

2-(2-羟基苯基)苯并噻唑的合成及其光学性质

徐浩斌^{1,2}, 邵开源², 胡文祥^{1,2,3*}

¹武汉工程大学化工与制药学院, 湖北 武汉

²北京神剑天军医学科学院京东祥鹤微波化学联合实验室, 北京

³中国人民解放军战略支援部队航天系统部, 北京

Email: huwx@163.com

收稿日期: 2020年11月1日; 录用日期: 2020年11月27日; 发布日期: 2020年12月4日

摘要

2-(2-羟基苯基)苯并噻唑(BTZ)作为一类新型的有机电致发光材料, 因其独特的性质而备受关注。它的光学性质已经得到了明确的阐述, 由于其烯醇式激发态分子存在内质子转移的过程, 从而表现出较大的斯托克斯位移。当BTZ存在于极性较小的溶剂中, 有利于其酮式构型的稳定, 使得激发态分子内质子转移(ESIPT)荧光强度增强, 极性较大的溶剂会导致其正常荧光强度增加。此外, 在羟基对位上接有吸电子基团时, 苯环上电子云密度降低, 同样有利于酮式构型的稳定, 致使ESIPT荧光强度增强。BTZ可由多种方式合成, 本文介绍了三条合成路线, 实验室常利用水杨酸和邻氨基苯硫醇作为BTZ的合成原料, 此法可一步得到产物, 收率较高。2-(2-羟基苯基)苯并噻唑的衍生物, 如锌、铍金属络合物, 同样也表现出优良的光谱性质, 是一类具有广阔开发前景的有机电致发光材料。

关键词

苯并噻唑衍生物, 电致发光, 荧光, 微波或超声波合成

Synthesis and Spectroscopy of 2-(2-Hydroxyphenyl)benzothiazole

Haobin Xu^{1,2}, Kaiyuan Shao², Wenxiang Hu^{1,2,3*}

¹School of Chemical Engineering and Pharmacy, Wuhan Institute of Technology, Wuhan Hubei

²Jingdong Xianghu Microwave Chemistry Union Laboratory, Beijing Shenjian Tianjun Academy of Medical Sciences, Beijing

³Aerospace Systems Division, Strategic Support Troops, Chinese People's Liberation Army, Beijing

Email: huwx@163.com

Received: Nov. 1st, 2020; accepted: Nov. 27th, 2020; published: Dec. 4th, 2020

*通讯作者。

Abstract

The 2-(2-hydroxyphenyl)benzothiazole (BTZ) is a new kind of electroluminescent materials, which has attracted much attention because of its unique properties. Its optical properties have been clearly described, and due to the process of proton transfer in enol excited molecules, the Stokes displacement is relatively large. The presence of BTZ in a less polar solvent was conducive to the stability of its ketone configuration, which enhanced the fluorescence intensity of the excited intramoleculproton transfer (ESIPT), while the normal fluorescence intensity was increased in a more polar solvent. In addition, when the hydroxyl para is attached with electron-withdrawing groups, the electron cloud density on the benzene ring decreases, which is also conducive to the stability of the ketone configuration, resulting in the enhanced fluorescence intensity of ESIPT. Three synthetic routes of BTZ are introduced in this paper. In laboratory, salicylic acid and o-aminobenzmercaptan are often used as raw materials to synthesize BTZ, which can get good yield in one step. Derivatives of 2-(2-hydroxyphenyl)benzothiazole, such as zinc and beryllium metal complexes, also exhibit excellent spectral properties and are a kind of electroluminescent materials with broad development prospects.

Keywords

Benzothiazole Derivatives, Electroluminescence, Fluorescence, Microwave or Ultrasonic Synthesis

Copyright © 2020 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

一直以来, 苯并噻唑类化合物都被广泛应用于显示面板、环境监测、医疗影像、荧光染料等诸多领域[1], 特别是在电致发光领域, 随着近几年来电子产品的广泛普及, 其核心部件显示面板的发光材料得到了迅猛的发展, 出现了一批以有机电致发光器(OLED)为代表的新型显示设备。与传统液晶显示相比较, OLED 显示面板以其高清晰、快响应、广视角、低耗能、低成本等优异特质, 一度被业界认为是最具有发展前景的显示技术[2] [3]。因此, 2-(2-羟基苯基)苯并噻唑等荧光物质作为 OLED 的发光材料得到了全世界化学家的深入研究。

