

聚集诱导发光应用研究进展

赵国生^{a,b} 史川兴^a 郭志前^a 朱为宏^a 朱世琴^{*,a,c}^(a) 华东理工大学精细化工研究所 上海市功能性材料化学重点实验室 上海 200237)^(b) 浙江闰土股份有限公司 上虞 312368)^(c) 华东理工大学科技信息研究所 上海 200237)

摘要 传统的荧光化合物在聚集态时,会导致荧光猝灭;而聚集诱导发光(AIE)化合物在溶液中单分子状态时呈现弱的荧光,但当形成聚集态时发出强的荧光,这是由于分子内旋转受阻(RIR)和聚集形态的改变所致。综述了2008年以来聚集诱导发光最新应用研究进展,如用以检测离子、气体、有机小分子、爆炸物、蛋白、酶等化学/生物传感器;向传统的聚集引起猝灭化合物引入AIE单元,制备高效固态发光器件等;通过压力、热、溶剂蒸汽等调控聚集态,构建可逆的刺激多重响应材料;发展与生物体具有良好兼容性的聚集体杂化纳米颗粒(如荧光硅纳米颗粒、聚合物胶束、电解质等),以用于生物体内成像、结构解析及检测等。

关键词 聚集诱导发光;分子内旋转;传感器;固态发光;聚集形态;细胞成像

Recent Application Progress on Aggregation-Induced Emission

Zhao, Guosheng^{a,b} Shi, Chuanxing^a Guo, Zhiqian^a Zhu, Weihong^a Zhu, Shiqin^{*,a,c}^(a) Shanghai Key Laboratory of Functional Materials Chemistry, Institute of Fine Chemicals,
East China University of Science & Technology, Shanghai 200237)^(b) Zhejiang Runtu Co. Ltd, Shangyu 312368)^(c) Institute of Science and Technology Information, East China University of Science & Technology, Shanghai 200237)

Abstract Luminescence of conventional fluorophores often becomes weakened or quenched at high concentration or solid state. In contrast, some are non-luminescent in solution but highly emissive in the aggregate or solid state, so called "aggregation-induced emission (AIE)", which might be resulted from the restriction of intramolecular rotation (RIR) and changes in aggregate morphology. Herein, the latest progress on AIE since 2008 is reviewed, such as: (i) developing chemo- or bio-sensors for detecting ions, gas, small molecules, explosives, proteins, enzymes and so on; (ii) incorporating the AIE unit to realize highly luminescent solid emitters, especially for OLEDs (organic light-emitting diodes); (iii) tuning the aggregation morphology to construct reversible multi-responsive materials stimulated by pressure, heat or solvent vapor; (iv) due to the biocompatibility of aggregate nanoparticles, developing hybrid materials including fluorescent silica nanoparticles, polymeric micelles and electrolytes for applications in cell imaging, structure analysis and bioassay.

Keywords aggregation-induced emission; intramolecular rotation; sensor; solid emitter; aggregation morphology; cell imaging

荧光材料在传感器和光电功能器件的研究中占有非常重要的地位,但大部分荧光材料在溶液中具有较强的荧光,而在聚集态时荧光减弱甚至发生猝灭。2001年,唐本忠等^[1]发现了具有聚集诱导发光(Aggregation-induced emission, AIE)效应的化合物,可有效地避免聚集荧光猝灭(Aggregation-caused quench, ACQ)^[2],为设计高荧光量子产率的固态材料提供了一种新思路。

对于AIE现象的解释,科学家们提出了很多理论:构象平面化(Conformational planarization)、J-聚集态形成(J-aggregate formation)、激基缔合物(Excimer)的形成及扭曲分子内电荷转移过程(TICT)等^[3,4],但都不能很好地解释AIE现象。目前,其主要理论依据为唐本忠等^[5,6]所提出的分子内旋转受阻机理(Restriction of intramolecular rotation, RIR),即分子内旋转导致激发态能量以

* E-mail: shqzhu@ecust.edu.cn

Received March 27, 2012; revised April 24, 2012; published online May 4, 2012.

Project supported by the National Natural Science Foundation of China (No. 61077085).

国家自然科学基金(No. 61077085)资助项目。

非辐射形式衰减,产生弱的荧光发射;而当这种旋转受阻时,非辐射衰减受到抑制,激发态能量以辐射形式产生强荧光。

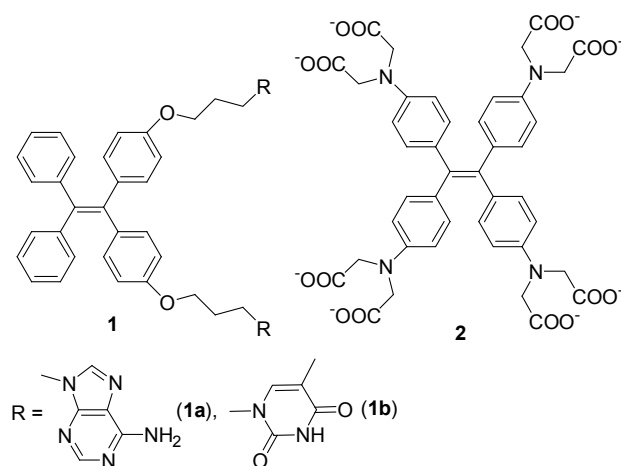
自 AIE 现象被报道后,国际上许多研究小组利用其独特的聚集诱导发光性能,开发各种功能材料,如生物/化学传感器^[7]及光电材料^[8~10]等。本文重点综述了 2008 年以来 AIE 效应的应用。

1 荧光传感器

1.1 检测离子

2008 年,张德清等^[11]利用腺嘌呤、胸腺嘧啶与金属离子的结合能力,基于四苯乙烯(TPE)单元的 AIE 特性,构建化合物 **1a** 和 **1b**,并选择性地识别 Ag^+ 和 Hg^{2+} 。在 $\text{H}_2\text{O}/\text{THF}$ ($V/V=5/1$) 溶液中,化合物 **1a** 荧光很弱,但在加入 AgClO_4 后,其荧光呈线性增强,最低检测限达 $0.34 \mu\text{mol/L}$ 。而化合物 **1b** 能很好地识别 Hg^{2+} ,最低检测限达 $0.37 \mu\text{mol/L}$ 。通过研究吸收光谱、苯环上质子化学位移的变化,表明化合物形成分子间聚集态,导致了荧光的增强。使用透射电子显微镜可直接观察到聚集态颗粒。进一步将 $\text{N}(\text{CH}_2\text{COO}^-)_2$ 基团引入 TPE 单元(**2**),以选择性地识别 Zn^{2+} ,动力学光散射实验也同样观察到了聚集体的形成^[12]。

Hong 等^[13]设计了一个基于 TPE 单元,引入两个二甲基吡啶胺(DPA)识别基团的化合物 **3**,用于检测焦磷酸根离子(Ppi, 图 1)。在化合物 **3** 的 $\text{H}_2\text{O}/\text{DMSO}$ ($V/V=$



10/1)溶液中加入 Zn^{2+} ,由于 Zn^{2+} 与 DPA 配位作用,导致化合物 **3** 在溶液中的聚集态遭到破坏,荧光逐渐下降。向 TPE-2Zn 探针溶液中加入 Ppi 时,荧光强度随 Ppi 浓度增大而线性增强,而在向其加入一当量的 Ppi 后,荧光不再变化。对此现象,可以认为是由于 Ppi 与 TPE-2Zn 进行分子内配位或者分子间配位,导致了 TPE 的分子内旋转受阻,从而导致荧光增强。Ye 等^[14]则通过叠氮与炔的点击化学反应,向 TPE 间位的苯环上引入 DPA 基团,所设计的探针能够很好地识别 Ag^+ 。

唐本忠等^[15]将三联吡啶作为识别基团,嫁接到 TPE 分子,设计出具有 AIE 性能的化合物 **4**。在向该化合物聚集态中加入三氟乙酸时,由于吡啶被质子化,从而导

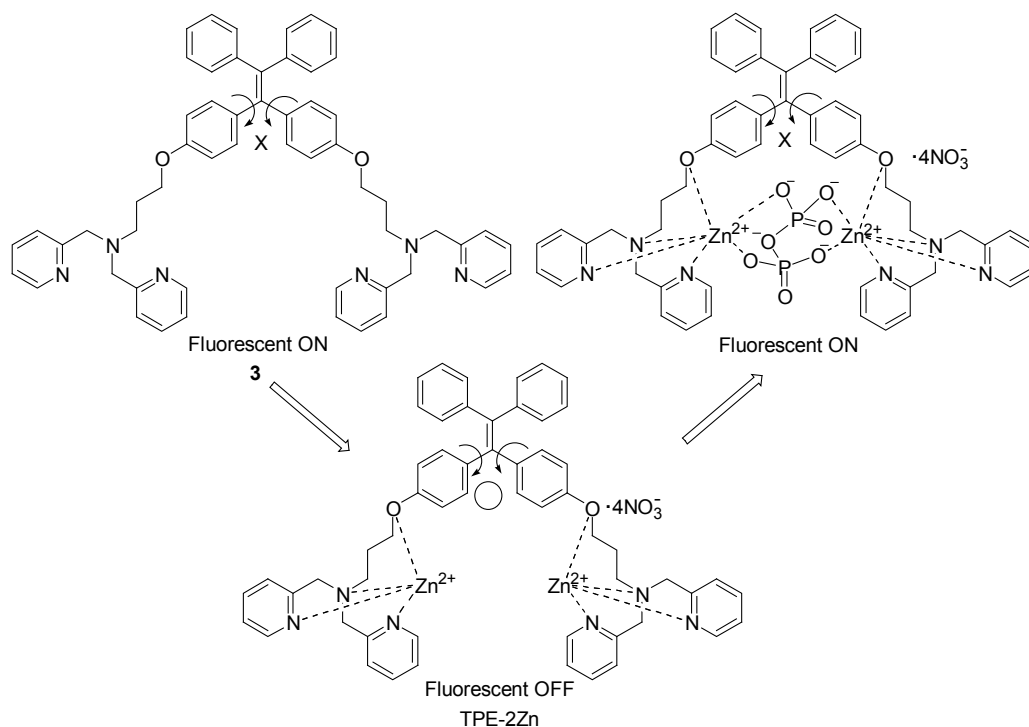
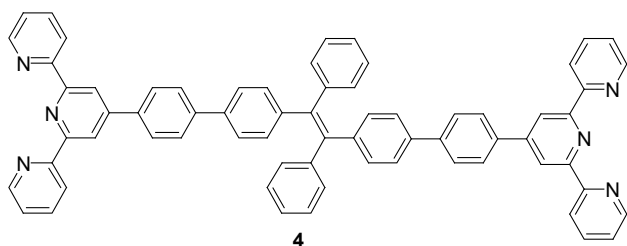


图 1 化合物 **3** 识别 Ppi 的机理

Figure 1 Sensing mechanism of compound **3** to Ppi

致聚集态溶解, 进而产生荧光猝灭. 在水溶液条件下, 发现该化合物能够对 Zn^{2+} 进行荧光识别; 同时, 由于金属到配体的电荷转移作用, 对 Fe^{2+} 能够进行比色识别.



