

引用本文: 何秋婷, 薛芳芳, 李婉冰, 齐玉, 王彬敏, 王鸿. 圆偏振发光离子液体共聚物的制备及其性能研究 [J]. 离子交换与吸附, 2026, 42(1): 1-8.

Citation: HE Qiu-ting, XUE Fang-fang, LI Wan-bing, QI Yu, WANG Bin-min, WANG Hong. Preparation and Properties of Circularly Polarized Luminescent Ionic Liquid Copolymer [J]. Ion Exchange and Adsorption, 2026, 42(1): 1-8.

· 研究论文 ·

文章编号: 1001-5493(2026)01-0001-08

DOI: 10.16026/j.cnki.ica.2026010001

圆偏振发光离子液体共聚物的制备及其性能研究*

何秋婷, 薛芳芳, 李婉冰, 齐玉, 王彬敏, 王鸿**

(南开大学化学学院, 功能高分子材料教育部重点实验室, 天津 300071)

摘要: 圆偏振有机余辉材料具有独特的手性光学特性与持续发光能力, 在三维显示、信息存储与加密、手性光电器件等领域展现出良好的应用潜力。文章通过引入轴向手性离子液体与丙烯酰胺 (AM) 共聚, 制备并优化了系列具有圆偏振余辉特性的手性离子液体共聚物。实验结果表明, R-PAMVIm BNDHP-1% 和 S-PAMVIm BNDHP-1% 薄膜表现出优异的圆偏振发光性能和持续约 6 s 的绿色超长余辉, 其磷光寿命分别为 1.02 s 和 1.20 s, 发光不对称因子分别达到 2.09×10^{-3} 和 -2.52×10^{-3} 。基于其良好的余辉特性, 该材料被成功应用于对映体识别研究。在 302 nm 紫外灯照射下, 可实现 D/L-组氨酸和 D/L-苯乳酸的可视化鉴别。本研究不仅成功开发了一种简便高效的手性识别材料, 还为设计具有多级信息处理功能和手性感性性能的新型光学材料提供了新思路。

关键词: 手性离子液体共聚物, 圆偏振发光, 室温磷光, 手性识别

中图分类号: O635 **文献标志码:** A

1 前言

圆偏振发光 (CPL) 材料在三维显示^[1-2]、生物传感^[3-4]、光学防伪与信息加密^[5-6]等领域具有广泛的应用前景。然而, 随着光学信号处理需求日益复杂化, 传统 CPL 材料因效率低、寿命短等缺陷, 其应用范围受到极大的限制^[7]。为此, 研究者们致力于开发新型 CPL 材料。其中, 圆偏振有机余辉 (CPOA) 材料因其超长余辉、优异的稳定性与潜在的手性发光能力, 成为光学材料研究的前沿领域。

轴向手性分子因其刚性共轭骨架和受限旋转特性, 能够在不同的物理化学环境下稳定存在, 并且通过分子堆积、自组装、电子结构调控等机制有效放大手性光学信号, 被认为是 CPL 材料的理想候选体^[8-9]。2021 年, Gu 等^[10]通

过将手性联萘衍生物单体与丙烯酸共聚制备得到 2 对无定形聚合物材料, 该材料不仅表现出黄色余辉特性, 还实现了高效的圆偏振发光, 其最大磷光效率和手性不对称因子分别高达 30.6% 和 9.4×10^{-3} 。该研究成功实现了多重信息加密功能, 展示了 CPL 材料在信息处理领域的潜在应用。2024 年, Wei 等^[11]开发了一种共掺杂策略, 利用手性萘基磷酸衍生物作为能量和手性转移供体, 荧光染料罗丹明 B 和聚乙烯醇则分别作为受体和聚合物基质, 实现了多色圆偏振余辉的可控调节。近期, Zhang 等^[12]通过将具有 CPL 特性的共轭二萘酚衍生物 (BINAP) 与刚性胆酸 (CLA) 基质结合, 制备了高亮度、长寿命的圆偏振磷光材料。这些材料不仅在强酸、强碱、有机溶剂等极端条件下表现出优异的稳定性, 还能够在长期储存中维持稳定的发光性能, 在

* 收稿日期: 2025-03-09

基金项目: 国家自然科学基金面上项目 (项目号 52373008)。

作者简介: 何秋婷 (1997—), 硕士研究生。

**通信作者: 王鸿, E-mail: hongwang1104@nankai.edu.cn。

信息加密、高分辨率余辉成像和3D余辉建模等领域展现了广阔的应用前景。然而,如何利用联萘衍生物开发具有超长寿命且表现出CPL特性的有机材料仍然是一个巨大的挑战^[13]。

