科学通报 2010 年 第 55 卷 第 23 期：2267 ~ 2268
点 评 www.scichina.com csb.scichina.com
《中国科学》杂志社
SCIENCE CHINA PRESS

聚集诱导发光研究的新进展

李振

武汉大学化学与分子科学学院, 湖北省有机高分子光电功能材料重点实验室, 武汉 430072
E-mail: lizhen@whu.edu.cn

2010-03-02 收稿, 2010-06-09 接受

传统思维的束缚和认知水平的局限往往阻碍了科学正常的发展和人类对未知世界的探索. “地心说”造成科学家对宇宙探索步伐的极大减速, 以及“生命力学说”对有机化学发展的阻碍, 生动地诠释了这一点. 而原始的创新往往需要打破传统的观念和固有的思维模式.

在以研究分子特殊光、电、磁性能及其应用为主要内容的有机固体领域, 因为发光分子的聚集, 甚至是在溶液中浓度的增加都会导致发光效率的急剧下降. 这一聚集导致的发光效率下降的现象作为专有名词“浓度猝灭效应”被写入“分子荧光”的教科书. 长期以来, 科学家们尽最大可能, 采取各种方法和途径防止具有大π共轭体系发光分子的聚集, 以期获得高效率的以发光分子聚集态固体膜为核心的发光器件, 从而推动这类发光器件在照明和显示方面的产业化进程, 满足庞大的市场需求.

2001年, 香港科技大学的唐本忠教授小组在Silole 家族中(图 1, MPPS)发现了与上述浓度猝灭效应截然相反的“聚集诱导发光”现象(aggregation induced emission), 简称 AIE 效应, 使人们对有机发光材料的认识开拓了一个全新的角度, 吸引了学术界和产业界的广泛兴趣, 拉开了 AIE 研究的序幕[1]. 这类分子在溶液中不发光或者发光很弱, 而一旦处于聚集状态, 如纳米颗粒或者固体薄膜, 其发光效率大大增强, 可以达到其溶液状态荧光量子产率的上千倍. 利用 Silole 分子作为发光层的发光器件, 其外量子效率达到 8%, 逼近基于荧光分子发光器件的理论极限.

通过系统研究, 唐本忠小组得出结论: 分子内基团旋转受阻是导致 AIE 现象的内在原因. 以此为指导, 他们及其他研究者开发了众多的 AIE 体系[2]. 考虑到生物大分子中有较多的疏水空腔, 唐本忠小组设计了可溶于水相缓冲液的两亲性 AIE 分子, 当有生物大分子(如蛋白质、DNA、RNA 等)存在时, 疏水的 AIE 核部分会由于疏水效应而嵌入生物大分子的疏水空腔, 其分子内基团的旋转在疏水空腔中受到很大程度的限制, 从而导致发光效率的极大增强, 给出肉眼可视的强荧光发射信号. 基于此, 他们获得了各种生物大分子高灵敏度的 AIE 型传感器[2]. 而且, 由于各种生物大分子具有不同的各级结构, 这类 AIE 生物传感器还可以选择性地检测不同的生物大分子[3].

最近, 他们成功地将 AIE 分子(图 1, 分子 **1**)应用到细胞的成像[4], 其主要特点在于: (1) 成像时间短, 1 s 即可以获得极其清晰的细胞成像图片, 而作为对比的 5-氯甲基二乙酸荧光素(CellTracker™ Green CMFDA)则需要至少 5 s; (2) 成像的部位可以限定在细胞质部分, 而 CMFDA 是使整个细胞成像, 缺乏层次感和不同部位的对比度; (3) 相关的实验表明, 此 AIE 分子对细胞没有可分辨的毒性, 而且不会影响细胞的正常生理活动, 而常用的其他显示剂则具有较大的毒性(如量子点)或者含有可促进细胞溶解的表面活性剂十二烷基磺酸钠(如高分子和二氧化硅的纳米颗粒)[4].

细胞成像, 特别是对活细胞生理活动没有干扰的成像方法对于细胞生命活动的观察、各种生物模型的建立等具有重大意义. 正是由于这样一种背景, 唐本忠小组报道的结果对于探索新型细胞成像显示剂具有非常重要的启发性, 开辟了一条设计显示剂的新途径[4]. 最近, 他们小组还就聚集诱导发光分子在生物检测领域中的应用, 撰写了一篇综述性文章[5].

