

芘荧光材料的研究进展

张晋美, 黎厚斌

(武汉大学, 武汉 430079)

摘要: **目的** 研究芘及其衍生物在荧光探针以及有机电致发光方面的应用进展。**方法** 简述芘荧光材料的来源及结构特点, 分析荧光材料的特点, 综述芘及其衍生物在荧光探针方面的应用研究进展, 包括跟踪纳米复合水凝胶的形成过程, 定量监测乳胶膜形成过程中聚合物的分散, 研究燕麦 β -葡聚糖溶液中的疏水微区, 以及检测水溶液中的金属汞离子, 综述芘及其衍生物在有机电致发光方面的应用研究进展, 并展望其在水性防伪荧光油墨中的发展前景。**结论** 芘荧光材料除了应用于荧光探针以及有机电致发光等方面, 也可以作为功能性荧光颜料用来制成水性荧光油墨, 从而应用于防伪包装中。

关键词: 芘荧光材料; 荧光探针; 有机电致发光; 荧光油墨; 防伪包装

中图分类号: TB484.9; TB381 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3563(2018)07-0104-08

DOI: 10.19554/j.cnki.1001-3563.2018.07.019

Research Progress of Pyrene Fluorescent Materials

ZHANG Jin-mei, LI Hou-bin

(Wuhan University, Wuhan 430079, China)

ABSTRACT: The work aims to study the application progress of pyrene and its derivatives in fluorescent probes and organic electroluminescence. The source and structure characteristics of pyrene fluorescent materials were sketched and the features of fluorescent material were analyzed. The application research progress of pyrene and its derivatives in the fluorescent probes was summarized, including probing the formation of nanocomposite hydrogels, quantitative monitoring of the polymer diffusion in latex films, studying the hydrophobic microdomain in solution of oat β -glucan, detecting metal mercury ions in aqueous solution and reviewing the application research progress of pyrene and its derivatives in the organic electroluminescence. In addition, the development prospects of pyrene and its derivatives in waterborne anti-counterfeit fluorescent ink were envisaged. In addition to the application in fluorescent probes and organic electroluminescence, etc., pyrene fluorescent material can also be used as a functional fluorescent pigment to prepare waterborne fluorescent ink, which is consequently applied in the anti-counterfeiting packaging.

KEY WORDS: pyrene fluorescent materials; fluorescent probes; organic electroluminescence; fluorescent ink; anti-counterfeit package

芘的发现始于 1837 年, Laurent^[1]意外地在分离煤焦油干馏的残渣中检测出芘, 从此这种稠环芳烃成为研究的焦点。1871 年, Gräbe^[2]经过二硫化碳的分离萃取得到芘的分离液, 使用苦味酸盐对其进行纯化后, 得到纯的芘单体。除此之外, 陆续有很多研究发现, 很多物质在热解过程中都会产生芘, 如煤焦油沥青的蒸馏残渣中也会产生芘。

最初, 芘只是有机合成的工业原料之一, 可以经

过氧化反应后生成 1, 4, 5, 8-萘四甲酸, 用来制备人工树脂、人工合成塑料以及染料。除了氧化反应, 芘经酰化反应后, 还可生成具有强还原性的染料以及其他功能性染料^[3]。至 1954 年, Förster 和 Kasper^[4]初次报道了在芘溶液中探测出分子之间的激基缔合物 (Excimer), 为后续芘的扩大应用奠定了基础。分子间激基缔合物指的是荧光物质的激发态与基态之间因电荷转移而形成的一种激发态碰撞复合物。激基

收稿日期: 2017-10-16

作者简介: 张晋美 (1992—), 女, 武汉大学硕士生, 主攻包装材料。

通信作者: 黎厚斌 (1963—), 男, 武汉大学教授、博导, 主要研究方向为绿色包装材料、智能包装。

缔合物最大的功能是可使得荧光物质的激发态得到长时间的保持, 增强了激发态与基态之间的电荷转移, 从而增强了荧光物质的荧光量子产率^[5]。激基复合物和单体之间异常的荧光带差异 (I_E/I_M , 其中 I_E 为激基复合物的荧光强度, I_M 为单体的荧光强度) 以及激发态光谱对微环境改变的敏感性, 使得苝可以用作标准的微环境分子探针^[6]。正是由于苝具有的独特的、优异的荧光性能, 使得苝成为了研究光学性质方面的热点。

从过去的几十年到目前为止, 苝荧光材料一直是人们最常用于荧光标记和监测聚合物的重要方法之一^[7]。当两性的聚合物通过疏水基与疏水性的苝单体结合成一个新的物质时, 既改变了聚合物的性质, 也改变了苝荧光发色团的性质, 故苝荧光材料常被制成荧光探针来探测表面活性剂胶束、磷脂囊泡以及表面活性剂/聚合物聚合的性质^[8]。由于苝及其衍生物易出现分子间激基缔合物, 苝荧光材料常被用来修饰超分子的结构设计、探测高分子体系的结构特性以及感知周围的环境参数, 例如温度^[9]、压力^[10]、pH 值^[11]等。苝指示标签也常被用来研究蛋白质和缩氨酸的结构^[12]、DNA 的识别^[13-14]、类脂膜的调查研究^[15-16]等。

