

苯并噻唑类探针取代基结构对金属离子识别性能的影响

贾慧劼, 竺宁, 高媛媛, 王亚琦, 索全伶*

内蒙古工业大学化工学院, 内蒙古呼和浩特 010051

摘要 荧光探针对于识别金属离子具有检测快、选择性好等特点, 设计合成了两个苯并噻唑类探针分子 6-(3,5-二甲基苯氧基)-5-氨基-2-苯基苯并噻唑(L4)和 6-(3,5-二甲基苯氧基)-5-苯甲酰胺基-2-苯基苯并噻唑(L5), 并通过探针分子的紫外可见光谱和荧光光谱的变化特征, 详细研究了探针 L4 和 L5 对溶液中三价金属离子 Al^{3+} , Fe^{3+} , Cr^{3+} 和二价金属离子 Cu^{2+} 的识别性能。研究表明, 当 L4 分子中的识别基团胺基与苯甲酰基键合形成 L5 分子结构时, 会发生荧光猝灭, 同时获得了开启式荧光探针 L4 和关闭式荧光探针 L5。紫外可见光谱检测结果表明, 在有机溶液中, 探针 L4 选择性地识别出 Al^{3+} , Fe^{3+} , Cu^{2+} ; 在含水乙腈溶液中, 探针 L4 高选择性地识别出 Cu^{2+} ; 通过紫外光照射下的肉眼检测, 含探针 L4 的试纸有效地识别出纯水中的 Cu^{2+} ; 在有机溶液中, 探针 L5 选择性地识别出 Al^{3+} 和 Fe^{3+} 。荧光光谱检测结果表明, 当探针 L4 与 Fe^{3+} , Al^{3+} , Cu^{2+} 存在于有机溶液中时, L4 将发生荧光猝灭; 在含水乙腈溶液中, 探针 L4 对 Cu^{2+} 具有高选择性识别作用; 当探针 L5 与 Cr^{3+} , Fe^{3+} , Al^{3+} , Cu^{2+} 存在于有机溶液中时, L5 的荧光强度依次增强。利用溶液浓度对吸收强度作图, 计算出了探针 L4 对 Cu^{2+} 的检出限为 $4.51 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 络合常数 K_{α} 为 $1.12 \times 10^3 \text{ M}^{-1}$; 探针 L5 对 Al^{3+} , Cr^{3+} , Fe^{3+} , Cu^{2+} 的检测限分别为 2.85×10^{-6} , 4.79×10^{-6} , 5.95×10^{-6} 和 $3.23 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 络合常数分别为: $K_{\alpha}(Al^{3+}) = 2.17 \times 10^3 \text{ M}^{-1}$, $K_{\alpha}(Cr^{3+}) = 2.06 \times 10^3 \text{ M}^{-1}$, $K_{\alpha}(Fe^{3+}) = 3.92 \times 10^3 \text{ M}^{-1}$, $K_{\alpha}(Cu^{2+}) = 4.43 \times 10^3 \text{ M}^{-1}$ 。根据探针与识别金属离子的荧光滴定实验结果, 推测出探针分子与金属离子之间形成了 1:1 络合物。抗金属离子干扰实验结果表明, 探针分子对特定金属离子的识别基本不受其他干扰金属离子的影响。 $^1\text{H NMR}$ 滴定结果表明, 探针 L4 分子结构中胺基和二甲基苯氧基, 探针 L5 分子结构中的苯甲酰胺基和二甲基苯氧基取代基在识别金属离子过程中发挥了重要作用。探针 L4 在识别 Cu^{2+} 方面具有更广阔的应用前景。

关键词 苯并噻唑; 离子识别; 荧光探针; 荧光猝灭

中图分类号: O657 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3964/j.issn.1000-0593(2020)11-3594-05

引言

近十几年来, 荧光探针因其对金属离子的选择性识别具有灵敏度高、选择性好和瞬时响应等优点^[1-2], 因此在分析检测和环境工程等领域获得了广泛的应用。金属离子进入人体内的主要途径是通过食物链和饮用水, 若能在水中快速检测出金属离子的存在, 就可有效地监测水中的金属离子种类和浓度^[3-6]。与复杂昂贵的金属离子检测设备和技术相比, 荧光探针以其操作简单、选择性好、响应时间快等优点, 成为了快速检测金属离子的简单有效方法。

