

特约综述

文章编号: 1006-3080(2019)05-0685-12

DOI: 10.14135/j.cnki.1006-3080.20190624001

振动诱导发光 (VIE) 分子材料的应用研究进展

豆伟涛, 贺晓鹏

(华东理工大学结构可控先进功能材料及其制备教育部重点实验室, 精细化工研究所,
费林加诺贝尔奖科学家联合研究中心, 上海 200237)

摘要: 二氢二苯并吩嗪类衍生物具有独特的振动诱导发光机制, 该分子可在单波长激发的情况下呈现不同比率形式的红色与蓝色荧光, 该荧光双发射特性已被广泛应用于多领域研究, 如有机光电材料、比率式荧光探针及超分子凝胶等。本文对振动诱导发光材料的发光机理及其研究进展进行了综述, 并对二氢二苯并吩嗪类衍生物在生物医学领域的应用潜力进行了展望。

关键词: 二氢二苯并吩嗪; 振动诱导发光; 比率式荧光; 探针

中图分类号: O69

文献标志码: A

荧光化学传感器因其制备简单、选择性好和灵敏度高等优点, 已成为现代生物医学领域重要的研究工具^[1]。新型荧光化学传感器的设计和开发依赖于性能优异的发光材料的涌现。随着对各种发光机理的深入研究, 人们发现由于分子间 p-p 堆积效应的存在, 使得大多数有机发光材料在固相及聚集态时表现为荧光淬灭现象 (Aggregation-Caused Quenching, ACQ), 极大地限制了其在光电以及传感领域的研究。2001 年唐本忠课题组^[2-3]偶然发现含有噻咯结构的分子在溶液状态下基本不发光, 但在固相或聚集态时发光显著增强, 即表现为聚集荧光增强 (Aggregation-Induced Emission, AIE)。AIE 分子通常为螺旋状的非平面分子 (图 1(a)), 在稀溶液状态时, 分子内的自由旋转使得其激发态能量发生非辐射湮灭, 分子不发光; 在聚集体中, 这种自由旋转受到限制, 从而阻断了非辐射途径, 并打开了辐射通路, 表现出聚集荧光增强。

传统荧光探针由于仅可通过与待测物作用后才

能产生单一的荧光信号改变, 因而无法实现复杂环境中待测物的时空分辨与动态成像。基于此, 田禾院士课题组^[4]于 2015 年通过对二氢二苯并吩嗪类分子的发光机理研究, 创新性地提出了振动诱导发光 (Vibration-Induced Emission, VIE) 的新概念 (图 1(b)), 该分子在波长 460 nm 和 600 nm 附近其溶液态分别呈现清晰可辨的蓝、红荧光, 而其固态仅在 460 nm 附近表现为单峰, 是一类新型单分子双发射比率式发光材料。这一发光机理区别于以往任何一种发光机理, 是我国发光材料研究领域中继 AIE 之后的又一重大突破。

1 VIE 发光机理

N,N' -二取代-二氢二苯并 $[a,c]$ 吩嗪类化合物具有独特的“马鞍形”结构, 表现出双荧光发射 (蓝光和红光)、较大的斯托克斯位移以及对多种环境刺激的响应性等^[5-7]。以 N,N' -二芳基-二氢二苯并 $[a,c]$ 吩嗪

收稿日期: 2019-06-24

基金项目: 博士后创新人才支持计划 (BX20190115)

作者简介: 豆伟涛 (1991-), 男, 甘肃人, 博士, 博士后, 主要研究方向为化学生物学和荧光探针。E-mail: douweitaotao123@163.com

通信联系人: 贺晓鹏, E-mail: xphe@ecust.edu.cn

引用本文: 豆伟涛, 贺晓鹏. 振动诱导发光 (VIE) 分子材料的应用研究进展 [J]. 华东理工大学学报 (自然科学版), 2019, 45(5): 685-696.

Citation: DOU Weitao, HE Xiaopeng. Recent Progress in the Development and Applications of Molecular Materials Based on Vibration-Induced Emission (VIE)[J]. Journal of East China University of Science and Technology, 2019, 45(5): 685-696.

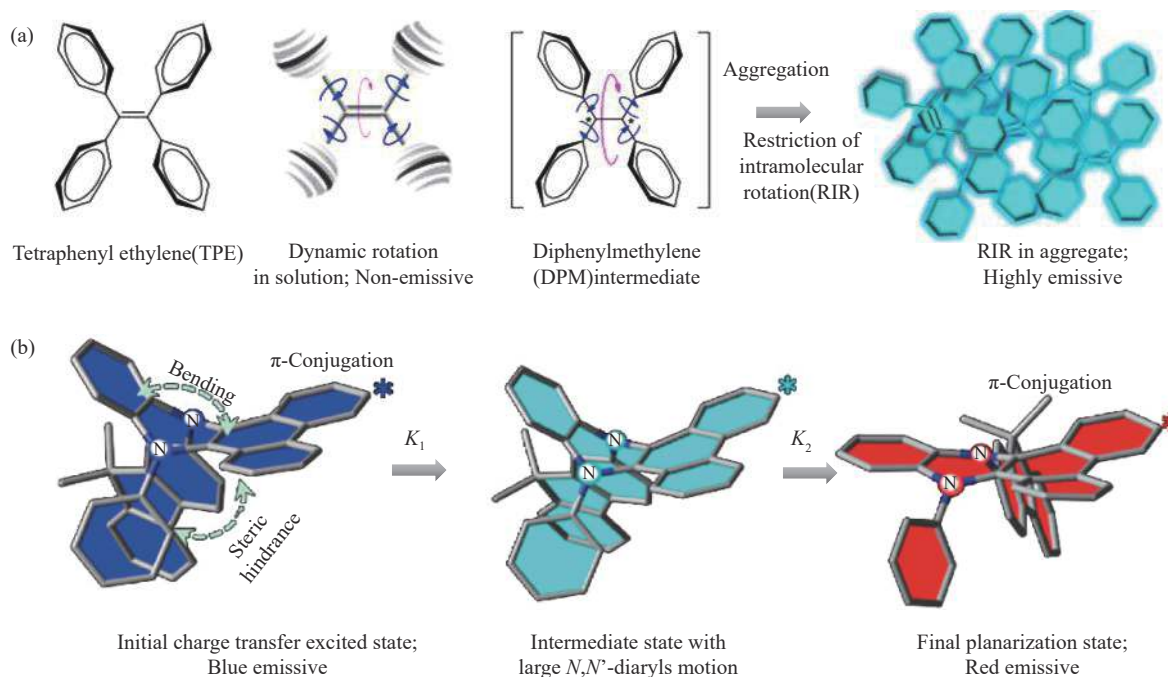


图 1 (a) 聚集诱导发光机理示意图^[3]; (b) 振动诱导发光机理示意图^[4]

Fig. 1 Mechanism illustration of (a) AIE^[3] and (b) VIE^[4]

(DPAC) 分子为例, 当其处于固体状态时, 在 390 nm 处表现出蓝色荧光; 当其处于溶液状态时, 在 589 nm 处表现出橙红色荧光(图 2)。经过深入研究发现, DPAC 分子中的蓝色荧光为其固有荧光, 而橙红色荧光则由分子中吩嗪单元的振动引起。在溶液中, VIE 效应分子的激发态结构会发生从 V 形到平面化的构型转变, 发出橙红色荧光; 在固体或聚集状态时, 分子振动将受到限制, 发射出固有的蓝色荧光^[4, 8-10]。

2015 年, Zhang 等^[4] 通过极性、黏度及与温度相关的稳态和超快分辨光谱以及飞秒超快光谱对 N,N' -二取代-二氢二苯并 $[a,c]$ 吩嗪类化合物发光机理进行了深入研究, 并结合反应势能面计算模拟, 建立了 3 步动力学过程(图 3)。以 VIE 效应分子 FIPAC ($C_{47}H_{34}N_2$) 为例, 当 FIPAC 分子受到光激发后, 首先发生从 N,N' -二取代发色团到吩嗪单元的分子内电荷转移, 用电荷转移态 R^* 表示; 随后振动热和不利的极

