

李钰琪,张玉彬,唐佳,等.含 ESIPT 染料的光开关多色荧光聚合物纳米粒子[J].湖南科技大学学报(自然科学版),2023,38(4):103-110. doi:10.13582/j.cnki.1672-9102.2023.04.013

LI Y Q, ZHANG Y B, TANG J, et al. Study of ESIPT Dyes-based Photoswitchable Multicolor Fluorescent Polymeric Nanoparticles[J]. Journal of Hunan University of Science and Technology ( Natural Science Edition ), 2023, 38 ( 4 ): 103-110. doi:10.13582/j.cnki.1672-9102.2023.04.013

# 含 ESIPT 染料的光开关多色 荧光聚合物纳米粒子

李钰琪,张玉彬,唐佳,姜佳伟,林众,陈建\*

(湖南科技大学 化学化工学院,湖南 湘潭 411201)

**摘要:**采用一步细乳液聚合法,将激发态分子内质子转移(ESIPT)荧光染料给体 4-甲基苯胺基苯并噻唑(ABT)和 4-甲基苯酚基苯并噻唑(HBT)与光致变色受体 2-(3',3'-二甲基-6-硝基螺[苯并吡喃-2,2'-吲哚啉]-1'-基)辛基-甲基丙烯酸酯(SP8MA)引入单个聚合物纳米粒子中,合成一系列基于荧光共振能量转移(FRET)的新型光开关多色荧光聚合物纳米粒子.在 365 nm 紫外光和 525 nm 可见光的交替照射下,通过选择性发生给受体间的 FRET,聚合物纳米粒子表现出多色及可开关调控和可区分的荧光发射信号.该纳米粒子在信息加密、动态防伪等方面有着潜在的利用价值.

**关键词:**光开关;荧光能量共振转移;聚合物荧光纳米粒子;信息加密

**中图分类号:**TQ317; O632 **文献标志码:**A **文章编号:**1672-9102(2023)04-0103-08

## Study of ESIPT Dyes-based Photoswitchable Multicolor Fluorescent Polymeric Nanoparticles

LI Yuqi, ZHANG Yubin, TANG Jia, JIANG Jiawei, LIN Zhong, CHEN Jian

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Hunan University of Science and Technology, Xiangtan 411201, China)

**Abstract:** By introducing two of the excited-state intramolecular proton transfer (ESIPT) fluorescent donor: 4-methylphenol-benzothiazole (HBT) and 4-methylanilinylnyl-benzothiazole (ABT), and photochromic acceptor: 2-(3',3'-dimethyl-6-nitrospiro[benzopyran-2,2'-indoline]-1'-yl) octyl-methacrylate (SP8MA) into nanoparticles, a series of novel photoswitchable multicolor fluorescent polymeric nanoparticles based on fluorescence resonance energy transfer (FRET) principle are synthesized via one-step miniemulsion polymerization method. Upon alternatively irradiating by 365 nm UV and 525 nm visible light, the process of fluorescence resonance energy transfer selectively occurs between donors and receptor, the polymeric nanoparticles show multicolor and switchable, distinguishable fluorescent emission signals. The nanoparticles exhibit potential use value in information encryption, dynamic anti-counterfeiting, etc.

**Keywords:** photoswitch; FRET; fluorescent polymeric nanoparticles; information encryption

光开关荧光聚合物纳米粒子在光学防伪与加密、信息存储和超高分辨率生物成像等领域具有广阔的应

收稿日期:2021-12-23

基金项目:国家自然科学基金资助项目(52273206);湖南省杰出青年科学基金资助项目(2021JJ10029)

\*通信作者,E-mail: cj0066@gmail.com

用前景<sup>[1-4]</sup>.光开关荧光纳米体系通过将光致变色化合物(如螺吡喃<sup>[5]</sup>、俘精酸酐<sup>[6]</sup>和二芳基乙烯<sup>[7]</sup>等)和能级匹配的荧光染料引入纳米粒子中<sup>[8]</sup>,在紫外光和可见光的交替照射下,可以选择性地开关或改变荧光团的发射信号<sup>[9]</sup>.与传统的光开关荧光有机小分子体系相比,光开关荧光聚合物纳米粒子具有以下多个优点<sup>[10-11]</sup>:亮度高,光稳定性好;具备优良的生物相容性,可应用于复杂生物体系中;功能化修饰性强.

细乳液聚合是20世纪70年代发展起来的一种新型乳液聚合方法<sup>[12]</sup>.不同于常规乳液聚合,细乳液聚合以单体液滴成核机理为主,单体液滴被预先分散成50~500 nm的细小液滴,这些液滴将直接捕获水相或油相产生的自由基成为聚合物粒子.经过几十年的发展,细乳液聚合因其粒度均一、稳定性高和操作简单等优点被应用于制备粒径在30~500 nm,具有荧光、磁性等各种功能性的聚合物纳米粒子<sup>[13]</sup>.

