科学通报 2016 年 第 61 卷 第 3 期: 304 ~ 314
专题: 共轭分子合成与功能 评 述
《中国科学》杂志社
SCIENCE CHINA PRESS

聚集诱导发光特性的杂环分子体系研究进展

陈明[①], 孙景志[①], 秦安军[①②*], 唐本忠[①②③*]

① 浙江大学高分子科学与工程学系, 高分子合成与功能构造教育部重点实验室, 杭州 310027;
② 华南理工大学发光材料与器件国家重点实验室, 广州 510640;
③ 香港科技大学化学系, 香港
* 联系人, E-mail: qinaj@zju.edu.cn; tangbenz@ust.hk

2015-07-03 收稿, 2015-07-15 修回, 2015-07-20 接受, 2015-08-13 网络版发表
国家重点基础研究发展计划(2013CB834702)资助

摘要 聚集诱导发光(aggregation-induced emission, AIE)是Tang等人于2001年提出的光物理领域的一个新概念, 是指一类可进行分子内转动或振动的分子体系在溶液中不发光或发光微弱, 而聚集后或在固态发光显著增强的现象. 由于AIE可以解决传统分子的聚集猝灭发光的难题, 这一概念一经报道就引起了世界范围内科学家的兴趣. 经过十余年的发展, 已有几十种AIE分子体系被报道并被广泛用于有机发光二极管、传感和生物成像等领域. 目前已有多篇综述全面总结了AIE领域的成果, 但还没有专门的综述报道基于杂环的AIE分子体系的研究进展. 本文则针对这一领域进行了较全面综述并对其未来的发展前景进行了展望.

关键词 聚集诱导发光, 杂环, 分子内旋转受限, 功能化

2001年, Tang课题组[1]报道了一种具有螺旋桨结构的共轭分子——1-甲基-1,2,3,4,5-五苯基噻咯(MPPS, **1**). 该分子在稀溶液中不发射荧光, 而在聚集后荧光显著增强, Tang等人随即将这一与传统荧光分子相反的光物理现象定义为聚集诱导发光(aggregation-induced emission, AIE). 经过大量的实验探索, Tang等人提出了分子内旋转受限(restriction of intramolecular rotation, RIR)机理是产生AIE的本质. 在溶液中, 螺旋桨分子内的转子可围绕中心的定子进行转动, 从而以非辐射跃迁的方式消耗掉激发态的能量; 同时, 与传统的平面共轭发光分子相比, 这一分子结构有效避免了聚集态下激基缔合物(excimer)的形成; 另外, 聚集态下, 分子内转子受到邻近分子的位阻作用导致旋转受限, 从而使激子更倾向于通过辐射跃迁的途径失活[2~4].

AIE概念的提出极大激发了世界范围内科学家的研究兴趣. 根据RIR机理, 研究人员已经设计并合成了多种AIE分子, 并在有机电致发光、传感及生物成像等研究领域得以广泛应用[5~8]. 然而, 这些AIE分子多数仅含碳和氢原子, 例如四苯基乙烯(TPE)[9]、二苯基乙烯蒽(DSA)[10]、二苯基芴乙烯[11]、四苯基-1,4-丁二烯(TPBD)[12]、三苯乙烯[13]和1,2,4,5-四苯基苯(TPB)[14]等. 而杂环AIE分子种类还很有限, 目前报道的仅有多苯基噻咯[1,15~18]、四苯基吡嗪(TPP)[19]和苯基取代吡咯[20]等. AIE体系中杂原子的引入赋予分子更丰富的性能, 例如: 多苯基硅杂环戊二烯环中硅原子的引入使其能与丁二烯单元形成σ*-π*共轭, 降低了分子的LUMO能级, 有利于电子的传输; 而AIE分子芳香胺基团中氮原子的引入一方面提高了分子的HOMO能级, 有助于空穴的传输, 另一方面可与强电子受体作用, 构建窄能带隙的或非线性光学材料[21~23]. 但是, 含杂原子的AIE分子体系还没有全面的综述. 基于此事实, 本文对含杂环的并以其为

引用格式: 陈明, 孙景志, 秦安军, 等. 聚集诱导发光特性的杂环分子体系研究进展. 科学通报, 2016, 61: 304–314
Chen M, Sun J Z, Qin A J, et al. Progress on heterocycle-based luminogens with aggregation-induced emission characteristics (in Chinese). Chin Sci Bull, 2016, 61: 304–314, doi: 10.1360/N972015-00760

定子的一系列AIE分子进行了总结和讨论.

1 含硅杂环(噻咯类)AIE分子

自从第1个AIE分子MPPS被报道以来, 基于噻咯的AIE分子体系被迅速开发出来. 除了MPPS以外, Tang课题组[24]还用二苯乙炔的还原二聚法制备了1,1-二甲基-2,3,4,5-四苯基噻咯(DMTPS, **2**)和六苯基噻咯(HPS, **3**)(图1), 说明此方法有利于噻咯1,1-位衍生物的合成. 对**1**~**3**的光物理性质进行对比发现: 三者在溶液中的最大吸收峰的位置相近; MPPS与HPS在固态薄膜中的发射性质接近, 但较DMTPS有约10 nm的红移. 此外, 将3种噻咯分子作为发光层制备的3层OLED器件, 其最大发射波长均集中在490 nm左右. 这些结果表明噻咯1,1-位取代基的改变对分子的发光性能影响较小, 这可能是由于硅原子轨道杂化效应造成的1,1-位取代基较大的空间位阻所致.

