

文章编号: 1000-7032(2021)03-0303-08

基于金配合物的聚集诱导发光分子合成及其对 Hg^{2+} 的检测

汪 婷, 李天浩, 张 雨, 魏禧龙, 白 冰, 刘园园, 李 恺*, 臧双全*

(郑州大学化学学院 绿色催化中心, 河南 郑州 450001)

摘要: 设计合成了一种新型聚集诱导发光分子三苯乙炔金-三苯基膦(**1**)。 **1** 溶解在 DMSO 中几乎无荧光, 在固体状态下具有明亮的蓝色荧光, 表现出典型的聚集诱导发光性能。研究表明, 其聚集诱导发光特性来自于限制分子内旋转机理。 **1** 在水溶液中表现出对 Hg^{2+} 的荧光猝灭响应, 并表现出良好的选择性和抗干扰能力。

关键词: 聚集诱导发光; 金配合物; 汞离子检测

中图分类号: O482.31

文献标识码: A

DOI: 10.37188/CJL.20200400

An Aggregation-induced Emission Molecule Based on Gold Complex and Its Application for Hg^{2+} Detection

WANG Ting, LI Tian-hao, ZHANG Yu, WEI Xi-long, BAI Bing,

LIU Yuan-yuan, LI Kai*, ZANG Shuang-quan*

(Green Catalysis Center, College of Chemistry, Zhengzhou University, Zhengzhou 450001, China)

* Corresponding Authors, E-mail: likai@zsu.edu.cn; zangsqzg@zsu.edu.cn

Abstract: A new aggregation-induced emission (AIE) molecule of triphenylvinylacetylene gold triphenylphosphine complex (**1**) was designed and synthesized in this work. **1** showed no emission in DMSO solution but intense emission in solid state, suggesting a typical AIE property. The AIE property of **1** was proven to be originated from a restriction of intramolecular rotation (RIR) mechanism. A fluorescence “turn-off” response of **1** for Hg^{2+} ion was observed in aqueous solution, which exhibited good selectivity and anti-interference property.

Key words: aggregation-induced emission; gold complex; Hg^{2+} detection

1 引 言

有机发光材料在荧光传感器、发光器件等领域应用广泛^[1-8]。然而,大多数有机发光材料在稀溶液中荧光较强,在浓溶液或聚集态时发光弱或者不发光,这种“聚集引起荧光猝灭”(ACQ)现象极大地限制了有机发光材料的应用^[9-11]。2001

年,唐本忠教授课题组报道了一种与 ACQ 效应相反的光学现象:聚集诱导发光(AIE)现象,即在溶液态几乎不发光,聚集态或固态下均有强荧光^[12]。这种独特的发光性质使 AIE 分子在有机发光二极管、生物探针传感器、刺激响应材料等生物、化学领域得到了广泛应用^[13-17]。

经过近 20 年的发展,包括有机小分子、高分

收稿日期: 2020-12-27; 修订日期: 2021-01-18

基金项目: 郑州大学本科教育教学改革研究与实践项目(2020zsuJXLX002, 2020zsuJXLX062); 郑州大学大学生创新创业训练计划(202010459003)资助项目

Supported by Research and Practice Project of Undergraduate Education and Teaching Reform of Zhengzhou University(2020zsuJXLX002, 2020zsuJXLX062); Undergraduate Innovation and Entrepreneurship Training Program of Zhengzhou University(202010459003)

子聚合物、金属团簇、配合物、碳量子点等在内的数以千计的 AIE 分子被合成报道^[18-23],表现出优异的性能。然而,目前报道的绝大多数 AIE 体系都为有机分子,对于有机无机杂化 AIE 体系的研究仍比较有限。开发性能优异、成本低廉的新型有机无机杂化 AIE 体系具有十分重要的意义。

在本研究中,我们开发了一种新型有机无机杂化 AIE 体系——三苯乙烯炔金-三苯基膦(**1**)。该体系合成简单,反应条件温和,产率达到 90%,且原料成本十分低廉。**1** 在溶液中不发光,聚集态和固态时表现出强烈的荧光,具有典型的 AIE 特性。研究表明,**1** 具有典型的螺旋桨状结构,其中含有多个可旋转的苯环,其 AIE 特性来自于限制分子内旋转机理。有趣的是,**1** 的水溶液对 Hg^{2+} 表现出猝灭荧光现象,能选择性地检测 Hg^{2+} ,检测限达到 $0.59 \mu\text{mol/L}$ 。

2 实 验

2.1 试剂和仪器

二甲亚砜(DMSO)、四氢呋喃(THF)、甲醇(MeOH)、甘油均为分析纯,国药集团化学试剂有限公司,购买后直接使用。去离子水(蒸馏水)和 DMSO 在整个实验中使用。实验中使用的金属离子溶液均由其硝酸盐制备而成。¹H NMR 和 ¹³C NMR 由 Bruker AV-400 和 Bruker AV-600 核磁共振波谱仪记录;元素分析由 Perkin-Elmer 240 元素分析仪记录;紫外光谱由 Hitachi UH4150 紫外-可见分光光度仪记录;荧光光谱由 HORIBA FluoroLog-3 荧光光谱仪记录;动态光散射数据由 Horiba nano Partica SZ-100V2 型 Zeta 电位仪测试得到;X 射线单晶衍射数据由 Rigaku XtaLAB Pro 单晶衍射仪收集;质谱由 X500R QTOF 质谱测试仪确定。

