

从原生到功能：AIE天然产物的发光、改性及应用

尹诗琪^{1#}, 郑志刚^{1#}, 何心桐¹, 王世敏¹, 顾星桂², 王二静¹

(1. 功能材料绿色制备与应用教育部重点实验室, 高分子材料湖北省重点实验室,
湖北大学材料科学与工程学院, 武汉 430415;

2. 北京软物质科学与工程高精尖创新中心, 北京化工大学材料科学与工程学院, 北京 100029)

摘要 历经 20 多年的发展, 聚集诱导发光(Aggregation-induced emission, AIE)已成为一个中国科学家引领的新兴科学领域. 随着全球化石能源的日益枯竭, 人类对源于天然的材料需求和高效利用正日益激增. 天然 AIE 发光材料具有原料易得、成本低、生物相容性好及种类丰富等优点, 近年来引起了更多的关注. 这些天然 AIE 材料已成功应用于化学传感、生物成像、食品检测及肿瘤诊疗等领域中. 尽管如此, 大多天然 AIE 发光材料面临结构不易修饰、发光效率低、功能化有限及开发不充分等诸多问题, 其应用受到限制, 对其功能化开发的研究有待深入. 基于此, 本文首先概述了 AIE 的发光机理, 随后按照生物碱、黄酮、香豆素和萜等分类, 重点对天然 AIE 发光材料的发光性质、结构改性等进行了分析总结, 并对其发光机理及应用展开讨论, 最后对该领域的发展机遇和前景进行了展望.

关键词 聚集诱导发光; 分子内运动受限; 天然产物; 功能化

中图分类号 O629 **文献标志码** A **doi**: 10.7503/cjcu20260042

From Protogenesis to Functionalization: Luminescence, Modification and Application of AIE-active Natural Products

YIN Shiqi^{1#}, ZHENG Zhigang^{1#}, HE Xintong¹, WANG Shimin¹,

GU Xinggui^{2*}, WANG Erjing^{1*}

(1. Key Laboratory for the Green Preparation and Application of Functional Materials,
Ministry of Education, Hubei Key Laboratory of Polymer Materials,

School of Materials Science and Engineering, Hubei University, Wuhan 430415, China;

2. Beijing Advanced Innovation Center for Soft Matter Science and Engineering,

College of Materials Science and Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

Abstract Aggregation-induced emission (AIE) has been evolved into an emerging scientific field pioneered by Chinese scientists and now attracting extensive interest worldwide, with the development of AIE study for more than twenty years. With the increasing depletion of global fossil energy, there is a growing demand for AIE materials derived from natural products and an urgent need for their efficient utilization, exemplified by the increasing attention on bioresource-based aggregation-induced emission luminogens (BioAIEgens) due to their merits of wide raw material resources, low cost, high biocompatibility and great diversity. These BioAIEgens materials have been

收稿日期: 2026-01-21. 网络首发日期: 2026-03-09.

联系人简介: 顾星桂, 男, 博士, 教授, 主要从事聚集诱导发光现象方面的研究. E-mail: guxinggui@mail.buct.edu.cn

王二静, 女, 博士, 教授, 主要从事有机光电功能材料方面的研究. E-mail: wangej@hubu.edu.cn

基金项目: 国家自然科学基金(批准号: 52073082, 51603063, 52173154)资助.

Supported by the National Natural Science Foundation of China(Nos.52073082, 51603063, 52173154).

共同第一作者.

used in study of chemosensing, bioimaging, food inspection, tumor theranostics, etc. However, most BioAIEgens still face the challenges of hard modification, low luminescence efficiency, limited functionalization, insufficient utilization, and limited application sites. In the review, the AIE mechanism behind is outlined. According to the classifications of alkaloids, flavonoids, coumarins and terpenoids, the luminescence properties and structural modifications of recently reported BioAIEgens are analyzed and summarized. And the luminescence mechanism and applications of these materials are discussed. It is hoped that this review could provide insights for the future development of novel efficient BioAIEgens.

Keywords Aggregation-induced emission; Restriction of intramolecular motions; Natural compound; Functionalization

整个人类历史的发展,离不开对“光”的利用和开发.从远古时代人类祖先对“火”这一人工光源的偶然发现和持续数万年的使用,到现代各种光信息技术的全方位研发,人类文明史就是一部“光资源”的开发和利用史.对光的产生、调控与探测能力的每一次突破,都深刻推动着信息科学、生命科学与材料科学的进步.开发新型发光材料,尤其是发光效率高、可调节性好和兼容性优良的材料体系,是前沿研究的重要驱动力.

有机发光材料具有低成本、低质量、可柔性加工及轻便易携带等优点.然而,大多有机荧光染料常因过强的分子间作用,在高浓度或固态条件下其发光减弱甚至不发光,即聚集引起猝灭(ACQ),严重限制了其实际应用.2001年,Tang等^[1]报道了1-甲基-1,2,3,4,5-五苯基噻咯的聚集诱导发光(Aggregation-induced emission, AIE)现象:溶液状态下不发光,在聚集态下则强烈发光,这是一个与ACQ完全相反的新发光范式.之后,AIE发光材料在化学传感、有机发光二极管、疾病诊疗及光热转换等方面获得了广泛研究,改变了人们对“聚集”效应的传统认知.

从AIE概念提出至今,人们对AIE机理的理解不断深化,AIE材料体系(AIEgen)得到不断拓展^[2-4].研究者的目光自然投向了自然界经过亿万年进化筛选出的庞大宝库——天然产物.凭借现代化学和生物学方法,已经实现对源自天然植物活性成分的高效提取、分离和活性分析.这些天然产物具有毒性低、生物相容性优异等特点,在消炎、抗菌及抗肿瘤等医药领域展现出巨大的应用潜力^[5-7].然而,关于天然产物的研究长期聚焦于其药理活性,对其固有的光学性质,尤其是固态或聚集态下的发光行为,却鲜见报道.尽管以往已有研究报道了经半合成修饰的天然产物展现出AIE发光,但直到2018年,Tang等^[8]报道了盐酸小檗碱(Berberine chloride, BBC)^[9-11]的AIE发光性质并分析了其发光机理,从此掀起了天然AIE发光产物(BioAIEgens)的研究热潮,成为一个极具活力的新兴交叉点.与合成AIEgens相比,这些具有药理活性的BioAIEgens具有绿色可再生、低成本且高生物相容性等优点^[12,13],为AIEgens的利用指明了更加广阔的道路.

目前,BioAIEgens的研究已取得了一系列成果.2021年, Lee等^[14]总结了BioAIEgens在生物医学和传感应用中的最新进展,并指出可从异喹啉生物碱和黄酮类化合物中探索其它可能的BioAIEgens.2024年, Xu^[15]依据生物碱、黄酮、维生素、萜烯和香豆素等分类对BioAIEgens的研究进展进行总结,分析了各类BioAIEgens的发光机制,提出了一种BioAIEgens的筛选策略.2025年, Fan等^[16]重点总结了BioAIEgens在生物活性材料筛选、药物输送和质量控制中的应用.最近Cai等^[17,18]对BioAIEgens改性方法进行了总结.本文首先介绍了BioAIEgens体系中涉及到的AIE发光机理,重点从分子结构特征角度,对各类原生BioAIEgens的结构特点、发光特性、发光机制及结构改性等内容进行了分析总结,并对该交叉领域的发展机遇和前景进行了展望.

1 聚集诱导发光机理

1.1 分子内旋转受限

分子内旋转受限(Restriction of intramolecular rotation, RIR)是针对AIE发光最早提出的发光机理.以经典AIE分子四苯基乙烯(TPE)为例,在溶液中,围绕中心双键的4个苯基(转子)可通过C—C单键

内旋转围绕中间的C=C双键(定子)自由运动, TPE受激后的激发态能量主要通过苯基的旋转运动耗散, 此情况下发光很弱. 当TPE处于聚集态或固态时, 因受空间限制, 苯基转子的旋转运动受到抑制, 激发态能量则主要以辐射方式失活而强烈发光, 此即为AIE发光的RIR机理. 相当一部分AIE分子的发光行为可用RIR解释, 这类分子结构中除了生色团外, 通常还含有多个在溶液态条件下能够自由旋转的转子基团. 多数AIE天然产物不含转子结构, RIR引起的发光增强体现不明显, 当天然产物与经典AIE基团如TPE、三苯胺等连接, RIR发光效应更为直接.

1.2 分子内振动受限

一些不含典型转子的分子同样表现出AIE发光特性. 以氧杂杯[2]芳烃[2]吡嗪(Oxacalix[2]arene [2]pyrazine, OAP)为例^[19], OAP具有蝴蝶状的分子构型, 两侧的吡嗪基团通过醚氧键与中间的芳香基团连接, 在溶液中, 吡嗪基团可以像蝴蝶翅膀一样借助醚氧键发生上下翻转的振动运动而消耗激发态能量, 不发射荧光; 在聚集态下, OAP分子的分子内振动受到抑制, 表现出显著增强的荧光, 此即为分子内振动受限(Restriction of intramolecular vibration, RIV)发光. 具有并环结构的AIE生物碱, 聚集态下其结构中氢化芳环和取代基的摇摆振动运动受限, 应归属于RIV机制发光. RIR和RIV机制统称为分子内运动受限(Restriction of intramolecular motion, RIM), 很好地解释了目前大部分AIE材料的发光现象.

1.3 激发态分子内质子转移

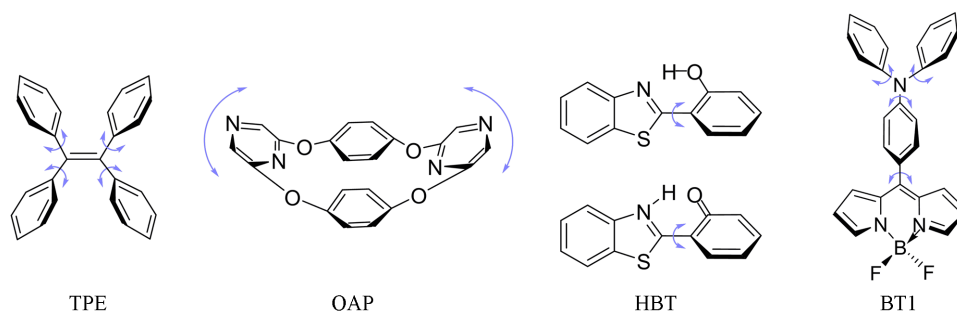
关于激发态分子内质子转移(Excited-state intramolecular proton transfer, ESIPT)发光现象的报道可追溯到1955年^[20]. 分子内质子给体(—OH, —NH₂等)和质子受体(C=O, N=C等)可通过分子内氢键非键连接, 形成五元环或六元环结构. 以1-羟基苯并三唑(HBT)为例, 基态时分子为烯醇式(E)芳香结构, 受光激发跃迁到烯醇式激发态(E*)后, 质子可借助分子内氢键快速地(皮秒级)从质子给体转移到质子受体部分形成酮式激发态(K*), 随后以辐射或非辐射形式返回到酮式基态(K), 最后以基态分子内质子转移回到开始的E态^[21]. ESIPT分子通常表现为烯醇式和酮式双发射特征, 互变异构形成的酮式发射斯托克斯位移大. 在ESIPT过程中, 活跃的构象互变转变因消耗激发态能量容易产生荧光猝灭, 而在聚集态条件下, 分子内运动减弱, 非辐射跃迁被抑制, 从而表现出增强的酮式发光, 因此ESIPT型分子是一类优异的AIE本征发光体. 黄酮类天然产物因具有位置合适的羰基和羟基基团, 可形成分子内氢键而具有ESIPT发光特点, 具有成为优良BioAIEgens的潜力.

1.4 扭曲的分子内电荷转移过程受限

扭曲的分子内电荷转移(Twisted intramolecular charge transfer, TICT)概念由Grabowski等于1973年提出^[22]. 具有TICT特征的分子一般包含电子给体(D)和电子受体(A)两部分, 两部分通过可自由旋转的单键连接. 基态时, 分子采用相对平面或扭转角较小的构型, 整体能量低; 受激后, 分子首先进入构型保持的局域激发态(LE), 随后, 分子结构发生扭转进入TICT态, D和A间的扭曲角变大, 电荷发生转移和分离, 分子具有较大极性, TICT激发态可以辐射或非辐射形式回到基态. 由于发生了电荷分离, TICT态过程一般不利于发光, 且TICT态发光易受溶剂极性影响^[23]. 对于D-A结构的AIEgens, 如BT1, 一种氟硼二吡咯(BODIPY)基荧光探针, 溶液态下由于易发生的分子旋转会产生TICT态而微弱发光甚或不发光, 聚集态下分子内运动受限, 分子构型被锁定难以形成TICT态, 发光从而增强. 一些生物碱具有D-A骨架结构, 可构筑具有TICT特性的BioAIEgens; 而香豆素和黄酮类化合物可作为良好的电子给体, 通过偶联反应构建成D-A结构以改善发光特性.

此外, J聚集、空间簇发光(非共轭基团通过空间作用形成簇集体而产生的发光)、异构化受限、分子间运动受限等也会引起聚集态/固态发光增强, 表现为AIE发光^[24]. AIE发光有时不能用某个单一机理解释, 表现为多种机理共同作用, 这些AIE发光背后的各种原因都可以归结为分子运动受限. 抑制对聚集态发光不利的分子内(间)相互作用和形成对发光有利的分子内(间)相互作用, 是构建AIE体系的根本.

