

# 近红外光谱用于DMSO衍生物抗冻过程中水结构分析

梁繁繁, 韩丽, 蔡文生, 邵学广

(南开大学化学学院分析科学研究中心, 天津市生物传感与分子识别重点实验室,  
药物化学生物学国家重点实验室, 天津 300071)

**摘要** 采用近红外光谱结合化学计量学方法, 研究了二甲亚砜衍生物L-蛋氨酸亚砜[L-Met(O)-OH]抑制冰晶生长的分子机理. 通过小波包变换获得高分辨光谱, 对-5 °C下不同浓度L-Met(O)-OH溶液在结冰过程中的近红外光谱进行分析, 提取出L-Met(O)-OH中S=O基团与冰相互作用的光谱信息, 结果表明, L-Met(O)-OH有效抑制冰晶生长的主要原因是S=O基团与冰之间形成的氢键. 进一步在0 °C条件下分析了不同浓度L-Met(O)-OH溶液的高分辨光谱, 发现水分子与L-Met(O)-OH中的S=O和C=O基团相互作用的光谱特征, 在结冰过程中, 这些相互作用的光谱峰强度逐渐降低, 表明S=O和C=O基团与水分子的相互作用减弱, 并且在高浓度下减弱效果更加明显. 最后, 进一步研究了NH基团在抑制冰晶生长过程中发挥的作用, 发现在结冰过程中NH基团与水分子的结合逐渐增加, 形成了稳定的氢键网络, 这表明NH基团在整个结冰过程中始终与水保持相互作用, 而不与冰发生显著相互作用.

**关键词** 近红外光谱; L-蛋氨酸亚砜; 抑制冰晶生长; 氢键

中图分类号 O657 文献标志码 A doi: 10.7503/cju20240424

## Understanding the Water Structures in Antifreezing of DMSO Derivatives by Near-infrared Spectroscopy

LIANG Fanfan, HAN Li, CAI Wensheng, SHAO Xueguang\*

(Research Center for Analytical Sciences, College of Chemistry, Tianjin Key Laboratory of Biosensing and Molecular Recognition, State Key Laboratory of Medicinal Chemical Biology, Nankai University, Tianjin 300071, China)

**Abstract** The molecular mechanism of L-methionine sulfoxide [L-Met(O)-OH], a derivative of dimethyl sulfoxide (DMSO), in inhibiting ice crystal growth was studied using near-infrared spectroscopy combined with chemometrics. High-resolution spectra were obtained through wavelet packet transform, allowing for a detailed analysis of the NIR spectra of L-Met(O)-OH solutions at various concentrations during the freezing process at -5 °C. Spectral information regarding the interaction between the S=O group and ice was extracted. The results indicate that the primary reason for the effective inhibition of ice growth by L-Met(O)-OH is the formation of hydrogen bonds between the S=O group and ice. Further analysis of solutions at 0 °C revealed spectral features of interactions between water molecules and the S=O and C=O groups in L-Met(O)-OH. During the freezing process, the intensity of the spectral peaks associated with these interactions gradually decreased, indicating that the interactions between the S=O and C=O groups and water molecules weakened, and this weakening effect became more pronounced at higher concentrations. Finally, the role of the NH group in the inhibition of ice crystal growth was investigated. It was found that during freezing, the binding of NH groups to water molecules increased, forming a stable hydrogen-bonded network. The

收稿日期: 2024-09-13. 网络首发日期: 2024-11-19.

联系人简介: 邵学广, 男, 博士, 教授, 主要从事化学计量学方面的研究. E-mail: xshao@nankai.edu.cn

基金项目: 国家自然科学基金(批准号: 22174075)资助.

Supported by the National Natural Science Foundation of China(No.22174075).

result indicates that the NH group consistently interacts with water throughout the freezing process and does not significantly interact with ice.

**Keywords** Near-infrared spectroscopy; *L*-Methionine sulfoxide; Ice crystal growth inhibition; Hydrogen bond

生物样品的冷冻保存对于生物医学工程领域的临床应用和科学研究至关重要<sup>[1,2]</sup>。在器官的反复冻融过程中,形成的冰晶可能会刺破器官,造成损伤。为了保持器官的活性和正常功能,目前通过添加冷冻保护剂来尽量减少冰晶的形成<sup>[3,4]</sup>。与大分子抗冻蛋白和聚合物相比,小分子冷冻保护剂因其强渗透能力、高生物相容性、低成本和易于生产等优势,成为冷冻保存领域中一种极具潜力的选择<sup>[5-7]</sup>。

