

主客体作用力构建的聚集诱导发光型超分子聚合物的合成与应用研究

潘晶珂¹, 齐馨¹, 张露露¹, 王贝贝¹, 吕超^{1,2}

(1. 郑州大学化学学院, 平原实验室, 郑州 450001;

2. 北京化工大学化工资源有效利用全国重点实验室, 北京 100029)

摘要 主客体化学作为超分子化学的核心领域, 凭借主客体之间动态可逆的非共价相互作用赋予体系独特的刺激响应性, 在智能材料构建中展现出广阔的应用前景. 通过引入AIE荧光团对超分子单体进行功能化改性是赋予超分子聚合物光学传感与生物成像功能的重要方法. 本文综合评述了基于主客体作用力的聚集诱导发光(AIE)活性超分子聚合物的主要合成策略, 阐述了基于5类经典主体大环构筑的组装体系及其应用现状, 并深入探讨了该类聚合物在精准制备、原位表征及实际应用中所面临的挑战.

关键词 聚集诱导发光; 主客体相互作用; 超分子聚合物; 刺激响应性

中图分类号 O631.2; O641.3

文献标志码 A

doi: 10.7503/cjcu20260130

Synthesis and Application of Aggregation-induced Emission Supramolecular Polymers Constructed by Host-guest Interaction

PAN Jingke¹, QI Xin¹, ZHANG Lulu¹, WANG Beibei^{1*}, LU Chao^{1,2*}

(1. Pingyuan Laboratory, College of Chemistry, Zhengzhou University, Zhengzhou 450001, China;

2. State Key Laboratory of Chemical Resource Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

Abstract As the core field of supramolecular chemistry, host-guest chemistry leverages the dynamic and reversible non-covalent interactions between host and guest molecules to endow systems with unique stimuli-responsiveness, demonstrating potential in the construction of intelligent materials. Incorporating aggregation-induced emission (AIE) fluorophores to functionalize supramolecular monomers serves as a pivotal strategy for equipping supramolecular polymer systems with optical sensing and bioimaging capabilities. In this work, we systematically review the primary synthetic strategies for AIE-active supramolecular polymers driven by host-guest interactions and elaborate on the assembly systems constructed from five categories of classical macrocyclic hosts alongside their current applications. Furthermore, the challenges encountered in the precision preparation, *in-situ* characterization, and practical implementation of these polymers are discussed in depth.

Keywords Aggregation-induced emission (AIE); Host-guest interaction; Supramolecular polymer; Stimuli-responsiveness

主客体化学作为超分子化学的核心领域, 因其卓越的分子识别与组装能力而备受关注^[1]. 主客体超分子体系主要由具有特定空腔结构的主体大环分子与相应的客体分子组成^[2], 通常主体分子外围具

收稿日期: 2026-03-29. 网络首发日期: 2026-04-20.

联系人简介: 王贝贝, 女, 博士, 副教授, 主要从事聚合物结构与性能光学分析方面的研究. E-mail: beibeiwang@zzu.edu.cn

吕超, 男, 博士, 教授, 主要从事材料老化全生命周期分析及其服役寿命预测方面的研究. E-mail: luchao@mail.buct.edu.cn

基金项目: 国家自然科学基金(批准号: 22534007, 22304164, U22A20397)资助.

Supported by the National Natural Science Foundation of China (Nos. 22534007, 22304164, U22A20397).

有多个可修饰位点,可引入功能基团从而赋予体系精准调节溶解性^[3]、结合能力^[4]及刺激响应性^[5]的空间.而客体分子涵盖了能与主体大环空腔在尺寸和化学性质上相匹配的有机分子^[6,7]、金属离子^[8]和大分子^[9]等.基于主客体作用力构建的超分子聚合物,通常是由两种或以上的单体分子通过非共价相互作用自组装形成的一维或多维的有序聚集体.与依赖共价键连接的传统聚合物不同,超分子聚合物本质上具有动态可逆性,其非共价相互作用的强度与数量可随外部环境刺激而发生解组装或重组^[5,10].这种微观层面上作用力的动态变化最终可转化为材料宏观层面的性质变化,如溶胶-凝胶转变^[11]、颜色^[12]或形状^[13]的改变,这种独特的动态性质使其在药物释放系统^[14-16]、传感^[17,18]和自修复材料^[19,20]等领域展现出显著的应用优势.

得益于超分子聚合物单体易于调节的特性,通过引入荧光基团对其进行功能化改性,是拓展超分子聚合物体系在生物成像、化学传感等领域应用的重要途径^[21].然而,传统荧光基团普遍面临聚集诱导猝灭(ACQ)的局限^[22],即在高浓度或聚集状态下,由于发色团间强烈的 π - π 堆积作用,导致激发态能量经非辐射途径耗散而使荧光信号显著减弱甚至消失.2001年,Tang等^[23]首次发现了聚集诱导发光(AIE)现象,与ACQ现象相反,四苯乙烯、六苯基噻咯和9,10-二苯乙烯蒽等经典的AIE分子在稀溶液中几乎不发光,但在高浓度聚集态或固态时则表现出强烈的荧光特性.当前普遍认可的AIE发光机理为分子内运动受限(RIM)机制,包括分子内转动受限(RIR)和分子内振动受限(RIV).该机制通过抑制分子的非辐射弛豫过程,促使能量通过辐射跃迁途径释放,从而在根本上克服了传统荧光团的局限性.尽管AIE分子在常规溶剂化诱导聚集过程中存在形貌可控性不足、形态选择性差等缺陷,但将其与超分子单体结合时,利用主客体相互作用驱动组装,不仅可以获得形态规整的刺激响应型聚合物组装体,还能通过主客体包结与组装约束进一步增强AIE效应^[2],这种协同策略极大地拓宽了AIE超分子体系的应用场景.如,Wu等^[24]利用 β -环糊精聚合物和花菁染料通过多重主客体相互作用构建的超分子荧光探针来进行精准的体内成像,多重主客体相互作用在确保探针稳定性的同时,还通过抑制非辐射跃迁协同提高了荧光效率.Kong等^[12]报道了以葫芦脲为主体大环分子构建的多色聚轮烷超分子水凝胶,通过光调控超分子拓扑结构的转变,该材料可实现由蓝色到红色的可逆多色发光,在信息加密和可擦除墨水技术领域展现出优异的应用潜力.

当前,基于主客体相互作用构筑的AIE活性超分子聚合物研究主要聚焦于新型主体大环的分子设计^[21]、多重刺激响应体系的构建^[25]、先进光电器件^[26]的开发以及生物医学功能材料^[27]的拓展.为了全面了解该领域,本文综合评述了以不同大环分子(如环糊精、冠醚、杯芳烃及柱芳烃等)为主体构建的AIE活性超分子聚合物的研究现状,并重点探讨了不同主客体识别基元对组装体形貌及光学性能的调控规律,对其在化学传感、生物成像和精准药物递送等领域的应用前景进行了深入分析与展望.

1 AIE活性主客体超分子聚合物构筑策略

基于主客体相互作用的AIE活性超分子聚合物的设计,需要综合考虑主体大环的空腔特性、客体分子的几何构型以及组装机制等因素.一般而言,环糊精(CDs)、葫芦脲(CB[n]s)和杯芳烃(CAs)等不同类型的主体大环在空腔尺寸、形状及结合亲和力等方面均存在显著差异,这些差异直接决定其与AIE客体分子的识别、结合效果以及组装体的发光性能.目前,构筑此类聚合物的主流策略可归纳为以下3类(图1)^[1]:(1)采用AIE功能化主体大环与非AIE活性客体分子组装;(2)通过非AIE活性主体大环与AIE功能化的客体分子组装;(3)利用非AIE活性的主体大环与非AIE活性的客体分子组装来诱导AIE性质.

1.1 AIE功能化主体大环分子主客体构筑策略

基于AIE功能化的主体大环构筑AIE活性超分子聚合物的关键是通过共价键合的方式将AIE基团精准固定于大环分子上.这种制备方法的优势是客体分子本身不需要发光,仅充当AIE功能化的主体大环之间的桥梁,当客体分子嵌入空腔后,超分子聚合物整体结构变得刚性,在分子水平上锁定主体大环的构象,进而触发AIE机制.AIE基团的引入方式灵活多样,既可以直接连接于大环作为其大环结

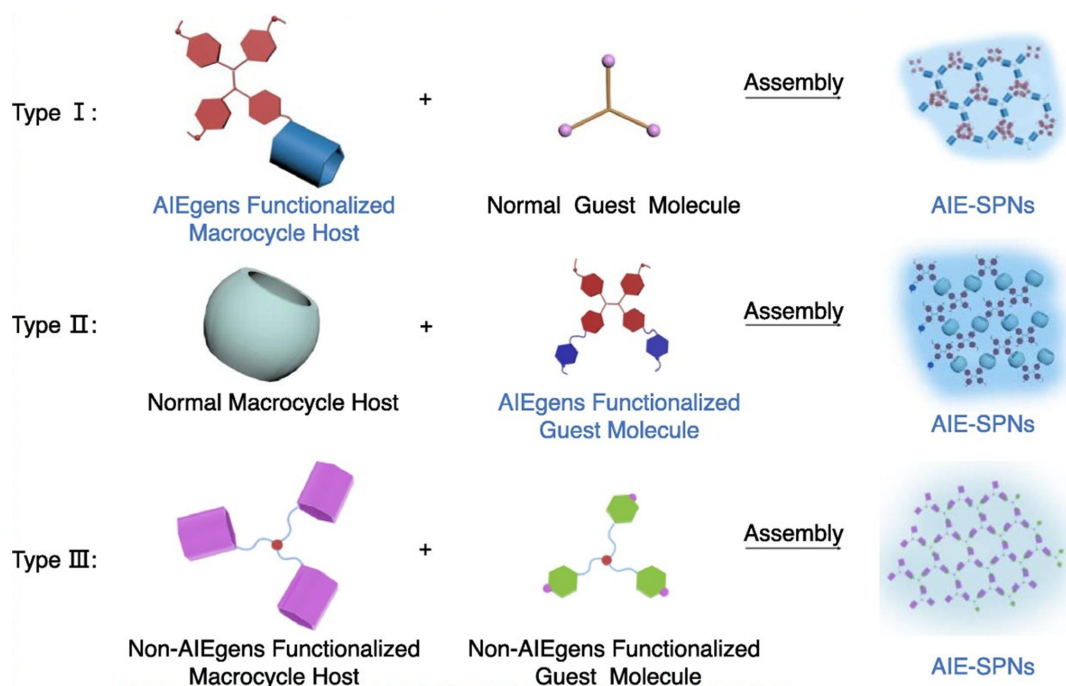


Fig. 1 General approaches to construct macrocycle-assembled AIE-SPNs^[1]

Copyright 2024, Elsevier B. V.

构组成的一部分^[28,29],也可以作为功能性侧链悬挂于大环边缘^[30,31].环糊精、杯芳烃、柱芳烃等经典大环分子的端口或边缘拥有丰富的反应活性位点^[32-34],便于进行定向化学修饰,因而成为构筑此类AIE活性超分子聚合物的理想平台(图1中Type I).经AIE基团修饰的大环分子在保留其原有主客体识别能力的同时,还被赋予优异的AIE特性.如,Liu等^[35]通过将四苯乙烯桥联至 α -环糊精边缘,合成了一种兼具高效主客体识别能力与高荧光量子产率的四苯乙烯衍生物.该衍生物可作为非共价交联剂,利用其与聚乙二醇之间的主客体相互作用,驱动形成具有蓝色荧光发射的超分子水凝胶.