4种AIE发光机理的典型分子结构如Scheme 1所示.



Scheme 1 Typical examples corresponding to AIE mechanisms of RIR, RIV, ESIPT and TICT

2 生物碱类

生物碱是一类由植物、动物(少数)和微生物(如真菌)产生的天然含氮有机化合物,其氮原子能够与酸结合生成盐,故称作生物碱。生物碱种类繁多,如吡啶和哌啶类、莨菪烷类、异喹啉类、吲哚类及萜类等,氮原子可以位于环结构中,也可以位于分子骨架的侧链上,结构复杂多样,多具有抗菌、消炎等生理和药理活性。借助现代分离工艺,目前,人们已经提取出成千上万种天然生物碱分子,并对其药理活性展开了深入研究。而对生物碱分子AIE性质的探索 and 开发,不仅能够深化对AIE发光机理的理解,更有利于中草药的提质增效利用,这对开发筛选适于高端诊疗药物体系至关重要。

2.1 异喹啉类生物碱

异喹啉生物碱是最大的一类生物碱,以异喹啉或四氢异喹啉为母核,很多异喹啉生物碱已得到商业化应用。小檗碱(Berberine, BBR)属异喹啉类生物碱,又称黄连素,具有多种生理和药理活性,如抑制乙酰胆碱酯酶、降低胆固醇和血糖、抗菌消炎等,常以胶囊、滴丸等各种药剂型治疗相关疾病,小檗碱家族还可用作抗菌保鲜膜^[12,25-27]、抗菌水凝胶敷料等^[28]。小檗碱的季铵鎗结构使得异喹啉环部分(CD)作为吸电子基团,苯环(A)作为给电子基团而产生分子内电荷转移(Intramolecular charge transfer, ICT)效应[图1(A)]。2018年,Tang等首次发现盐酸小檗碱(BBC)的纳米聚集体和固体呈现明亮绿色发光,具有典型的AIE发光特点,晶体学和光谱实验表明RIV和TICT共同对BBR的AIE性质起作用,在其AIE发光辅助下,正电性的盐酸小檗碱可选择性靶向脂滴^[11]和癌细胞^[29],识别并高效杀灭革兰氏阳性菌^[29]。研究表明,异喹啉C5/C6位的氢化对AIE的产生至关重要:小檗碱结构中不存在经典的分子转子,但氢化的环状部分可以作为振动基团消耗激发态能量,苯环上的取代基同样影响AIE活性。小檗

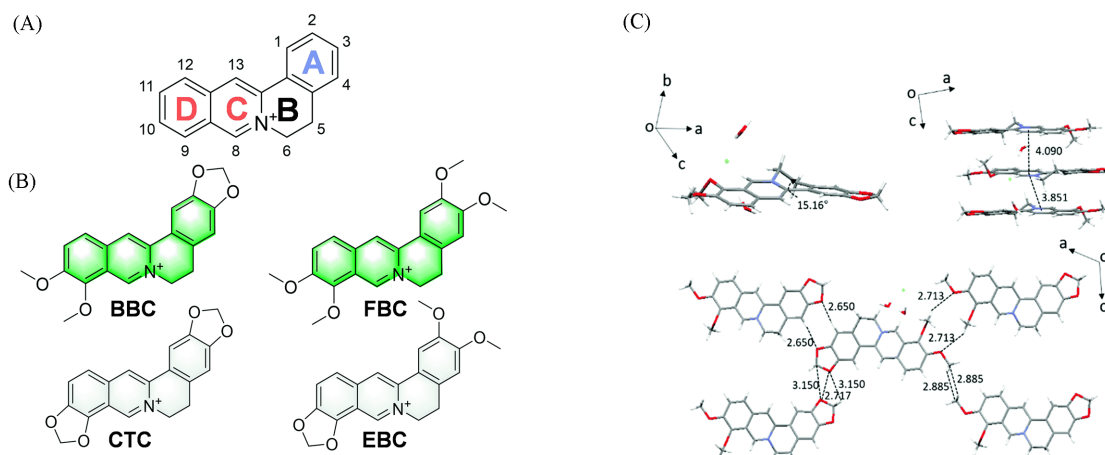


Fig. 1 Chemical and single-crystal structures of isoquinoline alkaloids

(A) The core structure of isoquinoline alkaloids; (B) chemical structures of quaternary protoberberine alkaloid (QPA) derivatives: Berberine chloride (BBC), Fibrauretin chloride (FBC), Coptisine chloride (CTC) and Epiberberine chloride (EBC); (C) the single-crystal structure of BBC^[11].

(C) Open access.

碱环骨架中的C2, C3位和C9, C10位上可引入电子效应和尺寸不同的取代基, 借助尺寸效应和D-A相互作用, 调节分子扭曲二面角和TICT效应, 从而调控发光.

Ni等^[30]研究了5,6-二氢二苯并[a,g]喹啉骨架上取代基位置与发光性质的关系. 图1(B)为BBC、巴马汀/黄藤素(Palmatine chloride, FBC)、黄连碱(Coptisine, CTC)和表小檗碱(Epiberberine, EBC)4种天然产物的结构, 它们之间的差别仅在于甲氧基(CH₃O—)和1,3-二氧杂环戊烯并基(Dioxolo—)的位置不同. 在BBC晶体中[图1(C)], 分子骨架为非平面构象, 环A与环BC间的二面角为15.16°, 沿*b*轴方向上相邻分子以面对面平行方式排列, 分子间距为3.851和4.090 Å(1 Å=0.1 nm), 可避免由于强 π - π 相互作用(3.5 Å)导致的荧光猝灭, 受分子内D-A作用影响, 激发态下易形成TICT效应. 此外, 多种非键分子间相互作用(C—H \cdots O, C—H \cdots C, C \cdots O, O \cdots O)的存在进一步使分子构象固定化^[11]. 在溶液态下, 由于较强的分子内振动和TICT效应, BBC只能微弱发光; 在聚集态或晶体状态下, RIV效应突显, 辐射通道开启, 表现出AIE发光行为, 量子产率由溶液中的0.65%升至聚集态的9.39%, 分子在聚集态时最大荧光强度*I*与在溶液态中荧光强度*I*₀的比值(α_{AIE})超过20. 当将1,3-二氧杂环戊烯并基替换为两个甲氧基后, FBC中的环A和环BC之间的二面角变为15.34°, 两个平行的分子骨架之间的距离为3.75和4.66 Å, 同样可抑制因强 π - π 相互作用导致的激发态能量转移, 多种分子间和分子内非键相互作用, 如C—H \cdots O, C—H \cdots H, C—O \cdots O等, 再加上RIV效应, 促生了FBC的AIE发光^[31]. 而在异喹啉环C9, C10位形成1,3-二氧杂环戊烯并基结构的CTC和EBC, 发光行为迥异: 在水溶液中明显发光, 不良溶剂THF比例增加不会引起发光强度的明显变化. 相较于BBC和FBC中的双甲氧基, C9, C10位的1,3-二氧杂环戊烯并基将带来更强的结构固定效果, 体系因此具有更低的重组能[FBC(2085.74 cm⁻¹) vs. CTC(1580.54 cm⁻¹)], 发光对溶剂体系的极性变化也不够敏感^[30].

与BBC相比, 盐酸药根碱(Jat)含有3个甲氧基和一个酚羟基[图2(A)]. 2023年, Han等^[32]报道了Jat的AIE发光性质, 并将其用于DNA凝胶的荧光检测. Jat具有水溶性, 在水溶液中几乎不发光. 随着混合溶剂中THF体积分数的增加, Jat的绿色发光逐渐增强, 在99%THF中发光强度最大, 表现为AIE发光[图2(B)]. 此外, 溶剂极性的增加导致发光强度降低, 表明TICT效应的存在. Jat纳米悬浊液和粉末状态下的发光寿命分别为2.72和3.65 ns, 远高于其在水溶液中的发光寿命(0.41 ns), 表明聚集态下分子内运动强烈受限, 符合AIE发光特点. 在其晶体结构中, 分子呈现为非平面构象, 苯环A和异喹啉环BC之间的二面角为14.42°. 堆积结构中, 相邻分子的异喹啉环中心间距为3.781和4.837 Å, 辅以分子间C—H \cdots O, C—H \cdots O和C—H \cdots Cl等多重作用, 利于聚集态下的发光[图2(C)]. 密度泛函理论计算表明, 分子的HOMO轨道和LUMO轨道分别主要分布在环A和异喹啉环BC两部分上, 形成了良好的电荷分离效果[图2(D)], 从而导致TICT效应.

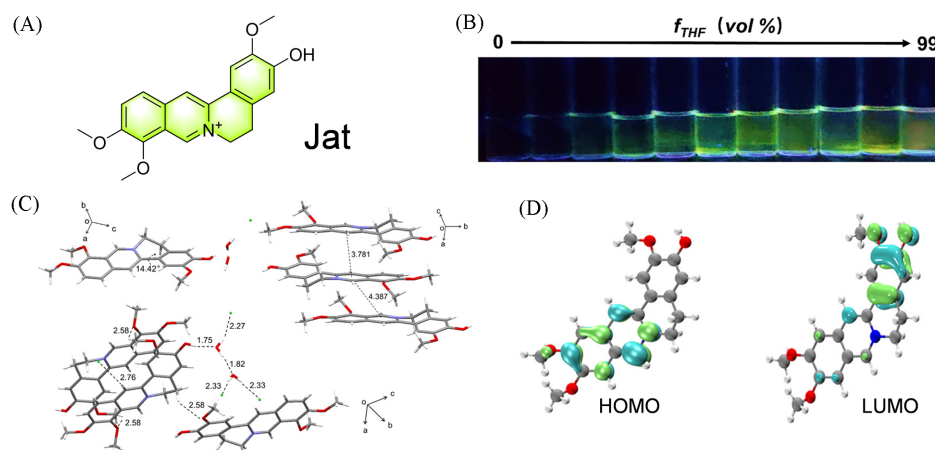


Fig. 2 Chemical structure, spectra, single-crystal and electron distribution of Jatrorrhizine

(A) Chemical structure of Jatrorrhizine (Jat); (B) photograph of Jat chloride in H₂O and H₂O/THF mixtures with different THF fractions; (C) single-crystal structure; (D) molecular orbital amplitude plots of the HOMO and LUMO energy levels of Jat chloride^[32].

(B—D) Copyright 2023, American Chemical Society.

2.2 苯并[b]菲啶类生物碱

白屈菜红碱(Chelerythrine, CHE), 属于苯并[b]菲啶类生物碱. CHE及其衍生物具有较强且广泛的药理活性, 尤其是在抗肿瘤和抗氧化性方面效果突出^[33]. 其中, 菲啶N原子甲基化形成鎓盐结构[图3(A)], 由于骨架为并环结构, 白屈菜红碱类物质溶解度大多偏低. 4种具有代表性的白屈菜红类生物碱有白屈菜红碱(CHE)、血根碱(SAN)、二氢白屈菜红碱(DHCHE)和二氢血根碱(DHSAN), 结构如图3(B)所示^[34]. 与Jat类似, SAN和DHSAN分子两侧均为1,3-二氧杂环戊烯并基, 分子刚性强, 在稀溶液状态下发光且发光对环境极性不敏感. 相反, 甲氧基取代的CHE和DHCHE分子为非平面构象, 分子热运动活跃, 在溶液态下弱发光, 而在聚集态下强烈发光. 这4种白屈菜红碱的发光和BBR衍生物类似^[30]: 即含有刚性1,3-二氧杂环戊烯并基结构的分子在溶液态下具有更低的重组能, 倾向于溶液中发光.

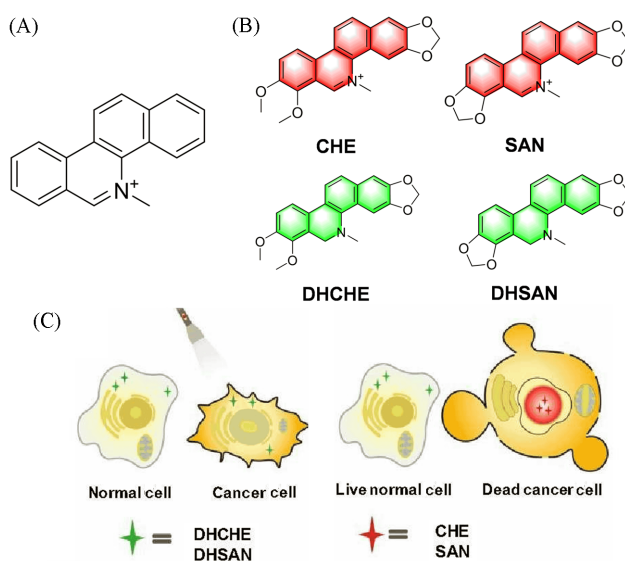


Fig. 3 Chemical structures and photoactivated theranostic applications of benzo[c]phenanthridine alkaloids

(A) The core structure of benzo[c]phenanthridine; (B) chemical structures of four benzo[c]phenanthridine alkaloids: CHE, SAN, DHCHE and DHSAN; (C) the photoactivatable cancer theranostics based on DHCHE and DHSAN for nucleus-targeted imaging and selective killing of cancer cells in a highly spatiotemporal resolution^[35].

