

· 专论 ·

## 聚集诱导发光聚合物\*

胡蓉<sup>1</sup> 辛德华<sup>1</sup> 秦安军<sup>1\*\*</sup> 唐本忠<sup>1, 2\*\*</sup>

(<sup>1</sup>华南理工大学 发光材料与器件国家重点实验室 广州 510640)

(<sup>2</sup>香港科技大学化学系 国家人体组织功能重建工程技术研究中心-香港分中心 香港)

**摘要** 聚集诱导发光(AIE)的研究已经成为化学和材料等领域的一个前沿。目前, AIE领域的研究重点主要集中于小分子方面, 而具有良好成膜性和协同放大效应的AIE聚合物的研究仍有待进一步发展。其制备方法, 构效关系以及相对于小分子的性能和应用独特性还有待进一步体现。该专论较系统性地总结了AIE聚合物的制备方法, 介绍了AIE聚合物的构效关系及在传感和生物医药等领域的应用, 并对AIE聚合物的未来发展进行了展望。

**关键词** 聚集诱导发光, 聚合物, 聚合方法学, 构效关系, 高技术应用

有机发光材料已经在光电、传感和生物等领域得到了广泛应用<sup>[1-3]</sup>。其中, 发光效率的提升一直是相关领域研究的重点。但是传统的有机发光材料一般在稀溶液中具有较高的发光效率, 但在浓溶液或聚集态时由于分子间相互作用增加了非辐射能的损耗, 表现为发光效率降低甚至不发光, 即发生了聚集导致发光猝灭(aggregation-caused quenching, ACQ)的现象<sup>[4]</sup>。然而, 在实际应用中, 有机发光材料多以薄膜或聚集态形式存在, 其ACQ效应在一定程度上降低了体系的灵敏度, 进而限制了其在上述领域的应用。研究人员已经采用化学、物理和工程等手段来提高其在实际应用中的发光效率, 但由于分子聚集是一个自然的过程, 所以提高效果有限。

2001年, 我们基于观察到的一类噻咯衍生物溶解后不发光, 而聚集后发光显著增强的现象提出了“聚集诱导发光”(aggregation-induced emission, AIE)这一光物理领域的新概念<sup>[5]</sup>。随后, 在大量实验验证和理论模拟基础上提出了“分子内运动受限”(restriction of intramolecular motion, RIM)的机理模型: 在稀溶液中, AIE分子内外围

的芳(杂)环相对中心共轭基元(例如芳(杂)环或者双键等)活跃的运动(例如转动和振动等)耗散了分子激发态能量, 导致辐射衰变的比例减小, 从而荧光发射效率下降; 而当这些分子聚集后, 分子内运动由于空间位阻而受限, 辐射通道被打开, 从而表现出强的发光<sup>[6]</sup>。

AIE由于可充分利用分子聚集这一自然过程来增强分子在固态和聚集态的发光效率, 从而受到了广泛的关注。目前, 全球60余个国家和地区1100余个研究单位的科学家正在从事AIE相关的研究工作, 从而使AIE材料在光电、传感、生物等领域得到了广泛应用, 并初步展示了相对于传统发光材料的独特优势<sup>[7-17]</sup>。

目前, AIE领域的研究重点主要集中于小分子方面。相较于小分子体系, 聚合物具有良好的成膜性和协同放大效应, 并可解决小分子材料在功能复合时的不足, 从而能满足多样化的应用需求<sup>[18-22]</sup>。从2003年我们报道第一例AIE聚合物开始<sup>[23]</sup>, 经过十多年的发展, AIE聚合物已经在光电、化学传感和生物检测等领域得到了应用<sup>[24-29]</sup>, 但是AIE聚合物的发展尚显不足, 仍有

\* 光电高分子专辑; 2017-10-06收稿, 2017-11-11修稿; 国家自然科学基金(基金号 21788102, 21525417, 21490571)、国家重点基础研究发展计划(973计划, 项目号 2013CB834702)、广东省自然科学基金(基金号 2016A030312002)和中央高校基本科研业务费(基金号 2015ZY013)资助项目。

\*\* 通讯联系人, E-mail: msqinaj@scut.edu.cn; tangbenz@ust.hk

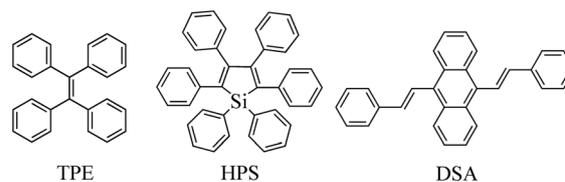
doi: 10.11777/j.issn1000-3304.2018.17280

许多科学问题亟待解决. 例如AIE聚合物相对于AIE小分子的独特优势, 不含芳香环的非共轭AIE聚合物的发光机制等还需进一步探究和总结. 本文将围绕AIE聚合物的构建、构效关系及应用的独特性等3个方面来进行阐述.

## 1 AIE聚合物的构建

开发便捷高效、高选择性、条件温和、原料简单易得、原子经济的聚合反应, 对构筑新结构和新功能的高分子材料具有重要的推动意义. 目前, AIE聚合物的合成策略主要是通过高效的聚合反应将含AIE基元, 例如四苯基乙烯(tetraphenylethene, TPE), 多芳基取代噻咯或者双苯乙烯基蒽(distyreneanthracene, DSA) (图1)等的单体均聚或者共聚, 或者利用非AIE的单体通过高效的聚合反应原位生成. 另外, 也可以在非

AIE活性的聚合物末端或者侧基通过后功能化引入AIE基元使之具有AIE特性<sup>[30, 31]</sup>.



**Fig. 1** Chemical structures of typical AIEgens of TPE, HPS and DSA

目前, 用于制备AIE聚合物的聚合反应主要包括钯催化的偶联反应(Suzuki、Heck和Sonogashira)、Wittig反应、Mcmurry反应、Hay-Glaser反应、自由基聚合和点击聚合(Click Polymerization)等(详见表1)<sup>[32-44]</sup>. 在上述提到的聚合反应中, 点击聚合具有独特的优势. 点击聚合是基于点击化学(click chemistry)发展而来的新

**Table 1** Typical polymerization reactions toward AIE polymers<sup>[30, 32-44]</sup>

Reactions	Synthetic routes
Suzuki polycoupling	
Wittig polycoupling	
Heck polycoupling	
Mcmurry polycoupling	
Sonogashira polycoupling	
Free-radical copolymerization	

型聚合反应, 具有反应条件温和、效率高、立构规整性好以及官能团容忍性好等优点<sup>[45]</sup>, 因此备受关注. 经过我们和其他课题组的共同努力, 已经建立了Cu(I)和无金属催化的叠氮-炔、巯基-炔/烯、氨基-炔以及基于Diels-Alder反应的点击聚合反应<sup>[46-50]</sup>.

例如, 2014年, 我们在扩展基于炔类单体的点击聚合过程中, 建立了一种无需催化剂、自发进行的巯基-炔点击聚合反应. 芳香双炔单体与双巯基单体等当量混合, 于30 °C反应2 h就能得到溶解性好、分子量高(重均分子量可达 $8.52 \times 10^4$ )的聚合物. 该自发进行的点击聚合不仅具有良好的区域选择性, 并且还具有很好的官能团容忍性, 可便利地将具有AIE特性的TPE基团引入双炔单体中制备具有AIE特性的线形和超支化聚烯硫醚(图2(a)和2(b))<sup>[51, 52]</sup>.

2017年, 在基于我们建立的另外一种自发的氨基-炔点击聚合基础上, 将TPE基元引入双仲胺单体中, 高效制备了同样具有AIE特性的区域和立构规整的聚( $\beta$ -氨基丙烯酸酯)(图2(c))<sup>[53]</sup>.

## 2 AIE聚合物的构效关系

在AIE研究领域, 小分子的构效关系已经基

本明晰, 而AIE聚合物的构效关系还需进一步阐明. 其原因主要有: (1)聚合物的结构相对复杂性. 相对于小分子明确的化学结构和分子量, 聚合物的结构较复杂, 且分子量存在一定分布, 导致其光物理行为对结构分散程度具有一定的依赖性; 此外, 聚合物分子链内和链间的相互作用也会影响到其聚集体的受激辐射跃迁过程, 从而导致单体或重复单元的光物理行为与聚合物间存在一定差异; (2)AIE聚合物的种类有限, 已有的聚合物主要集中于光电、传感和生物等领域的应用, 较少涉及到构效关系.