荧光探针分子由荧光基团和识别基团两部分组成, 是具

有光电特征的化合物。苯并噻唑共轭环具有良好的平面刚性结构和 π 电子共轭体系, 是设计荧光探针分子优先选择的荧光基团^[7-9]。科学工作者将苯并噻唑共轭环与罗丹明等大共轭基团相连接, 或者将含有 N, O, S 等原子的基团引入到苯并噻唑环上进行荧光探针设计, 不仅提升了苯并噻唑衍生物的光电特性^[10-11], 同时这些杂原子还可作为金属离子的识别位点, 更有利于金属离子的荧光识别。由于含有苯并噻唑环的荧光探针分子在识别金属离子中的独特作用, 这类衍生物已成为荧光探针设计合成领域的热点化合物^[12-14]。

基于识别基团的结构变化, 构建了开启式荧光探针 L4 和关闭式荧光探针 L5 两种类型探针分子。利用紫外和荧光两种通道, 研究了它们对 18 种金属离子的识别性能。结果表

收稿日期: 2020-05-25, 修订日期: 2020-08-19

基金项目: 国家自然科学基金项目(21762032)资助

作者简介: 贾慧劼, 女, 1980 年生, 内蒙古工业大学化工学院博士研究生 e-mail: jiahuijiehh@163.com

* 通讯联系人 e-mail: szj@imut.edu.cn

明,利用紫外通道,在有机溶剂媒介中,探针 L4 有效识别出三价 Al^{3+} , Fe^{3+} 和二价 Cu^{2+} , 而探针 L5 仅能识别三价 Al^{3+} , Fe^{3+} , 不能识别二价 Cu^{2+} 。在有机溶剂媒介中,通过荧光通道,开启式荧光探针 L4 识别出三价 Al^{3+} , Fe^{3+} 和二价 Cu^{2+} , 并表现出荧光猝灭;关闭式荧光探针 L5 识别出三价 Al^{3+} , Fe^{3+} , Cr^{3+} 和二价 Cu^{2+} , 并出现荧光增强现象。在含水乙腈媒介中,利用紫外和荧光双通道,研究了探针 L4 与各种金属离子的识别作用,结果发现,探针 L4 高选择性地识别出 Cu^{2+} 。利用含探针 L4 的试纸,通过便携式紫外灯可肉眼检测纯水中的二价铜离子,这一结果为探针 L4 的实际应用提供了一种简单快速的检测方法。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

核磁共振仪(美国 Agilent 公司, Agilent 500 MHz, TMS 为内标),紫外-可见分光光度计(日本岛津公司, UV-2450 型),荧光光谱仪(美国 Agilent 公司, Agilent G9800A 型),高分辨质谱仪(美国 Waters 公司, MALDI-TOF), Bruker D8 VENTURE X 射线单晶衍射仪。

所有试剂均为市售分析纯试剂,所有药品购于阿拉丁试剂公司。

1.2 探针分子合成及晶体结构

苯并噻唑类探针分子 6-(3,5-二甲基苯氧基)-5-胺基-2-苯基苯并噻唑(L4)和 6-(3,5-二甲基苯氧基)-5-苯甲酰胺基-2-苯基苯并噻唑(L5)的合成方法及路线参见文献[15],探针 L5 的晶体结构数据(剑桥晶体数据库 CCDC: 1966397)。

1.3 光谱测试条件

选用乙腈/二氯甲烷($V/V=9:1$)和乙腈/水($V/V=8:2$)为溶剂,分别配制浓度为 $2.0 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的化合物 L4 溶液;选用乙腈/二氯甲烷($V/V=9:1$)为溶剂,配制浓度为 $2.0 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的化合物 L5 溶液。选用金属离子(Ag^+ , Al^{3+} , Ba^{2+} , Ca^{2+} , Cd^{2+} , Co^{2+} , Cr^{3+} , Cu^{2+} , Fe^{3+} , Fe^{2+} , Hg^{2+} , Mg^{2+} , Mn^{2+} , Na^+ , Pd^{2+} , Ni^{2+} , Sr^{2+} , Zn^{2+})的高氯酸盐,用乙腈为溶剂配制浓度为 $2.0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的溶液;用去离子水为溶剂,配制浓度为 $2.0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 金属离子(Al^{3+} , Cr^{3+} , Fe^{3+} , Cu^{2+})的高氯酸盐水溶液。在室温下,将配置好的溶液放置 2 h 后进行紫外-可见吸收光谱和荧光光谱的测定。