(C) Copyright 2020, the Royal Society of Chemistry.

Zheng等^[34]从理论上分析了以上4种白屈菜红碱物质在溶液态和晶态条件下结构与光物理性质之间的关系, 指出CHE和DHCHE分子激发态非辐射衰减主要来自于两个O-甲基基团和N-甲基基团的旋转和摇摆, 晶态条件下此类运动受限而发光, 表现出AIE性质. 而对于SAN和DHSAN, 由于分子刚性强, 其发光对环境不敏感, 在溶液态和晶体中都能够发光. 此外, Gao等^[35]将DHCHE和DHSAN用于癌细胞的选择性杀伤[图3(C)], 并构筑了基于CHE分子骨架的8个目标分子, 筛选出了兼具AIE特性和近红外发光的染料分子, 该工作为设计不含转子的AIEgens提供了理论指导^[4].

2.3 生物碱的AIE改性

目前, 已报道的AIE生物碱大多属于异喹啉碱和苯并菲啶碱. 尽管这些生物碱具有AIE发光特点, 但其发光量子产率普遍低, 如前述提到的Jat, 其纳米聚集体的荧光量子产率只有1.23%, 严重限制了其在相关领域的应用. 对生物碱类的发光改性主要通过两种途径: (1) 引入不同电子效应的取代基, 借助电子效应调整分子内D-A相互作用, 进而调整发光; (2) 引入发光性能优异的共轭基团, 以增加分子的共轭长度, 拓展发光光谱范围, 提高发光效率.

异喹啉类生物碱的C9, C10和C12通常是化学修饰位点, 苯环上的氢在合适催化剂条件下可直接与硼酸或硼酯化合物进行偶联, 也可利用酚羟基的反应引入合适官能团. Meng等^[36]通过三氟甲磺酸酐与酚羟基的反应在小檗红碱的C9位上形成磺酸酯基, 随后利用偶联反应引入含有不同电子效应取代

基的苯基、吡啶基、噻吩基、二苯基氨基、咪唑基、咪唑苯基和四苯基乙烯基等，并分析了这些物质的发光光谱特征，发现这些基团的引入都将增加ICT效果，从而导致发光红移，尤其是给电子取代基的引入效果更加明显。二甲氨基苯基和二苯基氨基的引入可将吸收波长红移至近500 nm，固态发光波长分别红移至682和612 nm。值得一提的是，TPE的引入可同样促进体系发光红移，发光量子效率由12%提升至36%，荧光寿命从溶液态的0.9 ns延长至聚集态的11 ns，有利于提升操作稳定性和成像分辨率。

与TPE对小檗碱修饰类似，可在小檗碱C12位上通过Ar-X的偶联反应直接引入共轭基团，实现小檗碱的发光性能改善和应用拓展。Tu等^[37]借助该策略，将三苯胺与BBR结合得到AIE光敏剂分子TPA-BBR[图4(A)和(B)]。三苯胺本身即为AIE活性分子，因此TPA-BBR为双AIE体系，借助D-A作用促成HOMO和LUMO轨道的有效分离[图4(C)]，其激发单线态和三线态的能级差 $\Delta E_{S_1-T_1}$ 降低至0.36 eV，利于系间窜越过程发生和活性氧(ROS)产生。如图4(D)所示，在光照条件下，金黄色葡萄球菌超过99.9%杀灭率所需浓度由BBR的16 $\mu\text{mol/L}$ 降低到TPA-BBR的0.25 $\mu\text{mol/L}$ 。TPA-BBR对耐甲氧西林金黄色葡萄球菌仍有非常好的杀灭效果，最小抑制浓度由BBR的128 $\mu\text{mol/L}$ 降低到TPA-BBR的

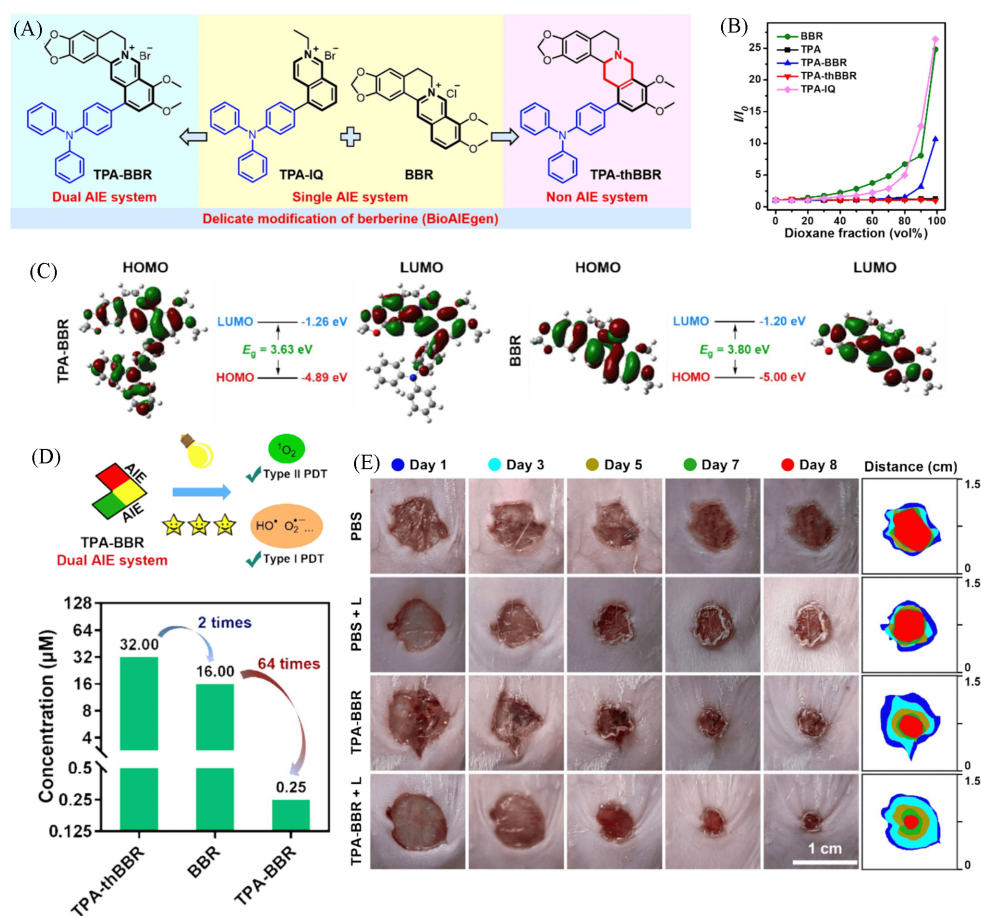


Fig. 4 Photophysical properties, ROS generation capacity, and *in vivo* PDT antibacterial performance after modification via the dual AIE strategy

(A) Chemical structures of TPA-IQ, BBR, TPA-BBR, TPA-thBBR; (B) the plot of the relative emission intensity (I/I_0) versus dioxane fraction. I_0 and I are the peak values of PL intensities of designed compounds in MeOH and MeOH/dioxane mixtures, respectively; (C) molecular orbital amplitude plots of the HOMO and LUMO energy levels of TPA-BBR and BBR; (D) the concentrations of TPA-BBR, BBR, and TPA-thBBR required to achieve over 99.9% killing rate of *S. aureus* under white light irradiations; (E) photographs of MRSA-infected wounds treated with PBS or TPA-BBR in dark or upon white light irradiation (50 mW/cm^2) on days 1, 3, 5, 7, and 8 and the scale bars (on the right)^[37].

(A—E) Copyright 2025, Elsevier.

1 $\mu\text{mol/L}$, 这表明TPA-BBR具有优异的杀菌和光动力治疗作用. TPA-BBR还能有效抑制MRSA伤口感染且表现出良好的生物相容性[图4(E)]. 总体上, 双AIE体系TPA-BBR的杀菌和光动力治疗效果均优于单一AIE体系, 包括BBR.

此外, 还可以使用桥接基团将2个、3个甚至4个BBR单元连接起来形成二聚、三聚和四聚BBR, 形成放大效应改善发光性能. Chen等^[38]以C9位氧原子为桥连位点, 利用不同共轭尺寸的芳环(包括四苯基乙烯四亚甲基)桥连制得小檗红碱二聚体BD1, BD2和BD3以及四聚体BD4[图5(A)]. BD1~BD4在260, 343和430 nm处均有强吸收, 相较于BBR母体, 最大吸收红移, 表明分子共轭度有一定程度延长. BD2~BD4的发射峰在530~550 nm范围内. 从图5(B)所示的BD1~BD4在DMSO/Tris-HCl混合溶剂中的荧光照片中可看出, BD2~BD4表现出AIE特性, 而BD1不管在溶液态还是聚集态发光都非常微弱. 在ROS产生方面, BD3表现最优. BD3与光热剂金纳米星结构结合再用透明质酸进行包覆可形成AuNSs-BD3@HA纳米复合体系, 该体系不仅可选择性靶向肿瘤细胞, 还可将光动力疗法与光热疗法有效结合, 产生良好的光热响应维持、光动力疗法显著的抗肿瘤效果[图5(C)], 可有效抑制乳腺癌细胞生长, 促进肿瘤组织消融[图5(D)].

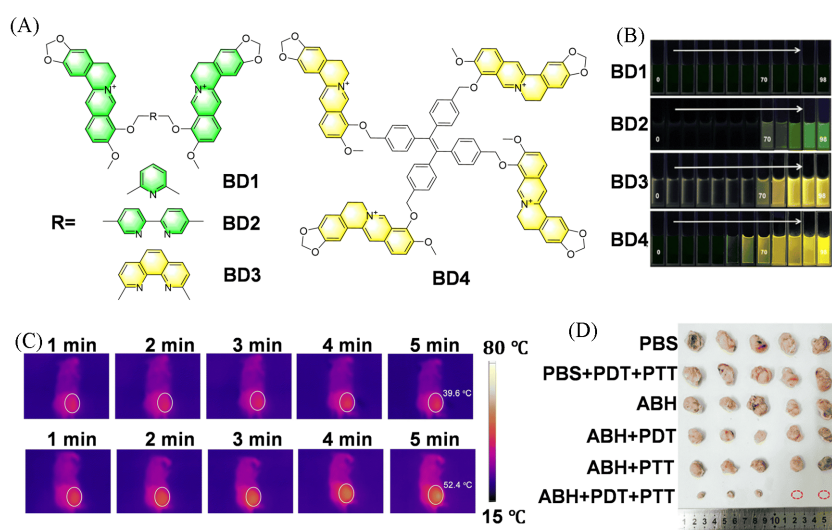


Fig. 5 Photophysical properties, photothermal effect, and *in vivo* PDT/PTT antitumor performance of berberine dimers BD1—BD4

(A) Chemical structures of berberine dimers BD1—BD3 and tetramer BD4; (B) fluorescence images of BD1—BD4 in different ratios of DMSO and Tris-HCl buffer; (C) infrared thermal images of tumor-bearing mice from PBS+PTT group and ABH+PTT group; (D) the photographs of representative tumors resected from different groups^[38].

(A—D) Copyright 2022, the Royal Society of Chemistry.

3 黄酮类

黄酮化合物(flavonoids)属于天然多酚类物质, 2-苯基色原酮(苯并 γ -吡喃酮)是黄酮的原型结构[图6(A)], 根据中间吡喃酮环的氧化程度、取代苯环位置及吡喃酮开环与否, 黄酮可分为黄烷醇、黄烷酮、黄酮醇、黄酮亚类、异黄酮、花青素和查耳酮等; 也可根据C5位有无酚羟基, 分为C5-羟基类黄酮及C5-脱氧类黄酮两大类. 黄酮广泛存在于蔬菜、水果、谷物和茶叶中, 具有广谱药理学性质, 如抗肿瘤、抗炎、抗糖尿病、抗衰老、抗微生物及抗氧化等作用^[39]. 实际上黄酮类化合物也是结构修饰最丰富、光物理性质独特且研究最为广泛的天然产物. 早在1979年, Sengupta和Kasha^[40]就发现3-羟基黄酮和槲皮素的乙醇溶液能够发出黄绿色荧光, 并实验证实这一现象来自于ESIPT过程: 在聚集态下, C2位上的取代芳环旋转受到抑制, 黄酮类物质和溶剂的氢键作用减弱, 分子内氢键作用增强使得结构刚性化, ESIPT发光现象更加明显, 从而表现为AIE发光. 表没食子儿茶素没食子酸酯(EGCG)^[41]、桔

皮素、川陈皮素^[42]、槲皮素^[43]、山柰酚^[44]和杨梅素^[45]等黄酮物质均具有此类性质的AIE发光[图6(B)~(D)].

