http://pmse.scu.edu.cn

马来酰亚胺基四苯乙烯的聚合发光与性能

刘国淑，张景洪，瞿伦君，唐海龙
（重庆理工大学 材料科学与工程学院，重庆 400054）

摘要：文中设计合成了一种具有聚集诱导发光（AIE）特性的4-氨基四苯乙烯（TPE-NH_2），通过与马来酸酐反应生成马来酰亚胺基四苯乙烯（TPEMI），其AIE特性消失。TPEMI通过自由基聚合后，马来酰亚胺上的共轭双键被打开，制备的聚马来酰亚胺基四苯乙烯（PTPEMI）表现出聚集诱导发光增强（AIEE）效应，最大发射波长为470 nm，荧光量子产率为5.1%。TPEMI分别与苯乙烯和甲基丙烯酸甲酯共聚制备了聚合物PTPEMI-PS和PTEMI-PMMA，其最大发射波长分别为468 nm和462 nm，荧光量子产率分别提升至25.1%和26.3%，相对分子质量相对于PTPEMI进一步提高。结果表明，TPEMI容易发生分子内电荷转移，这是导致其荧光猝灭的重要原因，聚合反应破坏了马来酰亚胺的强吸电子效应，抑制了其电荷转移效应，激发态电子辐射跃迁的发光通道重新打开，这一高灵敏度和对比度的AIE ON/OFF过程为制备高发光效率的酰亚胺聚合物提供了新的思路。

关键词：马来酰亚胺；四苯乙烯；分子内电荷转移；聚集诱导发光
中图分类号：O631.5 **文献标识码：**A **文章编号：**1000-7555（2025）04-0001-10

马来酰亚胺衍生物是一类优异的荧光化合物，具有较强的结构稳定性和生物相容性。马来酰亚胺有很强的吸电子能力，能有效降低最低未占据分子轨道（LUMO）的能量。当荧光基团与马来酰亚胺相连形成一对电子给受体，在光的激发下荧光基团会与马来酰亚胺基团之间发生较强的分子内电荷转移（ICT）效应，导致激发态电子不能以辐射跃迁的形式回到基态，从而发生荧光猝灭。而马来酰亚胺容易与富电子的二烯分子发生狄尔斯-阿尔得（Diels-Alder）加成反应，与硫醇等发生迈克尔（Michael）加成反应，其ICT效应能被有效抑制，使得激发态电子发生局域跃迁，恢复荧光发射。马来酰亚胺这一有趣的发光特性具有较高的灵敏度，近年来在有机电致发光、生物成像、荧光探针等领域引起广泛关注[1~3]。Zhang等[4]将N-苯基咔唑马来酰亚胺和不同的胺化合物通过点击反应合成了马来酰亚胺衍生物染料，具有荧光共振能量转移效应，通过单晶X射线衍射揭示了其供体-受体形成的电荷转移相互作用。Wei等[5,6]提出了一种简单的策略，通过动态的Diels-Alder反应，实现了马来酰亚胺基衍生物从聚集荧光猝灭（ACQ）到聚集诱导发光（AIE）效应的可逆转化，实现了微尺度、定量检测Diels-Alder反应。Ling等[7]制备了具有结晶诱导发光效应的二苯基马来酰亚胺衍生物，在溶液状态下，均无荧光发射，晶体状态下，晶格和分子间作用力固定了分子构象，抑制了分子内氢键的产生，从而阻止了非辐射跃迁过程，使晶体表现出发光性质。Zhang等[8]报道了一种具有全色发光的非共轭聚马来酰亚胺材料，通过简单调控聚合反应的条件实现了红、橙、绿、蓝颜色发光，聚马来酰亚胺分子链形成非对称的给体-受体结构充分实现了电荷转移和电子离域，有利于簇诱导发光中心的产生。鉴于马来酰亚胺衍生物优异的光学性能，制备高效发光的马来酰亚胺聚合物具有重要的研究意义和应用价值[9,10]。

doi: 10.16865/j.cnki.1000-7555.2025.0054
收稿日期：2024-03-19
基金项目：国家自然科学基金资助项目（52003032）；重庆市教育委员会科学技术研究计划青年项目（KJQN202401113）
通讯联系人：瞿伦君，主要从事聚酰亚胺功能材料研究，E-mail: qulunjun@cqut.edu.cn

聚集诱导发光（AIE）是唐本忠教授在2001年提出的有别于聚集荧光猝灭（ACQ）的重要概念[11]，他们发现，多苯基取代的噻咯衍生物在稀溶液中不发光或发光很弱，但高浓度聚集后或固态下发光强度和发光效率显著增强。AIE机理可以揭示AIE现象的本质，指导开发各种各样的新型AIE体系。目前受到广泛认可的机理有分子内转动受限（RIR）[12]、分子内振动受限（RIV）[13]和分子内运动受限（RIM）[14]。在许多具有AIE效应的分子中，四苯基乙烯（TPE）及其衍生物具有种类丰富，聚集或薄膜状态下能呈现高强发光等优点，是一类重要的AIE分子构建基元[15~17]。Jiang等[18]采用TPE基元与含呋喃聚合物发生Diels-Alder反应制备了具有动态可调荧光和形貌的防伪识别材料。Qu等[19]将TPE基元连接在柱芳烃化合物上，自组装形成的超分子材料具有离子识别功能。Tang等[20]采用TPE改性基元与苯乙烯等共聚制备的荧光纳米粒子具有优异的生物成像功能。然而，并不是含有四苯乙烯结构的分子就具有AIE效应。例如，在四苯乙烯结构式引入强吸电子的硝基结构，化合物在结晶态容易发生ICT效应，导致AIE现象消失[21,22]。这一结果说明分子内电荷转移跃迁效应与通过聚集态抑制TPE分子内的转动和振动等非辐射跃迁可能存在竞争效应。而马来酰亚胺分子同样具有丰富的缺电子结构，将TPE结构引入到马来酰亚胺结构中，有可能导致AIE现象消失；而当马来酰亚胺发生加成反应后，ICT效应减弱，则有可能恢复AIE效应。因此，笔者猜想这一特殊的ON/OFF过程有可能通过马来酰亚胺的聚合过程实现，这将有助于拓宽聚集诱导发光的理论和应用研究。