2-(2-羟基苯基)苯并噻唑(BTZ)产生强烈的荧光现象, 主要是羟基和 N 上的孤对电子形成氢键, 使得整个分子形成稳定的平面结构, 由五元杂环和由氢键形成的六元杂化形成易于电子流动的发色基团, 并在紫外光照射下, 吸收能量, 从而发生电子跃迁, 产生强烈的荧光效应, 如图 1。本文在前人的基础上, 对 BTZ 的合成、性质、发光机制以及其金属络合物进行了简要的论述, 为后来的研究者提供一些参考。

2. 2-(2-羟基苯基)苯并噻唑的合成

2-(2-羟基苯基)苯并噻唑, 英文名称 2-(2-Hydroxyphenyl)benzothiazole(BTZ), 其外观呈灰白色晶体状。2-(2-羟基苯基)苯并噻唑的合成早在上个世纪就有报道, 发展至今 BTZ 的合成路线已经较为完善。以下将介绍 3 种 2-(2-羟基苯基)苯并噻唑的合成方法。

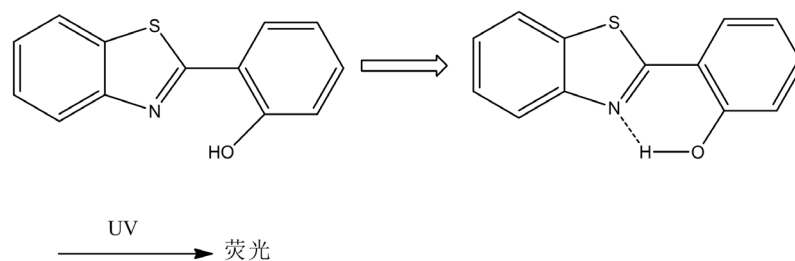


Figure 1. The fluorescence of BTZ

图 1. BTZ 的荧光现象

2.1. 合成路线 1

Robert G Charles 等以水杨酰胺和邻氨基苯硫醇为起始原料，在油浴 220℃ 条件下，反应 4~5 h，然后经过真空蒸馏、重结晶纯化、干燥等步骤后得终产物 2-(2-羟基苯基)苯并噻唑，产率 72% [4]，反应如图 2。该合成路线无需加入溶剂，并且操作快捷，但反应的原料邻氨基苯硫醇毒性较大，同时反应温度较高，在操作过程中必须做好防护措施。

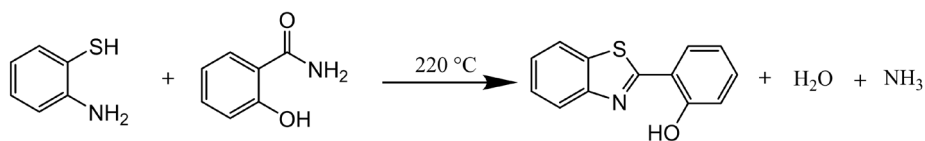


Figure 2. Synthesis route 1 using salicylamide and o-aminobenzene mercaptan as raw materials

图 2. 以水杨酰胺和邻氨基苯硫醇为原料的合成路线 1

2.2. 合成路线 2

王任洁以水杨酸和取代苯胺为起始原料，经过酰化、羟基保护、巯基硫代、Jacobson 关环四步反应最终得到 6 位取代的 BTZ，产率 15~20%，具体反应路线如图 3。该路线为 BTZ 衍生物的合成方法，但将底物取代苯胺替换为苯胺也可应用于 BTZ 的合成[5]。此路线较路线 1 最大的优势在于反应避免了邻氨基苯硫醇的使用，提升了反应的安全性。但是与路线 1 的一步法生成 BTZ 相比，反应步骤过长、副产物过多、反应中间体分离过程复杂，最终导致了该法的产率大大低于路线 1、3，因此该法较为适用于 BTZ 衍生物的合成。

