制的荧光探针通过影响荧光探针分子与靶标结合前后的分子内氢键,改变 ESIPT 过程,最终达到选择性识别的目的。

Shanmugapriya 等<sup>[29]</sup>报道了一种市售探针 2,6-二甲基苯酚 24,该探针可用于  $\text{Cu}^{2+}$  的瞬时选择性比色检测和  $\text{Al}^{3+}$  的荧光检测。在紫外光下观察含有  $\text{Cu}^{2+}$  的探针溶液,探针的绿色荧光关闭,可能是由于探针的羟基和甲酰基配位形成的八面体  $\text{Cu}^{2+}$  配合物阻止了 ESIPT 过程,如图 8a。探针 24 对  $\text{Cu}^{2+}$  和  $\text{Al}^{3+}$  的检测限分别为 66 nmol/L 和 0.83 mmol/L,远低于世界卫生组织推荐的允许限。

Paul 等<sup>[30]</sup>合成了一种基于茚的激发态分子内质子转移活性探针 25,在探针的  $\text{CH}_3\text{CN}$  溶液中加入  $\text{Cu}^{2+}$  溶液后,羟基和氮原子的亚甲基单位参与  $\text{Cu}^{2+}$  配位(图 8b),抑制 ESIPT 的发射,紫外吸收带发生了红移和增宽,溶液颜色由无色变为黄色。此探针可以用来构建一个抑制逻辑门,将  $\text{Cu}^{2+}$  和  $\text{Zn}^{2+}$  作为发射模式的输入。

Bag 等<sup>[31]</sup>制备了基于苯并咪唑的新型 ESIPT 活性荧光探针 26。在探针溶液中,只有  $\text{Cu}^{2+}$  存在时,在紫外灯下可以观察到从蓝色到无色的变化(图 8c),并且在发射光谱中观察到明显的发射淬灭。该探针在 MCF-7 细胞、鹰嘴豆和绿豆芽中都显示出对  $\text{Cu}^{2+}$  的荧光淬灭效果,此外,该探针已被用于测定实际水样中的  $\text{Cu}^{2+}$  含量。

Said 等<sup>[32]</sup>报道了一种基于 2-羟基苯基氨基的 ESIPT 机制荧光探针 27,  $\text{Cu}^{2+}$  使探针 27 在 430 nm 处的吸光度降低了 46%,并淬灭其荧光(图 8d),而  $\text{Pb}^{2+}$  和  $\text{Fe}^{3+}$  使探针 27 在 430 nm 处的吸光度提高。探针 27 和  $\text{Cu}^{2+}$  配合物可以通过监测配合物的吸收和发射响应,选择性地检测水溶液中的  $\text{S}^{2-}$  和  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ 。