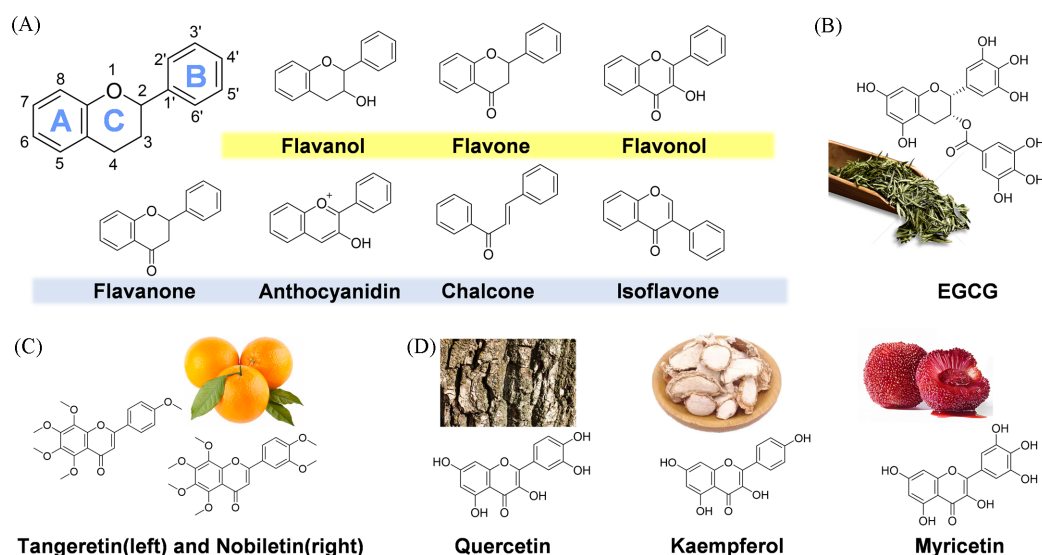


Fig. 6 Classification of flavonoids, and structures of representative flavonoid compounds

(A) The core structure and classification of flavonoids; (B—D) chemical structures of EGCG, Tangeretin, Nobiletin, Quercetin, Kaempferol, and Myricetin.

3.1 黄烷醇

烷醇类物质是C4位不含羰基且C3位带羟基的黄酮化合物,存在于水皂角、可可、茶、红酒、水果和蔬菜中。吡喃环中的多个饱和碳原子保证了分子在溶液态下具有更高的运动自由度,聚集态下运动自由度降低,羟基等基团形成的多重分子内和分子间氢键进一步促进分子构象固定化,从而产生AIE效应。EGCG是黄烷醇类的代表,是绿茶饮料的重要成分。Yoon等^[41]发现绿茶污渍留下的咖啡环可发出激发波长依赖的蓝光、黄光和红光荧光,而绿茶溶液本身发光不明显。研究发现,在高浓度下,EGCG多重分子间氢键诱导的空间共轭效果引起分子二聚体形成,在400~600 nm长波处形成新的吸收带。计算结果表明,没食子酸苯环的分子间距为3.2 Å,存在强 π - π 相互作用,分子间多重氢键相互作用使得分子构象进一步刚性化,表现出AIE发光,聚集态量子产率为2.6%,且在不同激发波长下产生不同荧光发射。

3.2 黄酮(亚类)

黄酮(亚类)核心结构为2-苯基色原酮,C4位为酮式羰基,苯环上常带有羟基、甲氧基等取代基。最近,Feng等^[42]研究了从橙皮中提取的橘皮素和川陈皮素的光谱性质。这两种物质既不含经典的转子结构,也不存在能产生像槲皮素中的ESIPT光物理过程的基团,但聚集态发光强度是溶液态发光强度的4倍,表现出AIE发光特点。研究其晶体结构发现,相邻分子的甲氧基与甲氧基之间、甲氧基与羰基之间存在的非键相互作用使得分子的立体构象被锁定,分子内两个苯环之间的二面角为13.47°和2.37°,平面性良好,但相邻分子的反式平行排列形成分子对,而分子对周围存在的多个甲氧基可有效抑制分子对间的强 π - π 堆积。晶态条件下苯环A的旋转由于氢键作用同样受到抑制,多重因素均有利于固态发光。黏度实验也证实RIM是引起AIE的主要原因。而固态发光红移则归因于ICT效应。此外,细胞成像实验中,橘皮素和川陈皮素可高选择性靶向溶酶体。欠缺的地方是两者晶态发光量子产率太低,仅为1.1%和1.2%。

3.3 黄酮醇

黄酮醇是分布最广、种类最多的黄酮物质^[46]。黄酮醇与黄酮(亚类)一样,具有2-苯基色原酮母核,C4为酮式羰基,C3为羟基取代基,这是与黄酮亚类最根本的结构区别。这一差别导致黄酮醇在水溶

性、化学修饰位点、药理活性上与黄酮亚类显著不同。槲皮素^[43]、山柰酚^[44]和杨梅素^[45]均属于黄酮醇。重要的是,由于C3羟基与C5位羰基可形成ESIPT过程,黄酮醇具有双发射特点,溶液态下烯醇式发光占主导,聚集态下更易产生酮式发光,且斯托克斯位移大,呈现AIE与ESIPT双发光特征。利用ESIPT发光对环境敏感的特点,黄酮醇可用于荧光探针设计和微环境示踪。

槲皮素是典型的黄酮醇分子,广泛存在于植物的茎、皮及果实中,具有多种药理活性,包括抗氧化、抗癌、抗衰老和抗炎等^[47]。在THF/H₂O混合溶剂中,对槲皮素进行PL测试发现,其烯醇式发光呈现出ACQ特点,酮式结构发光呈现AIE特征。在THF/H₂O(体积比20:80)条件下,槲皮素的荧光量子产率达10.3%,明显高于黄酮(亚类)的发光效率^[36]。TEM表征结果表明,在不良溶剂H₂O存在时,槲皮素可形成纳米晶结构而促进酮式发光,H₂O比例越高,发光越强。此外,槲皮素的酮式发光表现出优异的抗光漂白特性,紫外光照射100 min,发光未有明显改变,因此,槲皮素可用于不同组织的细胞质成像。这是为数不多的关于BioAIEgens结晶诱导发光的例子。C2位的环B上含3个酚羟基的杨梅素,同样表现出AIE和ESIPT发光特征,纳米晶的形成对酮式发光起主要作用。在O₂存在下,环B上的2个羟基被氧化成醌式结构,纳米晶结构发光持续增强且红移^[43]。而对于比槲皮素少1个羟基取代的山柰酚^[42],情况有所不同:尽管山柰酚在THF/H₂O体系中表现出AIE行为,但其烯醇式和酮式发光转变并不明显。山柰酚与Al³⁺络合后则强烈发光且发射峰明显红移(但仍未达到槲皮素的酮式发射峰位置),由此实现Al³⁺的检测。

3.4 黄酮类的改性

天然黄酮类化合物具有原料来源广泛、生物相容性好、细胞毒性低及斯托克斯发光位移大等优点,且多具有ESIPT导致的双发射,因此可作为化学检测和生物传感的理想荧光团。黄酮醇C3位上的羟基不仅能赋予黄酮醇丰富的生物活性,还可与糖苷结合(如芦丁^[48]、金丝桃苷^[49]等)从而改善水溶性,亦可通过糖苷键剪切获得更多生理相关信息。然而,大部分天然黄酮类化合物溶解性较差、固态发光效率低、发光性质单一,无法匹配复杂条件下的传感检测需要,因此研究者在黄酮的化学修饰方面开展了一些工作^[50-54]。对黄酮类的发光改性主要通过3种途径:(1)基于ESIPT过程调控,增强分子内氢键作用并结合聚集态下分子运动受限,共同强化其发光特性;(2)基于TICT效应构建D-A体系,接入电子给体部分调整电荷转移过程,提升发光效率;(3)通过糖苷键剪切、酯键水解方式实现ESIPT激活,利用酶促反应激活黄酮类本身的AIE特性。

3.4.1 基于ESIPT的AIE调控 以2-苯基色原酮为例,黄酮环上的羰基可作为活性位点,如形成席夫碱结构,与黄酮上的羟基一起达到增强ESIPT作用,其羰基本身也能提供吸电子效应。Tong等^[50]利用黄酮醇与水杨醛脘间的席夫碱反应,合成了黄酮衍生物水杨醛-3-羟基-2-苯基色原酮脘(3HF-HBH)[图7(A)]。3HF-HBH分子中存在围绕N—N键的旋转和苯环的自由旋转等,多个含氧和含氮基团的存在有利于增加分子内和分子间相互作用,叠加羟基与氮原子之间形成ESIPT效应,3HF-HBH在乙醇/水体系中表现出典型的AIE和ESIPT发光现象[图7(B)]。Al³⁺可与3HF-HBH的2个羟基络合破坏ESIPT发光,烯醇式发光比例增加,酮式发光减少,由此构建了一个Al³⁺比率型荧光探针,检出限低至0.29 μmol/L。曾有关于黄烷酮与水合肼形成黄烷酮二聚体和黄烷酮吡唑、色原酮脘类结构的报道^[51-53],但未研究其发光性质研究,值得进一步探究。

3.4.2 基于TICT的AIE调控 黄酮亚类C3位不含羟基,具有较好的脂溶性,C4羰基酮可作为电子受体源,与分子其它部分作用形成ICT过程,调控发光,因此黄酮亚类是构建光电材料的首选。Wang等^[54]利用偶联反应将吩噻嗪、吩噻嗪、吡啶及二苯胺等常用有机光电材料构筑单元引入到黄酮结构中,黄酮主体部分作为电子受体,吩噻嗪等作为电子给体,形成D-A共轭体系[图7(C)]。化合物**1**与**2**表现出典型的AIE发光特性,聚集态发光量子产率分别达0.19与0.55,明显高于其它AIE活性的黄酮类分子[图7(D)]。化合物**4**在甲苯和固态中的荧光量子产率甚至高达0.61和0.83,是一类优秀的固态发光体。此外,化合物**2**还表现出明显的结晶诱导发光行为^[55-58]和力致荧光变色效应。根据密度泛函理论计算可知,化合物**1**、**2**与**3**的LUMO轨道电子云主要集中在黄酮基团上,HOMO轨道上的电子

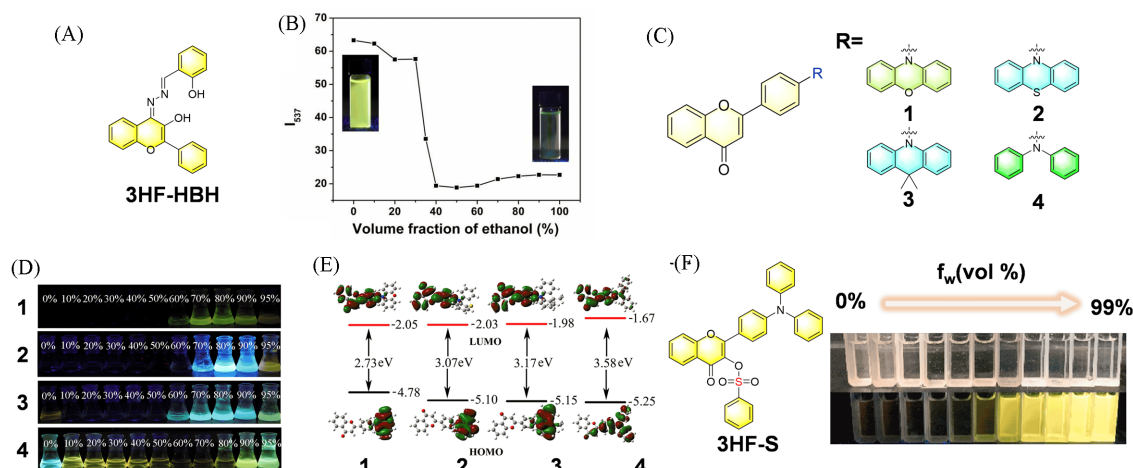


Fig. 7 Chemical structures and AIE properties of 2-phenylchromone derivatives

(A) Chemical structure of 3HF-HBH; (B) effects of ethanol volume fraction on the PL intensity of 3HF-HBH (100 $\mu\text{mol/L}$) at 537 nm. Insets: photographs of 3HF-HBH (100 $\mu\text{mol/L}$) in ethanol-water mixed solvents with 0 (left) and 100% (right) ethanol under a UV lamp irradiation (365 nm)^[50]; (C) the structures of compounds 1–4; (D) fluorescence photos of 1–4 (100 $\mu\text{mol/L}$) in THF/H₂O mixtures with different water fractions (f_w) under UV light (365 nm); (E) the energy gaps and corresponding electron density distributions of HOMOs and LUMOs for 1–4^[54]; (F) fluorescence photos of 3HF-S in MeOH/H₂O mixtures (100 $\mu\text{mol/L}$) with different f_w under UV light (365 nm)^[59].

(B) Copyright 2014, Elsevier; (D, E) Copyright 2020, Elsevier; (F) Copyright 2021, Elsevier.

云集中在相应的给体上, HOMO 和 LUMO 轨道电子云实现有效分离, ICT 效应明显, 给受体间二面角较大 ($19.5^\circ \sim 20^\circ$), 扭曲的构型避免了固态中分子密堆积和强 $\pi-\pi$ 相互作用产生的能量转移, 从而实现 AIE 发光. 相反, 化合物 4 中给受体之间二面角较小 (15.4°), HOMO 和 LUMO 电子云有部分重叠, 分子骨架平面性较好, 溶液态下具有较高的发光效率 [图 7(E)]. 利用类似策略, You 等^[59]报道了与化合物 4 类似的黄酮类衍生物 3HF-S 和 3HF-C [图 7(F)], 其结构中 C4 羟基的酯化 (O—SO₂ 或 O—CO 键) 消除了 ESIPT 引起的酮式发光, 但仍保留了分子的 AIE 发光和 ICT 特性. 使用 3HF-S 和 3HF-C 作为光引发剂通过 Norrish I 型裂解引发自由基光聚合反应时, 可使用更低的光引发剂剂量和更长的激发波长, 自由基光聚合效率高, 光聚合产物毒性低、力学强度高且能够发出明亮的荧光.

