

综述

纯有机室温磷光材料的应用

尹 扩, 叶子湛, 马 骧*

(华东理工大学 化学与分子工程学院, 上海 200237)

摘要: 室温磷光材料由于其独特的三线态发光机理而具有 Stokes 位移大、激发态寿命长等特点。然而传统的室温磷光材料多含重金属原子, 随之产生的生物毒性和环境污染问题限制了其应用。相比之下, 纯有机室温磷光材料生产成本低、毒性小, 可通过分子工程对有机结构进行灵活的设计和修饰, 使其具有更丰富的发光特性, 在防伪加密、有机电致发光、生物成像、传感检测等方面具有良好的应用前景。总结了近年来纯有机室温磷光材料在防伪与信息加密及储存、有机电致发光、生物成像、传感检测及其他应用方面的研究进展, 并对纯有机室温磷光材料应用尚待解决的问题与未来可能的发展方向进行了简要总结和展望。

关键词: 有机室温磷光; 防伪加密; 有机电致发光; 生物成像; 传感检测

中图分类号: TB384

文献标识码: A

文章编号: 1003-5214 (2023) 03-0497-14

开放科学 (资源服务) 标识码 (OSID):



Application of pure organic room-temperature phosphorescent materials

YIN Kuo, YE Zizhan, MA Xiang*

(School of Chemistry and Molecular Engineering, East China University of Science & Technology, Shanghai 200237, China)

Abstract: Room-temperature phosphorescent materials have the characteristics of large Stokes shift and long excited-state lifetime due to their unique triplet state luminescence mechanism. However, the applications of traditional room temperature phosphorescent materials are limited by the biological toxicity and environmental pollution of heavy metal atoms contained. Pure organic room-temperature phosphorescent materials, with low production cost and low toxicity, show enhanced luminescence with abundant colors via molecular engineering of flexible structure design and modification and have good application prospects in anti-counterfeiting encryption, organic electroluminescence, biological imaging, sensing detection and other aspects. In this review, the recent research progress of pure organic room-temperature phosphorescent materials in anti-counterfeit as well as information encryption and save, organic electroluminescence, biological imaging and sensor detections were summarized. Finally, the existing problems and the possible development directions were discussed and prospected.

Key words: organic room-temperature phosphorescence; anti-counterfeiting encryption; organic electroluminescence; biological imaging; sensing detection

纯有机室温磷光材料作为一种新型的先进功能材料, 具有比荧光材料更长的寿命和更大的 Stokes 位移等优势, 近些年受到了广泛关注。纯有机室温磷光材料优异的性能使其在防伪^[1]、有机电致发光器件^[2]、生物成像^[3]、传感^[4]等领域都大有可为。

磷光的产生机制可用 Jablonski 能级图阐述^[5]

(如图 1 所示)。分子吸收激发光跃迁至单重激发态 (S_1), 经系间窜越 (ISC) 跃迁至三重态 (T_1), 由 T_1 回到基态 (S_0) 发出的辐射跃迁即为磷光。由于系间窜越过程是自旋禁阻的, 所以其速率小, 并且形成的激发三重态极易受到环境影响而失活。因此, 通常情况磷光现象只能在低温及惰性气体中被观察

收稿日期: 2022-07-25; 定用日期: 2022-10-08; DOI: 10.13550/j.jxhg.20220697

基金项目: 国家自然科学基金 (22125803, 22020102006, 21871083)

作者简介: 尹 扩 (2001—), 男, 硕士生, E-mail: 982501498@qq.com。联系人: 马 骧 (1980—), 男, 教授, E-mail: maxiang@ecust.edu.cn。

到。此外,传统磷光材料大多含重金属原子^[6],重金属原子如铀、铂等的存在会引起金属-配体电荷转移发生,强自旋-轨道耦合(SOC)效应极大地促进了系间窜越过程^[7],但成本高和毒性大等缺点极大地限制了其发展。相比而言,纯有机室温磷光材料成本低、毒性小,可通过分子工程进行灵活地改性与加工,是无机磷光材料极具潜力的替代品,因而受到了广泛的关注。

通常来说,纯有机材料在室温下难以表现出高效和长寿命的磷光发射,主要原因如下:(1)纯有机分子缺乏有效的策略促进SOC效应,导致系间窜越效率较低;(2)激发三线态不稳定,易受到环境中氧气等因素影响而发生猝灭,且易受分子转动和振动等影响而经历非辐射跃迁过程失活。所以,提高纯有机室温磷光体系的效率及寿命的关键在于促进系间窜越过程和抑制非辐射跃迁过程。值得一提的是,在促进系间窜越过程的同时,三线态激子辐射跃迁速率会随之加快,导致磷光寿命缩短,这意味着长寿命和高效率难以同时具备。如何兼备这两种性能是今后有待突破的方向之一。

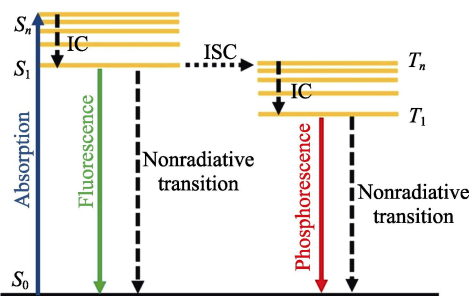


图1 Jablonski能级图^[5],其中包括荧光和磷光的光物理过程(IC—内转换;ISC—系间窜越)

Fig. 1 Jablonski energy level diagram^[5], including photophysical process of fluorescence and phosphorescence (IC—internal conversion; ISC—intersystem crossing)

为了构建高效和长寿命的纯有机室温磷光体系,研究者们主要从分子和材料设计两个层面上提出了诸多策略。分子设计层面上的主要策略有:引入重原子(Cl、Br、I等)^[8]、带有孤对电子的芳香羰基或杂原子(N、S、P等)^[9]以及氘代^[10]等。这些策略有利于SOC,能够提高ISC的效率;材料设计层面上的策略有:主客体包结^[11]、H-聚集^[12]、聚合物掺杂^[13]和引入氢键^[14]等,这些策略在不同程度上为发光分子提供了相对稳定的刚性环境,抑制了非辐射跃迁过程的发生。通过各种策略的使用,研究者在近些年报道了大量性能优异的纯有机室温磷光材料,而不同的发光特性使其有机会应用于各种场景中。例如:具有一定刺激响应性、Stokes位移较大等的室温磷光体系可用于信息加密与防伪领域^[15-16];具有较

低生物毒性且水溶性较好的室温磷光体系可用于生物标记、细胞成像等^[17-19];对于水、氧气等外界刺激具有高灵敏度的室温磷光体系则可用于传感等^[20-22]。

因此,设计性能优异、发光特性丰富的纯有机室温磷光材料,并开发其应用价值成为了当前有机发光材料领域中的重要课题。本文总结了不同应用背景下纯有机室温磷光材料的分子结构设计和性能提升的进展,基于现有的研究成果提出了纯有机室温磷光材料未来发展的方向和挑战。

1 防伪与信息加密及储存

假冒伪劣产品对人们的生命财产安全构成了严重威胁,具有更好可辨认性和难复制性的新型防伪技术和信息加密技术在保护信息安全和防止人们受到假冒伪劣产品的危害方面具有非常重要的意义。目前,主流的防伪技术有:数码防伪技术、生物防伪技术、发光防伪油墨技术等。发光防伪油墨因其重现性好、成本低、制造工艺简便等优点得到了广泛的应用。最为典型的应用就是纸钞在紫外灯下会显示出特殊防伪图案。

磷光材料因其较长的寿命能被轻易地探测,同时较大的Stokes位移使其具有较好的可辨认性。与大多带有重金属原子的传统磷光材料相比,纯有机室温磷光材料毒性小、成本低、结构多样,通过分子设计可进行灵活地改性与加工,能够实现多样的发光特性。

2016年,CHEN等^[23]报道了一种在无定形态下具有较高量子效率的纯有机室温磷光材料。研究人员设计并合成了3种基于聚丙烯酰胺的发光聚合物分子Poly-BrBA、Poly-BrNp和Poly-BrNpA(如图2a所示),无需额外加工即可实现明亮的室温磷光发射。聚丙烯酰胺作为刚性基质,体系中大量的氢键能够很好地固定发光分子,起到隔离氧气作用的同时实现了一定的可逆调控特性。进一步的研究发现,由于氢键作用会受到水的影响,所以发光聚合物的发光性能也会改变。通过不同比例混合溶剂〔N,N-二甲基甲酰胺(DMF)/H₂O〕中发光性能的对照实验,作者总结了Poly-BrBA、Poly-BrNp和Poly-BrNpA发光性能受湿度影响的规律。此外,不同的发光物质在不同的激发波长下也会有不同的响应。将上述特性相融合,该工作构建了一种基于湿度响应、光响应等多重刺激响应的聚合材料,在防伪油墨领域中具有较好的应用前景(如图2b、c所示)。

2018年,GU等^[24]报道了一系列具有超长寿命磷光发射的智能纯有机室温磷光材料MCzT、ECzT、PCzT、BCzT和FCzT。该系列材料的分子中具有独特的可旋转结构,由咪唑和三嗪单元组成的发色团

作为转子驱动分子运动, 由光照射操纵分子间的相互作用, 通过抑制非辐射跃迁来稳定激发三重态, 使其具有长寿命磷光发射 (1.8~1330 ms)。

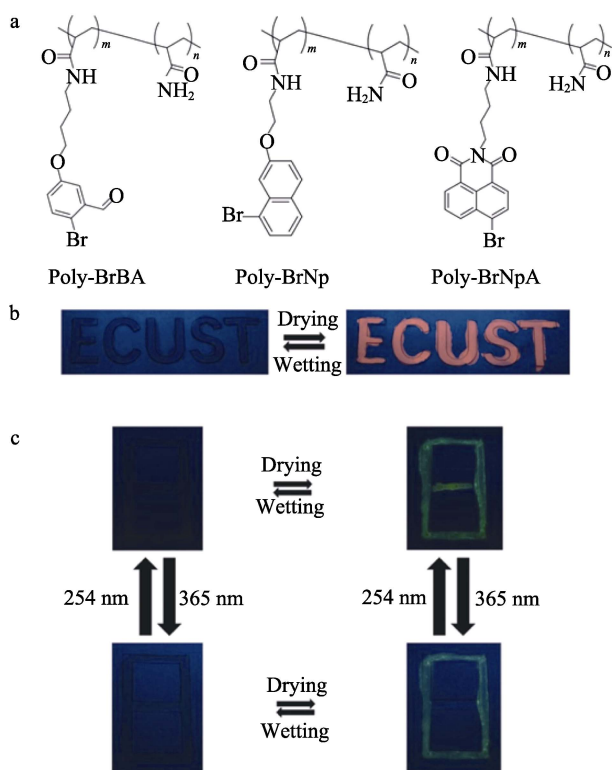


图2 Poly-BrBA、Poly-BrNp 和 Poly-BrNpA 的结构式 (a); 用聚 Poly-BrNpA 水溶液书写的字母, 在 365 nm 光照射下干燥前后不同的磷光发射照片 (b); 在不同光照下拍摄的用 Poly-BrBA (外框) 和 Poly-BrNp (横线) 水溶液书写数字“8”照片 (c)^[23]