在水溶液中, 硅杂环戊二烯(silole)季铵盐 **5** 只发出弱荧光. 但在双亲负电荷化合物存在时, silole 季铵盐化合物将通过静电和疏水作用而发生聚集, 从而导致荧光增强. 考虑到氰根离子能够与三氟乙酰基团发生亲核加成反应, 生成负电荷化合物, 张德清等^[16]设计了一个可以检测氰根离子的组合体探针(图 2). 在 DMSO/ H_2O ($V/V=1/75$) 溶剂中, 配置一个 silole 季铵盐和化合物 B 的组合体探针, 随着氰化钠的加入, 荧光强度呈线性增加, 最低检测限达 $7.74 \mu\text{mol/L}$.

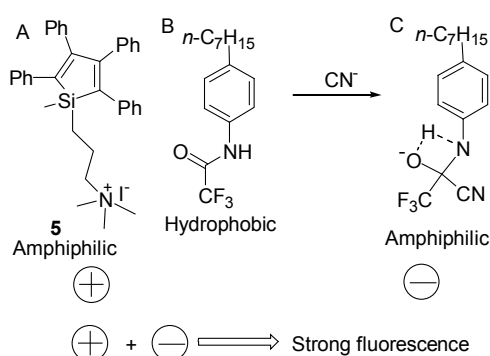


图 2 化合物 **5** 识别 CN^- 的机理

Figure 2 Fluorescence detection of cyanide based on compound **5**

最近, 唐本忠课题组^[17]报道了一个 DNA-TPE 季铵盐 **6** 组合体探针, 用于检测汞离子和谷胱甘肽(GSH, 图 3). 由于, 适体(Aptamer)具有良好的选择和结合能力, 且与目标分子结合后, 会引起其结构的显著变化. 富含胸腺嘧啶(T)的 anti-Hg^{2+} 适体能够与 Hg^{2+} 形成 T- Hg^{2+} -T 构型, 被诱导成一个折叠的紧凑结构. 而 T- Hg^{2+} -T 构型中的 Hg^{2+} 又容易与生物体硫醇结合, Hg^{2+} -S 键的形成能破坏 T- Hg^{2+} -T 构型, 导致疏松的适体结构. TPE 季铵盐和 anti-Hg^{2+} 适体 ssDNA 通过季铵盐上的阳离子和 DNA 骨架上磷酸根负离子的静电作用, 形成具有弱荧光的组合体探针. 再逐渐加入 Hg^{2+} , 使 AIE 分子和适体结构变得更加紧凑, 在一定范围内, 荧光强度几乎线性增加. 进一步滴加谷胱甘肽(GSH), 荧光又逐渐下降.

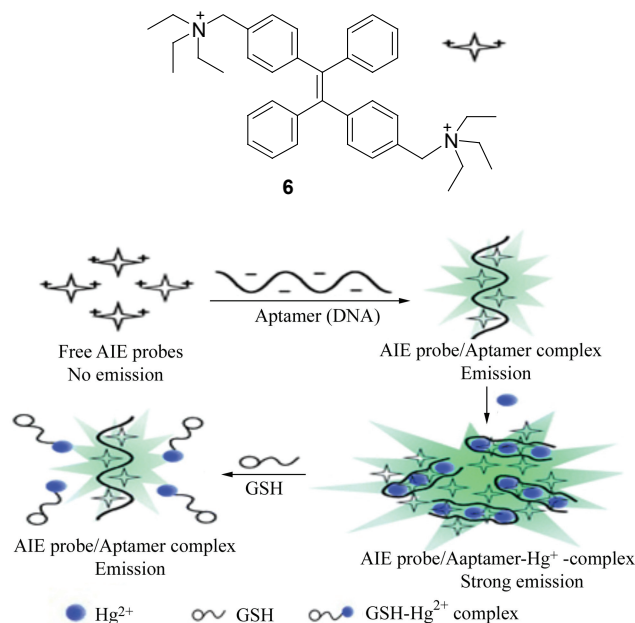


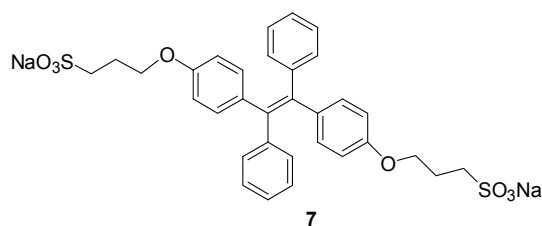
图 3 络合物 **6** 识别 Hg^{2+} 和 GSH 的机理图

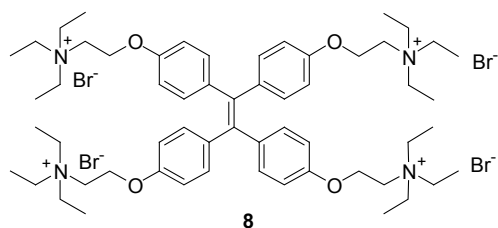
Figure 3 Sensing mechanism of compound **6** for the detection of Hg^{2+} and GSH

1.2 检测蛋白/酶

离子化的 AIE 化合物, 在水溶液中几乎没有荧光. 然而, 在加入含有微电荷的生物组织后, 通过静电或疏水作用发生聚集而引起荧光增强. 2006 年, 唐本忠等^[18]就首次根据蛋白质与电解质分子的疏水和静电作用, 限制 TPE 分子的旋转, 利用 TPE 季铵盐来检测牛血清蛋白(BSA).

最近, 该课题组^[19]进一步利用 TPE 磺酸盐衍生物 **7** (BSPOTPE), 以检测和定量人血清蛋白(HSA). 在工作区间为 $0 \sim 100 \text{ nmol/L}$ 时, 荧光强度随 HSA 浓度增大而线性递增, 最低检测限可达 1 nmol/L , 并且识别过程不受体内电解质和其它蛋白的影响. 利用 HSA 到 BSPOTPE 的共振能量转移, 将 BSPOTPE 用于监测 HSA 构型被盐酸胍(GndHCl)失活剂诱导打开、检测和抑制胰岛素纤维化的过程^[20]. 具有 4 个季铵化基团的 TPE 衍生物 **8**, 由于结构上的匹配性, 顺利地选择性地检测 DNA G-四链体及其构型变化^[21].





由于一些蛋白质或化合物很容易被酶所分解, 多个研究小组利用酶催化分解性能设计荧光酶探针. 张德清等^[22]将 DNA 逐渐加入到 silole 季铵盐 **5** 中, 溶液荧光逐渐增强. 再向混合溶液中逐渐加入核酸酶后, 由于 DNA 链被分解而导致荧光强度随时间而逐渐下降, 在孵化 6 min 后, 荧光几乎完全被猝灭, 并且分解的速度与加入酶的浓度有关. 同样的原理, 他们还将此 silole 季铵盐, 用于检测三磷酸腺苷(ATP), 当加入 ATP 的时候, 由于 silole 分子内旋转受阻, 从而导致荧光增强, 当向其加入磷酸酶的时候, ATP 分解, 又导致荧光下降^[23]. 受此启发, 该课题组^[24]进一步利用静电和疏水作用使 TPE 磺酸盐与 Arg₆ 肽分子聚集, 荧光增强为最初的 47 倍, 共聚焦激光扫描显微镜和动力学光散射研究证明了聚集态的形成. 进一步, 利用胰蛋白酶将其分解, 导致荧光下降, 在孵化 30 min 之后, 荧光几乎完全猝灭. 另外, 利用胰蛋白酶分解 BSA 的特性, 一个类似于此的探针也被报道^[25].

肉豆蔻酸胆碱既具有亲水性的胆碱基团, 又具有疏水的长链烷基, 于是张德清等^[26]根据其生物蛋白相似的性质, 将其与 TPE 磺酸盐分子结合, 荧光增强. 进一步采用乙酰胆碱酶(AChE)将其催化分解为肉豆蔻酸和胆碱(图 4), 从而导致荧光随时间逐渐下降. 在孵化 20 min 后, 荧光几乎被完全猝灭. 该探针可以通过荧光比值法检测乙酰胆碱酶, 最低检测限可达 0.5 U/mL.

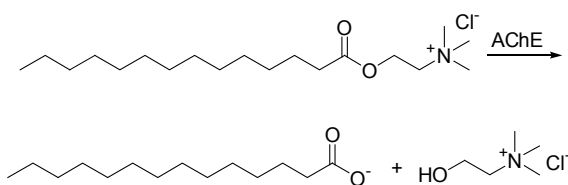


图 4 AChE 酶催化分解肉豆蔻胆碱

Figure 4 Catalytic decomposition of myristoylcholine by AChE

充分利用 AIE 特性以及酶的催化能力和 Michael 反应, 张德清等^[27]又设计了荧光增强的乙酰胆碱酶探针(图 5). 由 TPE 磺酸盐 **9**、马来酸酐衍生物和碘代硫代乙酰胆碱(ATC)组成组合体探针, 在 AChE 的催化下, ATC 转化为硫代胆碱, 进一步与马来酸酐发生 Michael 加成反应, 形成双亲化合物. 通过静电和疏水作用, 与 TPE 磺酸盐发生聚集, 从而导致荧光增强. 在向组合体探针

加入 0.1 U/mL AChE 后, 最大荧光强度增强为原来的 43 倍.

