

# 一种含有 2-吡啶基噻吩的噻唑小分子的合成及其对 $\text{HSO}_3^-$ 的识别

唐定国, 曾榕清, 姚凯月, 李襄宏

(中南民族大学 化学与材料科学学院, 武汉 430074)

**摘要** 以 1-乙基碘化-2-甲基苯并噻唑为原料, 合成了一种新的噻唑衍生物(化合物 1), 并通过  $^1\text{H}$  NMR 和 MS 谱表征了其结构. 以检测水溶液中  $\text{HSO}_3^-$  为目的, 利用紫外-可见光谱研究了  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{ClO}_4^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Ac}^-$ ,  $\text{HS}^-$ ,  $\text{HSO}_3^-$  等常见阴离子对化合物 1 光谱的影响. 结果表明: 化合物 1 识别  $\text{HSO}_3^-$ , 响应时间快、检测限低( $0.21 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ); 化合物 1 也能识别  $\text{HS}^-$ , 其检测限为  $2.5 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ , 但需较长的反应时间. 因此, 在短时间、低浓度下,  $\text{HS}^-$  对  $\text{HSO}_3^-$  的识别无明显干扰. 此新的噻唑衍生物可用于快速选择性检测  $\text{HSO}_3^-$ .

**关键词** 亚硫酸氢根; 硫氢根; 噻唑衍生物; 离子识别

中图分类号 O625 文献标识码 A 文章编号 1672-4321(2018)02-0020-04

## Synthesis of Thiazole Small Molecule Containing 2-Pyridylthiophene and Its Recognition of $\text{HSO}_3^-$

Tang Dingguo, Zeng Rongqing, Yao Kaiyue, Li Xianghong

(College of Chemistry and Materials Science, South-Central University for Nationalities, Wuhan 430074, China)

**Abstract** A new thiazole derivative (compound 1) was synthesized from 2-methyl-1-ethyl benzothiazole iodide, and then characterized by  $^1\text{H}$  NMR and MS. For the purpose of detection of  $\text{HSO}_3^-$  in aqueous solution, the interactions between the compound and some common anions, including  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{ClO}_4^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Ac}^-$ ,  $\text{HS}^-$  and  $\text{HSO}_3^-$  were studied by UV-Vis spectroscopy. The results showed that  $\text{HSO}_3^-$  could be recognized by compound 1 with fast response time and low detection limit ( $0.21 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ). Compound 1 also displayed recognition of  $\text{HS}^-$  with a detection limit of  $2.5 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ , but the process took much longer time. Thus the presence of  $\text{HS}^-$  presented no obvious interference for detecting  $\text{HSO}_3^-$  in a short time and low concentration. The new thiazole derivative can therefore be used for the rapid and selective detection of  $\text{HSO}_3^-$ .

**Keywords**  $\text{HSO}_3^-$ ;  $\text{HS}^-$ ; thiazole derivative; ion recognition

随着化学化工、生物、医药及环境学科的迅速发展, 对阴离子的高效识别与传感已成为研究的热点.  $\text{HSO}_3^-$  可作为食品和药品添加剂, 具有防腐、抗氧化、保鲜和抑制酶促褐变等作用.  $\text{HSO}_3^-$  在生理过程中起到积极作用, 包括血管舒张、抗高血压、调节血管平滑肌和心脏通道功能<sup>[1, 2]</sup>, 但是过量摄入会引发哮喘、呼吸困难、荨麻疹和肠胃不适等<sup>[3]</sup>. 在工业排放的大量废气中,  $\text{SO}_2$  作为有毒有害气体, 可经呼吸系统进入人体或动物, 经叶面气孔进入植物体内后, 能与水结

合再分解为其衍生物  $\text{SO}_3^{2-}$  和  $\text{HSO}_3^-$ <sup>[4, 5]</sup>. 过量的  $\text{SO}_2$  极易转化为  $\text{HSO}_3^-$  而引起酸雨, 破坏陆地生态系统和水域生态系统. 因此, 发展新的选择性好、方便、灵敏度高的检测阴离子的分析方法具有重要意义.

