

螺旋聚苯乙炔衍生物圆偏振发光材料的 构象调控、自组装与功能化

张哲浩, 宛新华, 张 洁

(北京大学化学与分子工程学院, 高分子化学与物理教育部重点实验室,
北京分子科学国家实验室, 北京 100871)

摘要 圆偏振发光(CPL)材料在三维显示、信息存储与手性传感等领域具有巨大潜力. 螺旋聚苯乙炔衍生物具有螺旋结构动态可调、侧基易于功能化等特点, 是构筑智能 CPL 材料的理想体系; 其螺旋构象的精准调控及有序自组装是实现高性能 CPL 与功能集成的关键. 本文综合评述了螺旋聚(3,5-二取代苯乙炔)体系的研究进展, 重点阐述其通过分子内相互作用调控螺旋构象并实现圆偏振发光可逆转换的机制, 总结了该类聚合物通过自组装形成液晶相及二维纳米结构等超分子策略, 从而实现圆偏振发光信号放大的有效途径. 这些工作为实现从螺旋聚合物到宏观手性功能材料的可控构筑提供了重要的方法与思路. 本文还介绍了聚(3,5-二取代苯乙炔)的 CPL 在手性识别检测和力致荧光变色等功能材料中的应用. 最后, 总结了当前该类材料在侧基功能拓展、固态器件制备及性能综合优化等领域面临的挑战, 并对未来发展方向进行了展望.

关键词 聚苯乙炔; 圆偏振发光; 螺旋构象; 自组装; 手性识别

中图分类号 O632

文献标志码 A

doi: 10.7503/cjcu20260064

Circularly Polarized Light Materials Based on Helical Poly(phenylacetylene) Derivatives: Conformational Regulation, Self-Assembly and Functionalization

ZHANG Zhehao, WAN Xinhua, ZHANG Jie*

(Beijing National Laboratory for Molecular Science, Key Laboratory of Polymer Chemistry and Physics of the Ministry of Education, College of Chemistry and Molecular Engineering, Peking University, Beijing 100871, China)

Abstract Circularly polarized luminescence (CPL) materials exhibit significant potential in applications such as three-dimensional displays, information storage, and chiral sensing. Helical polyphenylacetylene derivatives, featuring dynamically tunable helical structures and readily functionalizable side chains, constitute an ideal platform for the construction of smart CPL materials. Precise control over their helical conformations and ordered self-assembly is essential for achieving high-performance CPL and functional integration. This article reviews the research progress of helical poly(3,5-disubstituted phenylacetylene) systems, with a particular emphasis on the mechanisms by which intramolecular interactions regulate helical conformations and enable reversible switching of circularly polarized luminescence. It further summarizes effective supramolecular strategies for CPL signal amplification, including self-assembly into liquid crystalline phases and two-dimensional nanostructures. These studies provide important methods and insights for establishing controllable construction routes from helical polymers to macroscopic chiral photonic

收稿日期: 2026-02-03. 网络首发日期: 2026-03-18.

联系人简介: 张洁, 女, 博士, 研究员, 主要从事手性聚合物的可控合成和自组装与超分子手性杂化材料的构筑及功能化方面的研究.

E-mail: jz10@pku.edu.cn

基金项目: 国家自然科学基金(批准号: 22375009, 92356305, 52333008, 52273002)资助.

Supported by the National Natural Science Foundation of China(Nos. 22375009, 92356305, 52333008, 52273002).

functional materials. In addition, the applications of CPL-active poly(3,5-disubstituted phenylacetylene)s in functional materials, such as chiral recognition and detection as well as mechanochromic fluorescence, are introduced. Finally, this article summarizes the challenges currently faced by this class of materials in terms of side-chain functional expansion, solid-state device fabrication, and comprehensive performance optimization, and offers perspectives on future development directions.

Keywords Poly(phenylacetylene); Circularly polarized luminescence; Helical conformation; Self-assembly; Chiral recognition

手性在自然界各种尺度内广泛存在,在与手性相关的性质中,圆偏振发光(CPL)提供了物质在激发态下的手性信息,具有CPL性质的手性光学材料在3D显示、光电器件、不对称合成、信息技术和生物传感器等领域显示出巨大的应用前景^[1-8].与圆二色性(CD)或非极性光致发光(PL)相比,CPL光谱可以消除其它非手性发光体和发色团的干扰,从而在分子传感器或探测器中显现出更高的灵敏度和分辨率^[9-13].科研人员通常使用发光不对称因子(g_{lum})与发光量子产率(Φ)来评估CPL材料的性能,其中 g_{lum} 可以由下式计算:

$$g_{lum} = 2 \times (I_L - I_R) / (I_L + I_R) \quad (1)$$

式中: I_L 与 I_R 分别表示左旋和右旋圆偏振发射强度. g_{lum} 的范围为 $[-2, 2]$,当 $|g_{lum}|=2$ 时表示完全的偏振光,当 $g_{lum}=0$ 时为非偏振发光.目前报道的CPL探针多数具有较低的 g_{lum} 值,因此开发性能优异的CPL探针材料非常重要.常见的有机CPL材料包括发光的手性小分子^[14]、超分子^[15]和手性螺旋聚合物^[16].有机小分子CPL材料的 $|g_{lum}|$ 值较低,通常在 10^{-4} ~ 10^{-3} 数量级之间,手性超分子结构为小分子通过非共价相互作用聚集形成,具有较高的 $|g_{lum}|$ 值;而聚合物的 $|g_{lum}|$ 值可以到达 10^{-3} ~ 10^{-2} 数量级,且通过共价键连接使结构更为稳定,因此利用聚合物开发性能优异的CPL探针材料一直是研究热点^[17].

共轭聚合物通常具有制造工艺简单、结构修饰方便及发射波长可调等优点^[18-20],且可以形成螺旋手性,已成为应用广泛的CPL材料.单取代聚乙炔(PA)具有动态螺旋结构^[21-32],根据其聚炔共轭主链中双键的构型和单键的构象不同,可以形成4种构象异构体:*trans-cisoid*(*tc*),*trans-transoid*(*tt*),*cis-cisoid*(*cc*)和*cis-transoid*(*ct*) [图1(A)]^[33].其中,具有代表性的单取代聚乙炔是聚苯乙炔衍生物(PPA),其引入苯环作为侧基与聚合物主链共轭,具有可修饰可扩展性强等特点.对于*cis*结构的PPA而言,由于相邻重复单元之间苯环与氢原子的空间排斥作用导致主链倾向于偏离平面,而共轭效应使主链倾向于平面排列,两种作用互相竞争导致主链倾向于形成具有一定扭转角度的螺旋构象.

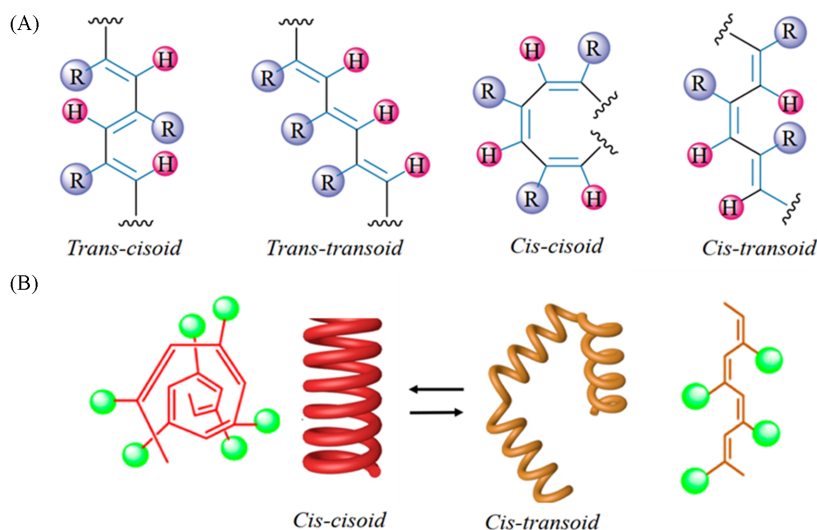


Fig. 1 Four conformations of monosubstituted PA^[33](A) and the reversible *cc-ct* conformational transformation of poly(phenylacetylene)^[29](B)

(A) Copyright 2021, Chinese Chemical Society; (B) Copyright 2016, American Chemical Society.

cc 构象为紧密螺旋结构, *ct* 构象为伸展的螺旋结构, 二者可以通过单键的旋转互相转变. 其中, *cc* 构象的侧基空阻显著, 聚合物很难稳定存在, 因此大部分聚合物采取 *ct* 构象. 引入手性侧基可以诱导主链形成单一旋向螺旋结构, 并诱导侧链在空间上手性排列, 与主链形成同轴双螺旋结构[图 1(B)]^[29].

