

# 席夫碱探针可视化淬灭识别铜离子和铁离子

曹旭旭<sup>1</sup>, 郑国彪<sup>1</sup>, 郭素琴<sup>1</sup>, 李杰森<sup>2</sup>, 李红光<sup>\*1</sup>, 刘文锋<sup>\*1</sup>

(1. 五邑大学 药学与食品工程学院, 广东 江门 529020; 2. 佛山大学 环境与化学工程学院, 广东 佛山 528000)

**摘要:** 为实现在复杂环境中快速、特异性检测  $\text{Cu}^{2+}$  和  $\text{Fe}^{3+}$ , 设计并合成了一种基于 2-呋喃甲酰肼的新型席夫碱荧光探针。通过在 2-呋喃甲酰肼的氨基位点引入 4-二甲基氨基肉桂醛, 成功获得目标探针 1, 并利用核磁共振氢谱、碳谱及红外光谱对其结构进行了全面表征。采用紫外-可见吸收光谱和荧光光谱考察了探针 1 对多种金属离子的识别性能。结果表明, 在多种阳离子共存体系中, 探针 1 能对  $\text{Cu}^{2+}$  和  $\text{Fe}^{3+}$  实现快速、高灵敏度的淬灭型识别, 选择性良好。Job's plot 曲线显示, 探针 1 与两种离子的配合比均为 1:1。结合核磁滴定与密度泛函理论计算, 阐明了探针与离子的结合位点及荧光淬灭机理。在此基础上, 将探针 1 与便携式 365 nm 紫外灯结合, 开发出简易试纸传感平台。该平台可在紫外灯照射下通过肉眼观察荧光淬灭程度, 实现  $\text{Cu}^{2+}$  和  $\text{Fe}^{3+}$  的快速现场识别。综上, 获得的新型席夫碱荧光探针对于  $\text{Cu}^{2+}$  和  $\text{Fe}^{3+}$  具有高选择性与灵敏度, 结合便携式试纸平台, 为金属离子的现场快速检测提供了可行方案。

**关键词:** 席夫碱; 2-呋喃甲酰肼; 荧光探针; 金属离子; 机制研究

中图分类号: O657.3 文献标识码: A 文章编号: 0258-3283 (2026) --

DOI: 10.13822/j.cnki.hxsj.2026.0090

**Quenching of Schiff Base Probe for Recognition of Copper and Iron Ions** CAO Xu-xu<sup>1</sup>, ZHENG Guo-biao<sup>1</sup>, GUO Su-qin<sup>1</sup>, LI Jie-sen<sup>2</sup>, LI Hong-guang<sup>\*1</sup>, LIU Weng-feng<sup>\*1</sup> (1. School of Pharmacy and Food Engineering, Wuyi University, Jiangmen 529020, China; 2. School of Environmental and Chemistry Engineering, Foshan University, Foshan 528000, China)

**Abstract:** To achieve rapid and specific detection of  $\text{Cu}^{2+}$  and  $\text{Fe}^{3+}$  in complex environments, we designed and synthesized a novel Schiff base fluorescent probe based on 2-furancarboxyhydrazide. Target probe 1 was successfully obtained by introducing 4-dimethylaminocinnamaldehyde into the amino site of 2-furancarboxaldehyde hydrazide, and its structure was comprehensively characterized using <sup>1</sup>H and <sup>13</sup>C nuclear magnetic resonance (NMR) spectroscopy and infrared spectroscopy. The recognition performance of probe 1 for various metal ions was investigated using UV-visible absorption spectroscopy and fluorescence spectroscopy. The results showed that in a system with multiple cations, probe 1 achieved rapid and highly sensitive quenching recognition of  $\text{Cu}^{2+}$  and  $\text{Fe}^{3+}$  with good selectivity. Job's plot indicates that the complexation ratio of probe 1 with both ions was 1:1. By combining NMR titration with density functional theory calculations, the binding sites of the probe and ions, as well as the fluorescence quenching mechanism, were elucidated. Based on this, probe 1 was combined with a portable 365 nm ultraviolet lamp to develop a simple strip-based platform for ion sensing. This platform enables the rapid on-site identification of  $\text{Cu}^{2+}$  and  $\text{Fe}^{3+}$  by observing the degree of fluorescence quenching with the naked eye. In summary, the novel Schiff base fluorescent probe obtained in this study exhibits high selectivity and sensitivity towards  $\text{Cu}^{2+}$  and  $\text{Fe}^{3+}$ . Combined with a portable test strip platform, the probe provides a feasible solution for rapid on-site detection of metal ions.