目前检测  $\text{HSO}_3^-$  的方法主要有化学发光法<sup>[6]</sup>、磷光光谱分析法<sup>[7]</sup>、电化学分析法<sup>[8]</sup> 和离子选择性电极法<sup>[9, 10]</sup> 等. 然而, 这些方法或选择性差, 或需要复杂的样品预处理, 或灵敏度不足以达到样品的检测要求. 相较而言, 利用吸收光谱和荧光光谱设计的离子传感

收稿日期 2017-10-11

作者简介 唐定国(1978-) 男, 副教授, 博士, 研究方向: 无机材料, E-mail: tdgpk@mail.scuec.edu.cn

基金项目 国家自然科学基金资助项目(21301196); 湖北省自然科学基金资助项目(2012FFB07405)

器无需借助昂贵的仪器设备, 可通过“裸眼”观察来检测, 在实际应用中更为简便、直观, 具有高选择性、高灵敏度、低检测限、操作简单等优点<sup>[11, 12]</sup>, 颇受青睐。

本文以 1-乙基碘化-2-甲基苯并噻唑为原料, 与 5-(2-吡啶基) 噻吩-2-甲醛反应制备得到目标产物 **1** (合成路线如图 1)。用  $^1\text{H}$  NMR 和 MS 对该化合物进行了表征, 并利用紫外-可见光谱研究了  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{ClO}_4^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Ac}^-$ ,  $\text{HS}^-$ ,  $\text{HSO}_3^-$  等阴离子对化合物 **1** 光谱的作用情况。该化合物在  $\text{CH}_3\text{CN}/\text{HEPES}$  ( $\text{pH} = 7.0$ , 体积比 1 : 99) 中与  $\text{HSO}_3^-$  和  $\text{HS}^-$  发生亲核加成反应, 打破了其共轭结构, 导致紫外光谱蓝移 137 nm, 颜色由深黄色变为无色, 裸眼即可识别。

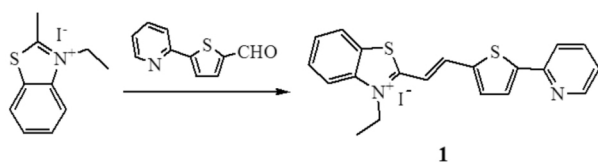


图 1 化合物 **1** 的合成路线

Fig.1 The synthetic route of the compound **1**

## 1 实验部分

### 1.1 仪器和试剂

紫外可见分光光度计 (Shimadzu UV-2550 型, 日本岛津), 核磁共振仪 (AVANCE III-500 MHz 型, 瑞士 Bruker), 质谱仪 (AB Sciex MALDI-TOF-TOF, 北京柏莱斯特科技), 4-(2-噻吩基) 苯甲醛按文献 [13] 合成, 并通过  $^1\text{H}$  NMR 表征。其他所用试剂购自国药集团化学试剂有限公司, 均为分析纯, 除特别注明外, 未进行纯化。

### 1.2 1-乙基碘化-2-甲基苯并噻唑的合成

根据文献 [14] 合成 1-乙基碘化-2-甲基苯并噻唑。称取 2-甲基苯并噻唑 (1.0145 g, 6.80 mmol) 于三口烧瓶中, 用真空泵抽干 2-甲基苯并噻唑, 加入碘化乙烷 (1.2845 g, 8.24 mmol), 无水乙腈 (15 mL), 通入氩气, 回流 24 h, 停止反应, 冷却至室温, 有固体析出, 减压抽滤, 滤渣用石油醚洗涤 3 次, 真空干燥后, 得到浅绿色固体 0.8450 g, 产率为 37%。 $^1\text{H}$  NMR (400 MHz, Acetonitrile- $d_3$ ),  $\delta$ : 8.26 (d,  $J = 8.2$  Hz, 1H), 8.14 (d,  $J = 8.5$  Hz, 1H), 8.01~7.87 (m, 1H), 7.82 (t,  $J = 7.7$  Hz, 1H), 4.70 (q,  $J = 7.4$  Hz, 2H), 3.13 (s, 3H), 1.55 (t,  $J = 7.4$  Hz, 3H)。

