

# 聚集诱导发光树枝状分子的研究进展

李伟健, 徐小琴, 王 威, 杨海波

(华东师范大学化学与分子工程学院, 上海 200062)

**摘要** 传统有机发光材料在聚集态下常因 $\pi$ - $\pi$ 堆积导致荧光猝灭, 严重制约了其固态应用性能. 聚集诱导发光现象(AIE)的发现为解决这一难题提供了革命性思路, 但聚集诱导发光小分子仍存在功能单一、结构调控性有限等问题. 因此, 将聚集诱导发光单元与具有精确三维拓扑结构的树枝状分子相结合, 发展聚集诱导发光树枝状分子, 成为实现高效固态发光、多功能集成及智能响应的重要策略. 本文综合评述了该领域的最新进展, 重点聚焦以四苯基乙烯和9,10-二苯乙炔基蒽为核心代表的两类体系. 通过分析其可控合成策略、多尺度结构表征方法及构效关系, 揭示了树枝状分子骨架的精确结构如何通过限制分子内运动显著提升荧光量子产率、调控发光颜色, 并赋予材料优异的聚集诱导发光性能. 评述了引入轮烷单元实现的动态响应特性, 及其在人工光捕获系统、圆偏振发光和智能信息加密等方面的创新应用. 聚集诱导发光树枝状分子通过结构精确设计, 不仅能有效克服聚集导致的荧光猝灭效应, 更能实现发光性能的调控与多重功能的协同集成. 最后, 探讨了该领域在精准合成、动态行为机理解析及生物医学应用转化等方面面临的挑战, 展望了未来发展趋势, 为新一代高性能、智能化发光材料的设计与开发提供了重要参考.

**关键词** 树枝状分子; 轮烷树枝状分子; 聚集诱导发光; 光捕获系统; 圆偏振发光

中图分类号 O625; O631 文献标志码 A doi: 10.7503/ejcu20260003

## Recent Advances in AIE-active Dendrimers

LI Weijian, XU Xiaoqin, WANG Wei, YANG Haibo\*

(School of Chemistry and Molecular Engineering, East China Normal University, Shanghai 200062, China)

**Abstract** Conventional organic luminescent materials often suffer from fluorescence quenching due to  $\pi$ - $\pi$  stacking in the aggregated state, severely limiting their performance in solid-state applications. The discovery of aggregation-induced emission (AIE) has provided a revolutionary approach to addressing this challenge. However, small-molecule AIE materials still face issues such as single functionality and limited structural tunability. To overcome these limitations, integrating AIE units with dendrimers featuring precise three-dimensional topologies, thus developing AIE-active dendrimers, has emerged as an important strategy for achieving efficient solid-state luminescence, multi-functional integration, and stimuli-responsive behavior. This review systematically summarizes recent progress in this field, with a focus on two representative systems: tetraphenylethene (TPE) and 9, 10-distyrylanthracene (DSA). By examining their controllable synthesis strategies, multi-scale structural characterization methods, and structure-activity relationships, we elucidate how the precise dendritic framework can significantly enhance fluorescence quantum yield, tune emission color, and endow materials with excellent AIE performance by restricting intramolecular motion. Special emphasis is placed on the dynamic responsive properties enabled by the incorporation of rotaxane units, as well as their innovative applications in artificial light-harvesting systems, circularly polarized luminescence, and intelligent information encryption. Through precise structural design, AIE-active dendrimers not only effectively

收稿日期: 2026-01-01. 网络首发日期: 2026-02-05.

联系人简介: 杨海波, 男, 博士, 教授, 主要从事超分子化学方面的研究. E-mail: hbyang@chem.ecnu.edu.cn

基金项目: 国家自然科学基金(批准号: 92356307)和国家重点研发计划项目(批准号: 2021YFA1501600)资助.

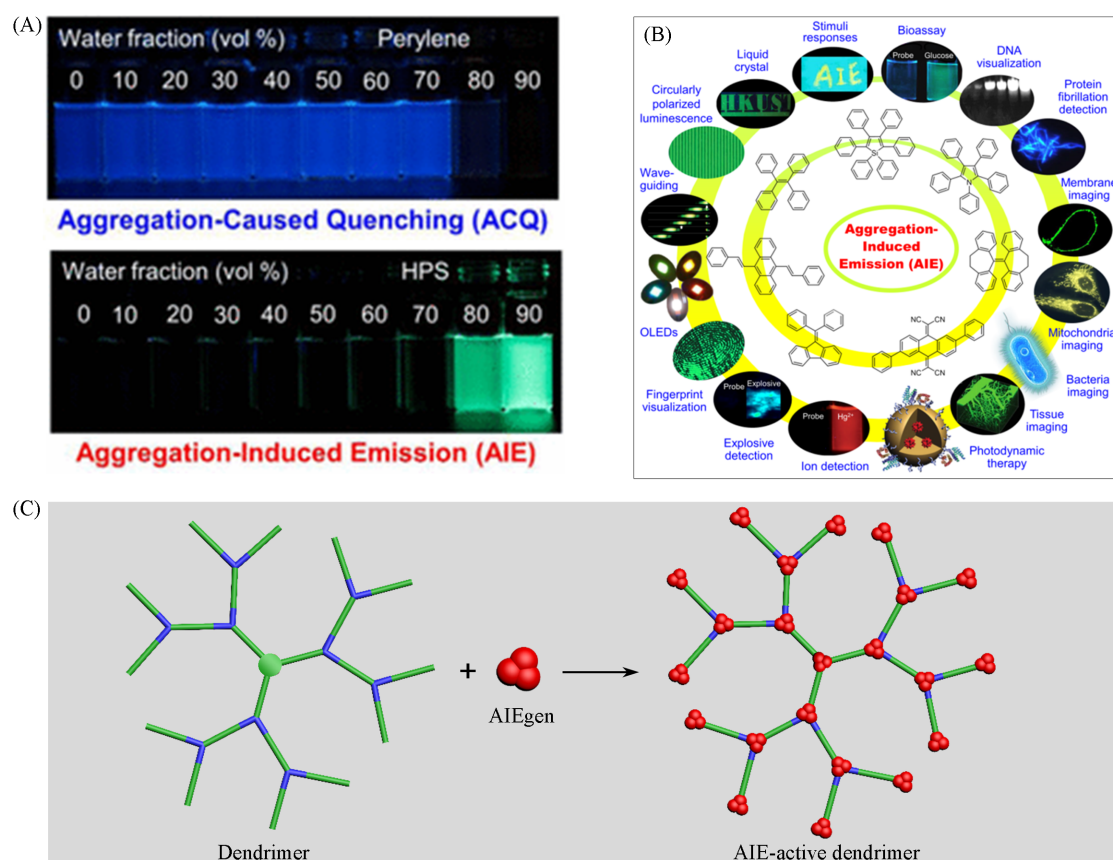
Supported by the National Natural Science Foundation of China(No.92356307), and the National Key Research and Development Program of China(No.2021YFA1501600).

mitigate aggregation-caused quenching but also enable rational modulation of luminescent properties and synergistic integration of multiple functions. Finally, current challenges in precision synthesis, mechanistic understanding of dynamic behaviors, and translation into biomedical applications are outlined, and future development trends are discussed. This review aims to provide a valuable reference for the design and development of next-generation high-performance and intelligent luminescent materials.

**Keywords** Dendrimer; Rotaxane dendrimer; Aggregation-induced emission; Light-harvesting system; Circularly polarized luminescence

自2001年唐本忠等<sup>[1]</sup>首次提出“聚集诱导发光”(Aggregation-induced emission, AIE)概念以来,这一颠覆性的光物理现象为传统发光材料研究开辟了全新范式. AIE理论的核心突破在于彻底解决了聚集导致荧光猝灭(Aggregation-caused quenching, ACQ)这一长期困扰科学界的难题,通过分子内运动受限机制实现了“越聚集越亮”的反常现象<sup>[2-4]</sup>. 近年来,以四苯基乙烯(TPE)、六苯基噻咯(HPS)和9,10-二苯乙炔基蒽(DSA)为代表的各类AIE分子不断涌现,推动着荧光传感、生物成像和光电器件等领域取得突破性进展[图1(A)和(B)]<sup>[5-7]</sup>. 值得注意的是,AIE概念与大分子体系的结合催生了新一代功能性发光材料——AIE大分子<sup>[8-12]</sup>. 与传统AIE小分子荧光材料相比,AIE大分子具有结构可精确调控、溶解性能优异、加工适应性更强以及发光效率更高等突出优势,这些特性使其在实际应用中显示出前所未有的潜力,成为当前材料科学领域最具活力的研究方向之一<sup>[13-15]</sup>. 随着研究的深入,科学家们正致力于开发具有动态响应特性的智能AIE大分子体系,以满足日益复杂的功能需求<sup>[16-18]</sup>.

在众多大分子体系中,树枝状分子以其独特的高度支化星形结构和精准可控的拓扑特征而备受关注<sup>[19-21]</sup>. 这类三维纳米级大分子具有良好的单分散性和精确的代数可控性,其结构从核心向外呈现规



**Fig. 1** Fluorescence photographs of ACQ molecules and AIEgens(A), typical AIEgens and their diverse applications(B)<sup>[5]</sup>, and cartoon representation of AIE-active dendrimers(C)

(A, B) Copyright 2015, American Chemical Society.

律的层级分支,形成独特的纳米分子.树枝状分子的合成主要通过发散法(从核心向外逐代增长)和收敛法(从外围向中心构筑)两种经典方法实现,这两种方法各有优劣,并可根据目标结构灵活选择.这种精准可控的合成策略使得表面官能团的数量和分布可以被精确调控,从而使树枝状分子具有结构可设计性<sup>[22,23]</sup>.这种结构精确性不仅使其成为研究结构-性能关系的理想模型,更为多功能集成提供了完美平台.在生物医学领域,树枝状分子已被证明具有良好的生物相容性和高效的细胞穿透能力<sup>[24,25]</sup>;在催化领域,其受限的纳米空腔为催化剂提供了独特的微环境<sup>[26,27]</sup>;在传感领域,多重识别位点能够实现信号的协同放大效应<sup>[28,29]</sup>.然而,传统的荧光标记树枝状分子往往面临高代数下染料分子ACQ的难题,这为AIE概念的引入提供了绝佳契机<sup>[30]</sup>.

将AIE单元引入树枝状分子骨架不仅为解决传统荧光树枝状分子的ACQ问题提供了创新方案,而且创造了一类兼具优异发光性能和多功能特性的新型智能发光材料[图1(C)]<sup>[31-33]</sup>.值得注意的是,AIE单元的引入并未从根本上改变树枝状分子的经典合成范式(发散法或收敛法),但对其合成设计提出了新的要求:AIE单元往往需要被精确地定位在树枝状分子的核心、外围或枝杈等特定位置,以实现对分子内运动的有效限制;同时,为避免破坏AIE单元的光物理特性,需要选择条件温和、选择性高的偶联反应.这种融合的核心优势在于两者特性的完美互补:树枝状分子的刚性三维框架能够有效限制AIE单元的分子内运动,显著增强发光效率;而AIE单元则为树枝状分子提供了高效稳定的荧光信号输出能力.与线性AIE聚合物相比,AIE树枝状分子具有更加规整的三维结构,AIE单元在空间中的分布可以被精确控制,这为研究AIE效应的空间依赖性提供了独特机会.更为重要的是,树枝状分子表面丰富且可精确调控的官能团使得多种功能模块(如靶向配体、药物分子、响应性单元)可以同时引入,构建真正意义上的多功能集成系统<sup>[34]</sup>.通过将刺激响应性基团与AIE单元协同设计,人们已经开发出对pH值、温度、光以及酶等多种刺激具有灵敏响应能力的智能AIE树枝状分子,这些材料在可控药物释放、环境响应成像和自适应传感等领域展现出巨大应用潜力<sup>[35-37]</sup>.

本文系统总结了近十年来聚集诱导发光树枝状分子领域的重要研究进展,深入探讨了这一交叉学科方向的发展脉络与前沿动态.本文将重点分析以四苯基乙烯(TPE)和9,10-二苯乙炔基蒽(DSA)为代表的两类主要AIE单元与不同树枝状骨架的结合体系,综合评述其合成策略、结构表征方法及性能调控机制.特别关注AIE树枝状分子的结构精确性如何影响其发光行为,包括荧光量子产率、发射波长及激发态寿命等关键光物理参数的变化规律.同时,系统梳理这类材料在生物成像、化学传感、人工光捕获系统和圆偏振发光等领域的创新应用.针对近年来兴起的AIE轮烷树枝状分子这一前沿方向,本文将深入探讨机械互锁结构赋予的动态响应特性及其在分子机器人和智能材料中的应用潜力.最后,本文分析了该领域当前面临的关键挑战,包括大规模精准合成的实现、结构-性能关系的深入理解、体内行为的系统评价等方面,并对未来发展趋势进行展望,特别是在精准医疗、环境监测和智能响应材料等新兴领域的应用前景,以便为推动AIE树枝状分子从基础研究走向实际应用提供理论指导和技术参考.

