

基于螺旋高分子的圆偏振发光材料

佟海旭¹, 刘 娜^{1*}, 吴宗铨^{2*}

(1. 吉林大学 药学院, 吉林 长春 130021;

2. 吉林大学 化学学院, 吉林 长春 130012)

摘要: 圆偏振发光(CPL)材料兼具光学手性与高效发光特性,被视作“下一代先进光电器件用功能材料”的核心力量。螺旋高分子材料的研究与开发为CPL领域注入了活力。如何构建高发光性能、高不对称发光因子的螺旋高分子材料是CPL研究领域的关键点。本文系统综述了基于螺旋高分子构建CPL材料的方法。同时,也对利用上述方法构建的CPL材料的应用方向进行了阐述。最后讨论了CPL材料未来的研究方向,旨在为CPL领域提供理论支撑,推动领域的发展。

关键词: 高分子; 螺旋; 手性; 圆偏振发光; 自组装

中图分类号: O482.31

文献标识码: A

DOI: 10.37188/CJL.20260072

CSTR: 32170.14.CJL.20260072

Circularly polarized luminescent (CPL) materials based on helical polymers

TONG Haixu¹, LIU Na^{1*}, WU Zongquan^{2*}

(1. The School of Pharmaceutical Sciences, Jilin University, Changchun 130021, China;

2. College of Chemistry, Jilin University, Changchun 130012, China)

* Corresponding Authors, E-mail: liuna606@jlu.edu.cn; zqw@jlu.edu.cn

Abstract: Circularly polarized luminescent (CPL) materials, which integrate intrinsic optical chirality and highly efficient luminescence, represent a core class of next-generation functional materials for advanced optoelectronic applications. The development of helical polymer materials has injected renewed vitality into the CPL field. A central challenge remains the rational construction of helical polymers featuring both high luminescence efficiency and large dissymmetry factors. This review systematically summarizes synthetic strategies for CPL-active materials based on helical polymers. The promising applications of these CPL materials are further discussed. Finally, future perspectives and research directions in this dynamic field are proposed, aiming to provide theoretical guidance and advance the development of CPL materials.

Keywords: Polymers; Helices; Chirality; Circularly polarized luminescence; Self-assembly

1 引 言

从微观层面的生物大分子,到自然界中的宏观物质,螺旋结构是贯穿生命体系与物质世界的

精妙构型。脱氧核糖核酸(DNA)的双螺旋结构承载着遗传信息,蛋白质的 α -螺旋结构维系着生命功能的正常行使;植物藤蔓、蜗牛外壳等生物形态通过螺旋结构优化空间利用效率与生存适应性;

收稿日期: XXXX-XX-XX; 修订日期: XXXX-XX-XX

基金项目: 国家自然科学基金(22571117, 52573008, 52273006, 92256201, 92356302); 吉林省科技发展计划(20240101181JC)资助项目

Supported by National Natural Science Foundation of China (22571117, 52573008, 52273006, 92256201, 92356302); Science and Technology Development Program of Jilin Province (20240101181JC)

弹簧这类典型的机械构件,同样借助螺旋结构实现能量的储存与释放^[1]。这种独特的几何构型不仅在形态上极具美感,更体现出优异的结构稳定性与能量利用效率。DNA双螺旋结构为多种人工体系的设计与合成提供了重要灵感,而螺旋结构本身亦是分子与大分子体系中至关重要的二级结构之一^[2]。与直线型结构材料相比,螺旋结构高分子材料具备独特且不可替代的性能优势。螺旋结构同时也是手性的重要表现形式,通过调控螺距、旋向等关键结构参数,结构稳定的螺旋高分子材料能够实现光学性能(如CPL)与手性功能(如不对称催化、手性分离)的精准调控,并可进一步自组装形成手性超分子结构,为纳米材料、功能器件等领域的发展提供了全新的技术途径,成为当前功能高分子领域的研究热点之一^[3-6]。Watson与Crick发现DNA的双螺旋结构,是大分子螺旋结构研究的重要转折点^[7]。20世纪后期,随着手性单体聚合技术的突破与结构表征手段的不断完善,多种人工螺旋聚合物相继被开发与报道^[8,9]。21世纪以来,螺旋高分子领域的研究重心逐步转向结构与功能的可控合成、螺旋手性的精准调控及功能化应用等核心方向。先后实现了一系列高立体选择性螺旋聚合物的可控合成,成功制备出数均分子量(M_n)可控、分子量分布(M_w/M_n)较窄的螺旋高分子材料,为其后续功能化拓展及实际应用奠定了坚实的物质基础^[10-13]。在应用探索上,螺旋聚合物被尝试用于药物递送、生物成像^[14],高选择性不对称催化^[15]、手性功能超分子的精准构筑等^[16];同时螺旋高分子在CPL、手性识别等领域的应用潜力被持续挖掘^[17]。与小分子手性化合物相比,含有大量重复单体单元的高分子材料,通常更易将分子层面的手性放大为优选的超分子螺旋手性,进而可能实现不对称因子(g_{lum})的增强或逆转^[18,19]。

传统的发光体,包括阳光、月光、照明体,是由所有可能的振动方向与光传播方向垂直构成的^[20]。目前广泛应用的传统发光材料,如荧光染料、发光二极管及无机量子点等,其发射光多为非偏振光或线偏振光,难以满足手性光学领域日益增长的应用需求^[21,22]。手性发光材料在激发态下可选择性发射左旋与右旋CPL,相较于传统线性偏振片可有效规避约50%的光能量损耗,因此CPL材料已成为当前手性发光材料领域的研究

热点与核心方向^[23,24]。依据发光机理的差异,CPL材料可简分为圆偏振荧光(CPF)材料与圆偏振磷光(CPP)材料,二者的显著区别是发光寿命的长短。CPL材料包括镧系配合物^[25,26]、天然大分子^[27,28]、合成聚合物^[29]、手性液晶^[30,31]等。圆二色性(CD)和CPL光谱是手性发光材料光学活性的核心表征手段,其中CD光谱主要反映材料在基态时的手性特征,而CPL光谱则用于表征材料在激发态下的结构信息及手性光学性能^[32]。衡量CPL性能主要包括:荧光量子产率(Φ)衡量发光性能,表征体系受光激发后,所吸收光子以辐射跃迁形式转化为荧光光子的比例, g_{lum} 衡量手性强度,其最大绝对值为2,表示完全左旋或右旋的CPL^[33-35]。

近年来,CPL因其对眼部健康的显著益处及广阔的潜在应用前景,受到学术界与产业界的广泛关注^[36-38]。手性单元与发光团是实现CPL的两个基本元素^[39],当手性发光体系处于完全未聚集状态或单体状态时,手性单元与发光团需通过共价键紧密连接,以保障手性信息的有效传递与CPL性能的稳定实现。对于组装或聚集态体系,手性信息可通过构筑单元的不对称排列得以传递与体现^[40,41]。利用螺旋高分子的螺旋手性及其旋向调控特性,结合各类发光基元,可构筑结构多样、性能优良的CPL材料。依据构造方法的差异,基于螺旋高分子的CPL材料可分为四类(如图1所示):(1)光学活性螺旋聚合物基CPL材料:通过

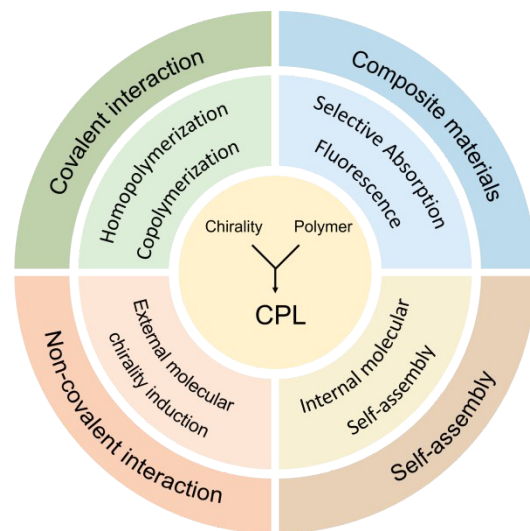


图1 基于螺旋聚合物的CPL材料的构造方法

Fig.1 Construction Methods for Helical Polymer-based CPL Materials

光学活性螺旋聚合物的均聚反应,或与含发光单元的分子进行共聚反应,借助共价键作用实现手性信息的高效传递,进而赋予材料 CPL 性能;(2)手性诱导螺旋聚合物基 CPL 材料:在外部手性环境的诱导作用下,依托氢键、 π - π 堆积等非共价相互作用完成手性传递,促使含发色团的聚合物形成稳定的手性螺旋结构,从而实现 CPL 发射;(3)自组装螺旋聚合物基 CPL 材料:在无外部手性环境的条件下,分子间自发进行组装,该自组装过程是稳定手性螺旋构象形成及材料 CPL 性能赋予的核心驱动力;(4)复合螺旋聚合物基 CPL 材料:无需外部手性环境调控,且手性单元与荧光单元之间无共价键或非共价键连接,通过螺旋聚合物的手性结构对荧光源发射的光进行选择偏振调控,最终实现圆偏振光发射。

2 CPL 材料的构建

2.1 共价相互作用:通过共价键的手性传递

构建 CPL 材料最直接且高效的策略是通过均聚或共聚反应结合手性传递效应,制备兼具发色团与手性螺旋结构的大分子材料。这一路径能将手性单元与发光单元稳定结合在分子骨架上,借助大分子刚性结构固定手性构象,实现高效的手性传递与精准调控,克服小分子材料构象不稳定、发光性能弱的缺陷^[42]。针对传统高分子手性传递效率低、发光性能不佳的问题,科研人员通过分子设计优化单体结构,取得了突破性进展。

例如, Ikai 等受天然鞣花单宁结构启发,设计了含葡萄糖连接联苯单元的二乙炔单体,与噻吩类单体通过 Sonogashira 偶联共聚得到光学活性高分子聚噻吩^[43]。该高分子在薄膜状态下因主链螺旋构象稳定,发射绿色 CPL,且通过调控共聚单体比例可优化 CPL 性能。传统荧光团存在明显的应用短板,在浓溶液及固态环境中通常会遭受聚集诱导淬灭 (ACQ) 效应,发光强度大幅衰减,极大限制了其在固态器件、生物检测等实际场景中的应用。针对这一难题, Luo 等利用聚集诱导发光 (AIE) 特性,将一种在稀溶液中无发光性能、而在聚合态下可发出显著荧光的荧光分子引入 CPL 材料体系,为解决 ACQ 效应带来的应用局限提供了有效思路^[44],四苯乙基 (TPE) 作为典型的 AIE 构建模块,已被广泛用于构建 CPL 材料^[34]。后续研究进一步验证了 AIE 单元与手性结构结合的优越性。2020 年, Lu 等制备了由含 TPE 的手性单元与

