



## 聚集诱导发光聚合物的机遇与挑战:聚合物之美与聚集体之光相辉映

秦安军, 胡蓉

引用本文:

秦安军, 胡蓉. 聚集诱导发光聚合物的机遇与挑战:聚合物之美与聚集体之光相辉映[J]. *发光学报*, 2020, 41(9): 1082–1086.

QIN An-jun, HU Rong. Prospect and Challenge of Polymers Featuring Aggregation-induced Emission Characteristics[J]. *Chinese Journal of Luminescence*, 2020, 41(9): 1082–1086.

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.37188/fgxb20204109.1082>

### 您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

#### F8BT : P3HT共混薄膜的放大自发辐射

Amplified Spontaneous Emission from The Blend Films of F8BT and P3HT

发光学报. 2014, 35(8): 1003–1008 <https://doi.org/10.3788/fgxb20143508.1003>

#### SiO<sub>2</sub>包覆共轭聚合物CN-PPV纳米探针的制备与荧光性质

Preparation and Fluorescence Properties of Silica Encapsulated CN-PPV Nanoparticles

发光学报. 2013, 34(7): 845–849 <https://doi.org/10.3788/fgxb20133407.0845>

#### 侧链含查尔酮基团的聚(甲基)丙烯酸酯的光交联特性

Photocrosslinkable Properties of Poly(meth) acrylates with Pendent Chalcone Moieties

发光学报. 2014(7): 777–784 <https://doi.org/10.3788/fgxb20143507.0777>

#### 利用共价键镶嵌上转换纳米晶制备发光NaYF<sub>4</sub>-PMMA纳米复合聚合物

Up-conversion NaYF<sub>4</sub>-PMMA Nanocomposites Prepared by Copolymerization

发光学报. 2016, 37(8): 919–926 <https://doi.org/10.3788/fgxb20163708.0919>

#### 掺铒聚合物狭缝波导放大器的增益特性研究

Simulation of Gain Properties for Slot Waveguide Amplifiers Based on Erbium-doped Polymers

发光学报. 2017, 38(2): 213–219 <https://doi.org/10.3788/fgxb20173802.0213>

文章编号: 1000-7032(2020)09-1082-05

# 聚集诱导发光聚合物的机遇与挑战： 聚合物之美与聚集体之光相辉映

秦安军\*，胡蓉

(华南理工大学材料科学与工程学院, 发光材料与器件国家重点实验室, 广东省分子聚集发光重点实验室, 广东 广州 510640)

**摘要:** 聚集诱导发光(AIE)已经成为材料及化学等领域的研究热点。相较于研究较成熟的AIE小分子,AIE聚合物具有诸如良好的成膜性、协同放大效应及多功能修饰性等优势,但其研究还有待进一步发展,其优势还需要进一步体现。本文从性质和应用出发,探讨了AIE聚合物相较于小分子的优势,并展望了这一领域的机遇和挑战。

**关键词:** 聚集诱导发光; 聚合物; 协同放大效应; 高技术应用

中图分类号: O482.31 文献标识码: A DOI: 10.37188/fgxb20204109.1082

## Prospect and Challenge of Polymers Featuring Aggregation-induced Emission Characteristics

QIN An-jun\*, HU Rong

(State Key Laboratory of Luminescent Materials and Devices, Guangdong Provincial Key Laboratory of Luminescence from Molecular Aggregates, School of Materials Science and Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China)

\* Corresponding Author, E-mail: msqinaj@scut.edu.cn

**Abstract:** Aggregation-induced emission (AIE) has become a hot research topic in materials and chemistry sciences. Compared with the prosperous research on low-mass luminogens with AIE characteristics (AIEgens), the AIE polymers, featuring the advantages of excellent film-forming ability, synergistic effect and multifunctionalization, etc., are less developed. In this paper, the advantages of AIE polymers over low-mass AIEgens will be discussed based on their properties and applications, and the perspective on their future development direction will also be briefly presented.

