

有机自组装低维圆偏振发光材料的研究进展

王梦竹 邓勇靖 刘淑娟 赵强

Research progress on organic self-assembling low-dimensional circularly polarized luminescent materials

WANG Meng-Zhu, DENG Yong-Jing, LIU Shu-Juan, ZHAO Qiang

引用本文:

王梦竹, 邓勇靖, 刘淑娟, 赵强. 有机自组装低维圆偏振发光材料的研究进展[J]. *中国光学*, 2021, 14(1): 66-76. doi: 10.37188/CO.2020-0192

WANG Meng-Zhu, DENG Yong-Jing, LIU Shu-Juan, ZHAO Qiang. Research progress on organic self-assembling low-dimensional circularly polarized luminescent materials[J]. *Chinese Optics*, 2021, 14(1): 66-76. doi: 10.37188/CO.2020-0192

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.37188/CO.2020-0192>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

新型有机晶体及超宽带太赫兹辐射源研究进展

Advances in organic nonlinear crystals and ultra-wideband terahertz radiation sources

中国光学. 2019, 12(3): 535 <https://doi.org/10.3788/CO.20191203.0535>

CdSe/ZnS量子点下转换膜的红、绿、蓝顶发射有机发光器件

Top-emitting red, green and blue organic light-emitting devices with CdSe/ZnS quantum dots down-conversion films

中国光学. 2019, 12(6): 1431 <https://doi.org/10.3788/CO.20191206.1431>

壳聚糖基聚合物碳点荧光材料合成及其自组装载药应用

Synthesis of chitosan-based polymer carbon dots fluorescent materials and application of self-assembled drug-loading

中国光学. 2018, 11(3): 420 <https://doi.org/10.3788/CO.20181103.0420>

高度方向性多光束有机激光

High directional multi-beam organic laser

中国光学. 2018, 11(4): 576 <https://doi.org/10.3788/CO.20181104.0576>

新型二维材料在固体激光器中的应用研究进展

Advances in new two-dimensional materials and its application in solid-state lasers

中国光学. 2018, 11(1): 18 <https://doi.org/10.3788/CO.20181101.0018>

蓝区无机薄膜电致发光材料研究进展

Research progress of the blue area of inorganic thin film electroluminescent material

中国光学. 2017, 10(1): 13 <https://doi.org/10.3788/CO.20171001.0013>

有机自组装低维圆偏振发光材料的研究进展

王梦竹, 邓勇靖, 刘淑娟, 赵 强*

- (1. 南京邮电大学 信息材料与纳米技术研究院, 江苏 南京 210023;
2. 有机电子与信息显示国家重点实验室培育基地, 江苏 南京 210023)

摘要:具有圆偏振发光(CPL)性质的材料由于在 3D 显示、光学存储以及光学防伪等领域的重要应用, 近年来越来越受到研究人员的关注。超分子策略能够将不同类型的分子组装成具有独特功能的低维(零维、一维和二维等)结构, 因而成为构筑 CPL 活性有机低维材料的最有效方法之一。本文从超分子自组装驱动力的角度综述了近几年自组装 CPL 活性有机低维材料的研究进展。首先, 本文系统地总结了现阶段设计自组装 CPL 活性有机低维材料的策略, 其次重点讨论了这类材料的性能及应用, 最后探讨了这一领域未来的发展机遇和挑战。

关键词:圆偏振发光; 有机自组装低维材料; 氢键; 静电作用; 金属配位作用; 主客体相互作用

中图分类号: O6-1; O439 文献标志码: A doi: 10.37188/CO.2020-0192

Research progress on organic self-assembling low-dimensional circularly polarized luminescent materials

WANG Meng-Zhu, DENG Yong-Jing, LIU Shu-Juan, ZHAO Qiang*

- (1. *Institute of Information Materials and Nanotechnology, Nanjing University of Posts and Telecommunications (NUPT), Nanjing 210023, China;*
2. *Key Laboratory for Organic Electronics and Information Displays and Institute of Advanced Materials (IAM), Nanjing 210023, China)*

* *Corresponding author, E-mail: iamqzhao@njupt.edu.cn*

Abstract: In recent years, materials with Circularly Polarized Luminescence (CPL) have received growing attention due to their wide applications in 3D displays, optical storage, optical security, etc. Supramolecular self-assembling is one of the most effective methods to construct CPL active materials, which can assemble different types of molecules into low-dimensional (0D, 1D and 2D) structures with unique functions. This review summarizes the research progress of self-assembled CPL active organic low-dimensional materials from recent years with emphasis on the driving force of supramolecular self-assembly. Firstly, the review systematically summarizes the current design strategies of self-assembled CPL active organic low-dimensional materials. Secondly, it focuses on their performance and applications. Finally, it discusses the future opportunities and challenges of this rapidly developing field.

