

## 卤键构筑的手性光学材料

安树国<sup>1\*</sup>, 邢鹏遥<sup>2\*</sup>

(1. 山东师范大学 化学化工与材料科学学院, 山东 济南 250014;

2. 山东大学 化学与化工学院, 山东 济南 130022)

**摘要:** 卤键作为一种重要的非共价相互作用, 因其高度方向性、结构可预测性、作用模式多样性以及作用强度可调等特点, 在手性光学材料领域得到了广泛关注。相比于传统氢键体系, 卤键不仅能够实现更稳定的手性结构, 还可借助重卤素元素的重原子效应, 在圆偏振发光、圆偏振磷光以及刺激响应型光学材料中展现独特优势。本文介绍了卤键的基本结构特点及主要作用模式, 并综述了近年来卤键在手性光学材料中的研究进展, 包括圆偏振发光、手性传递以及手性光学开关等方面。同时, 本文还讨论了当前领域面临的挑战, 如水相稳定性不足、新型卤键体系研究有限以及动态响应体系开发不足等问题, 并对未来发展方向进行了展望。卤键为手性光学材料的设计与构筑提供了新的思路, 在光电器件、生物成像及智能材料等领域具有广阔的应用前景。

**关键词:** 卤键; 手性光学材料; 圆偏振发光; 手性光学开关

中图分类号: O482.31

文献标识码: A

DOI: 10.37188/CJL.20260179

CSTR: 32170.14.CJL.20260179

## Chiroptical Materials Based on Halogen Bond

AN Shuguo<sup>1\*</sup>, XING Pengyao<sup>2\*</sup>

(1. College of Chemistry, Chemical Engineering and Materials Science, Shandong Normal University, Jinan 250014, China;

2. School of Chemistry and Chemical Engineering, Shandong University, Jinan 250100, China)

\* Corresponding Author, E-mail: anshuguo@sdsu.edu.cn; xingpengyao@sdu.edu.cn

**Abstract:** Halogen bond, as an important noncovalent interaction, has attracted extensive attention in the field of chiroptical materials owing to its high directionality, predictable geometry, diverse interaction modes, and tunable interaction strength. Compared with traditional hydrogen-bonded systems, halogen bonding not only enables the construction of more stable chiral structures, but also exhibits unique advantages in circularly polarized luminescence, circularly polarized phosphorescence, and stimuli-responsive optical materials through the heavy atom effect of heavier halogen elements. This review introduces the fundamental structural characteristics and major interaction modes of halogen bonding, and summarizes recent advances in the application of halogen bonding in chiral optical materials, including circularly polarized luminescence, chiral transfer, and chiroptical switches. In addition, current challenges in this field, such as insufficient stability in aqueous environments, the limited exploration of novel halogen-bonding systems, and the lack of dynamically responsive systems, are discussed, together with perspectives on future development. Halogen bonding provides new strategies for the design and construction of chiral optical materials and shows broad application prospects in optoelectronic devices, bioimaging, and intelligent materials.

**Keywords:** halogen bond; chiroptical materials; circularly polarized luminescence; chiroptical switches

收稿日期: XXXX-XX-XX; 修订日期: XXXX-XX-XX

基金项目: 泰山学者青年专家项目 (tsqz20250712); 山东省博士后创新项目 (SDCX-ZG-202501029) 资助

Supported by Taishan Scholars Program of Shandong Province (tsqz20250712); Postdoctoral Innovation Program of Shandong Province (SDCX-ZG-202501029).

## 1 引 言

卤键被描述为卤原子作为亲电位点与富电子单元之间的净吸引作用。卤键作为“超分子化学工具箱”中重要的成员之一,除了在超分子化学、晶体工程等领域受到关注外,在催化、生物、医药以及材料等领域也逐渐受到关注。<sup>[1-5]</sup>手性同样是化学与生命科学中的核心议题,在催化、光电、药物及生物学等领域具有深远影响。<sup>[6-10]</sup>得益于卤键结构的丰富性、高度方向性、可调控性以及电子结构的精细影响,其手性环境的构建与传递中展现出独特优势。一方面,卤键可作为结构导向力,通过精确调控分子间相对取向与堆积方式,实现超分子层级的手性放大与有序排列;另一方面,卤键参与的定向相互作用能够有效耦合发色团或电荷转移单元,从而调节体系的激发态行为与光学响应。由此构筑的手性光学材料在圆二色性(CD)、圆偏振发光(CPL)及手性光热转换等方面表现出优异性能。通过分子设计引入手性卤键供体或受体单元,可以实现从分子层级到超分子层级的手性传递与可逆调控,进而赋予材料可响应、可切换甚至多稳态的光学特性。因此,结合卤

键的高度定向非共价特性与丰富的作用形式,不仅为手性光学材料的构筑提供了新的超分子工具,也为发展新一代可调控的光电功能材料奠定了重要基础。

本文将系统梳理卤键与手性在交叉领域的最新进展,构建两者之间的概念桥梁。通过探讨卤键在手性光学材料构筑、手性传递与功能调控中的作用机制。旨在为基于卤键开发先进的手性光学材料提供参考。同时,本文最后也讨论了卤键与手性协同作用在多学科背景下所面临的挑战与机遇,以期未来研究提供理论启示与发展蓝图。

## 2 卤键的结构特点

卤键的形成起源于电子在卤素原子表面产生的各向异性分布(图1)。<sup>[12,11]</sup>具体而言,当卤素原子与电负性基团形成共价键时,其沿键轴方向会出现正电势区域(即: $\sigma$ -hole),而在垂直方向则富集负电荷。<sup>[112]</sup>从卤键的基本结构特点可以看出,卤键供体中与卤素相连的取代基能够有效调控 $\sigma$ -hole的正电性,其中吸电子基团通常有利于增强卤键作用。同时,参与形成卤键的卤素种类也具有可调性,其作用强度通常遵循 $I > Br > Cl > (F)$

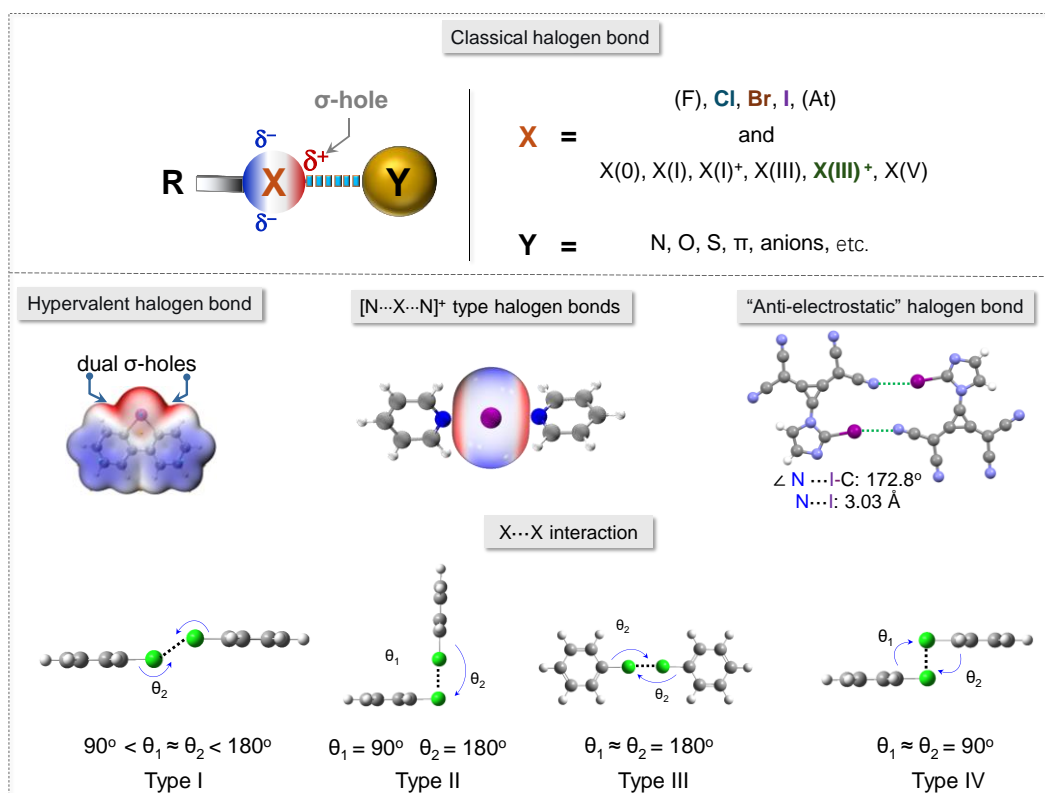


图1 卤键的基本结构和一些非常规的卤键

Figure 1 Basic structures of halogen bonds and some nonconventional halogen bonds

的大小规律。此外,卤键受体类型十分丰富,包括含N、O、S、卤离子以及 $\pi$ 体系等多种Lewis碱。因此,通过对供体、卤素种类以及受体的协同设计,卤键能够实现从弱到强的大范围可调控作用强度。