聚离子液体(PIL)作为一种兼具离子液体与聚合物特性的功能性聚电解质,具有独特的电荷特性、离子导电性、优异的热稳定性和化学稳定性^[14-15],基于PIL的室温磷光(RTP)材料近年来得到了广泛开发并实现了诸多应用。例如,Zhang等^[16]通过协同聚合反应与主客体络合作用策略,将具有配位功能的4-苯基吡啶盐衍生物单体与丙烯酰胺(AM)共聚,制备了一种能够发射绿色余辉的聚合物,其磷光寿命为2.46 s,并通过与葫芦脲的络合进一步延长至2.81 s,基于此寿命差异实现了数字和字符的多重加密。Huang等^[17]则提出了在聚合物骨架中加入磷光转子的简便策略,将AM与季磷盐离子液体单体共聚制备了一系列RTP聚合物材料,这些材料在不同波长激发下表现出颜色可调的长余辉发光特性。然而,到目前为止,通过简单有效的方法将联萘衍生物与离子液体结合制备具有高性能的CPOA材料仍然很少被报道。

本研究选用AM与非磷光联萘基手性离子液体单体,以简单、高效、环保的共聚策略,成功制备了一系列手性离子液体共聚物。得益于阴离子联萘衍生物固有的轴手性特性,通过手性诱导使共聚物显示圆偏振发光性能。同时,聚丙烯酰胺丰富的氢键作用可以通过有效促进系间窜越(ISC)过程和屏蔽猝灭剂来增强磷光发射。通过优化共聚比例得到的R-PAMVIm BNDHP-1%和S-PAMVIm BNDHP-1%薄膜具有持续约6 s的绿色超长余辉,其磷光寿命分别为1.02 s和1.20 s,发光不对称因子分别达到 2.09×10^{-3} 和 -2.52×10^{-3} ,展现出优异的圆偏振余辉性能。进一步,通过将不同手性客体分子掺入R-PAMVIm BNDHP-1%薄膜进行手性识别研究。结果表明,手性客体分子可以通过聚合物膜的RTP颜色和寿命差异被高效识别。基于这些独特的性能优势,该材料体系在手性识别和信息加密等领域展现出良好的应用前景。

2 实验部分

2.1 试剂和仪器

试剂:1-乙炔基咪唑(Aldrich,99%)、偶氮

二异丁腈(AIBN,Aldrich,98%)、R-1,1'-联萘基-2,2'-磷酸酯(R-BNDHP,Heowns,98%)、S-1,1'-联萘基-2,2'-磷酸酯(S-BNDHP,Heowns,99%)、丙烯酰胺(AM,Innochem,99%)、D-组氨酸(Heowns,99%)、L-组氨酸(Heowns,99%)、D-苯乳酸(Heowns,98%)、L-苯乳酸(Heowns,99%)、氘代二甲基亚砷(DMSO-d₆,D 99.9 atom%)、氘水(D₂O,D 99.8 atom%)。所有试剂均购于商业公司,未经进一步纯化直接使用。实验用水均为去离子水。

仪器:核磁共振波谱仪(AVANCE III 400 MHz,Bruker),用于表征核磁共振氢谱(¹H NMR)及碳谱(¹³C NMR);紫外-可见光谱仪(Evolution 220,ThermoFisher);圆二色光谱仪(J-810,JASCO);圆偏振光谱仪(CPL-300,JASCO);稳态瞬态荧光光谱仪(FS5,Edinburgh Instruments),用于表征荧光光谱(PL,测试条件为激发波长300 nm、激发狭缝宽度1 nm、发射狭缝宽度1 nm)、磷光光谱(DL,测试条件为激发波长300 nm、延迟时间1 ms)和磷光寿命衰减曲线。实验中展示的照片使用Xiaomi 12X手机拍摄。

2.2 合成方法

2.2.1 R/S-(3-H-乙炔基咪唑鎓)(1,1'-联萘基-2,2'-磷酸酯盐)(R/S-VIm BNDHP)单体的合成

R-VIm BNDHP的合成(合成路线如图1所示):在250 mL容量瓶中,将R-BNDHP(10 g,28.7 mmol)分散于50 mL甲醇中,缓慢滴加1-乙炔基咪唑(3.2 g,34.5 mmol),室温搅拌1 h,得到黄色黏稠液体。随后,将反应混合物滴入过量无水乙醚中,析出大量白色沉淀。待沉淀完全析出,收集沉淀,经甲醇/无水乙醚重结晶3次,在45 °C真空干燥,得到纯产物(12.57 g,产率99%)。产物结构通过¹H NMR、¹³C NMR表征。¹H NMR(400 MHz,ppm,DMSO-d₆): δ 9.08(s,1H),8.11~7.97(m,5H),7.58~7.42(m,5H),7.35~7.18(m,5H),5.86(dd,1H),5.26(dd,1H)。¹³C NMR(101 MHz,ppm,DMSO-d₆): δ 149.95,149.86,135.13,132.37,131.00,130.63,129.25,128.92,126.77,126.55,125.23,122.72,122.69,122.17,122.15,121.78,118.60,107.98。

S-VIm BNDHP的合成(合成路线如图1所示):与R-VIm BNDHP合成类似,在250 mL容量瓶中,将S-BNDHP(10 g,28.7 mmol)分散于

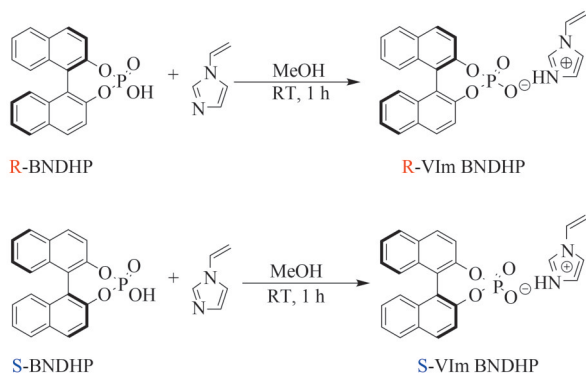


图1 R/S-(3-H-乙烯基咪唑鎓)(1,1'-联萘基-2,2'-磷酸酯盐)(R/S-VIm BNDHP)的合成路线。

Figure 1 Synthesis route of R/S-(3-H-vinylimidazolium)(1,1'-binaphthyl-2,2'-diyl hydrogenphosphate)(R/S-VIm BNDHP).

