

荧光超分子聚合物网络

任奥成¹, 李青云¹, 吉晓帆²

(1. 温州医科大学药学院, 温州 325035; 2. 华中科技大学化学与化工学院, 武汉 430074)

摘要 超分子聚合物网络(Supramolecular polymer networks, SPNs)是一类通过动态可逆的非共价相互作用将聚合物交联形成的功能体系, 其独特结构推动了多种功能材料的发展. 作为其中重要的分支, 荧光超分子聚合物网络(Fluorescent supramolecular polymer networks, FSPNs)通过结合非共价相互作用的动态性与荧光基团丰富的光物理性质, 显著拓展了聚合物材料的种类与功能维度, 在信息存储材料、化学传感及光电功能材料等领域展现出广阔的应用前景. 本文依据非共价相互作用类型对近5年来FSPNs的研究进展进行了分类评述, 并展望了其未来发展方向. 本文旨在系统梳理该领域的制备策略与应用现状, 以期为进一步理解FSPNs提供参考, 并对构建先进荧光材料与多功能聚合物材料提供有益借鉴.

关键词 荧光; 超分子聚合物网络; 聚集诱导发光; 组装

中图分类号 O631 文献标志码 A doi: 10.7503/cjcu20250390

Fluorescent Supramolecular Polymer Networks

REN Aocheng¹, LI Qingyun^{1*}, JI Xiaofan^{2*}

(1. School of Pharmaceutical Sciences, Wenzhou Medical University, Wenzhou 325035, China;

2. School of Chemistry and Chemical Engineering, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430074, China)

Abstract Supramolecular polymer networks (SPNs) are a class of functional systems formed by cross-linking polymers through dynamic and reversible non-covalent interactions. Their unique structures have driven the development of various functional materials. As an important branch, fluorescent supramolecular polymer networks (FSPNs) significantly expand the variety and functional dimensions of polymer materials by ingeniously combining the dynamic nature of non-covalent interactions with the rich photophysical properties of fluorophores. These systems exhibit broad application prospects in fields such as information storage materials, chemical sensing, and optoelectronic functional materials. Herein, this review summarized the research progress of FSPNs in the past five years, taking the types of non-covalent interactions as the main thread, and looks forward to their future development directions. This review aims to systematically summarize the preparation strategies and application status in this field, providing references for an in-depth understanding of FSPNs and offering valuable insights for the design of advanced fluorescent materials and multifunctional polymer materials.

Keywords Fluorescence; Supramolecular polymer network; Aggregation-induced emission; Assembly

超分子聚合物网络(Supramolecular polymer networks, SPNs)是通过非共价相互作用将聚合物交联

收稿日期: 2025-12-20. 网络首发日期: 2026-02-04.

联系人简介: 李青云, 男, 博士, 特聘副研究员, 主要从事智能水凝胶在生物材料应用方面的研究. E-mail: liqingyun@wmu.edu.cn

吉晓帆, 男, 博士, 教授, 主要从事动态高分子材料方面的研究. E-mail: xiaofanji@hust.edu.cn

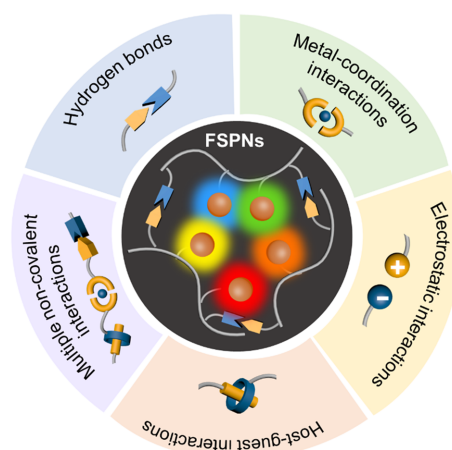
基金项目: 华中科技大学“交叉研究支持计划”项目(批准号: 2025JCYJ055)、国家自然科学基金(批准号: 52473006, 22505183)和温州医科大学启动经费(批准号: 89225003)资助.

Supported by the Interdisciplinary Research Program of Huazhong University of Science and Technology, China(No.2025JCYJ055), the National Natural Science Foundation of China(Nos. 52473006, 22505183), and the Start-up Funding of the Wenzhou Medical University, China (No.89225003).

而形成的网络结构^[1,2]. 与传统聚合物网络相比, SPNs因其动态的非共价相互作用, 具有独特的可逆性和刺激响应性^[3,4]. 其中, 氢键、金属配位键、静电相互作用、主客体相互作用以及多重作用力均可作为聚合物组装的驱动力^[5,6]. 这些非共价相互作用在一定程度上降低了制备难度, 并能够形成形态和功能可调的聚合物材料, 使其在化学传感器、可控释放递送及光学器件等领域应用广泛^[7-9].

近年来, 功能性官能团的引入进一步推动了SPNs体系的拓展与功能深化. 通过化学修饰法向超分子网络中引入荧光发色团, 可构筑兼具动态可逆性与刺激响应荧光行为的荧光超分子聚合物网络(Fluorescent supramolecular polymer networks, FSPNs)^[10,11]. 然而, 传统有机荧光团在高浓度或聚集态下常因强烈的 π - π 堆积作用而发生聚集导致猝灭(Aggregation-caused quenching, ACQ)现象^[12], 致使材料荧光显著减弱甚至完全猝灭, 这严重限制了FSPNs的应用潜力. 值得关注的是, 2001年, Tang等^[13]报道了一类特殊的发光现象: 某些分子在稀溶液中几乎不发光, 而在聚集态或固态下产生显著增强的荧光, 该现象被定义为“聚集诱导发光”(Aggregation-induced emission, AIE). 目前普遍认为, AIE机制主要源于分子内运动受限, 包括分子转动与振动受限^[14]. 典型的AIE发光团, 如四苯基乙烯(Triphenylethylene, TPE), 其结构中含有多重可旋转苯环, 且易于化学修饰, 被广泛应用于各类先进材料研究^[15-18]. 通过将此类荧光基团与超分子基团结合, 可赋予其超分子交联能力, 从而高效构建具有新型功能的FSPNs^[19-21]. 一些具有非共轭结构的天然聚合物或人工合成聚合物, 如淀粉、多肽、聚酯和聚酰胺等, 可在簇聚状态下(如固体和浓溶液中)产生显著的发光现象, 进一步推动了FSPNs的快速发展^[22,23]. 以非共轭聚酯体系为例, 链内及链间酯基的空间相互接近可形成有效的电子空间共轭效应, 其在聚集态下因分子运动受限而进一步稳定激发态几何构型, 从而有效抑制非辐射跃迁. 随着离域电子数目的增多及空间共轭效应的增强, 能隙逐步缩小, 最终形成类能带结构, 进而实现长波长发射^[23]. 通过合理调控聚酯的链段结构、分子构象、端基结构以及电子桥结构, 可有效调节空间共轭作用的强度与模式, 进而系统性地调控材料的簇发光性能, 包括发射波长与发光效率^[23]. 值得注意的是, 即使在单分散状态或刚性基质中, 只要空间共轭作用能够被有效稳定, 部分非共轭分子体系同样可实现簇发光现象. 此外, 基于荧光共振能量转移(Förster resonance energy transfer, FRET)机制构建的荧光材料亦受到广泛关注. 该机制的有效运行需满足两个基本条件: (1) 供体与受体分子之间的空间距离足够小(通常小于10 nm); (2) 且供体的发射光谱与受体的吸收光谱存在显著重叠^[24]. 在此条件下, 供体激发态的能量通过偶极-偶极相互作用以非辐射方式传递至受体, 促使受体分子由基态跃迁至激发态, 进而发射特征荧光. 这一过程不仅实现了能量的定向转移, 而且为FSPNs材料的光学性能调控提供了有效途径^[25]. 与此类似, 在金属配合物中, 配体与金属中心(多为过渡金属)之间通常存在高效的能量转移过程. 配体吸收光子能量后, 可将其传递给邻近的金属离子, 导致金属离子的电子跃迁至激发态. 随后, 激发态金属离子经辐射衰变回到基态, 并释放出特征波长的荧光^[8,26]. 该能量传递过程可显著提升超分子网络体系的发光效率与量子产率^[25,27]. 因此, 丰富的荧光机制及其动态可逆的交联网络结构极大地增强了FSPNs在信息存储、生物成像以及智能材料等领域的应用潜力^[28,29].

多种荧光基团与各类超分子基团(如具有 π - π 堆积作用的基团)的有机结合显著拓展了FSPNs的结构多样性, 丰富了其理化性质与功能表现, 有力推动了该领域的快速发展^[30-32]. 早期阶段, 许多学者从不同角度对FSPNs进行了综合评述^[4,9,21,33-39], 为该领域的持续进步提供了重要参考. 近年来, FSPNs领域仍在蓬勃发展^[40-45]. 本文基于不同非共价作用类型对近5年来FSPNs的研究进展进行总结(Scheme 1), 主要包括氢键、金属配位、静电相互作用



Scheme 1 Schematic illustration of various types of FSPNs based on different non-covalent interactions

用、主客体识别及多重相互作用, 并系统阐述其应用进展.

1 基于氢键作用交联构筑 FSPNs

氢键是一种由氢原子与相邻带有孤对电子的原子之间形成的部分静电相互作用^[46]. 但是, 单根氢键在强度和方向性上通常不足以支撑 SPNs 的稳定构建, 往往需要依赖于定向排列的多重氢键阵列, 例如在腺嘌呤-胸腺嘧啶/尿嘧啶-胞嘧啶-鸟嘌呤以及二氨基吡啶取代间苯二甲酰胺-巴比妥酸衍生物等体系中表现出的协同作用模式^[4,47]. 此外, 氢键对 pH 值、温度及溶剂极性 etc 环境条件高度敏感. 基于此, 通过氢键交联构建的 FSPNs 能够借助环境 pH 值、供体/受体比例、溶剂组成及温度等参数的调控, 实现对网络交联结构的动态调节, 从而有效调整其荧光性能^[48].

2022年, Ji等^[49]通过将具有聚集诱导比率发光发射(Aggregation-induced ratiometric emission, AIRE)特性的荧光基团苊苯甲酰脲(Pyrene benzohydrazone, PBHZ)与脲基嘧啶酮(2-Ureido-4-pyrimidone, UPy)单元共同引入聚合物骨架, 基于多重氢键相互作用构建了一系列荧光可调的超分子凝胶. 该研究以 PBHZ、UPy 单元和甲基丙烯酸甲酯(Methyl methacrylate, MMA)为共聚单体, 通过自由基聚合制备了一系列结构可控的聚合物 PPBHZ-r-PMMA-r-PUPy(M1)[图 1(A)]. 凭借 UPy 单元之间的多重氢键作用, M1 可自组装形成具有蓝色荧光的聚合物网络 FSPNs-1. 随着体系中 AIRE 荧光团比例逐渐提高, FSPNs-1 的荧光颜色由初始的蓝色逐渐转变为亮绿色. 该现象归因于苊苯脲衍生物的 AIRE 特性: 在低 M1 浓度下, 荧光团间距较大, 产生本体蓝光荧光; 随着 M1 浓度增加, 荧光团聚集程度增强, 分子内运动受限, 同时 π - π 堆积作用增强, 导致发射光谱发生红移. 此外, UPy 单元不仅通过氢键驱动 M1 形成三维网络结构, 还可基于界面氢键作用进一步诱导凝胶模块组装成多色荧光凝胶组装体[图 1(B)]. 在日光照射下, 由于 4 种 FSPNs-1 凝胶块均含有单一荧光团, 导致 3 种组装体呈现出相似的黄色方形图