卤键具有十分丰富的作用模式。由于卤素属于第VIIA族元素,具有多变的价态特征,因此能够形成多种类型的卤键体系。常见参与卤键形成的卤素价态包括+1、+3以及+5等(图1)。其中,带电卤键体系尤其受到关注,例如典型的 $X(I)^+$ 型卤键(如 $[N\cdots I\cdots N]^+$ )以及 $X(III)^+$ 型卤键等。<sup>[13-15]</sup>这类离子型卤键通常具有更强的Lewis酸性和更高的方向性。更有趣的是,作为电子受体的卤键供体本身也可以整体带负电荷,但负电荷通常分布于与卤原子共价连接的取代基上,而非直接位于卤原子中心。这进一步拓展了卤键的结构类型与电子特征。目前已经发展出多种不同类型的卤键体系。传统卤键以碘氟苯与吡啶之间的相互作用为代表,而 $[N\cdots I\cdots N]^+$ 型卤键则因其高度方向性和较强结合能力,被广泛用于构筑超分子组装体、框架结构以及有机合成体系(图1)。<sup>[16-18]</sup>羰基次碘酸盐(carbonyl hypoiodites)是一类结构上类似于羧酸盐的特殊卤键体系,被Rissanen等人描述为“*Extremely Strong Halogen Bond Donors*”。<sup>[19]</sup>类似地,在碘酸(V)化合物晶体中也观察到了非常短的 $I\cdots O$ 次级键,表明高价态卤素同样能够形成强卤键作用。<sup>[20]</sup>近年来,另一类正在迅速发展的体系是基于阳离子型高价碘(III)的卤键。阳离子高价碘(III)化合物因其优异的氧化性和良好的离去基团能力,长期以来被广泛应用于有机合成领域。事实上,阳离子高价碘(III)作为卤键供体的证据早已被报道,但过去仅有少数研究明确将其作为Lewis酸或卤键供体用于反应设计与催化。直到2020年,Huber等人的工作进一步强调了阳离子高价碘(III)作为双轴卤键供体的重要角色,也推动了高价碘卤键化学的快速发展(图1)。<sup>[21]</sup>传统中性卤键供体(如碘氟苯类化合物)通常仅在C-I键延长线上具有一个主要 $\sigma$ -hole,因此主要表现为单轴卤键供体。而阳离子高价碘(III)物种通常呈现近T形几何构型,在碘原子的两个轴向位置同时存在显著的 $\sigma$ -hole,能够作为双轴卤键供体与两个受体同时发生定向相互作用。这种独特的双 $\sigma$ -hole结构不仅赋予其更高的Lewis酸

性和更强的卤键结合能力,还能够构筑传统单轴卤键难以实现的多点识别、双齿结合以及复杂超分子组装结构。

卤键通常被认为主要由静电相互作用驱动,因此同电性离子之间形成卤键在直觉上显得较为反常。由于这类相互作用需要首先克服显著的库仑排斥,因此被称为“抗静电”卤键(“anti-electrostatic” halogen bond, AEXB)。理论计算已从能量角度验证了其存在的可能性。其形成并不完全依赖于简单的静电吸引,而是受到极化、轨道相互作用及色散等多种因素的协同驱动。此外,溶剂的介电环境和抗衡离子也对“抗静电”卤键的稳定性产生影响。随后,Huber等人通过实验手段进一步证实,不仅同种离子自缔合能够形成“抗静电”卤键,不同离子物种之间也可稳定形成此类相互作用。<sup>[22]</sup>值得注意的是,这类卤键不仅能够在固态晶体中稳定存在,还可在溶液环境中被直接检测到,从而证明其并非仅是晶体堆积效应的产物。<sup>[23]</sup>目前,关于阴离子间“抗静电”卤键的存在已通过理论计算与多种实验手段得到充分证实。然而,相较之下,阳离子型“抗静电”卤键的实验性证据长期缺乏。直到近期,相关研究才首次通过晶体结构数据库分析与实验结果相结合的方式,证实了阳离子体系中此类反直觉卤键的存在。<sup>[24]</sup>还有一类反直觉的卤素 $\cdots$ 卤素( $X\cdots X$ )相互作用。除了II型 $X\cdots X$ 相互作用符合经典的卤键作用模式外,I型、III型和IV型 $X\cdots X$ 相互作用都偏离了IUPAC对XB的严格定义。它们被认为是含卤化合物在晶体结构中紧密堆积的结果。量子化学计算表明,在I型、III型和IV型卤素-卤素相互作用中,静电力是不利的或可忽略不计的,而色散力起着主导作用。<sup>[25, 26]</sup>

卤键常被视为氢键的类似物,但相比氢键来说卤键通常表现出更强的方向性和更高的几何可预测性,其键角往往更接近线性,这使得卤键能够更加精确地调控分子间的空间排列和手性信息传递,从而有利于构筑结构明确的手性光学材料。此外,相比于 $\pi$ - $\pi$ 相互作用相比,卤键具有更明确的作用位点和更易调控的空间取向。卤键的强度和性质可通过卤素种类、取代基电子效应以及供受体结构进行灵活调控,使其在手性光学性能优化方面具有较大的设计自由度。特别是碘等重卤素原子的引入不仅能够提供较强的卤键作用,还

可能通过重原子效应增强体系的自旋-轨道耦合作用,促进系间窜越过程,从而为圆偏振磷光以及其它激发态手性光学现象的调控提供额外优势。

### 3 卤键构筑的手性光学材料

基于卤键构筑的手性光学材料主要涉及圆偏振发光(CPL)材料、圆偏振磷光(CPP)材料和手性光学开关。本节将介绍卤键在构筑这些手性光学材料中的研究进展,总结设计规律。

#### 3.1 卤键构筑的圆偏振发光材料

卤键如何影响光学信号并实现手性光学性质的调控,是当前卤键功能材料研究的重要方向。作为一种兼具方向性、可调性与结构可预测性的非共价相互作用,卤键能够通过调控分子的空间排列、聚集形貌以及电子结构,对体系的基态和激发态性质产生深刻影响。常见的能够形成卤键的卤素包括 Cl, Br, I, 它们具有许多类似的性质,但

有时微弱的原子结构的变化会对物质结构和手性光学性质产生影响。对此邢等人报道了一种  $X \cdots X$  ( $X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ) 类型的弱卤键,它能够在固态和溶液态下诱导超分子螺旋结构的形成与演化(图 2a)。<sup>[27]</sup> 这种卤键是一种特殊分类的 Type II 型卤键,其成键形式与经典的卤键模式类似,是卤原子轴向方向的  $\sigma$ -hole 与另一卤原子赤道方向的富电子区域形成的净吸引作用。他们设计了四种带有 F、Cl、Br、I 取代基的  $\pi$  共轭苯丙氨酸衍生物,在晶体结构中分别通过氢键和卤键自组装成 2<sub>1</sub> 螺旋堆积结构。由于氟原子形成卤键的能力较弱,晶体中缺乏  $X \cdots X$  卤键,其自组装体产生正的 CPL。而 Cl、Br、I 取代的衍生物存在  $X \cdots X$  卤键,键能在 -0.69 至 -1.49 kcal/mol 之间。它们在自组装结构中诱导出了相反的螺旋手性,同时伴随着 CPL 信号的反转。值得注意的是,该体系中 CPL 信号的反转并非简单来源于卤素种类的改变,而是源于

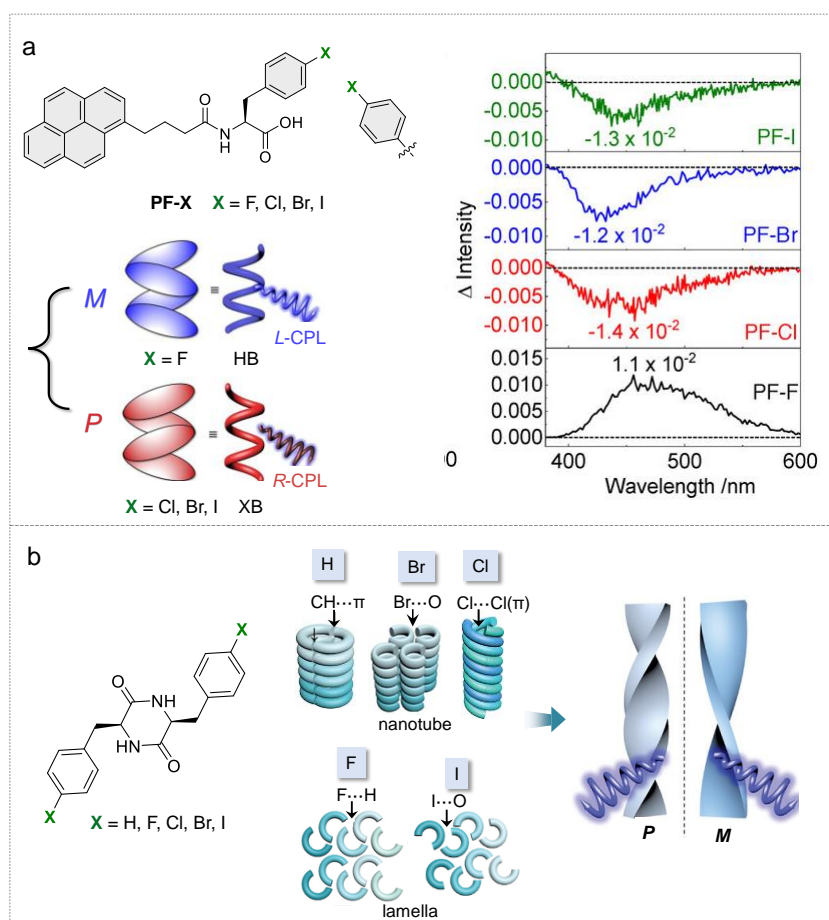


图 2 a)  $X \cdots X$  卤键诱导的超分子螺旋以及对手性光学性质的影响; b) 卤化作用对环二肽中晶体堆积模式以及对手性光学性质的影响

Figure 2 a)  $X \cdots X$  halogen bond induced supramolecular helices and their influence on chiroptical properties; b) the effects of halogenation on the crystal packing modes of cyclic dipeptides and their chiroptical properties