2.2 化合物 **1** 的合成

1 的合成路线如图 1 所示,三苯基膦氯化金(PPh_3AuCl)按文献[24]方法合成。按文献[25]方法合成 1,1,2-三苯基-1-丁烯-3-炔(**1a**),即在 50 mL 三乙胺溶液中加入溴-三苯基乙炔(3.35 g, 10.0 mmol)、三甲基硅基乙炔(2.14 mL, 15.0 mmol)、 $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ (140 mg, 0.199 mmol)和 CuI (19 mg, 0.10 mmol)。反应混合物在 70°C 下加热搅拌 16 h,饱和有机层用蒸馏水(3×100 mL)和盐水(3×100 mL)洗涤,无水硫酸镁干燥,

减压蒸发。粗产品以 $V_{\text{正己烷}}:V_{\text{乙醚}} = 100:1$ 的混合溶剂为展开剂通过柱层析法分离提纯,得到黄色油状液体。将黄色油状液体溶解于 50 mL THF 中,冷却至 0°C ,加入四丁基氟化铵(1.0 mol/L 的 THF 溶液, 11 mL, 11 mmol),反应混合液加热至室温,搅拌 1 h,缓慢加入饱和冷 NaHCO_3 溶液(50 mL),然后用 Et_2O (50 mL)稀释。有机层用蒸馏水(3×100 mL)和盐水(3×100 mL)洗涤,无水硫酸镁干燥,减压蒸发。粗产品以 $V_{\text{正己烷}}:V_{\text{乙醚}} = 100:1$ 的混合溶剂为展开剂,通过柱层析法分离提纯得到 **1a**。¹H NMR(400 MHz, CDCl_3) δ (10^{-6}): 7.49(d, $J = 4.0$ Hz, 2H), 7.34(q, $J = 8.0$ Hz, 3H), 7.28(d, $J = 4.0$ Hz, 2H), 7.12(m, 6H), 6.96(d, $J = 4.0$ Hz, 2H), 3.04(s, 1H)。¹³C NMR(400 MHz, CDCl_3) δ (10^{-6}): 150.49, 142.37, 141.17, 139.37, 130.99, 130.27, 129.94, 128.07, 127.94, 127.83, 127.82, 127.40, 127.15, 120.43, 85.65, 81.17。

将 **1a**(48 mg, 0.01 mmol) 和 PPh_3AuCl (28 mg, 0.01 mmol) 分别溶于 THF(5 mL) 和 MeOH(3 mL) 的混合溶液中,两者混合均匀,然后向其中加入 NaOH (25 mg, 0.625 mmol) 的甲醇(2 mL) 溶液。常温避光搅拌 12 h,减压蒸馏除去溶剂,粗产品以 $V_{\text{石油醚}}:V_{\text{乙酸乙酯}} = 5:1$ 的混合溶剂为展开剂通过柱层析法分离提纯,得到淡黄色固体,产率 90%。¹H NMR(600 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ (10^{-6}): 6.87(d, 2H, $J = 6.0$ Hz), 7.10(m, 6H), 7.19(d, 2H, $J = 6.0$ Hz), 7.26(t, 1H, $J = 6.0$ Hz), 7.33(t, 2H, $J = 6.0$ Hz), 7.49(m, 8H), 7.60(m, 9H)。¹³C NMR($\text{DMSO}-d_6$) δ (600 MHz, 10^{-6}): 145.47, 143.12, 142.41, 141.89, 134.36, 132.40, 131.12, 130.49, 130.11, 130.04, 129.92, 129.55, 128.22,

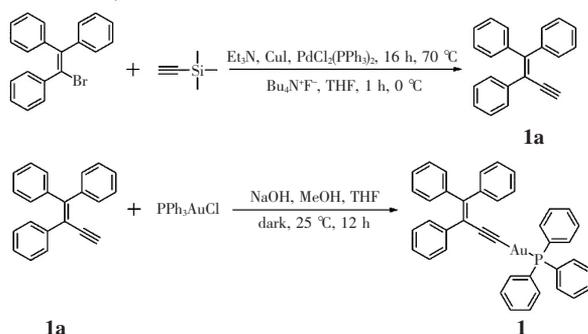


图 1 化合物 **1** 的合成

Fig. 1 Synthesis of **1**

128.13, 127.78, 127.15, 126.90, 123.46, 93.11, 55.38。高分辨质谱: m/z [$\text{C}_{40}\text{H}_{30}\text{AuP} + \text{Cs}$] $^+$ 理论值: 871.0805; 测试值: 871.0514。