Fig. 2 Structures of Poly-BrBA, Poly-BrNp, and Poly-BrNpA (a); Letter written using Poly-BrNpA aqueous solution before and after drying, upon light irradiation at 365 nm (b); A number “8” written using Poly-BrBA aqueous solution (outer frame) and Poly-BrNp (cross-bar) aqueous solution, taken under different light irradiation (c)^[23]

该系列材料在防伪加密领域的应用如图 3b、c 所示。防伪图案数字“8”由 4 种不同的纯有机室温磷光材料 (MCzT、PCzT、BCzT 和 FCzT) 绘制而成, 在 365 nm 紫外灯照射下, 图案显示数字“8”, 通过改变不同紫外灯照射时间以及关闭紫外灯后不同延迟时间, 防伪图案分别可显示“1”、“11”、“H”、“E”、“C”、“I”等不同字符, 实现了一种可逆的多级数据加密/解密以及高密度数据储存, 这是传统方法无法实现的动态过程。

2019 年, GMELCH 等^[25]报道了一种具有高分辨率 (>700 dpi) 和可重复编辑的透明超薄有机发光标签。其是以聚甲基丙烯酸甲酯 (PMMA) 为主体, *N,N,N',N'*-二(萘-1-基)-*N,N,N',N'*-二苯基-[1,1'-联苯]-4,4'-二胺 (NBP) 为客体, 通过主客体组装构建出一种

室温磷光发射体系, 并将其制成 900 nm 的超薄发光层, 发光层的顶部覆盖了 600 nm 厚的隔绝氧气层。以特定图案的紫外光 (可通过镂空挡板实现) 照射此标签会消耗发光层中的氧, 标签上即会显示出清晰、明亮的室温磷光图案, 对其照射红外光可将原本的图案擦除。如图 4 所示, 这种标签的图像编辑与擦除过程无需任何接触或是墨水, 并且透明、轻薄、柔软的特性使其可以像传统便签一样黏贴在任何物品上, 有望广泛应用于各种场景。

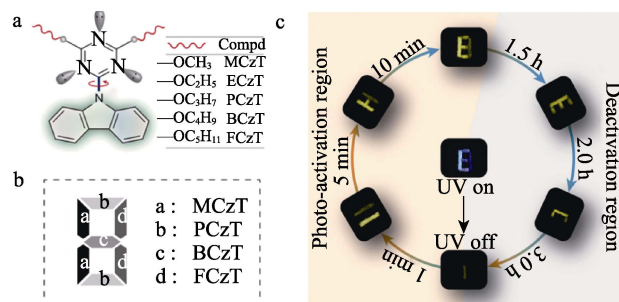


图3 转子型分子结构 (a); 使用 MCzT、PCzT、BCzT 和 FCzT 晶体进行多级防伪演示 (b); 用不同磷光粉设计的防伪图案数字“8” (c)^[24]

Fig. 3 Structures of molecular rotors (a); Demonstration of multilevel anti-counterfeiting using MCzT, PCzT, BCzT, and FCzT crystals (b); Anti-counterfeiting patterns with different phosphorescent powder design number “8” (c)^[24]

2021 年, XU 等^[26]报道了一系列以具有不同取代基丙烯酸酯-苯基吡啶共聚物为客体, 葫芦脲 [7] (CB[7]) 为主体构建的固体超分子聚合物 PH-1/CB[7]、P-Br-1/CB[7]、P-CN/CB[7] 和 P-CO₂Et/CB[7] (如图 5 所示), 主客体组装和取代基效应的引入使其室温磷光发射寿命可控制在 0.9~2.2 s 之间。除此之外, 上述的超分子聚合物可以进一步与有机染料 Eosin Y 或 SR101 共组装, 形成具有磷光能量转移特征的三元超分子聚合物。通过改变三元超分子聚合物中室温磷光供体或染料受体的比例, 可以实现伴随颜色变化的长时间持续发光。如图 5b 所示, 这些超分子聚合物和三元超分子聚合物已成功应用于防伪与信息加密等领域, 其可调控的寿命及优异的发光性质为构建更具多元性、特异性及高效性的防伪与信息加密手段提供了新的途径。

圆偏振发光 (CPL) 材料由于在防伪加密等领域的潜在应用价值, 近年来已成为有机发光材料中新的研究热点, 但纯有机圆偏振室温磷光的报道很少, 是因为现有的纯有机分子难以同时实现高效长寿的室温磷光发射和圆偏振发射。LIU 等^[27]报道了一种由丙烯酰胺和手性联萘衍生物采用自由基二元共聚法制备的纯有机圆偏振室温磷光无定形聚合物

R/S-BPNaP (如图 6 所示)。该聚合物不仅具有相对较高的不对称因子 (g_{lum}), 为 0.84×10^{-3} , 还具有可调的酸碱响应开关室温磷光发射特性, 低成本、多层

次刺激响应性赋予其可观的商业应用前景。这一工作作为制备新型聚合物圆偏振纯有机室温磷光材料提供了理论指导。

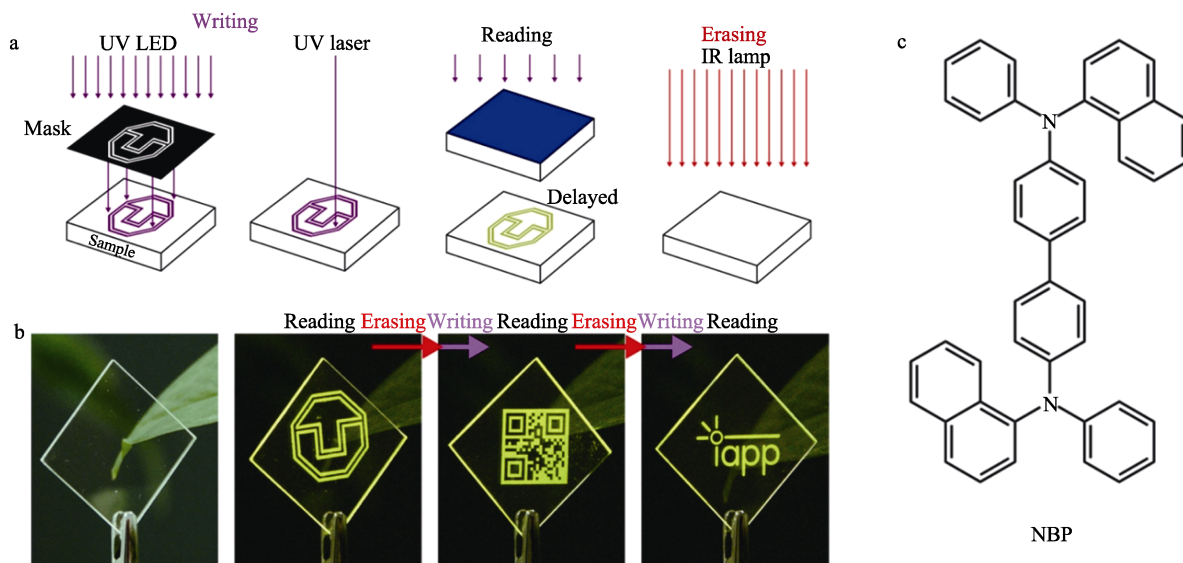


图 4 写、读、擦除的过程 (a); 不同的磷光图像连续地写在同一有机发光标签上 (b); NBP 的结构 (c) [25]

Fig. 4 Process of writing, reading and erasing (a); Different phosphorescent images written successively onto the same transparent substrate (b); Structure of NBP (c) [25]

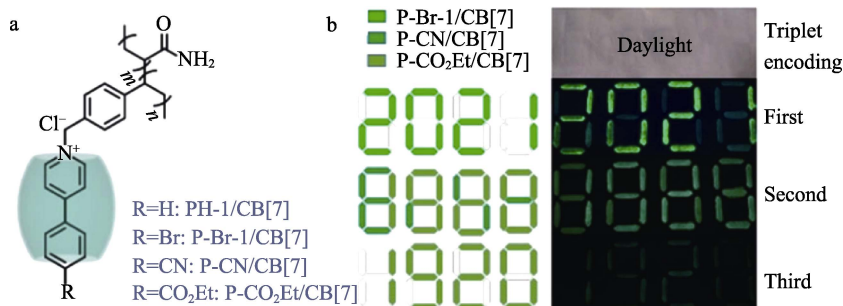


图 5 超分子聚合物 PH-1/CB[7]和 P-Br-1/CB[7]的结构式 (a);超分子聚合物 P-Br-1/CB[7]、P-CN/CB[7]和 P-CO₂Et/CB[7]三重数据加密示意图 (光源: 254 nm 紫外灯) (b) [26]

Fig. 5 Structures of supramolecular polymers PH-1/CB[7] and P-Br-1/CB[7] (a); Schematic illustration of triple data encryption fabricated by supramolecular polymers P-Br-1/CB[7], P-CN/CB[7] and P-CO₂Et/CB[7] (Light source: 254 nm ultraviolet lamp) (b) [26]

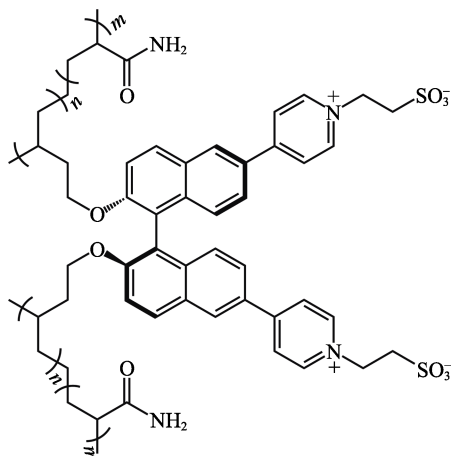


图 6 无定形聚合物 *R/S*-BPNaP 的结构式 [27]

Fig. 6 Structure of amorphous polymer *R/S*-BPNaP [27]

LI 等 [28] 在 2020 年提出了一种将非手性咪唑与手性酯链直接键合的策略, 有效地将手性传递到磷光发射团上, 得到了具有有机圆偏振超长室温磷光的化合物 *S/R*-COOCz, 该化合物具有更高的 g_{lum} , 为 2.3×10^{-3} , 如图 7a 所示。可通过光/热刺激调控分子聚集体的排列方式, 从而实现磷光颜色、寿命及圆偏振发射的可逆转化。作者基于上述特性建立了一种如图 7b~d 所示的新型组合逻辑加密器件, 通过不同的刺激输入实现了圆偏振发射和磷光寿命及颜色的组合逻辑加密。

随着纯有机室温磷光材料性能的不断发展和相应防伪与信息加密的策略也从单一的、静态的逐渐发展为多级的、动态的。基于超分子化学组装理念,

通过不同功能单一、结构简单的基元, 构筑具有高级结构、复杂功能的复合材料是发光材料未来发展的途径。将高量子产率、长寿命、刺激响应性等不同特性有机结合构建了全新的室温磷光体系, 提高其光学加密程度, 是促进纯有机室温磷光材料防