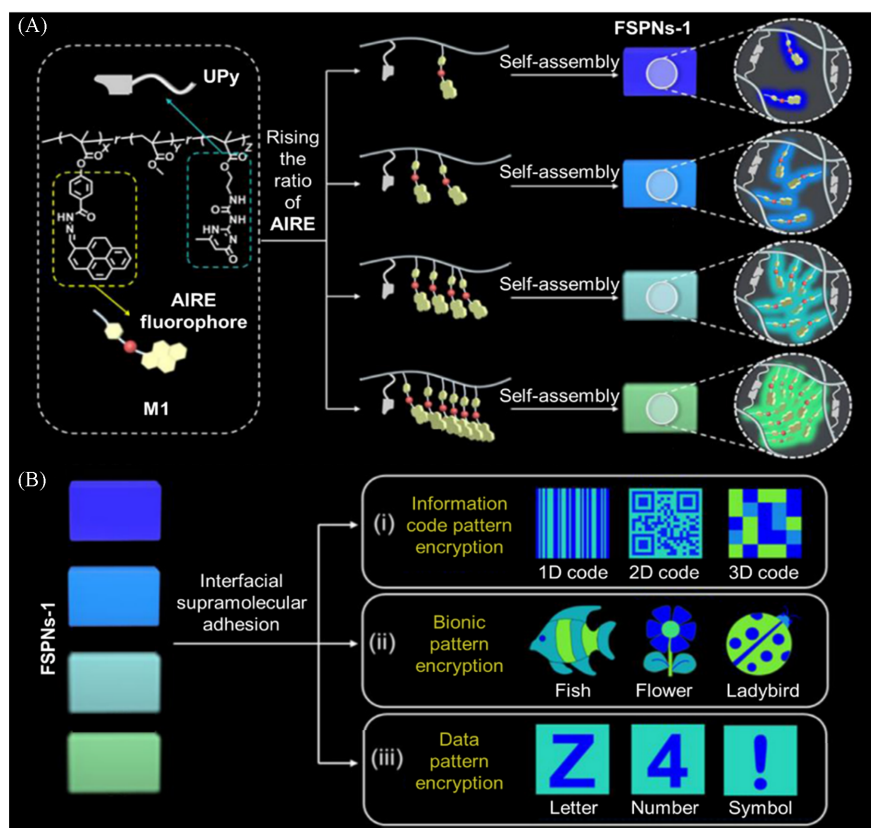


Fig. 1 Chemical structures and cartoon representations of polymers M1 and FSPNs-1 with distinct fluorescent colors(A) and various applications based on the FSPNs-1 assemblies via interfacial hydrogen bonds(B)^[49]

Copyright 2022, KeAi.

案,无法获取有效信息.然而,在紫外光(365 nm)激发下,这些组装体展现出完全不同的图案,可清晰显示出一维、二维及三维编码结构[图1[B(i)]].这一策略进一步被应用于仿生图案与数据信息加密[图1[B(ii)和(iii)]],显示出其在多种信息形态的可控加密与读取方面的潜在应用价值.

随后, Ji 等^[50]采用基于光固化的三维打印技术,构筑了一种刺激响应型聚合物网络材料.他们将丙烯酰胺(Acrylamide, AAm)、4-丙烯酰吗啉(4-acryloylmorpholine, AcMo)、氯化胆碱(Choline chloride, ChCl)、光引发剂以及具有AIE特性的四(4-吡啶基苯基)乙烯[Tetra-(4-spyridylphenyl)ethylene, M2]混合得到聚合前体溶液.在紫外光(405 nm)驱动的3D打印过程中,聚合前体溶液中的AAm与AcMo发生共聚反应形成聚合物链,同时通过AAm/AcMo(供体)与ChCl(受体)之间的多重氢键作用,构建了具有蓝色荧光的超分子水凝胶FSPNs-2.实验发现,在喷洒醋酸(Acetic acid, HAc)溶液后, M2中的吡啶基团发生质子化[图2(A)],导致FSPNs-2的荧光颜色在15 min内由蓝色逐渐转变为黄绿色(在 λ_{ex} =365 nm的紫外光照射下).对应的荧光光谱显示,其最大发射峰由初始的490 nm红移至541 nm,同时伴随荧光强度下降;随后,发射峰轻微蓝移至536 nm,荧光强度逐步回升直至平衡[图2(B)].该荧光变化现象可归因于M2在不同pH环境下的聚集态与溶解性变化:在中性条件下, M2呈疏水状态,分子内旋转受限,在无定形聚集结构中发出蓝色荧光;随着体系酸化,吡啶基团的质子化增强了M2的水溶性,促进分子运动并引起荧光红移,同时质子化过程导致的激发态非辐射跃迁增加,造成初始荧光强度降低.后续的轻微蓝移与强度恢复可能源于质子化后分子结构的动态重排或局部微环境弛豫.基于上述pH响应性荧光转变特性与3D打印的精准成型能力,该研究进一步将FSPNs-2制备成荧光织物,其可在HAc刺激下实现图案信息的动态切换,展现FSPNs-2在智能纺织品与信息加密领域的应用潜力.

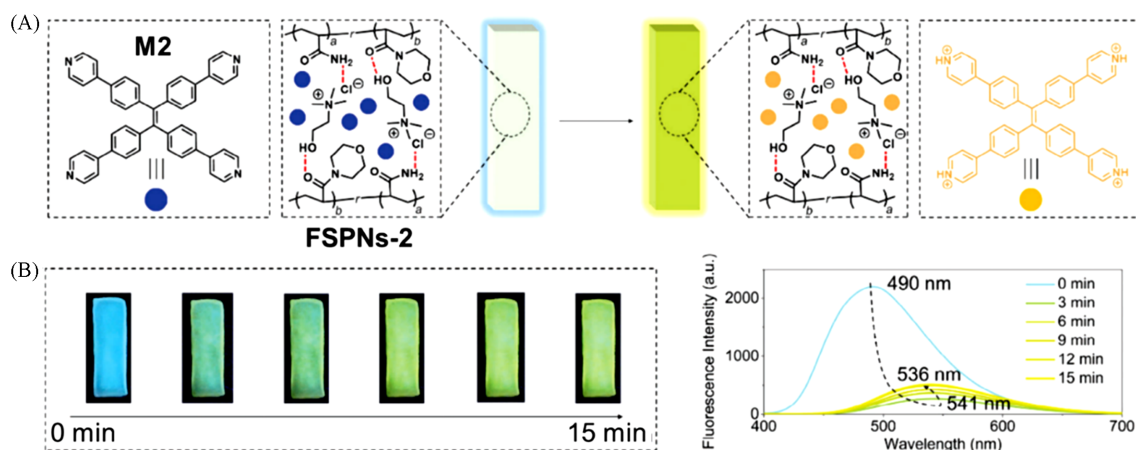


Fig. 2 Chemical structures and cartoon representations(A), and photographs along with fluorescence spectra of M2 and FSPNs-2 triggered by HAc solution(B)^[50]

Copyright 2025, Wiley-VCH GmbH.

2 基于金属配位作用交联构筑 FSPNs

金属配位键是金属离子与有机配体之间一种具有明确方向性和较高结合能的特异性非共价相互作用^[51].通过采用含多个配位位点的有机配体及多价金属离子(如 Zn^{2+} , Fe^{3+} 及部分过渡金属离子),可进一步强化配位键的协同作用与结构稳定性^[52].通常,荧光团需要进行末端配位基团修饰,进而构筑基于金属配位作用交联的FSPNs^[53].值得注意的是,此类体系的光学性质不仅取决于荧光团本身的光物理特性,金属离子与配体的配位过程及所形成的配位环境也可对发光行为产生显著调控,从而赋予网络多样化且可调的荧光性能^[54].此外,金属大环体系与超分子聚合物网络的协同结合,赋予材料兼具金属大环的刚性结构特征与荧光超分子网络的动态刺激响应性能^[55].

在超分子网络体系内,拓扑结构对材料性能有着极为显著的影响,具体涵盖光学性质、刺激响应

特性以及机械性能等方面。2020年, Zhang等^[56]以聚(*N*-异丙基丙烯酰胺) [Poly(*N*-isopropylacrylamide), PNIPAM]为主链, 通过吡啶与铂(II)的配位作用构筑了荧光超分子网络 FSPNs-3(图3)。他们首先以吡啶功能化的TPE为核心, 与烯烃单元结合得到聚合前体 *N*-[6-(4-{1-phenyl-2,2-bis[4-(pyridin-4-yl)phenyl]vinyl}phenoxy)hexyl]methacrylamide, M3-1。借助吡啶与铂(II)的金属配位作用, M3-1与1-(3,5-二乙炔基苯基)-*N,N,N*-三甲基甲铵盐衍生物与铂(II)组成的配体(M3-2)可自组装形成六边形金属大环结构[图3(A)]。基于此, 含有M3-1的PNIPAM聚合物M3-3在水溶液中与M3-2配位组装形成具有六边形金属大环交联结构的FSPNs-3。当环境温度升高至45 °C时, FSPNs-3溶液的荧光由橙色转变为黄色, 且在降温后恢复原有荧光颜色, 表现出可逆的热响应荧光切换行为[图3(B)]。这一现象归因于PNIPAM链具有最低临界溶解温度(LCST)特性, 促使聚合物链在高温下转变为疏水结构, 进而包裹TPE基团, 同时金属配位结构有效限制了TPE单元中苯环的旋转, 抑制了非辐射跃迁过程, 从而增强了FSPNs-3的荧光发射。值得注意的是, 当溶剂由水替换为二甲基亚砜(DMSO)时, FSPNs-3可进一步转变为凝胶态, 发出明亮的绿色荧光[图3(C)]。此外, 得益于季铵盐基团和具有生物活性的铂(II)单元, FSPNs-3展现出优异的抗菌性能, 为其在抗菌涂层和医用敷料等生物材料领域的应用提供了潜在可能。

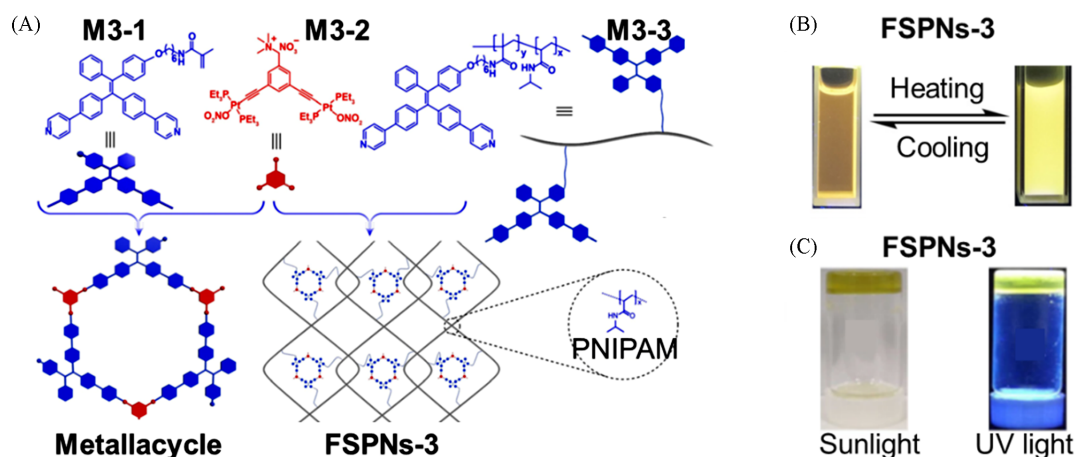


Fig. 3 Chemical structures and cartoon representations of M3-1, M3-2, M3-3, metallacycle and FSPNs-3(A), the reversibly thermoresponsive behavior demonstrated by FSPNs-3 in aqueous solution upon UV light(B), and optical and fluorescence photographs of FSPNs-3 in DMSO(C)^[56]

Copyright 2020, Wiley-VCH GmbH.

