

基于有机小分子的聚集诱导猝灭(ACQ)-聚集诱导发射(AIE)转换研究进展

陈思鸿 许佳敏 李月媚 彭宝茹
罗凌玉 冯慧烨 陈兆华 汪朝阳*(华南师范大学化学学院 教育部环境理论化学重点实验室 广州市生物医学分析化学重点实验室
广东省药品监督管理局手性药物过程控制与质量评价重点实验室 广州 510006)

摘要 传统的有机荧光分子大多数具有不良的聚集诱导猝灭(ACQ)效应,限制了他们在很多领域的应用。因此,如何保持传统共轭分子功能特性的同时实现 ACQ 向聚集诱导发射(AIE)的转变具有十分重要的意义。近年来许多课题组在该领域做了大量的突破性工作,根据聚集诱导发射发光分子(AIEgen)的构建方式和结构特点,将其分为基于分子内运动受限(RIM)机理使用典型 AIE 基元(如四苯乙烯单元)修饰 ACQ 基元,以及基于 RIM 机理引入三苯胺或氰基乙烯等功能力单元实现零起点构建 AIE 分子两大类。在后者中,一些涉及同分异构与激发态分子内质子转移(ESIPT)机制的其他 AIEgen 体系的构建在近年比较突出。基于此分类,从 AIEgen 的结构、性能、机制和应用四个方面,重点综述了近 5 年国内外从 ACQ 分子出发合成 AIE 分子的构建策略。

关键词 聚集诱导猝灭(ACQ); 聚集诱导发射(AIE); 分子内运动受限(RIM); 分子设计; 合成; 发光应用

Research Progress of Aggregation-Caused Quenching (ACQ) to Aggregation-Induced Emission (AIE) Transformation Based on Organic Small Molecules

Chen, Sihong Xu, Jiamin Li, Yuemei Peng, Baoru
Luo, Lingyu Feng, Huiye Chen, Zhaohua Wang, Zhaoyang*

(GDMPA Key Laboratory for Process Control and Quality Evaluation of Chiral Pharmaceuticals, Guangzhou Key Laboratory of Analytical Chemistry for Biomedicine, Key Laboratory of Theoretical Chemistry of Environment, Ministry of Education, School of Chemistry, South China Normal University, Guangzhou 510006)

Abstract Most of the traditional organic fluorescent molecules have notorious aggregation-induced quenching (ACQ) effect, which limits their application in many fields. Therefore, how to achieve the transition from ACQ to aggregation-induced emission (AIE) while maintaining the functional properties of traditional conjugated molecules is of great significance. In recent years, many research groups have done a lot of breakthrough works in this field. According to the construction method and structural characteristics of AIE luminogen (AIEgen), the ACQ to AIE transformation strategy can be divided into two types. Based on the restriction of intramolecular motion (RIM) mechanism, the first one is to decorate ACQphore with typical AIEgen (e.g. tetraphenylethene unit). As the second one, some functional units (e.g. triphenylamine and cyanoethylene moiety) are introduced to realize the construction of AIE molecules from zero starting point as the RIM mechanism. In the latter, the construction of other AIEgen systems involving isomerism and excited-state intramolecular proton transfer (ESIPT) mechanisms has also been prominent recently. Thus, according to these classifications, the new progress on the construction strategy of ACQ-to-AIE transformation in the past five years is summarized from the four aspects of AIEgens' structure, performance, mechanism and application.

Keywords aggregation-caused quenching (ACQ); aggregation-induced emission (AIE); restriction of intramolecular motion (RIM); molecular design; synthesis; optical application

* Corresponding author. E-mail: wangzy@scnu.edu.cn

Received January 5, 2022; revised January 25, 2022; published online February 17, 2022.

Project supported by the Guangdong Basic and Applied Basic Research Foundation (No. 2021A1515012342) and the Guangdong Provincial Science and Technology Project (No. 2017A010103016).

广东省基础与应用基础研究基金(No. 2021A1515012342)及广东省科技计划(No. 2017A010103016)资助项目。

聚集诱导发射(AIE)是在良溶剂中没有或只有微弱荧光,在聚集态下荧光发射增强的现象.这个概念是2001年唐本忠团队首次提出的^[1].与之相反,聚集诱导猝灭(ACQ)是在稀溶液中强发光,聚集态下不发光.在固态和聚集态下,传统的共轭平面荧光分子具有强烈的分子间 π - π 堆积作用,导致荧光猝灭^[2].ACQ效应非常普遍,限制了发光体在化学传感、光电材料和刺激响应系统等领域的应用^[3].因此,AIE的发现和深入研究不仅能够有效地解决不良的ACQ问题,而且扩展了荧光分子在不同领域的应用^[4-5].

AIE研究领域经过20年的蓬勃发展,其内在的机制已经被阐明,主要分为分子内旋转受限(RIR)和分子内振动受限(RIV),统称为分子内运动受限(RIM)^[6-7].更重要的是,将ACQ发光体(ACQphore)转化为AIE发光体(AIEgen)的许多构建策略已被报道,这极大地丰富了现有的AIEgen^[8-9].鉴于此,本文重点介绍近5年来基于有机小分子的ACQ-AIE转换的工作,目前这方面的大量工作主要集中在以下两大领域:(1)基于RIM机理使用典型AIEgen基元修饰ACQphore;(2)基于RIM机理全新构建新型AIEgen.

1 基于RIM机理使用典型AIEgen基元修饰ACQphore

将典型的AIE基元桥接到ACQ分子中是实现ACQ向AIE转化的最直接的方法之一^[10].其中,四苯乙烯(TPE)作为最常见的AIE基元^[11],已经受到了广泛的关注^[12-13].如果将TPE和ACQ单元在分子水平上融合,不仅可以保留ACQ骨架原有的光学性质,而且能够使融合后的具有显著的AIE效应^[14].其中,TPE-Br、TPE-Br₂、TPE-NH₂及TPE-CHO等具有反应活性官能团的合成子(图1),常作为起始原料与ACQ分子反应构建AIE分子.

芘等大 π 共轭多环芳烃具有高电子迁移率和良好的发光性能,同时也是一种代表性的ACQphore^[15].为了充分利用芘内在的良好的有机发光性能,需要开发转变其ACQ现象的有效方法,引入具有AIE活性的TPE骨架是最常见的策略^[16].唐本忠课题组^[17]在芘的2和7号位置通过Suzuki偶联反应引入TPE,合成了新的化合物1(Eq. 1).化合物1在纯四氢呋喃(THF)溶液中具有微弱的荧光,随着含水量的增加,荧光强度先降低后升高,且发射峰发生较明显的红移,显示出AIE特性.在芘上引入TPE单元能够有效抑制 π - π 堆积,同时增强分子间C-H $\cdots$ π 相互作用,使化合物1在聚集态和固态下表现出强烈的天蓝色荧光(<490 nm)和高的量子产率.有趣的是,由于电荷载流子迁移率和空穴/电子传输能

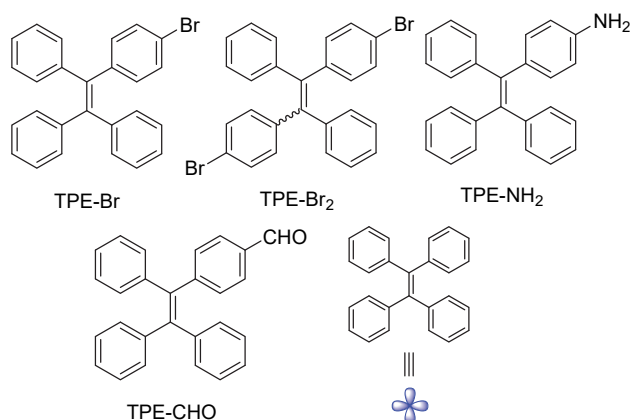
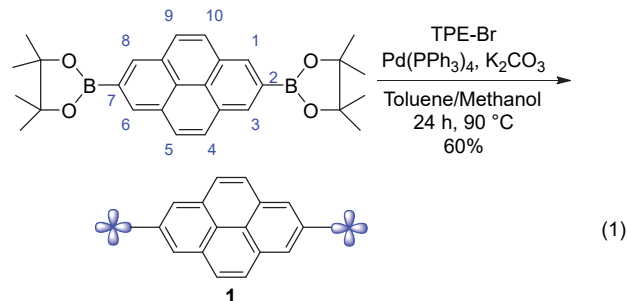


图1 常见的四苯乙烯原料的分子结构

Figure 1 Molecular structures of starting material for TPE derivatives



力的平衡,化合物1在用作发射器时表现出优异的性能,可有效降低有机发光半导体(OLED)器件中的开启电压并提高亮度和外部量子效率.

胡鉴勇课题组^[18]将两个TPE基团整合到芘环5和9号位上,成功合成了新型的蝴蝶形化合物2(图2).在固态下,扭曲的分子构象赋予化合物2高亮的蓝色荧光,使其具有明显的AIE特性.芘基AIE化合物2具有优异的固态荧光和色彩稳定性,可将其发展为蓝色OLED材料.

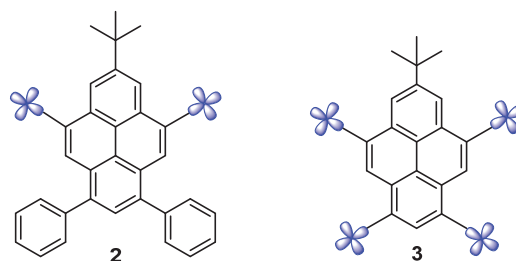


图2 AIE化合物2和3的分子结构

Figure 2 Molecular structures of AIE compounds 2 and 3

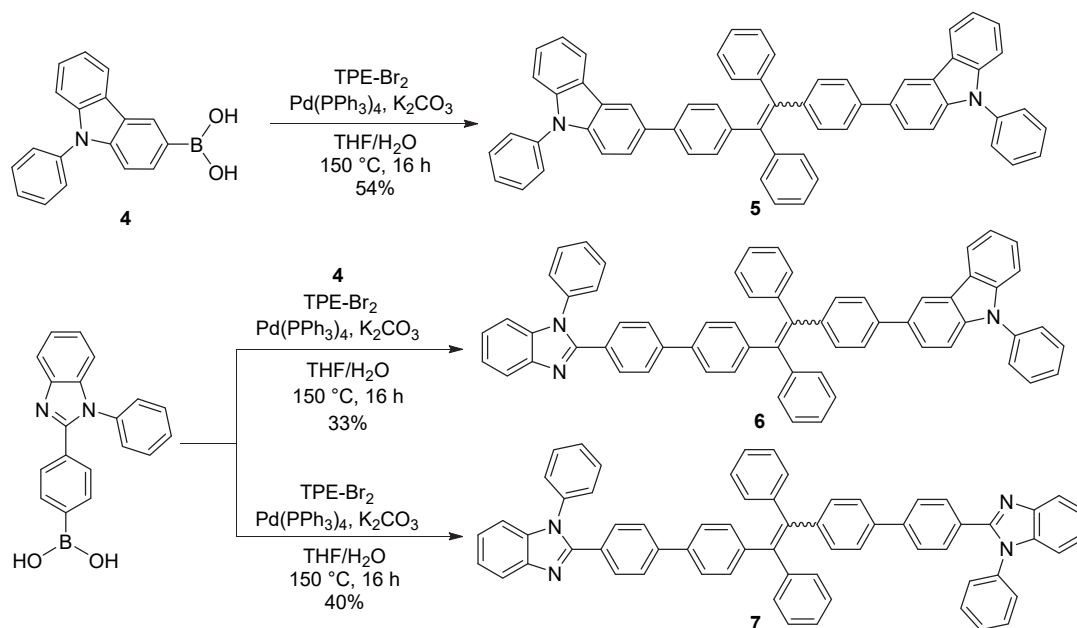
进一步地,胡鉴勇课题组^[19]将TPE单元连接到芘环的1、3、5和9号位,合成了一种新的高度扭曲的芘基蓝色AIEgen 3(图2).化合物3具有良好的热稳定性和

形态稳定性,并在固态下表现出显著增强的光致发光.更重要的是,基于 **3** 的非掺杂蓝色 OLED 器件显示出可忽略不计的效率降低和良好的色纯度.这项工作出色的 AIE 性能归功于巧妙的分子设计,这将为构建蓝色发光的茚基 AIEgen 提供一种有价值的新方法.

咪唑具有良好的空穴迁移率,而苯并咪唑以其良好的电子传输能力而闻名,同时大多数咪唑衍生物和苯并咪唑衍生物都表现出良好的光物理和电致发光特性^[20-21].溴代的 TPE 与芳杂环的硼酸衍生物的 Suzuki 的偶联反应是用于实现 ACQ 向 AIE 转变的常见反应类型^[22].魏强课题组^[23]选择 TPE-Br₂ 作为 AIE 前体,分别与咪唑衍生物和苯并咪唑衍生物反应,成功合成了化合物 **5~7** (Scheme 1).在化合物 **5~7** 的 THF 溶液中,随着含水率逐渐增大,TPE 单元剧烈的分子内运动产生的非辐射跃迁被抑制,光致发光强度增加.因此,化合物 **5~7** 不仅极大地提高了热稳定性和固态量子产率,而且还具有显著的 AIE 特性.除此之外,咪唑基团可以增加最高占据分子轨道(HOMO)能级,苯并咪唑基团有助于降低最低未占分子轨道(LUMO)能级,故化合物 **6** 表现出良好的 HOMO 和 LUMO 分离,这有利于 OLED 器

件中的空穴和电子传输,增强辐射衰减和荧光发射,使其在非掺杂 OLED 中显示出最佳的电发光性能.