$X \cdots X$  卤键对分子堆积方式和超分子螺旋结构的重构。晶体结构和理论计算表明, Cl、Br 和 I 取代基形成的 Type II 型  $X \cdots X$  卤键能够改变分子间相对取向和堆积模式, 进而诱导与 F 取代体系相反的螺旋排列方式。由于 CPL 信号与发色团的手性空间排布密切相关, 卤键诱导的螺旋方向反转最终导致了发光圆偏振信号的反转。这表明卤键能够通过调控超分子螺旋结构实现手性信息的重新编码, 是驱动手性反转的重要结构因素。这个工作精确表达了卤键对于自组装结构和手性光学信号的调控。此外, 为了研究卤键如何多层次地影响蛋白质或多肽的折叠与自组装, 邢等人还在环二肽骨架上引入卤素 ( $X = F, Cl, Br, I$ ), 通过对比研究卤键对自组装结构和手性光学性质的影响 (图 2b)。<sup>[28]</sup> 与前述体系相比, 该工作进一步揭示了卤键在多层次手性传递过程中的作用机制。结构分析表明,  $X \cdots O$  卤键能够诱导环二肽形成有序的螺旋纳米管结构, 而 Cyclo-BrBr 中形成的分子内 Type-IV  $X \cdots X$  相互作用则进一步改变了分子的折叠构象和堆积方式。由于手性信息在分子折叠、超分子堆积以及宏观自组装过程中逐级传递, 不同层级结构之间可能产生竞争或协同作用, 最终导致不同尺度下 CD 信号的反转现象。该结果说明, 卤键不仅能够稳定超分子结构, 更能够通过调控手性信息在不同层级间的传递路径和放大方式, 实现对手性光学性质的精细调控。

卤原子引入超分子体系, 不仅仅能够提供卤键, 其空间位阻、极化率、电负性以及重原子效应

等因素同样会对超分子手性和光学性质产生重要影响。因此, 在研究卤键与手性光学材料的关系时, 需要综合考虑卤素所带来的结构效应与电子效应, 而非仅关注卤键本身。通过改变卤素种类, 可以同时调控分子的构象偏好、组装方式、激发态过程以及手性信息的传递效率, 从而实现对 CD、CPL 等手性光学信号的精细调控。对此邢等人研究了自组装结构单元中的卤素化效应对超分子手性及手性光学响应的影响。<sup>[29]</sup> 在对苯丙氨酸残基上带有不同取代卤素原子的 N 封端芳基氨基酸, 能够自组装形成一维纤维状结构。无论卤素的电负性等性质如何, 卤化都能诱导宏观手性的产生, 形成唯一的同手性螺旋结构。在溴代构筑单元中观察到了红移的发光现象, 并产生了 CPL。这项工作阐明了卤素在手性自组装体系中的多重作用, 为超分子手性的理性调控及其手性光学应用提供了深入见解。

除了在构筑单元中引入卤素原子来研究卤键对手性光学性质的影响外, 还可以在组装体系外引入第二组份作为卤键供体来实现对手性光学性质的调控。邢等人报道了一种胆甾醇基氰基二苯乙烯共轭物与 1,3,5-三氟-2,4,6-三碘苯共组装形成  $C_3$  对称的超分子复合物 (图 3a)。<sup>[30]</sup> 与自聚集结构相比, 这种卤键驱动的螺旋桨几何结构表现出手性反转以及手性光学活性的改变。轴手性分子广泛用作不对称催化中配体的骨架以及手性光学材料的构筑基元。在超分子层面设计轴手性, 有望赋予材料动态可调性和适应性。段等人构建了

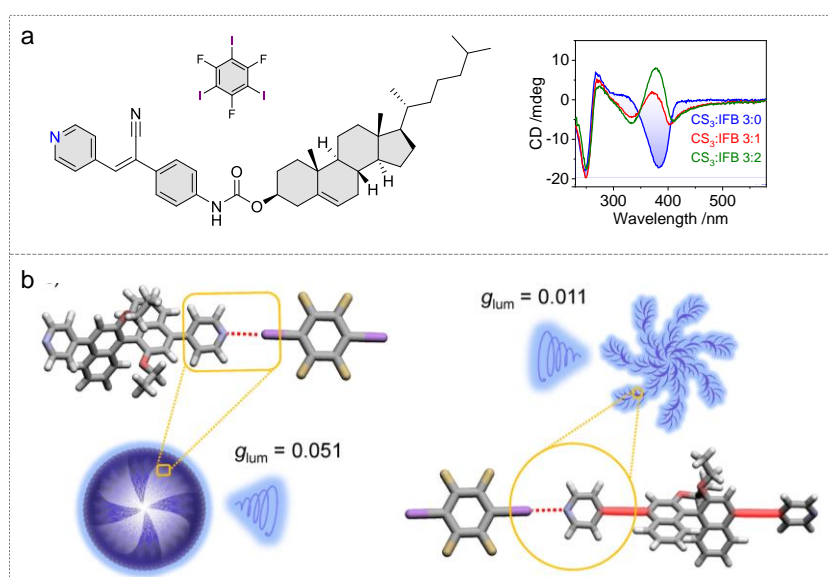


图 3 卤键参与的共组装及对手性光学性质的调控

Figure 3 Co-assembly involving halogen bonding and its regulation of chiroptical properties

两种带有卤键受体位点的轴手性发光体,将其与非手性的1,4-二碘四氟苯共组装,得到了具有不对称放大效应的、高度有序的手性分形结构(图3b)。<sup>[31]</sup>组装体的不对称因子( $g_{lum}$ )分别提升至0.051和0.011,相比相应的手性分子自身放大了约100倍。研究发现,手性发光体的分子设计以及高度定向的卤键,在手性从手性发光体逐级传递至微米尺度的手性分形结构以及手性信号放大的过程中均发挥了重要作用。这一工作为理解手性自组装过程中,非手性分子如何影响组装过程及其最终的手性光学性能提供了一个经典案例。

预组装结构单元(如金属团簇)受限于驱动组装的作用力有限且可调性差的特性,实现手性从分子到预组装结构单元的超分子水平的精确传递与放大变得十分困难。特别是对于金属团簇体系而言,其发光性质通常来源于预先形成的金属核心,而如何在破坏团簇结构与发光性能的前提下,通过后续超分子作用实现手性的引入、传递与放大,一直是该领域面临的重要挑战。臧等人构筑了一种非手性发光的 $Au_2Cu_2$ 簇,该结构上存在未参与配位的吡啶位点作为卤键受体,可以引入卤键供体进行分级组装(图4a)。<sup>[32]</sup>在引入非手性的卤键供

体后使原本的晶态结构变为一维的纳米带。然而在卤键供体中引入手性,可以构建具有宏观手性的螺旋纳米带。该纳米螺旋带实现了高效的圆偏振发光,不对称因子可达到0.036。这项工作为以预组装的金属簇为构筑基元、通过卤键进行分级组装开辟了新途径。他们还在四核金簇的外围配体末端选择性地引入不同的卤素原子(F、Cl、Br),以实现包括氢键、卤键、 $X\cdots X$ 相互作用在内的定向非共价相互作用的合理调控(图4b)。<sup>[33]</sup>借助这种分子层面的调控,外部溶剂环境的细微调节能够选择性地调控这些非共价相互作用之间的竞争与协同效应,从而能够通过单一组分的组装,获得多种结构迥异的原子级精确多晶型,例如离散单体、有限螺旋和无限链。这种调控在紧密扭曲的螺旋超结构的形成中尤为明显,其中分子手性不仅得以保留,而且能够被高效传递和放大,从而产生显著的超分子手性光学性质。在该工作中制备的 $(Au_4-Br)_3$ 三聚体晶体展现出明亮的CPL信号,量子产率达到94%,发光不对称因子高达0.04。这项工作为通过外围原子取代来引导金属簇复杂而精确的自组装确立了清晰的设计原则,为自下而上构筑先进手性纳米材料提供了一种理性方法。

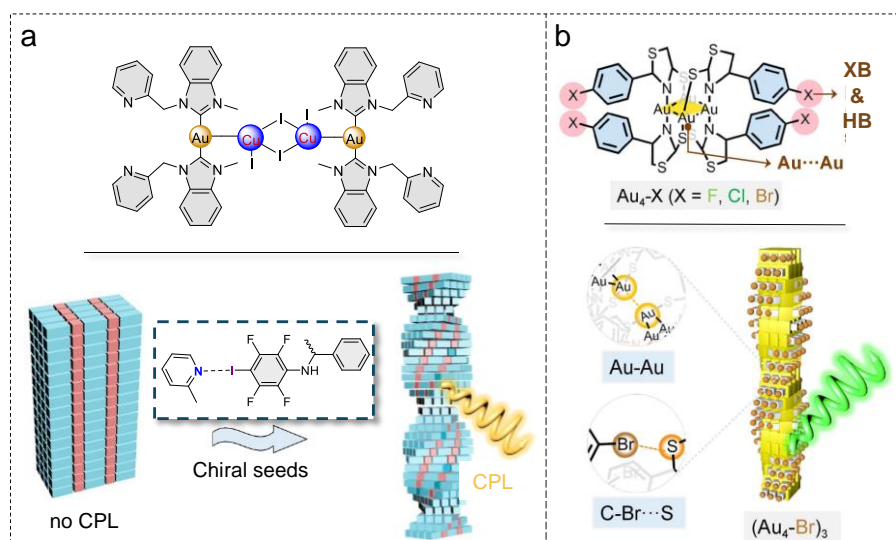


图4 卤键诱导的金属团簇预组装结构的超分子聚集与手性光学调控

Figure 4 Halogen bond - induced supramolecular aggregation of metal cluster pre-assembled structures and regulation of chiroptical properties

在体系中引入卤键是常见的构筑手性光学材料的方式,在这种方式中卤键直接调控超分子组装结构和手性光学信号。而对卤键的移除是否也能够实现手性的产生与放大尚未可知。近期,邱等人利用卤键构筑了一类动态手性氮杂螺烯与碘

