

具有较大 Stokes 位移的新型苯并噻二唑基 pH 荧光探针的制备及性能研究

李 阳 张 辉 李 明*

(长春工业大学化学与生命科学学院, 长春 130012)

摘 要 合成了 2 种基于苯并噻二唑的荧光探针 C1 和 C2, 应用于极酸性条件下 pH 检测。利用核磁共振氢谱仪、紫外-可见分光光度计、荧光分光光度计等对合成的荧光探针分子结构及其性能进行表征。结果表明: 2 种荧光探针均具有较大的斯托克斯(Stokes)位移($>100\text{nm}$), 且 C2 具有优良的专一性和光稳定性; pH 从 0 增加到 3.04 时, 随着 pH 的升高, C2 的荧光强度逐渐降低; C2 探针的酸度系数为 1.56, 在极酸性条件下 C2 作为 pH 探针具有潜在的应用前景。

关键词 苯并噻二唑, Stokes 位移, 极酸性条件, pH 敏感

A benzothiadiazole-based fluorescent pH probe with large Stokes shift

Li Yang Zhang Hui Li Ming

(School of Chemistry and Life Science, Changchun University of Technology, Changchun 130012)

Abstract Benzothiadiazole-based fluorescent probe molecules (C1 and C2) were synthesized for pH detection under extremely acidic conditions through a simple synthesis method. The probe molecular structure was characterized by $^1\text{H-NMR}$. UV-Vis spectra and fluorescence spectra were used to detect its properties. The results showed that both molecules had a large Stokes shift ($>100\text{nm}$), and C2 had excellent specificity and light stability under strong acid condition. The titration results showed that the fluorescence intensity gradually decreased with increasing pH from 0 to 3.04. The pK_a of the C2 probe was 1.56. The results indicated that C2 molecules had potential application as pH probes under extremely acidic conditions.

Key words benzothiadiazole, Stokes shift, extremely acidic condition, pH sensitive

pH 不仅影响物质的理化性质, 而且对生物体正常活动起着至关重要的作用^[1-2]。生物体的 pH 一旦超出固定范围, 将对其体内细胞造成破坏, 引起一系列症状^[3-4]; pH >3.69 时, 容易导致身体痛楚; pH <3.15 , 则容易引发一系列慢性病, 并会出现易感冒或糖尿病、高血压及痛风等症状。因此, 精确检测 pH 的变化, 也能够得出系列生理的病变区域^[5-6]。pH 荧光探针具有选择性好、响应时间短、灵敏度高特点, 因而在生命科学领域引起了广泛关注^[7-11]。

常用的荧光探针有荧光素类^[12-13]、氟化硼络合二吡咯甲川类(BODIPY)^[14-16]、罗丹明类^[17-18]、香豆素^[19-20]类化合物。Sage 等^[21]合成的荧光素类 pH 荧光探针酸度系数(pK_a)为 6.98, 具有生物毒性

低、量子产率高等特点, 但其斯托克斯(Stokes)位移小、细胞渗透性差。BODIPY 类 pH 荧光探针检测范围在 7.5~9.3, 具有光稳定性好、荧光量子产率高等特点, 但其母体难于功能化^[22]。罗丹明类以及甲川菁类 pH 荧光探针, 由于结构特殊仅在特定范围具有响应, 其中罗丹明类 pH 荧光探针 pK_a 为 4.85, 甲川菁类 pH 荧光探针 pK_a 为 4.40^[23-24]。虽然强酸性条件不利于大多数生物生存, 但幽门螺杆菌、嗜酸菌(pH=2~5)等微生物却只在强酸条件下生长和繁殖, 而且目前的 pH 荧光探针主要用于中性或弱酸性条件的检测, 因此, 研发用于强酸性环境的 pH 荧光探针具有重要意义^[25]。Xu 等^[26]合成了 3-(二(2-氨基-4,6-二甲氧基嘧啶-5-基)甲基)-7-(二乙基氨基)-2H-色烯-2-酮小分子荧光探针(pK_a =

基金项目:国家自然科学基金项目(21644003, 21704006); 吉林省教育厅“十三五”科学技术研究项目(吉教科合字[2016]第 325 号)

