

DOI:10.19431/j.cnki.1673-0062.2019.05.001

## 四齿席夫碱类光学探针用于检测铀和含磷酸基团生物分子的研究进展

肖锡林<sup>1,2</sup>, 张迪<sup>2</sup>, 王志梅<sup>1</sup>, 郇志阳<sup>2</sup>, 苏昌霖<sup>2</sup>, 彭鹏程<sup>2</sup>

(1. 南华大学 资源环境与安全工程学院 湖南 衡阳 421001; 2. 南华大学 化学化工学院 湖南 衡阳 421001)

**摘要:**席夫碱具有易制备、检测金属离子灵敏度高和选择性好等特点,长期以来受到人们的广泛关注。近年来四齿席夫碱类光学探针在医学、催化、分析化学、超分子化学、功能材料及配位化学等领域得到广泛应用。本文结合实时热点,阐述了四齿席夫碱类光学探针利用其特有的NN或NO型空腔与铀酰离子配位,实现对实际样品中铀酰离子的定性分析和定量检测,并成功应用于含磷酸基团生物分子的识别与检测。最后展望并探讨了四齿席夫碱类光学探针的研究发展方向。

**关键词:**四齿席夫碱;铀酰;磷酸基团;光学探针;配位化学

中图分类号:O641.4;O657.3 文献标志码:A 文章编号:1673-0062(2019)05-0001-13

## Research Progress of Tetradentate Schiff Base Optical Probes for Detecting Uranium and Biomolecules Containing Phosphate Groups

XIAO Xilin<sup>1,2</sup>, ZHANG Di<sup>2</sup>, WANG Zhimei<sup>1</sup>, LI Zhiyang<sup>2</sup>,  
SU Changlin<sup>2</sup>, PENG Pengcheng<sup>2</sup>

(1. School of Resource & Environment and Safety Engineering, University of South China, Hengyang, Hunan 421001, China; 2. School of Chemistry and Chemical Engineering, University of South China, Hengyang, Hunan 421001, China)

**Abstract:** Schiff base has the characteristics of easy preparation, high sensitivity and high selectivity, and has been widely concerned by people for a long time. In recent years, tetradentate Schiff base optical probes have been widely used in the fields of medicine, catalysis, analytical chemistry, supramolecular chemistry, functional materials and coordination chemistry. In this paper, combined with real-time hotspots, the tetradentate Schiff base optical probes are characterized by their unique NN or NO-type cavities and uranyl ion coordination to achieve qualitative analysis and quantitative detection of uranyl ions in actual

收稿日期:2019-05-27

基金项目:国家自然科学基金项目(11475079)

作者简介:肖锡林(1978-),男,教授,博士,主要从事环境与生化分析方面的研究。E-mail:xiaoxl2001@163.com

samples and applied to the identification and detection of biomolecules containing phosphate groups. Finally, the research and development direction of the tetradentate Schiff base optical probe is prospected and discussed.

**key words:** tetradentate Schiff base; uranyl; phosphate group; optical probe; coordination chemistry

## 0 引言

十九世纪六十年代初,德国化学家西弗首次合成席夫碱(又名锡夫氏碱、西佛碱、西弗碱, Schiff base)。席夫碱是由伯胺与活性羰基化合物进行缩合反应得到,如图1(a)所示。在随后的研究中,人们把含有亚胺或甲亚胺( $-\text{RC}=\text{N}-$ )基团的有机配体统称为席夫碱。席夫碱具有配位能力主要基于亚胺或甲亚胺( $-\text{RC}=\text{N}-$ )基团,亚胺键倾向于提供亚胺基氮原子上的孤对电子。席夫碱的结构决定了主-客体络合的几何空腔,并对特定离子产生显著的选择性和特异性。席夫碱中包含双齿、三齿、多齿类配体,其中赛洛芬(salophen)是四齿席夫碱类配体中最常见的一种。相比于双齿、三齿类席夫碱,四齿类席夫碱利用其特有的 $\text{N}_4$ 或 $\text{N}_2\text{O}_2$ 型空腔与大多金属离子进行配位,得到稳定的四配位结构。同时四齿类席夫碱的结构与卟啉结构类似。如图1(d)所示,卟啉是天然的大环化合物,不仅在化学中具有优异的催化性能,而且在生物体中卟啉及其金属配合物也具有特殊的生理机能。故四齿席夫碱在性质方面与卟啉存在一定的共性。但与卟啉相比,席夫碱类化合物具有反应条件温和且易制备等优点。

四齿席夫碱类配体在医学<sup>[1-2]</sup>、催化<sup>[3-4]</sup>、分析化学、超分子化学<sup>[5-10]</sup>、功能材料<sup>[11]</sup>及配位化学等领域具有优异的性能。如在医学方面,一些席夫碱具有抑菌、抗癌,抗细胞毒素等生物活性。可以依此设计并合成出具有高效、高选择性的抗病毒活性药物。如S. M. Emam<sup>[1]</sup>等将新合成的席夫碱配体与 $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ 和 $\text{Pd}^{2+}$ 螯合,通过筛选,发现 $\text{Cu}^{2+}$ 配体对结肠直肠癌(HT-29)细胞具有较好的抗癌活性。在催化方面,人们已经设计并合成了许多席夫碱及席夫碱金属配合物催化剂,应用于己内酯开环聚合及苯乙烯环氧化等反应。屠双燕等<sup>[3]</sup>合成了松香衍生物脱氢枞胺的手性席夫碱配体N-(2-亚甲基吡啶)脱氢枞胺的铜配合物。在温和条件下,其铜配合物提高了不对称Henry反应的反应产率和选择性。在分析化学、超分子化学中,人们合成了一系列的席夫碱、

席夫碱金属配合物及其超分子聚合物分子探针用于检测金属离子。何云飞等<sup>[5]</sup>设计了Mn(II)与双磺基Salophen、双5-氨基邻菲罗啉缩戊二醛反应自组装形成超分子聚合物基于共振光散射法测锰的新方法。结果表明,反应后体系中形成的超分子聚合物共振光散射信号明显增强。该法已成功应用于实际检测。在功能材料方面,H. M. Ha等<sup>[11]</sup>设计并合成了具有席夫碱配体的介孔二氧化硅纳米球(mesoporous silica nanospheres, MSNs-AH)。使用具有席夫碱配体的介孔MSNs-AH来吸附人工废水和人造海水中的金属离子。测试结果表明,在人工废水中,除了 $\text{Na}^+$ 离子外,功能化吸附剂对金属离子没有优先选择性。然而,在人造海水中,MSNs-AH吸附剂对 $\text{Li}^+$ 离子显示出的高选择性。

在目前的分析化学研究中,定性定量分析检测金属的手段多样,如:原子吸收光谱法(atomic absorption spectrometry, AAS)<sup>[12-14]</sup>、原子发射光谱法(atomic emission spectroscopy, AES)<sup>[15]</sup>、电化学方法<sup>[16-18]</sup>、荧光探针<sup>[19]</sup>、无线传感<sup>[20]</sup>、生物酶法等,但其中一些方法不仅成本过高而且操作复杂。故建立准确度好,灵敏度高,选择性好的分析方法势在必行。高灵敏高选择性的荧光探针法获得的数据可视性强,能够准确分析样品,在科研领域有较高关注度。近年来,已报道合成的具有优异特性的四齿席夫碱类光学探针为科研检测提供了极大便捷。

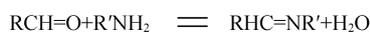
目前,科研工作者利用铀酰离子(uranyl ion,  $\text{UO}_2^{2+}$ )与罗丹明<sup>[21-22]</sup>、香豆素<sup>[23]</sup>、荧光素<sup>[24]</sup>、salophen<sup>[5]</sup>、喹啉配体<sup>[25]</sup>、嘧啶配体及其氨基配体<sup>[26]</sup>等配位形成的金属配合物,在此方面的研究已逐渐成为热点。本文阐述了salophen类光学探针在均相、非均相体系中定性、定量检测铀酰离子( $\text{UO}_2^{2+}$ )及含磷酸基团生物分子的研究与应用。