伪及信息加密等应用的关键。目前印刷、光刻等技术已用于防伪图案的制作, 但工艺复杂、成本高等问题还有待解决。在提高纯有机室温磷光材料的发光性能的同时, 稳定性、印刷性能和经济效益等综合素质同样重要。

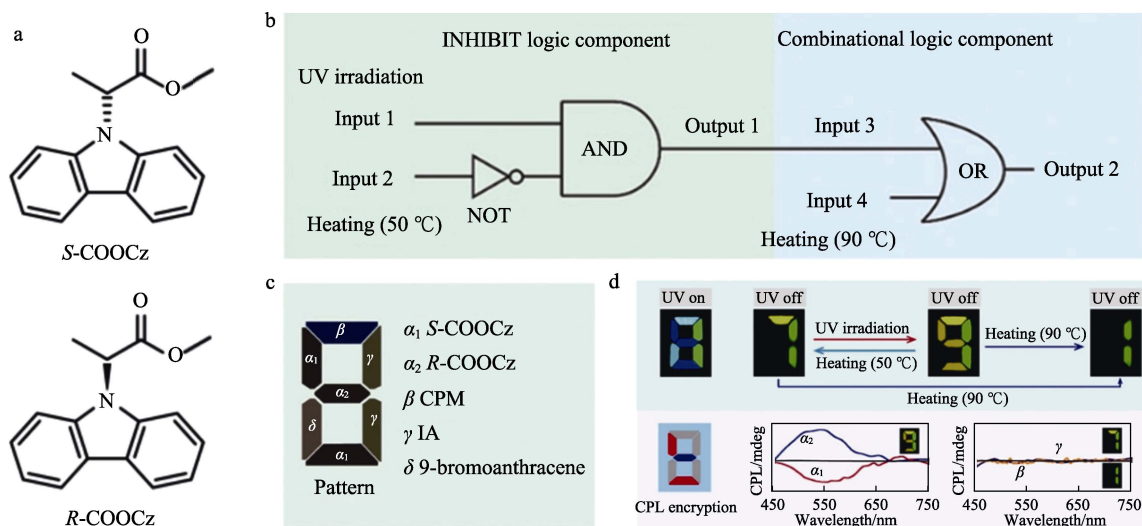


图 7 *S/R*-COOCz 的结构 (a); 集成的顺序组合逻辑的物理电子表示, 其中紫外线照射和 50 °C 加热分别作为输入 1 和输入 2, 将输出 1 余辉模式的状态进一步作为 OR 逻辑的输入 3, 结合 90 °C 加热作为输入 4 (b); 利用 *S/R*-COOCz、非手性(9*H*-咔唑-9-基)(苯基)甲酮 (CPM)、无机余辉 (IA) 材料和 9-溴蒽设计组合逻辑加密装置 (c); 在 UV 照射和不同加热条件下的 PL (UV-on) 和余辉 (UV-off) 照片 (上面板), 逻辑器件的 CPL 加密模式和相应的 CPL 曲线 (下面板) (d) [28]

Fig. 7 Structures of *S/R*-COOCz (a); Physical electronic representation of the integrated sequential-combinational logic, where UV irradiation and 50 °C heating service as input 1 and input 2, respectively. Output 1 is the status of the afterglow pattern, which is further functioned as the input 3 of the OR logic combined with 90 °C heating as input 4 (b); Design of the combinational logic encryption device using *S/R*-COOCz, achiral (9*H*-carbazol-9-yl)(phenyl)methanone (CPM), inorganic afterglow (IA) material and 9-bromoanthracene (c); PL (UV-on) and afterglow (UV-off) photographs upon UV-irradiation and different heating conditions (top panel), and CPL-encryption pattern and corresponding CPL curves (bottom panel) of the logic device (d) [28]

2 有机电致发光

有机发光二极管 (OLED) 相比其他显示技术, 具有功耗低、响应快、视角宽、轻薄柔软等优点, 近年来在平板显示与照明等领域应用日益广泛 [29]。如图 8 所示, OLED 器件是由阴极、电子注入层、电子传输层、有机发光层、空穴传输层、空穴注入层、ITO 层以及玻璃衬底组成, 其中, 构成有机发光层的有机电致发光材料的性能直接关系到 OLED 器件的性能 [30]。

1987 年, TANG 等 [31] 报道了一种类似“三明治”结构的绿色发光器件, 1.0% 的外量子效率使其具有实际应用意义, 自此高效率有机电致发光进入了人们的视野。第一代电致发光材料为荧光材料, 由于荧光材料利用单线态激子发光, 所以最大理论内量子效率 (IQE) 仅为 25%, 能量利用率极低。直到 1998 年, BALDO 等 [32] 使用掺杂技术将磷光材料应

用于 OLED 发光层, 第二代电致发光材料——磷光材料出现在研究者的视野中。磷光材料将发光器件的理论内量子效率提高至 100%, 远超荧光材料的 25%, 大大提高了能量利用率。

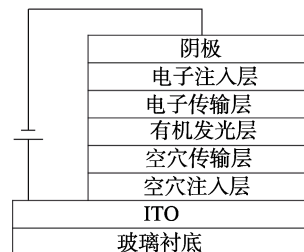


图 8 OLED 结构图

Fig. 8 Structure diagram of OLED device

金属有机配合物磷光材料相关的研究不断有突破, 技术较成熟, 因其优异的发光性能和可靠的稳定性 (CALEB 等 [33] 设计的单元堆叠白光 OLED 用于照明显示, 其寿命可达 8×10^4 h, 色显指数达 89)

已深入应用于多个领域,是目前商用 OLED 的主流材料。但在一些技术专利层面以及批量生产合成过程中该类材料仍存在较大的障碍,如使用重金属伴随的高毒性与低产能、繁琐的生产过程导致的高成本等问题。近些年,由于纯有机室温磷光材料低成本、低毒性等特点,研究者们开始尝试使用这类材料构建电致发光器件。

2013 年, BERGAMINI 等^[34]首次将纯有机室温磷光材料用于 OLED 器件,制作了一种由六硫代苯核和外围甲苯取代基组成的分子 RTPA (图 9), RTPA 在粉末状态下能显示出高达 80% 的磷光量子产率。由于该化合物在薄膜状态下发光环境改变,制成的 OLED 器件只表现出最高为 0.1% 的外量子效率,远没有达到实际应用的性能水平。但该器件能够随着电压变化表现出不同的电致发光光谱,因而可以通过对器件结构的改进来提高发光性能,表明纯有机室温磷光材料有潜力用于 OLED 器件的制备。

2019 年, WANG 等^[35]通过在双咪唑化合物上引入不同的取代基,设计了一系列具有聚集诱导磷光(AIP)分子(图 9 中 BCZ 1~4),该类材料能够发射两种不同的磷光,在纯固态下量子产率高达 64%。其 OLED 器件的最大外量子效率达 5.8%,超过传统荧光 OLED 器件的理论极限值 5%。聚集诱导发射策略的引入有效减少了 OLED 器件的效率滚降现象。

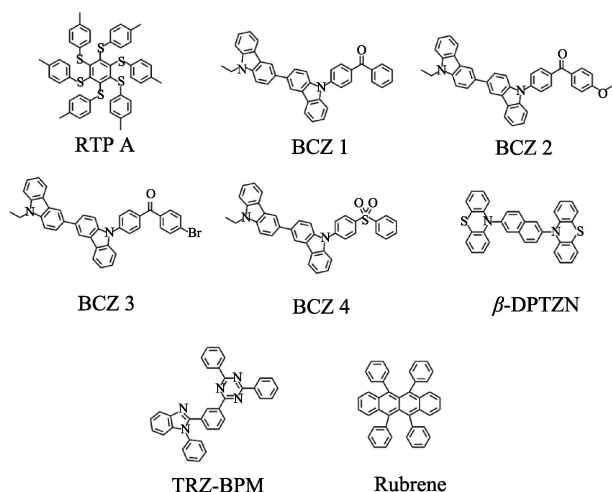


图 9 用于制备有机电致发光器件的分子结构

Fig. 9 Molecular structures for the preparation of organic electroluminescent devices

由于纯有机室温磷光材料的实现对分子环境的要求较高,所以将其制成薄膜态时都难以保持较好的发光效率,这一问题限制了纯有机室温磷光材料应用于 OLED 器件。2019 年, WANG 等^[36]报道了一种室温磷光体系,为解决上述问题提供了新途径。他们以双酚噻嗪萘(图 9 中 beta-DPTZN)为发光单元,以苯并咪唑-三嗪(图 9 中 TRZ-BPM)为主体材料,通过主客体掺杂构建的体系能在薄膜态表现出量子

产率达 38% 的强烈室温磷光。这种材料已成功应用于制作高性能 OLED 器件,器件的外量子效率可达 11.5%。这项工作证明了纯有机室温磷光材料有代替贵金属发光材料的潜力。2021 年, WANG 等^[37]基于上述研究提出了新的思路,他们以双酚噻嗪萘(图 9 中 beta-DPTZN)作为磷光敏化剂、红荧烯(图 9 中 Rubrene)作为荧光掺杂剂、苯并咪唑-三嗪(图 9 中 TRZ-BPM)作为主体材料构建了基于纯有机磷光分子敏化荧光薄膜,该薄膜具有更高的量子产率(55.0%~60.3%)和外量子效率(15.7%)。这一研究成果提供了一种基于纯有机磷光材料制备高效率、低成本 OLED 器件的新方法。

尽管纯有机室温磷光材料近些年快速发展,但其在 OLED 的应用上还不成熟,面临着诸多挑战:纯有机室温磷光材料三线态激子寿命相对较长,电流密度的增大会引起激子浓度猝灭,从而导致效率滚降现象,严重影响器件的寿命;由于蓝色磷光需要更高的能量,所以其器件稳定性劣于红色和绿色磷光器件,并且这一问题缺乏有效的解决办法;由于上述各种原因,目前的纯有机室温磷光材料能够用于 OLED 器件的较少,但通过对纯有机室温磷光材料稳定性机理的深入研究以及合理的分子设计和器件优化,纯有机室温磷光材料有望代替现有主流材料,以一种绿色而经济的方式生产稳定、高效的发光器件。

3 生物成像

生物成像一直是临床医学诊断定位以及研究生理过程机理的重要工具,目前已开发了超声成像、磁共振成像、放射性核素成像、X 射线成像、荧光成像等成像技术。与其他传统成像技术相比,荧光成像技术尽管具有高空间分辨率的优势,但生物自发荧光和背景干扰使其应用受到诸多限制。而长寿命发光和较大的 Stokes 位移使纯有机室温磷光材料不仅能够有效减少生物自身荧光和背景干扰的影响,还能够提供较高的信噪比,在生物成像上具有重要的应用价值,近年来得到了研究者的极大关注。