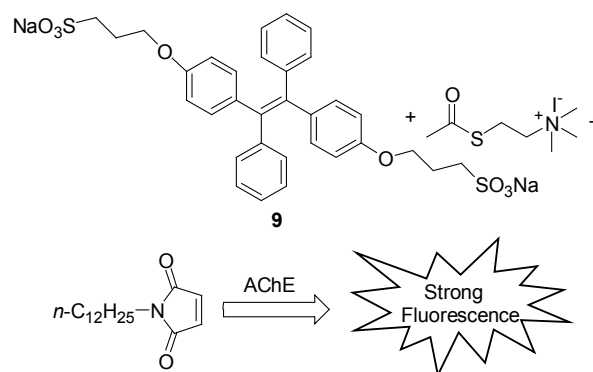


图 5 组合体探针以检测乙酰胆碱酶

Figure 5 Ensemble probe for the detection of acetylcholinesterase

最近, Chen 等^[28]通过向 TPE 分子引入盐酸氨基葡萄糖单元制备出 GH-TPE, 不仅具有水溶性和生物兼容性, 同时拥有带电荷的季铵盐, 开发出可识别碱性磷酸盐酶(ALP)的组合体荧光探针. GH-TPE 在水溶液中仅具有弱的荧光, 在向其加入十二烷基磷酸时, 由于静电作用使得 GH-TPE 开始聚集, 导致荧光增强. 接着再加入 ALP, 催化水解十二烷基磷酸为十二烷基醇和磷酸, 导致聚集体的分离进而荧光下降. 但是, 由于催化分解的过程比较慢, 需要 30 min 的时间才能观察到明显的荧光下降.

利用酶催化氧化性, 张德清等^[29]还设计了 1 个 silole 季铵盐 **5**、庚胺和 NaHSO₃ 的组合体探针, 用来检测单胺氧化酶 MAO-B(图 6). 首先, MAO-B 将庚胺氧化为庚醛, 再与 NaHSO₃ 反应形成双亲性的钠盐, 进而与季铵化的 silole 分子形成聚集体, 导致荧光增强.

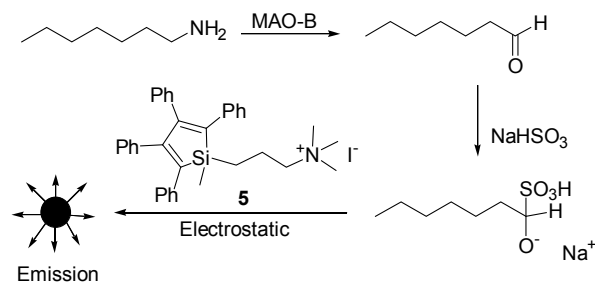


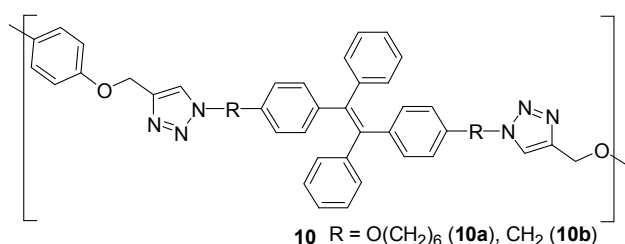
图 6 组合体探针以检测单胺氧化酶 B

Figure 6 Ensemble probe for the detection of monoamine oxidase B

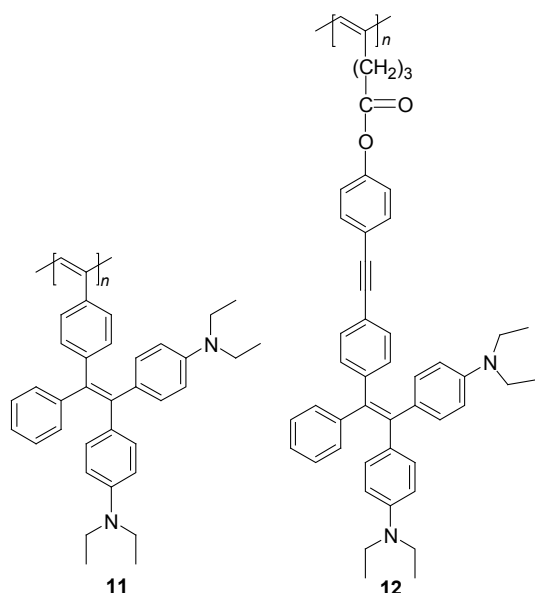
1.3 检测爆炸物

除传统聚合物激发态分子能量快速转移^[9,30]的特性外, AIE 聚合物还具有其独特的性质: 不易产生紧密堆积, 不易导致荧光猝灭等, 如含有 TPE 单元的 AIE 化合

物聚三唑 **10**^[31]. 使用含水 90% 的 THF/H₂O 聚合物混合液, 来检测 2,4,6-三硝基苯酚(PA). 随着 PA 浓度的增加, 荧光被猝灭. 在 0~10 $\mu\text{g/mL}$ 范围内, 聚合物 **10a** 的 Stern-Volmer 曲线随 PA 浓度呈线性增加, 最低检测限可达到 $0.1 \mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$, 猝灭常数为 $0.987 \times 10^5 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}$. 但在更高浓度时, 其呈非线性向上增加. 这可能是 PA 的吸收光谱与聚合物聚集体的发射光谱相重叠, 使得聚合物激发态的能量迅速转移到 PA 的基态, 从而使荧光猝灭. 另外, 高浓度时 PA 的自吸收作用导致了更强的猝灭效应.

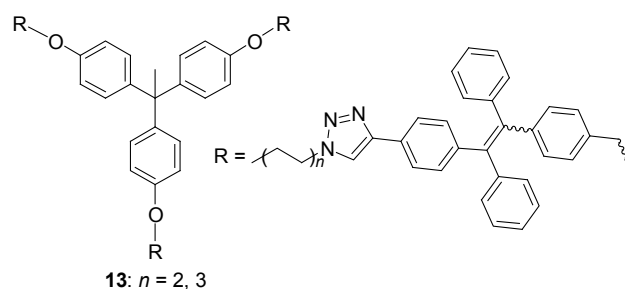


具有 AIE 效应的含 TPE 单元的聚乙炔 **11** 和 **12**^[32] 也可检测 PA, 最低检测限为 $0.17 \mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$. 需指出的是, 聚合物 **12** 的 Stern-Volmer 曲线, 具有三个明显不同的线性区间: 在 $[\text{PA}] \leq 51 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, 呈线性增加, 猝灭常数为 $31210 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}$; 当 $51 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1} < [\text{PA}] \leq 102 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, 以另一个线性递增, 猝灭常数为 $176390 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}$; 在 $[\text{PA}] > 102 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, 又进入另一个线性区域, 猝灭常数更是高达 $346890 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}$.



超支化聚合物具有比线性聚合物更广的电子共轭体系和信号放大效应, 并且超支化聚合物的三维构型能更多的空穴与被检测试剂相结合、多维空间的激子转移

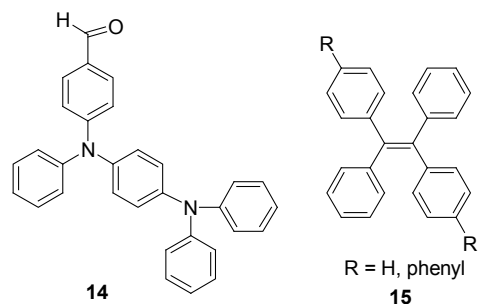
特点, 从而其具有比线性聚合物更好的识别放大效应. 唐本忠等^[33~36]最近研究了多个具有 AIE 特征的超支化聚合物, 以期待在检测爆炸物时拥有更好的效果. 研究发现, 这些超支化聚合物的 Stern-Volmer 曲线并不随着 PA 浓度的增加而呈线性递增. 通过荧光寿命分析和理论计算, 他们^[33]认为 Stern-Volmer 曲线呈非线性是由于静态猝灭或者动态和静态猝灭同时进行. 在该系列超支化聚合物中, 最低检测限为 $1.0 \mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$, 猝灭常数最高达 $1.5 \times 10^5 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}$ ^[33]. 进一步采用超支化聚三唑 **13** 来检测三硝基甲苯(TNT), 由于 TNT 的吸收光谱与聚合物聚集体的发射光谱不重叠, 不可能发生荧光能量转移, 故 TNT 能够猝灭化合物 **13** 荧光的机理可能是由于电荷从化合物 **13** 转移到了 TNT^[36].



1.4 检测其它物质

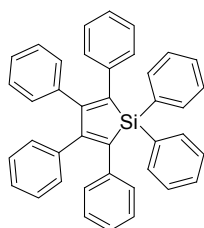
1.4.1 检测气体

在 2007 年, 田禾和唐本忠等^[37,38]分别制备出了可以检测氯气和易挥发溶剂的传感器. 田禾等^[37]发展了基于星形三苯胺的具有 AIE 性能的化合物 **14** 的薄膜. 当氯气通过薄膜时, 由于 AIE 化合物的非平面结构, 使得 Cl₂ 能够很好地扩散到薄膜里, 进而和三苯胺发生反应, 从而导致荧光猝灭. 而唐本忠等^[38]发现 TPE 衍生物 **15** 在 TLC 板上的点, 在紫外灯下发出强的蓝色荧光, 但暴露在易挥发溶剂(氯仿、二氯甲烷、四氢呋喃等)后, 由于染料点被溶解, 荧光猝灭.



基于类似的原理 CO₂ 传感器也得到了发展^[39], 将 HPS **16** 溶解于二丙胺(DPA)溶液, 再通入 CO₂ 生成氨基甲酸酯离子液体(CIL), 导致溶剂稠度和极性的改变, 从而导致 HPS 分子旋转受阻, 进而产生荧光增强(图 7).

在不同配比的 DPA/CIL 溶液中, HPS 的荧光强度随着 CIL 比例的增加而增加. 另外, 向 HPS 的 DPA 溶液中通入不同配比的 CO_2/N_2 时, 在整个范围内, HPS 荧光强度的对数值随着 CO_2 比例的增加而线性增大. 并且, 即使通入的 CO_2 中含有水, 对测试结果也几乎没有影响.



