

Study and Applications of Room Temperature Phosphorescence in Gel Matrix

Jiaxuan Li¹, Baohua Yang^{2*}, Hongyun Liu^{1*}

¹College of Chemistry, Beijing Normal University, Beijing

²Yan Jing Medical College, Capital Medical University, Beijing

Email: ¹yangbaohua@ccmu.edu.cn, ¹liuhongyun@bnu.edu.cn

Received: Jul. 1st, 2020; accepted: Jul. 27th, 2020; published: Aug. 3rd, 2020

Abstract

The discovery of room temperature phosphorescence (RTP) has greatly expanded the application and research of phosphorescent materials. The gel matrix with great biocompatibility could provide good aggregation effect for phosphor and isolate oxygen molecules from quenching excited triplet states, and has turned into an important microenvironment for the study of RTP. This paper will review the study and applications of RTP in gel matrix in recent years and prospect the future research directions of this area.

Keywords

Room Temperature Phosphorescence, Aggregation Induced Phosphorescence, Gel

凝胶基质中室温磷光的研究与应用

李佳璇¹, 杨宝华^{2*}, 刘红云^{1*}

¹北京师范大学, 化学学院, 北京

²首都医科大学, 燕京医学院, 北京

Email: ¹yangbaohua@ccmu.edu.cn, ¹liuhongyun@bnu.edu.cn

收稿日期: 2020年7月1日; 录用日期: 2020年7月27日; 发布日期: 2020年8月3日

摘要

室温磷光(Room Temperature Phosphorescence, RTP)现象的发现大大拓展了磷光材料的应用和研究方向。具有良好生物适应性的凝胶体系可以为磷光体提供更好的聚集效果, 隔绝猝灭三线态的氧分子,

*通讯作者。

并成为研究RTP现象的重要微环境。本文将综述凝胶基质中室温磷光现象的研究与应用, 并对该研究方向进行了展望。

关键词

室温磷光, 聚集诱导磷光, 凝胶

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. 概述

磷光是区别于荧光的另一种光致发光现象, 具有比荧光更长的发光寿命, 可以达到微秒、毫秒级甚至更长。早期一些报道显示有机染料溶液在低温(77 K)条件下可以产生磷光, 因此在六十年代发展起来的常规磷光光度法往往受到深冷实验条件的限制[1]。而在之后兴起的室温磷光法(Room Temperature Phosphorescence, RTP)开始引起分析研究者的重视, 并在随后的几十年间逐渐发展起来[2]。常见的产生室温磷光的分析手段有重原子诱导室温磷光法[3]、超分子组合室温磷光法[4]、固体基质室温磷光法[5]和无保护介质的室温磷光[6]等。总之, 凭借长发光寿命、较大 Stokes 位移等特点, 磷光在生物成像、药物化学、环境科学等领域较荧光而言更具优势。

现有的 RTP 材料主要有三类: 1) 金属掺杂的无机材料; 2) 金属复合物材料, 涵盖了目前大部分的 RTP 材料; 3) 不含金属的纯有机磷光材料, 具有结构便于设计调节、毒性低、成本低等优点。但是纯有机磷光材料往往量子产率较低, 提高量子产率的策略有: a) 提高系间窜跃系数(k_{ISC}), 例如引入重原子或杂原子, 用以提高激发单线态和激发三线态之间的自旋轨道耦合; b) 提高体系的刚性, 减少非辐射弛豫过程, 可以采用结晶、聚合物聚集、超分子聚集等手段。凝胶在有机体的组成中占重要地位, 是一种具有良好生物适应性且有利于发生 RTP 现象的材料, 在生物成像等方面具有潜在应用价值。本文将着重讨论凝胶体系中的 RTP 现象, 并对这些 RTP 材料的应用进行综述, 对磷光材料未来在生物分子逻辑体系中的潜在应用价值进行分析和讨论。