**Key words:** aggregation-induced emission; polymer; synergistic effect; high-tech applications

## 1 引 言

在发光领域中,有机材料由于具有质轻、易修饰、柔性等优点正日益受到人们的关注。目前有机发光材料已经在光电、传感及生物医药等领域得到了广泛的应用。然而,虽然传统的有机发光

材料在溶液中或者在单分子状态下发光很强,但是在聚集或制备成薄膜后,发光效率则大大降低,即发生了聚集导致发光猝灭(Aggregation-caused quenching, ACQ)现象。该效应极大地阻碍了该类发光材料的发展和应用。在众多的解决方案中,唐本忠院士于2001年提出的聚集诱导发光

收稿日期: 2020-08-10; 修订日期: 2020-08-25

基金项目: 国家自然科学基金(21788102,21525417,21907034,51620105009); 广东省自然科学基金(2019B030301003,2016A030312002)资助项目

Supported by National Natural Science Foundation of China(21788102,21525417,21907034,51620105009); Natural Science Foundation of Guangdong Province(2019B030301003,2016A030312002)

(Aggregation-induced emission, AIE)充分地利用了分子的自然聚集,为该类发光材料在应用中发挥最佳功效提供了新思路。因此,自AIE的概念提出后,该领域得到了飞速的发展<sup>[1]</sup>。但从材料角度而言,绝大多数还是基于AIE小分子,而AIE聚合物还有待进一步发展。

相对于AIE小分子,AIE聚合物具有良好的成膜性、可加工性、机械强度和功能复合性等,从而能够满足多样化的应用需求。另外,从结构角度而言,AIE聚合物通常是由AIE基元通过共价连接而形成,然而其性能并非在小分子基础上进行简单的叠加或者堆砌,而是表现出更优异的性能,如协同放大效应等,使其在相关领域的应用中有着独特的优势<sup>[2]</sup>。相对于传统发光高分子材料,AIE聚合物的聚集态具有更高的发光效率、良好的光稳定性和大的Stokes位移,更有利于多样化的应用。

基于此,自2003年唐本忠院士等第一次报道高发光效率的AIE聚合物后<sup>[3]</sup>,这一领域取得了长足的进步。但仍有许多科学问题亟待解决,同时也意味着这一领域的发展潜力无穷。

## 2 小分子到聚合物,性能的飞跃

AIE聚合物的构建通常是将AIE基元引入到聚合物的骨架或者侧链,从而赋予了其优于小分子和传统发光高分子的光学性能。基于共价连接的方式,从小分子到聚合物,依赖于聚合物的协同放大效应,AIE聚合物光物理性能往往会出现“质的飞跃”,从而在光电、传感及生命健康等领域展现其独特的优势。例如,相对于AIE小分子,AIE聚合物具有良好的成膜性,加之其优异的薄膜态发光效率,使这类聚合物可通过荧光的手段直接观察到有序多孔膜(Breath figure)形成的4个过程<sup>[4]</sup>,这是首次将AIE材料应用于可视化领域<sup>[5]</sup>。此外,AIE聚合物的发光效率理论上相对于小分子会进一步提高,这是因为聚合物分子内以及分子间的相互作用会进一步限制AIE基元的分子内运动,从而降低非辐射跃迁。在实验中,我们也成功制备了系列发光效率比其单体更优异的AIE聚合物<sup>[6-7]</sup>。

除了上述将AIE基元引入聚合物中制备AIE聚合物外,研究中也发现一类不含传统芳香发光基元、但也表现出明显的AIE性能的聚合物,即

非传统发光聚合物。这类聚合物通常含有氨基、酰胺基、脲基、酯基、酸酐基、羰基、醚、磺酸基、氰基等基团,其单体和小分子无论是溶液态、聚集态或固态均几乎检测不到荧光信号或发光微弱,但聚合物在聚集态及固态下却拥有良好的发光效率,且发射波长随着激发波长的改变而发生变化。结合大量实验及理论计算,唐本忠院士等首次提出了“簇发光”的机制<sup>[8]</sup>。

