

功能材料

# 可逆型荧光探针的合成及对 $\text{Cu}^{2+}$ 和 $\text{Pd}^{2+}$ 的双重检测

邵琦, 鞠立鑫, 蒋春辉, 陆鸿飞\*

(江苏科技大学 环境与化学工程学院, 江苏 镇江 212000)

**摘要:** 以 6-胍基-8,9-二(萘-1-基)-9H-嘌呤、4-羟基-3-甲氧基苯甲醛为原料, 通过简单的席夫碱反应合成了一种用于检测溶液中  $\text{Cu}^{2+}$  和  $\text{Pd}^{2+}$  的可逆型荧光探针(*E*)-4-({2-[8,9-二(1-萘基)-9H-嘌呤-6-基]胍亚基}甲基)-2-甲氧基苯酚 (PHM)。并通过  $^1\text{H}$ NMR、 $^{13}\text{C}$ NMR、MS 对其结构进行了表征。荧光光谱表明, PHM 可以快速识别 4-羟乙基哌嗪乙磺酸 (HEPES) 缓冲溶液中的  $\text{Pd}^{2+}$  和  $\text{Cu}^{2+}$ , 并且不受其他金属离子的干扰。其在 *V*(二甲基亚砜) : *V*( $\text{H}_2\text{O}$ )=9 : 1 (pH 7.4, 用 0.2 mmol/L HEPES 缓冲液调节) 溶液中对  $\text{Cu}^{2+}$  和  $\text{Pd}^{2+}$  的检出限分别为 72.97 和 839.00 nmol/L。PHM 对  $\text{Cu}^{2+}$  和  $\text{Pd}^{2+}$  的响应时间在 1 min 内, PHM 与  $\text{Cu}^{2+}$  和  $\text{Pd}^{2+}$  以物质的量比 1 : 1 和 1 : 2 形成配合物。同时, 肉眼可以察觉到视觉色调的明显变化。向配合物 PHM- $\text{Cu}^{2+}$  溶液中加入乙二胺四乙酸 (EDTA) 后, 探针 PHM 呈现出明显荧光恢复响应, 证实了 PHM 的可逆性。Job's 曲线和密度泛函理论均验证了探针 PHM 与  $\text{Pd}^{2+}$  和  $\text{Cu}^{2+}$  可能的络合机制。

**关键词:** 可逆型荧光探针;  $\text{Cu}^{2+}$ ;  $\text{Pd}^{2+}$ ; 双重检测; 试纸; 功能材料

**中图分类号:** O657.3; TP212 **文献标识码:** A **文章编号:** 1003-5214 (2023) 09-1943-09

## Synthesis of reversible fluorescent probe and its double detection of $\text{Cu}^{2+}$ and $\text{Pd}^{2+}$

SHAO Qi, JU Lixin, JIANG Chunhui, LU Hongfei\*

(College of Environmental and Chemical Engineering, Jiangsu University of Science and Technology, Zhenjiang 212000, Jiangsu, China)

**Abstract:** A reversible fluorescent probe (*E*)-4-({2-[8,9-di(naphthalen-1-yl)-9H-purin-6-yl] hydrazineylidene} methyl)-2-methoxyphenol (PHM) for detection of  $\text{Cu}^{2+}$  and  $\text{Pd}^{2+}$  in solution were synthesized from simple Schiff base reaction of 6-hydrazinyl-8,9-di(naphthalen-1-yl)-9H-purine and 4-hydroxy-3-methoxybenzaldehyde as raw materials, and characterized by  $^1\text{H}$ NMR,  $^{13}\text{C}$ NMR and MS. Fluorescence spectra showed that PHM rapidly recognized  $\text{Pd}^{2+}$  and  $\text{Cu}^{2+}$  in 2-[4-(2-hydroxyethyl)piperazin-1-yl]ethanesulfonic acid (HEPES) buffer solution without interference from other metal ions. The detection limits for  $\text{Cu}^{2+}$  and  $\text{Pd}^{2+}$  were 72.97 and 839.00 nmol/L, respectively, in the solution of *V*(dimethyl sulfoxide) : *V*( $\text{H}_2\text{O}$ )=9 : 1 (pH 7.4, adjusted with 0.2 mmol/L HEPES buffer solution). The response time of PHM to  $\text{Cu}^{2+}$  and  $\text{Pd}^{2+}$  was within 1 min, and PHM formed complexes with  $\text{Cu}^{2+}$  and  $\text{Pd}^{2+}$  in the molar ratio of 1 : 1 and 1 : 2. At the same time, obvious changes in visual hue could be detected by the naked eye. After ethylenediamine tetraacetic acid (EDTA) was added to the complex PHM- $\text{Cu}^{2+}$  solution, the probe PHM showed a significant fluorescence recovery response, which confirmed the reversibility. Both Job's curve and density functional theory verified the possible complexation mechanism of probe PHM with  $\text{Pd}^{2+}$  and  $\text{Cu}^{2+}$ .

**Key words:** reversible fluorescent probe;  $\text{Cu}^{2+}$ ;  $\text{Pd}^{2+}$ ; dual detection; test paper; functional materials

荧光探针因其高效、便携、灵敏等特点而备受关注<sup>[1-3]</sup>, 其对金属离子的检测在各领域有着重要的

应用。Cu 是地壳中含量第三丰富的重金属元素<sup>[4]</sup>, 也是人体重要的微量元素<sup>[5]</sup>;  $\text{Cu}^{2+}$  可催化许多生化反

收稿日期: 2022-11-04; 定用日期: 2023-01-17; DOI: 10.13550/j.jxhg.20221003

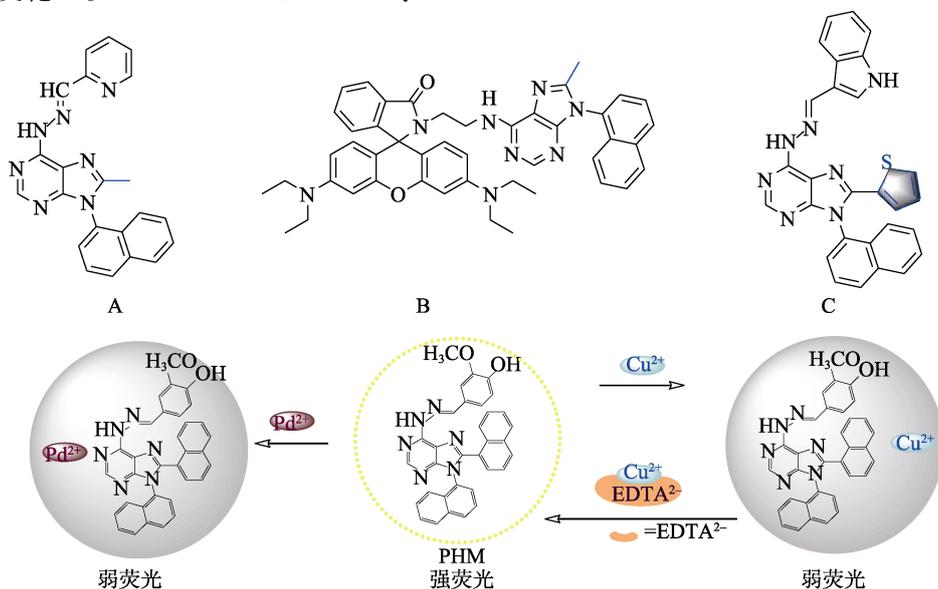
基金项目: 镇江市重点研发计划项目 (SH2020009); 江苏科技大学资助项目 (SH2022007)

作者简介: 邵琦 (1998—), 女, 硕士生, E-mail: 584799005@qq.com。联系人: 陆鸿飞 (1979—), 男, 教授, E-mail: zjluf1979@just.edu.cn。

应<sup>[6]</sup>，其过量或不足均会导致严重的疾病<sup>[7-8]</sup>。Pd<sup>2+</sup>由于其独特的理化性质，已广泛应用于工业过程中<sup>[9-11]</sup>。研究表明，Pd<sup>2+</sup>对人体健康有潜在影响<sup>[12]</sup>，即使较低的剂量也会产生不良反应<sup>[13-15]</sup>。因此，开发一种准确检测 Cu<sup>2+</sup>和 Pd<sup>2+</sup>的荧光探针具有十分重要的意义。