3 结果与讨论

3.1 化合物 **1** 的聚集诱导发光性质

我们首先研究了化合物 **1** 的发光性能。将 **1** 溶于一系列不同体积配比的 DMSO/ H_2O 中, 配制

成浓度为 $10 \mu\text{mol/L}$ 的若干组溶液(图 2(a))。如图 2(b) 所示, **1** 在纯 DMSO 溶液中几乎不发光; 但随着水含量增加至 40% (体积分数, 下同) 时, 溶液的荧光明显增强; 当含水量为 70% 时, 482 nm 处的蓝色荧光强度急剧增强。与纯 DMSO 溶液中的荧光强度相比, **1** 含水量为 70% 的体系中, **1** 在 482 nm 处的荧光强度增大了 118 倍(图 2(c))。

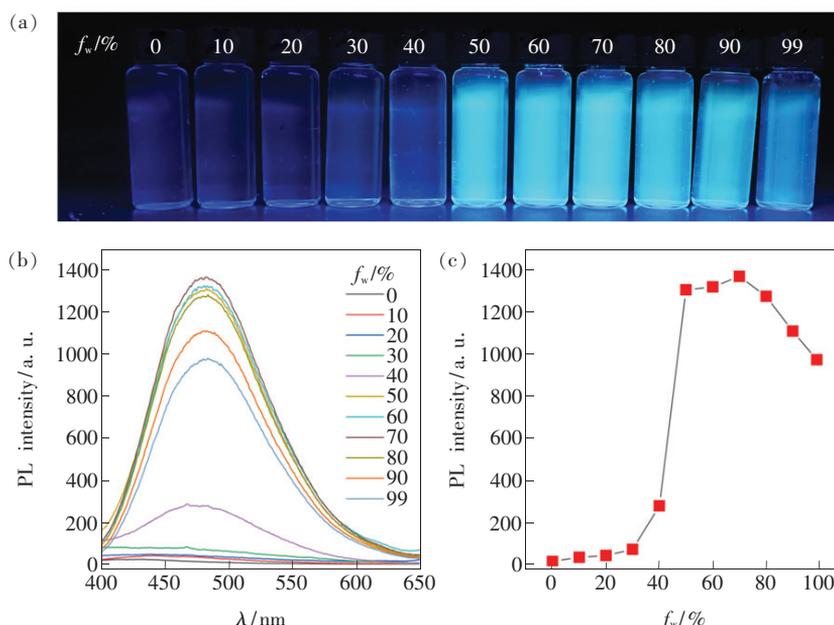


图 2 (a) 化合物 **1** 在不同 $\text{H}_2\text{O}/\text{DMSO}$ 含量溶液中的荧光照片; (b) 化合物 **1** 在不同 $\text{H}_2\text{O}/\text{DMSO}$ 含量溶液中的荧光光谱; (c) 不同水含量下, 化合物 **1** 在 482 nm 处的荧光强度。条件: $[\mathbf{1}] = 10 \mu\text{mol/L}$, $\lambda_{\text{ex}} = 344 \text{ nm}$, 照片在 365 nm 的紫外灯下拍摄。

Fig. 2 (a) Fluorescence photo of **1** in water/DMSO mixtures with different f_w . (b) Fluorescence spectra of **1** in water/DMSO mixtures with different f_w . (c) Fluorescence intensity of **1** at 482 nm as a function of f_w . Conditions: $[\mathbf{1}] = 10 \mu\text{mol/L}$, $\lambda_{\text{ex}} = 344 \text{ nm}$, the photographs were taken under irradiation by 365 nm UV light.

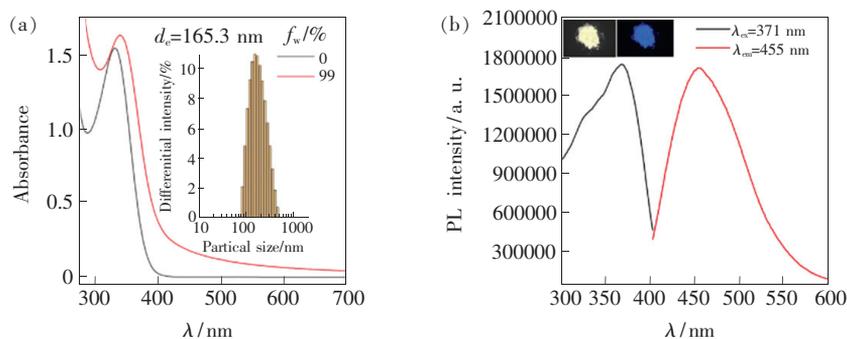


图 3 (a) 化合物 **1** 在不同 $\text{H}_2\text{O}/\text{DMSO}$ 体积含量溶液中的紫外吸收光谱, 插图: 化合物 **1** 在 99% $\text{H}_2\text{O}/\text{DMSO}$ (v/v) 水溶液中的动态光散射实验测试; (b) 化合物 **1** 在固态下的最佳激发发射光谱, 插图: 化合物 **1** 在日光(左图)和 365 nm 紫外光(右图)下的照片。条件: $[\mathbf{1}] = 10 \mu\text{mol/L}$ 。

Fig. 3 (a) Absorption spectra of **1** in water/DMSO mixtures with different f_w , inset: DLS results of **1** in aqueous solution of 99% water/DMSO (v/v). (b) Fluorescence excitation and emission spectra of **1** in solid state, inset: photographs of **1** in solid state excited by sunlight (left) and 365 nm UV light (right). Conditions: $[\mathbf{1}] = 10 \mu\text{mol/L}$.