PPA 通常不发光或者发光强度很低, 限制了其在 CPL 领域的应用. 这主要是因为单取代聚乙炔被光激发后, 由于能级对称性禁阻无法返回基态而不能发光(图 2)^[34], 因此需要在手性 PPA 侧基引入额外的荧光基团来制备 CPL 材料. Yashima 等^[24]将苊引入到 PPA 的侧基上, 虽然单体荧光很强, 但是聚合物荧光非常弱. Deng 等^[35]利用手性炔单体与含有四苯乙烯基的荧光单体共聚, 所得手性聚炔在溶液中不具有 CPL 活性, 只在固态薄膜下表现出 CPL 性能. 总的来说, 聚苯乙炔能够诱导荧光基团产生 CPL, 但手性传递效率仍然较低, CPL 性能较差. 另一种方法是采用主链发光的聚二苯乙炔材料, 但聚二苯乙炔构象调控性不足, 限制了其进一步应用.

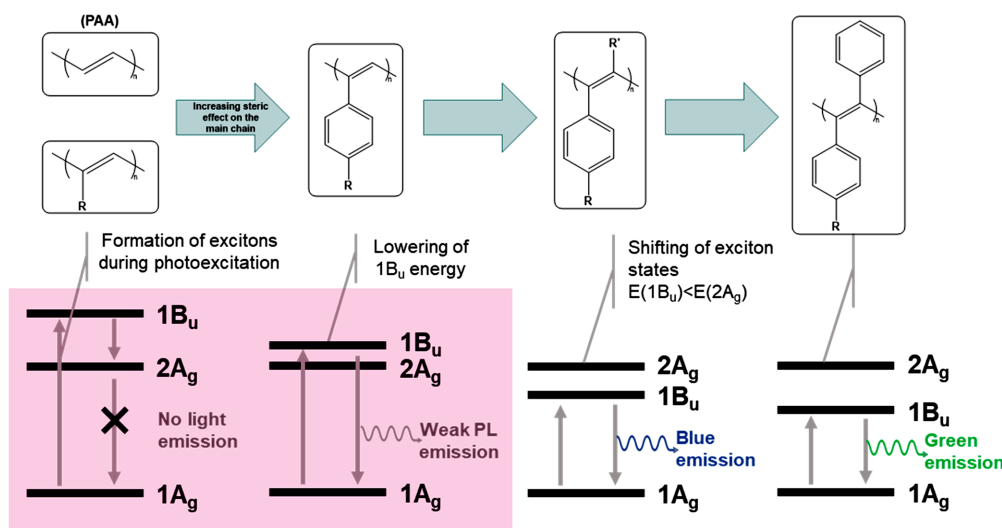


Fig. 2 Electronic energy level diagrams of monosubstituted PAs with different structures^[34]

Copyright 2011, American Chemical Society

本课题组^[36-40]近年来设计了聚(3,5-二取代苯乙炔)结构, 通过在苯环上引入酰胺、酯等双取代基, 构建了分子内侧基间氢键、 $n \rightarrow \pi^*$ 等非共价相互作用, 以此来平衡侧基间空阻, 进而稳定 *cc* 螺旋构象. 通过改变温度、溶剂极性和 pH 等条件, 可逆地调控这些非共价相互作用的形成与解离, 实现了 PPA *cc-ct* 的构象可逆转变^[41-45]. 关于聚(3,5-二取代苯乙炔)结构设计和构象调控已在文献[33]中总结, 在此不再赘述.

近几年, 本课题组对于聚(3,5-二取代苯乙炔)的荧光和 CPL 性能展开了研究. 通过构象调控来改变聚合物的能级, 进而实现荧光发射. 通过超分子自组装构筑二维结构或液晶等多种纳米结构, 利用其光学各向异性效应, 实现了 CPL 性能增强, 得到了较高的 g_{lum} 值; 并探索了其在手性检测、力致荧光变色弹性体等领域的应用. 本文总结了近 5 年来聚(3,5-二取代苯乙炔)的 CPL 性质和功能应用研究, 并对尚待解决的问题提出了意见.

1 可逆调控螺旋构象实现 CPL

由于电子跃迁的对称性禁阻, 单取代 PA 通常不发光或发光较弱, 额外引入荧光基团这一策略虽然能够实现荧光发射, 但是对于单取代 PA 的主链性能没有充分利用, 因此如何实现单取代 PA 的主链荧光发射是具有挑战性的课题.

本课题组^[46]构筑了具有 *cc* 构象的螺旋 PPA, 利用紧密的多烯骨架限制分子运动来逆转电子能级, 在未引入其它荧光基团的情况下实现了主链荧光发射(图 3). 设计合成了 3,5-位双酰胺基取代的乙炔单体, 并在 $[\text{Rh}(\text{nbd})\text{Cl}]_2 \cdot \text{nbd}$ (降冰片二烯)催化下进行室温溶液聚合, 高产率地得到主链双键 *cis* 结构

含量高达99%的聚合物P1(图3). 这种聚合物通过分子内酰胺基团间的氢键作用, 帮助聚炔骨架形成稳定的 cc 螺旋构象. P1的THF或 CHCl_3 溶液的圆二色光谱(CD)显示, 在355 nm处有Cotton效应, 表明该聚合物在手性侧基的诱导下形成了具有 cc 构象的螺旋结构. 该聚合物在365 nm光激发下产生绿色荧光发射, 而其单体不发光. 计算模拟结果表明, 紧密的 cc 螺旋结构不仅转换了 $2A_g$ 和 $1B_u$ 的能级顺序, 还限制了分子内运动进而抑制非辐射耗散, 首次实现了单取代聚乙炔的主链发光. 由于手性螺旋结构的形成, 聚合物对映体 s -P1和 r -P1均会产生CPL, $|g_{\text{lum}}|$ 约为 3×10^{-3} . 聚合物在THF溶液与膜中的 Φ 分别为7%与12%. 通过两种螺旋构象之间互变可以调控CPL开/关, 当加入 CH_3OH 等质子给体溶剂时, 侧基间氢键被破坏, 导致 cc 构象转变为 ct 构象, 荧光消失. 高温有利于分子内氢键的形成, 体系发生 cc - ct 转变, 荧光出现; 降温后由于溶剂分子与大分子的相互作用更强而破坏了分子内氢键, 聚合物

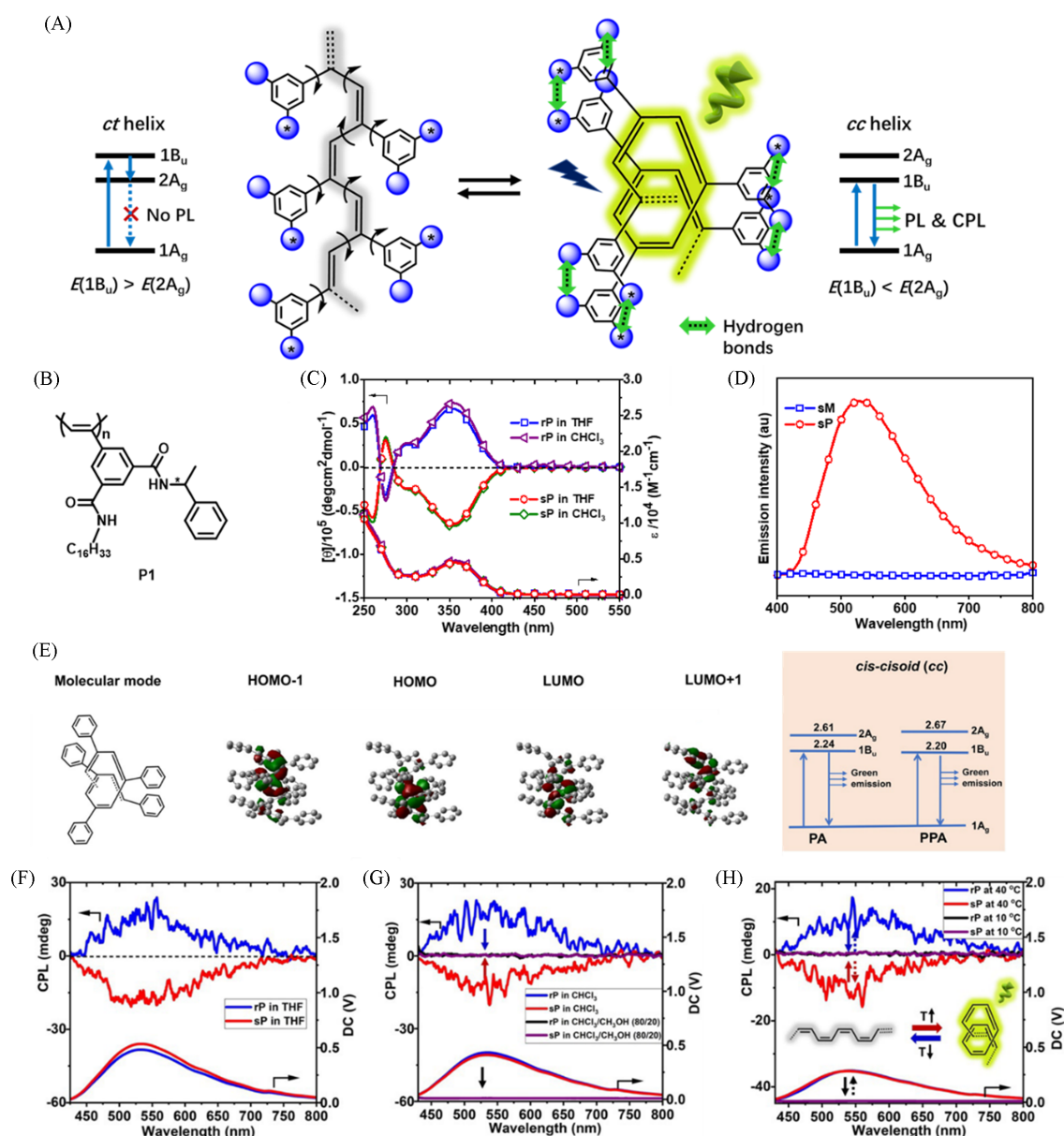


Fig. 3 cc - ct conformational transition and electronic energy levels of PPA(A), chemical structure of polymer P1(B), CD spectra(C), fluorescence emission spectra(D) and calculated energy level variations of polyacetylene in the cc conformation(E), CPL spectra of the polymer(F), solvent effects on CPL(G) and temperature effects on CPL(H)^[46]

Copyright 2021, John Wiley & Sons Inc.