本文通过一步细乳液聚合将光致变色2-(3',3'-二甲基-6-硝基螺[苯并吡喃-2,2'-吡啶啉]-1'-基)辛基-甲基丙烯酸酯(SP8MA)与激发态分子内质子转移(ESIPT)荧光染料4-甲基苯酚基苯并噻唑(HBT,绿色)和4-甲基苯胺基苯并噻唑(ABT,蓝色)引入聚合物纳米粒子中,合成一系列形态大小稳定、发光性能优异的光开关多色荧光聚合物纳米粒子.在紫外光和可见光的交替照射下,通过单给受体(ABT/SP8MA, HBT/SP8MA)和双给体与单受体(ABT, HBT和SP8MA)之间发生选择性FRET,使聚合物纳米粒子表现出多色及可开关调控、可区分的荧光发射信号(图1).

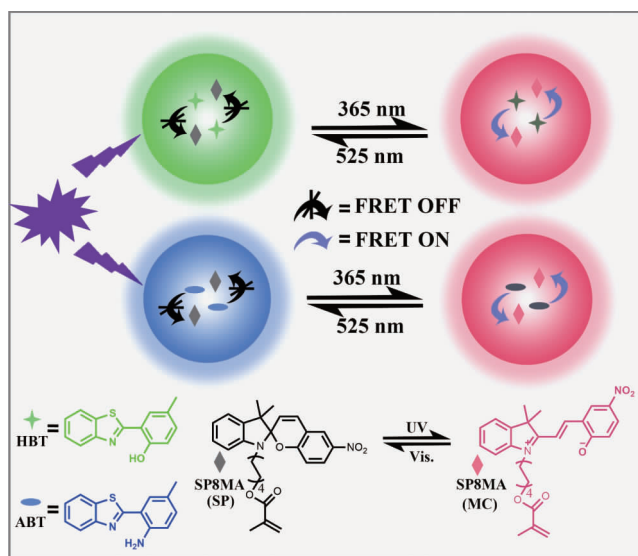


图1 光开关荧光聚合物纳米粒子

## 1 试验部分

### 1.1 原料与试剂

甲基丙烯酸甲酯(MMA,99.5%,质量分数,下同)用硅胶柱除去阻聚剂后低温保存备用;偶氮二异丁腈(AIBN,98%)在乙醇中重结晶2次,真空干燥备用;N-羟辛基-3,3-二甲基-6'-硝基吡啶螺吡喃(SP8OH)根据文献[14]合成.正十六烷(HD,99%),十二烷基硫酸钠(SDS,99%),N,N'-二异丙基碳二亚胺(DIC),2-氨基苯硫醇,5-甲基水杨醛,焦亚硫酸钠,2-氨基-5-甲基苯甲酸,四丁基溴化铵和亚磷酸三苯酯直接使用.其他试剂均为分析纯,直接使用.所有水均为二次去离子水.

### 1.2 表征方法

本文用于结构表征和性能测试的仪器包括核磁(Bruker Advance 500 MHz NMR)、UV-Vis 吸收光谱仪(岛津公司,UV-2501PC)、荧光光谱仪(岛津公司,RF-5301PC)、瞬态荧光光谱仪(Edinburgh FLS920, UK)、激光粒度分析仪(DLS, Malvern Zetasizer Nano ZS90)和原子力显微镜(AFM, Bruker Dimension Icon PT)等.

### 1.3 光致变色染料 2-(3',3'-二甲基-6-硝基螺[苯并吡喃-2,2'-吡啶啉]-1'-基)辛基-甲基丙烯酸酯 (SP8MA) 的合成

SP8MA 的合成路径如图 2 所示.参考文献[15]的方法,将 N-羟辛基-3,3-二甲基-6'-硝基吡啶螺吡喃(SP8OH, 216.2 mg, 0.5 mmol) 和 4-二甲氨基吡啶(DMAP, 30.5 mg, 0.25 mmol) 溶解于 15 mL 无水二氯甲烷中,再加入甲基丙烯酸(344.1 mg, 4 mmol),将混合溶液在冰浴、避光条件下充氮气并搅拌 15 min,随后缓慢注入含 DIC(630 mg, 5 mmol) 的二氯甲烷溶液,最后转移至室温下反应 48 h.反应完成后,将得到的混合物浓缩并通过柱层析法提纯( $V_{\text{二氯甲烷}} : V_{\text{石油醚}} = 8 : 1$ ),最终得到紫色固体,产率为 67%. $^1\text{H-NMR}$  (500 MHz, ppm,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 8.01 (dd,  $J=7.1, 2.5$  Hz, 2H), 7.19 (dd,  $J=7.7, 0.8$  Hz, 1H), 7.08 (d,  $J=6.9$  Hz, 1H), 6.91~6.84 (m, 2H), 6.74 (d,  $J=8.8$  Hz, 1H), 6.57 (d,  $J=7.7$  Hz, 1H), 6.09 (s, 1H), 5.85 (d,  $J=10.4$  Hz, 1H), 5.54 (s, 1H), 4.12 (t,  $J=6.7$  Hz, 2H), 3.15 (m,  $J=13.0, 11.6, 6.8$  Hz, 2H), 1.94 (s, 3H), 1.67~1.62 (m, 3H), 1.34~1.25 (m, 12H), 1.18 (s, 3H).