代全氟芳烃的共晶体系,通过后续去除卤键供体实现固态手性对称性破缺。<sup>[34]</sup>在该体系中,氮杂螺烯与碘代全氟芳烃之间通过 $N\cdots I$ 卤键形成有序共晶结构。随后在温和加热和真空条件下,卤键供体逐渐脱除,为剩余分子的重新排列提供空

间,使原本外消旋堆积的体系发生自发对称性破缺并重组为同手性聚集体,从而产生显著的CD信号。机理表明,卤键的键能和连接方式对这一过程具有决定性作用:适中的卤键强度既能够保证共晶的稳定形成,又能够在低于主体熔点的温度下解离,为分子重排和手性放大创造条件。而过强的多重卤键则会抑制这种重组过程,导致体系保持外消旋状态。进一步引入微量手性诱导剂后,还能够实现对最终手性方向的精准控制。该工作表明,卤键不仅能够调控超分子组装和手性光学性质,还可作为一种动态、可移除的非共价作用参与手性对称性破缺和手性放大过程,为构筑新型手性光学材料提供了新的设计策略。

$[N\cdots I\cdots N]^+$ 型卤键是一类特殊的卤键,其在手性光学材料的研究中展现出独特的优势与广阔的应用前景。<sup>[16, 35-37]</sup>该类型卤键具有高度线性和方向性,键能较强且具备一定的动态可逆性。邢等人首次报道了一系列通过非共价键形成的具有轴手性的卤键二聚体。<sup>[38]</sup>他们将具有高度方向

性、可自由旋转和超高键能的 $[N\cdots I\cdots N]^+$ 型卤键作为超分子轴,把带有手性取代基的喹啉结构单元偶联起来,得到了类似经典的联萘酚(Binal)轴手性分子的二聚体结构(图5)。得益于卤键的键能,该二聚体能够在溶液中保持稳定。其中来自2'位手性侧基的显著空间位阻效应使得手性能够传递到芳基骨架上,从而诱导出轴手性和光学活性。在形成二聚体结构后,降低了最高占据轨道与最低非占据轨道的能极差,使得发光由紫外区延伸至可见光区,并产生CPL(图5a)。出乎意料的是,与其他碘代配合物相比, $2^R\text{Nea-I}$ 表现出更长的寿命(图5b)。在固态下, $2^R\text{Nea-I}$ 呈现红色磷光。磷光的产生得益于碘原子的重原子效应。此外,在 $2\text{Nea-I}$ 复合物中,喹啉和相邻的萘片段之间形成了分子内 $\pi$ - $\pi$ 堆积(3.60 Å)。这一特征能刚性地锚定构象,从而减少非辐射发射并促进ISC过程,实现了CPP发射。这种 $[N\cdots I\cdots N]^+$ 型卤键为构建动态的轴手性化合物的提供了新的超分子工具。陈等人还利用 $[N\cdots I\cdots N]^+$ 型卤键制备了

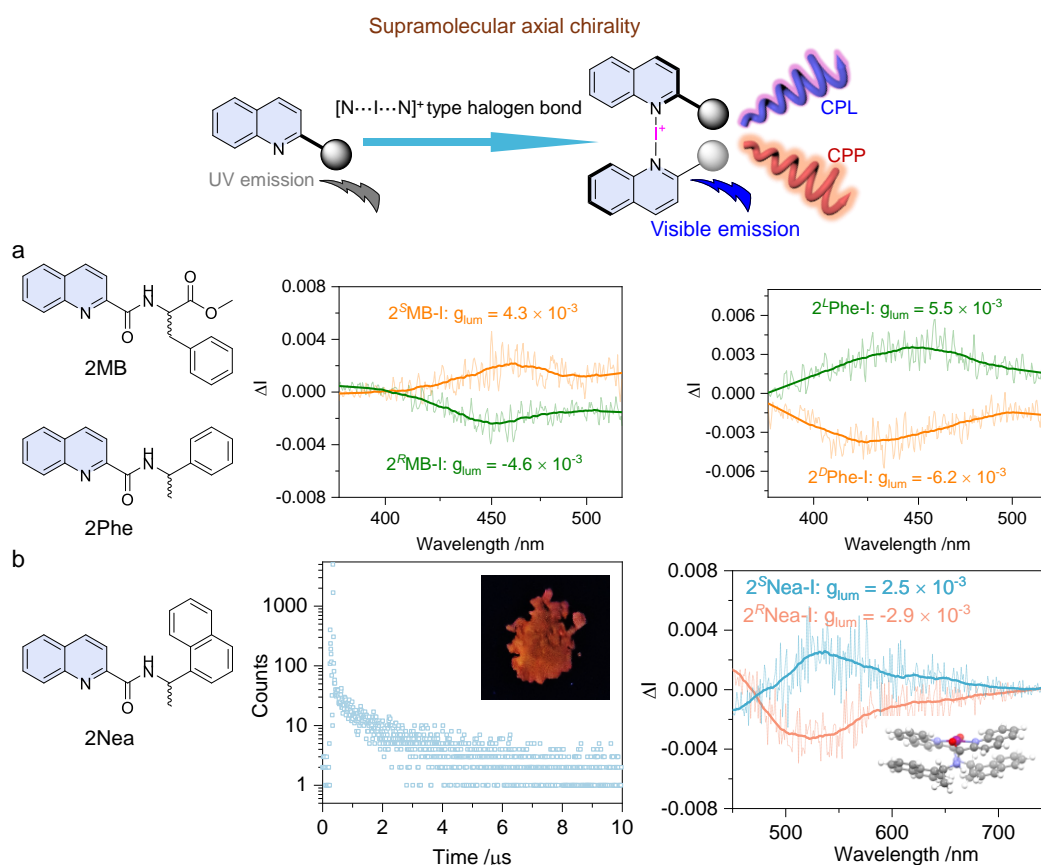


图5  $[N\cdots I\cdots N]^+$ 作为超分子轴制备的轴手性二聚体以及它们的手性光学性质。超分子轴手性二聚体在聚甲基丙烯酸甲酯基质(PMMA)中测得的a)CPL和b)CPP。

Figure 5 Axially chiral dimers constructed using  $[N\cdots I\cdots N]^+$  as a supramolecular axis and their chiroptical properties. a) CPL and b) CPP spectra of the supramolecular axially chiral dimer in a poly(methyl methacrylate) matrix.

新型二维卤键有机框架材料(XOFs)。通过主客体相互作用将手性的 $\alpha/\beta$ -环糊精引入XOF骨架中,从而制备出手性超分子二维XOFs。这些手性XOFs不仅表现出手性光学活性,还能组装形成螺旋纤维。

卤素的多价态性丰富了卤键的类型。高价碘(III)作为卤键供体的潜力早已被证实。而带有正电荷的阳离子高价碘(III)更是表现出了超强的卤键结合能力,并且具有双轴特性。<sup>[15, 21, 39]</sup>与传统中性卤键供体仅具有单一 $\sigma$ -hole不同,阳离子高价碘(III)中心通常同时具有两个强亲电性的 $\sigma$ -hole位点,能够与两个受体发生协同结合,从而表现出更高的结合强度和结构组织能力。基于阳离子高价碘(III)的双轴特性,邢等人设计了具有双齿结合位点的手性菲罗啉衍生物。<sup>[40]</sup>它们在溶液相中

形成了1:1稳定的卤键复合物,通过在氯仿等低极性溶剂中的核磁滴定、紫外滴定等数据拟合得到的结合常数达到了 $10^6 \text{ M}^{-1}$ 。高价碘(III)的加入诱导了手性菲罗啉衍生物的圆二色信号发生轻微红移并得到放大(图6a)。他们还设计了芘修饰的折叠肽结构,揭示了人工折叠肽的动态转换机制。<sup>[41]</sup>这些分子的自组装形成了纳米螺旋结构,而在引入高价碘(III)后,通过强劲的双轴 $\text{I} \cdots \text{N}$ 卤键与肽结合,将高度有序的螺旋转变为无定形纳米颗粒(图6b)。这种双轴卤键络合作用能够以极高的效率重组组装体,抑制超分子手性并恢复折叠分子的手性。他们还利用阳离子的高价碘(III)与具有丰富的羰基氧原子手性受体分子共组装,调控了组装体的聚集行为,并实现了手性光学信号的放大(图6c)。<sup>[42]</sup>