我们从2014年起就开始了这些方面的研究. 基于我们发展的Cu(I)催化的叠氮-炔类单体的点击聚合的基础, 研究了聚合物(图3, **P1**~**P4**)中二苯乙烯结构基元上取代基团和三唑环上取代基连接方式对所得产物光物理性能的影响<sup>[54]</sup>. 结果显示, 二苯乙烯结构基元上的取代基为氢时的聚合物**P1**和**P3**均呈现ACQ的效应, 而取代基为苯基的聚合物**P2**和**P4**不仅吸收波长较**P1**和**P3**红移, 而且表现为聚集增强发光(aggregation-enhanced emission, AEE)特性. 这说明这类聚合物中取代基对其光物理行为有较大的影响, 而三唑环的连接方式则影响甚微. **P2**和**P4**表现为AEE特性是由

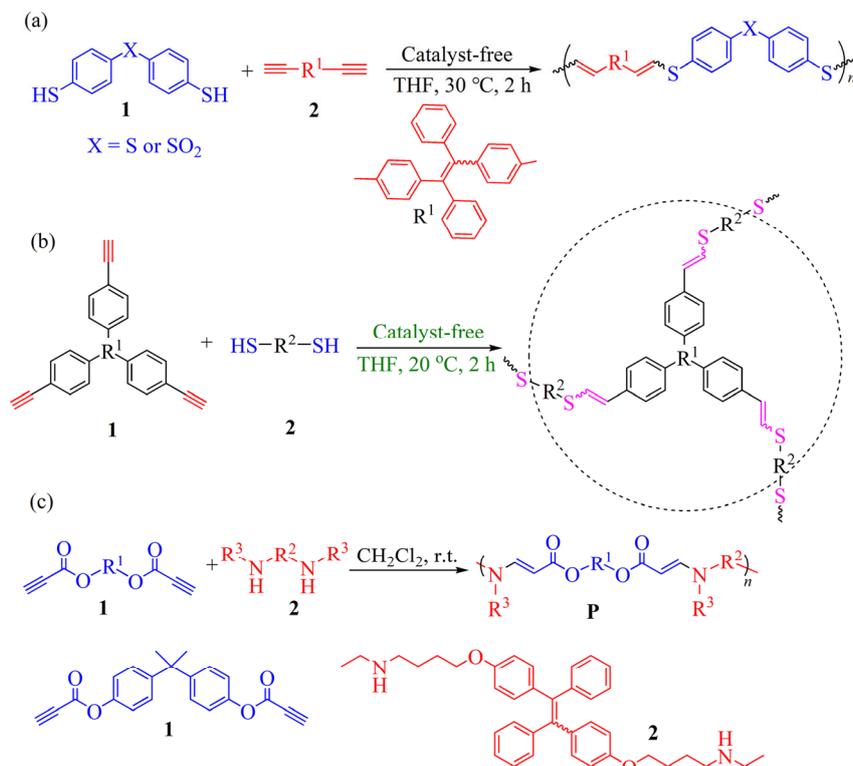


Fig. 2 Spontaneous thiol/amino-yne click polymerizations

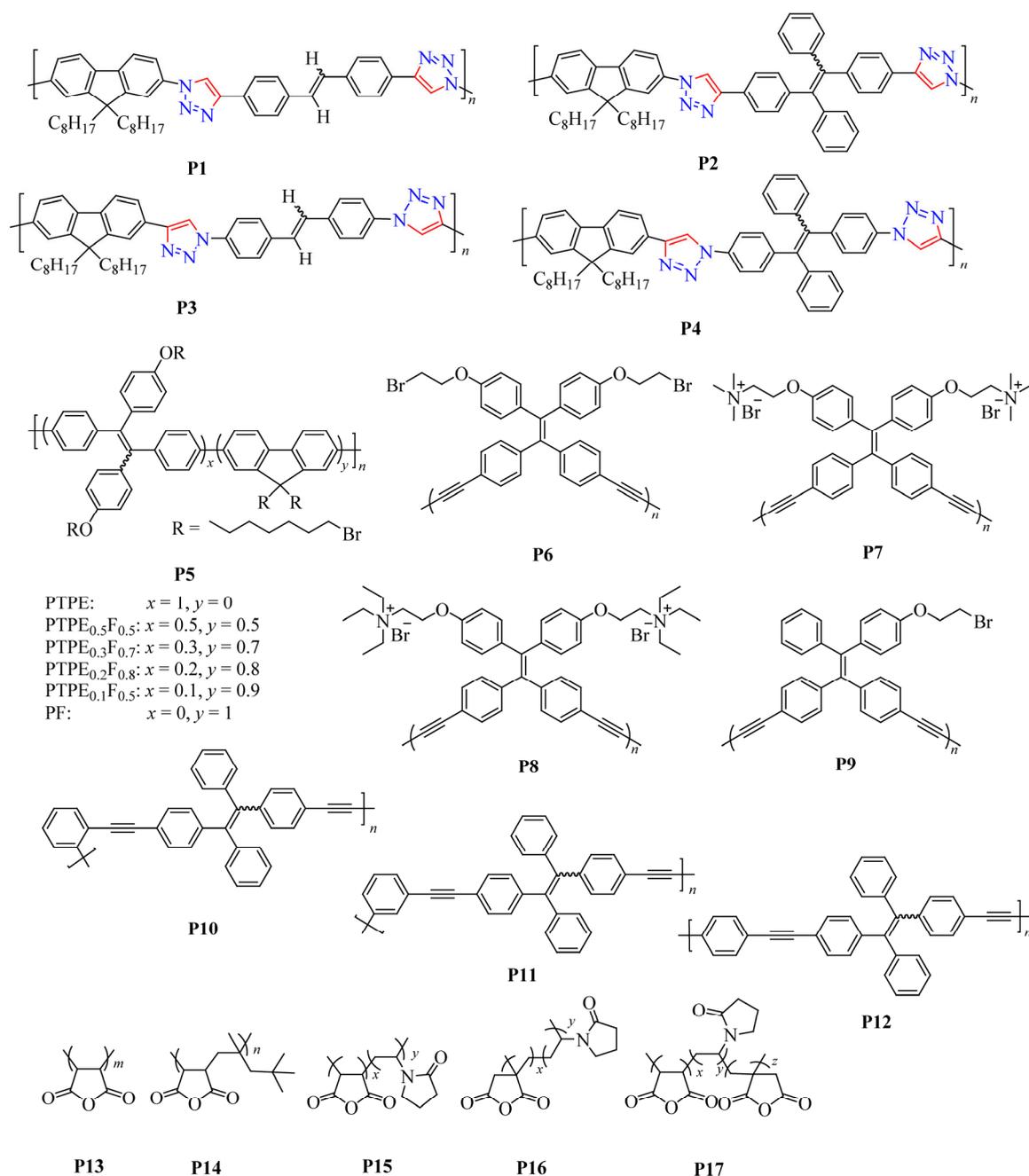


Fig. 3 Chemical structures of AIE polymers

于其所含的TPE结构单元在溶液中由于苯环的转动消耗了部分激发态能量，而聚集后由于扭曲的分子结构导致空间位阻作用，聚合物链不能很好排列降低了非辐射衰变，也进一步限制了TPE中苯环的旋转，从而使发光增强。而P1和P3中所含的二苯乙烯结构单元空间位阻较小，在溶解态结构较规整，聚合物具有较大的共轭，从而发光较强，而聚集后由于分子间的相互作用导致发光猝灭。

