二苯乙烯基蒽聚集诱导发光材料体系的研究进展

马愆倩, 马莲, 韩文坤, 姜姗, 徐斌, 田文晶*

吉林大学超分子结构与材料国家重点实验室, 长春 130012

*通讯作者, E-mail: wjtian@jlu.edu.cn

收稿日期: 2018-01-18; 接受日期: 2018-03-13; 网络版发表日期: 2018-05-24

国家自然科学基金(编号: 21674041, 51373063)和国家重点基础研究发展计划(编号: 2013CB834700)资助项目

摘要 具有聚集诱导发光(AIE)性质的有机荧光分子由于其扭曲的分子构型, 在聚集态或固态表现出显著增强的荧光发射, 避免了传统有机荧光分子的浓度猝灭现象, 因而在光电器件、生物传感等领域有着广泛的应用. 本文着重介绍了具有AIE性质的二苯乙烯基蒽(DSA)衍生物及其在高效固态发光材料、刺激响应材料、生物成像和生物与化学传感等领域的研究进展.

关键词 二苯乙烯基蒽, 聚集诱导发光, 固态发光, 刺激响应, 生物成像, 生物与化学传感

1 引言

光是人类生活不可缺少的, 也是人类文明发展的基本要素之一. 近年来, 科学家们对发光材料的研究不仅使我们对材料发光的物理过程有了更深入的了解, 还开拓了发光材料在生活、医学、国防等领域的应用, 大大推动了人类科技的进步. 有机发光材料由于其密度小、价格低、结构易修饰、能够实现溶液加工等优点受到了越来越多的关注. 有机发光材料有多种存在形态(气态、液态、固态), 但在实际应用中, 有机发光材料多数以薄膜态或者晶态存在^[1-4].

与溶液态相比, 有机发光材料在聚集态或固态时的荧光往往会发生较大的变化. 传统的有机荧光染料通常在溶液中发光效率很高, 但形成分子聚集体后, 平面的分子构型会产生较强的分子间 π - π 相互作用, 处于激发态的分子会通过非辐射跃迁回到基态, 从而猝

灭荧光^[5-7]. 这种浓度猝灭(ACQ)现象在很大程度上限制了传统有机荧光材料的实际应用.

2001年, 唐本忠等^[8]首先报道了具有扭曲构型的硅杂环戊二烯(silole)衍生物, 其发光行为与传统有机荧光染料恰恰相反, 在单分子态时荧光很弱, 聚集之后荧光反而大大增强, 由此提出“聚集诱导发光”(aggregation-induced emission, AIE)的概念. 不断深入的研究发现, 这类AIE分子由于在稀溶液中可以发生自由的振转运动, 因此单分子态的荧光较弱; 而聚集之后由扭曲的分子构型所产生的空间位阻使相邻分子的发光中心距离增大, 分子间 π - π 相互作用减弱, 而且分子间相互作用使分子内旋转受限, 因此荧光增强^[9,10].

AIE材料在聚集态时具有较强的荧光发射, 这极大地提升了有机发光材料在实际应用中的性能. 近十几年来, 国内外许多研究组陆续报道了具有AIE特性的分子, 并通过分子结构设计和聚集态结构调控优化

引用格式: Ma S, Ma L, Han W, Jiang S, Xu B, Tian W. Progress in 9,10-distyrylanthracene derivatives with aggregation-induced emission. *Sci Sin Chim*, 2018, 48: 683-697, doi: [10.1360/N032018-00009](https://doi.org/10.1360/N032018-00009)

分子的发光性质, 已开发出从深蓝到近红外覆盖整个可见波长范围的AIE材料体系^[11]. 其中, 二苯乙烯基蒽(9,10-distyrylanthracene, DSA)及其衍生物具有结构简单、易合成(合成路线如图1所示)、性能优异等优点, 具有广泛的应用潜力^[12]. 本文重点介绍了具有AIE性质的DSA衍生物及其在高效固态发光、刺激响应、生物成像和生物与化学传感等领域的研究进展.

2 固态发光

由于AIE材料在聚集态时具有较强的荧光发射, 其晶体、薄膜、纳米材料等可以作为一类有前途的固态发光体得以应用. 图2给出了部分具有较高固态发光效率DSA衍生物分子式. Prasad研究组^[13]首先报道了蒽乙烯类化合物1在聚集态下荧光增强的现象. 随后, 本研究组^[14]报道了DSA衍生物的AIE性质, 并在此基础上发展了一系列AIE分子, 为AIE分子的研究和发展奠定了基础. 在此之后, 越来越多的研究组开始关注DSA衍生物的性质及应用. 如图3所示, 化合物4在稀溶液中仅有微弱的荧光, 荧光效率不到1%, 通过在溶液中加入大量不良溶剂, 分子所形成的聚集体表现出很强的荧光发射, 荧光强度增大了100倍^[14]. 化合物2(DSA)和3所形成的晶体也有很高的固态发光效率, 分别为50%和41%, 比其溶液态高将近100倍. 晶体结构和理论计算的结果表明, DSA分子双键上的H与蒽环上临近的H会产生很强的位阻效应(图3), 导致其分子具有十分扭曲的结构^[15]. 在稀溶液中, 分子内的扭转运动使处于激发态的分子很容易通过非辐射跃迁回到基态, 使溶液荧光很弱甚至无荧光. 而处于聚集态的分子有丰富的分子间相互作用, 大大抑制了分子内的扭转运动, 从而使荧光增强.

图1 DSA分子的合成路线
Figure 1 Synthetic route of DSA.

分子内的扭转运动通常发生在皮秒量级, 是一个很快的过程, 甚至快于分子的辐射跃迁(纳秒量级). 为

图2 具有高固态发光效率的DSA衍生物分子式
Figure 2 Examples of DSA derivatives with high solid-state fluorescence efficiency.

图3 (a) 化合物4在不同比例的四氢呋喃(THF)/H₂O溶液中的发射光谱, 插图为不同溶液中的荧光量子产率; (b) 化合物2(DSA)的晶体结构^[14](网络版彩图)

Figure 3 (a) Photoluminescence (PL) spectra of 4 in THF/water mixtures with different water fractions, inset: corresponding photoluminescence quantum yield (PLQY) of these solutions. (b) Crystal structure of 2 (DSA) [14] (color online).