苯并噻二唑(BT)或苯并硒二唑具有 π 共轭结构和吸电子性能,被广泛用于构建荧光化合物,在此骨架基础上引入 TPE 等转子可获得 AIEgen^[24-25].刘鸿志课题组^[26]通过 Buchwald-Hartwig 交叉偶联反应,简化了先前报道^[27]的 AIE 化合物 **8** 的分子结构,将 TPE 取代的苯胺和萘胺直接连接到苯并噻二唑上,设计合成了对称性的化合物 **9** 和 **10**(图 3).**9** 和 **10** 在聚集态和固态下发出明亮的荧光,表现出显著的 AIE 特性.这源于 TPE、芳胺和 BT 单元之间较大的空间位阻和良好的电子共轭,阻止了紧密的分子间堆积和分子内运动,抑制了非辐射衰减途径.与化合物 **8** 相比,化合物 **9** 和 **10** 的 TPE 部分位于更靠近 BT 核的位置,具有更强的空间位阻,限制供体(D)和受体(A)单元之间 C—N 键的自由旋转,从而导致较弱的扭曲的分子内电荷转移效应.而且分子 **9** 和 **10** 具有比 **8** 明显红移的发射峰.化合物 **9** 和 **10** 在深红色/近红外区发射,并且具有高的荧光量子产率,故该研究提供了一种获取特殊红色光源的有效方法.



图式 1 AIE 化合物 **5~7** 的合成路线
Scheme 1 Synthetic route of AIE compounds **5~7**

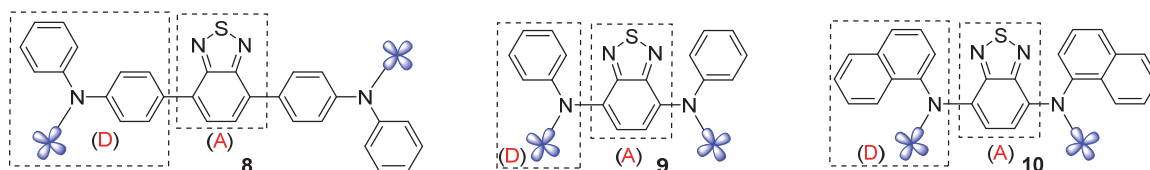
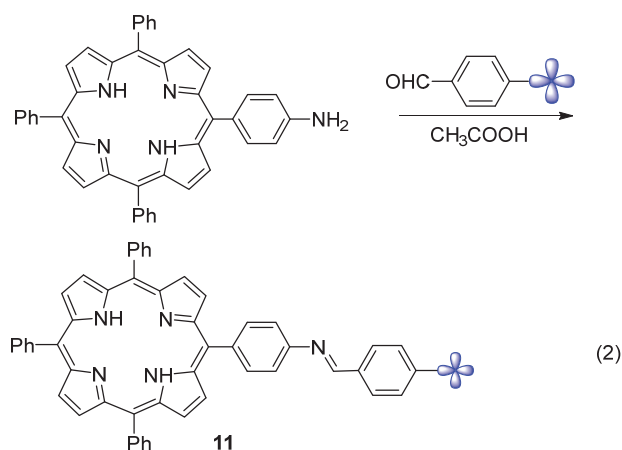


图 3 AIE 化合物 **8~10** 的分子结构式
Figure 3 Molecular structures of AIE compounds **8~10**

卟啉衍生物具有长波发射、大的 Stokes 位移和良好的生物相容性, 因此, 进一步功能化卟啉骨架使其具有 AIE 效应, 从而提高聚集态和固态的发光效率具有重要意义^[28]. 卢小泉课题组^[29]通过一种简便的 Schiff 反应, 成功地将 AIE 活性的 TPE 骨架桥接到 5-(4-氨基苯基)-10,15,20-三苯基卟啉(ATPP)上, 合成了 ATPP-TPE 衍生物 **11** (Eq. 2). 卟啉核和 TPE 外围部分之间的非平面构型有效地减弱卟啉核的 π - π 堆积, 实现 ACQ 向 AIE 的转变. 与 ATPP 相比, ATPP-TPE 的光致发光强度提高了 4.5 倍, 表现出明显的 AIE 效应; 而且, ATPP-TPE 的聚集诱导电化学发光强度提高了 6 倍, 这说明 TPE 的引入增强了化合物 **11** 的电化学发光活性. 电化学分析和理论计算证明了外围 TPE 对卟啉核进行修饰可提供有效的电子离域, 并减小电化学 HOMO-LUMO 能隙, 有利于电子转移. 化合物 **11** 具有固有的高度亲脂性溶解性、电化学特性和 AIE 特性, 这项工作为设计合成能在水相中应用的脂溶性卟啉提供了指导.



在荧光发光体有机硼配合物中也可引入 TPE 转子, 进行简单的结构修饰而合成新型的 AIEgen^[30], 唐本忠课题组^[31]通过一步 Suzuki 偶联反应合成了化合物 **12** (图 4). 曹德榕课题组^[32]将 TPE 和三苯胺(TPA)桥连到双噻吩基上合成了化合物 **13** (图 4). 化合物 **13** 在纯 THF 溶液几乎没有发射, 但 TPE 和 TPA 骨架上的多个苯环仍然可以通过分子内旋转有效地消耗激发态能量. 当水含量增加时, 化合物 **13** 逐渐聚集, 荧光增强, 表现出显著的

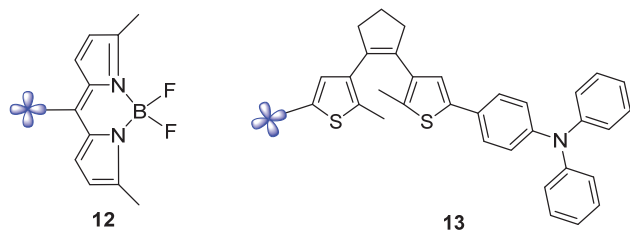
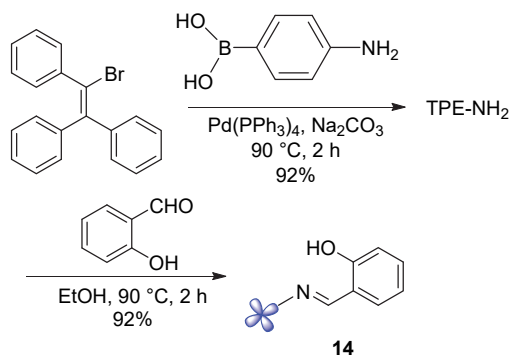


图 4 AIE 化合物 **12** 和 **13** 的分子结构

Figure 4 Molecular structures of AIE compounds **12** and **13**

AIE 特性. 这源于螺旋桨形状的 TPE 和 TPA 部分, 增加了整个分子的结构体积和非平面性, 从而阻止了聚集态的 π - π 堆积相互作用, 阻断了非辐射衰减通道, 导致荧光显著增强. 有趣的是, 负载化合物 **13** 的聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)薄膜可成功应用于信息记录和可重写型信息存储.

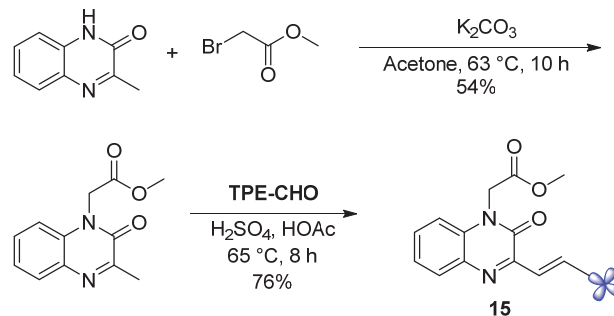
目前, 很多课题组在 TPE 骨架上进行了简单的修饰, 合成了骨架新颖的 AIE 分子^[33]. 较为常见的是, TPE-CHO 与氨基化合物反应^[34], 或 TPE-NH₂ 和醛基化合物反应, 以合成席夫碱类 AIE 化合物. 侯红卫课题组^[35]以 TPE-NH₂ 和邻羟基苯甲醛为原料, 成功合成了邻羟基苯甲醛席夫碱衍生物 **14** (Scheme 2). 化合物 **14** 表现出明显的 AIE 特性和可逆的光致变色性质. 这是由于 RIR 和激发态分子内质子转移(ESIPT)共同作用的结果. 在紫外线照射前, 化合物 **14** 固体粉末呈黄色且发射出较强的荧光. 在紫外线照射后, 固体粉末变红且荧光发射明显下降. 化合物 **14** 的这种独特的性质可应用于可擦写图纹材料及防伪等, 为可逆光可控发光体系的设计提供了一种全新的策略.



图式 2 AIE 化合物 **14** 的合成路线

Scheme 2 Synthetic route of AIE compound **14**

另外, TPE-CHO 也常与活性甲基化合物进行缩合反应^[36], 以合成由碳碳双键桥连的 AIE 分子. 朱新远课题组^[37]以 TPE-CHO 和 3-甲基喹啉酮为原料进行缩合反应, 合成了 TPE-喹啉酮类化合物 **15** (Scheme 3). 在 THF 溶液中, **15** 的弱发射特性是由于分子的自由旋转,



图式 3 AIE 化合物 **15** 的合成路线

Scheme 3 Synthetic route of AIE compound **15**

从而增强了非辐射衰减. 当含水率增加到 90%时, 荧光强度迅速增强, 具有显著的 AIE 特性. 这是因为 **15** 的聚集限制了分子的自由旋转, 使得激发态电子更倾向于通过辐射衰变途径进行弛豫. 基于此, AIEgen **15** 可以进一步加工为核酸荧光探针, 能够特异性识别肿瘤细胞和正常细胞的假阳性信号, 提高肿瘤检测的准确性, 在肿瘤诊断和生物医学研究中具有潜在的应用价值.

总之, 以各种与 TPE 相关的化合物, 特别是 TPE-Br、TPE-Br₂、TPE-NH₂ 及 TPE-CHO 等化合物为原料, 通过偶联反应及亲核加成反应等方式, 可将典型的 AIE 基元 TPE 结构与 ACQ 基元(如芘、咔唑、苯并噻二唑、卟啉、有机硼配合物和席夫碱等)在分子水平上融合, 能够有效地实现 ACQ-AIE 转换. 由于 TPE 作为典型 AIEgen 的扭曲三维结构, 能够阻止 ACQphore 分子间 π - π 堆积作用以及聚集态下的准分子形成, 且 RIM 也会起作用而增强聚集态发射, 使所得 AIEgen-ACQphore 化合物通常能够整合两种单元的优势, 并产生有益的协同作用.

2 基于 RIM 机理全新构建新型 AIEgen

虽然在 ACQ 分子中引入 TPE 是生成新的 AIEgen 最直接的一种有效方式, 但基于 RIM 机理, 一方面, 还可引入一些特殊结构的骨架^[38], 如氰基乙烯^[39]和三苯胺^[40]等结构构建新型 AIEgen; 另一方面, 调控同一分子的不同构型或不同键连方式而同分异构化^[41]和引入激发态分子内质子转移(ESIPT)机理^[42], 也能够实现 ACQ 向 AIE 的转化.

2.1 基于 RIM 机理引入代表性取代基

2.1.1 氰基乙烯类 AIEgen

氰基具有结构简单、极化率高和吸电子性强等特点, 已被广泛用作光电材料设计中的功能单元^[43-44]. 在骨架上, 氰基虽然没有苯环大, 但由于其刚性结构, 与相邻基团会产生空间位阻和扭曲的构象, 从而阻断分子间 π - π 堆积, 减弱 ACQ 效应^[45]. 目前, 基于将氰基乙烯引入 ACQphore 单元中的构建策略, 人们已经开发出大量

的 AIEgen.

Piotto 课题组^[46]研究了无氰基取代的乙烯化合物 **16** 和双氰基乙烯化合物 **17** 的荧光性能(图 5). 在二氧六环的溶液中, 随着含水量增加, 化合物 **16** 的荧光减弱, 而化合物 **17** 的荧光增加. 同样地, 在固态或薄膜态下, 化合物 **16** 表现出明显的 ACQ 效应, 化合物 **17** 则具有亮红色发射, 具有很强的 AIE 效应. X 射线晶体学分析和密度泛函理论(DFT)计算表明, 尽管两种化合物以几乎相同的方式堆积, 但是由于 π 共轭平面扩展框架之间易于聚集, 化合物 **16** 分子间 π - π 相互作用强, 导致化合物的荧光猝灭. 化合物 **17** 中氰基结构的存在可改变堆积基序, 氰基取代基与亚苯基乙烯主链的结合抑制了固态中芳香环的平行堆积, 激活了辐射跃迁, 表现出显著的 AIE 效应. 同时, 得益于氰基基团的加入, 化合物 **17** 的能隙减小, 即吸电子基团的存在有利于电子注入, 这使 **17** 有望成为一种很好的光电应用材料.