进一步,我们测试了 **1** 的紫外吸收光谱,如图 3(a)所示。纯水中的紫外吸收光谱与纯 DMSO 中的紫外吸收光谱相比,在可见光区域中可清楚地观察到拖尾现象,这种现象被认为是由聚集悬浮体颗粒的光散射导致的^[26-27]。其次,动态光散射实验表明,**1** 在 99% 的 DMSO/H₂O 混合溶剂中形成了直径 165 nm 左右的颗粒。这些结果均表明 **1** 在纯 DMSO 中是溶解状态,而在高水含量溶液中为聚集状态。此外,在固态下,**1** 表现出强烈的蓝色荧光,最大发射波长为 455 nm(图 3(b)),四苯乙烯的最大激发波长为 458 nm,两者相差不大;**1** 量子产率为 13%,低于四苯乙烯的固体量子产率(49%);寿命为 0.37 ns,与四苯乙烯的寿命同为纳秒级别。以上实验结果表明,**1** 是一个典型的有机无机杂化 AIE 分子。

3.2 化合物 **1** 聚集诱导发光性质的来源

为了探究化合物 **1** 聚集诱导发光性质的来源,我们对其晶体结构进行了研究。首先,在甲醇和二氯甲烷的混合溶剂中,通过缓慢的溶剂蒸发手段得到了 **1** 的晶体。利用单晶 X 射线衍射仪确定了 **1** 的晶体结构。如图 4 所示,**1** 的分子结构中含有多个以碳-碳单键相连的“可自由旋转”的苯环。在稀溶液中,这些苯环发生动态的分子内旋转,导致激发态电子以非辐射跃迁的形式回到基态,引起荧光猝灭。而浓溶液中(聚集态)或固态条件下,苯环的分子内旋转受到限制(Restriction of intramolecular rotation, RIR),非辐射跃迁过程受阻,使辐射跃迁成为电子从激发态跃迁到基态的主要途径,从而产生强烈的荧光。同时,晶体结构表明,相邻分子中苯环的距离为 0.440 3 nm,分子中不存在 p-p 堆积作用。因此,**1** 的 AIE 性能很可能源自 RIR 过程。为证明 RIR 过程的合理性,我们测试了高粘度溶剂(DMSO/甘油)中化合物 **1** 的荧光。如图 5 所示,随着甘油含量的增加,**1** 的荧光逐渐增强,甘油体积分数达到 99%

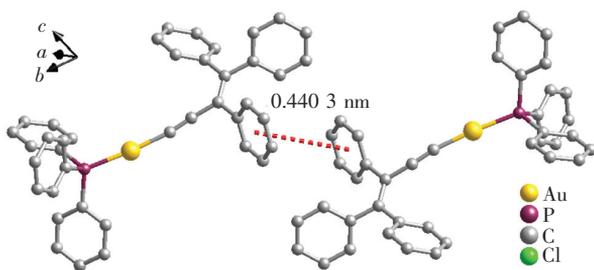


图 4 化合物 **1** 的晶体结构

Fig. 4 Crystal structure of **1**

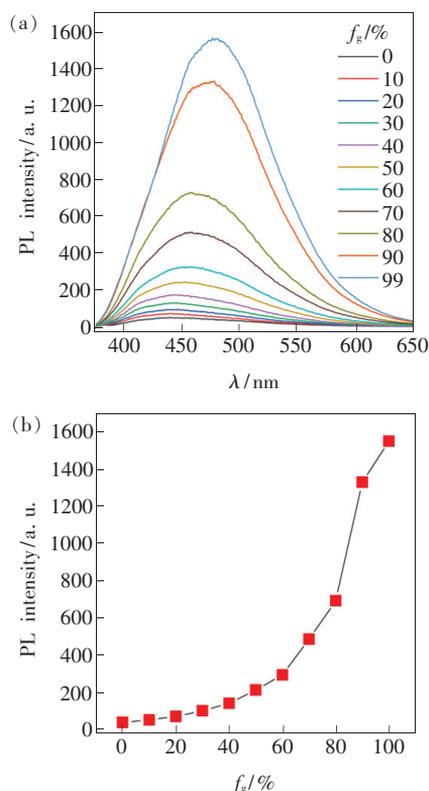


图 5 (a) 化合物 **1** 在不同甘油/DMSO 体积含量溶液中的荧光光谱;(b) 不同甘油含量下,化合物 **1** 在 482 nm 处的荧光强度。条件: $[1] = 10 \mu\text{mol/L}$, $\lambda_{\text{ex}} = 344 \text{ nm}$ 。

Fig. 5 (a) Fluorescence spectra of **1** in water/DMSO mixtures with different f_w . (b) Fluorescence intensity of **1** at 482 nm as a function of f_w . Conditions: $[1] = 10 \mu\text{mol/L}$, $\lambda_{\text{ex}} = 344 \text{ nm}$.