Dong等发现调控AIE聚合物中AIE基元的含

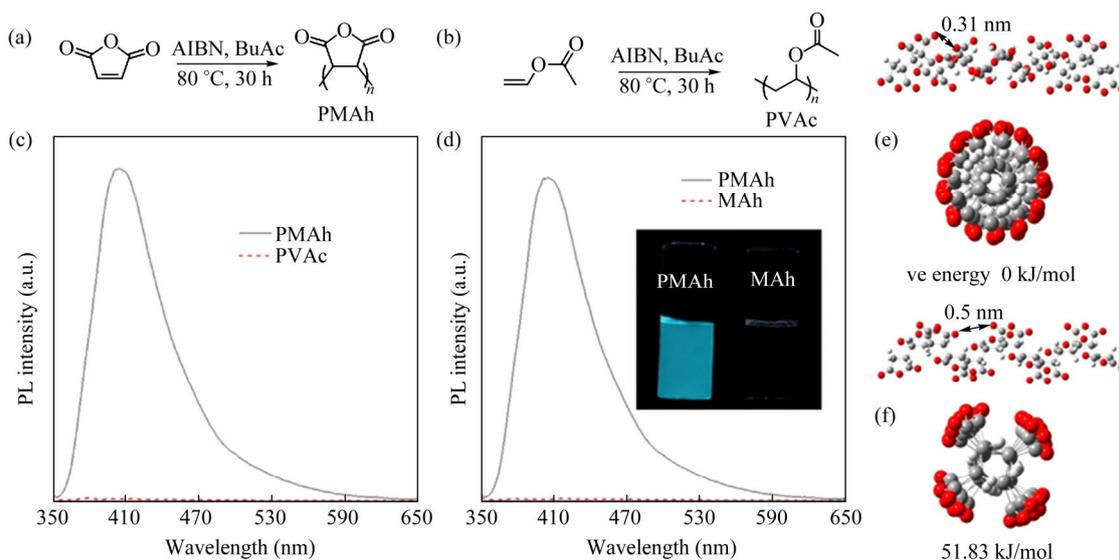
量也可有效调控其光物理性质<sup>[55]</sup>。通过调控TPE与ACQ基元苄基的比例得到了系列AIE聚合物P5。不含TPE的聚苄表现为典型的ACQ发光行为；当TPE与苄基元比例为3：7时，聚合物表现为最强的AIE特性；当TPE与苄基元比例为3：7、2：8、1：9时，聚合物不仅具有明显的AIE特性，还具有双发射模式，即同时存在聚苄(~ 415 nm)和聚四苯基乙烯(~ 510 nm)发射峰，并且随着四氢呋喃/水混合溶剂中水含量增加，聚四苯基乙烯发射峰逐渐增强而聚苄发射峰显著减弱。

此外, 我们课题组还研究了侧链对AIE聚合物光物理性能的影响<sup>[56]</sup>. 通过Sonogashira偶联反应制备了4种骨架结构一致, 侧链数目及种类略有差别的AIE共轭聚合物**P6** ~ **P9**. 结果显示**P6** ~ **P8**吸收光谱基本一致, 但**P9**最大吸收波长较前三者有6 nm的蓝移. 光物理测试表明, 在良溶剂中**P6**有微弱发光, 而**P9**却几乎不发光, 且**P9**的AIE现象较**P6**明显. 说明溶液中**P9**的单溴乙基醚侧链对TPE基元中苯环的影响较小, 而增加侧链的数目则对TPE产生了显著的影响.

不改变AIE聚合物中的基元及侧链, 仅改变与TPE二炔相连的苯基的连接位点, Bu等制备并研究了所得聚合物**P10**、**P11**和**P12**对其光物理性能的影响<sup>[57]</sup>. 结果显示3种聚合物最大吸收波长分别为352、354和369 nm, 同时, 发射峰也发生相应红移. 主要原因是苯环的邻位、间位到对位取代使聚合物的共轭程度依次增大, 进而导致其吸收和发射都发生红移.

除上述含有AIE共轭基元的AIE聚合物外, 我们也初步研究了不含大 $\pi$ 共轭结构的AIE聚合物体系的构效关系<sup>[58-60]</sup>. 例如, 与我们生活息息相关的天然大分子——淀粉、纤维素、多肽和蛋白等均为非共轭的结构, 但激发后均能发光. 此外, 在一些非芳的合成聚合物中也观察到了类似的

现象. 这类聚合物只含诸如胺基、酰胺基、脲基、酯基、酸酐基、羰基、醚、磺酸基、氰基等非共轭官能团(**P13** ~ **P17**), 在溶液中几乎不发光, 而其粉末在激发后则闪闪发光, 显示出独特的AIE特性. 这类聚合物原料廉价易得、制备方法与修饰手段简单温和. 例如, 巯基-烯点击聚合、Aza-Michael加成反应、自由基聚合、缩合反应等高效温和的反应均可用于这类不含传统共轭结构的非芳聚合物的制备<sup>[59]</sup>. 值得指出的是这类聚合物的发光机理仍不清晰, 仍存在较大的争议. 我们则通过调控聚合物的结构, 初步理解了其发光机理. 以马来酸酐和乙酸乙烯酯为单体, 分别制备了前者的均聚物PMAh和两者的共聚物PVAc (图4). 光物理测试表明前者粉末不仅能发射蓝光荧光并且还具有明显的AIE特性, 而后者则不发光. 通过理论计算发现PMAh酸酐环之间的距离非常小(0.31 nm), 于是推断PMAh的荧光发射源自酸酐环的簇, 并首次提出“簇发光”机制<sup>[60]</sup>. 此外, 该聚合物在富电子溶剂中其发光会发生红移, 这是因为形成了聚合物/溶剂络合物. 为进一步探寻非芳AIE聚合物的机理, 我们设计并制备了马来酸酐均聚物及其与三甲基-1-戊烯的共聚物. 通过比较2种聚合物的发光, 发现前者在稀溶液中不发光而浓度增大或固态发光较强, 而后者



**Fig. 4** Synthetic routes to (a) PMAh and (b) PVAc; (c) The PL spectra of PMAh and PVAc in THF; (d) The PL spectra of PMAh and MAh in NMP/THF mixture (19:1, *v/v*)

Optimized conformations of PMAh with dihedral angles of around (c)  $-67^\circ$  and (e)  $+163^\circ$ , respectively (The nearest distance between the nearest conjugated groups was 0.31 and 0.50 nm, respectively. The energy of the first conformation was 51.83 kJ/mol lower than the second one.) (Reprinted with permission from Ref.[60]; Copyright (2013) American Chemical Society)

无论溶液态还是固态均不发光. 通过对聚合物部分链段的理论模拟, 得出可能的作用模式是羰基或者酸酐上的氧与羰基的碳或者 $\pi$ 键作用, 因而形成了“簇”. 而后者中大位阻丁基的引入加大了羰基或酸酐间的距离, 无法使其相互作用形成发光“簇”. 上述结果进一步证明不含芳香环的非共轭AIE聚合物的“簇发光”机制<sup>[61]</sup>.

由于形成的“簇”大小的不确定性, 这类非芳AIE聚合物随着激发波长的增加其发射也相应的红移. 此外, 研究还发现, 其发射还存在分子量依赖性: 在一定范围分子量范围内, 紫外吸收和荧光发射强度会随着分子量减小而增加, 与此同时发射波长会发生红移, 表现出与传统发光聚合物不一样的发光行为<sup>[62]</sup>.

这类非芳AIE聚合物的构效关系及发光机制的初步阐明有助于我们理解生物体的自体发光, 尤其对于与疾病相关的生物大分子聚集行为的研究提供新的思路 and 手段. 考虑到自然界中的植物大多不含芳香环, 这一研究也将使我们便利地从自然界中得到一大类廉价的发光材料体系, 因此这类研究有很大的研究意义和应用价值.

### 3 AIE聚合物的传感和生物应用

AIE聚合物在聚集态和固态具有高的发光效率和协同放大效应, 且其结构多样及易修饰, 因此在传感和生物应用等领域有着明显的优势<sup>[63]</sup>.