2016 年, CHEN 等^[38]报道了以不同电子供体修饰 N-取代萘二甲酰亚胺(NNI)所得的一系列衍生聚合物(如图 10a 所示),这些聚合物均具有良好的室温磷光性质并能很好地同生物大分子结合。其中,聚乳酸聚合物(1,2-OPh-PLA)在无重原子诱导的条件下具有长达 1.12 s 的超长磷光寿命。除此之外,他们根据天然大分子牛血清白蛋白与 NNI 染料的亲和性,研究了其衍生物(Br-BSA)在神经元组织中的磷光成像能力,其稳态发射光谱见图 10b。将 Br-BSA 和神经元细胞一起培养 10 min 后,通过显微镜获得了较清晰的红色磷光图像,实现了磷光标记的生物成像(图 10c)。

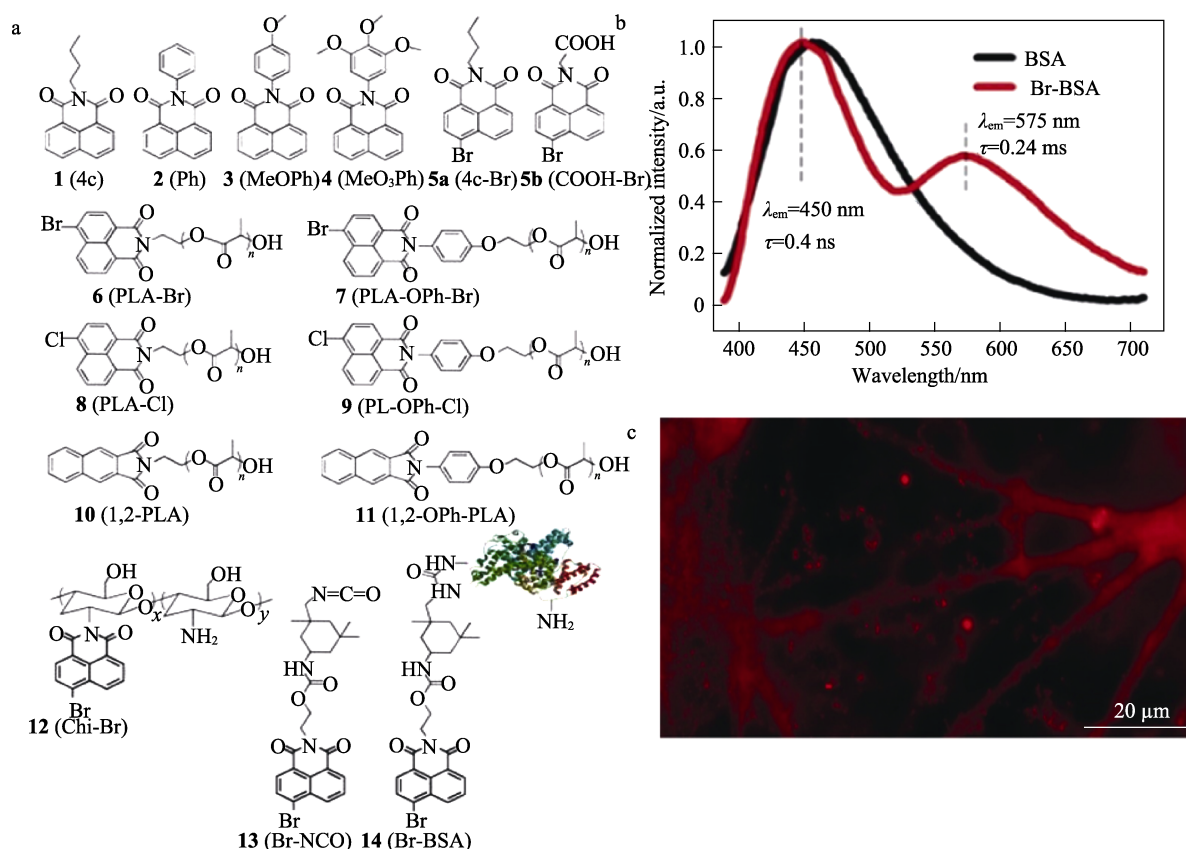


图 10 NNI 衍生物的化学结构式 (a); 牛血清白蛋白 (BSA) 水溶液 (黑) 和 Br-BSA (红) 在二甲亚砜 (DMSO)/H₂O 悬浮液的稳态发射光谱, 左侧峰为荧光光谱 ($\lambda_{ex}=365 \text{ nm}$) (b); Br-NCO 标记的神经元细胞在室温磷光 (RTP) 显微镜下的显影 (c) [38]

Fig. 10 Chemical structures of naphthalimide-based organic dyes (a); Steady-state emission spectra of bovine serum albumin (BSA) aqueous solution (black) and a suspension of Br-BSA in dimethyl sulfoxide DMSO/H₂O (red) normalized to the fluorescence band ($\lambda_{ex}=365 \text{ nm}$) (b); RTP microscopy of neuronal cells labeled with Br-NCO (c) [38]

然而, 许多纯有机室温磷光材料为疏水材料, 水溶性较差, 且通常只在晶体态或无定形态状态下表现磷光, 这些因素都限制了其在生物成像中的应用。针对这一问题, WANG 等^[11]提出了一种基于三嗪衍生物 (TBP) 和葫芦脲 CB[8] 的主客体组装策略, 为水溶性室温磷光构建提供了新的思路。TBP 和 CB[8] 化学结构式如图 11a 所示。利用 CB[8] 空腔能包结两个 TBP 分子的特点, 构建了 $n(\text{TBP}) : n(\text{CB}[8]) = 2 : 2$ 的二聚体 (TBP-CB[8]), 这种结构提供疏水腔保护三线态的同时增强了分子间的 $\pi-\pi$ 作用, 有效地限制了分子旋转并增强了 ISC, 促进水中室温磷光发射。另外, 向 1 mol/L TBP-CB[8] 水溶液中加入竞争性客体 1-氨基-3,5-二甲基金刚烷盐酸盐 (Me-Ad) 能够与 TBP 分子可逆性竞争, 从而实现可调节磷光 (图 11b)。将 10 $\mu\text{mol/L}$ TBP-CB[8] 与 HeLa 细胞共同培养 2 h 后, 在 405 nm 下通过共聚焦显微镜获得了亮黄色磷光图像 (图 11c)。该研究不仅提供了一种在水溶液中构建纯有机室温磷光的途径, 还拓展了磷光的应用途径。

ZHOU 等^[39]构建了一种具有良好水溶性的室温磷光超分子聚合物, 并实现了靶向肿瘤细胞成像。

研究人员将磷光基团 4-(4-溴苯基)吡啶-1-盐 (BrBP) 与具有肿瘤靶向的透明质酸 (HA) 高分子链结合, 在水中向 HA-BrBP 添加一定量的葫芦脲 CB[7] 和 CB[8] 后获得了具有磷光发射的超分子假轮烷聚合物 (CB[8]/HA-BrBP), 其形态由小球状聚集体转变为线性纳米纤维和大球状聚集体。该磷光体系中, 主体-客体相互作用、 $\pi-\pi/\text{Br}-\pi$ 相互作用、卤素键和多重氢键的协同作用有效限制了分子运动, 促进了 ISC, 使 CB[8]/HA-BrBP 在水溶液中寿命达到 4.33 ms, 具备高效的室温磷光性能。研究人员进一步探究了该体系在活细胞中的磷光成像应用, 如图 12 所示, 将人胚肾细胞 (293T) 与 3 种类型的癌细胞 (A549、HeLa、KYSE-150) 和 CB[8]/HA-BrBP 一起培养后, 细胞活力均没有明显影响, 且通过共聚焦显微镜能获得 515~540 nm 的强烈的绿色磷光信号, 而在 293T 中未观察到明显的磷光, 证明了该体系对肿瘤细胞线粒体较好的生物相容性和靶向定位效果。此外, 添加转换纳米粒子 (UCNPs) 后, 超分子聚合物的室温磷光发光由紫外激发 (500 nm) 转变为近红外激发 (980 nm), 且在可见光源 (488 nm) 下也有较好的成像效果, 避免了紫外光对生物系统的可能危害。

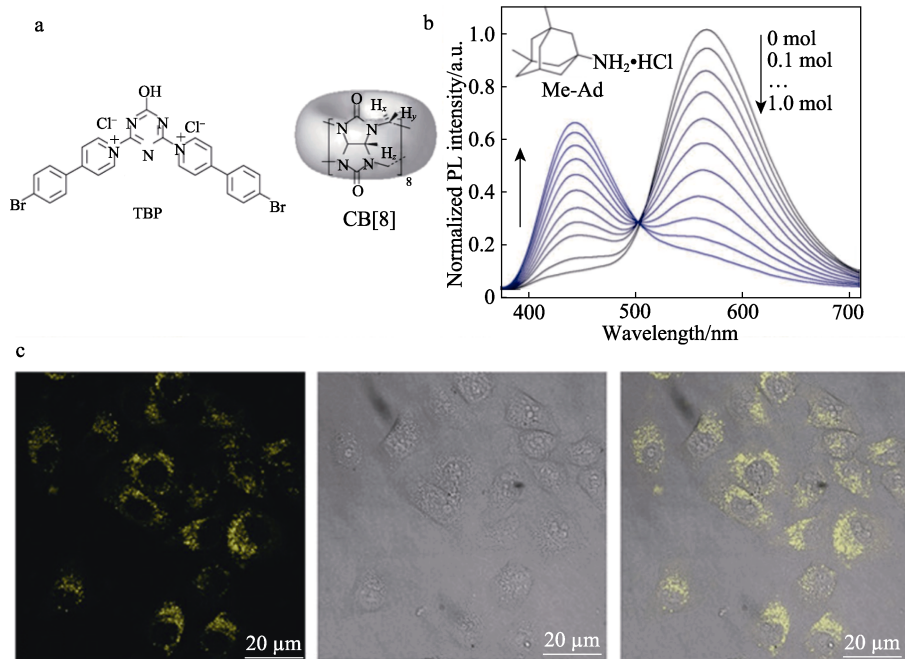


图 11 TBP 和 CB[8] 化学结构式 (a); 向 1 mol/L TBP-CB[8] 水溶液中加入不同物质的量 Me-Ad 的光致发光发射光谱 (b); TBP-CB[8] (左)、明亮环境 (中) 和合并 (右) 用 TBP 与 CB[8] 混合物培养的 HeLa 细胞的共聚焦显微图像 (c)^[11]
 Fig. 11 Chemical structural formula of TBP and CB[8] (a); Photoluminescence emission spectra of 1 mol/L TBP-CB[8] adding different substance amount of Me-Ad (b); TBP-CB[8] (left), bright field (middle), and merge (right) confocal microscopic images of HeLa cells cultured with a mixture of TBP with CB[8] (c)^[11]