链可逆转变为 *ct* 构象, 荧光消失. 该研究通过调控聚苯乙炔的构象来调控能级, 实现了无额外荧光基团的单取代 PA 的主链发光.

为了实现此类聚合物的高效合成并阐明螺旋构象与 CPL 性能之间的关系, 我们发展了聚合后修饰的方法合成双酰胺型侧基的聚(3,5-二取代苯乙炔)^[47]. 构筑了侧基含有五氟苯酚酯基团的聚(3,5-二取代苯乙炔) **P2-PFP** 前体聚合物, 选择多样化的有机胺与其反应, 获得了一系列双酰胺型侧基的聚(3,5-二取代苯乙炔)衍生物 **P2**(图4). 使用不同的手性胺参与活性酯氨反应, 通过改变侧基结构来改变聚合物构象, 进而调控荧光发射. 在 **P2-PFP** 与正辛胺的反应过程中, 440 nm 附近的紫外-可见吸收信号和 CD 信号逐渐减弱, 355 nm 附近的吸收信号和 CD 信号逐渐增强, 表明主链螺旋结构逐渐从 *ct* 向 *cc* 转变. 550 nm 处的荧光发射强度也随之逐渐增强, 通过使用一系列标准样品, 建立了反应过程中二酰胺

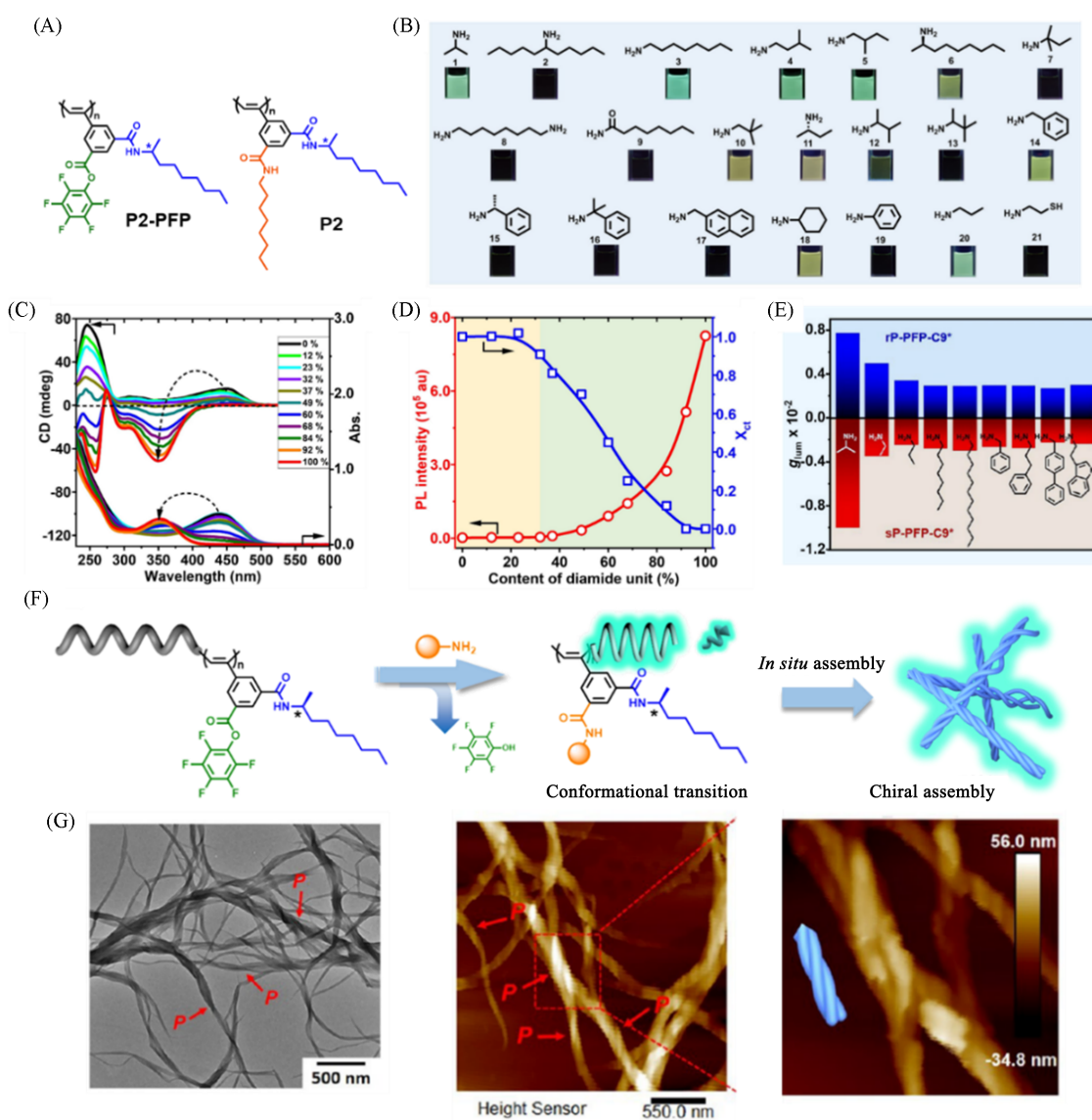


Fig. 4 Chemical structures of **P2-PFP** and polymer **P2**(A), fluorescence results of **P2-PFP** after active ester-amine reactions with chiral amines(B), correlation between X_{ct} and the CD and absorption spectra during the reaction(C), relationship between fluorescence emission and X_{ct} after the reaction(D), g_{lum} values of CPL spectra after active ester-amine reactions between the polymer and different amines(E)^[47], schematic illustration of the self-assembly of **P2** into chiral fibers(F) and TEM and AFM images of the chiral fibers formed after assembly of the **P2** polymer(G)^[48]

(A—E) Copyright 2021, John Wiley & Sons Inc. (F, G) Copyright 2025, American Chemical Society.

结构单元含量与发射强度和 ct 螺旋含量 (X_{ct}) 之间的定量关系, 再次验证了 cc 构象与 CPL 性质密切相关. 聚合后修饰的方法温和高效, 适用于多样化聚合物的制备, 颠覆了从头合成聚合物的传统模式, 已成为了高效制备此类 CPL 聚合物材料的方法.

此外, 聚合后修饰引发的构象变化可以改变溶解度, 进而用于诱导聚合物自组装(图4)^[48]. 使用不同手性胺与 P2-PFP 反应都能诱导自组装得到手性纤维并增强 CPL 性能. 以 P2-PFP 与异丙胺在 THF 中反应为例, 在活性酯-氨反应过程中发生了 ct - cc 转变, 反应溶液也逐渐变浑浊, 说明有自组装体产生. 透射电子显微镜(TEM)与原子力显微镜(AFM)表征显示, 最终形成了单一旋向的螺旋纤维, 实现了手性的传递与放大. 组装体的产生能进一步增强 CPL 性能, $|g_{lum}|$ 值可以达到 1×10^{-2} .

聚(3,5-二取代苯乙炔)的构象具有较好的动态可调性, 也较方便通过调节温度来改变主链构象, 进而调控 CPL 性能. 本课题组^[49]制备了含有长烷基链的 L -或 D -丙氨酸残基的聚苯乙炔 P3(图5). 引入的酯基可与双酰胺基团共同参与分子内氢键的构建, 提高热响应速度, 进而降低热转换时荧光发射滞后的现象. 在氯仿溶液中, 在较窄的温度范围内升温即能使体系从 ct 构象转变为 cc 构象, 向体系添加不同体积分数的甲醇也可以调节转换温度. 伴随着构象转变, 聚合物也产生热致荧光变色现象, 逐渐显示出荧光和 CPL, 且荧光发射强度对于温度响应性很好, 也实现了温度调控的 CPL 变色.