## 6 荧光共振能量转移型荧光探针

FRET 是在不同的荧光基团间发生能量转移的过

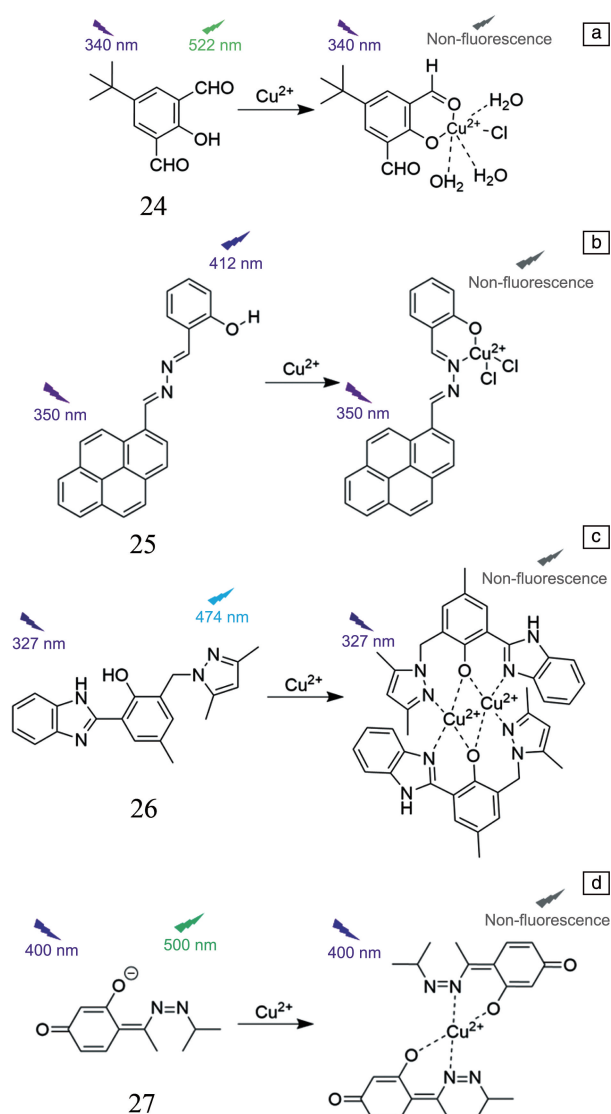


图8 激发态分子内质子转移(ESIP)型  $\text{Cu}^{2+}$  荧光探针 24~27(a~d)与  $\text{Cu}^{2+}$  结合模式<sup>[19-32]</sup>

Fig. 8 Excited state intramolecular proton transfer (ESIP) type  $\text{Cu}^{2+}$  fluorescent probes 24~27 (a~d) to  $\text{Cu}^{2+}$ , respectively<sup>[19-32]</sup>

程,即处于激发态的供体以偶极-偶极相互作用形式将激发能转移给邻近的处于基态的受体的非辐射能量转移。基于 FRET 的荧光探针需要选择合适的供体荧光基团来获得高效的能量转移效率从而实现 FRET 过程,该类探针多基于香豆素-罗丹明体系实现选择性和高灵敏度  $\text{Cu}^{2+}$  检测。

基于上述标准, Dong 等<sup>[33]</sup> 利用罗丹明荧光基团与邻乙烯基保护的羟基苯甲醛偶联制备了荧光探针 28, 该探针使用两种不同的相互独立的传感途径检测  $\text{Hg}^{2+}$  和  $\text{Cu}^{2+}$ 。它表现出典型的  $\text{Cu}^{2+}$  诱导的 FRET 过程, 由于  $\text{Cu}^{2+}$  螯合螺内酰胺开环, 将能量从 4-二乙胺芳基转移到罗丹明荧光基团, 如图 9a。在 365 nm 紫外灯照射下, 加入  $\text{Cu}^{2+}$  溶

液后探针的荧光颜色由青色变为黄色, 加入  $\text{Hg}^{2+}$  溶液后探针发生荧光淬灭, 结合  $\text{Cu}^{2+}$  和  $\text{Hg}^{2+}$  作为化学输入, 通过获得的光谱结果可以实现“或非”门和抑制门的组合逻辑电路。

Duan 等<sup>[34]</sup> 合成了一种新型基于吡唑[1,5-a]吡啶和罗丹明的探针 29, 它通过 FRET 机制对  $\text{Cu}^{2+}$  进行识别。探针 29 在与  $\text{Cu}^{2+}$  的相互作用下, 罗丹明胍水解为罗丹明酸, 罗丹明受体呈开环形式, 使探针的颜色从无色变为粉红色。与  $\text{Cu}^{2+}$  结合后, 探针在 445 nm 处的发射带下降, 在 570 nm 处出现了新的发射峰(图 9b), 这证实了探针分子与  $\text{Cu}^{2+}$  结合引发了 FRET 过程。并在胶质瘤活细胞上进行了探针 29 的实际应用试验, 结果表明该探针可应用于胶质瘤细胞的  $\text{Cu}^{2+}$  成像。

Sie 等<sup>[35]</sup> 报道了一种由吡啶与丹酚偶联制备的探针 30, 该探针能同时检测  $\text{Hg}^{2+}$  和  $\text{Cu}^{2+}$ 。探针在 550 nm 处显示出中等强度的荧光发射带, 表明从吡啶发色团的激发态到丹酚单元存在 FRET, 加入  $\text{Hg}^{2+}$  溶液后, 探针的荧光被淬灭。而加入  $\text{Cu}^{2+}$  后, 探针的荧光增强明显, 发射波长从 550 nm 蓝移到了 380 nm 处, 在紫外光下溶液颜色由无色变为蓝色(图 9c)。该探针能有效检测实际水样中  $\text{Hg}^{2+}$  和  $\text{Cu}^{2+}$ 。