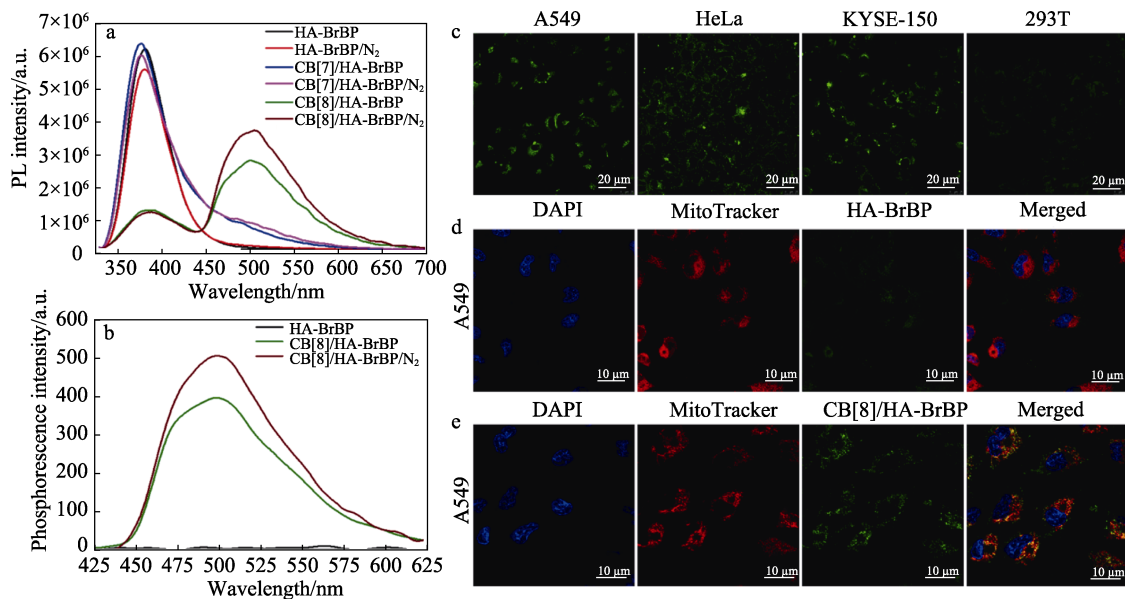


图 12 HA-BrBP (黑)、HA-BrBP/N₂ (红)、CB[7]/HA-BrBP (浅蓝)、CB[7]/HA-BrBP/N₂ (粉红)、CB[8]/HA-BrBP (绿) 和 CB[8]/HA-BrBP/N₂ (紫红) 在 25 °C 水溶液中的光致发光光谱 (a); HA-BrBP、CB[8]/HA-BrBP 和 CB[8]/HA-BrBP/N₂ 在 298 K 水溶液中的磷光光谱 (b); A549、HeLa、KYSE-150 和 293T 细胞与 CB[8]/HA-BrBP 一起培育的共聚焦显微图像 (c); A549 细胞与 HA-BrBP 一起培育的共聚焦显微图像 (d); A549 细胞与 CB[8]/HA-BrBP 一起培育的共聚焦显微图像 (e), 4',6-二脒基-2-苯基吲哚 (DAPI) (蓝色) 用于染色细胞核、MitoTracker (线粒体红色荧光探针) 用于染色线粒体^[39]
 Fig. 12 Photoluminescence spectra of HA-BrBP (black), HA-BrBP/N₂ (red), CB[7]/HA-BrBP (light blue), CB[7]/HA-BrBP/N₂ (pink), CB[8]/HA-BrBP (green), and CB[8]/HA-BrBP/N₂ (wine) in aqueous solution at 25 °C (a); Phosphorescence spectra of HA-BrBP, CB[8]/HA-BrBP, and CB[8]/HA-BrBP/N₂ at 298 K in aqueous solution (b); Confocal microscope images of A549, HeLa, KYSE-150 and 293T cells incubated with CB[8]/HA-BrBP (c); Confocal microscope images of A549 cells incubated with HA-BrBP (d); Confocal microscope images of A549 cells incubated with CB[8]/HA-BrBP (e), 4',6-diamidino-2-phenylindole (DAPI) (blue) was used to stain the nuclei, and MitoTracker (Mitochondria red probe) was used to stain the mitochondria^[39]

同样, 为了实现纯有机室温磷光分子的近红外激发, WANG 等^[40]设计了一系列以二氟硼为电子受体、咪唑为电子供体的二氟硼 β -二酮硼酸酯化合物 (H-NpCzBF₂、Br-NpCzBF₂、I-NpCzBF₂) (图 13a), 实现了近红外光和可见光激发的磷光。二聚体受体和供体之间的分子内/分子间电荷转移使该磷光体系吸收波长红移到可见光区域。而经超声波处理后, 该磷光体系制得的纳米颗粒表现出良好的水溶性。如图

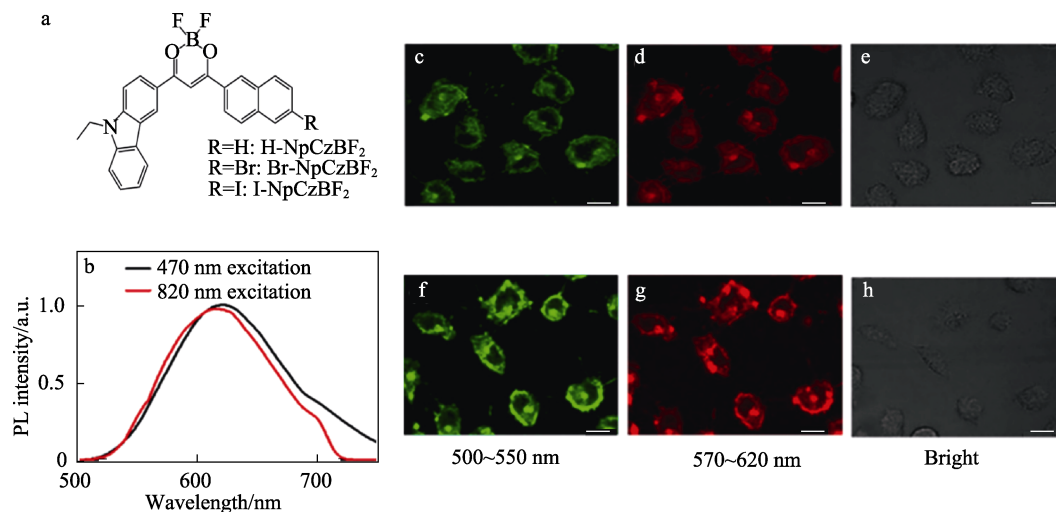


图 13 H-NpCzBF₂、Br-NpCzBF₂、I-NpCzBF₂ 的结构式 (a); BrNPs 在 470 nm (黑线) 和 820 nm (红线) 的光致发光发射光谱 (b); BrNPs 培养的 HeLa 细胞在激发波长分别为 488 nm (c、d) 和 820 nm (f、g) 下的共聚焦发光图像及对应的明亮环境图像 (e、h)^[40]

Fig. 13 Molecular structures of compounds H-NpCzBF₂, Br-NpCzBF₂, and I-NpCzBF₂ (a); Photoluminescence emission spectra of BrNPs excited at 470 nm (black line) and 820 nm (red line) (b); Confocal luminescence images of HeLa cells incubated with BrNPs at excitation wavelengths of 488 nm (c, d) and 820 nm (f, g), and bright field images (e, h) of corresponding to c and d as well as f and g^[40]

4 传感检测

纯有机室温磷光材料的发光过程是一个复杂的光物理过程, 受许多因素影响, 如空气成分、pH 环境、温度等。纯有机室温磷光材料外界刺激快速响应性、高灵敏度、高选择性的特点使其在传感检测方面具有许多应用。

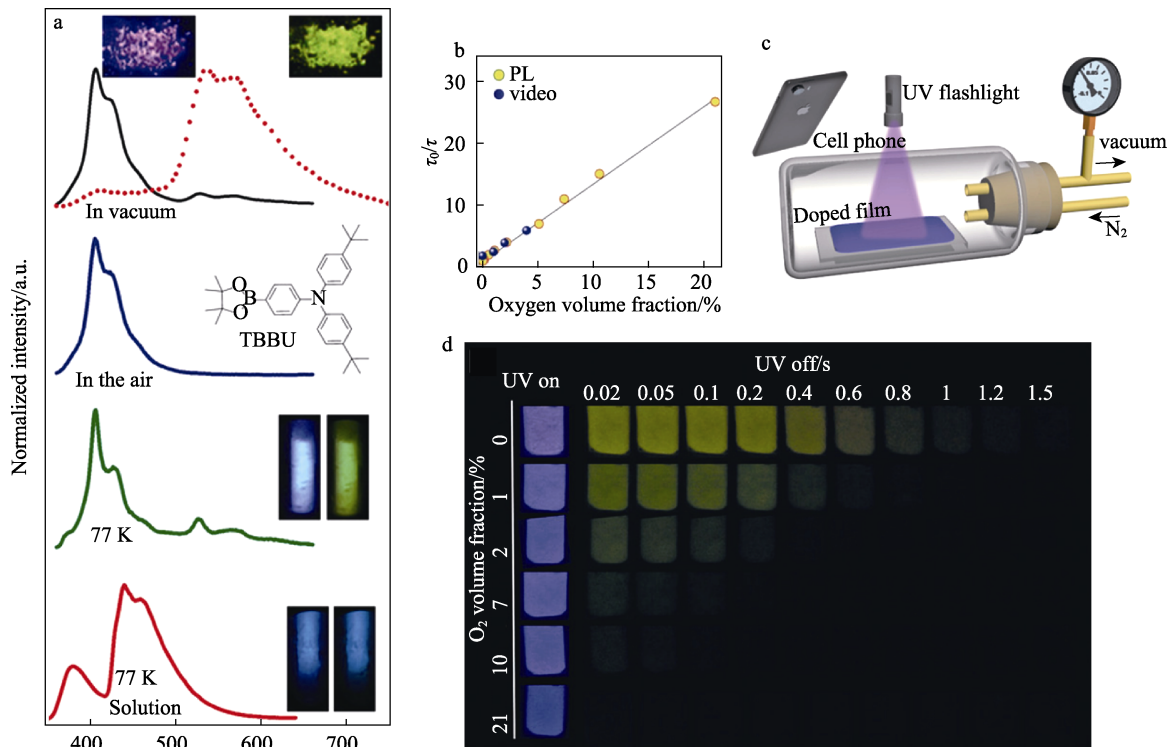
纯有机室温磷光材料发光过程中需要经过从单线态到三线态的跃迁, 而产生的三线态分子在空气中容易与氧气发生猝灭, 使三线态保护成为纯有机室温磷光设计中重要的部分, 而这一过程的逆运用能够实现基于磷光猝灭的光学传感。

2019 年, ZHOU 等^[41]报道了一种非常规的长寿命纯有机室温磷光材料 (TBBU)。如图 14a 所示, 该材料不含卤素原子、羰基或面对面的 π - π 堆积, 在真空环境下显示出高效 (量子产率 13%) 和长寿命 (350 ms) 的磷光, 通过构建电子供体 (D) 和电子受体 (A) 的不对称非共面 D- π -A 骨架, 避免了分子间芳环的 π - π 堆积, 同时在晶体结构保留了许