作者简介:李阳(1990-), 男, 硕士, 研究方向为有机荧光探针。

联系人:李明(1986-), 女, 硕士生导师, 主要从事有机光电功能材料研究工作。

2.1),用于检测大肠杆菌 pH。苯并噻二唑具有生物相容性好、Stokes 位移大,易功能化等特点,近年来备受关注。Zhang 等^[27]制备了 pH 敏感的苯并噻二唑基小分子荧光探针,该探针表现出稳定性高、易于功能化、Stokes 位移大等优点。Stokes 是分子探针的重要参数,较大的 Stokes 位移能够有效地避免激发光对荧光发射信号的干扰,具有背景干扰低、对生物样品的光损伤小、样品穿透性强、检测灵敏度高等优点。研究证明,延长共轭桥长度是提高分子内电荷转移的有效手段,分子内电荷转移效应的增强有利于增大荧光探针的 Stokes 位移。

本研究以苯并噻二唑为原料,合成了具有较大 Stokes 位移的强酸性 pH 荧光探针 C1 和 C2,并对其结构、光谱性质以及 pK_a 、选择性等进行了研究。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

实验用试剂均为国产分析纯,无需纯化。

数字 pH 计(pHS-3C 型),上海雷磁;核磁共振氢谱仪($^1\text{H-NMR}$, 400MHz AV-400 型),德国 Bruker 公司;紫外-可见分光光度计(UV-Vis, 2450 型),日本岛津公司;荧光分光光度计(LS-55 型),美国珀金埃尔默公司。

1.2 荧光探针的合成及表征

1.2.1 4,7-二(溴甲基)苯并[c][1,2,5]噻二唑的合成及表征

将 2,1,3-苯并噻二唑(5g, 36.8mmol)、多聚甲醛(10g, 111.0mmol)、十四烷基三甲基溴化铵(1g, 3.0mmol)溶于 100mL 质量分数为 48%的氢溴酸和 60mL 冰乙酸中。在氮气保护下,加热至 135℃并回流 24h。将混合物倒入 500mL 冷水中,过滤得到浅白色固体产物 7.8g,产率为 66%,记作化合物 1。

以氘代氯仿(CDCl_3)为溶剂,对化合物 1 进行 $^1\text{H-NMR}$ 表征,表征结果如下:7.63(2H, s, BTD—H);4.97(4H, s, BTD— CH_2Br)。

1.2.2 4,7-二(甲醇基)苯并[c][1,2,5]噻二唑的合成及表征

将化合物 1(2g, 6.21mmol)溶于 30mL 二氧六环,加入碳酸钙(6.28g, 6.28mmol)和 30mL 水,加热搅拌回流 12h,自然冷却至室温,过滤除去未反应的碳酸钙,减压蒸馏旋干溶剂得到粗产物,用二氯甲烷与乙酸乙酯体积比为 5:1 的洗脱剂进行硅胶柱层析分离提纯,得到白色固体 0.85g,产率为 70%,记作化合物 2。

化合物 2 的 $^1\text{H-NMR}$ 表征结果如下:7.55(2H, s, BTD—H);5.16(4H, s, BTD— CH_2)。

1.2.3 苯并[c][1,2,5]噻二唑-4-甲醛和苯并[c][1,2,5]噻二唑-4,7-二甲醛的合成及表征

将化合物 2(0.6g, 3.06mmol)溶于 50mL 二氯甲烷,加入氯铬酸吡啶啉(PCC)(2.1g, 9.74mmol)反应 12h,用石油醚与乙酸乙酯体积比为 5:1 的洗脱剂进行硅胶柱层析分离提纯,分别得到黄色固体 0.23g,产率为 38%(记作化合物 3)和黄色固体(0.36g,产率 56%),记作化合物 4。

化合物 3 的 $^1\text{H-NMR}$ 表征结果如下:10.12(1H, s, CHO);8.34(1H, s, BTD—H);8.05(1H, s, BTD—H);7.65(1H, s, BTD—H)。化合物 4 的 $^1\text{H-NMR}$ 表征结果如下:10.93(2H, s, —CHO);8.36(2H, s, Ar—H)。