基于此，本文通过分子设计合成了4-氨基四苯乙烯（TPE-NH_2），将TPE-NH_2与马来酸酐脱水反应生成马来酰亚胺基四苯乙烯（TPEMI），然后通过自由基聚合反应制备聚合物PTPEMI。由于TPE的位阻效应较大，导致聚合物PTPEMI相对分子质量较低，进一步通过与苯乙烯、甲基丙烯酸甲酯共聚，得到高效率发光聚合物PTPEMI-PS和PTPEMI-PMMA，研究了它们的光物理性能，阐明了分子内电荷转移效应是马来酰亚胺基四苯乙烯化合物聚合前后发光性能明显差异的主要原因。

1 实验部分

1.1 主要原料

溴化三苯基乙烯（98%）、碳酸钾（分析纯）、四（三苯基膦）钯（99%）、4-氨基苯硼酸（98%）、偶氮二异丁腈（99%）：上海阿拉丁生化科技股份有限公司；马来酸酐（99%）、苯乙烯（99.5%）、甲基丙烯酸甲酯（99%）：萨恩化学技术有限公司；冰醋酸、甲苯、乙酸酐、四氢呋喃、二氯甲烷、正己烷等：国药集团化学试剂有限公司，均未作进一步纯化处理。

1.2 单胺TPE-NH_2的合成

溴化三苯基乙烯（5.03 g，15 mmol）加入到250 mL的烧瓶中，加入THF（60 mL），搅拌至完全溶解，加入2 mol/L K_2CO_3溶液（20 mL）和0.02 g催化剂$Pd(PPh_3)_4$，在氩气保护下升温至75 ℃，在此温度搅拌30 min，加入4-氨基苯硼酸（2.19 g，16 mmol），继续搅拌反应24 h。反应完冷却至室温，可见混合液分层，用CH_2Cl_2萃取下层水层，并与上层有机层合并。将有机层搅拌硅胶后旋干，以二氯甲烷与正己烷按1/3体积比配置洗脱剂，进行梯度柱层析，收集产物，80 ℃真空烘箱中干燥24 h，得灰白色颗粒4.5 g，产率86%。

^{1}H-NMR (400 MHz, DMSO-d_6) δ 7.03~7.16 (m, 9H), 6.97 (td, J=7.6, 1.5 Hz, 4H), 6.89~6.93 (m, 2H), 6.52~6.63 (m, 2H), 6.27~6.29 (m, 2H), 5.05 (s, 2H)。^{13}C-NMR (101 MHz, DMSO-d_6) δ 147.77, 144.67, 144.45, 144.41, 141.66, 138.33, 132.09, 131.36, 131.28, 131.20, 130.77, 128.25, 128.15, 128.05, 126.73, 126.48, 126.46, 113.59, 25.18。

1.3 化合物TPEMI的合成

将TPE-NH_2（1 g, 2.88 mmol）加入到单口烧瓶中，加入100 mL甲苯搅拌溶解，随后加入马来酸酐（0.5645 g, 5.76 mmol），氩气保护下室温反应5 h，然后升温至120 ℃进行脱水反应12 h，反应完后减压抽滤、烘干得到粗产物。将其溶于二氯甲烷，和硅胶混合均匀后旋干，用二氯甲烷与正己烷按1/2体积比配置洗脱剂，进行梯度柱层析，收集产物，80 ℃真空干燥，得到黄色颗粒1.7 g，产率约为80%。

^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ 7.07~7.15 (m, 13H), 7.00~7.06 (d, J = 16.6 Hz, 6H), 6.75~6.85 (s, 2H)。^{13}C-NMR (101 MHz, $CDCl_3$) δ 169.46, 143.54,

143.37, 143.34, 143.20, 141.78, 139.91, 134.18, 131.94, 131.41, 131.33, 131.30, 129.40, 127.86, 127.77, 127.68, 126.74, 126.60, 126.56, 124.87, 77.25。

1.4　聚合物PTPEMI的合成

将反应物TPEMI（1 g，2.33 mmol）和偶氮二异丁腈AIBN（0.01 g，0.061 mmol）加入到50 mL的聚合瓶中，用10 mL DMF做溶剂，然后真空升温到70 ℃反应30 h。反应完全后，冷却至室温，滴入水中沉淀析出，抽滤，采用索氏提取回流提纯，60 ℃真空干燥24 h，产物为黄绿色，产率约为83%。

^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ 7.05~7.24 (m, 8H), 6.60~7.05 (m, 13H).

1.5　共聚合物PTPEMI-PS和PTPEMI-PMMA的合成

参照PTPEMI的制备方法，将反应物TPEMI（0.2 mmol）分别和苯乙烯（2 mmol）、甲基丙烯酸甲酯（2 mmol）加入到50 mL的聚合瓶中，加入0.05 mmol AIBN，10 mL DMF作溶剂，真空升温至70 ℃反应24 h，反应结束后冷却至室温，滴入去离子水中沉淀析出并抽滤，进一步索提，在60 ℃真空烘箱中干燥24 h，得到的产物PTPEMI-PS和PTPEMI-PMMA均为白色粉末，产率约为90%。

1.6　测试与理论计算

红外光谱由美国PerkinElmer的Spectrum Two采集；核磁测试采用德国Bruker 400 MHz核磁共振波谱仪；热分解温度和玻璃化转变温度由美国TA的Q50和Q20采集；光致发光光谱、寿命和量子产率均由英国Edinburgh Instruments的FLS1000稳态瞬态荧光磷光光谱仪测试；紫外吸收光谱由日本日立Hitachi紫外分光光度计UH5300测试；材料微观形貌由德国蔡司Sigma HD场发射扫描电镜表征；聚合物相对分子质量由美国Waters 1515凝胶渗透色谱采集。采用ORCA量子化学程序包[23]，以B3LYP-D3BJ方法和def2-SVP基组对目标分子的几何结构进行优化，垂直激发能通过含时密度泛函理论（TD-DFT），采用PBE0方法和def2-SVP基组计算得到，使用Multiwfn程序对波函数进行电子结构分析[24]，通过VMD软件绘制分子轨道[25]。