在充分理解 AIE 机制的基础上, 唐本忠小组还

英文版见: Li Z. New progress in aggregation-induced emission research. Chinese Sci Bull, 2010, 55: doi: 10.1007/s11434-010-4096-1

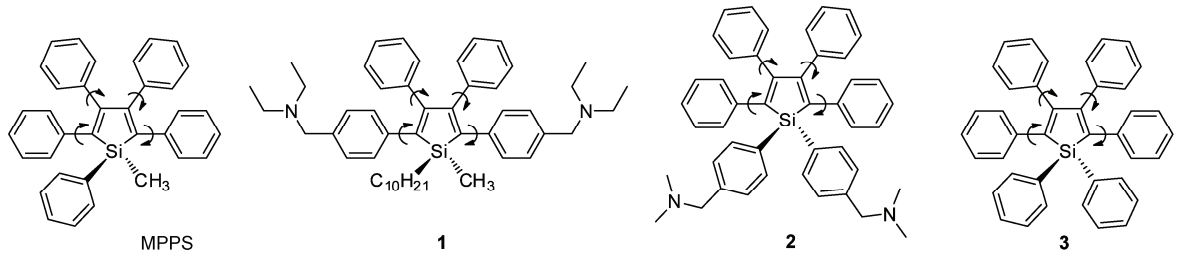

图 1 几种 AIE 分子的结构

将 AIE 分子应用到临界胶束浓度(critical micelle concentration, CMC)的测定[6]. 当表面活性剂(包括阳离子和阴离子型表面活性剂)浓度低于CMC时, 体系中的 AIE 分子(图 1, 分子 **2** 或 **3**)处于溶解状态, 检测不到荧光信号, 一旦表面活性剂的浓度大于 CMC, 胶束形成, AIE 分子会被疏水的胶束内核所包裹, 其分子内基团的自由旋转受到很大程度的抑制, 受激发后发出很强的肉眼可见荧光[6]. 此途径测得的 CMC 数据与常规方法获得的结果完全一致. 该方法最大的优点是简便, CMC 的测定通过一台便携式的紫外灯就得以实现, 当肉眼可观察到强的荧光发射之时, 表面活性剂的CMC恰好达到[6]. 而通常的CMC测试方法, 包括渗透压法、电导率法、表面张力法、折射率法等, 都需要专业的测试仪器, 价格昂贵且耗时颇多. 相比较而言, 唐本忠小组的方法具有快捷、便利、成本低等特点, 为 CMC 的测定提供了很好的可替代途径[6]. 由于胶束在生物活性物质的保护、药物运输及其释放的控制、先进纳米材料制备及催化剂负载等方面极具应用潜力, 这种测定 CMC 的方法也必将在这些领域发挥重要的作用.

由此可以看出, 对 AIE 分子进行简单的结构修饰, 就可以将它们应用到不同的领域, 发挥重要的作用, 并由此促进该研究领域的进一步发展. 完全有理由相信, 唐本忠小组开发的众多不同类型 AIE 分子能够筛选出效果更好的功能分子[2]; 同样, 基于 AIE 效应的内在机制, 他们还会不断拓展这种具“反常”性能的 AIE 分子家族, 将它们运用到更多、更广的领域.

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, 1740—1741
2 Hong Y, Lam J W Y, Tang B Z. Aggregation-induced emission: Phenomenon, mechanism and applications. Chem Commun, 2009, 4332—4353
3 Li Z, Dong Y, 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
4 Yu Y, Hong Y, Feng C, et al. Synthesis of an AIE-active fluorogen and its application in cell imaging. Sci China Ser B-Chem, 2009, 52: 15—19
5 闫继明, 秦安军, 孙景志, 等. 聚集诱导发光分子在生物检测领域的应用. 科学通报, 2010, 55: 1206—1213
6 Tang L, Jin J, Zhang S, et al. Detection of the critical micelle concentration of cationic and anionic surfactants based on aggregation-induced emission property of hexaphenylsilole derivatives. Sci China Ser B-Chem, 2009, 52: 755—759