了进一步研究DSA分子在激发态的变化, 我们利用超快光谱研究了其在甲苯溶液以及聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)薄膜中皮秒量级的光谱变化^[16]. DSA甲苯溶液的受激辐射峰在溶液受到激发后5 ps, 强度便减弱最终消失; 与此同时, 分子的受激吸收峰(S1到S2)也逐渐减弱并发生蓝移. 这说明在甲苯溶液中, 处于激发态的DSA分子在辐射跃迁回基态前, 可以通过快速的分子内振转运动改变分子的构型, 从而使分子更趋于平面化, 增大分子的共轭程度, 稳定激发态的能量. 不同的是, 掺杂在PMMA中的DSA分子, 由于PMMA限制了分子的振转运动, 在分子被激发后, 无法改变分子构型和共轭程度, 因此受激辐射和受激吸收峰在1 ns后仅有微弱的下降和位移.

DSA衍生物的晶体通常都有较高的荧光效率, 且不同的取代基可导致晶体不同的发光颜色. 例如, 氰基取代的化合物**5**的晶体为橙色荧光, 其荧光效率可达45%^[17]; 三氟甲基取代的化合物**18**和氟取代的化合物**19**, 晶体的荧光均为黄绿色, 荧光效率可达70%以

上^[18]. 孙柏旺研究组^[19,20]报道了不同卤素取代的化合物**6~9**, 其晶体表现出逐渐红移的发光特性, 与溶液完全不同. 改变DSA分子的取代基, 可以影响分子间的相互作用, 从而调控晶体的堆积模式. 例如, 化合物**20**在晶体中呈现交叉偶极堆积^[21], 而在苯环的对位由甲基取代的化合物**10**和**21**在晶体中的堆积模式为单轴取向^[17,22]. 张明研究组^[23]报道了含有不同长度烷基链的DSA衍生物, 化合物**12~15**, 随着烷基链长度的增长, 晶体堆积由H聚集转变为J聚集, 同时晶体的发光颜色由黄绿色红逐渐变为红色, 荧光效率也从21%增大到52%.

一些具有较高固态荧光效率的晶体也可以用于有机固体激光. 化合物**20**的单晶具有较高的荧光效率和辐射跃迁速率, 这有利于在激发态到基态的跃迁间实现受激发射从而使其在有机激光中获得应用^[21]. 放大自发射(ASE)是研究材料受激发射性质的有效方法之一. 本研究组采用脉冲调Q激光器Nd:YAG (掺钕钇铝石榴石)作为泵浦光源, 如图4(a, b)所示, 随着泵浦强度

图4 (a) 化合物**20**的晶体随泵浦能量变化的发射光谱; (b) 发射光谱强度和半峰宽随泵浦能量的变化; (c) 不同泵浦能量下, 发射光谱强度随泵浦光斑长度的变化; (d) 不同波长下的增益系数^[21](网络版彩图)

Figure 4 (a) PL spectra of **20** in crystal as the function of the pump laser energy; (b) dependence of the peak intensity and band-width of the emission spectra on the pump laser energy; (c) peak intensity of the emission as a function of pump stripe length under different pump energies; (d) the gain coefficients as a function of wavelength ^[21] (color online).

的增大, 从晶体端面收集到的荧光强度增加, 且荧光半峰宽减小, 其阈值能量为 $207 \mu\text{J cm}^{-2}$, 最小半峰宽为 12 nm . 图4(c, d)给出了晶体在不同泵浦能量下的增益数值, 在 516 nm 处的增益最大, 可达到 69 cm^{-1} , 接近聚合物材料的性能. 除了化合物**20**以外, 化合物**3**、**4**、**16**和**21**的单晶都有ASE性质^[24,25], 其中化合物**21**的晶体在能量激发下发出的光有很好的偏振性质, 几乎为线偏振光^[22].

除了单晶, 我们还报道了基于DSA单元的纳米自组装结构. DSA分子和化合物**17**~**19**可由再沉淀法形成微纳米晶^[18]. 图5给出了这些微纳米材料的荧光显微照片. 通过比较发现, DSA衍生物微纳结构的形貌特征与其端基基团存在重要联系. 端基不含氟原子的化合物只能形成微米尺度的结构. 例如, DSA分子只能形成规则的纳米棒结构, 化合物**17**只形成了不规则的片状结构. 而引入氟原子的化合物**18**和**19**, 由于增加了分子间的相互作用, 自组装后可形成规整的一维纳米线结构. 值得一提的是, 这些微纳米晶表面平滑且尺寸较为均一, 并且表现出较好的稳定性, 放置几天后也不会发生明显的聚集.

化合物**22**~**24**为二乙烯基蒽(DVA)两端接咪唑的DSA衍生物, 3种化合物都有明显的AIE现象和较高的固态荧光效率, 分别为18.5%、30.2%和12.7%^[26]. 3种化合物都可以在良溶剂THF和不良溶剂水的混合溶液中, 自组装成纳米聚集体. 其中, 化合物**22**和**24**自组装后为块状无规则的纳米颗粒, 而化合物**23**自组装后可以形成规整的纳米环结构. 这些纳米环具有较好的稳

图5 再沉淀法制备的纳米晶荧光照片. (a) DSA, (b) 化合物**17**, (c) 化合物**18**, (d) 化合物**19**^[18](网络版彩图)

Figure 5 Fluorescence images of the nanocrystals prepared by reprecipitation. (a) DSA, (b) **17**, (c) **18**, (d) **19**^[18] (color online).

定性, 在溶液中放置两天后仍能稳定存在, 且具有很强的绿色荧光, 其荧光效率可达30%.

除了光致发光外, 具有较高固态荧光效率的DSA衍生物还可以应用于电致发光^[21]. 真空蒸镀的化合物**20**薄膜的荧光光谱与其晶体相近, 荧光效率可达38%. 将化合物**20**作为发光层, 两侧加入电子传输层和空穴传输层, 可以制备多层结构的非掺杂有机电致发光器件(OLED). 如图6所示, 器件具有优良的性能, 最大亮度可达到 24750 cd m^{-2} , 最大电流效率接近 10 cd A^{-1} , 最大功率效率为 7.78 lm W^{-1} , 这对于非掺杂OLED是一个较好的结果. 器件发光光谱稳定, 发光颜色为黄绿色, 色坐标为(0.35, 0.55).

图6 (a) 化合物**20**作为发光层的OLED的电流效率和功率效率, 插图为器件的电流密度-电压-亮度参数; (b) 器件的电致发光光谱和色坐标^[21](网络版彩图)

Figure 6 (a) Current efficiency and power efficiency for OLED device based on **20**, insert: current density-voltage-brightness characteristics. (b) Electroluminescence (EL) spectra and CIE1931 coordinates for the device ^[21] (color online).

3 刺激响应

刺激响应AIE材料是一类“智能”材料, 它们的吸收和荧光发射光谱能在外部刺激(如压力、热、光、pH、水、离子、有机小分子等)下发生变化. 近年来, 刺激响应发光材料在荧光传感器、防伪纸、可逆书写媒介、记忆芯片、光开关等领域得到了广泛应用, 因而受到越来越多的关注.