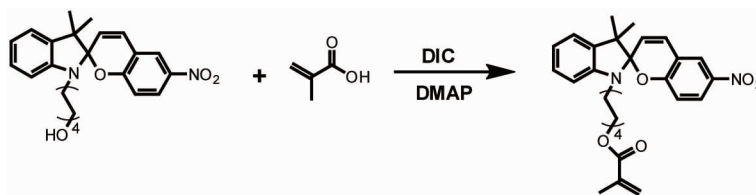


图 2 SP8MA 的合成路径

### 1.4 4-甲基苯酚基苯并噻唑(HBT)的合成

HBT 的合成路径如图 3 所示.参考文献[16]的方法,将 2-氨基苯硫醇(275.4 mg, 2.2 mmol), 5-甲基水杨醛(4.2 mg, 2 mmol), 焦亚硫酸钠(380 mg, 2 mmol) 混合于 100 mL 的圆底烧瓶中,加入 8 mL 干燥的二甲基甲酰胺(DMF),然后将反应液置于 100 °C 恒温油浴中冷凝回流 2 h.反应结束后将混合物冷却至室温,向圆底烧瓶中加入 25 mL 纯水,将析出的沉淀物从中过滤分离,用冰水继续洗涤 3 次,干燥后得到浅黄色固体,产率为 84%. $^1\text{H-NMR}$  (500 MHz, ppm,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 7.98 (d,  $J=8.1$  Hz, 1H), 7.90 (d,  $J=8.0$  Hz, 1H), 7.52~7.45 (m, 2H), 7.40 (t,  $J=7.5$  Hz, 1H), 7.19 (d,  $J=8.0$  Hz, 1H), 7.01 (d,  $J=8.4$  Hz, 1H), 2.36 (s, 3H).

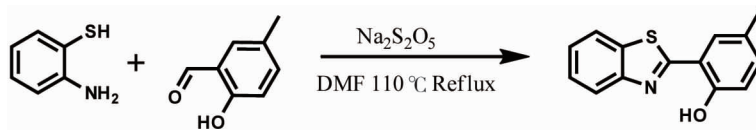


图 3 HBT 的合成路径

### 1.5 4-甲基苯胺基苯并噻唑(ABT)的合成

ABT 的合成路径如图 4 所示.参考文献[16]的方法,将 2-氨基苯硫醇(300 mg, 2 mmol), 2-氨基-5-甲基苯甲酸(275 mg, 2.2 mmol), 亚磷酸三苯酯(682 mg, 2.2 mmol) 和四丁基溴化铵(773 mg, 2.4 mmol) 加入 100 mL 的圆底烧瓶中,于 120 °C 恒温油浴中加热回流 4 h.反应结束后,待反应液冷却至室温,向其中依次加入冰水和甲醇各 15 mL,将析出的沉淀过滤分离,通过柱层析法进一步纯化( $V_{\text{石油醚}} : V_{\text{二氯甲烷}} = 2 : 1$ ),最终得到浅蓝色固体,产率为 50%. $^1\text{H-NMR}$  (500 MHz, ppm,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 7.96 (d,  $J=8.1$  Hz, 1H), 7.87 (d,  $J=7.9$  Hz, 1H), 7.49 (s, 1H), 7.44 (t,  $J=7.7$  Hz, 1H), 7.34 (t,  $J=7.6$  Hz, 1H), 7.04 (d,  $J=8.2$  Hz, 1H), 6.72 (d,  $J=8.3$  Hz, 1H), 6.23 (s, 2H), 2.30 (s, 3H).

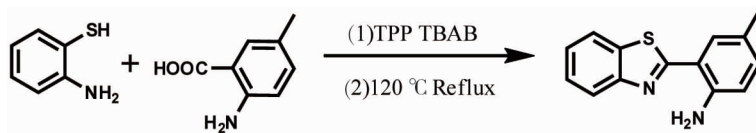


图 4 ABT 的合成路径

## 1.6 细乳液聚合法制备纳米粒子

将 MMA, AIBN, HD, SP8MA, HBT 和 ABT 搅拌混合均匀后形成油相混合液,加入 10 mL SDS 的水溶液中,常温下搅拌预乳化 10 min,放入冰水浴中超声 15 min 便可得到稳定的细乳液.然后将细乳液转入 25 mL 的封管中,在 75 °C 的恒温加热板上反应 3 h,反应完成后抽滤,即可得到所需的光开关荧光聚合物纳米粒子分散液.