荧光光谱测定的样品池为 $1 \text{ cm} \times 1 \text{ cm} \times 4 \text{ cm}$ 石英比色皿,灵敏度为 3,激发和发射狭缝宽 5 nm,激发波长 $\lambda_{\text{ex}}=360$ 和 380 nm,波长范围 370~700 nm。

2 结果与讨论

2.1 金属离子对探针紫外-可见光谱性能的影响

在探针 L4 有机溶剂(乙腈/二氯甲烷=9:1, V/V)溶液中分别加入上述 18 种金属离子后,只有 Al^{3+} , Fe^{3+} , Cu^{2+} 溶液的紫外吸收峰有明显变化[图 1(a)]。在探针 L4 的含水乙腈(乙腈/水=8:2, V/V , $\text{pH}=7.0$)溶液中,只有加入

Cu^{2+} 后, L4 的紫外吸收峰从 248 nm 明显蓝移至 207 nm, 而且吸收强度增加[图 1(b)]。推测,探针 L4 结构中的氨基氮原子和二甲基苯氧基氧原子分别与水中氢原子形成了分子间氢键,导致 L4- Al^{3+} 和 L4- Fe^{3+} 的弱相互作用被破坏,而 L4- Cu^{2+} 的强配位作用受水与探针 L4 分子间氢键作用的影响很小,因此,在含水乙腈溶液中,探针 L4 只表现出对 Cu^{2+} 的高选择性识别。

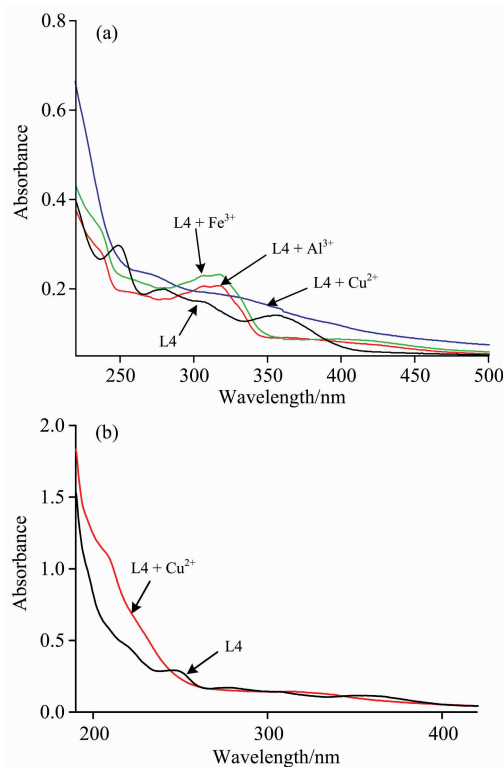


图 1 L4 与识别离子的紫外-可见光谱

(a): $\text{CH}_3\text{CN}/\text{CH}_2\text{Cl}_2=9:1, V/V$;

(b): $\text{CH}_3\text{CN}/\text{H}_2\text{O}=8:2, V/V, \text{pH}=7.0$

Fig. 1 UV-Vis spectra of L4 with recognition metal ions

(a): $\text{CH}_3\text{CN}/\text{CH}_2\text{Cl}_2=9:1, V/V$;

(b): $\text{CH}_3\text{CN}/\text{H}_2\text{O}=8:2, V/V, \text{pH}=7.0$

在探针 L5 有机溶剂(乙腈/二氯甲烷=9:1, V/V)溶液中分别加入上述 18 种离子后,加入 Al^{3+} , Fe^{3+} 的 L5 溶液紫外吸收峰发生了红移(图 2),加入其他金属离子的 L5 溶液紫外吸收峰均没有明显变化。由于探针 L5 在含水体系中溶解性较差,因此,在含水乙腈溶液中没有研究探针 L5 的离子识别性能。

2.2 金属离子对探针荧光发射性能的影响

在探针 L4 有机溶剂溶液中,加入 Al^{3+} , Fe^{3+} , Cu^{2+} 的溶液发生了明显的荧光猝灭,加入其他金属离子的 L4 溶液,荧光强度基本没有变化[图 3(a)]。但是,在探针 L4 含水乙腈溶液中,只有加入 Cu^{2+} 后, L4 的荧光光谱才发生荧光猝灭[图 3(b)]。