DSA衍生物具有良好的刺激响应性质^[12], 在此分类介绍了图7中的刺激响应DSA衍生物.

3.1 压致变色

压致变色材料是荧光性质随外部压力刺激而变化的一类智能材料, 在传感器、智能芯片及防伪墨水等领域具有广泛的应用^[27]. 本研究组^[28]报道了双邻位吡啶取代的DSA衍生物**25**, 当研磨粉末时, 其荧光颜色由绿色变为黄色; 在静压力下, 其粉末荧光最终可变为红色. 池振国研究组^[29]报道了一系列三苯乙烯及四苯乙烯取代的DSA衍生物**26~29**, 这些化合物具有聚

集诱导荧光增强(AIEE)性质, 并在压力作用下荧光有明显变化, 退火处理后又可恢复到初始状态.

此外, 单吡啶及三吡啶取代的DSA衍生物**30**、**31**都有压致变色性质, 如图8所示, 吡啶基团较多的化合物**31**压致变色效果更加明显^[30]. 通过研究在不同条件下(研磨、退火及溶剂处理)粉末的荧光变化, 证明随着吡啶基团的引入, 可以增强粉末的压致变色特性. 这些优异的性能使这些化合物可以作为刺激响应和发光材料在记录、压力传感和发光领域得到良好的应用. 杨文君研究组^[31]研究了具有不同长度烷氧链的DSA衍生物**32**, 研究发现, 取代基长度越短其材料的压致变色性质越明显, 结合晶体结构可知, 取代基的长度会影响分子构象, 同时也会改变其聚集态结构, 从而导致不同的光学特性.

3.2 光致变色

光致变色是指由于光照前后分子结构改变, 材料的吸收及荧光光谱发生可逆变化的现象. 近年来, 具有光致变色性质的材料因其在光学数据存储、防伪及

图 7 具有刺激响应性质的DSA衍生物分子式

Figure 7 Examples of DSA derivatives with stimuli-response properties.

图8 化合物DSA、30、31粉末研磨前后、退火、溶剂处理的荧光照片^[30](网络版彩图)

Figure 8 Fluorescence images of DSA, 30, and 31 samples after: original; ground; annealed; CH_2Cl_2 vapor fumed [30] (color online).

超分辨成像等领域的应用受到了广泛关注. 其中, 螺吡喃(SP)是有机光致变色材料中研究最早、最广泛的体

系之一. 通常情况下, SP在溶液中受到紫外光照会发生光致异构反应, 形成共轭部花菁(MC). 该光致异构反应需要有一定的自由空间来发生一个顺反异构过程, 然而在分子紧密堆积的固态下, SP没有足够的自由空间, 因此很难发生光致异构反应, 这严重限制了光致变色材料的实际应用.

最近, 本研究组^[32]将DSA分子与两个SP分子通过共价键非共轭相连, 得到了一种新型固态光致变色材料33. 如图9所示, 在光和热的刺激下, 其粉末荧光会发生从黄色到红色的可逆变化. 研究发现, 给体DSA的荧光光谱和受体MC的吸收光谱有很大的重叠, 且给受体之间距离合适, 因此光照后会发生从给体到受体的能量转移. 此外, 扭曲的DSA自身产生的空间位阻效应不仅能为SP的光致异构反应提供足够的自由空间, 而且还会和开环的MC直接形成分子内氢键来进一步促进光开环反应. 我们将化合物33这种具有独特固态

图9 (a) 化合物33在光照刺激下的可逆异构变化; (b) 粉末和薄膜的光致变色照片; (c) 光致变色及能量转移机理; 化合物33的薄膜在紫外光照前后的吸收(d)和荧光(e)光谱, 插图为多次紫外光照-加热后吸收和荧光波长的可逆变化^[32](网络版彩图)

Figure 9 (a) Reversible structural isomerization of 33 under illumination. (b) Images of 33 upon illumination in powders and films. (c) Mechanism of photochromic luminescence of 33 under ultraviolet (UV) irradiations. (d) Absorption and (e) PL spectra of film 33 before and after UV irradiation. Insets: reversible switching of the absorption and emission by the UV-Heat cycle [32] (color online).

光致变色性质的材料用于荧光防伪油墨和超分辨率成像, 取得了非常好的效果.

3.3 热致变色

热致变色是指分子随着温度的改变而发生颜色变化的现象. 吕超研究组^[33]将具有AIE性质的二磺酸盐 DSA 衍生物**34**与层状双氢氧化物结合, 通过层层组装的方法, 将两者组装或与聚(苯乙烯-4-磺酸盐) (PSS) 共组装成双色光学活性的超薄膜. 组装后的超薄膜在 25°C~85°C 加热过程中, 其荧光从黄色转变为黄绿色, 同时荧光强度逐渐降低, 相应的响应灵敏度为 $-1.35\%/^{\circ}\text{C}$, 冷却到室温后, 又可恢复到初始状态, 实现了荧光随温度的可逆变化. 这种给受体混合的超薄膜材料具有良好的稳定性和可逆性, 在传感及光学显示等领域有潜在的应用前景.

3.4 酸致变色

酸致变色是指有机染料分子的吸收和发射光谱随 pH 变化而发生明显改变的现象, 具有酸致变色性质的

有机发光材料常用于酸性传感器及生物成像等领域. 值得注意的是, 含氮原子的有机官能团如吡啶等, 易于质子化形成氢键, 因此这类分子在溶液中和固态都表现出明显的酸致变色性质.

如图10所示, 由间位吡啶取代的DSA衍生物**35**^[34], 其氯仿溶液在加入三氟乙酸后吸收和荧光光谱均发生红移. 化合物**35**的粉末在受到浓盐酸熏蒸后荧光从绿色变为橙色, 被三乙胺熏蒸后荧光恢复到初始状态, 且酸熏前后固体粉末的荧光峰位、X射线衍射(XRD)峰位与质子化前后的晶体基本一致. 理论计算表明, 化合物**35**的荧光变化来源于质子化后吡啶的吸电子能力增强, 导致电子云更加离域, 降低了体系整体的能量.

不同于化合物**35**, 对位吡啶取代的DSA衍生物**36**^[35], 其晶体的质子化程度可通过加入不同的酸以及分子间的超分子相互作用来调控. 其中性单晶可发出明亮的绿色荧光, 加入 H_2SO_4 得到的对称质子化的晶体则呈现红移的橙色荧光, 加入HCl得到的非对称质子化晶体的荧光进一步红移为红色. 它们荧光性质的不同与其分子堆积有着密切联系. 中性晶体由于相邻

图 10 (a) 化合物**35**的结构式; 中性晶体和质子化晶体的荧光照片(b)和发射光谱(d); (c) 氯仿溶液加入过量三氟乙酸前后的吸收和荧光光谱; (e) 固体粉末盐酸熏蒸和三乙胺熏蒸的荧光光谱^[34](网络版彩图)

Figure 10 (a) Molecular structure of **35**. (b) Fluorescence images and (d) PL spectra of **35** crystal and **35**-HCl crystal. (c) Absorption and PL spectra of **35** in chloroform solution with excess trifluoroacetic acid. (e) PL spectra of the initial, HCl fumed and triethylamine fumed powders^[34] (color online).