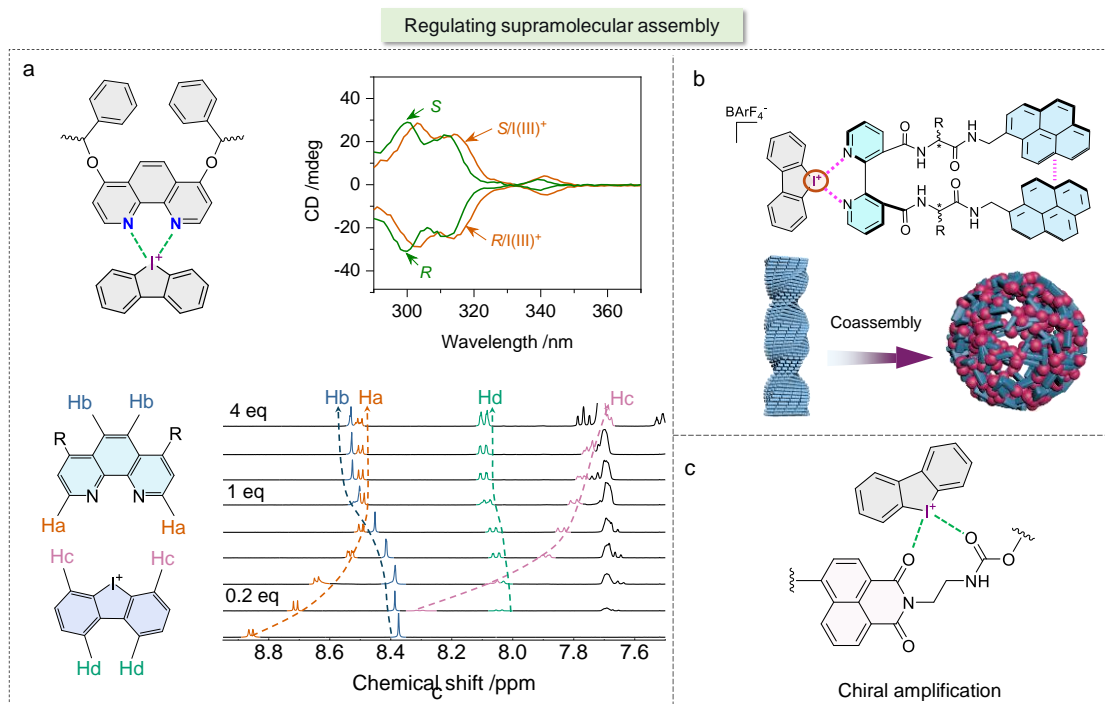


图6 阳离子的高价碘(III)作为卤键供体调控的超分子聚集及光学性质

Figure 6 Supramolecular aggregation and optical properties regulated by cationic hypervalent iodine(III) halogen-bond donors

卤键对溶剂高度敏感。特别是在强极性溶剂中,卤键供体位点容易被数量占优的溶剂分子所占据,从而导致预期的卤键结构被破坏。<sup>[43-45]</sup>因此,溶液中常规中性卤键的研究本身具有局限性,大多数研究因此集中在聚集态。相比之下,阳离子高价碘(III)的正离子特性使其即使在溶液中也保持较强的结合能力。邢等人合理的设计了手性的高价碘(III)骨架,在高价碘(III)骨架中引入了手性酰胺取代基,其能够在溶液相中诱导

非手性的菲罗啉衍生物产生手性。这得益于正电荷增强了卤键供体的亲电性。尽管利用阳离子的高价碘(III)成功的实现了手性诱导,但效率非常低(图7a)<sup>[24]</sup>因此他们又探索了高价碘(III)对阴离子的手性诱导。在相反电荷物质之间库仑吸引力的辅助下,高价碘(III)阳离子与9-蒽甲酸钠(9-En)形成了强健的卤键复合物,该复合物在溶液和气相中均能保持稳定。此外,手性高价碘(III)阳离子与9-蒽甲酸钠之间发生了高效的手性

诱导,产生了可检测的圆二色和圆偏振发光信号。有趣的是,这种手性诱导具有溶剂响应性,在四氢呋喃和二氯甲烷中表现出相反的手性光学活性(图7b)。这种电荷辅助的手性诱导具有

一定程度的普适性,研究中选定的多种阴离子发色团均能实现高效的手性传递(图7c)。该工作为构建溶液相中基于卤键的手性超分子结构提供了新的策略。

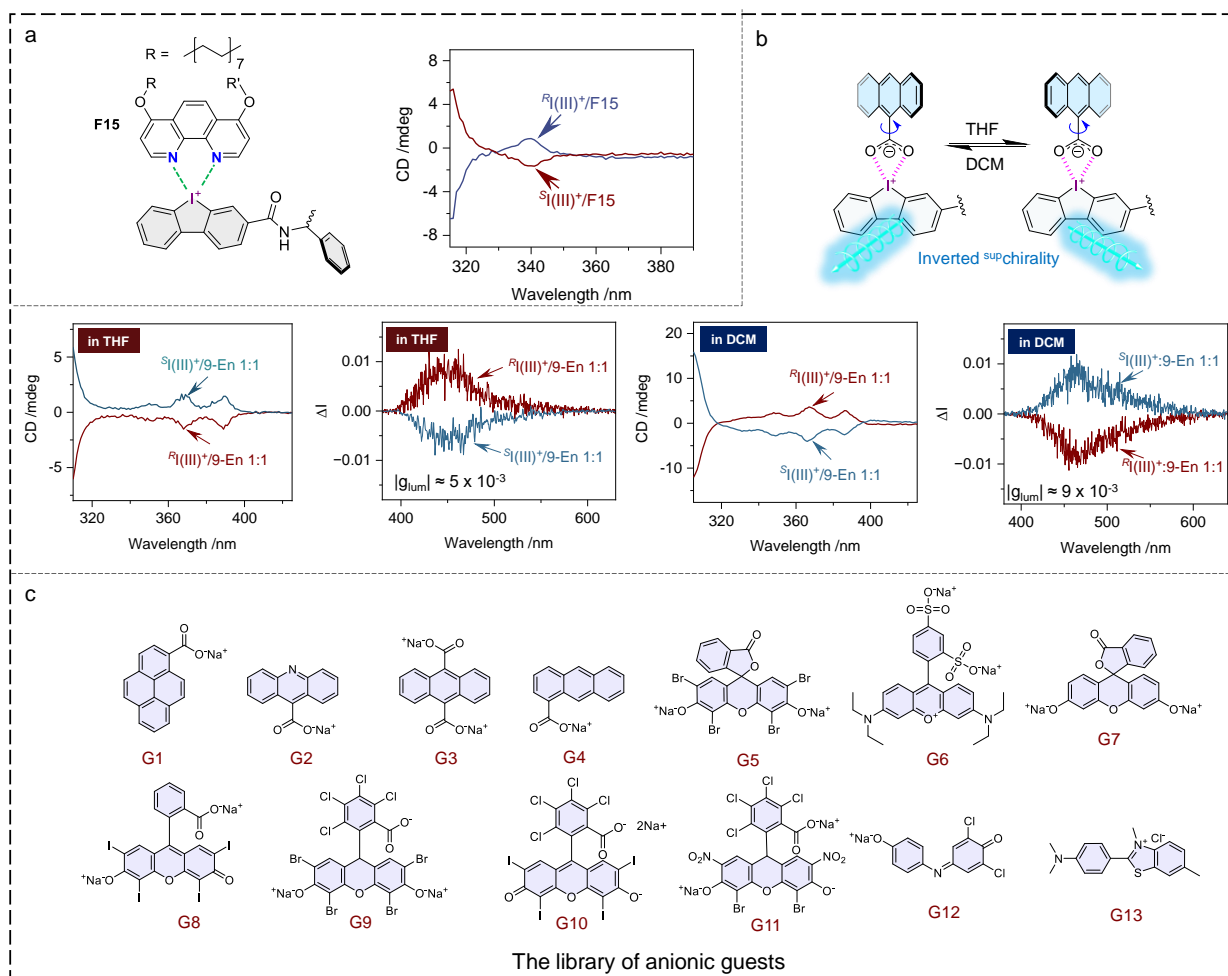


图7 a) 手性高价碘(III)作为卤键供体与菲罗啉之间的的手性诱导;b) 手性高价碘(III)作为卤键供体与9-蒽甲酸钠之间的的手性诱导以及它们的溶剂响应性;c) 优选的能够与手性高价碘(III)发生手性诱导的阴离子染料分子

Figure 7 a) Chirality induction between chiral hypervalent iodine(III) halogen-bond donors and phenanthroline derivatives; b) chirality induction and solvent-responsive behavior of assemblies formed between chiral hypervalent iodine(III) halogen-bond donors and sodium 9-anthracenecarboxylate; c) representative anionic dye molecules suitable for chirality induction with chiral hypervalent iodine(III) species

### 3.2 卤键构筑的圆偏振磷光材料

卤键兼具方向性和可调性,能通过重原子效应增强自旋-轨道耦合、促进系间窜越,从而有效激活三重态激子的磷光发射。<sup>[46-48]</sup>通过分子设计、组装调控及外界刺激响应等策略,能够实现高度定向的组装模式精确调控发色团的堆积方式与空间排列,实现手性从分子到超分子层次的高效传递与放大。

具有本征室温磷光的纯有机材料通常依赖于重原子或杂原子,此外通过结晶、主客体掺杂以及

负载于刚性基质来促进隙间蹿越,稳定三重态激子也是有效的策略。<sup>[49-51]</sup>马等人利用手性单体phNA与含有溴原子的磷光体BrNpA的共聚反应,开发出了包含单手螺旋结构的螺旋取代聚乙炔。<sup>[51]</sup>通过将手性螺旋聚合物引入聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)基质中,构建了一类光诱导的圆偏振室温磷光(CPP)材料。这些螺旋取代聚乙炔在CPL的传递中发挥着至关重要的作用,并展现出显著的光学特性,其吸收和发光不对称因子分别高达0.029和0.019。在紫外光照射下,这些薄膜

的耗氧特性赋予了材料动态手性光学功能,可以利用光精确控制和操纵材料的 CPP 性能,具有非接触和抗疲劳的显著优势。他们还利用这种具有动态特性的材料可用作具有光可编程性的防伪材料。邢等人结合卤键与主客体策略,制备了一种激发波长依赖性的室温 CPP 材料。<sup>[52]</sup>将含有溴原子的萘酰亚胺手性分子,通过简单的研磨引入非手性主体基质四氰基苯,可在低于 320 nm 的激发下红色的 CPP 发光。室温磷光开关的临界激发波长由四氰基苯的紫外吸收范围决定。当激发波长大于 320 nm 时(超过了四氰基苯的最大吸收波长),蓝色荧光占主导, CPP 处于关闭状态。这种激发波长依赖的室温磷光和圆偏振发光开关可用于检测紫外光,显示出可区分的红-蓝发光颜色转变,并伴随室温磷光的开启/关闭。