## 2 结果与讨论

### 2.1 光开关荧光聚合物纳米粒子制备及表征

选用具有大 Stokes 位移、量子产率高和合成简易等优点的蓝色和绿色 ESIPT 荧光染料(ABT 和 HBT)作为光控 FRET 体系的给体<sup>[16]</sup>,SP8MA 作为光控 FRET 体系的受体,利用一步细乳液聚合法制备一系列含 ESIPT 染料的光开关多色荧光聚合物纳米粒子.首先,将一定量的 ABT, HBT, SP8MA 溶解到单体 MMA 中,再加入助乳化剂 HD、引发剂 AIBN 混合均匀;然后,将混合体系加入到含 SDS 表面活性剂的水溶液中,在冰浴下超声分散均匀;最后,在 75 °C 下聚合 3 h,即得到系列只含有 ABT, HBT 或 SP8MA 的单荧光团纳米粒子,同时含 HBT 和 ABT 这 2 种荧光团的纳米粒子,含有受体 SP8MA 与单个给体 HBT, ABT 或 HBT-ABT 双给体的荧光纳米粒子.详细的聚合物纳米粒子合成数据如表 1 所示.

表 1 聚合物纳米粒子详细数据

No.	ABT/mg	HBT/mg	SP8MA/mg	D/nm	PDI
NP-1	0	0	10	59	0.217
NP-2	0.5	0	0	61	0.208
NP-3	0	1.8	0	62	0.189
NP-4	0.5	0	10	57	0.203
NP-5	0	1.8	10	63	0.219
NP-6	0.5	1.8	0	62	0.212
NP-7	0.5	1.8	10	64	0.232

注:MMA, HD, AIBN, SDS 为 0.500, 0.075, 0.015, 0.050 g; D, PDI 为纳米粒子的平均直径和粒径分布,均由 Nano-ZS90 数据测得

为了观察所合成的纳米粒子形貌,选择 AFM 和 DLS 这 2 种有效手段进行测量.样品 NP-7 的 AFM 和 DLS 测试结果如图 5 所示.由图 5a 可知:制备的样品 NP-7 为大小形态均一的球形,粒径大约为 54 nm.由图 5b 可知:制备的样品 NP-7 的平均粒径为 64 nm 左右.DLS 测试比 AFM 测试得到的结果要大,这是因为 AFM 测试的是干燥样品的粒径信息,DLS 测试得到的是样品在水中的流体学尺寸.

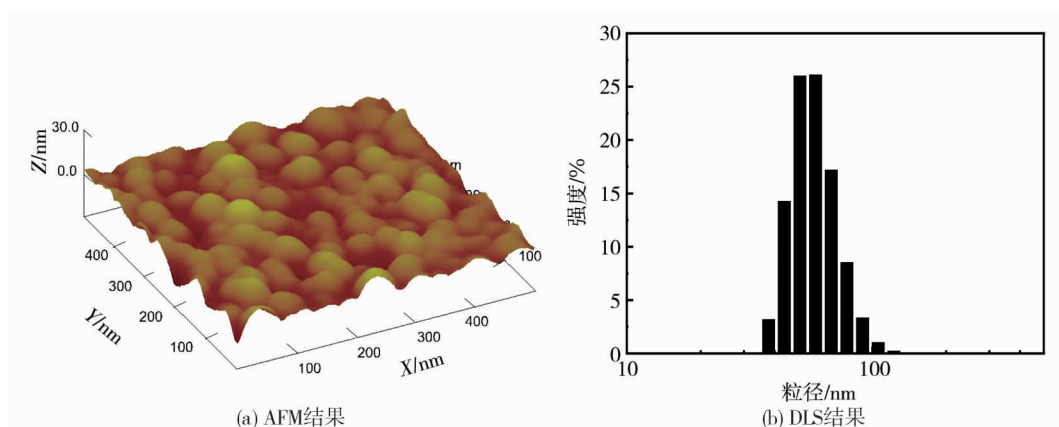


图 5 样品 NP-7 的 AFM 和 DLS 测试结果

### 2.2 FRET 作用探究

为了探究给受体间的 FRET 作用,测试聚合物纳米粒子中给体(HBT 和 ABT)的发射和受体(SP8MA)在

紫外光照射前后的吸收,在此处及后续进行荧光光谱测试时,所采用的激发波长均为 360 nm.为了便于分析,将其荧光强度以及吸收值进行归一化.样品 NP-2 和 NP-3 的归一化荧光光谱和样品 NP-1 在紫外光照射前后的归一化吸收光谱结果如图 6 所示.由图 6 可知:在紫外光照射前,给体的发射和受体的吸收有很少的重叠,但是随着紫外光照射,受体在 450~670 nm 出现明显的吸收,此时 2 种给体的发射和受体的吸收均有明显的重叠.这种有效重叠表明 FRET 可以在给受体(ABT 和 SP8MA,HBT 和 SP8MA)之间发生.