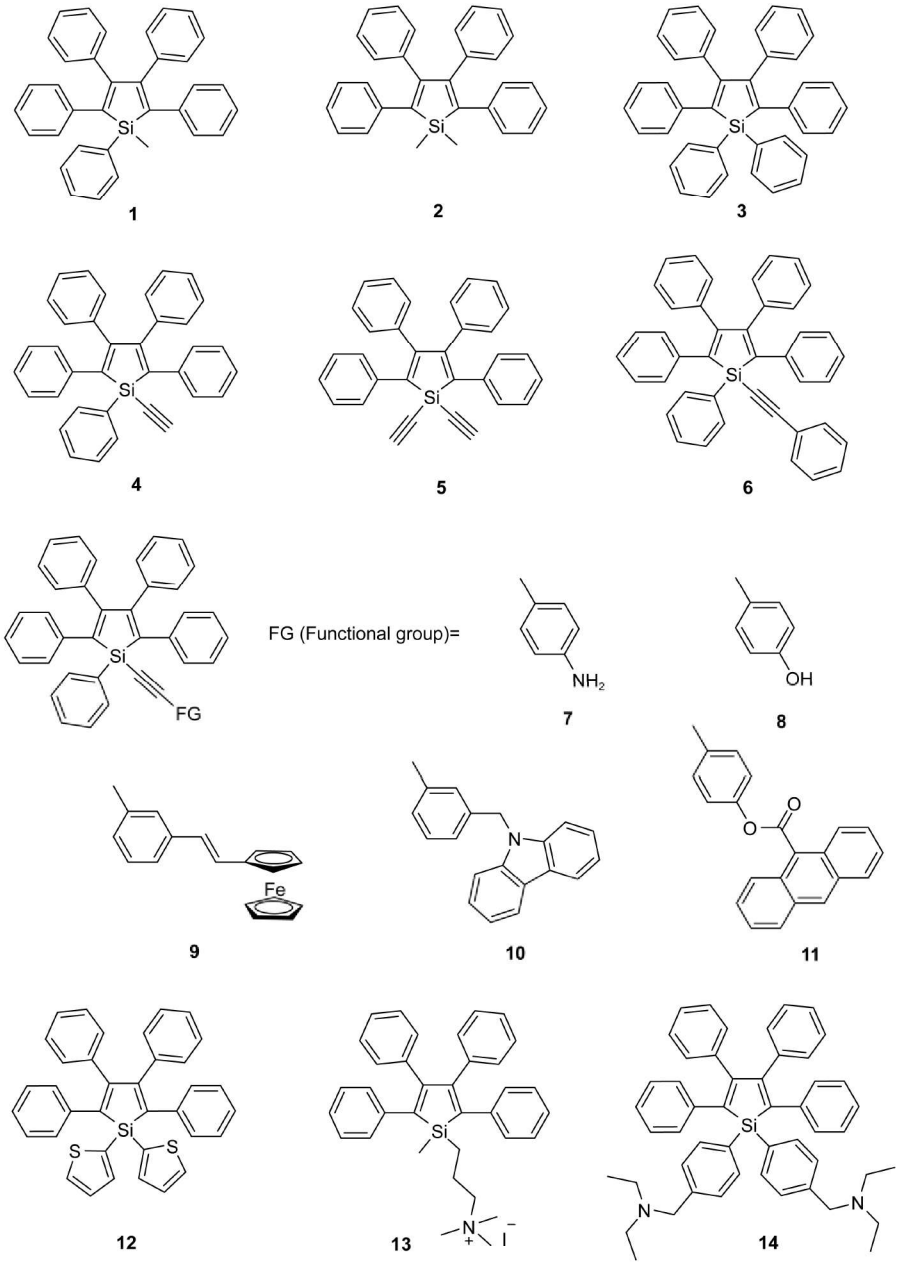

图 **1** 1,1-位取代的AIE噻咯衍生物结构示意图

Figure 1 Molecular structures of 1,1-disubstituted AIE-active siloles

Yu等人[25]对这3种噻咯的性能进行了更为详细的研究. 单晶衍射解析证明**1~3**都具有非平面扭曲的构型, 因此阻止了分子在聚集时激基缔合物(excimer)的形成, 同时, 聚集态下苯环的旋转受限提高了分子的发光效率. 理论计算表明, 3种分子的LUMO和HOMO的电子云主要集中在中心噻咯环和2,5-位取代的苯环上, 而1,1-取代位上很少, 很好地说明了1,1-位取代基很难参与整个分子的电子跃迁, 而通过对2,5-位进行修饰能够更好地调节分子的光物理行为. 但是, 1,1-位取代影响分子的其他物理性能, 例如, 随着芳香取代基的增多, DMTPS, MPPS和HPS三种分子的初始降解温度(T_d)随苯环数目的增加依次升高. 此外, 这些噻咯具有极好的电子传输性质, MPPS的电子传输性能能够和目前商业化电子传输材料Alq_3相媲美, 而HPS的电子迁移率更是MPPS的1.5倍.

除上述的1,1-位"惰性基团"取代的噻咯外, 研究人员还制备了具有反应性的噻咯衍生物. Chen等人[26]用二苯乙炔的还原二聚法制备了1,1-位为氯取代的噻咯中间体. 然后用其与乙炔溴化镁或苯乙炔锂试剂反应得到了噻咯衍生物**4~6**. 这些含有端炔基和内炔基的噻咯一方面可用作单体通过炔类单体的聚合反应构筑聚合物; 另一方面还利于进一步后功能化对噻咯的性能进行丰富. 例如, Li等人[27]就以**4**为原料, 经Sonogashira偶联反应得到了功能噻咯**7~11**. 这些噻咯既可有选择性地检测CrO_4^{2-}、苦味酸(PA)、牛血清蛋白(BSA)、胃蛋白酶(Pepsin)或hsDNA等化学和生物物质, 也可用于发光层制备OLED和光刻蚀成二维荧光图案, 其中**11**中由于噻咯单元非共轭的连接了聚集猝灭荧光(aggregation-caused quenching, ACQ)的蒽单元, 可用来探究分子内AIE单元与ACQ单元相互之间光物理行为的影响.

此外, Chen等人[28]制备了1,1-位噻吩取代的噻咯**12**, 研究了纳米粒子的不同形态对其发光性能的影响; Zhao等人[29]制备了1-位为烷基季铵盐取代的水溶性噻咯分子**13**, 实现了对三磷酸腺苷(ATP)"关-开"型荧光检测和水解过程的原位监测; Dong等人[30]用1,1-位为二乙胺基取代的噻咯**14**研究了其对PA及pH的响应, 同时, 其质子化后的产物可用于监测聚阳离子和聚阴离子的层层自组装过程[31], 实现了检测的多功能化.

如上所述, 尽管1,1-取代基衍生是丰富噻咯种类的有效方法, 但是这一位置取代基团的电子很难参与整个分子的跃迁, 从而限制了对噻咯光物理性质的调节和功能的开发. 基于此, Zhao等人[32]通过二炔基硅烷的分子内还原法的策略制备了2,5-位取代的噻咯**15**–**17**. 这类噻咯虽然含有相同的共轭单元, 但由于2,5-位端基的不同, 使它们发光行为呈现极大的差别. **15**的发光较**16**和**17**有明显的红移, 而**17**晶态的发光接近其溶液态, 且较**16**也蓝移. 其原因可从这3个分子的单晶中发现. **15**中2,5-位的三甲基硅基端基具有较小的体积, 分子容易调整自身的构象来适应晶格, 此时分子趋于平面状态且共轭增加; 而**17**中体积较大的三异丙基硅基末端迫使分子在晶格中处于较为分离的状态. 与此同时, 这种疏松的堆积方式降低了分子间猝灭荧光的相互作用, 使**17**拥有最高的固态发光效率(76.6%).

Zhao等人[33]进一步研究了噻咯2,5-位取代基数量对其发光行为的影响. 如图2所示, 对于2,5-位无取代的噻咯**18**, 3,4-位苯基与中心噻咯环的二面角分别为49.03°和40.63°, 分子构型扭曲且整体共轭小, 所以在溶液和聚集态基本不发光(量子效率小于0.1%); 当在2-位取代1个三甲基硅炔基后, 由于分子的共轭性和位阻效应同时增加, 使**19**在聚集态的发射波长相对于**18**显著红移约100 nm, 且量子效率提高至11.73%; 而当2,5-位同时被三甲基硅炔基取代时, 分子的整体共轭由于较大的位阻效应只能有限的增加, 此时**15**聚集态的发射相对于**19**只有约20 nm红移, 但共轭作用使其量子效率较**19**增加约2.3倍.