## 1 四苯基乙烯功能化的树枝状分子

在AIE材料体系中,四苯基乙烯及其衍生物占据着独一无二的核心地位.这种分子结构简单却蕴含着丰富的科学内涵——4个苯环围绕中心乙烯键的自由旋转,在稀溶液中通过非辐射跃迁耗散能量,而在聚集状态下因分子内旋转受限而点亮荧光.这一经典的光物理机制,使TPE成为研究AIE现象典型的分子模型之一.当科研工作者探索AIE与树枝状分子的交叉领域时,TPE的研究价值愈发凸显.首先,TPE分子是研究AIE机制的经典体系之一,其相关合成化学、光谱学和光物理机理的研究也较为成熟.这种深厚的知识积累为TPE功能化树枝状分子的理性设计提供了坚实的理论基础.其次,TPE的苯环可轻松进行多位点功能化,通过引入不同取代基可精确调控其溶解性、发光波长及空间构型等性质,这种灵活性使其能够适应树枝状分子复杂的空间结构要求.再者,TPE体系相对简单的结构和明确的构效关系,使其成为验证新合成策略、探索结构-性能规律和建立表征方法的理想起点.在

众多 AIE 构筑单元(如六苯基噻咯和氰基二苯乙烯等)中, TPE 功能化树枝状分子的研究较为系统深入, 积累了丰富的实验数据和理论认识. 这些研究不仅揭示了树枝状分子结构(代数、刚性核及表面官能化)对 AIE 效应的精细调控规律, 更开创了这类荧光材料在化学传感和生物成像等领域的应用先河. 从简单到复杂, 从基础到应用, TPE 体系的研究经验为理解更复杂的 AIE 树枝状分子体系提供了方法论基础.

Li 等<sup>[38]</sup>提出了一种基于非共价相互作用的分子胶策略, 利用经典的聚酰胺-胺型(PAMAM)树枝状分子表面的氨基与羧基修饰的 TPE 之间的静电相互作用, 自组装形成高荧光 AIE 树枝状分子纳米颗粒 D1. 该合成策略具有简便、可逆及可调的优势, 避免了繁琐的共价合成与纯化步骤, 为构建结构动态可控的 AIE 超分子组装体提供了新范式. 在结构表征与组装机制方面, 他们通过傅里叶变换红外光谱证实了羧酸盐离子对(约 1560 和 1422  $\text{cm}^{-1}$ )的形成, 在核磁共振氢谱中 PAMAM 末端氨基相邻的亚甲基氢的吸收峰向低场位移, 共同验证了铵盐-羧酸盐离子对的静电相互作用是组装的主要驱动力. 动态光散射和扫描电子显微镜结果表明, 当氨基与羧基的摩尔比为 1:1 时, 可形成尺寸均一、单分散性良好的球形纳米颗粒. 组装过程与荧光强度高度相关, 当氨基与羧基摩尔比偏离 1:1 时, 组装体荧光随之减弱, 体现了结构有序性决定发光性能的构效关系[图 2(A)]. 该工作系统揭示了 PAMAM 代数对 AIE 发光行为的阶梯式增强效应, 随着 PAMAM 代数从第一代增至第二代, 所得 AIE 树枝状分子组装体在甲醇分散液中的绝对荧光量子产率从极低值跃升至 42%, 并在第二代至第四代保持平台; 固态荧光量子产率从 TPE 单元的 22% 提升至第四代 AIE 树枝状分子组装体的 64%. 这一规律表明至少需要一定数量的末端氨基才能形成结构紧密的组装体, 从而实现对 TPE 单元苯环旋转的充分限制, 最大程度抑制非辐射跃迁. 此外, 组装体的发光具有可逆刺激响应性, 加入三氟乙酸可破坏静电作用导致组装解离与荧光猝灭, 而加碱后可部分恢复, 展现了动态调控能力[图 2(B)和(C)]. 所得 AIE 树枝状分子组装体凭借其高量子产率、优异的光稳定性和低细胞毒性, 成功用于 HeLa 细胞的细胞质选择性荧光成像, 展示了其在生物成像领域的潜力. 这不仅丰富了 AIE 树枝状分子的构建方法学, 也为设计智能响应型荧光

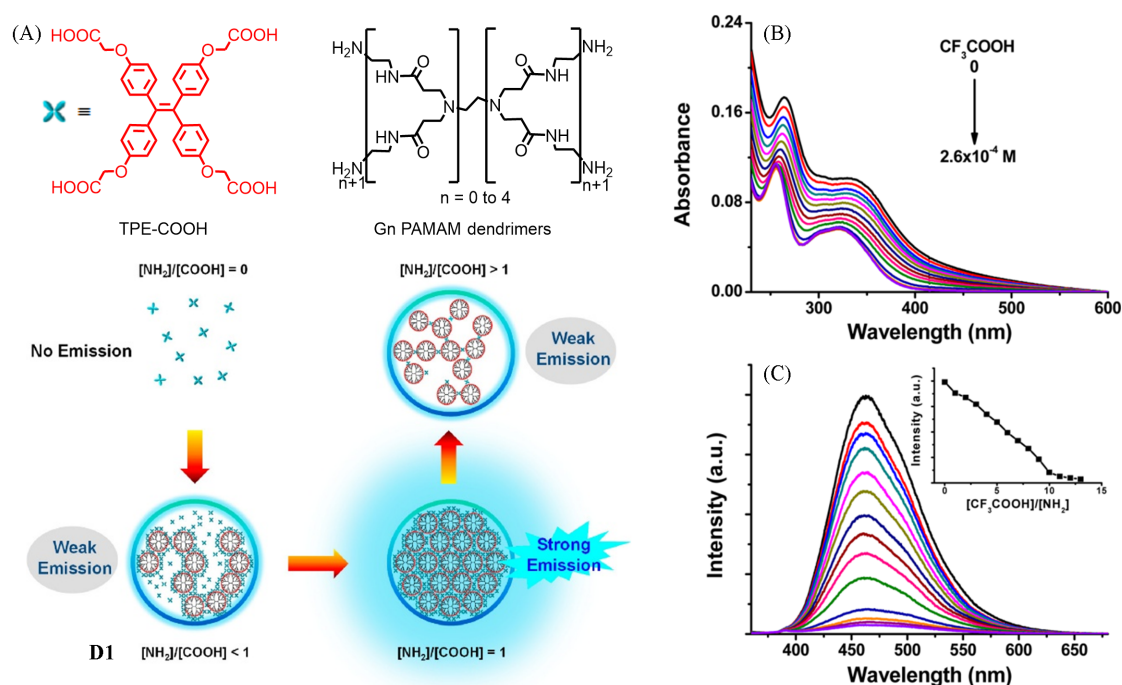


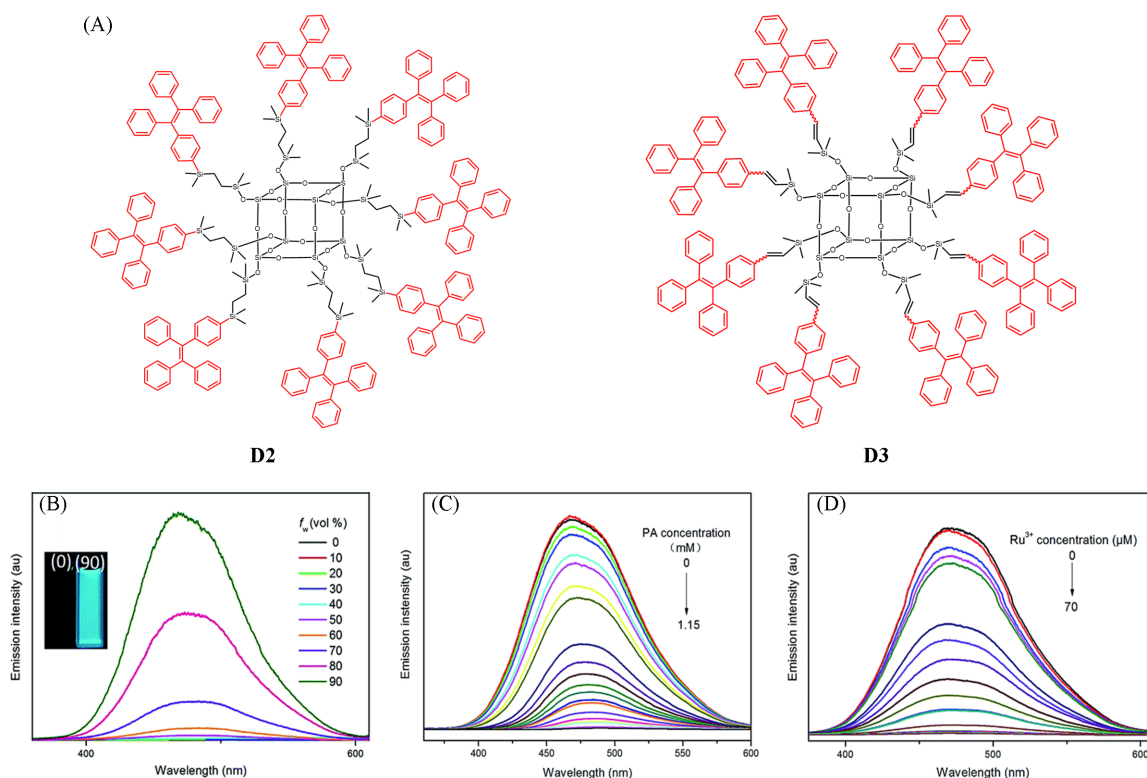
Fig. 2 Schematic illustration for the formation of the AIE-active dendrimer D1 via self-assembly of the G4-PAMAM dendrimer and TPE-COOH AIEgen(A), absorption(B) and fluorescence(C) spectra of D1 in methanol dispersion during addition of  $\text{CF}_3\text{COOH}$ <sup>[38]</sup>

Inset in (C): plot of the fluorescence intensity at 464 nm versus  $[\text{CF}_3\text{COOH}]/[\text{NH}_2]$ .

Copyright 2015, American Chemical Society.

探针和生物成像材料提供了重要的理论与实验依据。

不同于通过非共价键构建 AIE 树枝状分子的策略, Li 等<sup>[39]</sup>报道了一类基于笼型聚倍半硅氧烷 (POSS) 核心的 TPE 功能化的 AIE 大分子, 为理解 AIE 树枝状分子的结构-性能关系提供了范例. 其合成策略采用高效的硅氢加成反应, 将 8 个 TPE 单元共价连接于 POSS 核心的 8 个顶点, 实现了三维空间内发光单元的高度规整排列[图 3(A)]. 这种精确的合成策略确保了分子结构的明确性和单分散性, 并通过核磁共振氢谱、核磁共振碳谱、核磁共振硅谱、质谱及傅里叶变换红外光谱等进行了全面表征, 证实了其明确的有机-无机杂化树枝状结构. 该研究的核心在于揭示了结构精确性对 AIE 行为的调控机制, 与线性或无定形聚合物不同, 这种以刚性 POSS 为内核、TPE 为外围的三维立体结构有效抑制了聚集态下的 ACQ 效应, 并极大地增强了分子内运动受限引起的 AIE 效应. POSS 核心的引入不仅将固态薄膜的荧光量子产率从 TPE 前驱体的 46.1% 显著提升至最高 55.6%, 而且赋予材料优异的热稳定性( $T_d=450\text{ }^\circ\text{C}$ ). 其发射波长(D2: 486 nm; D3: 493 nm)与 TPE 单体相比发生轻微红移, 这可归因于树枝状结构带来的轻微电子效应与聚集态微环境变化[图 3(B)]. 尽管该文未明确报道激发态寿命数据, 但从其高荧光量子效率和聚集诱导的荧光开启特性可以推断, 其激发态非辐射跃迁通道因三维刚性骨架的限制而受到有效抑制. 这种精确的三维拓扑结构在应用层面发挥了关键作用, 如 D2 与 D3 作为荧光化学传感器, 对苦味酸和  $\text{Ru}^{3+}$  离子展现出超高灵敏度和优异选择性[图 3(C)和(D)]. 其性能远超线性聚合物或小分子类似物, 原因在于: (1) 三维刚性框架提供了丰富的分子内空腔, 有利于通过多重非共价相互作用(如  $\pi$ - $\pi$  堆积、静电作用)高效捕获并富集分析物; (2) 一个树枝状分子上密集排列的 8 个 TPE 单元作为传感单元, 实现了对猝灭信号的放大效应; (3) 精确的结构确保了传感过程的可重复性与构效关系的清晰解读. 该工作深刻阐释了在 AIE 树枝状分子体系中, 通过核心(刚性无机笼)与外围(AIE 单



**Fig. 3** Chemical structures of AIE-active dendrimers D2 and D3(A), fluorescence spectra of D2 in THF-water mixtures(B) and fluorescence spectra of D2 in THF-water mixtures with 90% water content containing different amounts of PA(C) and  $\text{Ru}^{3+}$  ions(D)<sup>[39]</sup>

Inset of (B): photographs of D2 in THF and THF-water (volume ratio, 1:9) mixture taken under illumination of a handheld UV lamp.