二甲基亚砜(DMSO)因其高效的冷冻保护效果,已广泛应用于各种生物样本的冷冻保存<sup>[8-10]</sup>。DMSO具有良好的亲水性,能够与水分子形成氢键相互作用,从而限制水分子运动,抑制冰晶的生长<sup>[11,12]</sup>。然而,研究表明,DMSO会引发致命的血管内溶血,并具有细胞毒性,可能对保存细胞的基因产生不利影响<sup>[13]</sup>。此外,在细胞复苏过程中,去除细胞内的DMSO是一个复杂的步骤,增加了不必要的损失<sup>[14]</sup>,以上缺点极大地限制了DMSO的应用。为减少对DMSO的依赖,DMSO衍生抗冻剂的设计尤为重要。研究发现,通过简单地引入亚砜侧链合成类似DMSO的抗冻聚合物,并未提高冷冻保存效果<sup>[15]</sup>。然而,如果能将DMSO的优点与其它冷冻保护剂的优势有效结合,则可以提高冷冻保护性能<sup>[16]</sup>。DMSO衍生物*L*-蛋氨酸亚砜[*L*-Met(O)-OH]有效结合了DMSO与氨基酸冷冻保护剂的优点,表现出显著优点。它不仅能够有效抑制冰晶形成,用于细胞保存,而且具有良好的生物相容性,可快速从冷冻保存的细胞中去除。分子动力学(Molecular dynamics, MD)模拟结果表明,在*L*-Met(O)-OH分子中,S=O和C=O基团通过氢键作用抑制冰晶生长,发挥了关键作用<sup>[17]</sup>。然而,在抑制冰晶生长过程中,*L*-Met(O)-OH分子不同基团的作用以及不同水结构发挥的作用仍不清晰,需要进一步地实验验证。

近红外(Near-infrared, NIR)光谱技术对—OH基团具有较高灵敏度,能够有效分析不同体系的氢键和相互作用,在研究水结构及其与溶质的相互作用方面具有显著优势<sup>[18-20]</sup>。Ozaki等<sup>[21]</sup>通过近红外光谱和成像技术研究了不同生物活性胚胎中的水结构,发现新生成的蛋白质二级结构会影响水的氢键网络,可利用水的氢键网络评估胚胎活性。通过近红外光谱研究蛋白质二级结构变化引起的水合和氢键网络变化,揭示了水化层中含有2个氢键的水分子在维持蛋白质结构稳定性中的重要作用<sup>[22]</sup>。在抗冻剂的抗冻机制研究方面,本课题组利用小波变换提高光谱分辨率,分析了近红外光谱随抗冻剂浓度的变化,发现DMSO与水混合溶液的冰点降低的主要原因是形成了DMSO:水=1:2的氢键结构<sup>[12]</sup>;在聚脯氨酸(PPro)抗冻机制的研究中,从小波包变换得到的高分辨光谱中发现了抗冻分子与冰之间存在界面水的重要证据,揭示了聚脯氨酸抑制冰晶生长的关键作用机理<sup>[23]</sup>。仿生抗冻剂聚乙烯醇(PVA)具有高效的抑制冰重结晶活性,利用近红外光谱技术结合分子模拟发现了PVA在冻结过程中与类冰分子结合的实验证据,同时发现CH<sub>2</sub>基团的疏水作用也起到了一定的作用,进一步阐明了PVA分子的抗冻机理<sup>[24]</sup>。

为了理解DMSO衍生物的抗冻机制,本文以*L*-Met(O)-OH为例,采用近红外光谱技术结合化学计量学方法研究了*L*-Met(O)-OH溶液在-5 °C下的结冰过程。通过小波包变换得到高分辨光谱,获取了*L*-Met(O)-OH中S=O, C=O, NH<sub>2</sub>基团在结冰过程中与水/冰相互作用的信息,揭示了这些基团在抑制冰晶生长中的不同作用,进一步阐明了DMSO衍生物的抗冻机理。

## 1 实验部分

### 1.1 试剂与仪器

*L*-蛋氨酸亚砜[*L*-Met(O)-OH](纯度>98%)、*L*-蛋氨酸(*L*-Met)(纯度>99.5%)和二甲基亚砜(DMSO)(纯度>99.5%)均购自麦克林(上海)公司。磷酸盐缓冲液(PBS, pH=7.4)购自阿达玛斯(上海)公司。

Vertex 70型近红外光谱仪,采用卤素钨灯光源和铟镓砷(InGaAs)检测器(德国Bruker Optics公司);样品的温度由英国Specac公司生产的型号为P/N GS21530的可变温透射池控制,控温精度为

$\pm 0.2\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

## 1.2 实验过程

1.2.1 样品的制备 将适量 *L*-Met(O)-OH 加入 PBS 缓冲溶液中, 搅拌溶解, 得到浓度分别为 0, 20, 40, 60, 80 和 100 mg/mL 的 *L*-Met(O)-OH 溶液. 以相同方法制备 *L*-Met 溶液, 浓度为 30 mg/mL.