2020年, Cao等^[57]通过金属配位策略构建了具有AIE性质的FSPNs。该研究采用两种不同的TPE衍生物作为结构单元, 即四[4-(吡啶-4-基)苯基]乙烯{1,1,2,2-tetrakis[4-(pyridin-4-yl)-phenyl]ethene, M4-1}与1,1,2,2-四[4-[(*E*)-2-(吡啶-4-基)乙烯基]苯基]乙烯(1,1,2,2-tetrakis[4-[(*E*)-2-(pyridin-4-yl)vinyl]phenyl]ethene, M4-2)。这两种单体分别与双{1,4-[反式-二(三乙基膦)铂(II)三氟甲磺酸盐]}苯(Bis{1,4-[*trans*-Pt(PEt₃)₂OTf]}benzene, M4-3)通过金属配位自组装, 形成FSPNs-4-1与FSPNs-4-2[图4(A)]。在此基础上, 通过物理共混方式分别将ACQ型荧光分子尼罗红(Nile red, NiR)与磺基罗丹明101(Sulforhodamine 101, SR101)引入FSPNs-4-1和FSPNs-4-2网络结构。在365 nm紫外光激发下, 分别呈现绿色和黄色荧光的FSPNs-4-1与FSPNs-4-2均转变为红色荧光[图4(B)]。这一现象归因于TPE衍生物的荧光发射峰与NiR和SR101的吸收峰范围高度重叠; NiR与SR101分子被有效嵌入网络结构, 避免了ACQ效应, 同时缩短了它们与TPE分子的空间距离; TPE分子在金属配位交联的超分子网络骨架及溶液极性环境中的旋转受限, 显著增强荧光发射, 从而促进高效FRET过程, 增强FSPNs-4-1和FSPNs-4-2荧光发射。基于上述荧光机制, FSPNs-4-1与FSPNs-4-2可被进一步应用于光捕获材料构建。该策略拓展了FSPNs在能量存储、细胞成像、药物递送、多相催化及分子识别等领域的应用潜力。

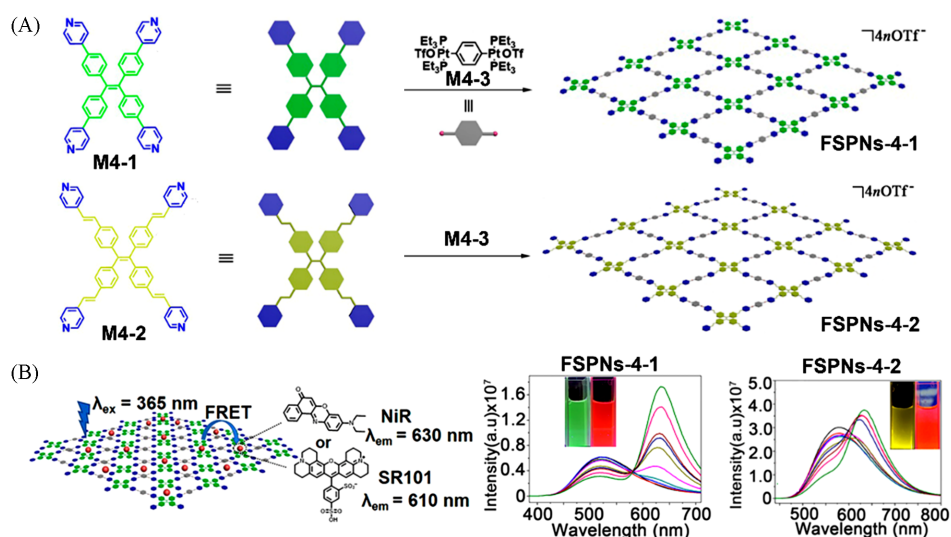


Fig. 4 Chemical structures and cartoon representations of M4-1, M4-2, M4-3, FSPNs-4-1 and FSPNs-4-2(A), and cartoon representations of the FRET process occurring in FSPNs-4-1 or FSPNs-4-2, along with their corresponding fluorescent spectra(B)^[57]

Copyright 2020, American Chemical Society.

3 基于静电作用交联构筑 FSPNs

静电相互作用是由带相反电荷的离子或基团之间相互吸引所形成的非共价作用力，在离子型超分子体系的构建中起主导作用^[58]。得益于带电基团固有的亲水性，带有相反电荷的有机荧光单体可通过静电作用在水相中自发组装，形成结构有序的 FSPNs。这一机制不仅使 FSPNs 具有良好的水相相容性和胶体稳定性，也为其在药物递送、生物成像及组织工程等生物医学领域的应用奠定了基础^[59,60]。此外，静电相互作用的强度易受环境 pH 值及离子强度的影响，因此基于静电作用构筑的 FSPNs 通常表现出显著的 pH 响应性与离子响应性，可实现荧光信号的可控转换^[61,62]。

人工光捕获系统在能量捕获与转换领域展现出重要潜力，但其在水相环境中实现高效率荧光发射仍面临挑战。近期，Xiao 等^[63]报道了一种基于静电相互作用交联构建的新型 AIE 材料(图 5)。他们利用 3,3'-[(2,2-diphenylethene-1,1-diyl)bis(4,1-phenylene)]bis(oxy)bis(*N,N,N*-trimethylpropan-1-aminium)dibromide

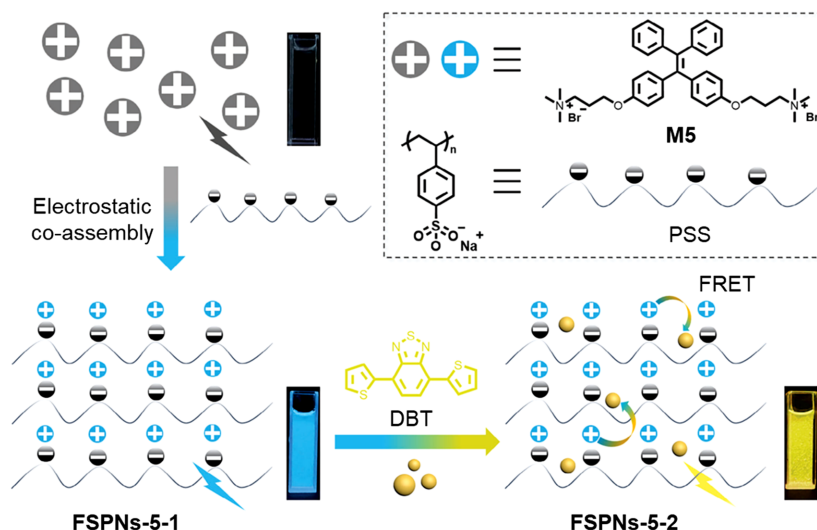


Fig. 5 Chemical structures and cartoon representations of M5, PSS, DBT, FSPNs-5-1 and FSPNs-5-2, along with the FRET process occurring in FSPNs-5-2^[63]

Copyright 2025, Wiley-VCH GmbH.

(M5)作为双功能单体,借助季铵盐与磺酸根之间的静电相互作用,与带负电荷的聚苯乙烯磺酸钠 [Poly(sodium 4-styrenesulfonate), PSS] 组装形成具有蓝色荧光的 FSPNs-5-1. FSPNs-5-1 具有的网络结构有效限制了 TPE 基团的分子内旋转,从而产生显著 AIE 效应. 染料 4,7-二(2-噻吩基)苯并[2,1,3]噻二唑 {4,7-di(2-thienyl)benzo[2,1,3]thiadiazole, DBT} 的吸收光谱与 FSPNs-5-1 的荧光发射光谱存在显著重叠. 同时, PSS 与单体 M5 均含有丰富的芳香结构,可形成疏水性微环境,有助于疏水性 DBT 染料稳定结合 FSPNs-5-1 体系,从而显著缩短 DBT 与 M5 单元间的距离,促进二者之间高效 FRET 的发生. 在此基础上,通过高效的 FRET 过程,构建了具有黄色荧光发射的光捕获体系 FSPNs-5-2. FSPNs-5-2 的荧光光谱和时间分辨荧光光谱结果也进一步证实了 FRET 效应的存在. 此外,这种聚合物网络材料体系被应用于颜色可调的发光二极管器件,展现出良好的器件性能. 该工作提出了一种经济、环保且发光性能可调控的材料构建策略,为发展新型节能照明技术提供了具有前景的可行路径.

开发具有可调荧光特性的材料对于传感、成像及信息加密等领域的发展具有重要意义. 2025 年, Xiao 等^[64]报道了一种具有 AIE 性质的水相 FSPNs. 以带有双羧酸基团的氰基二苯乙烯衍生物(Sodium (Z)-6,6'-{[(1-cyanoethene-1,2-diyl)bis(4,1-phenylene)]bis(oxy)} dihexanoate, M6)作为单体,其在溶液中仅表现出微弱荧光. M6 通过静电作用与聚丙烯酸(Polyacrylic acid, PAA)进行组装形成具有强荧光发射的 FSPNs-6-1 [图 6(A)]. 当引入罗丹明 6G (Rhodamine 6G, Rh6G) 作为能量受体后,基于 FRET 的原理, FSPNs-6-1 的发射光谱与 Rh6G 的吸收光谱高度重叠,理论上 FSPNs-6-1 产生的荧光能量可被 Rh6G 有效吸收(若能满足空间距离要求, <10 nm),从而引发 FRET 过程,进而显现出显著的 Rh6G 荧光

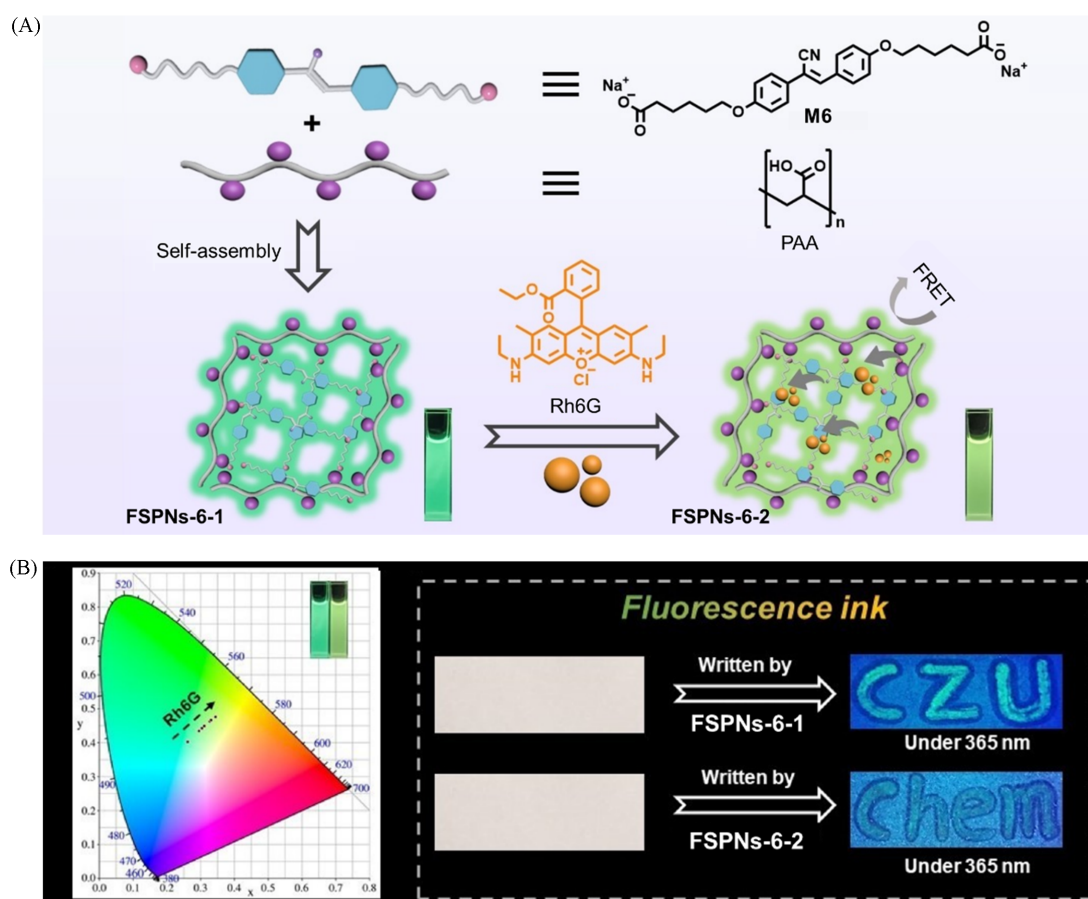


Fig. 6 Chemical structures and cartoon representations of M6, Rh6G, PAA, FSPNs-6-1 and FSPNs-6-2, along with the FRET process occurring in FSPNs-6-2(A) and CIE image of FSPNs-6-1 and FSPNs-6-2, as well as their fluorescence ink applications(B)^[64]

Copyright 2025, Wiley-VCH GmbH.