Copyright 2015, the Royal Society of Chemistry.

元)的精确设计与共价集成,能够协同调控材料的光物理性能并创造独特的三维空间微环境,从而显著提升其在传感等领域的应用性能,为未来设计新一代高性能、功能集成的AIE材料提供了重要的结构范式与理论依据.

类似地, Wu等<sup>[40]</sup>进一步对POSS核心的TPE树枝状分子体系开展了系统深入的研究,开发了具有pH响应性的AIE树枝状分子D4与D5,其合成策略从单一的硅氢加成反应拓展为更灵活的多步模块化组装:先通过水解反应、缩合反应或点击化学反应构建胺基功能化的POSS核心骨架,再通过席夫碱反应在末端共价连接醛基化的TPE单元(TPE-CHO).该策略在实现结构精确控制的同时引入了pH响应的动态共价键,为性能调控增添了新的维度.通过核磁共振氢谱、碳谱、硅谱、质谱及凝胶渗透色谱等多种表征手段,证实了所得AIE树枝状分子具有明确的化学结构和良好的单分散性.在AIE行为调控方面,该工作进一步阐释了结构精确性与分子拓扑对发光性能的深远影响.与低代数AIE树枝状分子D4不同,高代数的D5在四氢呋喃溶液中完全不发光,而在水诱导聚集后荧光显著增强,说明其AIE效应更为显著.这归因于更高密度的刚性POSS单元更强地限制了TPE的分子内转动,有效抑制了非辐射跃迁.尽管该文中未直接报道量子产率与激发态寿命,但从其聚集态荧光强度的大幅增强及酸触发TPE解离后荧光的快速猝灭可推断,其发光行为紧密依赖于树枝状结构的完整性与聚集态的有序性.席夫碱的引入不仅赋予了材料pH响应性,也使其发光具有开关特性.在酸性条件下,席夫碱—C=N—键断裂导致TPE单元释放、纳米粒子解离,荧光猝灭;而在中性或碱性条件下,结构保持完整,AIE发光得以维持.这种“结构精确性-AIE效应-动态响应性”的多重调控机制,使AIE树枝状分子D5成为高灵敏度、高选择性的荧光探针,可特异性检测三价金属离子(如Ru<sup>3+</sup>, Al<sup>3+</sup>和Fe<sup>3+</sup>)及酸性气体(SO<sub>2</sub>和NO<sub>2</sub>)(图4).其传感机理不仅基于传统的电子转移或能量转移,而且巧妙利用了M<sup>3+</sup>水解产生H<sup>+</sup>进而触

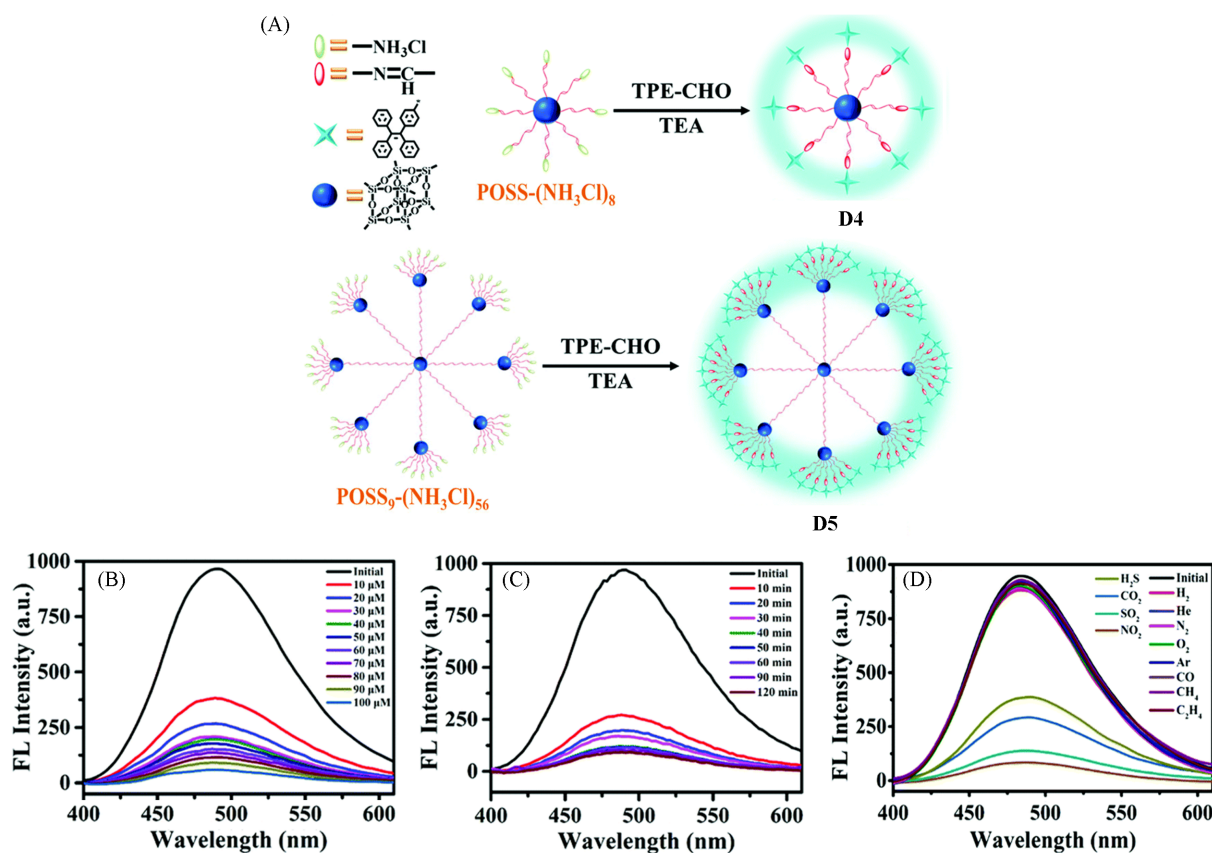


Fig. 4 Synthetic routes of AIE-active dendrimers D4 and D5(A), fluorescence spectra of D5 in THF/water mixtures with different concentrations of Ru<sup>3+</sup>(B), D5 in response to different times in the presence of Ru<sup>3+</sup>(C) and D5 in THF/water mixtures in response to different gases(D)<sup>[40]</sup>

Copyright 2016, the Royal Society of Chemistry.

发席夫碱—C=N—键断裂、引起聚集态解离与荧光猝灭的级联响应过程,实现了对分析物的信号放大检测.该工作通过对AIE树枝状分子合成策略的拓展与结构组分的精细设计,实现了AIE发光行为与刺激响应性能的协同调控,深化了对“分子拓扑-聚集态结构-光学性能-传感功能”之间构效关系的理解.

2016年,Abd-El-Aziz等<sup>[41]</sup>开创性地利用TPE独特的光化学反应,发展了一类具有双发射特性的新型AIE树枝状分子.其合成策略以含铁金属有机配合物为树枝状骨架,通过酯化反应和亲核取代反应等步骤构建外围为TPE单元的AIE树枝状分子(D6和D7),再通过紫外光辐照诱导TPE部分光化学环化转化为9,10-二苯基菲(DPP),从而一步实现了从同官能团(TPE)到异官能团(TPE/DPP)AIE树枝状分子的构筑(图5).该策略巧妙地将TPE的光化学反应性与树枝状分子的可修饰性相结合,为构建结构精确、功能可调的双发射体系提供了光控转化的新范式.利用核磁共振氢谱,他们实时监测了光照过程中TPE特征芳香区信号峰( $\delta$  7.03)的减弱与DPP信号峰( $\delta$  7.15)的出现,证实了TPE与DPP的转化及异功能化结构的形成.透射电子显微镜分析进一步表明,光转化后的异功能化AIE树枝状分子的聚集体尺寸从46 nm增大至69 nm,这归因于TPE与DPP单元的共存破坏了原有的高度有序结晶堆积,体现了分子水平的结构异质性对纳米尺度聚集态形貌的直接影响.该工作深刻揭示了结构异质性对AIE行为及发光特性的精细调控,同功能化的AIE树枝状分子在稀溶液中不发光,仅在聚集态(THF/H<sub>2</sub>O)下显示归属于TPE单元的特征荧光峰(469 nm),且在高水含量下因金属中心干扰而猝灭并蓝移;而经光照转化后的异功能化AIE树枝状分子则展现出独特的双发射性质,在溶液中显示DPP单元在368 nm的荧光发射峰,在聚集态下同时显示TPE单元在469 nm处的AIE发射峰.通过调控光照时间,可精确调节TPE与DPP单元的比例,例如TPE与DPP发射强度比可从12:1调至1:1,从而实现两个发射峰相对强度的连续、可逆调控.这种基于单一荧光团光化学转化的双发射体系避免了传统的双荧光

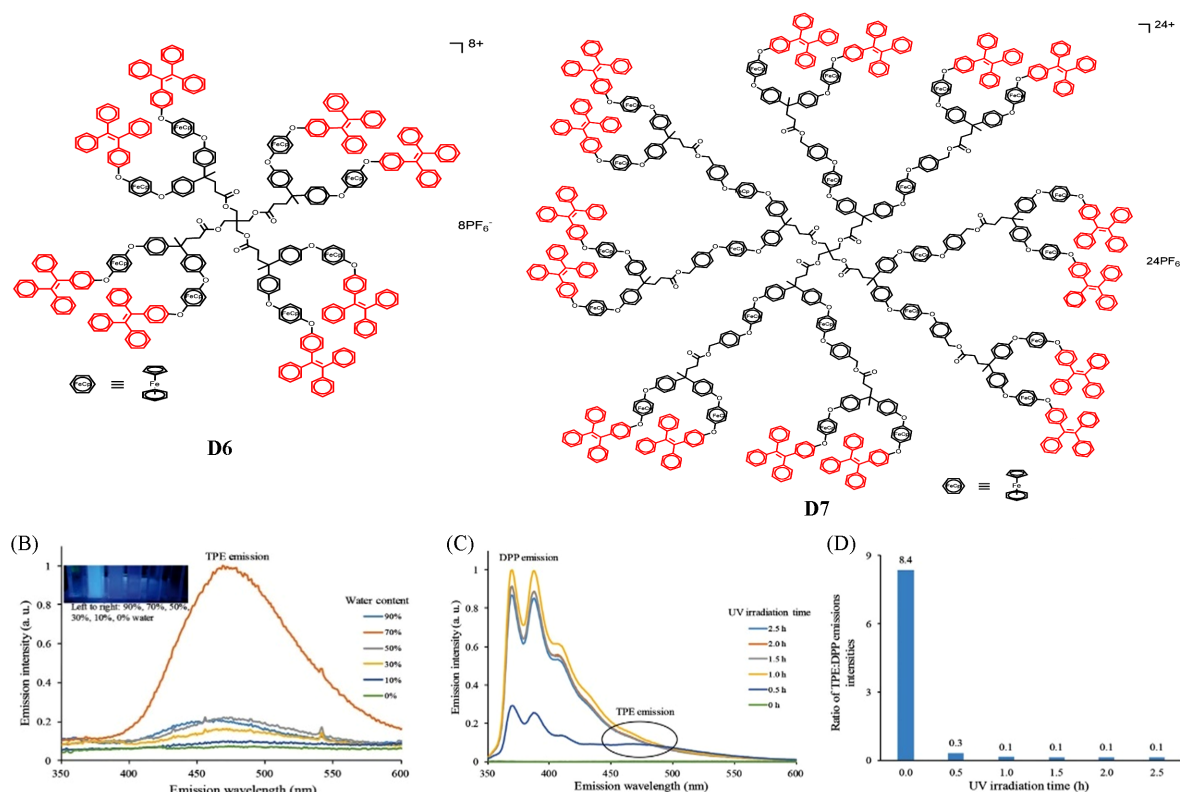


Fig. 5 Chemical structures of AIE-active dendrimers D6 and D7(A), fluorescence spectra of D6 in THF/H<sub>2</sub>O mixtures(B), fluorescence spectra of D6(C), and TPE:DPP emissions intensities tuned by photochemical reaction time for 0, 0.5, 1.0, 1.5, 2.0, 2.5 h in THF/H<sub>2</sub>O(volume ratio 3:7)(D)<sup>[41]</sup>

Copyright 2016, Wiley-VCH.

团体系合成复杂的弊端,为发展比率型荧光传感提供了新材料的设计思路.该工作将光化学反应作为结构编辑与性能调控的核心手段,实现了AIE树枝状分子从单发射到可调双发射的功能升级,深刻阐释了“分子结构异质性-聚集态结构-多模式发光性质”之间的动态构效关系.这不仅拓展了AIE树枝状分子的性能维度,也为智能响应型光学材料的设计提供了富有启发性的“光控合成与性能一体化”策略.