在对噻咯系统研究的基础上, Zhao等人总结得到的规律为: 如果分子只有2,5-位被取代, 2,5-位取代基将与中心硅杂环戊二烯环保持平面构型, 而3,4-位取代基的引入增加了位阻效应并迫使2,5-位取代基扭曲; 反之, 3,4-位取代基的扭曲状态不受2,5-位取代基的影响. 因此, 噻咯的3,4-位取代和2,5-位取代分别主要通过位阻效应和共轭效应来影响分子的发光行为.

在掌握上述规律基础上, Mei等人[34]制备了2,5-位分别为对苯甲醛基、对苯二腈基乙烯基和三苯胺基取代的噻咯**20**–**22**并系统研究了这些分子的发光行为: **20**分子中, 由于外围醛基与中心硅杂环戊二烯环均具有弱吸电子性, 二者电子效应相互抵消, 使其基本维持原型分子**2**的蓝绿光发射; 对于**21**, 二腈基乙烯基具有强的吸电子性, 迫使电子从硅杂环戊二烯环向其转移, 从而使分子的能带隙变窄, 荧光发射红

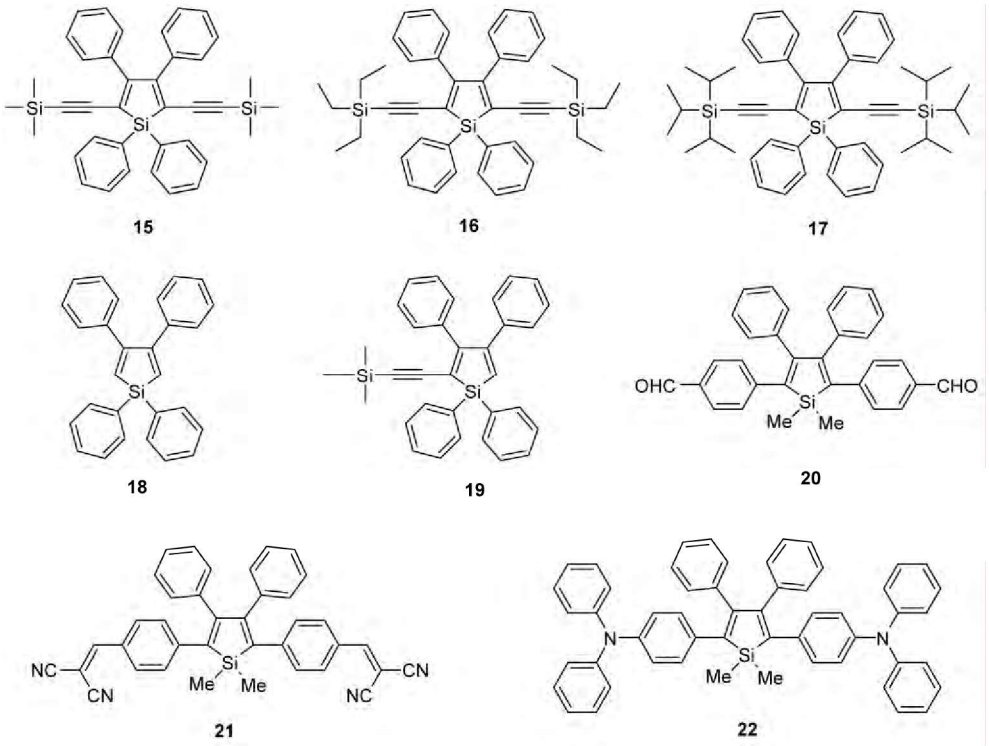

图 **2** 噻咯衍生物结构示意图

Figure 2 Molecular structures of siloles

移至橙红光; 而**22**中二苯胺基为中强给电子基团, 从而发生从其向硅杂环戊二烯环的电荷转移, 同时, 结合二苯胺基的共轭效应, 使得**22**发射绿光.

当然, 通过在噻咯中引入给、受体基团可使分子发射波长发生移动, 但同时也使其发光效率大大降低. 这是因为强的电荷转移必然诱使电子云在HOMO和LUMO的分布在空间上发生分离, 降低了分子激发态前后电子跃迁的概率, 这一点可以由**21**具有最低薄膜态量子效率(10.1%)得以证实; 相反, **22**分子内部虽有弱的电荷转移效应, 但二苯胺基还可以增加分子的共轭, 可有效地提高分子的发光效率(74.0%).

借助2,5-位取代基对噻咯分子的性能可产生极大影响的优势, 可以大大扩展噻咯衍生物的功能. 例如, Mei等人[34,35]利用**20**实现了对*L*-半胱氨酸和高半胱氨酸的"关-开"荧光检测; 此外, Mei等人还将具有空穴传输性质的**22**为发光层制备的双层器件表现出优异的性能: 其最大发光波长、最大亮度(L_{max})、开关电压(V_{on})和最大外量子效率($\eta_{ext,\ max}$)分别为548 nm, 14038 cd/m^2, 3.1 V和2.26%.

结合噻咯具有电子传输性能的特点, Chen等人[36]在噻咯的2,5-位引入缺电子的二均三甲基硼基, 制备了N-型的噻咯衍生物**23**~**25**(图3). 用**23**和**24**分别同时作为电子传输层和发光层制备的双层OLED具有比传统三层器件更优异的性能, 这主要是由于双层器件平衡的载流子传输有利于激子在发光层复合. 相比之下, **25**由于分子间堆积较疏松不利于载流子的传输, 使其双层器件的性能较三层器件差. 以这些噻咯分子制备的OLED均发射比较纯的绿光. 而Nie等人[37]制备的基于2,5-位苯并噻吩取代的噻咯**26**和**27**的三层器件, 也具有非常优越的电致发光性能.

此外, Yu等人[38]和Mahtab等人[39]还分别用物理和化学的方法制备了基于**28**和**29**的非磁性或磁性纳米粒子. 这些粒子可用于高分辨的细胞成像. 而Shi等人[40]报道了在**2**的2,5-位苯基对位通过点击反应连接含精氨酸-甘氨酸-天冬氨酸三肽的环状配体后(分子**30**), 制备了对整合素$\alpha_v\beta_3$特异性响应的"关-开"传感器.