分子间形成C—HN相互作用, 分子呈现鱼骨形H聚集. 对称质子化晶体内分子间呈滑移的H聚集, 质子化导致的电子云离域降低了体系的能量, 使光谱发生红移. 而非对称质子化晶体内分子堆积最为紧密, 形成头-尾堆积排列, 相邻分子间具有较强的 π - π 相互作用和偶极-偶极相互作用, 因此其吸收和发射光谱进一步红移.

3.5 多刺激响应

多刺激响应是指在多种外界刺激(如压力、热、光照、溶剂等)作用下, 分子的光学性质发生可逆变化的现象. 化合物**36**的粉末在受到浓盐酸熏蒸后荧光从绿色变为红色^[36], 受到三乙胺熏蒸后荧光颜色可以回到初始状态. 同时, 其粉末在压力作用下荧光发生红移, 加热后其荧光也可以回到初始状态. 含有不同长度烷基链的化合物**32**, 对多种外界刺激具有不同程度的响应^[37]. 当 $n \geq 10$ 时, 这些化合物呈现出比较明显的压致变色性质, 晶体结构分析发现, 超分子相互作用对其压致变色性质有很大的影响, 同时, 这些化合物对溶剂蒸汽及温度有明显的响应.

4 生物成像

生物荧光成像能够利用荧光分子以非侵入的方式实现对细胞或组织的可视化, 甚至能够在复杂的生物系统中实现对生物分子的定位与追踪, 因此近年来受到关注. 具有扭曲构型的AIE分子, 如四苯乙烯(TPE)衍生物、DSA衍生物和氰基苯乙烯衍生物等, 在稀溶液中几乎没有荧光, 然而在高浓度或者是聚集态时荧光却很强, 这为构建新型的荧光生物成像材料提供了新思路^[38,39].

将DSA衍生物的单体与其他单体共聚形成具有AIE性质的两亲性聚合物, 可在水相体系中通过亲疏水相互作用形成稳定的纳米粒子. DSA衍生物作为疏水端, 在纳米粒子内部聚集, 因此具有很强的荧光发射.

Meldrum研究组^[40]与本研究组合作报道了一种新型具有AIE性质的包含DSA衍生物的无规共聚物**37**(图11). 通过控制不同组分的摩尔比, 得到了一系列两亲性聚合物, 这些聚合物在水中能够形成均一、稳定、尺寸为10 nm的纳米粒子. 研究表明, 聚合物中疏水的DSA衍生物含量越高, 所形成的纳米粒子的荧光

图 11 (a) 聚合物**37**和**38**的结构式; (b) 聚合物纳米粒子模型示意图; (c) 聚合物**38**溶解在 H_2O 和二甲基亚砜(DMSO, 98:2, v/v)溶液中的 ^{19}F NMR谱图, 浓度为 10 mg mL^{-1} ^[40](网络版彩图)

Figure 11 (a) Molecular structures of **37** and **38**. (b) A possible schematic drawing of the micelles formed from the polymers using a flower-micelle model. (c) ^{19}F NMR spectra of **38** in H_2O and DMSO (98:2, v/v) at 10 mg mL^{-1} ^[40] (color online).

效率越高, 最高可达13%. 纳米粒子能够在生理环境下稳定存在, 细胞毒性实验表明, 这些纳米粒子具有很好的生物相容性. 为了得到更高荧光量子效率的纳米粒子, 将疏水链段2,2,2-甲基丙烯酸三氟乙酯(TFEMA)引入共聚物**38**^[41], 当聚合物在水中自组装形成纳米粒子时, 疏水单元TFEMA与DSA衍生物紧密地聚集在一起, 成为纳米粒子的核, 这样紧密的聚集可以限制DSA衍生物的分子内旋转, 使其发出更强的荧光, 从而提高纳米粒子的荧光效率. 约1%摩尔比的DSA衍生物所聚合成的聚合物的荧光效率能够达到40%, 约为聚合物**37**的4倍. 通过与商用溶酶体红色染料和线粒体红色染料在细胞中的共定位实验, 加之以皮尔森相关性检验, 表明纳米粒子在溶酶体和线粒体成像的相关性分别为69%和55%, 可以实现细胞质的成像. 该纳米粒子与商用的染料相比, 荧光效率高、制备简单、易于保存、使用方便, 并能够很好地实现细胞成像. 与此同时, 聚合物**38**具有高灵敏¹⁹F NMR成像性质, 显示出其在活体中¹⁹F NMR成像的潜在应用.

我们设计合成了以DSA分子为核的两亲性聚合物**39** (图12)^[42], 在DSA分子的外围连接疏水的聚己内酯(PCL)链段、亲水的聚乙二醇(PEG)链段和末端的叶酸基团. 聚合物**39**可以通过自组装形成具有单分散性和AIE性质的聚合物量子点(Pdots). Pdots在水中可以稳定存在, 平均粒径为15 nm, 荧光效率可达27%. 叶酸功能化的Pdots对人宫颈癌细胞系(HeLa)细胞具有靶向功能, 可用于靶向HeLa细胞成像. 危岩研究组^[43]报道了将亲水的磷脂单体(MTP)与具有AIE性质的DSA衍生物共聚得到的两亲性交联聚合物**40**, 通过自组装方法聚合物在水中可以形成粒径为30~50 nm的纳米粒子, 并且具有优异的发光性质, 在生理环境下, 该纳米粒子具有良好的稳定性、分散性和生物相容性, 可应用于生物成像.

除了将DSA衍生物与其他单体聚合可以形成水溶性纳米粒子的两亲性聚合物外, 还可以利用亲疏水相互作用将DSA衍生物通过两亲性聚合物包覆成水溶性纳米粒子, 并用于生物成像. 危岩研究组^[44]利用商用表面活性剂F127将具有AIE性质的DSA衍生物**41**通过物理包覆制备出水溶性的纳米粒子, 该纳米粒子具有良好的生物相容性和细胞成像效果. 吕宏光研究组^[45]利用叶酸修饰的F127包覆AIE化合物**4**和双(4-(N-(2-萘基)苯胺基)-苯基)富马来酸酐(NPAPF)制备了具有AIE

图 12 应用于生物成像的DSA衍生物分子式
Figure 12 Examples of DSA derivatives for bioimaging.