2. 室温磷光材料的设计思路

2.1 主客体系统

将磷光体作为客体掺入主体大环分子中已经被证明是一种产生 RTP 的有效方法。主体可以是杯芳烃、环糊精、葫芦素等, 它们可以基于主客体之间的相互作用, 与特定的客体分子形成稳定的包合物, 发挥着固定客体、限制分子振动、保护客体免受氧分子猝灭等作用。早在 1982 年 Turro 等就发现当有 β -环糊精(β -Cyclodextrin, β -CD)存在时, 1-溴萘和 1-氯萘可以在氮气氛围下产生 RTP 现象[7]。近些年来, 研究者们利用环糊精的主体作用与磷光体结合设计了多种超分子凝胶。Ma 和 Tian 等人[8]基于 β -CD 主体聚合物(poly- β -CD)和 α -溴萘聚合物(poly-BrNp), 构建了具有 RTP 现象的超分子凝胶, 当引入偶氮聚合物时, 还可以通过 254 和 365 nm 光照下偶氮的光异构化来调节 RTP 的强度。

2.2 共聚法

将磷光体共价连接到聚合物基质中, 是在各种无定形聚合物体系中实现 RTP 的有效途径。田禾教授

课题组[9]曾报道了以丙烯酰胺和 3 种有机磷光体进行简单共聚的方法, 制备的无定形聚合物可以实现高效率的 RTP。该设计机制是将磷光体共价连接到聚丙烯酰胺的侧链上, 从而限制其分子振动, 减少非辐射弛豫。由于聚丙烯酰胺溶于水, 这类聚合物也可以被用于湿度传感。

2.3. 单组分分子设计

分子间 π - π 相互作用对 RTP 效应起着重要作用[10]。若要进行单组分 RTP 分子的设计, 首先要增强分子间 π - π 相互作用。主要有两种思路: 分别是减小 π - π 排斥力和增大 π - π 吸引力。在分子堆叠系统中, 如果引入吸电子基团(如重原子 Br、Cl、F 等)可以降低被取代的 π 系统的 π 电子密度, 进而减小了两个堆叠环之间的 π - π 排斥力。而静电相互作用、偶极-偶极相互作用可以在密集的 π - π 堆积中增大 π - π 吸引力。在一个分子中更好地整合电子的供体和受体有利于这两种相互作用的产生, 进一步增强 π - π 吸引力。Huang、Liu 和 Chen 等人[11]就曾提出可以在 H 聚集的强耦合作用下有效稳定激发三线态。若要进行无重原子磷光材料的设计, 就要引入 N、O 等具有孤对电子的元素, 这有助于系间窜跃的产生, 也有利于 n - π^* 跃迁。Zhang 和 Chi 等人[12]曾引入 O、S 元素设计了一种无重原子的蝴蝶型砜的衍生物, 其中二苯砜和二苯并噻吩被用于构筑单元, 得到一种白色 RTP 材料。此外, 在晶体中的强制 π - π 堆积使得电荷转移更容易发生, 也有利于 RTP 的产生[13]。

2.4. 设计思路的对比

以上三种设计思路具有一定的共性, 比如环境适应性强, 均适用于固体、液体和凝胶体系。但在相互作用、操作难度和材料选择性等方面也存在明显差异(表 1)。此外, 将磷光体掺入适宜的主体当中或者将磷光体共价连接到聚合物侧链上, 均可以实现通过限制分子振动、减少非辐射弛豫, 进而产生室温磷光的效果。从操作手段上来看, 这两种方法显然更加简便易行, 而单组分分子设计是新型室温磷光材料开发和设计的重要思路。事实上, 新型室温磷光材料的日益增多也为前两种设计思路拓宽应用范围。室温磷光材料的设计构建思路有很多, 本文对其中较为普遍的思路进行了总结, 但随着相关研究的不断推进, 相信会有更多新的自成体系的设计思路出现。

Table 1. Comparison of different design ideas

表 1. 不同设计思路的对比

设计思路	调节的相互作用	操作难度	材料选择性
主客体系统	主客体相互作用[7]	较简便	受限主体材料
共聚法	共价作用[9]	较简便	受限聚合物主链材料(如聚乳酸、聚氨酯、聚酰胺等[30])
单组分分子设计	非共价相互作用(如 π - π 相互作用、静电相互作用、偶极-偶极相互作用等)[10]	设计难度较大	普及性强, 受限较小

3. 凝胶体系中的 RTP 现象

为克服低温磷光的深冷实验条件缺陷, 实现 RTP 可采取的手段有: 将磷光体固定在固体基质中使其刚性化, 或利用某些保护介质减少非辐射弛豫和氧气对激发三线态的猝灭。凝胶体系可以实现对磷光体的良好保护作用, 主要原因是减少了非辐射碰撞失活并有效保护了激发三线态。