50 mL 甲醇中, 缓慢滴加 1-乙烯基咪唑 (3.2 g, 34.5 mmol), 室温搅拌 1 h, 得到黄色黏稠液体。随后, 将反应混合物滴入过量无水乙醚中, 析出大量白色沉淀。待沉淀完全析出, 收集沉淀, 经甲醇/无水乙醚重结晶 3 次, 在 45 °C 真空干燥, 得到纯产物 (12.57 g, 产率 99%)。产物结构通过 ^1H NMR、 ^{13}C NMR 表征。 ^1H NMR (400 MHz, ppm, DMSO-d_6): δ 9.07 (s, 1H), 8.12~7.97 (m, 5H), 7.59~7.41 (m, 5H), 7.36~7.18 (m, 5H), 5.85 (dd, 1H), 5.26 (dd, 1H)。 ^{13}C NMR (101 MHz, ppm, DMSO-d_6): δ 149.92, 149.83, 135.18, 132.34, 130.98, 130.59, 129.31, 128.92, 126.77, 126.53, 125.22, 122.71, 122.68, 122.12, 122.09, 121.86, 118.64, 108.05。

2.2.2 聚(丙烯酰胺-(R/S)-(3-H-乙烯基咪唑鎓)(1,1'-联萘基-2,2'-磷酸酯盐))(R/S-PAMVIm

BNDHP)共聚物的合成

R-PAMVIm BNDHP 的合成(合成路线如图 2 所示): 首先, 将 R-VIm BNDHP(0.25 g)、AM (4 g) 和 AIBN (0.093 g) 溶于 DMSO (50 mL) 中。然后, 通过冷冻-泵-解冻程序对溶液进行 3 次脱氧, 在氮气保护下 80 °C 反应 24 h。反应结束后, 将混合物滴入四氢呋喃中沉淀, 过滤并收集粗产物。最后, 将粗产物溶于水, 水相透析 2 d, 经旋蒸浓缩、冷冻干燥后得到白色聚合物粉末 (3.80 g, 产率 89.4%)。产物结构通过 ^1H NMR 表征, 如图 3(a) 所示, 证实了共聚物的成功合成。

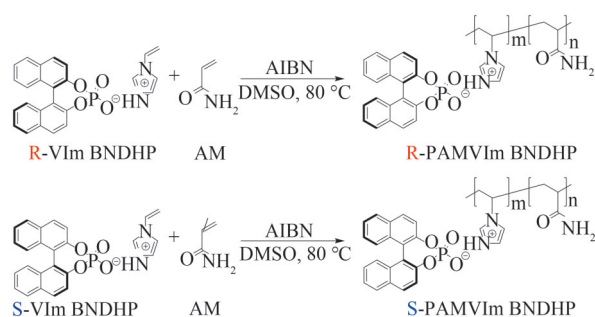


图2 R/S-PAMVIm BNDHP 共聚物的合成路线。

Figure 2 Synthetic route of R/S-PAMVIm BNDHP copolymers.

S-PAMVIm BNDHP 的合成(合成路线如图 2 所示): 与 R-PAMVIm BNDHP 合成类似, 将 S-VIm BNDHP (0.25 g)、AM (4 g) 和 AIBN (0.093 g) 溶于 DMSO (50 mL) 中, 最终得到白色聚合物粉末 (3.68 g, 产率 86.6%)。产物结构通过 ^1H NMR 表征, 如图 3(b) 所示, 证实了共聚物的成功合成。

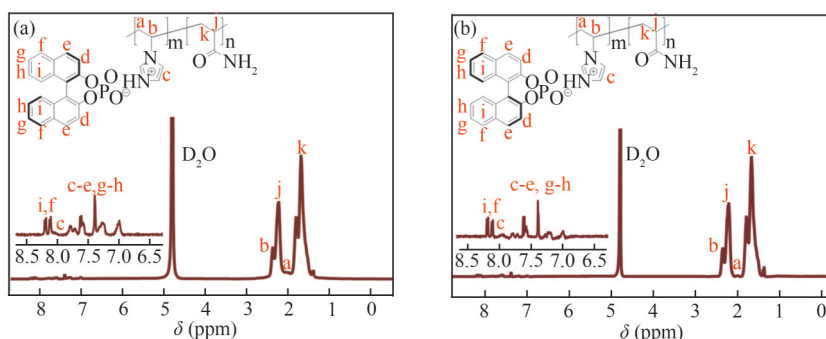


图3 (a) R-PAMVIm BNDHP 和 (b) S-PAMVIm BNDHP 在 D_2O 中的 ^1H NMR。

Figure 3 ^1H NMR spectrum of (a) R-PAMVIm BNDHP and (b) S-PAMVIm BNDHP in D_2O .