非手性炔烃单元组成的 CPL 共聚物,发现该聚合物在固态薄膜中可呈现高光致发光值的 CPL 发射,而在分散状态下则未检测到 CPL 发射^[45]。Zhang 等描述了四种手性荧光聚合物的制备方法,其中主链含有光学活性的双酚基和 TPE 基层,制备后的手性产物表现出典型的 AIE 特性^[46]。

除了单体结构设计,催化剂介导的可控聚合反应,可显著抑制聚合过程中不可逆链转移与链终止副反应,赋予聚合体系典型的活性聚合特征,实现高分子链长、手性分布的精准调控。2018 年 Zhao 等报道了以铯基化合物为催化剂,将非手性荧光乙炔单体 (DA) 与手性乙炔单体 (R-SA/S-SA) 按固定的摩尔比共聚, SA 与 DA 的摩尔比为 7:3,所得共聚物 (命名为 P73) (图 2(a)),表现出优异的光学活性和 CPL 能力, R-P73 的 $|g_{lum}|$ 最大值为 0.136, S-P73 的 $|g_{lum}|$ 最大值为 0.264 (图 2(b)~(e))^[47]。(R-SA/S-SA) 在实现 CPL 工艺中不仅为 CPL 材料提供螺旋手性还有效抑制荧光基团的 ACQ 效应。2021 年, Liu 等以高活性炔-Pd(II) 为催化剂,引发大分子单体的末端苯基异腈聚合。调控大分子单体与催化剂的比例,实现主链聚合度的可控调节,得到结构明确、分散度低 ($M_w/M_n < 1.25$) 的瓶刷聚合物^[48]。手性大分子单体诱导主链形成单一螺旋结构,进而产生与螺旋手性对应的 CPL 信号。CPL 强度和 $|g_{lum}|$ 随主链聚合度 (DP) 增加而增强, DP ≥ 91 时 $|g_{lum}|$ 达到最大值 3.38×10^{-3} 。

传统 CPL 材料在水相环境中稳定性较差,水分子通过强氢键作用破坏聚合物链的螺旋手性构象,致使水相 CPL 活性材料极少被报道。Duan 等成功制备了具有 CPL 性能的聚乙炔,引入亲水性氨基酸片段,通过大幅提升聚合物水溶性以及水相分散性,避免因聚集导致荧光淬灭或构象破坏。在水溶液中无 CD 信号和 CPL 活性,加入金属离子后,由于聚合物侧链含氨基、酰胺基等基团,为金属离子的配位提供位点,与金属离子配位后聚合物侧基之间的立体位阻增大,从无规线圈转变为螺旋结构。金属离子诱导的 CD 与 CPL 信号得以实现,源于手性放大效应与反向易化效应 (AEE),二者均由收缩的顺式螺旋骨架所赋予。诱导聚乙炔在水溶液与薄膜中 $|g_{lum}|$ 的值分别为 10^{-3} 和 10^{-2} 量级^[49]。

上述共聚物为 CPL 材料的设计提供了重要参

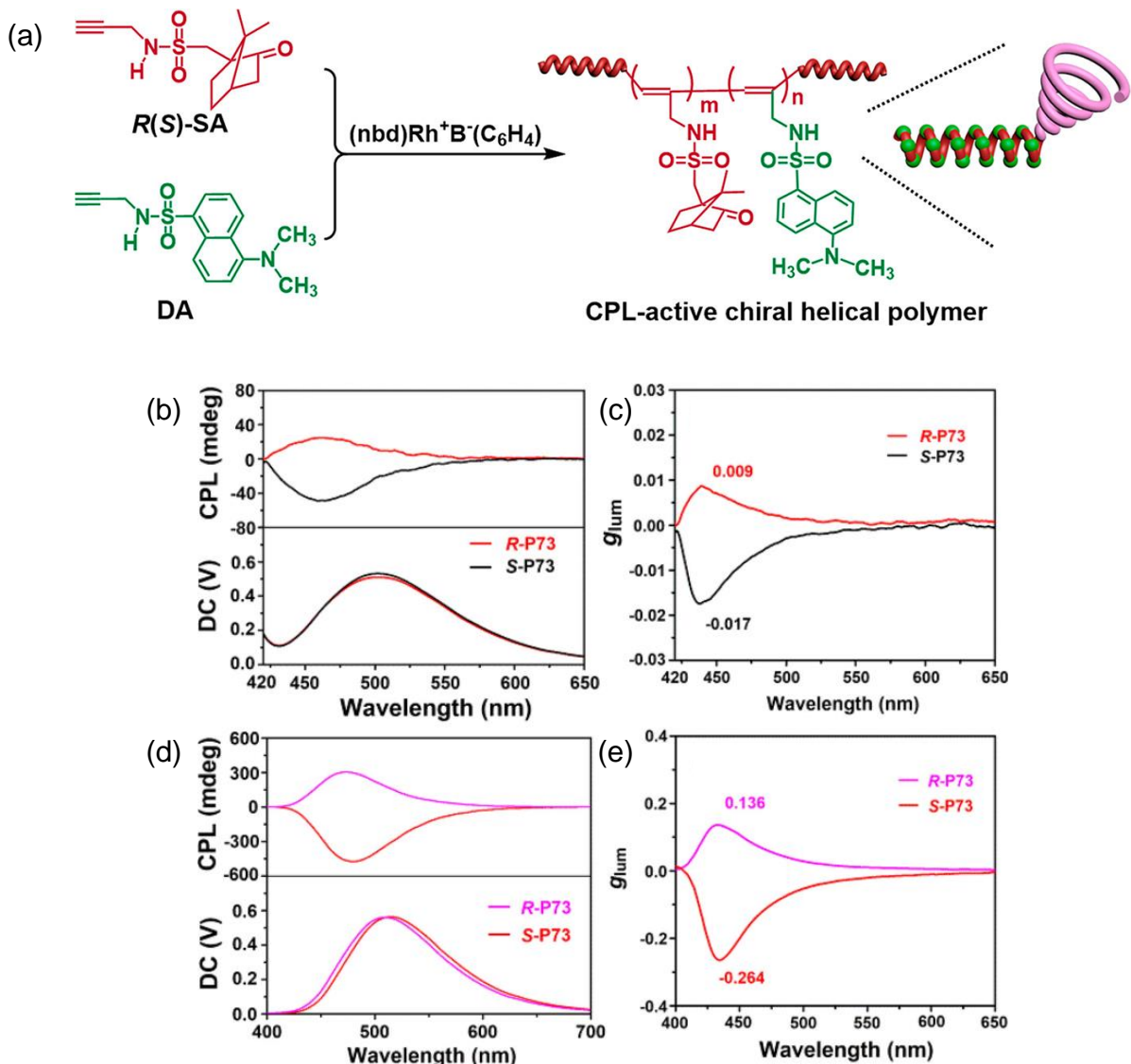


图2 (a)制备具有CPL性能的荧光手性螺旋单取代聚乙炔;((b)、(d))R-P73和S-P73在 CHCl_3 溶液中经369 nm激发产生的CPL光谱;((c)、(e))R-P73和S-P73经369 nm激发时CPL不对称因子 g_{lum} 随波长的变化曲线;在(b)和(d)中, $[\text{R-P73}] = [\text{S-P73}] = 1 \text{ mM}$;在(c)和(e)中, $[\text{R-P73}] = [\text{S-P73}] = 10 \text{ mM}$ ^[47]

Fig.2 (a)Synthesis of fluorescent chiral helical monosubstituted polyacetylene exhibiting CPL properties.((b), (d))CPL spectra of R-P73 and S-P73 excited at 369 nm in CHCl_3 solution.((c), (e))CPL asymmetry factor g_{lum} versus wavelength for R-P73 and S-P73 excited at 369 nm. In (b) and (d), $[\text{R-P73}] = [\text{S-P73}] = 1 \text{ mM}$; in (c) and (e), $[\text{R-P73}] = [\text{S-P73}] = 10 \text{ mM}$ ^[47]

考,结构相对简单的均聚物也能够产生CPL性能。但由于均聚物结构单一、手性传递与发光协同调控难度较大,目前多数CPL活性聚合物依赖共聚、超分子组装或非共价作用实现手性放大^[50]。如Cai等通过铑催化手性单体共价聚合得到聚苯乙炔均聚物,进一步在THF/EtOH混合溶剂中通过可控自组装,形成形貌规整、尺寸可调的二维六边形纳米片,纳米片厚度与聚合物分子量呈现良好线性关系。得益于高度有序的二维组装结构,体系的CPL性能相较于非组装体系得到显著提升,

g_{lum} 高达0.1^[51]。Huang等采用仿生设计思路,构建了具有类DNA螺旋沟槽特征的顺-顺式刚性聚苯乙炔衍生物,通过精确调控溶剂交换速率与组装温度,实现分子手性向二维尺度的高效传递与定向放大,构筑出手性旋向与曲率可精准调控的六边形涡旋状手性片层组装体。分子链间螺旋沟槽介导的定向扭转耦合是手性产生与传递的关键驱动力;得益于二维平面内有序扭转堆积所引发的手性放大与激子耦合效应,该涡旋组装体表现出显著增强的CPL性能 g_{lum} 可达 2.8×10^{-2} ,显著优

于单分子态及非手性六边形组装体^[52]。

2.2 非共价相互作用: 利用外部诱导进行手性传递

手性结构特征可以通过非共价相互作用将外部的手性传递到聚合物的发色团上。当某些聚合物在手性环境中(手性溶剂、手性小分子等)通过手性诱导作用将手性信息传递到聚合物,从而表现出 CPL 性能^[53,54]。手性组分与发光组分之间的非共价相互作用,包括氢键、 π - π 堆叠、静电相互作用等,为构建 CPL 发射材料提供了丰富的机会,避免了繁琐的共价合成过程^[55]。如 Nakano 等采用柠檬烯/ α -蒎烯作为手性溶剂, CHCl_3 和烷醇作为非手性溶剂,通过 π - π 堆积、范德华力等弱相互作用,萘烯的手性成功传递至聚 9,9 - 二正癸基芴 (PF10) 聚集体上,使原本 CD/CPL 静默的 PF 转化为具有强 CD 和 CPL 信号的手性材料^[56]。Wang 等也采用柠檬烯为手性来源,甲醇为不良溶剂,氯仿溶解介质,聚合物 PF8(聚 9,9 - 二正辛基芴 - 2,7 - 二基)、PSi8(聚 9,9 - 二正辛基硅芴 - 2,7 - 二基)及其共聚物在三溶剂体系中聚集后,出现明显的聚集诱导 CPL 信号,证明柠檬烯的手性成功传递至聚集体上;而含咔唑单元(Cz8)的聚合物(PCz8、P(F8-alt-Cz8)、P(Si8-alt-Cz8))在相同条件下无可检测的 CD/CPL 信号,因 Cz8 单元极性高,聚合物分子间相互作用显著强于与非极性柠檬烯的作用,阻碍了手性传递,体现手性传递过程中显著的结构依赖性^[57]。萘烯类化合物可在常温条件下快速将非手性聚合物转变为具有 CPL 活性的聚合物,是一类极具应用前景的荧光聚合物手性诱导剂。