为了进一步探寻非芳AIE聚合物发光的机理,我们制备了马来酸酐均聚物及其与三甲基-1-戊烯的共聚物。通过比较这两种聚合物的发光行为,发现前者在稀溶液中不发光而浓度增大后或固态下发光较强,而后者无论溶液态还是固态均检测不到荧光信号。进一步地,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”。而共聚物中大位阻基团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”。另外,马来酸酐均聚物的重复单元,即琥珀酸酐在各种状态均不发光。上述结果进一步验证了不含芳香环的非芳AIE聚合物的“簇发光”机制<sup>[9]</sup>。

除了发光效率外,AIE聚合物的其他光物理性能也经常表现出比小分子AIE材料明显的提升。以敏化产生活性氧(ROS)的光敏性能为例,我们构建了给体-受体(D-A)型AIE共轭聚合物,并在侧链引入了光致产生自由基的基团,结果即使在相同条件下,其光敏性能也要明显强于小分子模型化合物和商业光敏剂Ce 6。不仅如此,聚合物产生自由基的能力也较其单体更强,这均得益于AIE聚合物的协同放大效应<sup>[7]</sup>。聚合导致光敏性能的增强也在其他报道中得以验证<sup>[10-11]</sup>。类似地,双光子吸收截面也会随着聚合物的构建而得到增强。例如,Lu等报道的AIE共轭聚合物的双光子吸收截面(983 GM)要明显高于其小分子模型化合物的值(22 GM),进一步证明了AIE聚合物优于小分子材料的性能<sup>[12]</sup>。

AIE聚合物所展示的光物理性能方面的提升,不仅为发展新型功能材料提供了一种有效策略,也为推动有机发光材料在光电、传感及生命健康领域的应用带来了全新的可能性。

## 3 AIE聚合物与生命的美丽邂逅

荧光材料的介入,让“看不见”的生命过程变

得可视化。AIE 聚合物由于其优异的光学性能和良好的生物兼容性,使其在生物成像、生物检测及诊疗等领域较小分子和传统发光聚合物展现出了更好的应用前景。

在生物成像领域,发光材料的特异性及生物兼容性是两个非常重要的参数。基于这两个参数,我们设计并制备了一种含亲水侧链的基于四苯基乙烯基团的 AIE 共轭聚合物,通过调控生理环境下的尺寸,在哺乳动物细胞(活细胞、凋亡细胞和死细胞)和微生物(细菌和真菌)等存在的情况下,实现了其与活细胞的选择性结合。值得指出的是,该聚合物的单体能够与所有不同状态的细胞结合。虽然商业化小分子染料钙黄绿素也能够很好地与活细胞结合,但是在凋亡晚期及死细胞中依然能检测到其荧光信号。更重要的是,前期的细胞毒性实验显示,我们制备的 AIE 聚合物和钙黄绿素相比表现出了更好的生物相容性<sup>[4]</sup>。这些结果充分展示了 AIE 聚合物良好的特异性和生物兼容性。

此外,我们还设计并发展了一种可与钙离子螯合的水溶性 AIE 共轭聚合物。两者形成的聚集体可通过胞吞途径实现对成骨分化细胞的特异性成像。同时,还可用于对成骨分化过程进行动态、实时、可持续观察,且不影响成骨分化过程。而该聚合物的小分子模型化合物则无法实现对成骨分化细胞的特异性成像<sup>[13]</sup>。由此可见,基于协同效应,AIE 聚合物在生物成像中可以获得小分子材料不具备的特异性及生物兼容性,展现了其在生物成像领域巨大的优势。

诊疗领域对于材料的要求则更高,除了生物安全性以及针对病灶部位的特异性,其发光效率和稳定性也需重点考虑。AIE 聚合物的结构多样化和可修饰性能能够弥补小分子材料在功能复合时的不足。基于我们前述制备的超强 ROS 产生能力的 AIE 共轭聚合物,在微生物及哺乳动物细胞同时存在的情况下,实现了选择性地只与微生物结合,且细胞毒性实验显示该聚合物对于哺乳动物细胞基本没有毒性。值得指出的是,其在体外及活体抗菌研究中也展示出了优于抗生素头孢的治疗效果<sup>[7]</sup>。与上述 AIE 聚合物不同,其小分子模型化合物和微生物及哺乳动物细胞均能高效结合,并且对后者更是展现出较高的毒性。其可能原因是:我们所制备的聚合物链内及链间的协同

