

用于检测苯胺的新型铜席夫碱络合物 设计及应用研究

耿向东^{1,4}, 李 达², 于泽民⁴, 刘少洲⁴, 汤克勇^{1*}, 张芳^{3*}

(1. 郑州大学材料科学与工程学院, 河南 郑州 450001;

2. 太原理工大学新材料界面科学与工程教育部重点实验室, 山西 太原 030024;

3. 山西能源学院能源化学与材料工程系, 山西 晋中 030604;

4. 山西兴新安全生产技术服务有限公司, 山西 太原 030024)

摘要:以4-甲酰基三苯胺、2-肼基苯并噻唑和硝酸铜为原料,通过醛胺缩合及金属螯合反应合成了一种铜络合物探针 T-Cu,并将其用于苯胺检测。结果表明,苯胺加入后探针溶液颜色由红色转变为黄色,可实现对苯胺的“裸眼”比色型识别。该方法具有较高的灵敏度,检测限低至 0.368 $\mu\text{mol/L}$;同时,检测过程不易受常见苯系物、金属阳离子、阴离子及其他小分子的干扰,表现出优异的特异性。该探针在实际水样中具有优异的苯胺识别效果,在环境检测领域具有广阔的应用前景。

关键词:铜络合物;席夫碱;探针;比色型;苯胺

中图分类号:TB332

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2023)S1-0119-06

DOI:10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2023.S1.025

Design of new Cu-Schiff base complex and application for aniline detection

GENG Xiang-dong^{1,4}, LI Da², YU Ze-min⁴, LIU Shao-zhou⁴, TANG Ke-yong^{1*}, ZHANG Fang^{3*}

(1.School of Materials Science and Engineering, Zhengzhou University, Zhengzhou 450001, China;

2.Key Laboratory of the Ministry of Education for Interface Science and Engineering in Advanced Materials,

Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China; 3.Energy Chemistry and Materials Engineering

Department, Shanxi Institute of Energy, Jinzhong 030604, China; 4.Shanxi Xingxin Safety Production

Technology Service Co., Ltd., Taiyuan 030024, China)

Abstract: T-Cu, a novel aniline probe based on Cu-Schiff base complex, is designed and synthesized through the condensation and chelation reactions, with 4-formyl triphenylamine, 2-hydrazino benzothiazole and copper nitrate as raw materials. It is shown that the color of the probe solution changes from red to yellow after the addition of aniline, making the “naked eye” colorimetric detection of aniline possible with high sensitivity. This method has a detection limit as low as 0.368 μM . T-Cu probe has more excellent specificity, which is not easily affected by common benzene analogs, metal ions, anions, and small molecules. Besides, T-Cu probe has excellent aniline recognition performance in actual water samples and shows a potential in environmental detection field.

Key words: Cu complex; Schiff base; probe; colorimetric; aniline

苯胺(Aniline)又名氨基苯,是一类重要的有机化工原料和精细化工中间体,已广泛应用于染料、陶瓷、橡胶、农药等多种工业产品的生产^[1-2]。另一方面,苯胺也是一种广为人知的高毒性物质,主要通过皮肤、呼吸道和消化道进入人体,可氧化血红蛋白中的二价铁,破坏血红蛋白与氧的结合能力,引起头痛、头晕,甚至窒息死亡,长期与苯胺接触还会诱发癌症^[3-4]。由于其极大的危害性,苯胺已被列入我

国14类环境优先控制污染物黑名单。此外,苯胺具有易挥发特性,过度使用与不当的后处理方式会导致环境特别是水体环境中苯胺残留量严重超标,成为人类健康的潜在威胁。因此,探索简单、有效、快速的苯胺实时检测方法是一项十分艰巨的任务。

目前,关于苯胺的分析方法已取得一定进展,主要是借助拉曼光谱仪、高效液相色谱仪、质谱仪、毛细管电泳安培检测、电化学检测等设备来实现^[5-6]。

收稿日期:2023-02-10;修回日期:2023-05-13

基金项目:国家自然科学基金项目(11075026);山西省教育厅高等学校科技创新项目(2022L609);四平市科技发展计划(2015054)