1.2.2 温度控制与光谱采集 近红外光谱测定使用 1 mm 比色皿, 光谱范围为  $12000\text{--}4000\text{ cm}^{-1}$ , 分辨率为  $4\text{ cm}^{-1}$ . 为了提高信噪比, 对背景和样品均进行了 64 次扫描. 在  $0\text{ }^{\circ}\text{C}$  下测量了 *L*-Met(O)-OH 和 *L*-Met 溶液的近红外光谱. 结冰实验中, 首先将 0.1 mL PBS 缓冲液加入比色皿中并使其结冰, 然后加入 0.2 mL *L*-Met(O)-OH 溶液, 并在  $-5\text{ }^{\circ}\text{C}$  下采集不同浓度 *L*-Met(O)-OH 溶液结冰过程的光谱, 每分钟采集一次光谱, 共采集 120 min.

1.2.3 计算 小波包变换(WPT)是一种有效提高光谱分辨率的工具<sup>[25-27]</sup>. 传统的离散小波变换(DWT)利用多尺度信息分解算法(MRSD)<sup>[28-30]</sup>进行计算, 将信号分解为两个成分, 即高频成分(离散细节)和低频成分(离散逼近), 并进一步对低频成分进行多尺度分解. WPT是DWT的进一步发展, 在WPT计算中, 同时对低频和低频成分进行多尺度分解, 直到设定的分解尺度. 因此, 使用WPT可以得到频率由高到低的一系列的离散细节和离散逼近. 分解的原理如下:

$$u(j+1, 2^*b) = Hu(j, b) \quad (1)$$

$$u(j+1, 2^*b+1) = Gu(j, b) \quad (2)$$

式中:  $u(0, 0)$  为原始信号;  $j=1 \dots J$  和  $b=2^{j-1}$  为分解尺度.  $H = \{h_l\}_{l \in Z}$  和  $G = \{g_l\}_{l \in Z}$  分别对应于小波函数的低通量和高通量滤波器. 因此, 每个分解尺度上都能获得一系列信号成分, 其频率随着参数  $b$  的增加而升高, 分辨能力也随着尺度参数  $j$  的增加而提高. 为了提高分辨率, 本研究使用消失矩为 4 的 Daubechies 滤波器(db4), 分解次数  $J$  设为 7. 通过对光谱进行分解, 可以得到 254 个不同频率  $u(j, b)$  的光谱成分, 根据待分析光谱信号频率特征, 通过对不同节点的频率成分进行考察和分析即可找到表现光谱特征的频率成分. 本研究选取了  $[5, 1]$ ,  $[5, 2]$ ,  $[6, 2]$  和  $[7, 4]$  节点下的高分辨光谱成分进行分析, 获得了与分析物有关的高分辨光谱特征. 所有数据分析都在 MathWorks 公司开发的数据处理软件 MATLAB R2021b 中进行计算.

## 2 结果与讨论

### 2.1 冰生长过程中的光谱分析

为了研究 *L*-Met(O)-OH 与水/冰之间的相互作用, 在  $-5\text{ }^{\circ}\text{C}$  下, 采集了不同浓度 *L*-Met(O)-OH 溶液结冰过程近红外光谱. 图 1 示出了 100 mg/mL *L*-Met(O)-OH 溶液在结冰过程中的光谱变化, 可以看出, 100 mg/mL *L*-Met(O)-OH 溶液的光谱在  $6850$  和  $5100\text{ cm}^{-1}$  附近出现 2 个显著的峰. 这 2 个峰分别属于大体积水中的 OH 基团伸缩振动的一级倍频和 OH 基团弯曲与伸缩振动的组合频<sup>[31]</sup>. 然而, *L*-Met(O)-OH 分子及其与水相互作用的信息被水的宽峰掩盖. 由于  $5100\text{ cm}^{-1}$  附近的吸收峰超出了光谱仪的检测范围, 本研究重点分析了  $6850\text{ cm}^{-1}$  附近的吸收峰. 随着冰的生长, 该峰逐渐向低波数移动, 最终在结冰结束时移动到  $6700\text{ cm}^{-1}$ , 并伴随着在  $6130\text{ cm}^{-1}$  处出现的肩峰, 该肩峰属于  $I_h$  型冰的特征峰, 可用于识别冰晶的结构类型. 由于光谱分辨率较低, 难以直接获取 *L*-Met(O)-OH 与水/冰相互作用的信息, 同时随着冰的生成, 样品的透明度降低, 光谱基线也会上升. 因此, 需要对光谱进行基线校正并提高分辨率, 以获取结冰过程中不同水结构的详细信息.