2020 年, Cheng 等实现了用 CPL 诱导非手性聚合物 F6BT 聚(芴 - 交替 - 苯并噻二唑)产生圆偏振电致发光(CP-EL),以 F6BT 为发光核心的有机发光二极管(F6BT-OLED),经圆偏振光照射通电后可直接发射 CP-EL,发光手性与诱导光的手性、波长相关,左旋光诱导器件优先发射右旋 CP-EL,右旋光诱导器件优先发射左旋 CP-EL,554 nm 处的 $(|g_{\text{lum}}|)$ 达 4.16×10^{-3} ^[58]。此方法无需手性取代基或手性添加剂,为制备大面积、高质量手性光电器件提供了新方法。

生物聚合物具有精确的结构和固有手性,如 DNA、蛋白质和多糖,这启发研究人员将其作为手性组分构建 CPL 发光体。Jiang 等人将咔唑类氧

基分子与 DNA 在水溶液中室温孵育,通过静电作用结合形成 DNA-双氰胺分子复合物(图 3(a)),两种对映异构体 DNA 双链-双氰胺溶液均呈现强荧光发射(如图 3(b)、(c)所示)。双氰胺分子的荧光寿命为 0.7 ns,而 DNA 双链-双氰胺复合物的荧光寿命显著延长至 2.5 ns(图 3(d))。D-型和 L-型 DNA 分别诱导出镜像对称的 CPL 信号 $|g_{\text{lum}}| \approx 1.7 \times 10^{-3}$ 。如图 3(e)所示,证明 CPL 手性由 DNA 模板手性决定^[59]。经多次循环后,研究了 DNA-双氰胺对映异构对的可逆性(图 3(f))。该研究工作在生物传感、生物成像等领域具有广阔应用前景,也为 DNA 纳米技术与手性光学材料的交叉研究提供了思路。

Zhong 等选择非手性聚乙炔(P1)作为手性放大载体,其主链具有动态螺旋结构,可通过手性诱导形成单一手性构象。为诱导非手性螺旋聚乙炔的螺旋手性,选择兼具天然葡萄糖单元手性的纤维素乙酸丁酸酯(CAB)作为手性源。引入不同颜色的非手性染料,用于实现全色发光;通过混合蓝色染料 ACA 与橙色染料 R6G,制备白色发光体系。制备 CAB/P1 复合膜,实现手性传递,利用不同氢键接受能力的溶剂(CHCl_3 , CH_2Cl_2 , $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_2$)调控手性传递,发现通过调节 $\text{CHCl}_3/\text{CH}_2\text{Cl}_2$ 混合溶剂的体积比,可实现手性信号的连续调控(图 4(e)~(f))。最终得到最优条件 CAB 与 P1 质量比 50:1、薄膜厚度 45 μm 、成膜温度 25 $^\circ\text{C}$ (图 4(a)~(c)),430 nm 处 g_{lum} 为 -2.0×10^{-2} ,是纯 CAB 膜的 8.3 倍^[60]。该技术实现纤维素衍生物基全色、白色 CPL,突破传统材料的颜色局限;建立溶剂调控的手性传递策略。通过对比 CAB 膜、P1 粉末、CAB/P1 复合膜的红外吸收特征峰位移变化,证实 CAB 与 P1 间存在氢键作用,是手性传递的核心驱动力(图 4(d)),通过(图 4(g)~(h))呈现分子作用可视化与溶剂依赖性原理。推动生物基 CPL 材料在光电器件和逻辑运算中的应用,操作简便且精准,为可持续手性光子学材料的发展提供新路径。

2.3 自组装: 自发形成有序结构实现手性传递

仅依赖分子间的相互作用,有序螺旋手征结构也可以通过非手性环境的自组装行为获得^[61,62]。自组装法制备 CPL 材料的三类路径为:手性发光分子的手性组装、手性分子与非手性发光分子间的手性传递、纳米组装体中非手性发光分子的对称性破缺^[24]。利用分子固有手性与 AIE 效

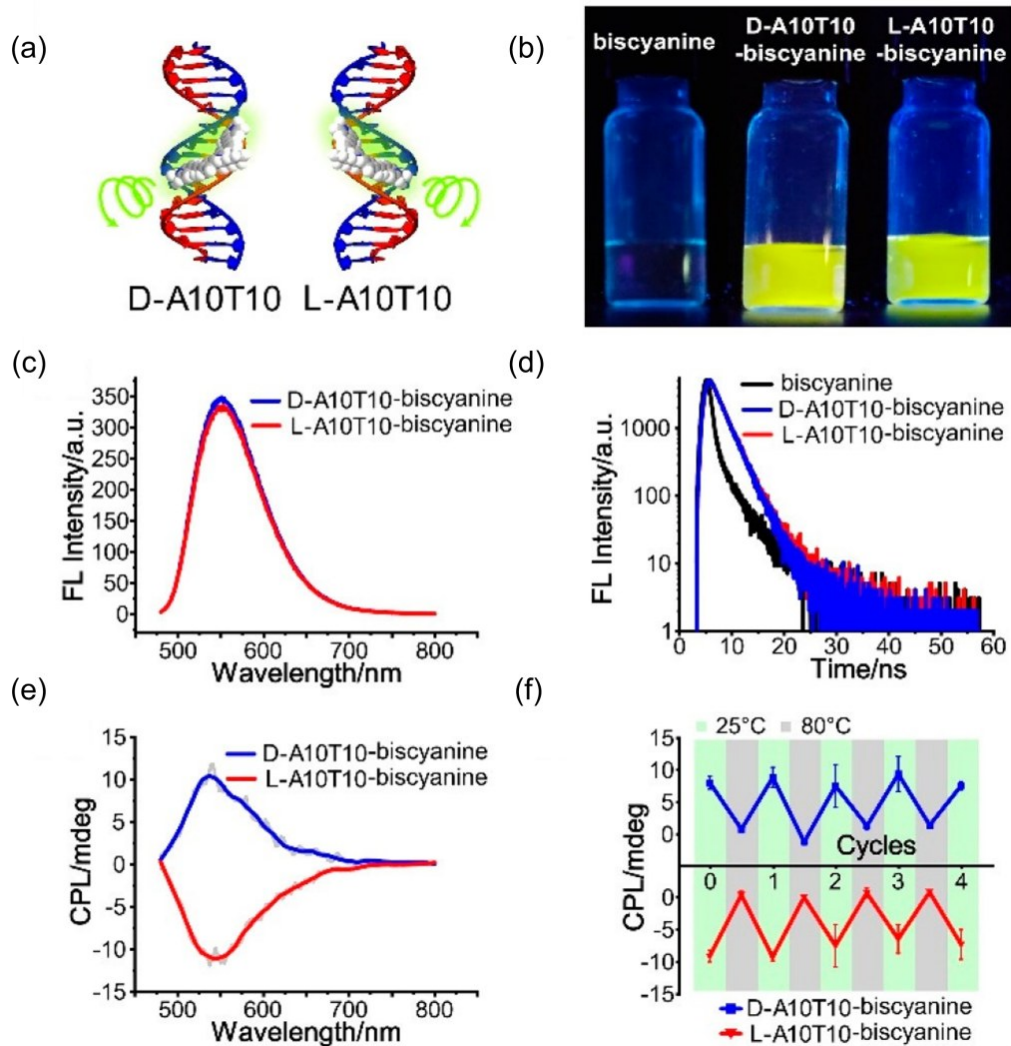


图3 (a)DNA双链-双氰胺复合材料的示意图;(b)紫外照射下DNA双链-双氰胺复合材料的图像;(c)D-与L-DNA双链与双氰胺分子协同组装后的对映异构体的荧光光谱;(d)D-与L-DNA双链与双氰胺分子协同组装后的对映异构体的荧光衰减曲线;(e)D-与L-DNA双链-双氰胺对映异构体的镜像CPL光谱;(f)循环热处理后对映异构体的圆偏振光谱^[59]

Fig.3 (a)Schematic Diagram of DNA Double-Strand-Biscyanamide Composite Material.(b)Image of the DNA double-stranded-dicyandiamide composite under UV irradiation.(c)Fluorescence spectrum of the enantiomer formed by the cooperative assembly of D- and L-DNA double strands with dicyandiamide molecules.(d)Fluorescence decay curve of the enantiomer formed by the cooperative assembly of D- and L-DNA double strands with dicyandiamide molecules.(e)Mirror CPL spectrum of the D- and L-DNA double strand-dicyandiamide enantiomer.(f)Circularly polarized light spectrum of the enantiomer after cyclic thermal treatment^[59]

应结合,通过溶剂调控聚集程度,是实现超分子手性放大的常用手段。这种方式无需依赖外部手性环境,仅通过分子设计与聚集条件调控,即可实现螺旋手性结构的自组装。Liu等利用(R)-1,1'-联萘基为固有手性单元、TPE为AIE单元,形成刚性共轭主链,不良溶剂触发聚集,将分子固有手性放大为超分子螺旋结构。水体积分数调整可精准调控螺旋自组装的形态与有序度。水体积分数为

80%时螺旋有序性最高,对应CPL强度达到峰值($g_{lum} \approx -1.6 \times 10^{-3}$);水体积分数大于80%会引起过度聚集,导致螺旋结构破坏,形成无规纳米颗粒,CPL强度下降^[63]。针对共轭嵌段共聚物自组装中形貌/尺寸难控制、有机CPL材料性能可调性差等问题,Xu等报告了两亲性荧光光学活性嵌段共聚物的结晶驱动不对称自组装,开发了可控螺旋结构、白光发射和高效CPL的全有机功能材料。