作者简介:耿向东(1983-),男,硕士,高级工程师,研究方向为荧光传感器和高分子材料功能化;汤克勇(1964-),男,博士,教授,研究方向为天然高分子材料的结构与性能研究,通讯联系人,kytang@zzu.edu.cn;张芳(1989-),女,博士,讲师,研究方向为有机光电功能材料,通讯联系人,zhangfang@sxie.edu.cn。

尽管这些方法具有准确度高、检测灵敏的特点,但也存在一些不容忽视的问题,如仪器昂贵、操作复杂、特异性低以及测试周期长等,极大限制了测试方法的普及及实际应用的推广。近年来,有机荧光探针凭借其优异的选择性、特异性和操作简便等优点在众多检测手段中脱颖而出,得到了研究者的广泛关注^[7-10]。2019年, Ma 等^[11]设计了一种二氧化硅气凝胶探针,可通过荧光淬灭的信号变化实现对苯胺的检测; Li 等^[12]于 2022 年设计了一种有机共价材料并将其用于芳香胺的淬灭型荧光探针。但是,淬灭型荧光探针极易受外界荧光信号的干扰,且需要借助额外紫外光源的激发。相比之下,比色型探针则具有肉眼可视、灵敏度高及抗干扰性好的显著优势^[13-15],但针对苯胺的比色型荧光探针的研究还极为少见。

铜络合物是由铜离子与有机化合物通过配位键络合构成的一种金属有机化合物。在农业杀菌、有机发光器件及化学反应催化等多个领域,铜络合物均展现出了优异的性能^[16-17]。目前,人们已成功开发大量的铜络合物并将其应用于阴离子、挥发性气体及有机物质的可视化检测。本文设计并合成了一种新型席夫碱铜络合物(T-Cu),利用 T-Cu 与苯胺上氨基之间的配位作用,通过溶液颜色由红色到黄色的转变实现了对苯胺的比色检测,并且表现出较高的灵敏度(检测限 LOD 为 0.368 $\mu\text{mol/L}$)、特异性和抗干扰性,成功用于实际水样中苯胺的检测。

1 实验

1.1 实验材料

4-甲酰基三苯胺、2-胍基苯并噻唑(安耐吉化工生产); $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 、无水乙醇、无水甲醇、苯胺、苯、甲苯、氯苯、苯甲醛、苯酚、对二甲苯、二甲苯、苯乙酮、精氨酸、组氨酸和赖氨酸(国药集团化学试剂有限公司生产)。所有试剂均为分析纯,使用前未作进一步处理。所用金属离子(Na^+ 、 K^+ 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Fe^{3+} 、 Mg^{2+} 、 Co^{2+})均为相应的硝酸盐、所用阴离子(SO_4^{2-} 、 CO_3^{2-} 、 NO_3^- 、 HSO_4^- 、 Cl^-)均为相应的钠盐(国药集团化学试剂有限公司生产)。

实际水样包括实验室自来水、饮用水及汾河河水,进行初步过滤以去除水中悬浮物。

1.2 探针 T-Cu 的合成

第一步:将 4-甲酰基三苯胺(100 mg, 0.366 mmol)溶于无水乙醇(15 mL)中,加入 2-胍基苯并噻唑

(73 mg, 0.439 mmol),回流搅拌 3 h。反应结束后,冷却至室温,将沉淀过滤,并用无水乙醇多次洗涤,干燥后得到浅黄色中间产物 T,产率为 73%。¹HNMR(600 MHz, $\text{DMSO}-d_6$), δ : 8.06(s, 1H), 7.71(s, 1H), 7.57(m, 2H), 7.35(m, 5H), 7.28(t, $J = 7.7$ Hz, 1H), 7.10(m, 8H), 6.97(m, 2H)。¹³CNMR(150 MHz, $\text{DMSO}-d_6$), δ : 167.30, 150.76, 148.17, 147.38, 145.05, 130.45, 129.32, 128.38, 126.03, 125.85, 125.12, 124.47, 122.28, 121.62, 121.57, 118.53。元素分析, $\text{C}_{26}\text{H}_{20}\text{N}_4\text{S}$: 实测值(计算值), %: C 74.26(74.06); H 4.79(4.68); N 13.32(13.74); S 7.62(7.52)。