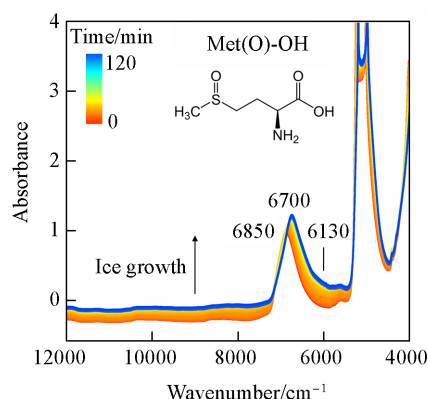


Fig. 1 NIR spectra during ice growth in a 100 mg/mL *L*-Met(O)-OH solution at  $-5\text{ }^{\circ}\text{C}$

为了提高光谱的分辨率并扣除基线干扰, 利用小波包变换(WPT)处理光谱数据. 对6000~6300  $\text{cm}^{-1}$ 范围内冰的特征光谱进行了分析, 图2(A)示出了节点为[5, 1]的高分辨光谱, 其中6142  $\text{cm}^{-1}$ 附近出现了冰的特征谱峰<sup>[23]</sup>, 可实时指示冰的生长情况, 并反映浓度与抗冻活性之间的相关性. 图2(B)为不同浓度 *L*-Met(O)-OH 溶液中6142  $\text{cm}^{-1}$ 处特征谱峰的强度随时间的变化. 在不含 *L*-Met(O)-OH 的PBS缓冲溶液中, 峰强度迅速增加, 然后保持相对稳定. 随着 *L*-Met(O)-OH 浓度增加, 峰强度增加速率减慢, 并且在达到平衡时显著降低, 表明 *L*-Met(O)-OH 能够有效抑制冰晶生长, 其中100 mg/mL *L*-Met(O)-OH 溶液的抑制效果最为显著.

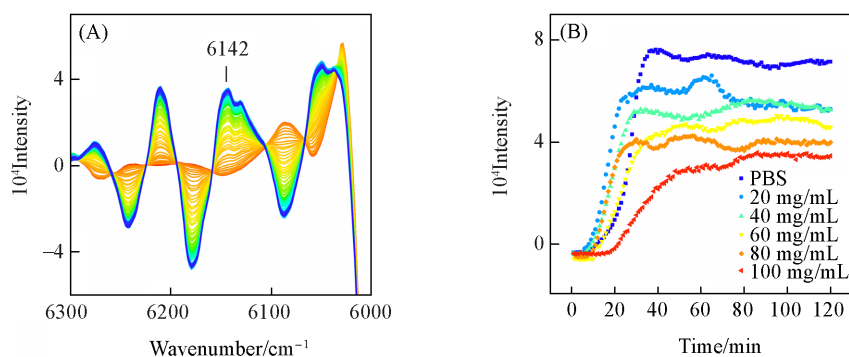


Fig. 2 Ice growth in *L*-Met(O)-OH solutions at different concentrations

(A) Spectral component with enhanced resolution of a 100 mg/mL *L*-Met(O)-OH solution during ice growth at  $-5\text{ }^{\circ}\text{C}$ ; (B) variation in peak intensities at  $6142\text{ cm}^{-1}$  in different *L*-Met(O)-OH solutions during ice growth.

## 2.2 冰生长过程中 *L*-蛋氨酸亚砷与水/冰相互作用分析

为了寻找 *L*-Met(O)-OH 与冰相互作用的光谱信息, 对结冰后 *L*-Met(O)-OH 溶液的S=O伸缩振动谱峰区域( $6500\sim 6350\text{ cm}^{-1}$ )进行了高分辨光谱分析. 图3(A)示出了不同浓度 *L*-Met(O)-OH 溶液结冰后在[7, 4]节点下的高分辨光谱成分. 与PBS缓冲溶液相比, *L*-Met(O)-OH 溶液在6424  $\text{cm}^{-1}$ 附近出现了1个新的峰, 如图3(B)所示, 该峰的强度随 *L*-Met(O)-OH 溶液浓度的增加而增强, 表明该吸收峰与 *L*-Met(O)-OH 相关. 据文献<sup>[12]</sup>报道, 该6424  $\text{cm}^{-1}$ 处的峰可归属为S=O键与冰的相互作用. 图3(C)示出了40和100 mg/mL *L*-Met(O)-OH 溶液中该谱峰的变化趋势. 为了便于比较, 不同浓度下的吸收峰强度已进行归一化处理. 可以看出, 在40 mg/mL 和100 mg/mL *L*-Met(O)-OH 溶液中, 峰强度随着结冰量的增加而逐渐增强. 同时, 100 mg/mL *L*-Met(O)-OH 溶液中峰强度增大的速度快于40 mg/mL *L*-Met(O)-OH 溶液, 这表明在高浓度 *L*-Met(O)-OH 溶液中, S=O更倾向于与冰结合, 从而更有效地抑制冰晶生长. 然而, 由于C=O伸缩振动的谱峰被冰的吸收峰掩盖, 因此未能找到C=O与冰的相互作用的光谱证据.