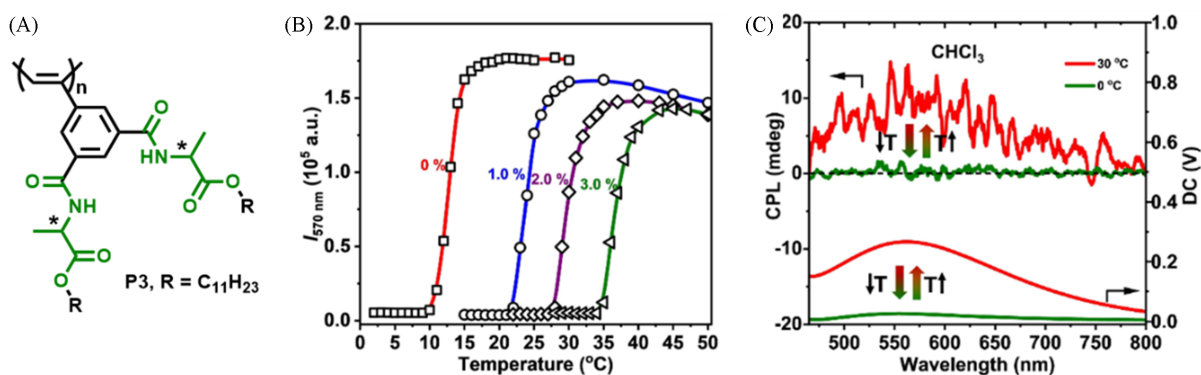


Fig. 5 Chemical structure of polymer P3(A), dependence of the fluorescence intensity at 570 nm on temperature upon addition of different volume fractions of methanol(B) and temperature dependence of CPL(C)^[49]

Copyright 2023, John Wiley & Sons Inc.

2 超分子调控 CPL 性能

利用手性分子间非共价相互作用构筑各种有序超分子组装体, 如手性液晶等, 能够放大 CPL 性能, 在手性传感器件、手性纳米器件和手性光电材料等领域具有重要应用^[50-54]. PPA 具有棒状结构, 可以进行超分子组装形成多种纳米结构, 其刚性结构也利于有序排列形成液晶^[55].

聚苯乙炔在 cc 构象时表现为紧密的螺旋棒状多烯主链, 具有较大的长径比, 是潜在的液晶基元. 在不添加其它液晶分子的情况下, 聚合物 P1(图3)^[46]在 THF 溶液中可以直接形成溶致液晶, 浇筑成薄膜后液晶织构保留下来, 在偏光显微镜下可观察到胆甾相液晶的特征指纹织构(图6). 薄膜显示出很强 CPL 信号, $|g_{lum}|$ 值可以到达 2×10^{-1} , 均大于其在溶液中的 g_{lum} 值, 实现了显著 CPL 放大效果. 在三氟乙酸蒸汽下, 液晶薄膜的颜色能迅速从浅黄色变成橙色, 主链吸收从 360 nm 红移到 450 nm, 证明了聚合物的 cc - ct 转变. 用 THF 蒸汽处理 48 h, cc 螺旋和 CPL 强度得到恢复, 经历 5 个周期也不会出现明显的性能降低, 这种原位的 CPL 调控具有较好的可逆性. 聚合物 P3(图5)与之类似, 溶解于 THF 后同样可以制备胆甾相液晶薄膜^[49], 其 $|g_{lum}|$ 值能达到 2×10^{-1} , 比其在 CH_2Cl_2 中自组装形成的纳米螺旋杆 ($|g_{lum}| \sim 10^{-2}$) 具有更好的手性放大效果.

二维材料有较高的比表面积和溶液分散性, 因此在手性光电子学. 对映体分离和不对称催化等领域具有广阔的应用前景. 相比于一维或三维材料, 二维材料各向异性显著, 因此通常具备更好的 CPL 性能, 具有较高的 g_{lum} 值 (10^{-1} - 10^0)^[56]. 二维纳米材料可直接通过手性构筑模块的共价和配位连接合成,

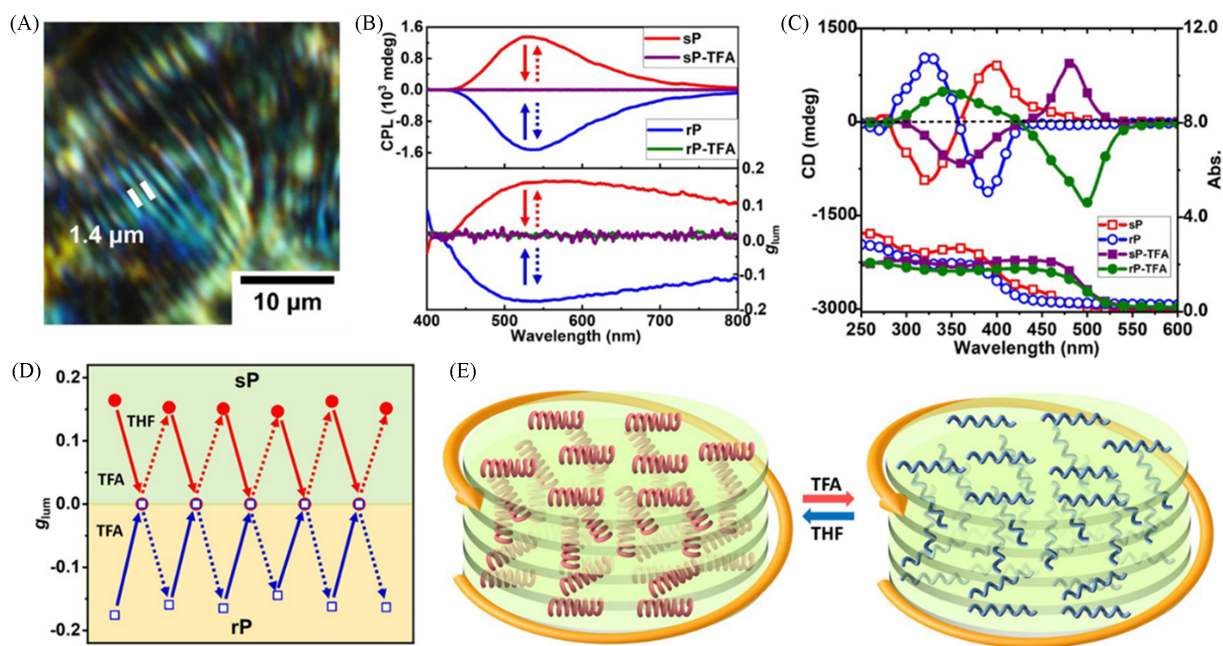


Fig. 6 Characteristic fingerprint textures of the cholesteric liquid crystalline phase of polymer P1(A), CPL signals(B) and CD signals of the liquid crystalline film(C)^[46]

Copyright 2021, John Wiley & Sons Inc.

例如共价有机框架和金属有机框架^[57,58], 或通过两亲分子的非共价自组装合成^[59]. 后者通常需要较复杂的设计, 容易形成一维手性纤维^[60]. 另外, 高表面能往往会促使纳米片堆积, 从而形成不规则沉淀, 因此难以形成具有良好规则性和稳定性的二维材料.

本课题组^[61]设计合成了一种带有树枝状亲水寡聚乙氧基和疏水烷基链的新型两亲性PPA衍生物P4, 可以在非极性溶剂THF和极性溶剂CH₃CN或者EtOH的混合溶剂中自组装成为二维六方纳米片(图7). 小角X射线散射(SAXS)和AFM表征显示, 二维六方纳米片中聚合物在垂直于片层表

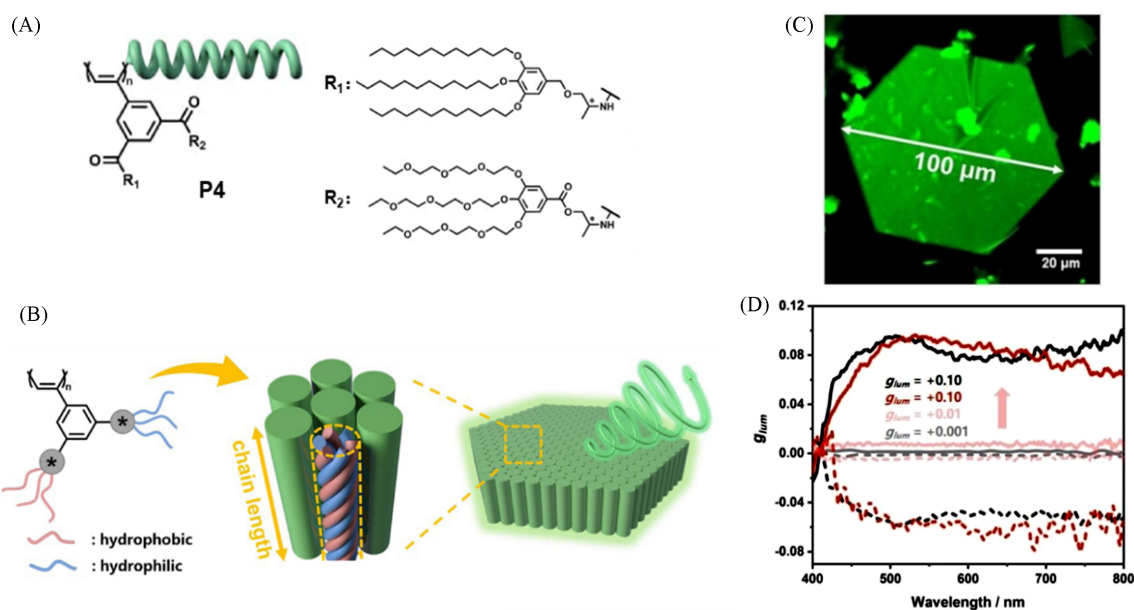


Fig. 7 Chemical structure of polymer P4(A), schematic illustration of the self-assembled structures(B), hexagonal nanosheets observed by LSCM(C) and CPL spectra of the P4 polymer in solution and after self-assembly(D)^[61]

Copyright 2022, John Wiley & Sons Inc.