2　结果与讨论

2.1　结构与性能表征

Fig.1为TPE-NH_2，TPEMI，PTPEMI，PTPEMI-PS和PTPEMI-PMMA的合成路线。通过Suzuki偶联反应制备了TPE-NH_2，将之与马来酸酐反应脱水缩合得到TPEMI；使用引发剂AIBN自由基聚合得到PTPEMI均聚物；进一步与苯乙烯和甲基丙烯酸甲酯共聚反应得到PTPEMI-PS和PTPEMI-PMMA。

如Fig.2(a)所示，3371 cm^{-1}处为TPE-NH_2中氨基的振动吸收峰，1720 cm^{-1}处为TPEMI中羰基的振动吸收峰，1704 cm^{-1}处为PTPEMI中羰基的振动吸收峰，2925 cm^{-1}和2870 cm^{-1}处为PTPEMI中亚甲基的对称与非对称振动吸收峰。结合核磁波谱，目标产物的结构得到确认，说明单体与聚合物成功合成。如Fig.2(b)所示，TPE-NH_2，TPEMI与PTPEMI的热分

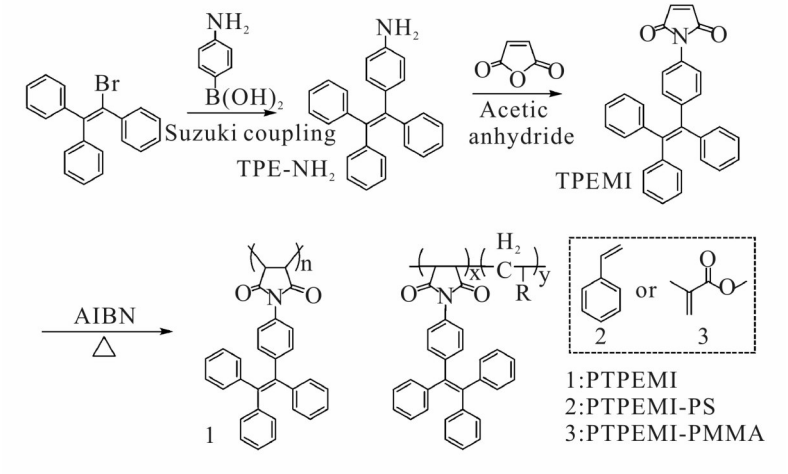


Fig. 1 Synthesis routes of TPE-NH_2, TPEMI, PTPEMI, PTPEMI-PS and PTPEMI-PMMA

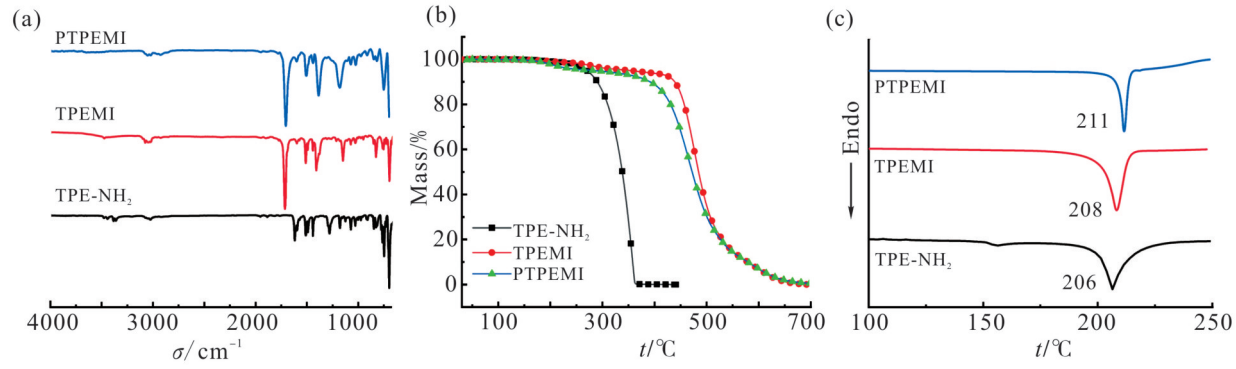


Fig. 2 (a) FT-IR spectra, (b) TGA curves and (c) melting curves of TPE-NH_2, TPEMI and PTPEMI

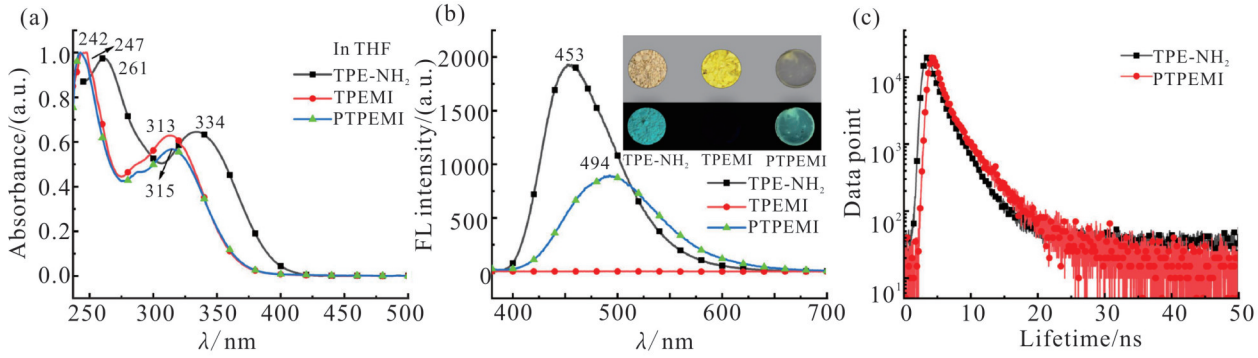


Fig. 3 (a) UV-vis absorption spectra of TPE-NH_2, TPEMI and PTPEMI in THF solution; (b) photoluminescence spectra and photographs of TPE-NH_2, TPEMI and PTPEMI in solid state under 365 nm UV light; (c) emission lifetimes of TPE-NH_2 and TPEMI in solid state