特性. 实验结果表明, 随着 Rh6G 浓度增加, FSPNs-6-1 在 500 nm 处的光致发光强度显著降低, 而 Rh6G 在 555 nm 处的发射强度逐渐增强, 验证了 FSPNs-6-2 体系内部存在高效的 FRET 过程. 同时, 体系发射的荧光颜色由绿色转变为黄色, 相应的 CIE 坐标从绿色区域向黄色区域偏移, 直观证实了 FRET 的发生. 此外, FSPNs-6-2 溶液可作为“隐形”墨水在普通纸张上书写, 其在自然光下保持不可见状态, 而在 365 nm 紫外光照射下, 预先书写的“CZU”字母可显示出清晰的绿色荧光[图 6(B)]. 类似地, 降低 Rh6G 浓度的 FSPNs-6-2 可在紫外光下发射黄色荧光, 呈现“Chem”字样. 这些现象证明了该光捕获网络材料在信息加密与防伪领域具有作为荧光油墨的应用潜力. 这项研究提供了一种简便、高效的水相光捕获系统构建策略, 并为发展具有可调控发光性质的功能材料开辟了新的应用前景.

4 基于主客体识别作用交联构筑 FSPNs

4.1 基于冠醚大环构筑 FSPNs

冠醚作为第一代大环主体化合物, 其结构特征在于多个醚氧原子通过亚甲基桥连形成环状空腔^[65]. 常见的代表性冠醚包括苯并-15-冠-5 (Benzo-15-crown-5-ether, B15C5)、18-冠-6、苯并-18-冠-6、21-冠-7、苯并-21-冠-7 以及二苯并-24-冠-8 等^[66]. 这类大环分子可通过其富电子空腔选择性结合无机阳离子(如碱金属、铵离子)及有机带电客体(如二烷基铵盐、二苄基铵盐、甲基紫精等), 形成稳定的主客体复合物. 目前, 基于冠醚主客体识别作用构筑的各类 FSPNs 已被广泛研究并报道^[67,68].

早期阶段, Huang 等^[69-72]围绕冠醚主客体识别体系, 构建了一系列具有荧光响应功能的超分子聚合物材料. 这些材料在离子吸附及荧光传感等领域展现出良好的应用潜力. 2023 年, Sessler 等^[73]报道了一类对氯化锂具有选择性荧光响应的聚合物体系. 该体系由两种功能聚合物构成: 以冠醚桥联杯[4]吡咯识别单元和 TPE 基团改性的 PMMA 聚合物 M7-1; 与此类似, 将氯化仲铵盐客体和 TPE 基团引入至 PMMA 聚合物侧链位置, 构建了改性聚合物 M7-2(图 7). 当 M7-1 与 M7-2 混合时, 主体冠醚与客体仲铵盐形成主客体相互作用引发聚合物链交联, 产生 FSPNs-7. 与溶液中单独存在的线型聚合物相比, FSPNs-7 表现出荧光增强现象, 这源于 TPE 基团在聚集状态下的 AIE 效应. 研究进一步表明, 在乙腈溶剂中, 冠醚桥联杯[4]吡咯识别单元与氯化锂的结合能力超过其与客体的相互作用. 因此, 添加氯化锂可竞争性解离聚合物间的交联结构, 导致荧光猝灭. 基于此机制, 他们将 M7-1/M7-2 乙腈混合体系用作氯化锂传感器. 实验结果显示, 氯化钠、氯化钾、氯化镁和氯化钙等常见金属盐类化合物均未与冠醚桥联杯[4]吡咯识别单元发生显著结合, 亦未对 FSPNs-7 传感体系产生明显干扰. 这项策略为传

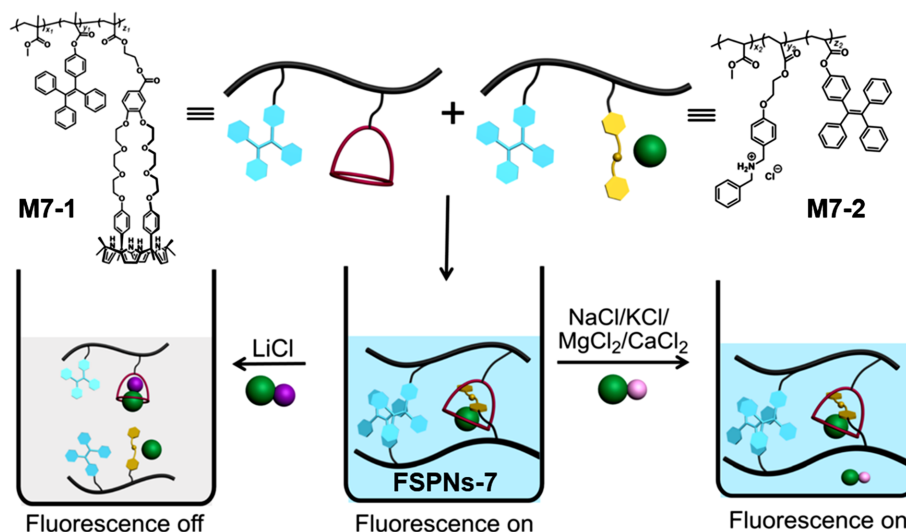


Fig. 7 Chemical structures and cartoon representations of M7-1, M7-2 and FSPNs-7, as well as the ion-responsive process^[73]

Copyright 2023, the Royal Society of Chemistry.

统传感器设计提供了新颖且有效的补充途径, 展现了FSPNs-7在离子选择性检测与材料刺激响应领域的应用潜力.

2024年, Han等^[74]报道了一种基于冠醚-铵盐离子的主客体识别作用构建的新型发光材料. 由图8(A)可见, 主体分子{1, 10-bis[(2-((*E*)-2-(2, 3, 5, 6, 8, 9, 11, 12-octahydrobenzo[*b*][1, 4, 7, 10, 13]pentaoxacyclopentadecin-15-yl)vinyl)quinolin-6-yl]oxy}decane(M8-1)两端修饰有B15C5单元和喹啉荧光团. 以季铵盐基团改性的PMMA聚合物M8-2作为客体, 利用冠醚与铵盐之间的特异性络合作用, M8-1与M8-2可高效形成交联网络FSPNs-8. 实验发现, 单独M8-1溶液呈现蓝色荧光; 而形成超分子网络后, 溶液荧光转变为显著的黄色荧光. 这种发光现象未在含中性侧链的对照组中观察到, 表明荧光颜色变化源于B15C5与季铵盐之间的主客体识别作用. 进一步研究表明, 这种荧光红移主要归因于两个因素: (1) 超分子网络的形成增强了荧光基团的聚集程度, 限制了分子内运动; (2) 主客体络合作用改变了局部电子环境, 促进了分子内电荷转移过程, 导致发射光谱发生红移. 此外, FSPNs-8在不同组分比例下可进行荧光颜色调控, 被应用于图案化荧光材料制备. 该工作展示了一种伴随超分子网络形成而产生的动态、可逆的荧光颜色转变特性, 使发光聚合物网络材料在智能显示、光学印刷、大容量信息存储以及生物成像等前沿领域展现出广阔的应用前景.

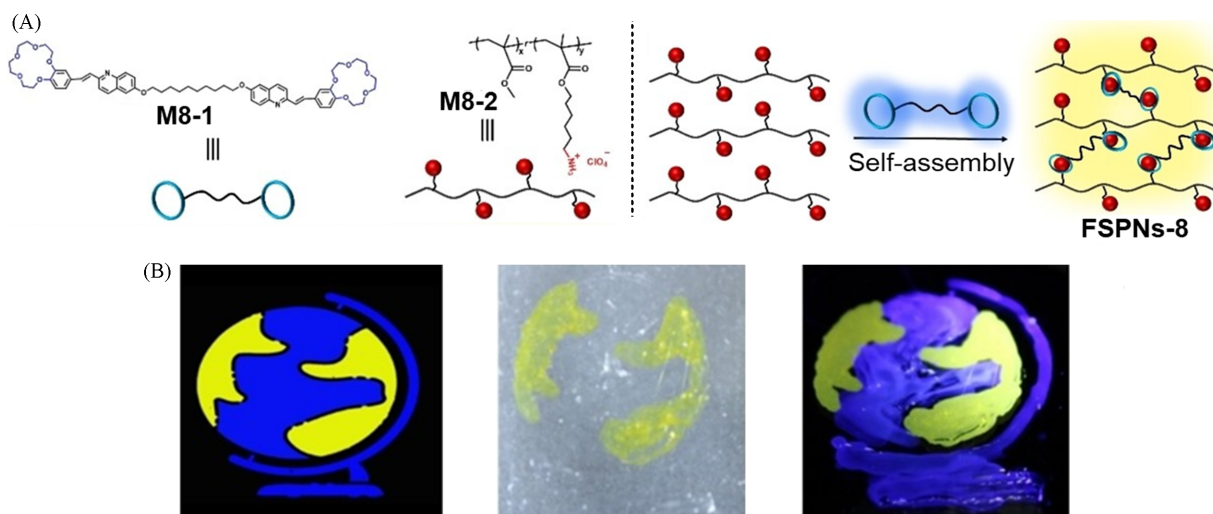


Fig. 8 Chemical structures and cartoon representations of M8-1, M8-2 and FSPNs-8^[74]

Copyright 2024, Wiley-VCH GmbH.

4.2 基于环糊精大环构筑 FSPNs

环糊精(Cyclodextrin, CDs)是由6~8个D-吡喃葡萄糖单元通过 α -1,4-糖苷键首尾相连构成的环状寡糖, 根据葡萄糖单元数分别称为 α -CD, β -CD和 γ -CD^[75]. 凭借其疏水空腔特性, 环糊精及其衍生物可有效包封客体荧光基团, 并能够通过进一步组装或聚合反应限制客体荧光基团的分子运动, 从而诱导并增强FSPNs荧光行为^[76,77]. 此外, 通过调控主客体之间的络合与解离过程, 可实现对FSPNs光学性质的动态调控^[78].

2020年, Han等^[79]通过集成光响应性 β -CD/偶氮苯主客体体系和TPE单元, 构建了一种具有可逆光调控荧光性能的超分子水凝胶. 该研究合成了两种以聚丙烯酸为主链结构的水溶性聚合物: M9-1(侧链含有 β -CD与TPE基团)和M9-2(侧链含有偶氮苯与TPE基团). 由图9(A)可见, M9-1与M9-2通过 β -CD与偶氮苯之间的主客体识别作用发生物理交联, 进而形成超分子水凝胶FSPNs-9. 在凝胶化过程中, TPE基团因聚集导致分子内旋转受限, 促使体系呈现青色荧光. 基于偶氮苯的光异构化特性, FSPNs-9实现了凝胶-溶胶可逆光控转变. 在365 nm紫外光照射10 min后, 偶氮苯由反式构型转变为顺式构型, β -CD/偶氮苯解离, 交联网络解散, 凝胶转变为溶胶状态, 伴随荧光强度减弱. 随后, 在420 nm可见光照射下, 偶氮苯恢复反式构型, 主客体作用恢复, 体系重新形成水凝胶并恢复荧光发

射. 实验结果表明[图9(B)], FSPNs-9的荧光强度可通过420 nm/365 nm光照条件进行可逆调控. 该工作将光响应主客体化学与AIE特性相结合, 构建了具有动态荧光行为的智能凝胶材料, 为药物递送、光学探针及生物成像等领域提供了新型功能材料平台.