时,荧光强度达到最大。这种荧光增强现象是由于溶剂粘度的逐步升高,**1** 的分子内苯环旋转受限程度越来越严重,辐射跃迁通道逐渐打开,荧光增强。

3.3 化合物 **1** 对 Hg²⁺ 的选择性荧光响应

化合物 **1** 对 Hg²⁺ 离子表现出了独特的响应性能。随着 Hg²⁺ 的加入,化合物 **1** 水溶液的荧光逐渐猝灭(图 6)。如图 7 所示,分别在 10 $\mu\text{mol/L}$ 的 **1** 的 99% 水溶液中加入 7.5 倍量的 Na⁺、K⁺、Ca²⁺、Mg²⁺、Ba²⁺、Al³⁺、Co²⁺、Ni²⁺、Pb²⁺、Cr²⁺、Zn²⁺、Cd²⁺、Mn²⁺、Hg²⁺ 离子,**1** 的荧光信号只有在 Hg²⁺ 加入后发生了明显的变化。相同条件下加入其他金属离子时,**1** 的荧光信号变化不明显,说明 **1** 对 Hg²⁺ 的荧光响应具有很好的选择性。抗干扰能力测试表明,在不同金属离子存在的溶液中加入 Hg²⁺ 后,荧光信号的变化强度与空白组

中加入 Hg^{2+} 后荧光信号的变化强度相近。这说明 **1** 对 Hg^{2+} 的荧光响应具有很好的抗干扰能力,

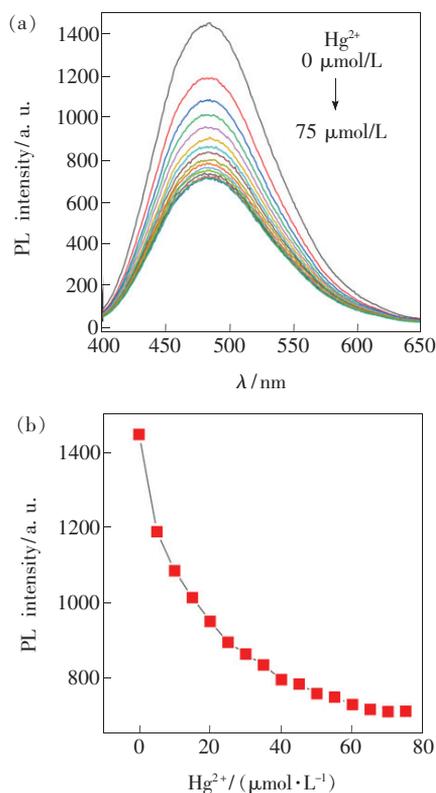


图6 (a)化合物**1**水溶液中加入不同量 Hg^{2+} 后荧光光谱的变化;(b)不同 Hg^{2+} 含量下,化合物**1**在482 nm处的荧光强度。条件:[**1**] = 10 $\mu\text{mol/L}$, λ_{ex} = 344 nm。

Fig. 6 (a) Fluorescence spectra of **1** upon the addition of Hg^{2+} . (b) Fluorescence intensity of **1** at 482 nm as a function of Hg^{2+} concentration. Conditions: [**1**] = 10 $\mu\text{mol/L}$, λ_{ex} = 344 nm.

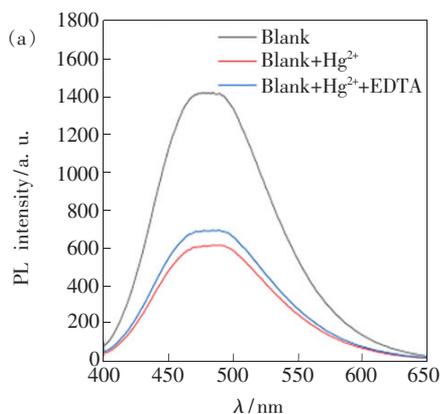


图8 (a) 化合物**1**在水溶液中的荧光光谱,加入 Hg^{2+} 后的荧光光谱以及加入 Hg^{2+} 后再加过量 EDTA 的荧光光谱,条件:[**1**] = 10 $\mu\text{mol/L}$, [Hg^{2+}] = 75 $\mu\text{mol/L}$, [EDTA] = 150 $\mu\text{mol/L}$;(b)化合物**1**加入 Hg^{2+} 前后的氢谱。

Fig. 8 (a) Fluorescence emission spectra of **1** in aqueous solution before and after the addition of Hg^{2+} and EDTA. Conditions: [**1**] = 10 $\mu\text{mol/L}$, [Hg^{2+}] = 75 $\mu\text{mol/L}$, [EDTA] = 150 $\mu\text{mol/L}$. (b) $^1\text{H-NMR}$ spectra of **1** in DMSO-d_6 before and after the addition of Hg^{2+} .