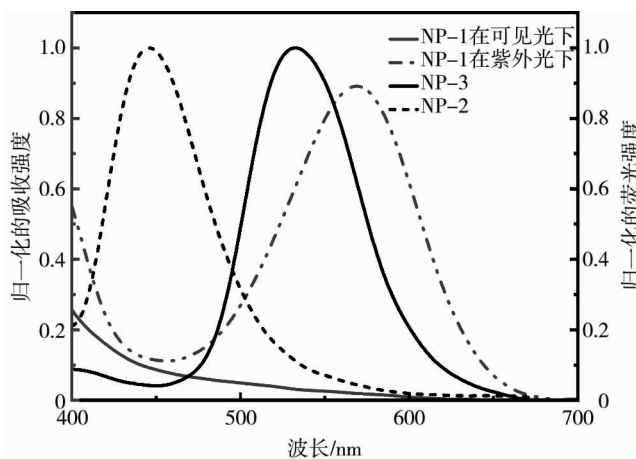


图 6 样品 NP-2 和 NP-3 的归一化荧光光谱和 NP-1 在紫外光照射前后的归一化吸收光谱

为了证明给体与受体间发生了有效的 FRET 作用,测试样品 NP-4 和 NP-5 分别在其最大发射波长 445 和 530 nm 处,在紫外光照射前后的荧光寿命曲线,结果如图 7 所示.由图 7 可知:随着紫外光的照射,样品 NP-4 的荧光寿命由 3.6 ns 降低至 2.3 ns,样品 NP-5 的荧光寿命由 3.7 ns 降低至 2.1 ns.给体的寿命下降幅度分别为 36%和 43%,说明给受体之间(ABT 和 SP8MA,HBT 和 SP8MA)发生了明显的 FRET 作用.

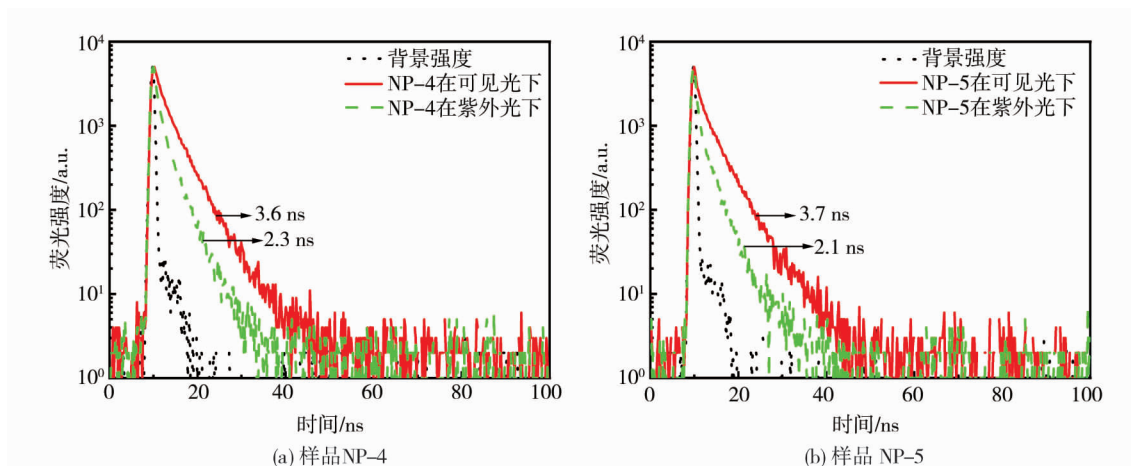


图 7 样品 NP-4 和 NP-5 在紫外光照射前后的荧光寿命曲线

### 2.3 光开关荧光性能研究

样品 NP-4 和 NP-5 在紫外光照射前后的光谱变化如图 8 所示.由图 8a 可知:经 365 nm 的紫外光照射后,样品 NP-4 在 580 nm 出现一个新的吸收峰.这个新的吸收峰是由于紫外光导致 SP8MA 开环成 MC 态造成,此时 FRET 得以发生,其荧光发射光谱在 445 nm 处的荧光强度显著降低,在 635 nm 处的荧光强度明显提升,FRET 效率为 70%,其荧光明显由蓝色变为红色(图 8b).由图 8c 可知:经过 365 nm 紫外光照射后,样品 NP-5 在 580 nm 出现一个新的吸收峰.该吸收峰是由于 SP8MA 开环成 MC 态所造成,此时 FRET 得以发生,其荧光发射光谱在 530 nm 处的荧光强度显著降低,在 635 nm 处的荧光强度明显提升,FRET 效率高达 90%,荧光明显由绿色变为红色(图 8d).