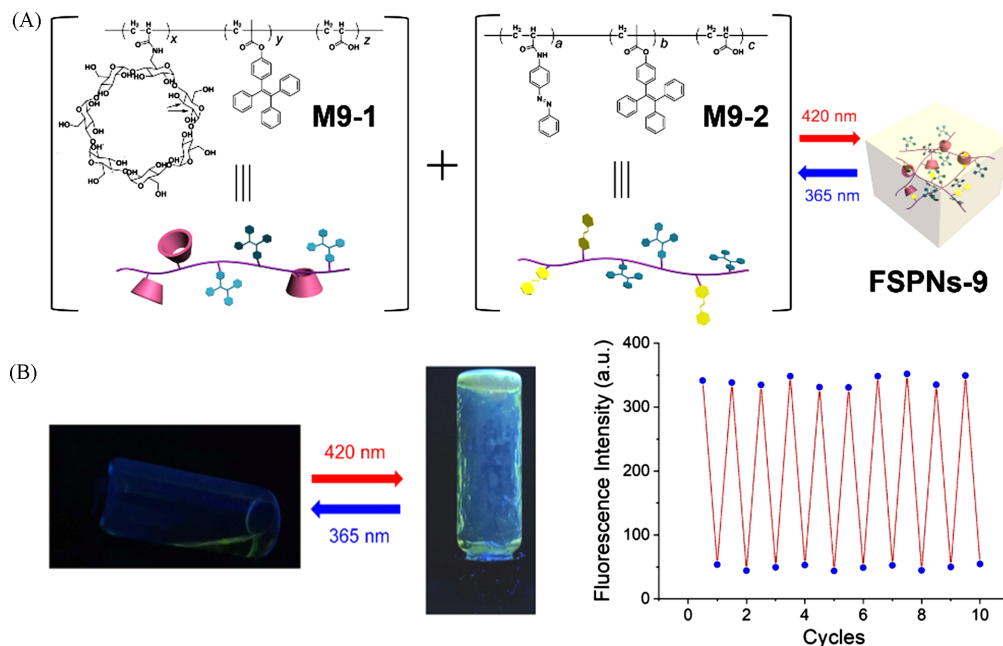


Fig. 9 Chemical structures and cartoon representations of M9-1, M9-2, and FSPNs-9(A), and photographs and fluorescence intensity spectra of the reversible sol-gel transition of FSPNs-9 upon the irradiation at 420 nm/365 nm(B)^[79]

Copyright 2020, Wiley-VCH GmbH.

荧光聚合物网络材料在仿生材料、光电材料与信息材料等领域展现出广泛的应用前景. 2022年, Ji等^[80]制备了一种具有持续“荧光开启”特性的AIE型聚合物网络材料. 该研究首先在四臂聚乙二醇末端修饰氰基二苯乙烯基团, 获得功能单体Cyanostilbene-based four-armed polyethylene glycol(M10), 其水溶液显示为红色荧光[图10(A)]. 通过氰基二苯乙烯基团与 γ -CD的主客体分子识别作用, M10与 γ -CD组装形成聚合物网络FSPNs-10, 伴随体系荧光转变为黄色. 当M10与 γ -CD的摩尔比进一步提高至1:4时, 过量的 γ -CD可与不同聚乙二醇链发生多重络合作用, 形成具有更高交联密度的聚合物网络, 其荧光进一步转变为绿色[图10(B)]. 此外, 基于非共价键的动态可逆性, FSPNs-10表现出显著的温度响应性, 且荧光颜色随温度变化可逆转换. 该工作突破了传统水溶性荧光聚合物仅在特定浓度范围内发光的局限性, 为实现宽浓度范围内稳定的荧光发射提供了新的材料设计策略.

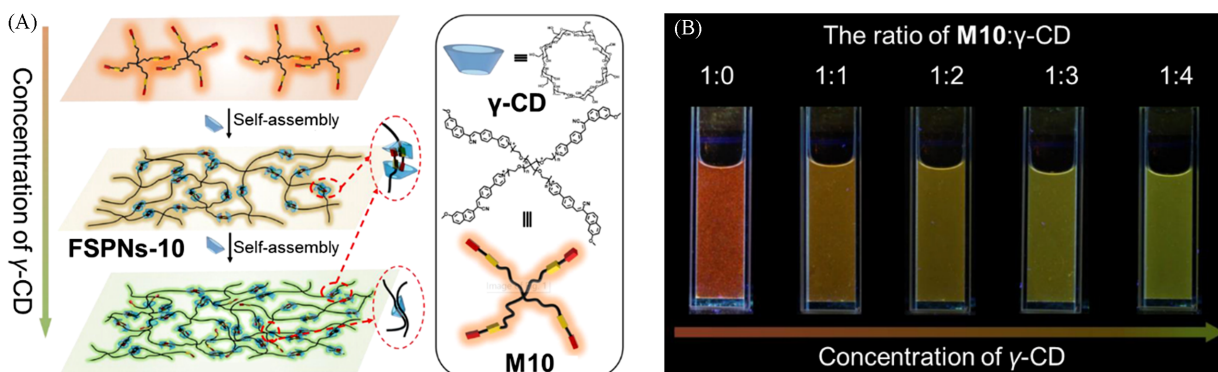


Fig. 10 Chemical structures and cartoon representations of γ -CD, M10, and FSPNs-10(A), and photographs of the mixture solutions of M10 and γ -CD with an increasing proportion of γ -CD under 365 nm light(B)^[80]

Copyright 2022, Elsevier.

4.3 基于葫芦脲大环构筑 FSPNs

葫芦脲是一类由甘脲单元通过亚甲基桥连接而成的桶状大环主体分子, 包括CB[6], CB[7]与CB[8](Cucurbit[8]uril)等^[81]. 葫芦脲结构中具有内疏水、外亲水的特征, 可通过疏水作用、离子-偶极相互作用及氢键等多种协同机制与互补客体分子结合. 其中, CB[8]因其良好的生物相容性以及能够同时络合两个客体分子的较大空腔, 可形成稳定的1:2型同源二聚复合物或1:1:1型异源三元复合物. 这种结合模式的变化可有效驱动荧光团在单体态与激基缔合物态之间的转换, 进而赋予FSPNs动态的荧光响应性^[82,83].

细胞在生物学与医学研究中具有核心地位, 但全球范围内长期存在的细胞系错误鉴定与交叉污染问题, 严重影响了相关研究的可靠性与可重复性. 针对这一挑战, Tang等^[84]基于TPE衍生物4,4',4'',4'''-(1E,1'E,1''E,1'''E)-[ethene-1,1,2,2-tetrayltetrakis(benzene-4,1-diyl)]tetrakis(ethene-2,1-diyl)tetrakis(1-methylpyridin-1-ium)(M11)与CB[8]之间的主客体相互作用, 构建了具有AIE特性的FSPNs-11. M11以TPE为核心结构, 修饰四臂吡啶鎓结构, 其在水中聚集可发出明亮的橙色荧光. 由图11可见, 一个CB[8]的空腔可包裹两个吡啶鎓单元, 从而促使M11与CB[8]通过主客体作用形成FSPNs-11. 值得关注的是, FSPNs-11的荧光发射峰相较于前体发生蓝移, 强度升高. 这一现象可归因于: TPE单元的分子运动不仅受到CB[8]主体的空腔限制, 还受到络合客体单元的协同约束, 实现荧光强度的显著提升; CB[8]疏水空腔所提供的低极性微环境促使网络荧光发射偏移. 该研究进一步利用FSPNs-11与不同细胞相互作用后荧光变化率的独特模式, 通过线性判别分析将其转化为具有高区分度的通用荧光指纹图谱, 实现了多种细胞的高精度分类. 基于这种策略, 该工作实现了正常细胞系、不同来源的癌细胞系以及具有不同转移能力的癌细胞系之间的定性鉴别.

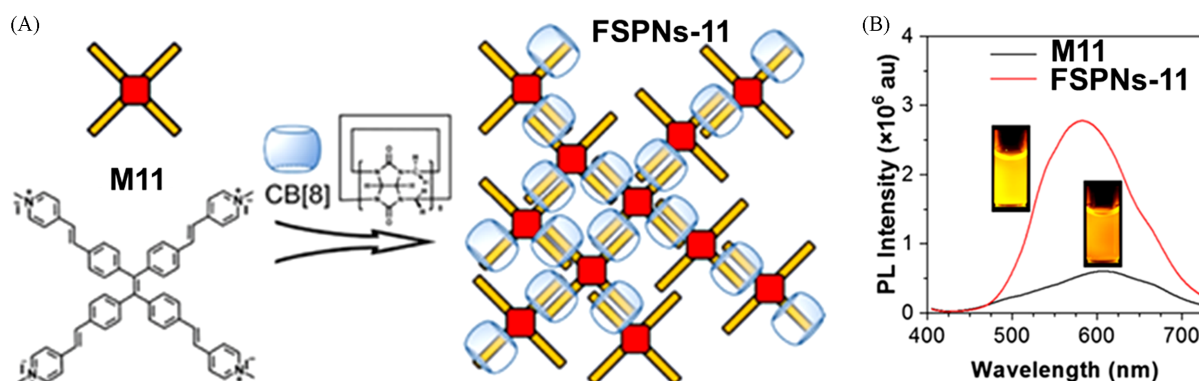


Fig. 11 Chemical structures and cartoon representations(A) and fluorescent spectra(B) of M11, CB[8], and FSPNs-11^[84]

Copyright 2020, American Chemical Society.

2021年, Cao等^[85]利用CB[8]与四(6-香豆素甲基-吡啶鎓)四苯乙烯衍生物M12-1之间的主客体络合作用, 构建了CB[8]基超分子网络结构FSPNs-12(图12). 在紫外-可见吸收光谱滴定过程中, 随着CB[8]的加入, 归属于香豆素单元的最大吸收峰278 nm及305 nm处肩峰逐渐减弱直至消失, 表明在FSPNs-12形成过程中香豆素单元被包覆于CB[8]空腔内部. 同时, 归属于TPE单元的362 nm吸收峰发生轻微蓝移(移至355 nm), 说明超分子网络的形成限制了TPE单元的自由旋转, 从而降低了其共轭程度. 在水相中, 游离的M12-1仅呈现微弱荧光发射. 而FSPNs-12则表现出显著增强的荧光发射, 这主要归因于其网络结构在激发态下有效抑制了TPE单元的分子内运动和降低共轭程度, 促使其荧光发射峰从586 nm蓝移至552 nm. 在对比模型化合物荧光滴定实验中, M12-2与CB[8]形成的络合物可在420 nm附近诱导产生微弱且红移的发射峰. 以上结果说明, FSPNs-12的形成显著限制TPE单元的运动, 大幅提升了超分子体系在水溶液中的荧光强度. 进一步的溶剂效应研究表明, FSPNs-12在多种溶剂中均能保持相对稳定的荧光强度与发射颜色, 体现出其在分子组装与聚集状态下优异的光物理稳定性.