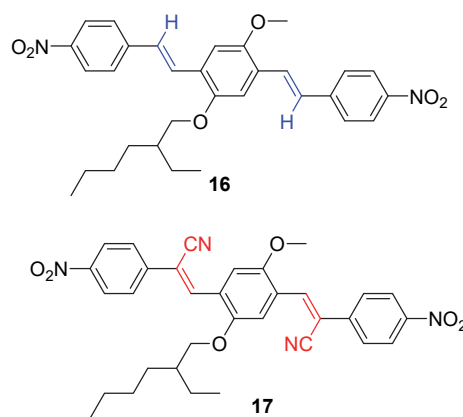
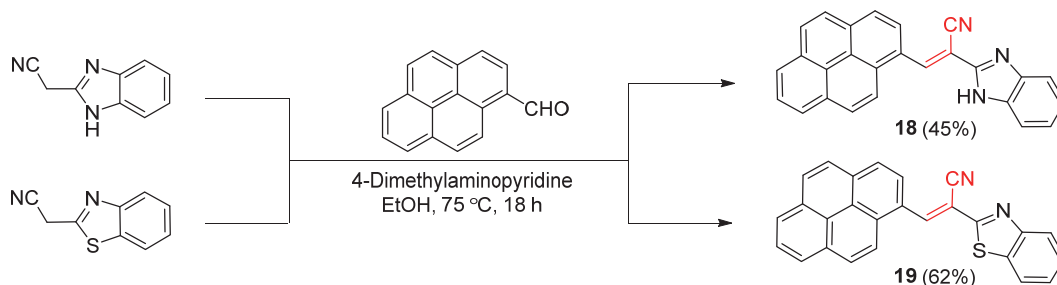


图 5 ACQ 化合物 **16** 和 AIE 化合物 **17** 的分子结构
Figure 5 Molecular structures of ACQ compound **16** and AIE compound **17**

在蒽醌^[47]及芘等荧光团上引入氰基乙烯结构, 能够合成新型 AIEgen. 闫宏远课题组^[48]以 1-芘甲醛、2-苯并咪唑乙腈或 2-苯并噻唑乙腈为原料, 通过一步缩合反应, 在芘上引入氰基乙烯基苯并咪唑(噻唑)单元, 分别合成了化合物 **18** 和 **19** (Scheme 4), 实现了 ACQ 到



图式 4 AIE 化合物 **18** 和 **19** 的合成路线
Scheme 4 Synthesis routes of AIE compounds **18** and **19**

AIE 的调控. 化合物 **18** 和 **19** 随着含水率增大分子逐渐聚集, 形成二聚态, 在 460 nm 处发出蓝色荧光, 然后转变为多聚体, 在 570 nm 处发出红色荧光, 同时表现出 AIE 和双发射特性. 基于其显著的 AIE 活性、双发射特性、良好的光稳定性、良好的膜渗透性和低的细胞毒性, 化合物 **18** 和 **19** 在活细胞双通道成像和比率传感中具有良好的应用前景.

香豆素是一种在自然界中广泛存在的染料, 具有许多出色的光学性能, 将 ACQ 特性的香豆素转换为 AIE 特性的功能性染料获得了广泛关注^[49-50]. 林伟英课题组^[51]以香豆素衍生物和 2-(苯并噻唑-2-基)乙腈为原料, 设计合成了一种氰基乙烯骨架化合物 **20** (Eq. 3). 随着混合溶剂体系中含水率的增加, 化合物 **20** 溶液荧光明显增强, 同时, 荧光发射峰红移并伴随着较大的 Stokes 位移(170 nm). 有趣的是, 氰基乙烯单元能作为 N_2H_4 的反应位点, 与 N_2H_4 发生反应后, 氰基乙烯的结构被破坏, 荧光光谱发生比率型变化. 因此, 化合物 **20** 作为探针在溶液、层色谱法(TLC)固相和细胞、斑马鱼生物系统对 N_2H_4 具有广泛的传感应用.

考虑到花二酰亚胺良好的发光特性和 ACQ 效应, 杨发福课题组^[52]基于花二酰亚胺、氰基乙烯单元和烷基链, 设计并合成了液晶化合物 **21**(图 6). 在 THF- H_2O 体系中, 化合物 **21** 的荧光强度随着水含量的增加先减弱后增大, 具有明显的 AIE 特性. 在平面花上引入长烷基链和氰基乙烯, 能够有效抑制 π - π 堆积, 同时二苯基氰基乙烯与花之间存在 AIE 和荧光共振能量转移(FRET)协同作用. 在聚集态下, 化合物 **21** 具有大的 Stokes 位移

和高的荧光量子产率.

基于类似的设计策略, 杨发福课题组^[53]在卟啉骨架上引入四个二苯基氰基乙烯单元, 成功地设计合成了一个卟啉衍生物 **22**(图 6). 随着水含量从 0%增加到 95%, 化合物 **22** 的荧光强度先减小后增大, 这表明 ACQ 效应、AIE 效应和荧光共振能量转移效应之间存在微妙的平衡. 在卟啉骨架上引入的四个二苯基氰基乙烯单元, 不仅有效地增加了空间位阻, 而且苯基氰基乙烯单元和卟啉单元之间存在强烈的 AIE-FRET 效应, 从而使得新型卟啉材料在聚集态下表现出更强的荧光.

当然, 在氰基乙烯化合物中引入给电子单元, 可以构建 D-A 结构和特殊光物理特性的新型 AIEgen^[54]. 杨志刚课题组^[55]选择吡啶为电子供体, 氰基为电子受体单元, 设计合成了两个 D-A 化合物 **23** 和 **24** (Scheme 5). 荧光光谱研究表明, **23** 的发射强度随着水含量的增加而逐渐降低; **24** 的荧光发射峰随着水含量的增加逐渐红移且强度增强, 其 AIE 行为可用聚集态下分子内单键旋转受到限制来解释. 可见, 通过引入更多的氰基乙烯能够实现 ACQ 向 AIE 的转化.

在分子内引入顺式^[56-57]或反式^[58]二氰基乙烯, 同样也可构建 AIE 分子. 付红兵课题组^[59]以反式-1,2-二氰基乙烯为新型 AIE 构建单元, 在这个 AIE 骨架上分别修饰亲水性溶酶体特异性靶向基团苯基吡啶单元和亲水性线粒体锚定基苯基吡啶基吡啶盐, 成功设计合成了两个 AIE 化合物 **25** 和 **26** (Scheme 6). 随着甘油含量的增加, 溶液粘度增大限制了分子内旋转以及 C—C 扭转的程度, **25** 和 **26** 的荧光强度分别增加了 28 倍和 10 倍, 具有

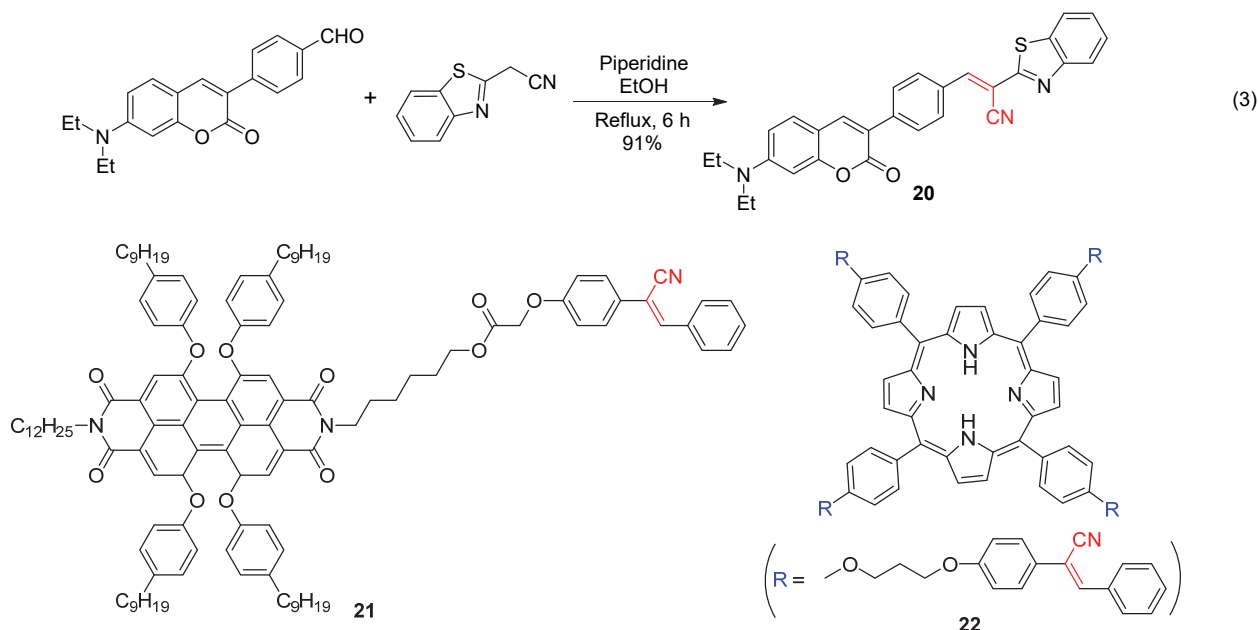
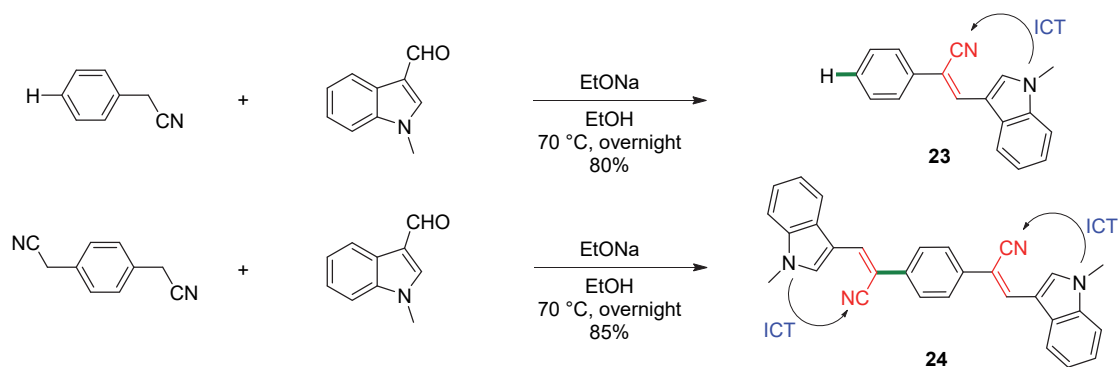
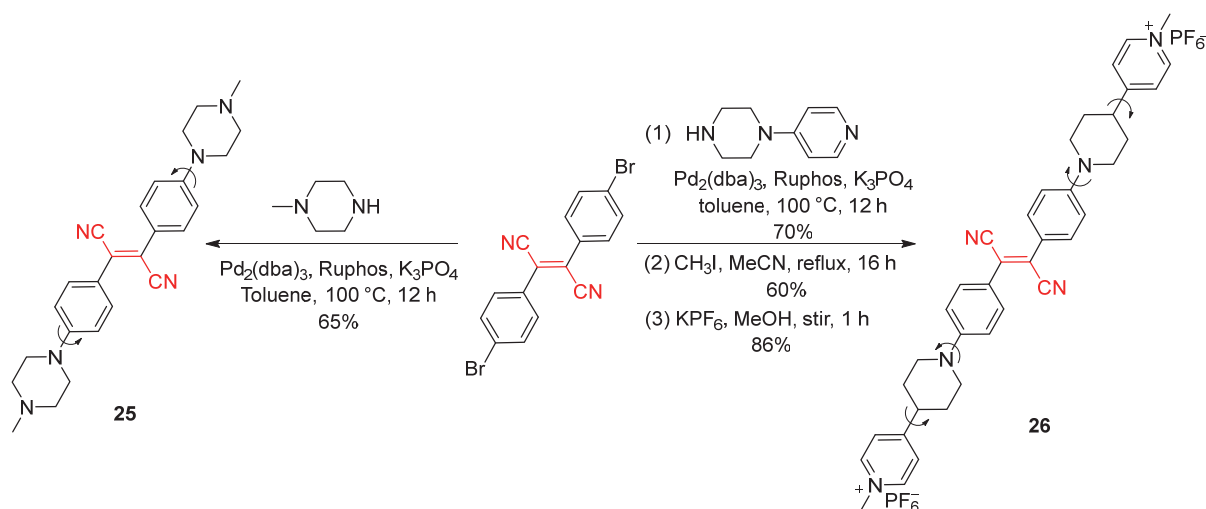


图 6 AIE 化合物 **21** 和 **22** 的分子结构
Figure 6 Molecular structures of AIE compounds **21** and **22**



图式 5 ACQ 化合物 **23** 和 AIE 化合物 **24** 的合成路线
Scheme 5 Synthesis routes of ACQ compound **23** and AIE compound **24**

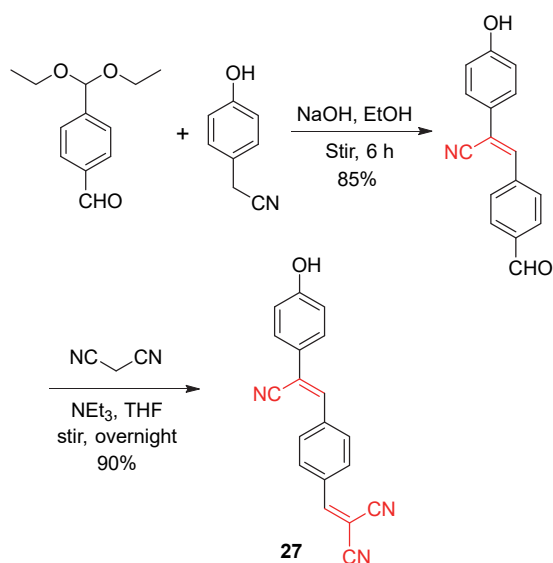


图式 6 AIE 化合物 **25** 和 **26** 的合成路线
Scheme 6 Synthesis routes of AIE compounds **25** and **26**

明显的 AIE 现象. 化合物 **25** 和 **26** 的单晶 X 射线衍射分析证明, 晶体质心到质心的距离分别高达 0.4501 和 0.5894 nm, 这有效地避免了 π - π 相互作用. 同时, 分子晶体堆积结果表明, 化合物 **25** 和 **26** 有较强的 $\text{CH}\cdots\pi$ 、 $\text{CN}\cdots\text{H}$ 和 $\text{CH}\cdots\text{H}$ 相互作用, 抑制分子运动, 减少非辐射跃迁, 实现了 AIE 效应. 基于化合物 **25** 和 **26** 具有较大的 Stokes 位移、良好的信噪比、较高的光稳定性和荧光“开-关”特性, 可将其开发为特异溶酶体和线粒体的 AIE 荧光探针.