3.1. 凝胶体系中纯有机磷光材料的 RTP 现象

纯有机磷光材料的凝胶体系可以分为两种情况: 一种是将磷光体包埋在凝胶体系中。例如 Yang 等[14]

曾报道,将商品化小分子 3-溴喹啉(3-BrQ)包埋在山梨糖醇衍生物(DBS)自组装形成的超分子凝胶中,由于凝胶态能够有效限制 3-BrQ 的分子振动,使得体系可以产生较强的 RTP。材料的制备无需除氧条件,且制得凝胶中的磷光不会被 Cu^{2+} 、 NO_2^- 离子猝灭,这可能是由于 DBS 凝胶的微观结构阻止了离子与 3-BrQ 的相互作用,也可能是 3-BrQ 结构中的 N 的非共价电子对已经与芳环结合形成了 π 键。

另一种是磷光体自身可以发生自组装得到凝胶。Yuan 和 Zhang 等人[15]通过将叔丁基基团修饰到一种具有聚集诱导磷光现象的咪唑和二苯甲酮的共轭物(CZBP)上,得到一种无金属元素和重原子的纯有机磷光材料,叔丁基有利于胶凝过程,当浓度大于 20 mg/mL 时,它可以在二甲基亚砜中自组装形成凝胶,得到的凝胶在紫外灯下发出蓝色磷光。该分子被包埋在其他聚合物中时,也依然保有磷光性质。

3.2. 凝胶体系中含有金属元素的磷光材料的 RTP 现象

含有金属元素的磷光材料有两类,一类是金属掺杂无机材料,另一类是金属复合物材料,但在凝胶体系中一般使用后者。Wang 等[16]曾报道将磷光体钯卟啉(Pd-TCPP)封装在由胶凝剂 N,N'-二苯甲酰基-1-半胱氨酸(DBC)和一种双极表面活性剂形成的胶束杂交超分子凝胶中,可以在紫外线照射 10 min 后获得极强的磷光。作者认为该体系中磷光增强的机制与紫外线照射下由溶解氧产生的单线态氧有关,单线态氧将 DBC 中的二硫键氧化为带有负电荷且更易形成氢键的磺酸基,使得凝胶结构变得更为致密,磷光体 Pd-TCPP 的自由度受到限制,产生更强的 RTP。

4. 室温磷光材料的在凝胶体系中的应用

室温磷光材料作为一种功能化的新材料,在诸多领域都有着广泛的应用前景,除了已经研究的非常多的防伪领域外,也在生物传感、光动力疗法等领域有颇多的应用(如图 1)。凝胶在有机体的组成中占重要地位,是一种具有良好生物适应性且可能发生 RTP 现象的材料,在生物成像等方面具有潜在应用价值。

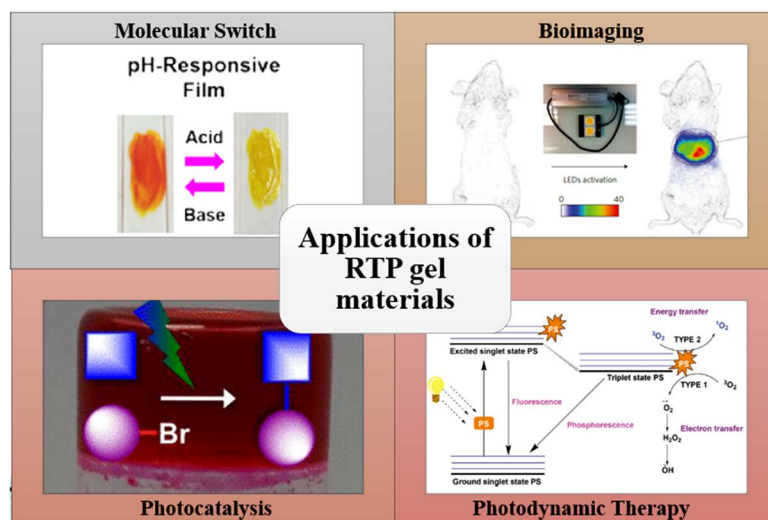


Figure 1. Applications of RTP gel materials. Upper left: pH-responsive behavior of film [18]. Upper right: the detection of luminescence nanoparticles after *in vivo* activation [22]. Bottom left: schematic diagram of processes functionalization of aryl halides in photocatalysis [24]. Bottom right: schematic illustration of the main photophysical and photochemical processes involved in Photodynamic Therapy [25]