作用使其具有平衡的亲疏水性,从而赋予了其较小分子更好的选择性及生物兼容性。

鉴于 AIE 聚合物表现出比小分子材料更优异的性能,我们进一步尝试了在生理环境中原位构建 AIE 聚合物并实现其生物学功能。基于我们发展的自发的炔-胺点击反应在活细胞内实现了聚合反应——羰基活化的炔类单体可以自发地与含四苯基乙烯(TPE)基元的双胺单体反应,在产生分子量为 7 300 的聚合物的同时,实现了“点亮”型的细胞成像。该细胞内聚合可通过原位破坏微管蛋白和肌动蛋白等结构使细胞坏死,这些都是通过与单一单体或聚合物相互作用无法实现的。因此,我们基于自发的炔-胺点击聚合构筑了“Lab-in-cell”,通过一步法实现原位聚合和对肿瘤细胞的杀伤,将在生物标记及抗肿瘤等方面具有广阔的应用前景<sup>[14]</sup>。

由此可见,AIE 聚合物因为其多功能性和分子内/分子间相互作用赋予的协同放大效应,使得其通常能获得性能更高或者小分子材料不具备的性质,从而在生物医药领域展现出独特的优势,有望成为新一代的智能型生物医用材料。

## 4 展 望

如上所述,AIE 聚合物具有高固态发光效率、良好的成膜性、显著的协同放大效应及多功能修饰性能等,从而表现出优于 AIE 小分子的光物理特性,甚至还拥有后者通常不具备的众多优异性能,使其在光电、传感和生物等领域发挥着越来越重要的作用。

但相比于发展较成熟的小分子 AIE 材料,目前 AIE 聚合物的研究依然面临着很多的挑战,例如:(1)用于构建高性能聚合物的 AIE 基元还不够丰富;(2)用于构筑 AIE 聚合物的高效聚合反应还有待进一步发展;(3)制备 AIE 聚合物的策略还比较欠缺;(4)非传统发光 AIE 聚合物的体系还需要进一步扩展;(5)非传统发光 AIE 聚合物的发光机理还需要进一步厘清;(6)AIE 聚合物在能源、健康及环境等领域的独特应用需要进一步展示。然而,上述挑战也意味着大量的机遇,从根本上解决上述问题不仅可以得到系列性能优异的 AIE 聚合物并实现其独特的高技术应用,还可以更进一步展示其优于小分子和传统发光高分子的特征。同时,也势必会极大地推动 AIE 领域甚至整个发光领域的发展。