近年来，Cu<sup>2+</sup>和 Pd<sup>2+</sup>检测技术已有大量探索，其中包括原子吸收光谱法 (AAS)<sup>[16]</sup>、电感耦合等离子体原子发射光谱法 (ICP-AES)<sup>[17]</sup>、电感耦合等离子体质谱法 (ICP-MS)<sup>[18]</sup>、固相萃取高效液相色谱法<sup>[19]</sup>、飞行时间共振电离质谱法<sup>[20]</sup>、毛细管电泳法以及 X 射线荧光法<sup>[21]</sup>，但这些方法大多依赖于大型仪器进行复杂的分析或后处理<sup>[22-24]</sup>，难以在普通检测过程中广泛应用。因此，迫切需要设计开发高灵敏度的化学荧光传感器来有效检测 Cu<sup>2+</sup>和 Pd<sup>2+</sup>。嘌呤及其衍生物因其富含氮原子，具有良好的生物相容性和较强的光学稳定性而被认为是构建荧光探针的优异骨架<sup>[25]</sup>。XU 等<sup>[26]</sup>以嘌呤衍生物为原料合成了荧光探针 (E)-4-甲基-2-({2-[9-(萘-1-基)-8-(噻吩-2-基)-9H-嘌呤-6-基]胍亚基}甲基)苯酚 (WYW)，利用开启荧光效应实现对 Al<sup>3+</sup>的检测，检出限为 82 nmol/L，并成功用于细胞中的低浓度 Al<sup>3+</sup>的检测。此外，富含 O 和 N 原子的席夫碱型探针是灵敏检测 Cu<sup>2+</sup>和 Pd<sup>2+</sup>的化学传感器，并伴有显著的荧光猝灭变化<sup>[27]</sup>。MOHANASUNDARAM 等<sup>[28]</sup>

通过席夫碱反应合成了高效供体探针 (E)-N'-[4-(二苯基氨基)苯亚甲基]-4-甲基苯磺酰胍 (TPA-PTH)，通过荧光猝灭效应来检测乙腈缓冲溶液中的 Cu<sup>2+</sup>，检出限低至 12.5 nmol/L；LIU 等<sup>[29]</sup>以苯并咪唑和苯并噻二唑通过钨催化的交叉偶联反应合成了共轭聚合物 PPBIBTE，在四氢呋喃中其荧光可显著被 Pd<sup>2+</sup>猝灭，进而实现对 Pd<sup>2+</sup>的检测。本课题组前期也开发了一些基于嘌呤骨架用于检测 Cu<sup>2+</sup>和 Pd<sup>2+</sup>的荧光探针。(E)-8-甲基-9-(萘-1-基)-6-[2-(吡啶-2-基亚甲基)胍基]-9H-嘌呤 (化合物 A)<sup>[30]</sup>为猝灭型荧光探针用于检测 Cu<sup>2+</sup>，其检出限为 74.9 nmol/L，X 射线晶体结构结果证实，化合物 A 与 Cu<sup>2+</sup>是以物质的量比为 1 : 1 的络合模式；3',6'-双(二乙基氨基)-2-(2-{[8-甲基-9-(萘-1-基)-9H-嘌呤-6-基]氨基}乙基)螺[异喹啉啉-1,9'-氧杂蒽]-3-酮 (化合物 B)<sup>[31]</sup>是基于罗丹明 B 和嘌呤衍生物的荧光探针，通过荧光开启响应来检测 Pd<sup>2+</sup>，化合物 B 对 Pd<sup>2+</sup>具有较高的灵敏度，检出限为 49.5 nmol/L；(E)-6-[2-[(1H-吡啶-3-基)亚甲基]胍基]-9-(萘-1-基)-8-(噻吩-2-基)-9H-嘌呤 (化合物 C)<sup>[32]</sup>可以检测 Cu<sup>2+</sup>和 Pd<sup>2+</sup>，并表现出特异性荧光猝灭，检出限分别为 1190 和 630 nmol/L。但目前基于嘌呤母体检测 Cu<sup>2+</sup>和 Pd<sup>2+</sup>的化学荧光传感器未体现可逆型研究以及实际应用。



对比之前的研究成果，本文在此基础上拟进行改进。以嘌呤衍生物为基本骨架，引入荧光团萘环，以期加大探针分子的共轭面 and 对称性，6-胍基-8,9-二(萘-1-基)-9H-嘌呤与 4-羟基-3-甲氧基苯甲醛通过一步缩合反应来制备一种可逆型荧光探针 (E)-4-({2-[8,9-二(1-萘基)-9H-嘌呤-6-基]胍亚基}甲基)-2-甲氧基苯酚 (PHM)，通过荧光猝灭机制检测 Cu<sup>2+</sup>和 Pd<sup>2+</sup>，进而推进其在环境中的实际应用。

## 1 实验部分

### 1.1 试剂与仪器

香草醛，分析纯，上海阿拉丁生化科技股份有限公司；AgNO<sub>3</sub>、CdCl<sub>2</sub>、Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>、FeCl<sub>3</sub>、SnCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O、CaCl<sub>2</sub>、FeCl<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O、CuCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O、MgCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O、CoCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O、ZnCl<sub>2</sub>、Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>、PdCl<sub>2</sub>、NaCl、AlCl<sub>3</sub>、MnCl<sub>2</sub>，分析纯，国药集团化学试剂有限公司；4-

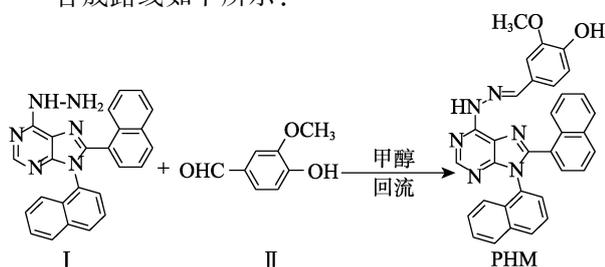
羟乙基哌嗪乙磺酸 (HEPES), 百灵威科技有限公司; 乙二胺四乙酸二钠 ( $\text{Na}_2\text{EDTA}$ ), 上海麦克林生化科技股份有限公司; 二甲基亚砜 (DMSO), 分析纯, 安耐吉化学; 实验用水为去离子水, 自制。

Advance DPX 400 MHz 核磁共振波谱仪、Advance III 500 MHz 核磁共振波谱仪, 德国 Bruker 公司; Agilent-6110 型质谱仪, 美国安捷伦科技公司; FS5 荧光光谱仪, 英国 Edinburgh 公司; U-3010 紫外-可见分光光度计, 日本 Hitachi 公司; FE20 型 pH 计, 日本 SanLiang 集团。

## 1.2 制备方法

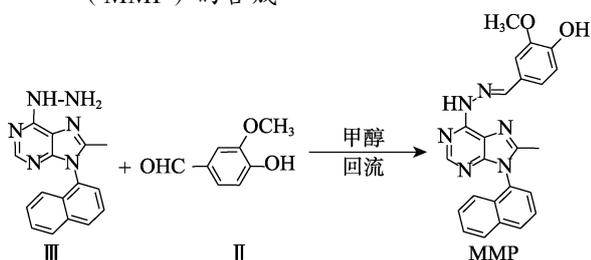
### 1.2.1 探针 PHM 的合成

合成路线如下所示:



向 25 mL 单口圆底烧瓶中依次加入 180 mg (0.449 mmol) 6-胍基-8,9-二(萘-1-基)-9H-嘌呤 (I)、103 mg (0.674 mmol) 4-羟基-3-甲氧基苯甲醛 (II) 及 20 mL 甲醇, 溶解后在 80 °C 下回流搅拌反应 2 h。反应完成将反应冷却并减压蒸馏除去溶剂。然后, 粗产物用  $V(\text{DMSO}) : V(\text{H}_2\text{O}) = 1 : 5$  混合溶剂重结晶, 得到黄色粉末 PHM 156 mg, 收率 65%。 $^1\text{H}$ NMR (400 MHz,  $\text{DMSO}-d_6$ ),  $\delta$ : 11.90 (s, 1H), 9.44 (s, 1H), 8.29 (s, 2H), 7.97 (dd,  $J = 8.3$ 、5.6 Hz, 2H), 7.89 (dd,  $J = 9.0$ 、5.9 Hz, 2H), 7.67 (d,  $J = 7.3$  Hz, 1H), 7.55~7.46 (m, 6H), 7.41 (d,  $J = 3.9$  Hz, 3H), 7.30 (t,  $J = 7.7$  Hz, 1H), 7.08 (d,  $J = 8.1$  Hz, 1H), 6.80 (s, 1H), 2.54 (s, 3H);  $^{13}\text{C}$ NMR (101 MHz,  $\text{DMSO}-d_6$ ),  $\delta$ : 152.79, 149.99, 148.89, 148.13, 133.58, 132.96, 131.46, 131.18, 130.04, 129.91, 129.64, 128.85, 128.29, 128.18, 127.52, 127.39, 127.11, 126.96, 126.73, 126.39, 125.94, 125.40, 124.59, 122.54, 121.59, 118.31, 115.39, 108.83, 79.26, 56.10, 18.61。ESI-MS,  $m/z$ : [ $\text{C}_{33}\text{H}_{24}\text{N}_6\text{O}_2 + \text{H}$ ] $^+$ 理论值 536.19; 实测值 537.00。