随着科学的不断进步, 逐渐打破了有机物都是绝缘体的观念, 研究发现, 部分有机物也具有如金属无机物一样优异的导电能力, 而且部分有机物可在导电时发光^[17]。自从 Tang^[18]发明出了世界上首个有机发光半导体后, 有机电致发光材料就以优越的光电物理性质得到了极大的关注。它可以替代无机半导体材料, 大大降低制造成本, 可以在轻量级的柔性衬垫上大面积地制造元件^[19]。苝作为有机光电子器件应用中非常重要且新颖的候选材料之一, 虽然易形成 Excimer, 降低了发光效率, 但是只要适当地加以改进, 苝优异的蓝色荧光性以及较长的荧光寿命, 仍可使得苝荧光材料在有机光电材料的构建中得到广泛应用^[20-21]。

人们一直致力于如何更好地设计苝荧光探针分子, 如何增强苝荧光物质的光电物理性能以及如何改善苝荧光物质的水溶性等, 并取得了可观的成效^[22]。这里首先对荧光材料的荧光原理进行简介, 综述近十几年来苝荧光材料在荧光探针以及有机电致发光方面的应用研究现状, 并对苝的衍生物在防伪包装中的应用前景提出设想及展望。

1 荧光材料的简介

1852 年, 斯托克斯在奎宁和叶绿素溶液中观察到发射光的波长值较入射光的波长值大, 由此受到启发, 认为入射光激发后释放出的发射光为荧光^[23]。此后, 随着人们研究的不断深入, 开启了荧光材料在生物、化学、防伪等领域的应用新篇章。荧光材料是指

在紫外光或可见光等的照射下会发光, 当停止照射时也即刻停止发光的物质。荧光发射的原理为^[24]: 通常荧光材料分子处于稳定的、低能量的状态, 简称为基态, 当受到紫外光或可见光等照射时, 该分子吸收了能量, 释放出的电子由基态跃迁至能量更高的激发态。处于激发态的电子以振动弛豫和内部转移等方式从激发态跃迁回基态, 以光的形式释放出能量, 释放出的光即荧光。生活中常见的萤火虫以及荧光棒的发光属于化学发光或者生物发光, 不属于荧光。

荧光材料一般需具备以下 3 个结构特点^[3]: 具有从 $\pi \rightarrow \pi^*$ 电子跃迁的结构特点; 具有较大的共轭大 π 键结构特点; 具有刚性共轭平面结构特点。荧光材料从结构上主要分为以下 3 种^[25]: 芳香稠环化合物, 如苝及其衍生物; 分子内电荷转移化合物, 如香豆素衍生物、芪类化合物等; 某些金属有机配合物, 如稀土型配合物。影响荧光材料荧光性能的因素主要有^[26] 荧光分子的结构、激发光的波长、溶剂的极性、温度、敏化剂。

利用荧光材料的荧光性和特异识别性, 制成的荧光探针被广泛应用于生物化学等领域^[27]。荧光探针主要包括两部分, 即具有特异性识别功能的部分和具有信号输出功能的部分。荧光探针在应用中必须满足以下 4 个条件: 荧光探针能够与目标检测物进行特异性识别, 且结合相对稳定; 荧光探针不会对目标检测物的结构特征造成影响, 两者性质保持相对独立; 荧光探针的荧光需与某些目标检测物自带的荧光区分开来, 避免混乱。

2 苝荧光材料在荧光探针方面的应用

苝荧光材料常用来制备苝荧光探针, 是观测微环境极性等方法之一^[28]。苝荧光探针的灵敏度之所以高是因为在紫外光的激发下, 苝单体在 370~410 nm 之间出现 5 个振动发射带。其中最重要的 2 个发射带分别是第 1 发射带和第 3 发射带。第 1 发射光谱带 I_1 (373 nm 左右) 对环境的极性变化极其敏感, 当其处于极性条件下时, 电子耦合作用会打破其跃迁的对称性, 发生荧光增强现象。相反, 第 3 发射光谱带 I_3 (384 nm 左右) 并不受环境极性影响, 当苝单体在极性条件下时, 荧光发射光谱中的 I_1/I_3 比值会增大。 I_1/I_3 比值变化可以反映周围环境极性的变化, 因此学者们利用苝荧光探针来研究有机溶剂对环糊精空腔微环境的影响作用^[29]。苝及其衍生物的荧光探针由于荧光强度高、测试的灵敏度高、识别快速、特异性强、荧光寿命长等优点, 与其他检测手段相较更适合用于实时监测目标检测物, 因此被广泛应用于生物学、医学等领域。

2.1 跟踪纳米复合水凝胶的形成过程

利用阳离子型苝荧光探针可以监测聚 N-异丙基

丙烯酸胺 (PNIPAm) / 锂藻土 (Laponite) 通过聚合反应形成纳米复合水凝胶的过程。王涛等^[30]利用芘甲基盐酸盐作为荧光探针, 追踪纳米复合水凝胶的形成过程, 探讨其凝胶化的机理。将 Laponite 混合液离心分离后通过紫外吸收光谱证实芘荧光探针已经附着在 Laponite 片层表面上, 结合 Laponite 分散液的荧光光谱, 发现在聚合反应过程中, PNIPAm 链附着在 Laponite 片层的表面, 芘荧光探针分子被挤压产生 Excimer, 观察到荧光发射波长变长。由此, 可以直接通过对比荧光光谱的波长变化以及紫外吸收光谱中透光率的变化, 监测出 PNIPAm 链与 Laponite 之间的反应机理, 为进一步探究纳米复合凝胶的形成过程提供指导。