在探针 L5 有机溶剂溶液中,探针 L5 的荧光强度按 Cr^{3+} , Fe^{3+} , Al^{3+} , Cu^{2+} 的顺序逐渐增强,加入其他金属离子,探针 L5 的荧光强度基本没有变化(图 4)。

荧光通道离子识别的研究结果表明, 探针 L4 不仅能够灵敏地识别三价金属离子 Al^{3+} , Fe^{3+} 和二价金属离子 Cu^{2+} , 而且可在含水乙腈溶液中高选择性地识别 Cu^{2+} 。探针 L5 灵敏地识别出三价金属离子 Al^{3+} , Fe^{3+} , Cr^{3+} 和二价金属离子 Cu^{2+} 。

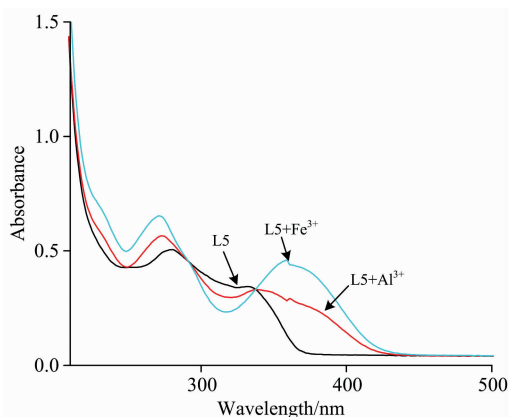


图 2 L5 与识别离子的紫外可见光谱

Fig. 2 UV-Vis spectra of L5 with recognition metal ions

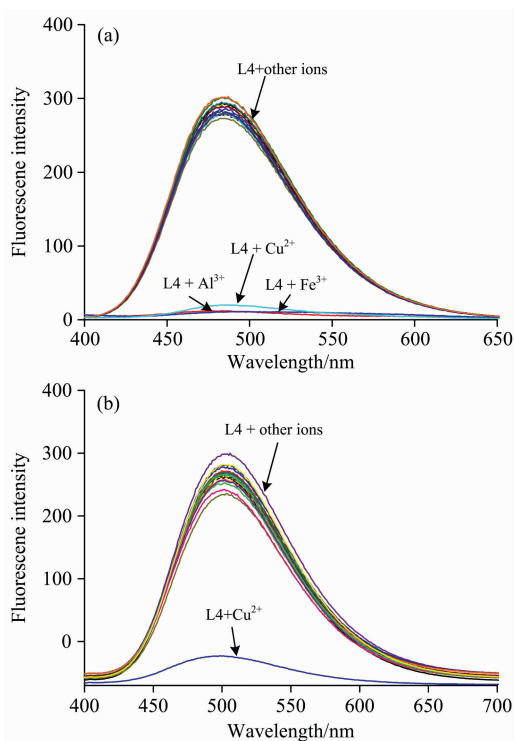


图 3 L4 与各种离子的荧光光谱

(a): $\text{CH}_3\text{CN}/\text{CH}_2\text{Cl}_2 = 9 : 1$, V/V;

(b): $\text{CH}_3\text{CN}/\text{H}_2\text{O} = 8 : 2$, V/V, pH=7.0

Fig. 3 Fluorescence spectra of L4 with various metal ions

(a): $\text{CH}_3\text{CN}/\text{CH}_2\text{Cl}_2 = 9 : 1$, V/V;

(b): $\text{CH}_3\text{CN}/\text{H}_2\text{O} = 8 : 2$, V/V, pH=7.0

探针 L5 的苯并噻唑刚性环与 2 位的苯基具有较好的共平面性, 可形成共轭性良好的荧光基团。苯并噻唑刚性环上的苯甲酰胺取代基和二甲基苯氧取代基共同构成了探针 L5