解温度都较高，在氮气中，失重率为5%时的热分解温度分别为272 ℃，355 ℃和286 ℃；它们都有较高的熔点，分别出现在206 ℃，208 ℃和211 ℃(Fig.2(c))，熔点温度逐渐升高，有利于提高所制备的酰亚胺聚合物的热稳定性。

2.2 光物理性能分析

为了更好地研究TPE-NH_2，TPEMI及PTPEMI的光物理性质，分别对其在固体状态和溶液状态的光学性质进行了测定和讨论，主要数据结果列于Tab.1中。Fig.3(a)为TPE-NH_2，TPEMI和PTPEMI在四氢呋喃(THF)稀溶液中的紫外吸收光谱，它们都有2组特征吸收峰，在220~280 nm处出现的吸收峰分别为261 nm，247 nm和242 nm，属于分子中共轭结构的π-π*局域跃迁；三者在300~340 nm的吸收峰分别为334 nm，313 nm和315 nm，可归因于四苯乙烯大共轭结构的离域π电子体系中的π-π*电荷转移跃迁。可以看出，TPEMI聚合前后紫外吸收峰的位置变化不大，但与单氨基四苯乙烯的吸收峰相比有明显蓝移，说明氨基被马来酰亚胺基取代后分子的共轭性减弱，吸收峰发生蓝移。Fig.3(b)为TPE-NH_2，TPEMI和PTPEMI在固态时的光谱图和照片，TPE-NH_2最佳发射波长在453 nm附近，而TPEMI明显不发光，说明TPE-NH_2与马来酸酐缩合反应后发光猝灭。PTPEMI的最佳发射波长在494 nm附近，相比于TPE-NH_2红移了41 nm，发生聚合反应后，马来酰亚胺的共轭双键被破坏，分子内电荷转移效应减弱，恢复了光致发光的性能。如Fig.3(c)所示，TPE-NH_2和PTPEMI在固体粉末状态的荧光量子产率分别为15.9%和5.1%，TPE-NH_2和PTPEMI的发光寿命分别为2.8 ns和3.5 ns，呈现单指数衰减，说明它们在固体状态下在紫外灯下是荧光发射。

如Fig.4(a)所示，TPE-NH_2具有显著的AIE效应，在THF稀溶液中不发光，随着不良溶剂H_2O的体积分数从0%增加到80%，TPE-NH_2聚集析出，其荧光发射峰强度急剧上升，增强至850倍，最佳发射波长在466 nm。TPEMI在固体和THF溶液中均没有荧

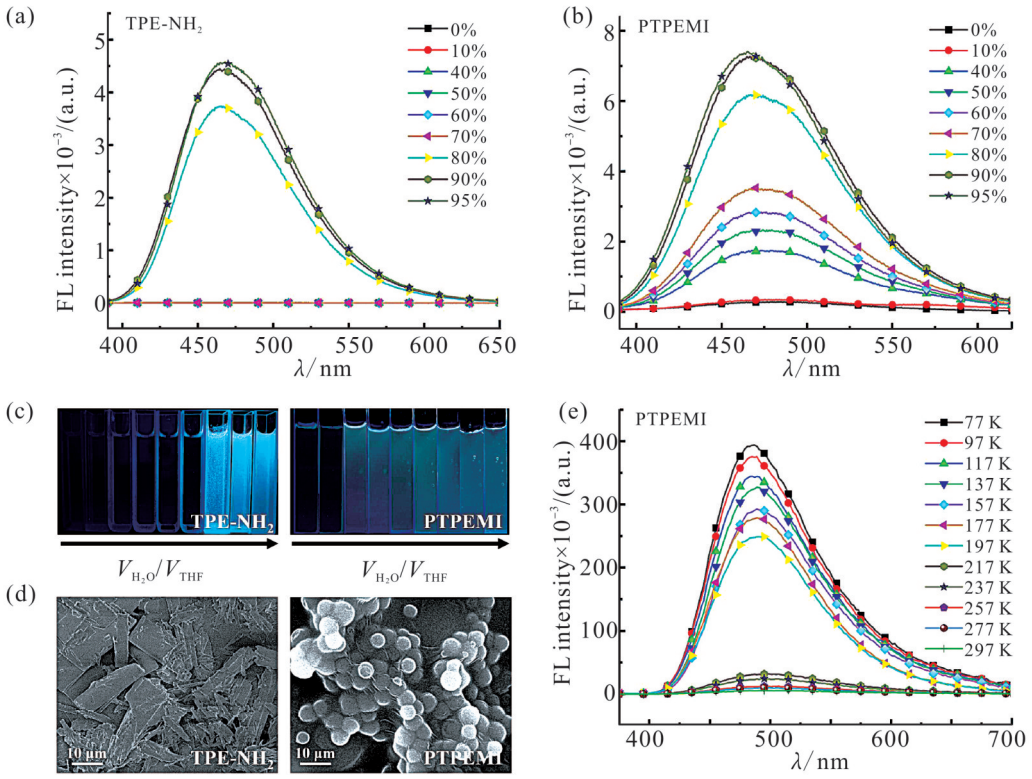


Fig. 4 (a) Emission spectra of TPE-NH_2 and (b) PTPEMI in THF/H_2O binary mixture; (c) photographs of TPE-NH_2 and PTPEMI in THF/H_2O binary mixture; (d) SEM photographs of TPE-NH_2 and PTPEMI in aggregates; (e) PL spectra of PTPEMI in THF from 77 K to 297 K