FRET 效率的计算公式为

$$E = (F_0 - F_1) / F_0.$$

式中:  $F_0$ ,  $F_1$  为最大发射波长处紫外光照射前后的荧光强度.

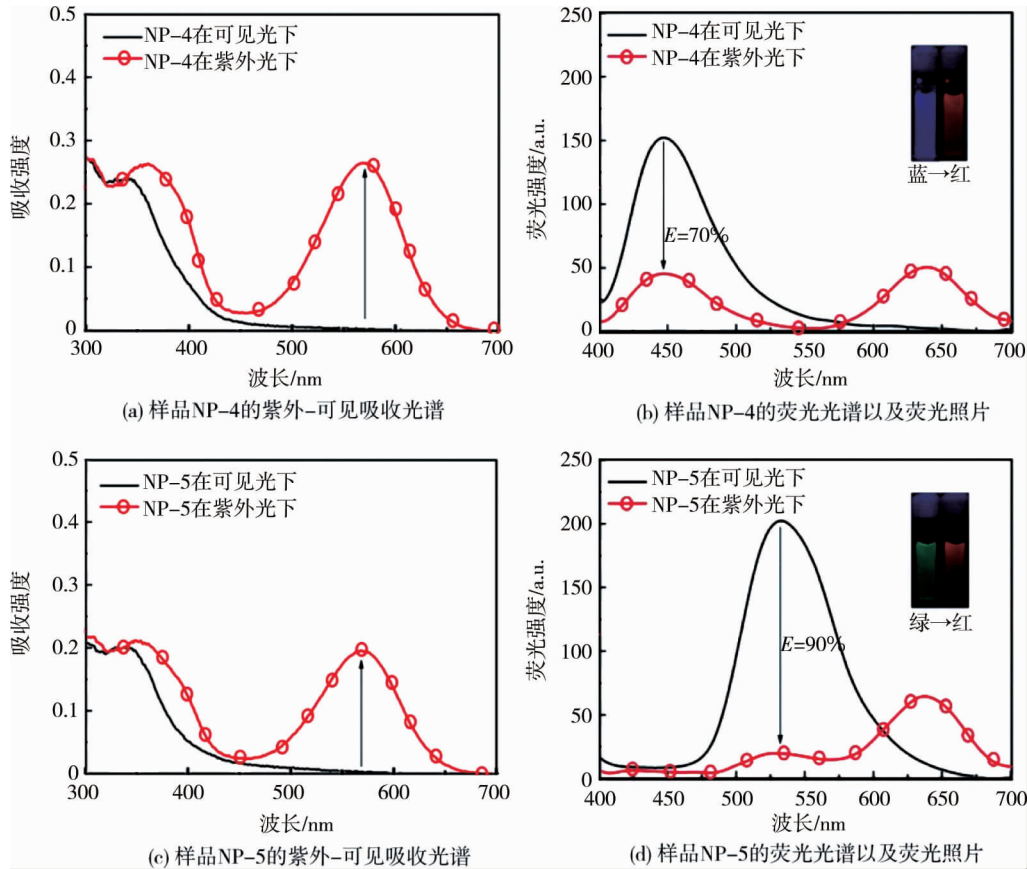


图8 样品 NP-4 和 NP-5 在紫外光照射前后的光谱变化

样品 NP-5 的光响应和光开关循环如图 9 所示.由图 9a 可知:随着 365 nm 紫外灯的照射,样品 NP-5 在 530 nm 处的荧光强度明显降低,且在 1 min 左右即可降到最低.此外,紫外光照射前后 NP-5 的荧光量子效率也表现出明显的降低(从 13.30%降低到 0.41%),进一步证实 FRET 过程的发生.此时继续照射紫外光,荧光强度不再继续降低.在 525 nm 的可见光继续照射下,如图 9a 所示,随着照射时间的增加,荧光逐渐恢复,大约在 2.5 min 时荧光强度基本恢复至初始值.上述结果表明:该光开关荧光聚合物纳米粒子具有较快的光响应速率.此外,光开关循环也是评价光开关体系性能的重要参数,因此,考察样品 NP-5 的光开关循环性能.由图 9b 可知:在 365 nm 的紫外光和 525 nm 的可见光的交替照射下,样品 NP-5 表现出良好的可逆开关循环性能,循环 8 次时的荧光保有量仍大于 90%.