#### 3.1 AIE聚合物在传感领域的应用

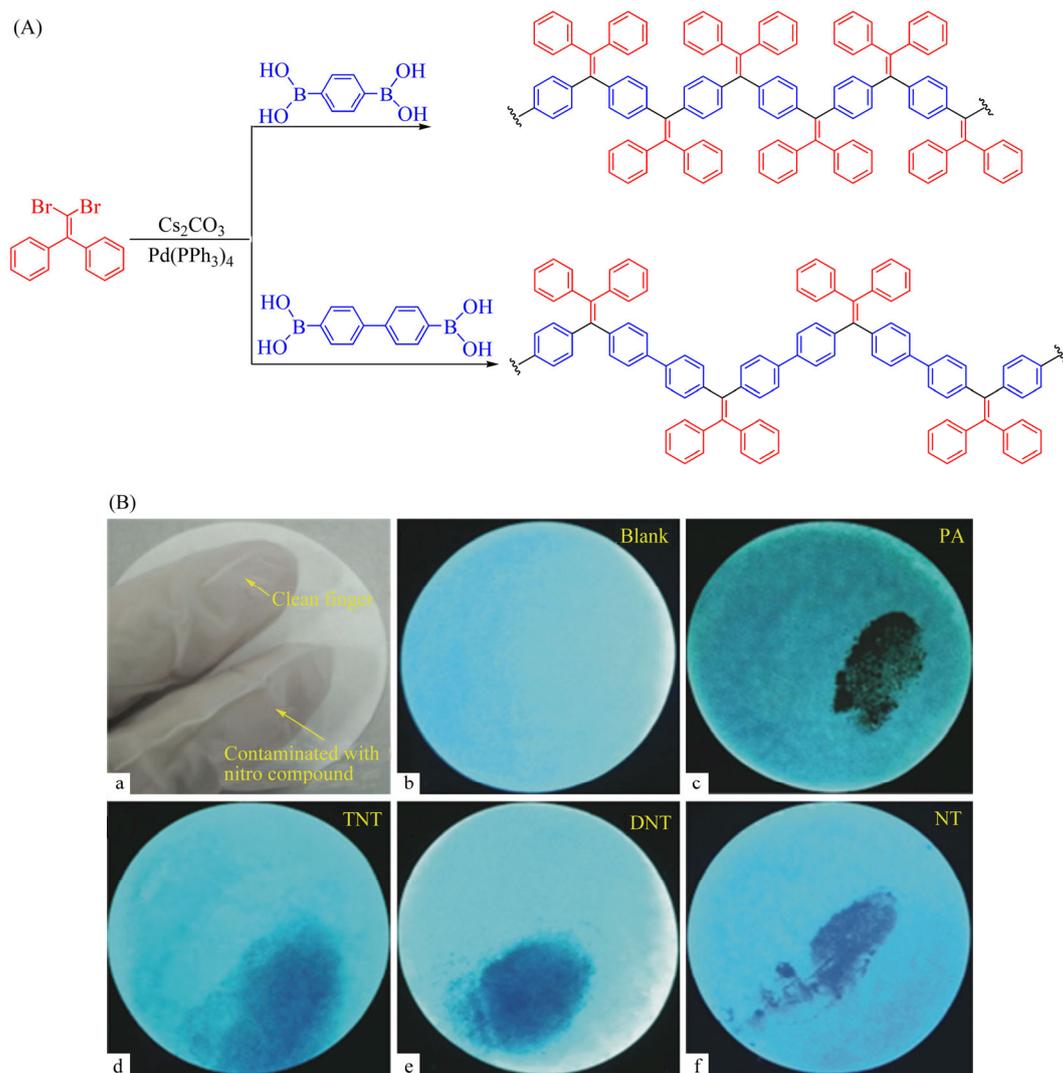
荧光传感就本质而言是荧光化合物受到外界刺激时导致的化学结构或电子分布或跃迁形式的变化, 其灵敏程度(检测限)除受到化合物自身荧光性能和与受激物结合能力影响外, 还与二者相互接触的程度相关. 聚合物共轭 $\pi$ 体系具有的电子离域性导致其捕获的能量(即产生的激子)可以沿着长程的 $\pi$ 电子骨架自由迁移, 最终到达低能电子或能量受体位点, 实现能量的高效传递, 从而导致聚合物荧光信号的猝灭或受体荧光信号的增加, 且均呈现放大效应<sup>[64]</sup>. 此外, AIE聚合物通常含有大量具有较高旋转自由度的基团(如苯基等), 导致其聚集态下很难形成紧密的空间堆积, 大大提高了AIE聚合物聚集态下的比表面积, 使其与刺激物的接触几率显著增加, 呈现“超放大”效应. 因此, AIE聚合物的“超放大”效应和

快速响应, 使其在高灵敏度荧光传感得到了很好的应用.

AIE聚合物在传感领域的一个重要应用是爆炸物的高灵敏检测. 其检测原理主要为激发态电荷转移或荧光共振能量转移<sup>[37]</sup>. 基于AIE聚合物的高灵敏及超放大效应, 目前已经报道的爆炸物最低检测限为0.027 mg/L<sup>[53]</sup>. AIE聚合物良好的成膜性和固态高发光效率的性质, 可实现其在薄膜状态下对爆炸物的灵敏检测. 基于图5(A)中聚合物采用静电纺丝技术制备的超薄、均匀的薄膜传感器可用于手指上微量的爆炸物的检测, 且具有便捷、快速、高效的特点. 研究还证明爆炸物对于薄膜的猝灭效率不受膜厚度的影响<sup>[65]</sup>. 此外, 含TPE基元的超支化AIE聚合物也可用于爆炸物检测, 且相对TPE, 其超放大猝灭效应更加明显(相对猝灭荧光强度聚合物是小分子的5倍)<sup>[66]</sup>.

除实现对爆炸物的高灵敏检测, AIE聚合物也可用于离子的特异性检测. 例如, 我们通过Cu(I)催化的含TPE基元的双炔类和含磺酸根负离子的双叠氮单体的点击聚合制备的具有AIE特性的离子型聚三唑可实现铝离子的特异性检测(图6). 其检测限(0.031 mg/L)远远低于美国(0.2 mg/L)和世界卫生组织(7.4 mg/L)的检测标准, 有望用于水体中铝离子的检测. 值得指出的是, 该AIE聚合物的模型化合物则对金属离子完全没有响应, 完美展示了AIE聚合物相对于AIE小分子的优势<sup>[67]</sup>.

基于AIE聚合物良好的成膜性和高固态发光效率, 其还可用作监测一些界面动态过程的传感材料. 例如, AIE聚合物首次实现了Breath Figure形成过程的“可视化”(图7)<sup>[68]</sup>. 通过监测AIE聚合物荧光信号可以清晰观测到Breath Figure形成的4个过程, 即冷凝水液滴的初步形成(无荧光信号)、液滴排布和聚合物溶液对液滴的包覆(微弱荧光)、包覆液滴聚合物溶液层随着顶部的溶剂挥发而破裂(荧光信号增加, 界面清晰可见)和包覆液滴聚合物的完全破裂和液滴的挥发而形成有序多孔阵列(强烈的荧光信号, 连接处“三叶草图案”清晰可见). 利用AIE聚合物对Breath Figure形成过程的实时监测、成像, 为了解自然界的自组装过程及机制提供了借鉴思路和有力的工具. 值得指出的是, 发光小分子由于成膜性的原因很难



**Fig. 5** (A) Synthetic routes to TPE-containing polymers; (B) Illustration of detection of multi-nitro group-containing compound by the films of TPE-containing polymers

PA = picric acid; TNT = trinitrotoluene; DNT = dinitrotoluene; NT = nitrotoluene (Reprinted with permission from Ref.[65]; Copyright (2016) The Royal Society of Chemistry)