## 1 检测铀酰的光学探针

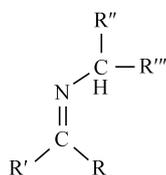
铀的检测在核能开发、国防安全和环境保护中都起着至关重要的作用。salophen类光学探针

是目前检测铈的常用方法之一。铈酰离子存在光学特性弱的缺陷,使应用光学性质检测铈酰离子受到极大限制。人们发现利用席夫碱中特有的NO空腔与铈酰离子空轨道配位可以增强其荧光

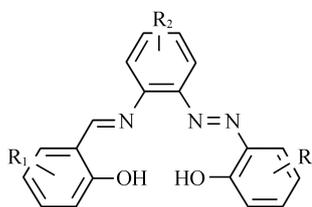
特性,基于此可以检测体系中铈酰离子的含量<sup>[27-33]</sup>。因此研究不用激光和X射线但仍有高灵敏度的铈光学探针法具有重要价值。



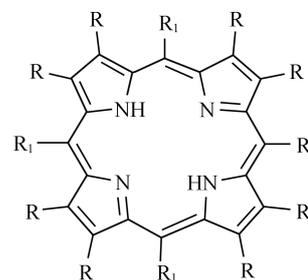
(a)席夫碱的合成通式



(b)席夫碱结构式



(c)salophen结构通式



(d)卟啉结构式

图1 席夫碱的合成及其常见配体结构图

Fig. 1 Synthesis of Schiff base and structure diagram of its common ligands

荧光探针与金属配位前后荧光特性变化(红移、蓝移、荧光增强或猝灭<sup>[34]</sup>)一般归因于分子间或分子内发生的能量转移(energy transfer, ET)、电荷转移(charge transfer, CT)等。随后发现,在配体中两种不同金属距离较近时,产生的荧光强度会大大超过两种不同金属分别配位产生的荧光强度之和,人们将之定义为阳离子-阳离子相互作用(cation-cation interactions, CCI)。基于此,原本不活泼的铈酰离子在CCI的作用下表现出良好的化学活性<sup>[35-36]</sup>。UO<sub>2</sub><sup>2+</sup>可在垂直于铈氧键的平面上构成四角双锥、五角双锥<sup>[37]</sup>和六角双锥<sup>[38]</sup>的空间构型。UO<sub>2</sub><sup>2+</sup>与席夫碱形成稳定的四配位金属配合物后还存在一个或两个与其他离子结合的活性位点。故铈酰-席夫碱配体还可用于检测其他离子或中性分子。已有文献报道,铈与磷酸基团存在强的相互作用。可利用铈酰离子对磷酸基团有强亲和力和识别能力来检测含磷酸基团的物质<sup>[39-41]</sup>,但体系中阳离子-阳离子存在不可忽视的静电排斥作用,铈酰离子构成六角双锥构型颇难<sup>[42-44]</sup>。

### 1.1 荧光光谱法测铈

廖力夫课题组<sup>[45-47]</sup>介绍了一系列基于salophen的新型均相荧光光谱法检测铈。张光亮等<sup>[46]</sup>设计了一种羧酸-salophen连接荧光素的光学探针,该探针增强了salophen光学特性,显著提高了铈酰离子检测灵敏度。如图2所示,选择荧光强度相对较弱的5-氨基荧光素,其与活化后的羧酸-salophen连接得到含酰胺基的salophen-荧

光素。荧光光谱显示,相比于铈酰离子与salophen配位形成刚性平面结构,铈酰离子与salophen-荧光素配位形成更大的平面结构,电子跃迁吸收显著红移,荧光强度显著增强。结果表明,此探针可用于检测均相中的铈酰离子。陈琳等<sup>[47]</sup>设计并合成的磺基-salophen与铈酰离子配位通过光谱法可对铈酰离子进行定量分析,如图3所示。研究结果表明磺基-salophen表现为弱荧光,但与铈酰离子配位后荧光强度显著增强。经过反应温度,pH,配体浓度等一系列条件优化后,其在最优条件下检测铈酰浓度线性范围为0.03 nmol/mL ~ 4.0 nmol/mL,检出限为0.015 nmol/mL。其在实际水样中测定铈酰的回收率为97.0% ~ 104.0%。该方法已被应用于检测水样中的铈,且效果良好。

### 1.2 共振光散射法测铈

共振光散射(resonance light scattering, RLS)即当瑞利散射位于或接近于分子吸收带时,电子吸收电磁频率与散射频率相同,电子因共振而强烈吸收光的能量并产生再次散射的过程。RLS作为一类重要的检测方法,已被广泛用于检测目标物各种组装及聚集反应,其检测机理主要基于化合物分子配位、自组装、聚集等反应使分子量、分子体积增大。如:基于核酸适配体与纳米粒子结合的传感器利用共振光散射法分析蛋白质或金属性质及应用<sup>[48-51]</sup>;基于离子缔合共振光散射法测定药品中某物质的含量<sup>[52]</sup>;基于RLS法研究蛋白与蛋白或蛋白与多糖之间的相互作用机理<sup>[53-54]</sup>。

廖力夫等基于自组装席夫碱超分子聚合物 RLS 法检测铀做了深入研究<sup>[55-57]</sup>。沈杏等<sup>[55]</sup>设计的一种双极四齿配体 (Bis-Salophen) RLS 法实现了对低浓度铀的检测,如图 4 所示。共振光谱图显

示, Bis-Salophen 的荧光强度很弱, 铀酰-Bis-Salophen 体系荧光强度大大增强。基于此, RLS 法定量检测了实际样品中的 U(VI), 效果良好。

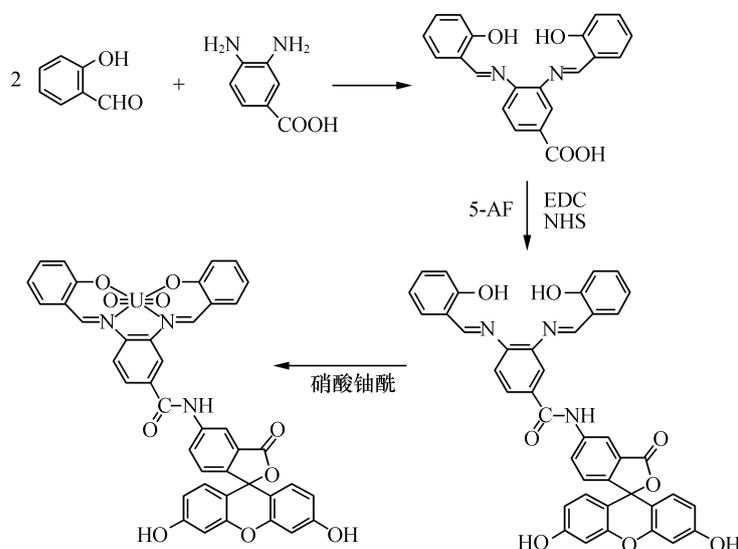


图 2 Salophen-荧光素检测铀的荧光探针法

Fig. 2 Fluorescence probe method for the detection of uranium by Salophen-fluorescein

