

手性超分子组装圆偏振室温磷光材料的研究进展

潘禹州 殷炜杰 张雨霞*

(南京邮电大学信息材料与纳米技术研究院/材料科学与工程学院 南京 210000)

摘要 圆偏振室温磷光(CP-RTP)材料因其优异的光学灵敏度和空间分辨率,在三维显示、防伪和信息存储等领域展现出广泛的应用潜力。然而,提升 CP-RTP 材料的发光不对称因子(g_{lum})依然面临挑战。近年来,研究者们发现手性超分子组装策略能够提供高阶有序的排列方式,从而有利于实现更高的 g_{lum} 值。分析了手性超分子组装体系中螺旋结构对材料光物理性质的影响,总结了近年来手性超分子室温磷光材料的研究进展及其在信息加密和安全防伪等领域的应用。

关键词 手性超分子组装;圆偏振发光;室温磷光;圆偏振发光不对称因子;分子间相互作用;液晶

Research Progress of Circularly Polarized Room-temperature Phosphorescent Materials based on Chiral Supramolecular Assembly

Pan, Yuzhou Yin, Weijie Zhang, Yuxia*

(Institute of Advanced Materials/School of Materials Science and Engineering, Nanjing University of Posts and Telecommunications, Nanjing 210000)

Abstract Circularly polarized room-temperature phosphorescence (CP-RTP) materials have garnered significant attention due to their exceptional optical sensitivity and spatial resolution, making them highly promising for a wide array of applications, such as three-dimensional displays, anti-counterfeiting, and information storage. Generally, the polarization magnitude is quantified by the luminescence dissymmetry factor (g_{lum}), which has a value between -2 and 2 . However, while chiral organic RTP materials often demonstrate higher luminous efficiency, they typically display remarkably low g_{lum} values, generally in the order of 10^{-5} to 10^{-3} , owing to their inherently weak magnetic transition dipole moment. This limitation significantly hinders the practical application of high-performance CP-RTP materials. Therefore, enhancing the g_{lum} values of CP-RTP materials remains a substantial challenge. With the rapid advancement of chiral supramolecular assembly, researchers have discovered that this system can construct long-range ordered helical nanostructures by precisely regulating intermolecular interactions, such as π - π stacking and hydrogen bonding. This approach facilitates the attainment of a high g_{lum} value while maintaining favorable luminous efficiency. Meanwhile, the processes of chiral self-assembly or co-assembly frequently involve chiral transfer, chiral induction, and intermolecular Förster resonance energy transfer. These processes are advantageous for inducing achiral dyes to achieve CP-RTP. This dramatically simplifies the synthesis of CP-RTP materials, circumventing the often-complex and costly preparation of intrinsically chiral RTP chromophores. Consequently, chiral supramolecular assembly systems have emerged as a highly effective strategy for the development of CP-RTP materials exhibiting substantially improved g_{lum} values. This review comprehensively examines the influence of helical structures on the photophysical properties of chiral supramolecular assembly systems, summarizing recent progress in the design, synthesis, and application of chiral supramolecular RTP materials, with a particular focus on their exploitation in advanced information encryption and anti-counterfeiting technologies. We delve into the underlying mechanisms driving enhanced circular polarization and discuss future directions for this rapidly evolving field.

Keywords chiral supramolecular assembly; circularly polarized luminescence; room temperature phosphorescence; circular polarization luminescence dissymmetry factor; intermolecular interactions; liquid crystal

1 引言

圆偏振光因其独特的光物理性质,在 3D 显示^[1-2]、生物成像^[3]、防伪和光电器件^[4]等领域具有广泛的潜在

应用。传统获得圆偏振光时通常使用物理方法,即由非偏振光通过线偏振片后转化为线偏振光,然后再通过四分之一波片产生圆偏振光。但该方法会损失至少 50% 的能量,并且多个光学元件限制了圆偏振光电器件的小型

* E-mail: iamyzhang@njupt.edu.cn

Received January 2, 2025; published March 24, 2025.

Project supported by the National Natural Science Foundation of China (No. 62305172), the Natural Science Fund for Colleges and Universities in Jiangsu Province (No. 23KJB430026), and the Natural Science Research Start-up Foundation of Recruiting Talents of Nanjing University of Posts and Telecommunications (No. NY223052).

项目受国家自然科学基金(No. 62305172)、江苏省高校自然科学基金(No. 23KJB430026)和南京邮电大学人才引进自然科学基金启动基金(No. NY223052)资助。

化. 近年来, 研究者们发现手性发光物质或具有不对称结构的发光体系在受激发后, 可以直接发射出强度不对称的左旋和右旋圆偏振光, 其光子利用率理论上可达到100%, 这种现象被称为圆偏振发光(CPL)^[5]. 圆偏振发光强度通常使用发光不对称因子(g_{lum})来衡量, 计算公式为:

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

其中 I_L 表示左旋 CPL 的强度, I_R 表示右旋 CPL 的强度. g_{lum} 值的范围为 $[-2, 2]$, 其中 -2 表示纯右旋 CPL, $+2$ 表示纯左旋 CPL, 当 $g_{lum} = 0$ 时表示无 CPL 信号.

理论上, g_{lum} 值可表示为:

$$g_{lum} = 4 \cos \theta \frac{|m||\mu|}{|m|^2 + |\mu|^2} \quad (2)$$

其中 m 和 μ 分别表示磁和电跃迁偶极矩, θ 是它们之间的角度. 由于大多数发光材料的磁跃迁偶极矩远小于电跃迁偶极矩, 因此公式(2)可简写为:

$$g_{lum} \approx 4 \cos \theta \frac{|m|}{|\mu|} \quad (3)$$

可知 g_{lum} 与 $|m|$ 成正比, 与 $|\mu|$ 成反比. 因此, 较小的 $|\mu|$ 值有利于较高的 g_{lum} 值. 而通常高 $|\mu|$ 有利于高发光量子效率(Φ). 这导致难以获得同时具有高 g_{lum} 值和 Φ 的材料.

有机室温磷光(RTP)材料因其较长的三重激发态寿命和较大的斯托克斯位移, 广泛应用于高级数据防伪^[6-9]、光学信息存储^[10-12]、光动力治疗^[13-14]和生物成像^[15]等领域. 目前, 研究者们已经开发多种构筑纯有机 RTP 材料的方法, 包括聚合物基质掺杂、结晶堆积、自组装和主客体组装等策略^[16-19]. CPL 和 RTP 性质的结合,

为增强发光信号的稳定性及其维度提供了一种有效方法, 从而推动了多级信息加密和防伪技术的发展^[17,20-23]. 然而, 由于大多数有机分子的磁跃迁偶极矩较小, 其 g_{lum} 值通常处于 $10^{-4} \sim 10^{-2}$ 数量级, 这大大限制了 CP-RTP 材料的实际应用(图 1). 因此, 设计出高 g_{lum} 值的 CP-RTP 材料仍面临着巨大的挑战.

随着近几十年来超分子化学的快速发展, 结合纳米尺度和手性组件的手性超分子螺旋结构被视为最有前途的 CP-RTP 候选材料, 通常表现出单一手性分子所不具备的独特手性特征^[24-28]. 最重要的是, 研究者们发现手性分子能够通过分子间的非共价键相互作用自组装或共组装形成具有规则有序的超分子手性结构, 从而实现通过分子内或分子间手性诱导和转移机制调控 CP-RTP 信号. 此外, 在手性超分子共组装过程中, 非手性分子可被诱导形成高阶有序的螺旋结构, 并通过手性传递和手性放大机制, 实现光色可调的强 CP-RTP 发射(图 1)^[29-33]. 本文将总结基于分子间作用力和液晶体系的手性超分子室温磷光材料的研究进展, 并探讨其在防伪和加密等领域的应用前景.

2 基于分子间作用力的手性超分子室温磷光材料

通常, 分子间作用力(如氢键、静电相互作用、主客体相互作用和 $\pi-\pi$ 相互作用等)已被广泛用作构建手性超分子结构的内在驱动力^[34-39].

2.1 基于分子间氢键相互作用的 CP-RTP 材料

最近, Kim 课题组^[40]将具有强氢键和范德华相互作用的手性侧链引入到纯有机溴代发光材料中, 并通过定向自组装过程构建优异的 CP-RTP 材料(LGluP/DGluP)(图 2). 实验结果表明, LGluP/DGluP 在 H_2O 和 DMSO 体系中能够定向自组装成左手和右手螺旋纳米

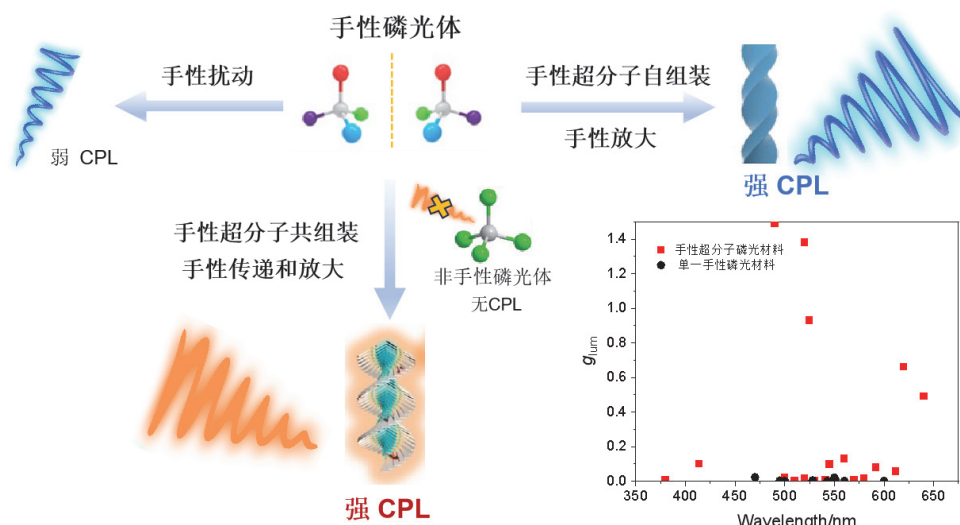


图 1 近年来实现 CP-RTP 发射的示意图及各类 CP-RTP 材料的 g_{lum} 值

Figure 1 Schematic diagrams of achieving CP-RTP emission and the g_{lum} values of recent various CP-RTP materials

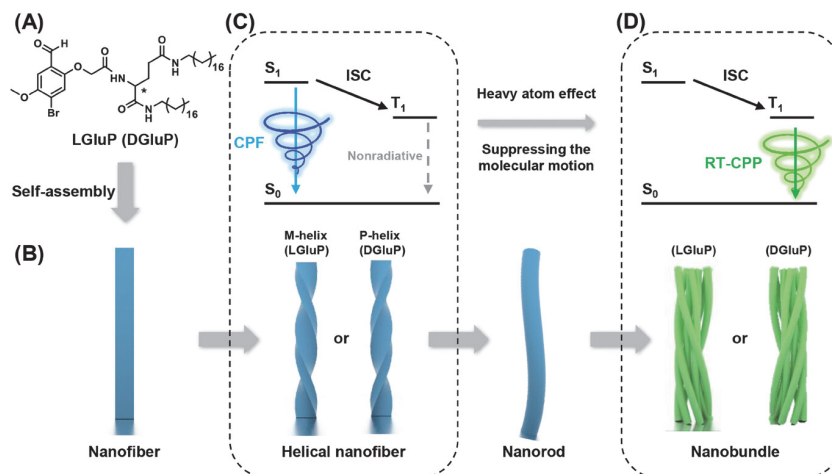


图2 (A) LGluP (DGluP)的化学结构; (B)从纳米纤维到纳米束的自组装机制; (C)螺旋纳米纤维激发能图; (D)纳米束激发能图^[40].

Figure 2 (A) Chemical structure of LGluP (DGluP); (B) self-assembly mechanisms from nanofiber to nanobundle; excitation energy diagram of helical nanofiber (C) and nanobundle (D)^[40]

Reproduced with permission. Copyright 2024, Wiley-VCH.

纤维(NFs), 并发射蓝色圆偏振荧光(CP-FL). 随着 H_2O 含量的增加, 分子间范德华相互作用和氢键作用促进 NFs 进一步组装成紧密堆积的螺旋纳米束(NBs), 有效地抑制了分子运动并减少了非辐射途径, 从而实现了绿色的 CP-RTP 响应($\lambda_{em}=500\text{ nm}$; $g_{lum}\approx 10^{-3}$; 磷光量子产率为 4.1%; $\tau=180\text{ }\mu\text{s}$). 总体而言, 侧链的手性促进自组装过程并形成明确的手性纳米结构, 有效地限制了分子运动, 最大限度地减少了非辐射衰变途径. 同时, 掺入 Br 原子的重原子效应增强了自旋轨道耦合, 促进了有效的系间窜越, 从而形成明亮的 CP-RTP.