**Key words:** schiff base; 2-furoic hydrazide; fluorescent probe; metal ion; mechanism

席夫碱类荧光探针因合成简便、配位位点可调、响应灵敏等优点, 在金属离子识别领域受到广泛关注<sup>[1,2]</sup>。铜离子 ( $\text{Cu}^{2+}$ ) 和铁离子 ( $\text{Fe}^{3+}$ ) 作为人体必需微量元素<sup>[3]</sup>, 其浓度失衡与多种疾病密切相关<sup>[4]</sup>, 同时也是环境水体中的常见污染物<sup>[5]</sup>, 因此开发快速、可视化、便携的检测方法具有重要意义<sup>[6,7]</sup>。Liu 等<sup>[8]</sup>合成了探针 TPA-OPD 对  $\text{Cu}^{2+}$  表现出快速、高选择性和灵敏的荧光猝灭响应。杨杰等<sup>[9]</sup>使用溶胶-凝胶法成功制备了四方相白钨矿结构的

$\text{LiLu}(\text{MoO}_4)_2:\text{Eu}^{3+}$  对  $\text{Fe}^{3+}$  表现出快速、高选择性和灵敏的荧光淬灭响应。王智毅等<sup>[10]</sup>采用水合法合成了一系列  $\text{SrF}_2:\text{Tb}^{3+}$  荧光粉用于检测  $\text{Fe}^{3+}$ , 最低检出限为  $0.1734 \mu\text{mol/L}$ , 且具有较好的选择性与抗干扰性, 并可对实际水样展开检测。能同时检测铜离子和铁离子的荧光探针鲜有报道, 现有探针大多表现为荧光“开启”<sup>[11]</sup>或“比率”<sup>[12]</sup>响应, 而淬灭型研究较少; 其次, 多数探针仅在紫外灯下可见, 能同时在日光下产生肉眼可辨颜色变化的体系十分稀缺。

收稿日期: 2026-04-13; 修回日期: 2026-04-24; 接受日期: 2026-04-29

基金项目: NLRP3 抑制剂的合成与抗 AD 活性研究项目 (S202411349111)。

作者简介: 曹旭旭 (1999-), 女, 山西临汾人, 硕士生, 主要研究方向为席夫碱荧光探针的合成与应用。

通讯作者: 刘文锋, E-mail: wyuchemlw@126.com; 李红光, E-mail: lihg@wyu.edu.cn。

基于此,本文设计并合成了一种新型席夫碱荧光探针,实现了对  $\text{Cu}^{2+}$  和  $\text{Fe}^{3+}$  的淬灭型识别,在日光灯下呈现明显的裸眼颜色变化,在 365 nm 紫外灯下显示荧光淬灭,并成功开发了便携式检测试纸,为双离子快速可视化检测提供了一种简便可靠的新方法。

## 1 实验部分

### 1.1 主要仪器与试剂

Nicolet iS50 型傅里叶红外变换光谱仪(美国赛默飞世尔科技公司);FluoroMax+型荧光分光光度计(日本株式会社堀场制作所);U-3900 型紫外-可见分光光度计(日本株式会社日立高新技术科学那珂事业所)。

2-咪喃甲酰肼、4-二甲基氨基肉桂醛(98%,安徽泽升科技股份有限公司);氢氧化钠(98%,上海皓鸿生物医药科技有限公司);盐酸(38%,广州化学试剂厂);硫酸铜、无水三氯化铁、无水三氯化钨等金属盐(98%,安徽泽升科技股份有限公司);N,N-二甲基甲酰胺(DMF)、二甲基亚砜(DMSO)、乙腈(MeCN)、四氢咪喃(THF)、无水乙醇(EtOH)所有试剂均为分析纯,实验用水为超纯水。

### 1.2 实验方法

#### 1.2.1 探针 1 的制备

将 94 mg (0.5 mmol/L) 4-二甲基氨基肉桂醛和 63 mg (0.5 mmol/L) 2-咪喃甲酰肼溶解于 30 mL 乙醇中,78°C 磁力搅拌反应 3h,用薄层色谱监测目标化合物的合成过程。反应完成后,抽滤干燥,得到探针 1,黄色固体 126 mg,产率 89%。 $^1\text{H}$ NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 500 MHz),  $\delta$ : 9.27 (s, 1H); 7.90 (d, 1H,  $J = 9.1$  Hz); 7.48 (s, 1H); 7.36 (d, 2H,  $J = 8.4$  Hz); 7.29 (s, 1H); 6.92 (d, 1H,  $J = 9.2$  Hz); 6.83 (d, 1H,  $J = 15.6$  Hz); 6.68 (d, 2H,  $J = 8.4$  Hz); 6.55 (s, 1H); 3.00 (s, 6H)。 $^{13}\text{C}$ NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 126 MHz),  $\delta$ : 151.15, 150.82, 146.94, 144.37, 141.22, 130.65, 128.76, 123.98, 120.25, 116.07, 112.63, 112.22, 40.38。IR (KBr),  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 1657.28, 1597.53, 1523.23, 1469.20, 1361.89, 1292.50, 1181.53, 455.53。ESI-MS,  $m/z$ : 284.13  $[\text{M}+\text{H}]^+$ 。

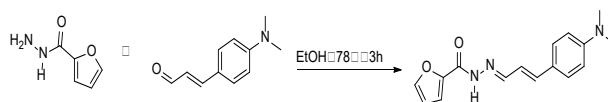


图 1 探针 1 的合成路线

Fig.1 Synthetic route of probe 1

#### 1.2.2 实验方法及测试样品的配制

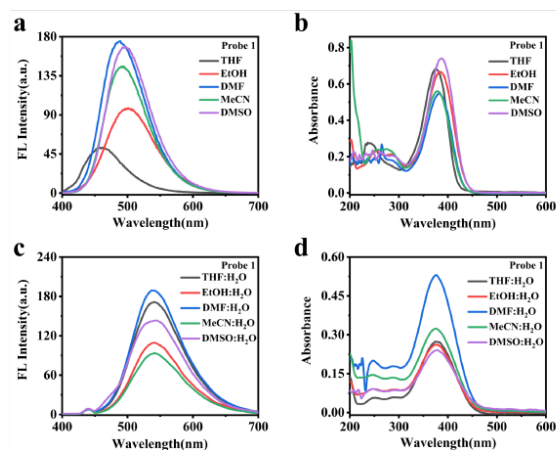
探针母液配制:将探针 1 分别溶解在 DMF、DMSO、EtOH、THF 和 MeCN 中,制得贮存浓度为 10 mmol/L 的 5 种储备液;测试时探针溶液浓度为 10  $\mu\text{mol/L}$ 。