可以作为 Hg^{2+} 的猝灭型荧光探针使用。根据文献报道, Hg^{2+} 可以与炔基结合,促使其发生水解反应,导致炔键被破坏^[28]。因此,化合物**1**对 Hg^{2+} 的选择性响应很可能是由于**1**中的炔基与 Hg^{2+} 发生反应导致的。为了证明我们的猜测,我们在**1**中加入 Hg^{2+} 离子后,继续加入过量 EDTA,发现其荧光并未恢复,证明**1**与 Hg^{2+} 发生了不可逆反应(图8(a))。此外,为了进一步证明该机理,我们在 DMSO-d_6 中对**1**加入 Hg^{2+} 前后的核磁进行了测定。如图8(b)所示,在加入 Hg^{2+} 前后,**1**的质子信号峰基本都没有发生改变,这说明 Hg^{2+} 并未与金配合物中除炔键以外的部分发生

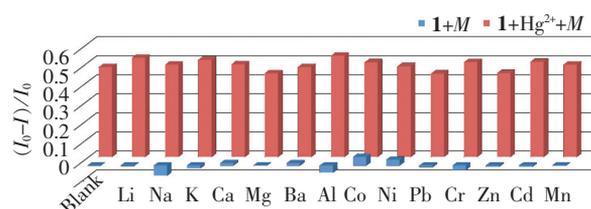


图7 化合物**1**水溶液中加入不同金属离子以及不同金属离子和 Hg^{2+} 离子后荧光信号的变化。从左至右依次为空白、 Li^+ 、 Na^+ 、 K^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Ba^{2+} 、 Al^{3+} 、 Co^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Cr^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Mn^{2+} 。条件:[**1**] = 10 $\mu\text{mol/L}$, [M] = [Hg^{2+}] = 75 $\mu\text{mol/L}$ 。

Fig. 7 Fluorescence signal of **1** upon the addition of different metal ions in the absence and presence of Hg^{2+} . Ions from left to right are blank, Li^+ , Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Ba^{2+} , Al^{3+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Pb^{2+} , Cr^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} and Mn^{2+} . Conditions: [**1**] = 10 $\mu\text{mol/L}$, [M] = [Hg^{2+}] = 75 $\mu\text{mol/L}$.

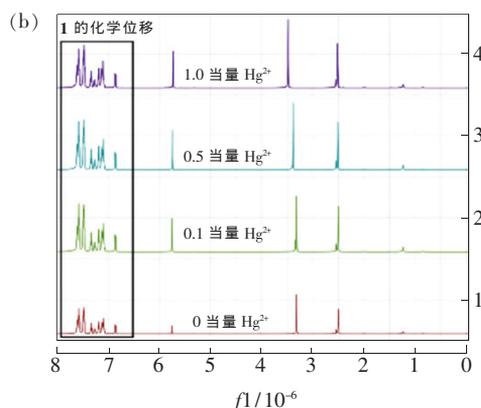


图8 (a) 化合物**1**在水溶液中的荧光光谱,加入 Hg^{2+} 后的荧光光谱以及加入 Hg^{2+} 后再加过量 EDTA 的荧光光谱,条件:[**1**] = 10 $\mu\text{mol/L}$, [Hg^{2+}] = 75 $\mu\text{mol/L}$, [EDTA] = 150 $\mu\text{mol/L}$;(b)化合物**1**加入 Hg^{2+} 前后的氢谱。

Fig. 8 (a) Fluorescence emission spectra of **1** in aqueous solution before and after the addition of Hg^{2+} and EDTA. Conditions: [**1**] = 10 $\mu\text{mol/L}$, [Hg^{2+}] = 75 $\mu\text{mol/L}$, [EDTA] = 150 $\mu\text{mol/L}$. (b) $^1\text{H-NMR}$ spectra of **1** in DMSO-d_6 before and after the addition of Hg^{2+} .

化学反应, 化学反应只可能发生在炔键部分, 进一步印证了我们的推测。此外, 由于反应后荧光没有完全猝灭, 也从侧面证明生成的新化合物依然包含具有 AIE 性能的三苯乙炔基团。

3.4 化合物 **1** 对 Hg^{2+} 的定量检测性能

为了表征化合物 **1** 对 Hg^{2+} 的定量检测性能, 我们利用 **1** 在水溶液中进行了 Hg^{2+} 荧光滴定实

验, 实验结果如图 9 所示。在 $0.0 \sim 6.0 \mu\text{mol/L}$ 范围内, 化合物 **1** 在 482 nm 处的荧光强度与 Hg^{2+} 的加入量呈现良好的线性关系, 相关系数 $R^2 = 0.99$ 。根据 IUPAC 的定义 ($C_{\text{DL}} = 3S_b/m$, 其中 C_{DL} 是检测限, S_b 是 10 个空白溶液的标准偏差, m 表示校准曲线的斜率), 计算出检测限为 $0.59 \mu\text{mol/L}$ 。以上结果表明, 利用 **1** 可以在水溶液中

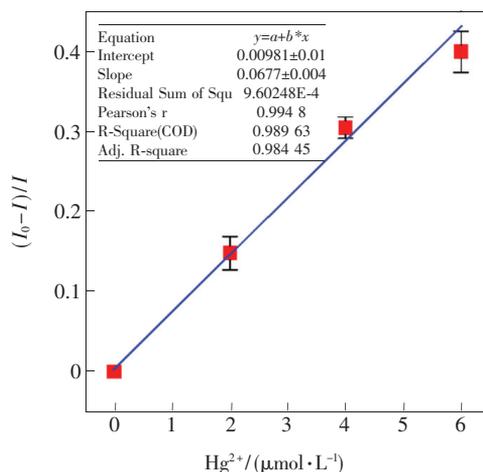


图 9 不同 Hg^{2+} 离子浓度下, 化合物 **1** 在 482 nm 处的荧光信号变化。条件: $[\mathbf{1}] = 10 \mu\text{mol/L}$, $\lambda_{\text{ex}} = 344 \text{ nm}$ 。

Fig. 9 Fluorescence signal of **1** at 482 nm as a function of Hg^{2+} concentration. Conditions: $[\mathbf{1}] = 10 \mu\text{mol/L}$, $\lambda_{\text{ex}} = 344 \text{ nm}$.