与聚焦于POSS核或光化学转化合成策略不同,Zhang等<sup>[42]</sup>将TPE单元与PAMAM树枝状大分子相结合,发展了一类具有优异生物相容性与成像性能的AIE树枝状纳米探针.其合成策略极为简洁高效,通过迈克尔加成反应一步实现四苯基乙烯衍生物(TPE-E)与第三代PAMAM树枝状分子末端的氨基共价连接,形成两亲性AIE树枝状分子(D8).该策略在温和条件下进行,无需金属催化剂,体现了操作简便、环境友好的特点,为AIE树枝状分子的生物医学应用奠定了合成基础(图6).在结构表征方面,作者通过傅里叶变换红外光谱证实了TPE单元中碳碳双键的消失及C—N键的形成,验证了迈克尔加成的成功.核磁共振氢谱进一步揭示了D8在水中形成核壳结构,以D<sub>2</sub>O为溶剂时仅显示PAMAM亲水外壳的烷基氢信号,而以氘代二氯甲烷为溶剂时则显示TPE疏水内核的芳香氢信号,直观证实了其在水中自组装形成以TPE为核、PAMAM为壳的纳米结构.透射电子显微镜照片表明其为尺寸50~200

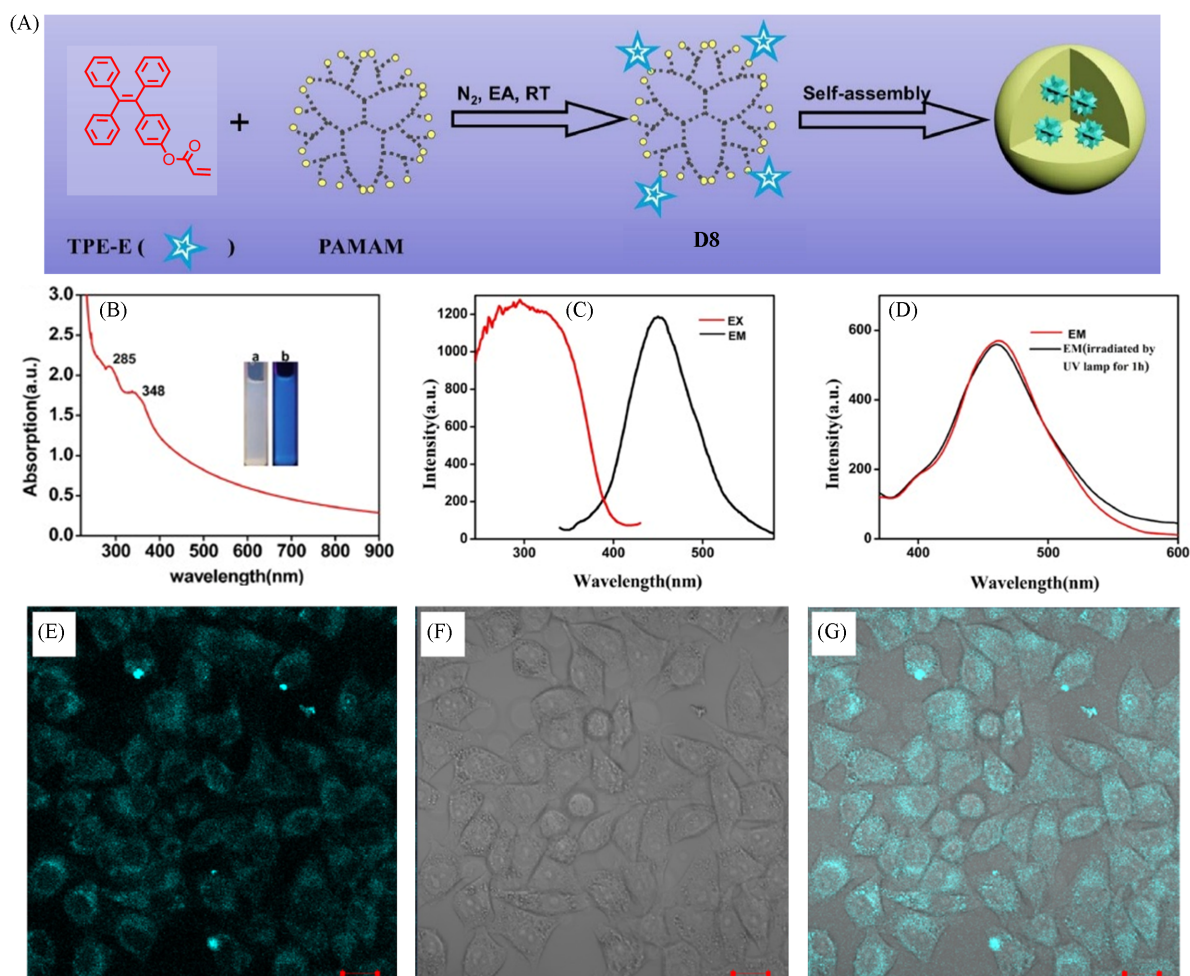


Fig. 6 Fabrication and biological applications of AIE-active dendrimers<sup>[42]</sup>

(A) Synthesis and self-assembly of AIE-active dendrimers D8; (B) UV-Vis spectrum of D8; (C) fluorescence excitation (EX) and emission (EM) spectra of D8; (D) EM spectra of D8 after irradiated by UV lamp for 1 h; (E—G) CLSM images of D8 nanoparticles using a 405 nm laser: (E) fluorescent image, (F) bright fields, (G) merged image. Inset of (B): photographs of D8 in water under natural light (left) and UV light at 365 nm (right).

Copyright 2017, Elsevier.

nm 的球形纳米颗粒, 这种单一分子与多分子胶束共存的二级聚集结构得益于 PAMAM 高度支化的拓扑结构及其表面大量氨基的相互作用. 该工作进一步阐明了“受限自组装”与“核壳隔离”对 AIE 行为的协同增强机制. **D8** 在水分散液中表现出强烈的 452 nm 蓝色荧光, 其量子产率达 23.2%, 且具有良好的光稳定性, 即使用紫外光照射 1 h 后荧光强度无明显变化. 这一方面是因为 PAMAM 树状分子内部空腔及紧密的核壳结构极大地限制了 TPE 单元的分子内旋转, 有效抑制了非辐射跃迁; 另一方面是由于疏水的 TPE 内核与亲水 PAMAM 外壳的纳米相分离, 使 TPE 单元在核内高度聚集, 进一步强化了 AIE 效应. 值得注意的是, AIE 树枝状分子展现了优异的生物相容性、低细胞毒性和高效的细胞摄取能力, 成功用于 HeLa 细胞的荧光成像. 其表面丰富的氨基为后续靶向修饰(如连接靶向分子或药物)提供了便利, 使其在生物成像、药物/基因递送等诊疗一体化领域具有广阔前景.

## 2 四苯基乙烯功能化的轮烷树枝状分子

在 AIE 树枝状分子体系日臻成熟的背景下, 研究者们开始探索更具前瞻性的研究方向: 如何超越静态的结构设计, 赋予这些精密纳米结构以动态响应和智能调控的能力? 这一思考引领着该领域迈向一个关键的技术跃迁——将轮烷单元<sup>[43-45]</sup>与 AIE 树枝状分子进行战略性融合, 创造出新一代的智能光功能材料体系. 这一跨越不仅意味着结构复杂度的提升, 更代表着材料设计哲学的根本转变: 从依赖预设结构实现功能, 发展为通过可控运动来动态定义功能. 轮烷结构的核心价值在于其独特的分子级机械运动特性, 作为典型的机械互锁分子, 轮烷中的环状组件能够在线性轴组件上进行精确的、刺激响应的滑移运动<sup>[46-48]</sup>. 当这种动态特性与 AIE 发光单元相结合时, 产生了传统树枝状分子难以企及的智能响应能力. 首先, 轮烷环的位移能够实时且可逆地调控 AIE 单元的分子内旋转自由度. 通过外部刺激如溶剂极性变化、离子识别或光信号触发, 可以精准调节对 AIE 单元运动的限制程度, 从而实现荧光强度、发射波长和荧光寿命的动态编程, 使材料的发光行为从静态属性转变为可调变量. 更重要的是, 这种分子运动能够引发整个体系超分子组装行为的智能切换. 轮烷构象的变化可导致树枝状分子整体尺寸、形状和表面性质的改变, 进而驱动材料在不同聚集态之间进行可控转换. 这使得 AIE 特性不再局限于单一响应模式, 而是能够根据环境需求自适应地呈现不同的发光行为, 为开发环境响应型智能材料提供了全新可能. 从 AIE 树枝状分子到 AIE 轮烷树枝状分子的发展, 代表了材料科学从结构决定性到运动定义功能的范式演进. 这一转变不仅突破了传统 AIE 材料响应模式单一的局限, 更开辟了智能发光材料、仿生光捕获系统和分子机器的新前沿. 通过将机械运动与光功能在分子层面深度融合, 人们正在开创一个材料能够感知、响应并适应环境变化的新时代, 为未来智能材料系统的发展提供了革命性的设计蓝图和技术路径.

Yang 等<sup>[49]</sup>基于其在轮烷树枝状分子领域的前期积累, 于 2021 年首次报道了 TPE 功能化的 AIE 轮烷树枝状分子, 实现了 AIE 单元在机械互锁树枝状骨架中的高密度、精确拓扑排列, 为该领域在结构设计及功能调控方面带来重要突破. 他们设计并合成了以 TPE 为封端基团、含脲基刺激响应位点与铂炔键生长位点的功能化[2]轮烷作为关键前体. 通过其与 1,3,5-三乙炔基苯核心的铜催化偶联, 以及后续的脱保护-偶联步骤, 高效、可控地合成了第一代至第三代的 AIE 轮烷树枝状分子(**D9-D11**). 其中, 第三代轮烷树枝状分子(**D11**)实现了多达 21 个 TPE 单元在树枝状骨架中的精准排布. 该合成路径巧妙融合了轮烷的机械互锁特性、铂炔键的高效构筑以及树枝状分子的可控生长逻辑, 同时通过引入脲基位点赋予体系溶剂响应性动态行为, 为后续光物理性能的调控奠定了基础, 并为构建结构复杂且功能可调的 AIE 超分子体系提供了可靠方法(图 7). 他们综合运用一维/二维核磁共振谱图、基质辅助激光解吸飞行时间质谱、凝胶渗透色谱及原子力显微镜等多种技术, 全方位证实了 AIE 轮烷树枝状分子的结构完整性与单分散性. 例如, 核磁共振氢谱中轮烷特征氢信号峰(化学位移低于  $\delta$  0.0)的保留、核磁共振磷谱中三乙基膦配体的特征位移以及二维扩散序谱中扩散系数随代数显著降低, 共同确证了轮烷骨架在生长过程中的完整性以及分子尺寸的可控增长. AFM 图像进一步直观展示了 **D9-D11** 的球形形貌, 其平均高度从 4.0 nm 增至 12.5 nm, 为纳米尺度结构提供了直接证据. 在 AIE 性质与光