13b 所示, 将 Br-NpCzBF₂ 纳米粒子 (BrNPs) 与 HeLa 培养 4 h 后, 在 488 nm 激光和 820 nm 的飞秒脉冲激光的激发下 (与其在 470 nm 激光和 820 nm 的飞秒脉冲激光的激发下波长和荧光强度相似), 共聚焦显微镜分别观察到绿色 (500~550 nm) 和红色 (570~620 nm) 的磷光图像 (图 13c)。该项工作对构建可见光和近红外照射下的纯有机室温磷光以及在水相中的应用具有重要意义。

多大孔, 允许氧分子扩散通过, 导致高氧浓度下的磷光猝灭。TBBU 掺杂的聚合物薄膜保留了其室温磷光特性, 在 365 nm 紫外激发下发射绿色磷光。随着空间氧气体积分数由 0 增至 21%, 可以观察到, 薄膜颜色由紫蓝色转变为深蓝色, 同时室温磷光寿命急剧衰减, 且室温磷光寿命的倒数与氧气体积分数呈线性正相关 (图 14b), 证明磷光与氧通过动态碰撞机制猝灭。且通过手机拍摄材料发射的磷光图像即可分析材料所处的环境氧气 (图 14c、d)。基于此, 研究人员将其应用于传感器, 实现了氧气含量的快速检测, 开发了一种简单、可靠的氧气检测方法。

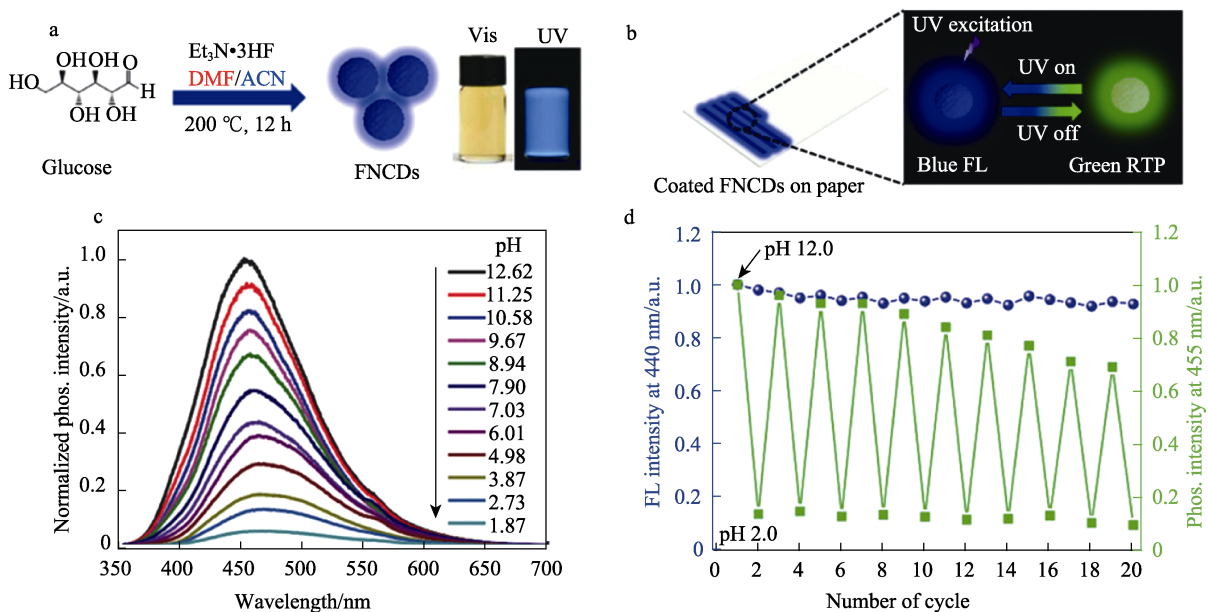
近年来, 基于非共价作用构建的可调节纯有机室温磷光材料为特异性磷光传感设计提供了新的思路。LONG 等^[42]制备出一种氟氮双掺杂碳点 (FNCDs) (图 15a)。F 原子和 N 原子的引入在增强氢键相互作用的同时降低了最高占据分子轨道 (HOMO) 和最低未占据分子轨道 (LUMO) 能级, 促进三线态产生。如图 15 所示, 在碱性和中性环境中, FNCDs 在 280 nm 紫外灯照射下能够表现出强烈且近 1.2 s 的长寿命绿色磷光。



注： τ_0 和 τ 分别为激发态在没有和有氧气存在时的寿命；video 点为相同条件下使用手机直接拍摄分析所得的数据点。

图 14 TBBU 的荧光 (线) 和磷光谱 (点) (a)； τ_0/τ 与 TBBU 掺杂薄膜的氧体积分数关系图 (b)；使用 TBBU 掺杂薄膜进行氧含量检测的图示 (c)；不同氧体积分数的掺杂薄膜的数字图像 (d)^[41]

Fig. 14 Fluorescence (solid) and phosphorescence (dot) spectra of TBBU (a); Plots of τ_0/τ against oxygen volume fraction for TBBU doped film (b); Illustration of oxygen detection using the TBBU doped film (c); Digital images of the doped film at various oxygen volume fractions (d)^[41]



注：ACN 和 DMF 分别为乙腈和 N,N-二甲基甲酰胺。

图 15 由葡萄糖和 Et₃N•3HF 前体合成 FNCDs 路线以及水性 FNCDs 的光学图像 (a)；在环境条件 (365 nm) 下 FNCDs 的 RTP 示意图 (b)；不同 pH ($\lambda_{ex}=280$ nm) 的 FNCDs 涂层纸的磷光 (缩写为 phos.) 光谱 (c)；FNCDs 在 pH=2.0 和 pH=12.0 之间的荧光磷光可逆性测量 (d)^[42]

Fig. 15 Synthetic route of FNCDs using glucose and Et₃N•3HF precursors (a); Schematic illustration of RTP FNCDs with and without UV excitation (365 nm) under ambient conditions (b); Phosphorescence spectra of FNCDs-coated paper for various pH ($\lambda_{ex}=280$ nm) (c); Reversibility study of fluorescence and phosphorescence of FNCDs between pH 2.0 and 12.0 (d)^[42]

常态下涂有 FNCDs 的试纸在 365 nm 下即可激发出可见的磷光 (图 15b), 而随着 pH 的降低, 氨基、酰胺氮以及磷光源 C=N 键的质子化使氢键解离, 干扰了三线态的产生并且增加了氧的渗透, 室温磷光强度逐渐下降 (图 15c)。这种基于 pH 的室温磷光调控具有可逆的特点, 在 12 次循环后仍能保留 70% 的室温磷光强度 (图 15d), 在 pH 检测方面具有较好潜力。

2020 年, YUAN 等^[43]发现了一种能够选择性识别甲醇 (MeOH) 的纯有机室温磷光材料, 通过控制多种非共价相互作用, 能够实现与甲醇的特异性结合磷光。将半乳糖单元与 4-溴-4'-(2-丙炔-1-氧)-1,1'-联苯结合成一种如图 16a 所示的多羟基化合物 (BHB)。半乳糖单元形成的氢键为纯有机室温磷光材料提供了相对刚性的保护环境。无定形 BHB 在 321 nm 照射下于 526 nm 附近形成非常弱且宽的

磷光峰, 而与甲醇共结晶形成 BHB-MeOH 后, 在 315 nm 照射下发出 491 nm 明亮的绿色磷光 (图 16b)。单晶 X 射线衍射表明, 这种磷光性能的增强来源于 BHB 与甲醇共结晶形成的溶剂化物。在双组分结晶中, BHB 分子产生弯曲, 使联苯基团扭曲至稳定结构, 有效地抑制了 π - π 堆积作用。同时这一弯曲结构导致半乳糖基团的刚性排列产生了更多的氢键和卤键, 有效地固定了 BHB 分子, 减少了非辐射跃迁。甲醇润湿的 BHB 固体室温磷光能够发生可逆变化 (图 16c、d)。在红外灯 (75 °C) 加热下, 甲醇润湿的 BHB 固体室温磷光能够发生可逆变化 (图 16e)。值得注意的是, 因为甲醇的分子大小正好适合与 BHB 形成共结晶, 从而达到了增强室温磷光的效果, 包括乙醇在内的其他 15 种不同极性溶剂在实验中均不能实现, 这种具有可逆开关特性的特异性识别材料, 为甲醇检测提供了新的思路。

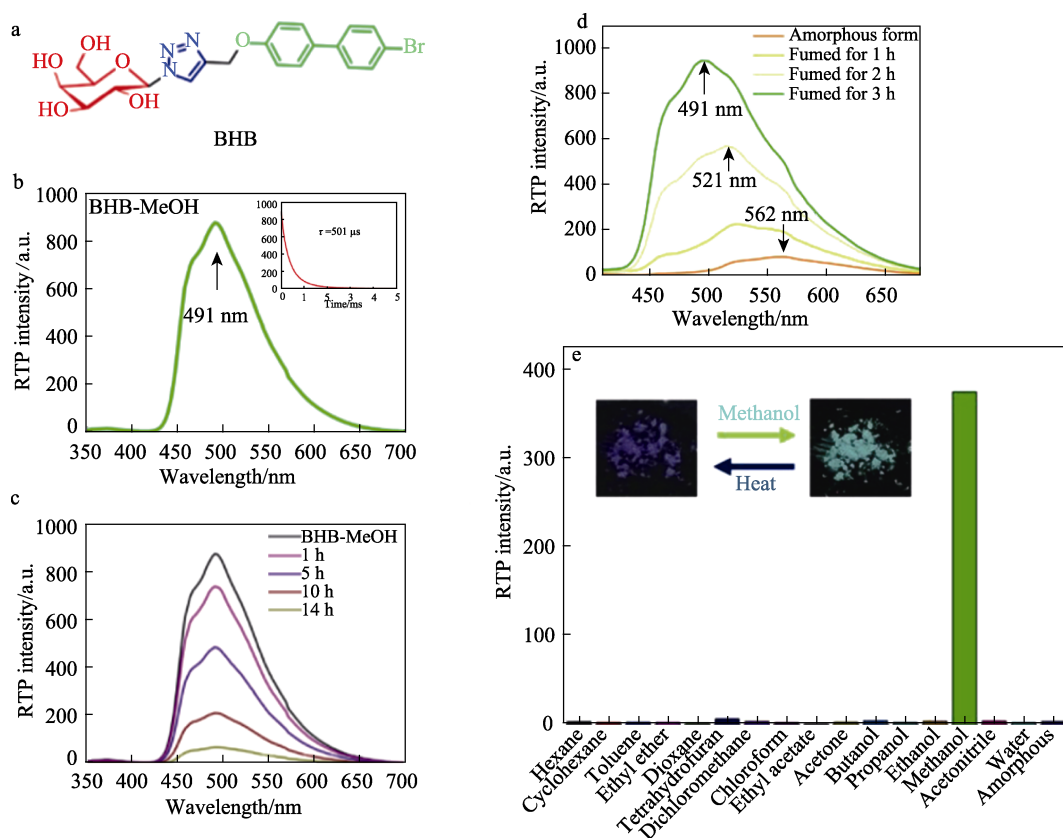


图 16 BHB 化学结构式 (a); BHB-MeOH 在 315 nm 下的 RTP 发射光谱 (b); BHB-MeOH 在通风环境下 RTP 发射光谱随时间的变化 (c); 通过用甲醇蒸气对无定形 BHB 粉末进行熏蒸, RTP 发射光谱随时间的变化 (d); 各种有机溶剂润湿的无定形 BHB 在 491 nm 处的 RTP 发射光谱 (e)^[43]