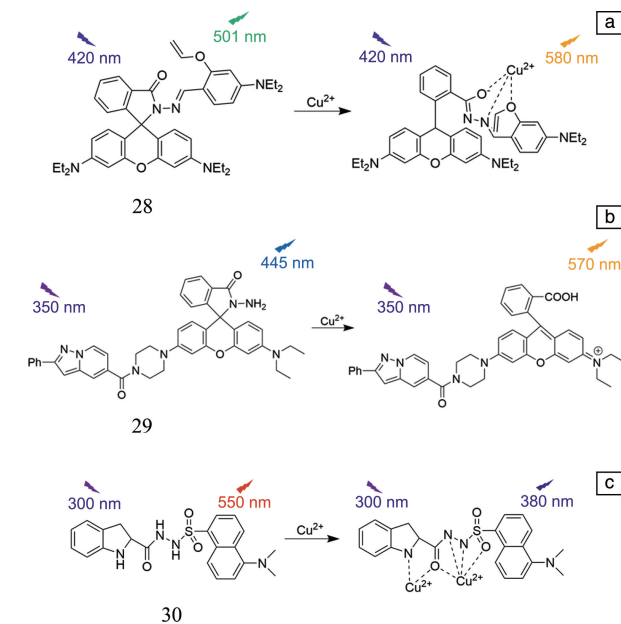


图9 荧光共振能量转移(FRET)型  $\text{Cu}^{2+}$  荧光探针 28~30(a~c)与  $\text{Cu}^{2+}$  的结合模式<sup>[33-35]</sup>

Fig. 9 Fluorescence resonance energy transfer (FRET) type  $\text{Cu}^{2+}$  fluorescent probes 28~30 (a~c) to  $\text{Cu}^{2+}$ , respectively<sup>[33-35]</sup>

## 7 聚集诱导发光型荧光探针

极少数特征分子在分散条件下是无发射性或弱发射



性的,但在聚集时却会产生强发射,这个过程被称为 AIE。发光可归因于荧光体的复杂立体阻碍,是指由于在聚集时该化合物无法采用均匀的平面构象,这种现象对于有效地识别金属离子是非常有用的。在溶液中,这些芳香族取代的基团可以绕单键自由旋转,使激发态能量被消耗从而实现非辐射衰变回到基态,导致荧光微弱;然而当化合物聚集时由于空间受到限制极大地阻碍了这种分子内旋转,抑制了上述的非辐射衰变途径,从而通过辐射衰变返回基态,使荧光显著增强。一般来说,螺旋桨状的分子参与 AIE 效应,其中可自由旋转的芳香基具有特定的金属结合部位。当这些荧光基团与金属离子结合时,溶液呈现出荧光。

Patel 等<sup>[36]</sup>研究了席夫碱水杨醛腙 (salicylaldehyde hydrazone, SH) 在 DMSO-4-羟乙基哌啶乙磺酸 (HEPES) 混合溶剂中的 AIE 行为。在紫外灯下,加入  $\text{Cu}^{2+}$  溶液后,聚集诱导发光体 (AIEgen) SH 的黄色荧光减弱,而在日光下,无色的 AIEgen SH 溶液与  $\text{Cu}^{2+}$  相互作用后变为黄色。AIEgen SH 可以用于植物体内和实际水样中  $\text{Cu}^{2+}$  的检测和量化,本研究还提出了 AIEgen SH 在制造黄色发光二极管以及传输机密信息的隐形墨水方面的可能性。

Shellaiah 等<sup>[37]</sup>合成了基于芘的新型荧光探针 31。在探针溶液中加入  $\text{Cu}^{2+}$  溶液,观察到以 438 nm 为中心的强准分子发射带,加入  $\text{CN}^-$  溶液到探针 31- $\text{Cu}^{2+}$  中时,在 438 nm 处观察到准分子发射的显著淬灭,如图 10a。探针 31 可以通过荧光“开启-关闭”状态检测活细胞中的  $\text{Cu}^{2+}$  和  $\text{CN}^-$ ,且细胞毒性小。