金属盐母液配制:将金属盐( $\text{Al}^{3+}$ 、 $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Cd}^{2+}$ 、 $\text{Ce}^{3+}$ 、 $\text{Co}^{2+}$ 、 $\text{Fe}^{3+}$ 、 $\text{Fe}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{Mn}^{2+}$ 、 $\text{Pd}^{2+}$ 、 $\text{Li}^+$ 、 $\text{Zn}^{2+}$ 、 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Ni}^{2+}$ 、 $\text{K}^+$ 、 $\text{Na}^+$ 、 $\text{Ru}^{3+}$ )均由相应的硝酸盐、醋酸盐或硫酸盐溶于超纯水配制成浓度为 10 mmol/L 的溶液,随后稀释至所需浓度进行测试分析。

## 2 结果与讨论

### 2.1 溶剂选择

如图 2a 所示,探针 1 以 THF 为溶剂时,发射峰明显蓝移且荧光强度较弱,在 365 nm 紫外灯下可见蓝色荧光;在其他溶剂中,365 nm 紫外灯下可见绿色荧光,且以 DMF 为溶剂时,荧光强度最强;如图 2b 所示,紫外吸收光谱图均出现完整的吸收峰,因此探针 1 考虑以 DMF 作为母液溶剂。同时制备不同溶剂的探针母液,将探针溶于水再次测试进行验证。



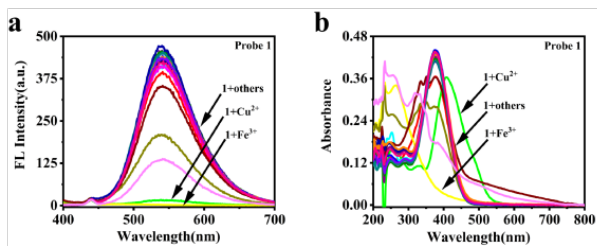
a~d 分别为在不同溶剂下的荧光光谱图、不同溶剂下的紫外-可见光光谱图、不同母液在水中的荧光光谱图、不同母液在水中的紫外-可见光光谱图

图 2 探针 1 的溶剂选择光谱图

Fig.2 Solvent selection spectrum of probe 1

将不同溶剂的探针 1 母液溶解于水中进行紫外和荧光测试, 如图 2c 和 2d 所示, 探针 1 在以  $V$  (DMF) :  $V$  ( $H_2O$ ) = 1:999 为测试溶剂时, 荧光发射光谱及紫外吸收光谱强度较大。因此, 选用 DMF 为探针 1 的母液溶剂, 选用  $V$  (DMF) :  $V$  ( $H_2O$ ) = 1:999 为测试溶剂进行后续实验。

## 2.2 离子识别



a. 荧光光谱图; b. 紫外-可见光谱图

图 3 探针 1 的离子识别光谱图

Fig.3 Ion recognition spectrum of probe 1

如图 3a 所示, 探针 1 在 520 nm 处有较强的荧光发射峰, 在加入  $Cu^{2+}$  和  $Fe^{3+}$  后, 可以观察到探针 1- $Cu^{2+}$  体系和探针 1- $Fe^{3+}$  体系在 520 nm 处荧光强度显著淬灭, 且在 365 nm 紫外灯下, 可见探针 1 的黄绿色荧光, 在加入  $Cu^{2+}$  和  $Fe^{3+}$  后淬灭。结果表明, 探针 1 对  $Cu^{2+}$ 、 $Fe^{3+}$  均具有选择性。利用紫外可见吸收光谱法进一步考察了探针 1 对不同金属离子的选择性。从图 3b 可以看出, 探针 1 在加入  $Cu^{2+}$  或  $Fe^{3+}$  后, 紫外可见吸收光谱发生了变化, 加入  $Cu^{2+}$  后吸收峰红移, 加入  $Fe^{3+}$  后吸收峰蓝移。如图 4 所示, 在日光灯下, 肉眼可见探针 1 的浅黄色溶液, 在加入  $Cu^{2+}$  后变为深黄色, 在加入  $Fe^{3+}$  后变为无色, 颜色变化与吸收峰的移动相吻合, 在 365 nm 紫外灯下可见在加入  $Cu^{2+}$  或  $Fe^{3+}$  后明显的淬灭效应, 这是由于配合物产生导致。