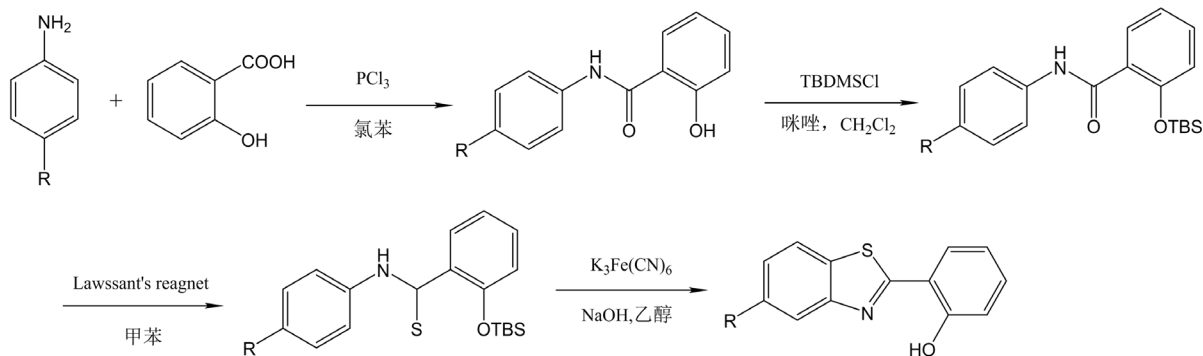


Figure 3. Synthetic route 2 using salicylic acid and substituted aniline as raw materials

图 3. 以水杨酸和取代苯胺为原料的合成路线 2

2.3. 合成路线 3 及其合成实验

陈明强以水杨酸和邻氨基苯硫醇为原料, 甲苯为溶剂, 在 40℃~50℃ 的条件下, 缓慢向反应体系中滴加脱水剂三氯化磷, 滴加完毕后经回流、过滤、干燥、重结晶等流程后得无色晶体, 熔点 130℃~131℃, 收率达 50%。并通过核磁共振氢谱、红外光谱等色谱分析方法对其结构进行进一步确认[6], 反应如图 4。此路线的反应条件温和, 反应原料廉价易得, 但依然存在路线 1 的弊端, 且反应产率略低于路线 1。同时有些研究者应用该合成方法得到 2-(2-羟基苯基)苯并噻唑的收率可达到 90% [7], 因此该路线也被大量的研究者应用于 2-(2-羟基苯基)苯并噻唑衍生物配体的合成中。我们以此路线对化合物进行了合成, 并应用了祥鹤超声波化学仪器: XH-2008DE 智能温控双频超声波合成萃取仪, 进一步缩短了反应时间、提高反应收率。实验过程如下。

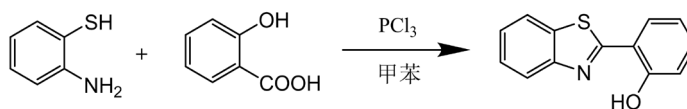


Figure 4. Synthesis route 3 using salicylic acid and o-aminobenzene mercaptan as raw materials

图 4. 以水杨酸和邻氨基苯硫醇为原料的合成路线 3

在装有机械搅拌器、回流冷凝管、滴液漏斗、N₂ 鼓泡装置的 500 ml 四口瓶中, 投入 25 g (0.2 mol) 的邻氨基苯硫醇、27.6 g (0.2 mol) 的水杨酸及 200 ml 的无水甲苯, 在搅拌下, 通入 N₂ 鼓泡, 并加热至 50℃ 左右至固体全部溶解, 然后缓慢滴加 13.8 g 的三氯化磷(原料用量及其规格见表 1)。在滴加过程, 产生大量热量, 若反应过于剧烈实时用冰浴降温, 此时反应液变为越来越粘稠状态。滴加完毕, 搅拌加热至回流, 保持回流温度, 继续搅拌 6 h (超声波条件下 0.5 h), 此时反应液呈澄清溶液状态。静置片刻, 将反应混合液倾倒入 500 ml 的烧杯中, 冷却到室温, 渐渐析出固体。将上述析出的固体过滤, 滤饼经乙醇、水洗, 干燥。将干燥后的产物用三氯甲烷重结晶, 获得无色的 BTZ 结晶。熔点: 129℃~131℃。

Table 1. Raw material dosage and specifications of BTZ synthesis route 3

表 1. BTZ 合成路线 3 的原料用量及规格

药品名称	化学式	分子量	用量		规格
			摩尔数	重量	
邻氨基苯硫醇	C ₆ H ₇ NS	125	0.2 mol	25 g	CP
水杨酸	C ₇ H ₆ O ₃	138	0.2 mol	27.6 g	AR
三氯化磷	PCl ₃	137.5	0.1 mol	13.8 g	AR
无水甲苯				200 ml	CP 无水氯化钙干燥
三氯甲烷				200 ml	AR

3. 2-(2-羟基苯基)苯并噻唑的发光机制

3.1. 激发态分子内质子转移原理

激发态分子内质子转移(ESIPT, excited-state intramolecular proton transfer)是指某些有机分子在光、热、电等条件的作用下, 分子吸收能量从基态跃迁到激发态后, 分子中某一基团上的质子(一般为羟基或氨基上的氢原子)通过分子内氢键或分子间氢键转移到分子内邻近的 N、O 和 S 等这些杂原子上, 形成互变异