2.2 定量监测乳胶膜形成过程中聚合物的分散

在过去的几十年里, 乳胶膜由于具有良好的装饰

和保护功效, 一直被广泛应用于各种工业生产中, 如何更好地定量监测乳胶膜中聚合物的分散 (IPD) 是化工界的一大研究热点及难点。2017 年, Casier 等^[31]利用芘荧光探针法开辟了一条检测 IPD 的新途径。首先制备出芘标记的聚甲基丙烯酸正丁酯乳胶液 (Py-PBMA), 然后在 75~119 °C 进行退火处理, 制成乳胶膜, 此过程中芘 (Py) 随着聚合物链的分散发生扩散, 见图 1。结果表明, 通过监测乳胶膜形成过程中芘荧光探针 I_E/I_M 的比值变化可以反映聚合物的分散度 (f_m), 且随着退火时间的增加, I_E/I_M 比值降低, 但始终大于 0。相比于其他传统检测方法, 包括小角度中子散射^[32]以及荧光共振能量转移^[33], 芘荧光探针法的操作更简单, 可用来监测由黏土和碳纳米管制成的乳胶膜中氧的扩散^[34], 也可用来制备不同粒径的乳胶颗粒^[35], 如 Farhangi 等^[36]于 2016 年制备出甲基丙烯酸 1-芘甲氧基二乙氧基乙基酯颗粒。

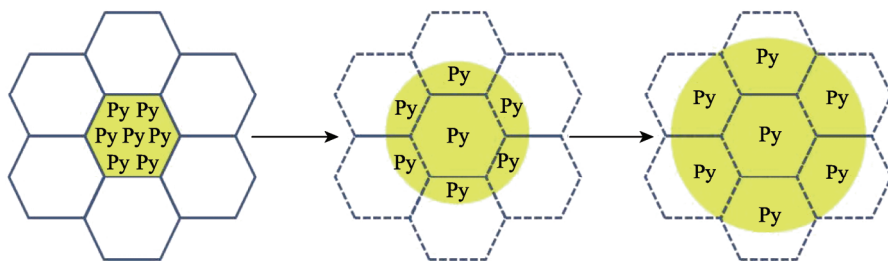


图 1 乳胶膜形成过程中 Py-PBMA 聚合物的扩散

Fig.1 Diffusion of the Py-PBMA copolymers during the formation of latex film

2.3 研究燕麦 β -葡聚糖溶液中的疏水微区

燕麦 β -葡聚糖主要从燕麦胚乳细胞壁中提取出来, 白色无味, 溶于温度较高的水中呈现出高黏度, 在弱酸或弱碱等条件下都较为稳定。随着国内外学者对 β -葡聚糖性质的深入研究, 打破了大家普遍认为多糖都是亲水性物质的观念。荧光探针法作为一种新手段, 可以通过监测荧光强度的变化, 从而探究出聚合物及胶束溶液形成的疏水性微区结构。2015 年, 黄回阳等^[37]利用芘荧光探针法, 根据芘的 I_1/I_3 比值变化推测出燕麦 β -葡聚糖分子之间由于氢键等相互作用而形成的类似疏水微区的结构。研究发现, β -葡聚糖分子链在水中可以通过借助奇特的空间构象形成局部疏水结构, 人食用后可以阻止消化道系统中蛋白质、淀粉等的消化和吸收, 从而起到降低血糖、血脂、胆固醇等有效作用。

2.4 检测水溶液中的金属汞离子

金属汞离子 (Hg^{2+}) 是一种会对人体和环境造成严重危害的重金属, 因此实时检测水溶液中 Hg^{2+} 的浓度极其重要。相比于传统检测 Hg^{2+} 的方法, 荧光探针法因其灵敏度高、可以实时检测、操作简单等优势获得广泛的关注^[38]。2016 年, 马立军课题组^[39]制备出

一种可高效识别 Hg^{2+} 的新型荧光探针, 其原理是将芘与可溶性的组氨酸合成制备出水溶性良好的芘甲酰组氨酸甲酯 (PHE), 见图 2。研究表明, 随着溶液中 Hg^{2+} 离子浓度升高, 该探针的荧光强度降低甚至猝灭; 当溶液为中性时, 识别响应达到最佳; 此外, 还发现该探针对其他金属离子并没有荧光响应。

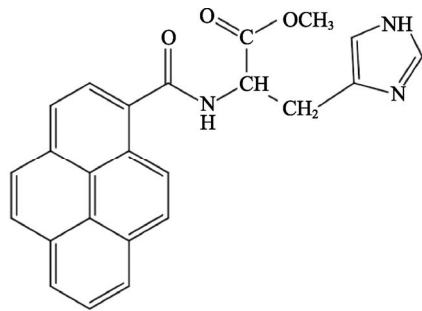


图 2 Hg^{2+} 荧光探针 PHE 的结构式

Fig.2 Structural formula of Hg^{2+} fluorescent probe PHE

3 芘荧光材料在有机电致发光方面的应用

自从剑桥大学 Cavendish 实验室的 Burroughes 等^[19]以聚苯撑乙烯为发光材料制备出第 1 个有机聚合物的电致发光器件以来, 越来越多的研究者开始研究有机电致发光材料, 使得关于有机聚合物电致发光材料

方面的研究取得巨大的进展。然而,目前将芘衍生物应用于有机电致发光领域的研究报道依然很少,因此研究芘衍生物的电致发光效应十分重要。芘虽然是一种少见的蓝色有机发光材料,但它在固态或者浓溶液状态下易发生聚集或产生激基缔合物,从而使其荧光猝灭。研究者们致力于研究如何抑制芘的聚集,使其更好地应用于有机电致发光领域。从合成方面入手,在芘的反应位点(1, 3, 6, 8 位)引入较大的基团合成各种芘衍生物,通过空间立体位阻来抑制造成聚集或激基缔合物的共轭平面的堆积。目前,常见的用于有机电致发光方面的芘衍生物主要有小分子芘衍生物及聚合物芘衍生物。