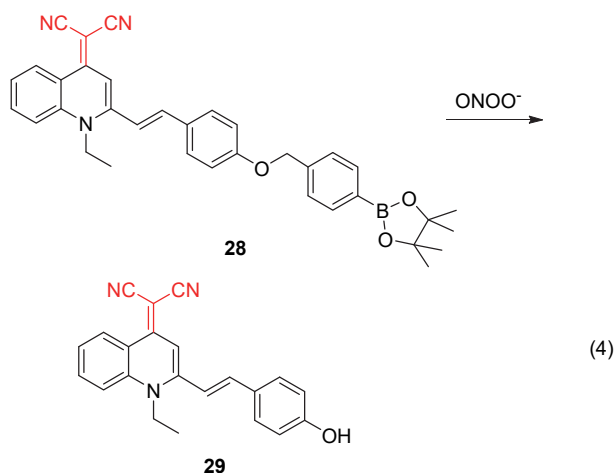
在分子内同时引入氰基乙烯和丙二腈单元, 也能够构建 AIE 化合物^[60-61]. 杨发福课题组^[62]以 4-羟基苯乙腈和 4-(二乙氧基甲基)苯甲醛为原料, 成功合成了氰基乙烯-丙二腈化合物 **27** (Scheme 7). 荧光光谱表明, 随着含水率从 40% 增加到 80%, 化合物 **27** 的荧光强度迅速增强, 荧光量子产率从 0.8% 增加到 34.6%. 同时, 化合物 **27** 的固体荧光量子产率高达 44.5%, 这表明化合物 **27** 具有良好的 AIE 性质和高亮的固态荧光. 并且化合物 **27** 对胍表现出灵敏的传感能力, 检出限为 3.67×10^{-6}

mol/L.



图式 7 AIE 化合物 **27** 的合成路线
Scheme 7 Synthesis route of AIE compound **27**

在吡喃^[63]或喹啉骨架^[64]上引入丙二腈单元也能实现 ACQ 向 AIE 的转换. 其中, 最常见的是喹啉-丙二腈组合, 因其具有潜在的近红外发光和 AIE 特性^[65]. 叶勇课题组^[66]基于喹啉-丙二腈组合, 设计合成了一个可激活型 AIE 荧光探针 **28** (Eq. 4), 并将其用于过氧亚硝酸根离子(ONOO^-)的检测. **28** 与 ONOO^- 作用后诱导苯位的 C—O 键断裂, 释放出化合物 **29** 和芳基硼酸酯化合物. 化合物 **29** 在高含水率溶液中分子旋转受限, 具有明显的 AIE 现象. 因此, 化合物 **28** 能够用于 ONOO^- 可视化识别和成像, 并且可以为生物系统中 ONOO^- 的波动提供一种新的示踪方法.



2.1.2 三苯胺类 AIEgen

三苯胺(TPA)的非平面结构和三个苯基转子使其成为 AIEgen 的理想构建模块^[67]. 这是因为, TPA 中苯环的旋转运动有助于在溶液状态下耗散激发态能量, 并有助于聚集态下 RIR^[68]. 同时, TPA 的扭曲结构还有助于减少分子间 π - π 相互作用, 增强分子在固态下的荧光强度^[69]. 另外, 由于 TPA 富电子性质, 加入缺电子单元很容易得到具有 D-A 结构的分子, 从而产生具有溶剂化效应、大 Stokes 位移和双光子荧光的 AIEgen^[70-71].

目前基于 TPA 构建具有 AIE 效应的化合物最为常见的策略是在分子中同时引入 TPA(作为电子供体)和氰基乙烯(作为电子受体)^[72-73]. 刘斌课题组^[74]以含 TPA 结构的芳香醛和芳香乙腈化合物为原料, 通过简单的一步 Knoevenagel 反应, 成功合成了四种新型荧光分子 **31**~**34**(图 7). 在芳香氰基乙烯化合物 **30** 上引入 TPA, 成功地将 ACQ 化合物转化为 AIE 活性化合物. 同时, 替换不同吸电子能力的受体单元, 调控分子内的 D-A 相互作用和分子内电荷转移(ICT)效应. 化合物 **31**~**34** 的发射可调谐范围广, 几乎可覆盖所有可见光区域(400~780 nm). 其中, 化合物 **34** 在 PC12 细胞中表现出优异的脂滴靶向能力, 同时可检测高脂血症患者和正常人的血

液.

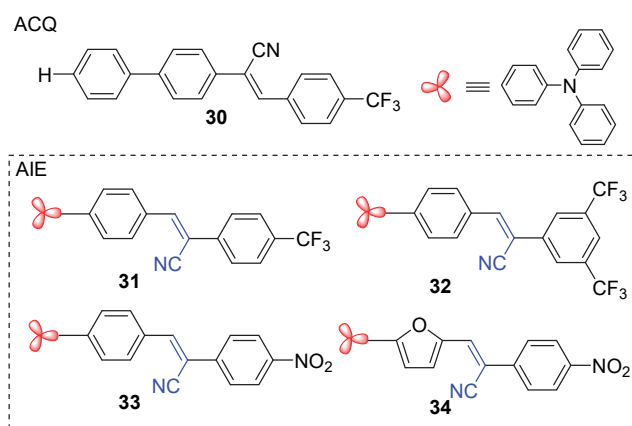


图 7 ACQ 化合物 **30** 和 AIE 化合物 **31**~**34** 的分子结构
Figure 7 Molecular structures of ACQ compound **30** and AIE compounds **31**~**34**

苯并噻二唑^[75-76]和苯并硒二唑^[77]作为常见的受体单元, 也常与 TPA 一起用于构建 D-A 型 AIEgen. 王志明课题组^[78]以 TPA 衍生物和苯(萘)并噻二唑吡啶鎓盐为原料, 通过 Suzuki 偶联反应合成化合物 **35**~**38**(图 8). 可能是由于单分子态的分子内频繁旋转导致非辐射跃迁和高能量消耗, 这四种化合物在纯二甲基亚砷溶液中表现出很弱的荧光. 但当水含量增加时, 由于分子旋转受限和非辐射跃迁被抑制, 化合物的荧光强度显著增加, 故具有典型 AIE 特性.

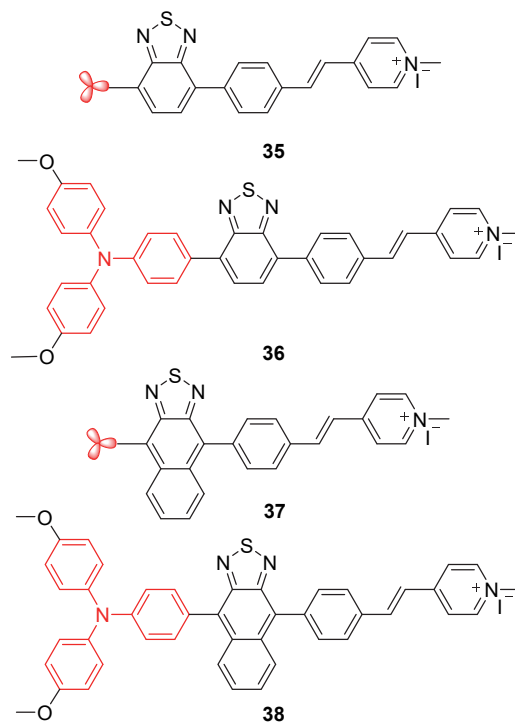


图 8 AIE 化合物 **35**~**38** 的分子结构
Figure 8 Molecular structure of AIE compounds **35**~**38**

其他的一些含氮杂环也常被用作缺电子基团^[79]与 TPA 一起构建 D-A 型 AIEgen. Kim 课题组^[80]设计并合成了一系列 D-A 型化合物 **39**~**41** (Scheme 8). 理论计算结果表明, 化合物 **39**~**41** 均具有明显的 ICT 特性. 由发射光谱可知, 三种化合物在含水溶液中随着含水量的增加, 光致发光强度先降低后升高, 表现出显著的 AIE 特性. 这说明, 化合物 **39**~**41** 通过其 TPA 部分在不同状态下旋转受限与否, 显示出明显不同的 ACQ 或 AIE 特性. 值得注意的是, 化合物 **40** 与 **39** 和 **41** 相比, 化合物 **40** 在聚集态下的荧光强度比稀溶液中高约 800 倍, 而化合物 **39** 和 **41** 聚集态荧光强度只比稀溶液中分别高约 1.1 倍和 1.9 倍, 这可能源于 R 基团(氢、甲氧基和苯基)明显不同的给电子能力或自由旋转能力.

有趣的是, TPA 上任意一个苯环与其他含氧杂环形成稠杂环后, 余下自由旋转的苯基转子也能构建 AIE 分子. 最近, 蒋维东课题组^[81]基于该策略, 成功合成了一种具有溶剂化变色、AIE 和可逆机械荧光变色(MFC)的 TPA-香豆素 **42** (Scheme 9). 化合物 **42** 在乙腈溶剂中荧光强度弱, 随着含水率增加荧光显著增强, 具有显著的 AIE 特性. 由于二苯胺和新戊酸酯基团的空间位阻作用, 化合物 **42** 具有高度扭曲的构象, 能够减少分子间 π - π 堆积,

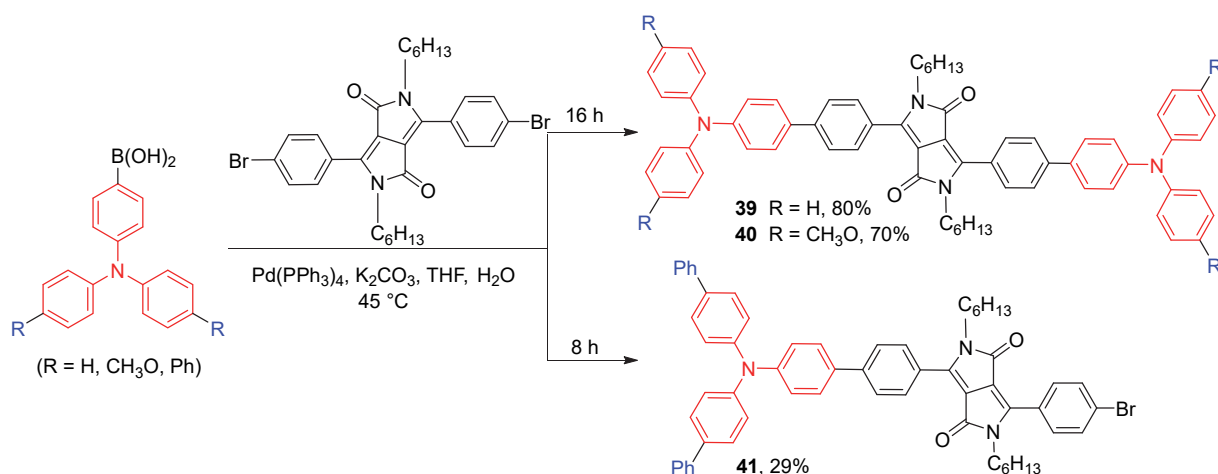
从而导致其具有 AIE 效应. 同时, 扭曲的分子结构也有利于削弱分子间的相互作用, 最终导致其 MFC 行为.

2.2 基于 RIM 机理的其他新 AIEgen 体系

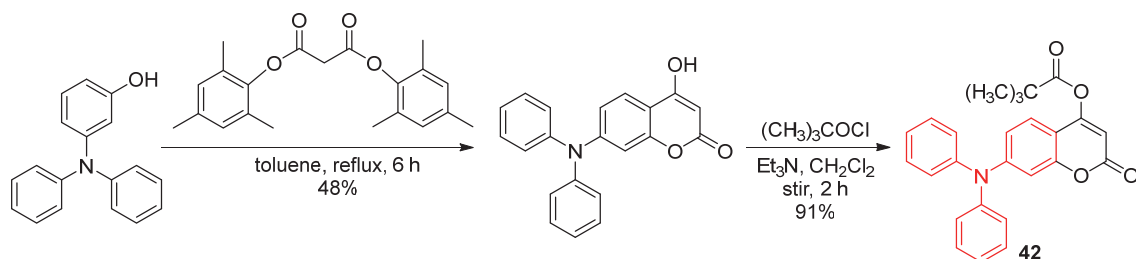
2.2.1 同分异构类 AIEgen

分子式相同的化合物可以通过改变取代基的位置调控化合物的结构和分子间的堆积方式, 实现 ACQ-AIE 转换^[82]. Iyer 课题组^[83]通过 Knoevenagel 缩合和 Suzuki 偶联反应合成了两种新型非平面分子 **43** 和 **44** (Scheme 10). 化合物 **43** 和 **44** 是位置异构体. ACQ 化合物 **43** 苯基与吡啶之间的扭转角仅为 0.79° , 以 0° 的平面角堆叠, 平面间距离为 0.352 nm , 无法阻止 π - π 堆积. AIE 化合物 **44** 的扭转角为 43.19° , 两个分子头对头排列, 平面角为 39.97° , 平面间距离为 0.473 nm . **44** 分子中较大的扭转角产生明显的空间位阻, 阻止了同分异构体的面面接触, 使构象完全非平面. 因此, 化合物不同的键合、异构体和堆积形式, 赋予他们不同的光物理性质, 同时能带来多样的用途.