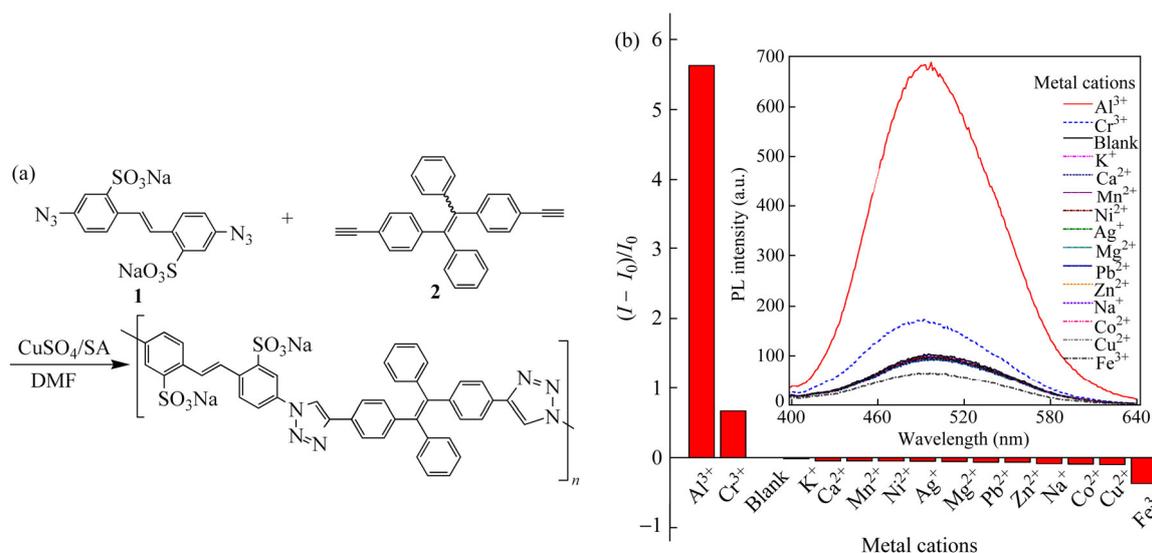
在这方面应用，也体现了AIE聚合物的优势。

### 3.2 AIE聚合物在生物领域的应用

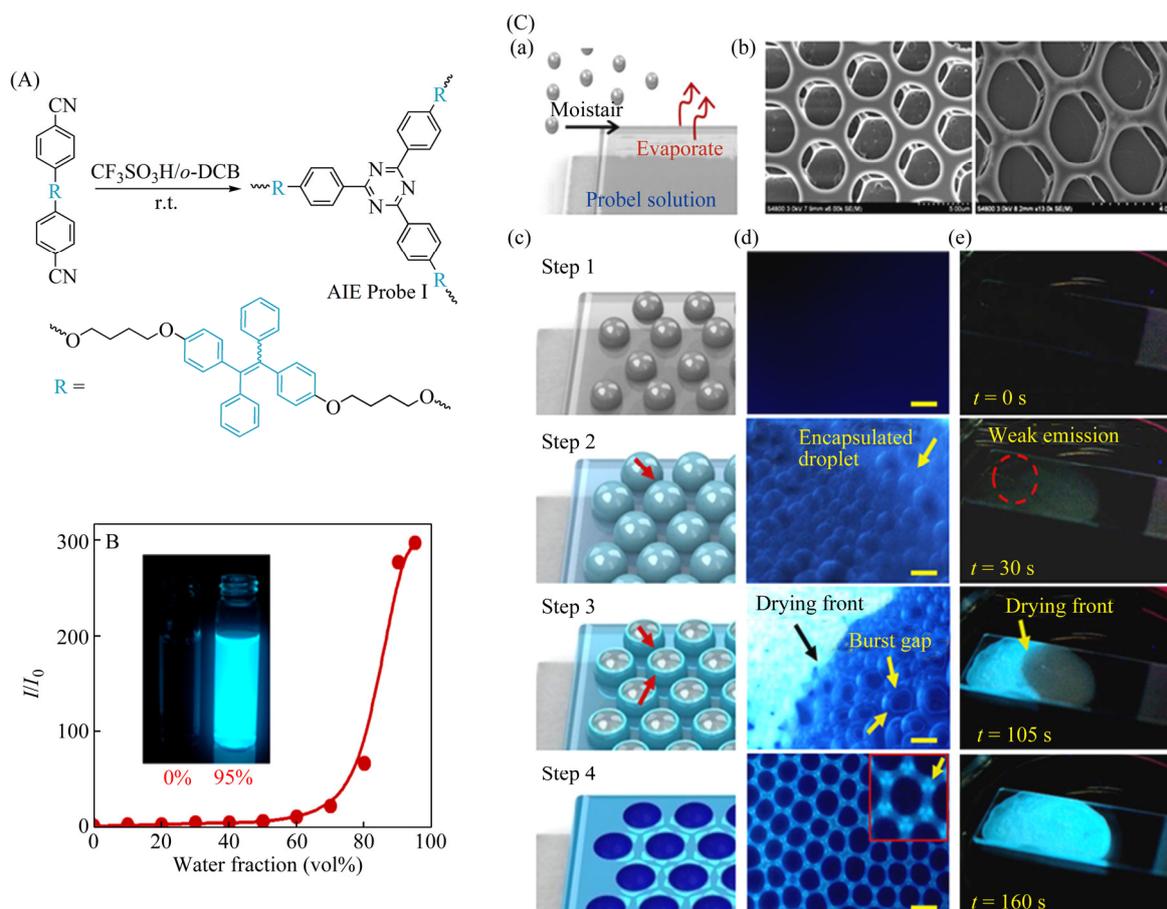
发光材料在生物医学分析、诊断、成像甚至治疗领域都发挥着重要的作用<sup>[69, 70]</sup>。目前，常用的探针是商业化的小分子和量子点发光材料，前者的光稳定性降低了其灵敏度，而后者面临自身包覆泄露后的生物毒性等问题。相对于小分子体系，AIE聚合物因为其大的 $\pi$ 共轭结构致使其具有强的光吸收能力，不仅能提高检测的灵敏度还能应用于双光子或多光子(无损原位检测)激发的活体原位深层检测；其结构功能修饰的灵活性和空间拓扑扩展性，使其能够对多种体内外的活性过程进行“可视化”成像和示踪能力。

“长效示踪”为研究细胞生理过程、示踪诊断效果等提供了一个很好的平台。例如，如图8所示，在壳聚糖侧链引入TPE制备得到的聚合物不仅具有AIE特性而且还有突出的生物兼容性。其在聚集状态下发光效率非常高，且随着TPE含量的增加其亮度也逐渐增加。该AIE聚合物聚集体在细胞内有较强的滞留能力且不容易被细胞清除，可在细胞传代至第15代时仍能检测到较强的荧光信号，证实其具有优异的长效示踪能力<sup>[71]</sup>。

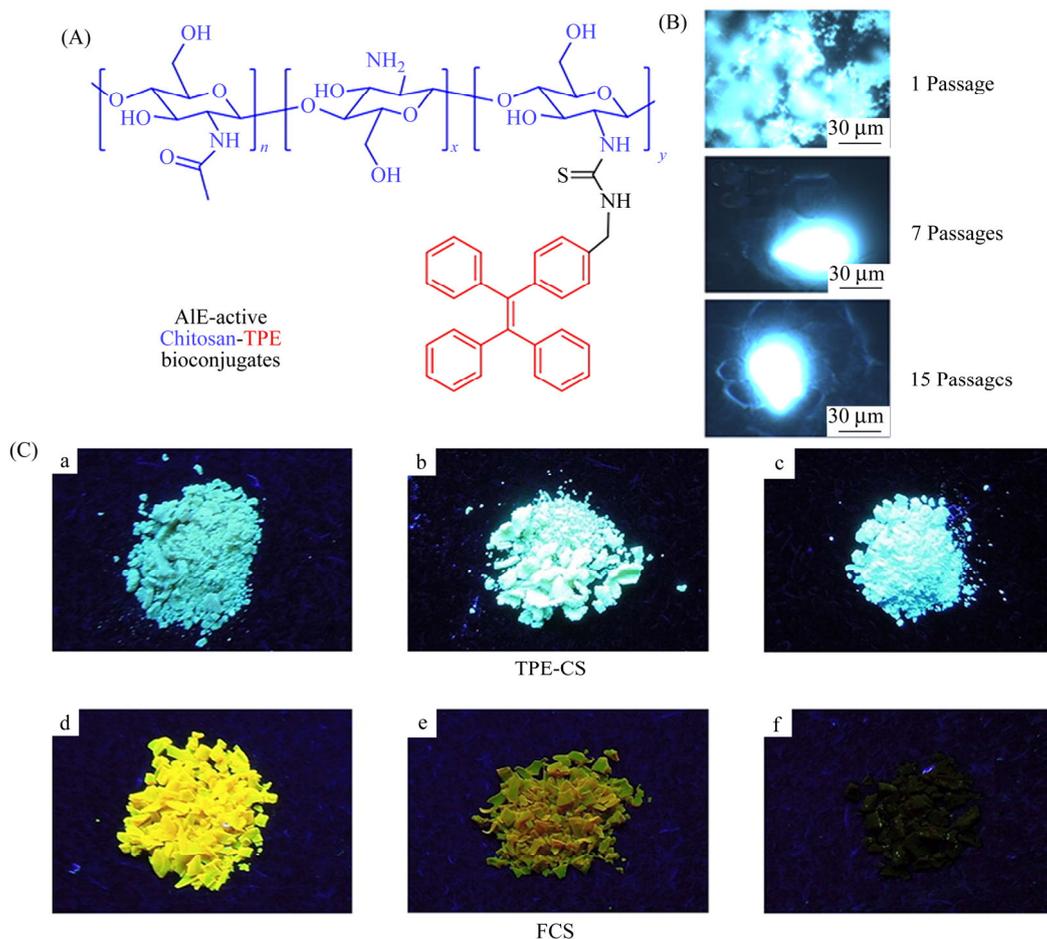
除长效示踪外，AIE聚合物也可用于药物的释放示踪。Liu等在PLL-g-PEG共聚物侧链同时引入AIE基元(四苯基噻咯, TPS)、光敏剂(脱镁叶绿酸a, PheA)及pH响应基团(二异丙基乙醇胺, DPA)