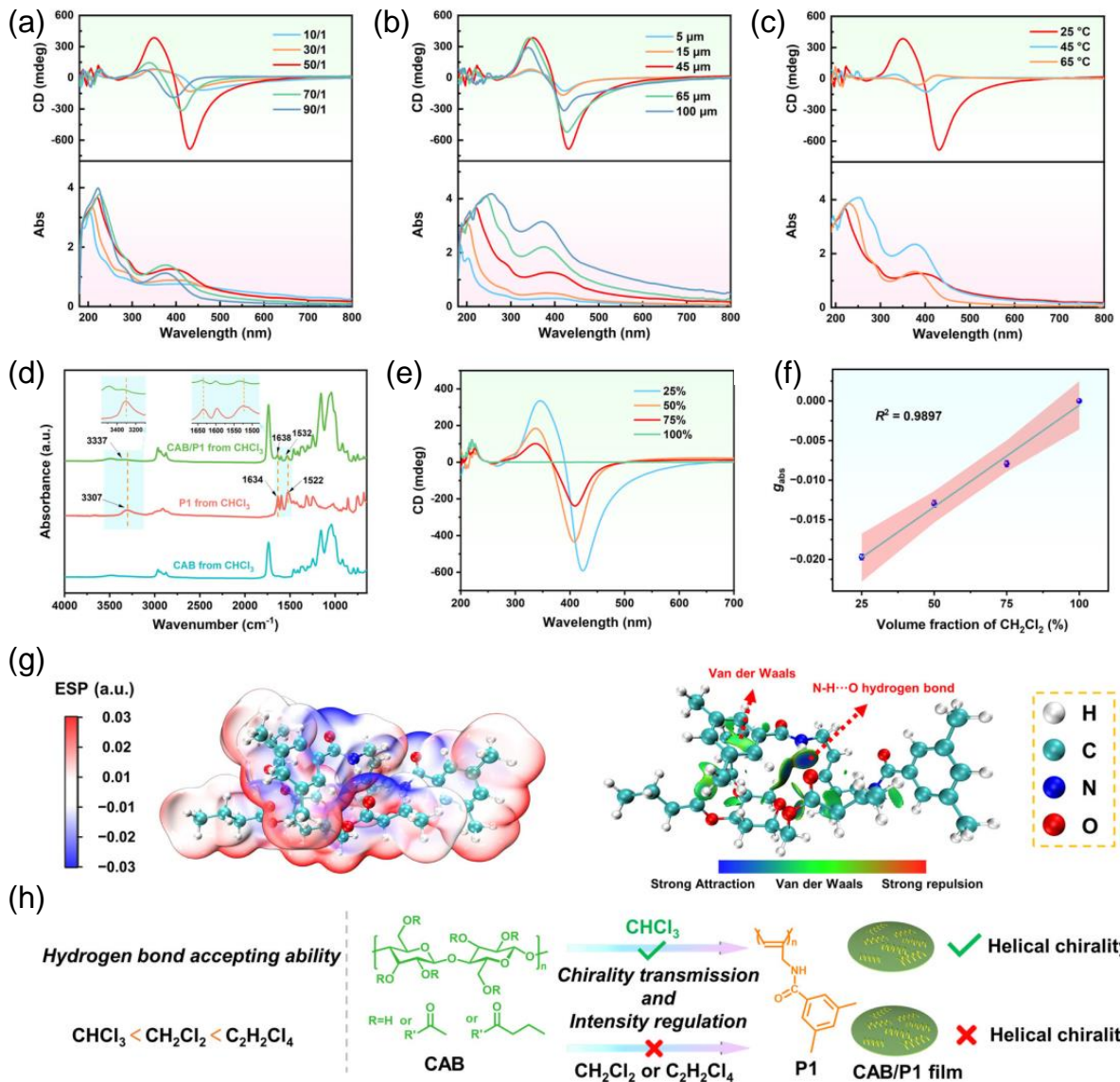


图4 ((a)、(b)、(c))不同CAB/P1质量比、不同厚度、不同成膜温度下CAB/P1薄膜的圆二色性(CD)与紫外-可见(UV/Vis)光谱;(d)来自CHCl₃的CAB薄膜、P1粉末及CAB/P1薄膜的傅里叶变换红外(FT-IR)光谱;(e)不同CHCl₃/CH₂Cl₂混合物中CH₂Cl₂体积分数下获得的CAB/P1薄膜CD光谱;(f)CAB/P1薄膜g_{abs}值与CHCl₃/CH₂Cl₂混合物中CH₂Cl₂体积分数关系图;(g)CAB/P1复合物的ESP分布图及CAB与P1间分子间相互作用的IGMH分析;(h)溶剂依赖性手性传递示意图^[60]

Fig.4 ((a), (b), (c))Circular dichroism(CD)and ultraviolet-visible(UV/Vis)spectra of CAB/P1 films at different mass ratios, thicknesses, and deposition temperatures.(d) Fourier Transform Infrared(FT-IR) spectra of CAB film from CHCl₃, P1 powder, and CAB/P1 film.(e)CD spectra of CAB/P1 films obtained at different CH₂Cl₂ volume fractions in CHCl₃/CH₂Cl₂ mixtures.(f)Relationship plot of the g_{abs} value of CAB/P1 films versus the volume fraction of CH₂Cl₂ in the CHCl₃/CH₂Cl₂ mixture.(g)ESP distribution map of the CAB/P1 composite and IGMH analysis of intermolecular interactions between CAB and P1.(h)Schematic diagram of solvent-dependent chirality transfer^[60]

通过一锅法顺序活性嵌段聚合,以Ni(dppp)Cl₂为单一催化剂,将 π -共轭的聚3-己基噻吩(P3HT)与光学活性螺旋聚苯基异腈(PPI,手性部分)结合,制备出两亲性P3HT-*b*-PPI嵌段共聚物,如图5(a)所示。充分利用P3HT的结晶特性和PPI的手性,

实现可控自组装。PPI链段的螺旋手性通过自组装传递至P3HT组装体上,诱导产生P3HT嵌段产生CPL。PPI链段的手性决定组装体螺旋方向,L-型PPI诱导形成右手螺旋胶束,D-型PPI诱导形成左手螺旋胶束。胶束长度可以准确调控,宽度均

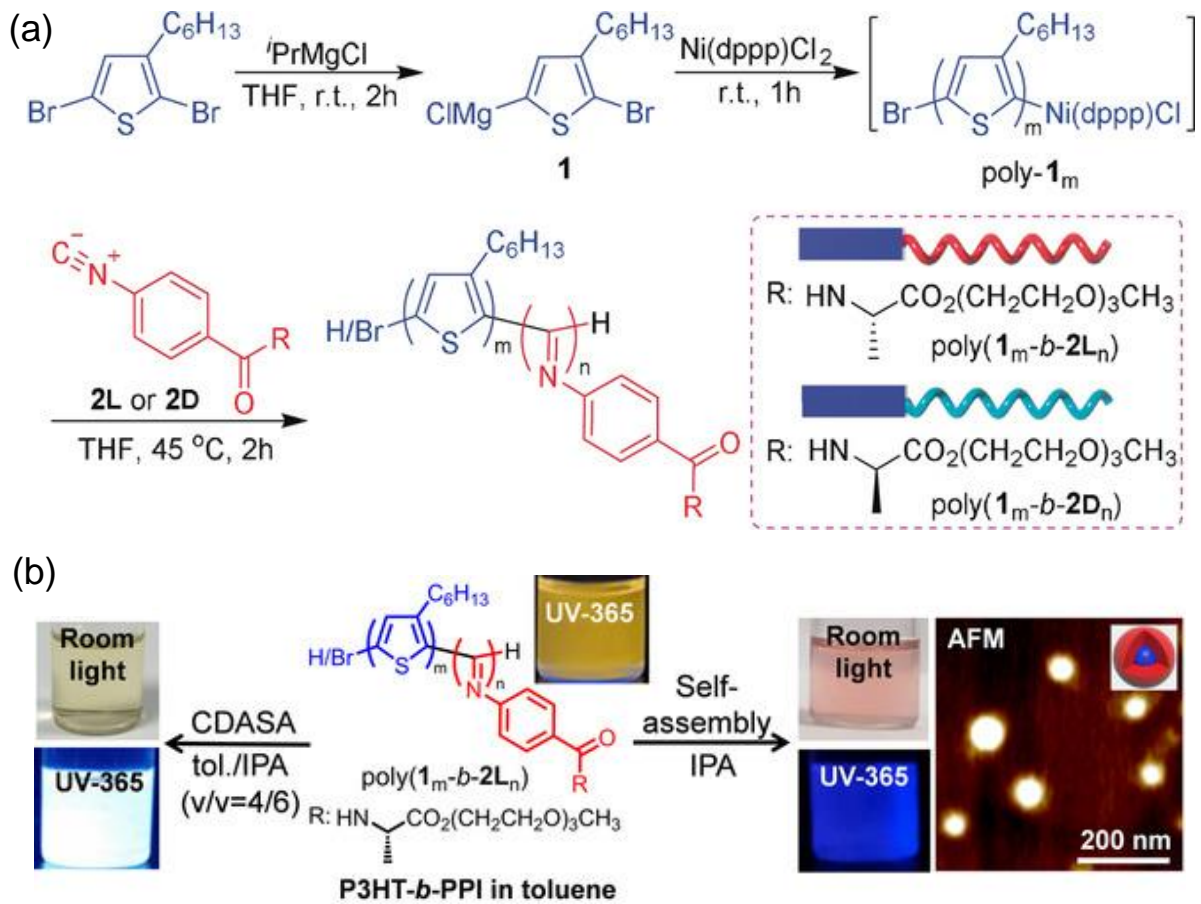


图5 (a)P3HT-*b*-PPI嵌段共聚物的合成;(b)聚(1₂₀-*b*-2L₅₀)室光与紫外光下的发光图像及自组装结构示意图^[64]

Fig.5 (a)Synthesis of P3HT-*b*-PPI block copolymer.(b)Photoluminescence images of poly(1₂₀-*b*-2L₅₀)under ambient light and UV light, along with a schematic diagram of its self-assembled structure^[64]

一,分散性窄,在 10~55 °C 温度范围及不同浓度下,螺旋胶束结构稳定,无明显解组装现象^[64]。作者还研究了不同溶剂中两亲性 P3HT-*b*-PPI 嵌段共聚物的发光特性,如图 5(b)所示。聚(1₂₀-*b*-2L₅₀)在 365 nm 激发下于甲苯中呈现橙色发光,该发光源自 π 共轭的 P3HT 段,加入异丙醇后,该发光逐渐转变为淡黄色,最终在纯异丙醇中呈现蓝色发光,在室温下于甲苯/异丙醇混合溶剂(体积比 4:6)中观察到白光发光现象。在纯异丙醇中,两亲性嵌段共聚物自组装形成更紧凑的球形胶束,经原子力显微镜分析疏水性 P3HT 段位于核心,亲水性 PPI 段延伸至外壳。

对称性破缺自组装则打破了 CPL 材料必须依赖手性单体的局限,实现了非手性分子的手性组装与高效发光。Xiao 等合成了一种 C₃ 对称的非手性分子命名为 BTABA,以该单体作为构筑基元,通过“种子诱导涡旋法”实现对称性破缺自组装,形成具有可控手性的超分子纳米纤维,该组装体

在 465 nm 处表现出强 CPL 信号($|g_{lum}| \approx 9.74 \times 10^{-2}$)。为拓展其应用波长,研究者将两种非手性荧光染料(尼罗红 NR、菁染料 CY7)与 BTABA 手性组装体共组装,利用分子光谱匹配特性构建“BTABA→NR→CY7”级联能量转移路径,解决了 CY7 无法直接从 BTABA 获取能量的问题,实现 825 nm 近红外光发射。使两种非手性染料获得超分子手性,借助级联能量转移协同手性传递,显著放大 CY7 的近红外 CPL 性能,其 g_{lum} 值高达 3.04×10^{-2} ,是直接在 730 nm 激发受体 CY7 时的 4 倍^[65]。突破了传统近红外光 CPL 材料依赖手性组分或复杂合成的局限。