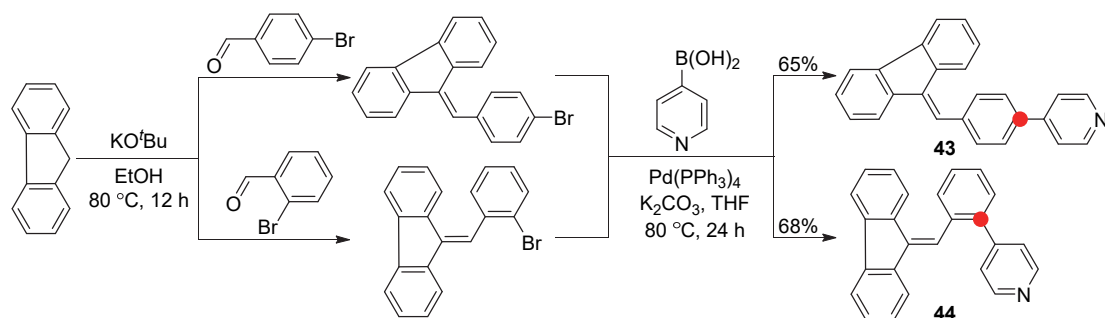
Saha 课题组^[84]以 1-萘甲醛或 2-萘甲醛和 2,3-二氨基马来腈为原料, 通过简单的亲核加成反应在萘环的 1 号和 2 号位引入顺式二氨基, 成功合成位置异构体 **45** 和 **46** (Scheme 11). 化合物 **45** 中的萘环和二氨基马来腈



图式 8 AIE 化合物 **39**~**41** 的合成路线
Scheme 8 Synthesis routes of AIE compounds **39**~**41**

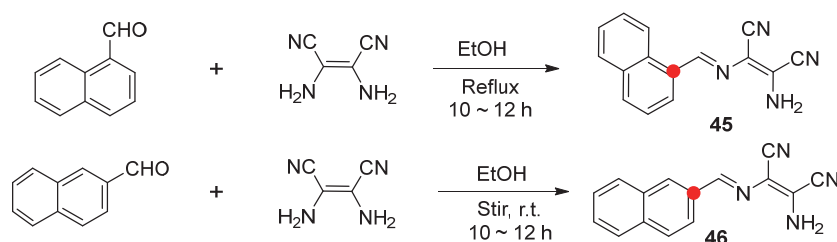


图式 9 AIE 化合物 **42** 的合成路线
Scheme 9 Synthesis route to target compound **42**



图式 10 ACQ 化合物 43 和 AIE 化合物 44 的合成路线

Scheme 10 Synthesis routes of ACQ compound 43 and AIE compound 44



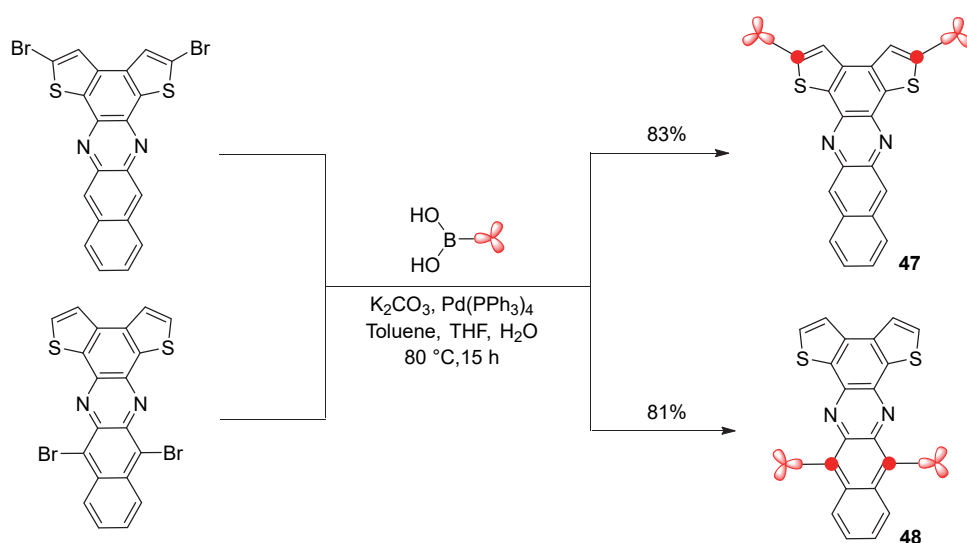
图式 11 ACQ 化合物 45 和 AIE 化合物 46 的合成路线

Scheme 11 Synthesis routes of ACQ compound 45 and AIE compound 46

单元呈相互扭曲的构型显示出 ACQ 现象, 而化合物 46 中萘环和二氨基马来腈单元呈平面构型显示出 AIE 光物理行为. 这与平面分子在聚集态下中一般显示 ACQ 现象的概念矛盾, AIE 效应可能与分子堆积和相互作用有关.

唐本忠课题组^[85]通过简单的缩合反应, 在苯并二噻吩并吩嗪刚性共轭骨架的中部和末端引入两个 TPA 单元, 成功合成了两个化合物 47 和 48 (Scheme 12). 化合物 47 是在末端引入扭曲的 TPA 转子, 紧密的分子堆

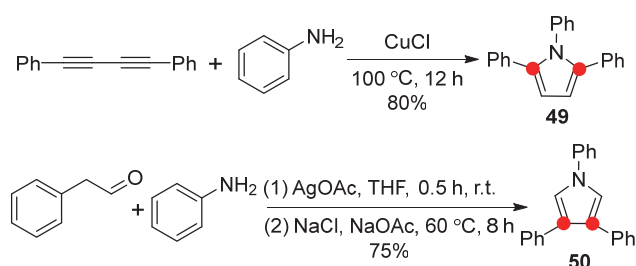
积仍然以尾对尾模式存在, 导致其在固体/聚集体状态下没有荧光. 化合物 48 是将转子从末端移到中间位置, 分子的 π 共轭核没有改变, 而分子以离散交叉堆积模式存在, 导致其具有明显的 AIE 特性和近红外发射. 47 采用长程共面封装方式, 48 呈离散交叉堆积模式, 这两种不同的堆积方式导致他们截然不同的发光行为. 因此, 这展示了一种通过区域异构化而调整分子堆积模式来实现 ACQ-AIE 转变的有效策略.



图式 12 ACQ 化合物 47 和 AIE 化合物 48 的合成路线

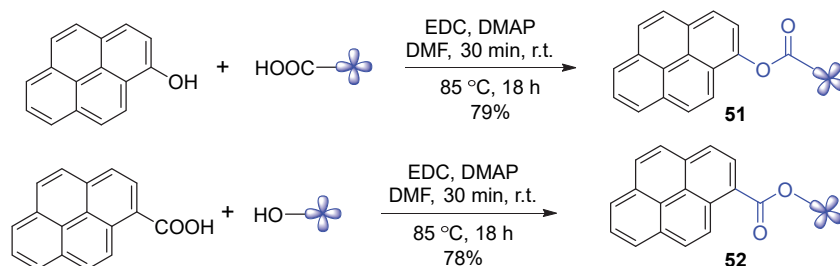
Scheme 12 Synthesis routes of ACQ compound 47 and AIE compound 48

董宇平课题组^[86]则以 1,4-二苯基丁二炔和苯胺为原料, 通过 Schulte-Reisch 反应合成了化合物 **49**; 同时, 以 2-苯乙醛和苯胺为原料合成了化合物 **50** (Scheme 13). 化合物 **49** 和 **50** 互为位置异构体. ACQ 化合物 **49** 的构象高度扭曲, 共轭结构多, 强 π - π 堆积作用的共轭结构生色团会引起非辐射能的转移, 导致发光信号强度下降, 显示出 ACQ 行为. AIE 化合物 **50** 的构象同样高度扭曲, 但分子中大量的 $\text{CH}\cdots\pi$ 键刚性环境限制了分子内旋转, 减少非辐射能的转移, 并以 J 型聚集为主导显示出 AIE 行为. 化合物 **49** 和 **50** 不同的光物理性质与电荷分布和分子内旋转的能力有关. 因此, 利用 J 型聚集和刚性环境下分子内旋转受限, 可实现 ACQ 向 AIE 的有效转变.



图式 13 ACQ 化合物 **49** 和 AIE 化合物 **50** 的合成路线
Scheme 13 Synthesis routes of ACQ compound **49** and AIE compound **50**

同样是用酯基连接苊基和 TPE 基团, 连接方式不同的异构体有不同的性质. 最近, 李冰石课题组^[87]成功合成了化合物 **51** 和 **52** (Scheme 14), 研究了不同键连方式的分异构体的光学变化. 化合物 **51** 中, 苊单元直接与酯基中的氧相连, 分子构象高度扭曲, 不能实现滑动或位错等, 表现出机械变色的现象, 显示出 ACQ 行为. 而化合物 **52** 中苊单元直接与羰基相连, 分子为近平面构象且呈现 ICT 状态, 显现了与 TPE 机械变色分子相似的性质, 即显示出 AIE 行为. AIE 支架与 ACQ 发光团的不同连接方式, 决定着异构体的电荷分布和构象, 这可以调控四苯乙烯和苊单元对分子的光物理性质的贡献, 实现了 ACQ 化合物向 AIE 化合物的转变.



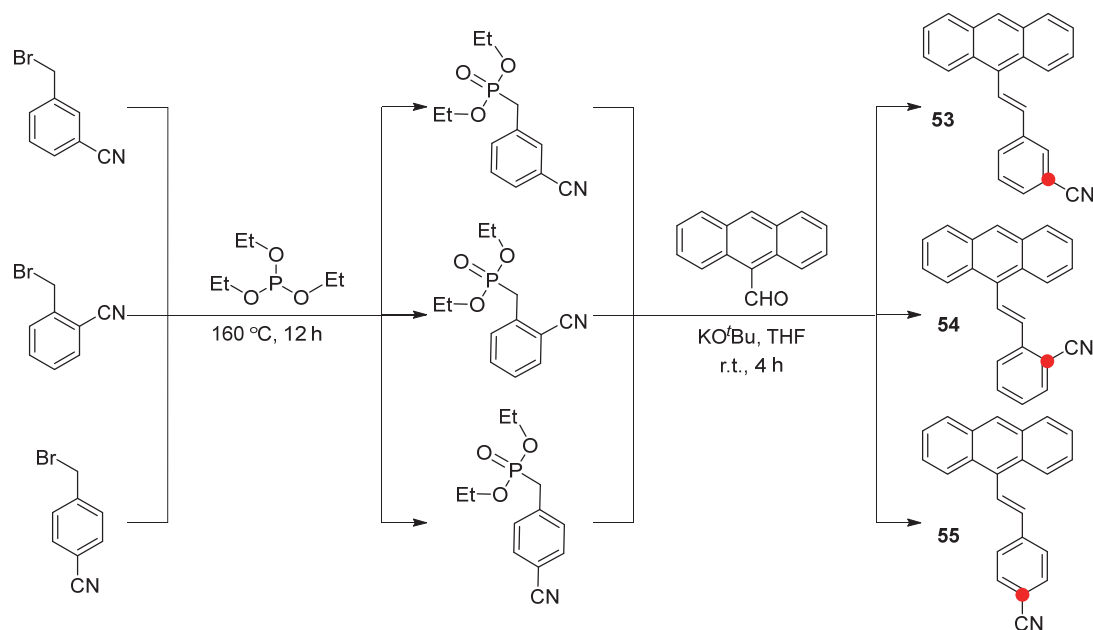
图式 14 ACQ 化合物 **51** 和 AIE 化合物 **52** 的合成路线
Scheme 14 Synthesis routes of ACQ compound **51** and AIE compound **52**

除了研究两个位置异构体对光学性能的影响之外, 也有少量研究三种不同异构体在溶液和聚集态的光学变化的报道. Prasad 课题组^[88]以 9-蒽甲醛和 *p/o/m*-氰基苄基磷为原料, 通过 Wittig 反应成功合成了三种位置异构体 **53**~**55** (Scheme 15). 化合物 **53** 在单分子状态呈现局部激发态发射, 聚集时不存在增强发射的行为, 显示出 ACQ 行为. 相反, 化合物 **54** 和 **55** 在单分子状态呈现出 ICT 状态发射, 聚集时荧光发射增强, 显示出 AIE 行为. 相对于化合物 **53**, 化合物 **54** 和 **55** 不同的发射特性与分子旋转是否受限以及分子的结构密切相关. 位置异构和 ICT 发射与局部激发态发射之间的合理调控, 实现了 ACQ 向 AIE 发光体的有效转化. 有趣的是, 绿色发光的化合物 **55** 与其他红色、蓝色发光的商业化产品混合, 并通过溶剂辅助选择性聚集, 能实现纯白光发射.