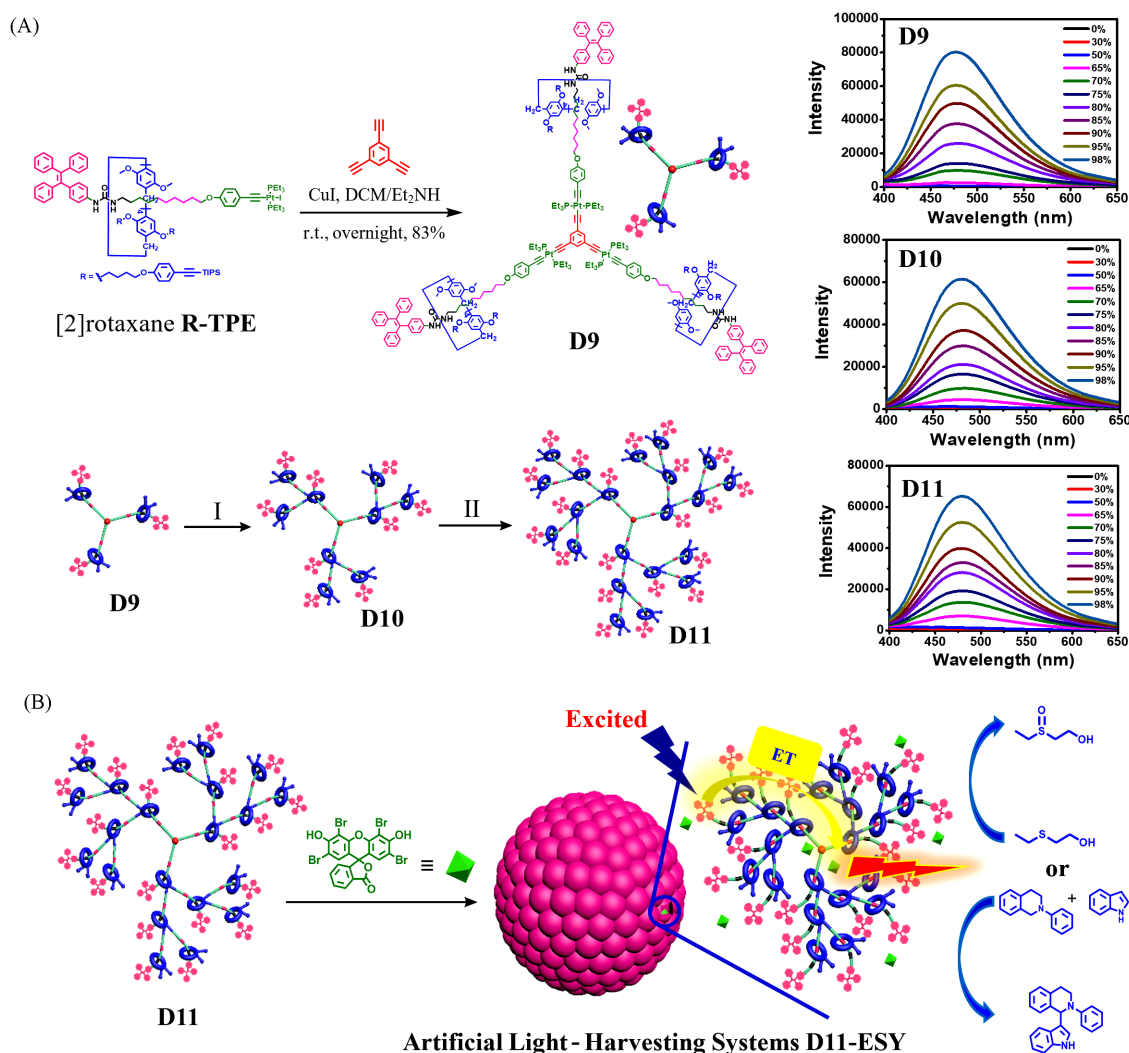


Fig. 7 Synthesis of the AIE-active rotaxane dendrimers D9—D11 through the controllable divergent approach from [2]rotaxane R-TPE(left) and fluorescence spectra of in DCM/MeOH with various MeOH fractions (right) (A) and the construction of artificial light harvesting systems based on AIE - active rotaxane dendrimers D11 and ESY as efficient photocatalysts(B)<sup>[49]</sup>

Reaction conditions (I): (a) Bu<sub>4</sub>NF·3H<sub>2</sub>O, THF, r. t. , 2 h; (b) R-TPE, CuI, DCM/Et<sub>2</sub>NH, r. t. , overnight, 70%.

Reaction conditions (II): (a) Bu<sub>4</sub>NF·3H<sub>2</sub>O, THF, r. t. , 2 h; (b) R-TPE, CuI, DCM/Et<sub>2</sub>NH, r. t. , overnight, 38%.

Copyright 2021, Wiley-VCH.

物理行为研究方面, AIE 轮烷树枝状分子展现出典型的聚集诱导发光行为, 且其发光性能受结构精确性与动态响应性的共同调控. 在二氯甲烷/甲醇混合溶剂中, D9~D11 均表现出典型 AIE 行为: 在良溶剂二氯甲烷中荧光微弱, 随不良溶剂甲醇比例增加, 其荧光强度显著增强. 研究发现, AIE 增强幅度呈现明显的代数效应, 从 D9 的 31 倍降至 D11 的 9 倍, 这归因于高代数树枝状骨架对 TPE 单元分子内运动产生更强的限制效应, 部分削弱了聚集过程带来的额外发光增强. 尽管如此, 轮烷骨架的动态特性与刚性结构共同优化了发光效率, 如 D9 的荧光量子产率达 4.29%, 显著高于无轮烷结构或无脲基单元的对照模型分子的 0.28% 和 1.56%. 此外, 核磁共振氢谱研究结果证实, 甲醇的加入可通过破坏柱芳烃大环与脲基位点间的氢键, 诱导柱芳烃大环滑移, 动态调节 TPE 单元的局部堆积与密度, 从而调控 AIE 轮烷树枝状分子的聚集行为与发光强度. 他们还将 AIE 轮烷树枝状分子与荧光染料曙红 Y(ESY) 结合, 构筑了一类新型的人工光捕获系统. 时间分辨荧光分析显示, 在聚集态下, D9~D11 的荧光寿命为 1.68~1.77 ns, 在与能量受体 ESY 构建的人工光捕获系统中, 寿命显著缩短至 0.91~1.36 ns, 且能量转

移效率随代数增加而增加(D9-ESY~D11-ESY分别为42.5%, 68.2%和71.6%),说明TPE结构精确排列有利于高效的能量传递.该人工光捕获系统在光氧化反应和有氧交叉脱氢偶联反应中展现出优异的代数效应催化性能.随着代数增加,光催化反应速率显著提升,天线效应也从第一代的1.1增加至第三代的4.1.这直接归因于高代数结构带来的TPE单元密度提升、供/受体间能量传递路径优化以及更有效的激子迁移.该工作通过精妙的分子设计、可控发散的合成策略与多维表征手段,首次成功构建了AIE轮烷树枝状分子,并系统揭示了其结构精确性、动态响应性与光物理/光化学性能之间的内在关联.研究不仅证实了机械互锁骨架在限制分子运动、增强AIE效应方面的独特优势,而且展现了其作为高效、智能光功能材料平台的巨大潜力,为后续设计高性能人工光捕获系统及动态发光材料奠定了坚实的理论与实验基础.

Yang等<sup>[50]</sup>报道了AIE树枝状分子在多组分集成与动态调控方面的研究拓展.他们以含有蒽(ACQ型)与四苯基乙烯(AIE型)两种发光基团的[2]轮烷为结构单元,通过可控发散法精准合成了新型的AIE轮烷树枝状分子(D12和D13),其中在第三代轮烷树枝状分子D13中实现了8个蒽荧光分子与24个TPE荧光单元围绕中心蒽能量受体的有序排列[图8(A)].这一合成策略不仅体现了将不同光物理

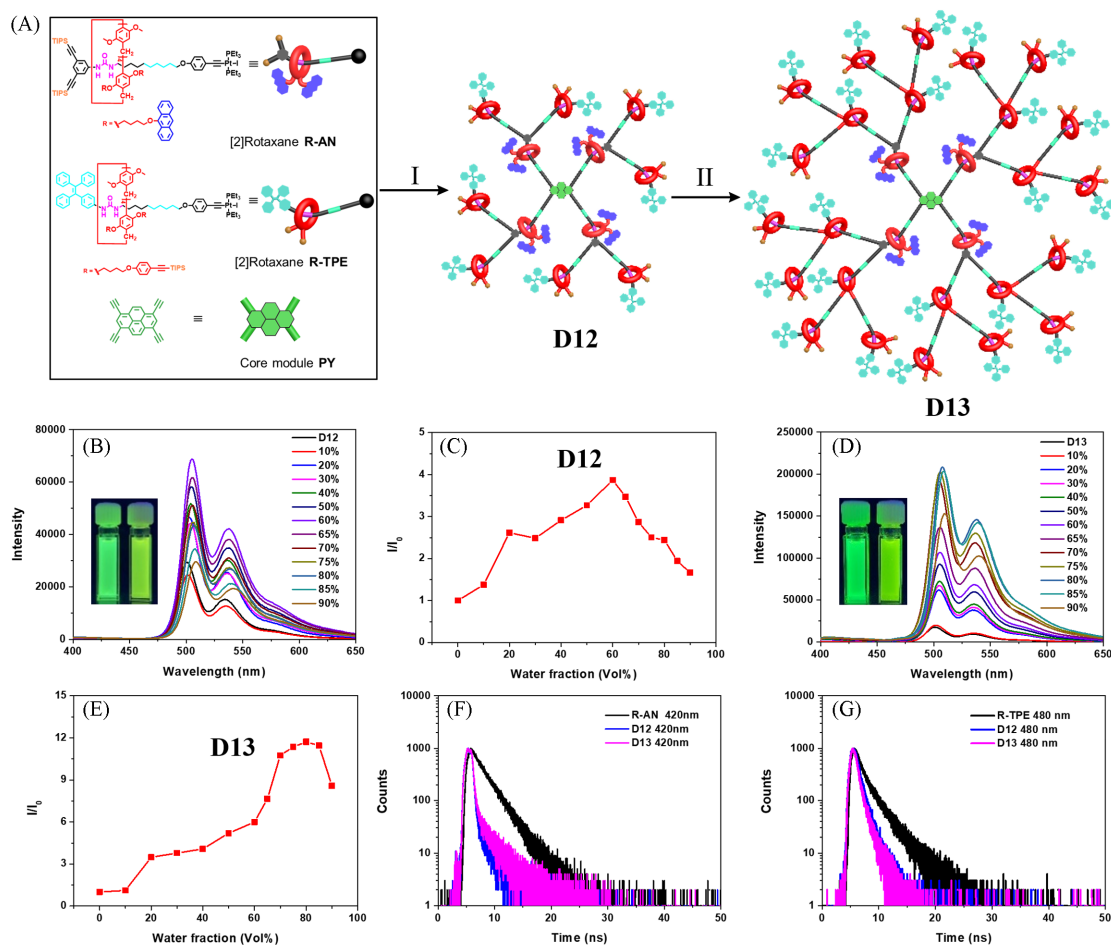


Fig. 8 Cartoon representation of AIE-active rotaxane dendrimers D12 and D13 for efficient light harvesting(A), fluorescence spectra of D12(B) and D13(D) in THF/H<sub>2</sub>O with various H<sub>2</sub>O fractions, plot of the relative emission intensity( $I/I_0$ ) of D12(C) and D13(E) versus the composition of the THF/water mixture, and time-resolved fluorescence decay curves of D12(F) and D13(G) and [2]rotaxane monomers(375 nm excitation and 420, 480 nm detection, respectively)<sup>[50]</sup>

Reaction conditions (I): (a) R-AN, PY, CuI, DCM/Et<sub>2</sub>NH, r. t., overnight, 81%; (b) Bu<sub>4</sub>NF·3H<sub>2</sub>O, THF, r. t., 2 h, 87%; (c) R-TPE, CuI, DCM/Et<sub>2</sub>NH, r. t., overnight, 70%. Reaction conditions (II): (a) Bu<sub>4</sub>NF·3H<sub>2</sub>O, THF, r. t., 2 h, 70%; (b) R-TPE, CuI, DCM/Et<sub>2</sub>NH, r. t., overnight, 71%.

Copyright 2022, Elsevier.

特性的发色团(ACQ与AIE)集成于同一机械互锁骨架的精密设计,也通过脲基刺激位点赋予体系溶剂响应性,实现了分子构象与尺寸的动态可逆调控,如加入1%水 $[V(\text{THF}):V(\text{H}_2\text{O})=99:1]$ 后,D13分子尺寸收缩达29.3%。他们利用一维/二维核磁共振谱图、质谱、凝胶渗透色谱及小角中子散射等多种技术,证实了AIE轮烷树枝状分子的单分散性与结构完整性。二维扩散序谱显示扩散系数随代数增加显著下降,从D12的 $(2.51\pm 0.12)\times 10^{-10}\text{ m}^2/\text{s}$ 减小至D13的 $(1.70\pm 0.10)\times 10^{-10}\text{ m}^2/\text{s}$ ,说明轮烷树枝状分子尺寸增加;小角中子散射分析得出回转半径从D12的3.74 nm增至D13的4.79 nm,系统揭示了树枝状分子纳米尺度的可控生长。研究发现,该多组分体系呈现出更复杂的光物理行为,随着不良溶剂(水)比例增加,含TPE单元的D12和D13先因AIE效应发光增强,但在高水含量(>60%或80%)时,由于蒽与芘单元的非辐射跃迁增加导致荧光发射减弱,体现了ACQ与AIE特性在聚集态下的竞争与协同[图8(B)~(E)]。值得注意的是,尽管存在ACQ组分,但TPE单元的AIE特性仍得到有效保留,并通过能量转移高效敏化中心芘能量受体,其天线效应随代数显著提升(D12: 6.1; D13: 11.0)。时间分辨荧光分析进一步证实了高效的能量转移过程,TPE单元的荧光寿命在树枝状分子中显著缩短,如轮烷单体中TPE的荧光寿命为1.76 ns,在D13中降至0.91 ns,且从TPE到芘的能量转移效率为48.2% [图8(F)和(G)]。该工作不仅成功构建了首例兼具ACQ与AIE发色团的动态轮烷树枝状分子,还通过系统的光物理研究揭示了其高效的光捕获能力源于精确排列的多供体-单受体结构和溶剂响应性动态调控对供受体距离的优化。这些特性使其在人工光捕获系统中展现出优异的性能,如D13在添加1%水后芘受体的荧光发射增强26%,印证了动态结构对能量转移效率的提升作用,深化了人们对结构精确性、动态响应性与光物理性能之间构效关系的理解,为发展高性能、智能化的仿生光捕获材料提供了重要的理论与实验基础。