1.2.4 N-乙醇胺基苯基三苯基碘化磷的合成

将 N-苯基乙醇胺(5g, 36.4mmol)、三苯基磷(9.547g, 36.4mmol)、甲醛溶液(1.094g, 36.4mmol)和碘化钾(6.051g, 36.4mmol)溶解在 30mL 三氯甲烷中,加入 6.66mL 乙酸,将混合液加热回流 10h,自然冷却至室温,蒸馏脱除溶剂,将产物在无水乙醚中重结晶得到白色固体 17.67g,产率为 90%。

1.2.5 (4-(N-乙醇胺基)苯乙烯基)苯并[c][1,2,5]噻二唑的合成及表征

将化合物 3(0.1g, 0.61mmol)溶于二氯甲烷中,加入 N-乙醇胺基苯基三苯基碘化磷(0.289g, 5.3mmol)和叔丁醇钾(0.5936g, 5.3mmol),将混合物在室温下搅拌 2h,得到红色固体。减压蒸馏旋干溶剂,用石油与乙酸乙酯体积比为 3:1 的洗脱剂进行硅胶柱层析分离提纯,得到化合物 C1 1.183g,产率为 70%。

化合物 C1 的 $^1\text{H-NMR}$ 表征结果如下:7.86(H, t, BTD—H);7.62(H, t, BTD—H);7.50(2H, d, Ar—H);7.45(H, t, BTD—H);6.72(2H, d, Ar—H);3.90(2H, t, CH_2);3.39(2H, t, CH_2)。

1.2.6 (4-(N-乙醇胺基)苯乙烯基)苯并[c][1,2,5]噻二唑-4-甲醛的合成及表征

将化合物 3(0.1g, 5.2mmol)溶于二氯甲烷中,加入 N-乙醇胺基苯基三苯基碘化磷(0.289g, 5.3mmol)和叔丁醇钾(0.5936g, 5.3mmol),将混合物在室温下搅拌 2h,得到红色固体。减压蒸馏旋干溶剂,用石油与乙酸乙酯体积比为 5:1 的洗脱剂进行硅胶柱层析分离提纯,得到化合物 C2 1.183g,产

率为 70%。

化合物 C2 的 $^1\text{H-NMR}$ 表征结果如下: 10.67 (H, s, CHO); 8.19 (H, s, CH=CH); 8.08 (H, d, BTD-H); 7.78 (H, d, CH=CH); 7.59 (2H, d, Ar-H); 7.57 (H, d, BTD-H); 6.82 (2H, d, Ar-H); 3.89 (2H, t, CH₂); 3.60 (2H, t, CH₂)。

1.3 荧光量子产率的计算

将光谱纯四氢呋喃 (THF) 和盐酸水溶液按体积比 1:19 配成 pH 不同的溶液。首先测定探针 C1 和 C2 在不同溶剂中的荧光光谱和紫外吸收光谱, 然后以罗丹明 B 作为参照物, 测定 C2 在不同溶剂中的荧光量子产率。待测溶液浓度应使得紫外-可见分光光度计在波长 365nm 处的紫外吸收强度处于 0.04~0.06 之间, 在此吸收范围内测试结果真实可信, 然后把所测数据带入公式进行计算:

$$QY = QY_{\text{ref}} \frac{\eta^2}{\eta_{\text{ref}}^2} \frac{I}{A} \frac{A_{\text{ref}}}{I_{\text{ref}}} \quad (1)$$

式中, QY 为荧光量子产率, %; η 为溶液的折射率; A 为波长 365nm 处的吸光度; I 为化合物溶液荧光发射光谱的积分面积; QY_{ref} 为罗丹明 B 的荧光量子产率, %; η_{ref} 为罗丹明 B 的折射率, A_{ref} 为波长 365nm 处罗丹明 B 的吸光度, I_{ref} 为罗丹明 B 溶液荧光发射光谱的积分面积。

2 结果与讨论

2.1 $^1\text{H-NMR}$ 表征

以苯并噻二唑为原料, 经氯甲基化、水解合成带有 2 个苄醇基的化合物, 经 PCC 氧化成功合成 2,1,3-苯并噻二唑-4,7-二甲醛以及 2,1,3-苯并噻二唑-4-甲醛, 生成的醛与 N -羟乙基苯胺磷叶立德经过维蒂希 (Wittig) 反应形成具有 D- π -A 结构的荧光探针 C1 和 C2。利用核磁共振氢谱仪对每步反应合成的产物结构进行表征, 结果表明成功制备带有 pH 响应基团的荧光探针 C1 和 C2。