超分子自组装体系对外界刺激高度敏感,能够实现超分子手性的动态调控与可逆翻转,为构筑智能响应型 CPL 材料提供了重要途径。Hao 等深入探究了超分子组装体的界面手性传递效应,揭示了界面几何结构对超分子手性传递的影响机制。制备手性苯丙氨酸衍生物(L/D-TMPE),在

DMSO/水体系中自组装成螺旋纳米管,非手性发光单元(有机染料、无机量子点)分别通过共组装负载于纳米管内表面、滴涂吸附负载于外表面,透射电子显微镜观察到非手性发光单元的成功负载(图6(a)~(d))。通过CD光谱证明手性的存在(图6(e)~(h)),内表面诱导的CPL信号与纳米管固有手性一致, $|g_{lum}|$ 达 10^{-2} 量级;外表面信号相反, $|g_{lum}|$ 约 10^{-3} 量级,强度相差10倍(图6(i)~(l))。核心原因是螺旋纳米管内、外表面的微环境存在差异,内表面为凹面结构,而外表面为凸面结构,几何差异是内、外表面诱导CPL信号强度差异的基础,且量子点表面的羧基可与纳米管内表面的基团形成强且稳定的氢键。内表面的凹面几何与纳米限制效

应增强氢键作用,外表面凸面的螺旋曲率导致取向相反,进而引发CPL方向翻转^[66]。Cucuiet等设计了一类兼具AIE活性TPE单元与手性三苯胺三酰胺的超分子单体,通过溶液冷却速率的调控,实现同一手性单体向相反螺旋手性超分子聚合物的可控组装。快速冷却与慢速冷却分别诱导形成P-螺旋与M-螺旋组装体,使CPL旋向发生反转, $|g_{lum}|$ 最高可达 1.8×10^{-2} ^[51]。Jiang等以均聚多肽为构筑单元,通过溶剂调控实现纳米环与纳米棒的可控组装。发现组装形貌决定CPL活性,高度扭曲堆积的纳米环可有效诱导手性传递并产生CPL,而规整排列的纳米棒无CPL。进一步通过与非手性小分子共组装,可显著放大CPL信号^[67]。

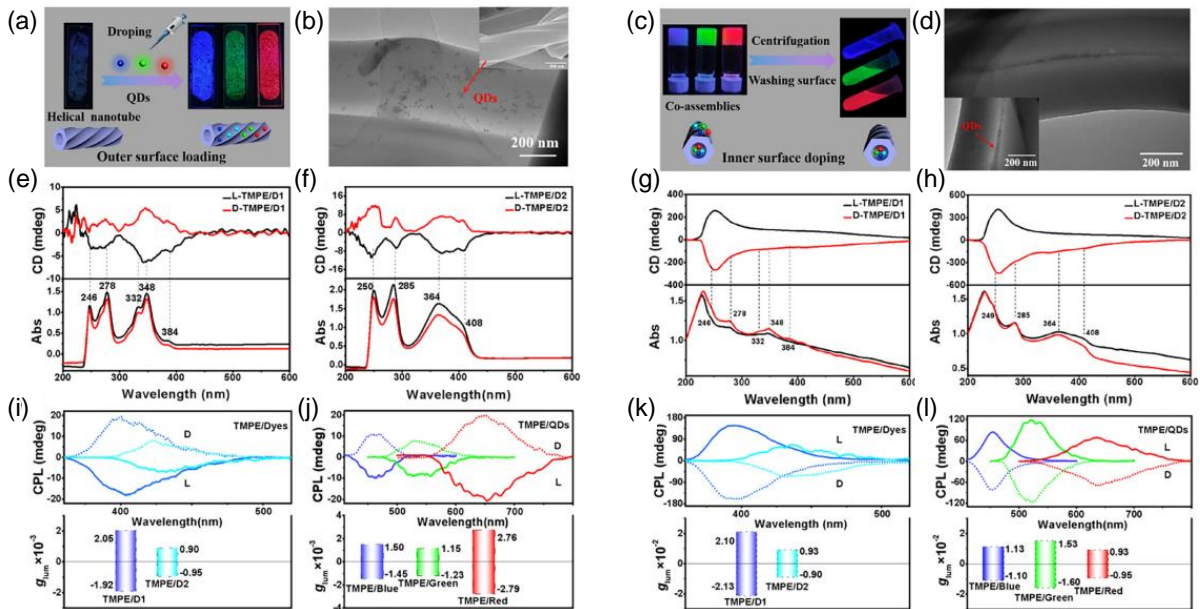


图6 (a)手性螺旋纳米管外表面负载非手性量子点过程示意图;(b)透射电子显微镜观察到量子点负载于纳米管外表面;((c)、(d)、(e))手性螺旋纳米管外表面诱导的染料D1与D2的CD光谱及CPL光谱图;(f)手性螺旋纳米管外表面诱导三种不同颜色染料的CPL光谱图;(g)手性螺旋纳米管内表面掺杂非手性量子点过程示意图;(h)透射电子显微镜观察到量子点掺杂于纳米管内表面;((i)、(g)、(k))手性螺旋纳米管内表面诱导的染料D1和D2的CD光谱及CPL光谱图;(l)手性螺旋纳米管内表面诱导三种不同颜色染料的CPL光谱图^[66]

Fig.6 (a)Schematic illustration of the process for loading achiral quantum dots onto the outer surface of chiral helical nanotubes. (b)Transmission electron microscopy observation of quantum dots loaded onto the outer surface of nanotubes.((c),(d),(e))CD spectra and CPL spectra of dyes D1 and D2 induced by the outer surface of chiral helical nanotubes.(f)CPL spectra of three different colored dyes induced by the outer surface of chiral helical nanotubes.(g)Schematic illustration of the process for doping achiral quantum dots onto the inner surface of chiral helical nanotubes.(h)Transmission electron microscopy observation of quantum dots doped onto the inner surface of nanotubes.((i),(g),(k))CD and CPL spectra of dyes D1 and D2 induced by the inner surface of chiral helical nanotubes.(l)CPL spectra of three different colored dyes induced by the inner surface of chiral helical nanotubes^[66]

2.4 基于复合策略的螺旋聚合物的CPL材料

通过将螺旋手性聚合物与荧光分子结合,利用螺旋聚合物的手性结构对荧光源发出的光进行

筛选,获得了具有CPL能力的手性聚合物材料。与前述三种构建策略不同,该策略中手性聚合物与荧光分子间不存在共价或非共价相互作用,未

对荧光单元的性质产生修饰或改变,仅筛选光信号,通过波长匹配实现 CPL 信号。Zhao 等以手性螺旋聚乙炔作为手性筛选源、钙钛矿前驱体为发光源、聚丙烯腈为基质,通过一步电纺丝工艺原位形成钙钛矿纳米晶,制备杂化纳米纤维。钙钛矿易受潮、氧化,通过此方法聚合物基质能够有效保护钙钛矿,杂化纳米纤维在空气中放置 30 天,光致发光(PL)强度仍保持 85%。手性聚合物通过“选择性吸收”机制,无需与钙钛矿形成共价或强非共价相互作用,诱导钙钛矿产生高强度 CPL,不对称因子($|g_{lum}|$)最高达 3.2×10^{-3} ,且 CPL 信号方向由手性聚合物构型决定。通过调整钙钛矿前驱体的卤素比例,轻松实现绿色和蓝色 CPL 发射^[17,68]。此外,通过有机溶剂调控共轭长度的螺旋聚乙炔,可实现单一荧光物质的颜色可调 CPL。Zhao 等还利用含胆甾醇侧基的手性螺旋聚乙炔作为荧光转换介质,通过溶剂调控主链共轭长度实现可逆溶剂致变色,将蓝色 CPL 转化为青、绿、橙三色 CPL,且发光不对称因子 g_{lum} 达 $10^{-2} \sim 10^{-1}$ 量级^[69]。在此策略基础上,Liu 等进一步将手性筛选机制与 CPP 能量转移相结合,构建出基于全无机铯铅卤化物钙钛矿的多色圆偏振长余辉(CPLA)材料,通过 SiO₂ 封装实现无机长余辉材料与钙钛矿的高效能量传递,将钙钛矿发光寿命从纳秒级延长至分钟级,再依托手性螺旋聚乙炔的选择性吸收与 CPP 能量转移过程,成功获得绿、橙、红多色可调 CPLA, g_{lum} 可达 2.7×10^{-2} ,体系无需复杂手性转移与多步合成,兼具优异稳定性与顺序发光特性,在多维信息加密与手性逻辑器件中展现出重要应用价值^[70]。

3 螺旋手性高分子 CPL 材料的应用

CPL 因其高度隐蔽且在复杂环境中展现出普遍敏感性和高特异性,在光学防伪、信息加密,发光二极管等领域蕴藏着巨大的开发潜力与应用价值^[71,72]。

3.1 信息与传感

信息安全深刻影响人类生活、社会稳定乃至国家安全,对防伪材料与先进加密技术的需求日益迫切。探索高安全性且便捷的加密解密方案以应对信息泄露风险势在必行,CPL 材料的开发为新型防伪材料的研发提供了重要契机。以羟丙基纤维素(HPC)为液晶基质,引入丙烯酰胺(AM)单体形成复合体系,利用 HPC 与 AM 间的额外氢键

作用,促进纤维素胆甾相液晶自组装。通过温度、湿度、紫外照射调控,加热时氢键断裂螺旋间距增大颜色红移,冷却后可恢复,实现温度依赖的颜色切换。环境湿度升高时,材料吸水膨胀螺旋间距扩大,颜色从蓝光红移至深红,且过程可逆、可重复。通过控制紫外照射时间,使 AM 单体聚合形成聚丙烯酰胺(PAM),交联过程,螺旋间距减小,颜色蓝移直至消失,不同照射时间可精准调控反射峰位置,实现颜色梯度调节^[73]。通过结合温、湿度响应与紫外照射图案化,可制备隐藏信息标签,使预设计的图案逐渐显现,且加密信息稳定可逆,可应用于商品防伪与数据存储(如图 7(a)所示)。设计以天然纤维素为原料,兼具低成本、生物相容性与简单加工特性,实现了 CPL 的多维度调控。Zhang 等提出“手性给体-多共振受体-刚性基质”协同策略,通过分子聚集促进系间窜越、三重态-单态福斯特共振能量转移及手性传递,构建出高亮度、窄带宽的圆偏振纯室温磷光与多色圆偏振超余辉材料,耐受氧气、有机溶剂及强酸碱并且具有加工灵活性,成功实现手性信息加密、余辉灰度成像及 3D 高分辨率余辉模型的应用,突破了传统 CPL 材料的性能与实用局限^[74]。