面方向上高度有序取向排列,片层厚度等于聚合物分子链的长度,呈现出独特的单层结构.该二维组装体稳定性好,可以不依靠平面基底直接在溶液中形成和稳定分散.通过激光扫描共聚焦显微镜(LSCM)可以直接在溶剂中观察到亮绿色纳米片的形成,尺寸高达100 μm .组装体薄膜的 $|g_{\text{lim}}|$ 值可以到达 1.0×10^{-1} ,是组装前的100倍,这说明六边形二维纳米结构可以达到与液晶等同的CPL放大效果.

在介观尺度上手性表达有利于CPL放大,但由于二维组装中分子有序取向生长与全局不对称扭曲排列相互制约,大多数有机二维组装体难以将手性传递到组装体层次,即并不具备二维介观手性.本课题组^[62]设计合成了带有相同手性单疏水链侧基的P5(图8),与聚合物P4中树枝状侧基能够紧密包围主链的形貌相比,P5外围侧基密度低,呈现出独特的螺旋沟槽形貌.在P5的THF溶液中逐渐滴加不良溶剂MeCN可逐渐形成片层结构,当MeCN体积分数为16.7%时,形成了明显涡旋结构的二维六方纳米片,且涡旋方向与聚合物螺旋手性相关,这说明聚合物手性被放大到介观尺度中.原位CD和振动圆二色光谱(VCD)表征证明,由于聚合物的螺旋沟槽形貌的存在,相邻聚合物之间出现手性微扭曲,诱导形成涡旋组装体.与聚合物溶液相比,P5涡旋组装体的 $|g_{\text{lim}}|$ 值从组装前的 4.7×10^{-3} 增加到 2.8×10^{-2} ,也大于非手性六边形结构的 1.3×10^{-2} ,实现了二维结构中全局手性传递和CPL的多级放大.改变滴加速率、组装温度和聚合物分子量等条件都能调控组装体的螺旋沟槽结构,进而实现CPL性能的调控.

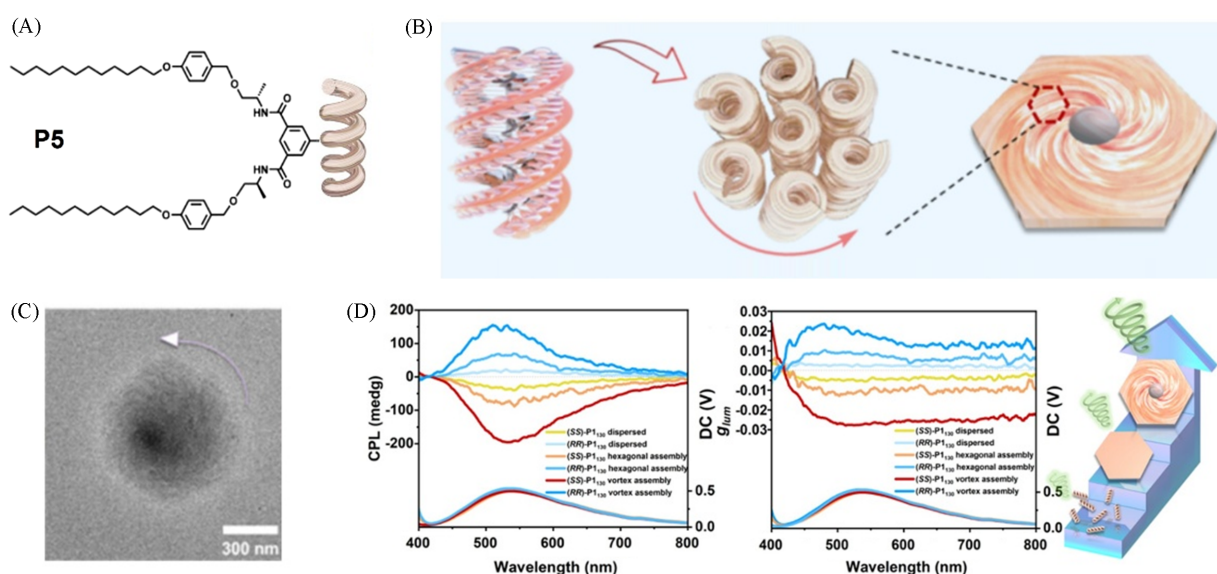


Fig. 8 Chemical structure of polymer P5(A), schematic illustration of self-assembly into vortex-like lamellae(B), TEM image of the vortex-like lamellae(C) and CPL signals and corresponding g_{lim} values of the polymer in solution, in hexagonal two-dimensional structures and in vortex-like lamellae(D)^[62]

Copyright 2025, American Chemical Society

金纳米离子具有局域表面等离子共振性质,在可见光和近红外区域表现出优异的光学特性,将其与手性有机分子进行共组装,可以放大手性.入射光照射时,能量被富集在纳米粒子表面形成被称为“热点”的增强电磁场,该区域的手性分子的手性信号会得到放大.此外,金纳米棒会以手性分子为模板进行有序组装,也能放大手性.本课题组^[63]将金纳米棒与P4聚合物组装形成的手性二维片层进行耦合组装,实现了手性与CPL性能的多级放大.基于上述研究的六边形片层,将其与金纳米棒进行共组装(图9).金纳米棒通过与组装体边缘的亲水螺旋链的螺旋相互作用形成有序手性排列,实现了手性放大.金纳米棒的有序共组装能显著增强组装体的CPL性能,与同浓度的组装体相比,共组装体CPL性能更好, $|g_{\text{lim}}|$ 能从 4×10^{-3} 增加到 5×10^{-2} .

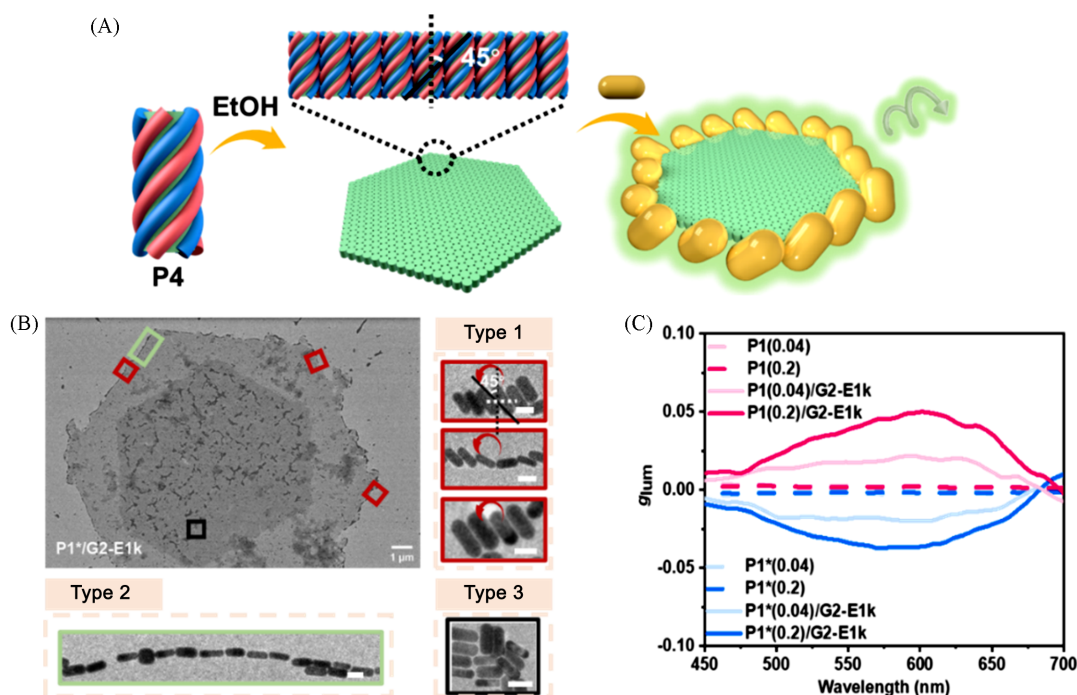


Fig. 9 Schematic illustration of co-assembly of hexagonal assemblies of polymer P4 with gold nanorods(A) and corresponding TEM image(B), g_{lum} values of CPL for the polymer in solution, in two-dimensional assemblies and in co-assemblies with gold nanorods(C)^[63]

Copyright 2025, The Royal Society of Chemistry

3 聚(3,5-二取代苯乙炔)的CPL的功能应用

在生物医药领域, 手性对映体显示出不同的生理活性, 因此开发简单高效的手性识别方法极为重要. 共轭聚合物在外界物理和化学刺激如温度、光、pH和溶剂下, 或通过与其他客体相互作用导致构象转变, 进而表现出显著的颜色变化. 2006年, Yashima等^[24]将手性的 β -环糊精引入聚苯乙炔侧链, 当不同手性的1-苯乙胺与其复合时主链构象会改变, 显示不同颜色, 从而实现了基于溶液颜色变化对手性胺的识别. 在手性识别的方法中, 与其它光谱技术相比, 基于荧光和CPL的传感能提供更高的灵敏度. 但是大多数荧光传感器的荧光强度与 ee 值之间通常很难达到线性定量关系, 且检测范围窄, 只在 ee 值较高或较低时才能有效检测.