Jiang 等<sup>[38]</sup>合成了一种含有 2,2'-联吡啶基的 AIE 活性酰基腙配体的探针 32,分子结构如图 10b。探针在 DMF 溶液中随着水的加入,发射强度显著增强,表现出 AIE 行为。在 365 nm 处激发,探针呈现橙黄色荧光,加入  $\text{Cu}^{2+}$  溶液后,探针溶液有明显的荧光淬灭现象。

Pannipara 等<sup>[39]</sup>设计并合成了一种具有 AIE 特性的新型吡唑基铬衍生物探针 33,分子结构如图 10c。在探针 33 中加入  $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Ni}^{2+}$  溶液后能观察到高效的荧光淬灭,而加入  $\text{Hg}^{2+}$  溶液能观察到发射光谱中的蓝移,探针 33- $\text{Cu}^{2+}$  络合物的结合能最高,表明探针 33 与  $\text{Cu}^{2+}$  络合后具有更高的稳定性。

此外,AIE 与 ESIPT 的结合为科学研究带来了新特性和新思路,可用来开发更具优势的荧光探针,这些探针通常具有较大的斯托克斯位移、高荧光强度和高荧光量子产率(图 10d~10f)。

Zhu 等<sup>[40]</sup>以 4-二甲氨基苯甲醛和 4-(二乙胺)水杨醛为修饰剂,制备了席夫碱探针 34。随着四氢呋喃和  $\text{H}_2\text{O}$  混合溶液中  $\text{H}_2\text{O}$  体积分数从 0% 增加到 60%,探针 34 从微弱荧光变成强黄色荧光,表现出明显的 AIE 特征。在探

针 34 中加入  $\text{Cu}^{2+}$  溶液后,探针 34 的荧光强度表现为强淬灭,荧光颜色由黄变暗,探针 34 中 ESIPT 段的氮( $-\text{CH}=\text{N}-$ )和酚羟基的亲合力很大,有利于  $\text{Cu}^{2+}$  的配位。

Bhardwaj 等<sup>[41]</sup>介绍了一种 AIE 活性萘烷基吡啶醇(探针 35)。探针在 DMSO-水混合介质中自组织形成棒状纳米聚集体,在分子内旋转受到限制的情况下激活 ESIPT 过程,在 570 nm 处表现出强烈的黄色发光, $\text{Cu}^{2+}$  与探针 35 的选择性络合促进了配体到金属的电荷转移,并抑制了 ESIPT 的发射。将探针纳米聚集体固定在明胶中制备了黄色荧光明胶,可用于制作各种发光器件。

Tang 等<sup>[42]</sup>研制了一种具有 AIE 特性的苯并噻唑衍生物探针 36。探针在 DMF 溶液中无荧光发射,通过聚集在 DMF 与  $\text{H}_2\text{O}$  体积比为 1:9 的溶液中表现出强烈的荧光发射,加入  $\text{Cu}^{2+}$  溶液后,在 557 nm 处的发射强度逐渐降低,荧光被淬灭,继续加入无机焦磷酸盐后,在 557 nm 处的荧光发射逐渐增强,荧光恢复。此外,该探针能够检测出实际样品中的  $\text{Cu}^{2+}$  和无机焦磷酸盐。