第二步:于室温下向中间产物 T 的丙酮溶液(10 mmol/L, 10 mL)中逐滴加入 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 的甲醇溶液(10 mmol/L, 20 mL),并不断进行搅拌 30 min,得到红色溶液。减压旋转蒸发去除溶剂后,经过多次洗涤,干燥后得到最终产物 T-Cu,产率为 72%。MALDI-TOF, $\text{C}_{26}\text{H}_{22}\text{CuN}_4\text{O}_2\text{S}$, 实测值(计算值), m/z : 518.094 0(518.077 6) $[\text{M}]^+$ 。

探针 T-Cu 的合成路线如图 1 所示。

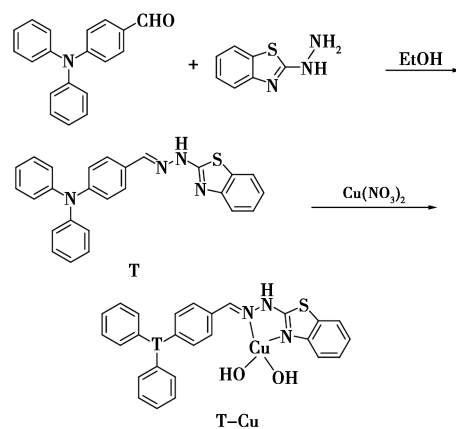


图 1 产物 T-Cu 的合成路线

1.3 样品的性能及表征

1.3.1 核磁共振

采用核磁共振波谱仪(600 Spectrometer 型,德国 Bruker 公司)判断产物的化学结构和纯度。

1.3.2 傅里叶红外光谱

通过傅里叶红外光谱仪(Tensor 27 型,德国 Elementar 公司)分析样品的分子结构和化学组分。

1.3.3 紫外-可见吸收光谱

通过紫外-可见分光光度计(U-3900 型,日本 Hitachi 公司)分析化合物吸收光谱的变化。

1.4 母液配制

称量 52 mg 产物 T-Cu,用丙酮溶解并定容至

100 mL(浓度为 1 mmol/L),低温避光保存。测试时,取 10 μL 母液加入至 990 μL 丙酮溶液中,测试溶液浓度为 0.01 mmol/L。采用同样的方法,利用去离子水配制待检测物(10 mmol/L)。

2 结果与讨论

2.1 中间产物 T 及最终产物 T-Cu 的结构表征

通过缓慢挥发溶剂的方法从化合物 T 的二氯甲烷和乙醇混合溶液中培养获得 T 的单晶。单晶 X 射线衍射数据通过单晶衍射仪在 220 K 下收集,利用 Olex2 对其结构进行分析求解。结构用 SHELXTL 直接法解出分析,并用全矩阵最小二乘法精修。晶体学数据均已保存在剑桥晶体学数据中心(CCDC:2107306),分子结构如图 2 所示。分子式 $\text{C}_{26}\text{H}_{20}\text{N}_4\text{S}$;分子量 420.52;温度 293(2)K;晶系为三斜;空间群 $P-1$;晶胞 $a = 7.823\ 4(6)$ 、 $b = 11.516\ 4(11)$ 、 $c = 13.079\ 8(14)$,每个晶胞中有两个分子。单晶数据解析更加直观地确认了中间产物 T 的结构。

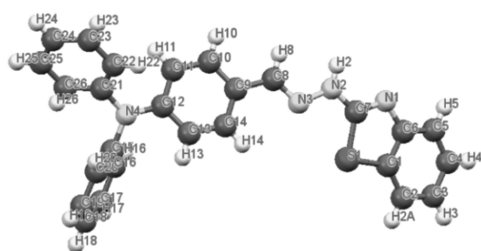
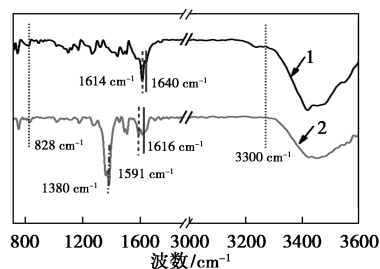