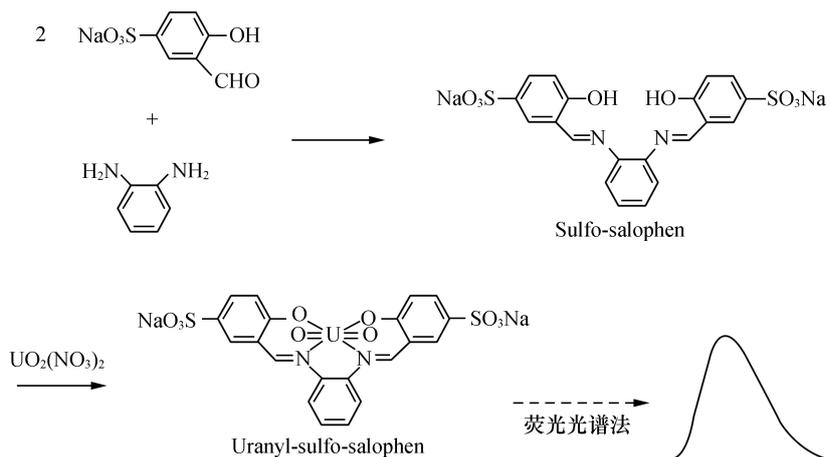


图 3 磺基 salophen 荧光法检测铀酰

Fig. 3 Determination of uranyl by sulfo-salophen fluorescent

C. H. Xu 等<sup>[56]</sup>研究了铀酰与 N, N'-双(吡哆醛磷酸酯)-邻苯二胺 (N, N'-bis (pyridoxal phosphate)-o-phenylenediamine, BPPP) 反应检测铀酰离子的 RLS 法。如图 5 所示, BPPP 是含有两个磷酸基团的四齿配体, 可整合铀自组装形成超分子聚合物, 该反应产生了较大的 RLS 信号变化。作者收集不同污染程度的环境水样用于分析, 将样品稀释至适当的浓度范围后用该方法检测, 与电感耦合等离子体-质谱 (Inductively coupled

plasma-mass spectrometry, ICP-MS) 法检测对照, 数据显示出良好的一致性。

S. J. Li 等<sup>[57]</sup>设计磷酸乙醇-酰氨基-salophen (ethyl phosphate-amino-salophen, PAS) 作为光学探针检测铀(VI)的 RLS 法。如图 6 所示, PAS 可以用其 salophen 部分整合铀酰, 整合的铀酰连接另一个 PAS 中的磷酸基团形成超分子聚合物, 产生强烈的 RLS 信号。RLS 的信号强度与铀(VI)在 0.8 ng/mL ~ 32 ng/mL 范围内的浓度呈线性相

关,检测限为 0.24 ng/mL,该方法已成功用于环 境水样中铀(VI)的测定。

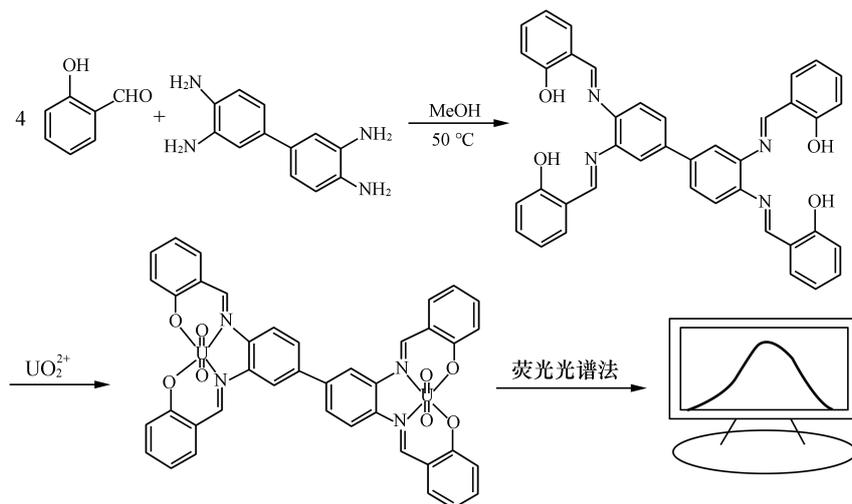


图4 Bis-Salophen 测定铀(VI)的 RLS 法

Fig.4 Determination of uranium (VI) by RLS method with Bis-Salophen

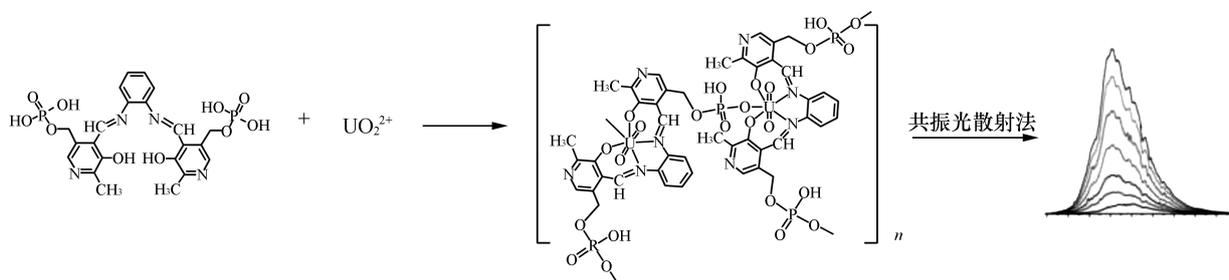


图5 BPPP 的 RLS 法测定铀

Fig.5 Determination of uranium by BPPP RLS method

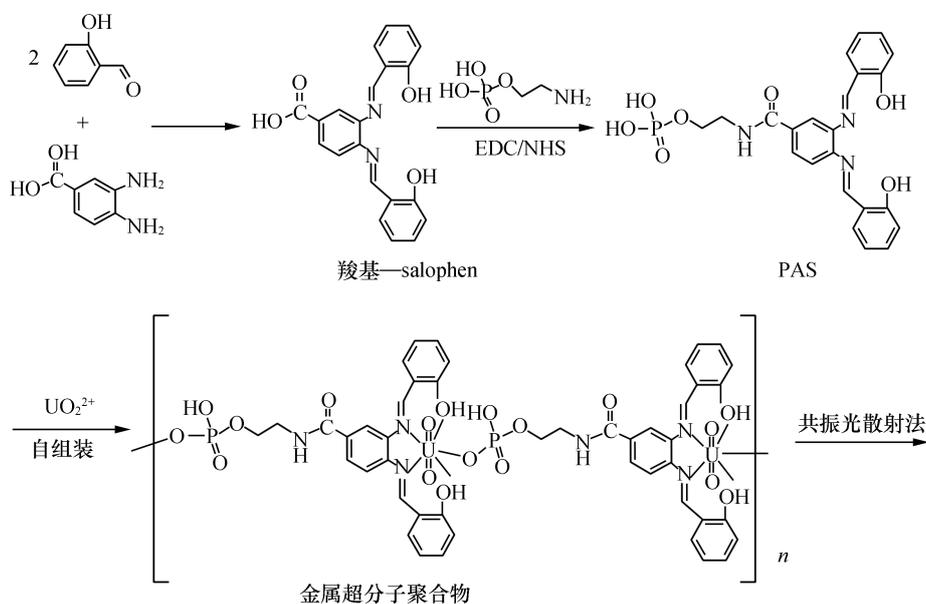


图6 PAS 探针法检测铀(VI)

Fig.6 Detection of uranium (VI) by PAS probe method

## 2 含磷酸基团生物分子的检测

含磷酸基团的生物分子有磷酸化蛋白、磷脂、脱氧核糖核酸(desoxyribonucleic acid, DNA)、三磷酸腺苷(adenosine triphosphate, ATP)等。其在生物生命活动的多个环节中都起着非常重要的作用。虽然人们研究了多种含磷酸基团物质的检测方法,但大多数检测手段复杂,难于推广,故探索选择性好、灵敏度高的分析方法意义重大。

从前文描述可知铀酰离子与席夫碱形成的稳定席夫碱金属配合物后,还可与其他离子、中性分子等进行配位。廖力夫等<sup>[58-62]</sup>利用这一特点进行了测定 ATP、1,6-二磷酸果糖(fructose 1,6-bisphosphate, F-1,6-BP)和磷酸盐等含磷酸基团物质的新方法研究。