在制备 CPP 材料的方法中,结晶诱导存在加工性差的问题,而将其整合到聚合物基质中又因缺乏手性传递而导致手性光学信号不理想。对于此,汪等人开发了一种创新的策略,通过分子间氢键促进的苯偶酰磷光体手性超分子聚合来实现。<sup>[48]</sup>非共价超分子聚合物固有的成膜能力无需外部聚合物基质。通过改变立体中心的位点或在苯偶酰中引入卤键,可以进一步调控 CPP 信号。分子间卤键显著提高了溴代苯偶酰衍生物的辐射跃迁速率,使其比非卤代衍生物高出一个数量级,并将磷光量子产率提高了四倍。卤键减小了芳香族羰基化合物的二面角,改变了聚集模式,诱导了增强且反转的 CPP 信号。

### 3.3 卤键构筑的手性光学开关

手性光学开关(chiroptical switches)是一类能够在光、温度、溶剂、pH、氧化还原或离子等外界刺激作用下,实现手性光学性质可逆调控的智能功能材料。其核心在于通过改变分子的构型、构象或超分子聚集状态,动态调节体系的手性排列与电子耦合,从而引起 CD、CPL 以及旋光性等手性光学信号的增强、减弱、开关或符号翻转。<sup>[53-56]</sup>近年来,随着超分子化学与光功能材料的发展,基于氢键、卤键、 $\pi$ - $\pi$ 堆积及静电作用等非共价相互作用构筑的手性光学开关受到了广泛关注。这类体系不仅具有良好的可逆性、刺激响应性和结构可调性,还能够实现手性信息的放大、传递与存储,在智能响应材料、手性识别、光学信息存储、圆偏振发光器件以及分子光电子学等领域展现出广阔的应用前景。

对于构筑手性光学开关,一些光响应基团如偶氮苯、二芳基乙烯和螺吡喃等结构单元由于能够在光照刺激下发生可逆的构型或构象变化,被广泛应用于动态手性体系的设计。将这些光响应单元与卤键相结合,不仅能够利用卤键的方向性和可预测性构筑有序的手性超结构,还能够通过光诱导的结构转变实现超分子手性及光学性质的可逆调控。李全等人报道了报道了两种新型的基于卤键的手性分子开关的设计与合成,它们在不同波长的可见光照射下能够发生可逆的光致异构化(图 8a)。<sup>[57]</sup>在该体系中,手性分子中的碘或溴原子与液晶主体 5CB 中的氰基形成卤键,通过将

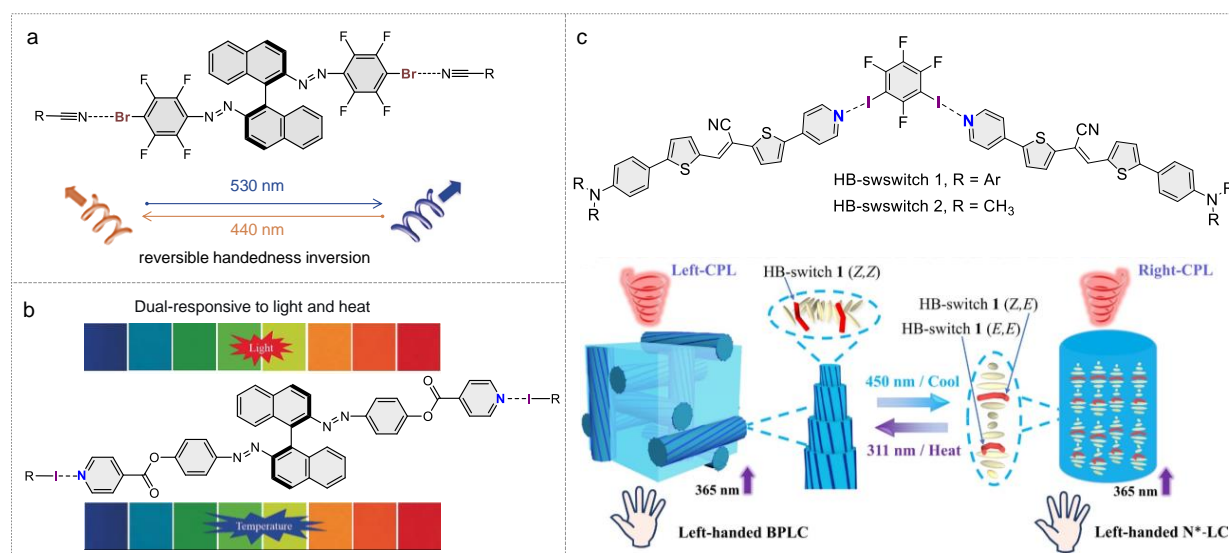


图 8 卤键构筑的手性光学开关

Figure 8 Chiroptical switches constructed through halogen bond

分子层面的手性信息传递至液晶超分子螺旋结构,实现胆甾相液晶的构筑。研究发现,卤键强度直接影响手性扭曲能力(HTP),其中碘代化合物由于具有更强的卤键供给能力,表现出更高的HTP值。进一步利用偶氮苯单元的可逆光致异构化调控卤键作用模式和分子构象,可实现液晶螺旋结构的可逆解旋以及螺旋方向反转。相应地,体系在可见光照射下能够在胆甾相与向列相之间可逆转变,甚至实现左、右手螺旋超结构之间的切换。该工作表明,卤键不仅能够有效传递和放大手性信息,还能够作为动态调控单元实现超分子螺旋结构及其光学性质的可逆调控,为构筑光响应手性光学材料提供了新的设计思路。

基于温度变化引起手性光学性质的变化也是构筑手性光学开关的一种重要方式。Das等人构筑了由手性肽D1与非手性BODIPY发色团A1/A2组成的超分子体系,其中四氟碘苯基与BODIPY上的B-F键之间形成C-I $\cdots$ F-B卤键。<sup>[58]</sup>研究发现,单独的BODIPY分子不表现CD和CPL信号,而在卤键作用下能够与肽纤维协同组装形成有序异质结构,并产生显著的CD和CPL响应( $g_{lum}$ 最高达到 $1.2 \times 10^2$ )。机理分析表明,卤键并非简单地稳定组装结构,而是作为手性信息传递的关键桥梁,将肽纤维中的超分子手性有效传递至非手性BODIPY发色团。与此同时,卤键与肽体系中的氢键协同作用,促进了更加有序的分子排列和 $\pi$ 堆积,从而实现基态和激发态手性的同步诱导。温度升高导致卤键逐渐解离,BODIPY纳米棒与手性肽纤维分离,手性传递过程被切断,最终导致CPL信号消失。在Das等人的另一项研究中,利用同时含有卤键供体与受体的萘单酰亚胺衍生物,实现了卤键调控的超分子手性组装,获得了CPL信号。<sup>[59]</sup>研究发现,通过改变组分比例、外加卤键供体以及调节pH值等外部刺激,可以可逆地调控组装体的形貌与手性发光性能,实现了卤键介导的多重刺激响应特性。该工作揭示了卤键作为动态可调的非共价作用力,在构筑刺激响应性圆偏振发光材料方面具有独特优势。

多刺激响应模式能够带来更加丰富的调控方法和更复杂的功能行为,使手性光学材料不仅能够实现单一信号的开关调控,还能够完成手性反转、信号放大、多态转换以及逻辑运算等高级功能,从而显著拓展其在智能响应材料、信息加密与

存储、光电子器件等领域的应用潜力。李等人设计了一种具有光热双响应的新型基于卤键的光驱动轴手性分子开关(图8b)。<sup>[60]</sup>该体系由含吡啶基团的轴手性偶氮苯受体与含碘全氟芳烃供体通过N $\cdots$ I卤键组装而成,并作为手性掺杂剂引入非手性液晶E7中。得益于卤键优异的方向性和可调性,该超分子手性开关表现出较高的螺旋扭曲能力( $HTP = 136 \mu\text{m}^{-1}$ ),能够有效诱导液晶形成胆甾相螺旋超结构。在紫外光照射下,偶氮苯单元发生*trans-cis*异构化,导致分子构象改变和手性诱导能力降低,使液晶螺旋周期逐渐增大,从而实现选择性反射光从蓝光到红光的连续调控;而在可见光照射下则能够恢复初始状态,实现可逆循环。与此同时,温度变化引起的卤键减弱同样能够调控体系的螺旋周期,实现热响应的全彩反射。郭等人也设计了两种新型光热双响应卤键荧光分子开关(HB-switch 1和HB-switch 2,图8c),它们包含具有不同端基的 $\alpha$ -氰基取代二芳基乙烯化合物。<sup>[61]</sup>在特定紫外或可见光波长照射下,这些光开关表现出可控且可逆的Z/E光异构化行为。机理研究表明,光异构化过程中分子构型在(Z,Z)与(Z,E)/(E,E)之间的转变,伴随着卤键供体与受体之间卤键作用的强度变化,从而改变了分子的偶极矩和几何构型。当将这些开关引入蓝相液晶中时,蓝相的温度范围得到了显著拓宽。值得注意的是,包含HB-switch 1的蓝相体系在特定紫外/可见光照射下以及冷却/加热过程中,实现了CPL信号的可逆偏振反转。进一步分析表明,CPL信号的光/热双响应行为可归因于HB-switch 1的Z/E光异构化及温度变化所诱导的从高对称性三维蓝相立方晶格到低对称性一维螺旋超结构的相变。这一相变过程中,卤键介导的分子重排破坏了蓝相中的双扭曲柱结构,促使手性向列相的形成,进而引起圆偏振发光的手性反转。此外,理论计算(如DFT和分子静电势分析)证实,HB-switch 1在不同异构状态下的偶极矩变化显著大于HB-switch 2,这解释了其优异的可逆相变能力和CPL调控性能。这项研究强调了利用卤键组装策略设计具有可切换CPL信号材料的重要性,为光可控手性活性体系的设计开辟了新的途径。