图 2 中间产物 T 的分子结构

为了进一步验证 T-Cu 的结构,采用溴化钾为基底,通过压片法分别测得 T 与 T-Cu 的红外光谱。如图 3 所示,化合物 T 在 1 640 及 1 614 cm^{-1} 处分别显示出明显的尖峰,这是典型的 $\text{C}=\text{N}$ 双键的振动峰^[18],结合化合物的结构,可以分别归为亚胺键的非桥联 $\text{C}=\text{N}$ 及苯并噻唑环上的桥联 $\text{C}=\text{N}$ 。此外,对于化合物 T 而言,828 cm^{-1} 处的吸收峰归属为 $\text{C}-\text{S}$ 键,3 300 cm^{-1} 处的峰归属为 $-\text{NH}-$ 。与 Cu^{2+} 络合后,与 $\text{C}=\text{N}$ 相关的两个振动峰均表现出向小波数方向移动的趋势,分别移动至 1 616 和 1 591 cm^{-1} 。同时, $\text{C}-\text{S}$ 键和 $-\text{NH}-$ 的峰位则未有明显的变化。1 380 cm^{-1} 出现了一个新的伸缩振动峰,可能是络合物中 NO_3^- 参与了络合过程引起的。综合以上数据可知,两个有孤对电子的 N 原子参与了络合过程,而 S 和 $-\text{NH}-$ 则未参与配位,证实了如图 1 中所示的络合形式。



1—T;2—T-Cu

图 3 化合物 T 和 T-Cu 的红外光谱

采用 Gaussian 09 程序、B3LYP 方法、6-31G* 基组,对 T 和 T-Cu 分子基态的前线轨道电子云密度分布进行了密度泛函理论(DFT)计算。从图 4 中可知,由于三苯胺的存在,化合物 T 表现出较为扭曲的分子构型,与图 2 晶体中分子的构象一致。化合物 T 的最高占据分子轨道(HOMO)能级均匀地分布在整个分子上,最低未占据分子轨道(LUMO)能级主要集中于 $\text{C}=\text{N}$ 键及苯并噻唑部分,表现出一定的电荷转移过程。化合物 T-Cu 的 HOMO 电子云主要分布在三苯胺部分,LUMO 则集中转移到了铜原子,具有典型的金属-配体电荷转移(LMCT)过程。经理论计算,得到化合物 T 和 T-Cu 的能级带隙分别为 3.505 和 2.737 eV,带隙的降低有助于配合物体系的稳定^[19],再次验证了 T-Cu 的络合结构。

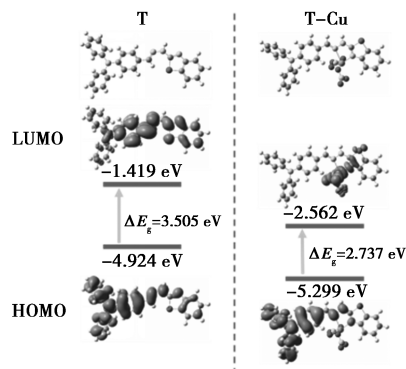


图 4 化合物 T 和 T-Cu 的基态优化结构以及电子轨道分布

2.2 探针 T-Cu 的光谱性质

首先,对探针 T-Cu 在丙酮溶剂中的紫外-可见光谱性质进行了研究。如图 5 所示,配体化合物 T 在 300 和 376 nm 处具有两个明显的吸收峰,分别归因于三苯胺的 $\pi-\pi^*$ 跃迁过程和从三苯胺到苯并噻唑部分的分子内电荷转移(ICT)。而络合物 T-Cu 在 376 nm 处的吸收几乎消失,在 520 nm 处出现了新的吸收峰,这是由于络合物的形成导致三苯胺到苯并噻唑部分的 ICT 效应消失,而配体与铜原子之

间产生 LMCT 过程所引起的。因此,配合物 T-Cu 的溶液颜色表现为不同于 T 的红色。此外,配合物 T-Cu 短波长处的吸收峰相比于化合物 T 有一定的蓝移,这与前文中模拟计算中介绍的能级带隙的降低相一致。