**Fig. 6** (a) Synthetic route to ionic conjugated polytriazole and (b) The change of the relative PL intensity of polymer upon addition of metal cations into the DMSO/water mixture with a water fraction ( $f_w$ ) of 5% (The online version is colorful.) Inset: the PL spectra of polymer containing different metal cations in the DMSO/water mixture with  $f_w = 5\%$ . (Reprinted with permission from Ref.[67]; Copyright (2016) The Royal Society of Chemistry)



**Fig. 7** (A) Synthetic route to hyperbranched AIE probe I; (B) Relative emission intensity of probe I in THF/water mixtures with different water fractions; (C) The Formation of breath figure: (a) Schematic of breath-figure formation, (b) representative SEM images of the ordered porous probe I film formed by breath figures, (c) Schematic illustration of the formation of breath figures, (d) Fluorescence microscopy images taken during the breath-figure formation corresponding to steps 1–4 (The inset in step 4 shows an enlarged ordered clover like fluorescent pattern (yellow arrow); Scale bar: 3  $\mu$ m), (e) Representative progressing frames showing macroscopic evolution of emission signal during steps 1–4 of the breath-figure formation process (The online version is colorful.) (Reprinted with permission from Ref.[68]; copyright (2014) John Wiley and Sons)



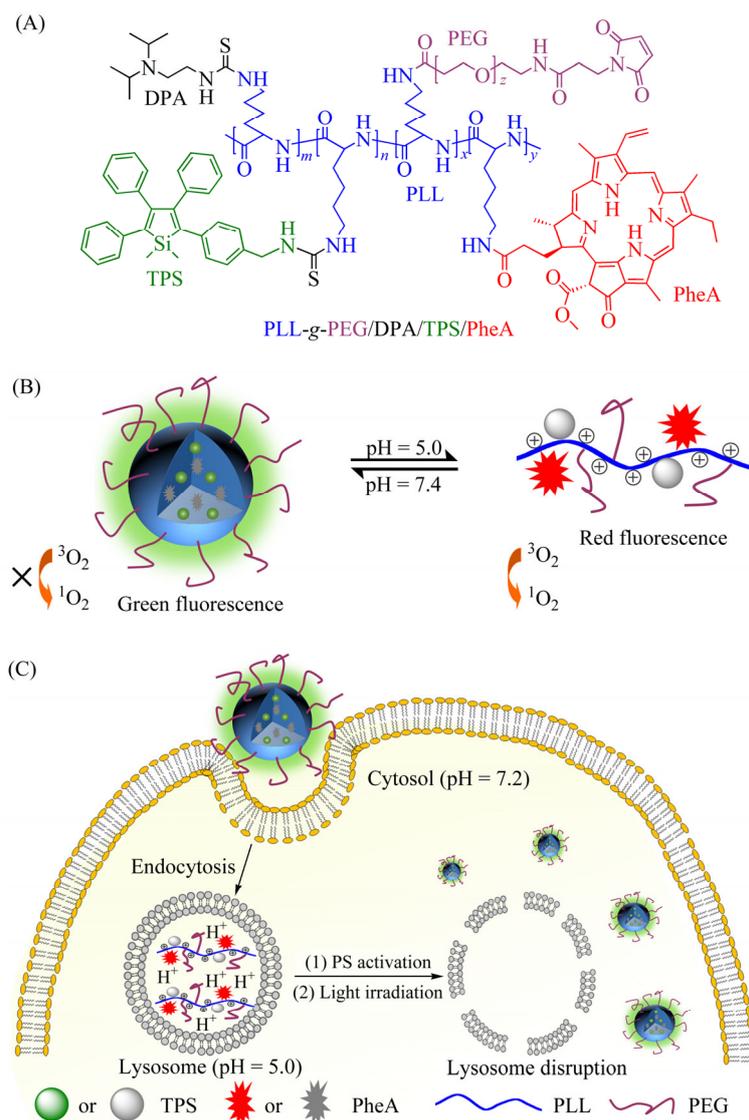
**Fig. 8** (A) Chemical structure of TPE functionalized chitosan (TPE-CS); (B) Fluorescent images of the HeLa cells stained by the aggregates of the TPE-CS bioconjugate at different passages; (C) Fluorescent images of (a – c) TPE-CS and (d – f) FITC functionalized chitosan bioconjugates with degrees of labeling (mol%) of (a) 0.83, (b) 2.77, (c) 7.86, (d) 0.09, (e) 0.11, and (f) 0.52 (The photographs were taken under UV illumination (365 nm).) (Reprinted with permission from Ref.[71]; Copyright (2013) American Chemical Society)

制备了多功能AIE聚合物。该聚合物在生理条件下(pH ~ 7.4)会自组装成AIE纳米粒子, TPS分子内苯环的运动受限使聚合物发射出强烈的绿色荧光,但此时PheA因为ACQ而几乎没有荧光信号,且无法有效敏化周围氧气产生活性氧,从而不具有光毒性;当聚合物被细胞内吞进入溶酶体(pH ~ 5.0)后, DPA质子化导致纳米粒子解聚集,此时TPS因为分子内运动不发光,而PheA则发出强烈的红色荧光。当用白光照射时,此时的PheA会有效敏化周围的氧气产生活性氧实现对细胞的光照杀伤,并导致聚合物从溶酶体释放至细胞质中(pH ~ 7.2),从而使纳米粒子再次形成, TPS再次聚集发光,有效示踪了多功能AIE聚合物对被靶向细胞的杀伤效果(图9)。该体系利用AIE聚合物

的独特性质,实时反映了“药物”在细胞内的分布并监控了治疗过程,对个体化医疗材料的发展有着非常重要的指导意义<sup>[72]</sup>。

## 4 总结与展望

AIE聚合物因其高效的固态/聚集态发光效率和协同放大效应,使其在光电、传感和生物等领域发挥着越来越重要的作用。本专论中我们简述了用于制备AIE聚合物的偶联聚合和自由基聚合,特别介绍了最近建立的高效的点击聚合。在此基础上,通过对AIE聚合物主链上取代基、基团连接方式以及位点等的较系统研究,初步阐述了其中的构效关系。并且,还特别介绍了一类不含芳香环但具有AIE特性的聚合物体系,并对提

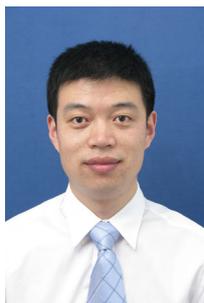


**Fig. 9** (A) Chemical structure of the probe of PLL-g-PEG/DPA/TPS/PheA; (B) Schematic illustration of the pH-activatable probe; (C) Schematic representation of the probe used for self-tracking, cancer cell imaging, phototoxicity restoration in the acidic lysosome, and *in situ* monitoring of lysosomal membrane disruption as an indicator of therapeutic response and cell death prediction (Reprinted with permission from Ref. [72]; Copyright (2015) John Wiley and Sons)

出的“簇发光”的机制进行了阐述。最后，基于AIE聚合物的特点，通过举例的方式简述了其在传感和生物等领域的应用，着重展示了相比于小分子和传统发光聚合物体系的优势。

虽然，经过十余年的发展，AIE聚合物方面的研究已有显著的进展，但这方面的研究还需进一步加强，可能突破的几个方面为：(1)新型AIE聚合物基元的构筑；(2)高效和可控的聚合反应的