### 1.3 化合物 **1** 的合成

依次加入 1-乙基碘化-2-甲基苯并噻唑 (0.0510 g, 0.17 mmol), 5-(2-吡啶基) 噻吩-2-甲醛 (0.0394 g, 0.21 mmol), 无水乙醇 (10 mL) 于三口烧瓶中, 通入氩气, 搅拌, 于 80  $^\circ\text{C}$  回流 24 h, 停止反应, 冷却至室温, 有大量橘红色固体析出, 减压抽滤, 固体用  $V$ (石油醚) :  $V$ (乙酸乙酯) = 3 : 1 的混溶液洗涤 3 次, 真空干燥后, 得到 0.050 g 红色固体 **1**, 产率为 57%。 $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CD}_3\text{CN}$ , 400 MHz),  $\delta$ : 8.58 (s, 1H), 8.25 (q,  $J = 8.30$  Hz, 2H), 8.04 (d,  $J = 7.72$  Hz, 1H), 7.93~7.84 (m, 3H), 7.77 (d,  $J = 4.68$  Hz, 3H), 7.45~7.34 (m, 2H), 4.78 (q,  $J = 6.60$  Hz, 2H), 1.56 (t,  $J = 6.90$  Hz, 3H)。MS (MALDI-TOF, CHCA):  $m/z$  calculated for 348.97 ( $\text{M}^+ - \text{H}^+$ ), found: 348.97。

### 1.4 阴离子与化合物 **1** 作用的滴定实验

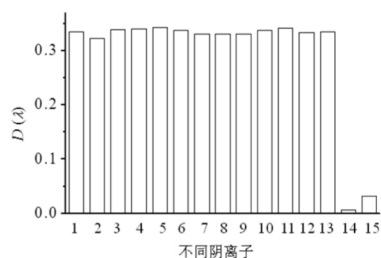
准确称取该化合物 0.0040 g, 并用少量乙腈溶解后转移至 10 mL 容量瓶中定容得到浓度为  $0.9 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$  的储备液。移取储备液 33  $\mu\text{L}$ , 用  $\text{CH}_3\text{CN}/\text{HEPES}$  缓冲液 [ $20 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ ,  $\text{pH} = 7.0$ ,  $V(\text{CH}_3\text{CN}) : V(\text{HEPES}) = 1 : 99$ ] 稀释得到浓度为  $10 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$  的溶液, 在光谱仪上测试得到其紫外-可见吸收光谱。

用移液枪移取 3 mL 化合物 **1** 溶液 [ $10 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ,  $V(\text{CH}_3\text{CN}) : V(\text{HEPES}) = 1 : 99$ ] 于 1 cm 光程长的石英槽中, 以微量注射器取定量的阴离子储备液逐步加入到石英槽内, 静置 3 min 充分混合, 再测定其紫外-可见吸收光谱。阴离子的总加入量不超过 150  $\mu\text{L}$ , 以保证溶液体积无明显变化。

## 2 结果与讨论

### 2.1 紫外-可见吸收光谱研究化合物 **1** 对不同阴离子及氨基酸的识别

在 HEPES 缓冲体系中, 研究了化合物 **1** ( $10 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ) 与不同阴离子作用的紫外-可见光谱变化情况, 并作出其在 437 nm 处吸光度的柱形图, 结果见图 2。如图 2 所示: 当分别加入  $500 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$  的  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{ClO}_4^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Ac}^-$ , gly, Cys, Hcys 等阴离子及氨基酸时, 其位于 437 nm 的吸收峰强度无明显变化; 而加入  $\text{HSO}_3^-$  之后, 其位于 437 nm 处的最大吸收峰强度几乎降为 0。值得一提的是, 当加入  $\text{HS}^-$  时, 437 nm 处的吸收峰强度明显降低, 但未完全消失。由此可见, 在常见阴离子中, 仅  $\text{HSO}_3^-$  和  $\text{HS}^-$  对化合物 **1** 的 UV-Vis 吸收光谱有显著作用。



1~15)  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ ,  $\text{Ac}^-$ ,  $\text{ClO}_4^-$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ ,  
 $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ , gly, Cys, Hcys,  $\text{HSO}_3^-$ ,  $\text{HS}^-$