HPS (16)

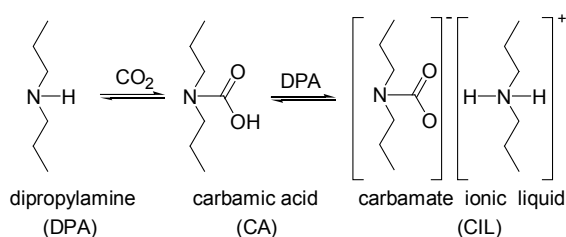
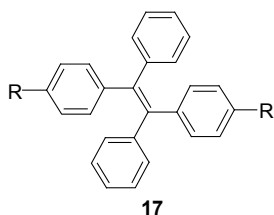


图 7 HPS 结构式和 CIL 的形成

Figure 7 Molecular structure of HPS and the formation of CIL

1.4.2 检测胺

Sanji 等^[40]通过向 TPE 单元引入羧酸单元来制备可以识别胺的化合物 **17**. 在溶液状态中, 四苯乙烯羧酸, 呈现很弱的荧光; 而当加入胺后, 由于羧酸与胺的氢键和静电作用, 使得四苯乙烯羧酸分子旋转受阻, 导致荧光增强. 由于羧酸与不同胺的作用力不同, 所设计的分子能够识别不同的胺.

R = COOH, $\text{OC}_4\text{H}_8\text{COOH}$, $\text{OC}_2\text{H}_4\text{OC}_2\text{H}_4\text{COOH}$

1.4.3 检测硫醇

最近, 唐本忠等^[41]进一步合成了化合物 **18a** (TPE-MI), 与一般的 TPE 衍生物不同的是, 该化合物无论在溶液还是在固态都没有荧光, 这可能是马来酰亚胺 (MI) 环单元上, 羰基($\text{C}=\text{O}$)和烯键($\text{C}=\text{C}$)的 $n-\pi$ 电子共轭的激子湮灭过程导致了荧光猝灭. 故通过巯基和烯键的点击加成反应, 破坏其 $n-\pi$ 共轭, 生成 AIE 化合物, 从而导致其荧光增强(图 8). 通过测试发现, 反应后生成的 TPE-BSP, 在固态下呈现强荧光, 可用以检测含有巯基的氨基酸, 最低检测限可达到 $1.0 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$.

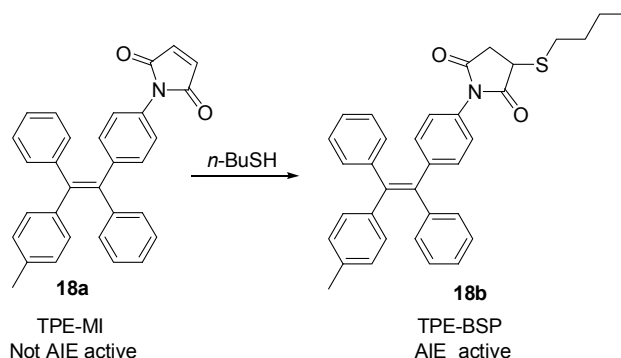


图 8 TPE-MI 识别硫醇的过程

Figure 8 Recognizing mechanism of TPE-MI to thiol

1.4.4 检测糖

最近, 可检测 *D*-葡萄糖的分子探针 TPE-二硼酸 **19** 也得到了发展^[42]. TPE-二硼酸分子在溶解状态时, 由于四个苯基快速旋转, 导致非辐射衰减. 通过 *D*-葡萄糖分子上的羟基与 TPE-二硼酸分子发生聚合, 从而限制 TPE 分子上苯环分子的转动, 并由此激发荧光辐射跃迁(图 9). 研究发现在向 TPE-硼酸分子中加入 0.2 mmol/L Glu (*D*-葡萄糖)时, 荧光几乎没有变化; 当向其继续加入 Glu 时, 荧光逐步增强, 到 Glu 浓度为 0.5 mmol/L 时, 荧光强度达到最初的 5.4 倍. 但如继续加入, 荧光强度则开始下降.

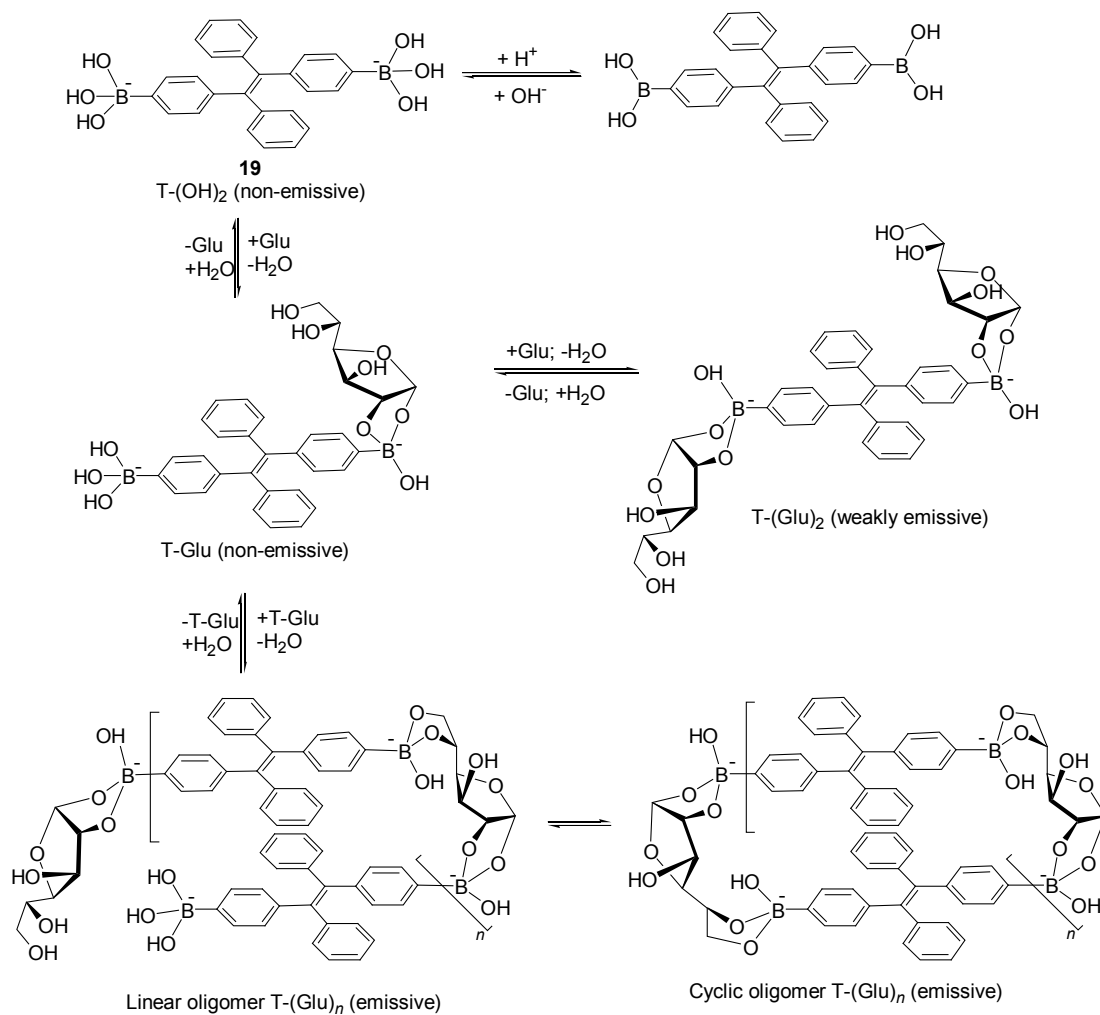
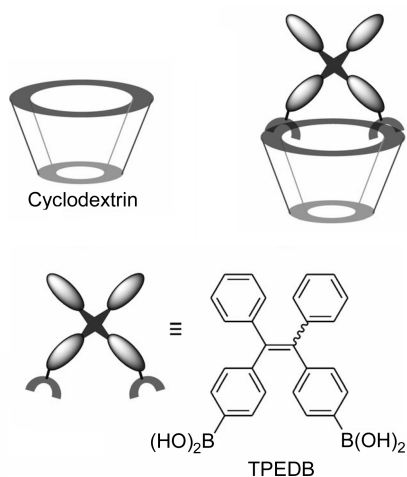
类似采用化合物 **20** 选择性地识别 β -环糊精 ($\beta\text{-CD}$)^[43]. 然而, 与化合物 **19** 识别 *D*-葡萄糖机理不同的是, 化合物 **20** 通过与 β -环糊精的超分子协同作用(图 10), 限制四苯乙烯苯环的旋转, 进而导致荧光增强.

1.4.5 检测双氧水

刘世勇等^[44]近期试图通过聚电解质来诱导 TPE- COOH_4 (**21**)聚集, 从而导致化合物 **21** 荧光增强. 由于该聚电解质需要由特定的引发剂引发聚合物前体才能形成聚电解质, 化合物 **21** 可以识别引发剂 H_2O_2 的探针(图 11). 遗憾的是, 所设计出的探针在进行识别时, 需要耗费较长时间, 并且灵敏度不够高.

1.4.6 检测温度

聚异丙基丙烯酰胺(PNIPAM)是属于温度响应类型聚合物, 构型随温度变化可在圈状和球状之间转变引起荧光输出. 朱为宏等^[45]设计了基于吡喃脒荧光单元的“Smart”型荧光聚合物体系, 引入含有温度响应的 *N*-异丙基甲基甲酰胺(NIPAM)单元、pH 和 Cu^{2+} 响应的 DPA 配位单元, 突破性地构建了两个“INHIBIT”和系列组合的“NOR”逻辑运算. 唐本忠课题组^[46]将 NIPAM 单体和 TPE 衍生物单体进行自由基聚合, 得到比例不同的温度响应聚合物 **22**. 由于聚合物的荧光同时受到聚合物链聚集和分子热运动的协同作用, 在温度逐渐升高

图 9 TPE-硼酸识别 *D*-葡萄糖的过程Figure 9 Recognizing mechanism of TPE-diboronic acid to *D*-glucose图 10 化合物 20 与 β -CD 的作用机理图Figure 10 Supposed interaction of compound 20 with β -CD