### 1.2.2 对照探针(E)-2-甲氧基-4-(2-[8-甲氧基-9-(萘-1-基)-9H-嘌呤-6-基]胍亚基}甲基)苯酚 (MMP) 的合成



向 25 mL 单口圆底烧瓶中依次加入 85 mg (0.293 mmol) 6-胍基-8-甲氧基-9-(萘-1-基)-9H-嘌呤 (III)<sup>[30]</sup>、67 mg (0.439 mmol) 4-羟基-3-甲氧基苯甲醛 (II) 及 20 mL 甲醇, 溶解后在 80 °C 下回流搅拌反应 2 h。反应完成后将反应冷却并减压蒸馏除去溶剂。然后, 粗产物用  $V(\text{DMSO}) : V(\text{H}_2\text{O}) = 1 : 5$  混合溶剂重结晶, 得到淡黄粉末 MMP 89 mg, 收率 72%。ESI-MS,  $\text{C}_{24}\text{H}_{20}\text{N}_6\text{O}_2$ ,  $m/z$ : [ $\text{M} + \text{H}$ ] $^+$ 理论值 424.16; 实测值 425.20。

## 1.3 荧光光谱测试

所有的光谱测试均在室温下、在  $V(\text{DMSO}) : V(\text{H}_2\text{O}) = 9 : 1$  (pH 7.4, 用 0.2 mmol/L HEPES 缓冲液调节) 溶剂中进行, 激发波长为 351 nm, 荧光最大发射波长为 504 nm, 狭缝宽度 5 nm。测试所用金属阳离子包括氯盐 ( $\text{Cd}^{2+}$ 、 $\text{Ni}^{2+}$ 、 $\text{Fe}^{3+}$ 、 $\text{Hg}^{2+}$ 、 $\text{Co}^{2+}$ 、 $\text{Zn}^{2+}$ 、 $\text{Cr}^{3+}$ 、 $\text{Ba}^{2+}$ 、 $\text{Fe}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{Na}^+$ 、 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{K}^+$ 、 $\text{Al}^{3+}$ 、 $\text{Mn}^{2+}$ 、 $\text{Pb}^{2+}$ )、硝酸盐 ( $\text{Ag}^+$ )、碳酸盐 ( $\text{Cs}^+$ )。测试用的阴离子钠盐 ( $\text{HS}^-$ 、 $\text{F}^-$ 、 $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{S}^{2-}$ 、 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 、 $\text{CH}_3\text{COO}^-$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{SO}_3^{2-}$ 、 $\text{Br}^-$ 、 $\text{CO}_3^{2-}$ 、 $\text{NO}_2^-$ 、 $\text{HSO}_4^-$ 、 $\text{I}^-$ 、 $\text{HCO}_3^-$ 、 $\text{EDTA}^{2-}$ ) 均溶于去离子水配制成 3 mmol/L 溶液。

## 2 结果与讨论

### 2.1 荧光光谱分析

图 1 为加入各种金属离子的 PHM 的荧光光谱。

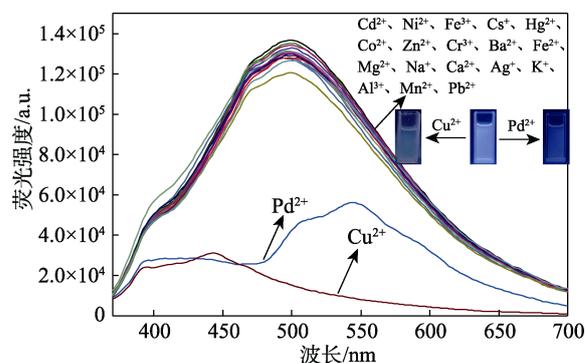


图 1 加入各种金属离子的 PHM 的荧光光谱

Fig. 1 Fluorescence spectra of PHM after addition of various metal cations

由图 1 可见, 在 504 nm 处, 荧光探针 PHM 发射出强荧光, 激发波长为 351 nm。在 3 mL 浓度 10  $\mu\text{mol/L}$  的探针 PHM 溶液中加入 50  $\mu\text{L}$  浓度 3 mmol/L  $\text{Cu}^{2+}$  和  $\text{Pd}^{2+}$  溶液时, 观察到探针 PHM 的荧光强度由于  $\text{PHM}-\text{Cu}^{2+}$  和  $\text{PHM}-\text{Pd}^{2+}$  配合物的形成而明显降低, 但当加入 50  $\mu\text{L}$  浓度 3 mmol/L 其他金属离子 ( $\text{Cd}^{2+}$ 、 $\text{Ni}^{2+}$ 、 $\text{Fe}^{3+}$ 、 $\text{Cs}^+$ 、 $\text{Hg}^{2+}$ 、 $\text{Co}^{2+}$ 、 $\text{Zn}^{2+}$ 、 $\text{Cr}^{3+}$ 、 $\text{Ba}^{2+}$ 、 $\text{Fe}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{Na}^+$ 、 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Ag}^+$ 、 $\text{K}^+$ 、 $\text{Al}^{3+}$ 、 $\text{Mn}^{2+}$ 、 $\text{Pb}^{2+}$ ) 溶液时, 没有引起探针 PHM 荧光强度

的明显变化。并且，肉眼可以察觉到视觉色调的明显变化。结果表明，PHM 可以作为猝灭型荧光探针， $\text{Cu}^{2+}$  和  $\text{Pd}^{2+}$  的存在导致了荧光闭合效应。

图 2 为对照探针 MMP 识别各种金属离子的荧光光谱图。由图 2 可见，其荧光强度以及检测性能均不如 PHM，证明了探针 PHM 中引入荧光团萘环的重要性。分子中引入萘环增大了 PHM 的共轭面，两个萘环增加了分子的对称性，进而加强其荧光强度，也提高了探针的检测性能。

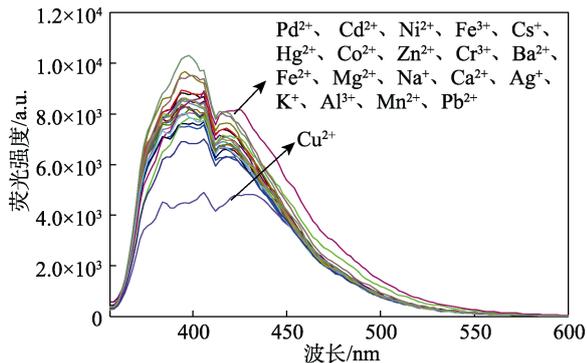


图 2 加入各种金属离子的 MMP 的荧光光谱  
Fig. 2 Fluorescence spectra of MMP after addition of various metal cations

图 3 为 3 mL 浓度 10  $\mu\text{mol/L}$  的 PHM 与 MMP 溶液的荧光光谱。

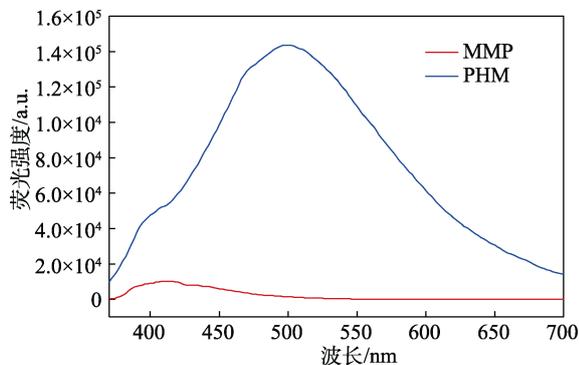


图 3 PHM 与 MMP 的荧光光谱  
Fig. 3 Fluorescence spectra of PHM and MMP

由图 3 可见，MMP 的荧光强度远不及 PHM。

### 2.2 UV-Vis 吸收光谱分析

图 4 为 PHM 与  $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Pd}^{2+}$  形成配合物的 UV-Vis 吸收光谱。

由图 4 可知，在 3 个 3 mL DMSO/ $\text{H}_2\text{O}$  溶剂中，分别加入 30  $\mu\text{L}$  浓度为 10  $\mu\text{mol/L}$  的探针溶液，50  $\mu\text{L}$  浓度均为 3 mmol/L 的  $\text{Cu}^{2+}$  和  $\text{Pd}^{2+}$  溶液的存在触发了 PHM 的光学变化。探针 PHM 在 352 nm 处出现一个明显的紫外吸收峰， $\text{Pd}^{2+}$  的存在使其最高吸收峰从 352 nm 蓝移到 287 nm。当  $\text{Cu}^{2+}$  加入 PHM 后，最大吸收峰也出现了明显的蓝移，从 352 nm 移到