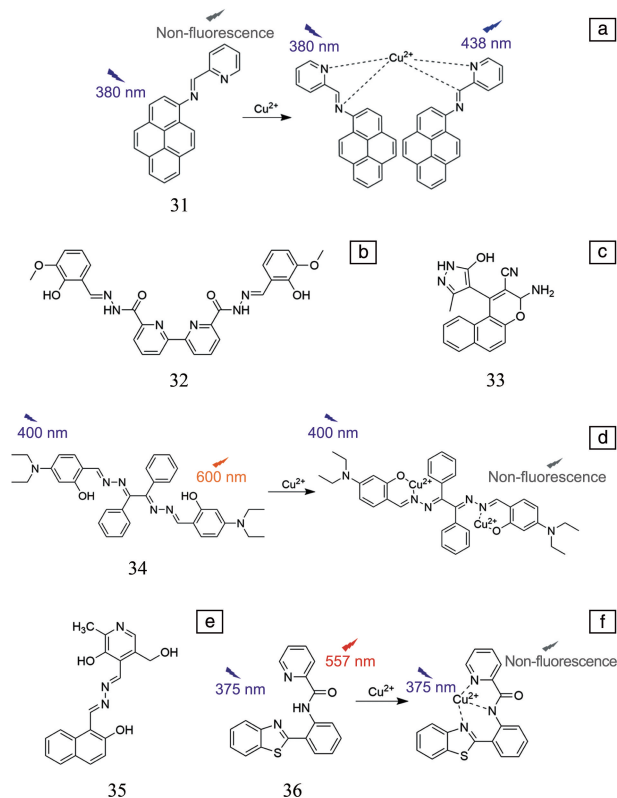


图 10 聚集诱导发光(AIE)型  $\text{Cu}^{2+}$  荧光探针<sup>[37-42]</sup>: (a, d, f) 荧光探针 31, 34 和 36 与  $\text{Cu}^{2+}$  结合模式; (b, c, e) 荧光探针 32, 33 和 35 的分子结构

Fig. 10 Aggregation-induced emission (AIE) type  $\text{Cu}^{2+}$  fluorescent probes<sup>[37-42]</sup>: (a, d, f) the binding modes of fluorescent probes 31, 34, and 36 to  $\text{Cu}^{2+}$ , respectively; (b, c, e) the molecular structures of fluorescent probes 32, 33, and 35, respectively



## 8 其他机制的荧光探针

Fu 等<sup>[43]</sup>设计并合成了一种由三苯胺(TPA)、香豆素和吡啶单元组成的,具有 AIE 特征的荧光探针 37。探针在 565 nm 处呈现出一个单一的强发射峰,在 365 nm 的紫外灯照射下观察到强烈的黄橙色荧光。而探针的荧光强度随着  $\text{Cu}^{2+}$  浓度的增加而逐渐降低(图 11a),溶液颜色由橙色变为蓝色,这种现象可归因于从配体到金属 d 轨道的激发能转移或配体到金属电荷转移。该探针具有较低的细胞毒性,可用于检测活细胞中的  $\text{Cu}^{2+}$ 。

Saleh 等<sup>[44]</sup>介绍了一种新型的超灵敏光学探针 38,随着  $\text{Cu}^{2+}$  溶液逐渐加入到探针溶液中,276 nm 处的吸收峰逐渐减小,352 nm 处出现最大吸收峰,探针 38 与  $\text{Cu}^{2+}$  螯合形成 1:1 配合物,如图 11b,这种配合物的形成伴随着电荷转移配合物的建立,使自由探针的荧光发射峰在 566 nm 处淬灭。

Ren 等<sup>[45]</sup>报道了一种  $\text{Cu}^{2+}$  的视觉比色荧光探针 2,2'-二氨基偶氮苯(探针 39)。探针 39 对  $\text{Cu}^{2+}$  的荧光“开启”行为是基于  $\text{Cu}^{2+}$  催化偶氮芳烃的氧化环化,如图 11c。加入  $\text{Cu}^{2+}$  溶液后,可肉眼观察到探针溶液从黄色到浅紫色的明显变化,室温下乙醇溶液中的  $\text{Cu}^{2+}$  可在 20 min 内检测完成。

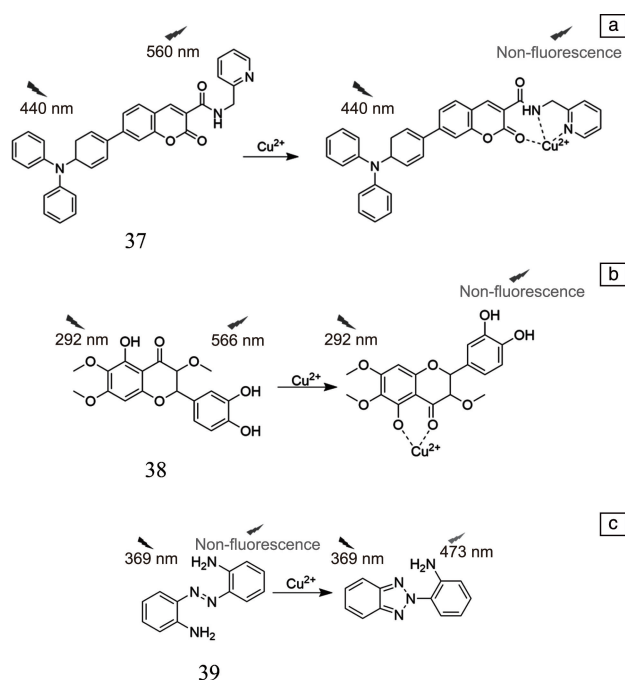


图 11 其他类型  $\text{Cu}^{2+}$  荧光探针 37~39 (a~c) 与  $\text{Cu}^{2+}$  的结合模式<sup>[43-45]</sup>