图2 化合物1与500  $\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 不同阴离子混合后的吸光度图

Fig.2 Absorption spectra of compound 1 in the presence of 500  $\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$  of different anions

## 2.2 紫外-可见吸收光谱研究化合物1对 $\text{HSO}_3^-$ 的识别

化合物1与不同浓度的  $\text{HSO}_3^-$  作用的紫外-可见吸收光谱滴定结果见图3。如图3所示:向化合物1溶液中加入  $\text{HSO}_3^-$  后,它在437 nm处的吸光值逐渐降低,300 nm处的吸光值逐渐增强。当加入  $\text{HSO}_3^-$  的浓度达到  $2\ \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$  最大吸收峰强度降至最低,再继续加入  $\text{HSO}_3^-$  时,溶液的吸收光谱则不再发生明显变化(见图3插图)。此时吸收光谱蓝移了137 nm,溶液颜色由黄色褪为无色。这种吸收光谱和溶液颜色的变化是由于化合物1提供了与  $\text{HSO}_3^-$  进行1,4-加成反应的位点,导致二者反应后,化合物1中的共轭结构被破坏,引起吸收光谱蓝移。

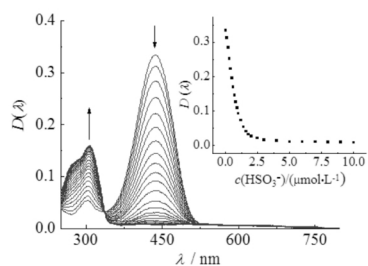


插图:化合物1与  $\text{HSO}_3^-$  的滴定曲线图

图3 化合物1 ( $10\ \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ) 在不同浓度  $\text{HSO}_3^-$  溶液 ( $0\sim 10\ \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ) 中的紫外-可见光谱图

Fig.3 UV-Vis spectra of compound 1 ( $10\ \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ) in the presence of  $\text{HSO}_3^-$  ( $0\sim 10\ \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ )

化合物1在437 nm处的吸光度值与  $\text{HSO}_3^-$  浓度的线性相关曲线结果见图4。从图4可见:化合物1与  $\text{HSO}_3^-$  ( $0\sim 8\ \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ) 有较好的线性关系(线性相关系数  $R^2=0.998$ ),表明化合物1可以用来定量检测  $\text{HSO}_3^-$  的浓度。根据文献计算方法<sup>[15]</sup>,化合物1对  $\text{HSO}_3^-$  的检出限为  $0.21\ \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 。

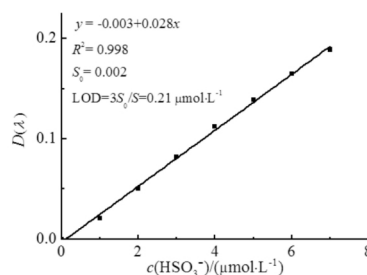


图4 化合物1在437 nm处的吸光度值与  $\text{HSO}_3^-$  浓度的线性相关曲线

Fig.4 Linear relation between absorption of compound 1 at 437 nm and concentration of  $\text{HSO}_3^-$

## 2.3 紫外-可见吸收光谱研究化合物1对 $\text{HS}^-$ 的识别

图5为不同浓度的  $\text{HS}^-$  与化合物1 ( $10\ \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ) 反应的紫外-可见吸收光谱变化图。由图5可知:加入  $\text{HS}^-$  后,其紫外-可见光谱图的峰位变化与  $\text{HSO}_3^-$  基本一致。与  $\text{HSO}_3^-$  相比,尽管二者变化趋势和峰位十分相近,但  $\text{HS}^-$  需要的反应浓度明显增加,且437 nm处的吸收峰不能完全消失。图5插图a为1与  $\text{HS}^-$  反应的滴定曲线,要使二者反应完全,即吸光度不再变化时所需要的  $\text{HS}^-$  达到化合物1本身浓度的20倍以上,大大高于  $\text{HSO}_3^-$  的量。如图5插图b所示,化合物1与  $\text{HS}^-$  ( $0\sim 90\ \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ) 有较好的线性关系(线性相关系数  $R^2=0.994$ ),表明化合物1可以用来定量检测  $\text{HS}^-$  的浓度。经计算,化合物1对  $\text{HS}^-$  的检出限为  $2.5\ \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 。