2 含氮杂环AIE分子

虽然噻咯类AIE分子具有很高的聚集态和固态发光效率并发展了多种功能和应用, 但其制备困难

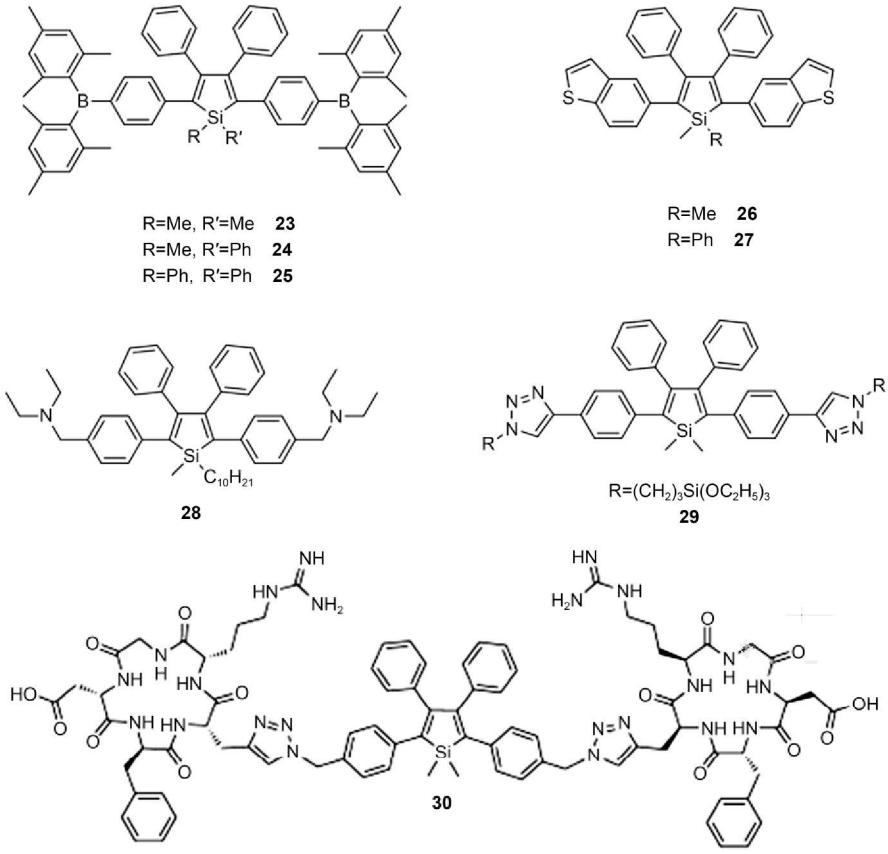

图 **3** 2,5-位取代功能噻咯衍生物结构示意图

Figure 3 Molecular structures of 2,5-disubstituted AIE-active siloles

且在碱性环境下不稳定. 为克服这些不利因素且扩大AIE体系, 研究人员也着眼于发展新的杂环分子. 其中研究较多的是含N杂环体系. Feng等人[20]合成了一系列基于吡咯的衍生物, 讨论了取代基数量和种类对分子光物理行为的影响(图4). 通过比较发现, 只有五苯基吡咯**31**具有AIE行为. 其原因是由于**31**含有的苯基数量最多, 此时分子苯环之间的位阻排斥效应使其呈现扭曲的构型, 一方面阻止了共轭基团的平面堆积, 促进了溶液中苯基的自由旋转消耗了激发态能量; 另一方面在聚集态时苯基的旋转在一定程度上被限制, 从而产生AIE效应. 理论计算表明, **31**的HOMO主要分布在吡咯环和2,3,4,5-位苯环上, 而LUMO主要在吡咯环和1,2,5-位苯环, 这一点和噻咯衍生物极为不同. 基态和激发态电子云在空间位置上的明显分离降低了电子的跃迁效率, 使**31**的发光效率小于噻咯衍生物.

据Han等人[41]和Shi等人[42]的研究结果表明, 1,2,5-三苯基吡咯呈现ACQ的效应, 但在其苯基对位

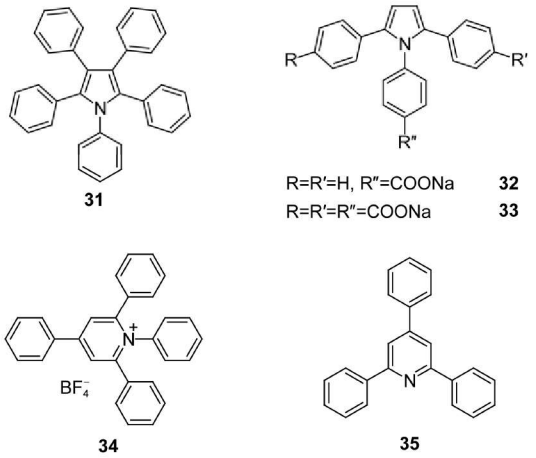

图 **4** 吡咯和吡啶类AIE分子结构示意图

Figure 4 Molecular structures of AIE-active pyrroles and pyridines

连接有羧基负离子后可使其变为水溶性的AIE分子(**32**和**33**)并可用于铝离子的检测. 其原理是**32**和**33**在水和四氢呋喃混合物(四氢呋喃少量)中基本不发射荧光, 当Al^{3+}加入后, 它与探针分子的羧基形成水溶

性差的盐，使分子发生聚集，从而实现荧光增强，说明利用AIE机理可以简便并有效的设计荧光传感器.

除多苯基取代吡咯衍生物具有AIE特性外，多苯基取代的吡啶盐也发现具有AIE特性(图4). 另外，不同于对传统AIE分子后修饰水溶性基团增加亲水性的方法，Wang等人[43]通过2,4,6-三苯基吡喃盐和苯胺反应原位合成了中心带正电的、具有部分水溶性的AIE吡啶盐**34**. 该AIE分子中心具有强的吸电子性能，可利用于长波长发射的荧光分子的设计与合成，且有望在生物领域得到广泛应用.

有趣的是三苯基取代的吡啶具有结晶诱导荧光增强(CEE)的行为. 根据Yang等人[44]的报道，**35**在水体积分数为60%的丙酮/水混合溶液中发射最强，这主要是由于在此混合溶液有利于晶态聚集体的形成，此时分子的运动被有效受限；而进一步增加水含量，分子无规排列成无定型态的聚集体，此时分子间仍存在转子转动所需要的自由体积，所以减弱了发光强度.

2009年，Qin等人[45]还报道了一类新型的含2个氮原子的杂环(即吡嗪)的AIE分子**36**(图5). 在溶液中，由于外围的苯基可以围绕吡嗪环转动，消耗了**36**激发态的能量，从而基本不发光；而在聚集时苯基的转动因为邻近分子的位阻作用被限制，分子在激发态的能量大多通过辐射跃迁衰减，从而使发光显著增强. 而将2个苯基通过共价键“锁住”后的分子**37**则表现出与**36**截然相反的光物理性质：这一分子在溶液中发光很强，而聚集后由于分子的大平面共轭结构很容易形成激基缔合物从而猝灭荧光. **36**和**37**的光物理性质为当时理解AIE的RIR机理提供了进一步实验上的证据.