构体的过程[8]。该效应广泛存在于自然界，是生物过程中基本的质子转移方式之一。Weller A 通过研究水杨酸甲酯的紫外吸收和荧光光谱，发现其具有异常大的斯托克斯位移，并对该现象进行解释，在 1956 年首次提出了激发态分子内质子转移理论[9]。

3.2. 具有 ESIPT 化合物的光学特性

2-(2-羟基苯基)苯并噻唑作为一类典型的 ESIPT 化合物，在其发生快速分子内异构化的过程中，通常会表现出以下光学特性：较大的斯托克斯位移、四能级跃迁、双波长发射[10]。

2-(2-羟基苯基)苯并噻唑发生质子转移的过程中，会出现烯醇式和酮式的互变异构。因此，处于烯醇式的分子吸收能量从基态 E 跃迁到激发态 E*后，经过 ESIPT 过程转变为酮式激发态 K*再发射光子返回酮式基态 K，而在质子转换过程中酮式激发态和基态之间的能级间隙较烯醇式的窄，导致荧光波长显著变长，从而表现出较大的斯托克斯位移。(其中醇式结构的基态与激发态分别由 E 和 E*代表，则酮式结构的基态与激发态分别由 K 和 K*代表)

经过上述过程后，处于酮式基态 K 的结构，再次经过内质子转移，重新返回到更加稳定的烯醇式结构的基态 E，从而完成 ESIPT 化合物独特的 E-E*-K*-K-E 四能级跃迁循环，如图 5。在整个循环过程中，烯醇式和酮式构型相互转化存在于体系之中，所以处于烯醇式激发态 E*的分子可以直接辐射跃迁返回基态 E，也可以内质子转移形成稳定的酮式激发态后再辐射跃迁到基态 K，此两种辐射跃迁方式分别在短波方向和长波方向发出荧光，表现出双波长发射[11]。

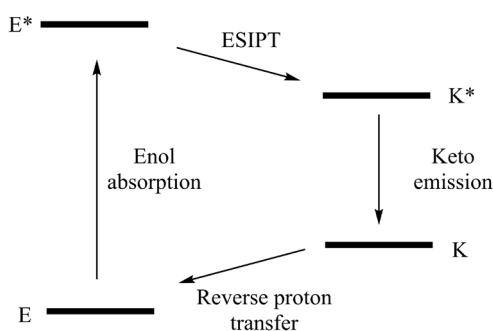


Figure 5. The process of ESIPT for BTZ molecule
图 5. BTZ 分子的 ESIPT 过程

4. 2-(2-羟基苯基)苯并噻唑光谱性质

4.1. ESIPT 对 2-(2-羟基苯基)苯并噻唑光谱性质的影响

由于 2-(2-羟基苯基)苯并噻唑存在上述的酮式和烯醇式的互变异构，此两种不同的结构必然在光谱上表现出不同的性质。如图 6 所示，在各溶剂条件下，BTZ 的吸收光谱中出现了两个强吸收峰和一个弱吸收峰，分别在 287、335 nm 以及 400 nm 左右。一般条件下，整个 2-(2-羟基苯基)苯并噻唑分子体系中以稳定的烯醇式为主，而处于 287、335 nm 的两个强吸收峰正是由烯醇式构型中碳碳双键的 $\pi-\pi^*$ 跃迁所表现出来[12]。此外，郑家金等通过研究 BTZ 在不同极性条件下的谱图规律，同时基于酮式构型基态和激发态之间的能极差，推断酮式构型的吸收峰应该位于 400 nm 处的长波段[13]。

经 335 nm 波长的光激发后，各溶剂中的 BTZ 在荧光光谱中均出现双峰，其峰值分别位于 385 和 512 nm 处。前者归属为 BTZ 烯醇式构型所发射出的荧光，称为正常荧光；而处于 512 nm 处的荧光发射峰具有较大的斯托克斯位移，为酮式构型所发射的荧光，称为 ESIPT 荧光或反常荧光[14] [15]。