1.2 AIE功能化客体分子主客体构筑策略

以AIE功能化客体分子为单体构筑AIE活性超分子聚合物的核心在于将吡啶^[36,37]、铵离子^[38,39]、氰基^[40]等特异性识别基团与四苯乙烯等AIE基团共价偶联,从而制备兼具主客体识别能力和AIE特性的客体分子(图1中Type II).如,Pan等^[41]设计合成了以四苯乙烯为核心骨架、两端修饰甲基紫精基团的客体分子,主体分子为桥联的双杯芳烃,利用甲基紫精基团与杯芳烃空腔之间的强主客体相互作用,驱动主体与客体分子组装形成具有AIE活性的超分子聚合物.针对葫芦脲这种溶解性较差且化学惰性较强的大环分子,难以通过常规有机合成方法进行共价修饰,将AIE基团预先引入客体分子随后进行主客体组装是获得基于葫芦脲的AIE活性超分子聚合物的优选策略.如,Zhao等^[42]合成了一种以四苯乙烯为中心,端基修饰联吡啶阳离子的AIE客体分子,并利用联吡啶阳离子和葫芦[8]脲之间的主客体包结构筑了二维AIE活性超分子聚合物.

1.3 非AIE功能化主客体分子主客体构筑策略

尽管非AIE功能化的主客体单体本身不具备AIE性质,部分甚至表现出ACQ现象,但经过主客体识别与有序组装后,体系最终会呈现AIE特性(图1中Type III).具体而言,当非AIE分子被封装在大环空腔内时,其分子内运动会受到显著的空间位阻,分子通过运动消耗激发态能量的非辐射跃迁途径被有效抑制,能量被迫通过辐射跃迁途径释放,宏观表现为发光增强.在前两种构筑方法中,AIE效应源于被连接上去的AIE基团本身,超分子组装通过提供外部限域来限制其运动,而Type III所采用的构筑方法则是通过超分子组装形成具有全新电子结构或聚集态结构的超分子聚合物,AIE效应源于组装体本身.芘^[43]、卟啉^[44]等经典平面共轭分子一般经功能化修饰后作为非AIE活性客体分子,在其与大环分子组装后,大环空腔提供的刚性微环境有效抑制了平面 π 共轭基团之间的 π - π 堆积,进而通过RIM

机制触发AIE效应。如, Zhang等^[45]将萘基团共价接枝到四吡啶基卟啉骨架上, 利用萘与葫芦[8]脲的主客体识别组装阻断卟啉环之间的面对面堆积, 实现了从传统ACQ基团向AIE活性超分子聚合物的转化。类似地, Jiang等^[46]将丁氧基咪唑共价修饰到四苯基卟啉端位以构建客体分子, 并通过其与双(甲氧基柱[5]芳烃)的组装, 构筑了AIE活性超分子聚合物。该策略巧妙运用大环空腔的限域效应, 在抑制传统ACQ分子间 π - π 堆积作用的同时, 触发有益于分子发光的RIM机制。

2 不同大环组装的AIE活性超分子聚合物

主体大环分子因具备独特的空腔结构和精准的可修饰性, 为构建功能化AIE活性超分子聚合物提供了理想的调控平台。图2示出了该领域常用的5类主体大环分子^[47], 包括冠醚、环糊精、葫芦脲、杯芳烃和柱芳烃。鉴于不同的大环在空腔尺寸、几何构型和主客体结合能力方面的显著差异, 由其构筑的超分子聚合物在结构和刺激响应性上也呈现出多样性和特异性。根据不同主体大环的结构特征和性能优势, 各类AIE活性超分子聚合物在应用方面各有侧重: 冠醚凭借其对金属离子的特异性识别能力, 常被用于构建化学刺激响应型智能体系^[48,49]; 环糊精因其优异的生物相容性, 广泛用于生物医用材料和智能水凝胶的开发^[50,51]; 而葫芦脲高结合常数的特性使其成为构建复杂多组分发光体系和调节荧光发射波长的理想选择^[52,53]; 杯芳烃的结构可调性和多功能化潜力使其在超分子聚合物的定向设计中占据重要地位^[54]; 柱芳烃的刚性柱状空腔则极适合构建液晶、纳米管等结构高度有序的超分子聚合物^[55]。本章将深入探讨基于不同主体大环分子的AIE活性超分子聚合物的构筑策略, 揭示其微观拓扑结构与宏观光物理性能之间的构效关系。

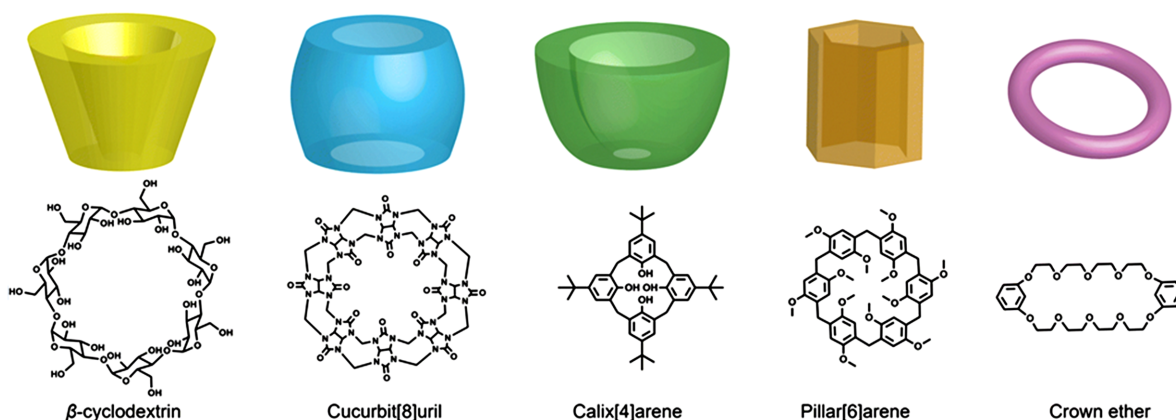


Fig. 2 Several schematic representations of typical host molecules and their chemical structures, respectively^[47]

Copyright 2024, the Royal Society of Chemistry.

2.1 基于冠醚的AIE活性超分子聚合物

作为超分子化学发展史上里程碑式的大环分子, 冠醚的理论研究与功能拓展已趋于成熟。此类大环由环状排列的低聚氧乙烯单元构成, 通过调节单元数量可实现对空腔尺寸的精准构筑, 进而衍生出18-冠-6、苯并-21-冠-7和苯并-24-冠-8等经典冠醚。冠醚空腔内富含氧原子, 能够通过氢键和离子-偶极相互作用高效识别并结合碱金属离子^[56]、烷基铵离子^[57]和甲基紫精^[58]等无机阳离子以及带电有机分子。得益于冠醚骨架卓越的化学修饰灵活性, 通过在其边缘共价接枝各类功能化基团, 可精准构筑具有特定功能的冠醚衍生物, 从而赋予超分子聚合物独特的光电响应特性^[17,59]。这种高度的可定制性, 以及主客体识别的动态可逆性, 使冠醚成为构建高性能AIE活性超分子聚合物及其智能组装体的理想主体之一。

在基于冠醚的AIE活性超分子聚合物的构筑中, 通常采用具有多结合位点的双冠醚或四冠醚作为主体组分。通过将AIE发色团共价修饰于主体大环或其互补客体分子结构中, 利用主客体识别作用诱导单体进行自组装, 从而精准构筑具有显著AIE活性的超分子聚合物体系。如, Wang等^[60]设计合成了一种集成双冠醚单元与四苯乙烯(TPE)基团的双位点主体分子。该主体单体本身具有显著的AIE

特性, 通过与双位点二烷基铵盐客体间的主客体识别作用, 驱动体系高效组装成 AIE 活性超分子聚合物. 研究发现, 该超分子体系的组装形貌表现出强烈的浓度依赖性: 在低浓度条件下, 体系倾向于形成规整的环状低聚物; 随着单体浓度的逐渐升高, 组装体进一步通过分子链延伸与交联转化为固态纤维状超分子聚合物. 由于组装维度的提高以及分子内运动受限, 体系可发出强烈的亮黄色荧光[图 3(A)]. Tang 等^[61]设计合成了 2 种末端分别修饰有冠醚受体与苄胺基团的四苯乙烯衍生物. 利用这 2 种功能化单体构筑的 AIE 活性超分子聚合物, 实现了 AIE 效应在酸/碱双重刺激下的荧光动态调控. 其响应机制如下: 向体系中滴加酸液可诱导仲胺发生质子化, 生成的铵阳离子通过主客体识别作用被冠醚空腔高效包结, 驱动单体有序组装并有效触发 RIM 机制, 从而开启体系的荧光信号; 反之, 经碱处理后, 由于氨基发生去质子化导致主客体结合力消失, 组装体随之解聚, 体系荧光因分子内运动的恢复而发生猝灭. 这种基于非共价键动态断裂与重构的策略, 为开发高性能荧光开关材料提供了理想模型[图 3(B)]. 图 3(C)^[62]和 3(D)^[63]所示的 2 类 AIE 活性主体大环均以四苯乙烯为核心, 共价连接 4 个冠醚基团, 呈现出规整的四臂拓扑结构. 与前文描述的双位点主体构筑的线性结构不同, 该四位点主体可同时通过主客体识别结合 4 个客体分子, 进而利用多向交联机制诱导体系组装为具有二维网络结构的超分子聚合物. 由于组装维度提升, 二维超分子聚合物展现出与线性体系截然不同的物理化学性质. 向超分子聚合物溶液中滴加 K^+ 后, 体系荧光显著增强[图 3(C)]; 机理研究表明 K^+ 与冠醚间的配位作用进一步促进了交联网络的外延与紧密化, 通过增强空间限域效应有效地抑制了四苯乙烯核心的分子内运动. 此外, 当主体 M4 与相应客体的浓度达到临界值时, 大规模超分子交联网络的构建驱动体系发生溶胶-凝胶转变, 形成具有强蓝色荧光发射的超分子水凝胶. 该凝胶不仅光学性能优异, 还凭借

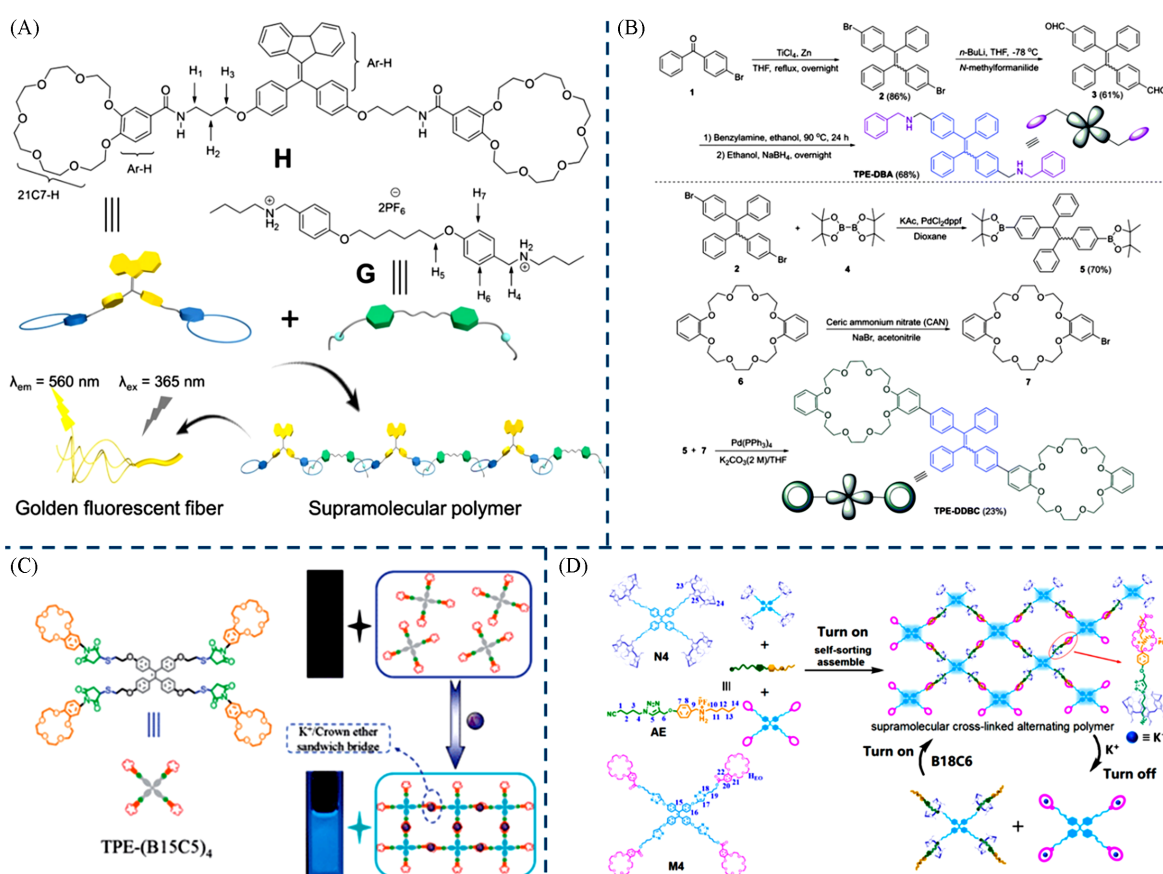


Fig. 3 Chemical structures of functionalized tetrastylene derivatives of bis-crown ethers H(A), TPE-DDBC(B) and functionalized tetrastylene derivatives of tetra crown ethers TPE-(B15C5)₄(C), M4 and construction of crown ether-based AIE supramolecular polymers(B)^[60–63]

(A) Copyright 2019, Elsevier B. V.; (B) Copyright 2015, the Royal Society of Chemistry; (C) Copyright 2012, the Royal Society of Chemistry; (D) Copyright 2020, American Chemical Society.