实现对 Hg^{2+} 的定量检测。

4 结 论

本文制备了一种新型的有机无机复合 AIE 分子三苯乙炔炔金-三苯基膦(**1**)。该物质合成简单, 成

本低廉。在聚集态中或固态时, **1** 表现出强烈的蓝色荧光, 具有明显的 AIE 特征。机理研究表明, 化合物 **1** 的 AIE 特性来自于限制分子内旋转机理。进一步, 利用化合物 **1** 可以实现对水溶液中 Hg^{2+} 的选择性定量检测, 检测限达到 $0.59 \mu\text{mol/L}$ 。

参 考 文 献:

- [1] ZHOU N, HUO F J, YUE Y K, *et al.*. Specific fluorescent probe based on “protect-deprotect” to visualize the norepinephrine signaling pathway and drug intervention tracers [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2020, 142(41):17751-17755.
- [2] YANG M L, PARK I S, YASUDA T. Full-color, narrowband, and high-efficiency electroluminescence from boron and carbazole embedded polycyclic heteroaromatics [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2020, 142(46):19468-19472.
- [3] ZHANG M M, LI K, ZANG S Q. Progress in atomically precise coinage metal clusters with aggregation-induced emission and circularly polarized luminescence [J]. *Adv. Opt. Mater.*, 2020, 8(14):1902152.
- [4] ZHAO Z, ZHANG H K, LAM J W Y, *et al.*. Aggregation-induced emission: new vistas at the aggregate level [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2020, 59(25):9888-99077.
- [5] ZHANG T, MA X, WU H W, *et al.*. Molecular engineering for metal-free amorphous materials with room-temperature phosphorescence [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2020, 59(28):11206-11216.
- [6] QIAN J, TANG B Z. AIE luminogens for bioimaging and theranostics: from organelles to animals [J]. *Chem*, 2017, 3(1):56-91.
- [7] YE S Y, CUI C X, CHENG X J, *et al.*. Red light-initiated cross-linking of NIR probes to cytoplasmic RNA: an innovative strategy for prolonged imaging and unexpected tumor suppression [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2020, 142(51):21502-21512.

- [8] JIANG X Y,GAO H F,ZHANG X Q,*et al.*. Highly-sensitive optical organic vapor sensor through polymeric swelling induced variation of fluorescent intensity [J]. *Nat. Commun.*, 2018,9:3799.
- [9] ALAM P,LEUNG N L C,CHENG Y H,*et al.*. Spontaneous and fast molecular motion at room temperature in the solid state [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2019,58(14):4536-4540.
- [10] HONG Y N,LAM J W Y,TANG B Z. Aggregation-induced emission: phenomenon, mechanism and applications [J]. *Chem. Commun.*, 2009,(29):4332-4353.
- [11] BU F,DUAN R H,XIE Y J,*et al.*. Unusual aggregation-induced emission of a coumarin derivative as a result of the restriction of an intramolecular twisting motion [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2015,54(48):14492-14497.
- [12] 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(21):11718-11940.
- [13] LAI Q,LIU Q,ZHAO K,*et al.*. Rational design and synthesis of yellow-light emitting triazole fluorophores with AIE and mechanochromic properties [J]. *Chem. Commun.*, 2019,55(32):4603-4606.
- [14] 李振,李倩倩. 分子聚集态发光展望:聚散不同性相远 集体效应叹观止 [J]. *发光学报*, 2020,41(6):651-654.
LI Z,LI Q Q. Prospect of luminogens as aggregates: collective effect of molecular aggregation [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2020,41(6):651-654. (in Chinese)
- [15] 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 A J,HU R. Prospect and challenge of polymers featuring aggregation-induced emission characteristics [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2020,41(9):1082-1086. (in Chinese)
- [16] CHEN Y H,FANG Y,GU H,*et al.*. Color-tunable and esipt-inspired solid fluorophores based on benzothiazole derivatives: aggregation-induced emission, strong solvatochromic effect, and white light emission [J]. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2020,12(49):55094-55106.
- [17] LI Y,TANG R B,LIU X Y,*et al.*. Bright aggregation-induced emission nanoparticles for two-photon imaging and localized compound therapy of cancers [J]. *ACS Nano*, 2020,14(12):16840-16835.
- [18] ROUHANI F,MORSALI A,RETAILLEAU P. Simple one-pot preparation of a rapid response AIE fluorescent metal-organic framework [J]. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2018,10(42):36259-36266.
- [19] KONG Y J,YAN Z P,LI S,*et al.*. Photoresponsive propeller-like chiral AIE copper(I) clusters [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2020,59(13):5336-5340.
- [20] ZHANG R Y,DUAN Y K,LIU B. Recent advances of aie dots in NIR imaging and phototherapy [J]. *Nanoscale*, 2019,11(41):19241-19250.
- [21] LI Y Y,LIU S J,HAN T,*et al.*. Sparks fly when AIE meets with polymers [J]. *Mater. Chem. Front.*, 2019,3(11):2207-2220.
- [22] XING C,LIU J X,CHEN F,*et al.*. Diphenyl-1-pyrenylphosphine: photo-triggered AIE/ACQ transition with remarkable third-order nonlinear optical signal change [J]. *Chem. Commun.*, 2020,56(30):4220-4223.
- [23] HAN Z,DONG X Y,LUO P,*et al.*. Ultrastable atomically precise chiral silver clusters with more than 95% quantum efficiency [J]. *Sci. Adv.*, 2020,6(6):eaay0107.
- [24] 余娟,雷婧,姜婧,等. 系列金(I)有机膦化合物的合成 [J]. *贵金属*, 2015,36(2):38-43.
YU J,LEI J,JIANG J,*et al.*. Synthesis of organic phosphine gold (I) compounds [J]. *Precious Metals*, 2015,36(2):38-43. (in Chinese)
- [25] FELDMAN K S,HESTER D K,LÓPEZ C S,*et al.*. Allenyl azide cycloaddition chemistry. Photochemical initiation and CuI mediation leads to improved regioselectivity [J]. *Org. Lett.*, 2008,10(8):1665-1668.
- [26] CHEN J W,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 [J]. *Chem. Mater.*, 2003,15(7):1535-1546.
- [27] TANG W X,XIANG Y,TONG A J. Salicylaldehyde azines as fluorophores of aggregation-induced emission enhancement characteristics [J]. *J. Org. Chem.*, 2009,74(5):2163-2166.