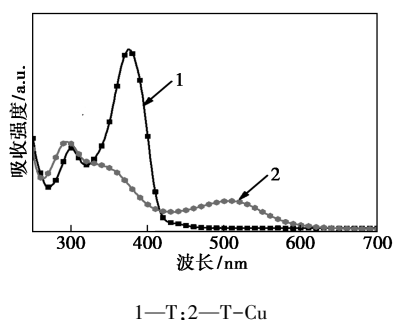
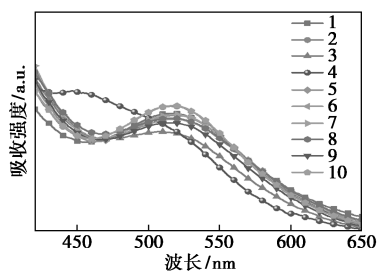


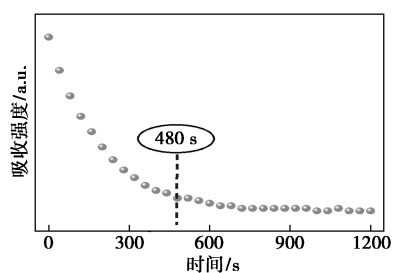
图 5 化合物 T 和 T-Cu(0.01 mmol/L) 的紫外-可见吸收光谱

进一步地,利用紫外-可见吸收光谱研究了探针 T-Cu 对苯胺的识别性能。向探针 T-Cu 的丙酮溶液(0.01 mmol/L)中分别加入等量的常见苯系物,包括苯、甲苯、氯苯、苯甲醛、苯酚、对二甲苯、二甲苯、苯乙酮以及苯胺(浓度为 10 mmol/L)。结果如图 6(a)所示,只有加入苯胺后,520 nm 处的吸收峰表现出明显的蓝移和降低,并在 450 nm 处出现了一个新的吸收峰;而其他苯系物则保持了与 T-Cu 相似的吸收光谱。与之相对应地,在日光灯下可以观察到,其他苯系物的加入并未引起溶液颜色产生



1—空白;2—苯;3—甲苯;4—苯胺;5—氯苯;6—苯甲醛;
7—苯酚;8—二甲苯;9—对二甲苯;10—苯乙酮

(a) 向 T-Cu 丙酮溶液中加入不同苯系物的紫外-可见吸收光谱

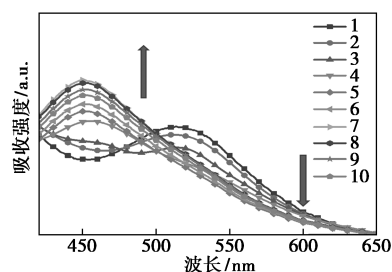


(b) 苯胺加入后 T-Cu 溶液吸收强度随时间的变化

图 6 探针 T-Cu 对苯胺的识别性能

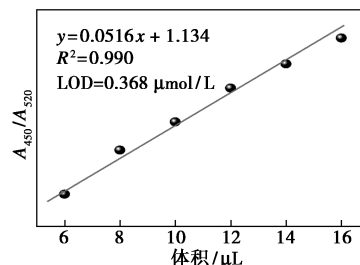
肉眼可见的变化,只有在加入苯胺后,溶液由原本的红色转变成黄色,说明探针 T-Cu 在众多苯系物中对苯胺表现出了良好的特异性识别功能,可用于苯胺的比色识别。为了进一步探索探针 T-Cu 的实时检测性能,考察反应平衡所需的时间,结果如图 6(b)所示。加入苯胺后,在未经过额外混合和搅拌的情况下,溶液 520 nm 处的吸光度迅速降低,在 480 s 时达到平衡,整个反应过程所需时间不超过 8 min,证实探针 T-Cu 具有较好的实时检测能力。

为探究探针 T-Cu 的灵敏度,进行了苯胺的紫外吸收光谱滴定实验。分别向 T-Cu 丙酮溶液中加入 0、2、4、...、16、18 μL 苯胺水溶液(10 mmol/L),监测相应紫外吸收光谱的变化。如图 7(a)所示,随着苯胺加入量的增加,520 nm 处的吸光度(A_{520})不断降低,而同时 450 nm 处的吸光度(A_{450})缓慢增加,两者的比值在苯胺加入量为 16 μL 时达到平衡。同时,从图 7(b)中可知, A_{450}/A_{520} 与苯胺加入量在 6~16 μL 范围内呈良好的线性关系($R^2 = 0.990$)。根据 $3\delta/s$ (δ 为空白样的标准差; s 为拟合优良直线的斜率)^[20] 计算可得,探针 T-Cu 对苯胺的检测限为 0.368 $\mu\text{mol/L}$,说明探针 T-Cu 对水中微量的苯胺也能表现出良好的识别性能,也表明了探针 T-Cu 对苯胺的检测具有良好的灵敏度。