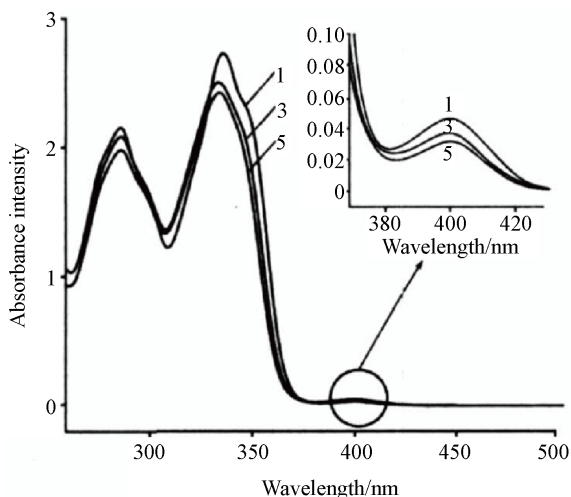


Figure 6. Absorption spectra of BTZ in different solvents [13]

图 6. BTZ 在不同溶剂中的吸收光谱[13]

4.2. 溶剂极性对 2-(2-羟基苯基)苯并噻唑光谱性质的影响

烯醇式和酮式分子结构上的差异，在不同极性的溶剂中同样会表现出不同的稳定性，从而影响其所对应的光谱性质。因此，郑家金等还对 2-(2-羟基苯基)苯并噻唑在不同极性的溶剂条件下的光谱性质进行了全面的研究，并得出以下结论。如图 7 所示(1~5 分别由环己烷和乙醇以不同比例构成的溶剂，极性按顺序依次递增)，在 1~5 号的荧光光谱中，1 号溶剂中的 BTZ 在 385 nm 处所发射的正常荧光强度最低，而位于 512 nm 处的 ESIPT 荧光的荧光强度最强。同时，随着溶剂极性的增强，正常荧光的荧光强度愈来愈强，而 ESIPT 荧光的荧光强度逐渐变弱。以上规律表明，BTZ 所处溶剂的极性越低，越有利于 BTZ 酮式构型的稳定，进一步促进激发态烯醇式构型的内质子转移。当溶剂极性不断增加时，会促使烯醇式构型的 BTZ 形成溶剂化的产物，如图 8 所示。因此，在高极性的溶剂中，I 和 II 构型中的分子内氢键被破坏与溶剂形成分子间氢键，生成产物 III 和 IV。然而在整个溶剂体系中，反式烯醇式构型 II 以及溶剂化产物 III 和 IV 并不能发生质子转移形成酮式构型 V (在 BTZ 分子中 N 与 O 原子之间形成稳定的内氢键是发生质子转移的必要条件)，所以在高极性的条件下，体系中酮式构型的 BTZ 的相对含量势必会降低，从而在荧光光谱上表现出较低的 ESIPT 荧光强度[13]。

4.3. 取代基团对 2-(2-羟基苯基)苯并噻唑光谱性质的影响

众所周知，取代基团的共轭与诱导效应会影响整个分子电子云的分布，从而影响分子的稳定性。同样，在 BTZ 分子中不同的取代基以及不同的取代位置，也会造成其烯醇式与酮式构型稳定性的改变，从而导致其光谱性质发生相应的变化。张志于等系统性地研究了取代基对 BTZ 光谱性质的影响，其研究结果表明，当羟基对位上的接有吸电子基团时，苯环的共轭程度降低，分子能量升高，使得 BTZ 的最大吸收波长向短波方向移动，而被供电子基团取代时则向长波方向移动[16]。

对于荧光光谱而言，我们可以从图 9 中看出，取代基的引入对正常荧光以及 ESIPT 荧光的强度存在一定的影响。当酚羟基的苯环上接有强吸电子基团时，其 ESIPT 荧光峰强度显著增强，这是由于吸电子基团的引入，致使苯环上电子云密度降低，氢氧键稳定性降低，氢质子更易离去，促进了分子的内质子转移过程，整个体系中 BTZ 酮式构型的相对含量增加，从而间接影响了 ESIPT 荧光强度。而在酚羟基苯基环上引入供电子基团时，氢氧键的稳定性增强，从而使得正常荧光的强度随之增强[17]。

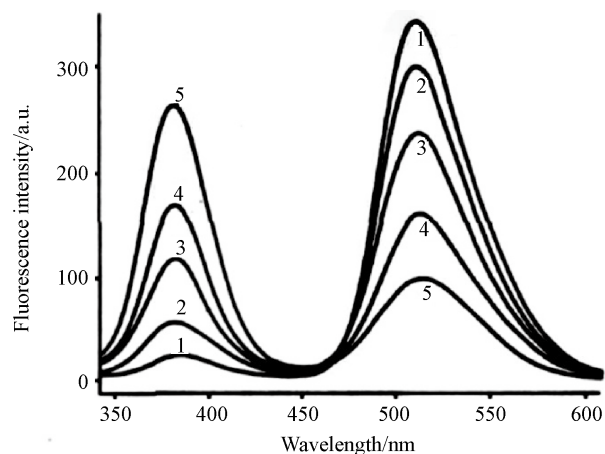


Figure 7. Normalized fluorescence spectra of BTZ in different solvents [13]