2.3 薄膜的制备

首先, 将 R/S-PAMVIm BNDHP (0.5 g) 溶解

于去离子水 (5 mL) 中。随后, 通过超声处理使其形成均匀透明的溶液。最后, 采用滴铸法将

溶液浇铸于玻璃基板上, 在 70 °C 下烘干, 制备得到透明的聚合物薄膜用于后续表征。

2.4 手性识别

首先, 将适量的 R-PAMVIm BNDHP、S-PAMVIm BNDHP 或手性对映体 (D/L-苯乳酸、D/L-组氨酸) 分别溶解于去离子水中, 制备高浓度的储备溶液。随后, 精确量取上述储备溶液, 配制出含有 1% D/L-苯乳酸或 1% D/L-组氨酸的 R/S-PVIm BNDHP 溶液。最后, 通过滴铸法将该溶液均匀涂覆于玻璃基底上, 在 70 °C 下完全去除残留溶剂, 得到透明薄膜。实时记录薄膜的磷光变化。

3 结果与讨论

3.1 薄膜的光物理性质

AM 和 R/S-VIm BNDHP 的共聚比例对手性薄膜的光物理性质有显著影响。为得到具有最佳发光性能的手性薄膜, 合成了一系列 R/S-VIm BNDHP 单体含量不同的手性离子液体共聚物 (记为 R/S-VIm BNDHP- x , x 表示 R/S-VIm BNDHP 单体摩尔含量, 分别为 0.1%、0.5%、1%、2%、4%), 并系统表征了相应薄膜的光物理性质。图 4(a)~(b) 所示为不同共聚比例 R/S-PAMVIm BNDHP 薄膜的荧光光谱, 其最大荧光发射峰值位于 380 nm 处, 对应于蓝光发射。随着手性发光单体共聚比例的增加, 荧光强度呈现先增强后减弱的趋势, R/S-PAMVIm BNDHP-1% 薄膜的荧光强度最强。图 4(c)~(d) 所示为不同共聚比例 R/S-PAMVIm BNDHP 薄膜的磷光光谱, 其峰型相似, 均在约 500 nm 和 533 nm 处出现最大磷光发射峰, 对应于绿色余辉。随着共聚比例的增加, 磷光强度同样呈现先增强后减弱的趋势, 其中 R/S-PAMVIm BNDHP-1% 薄膜的磷光强度最强。此外, 测试了 R/S-PAMVIm BNDHP- x 薄膜在 533 nm 处的磷光寿命 (图 4(e)~(f))。随着共聚比例的增加, 磷光寿命从 1.21 s (R-PAMVIm BNDHP-1%) 和 1.30 s (S-PAMVIm BNDHP-1%) 分别缩短至 0.92 s (R-PAMVIm BNDHP-4%) 和 0.94 s (S-PAMVIm BNDHP-4%)。

以上发光强度和磷光寿命的变化是由手性联萘与 AM 的共聚比例不同导致的。当手性联萘含量过高时, 聚合物内部的手性联萘分子过度堆积会引起发光猝灭, 导致整体发光强度显著降

低; 同时, 由于对磷光体的限制减少, 发光寿命会大幅缩短。当手性联萘含量过低时, 聚合物中发光基团的密度显著减少, 虽然分布均匀且能获得较长寿命, 但会导致单位面积的发光强度不足, 引起总强度偏低^[6]。基于以上分析, 尽管较低的共聚比例能够实现更长的磷光寿命, 但考虑到其更强的发射, 确定 R/S-PAMVIm BNDHP-1% 的共聚比例为最优比例。R-PAMVIm BNDHP-1% 和 S-PAMVIm BNDHP-1% 薄膜在 302 nm 紫外照射下显示蓝色荧光, 移去光源后显示出长达 6 s 的绿色余辉 (图 4(g)), 其磷光寿命分别达到 1.02 s 和 1.20 s (图 4(e)~(f))。

通过紫外-可见吸收光谱对薄膜的分子内电子跃迁行为进行表征, 以分析聚合物的发光来源。如图 5(a) 所示, 薄膜的吸收光谱显示, 在 280 nm 以下存在 $\pi-\pi^*$ 跃迁吸收带, 在 280~350 nm 范围内存在 $n-\pi^*$ 跃迁吸收带, 表明联萘组分是主要的吸收和发光单元^[18]。圆二色光谱 (CD) 是研究分子和超分子手性构象的重要工具, 通过固态 CD 表征薄膜的基态手性。如图 5(b) 所示, R/S-PAMVIm BNDHP 的 CD 呈镜像谱带, 表明二者是一对对映异构体。对于共聚比例为 R/S-PAMVIm BNDHP- x ($x=0.1\% \sim 2\%$) 的薄膜, 在 230~290 nm 和 290~350 nm 的宽波长范围内交替出现正/负科顿效应, 其峰位与薄膜的紫外-可见吸收带吻合, 这归因于相邻萘基中 $\pi-\pi^*$ 电子跃迁的耦合。随着共聚比例的提高, CD 信号逐渐增强。然而, 当共聚比例增至 4% 时, CD 信号显著减弱, 仅在 290~350 nm 范围可检测到明显信号。这种现象可能归因于过高的手性组分比例导致 $\pi-\pi$ 堆积增强, 进而显著影响了分子间的相互作用。