主客体作用力的动态可逆性展现出卓越的自修复能力与热可逆性。

2.2 基于环糊精构筑的AIE活性超分子聚合物

环糊精是由不同数量的D-葡萄糖单元通过 α -1,4-糖苷键连接而成的环状低聚糖,根据葡萄糖单元数目的差异,主要分为 α -环糊精、 β -环糊精和 γ -环糊精,三者的空腔尺寸依次递增.环糊精空腔边缘富含羟基,易于进行化学修饰以构建功能化衍生物^[32].利用环糊精制备AIE活性超分子聚合物主要遵循两种策略,一种是将AIE活性基团共价接枝于环糊精以制备AIE活性主体^[64],另一种是利用环糊精的空腔包结带有AIE基团的客体分子^[65].Chen等^[66]采用第一种策略,首先将四苯乙烯共价修饰在 α -环糊精的空腔边缘,制得具有AIE活性的 α -环糊精衍生物.随后,利用环糊精空腔与聚乙二醇链发生主客体相互作用,形成两亲性线性AIE活性超分子聚合物,该超分子聚合物在药物示踪和胰腺癌诊断领域展现出优异的应用潜力[图4(A)].基于 α -环糊精与聚乙二醇的主客体相互作用不仅可以构建线性AIE活性超分子聚合物,还可通过交联机制构筑网络状AIE活性超分子聚合物.如图4(B)所示,Liu等^[67]设计了一种四臂主体分子,即在四苯乙烯上修饰4个 α -环糊精单元,并以聚乙二醇作为连接剂制备了一种AIE活性超分子凝胶.该凝胶不仅表现出强烈的蓝色荧光发射,更在不同的外部刺激下展现出可逆的凝胶化行为,同时伴随荧光性质的变化.

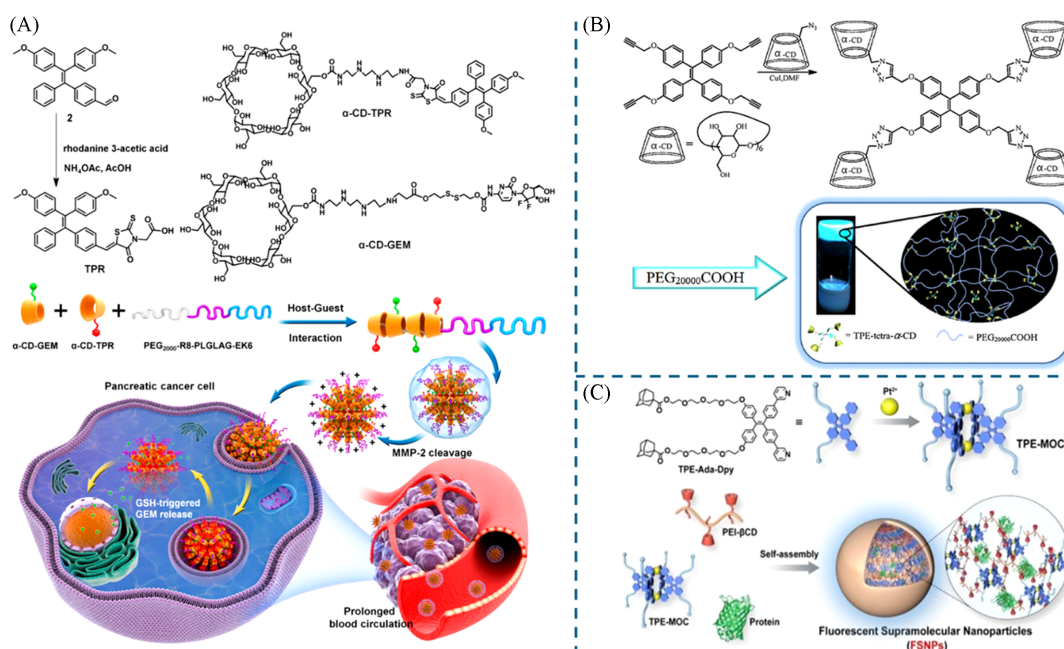


Fig. 4 Chemical structures of α -cyclodextrin derivatives α -CD-GEM(A), TPE-trtra- α -CD(B) and construction of PEI- β -CD linear and cross-linked cyclodextrin-based AIE supramolecular polymers(C)^[66–68]

(A) Copyright 2020, American Chemical Society; (B) Copyright 2017, Elsevier B. V.;

(C) Copyright 2021, Wiley-VCH GmbH.

除了传统的直接自组装方式,以环糊精为主客体识别单元的AIE活性超分子聚合物也可通过更复杂的多层级自组装过程来实现.如,Wang等^[68]设计了一种以四苯乙烯为核心的双齿二吡啶配体,并在其分子结构上引入了2个金刚烷基团.该配体首先通过吡啶和 Pt^{2+} 配位作用驱动金属有机笼的自组装;随后,金刚烷基团与聚乙烯亚胺骨架上的 β -环糊精通过特异性主客体识别进一步组装,驱动体系形成稳定的荧光超分子纳米颗粒.这种层级自组装策略不仅实现了对蛋白质的高效封装,还展现出向神经细胞跨膜递送生物大分子的卓越能力.在该类分子笼结构中,四苯乙烯核心的AIE特性因空间限域效应而显著增强,其荧光强度远超游离态.得益于金属有机框架与环糊精超分子体系优异的光物理稳定性,该平台能够实现对细胞内蛋白质转运过程的原位、实时荧光监测[图4(C)].

2.3 基于葫芦脲构筑的AIE活性超分子聚合物

葫芦脲一般是通过甲醛和甘脲缩合制备的一类典型主体大环分子,其空腔呈现两端较窄、中间较

宽的结构特征,为客体分子的包容与识别提供了高度选择性.根据甘脲单元数量的差异,葫芦脲可进一步划分为葫芦[6]脲、葫芦[8]脲、葫芦[10]脲等多种类型^[69].因其空腔内部疏水,端口带有羰基,可通过疏水相互作用^[70]、氢键^[71]和离子-偶极相互作用^[12,72]与阳离子^[73,74]或中性小分子^[75]实现高效、特异性的主客体识别.

葫芦[8]脲(CB[8])凭借其卓越的生物相容性及独特的协同识别能力,在AIE活性超分子聚合物的构建中展现出显著优势.不同于小孔径同系物,CB[8]巨大的空腔能够同时容纳2个客体分子,形成高结合常数的三元主客体复合物.得益于这种限域特性,CB[8]不仅能驱动单体的高度定向组装,还能通过严密的物理包结有效抑制AIE基元的内运动.因此,CB[8]已成为构筑高性能、智能响应型AIE超分子体系的理想平台^[76,77].如图5(A)所示,Bai等^[78]利用CB[8]与四苯乙烯衍生物之间的特异性主客体识别,构建了3类具有不同拓扑结构的AIE活性超分子聚合物.在该体系中2个AIE分子的吡啶鎓阳离子臂可同时被封装于单个CB[8]空腔内,通过形成稳定的三元共包结复合物驱动单体自组装为线性或超支化超分子结构.由于组装模式的差异,该类超分子聚合物呈现出球形、方形等多样化的纳米形貌与尺寸分布,进而赋予其在细胞微环境中截然不同的生物分布特性与特异性荧光响应能力.基于分子内运动受限机制,CB[8]的强包结作用能够显著抑制四苯乙烯的动态旋转与振动,在大幅提升超分子聚合物荧光发射强度的同时,优化了其荧光量子产率及光稳定性.

近年来,利用四臂四苯乙烯衍生物构建二维网络超分子有机框架已成为超分子化学领域的研究热点,自Li等^[79]开创性地利用CB[8]与2个吡啶环之间的主客体相互作用构建了水溶性二维超分子有机框架以来,这类材料在吸附分离^[80,81]、催化^[82,83]、药物递送^[84,85]等领域的应用取得了显著进展.如图5(B)所示,Liu等^[86]设计并构建了一种基于三元复合物的交联超分子聚合物体系,该体系以CB[8]

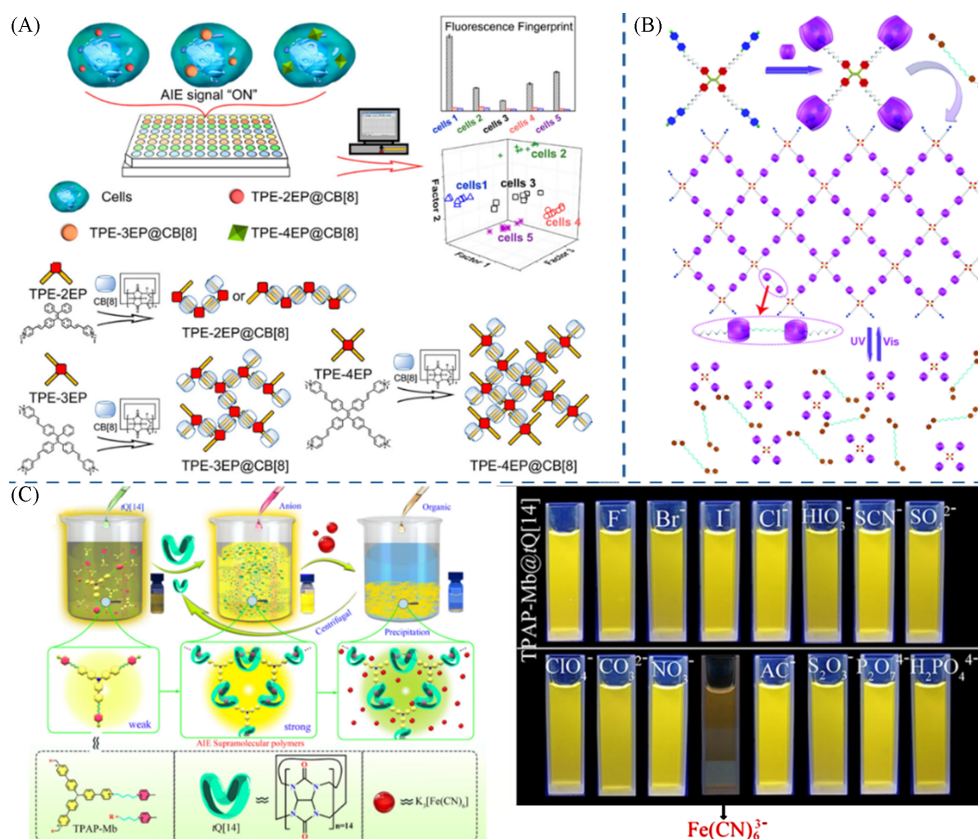


Fig. 5 Chemical structures of monomers and construction of cucurbituril-based AIE supramolecular polymers with different topologies(A), supramolecular organic framework of two-dimensional network(B) and tQ[14]-based AIE supramolecular polymers(C)^[78,86,87]

(A) Copyright 2020, American Chemical Society; (B) Copyright 2016, the Royal Society of Chemistry; (C) Copyright 2022, Wiley-VCH GmbH.