图 1. 室温磷光材料在凝胶体系中的应用方向。左上: 薄膜的 pH 敏感行为[18]; 右上: 体内活化后发光纳米粒子的检测[22]; 左下: 光催化芳基卤化物功能化示意图[24]; 右下: 光动力疗法中主要光物理和光化学过程示意图[25]

4.1. 分子开关

分子开关的研究以化学学科为中心, 包含了微电子物理学、生物科学、计算机科学等多个领域的内容。开关分子或分子体系必须拥有双稳态或者多个稳态结构, 在外部刺激下, 不同稳态结构间可以相互转变, 且这种转变最好是可逆的, 便于设计分子开关, 且能通过自身不同状态的转变, 进行信息(0 和 1)的存储。

4.1.1. 凝胶基质结构改变引起的开关

在凝胶体系中, 富含氢键的凝胶网络结构有助于磷光体的固定, 并且一定程度上抑制了氧气对磷光的猝灭, 但当湿度足够高时, 氢键的断裂会导致材料的塌陷, 从而影响 RTP 材料原本的发光性质。基于这种性质, 田禾教授课题组将基于组氨酸稳定的金纳米簇(AuNC@histidine)和 RTP 材料——一种 4-溴-1,8-萘酚衍生物聚合物(Poly-BrNpA)结合到富含氢键的聚乙烯醇(PVA)网络中, 受湿度的影响, 该材料在紫外光下的颜色可以在绿色 - 白色 - 红色之间切换, 并且构建了湿度调节 RTP 强度大小的可逆的分子开关 [17]。事实上, 以富含氢键结构实现对磷光体的聚集是一种很常见的方式, 支撑材料除了 PVA 外, 还有环糊精及其衍生物等。

4.1.2. 磷光体结构改变引发的开关

当磷光体结构受到外界物质的调节, 影响了体系中电荷转移, 同样可能构成分子开关。Tanaka 和 Chujo 等人 [18] 合成出了具有聚集诱导磷光现象的硼二亚胺, 随后将硼二亚胺与苄共轭后, 合成的聚合物薄膜显示出红色磷光, 将薄膜置于充满三氟乙酸蒸汽的小容器中, 氨基发生了质子化, 因此氨基和硼螯合环之间的强供体-受体相互作用被抑制, 这使得薄膜在紫外灯下发射的磷光由红色变为黄色, 当薄膜被置于三乙胺蒸汽中时, 磷光体又恢复为原有的结构。该研究中, 可以借助酸碱相互作用调节取代基中供电子和受电子的能力, 进而可逆调节聚合物薄膜的磷光性质。将该薄膜分别暴露于三氟乙酸蒸汽和三乙胺蒸汽中, 可以实现磷光在红色和黄色之间的可逆转换, 取红色为开, 黄色为关, 即可构成可逆分子开关。

4.2. 生物成像

生物成像技术在研究生物体组织结构和各种生理功能方面具有重要作用。通过生物成像技术获得的图像可以分析了解生物体中的各种生理过程。目前生物成像技术在临床医学中的应用也逐渐受到重视 [19]。室温磷光材料具有一些便于应用在生物成像领域的光物理性质: 明显的 Stokes 位移、易于在可见光甚至近红外光范围内调节的激发和发射波长、便于消除生物自发荧光的长寿命等。这些特点都使得室温磷光材料在这一领域具有了广泛的应用前景。

对于凝胶体系来说, 磷光成像的成功应用受到其在水性环境中较差的生物相容性和分散性的限制。但是使用凝胶体系进行细胞成像的研究近些年也有报道。Sun 和 Huang 等人 [20] 将一种具有聚集诱导磷光活性的 Pt(II) 配合物掺入水溶性丙烯酸酰胺基热敏聚合物中, 构建了一种磷光热敏探针 **P1**。当温度从 28°C 提升到 35°C 时, 磷光强度显著增高, 这来源于聚合物链从扩展结构到聚集结构的变化导致的体系微环境刚性提升。通过比较 **P1** 和线粒体追踪剂的染色区域, 可以发现这些磷光体主要分布在线粒体周围。**P1** 在 HepG2 细胞中不同区域的磷光强度不同, 表明其在细胞内温度分布成像方面的应用前景。