2.2.2 ESIPT 类 AIEgen

激发态分子内质子转移 (ESIPT) 是一种快速的烯醇 (E)-酮 (K) 互变异构化过程^[2]. 如果抑制 ESIPT 过程, 则烯醇形式在光激发后经历 E-E*-E 跃迁, 显示出具有小的 Stokes 位移的正常发射. 一旦激活 ESIPT 过程, 在光激发后由分子内氢键介导的快速四级循环质子转移过程 (E-E*-K*-K) 立即发生, 激发的烯醇态 (E*) 快速地互变异构到能量较低的激发酮态 (K*), 激发的酮 (K*) 态和基态 (K) 之间的能隙减小, 产生具有大的 Stokes 的红移发射^[89-90]. 因此, 高度平面的骨架常赋予分子 ESIPT 效应和一个大的 Stokes 位移, 使其具有 AIE 活性^[91]. 目前, 这种方法已是将平面 ACQ 分子转化为 AIE 分子的有效策略之一^[92]. 在大多数 ESIPT 系统中, 质子的供体是羟基, 而质子的受体通常是氮原子和羰基. 其中, 2-羟基苯基苯并稠杂环^[93]、邻羟基苯腙^[94]、邻羟基苯亚胺^[95]和邻羟基苯甲酮^[96]等都是同时具有 ESIPT 和 AIE 活性最常见的骨架.

自唐本忠课题组^[97]首次研究发现 2-(2'-羟基苯基)苯并噻唑由于 RIM 和 ESIPT 机制的协同作用而具有 AIE 特性以来, 苯并噻唑常作为基本单元来开发 ESIPT 类 AIEgen^[98]. 张艳荣课题组^[99]通过将 ESIPT 活性染料化



图式 15 ACQ 化合物 **53** 与 AIE 化合物 **54**、**55** 的合成路线
Scheme 15 Synthesis routes of ACQ compound **53** and AIE compounds **54** & **55**

合物 **56** 中的苯基扩展到苯并稠环, 成功设计合成了化合物 **57** 和 **58**(图 9). 化合物 **57** 虽具有 ESIPT 活性, 但因其 Stokes 位移小而导致自吸收效应, 故呈现 ACQ 现象. 在聚集状态下, 化合物 **58** 具有弱分子间相互作用, 不仅限制了分子内运动, 而且增强分子内氢键作用, 具有 ESIPT 活性和 AIE 特性. 因此, 对于高度共轭平面的骨架同时赋予 ESIPT 特性和较大的 Stokes 位移似乎是克服 ACQ 的有效策略.

最近, 曾文彬课题组基于 2-(2'-羟基苯基)苯并噻唑

也成功开发了两种具有 AIE 和 ESIPT 特性的新型荧光分子 **59**^[100]和 **60**^[101](图 10). 其中, 化合物 **59** 可进一步修饰 OH, 连接具有光诱导电子转移(PET)效应的苯基硫代甲酸酯基团, 得到一种高选择性的“Turn-on”型 Hg^{2+} 探针, 响应时间短, 检测限低($\text{LOD} = 1.68 \text{ nmol/L}$). 类似地, 化合物 **60** 也可在 OH 上通过简易的一步反应引入甲酸烯丙酯和烯丙醚合成 CO 探针, 其可用于可视化检测空气中 CO 以及检测活细胞中外源性和内源性 CO.

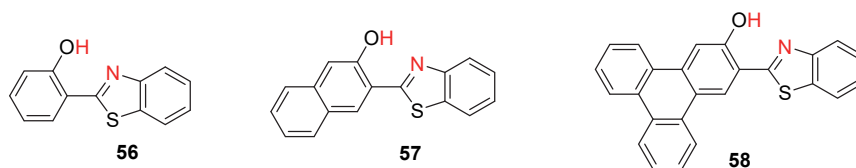


图 9 ACQ 化合物 **56** 和 **57** 与 AIE 化合物 **58** 的分子结构
Figure 9 Molecular structures of ACQ compounds **56** & **57** and AIE compound **58**

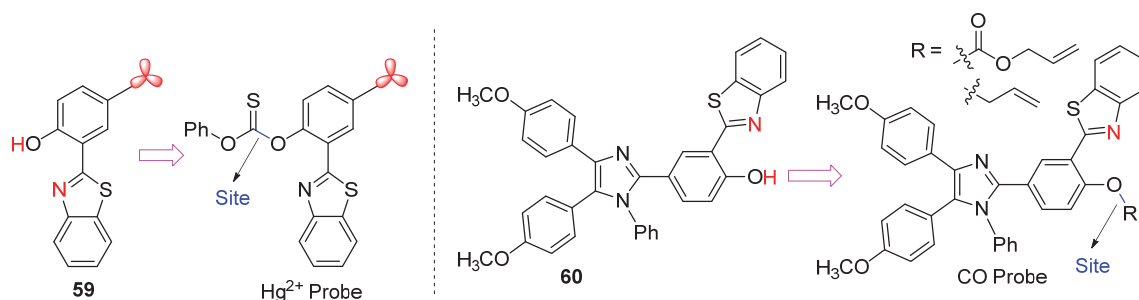
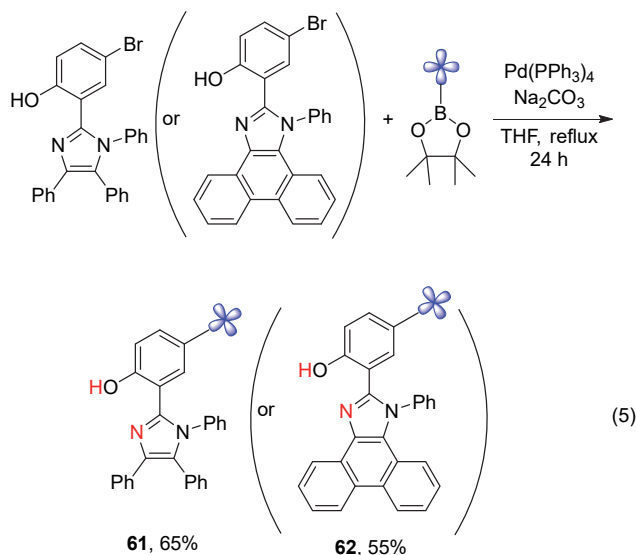


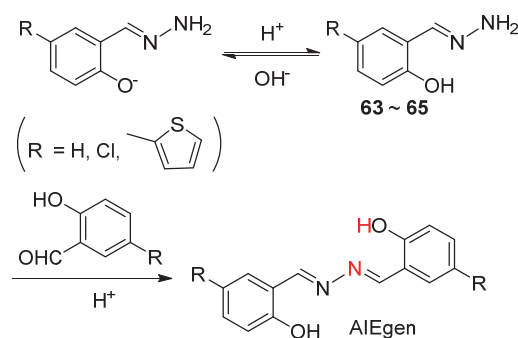
图 10 AIE 化合物 **59** 和 **60** 及相关探针分子的结构
Figure 10 Molecular structures of AIE compounds **59** and **60** and their corresponding probes

当然, 其他 2-羟基苯基含氮杂环也可构建具有 ESIP T 效应的 AIE 荧光材料^[102]. Promarak 课题组^[103]以 2-(2-羟基苯基)-1,4,5-三苯基咪唑或 2-(2-羟基苯基)-1-苯基菲咪唑为 ESIP T 核心, 在 OH 的对位引入 TPE 作为 AIE 活性发光体, 成功合成了两种基于 2-羟基苯基咪唑的 ESIP T-AIE 荧光分子 **61** 和 **62** (Eq. 5). 在甲苯溶液中, **61** 和 **62** 的最低能量吸收峰位于 331 和 367 nm, 最大发射峰位于 503 和 514 nm. 因此, 两条曲线之间没有光谱重叠, Stokes 位移为 172 和 147 nm, 表明分子都显示出 ESIP T 特征. **61** 和 **62** 在溶液中的绝对荧光量子产率 (Φ_{PL}) 分别为 1% 和 5%, 在固态下 Φ_{PL} 分别为 57% 和 64%, 具有显著的 AIE 特性. 另外, 两个分子都表现出高的热稳定性和电化学稳定性, 可作为无自吸收的非掺杂发射体用于开发电致发光器件.



邻羟基苯胺类化合物在激发态下质子容易从羟基转移到氮上^[104-105], 因此这类化合物常作为 ESIP T 结构单元用于开发具有 AIE 特性的荧光材料^[106]. 唐本忠课题组^[107]基于水杨醛腙骨架, 设计并合成了一系列化合物 **63~65** (Scheme 16). 化合物 **63~65** 在碱性条件下经历了去质子化过程, 产生带负电荷的物质, 使其容易在水溶液中溶解以避免形成聚集体, 具有很好的溶液荧光. 但是, 在酸性条件下, 化合物 **63~65** 可再与另一分子邻羟基苯甲醛发生缩合反应, 形成水杨醛腙衍生物. 水杨醛腙衍生物是一种经典的 AIE 发光体, 在聚集态下表现出强烈的发光, 能有效地克服 ACQ 效应. 因此, 在酸性和碱性条件下, 化合物 **63~65** 的最大发射峰都距离较远, 使得荧光信号的采集不受其他通道的干扰, 为设计有机小分子 pH 探针提供了一种新方法.

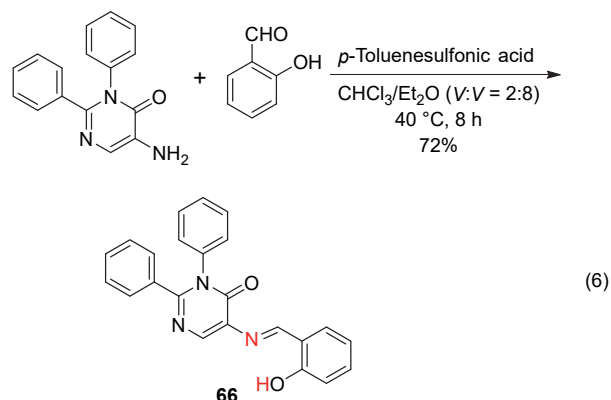
当然, 以邻羟基苯甲醛为原料, 其与氨基杂环的缩合反应也能构建邻羟基苯亚胺型 ESIP T 类 AIEgen^[108],



图式 16 化合物 **63~65** 与 H^+ 或 OH^- 作用的机理图

Scheme 16 Interaction mechanism of compounds **63~65** added with H^+ or OH^-

Singh 课题组^[109]合成了化合物 **66** (Eq. 6). 化合物 **66** 在乙腈溶液中, 烯醇式和酮式结构的荧光发射峰分别位于 458 和 536 nm 处. 随着溶液中含水率的增大, 酮式化合物发射红移增强, 烯醇式化合物发射蓝移增强, 具有明显的 AIE 特性. 特别地, 化合物 **66** 能用于潜在指纹的可视化, 表现出很强的应用价值.



在光激发下, 邻羟基苯甲酮(醛)衍生物羟基上的质子 H 也能转移到羰基 O 上, 构建具有 ESIP T 和 AIE 效应的分子^[110-111]. 赵娜课题组^[112]以 TPA 作为分子内转子, 水杨醛单元作为 ESIP T 发生器, 设计并合成了一系列具有 ESIP T 和 AIE 效应的三苯胺水杨醛衍生物 **67~69** (图 11). 在 AIE 和 ESIP T 效应作用下, **67~69** 在聚集状态下显示出强烈的荧光发射和大的 Stokes 位移 (> 140 nm). 通过改变 TPA 单元中的取代基, 他们的固态发射在 490~590 nm 之间变化. **67~69** 具有出色的生物相容性和亲脂性, 能够快速特异性地对细胞中的脂滴进行染色, 并成功地在体内对富含脂质的组织进行了成像. 此外, 由于其良好的亲水性, **67** 和 **68** 显示出对革兰氏阳性细菌的高选择性染色.