时, 聚合物 22a 的链聚集为球状, 荧光增强; 进一步升高温度, 由于分子热运动增强, 荧光又逐渐下降。聚合

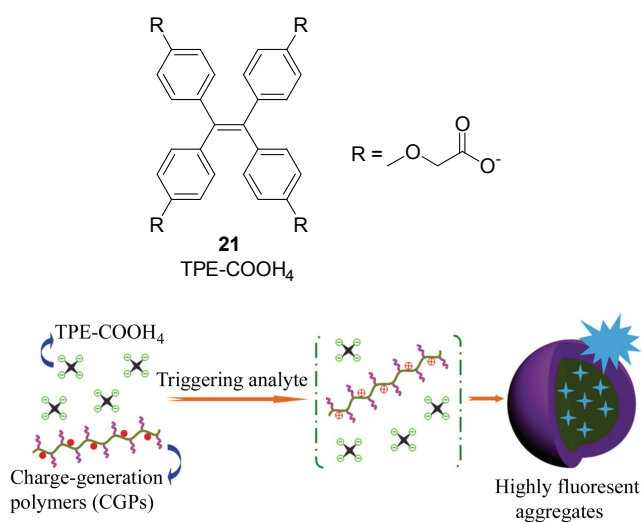
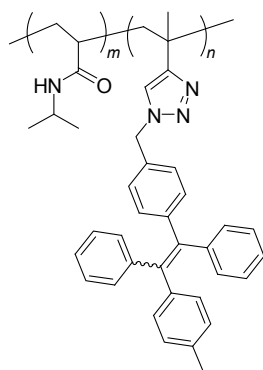


图 11 化合物 21 识别引发剂的机理

Figure 11 Sensing mechanism of compound 21 to triggering analyte

物 **22b** 和 **22c** 由于初始阶段已经是链聚集状, 所以随温度升高, 荧光强度一直下降。



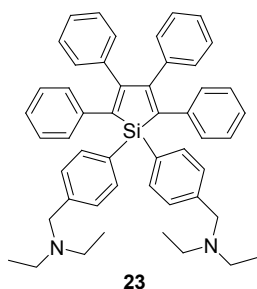
22a $m:n = 372:1$

22b $m:n = 171:1$

22c $m:n = 89:1$

1.4.7 检测表面活性剂 CMC

当表面活性剂浓度达到临界胶束浓度(CMC)时, 表面活性剂将开始自组装成胶束. 二乙胺基取代的 silole 衍生物 **23** 被用来检测表面活性剂的 CMC^[47]. 当表面活性剂浓度达到 CMC 值时, 化合物 **23** 通过疏水作用力, 进入胶束内部, 从而导致 silole 环上的苯环旋转受到限制, 进而导致荧光增强。

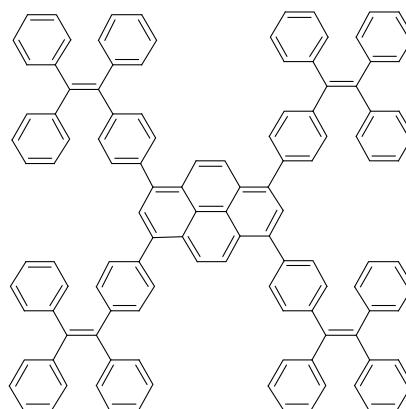


23

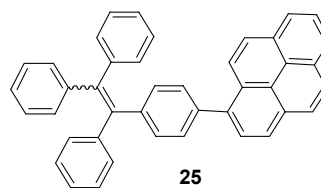
2 电致发光器件

2.1 将茈转化为具有 AIE 性质的化合物

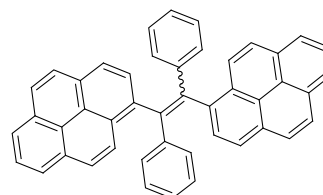
大多数荧光团会由于聚集引起猝灭, 从而导致其在固态下荧光下降或猝灭. 人们一般通过对其进行化学修饰, 包裹于双亲表面活性剂, 共混于透明聚合物等方法来阻止荧光团的聚集. 唐本忠等^[48]将 TPE 单元嫁接到茈分子, 得到了一个具有聚集诱导发光增强性质的化合物 TTPEPy (**24**). 在 THF 溶液中, TTPEPy 只发出微弱的荧光, 在聚集态和固体薄膜时发出强荧光. 将 TTPEPy 制成有机发光二极管(OLED)器件, 其外部量子效率和电流效率分别为 4.95% 和 $12.3 \text{ cd}\cdot\text{A}^{-1}$. 进一步又发展了一系列含茈单元的具有 AIE 性能的化合物 **25** 和 **26**^[49,50], 以证明将 AIE 单元嫁接到 ACQ 化合物上, 能够有效阻止分子的固态荧光猝灭。



TTPEPy (**24**)



25



26

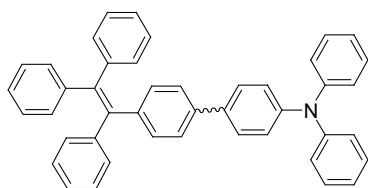
2.2 将三苯胺转化为具有 AIE 性质的化合物

三苯胺(TPA)在聚集态时, 易导致荧光猝灭, 但三苯胺却具有非常好的空穴传输性能. 最近, 含有三苯胺和四苯乙烯单元的系列化合物 **27**~**30** 得到进一步发展, 以期待其同时具有良好的空穴传输效率和固态发光性能^[51,52]. 研究发现, 该类化合物在 THF 溶液中几乎不发光, 而制备成薄膜时量子产率达到或接近 100%. 进一步将其分别制成 OLED 器件, 以 N,N' -二苯基- N,N' -(1-萘基)-1,1'-联苯-4,4'-二胺(NPB)为空穴传输材料, 3TPETPA (**29**)为发射层, 最大发光度和电流效率分别为 $1662 \text{ cd}\cdot\text{m}^{-2}$ 和 $3.1 \text{ cd}\cdot\text{A}^{-1}$; 在不含 NPB 空穴传输材料, 3TPETPA 既作为空穴传输层又作为发射层的 OLED 器件中, 最大亮度和电流效率分别为 $6935 \text{ cd}\cdot\text{m}^{-2}$ 和 $4.0 \text{ cd}\cdot\text{A}^{-1}$, 说明 3TPETPA 同时也是良好的空穴传输材料. 采用化合物 **27**, **28** 和 **30** 制作的 OLED 器件, 同样既具有优越的固态发光性能, 又具备良好的空穴传输性能。

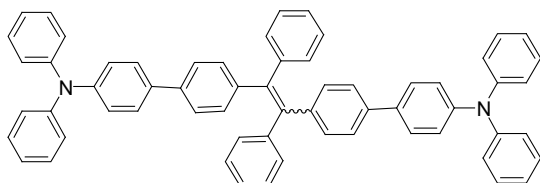
3 多重刺激响应材料

3.1 烯炔类刺激响应材料

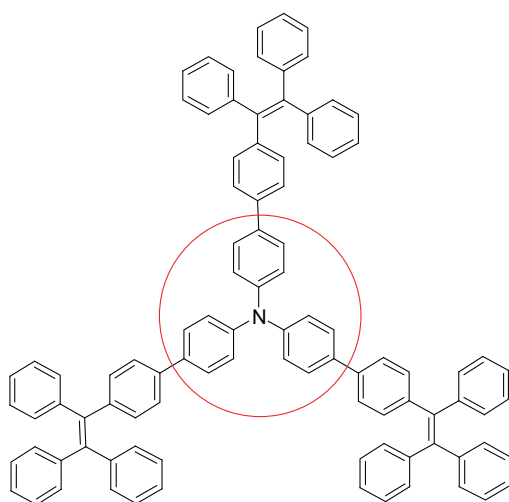
由于在记忆、传感材料上的重要性, 刺激响应材料



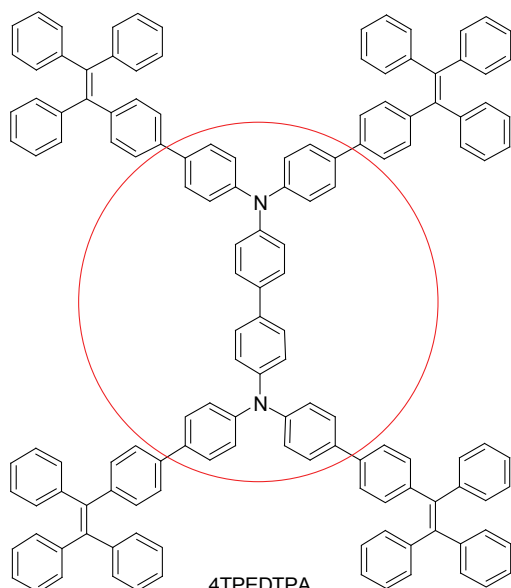
TPATPE (27)



DTPATPE (28)

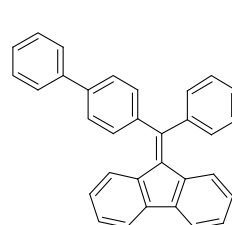


3TPETPA (29)

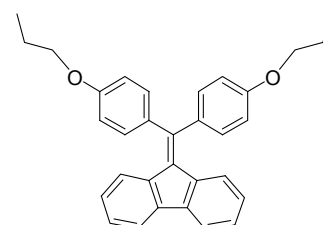
4TPEDTPA
30

正被广泛地研究^[53,54]. AIE 现象正是由于分子在固态下

特有的聚集形态, 才产生固体荧光. 如果通过外界刺激, 改变分子聚集形态, 从而改变光信号的输出, 即可能得到具有刺激响应性能的聚集诱导发光分子. 如具有刺激响应的 AIE 分子化合物 **31**^[55], 在无定形态的时候, 该化合物分子几乎没有荧光; 然而, 在晶态的时候, 却呈现出很强的荧光. 该无定形粉末受到溶剂蒸气刺激时, 形成有序堆积, 从而导致荧光增强; 在高温下将晶体融化并快速冷却, 破坏其聚集形态, 荧光又发生猝灭; 在经过退火处理后, 荧光又出现恢复. 在原有分子的基础上, 引入两个丙氧基得到化合物 **32**^[56], 可产生不同构型和堆积形态的黄色晶体和绿色晶体. 黄色晶体在经过加热冷却处理后, 晶体的颜色转变为绿色. 该化合物原始粉末在研磨作用下, 形成无定形粉末, 导致荧光猝灭; 经过退火处理后, 荧光又恢复. 这可归之于分子无定形态和晶态的转变, 导致了化合物的刺激响应性能.