2.2 基于主客体相互作用策略的 CP-RTP 材料

主客体相互作用为构建多色响应型 CP-RTP 材料提供了简便的方法. 其中, 固态络合的主客体络合体系能够更有效地筛选分子识别基序, 其固态环境能有效降低磷光材料的非辐射跃迁, 有利于室温磷光的高效发射. 2021 年, Xing 课题组^[18]报道了一种新型的 CP-RTP 材料, 该材料通过主客体策略实现了激发波长依赖的可切换荧光和圆偏振磷光(图 3). 手性溴化客体在晶相中无法形成超分子螺旋结构, 因此无 CPL 信号响应; 而手性胺化客体在固态下则表现出超分子倾斜手性和显著的 CPL 特性, 且在聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)中展示出其本征手性发光信号($g_{lum}=1.0\times 10^{-3}\sim 5.0\times 10^{-3}$). 有趣的是, 当 1,2,4,5-四氰基苯(TCNB)作为非手性主体与手性溴化客体共研磨时, 促进了主客体之间的系间穿越(ISC)过程, 实现了手性传递机制. 在 240~320 nm 的光源激发下, 混合物发射红色 CP-RTP 信号, g_{lum} 值在 $1.0\times 10^{-3}\sim 5.0\times 10^{-3}$ 之间. 这一现象归因于 TCNB 对客体三重态的敏化和稳定作用. 此外, 该 ISC 过程依赖于激发波长, 即激发波长必须位于 TCNB 的吸收范围内, 才能有效触发 TCNB 的三重态. 当激发波长超过 320 nm 时, 则客体的蓝色荧光占主导地位, 此时 RTP 和 CPL 信

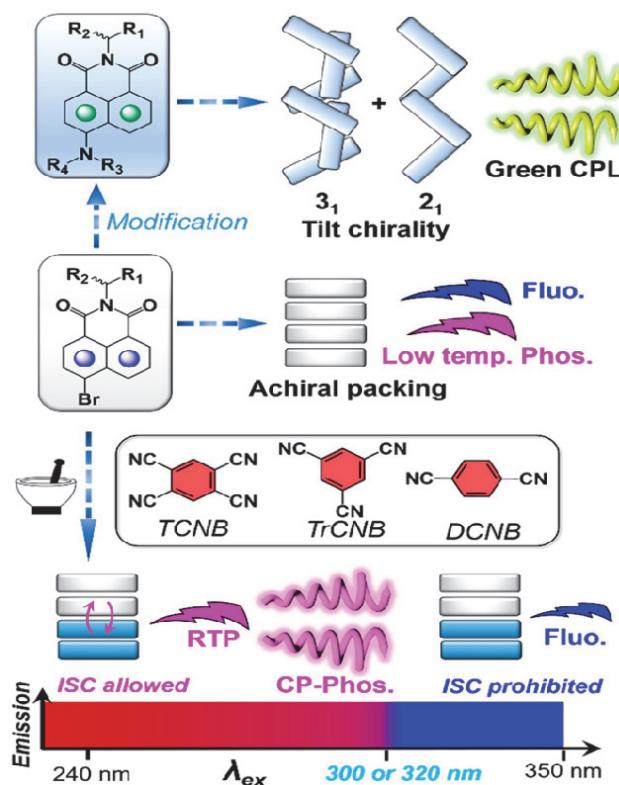


图3 具有颜色可调和紫外线可检测应用的 RTP 和 CP-RTP 材料设计方案^[18]

Figure 3 Design proposal for RTP and CP-RTP materials incorporating color-tunable and UV light-detectable applications^[18]

Reproduced with permission. Copyright 2022, American Chemical Society.

号消失. 若将 TCNB 替换为三氰基苯或二氰基苯, 磷光与荧光之间的临界波长可蓝移至 300 nm. 因此, 当临界波长为 300 或 320 nm 时, 该主客体混合物具有激发波长依赖智能切换蓝色荧光和红色 CP-RTP 的特性, 可实现紫外光的检测应用.

然而, 发展可与广泛非手性客体结合的手性主体,

仍然是一个重大挑战. 甾体是诱捕多种功能芳香分子的理想主体^[41]. α -相质子与芳面质子之间的 CH- π 相互作用是其主要驱动力. 与孕烯醇酮、 β -雌二醇和雌酮等相比, 黄体酮(Pg)在固态中对多功能芳香族化合物展现出更强的亲和力^[42]. 虽然类固醇的共结晶和络合作用已有研究, 但其在制备手性光学和磷光材料方面的潜力尚未充分揭示. 2022 年, Xing 课题组^[43]以 Pg 为主体、芳香烃作为客体, 通过分子间 CH- π 相互作用形成一系列甾体-芳香族配合物共晶(图 4). 单晶结构显示通道型和腔型络合两种方式, 其化学计量比分别为 1:2 和 1:3. 该类共晶可提供刚性的手性微环境以捕获腔或通道内的芳香发光团, 通过有效的手性转移实现 CPL 和 CP-RTP. 并通过客体的几何形状来调控其圆二色吸收(CD)和 CPL 信号的旋向, g_{lum} 值均在 10^{-3} 数量级. 值得注意的是, TPE@Pg 发射出典型的聚集诱导发光和 CPL 信号($g_{lum} = -2.1 \times 10^{-3}$), 这归因于四苯乙烯 TPE 被限制在共晶腔中而形成的刚性结构. 此外, 该共晶体系能够稳定含溴化合物的三重态, NapBr@Pg 和 PyBr@Pg 分别表现出绿色和红色的 CP-RTP 发射. 更有趣的是, Pg 与 PyBr 之间的主客体络合过程较快且易于实现, 实现了不同发光颜色的荧光和磷光选择性显示, 这为主客体系统在显示和防伪领域的实际应用提供了良好前景.

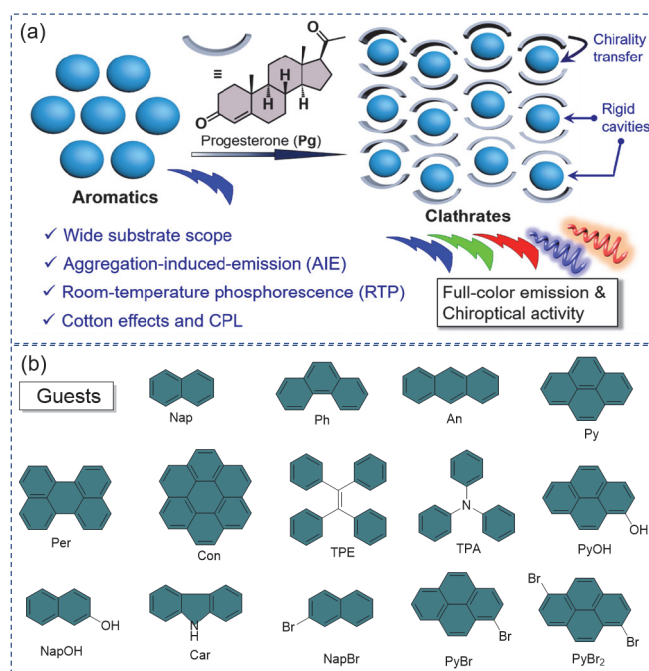


图 4 (a) Pg 和芳烃之间的主体络合机制促使的多色发光和手性发光活性; (b) 客体的化学结构^[43]

Figure 4 (a) Host-guest complexation between Pg and aromatics allows for versatile emission behaviors and chiroptical activities; (b) chemical structures of guests^[43]

Reproduced with permission. Copyright 2022, American Chemical Society.

2.3 基于手性超分子凝胶的 CP-RTP 材料

手性超分子凝胶可通过非共价分子间相互作用(包

括氢键、 π - π 堆叠、疏水相互作用和范德华力)固定溶剂分子形成三维网络结构, 能够有效限制磷光材料的分子运动, 减少非辐射跃迁, 从而增强磷光发射. 此外, 手性超分子凝胶显示出螺旋或扭曲纠缠的纳米结构, 有利于手性信号的放大, 且可以通过手性诱导和圆偏振能量共振转移机制, 实现非手性发光体的 CP-RTP 发射^[44-49]. 其中, 手性超分子溶胶-凝胶系统对外部刺激(如热刺激)表现出快速的响应能力, 在加热时转化为溶胶, 随后冷却至室温时恢复凝胶状态^[50]. 这种特性为构建具备刺激响应的可逆 CP-RTP 的超分子溶胶-凝胶体系提供可行思路. 2021 年, Zhu 课题组^[51]设计合成了一对谷氨酸六硫代苯衍生物(HTB-DG 和 HTB-LG), 并构建了单组分手性溶胶-凝胶体系(图 5). SEM 分析表明, HTB-DG 凝胶呈现右手纳米螺旋结构, 而 HTB-LG 凝胶显示左手纳米螺旋结构, 证明了在凝胶过程中 HTB-DG/LG 的手性转移至纳米螺旋超分子结构. 此外, 该手性凝胶体系表现出镜像对称的 CD 和绿色 CP-RTP 响应($g_{lum} = 3 \times 10^{-3}$ 和 -4×10^{-3} ; $\tau = 11$ 和 12 ms). 加热后, HTB-DG/LG 凝胶转变为透明的淡黄色溶液, 其 CP-RTP 被淬灭, 这归因于氢键作用消失导致的螺旋结构解离, 也证明了该手性分子没有本征手性发光. 这种热响应的单组分手性溶胶-凝胶体系促进了多功能光致材料和智能光电器件的开发.

此外, 目前报道的非芳香族 CP-RTP 材料仅限于高分子聚合物和晶体, 超分子凝胶材料的报道极为罕见^[52-53]. 2024 年, Liu 课题组^[54]设计了一系列通过脲或酰胺键连接长烷基链的非芳香族手性赖氨酸衍生物 *L/D*-Lys-C14/C18 和 *L/D*-Lys-Amide-C18, 并研究了它们的自组装过程和手性光学性质(图 6). 实验结果显示, *L/D*-Lys-C14/C18 在四氢呋喃中能够形成超分子凝胶, 依赖多重非共价键自组装成纳米管/纳米片, 均表现出激发波长依赖的 CP-RTP 特性. 在不同的激发波长下, CP-RTP 的发光颜色可以从紫色($\lambda_{ex} = 280$ nm)调至蓝色($\lambda_{ex} = 360$ nm), 寿命高达 32.0 ms, 量子产率为 63.0%, g_{lum} 值为 5.4×10^{-3} 和 3.7×10^{-3} . 相反, *L/D*-Lys-Amide-C18 只能自组装成纤维, 呈现出较短的发光寿命(5.1 和 4.8 μ s)和微弱的 CP-RTP 信号. 这证明脲键相较于酰胺键具有更强的氢键相互作用, 从而更有效地抑制非辐射跃迁, 确保更稳定的手性光学性质. 因此, Lys-C14/18 的三重态比 Lys-Amide-C18 更稳定. 此外, 当向凝胶中掺杂荧光染料时, 可以通过三重态-单重态能量转移和手性传递实现更长寿命的多色圆偏振余辉($\tau = 1.3 \sim 17.4$ μ s, $g_{lum} = 1.7 \times 10^{-3} \sim 1.8 \times 10^{-3}$). 相比于自组装凝胶, 共组装凝胶的 g_{lum} 值有所减弱, 归因于手性凝胶向荧光染料的手性传递过程中手性信号损失. 该研究为开发基于非芳香性超分子系统的光刺激响应型多色圆偏振余辉材料提供了新思路.

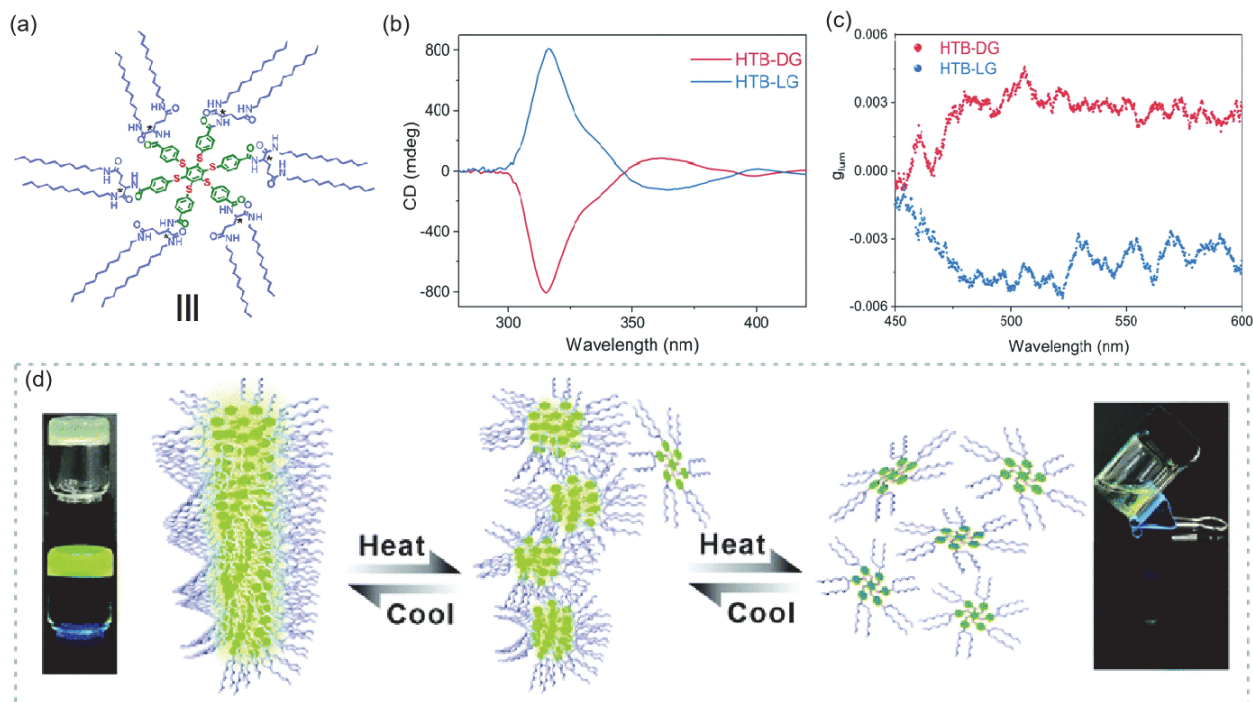


图5 (a) HTB-DG/LG 的结构和刺激响应性手性单组分溶胶-凝胶体系示意图; HTB-DG/LG 凝胶的(b) CD 光谱和(c) g_{lum} 值图($\lambda_{ex}=365$ nm); (d)在环境光(顶部)和紫外光(底部)的凝胶态和溶胶态的 HTB-DG 图像^[51]

Figure 5 (a) Structures of HTB-DG/LG and a schematic of the stimuli-responsive chiral single-component sol-gel system; (b) CD spectra and (c) corresponding g_{lum} curves ($\lambda_{ex}=365$ nm) for HTB-DG/LG organogels; (d) photographs of HTB-DG in gel and sol states under ambient light (top) and UV light (bottom)^[51]

Reproduced with permission. Copyright 2021, Royal Society of Chemistry.