3.1 小分子芘衍生物

根据不同的取代度,小分子芘衍生物主要对应 3 种取代度:单取代、双取代以及四取代。研究表明,随着取代度的递增,荧光分子的刚性平面不断被破坏,从而更好地抑制分子与分子之间的堆积,使得取

代度更大的小分子芘衍生物在固体或者溶液中都能发射出很强的蓝光。2015 年, Mallesham 等^[40]将有助于增强电荷转移的二苯基磷氧化物基团与芘单体进行合成,制备出 6 种小分子芘衍生物,见图 3。结果表明,6 种芘衍生物都表现出高效的电子传输特性以及良好的成膜特性,可以制备得到无掺杂有机发光器件(OLEDs);此外,与标准电子传输材料相比,6 种芘衍生物制备得到的 OLEDs 具有更高的迁移率、外量子效率以及亮度。同年, Kim 等^[41]合成出分别由萘基和蒽基修饰的 2 种芘衍生物,配合其他物料制备出 2 种 OLED 器件。测试表明,2 种器件均释放出高效的蓝色荧光,且第 2 种芘衍生物的发光频率和量子效率均比第 1 种高。

2017 年, Wang 等^[42]制备出 2 种新型芘衍生物导电材料,分别为 PyPP 及 PyPC, 见图 4。实验表明,这 2 种化合物都具有不对称和高度扭曲的结构,表现出高效的深蓝色荧光发射以及良好的热稳定性,可用于非掺杂有机电致发光器件。