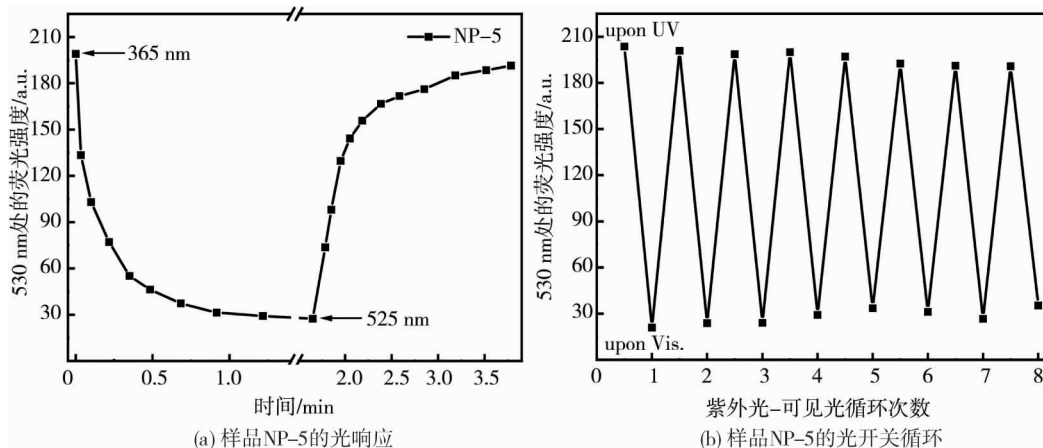


图9 样品 NP-5 的光响应和光开关循环

在确认了单独的荧光染料(ABT 或 HBT)与光致变色 SP8MA 共存于纳米粒子中的优异的光学性能和光稳定性后,利用蓝色荧光染料和绿色荧光染料与光致变色 SP8MA 制作合成光开关多色荧光聚合物纳米粒子样品 NP-7.样品 NP-7 随着紫外光照射时间的荧光光谱和荧光颜色如图 10 所示.图 10a 为在 365 nm 紫外光照射下样品 NP-7 的荧光光谱变化.当有 2 个给体与 1 个受体同时存在时,经过 365 nm 紫外灯照射后,样品 NP-7 在 1 min 后的荧光强度达到最低值,在 445 和 530 nm 处 FRET 效率分别为 67%和 87%,与单独给受体存在时的 FRET 效率基本一致,可见 2 种荧光染料的同时存在没有对彼此的光学性能产生明显的影响.图 10b 为样品 NP-7 在 365 nm 紫外光照射下随时间变化的荧光照片,其荧光由花菁色逐渐转变为红色.

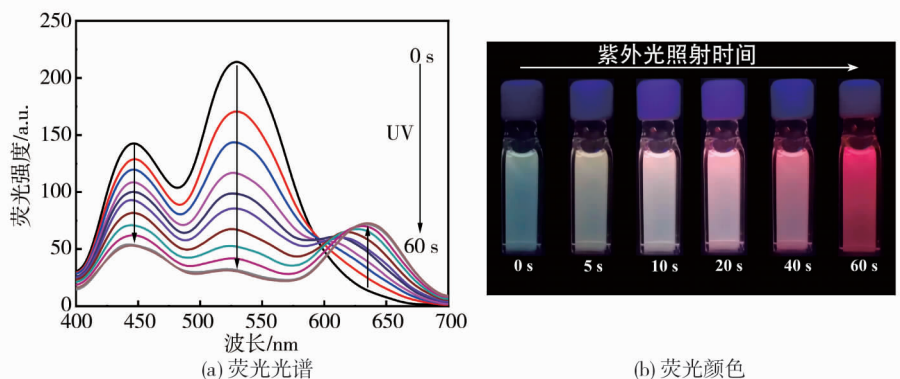


图 10 样品 NP-7 随着紫外光照射时间的荧光光谱和荧光颜色变化照片

## 2.4 数据加密应用

基于上述优良的性能,利用所合成的荧光聚合物纳米粒子进行简单的数据加密应用.光开关荧光聚合物纳米粒子的数据加密应用如图 11 所示.选取 96 孔板作为载体,分 3 个区域向孔中填充聚合物纳米粒子:区域 1 中填充样品 NP-2 和 NP-4,区域 2 中填充样品 NP-6 和 NP-7,区域 3 中填充样品 NP-3 和 NP-5.其中,含有光致变色 SP8MA 的样品 NP-4, NP-7 和 NP-5 分别在 3 个区域中涂覆出 3, 6, 5 的数字图案,其余未被填充的 3 个区域分别由样品 NP-2, NP-6 和 NP-3(均不含光致变色 SP8MA)填充.紫外光照射前,3 个区域分别为蓝色、花菁色、绿色三色荧光,无信息显示;而在紫外光照射后,填充有样品 NP-4, NP-7 和 NP-5 的聚合物纳米粒子发生了 FRET,其原本的荧光被猝灭而显示出红色荧光,从而 365 字样被显现出来.此外,还可以通过填充位置的变换来显示更多不同的信息.这种在紫外光和可见光下的明显的荧光变化表明该纳米粒子在防伪领域具有潜在的应用价值.