化结构发生快速的内部转换和溶剂驰豫, 形成了局部能量最低态, 用中间态 I^* 表示; 最后, 由苯并 $[a,c]$ 吩嗪部分的热力学有利的 π -离域驱动, 生成最终平面化状态 P^* , 对应分子的红色荧光。在形成最终平面化状态 P^* 时, 分子并非完全呈平面状态, 它仍有一定程度的弯曲。初始电荷转移态、中间态和最终平面化状态的组合使得 VIE 分子表现出异常的发射, 具有不同的相关动力学。

2 VIE 分子应用

2.1 有机光电材料

2.1.1 可调谐发光材料 近年来, 具有可调谐发光性能的材料因其在发光二极管^[11-12]、荧光传感器^[13-14] 以及其他电子设备关键部位^[15-17] 的应用, 引起人们的广泛关注。在不需要设计和繁琐合成具有多个官能团的复杂分子的情况下, 超分子组装被视为实现光

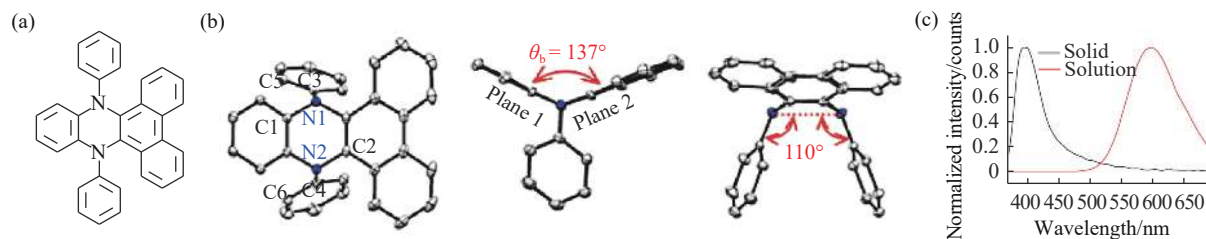


图 2 (a) DPAC 分子的化学结构; (b) DPAC 分子的单晶结构; (c) DPAC 分子在固体和溶液状态下的荧光发射光谱^[4]

Fig. 2 (a) Chemical structure of DPAC; (b) Crystal structure of DPAC; (c) Stacked fluorescence emission spectra of DPAC in solid and solution^[4]

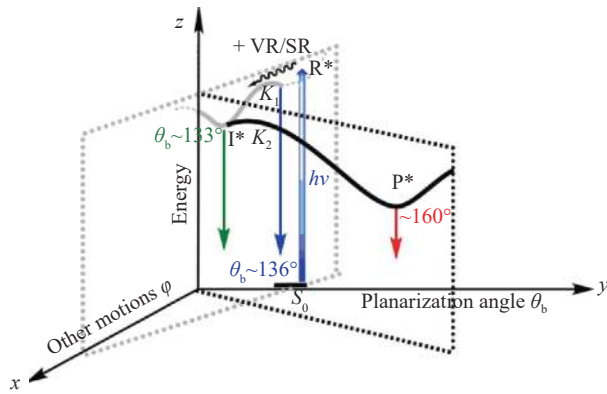


图 3 N,N' -二取代-二氢二苯并 $[a,c]$ 吩嗪类化合物发光机理图^[7]

Fig. 3 Emission mechanism of N,N' -dihydrodibenzo $[a,c]$ phenazine derivatives^[7]

物理性质调控的有效方法, 利用超分子组装系统实现可调谐的光致发光已成为发光材料发展的重要手段^[18-20]。

N,N' -二取代-二氢二苯并 $[a,c]$ 吩嗪类化合物作为一种新型发光材料, 与传统发光材料的单激发、单发射相比, 其独特的化学结构使其在单激发光照射下, $N-N'$ 轴两侧的不对称苯环与稠环分子可沿轴往复振动, 伴随微环境的变化呈现两种不同波长的红、蓝色荧光。同时这种往复可逆振动过程可利用外部约束进行调节, 这就使得通过超分子组装作用实现发光材料发光性能的可调谐成为了可能。2018 年, Wang

等^[21] 设计合成了一种水溶性 VIE 分子 DPAC-AB (化学结构见图 4), 可通过联二磺化杯 [4] 芳烃 (BSC4) 的加入, 实现颜色(红、蓝和白)的荧光发射调节(图 4)。原因在于 DPAC-AB 结构中的季铵盐基团可通过主-客体结合作用进入 BSC4 的疏水空腔中, 使得 VIE 分子的振动被有效抑制, 从而实现了发光材料从橙红色到白色再到蓝色的可控荧光调节。此外, 利用竞争性客体分子乙酰胆碱 (ACH) 与 BSC4 的强结合作用, 使得 DPAC-AB 从 BSC4 的疏水空腔中脱离, 实现荧光发射的可逆调节。这种利用主-客体间的特异性超分子结合, 实现基于 VIE 吩嗪类化合物发光材料的可控荧光调谐, 对于 VIE 机制的深入探索以及可调谐发光材料的研发提供了新的研究策略。

2019 年, Zhou 等^[22] 基于二氢吩嗪衍生物的独特光物理学特性, 提出了一种配位驱动自组装的新方法, 利用吡啶基吩嗪类化合物、二羧酸盐和金属铂 (II) 之间的配位组装作用, 构建了多种二羧酸盐配体的可调谐荧光的有机铂 (II) 金属环 (图 5)。通过改变二羧酸盐长度对铂 (II) 金属环的尺寸大小进行调控, 从而实现二羧酸盐间不同荧光发射的改变, 区间为橙红色 (570 nm) 到蓝色 (499 nm)。该研究发现, 金属环的大小决定了对二氢吩嗪衍生物核心的激发态平面化的约束程度, 从而导致它们不同的光物理行为, 而且二羧酸盐单元中小的结构差异可被其与二氢吩嗪衍生物结合后导致的独特的荧光差异进一步

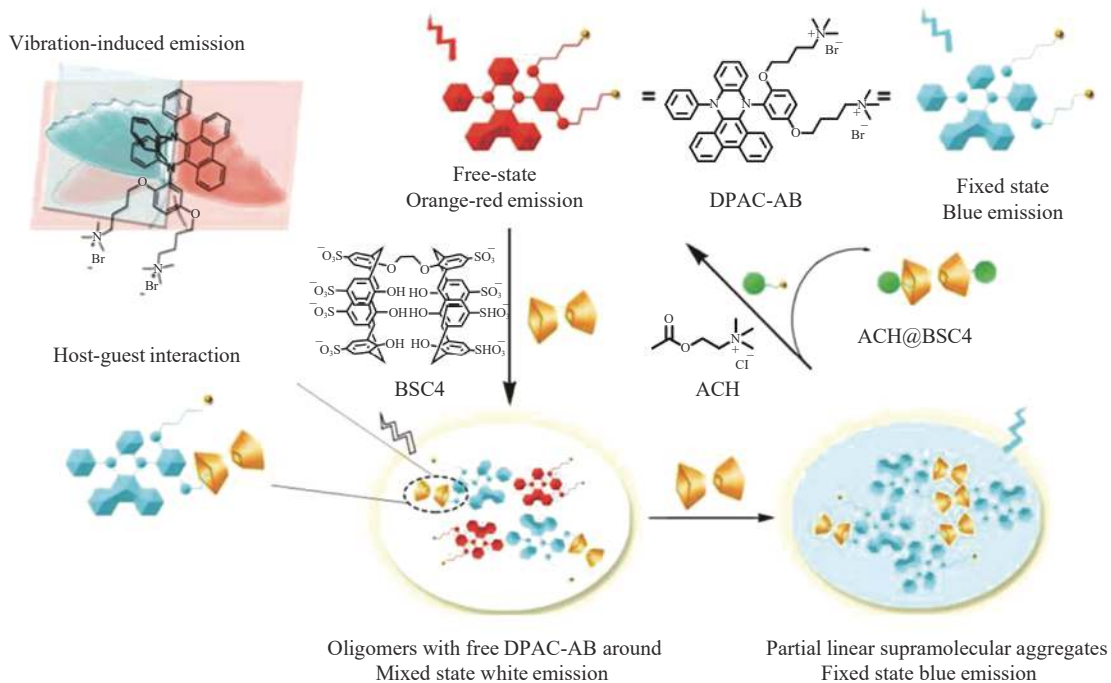


图 4 VIE 分子的双荧光发射及 DPAC-AB 与 BSC4 的主-客体相互作用示意图^[21]