建立；(3)构效关系的系统研究以及功能预期；(4)在光电、传感、生物等领域的独特性应用和优势的体现；(5)非芳AIE聚合物体系的拓展及其机理的充分立即以及应用的拓展。我们相信随着上述5方面的创新，不仅可以大大促进AIE聚合物研究的进步，而且势必极大推动AIE领域甚至整个发光领域的发展。



**作者简介:** 秦安军, 男, 1977年出生. 华南理工大学材料科学与工程学院教授、博士生导师. 1999年本科毕业于山西大学化学系, 2004年博士毕业于中国科学院化学研究所, 2005~2008年先后在香港科技大学化学系和浙江大学高分子科学与工程学系以Research Associate和博士后身份从事研究工作, 2008~2013年在浙江大学高分子科学与工程学系任副研究员和副教授, 2013年9月至今为华南理工大学材料科学与工程学院教授、博士生导师. 2017年获国家自然科学基金一等奖(第二完成人), 并入选英国皇家化学会Fellow; 2015年获国家杰出青年科学基金资助, 并入选国家“万人计划”青年拔尖人才计划; 2012年获国际自然科学基金优秀青年科学基金资助. 主要研究方向为高分子合成化学和有机/聚合物光电功能材料.



**作者简介:** 唐本忠, 男, 1957年出生. 香港科技大学讲座教授. 1982年本科毕业于华南理工大学, 1985、1988年在日本京都大学分别获硕士和博士学位, 1989~1994年在加拿大多伦多大学从事博士后研究, 1994年至今历任香港科技大学助理教授、副教授、教授、讲座教授. 2009年当选中国科学院院士, 2013年入选英国皇家化学会Fellow. 2012年起任华南理工大学兼职教授. 2017年获国家自然科学基金一等奖以及何梁何利基金科学技术进步奖, 2007年获国家自然科学基金二等奖以及裘槎高级研究成就奖. 现为973计划项目首席科学家、国家自然科学基金重大项目负责人, 中国化学会和RSC联合期刊<Materials Chemistry Frontiers>主编. 主要从事高分子科学和聚集诱导发光(AIE)的研究.

## REFERENCES

- 1 Bonacchi S, Genovese D, Juris R, Montalti M, Prodi L, Rampazzo E, Zaccheroni N. *Angew Chem Int Ed*, 2011, 50: 4056 – 4066
- 2 Wong K M C, Yam V W W. *Acc Chem Res*, 2011, 44: 424 – 434
- 3 Cui Y J, Yue Y F, Qian G D, Chen B L. *Chem Rev*, 2012, 112: 1126 – 1162
- 4 Hong Y N, Lam J W Y, Tang B Z. *Chem Soc Rev*, 2011, 40: 5361 – 5388
- 5 Luo J T, Lam J W Y, Cheng L, Chen H, Qiu C, Kwok H S, Zhan X, Liu Y, Zhu D, Tang B Z. *Chem Commun*, 2001, 1740 – 1741
- 6 Mei J, Leung N L C, Kwok R T K, Lam J W Y, Tang B Z. *Chem Rev*, 2015, 115: 11718 – 11940
- 7 Schaferling M. *Angew Chem Int Ed*, 2012, 51: 3532 – 3554
- 8 Feng X, Liu L, Wang S, Zhu D. *Chem Soc Rev*, 2010, 39: 2411 – 2419
- 9 Yang Y M, Zhao Q, Feng W, Li F Y. *Chem Rev*, 2013, 113: 192 – 270
- 10 Mattoussi H, Palui G, Na H B. *Adv Drug Delivery Rev*, 2012, 64: 138 – 166
- 11 Wong W Y, Ho C L. *J Mater Chem*, 2009, 19: 4457 – 4482
- 12 Cicoira F, Santato C. *Adv Funct Mater*, 2007, 17: 3421 – 3434
- 13 Yang J, Li L, Yu Y, Ren Z C, Peng Q, Ye S H, Li Q Q, Li Z. *Mater Chem Front*, 2017, 1: 91 – 99
- 14 Wang R, Yuan W Z, Zhu X Y. *Chinese J Polym Sci*, 2015, 33(5): 680 – 687
- 15 Aifu N, dong X B, Li D Y, Sun X H, Zebibula A, Zahng D Q, Zhang G X, Qian J. *Mater Chem Front*, 2017, 1: 1746 – 1753
- 16 Wu W B, Ye S H, Huang L J, Xiao L, Fu Y J, Huang Q, Yu G, Liu Y Q, Qin J J, Li Q Q, Li Z. *J Mater Chem*, 2012, 22:6374 – 6382
- 17 Yang Peipei(杨佩佩), Dong Lichao(董立超), Li Yuanyuan(李园园), Zhang Longlong(张龙龙), Shi Jianbing(石建兵), Zhi Junge(支俊格), Tong Bin(佟斌), Dong Yuping(董宇平). *Acta Polymerica Sinica(高分子学报)*, 2017, (8): 1285 – 1293
- 18 Ding D, Li K, Liu B, Tang B Z. *Acc Chem Res*, 2013, 46: 2441 – 2453
- 19 Yuan W Z, Zhao H, Shen X Y, Mahtab F, Lam J W Y, Sun J, Tang B Z. *Macromolecules*, 2009, 42: 9400 – 9411
- 20 Yuan Y, Zhang C J, Liu B. *Angew Chem Int Ed*, 2015, 54: 11419 – 11423
- 21 Lam J W Y, Chen J, Law C C W, Peng H, Xie Z, Cheuk K K L, Kwok H S, Tang B Z. *Macromol Symp*, 2003, 196: 289 – 300