302 nm。这一结果表明，PHM 可作为化学传感器，同时检测  $\text{Cu}^{2+}$  和  $\text{Pd}^{2+}$  的存在。

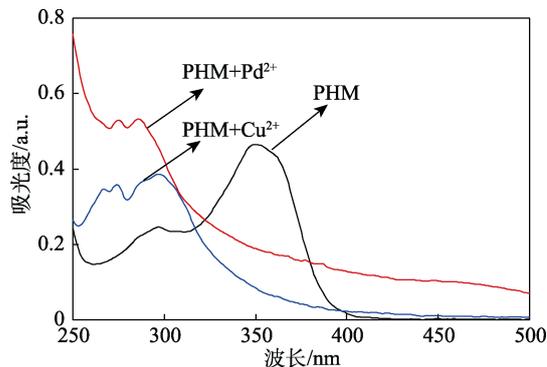


图 4 PHM、 $\text{PHM-Cu}^{2+}$  和  $\text{PHM-Pd}^{2+}$  的 UV-Vis 吸收光谱  
Fig. 4 UV-Vis absorption spectra of PHM,  $\text{PHM-Cu}^{2+}$  and  $\text{PHM-Pd}^{2+}$

### 2.3 PHM 的抗干扰能力分析

在 3 mL 浓度 10  $\mu\text{mol/L}$  的 PHM 溶液中加入 30  $\mu\text{L}$  浓度 3 mmol/L 的  $\text{Cu}^{2+}$  和  $\text{Pd}^{2+}$  溶液，然后分别向体系中注入 50  $\mu\text{L}$  浓度 3 mmol/L 的其他各种金属离子溶液，考察了探针 PHM 对  $\text{Cu}^{2+}$  和  $\text{Pd}^{2+}$  识别的特异性，结果见图 5。

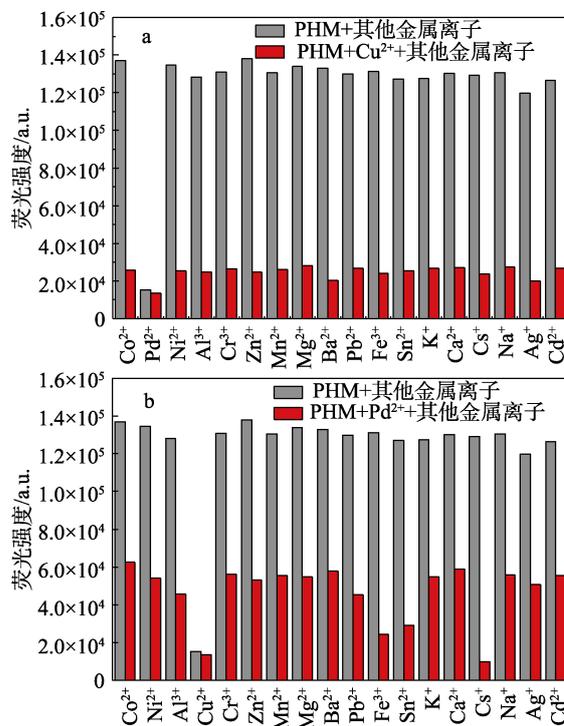


图 5 共存金属离子对探针 PHM 检测  $\text{Cu}^{2+}$  (a) 和  $\text{Pd}^{2+}$  (b) 的影响

Fig. 5 Fluorescence responses of probe PHM toward  $\text{Cu}^{2+}$  (a) and  $\text{Pd}^{2+}$  (b) in the presence of other metal ions

由图 5 可知，在其他竞争性金属离子的存在下，探针 PHM 的荧光仍然处于“关闭”状态，探针 PHM 识别  $\text{Pd}^{2+}$  和  $\text{Cu}^{2+}$  仍具有较高的区分度，表明 PHM

可作为一个灵敏的荧光探针, 用于复杂环境中  $\text{Cu}^{2+}$  和  $\text{Pd}^{2+}$  的检测, 荧光配合物  $\text{PHM-Cu}^{2+}$  比  $\text{PHM-Pd}^{2+}$  具有更好的抗干扰能力。

### 2.4 荧光滴定测试

通过荧光滴定法检测 PHM 对  $\text{Cu}^{2+}$  和  $\text{Pd}^{2+}$  的灵敏性。在 3 mL 浓度为 10  $\mu\text{mol/L}$  的 PHM 溶液中分别加入 0~50  $\mu\text{L}$  浓度为 3 mmol/L 的  $\text{Pd}^{2+}$  和  $\text{Cu}^{2+}$  金属离子溶液, 图 6 为荧光滴定光谱及荧光照片。

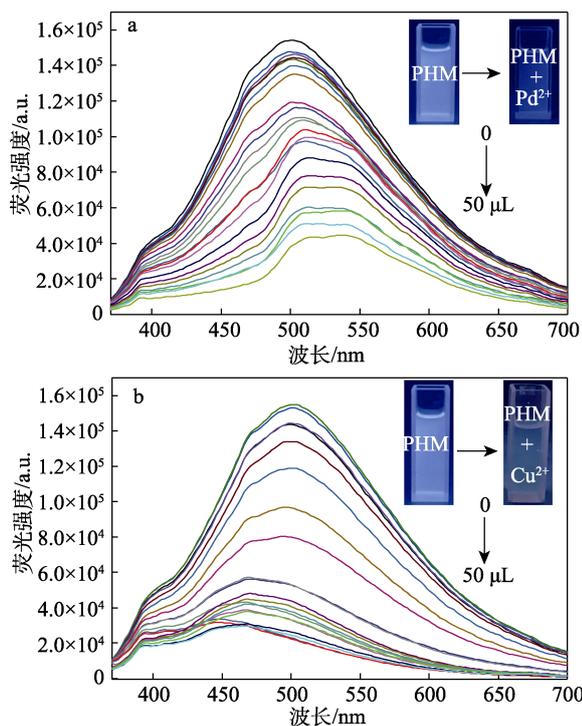


图 6a 中插图为 PHM 和  $\text{PHM-Pd}^{2+}$  的荧光照片; 图 6b 中插图为 PHM 和  $\text{PHM-Cu}^{2+}$  的荧光照片

图 6 不同浓度  $\text{Pd}^{2+}$  (a) 和不同  $\text{Cu}^{2+}$  (b) 下探针 PHM 的荧光光谱

Fig. 6 Fluorescence spectra of probe PHM in different concentration  $\text{Pd}^{2+}$  (a) and  $\text{Cu}^{2+}$  solutions (b)

由图 6 可知, 当体系中  $\text{Pd}^{2+}$  和  $\text{Cu}^{2+}$  浓度升高时, 探针 PHM 的荧光强度分别从  $1.54 \times 10^5$  下降到  $3.81 \times 10^4$  和  $2.44 \times 10^4$ , 说明 PHM 能够实现对  $\text{Cu}^{2+}$  和  $\text{Pd}^{2+}$  的灵敏检测。

### 2.5 检出限的测定

在发射波长为 504 nm 处测定 PHM 在不同浓度  $\text{Cu}^{2+}$  和  $\text{Pd}^{2+}$  溶液中的荧光强度, 结果如图 7 所示。由图 7a 可知,  $\text{PHM}+\text{Cu}^{2+}$  的拟合曲线为  $y = -20048.05x + 2.37 \times 10^5$ ,  $R^2 = 0.9878$  (其中,  $y$  为荧光强度, a.u.;  $x$  为  $\text{Cu}^{2+}$  浓度,  $\mu\text{mol/L}$ ), 说明  $\text{PHM-Cu}^{2+}$  的荧光强度与  $\text{Cu}^{2+}$  浓度之间存在线性关系。PHM 检测金属离子的检出限可由 Stern-Volmer 方程计算得到:  $\text{DL} = 3\text{SD}/S$ , 其中, DL 为检出限, nmol/L; SD 为标准偏差;  $S$  为拟合直线的斜率。通过计算

得到探针 PHM 检测  $\text{Cu}^{2+}$  的检出限为 72.97 nmol/L。PHM 对于  $\text{Pd}^{2+}$  的检出限的计算与上述类似, 由图 7b 可知,  $\text{PHM}+\text{Pd}^{2+}$  的拟合曲线为  $y = -1743.97x + 1.29 \times 10^5$ ,  $R^2 = 0.9745$  (其中,  $y$  为荧光强度, a.u.;  $x$  为  $\text{Pd}^{2+}$  浓度,  $\mu\text{mol/L}$ ), 通过计算得到探针 PHM 检测  $\text{Pd}^{2+}$  的检出限为 839.00 nmol/L,  $\text{SD} = 487.61$ 。