Fig. 4 Dual fluorescence emission of VIE molecule and host-guest interaction between DPAC-AB and BSC4^[21]

放大。该研究提出了一种小分子检测的新方法,同时利用不同二羧酸盐结构单元与金属铂(II)配位作用实现有机铂(II)金属环的可控荧光调谐,也为新的发光材料的构建提供了新的思路。

2.1.2 单分子白光材料 近年来,单分子白光材料因其在显示和照明方面的广泛应用引起了人们的极大兴趣^[23-24]。常见的白光材料一般是通过互补色(如黄色或蓝色)或三基色(红绿蓝)发光材料复合叠加,实现白光发射。相较于复合发射体,单分子白光发射体组分单一、易于纯化,具有无相分离、稳定性好、重现性好、器件制作工艺简单等优点^[25]。因此,发展单分子白光材料具有重要意义。

N,N'-二取代-二氢二苯并[*a,c*]吩嗪类化合物具有双发射(蓝光和红光)特性,可通过互补色原理实现白光发射,有望成为一种新型单分子白光材料。2015年, Huang等^[6]报道了一种基于VIE效应的分子M1(化学结构见图6(a)),可以通过改变周围环境使其呈现出近白光发射。由图6(b)可知, M1分子的荧光发射受到显著的溶剂化效应的影响,随着溶剂极性的增加(从环乙烷(CYH)到*N,N*-二甲基甲酰胺

(DMF)), 荧光从橙色转变为淡黄色, 在乙腈中表现为近白色荧光(色度值(CIE)0.34, 0.36)。此外, 可通过调控溶剂的极性实现M1分子的可控荧光发射。将四氢呋喃(THF)作为良溶剂, H₂O作为不良溶剂, 随着H₂O质量分数的增加(0~99%), M1分子由于水溶性变差而发生聚集, 振动受到限制, 荧光从橙红色逐渐转变为蓝色; 当水质量分数为90%时, 溶液产生近白光发射(CIE 0.28, 0.27), 如图6(c)所示。

2019年, Wang等^[26]在*N,N'*-二取代-二氢二苯并[*a,c*]吩嗪结构中引入AIE活性基团四苯乙烯(TPE)或三苯乙烯(Tri), 得到两种新型化合物DPAC-*p*-TPE和DPAC-Tri。通过将VIE机制与AIE机制相结合, 实现了DPAC-*p*-TPE在黏稠溶液(CIE 0.33, 0.37)和DPAC-Tri在聚集状态(CIE 0.33, 0.31)下的单分子白光发射。

2.2 比率荧光探针

2.2.1 比率式温度探针 温度是科学研究和工业发展最重要的物理参数之一, 实现温度的精确测量尤为重要^[27-29]。在众多温度测量技术中, 发光温度传感器以其非侵入性、可观测性、高灵敏度以及大规模成

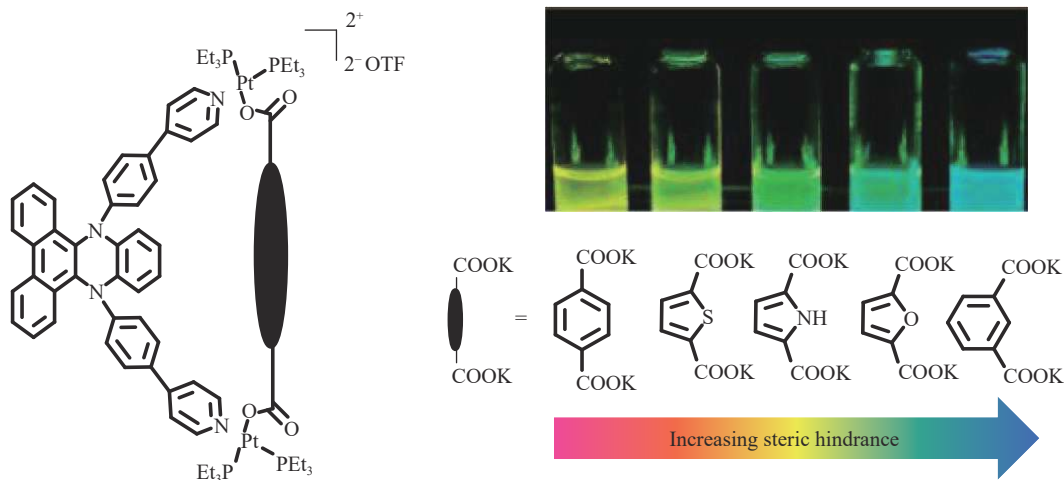


图5 VIE 衍生物的化学结构及其发光二羧酸盐超分子金属环^[22]

Fig. 5 Chemical structure of VIE derivative and its supramolecular, luminescent dicarboxylate metal cycles^[22]

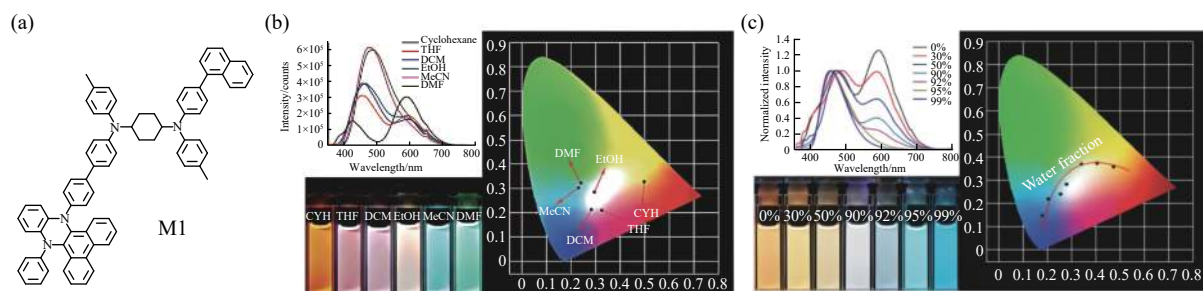


图6 (a) M1 的化学结构; (b) M1 在不同溶剂中的荧光发射; (c) M1 在 H₂O/THF 溶液中的荧光发射^[6]

Fig. 6 (a) Chemical structure of M1; (b) Fluorescence emission of M1 in different solvents; (c) Fluorescence emission of M1 in a mixed solution of H₂O and THF^[6]

像等优点受到越来越广泛的关注^[30]。与此同时, 基于双发射强度变化的比率式发光温度计可以消除由发光体数量、激发功率、检测效率和样品形态造成的干扰^[31], 成为目前比率式温度传感器的研究热点。

由于 *N,N'*-二取代-二氢二苯并 [*a,c*] 吩嗪类化合物的分子内振动与温度的变化密切相关, 2015 年 Chen 等^[32] 报道了一种基于 VIE 效应的低温温度计, 利用 VIE 效应分子 FIPAC(化学结构见图 7(a)) 溶于 2-甲基四氢呋喃溶液中, 在不同温度下发射不同的荧光进行温度传感(图 7(b))。随温度升高, 该温度计的发光颜色实现从蓝色到品红色再到橙色的转变, 具有较宽的温度检测范围(138~298 K), 并且其在低温下具有较高的灵敏度, 在 138 K 时灵敏度可达到 19.4%/K。

2018 年 Shi 等^[33] 设计了一类基于 VIE 效应的比

率式温度响应探针 DPC、DPSi-1 和 DPSi-2(化学结构见图 8)。该类探针由低熔点粉末或非挥发液体组成, 通过将烷基/硅氧烷链引入二氢吩嗪化合物中, 表现出温度敏感的双荧光发射: 低温下主要为蓝色荧光, 高温下为橙红色荧光。此类基于 VIE 响应的比率式温度传感器具有高灵敏度(3.40%/K)、宽线性响应区域(50~135 °C)、良好的温度可逆性、无需溶剂以及可通过肉眼观测的优势, 并且可将其涂覆于物体表面, 实现简单快速的大面积温度检测, 具有极强的实用性。