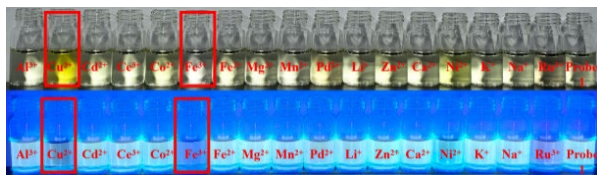


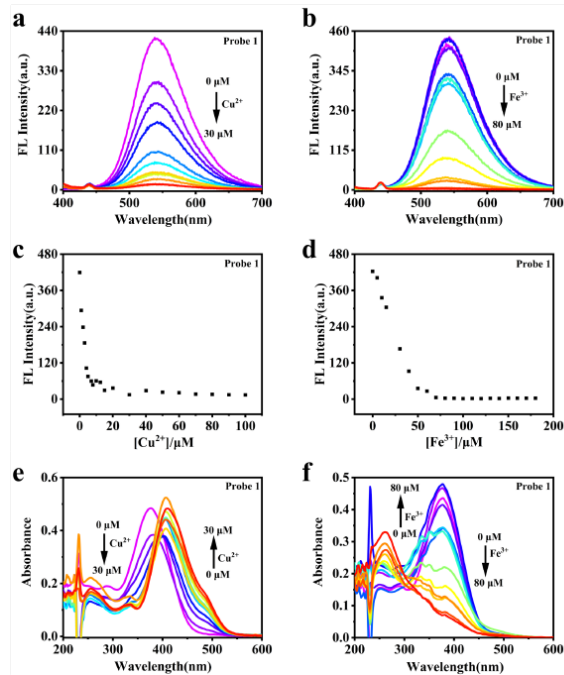
图 4 探针 1 加入不同金属离子后在日光灯下及 365 nm 紫外灯下颜色变化照片

Fig.4 Photographs showing the color changes of probe 1 after the addition of different metal ions under daylight and 365 nm UV light

## 2.3 滴定实验

为了探究目标金属离子浓度对探针 1 光谱的

影响, 进行了滴定实验。如图 5 所示, 向探针 1 溶液中逐渐加入  $Cu^{2+}$  或  $Fe^{3+}$  时, 结果表明, 探针 1 的荧光强度在一开始均随着金属离子浓度的增强而变化, 当加入的金属离子的浓度超过一定限度后, 荧光强度逐渐趋于稳定, 随后到达平台期, 这表明此时金属离子对探针溶液的增强作用已经达到饱和。顺磁性<sup>[13]</sup>铜离子和铁离子通过电子转移机制有效淬灭了席夫碱探针的荧光。



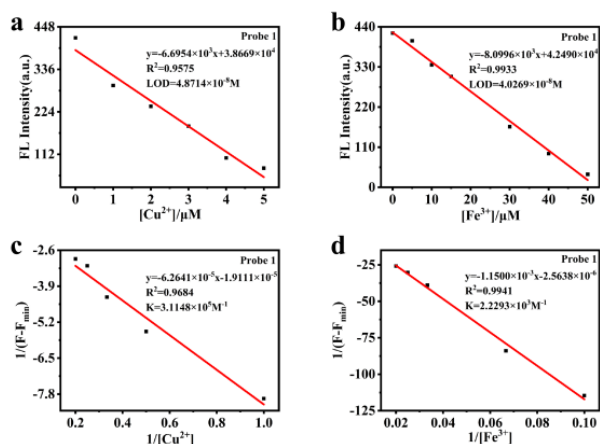
a. 加入多倍量  $Cu^{2+}$  的荧光光谱图; b. 加入多倍量  $Fe^{3+}$  的荧光光谱图; c. 加入多倍量的  $Cu^{2+}$  在最大发射波长处的荧光强度散点图; d. 加入多倍量的  $Fe^{3+}$  在最大发射波长处的荧光强度散点图; e. 加入多倍量  $Cu^{2+}$  的紫外-可见光谱图; f. 加入多倍量  $Fe^{3+}$  的紫外-可见光谱图

图 5 探针 1 的滴定实验光谱图

Fig.5 Titration spectrum of probe 1

如图 5e 所示, 随着  $Cu^{2+}$  浓度的增加, 探针 1 在 376 nm 处的吸收峰红移到 410 nm 处, 在 376 nm 处的吸收逐渐减弱, 在 410 nm 处的吸收逐渐增强, 并在 395 nm 处出现等吸收点。如图 5f 所示, 随着  $Fe^{3+}$  浓度的增加, 探针 1 在 376 nm 处的吸收逐渐减弱, 在 260 nm 处出现新的吸收峰, 最大吸收波长发生蓝移, 在 300 nm 处出现等吸收点, 表明探针 1 与  $Cu^{2+}$  或  $Fe^{3+}$  形成了稳定配合物。席夫碱探针对铜离子和铁离子的颜色变化相反的根本原因, 在于两种离子与探针的作用机制不同。铜离子 ( $Cu^{2+}$ ) 具有较强的极化能力和 Jahn-Teller 效应<sup>[14]</sup>, 与席夫

碱的氮、氧原子配位后, 会增强整个分子的电子流动性, 从而拓宽共轭体系, 导致紫外-可见吸收光谱红移, 溶液颜色由浅黄色加深为深黄色。而铁离子 ( $\text{Fe}^{3+}$ ) 氧化性较强, 会氧化破坏席夫碱中的碳氮双键 ( $\text{C}=\text{N}$ ), 引发结构重排或水解, 导致共轭体系被打断、减小, 因此吸收光谱蓝移, 且由于吸收峰移出可见光区, 溶液肉眼观察近乎无色。