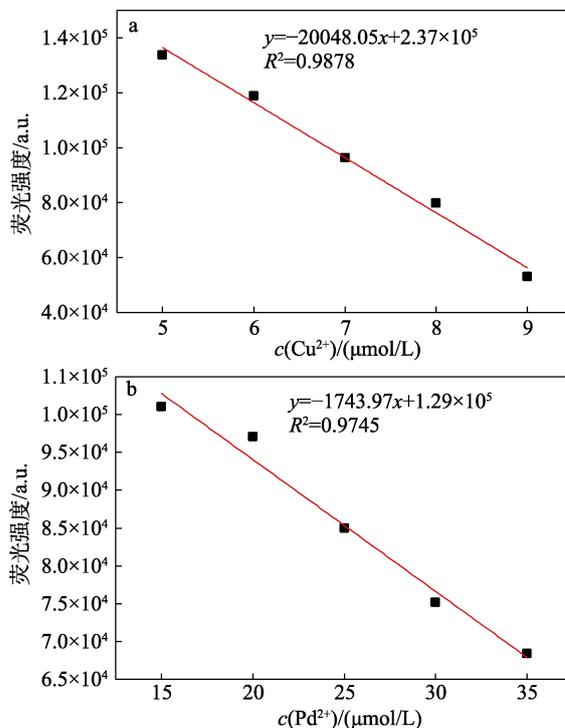


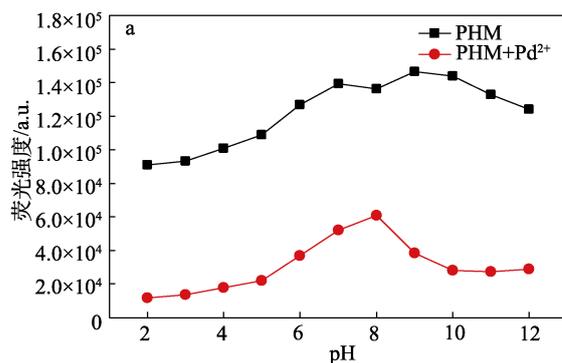
图 7 在 504 nm 处, PHM 在不同浓度  $\text{Cu}^{2+}$  (a) 和  $\text{Pd}^{2+}$  (b) 溶液中的荧光强度

Fig. 7 Fluorescence intensity of PHM in different concentrations of  $\text{Cu}^{2+}$  (a) and  $\text{Pd}^{2+}$  (b) solutions at 504 nm

### 2.6 pH 对荧光传感器识别 $\text{Pd}^{2+}$ 和 $\text{Cu}^{2+}$ 的影响

图 8 为不同 pH 下, 3 mL 浓度为 10  $\mu\text{mol/L}$  的 PHM 溶液以及存在 50  $\mu\text{L}$  浓度为 3 mmol/L 的  $\text{Pd}^{2+}$ 、 $\text{Cu}^{2+}$  溶液下的荧光响应结果。

由图 8 可以观察到, 探针 PHM 的荧光强度在  $\text{pH} = 2 \sim 6$  时变化明显, 在  $\text{pH} = 6 \sim 10$  时基本不变, 在  $\text{pH} = 9$  时发射强度最高。推测其原因可能是 Schiff 碱结构在酸性条件下被水解, 抑制了探针的部分荧光效应。



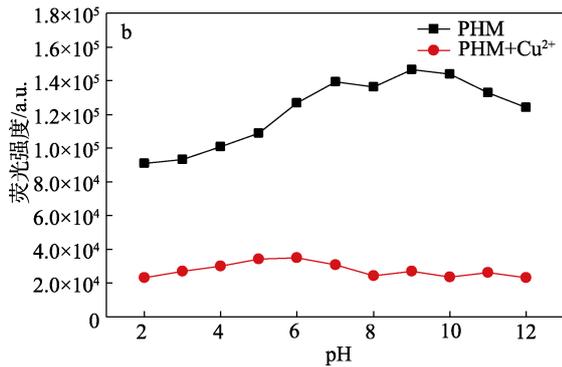


图 8 不同 pH 下, PHM 及加入 Pd<sup>2+</sup> (a)、PHM 及加入 Cu<sup>2+</sup> (b) 在 504 nm 处的荧光强度

Fig. 8 Fluorescence intensity of PHM at 504 nm altered with or without Cu<sup>2+</sup> and Pd<sup>2+</sup> at different pH fluctuated

此外, 在较宽的 pH 范围内, 加入等量的 Cu<sup>2+</sup> 几乎可以猝灭 PHM 的荧光强度。最佳检测 Pd<sup>2+</sup> 的 pH 区域为 9~12。

### 2.7 荧光可逆性识别

实验过程中发现, 向配合物 PHM-Cu<sup>2+</sup> 溶液中加入乙二胺四乙酸二钠后, 呈现出明显荧光恢复响应, 因此进一步考察了 PHM-Cu<sup>2+</sup> 体系对阴离子的选择性识别。图 9 为 3 mL 浓度均为 10 μmol/L 的 PHM-Cu<sup>2+</sup> 溶液和 PHM-Pd<sup>2+</sup> 溶液在 50 μL 浓度 3 mmol/L 不同阴离子 (HS<sup>-</sup>、F<sup>-</sup>、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>、S<sup>2-</sup>、S<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>2-</sup>、CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup>、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>、SO<sub>3</sub><sup>2-</sup>、Br<sup>-</sup>、CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>、HSO<sub>4</sub><sup>-</sup>、NO<sub>2</sub><sup>-</sup>、I<sup>-</sup>、HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>、EDTA<sup>2-</sup>) 溶液干扰环境中的可逆性。

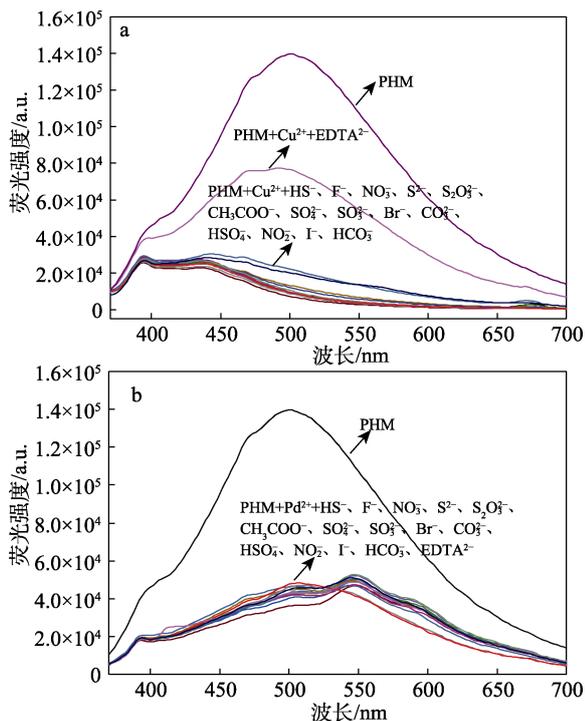


图 9 PHM-Cu<sup>2+</sup> (a) 和 PHM-Pd<sup>2+</sup> (b) 的可逆性  
Fig. 9 Reversibility of PHM-Cu<sup>2+</sup> (a) and PHM-Pd<sup>2+</sup> (b)

由图 9 可知, 不同阴离子以及 EDTA 的存在对 PHM-Pd<sup>2+</sup> 没有影响; 而对于 PHM-Cu<sup>2+</sup>, EDTA 的添加使 PHM-Cu<sup>2+</sup> 配合物在 504 nm 处的荧光强度显著恢复, 这一结果表明, PHM 与 Cu<sup>2+</sup> 的配合能力是一个化学可逆的过程, 荧光的部分恢复可能是由于 EDTA 是一种强大的螯合配体, 可以从 PHM-Cu<sup>2+</sup> 配合物中抢夺 Cu<sup>2+</sup>, 从而达到恢复荧光响应的效果。由图 9a 可见, PHM-Cu<sup>2+</sup> 添加上述其他的阴离子没有荧光发射变化, 表明形成的 PHM-Cu<sup>2+</sup> 配合物可以作为一个“开启”型传感器, 用于选择性地检测 EDTA。PHM-Cu<sup>2+</sup> 配合物可有效识别 EDTA 而不受上述其他阴离子干扰, 添加 EDTA 后被猝灭的荧光得到恢复, 证实了 PHM 具有开-关-开的可逆荧光特性。因此, PHM 化学荧光传感器的识别行为是可逆的, 可以进一步应用于识别系统的荧光开关。