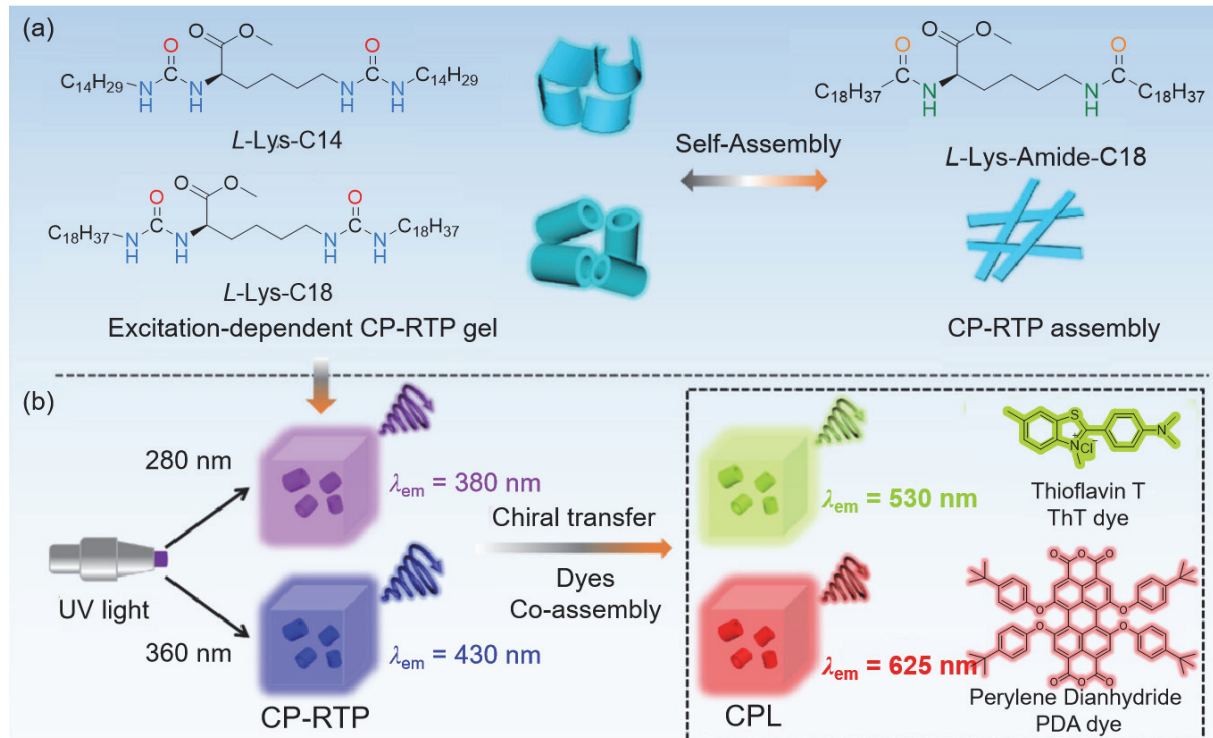


图6 (a) *L*-Lys-C14/18 和 *L*-Lys-Amide-C18 自组装形成纳米管、纳米片和纤维的分子结构; (b) *L*-Lys-C18 的激发波长依赖 CP-RTP 和多色圆偏振余辉示意图^[54]

Figure 6 (a) Molecular structure of *L*-Lys-C18, *L*-Lys-C14 and *L*-Lys-Amide-C18, which self-assembled to form nanotube, nanosheet and fiber, respectively; (b) Schematic diagram of excitation wavelength-dependent CP-RTP and multicolor CP afterglow of *L*-Lys-C18^[54]

Reproduced with permission. Copyright 2024, American Chemical Society.

2.4 基于超分子聚合物的 CP-RTP 材料

超分子聚合物因其动态、可调和响应特性成为一类重要的软材料^[55-56]. 该材料是通过超分子单体中高度定向的非共价键相互作用形成的, 如氢键、 π - π 相互作用和配位作用等. 2022 年, Ma 课题组^[57]设计了一个双支链手性单体(AHBP), 其末端基团可以被包含在葫芦脲 CB[8]的空腔中, 通过 2:2 主客体反平行组装过程形成首尾相连的螺旋超分子聚合物(SP)(图 7). 惊喜的是, 与

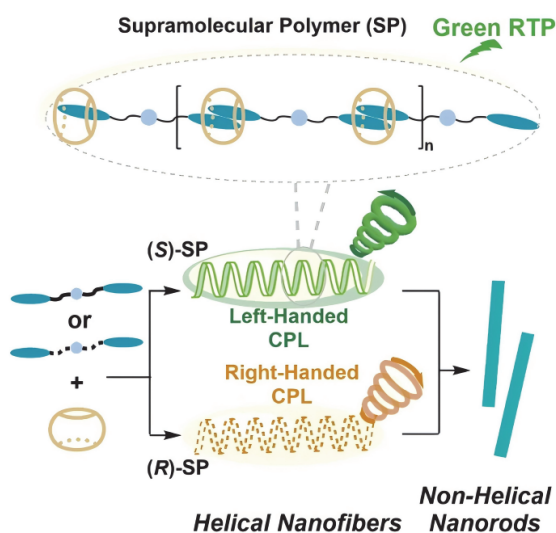


图 7 手性单体与 CB[8]组装络合形成超分子聚合物(SP)的示意图^[57]
Figure 7 Schematic illustration of assembly complexation of chiral monomer with CB[8] to form supramolecular polymers (SPs)^[57]
 Reproduced with permission. Copyright 2022, Science Press.

手性单体的纯荧光发射不同的是, SPs 可以在水中稳定地发射绿色 CP-RTP ($\Phi=4.0\%$; $\tau=0.489$ ms; $g_{lum}=2.2\times 10^{-3}$), 这归因于 CB[8]腔内产生新的三重态电荷转移和螺旋纳米纤维结构. (S)-SP 和(R)-SP 因其螺旋纳米纤维的螺旋方向相反, 表现出镜像对称的 CD 和 CPL 光谱. 这种在水中具有良好 CP-RTP 发射的螺旋超分子聚合物为智能软材料的设计与开发提供了新的思路.

2024 年, Wang 课题组^[58]通过引入分子间氢键促进手性超分子聚合, 成功开发出一系列具有优异可加工性和成膜性的新型手性磷光螺旋聚合物(图 8). 实验结果证明, 含氢键(S)-1~2 具有长程有序结构和螺旋不对称性, 表现出增强的 CP-RTP 信号($\lambda_{em}=580$ nm, $g_{lum}=-1.48\times 10^{-2}$), 而非氢键(S)-5 无 CPL 信号响应. 有趣的是, 与(S)-3 和(S)-1 的负 CP-RTP 信号相反, (S)-4 表现出正 CP-RTP 信号($g_{lum}=1.51\times 10^{-2}$). 在此基础上, 通过将铂(II)磷光体掺入到手性超分子聚合物中, 利用手性传递机制和三重态-三重态的能量转移, 实现了 CP-RTP 颜色从黄色变为红色. 该工作为制备高性能可调控 CP-RTP 材料提供了一种新颖有效的途径.

2.5 基于手性多孔金属-有机骨架的 CP-RTP 材料

材料内部具有长程有序的非对称三维结构, 即手性空间, 其在手性传递和放大中起着非常重要的作用. 然而, 利用可视化的、精确的结构来探究分级手性体系中的手性转移和放大机制仍然是一个挑战. 相比其他基于非共价相互作用的超分子体系, 手性多孔金属-有机骨

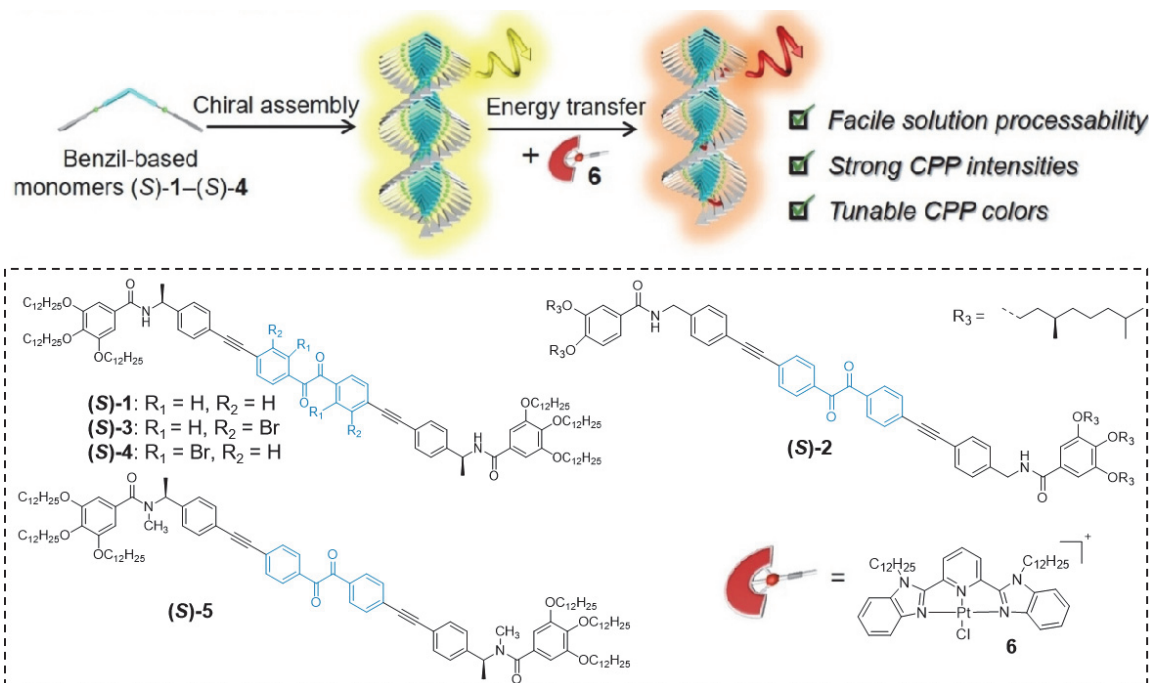


图 8 通过苯偶酰的手性超分子聚合实现圆偏振磷光的示意图及聚合单体和发光单体(S)-1~(S)-5 和 6 的化学结构^[58]

Figure 8 Schematic illustration for circularly polarized phosphorescence via chiral supramolecular polymerization of benzils and the chemical structures of (S)-1~(S)-5 and 6^[58]
 Reproduced with permission. Copyright 2024, Wiley-VCH.

架(MOF)由金属节点与有机配体协同构建了非对称三维拓扑结构,表现出作为主体基质的内在优势,并提供了可见的结构来追踪手性的演变^[59].此外,手性 MOFs 因其高阶有序的多孔结构可以有效限制客体磷光分子的运动,减少分子振动和旋转,从而抑制非辐射跃迁,延长磷光寿命并增强磷光强度.2020年,Du课题组^[60]首次通过配位诱导组装策略,以非手性三苯胺基分子(TCPA)为链接体成功合成了具有高稳定性和孔隙度的手性 MOF 1(图 9a).该框架在室温下发射明显的本征手性 CP-RTP 信号,这归因于 TCPA 在晶格中的有序排列及其强给电子能力.此外,MOF 1 可作为纳米容器构建染料封装的主客体系统,实现单相的磷光-荧光双发射模型和多色发光,且其 LED 器件展示出暖白光发射.最近, Li 课题组^[61]采用网状化学方法,使用手性有机连接体(樟脑酸)和发光配体(四吡啶乙烯)来构建了一对具有高孔隙率和良好稳定性的手性 MOFs(DCF-12 和 LCF-12),表现出镜像的本征手性 CD 光谱(图 9b).有趣的是,该手性 MOFs 可以通过原位封装引入吡啶(Ar)、芘(pyrene)、9,10-双苯乙炔基蒽(BPEA)和晕苯(coronene)四种发色团,并通过主客体之间的 ISC 和能量转移机制实现客体的磷光发射.重要的是,单晶 X 射线衍射分析清楚地揭示了该体系可实现从手性 MOF 到非手性客体的空间手性转移,有利于通过协同效应实现圆偏振发光. pyrene@DCF-12 和 pyrene@LCF-12 都表现出激发波长依赖特性,实现多色可调 RTP 和动态 CPL,其 RTP 量子产率高达 75.39%和 73.43%,超过了大部分 RTP 材料.这为研究主客体体系的手性转移和放大机制提供了可

视化方法,并促进了 CP-RTP 活性材料的开发.

2.6 基于手性环铂络合物的 CP-RTP 材料

利用分子间作用力形成的手性超分子体系虽能够提高 g_{lum} 值,但往往在 0.05 以下.重金属发光材料通常具有较好的磁偶极跃迁性质,有利于获得较高的 g_{lum} 值.因此,获得含重金属的手性超分子体系为获得高 g_{lum} 值的 CP-RTP 材料提供可行策略.2019年, You 课题组^[62]报道了手性环铂络合物(*R/S*)-PtBoX 与非手性方形平面环铂络合物 PtN 通过 Pfeiffer 效应形成了具有纳米带结构的超螺旋共组装体(*R/S*)-PtBox/PtN(图 10a).UV-vis 和 CD 光谱显示, (*R/S*)-PtBoX 表现出金属-配体电荷转移(¹MLCT)态的弱克顿效应($g_{abs} = +3.7 \times 10^{-5}$ 和 -4.3×10^{-5}),而(*R/S*)-PtBox/PtN 的 CD 信号提高了两个数量级, g_{abs} 值为 +0.020、-0.020 ($\lambda_{abs} = 500$ nm),这归因于其磁跃迁允许金属-金属-配体电荷转移(¹MMLCT)态的吸收.不对称的螺旋结构和磁跃迁允许的 ¹MMLCT 态放大了 CP-RTP 的发射信号, g_{lum} 值高达 -6.4×10^{-2} 和 5.0×10^{-2} ,远高于(*R/S*)-PtBox 的本征手性发光信号($|g_{lum}| < 0.001$).该研究尽管取得了较高的 g_{lum} 值,但是磷光量子效率仅 1.0%.最近,该课题组^[63]进一步使用手性阴离子诱导正方形平面 Pt(II)配合物进行螺旋自组装过程,通过在一维微通道内自下而上的手性转移和自上而下的单向生长来增加螺旋自组装的有序性(图 10b).平面 Pt(II)配合物在 π 配体和 Pt 中心之间的强结合相互作用下倾向于以面对面的方式堆叠,发生一维自组装,激活 MMLCT 跃迁,表现出显著的 CP-RTP 活性($g_{lum} = 3.0 \times 10^{-2}$).此外,采用毛细管微模塑法软光刻技术,通过基底与聚二甲基硅氧烷(PDMS)快速产生双铂扭曲排列,随后形成同轴分子链,最终形成密集排列的上层结构,发射增强的 CP-RTP 信号($\Phi = 32.0\%$; $g_{lum} = 1.3 \times 10^{-1}$).本研究为开发 CPL 光电子器件提供了有价值的策略.