性质的纳米粒子. 化合物**4**作为给体, 其荧光峰与受体NPAPF的吸收峰有很大的重叠, 给受体之间发生了明显的荧光共振能量转移(FRET), 使纳米粒子中受体分子的荧光显著增强. 纳米粒子在水中具有很好的分散性, 且细胞毒性较低, 具有叶酸修饰的纳米粒子可以靶向叶酸受体过表达的乳腺癌细胞(MCF-7), 进行细胞成像. 为了得到具有高荧光效率的红光发射的纳米粒子, 我们设计合成了具有AIE性质的红光发射DSA衍生物**42**^[46]. 利用两亲性聚合物聚苯乙烯-聚吡啶(PS-PVP)包覆化合物**42**, 可以在水相中形成稳定的、粒径为25 nm的单分散纳米粒子. 如图13所示, 其较好的生物相容性使红光发射的纳米粒子能有效地实现细胞质和细胞核成像.

二氧化硅是一种化学惰性材料, DSA衍生物可通过物理掺杂或者共价键结合的方式与二氧化硅形成二氧化硅荧光纳米粒子, 由于DSA衍生物的分子内振转运动被限制, 因此二氧化硅纳米粒子具有较强的荧光发射. 荧光二氧化硅纳米粒子既结合了二氧化硅表面易修饰、亲水性好、生物相容性好、热稳定性高、光

图 13 化合物**42**与PS-PVP形成的纳米粒子、化合物**42**的THF溶液、PS-PVP的THF溶液在紫外灯下(a)和日光灯(b)下的照片; 红光纳米粒子用于HeLa细胞成像的荧光(c), 明场(d)和叠加(e)照片^[46](网络版彩图)

Figure 13 Suspension of **42**@PS-PVP in water, solutions of **42** and PS-PVP in THF; photographs taken upon irradiation (a) under a UV light of 365 nm and (b) laboratory lighting. The PLQY are labeled respectively. Confocal fluorescence images of HeLa cells after incubation with **42**@PS-PVP (c) under UV light, (d) in bright field, and (e) by overlaying ^[46] (color online).

穿透性好等优点, 又发挥了DSA衍生物的AIE性质^[47-50].

Prasad研究组^[51]合成了一种与光敏材料能量匹配的DSA衍生物**43**. 化合物**43**在溶液中荧光发射较弱, 与光敏药物HPPH用SiO₂通过再沉淀法制备成纳米粒子后, 荧光显著增强. 在纳米粒子中, 化合物**43**作为给体, 光敏药物HPPH作为受体, 利用FRET原理, 可以成功地激发光敏药物HPPH并产生活性氧, 有效地杀死癌细胞, 达到光动力治疗的效果. 同时, 化合物**43**还具有双光子吸收性质, 用二氧化硅包覆化合物**43**, 可以得到具有双光子吸收性质的二氧化硅纳米粒子, 实现细胞水平的双光子成像^[52].

危岩研究组^[53]利用化合物**41**与十八烷基三甲氧基硅烷制备了具有高荧光效率的二氧化硅纳米粒子. 其粒径均匀、发光性能优异, 具有良好的水分散性和生物相容性, 可以实现癌细胞成像.

本研究组^[54]利用DSA衍生物**44**作为纳米粒子的核, 叶酸修饰的二氧化硅为壳层, 成功制备了叶酸功能化的荧光二氧化硅纳米粒子(FFSNPs) (图14). 所形成的纳米粒子粒径约为60 nm, 具有很高的表面电势, 并且能够稳定地分散在水中, 纳米粒子的荧光效率可达20%. 在纳米粒子表面引入叶酸作为癌细胞的靶向基

图 14 (a) 叶酸功能化的荧光二氧化硅纳米粒子的细胞成像图, 图中标尺为20 μm; (b, c) 化合物**44**和纳米粒子在乙醇中的荧光照片; (d) 纳米粒子靶向进入癌细胞的示意图^[54](网络版彩图)

Figure 14 (a) Confocal fluorescence images of FFSNPs for cells, scale bar: 20 μm. (b, c) Solution and suspensions of **44**, silica nanoparticles, and FFSNPs in ethanol; photograph taken upon irradiation with a UV light of 365 nm. (d) Folate-mediated delivery of FFSNPs to folate receptor-positive cancer cells ^[54] (color online).

团, 能够实现靶向癌细胞成像.

5 生物与化学传感

荧光分析技术因其具有背景噪音低、灵敏度高、选择性优良以及操作简便等优点, 在化学、生物学以及环境科学等领域备受关注. 然而, 许多荧光材料在高浓度或聚集态下会发生猝灭, 使检测信号大幅降低, 严重限制了荧光传感系统的实际应用. 将具有AIE特性的荧光探针引入传感平台, 一方面可以有效避免ACQ效应; 另一方面, 可以实现荧光信号由“off”到“on”的过程, 提高传感体系的灵敏度. 以下重点介绍了图15中基于DSA衍生物的荧光探针在化学传感和生物传感的应用.

图 15 应用于生物和化学传感的DSA衍生物分子式
Figure 15 Examples of DSA derivatives for biochemical sensing.

5.1 化学传感

5.1.1 离子检测

重金属污染如铅离子、汞离子、银离子等, 对人类生活与健康造成极大的威胁, 所以开发高灵敏的重金属离子检测技术在环境保护等方面具有重要意义. 探针**45**在溶液中表现出微弱的荧光, 随着 Hg^{2+} 的加入, 溶液的荧光逐渐增强^[55]. 这是由于化合物**45**中含有 Hg^{2+} 的特异性识别基团胸腺嘧啶, 加入 Hg^{2+} 后, 胸腺嘧啶中的亚氨基与 Hg^{2+} 形成配位键, 限制了探针分子的振动运动, 使其发出很强的荧光. 而加入其他重金属离子时, 无法形成配位键, 化合物**45**仍然分散在溶液中, 荧光强度没有明显变化. 这种小分子荧光探针灵敏度高、制备简单, 检测限可达340 nM.

此外, 我们利用一种水溶性AIE探针**46** (图16)^[56], 结合核酸适配体Oligo-C以及核酸酶S1, 实现了对 Ag^+ 的高灵敏检测^[57]. 在溶液中, 化合物**46**完全溶解导致溶液不发光, 当加入Oligo-C后, 带正电的探针分子与带负电的Oligo-C结合, 溶液发出微弱的荧光. 当加入 Ag^+ 后, Oligo-C中的胞嘧啶碱基与 Ag^+ 形成配位键, 诱导Oligo-C由无规结构转变成稳定的U型结构, 使其不能被核酸酶S1水解, 探针分子内旋转进一步受限, 使溶液荧光增强. 相反, 当加入其他重金属离子时, Oligo-C的构象不会发生变化, 且被核酸酶S1水解成碎

图 16 小分子探针**46**检测银离子的原理示意图^[57](网络版彩图)

Figure 16 Design strategy for Ag^+ sensing by **46** ^[57] (color online).