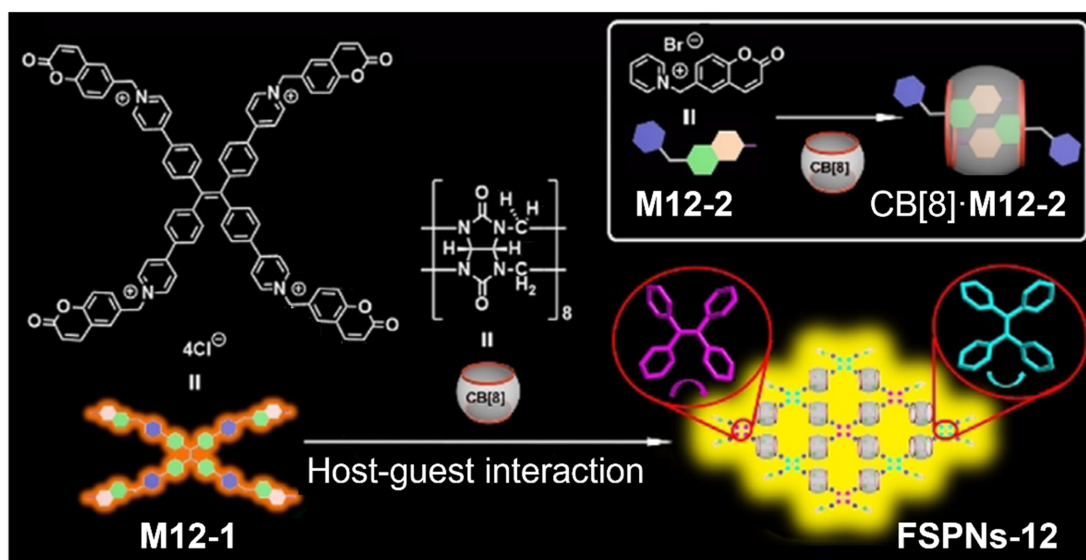


Fig. 12 Chemical structures and cartoon representations of M12-1, M12-2, and FSPNs-12^[85]

Copyright 2021, Wiley-VCH GmbH.

4.4 基于柱芳烃大环构筑 FSPNs

柱[*n*]芳烃于2008年被首次报道,其结构由多个对苯二酚单元通过在2,5位亚甲基桥连形成柱状大环空腔^[86].该空腔兼具刚性的 π 电子骨架与适度的构象柔性,具有良好的功能可修饰性,容易与荧光团进行共价键合.基于此,多种具有荧光性质的柱芳烃衍生物得以开发,推动了FSPNs在可控药物递送和高灵敏荧光传感等领域的应用研究,展现出广阔的发展前景^[87-89].

2023年, Ji等^[90]在基于柱[5]芳烃的SPNs中引入具有AIRE特性的PBHZ基团,用于监测从线性聚合物到三维网络的动态演化过程.其中,单体M13-1以PMMA为主链,侧链修饰PBHZ单元和吡啶盐客体基团(图13).交联剂M13-2则由两个柱[5]芳烃通过二硫键连接而成.在较低单体浓度条件下, M13-1与M13-2通过柱[5]芳烃与吡啶盐之间的主客体相互作用发生自组装行为,形成交联密度较低的聚合物网络FSPNs-13.随着单体浓度逐步升高,聚合物网络中交联密度持续增加,最终得到高交联密

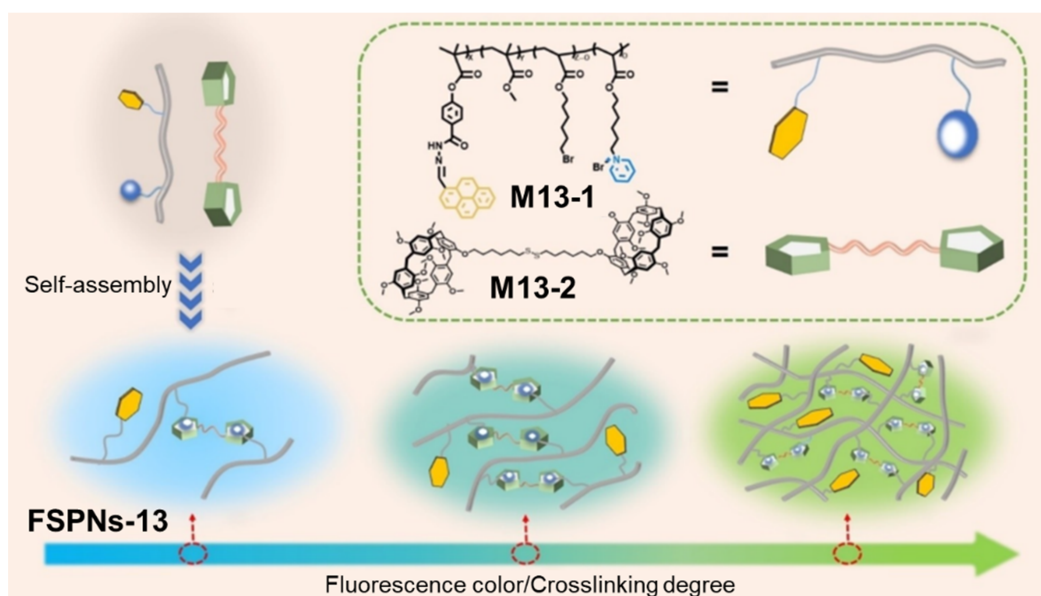


Fig. 13 Chemical structures and cartoon representations of M13-1, M13-2, FSPNs-13, and the related fluorescent color transitions depending on the crosslinking degree^[90]

Copyright 2023, Wiley-VCH GmbH.

度的FSPNs-13网络. 在该网络演化过程中, FSPNs-13的荧光发射由蓝色逐渐转变为绿色, 这一现象可归因于交联密度增加所驱动的PBHZ基团聚集程度提升. 进一步研究表明, 通过升高温度或添加还原剂DL-二硫苏糖醇可实现荧光行为的可逆调控. 这种基于多级荧光渐变的可视化方法为深入理解聚合物网络形成的微观过程提供了新的研究视角.

近年来, 簇发光材料因其独特的光物理性质而备受关注. 通过引入超分子基团结构调控该类材料的发光行为, 已成为构建智能荧光材料的重要策略之一. 2024年, Xia等^[91]报道了一种具有簇发光特性的FSPNs-14-1(图14). 该研究首先以PMMA为主链, 分别引入柱[5]芳烃衍生物与苯乙烯基吡啶衍生物进行改性, 制备了两种功能聚合物M14-1与M14-2. 其中, 聚合物M14-1表现出典型的簇发光行为, 其发光机制可归因于瞬态结构色效应. 基于柱[5]芳烃与苯乙烯基吡啶之间的主客体识别作用, M14-1与M14-2可自组装形成超分子聚合物凝胶FSPNs-14-1. 与M14-1相比, FSPNs-14-1的荧光强度显著增强. 有趣的是, FSPNs-14-1对外界酸碱刺激具有可逆响应性: 加入酸可使苯乙烯基吡啶衍生物发生质子化, 转变为荧光猝灭的FSPNs-14-2; 再加入碱后, 体系可恢复为FSPNs-14-1, 荧光也随之恢复. 基于这种可逆调控的荧光发射特性, 将FSPNs-14-1用于二维码的信息加密测试. 在自然光条件下, 基于FSPNs-14-1构筑的二维码呈透明状态, 缺乏足够对比度, 导致无法被手机识别. 而在紫外光照射下, 二维码清晰可见并可被手机顺利扫描读取. 进一步经酸处理后, 凝胶发生荧光猝灭, 使得二维码在自然光及紫外光下均无法完整显示, 信息无法读取. 随后经碱处理, 凝胶荧光得以恢复, 完整的二维码在紫外光下重新可被识别, 存储的编码信息成功实现读取. 这展示了超分子材料在光信息存储与防伪领域的应用潜力.

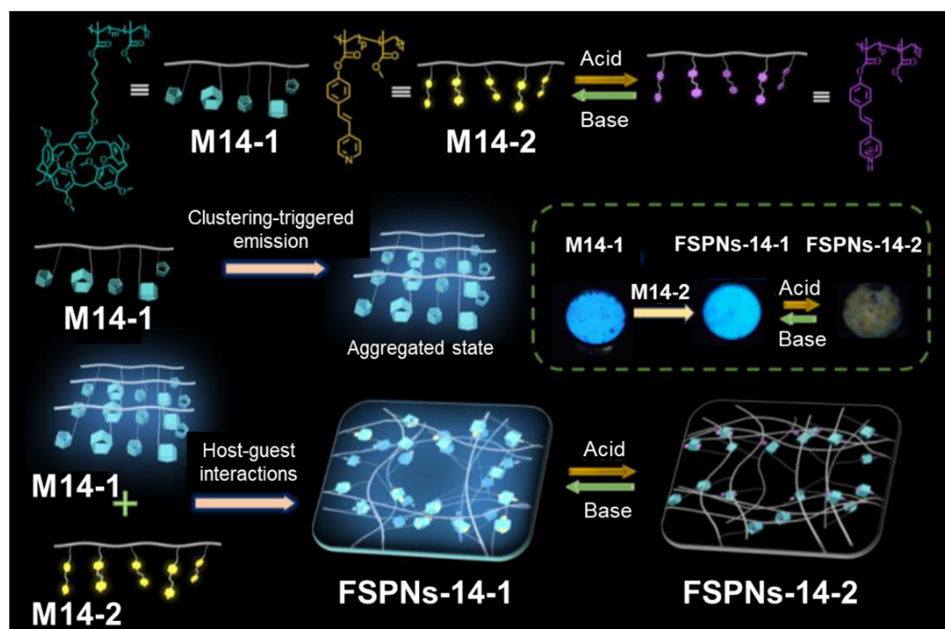


Fig. 14 Chemical structures and cartoon representations of M14-1, M14-2, FSPNs-14-1, and FSPNs-14-2, as well as their fluorescent response to acid/base^[91]

Copyright 2024, Wiley-VCH GmbH.

5 基于多重相互作用构筑 FSPNs

依靠单一非共价相互作用构建结构稳定、形态明确的FSPNs仍面临诸多挑战. 因此, 采用正交协同策略整合多种非共价作用成为有效的解决方案. 该方法不仅能够融合不同非共价相互作用的各自优势, 其正交性设计还可增强材料对外部多重刺激的反应能力, 并为构建结构可控、功能可编程的FSPNs提供多级自组装路径^[92]. 目前, 基于多重相互作用构筑的功能性FSPNs已被广泛报道^[93,94].

为显著提高多色荧光聚合物水凝胶的拉伸性能,设计并构建同时包含强弱交联的多重交联超分子网络被认为是一种极具前景的策略. Chen等^[95]基于该思路,通过弱交联(氢键作用)实现能量的高效耗散,并借助强交联(金属配位)维持结构完整性与形状回复能力,成功开发出一类超拉伸荧光水凝胶. 他们通过单体6- $\{3-[2-(\text{甲基丙烯酰氧基})\text{乙基}]\text{脲基}\}$ 吡啶甲酸钾盐(potassium 6- $\{3-[2-(\text{methacryloyloxy})\text{-ethyl}]\text{ureido}\}$ picolinate, M15)、AAm与纳米黏土(Nano-clay)水悬浮液进行自由基共聚,再与Eu³⁺配位交联,制备得到超分子水凝胶FSPNs-15(图15). 通过调节Eu³⁺/Tb³⁺摩尔比, FSPNs-15的荧光颜色逐步从红色转为黄色,最终停留至绿色,显示出网络材料对Tb³⁺的荧光响应特性. 该荧光特性源于M15单体可与Eu³⁺和Tb³⁺配位,并通过共振能量转移机制分别产生对应的红、绿荧光发射. 借助于纳米黏土引起的链缠结与锚定作用、镧系离子配位作用和大量的动态氢键,该水凝胶表现出优异的拉伸性能(断裂伸长率>1200%). 为进一步提升材料的力学性能,这项研究还提出了编织增强策略:将多条超拉伸水凝胶细带捻合成编织水凝胶绳. 所得编织绳的承重能力可达自重的350倍以上,展现出在高强度人工肌肉和柔性驱动等领域的应用潜力.