为主体大环,以联吡啶修饰的四苯乙烯和偶氮苯作为客体,其中四苯乙烯兼具发色团功能.在聚合过程中,单个CB[8]空腔可同时容纳1个联吡啶单元和1个偶氮苯基团,该主客体结合模式经¹H NMR谱表征结果证实.光学性能测试表明,相较于单体,超分子聚合物表现出显著的AIE效应.微观形貌表征表明,利用高浓度单体溶液能够制备出纤维状交联超分子聚合物.该纤维状超分子聚合物具备优异的光响应性,在紫外光激发下,偶氮苯基团的反式构型转化为顺式构型,诱导超分子聚合物解聚为低聚物,并伴随荧光强度的显著下降.而经可见光照射后,偶氮苯基团再次转化为反式结构,体系恢复至初始状态.因此,利用紫外线触发偶氮苯基团的光异构化反应以动态调节主客体作用力,可实现二维超分子聚合物与低聚物之间的智能可逆转变.这种基于CB[8]的光触发型AIE活性超分子聚合物为开发以葫芦脲为主体大环的功能性荧光材料提供了新途径.

除了CB[8]以外,其它空腔尺寸的葫芦脲亦是构建AIE活性超分子聚合物的关键主体大环.如,具有扭曲构象的葫芦[14]脲(*t*Q[14])是一种水溶性优异的大环分子,特殊的双腔结构允许其同时结合2个同源或异源客体分子.如图5(C)所示,Xiao等^[87]利用*t*Q[14]与三苯胺的甲基吡啶衍生物构筑了网状AIE活性超分子聚合物.¹H NMR谱图结果显示,三苯胺衍生物的丁基链和甲基吡啶基团分别嵌入2个*t*Q[14]的空腔中,而三苯胺核心部分则位于空腔外,形成交联结构;利用Job曲线法测得主客体结合比为3:2,进一步证实了网状聚合物的形成;扫描电子显微镜照片也呈现出该超分子聚合物交错的网状结构.由于主客体包合作用限制了三苯胺衍生物的分子内旋转,从而激活AIE效应并增强荧光发射.该超分子聚合物被应用于水环境治理,能够以极低的低检测限检测并去除水溶液中的Fe(CN)₆³⁻.

2.4 基于杯芳烃构筑的AIE活性超分子聚合物

杯芳烃由多个酚基单元通过亚甲基桥联构成,拥有独特的锥形三维疏水空腔^[54].其空腔边缘易于修饰,当在上缘引入羧酸^[88]、磺酸^[89]、酯基^[90]等官能团时,可以实现对空腔极性和客体识别特异性的精准调节.而对杯芳烃的下缘羟基进行烷基化或官能团转化,不仅能通过位阻效应有效锁定特定的分子构象,还可引入额外的识别位点以增强其协同结合能力.杯芳烃的可修饰性及丰富的相互作用位点,使其在构建智能响应材料及高度有序的AIE活性超分子聚合物方面展现出广阔的应用前景^[91].由于单杯芳烃空腔仅可容纳1个客体分子,为构建长程有序的超分子聚合物体系,常采用桥联双杯芳烃策略以形成二聚体结构.基于杯芳烃构建的AIE活性超分子聚合物最早由Tian等^[92]报道,如图6(A)所示,研究者选取双对位磺酸基杯芳烃为主体,四苯乙烯衍生物作为客体,制备了一种具有pH响应特性的超分子聚合物.此方法借助对位磺酸基杯[4]芳烃的饱和效应降低了客体分子的临界聚集浓度.在pH=2.0的磷酸盐缓冲液中,客体分子的质子化吡啶基嵌入杯芳烃的空腔,引发四苯乙烯中心聚集,从而触发水溶液中的主客体组装,导致体系的黄色荧光显著增强,呈现“荧光开启”状态.反之,加入碱诱导客体去质子化,主客体相互作用减弱导致超分子聚合物发生解聚,随后,疏水作用促使游离的客体分子在水中聚集,触发荧光颜色从黄色切换至绿色.除了pH外,溶剂组分也显著影响体系AIE性能,在溶解性良好的混合溶剂中,超分子体系的荧光处于猝灭状态.这种基于杯芳烃诱导聚集的制备方法为开发具有多重刺激响应性的荧光超分子材料提供了新策略.

通过对杯芳烃进行改性,Feng等^[93]报道了一种利用磺酸基修饰的杯芳烃和吡啶功能化的四苯乙烯衍生物构建的超分子光敏剂体系,用来替代传统癌症治疗.具有优异水溶性的对磺酸基杯[4]芳烃,其空腔边缘富含高密度的负电荷,而客体分子四苯乙烯衍生物则含有带正电荷的甲基吡啶基团.在静电吸引与疏水效应的双重驱动下,主客体分子在水相中发生高效识别,甲基吡啶基团被紧密包裹于杯芳烃空腔内.该体系的组装行为表现出显著的浓度依赖性:在低浓度条件下,单体倾向于组装形成具有强黄色荧光的纳米颗粒;而在高浓度环境下(如水-丙酮混合溶剂中),通过进一步的分子间交联驱动体系发生溶胶-凝胶相变,从而构筑出超分子水凝胶.当引入与杯芳烃具有更高结合常数的竞争性分子时,原有的平衡被破坏,甲基吡啶基团从空腔中被置换,导致纳米颗粒解组装,体系荧光因分子内运动限制效应消失而恢复至自由态的猝灭水平.这种特异性的客体竞争置换策略被应用于光敏剂的可控释放体系,实现了对肿瘤细胞的选择性成像与精准杀伤[图6(B)].

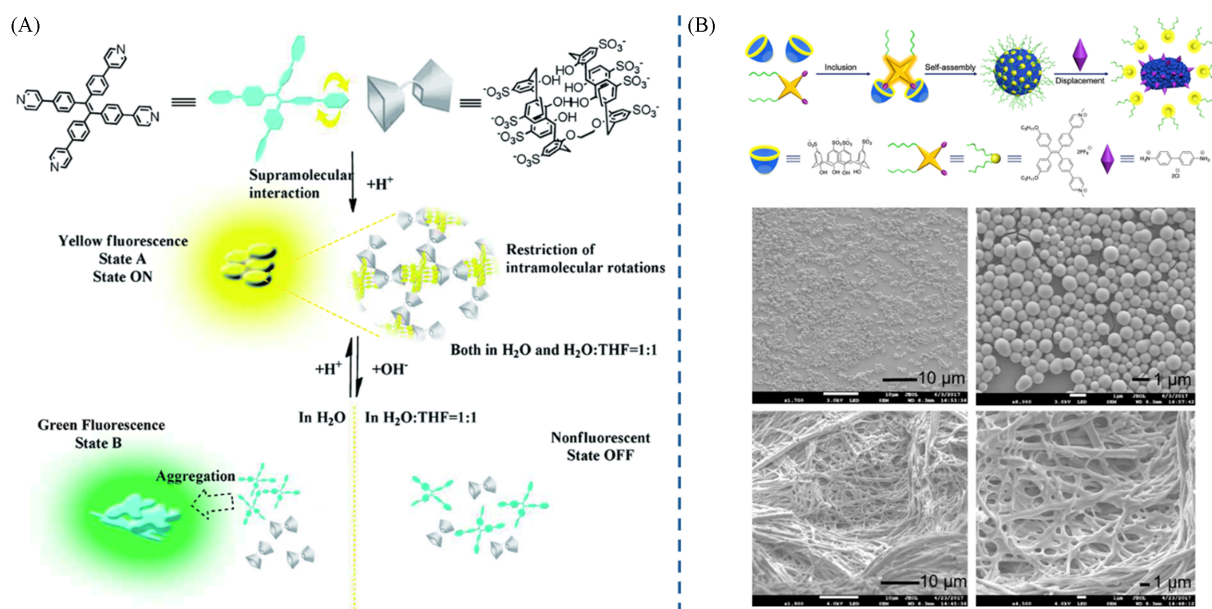


Fig. 6 Chemical structure of monomers bis-p-sulfonatocalixarene(A), p-sulfonatocalix[4]arene and construction of calixarene-based AIE supramolecular polymers(B)^[93,94]

(A) Copyright 2014, the Royal Society of Chemistry; (B) Copyright 2020, American Chemical Society.

2.5 基于柱芳烃构筑的AIE活性超分子聚合物

柱芳烃最早由Takahiro等^[34]于2008年报道,其结构由多个对苯二酚单元通过亚甲基桥接构成,具有对称性和刚性.凭借独特的空腔结构和电子性质,柱芳烃能够通过氢键^[94]、 π - π 堆积^[95]、静电作用^[96,97]等与离子液体^[98]、氰基^[28,99,100]、铵盐^[11,101]和中性分子^[102,103]等多种有机化合物发生主客体结合,构建出具有不同组分和尺寸的超分子聚合物.基于柱芳烃构筑的超分子聚合物已被应用于目标物检测^[104,105]、吸附与分离^[106,107]及药物递送^[108]等领域,是极具前景的功能化超分子材料.目前,已有多项研究报道用柱芳烃和AIE发光体构建用于检测金属阳离子的功能性超分子聚合物.如,Zhang等^[109]利用柱芳烃衍生物构建了一种用于 Ag^+ 检测与分离的AIE活性超分子聚合物,在该体系中,主体分子选用胞嘧啶功能化的柱[5]芳烃,其富电子空腔同时作为主客体识别位点和 Ag^+ 的配位位点,客体分子是具有AIE特性的双溴代烷基链修饰的四苯乙烯.在组装过程中,客体分子的烷基链被柱芳烃的空腔包封,荧光滴定结果表明其主客体结合比例为1:1,且较高的结合常数表明主客体分子之间有很强的亲和力.相较于客体分子的无定形聚集体,组装体具有规则的球状形貌,当向体系中加入 Ag^+ 后,胞嘧啶基团与 Ag^+ 发生配位作用,进一步驱动形成三维网络状的超分子聚合物.在主客体作用力与金属配位键双重驱动形成超分子聚合物的过程中,体系的蓝色荧光逐步增强,符合超分子组装诱导增强发射机制[图7(A)].

由于柱芳烃高度对称的刚性柱状空腔及易于多位点功能化的特点,其在构筑结构精确、维度可控的AIE活性超分子聚合物方面展现出独特优势.Wang等^[110]在功能化的乙氧基柱[5]芳烃(P5A)的基础上设计合成了一种二聚荧光大环分子m-四苯乙烯Di-EtP5,该分子通过C=C键连接2个P5A,中心形成四苯乙烯,不仅保留了柱芳烃的主客体识别特性,更赋予其本征AIE特性.该研究选取了3种分别具有不同连接体的二腈衍生物(G1,G2和G3)作为客体分子,对于短烷基链客体G1,其分子可被m-四苯乙烯Di-EtP5的空腔完全包裹,形成m-四苯乙烯Di-EtP5 \supset G1;对于长烷基链客体G2,其与m-四苯乙烯Di-EtP5经过主客体结合形成线性的m-四苯乙烯Di-EtP5 \supset G2;G3与G2相比,烷基链中间多了1个苯基,在与m-四苯乙烯Di-EtP5结合后可进一步发生 π - π 堆积,形成层状的m-四苯乙烯Di-EtP5 \supset G3,沉淀后在紫外光照射下能发出蓝色荧光.这种具有高度有序层状结构的超分子聚合物,凭借其在固态下的强蓝色荧光和稳定的分子排列,已成为构建高性能光催化反应体系的理想材料[图7(B)].