3 基于液晶的手性超分子室温磷光材料

手性液晶,一般包括胆甾相液晶(CLCs)和手性近晶相液晶,具有周期性的螺旋超结构,表现出旋光性、圆二色性、电光效应、磁光效应等许多优异的光学性能^[64-66].这种高阶有序的超分子螺旋结构有助于 CPL 沿着螺旋轴传输,其偏振方向遵循导向扭转,从而直接放大 CPL 信号.此外,这种周期性螺旋结构通过一维光子晶体的光子带隙(PBG)表现出选择性反射的特性,即选择性地反射与其螺旋轴向相同的圆偏振光,同时透射相反旋向的纯圆偏振光. CP-RTP 和 CPL 具有相似的手性转移和放大规律.因此,设计和合成手性磷光液晶是制备高 g_{lum} 值 CP-RTP 材料的有效方法,可推动其在光电器件、多重信息加密和防伪等领域的实际应用.

3.1 自液晶体系有机圆偏振室温磷光材料

簇触发发射(clustering-triggered emission, CTE)的

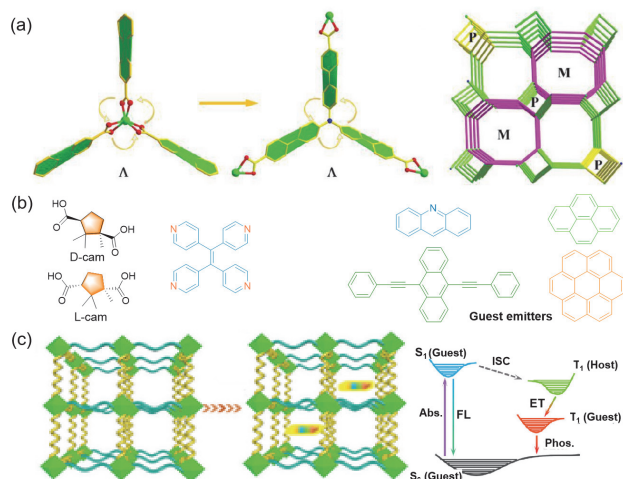


图 9 (a)三齿配体,其中臂侧在配位相互作用的驱动下沿一个方向发生旋转,以及具有两种螺旋链的简化网络^[60]; (b) *D/L*-cam、四吡啶乙烯和客体分子结构式; (c)将客体发射体封装到手性孔中以形成三明治结构和客体与主体之间的传输模型^[61]

Figure 9 (a) Tridentate ligand like a fan, where the arm side occurs the rotation in one direction driven by coordination interaction and simplified network with two kinds of helix chains^[60]. Reproduced with permission. Copyright 2020, Wiley-VCH; (b) the molecular structures of *D/L*-cam, 1,1,2,2-tetra(pyridin-4-yl)ethene and guest emitters; (c) guest emitters were encapsulated into chiral pores to form the sandwich structure and proposed transfer model between guest and host^[61]. Reproduced with permission. Copyright 2023, Wiley-VCH

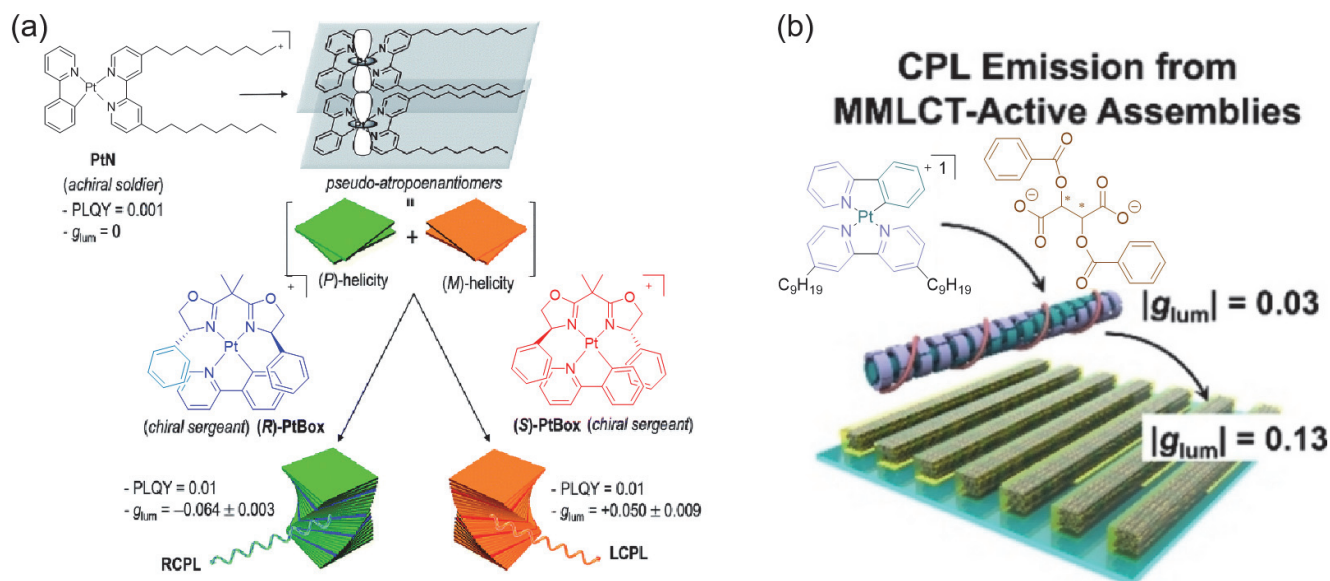


图 10 (a)由 PtN 和 PtBox 组成的超螺旋共组装获得圆偏振磷光的策略^[62]; (b)结合自下而上和自上而下的方法提高磷光 Pt(II)配合物的 CPL 性能^[63]
Figure 10 (a) Strategy to obtaining circularly polarized phosphorescence from superhelical co-assemblies consisting of PtN and PtBox^[62], Reproduced with permission. Copyright 2019, Royal Society of Chemistry; (b) Combined bottom-up and top-down approach toward improving the CPL performance of phosphorescent Pt(II) complexes^[63], Reproduced with permission. Copyright 2022, Wiley-VCH.

CP-RTP 材料常表现出浓度增强发射、聚集诱导发射和激发波长依赖性等特点, 逐渐引起人们的关注^[67-68]. 此类材料在多色发光、先进防伪材料和化学传感等方面显示出良好的应用前景^[69-71]. 2022 年, 张海良课题组^[72]发现胆固醇苯甲酸酯不仅可以形成 CLCs, 还具有簇触发 CPL 的性能. 随后, 该课题组^[73]制备了含胆固醇簇发光基元的侧链液晶聚合物薄膜 PM6Chol, 并深入探究了成膜方法对其相结构和光物理性质的影响. 研究发现, PM6Chol 旋涂膜具有螺旋结构的双层手性近晶 C 液晶相, 发射优异的 CPL 信号(g_{lum} 值高达 1×10^{-1}); 经过热退火处理后, 薄膜的排列方式转变为无螺旋结构的双层近晶 A 液晶相, 无 CPL 响应, 但更紧密的排列结构有效提高了磷光寿命, 表现出长寿命 RTP 特性, 观察到持续 2.0 s 的明显余辉. 这两种薄膜均表现出典型的 CTE 发光特性, 实现了激发波长依赖的 CPL 或 RTP 信号的动态调制.

以上工作不能同时实现 CPL 和 RTP 发射, 因此该课题组^[74]通过引入二苯并呋喃磷光单体与胆固醇液晶单体共聚合成双磷光发射手性液晶共聚物. 该聚合物形成了螺旋结构的双层手性近晶 C 液晶相, 并利用其选择性反射特性实现高效的 CP-RTP, 其 g_{lum} 值高达 -1.6×10^{-2} . 基于胆固醇液晶和二苯并呋喃单体的均聚物分别表现出蓝绿色和橙黄色的 RTP(寿命分别为 23.9 ms 和 476.8 ms). 因此, 通过改变共聚物的组成, 成功制备了多色可调的 CP-RTP 材料. 此外, 由于双磷光发射单元的寿命不同, 共聚物中的磷光颜色随时间变化, 逐渐从蓝绿色逐渐变为黄色或橙色, 形成了独特的时间依赖的磷光特性. 这种多色可调性和时间依赖性磷光发射促进

其在多级信息加密和防伪领域的实际应用.

甲壳型液晶聚合物(MJLCP)是一类特殊的侧链液晶聚合物, 其主链周围有密集的侧链. 大体积侧链在主链周围的聚集会产生显著的位阻效应, 迫使主链采取伸直构象, 主链运动自由受限, 表现出较高的链刚性和较大的构象保持长度, 这种现象被称为“夹克”效应^[75-76]. 夹克效应不仅提高聚合物的玻璃化转变温度和热稳定性, 还有效限制了三重态激子的非辐射跃迁, 从而提高磷光性能^[77-78]. 然而, 由于强烈的位阻效应, 甲壳型液晶侧链难以形成手性螺旋排列, 这极大地限制了 CP-RTP 信号的提升. 2024 年, Zhang 课题组^[79]通过双胆固醇液晶单体和二苯并呋喃磷光单体共聚, 构建了一系列具有螺旋结构的甲壳型手性柱状相液晶聚合物 DFM(x)-Chol(y) (图 11). 这些聚合物均表现出明显的 RTP 发射, 且随着二苯并呋喃含量的增加, 磷光发射波长逐渐红移, 其寿命变长, 这归因于二苯并呋喃的长寿命橙黄色磷光特性. 同时, 手性胆固醇基元通过螺旋结构和手性转移机制成功地将手性信号传递给二苯并呋喃基元, 使 DFM(x)-Chol(y) 最终发射出橙黄色的 CP-RTP 信号. 随着胆固醇含量的增加, g_{lum} 值呈现先升高后降低的趋势, 其中 DFM(0.6)-Chol(0.4) 表现出最强的 CP-RTP 信号, g_{lum} 值为 -7.1×10^{-3} , 磷光寿命可达 252 ms. 本研究为制备 CP-RTP 的甲壳型液晶材料提供了一种简单且可行的方法.

尽管上述体系能够实现良好的 CP-RTP 发射, 但形成的手性近晶 C 相和螺旋柱状相排列较为紧密, 导致其选择性反射率较弱, g_{lum} 值仅在 $10^{-3} \sim 10^{-2}$ 数量级, 无法满足实际应用的要求. CLCs 具有更宏观的螺旋结构和

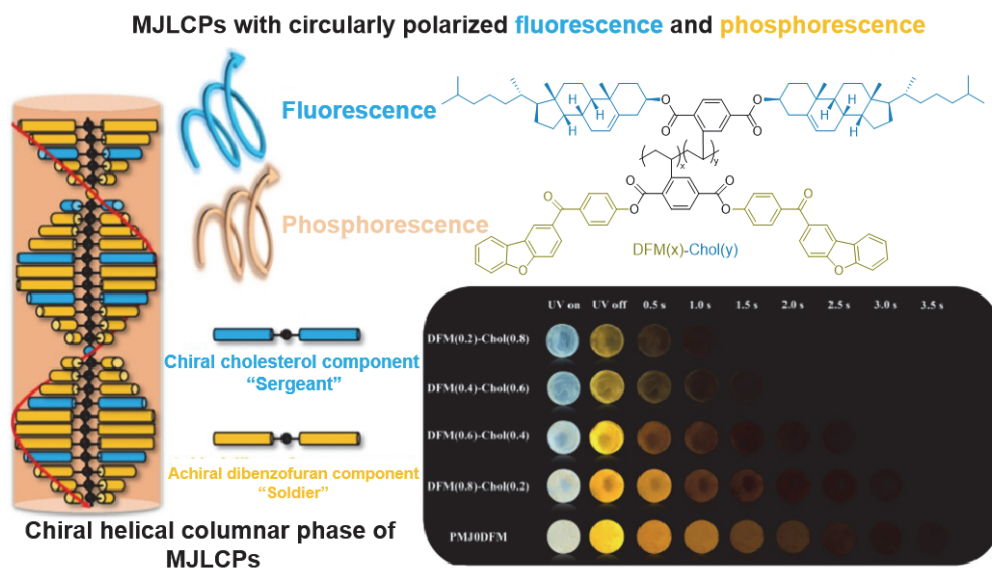


图 11 利用 MJLCP 的“将军-士兵”效应和手性螺旋柱状相来实现长寿命 CP-RTP 示意图^[79]

Figure 11 The “sergeant-soldier” effect in the chiral helical columnar phase of MJLCPs and the activation of circularly polarized fluorescence and phosphorescence^[79]

Reproduced with permission. Copyright 2024, American Chemical Society.

更强的选择性反射率, 有利于获得更强的 CP-RTP 信号。此外, 随着 CP-RTP 材料的发展, CP-RTP 性能的调节和反转在各种先进光学和电子器件中显得尤为重要, 但在本征 CP-RTP 聚合物材料中, 这种现象很少被观察到^[80]。因此, 制备具有调制和反转能力的高性能本征液晶聚合物材料被认为是一项有前景但充满挑战的任务。

最近, Zhang 课题组^[81]提出了一种简单的策略, 通过向列相液晶单体 MA4BiCN、手性单体 MC0Mt 和发光单体 MC6Py 的共聚, 成功合成了一系列具有螺旋反转和可调 CP-RTP 性能的发光 CLC 聚合物 Bi(x)-Mt(y)-Py(0.01) (图 12)。所有共聚物均表现出优异的聚集诱导

发光增强特性, 固态荧光量子产率均超过 39.5%, 并发射红色 RTP(寿命为 285.1 ms)。研究表明, 随着手性组分的增加, 10 μm 聚合物薄膜呈现出先增强后减弱的正 CPL 信号。Bi(0.79)-Mt(0.20)-Py(0.01) 的 CLC 结构由左手螺旋转变为右手螺旋, 显示出负 CP-RTP 信号, g_{lum} 值高达 -4.0×10^{-1} 。同时, 随着 Bi(0.79)-Mt(0.20)-Py(0.01) 膜厚的增加, 选择性反射效应逐渐增强, 其 CP-RTP 信号被逆转和增强。当膜厚达到 150 μm 时, 薄膜展现出强烈的正 CP-RTP 信号, g_{lum} 值高达 6.6×10^{-1} 。这是目前所报道的 CP-RTP 信号强度最高的本征发光液晶聚合物。该研究通过简单调整共聚物的组成和膜厚,

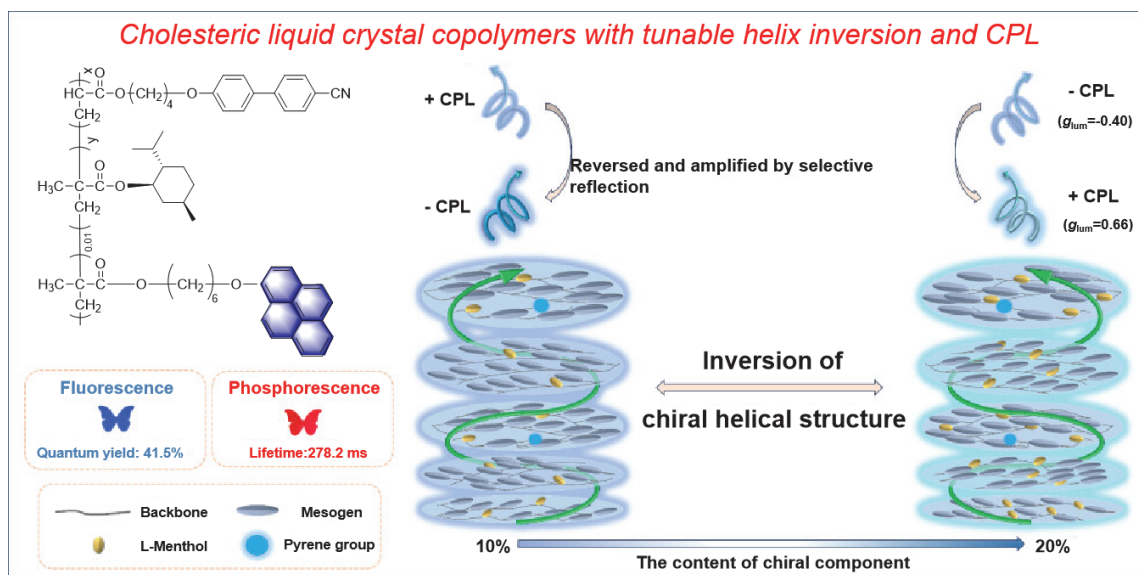


图 12 制备具有高 g_{lum} 值和可调 CP-RTP 的 CLC 共聚物的简单策略^[81]

Figure 12 A simple strategy to prepare CLC copolymers with large g_{lum} values and tunable CP-RTP^[81]

Reproduced with permission. Copyright 2024, American Chemical Society.