3.4.3 ESIPT 激活 除对 BioAIEgens 进行修饰以实现多样性需求外, 还可利用 BioAIEgens 分子自身发光的特性进行结构反向设计. 如黄酮醇槲皮素, 其 ESIPT 在 AIE 发光特性中起着重要作用^[40,60]. 当黄酮醇的 C3 位上的羟基取代基转变成糖苷链时, 因 ESIPT 产生酮式发光的途径被阻断, 在糖苷酶作用下, 糖苷键断裂, ESIPT-AIE 发光恢复, 这恰好为点亮型和比率型传感器带来特异传感位点. 2020 年, Shi 等^[49]利用金丝桃苷 (槲皮素-3-O- β -D-半乳糖苷) 制备了一种 β -半乳糖苷酶 (β -Gal) 荧光探针 [图 8(A)]. 在纯 THF 溶液中, 金丝桃苷仅有一个位于 405 nm 处的发射峰, 随溶液中 H₂O 体积分数增加, 荧光量子产率从 9.36% 逐渐下降到 2.37%, 为典型的 ACQ 特性. 当存在 β -Gal 时, 金丝桃苷的 β -半乳糖苷基团将被切断, 释放出槲皮素本体结构, 槲皮素因水溶性差将原位聚集形成纳米聚集体, 在 405 nm 处的发射峰强度降低, 530 nm 处的槲皮素酮式发射峰出现, 产生明亮的黄色发光. 金丝桃苷对 β -Gal 具有专一选择性, 各种常见酶和氨基酸几乎没有任何干扰, 检出限低至 0.013 U/mL. 金丝桃苷还可对 β -Gal 过表达 SKOV-3 细胞进行内源性 β -Gal 检测, 对不具备 β -Gal 表达的 HeLa 细胞也可以进行外源性 β -Gal 检测. 类似地, 该团队^[61]以山柰酚为原料, 利用乙酸酐与分子中的 4 个羟基反应得到山柰酚四乙酸酯 [图 8(B)], 用作比率型西维因传感器. 在紫外激发下, 山柰酚四乙酸酯在 THF/H₂O 溶液中的发光为 ACQ 特性. C3 位上的酯基在乙酸酯酶作用下发生水解, 转化为具有 ESIPT 特性的山柰酚结构时, 产生伴随 ESIPT 过程的 AIE 发光. 由于西维因可有效抑制酯酶活性, 可利用山柰酚四乙酸酯间接检测西维因, 检出限低至 0.007 $\mu\text{g/L}$. 这为农药西维因的评价提供了一种新方法.

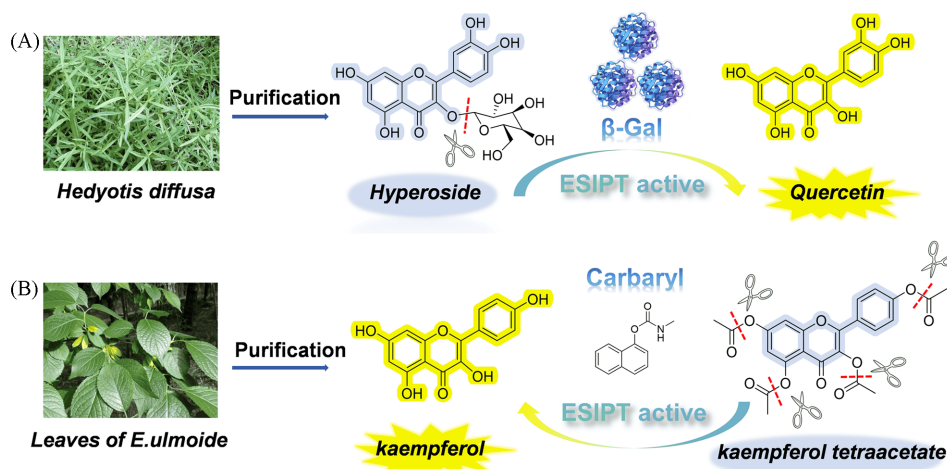


Fig. 8 ES IPT activation induced AIE

(A) Purification of hyperoside and the fluorescence mechanism after reaction with β -Gal; (B) purification of Kaempferol and the fluorescence mechanism after reaction with carbaryl.

4 香豆素

香豆素(Coumarin)是一类具有色酮(1,2-苯并吡喃酮)母核的天然产物,根据母核上取代基、苯环上稠合环结构和位置不同可分为简单香豆素、呋喃香豆素、吡喃香豆素和异香豆素等.香豆素广泛分布于伞形科、芸香科及豆科等植物(如香豆、肉桂和薰衣草)中,毒性极低、药理活性显著^[62-65].香豆素骨架为平面结构[图9(A)],缺少转子基团,两环中间的二面角仅有 0.72° ,与前述列举的BioAIEgens

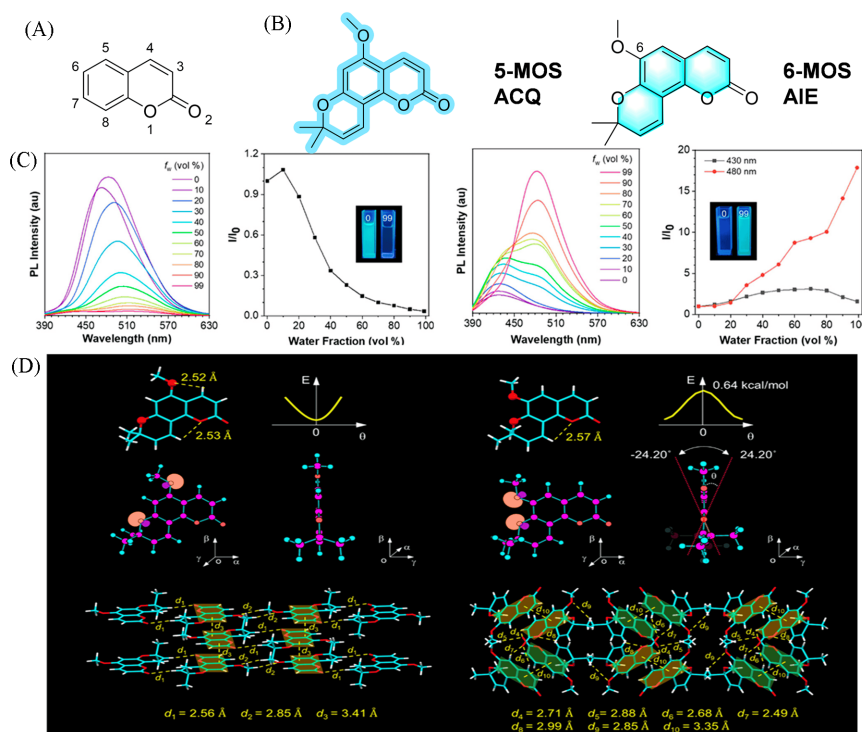


Fig. 9 Effects of methoxy substitution at different positions and the alicyclic ring on the coumarin skeleton

(A) The core structure of coumarin; (B) chemical structures of 5-MOS and 6-MOS; (C) PL spectra and AIE curves of 5-MOS and 6-MOS measured in DMSO/H₂O mixtures with different f_w (concentration: $10 \mu\text{mol/L}$, excitation wavelength: 328 nm for 5-MOS and 352 nm for 6-MOS); (D) single-crystal structure analysis and theoretical calculation of 5-MOS and 6-MOS^[67].

(A—D) Open access.

不同, 香豆素本身为 ACQ 发光^[66], 但香豆素类溶液态发光非常好, 量子效率接近 100%, 且光稳定性好. 如何在保证香豆素溶液态高效发光的同时引入固态发光, 是香豆素改性的一个重要内容.

2023 年, Tang 等^[67]报道了 2 个香豆素异构体 5-MOS 和 6-MOS [图 9(B)]. 在 DMSO/H₂O 混合溶剂体系中, 6-MOS 表现为 AIE 发光, 而 5-MOS 为 ACQ 发光 [图 9(C)]. 然而, 5-MOS 固态量子产率达 18.5%, 而 6-MOS 则为 6.5%. 理论计算表明, 6-MOS 的扭曲构象相比 5-MOS 的平面构象更利于发生分子内振动和扭曲运动, 导致其在稀溶液态不发光. 在晶体结构中, 6-MOS 采用非平面构象, 晶面间距为 3.35 Å, 弱 C—H···O 非键作用使 C6 位甲氧基的运动不受限制, 分子形成成对的反平行二聚体, 相邻二聚体交错排列, 进而组装成三维网络堆叠结构, 利于聚集态和固态发光. 当有质子性溶剂时, 5-MOS 形成的无规组装体/聚集态易被溶剂插入, 在溶剂氢键辅助下溶剂分子和聚集态间存在能量和电子转移, 从而导致发光猝灭. 而在纯固态或晶态条件下, 不存在溶剂引起的氢键作用, 5-MOS 采取平面构象且以反平行方向排列成层状结构, 层间距为 3.41 Å. 此外, 分子间存在的 C—H···O 等非键作用可使构象固定, 实现了香豆素类化合物的 AIE 发光, 但仍未摆脱发光偏蓝的局限 [图 9(D)]. 针对此局限, 可在其 C3, C4 和 C7 等活性位点进行结构修饰: 采用半合成策略引入氨基(—NH₂)、羧基(—COOH)等功能性基团, 或通过全合成手段构建非平面衍生物, 从而逆转其 ACQ 特性, 使其成为一类优异的 AIEgens 核心基团. 文献 [68, 69] 报道了香豆素基 AIEgens 用于金属离子的高灵敏性、高选择性传感.

4.1 基于 RIR 的 AIE 调控

2021 年, Dong 等^[70]利用香豆素的发光特点^[71], 以 7-氨基-4-甲基香豆素为原料, 一步法制备了香豆素-吡咯多芳基化合物 MAPs [图 10(A)]. 与报道的 1,2,5-三苯基吡咯和 1,2,4-三苯基吡咯发光特点完全相反^[72], 在 MAPs 中, 吡咯 2-/5-位有苯基取代的 MAP1, MAP2 和 MAP4 表现为 AIE 发光行为, 而吡咯 2-和 5-位不含苯基的 MAP3 则为 ACQ 发光. 这主要是因为吡咯 2-和 5-位有苯基取代时, 香豆素受体部分与吡咯环给体部分间形成大的扭曲角, 分子内存在多重旋转结构, 有效抑制了分子间 π - π 相互作用, 固态条件下因 RIR 效应产生 AIE 发光. 利用 RIR 运动对环境温度的敏感特点, MAP4 可用于聚丙烯和聚甲基丙烯酸甲酯的玻璃化转变温度的监测.

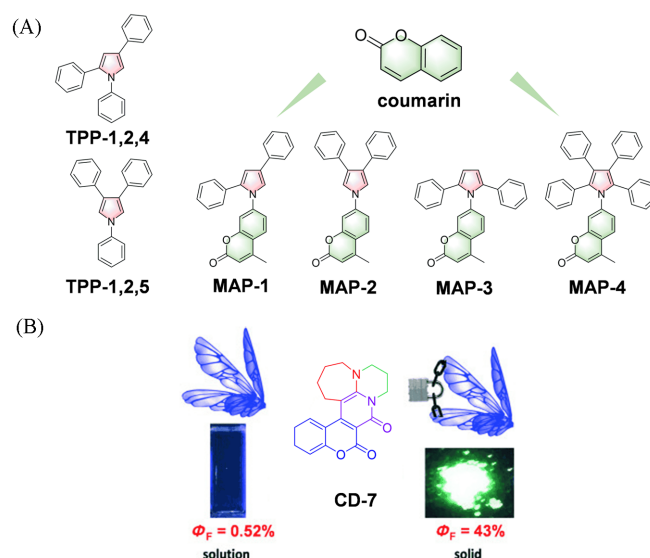


Fig. 10 Chemical structures of RIV-based coumarin derivatives

(A) Chemical structures of TPP-1,2,4, TPP-1,2,5 and Maps^[70]; (B) the illustration for AIE effect of CD-7^[73].

(A) Copyright 2021, Elsevier; (B) Copyright 2015, Wiley-VCH.