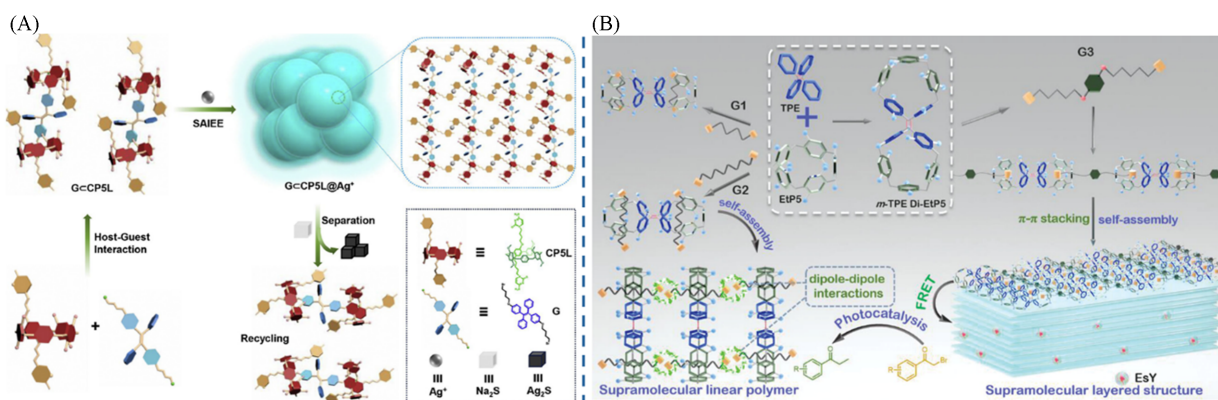


Fig. 7 Chemical structure of monomers G-CPSL(A) and m-TPE Di-EtP5 construction of pillararene-based AIE supramolecular polymers(B)^[109,110]

(A) Copyright 2025, Elsevier B. V.; (B) Copyright 2023, Wiley-VCH GmbH.

3 AIE 活性超分子聚合物的应用

3.1 化学传感

基于非共价相互作用的动态可逆性, AIE 活性超分子聚合物能够在特定环境刺激下发生解组装或形貌重构, 进而诱导荧光信号的显著变化(图 8), 在传感领域展现出独特的竞争优势. 高性能化学传感器不仅需要优异的光物理特性, 还需具备对目标分析物的高亲和力. AIE 活性超分子聚合物体系恰好集成了高荧光量子产率、动态响应性以及大比表面积等优势, 使其成为构筑高灵敏度传感平台的理想选择^[111,112]. 目前, 已有多种 AIE 活性超分子聚合物应用于污染物^[113]、爆炸物^[114]检测、pH 值^[115]和温度^[116]传感等领域.

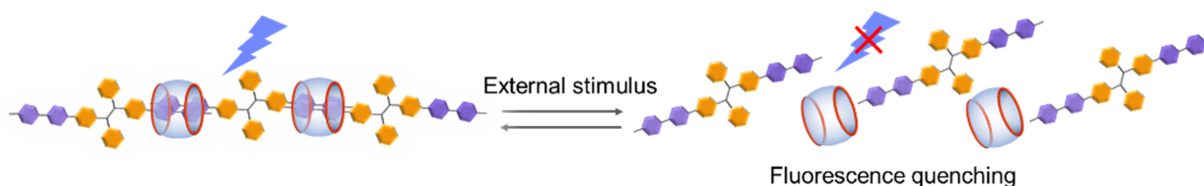


Fig. 8 Schematic diagram of the responsiveness of supramolecular polymers to stimuli

重金属污染是全球性环境问题, 其长期存在与潜在扩散对生态系统和人类生存构成持续威胁. 环境中的重金属离子不易降解, 并沿食物链富集, 最终危及人体健康, 因此, 检测环境中的重金属离子对于环境保护和公共健康来说具有重要意义. Zhang 等^[117,118]设计合成了以联苯扩展的柱[6]芳烃(连接 2 个胸腺嘧啶位点作为臂部)和具有 AIE 特性的四苯乙炔衍生物为组分的线性荧光超分子聚合物. 该超分子聚合物在分散状态下呈现微弱的荧光信号, 向体系中加入 HgCl_2 后, 超分子聚合物与 Hg^{2+} 结合形成超分子网络, 自组装成类球形纳米颗粒, 体系荧光强度明显增强. 荧光强度随 Hg^{2+} 添加急剧上升, 当 Hg^{2+} 含量达到 1.0 当量时, 荧光强度达到峰值. 该体系不仅实现了对 Hg^{2+} 的高灵敏、实时检测, 且对汞离子的去除率高达 90%, 展现出响应快、选择性强及吸附速率高等特点. 通过硫化钠的简单处理, 可实现材料的高效再生与循环利用, 且无任何损耗. 除 Hg^{2+} 外, I^- , Fe^{3+} 和 K^+ 等其它离子也可通过该体系实现精准检测. 该研究不仅展现了应对重金属污染的潜力, 也为基于 AIE 活性超分子聚合物的吸附材料设计提供了新思路[图 9(A)].

针对爆炸物的高效筛查是维护公共安全的关键环节, 开发灵敏、便捷的检测手段具有重要的现实意义. 随着超分子化学的发展, 基于主客体作用构建的 AIE 活性超分子聚合物在痕量爆炸物检测领域展现出广阔前景. Huang 等^[118]利用侧链修饰的柱状[5]芳烃和对称 BB 型交联剂之间的主客体相互作用, 构建了一种用于检测硝基化合物的荧光超分子交联聚合物. 主客体络合作用从分子层面抑制了四

苯乙烯基团的非弛豫辐射途径,赋予了体系极高的初始荧光亮度. 该聚合物对硝基类爆炸物表现出显著的荧光猝灭响应,向超分子溶液逐滴添加2,4,6-三硝基苯酚时,由于四苯乙烯和缺电子的2,4,6-三硝基苯酚之间存在路易斯酸碱相互作用,导致体系发生高效的电子转移或能量转移,引发荧光显著猝灭. 实验证明,将该聚合物涂覆于玻璃片制成的薄膜,不仅能灵敏检测液体中的2,4,6-三硝基苯酚,对硝基苯蒸汽也具有极高的探测灵敏度. 接触蒸汽后,薄膜荧光迅速熄灭,展现了其在常态化安全筛查中的应用潜力[图9(B)].

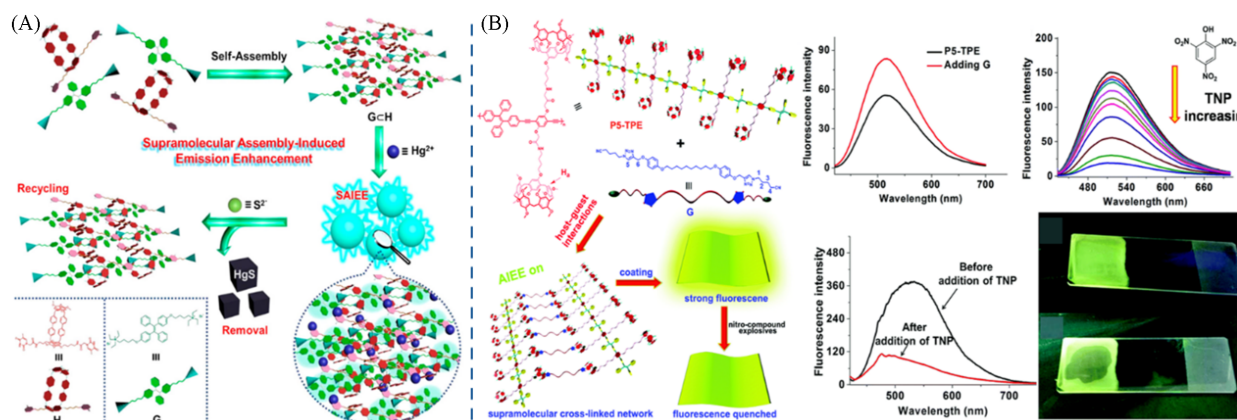


Fig. 9 Linear AIE supramolecular polymer for the detection of heavy metal ions(A) and cross-linked AIE supramolecular polymer^[117] for the detection of nitro compounds(B)^[118]

(A) Copyright 2019, American Chemical Society; (B) Copyright 2018, the Royal Society of Chemistry.

3.2 生物成像

将AIE基元独特的光物理性质与超分子体系的动态响应性有机结合在生物医学领域发挥着关键作用^[119]. 与传统有机染料易发生的聚集诱导猝灭效应不同, AIE活性超分子聚合物在生物环境的聚集过程中荧光显著增强,为构建高信噪比、高灵敏度的成像平台提供了理想选择. 作为高性能荧光探针,这类AIE活性超分子聚合物已在细胞成像^[120,121]、疾病早期诊断^[122]等生物成像领域得到广泛应用.

用于生物医学领域的AIE活性超分子聚合物需要具备良好的生物相容性,因此,基于CDs或CB[n]s构建的超分子聚合物是理想的候选材料. Wei等^[122]通过 β -环糊精封端的聚乙二醇(β -CD-PEG)与含荧光诱导发光染料的金刚烷(Ph-Ad)之间的主客体相互作用,构建了具有AIE活性的红色荧光有机纳米颗粒Ph-Ad/ β -CD-PEG FONs. 在细胞毒性实验中,将A549细胞和不同浓度的Ph-Ad/ β -CD-PEG FONs共同孵育8和24 h后,细胞活力均出现明显下降,即使当Ph-Ad/ β -CD-PEG FONs的浓度高达120 $\mu\text{g/mL}$ 时,A549细胞的存活率仍保持在90%以上,说明该纳米颗粒具有良好的细胞相容性和较低的细胞毒性. 研究者构建了基于该材料的激光共聚焦显微镜(CLSM)成像实验体系,细胞摄取实验显示,Ph-Ad/ β -CD-PEG FONs主要分布在细胞质区域,因为其尺寸大于细胞核孔,因此难以进入细胞核. 上述研究表明,该AIE活性超分子聚合物在生物成像领域具有巨大的应用潜力[图10(A)]. Xiao等^[124]通过*t*Q[14]与四[4-(1-甲基吡啶-4-基)苯基]乙烯碘化物四苯乙烯-4P之间的主客体相互作用,构建了基于*t*Q[14]的AIE活性超分子网络聚合物四苯乙烯-4P@*t*Q[14]. *t*Q[14]与四苯乙烯-4P的甲基吡啶部分紧密结合,引发受限的分子内旋转,进一步触发AIE效应,使该聚合物展现出优异的荧光性能. 在细胞成像实验中,将HeLa细胞与浓度从9.5 $\mu\text{mol/L}$ 到150 $\mu\text{mol/L}$ 的四苯乙烯-4P@*t*Q[14]分别孵育24和48 h,发现HeLa细胞的存活率均保持较高水平,表明四苯乙烯-4P@*t*Q[14]具有低细胞毒性和良好的生物相容性. 与四苯乙烯-4P相比,四苯乙烯-4P@*t*Q[14]可特异性染色HeLa细胞的细胞质,并增强染色区域的荧光强度. 此外,该超分子聚合物可灵敏、选择性地检测水溶液中的 Fe^{3+} ,当向溶液中加入 Fe^{3+} 后,体系的荧光强度显著下降,检测限低至 $1.46 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$. 该超分子聚合物也被用于活体HeLa细胞中 Fe^{3+} 离子的检测,尤其适用于区分正常细胞与铁过载细胞,为铁代谢相关疾病的诊断提供了有力工具[图10(B)].