31



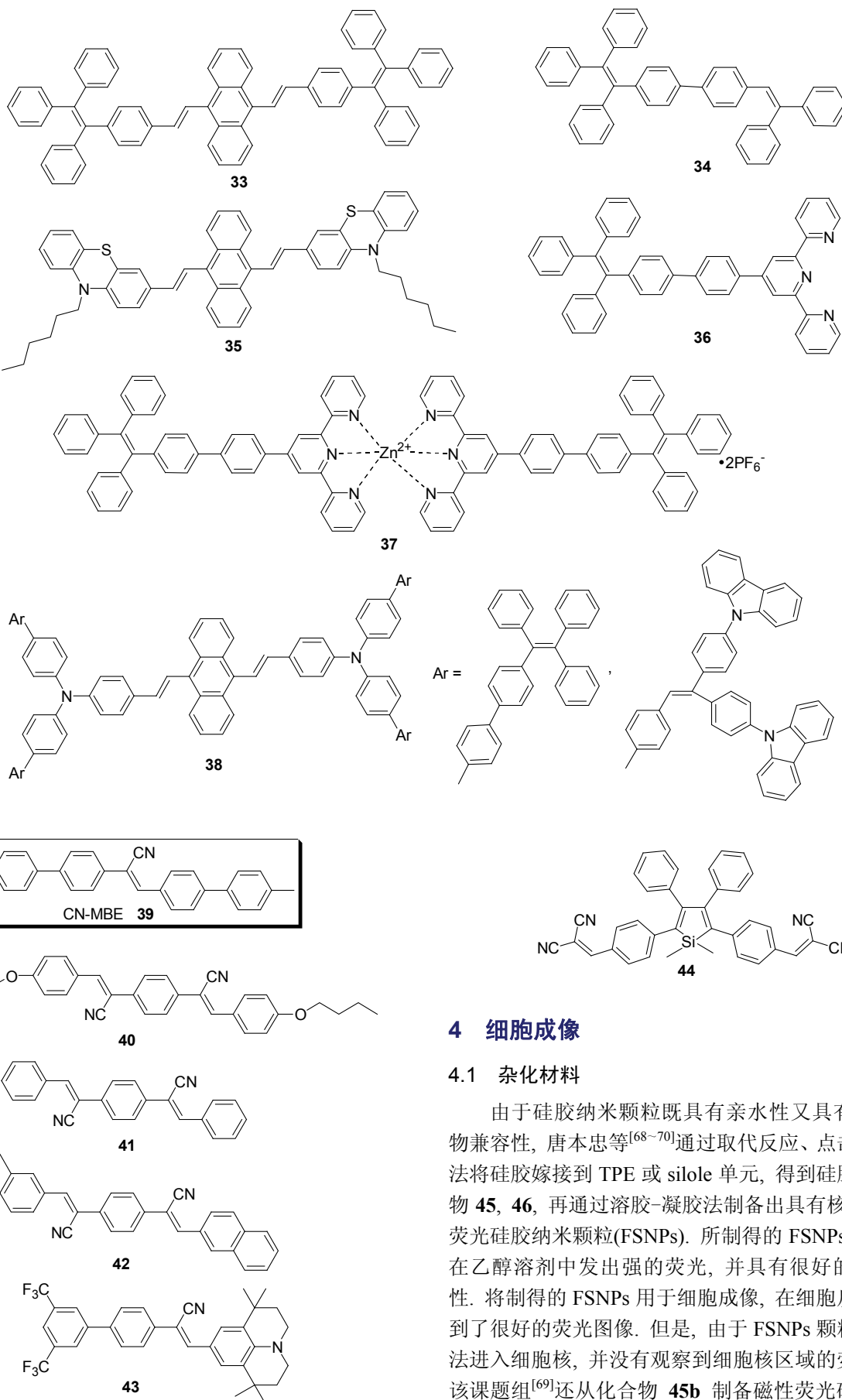
32

最近, 许家瑞等^[57-62]发表了一系列含有四苯乙烯或蒽单元的压致变色聚集诱导发光(PAIE)分子 **33~38**. 通过对化合物 X 射线衍射(XRD)和差示扫描量热法(DSC)的分析, 同样发现由于聚集形态的相变(晶态和无定形态的转变), 导致了化合物在受到外界压力刺激时固体荧光的变化.

3.2 含氰基的刺激响应材料

自 2002 年 Park 等^[63]发现第一个含氰基具有聚集诱导发光增强性能分子 CN-MBE **39** 后, 越来越多的含氰基的 AIE 分子相继被报道. 2010 年, Park 等^[64,65]报道了系列具有刺激响应性能的含氰基的 AIE 分子 **40~42**, 通过对分子光谱性质、晶体结构和理论计算的研究, 作者认为在受到外界压力、温度等刺激时, 分子间次级价键作用(局部偶极作用、C—H $\cdots$ π 作用、C—H $\cdots$ N 氢键作用等)的变化, 导致了分子的刺激响应性能.

Dou 等^[66]设计了一个 D-A 型 π -共轭的刺激响应分子 **43**. 研磨和加热使得分子固态荧光在橘红和黄色之间变化; 而将固体暴露于三氟乙酸时, 荧光变为蓝色; 继续暴露于三乙胺时, 荧光又恢复为之前的橘黄色. 基于 silole 分子, 孙景志等^[67]最近也报道了一个含有氰基的刺激响应化合物 **44**.

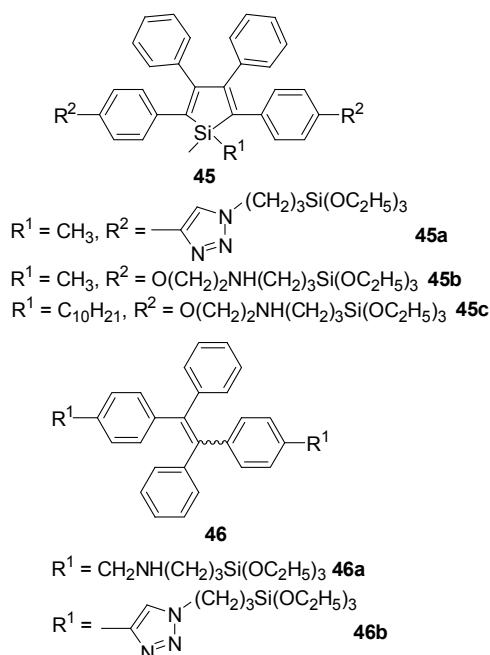


4 细胞成像

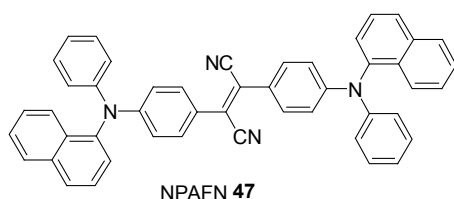
4.1 杂化材料

由于硅胶纳米颗粒既具有亲水性又具有良好的生物兼容性, 唐本忠等^[68~70]通过取代反应、点击化学等方法将硅胶嫁接到 TPE 或 silole 单元, 得到硅胶化的化合物 **45**, **46**, 再通过溶胶-凝胶法制备出具有核-壳结构的荧光硅胶纳米颗粒(FSNPs). 所制得的 FSNPs 大小可控, 在乙醇溶剂中发出强的荧光, 并具有很好的胶体稳定性. 将制得的 FSNPs 用于细胞成像, 在细胞质区域观察到了很好的荧光图像. 但是, 由于 FSNPs 颗粒太大而无法进入细胞核, 并没有观察到细胞核区域的荧光. 最近, 该课题组^[69]还从化合物 **45b** 制备磁性荧光硅胶纳米颗

粒, 以期能够用于生物医学成像、细胞分离等。



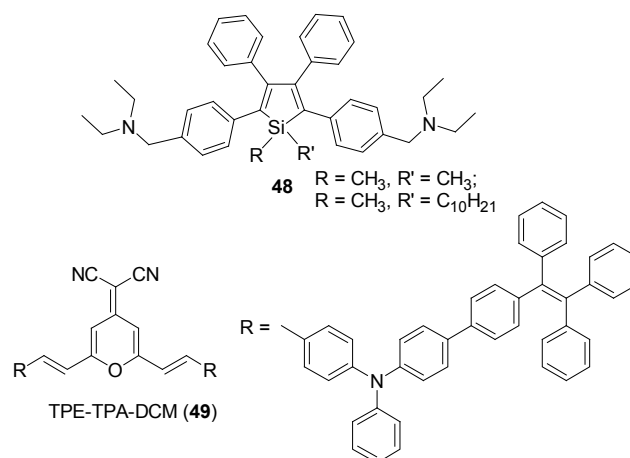
最近, Jen 等^[71]利用双亲嵌段共聚物形成聚合物胶束并充当纳米载流子以分散疏水性的 AIE 染料. 聚合物胶束的核容纳疏水性的 AIE 分子, 外层亲水壳提高染料在水溶液中的分散度. 由于聚合物胶束疏水核与染料良好的兼容性, 使得这些 AIE 染料分子内旋转受阻, 产生强荧光. 由于被聚合物胶束包裹的 AIE 分子既具有强的荧光量子效率, 又具有良好的水溶性, 可以很好地用于生物体内细胞成像. 另外, 将聚合物胶束同时包裹 HPS (**16**)和 NPAFN (**47**)时, 给体 HPS 染料的发射谱和受体 NPAFN 染料的吸收谱刚好重合, 发生荧光共振能量转移(FRET), 由此产生巨大的 Stokes 位移, 能够避免细胞自身荧光和激发与发射波长之间的干扰.



4.2 有机纳米颗粒

AIE 化合物聚集态纳米颗粒直径小, 具有良好的渗透性和细胞兼容性, 易被细胞内吞. 在细胞环境下, 呈现强的荧光, 并能够在高浓度下工作. 最近, 胺化的 silole 衍生物 **48** 纳米颗粒也被报道^[72], 被染色的细胞上的纳米颗粒不易脱落, 使其能够区分其它细胞, 并可用于体内细胞长期跟踪. 但是化合物 **48** 纳米颗粒发出的荧光波长较短, 因此红光荧光纳米颗粒的制备显得相当重要^[73,74]. 最近, 唐本忠等^[75]将 TPE 单元引入到吡喃酮

衍生物 TPE-TPA-DCM (**49**)的纳米颗粒, 最大荧光波长达到 660 nm, 且具有良好的生物兼容性, 被很好地用于细胞成像.



4.3 电解质化合物

离子化的 AIE 化合物, 既具有亲水性又具有疏水性, 可以很好地进入细胞体内. 唐本忠等^[19]将 BSTOTPE 化合物 **7** 作为蛋白着色剂, 在聚丙烯酰胺凝胶电泳测试中, 最低检测限可达到 50 ng. 比传统的考马斯亮蓝着色剂更灵敏、快捷、生物兼容性更好. 季铵化的 TPE 衍生物 **8**, 也可以很好地进行荧光标记^[21].