### 2.1 三磷酸腺苷(ATP)的 salophen 荧光探针法检测

三磷酸腺苷(ATP)是生物体中必需的底物之一。ATP 作为人体的一种辅酶,有改善并参与机体代谢的作用。同时也为机体提供能量。合成 ATP 探针检测 ATP 有利于探究 ATP 在生物体细胞内的位置、含量及转化途径等。迄今为止,已经开发了几种用于测定 ATP 的方法。例如:化学发光测定<sup>[63-64]</sup>、电化学生物传感器<sup>[65]</sup>、色谱-荧光测定法<sup>[66]</sup>等。生物传感器具有在均相溶液中进行灵敏的 ATP 分析而无需靶分离的优点,但其存在所需蛋白酶, DNA 酶价格昂贵且不稳定等缺陷。色谱-荧光测定法避免了酶的使用,便于缓解实验的苛刻条件及操作的复杂性,基于适体的方法已开发出 ATP 的测定<sup>[65]</sup>,并证明了高灵敏度,良好稳定性和低成本的优点。检测 ATP 在临床和生化研究中意义重大。目前较少用分析化学手段检测 ATP,因此设计合成高灵敏度的 ATP 探针是一项有趣且富有挑战性的工作。

在这项研究中, M. M. Zhao 等<sup>[58]</sup>设计并建立了一种双受体夹心超分子传感方法测定 ATP。如图 7 所示,一种受体是铀酰-salophen 配合物,它可以选择性地结合 ATP 中的三磷酸酯基团,另一种是抗腺苷适体(一种单链寡核苷酸)可以特异性地识别 ATP 中的腺苷基团。固定在硅胶颗粒表面的带有荧光基团修饰的适体与铀酰-salophen 配合物分别与 ATP 结合形成夹心超分子型结构。后续实验结果表明,在最佳条件下,检出限为 0.037 nmol/mL,回收率为 96.8%~103.3%。这

种新方法具有良好的选择性,高灵敏度及操作简单等优点。此外,该方法已成功应用于实际样品中的测定,为检测含磷酸基团物质提供了一条新途径。

Y. F. He 等<sup>[59]</sup>报道了一种无需分离直接用于检测水溶液中 ATP 的 RLS 法。如图 8 所示,双核铀酰双磺基席夫碱(bis-uranyl-bis-sulfosalophen, BUBSS)通过两个配位反应合成具有双侧四齿配体双磺基丙烯酸铀酰离子。同时,用抗 ATP 适体(aptamer modified Au nanoparticles, Apt-AuNPs)修饰金纳米粒子作为 RLS 探针。该检测方法基于 BUBSS 分子与两个 ATP 分子特异性反应,形成线性超分子。反之,伴随着 BUBSS 分子结合两个 Apt-AuNPs 分子, Apt-AuNP 的聚集将产生强烈的 RLS 信号。由此基础上开发出的 RLS 方法,在最佳条件下具有 4.5 nmol/mL 的检测限。实验结果表明,该方法可应用于实际样品中 ATP 的检测,回收率在 96.3% 和 102.5% 之间。

### 2.2 1,6-二磷酸果糖的 salophen 荧光探针法检测

1,6-二磷酸果糖是生物体内重要的中间产物,且临床应用广泛<sup>[67]</sup>。外源性 F-1,6-BP 可以促进糖的无氧代谢,用以补充能量,它在治疗冠心病、脑梗塞、慢性肺心病、慢性重型肝炎、拮抗庆大霉素肾毒性、心律不齐等疗效显著,因其见效速度快,副作用小而极具医学应用价值,通常是用间接法来检测 F-1,6-BP,检测手段主要是酶测定法,但操作烦琐,且酶的活性易受温度影响而极不稳定。因此,迫切需要开发受温度影响较弱甚至不受温度影响的新型高效的检测手段。

G. L. Zhang 等<sup>[60]</sup>设计了光学探针检测 F-1,6-BP 的新方法。如图 9 所示,将固化铀酰-salophen 配合物作为固相受体,另一个做了荧光标记的铀酰-salophen 配合物作为检测 F-1,6-BP 的标记受体。这种分析方法比一般的检测手段具有更高的灵敏度。虽然只报道了 F-1,6-BP 的检测,但这种分析手段为分析生命系统中其他具有两个磷酸基团的结构相似的分子开辟了新的途径。

X. Shen 等<sup>[61]</sup>通过荧光光谱研究了双 salophen 与铀酰的螯合反应形成双核配合物铀酰-salophen 的结构。如图 10 所示,通过共振光散射光谱研究了铀酰-salophen 与 F-1,6-BP 形成超分子聚合物的配位反应。铀酰-双 salophen 与 F-1,6-BP 的结合可致共振光强度的显著增强,这两个

反应分别用于建立测定铀(VI)的荧光法和用于测定 F-1,6-BP 的共振光散射法。在最佳条件下,检测铀(VI)和 F-1,6-BP 的线性范围分别为 0.003 nmol/mL ~ 0.35 nmol/mL 和 0.05 nmol/mL ~ 5.0 nmol/mL, 检测限分别为 0.0017 nmol/mL 和

0.020 nmol/mL。该荧光法已成功应用于环境水样中铀(VI)的测定,所提出的共振光散射法也已成功应用于药物注射样品中 F-1,6-BP 的测定,回收率为 98.5% ~ 102.3%。

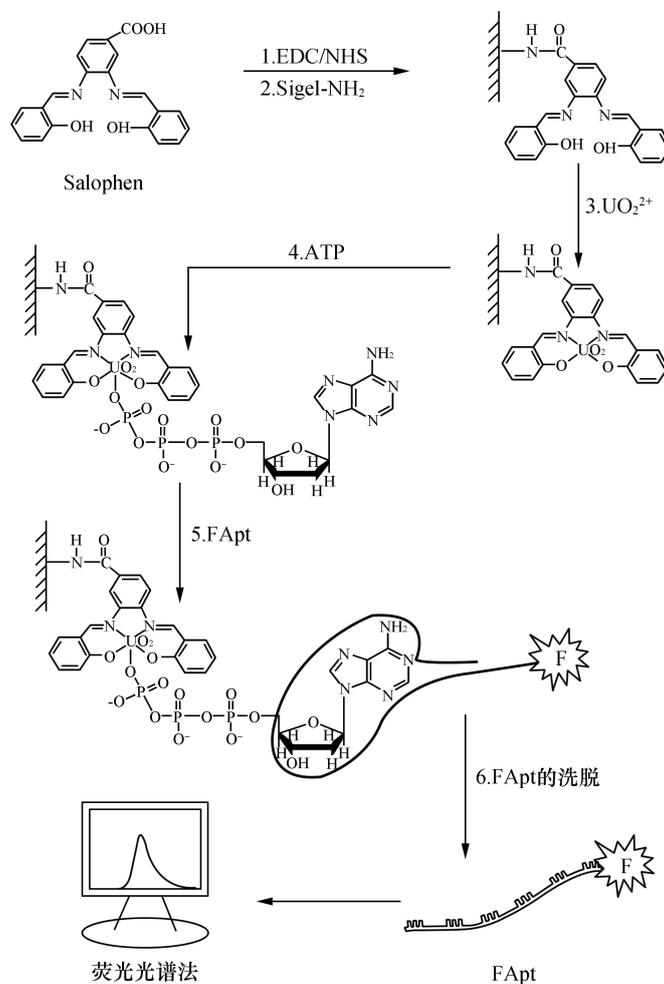


图7 铀酰-salophen 聚合物荧光法检测磷酸盐

Fig. 7 Fluorescence detection of phosphate with uranyl-salophen polymer

李仕军等<sup>[62]</sup>设计了一种纳米金修饰的铀酰-salophen 配合物 (Uranyl-salophen-cysteamine-Gold nanoparticles, U-Sal-Cy-GNPs) 利用共振光特异性识别 F-1,6-BP。如图 11 所示,含两分子磷酸基团的 F-1,6-BP 可分别结合两个 U-Sal-Cy-GNPs,使体系的分子量骤增,共振光强度增强。并测得该体系的检出限为 0.91 nmol/L。进一步实验证明,在样品含有不同磷酸基团物质的情况下,U-Sal-Cy-GNPs 对 F-1,6-BP 的测定无影响。结果表明,该方法对 F-1,6-BP 具有非常好的选择性。