光发射，没有AIE效应，而PTPEMI则相反。如Fig.4(b)所示，随着水含量从0%逐渐增加到90%，PTPEMI的发射峰强度逐渐增强，最佳发射峰波长在469 nm，荧光强度增加至38倍，呈现聚集荧光诱导增强（AIEE）效应。如Fig.4(c)所示，从它们在H_2O和THF的混合溶液中的荧光照片也可以看到此现象。同时，对比TPE-NH_2和PTPEMI聚集析出情况，TPE-NH_2片层有序堆叠，而PTPEMI形成了尺寸较大的球状颗粒(Fig.4(d))，说明他们形成聚集体析出后，分子内的旋转或振动受到限制，其荧光明显增强。如Fig.5(e)所示，将PTPEMI溶于THF溶液中，观测其从77 K逐渐升温到297 K的发光变化。PTPEMI在77 K发出较强的荧光，这是因为低温时PTPEMI分子链被冻住，其分子内的旋转或振动受到限制，非辐射跃迁速率减弱，辐射跃迁速率增加，所以体系的荧光效应相对常温明显增强。而随着温度的升高，溶液分子对聚合物的构象禁锢作用逐渐减弱，分子旋转或振动增强，非辐射跃迁速率增加，在THF溶液中的荧光发射强度逐渐降低。

2.3　共聚物PTPEMI-PS和PTPEMI-PMMA的结构与性能

由于TPEMI具有较大的空间位阻效应，聚合后PTPEMI相对分子质量较低，成膜性能较差，不能满足高分子的加工应用。因此，将TPEMI分别与苯乙烯、甲基丙烯酸甲酯按摩尔比1/10进行共聚，制备了共聚物PTPEMI-PS和PTPEMI-PMMA，并表征了光物理性能。如Fig.5(a)所示，PTPEMI-PMMA在1740 cm^{-1}处出现的峰是酯基（—COO—）的伸缩振动峰；PTPEMI-PS在1506 cm^{-1}处出现苯环的特征吸收峰，波数为2820~3050 cm^{-1}处出现亚甲基（—CH_2—）的伸缩振动峰，结合核磁共振氢谱，说明2个共聚物成功制备。如Fig.5(b)和Fig.5(c)所示，PTPEMI-PS和PTPEMI-PMMA失重率为5%时的热分解温度分别为174 ℃和251 ℃，玻璃化转变温度分别为128 ℃和126 ℃，聚合后PTPEMI-PS和PTPEMI-PMMA的热学性能较聚苯乙烯（PS）和聚甲基丙烯酸甲酯

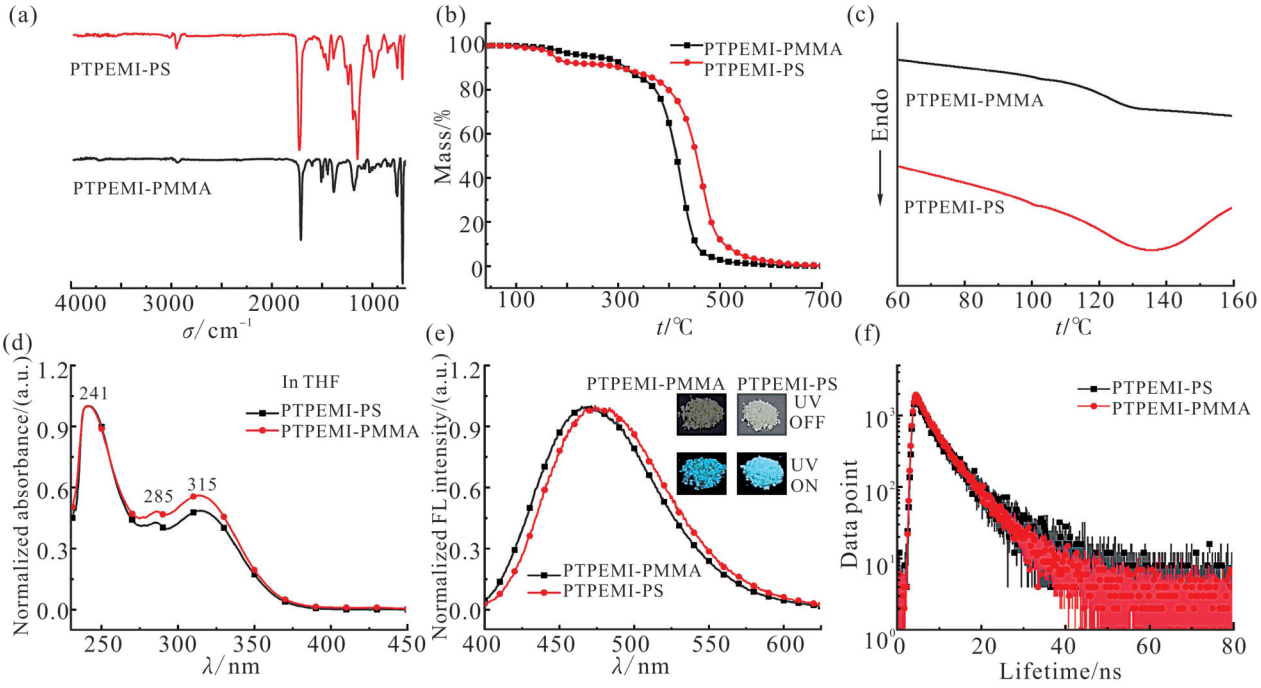


Fig. 5 (a) FT-IR spectra, (b) TGA curves and (c) DSC curves of PTPEMI-PS and PTPEMI-PMMA; (d) UV-vis absorption spectra of PTPEMI-PS and PTPEMI-PMMA in THF; (e) luminescence spectra and (f) emission lifetime curves of PTPEMI-PS and PTPEMI-PMMA in solid state under 365 nm UV light