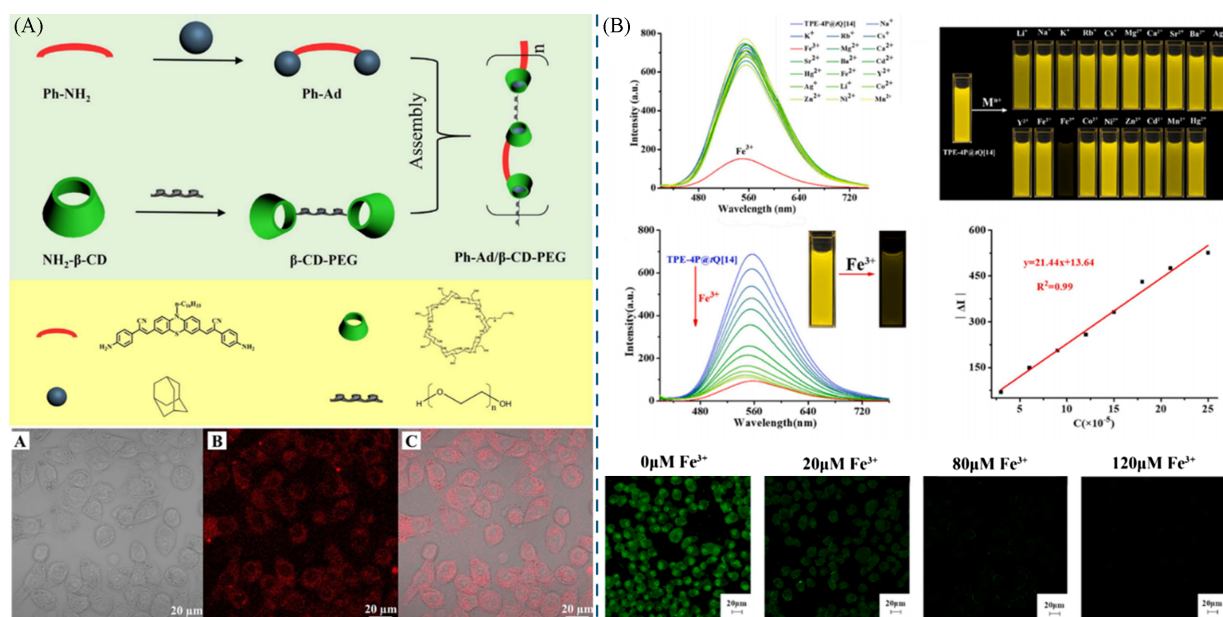


Fig. 10 Formation of Ad/β-CD-PEG FONs through the host-guest interactions between AIE-active dye and the PEG containing β-CD and CLSM images of A549 cells incubated with Ph-Ad/β-CD-PEG FONs(A)^[123] and the fluorescence spectra and photographs illuminated by the UV lamp at 365 nm of TPE-4P@tQ[14]p towards different Mⁿ⁺(B)^[124]

(A) Copyright 2018, Elsevier B. V.; (B) Copyright 2021, Elsevier B. V.

3.3 药物递送和诊疗

控释给药系统能够实现药物在目标病灶区域的精准积累,从而显著提升诊断准确性并改善治疗效果.超分子体系因其载体具备优异的溶解性、靶向识别能力及可控释放特性,已成为生物医药领域的研究热点^[125].超分子聚合物的多级网络结构与主体大环可调控的空腔特性,使其能够高效负载不同尺寸与功能的活性分子.借助可逆的非共价相互作用,基于主客体识别的AIE活性超分子体系为药物精准递送与智能化治疗提供了极具潜力的解决方案.Yang等^[126]采用具有良好生物相容性和靶向性的糖基化柱[5]芳烃以及具有AIE特性的PARP抑制剂前药Pro-ANI制备了纳米囊泡,进一步负载化疗药物后,实现了药物的可视化追踪与靶向释放.在该体系中,Pro-ANI的AIE特性使得研究人员能够利用CLSM实时监测药物在细胞内的分布与摄取过程;柱[5]芳烃周边的半乳糖基团能特异性识别肝癌细胞表面过表达的受体,实现精准的主动靶向.进入肿瘤细胞后,在过表达酯酶的作用下,Pro-ANI分子内的酰胺键发生断裂,导致囊泡结构解体并释放出化疗药物与活性ANI.细胞实验表明,该囊泡能被肿瘤细胞优先摄取,而在正常细胞中几乎不发生药物释放,从而显著降低了化疗药物的全身毒性.化疗药物诱导DNA损伤后,释放的ANI能够有效阻断修复途径,两者的协同作用显著加速了肿瘤细胞的凋亡并抑制了其迁移[图11(A)].针对复杂生理环境设计的刺激响应型体系是实现精准医疗的关键,Zhang等^[127]采用封端策略设计合成了柱状[5]芳烃基三[2]轮烷,该轮烷分子可自组装形成具有刺激响应型荧光纳米颗粒.向体系加入辛酸可诱导纳米颗粒转变为纳米薄膜,加入三甲胺后又恢复为纳米颗粒状态,整个过程伴随荧光信号的“关闭-开启-关闭”的动态切换,这种形貌和荧光的可逆转变被应用于药物的包载与精准释放[图11(B)].Bu等^[128]利用四苯乙烯功能化的冠醚和烷基链修饰的双苄基铵盐,通过主客体相互作用在二氯甲烷中组装成AIE活性超分子聚合物.通过交替加入盐酸和氢氧化钠来调节体系的pH值,实现了体系荧光强度的逐步增强和可逆调控.在酸化循环过程中,体系经历了从胶束到囊泡的结构转变,并伴随荧光的进一步增强.这种基于pH触发的形貌转换不仅提升了药物包封率,还实现了药物在特定酸性微环境下的定向释放,在小分子递送领域展现出广阔的应用前景[图11(C)].

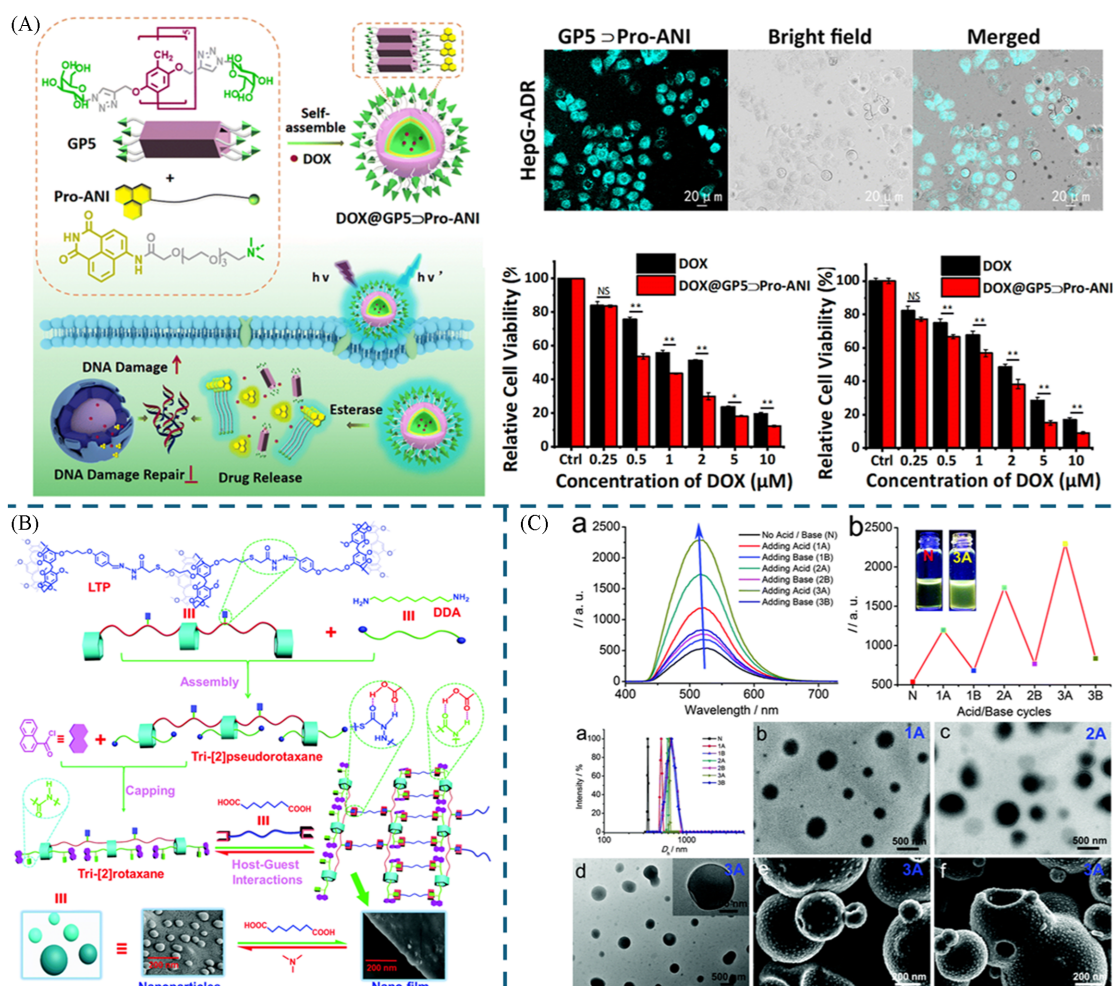


Fig. 11 Schematic overview of the construction of a supramolecular nano-delivery system and the application for drug-resistance therapy and the cellular uptake of the GP5-Pro-ANI vesicles(A)^[126], the diagram of constructing nano-thin film to regulate fluorescent nanoparticles(B)^[127], fluorescence data and DLS plot of AP-TPE/C12-2 in THF treated with HCl and NaOH, repeatedly, and TEM and SEM images of AP-TPE and C12-2 after the acidification(C)^[128]

(A) Copyright 2022, the Royal Society of Chemistry; (B) Copyright 2021, the Royal Society of Chemistry; (C) Copyright 2015, the Royal Society of Chemistry.

4 总结与展望

本文系统介绍了冠醚、环糊精、葫芦脲、杯芳烃、和柱芳烃5类大环分子构建的AIE超分子聚合物体系。利用具有AIE效应的发光基元作为构筑单元，通过主客体相互作用驱动其自组装形成结构有序的超分子聚合物。主客体作用力与AIE特性的结合赋予超分子聚合物优异的性能：一方面，自组装形成的刚性限域结构有效抑制了AIE分子的分子内运动，显著提升了体系的荧光量子产率；另一方面，非共价相互作用的动态可逆性使AIE超分子体系能够对pH、温度、竞争客体及特定离子等外部刺激做出响应，在精准传感、生物成像、药物递送及诊疗一体化等领域展现出独特的应用优势。尽管AIE活性超分子聚合物发展迅速，但未来仍面临诸多挑战：(1)在超分子聚合物的制备方面，仍缺乏简便高效且构型可控的单体合成方法。目前，大部分AIE活性超分子聚合物的构筑涉及复杂的分子设计与合成路径，且目标产物的产率较低，如何简化合成流程并提高功能化单体的合成效率，仍需深入探究。为实现超分子聚合物形貌的精准调控，未来应着力发展精准制备策略，一方面通过高效、高选择性的正交合成反应来简化单体构筑流程，实现对作用位点的原子级精确调控；另一方面，应探索自上而下与自

下而上相结合的制备方法,诱导超分子聚合物按照预设路径有序生长,从源头实现对形貌的精细调控。(2)超分子聚合物动态自组装过程的表征手段尚不丰富,传统表征技术如扫描电子显微镜(SEM)、透射电子显微镜(TEM)和核磁共振波谱(NMR)等难以全面捕捉超分子组装体的动态转变过程,发展能够提供原位、实时及多维时空信息的新型表征方法,将有助于从分子层面提升对超分子材料构效关系的理解。针对这一挑战,未来的原位表征手段应朝着高时空分辨与多模态联用的方向发展。例如,结合显微镜技术与电化学发光技术来实时监测超分子聚合物的动态生长及形貌演变过程。(3)尽管AIE活性超分子聚合物生物医学领域展现出巨大的应用潜力,但其发射波长多位于可见光区域,组织穿透能力有限,极大限制了其在深层组织的应用,此外,可见光激发往往伴随较高的生物组织自荧光干扰和潜在的光毒性损伤,导致成像信噪比降低。未来研究应致力于开发具有近红外发射特性的长波长AIE超分子体系及如何平衡长波长发射分子的疏水性与超分子载体在生理环境下的稳定性,以实现深部病灶的精准示踪与诊疗一体化。