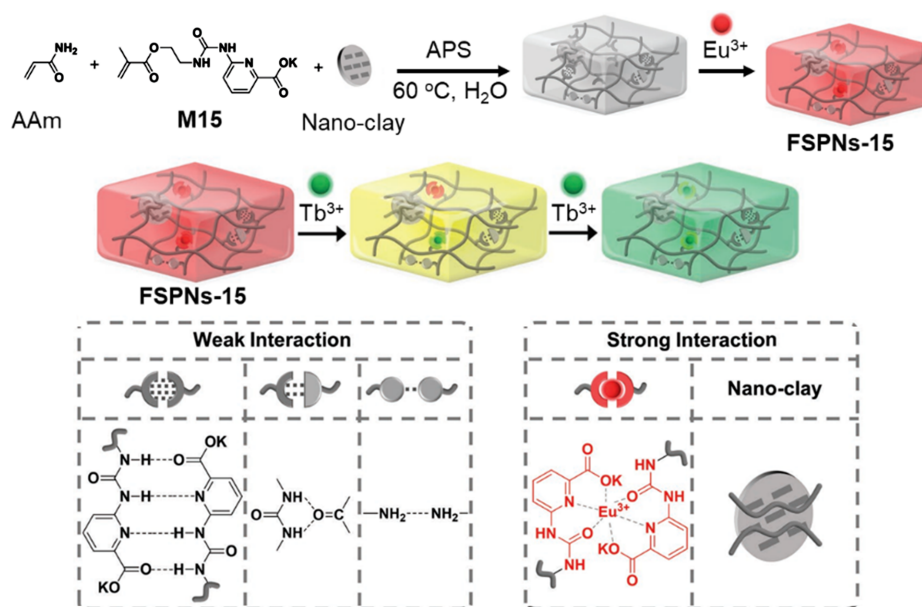


Fig. 15 Chemical structures and cartoon representations of AAm, M15, nano-clay and FSPNs-15, as well as FSPNs-15's fluorescent response to Tb³⁺^[95]

Copyright 2023, Wiley-VCH GmbH.

FSPNs在力学性能优化与多功能集成方面的潜力尚未得到充分发掘. 2024年, Yan等^[52]报道了一种基于菱形金属环和动态氢键作用的超分子交联剂,构建了兼具优异力学性能与独特光物理性质的功能化FSPNs. 这种金属环交联剂以铂(II)与TPE衍生物配体为核心结构,末端修饰UPy官能团. UPy可与2,7-二酰胺基-1,8-萘啶(2,7-Diamido-1,8-naphthyridine, DAN)基团为主链结构的改性聚降冰片烯(M16)通过异质互补四重氢键相互作用,形成以金属环为交联结构的FSPNs-16[图16(A)]. 得益于刚性金属环骨架的结构增强效应,所制得的FSPNs-16表现出优于无金属环交联对照体系的力学性能,其拉伸强度与杨氏模量实现协同提升. 此外,动态四重氢键作为牺牲单元有效促进能量耗散,进一步赋予材料良好的延展性与断裂韧性. 除力学增强外,该金属环交联剂可作为多功能集成平台,为超分子网络引入丰富的功能特性. 一方面,基于TPE的菱形金属环核心具有AIE特性,使FSPNs-16具备固有荧光功能. 在外部机械力作用下,金属环的拓扑构象可发生平面化转变,进而调控其发光行为[图16(B)],使得材料呈现应变增强荧光现象,展现出作为智能响应材料的潜力. 另一方面,交联剂末端的UPy基团通过可逆氢键作用,赋予FSPNs-16显著的自修复性能与可再加工性. 综上所述,这项研究为发展兼具高性能与智能化特征的动态高分子材料提供了一种富有前景的分子设计策略.

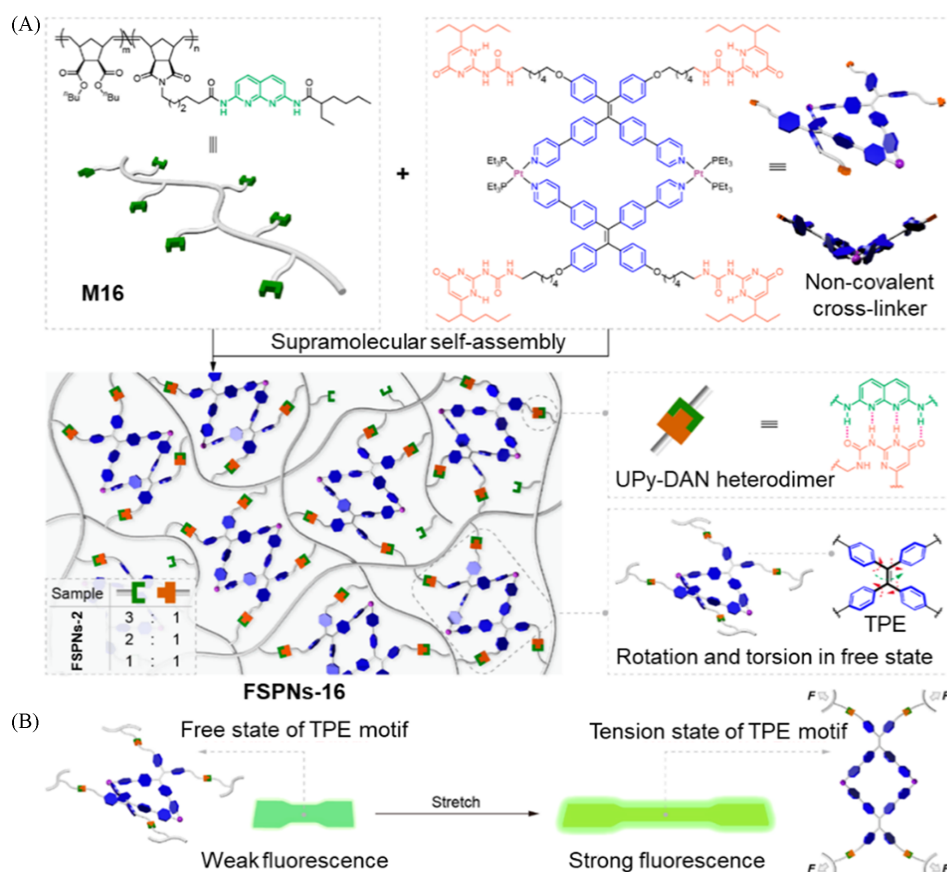


Fig. 16 Chemical structures and cartoon representations of M16, FSPNs-16 and non-covalent cross-linker(A), and fluorescence response behavior of the network during the stretching process of FSPNs-16(B)^[52]

Copyright 2024, American Chemical Society.

6 总结与展望

本文综合评述了近5年来基于不同超分子作用交联构筑FSPNs的研究进展, 主要涵盖氢键、金属配位、静电作用、主客体识别以及多重相互作用交联类型. 这些非共价相互作用不仅对FSPNs的构筑起到关键结构导向作用, 也直接影响其荧光性能的调控与表达. 尽管荧光超分子聚合物材料的研究已取得重要进展, 但面向实际应用的新型FSPNs的构建仍存在若干关键挑战. 氢键体系在生物黏附材料中应用广泛, 但缺乏荧光单元, 难以实现黏附过程可视化, 进而无法降低潜在生物组织黏附损伤. 若能向该体系引入AIE响应基团, 可发展兼具结构功能与监测黏附能力的新型材料. 金属配位材料中高发光金属离子的生物毒性限制了其生物医学应用. 筛选低毒金属和配体, 构建具有良好生物相容性和安全性的荧光材料成为潜在研究方向. 静电作用易受介质极性与离子强度影响, 导致荧光性能不稳定, 需构建抗干扰静电组装体系(如多电荷协同、空间位阻保护), 以提升材料光学稳定性. 主客体作用在溶液中表现出良好可逆荧光转换, 但在固态或高交联网络中响应迟缓. 可通过多环协同等策略增强网络物质交换速度与响应性, 实现荧光信号的灵敏切换. 多重相互作用通过分子设计可构建分级响应智能网络, 在模拟生物大分子协同机制方面潜力显著, 有望实现结构性能与荧光响应的协同调控.

参 考 文 献

- [1] Liu Y., Wang L., Zhao L., Zhang Y., Li Z. T., Huang F., *Chem. Soc. Rev.*, 2024, 53(3), 1592—1623
- [2] Xia D., Wang P., Ji X., Khashab N. M., Sessler J. L., Huang F., *Chem. Rev.*, 2020, 120(13), 6070—6123
- [3] Zhang D. W., Wang H., Li Z. T., *Chem. J. Chinese Universities*, 2020, 41(6), 1139—1150 (张丹维, 王辉, 黎占亭. 高等学校化学学报, 2020, 41(6), 1139—1150)
- [4] Yang L., Tan X., Wang Z., Zhang X., *Chem. Rev.*, 2015, 115(15), 7196—7239