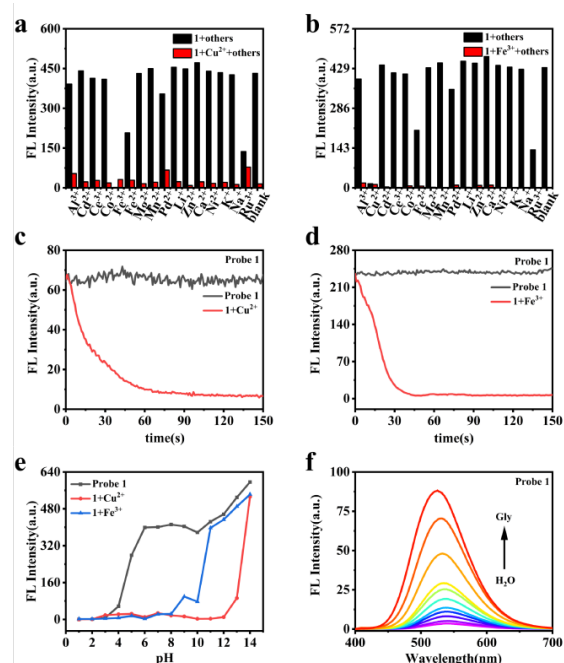
a. 探针 1 在 520 nm 处的荧光强度与  $\text{Cu}^{2+}$  浓度之间的线性关系图; b. 探针 1 在 520 nm 处的荧光强度与  $\text{Fe}^{3+}$  浓度之间的线性关系图; c. 探针 1 与  $\text{Cu}^{2+}$  的 B-H 线性关系图; d. 探针 1 与  $\text{Fe}^{3+}$  的 B-H 线性关系图

图 6 探针 1 的线性关系图

Fig.6 Linearity plot of probe 1

如图 6 所示, 基于荧光滴定数据, 通过  $\text{LOD} = 3\sigma/K$  方程计算得到探针 1 对  $\text{Cu}^{2+}$  (和  $\text{Fe}^{3+}$ ) 的检测限分别为  $4.8714 \times 10^{-8} \text{ mol/L}$  和  $4.0269 \times 10^{-8} \text{ mol/L}$ , 检测均已经达到纳摩尔级, 满足了现实样品中微量  $\text{Cu}^{2+}$  和  $\text{Fe}^{3+}$  检测的要求, 具有超高的灵敏度; 通过 B-H 方程计算得到配合常数为  $3.1148 \times 10^5 \text{ L/mol}$  和  $2.2293 \times 10^3 \text{ L/mol}$ , 可以看出探针与金属离子的结合具有较稳定的特点, 其中探针 1 与  $\text{Cu}^{2+}$  的结合更加稳定。

## 2.4 干扰实验、pH 滴定实验、动力学和粘度实验



a. 不同的共存金属离子对探针 1 测定  $\text{Cu}^{2+}$  的影响; b. 不同的共存金属离子对探针 1 测定  $\text{Fe}^{3+}$  的影响; c. 探针 1 对  $\text{Cu}^{2+}$  在 520 nm 处荧光强度随反应时间的变化曲线; d. 探针 1 对  $\text{Fe}^{3+}$  在 520 nm 处荧光强度随反应时间的变化曲线; e. 在不同 pH 下, 探针 1 对  $\text{Cu}^{2+}$  和  $\text{Fe}^{3+}$  检出能力研究; f. 探针 1 在不同粘度水溶剂里的荧光发射光谱图

图 7 探针 1 对目标金属离子性质研究的荧光光谱图

Fig.7 Fluorescence spectra of probe 1 for the study of target metal ion properties

如图 7a 和 7b 所示, 在探针 1- $\text{Cu}^{2+}$  (或 1- $\text{Fe}^{3+}$ ) 溶液中, 另加入等量的其他金属离子, 加入  $\text{Fe}^{3+}$  ( $\text{Cu}^{2+}$ ) 使得荧光强度明显降低, 加入其他金属离子荧光强度并未发生明显变化; 在探针 1- $\text{Fe}^{3+}$  溶液中加入  $\text{Cu}^{2+}$  后, 并且肉眼可见探针 1- $\text{Fe}^{3+}$  溶液体系的无色变为了深黄色, 这说明与  $\text{Fe}^{3+}$  相比, 探针 1 对  $\text{Cu}^{2+}$  的识别与结合更强, 实验现象与配合常数的计算结果可相互佐证。由于探针 1 识别  $\text{Cu}^{2+}$  或  $\text{Fe}^{3+}$  后, 肉眼可见不同的颜色变化, 因此可明确区分二者。