成功实现了 CP-RTP 性能的反转和控制, 为高性能可调控的本征发光 CLC 聚合物的开发提供了新方法。

3.2 共组装液晶有机圆偏振室温磷光材料

磷光分子可与液晶共组装形成 CLCs, 并通过分子间手性诱导和传递机制实现具有高 g_{lum} 值和发光颜色可调的 CP-RTP. 该方案操作温和, 以简单的共组装过程替代复杂合成步骤, 有效降低了手性发光液晶分子的合成难度. 此外, 聚丙烯酰胺作为刚性聚合物基体, 通过在聚合物网络间建立氢键交联反应, 促进 ISC 过程, 减少非辐射跃迁过程, 从而提高 CP-RTP 的发光效率^[82]. 2024 年, Cheng 课题组^[83]以聚丙烯酰胺为刚性聚合单元, 设计合成了 3 种向列相液晶共聚物(P1/P2/P3), 并与手性诱导剂 *R/S-I* 共组装为具有螺旋纳米纤维结构的手性向列型液晶薄膜(*R/S-I*)_m-(P1/P2/P3)_n(图 13). 非手性聚合物薄膜 P1/P2/P3 因双溴萘酰亚胺单元形成自由基阴离子, 在环境条件下发射红色 RTP ($\lambda_{\text{em}}=598$ nm, 磷量子效率 $\Phi_{\text{Phos}}=3.32\%$), 但在 373 K 时 365 nm 紫外照射

后转变为蓝色荧光($\lambda_{\text{em}}=475$ nm). 手性共组装薄膜 (*R/S-I*)_{0.23}-(P2)_{0.77} 表现出红色 CP-RTP ($\lambda_{\text{em}}=603$ nm, $g_{\text{lum}}=-7.84\times 10^{-2}$, $\Phi_{\text{Phos}}=3.35\%$). 有趣的是, 在 373 K 时使用 365 nm 紫外照射后, 该薄膜表现出光热协同效应引发的快速光致变色效应, 并发射出增强的 CP-RTP ($\lambda_{\text{em}}=592$ nm, $g_{\text{lum}}=-7.89\times 10^{-2}$, $\Phi_{\text{Phos}}=12.00\%$), 这归因于手性诱导剂和双溴萘酰亚胺单元形成了稳定的光生自由基离子对. 本工作也利用这种独特的光致变色特性, 建立了多级摩尔电码编码, 实现了信息的有效加密和传输。

CLCs 聚合物网络薄膜不仅避免了氧气对三重态激子的猝灭, 还提供刚性环境以限制分子运动, 减少发光材料的非辐射跃迁, 从而得到高 g_{lum} 值、长寿命的 CP-RTP 材料^[84]. 2023 年, Xie 课题组^[85]设计并制备了一系列含手性联萘结构和非手性咪唑-二苯并呋喃的手性发光材料(*R/S*)-B-*n*-CzO. 该类材料仅表现出普通的荧光发射和镜像的本征手性 CD 信号, 无 RTP 和本征手性

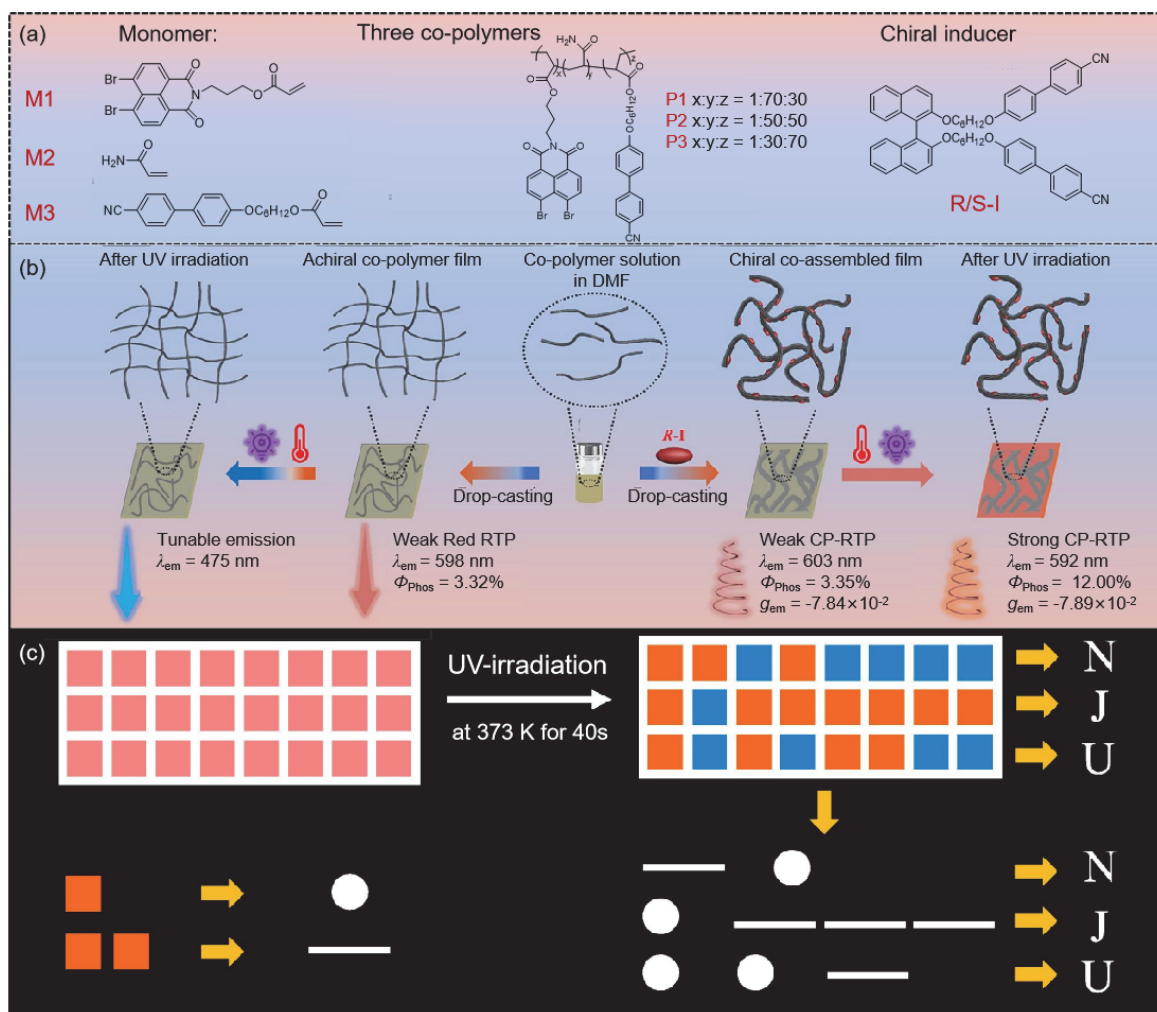


图 13 (a)液晶单体、共聚物和手性诱导剂的化学结构式; (b)共组装原理图; (c)信息的有效加密和传输应用^[83]

Figure 13 (a) The chemical structures of monomers, co-polymers and chiral inducer; (b) schematic diagram of co-assembly; (c) The application of effective encryption and transmission of information^[83]
Reproduced with permission. Copyright 2024, Elsevier.

CPL 响应. 然而, 具有基态手性的(*R/S*)-*B-n*-CzO 与向列相液晶单体通过原位光交联聚合后通过手性诱导机制形成了高阶有序的 CLCs 聚合物网络, 发射绿色的 CP-RTP ($g_{lum}=1.3\times 10^{-2}\sim 9.8\times 10^{-2}$, $\tau=0.77\sim 1.08$ s). 最近, Zheng 课题组^[86]选择含重原子的轴手性发射体 BBXT-3-Br 和 BOHXT-3-Br 与液晶单体(RM257), 通过原位聚合和组装构筑了手性共组装液晶聚合物网络 BBXT-3-Br@PRM257 和 BOHXT-3-Br@PRM257(图 14). 因重原子效应和刚性网络环境的双重影响, 促使该类聚合物表现出优异的长寿命 RTP 特性. BBXT-3-Br@PRM257 因其激发态发生多次内转换过程, 导致较低的磷光强度, 因此仅检测到蓝色 CP-FL 信号($\lambda_{em}=450$ nm, $\Phi_{FL}=1.3\%$, $|g_{lum}|=7.1\times 10^{-2}$). 有趣的是, 具有较低共轭度的 BOHXT-3-Br@PRM257 发射出强烈的红色 CP-RTP ($\lambda_{em}=612$ nm, $\Phi_{Phos}=0.45\%$, $|g_{lum}|=5.7\times 10^{-2}$). 该课题组还应用 BOHXT-3-Br@PRM257 薄膜作为智能信息存储设备, 实现了信息的写入、读取和擦除, 促进了 CP-RTP 薄膜在光电子领域中的实际应用.

近期, 我们课题组^[87]通过非手性长寿命 RTP 聚合物、手性分子(*R/S* 811)与液晶单体(HNG715600-100, RM257)的原位光聚合制备了具有螺旋超结构(CHS)的长寿命 RTP-CHS 系统($\tau=735$ ms)(图 15a). *R/S* 811 浓度为 25.2% (*w*)时, CHS 膜的 PBG 与 RTP 聚合物的发射峰重叠. 研究表明, 当 RM257 的浓度(w_{RM257})在 2%~

10%时, RTP-CHS 系统表现出明显增强的 CP-RTP 特性, g_{lum} 值高达 1.49. 当 $w_{RM257}>10\%$ 时, CLC 聚合物网络会明显破坏 CHS 的完整性, 在 RTP 聚合物发射波长内没有检测到 RTP-CHS 的 PBG. 此外, 当 RTP-CHS 薄膜从 25 °C 加热到 45 °C 时, 余辉强度逐渐变亮后转弱, 直到 70 °C 时几乎消失, 且这种温度影响是可逆的, 实现了温度调控的圆偏振磷光 ON/OFF 开关. 这是因为 RTP-CHS 在 51.5 °C 发生相变, 高温会破坏 CLCs 聚合物网络的刚性结构, 形成各向同性的液体, 从而导致余辉强度降低. 基于此, 我们构建了光多路复用的肉眼可识别 RTP 特征信息加密系统, 初步探索了 CP-RTP 材料在信息安全等领域的应用潜力(图 15b).