[28] 邢其毅. 基础有机化学 [M]. 第 4 版. 北京:北京大学出版社, 2019.

XING Q Y. *Basic Organic Chemistry* [M]. 4th ed. Beijing:Peking University Press, 2019. (in Chinese)



汪婷(2000 -),女,安徽桐城人,在读本科生,主要从事聚集诱导发光材料的研究。

E-mail: 2430471967@qq.com



臧双全(1976 -),男,河南驻马店人,博士,教授,2006 年于南京大学获得博士学位,主要从事货币金属团簇材料的研究。

E-mail: zangsqzg@zzu.edu.cn



李恺(1985 -),男,河南郑州人,博士,副教授,2014 年于清华大学获得博士学位,主要从事聚集诱导发光材料的研究。

E-mail: likai@zzu.edu.cn

通讯作者简介:

李恺(1985 -),男,河南郑州人,博士,副教授。2014 年于清华大学化学系获得理学博士学位;2012 年和 2017 年,中国香港科技大学化学系 Research Associate;2014 年入职郑州大学化学学院。研究方向为刺激响应型聚集诱导发光材料和团簇基聚集诱导发光材料。主持国家基金两项,河南省优秀青年基金一项,发表 SCI 论文 60 余篇。

臧双全(1976 -),男,国家杰出青年基金获得者,英国皇家化学学会会士,享受国务院政府特殊津贴,第十批河南省优秀专家,博士研究生导师,宝钢优秀教师,河南省特聘教授,获河南省自然科学一等奖 1 项。现任郑州大学化学学院主持工作副院长,绿色催化中心主持工作副主任。担任中国化学会分子聚集发光专业委员会副主任委员,中国化学会分子筛专业委员会委员,中国化学会晶体化学专业委员会委员,河南省化学学会第十一届理事会副理事长,Wiley 期刊 *Aggregate* Associate Editor,ACS 期刊 *Crystal Growth & Design* Topic Editor(2020—2021),《无机化学学报》编委,《中国化学》和《结构化学》青年编委。主要研究方向为金属簇化学和金属有机框架材料。主持包括重大研究计划重点支持项目、国家杰出青年基金项目、面上项目等多项国家级和省部级重要科研项目。在 *Chem. Soc. Rev.*, *Nat. Chem.*, *Nat. Commun. Sci. Adv.*, *J. Am. Chem. Soc.*, *Angew. Chem. Int. Ed.*, *Adv. Mater.* 等权威化学类期刊发表 SCI 论文 180 余篇。代表性论文被国际著名刊物 *Chem. Rev.*, *Chem. Soc. Rev.*, *J. Am. Chem. Soc.*, *Angew. Chem. Int. Ed.* 等引用 8 700 余次, H-index = 52。2011 及 2012 年在“Nova Science Publishers”出版的两本英文专业论著以第一作者和通讯作者撰写其中两个章节。授权国家发明专利 10 项。受邀为 *Sci. Adv.*, *Nat. Commun.*, *J. Am. Chem. Soc.*, *Angew. Chem. Int. Ed.*, *Adv. Mater.* 等国际权威期刊审稿人。