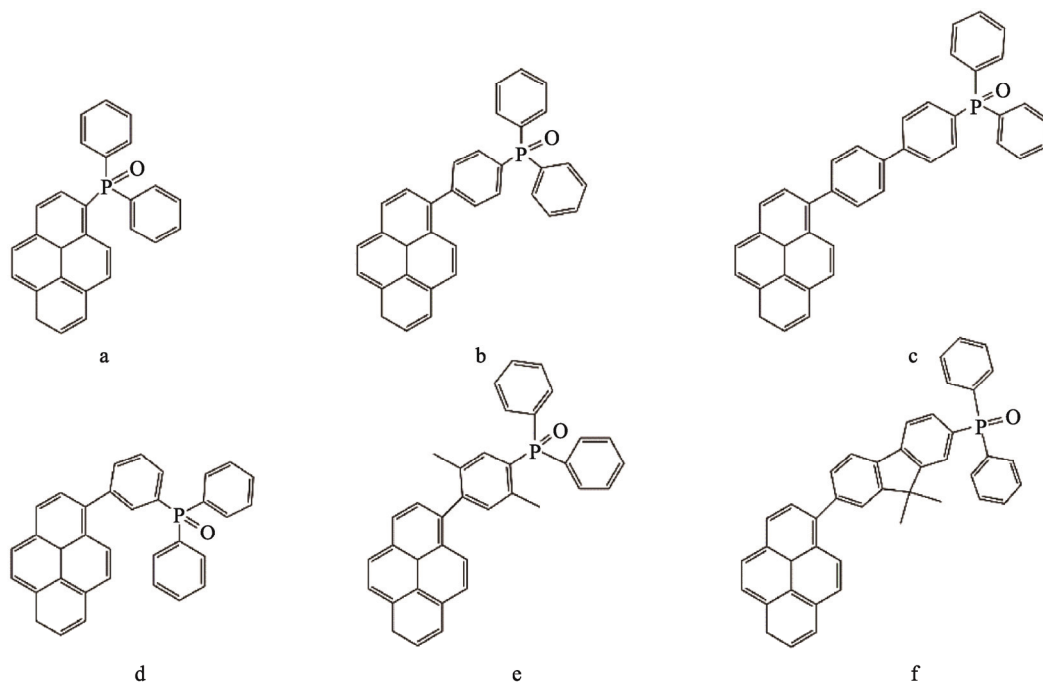


图 3 6 种小分子芘衍生物的结构式

Fig.3 Structural formulas of six kinds of small-molecule pyrene derivatives

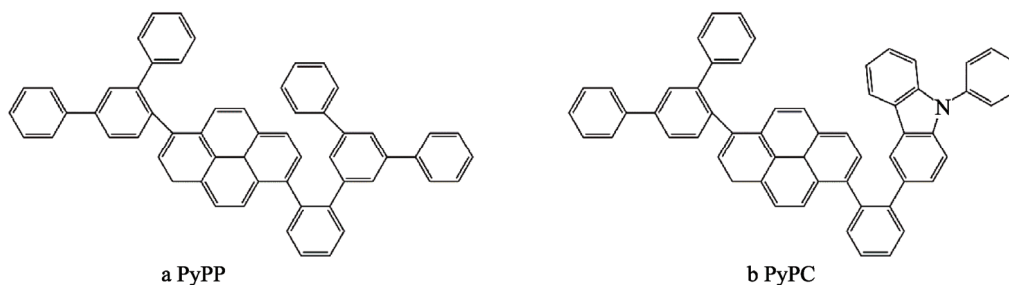


图 4 PyPP 及 PyPC 的结构式

Fig.4 Structural formulas of PyPP and PyPC

3.2 聚合物芘衍生物

聚合物芘衍生物通常具有大分子链、结构可控、荧光强度高以及性能稳定等优点,受到越来越多的重视^[43]。2010年,Chen等^[44]将芘与芴、噻吩结合起来,制备出3种新型的聚合物芘衍生物,由于烷基链的存在使得这些聚合物可以很好地溶解在普通有机溶剂中,同时,良好的刚性结构使得它们在空气环境中具有良好的热稳定性。共轭大 π 键的堆积作用使得聚合物聚集且结构规整。2013年,Zhang等^[45]合成出一种聚合物芘衍生物 PCPyrene,这种物质有着良好的热稳定性和高效的蓝色荧光发射效率,是一种极有潜力的有机电致发光材料,见图5。2016年,Jung等^[46]制备出一种新型的聚合物芘衍生物,即聚(9-(3-乙烯基-苯基)-芘)(PVPPy)。结果表明,使用普通溶剂即可旋涂制得的 PVPPy 薄膜具有良好的光致发光效应,即使加入绿色、红色、黄色3种掺杂剂,其导电性仍较好。

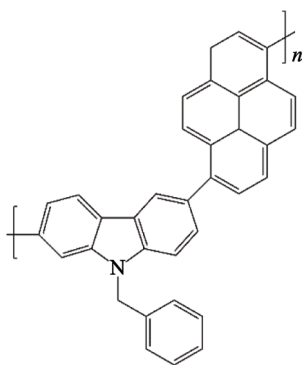


图5 PCPyrene的结构式

Fig.5 Structural formula of PCPyrene

此外,树枝状大分子芘衍生物是一种由内核、外围基团、枝化单元等主结构与微环境组成的,具有明确的化学结构及简单易溶的成膜性质的,可以通过化学方法进行修饰从而调节其光电物理特性的特殊大分子聚合物。近些年来,越来越多的学者在研究芘的树枝状大分子衍生物方面取得不俗的成果。2017年,马洪伟等^[47]利用循环伏安法制备出以芘为内核、三苯胺为外围基团、亚苯基为枝化单元的树枝状分子 PYTPAG2 的电聚合荧光薄膜。实验表明,该荧光薄膜不仅具有独特的交联网状结构,更具有较强的荧光量子效率以及高度的稳定性,不溶解于多种常规溶剂;同时,薄膜内部存在大量的微孔,可用来检测 Fe^{3+} 以及苯类蒸汽的含量,具有广阔的应用前景。

4 芘荧光材料在水性防伪油墨中的应用展望

为顺应全球环保趋势,2011年我国印刷业“十

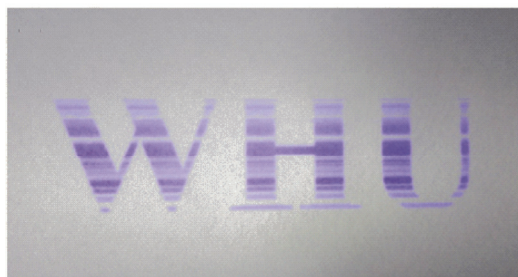
二五”规划中已明确将水性油墨及相关材料列为发展对象和要解决的重大课题。研发环保型的水性油墨来取代传统的溶剂型油墨已成为不可阻挡的发展趋势^[48]。荧光油墨是一种在紫外光(波长为365 nm)的照射下,会发射出400~800 nm可见光的功能性防伪油墨,目前被广泛应用于商标、证券、保密文档、烟酒等高档商品的防伪中^[49]。常见的荧光油墨分为无色荧光油墨和有色荧光油墨,其中无色荧光油墨也称为隐形荧光油墨,具有良好的隐蔽性以及防伪力度,是目前国内医药、高档化妆品以及食品包装等的主要防伪技术之一,有着广阔的应用前景^[50]。2015年,向华等^[51]制备出一种无苯无酮、含稀土铽配合物的荧光油墨,该油墨在自然光下呈现无色,在紫外光照射下发射明亮绿色荧光,是一种防伪效果极佳的隐形荧光油墨,其制作方法操作简单,所得油墨节能环保且荧光强度高。2016年,王小慧等^[52]发明了一种食品级荧光油墨,通过对可食性的壳聚糖进行脱水碳化,生成可发射蓝色荧光的碳量子点荧光油墨。该荧光油墨具有很强的荧光性、良好的水溶性以及低毒性,可广泛应用于食品防伪中。2017年,王奔等^[53]利用羟丙基羧甲基纤维素(HPCMC)与稀土铕元素(Eu^{3+})制备出一种具有较高荧光强度的 HPCMC/Eu 纳米复合物。结果表明,HPCMC/Eu 是一种既便宜又简单的新型油墨,具有良好的耐热性和稳定性,可以发射出较强的红色荧光。

将水性油墨与隐形荧光油墨相结合,从而制成水性荧光油墨,不仅可以满足水性油墨的低污染、低成本等优点,还可以利用荧光油墨的功能性防伪作用,使其被广泛应用于包装产品的印刷防伪中。上述提到的芘虽然是一种罕见的优异蓝色荧光材料,但芘单体本身是脂溶性的,不能溶解在水中,要想利用芘荧光材料的良好荧光性,必须对其进行结构修饰,设计合成出芘类衍生物,增加这类物质在水中的溶解度,从而扩大芘荧光材料在各个领域的应用。