2.2.2 比率式汞离子传感器 重金属污染是现今社会发展面临的重大威胁, 由于其严重的急性或慢性毒性, 被认为是世界范围内的优先污染物^[34-35]。Hg²⁺被认为是重金属中最危险的环境污染物之一, 对生物体极具毒性, 在人体内容易积累且难以代谢因

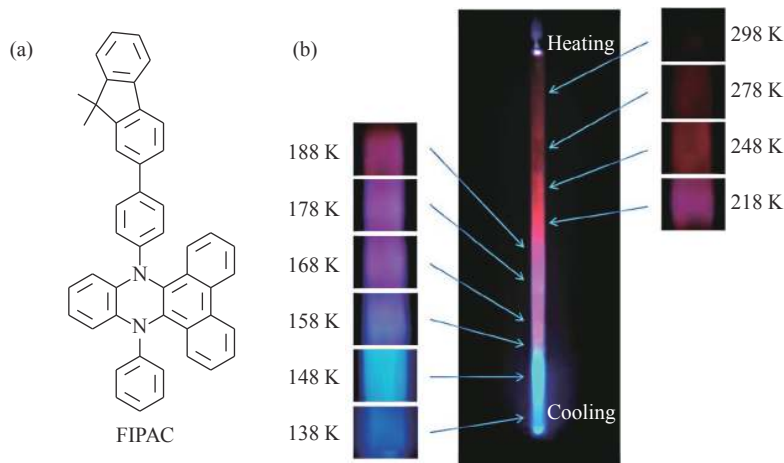


图 7 (a)FIPAC 的化学结构; (b)不同温度下 FIPAC 的荧光照片^[32]

Fig. 7 (a) Chemical structure of FIPAC; (b) Fluorescence images of FIPAC at different temperatures^[32]

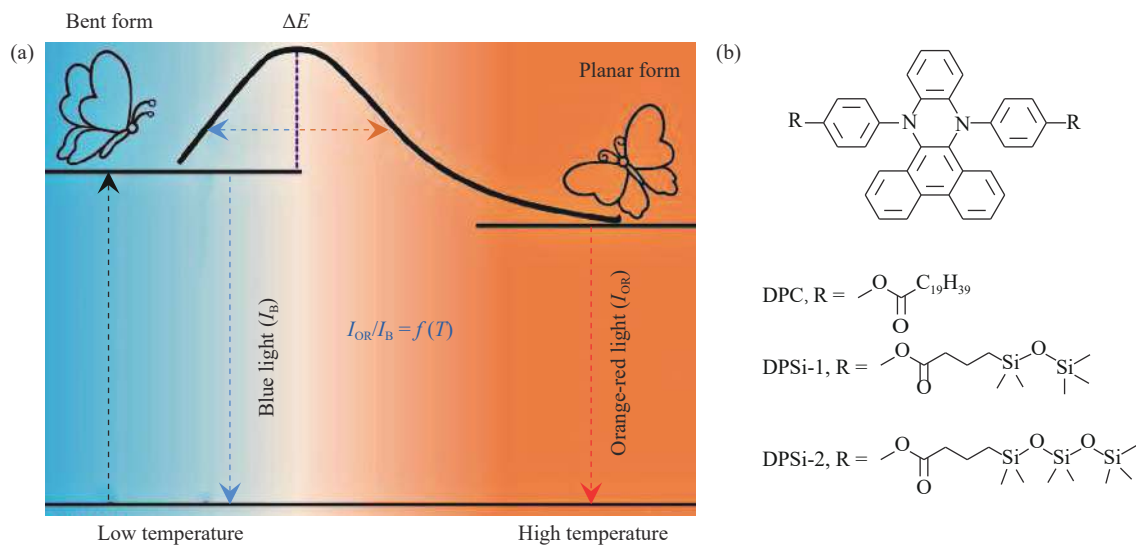


图 8 (a) 基于 VIE 机制的比率式温度计工作原理示意图; (b)DPC、DPSi-1 和 DPSi-2 的化学结构^[33]

Fig. 8 (a) Principle diagram of a ratiometric thermometer based on VIE mechanism; (b) Chemical structures of DPC, DPSi-1 and DPSi-2^[33]

而会导致严重的健康问题^[36-38]。因此,对 Hg^{2+} 的灵敏检测与有效防控迫在眉睫。

2016年, Zhou等^[39]将 *N,N'*-二苯基-二氢二苯并[*a,c*]吩嗪与胸腺嘧啶通过共价偶联得到了一种基于VIE效应的比率式荧光探针 DBPST(化学结构式见图9)。该探针中胸腺嘧啶可与 Hg^{2+} 发生螯合作用,从而引发 DBPST 的聚集,限制了吩嗪分子内的往复振动(图9),使得荧光颜色由橙红色向蓝色转变,进而实现了 Hg^{2+} 的比率式荧光检测。DBPST 的红、蓝荧光可随 Hg^{2+} 浓度的增加呈现比率式改变,具有一定的裸眼检测能力。

2017年, Li等^[40]再次将VIE与AIE发光机制相结合,设计合成了两种新型比率式荧光探针 **6a** ($\text{C}_{87}\text{H}_{78}\text{N}_{607}$) 和 **6b** ($\text{C}_{87}\text{H}_{76}\text{N}_{1203}$), 用于 Hg^{2+} 和 Ag^{+} 的检测(图10)。该类探针以AIE活性基团四苯乙烯(TPE)为信号放大单元,当胸腺嘧啶/腺嘌呤单元与 $\text{Hg}^{2+}/\text{Ag}^{+}$ 配位形成聚集体时,限制了TPE的分子内旋转和DPAC的分子内振动,激活了TPE的AIE效应,并导致二氢二苯并吩嗪分子振动受限。因此,荧光由橙红色转变为强蓝色,荧光强度比值(蓝色/橙红色)显著增加, **6a** 和 **6b** 对 Hg^{2+} 和 Ag^{+} 的检测限低至

6.1 nmol/L 和 0.1 $\mu\text{mol/L}$, 显示出了VIE分子在金属离子传感方面的巨大潜力。

2.2.3 比率式 $\text{A}\beta$ 传感器 阿尔兹海默症(Alzheimer's disease, AD)是老年痴呆症最常见的类型,是一种伴随年龄增长病情不断恶化的神经退行性疾病。该类疾病患者起初表现为记忆功能障碍,逐渐演变为沟通障碍、意识混乱及定向障碍,最后发展为说话、行走及吞咽困难等全面痴呆症状^[41]。Amyloid- β ($\text{A}\beta$)通过 β -和 γ -分泌酶裂解淀粉样前体蛋白(Amyloid Precursor Protein, APP)产生,可通过自发组装形成可溶性寡聚体,进一步聚集形成不可溶的淀粉样斑块,沉积于神经细胞产生炎症并最终产生不可逆的脑部损伤^[41-45]。因此, $\text{A}\beta$ 的形成与AD的发生、发展密切相关,所以 $\text{A}\beta$ 的有效灵敏检出对于AD的诊断和干预至关重要。

2017年, Dou等^[46]基于二氢二苯并吩嗪分子的独特VIE机制,设计合成了一种可用于 $\text{A}\beta$ 比率式荧光检测的VIE探针(VN),该探针将季铵盐基团共价引入VIE分子中,因而在改善VIE分子水溶性的同时使得该分子同时具有亲/疏水的特性。 $\text{A}\beta$ 自组装形成的寡聚和纤维中具有的大量疏水空腔,使得