最近，在**36**的基础上，Chen等人[46]进一步延伸了这一分子体系. 分别采用一价铜和二价钌催化的含双炔基的吡嗪衍生物和有机叠氮化合物的点击反应高效制备了1,4-和1,5-双取代的三唑衍生物**38**和**39**. 这2个分子均呈现出扭曲的分子内电荷转移和聚集诱导发光的特性. 另外，所含的缺电子的氰基、吡嗪基以及三唑基使**38**和**39**表现出拉电子的特性. 循环伏安的测试结果表明二者的LUMO能级分别为−3.28和−3.39 eV，要低于商业化的电子传输材料Alq_3(−3.0 eV)和TPBi(−2.7 eV)，因此为典型N-型AIE分子. 更

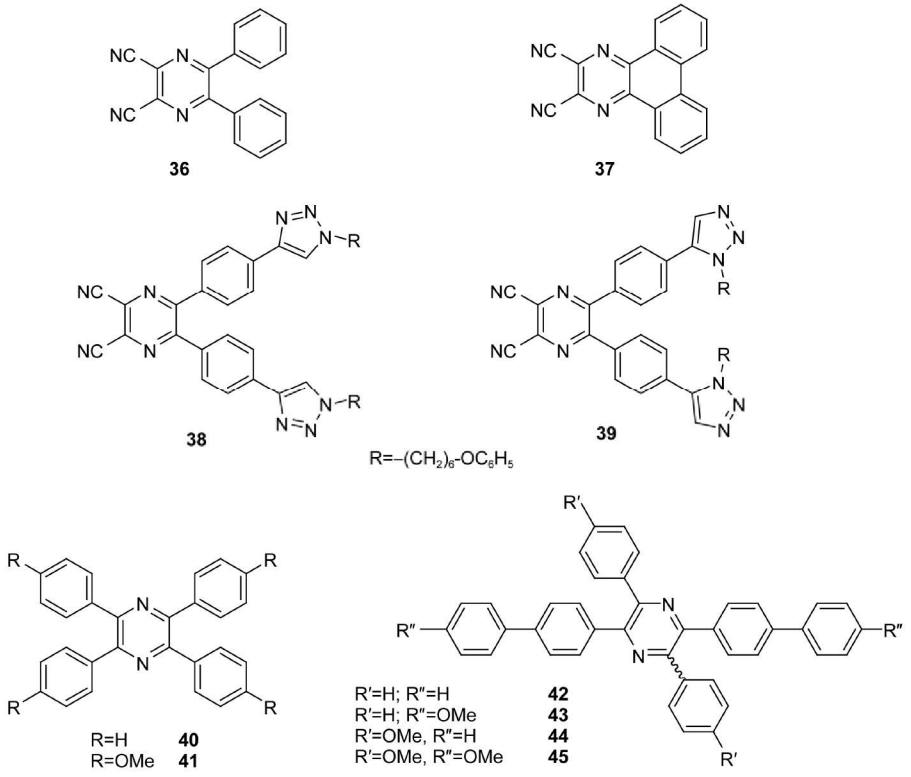

图 **5** 吡嗪类分子(**37** 为非AIE分子)结构示意图

Figure 5 Molecular structures of pyrazines

为有趣的是，二者均可以和强电子给体三苯胺在粉末、薄膜和聚集体中形成复合物，且发光波长红移到红光区域，为设计发红光材料提供了一种新的思路.

此外，受到**36**结构的启发，Chen等人[19]还开发了一系列具有AIE性质的热、光和化学稳定性优异的四苯基吡嗪(TPP, **40**)及其衍生物**41~45**. 通过在TPP的外围修饰弱共轭效应的苯基或弱给电子效应的甲氧基可以使其发光从深蓝光到纯蓝光进行精细的调节. 另外，这些新型AIE分子具有原料易得、反应简单和易于纯化等优点，有望在光电和生物等领域得到广泛应用.

最近，An等人[47]报道了含3个氮原子的杂环(即三嗪)的衍生物**46**和**47**(图6). 由于**46**和**47**均由中心吸电子的三嗪环与外围给电子的二苯胺基或咔唑基连接，使二者兼具有扭曲分子内电荷转移(TICT)和AIE的双重光物理性质：在溶液状态，分子处于给、受体单元高度扭曲的状态，增加或减少溶剂的极性可以改变扭曲程度，TICT态占主导；而在聚集状态，分子被挤压使转子运动受限，此时转变为AIE的光物理特性.

而Li等人[48]报道的三嗪类分子**48**不仅具有AIE特性，还具有大的双光子吸收截面(高达2015 GM). 基于这一结果，Li等人[48]通过一定比例的二硬脂酰磷脂酰乙醇胺-聚乙二醇2000(DSPE-PEG_{2000})和叶酸修饰的二硬脂酰磷脂酰乙醇胺-聚乙二醇5000(DSPE-PEG_{5000}-Folic acid)2种两亲性分子将**48**包裹，制备了表面有叶酸修饰的AIE粒子，实现了对人类乳腺癌细胞(MCF-7)选择性的双光子成像.

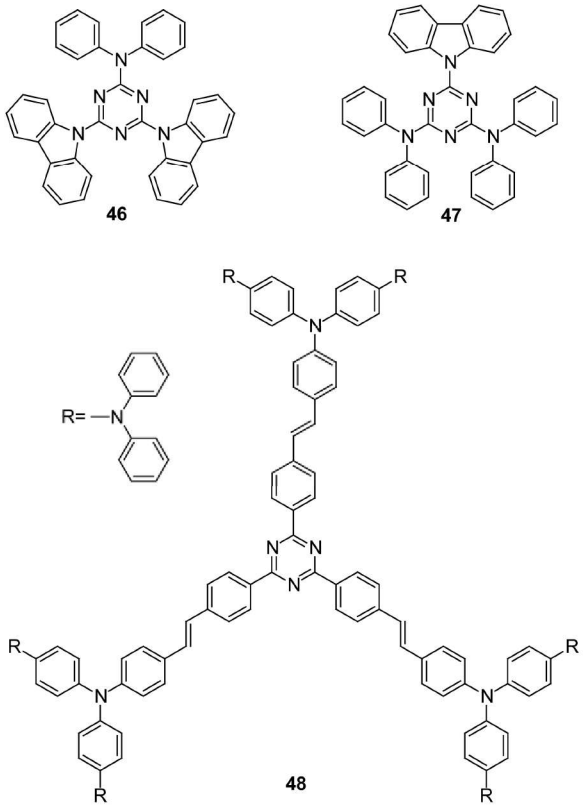

图 **6** 三嗪类AIE分子结构示意图

Figure 6 Molecular structures of triazines

3 含硼杂环AIE分子

虽然氟硼二吡啶(BODIPY)染料是常见的一类发红光的分子，但一般呈现ACQ的效应. Hu等人[49]则通过在BODIPY上连接三苯胺单元成功制备了AIE活性的分子**49**(图7). 此外，由于**49**具有典型的给、受体结构，Hu等人还借此解释了这类分子中TICT效应和AIE效应之间的关联，丰富了光物理的理论基础.

Yoshii等人[50]在含硼杂化的AIE体系方面进行了系统的研究. 其制备的氟硼酮亚胺衍生物**50~52**在四氢呋喃溶液中和固态荧光量子效率分别为低于1%和30%~76%，是典型的AIE分子. 同时，通过对**50**的溶液增加黏度或降低体系温度，发现前者条件下，分子的荧光发射强度显著增强，而后者条件下分子除增强的荧光发射外，在长波长处还出现了明显的磷光发射峰. 单晶衍射的分析说明这类分子构型上具有一定的平面性，且堆积时能够形成面与面的π-π堆积，所以Yoshii等人认为这种相互作用稳定了硼螯合环并抑制其振动和扭动等消耗激发态能量的方式，从而呈现AIE的特性. 而当**50**中R基团为异丙基时，其大的体积效应只能促使分子间最弱的π-π堆积效应产生，因此其固态发光效率最低(30%).