Fig. 16 Molecular structures of BHB (a); Room-temperature phosphorescence (RTP) emission spectra of BHB-MeOH (b); Change of RTP emission spectra with time by putting BHB-MeOH at ventilated place at room temperature (c); Changes of RTP emission by fuming amorphous BHB powder with a methanol vapor over time (d); Room-temperature phosphorescence (RTP) emission at 491 nm of amorphous BHB powder moistened with various organic solvents (e)^[43]

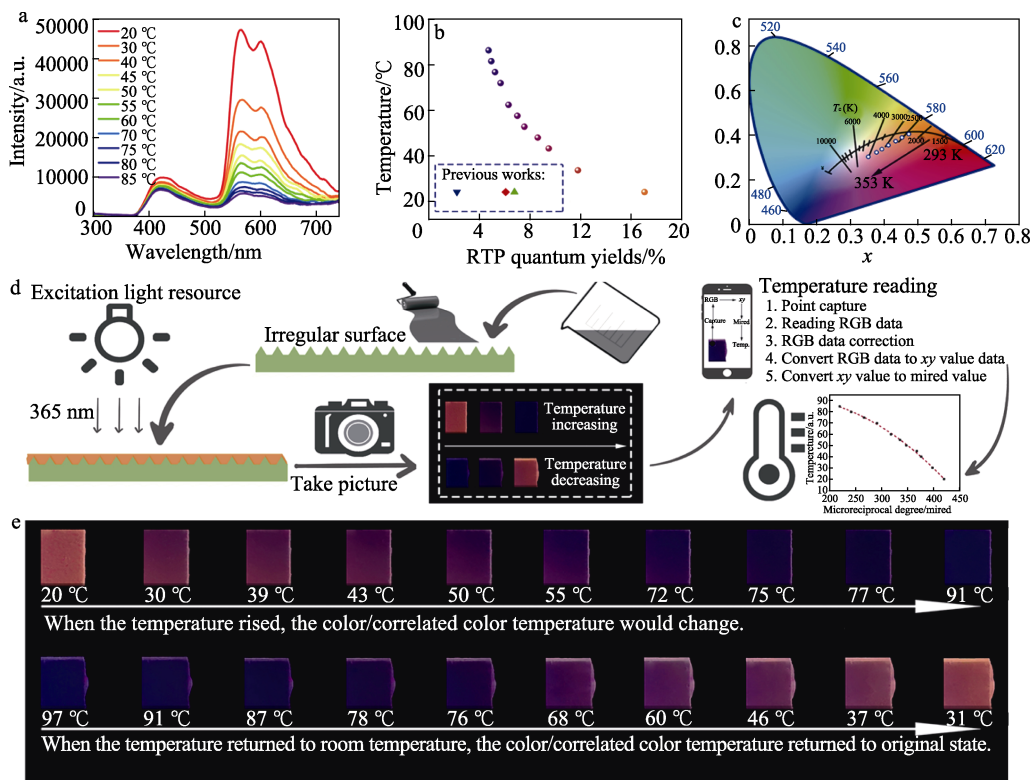


图 17 RMM 在不同温度下的稳态光致发光光谱 (a); 在不同温度条件下 RMM 的 CIE 色度坐标图 (b); CIE 在不同温度条件下的 RMM 色坐标图 (c); RMM 温度定量检测过程示意图 (d); RMM 在加热板上从 20 °C 加热到 100 °C 的涂层板 RTP 照片 (e) [44]

Fig.17 Steady-state photoluminescence spectra of RMM at different temperature (a); Relative RTP quantum yield curve of RMM with increasing temperature (purple and orange spheres) (b); RMM color coordinate chart of CIE under different temperature conditions (c); Illustration of temperature quantitative detection process by RMM (d); Photograph of RMM coated plate heated from 20 °C to 100 °C on a heating plate (e) [44]

2021 年, SUN 等 [44] 提出了一种耐高温的可流动纯有机室温磷光材料 (RMM)。该材料由 β -CD 和苹果酸 (MM) 以物质的量比 1 : 15 的比例与摩尔分数为 0.1% 的染料 *N*-丙基-4-溴-1,8-萘酰亚胺掺杂而成, 具有良好的流动性。如图 17 所示, RMM 在室温 365 nm 照射下发射强烈的橙红色磷光 (量子效率 $\approx 17\%$), 在 85 °C 时颜色发生变化但仍具有中等强度的磷光 (量子效率 $\approx 4.53\%$), 这在有机磷光中是极罕见的。进一步研究发现, 受温度影响的 RMM 颜色变化是可逆的, 且温度和颜色具有一定的函数关系 (图 17c), 通过多项式拟合, 能够将温度与色温联系起来, 建立温度与色温 (T_c) 的变化函数。RMM 高灵敏的室温磷光发射和黏弹性流动能力使其在温度响应探头领域具有巨大的应用潜力, 结合程序分析能够实现对物体表面具体温度分布的量化传感检测。

5 其他应用

处于三重态能级的分子除了进行辐射跃迁发射磷光外, 还可以进行多种光物理过程, 将三重激发

态的激发能或电子转移至其他受体分子而自身回到基态的这一类物质被称为三重态敏化剂。三重态敏化剂目前已被广泛应用, 如三重态敏化剂与受体发生能量转移, 经由三重态-三重态湮灭过程将能量较低的发光转化为能量较高的上转化发光, 提高了对宽谱带光源 (如太阳光等自然光源) 的吸收效率 [45]; 三重态敏化剂可通过能量转移, 将氧气分子转化为具有细胞毒性的单线态氧, 从而应用于光动力治疗 (PDT) [46-47]、灭菌消毒 [48-49] 等; 三重态敏化剂还可以作为电子受体或电子给体, 作为光催化剂参与化学反应 [50]。虽然没有对三重态敏化剂进行发光性质研究, 但其与磷光发射的光物理过程同源, 都利用了分子三重激发态的性质。优异的三重态敏化剂需要具备较强的吸光能力、较强的系间窜越能力以及较长的三重态寿命, 所以, 深入研究分子三重态相关性质与机理对提高纯有机室温磷光材料的性能具有积极意义。

6 结束语与展望

综上所述, 近年来研究者们报道了大量具有优

异发光性能、刺激响应性、可逆调控性等不同性质的纯有机室温磷光体系,纯有机室温磷光材料从分子结构设计、性能调控优化等方面得到了快速的发展。尽管如此,纯有机室温磷光材料实际应用的研究尚处于起步阶段,仍有许多问题值得探讨:(1)引入卤素原子。利用重原子效应是一种提高磷光效率的主要手段,但重原子效应在提高系间窜越速率的同时也会提高磷光速率;(2)在水相环境中具有高效室温磷光发射的体系极少。在生物体内的应用场景多为水相环境,传感、防伪等同样有防水性能的需求;(3)目前纯有机室温磷光体系多为紫外光激发,但紫外光对细胞组织有较大的危害性,并且组织穿透深度远不及红外光,难以达到实际应用的性能标准,如何构建高效的红外激发磷光体系是有待解决的问题;(4)目前缺少有效的策略实现高效的有机圆偏振室温磷光,现有的此类体系普遍量子效率低,且 g_{lum} 低而不稳定,所以,应用于圆偏振电致发光器件(CP-OLED)以及防伪加密等领域的有机圆偏振室温磷光材料性能不及无机材料。

基于上述问题,未来对纯有机室温磷光材料的研究应侧重于深入了解和认识其发光机理,从材料设计和性能提升入手提高纯有机室温磷光体系的量子效率与磷光寿命,同时拓宽体系在水相中的磷光强度与激发波长范围,开发具有更高应用价值、更广泛应用范围的纯有机室温磷光材料。

参考文献:

- [1] GU L, WANG X, SINGH M, *et al.* Organic room-temperature phosphorescent materials: From static to dynamic[J]. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2020, 11(15): 6191-6200.
- [2] KABE R, NOTSUKA N, YOSHIDA K, *et al.* Afterglow organic light-emitting diode[J]. *Advanced Materials*, 2016, 28(4): 655-660.
- [3] XU L T, ZHOU K, QIU X Y, *et al.* Tunable ultralong organic phosphorescence modulated by main-group elements with different Lewis acidity and basicity[J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2020, 8(42): 14740-14747.
- [4] KERUCKIENE R, VOLYNIUK D, LEITONAS K, *et al.* Dual emission fluorescence/room-temperature phosphorescence of phenothiazine and benzotrifluoride derivatives and its application for optical sensing of oxygen[J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2020, 321: 128553.
- [5] ZHANG T, MA X, WU H W, *et al.* Molecular engineering for metal-free amorphous materials with room-temperature phosphorescence[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2020, 59(28): 11206-11216.
- [6] HE L, QIAO J, DUAN L, *et al.* Toward highly efficient solid-state white light-emitting electrochemical cells: Blue-green to red emitting cationic iridium complexes with imidazole-type ancillary ligand[J]. *Advanced Functional Materials*, 2009, 19(18): 2950-2960.
- [7] YANG X G, YAN D P. Long-afterglow metal-organic frameworks: Reversible guest-induced phosphorescence tunability[J]. *Chemical Science*, 2016, 7(7): 4519-4526.
- [8] HE Z K, ZHAO W J, LAM J, *et al.* White light emission from a single organic molecule with dual phosphorescence at room temperature[J]. *Nature Communications*, 2017, 8: 416.
- [9] MA X, XU C, WANG J, *et al.* Amorphous pure organic polymers for heavy-atom-free efficient room-temperature phosphorescence emission[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2018, 57(34): 10854-10858.
- [10] HIRATA S, TOTANI K, WATANABE T, *et al.* Relationship between room temperature phosphorescence and deuteration position in a purely aromatic compound[J]. *Chemical Physics Letters*, 2014, 591: 119-125.
- [11] WANG J, HUANG Z Z, MA X, *et al.* Visible-light-excited room-temperature phosphorescence in water by cucurbit[8]uril-mediated supramolecular assembly[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2020, 59(25): 9928-9933.
- [12] CAI S Z, SHI H F, LI J W, *et al.* Visible-light-excited ultralong organic phosphorescence by manipulating intermolecular interactions[J]. *Advanced Materials*, 2017, 29(35): 1701244.
- [13] ZHANG T, MA X, TIAN H. A facile way to obtain near-infrared room-temperature phosphorescent soft materials based on bodipy dyes[J]. *Chemical Science*, 2020, 11(2): 482-487.
- [14] LI D F, LU F F, WANG J, *et al.* Amorphous metal-free room-temperature phosphorescent small molecules with multicolor photoluminescence via a host-guest and dual-emission strategy[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2018, 140: 1916-1923.
- [15] WANG H Y, ZHOU L, CHEN W, *et al.* Exploration of room-temperature phosphorescence and new mechanism on carbon dots in a polyacrylamide platform and their applications for anti-counterfeiting and information encryption[J]. *Advanced Optical Materials*, 2022, 10(15): 2200678.
- [16] WANG Z F, SHEN J, XU B, *et al.* Thermally driven amorphous-crystalline phase transition of carbonized polymer dots for multicolor room-temperature phosphorescence[J]. *Advanced Optical Materials*, 2021, 9(16): 2100421.
- [17] LIAO Q Y, GAO Q H, WANG J Q, *et al.* 9,9-Dimethylxanthene derivatives with room-temperature phosphorescence: Substituent effects and emissive properties[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2020, 59(25): 9946-9951.
- [18] DANG Q X, JIANG Y Y, LI Z, *et al.* Room-temperature phosphorescence resonance energy transfer for construction of near-infrared afterglow imaging agents[J]. *Advanced Materials*, 2020, 32(52): 2006752.
- [19] ZHEN X, TAO Y, PU K Y, *et al.* Ultralong phosphorescence of water-soluble organic nanoparticles for *in vivo* afterglow imaging[J]. *Advanced Materials*, 2017, 29(33): 1606665.
- [20] GAO L, ZHANG Y F, ZHAO Y L, *et al.* Water-induced blue-green variable nonconventional ultralong room temperature phosphorescence from cross-linked copolymers via click chemistry[J]. *Advanced Optical Materials*, 2021, 9(24): 2101284.
- [21] LIU H C, PAN G C, YANG B, *et al.* Dual-emission of fluorescence and room-temperature phosphorescence for ratiometric and colorimetric oxygen sensing and detection based on dispersion of pure organic thianthrene dimer in polymer host[J]. *Advanced Optical Materials*, 2022, 10(12): 2102814.
- [22] LIU X Q, ZHANG K, WU L Z, *et al.* Monochromophore-based phosphorescence and fluorescence from pure organic assemblies for ratiometric hypoxia detection[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2020, 59(52): 23456-23460.
- [23] CHEN H, YAO X Y, MA X, *et al.* Amorphous, efficient, room-temperature phosphorescent metal-free polymers and their applications as encryption ink[J]. *Advanced Optical Materials*, 2016, 4(9): 1397-1401.
- [24] GU L, SHI H F, GU M X, *et al.* Dynamic ultralong organic phosphorescence by photoactivation[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2018, 57(28): 8425-8431.
- [25] GMELCH M, THOMAS H, FRIES F, *et al.* Programmable transparent organic luminescent tags[J]. *Science Advances*, 2019, 5(2): eaau7310.
- [26] XU W W, CHEN Y, LU Y L, *et al.* Tunable second-level room-temperature phosphorescence of solid supramolecules between acrylamide-phenylpyridium copolymers and cucurbit[7]uril[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2021, 61(6): e202115265.
- [27] LIU R H, DING B B, LIU D Z, *et al.* Switchable circularly polarized room-temperature phosphorescence based on pure organic amorphous binaphthyl polymer[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 421(1): 129732.

- [28] LI H, LI H H, WANG W, *et al.* Stimuli-responsive circularly polarized organic ultralong room temperature phosphorescence[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2020, 59(12): 4756-4762.
- [29] WEI Q H (韦钦河), LIU D (刘迪), LI D L (李德利), *et al.* Synthesis and luminescent properties of 4-azafluoren-9-one derivatives[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2019, 36(12): 2371-2377.
- [30] ACHARYA N, HASAN M, RAY D, *et al.* Phenothiazine-quinoline conjugates realizing intrinsic thermally activated delayed fluorescence and room-temperature phosphorescence: Understanding the mechanism and electroluminescence devices[J]. *Advanced Photonics Research*, 2021, 2(5): 2000201.
- [31] TANG C W, VANSLYKE S A. Organic electroluminescent diodes[J]. *Applied Physics Letters*, 1987, 51(12): 913-915.
- [32] BALDO M A, O'BRIEN D F, YOU Y, *et al.* Highly efficient phosphorescent emission from organic electroluminescent devices[J]. *Nature*, 1998, 395(6689): 151-154.
- [33] CALEC B, CHANGYEONG J, STEPHEN R. Reliable, all-phosphorescent stacked white organic light emitting devices with a high color rendering index[J]. *ACS Photonics*, 2018, 5(2): 630-635.
- [34] BERGAMINI G, FERMI A, BOTTA C, *et al.* A persulfurated benzene molecule exhibits outstanding phosphorescence in rigid environments: From computational study to organic nanocrystals and OLED applications[J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2013, 1(15): 2717-2724.
- [35] WANG T, SU X G, ZHANG X P, *et al.* Aggregation-induced dual-phosphorescence from organic molecules for nondoped light-emitting diodes[J]. *Advanced Materials*, 2019, 31(51): 1904273.
- [36] WANG J X, LIANG J X, XU Y C, *et al.* Purely organic phosphorescence emitter-based efficient electroluminescence devices[J]. *Journal of Physical Chemistry Letters*, 2019, 10(19): 5983-5988.
- [37] WANG J X, LIANG B Y, WEI J B, *et al.* Highly efficient electrofluorescence material based on pure organic phosphor sensitization[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2021, 60(28): 15335-15339.
- [38] CHEN X F, XU C, WANG T, *et al.* Versatile room-temperature-phosphorescent materials prepared from *N*-substituted naphthalimides: Emission enhancement and chemical conjugation[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2016, 128(34): 10026-10030.
- [39] ZHOU W L, CHEN Y, YU Q L, *et al.* Ultralong purely organic aqueous phosphorescence supramolecularpolymer for targeted tumor cell imaging[J]. *Nature Communications*, 2020, 11(1): 4655.
- [40] WANG X F, XIAO H Y, CHEN P Z, *et al.* Pure organic room temperature phosphorescence from excited dimers in self-assembled nanoparticles under visible and near-infrared irradiation in water[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2019, 141(12): 5045-5050.
- [41] ZHOU Y S, QIN W, DU C, *et al.* Long-lived room-temperature phosphorescence for visual and quantitative detection of oxygen[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2019, 58(35): 12102-12106.
- [42] LONG P, FENG Y Y, CAO C, *et al.* Self-protective room-temperature phosphorescence of fluorine and nitrogen codoped carbon dots[J]. *Advanced Functional Materials*, 2018, 28(37): 1800791.
- [43] YUAN Z Y, WANG J, CHEN L, *et al.* Methanol dynamically activated room-temperature phosphorescence from a twisted 4-bromobiphenyl system[J]. *CCS Chemistry*, 2020, 2(3): 158-167.
- [44] SUN S Y, WANG J, MA L W, *et al.* A universal strategy for organic fluid phosphorescence materials[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2021, 60(34): 18557-18560.
- [45] WANG Z J, ZHAO J Z, DI DONATO M, *et al.* Increasing the anti-Stokes shift in TTA upconversion with photosensitizers showing red-shifted spin-allowed charge transfer absorption but a non-compromised triplet state energy level[J]. *Chemical Communications*, 2019, 55(10): 1510-1513.
- [46] ZHAO X, YANG Y J, YU Y, *et al.* A cyanine-derivative photosensitizer with enhanced photostability for mitochondria-targeted photodynamic therapy[J]. *Chemical Communications*, 2019, 55(90): 13542-13545.
- [47] XU L T, ZHOU K, MA H L, *et al.* Ultralong organic phosphorescent nanocrystals with long-lived triplet excited states for afterglow imaging and photodynamic therapy[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2020, 12(16): 18385-18394.
- [48] WANG S, XU M, HUANG K W, *et al.* Biocompatible metal-free organic phosphorescent nanoparticles for efficiently multidrug-resistant bacteria eradication[J]. *Science China Materials*, 2020, 63: 316-324.
- [49] DURANTINI M, GREENE E, LINCOLN R, *et al.* Reactive oxygen species mediated activation of a dormant singlet oxygen photosensitizer: From autocatalytic singlet oxygen amplification to chemically controlled photodynamic therapy[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2016, 138(4): 1215-1225.
- [50] CHEN W H, ZHOU Z X, LUO G F, *et al.* Photosensitized H₂ evolution and NADPH formation by photosensitizer/carbon nitride hybrid nanoparticles[J]. *Nano Letters*, 2019, 19(12): 9121-9130.

(上接第 487 页)

- [86] JI M Z, CHEN H, YAN Y G, *et al.* Effects of tricalcium silicate/sodium alginate/calcium sulfate hemihydrate composite cements on osteogenic performances *in vitro* and *in vivo*[J]. *Journal of Biomaterials Applications*, 2020, 34(10): 1422-1436.
- [87] LI H, CHANG J. Stimulation of proangiogenesis by calcium silicate bioactive ceramic[J]. *Acta Biomaterialia*, 2013, 9(2): 5379-5389.
- [88] POGGIO C, BELTRAMI R, COLOMBO M, *et al.* *In vitro* antibacterial activity of different pulp capping materials[J]. *Journal of Clinical and Experimental Dentistry*, 2015, 7(5): 584-588.
- [89] POGGIO C, ARCIOLA C R, BELTRAMI R, *et al.* Cytocompatibility and antibacterial properties of capping materials[J]. *The Scientific World Journal*, 2014, 2014: 181945.
- [90] BHAVANA V, CHAITANYA K P, GANDI P, *et al.* Evaluation of antibacterial and antifungal activity of new calcium-based cement (Biodentine) compared to MTA and glass ionomer cement[J]. *Journal of Conservative Dentistry*, 2015, 18(1): 44-46.
- [91] ZHAO Y (赵昱), JIA H Y (贾洪宇), LIU M (刘敏). Evaluation of apical sealing ability of β -Ca₂SiO₃/CSH composite materials *in vitro* [J]. *Journal of Oral Science Research (口腔医学研究)*, 2015, 31(4): 359-360.
- [92] SEDGLEY C M, LENNAN S L, APPELBE O K. Survival of *Enterococcus faecalis* in root canals *ex vivo*[J]. *International Endodontic Journal*, 2005, 38(10): 735-742.
- [93] HUNG C J, KAO C T, SHIE M Y, *et al.* Comparison of host inflammatory responses between calcium-silicate base material and IRM[J]. *Journal of Dental Sciences*, 2014, 9(2): 158-164.
- [94] WU B C, HUANG S C, DING S J. Comparative osteogenesis of radiopaque dicalcium silicate cement and white-colored mineral trioxide aggregate in a rabbit femur model[J]. *Materials*, 2013, 6(12): 5675-5689.
- [95] TRONGKIJ P, SUTIMUNTANAKUL S, LAPHANASUPKUL P, *et al.* Pulpal responses after direct pulp capping with two calcium-silicate cements in a rat model[J]. *Dental Materials Journal*, 2019, 38(4): 584-590.
- [96] LIN Q, ZHANG W Y, LU C H, *et al.* *In vivo* investigation of biological responses to tricalcium silicate pastes in muscle tissue[J]. *Ceramics International*, 2014, 40(1): 1879-1883.