片, 不能使分子聚集, 溶液没有荧光. 此方法实现了对 Ag^+ 的非标记、高灵敏检测, 检测限为155 nM. 另外, 富含鸟嘌呤碱基的单链DNA (ssDNA)能够在阳离子的作用下形成稳定的G4联体, 由此可以建立基于探针分子和凝血酶适体(TBA)的选择性强、灵敏度高的铅离子检测方法^[58].

除此之外, 杨楚罗研究组^[59]基于DSA设计合成了双核锌复合物**47**和**48**, 实现了对柠檬酸盐的检测. 复合物中DSA具有AIE特性, 但由于Zn具有抗磁性, 复合物不能通过电子转移猝灭发色团的荧光. 当加入指示剂酚红时, 酚红与**47**或**48**形成新的复合物, 导致分子内电荷转移, 溶液的荧光被猝灭. 随着目标阴离子柠檬酸盐的加入, 酚红被释放, 同时, 复合物**47**或**48**与柠檬酸盐的结合会限制DSA的分子内转动, 荧光逐渐增强, 实现了对柠檬酸盐的量化分析.

5.1.2 pH检测

连有氨基和羟基的DSA衍生物对溶液的pH十分敏感^[60]. 化合物**49**在 $\text{pH} > 10$ 的溶液中, 几乎没有荧光, 当 $\text{pH} < 10$ 时, 溶液的荧光逐渐增强. 当 $\text{pH} = 6$ 时, 溶液的荧光强度达到最大值, 是 $\text{pH} = 10.3$ 时的140倍. 这是由于在碱性条件下, 分子的羟基被转化为醇钠盐, 使其溶解在溶液中, 随着溶液pH的降低, 醇钠盐结构逐渐减少, 使得分子开始聚集, 溶液的荧光也随之增强. 化合物**50**基于同样的机理也可以对pH进行检测, 在pH较高时荧光开启.

5.2 生物传感

5.2.1 生物大分子检测

AIE分子由于其特有的“turn-on”发光性质, 被广泛

应用于生物检测中. 本研究组^[61]利用水溶性探针分子**51**, 实现了对核酸内切酶S1的检测. S1酶能特异性地将ssDNA、RNA以及双链DNA (dsDNA)中的单链部分酶解成核苷酸片段. 如图17所示, 化合物**51**的水溶液没有荧光, 当加入ssDNA后, 带负电的ssDNA与带正电的探针分子通过静电作用和疏水作用相结合, 探针分子聚集使溶液荧光增强. 当加入S1酶后, ssDNA被酶切成片段, 使大量探针分子分散在水溶液中, 溶液的荧光减弱. 通过观察溶液的荧光变化, 可以实现对S1酶的特异性检测. 另外, 由于S1酶的活性能被抑制剂调控, 基于这种方法, S1酶抑制剂也能被筛选出来.

近年来, 碳纳米材料, 如氧化石墨烯(GO)、水溶性碳纳米管(CNTs), 由于其优异的物理化学性能以及对发光分子超强的猝灭能力, 成为生物传感领域的热点. 研究表明, GO能选择性吸附ssDNA, 而对于双螺旋结构的dsDNA或者折叠程度高的ssDNA, GO对其的吸附作用都较弱. 基于此, 本研究组^[56]利用探针**46**和GO, 实现了对目标DNA的“turn-on”识别. 探针**46**在水溶液中荧光较弱, 加入ssDNA (P1)后, P1和探针**46**聚集形成复合物1, 溶液的荧光增强. 当加入GO后, 复合物1被吸附到GO上, 溶液的荧光被猝灭. 随着互补DNA (T1)的加入, P1与T1结合形成dsDNA, 进而挣脱GO的束缚, 同时, 探针**46**和dsDNA形成新的复合物2, 溶液的荧光逐渐增强, 实现了对目标DNA的“turn-on”识别.

为了深入了解体系的传感机理和优化传感性能, 我们还研究了AIE探针、DNA和GO的相互作用, 实现了高灵敏、高选择性DNA传感平台的构建^[62]. 研究发现, 探针分子与dsDNA通过嵌插式作用紧密结合, 不容易被CNTs吸附; 而改变dsDNA的序列, 使其中一个碱基发生突变, 就会破坏双螺旋链, 使探针分子与突变的位点结合作用变弱, 容易被CNTs吸附, 使溶液荧光变弱. 基于此, 我们利用探针分子**46**和CNTs, 实现了非标记单碱基突变的dsDNA检测^[63].

与阳离子探针检测DNA类似, 阴离子AIE探针也能通过静电和疏水作用检测蛋白质. 本研究组^[64]设计合成了一种水溶性磺酸盐**52**, 在溶液中, 探针分子的荧光较弱. 当加入牛血清蛋白(BSA)时, 探针分子进入BSA折叠链的疏水腔并聚集, 使溶液的荧光被点亮, 从而达到检测BSA的目的. 此外, 探针分子还可以检测BSA折叠结构的变化, 当加入十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)时, BSA折叠结构的疏水腔被破坏, 探针分子

无法聚集, 溶液的荧光变弱.

欧阳津研究组^[65]利用磺化的DSA衍生物**53**作为荧光探针, 对红细胞生成素(EPO)的解折叠过程实现了实时监测. 在溶液中探针分子几乎不发光, 当加入EPO后, 探针分子与EPO的疏水腔结合并聚集, 溶液荧光被点亮, 检测限可达1 nM. 当加入蛋白质变性剂盐酸胍(GndHCl)时, EPO由最初的折叠结构转变成无规线团结构, 在这个过程中, 探针分子与EPO的结合作用变弱, 溶液的荧光随之猝灭.

5.2.2 生物小分子检测

除了DNA和蛋白质类生物大分子, 许多生物小分子如三磷酸腺苷(ATP)也在复杂的生物系统中扮演了重要的角色. 如图18所示, 我们选取了可以特异性识别ATP的单链DNA-1作为核酸适配体, 利用分子**46**和水溶性CNTs特异性检测目标ATP^[66]. 首先, 探针分子与DNA-1结合, 溶液发出微弱的荧光, 当加入CNTs后, 溶

图17 小分子探针**51**测定S1酶和酶抑制剂筛选的示意图^[61](网络版彩图)

Figure 17 Illustration representation of fluorescent sensing for S1 nuclease activity and inhibition screening based on the controlled self-assembly of **51** [61] (color online).