### 3 总结与展望

本文对用于检测铀酰离子、含磷酸基团生物分子的席夫碱光学分析法做一系列的探讨,结果表明,此方法具有易操作、检出限低和选择性高等的优点,为实际生活样品中的痕量检测提供有效途径。

随着对四齿席夫碱类光学探针的研究不断推进,其类型和有效检测物类型也在不断拓展<sup>[68-79]</sup>。人们可通过深入探究其对重金属离子的特异识别性能,实现对生产、生活用品等金属离子超标的测定,为环境保护和人类健康提供有效

保障。此外,科研人员对席夫碱类化合物的抗氧化、抗菌、催化、抗腐蚀等性能也进行了深入研究,且效果显著,但其在实际的大规模生产应用方面

仍存在诸多问题,相关工作仍需进一步改进和完善。

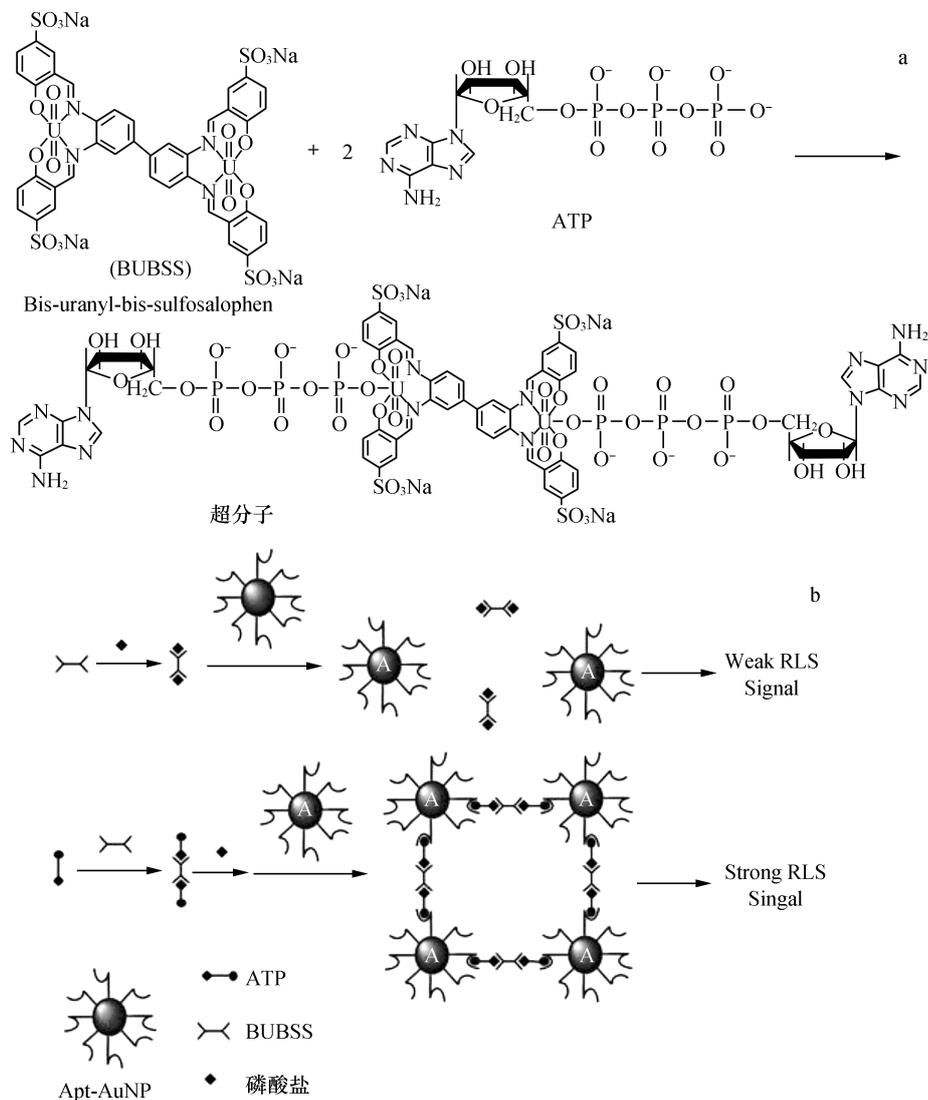


图8 BUBSS 共振光散射法检测 ATP

Fig. 8 Detection of ATP by BUBSS Resonance Light Scattering Method

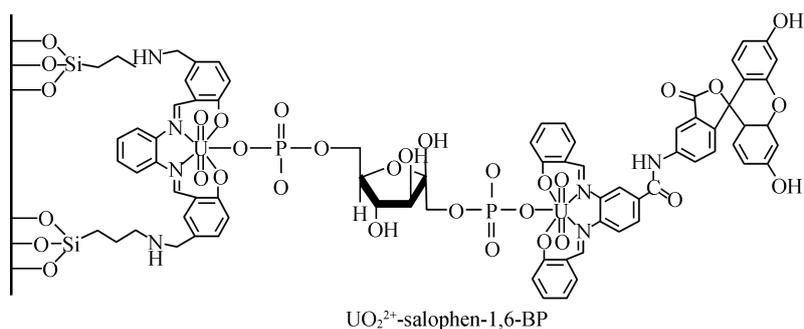


图9 双受体夹心型荧光标记检测1,6-二磷酸果糖

Fig. 9 Double receptor core-type fluorescent labeling for the detection of fructose 1,6-diphosphate

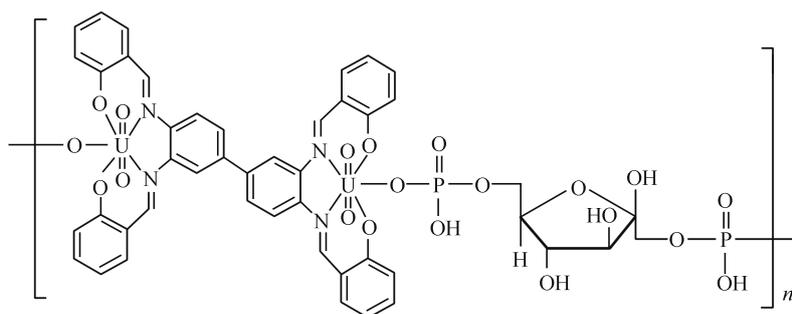


图10 铀酰-salophen 与 F-1,6-BP 形成超分子聚合物

Fig.10 Uranyl-salophen with 1,6-diphosphate fructose to form a supramolecular polymer