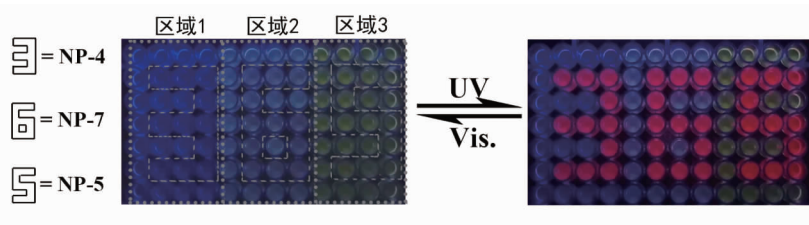


图 11 光开关荧光聚合物纳米粒子的数据加密应用

## 3 结论

1) 通过一步细乳液聚合法,所制备的基于 FRET 的光开关多色荧光聚合物纳米粒子具有良好的水分散性和较小的粒径.

2) 根据 FRET 原理,通过改变荧光给体种类和给受体比例,可实现由蓝色、绿色、花菁色到红色荧光的可开关调控、可区分的荧光信号.

3) 制备的聚合物纳米粒子具有较快的光响应速率以及优良的光开关循环性能,其优良的光谱学性能表明该聚合物纳米粒子在信息防伪和数据加密等领域有着重要的应用前景.

#### 参考文献:

- [1] KUMAR S, MERELLI M, DANOWSKI W, et al. Chemical locking in molecular tunneling junctions enables nonvolatile memory with large on-off ratios [J]. *Advanced Materials*, 2019, 31(15): 1807831.
- [2] QI Q K, LI C, LIU X G, et al. Solid-State photoinduced luminescence switch for advanced anticounterfeiting and super-resolution imaging applications [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2017, 139(45): 16036–16039.
- [3] ZUO J, TU L P, LI Q Q, et al. Near infrared light sensitive ultraviolet-blue nanophotoswitch for imaging-guided “off-on” therapy [J]. *ACS Nano*, 2018, 12(4): 3217–3225.
- [4] GAO X T, QIN Z L. Facile synthesis of near white light emitting polymeric nanoparticles based on Schiff-base networks [J]. *Optical Materials*, 2021, 117: 111151.
- [5] KORTEKAAS L, BROWNE W R. The evolution of spiropyran: fundamentals and progress of an extraordinarily versatile photochrome [J]. *Chemical Society Reviews*, 2019, 48(12): 3406–3424.
- [6] PADGAONKARS, ECKDAHL C T, SOWA J K, et al. Light-triggered switching of quantum dot photoluminescence through excited-state electron transfer to surface-bound photochromic molecules [J]. *Nano Letters*, 2021, 21(1): 854–860.
- [7] 李冲.二芳基乙烯类荧光分子开关的合成、性质及应用[D].武汉:华中科技大学,2015.
- [8] YU M L, ZHANG P S, KRISHNAN B P, et al. From a molecular toolbox to a toolbox for photoswitchable fluorescent polymeric nanoparticles [J]. *Advanced Functional Materials*, 2018, 28(46): 1804759.
- [9] FUKAMINATO T, ISHIDA S, MÉTIVIER R. Photochromic fluorophores at the molecular and nanoparticle levels: fundamentals and applications of diarylethenes [J]. *NPG Asia Materials*, 2018, 10: 859–881.
- [10] ULRICH S, WANG X P, ROTTMAR M, et al. Nano-3D-printed photochromic micro-objects [J]. *Small*, 2021, 17(26): 2101337.
- [11] 陈冕,何晓晓,石碧华,等.不同尺寸二氧化硅纳米颗粒体内分布与代谢研究[J].*科学通报*,2013,58(7):568–574.
- [12] 李晶晶,樊江莉,彭孝军.基于细乳液聚合的纳米颗粒制备与应用研究进展[J].*应用化学*,2018,35(9):1026–1036.
- [13] GU T H, ZHANG Y F, KHAN S A, et al. Continuous flow synthesis of superparamagnetic nanoparticles in reverse miniemulsion systems [J]. *Colloid and Interface Science Communications*, 2019, 28: 1–4.
- [14] DAGILIEN M, MARTYNAITIS V, VENGRIS M, et al. Synthesis of 1',3,3',4-tetrahydrospiro[chromene-2,2'-indoles] as a new class of ultrafast light-driven molecular switch [J]. *Tetrahedron*, 2013, 69(44): 9309–9315.
- [15] JIANG J W, ZHANG P S, LIU L, et al. Dual photochromics-contained photoswitchable multistate fluorescent polymers for advanced optical data storage, encryption, and photowritable pattern [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 425: 131557.
- [16] CHEN Y H, FANG Y, GU H, et al. Color-tunable and ESIPT-inspired solid fluorophores based on benzothiazole derivatives: aggregation-induced emission, strong solvatochromic effect, and white light emission [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2020, 12(49): 55094–55106.