为了实现 CP-RTP 材料的多功能化, 我们课题组^[88]构建了光动态调控 CP-RTP 的双层结构组装薄膜 P1-SHS-M1, 由含光驱动分子马达的软螺旋结构(SHS)层和 RTP 聚合物层组成. 分子马达 M1 具有胆固醇液晶取代基, 以增强与向列相液晶的相容性(图 15c). UV 照射时, 分子马达 M1 发生光异构化, 在 M 和 P 两种螺旋对映体之间进行转换, 导致其对螺旋结构的扭曲力下降且螺距增加, 实现远程精确调节螺旋超结构的 PBG. 同时, P1-SHS-M1 在 40 °C 下加热 200 s 即可完全回到初始状态. 因此, 通过紫外光和温度的可逆刺激响应, P1-SHS-M1 实现了 g_{lum} 值的宽范围动态调控(1.38~0.60). 我们基于这种动态调控特性实现了图像、图案和汉字

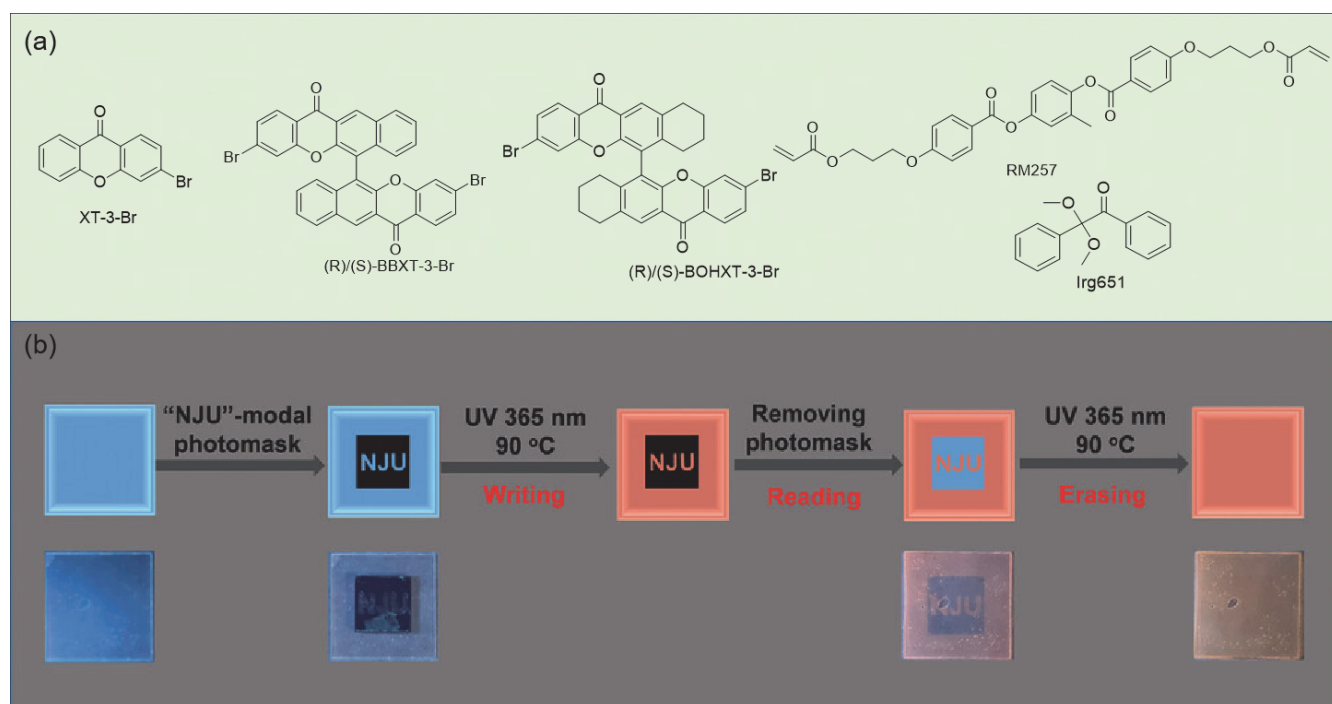


图 14 (a) XT-3-Br, BBXT-3-Br, BOHXT-3-Br, RM257 和 Irg651 化学结构式; (b) 基于 BOHXT-3-Br@PRM257 薄膜的写入、读取和擦除的智能信息存储应用^[86]

Figure 14 (a) The chemical structures of XT-3-Br, BBXT-3-Br, BOHXT-3-Br, RM257 and Irg651; (b) the intelligent information storage device based on BOHXT-3-Br@PRM257 film, including writing, removing and erasing of information^[86]

Reproduced with permission. Copyright 2024, Wiley-VCH

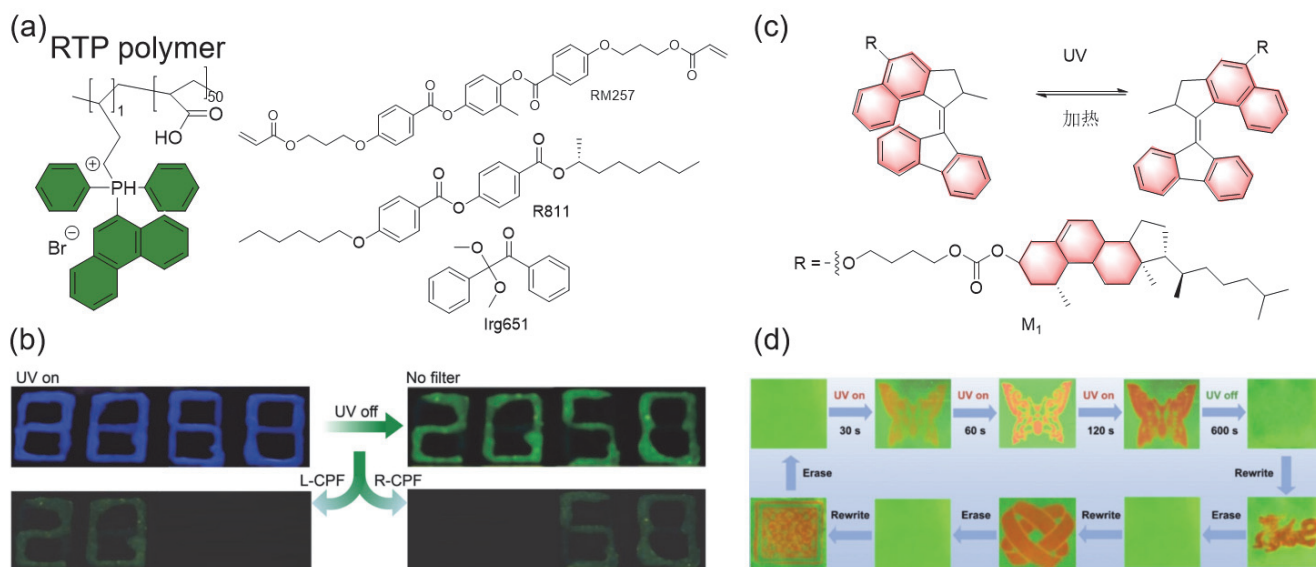


图 15 (a) RTP polymer, RM257, R811 和 IRG 651 的化学结构式^[87]; (b)在“UV 开启、UV 关闭后无偏振片、UV 关闭后左旋圆偏片、UV 关闭后右旋圆偏片”条件下的数字图案照片^[87]; (c)光响应材料 M1 的化学结构式^[88]; (d) 405 nm 紫外光照射下 P1-SHS-M1 薄膜通过不同掩模的动态、可逆光控制^[88]

Figure 15 (a) The molecular structures of RTP polymer, RM257, R811 and IRG 651^[87]; (b) photographs of number patterns under the conditions of UV on, UV off without filter, UV off with L-CPF, and UV off with R-CPF^[87], Reproduced with permission. Copyright 2023, Wiley-VCH; (c) chemical structures of the photo-responsive material M1^[88]; (d) dynamic and reversible light control of P1-SHS-M1 film upon the irradiation of 405 nm UV by passing through different masks^[88], Reproduced with permission. Copyright 2024, Wiley-VCH.

的“写入/自擦除/重写”多次信息编写(图 15d). 该研究为光学信号的多维控制提供了新思路, 并在光电器件、信息存储和加密等领域展现了广阔的应用前景.

近年来, CLC弹性体(CLCE)由于具有自组织的螺旋超结构和高速宏观可逆、复杂和灵活的变形能力而引起了人们的广泛关注^[89]. 然而, 由于 CLCE 通常是一个玻璃化转变温度小于 20 °C 的交联体系, 在室温下很容易导致磷光猝灭, 因此开发具有可切换 CP-RTP 特性的 CLCE 仍然是一项艰巨而具有挑战性的研究^[90]. 为了实现可调 CPRTP 的 CLCE 系统, 需要注意两点: 有效控制交联程度是获得优异 CP-RTP 的关键; 由于液晶基元固定在 CLCE 的机械框架上, 宏观尺度的变形不可避免地会重新排列构成弹性体主链的液晶基元. 因此, 调控 CLCE 的手性螺旋超结构将可以实现 CP-RTP 对机械力的响应特性. 2023 年, Guo 课题组^[91]基于体积较大的磷光客体分子补偿弹性体刚性缺陷以获得长寿命 CP-RTP 的原理, 将磷光客体四氮苯基联苯胺(TPB)掺杂到含动态共价键的 CLCE 中, 构筑了可重构 CLCEs 网络(图 16). 通过调控手性掺杂剂的含量, 实现 CLCEs 网络的 PBG 与磷光发射光谱相匹配, 发射出优异的 CP-RTP 信号($g_{lum} = 9.3 \times 10^{-1}$). 在室温下通过拉伸轻松改变内部取向, 实现了机械力可逆调控的 CP-RTP 特性($g_{lum} = 0 \sim 9.3 \times 10^{-1}$). CLCEs 网络中 4-氨基-1-丁醇作为扩链剂, 加速了动态酯交换反应, 在高温下容易被酯交换反应激活从而促进聚合物网络的重排, 赋予材料良好的可重编程性, 实现了多个片段的整体拼接, 从而获得具有复杂特征的整体形状. 基于 CLCE 和机械力调控 CP-RTP 的

显著特征, 该课题组建立了一种 4D 加密发光条形码, 以显示不同状态下的相对矩阵信息. 这充分揭示了具有多重光学特性的 CLCEs 在多层次信息加密领域的应用前景.

纤维素纳米晶体(CNCs)是一种典型的天然手性纳米材料, 可通过蒸发诱导自组装形成胆甾相薄膜. 这种螺旋结构可以选择性地反射左手圆偏振光, 同时透射右手圆偏振光, 具有较好的圆偏振光过滤作用^[92-94]. 这一特性使 CNCs 薄膜成为一种优秀的手性载体或基板, 用于结合发光材料, 如染料、碳点、二氧化硅, 以获得强 CPL^[95-96]. 然而, 目前基于 CNCs 的 CP-RTP 材料鲜有报道, 特别是缺乏对手性开关、CPL 强度和波长的调谐. 另一方面, 大多数报道的 CP-RTP 材料是利用刚性环境抑制非辐射转变来促进磷光, 这也限制了它们的刺激响应能力. 2024 年, 叶春洪课题组^[97]通过热聚合将多环芳烃(萘和蒽)掺杂的 PMMA 渗透到 CNCs 薄膜中, 成功构建了 RTP-CNCs 薄膜(NP-CNC 和 PP-CNC)(图 17). 其中, 多环芳烃作为发光体, PMMA 基体提供刚性环境减少非辐射跃迁从而稳定三重态激子, CNCs 薄膜作为圆偏振滤光片. 未使用紫外灯照射时, NP-CNC 仅表现出 CP-FL. 有趣的是, 当使用紫外灯辐照 15 min 后, NP-CNC 发射明显的绿色圆偏振余辉且持续时间长达 8 s (g_{lum} 值高达 4.9×10^{-1} ; $\tau = 1.18$ s), 这归因于紫外线消耗 PMMA 中的氧气以稳定三重态激子. 在此基础上, 通过调整 CNCs 薄膜的磷光/荧光光谱和光子带隙(PBG)的重叠度, 实现了 CP-RTP 和 CP-FL 的开/关、正/负信号切换等按需动态调谐. 该课题组基于 RTP-CNCs 薄膜具

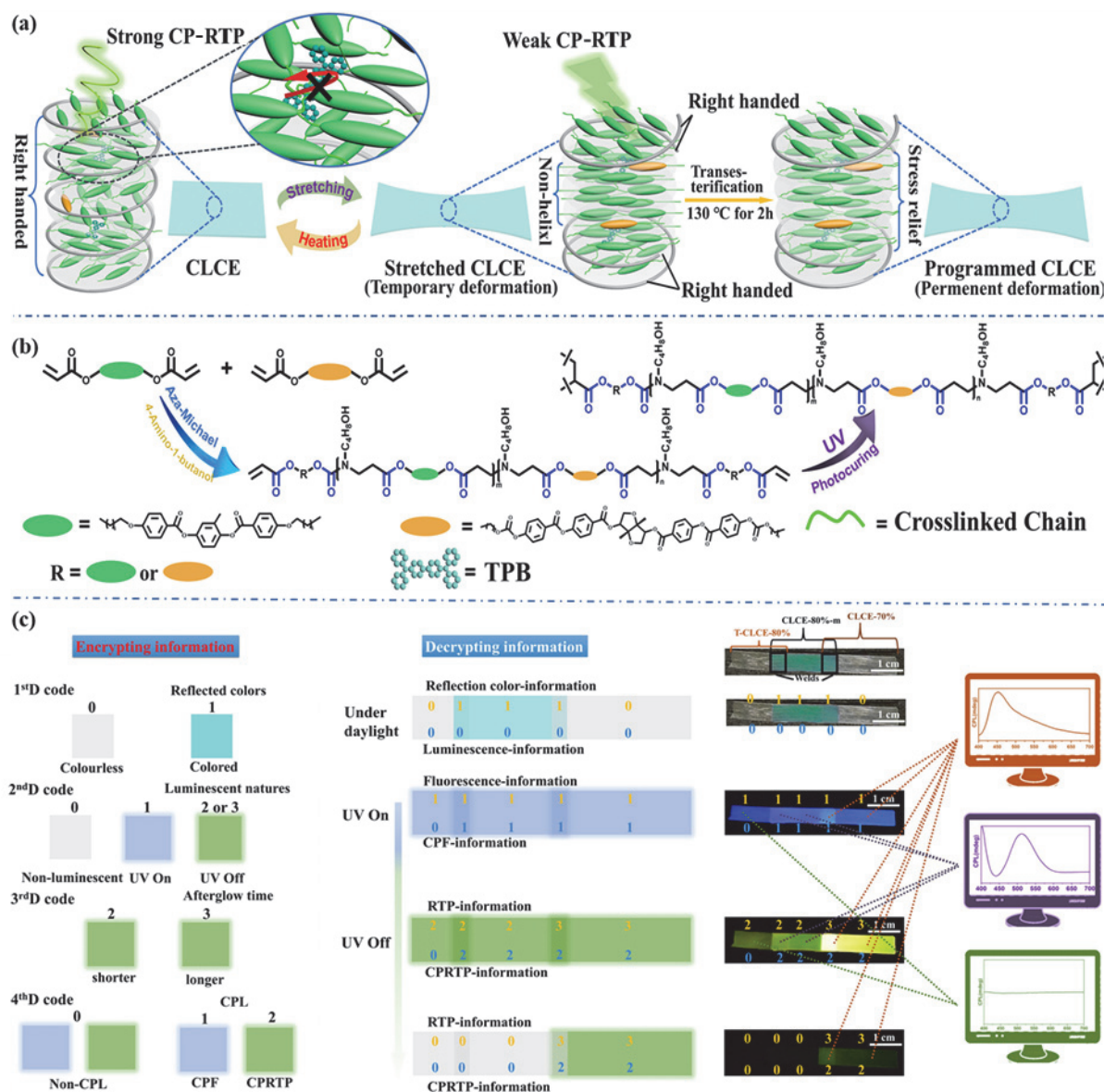


图 16 (a)基于 CLCEs 的可调 CP-RTP 原理图; (b) CLCE 的合成路线; (c)结合 CP-RTP 和 CLCE 动态可重构特性的 4D 信息加密^[91]

Figure 16 (a) Schematic diagram of tunable CP-RTP based on CLCEs; (b) synthesis route of CLCE; (c) 4D information encryption combining CP-RTP with dynamic reconfigurable features of CLCEs^[91]
Reproduced with permission. Copyright 2022, Elsevier.