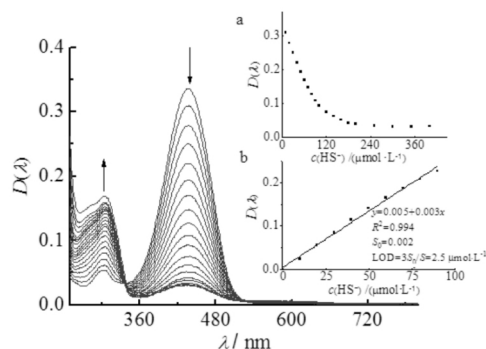


插图:a) 化合物1与  $\text{HS}^-$  的滴定曲线图;b) 化合物1在437 nm处的吸光度值与  $\text{HS}^-$  浓度 ( $0\sim 90\ \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ) 的线性相关曲线

图5 化合物1在不同浓度  $\text{HS}^-$  溶液 ( $0\sim 400\ \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ) 中的紫外-可见光谱图

Fig.5 UV-Vis spectra of compound 1 in the presence of  $\text{HS}^-$  solution ( $0\sim 400\ \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ )

## 2.4 化合物1对 $\text{HSO}_3^-$ 和 $\text{HS}^-$ 响应的动力学研究

图6为化合物1 ( $10\ \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ) 溶液中分别加入不同浓度的  $\text{HSO}_3^-$  和  $\text{HS}^-$  后,其吸收光谱随时间变化的情况。可以看出,化合物1与  $\text{HSO}_3^-$  的反应速度快,且

需要的浓度低, 尤为值得一提的是, 在加入相同浓度 ( $100 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ) 的  $\text{HSO}_3^-$  和  $\text{HS}^-$  后,  $\text{HSO}_3^-$  可引起  $437 \text{ nm}$  处的吸光度值迅速下降, 在  $1 \text{ min}$  时即可达到平衡, 吸光度值接近 0; 而在  $1 \text{ min}$  时,  $\text{HS}^-$  仅引起吸光度下降了 10%, 在  $7 \text{ min}$  时, 溶液在  $437 \text{ nm}$  处的吸光度仍然为初始值的 65%。这一结果表明, 在离子浓度较低的情况下,  $\text{HSO}_3^-$  反应速度更快, 短时间内  $\text{HS}^-$  对  $\text{HSO}_3^-$  的识别无明显干扰, 因此, 化合物 1 可用于快速选择性检测  $\text{HSO}_3^-$ 。

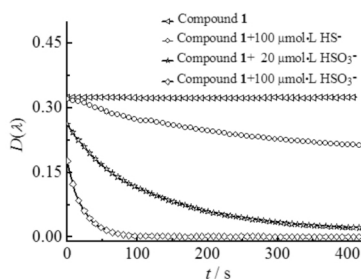


图 6 化合物 1 在不同浓度的  $\text{HSO}_3^-$  和  $\text{HS}^-$  溶液中紫外光谱随时间变化曲线

Fig.6 Time-dependence of UV-Vis absorption changes of compound 1 in the presence of  $\text{HSO}_3^-$  and  $\text{HS}^-$  with different concentrations

### 3 结语

合成了结构新颖, 肉眼可识别  $\text{HSO}_3^-$  的化合物 1, 该化合物在  $\text{CH}_3\text{CN}/\text{HEPES}$  [ $\text{pH} = 7.0$ ,  $V(\text{CH}_3\text{CN}) : V(\text{HEPES}) = 1 : 99$ ] 中与  $\text{HSO}_3^-$  发生亲核加成反应, 破坏其共轭结构, 导致其吸收光谱发生显著蓝移, 颜色由黄色变为无色, 肉眼即可识别, 具有很强的实用性。此外, 化合物 1 对  $\text{HSO}_3^-$  具有响应时间快、检测限低 ( $0.21 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ )、操作简便且检测迅速的特点。尽管  $\text{HS}^-$  的存在可能会对化合物 1 识别  $\text{HSO}_3^-$  造成一定干扰, 但因其反应需要较高浓度和较长时间, 化合物 1 仍然可在离子浓度较低的情况下, 短时间内快速地选择性识别  $\text{HSO}_3^-$ 。