除在信息加密与领域展现重要价值外,CPL 材料凭借高灵敏度、高选择性与可逆响应特性,也成为化学传感与环境检测领域的理想候选体系。Wang 等制备了 3,5-二酰胺基取代聚苯乙炔,通过分子内强氢键作用稳定其紧密双螺旋构象,无需引入额外荧光基因即可凭借共轭主链实现强荧光发射与优异 CPL 性能,在溶液中 $|g_{lum}|$ 可达 10^{-3} 量级,在胆甾相薄膜中 $|g_{lum}|$ 提升至 0.17~0.18^[75]。利用溶剂、温度或 TFA 蒸气刺激,能够实现可逆开关荧光与 CPL,体系对 TFA 具有特异性识别,对甲酸、乙酸无响应。当 TFA 含量在 0.2~1.0 vol % 范围内, g_{lum} 值与 TFA 含量呈线性比例 ($R^2 = 0.9994$),证明了定量检测的可行性。该团队还基于手性螺旋聚苯乙炔的活化酯-胺反应,诱导构象依赖的 CPL 信号开启,反应速率对胺的立体位阻与构型具有高选择性,可用于胺的手性识别及对映体纯度定量分析^[76]。

基于 CPL 材料的技术创新,实现了便捷可逆、可视化的信息传递与防伪应用,以绿色环保、低成本、高安全性为核心优势,彰显了 CPL 材料在信息安全与传感领域的巨大应用潜力与发展前景。

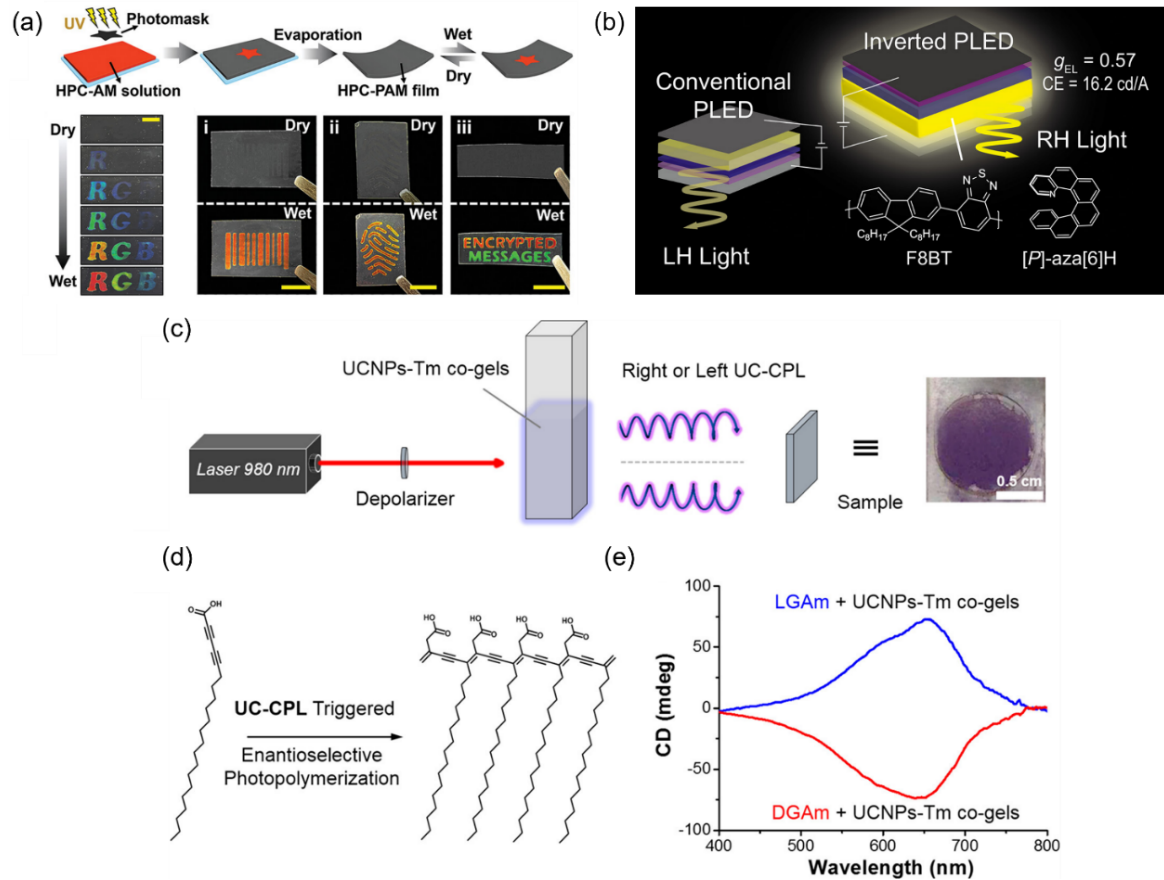


图7 (a)制备带有隐藏图案的HPC-PAM薄膜,以及多色图案从干燥状态到湿润状态逐步显现隐藏信息过程^[73]; (b)器件具有高 g_{EL} 与高电流效率用于CP-OLEDs^[79]; (c)HA对映选择性光聚合装置示意图; (d)HA聚合示意图; (e)经UCNPs-Tm掺杂手性脂质凝胶产生的CPL照射后PDA薄膜的圆二色性光谱^[82]

Fig.7 (c)Schematic of the HA enantioselective photopolymerization device. (d)Schematic of HA polymerization. (e)Circular dichroism spectrum of PDA film after illumination with CPL generated by UCNPs-Tm-doped chiral lipid g_{EL} ^[82]

3.2 圆偏振有机发光二极管 (CP-OLEDs)

CPL材料为发光二极管的发展提供了核心支撑,Peeters等从发光二极管中获得圆偏振光以来^[77],CPL在高色纯、高效率的3D显示等应用场景中展现出关键价值^[78]。Wan等以非手性发光聚合物为主体,掺杂手性小分子添加剂作为活性层,通过器件结构(正置/倒置)控制光的旋向。通过旋涂法制备薄膜并经退火诱导手性。实现了高性能与高CPL特性,器件最大电流效率达16.2 cd/A、功率效率16.6 lm/W,最大亮度超28500 cd/m²,同时圆偏振电致发光不对称因子(g_{EL})高达0.57(如图7(b)所示),解决了传统发光二极管中“高 g_{EL} 与高效率难以兼顾”的核心矛盾^[79]。高效窄带发射与强CPL难以兼顾仍是关键挑战。Shi等人通过离散超分子二聚策略构建手性材料,在固态形成离散二聚体,有效抑制ACQ效应并显著放大CPL信号。基于该材料的CP-OLED实现高量子

效率与高 $|g_{lum}|$,为高性能3D显示用CP-OLED提供了重要设计思路^[80]。Li等实现了兼顾高色纯度、窄带宽与强CPL的CP-OLEDs,以不连续稠合苯环构筑手性骨架,替代传统连续稠合苯环型螺旋烯,成功设计并合成螺旋烯基对映体。有效抑制高频振动、降低激发态结构弛豫,并强化短程电荷转移,实现纯绿光区超窄带发射与 10^{-3} 数量级的 $|g_{lum}|$ ^[81]。

Geng等利用两种联萘基手性聚合物(R/S-P1, R/S-P2)作为手性诱导剂,二者联萘基单元的二面角不同(R/S-P2结构更刚性)。非手性染料NPy作为发光主体。按不同重量掺杂比(10%~70%)将手性聚合物与NPy混合,通过溶液旋涂制备薄膜,经120 °C热退火处理形成手性共组装体系,制备CP-OLEDs器件。结果表明R/S-P2因锚定二面角具有更刚性的平面共轭骨架,其本征手性信号($|g_{lum}| = 2.0 \times 10^{-3}$)优于R/S-P1($|g_{lum}| = 1.3 \times$

10^{-3}),且手性传递效率更高。通过理论计算(DFT)证实二面角差异导致R/S-P2的前线分子轨道更集中于联萘基核心,利于手性传递^[29]。

从材料设计到器件优化的多元化技术路径,推动发光二极管在3D显示等场景的性能升级,完善了CP-OLEDs的实用化基础,为低功耗、高对比度、柔性化的新型光电子器件发展提供了支撑。

3.3 光催化

普通光催化以非手性光为激发光源,所触发的化学反应无手性选择性,其反应发生的核心驱动力为光与反应体系之间的能量匹配效应;而CPL光催化以手性光作为激发光源,通过手性光诱导的对映选择性激发实现催化反应,该过程还需手性光与反应过渡态的手性匹配。CPL光催化可实现手性产物的精准对映选择性合成,无需对产物进行后续手性拆分,有效提升手性产物的合成效率并降低制备成本;同时,产物的手性可通过调控激发光源的手性特征实现精准调控,展现出优异的催化可控性。

Jin等人以非手性上转换纳米颗粒(UCNPs-Tm)为紫外发光源,通过手性脂质凝胶因子(LGAm/DGAm)自组装形成的螺旋纳米管进行手性诱导,使UCNPs-Tm产生紫外波段CPL(如图7(c)所示)。该手性光信号可高效引发二乙炔衍生物(HA)的对映选择性光聚合,通过调控凝胶因子的构型(L-型/D-型),能精准控制UC-CPL的旋光方向,进而使聚合产物聚二乙炔(PDA)呈现镜像圆二色谱信号(如图7(d)、(e)所示),实现了二乙炔的对映选择性光聚合^[82]。Lee等将UV-CPL与近场光催化相结合,利用非手性各向异性ZnO纳米片在CPL激发下产生的米氏型共振,诱导角域光学近场形成旋向依赖的扭曲分布,进而驱动局域选择性光催化反应,在ZnO表面定向沉积 Co_3O_4 ,成功构建出旋向由CPL手性精准调控的三维螺旋型手性半导体异质纳米结构^[83]。为手性高分子材料的定向合成提供了全新技术方案,也拓展了CPL在光催化、手性聚合等领域的应用,为后续开发高效、高选择性的CPL光催化体系奠定了重要基础。

4 总结与展望

基于螺旋聚合物的CPL材料引起了广泛关注。无论是天然聚合物还是合成聚合物,都为开发具有CPL活性的手性光学材料提供了理想的构

建单元。本文综述了基于螺旋聚合物的CPL材料领域的进展,分别介绍了构建CPL材料的几种不同策略,阐述近年来螺旋聚合物在CPL领域的研究趋势。所制备的手性发光体在多个相关领域展现出广阔应用前景,包括CP-OLED、信息安全加密、光催化等。