有的结构色、CP-FL 和 CP-RTP 等动态响应特性, 构建了多通道信息加密模式. 通过 3×3 像素的阵列实现 5 种通道信息的数据存储和加密, 且每个通道彼此之间是独立的. 该信息还可以通过左右圆偏振片进行解码, 推动了 CP-RTP 材料在信息存储和加密领域的实际应用.

4 总结与展望

综上所述, 手性超分子组装体作为构筑 CP-RTP 材料的策略近年来取得了显著进展. 通过精细调控手性分子间的非共价相互作用, 可以构建具有特定结构和功能的手性超分子组装体, 并有效地调控其光物理性质, 实现高效的 CP-RTP 发射. 本文综述了基于分子间作用力

(如: 分子间氢键, 主客体相互作用, 手性 MOF, 超分子凝胶等)和液晶体系的手性超分子 CP-RTP 材料, 分析了其构效关系, 并初步探讨其在防伪和加密等领域的应用前景. 针对手性超分子组装中 CP-RTP 材料的发光机制、手性传递和能量转移机制以及材料设计策略做如下总结:

(1)手性超分子组装体通常具有稳固的分子排列, 含有如手性 MOF 骨架和 CLCs 聚合物网络等刚性骨架, 通过氢键、 π - π 堆积等非共价作用限制磷光体的分子内振动/转动, 抑制了非辐射跃迁, 增强了磷光寿命和强度. 手性超分子组装体通常可以通过分子间相互作用构建长程有序的非对称三维结构(即手性空间), 这有利于 CP-RTP 信号的放大. 此外, 将非手性磷光体嵌入至非

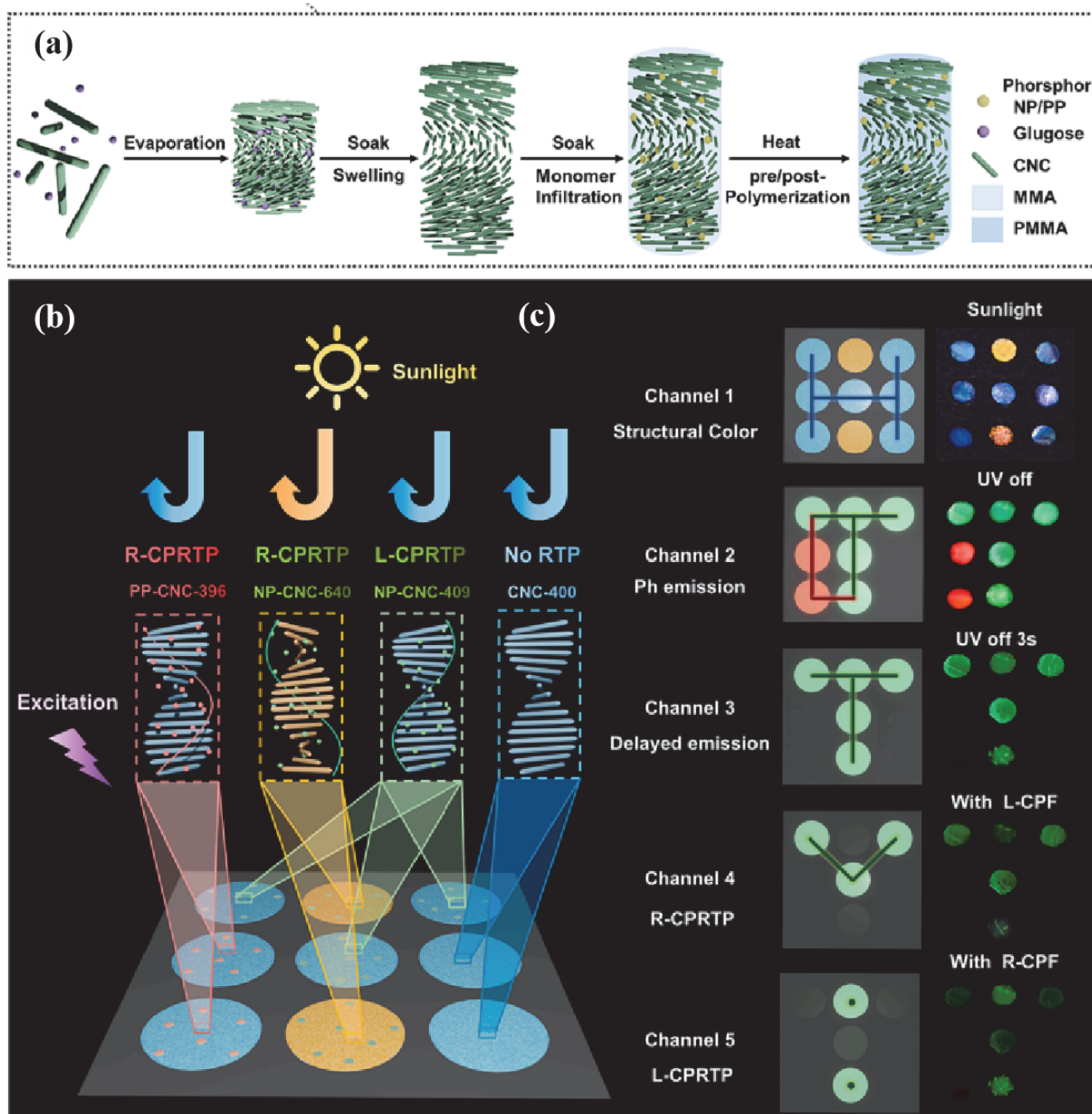


图 17 (a) 多环芳烃掺杂 PMMA 的 CNCs 复合膜的制备工艺; (b) 基于 CNC 膜的结构色、RTP 和 CP-RTP 原理图; (c) 基于 CNC 薄膜的 3×3 像素阵列生成的 5 通道(结构色、磷光、3 s 延迟发射、在 L-CPF 和 R-CPF 下的 CP-RTP)信息加密^[97]

Figure 17 (a) Fabrication process of hybrid film based on CNCs infiltrated with polycyclic aromatic hydrocarbon doped PMMA; (b) Schematic illustration of CNC based hybrid film pad with structural color, RTP and CP-RTP; (c) information encryption with 5 channels (structural color, phosphorescence, delayed emission with 3 s, CP-RTP with L-CPF and R-CPF) information created by 3×3 pixels' array based on hybrid CNCs film^[97]

Reproduced with permission. Copyright 2024, Elsevier.

对称三维结构, 可实现基态分子的有序排列, 并通过该三维结构中分子间手性传递机制和三重态-三重态或三重态-单重态能量转移, 诱导非手性磷光体发射 CP-RTP 信号。

(2) 构建手性超分子自组装体系策略: 通常含磷光发射单元的手性分子自身通过氢键、偶极-偶极等非共

价键相互作用形成紧密堆积的螺旋纳米束、凝胶网络和手性向列相液晶薄膜, 构建 CP-RTP 材料。

(3) 构建手性超分子共组装体系策略: 通过主-客体协同组装策略, 可将非手性磷光体高效整合至手性超分子框架中, 具体策略有: (a) 固态共晶工程, 通过机械研磨或溶液挥发法使手性-非手性混合有机材料形成有序

共晶, 利用主-客体间电荷转移增强系间窜越效率. (b)设计如具有非对称三维结构的手性 MOF、具有超螺旋结构的 CLCs 聚合物网络和 CNCs 等手性刚性主体, 引入非手性磷光体作为客体后, 通过孔道限域效应实现客体分子的取向排列. 通过在超分子共组装体系中的手性诱导和传递机制实现来源于非手性磷光体的高效 CP-RTP 发射.

然而, 目前的研究仍存在一些挑战, 例如: 高效率 CP-RTP 发射材料的设计合成难度较大、手性超分子组装体的可控性及稳定性有待提高、以及对 CP-RTP 发光机制的深入理解仍需进一步探索. 未来研究方向应着重于: 深入探索手性超分子体系中更加高效的能量传递和手性转移机制, 构建具有特定功能(例如: 手性识别、多维动态调控等)的 CP-RTP 材料, 并结合理论计算深入研究其发光机制.

作者简介



潘禹州, 南京邮电大学有机电子与信息显示国家重点实验室及先进材料研究所材料科学与工程学院材料物理专业大三本科生, 国家励志奖学金获得者. 包括中国国际大学生创新大赛全国金奖在内的国家级省级奖项6项, 本科期间申请发表专利4件, 发表SCI论文一篇. 研究方向主要集中在手性聚合物光电材料的设计与合成, 以及圆偏振电致发光的应用研究.



殷炜杰, 南京邮电大学有机电子与信息显示国家重点实验室及先进材料研究所材料科学与工程学院材料物理专业大三本科生, 曾获鼓楼绿色低碳奖学金, 主持1项国家级大创项目, 获得包括中国国际大学生创新大赛全国金奖在内的国家级省级奖项5项, 本科期间申请发表专利1件, 研究方向主要集中在小分子光电功能材料设计及圆偏振有机发光二极管应用研究.



张雨霞, 2022 年在南京大学成义祥教授的指导下获得博士学位. 目前任职南京邮电大学有机电子与信息显示国家重点实验室及先进材料研究所的讲师、校聘副教授, 硕士生导师. 研究方向主要集中在手性聚合物光电材料的设计与合成及其圆偏振电致发光器件.

References

- [1] Zhan, X.; Xu, F. F.; Zhou, Z.; Yan, Y.; Yao, J.; Zhao, Y. S. *Adv. Mater.* **2021**, *33*, e2104418.
- [2] Wu, P.; Li, P.; Chen, M.; Rao, J.; Chen, G.; Bian, J.; Lü, B.; Peng, F. *Adv. Mater.* **2024**, *36*, 2402666.
- [3] Rajamani, S.; Simeone, D.; Pecora, A.; Manoccio, M.; Balestra, G.; Bayramov, A. H.; Mamedov, N. T.; Passaseo, A.; Gigli, G.; Tobaldi, D. M.; Tasco, V.; Esposito, M.; Cola, A.; Cuscunà, M. *Adv. Mater. Technol.* **2024**, *9*, 2301250.
- [4] Zhao, Y.; Dong, M.; Feng, J.; Zhao, J.; Guo, Y.; Fu, Y.; Gao, H.; Yang, J.; Jiang, L.; Wu, Y. *Adv. Opt. Mater.* **2022**, *10*, 2102227.
- [5] Jiang, S.; Kotov, N. A. *Adv. Mater.* **2023**, *35*, 2108431.
- [6] Shi, L.; Ding, L.; Zhang, Y.; Lu, S. *Nano Today* **2024**, *55*, 102200.
- [7] Li, J.; Wang, Y.; Zhang, Y.; Zheng, D.; Wang, X. *Part. Part. Syst. Charact.* **2022**, *39*, 2100254.
- [8] Yang, L.; Zhang, Q.; Ma, Y.; Li, H.; Sun, S.; Xu, Y. *Chem. Eng. J.* **2024**, *490*, 151679.
- [9] Wang, D.; Gong, J.; Xiong, Y.; Wu, H.; Zhao, Z.; Wang, D.; Tang, B. Z. *Adv. Funct. Mater.* **2023**, *33*, 2208895.
- [10] Shi, J.; Tao, W.; Zhou, Y.; Liang, G. *Chem. Eng. J.* **2023**, *475*, 146178.
- [11] Li, Z.; Yue, Q.; Zhang, H.; Zhao, Y. *Mater. Today* **2024**, *78*, 209.
- [12] Zhou, L.; Li, K.; Chang, Y.; Yao, Y.; Peng, Y.; Li, M.; He, R. *Chem. Sci.* **2024**, *15*, 10046.
- [13] Chao, C.; Kang, L.; Dai, W.; Zhao, C.; Shi, J.; Tong, B.; Cai, Z.; Dong, Y. *J. Mater. Chem. B* **2023**, *11*, 3106.
- [14] Xu, Z.; Jiang, Y.; Shen, Y.; Tang, L.; Hu, Z.; Lin, G.; Law, W. C.; Ma, M.; Dong, B.; Yong, K. T.; Xu, G.; Tao, Y.; Chen, R.; Yang, C. *Mater. Horiz.* **2022**, *9*, 1283.
- [15] Zhao, Y.; Yang, J.; Liang, C.; Wang, Z.; Zhang, Y.; Li, G.; Qu, J.; Wang, X.; Zhang, Y.; Sun, P.; Shi, J.; Tong, B.; Xie, H. Y.; Cai, Z.; Dong, Y. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2024**, *63*, e202317431.
- [16] Chen, J.; Zhang, S.; Liu, G.; Zhang, Y.; Xue, S.; Sun, Q.; Yang, W. *Adv. Opt. Mater.* **2023**, *11*, 2301163.
- [17] Liu, H.; Ren, D. D.; Gao, P. F.; Zhang, K.; Wu, Y. P.; Fu, H. R.; Ma, L. F. *Chem. Sci.* **2022**, *13*, 13922.
- [18] An, S.; Gao, L.; Hao, A.; Xing, P. *ACS Nano* **2021**, *15*, 20192.
- [19] Zheng, H.; Zhang, Z.; Cai, S.; An, Z.; Huang, W. *Adv. Mater.* **2024**, *36*, e2311922.
- [20] Liu, F.; Li, Z.; Li, Y.; Feng, Y.; Feng, W. *Carbon* **2021**, *181*, 9.
- [21] Wang, X.; Yang, K.; Zhao, B.; Deng, J. *Small* **2024**, *20*, 2404576.
- [22] Fu, H. R.; Zhang, R. Y.; Ren, D. D.; Zhang, K.; Yuan, J.; Lu, X. Y.; Ding, Q. R. *Cryst Growth Des.* **2024**, *24*, 4819.
- [23] Huang, Z.; He, Z.; Ding, B.; Tian, H.; Ma, X. *Nat. Commun.* **2022**, *13*, 7841.
- [24] Zhang, Y.; Zhang, S.; Liu, G.; Sun, Q.; Xue, S.; Yang, W. *Chem. Sci.* **2023**, *14*, 5177.
- [25] Jia, S.; Tao, T.; Xie, Y.; Yu, L.; Kang, X.; Zhang, Y.; Tang, W.; Gong, J. *Small* **2023**, *20*, 2307874.
- [26] Liu, Q.; Liu, X.; Yu, X.; Zhang, X.; Zhu, M.; Cheng, Y. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2024**, *63*, e202403391.
- [27] McCourt, J. M.; Kewalramani, S.; Gao, C.; Roth, E. W.; Weigand, S. J.; Olvera de la Cruz, M.; Bedzyk, M. J. *ACS Cent. Sci.* **2022**, *8*, 1169.
- [28] Jedrych, A.; Pawlak, M.; Gorecka, E.; Lewandowski, W.; Wojcik,