CD 主要用于表征手性聚合物基态的手性。由于所制备的聚合物对映体具有强烈的荧光发射和 RTP 发射, 因此进一步通过 CPL 光谱研究了其激发态的手性特征。如图 5(c) 所示, 薄膜均显示出明显的镜像 CPL 信号, 最大发射峰位于约 380 nm 处。随着共聚比例的增加, CPL 信号强度呈现先增强后减弱的趋势, 共聚比例为 1% 的薄膜在稳态下的圆偏振信号最强。发光不对称因子 (g_{lum}) 是衡量 CPL 性能的一个重要指标, 其计算公式为:

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

式中: I_L 和 I_R 分别代表左旋和右旋圆偏振

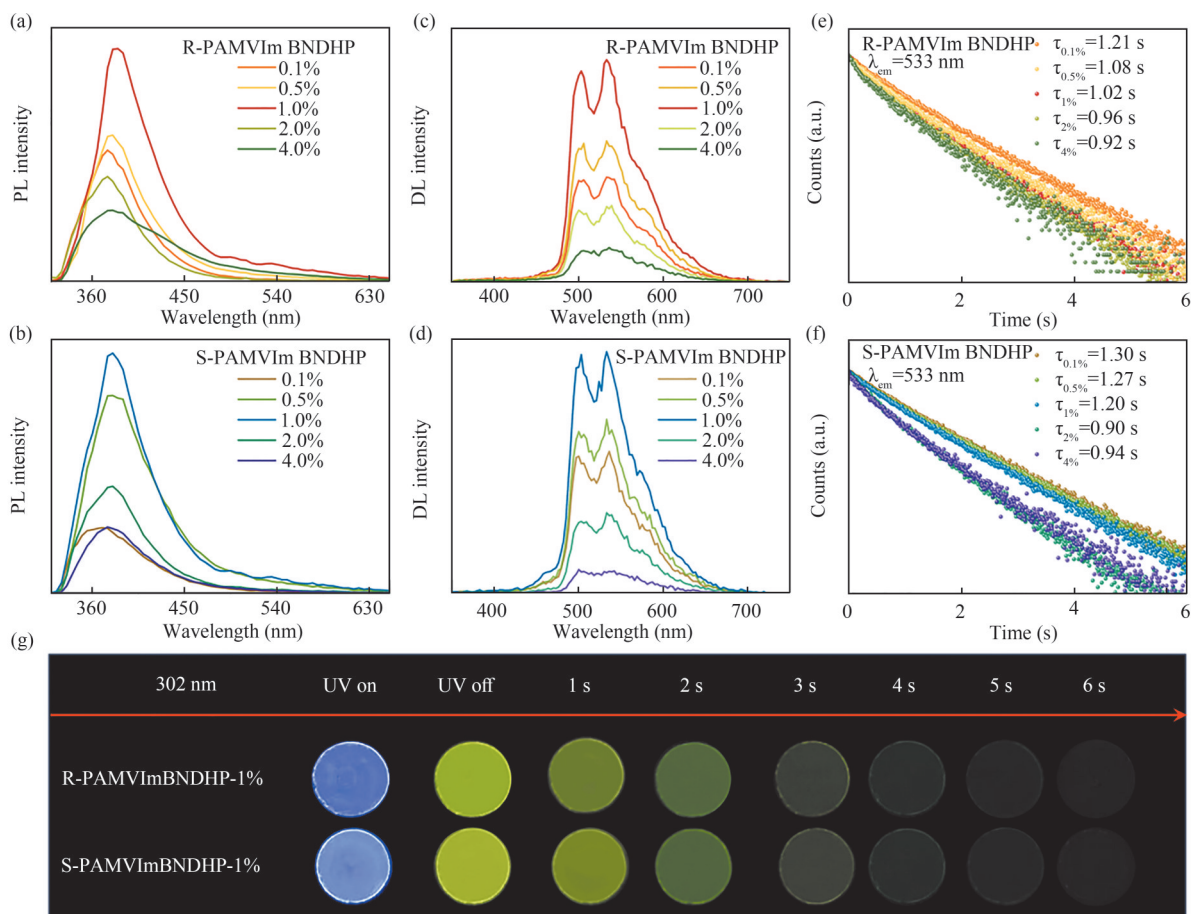


图4 共聚物的光物理性质: (a)~(b) 荧光光谱; (c)~(d) 延迟光致发光光谱; (e)~(f) R/S-PAMVIm BNDHP- x ($x=0.1\%$ ~ 4%) 薄膜的磷光寿命衰减曲线 (激发波长: 300 nm); (g) R-PAMVIm BNDHP- 1% 和 S-PAMVIm BNDHP- 1% 薄膜在 302 nm 激发光源照射下及移除后的发光照片。

Figure 4 Photophysical properties of copolymers: (a)~(b) fluorescence spectra; (c)~(d) delayed PL spectra and (e)~(f) phosphorescence lifetime decay profiles of R/S-PAMVIm BNDHP- x ($x=0.1\%$ ~ 4%) films (excitation wavelength: 300 nm); (g) luminescence photographs of R-PAMVIm BNDHP- 1% and S-PAMVIm BNDHP- 1% films taken under and after the removal of the 302 nm excitation source.