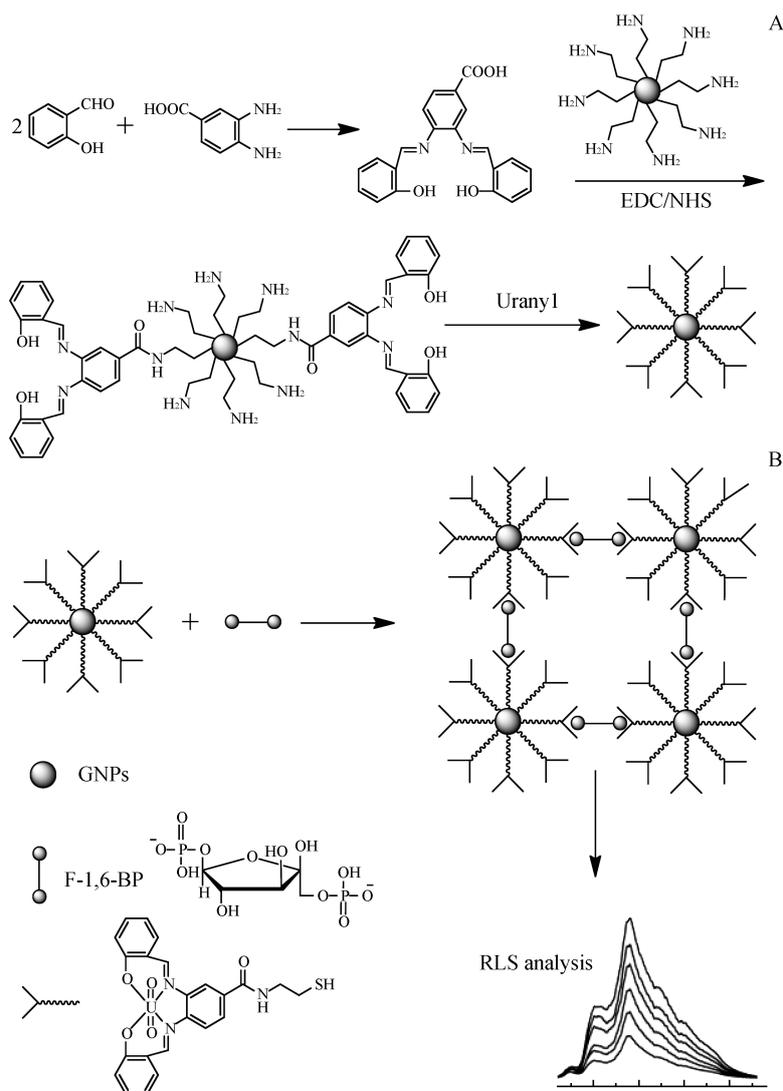


图11 纳米金修饰的铀酰-salophen 配合物检测 F-1,6-BP

Fig.11 Nano-gold modified uranyl-salophen complex detection

测定不同金属元素所涉及到的席夫碱配体不同,同时也会影响其实验检测的有效性。合成席夫碱金属配合物时还受诸多反应条件(如:反应温度,pH,反应时间,反应底物等)的影响,使反应

得到的席夫碱金属配合物的性能并非特别稳定。因此四齿席夫碱类化合物光学探针的研究仍有很大发展空间,开发新型的性能优良的可用于实际生产的四齿席夫碱类荧光探针迫在眉睫。如:开

发一种反应时间更短,检测机理更简便,检测时间更快速,检出限更低新型四齿席夫碱类光学探针;设计出低毒、无毒的新型四齿席夫碱类光学探针,探究其重金属离子在生物体内的代谢过程;设计合成更新型的四齿席夫碱类比色、比率传感器,突破光学探针的限制等。

未来对四齿席夫碱类光学探针的研究将着重在两个方面,即反应条件的普适性及其检测的特异性。随着科技的发展,人们对席夫碱类配体研究的不断深入,四齿席夫碱类光学探针在未来的发展应用中定会有更大的突破。

### 参考文献:

- [1] EMAM S M, EL I E T, AYAD M I, et al. Synthesis, characterization and anticancer activity of new Schiff bases bearing neocryptolepine[J]. *Journal of molecular structure*, 2017, 1146: 600-619.
- [2] ALTURIQI A S, ALAGHAZ A N M A, ZAYED M E, et al. Synthesis, characterization, biological activity, and corrosion inhibition in acid medium of unsymmetrical tetradentate  $N_2O_2$ , Schiff base complexes[J]. *Journal of the Chinese chemical society*, 2018, 65(9): 1-15.
- [3] 屠双燕, 宁波, 钟建凯, 等. 手性脱氢枞胺席夫碱铜配合物催化不对称 Henry 反应的研究[J]. *东北师大学报(自然科学版)*, 2018, 50(4): 105-108.
- [4] SULTANA S, BORAH G, GOGOI P K. Mont-K10 supported Fe(II) schiff-base complex as an efficient catalyst for hydrogenation of ketones[J]. *Catalysis letters*, 2019, 149(8): 2142-2157.
- [5] 何云飞. 基于双磺基 salophen 配合物发射光谱法测定铀、ATP 和锰[D]. 衡阳: 南华大学, 2015: 1-50.
- [6] 杨艳艳, 徐灿辉, 何云飞, 等. 镍的双磺基 salophen 配合物及其超分子聚合物的光谱性质研究[J]. *应用化工*, 2016, 45(7): 1382-1384; 1388.
- [7] 李国强, 赵燕玲, 骆小方, 等. 含 N, N, O, O 四齿席夫碱  $Cu^{II}$ 、 $Ni^{II}$  配合物的合成、结构及性质表征[J]. *化学研究*, 2017, 28(6): 715-721.
- [8] BARBOSA H F G, ATTJIOUI M, LEITAO A, et al. Characterization, solubility and biological activity of amphiphilic biopolymeric Schiff bases synthesized using chitosans[J]. *Carbohydrate polymers*, 2019, 220: 1-11.
- [9] CAO N, JIANG R J, HAO L W, et al. Anti-adhesive and bactericidal polymeric coating based on schiff-base reaction[J]. *Materials letters*, 2019, 250: 182-185.
- [10] 薛敏, 陈明, 刘振, 等. 基于席夫碱配体的银配位聚合物金属凝胶[J]. *陕西师范大学学报(自然科学版)*, 2018, 46(6): 80-86.
- [11] HA H M, PARK S S, YOO J M, et al. Functionalized and monodispersed mesoporous silica nanospheres with a schiff-base for metal ion adsorption[J]. *Journal of nanoscience and nanotechnology*, 2019, 10(19): 6239-6246.
- [12] 张宏丽, 姚明星, 肖芳, 等. 高分辨率分光系统-连续光源原子吸收光谱法测定铀铋铅矿重选流程样品中铅的含量[J]. *理化检验(化学分册)*, 2018, 54(10): 1149-1152.
- [13] LÓPEZ-GARCÍA I, MARÍN-HERNÁNDEZ J J, HERNÁNDEZCÍRDOBA M. Magnetic ferrite particles combined with electrothermal atomic absorption spectrometry for the speciation of low concentrations of arsenic[J]. *Talanta*, 2018, 181: 6-12.
- [14] ALIKHANI A, EFTEKHARI M, CHAMSAZ M, et al. Paired-ion-based liquid phase microextraction for speciation of iron ( $Fe^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ ) followed by flame atomic absorption spectrometry[J]. *Journal of food measurement and characterization*, 2018, 12(1): 573-580.
- [15] 王成玲. 电感耦合等离子体发射光谱法测定地质样品中的铀含量[J]. *化工时刊*, 2018, 32(6): 20-22.
- [16] 荣晓娇, 石磊, 丁士明, 等. 基于纳米材料的电化学传感器在重金属离子检测中的应用[J]. *南京工业大学学报(自然科学版)*, 2018, 40(3): 115-121.
- [17] ALI T A, MOHAMED G G, AGLAN R F, et al. A novel screen-printed and carbon paste electrodes for potentiometric determination of uranyl(II) ion in spiked water samples[J]. *Russian journal of electrochemistry*, 2018, 54(2): 201-215.
- [18] 宋怡然, 胡敬芳, 邹小平, 等. 电化学传感器在水质重金属检测中的应用[J]. *传感器世界*, 2017, 23(12): 17-23.
- [19] 胡家宁, 林娜, 高博, 等. 有机荧光探针在铀酰离子检测方面的研究进展[J]. *核化学与放射化学*, 2018, 40(6): 337-348.
- [20] YANG M, LIAO L F, ZHANG G L, et al. Detection of uranium with a wireless sensing method by using salophen as receptor and magnetic nanoparticles as signal-amplifying tags[J]. *Journal of radioanalytical and nuclear chemistry*, 2013, 298(2): 1393-1399.
- [21] 梁东磊, 王大鹏. 罗丹明类探针 R6GHA 荧光法测定汞离子的研究[J]. *安徽化工*, 2019, 45(1): 110-113; 116.
- [22] 张艳, 杜海军, 王志康, 等. 罗丹明-三嗪荧光探针的  $Cu^{2+}$  识别及其在细胞成像中的应用[J]. *分析试验室*, 2018, 37(10): 1122-1127.
- [23] 高垒, 李肖妍, 刘畅, 等. 基于香豆素  $N_2O_2$  配体构筑的单核铜(II)和三核钴(II)配合物: 合成、结构及荧光性质(英文)[J]. *无机化学学报*, 2018, 34(7): 1381-1391.
- [24] 肖锡林, 薛金花, 廖力夫, 等. 水中痕量镉(II)的荧