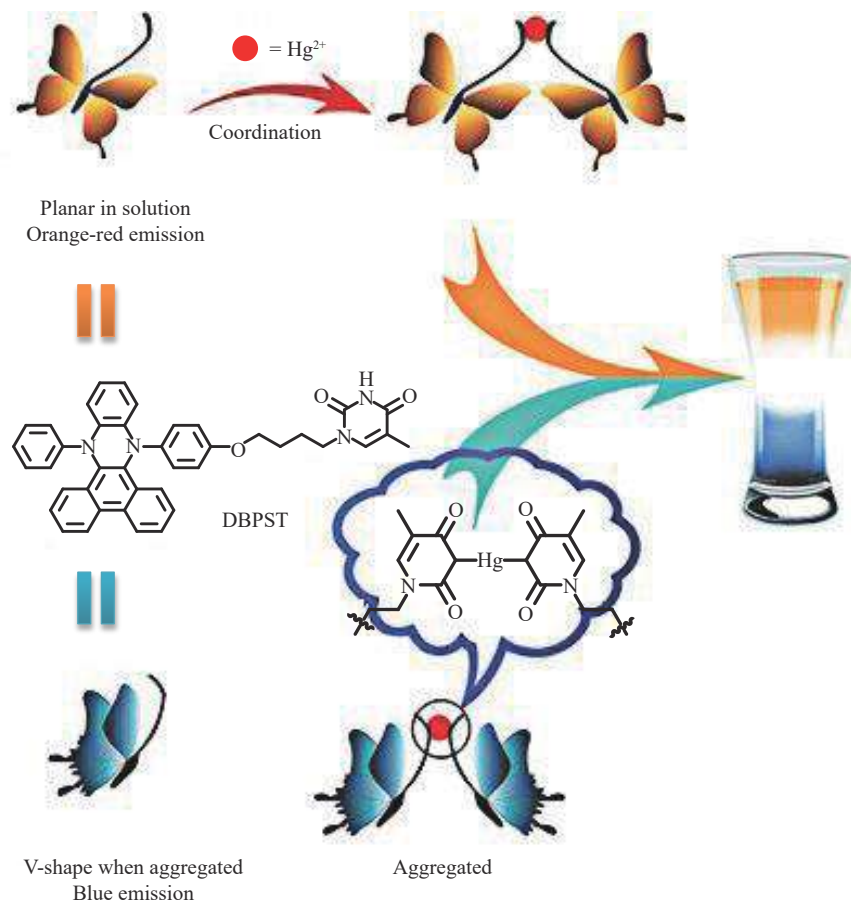
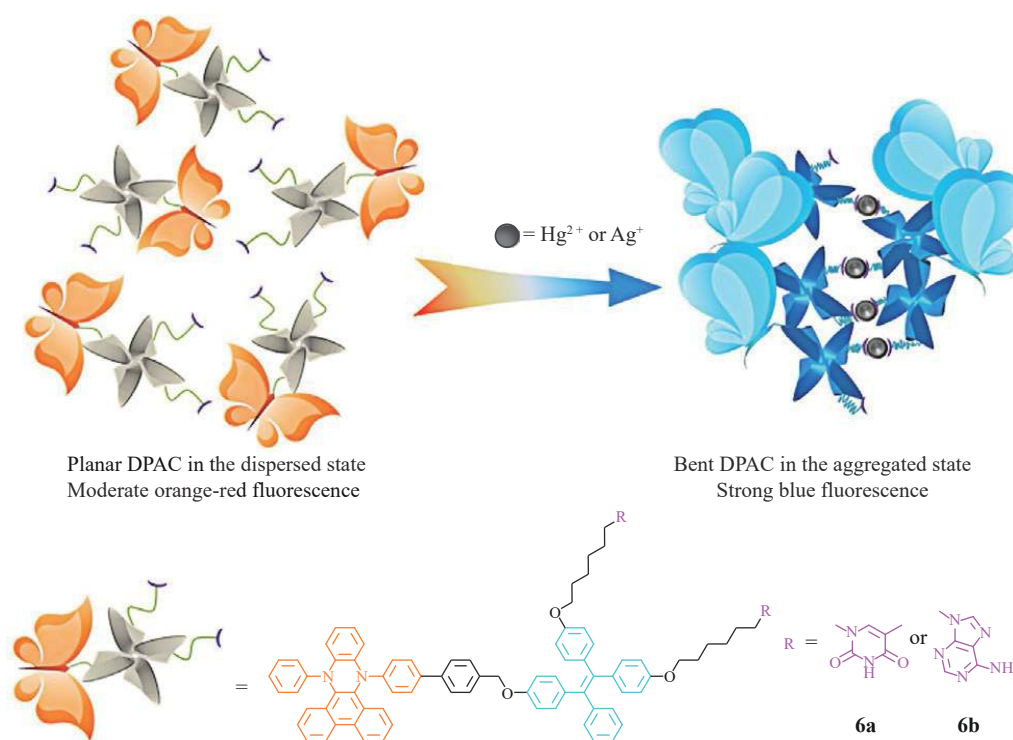


图9 DBPST用于检测 Hg^{2+} 示意图^[39]

Fig. 9 Schematic diagram depicting the fluorescence ratiometric detection of Hg^{2+} with DBPST^[39]

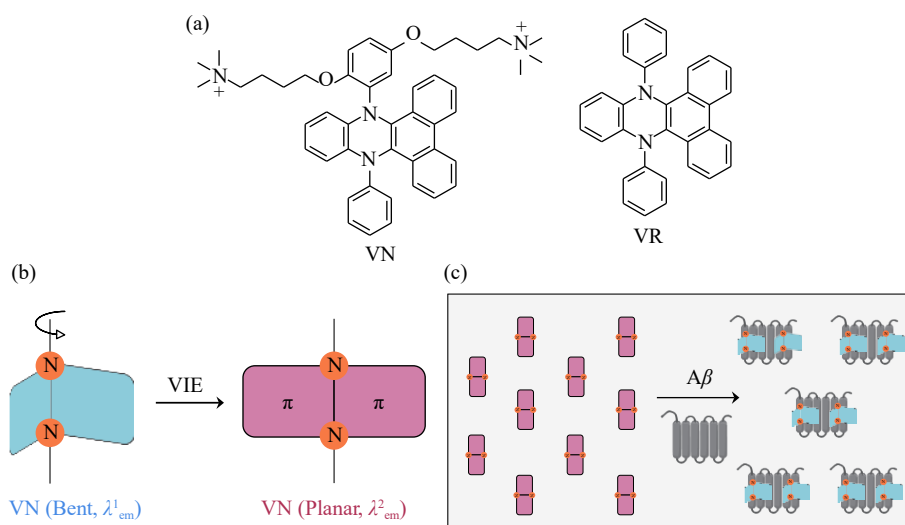
图 10 6a 和 6b 用于 Hg^{2+} 和 Ag^+ 检测示意图^[40]Fig. 10 Schematic diagram depicting the fluorescence ratiometric detection of Hg^{2+} and Ag^+ with 6a and 6b, respectively^[40]

VN 分子可与其结合而使探针分子振动受限, 蓝色荧光显著增强(图 11)。同时 VN 分子不仅可实现 A β 蛋白的溶液检测, 还可用于人鼠淀粉样前蛋白/早老素双转基因(APP/PS1)老年斑小鼠脑部切片的比率式荧光标记, 为 VIE 分子的更广泛的生物学应用提供了新的研究基础。

2.3 动态过程荧光监测

2.3.1 凝胶过程实时监测 低分子量凝胶剂(Low-Molecular-Weight Gelators, LMWGs)可通过弱分子间

相互作用形成有机凝胶或水凝胶^[47-49], 由于其具有制备简单、普适性强和生物相容度高的优点已被广泛应用于传感^[50]、药物递送^[51]、光电子学^[52]、手性材料^[53]和多响应性材料^[54]等研究领域。目前已报道的凝胶方面的研究多集中在它们的最终凝胶状态或溶胶-凝胶转变而不是凝胶化过程, 对于凝胶化过程的深入理解可以帮助研究人员对凝胶剂作进一步的改进, 所以发展一种可用于凝胶化过程动态示踪方法尤为重要。

图 11 (a) VN 和 VR 的化学结构; (b) VN 分子的双荧光发射(蓝色和红色)示意图; (c) VN 用于 A β 比率式荧光检测示意图^[46]Fig. 11 (a) Chemical structure of VN and VR; (b) Schematic diagram showing the dual-fluorescence emission (blue and red) of VN; (c) Schematic diagram depicting the fluorescence ratiometric detection of A β with VN^[46]