图 7. BTZ 在不同溶剂中的归一化荧光光谱[13]

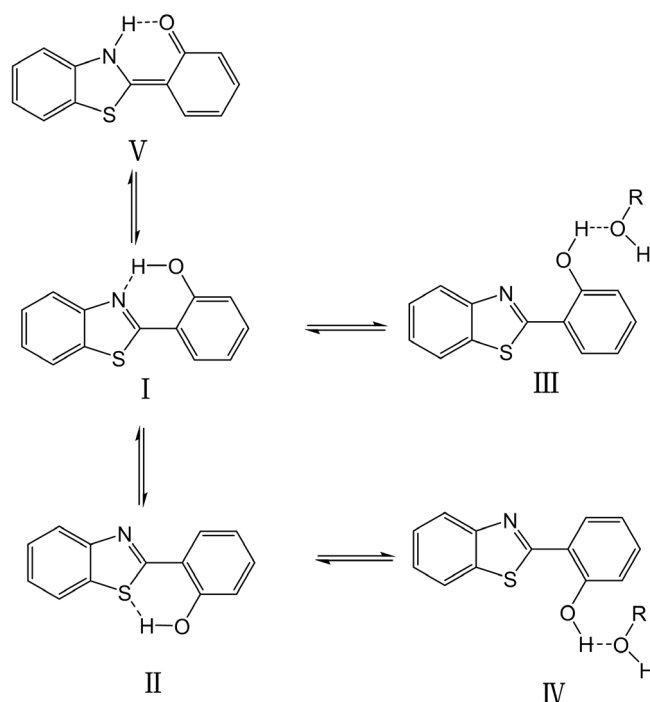


Figure 8. Mutual transform of various enol and keto form of BTZ

图 8. BTZ 中各种烯醇式构型和酮式构型的相互转化

5. 2-(2-羟基苯基)苯并噻唑金属络合物

由于 2-(2-羟基苯基)苯并噻唑分子结构中存在一个大的共轭结构,表现出很强的荧光性能。其与金属原子形成的络合物,同样展现出优良的电致发光性能以及电子传输性能,从而备受化学家的关注。1996 年, Yuji Hamada 教授的课题组合成了 4 种 2-(2-羟基苯基)苯杂环螯合金属锌的配合物,其中 2-(2-羟基苯基)苯并噻唑锌($\text{Zn}(\text{BTZ})_2$)的合成路线如图 10, 并发现 $\text{Zn}(\text{BTZ})_2$ 具有出较宽的光致发光光谱(Photoluminescence Spectroscopy, PL 谱) [18]。同时还表现出绿白色发光,在应用于有机电致发光器件的全彩显示上有着巨大的前景。

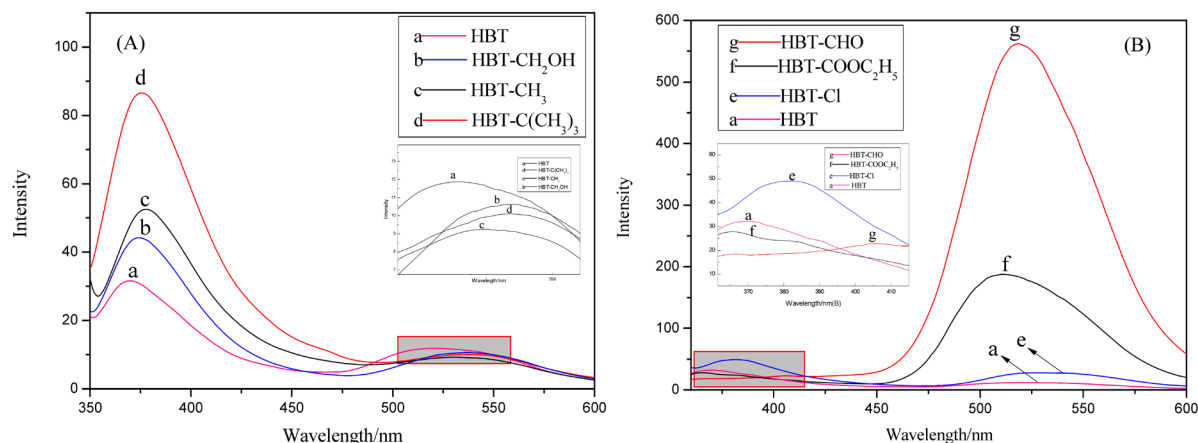


Figure 9. Fluorescence emission spectra of HBT and its electron donor (A) and electron acceptor (B) derivatives [17]
图 9. BTZ 及其电子给体(A)和电子受体(B)衍生物的荧光发射光谱[17]