本课题组^[47]使用不同的手性胺参与活性酯氨反应, 通过调控聚合物结构改变构象, 进而影响荧光发射, 实现了对有机胺的手性识别. 将P2-PFP(图4)与一系列手性胺反应, 通过荧光检测验证了反应后荧光发射与胺的手性存在强相关性. 当对映体胺与具有光学活性的螺旋聚合物P2-PFP反应时, 手性不对称环境导致其中一种对映体优先反应, 以1-环己基乙胺为例, R型手性胺4h内已经反应完全, 而S型对映体尚未开始反应. 基于这两种对映体手性选择反应的速度差异, 用不同 ee 值的1-环己基乙胺与P2-PFP反应4h, 测量了不同反应时间点的体系颜色. CD信号和PL等性质, 多通道地定性或定量地通过 X_t 确定活性酯-氨反应的反应进度, 进而直接计算出手性底物的对映体组成(图10). 其中, PL信号与反应进度的线性关系较好, 可直接计算出手性底物的对映体组成, 实现了对有机胺的全范围手性识别. 在手性胺与P2-PFP反应后, 主链手性与构象可能发生变化进而改变CPL信号, 因此反应完成后的CPL信号也可以用于直接判断胺的手性. 以3-甲基-2-丁胺为例, 根据在530 nm的 g_{lum} 值可以定量计算出体系的 ee 值, 且相关范围较大, 证明了该平台聚合物作为对映选择性CPL检测器的可行性.

除了手性识别以外, 该体系也可用于有机酸的识别. 在聚(3,5-二取代苯乙炔)的结构设计中, 通常引入氢键作用以稳定 cc 紧密螺旋构象. 有机酸能破坏分子内氢键, 破坏 cc 构象, 进而导致CPL性能

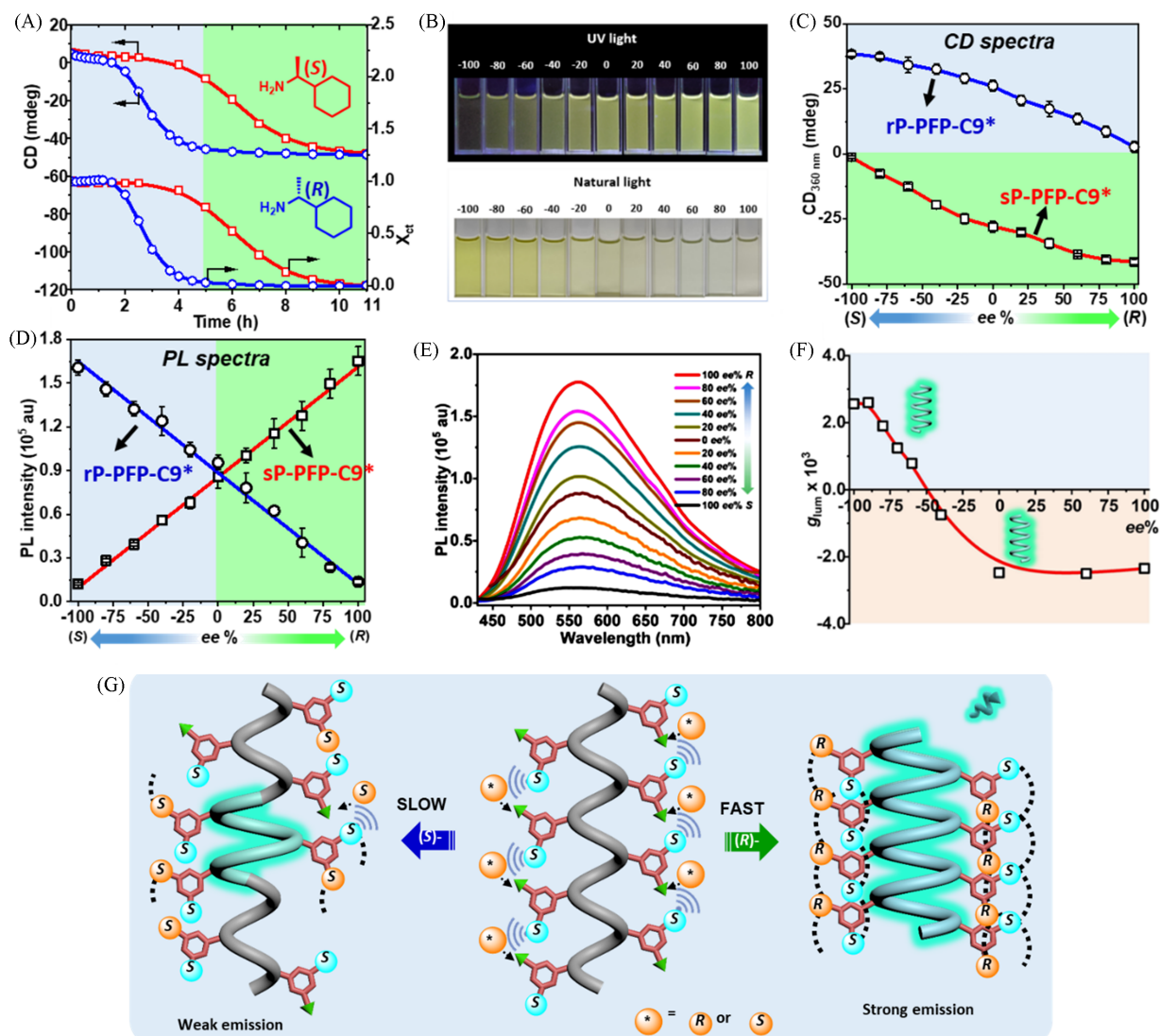


Fig. 10 Time-dependent evolution of CD signals during the reaction of P2-PFP with 1-cyclohexylethylamines of different chiralities(A), color changes(B), CD spectra(C) and fluorescence emission spectra(D) of P2-PFP after reaction with 3-methyl-2-butanamine with different *ee* values, correlation between g_{lum} values after the reaction and the *ee* values of the chiral amine reactants(F) and schematic illustration of conformational transition induced by post-polymerization modification(G)^[47]

Copyright 2021, John Wiley & Sons Inc.

改变。聚苯乙炔 P1 可以用于识别有机酸(图 3)^[46], 与其它有机酸相比, 该体系对于三氟乙酸的识别具有特异性, 且 g_{lum} 值与 TFA 浓度存在较大范围内的线性关系, 实现了对于三氟乙酸的特异性识别和定量检测。

力致荧光变色(MFC)是指材料在外部机械力的作用下改变物理和化学特性, 导致荧光发射波长和强度等光学特性的改变, 这种现象在力学传感、数据存储、损伤检测及智能材料等领域广泛应用^[64-67]。目前, MFC 机制多依赖于小分子发光团的化学键断裂、分子排列或构象变化^[68-70], 基于聚合物本身的构象变化实现 MFC 并未得到广泛研究。现有的聚合物 MFC 材料一般都无法同时表现出较高的 MFC 灵敏度和出色的可逆性。此外, 某些聚合物 MFC 材料在多次循环后会出现明显的性能衰减, 而在特定情况下要恢复荧光光谱则需要较长的时间。

本课题组^[71]尝试以聚苯乙炔为 MFC 基元, 利用其在力作用下的可逆构象转变并伴随荧光变化的新机制, 构筑了力致荧光变色弹性体。使用带有乙烯基的聚(3,5-二取代苯乙炔), 通过加氢硅烷化反应

与PDMS进行共价交联,制备了一系列MFC弹性体材料(图11).在拉伸测试中,可以观察到其荧光强度随着拉伸长度增加而降低.在机械力作用下,聚(3,5-二取代苯乙炔)发生侧基间氢键解离,诱导产生 cc - ct 构象转变,因此荧光强度逐渐降低,进而表现出高灵敏度的MFC性能.当PPA中乙烯基单位浓度为1%时,弹性体的MFC强度达到最大值,在伸长率为190%、拉伸应力为1.096 N时,荧光强度降低了6.2倍.当其应变恢复后氢键也随之恢复,呈现出较好的可逆性.对弹性体进行循环测试发现,10次测试内性能不变,且能在保存一年后较好地实现同样的MFC性能.