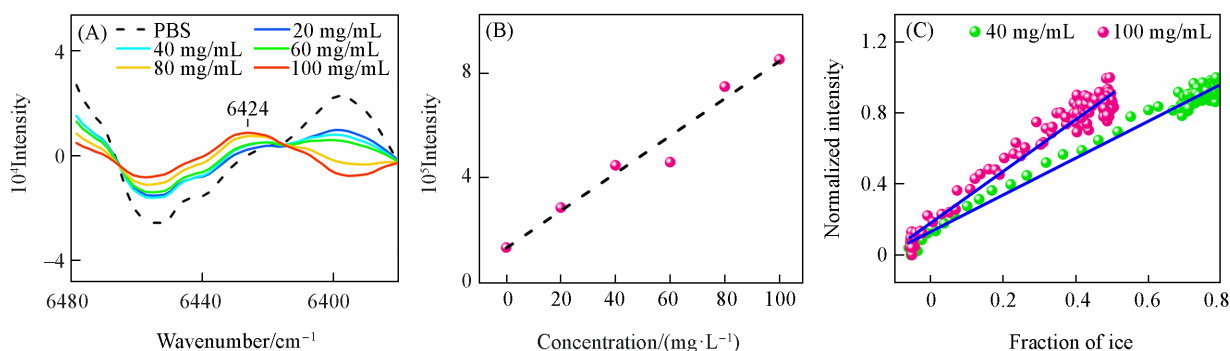
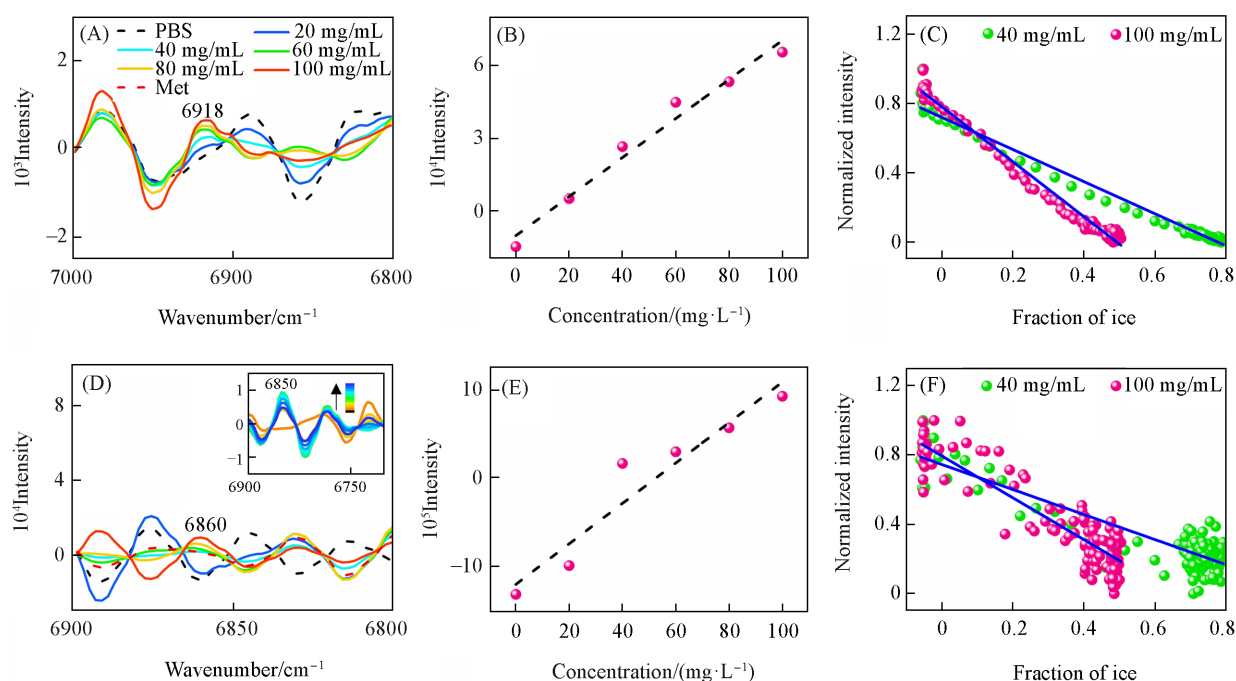


Fig. 3 Spectral analysis of the direct interaction between *L*-Met(O)-OH and ice during ice growth

(A) Spectral components from  $6350\text{ cm}^{-1}$  to  $6500\text{ cm}^{-1}$  after freezing; (B) peak intensity variation at  $6424\text{ cm}^{-1}$  with concentration. The black dashed line represents the fitted trend line; (C) peak intensity changes at  $6424\text{ cm}^{-1}$  with ice fraction. The blue lines represent the fitted trend line.