考虑到含有重金属配合物的磷光体具有一定的生物毒性, 往往需要复杂的修饰和保护才能消除, 研究者们将视线转向了不含金属的纯有机磷光体。Lei、Kaminski 和 Liu 等人 [21] 通过将碳点(Carbon Dots, CDs)封装在亲水性基质胶态二氧化硅中, 得到了一种易于分散在水中的 RTP 材料(CDs-SiO₂), 在保护三线态免受环境猝灭剂影响的同时, 使体系具有了良好的亲水性。这种凝胶材料可以实现在植物样品和动

物细胞中的吸收和磷光成像，体系细胞毒性低，可以区分组织自发荧光。

在细胞成像基础上进行的组织成像研究也颇受关注。Scherman 和 Richard 等人[22]介绍了一种铬掺杂的没食子酸锌光学探针，可以用于活体组织成像。该光学探针发出的磷光在紫外光激发结束后 2 小时仍可检测到，在可见光照明下也可以得到持久的发光信号，并且经过体内注射实验证明，这种纳米粒子集中于小鼠的肝脏组织中。

4.3. 光催化

光催化是光化学和催化科学的交叉学科，常常指有催化剂参与的光化学反应。早在 20 世纪 70 年代，光催化氧化就已经成为了环保领域研究的热点。在 20 世纪 80 年代，光催化有机合成也进入了研究者的视野。基于光催化剂在光照条件下具备的氧化还原能力，可以实现物质合成、转化，净化污染物等目的。在大多数光催化反应中，光敏剂的激发态必须具有较长的寿命，才能使电子通过扩散-碰撞而从电子供体向受体转移。在某些光催化反应中，长寿命激发三线态(T_1)被认为是反应中间体。这也使得基于室温磷光材料的光催化反应可能发生。Kurrmochi 和 Satake 等人[23]设计了一种 Re(I)的卟啉配合物，使用一种苯并咪唑衍生物作为电子供体，苯酚作为电子受体，所形成的配合物可以实现 CO_2 的光催化还原。通过磷光测量证实，在还原反应过程中，锌卟啉部分的激发三线态(T_1)是反应的中间体，反应过程被证实是光致电子转移(PET)的光催化还原反应。

光化学可以受益于密闭空间，研究者们采用了一系列受限的介质来改善光化学过程。其中超分子凝胶——作为受限介质的一种，通常由低分子量化合物(即胶凝剂)制成，可以通过非共价相互作用(例如氢键、范德华力、电荷转移、偶极、 π - π 堆积等)进行自组装，并对外部刺激因素产生可逆的凝胶-溶胶相转变响应。Diaz 等人[24]报道了通过低能光照射嵌在超分子凝胶中的供体/受体对，分别使用罗丹明 6G 和二氯三(1,10-菲咯啉)钌($Ru(phen)_3Cl_2$)作为光催化剂，通过研究芳基卤化物的官能化以及芳烃的三氟甲基化这两个反应过程，发现凝胶网络中的光催化过程与严格除氧的均相体系具有相似的产率。其机理可能为：在凝胶网络的部分区域内可能存在某些分子间的相互作用，或使凝胶的粘度增强从而限制了氧的扩散，而光催化剂的疏水-亲水平衡、溶剂的性质以及凝胶网络的类型等的适当调节都可以促进凝胶内反应的发生。

基于室温磷光材料的光催化反应报道多见于金属配合物材料，为了进一步扩大底物范围，必须合成和研究可用作光催化剂的新型金属配合物。

4.4. 光动力学疗法

光动力学疗法(Photodynamic Therapy, PDT)是一种非侵入性技术，利用基于染料的光敏剂与光和氧结合产生活性氧，以选择性除去恶性组织和感染性微生物。要使 PDT 成为常规疗法，需要解决光敏剂溶解度的问题，开发具有安全性、生物相容性、靶向性的制剂。