5 总结和展望

唐本忠院士所提出的分子内旋转受阻机理为科学家们设计新型荧光传感器提供了新的想法, 并成功地用于实现对金属离子、阴离子、生物蛋白的识别^[76]. 然而, 利用 AIE 分子检测酶时, 需要完全依赖酶的催化性能, 响应时间一般较长. 超支化聚合物和线性聚合物 AIE 分子, 在检测爆炸物时, 比传统的聚合物分子具有更高的灵敏度. 另外, AIE 化合物固态时并未紧密堆积, 可以很好地利用聚集形态的变化, 实现对气体的识别. 充分利用分子内旋转受阻机理, 可识别表面活性剂临界胶束浓度、温度等的传感器也得到了发展.

将具有 AIE 特性的分子单元引入到传统的 ACQ 化合物, 能够有效地避免聚集引起的荧光猝灭, 为设计电致发光材料开辟了一个崭新的方法. 另外, 通过聚集形态调控, 基于 AIE 分子所设计的系列多重刺激响应材料, 也会在记忆材料等方面发挥重要作用.

利用 AIE 化合物特有的聚集诱导发光效应, 所制备的纳米颗粒或电解质, 能够很好地避免聚集荧光猝灭, 从而应用于生物体内成像、结构分析、生物检测等. 但是目前报道的 AIE 分子, 大多数波长较短. 最近, 一些具有分子内电荷转移(ICT)特征的 AIE 分子也被报道,

为解决这一问题提供了思路^[77,78]. 对聚集诱导发光更深一步的研究, 研究者发现了室温纯有机磷光材料^[79,80]和具有自组装功能的 AIE 分子^[81~86], 这对有机光电材料的设计具有革命性的意义. 随着对 AIE 现象研究的深入, 我们相信会有更多新的应用被报道.

References

- [1] Luo, J. D.; Xie, Z. L.; Lam, J. W. Y.; Cheng, L.; Tang, B. Z.; Chen, H. Y.; Qiu, C. F.; Kwok, H. S.; Zhan, X. W.; Liu, Y. Q.; Zhu, D. B. *Chem. Commun.* **2001**, 18, 1740.
- [2] Birks, J. B. *Photophysics of Aromatic Molecules*, Wiley, London, **1970**.
- [3] Hong, Y.; Lam, J. W. Y.; Tang, B. Z. *Chem. Commun.* **2009**, 29, 4332.
- [4] Hong, Y.; Lam, J. W. Y.; Tang, B. Z. *Chem. Soc. Rev.* **2011**, 40, 5361.
- [5] Chen, J. W.; Law, C. C. W.; Lam, J. W. Y.; Dong, Y. P.; Lo, S. M. F.; Williams, I. D.; Zhu, D. B.; Tang, B. Z. *Chem. Mater.* **2003**, 15, 1535.
- [6] Yu, G.; Yin, S. W.; Liu, Y. Q.; Chen, J. S.; Xu, X. J.; Sun, X. B.; Ma, D. G.; Zhan, X. W.; Peng, Q.; Shuai, Z. G.; Tang, B. Z.; Zhu, D. B.; Fang, W. H.; Luo, Y. J. *Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 6335.
- [7] Wang, M.; Zhang, G. X.; Zhang, D. Q.; Zhu, D. B.; Tang, B. Z. *J. Mater. Chem.* **2010**, 20, 1858.
- [8] Shimizu, M.; Hiya, T. *Chem. Asian J.* **2010**, 5, 1561.
- [9] Qin, A. J.; Lam, J. W. Y.; Tang, B. Z. *Prog. Polym. Sci.* **2012**, 37, 182.
- [10] An, B.; Gierschner, J.; Park, S. Y. *Acc. Chem. Res.* **2012**, 45, 544.
- [11] Liu, L.; Zhang, G. X.; Xiang, J. F.; Zhang, D. Q.; Zhu, D. B. *Org. Lett.* **2008**, 10, 4581.
- [12] Sun, F.; Zhang, G. X.; Zhang, D. Q.; Xue, L.; Jiang, H. *Org. Lett.* **2011**, 13, 6378.
- [13] Park, C.; Hong, J. I. *Tetrahedron Lett.* **2010**, 51, 1960.
- [14] Ye, J. H.; Duan, L. J.; Yan, C. C.; Zhang, W. Z.; He, W. J. *Tetrahedron Lett.* **2012**, 53, 593.
- [15] Hong, Y.; Chen, S.; Leung, C. W. T.; Lam, J. W. Y.; Liu, J.; Tseng, N. W.; Kwok, R. T. K.; Yu, Y.; Wang, Z.; Tang, B. Z. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2011**, 3, 3411.
- [16] Peng, L. H.; Wang, M.; Zhang, G. X.; Zhang, D. Q.; Zhu, D. B. *Org. Lett.* **2009**, 11, 1943.
- [17] Xu, J. P.; Song, Z. G.; Fang, Y.; Mei, J.; Jia, L.; Qin, A. J.; Sun, J. Z.; Ji, J.; Tang, B. Z. *Analyst* **2010**, 135, 3002.
- [18] Tong, H.; Hong, Y. N.; Dong, Y. Q.; Häußler, M.; Lam, J. W. Y.; Li, Z.; Guo, Z. F.; Guo, Z. H.; Tang, B. Z. *Chem. Commun.* **2006**, 35, 3705.
- [19] Hong, Y. N.; Feng, C.; Yu, Y.; Liu, J. Z.; Lam, J. W. Y.; Luo, K. Q.; Tang, B. Z. *Anal. Chem.* **2010**, 82, 7035.
- [20] Hong, Y. N.; Meng, L. M.; Chen, S. J.; Leung, C. W. T.; Da, L. T.; Faisal, M.; Silva, D. A.; Liu, J. Z.; Lam, J. W. Y.; Huang, X. H.; Tang, B. Z. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, 134, 1680.
- [21] Hong, Y. N.; Xiong, H.; Lam, J. W. Y.; Häußler, M.; Liu, J. Z.; Yu, Y.; Zhong, Y. C.; Sung, H. H. Y.; Williams, I. D.; Wong, K. S.; Tang, B. Z. *Chem. Eur. J.* **2010**, 16, 1232.
- [22] Wang, M.; Zhang, D. Q.; Zhang, G. X.; Tang, Y. L.; Wang, S.; Zhu, D. B. *Anal. Chem.* **2008**, 80, 6443.
- [23] Zhao, M. C.; Wang, M.; Liu, H. J.; Liu, D. S.; Zhang, G. X.; Zhang, D. Q.; Zhu, D. B. *Langmuir* **2009**, 25, 676.
- [24] Xue, W. X.; Zhang, G. X.; Zhang, D. Q.; Zhu, D. B. *Org. Lett.* **2010**, 12, 2274.
- [25] Xu, J. P.; Fang, Y.; Song, Z. G.; Mei, J.; Jia, L.; Qin, A. J.; Sun, J. Z.; Ji, J.; Tang, B. Z. *Analyst* **2011**, 136, 2315.
- [26] Wang, M.; Gu, X. G.; Zhang, G. X.; Zhang, D. Q.; Zhu, D. B. *Anal. Chem.* **2009**, 81, 4444.
- [27] Peng, L. H.; Zhang, G. X.; Zhang, D. Q.; Xiang, J. F.; Zhao, R.; Wang, Y. L.; Zhu, D. B. *Org. Lett.* **2009**, 11, 4014.
- [28] Chen, Q.; Bian, N.; Cao, C.; Qiu, X. L.; Qi, A. D.; Han, B. H. *Chem. Commun.* **2010**, 46, 4067.
- [29] Peng, L. H.; Zhang, G. X.; Zhang, D. Q.; Wang, Y. L.; Zhu, D. B. *Analyst* **2010**, 135, 1779.
- [30] Thomas, S. W.; Joly, G. D.; Swager, T. M. *Chem. Rev.* **2007**, 107, 1339.
- [31] Qin, A. J.; Lam, J. W. Y.; Tang, L.; Jim, C. K. W.; Zhao, H.; Sun, J. Z.; Tang, B. Z. *Macromolecules* **2009**, 42, 1421.
- [32] Yuan, W. Z.; Zhao, H.; Shen, X. Y.; Faisal, M.; Lam, J. W. Y.; Sun, J. Z.; Tang, B. Z. *Macromolecules* **2009**, 42, 9400.
- [33] Liu, J.; Zhong, Y.; Lu, P.; Hong, Y.; Lam, J. W. Y.; Faisal, M.; Yu, Y.; Tang, B. Z. *Polym. Chem.* **2010**, 1, 426.
- [34] Lu, P.; Lam, J. W. Y.; Liu, J. Z.; Jim, C. K. W.; Yuan, W. Z.; Xie, N.; Zhong, Y. C.; Hu, Q.; Wong, K. S.; Cheuk, K. K. L. *Macromol. Rapid Commun.* **2010**, 31, 834.
- [35] Liu, J. Z.; Zhong, Y. C.; Lam, J. W. Y.; Lu, P.; Hong, Y. N.; Yu, Y.; Yue, Y. N.; Faisal, M.; Sung, H. H. Y.; Williams, I. D.; Wong, K. S.; Tang, B. Z. *Macromolecules* **2010**, 43, 4921.
- [36] Wang, J.; Mei, J.; Yuan, W. Z.; Lu, P.; Qin, A. J.; Sun, J. Z.; Ma, Y. G.; Tang, B. Z. *J. Mater. Chem.* **2011**, 21, 4056.
- [37] Ning, Z. J.; Chen, Z.; Zhang, Q.; Yan, Y. L.; Qian, S. X.; Cao, Y.; Tian, H. *Adv. Funct. Mater.* **2007**, 17, 3799.
- [38] Dong, Y. Q.; Lam, J. W. Y.; Qin, A. J.; Liu, J. Z.; Li, Z.; Tang, B. Z. *Appl. Phys. Lett.* **2007**, 91, 011111.
- [39] Liu, Y.; Tang, Y. H.; Barashkov, N. N.; Irigibaeva, I. S.; Lam, J. W. Y.; Hu, R. R.; Birimzhanova, D.; Yu, Y.; Tang, B. Z. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, 132, 13951.
- [40] Nakamura, M.; Sanji, T.; Tanaka, M. *Chem. Eur. J.* **2011**, 17, 5344.
- [41] Liu, Y.; Yu, Y.; Lam, J. W. Y.; Hong, Y. N.; Faisal, M.; Yuan, W. Z.; Tang, B. Z. *Chem. Eur. J.* **2010**, 16, 8433.
- [42] Liu, Y.; Deng, C. M.; Tang, L.; Qin, A. J.; Hu, R. R.; Sun, J. Z.; Tang, B. Z. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, 133, 660.
- [43] Liu, Y.; Qin, A. J.; Chen, X. J.; Shen, X. Y.; Tong, L.; Hu, R. R.; Sun, J. Z.; Tang, B. Z. *Chem. Eur. J.* **2011**, 17, 14736.
- [44] Li, C. H.; Wu, T.; Hong, C. Y.; Zhang, G. Q.; Liu, S. Y. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2012**, 51, 455.
- [45] Guo, Z. Q.; Zhu, W. H.; Xiong, Y. Y.; Tian, H. *Macromolecules* **2009**, 42, 1448.
- [46] Tang, L.; Jin, J. K.; Qin, A. J.; Yuan, W. Z.; Mao, Y.; Mei, J.; Sun, J. Z.; Tang, B. Z. *Chem. Commun.* **2009**, 33, 4974.
- [47] Tang, L.; Jin, J. K.; Zhang, S.; Mao, Y.; Sun, J. Z.; Yuan, W. Z.; Zhao, H.; Xu, H. P.; Qin, A. J.; Tang, B. Z. *Sci. China, Ser. B: Chem.* **2009**, 52, 755.
- [48] Zhao, Z. J.; Chen, S. M.; Lam, J. W. Y.; Lu, P.; Zhong, Y. C.; Wong, K. S.; Kwok, H. S.; Tang, B. Z. *Chem. Commun.* **2010**, 46, 2221.
- [49] Zhao, Z. J.; Chen, S. M.; Lam, J. W. Y.; Wang, Z. M.; Lu, P.; Mahtab, F.; Sung, H. H. Y.; Williams, I. D.; Ma, Y. G.; Kwok, H. S.; Tang, B. Z. *J. Mater. Chem.* **2011**, 21, 7210.
- [50] Zhao, Z. J.; Lu, P.; Lam, J. W. Y.; Wang, Z. M.; Chan, C. Y. K.; Sung, H. H. Y.; Williams, I. D.; Ma, Y. G.; Tang, B. Z. *Chem. Sci.* **2011**, 2, 672.
- [51] Yuan, W. Z.; Lu, P.; Chen, S. M.; Lam, J. W. Y.; Wang, Z. M.; Liu, Y.; Kwok, H. S.; Ma, Y. G.; Tang, B. Z. *Adv. Mater.* **2010**, 22, 2159.
- [52] Liu, Y.; Chen, S. M.; Lam, J. W. Y.; Lu, P.; Kwok, R. T. K.;