的识别基团。当客体金属离子不存在时, 探针 L5 受紫外光照射时, 由于苯甲酰胺取代基的共轭作用, 容易发生光诱导电子转移(PET)过程, 使 L5 成为关闭式荧光探针。当客体金属离子与探针 L5 同时存在时, 探针 L5 识别基团中的氧原子和氮原子将与金属离子发生相互作用, 苯甲酰胺取代基的大共轭性受到破坏, 导致 PET 过程受阻, 荧光基团的荧光得以恢复。探针 L4 受紫外光照射时, 由于胺基与苯并噻唑基团仅存在 $p-\pi$ 共轭作用, 导致识别基团胺基不易发生 PET 过程, 从而使 L4 成为开启式荧光探针。当客体金属离子与探针 L4 同时存在时, 探针 L4 识别基团中二甲基苯氧基上的氧原子和胺基上的氮原子将与金属离子发生配位作用, 通过荧光基团与配位金属离子之间的光诱导电子转移作用, PET 过程得以实现, 从而导致荧光猝灭现象发生。

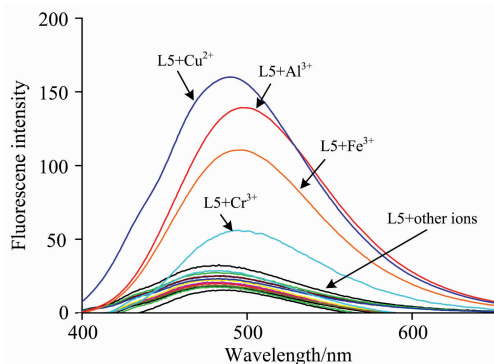


图 4 L5 与各种离子的荧光光谱

Fig. 4 Fluorescence spectra of L5 with various metal ions

对照化合物 2-苯基苯并噻唑(PhS)的紫外和荧光双通道离子识别结果表明, 没有识别取代基(二甲基苯氧基和苯甲酰胺基或胺基)存在时, 对照化合物 2-苯基苯并噻唑对金属离子 Cr^{3+} , Fe^{3+} , Al^{3+} , Cu^{2+} 没有识别作用, 说明不含识别基团的 2-苯基苯并噻唑不能作为探针使用。

2.3 金属离子的滴定实验和抗干扰实验

为了检测探针 L4 和探针 L5 对识别离子的灵敏度, 进行了金属离子的荧光滴定实验。评价了探针 L4 和探针 L5 识别指定金属离子时的抗干扰能力。

结果表明, 探针 L4 和 L5 的抗干扰能力较强, 识别指定金属离子时基本不受干扰金属离子影响。

2.4 响应时间和 pH 值影响实验

在 0~240 s 的范围内, 考察了探针 L4 和 L5 识别金属离子的荧光强度变化。结果表明, 探针 L4 和 L5 可快速地识别指定金属离子。

pH 值实验结果表明, 在溶液 pH 值小于 8 时, 探针 L4 对 Cu^{2+} 的选择性识别不受溶液 pH 值影响。

2.5 试纸实验

为了考察探针 L4 和探针 L5 实际应用效果, 将定量试纸条分别浸泡在探针 L4 和探针 L5 的有机溶剂溶液中 2 min, 取出试纸条吹干溶剂后, 将配好的含有铜离子的乙腈溶液和含有铜离子的纯水溶液分别滴加到两种试纸条上。在 365 nm 紫外灯下照射试纸, 通过肉眼观察荧光斑点变化。实验结果表明, 探针 L4 对含铜离子的有机溶液和水溶液都有荧

光响应(图 5), 而探针 L5 只对含铜离子的乙腈溶液有荧光响应。

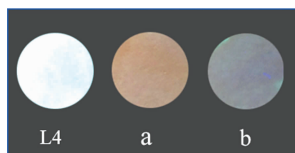


图 5 L4 与 Cu^{2+} 的荧光响应

(a): $\text{CH}_3\text{CN}/\text{CH}_2\text{Cl}_2=9:1$, V/V;

(b): $\text{CH}_3\text{CN}/\text{H}_2\text{O}=8:2$, V/V, pH=7.0

Fig. 5 Fluorescence response of L4 with Cu^{2+}

(a): $\text{CH}_3\text{CN}/\text{CH}_2\text{Cl}_2=9:1$, V/V;

(b): $\text{CH}_3\text{CN}/\text{H}_2\text{O}=8:2$, V/V, pH=7.0

2.6 核磁滴定研究

在 L4 的 CD_3CN 溶液中分别加入 0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1.0 eq. Cu^{2+} 的 CD_3CN 溶液后, 胺基的质子信号峰 (4.43 ppm) 随着等当量 Cu^{2+} 的浓度增大逐渐移向高场 (3.61 ppm), 其他基团的质子信号峰移向低场, 而且出现了新的核磁共振峰。表明胺基上的氮原子和二甲基苯氧基上氧原子分别与 Cu^{2+} 发生了配位作用, 导致质子信号峰移动并出现络合物的新信号峰。