4.2 基于 RIV 的 AIE 调控

以 π 共轭平面为特征的香豆素的主体结构难以通过取代基调控而改变发光. 早期, Zhao 等^[73]利用强碱 1,8-二氮杂双环 [5.4.0] 十一碳-7-烯 (DBU) 和 1,6-二氮杂双环 [5.4.0] 九碳-5-烯 (DBN) 与羧酸酯化香豆素的缩合反应, 分别制备了含五元脂肪环和七元脂肪环的香豆素衍生物 CD-5 和 CD-7

[图 10(B)]. 光谱测试结果表明, CD-5 溶液态强烈发光, 量子产率为 69%, 粉末态发光红移, 量子产率降至 5.1%, 为典型的 ACQ 发光. 带更大脂环的 CD-7, 在溶液中的发光量子产率仅为 0.5%, 斯托克斯位移超过 80 nm, 粉末态发光蓝移且量子产率达 43%, 为典型的 AIE 发光. 晶体学数据和理论计算表明, 七元脂肪环与香豆素主体非共平面, 分子结构内部存在大的扭曲. 溶液态下, 七元脂环的扭转运动对激发态能量的非辐射失活起主要作用. 聚集态下, 分子外围的羧酸甲酯和大体积的脂环基团可有效抑制分子间 π - π 堆积, 从而减弱分子间相互作用. 此外, 多重近距离 (2.5~2.8 Å) 的 C—H \cdots O 分子间非键作用使分子结构刚性化, RIM 机制开启, 形成 AIE 发光. 对于含五元脂环的 CD-5, 由于分子更好的平面性将形成更加紧密的分子堆积, 分子间作用大大增强, 从而引起发光猝灭. 该研究利用脂肪环的尺寸调控实现了香豆素发光从 ACQ 到 AIE 的转变, 为无转子体系的分子柔性和扭转自由度调控提供了指导.

4.3 基于 ESIPT 的 AIE 调控

ESIPT 过程的实现需经过一个平面结构的中间态, 分子扭曲角增大, ESIPT 跃迁的能垒也随之增大. 香豆素的平面刚性骨架再加上酚羟基的引入, 可为构建 ESIPT 体系提供结构优势. Yin 等^[74]以 4-甲基-7-羟基香豆素-8-醛为母核, 通过与联胺反应构建了 2 个香豆素双席夫碱分子 CHC 和 CHN [图 11(A)], 在聚集态下, 2 个分子的 ESIPT 过程均得到增强而强烈发光, 表现为 AIE 特征, 固态量子产率分别达 82.7% 和 54.6%, 且斯托克斯位移超过 240 nm. Cai 等^[66]以 7-羟基香豆素-8-醛为母核, 利用席夫碱反应引入包含转子和并脂环的亚胺结构, 合成了 BA-C, BA-CM, DAMB-C 和 DAMB-CM 4 个 BioAIEgens [图 11(B)]. 4 个化合物的 PL 光谱均显示为双峰发射: 处于 418 nm 的烯醇式发射和 563 nm 的酮式发射. 刚性脂环结构可进一步增强聚集态下的酮式发射, 改善 AIE 发光效果 [图 11(C)]. “转子-脂环”改性策略在未削弱香豆素固有的生物相容性前提下显著提升了分子的 ROS 生成能力 [图 11(D)], 凸显了香豆素 BioAIEgens 抗肿瘤等应用潜力.

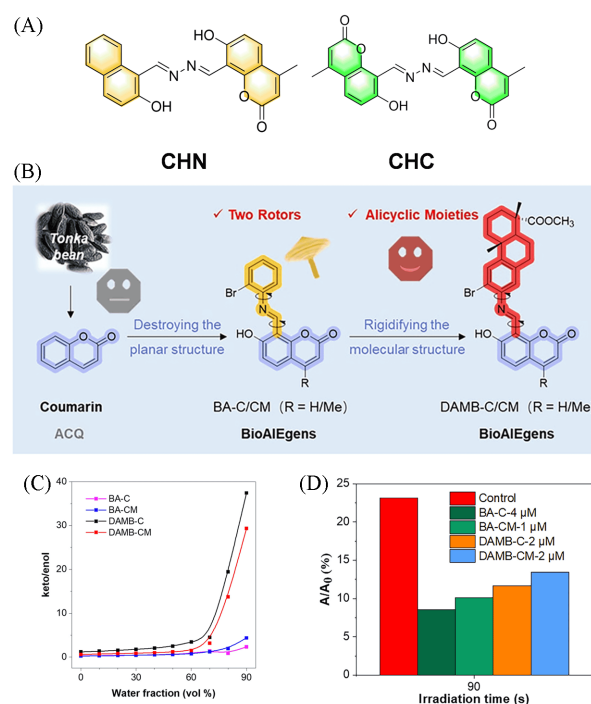


Fig. 11 ESIPT-based design and properties of coumarin-derived BioAIEgens

(A) Chemical structures of CHN and CHC^[74]; (B) molecular design of coumarin-derived BioAIEgens using “rotor-alicyclic” strategy; (C) the keto/enol ratio (versus f_w) of BA-C, BA-CM, DAMB-C, and DAMB-CM; (D) comparison of ROS generation of four BioAIEgens in solution state at their optimum concentration at irradiation time point 90 s^[66].

(B—D) Open access.

4.4 基于TICT的AIE调控

香豆素分子含内酯结构,可作为电子受体,通过构建D-A体系改善其固有的蓝光发光局限. Jiang等^[75]制备了香豆素基荧光分子DPACP:其C7位的二苯胺基单元作为D部分、香豆素部分连同C4位的新戊酸酯基一起作为A部分而形成D-A结构,该分子可兼具AIE发光与力致荧光变色特性. DPACP在纯CH₃CN中微弱发光,含水量达到90%时强烈发光. 聚集态时,分子扭曲程度大,香豆素主体与2个苯环和新戊酸酯取代基之间的二面角高达64.81°,69.38°和60.36°,有效阻碍了分子间的 π - π 堆积及可能产生的能量/电子转移. 此外,分子间存在的C7—H \cdots O4, C24—H \cdots π 和C8 \cdots C12等相互作用同样抑制了分子运动. 类似地, Liu等^[76]在香豆素的C7位偶联三苯胺基团, C3位通过酰胺烷基链连接三苯基磷阳离子,制得了AIE染料分子NCTPP. 理论计算结果表明, NCTPP的HOMO和LUMO轨道的电子云分离良好,带隙为2.34 eV,而不含三苯胺基团的NTPP分子,其HOMO和LUMO轨道电子云不能有效分离,带隙为4.33 eV. 这说明三苯胺基团的引入带来了TICT效应并实现了AIE发光. 此外由于磷盐结构存在, NCTPP能够特异性地靶向线粒体,且在光照条件下能够有效抑制肿瘤生长.

由以上研究可见,香豆素为弱吸电子基团,即使偶联三苯胺等强给电子基团,分子荧光仍多为绿色. 为实现长波发射,可引入 π 桥以增加分子共轭程度,以提高摩尔消光系数和扩大染料光谱响应范围^[77,78]. 如图12(A)所示, Ji等^[79]利用双键将7-羟基香豆素与TPE连接得到具有D- π -A结构的中间体TPEC-OH. 其前驱体TPEC-DNBS由于光致电子转移效应无荧光,当与H₂S作用后, TPEC-DNBS的O—SO₂酯基键断裂从而释放出TPEC-OH,后者则为具有TICT效应的AIE发光体,基于此实现了活细胞中外源性H₂S的检测[图12(A)]. 进一步, TPEC-OH还可对环境黏度和极性做出荧光响应,发射峰波长和发光强度与溶剂极性参数 E_T 和 Δf 存在良好的线性拟合关系. Cai等^[80]将4-甲基-7-羟基香豆素和三苯胺基苯以席夫碱双键形式连接,得到邻位取代的Cm-*o*-TPA和对位取代的Cm-*p*-TPA[图12(B)],研究了 π 桥连接位点对分子共轭程度和发光的影响: Cm-*o*-TPA表现为烯醇式和酮式双发射,而Cm-*p*-TPA仅表现为酮式发射,表明对位取代更有利于产生ESIPT过程. 晶体学数据表明,围绕C=N双键的扭转角较小,分子平面性好,有利于ESIPT过程的发生. 此外,较好的分子平面性促进了电荷转移,光谱发生红移;并且Cm-*p*-TPA具有比Cm-*o*-TPA更强的Cu²⁺配位能力: Cm-*p*-TPA对Cu²⁺产生荧光猝灭响应,抗干扰性强,检出限达0.205 μ mol/L,可对HeLa细胞线粒体吞噬过程中Cu²⁺浓度变化进行监测.

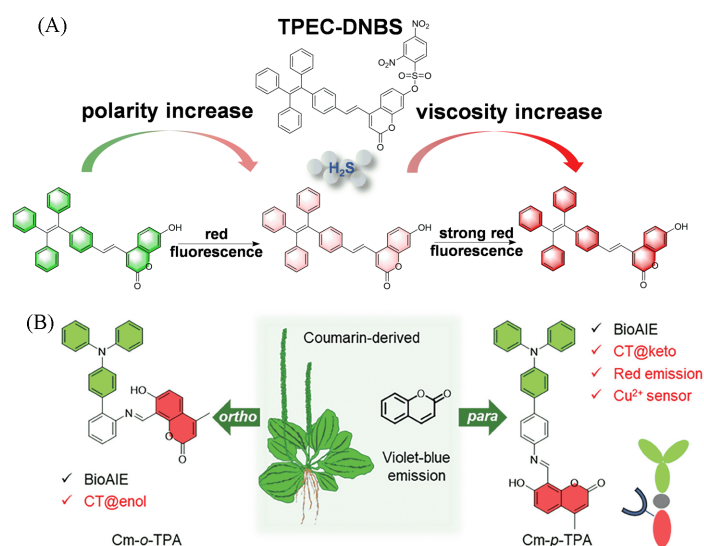


Fig. 12 TICT-based design and properties of coumarin-derived BioAIEgens

(A) Illustrative response of fluorescence probe TPEC-DNBS to H₂S, polarity and viscosity^[79]; (B) molecular design of Cm-*o*-TPA and Cm-*p*-TPA. CT@enol and CT@keto represent for CT in enol and keto forms, respectively^[80].

(A) Copyright 2025, Elsevier; (B) Open access.

以上研究说明,借助D- π -A结构可对分子内电荷转移进行调控,还可通过引入第2个D或A单元,进一步扩大D-A结构,建成D-A- π -A体系,由此带来更丰富的发光性质,如能级调节、近红外区发光及发光效率高等^[81].

4.5 共轭骨架扩展

除了构筑D-A体系外,调整香豆素自身的共轭度也是一种改性方法. Sekar等^[82]以4-甲基-7-羟基香豆素为原料,引入具有不同 π 共轭长度的二氰基乙烯基单元,合成了香豆素-吡啶杂合体(CPM, CPA, CPI). 其中, CPM仅含一个双键,是三者中 π 共轭长度最短的,却表现出最优的荧光增强性能. 与其在纯DMF溶液中发光相比, CPM在 $f_w=90\%$ 的DMF/H₂O混合溶液中发光强度增强了9倍. Song等^[83]进一步制备了C3位上含不同吸电子取代基的二苯胺基香豆素衍生物Coum-R,研究了其发光性质和取代基之间的关系. 当用萘取代苯环增大共轭体系时得到二苯胺基苯并[g]香豆素Naph-Coum-R体系[图13(A)],其发射峰位置接近700 nm,与此前Ahn等^[84]报道的香豆素体系发光结果一致. 该类香豆素发光体细胞毒性低,其中, Naph-Coum-COOEt可选择性染色脂滴,发强红色荧光.

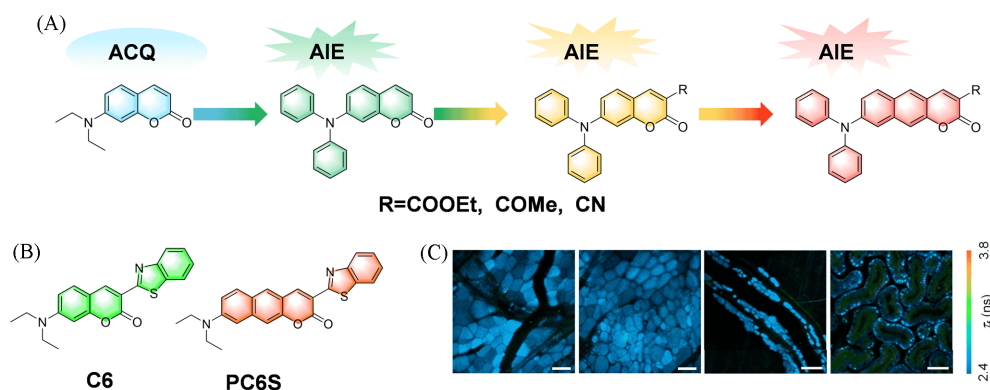


Fig. 13 Design and properties of coumarin-derived BioAIEgens with extended conjugated skeleton

(A, B) Molecular structures of coumarin-based fluorescent based on enhancing π -conjugation^[83,85]; (C) FLIM images of subcutaneous, abdominal adipose tissue, skeletal muscle and kidney in living mice administrated PC6S (50 nmol) via the tail vein under anesthesia^[85].

(A) Copyright 2023, Elsevier; (B, C) Copyright 2020, American Chemical Society.

Tobita等^[85]利用羟醛缩合反应^[86]制得PC6S[图13(B)]. 相比于香豆素C6, PC6S的吸收和发射均明显红移. 发射峰位置由己烷溶液中的498 nm红移至乙腈溶液中的625 nm, PC6S可同样用于活细胞的脂滴荧光成像,光稳定性优异且细胞毒性低,可用于多色成像. 此外, PC6S还可用于体内共聚焦荧光寿命成像[图13(C)],对脂肪肝中脂质过量积累诱导的脂滴进行特异性成像,由此实现了脂质富集组织中的脂肪细胞、与脂噬过程相关的肾脏脂滴可视化. 该探针是首例可同时应用于正常及有脂肪肝活体小鼠的小型脂滴靶向探针.