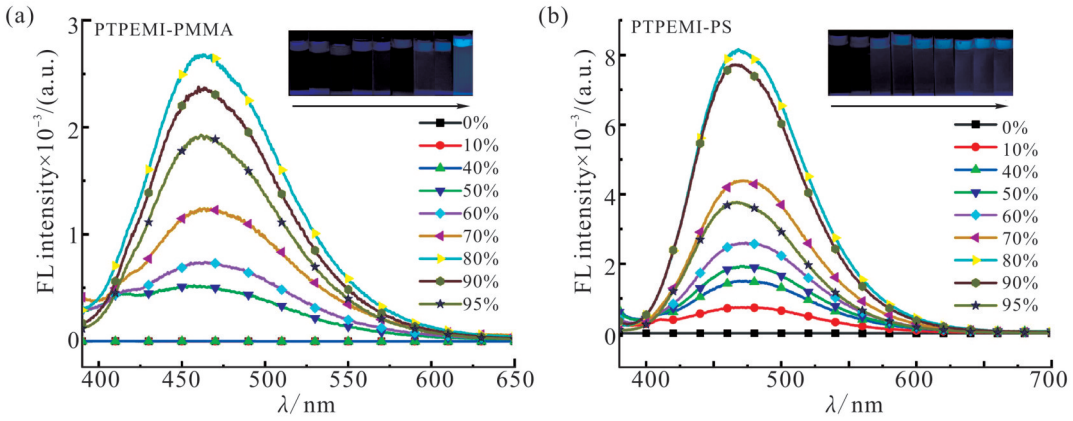


Fig. 6 Emission spectra of (a) PTPEMI-PMMA and (b) PTPEMI-PS in THF/H_2O binary mixture

(PMMA)进一步提高。

如Fig.5(d)所示,共聚物PTPEMI-PS和PTPEMI-PMMA在THF溶液中与PTPEMI的吸收峰相似,在短波方向只相差1 nm的波长,表明所选用的共聚单元对PTPEMI片段的发光性能与颜色的影响不大。PTPEMI-PS和PTPEMI-PMMA在日光下为白色粉末,在紫外灯下发射出青光(Fig.5(e))。PTPEMI-PS和PTPEMI-PMMA的最大发射峰波长分别为475 nm和468 nm,寿命分别为5.6 ns和6.2 ns,荧光量子产率较PTPEMI有明显的提升,分别为26.1%和26.3% (Fig.5(f))。同时,如Tab.1所示,共聚单元减弱了TPE基元间的位阻效应和相互作用,提高了聚合物的相对分子质量。共聚物PTPEMI-PMMA和PTPEMI-PS同样具有AIEE效应。如Fig.6所示,PTPEMI-PMMA和PTPEMI-PS在THF溶液中的荧光很弱,当H_2O含量逐渐增加到80%时,两者的荧光强度增加明显,其最大发射峰波长分别为462 nm和468 nm,强度分别增强至27倍和36倍,两者的荧光

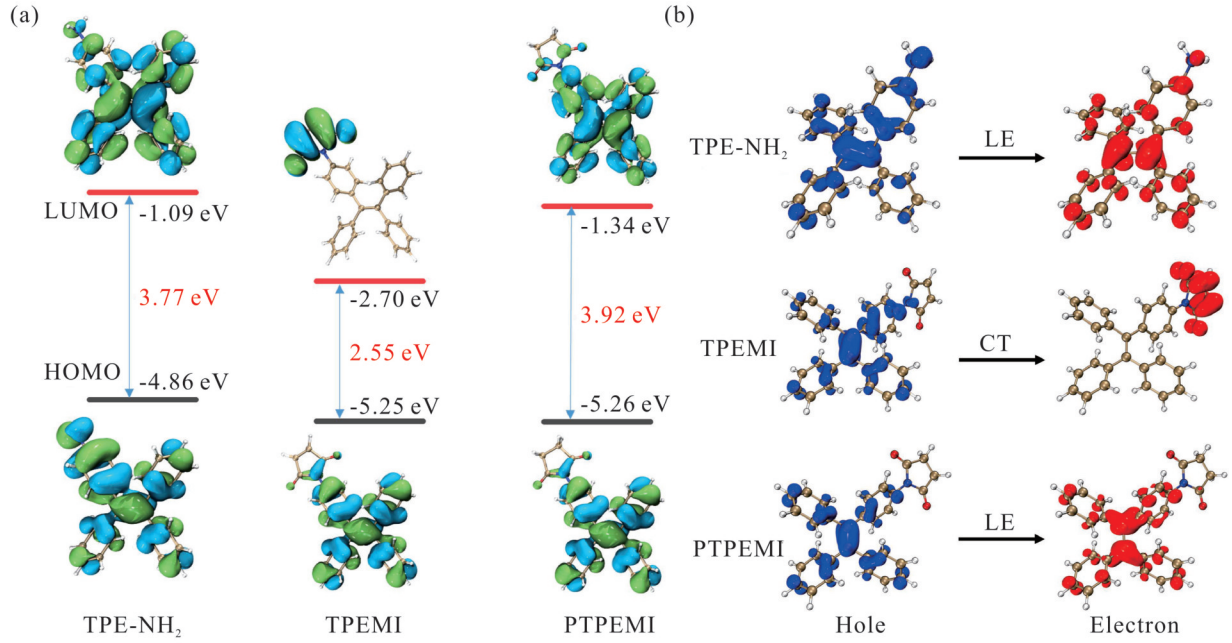


Fig. 7 (a) HOMO and LUMO frontier molecular energy levels based on S_0 state; (b) hole-electron analysis of TPE-NH_2, TPEMI and PTPEMI units based on S_1 state

Tab. 1 Photoluminescence properties, thermal properties and molecular weight of TPE-NH_2, TPEMI, PTPEMI, PTPEMI-PMMA and PTPEMI-PS

Sample	THF solution		Powder state			Thermal properties		Molecular weight	
	λ_{abs}/nm	λ_{em}/nm	λ_{em}/nm	Φ_{PL}/%	m/ns	T_g/°C	$T_{d5\%}$/°C	$\overline{M}_n$	$\overline{M}_w$
TPE-NH_2	334	466	453	15.9	2.8	206	272		
TPEMI	313					208	355		
PTPEMI	315	470	494	5.1	3.5	211	286	2320	3390
PTPEMI-PS	315	468	475	25.1	5.6	128	174	9090	10230
PTPEMI-PMMA	313	462	468	26.3	6.2	126	251	3010	6390