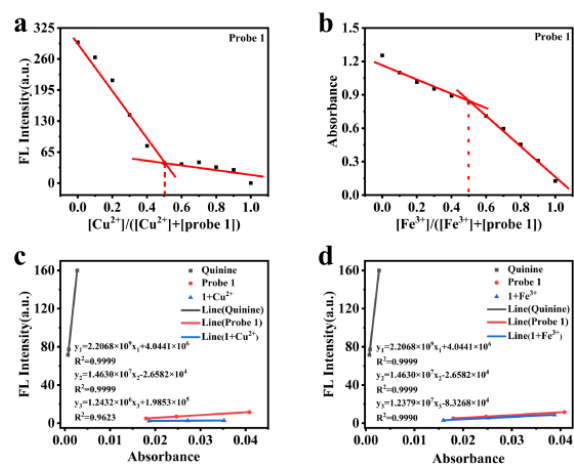
如图 7c 和 7d 所示, 探究了探针 1 对  $\text{Cu}^{2+}$  和  $\text{Fe}^{3+}$  的响应时间。在没有金属离子的情况下, 探针 1 溶液呈现稳定的荧光强度, 且不随着时间的延长而变化; 在加入  $\text{Cu}^{2+}$  或  $\text{Fe}^{3+}$  后, 探针配合物的荧光强度迅速减弱, 约 60 s 后探针金属配合物的荧光强度达到极值, 随后趋于稳定。测试结果显示探针 1 对  $\text{Cu}^{2+}$  或  $\text{Fe}^{3+}$  的检测均具有快速检测的特点。

如图 7e 所示, 记录了在不同 pH 下, 探针 1、1- $\text{Cu}^{2+}$  和 1- $\text{Fe}^{3+}$  的荧光强度。探针 1 在酸性环境中

发生质子化<sup>[15]</sup>, 导致不可用于识别金属离子; 在碱性环境中发生去质子化, 使得探针 1 结构更加稳定, 荧光强度更强; 并且在碱性环境中,  $\text{Cu}^{2+}$  生成了  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  沉淀,  $\text{Fe}^{3+}$  生成了  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  沉淀, 使得探针 1 不能在碱性环境中识别  $\text{Cu}^{2+}$  和  $\text{Fe}^{3+}$ 。因此探针 1 识别  $\text{Cu}^{2+}$  和  $\text{Fe}^{3+}$  的最适 pH 范围为 pH 6~13 和 pH 6~10。

如图 7f 所示, 通过实验研究发现, 探针 1 对粘度因子具有敏感的反应, 荧光强度随着粘度的增加而增强, 这源于席夫碱亚胺键 ( $-\text{C}=\text{N}-$ ) 的动态旋转特性。

## 2.5 Job's plot 实验和相对荧光量子产率实验



a. 探针 1 与  $\text{Cu}^{2+}$  的 Job's plot 工作曲线; b. 探针 1 与  $\text{Fe}^{3+}$  的 Job's plot 工作曲线; c. 探针 1 对  $\text{Cu}^{2+}$  的相对荧光量子产率图; d. 探针 1 与  $\text{Fe}^{3+}$  的相对荧光量子产率图

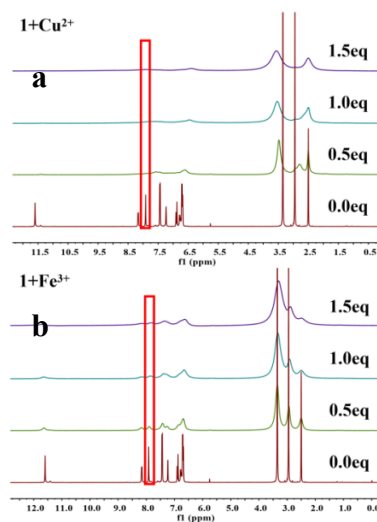
图 8 探针 1 光物理性质研究的光谱图

Fig.8 Spectral diagrams of the photophysical properties of probe 1

如图 8a 和 8b 所示, 可以看到探针 1 与  $\text{Cu}^{2+}$  (或  $\text{Fe}^{3+}$ ) 的 Job's plot 曲线拐点均在 0.5 处, 说明探针 1 与  $\text{Cu}^{2+}$  (或  $\text{Fe}^{3+}$ ) 之间的配合比均为 1:1。同时, 推测探针 1 均是通过亚胺键的 N 原子及羰基的 O 原子与  $\text{Cu}^{2+}$  (或  $\text{Fe}^{3+}$ ) 形成配合比为 1:1 的金属配合物。

如图 8c 和 8d 所示, 以硫酸奎宁在 0.1 mol/L 硫酸溶液中作为参考  $\Phi=0.54$ , 以荧光发射光谱积分面积对吸光度作图, 计算可得探针 1 的相对荧光量子产率为 0.0036, 识别  $\text{Cu}^{2+}$  后相对荧光量子产率为 0.0003, 降低了 12 倍, 识别  $\text{Fe}^{3+}$  后相对荧光量子产率为 0.0030, 降低了 1.2 倍, 这也说明探针 1 对  $\text{Cu}^{2+}$  的识别效果更强。

## 2.6 核磁滴定、红外光谱、密度泛函和机理研究



a. 在  $\text{DMSO}-d_6$  中探针 1 加入  $\text{Cu}^{2+}$  后的  $^1\text{H}$ NMR 谱图; b. 在  $\text{DMSO}-d_6$  中探针 1 加入  $\text{Fe}^{3+}$  后的  $^1\text{H}$ NMR 谱图