分量^[19]。

如图 5(d) 所示, R/S-PAMVIm BNDHP- 1% 薄膜的 g_{lum} 分别达到 2.09×10^{-3} 和 -2.52×10^{-3} , 具有最佳的 CPL 性能。

综上所述, 通过对不同共聚比例的 R/S-PAMVIm BNDHP 薄膜进行系统研究, 并结合其发光特性与 CPL 性能分析, 发现 R/S-PAMVIm BNDHP- 1% 具有最优的磷光性能和圆偏振发光性能。基于该比例, 进一步探索其在手性识别中的应用。

3.2 手性识别

手性识别是指鉴别和区分手性化合物的能力, 作为手性研究的核心领域之一, 它在研究手性化合物的性质、分子识别和催化反应等方面具有重要意义^[20]。随着科学技术的发展, 目

前已开发出多种用于手性识别与分离的技术, 主要包括高效液相色谱法、圆二色谱法、毛细管电泳法以及基于发光特性的荧光和磷光检测方法等。其中, 基于荧光和磷光变化的手性识别方法因高效、准确、灵敏等优势而受到广泛关注^[21]。本研究成功制备了具有优异磷光余辉特性的 R/S-PAMVIm BNDHP 薄膜材料, 并基于这一特性开展对映体识别研究。结果表明, 该材料无需复杂仪器即可实现 D/L-组氨酸和 D/L-苯乳酸对映体的可视化区分。具体而言, 当加入 D-组氨酸后, R-PAMVIm BNDHP- 1% 薄膜显示深蓝色荧光和深绿色磷光, 且磷光寿命稍短; 而加入 L-组氨酸后, 荧光和磷光颜色分别转为浅蓝色和浅绿色, 磷光寿命相对更长 (图 6(a))。

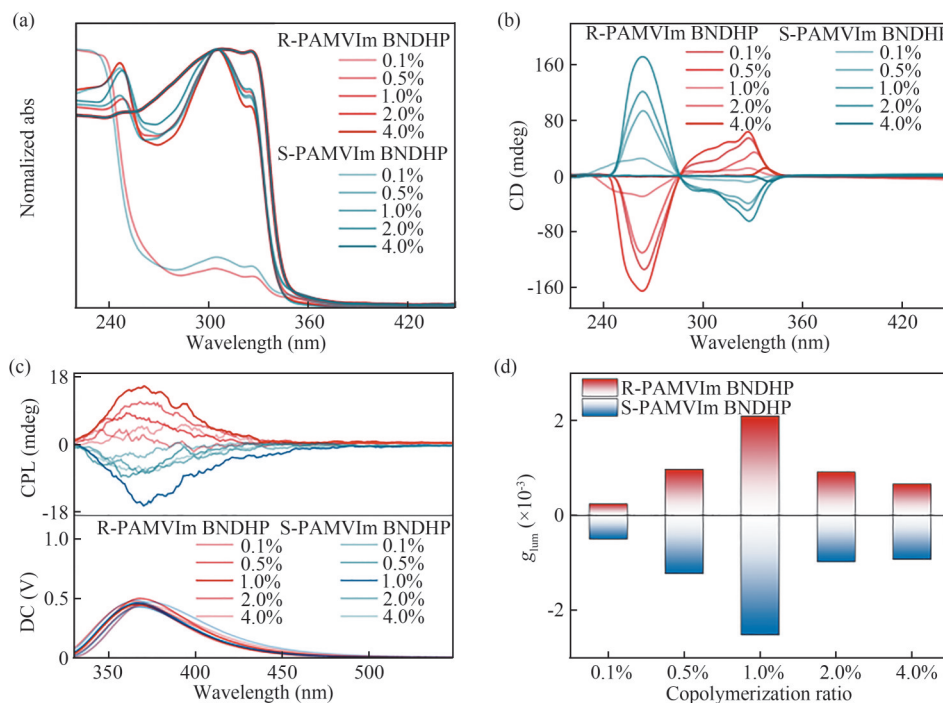


图5 R/S-PAMVIm BNDHP- x ($x = 0.1\sim 4\%$)膜的 (a) 吸收 (b) CD (c) CPL 和 (d) 对应的不对称因子 (g_{lum})。

Figure 5 (a) Absorption (b) CD (c) CPL spectra and (d) corresponding asymmetry factors (g_{lum}) of R/S-PAMVIm BNDHP- x ($x = 0.1\sim 4\%$) films.