与探针 L4 的实验结果相比, 探针 L5 的 ^1H NMR 信号受客体金属离子的影响较小, 仅发生相对较小的向低场移动现象, 表明探针 L5 与金属离子的相互作用较弱。探针 L5 与金属离子 Al^{3+} , Cr^{3+} , Fe^{3+} 和 Cu^{2+} 的 ^1H NMR 谱上也出现了新的信号峰, 表明 L5 也与金属离子形成了络合物。由于 Al^{3+} 具有抗磁性, 而 Cr^{3+} , Fe^{3+} 和 Cu^{2+} 具有顺磁性, 因此, 只有 $\text{L5}+\text{Al}^{3+}$ 的核磁信号峰没有发生宽化作用, 而 $\text{L5}+\text{Cr}^{3+}$, $\text{L5}+\text{Fe}^{3+}$, $\text{L5}+\text{Cu}^{2+}$ 的核磁信号峰均发生不同程度

的宽化。根据 ^1H NMR 滴定结果, 推测了探针 L4 和探针 L5 识别金属离子的作用机制(图 6)。

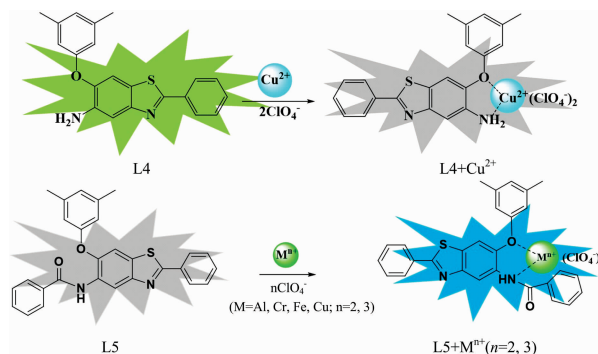


图 6 L4 和 L5 与识别离子的可能的作用机制

Fig. 6 Proposed mechanism for L4 and L5 recognizing metal ions

3 结论

设计合成了开启式荧光探针 L4 和关闭式荧光探针 L5, 利用紫外通道, 探针 L4 和 L5 均能够选择性地识别出 Al^{3+} 和 Fe^{3+} , 而探针 L4 高选择性地识别出 Cu^{2+} 。利用荧光通道, 探针 L4 选择性识别出 Al^{3+} , Fe^{3+} 和 Cu^{2+} , 而探针 L5 选择性识别出 Al^{3+} , Fe^{3+} , Cr^{3+} 和 Cu^{2+} ; 在含水乙腈溶液中, 探针 L4 高选择性地识别出 Cu^{2+} 。开启式荧光探针 L4 和关闭式荧光探针 L5 不仅能够有效地识别三价金属离子, 也能识别二价金属离子, 而且具有抗干扰能力强、响应速度快、选择性高的特点。在乙腈溶液和含水乙腈溶液中, 探针 L4 能高选择性地识别出 Cu^{2+} 。含探针 L4 的试纸可对纯水溶液中的 Cu^{2+} 进行有效识别, 表现出潜在的应用价值。

References

- [1] Seo H, An M, Kim B Y, et al. Tetrahedron, 2017, 73: 4684.
- [2] Liu K, Guo P, Liu L J, et al. Sens. Actuators B: Chem., 2017, 250: 667.
- [3] Chandra R, Manna A K, Sahu M, et al. Inorg. Chim. Acta, 2020, 499: 119192.
- [4] He G J, Li J, Wang Z Q, et al. Tetrahedron, 2017, 73: 272.
- [5] Wang H Y, Zhao S F, Xu Y K, et al. J. Mol. Struct., 2020, 1203: 127384.
- [6] Liang Y F, Diao L, Wang R J, et al. Tetrahedron Lett., 2019, 60: 106.
- [7] Che C L, Chen X Z, Wang H M, et al. New J. Chem., 2018, 42: 12773.
- [8] Lu Z X, Liu Y M, Lu S H, et al. RSC Adv., 2018, 8: 19701.
- [9] Wu Y C, Jiang K, Luo S H, et al. Spectrochim. Acta, Part A, 2019, 206: 632.
- [10] Bansal D, Gupta R. Dalton Trans., 2016, 45: 502.
- [11] Aich K, Goswami S, Das S, et al. Inorg. Chem., 2015, 54: 7309.
- [12] Feng S X, Li X, Ma Q J, et al. Anal. Methods, 2016, 8: 6832.
- [13] Choi M G, Lee S H, Jung Y U, et al. Sens. Actuators B: Chem., 2017, 251: 713.
- [14] Zhao Y H, Luo Y Y, Wang H, et al. Anal. Chim. Acta, 2019, 1065: 134.
- [15] Liu R, Huang Z H, Murray M G, et al. J. Med. Chem., 2012, 161: 948.