#### 参 考 文 献

- [1] Xu J, Pan J, Jiang X, et al. A mitochondria-targeted ratiometric fluorescent probe for rapid, sensitive and specific detection of biological  $\text{SO}_2$  derivatives in living cells [J]. *Biosens Bioelectron*, 2016, 77: 725-732.
- [2] Li D P, Wang Z Y, Cao X J, et al. A mitochondria-targeted fluorescent probe for ratiometric detection of endogenous sulfur dioxide derivatives in cancer cells [J]. *Chem Commun*, 2016, 52(13): 2760-2763.
- [3] Zhang Y, Guan L, Yu H, et al. Reversible fluorescent

probe for selective detection and cell imaging of oxidative stress indicator bisulfite [J]. *Anal Chem*, 2016, 88(8): 4426-4431.

- [4] Xu X, Ray R, Gu Y, et al. Electrophoretic analysis and purification of fluorescent single-walled carbon nanotube fragments [J]. *J Am Chem Soc*, 2004, 126(40): 12736-12737.
- [5] Sun Y P, Zhou B, Lin Y, et al. Quantum-sized carbon dots for bright and colorful photoluminescence [J]. *J Am Chem Soc*, 2006, 128(24): 7756-7757.
- [6] 王刚. 检测亚硫酸氢根和硫离子的荧光探针的合成及性质研究[D]. 西安: 西北大学, 2012.
- [7] Geng L, Yang X F, Zhong Y, et al. "Quinone-phenol" transduction activated excited-state intramolecular proton transfer: a new strategy toward ratiometric fluorescent probe for sulfite in living cells [J]. *Dyes Pigments*, 2015, 120: 213-219.
- [8] Cardwell T J, Christophersen M J. Determination of sulfur dioxide and ascorbic acid in beverages using a dual channel flow injection electrochemical detection system [J]. *Anal Chim Acta*, 2000, 416(1): 105-110.
- [9] Bramanti E, D'Ulivo L, Lomonte C, et al. Determination of hydrogen sulfide and volatile thiols in air samples by mercury probe derivatization coupled with liquid chromatography-atomic fluorescence spectrometry [J]. *Anal Chim Acta*, 2006, 579(1): 38-46.
- [10] Ubuka T, Abe T, Kajikawa R, et al. Determination of hydrogen sulfide and acid-labile sulfur in animal tissues by gas chromatography and ion chromatography [J]. *J Chromatogr B Biomed Appl*, 2001, 757(1): 31-37.
- [11] 程晓红, 钟志成, 叶婷婷. 反应型化学传感器在阴离子检测中的应用 [J]. *有机化学*, 2016, 36(12): 2822-2842.
- [12] 陈虹蓉, 伍亚男, 陈仕焰, 等. 2-羟基萘甲酰苯甲酰胺衍生物对  $\text{Al}^{3+}$  的肉眼识别和荧光传感 [J]. *应用化学*, 2016, 33(5): 599-605.
- [13] 李襄宏, 苏显龙, 李巧云. 新型环金属钌配合物的合成和  $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Hg}^{2+}$  重金属离子对其吸收光谱的影响 [J]. *中南民族大学学报(自然科学版)*, 2015, 34(1): 23-26.
- [14] Sun Y Q, Liu J, Zhang J, et al. Fluorescent probe for biological gas  $\text{SO}_2$  derivatives bisulfite and sulfite [J]. *Chem Commun*, 2013, 49(26): 2637-2639.
- [15] Paul S, Goswami S, Mukhopadhyay C D. A remarkable ratiometric fluorescent chemodosimeter for very rapid detection of hydrogen sulfide in the vapour phase and living cells [J]. *New J Chem*, 2015, 39(11): 8940-8947.

(责任编辑 刘 钊)