放眼领域长远发展,尽管螺旋聚合物材料在CPL领域取得了显著进展,但仍存在诸多关键科学问题与技术瓶颈亟待突破。手性传递效率有限、螺旋构象规整度不足、发光单元与手性中心耦合强度偏弱都会导致 g_{lum} 数值偏低。针对这一瓶颈,未来需从分子尺度精准调控聚合物螺旋度与排列,结合手性超分子组装、多级手性结构构筑,强化手性放大与激子耦合效应,从根源上实现 g_{lum} 数值的提升。提升聚合物材料的力学性能以及在不同环境下的稳定性也是影响螺旋聚合物CPL发展的重要因素。现有螺旋聚合物易受到外界温度、溶剂极性、酸碱环境的干扰,引发螺旋解旋、构象失稳,进而丧失CPL活性;同时受材料成膜性、机械强度的限制,无法适配器件批量加工工艺。攻克这一难题,可通过共聚改性、无机-有机杂化复合、刚性骨架引入等技术路径,同步提升材料的热稳定性、化学稳定性与力学性能,适配工业化加工需求。

通过探索不同螺旋聚合物的CPL性能有望实现高 g_{lum} 、高稳定性的发光器件,推动CPL领域的发展。立足现有研究基础,未来工作应聚焦螺旋结构与CPL性能的内在关联机制,深耕不对称因子提升、稳定性优化、规模化制备三大核心课题,开发出兼具高发光不对称因子、优异稳定性与加工性的新型螺旋聚合物CPL材料。这一系列突破不仅能推动手性光电子器件的革新与升级,更能为信息安全、生物医学、先进催化等相关领域的技术发展提供有力支撑。

综上,手性螺旋聚合物为高性能CPL材料的开发与应用提供了全新思路,兼具重大的基础研究价值与广阔的工业应用前景,是手性光学与高分子材料交叉领域中极具活力的研究方向。

本文(补充文件及)专家审稿意见和作者回复内容
下载地址: [\(http://cjl.lightpublishing.cn/thesisDetails#10.37188/CJL.2024****\)](http://cjl.lightpublishing.cn/thesisDetails#10.37188/CJL.2024****) (2024****为文章稿号)

参 考 文 献:

- [1] YUAN J, MENG W, ZHANG D, *et al.* Preparation, Structure and Application of Macroscopic Carbon Nanotube Helical Fibers [J]. *Adv. Fiber Mater.*, 2025: 1-27.
- [2] GAO R-T, DUAN B-H, ZONG Y, *et al.* Controlled Isocyanide Polymerization: towards Helical Polymers with Chiral Functions [J]. *Prog. Polym. Sci.*, 2025: 102056.
- [3] ZHOU L, XU X H, JIANG Z Q, *et al.* Selective Synthesis of Single-Handed Helical Polymers from Achiral Monomer and a Mechanism Study on Helix-Sense-Selective Polymerization [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2021, 133(2): 819-825.
- [4] J-LTTSCHAN M, GAUVIN R M, THOMAS C M. Controlling polymer stereochemistry in ring-opening polymerization: a decade of advances shaping the future of biodegradable polyesters [J]. *Chem. Soc. Rev.*, 2021, 50(24): 13587-13608.
- [5] ZOU H, WANG S, HAN C, *et al.* Helical Polymer-Containing Bottlebrush Polymers (BBPs): Design, Synthesis, and Perspectives [J]. *Macromol. Rapid Commun.*, 2025, 46(10): 2400985.
- [6] GAO R-T, LI S-Y, LIU N, *et al.* Helical Polymers: From Precise Synthesis to Structures and Functions [J]. *Chem. Rev.*, 2026, 126(1): 297-403.
- [7] WATSON J D, CRICK F H. Molecular structure of nucleic acids: a structure for deoxyribose nucleic acid [J]. *Nature*, 1953, 171(4356): 737-738.
- [8] OKAMOTO Y, SUZUKI K, OHTA K, *et al.* Optically active poly (triphenylmethyl methacrylate) with one-handed helical conformation [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 1979, 101(16): 4763-4765.
- [9] YASHIMA E, MATSUSHIMA T, OKAMOTO Y. Poly ((4-carboxyphenyl) acetylene) as a probe for chirality assignment of amines by circular dichroism [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 1995, 117(46): 11596-11597.
- [10] LI Q-W, SU Y-X, ZOU H, *et al.* Self-assembly and fluorescence emission of UV-responsive azobenzene-containing helical poly (phenyl isocyanide) copolymers [J]. *Polym. Chem.*, 2020, 11(37): 6029-6036.
- [11] ZHOU L, GAO R T, ZHANG X J, *et al.* A Versatile Method for the End-Functionalization of Polycarbenes [J]. *Macromol. Rapid Commun.*, 2022, 43(3): 2100630.
- [12] XU L, WU Y J, GAO R T, *et al.* Visible helicity induction and memory in polyallene toward circularly polarized luminescence, helicity discrimination, and enantiomer separation [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2023, 62(13): e202217234.
- [13] ZONG Y, GAO R-T, LIU N, *et al.* Precise synthesis of telechelic rodlike polyisocyanides: versatile building blocks for fabricating polymer frameworks with controllable pore-apertures [J]. *Chem. Sci.*, 2026, 17(1): 255-264.
- [14] LEIGH T, FERNANDEZ-TRILLO P. Helical polymers for biological and medical applications [J]. *Nat. Rev. Chem.*, 2020, 4(6): 291-310.
- [15] GAO R-T, YU J-X, Q-HTI, *et al.* Precise Synthesis of Racemate-Based One-Handed Helical Polymers as Recyclable Homogeneous Chiral Catalysts for Multiple Asymmetric Reactions [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2025, 147(41): 37521-37533.
- [16] GAO R, ZONG Y, LI T, *et al.* Three-dimensional supramolecular polymer frameworks with precisely tunable and large apertures for enzyme encapsulation [J]. *Chin. Chem. Lett.*, 2025: 111582.
- [17] ZHAO B, GAO X, PAN K, *et al.* Chiral helical polymer/perovskite hybrid nanofibers with intense circularly polarized luminescence [J]. *ACS Nano*, 2021, 15(4): 7463-7471.
- [18] YANG S, ZHANG S, HU F, *et al.* Circularly polarized luminescence polymers: From design to applications [J]. *Coord. Chem. Rev.*, 2023, 485: 215116.
- [19] YASHIMA E, OUSAKA N, TAURA D, *et al.* Supramolecular helical systems: helical assemblies of small molecules, foldamers, and polymers with chiral amplification and their functions [J]. *Chem. Rev.*, 2016, 116(22): 13752-13990.
- [20] BHARDWAJ A, KAUR J, WUEST M, *et al.* In situ click chemistry generation of cyclooxygenase-2 inhibitors [J]. *Nat. Commun.*, 2017, 8(1): 1.
- [21] ZHANG C, LI S, DONG X Y, *et al.* Frontispiece: Circularly polarized luminescence of agglomerate emitters [J]. *Aggregate*, 2021, 2(5): e138.
- [22] GONG Z-L, ZHU X, ZHOU Z, *et al.* Frontiers in circularly polarized luminescence: molecular design, self-assembly, nanomaterials, and applications [J]. *Sci. China Chem.*, 2021, 64(12): 2060-2104.
- [23] ZHANG C, LI S, DONG X Y, *et al.* Circularly polarized luminescence of agglomerate emitters [J]. *Aggregate*, 2021, 2

- (5): e48.
- [24] SANG Y, HAN J, ZHAO T, *et al.* Circularly polarized luminescence in nanoassemblies: generation, amplification, and application [J]. *Adv. Mater.*, 2020, 32(41): 1900110.
- [25] ZHAO T, ZHANG Y F, WANG G H, *et al.* Amino-Acid-Induced Circularly Polarized Luminescence of Octahedral Lanthanide Cage [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2025, 64(11): e202421426.
- [26] LLANOS L, CANCINO P, MELLA P, *et al.* Circularly polarized luminescence and coordination geometries in mononuclear lanthanide(III) complexes [J]. *Coord. Chem. Rev.*, 2024, 505: 215675-.
- [27] YUAN B, QIN J, HE L, *et al.* Tunable and Responsive Circularly Polarized Luminescence of Self-Organized Cellulose Nanocrystal Chiral Superstructures Loaded with AIE Luminogen [J]. *Adv. Funct. Mater.*, 2025: 2424601.
- [28] SUN Y, ZHANG D, DONG Z, *et al.* Microbe-assisted fabrication of circularly polarized luminescent bacterial cellulosic hybrids [J]. *Nat. Commun.*, 2025, 16(1): 1115.
- [29] GENG Z, ZHANG Y, ZHANG Y, *et al.* Amplified circularly polarized electroluminescence behavior triggered by helical nanofibers from chiral co-assembly polymers [J]. *Angew. Chem.*, 2022, 134(23): e202202718.
- [30] YAO K, WANG Z, WANG P, *et al.* Excitation-Dependent Circularly Polarized Luminescence Inversion Driven by Dichroic Competition of Achiral Dyes in Cholesteric Liquid Crystals [J]. *Angew. Chem.*, 2025, 137(8): e202420290.
- [31] 张铭江, 苏蕊琪, 庄涛涛. 圆偏振发光液晶体系的构建与应用 [J]. *液晶与显示*, 2025, 40(01): 111-127.
- [32] TANAKA H, INOUE Y, MORI T. Circularly polarized luminescence and circular dichroisms in small organic molecules: correlation between excitation and emission dissymmetry factors [J]. *ChemPhotoChem*, 2018, 2(5): 386-402.
- [33] ZHANG Y, YU W, LI H, *et al.* Induced CPL-Active Materials Based on Chiral Supramolecular Co-Assemblies [J]. *Chemistry – A European Journal*, 2023, 29(22): e202204039.
- [34] XU F-F, QIN J, ZHONG Y-W, *et al.* Recent Advances in Liquid Crystal Polymer-Based Circularly Polarized Luminescent Materials: A Review [J]. *Polymers*, 2025, 17(14): 1961.
- [35] YANG X, GAO X, ZHENG Y-X, *et al.* Recent progress of circularly polarized luminescence materials from Chinese perspectives [J]. *CCS Chem.*, 2023, 5(12): 2760-2789.
- [36] DAI Y, CHEN J, ZHAO C, *et al.* Biomolecule-based circularly polarized luminescent materials: construction, progress, and applications [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2022, 61(47): e202211822.
- [37] LIU Y, XING P. Circularly polarized light responsive materials: design strategies and applications [J]. *Adv. Mater.*, 2023, 35(49): 2300968.
- [38] GUO H, YU Q, XIONG Y, *et al.* Ionic liquid crystals with circularly polarized luminescence [J]. *J. Mol. Liq.*, 2021, 335: 116179.
- [39] WANG F, WANG Y, GUO R, *et al.* Achieving long-lived white circularly polarized luminescence from carbonized polymer dots via phosphorescence resonance energy transfer [J]. *Chem. Commun.*, 2024, 60(41): 5419-5422.
- [40] LIU B-H, ZONG Y, LIU N, *et al.* Advances in self-assembly-based circularly polarized luminescent materials [J]. *Sci. China Chem.*, 2024, 67(10): 3247-3257.
- [41] GAO R-T, LI S-Y, LIU B-H, *et al.* One-pot asymmetric living copolymerization-induced chiral self-assemblies and circularly polarized luminescence [J]. *Chem. Sci.*, 2024, 15(8): 2946-2953.
- [42] LI F, WANG Y, SHENG Y, *et al.* CPL emission of chiral BINOL-based polymers via chiral transfer of the conjugated chain backbone structure [J]. *RSC Adv.*, 2015, 5(128): 105851-105854.
- [43] IKAI T, SHIMIZU S, AWATA S, *et al.* Synthesis and chiroptical properties of a π -conjugated polymer containing glucose-linked biphenyl units in the main chain capable of folding into a helical conformation [J]. *Polym. Chem.*, 2016, 7(48): 7522-7529.
- [44] LUO J, XIE Z, LAM J W, *et al.* Aggregation-induced emission of 1-methyl-1, 2, 3, 4, 5-pentaphenylsilole [J]. *Chem. Commun.*, 2001, (18): 1740-1741.
- [45] LU N, GAO X, PAN M, *et al.* Aggregation-induced emission-active chiral helical polymers show strong circularly polarized luminescence in thin films [J]. *Macromolecules*, 2020, 53(18): 8041-8049.
- [46] ZHANG S, SHENG Y, WEI G, *et al.* Aggregation-induced circularly polarized luminescence of an (R)-binaphthyl-based AIE-active chiral conjugated polymer with self-assembled helical nanofibers [J]. *Polym. Chem.*, 2015, 6(13): 2416-2422.