参 考 文 献

- [1] Guan W. L., Chen J. F., Liu J., Shi B. B., Yao H., Zhang Y. M., Wei T. B., Lin Q., *Coord. Chem. Rev.*, **2024**, *507*, 215717
- [2] Lou X. Y., Yang Y. W., *Adv. Opt. Mater.*, **2018**, *6*, 1800668
- [3] Chen C., Ni X., Tian H. W., Liu Q., Guo D. S., Ding D., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2020**, *59*, 10008—10012
- [4] Bhaumik S. K., Patra Y. S., Banerjee S., *Chem. Commun.*, **2020**, *56*, 9541—9544
- [5] He J. X., Zhang Y. M., Hu J. P., Li Y. J., Zhang Q., Qu W. J., Yao H., Wei T. B., Lin Q., *Appl. Organomet. Chem.*, **2020**, *34*, e5519
- [6] Bai Z. A., Zhang H. T., Xue R., Lu X. L., Li X. Y., MacSwain W., Zheng W. W., Xu J. Q., Yu Y., Bai Y. L., *Aggregate*, **2024**, *5*, e583
- [7] Li Y. W., Li Q. F., Miao X. R., Qin C. Y., Chu D. K., Cao L. P., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2021**, *60*, 6744—6751
- [8] Mavroudakis L., Duncan K. D., Lanekoff I., *Anal. Chem.*, **2022**, *94*, 2391—2398
- [9] Higashi T., Taharabaru T., Motoyama K., *Carbohydr. Polym.*, **2024**, *337*, 122143—122153
- [10] Lin F. L., Wang S. Y., Binks B. P., Jiang J. Z., *Chem. Eng. J.*, **2025**, *505*, 159669
- [11] Li R. Q., Chen W. Z., Yang Y., Li H., Xu F. F., Duan Z. Z., Liang T. X., Wen H. R., Tian W., *Polym. Chem.*, **2020**, *11*, 5642—5648
- [12] Kong J., Song S. Q., Huo M., Zhang C., Liu C. H., Liu Y., *Nano Today*, **2025**, *65*, 102861
- [13] Niu J., Yu J., Wu X., Zhang Y. M., Chen Y., Yu Z., Liu Y., *Chem. Sci.*, **2024**, *15*, 13779—13787
- [14] Chen J. F., Liu Y. M., Mao D. K., Ma D., *Chem. Commun.*, **2017**, *53*, 8739—8742
- [15] Zheng X. L., Lei S. N., Gao Z. K., Dong X. Y., Xiao H. Y., Liu W. M., Tung C. H., Wu L. Z., Wang P. F., Cong H., *Chem. Sci.*, **2023**, *14*, 3523—3530
- [16] Yao S. Y., Yue Y. X., Ying A. K., Hu X. Y., Li H. B., Cai K., Guo D. S., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2022**, *62*, e202213578
- [17] Song S Q., Zhang H Z., Liu Y. *Acc. Chem. Res.*, **2024**, *5*, 1109—1120
- [18] Wu Q., Zhou Z. X., Xu L., Zhong H. C., Xiong B., Ren T. B., Li Z., Yuan L., Zhang X. B., *Sci. Adv.*, **2024**, *10*, eadp8719
- [19] Cai C. Y., Wu S. G., Zhang Y. F., Li F. F., Tan Z. J., Dong S. Y., *Nat. Commun.*, **2024**, *15*, 3929—3938
- [20] Xu J. Y., Lu P. P., Zhao J., Zhao X., Tian W. J., Ming W. H., Ren L. Q., *J. Colloid Interface Sci.*, **2025**, *680*, 139—150
- [21] Xia D. Y., Wang P., Ji X. F., Khashab N. M., Sessler J. L., Huang F. H., *Chem. Rev.*, **2020**, *120*, 6070—6123
- [22] Liu A., Yang Y. W., *Chem. Commun.*, **2025**, *61*, 13827—13840
- [23] Luo J. D., Xie Z. L., Lam J. W. Y., Cheng L., Tang B. Z., Chen H. Y., Qiu C. F., Kwok H. S., Zhan X. W., Liu Y. Q., Zhu D. B., *Chem. Commun.*, **2001**, 1740—1741
- [24] Wu Q., Zhou Z. X., Xu L., Zhong H. C., Xiong B., Ren T. B., Li Z., Yuan L., Zhang X. B., *Sci. Adv.*, **2024**, *10*, 1—17
- [25] Shen X. Y., Lu K., Ren Y. J., He Z. J., Chen Y. L., Zhou M., *ACS Appl. Polym. Mater.*, **2024**, *6*, 6121—6129
- [26] Yan H. W., He Y. L., Wang D., Han T., Tang B. Z., *Aggregate*, **2023**, *4*, e331
- [27] Hu J. P., Tao S. P., Lin Q., Yao H., Zhang Y. M., Wei T. B., *Dyes Pigm.*, **2024**, *227*, 112155
- [28] Song N., Chen D. X., Qiu Y. C., Yang X. Y., Xu B., Tian W. J., Yang Y. W., *Chem. Commun.*, **2014**, *50*, 8231—8234
- [29] Zhang M. M., Yin S. C., Zhang J., Zhou Z. X., Saha M. L., Lu C. J., Stang P. J., *Proc. Natl. Acad. Sci.*, **2017**, *114*, 3044—3049
- [30] Li Y. F., Lou X. Y., Wang C. Y., Yan W., Jia Y., Lin Q., Yang Y. W., *Chin. Chem. Lett.*, **2022**, *34*, 107877
- [31] Zhang Q., Zhang Y. M., Yao H., Wei T. B., Shi B. B., Lin Q., *Polym. Chem.*, **2021**, *12*, 2001—2008
- [32] Yao X. K., Huang P., Nie Z. H., *Prog. Polym. Sci.*, **2019**, *93*, 1—35
- [33] Guo D. S., Liu Y., *Chem. Soc. Rev.*, **2012**, *41*, 5907—5921
- [34] Takahiro K., Tada-aki Y., Tomoki O., *Acc. Chem. Res.*, **2018**, *51*, 1656—1666
- [35] Zhang R., Yu Z. Y., Zhang H. Y., Liu Y., *Chin. Chem. Lett.*, **2026**, *37*, 111633
- [36] Lei Z., Li S., Sun P. A., Chen Y., Zhang X. J., Liu Y., *Adv. Sci.*, **2026**, *0*, e22017

- [37] Li G. L., Yang X. Z., Zhu R. X., Liu H., Yu S. S., Xing L. B., *Dyes Pigm.*, **2025**, *240*, 112860
- [38] Wang H., Jones L. O., Zhao T., Hwang I., Lynch V. M., Khashab N. M., Schatz G. C., Page Z. A., Sessler J. L., *Chem. Sci.*, **2023**, *14*, 4120—4125
- [39] Hao M., Sun G. P., Zuo M. Z., Xu Z. Q., Chen Y., Hu X. Y., Wang L. Y., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2019**, *59*, 10095—10100
- [40] Wang H., Tang J., Deng H. T., Tian Y., Lin Z., Cui J. X., Chen J., *J. Mater. Chem. C*, **2023**, *11*, 15945—15951
- [41] Pan J. K., Duan Q. X., Lai Z. Q., Fu Y. Z., Wang B. B., Lu C., *Anal. Chem.*, **2025**, *97*, 14013—14021
- [42] Xu S. Q., Zhang X., Nie C. B., Pang Z. F., Xu X. N., Zhao X., *Chem. Commun.*, **2015**, *51*, 16417—16420
- [43] Shellaiah M., Sun K. W., *Biosensors*, **2022**, *12*, 550—578
- [44] Lee H., Park H., Ryu D. Y., Jang W. D., *Chem. Soc. Rev.*, **2023**, *52*, 1947—1974
- [45] Liu Y. L., Huang Z. H., Liu K., Kelgtermans H., Dehaen W., Wang Z. Q., Zhang X., *Polym. Chem.*, **2014**, *5*, 53—56
- [46] Sun N. N., Xiao X., Jiang J. Z., *Polym. Chem.*, **2015**, *6*, 5015—5020
- [47] Wang B. B., Liu Y. H., Chen X. Q., Liu X. T., Liu Z. Y., Lu C., *Chem. Soc. Rev.*, **2024**, *53*, 10189—10215
- [48] Han W. W., Tian H. L., Qiang T. T., Wang H., Wang P., *Chem. Eur. J.*, **2024**, *30*, e202303569
- [49] Duan Z. Z., Xu F. F., Huang X. H., Qian Y. C., Li H., Tian W., *Macromol. Rapid Commun.*, **2021**, *43*, 2100775
- [50] Zhou X. L., Zhang H. Z., Liu Y., *Chem. Sci.*, **2024**, *15*, 18259—18271
- [51] Liu Z. X., Liu Y., *Chem. Soc. Rev.*, **2022**, *51*, 4786—4827
- [52] Hu J. H., Huang Y., Redshaw C., Tao Z., Xiao X., *Coord. Chem. Rev.*, **2023**, *489*, 215194
- [53] Yu J., Yu H. J., Niu J., Lei Z., Liu Y., *Nano Lett.*, **2024**, *24*, 16124—16131
- [54] Nag R., Rao C. P., *Chem. Commun.*, **2022**, *58*, 6044—6063
- [55] Chen Y. Y., Jiang X. M., Gong G. F., Yao H., Zhang Y. M., Wei T. B., Lin Q., *Chem. Commun.*, **2020**, *57*, 284—301
- [56] Zhang N., Li Y., Zhang W., Liu Y. L., Pei Y. J., Zhao J., Ning P., Li K., *J. Mater. Chem. A*, **2025**, *13*, 11732—11748
- [57] Rao S. J., Zhang Q., Mei J., Ye X. H., Gao C., Wang Q. C., Qu D. H., Tian H., *Chem. Sci.*, **2017**, *8*, 6777—6783
- [58] Gibson H. W., Shen Y. X., Bheda M. C., Gong C., *Polymer*, **2014**, *55*, 3202—3211
- [59] Sheng Y. S., Shen Y. H., Xie Y. T., Tian X. Q., Hu X. Y., *Mater. Today Chem.*, **2025**, *48*, 103014
- [60] Xiao T. X., Wang J., Shen Y., Bao C., Li Z. Y., Sun X. Q., Wang L. Y., *Chin. Chem. Lett.*, **2020**, *32*, 1377—1380
- [61] Bai W., Wang Z. Y., Tong J. Q., Mei J., Qin A. J., Sun J. Z., Tang B. Z., *Chem. Commun.*, **2015**, *51*, 1089—1091
- [62] Wang X. R., Hu J. M., Liu T., Zhang G. Y., Liu S. Y., *J. Mater. Chem.*, **2012**, *22*, 8622—8628
- [63] Li H., Duan Z. Z., Yang Y., Xu F. F., Chen M. F., Liang T. X., Bai Y., Li R. Q., *Macromolecules*, **2020**, *53*, 4255—4263
- [64] Liang G. D., Ren F., Gao H. Y., Wu Q., Zhu F. M., Tang B. Z., *ACS Sens.*, **2016**, *1*, 1272—1278
- [65] Duan Q. X., Pan J. K., Jia Y. X., Fu Y. Z., Wang B. B., Lu C., *Anal. Chem.*, **2025**, *97*, 15274—15281
- [66] Chen X. H., Gao H. Q., Deng Y. Y., Jin Q., Ji J., Ding D., *ACS Nano*, **2020**, *14*, 5121—2134
- [67] Zhao Q., Chen Y., Liu Y., *Chin. Chem. Lett.*, **2018**, *29*, 84—86
- [68] Liu J., Sheng J. H., Shao L. H., Zheng Q. Z., Li W. T., Chen X. H., Mao L. Q., Wang M., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2021**, *60*, 26740—26746
- [69] Zhang Y., Zhang G. W., Xiao X., Li Q., Tao Z., *Coord. Chem. Rev.*, **2024**, *514*, 215889
- [70] Zúñiga Núñez D., Mura F., Mariño Ocampo N., Zúñiga B., Robinson Duggon J., Zamora R. A., Poblete H., Aspée A., Fuentealba D., *Dyes Pigm.*, **2024**, *229*, 112290
- [71] Cen R., Liu M., Liu C., Leng Q. H., Ren Q., Tao Z., Xiao X., *ACS Mater. Lett.*, **2024**, *6*, 1992—1998
- [72] Sayed M., Maity D. K., Pal H., *J. Photochem. Photobiol. A Chem.*, **2023**, *445*, 115088
- [73] Wang Y., Ma C. Q., Li X. L., Dong R. Z., Liu H., Wang R. Z., Yu S. S., Xing L. B., *J. Mater. Chem. A*, **2023**, *11*, 2627—2633
- [74] Wu Y. F., Hua H. J., Wang Q. C., *New J. Chem.*, **2018**, *42*, 8320—8324
- [75] Liu M., Cen R., Zhao J., Yu Z. C., Chen L. X., Li Q., Tao Z., Xiao X., *Sep. Purif. Technol.*, **2023**, *304*, 122342
- [76] Li Q. F., Zhang P. J., Wang P. X., Yan C. C., Wang K. G., Yang W. N., Dang D. F., Cao L. P., *Aggregate*, **2024**, *6*, e676
- [77] Wang W. Z., Yang T. Y., Shen L., Cui Z. Y., Qu H. Y., Li Z. T., Zhang M., Yu S. B., Wu G. L., Li F., *Adv. Mater.*, **2025**, *38*, e13006
- [78] Bai H. T., Liu Z. Y., Zhang T. F., Du J., Zhou C. C., He W., Chau J. H. C., Kwok R. T. K., Lam J. W. Y., Tang B. Z., *ACS Nano*, **2020**, *14*, 7552—7563
- [79] Zhang K. D., Tian J., Hanifi D., Zhang Y. B., Sue A. C. H., Zhou T. Y., Zhang L., Zhao X., Liu Y., Li Z. T., *J. Am. Chem. Soc.*, **2013**, *135*, 17913—17918
- [80] Yin C. J., Yan Z. A., Yan R. J., Xu C., Ding B. B., Ji Y. H., Ma X., *Adv. Funct. Mater.*, **2024**, *34*, 2316008
- [81] Yan M., Liu X. B., Gao Z. Z., Wu Y. P., Hou J. L., Wang H., Zhang D. W., Liu Y., Li Z. T., *Org. Chem. Front.*, **2019**, *6*, 1698—1704
- [82] Du H. Z., Zhao M. Y., Lang X. H., Li X. Y., Zhao H., *Chem. Commun.*, **2024**, *60*, 7598—7601
- [83] Yang X. Z., Zhu R. X., Zhu R. Y., Liu H., Yu S. S., Xing L. B., *J. Colloid Interface Sci.*, **2024**, *658*, 392—400
- [84] Zhang S. L., Zhou H., Zhang L., Zhu C. Q., Du X. Y., Wang L. J., Chen H. Y., Liu J., *Spectrochim. Acta. A Mol. Biomol. Spectrosc.*, **2024**, *310*, 123923
- [85] Wang W. J., Qi B., Yu X., Li W. Z., Yang Z. H., Zhang H. B., Liu S. M., Liu Y., Wang X. Q., *Adv. Funct. Mater.*, **2020**, *30*, 2004452