1—0 μL ;2—2 μL ;3—4 μL ;4—6 μL ;5—8 μL ;6—10 μL ;
7—12 μL ;8—14 μL ;9—16 μL ;10—18 μL

(a) 探针 T-Cu(0.01 mmol/L) 与苯胺(10 mmol/L) 的紫外滴定曲线



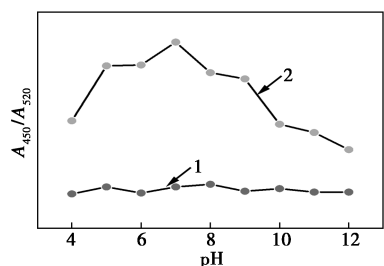
(b) 强度比值 A_{450}/A_{520} 随苯胺加入量(6~16 μL) 的线性变化关系

图 7 探针 T-Cu 对苯胺的识别的检测限计算相关图谱

2.3 干扰实验和实际应用研究

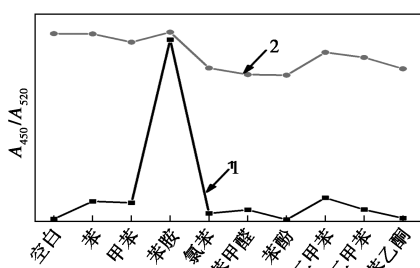
为了研究 pH 波动对其识别性能的干扰,利用

紫外-可见吸收光谱表征了探针 T-Cu 在不同 pH 环境中的光吸收性能。在 pH = 4~12 范围内,分别研究了加入苯胺(10 mmol/L)前后 T-Cu(0.01 mmol/L)吸收强度的变化。如图 8(a)所示,随 pH 的变化,探针 T-Cu 本身的吸光度并没有明显的波动,表明 T-Cu 在该范围内化学性质较为稳定。加入苯胺后,其吸收强度比值 A_{450}/A_{520} 显著增强,表明在 pH 为 4~12 范围内,T-Cu 对苯胺均具有响应行为。具体来说,当 pH 在 5~9 范围内,T-Cu 的强度响应增幅较大;pH=7 时达到最大值;当 pH>9 时,增幅降低,这是由于体系中的—OH 干扰了苯胺与铜的配位作用,探针对于苯胺的响应效果变差。以上结果表明,探