- Mahtab, F.; Kwok, H. S.; Tang, B. Z. *Chem. Mater.* **2011**, *23*, 2536.
- [53] Sagara, Y.; Kato, T. *Nat. Chem.* **2009**, *1*, 605.
- [54] Chi, Z.; Zhang, X.; Xu, B.; Zhou, X.; Ma, C.; Zhang, Y.; Liu, S.; Xu, J. *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 3878.
- [55] Dong, Y. Q.; Lam, J. W. Y.; Qin, A. J.; Li, Z.; Sun, J. Z.; Sung, H. H. Y.; Williams, I. D.; Tang, B. Z. *Chem. Commun.* **2007**, *1*, 40.
- [56] Luo, X. L.; Li, J. N.; Li, C. H.; Heng, L. P.; Dong, Y. Q.; Liu, Z. P.; Bo, Z. S.; Tang, B. Z. *Adv. Mater.* **2011**, *23*, 3261.
- [57] Xu, B. J.; Chi, Z. G.; Zhang, J. Y.; Zhang, X. Q.; Li, H. Y.; Li, X. F.; Liu, S. W.; Zhang, Y.; Xu, J. R. *Chem. Asian J.* **2011**, *6*, 1470.
- [58] Zhang, X. Q.; Chi, Z. G.; Li, H. Y.; Xu, B. J.; Li, X. F.; Zhou, W.; Liu, S. W.; Zhang, Y.; Xu, J. R. *Chem. Asian J.* **2011**, *6*, 808.
- [59] Xu, B. J.; Chi, Z. G.; Zhang, X. Q.; Li, H. Y.; Chen, C. J.; Liu, S. W.; Zhang, Y.; Xu, J. R. *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 11080.
- [60] Zhang, X. Q.; Chi, Z. G.; Zhang, J. Y.; Li, H. Y.; Xu, B. J.; Li, X. F.; Liu, S. W.; Zhang, Y.; Xu, J. R. *J. Phys. Chem. B* **2011**, *115*, 7606.
- [61] Li, H. Y.; Chi, Z. G.; Xu, B. J.; Zhang, X. Q.; Li, X. F.; Liu, S. W.; Zhang, Y.; Xu, J. R. *J. Mater. Chem.* **2011**, *21*, 3760.
- [62] Li, H. Y.; Zhang, X. Q.; Chi, Z. G.; Xu, B. J.; Zhou, W.; Liu, S. W.; Zhang, Y.; Xu, J. R. *Org. Lett.* **2011**, *13*, 556.
- [63] An, B. K.; Kwon, S. K.; Jung, S. D.; Park, S. Y. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 14410.
- [64] Yoon, S. J.; Chung, J. W.; Gierschner, J.; Kim, K. S.; Choi, M. G.; Kim, D.; Park, S. Y. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 13675.
- [65] Yoon, S. J.; Park, S. Y. *J. Mater. Chem.* **2011**, *21*, 8338.
- [66] Dou, C. D.; Han, L. A.; Zhao, S. S.; Zhang, H. Y.; Wang, Y. J. *J. Phys. Chem. Lett.* **2011**, *2*, 666.
- [67] Mei, J.; Wang, J.; Qin, A.; Zhao, H.; Yuan, W.; Zhao, Z.; Sung, H. H. Y.; Deng, C.; Zhang, S.; Williams, I. D.; Sun, J. Z.; Tang, B. Z. *J. Mater. Chem.* **2012**, *22*, 4290.
- [68] Faisal, M.; Hong, Y. N.; Liu, J. Z.; Yu, Y.; Lam, J. W. Y.; Qin, A. J.; Lu, P.; Tang, B. Z. *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 4266.
- [69] Mahtab, F.; Yu, Y.; Lam, J. W. Y.; Liu, J. Z.; Zhang, B.; Lu, P.; Zhang, X. X.; Tang, B. Z. *Adv. Funct. Mater.* **2011**, *21*, 1733.
- [70] Mahtab, F.; Lam, J. W. Y.; Yu, Y.; Liu, J. Z.; Yuan, W. Z.; Lu, P.; Tang, B. Z. *Small* **2011**, *7*, 1448.
- [71] Wu, W. C.; Chen, C. Y.; Tian, Y. Q.; Jang, S. H.; Hong, Y. N.; Liu, Y.; Hu, R. R.; Tang, B. Z.; Lee, Y. T.; Chen, C. T.; Chen, W. C.; Jen, A. K. Y. *Adv. Funct. Mater.* **2010**, *20*, 1413.
- [72] Yu, Y.; Feng, C.; Hong, Y. N.; Liu, J. Z.; Chen, S. J.; Ng, K. M.; Luo, K. Q.; Tang, B. Z. *Adv. Mater.* **2011**, *23*, 3298.
- [73] Zhu, W. H.; Huang, X. M.; Guo, Z. Q.; Wu, X. M.; Yu, H. H.; Tian, H. *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 1784.
- [74] Guo, Z. Q.; Zhu, W. H.; Zhu, M. M.; Wu, X. M.; Tian, H. *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 14424.
- [75] Qin, W.; Ding, D.; Liu, J. Z.; Yuan, W. Z.; Hu, Y.; Liu, B.; Tang, B. Z. *Adv. Funct. Mater.* **2012**, *22*, 771.
- [76] Wu, J. S.; Liu, W. M.; Ge, J. C.; Zhang, H. Y.; Wang, P. F. *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 3483.
- [77] Hu, R. R.; Lager, E.; Aguilar-Aguilar, A.; Liu, J. Z.; Lam, J. W. Y.; Sung, H. H. Y.; Williams, I. D.; Zhong, Y. C.; Wong, K. S.; Peña-Cabrena, E.; Tang, B. Z. *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113*, 15845.
- [78] Du, X. B.; Wang, Z. Y. *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 4276.
- [79] Yuan, W. Z.; Shen, X. Y.; Zhao, H.; Lam, J. W. Y.; Tang, L.; Lu, P.; Wang, C. L.; Liu, Y.; Wang, Z. M.; Zheng, Q.; Sun, J. Z.; Ma, Y. G.; Tang, B. Z. *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114*, 6090.
- [80] Bolton, O.; Lee, K.; Kim, H. J.; Lin, K. Y.; Kim, J. S. *Nat. Chem.* **2011**, *3*, 205.
- [81] Zhao, Z. J.; Wang, Z. M.; Lu, P.; Chan, C. Y. K.; Liu, D. D.; Lam, J. W. Y.; Sung, H. H. Y.; Williams, I. D.; Ma, Y. G.; Tang, B. Z. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 7608.
- [82] Zhao, Z. J.; Liu, D. D.; Mahtab, F.; Xin, L. Y.; Shen, Z. F.; Yu, Y.; Chan, C. Y. K.; Lu, P.; Lam, J. W. Y.; Sung, H. H. Y.; Williams, I. D.; Yang, B.; Ma, Y. G.; Tang, B. Z. *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 5998.
- [83] Chung, J. W.; Yang, H.; Singh, B.; Moon, H.; An, B. K.; Lee, S. Y.; Park, S. Y. *J. Mater. Chem.* **2009**, *19*, 5920.
- [84] An, B. K.; Gihm, S. H.; Chung, J. W.; Park, C. R.; Kwon, S. K.; Park, S. Y. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 3950.
- [85] Yoon, S. J.; Park, S. Y. *J. Mater. Chem.* **2011**, *21*, 8338.
- [86] Javed, I.; Zhou, T.; Muhammad, F.; Guo, J.; Zhang, H.; Wang, Y. *Langmuir* **2012**, *28*, 1439.

(Li, L.)