图18 ATP的检测示意图^[66](网络版彩图)

Figure 18 The sensing principle for ATP [66] (color online).

液的荧光会被猝灭. 加入ATP时, ATP与DNA-1形成新的复合物, 并脱离CNTs表面, 此时探针分子依旧吸附在复合物表面, 溶液的荧光随之被点亮. 然而, 当加入其他腺苷类物质时, 并不能与DNA-1发生特异性结合, DNA-1和探针分子仍然缠结在CNTs上, 溶液没有荧光. 因此, 通过观察探针分子的荧光强度变化, 可以实现ATP的高灵敏度特异性检测.

6 结论与展望

本文介绍了一系列具有AIE性质的DSA衍生物, 与传统的ACQ荧光染料不同, 这些化合物在溶液中发光较弱或者不发光, 而在聚集态下荧光显著增强. 这

是因为活跃的分子内振转运动湮灭了其在溶液态下的激子, 而在聚集态下, 扭曲的分子构型所产生的丰富的分子间相互作用, 限制了分子内的振转运动, 从而使分子可以有效地发光. 由于这类具有AIE性质的化合物在聚集态或固态下表现出优异的发光性能, 因此在高效固态发光体、智能材料、化学生物传感等领域表现出广泛的应用前景. 对DSA衍生物的研究, 丰富了AIE材料体系, 拓宽了AIE材料的应用领域, 加深了对AIE发光机理的理解. 总之, 深入研究AIE化合物的结构和性能, 并建立物质结构与发光特性之间的关系, 为设计合成新型的高效发光材料及其在化学、材料电子学、生命科学等重要领域的广泛应用提供了理论基础和实验依据.

参考文献

- 1 Uoyama H, Goushi K, Shizu K, Nomura H, Adachi C. *Nature*, 2012, 492: 234–238
- 2 Yang Z, Mao Z, Xie Z, Zhang Y, Liu S, Zhao J, Xu J, Chi Z, Aldred MP. *Chem Soc Rev*, 2017, 46: 915–1016
- 3 Sirringhaus H. *Adv Mater*, 2014, 26: 1319–1335
- 4 Wang C, Dong H, Hu W, Liu Y, Zhu D. *Chem Rev*, 2011, 112: 2208–2267
- 5 Forster T, Kasper K. *Bericht Bunseng Phys Chem*, 1955, 59: 976–980
- 6 Zhelev Z, Ohba H, Bakalova R. *J Am Chem Soc*, 2006, 128: 6324–6325
- 7 Bakalova R, Zhelev Z, Aoki I, Ohba H, Imai Y, Kanno I. *Anal Chem*, 2006, 78: 5925–5932
- 8 Luo J, Xie Z, Lam JWY, Cheng L, Tang BZ, Chen H, Qiu C, Kwok HS, Zhan X, Liu Y, Zhu D. *Chem Commun*, 2001, 1740–1741
- 9 Hong Y, Lam JWY, Tang BZ. *Chem Soc Rev*, 2011, 40: 5361–5388
- 10 Mei J, Hong Y, Lam JWY, Qin A, Tang Y, Tang BZ. *Adv Mater*, 2014, 26: 5429–5479
- 11 Mei J, Leung NLC, Kwok RTK, Lam JWY, Tang BZ. *Chem Rev*, 2015, 115: 11718–11940
- 12 Xu B, Zhang J, Ma S, Chen J, Dong Y, Tian W. *Prog Chem*, 2013, 25: 1079–1089
- 13 Kim S, Zheng Q, He G, Bharali D, Pudavar H, Baev A, Prasad P. *Adv Funct Mater*, 2006, 16: 2317–2323
- 14 He J, Xu B, Chen F, Xia H, Li K, Ye L, Tian W. *J Phys Chem C*, 2009, 113: 9892–9899
- 15 Wang L, Xu B, Zhang J, Dong Y, Wen S, Zhang H, Tian W. *Phys Chem Chem Phys*, 2013, 15: 2449–2458
- 16 Zhang J, Ma S, Fang H, Xu B, Sun H, Chan I, Tian W. *Mater Chem Front*, 2017, 1: 1422–1429
- 17 Chen JL, Ma SQ, Xu B, Zhang JB, Dong YJ, Tian WJ. *Chin Sci Bull*, 2013, 58: 2747–2752
- 18 Dong Y, Xu B, Zhang J, Lu H, Wen S, Chen F, He J, Li B, Ye L, Tian W. *CrystEngComm*, 2012, 14: 6593–6598
- 19 Wu DE, Wang MN, Luo YH, Wen GJ, Sun BW. *CrystEngComm*, 2015, 17: 9228–9239
- 20 Wu DE, Wang MN, Luo YH, Zhang YW, Ma YH, Sun BW. *New J Chem*, 2017, 41: 4220–4233
- 21 Zhang J, Xu B, Chen J, Ma S, Dong Y, Wang L, Li B, Ye L, Tian W. *Adv Mater*, 2014, 26: 739–745
- 22 Chen J, Ma S, Zhang J, Li B, Xu B, Tian W. *ACS Photon*, 2015, 2: 313–318
- 23 Li F, Gao N, Xu H, Liu W, Shang H, Yang W, Zhang M. *Chem Eur J*, 2014, 20: 9991–9997
- 24 Xu B, Fang H, Dong Y, Chen F, Chen Q, Sun H, Tian W. *New J Chem*, 2010, 34: 1838–1842
- 25 Fang HH, Xu B, Chen QD, Ding R, Chen FP, Yang J, Wang R, Tian WJ, Feng J, Wang HY, Sun H B. *IEEE J Quantum Electron*, 2010, 46: 1775–1781
- 26 Xu B, He J, Dong Y, Chen F, Yu W, Tian W. *Chem Commun*, 2011, 47: 6602–6604
- 27 Chi Z, Zhang X, Xu B, Zhou X, Ma C, Zhang Y, Liu S, Xu J. *Chem Soc Rev*, 2012, 41: 3878–3896