此外, R-PAMVIm BNDHP-1% 薄膜材料对苯乳酸对映体也表现出明显的 RTP 余辉差异。如图 6(b) 所示, 加入 D-苯乳酸后, 薄膜的磷光余辉

为 0.6 s, 明显长于加入 L-苯乳酸的样品 (0.3 s), 展现出优异的对映体识别能力。这些结果进一步证明了该薄膜材料具有高效的对映体识别能力。

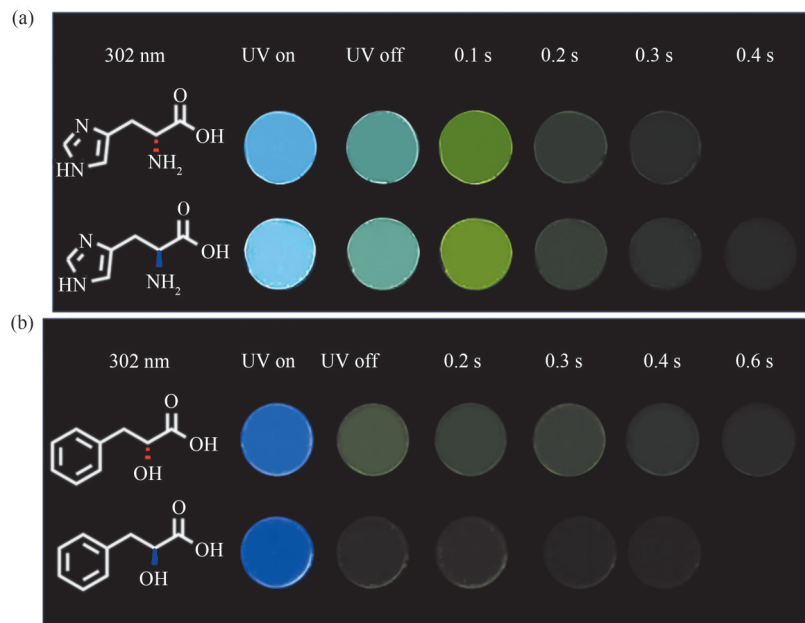


图6 含有不同对映体的 R-PAMVIm BNDHP-1% 薄膜的视觉识别行为。(a) 掺杂了 D-组氨酸 (上) 和 L-组氨酸 (下) 的薄膜的 RTP 响应。(b) 掺杂了 D-苯基乳酸 (上) 和 L-苯基乳酸 (下) 的薄膜的 RTP 余辉差异。

Figure 6 Visual-recognition behavior of R-PAMVIm BNDHP-1% films with different enantiomers: (a) RTP response of films doped with D-histidine (top) and L-histidine (bottom); (b) RTP afterglow difference of films doped with D-phenyl lactate (top) and L-phenyl lactate (bottom).

4 结 论

本文通过AM与联萘基手性离子液体共聚,利用聚合物基质抑制分子振动、旋转和相互碰撞,促进ISC和屏蔽猝灭剂来增强磷光发射,成功制备了具有圆偏振余辉特性的手性离子液体共聚物膜。综合考虑发光强度、磷光寿命和圆偏振性能,确定联萘基手性离子液体的最佳摩尔含量为1%。所得的R-PAMVIm BNDHP-1%和S-PAMVIm BNDHP-1%离子液体共聚物膜展现出绿色持久磷光和圆偏振发光特性,其磷光寿命分别为1.02 s和1.20 s,发光不对称因子(g_{lum})分别为 2.09×10^{-3} 和 -2.52×10^{-3} 。基于该材料优异的发光特性,

本研究成功开发出一种简便高效的对映体快速可视化识别方法。实验表明,在无需复杂仪器的情况下,R-PAMVIm BNDHP-1%薄膜能够通过简单的掺杂成膜实现对映体的快速鉴别。总的来说,本研究提出了一种基于AM和联萘基手性离子液体单体的共聚策略,其有效解决了传统磷光材料在发光性能与手性特性难以平衡的问题。通过深入分析共聚物的结构-性能关系,为开发具有优良光学特性和实际应用价值的圆偏振余辉发光材料提供了切实可行的设计思路。这一研究成果不仅拓展了离子液体在分子识别领域的应用,也为其在手性识别、信息安全与光学检测等多领域中的潜在应用开辟了新途径。