- [47] ZHAO B, PAN K, DENG J. Intense circularly polarized luminescence contributed by helical chirality of monosubstituted polyacetylenes [J]. *Macromolecules*, 2018, 51(18): 7104-7111.
- [48] LIU W-B, XU X-H, KANG S-M, *et al.* Bottlebrush polymers carrying side chains on every backbone atom: controlled synthesis, polymerization-induced emission, and circularly polarized luminescence [J]. *Macromolecules*, 2021, 54(7): 3158-3168.
- [49] DUAN H, ZHU C, QI D, *et al.* Circularly polarized luminescence of polymers with coil to helix transformation in water system triggered via metal coordination [J]. *Polymer*, 2022, 255: 125123.
- [50] GAO R-T, LI S-Y, LIU N, *et al.* Helical Polymers: From Precise Synthesis to Structures and Functions [J]. *Chem. Rev.*, 2026.
- [51] CAI S, HUANG Y, XIE S, *et al.* 2D Hexagonal Assemblies of Amphiphilic Double-Helical Poly (phenylacetylene) Homopolymers with Enhanced Circularly Polarized Luminescence and Chiral Self-Sorting [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2022, 61(52): e202214293.
- [52] HUANG Y, KANG S, CAI S, *et al.* Tunable Mesoscale Chirality in Two-Dimensional Vortex-like Assemblies of Helically Grooved Poly (phenylacetylene) Derivatives [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2025, 147(44): 40849-40858.
- [53] WINNACKER M, RIEGER B. Recent progress in sustainable polymers obtained from cyclic terpenes: synthesis, properties, and application potential [J]. *ChemSusChem*, 2015, 8(15): 2455-2471.
- [54] WINNACKER M. Pinenes: abundant and renewable building blocks for a variety of sustainable polymers [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2018, 57(44): 14362-14371.
- [55] ZHONG H, ZHAO B, DENG J. Polymer-Based Circularly Polarized Luminescent Materials [J]. *Adv. Opt. Mater.*, 2023, 11(6): 2202787.
- [56] NAKANO Y, LIU Y, FUJIKI M. Ambidextrous circular dichroism and circularly polarised luminescence from poly (9, 9-di-n-decylfluorene) by terpene chirality transfer [J]. *Polym. Chem.*, 2010, 1(4): 460-469.
- [57] WANG L, SUZUKI N, LIU J, *et al.* Limonene induced chiroptical generation and inversion during aggregation of achiral polyfluorene analogs: structure-dependence and mechanism [J]. *Polym. Chem.*, 2014, 5(20): 5920-5927.
- [58] CHENG J, GE F, XIANG Y, *et al.* Induction of circularly polarized electroluminescence from achiral poly (fluorene-alt-benzothiadiazole) by circularly polarized light [J]. *J. Mater. Chem. C*, 2020, 8(19): 6521-6527.
- [59] JIANG Q, XU X, YIN P-A, *et al.* Circularly polarized luminescence of achiral cyanine molecules assembled on DNA templates [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2019, 141(24): 9490-9494.
- [60] ZHONG H, ZHAO B, DENG J. Solvent-Dependent Chirality Transmission and Amplification from Cellulose Derivative to Achiral Helical Polymer for Achieving Full-Color and White Circularly Polarized Luminescence [J]. *Angew. Chem.*, 2025, 137(17): e202418463.
- [61] JIANG H, ZHANG W, HOU B, *et al.* Planar Chiral [2.2] Paracyclophane-based Zr (IV) metal - organic frameworks [J]. *CCS Chem.*, 2023, 5(7): 1635-1643.
- [62] 连宁晓, 黄国斌, 田凯丽等. 手性茛苳亚胺衍生物的超分子结构与圆偏振发光性质 [J]. *发光学报*, 2026, 46(6): 1075-1081.
- [63] LIU Q, XIA Q, XIONG Y, *et al.* Circularly polarized luminescence and tunable helical assemblies of aggregation-induced emission amphiphilic polytriazole carrying chiral l-phenylalanine pendants [J]. *Macromolecules*, 2020, 53(15): 6288-6298.
- [64] XU L, WANG C, LI Y X, *et al.* Crystallization-driven asymmetric helical assembly of conjugated block copolymers and the aggregation induced white-light emission and circularly polarized luminescence [J]. *Angew. Chem.*, 2020, 132(38): 16818-16825.
- [65] XIAO C, LI C, HUANG K, *et al.* Cascade energy transfer boosted near-infrared circularly polarized luminescence of nanofibers from an exclusively achiral system [J]. *Nanoscale*, 2023, 15(25): 10820-10825.
- [66] HAO W, DU C, WU S, *et al.* Inversely Induced Circularly Polarized Luminescence of Achiral Luminophores in the Inner and Outer Surface Helical Nanotube [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2025: e24105.
- [67] JIANG J, MA F, DONG R, *et al.* Aqueous circularly polarized luminescence induced by homopolypeptide self-assembly [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2023, 145(50): 27282-27294.
- [68] ZHAO B, YU H, PAN K, *et al.* Multifarious chiral nanoarchitectures serving as handed-selective fluorescence filters for

- generating full-color circularly polarized luminescence [J]. *ACS Nano*, 2020, 14(3): 3208-3218.
- [69] ZHAO B, GAO X, LU N, *et al.* Color-tunable circularly polarized luminescence with helical polyacetylenes as fluorescence converters [J]. *Adv. Opt. Mater.*, 2020, 8(19): 2000858.
- [70] LIU Y, WU Y, ZHAO B, *et al.* Multicolor Circularly Polarized Long Afterglow in Perovskite-Based Materials: Co-Driven by Chiral Selective Absorption and Circularly Polarized Phosphorescence Energy Transfer [J]. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2026.
- [71] LU D, LI M, GAO X, *et al.* Cellulose nanocrystal films with NIR-II circularly polarized light for cancer detection applications [J]. *ACS Nano*, 2022, 17(1): 461-471.
- [72] WANG Z, WANG G, WANG Z, *et al.* Incoherence suppression method of optical noises in a resonant fiber optic gyro based on the circularly polarized light propagation mechanism in a resonator [J]. *Opt. Lett.*, 2021, 46(13): 3191-3194.
- [73] ZHANG Z, CHEN Z, WANG Y, *et al.* Cholesteric cellulose liquid crystals with multifunctional structural colors [J]. *Adv. Funct. Mater.*, 2022, 32(12): 2107242.
- [74] ZHANG J, ZHANG S, SUN C, *et al.* Highly bright pure room temperature phosphorescence for circularly polarized organic hyperafterglow [J]. *Adv. Mater.*, 2025, 37(14): 2500953.
- [75] WANG S, HU D, GUAN X, *et al.* Brightening up circularly polarized luminescence of monosubstituted polyacetylene by conformation control: mechanism, switching, and sensing [J]. *Angew. Chem.*, 2021, 133(40): 22089-22097.
- [76] WANG S, XIE S, ZENG H, *et al.* Self-reporting activated ester-amine reaction for enantioselective multi-channel visual detection of chiral amines [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2022, 61(23): e202202268.
- [77] PEETERS E, CHRISTIAANS M P, JANSSEN R A, *et al.* Circularly polarized electroluminescence from a polymer light-emitting diode [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 1997, 119(41): 9909-9910.
- [78] 张友明, 邓益佳, 王练等. 基于四齿铂配位构型的圆偏振发光材料构筑及其深红光/近红外电致发光研究 [J]. *发光学报*, 2025, 46(11): 2036-2045.
- [79] WAN L, WADE J, SHI X, *et al.* Highly efficient inverted circularly polarized organic light-emitting diodes [J]. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2020, 12(35): 39471-39478.
- [80] SHI C, JIN J M, WANG R J, *et al.* Highly efficient narrowband circularly polarized luminescence from discrete supramolecular aggregates [J]. *Adv. Mater.*, 2025, 37(30): 2420611.
- [81] LI L, XU Y, SUN Y, *et al.* Pure-Green Circularly Polarized Multiple Resonance Thermally Activated Delayed Fluorescence Enantiomers with Discontinuous Fused Benzene Rings [J]. *Adv. Mater.*, 2026, 38(1): e11560.
- [82] JIN X, SANG Y, SHI Y, *et al.* Optically active upconverting nanoparticles with induced circularly polarized luminescence and enantioselectively triggered photopolymerization [J]. *ACS Nano*, 2019, 13(3): 2804-2811.
- [83] LEE S H, HORIUCHI G, TATSUMA T. Chiral Semiconductor Nanostructures Fabricated by Near-Field Photocatalysis with Circularly Polarized UV Light [J]. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2025, 16(45): 11787-11794.



佟海旭(2003-),女,黑龙江哈尔滨人,硕士研究生,2025年于兰州大学获得学士学位,主要从事螺旋聚合物圆偏振发光材料的研究。
E-mail: Tonghx25@mails.jlu.edu.cn



吴宗铨(1978-),男,安徽六安人,博士,教授,2006年于中国科学院上海有机化学研究所获得博士学位,主要从事螺旋聚合物的可控合成及手性分离性能研究。
E-mail: zqwu@jlu.edu.cn



刘娜(1979-),女,安徽阜阳人,博士,教授,2007年于华东师范大学获得博士学位,主要从事功能性螺旋聚合物的可控合成。
E-mail: liuna606@jlu.edu.cn