- 光素-曙红 Y 能量转移荧光猝灭测定法[J]. 环境与健康杂志, 2014, 31(6): 525-527.
- [25] MAHMOUD W H, MAHMED G G, ELSAWY H A, et al. Metal complexes of novel schiff base derived from the condensation of 2-quinoline carboxaldehyde and ambroxol drug with some transition metal ions[J]. Applied organometallic chemistry, 2018, 32(7): 1-14.
- [26] 刘洋, 肖成梁, 梅雷, 等. 铀酰与多肽和蛋白质相互作用研究进展[J]. 核化学与放射学, 2014, 36(3): 129-139.
- [27] SHIRI-YEKTA Z, YAFTIAN M R, NILCHI A. Silica nanoparticles modified with a schiff base ligand; an efficient adsorbent for Th(IV), U(VI) and Eu(III) ions[J]. Korean journal of chemical engineering, 2013, 30(8): 1644-1651.
- [28] CHEN X T, HE L F, WANG Y, et al. Trace analysis of uranyl ion ( $UO_2^{2+}$ ) in aqueous solution by fluorescence turn-on detection via aggregation induced emission enhancement effect[J]. Analytica chimica acta, 2014, 847: 55-60.
- [29] MOTAGHEDIFARD M, BEHPOUR M, GHOREISHI S M. Self-assembling monolayer of schiff's base formed between o-methoxyphenyl methyl ketone and 2-aminothiophenol at the surface of gold electrode for electrochemical impedimetric sensing of uranyl cations[J]. Sensors and actuators B: chemical, 2014, 203: 802-811.
- [30] GHOSH S, GHOSH A. Coordination of metalloligand [NiL] ( $H = \text{salen type NOSchiff base ligand}$ ) to the f-block elements; structural elucidation and spectrophotometric investigation[J]. Inorganica chimica acta, 2016, 442: 64-69.
- [31] MIRZAEI M, HASSANPOOR A, BAUZA A, et al. A new solvated complex of the uranyl ion ( $UO_2^{2+}$ ) with 8-hydroxyquinoline[J]. Inorganica chimica acta, 2015, 426: 136-141.
- [32] CHEN X, PENG L, FENG M, et al. An aggregation induced emission enhancement-based ratiometric fluorescent sensor for detecting trace uranyl ion ( $UO_2^{2+}$ ) and the application in living cells imaging[J]. Journal of luminescence, 2017, 186: 301-306.
- [33] HARDY E E, WYSS K M, EDDY M A, et al. An example of unusual pyridine donor Schiff base uranyl ( $UO_2^{2+}$ ) complexes[J]. Chemical communications, 2017, 53(42): 5718-5720.
- [34] BAUR F, JUSTEL T. Uranyl sensitized  $Eu^{3+}$ , luminescence in  $Ln(UO_2)_3(PO_4)_2O(OH) \cdot 6H_2O$  phosphors ( $Ln = Y, Eu, La$ ) for warm-white light emitting diodes[J]. Journal of luminescence, 2018, 196: 431-436.
- [35] ARNOID P L, HOLLIS E, NICHOL G S, et al. Oxo-functionalization and reduction of the uranyl ion through lanthanide-element bond homolysis; synthetic, structural, and bonding analysis of a series of singly reduced uranyl-rare earth  $5f(1)-4f(n)$  complexes[J]. Journal of the American chemical society, 2013, 135(10): 3841-3854.
- [36] ADELANI P O, OLIVER A G, ALBRECHT-SCHMITT T E. Hydrothermal synthesis and structural characterization of organically templated uranyl diphosphonate compounds[J]. Crystal growth & design, 2011, 11(5): 1966-1973.
- [37] 肖锡林, 许丽, 王娇, 等. 新型双极双齿配体的合成及其与铀酰离子相互作用的共振光散射[J]. 南华大学学报(自然科学版), 2017, 31(2): 78-83.
- [38] GHOSH S, GHOSH A. Coordination of metalloligand [NiL] ( $H_2L = \text{salen type } N_2O_2 \text{ Schiff base ligand}$ ) to the f-block elements; Structural elucidation and spectrophotometric investigation[J]. Inorganica chimica acta, 2016, 442: 64-69.
- [39] ANDRE R B, ABE T, OKUWAKI K, et al. Destabilization of DNA through interstrand crosslinking by  $UO_2^{2+}$ [J]. Chemical communications, 2019, 55(14): 2015-2018.
- [40] GABER M, ELGHANRY H A, FATHALLA S K, et al. Synthesis, spectroscopic, thermal and molecular modeling studies of  $Zn^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$  and  $UO_2^{2+}$  complexes of schiff bases containing triazole moiety. Antimicrobial, anticancer, antioxidant and DNA binding studies[J]. Materials science & engineering c-materials for biological applications, 2018, 83: 78-89.
- [41] CHAPPA S, DAS S, DEBNATH A K, et al. Spacer monomer in polymer chain influencing affinity of ethylene glycol methacrylate phosphate toward  $UO_2^{2+}$  and  $Pu^{4+}$  ions[J]. Industrial & engineering chemistry research, 2016, 55(33): 8992-9002.
- [42] 杨亮亮. 基于量子力学的手性不对称铀酰-salophen配合物配位选择性的研究[D]. 衡阳: 南华大学, 2018: 1-50.
- [43] 马慧杰, 黄永标, 张志宾, 等. 铀钍金属有机框架材料及其应用研究进展[J]. 湿法冶金, 2017, 36(6): 446-451.
- [44] 许丽. 基于双极双齿配合物发射光谱法测定铀和ATP[D]. 衡阳: 南华大学, 2017: 1-50.
- [45] 刘洪清, 李娟. 放射性化学去废水中铀浓度分析方法研究[J]. 四川环境, 2018, 37(4): 9-14.
- [46] 张光亮, 杨淼, 沈杏, 等. Salophen-荧光素及其铀酰配合物的光谱性质研究[J]. 应用化工, 2013, 42(3): 549-551; 554.
- [47] 陈琳, 沈杏, 何云飞, 等. 基于磺基 salophen 配位反应荧光法测定铀酰[J]. 应用化工, 2014, 43(5): 936-938.