Tab. 2 Data of hole-electron analysis of TPE-NH_2, TPEMI and PTPEMI from S_0 to S_1 state

$S_0 \rightarrow S_1$	ΔE/eV	Transition contribution	f	D/nm	S_r	H/nm	T/nm	E_{coul}/eV	HDI	EDI
TPE-NH_2	3.44	H -> L 99.0%	0.3580	0.145	0.77	0.330	-0.099	4.35	5.99	6.18
TPEMI	3.58	H -> L 67.6%	0.0026	0.724	0.11	0.261	0.560	1.98	5.49	10.50
PTPEMI	3.57	H -> L 96.3%	0.4261	0.028	0.83	0.330	-0.215	4.52	5.62	5.99

量子效率分别为25.1%和26.3%，均高于PTPEMI，这是因为共聚后分子间相互作用进一步减弱，有利于荧光量子效率的提升。

2.4 TPEMI的聚合发光机理

为了进一步揭示TPE-NH_2与马来酸酐反应后TPEMI的荧光消失，聚合后PTPEMI的荧光恢复且红移的现象，运用量子化学计算模拟分析了它们的模型分子结构的性质。TPE-NH_2，TPEMI和PTPEMI分子在真空中的垂直激发能量分别为3.44 eV（360 nm），3.58 eV（346 nm）和3.57 eV（347 nm），与实验紫外吸收光谱趋势相符，说明计算选择的泛函和基组较为合适。如Fig.7(a)所示，对TPE-NH_2，TPEMI和PTPEMI的分子跃迁轨道进行了分析，TPE-NH_2的最高占据分子轨道（HOMO）与最低未占据分子轨道

（LUMO）的电子均匀的分散在整个分子骨架上，从基态S_0到激发态S_1，电子从HOMO跃迁到LUMO的跃迁贡献比占99.0%，振子强度（*f*）为0.3580，发生明显的局域跃迁；激发态的电子更容易从S_1态辐射跃迁回到S_0态，从而发射出荧光。而TPEMI的S_1态的HOMO与LUMO上的电子云完全分离，HOMO的电子几乎全分布在四苯乙烯上，LUMO上的电子则全部分布在马来酸酐基团上，S_1激发态从HOMO跃迁到LUMO的振子强度仅为0.0026，发生了明显的分子内电荷转移效应；激发态S_1与基态S_0发生电荷分离，使得跃迁禁阻，非辐射跃迁速率增加，荧光消失。有趣的是，TPEMI的双键被破坏后，其LUMO轨道能量从－2.70 eV上升至－1.34 eV，有效削弱了马来酰亚胺的强吸电子能力，使得PTPEMI的HOMO和LUMO上电子云排布又重叠在一起，振子强度达0.4261，使得电子从激发态S_1返回基态S_0辐射通道打开，呈现分子内局域跃迁发射，荧光恢复。

同时，通过空穴-电子（Hole-electron）分析全面考察了其S_0态到S_1态的电子激发特征，相关数据列于Tab.2中。如Fig.7(b)所示，TPEMI的空穴和电子质心之间的距离（*D*）为0.724 nm，远大于TPE-NH_2和PTPEMI；其电子与空穴分布之间重叠的指数（S_r）为0.11，远小于TPE-NH_2和PTPEMI；其电子与空穴的总体平均分布广度（*H*）为0.261 nm；其空穴和电子的分离程度（*t*）为0.56 nm，而TPE-NH_2和PTPEM的*t*值明显为负；其空穴-电子库仑吸引能为1.98 eV，远小于TPE-NH_2和PTPEMI；空穴离域指数（*HDI*）为5.99，电子离域指数（*EDI*）为10.50，远大于TPE-NH_2和PTPEMI。由此说明，TPEMI中S_0到S_1的电子激发是从四苯乙烯结构到马来酰亚胺结构的π-π*电荷转移跃迁，PTPEMI则为四苯乙烯基上的π-π*局域激发，而TPE-NH_2以π-π*局域激发为主，少许苯胺基团到相邻苯环上的n-π*电荷转移跃迁。由上可知，分子内电荷转移跃迁作用是导致TPEMI的AIE效应消失的主要原因，而聚合后马来酰亚胺双键被破坏，分子内电荷转移效应明显减弱，聚集态下分子内振动和转动受限，辐射发光通道重新打开。

3 结论

通过分子结构设计，合成四苯乙烯基衍生物TPE-NH_2和TPEMI，进一步聚合制备了马来酰亚胺基聚合物PTPEMI，PTPEMI-PS和PTEMI-PMMA，实现了四苯乙烯基衍生物从AIE ON→AIE OFF→AIE ON的过程；研究了TPEMI的聚合发光机理，阐明了分子内电荷转移效应是其AIE效应消失的重要原因；通过聚合削弱了马来酰亚胺的强吸电子能力，抑制了分子内电荷转移效应，重新打开了辐射跃迁通道，恢复了AIE效应。同时，通过共聚反应，减弱了PTPEMI自聚的位阻效应，进一步提升了聚合物的荧光量子产率和相对分子质量，为制备高效率光致发光马来酰亚胺基聚合物供了一种设计思路。

参考文献：

[1] Bag S, Ghosh S, Paul S, *et al*. Styrene- maleimide/maleic anhydride alternating copolymers: recent advances and future perspectives[J]. Macromolecular Rapid Communications, 2021, 42: 2100501.

[2] Yang J, Hu J J, Wei J, *et al*. Peptide- conjugated aggregation-induced emission fluorogen: precise and firm cell membrane labeling by multiple weak interactions[J]. CCS Chemistry, 2022, 4: 464-475.

[3] Wang S, Wang J, Huang Q, *et al*. Greatness in simplicity: efficient red room-temperature phosphorescence from simple halogenated maleimides with a 2D layered structure[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2022, 14: 14703-14711.

[4] Cui Y, Li F, Zhang X. Controlling fluorescence resonance energy transfer of donor – acceptor dyes by Diels- Alder dynamic covalent bonds[J]. Chemical Communications, 2021, 57: 3275-3278.