参考文献

- 1 Zinna F, Giovannella U, Bari L D. Highly circularly polarized electroluminescence from a chiral europium complex [J]. *Advanced Materials*, **2015**, 27(10): 1791-1795.
- 2 Sang Y, Han J, Zhao T, et al. Circularly Polarized luminescence in nanoassemblies: Generation, amplification, and application[J]. *Advanced Materials*, **2020**, 32(41): 1900110.
- 3 Brandt J R, Wang X, Yang Y, et al. Circularly polarized phosphorescent electroluminescence with a high dissymmetry factor from PHOLEDs based on a platinahelicene[J]. *Journal of the American Chemical Society*, **2016**, 138(31): 9743-9746.
- 4 Heffern M C, Matosziuk L M, Meade T J. Lanthanide probes for bioresponsive imaging[J]. *Chemical Reviews*, **2014**, 114(8): 4496-4539.
- 5 Liu Y, Gao X, Zhao B, et al. Circularly polarized luminescence in quantum dot-based materials[J]. *Nanoscale*, **2024**, 16(14): 6853-6875.
- 6 MacKenzie L E, Pal R. Circularly polarized lanthanide luminescence for advanced security inks[J]. *Nature Reviews Chemistry*, **2021**, 5(2): 109-124.
- 7 Liu J, Song Z P, Wei J, et al. Circularly polarized organic ultralong room-temperature phosphorescence with a high dissymmetry factor in chiral helical superstructures[J]. *Advanced Materials*, **2024**, 36(7): 2306834.
- 8 Huang W, Zhu Y, Zhou K, et al. Boosting circularly polarized luminescence from alkyl-locked axial chirality scaffold by restriction of molecular motions[J]. *Chemistry-A European Journal*, **2024**, 30(14): e202303667.
- 9 Wan S P, Lu H Y, Li M, et al. Advances in circularly polarized luminescent materials based on axially chiral compounds[J]. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, **2022**, 50: 100500.
- 10 Gu L, Ye W, Liang X, et al. Circularly polarized organic room temperature phosphorescence from amorphous copolymers[J]. *Journal of the American Chemical Society*, **2021**, 143(44): 18527-18535.
- 11 Wei L, Guo S, Zhang B, et al. Tuning circularly polarized afterglow color via modulation of energy and chirality transfer in Co-doped films[J]. *Advanced Functional Materials*, **2024**, 34(51): 2409681.
- 12 Zhang J, Zhang S, Sun C, et al. Highly bright pure room temperature phosphorescence for circularly polarized organic hyperafterglow[J]. *Advanced Materials*, **2025**: 2500953.
- 13 Yang Z, Xu C, Li W, et al. Boosting the quantum efficiency of ultralong organic phosphorescence up to 52% via intramolecular halogen bonding[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, **2020**, 59(40): 17451-17455.
- 14 Zhang S Y, Zhuang Q, Zhang M, et al. Poly(ionic liquid) composites[J]. *Chemical Society Reviews*, **2020**, 49(6): 1726-1755.
- 15 Qian W, Texter J, Yan F. Frontiers in poly(ionic liquid)s: Syntheses and applications[J]. *Chemical Society Reviews*,

- 2017, 46(4): 1124-1159.
- 16 Zhang Z Y, Xu W W, Xu W S, et al. A synergistic enhancement strategy for realizing ultralong and efficient room-temperature phosphorescence[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, **2020**, 59(42): 18748-18754.
- 17 Wei J, Liu C, Duan J, et al. Conformation-dependent dynamic organic phosphorescence through thermal energy driven molecular rotations[J]. *Nature Communications*, **2023**, 14(1): 627.
- 18 Zeng M, Wang W, Zhang S, et al. Enabling robust blue circularly polarized organic afterglow through self-confining isolated chiral chromophore[J]. *Nature Communications*, **2024**, 15(1): 3053.
- 19 Jhun B H, Park S Y, You Y. Molecular sensors producing circularly polarized luminescence responses[J]. *Dyes and Pigments*, **2023**, 208: 110786.
- 20 Hu M, Feng H T, Yuan Y X, et al. Chiral AIEgens-Chiral recognition, CPL materials and other chiral applications [J]. *Coordination Chemistry Reviews*, **2020**, 416: 213329.
- 21 Barman K, Islam M M, Das K S, et al. Recent advances in enantio-recognition and enantio-separation techniques of chiral molecules in the pharmaceutical field[J]. *Biomedical Chromatography*, **2025**, 39(2): e6073.

Research paper

Preparation and Properties of Circularly Polarized Luminescent Ionic Liquid Copolymer

HE Qiu-ting , XUE Fang-fang , LI Wan-bing , QI Yu , WANG Bin-min , WANG Hong *
(Key Laboratory of Functional Polymer Materials (Ministry of Education), College of Chemistry,
Nankai University, Tianjin 300071, China)

Abstract Circularly polarized organic afterglow materials with unique chiroptical properties and sustained luminescence capabilities, exhibit significant potential for applications in 3D displays, information storage and encryption, and chiroptical devices. In this study, a series of chiral ionic liquid copolymers with circularly polarized afterglow properties were prepared and optimized by introducing axially chiral ionic liquid copolymerization with acrylamide. The experimental results show that the R-PAMVIm BNDHP-1% and S-PAMVIm BNDHP-1% films exhibit excellent circularly polarized luminescence performance, sustained green ultra-long afterglow (~6 s), phosphorescence lifetimes of 1.02 s and 1.20 s, and luminescence dissymmetry factors reaching 2.09×10^{-3} and -2.52×10^{-3} , respectively. Based on their superior afterglow characteristics, these materials were successfully applied to enantiomer recognition studies. Under the irradiation of 302 nm UV lamp, the visual identification of D/L-histidine and D/L-phenyllactic acid could be achieved. This research successfully developed a simple and efficient chiral recognition material, and also provided design insights for creating new types of optical materials with multi-level information processing capabilities and chiral sensing properties.

Keywords Chiral ionic liquid copolymers, Circularly polarized light, Room temperature phosphorescence, Chiral recognition

* Corresponding author: WANG Hong, E-mail: hongwang1104@nankai.edu.cn.