PDT 过程中使用的光敏剂在基态(S_0)被适当波长的光照射后可以被激发到短寿命的激发单线态(S_1)，此时光敏剂可以以荧光形式释放吸收的能量，又或者通过系间窜跃到达激发三线态(T_1)，由于 T_1 状态具有足够长的寿命，可以参与不同的化学反应，得到活性氧(单线态氧或者其他活性氧)，这意味着合适的光敏剂必须具有较高的三线态量子产率[25]。

室温磷光材料中有相当一部分金属配合物，可以催化生成单线态氧，进而杀灭癌细胞。Sun 和 Li 等人[26]使用 Ir(III)配合物(Irpy)和透明质酸(HA)进行静电自组装，得到具有稳定球状纳米结构的 Irpy-HA，其中 HA 可以与癌细胞中过量表达的 CD44 受体结合，使得 Irpy-HA 可以进入癌细胞，而吡啶正离子的靶向能力则可以使得 Irpy-HA 在线粒体中累积，当有绿光照射时，产生大量的单线态氧用以杀灭癌细胞。

通过克服溶解性等问题,凝胶制剂能同时提高了光敏剂的选择性和靶向性,是满足理想 PDT 平台所有要求的潜在研究方向。虽然目前有少量将金属配合物材料包埋在凝胶体系中用于光动力疗法的研究[27],但是暂时没有室温磷光材料相关的研究报道。凝胶体系可以有效克服传统光敏剂的选择性差及长期定位效果不好的缺点,现在更有研究者开发出了活性氧响应的光降解凝胶,可以实现化学光动力联合疗法[28]。未来室温磷光材料在凝胶体系中的光动力疗法应用会走向何方,也是一个很值得期待的命题。

5. 总结与展望

磷光材料在分子开关中的应用并不鲜见,无论是基于磷光材料基质的结构变化还是磷光体自身的变化,所形成的性质开关均具有分子逻辑,可进一步与生物分子与生物化学反应结合,构建生物分子逻辑体系。虽然曾报道过将氧敏性的磷光材料与乳酸酶结合使用,通过磷光强度变化进行乳酸含量的检测[29],但鲜有将磷光材料用于生物分子逻辑体系中。

磷光材料有潜力被用作生物分子逻辑体系的组成部分的原因有:1) 磷光材料大多具有氧敏感性,而氧气作为生物反应中的重要组成部分,具备以之为桥梁构建酶级联反应的条件,而酶级联反应正是设计复杂生物分子逻辑体系的一个重要思路。2) 一些磷光材料具备光催化功能,这意味着磷光材料可能不仅可以作为氧敏检测单元出现,还可以作为光催化反应的催化剂参与其他反应的催化。

室温磷光材料在生物成像领域的应用备受重视,对于传感、诊断和治疗都有着重要的意义,但是相较于磷光染料的蓬勃发展,其在小动物体内的研究相对较少。且现有的磷光探针多为重金属配合物,它们的细胞毒性等还需要通过各种配体修饰进行改良,未来将不含金属的室温磷光材料应用于生物成像领域是一个值得深入探讨的课题。此外,开发具有多功能的磷光材料也成为当前研究的一个趋势,如何在复杂的生物体系中实现生物成像、光催化、光治疗等多种功能是研究者们所面临的新挑战。