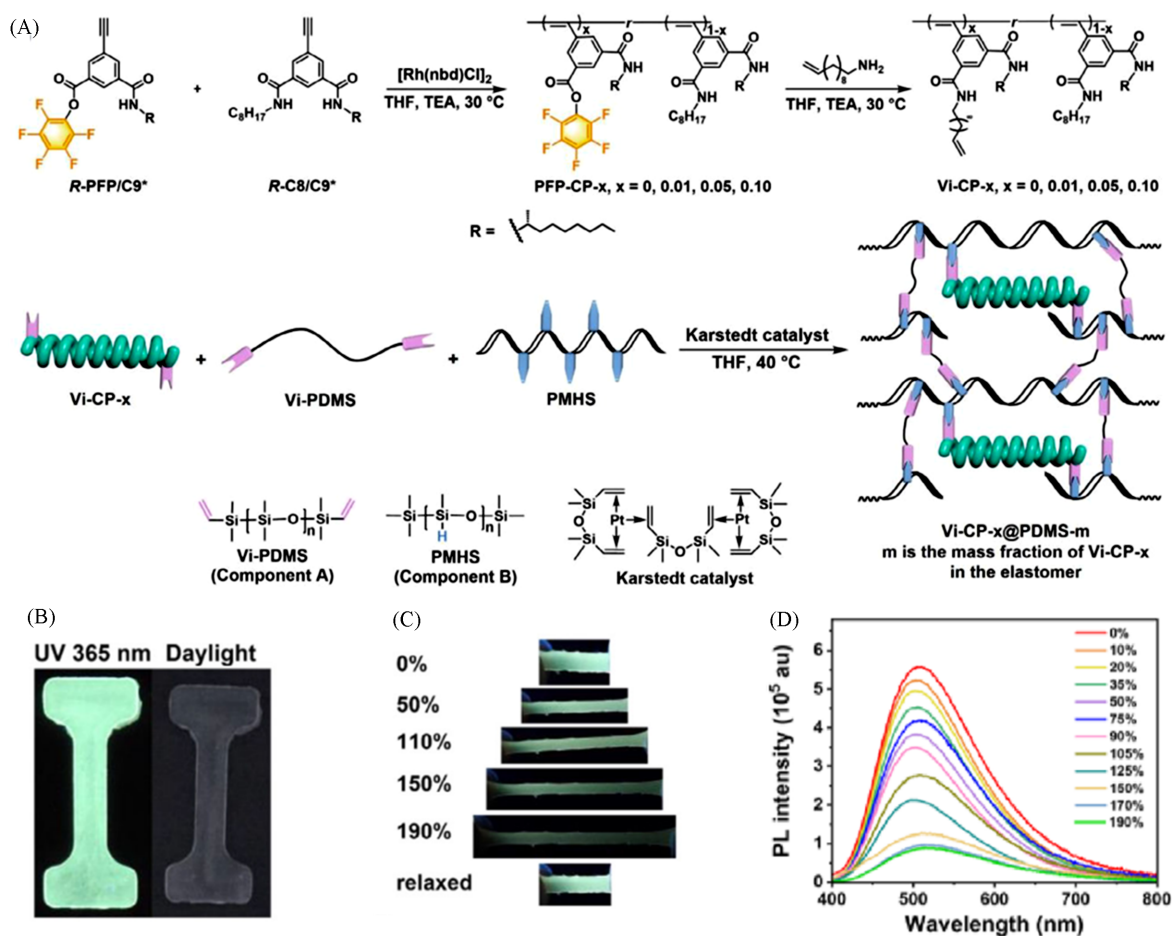


Fig. 11 Synthetic route of MFC elastomers(A), dumbbell-shaped elastomer(B) and relationship between the degree of stretching and fluorescence observed by the naked eye(C) and fluorescence emission spectra as a function of stretching(D)^[71]

Copyright 2025, John Wiley & Sons Inc.

4 总结与展望

本文介绍了本课题组近5年关于聚(3,5-二取代苯乙炔)作为CPL材料的研究工作,基于氢键等非共价作用构筑了具有稳定 cc 螺旋构象的聚(3,5-二取代苯乙炔),发现紧密的螺旋能够调控能级,实现螺旋主链荧光.同时,基于聚(3,5-二取代苯乙炔)构建了液晶、二维片层等超分子结构,实现了CPL的多级放大.此外,结合 cc - ct 构象转变的可逆性,拓展了其在手性识别检测和力致荧光变色等领域的应用.

目前,此领域的研究仍存在一些亟待解决的问题.首先,现有的螺旋聚(3,5-二取代苯乙炔)的侧基功能仍有待进一步开发.如何设计引入具有明确功能的取代基,获得丰富的组装体结构以提高材料的稳定性与力学强度,拓宽CPL的应用边界,也是亟待思考的重要问题.其次,现有的螺旋聚(3,5-二

取代苯乙炔)虽然拥有较高的 g_{lim} 值,但是距离实际应用有一定的差距.除了需要较高的 g_{lim} 值,荧光寿命、量子产率和荧光颜色等性质也是实际应用中的重要因素.其中,由于 cc 构象的聚苯乙炔具有顺式构象,主链双键共轭效果差,与双取代聚乙炔相比荧光量子产率较低,亟待进一步分子设计与研究.有望结合聚苯乙炔的结构刚性、反应位点丰富和构象转变可逆性好等优势,通过合理结构设计实现综合性能的全面提升.最后,目前对于聚(3,5-二取代苯乙炔)的CPL性质的研究主要集中在溶液层面,对于使用聚苯乙炔作为本体材料或掺杂材料的开发仍然较少,应进一步拓宽CPL性能的应用场景,在3D显示、手性激光及信息存储加密等领域发挥更重要的作用.