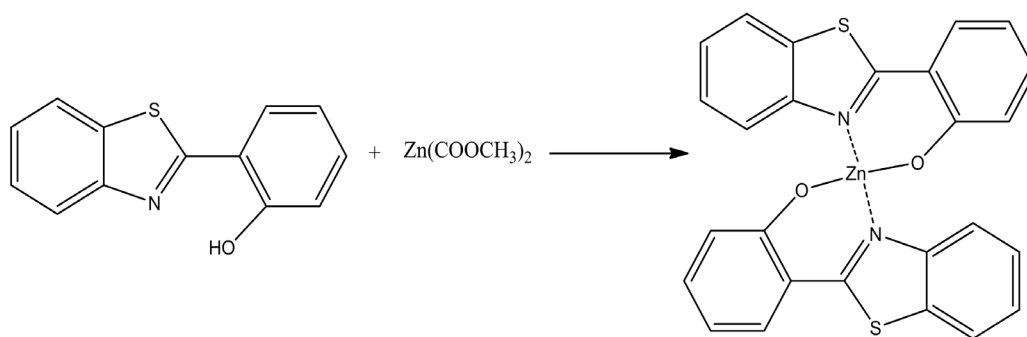


Figure 10. The synthesis route of $Zn(BTZ)_2$
图 10. $Zn(BTZ)_2$ 的合成反应式

许慧侠等合成了一种新型的苯并噻唑有机金属配合物 2-(2-羟基苯基)苯并噻唑铍($Be(BTZ)_2$), 并通过红外光谱、热重/差分析法对其结构进行表征。该络合物的粉末在 365 nm 紫外光激发下, 产生的发光峰位于 465 nm, 色纯度为 0.7491, 在 HTF 溶液中激发波长为 344、416 nm, 发射波长位于 444 nm, 斯托克斯位移 28 nm [19]。此外在热重/差分析法中该物质表现出相当好的热稳定性, 是一种性能优良的潜在电致发光材料。

6. 小结

综上所述, 本文已经对 2-(2-羟基苯基)苯并噻唑的性质、合成、发光机制以及光谱性质做了比较系统地阐述, 并且对 BTZ 的金属络合物进行了简要的介绍。这类化合物都具有 ESIPT 骨架, 同时分子中还存在一个离域的大 π 键, 激发光谱与荧光光谱之间有着高度的对应性[20]。因此与无机发光材料相比, 表现出更高的荧光效率、更宽的颜色选择范围。此外, 在 BTZ 分子中 N、O 原子易与金属形成螯合物, 此类 BTZ 金属络合物表现出比 BTZ 更加优异的荧光性能, 这一点应该引起人们的高度关注, 以望开发出更多有实用价值的有机电致发光材料。

参考文献

- [1] Belfield, K.D., Morales, A.R., Kang, B.S., *et al.* (2014) Synthesis, Characterization, Optical Properties of New Two-Photon-Absorbing Fluorene Derivatives. *Chemistry of Materials*, **16**, 4634-4641. <https://doi.org/10.1021/cm049872g>