N,N' -二取代-二氢二苯并[a,c]吩嗪类化合物具有双荧光发射特性以及对多种环境刺激响应的敏感性,可以通过增加周围微环境的约束程度来限制其分子内振动,导致橙红色荧光发射的减少和蓝色荧光发射的增加。这种对环境变化具有显著比率式荧光响应的特性使得 VIE 机制有望成为凝胶化过程可视化监测的新工具。2018 年, Sun 等^[55]将 N,N' -二苯基-二氢二苯并[a,c]吩嗪分子与凝胶模块胆固醇(CHOL)连接,合成了一种新型的荧光低分子量凝胶剂 DPAC-CHOL(图 12)。该化合物具有 VIE 效应和凝胶化能力,可以通过橙红色到蓝色的比率荧光变化实时/原位监测凝胶化过程。利用 DPAC-CHOL 的比率式荧光特性,可以方便地用比例和肉眼观测的方式对凝胶网络的胶凝点、临界胶凝浓度和内部刚度进行评价。并且 DPAC-CHOL 掺杂的凝胶系统苯基-胆固醇(Ph-CHOL)能够在一定温度范围内(20~55 °C)对环境进行定量识别。该研究不仅提供了一种多功能的先进材料,而且可进一步拓展到水凝胶

的凝胶化过程、药物传递和生物过程监测。

2.3.2 细胞膜形变张力监测 细胞膜是细胞的重要组成部分,是由大量的脂类、糖类和蛋白质组成,将细胞与外界环境隔开。细胞膜具有多种功能,如提供稳定的内部环境、细胞与环境之间物质的转运、能量转换和信号转导^[56-58]。细胞膜是保护细胞免受外部伤害的第一道屏障,与多种功能和疾病有关^[59]。因此,发展用于细胞膜形态检测的荧光探针具有重要意义。

2018 年, Humeniuk 等^[60]设计了一类具有 VIE 效应的二氢吩嗪衍生物荧光探针,该探针可通过疏水作用嵌入到细胞膜的磷脂双分子层中,根据细胞膜成分的不同产生不同颜色的荧光发射(图 13)。探针对细胞膜的荧光响应取决于多种参数,如细胞膜的不同区域、局部环境的干扰和探针在细胞膜上的定位和重定位等。基于此,该探针可用于细胞膜形态变化的单分子比率式荧光示踪,为细胞膜的动态荧光示踪提供新的研究方法。

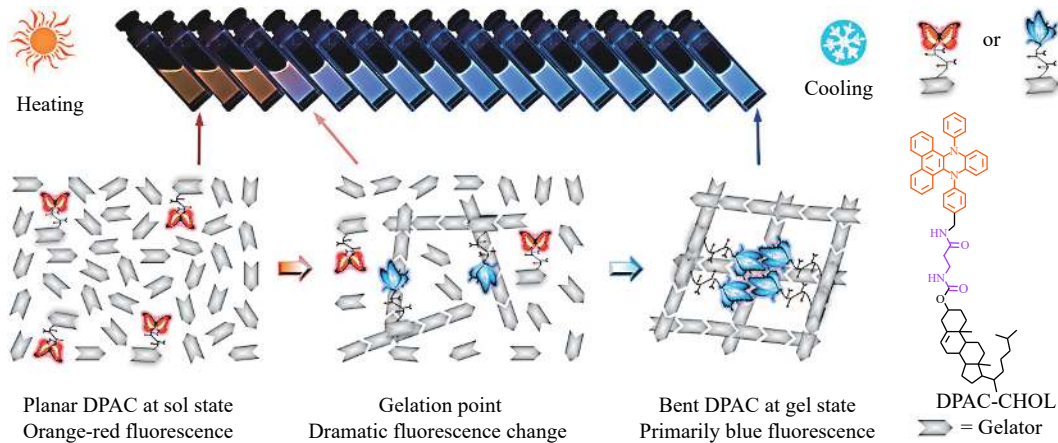


图 12 DPAC-CHOL 用于示踪凝胶过程的示意图^[55]

Fig. 12 Schematic diagram depicting the use of DPAC-CHOL for tracing of a gelation process^[55]

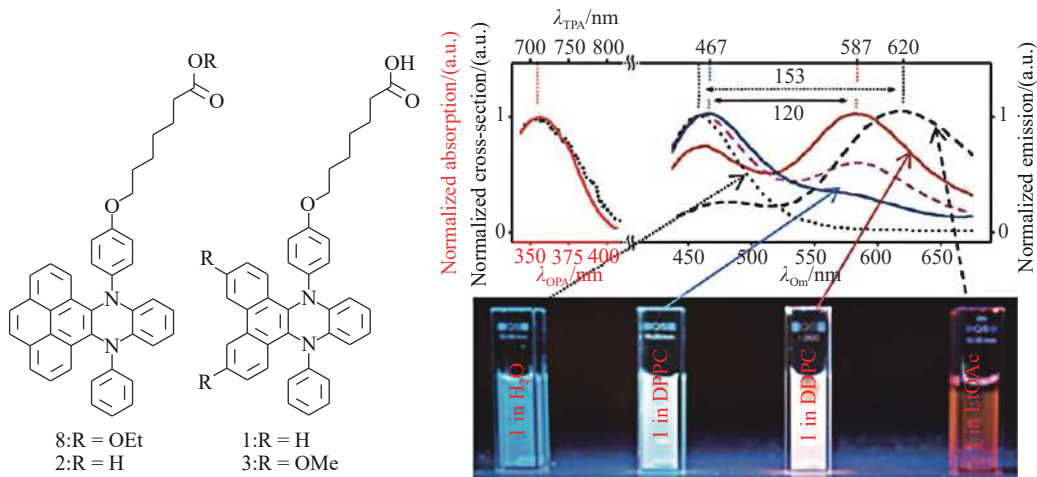


图 13 二氢吩嗪衍生物用于细胞膜成像示意图^[60]

Fig. 13 Schematic diagram of dihydrophenazine derivatives for imaging of cell membrane^[60]

3 结束语

N,N' -二取代-二氢二苯并 [a,c] 吩嗪作为一种新型发光材料, 与传统发光材料的单激发、单发射相比, 其独特的化学结构使其在单激发光照射下, N,N 轴两侧的苯环与稠环分子可沿轴振动, 伴随微环境的变化呈现两种不同波长的红、蓝色荧光, 而且红、蓝荧光可随微环境的不同呈现不同红、蓝比率信号。这种独特的发光性质, 使得 N,N' -二取代-二氢二苯并 [a,c] 吩嗪不仅可用于待测物的比率式荧光检测, 还可利用 N,N 轴两侧苯环与稠环振动探测微观动态过程的荧光示踪, 如细胞膜表面张力以及形态细微的变化。该新型发光材料有望替代传统发光材料, 为探知复杂的生理与病理活动提供新的研究思路。

N,N' -二取代-二氢二苯并 [a,c] 吩嗪化合物本身结构中由于含有大量疏水基团, 因而其水溶性差、容易聚集的缺点限制了其广泛的生物应用。后期的研究首先需要对其水溶性进一步改进以提高量子效率, 同时需要对其分子内部的振动模式进行人为可控干预, 以期利用 VIE 机制实现微观动态过程的精准灵敏探测。

参考文献:

- [1] WU J, LIU W, GE J, *et al.* New sensing mechanisms for design of fluorescent chemosensors emerging in recent years[J]. *Chemical Society Reviews*, 2011, 40(7): 3483-3495.
- [2] HU R, LEUNG N L C, TANG B Z. AIE macromolecules: Syntheses, structures and functionalities[J]. *Chemical Society Reviews*, 2014, 43(13): 4494-4562.
- [3] HONG Y, LAM J W Y, TANG B Z. Aggregation-induced emission[J]. *Chemical Society Reviews*, 2011, 40(11): 5361-5388.
- [4] ZHANG Z, WU Y S, TANG K C, *et al.* Excited-state conformational/electronic responses of saddle-shaped N,N' -disubstituted-dihydrodibenzo [a,c] phenazines: Wide-tuning emission from red to deep blue and white light combination[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2015, 137(26): 8509-8520.
- [5] 陈薇, 苏建华, 田禾. 振动诱导发光(VIE): 二氢吩嗪类衍生物的双荧光发射机理[J]. *中国科学: 化学*, 2016, 46(4): 325-332.
- [6] HUANG W, SUN L, ZHENG Z, *et al.* Colour-tunable fluorescence of single molecules based on the vibration induced emission of phenazine[J]. *Chemical Communica-*
- [7] WANG N, XIN C, LI Z, *et al.* A reversible fluorescent probe for directly monitoring protein-small molecules interaction utilizing vibration-induced emission[J]. *Dyes and Pigments*, 2019, 163: 425-432.
- [8] CHEN W, CHEN C L, ZHANG Z, *et al.* Snapshotting the excited-state planarization of chemically locked N,N' -disubstituted dihydrodibenzo [a,c] phenazines[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2017, 139(4): 1636-1644.
- [9] ZHANG Z, CHEN C L, CHEN Y A, *et al.* Tuning the conformation and color of conjugated polyheterocyclic skeletons by installing *ortho*-methyl groups[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2018, 57(31): 9880-9884.
- [10] WANG H, ZHANG Z, ZHOU H, *et al.* Cu-catalyzed C-H amination/Ullmann N-arylation domino reaction: A straightforward synthesis of 9, 14-diaryl-9, 14-dihydrodibenzo [a,c] phenazine[J]. *Chemical Communications*, 2016, 52(31): 5459-5462.
- [11] KUBO Y, NISHIYABU R. White-light emissive materials based on dynamic polymerization in supramolecular chemistry[J]. *Polymer*, 2017, 128: 257-275.
- [12] WONG M Y, ZYSMAN-COLMAN E. Purely organic thermally activated delayed fluorescence materials for organic light-emitting diodes[J]. *Advanced Materials*, 2017, 29(22): 1605444.
- [13] WU Y T, ZHAO J L, MU L, *et al.* A 2-styryl-1, 8-naphthyridine derivative as a versatile fluorescent probe for the selective recognition of Hg^{2+} , Ag^+ and F^- ions by tuning the solvent[J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2017, 252: 1089-1097.
- [14] YAN D, LIN Y, MENG Q, *et al.* Layered dinitrostilbene-based molecular solids with tunable micro/nanostructures and the reversible fluorescent response to explosives[J]. *Crystal Growth & Design*, 2013, 13(10): 4495-4503.
- [15] ZHOU D, LIU D, XU W, *et al.* Observation of considerable upconversion enhancement induced by $Cu_{2-x}S$ plasmon nanoparticles[J]. *ACS Nano*, 2016, 10(5): 5169-5179.
- [16] MA J, WANG T, LIU C, *et al.* Tunable white-light emission of lanthanide (III) hybrid material based on hectorite[J]. *Chinese Chemical Letters*, 2018, 29(2): 321-324.
- [17] WU K, LIANG G, SHANG Q, *et al.* Ultrafast interfacial electron and hole transfer from $CsPbBr_3$ perovskite quantum dots[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2015, 137(40): 12792-12795.
- [18] AJAYAGHOSH A, VIJAYAKUMAR C, PRAVEEN V K, *et al.* Self-location of acceptors as "isolated" or "stacked" energy traps in a supramolecular donor self-assembly: A strategy to wavelength tunable FRET emission[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2006, 128(22): 7174-7175.
- [19] ZHANG H Y, ZHANG Z L, YE K Q, *et al.* Organic crys-

- tals with tunable emission colors based on a single organic molecule and different molecular packing structures[J]. *Advanced Materials*, 2006, 18(18): 2369-2372.
- [20] PRAVEEN V K, RANJITH C, ARMAROLI N. White-light-emitting supramolecular gels[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2014, 53(2): 365-368.
- [21] WANG J, YAO X, LIU Y, *et al.* Tunable photoluminescence including white-light emission based on noncovalent interaction-locked *N, N'*-disubstituted dihydrodibenzo [*a, c*] phenazines[J]. *Advanced Optical Materials*, 2018, 6(12): 1800074.
- [22] ZHOU Z, CHEN D G, SAHA M L, *et al.* Designed conformation and photoluminescence properties of self-assembled phenazine-cored platinum (II) metallacycles[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2019, 141(13): 5535-5543.
- [23] BACHMANN M, SUTER D, BLACQUE O, *et al.* Tunable and efficient white light phosphorescent emission based on single component *N*-heterocyclic carbene platinum (II) complexes[J]. *Inorganic Chemistry*, 2016, 55(10): 4733-4745.
- [24] KRISHNA A, DARSHAN V, SURESH C H, *et al.* Solution processable carbazole derivatives for dopant free single molecule white electroluminescence by room temperature phosphorescence[J]. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 2018, 360: 249-254.
- [25] HE Z, ZHAO W, LAM J W Y, *et al.* White light emission from a single organic molecule with dual phosphorescence at room temperature[J]. *Nature Communications*, 2017, 8: 416. DOI: 10.1038/s41467-017-00362-5.
- [26] WANG H, LI Y, ZHANG Y, *et al.* A new strategy for achieving single-molecular white-light emission: Using vibration-induced emission (VIE) plus aggregation-induced emission (AIE) mechanisms as a two-pronged approach[J]. *Chemical Communications*, 2019, 55(13): 1879-1882.
- [27] MECKLENBURG M, HUBBARD W A, WHITE E R, *et al.* Nanoscale temperature mapping in operating micro-electronic devices[J]. *Science*, 2015, 347(6222): 629-632.
- [28] KUCSKO G, MAURER P C, YAO N Y, *et al.* Nanometre-scale thermometry in a living cell[J]. *Nature*, 2013, 500(7460): 54-58.
- [29] BRITES C D S, LIMA P P, SILVA N J O, *et al.* Thermometry at the nanoscale[J]. *Nanoscale*, 2012, 4(16): 4799-4829.
- [30] WANG X, WOLFBEIS O S, MEIER R J. Luminescent probes and sensors for temperature[J]. *Chemical Society Reviews*, 2013, 42(19): 7834-7869.
- [31] MCLAURIN E J, BRADSHAW L R, GAMELIN D R. Dual-emitting nanoscale temperature sensors[J]. *Chemistry of Materials*, 2013, 25(8): 1283-1292.
- [32] CHEN J, WU Y, WANG X, *et al.* A soluble cryogenic thermometer with high sensitivity based on excited-state configuration transformations[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2015, 17(41): 27658-27664.
- [33] SHI L, SONG W, LIAN C, *et al.* Dual-emitting dihydrophenazines for highly sensitive and ratiometric thermometry over a wide temperature range[J]. *Advanced Optical Materials*, 2018, 6(15): 1800190.
- [34] JÄRUP L. Hazards of heavy metal contamination[J]. *British Medical Bulletin*, 2003, 68(1): 167-182.
- [35] IKEHATA K, JIN Y, MALEKY N, *et al.* Heavy Metal Pollution in Water Resources in China-Occurrences and Public Health Implications[M]// *Heavy Metals in Water: Presence, Removal and Safety*. Cambridge: Royal Society of Chemistry, 2014: 141-167.
- [36] BAIRI P, CHAKRABORTY P, ROY B, *et al.* Sensing of Hg²⁺ and Ag⁺ through a pH dependent FRET system: Fabrication of molecular logic gates[J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2014, 193: 349-355.
- [37] GUPTA V K, ALI I, SALEH T A, *et al.* Chemical treatment technologies for waste-water recycling-an overview[J]. *RSC Advances*, 2012, 2(16): 6380-6388.
- [38] BOLGER P M, SCHWETZ B A. Mercury and health[J]. *New England Journal of Medicine*, 2002, 347(22): 1735-1736.
- [39] ZHOU H, MEI J, CHEN Y A, *et al.* Phenazine-based ratiometric Hg²⁺ probes with well-resolved dual emissions: A new sensing mechanism by vibration-induced emission (VIE)[J]. *Small*, 2016, 12(47): 6542-6546.
- [40] LI Y, LIU Y, ZHOU H, *et al.* Ratiometric Hg²⁺/Ag⁺ probes with orange red-white-blue fluorescence response constructed by integrating vibration-induced emission with an aggregation-induced emission motif[J]. *Chemistry: A European Journal*, 2017, 23(39): 9280-9287.
- [41] BURNS A, ILIFFE S. Alzheimer's disease[EB/OL]. *BMJ*, 2009-04-01 [2019-06-20]. <https://www.bmj.com/content/338/bmj.101349>.
- [42] CITRON M. Strategies for disease modification in Alzheimer's disease[J]. *Nature Reviews Neuroscience*, 2004, 5(9): 677-685.
- [43] DE STROOPER B, VASSAR R, GOLDE T. The secretases: Enzymes with therapeutic potential in Alzheimer disease[J]. *Nature Reviews Neurology*, 2010, 6(2): 99-107.
- [44] HE G, LUO W, LI P, *et al.* Gamma-secretase activating protein is a therapeutic target for Alzheimer's disease[J]. *Nature*, 2010, 467(7311): 95-98.
- [45] KATZMAN R. The prevalence and malignancy of Alzheimer disease: A major killer[J]. *Archives of Neurology*, 1976, 33(4): 217-218.
- [46] DOU W T, CHEN W, HE X P, *et al.* Vibration-induced-