另一方面,进一步研究了结冰过程中抗冻剂与水分子相互作用的变化.在0℃下,测量了不同浓度*L*-Met(O)-OH溶液的近红外光谱,如图4所示.图4(A)和(D)分别展示了节点为[6,2]和[5,2]的高分辨率光谱成分.与PBS缓冲溶液相比,*L*-Met(O)-OH溶液在6918和6860 cm<sup>-1</sup>附近出现了新峰,这些峰的强度随着*L*-Met(O)-OH溶液浓度的增加而增大[图4(B)和(E)],表明这些吸收峰与*L*-Met(O)-OH有关.在*L*-Met(O)-OH分子中,S=O和C=O基团可以作为氢键的受体,与水分子的—OH相互作用形成氢键.据文献[18,23]报道,与OH⋯O=C氢键结构相关的吸收峰位于6937 cm<sup>-1</sup>附近,因此,6918 cm<sup>-1</sup>处的吸收峰可归属于OH⋯O=C相互作用.为了验证6860 cm<sup>-1</sup>处的吸收峰是否与OH⋯O=S氢键结构有关,测量了DMSO-水混合物在DMSO摩尔分数为10%~90%范围内的近红外光谱,发现在6850 cm<sup>-1</sup>处出现了较强的吸收峰,表明该峰可能与OH⋯O=S氢键结构有关.为进一步确认,测量了0℃下*L*-Met的近红外光谱.由于*L*-Met没有S=O基团,如图4(D)红色虚线所示,在6860 cm<sup>-1</sup>处没有吸收峰.由此可知,6860 cm<sup>-1</sup>的吸收峰应归属于OH⋯O=S相互作用.



**Fig. 4** Spectral changes of hydrated water during ice growth

(A) and (D) show spectral components of *L*-Met(O)-OH solutions from 6800 cm<sup>-1</sup> to 7000 cm<sup>-1</sup> at 0 °C. The inset in (D) shows spectral components of DMSO-water mixtures from 6700 cm<sup>-1</sup> to 6900 cm<sup>-1</sup> with 10%—90% DMSO, with increasing DMSO content indicated by the color gradient; (B) and (E) present variations in peak intensities at 6918 cm<sup>-1</sup> and 6860 cm<sup>-1</sup> with concentration, respectively. The black dashed line represents the fitted trend line. (C) and (F) display changes in peak intensities at 6918 cm<sup>-1</sup> and 6860 cm<sup>-1</sup> with ice fraction in *L*-Met(O)-OH solutions. The blue lines represent the fitted trend line.

为了研究这两种相互作用在冰生长过程中的变化,分析了浓度范围为0~100 mg/mL的*L*-Met(O)-OH溶液在-5℃下逐渐结冰的高分辨率光谱.图4(C)和(F)分别展示了40和100 mg/mL *L*-Met(O)-OH体系中吸收峰随结冰量的变化趋势,不同浓度下的吸收峰强度已进行归一化处理.从图4(C)和(F)可以看出,在*L*-Met(O)-OH溶液结冰过程中,6918和6860 cm<sup>-1</sup>处的峰强度均随着冰量的增加而下降.这是因为水转变为冰后,与C=O基团和S=O基团相互作用的水分子减少,从而导致OH⋯O=C和OH⋯O=S相互作用减少,峰强度下降.在高浓度*L*-Met(O)-OH溶液中,峰强度下降的速度比低浓度溶液更快,相同结冰量下,高浓度溶液中的峰强度更低,说明高浓度*L*-Met(O)-OH溶液中C=O和S=O基团与水的相互作用减少,而是更倾向于与冰结合,这也解释了高浓度*L*-Met(O)-OH溶液对抑制冰晶生长效果更好的原因.