目前没有任何将芘磺酸钠衍生物应用于水性防伪荧光油墨的相关报道,且水性防伪荧光油墨的研究也不够充分。笔者通过对芘进行磺化反应,制备出1,3,6,8-芘四磺酸钠衍生物,其可以很好地溶解在水中,并释放出强烈的、稳定的蓝色荧光,是一种很有潜力的隐形水性荧光油墨颜料。将其溶于水后,加入一定量的水性油墨连接料以及助剂,制成无色的水性荧光油墨,并进行喷墨打印。印刷样品见图6,在紫外灯照射前,印刷图案部分呈现无色隐形,当紫外灯照射后,印刷图案发射出蓝色荧光(404 nm)。这种隐形的水性荧光油墨有极大的希望可以应用于包装防伪应用中,可以起到隐形和防伪的双重功效。



a 紫外灯照射前



b 紫外灯照射后

图6 喷墨印刷样品

Fig.6 Samples by ink-jet printing

5 结语

简述了芘荧光材料的来源,主要综述了芘及其衍生物在荧光探针以及有机电致发光方面的应用研究进展,并对其在水性防伪荧光油墨的应用进行了展望。笔者通过利用芘的磺化反应,制备出1,3,6,8-芘四磺酸钠衍生物,将其溶于水后,呈无色透明,具有很强的蓝色荧光性以及良好的稳定性。实验表明,1,3,6,8-芘四磺酸钠衍生物可以作为一种少见的水溶性蓝色荧光颜料,制成水性防伪荧光油墨,有望应用于化妆品、药品、证券等产品的印刷防伪中。

参考文献:

- [1] LEWIS D E. 150 Years of Organic Structures[J]. Acs Symposium, 2010(1): 35—57.
- [2] CLAR E. Hydrocarbons Derived from Peropyrene[M]. Berlin: Springer Heidelberg, 1964.
- [3] 刘雪峰. 芘磺酸盐衍生物的合成与性能研究[D]. 南京: 南京理工大学, 2012.
LIU Xue-feng. Pyrene Sulfonate Derivatives Synthesis and Performance Research[D]. Nanjing: Nanjing University of Science and Technology, 2012.
- [4] FÖRSTER T, KASPER K. Ein Konzentrationsumschlag der Fluoreszenz des Pyrens[J]. Zeitschrift Für Physikalische Chemie, 2015, 59(10): 976—980.
- [5] BÜNAU G V, BIRKS J B. Photophysics of Aromatic Molecules[J]. Berichte der Bunsengesellschaft Für Physikalische Chemie, 1970, 74(12): 1294—1295.
- [6] KALYANASUNDARAM K, THOMAS J K. ChemInform Abstract: Environmental Effects on Vibronic Band Intensities in Pyrene Monomer Fluorescence and Their Application in Studies of Micellar Systems[J]. ChemInform, 1977, 8(24): 2039—2044.
- [7] WINNIK F M. Photophysics of Preassociated Pyrenes in Aqueous Polymer Solutions and in Other Organized Media[J]. ChemInform, 1993, 24(28): 587—614.
- [8] FIGUEIRADUARTE T M, MÜLLEN K. Pyrene-Based Materials for Organic Electronics[J]. Chemical Reviews, 2011, 111(11): 7260—7314.
- [9] BIRKS J B, DYSON D J, MUNRO I H. 'Excimer' Fluorescence. II. Lifetime Studies of Pyrene Solutions[J]. Proceedings of the Royal Society of London, 1963, 275: 575—588.
- [10] TEMPLER R H, CASTLE S J, CURRAN A R, et al. Sensing is Othermal Changes in the Lateral Pressure in Model Membranes Using Di-pyrenyl Phosphatidylcholine[J]. Faraday Discussions, 1999, 111: 41—53.
- [11] BOSSMANN S H, CLAUDIA T, CLAUDIA S, et al. Ru(bpy)₃²⁺/TiO₂⁻ Codoped Zeolites: Synthesis, Characterization, and the Role of TiO₂ in Electron Transfer Photocatalysis[J]. The Journal of Physical Chemistry B, 2000, 105(23): 5374—5382.
- [12] SAHOO D, WEERS P M, RYAN R O, et al. Lipid-triggered Conformational Switch of Apolipoprotein III Helix Bundle to an Extended Helix Organization[J]. Journal of Molecular Biology, 2002, 321(2): 201—214.
- [13] YAMANA K, IWAI T, OHTANI Y, et al. Bis-Pyrene-Labeled Oligonucleotides: Sequence Specificity of Excimer and Monomer Fluorescence Changes upon Hybridization with DNA[J]. Bioconjugate Chemistry, 2002, 13(6): 1266—1273.
- [14] LEWIS F D, ZHANG Y F, LETSINGER R L. Bispyrenyl Excimer Fluorescence: A Sensitive Oligonucleotide Probe[J]. Journal of the American Chemical Society, 1997, 119(23): 5451—5452.
- [15] SOMERHARJU P. Pyrene-labeled Lipids as Tools in Membrane Biophysics and Cell Biology[J]. Chemistry & Physics of Lipids, 2002, 116(1): 57—58.
- [16] AND X S, SWANSON B I. Rational Design of an Optical Sensing System for Multivalent Proteins[J]. Langmuir, 1999, 15(14): 4710—4712.
- [17] 肖立新, 胡双元, 孔胜, 等. 蓝色荧光小分子电致发光材料[J]. 光学学报, 2010(7): 1895—1903.
XIAO Li-xin, HU Shuang-yuan, KONG Sheng, et al. The Blue Fluorescent Small Molecular Electroluminescent Materials[J]. Journal of Optics, 2010(7): 1895—1903.
- [18] TANG C W, VANSLYKE S A. Organic Electroluminescent Diodes[J]. Applied Physics Letters, 1989, 51(12): 913—915.
- [19] BURROUGHS J H, BRADLEY D D C, BROWN A R, et al. Erratum: Light-emitting Diodes Based on Conjugated Polymers[J]. Nature, 1990, 347: 539—541.
- [20] 刘旭东. 芘衍生物的设计合成与光电性能的研究[D]. 南京: 南京邮电大学, 2013.