- [48] 唐律,李贵荣,徐梦媛,等.基于镉特异性功能化核酸适配体测定痕量镉的共振光散射新方法[J].应用化工,2018,47(3):627-630.
- [49] 马璐,谢宇奇,雷禄,等.基于多巴胺共振散射光谱法测定牛奶中的三聚氰胺[J].化学试剂,2019,41(1):64-67.
- [50] 赵蕊池,王培龙,石雷,等.自组装有序纳米银线表面增强拉曼光谱检测牛奶中三聚氰胺[J].分析化学,2017,45(1):75-82.
- [51] 唐宁莉,张容琿,陈永宁,等.基于纳米银聚集的共振散射光谱法测定痕量多巴胺[J].化学试剂,2016,38(10):971-974.
- [52] 牟城健,王振,许钟元,等.基于共振光散射光谱法测定药品中盐酸胍屈嗪含量[J].光散射学报,2019,31(1):54-59.
- [53] AL-SHABIB N A, KHAN J M, ALSENAIDY M A, et al. Unveiling the stimulatory effects of tartrazine on human and bovine serum albumin fibrillogenesis; Spectroscopic and microscopic study[J]. Spectrochimica acta part A: molecular and biomolecular spectroscopy, 2018, 191:116-124.
- [54] MENG X R, WANG C H, WANG L, et al. Quantitative analysis of dominant pollutants in secondary effluent via dye probe technology[J]. Environmental science, 2018, 39(2):852-858.
- [55] 沈杏.基于 Bis-salophen 配合物发射光谱法检测铀、氟和二磷酸果糖[D].衡阳:南华大学,2014:1-50.
- [56] XU C H, LIAO L F, HE Y F, et al. Resonance light scattering detection of uranium based on its reaction with a schiff base containing tetradentate ligand and phosphate groups to form supramolecular polymer[J]. Journal of radioanalytical and nuclear chemistry, 2015, 304(3):1163-1169.
- [57] LI S J, LIAO L F, WU R R, et al. Determination of trace uranium (VI) using its self-assembly with a tetradentate-monodentate ditopic ligand by resonance light scattering[J]. International journal of environmental analytical chemistry, 2016, 96(6):542-551.
- [58] ZHAO M M, LIAO L F, WU M L, et al. Double-receptor sandwich supramolecule sensing method for the determination of ATP based on uranyl-salophen complex and aptamer[J]. Biosensors and bioelectronics, 2012, 34(1):106-111.
- [59] HE Y F, LIAO L F, XU C H, et al. Determination of ATP by resonance light scattering using a binuclear uranyl complex and aptamer modified gold nanoparticles as optical probes[J]. Chimica acta, 2015, 182(1/2):419-426.
- [60] ZHANG G L, LIAO L F, LIN Y W, et al. Determination of fructose 1,6-bisphosphate using a double-receptor sandwich type fluorescence sensing method based on uranyl-salophen complexes[J]. Analytica chimica acta, 2013, 784(12):47-52.
- [61] SHEN X, LIAO L F, CHEN L, et al. Spectroscopic study on the reactions of bis-salophen with uranyl and then with fructose 1,6-bisphosphate and the analytical application[J]. Spectrochimica acta part a-molecular and biomolecular spectroscopy, 2014, 123:110-116.
- [62] 李仕军.基于铀酰配合物共振光散射法测定1,6-二磷酸果糖和铀[D].衡阳:南华大学,2016:1-50.
- [63] MOTOYOSHIYA J, WADA J Y, ITOH K, et al. Fluorescence and chemiluminescence behavior of distyrylbenzene bearing two arms of dipicolylaminomethyl groups; interactions with zinc ion and ATP[J]. Spectrochimica acta part a molecular and biomolecular spectroscopy, 2018, 195:223-229.
- [64] 严喜鸾,陈馨,高文菊,等.ATP 适配体接枝  $Fe_3O_4$  纳米粒子的制备及化学发光酶检测应用[J].无机化学学报,2017,33(2):340-346.
- [65] JIANG Y, MA W, JI W, et al. Aptamer superstructure-based electrochemical biosensor for sensitive detection of ATP in rat brain with in vivo microdialysis[J]. Analyst, 2019, 144(5):1711-1717.
- [66] YUE Q, STAHL F, PLETTENBURG O, et al. Non-competitive effect of gambogic acid displaces fluorescence labelled ATP but requires ATP for binding to Hsp90/HtpG[J]. Biochemistry, 2018, 57(18):2601-2605.
- [67] 乔瑞峰,汪明慧,解旭东.外源性二磷酸果糖在脑组织损伤中的保护作用[J].医学综述,2019,25(6):1099-1104.
- [68] 张嫦,谭炯,赵志刚.新型席夫碱型钳形人工受体的微波合成及其对中性分子的识别性能[J].合成化学,2012,20(4):482-485;489.
- [69] YAN F Y, FAN K Q, MA T C H, et al. Synthesis and spectral analysis of fluorescent probes for  $Ce^{4+}$  and  $OCl^-$  ions based on fluorescein schiff base with amino or hydrazine structure; application in actual water samples and biological imaging[J]. Spectrochimica acta part A: molecular and biomolecular spectroscopy, 2019, 213:254-262.
- [70] DU Y, SONG Y H, HAO J, et al. Ratiometric fluorescence detection of  $O_2 \cdot$  based on dual-emission schiff base polymer/rhodamine-B nanocomposites[J]. Talanta, 2019, 198:316-322.

- 架材料的合成及对阿奇霉素的包合研究[J]. 哈尔滨理工大学学报, 2015, 20(4): 35-40.
- [11] SZENTE L, SZEJTLI J. Highly soluble cyclodextrin derivatives; Chemistry, properties, and trends in development [J]. *Advanced drug delivery reviews*, 1999, 36(1): 17-28.
- [12] DENG S, LIU H, QI C, et al. Study on preparation and inclusion behavior of inclusion complexes between  $\beta$ -cyclodextrin derivatives with benzophenone [J]. *Journal of inclusion phenomena & macrocyclic chemistry*, 2018, 90(5): 1-9.
- [13] MANGOLIM C S, MORIWAKI C, NOGUEIRA A C, et al. Curcumin- $\beta$ -cyclodextrin inclusion complex; stability, solubility, characterisation by FT-IR, FT-Raman, X-ray diffraction and photoacoustic spectroscopy, and food application [J]. *Food chemistry*, 2014, 153(153): 361-370.
- [14] SMALDONE R A, FORGAN R S, FURUKAWA H, et al. Metal-organic frameworks from edible nature products [J]. *Angewandte chemie international edition*, 2010, 49: 8630-8634.
- [15] SHA J Q, WU L H, LI S X, et al. Synthesis and structure of new carbohydrate metal-organic frameworks and inclusion complexes [J]. *Journal of molecular structure*, 2015, 1101: 14-20.
- [16] LV N, GUO T, LIU B, et al. Improvement in thermal stability of sucralose by  $\gamma$ -cyclodextrin metal-organic frameworks [J]. *Pharmaceutical research*, 2017, 34(2): 269-278.

(责任编辑:周泉)

(上接第12页)

- [71] 易龙, 姚舜, 刘文彬, 等. 一种水杨醛席夫碱荧光探针的合成及其对  $\text{Cr}^{3+}$  荧光识别 [J]. *广东化工*, 2018, 45(23): 1-3.
- [72] AZADBAKHT R, RASHIDI S. A new fluorescent chemosensor for  $\text{Al}^{3+}$  ion based on schiff base naphthalene derivatives [J]. *Spectrochimica acta part A: molecular and biomolecular spectroscopy*, 2014, 127: 329-334.
- [73] 高垒, 李肖妍, 刘畅, 等. 基于香豆素  $\text{N}_2\text{O}_2$  配体构筑的单核铜(II)和三核钴(II)配合物: 合成、结构及荧光性质(英文) [J]. *无机化学学报*, 2018, 34(7): 1381-1391.
- [74] 张羽嘉, 陈霞. 基于席夫碱配体的线型三核过渡金属配合物的合成、晶体结构及磁学性质研究 [J]. *化学研究与应用*, 2018, 30(10): 1691-1696.
- [75] 高翔, 徐微, 吴昌丽, 等. 基于 8-羟基喹啉与  $d^{10}$  金属原位合成的双核配合物的合成、晶体结构及其光致发光性质(英文) [J]. *无机化学学报*, 2018, 34(9): 1768-1774.
- [76] 范光鼎, 罗树常, 殷俊, 等. 氧桥联席夫碱 GdNi 双核配合物磁学性质理论研究 [J]. *山东化工*, 2018, 47(6): 19-23.
- [77] 汪承日, 王诗晴, 杨小平, 等. 含柔性席夫碱配体的双核稀土配合物的制备、结构及发光性能研究 [J]. *中国稀土学报*, 2017, 35(6): 741-748.
- [78] 张羽嘉, 陈霞. 基于席夫碱配体的线型三核过渡金属配合物的合成、晶体结构及磁学性质研究 [J]. *化学研究与应用*, 2018, 30(10): 1691-1696.
- [79] 延永, 张亦琳, 葛颖, 等. 罗丹明 B 衍生物荧光探针的合成及其对  $\text{Fe}^{3+}$  的检测 [J]. *精细化工*, 2019, 36(6): 1056-1061.

(责任编辑:扶文静)