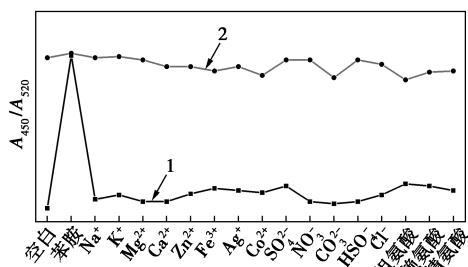
1—T-Cu;2—T-Cu+苯胺

(a) T-Cu(0.01 mmol/L)对苯胺(10 mmol/L)在不同 pH 条件下吸收强度的变化



1—T-Cu+苯系物;2—T-Cu+苯系物+苯胺

(b) 在不同苯系物存在下 T-Cu(0.01 mmol/L)对苯胺(10 mmol/L)吸收强度的变化



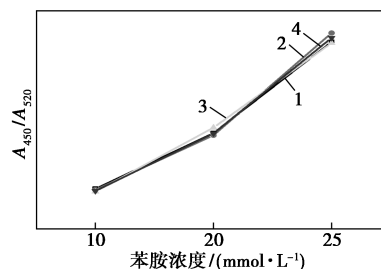
1—T-Cu+其他检测物;2—T-Cu+其他检测物+苯胺

(c) 在不同金属阳离子、阴离子和其他小分子存在下 T-Cu(0.01 mmol/L)对苯胺(10 mmol/L)吸收强度的变化

图 8 探针 T-Cu 在 pH 波动下的识别性能和选择干扰性

针 T-Cu 具有较广泛的 pH 适应范围,且在 pH=5~9 范围内具有更为优异的苯胺识别效果。为了排除其他苯系物的干扰,研究了与其他苯系物共存的情况下,T-Cu 对苯胺的检测能力。如图 8(b)所示,当检测体系中只存在其他待测苯系物时,与空白样相比,比值 A_{450}/A_{520} 并没有明显的变化;加入苯胺后,其比值明显增大,且增加的幅度与只加入苯胺的情况相似,表明其他苯系物的存在并没有对苯胺的检测造成干扰。考虑到实际水环境中成分的复杂性,深入考察了常见的阳离子、阴离子及一些小分子物质对苯胺识别的干扰情况。从图 8(c)中可知,与空白样相比,干扰物质存在时,T-Cu 对苯胺的吸光度几乎未受影响,表明该探针 T-Cu 对苯胺具有极强的选择性和抗干扰能力,表现出较好的实际应用潜力。

基于以上结果,为了研究荧光探针 T-Cu 的实际应用性,分别采集了实验室自来水、饮用水以及汾河河水作为实际水样,采用样品加标回收法测定。分别利用实际水样将苯胺稀释至设定浓度(10、20、25 mmol/L),并与去离子水样中的测定结果进行比较。如图 9 所示,3 种实际水样中的测定结果与去离子水中的表现基本一致,有较高的检出效率。上述研究表明,探针 T-Cu 可用于检测实际水样中的苯胺,有优异的实用价值。



1—去离子水;2—饮用水;3—河水;4—自来水

图 9 在实际水样中 T-Cu(10^{-5} mol/L)

对不同浓度苯胺的吸收强度变化

2.4 识别机理

铜络合物 T-Cu 在 520 nm 处有一个明显的吸收峰,且能级分布情况表明 HOMO 主要分布在三苯胺部分,而 LUMO 则主要集中在金属铜原子部分,表明配体与金属铜之间存在着强烈的 LMCT 过程。加入苯胺后,苯胺分子上自由的氨基与部分铜原子产生了新的配位作用,破坏了原本的 LMCT 过程,产生了新的电荷转移过程,即在 450 nm 处产生新的吸收峰,使溶液颜色由红色转变为黄色,有利于实现对苯胺的“裸眼”比色型识别。识别机理如图 10 所示。

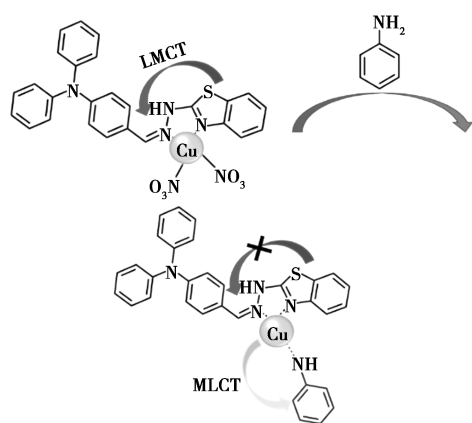


图 10 T-Cu 对苯胺的可能识别机理

3 结论

本文通过简单两步反应合成了铜席夫碱络合物 T-Cu 探针,建立了一种苯胺的快速可视化检测方法。该探针可快速与苯胺结合,使其吸收峰由 520 nm 蓝移至 450 nm,同时实现溶液由红色转变为黄色的肉眼可见的比色变化,检测限低至 0.368 $\mu\text{mol/L}$,具有良好的灵敏度。其他多种苯系物、常见金属阳离子、阴离子和小分子都不会对其产生干扰,表现出了优异的抗干扰性。该探针已成功应用于实际水样中对苯胺的定量检测。