[5] Hu D, Mao L, Wang M, *et al*. In situ visualization of reversible Diels- Alder reactions with self- reporting aggregation- induced emission luminogens[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2022, 14: 3485-3495.

[6] Hu D, Huang H, Li R, *et al*. “Living” fluorophores: thermo-driven reversible ACQ- AIE transformation and ultra- sensitive in- situ monitor for dynamic Diels- Alder reactions[J]. Science China Chemistry, 2022, 65: 1532-1537.

[7] Wang J, Liu Z, Yang S, *et al*. Large changes in fluorescent color and intensity of symmetrically substituted arylmaleimides caused by subtle structure modifications[J]. Chemistry- A European Journal, 2018, 24: 322-326.

[8] Ji X, Tian W, Jin K, *et al*. Anionic polymerization of nonaromatic maleimide to achieve full- color nonconventional luminescence [J]. Nature Communications, 2022, 13: 3717.

[9] Zhang Q, Wang Y, Gong J, *et al*. Dynamic dye emission ON/OFF systems by a furan moiety exchange protocol[J]. Dyes and Pigments, 2021, 184: 108652.

[10] Zheng S, Zhu T, Wang Y, *et al*. Accessing tunable afterglows from highly twisted nonaromatic organic AIEgens via effective through-space conjugation[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2020, 59: 10018-10022.

[11] Luo J, Xie Z, Lam J W Y, *et al*. Aggregation-induced emission of 1- methyl- 1, 2, 3, 4, 5- pentaphenylsilole[J]. Chemical Communications, 2001, 18: 1740-1741.

[12] Hong Y, Lam J W Y, Tang B Z. Aggregation-induced emission: phenomenon, mechanism and applications[J]. Chemical Communications, 2009, 29: 4332-4353.

[13] Mei J, Leung N L C, Kwok R T K, *et al*. Aggregation-induced emission: together we shine, united we soar![J]. Chemical Reviews, 2015, 115: 11718-11940.

[14] Leung N L C, Xie N, Yuan W, *et al*. Restriction of intramolecular motions: the general mechanism behind aggregation- induced emission[J]. Chemistry- A European Journal, 2014, 20: 15349-15353.

[15] Zhang H, Zhao Z, Turley A T, *et al*. Aggregate science: from structures to properties[J]. Advanced Materials, 2020, 32: 2001457.

[16] Gu J, Li Z, Li Q. From single molecule to molecular aggregation science[J]. Coordination Chemistry Reviews, 2023, 475: 214872.

[17] Hu R, Qin A, Tang B Z. AIE polymers: synthesis and applications [J]. Progress in Polymer Science, 2020, 100: 101176.

[18] Zhang L, Bai J, Ma T, *et al*. Intelligent surface with multi-dimensional information enabled by a dual responsive pattern with fluorescence and wrinkle[J]. Macromolecules, 2022, 55: 6405-6414.

[19] Cao Z, Yang F, Wu D, *et al*. Supramolecular aggregates constructed by pillar [5] arene- based host – guest interaction with aggregation-induced emission[J]. Polymer Chemistry, 2023, 14: 1318-1322.

[20] Wang G, Zhou L, Zhang P, *et al*. Fluorescence self- reporting precipitation polymerization based on aggregation- induced emission for constructing optical nanoagents[J]. Angewandte Chemie, 2020, 132: 10208-10214.

[21] Yu T, Ou D, Yang Z, *et al*. The HOF structures of nitrotetraphenylethene derivatives provide new insights into the nature of AIE and a way to design mechanoluminescent materials [J]. Chemical Science, 2017, 8: 1163-1168.

[22] Zhao W, He Z, Peng Q, *et al*. Highly sensitive switching of solid-state luminescence by controlling intersystem crossing[J]. Nature Communications, 2018, 9: 3044.

[23] Neese F. Software update: the ORCA program system-sersion 5.0 [J]. Wiley Interdisciplinary Reviews: Computational Molecular Science, 2022, 12: e1606.

[24] Lu T, Chen F. Multiwfn: a multifunctional wavefunction analyzer [J]. Journal of Computational Chemistry, 2012, 33: 580-592.

[25] Humphrey W, Dalke A, Schulten K. VMD: visual molecular dynamics[J]. Journal of Molecular Graphics, 1996, 14: 33-38.

Polymerization Luminescence and Properties of Maleimide-Based Tetraphenylethene Dyes

Guoshu Liu, Jinghong Zhang, Lunjun Qu, Hailong Tang

(*College of Materials Science and Engineering, Chongqing University of Technology, Chongqing 400054, China*)

ABSTRACT: In this work, 4-aminotetraphenylethylene (TPE-NH_2) with aggregation-induced emission (AIE) properties was designed and synthesized, and its AIE properties disappeared when reacting with maleic anhydride to generate maleimido tetraphenylethylene (TPEMI). After TPEMI was polymerized by free radicals, conjugated double bonds on maleimide were open, and the prepared polymaleimido tetraphenylethylene (PTPEMI) shows aggregation-induced emission enhancement (AIEE) effect, with the maximum emission wavelength of 470 nm and a fluorescence quantum yield (φ_{FL}) of 5.1% . Then, TPEMI was copolymerized with styrene and methyl methacrylate to prepare polymers PTPEMI-PS and PTEMI-PMMA with the maximum emission wavelength at 468 nm and 462 nm, respectively. And compared to PTPEMI, φ_{FL} of PTPEMI-PS and PTEMI-PMMA is increased to 25.1% and 26.3% with improving their molecular weight, respectively. These results indicate that TPEMI is prone to intramolecular charge transfer, which is an important reason for its fluorescence quenching. The polymerization reaction destroys the strong electron-withdrawing effect of maleimide to inhibit the intramolecular charge transfer effect (ICT) and reopen the radiation transition channel of excited-state. This high-sensitivity and high-contrast AIE ON/OFF process provides a new strategy for the preparation of imide polymers with high luminescence efficiency.

Keywords: maleimide; tetraphenylethene; intramolecular charge transfer; aggregation-induced emission