在前期多组分集成与动态调控研究的基础上, Yang等<sup>[51]</sup>通过将TPE单元进一步精确修饰于轮烷的轮组件上,成功构建了具有史上最高AIE单元密度(达42个TPE单元)的新型AIE轮烷树枝状分子。与前期将AIE单元仅修饰于轮烷轴末端的策略相比,这一“环向修饰”策略实现了两个关键突破:(1)每个轮烷单元可携带两个TPE基团,在相同代数下实现AIE单元数量的倍增,从而大幅提升发光单元密度;(2)轮组件的滑移运动能够直接改变TPE单元相对于轴组件的空间位置与排列密度,为动态调控分子内旋转受限程度和聚集行为提供了更高效的分子机制。更为关键的是,轮组件上双TPE单元的对称修饰策略不仅最大化利用了环状结构的空位,还通过轮烷环的定向滑移实现了对多个AIE单元空间取向的协同调控。合成上,该工作延续了基于铂键键的可控发散策略,以含双TPE单元的[2]轮烷为关键前体,通过逐步的脱保护-偶联迭代反应高效构建了单分散的一系列高达至第三代的新颖AIE轮烷树枝状分子,展现了该合成方法在构筑复杂机械互锁超分子体系中的强大可扩展性与精确性。尤为重要的是,通过在轮烷轴中引入脲基识别位点,该体系展现出阴离子刺激响应性,核磁共振氢谱证实三氟乙酸根可诱导柱芳烃轮组件沿着轴组件发生滑移,为动态调控AIE行为及光捕获性能提供了理论基础。荧光光谱研究表明,轮烷树枝状分子在乙腈作为不良溶剂的体系中均表现出典型AIE行为,且其AIE性质呈现出独特的代数依赖性,AIE增强倍数随代数增加而递减(D14: 4.1倍; D15: 3.0倍; D16: 1.9倍)。这表明高代数树枝状骨架对TPE单元的运动产生了更强的限制效应,削弱了聚集过程带来的发光增强。由于该体系具有优异的光性能,构建了其与ESY能量受体的人工光捕获系统,发现能量转移效率随代数增加而增加,D16的能量转移效率高达39.4%,同时其天线效应高达1.79(图9)。值得指出的是,阴离子的存在诱导体系AIE发光强度与能量转移效率提升,凸显了机械键在构建智能响应型光功能材料中的关键作用。该人工光捕获系统还在惰性C—H键功能化反应中展现出卓越的光催化性能。研究显示,基于D16-ESY的体系仅需2.5 h即可实现高达92%的产物收率,且反应速率随代数增加而增加,呈现出明显的代数效应。这归因于高代数结构带来的更高的供体/受体比例增强了光捕获能力,更紧密的堆积与刚性结构促进能量转移与电荷分离以及更大尺寸的树枝状结构为底物与催化位点相互作用提供了更佳微环境。此外,该体系还成功拓展至脱卤反应、杂环化反应及有氧交叉脱氢偶联反应等多种光催化反应,展现出广泛的底物适用性与高催化效率,不仅为设

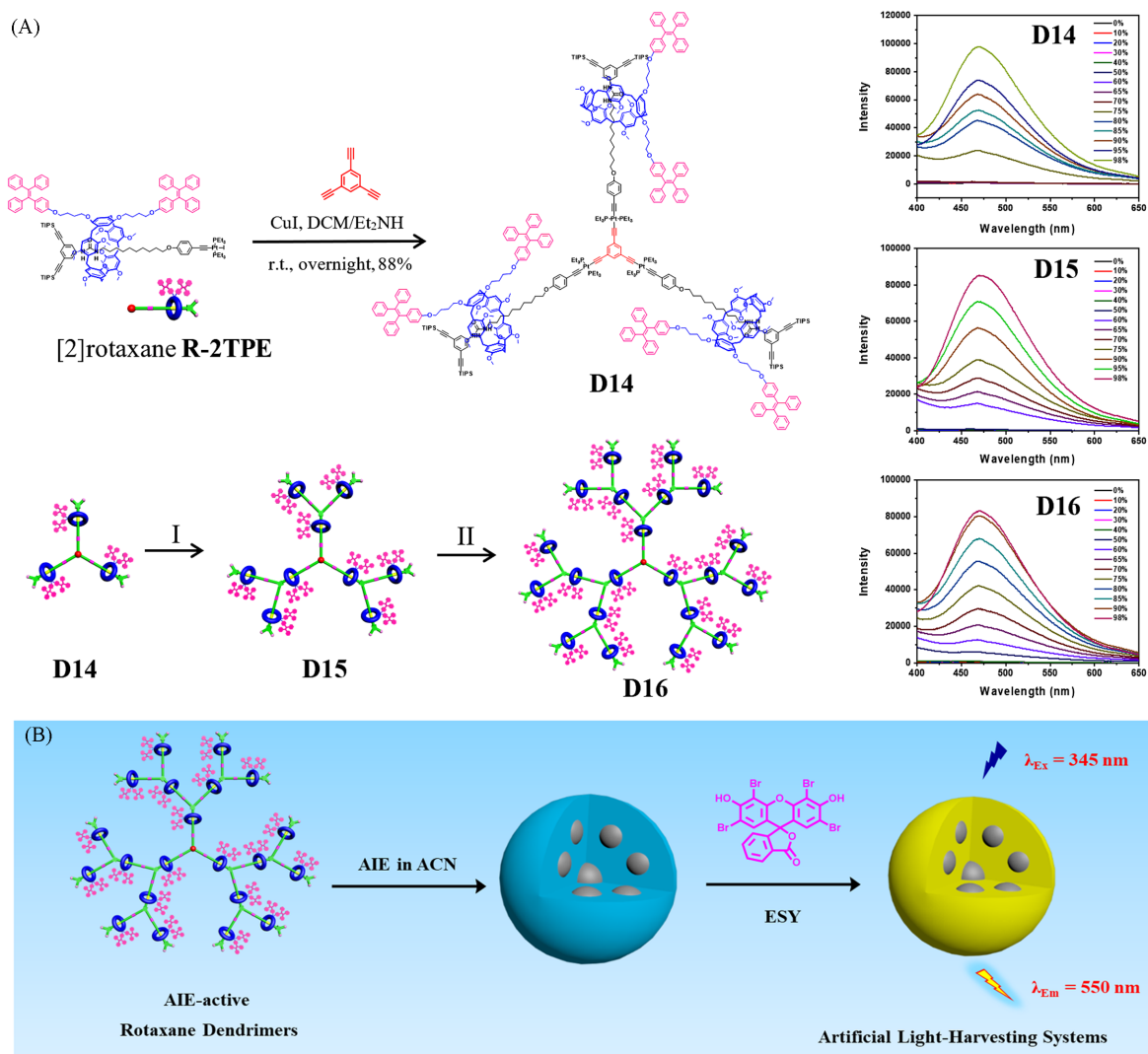


Fig. 9 Synthesis of the AIE-active rotaxane dendrimers D14—D16 through the controllable divergent approach from [2]rotaxane R-2TPE(left) and fluorescence spectra in DCM/ACN with various ACN fractions(right) (A) and the construction of artificial light harvesting systems based on AIE-active rotaxane dendrimers and ESY(B)<sup>[51]</sup>

Reaction conditions (I): (a) Bu<sub>4</sub>NF·3H<sub>2</sub>O, THF, r. t., 2 h; (b) R-2TPE, CuI, DCM/Et<sub>2</sub>NH, r. t., overnight, 72%. Reaction conditions (II): (a) Bu<sub>4</sub>NF·3H<sub>2</sub>O, THF, r. t., 2 h; (b) R-2TPE, CuI, DCM/Et<sub>2</sub>NH, r. t., overnight, 78%.

Copyright 2025, the Royal Society of Chemistry.

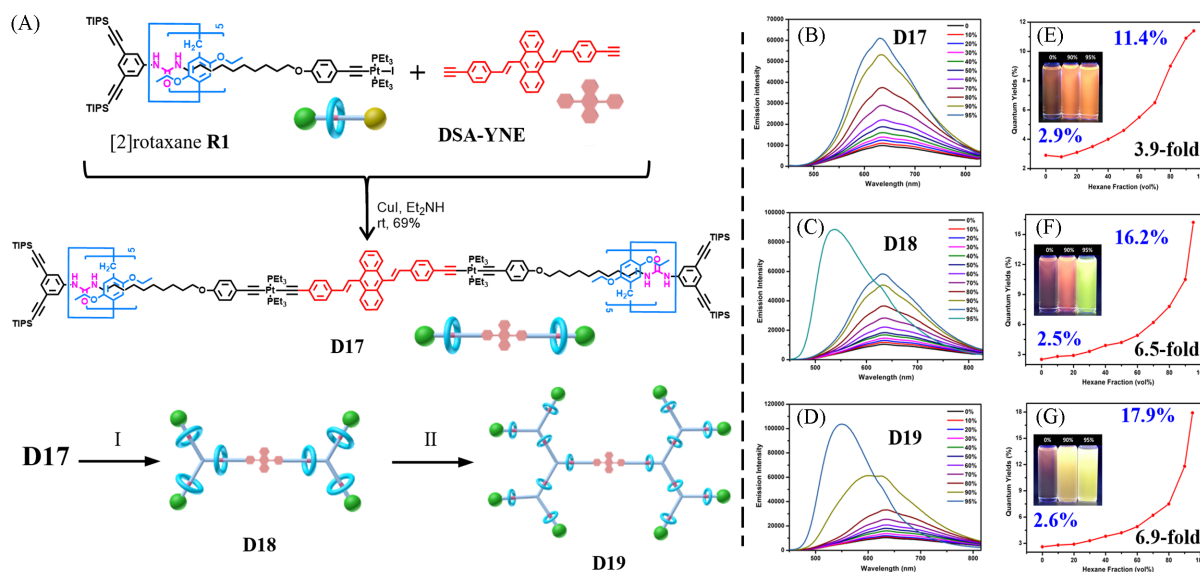
计高性能、可调控的仿生光捕获材料提供了新范式，也推动了机械互锁超分子体系在光催化合成领域的应用。

### 3 9,10-二苯乙烯基蒽功能化的轮烷树状分子

从TPE功能化的聚集诱导发光轮烷树枝状分子，迈向以DSA为核心的轮烷树状分子体系，这一演进绝非简单的分子结构多元化，而是基于对光物理机制的深刻理解与功能需求升级所驱动的战略跨越。当前，基于DSA的树枝状分子研究已取得重要进展。例如，Tian等<sup>[33]</sup>报道了一例DSA功能化的共轭树枝状分子体系，DSA核心通过扭曲分子内电荷转移机制与聚集诱导发射特性紧密结合，展现出优异的固态发光性能和可调的双光子吸收能力。这些研究不仅证实了DSA在红光至橙光区域的发射优势，也揭示了其在聚集态下因分子内旋转受限和构象平面化所带来的荧光显著增强规律。其核心逻辑

体现在3个关键维度：光谱性能的精准调控需求、分子架构的功能集成升级以及空间效应对发光行为的系统性优化。首先，光谱红移的战略意义决定了这一发展的必要性。TPE的发射波长多集中在蓝绿光区(470~500 nm)，而DSA凭借其扩展的共轭体系，发射光谱显著红移至橙红光区域(580~620 nm)<sup>[52-54]</sup>。这一转变不仅丰富了发光颜色，更重要的是使体系能更高效地耦合常见光催化能量受体(曙红Y)的吸收光谱，从而大幅提升人工光捕获系统中的光谱匹配度与能量转移效率。其次，分子设计范式发生了根本转变。TPE体系多将AIE单元作为侧链或末端修饰，而DSA体系开创性地将发光核心置于分子拓扑中心，形成“核心-外围”的精密架构。这种设计使DSA同时承担发光中心与结构枢纽的双重功能，外围的轮烷单元则成为可动态调控的“智能外壳”，通过机械运动实时调节能量传递路径与效率，实现了结构稳定性与动态响应性的统一。最终，空间位阻效应的协同增强揭示了更深层的优化机制。DSA的刚性平面结构对分子内旋转限制极为敏感，当其被高代数的轮烷树枝状结构包围时，产生的空间约束呈现几何级放大效应，这不仅有效抑制非辐射衰变通道，还显著提升荧光量子产率、延长激发态寿命，并进一步协同增强其双光子吸收性能<sup>[55-57]</sup>。因此，这一演进本质上是AIE研究从“功能单元引入”到“系统性能编程”的理性深化，标志着材料设计从追求结构多样性转向光物理性能的精准调控与复杂功能的系统集成，为后续开发多组分、自适应的高阶光功能体系奠定了坚实基础。