### 2.8 响应时间研究

图 10 为 3 mL 浓度为 10 μmol/L 的 PHM 溶液对 50 μL 浓度 3 mmol/L 的 Cu<sup>2+</sup> 和 Pd<sup>2+</sup> 溶液的响应时间。

如图 10a 所示, PHM 对 Cu<sup>2+</sup> 的响应时间在 1 min 内, 在 1 min 后趋于稳定。如图 10b 所示, PHM 对 Pd<sup>2+</sup> 的响应时间也在 1 min 内。此外, 10 min 后, 探针与 Cu<sup>2+</sup> 和 Pd<sup>2+</sup> 的荧光强度保持不变, 说明 PHM 对 Cu<sup>2+</sup> 和 Pd<sup>2+</sup> 的检测是稳定的。

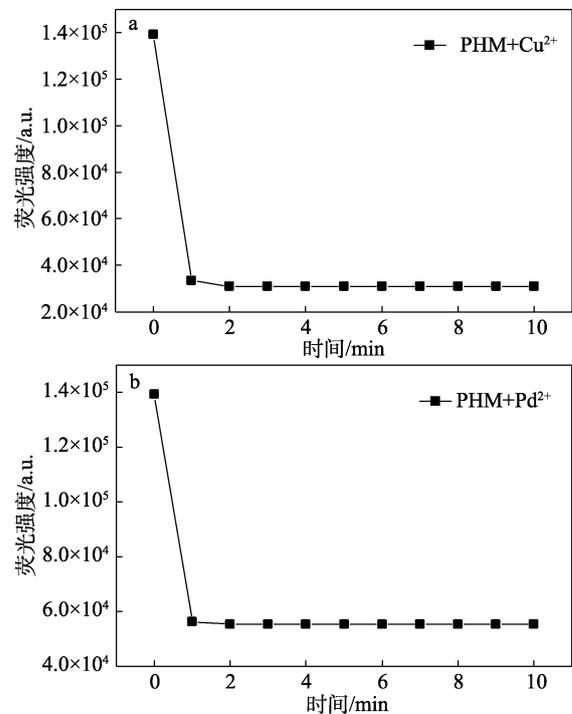


图 10 PHM 与 Cu<sup>2+</sup> (a) 及 PHM 与 Pd<sup>2+</sup> (b) 在 504 nm 处的荧光强度和响应时间

Fig. 10 Fluorescence intensities at 504 nm and response time of PHM with Cu<sup>2+</sup> (a) and PHM with Pd<sup>2+</sup> (b)

### 2.9 络合机制

图 11 为探针 PHM 与 Pd<sup>2+</sup> 和 Cu<sup>2+</sup> 的 Job's 曲线。

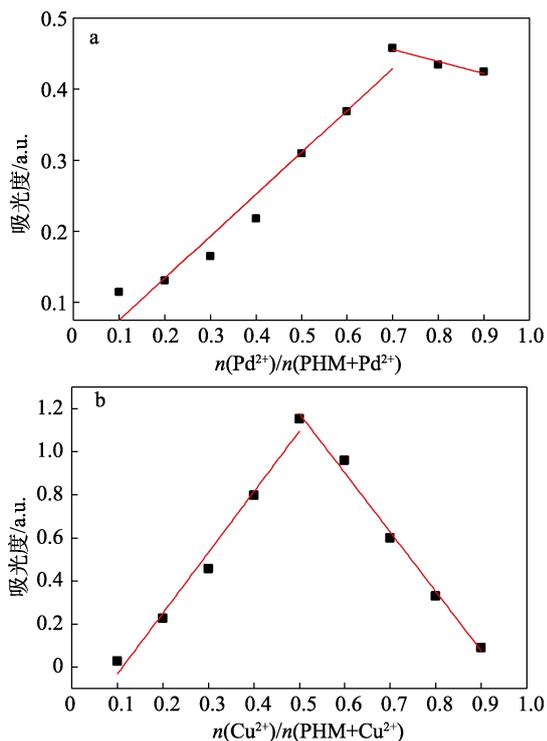


图 11 PHM 与 Pd<sup>2+</sup> (a) 及 PHM 与 Cu<sup>2+</sup> (b) 之间的 Job's 曲线  
Fig. 11 Job's plots between PHM with Pd<sup>2+</sup> (a) PHM with Cu<sup>2+</sup> (b)

由图 11 可知, 3 mL 浓度 10 μmol/L 的 PHM 溶液与浓度 3 mmol/L 的 Cu<sup>2+</sup>和 Pd<sup>2+</sup>溶液在不同物质的量比下的络合会导致不同的紫外吸光度。当 Cu<sup>2+</sup>和 PHM-Cu<sup>2+</sup>物质的量比值为 0.5 时, 在 302 nm 处达到最大吸收峰, 说明 PHM 和 Cu<sup>2+</sup>物质的量比为 1 : 1。当 Pd<sup>2+</sup>与 PHM-Pd<sup>2+</sup>物质的量比值为 0.7 时, 在 287 nm 处达到最大吸收峰, 表明 PHM 与 Pd<sup>2+</sup>的物质的量比为 1 : 2。PHM 与 Pd<sup>2+</sup>和 Cu<sup>2+</sup>的拟合结果分别为 1 : 2 和 1 : 1 的化学计量。

2.10 试纸实验

PHM 探针可以成功检测溶液中的 Pd<sup>2+</sup>和 Cu<sup>2+</sup>, 受此启发, 将滤片在 1 mmol/L PHM 溶液中浸泡 30 min, 取出风干后再将滤片浸泡在不同浓度的 Pd<sup>2+</sup>和 Cu<sup>2+</sup>溶液中 30 min, 取出风干后, 在 365 nm 紫外光照射下的照片见图 12a。

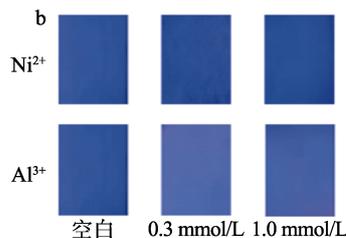
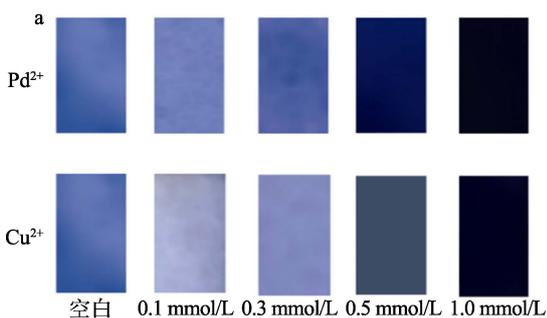
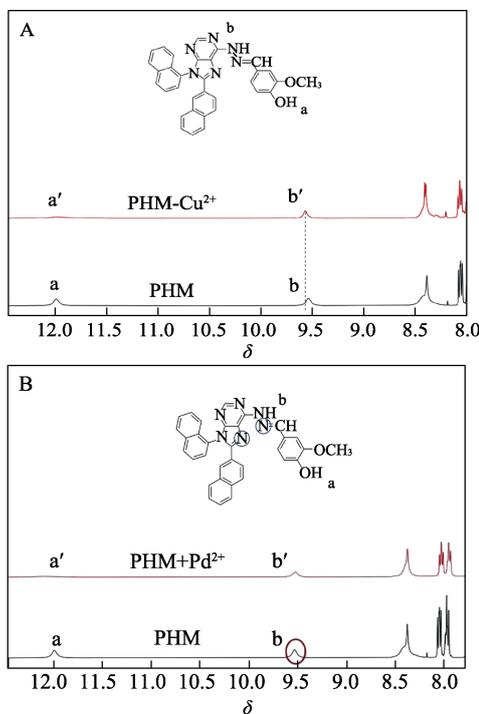


图 12 PHM 在不同浓度 Pd<sup>2+</sup>和 Cu<sup>2+</sup>的滤纸上拍照以及对照实验照片  
Fig. 12 Photographs of PHM on filter paper with different concentrations of Pd<sup>2+</sup> and Cu<sup>2+</sup> as well as control test images

由图 12a 可见, 不同 Pd<sup>2+</sup>和 Cu<sup>2+</sup>浓度制得的试纸呈现不同的颜色。图 12b 为 PHM 在 Ni<sup>2+</sup>与 Al<sup>3+</sup>溶液中制得的试纸的照片 (对照实验)。由图 12b 可以看出, 制得的试纸颜色无明显变化。