3 结束语

经过近二十年的发展, AIEgen 已被广泛应用于化学

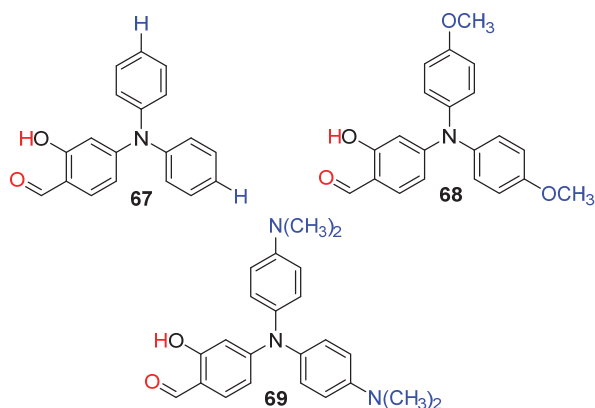


图 11 AIE 化合物 67~69 的分子结构

Figure 11 Molecular structures of AIE compounds 67~69

传感^[113]、生物成像^[114]和光电材料^[115]等领域,使近年来出现了丰富的 ACQ 向 AIE 的转换策略,如引入 TPE 基团、TPA 基团和氰基乙烯基团等,以及利用同分异构和 ESIPT 机理构建。但从所报道分子中 AIE 的根源归纳,构建新型 AIEgen 主要可分为两大类,即基于原有 TPE 基团的修补式设计^[116]和基于 RIM 机理的零起点设计^[117]。

当然,从上述已报道的各种工作看,尽管涉及的设计方案异彩纷呈,但 ACQ 向 AIE 转化的构建策略的本质是引入足够的转子^[118](或非平面结构,或大位阻基团)^[119]。鉴于此,可以预见,任何符合以上原理的方法都应该是可行的。

目前已报道的 AIE 构建方法已经极其丰富,但只有小部分 AIE 活性发光原获得十分满意的光物理性能和深入的学科交叉应用。因此,如何基于典型的 AIE 基元(不仅仅是 TPE 基团)和具有良好发光性能骨架或功能性的官能团,通过简易的绿色化学方法融合构建全谱发光的 AIE 分子,一方面提高 AIE 分子的荧光量子产率、水溶性和生物相容性等基本性质,另一方面根据 AIE 分子的光学和结构特性扩展他们在化学传感、生物成像、刺激响应材料和有机光电材料领域的应用价值,仍具有很大挑战,值得广大学者进一步深入研究。

References

- [1] Luo, J. D.; Xie, Z. L.; Lam, J. W. Y.; Cheng, L.; Chen, H. Y.; Qiu, C. F.; Kwok, H. S.; Zhan, X. W.; Liu, Y. Q.; Zhu, D. B.; Tang, B. Z. *Chem. Commun.* **2001**, 18, 1740.
- [2] Mei, J.; Leung, N. L. C.; Kwok, R. T. K.; Lam, J. W. Y.; Tang, B. Z. *Chem. Rev.* **2015**, 115, 11718.
- [3] Kenry; Tang, B.; Liu, B. *Chem* **2020**, 6, 1195.
- [4] Wang, B.-W.; Jiang, K.; Li, J.-X.; Luo, S. H.; Wang, Z.-Y.; Jiang, H.-F. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2020**, 59, 2338.
- [5] Wang, Y. J.; Nie, J. Y.; Fang, W.; Yang, L.; Hu, Q. L.; Wang, Z. K.; Sun, J. Z.; Tang, B. Z. *Chem. Rev.* **2020**, 120, 4534.
- [6] Mei, J.; Hong, Y. N.; Lam, J. W. Y.; Qin, A. J.; Tang, Y. H.; Tang, B. Z. *Adv. Mater.* **2014**, 26, 5429.
- [7] Liu, Y. Y.; Zhang, X.; Li, K.; Peng, Q. C.; Qin, Y. J.; Hou, H. W.; Zang, S. Q.; Tang, B. Z. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2021**, 60, 22417.
- [8] Oshchepkov, A. S.; Oshchepkov, M. S.; Oshchepkova, M. V.; Al-Hamry, A.; Kanoun, O.; Kataev, E. A. *Adv. Opt. Mater.* **2021**, 9, 2001913.
- [9] Singh, V. D.; Dwivedi, B. K.; Kumar, Y.; Pandey, D. S. *Dyes Pigm.* **2021**, 184, 108812.
- [10] Chen, H.; Fan, Y. J.; Zhang, N.; Trepout, S.; Ptissam, B.; Brulet, A.; Tang, B. Z.; Li, M. H. *Chem. Sci.* **2021**, 12, 5495.
- [11] Li, Z. Z.; Huo, Y. P.; Yang, X. H.; Ji, S. M. *Chin. J. Org. Chem.* **2016**, 36, 2317 (in Chinese). (李宗植, 霍延平, 阳香华, 籍少敏, 有机化学, **2016**, 36, 2317.)
- [12] Chen, Y. X.; Min, X. H.; Zhang, X. Q.; Zhang, F. L.; Lu, S. M.; Xu, L. P.; Lou, X. D.; Xia, F.; Zhang, X. J.; Wang, S. T. *Biosens. Bioelectron.* **2018**, 111, 124.
- [13] Huang, Y. L.; Bisoyi, H. K.; Li, Q. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2021**, 60, 11247.
- [14] Ma, X. X.; Chi, W. J.; Han, X.; Wang, C.; Liu, S. H.; Liu, X. G.; Yin, J. *Chin. Chem. Lett.* **2021**, 32, 1790.
- [15] Yang, J.; Qin, J. W.; Ren, Z. C.; Peng, Q.; Xie, G. H.; Li, Z. *Molecules* **2017**, 22, 2144.
- [16] Feng, X.; Qi, C. X.; Feng, H. T.; Zhao, Z.; Sung, H. H. Y.; Williams, I. D.; Kwok, R. T. K.; Lam, J. W. Y.; Qin, A. J.; Tang, B. Z. *Chem. Sci.* **2018**, 9, 5679.
- [17] Feng, X.; Xu, Z.; Hu, Z.; Qi, C. X.; Luo, D. X.; Zhao, X. Y.; Mu, Z. F.; Redshaw, C.; Lam, J. W. Y.; Ma, D. G.; Tang, B. Z. *J. Mater. Chem. C* **2019**, 7, 2283.
- [18] Yang, X. L.; Zhao, Z.; Ran, H. J.; Zhang, J. L.; Chen, L. J.; Han, R. J.; Duan, X. W.; Sun, H. M.; Hu, J.-Y. *Dyes Pigm.* **2020**, 173, 107881.
- [19] Xie, F. L.; Ran, H. J.; Duan, X. W.; Han, R. J.; Sun, H. M.; Hu, J.-Y. *J. Mater. Chem. C* **2020**, 8, 17450.
- [20] Chen, S.-H.; Jiang, K.; Xiao, Y.; Cao, X.-Y.; Arulkumar, M.; Wang, Z.-Y. *Dyes Pigm.* **2020**, 175, 108157.
- [21] Chen, S.-H.; Luo, S.-H.; Xing, L.-J.; Jiang, K.; Huo, Y.-P.; Chen, Q.; Wang, Z.-Y. *Chem.-Eur. J.* **2022**, 28, e202103478.
- [22] Tao, T.; Zhao, J. G.; Fan, B.; Chen, Z. L.; Sun, J. W. *Dyes Pigm.* **2020**, 177, 108277.
- [23] Zhang, J. S.; Bai, Y. Q.; Wei, Q.; Cao, L.; Wang, T.; Ge, Z. Y. *J. Mater. Chem. C* **2020**, 8, 11771.
- [24] Wang, Z. B.; Peng, Z. X.; Huang, K.; Lu, P.; Wang, Y. G. *J. Mater. Chem. C* **2019**, 7, 6706.
- [25] Liang, A. H.; Wang, H.; Chen, Y.; Zheng, X. Y.; Cao, T.; Yang, X. L.; Cai, P.; Wang, Z. P.; Zhang, X. W.; Huang, F. *Dyes Pigm.* **2018**, 149, 399.
- [26] Yan, Y. H.; Laine, R. M.; Liu, H. Z. *Chem. Sci.* **2018**, 9, 6118.
- [27] Qin, W.; Li, K.; Feng, G.; Li, M.; Yang, Z.; Liu, B.; Tang, B. Z. *Adv. Funct. Mater.* **2014**, 24, 635.
- [28] Ying, F. P.; Lu, H. S.; Yi, X. Q.; Xu, Y. Q.; Lv, Y. Y. *Sens. Actuators, B* **2021**, 340, 129997.
- [29] Zhang, Y. P.; Zhao, Y. Q.; Han, Z. G.; Zhang, R. Z.; Du, P. Y.; Wu, Y. X.; Lu, X. Q. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2020**, 59, 23261.
- [30] Qi, Y. P.; Wang, Y. T.; Ge, G. X.; Liu, Z. Y.; Yu, Y. J.; Xue, M. J. *J. Mater. Chem. C* **2017**, 5, 11030.
- [31] Liu, W. W.; Yu, H. K.; Hu, R. R.; Xu, T.; Lun, Y. P.; Gan, J. L.; Xu, S. H.; Yang, Z. M.; Tang, B. Z. *Small* **2020**, 16, 1907074.
- [32] Ma, L. W.; Li, C. P.; Yan, Q.; Wang, S.; Miao, W. G.; Cao, D. R. *Chin. Chem. Lett.* **2020**, 31, 361.
- [33] Wang, N.; Zhang, J.; Xu, X. D.; Feng, S. Y. *Dalton Trans.* **2020**, 49, 1883.
- [34] Zheng, X. J.; Zhu, W. C.; Zhang, C.; Zhang, Y.; Zhong, C.; Li, H.; Xie, G. H.; Wang, X. J.; Yang, C. L. *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, 141, 4704.
- [35] Wang, L. L.; Li, Y. Y.; You, X. J.; Xu, K.; Feng, Q.; Wang, J. M.; Liu, Y. Y.; Li, K.; Hou, H. W. *J. Mater. Chem. C* **2017**, 5, 65.
- [36] Li, X. Q.; Gu, J. P.; Zhou, Z.; Liu, W. Q.; Gao, J. W.; Wang, Q. M. *Dyes Pigm.* **2020**, 172, 107844.
- [37] Guan, Q. H.; Li, N.; Shi, L. L.; Yu, C. Y.; Gao, X. H.; Yang, J. P.; Guo, Y. Y.; Li, P. Y.; Zhu, X. *ACS Biomater. Sci. Eng.* **2019**, 5,