### 2.3 冰生长过程中NH的水合作用分析

为了研究 *L*-Met(O)-OH 的 NH<sub>2</sub> 基团在抗冻过程中所发挥的作用, 对水与 NH 相互作用的光谱区域 6900~7000 cm<sup>-1</sup> 进行了分析. 图 5(A) 示出了节点为 [5, 2] 的高分辨光谱成分, 与 PBS 光谱相比, 抗冻剂溶液在 6985 和 6954 cm<sup>-1</sup> 处出现 2 个新的吸收峰, 随着 *L*-Met(O)-OH 浓度的升高, 峰强度增强, 表明这些吸收峰与抗冻剂相互的氢键键合水结构有关. 据文献 [23] 报道, OH...N 氢键键合水结构的吸收峰通常位于 6968 cm<sup>-1</sup>. 此外, 羰基的存在会导致氨基的 2 个氢原子不对称, 从而使得氨基上连接的 2 个氢键键合水结构的吸收峰位置不同 [33], 因此, 6985 和 6954 cm<sup>-1</sup> 处的吸收峰可以归属于氨基与水之间的氢键相互作用. 图 5(B) 和 (C) 分别示出了 40 和 100 mg/mL *L*-Met(O)-OH 溶液光谱中 6985 和 6954 cm<sup>-1</sup> 处的峰强度随结冰量的变化规律. 可以看出, 在结冰过程中 NH<sub>2</sub> 键合水结构逐渐增加, 说明 NH<sub>2</sub> 基团在结冰过程中始终与水存在相互作用, 而不与冰发生显著相互作用.

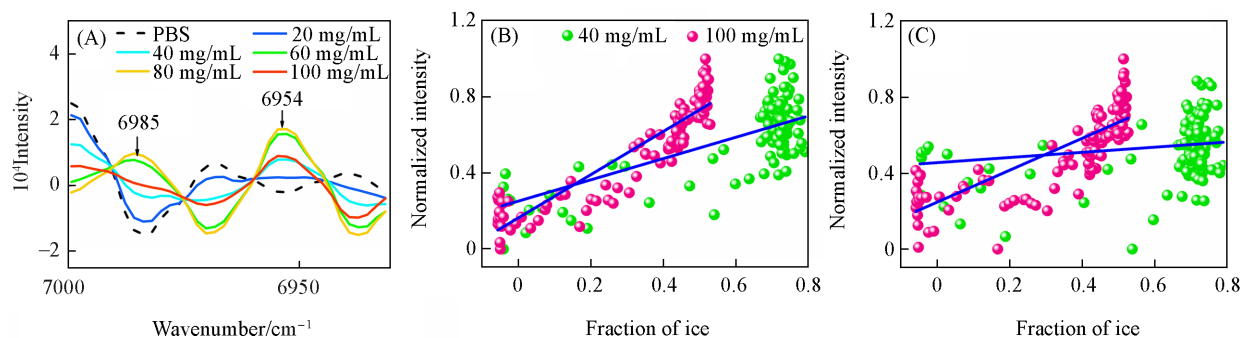


Fig. 5 Spectral analysis of hydrogen-bonded water with NH and water during ice growth

(A) Spectral components of *L*-Met(O)-OH solutions from 6930 cm<sup>-1</sup> to 7000 cm<sup>-1</sup> at 0 °C; (B) and (C) show the variations in peak intensities at 6985 cm<sup>-1</sup> and 6954 cm<sup>-1</sup> with the fraction of ice, respectively. The blue lines represent the fitted trend line.

## 3 结 论

利用近红外光谱结合化学计量学方法, 探讨了 DMSO 衍生物 *L*-Met(O)-OH 抑制冰晶生长的机制. 通过小波包变换 (WPT) 提高光谱分辨率, 发现了 *L*-Met(O)-OH 中 S=O 键与冰相互作用的光谱证据, 6424 cm<sup>-1</sup> 处特征峰的强度随着冰量增加而增强, 表明 S=O 键与冰表面的结合是抑制冰晶生长的关键因素. 此外, 揭示了结冰过程中抗冻剂与水分子之间的相互作用变化, 具体表现为与 S=O 和 C=O 基团相互作用的水分子减少, 而与 NH<sub>2</sub> 基团作用的水分子增加. 以上发现进一步阐明了抗冻剂在抑制冰晶生长过程中的氢键结构变化. 因此, 近红外光谱技术结合化学计量学方法是揭示抗冻分子抑制冰晶生长分子机制的有效手段. 本研究深化了对 DMSO 衍生物抗冻机制的理解, 并为小分子抗冻剂的设计与开发提供了重要支持.