2.11 <sup>1</sup>HNMR 滴定实验

为了确定 PHM 与 Cu<sup>2+</sup>和 Pd<sup>2+</sup>可能的结合位点, 按 n(Cu<sup>2+</sup>) : n(PHM)=1 : 1 和 n(Pd<sup>2+</sup>) : n(PHM)=2 : 1 对 PHM 进行了 <sup>1</sup>HNMR 滴定实验, 结果如图 13 所示。由图 13A 可见, 加入等物质的量 Cu<sup>2+</sup>后, δ 12.00 处—OH 的信号峰消失, 氮原子上的氢信号峰从 δ 9.54 移至 δ 9.57。结果表明, PHM 的酚羟基和氮原子与 Cu<sup>2+</sup>有螯合作用。



A—n(Cu<sup>2+</sup>) : n(PHM)=1 : 1; B—n(Pd<sup>2+</sup>) : n(PHM)=2 : 1

图 13 滴定后 PHM 的 <sup>1</sup>HNMR 谱图

Fig. 13 <sup>1</sup>HNMR spectra of PHM after titration

由图 13B 可知, 加入 PHM 2 倍物质的量 Pd<sup>2+</sup>后, δ 12.00 处的—OH 的信号峰也消失, 而氮原

子上的氢信号峰发生了明显的位移, 由  $\delta$  8.07 和 7.98 分别变为  $\delta$  7.94 和 7.85, 表明 PHM 上的酚羟基和氮原子以及嘧啶环上的氮原子可能与  $\text{Pd}^{2+}$  发生螯合。

### 2.12 密度泛函理论 (DFT) 计算

利用高斯软件进行了 DFT 计算, 结果如图 14 所示。

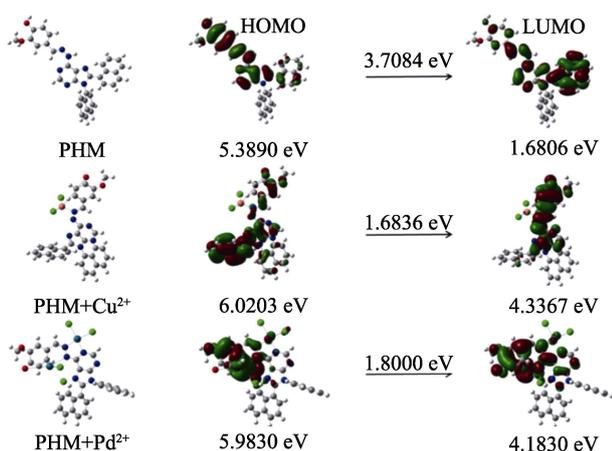


图 14 PHM、PHM- $\text{Cu}^{2+}$  与 PHM- $\text{Pd}^{2+}$  之间的 HOMO 和 LUMO 分布

Fig. 14 HOMO and LUMO distribution of PHM, PHM- $\text{Cu}^{2+}$  and PHM- $\text{Pd}^{2+}$  complexes

由图 14 可知, PHM 的最高占据分子轨道 (HOMO) 和最低未占分子轨道 (LUMO) 能级分别为 5.3890 和 1.6806 eV, PHM- $\text{Cu}^{2+}$ 、PHM- $\text{Pd}^{2+}$  配合物的 HOMO 和 LUMO 能级分别为 6.0203 和 4.3367 eV、5.9830 和 4.1830 eV。结果表明, 探针 PHM 的带隙能量 (HOMO 和 LUMO 能级差) (3.7084 eV) 高于 PHM- $\text{Cu}^{2+}$  (1.6836 eV) 和 PHM- $\text{Pd}^{2+}$  (1.8000 eV) 配合物。PHM- $\text{Cu}^{2+}$  与 PHM- $\text{Pd}^{2+}$  之间的这种能隙差异可能是由于 PHM 在 HOMO 和 LUMO 轨道上的空间分离分布所致。这一结果表明, PHM 螯合  $\text{Cu}^{2+}$  和  $\text{Pd}^{2+}$  使光致电子转移 (PET) 转变达到能量稳定, 与  $^1\text{HNMR}$  滴定实验中可能的结合机制一致, 进一步证实了 PHM 与  $\text{Cu}^{2+}$  和  $\text{Pd}^{2+}$  的络合作用。

### 2.13 环境中实际样品的检测

为了能够在实际样品中达到最好的检测效果, 考察不同体积比的 DMSO/ $\text{H}_2\text{O}$  混合溶剂对 PHM 荧光光谱的影响, 结果见图 15。

由图 15 可知, 随着  $\text{H}_2\text{O}$  用量的增大, PHM 的荧光强度减弱, 可能是由于 PHM 在 DMSO 中的溶解度大于其在  $\text{H}_2\text{O}$  中的溶解度。因此, 在实际应用中, 可配制  $V(\text{DMSO}) : V(\text{H}_2\text{O}) \leq 3 : 7$  的空白样以降低溶解度对探针检测  $\text{Cu}^{2+}$  和  $\text{Pd}^{2+}$  的影响。

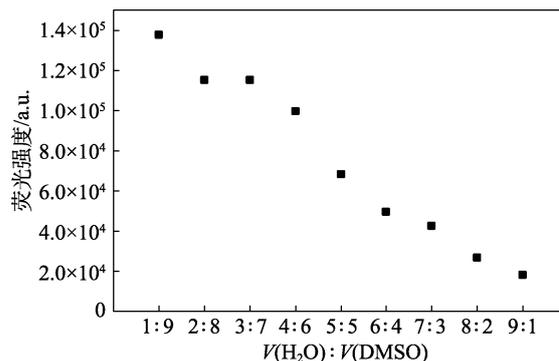


图 15 不同 DMSO/ $\text{H}_2\text{O}$  体积比对 PHM 荧光强度的影响  
Fig. 15 Effect of different volume ratio of DMSO to  $\text{H}_2\text{O}$  on fluorescent intensity of PHM

为确定探针 PHM 的实用性, 选取 3 个样本 (纯水、实验室自来水和随机采样的校园湖水), 考察了探针 PHM 在实际水样中检测  $\text{Cu}^{2+}$  和  $\text{Pd}^{2+}$  的可行性。首先, 用 0.22  $\mu\text{m}$  微孔滤膜过滤水中杂质; 然后与 DMSO 按照  $V(\text{DMSO}) : V(\text{H}_2\text{O}) = 3 : 7$  混合后进行检测。3 种水样中均未检测出  $\text{Cu}^{2+}$  和  $\text{Pd}^{2+}$ , 为了实验的准确性, 进行了样本添加回收实验, 表 1 和 2 分别为  $\text{Cu}^{2+}$  和  $\text{Pd}^{2+}$  的加标回收实验结果。

由表 1 和表 2 可知, 该添加回收实验取得的回收率以及相对标准偏差 (RSD) (0.22%~4.55%) 均在合理范围内, 表明本文所提出的基于嘌呤结构的关闭型荧光探针对环境水样中的  $\text{Cu}^{2+}$  和  $\text{Pd}^{2+}$  分析具有实际应用价值。

表 1 水样中  $\text{Cu}^{2+}$  的分析结果  
Table 1 Analysis results of  $\text{Cu}^{2+}$  in water samples

样本	$\text{Cu}^{2+}$ 添加量/ ( $\mu\text{mol/L}$ )	测定值/ ( $\mu\text{mol/L}$ )	回收率/%	RSD/%
纯水	5	5.23	104.7	0.74
	10	9.29	92.9	0.22
自来水	5	5.06	101.3	4.55
	10	9.34	93.4	1.19
长山湖水	5	4.95	99.0	2.66
	10	9.27	92.7	1.29

表 2 水样中  $\text{Pd}^{2+}$  的分析结果  
Table 2 Analysis results of  $\text{Pd}^{2+}$  in water samples

样本	$\text{Pd}^{2+}$ 添加值/ ( $\mu\text{mol/L}$ )	测定值/ ( $\mu\text{mol/L}$ )	回收率/%	RSD/%
纯水	5	5.43	108.6	4.25
	10	12.2	121.7	3.39
自来水	5	7.60	152.1	1.76
	10	10.76	107.6	3.63
长山湖水	5	5.39	107.9	4.24
	10	12.28	122.8	2.81

### 3 结论

本文设计合成了一种可逆型荧光探针 PHM, 实现了对 Cu<sup>2+</sup>和 Pd<sup>2+</sup>的双重检测, 在 V(DMSO) : V(H<sub>2</sub>O)=9 : 1 (pH=7.4, HEPES 缓冲液 0.2 mmol/L) 中对 Cu<sup>2+</sup>和 Pd<sup>2+</sup>具有高灵敏度、特异性的荧光猝灭效应, 肉眼可见由无色到黄色的颜色变化。同时, 探针 PHM 与 Cu<sup>2+</sup>以物质的量比为 1 : 1 形成了配合物, PHM-Cu<sup>2+</sup>配合物可有效识别 EDTA 而不受其他文中所列阴离子的干扰, 添加 EDTA 后被猝灭的荧光得到恢复, 证实了 PHM 具有开-关-开的可逆荧光特性。通过 Job's 曲线、DFT 计算以及 <sup>1</sup>HNMR 核磁滴定实验验证了 PHM 与 Cu<sup>2+</sup>和 Pd<sup>2+</sup>可能的络合机制。PHM 探针已成功地应用于环境样品中 Cu<sup>2+</sup>和 Pd<sup>2+</sup>的实际检测, 并且开发出检测 Pd<sup>2+</sup>和 Cu<sup>2+</sup>的固态试纸条, 具有良好的应用前景。