参 考 文 献

- [1] Zhou Y., Wang Y., Song Y., Zhao S., Zhang M., Li G., Guo Q., Tong Z., Li Z., Jin S., Yao H. B., Zhu M., Zhuang T., *Nat. Commun.*, **2024**, *15*(1), 251
- [2] Shi Y., Han J., Li C., Zhao T., Jin X., Duan P., *Nat. Commun.*, **2023**, *14*(1), 6123
- [3] Han J., Guo S., Lu H., Liu S., Zhao Q., Huang W., *Adv. Opt. Mater.*, **2018**, *6*(17), 1800538
- [4] Zhang Y., Yu S., Han B., Zhou Y., Zhang X., Gao X., Tang Z., *Matter*, **2022**, *5*(3), 837—875
- [5] Gong Z. L., Zhu X., Zhou Z., Zhang S., Dong Y., Zhao B., Zhang Y. P., Deng J., Cheng Y., Zheng Y. X., Zang S. Q., Kuang H., Duan P., Yuan M., Chen C. F., Zhao Y., Zhong Y. W., Tang B., Liu M., *Sci. China Chem.*, **2021**, 64
- [6] Xu L. R., Wang J. Y., Huang J. T., He Q. Y., Lu S. L., Feng D. C., Ma Z. T., Yuan Z. K., Yang Y. Z., Chen X. D., *Chin. J. Polym. Sci.*, **2025**, *43*(11), 2118—2127
- [7] Zhang R., Song L., Yin W., Zhao B., Deng J., *Sci. China Chem.*, **2025**, *68*(7), 3247—3259
- [8] Shi L., Tian F., Wang S., *Sci. China Chem.*, **2025**, *68*(8), 3429—3448
- [9] Li W. J., Gu Q., Wang X. Q., Zhang D. Y., Wang Y. T., He X., Wang W., Yang H. B., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2021**, *60*(17), 9507—9515
- [10] Zhao T., Han J., Jin X., Liu Y., Liu M., Duan P., *Angew. Chem.*, **2019**, *131*(15), 5032—5036
- [11] Jiang J., Ma F., Dong R., Zhang S., Zhang Z., Tan H., Cai X., Qiu Z., Xiong Y., Han W., Zhao Z., Tang B. Z., *J. Am. Chem. Soc.*, **2023**, *145*(50), 27282—27294
- [12] Liao P., Zang S., Wu T., Jin H., Wang W., Huang J., Tang B. Z., Yan Y., *Nat. Commun.*, **2021**, *12*(1), 5496
- [13] Lin F., Zhang X., Zhao J., Shi S., Liu D., Wang K., Geng Z., Song F., Li F., Tang B. Z., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2026**, *65*(2), e15768
- [14] Ma J. L., Peng Q., Zhao C. H., *Chemistry-A European Journal*, **2019**, *25*(68), 15441—15454
- [15] Zhao T., Han J., Duan P., Liu M., *Acc. Chem. Res.*, **2020**, *53*(7), 1279—1292
- [16] Yang S., Zhang S., Hu F., Han J., Li F., *Coord. Chem. Rev.*, **2023**, *485*, 215116
- [17] Watanabe K., Akagi K., *Sci. Technol. Adv. Mater.*, **2014**, *15*(4), 044203
- [18] Yu S. H., Wang L., Zhang M. C., Li H. K., *Chin. J. Polym. Sci.*, **2025**, *43*(9), 1496—1504
- [19] Zou H., Wu Q. L., Zhou L., Hou X. H., Liu N., Wu Z. Q., *Chin. J. Polym. Sci.*, **2021**, *39*(12), 1521—1527
- [20] Wang D., Hu D., Xue P., Yang W., Lai J., Wang Y., Shi J., Ma L., Ding K., Cai Y. P., Zhang Y., Li F., Zheng Q., *Sci. China Chem.*, **2025**, *68*(6), 2660—2670
- [21] Yashima E., Maeda K., Iida H., Furusho Y., Nagai K., *Chem. Rev.*, **2009**, *109*(11), 6102—6211
- [22] Cheuk K. K. L., Lam J. W. Y., Chen J., Lai L. M., Tang B. Z., *Macromolecules*, **2003**, *36*(16), 5947—5959
- [23] Shi G., Wang S., Guan X., Zhang J., Wan X., *Chem. Commun.*, **2018**, *54*(85), 12081—12084
- [24] Maeda K., Mochizuki H., Watanabe M., Yashima E., *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, *128*(23), 7639—7650
- [25] Li S., Liu K., Kuang G., Masuda T., Zhang A., *Macromolecules*, **2014**, *47*(10), 3288—3296
- [26] Louzao I., Seco J. M., Quiñó E., Riguera R., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2010**, *49*(8), 1430—1433
- [27] Freire F., Seco J. M., Quiñó E., Riguera R., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2011**, *50*(49), 11692—11696
- [28] Sakai R., Sakai N., Satoh T., Li W., Zhang A., Kakuchi T., *Macromolecules*, **2011**, *44*(11), 4249—4257
- [29] Wang S., Feng X., Zhao Z., Zhang J., Wan X., *Macromolecules*, **2016**, *49*(22), 8407—8417
- [30] Zhao Z., Wang S., Ye X., Zhang J., Wan X., *ACS Macro Lett.*, **2017**, *6*(3), 205—209
- [31] Freire F., Quiñó E., Riguera R., *Chem. Commun.*, **2017**, *53*(3), 481—492
- [32] Sun Z. Z., Zhang Y. N., Qiu H. Y., Lu X. T., Ren L. X., Shen L. F., Li W., Zhang A., *Chin. J. Polym. Sci.*, **2023**, *41*(10), 1543—1554
- [33] Wang S., Zhang J., Wan X., *Acta Polymerica Sinica*, **2021**, *52*(08), 898—911(汪胜, 张洁, 宛新华. 高分子学报, **2021**, *52*(08), 898—911)
- [34] San Jose B. A., Matsushita S., Moroishi Y., Akagi K., *Macromolecules*, **2011**, *44*(16), 6288—6302
- [35] Zhao B., Pan K., Deng J., *Macromolecules*, **2018**, *51*(18), 7104—7111
- [36] Wang S., Feng X., Zhao Z., Zhang J., Wan X., *Macromolecules*, **2016**, *49*(22), 8407—8417

- [37] Wang S., Feng X., Zhang J., Yu P., Guo Z., Li Z., Wan X., *Macromolecules*, **2017**, *50*(9), 3489—3499
- [38] Wang S., Chen J., Feng X., Shi G., Zhang J., Wan X., *Macromolecules*, **2017**, *50*(12), 4610—4615
- [39] Wang S., Shi G., Guan X., Zhang J., Wan X., *Macromolecules*, **2018**, *51*(4), 1251—1259
- [40] Wang S., Tan J., Guan X., Chen J., Zhang J., Wan X., *Eur. Polym. J.*, **2019**, *118*, 312—319
- [41] Chen J., Cai S., Wang R., Wang S., Zhang J., Wan X., *Macromolecules*, **2020**, *53*(5), 1638—1644
- [42] Wang S., Feng X., Zhang J., Wan X., *Chin. J. Chem.*, **2020**, *38*(6), 570—576
- [43] Wang S., Cai S. L., Zhang J., Wan X. H., *Chin. J. Polym. Sci.*, **2020**, *38*(7), 685—695
- [44] Cai S., Chen J., Wang S., Zhang J., Wan X., *Angew. Chem.*, **2021**, *133*(17), 9772—9778
- [45] Guan X., Wang S., Shi G., Zhang J., Wan X., *Macromolecules*, **2021**, *54*(10), 4592—4600
- [46] Wang S., Hu D., Guan X., Cai S., Shi G., Shuai Z., Zhang J., Peng Q., Wan X., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2021**, *60*(40), 21918—21926
- [47] Wang S., Xie S., Zeng H., Du H., Zhang J., Wan X., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2022**, *61*(23), e202202268
- [48] Wang S., Sun X., Zeng H., Xie S., Zhang J., Wan X., *Macromolecules*, **2025**, *58*(3), 1235—1244
- [49] Wang S., Sun X., Zeng H., Zhang J., Wan X., *Chem.-Eur. J.*, **2023**, *29*(42), e202301080
- [50] Chen W., Ma K., Duan P., Ouyang G., Zhu X., Zhang L., Liu M., *Nanoscale*, **2020**, *12*(38), 19497—19515
- [51] Sang Y., Han J., Zhao T., Duan P., Liu M., *Adv. Mater.*, **2020**, *32*(41), 1900110
- [52] Elsabahy M., Heo G. S., Lim S. M., Sun G., Wooley K. L., *Chem. Rev.*, **2015**, *115*(19), 10967—11011
- [53] Tanner P., Baumann P., Enea R., Onaca O., Palivan C., Meier W., *Acc. Chem. Res.*, **2011**, *44*(10), 1039—1049
- [54] Kim H. C., Park S. M., Hinsberg W. D., *Chem. Rev.*, **2010**, *110*(1), 146—177
- [55] San Jose B. A., Matsushita S., Akagi K., *J. Am. Chem. Soc.*, **2012**, *134*(48), 19795—19807
- [56] Ma J., Fang C., Chen C., Jin L., Wang J., Wang S., Tang J., Li D., *ACS Nano*, **2019**, *13*(3), 3659—3665
- [57] Wang X., Han X., Cheng C., Kang X., Liu Y., Cui Y., *J. Am. Chem. Soc.*, **2022**, *144*(16), 7366—7373
- [58] Liu Y., Liu L., Chen X., Liu Y., Han Y., Cui Y., *J. Am. Chem. Soc.*, **2021**, *143*(9), 3509—3518
- [59] Sun B., Kim Y., Wang Y., Wang H., Kim J., Liu X., Lee M., *Nat. Mater.*, **2018**, *17*(7), 599—604
- [60] Cai S., Chen J., Wang S., Zhang J., Wan X., *Angew. Chem.*, **2021**, *133*(17), 9772—9778
- [61] Cai S., Huang Y., Xie S., Wang S., Guan Y., Wan X., Zhang J., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2022**, *61*(52), e202214293
- [62] Huang Y., Kang S., Cai S., Zhang Z., Yu P., Sun X., Wan X., Zhang J., *J. Am. Chem. Soc.*, **2025**, *147*(44), 40849—40858
- [63] Yu P., Zhao W., Huang Y., Zeng H., Wan X., Zhang J., *J. Mater. Chem. C*, **2025**, *13*(15), 7502—7508
- [64] Yan D., Ma Y., Wang H., Jia W., Niu X., Wang H., Zou W., Wang L., *Green Chem.*, **2025**, *27*(25), 7564—7574
- [65] Davis D. A., Hamilton A., Yang J., Cremer L. D., Van Gough D., Potisek S. L., Ong M. T., Braun P. V., Martínez T. J., White S. R., Moore J. S., Sottos N. R., *Nat.*, **2009**, *459*(7243), 68—72
- [66] Liu C., Xiao G., Yang M., Zou B., Zhang Z. L., Pang D. W., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2018**, *57*(7), 1893—1897
- [67] Caruso M. M., Davis D. A., Shen Q., Odom S. A., Sottos N. R., White S. R., Moore J. S., *Chem. Rev.*, **2009**, *109*(11), 5755—5798
- [68] Cao B. H., Chen W., Wei W. Y., Chen Y. L., Yuan Y., *Chin. J. Polym. Sci.*, **2021**, *39*(11), 1403—1411
- [69] Kiebalá D. J., Style R., Vanhecke D., Calvino C., Weder C., Schrettl S., *Adv. Funct. Mater.*, **2023**, *33*(50), 2304938
- [70] Yamakado T., Saito S., *J. Am. Chem. Soc.*, **2022**, *144*(6), 2804—2815
- [71] Kang S. M., Chen M. X., Li Y., Sun X., Liu Y., Wang S., Zhang J., Wan X., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2025**, *64*(45), e202513866

(Ed.: F, K)