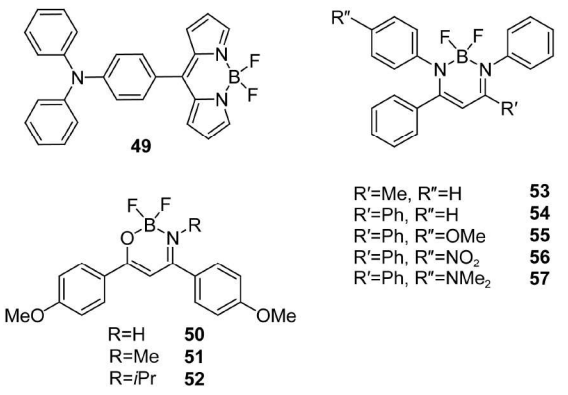

图 **7** 含硼杂环AIE分子结构示意图

Figure 7 Chemical structures of AIE-active boron-contaning heterocylic molecules

最近，Yoshii等人[51,52]又报道了以硼二亚胺环为中心，芳基或甲基取代的分子**53~57**．和**50~52**略有不同，这些分子呈现出结晶诱导荧光增强(CEE)的性能：在晶态的发光效率要远高于其无定型态．Yoshii等人认为分子扭曲的构型和多重强C–H···F键一方面阻止了π-π堆积效应，另一方面刚化了分子构型，抑制了硼二亚胺环振动和扭动，因此增加了辐射跃迁的几率；而在无定型状态下分子构型可能较为平面化，分子间形成π-π堆积效应，导致荧光红移和猝灭．值得关注的是这类分子的可修饰性强，通过改变取代基或引入电子效应的基团，可以使**53~57**晶体和无定型粉末的发射波长从蓝光到红光进行调节．另外，Yoshii等人还制备了含**53~57**结构单元的的聚合物，表现出了与小分子相当的荧光发射性能．

4 其他杂环AIE分子

受噻咯结构的启发，Tracy等人[53]把六苯基噻咯(HPS)中的硅原子换为同主族的锗原子和锡原子，得到了锗咯**58**和锡咯**59**(图8)，并比较了它们之间的光物理性质．实验数据表明，HPS，**58**和**59**在二氧六环/水(水含量为85%)混合溶剂中形成聚集体的发光强度是其纯溶液中(各溶液平均值)的181，26和10倍，说明**58**和**59**也具有AIE的特性．此外，3个分子在聚集态的量子效率分别为38%，10%和1%，说明金属性增加带来重原子效应猝灭了分子的荧光．单晶结构分析显示3种分子具有相似的扭曲构型，因此它们的AIE产生的机理均可归结于RIR．

另外，基于RIR，研究人员还将四苯基噻咯中的硅原子换做硫、磷及其氧化物等，制备了同样具有AIE特性的分子．例如，Lai和Hong[54]报道的四苯基噻吩**60**在四氢呋喃溶液中基本不发光，而聚集体形成后荧光显著增强，表现出典型AIE性质．Fukazawa等人[55]合成的含磷氧化物杂环**61**的晶态绝对量子效率为49%，是其四氢呋喃溶液中的880倍．而当把**61**的3,4-位的苯基结构替换为环丁基链时(**62**)，其晶态的量子效率下降至33%，说明**61**的AIE行为主要是由于3,4-位的苯环在聚集态旋转受限造成的．此外，**61**的1-位苯基对位取代基的电子效应和体积效应对发光效率有明显影响，例如当取代基为甲氧基时，其固态量子效率可高达91%，结合含磷氧化物杂环的衍生物良好的电子亲和性，这类分子将在有机电致发光领域有广泛的应用前景．

最后，Bu等人[56]设计并合成了**61**，**63**和**64**，并结合理论计算比较它们的光物理性质．结果显示在**61**中，分子中心的磷杂环氧化物具有反芳香性，容易发生内部键的伸缩运动来消耗激发态的能量；而对于**63**和**64**，2,3-位苯并环的引入增大了共轭并稳定了中心杂环，使键的伸缩振动较难进行，此时环外苯基的转动对激发态能量的消耗起主导作用．这些都可以从三者环外与环内重组能的分配比例以及固态量子

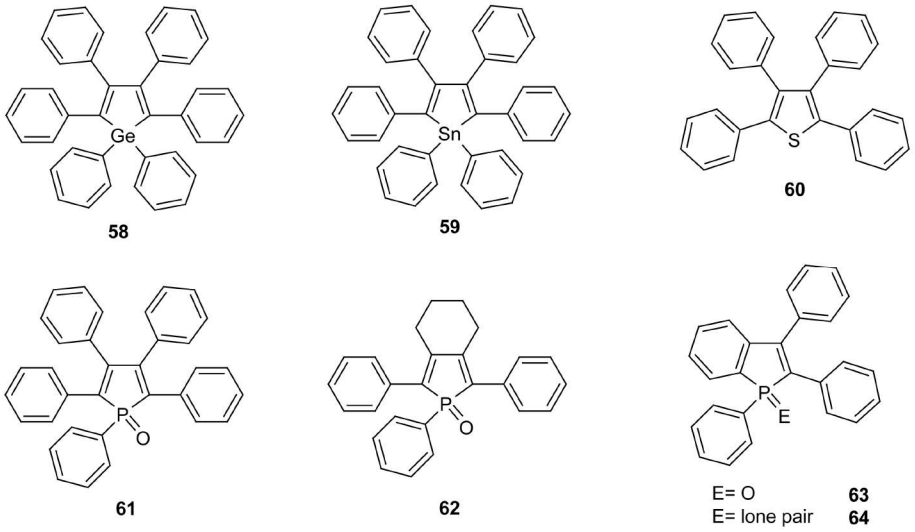

图 **8** 其他杂环AIE分子结构示意图

Figure 8 Chemical structures of AIE-active Ge, Sn, S, P-containing heterocyclic molecules

效率(分别为33%, 68%和15%)进行证实. **64**发光效率最低的原因由其较平面的构型导致的聚集时产生的π-π堆积效应造成的. 所以, 掌握分子刚性与柔性之间的平衡对调控其发光行为有重要作用, 该工作也对后续的AIE分子设计提供了指导.

5 总结与展望

含杂环分子是AIE家族中重要的组成部分. 由于杂环定子不含碳碳双键, 从而提高了分子的抗光氧化和热氧化的稳定性. 此外, 这些杂环既可以是吸电子性质的硅杂环戊二烯、吡嗪环、三嗪环和硼螯合环等, 也可以是给电子性质的噻吩环和吡咯环等, 在很大程度上拓展了AIE分子的性能, 有望在光电和生物等领域得到广泛的应用.

虽然杂环AIE分子体系已有长足的发展, 但相对于四苯基乙烯等的关注度还需进一步提高, 后续的研究也是机遇与挑战并存. 可能的发展方向为: 设计并制备更多含其他杂原子的杂环AIE体系; 结合杂环特殊的电子性质, 发展长波长发射的AIE体系, 实现生物检测和成像等领域的应用; 借助杂原子的配位能力, 在实现对金属离子化学检测的同时, 制备具有气体吸附和分离以及催化特性的AIE金属有机框架(MOF)和共轭多孔聚合物(CMP)材料. 我们有理由相信, 在国内外科学家的共同努力下, 这一领域必将蓬勃发展, 满足光电和生物等领域对多功能、高效固态发光材料的要求.