Effect of Substituent Structure of Benzothiazole Probe on Recognition to Metal Ion

JIA Hui-jie, ZHU Ning, GAO Yuan-yuan, WANG Ya-qi, SUO Quan-ling*

Chemical Engineering College, Inner Mongolia University of Technology, Huhhot 010051, China

Abstract For the characteristics of fast detection and good selectivity about fluorescence probe for recognition to metal ions, the synthesis of probes 6-(3,5-dimethyl phenoxy)-5-amine-2-phenylbenzothiazole (L4) and 6-(3,5-dimethyl phenoxy)-5-benzamide-2-benzothiazole (L5) was designed. The molecule structures of L4 and L5 were confirmed by spectroscopic characterization and single crystal diffraction analysis. The effects of probes L4 and L5 on recognizing to trivalent metal ions Al^{3+} , Cr^{3+} , Fe^{3+} and divalent metal ion Cu^{2+} in the solution were investigated in detail by UV-Vis and fluorescence. The results showed when the molecule of probe L5 was formed by the benzoyl recognizing group bonding with the amine group of probe L4, the fluorescence of probe L4 was quenched, and the turn-on fluorescent probe L4 and the turn-off fluorescent probe L5 were simultaneously obtained. The UV-Vis results show that probe L4 could selectively identify to Al^{3+} , Fe^{3+} , Cu^{2+} in the organic solution and highly selectively identify to Cu^{2+} in the aqueous acetonitrile solution. A test paper of probe L4 could effectively identify to Cu^{2+} in pure water by the naked eye detection under UV irradiation. Probe L5 could selectively identify to Al^{3+} and Fe^{3+} in the organic solution. The fluorescence results show the fluorescence of probe L4 was quenched while probe L4 with Fe^{3+} , Al^{3+} , Cu^{2+} were coexisted in the organic solution, respectively. Probe L4 could highly selectively recognize to Cu^{2+} in the aqueous acetonitrile solution. The fluorescence intensity of probe L5 was successively increased while probe L5 with Cr^{3+} , Fe^{3+} , Al^{3+} and Cu^{2+} were coexisted in the organic solution, respectively. According to the L4 solution concentration to the absorption intensity was plotted, and the detection limit of probe L4 to Cu^{2+} is 4.51×10^{-6} and the complex constant is $1.12 \times 10^3 \text{ M}^{-1}$. The detection limits of probe L5 to Al^{3+} , Cr^{3+} , Fe^{3+} , Cu^{2+} are 2.85×10^{-6} , 4.79×10^{-6} , 5.95×10^{-6} and $3.23 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, respectively, and the complex constants of probe L5 to Al^{3+} , Cr^{3+} , Fe^{3+} , Cu^{2+} are 2.17×10^3 , 2.06×10^3 , 3.92×10^3 , $4.43 \times 10^3 \text{ M}^{-1}$, respectively. It was inferred that 1 : 1 complex was formed by the linkage of probes with metal ions on the basis of the results of fluorescence titrations. The results of anti-interference to other metal ions display the identification to specific metal ions by probes is not affected by other interference metal ions. ^1H NMR results show the amine group and dimethyl phenoxy group of probe L4 and the benzamide group and dimethyl phenoxy group of probe L5 play an important role in the identification of metal ions. Probe L4 has a positive application prospect on identifying to copper ions.

Keywords Benzothiazole; Ion recognition; Fluorescence probe; Fluorescence quench

(Received May 25, 2020; accepted Aug. 19, 2020)

* Corresponding author