## 参 考 文 献:

- [ 1 ] MEI J, LEUNG N L C, KWOK R T K, *et al.*. Aggregation-induced emission: together we shine, united we soar! [J]. *Chem. Rev.*, 2015, 115:11718-11940.
- [ 2 ] HU R, QIN A, TANG B Z. AIE polymers: synthesis and applications [J]. *Prog. Polym. Sci.*, 2020, 100:101176.
- [ 3 ] CHEN J W, XIE Z L, LAM J W Y, *et al.*. Silole-containing polyacetylenes. Synthesis, thermal stability, light emission, nanodimensional aggregation, and restricted intramolecular rotation [J]. *Macromolecules*, 2003, 36:1108-1117.
- [ 4 ] LI J W, LI Y, CHAN C Y K, *et al.*. Aggregation-induced emission platform for direct visualization of interfacial dynamic processes [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2014, 53:13518-13522.
- [ 5 ] LIU B, ZHANG R Y. Aggregation induced emission: concluding remarks [J]. *Faraday Discuss.*, 2017, 196:461-472
- [ 6 ] HU R, ZHOU T, LI B, *et al.*. Selective viable cell discrimination by a conjugated polymer featuring aggregation-induced emission characteristic [J]. *Biomaterials*, 2020, 230:119658.
- [ 7 ] ZHOU T, HU R, WANG L, *et al.*. An AIE-active conjugated polymer with high ROS-generation ability and biocompatibility for efficient photodynamic therapy of bacterial infections [J]. *Angew. Chem. Int. Edit.*, 2020, 59:9952-9956.
- [ 8 ] ZHAO E, LAM J W Y, MENG L, *et al.*. Poly(maleic anhydride)-alt-(vinyl acetate): a pure oxygenic nonconjugated macromolecule with strong light emission and solvatochromic effect [J]. *Macromolecules*, 2015, 48:64-71.
- [ 9 ] ZHOU X, LUO W, NIE H, *et al.*. Oligo(maleic anhydride)s: a platform for unveiling the mechanism of clusteroluminescence of non-aromatic polymers [J]. *J. Mater. Chem. C*, 2017, 5:4775-4779.
- [ 10 ] WU W, MAO D, XU S, *et al.*. Polymerization-enhanced photosensitization [J]. *Chem*, 2018, 4:1937-1951.
- [ 11 ] LIU S, ZHANG H, LI Y, *et al.*. Strategies to enhance the photosensitization: polymerization and the donor-acceptor even-odd effect [J]. *Angew. Chem. Int. Edit.*, 2018, 57:15189-15193.
- [ 12 ] GU P Y, LU C J, HU Z J, *et al.*. The AIEE effect and two-photon absorption (TPA) enhancement induced by polymerization: synthesis of a monomer with ICT and AIE effects and its homopolymer by ATRP and a study of their photophysical properties [J]. *J. Mater. Chem. C*, 2013, 1:2599-2606.
- [ 13 ] ZHENG Z, ZHOU T, HU R, *et al.*. A specific aggregation-induced emission-conjugated polymer enables visual monitoring of osteogenic differentiation [J]. *Bioact. Mater.*, 2020, 5:1018-1025.
- [ 14 ] HU R, CHEN X, ZHOU T, *et al.*. Lab-in-cell based on spontaneous amino-yne click polymerization [J]. *Sci. China Chem.*, 2019, 62:1198-1203.



秦安军(1977-),男,山西长治人。2004年于中国科学院化学研究所获得理学博士学位;之后分别在中国香港科技大学和浙江大学从事研究助理和博士后工作;2008年12月起先后任浙江大学副研究员、副教授;2013年9月起任华南理工大学发光材料与器件国家重点实验室教授、博士研究生导师。现担任中国化学会分子聚集发光专业委员会副主任委员,广东省化学会高分子专业委员会主任委员,中国生物材料学会理事,中国生物材料学会影像材料与技术分会副主任委员,华南理工大学分子聚集发光广东省重点实验室副主任;《中国科学化学》(中英文版)编委、《化学学报》编委、《功能高分子学报》编委、《高等学校化学学报》青年执行编委,中国化学会和英国皇家化学会联合期刊 *Materials Chemistry Frontiers* 顾问编委等。研究兴趣为基于三键单体的高分子合成化学以及有机/聚合物光电功能材料的制备及应用。发表学术论文330余篇,他引10000余次,H指数为63。作为10位骨干成员之一正参与国家自然科学基金基础科学中心项目1项。2019年入选国家“万人计划”科技创新领军人才;2018年入选科技部“创新人才推进计划”中青年科技创新领军人才;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会士;2015年获国家杰出青年科学基金资助,并入选国家“万人计划”青年拔尖人才支持计划;2012年获国家自然科学基金优秀青年科学基金资助。

E-mail: msqinaj@scut.edu.cn



胡蓉(1988-),女,湖南湘潭人,华南理工大学博士后。2016年于中国科学院化学研究所获得理学博士学位,2016—2019年在华南理工大学从事博士后研究,2019—2020年在中国香港科技大学做访问学者。主要从事聚集诱导发光聚合物在生物医药领域的应用研究。至今以第一作者及共同第一作者共发表SCI论文14篇,包括 *Progress in Polymer Science*, *Angewandte Chemie International Edition*, *Biomaterials*, *ACS Applied Materials & Interfaces*, *ACS Sensor*, *Science China Chemistry* 等,并参与编著英国皇家化学学会系列丛书《Polymer Chemistry Series: Synthetic Polymer Chemistry Innovation and Outlook》。2019年获得国家自然科学基金青年基金资助。

E-mail: hurong@scut.edu.cn