参考文献

1 Luo J, Xie Z, Lam J W Y, et al. Aggregation-induced emission of 1-methyl-1,2,3,4,5-pentaphenylsilole. Chem Commun, 2001, (18): 1740–1741
2 Shi J, Chang N, Li C, et al. Locking the phenyl rings of tetraphenylethene step by step: Understanding the mechanism of aggregation-induced emission. Chem Commun, 2012, 48: 10675–10677
3 Ren Y, Lam J W Y, Dong Y, et al. Enhanced emission efficiency and excited state lifetime due to restricted intramolecular motion in silole aggregates. J Phys Chem B, 2005, 109: 1135–1140
4 Zhang T, Jiang Y, Niu Y, et al. Aggregation effects on the optical emission of 1,1,2,3,4,5-hexaphenylsilole (HPS): A QM/MM study. J Phys Chem A, 2014, 118: 9094–9104
5 Zhao Z, Lam J W Y, Tang B Z. Tetraphenylethene: A versatile AIE building block for the construction of efficient luminescent materials for organic light-emitting diodes. J Mater Chem, 2012, 22: 23726–23740
6 Wang M, Zhang G, Zhang D, et al. Fluorescent bio/chemosensors based on silole and tetraphenylethene luminogens with aggregation-induced emission feature. J Mater Chem, 2010, 20: 1858–1867
7 Ding D, Li K, Liu B, et al. Bioprobes based on AIE fluorogens. Acc Chem Res, 2013, 46: 2441–2453
8 Chi Z, Zhang X, Xu B, et al. Recent advances in organic mechanofluorochromic materials. Chem Soc Rev, 2012, 41: 3878–3896
9 Dong Y, Lam J W Y, Qin A, et al. Aggregation-induced emissions of tetraphenylethene derivatives and their utilities as chemical vapor sensors and in organic light-emitting diodes. Appl Phys Lett, 2007, 91: 011111
10 He J, Xu B, Chen F, et al. Aggregation-induced emission in the crystals of 9,10-distyrylanthracene derivatives: The essential role of restricted intramolecular torsion. J Phys Chem C, 2009, 113: 9892–9899
11 Dong Y, Lam J W Y, Qin A, et al. Switching the light emission of (4-biphenylyl) phenyldibenzofulvene by morphological modulation: Crystallization-induced emission enhancement. Chem Commun, 2007, (1): 40–42
12 Chen J, Xu B, Ouyang X, et al. Aggregation-induced emission of *cis*,*cis*-1,2,3,4-tetraphenylbutadiene from restricted intramolecular rotation. J Phys Chem A, 2004, 108: 7522–7526
13 Yang Z, Chi Z, Yu T, et al. Triphenylethylene carbazole derivatives as a new class of AIE materials with strong blue light emission and high glass transition temperature. J Mater Chem, 2009, 19: 5541–5546
14 Li L, Chen M, Zhang H, et al. Influence of the number and substitution position of phenyl groups on the aggregation-enhanced emission of benzene-cored luminogens. Chem Commun, 2015, 51: 4830–4833
15 Zhan X, Risko C, Amy F, et al. Electron affinities of 1,1-diaryl-2,3,4,5-tetraphenylsiloles: Direct measurements and comparison with experimental and theoretical estimates. J Am Chem Soc, 2005, 127: 9021–9029
16 Zhan X, Risko C, Korlyukov A, et al. Comparative studies of the geometric and electronic properties of 1,1-disubstituted-2,3,4,5-tetraphenylsiloles and 1,1,2,2-tetramethyl-3,4,5,6-tetraphenyl-1,2-disila-3,5-cyclohexadiene. J Mater Chem, 2006, 16: 3814–3822
17 Zhan X, Haldi A, Risko C, et al. Fluorenyl-substituted silole molecules: Geometric, electronic, optical, and device properties. J Mater Chem, 2008, 18: 3157–3166

18 Zhan X, Barlow S, Marder S R. Substituent effects on the electronic structure of siloles. Chem Commun, 2009. 1948–1955
19 Chen M, Li L, Nie H, et al. Tetraphe nylpyrazine-based AIEgens: Facile preparation and tunable light emission. Chem Sci, 2015, 6: 1932–1937
20 Feng X, Tong B, Shen J, et al. Aggregation-induced emission enhancement of aryl-substituted pyrrole derivatives. J Phys Chem B, 2010, 114: 16731–16736
21 Nguyen H T, Huong V T T, Nguyen M T, et al. Silole-based oligomers as electron transport materials. Chem Phys Lett, 2012, 550: 33–40
22 Liu Y, Kong M, Zhang Q, et al. A series of triphenylamine-based two-photon absorbing materials with AIE property for biological imaging. J Mater Chem B, 2014, 2: 5430–5440
23 Ye Q, Chen S, Zhu D, et al. Preparation of aggregation-induced emission dots for long-term two-photon cell imaging. J Mater Chem B, 2015, 3: 3091–3097
24 Tang B Z, Zhan X, Yu G, et al. Efficient blue emission from siloles. J Mater Chem, 2001, 11: 2974–2978
25 Yu G, Yin S, Liu Y, et al. Structures, electronic states, photoluminescence, and carrier transport properties of 1,1-disubstituted 2,3,4,5-tetraphenylsiloles. J Am Chem Soc, 2005, 127: 6335–6346
26 Chen J, Law C C W, Lam J W Y, et al. Synthesis, light emission, nanoaggregation, and restricted intramolecular rotation of 1,1-substituted 2,3,4,5-tetraphenylsiloles. Chem Mater, 2003, 15: 1535–1546
27 Li Z, Dong Y Q, Lam J W Y, et al. Functionalized siloles: Versatile synthesis, aggregation-induced emission, and sensory and device applications. Adv Funct Mater, 2009, 19: 905–917
28 Chen J, Xu B, Yang K, et al. Photoluminescence spectral reliance on aggregation order of 1,1-bis(2¢-thienyl)-2,3,4,5-tetraphenylsilole. J Phys Chem B, 2005, 109: 17086–17093
29 Zhao M, Wang M, Liu H, et al. Continuous on-site label-free ATP fluorometric assay based on aggregation-induced emission of silole. Langmuir, 2009, 25: 676–678
30 Dong Y, Lam J W Y, Qin A, et al. Endowing hexaphenylsilole with chemical sensory and biological probing properties by attaching amino pendants to the silolyl core. Chem Phys Lett, 2007, 446: 124–127
31 Jin J K, Sun J Z, Dong Y Q, et al. Aggregation-induced emission of an aminated silole: A fluorescence probe for monitoring layer-by-layer self-assembling processes of polyelectrolytes. J Lumin, 2009, 129: 19–23
32 Zhao Z, Wang Z, Lu P, et al. Structural modulation of solid-state emission of 2,5-bis(trialkylsilylethynyl)-3,4-diphenylsiloles. Angew Chem Int Ed, 2009, 48: 7608–7611
33 Zhao E, Lam J W Y, Hong Y, et al. How do substituents affect silole emission? J Mater Chem C, 2013, 1: 5661–5668
34 Mei J, Wang J, Sun J Z, et al. Siloles symmetrically substituted on their 2,5-positions with electronaccepting and donating moieties: Facile synthesis, aggregation-enhanced emission, solvatochromism, and device application. Chem Sci, 2012, 3: 549–558
35 Mei J, Wang Y, Tong J, et al. Discriminatory detection of cysteine and homocysteine based on dialdehyde-functionalized aggregation-induced emission fluorophores. Chem Eur J, 2013, 19: 613–620
36 Chen L, Jiang Y, Nie H, et al. Creation of bifunctional materials: Improve electron-transporting ability of light emitters based on AIE-active 2,3,4,5-tetraphenylsiloles. Adv Funct Mater, 2014, 24: 3621–3630
37 Nie H, Chen B, Quan C Y, et al. Modulation of aggregation-induced emission and electroluminescence of silole derivatives by a covalent bonding pattern. Chem Eur J, 2015, 21: 8137–8147
38 Yu Y, Hong Y, Liu J, et al. Synthesis of an AIE-active fluorogen and its application in cell imaging. Sci China Ser B-Chem, 2009, 52: 15–19
39 Mahtab F, Yu Y, Lam J W Y, et al. Fabrication of silica nanoparticles with both efficient fluorescence and strong magnetization, and exploration of their biological applications. Adv Funct Mater, 2011, 21: 1733–1740
40 Shi H, Liu J, Geng J, et al. Specific detection of integrin $\alpha_v\beta_3$ by light-up bioprobe with aggregation-induced emission characteristics. J Am Chem Soc, 2012, 134: 9569–9572
41 Han T, Feng X, Tong B, et al. A novel "turn-on" fluorescent chemosensor for the selective detection of Al^{3+} based on aggregation-induced emission. Chem Commun, 2012, 48: 416–418
42 Shi X, Wang H, Han T, et al. A highly sensitive, single selective, real-time and "turn-on" fluorescent sensor for Al^{3+} detection in aqueous media. J Mater Chem, 2012, 22: 19296–19302
43 Wang Z T, Fang Y, Sun J Z, et al. New tetraphenylpyridinium-based luminogens with aggregation-induced emission characteristics. Sci China Chem, 2013, 56: 1187–1190
44 Yang C M, Lee I W, Chen T L, et al. Enhanced emission of organic and polymeric luminogens containing 2,4,6-triphenylpyridine moieties: Crystallization- and aggregation-enhanced emission. J Mater Chem C, 2013, 1: 2842–2850
45 Qin A, Lam J W Y, Mahtab F, et al. Pyrazine luminogens with "free" and "locked" phenyl rings: Understanding of restriction of intramolecular rotation as a cause for aggregation-induced emission. Appl Phys Lett, 2009, 94: 253308
46 Chen M, Li L, Nie H, et al. N-type pyrazine and trizole-based luminogens with aggregation-enhanced emission. Chem Commun, 2015, 51: 10710–10713