- LIU Xu-dong. The Design of Pyrene Derivatives Synthesis and Photoelectric Properties Research[D]. Nanjing: Nanjing University of Posts and Telecommunications, 2013.
- [21] 梁作芹. 基于芘的有机电致发光材料的设计、合成和性质研究[D]. 济南: 山东大学, 2011.
- LIANG Zuo-qin. On the Basis of Pyrene Organic Electroluminescent Material Design, Synthesis and Properties of Research[D]. Jinan: Shandong University, 2011.
- [22] LIANG Z Q, LI Y X, YANG J X, et al. Suppression of Aggregation-induced Fluorescence Quenching in Pyrene Derivatives: Photophysical Properties and Crystal Structures[J]. Tetrahedron Letters, 2011, 52(12): 1329—1333.
- [23] 张若桦. 稀土元素化学[M]. 天津: 科学技术出版社, 1987.
- ZHANG Ruo-hua. Rare Earth Element Chemistry[M]. Tianjin: Science and Technology Press, 1987.
- [24] LAKOWICZ J R. Principles of Fluorescence Spectroscopy[J]. Analytical & Bioanalytical Chemistry, 2008, 390(5): 1223—1224.
- [25] 杨冰, 李瑛, 徐创霞, 等. 有机荧光材料研究进展[J]. 化学研究与应用, 2003, 15(1): 11—16.
- YANG Bing, LI Ying, XU Chuang-xia, et al. Advances in Organic Fluorescent Materials[J]. Chinese Journal of Chemistry Research and Applications, 2003, 15(1): 11—16.
- [26] 王艳忠, 黄素萍. 新型荧光材料的应用及其发展趋势[J]. 化工新型材料, 2000(11): 13—15.
- WANG Yan-zhong, HUANG Su-ping. Application and Development Trend of New Fluorescent Materials[J]. New Materials for Chemical Engineering, 2000(11): 13—15.
- [27] 徐林. 多功能荧光探针的设计、合成与性能研究[D]. 上海: 华东理工大学, 2012.
- XU Lin. Multifunctional Fluorescent Probes in the Design, Synthesis and Performance Research[D]. Shanghai: East China University of Science and Technology, 2012.
- [28] 郑少君, 袁钊, 曾毅, 等. 芘和蒽作为荧光探针探测树枝形聚合物微环境[J]. 物理化学学报, 2008(10): 1785—1789.
- ZHENG Shao-jun, YUAN Zhao, ZENG Yi, et al. Anthracene and Pyrene as a Fluorescence Probe Dendrite Polymer Micro Environment[J]. Journal of Physical Chemistry, 2008(10): 1785—1789.
- [29] 李改仙, 李建晴, 卫艳丽, 等. 芘荧光探针法研究环糊精与有机溶剂的极性微环境性质[J]. 光谱实验室, 2005(2): 416—421.
- LI Gai-xian, LI Jian-qing, WEI Yan-li, et al. Pyrene Fluorescence Probe Method Research of Cyclodextrins and Organic Solvent Polarity Microenvironment Properties[J]. Journal of Spectroscopy Laboratory, 2005(2): 416—421.
- [30] 王涛, 郑树典, 刘新星, 等. 芘荧光探针跟踪纳米复合水凝胶的形成过程[J]. 华南理工大学学报(自然科学版), 2012, 40(7): 123—127.
- WANG Tao, ZHENG Shu-dian, LIU Xin-xing, et al. The Formation of Nanocomposite Hydrogels by Pyrene Fluorescence Probe[J]. Journal of South China University of Technology (Natural Science Edition), 2012, 40(7): 123—127.
- [31] CASIER R, GAUTHIER M, DUHAMEL J. Using Pyrene Excimer Fluorescence To Probe Polymer Diffusion in Latex Films[J]. Macromolecules, 2017, 50(4): 1636—1644.
- [32] PALIT S, HE L, HAMILTON W A, et al. Combining Diffusion NMR and Small-Angle Neutron Scattering Enables Precise Measurements of Polymer Chain Compression in a Crowded Environment[J]. Physical Review Letters, 2017, 118(9): 97.
- [33] CARMONA F, POLI M, BERTUZZI M, et al. Study of Ferritin Self-assembly and Heteropolymer Formation by the Use of Fluorescence Resonance Energy Transfer(FRET) Technology[J]. Biochimica et Biophysica Acta(BBA)-General Subjects, 2017(3): 22—532.
- [34] YARGI O, UĞUR S, PEKCAN O. Oxygen Diffusion into Multiwalled Carbon Nanotube Doped Polystyrene Latex Films Using Fluorescence Technique[J]. Journal of Fluorescence, 2013, 23(3): 357—366.
- [35] UGUR S, SUNAY M S. Investigation of Particle Size Effect on Film Formation of Polystyrene Latexes Using Fluorescence Technique[J]. Colloids & Surfaces A Physicochemical & Engineering Aspects, 2016, 510: 283—292.
- [36] FARHANGI S, DUHAMEL J. Probing Side Chain Dynamics of Branched Macromolecules by Pyrene Excimer Fluorescence[J]. Macromolecules, 2016, 49(1): 353—361.
- [37] 黄回阳, 吴小燕, 李琳琳, 等. 芘荧光探针法研究燕麦 β -葡聚糖溶液中的疏水微区[J]. 中国食品学报, 2015(7): 225—229.
- HUANG Hui-yang, WU Xiao-yan, LI Lin-lin, et al. Study on the Hydrophobic Microdomain in Solution of Oat β -Glucan Using Pyrene Fluorescence Probe[J]. Journal of Chinese Institute of Food Science and Technology, 2015(7): 225—229.
- [38] MAKAM P, SHILPA R, KANDJANI A E, et al. SERS and Fluorescence-based Ultrasensitive Detection of Mercury in Water[J]. Biosensors & Bioelectronics, 2017, 100: 556—564.
- [39] 唐健, 沈靖文, 贾树岩, 等. 一种组氨酸修饰的芘类 Hg^{2+} 荧光探针[J]. 华南师范大学学报(自然科学版), 2016, 48(4): 40—44.
- TANG Jian, SHEN Jing-wen, JIA Shu-yan, et al. A Fluorescent Probe Based on Histidine Modified Pyrene for Hg^{2+} [J]. Journal of South China Normal University (Natural Science Edition), 2016, 48(4): 40—44.
- [40] MALLESHAM G, SWETHA C, NIVEDITHA S, et al.