Fig. 11 The binding modes of other types of  $\text{Cu}^{2+}$  fluorescent probes 37~39 (a~c) to  $\text{Cu}^{2+}$ , respectively<sup>[43-45]</sup>

## 9 结 语

荧光探针检测法是一种快速、高效的检测  $\text{Cu}^{2+}$  含量的方法。近年来,针对  $\text{Cu}^{2+}$  检测的荧光探针被相继报道,并在应用研究方面取得很大进展。本文主要归纳总结了近 5 年用于检测  $\text{Cu}^{2+}$  的荧光探针,按照识别机制进行分类。目前文献中报道的荧光探针对于  $\text{Cu}^{2+}$  的检测表现出良好的选择性和灵敏度,但大部分荧光探针对于  $\text{Cu}^{2+}$  的检测仅限于细胞水平,适用于动物活体实时检测  $\text{Cu}^{2+}$  的荧光探针较少。为了实现环境、生物样品中  $\text{Cu}^{2+}$  的高效检测,探索更优的作用机理和制备方法,进一步优化  $\text{Cu}^{2+}$  荧光探针的特异性和生物相容性仍是当前研究重点;其次,还需继续开发生物成像精度和深度更高的  $\text{Cu}^{2+}$  检测探针和方法,深入研究  $\text{Cu}^{2+}$  在生物体内的作用机制及行为,以探索对应疾病的诊疗手段,这具有重要的意义和应用价值。

## 参考文献 References

- [1] PIYANUCH P, WANGNGAE S, KAMKAWEW A, *et al.* Dyes and Pigments[J], 2022, 205: 110532.
- [2] KODAMA H, FUJISAWA C, BHADHPRASIT W. Current Drug Metabolism[J], 2012, 13: 237-250.
- [3] 王峻东. 痕量金属离子有机荧光探针的制备及其性能研究[D]. 北京: 北京印刷学院, 2022.
- [4] WANG J D. Preparation and Properties of Trace Metal Ions Organic Fluorescent Probes[D]. Beijing: Beijing Institute of Graphic Communication, 2022.
- [5] SONI A, UPADHYAY Y, SRIVASTAVA A K, *et al.* Inorganica Chimica Acta[J], 2023, 548: 121371.
- [6] XU Z C, XIAO Y, QIAN X H, *et al.* Organic Letters[J], 2005, 7 (5): 889-892.
- [7] JIANG N, GONG X, ZHONG T Y, *et al.* Journal of Molecular Structure[J], 2020, 1219: 128573.
- [8] ADAK A K, DUTTA B, ALI S A, *et al.* Journal of the Indian Chemical Society[J], 2021, 98(7): 100085.
- [9] HAO C, ZHANG F X, JIANG T Y, *et al.* Tetrahedron[J], 2022, 117/118: 132840.
- [10] HE X J, QI X, FAN J Y, *et al.* Dyes and Pigments[J], 2020, 177: 108255.
- [11] SOLIMAN M H A, EL-SAKKA S S, EL-SHALAKANY E, *et al.* Journal of Molecular Structure[J], 2022, 1255: 132437.
- [12] GAO L T, XU J Y, LUO H Y, *et al.* Journal of Fluorescence[J], 2023, 33(5): 1577-1591.
- [13] ZHU D J, JIANG S L, ZHAO W, *et al.* Inorganica Chimica Acta[J], 2021, 524: 120438.
- [14] DIVYA D, THENNARASU S. Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy[J], 2020, 243: 118796.