图 9 探针 1 的核磁滴定谱图

Fig.9 NMR titration spectrum of probe 1

如图 9a 和 9b 所示, 在  $\text{DMSO}-d_6$  中的进行了  $^1\text{H}$ NMR 滴定实验, 探究探针 1 对  $\text{Cu}^{2+}$  (或  $\text{Fe}^{3+}$ ) 的结合机理。随着探针 1 中  $\text{Cu}^{2+}$  (或  $\text{Fe}^{3+}$ ) 含量的不断增加, 在  $\delta=7.92$  处的亚胺键氢单峰逐渐钝化, 在  $\delta=11.60$  处的酰肼键氢单峰也逐渐钝化, 这些结果表明探针 1 与  $\text{Cu}^{2+}$  (或  $\text{Fe}^{3+}$ ) 是通过  $-\text{C}=\text{N}-$  配合、 $-\text{N}=\text{N}-$  配合和  $\text{C}=\text{O}$  配合, 生成了 1: 1 的探针 1- $\text{Cu}^{2+}$  (或探针 1- $\text{Fe}^{3+}$ ) 配合物。

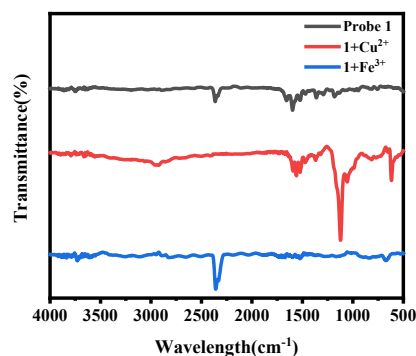


图 10 探针 1 识别  $\text{Cu}^{2+}$  和  $\text{Fe}^{3+}$  的红外光谱图

Fig.10 Infrared spectrum of probe 1 recognizing  $\text{Cu}^{2+}$  and  $\text{Fe}^{3+}$

通过红外光谱的测定, 对比探针 1 结合  $\text{Cu}^{2+}$  (或  $\text{Fe}^{3+}$ ) 前后的谱图数据变化, 探针 1 在  $1597.53 \text{ cm}^{-1}$  处有峰形尖锐、强度高归为  $\text{C}=\text{N}$  键伸缩振动峰; 在识别  $\text{Cu}^{2+}$  后, 推测是探针 1- $\text{Cu}^{2+}$  共轭体系增

强了—N=N—的活性，使得在  $1121.84\text{ cm}^{-1}$  处出现明显的伸缩振动峰。在识别  $\text{Cu}^{2+}$  (或  $\text{Fe}^{3+}$ ) 后, C=N 键的力常数减小, 且振动模式受到限制, 导致摩尔吸光系数下降, 表现为吸收峰强度降低; 振动模式受到限制, 峰形发生显著展宽, 直至消失。这些结果表明探针 1 是通过 C=O 的 O 原子及 C=N 键的 N 原子与  $\text{Cu}^{2+}$  (或  $\text{Fe}^{3+}$ ) 相结合。

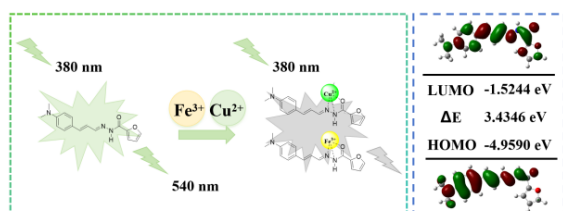


图 11 探针 1 的机理图及密度泛函图

Fig.11 Schematic diagram and density functional diagram of probe 1

探针 1 的 HOMO 轨道电子云分布在亚胺键及二甲基氨基肉桂醛上; LUMO 轨道电子云主要分布在整个探针分子上。基于紫外滴定数据、Job's plot 实验、红外光谱数据、核磁滴定数据和密度泛函理论计算<sup>[6]</sup>, 来探究探针 1 与  $\text{Cu}^{2+}$  (或  $\text{Fe}^{3+}$ ) 的结合机理。首先在紫外光谱中可以看到明显的等吸收点, 即有配合物的产生; 探针 1 结合  $\text{Cu}^{2+}$  后 ESI-MS,  $m/z$ : 347.06  $[\text{M}+\text{H}]^+$ , 结合  $\text{Fe}^{3+}$  后 ESI-MS,  $m/z$ : 340.07  $[\text{M}+\text{H}]^+$ , 这与 Job's plot 实验相结合, 说明探针 1 与  $\text{Cu}^{2+}$  (或  $\text{Fe}^{3+}$ ) 均是通过 1: 1 配合; 通过红外光谱和核磁滴定, 可以知道探针 1 与  $\text{Cu}^{2+}$  (或  $\text{Fe}^{3+}$ ) 都是通过 C=O 键的 O 原子与席夫碱 C=N 键的 N 原子及酰肼的 N 原子与金属离子进行结合。未加金属离子之前, 探针 1 有绿色荧光, 识别金属离子后, 由于顺磁性的  $\text{Cu}^{2+}$  (或  $\text{Fe}^{3+}$ ) 提供了能量合适的空轨道, 作为高效电子受体, 增强了光诱导电子转移 (PET) 效应<sup>[7]</sup>。激发态荧光团的电子直接转移给金属离子的未成对电子轨道, 该过程因顺磁性离子特有的低能垒通道和自旋交换作用而极为高效, 导致激发态能量快速耗散为热, 无法发射荧光。因此, 增强从荧光团到金属离子的电子转移路径, 造成荧光淬灭, 形成“Turn-Off”型检测。

## 2.7 应用

如图 12 所示, 将探针 1 制作为便携式试纸, 在探针 1 试纸上滴加两滴不同的阳离子溶液, 观察滤纸的荧光变化。如图 12 所示, 滴加  $\text{Cu}^{2+}$ 、