5 萜 类

萜类化合物(Terpenoids)是一类广泛存在于植物、微生物及动物体内的天然有机化合物. 这类化合物的核心特征是具有以异戊二烯(C₅H₈)为基本单元聚合形成的碳骨架,因此,也被称作异戊二烯类化合物. 根据异戊二烯单元的数目,萜类化合物可分为单萜、倍半萜、二萜、三萜与多萜,也可根据碳环结构分为链状萜、单环萜和双环萜等. 萜类是天然产物种类最为丰富的一类化合物,已报道的萜类衍生物数量超过9万种,萜类的结构多样性带来了丰富的生物活性和广泛的应用前景,兼具科研价值与产业潜力^[87-89].

萜类化合物的亲脂性很强,易溶于醇及脂溶性溶剂,且骨架中常含双键、羟基、羧基等官能团,这些基团可通过酯化、酰胺化等常规反应进行修饰,从而快速调控分子的生物活性. 然而,天然萜类缺乏芳香环或共轭双键等共轭 π 电子体系,摩尔消光系数低,吸收较弱,难以以荧光的形式释放激发态

能量. 脱氢枞酸[DA, 图 14(A)], 作为从松香中分离出来的天然三环二萜类化合物^[90], 带有脂肪环结构, 具有多种生物活性如抗溃疡^[91]、抗病毒^[92]和抗氧化^[93]等功能, 在分子结构设计中, 其独特的脂肪环柔性结构可以增大空间位阻, 抑制过强的 π - π 堆积, 因而增强 AIE 发光效果.

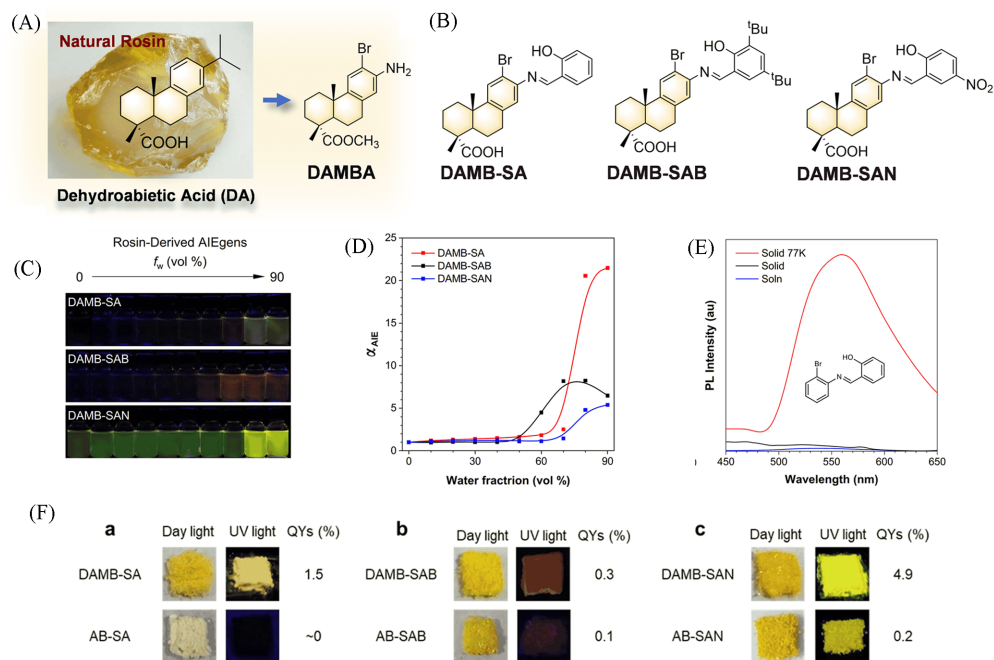


Fig. 14 Photophysical properties of dehydroabietic acid derivatives based on the strategy of enhancing AIE by introducing aliphatic rings

(A) Chemical structures of dehydroabietic acid (DA) and dehydroabietic acid derivatives (DAMBA); (B) chemical structures of DAMB-SA, DAMB-SAB and DAMB-SA; (C) fluorescence photographs of DAMB-SA, DAMB-SAB and DAMB-SAN (20 μ mol/L) in ACN/H₂O mixtures with different f_w taken under 365 nm UV irradiation; (D) the plots of the α_{AIE} of DAMB-SA, DAMB-SAB, and DAMN-SAN versus the composition of the solvents. $\alpha_{AIE} = I/I_0$, I_0 = PL intensity in pure ACN; (E) PL spectra of AB-SA in ACN solution (20 μ mol/L) and as solid at room temperature and 77 K, λ_{ex} = 350 nm; (F) photos and QYs of DAMB-SA and AB-SA, DAMB-SAB and AB-SAB, DAMB-SAN and AB-SAN under day light and UV light, respectively^[94].

(B—F) Open access.

Cai 等^[94]以 DA 为原料合成了 DA 衍生物 DAMBA, 其与各种取代水杨醛反应生成相应的席夫碱 DAMB-SA, DAMB-SAB 和 DAMB-SAN, 首次实现了二萜类天然产物用于 BioAIEgens 的构建 [图 14(B)]. 3 种化合物在 ACN/H₂O (H₂O, 90%) 中显示黄色、橙色以及黄绿色发光 [图 14(C) 和 (D)]. 有趣的是, 在其对照实验中, 不含 DA 骨架脂环部分的 AB-SA 分子在聚集态或固态均不发光, 但其固体在 77 K 下强烈发光, 这说明 AB-SA 在常温下仍具有活跃的分子运动 [图 14(E)]. 晶体学分析发现, 含松香脂肪环结构的 DAMB-SA 的分子间排列相对紧密, 有利于限制激发态条件下分子运动, 从而增强其晶态发光, 表现为 AIE 特点. 类似地, 对于不含脂肪环的 AB-SAB 与 AB-SAN, 其固态量子产率均低于相应的含 DA 脂环的 DA 衍生物 [图 14(F)]. 此外, 松香的脂环部分具有良好的生物相容性和亲脂性, DA 衍生物在脂滴和溶酶体中表现出优异的靶向成像能力. 利用此特点, 该团队^[95]又设计了 2 种具有 DA 骨架的三苯胺基席夫碱 DAMB-TPA 和 DAMB-TPAOH. DAMB-TPAOH 分子在溶液态下表现为弱的烯醇式发光, 而在聚集态下 RIM 激活了 ESIPt 过程, 酮式发光占比增加. 在对照实验中, 不含脂环的 BA-TPAOH 的发光同样更弱, 进一步佐证了脱氢枞酸脂肪环在 BioAIEgens 结构设计中的作用. 不足的是, 目前的研究缺少其它萜类 BioAIEgens 的开发与利用, 且这些萜类衍生物量子产率都较低, 限制了它们在成像、传感等领域的进一步应用.

6 总结与展望

天然产物具有原料易得、种类丰富、生物相容性好的优点,筛选具有优异 AIE 发光性能的 BioAIEgens 并拓展其应用,为新 AIE 体系的开发和 AIE 机理的深刻阐述提供了新的方向和研究体系.按照种类不同,对发光天然产物的分子/聚集体结构、AIE 发光、应用及结构改性方等内容进行了实例总结, BioAIEgens 已成为 AIE 数据库的一个重要组成部分.

与合成 AIEgens 相比,天然产物的发光性质及应用仍存在一些差距:如大部分 AIE 天然产物在聚集态下发光量子产率低,而传统天然发光产物溶液态下发光则要好多;受分子结构和官能团种类限制,天然产物的结构改性方法有限,如香豆素类物质改性还需要考虑内酯结构的稳定性,可利用的反应类型少;天然产物的药理活性这一重要特点未充分利用,没能很好实现天然产物生物活性和 AIE 的有机结合等.此外,针对不同类别天然产物的改性还需兼顾结构特性:生物碱改性侧重利用其杂环活性位点,避免破坏固有 D-A 结构;黄酮类则可依托分子内氢键,开展基于 ESIPT 机制的靶向改性;香豆素改性需保护内酯环稳定性,优先选择 C3 和 C7 位进行修饰;萜类因缺乏连续共轭结构,改性以引入共轭基团、构建柔性空间位阻为主.总之,充分挖掘发光天然产物、提升其发光性能、充分利用其药理活性、与 AIE 结合实现 1+1>2 的效能仍然是一个巨大的挑战,在新的 BioAIEgens 开发过程中仍有许多工作要做.

当前 AIE 研究已取得了一系列进展,充分结合天然产物和 AIE 的优势可为解决上述难题提供新思路.为适应低碳绿色发展理念, BioAIEgens 的开发和提质增效研究势在必行.当前报道的 AIE 天然产物主要为异喹啉、苯并菲啶等生物碱,黄酮醇、黄酮亚类和香豆素等结构,相对于天然产物这一丰富的自然宝库,开发的 BioAIEgens 数目有限,后续研究需要继续扩大对 BioAIEgens 的探索;利用 AIE 分子设计机制,结合先进合成方法,对天然产物进行高效改性,从而提升其发光性能;借助大数据筛选与机器学习等智能技术,可高效探索天然产物固有的性能优势(如药理活性),并实现其与 AIE 特性的有机融合,从而提升天然产物的应用价值.进一步探索新 BioAIEgens 并深入揭示其发光机制,不仅能够丰富 AIE 材料数据库,也将为阐释 AIE 机理提供新的理论模型.该方面的研究有望推动天然产物功能化与发光材料开发的交叉融合,开拓智能生物材料与光学应用的新前沿.

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**, (18), 1740—1741
- [2] Yu X., Zhang H., Yu J., *Aggregate*, **2021**, 2, 20—34
- [3] Wang B., Li W., Liu J., Gan T., Gao S., Li L., Zhang T., Zhou Y., Shi Z., Li J., Liu Y., Yu J., *Adv. Mater.*, **2025**, 37, 2407154
- [4] Sun J., Li H., Gu X., Tang B. Z., *Adv. Healthcare Mater.*, **2021**, 10, 2101177
- [5] Yang Z., Grinchuk V., Shea-Donohue T., Che C. T., Lao L., Wu J. C., Sung J. J., Berman B., Zhao A., *Gastroenterology*, **2011**, 140, S515
- [6] Hu J. D., Zheng H. Y., Zheng Z. H., Huang L. Y., Lv L. H., Chen Y. Y., *Blood*, **2007**, 110, 4296
- [7] Kumagai T., Muller C., Desmond J. C., Imai Y., Heber D., Koeffler H. P., *Blood*, **2004**, 104, 4491
- [8] Gu Y., Zhao Z., Su H., Zhang P., Liu J., Niu G., Li S., Wang Z., Kwok R. T. K., Ni X. L., Sun J., Qin A., Lam Jacky W. Y., Tang B. Z., *Chem. Sci.*, **2018**, 9, 6497—6502
- [9] Kim H. S., Kim M. J., Kim E. J., Yang Y., Lee M. S., Lim J. S., *Biochem. Pharmacol.*, **2012**, 83, 385—394
- [10] Zhu F., Qian C., *BMC Neurosci.*, **2006**, 7, 78
- [11] Luiza Andrezza N., Vevert-Bizet C., Bourg-Heckly G., Sureau F., José Salvador M., Bonneau S., *Int. J. Pharm.*, **2016**, 510, 240—249
- [12] Sun J., Lv C., Zhang T., Zang J., Zhao G., *Food Chem.*, **2025**, 467, 142260
- [13] Gu W., Hu J., Li L., Hong M., Yang C., Ren G., Ye J., Zhou S., *Environ. Sci. Technol.*, **2024**, 58, 20434—20443
- [14] Lee M. M. S., Yu E. Y., Chau J. H. C., Lam J. W. Y., Kwok R. T. K., Wang D., Tang B. Z., *Biomaterials*, **2022**, 288, 121712
- [15] Xu L., *Coord. Chem. Rev.*, **2024**, 506, 215701
- [16] Fan W., Li Z., Chen K., Wang Z., Yang L., *Coord. Chem. Rev.*, **2025**, 542, 216843
- [17] Zhong W., Lin Y., Zhao Z., Cai X. M., Zhang B., *ChemCatChem*, **2025**, 17, e202401510