- [14] CHOUNECHENAN S A, MOHAMMADI A, GHAFOURI H. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* [J], 2022, 267(Part 1): 120507.
- [15] XU P P, LIU X N, LIU L, *et al.* *Journal of the Chinese Chemical Society* [J], 2020, 68(1): 106–113.
- [16] YAO W Q, ZHU D J, YE Y, *et al.* *Journal of Molecular Structure* [J], 2023, 1278: 134970.
- [17] LESLEE D B C, MADHESWARAN B, JAYAPRATHA G, *et al.* *ChemistrySelect* [J], 2023, 8(10): e202381001.
- [18] CHHIKARA A, TOMAR D, BARTWAL G, *et al.* *Journal of Fluorescence* [J], 2023, 33(1): 25–41.
- [19] DAS P, RAJPUT S S, DAS M, *et al.* *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* [J], 2022, 427: 113817.
- [20] AROUA L M, ALI R, ALBADRI A E A E, *et al.* *Biosensors* [J], 2023, 13(3): 359.
- [21] SHRUTHI B, REVANASIDDAPPA H D, JAYALAKSHMI B, *et al.* *Inorganic Chemistry Communications* [J], 2023, 150: 110467.
- [22] DWIVEDI R, SINGH S, CHAUHAN B S, *et al.* *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* [J], 2020, 395: 112501.
- [23] KALAVATHI A, KUMAR P S, SATHEESHKUMAR K, *et al.* *Inorganica Chimica Acta* [J], 2023, 550: 121447.
- [24] CAO R, ZHANG M Y, TANG W, *et al.* *Journal of Fluorescence* [J], 2023, 33: 1565–1576.
- [25] ZHU X Y, DUAN Y, LI P, *et al.* *Analytical Methods* [J], 2019, 11(5): 642–647.
- [26] SAHU M, MANNA A K, PATRA G K, *et al.* *Materials Advances* [J], 2022, 3(5): 2495–2504.
- [27] KUMAR G G V, BHASKAR R, HARATHI J, *et al.* *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* [J], 2023, 441: 114750.
- [28] DU J H, KAN W, ZHAO B, *et al.* *Inorganica Chimica Acta* [J], 2022, 538: 120961.
- [29] SHANMUGAPRIYA R, KUMAR P S, POONGODI K, *et al.* *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements* [J], 2021, 196(8): 780–790.
- [30] PAUL S, CHOUDHURY A R, DEY N. *ACS Omega* [J], 2023, 8(7): 6349–6360.
- [31] BAG R, SIKDAR Y, SAHU S, *et al.* *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* [J], 2022, 431: 114006.
- [32] SAID A I, GEORGIEV N I, BOJINOV V B. *Journal of Fluorescence* [J], 2022, 32(3): 405–417.
- [33] DONG M, TANG J Y, LV Y F, *et al.* *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* [J], 2020, 226: 117645.
- [34] DUAN G Y, ZHANG G X, YUAN S Q, *et al.* *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* [J], 2019, 219: 173–178.
- [35] SIE Y W, LI C L, WAN C F, *et al.* *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* [J], 2018, 353: 19–25.
- [36] PATEL D A, KUMAR S K A, SAHOO S K. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* [J], 2023, 437: 114465.
- [37] SHELLAIAH M, VENKATESAN P, THIRUMALAIVASAN N, *et al.* *Chemosensors* [J], 2023, 11(2): 115.
- [38] JIANG T, TIAN L C, HUANG C, *et al.* *Inorganica Chimica Acta* [J], 2023, 547: 121367.
- [39] PANNIPARA M, AL-SEHEMI A G, IRFAN A, *et al.* *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* [J], 2018, 201: 54–60.
- [40] ZHU M G, HUANG S Z, CHEN M H, *et al.* *Optical Materials* [J], 2022, 127: 112288.
- [41] BHARDWAJ V, KUMAR S K A, SAHOO S K. *Microchemical Journal* [J], 2022, 178: 107404.
- [42] TANG L J, XIA J Y, ZHONG K L, *et al.* *Dyes and Pigments* [J], 2020, 178: 108379.
- [43] FU J, HU X, GUO T, *et al.* *Chemical Communications* [J], 2023, 59(44): 6738–6741.
- [44] SALEH S M, ALI R, HEGAZY E F, *et al.* *Journal of Molecular Liquids* [J], 2020, 302: 112558.
- [45] REN H, WU P, LI F, *et al.* *Inorganica Chimica Acta* [J], 2019, 487: 234–239.

(编辑 费蒙飞)