- Phosphine Oxide Functionalized Pyrenes as Efficient Blue Light Emitting Multifunctional Materials for Organic Light Emitting Diodes[J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2015, 3(6): 1208—1224.
- [41] KIM C, YOON J Y, LEE S J, et al. Various Blue Emitting Materials Based on Pyrene Derivatives for Organic Light-Emitting Diodes[J]. *Journal of Nanoscience & Nanotechnology*, 2015, 15(15): 5246—5250.
- [42] WANG Z Q, ZHENG C J, FU W J, et al. Efficient Non-doped Deep-blue Electroluminescence Devices Based on Unsymmetrical and Highly Twisted Pyrene Derivatives[J]. *New Journal of Chemistry*, 2017, 41(23): 152—160.
- [43] 徐慧, 刘霞, 唐超, 等. 芘类有机半导体材料研究进展[J]. *南京邮电大学学报(自然科学版)*, 2014, 34(3): 113—123.
- XU Hui, LIU Xia, TANG Chao, et al. Research Progress of Pyrene-Based Organic Semiconductor Materials[J]. *Journal of Nanjing University of Posts and Telecommunications (Natural Science)*, 2014, 34(3): 113—123.
- [44] CHEN H, HU X, NG S C. Synthesis and Characterization of Soluble Conjugated Polymers Having Pyrene Moiety in the Main Chain[J]. *Journal of Polymer Science Part a Polymer Chemistry*, 2010, 48(23): 5562—5569.
- [45] ZHANG C, LI L, WANG Y, et al. A Blue Emission Polymer: Synthesis, Photophysical and Electrochemical Properties[J]. *Spectrochim Acta A*, 2013, 113: 159—163.
- [46] JUNG M, LEE J, JUNG H, et al. Synthesis and Physical Properties of New Pyrene Derivative with Bulky Side Groups for Blue Emission[J]. *Journal of Nanoscience & Nanotechnology*, 2016, 16(8): 8796—8799.
- [47] 马洪伟. 新型荧光材料的设计合成、性质研究及其电聚合薄膜在爆炸物检测中的应用[D]. 长春: 吉林大学, 2017.
- MA Hong-wei. Design, Synthesis and Properties of Novel Fluorescent Materials and the Application of Their Electropolymerization Films in Explosives Detection[D]. Changchun: Jilin University, 2017.
- [48] WANG X F, ZHAO L I, SUN J M. Research on Synthesis Technology and Application of Environment-friendly Water-based Ink[J]. *Science Technology & Engineering*, 2017, 38(15): 167—175.
- [49] 苏绮钊, 向华, 蔡绵, 等. 一种透明荧光防伪印油的研制[J]. *包装工程*, 2017, 38(15): 207—212.
- SU Qi-tian, XIANG Hua, CAI Mian, et al. Development of Transparent Fluorescent Anti-counterfeiting Stamp-Ink [J]. *Packaging Engineering*, 2017, 38(15): 207—212.
- [50] 向华, 林木雄, 欧阳欣, 等. 荧光凹印油墨高透明度研究[J]. *包装工程*, 2017, 38(15): 184—189.
- XIANG Hua, LIN Mu-xiong, OUYANG Xin, et al. High Transparency of Fluorescent Gravure Inks[J]. *Packaging Engineering*, 2017, 38(15): 184—189.
- [51] 向华, 龚逸仙, 李军, 等. 用于塑料薄膜的荧光凹印油墨的制备与性能研究[J]. *包装工程*, 2015, 36(23): 24—29.
- XIANG Hua, GONG Yi-xian, LI Jun, et al. Preparation and Properties of Fluorescence Gravure Ink for Plastic Films[J]. *Packaging Engineering*, 2015, 36(23): 24—29.
- [52] 王小慧, 梁梓承, 孙润仓, 等. 一种生物质荧光油墨及其制备方法和应用: 中国, 105802343A[P]. 2016-07-27.
- WANG Xiao-hui, LIANG Zi-cheng, SUN Run-cang, et al. A Biomass Fluorescent Ink and Its Preparation Method and Application: China, 105802343A[P]. 2016-07-27.
- [53] 王奔. 纤维素衍生物/铜纳米复合物合成及其在纸张和油墨中的应用研究[D]. 广州: 华南理工大学, 2016.
- WANG Ben. The Synthesis, Characterization and Application of Cellulose Derivatives/Europium Nanocomposite[D]. Guangzhou: South China University of Technology, 2016.