基金项目

本论文是北京市自然科学基金资助项目(2182027)。

参考文献

- [1] Keirs, R.J., Britt, R.D. and Wentworth, W.E. (1957) Phosphorimetry. *Analytical Chemistry*, **29**, 202-209. <https://doi.org/10.1021/ac60122a008>
- [2] 朱若华, 徐文婷, 王伟. 室温磷光分析法的进展与应用[J]. 分析试验室, 2007, 26(4): 114-122.
- [3] Segura-Carretero, A., Cruces-Blanco, C., Cañabate-Díaz, B., *et al.* (2000) Heavy-Atom Induced Room-Temperature Phosphorescence: A Straightforward Methodology for the Determination of Organic Compounds in Solution. *Analytica Chimica Acta*, **417**, 19-30. [https://doi.org/10.1016/S0003-2670\(00\)00917-X](https://doi.org/10.1016/S0003-2670(00)00917-X)
- [4] Scypinski, S. and Love, L.J.C. (1984) Room Temperature Phosphorescence of Polynuclear Aromatic Hydrocarbons in Cyclodextrins. *Analytical Chemistry*, **3**, 322-327. <https://doi.org/10.1021/ac00267a005>
- [5] Paynter, R.A., Wellons, S.L. and Winefordner, J.D. (1974) New Method of Analysis Based on Room-Temperature Phosphorescence. *Analytical Chemistry*, **46**, 736-738. <https://doi.org/10.1021/ac60342a044>
- [6] Li, L., Chen, Y., Zhao, Y., *et al.* (1997) Room-Temperature Phosphorescence of Dansyl Chloride Solution in the Absence of Protective Medium and Its Medium Effect. *Analytica Chimica Acta*, **341**, 241-249. [https://doi.org/10.1016/S0003-2670\(96\)00624-1](https://doi.org/10.1016/S0003-2670(96)00624-1)
- [7] Turro, N.J., Bolt, J.D., Kuroda, Y., *et al.* (1982) A Study of the Kinetics of Inclusion of Halonaphthalenes with β -Cyclodextrin via Time Correlated Phosphorescence. *Photochemistry and Photobiology*, **35**, 69-72. <https://doi.org/10.1111/j.1751-1097.1982.tb03812.x>
- [8] Chen, H., Ma, X., Wu, S., *et al.* (2014) A Rapidly Self-Healing Supramolecular Polymer Hydrogel with Photostimulated Room-Temperature Phosphorescence Responsiveness. *Angewandte Chemie International Edition*, **53**, 14149-14152. <https://doi.org/10.1002/anie.201407402>
- [9] Chen, H., Yao, X., Ma, X., *et al.* (2016) Amorphous, Efficient, Room-Temperature Phosphorescent Metal-Free Poly-