- 22 Li Y, Yu H, Qian Y, Hu J, Liu S. *Adv Mater*, 2014, 26:6734 – 6741
- 23 Chen J W, Xie Z L, Lam J W Y, Law C C W, Tang B Z. *Macromolecules*, 2003, 36: 1108 – 1117
- 24 Chen J I, Wu W C. *Macromol Biosci*, 2013, 13: 623 – 632
- 25 Wang Z, Yong T Y, Wan J, Li Z H, Zhao H, Zhao Y, Gan L, Yang X L, Xu H B, Zhang C. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2015, 7: 3420 – 3425
- 26 Zhang X Y, Zhang X Q, Yang B, Liu M, Liu W, Chen Y, Wei Y. *Polym Chem*, 2014, 5: 356 – 360
- 27 Wang H, Liu G, Dong S, Xiong J, Du Z, Cheng X. *J Mater Chem B*, 2015, 3: 7401 – 7407
- 28 Wang Z, Chen S, Lam J W Y, Qin W, Kwok R T K, Xie N, Hu Q, Tang B Z. *J Am Chem Soc*, 2013, 135: 8238 – 8245
- 29 Yang B, Hui J, Liu M, Chi Z, Liu S, Xu J, Wei Y. *Polym Chem*, 2014, 5: 683 – 688
- 30 Hu R R, Nelson L C, Tang B Z. *Chem Soc Rev*, 2014, 43: 4494 – 4562
- 31 Qin A J, Lam J W Y, Tang B Z. *Prog Polym Sci*, 2012, 37: 182 – 209
- 32 Hu R, Maldonado J L, Rodriguez M, Deng C, Jim C K W, Lam J W Y, Yuen M M F, Ramos Ortiz G, Tang B Z. *J Mater Chem*, 2012, 22: 232 – 240
- 33 Xu Y, Chen L, Guo Z, Nagai A, Jiang D. *J Am Chem Soc*, 2011, 133: 17622 – 17625
- 34 Chen C H, Lee S L, Lim T S, Chen C H, Luh T Y. *Polym Chem*, 2011, 2: 2850 – 2856
- 35 Liu Y, Feng X, Shi J, Zhi J, Tong B, Dong Y. *Chinese J Polym Sci*, 2012, 30(3): 443 – 450
- 36 Qin A J, Tang B Z, ed. *Aggregation-Induced Emission: Fundamentals*. Chichester: John-Wiley & Sons, Ltd, 2014. 1 – 418
- 37 Kabalka G W, Yao M L, Borella S, Wu Z, Ju Y H, Quick T. *J Org Chem*, 2008, 73: 2668 – 2691
- 38 Zhang X, Zhang X, Yang B, Hui J, Liu M, Chi Z, Liu S, Xu J, Wei Y. *Polym Chem*, 2014, 5: 318 – 322
- 39 Corriu R J P. *Angew Chem Int Ed*, 2000, 39: 1376 – 1398
- 40 Gu P Y, Lu C J, Hu Z J, Li N J, Zhao T T, Xu Q F, Xu Q, Zhang J D, Lu J M. *J Mater Chem C*, 2013, 1: 25 – 99
- 41 Qin A J, Jim C K W, Tang Y, Lam J W Y, Liu J, Mahtab F, Gao P, Tang B Z. *J Phys Chem B*, 2008, 112: 9281 – 9288
- 42 Chen J, Xie Z, Lam J W Y, Law C C W, Tang B Z. *Macromolecules*, 2003, 36: 1108 – 1117
- 43 Yuan W, Zhao H, Shen X, Mahtab F, Lam J W Y, Sun J, Tang B Z. *Macromolecules*, 2009, 42: 9400 – 9411
- 44 Hu R, Wang F, Li S, Nie C, Li M, Chen H, Liu L, Lv F, Wang S. *Polym Chem*, 2015, 6: 8244 – 8247
- 45 Lowe A B, Hoyle C E, Bowman C N. *J Mater Chem*, 2010, 20: 4745 – 4750
- 46 Lowe A B. *Polym Chem*, 2010, 1: 17 – 36
- 47 Lowe A B. *Polym Chem*, 2014, 5: 4820 – 4870
- 48 Tasdelen M A. *Polym Chem*, 2011, 2(10): 2133 – 2145
- 49 Kempe K, Krieg A, Becer C R, *Chem Soc Rev*, 2012, 41: 176 – 191
- 50 Liu Y, Lam J W Y, Tang B Z. *Natl Sci Rev*, 2015, 2: 493 – 509
- 51 Yao B C, Mei J, Li J, Wang J, Wu H, Sun J, Qin A J, Tang B Z. *Macromolecules*, 2014, 47: 1325 – 1333
- 52 Yao B C, Hu T, Zhang H, Li J, Sun J, Qin A J, Tang B Z. *Macromolecules*, 2015, 48: 7782 – 7791
- 53 He B, Su H, Bai T, Wu Y, Li S, Gao M, Hu R, Zhao Z, Qin A J, Ling J, Tang B Z. *J Am Chem Soc*, 2017, 139: 5437 – 5443
- 54 Zhao E G, Li H, Ling J, Wu H, Wang J, Zhang S, Lam J W Y, Sun J Z, Qin A J, Tang B Z. *Polym Chem*, 2014, 5: 2301 – 2308
- 55 Shi J, Wu Y, Sun S, Tong B, Zhi J, Dong Y. *J Polym Sci, Part A: Polym Chem*, 2013, 51: 229 – 240
- 56 Hu R R, Maldonado J L, Rodriguez M, Deng C, Jim C K W, Lam J K W Y, Yuen M M F, Ramos-Ortiz G, Tang B Z. *J Mater Chem*, 2012, 22: 232 – 240
- 57 Liu X, He L, Wang C, Hanif I, Huang H, Bu W. *J Mater Chem C*, 2017, 5: 3156 – 3166
- 58 Ruff Y, Lehn J M. *Angew Chem Int Ed*, 2008, 47: 3556 – 3559
- 59 Sun M, Hong C Y, Pan C Y. *J Am Chem Soc*, 2012, 134: 20581 – 20584
- 60 Zhao E, Lam J W Y, Meng L, Hong Y, Deng H, Bai G, Huang X, Hao J, Tang B Z. *Macromolecules*, 2015, 48: 64 – 71
- 61 Zhou X B, Luo W, Nie H, Xu L G, Hu R R, Zhao Z J, Qin A J, Tang B Z. *J Mater Chem C*, 2017, 5: 4775 – 4779
- 62 Shang C, Wei N, Zhuo H M, Shao Y M, Zhang Q, Zhang Z, Wang H L. *J Mater Chem C*, 2017, 5: 8082 – 8090
- 63 Zhan R Y, Pan Y T, Manghnani P N, Liu B. *Macromol Biosci*, 2017, 1600433
- 64 Zhu C, Liu L, Yang Q, Wang S. *Chem Rev*, 2012, 113:4687 – 4735
- 65 Zhou H, Wang X, Lin T, Song J, Tang B Z, Xu J W. *Polym Chem*, 2016, 7: 6309 – 6317
- 66 Li H, Wu H, Zhao E, Li J, Sun J, Qin A J, Tang B Z. *Macromolecules*, 2013, 46: 3907 – 3914
- 67 Dong W, Wu H, Chen M, Shi Y, Sun J, Qin A J, Tang B Z. *Polym Chem*, 2016, 7: 5835 – 5839
- 68 Li J W, Li Y, Chan C Y K, Kwork R T K, Li H K, Zrazhskiy P, Gao X H, Sun J Z, Qin A J, Tang B Z. *Angew Chem Int Ed*, 2014, 53: 13518 – 13522

- 69 Feng L H, Liu L B, Lv F T, Bazan G C, Wang S. *Adv Mater*, 2014, 26: 3926 – 3930
- 70 Wang L, Zhang H K, Qin A J, Jin Q, Tang B Z, Ji J. *Sci China Chem*, 2016, 59: 1609 – 1615
- 71 Wang Z K, Chen S J, Lam J W Y, Qin W, Kwok R T K, Xie N, Hu Q L, Tang B Z. *J Am Chem Soc*, 2013, 135: 8238 – 8245
- 72 Yuan Y, Kwok R T K, Tang B Z, Liu B. *Small*, 2015, 11: 4682 – 4690

## Polymers with Aggregation-induced Emission Characteristics

Rong Hu<sup>1</sup>, De-hua Xin<sup>1</sup>, An-jun Qin<sup>1\*</sup>, Ben Zhong Tang<sup>1,2\*</sup>

(<sup>1</sup>State Key Laboratory of Luminescent Materials and Devices, South China University of Technology, Guangzhou 510640)

(<sup>2</sup>Department of Chemistry, Hong Kong Branch of Chinese National Engineering Research Center for Tissue Restoration and Reconstruction, The Hong Kong University of Science & Technology, Hong Kong)

**Abstract** Organic luminescent materials have played important roles in optoelectronic device, chemo-/biosensing, and biomedical applications. However, traditional luminescent materials always suffer from the aggregation-caused quenching (ACQ) effect: they are highly emissive in dilute solutions but their emission becomes weaker or totally quenched in the practical application forms, *i.e.* the aggregate, film and solid states. The ACQ effect has greatly limited the applications of these luminescent materials in many fields. Exactly opposite to the ACQ, the aggregation-induced emission (AIE) can actively utilize the natural aggregation process of a molecule to provide intense emission in the aggregate and solid states. In the AIE area, the research is focusing on the low mass molecules, and the polymers have been paid less attention although they possess the unique properties such as good film-forming ability, amplification effect of the signals, and multiple functionalization, which facilitates their practical applications. In this review, we first accounted the used polymerizations for the construction of AIE polymers, such as polycondensations, radical polymerization, and click polymerizations. Next, we discussed the structure-property relationship of the AIE polymers based on the systematically investigation of the effect of substituent groups, the link of TPE and fluorene groups on the triazole rings, the attachment of TPE-diethynyl groups on phenyl rings with *o*, *m*, and *p*-positions, and the side-chains on their photo-physical properties. Moreover, the interesting non-conjugated AIE polymers without aromatic rings were also discussed and clusteroluminescence was proposed as the cause for this unique emission. Finally, the applications of the AIE polymers in chemo- and biosensors, and tracing were reviewed and the advantages of AIE polymers over AIE low-mass molecules were also emphasized. It is expected that this review could serve as a trigger for future innovation in the AIE research area.

**Keywords** Aggregation-induced emission, Polymer, Polymerization methodology, Structure-property relationship, High-tech application

\* Corresponding authors: An-jun Qin, E-mail: msqinaj@scut.edu.cn

Ben Zhong Tang, E-mail: tangbenz@ust.hk