- emission (VIE) for imaging amyloid β fibrils[J]. *Faraday Discussions*, 2017, 196: 395-402.
- [47] WU Y, HIRAI Y, TSUNOBUCHI Y, *et al.* Supramolecular approach to the formation of magneto-active physical gels[J]. *Chemical Science*, 2012, 3(10): 3007-3010.
- [48] LIU C, YANG D, JIN Q, *et al.* A chiroptical logic circuit based on self - assembled soft materials containing amphiphilic spiropyran[J]. *Advanced Materials*, 2016, 28(8): 1644-1649.
- [49] GONZÁLEZ-RODRÍGUEZ D, SCHENNING A P H J. Hydrogen-bonded supramolecular π -functional materials[J]. *Chemistry of Materials*, 2010, 23(3): 310-325.
- [50] BASABE-DESMONTS L, REINHOUDT D N, CREGO-CALAMA M. Design of fluorescent materials for chemical sensing[J]. *Chemical Society Reviews*, 2007, 36(6): 993-1017.
- [51] MOON H J, PARK M H, JOO M K, *et al.* Temperature-responsive compounds as in situ gelling biomedical materials[J]. *Chemical Society Reviews*, 2012, 41(14): 4860-4883.
- [52] AJAYAGHOSH A, PRAVEEN V K, VIJAYAKUMAR C. Organogels as scaffolds for excitation energy transfer and light harvesting[J]. *Chemical Society Reviews*, 2008, 37(1): 109-122.
- [53] LAN Y, CORRADINI M G, WEISS R G, *et al.* To gel or not to gel: Correlating molecular gelation with solvent parameters[J]. *Chemical Society Reviews*, 2015, 44(17): 6035-6058.
- [54] JONES C D, STEED J W. Gels with sense: Supramolecular materials that respond to heat, light and sound[J]. *Chemical Society Reviews*, 2016, 45(23): 6546-6596.
- [55] SUN G, ZHOU H, LIU Y, *et al.* Ratiometric indicator based on vibration-induced emission for in situ and real-time monitoring of gelation processes[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2018, 10(23): 20205-20212.
- [56] RAPOSO G, STOORVOGEL W. Extracellular vesicles: Exosomes, microvesicles, and friends[J]. *Journal of Cell Biology*, 2013, 200(4): 373-383.
- [57] SIMONS K, TOOMRE D. Lipid rafts and signal transduction[J]. *Nature Reviews Molecular Cell Biology*, 2000, 1(1): 31-39.
- [58] GLANCY B, BALABAN R S. Role of mitochondrial Ca^{2+} in the regulation of cellular energetics[J]. *Biochemistry*, 2012, 51(14): 2959-2973.
- [59] VANDENABEELE P, GALLUZZI L, BERGHE T V, *et al.* Molecular mechanisms of necroptosis: An ordered cellular explosion[J]. *Nature Reviews Molecular Cell Biology*, 2010, 11(10): 700-714.
- [60] HUMENIUK H V, ROSSPEINTNER A, Licari G, *et al.* White-fluorescent dual-emission mechanosensitive membrane probes that function by bending rather than twisting[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2018, 130(33): 10719-10723.

Recent Progress in the Development and Applications of Molecular Materials Based on Vibration-Induced Emission (VIE)

DOU Weitao, HE Xiaopeng

(Key Laboratory for Advanced Materials & Institute of Fine Chemicals, Feringa Nobel Prize Scientist Joint Research Center, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China)

Abstract: Owing to the outstanding optical properties, fluorescent materials have become an important chemical tool for the advancement of modern science and technology. Fluorescence-based probes have also shown promise for a wide variety of biomedical applications. The development of new fluorescent probes relies on the exquisite design of high-performance emissive materials. However, traditional fluorescent dyes suffer from aggregation-caused quenching in aqueous solutions, lead to the production of false-positive and false-negative signals in biological systems. As a consequence, the development of emissive materials with an enhanced performance in aqueous media is a challenging task for both the academic and industrial communities. In particular, the organic fluorescence dyes developed to date generally emit a single fluorescence, which is easily interfered by the complexity of surrounding micro-environment. In the past few years, the development of the so-called ratiometric probes, which can exhibit two spectroscopically differentiated fluorescence emissions, has become a topical research area for the design of optical materials and sensors. Vibration-induced emission (VIE) is a new photophysical phenomenon originally coined by Tian's group, which describes the unique

fluorescence property of 9,14-dihydrodibenzo[*a,c*]phenazine derivatives that show a dual-fluorescence emission at *ca.* 600 nm and 460 nm corresponding to their free and restricted conformational state, respectively. By exquisitely tuning the vibronic state of VIEgens, the effective development of state-of-the-art organic photoelectric materials, fluorescent probes and supramolecular organic gels has been possible. In this review, the synthesis and photophysical mechanisms of VIE-based compounds will be discussed. The successful use of VIEgens for the development of functional materials will be highlighted. A perspective on the future direction of how VIEgens can be used to construct chemical probes for biological studies and disease diagnosis is given.

Key words: dihydrodibenzo phenazine; vibration-induced emission; ratiometric fluorescence; probes



豆伟涛, 华东理工大学博士后。2019年毕业于华东理工大学, 获博士学位, 研究方向为新型超分子复合材料的构建以及疾病的诊疗。2019年获得博士后创新人才计划资助, 以第一作者或参与作者发表SCI论文10余篇。



贺晓鹏, 华东理工大学教授。2006年本科毕业于华东理工大学化学与分子工程学院应用化学专业, 2011年在华东理工大学获制药工程博士学位。2008—2009年获法国大使馆奖学金资助赴法国Cachan高等师范学校联合培养。2018年获中国化学会青年化学奖与中国化学会化学生物学奖(35岁以下突出贡献奖), 2017年获国家优秀青年科学基金资助, 2016年入选上海市青年科技启明星。研究方向为化学糖生物学与荧光分子探针的生物医学应用, 以第一作者或通信作者在包括Chem (Cell Press), Nature Commun., Angew. Chem. Int. Ed., J. Am. Chem. Soc., Chem. Sci., Adv. Mater.,

Adv. Funct. Mater., Theranostics, Chem. Soc. Rev.等学术刊物发表SCI论文90余篇, 论文被引用2500余次, ESI高被引论文10篇, ESI热点论文2篇, H因子30, 以第一发明人申请国家发明专利8项(5项授权)。担任国际期刊Frontiers in Chemistry的Supramolecular Section副主编。多项研究工作被英国皇家化学会“Global challenge: Health & Food”专栏(该专栏旨在亮点介绍应对全球健康与食品重大挑战的优秀工作)、美国C&EN(化学与工程新闻网)和Materials Views China等国际学术媒介亮点介绍。