## 参 考 文 献

- [ 1 ] Meneghel J., Kilbride P., Morris G. J., *Front. Med.*, **2020**, *7*, 592242
- [ 2 ] Deller R. C., Vatish M., Mitchell D. A., Gibson M. I., *Nat. Commun.*, **2014**, *5*, 3244
- [ 3 ] Liu Z., Zheng X., Wang J. J., *J. Am. Chem. Soc.*, **2022**, *144*(13), 5685—5701
- [ 4 ] Murray K. A., Gibson M. I., *Nat. Rev. Chem.*, **2022**, *6*(8), 579—593
- [ 5 ] Warren M. T., Galpin I., Hasan M., Hindmarsh S. A., Padrnos J. D., Edwards-Gayle C., Mathers R. T., Adams D. J., Sosso G. C., Gibson M. I., *Chem. Commun.*, **2022**, *58*(55), 7658—7661
- [ 6 ] Sui X. J., Chen P. G., Wen C. Y., Yang J., Li Q. S., Zhang L., *Chin. J. Chem. Eng.*, **2020**, *28*(10), 2640—2649
- [ 7 ] Warren M. T., Galpin I., Bachtiger F., Gibson M. I., Sosso G. C., *J. Phys. Chem. Lett.*, **2022**, *13*(9), 2237—2244
- [ 8 ] Chang T., Zhao G., *Adv. Sci.*, **2021**, *8*(6), 2002425
- [ 9 ] Murray K. A., Gibson M. I., *Biomacromolecules*, **2020**, *21*(7), 2864—2873
- [ 10 ] Elliott G. D., Wang S., Fuller B. J., *Cryobiology*, **2017**, *76*, 74—91
- [ 11 ] Su T., Sun Y., Han L., Cai W. S., Shao X. G., *Spectrochim. Acta, Part A*, **2022**, *266*, 120417
- [ 12 ] Zhao H. T., Sun Y., Guo Y. C., Cai W. S., Shao X. G., *Chem. J. Chinese Universities*, **2020**, *41*(9), 1968—1974 (赵洪涛, 孙岩, 郭一)

- 畅, 蔡文生, 邵学广. 高等学校化学学报, 2020, 41(9), 1968—1974
- [13] Das S., Niemeyer E., Leung Z. A., Fritsch T., Matosevic S., *Mol. Pharm.*, 2024, 21(2), 651—660
- [14] Zhong Y. L., McGrath J. K., Gong B., *ACS Biomater. Sci. Eng.*, 2021, 7(10), 4757—4762
- [15] Ishibe T., Gonzalez-Martinez N., Georgiou P. G., Murray K. A., Gibson M. I., *ACS Polymer. Au*, 2022, 2(6), 449—457
- [16] Burkey A. A., Hillsley A., Harris D. T., Baltzegar J. R., Zhang D. Y., Sprague W. W., Rosales A. M., Lynd N. A., *Biomacromolecules* 2020, 21(8), 3047—3055
- [17] Liu M., Chen C. H., Liang L., Yu C. J., Guo B. Y., Zhang H. T., Qiu Y. W., Zhang H., Yao F. L., Li J. J., *J. Mater. Chem. B*, 2023, 11(11), 2504—2517
- [18] Wang Y., Cai W. S., Shao X. G., *Chem. J. Chinese Universities*, 2023, 44(6), 20230017(王岩, 蔡文生, 邵学广. 高等学校化学学报, 2023, 44(6), 20230017)
- [19] Muncan J., Matovic V., Nikolic S., Askovic J., Tsenkova R., *Talanta*, 2020, 206, 120253
- [20] Wang S. Y., Wang M., Han L., Sun Y., Cai W. S., Shao X. G., *Spectrochim. Acta, Part A*, 2022, 267, 120581
- [21] Ishigaki M., Yasui Y., Kajita M., Ozaki Y., *Anal. Chem.*, 2020, 92(12), 8133—8141
- [22] Ishigaki M., Kato Y., Chatani E., Ozaki Y., *J. Phys. Chem. B*, 2023, 127(32), 7111—7122
- [23] Han L., Wang, H. P., Cai W. S., Shao X. G., *J. Phys. Chem. Lett.*, 2023, 14(18), 4127—4133
- [24] Su C. L., Wang H. P., Cai W. S., Shao X. G., *J. Mol. Liq.*, 2024, 402, 124795
- [25] Han L., Sun Y., Wang Y., Fu H. H., Duan C. S., Wang M., Cai W. S., Shao X. G., *Spectrochim. Acta, Part A*, 2023, 289, 122233
- [26] Wang M., An H. L., Cai W. S., Shao X. G., *Chemosensors*, 2023, 11(1), 37
- [27] Shao X. G., Leung A. K., Chau F. T., *Acc. Chem. Res.*, 2003, 6(4), 276—83
- [28] Mallat S. G., *Trans. Am. Math. Soc.*, 1989, 315(1), 69—87
- [29] Mallat S. G., *IEEE Trans. Pattern Anal. Mach. Intell.*, 1989, 11(7), 674—693
- [30] Leung A. K., Chau F., Gao J., *Anal. Chem.*, 1998, 70(24), 5222—5229
- [31] Tsenkova R., *J. Near Infrared Spectrosc.*, 2009, 17(6), 303—313
- [32] Tonauer C. M., Köck E. M., Gasser T. M., Fuentes-Landete V., Henn R., Mayr S., Kirchler C. G., Huck C. W., Loerting T., *J. Phys. Chem. A*, 2021, 125(4), 1062—1068
- [33] Biswas S., Mallik B. S., *J. Mol. Liq.*, 2015, 212, 941—946

(Ed.: N, K)