- mers and Their Applications as Encryption Ink. *Advanced Optical Materials*, **4**, 1397-1401. <https://doi.org/10.1002/adom.201600427>
- [10] Yang, J., Zhen, X., Wang, B., *et al.* (2018) The Influence of the Molecular Packing on the Room Temperature Phosphorescence of Purely Organic Luminogens. *Nature Communications*, **9**, 840. <https://doi.org/10.1038/s41467-018-03236-6>
- [11] An, Z., Zheng, C., Tao, Y., *et al.* (2015) Stabilizing Triplet Excited States for Ultralong Organic Phosphorescence. *Nature Materials*, **14**, 685-690. <https://doi.org/10.1038/nmat4259>
- [12] Xu, B., Wu, H., Chen, J., *et al.* (2017) White-Light Emission from a Single Heavy Atom-Free Molecule with Room Temperature Phosphorescence, Mechanochromism and Thermochromism. *Chemical Science*, **8**, 1909-1914. <https://doi.org/10.1039/C6SC03038F>
- [13] Kuno, S., Akeno, H., Ohtani, H., *et al.* (2015) Visible Room-Temperature Phosphorescence of Pure Organic Crystals via a Radical-Ion-Pair Mechanism. *Physical Chemistry Chemical Physics*, **17**, 15989-15995. <https://doi.org/10.1039/C5CP01203A>
- [14] Wang, H., Wang, H., Yang, X., *et al.* (2015) Ion-Unquenchable and Thermally "On-Off" Reversible Room Temperature Phosphorescence of 3-Bromoquinoline Induced by Supramolecular Gels. *Langmuir*, **31**, 486-491. <https://doi.org/10.1021/la5040323>
- [15] Li, K.X., Zhao, L.F., Gong, Y.Y., *et al.* (2017) A Gelable Pure Organic Luminogen with Fluorescence-Phosphorescence Dual Emission. *Science China Chemistry*, **60**, 806-812. <https://doi.org/10.1007/s11426-016-0460-8>
- [16] Yuan, J., Zhou, Q., Dong, X., *et al.* (2019) Dissolved Oxygen-Assisted Enhancing Room Temperature Phosphorescence of Palladium-Porphyrin in Micelle-Hybridized Supramolecular Gels under UV Irradiation. *Dyes and Pigments*, **170**, Article ID: 107654. <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2019.107654>
- [17] Wang, X., Xu, Y., Ma, X., *et al.* (2018) Multicolor Photoluminescence of a Hybrid Film via the Dual-Emitting Strategy of an Inorganic Fluorescent Au Nanocluster and an Organic Room-Temperature Phosphorescent Copolymer. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **57**, 2866-2872. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.7b04759>
- [18] Yoshii, R., Hirose, A., Tanaka, K., *et al.* (2014) Functionalization of Boron Diiminates with Unique Optical Properties: Multicolor Tuning of Crystallization-Induced Emission and Introduction into the Main Chain of Conjugated Polymers. *Journal of the American Chemical Society*, **136**, 18131-18139. <https://doi.org/10.1021/ja510985v>
- [19] 杨文胜, 高明远, 白玉白. 纳米材料与生物技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 2005: 39-40.
- [20] Lin, S., Pan, H., Li, L., *et al.* (2019) AIPE-Active Platinum(II) Complexes with Tunable Photophysical Properties and Their Application in Constructing Thermosensitive Probes Used for Intracellular Temperature Imaging. *Journal of Materials Chemistry C*, **7**, 7893-7899. <https://doi.org/10.1039/C9TC01905G>
- [21] Li, W., Wu, S., Xu, X., *et al.* (2019) Carbon Dot-Silica Nanoparticle Composites for Ultralong Lifetime Phosphorescence Imaging in Tissue and Cells at Room Temperature. *Chemistry of Materials*, **31**, 9887-9894. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.9b04120>
- [22] Maldiney, T., Bessi re, A., Seguin, J., *et al.* (2014) The *in Vivo* Activation of Persistent Nanophosphors for Optical Imaging of Vascularization, Tumours and Grafted Cells. *Nature Materials*, **13**, 418-426. <https://doi.org/10.1038/nmat3908>
- [23] Kuramochi, Y., Fujisawa, Y. and Satake, A. (2019) Photocatalytic CO₂ Reduction Mediated by Electron Transfer via the Excited Triplet State of Zn(II) Porphyrin. *Journal of the American Chemical Society*, **142**, 705-709. <https://doi.org/10.1021/jacs.9b12712>
- [24] H ring, M., Abramov, A., Okumura, K., *et al.* (2018) Air-Sensitive Photoredox Catalysis Performed under Aerobic Conditions in Gel Networks. *The Journal of Organic Chemistry*, **83**, 7928-7938. <https://doi.org/10.1021/acs.joc.8b00797>
- [25] Khurana, B., Gierlich, P., Meindl, A., *et al.* (2019) Hydrogels: Soft Matters in Photomedicine. *Photochemical & Photobiological Sciences: Official Journal of the European Photochemistry Association and the European Society for Photobiology*, **18**, 2613-2656. <https://doi.org/10.1039/C9PP00221A>
- [26] Deng, Y., Pan, S., Zheng, J., *et al.* (2020) Electrostatic Self-Assembled Iridium(III) Nano-Photosensitizer for Selectively Disintegrated and Mitochondria Targeted Photodynamic Therapy. *Dyes and Pigments*, **175**, Article ID: 108105. <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2019.108105>
- [27] Spagnol, C., Turner, L.C., Giuntini, F., *et al.* (2017) Synthesis and Bactericidal Properties of Porphyrins Immobilized in a Polyacrylamide Support: Influence of Metal Complexation on Photoactivity. *Journal of Materials Chemistry B*, **5**, 1834-1845. <https://doi.org/10.1039/C6TB03198F>
- [28] Xu, X., Zeng, Z., Huang, Z., *et al.* (2020) Near-Infrared Light-Triggered Degradable Hyaluronic Acid Hydrogel for On-Demand Drug Release and Combined Chemo-Photodynamic Therapy. *Carbohydrate Polymers*, **229**, Article ID: 115394. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2019.115394>

-
- [29] Biswas, A., Bornhoeft, L.R., Banerjee, S., *et al.* (2017) Composite Hydrogels Containing Bioactive Microreactors for Optical Enzymatic Lactate Sensing. *ACS Sensors*, **2**, 1584-1588. <https://doi.org/10.1021/acssensors.7b00648>
- [30] Gan, N., Shi, H., An, Z., *et al.* (2018) Recent Advances in Polymer-Based Metal-Free Room-Temperature Phosphorescent Materials. *Advanced Functional Materials*, **28**, Article ID: 1802657. <https://doi.org/10.1002/adfm.201802657>