- 3618.
- [38] Huang, R. R.; Liu, H. J.; Liu, K.; Wang, G.; Liu, Q.; Wang, Z. L.; Liu, T. H.; Miao, R.; Peng, H. N.; Fang, Y. *Anal. Chem.* **2019**, *91*, 14451.
- [39] Wang, X. X.; Ding, Z. Y.; Ma, Y.; Zhang, Y. P.; Shang, H. X.; Jiang, S. M. *Soft Matter* **2019**, *15*, 1658.
- [40] Li, Y.; Liu, Y. F.; Li, Q. Q.; Zeng, X. D.; Tian, T.; Zhou, W. Y.; Cui, Y.; Wang, X. K.; Cheng, X. D.; Ding, Q. H.; Wang, X. F.; Wu, J. Z.; Deng, H.; Li, Y. Q.; Meng, X. L.; Deng, Z. X.; Hong, X. C.; Xiao, Y. L. *Chem. Sci.* **2020**, *11*, 2621.
- [41] Peng, Z. X.; Huang, K.; Tao, Y. H.; Li, X. H.; Zhang, L. P.; Lu, P.; Wang, Y. G. *Mater. Chem. Front.* **2017**, *1*, 1858.
- [42] Roy, B.; Mengji, R.; Roy, S.; Pal, B.; Jana, A.; Singh, N. D. P. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2022**, *14*, 4862.
- [43] Song, F. Y.; Zhang, C. H.; Dong, H. Y.; Fan, Y. Q.; Wu, M. Y.; Shan, G. G.; Lai, P. X.; Gao, H.; Zhao, Y. S.; Chen, S. J. *J. Mater. Chem. C* **2021**, *9*, 11180.
- [44] Wu, M. Y.; Leung, J. K.; Kam, C.; Chou, T. Y.; Wang, D.; Feng, S.; Chen, S. J. *Mater. Chem. Front.* **2021**, *5*, 3043.
- [45] Zhang, S. S.; Mei, J. *New J. Chem.* **2021**, *45*, 19118.
- [46] Caruso, U.; Panunzi, B.; Diana, R.; Concilio, S.; Sessa, L.; Shikler, R.; Nabha, S.; Tuzi, A.; Piotta, S. *Molecules* **2018**, *23*, 1947.
- [47] Zhang, X. Y.; Qin, W. W.; Cheng, B. F.; Guo, H. Y.; Yang, F. F. *J. Mol. Liq.* **2020**, *298*, 112074.
- [48] Nie, H. L.; Liang, Y. H.; Han, C.; Zhang, R. B.; Zhang, X. L.; Yan, H. Y. *Dyes Pigm.* **2019**, *168*, 42.
- [49] Ren, F.; Liu, Z. Q.; Lei, Y. X.; Dai, W. B.; Shi, J. B.; Cai, Z. X.; Tong, B.; Dong, Y. P. *Dyes Pigm.* **2021**, *188*, 109222.
- [50] Zhang, Y. B.; Yan, Y. N.; Xia, S.; Wan, S. L.; Steenwinkel, T. E.; Medford, J.; Durocher, E.; Luck, R. L.; Werner, T.; Liu, H. Y. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2020**, *12*, 20172.
- [51] Kong, X. Q.; Li, M.; Zhang, Y. Y.; Yin, Y. G.; Lin, W. Y. *Sens. Actuators, B* **2021**, *329*, 129232.
- [52] Zhu, M. G.; Chen, Y. X.; Zhang, X. Y.; Chen, M. H.; Guo, H. Y.; Yang, F. F. *Soft Matter* **2018**, *1*, 6737.
- [53] Han, C. Y.; Jiang, S. J.; Qiu, J. B.; Guo, H. Y.; Yang, F. F. *New J. Chem.* **2019**, *43*, 3317.
- [54] Niu, G. L.; Zheng, X. L.; Zhao, Z.; Zhang, H. K.; Wang, J. G.; He, X. W.; Chen, Y. C.; Shi, X. J.; Ma, C.; Kwok, R. T. K.; Lam, J. W. Y.; Sung, H. H. Y.; Williams, I. D.; Wong, K. S.; Wang, P. F.; Tang, B. Z. *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 15111.
- [55] Tarai, A.; Huang, M. N.; Das, P.; Pan, W. H.; Zhang, J. G.; Gu, Z. Y.; Yan, W.; Qu, J. L.; Yang, Z. G. *Molecules* **2020**, *25*, 585.
- [56] Peng, L.; Xu, S. D.; Zheng, X. K.; Cheng, X. M.; Zhang, R. Y.; Liu, J.; Liu, B.; Tong, A. J. *Anal. Chem.* **2017**, *89*, 3162.
- [57] Wang, K.; Su, H.; Wang, P. F.; Wang, W. J.; Li, H. *RSC Adv.* **2019**, *9*, 14268.
- [58] Qin, W.; Alifu, N.; Lam, J. W. Y.; Cui, Y. H.; Su, H. F.; Liang, G. D.; Qian, J.; Tang, B. Z. *Adv. Mater.* **2020**, *32*, 2000364.
- [59] Lv, Z.; Man, Z. W.; Cui, H. T.; Xu, Z. Z.; Cao, H. H.; Li, S.; Liao, Q.; He, Q. H.; Zheng, L. M.; Fu, H. B. *Adv. Funct. Mater.* **2021**, *31*, 2009329.
- [60] Yan, Y. H.; Laine, R. M.; Liu, H. Z. *ChemPlusChem* **2019**, *84*, 1630.
- [61] Yan, L. Q.; Xie, Y.; Li, J. P.; Zhu, W. Y. *Spectrochim. Acta A* **2020**, *228*, 117794.
- [62] Qiu, J. B.; Chen, Y. X.; Jiang, S. J.; Guo, H. Y.; Yang, F. F. *Analyst* **2018**, *143*, 4298.
- [63] Xiao, F. M.; Wang, M. Z.; Lei, Y. X.; Xie, Y. F.; Liu, M. C.; Zhou, Y. B.; Gao, W. X.; Huang, X. B.; Wu, H. Y. *Chem.-Asian J.* **2020**, *15*, 3437.
- [64] Fu, W.; Yan, C. X.; Zhang, Y. T.; Ma, Y. Y.; Guo, Z. Q.; Zhu, W. H. *Front. Chem.* **2019**, *7*, 291.
- [65] Guo, Z. Q.; Yan, C. X.; Zhu, W.-H. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2020**, *59*, 9812.
- [66] Han, X. J.; Yang, X. P.; Zhang, Y. R.; Li, Z. P.; Cao, W. B.; Zhang, D.; Ye, Y. *Sens. Actuators, B* **2020**, *32*, 128510.
- [67] Nishino, K.; Uemura, K.; Gon, M.; Tanaka, K.; Chujo, Y. *Molecules* **2017**, *22*, 2009.
- [68] Liu, X.; Li, M. W.; Liu, M. F.; Yang, Q. H.; Chen, Y. L. *Chem.-Eur. J.* **2018**, *24*, 13197.
- [69] Zuo, B.; Liu, L.; Feng, X. C.; Li, D. H.; Li, W. F.; Huang, M. X.; Deng, Q. Y. *Dyes Pigm.* **2021**, *193*, 109534.
- [70] Wang, L. F.; Qian, Y. *Dyes Pigm.* **2021**, *198*, 110018.
- [71] Chen, S.-H.; Chen, Q.; Luo, S.-H.; Cao, X.-Y.; Yang, G.-X.; Zeng, X.-Q.; Wang, Z.-Y. *Chin. J. Org. Chem.* **2021**, *41*, 919 (in Chinese). (陈思鸿, 陈淇, 罗时荷, 曹西颖, 杨国贤, 曾晓晴, 汪朝阳, 有机化学, **2021**, *41*, 919.)
- [72] Nirmalanathan-Budau, N.; Budau, J. H.; Moldenhauer, D.; Hermann, G.; Kraus, W.; Hoffmann, K.; Paulus, B.; Resch-Genger, U. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2020**, *22*, 14142.
- [73] Wang, D.-H.; Chen, L.-J.; Zhao, X.; Yan, X.-P. *Talanta* **2021**, *225*, 122046.
- [74] Zhang, F.; Li, Z.; Liu, Y. M.; Yang, B. S.; Qiao, H.; Chai, J.; Wen, G. M.; Liu, B. *J. Mater. Chem. B* **2020**, *8*, 9533.
- [75] Liu, C. C.; Wang, X. X.; Liu, J. K.; Yue, Q.; Chen, S. J.; Lam, J. W. Y.; Luo, L.; Tang, B. Z. *Adv. Mater.* **2020**, *32*, 2004685.
- [76] Peng, C.; Ma, X. Y.; Lin, D.; Feng, X. W.; Yu, H.; Li, Y. H. *Anal. Chim. Acta* **2021**, *1187*, 339146.
- [77] Liang, A. H.; Wang, H.; Chen, Y.; Zheng, X. Y.; Cao, T.; Yang, X. L.; Cai, P.; Wang, Z. P.; Zhang, X. W.; Huang, F. *Dyes Pigm.* **2018**, *149*, 399.
- [78] Wan, Q.; Zhang, R. Y.; Zhuang, Z. Y.; Li, Y. X.; Huang, Y. H.; Wang, Z. M.; Zhang, W. J.; Hou, J. Q.; Tang, B. Z. *Adv. Funct. Mater.* **2020**, *30*, 2002057.
- [79] Jiang, M. J.; Gu, X. G.; Lam, J. W. Y.; Zhang, Y. L.; Kwok, R. T. K.; Wong, K. S.; Tang, B. Z. *Chem. Sci.* **2017**, *8*, 5440.
- [80] Hwang, T. G.; Kim, G. Y.; Han, J. I.; Kim, S.; Kim, J. P. *ACS Sustainable Chem. Eng.* **2020**, *8*, 15888.
- [81] Zhang, K. M.; Shu, J.; Chu, W. D.; Liu, X. Q.; Xu, B.; Jiang, W. D. *Dyes Pigm.* **2021**, *185*, 108898.
- [82] Luo, Q. F.; Cao, F.; Xiong, C. C.; Dou, Q. Y.; Qu, D. H. *J. Org. Chem.* **2017**, *82*, 10960.
- [83] Adil, L. R.; Iyer, P. K. *Chem. Commun.* **2020**, *56*, 7633.
- [84] Monika, Verma, A.; Verma, S.; Pandey, N.; Tilak, R.; Saha, S. *New J. Chem.* **2020**, *44*, 14116.
- [85] Li, Y. Y.; Liu, S. J.; Ni, H. W.; Zhang, H.; Zhang, H. Q.; Chuah, C.; Ma, C.; Wong, K. S.; Lam, J. W. Y.; Kwok, R. T. K.; Qian, J.; Lu, X. F.; Tang, B. Z. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2020**, *59*, 12822.
- [86] Dong, L. C.; Shang, G. J.; Shi, J. B.; Zhi, J. G.; Tong, B.; Dong, Y. P. *J. Phys. Chem. C* **2017**, *121*, 11658.
- [87] Zhang, H. Y.; Zhang, H.; Huang, G. X.; Li, B. S. *Dyes Pigm.* **2021**, *185*, 108947.
- [88] Pratihari, S.; Bhattacharyya, A.; Prasad, E. *J. Photochem. Photobiol. A* **2020**, *396*, 112458.
- [89] Padalkar, V. S.; Seki, S. *Chem. Soc. Rev.* **2016**, *45*, 169.
- [90] Sedgwick, A. C.; Wu, L. L.; Han, H.-H.; Bull, S. D.; He, X.-P.; James, T. D.; Sessler, J. L.; Tang, B. Z.; Tian, H.; Yoon, J. *Chem. Soc. Rev.* **2018**, *47*, 8842.
- [91] Huang, X. Y.; Lei, Q.; Huang, S.; Zeng, H. L.; Feng, B.; Zeng, Q. H.; Hu, Y. B.; Zeng, W. B. *Chem. Commun.* **2021**, *57*, 6608.
- [92] Bhosle, A. A.; Hiremath, S. D.; Bhasikuttan, A. C.; Banerjee, M.; Chatterjee, A. J. *Photochem. Photobiol. A* **2021**, *413*, 113265.
- [93] Huang, L.; Cao, X. Z.; Gao, T.; Feng, B.; Huang, X. Y.; Song, R.; Du, T.; Wen, S. J.; Feng, X. P.; Zeng, W. B. *Talanta* **2021**, *225*, 121950.
- [94] Zhang, K. X.; Hu, R.; Wang, Z. M.; Tang, B. Z. *Mater. Chem. Front.* **2021**, *5*, 2724.
- [95] Wang, Q.; Chen, Q. Q.; Li, C. B.; Lai, Q. F.; Zou, F. L.; Liang, F.; Jiang, G. Y.; Wang, J. G. *Microchem. J.* **2020**, *153*, 104503.
- [96] Jiang, J.; Sun, H. F.; Hu, Y. L.; Lu, G.; Cui, J. W.; Hao, J. C. *Chem. Commun.* **2021**, *57*, 7685.
- [97] Li, S. W.; Ling, X.; Lin, Y. H.; Qin, A. J.; Gao, M.; Tang, B. Z. *Chem. Sci.* **2018**, *9*, 5730.
- [98] Niu, Y. H.; Wang, R.; Pu, L.; Zhang, Y. R. *Dyes Pigm.* **2019**, *170*, 107594.

- [99] Wu, H. R.; Wang, S. W.; Ding, J.; Wang, R.; Zhang, Y. R. *Dyes Pigm.* **2020**, *170*, 107556.
- [100] Cheng, X.; Huang, S.; Lei, Q.; Chen, F.; Zheng, F.; Zhong, S.; Huang, X. Y.; Feng, B.; Feng, X. P.; Zeng, W. B. *Chin. Chem. Lett.* **2022**, DOI: 10.1016/j.cclet.2021.10.024.
- [101] Liu, M.; Xiao, R. S.; Feng, B.; Fan, D. Y.; Huang, S.; Bi, A. Y.; Zhong, S. B.; Feng, X. P.; Liu, S.; Zeng, W. B. *Sens. Actuators, B* **2021**, *342*, 130038.
- [102] Li, S. W.; Gao, M.; Wang, S. X.; Hu, R. R.; Zhao, Z. J.; Qin, A. J.; Tang, B. Z. *Chem. Commun.* **2017**, *53*, 4795.
- [103] Petdee, S.; Chaiwai, C.; Benchaphanthawee, W.; Nalaoh, P.; Kungwan, N.; Namuangruk, S.; Sudyoasuk, T.; Promarak, V. *Dyes Pigm.* **2021**, *193*, 109488.
- [104] Peng, L.; Xiao, L.; Ding, Y. W.; Xiang, Y.; Tong, A. J. *J. Mater. Chem. B* **2018**, *6*, 3922.
- [105] Shen, Y. M.; Li, M. Y.; Yang, M.; Zhang, Y. Y.; Li, H. T.; Zhang, X. Y. *Spectrochim. Acta A* **2019**, *222*, 117230.
- [106] Song, H. H.; Zhou, Y. M.; Qu, H. N.; Xu, C. G.; Wang, X.; Liu, X. Q.; Zhang, Q. Y.; Peng, X. J. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2018**, *57*, 15216.
- [107] Li, K.; Wang, J. M.; Li, Y. Y.; Si, Y.; He, J.; Meng, X. R.; Hou, H. W.; Tang, B. Z. *Sens. Actuators, B* **2018**, *274*, 654.
- [108] Wang, Z. L.; Yang, J. L.; Yang, Y. Q.; Xu, X.; Li, M. X.; Zhang, Y.; Fang, H.; Xu, H. J.; Wang, S. F. *Chin. J. Org. Chem.* **2018**, *38*, 1401 (in Chinese).
(王忠龙, 杨金来, 杨益琴, 徐徐, 李明新, 张燕, 方华, 徐海军, 王石发, 有机化学, **2018**, *38*, 1401.)
- [109] Singh, H.; Sharma, R.; Bhargava, G.; Kumar, S.; Singh, P. *New J. Chem.* **2018**, *42*, 12900.
- [110] Dai, F. F.; Zhao, M.; Yang, F. Z.; Wang, T. T.; Wang, C. *Dyes Pigm.* **2020**, *183*, 108627.
- [111] Long, R. Q.; Tang, C.; Yang, Z.; Fu, Q. C.; Xu, J. J.; Tong, C. Y.; Shi, S. Y.; Guo, Y.; Wang, D. J. *J. Mater. Chem. C* **2020**, *8*, 11860.
- [112] Yin, W.; Li, Y.; Li, N.; Yang, W. Y.; An, H.; Gao, J. R.; Bi, Y.; Zhao, N. *Adv. Opt. Mater.* **2020**, *8*, 1902027.
- [113] Fang, W.; Liu, K.; Wang, G.; Liang, Y. Z.; Huang, R. R.; Liu, T. H.; Ding, L. P.; Peng, J. X.; Peng, H. N.; Fang, Y. *Anal. Chem.* **2021**, *93*, 8501.
- [114] Choi, S. K.; Rho, J.; Yoon, S. E.; Seok, J. H.; Kim, H.; Min, J.; Yoon, W.; Lee, S.; Yun, H.; Kwon, O. P.; Kim, J. H.; Kim, W.; Kim, E. *Bioconjugate Chem.* **2020**, *31*, 2522.
- [115] Moreno-Alcantar, G.; Aliprandi, A.; De, Cola, L. *Top. Curr. Chem.* **2021**, *379*, 31.
- [116] Xing, C.; Liu, J. X.; Chen, F.; Li, Y. Y.; Lv, C. J.; Peng, Q. C.; Hou, H. W.; Li, K. *Chem. Commun.* **2020**, *56*, 4220.
- [117] Huang, M. M.; Lu, H.; Wang, K.; Liu, B. B.; Wang, M.; Qiao, X. Y.; Yang, J. P. *Dyes Pigm.* **2021**, *186*, 108992.
- [118] Wang, Y. J.; Nie, J. Y.; Fang, W.; Yang, L.; Hu, Q. L.; Wang, Z. K.; Sun, J. Z.; Tang, B. Z. *Chem. Rev.* **2020**, *120*, 4534.
- [119] Yang, K.; Chen, Z.-X.; Zhou, Y.-J.; Chen, Q.; Yu, S.-W.; Luo, S.-H.; Wang, Z.-Y. *Org. Chem. Front.* **2022**, *9*, 1127.

(Zhao, C.)