## 4 总结与展望

经历近30年的快速发展,卤键已发展成为一种重要的超分子工具,研究领域涉及超分子化学、

合成与催化、医药、生物以及各种功能材料的制备。在本文中,我们简要介绍了卤键的基本结构特点,并对近年来基于卤键构筑的手性光学材料研究进行了系统综述。相比于氢键,卤键具有更强的方向性、更高的结构可预测性以及更宽的强度调控范围。与此同时,由于卤素元素丰富的价态与电子结构特征,卤键衍生出了多种作用模式,包括传统中性卤键、离子型卤键以及近年来受到广泛关注的高价碘(III/V)型卤键等。此外,部分重卤元素显著的重原子效应还能有效促进系间穿越,使卤键体系在构筑 CPP、长余辉发光以及多模态手性光学响应材料方面展现出独特优势。

尽管如此,卤键在手性光学材料领域的发展仍然存在诸多挑战与研究空白。首先,卤键对环境尤其是溶剂极为敏感,在极性溶剂特别是水相中容易受到竞争作用的削弱。<sup>[62-66]</sup>水分子中的氧原子能够竞争性占据卤键结合位点,从而削弱甚至破坏预期的卤键结构。目前关于水相中卤键驱动的手性光学体系研究仍十分有限,大部分这在一定程度上限制了卤键在生物成像、手性识别以及生物医学等水环境体系的研究。针对这一问题,未来可以通过电荷辅助策略增强卤键强度,例如利用阳离子型卤键供体提高 $\sigma$ -hole的正电性,或通过阴离子增强受体 Lewis 碱性,从而构筑更强、更稳定的离子型卤键体系。此外,多齿卤键供体的设计、卤键与氢键/ $\pi$ - $\pi$ 堆积/静电作用等多重非共价作用的协同,以及利用疏水骨架或分子折叠构象保护卤键位点,这些可能成为提高卤键在水相稳定性的有效策略。

另一方面,尽管目前已经报道了丰富的卤键作用模式,但仍有许多特殊卤键体系尚未被充分开发。例如,近年来提出的同电性离子间“抗静电”卤键(anti-electrostatic halogen bonding, AEXB)仍处于早期阶段,其在手性传递、手性放大以及光学响应调控中的潜力尚未得到系统探索。特别是

阳离子-阳离子之间“抗静”电卤键,由于兼具强方向性、较高结合强度以及独特电子结构,未来有望成为构筑动态手性发光体系和刺激响应材料的重要新平台。此外,目前绝大多数卤键手性光学材料仍主要集中于晶态或聚集态体系,对于溶液态、软物质体系以及动态可逆体系中的手性调控研究仍相对不足。如何实现卤键诱导的可逆手性转换、手性自适应以及外场响应调控,将是未来的重要研究方向。

从应用角度来看,目前卤键构筑的手性光学材料更多停留在概念验证阶段,其实际应用仍面临手性发光效率、稳定性、加工性能以及规模化制备等问题。手性发光最重要的是不对称因子,目前这一数值还非常小,在有机体系中这一数值仅为 $10^{-3}$ - $10^{-2}$ (不对称因子的范围为 $-2 < g_{lum} < 2$ )。此外,卤键体系与有机电子学、柔性器件以及生物体系之间的结合仍然较少,将卤键的可调控性与器件工程、生物界面以及人工智能辅助材料设计相结合,有望推动智能手性光学材料的发展。

总体而言,卤键的高方向性和可编程组装特性有利于构筑具有高 $g_{lum}$ 的手性发光体系,可应用于圆偏振有机发光二极管(CP-OLED)、裸眼3D显示以及高安全等级防伪标识等领域。通过卤键对超分子手性结构进行动态调控,使其在多模式的光学响应材料、可擦写光学存储以及多级信息加密系统中具有潜在应用价值。此外,重卤素原子所带来的重原子效应能够促进系间穿越过程,为圆偏振室温磷光器件、长寿命发光材料以及新型自旋相关光电器件的发展提供新的设计思路。

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\\*\\*\\*\\*\(2024\\*\\*\\*\\*为文章稿号\)](http://cjl.lightpublishing.cn/thesisDetails#10.37188/CJL.2024****(2024****为文章稿号))。

## 参 考 文 献:

- [ 1 ] AN S, XING P. Halogen bonding in functional chiral systems [J]. *Chem. Soc. Rev.*, 2026, 55:1460-1493.
- [ 2 ] CAVALLO G, METRANGOLO P, MILANI R, *et al.* The halogen bond [J]. *Chem. Rev.*, 2016, 116:2478-2601.
- [ 3 ] GILDAY L C, ROBINSON S W, BARENDT T A, *et al.* Halogen bonding in supramolecular chemistry [J]. *Chem. Rev.*, 2015, 115:7118-7195.
- [ 4 ] XIONG W, CUI Y, ZHANG Z, *et al.* Manipulating  $\sigma$ -hole interactions in halogenated additives for high-performance organic solar cells with 19.8% efficiency [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2025, 64:e202500085.

- [ 5 ] GOVINDARAJ V, UNGATI H, JAKKA S, *et al.* Directing traffic: Halogen-bond-mediated membrane transport [J]. *Chem. Eur. J.*, 2019, 25.
- [ 6 ] TAN J, SHELTON J L, WRIGHT D, *et al.* Chirality-induced spin selectivity as a mechanism to control product selectivity during electrochemical CO<sub>2</sub> reduction [J]. *Nat. Energy*, 2026, doi.org/10.1038/s41560-026-02062-1.
- [ 7 ] LIU M, ZHANG L, WANG T. Supramolecular chirality in self-assembled systems [J]. *Chem. Rev.*, 2015, 115:7304-7397.
- [ 8 ] KUWANO S, SUZUKI T, HOSAKA Y, *et al.* A chiral organic base catalyst with halogen-bonding-donor functionality: asymmetric Mannich reactions of malononitrile with N-Boc aldimines and ketimines [J]. *Chem. Commun.*, 2018, 54:3847-3850.
- [ 9 ] ZHENG H, CAI L, PAN M, *et al.* Catalyst-substrate helical character matching determines the enantioselectivity in the Ishihara-type iodoarenes catalyzed asymmetric Kita-dearomative spirolactonization [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2023, 145:7301-7312.
- [ 10 ] GU Y, ZHANG X, LI Z, *et al.* Chiral metal halides toward circularly polarized photodetectors [J]. *Adv. Mater.*, 2025: e08016.
- [ 11 ] PELUSO P, MAMANE V, DALLOCCHIO R, *et al.* Noncovalent interactions in high-performance liquid chromatography enantioseparations on polysaccharide-based chiral selectors [J]. *J. Chromatogr. A*, 2020, 1623:461202.
- [ 12 ] LIU A, YANG Y W. Halogen bonding in supramolecular chemistry: From molecular components to assembled structures [J]. *Coord. Chem. Rev.*, 2025, 530:216488.
- [ 13 ] TURUNEN L, ERDÉLYI M. Halogen bonds of halonium ions [J]. *Chem. Soc. Rev.*, 2020, 49:2688-2700.
- [ 14 ] TURUNEN L, ERDÉLYI M. *The three-center halogen bond* [M]//*Halogen Bonding in Solution*. 2021:121-151.
- [ 15 ] SOLDATOVA N S, KNYAZEVA E V, KUKUSHKIN V Y, *et al.* Halogen bonding in hypervalent halogen-based systems: Structural determinants and supramolecular diversity [J]. *Coord. Chem. Rev.*, 2026, 556:217585.
- [ 16 ] WANG T, XING P. [N-I-N] type halogen bonding: Structure, synthesis and applications [J]. *Eur. J. Org. Chem.*, 2024, 27:e202400213.
- [ 17 ] BAI X, TIAN Z, DONG H, *et al.* Halogen-bonded organic frameworks (XOFs) based on N $\cdots$ Br $\cdots$ N bonds: Robust organic networks constructed by fragile bonds [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2024, 63:e202408428.
- [ 18 ] BAI X, TIAN Z, DONG H, *et al.* A type of halogen-bonded organic frameworks based on N $\cdots$ Cl $\cdots$ N bonds: Stabilizing sensitive species [J]. *CCS Chem.*, 2025, 8:2583-2596.
- [ 19 ] YU S, WARD J S, TRUONG K N, *et al.* Carbonyl hypoiodites as extremely strong halogen bond donors [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2021, 60:20739-20743.
- [ 20 ] NELYUBINA Y V, ANTIPIN M Y, LYSSENKO K A. Extremely short halogen bond: The nature and energy of iodine-oxygen interactions in crystalline iodic acid [J]. *Mendeleev Commun.*, 2011, 21:250-252.
- [ 21 ] HEINEN F, ENGELAGE E, CRAMER C J, *et al.* Hypervalent iodine(III) compounds as biaxial halogen bond donors [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2020, 142:8633-8640.
- [ 22 ] HOLTHOFF J M, ENGELAGE E, WEISS R, *et al.* "Anti-electrostatic" halogen bonding [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2020, 59:11150-11157.
- [ 23 ] LOY C, HOLTHOFF J M, WEISS R, *et al.* "Anti-electrostatic" halogen bonding in solution [J]. *Chem. Sci.*, 2021, 12:8246-8251.
- [ 24 ] AN S, HAO A, XING P. Chiral cyclic hypervalent iodine(III) for halogen bonding-mediated dimerization and modulable chirality induction in solution [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2026, 148:7876-7886.
- [ 25 ] VARADWAJ P R, VARADWAJ A, MARQUES H M. Halogen bonding: A halogen-centered noncovalent interaction yet to be understood [J]. *Inorganics*, 2019, 7:40.
- [ 26 ] IBRAHIM M A A, SAEED R R A, SHEHATA M N I, *et al.* Type I - IV halogen $\cdots$ halogen interactions: A comparative theoretical study in halobenzene $\cdots$ halobenzene homodimers [J]. *Int. J. Mol. Sci.*, 2022, 23:3114.
- [ 27 ] XU Y, HAO A, XING P. X $\cdots$ X halogen bond-induced supramolecular helices [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2022, 61:e202113786.
- [ 28 ] WANG Z, HAO A, XING P. Halogen interaction effects on chiral self-assemblies on cyclodipeptide scaffolds across hierarchy [J]. *Small*, 2023, 19:2302517.