47 An Z F, Zheng C, Chen R F, et al. Exceptional blueshifted and enhanced aggregation-induced emission of conjugated asymmetric triazines and their applications in superamplified detection of explosives. Chem Eur J, 2012, 18: 15655–15661
48 Li K, Jiang Y, Ding D, et al. Folic acid-functionalized two-photo absorbing nanoparticles for targeted MCF-7 cancer cell imaging. Chem Commun, 2011, 47: 7323–7325
49 Hu R, Lager E, Aguilar-Aguilar A, et al. Twisted intramolecular charge transfer and aggregation-induced emission of BODIPY derivatives. J Phys Chem C, 2009, 113: 15845–15853
50 Yoshii R, Nagai A, Tanaka K, et al. Highly emissive boron ketoiminate derivatives as a new class of aggregation-induced emission fluorophores. Chem Eur J, 2013, 19: 4506–4512
51 Yoshii R, Hirose A, Tanaka K, et al. Boron diiminate with aggregation-induced emission and crystallization-induced emission-enhancement characteristics. Chem Eur J, 2014, 20: 8320–8324
52 Yoshii R, Hirose A, Tanaka K, et al. Functionalization of boron diiminates with unique optical properties: Multicolor tuning of crystallization-induced emission and introduction into the main chain of conjugated polymers. J Am Chem Soc, 2014, 136: 18131–18139
53 Tracy H J, Mullin J L, Klooster W T, et al. Enhanced photoluminescence from group 14 metalloles in aggregated and solid solutions. Inorg Chem, 2005, 44: 2003–2011
54 Lai C T, Hong J L. Aggregation-induced emission in tetraphenylthiophene-derived organic molecules and vinyl polymer. J Phys Chem B, 2010, 114: 10302–10310
55 Fukazawa A, Ichihashi Y, Yamaguchi S, et al. Intense fluorescence of 1-aryl-2,3,4,5-tetraphenylphosphole oxides in the crystalline state. New J Chem, 2010, 34: 1537–1540
56 Bu F, Wang E, Peng Q, et al. Structural and theoretical insights into the AIE attributes of phosphindole oxide: The balance between rigidity and flexibility. Chem Eur J, 2015, 21: 4440–4449

Progress on heterocycle-based luminogens with aggregation-induced emission characteristics

CHEN Ming[1], SUN JingZhi[1], QIN AnJun[1,2] & TANG BenZhong[1,2,3]

[1] *Key Laboratory of Macromolecular Synthesis and Functionalization of Minstry of Education, Department of Polymer Science and Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China;*
[2] *State Key Laboratory of Luminescent Materials and Devices, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China;*
[3] *Department of Chemistry, The Hong Kong University of Science & Technology, Hong Kong, China*

Aggregation-induced emission (AIE), conceptually termed by Tang et al in 2001, refers to a unique phenomenon that a series of propeller-shaped conjugated molecules are weakly or non-emissive in solution state but highly luminescent in the aggregate state. Experimental and theoretical studies have rationalized the restriction of intramolecular motion (including rotation and vibration) as the main cause for the AIE effect. Exactly opposite to conventional fluorophores that suffer from the aggregation-caused quenching (ACQ) effect, the AIE luminogens (AIEgens) could perform best in the condensed phases and enable the molecule aggregation to play positive instead of negative roles in enhancing luminescence. Attracted by this intriguing phenomenon and the application implications, scientists worldwide have actively involved in this research and promoted the development of this area. As a result, tremendous AIEgens have been synthesized and applied in optoelectronic and biologic fields etc. The progresses on the AIE have been well summarized in several excellent reviews. However, the reviewed structures of AIEgens are mostly based on the hydrocarbon ones, such as tetraphenylethene (TPE), distyrylanthracene (DSA), triphenylethene, tetraphenyl-1,4-butadiene (TPBD). Herein, we mainly review the advance of heterocycle-based AIEgens containing silicon, nitrogen, sulfur, boron and phosphorus atoms etc. for the first time. The versatile properties, such as tunable emission color, good thermal and photo-stability, and the applications of these heterocycle-based AIEgens in organic light-emitting diodes, fluorescent sensors and cell imaging etc. were also briefly discussed.

aggregation-induced emission, heterocycle, restriction of intramolecular rotation, function

doi: 10.1360/N972015-00760