2.2 UV-Vis 分析

将荧光探针 C1 和 C2 (浓度均为 1×10^{-5} mol/L) 分别溶于有机溶剂三氯甲烷、甲苯、THF、乙醇和二氧六环中, 利用紫外-可见分光光度计进行测试, 荧光探针 C1 和 C2 的 UV-Vis 谱图见图 1。由图可知: 在不同的溶剂中, 2 种荧光探针最大吸收峰的位置不同, C1 在波长 330nm 附近的吸收峰归因于苯并噻二唑基团特有的共轭体系中 π - π^* 电子跃迁; 而 C2 在波长 450nm 附近的吸收峰则是由分子内电荷转移效应引起的, 从侧面可以证明醛基的引入, 导致

C2 分子内电荷转移程度更大。

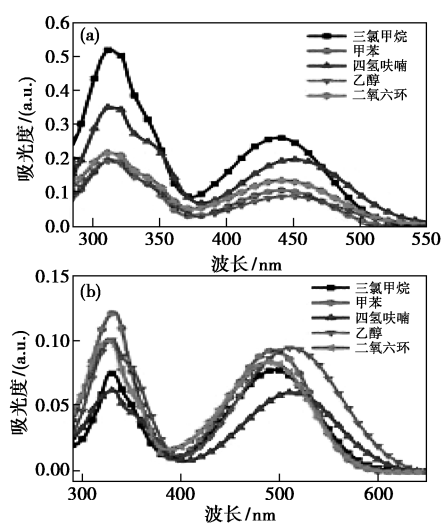


图 1 荧光探针 C1 和 C2 在不同溶剂中的 UV-Vis 谱图
[(a) C1; (b) C2]

将浓度为 1×10^{-5} mol/L 的荧光探针 C2 分别溶于甲苯、氯仿、二氯甲烷、THF 和丙酮中, 测定其紫外吸收光谱, 在波长 365nm 处 C2 紫外光谱的吸收强度为 0.05。以罗丹明 B 作为参照, 测定 C2 在不同溶剂中的光物理性能参数 (见表 1)。由表可知: 荧光探针 C2 在甲苯中的荧光量子产率最高, 达 36.3%, 其 Stokes 位移均大于 100nm, 将 C2 应用于造影剂应用潜力巨大^[28-30]。

表 1 荧光探针 C2 在不同溶剂中的光物理性能参数

溶剂	$\epsilon / (\text{mol} \cdot \text{cm}^{-1})$	τ / ns	$QY / \%$	$\Delta\lambda / \text{nm}$
甲苯	0.87×10^{-4}	2.32	36.3	109
氯仿	0.80×10^{-4}	2.21	30.7	137
二氯甲烷	0.92×10^{-4}	1.89	17.9	148
THF	0.98×10^{-4}	2.15	13.6	151
丙酮	0.71×10^{-4}	1.98	11.2	173

注: ϵ 为摩尔消光系数; τ 为荧光寿命; QY 为荧光量子产率; $\Delta\lambda$ 为 Stokes 位移。

2.3 pH 滴定实验

将光谱纯 THF 和盐酸水溶液按体积比 1:19 配成 pH = 0, 0.08, 0.23, 0.73, 0.88, 1.17, 1.36, 1.42, 1.57, 1.68, 1.78, 2.11, 2.31, 2.57, 2.71, 3.04 的溶液, 在激发波长 420nm、狭缝 2.5nm 的条件下对荧光探针 C1 和 C2 进行 pH 滴定实验。THF/盐酸水溶液 pH 不同时 C1 和 C2 的荧光光谱图见图 2。从图 2(a) 可以看出: pH 从 0 增加到 3.04 时, C1 的荧光强度未呈规律性变化。从图 2(b) 可以看出: 随着 pH 的增加, C2 的荧光强度呈下降趋势; 当