- [ 29 ] ZONG Z, HAO A, XING P. Halogenation regulates supramolecular chirality at hierarchical levels of self-assembled N-terminal aromatic amino acids [J]. *J. Phys. Chem. Lett.*, 2021, 12:1307-1315.
- [ 30 ] AN S, HAO A, XING P. Halogen bonding mediated hierarchical supramolecular chirality [J]. *ACS Nano*, 2021, 15: 15306-15315.
- [ 31 ] ZHENG S, HAN J, JIN X, *et al.* Halogen bonded chiral emitters: Generation of chiral fractal architecture with amplified circularly polarized luminescence [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2021, 60:22711-22716.
- [ 32 ] WANG Y J, SHI X Y, XING P, *et al.* Halogen bonding-driven chiral amplification of a bimetallic gold-copper cluster through hierarchical assembly [J]. *Sci. Adv.*, 2023, 9:eadj9013.
- [ 33 ] SHI X Y, WANG X N, HUANG L X, *et al.* Halogenation engineered metal cluster assemblies [J]. *Natl. Sci. Rev.*, 2026:nwag154.
- [ 34 ] LIANG J, GAN F, ZHANG G, *et al.* Halogen bond-modulated solid-state reordering and symmetry breaking of azahelicenes [J]. *Nat. Commun.*, 2025, 16:3788.
- [ 35 ] CARLSSON A C C, MEHMETI K, UHRBOM M, *et al.* Substituent effects on the [N - I - N]<sup>+</sup> halogen bond [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2016, 138:9853-9863.
- [ 36 ] LIN S, XU Q, BAI X, *et al.* Halogen-bonded organic frameworks (XOFs) based on [N···Br<sup>+</sup>···N] bonds for enhanced photothermal cancer therapy [J]. *Chin. Chem. Lett.*, 2026, 37:111425.
- [ 37 ] XIA N, ZHAO J, GONG G, *et al.* Chiral supramolecular 2D halogen-bonded organic frameworks constructed by post-synthetic modified cross-linking strategy [J]. *Sci. China Chem.*, 2023, 66:3169-3177.
- [ 38 ] AN S, HAO A, XING P. Supramolecular axial chirality in [N - I - N]<sup>+</sup>-type halogen bonded dimers [J]. *Chem. Sci.*, 2023, 14:10194-10202.
- [ 39 ] HEINEN F, REINHARD D L, ENGELAGE E, *et al.* A bidentate iodine(III)-based halogen-bond donor as a powerful organocatalyst [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2021, 60:5069-5073.
- [ 40 ] AN S, HAO A, XING P. , Hypervalent Iodine (III)-Based Complexation for Chiroptical Supramolecular Glass, Deep Eutectic Solvent and Luminescent Switch, *Adv. Mater.*, 36 (2024) 2402314.
- [ 41 ] MA W. , CAO Z. , ZHANG N. , HAO A, XING P. , Hierarchical chirality conversion switched by biaxial halogen bonding, *Chem. Sci.*, 16 (2025) 8405-8415.
- [ 42 ] ZhangJ. , HaoA. , XingP. , Hypervalent Iodine(III) Mediated Halogen Bonded Supramolecular Chiral System with Cholesteryl Naphthalimides, *Chem. Eur. J.*, 30 (2024) e202401004.
- [ 43 ] VON DER HEIDEN D, VANDERKOOY A, ERDÉLYI M. Halogen bonding in solution: NMR spectroscopic approaches [J]. *Coord. Chem. Rev.*, 2020, 407:213147.
- [ 44 ] BEALE T M, CHUDZINSKI M G, SARWAR M G, *et al.* Halogen bonding in solution: Thermodynamics and applications [J]. *Chem. Soc. Rev.*, 2013, 42:1667-1680.
- [ 45 ] TEPPER R, SCHUBERT U S. Halogen bonding in solution: Anion recognition, templated self-assembly, and organocatalysis [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2018, 57:6004-6016.
- [ 46 ] YANG Z, XU C, LI W, *et al.* Boosting the quantum efficiency of ultralong organic phosphorescence up to 52% via intramolecular halogen bonding [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2020, 59:17451-17455.
- [ 47 ] WANG W, ZHANG Y, JIN W J. Halogen bonding in room-temperature phosphorescent materials [J]. *Coord. Chem. Rev.*, 2020, 404:213107.
- [ 48 ] GUANG L, LU Y, ZHANG Y, *et al.* Circularly polarized phosphorescence of benzils achieved by chiral supramolecular polymerization [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2024, 63:e202315362.
- [ 49 ] LIANG X, LIU T T, YAN Z P, *et al.* Organic room-temperature phosphorescence with strong circularly polarized luminescence based on paracyclophanes [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2019, 58:17220-17225.
- [ 50 ] BOLTON O, LEE K, KIM H J, *et al.* Activating efficient phosphorescence from purely organic materials by crystal design [J]. *Nat. Chem.*, 2011, 3:205-210.
- [ 51 ] HUANG Z, HE Z, DING B, *et al.* Photoprogrammable circularly polarized phosphorescence switching of chiral helical polyacetylene thin films [J]. *Nat. Commun.*, 2022, 13:7841.
- [ 52 ] AN S, GAO L, HAO A, *et al.* Ultraviolet light detectable circularly polarized room temperature phosphorescence in chiral naphthalimide self-assemblies [J]. *ACS Nano*, 2021, 15:20192-20202.

- [ 53 ] ZHANG L, WANG H X, LI S, *et al.* Supramolecular chiroptical switches [J]. *Chem. Soc. Rev.*, 2020, 49:9095-9120.
- [ 54 ] YAO J, WU W, XIAO C, *et al.* Overttemperature-protection intelligent molecular chiroptical photoswitches [J]. *Nat. Commun.*, 2021, 12:2600.
- [ 55 ] FU K, ZHENG S, LIU G. Dynamic modulation of circularly polarized luminescence in cholesteric liquid crystal systems: Mechanisms, strategies, and beyond [J]. *Adv. Funct. Mater.*, 2026, 36:e74334.
- [ 56 ] CANARY J W, MORTEZAEI S, LIANG J. Transition metal-based chiroptical switches for nanoscale electronics and sensors [J]. *Coord. Chem. Rev.*, 2010, 254:2249-2266.
- [ 57 ] WANG H, BISOYI H K, LI B X, *et al.* Visible-light-driven halogen bond donor based molecular switches: From reversible unwinding to handedness inversion in self-organized soft helical superstructures [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2020, 59:2684-2687.
- [ 58 ] SHOW S, JAMADAR A, GORAI S, *et al.* Peptide-induced chirality transfer and circularly polarized luminescence in achiral BODIPY emitters via halogen bonding [J]. *Chem. Commun.*, 2025, 61:1826-1829.
- [ 59 ] JAMADAR A, SINGH A K, ROY L, *et al.* Stimuli-responsive luminescent supramolecular assemblies and co-assemblies through orthogonal dipole-dipole interactions and halogen bonding [J]. *J. Mater. Chem. C*, 2021, 9:11893-11904.
- [ 60 ] WANG H, BISOYI H K, WANG L, *et al.* Photochemically and thermally driven full-color reflection in a self-organized helical superstructure enabled by a halogen-bonded chiral molecular switch [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2018, 57:1627-1631.
- [ 61 ] LI S, WANG J, TIAN M, *et al.* A halogen-bonded fluorescent molecular photoswitch: Transition from 3D cubic lattice to 1D helical superstructure for polarization inversion of circularly polarized luminescence [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2024, 63:e202405615.
- [ 62 ] HEIN R, BEER P D. Halogen Bonding and Chalcogen Bonding Mediated Sensing [J]. *Chem. Sci.*, 13 (2022) 7098-7125.
- [ 63 ] PATRICK S C, BEER P D, DAVIS J J. Solvent Effects in Anion Recognition [J]. *Nat. Rev. Chem.*, 8 (2024) 256-276.
- [ 64 ] PATRICK S C, HEIN R, DOCKER A, *et al.* Solvent Effects in Halogen and Hydrogen Bonding Mediated Electrochemical Anion Sensing in Aqueous Solution and at Interfaces [J]. *Chemistry*, 27 (2021) 10201-10209.
- [ 65 ] ENGELHARDT M U, ZIMMERMANN M O, DAMMANN M, *et al.* Halogen Bonding on Water—A Drop in the Ocean? [J]. *J. Chem. Theory Comput.*, 20 (2024) 10716-10730.
- [ 66 ] HERBST M A, WU L, WOORDES Y T, *et al.* Probing Weak Halogen Bonding in Aqueous Solution [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 148 (2026) 19331-19340.



安树国(1992-),男,山东德州人,博士研究生,讲师,2024年于山东大学获得博士学位,主要从事利用卤键构建功能性手性材料。

E-mail: anshuguo@sdu.edu.cn



邢鹏遥(1989-),男,山东聊城人,博士研究生,教授,2016年于山东大学获得博士学位,主要从事多层次超分子手性的产生、放大、传递与调控。

E-mail: xingpengyao@sdu.edu.cn