参考文献

- [1] Fu H Y, Zhang Z B, Chai T, *et al.* Study of the removal of aniline from wastewater via MEUF using mixed surfactants [J]. *Water*, 2017, 9: 365-374.
- [2] Podkościelny P, László K. Heterogeneity of activated carbons in adsorption of aniline from aqueous solutions [J]. *Applied Surface Science*, 2007, 253: 8762-8771.
- [3] Wayne S T, Allison T C. Toxicity and toxic interaction of aniline and pyridine [J]. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 1979, 23: 814-819.
- [4] Makhdoumi P, Hossini H, Ashraf G M, *et al.* Molecular mechanism of aniline induced spleen toxicity and neuron toxicity in experimental rat exposure: A review [J]. *Curr Neuropharmacol*, 2019, 17(3): 201-213.
- [5] Gao D W, Hu Q, Pan H J, *et al.* High-capacity adsorption of aniline using surface modification of lignocellulose-biomass jute fibers [J]. *Bioresource Technology*, 2015, 193: 507-512.
- [6] Zuo L, Song W, Shi T, *et al.* Adsorption of aniline on template-synthesized porous carbons [J]. *Microporous Mesoporous Materials*, 2014, 200: 174-181.
- [7] Das S, Ghosh A, Kundu S, *et al.* Development of a new fluorescent probe for cysteine detection in processed food samples [J]. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2019, 411: 6203-6212.
- [8] Gholami M D, Manzhos S, Sonar P, *et al.* Dual chemosensor for the rapid detection of mercury (II) pollution and biothiols [J]. *Analyst*, 2019, 144: 4908-4916.
- [9] Shu T T, Yang Z H, Cen Z T, *et al.* A novel ratiometric fluorescent probe based on a BODIPY derivative for Cu^{2+} detection in aqueous solution [J]. *Analytical Methods*, 2018, 10(48): 5755-5762.
- [10] Zhang L, Li B. A highly selective optical sensor for aniline recognition [J]. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 2009, 74: 1060-1063.
- [11] Ma Y, Chen X, Bai J, *et al.* Highly selective fluorescence chemosensor based on carbon-dot-aerogel for detection of aniline gas [J]. *Inorganic Chemistry Communications*, 2019, 100: 64-69.
- [12] Li L H, Mm Y H, Yang H H, *et al.* An olefin-based, fluorescent covalent organic framework for selective sensing of aromatic amines [J]. *Science China-Chemistry*, 2022, 17(13): e202200279.
- [13] Kim H N, Ren W X, Kim J S, *et al.* Fluorescent and colorimetric sensors for detection of lead, cadmium, and mercury ions [J]. *Chemical Society Reviews*, 2012, 41: 3210-3244.
- [14] Madhu P, Sivakumar P. Selective and sensitive detection of Fe^{3+} ions using quinoline-based fluorescent chemosensor; Experimental and DFT study [J]. *Journal of Molecular Structure*, 2019, 1193: 378-385.
- [15] Yang M, Chae J B, Kim C, *et al.* A visible chemosensor based on carbohydrazide for $\text{Fe}(\text{II})$, $\text{Co}(\text{II})$ and $\text{Cu}(\text{II})$ in aqueous solution [J]. *Photochemical & Photobiological Sciences Official*, 2019, 18: 1249-1258.
- [16] Singh P, Negi J S, Rawat M S M, *et al.* Synthesis, antimicrobial activity and thermal study of copper complexes of 1-formyl-2-pyrazolines [J]. *Journal of Thermal Analysis & Calorimetry*, 2012, 111: 549-552.
- [17] Satheesh C E, Kumar R P, Suchetan P A, *et al.* New (N,O) Schiff bases of 2-hydroxynaphthaldehyde and their homoleptic $\text{Zn}(\text{II})$ and $\text{Cu}(\text{II})$ complexes—Synthesis, structural characterization, Hirshfeld surface analysis and antimicrobial activity studies [J]. *Inorganica Chimica Acta*, 2021, 515(24): 120017.
- [18] Chen Y Y, Lin Q, Zhang Y M, *et al.* Rationally introduce AIE into chemosensor: A novel and efficient way to achieving ultrasensitive multi-guest sensing [J]. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular*, 2019, 218: 263-270.
- [19] Li Y, Niu Q F, Wei T, *et al.* Novel thiophene-based colorimetric and fluorescent turn-on sensor for highly sensitive and selective simultaneous detection of Al^{3+} and Zn^{2+} in water and food samples and its application in bioimaging [J]. *Analytica Chimica Acta*, 2019, 1049: 196-212.
- [20] Jiang K, Wu Y C, Wu H Q, *et al.* A highly selective, pH-tolerant and fast-response fluorescent probe for Fe^{3+} based on star-shaped benzothiazole derivative [J]. *Journal of Photochemistry and Photobiology A*, 2018, 350: 52-58. ■