pH=0 时, C2 在波长 517nm 处的荧光强度最大, 为 261.8; 随着 pH 增大到 3.04 时, C2 在波长 517nm 处的荧光强度逐渐减弱到 3.8, 荧光衰减倍数为 68.9 倍, 并且在整个滴定过程中, C2 的发射光谱并没有太大移动, 这也从侧面说明 C2 在 pH=0~3.04 范围内, 具有较好的响应性。将 C2 在波长 517nm 处的最大荧光强度进行与 pH 拟合, 得到最大荧光强度与 pH 的拟合曲线图(见图 3), 通过计算得到 C2 的 pK_a 等于 1.56, 相关系数 $R^2=0.996$ 。由图可以看出, 曲线拟合性较好, 有利于监测极酸性条件下生物体的 pH。

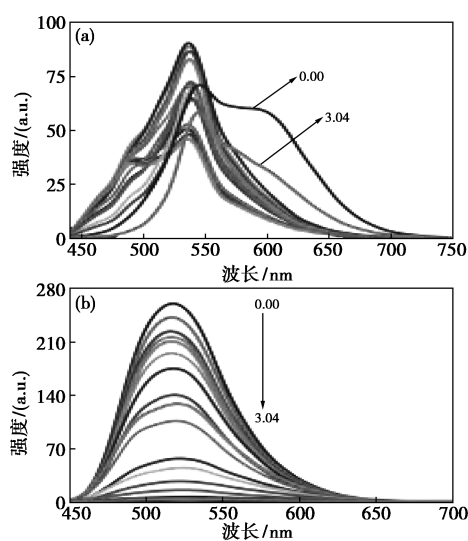


图 2 THF/盐酸水溶液 pH 不同时荧光探针 C1 和 C2 的荧光光谱图
[(a) C1; (b) C2]

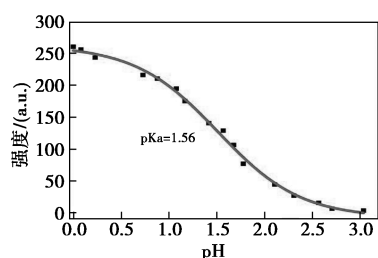


图 3 荧光探针 C2 的最大荧光强度与 pH 的拟合曲线图

2.4 荧光探针 C2 的紫外吸收性能分析

将光谱纯 THF 和盐酸水溶液按体积比 1:19 配成 pH 不同的溶液, 考察 pH 不同条件下荧光探针 C2 的紫外吸收性能, 其 UV-Vis 谱图见图 4。由图 4(a) 可知: pH=0~2.57 时, C2 的紫外-可见吸收峰逐渐减弱; 而 pH=2.57~3.04 时, C2 在波长 403nm 处的吸收峰逐渐消失; C2 在波长 489nm 处形成的新吸收峰[图 4(b)]也随着 pH 的增加而减弱。出现这种现象的原因可能是在 pH 不同条件

下, C2 分子中不同的响应基团被质子化, 使 C2 分子电荷转移程度发生变化。

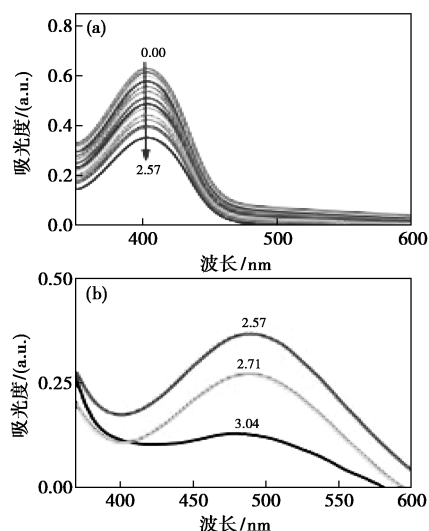


图 4 pH 不同时荧光探针 C2 的 UV-Vis 谱图
[(a) pH=0~2.57; (b) pH=2.57~3.04]

实验过程中发现: pH=0 时 THF/盐酸水溶液为淡黄色; pH=2.37 时溶液为紫褐色; pH=2.57 时溶液为深褐色, 与紫外吸收光谱呈现对应关系。pH>2.57 的样品, 其颜色基本上没有明显变化, 说明在波长 403nm 处的吸收峰不再是强度最大的吸收峰。C2 的 UV-Vis 谱图分析也证明, pH 在 0~2.57 范围内其质子化作用趋于稳定。