- [18] Cai X. M., Chen X., Zhao Z. C., Lin Z. M., Ding C., Tang P. Y., Tang B. Z., *Chemistry and Industry of Forest Products*, 2026-02-09(蔡旭敏, 陈晓, 赵智辰, 林子森, 丁灿, 唐平玉, 唐本忠. 林产化学与工业, 2026-02-09)
- [19] Liu Y. Y., Zhang X., Li K., Peng Q. C., Qin Y. J., Hou H. W., Zang S. Q., Tang B. Z., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2021**, *60*, 22417—22423
- [20] Weller A., *Naturwissenschaften*, **1955**, *42*, 175—176
- [21] Zhou P., Han K., *Aggregate*, **2022**, *3*, e160
- [22] Rotkiewicz K., Grellmann K. H., Grabowski Z. R., *Chem. Phys. Lett.*, **1973**, *19*, 315—318
- [23] Wang C., Chi W., Qiao Q., Tan D., Xu Z., Liu X., *Chem. Soc. Rev.*, **2021**, *50*, 12656—12678
- [24] He Z. K., Zhao E. G., *Mechanism of Aggregation-Induced-Emission*, Science Press, Beijing, **2024**, 8—13(何自开, 赵恩贵. 聚集诱导发光机理, 北京: 科学出版社, **2024**, 8—13)
- [25] Li Q., Wang B., Peng S., Wei H., Li P., Leng Y., Huang X., *LWT*, **2024**, *193*, 115762
- [26] Chen L., Zhang H., Li S., Li Y., Zhao Y., Zeng Q., Liu H., Wang J. J., *Food Packag. Shelf Life*, **2024**, *46*, 101354
- [27] Ma K., Zhe T., Li F., Zhang Y., Yu M., Li R., Wang L., *Food Hydrocoll.*, **2022**, *123*, 107147
- [28] Li Q., Liu Y., Liu S., Zhang S., Yu X., Wan Z., Yuan Y., Der Meeren P. V., Yang X., *Chem. Eng. J.*, **2025**, *512*, 162677
- [29] Lee M. M. S., Zheng L., Yu B., Xu W., Kwok R. T. K., Lam J. W. Y., Xu F., Wang D., Tang B. Z., *Mat. Chem. Front.*, **2019**, *3*, 1454—1461
- [30] Ni J. S., Lu G. H., *Spectrochim. Acta, Part A*, **2023**, *300*, 122908
- [31] Zhu W., Ma K., Yan Z. C., Wu Q., Wang D., Tang B. Z., *Mat. Chem. Front.*, **2021**, *5*, 5410—5417
- [32] Wang X., Wang Z., Dong F., Yang D., Yin L., Han L., *Anal. Chem.*, **2023**, *95*, 13864—13871
- [33] Liu Z. H., Wang W. M., Zhang Z., Sun L., Wu S. C., *Front. Pharmacol.*, **2022**, *13*, 813172
- [34] Lian X., Zeng Y., Wei H., Niu Y., Zheng X., *Surf. Interfaces*, **2025**, *64*, 106311
- [35] Ling X., Huang L., Li Y., Wan Q., Wang Z., Qin A., Gao M., Tang B. Z., *Mater. Horizons*, **2020**, *7*, 2696—2701
- [36] Meng Q., Tan Y., Sang E. E., Teng Q., Chen P., Wang Y., *Org. Biomol. Chem.*, **2024**, *22*, 4739—4747
- [37] Li Z. H., Li D., Li Y., Li R., Kong H., Qu Y., Wu Y., Liu J., Qin S., Zhang E., Tu Y. Q., *Chem. Eng. J.*, **2025**, *519*, 165603
- [38] Li R. T., Chen M., Yang Z. C., Chen Y. J., Huang N. H., Chen W. H., Chen J., Chen J. X., *Nanoscale*, **2022**, *14*, 98189831
- [39] Shen N., Wang T., Gan Q., Liu S., Wang L., Jin B., *Food Chem.*, **2022**, *383*, 132531
- [40] Sengupta P. K., Kasha M., *Chem. Phys. Lett.*, **1979**, *68*, 382—385
- [41] Lu L., Yang M., Kim Y., Zhang T., Kwon N., Li H., Park S., Yoon J., *Cell Rep. Phys. Sci.*, **2022**, *3*, 100745
- [42] Qi C., Li Q., Chen P., Wei K., Hong J., Tang L., Feng H. T., Tang B. Z., *Dyes Pigm.*, **2023**, *216*, 111367
- [43] He T., Niu N., Chen Z., Li S., Liu S., Li J., *Adv. Funct. Mater.*, **2018**, *28*, 1706196.
- [44] Sun L., Wang X., Shi J., Yang S., Xu L., *Spectrochim. Acta, Part A*, **2021**, *249*, 119303.
- [45] Long R., Tang C., Xu J., Li T., Tong C., Guo Y., Shi S., Wang D., *Chem. Commun.*, **2019**, *55*, 10912—10915
- [46] Tong C., Shi F., Tong X., Shi S., Ali I., Guo Y., *TrAC, Trends Anal. Chem.*, **2021**, *137*, 116222.
- [47] Wang G., Wang Y., Yao L., Gu W., Zhao S., Shen Z., Lin Z., Liu W., Yan T., *Evid.-Based Complement Altern. Med.*, **2022**, *2022*, 3997190
- [48] Wang K., Lv P., Liu M., Mei Y., Zhang Y., Zheng Y., Guan J., *Appl. Organomet. Chem.*, **2025**, *39*, e70368
- [49] Long R., Tang C., Yang Z., Fu Q., Xu J., Tong C., Shi S., Guo Y., Wang D., *J. Mater. Chem. C*, **2020**, *8*, 11860—11865
- [50] Peng L., Zhou Z., Wang X., Wei R., Li K., Xiang Y., Tong A., *Anal. Chim. Acta*, **2014**, *829*, 54—59
- [51] Khairnar P. V., Lung T. H., Lin Y. J., Wu C. Y., Koppolu S. R., Edukondalu A., Karanam P., Lin W., *Org. Lett.*, **2019**, *21*, 4219—4223
- [52] Wang K., Song L. H., Liang Q. L., Zhang Y., Ma X. L., Wang Q., Zhang H. Y., Jiang C. N., Wei J. H., Huang R. Z., *Eur. J. Med. Chem.*, **2023**, *254*, 115349
- [53] Qamar M., Shafiullah, Sultanat, Lal H., Rizvi A., Farhan M., *Spectrochim. Acta, Part A*, **2024**, *321*, 124757
- [54] Lin Y., Song Y., Jin Y., Wang B., Fan C., *Dyes Pigm.*, **2020**, *183*, 108711
- [55] Yamauchi M., Yokoyama K., Aratani N., Yamada H., Masuo S., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2019**, *58*, 14173—14178
- [56] Shen H., Shi P., Liu E., Fang Y., Xu S., Gong J., Huang Y., *Sci. China Mater.*, **2024**, *67*, 3561—3569
- [57] Liang G., Weng L. T., Lam J. W. Y., Qin W., Tang B. Z., *ACS Macro Lett.*, **2014**, *3*, 21—25
- [58] Yoshii R., Hirose A., Tanaka K., Chujo Y., *J. Am. Chem. Soc.*, **2014**, *136*, 18131—18139
- [59] You J., Cao D., Hu T., Ye Y., Jia X., Li H., Hu X., Dong Y., Ma Y., Wang T., *Dyes Pigm.*, **2021**, *184*, 108865
- [60] Simkovitch R., Huppert D., *J. Phys. Chem. B*, **2015**, *119*, 10244—10251
- [61] Fan L., Tong C., Cao Y., Long R., Wei Q., Wang F., Tong X., Shi S., Guo Y., *Talanta*, **2022**, *246*, 123517
- [62] Huang X. C., Tang H., Wei X., He Y., Hu S., Wu J. Y., Xu D., Qiao F., Xue J. Y., Zhao Y., *Nat. Commun.*, **2024**, *15*, 6864
- [63] He B. T., Liu Z. H., Li B. Z., Yuan Y. J., *Microb. Cell. Fact.*, **2022**, *21*, 152
- [64] Shaterian H. R., Aghakhanizadeh M., *Chin. J. Catal.*, **2013**, *34*, 1690—1696
- [65] Yin Z., Wang N., Li Q., *Arabian J. Chem.*, **2024**, *17*, 105542
- [66] Li S., Li X., Liu J., Lin Y., Zhang X., Zhong W., Li J., You C., Wang D., Zhang J., Xu X., Cai X. M., Zhang C. Y., *iScience*, **2025**,

- 28, 112520
- [67] Chen S. S., Wang H., Wu B., Li Q., Gong J., Zhao Y. L., Zhao Y., Xiao X., Lam J. W. Y., Zhao Z., Luo X. D., Tang B. Z., *ACS Central Sci.*, **2023**, *9*, 883—891
- [68] Zhang H., Xia Y., Li D., Hou R., *Aggregate*, **2025**, *6*, e70192.
- [69] Su L. J., Bao Q. L., Yanf Y. H., Luo J. P., Yang J., Zhang J. T., Tao X., Chuan Y. M., Yang L. J., *Chem. J. Chinese Universities*, **2023**, *44*(4), 20220549(苏丽娇, 保秋连, 杨云汉, 罗建萍, 杨举, 张郡童, 陶欣, 钊永明, 杨丽娟. 高等学校化学学报, **2023**, *44*(4), 20220549)
- [70] Ren F., Liu Z., Lei Y., Dai W., Shi J., Cai Z., Tong B., Dong Y., *Dyes Pigm.*, **2021**, *188*, 109222
- [71] Cao D., Liu Y., Yan W., Wang C., Bai P., Wang T., Tang M., Wang X., Yang Z., Ma B., Ma L., Lei L., Wang F., Xu B., Zhou Y., Yang T., Chen L., *J. Med. Chem.*, **2016**, *59*, 5721—5739
- [72] Li Y., Lei Y., Dong L., Zhang L., Zhi J., Shi J., Tong B., Dong Y., *Chem. Eur. J.*, **2019**, *25*, 573—581
- [73] Bu F., Duan R., Xie Y., Yi Y., Peng Q., Hu R., Qin A., Zhao Z., Tang B. Z., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2015**, *54*, 14492—14497
- [74] Xiao H., Chen K., Cui D., Jiang N., Yin G., Wang J., Wang R., *New J. Chem.*, **2014**, *38*, 2386—2393
- [75] Zhang K., Shu J., Chu W., Liu X., Xu B., Jiang W., *Dyes Pigm.*, **2021**, *185*, 108898
- [76] Zhang L., Chai F., Dong H., Bao Y., Yan K., Min S., Yao Y., Li S., Liu Y., Gao T., Wang J., Liu Y., *J. Phys. Chem. Lett.*, **2024**, *15*, 10866—10872
- [77] Li Y., Liu J., Liu D., Li X., Xu Y., *Comput. Mater. Sci.*, **2019**, *161*, 163—176
- [78] Gundogdu Hizliates C., *J. Heterocycl. Chem.*, **2019**, *56*, 2017—2026
- [79] Ji L., Fu A., Zhang Y., Xu Y., Xi Y., Cui S., Gao N., Yang L., Shang W., Yang Z., He G., *Anal. Chim. Acta*, **2025**, *1334*, 343425
- [80] Cai X. M., Li S., Wang W. J., Lin Y., Zhong W., Yang Y., Kühn F. E., Li Y., Zhao Z., Tang B. Z., *Adv. Sci.*, **2024**, *11*, 2307078
- [81] Wu Y., Zhu W., *Chem. Soc. Rev.*, **2013**, *42*, 2039—2058
- [82] Shreykar M. R., Sekar N., *J. Fluoresc.*, **2017**, *27*, 1687—1707
- [83] Yang Y., Zhong H., Wang B., Ren X., Song X., *Chin. Chem. Lett.*, **2023**, *34*, 107674
- [84] Kim D., Sambasivan S., Nam H., Hean Kim K., Yong Kim J., Joo T., Lee K. H., Kim K. T., Han Ahn K., *Chem. Commun.*, **2012**, *48*, 6833—6835
- [85] Yoshihara T., Maruyama R., Shiozaki S., Yamamoto K., Kato S. I., Nakamura Y., Tobita S., *Anal. Chem.*, **2020**, *92*, 4996—5003
- [86] Lee S., Sivakumar K., Shin W. S., Xie F., Wang Q., *Bioorg. Med. Chem. Lett.*, **2006**, *16*, 4596—4599
- [87] Zhang X., Wang X., Zhang Y., Wang F., Zhang C., Li X., *Biotechnol. Adv.*, **2023**, *64*, 108124
- [88] Schneider F., Pan L., Ottenbruch M., List T., Gaich T., *Acc. Chem. Res.*, **2021**, *54*, 2347—2360
- [89] Li R., Morris-Natschke S. L., Lee K. H., *Nat. Prod. Rep.*, **2016**, *33*, 1166—1226
- [90] González M. A., Pérez-Guaita D., Correa-Royero J., Zapata B., Agudelo L., Mesa-Arango A., Betancur-Galvis L., *Eur. J. Med. Chem.*, **2010**, *45*, 811—816
- [91] González M. A., *Nat. Prod. Rep.*, **2015**, *32*, 684—704
- [92] Tagat J. R., Nazareno D. V., Puar M. S., McCombie S. W., Ganguly A. K., *Bioorg. Med. Chem. Lett.*, **1994**, *4*, 1101—1104
- [93] Duan W. G., Li X. R., Mo Q. J., Huang J. X., Cen B., Xu X. T., Lei F. H., *Holzforchung*, **2011**, *65*, 191—197
- [94] Cai X. M., Lin Y., Li Y., Chen X., Wang Z., Zhao X., Huang S., Zhao Z., Tang B. Z., *Nat. Commun.*, **2021**, *12*, 1773
- [95] Xiong Y., Zhong W., Zhang X., Lin Y., Tang Z., Li S., Cai X. M., *Dyes Pigm.*, **2023**, *218*, 111475

(Ed.: Y, K)