- M. M. *ACS Nano* **2023**, *17*, 5548.
- [29] Wang, X.; Zhao, B.; Deng, J. *Adv. Mater.* **2023**, *35*, 2304405.
- [30] Jiang, Y.; Zhang, C.; Wang, R.; Lei, Y.; Dai, W.; Liu, M.; Wu, H.; Tao, Y.; Huang, X. *Adv. Opt. Mater.* **2024**, *12*, 2302482.
- [31] Chen, R.; Feng, R.; Huang, Z.; Feng, D.; Long, Y.; Zhang, J.; Yang, Y.; Ma, Z.; Yuan, Z.; Lu, S.; Zhao, Z.; Chen, X. *Adv. Funct. Mater.* **2024**, *34*, 2404602.
- [32] Scalabre, A.; Gutiérrez-Vilchez, A. M.; Sastre-Santos, Á.; Fernández-Lázaro, F.; Bassani, D. M.; Oda, R. *J. Phys. Chem. C* **2020**, *124*, 23839.
- [33] Li, H.; Li, H.; Wang, W.; Tao, Y.; Wang, S.; Yang, Q.; Jiang, Y.; Zheng, C.; Huang, W.; Chen, R. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2020**, *59*, 4756.
- [34] McCready, M. S.; Puddephatt, R. J. *ACS Omega* **2018**, *3*, 13621.
- [35] Xu, H.; Lu, H.; Zhang, Q.; Chen, M.; Shan, Y.; Xu, T. Y.; Tong, F.; Qu, D. H. *J. Mater. Chem. C* **2022**, *10*, 2763.
- [36] Huang, X.; Hao, A.; Xing, P. *Chem. Mater.* **2024**, *36*, 10361.
- [37] Jiang, H.; Zhang, L.; Chen, J.; Liu, M. *ACS Nano* **2017**, *11*, 12453.
- [38] Huang, R.; Yu, K.; Chen, S.; Chen, K.; Luo, Y.; Lu, Z.; Dias, F. B.; Zheng, X. *Adv. Opt. Mater.* **2024**, *12*, 2400210.
- [39] Zhang, L.; Zhao, W. L.; Li, M.; Lyu, H. Y.; Chen, C. F. *Acta Chim. Sinica* **2020**, *78*, 1030 (in Chinese). (张亮, 赵文龙, 李猛, 吕海燕, 陈传峰, 化学学报, **2020**, *78*, 1030.)
- [40] Heo, J. M.; Kim, J.; Hasan, M. I.; Woo, H.; Lahann, J.; Kim, J. *Adv. Opt. Mater.* **2024**, *12*, 2400572.
- [41] Guo, C.; Zhang, Q.; Zhu, B.; Zhang, Z.; Ma, X.; Dai, W.; Gong, X.; Ren, G.; Mei, X. *Cryst. Growth Des.* **2020**, *20*, 3053.
- [42] Friščić, T.; Lancaster, R. W.; Fábián, L.; Karamertzanis, P. G. *PNAS* **2010**, *107*, 13216.
- [43] Wang, L.; Hao, A.; Xing, P. *ACS Appl. Mater.* **2022**, *14*, 44902.
- [44] Duraisamy, D. K.; Reddy, S. M. M.; Saveri, P.; Deshpande, A. P.; Shanmugam, G. *Macromol. Rapid Commun.* **2024**, *45*, 2400018.
- [45] Guo, Y.; Han, Y.; Du, X. S.; Chen, C. F. *ACS Appl. Polym. Mater.* **2022**, *4*, 3473.
- [46] Cao, R.; Yang, X.; Wang, Y.; Xiao, Y. *Nano Res.* **2022**, *16*, 1459.
- [47] Du, S.; Zhu, X.; Zhang, L.; Liu, M. *ACS Appl. Mater.* **2021**, *13*, 15501.
- [48] Song, S.; Shi, Y.; Zhu, L.; Yue, B. *Sci. China: Chem.* **2024**, *67*, 1865.
- [49] Zhao, C. L.; Qin, M. G.; Dou, X. Q.; Feng, C. L. *Chin. J. Appl. Chem.* **2022**, *39*, 177 (in Chinese). (赵常利, 秦明高, 窦晓秋, 冯传良, 应用化学, **2022**, *39*, 177.)
- [50] Wu, S.; Tao, W.; Wang, T.; Xu, J.; Wei, P. *Chem. Commun.* **2024**, *60*, 8232.
- [51] Wu, B.; Wu, H.; Gong, Y.; Li, A.; Jia, X.; Zhu, L. *J. Mater. Chem. C* **2021**, *9*, 4275.
- [52] Andrieux, V.; Gibaud, T.; Bauland, J.; Divoux, T.; Manneville, S.; Guy, S.; Bensalah-Ledoux, A.; Guy, L.; Chevallier, F.; Frath, D.; Bucher, C. *J. Mater. Chem. C* **2023**, *11*, 12764.
- [53] Smith, D. K. *Soft Matter* **2024**, *20*, 10.
- [54] Hao, W.; Wang, Y.; Liu, M. *ACS Mater. Lett.* **2024**, *6*, 3487.
- [55] Hartlieb, M.; Mansfield, E. D. H.; Perrier, S. *Polym. Chem.* **2020**, *11*, 1083.
- [56] Li, C.; Xiong, Q.; Clemons, T. D.; Sai, H.; Yang, Y.; Hussain Sangji, M.; Iscen, A.; Palmer, L. C.; Schatz, G. C.; Stupp, S. I. *Chem. Sci.* **2023**, *14*, 6095.
- [57] Xu, C.; Yin, C.; Wu, W.; Ma, X. *Sci. China: Chem.* **2022**, *65*, 75.
- [58] Guang, L.; Lu, Y.; Zhang, Y.; Liao, R.; Wang, F. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2024**, *63*, e202315362.
- [59] Li, M.; Zhang, T.; Shi, Y.; Duan, C. *Chem. Rec.* **2023**, *23*, e202300158.
- [60] Fu, H. R.; Wang, N.; Wu, X. X.; Li, F. F.; Zhao, Y.; Ma, L. F.; Du, M. *Adv. Opt. Mater.* **2020**, *8*, 2000330.
- [61] Gao, P.; Zhang, K.; Ren, D.; Liu, H.; Zhang, H.; Fu, H.; Ma, L.; Li, D. *Adv. Funct. Mater.* **2023**, *33*, 2300105.
- [62] Park, G.; Kim, H.; Yang, H.; Park, K. R.; Song, I.; Oh, J. H.; Kim, C.; You, Y. *Chem. Sci.* **2019**, *10*, 1294.
- [63] Park, G.; Jeong, D. Y.; Yu, S. Y.; Park, J. J.; Kim, J. H.; Yang, H.; You, Y. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2023**, *62*, e202309762.
- [64] Zhang, L. L. *Chin. J. Liq. Cryst. Disp.* **2016**, *31*, 1023 (in Chinese). (张伶俐, 液晶与显示, **2016**, *31*, 1023)
- [65] Kang, W. X.; Ren, T. Q.; Meng, X. Y.; Li, S.; Guo, J. B. *Sci. Sin.: Chim.* **2024**, *54*, 1321 (in Chinese). (康文欣, 任天淇, 孟宪宇, 李山, 郭金宝, 中国科学: 化学, **2024**, *54*, 1321.)
- [66] Wang, Y. C.; Wang, X.; Zhang, J.; Zhang, Y. X.; Ma, Y.; Zhao, Q. *Sci. Sin.: Chim.* **2024**, *54*, 1329 (in Chinese). (王煜昌, 王潇, 张京, 张雨霞, 马云, 赵强, 中国科学: 化学, **2024**, *54*, 1329.)
- [67] Li, M.; Li, X.; An, X.; Chen, Z.; Xiao, H. *Front. Chem.* **2019**, *7*, 00447.
- [68] Li, C.; Shi, X.; Zhang, X. *Polymers* **2022**, *14*, 4050.
- [69] Xie, Y.; Wang, Z.; Zhang, M.; Wu, X.; Sun, Y.; Wu, J.; Sun, C. L.; Zhang, B.; Pan, X. *Inorg. Chem. Commun.* **2024**, *168*, 112895.
- [70] Dou, X.; Zhou, Q.; Chen, X.; Tan, Y.; He, X.; Lu, P.; Sui, K.; Tang, B. Z.; Zhang, Y.; Yuan, W. Z. *Biomacromolecules* **2018**, *19*, 2014.
- [71] Liao, P.; Zang, S.; Wu, T.; Jin, H.; Wang, W.; Huang, J.; Tang, B. Z.; Yan, Y. *Nat. Commun.* **2021**, *12*, 5496.
- [72] Zhou, M.; Gong, Y.; Yuan, Y.; Zhang, H. *J. Phys. Chem. C* **2022**, *126*, 15485.
- [73] Zhou, M.; Zhang, J.; Chen, Y.; Chen, Z.; Yuan, Y.; Gong, Y.; Zhang, H. *Macromol. Rapid Commun.* **2023**, *44*, 2300449.
- [74] Gong, W.; Zhou, M.; Xiao, L.; Fan, C.; Yuan, Y.; Gong, Y.; Zhang, H. *Adv. Opt. Mater.* **2024**, *12*, 2301922.
- [75] Chen, X. F.; Shen, Z.; Wan, X. H.; Fan, X. H.; Chen, E. Q.; Ma, Y.; Zhou, Q. F. *Chem. Soc. Rev.* **2010**, *39*, 3072.
- [76] Gao, L.; Shen, Z.; Fan, X.; Zhou, Q. *Polym. Chem.* **2012**, *3*, 1947.
- [77] Liu, Z.; Fan, C.; Yuan, Y.; Zhang, H. *Eur. Polym. J.* **2024**, *202*, 112611.
- [78] Zhang, Y. F.; Wang, Y. C.; Yu, X. S.; Zhao, Y.; Ren, X. K.; Zhao, J. F.; Wang, J.; Jiang, X. Q.; Chang, W. Y.; Zheng, J. F.; Yu, Z. Q.; Yang, S.; Chen, E. Q. *Macromolecules* **2019**, *52*, 2495.
- [79] Liu, Z.; Deng, F.; Huang, S.; Fan, C.; Yuan, Y.; Zhang, H. *ACS Appl. Polym.* **2024**, *6*, 9582.
- [80] Zhang, Y.; Li, H.; Geng, Z.; Zheng, W. H.; Quan, Y.; Cheng, Y. *ACS Nano* **2022**, *16*, 3173.
- [81] Huang, S.; Wu, Q.; Luo, R.; Tan, B.; Yuan, Y.; Zhang, H. *Macromolecules* **2024**, *57*, 9017.
- [82] Li, D.; Jiang, Z.; Zheng, S.; Fu, C.; Wang, P.; Cheng, Y. *J. Colloid Interface Sci.* **2025**, *678*, 1213.
- [83] Liu, C.; Li, H.; Chen, Y.; Xu, D.; Cheng, Y. *Chem. Eng. J.* **2024**, *486*, 150442.
- [84] Nemati, H.; Liu, S.; Moheghi, A.; Tondiglia, V. P.; Lee, K. M.; Bunning, T. J.; Yang, D.-K. *J. Mol. Liq.* **2018**, *267*, 120.
- [85] Huang, A.; Huang, J.; Luo, H. Y.; Luo, Z. W.; Wang, P.; Wang, P.; Guan, Y.; Xie, H. L. *J. Mater. Chem. C* **2023**, *11*, 4104.
- [86] Xu, D.; Liu, C.; Li, H.; Cheng, Y.; Zheng, W. H. *Adv. Opt. Mater.* **2024**, *12*, 2303019.
- [87] Liu, J.; Song, Z. P.; Wei, J.; Wu, J. J.; Wang, M. Z.; Li, J. G.; Ma, Y.; Li, B. X.; Lu, Y. Q.; Zhao, Q. *Adv. Mater.* **2023**, *36*, 2306834.
- [88] Liu, J.; Wu, J. J.; Wei, J.; Huang, Z. J.; Zhou, X. Y.; Bao, J. Y.; Lan, R. C.; Ma, Y.; Li, B. X.; Yang, H.; Lu, Y. Q.; Zhao, Q. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2024**, *63*, e202319536.
- [89] Schlafmann, K. R.; Alahmed, M. S.; Pearl, H. M.; White, T. J. *ACS Appl. Mater.* **2024**, *16*, 23780.
- [90] Kwon, C.; Nam, S.; Han, S. H.; Choi, S. S. *Adv. Funct. Mater.* **2023**, *33*, 2304506.
- [91] Fan, Q.; Li, Z.; Jiang, K.; Gao, J.; Lin, S.; Guo, J. *Cell Rep. Phys. Sci.* **2023**, *4*, 101583.
- [92] Ganguly, K.; Patel, D. K.; Dutta, S. D.; Shin, W. C.; Lim, K. T. *Int. J. Biol. Macromol.* **2020**, *155*, 456.
- [93] Parker, R. M.; Frka-Petescic, B.; Guidetti, G.; Kamita, G.; Consani, G.; Abell, C.; Vignolini, S. *ACS Nano* **2016**, *10*, 8443.
- [94] Revol, J. F.; Bradford, H.; Giasson, J.; Marchessault, R. H.; Gray, D. G. *Int. J. Biol. Macromol.* **1992**, *14*, 170.
- [95] Xu, M.; Wu, X.; Yang, Y.; Ma, C.; Li, W.; Yu, H.; Chen, Z.; Li, J.; Zhang, K.; Liu, S. *ACS Nano* **2020**, *14*, 11130.
- [96] Zheng, H.; Ju, B.; Wang, X.; Wang, W.; Li, M.; Tang, Z.; Zhang, S. X. A.; Xu, Y. *Adv. Opt. Mater.* **2018**, *6*, 1801246.
- [97] Wang, X.; Miao, Q.; Zhang, W.; Zhou, Y.; Xiong, R.; Duan, Y.; Meng, X.; Ye, C. *Chem. Eng. J.* **2024**, *481*, 148463.

(Cheng, F.)