2019年，Yang等<sup>[58]</sup>通过将DSA单元作为树枝状分子的核心，将轮烷单元作为枝杈，创造性地实现了一种的新型拓扑结构，不仅丰富了AIE机械互锁树枝状分子的结构类型，而且为深入探究AIE行为与树枝状分子代数及空间位阻之间的构效关系提供了独特模型。在合成策略上，该研究沿用基于中性铂炔键的可控发散法，以含炔基保护基团和单取代铂炔键的[2]轮烷为关键构建单元，与两端炔基DSA通过铜催化的偶联高效合成了第一代轮烷树枝状分子D17。随后通过迭代的脱保护-偶联步骤，成功构建了第二代(D18)和第三代(D19)轮烷树枝状分子，其中D19作为一个高度支化的[15]轮烷体系，拥有14个轮烷单元精确分布于骨架中。这一合成路径不仅展现了该策略在构建复杂机械互锁超分子体系中的高效性与可控性，其全中性特性也使得纯化过程更为简便[图10(A)]。他们综合运用一维多核磁共振谱、电喷雾质谱及基质辅助激光解吸飞行时间质谱等技术确认了目标产物的结构完整性。核磁共振



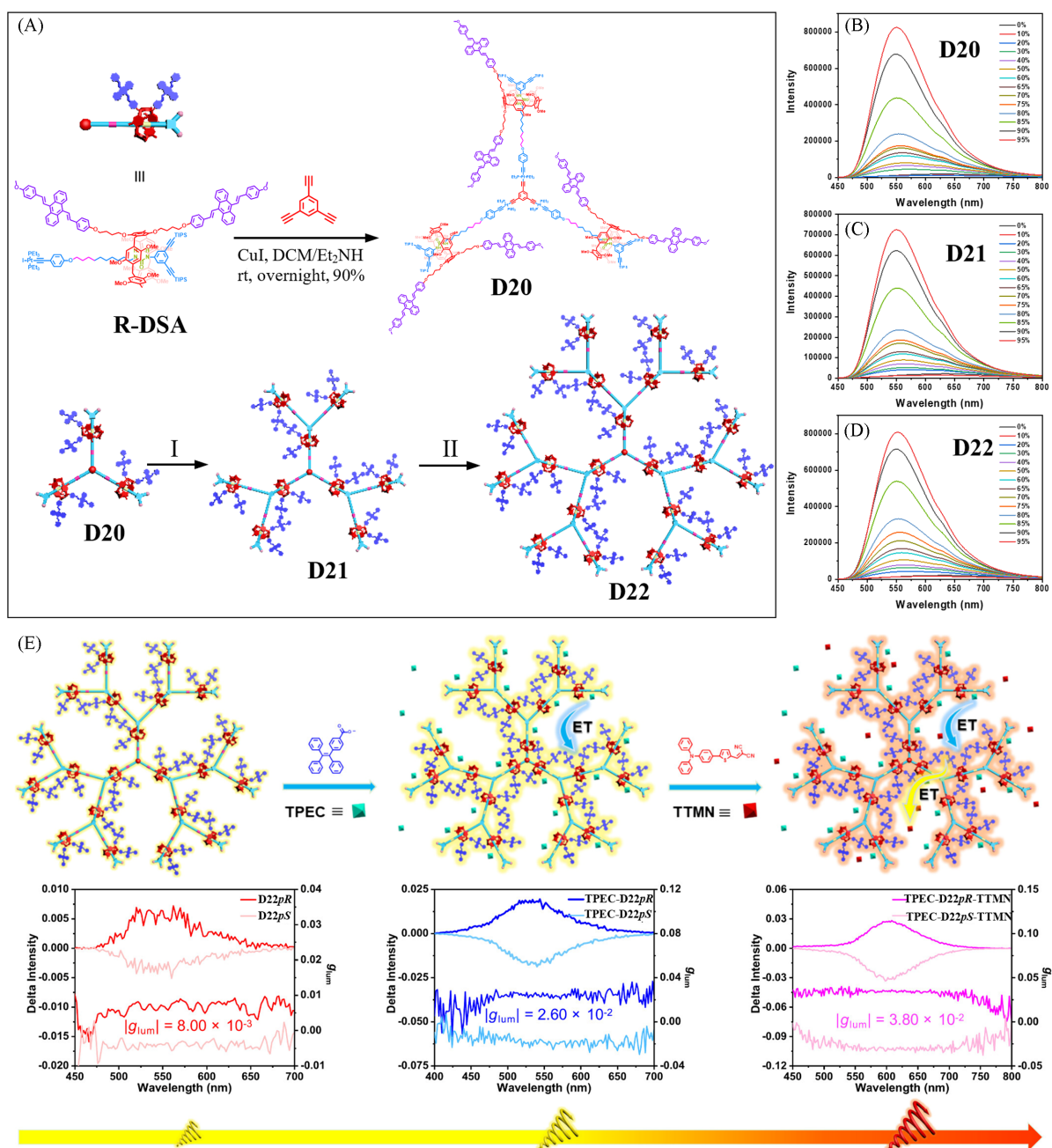
**Fig. 10** Synthesis of the AIE-active rotaxane dendrimers D17—D19 through the controllable divergent approach(A), fluorescence spectra(B, D, F) and fluorescence quantum yields(C, E, G) of D17(B, C), D18(D, E), and D19(G, F) in DCM/*n*-hexane with different *n*-hexane fractions<sup>[58]</sup>

The insets present photographs of the corresponding solutions (from left to right: 0, 90%, and 95% *n*-hexane) irradiated by a UV lamp. Reaction conditions (I): (a)  $\text{Bu}_4\text{NF}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , THF, r. t., 2 h; (b) R1, CuI,  $\text{Et}_2\text{NH}$ , r. t., 8 h, 54%. Reaction conditions (II): (a)  $\text{Bu}_4\text{NF}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , THF, r. t., 2 h; (b) R1, CuI,  $\text{Et}_2\text{NH}$ , r. t., 8 h, 37%.

Copyright 2019, the Royal Society of Chemistry.

氢谱中 DSA 核心特征峰及轮烷单元的存在证实了轮烷树枝状分子在生长过程中结构完整性,核磁共振磷谱中单一的磷配体信号(化学位移约  $\delta$  2.95)表明铂缺键的成功形成与骨架的高对称性.质谱分析直接证实了第一代轮烷树枝状分子 **D17** 与第二代轮烷树枝状分子 **D18** 的精确分子量,而第三代轮烷树枝状分子 **D19** 因分子量较大,得到了可能存在基质分子包裹的信号峰.凝胶渗透色谱结果表明,随着代数的增加,轮烷树枝状分子的单分散性增强,分子量增大.该轮烷树枝状分子体系在二氯甲烷/正己烷混合溶剂中展现出典型的聚集诱导发光行为,且发光性能具有显著的代数依赖性.荧光光谱显示,随着不良溶剂正己烷比例增加,**D17~D19** 的荧光发射强度均显著增强,证实其 AIE 特性.此外,发射波长也呈现代数依赖性蓝移,**D17** 无明显位移,**D18** 在正己烷含量从 0 增加到 95% 时荧光波长从 632 nm 蓝移至 536 nm,而 **D19** 在正己烷含量从 0 增加到 90% 时荧光波长从 634 nm 蓝移至 595 nm,当正己烷含量增加到 95% 时,荧光波长进一步蓝移至 548 nm.这种蓝移现象可能与高代数树枝状分子在聚集态下形成更紧密、有序的堆积结构,减弱了激发态弛豫有关.随着代数增加,AIE 效应愈发明显:在正己烷比例为 95% 时,**D17~D19** 的荧光量子产率分别提升至 11.4%、16.2% 和 17.9%,与在纯二氯甲烷中相比,增强倍数分别为 3.9 倍、6.5 倍和 6.9 倍[图 10(B)~(G)].这表明高代数骨架中更多轮烷单元带来的空间位阻效应增强了 DSA 核心的分子内旋转受限程度,从而提升了 AIE 效率.动态光散射和透射电子显微镜分析进一步证实了聚集体的形成及其尺寸随正己烷含量增加而增大的趋势,与 AIE 行为相吻合.轮烷的引入不仅作为构建骨架的拓扑单元,更通过其逐步累积的空间位阻效应,成为调控核心 AIE 单元发光行为的有效手段.该工作通过精确的分子设计与可控合成,实现了从结构到 AIE 性能的可编程调控,为开发新型智能发光材料及光捕获系统提供了新思路,同时也进一步彰显了机械互锁结构在功能超分子材料构建中的独特价值与潜力.

近年来, Yang 等<sup>[59]</sup>在轮烷树枝状大分子研究中进一步引入了手性化学,实现了从简单 AIE 性能调控向光物理行为与手性功能协同集成的重要跨越.该工作采用相同的可控发散法,从手性[2]轮烷砌块出发,成功合成了直至三代的 AIE 手性轮烷树枝状分子,实现了多达 21 个手性轮烷单元和 42 个 DSA 发光单元在树枝状骨架中的精确排布,为研究其光物理行为提供了明确的理想平台[图 11(A)].他们运用核磁共振波谱、基质辅助激光解吸电离飞行时间质谱和凝胶渗透色谱等技术表征了手性轮烷树枝状分子的化学结构、高纯度与单分散性.特别是核磁共振氢谱中轮烷特征峰的存在和核磁共振磷谱中信号的规律性位移,证实了在树枝状分子增长过程中完整保留了机械互锁结构.手性轮烷树枝状大分子 **D20~D22** 均表现出典型的 AIE 行为,如在 THF 中荧光微弱,而在 THF/H<sub>2</sub>O 混合溶剂的聚集态下,荧光显著增强[图 11(B)~(D)].值得注意的是,第一代至第三代 AIE 轮烷树枝状分子的荧光量子产率分别 59.2%、60.9% 和 50.5%,而轮烷单体的荧光量子效率只有 20.7%,说明树枝状分子骨架的精确排列显著提升了发光效率,这归因于树枝状分子骨架对 DSA 单元运动的限制有效抑制了非辐射跃迁.然而,**D22** 的荧光量子效率略有下降,暗示在高代数树枝状分子时,可能由于内部能量耗散路径增多,对发光产生了轻微抑制.**D20~D22** 的荧光发射波长均为 550 nm,表明 DSA 单元的激发态结构在聚集环境中保持稳定.他们还通过依次引入能量给体 TPEC 与能量受体 TTMN,实现了从 TPEC 到 AIE 手性轮烷树枝状分子再到 TTMN 的两步高效荧光共振能量转移(FRET),从而构筑了以 AIE 手性轮烷树枝状分子为能量中转平台的新型人工光捕获系统.研究表明,树状分子的精确拓扑结构和轮烷单元的动态特性对性能起到决定性作用,轮烷中脲基位点与 TPEC 羧酸盐的氢键作用可诱导柱芳烃大环的平移运动,拉近给受体距离,从而显著提升 FRET 效率,如在 **D22-TTMN** 体系中,能量转移效率高达 71.9%.树状分子内部形成的受限手性微环境能将轮烷的平面手性有效传递给紧密相邻的 DSA 单元,并通过 FRET 过程传递给最终受体 TTMN,从而使最终构建的两步人工光捕获系统实现了圆偏振发光(CPL)的逐级放大,其不对称因子最高达 0.038,与单一树状分子相比放大了近一个数量级[图 11(E)].基于其可调的荧光与强 CPL 信号,该体系被成功应用于多色荧光图案和动态防伪二维码的构建,展示了其在信息存储与加密领域的巨大潜力.该工作超越了对单一 AIE 性质的追求,迈入了通过精确超分子工程调控整体发光行为与手性功能的新阶段,不仅提供了一种合成结构复杂且确定



**Fig. 11** Synthesis of the AIE-active rotaxane dendrimers D20–D22 through the controllable divergent approach(A), fluorescence spectra of D20(B), D21(C), and D22(D) in THF/H<sub>2</sub>O mixture with various H<sub>2</sub>O fractions, and boosting the CPL performances of chiral artificial light harvesting systems based on chiral AIE-active rotaxane dendrimers along with the two-step FRET process(E)<sup>[59]</sup>

Reaction conditions (I): (a) Bu<sub>4</sub>NF·3H<sub>2</sub>O, THF, r. t., 2 h; (b) R-DSA, CuI, DCM/Et<sub>2</sub>NH, r. t., overnight, 80%.

Reaction conditions (II): (a) Bu<sub>4</sub>NF·3H<sub>2</sub>O, THF, r. t., 2 h; (b) R-DSA, CuI, DCM/Et<sub>2</sub>NH, r. t., overnight, 82%.

Copyright 2025, Wiley-VCH.

的机械互锁树状大分子的范本，而且为设计下一代智能手性光功能材料提供了深刻的见解与可行的构建蓝图。

## 4 总结与展望

在经历了从TPE到DSA的功能拓展、从非共价组装到共价键合的构建策略多元化、从静态结构到

动态响应性轮烷体系的范式演进后, 聚集诱导发光树枝状分子领域已成长为一门结构精密、功能多样且极具应用潜力的交叉学科方向. 本文系统梳理了近十年来TPE与DSA两类体系在AIE树枝状分子中的研究进展, 其在合成可控性、机理清晰度与应用成熟度方面具备显著代表性, 揭示了结构精确性-聚集态调控-光物理性能-功能输出之间深刻且多层次的构效关系. 值得注意的是, 其它AIE单元(如六苯基噻咯、氰基二苯乙烯等)与树枝状分子的结合研究尚处于初期阶段, 其发展受限于功能化策略的缺乏、构效关系不明确及特色功能未充分展现等多重挑战. 研究表明, 无论是通过刚性POSS核实现的荧光量子产率提升、利用轮烷滑移赋予的动态发光调控、还是基于手性轮烷树枝状分子实现的圆偏振发光逐级放大, 其核心均在于对AIE单元空间排列与运动自由度的精准设计. 这些工作不仅证实了树枝状分子是研究AIE机理与性能调控的理想平台, 更展示了其在化学传感、生物成像、人工光捕获及信息加密等领域的广阔应用前景.