$\text{Fe}^{3+}$  和  $\text{Ru}^{3+}$  的试纸呈现明显淬灭, 而加入其他的离子后的试纸与探针 1 试纸相比无明显的颜色变化, 结合日光灯下颜色变化 (图 4), 可准确区分所识别的金属离子。

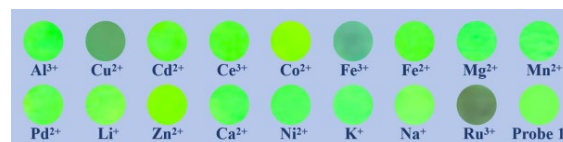


图 12 探针 1 试纸在 365 nm 紫外灯下对不同金属离子识别的照片

Fig.12 Photographs of probe 1 test paper recognizing different metal ions under 365 nm UV light

## 3 结论

本研究开发了一种基于席夫碱的 PET 机理荧光探针, 用于  $\text{Cu}^{2+}$  和  $\text{Fe}^{3+}$  的快速可视化检测。该探针与  $\text{Cu}^{2+}$  和  $\text{Fe}^{3+}$  形成 1:1 配合物 (配合常数  $3.1148 \times 10^5\text{ L/mol}$  和  $2.2293 \times 10^3\text{ L/mol}$ ), 检测限为  $4.8714 \times 10^{-8}\text{ mol/L}$  和  $4.0269 \times 10^{-8}\text{ mol/L}$ , 识别后紫外吸收红移, 溶液在日光下和在 365 nm 紫外灯下均发生明显变化。探针响应迅速、抗干扰能力强, 并成功制备了便携式检测试纸。该方法为双离子可视化检测提供了一种简便可靠的方案。

## 参考文献:

- [1] Afrin A, Chinna A S P. *Coord. Chem. Rev.*, 2023, **494**: 215327.
- [2] Nie M, Tang J J, Li P, Wen C E, Qin J N, Huang D T. *Chem. Reagents*, 2023, **45(5)**: 136-141.  
聂梅, 汤静洁, 黎鹏, 温慈恩, 秦健南, 黄冬婷. *化学试剂*, 2023, **45(5)**: 136-141.
- [3] Kul A N, Ozturk K B. *Clin. Exp. Med.*, 2024, **24(1)**: 78.
- [4] Alonso L M, Rivas I, Miranda M. *Nutrients*, 2025, **17(13)**: 2241.
- [5] Andrzej K, Sławomir W, Paweł Ś, Agnieszka C, Łukasz G, Mirosław M, Krzysztof P, Zbigniew Z, Agnieszka Ś D, Małgorzata R, Dominik J, Magdalena W P, Czesława D R, Piotr W. *Sci. Rep.*, 2023, **13(1)**: 16500.
- [6] Dai L, Li M Y, Chang M H, Yin Y, Li S, Tian K, Wang P F, Liu Y C. *Anal. Chem.*, 2026, **98(12)**: 9198-9207.
- [7] Yang M, Wang Q, Wang X L, Chen C F, Liu C, Qiao J. *Microchim. Acta*, 2026, **193(3)**: 187.

- [8] Liu L, Chen J Y, Ye M J, Huang W, Liao X, Wu H Q, Xu J S. *J. Fluoresc.*, 2026, DOI: 10.1007/s10895-026-04718-3.
- [9] Yang J, Jiang Y, Yang J, Hu S S. *J. Liaocheng Univ. Nat. Sci. Ed.*, 2024, **37(4)**: 64-69; 88.  
杨杰, 蒋玥, 杨骏, 胡珊珊. 聊城大学学报(自然科学版), 2024, **37(4)**: 64-69; 88.
- [10] Wang Z Y, Wang D M, Hu S S, Yang J. *J. Liaocheng Univ. Nat. Sci. Ed.*, 2023, **36(6)**: 35-40.  
王智毅, 王冬梅, 胡珊珊, 杨骏. 聊城大学学报(自然科学版), 2023, **36(6)**: 35-40.
- [11] Nan X J, Huyan Y C, Li H J, Sun S G, Xu Y Q. *Coord. Chem. Rev.*, 2021, **426**: 213580.
- [12] Guo C S, Chen J X, Liu Y R, Lu Y S, Dong Z Y, Xi F G. *Chem. Reag.*, 2024, **46(6)**: 33-38.  
郭昌晟, 陈君霞, 刘忆茹, 卢钰盛, 董智云, 席福贵. 化学试剂, 2024, **46(6)**: 33-38.
- [13] Vaz M G F, Andruh M. *Coord. Chem. Rev.*, 2021, **427**: 213611.
- [14] Zheng Y, Liang W Q, Li X Y, Zhang C, Zhang K. *Sens. Actuat. B Chem.*, 2026, **446**: 138641.
- [15] Nelligere B R, Mahendra M, Neelufar, Javarappa R, Nagaraja N. *J. Mol. Struct.*, 2022, **1254**: 132327.
- [16] Jansi R J, Lawrence E, Ghosh A, Saha A, Moorthy A, Roy S. *ChemMedChem*, 2026, **21(7)**: 202501021.
- [17] Gao M X, Zhang Y F, Zhang S M, Zhang X J, Hao P F, Shen J J, Fu Y L. *Dyes Pigm.*, 2026, **247**: 113492.