2.5 荧光探针 C2 对金属离子的响应研究

将光谱纯 THF 和盐酸水溶液按体积比 1:19 配成 pH=1.0 的溶液, 在 C2 浓度为 5×10^{-5} mol/L, 金属离子 Hg^{2+} , Zn^{2+} , Mg^{2+} , Fe^{2+} , Ca^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , K^{+} , Na^{+} , Mn^{2+} , Co^{2+} , Ag^{+} , Fe^{3+} , Cd^{2+} 和 Pb^{2+} 浓度均为 $100 \mu\text{mol/L}$ 条件下, 考察金属离子对荧光探针 C2 荧光强度的影响(见图 5)。由图可以看出: 金属离子对 C2 的荧光强度没有显著影响。由此可知, 合成的荧光探针 C2 具有出色的抗干扰能力, 在 pH 检测方面专一性强。

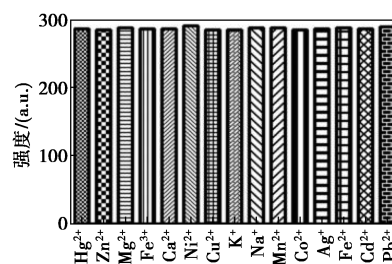


图 5 金属离子对荧光探针 C2 荧光强度的影响

2.6 荧光探针 C2 的稳定性研究

将光谱纯 THF 和盐酸水溶液按体积比 1:19

配成 pH=1.0 的溶液,在荧光探针 C2 浓度为 5×10^{-5} mol/L 条件下,通过紫外灯照射考察 C2 的稳定性,每隔 5min 左右测一次荧光强度,连续照射 70min。在波长 517nm 处 C2 荧光强度随照射时间的变化曲线图见图 6。由图看出,紫外灯照射 70min 后,C2 的荧光强度变化不大,说明合成的荧光探针 C2 在酸性体系中光稳定性较高,在生物体检测或者体外检测 pH 方面有巨大的应用潜力。

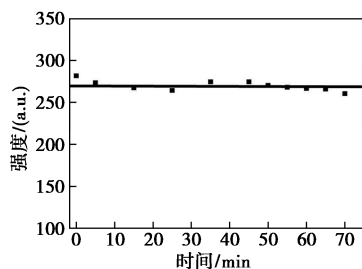


图 6 C2 荧光强度随照射时间的变化曲线图

3 结论

采用简单的合成方法,成功设计合成了 *N*-羟乙基苯胺为推电子基团、苯并噻二唑为吸电子基团的具有推拉共轭结构的荧光探针 C1 和 C2。苯并噻二唑基荧光探针 C2 的 pK_a 为 1.56,其具有较大的 Stokes 位移(>100 nm)以及专一性强、光稳定性高的特点且对金属离子的抗干扰能力强,对于极酸性条件下生物体的 pH 检测具有超敏感性,同时在生物造影方面也具有潜在的应用前景。

参考文献

- [1] 周健,罗勇,龙腾锐,等.胞外聚合物、 Ca^{2+} 及 pH 值对生物絮凝作用的影响[J].中国环境科学,2004,24(4):437-441.
- [2] 董德刚,常德安,孙文平,等.乳酸杆菌体外对阴道菌群及 pH 值生物学影响的研究[J].中国微生态学杂志,1996,8(2):17-20.
- [3] 罗健东,郑平香,陈修,等.细胞内 pH 与细胞凋亡[J].生命科学,1997,9(5):218-221.
- [4] 卢昌亚.运动性肌肉疲劳和细胞 pH[J].山东体育学院学报,2001,17(3):26-27.
- [5] 高霞,商贵芹,徐磊,等.一种新型的比例荧光探针用于水相中 pH 传感[J].南昌大学学报理科版,2006,30(9):284-286.
- [6] 赵娜,董坤,丰平,等.骨髓间充质干细胞在肝癌前病变形成过程中的分化[J].中国病理生理杂志,2010,5(10):2002.
- [7] 孙辉.pH 荧光探针的构筑[D].南京:南京大学,2011.
- [8] 苏美红,聂丽华,马会民,等.pH 荧光探针的研究进展[J].分析科学学报,2005,21(2):210-214.
- [9] 向德成,刘恒,孟庆华,等.一种耐光漂白的碳菁型 pH 荧光探针的合成与细胞成像[J].化学学报,2013,71(10):1435-1440.
- [10] 马永山,张凤霞,孙友敏,等.水溶性花二酰亚胺类衍生物 pH