- [5] Han W., Xiang W., Li Q., Zhang H., Yang Y., Shi J., Ji Y., Wang S., Ji X., Khashab N. M., Sessler J. L., *Chem. Soc. Rev.*, **2021**, 50(18), 10025—10043
- [6] Peng H. Q., Zhu W., Guo W. J., Li Q., Ma S., Bucher C., Liu B., Ji X., Huang F., Sessler J. L., *Prog. Polym. Sci.*, **2023**, 137, 101635
- [7] Zhao Y., Song S., Ren X., Zhang J., Lin Q., Zhao Y., *Chem. Rev.*, **2022**, 122(6), 5604—5640
- [8] Mako T. L., Racicot J. M., Levine M., *Chem. Rev.*, **2019**, 119(1), 322—477
- [9] Wang B., Liu Y., Chen X., Liu X. T., Liu Z., Lu C., *Chem. Soc. Rev.*, **2024**, 53(20), 10189—10215
- [10] Wang H., Ji X., Li Z., Huang F., *Adv. Mater.*, **2017**, 29(14), 1606117
- [11] Wu L. J., Deng A., Liu J. X., Lin R. L., Ye M. F., Huang G. Z., *Aggregate*, **2025**, 6(10), e70145
- [12] Du X. C., Hao H. X., Qin A. J., Tang B. Z., *Chem. J. Chinese Universities*, **2020**, 41(3), 411—416(杜宪超, 郝红霞, 秦安军, 唐本忠. 高等学校化学学报, **2020**, 41(3), 411—416)
- [13] 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
- [14] Yuan Y., Yang M., Lin X., Li W. G., Yang Z., Liu G., Xu Q., Chen Y. X., Pang H., Tian T., *Supramol. Mater.*, **2026**, 5, 100122
- [15] Zhong J., Mareque-Rivas J. C., Lan X., Su Y. X., *Aggregate*, **2025**, 6(8), e70081
- [16] Hu R., Qin A., Tang B. Z., *Prog. Polym. Sci.*, **2020**, 100, 101176
- [17] Chen P., Zhang G., Li J., Ma L., Zhou J., Zhu M., Li S., Wang Z., *Chem. Res. Chinese Universities*, **2024**, 40(2), 293—304
- [18] Xiong J., Wu M., Yao L. Y., *Chem. Res. Chinese Universities*, **2024**, 40(5), 887—893
- [19] Duan Q., Zhang Q., Zhang J., Lin S., Xiao T., Wang L., *Chin. Chem. Lett.*, **2025**, 36(12), 111421
- [20] Liu H., Hu Z. Q., Zhang H. C., Ji X. F., *Polym. Bull.*, **2023**, 36(11), 1420—1437(刘会, 胡紫晴, 张涵威, 吉晓帆. 高分子通报, **2023**, 36(11), 1420—1437)
- [21] Sun Z., Yin P., He S., Zhang K., Pan X., Wang J., Hao P., Zhou Z., Yang X., Ma L., Tan C., *Chem. Res. Chinese Universities*, **2025**, 41(3), 519—524
- [22] Huang Q., Chen Y., Wang S., Liu K., Zhao X. Z., Mao X., Tang B. Z., Rao L., *Aggregate*, **2025**, 6(11), e70156
- [23] Chu B., Zhang H., Zhang X., Tang B. Z., *Acc. Chem. Res.*, **2025**, 58(12), 1924—1935
- [24] Ye S., Bao Y., *Chem. Mater.*, **2024**, 36(12), 5878—5896
- [25] Shen Y., Le X., Wu Y., Chen T., *Chem. Soc. Rev.*, **2024**, 53(2), 606—623
- [26] Wei S., Li Z., Lu W., Liu H., Zhang J., Chen T., Tang B. Z., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2021**, 60(16), 8608—8624
- [27] Wang R., Zhang Y., Lu W., Wu B., Wei S., Wu S., Wang W., Chen T., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2023**, 62(23), e202300417
- [28] Zhao Z., Zhang H., Lam J. W. Y., Tang B. Z., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2020**, 59(25), 9888—9907
- [29] Li B., He T., Shen X., Tang D., Yin S., *Polym. Chem.*, **2019**, 10(7), 796—818
- [30] Guan W. L., Chen J. F., Liu J., Shi B., Yao H., Zhang Y. M., Wei T. B., Lin Q., *Coordin. Chem. Rev.*, **2024**, 507, 215717
- [31] Wen J., Jiang S., Wang J., Li X., Bi Z., Jin Y., Fan L., Wang L., Wu Y., Gan F., *Polymer*, **2023**, 278, 126006
- [32] Gong G. F., Chen Y. Y., Zhang Y. M., Fan Y. Q., Zhao Q., An J. N., Yao H., Wei T. B., Lin Q., *ACS Sustainable Chem. Eng.*, **2020**, 8(15), 5831—5836
- [33] Liu Y., Chen X., Liu X., Guan W., Lu C., *Chem. Soc. Rev.*, **2023**, 52(4), 1456—1490
- [34] Guo C., Sedgwick A. C., Hirao T., Sessler J. L., *Coordin. Chem. Rev.*, **2021**, 427, 213560
- [35] Liu Z., Liu Y., *Chem. Soc. Rev.*, **2022**, 51(11), 4786—4827
- [36] Qu D. H., Wang Q. C., Zhang Q. W., Ma X., Tian H., *Chem. Rev.*, **2015**, 115(15), 7543—7588
- [37] Hua B., Shao L., Li M., Liang H., Huang F., *Acc. Chem. Res.*, **2022**, 55(7), 1025—1034
- [38] Lu W., Si M., Le X., Chen T., *Acc. Chem. Res.*, **2022**, 55(16), 2291—2303
- [39] Zhu G., Zhang Q., Peng B., Liu S., Lin C., Kuehne A. J. C., Cheng M., Shi F., *Supramol. Mater.*, **2025**, 4, 100099
- [40] Mohammadi-Jorjafki M., Babazadeh-Mamaqani M., Khalilzadeh R., Roghani-Mamaqani H., Hoogenboom R., Wang F., *Prog. Polym. Sci.*, **2025**, 166, 101986
- [41] Xu S., Wang M., Liu H., Li J., Deng R., Ji X., *Sci. China Chem.*, **2025**, 68, 4326—4337
- [42] Hou Y., Zhang Z., Zhang M., *Acc. Chem. Res.*, **2025**, 58(10), 1644—1656
- [43] Xu J., Deng S., Wei P., *J. Am. Chem. Soc.*, **2024**, 146(49), 34176—34187
- [44] Li Z., Ji X., Xie H., Tang B. Z., *Adv. Mater.*, **2021**, 33(33), 2100021
- [45] Zhang H., Li J., Hu Z., Ji X., *Chin. J. Chem.*, **2024**, 42(22), 2699—2704
- [46] Chen S., Zhang K., Li Z., Wu Y., Zhu B., Zhu J., *Supramol. Mater.*, **2023**, 2, 100032
- [47] Ji X., Ahmed M., Long L., Khashab N. M., Huang F., Sessler J. L., *Chem. Soc. Rev.*, **2019**, 48(10), 2682—2697
- [48] Chen L., You W., Wang J., Yang X., Xiao D., Zhu H., Zhang Y., Li G., Yu W., Sessler J. L., Huang F., *J. Am. Chem. Soc.*, **2024**, 146(1), 1109—1121
- [49] Zhang H., Liu H., Hu Z., Ji X., *Supramol. Mater.*, **2022**, 1, 100018
- [50] Li Q., Quan X., Xu S., Hu Z., Hu R., Li G., Han B., Ji X., *Small*, **2025**, 21(3), 2408037
- [51] Wild A., Winter A., Schlütter F., Schubert U. S., *Chem. Soc. Rev.*, **2011**, 40(3), 1459—1511

- [52] Liu Y., Liu Y., Zhao J., Wang W., Liu G., Zhao X., Wang Y., Deng J., Yue C., Yang L., Shi X., Zhang Z., Yu W., Yan X., *Macromolecules*, **2024**, 57(19), 9323—9333
- [53] Li G., Zhou Z., Yuan C., Guo Z., Liu Y., Zhao D., Liu K., Zhao J., Tan H., Yan X., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2020**, 59(25), 10013—10017
- [54] Li Y., Huang F., Stang P. J., Yin S., *Acc. Chem. Res.*, **2024**, 57(8), 1174—1187
- [55] Zhang R., Li R., Huang F., Zhang M., *Prog. Polym. Sci.*, **2023**, 141, 101680
- [56] Jeyakkumar P., Liang Y., Guo M., Lu S., Xu D., Li X., Guo B., He G., Chu D., Zhang M., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2020**, 59(35), 15199—15203
- [57] Wang P., Miao X., Meng Y., Wang Q., Wang J., Duan H., Li Y., Li C., Liu J., Cao L., *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2020**, 12(20), 22630—22639
- [58] Li X., Gong J. P., *Nat. Rev. Mater.*, **2024**, 9(6), 380—398
- [59] Wu Y., Qu J., Zhang X., Ao K., Zhou Z., Zheng Z., Mu Y., Wu X., Luo Y., Feng S. P., *ACS Nano*, **2021**, 15(8), 13427—13435
- [60] Zhang Y., Cai C., Li F., Tan X., Li Q., Ni X., Dong S., *Mater. Horiz.*, **2024**, 11(22), 5641—5649
- [61] Zhuo S., Liang Y., Wu Z., Zhao X., Han Y., Guo B., *Mater. Horiz.*, **2024**, 11(1), 37—101
- [62] Wang H., Zhu C. N., Zeng H., Ji X., Xie T., Yan X., Wu Z. L., Huang F., *Adv. Mater.*, **2019**, 31(12), 1807328
- [63] Duan Q., Li X., Wu Z., Lin S., Zeng R., Xiao T., *Macromol. Rapid Comm.*, **2025**, 46(3), 2400752
- [64] Duan Q., Chen D., Zhang Q., Lin S., Zeng R., Xiao T., *ChemNanoMat*, **2025**, 11(1), e202400501
- [65] He Q., Vargas-Zúñiga G. I., Kim S. H., Kim S. K., Sessler J. L., *Chem. Rev.*, **2019**, 119(17), 9753—9835
- [66] Xue M., Yang Y., Chi X., Yan X., Huang F., *Chem. Rev.*, **2015**, 115(15), 7398—7501
- [67] Fu H. G., Chen Y., Liu Y., *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2019**, 11(17), 16117—16122
- [68] Lu C., Zhang M., Tang D., Yan X., Zhang Z., Zhou Z., Song B., Wang H., Li X., Yin, S., Sepelhrpour H., *J. Am. Chem. Soc.*, **2018**, 140(24), 7674—7680
- [69] Ji X., Yao Y., Li J., Yan X., Huang F., *J. Am. Chem. Soc.*, **2013**, 135(1), 74—77
- [70] Wang H., Ji X., Ahmed M., Huang F., Sessler J. L., *J. Mater. Chem. A*, **2019**, 7(4), 1394—1403
- [71] Jie K., Zhou Y., Ji X., *Polym. Chem.*, **2015**, 6(2), 218—222
- [72] Ji X., Jie K., Zimmerman S. C., Huang F., *Polym. Chem.*, **2015**, 6(11), 1912—1917
- [73] Wang H., Jones L. O., Zhao T., Hwang I., Lynch V. M., Khashab N. M., Schatz G. C., Page Z. A., Sessler J. L., *Chem. Sci.*, **2023**, 14(15), 4120—4125
- [74] Han W., Tian H., Qiang T., Wang H., Wang P., *Chem. Eur. J.*, **2024**, 30(12), e202303569
- [75] Crini G., *Chem. Rev.*, **2014**, 114(21), 10940—10975
- [76] Webber M. J., Langer R., *Chem. Soc. Rev.*, **2017**, 46(21), 6600—6620
- [77] Zhou X., Zhang H., Liu Y., *Chem. Sci.*, **2024**, 15(44), 18259—18271
- [78] Balli M. V., Biedermann F., Prodi L., Picchetti P., *Chem. Soc. Rev.*, **2025**, 54(17), 7769—7869
- [79] Han W., Liu Z., Wang S., Ji Y., Zhang X., *ChemistrySelect*, **2020**, 5(7), 2300—2305
- [80] Yang Y., Liu S., Liu H., Li Q., Zhang H., Hu Z., Lu X., Ji X., *Giant*, **2022**, 11, 100112
- [81] Li Q., Yu Z., Redshaw C., Xiao X., Tao Z., *Chem. Soc. Rev.*, **2024**, 53(7), 3536—3560
- [82] Liu J. X., Chen K., Redshaw C., *Chem. Soc. Rev.*, **2023**, 52(4), 1428—1455
- [83] Bhaumik S. K., Biswas R., Banerjee S., *Chem. Eur. J.*, **2021**, 16(16), 2195—2210
- [84] Bai H., Liu Z., Zhang T., Du J., Zhou C., He W., Chau J. H. C., Kwok R. T. K., Lam J. W. Y., Tang B. Z., *ACS Nano*, **2020**, 14(6), 7552—7563
- [85] Li Y., Li Q., Miao X., Qin C., Chu D., Cao L., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2021**, 60(12), 6744—6751
- [86] Kato K., Fa S., Ohtani S., Shi T. h., Brouwer A. M., Ogoshi T., *Chem. Soc. Rev.*, **2022**, 51(9), 3648—3687
- [87] Chen J., Zhang Y., Meng Z., Guo L., Yuan X., Zhang Y., Chai Y., Sessler J. L., Meng Q., Li C., *Chem. Sci.*, **2020**, 11(24), 6275—6282
- [88] Zhang Z. Y., Li C., *Acc. Chem. Res.*, **2022**, 55(6), 916—929
- [89] Wu J. R., Wu G., Yang Y. W., *Acc. Chem. Res.*, **2022**, 55(21), 3191—3204
- [90] Sheng L., Liu H., Hu Z., Ji X., *Chem. Eur. J.*, **2023**, 29(42), e202300990
- [91] Zhang M., Cheng Y., Zhang T., Liang B., Wei X., Wang P., Xia D., Yan X., *Aggregate*, **2024**, 5(5), e608
- [92] Hu X. Y., Xiao T., Lin C., Huang F., Wang L., *Acc. Chem. Res.*, **2014**, 47(7), 2041—2051
- [93] Li S. L., Xiao T., Lin C., Wang L., *Chem. Soc. Rev.*, **2012**, 41(18), 5950—5968
- [94] Kim Cuc T. T., Nhien P. Q., Khang T. M., Chen H. Y., Wu C. H., Hue B. T. B., Li Y. K., Wu J. I., Lin H. C., *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2021**, 13(17), 20662—20680
- [95] Li W., Zhang H., Lu W., Zhang Y., Zheng T., Yang G., Chen T., *Adv. Optical Mater.*, **2023**, 11(8), 2202738

(Ed.: W, K, M)