### 参考文献:

- [1] KRAMER R. Fluorescent chemosensors for Cu<sup>2+</sup> ions: Fast, selective, and highly sensitive[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 1998, 37(6): 772-773.
- [2] KIM I B, BUNZ U H F. Modulating the sensory response of a conjugated polymer by proteins: An agglutination assay for mercury ions in water[J]. *Journal of American Chemical Society*, 2006, 128(9): 2818-2819.
- [3] HUANG C C, YANG Z, LEE K H, *et al.* Synthesis of highly fluorescent gold nanoparticles for sensing mercury( II ) [J]. *Angewandte Chemie*, 2007, 119(36): 6948-6952.
- [4] ZHAO Y, ZHANG X B, HAN Z X, *et al.* Highly sensitive and selective colorimetric and off-on fluorescent chemosensor for Cu<sup>2+</sup> in aqueous solution and living cells[J]. *Analytical Chemistry*, 2009, 81(16): 7022-7030.
- [5] TAPIERO H, TOWNSEND D M, TEW K D. Trace elements in human physiology and pathology. Copper[J]. *Biomedicine & Pharmacotherapy*, 2003, 57(9): 386-398.
- [6] DING B, SI Y, WANG X F, *et al.* Label-free ultrasensitive colorimetric detection of copper( II ) ions utilizing polyaniline/polyamide-6 nano-fiber/net sensor strips[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2011, 21(35): 13345-13353.
- [7] YANG Y T, HUO F J, YIN C X, *et al.* Combined spectral experiment and theoretical calculation to study the chemosensors of copper and their applications in anion bioimaging[J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2013, 177: 1189-1197.
- [8] LIN Z J, LUO F Q, DONG T Q, *et al.* Recyclable fluorescent gold nanocluster membrane for visual sensing of copper( II ) ion in aqueous solution[J]. *Analyst*, 2012, 137(10): 2394-2399.
- [9] YU T, YIN G X, YIN P, *et al.* A novel long-wavelength fluorescent probe for discrimination of different palladium species based on Pd-catalyzed reactions[J]. *RSC Advances*, 2017, 7(40): 24822-24827.
- [10] LYONS T W, SANFORD M S. Palladium-catalyzed ligand-directed C—H functionalization reactions[J]. *Chemical Reviews*, 2010, 110(2): 1147-1169.
- [11] JANA R, PATHAK T P, SIGMAN M S. Advances in transition metal (Pd, Ni, Fe)-catalyzed cross-coupling reactions using alkyl-organometallics as reaction partners[J]. *Chemical Reviews*, 2011, 111(3): 1417-1492.
- [12] ZEREINI F, WISEMAN C L S, PUTTMANN W. *In vitro* investigations of platinum, palladium, and rhodium mobility in urban airborne particulate matter (PM<sub>10</sub>, PM<sub>2.5</sub>, and PM<sub>1</sub>) using simulated lung fluids[J]. *Environmental Science & Technology*, 2012, 46(18): 10326-10333.
- [13] FAURSCHOU A, MENNE T, JOHANSEN J D, *et al.* Metal allergen of the 21st century-A review on exposure, epidemiology and clinical manifestations of palladium allergy[J]. *Contact Dermatitis*, 2011, 64(4): 185-195.
- [14] GOOSSENS A, SWERDT A D, CONINCK K D, *et al.* Allergic contact granuloma due to palladium following ear piercing[J]. *Contact Dermatitis*, 2006, 55(6): 338-341.
- [15] KIELHORN J, MELBER C, KELLER D, *et al.* Palladium-A review of exposure and effects to human health[J]. *International Journal of Hygiene and Environmental Health*, 2002, 205(6): 417-432.
- [16] BAKER M S, PHILLIPS S T. A two-component small molecule system for activity-based detection and signal amplification: Application to the visual detection of threshold levels of Pd( II ) [J]. *Journal of American Chemical Society*, 2011, 133(14): 5170-5173.
- [17] KATLEEN V M, SMEKENS A, BEHETS M, *et al.* Determination of platinum, palladium, and rhodium in automotive catalysts using high-energy secondary target X ray fluorescence spectrometry[J]. *Analytical Chemistry*, 2007, 79(16): 6383-6389.
- [18] CASTILLO M L A, TORRES A G, ALONSO E V, *et al.* Multi-element determination of Pt, Pd and Ir traces in environmental samples by ICP-MS after pre-concentration[J]. *Talanta*, 2012, 99: 853-858.
- [19] PIROGOV A V, HAVEL J. Determination of platinum, palladium, osmium, iridium, rhodium and gold as chloro complexes by capillary zone electrophoresis[J]. *Journal of Chromatography A*, 1997, 772(1): 347-355.
- [20] HAMACEK J, HAVEL J. Determination of platinum ( II , IV ) and palladium( II ) as thiocyanate complexes by capillary zone electrophoresis: Analysis of carboplatin and similar drugs[J]. *Journal of Chromatography A*, 1999, 834(1): 321-327.
- [21] LI H L, FAN J L, PENG X J. Colourimetric and fluorescent probes for the optical detection of palladium ions[J]. *Chemical Society of Reviews*, 2013, 42(19): 7943-7962.
- [22] QUANG D T, KIM J S. Fluoro- and chromogenic chemodosimeters for heavy metal ion detection in solution and biospecimens[J]. *Chemical Reviews*, 2010, 110(10): 6280-6301.
- [23] DUKE R M, VEALE E B, PFEFFER F M, *et al.* Colorimetric and fluorescent anion sensors: An overview of recent developments in the use of 1,8-naphthalimide-based chemosensors[J]. *Chemical Society Reviews*, 2010, 39(10): 3936-3953.
- [24] JUN M E, ROY B, AHN K H. "Turn-on" fluorescent sensing with "reactive" probes[J]. *Chemical Communications*, 2011, 47(27): 7583-7601.
- [25] XU H Y, CHEN W, ZHANG W X, *et al.* A selective purine-based fluorescent chemosensor for the "naked-eye" detection of zinc ions (Zn<sup>2+</sup>): Applications in live cell imaging and test strips[J]. *New Journal of Chemistry*, 2020, 44(35): 15195-15201.
- [26] XU H Y, CHEN W, JU L X, *et al.* A purine based fluorescent chemosensor for the selective and sole detection of Al<sup>3+</sup> and its practical applications in test strips and bio-imaging[J]. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 2021, 247: 119074.
- [27] XIE H F, YU C J, HUANG Y L, *et al.* A turn-off fluorescent probe for the detection of Cu<sup>2+</sup> based on a tetraphenylethylene-functionalized salicylaldehyde Schiff-base[J]. *Materials Chemistry Frontiers*, 2020, 4(5): 1500-1506.
- [28] MOHANASUNDARAM D, BHASKAR R, LENIN N, K. *et al.* A simple triphenylamine based turn-off fluorescent sensor for copper ( II ) ion detection in semi-aqueous solutions[J]. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 2022, 427: 113850.
- [29] LIU K, HU Z J. A novel conjugated polymer consists of benzimidazole and benzothiadiazole: Synthesis, photophysics properties, and sensing properties for Pd<sup>2+</sup>[J]. *Journal of Polymer Science*, 2020, 58(6): 831-842.
- [30] JIN X X, CHEN H L, ZHANG W X, *et al.* A novel purine derivative-based colorimetric chemosensor for sequential detection of copper ion and sulfide anion[J]. *Applied Organometallic Chemistry*, 2018, 32(12): e4577.
- [31] WU G W, WANG Z Y, ZHANG W X, *et al.* A novel Rhodamine B and purine derivative-based fluorescent chemosensor for detection of palladium ( II ) ion[J]. *Inorganic Chemistry Communication*, 2019, 102: 233-239.
- [32] DONG Z, CHEN W, LI H L, *et al.* A dual-functional colorimetric and "on-off" fluorescent probe based on purine derivative for detecting Pd<sup>2+</sup> and Cu<sup>2+</sup>: Application as test strips[J]. *Inorganic Chemistry Communications*, 2020, 116: 107915.