然而, 该领域仍面临若干关键挑战: 首先, 高阶多功能AIE树枝状分子的大规模、高精度合成依然存在技术瓶颈, 开发更高效、模块化的合成策略是推动其走向实际应用的前提; 其次, 对复杂体系(如多组分、动态响应体系)中能量转移、手性传递等过程的机理理解仍需深化, 亟需发展原位、动态的表征技术与理论模型; 第三, 面向生物医学应用的系统评价(如体内代谢、长期毒性、靶向效率等)尚处起步阶段, 需要建立标准化评估体系; 最后, 如何将这类材料的智能响应特性与具体应用场景(如环境监测、精准诊疗、光学防伪)更紧密结合, 实现功能导向的理性设计, 仍是未来研究的核心任务.

展望未来, 该领域的发展需要重点围绕以下几个方向协同推进: 在合成方法学上, 需发展自动化、模块化的平台, 结合机器学习实现分子的可控制备与性能预测; 在体系功能上, 应探索光、电、磁及酶等多重刺激响应与机械互锁结构的融合, 开发自适应智能材料; 在生物医学领域, 亟待推动其在长期活体成像、诊疗一体化等方面的应用并系统评估生物安全性; 在机理研究层面, 需结合超快光谱、单分子技术及理论计算, 深入揭示复杂体系中的能量转移与激子行为; 最终, 需着力拓展其在柔性显示、光学存储、仿生光合成等领域的实际应用潜力, 推动实验室成果的转化. 总之, AIE树枝状分子作为一个充满活力的研究领域, 正从基础概念验证走向功能集成与系统应用的新阶段. 通过持续深化对构效关系的理解, 并推动跨学科合作与技术融合, 这类材料有望在精准医疗、绿色能源、信息技术等关键领域发挥变革性作用, 为未来功能材料的发展绘制出更加精密、智能与可持续的蓝图.

## 参 考 文 献

- [ 1 ] Luo J., Xie Z., Lam J. W. Y., Cheng L., Chen H., Qiu C., Kwok H. S., Zhan X., Liu Y., Zhu D., Tang B. Z., *Chem. Commun.*, **2001**, 1740—1741
- [ 2 ] Lam J. W. Y., Tang B. Z., *Chem. Soc. Rev.*, **2011**, *40*, 5361—5388
- [ 3 ] Yang S. Y., Chen Y., Kwok R. T. K., Lam J. W. Y., Tang B. Z., *Chem. Soc. Rev.*, **2024**, *53*, 5366—5393
- [ 4 ] Zhu F. Y., Mei L. J., Tian R., Li C., Wang Y. L., Xiang S. L., Zhu M. Q., Tang B. Z., *Chem. Soc. Rev.*, **2024**, *53*, 3350—3383
- [ 5 ] Leung N. L. C., Kwok R. T. K., Lam J. W. Y., Tang B. Z., *Chem. Rev.*, **2015**, *115*, 11718—11940
- [ 6 ] Duo Y., Han L., Yang Y., Wang Z., Wang L., Chen J., Xiang Z., Yoon J., Luo G., Tang B. Z., *Chem. Rev.*, **2024**, *124*, 11242—11347
- [ 7 ] Ding D., Li K., Liu B., Tang B. Z., *Acc. Chem. Res.*, **2013**, *46*, 2441—2453
- [ 8 ] Wang B., Liu Y., Chen X., Liu X. T., Liu Z., Lu C., *Chem. Soc. Rev.*, **2024**, *53*, 10189—10215
- [ 9 ] Feng H. T., Yuan Y. X., Xiong J. B., Zheng Y. S., Tang B. Z., *Chem. Soc. Rev.*, **2018**, *47*, 7452—7476
- [ 10 ] Wu W., Tang R., Li Q., Li Z., *Chem. Soc. Rev.*, **2015**, *44*, 3997—4022
- [ 11 ] Wang Y., Nie J., Fang W., Yang L., Hu Q., Wang Z., Sun J. Z., Tang B. Z., *Chem. Rev.*, **2020**, *120*, 4534—4577
- [ 12 ] Feng G., Liu B., *Acc. Chem. Res.*, **2018**, *51*, 1404—1414
- [ 13 ] Shi Y., Yin G., Yan Z., Sang P., Wang M., Brzozowski R., Eswara P., Wojtas L., Zheng Y., Li X., Cai J., *J. Am. Chem. Soc.*, **2019**, *141*, 12697—12706
- [ 14 ] Liu D., Chen M., Li K., Li Z., Huang J., Wang J., Jiang Z., Zhang Z., Xie T., Newkome G. R., Wang P., *J. Am. Chem. Soc.*, **2020**, *142*, 7987—7994
- [ 15 ] Li Y., Dong Y., Cheng L., Qin C., Nian H., Zhang H., Yu Y., Cao L., *J. Am. Chem. Soc.*, **2019**, *141*, 8412—8415
- [ 16 ] Liu N., Lin T., Wu M., Luo H. K., Huang S. L., Hor T. S. A., *J. Am. Chem. Soc.*, **2019**, *141*, 24, 9448—9452
- [ 17 ] Shi Y. E., Ma J., Feng A., Wang Z., Rogach A. L., *Aggregate*, **2021**, *2*, e112

- [18] Xu H., Cheng P., *Aggregate*, **2024**, *5*, e518
- [19] He Y. M., Feng Y., Fan Q. H., *Acc. Chem. Res.*, **2014**, *47*, 2894—2906
- [20] Wu P., Feldman A. K., Nugent A. K., Hawker C. J., Scheel A., Voit B., Pyun J., Fréchet J. M. J., Sharpless K. B., Fokin V. V., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2004**, *43*, 3928—3932
- [21] Fischer M., Vögtle F., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1999**, *38*, 884—905
- [22] Liu X., Zeng Y., Zhang X., Yu T., Chen J., Li Y., *Sci. China Chem.*, **2015**, *58*, 390—399
- [23] Liu S., *Sci. China Chem.*, **2019**, *62*, 925—926
- [24] Wang X., Gao P., Wang J., Yang Y., You Y., Wu D., *CCS Chem.*, **2021**, *3*, 1093—1104
- [25] Arrigo A., Puntoriero F., Ganga G. L., Campagna S., Burian M., Bernstorff S., Amenitsch H., *Chem*, **2017**, *3*, 494—508
- [26] Jiang D. L., Aida T., *Nature*, **1997**, *388*, 454—456
- [27] Percec V., Glodde M., Bera T. K., Miura Y., Shiyonovskaya I., Singer K. D., Balagurusamy V. S. K., Heiney P. A., Schnell I., Rapp A., Spiess H. W., Hudson S. D., Duan H., *Nature*, **2002**, *419*, 384—387
- [28] Helms B., Meijer E. W., *Science*, **2006**, *313*, 929—930
- [29] Tomalia D. A., *Science*, **1991**, *252*, 1231—1231
- [30] Astruc D., *Nature Chem.*, **2012**, *4*, 255—267
- [31] Shiraishi K., Kashiwabara T., Sanji T., Tanaka M., *New J. Chem.*, **2009**, *33*, 1680—1684
- [32] Chen Q., Zhang D., Zhang G., Yang X., Feng Y., Fan Q., Zhu D., *Adv. Funct. Mater.*, **2010**, *20*, 3244—3251
- [33] Xu B., Zhang J., Fang H., Ma S., Chen Q., Sun H., Im C., Tian W., *Polym. Chem.*, **2014**, *5*, 479
- [34] Abd-El-Aziz A. S., Abdelghani A. A., Wagner B. D., Bissessur R., *Macromol. Rapid Commun.*, **2019**, *40*, 1800711
- [35] Leung M. K., Lin Y. S., Lee C. C., Chang C. C., Wang Y. X., Kuo C. P., Singh N., Lin K. R., Hu C. W., Tseng C. Y., Ho K. C., *RSC Adv.*, **2013**, *3*, 22219
- [36] Chen Y., Lv Y., Han Y., Zhu B., Zhang F., Bo Z., Liu C. Y., *Langmuir*, **2009**, *25*, 8548—8555
- [37] Huang G., Ma B., Chen J., Peng Q., Zhang G., Fan Q., Zhang D., *Chem. Eur. J.*, **2012**, *18*, 3886—3892
- [38] Liu X., Zeng Y., Liu J., Li P., Zhang D., Zhang X., Yu T., Chen J., Yang G., Li Y., *Langmuir*, **2015**, *31*, 4386—4393
- [39] Xiang K., He L., Li Y., Xu C., Li S., *RSC Adv.*, **2015**, *5*, 97224
- [40] Zuo Y., Wang X., Yang Y., Huang D., Yang F., Shen H., Wu D., *Polym. Chem.*, **2016**, *7*, 6432—6436
- [41] Abd-El-Aziz A. S., Agatemor C., Etkin N., Wagner B., *Macromol. Rapid Commun.*, **2016**, *37*, 1235—1241
- [42] Lv Q., Liu M., Wang K., Mao L., Xu D., Zeng G., Liang S., Deng F., Zhang X., Wei Y., *J. Taiwan Inst. Chem. E.*, **2017**, *75*, 292—298
- [43] Xu X. Q., Wang X. Q., Wang W., *Chinese Chem. Lett.*, **2023**, *34*, 107665
- [44] Wang X. Q., Li W. J., Wang W., Yang H. B., *Acc. Chem. Res.*, **2021**, *54*, 4091—4106
- [45] Qu S., Deng J., Wang W., Liu Y., Yang M., Yang L., Gao W., Liu, G., Wang Y., Ding Y., Cheng L., Yu W., Zhang Z., Yan X., *CCS Chem.*, **2025**, *7*, 3849—3859
- [46] Wang P. L., Chen P., Yang R., Tetlow D. J., Zhang Z. H., Han J., Fielden S. D. P., Howlader P., Zhang L., Leigh D. A., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2025**, *64*, e202513115
- [47] Chen L., Sheng X., Li G., Huang F., *Chem. Soc. Rev.*, **2022**, *51*, 7046—7065
- [48] Zhu K., Baggi, G., Loeb S. J., *Nature Chem.*, **2018**, *10*, 625—630
- [49] Li W. J., Wang X. Q., Zhang D. Y., Hu Y. X., Xu W. T., Xu L., Wang W., Yang H. B., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2021**, *60*, 18761—18768
- [50] Li W. J., Jiang H., Wang X. Q., Zhang D. Y., Zhu Y., Ke Y., Wang W., Yang H. B., *Mater. Today Chem.*, **2022**, *24*, 100874
- [51] Xu X. Q., Song Y. R., Cao J. H., Li W. J., Zhu Y., Zhang D. Y., Wang W., Wang X. Q., Yang H. B., *Chem. Sci.*, **2025**, *16*, 5786
- [52] Wang Z., Xu B., Zhang L., Zhang J., Ma T., Zhang J., Fu X., Tian W., *Nanoscale*, **2013**, *5*, 2065—2072
- [53] Xu B., He J., Dong Y., Chen F., Yu W., Tian W., *Chem. Commun.*, **2011**, *47*, 6602—6604
- [54] He J., Xu B., Chen F., Xia H., Li K., Ye L., Tian W., *J. Phys. Chem. C*, **2009**, *113*, 22, 9892—9899
- [55] Chen P. Y., Zhang G. Y., Li J. G., Ma L. J., Zhou J. Y., Zhu M. G., Li S., Wang Z., *Chem. Res. Chinese Universities*, **2024**, *40*(2), 293—304
- [56] Xiong J. Y., Wu M. J., Yao L. Y., *Chem. Res. Chinese Universities*, **2024**, *40*(5), 887—893
- [57] Sun Z. H., Yin P. P., He S. Y., Zhang K. G., Pan X. R., Wang J. Y., Hao P. N., Zhou Z., Yang X. G., Ma L. F., Tan C. L., *Chem. Res. Chinese Universities*, **2025**, *41*(3), 519—524
- [58] Wang X. Q., Wang W., Li W. J., Qin Y., Yin G. Q., Jiang W. L., Li X., Wu S., Yang H. B., *Org. Chem. Front.*, **2019**, *6*, 1686—1691
- [59] Xu X. Q., Li W. J., Zhang D. Y., Zhu Y., Xu W. T., Wang Y., Wang X. Q., Wang W., Yang H. B., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2025**, *64*, e202419434

(Ed.: W, K, M)