- [2] Haneda, S., Gan, Z.B., Eda, K., *et al.* (2007) Ligand Effects of 2-(2-pyridyl)benzazole-Pd Complexes on the X-Ray Crystallographic Structures, ¹H NMR Spectra, and Catalytic Activities in Mizoroki-Heck Reactions. *Organometallics*, **26**, 6551-6555. <https://doi.org/10.1021/om700884z>
- [3] Troutman, R. (1997) Will OLED Displays Challenge Liquid Crystal Display in Notebook Computer Applications. *Synthetic Metals*, **91**, 31-34. [https://doi.org/10.1016/S0379-6779\(97\)03970-2](https://doi.org/10.1016/S0379-6779(97)03970-2)
- [4] Charles, R.G. and Freiser, H. (1953) Synthesis of 2-(o-hydroxyphenyl)benzothiazole and of 2-(o-hydroxyphenyl)benzothiazoline. *Journal of Organic Chemistry*, **18**, 422-425. <https://doi.org/10.1021/jo01132a009>
- [5] 王任洁. 2-(2-羟基苯基)苯并噻唑衍生物的合成及性质研究[D]: [硕士学位论文]. 大连: 大连理工大学, 2008.
- [6] 陈明强. 2-(2-羟基苯基)苯并噻唑的合成及荧光性能研究[J]. 中国矿业大学学报, 2002, 31(3): 319-323.
- [7] Zhou, J., Shi, R., Liu, J., *et al.* (2015) An ESIPT-Based Fluorescent Probe for Sensitive Detection of Hydrazine in Aqueous Solution. *Organic & Biomolecular Chemistry*, **13**, 5344-5348. <https://doi.org/10.1039/C5OB00209E>
- [8] 赵春柳, 张桂兰, 袁中香, 等. 激发态分子内质子转移有机分子的研究进展[J]. 光电子激光, 1999, 10(4): 380-384.
- [9] Weller, A. (1956) Intramolecular Proton Transfer in Excited States. *Zeitschrift fuer Elektrochemie und Angewandte Physikalische Chemie*, **60**, 1144-1147.
- [10] Kwon, J.E. and Park, S.Y. (2011) Advanced Organic Optoelectronic Materials: Harnessing Excited-State Intramolecular Proton Transfer (ESIPT) Process. *Advanced Materials*, **23**, 3615-3642. <https://doi.org/10.1002/adma.201102046>
- [11] 钱妍, 蔡敏敏, 解令海, 等. 基于 2-(2'-羟基苯基)苯并噻唑的激发态分子内质子转移化合物的光物理行为研究[J]. 化学学报, 2010, 68(22): 2285-2289.
- [12] Wang, A.H., *et al.* (2003) Femtosecond Fluorescence Upconversion Studies of Excited-State Proton Transfer Dynamics in 2-(2'-hydroxyphenyl)benzoxazole (HBO) in Liquid Solution and DNA. *Chemical Physics Letters*, **367**, 599-608. [https://doi.org/10.1016/S0009-2614\(02\)01741-4](https://doi.org/10.1016/S0009-2614(02)01741-4)
- [13] 郑加金, 张桂兰, 吴峰, 等. 激发态质子转移分子 2-(2'-羟基苯基)苯并噻唑在不同溶剂中的光谱特性[J]. 光谱学与光谱分析, 2008, 28(5): 970-973.
- [14] Stefan, L., Alexander, J.W., Eberhard, R., *et al.* (2003) Microscopic Mechanism of Ultrafast Excited-State Intramolecular Proton Transfer: A 30-Fs Study of 2-(2'-hydroxyphenyl)benzothiazole. *Journal of Physical Chemistry A*, **107**, 10580-10590. <https://doi.org/10.1021/jp035203z>
- [15] Regina, D.V., Vincent, D.W., Lukas, K., *et al.* (2003) Ultrafast Excited-State Proton Transfer of 2-(2'-hydroxyphenyl)benzothiazole: Theoretical Analysis of the Skeletal Deformations and the Active Vibrational Modes. *The Journal of Physical Chemistry A*, **107**, 10591-10599. <https://doi.org/10.1021/jp035204r>
- [16] 张志于, 李洋洋, 李庆, 等. 2-(2-羟基苯基)苯并噻唑及其衍生物光谱性质的研究[C]//中国化学会第十二届全国物理有机化学学术会议论文摘要集. 武汉: 武汉大学, 2017: 1.
- [17] 张志宇. 2-(2-羟基苯基)苯并噻唑系及其与卟啉二元化合物的合成和光物理行为的研究[D]: [硕士学位论文]. 湘潭: 湖南科技大学, 2019.
- [18] Hamada, Y., Sano, T., Fujii, H., Nishio, Y. and Shibata, K. (1996) White-Light-Emitting Material for Organic Electroluminescent Devices. *Japanese Journal of Applied Physics*, **35**, 1339-1341. <https://doi.org/10.1143/JJAP.35.L1339>
- [19] 许慧侠, 陈柳青, 王华, 等. 2-(2-羟基苯基)苯并噻唑铍的制备与性能研究[J]. 功能材料, 2006(37): 79-82.
- [20] Takami, S., Kawai, T. and Irie, M. (2010) Photochromism of Dithiazolylenes Having Methoxy Groups at the Reaction Centers. *European Journal of Organic Chemistry*, **2002**, 3796-3800. [https://doi.org/10.1002/1099-0690\(200211\)2002:22<3796::AID-EJOC3796>3.0.CO;2-X](https://doi.org/10.1002/1099-0690(200211)2002:22<3796::AID-EJOC3796>3.0.CO;2-X)