- 荧光探针的合成及表征[J].发光学报,2011,32(3):251-255.
- [11] 徐学涛,杜志云,卢宇靖,等.一种具有双重功能的可视化 pH 荧光探针的合成及光谱研究[J].分析测试学报,2011,30(10):1183-1186.
- [12] 李晓花,董素英,段学军,等.一种新的荧光素类荧光探针的设计合成及其对血清中组氨酸的选择性标记[J].高等学校化学学报,2003,24(11):1984-1986.
- [13] 韩洁,李剑利,贺怀贞,等.新型荧光素类细胞钙离子荧光探针 Fluo-Cl 的设计、合成及表征[J].高等学校化学学报,2008,29(10):2003-2006.
- [14] 蒋琳,蔡丽波,尹守春,等.新型 BODIPY 荧光探针的光谱性能研究[J].杭州师范大学学报:自然科学版,2012,11(6):481-484.
- [15] 周钰.含吡啶类的新型不对称 BODIPY 荧光探针的合成与应用[D].上海:华东理工大学,2010.
- [16] 李晨,谭芬,王兵,等.新型 BODIPY 荧光探针荧光性质的研究[J].湖北第二师范学院学报,2017,5(8):11-15.
- [17] 王晓春,刘晓端,杨永亮,等.罗丹明类荧光探针在重金属和过渡金属离子检测中的应用[J].光谱学与光谱分析,2010,30(10):2693-2699.
- [18] 袁跃华,冯峰,田茂忠,等.罗丹明类荧光探针的合成及对铜离子的检测[J].高等学校化学学报,2011,32(1):62-66.
- [19] 陈康裕.新型香豆素类荧光化合物和荧光探针的合成及性质研究[D].西安:西北大学,2010.
- [20] 刘江,张小琴,韩隽,等.香豆素类荧光探针在检测方面的研究进展[J].浙江化工,2010,41(9):27-31.
- [21] Sage S O, Jobson T M, Rink T J, et al. Agonist-evoked changes in cytosolic pH and calcium concentration in human platelets; studies in physiological bicarbonate[J]. Journal of Physiology, 1990, 420(1):31-45.
- [22] Li Z, Li L J, Xie Z, et al. Benzimidazole-BODIPY as optical and fluorometric pH sensor[J]. Dyes & Pigments, 2016, 128(5):165-169.
- [23] 谭甲莲.新型罗丹明类 pH 荧光探针的设计及其生物应用[D].重庆:西南大学,2016.
- [24] 王君玉.基于七甲川氨基菁类荧光染料的钯探针和 pH 探针的合成与研究[D].大连:大连理工大学,2013.
- [25] 李思远.某铁矿酸性矿山废水区域嗜酸微生物的多样性研究[D].北京:中国地质大学(北京),2014.
- [26] Xu Y, Jiang Z, Xiao Y, et al. A new fluorescent pH probe for extremely acidic conditions[J]. Analytica Chimica Acta, 2014, 820(24):146-151.
- [27] Zhang X, Jing S Y, Huang S Y, et al. New fluorescent pH probes for acid conditions[J]. Sensors & Actuators B Chemical, 2015, 206(12):663-670.
- [28] 肖延蒙.钆配合物磁共振成像造影剂的合成与性能研究[D].北京:中国科学院大学,2014.
- [29] 柳波,沈永嘉,董黎芬.大 Stokes 位移的荧光化合物[J].感光材料,1995,3(6):10-13.
- [30] 刘超,孙辉,杨晓亮,等.一个具有大 Stokes 位移的苯并噻唑类 pH 荧光探针[J].无机化学学报,2011,27(11):2121-2127.

收稿日期:2018-03-15

修稿日期:2019-04-28