- [86] Wang L. L., Sun Z., Ye M. M., Shao Y., Fang L., Liu X. W., *Polym. Chem.*, **2016**, *7*, 3669—3673
- [87] Zhang W., Luo Y., Zhu P. H., Ni X. L., Redshaw C., Tao Z., Xiao X., *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2022**, *14*, 37068—37075
- [88] Mironova D., Bogdanov I., Akhatova A., Sultanova E., Garipova R., Khannanov A., Burilov V., Solovieva S., Antipin I., *Int. J. Mol. Sci.*, **2023**, *24*, 16663
- [89] Zhao J. J., Xia X. Y., Jiang J. C., Wu X., Wan H. B., Xu Q. F., Lu J. M., *Sep. Purif. Technol.*, **2024**, *343*, 126992
- [90] Sharma V. S., Vishwakarma V. K., Shrivastav P. S., Ammathnadu Sudhakar A., Sharma A. S., Shah P. A., *ACS Omega*, **2022**, *7*, 45752—45796
- [91] Long Y. J., Han X. N., Han Y., Chen C. F., *Chin. Chem. Lett.*, **2025**, *36*, 110600
- [92] Yao X. Y., Ma X., Tian H., *J. Mater. Chem. C*, **2014**, *2*, 5155—5160
- [93] Feng H. T., Li Y. Y., Duan X. C., Wang X. X., Qi C. X., Lam J. W. Y., Ding D., Tang B. Z., *J. Am. Chem. Soc.*, **2020**, *142*, 15966—15974
- [94] Cao Z. Q., Yang Z., Wang W., Li P., Sun Y., An W. K., Liu G. X., Zheng X., Niu C. Y., Rao S. J., Zhang W. Y., *Chin. Chem. Lett.*, **2025**, *42*, 112104
- [95] Dhara S. R., Saha R., Baildya N., Acharya K., Bhattacharya A., Ghosh K., *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2024**, *16*, 7275—7287
- [96] Li X. X., Zhang Q. N., Dang X. M., Cui F. Y., Li Z. Y., Sun X. Q., Xiao T. X., *Energy Adv.*, **2024**, *3*, 1672—1677
- [97] Wu J., Liang C. Y., Zhao J. Y., Zuilhof H., Zhao H. X., *Polym. Chem.*, **2024**, *15*, 2773—2779
- [98] Qin H. Y., Shan X. T., Hou Y. T., Li H. Q., Han H. J., Xie M. R., Liao X. J., *Macromolecules*, **2024**, *57*, 5421—5428
- [99] Song N., Chen D. X., Xia M. C., Qiu X. L., Ma K., Xu B., Tian W. J., Yang Y. W., *Chem. Commun.*, **2015**, *51*, 5526—5529
- [100] Wang P., Liang B. C., Xia D. Y., *Inorg. Chem.*, **2019**, *58*, 2252—2256
- [101] Yao Q. F., Lü B. F., Ji C. D., Cai Y., Yin M. Z., *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2017**, *9*, 36320—36326
- [102] Wu J., Sun S., Feng X. Q., Shi J. B., Hu X. Y., Wang L. Y., *Chem. Commun.*, **2014**, *50*, 9122—9125
- [103] Wang Y., Lv M. Z., Song N., Liu Z. J., Wang C. Y., Yang Y. W., *Macromolecules*, **2017**, *50*, 5759—5766
- [104] Jia Y., Guan W. L., Liu J., Hu J. P., Shi B. B., Yao H., Zhang Y. M., Wei T. B., Lin Q., *Chin. Chem. Lett.*, **2022**, *34*, 108082
- [105] Yao H., Wang J. W., Niu Y. B., Yang B. H., Cao W. Y., Yang F. X., Qin S. N., Wei T. B., Lin Q., *Talanta*, **2024**, *279*, 126607
- [106] Chen Z. N., Zhang L. P., Wu H. L., Qi Q. Y., Yan M., Tian J., Yang G. Y., Li Z. T., Yang B., *Chem. Sci.*, **2024**, *15*, 13191—13200
- [107] Yang C. T., Wang D. D., Chen S., Yang J. M., He J. N., Zhang J. H., Liu X. Q., Zhang J., Zhang L., Zhao Y., *Chin. Chem. Lett.*, **2025**, *36*, 110820
- [108] Li X., Shen M. L., Yang J., Liu L. L., Yang Y. W., *Adv. Mater.*, **2024**, *36*, 2313317
- [109] Zhang K., Lou X. Y., Wang Y., Huan W. W., Yang Y. W., *Chin. Chem. Lett.*, **2025**, *36*, 110464
- [110] Wang K. Y., Zhang R. B., Song Z. J., Zhang K. T., Tian X. Q., Pangannaya S., Zuo M. Z., Hu X. Y., *Adv. Sci.*, **2023**, *10*, 2206897
- [111] Lahiri H., Basu K., *Biosensors*, **2025**, *15*, 130—149
- [112] Guo C. X., Sedgwick A. C., Hirao T., Sessler J. L., *Coord. Chem. Rev.*, **2021**, *427*, 213560
- [113] Chakraborty T., Yadav D., Bedar A., Joshi R., Kumar Pandey M., Saxena S., Shukla S., *Sep. Purif. Technol.*, **2025**, *356*, 129725
- [114] Gao W. X., Wang Z. B., Li Q., Liu W. F., Guo H., Shang L., *Anal. Chem.*, **2025**, *97*, 11249—11258
- [115] Wang X. R., Lin W. X., Lu Y. L., Kuck D., Xu W. R., *R. Soc. Open Sci.*, **2024**, *11*, 240664
- [116] Zhou M., Li L., Xie W. S., He Z. J., Li J., *Macromol. Rapid Commun.*, **2021**, *42*, e2100248
- [117] Dai D. H., Li Z., Yang J., Wang C. Y., Wu J. R., Wang Y., Zhang D. M., Yang Y. W., *J. Am. Chem. Soc.*, **2019**, *141*, 4756—4763
- [118] Shao L., Sun J. F., Hua B., Huang F. H., *Chem. Commun.*, **2018**, *54*, 4866—4869
- [119] Cao S. P., Shao J. X., Abdelmohsen L. K. E. A., van Hest J. C. M., *Aggregate*, **2021**, *3*, e128
- [120] Liang G. D., Lam J. W. Y., Qin W., Li J., Xie N., Tang B. Z., *Chem. Commun.*, **2014**, *50*, 1725—1727
- [121] Chu N., Cong L. L., Yue J., Xu W. Q., Xu S. P., *ACS Omega*, **2022**, *7*, 34268—34277
- [122] Kaur J., Mirgane H. A., Patil V. S., Ahlawat G. M., Bhosale S. V., Singh P. K., *J. Mater. Chem. C*, **2024**, *12*, 3786—3796
- [123] Guo L. L., Xu D. Z., Huang L., Liu M. Y., Huang H. Y., Tian J. W., Jiang R. M., Wen Y. Q., Zhang X. Y., Wei Y., *Mater. Sci. Eng., C*, **2018**, *85*, 233—238
- [124] Zhang W., Luo Y., Zhao J., Lin W. H., Ni X. L., Tao Z., Xiao X., Xiao C. D., *Sensors Actuators B: Chem.*, **2022**, *354*, 131189
- [125] Saji V. S., *Chem. Rec.*, **2022**, *22*, e202200053
- [126] Yang M. M., Yang K., Gao B. L., Wang P., Li T. J., Zheng Y., Pei Y. X., Pei Z. C., Lv Y. H., *Chem. Commun.*, **2022**, *58*, 11147—11150
- [127] Lin Q., Wang Z. H., Huang T. T., Wei T. B., Yao H., Zhang Y. M., *J. Mater. Chem. C*, **2021**, *9*, 3863—3870
- [128] He L. P., Liu X. N., Liang J. J., Cong Y., Weng Z. Y., Bu W. F., *Chem. Commun.*, **2015**, *51*, 7148—7151

(Ed.: F, K)