- 28 Dong Y, Xu B, Zhang J, Tan X, Wang L, Chen J, Lv H, Wen S, Li B, Ye L, Zou B, Tian W. *Angew Chem Int Ed*, 2012, 51: 10782–10785
- 29 Zhang X, Chi Z, Xu B, Chen C, Zhou X, Zhang Y, Liu S, Xu J. *J Mater Chem*, 2012, 22: 18505–18513
- 30 Zhang X, Chi Z, Zhou X, Liu S, Zhang Y, Xu J. *J Phys Chem C*, 2012, 116: 23629–23638
- 31 Liu W, Wang Y, Sun M, Zhang D, Zheng M, Yang W. *Chem Commun*, 2013, 49: 6042–6044
- 32 Qi Q, Li C, Liu X, Jiang S, Xu Z, Lee R, Zhu M, Xu B, Tian W. *J Am Chem Soc*, 2017, 139: 16036–16039
- 33 Guan W, Lu J, Zhou W, Lu C. *Chem Commun*, 2014, 50: 11895–11898
- 34 Zhang J, Chen J, Xu B, Wang L, Ma S, Dong Y, Li B, Ye L, Tian W. *Chem Commun*, 2013, 49: 3878–3880
- 35 Ma S, Zhang J, Liu Y, Qian J, Xu B, Tian W. *J Phys Chem Lett*, 2017, 8: 3068–3072
- 36 Dong Y, Zhang J, Tan X, Wang L, Chen J, Li B, Ye L, Xu B, Zou B, Tian W. *J Mater Chem C*, 2013, 1: 7554–7559
- 37 Zhang X, Chi Z, Xu B, Jiang L, Zhou X, Zhang Y, Liu S, Xu J. *Chem Commun*, 2012, 48: 10895–10897
- 38 Zhang X, Wang K, Liu M, Zhang X, Tao L, Chen Y, Wei Y. *Nanoscale*, 2015, 7: 11486–11508
- 39 Yan L, Zhang Y, Xu B, Tian W. *Nanoscale*, 2016, 8: 2471–2487
- 40 Lu H, Su F, Mei Q, Zhou X, Tian Y, Tian W, Johnson RH, Meldrum DR. *J Polym Sci A*, 2012, 50: 890–899
- 41 Lu H, Su F, Mei Q, Tian Y, Tian W, Johnson RH, Meldrum DR. *J Mater Chem*, 2012, 22: 9890–9900
- 42 Zhang Y, Chen Y, Li X, Zhang J, Chen J, Xu B, Fu X, Tian W. *Polym Chem*, 2014, 5: 3824–3830
- 43 Li H, Zhang X, Zhang X, Yang B, Yang Y, Huang Z, Wei Y. *RSC Adv*, 2014, 4: 21588–21592
- 44 Zhang X, Zhang X, Wang S, Liu M, Tao L, Wei Y. *Nanoscale*, 2013, 5: 147–150
- 45 Lu H, Zhao X, Tian W, Wang Q, Shi J. *RSC Adv*, 2014, 4: 18460–18466
- 46 Wang Z, Yan L, Zhang L, Chen Y, Li H, Zhang J, Zhang Y, Li X, Xu B, Fu X, Sun Z, Tian W. *Polym Chem*, 2014, 5: 7013–7020
- 47 Bonacchi S, Genovese D, Juris R, Montalti M, Prodi L, Rampazzo E, Zaccheroni N. *Angew Chem Int Ed*, 2011, 50: 4056–4066
- 48 Tang F, Li L, Chen D. *Adv Mater*, 2012, 24: 1504–1534
- 49 Bae SW, Tan W, Hong JI. *Chem Commun*, 2012, 48: 2270–2282
- 50 Faisal M, Hong Y, Liu J, Yu Y, Lam JWY, Qin A, Lu P, Tang BZ. *Chem Eur J*, 2010, 16: 4266–4272
- 51 Kim S, Ohulchanskyy TY, Pudavar HE, Pandey RK, Prasad PN. *J Am Chem Soc*, 2007, 129: 2669–2675
- 52 Kim S, Pudavar H, Bonoiu A, Prasad P. *Adv Mater*, 2007, 19: 3791–3795
- 53 Zhang X, Zhang X, Yang B, Liu L, Hui J, Liu M, Chen Y, Wei Y. *RSC Adv*, 2014, 4: 10060–10066
- 54 Wang Z, Xu B, Zhang L, Zhang J, Ma T, Zhang J, Fu X, Tian W. *Nanoscale*, 2013, 5: 2065–2072
- 55 Ma K, Li X, Xu B, Tian W. *Anal Methods*, 2014, 6: 2338–2342
- 56 Li X, Ma K, Zhu S, Yao S, Liu Z, Xu B, Yang B, Tian W. *Anal Chem*, 2013, 86: 298–303
- 57 Ma K, Wang H, Li X, Xu B, Tian W. *Anal Bioanal Chem*, 2015, 407: 2625–2630
- 58 Li X, Xu B, Lu H, Wang Z, Zhang J, Zhang Y, Dong Y, Ma K, Wen S, Tian W. *Anal Methods*, 2013, 5: 438–441
- 59 Zhu Z, Zhou J, Li Z, Yang C. *Sens Actuat B-Chem*, 2015, 208: 151–158
- 60 Lu H, Xu B, Dong Y, Chen F, Li Y, Li Z, He J, Li H, Tian W. *Langmuir*, 2010, 26: 6838–6844
- 61 Li X, Ma K, Lu H, Xu B, Wang Z, Zhang Y, Gao Y, Yan L, Tian W. *Anal Bioanal Chem*, 2014, 406: 851–858
- 62 Wang H, Ma K, Xu B, Tian W. *Small*, 2016, 12: 6613–6622
- 63 Ma K, Wang H, Li H, Xu B, Tian W. *Sens Actuat B-Chem*, 2017, 253: 92–96
- 64 Wang ZL, Ma K, Xu B, Li X, Tian WJ. *Sci China Chem*, 2013, 56: 1234–1238
- 65 Sun B, Yang X, Ma L, Niu C, Wang F, Na N, Wen J, Ouyang J. *Langmuir*, 2013, 29: 1956–1962
- 66 Ma K, Wang H, Li H, Wang S, Li X, Xu B, Tian W. *Sens Actuat B-Chem*, 2016, 230: 556–558

Progress in 9,10-distyrylanthracene derivatives with aggregation-induced emission

Suqian Ma, Lian Ma, Wenkun Han, Shan Jiang, Bin Xu, Wenjing Tian*

State Key Laboratory of Supramolecular Structure and Materials, Jilin University, Changchun 130012, China

**Corresponding author (email: wjtian@jlu.edu.cn)*

Abstract: Different from the conventional luminescent molecules, organic fluorescence molecules with aggregation-induced emission (AIE) properties exhibit enhanced emission in solid-state or aggregates, due to their twisted molecular conformations and unique stacking structures. AIE molecules show great potential in applications of opto-electronic devices and biosensors. The review mainly focuses on AIE-active 9,10-distyrylanthracene (DSA) derivatives, and the recent progress in solid-state emission, stimuli-response, bioimaging, and biochemical sensing.

Keywords: distyrylanthracene, aggregation-induced emission, solid-state emission, stimuli-response, bioimaging, biochemical sensing

doi: [10.1360/N032018-00009](https://engine.scichina.com/doi/10.1360/N032018-00009)