收稿日期: 2020-10-23; 修订日期: 2020-11-30

基金项目: 国家杰出青年科学基金(No. 61825503); 国家自然科学基金(No. 61775101, No. 61805122)

Supported by National Funds for Distinguished Young Scientists (No. 61825503); National Natural Science Foundation of China (No. 61775101, No. 61805122)

Key words: circularly polarized luminescence; organic self-assembly low-dimensional materials; hydrogen bonding; electrostatic interactions; metal coordination interactions; host-guest interactions

1 引言

手性是自然界的普遍特征^[1], 构成生命的一些基本物质, 如氨基酸分子都是左旋的, 糖分子都是右旋的, 这些都被称为手性现象^[2]。当非外消旋的手性发光体系发射出具有强度差异的左旋和右旋偏振光时被称为圆偏振发光(CPL)^[3]。近年来, 由于在3D显示^[4]、生物编码^[5]、不对称合成^[6]、光学信息存储或加密^[7-8]等领域中具有广泛应用前景, CPL活性材料受到了研究人员的极大关注, 成为发光功能材料领域新的研究热点。构建CPL活性材料通常需要无机或有机发光材料。获得无机CPL活性材料需要在预制的纳米材料上引入手性试剂这样复杂的合成过程^[9]。一般地, 有机CPL材料是通过共价键将手性单元与发光体结合构成的, 例如过渡金属配合物^[10]、有机小分子发光体^[11]和共轭聚合物^[12-16]等。然而, 这种构建方法具有比较繁琐的合成过程, 同时所得到的手性发光体的CPL活性不能准确预测^[9]。因此, 迫切需要开发一种灵活有效的策略来构建高性能的CPL活性材料。

受自然界多层次结构的启发, 科学家们构建了大量人工合成的功能材料, 能够在分子水平上完成特殊的构造任务^[17]。超分子组装体系由相对简单的分子构建模块通过一个或多个可逆的弱相互作用构造而成, 从而形成独特功能的有机微纳结构^[18]。与常规的由共价相互作用构筑的策略不同, 超分子自组装依靠可逆和动态的非共价相互作用, 其中包括氢键、主客体相互作用、 π - π 堆积、金属配位作用和静电作用等。一方面, 小分子构建模块的固有特性可以赋予组装材料多种多样的功能。另一方面, 这些具有有序结构的组装材料可以形成与构筑模块完全不同的特性, 这极大地促进了新型有机超分子材料的设计和开发^[18]。因此, 基于超分子自组装的这些突出优点, 利用超分子策略开发CPL活性有机低维材料(零维、一维和二维等)具有重要意义, 无需复杂的合成过程, 就能够产生集成的功能。同时, 所构筑的低维结构可以产生一些新颖的功能, 例如非手性的发光团也能够被赋予CPL性能。另外, 非共价相互

作用的内在可逆性为超分子自组装提供了通过调节分子间相互作用来调控低维结构CPL性能的简单有效的方法。

更重要的是, 超分子自组装能够有效地放大有机低维圆偏振发光材料的不对称因子^[19], 这对于实际应用至关重要。自组装能够调节有机分子空间有序排列, 进而调节组装体的不对称因子^[20], 例如具有聚集诱导发光(AIE)性质的有机分子在组装过程中有序的堆积有利于发光分子单元之间的激子耦合^[19], 从而获得高的不对称因子。另外, 有机分子激发态的磁偶极矩和电偶极矩对光物理过程(能量转移和电荷转移等)极其敏感^[21]。因此, 自组装也可以通过光物理过程增大有机分子的激发态手性来实现CPL信号的放大, 例如荧光共振能量转移(FRET)可以通过能量转移增大手性超分子组装体中的手性能量受体激发态的磁偶极矩, 进而实现不对称因子的放大^[21]。超分子自组装为制备高不对称因子的有机低维圆偏振发光材料提供了一个理想平台。

自组装构筑单元之间的相互作用方式决定着组装的低维材料的结构与性能。本文总结了近年来CPL活性有机低维材料的研究进展, 重点介绍了构建CPL活性有机低维材料的各种非共价相互作用, 包括氢键、静电作用、金属配位作用和主客体相互作用。最后, 对这一领域存在的挑战进行了分析, 并对未来发展趋势进行了展望。

2 自组装构建有机低维CPL材料

通过超分子自组装构建有机CPL活性微纳材料最关键的部分是从手性单元向非手性发光体的手性转移^[9]。这种方法为种类丰富的非手性发光体赋予CPL活性提供了绝佳的机会。而且, 仅通过简单地将手性单元和非手性发光体混合就可以实现CPL活性, 而无需繁琐的合成过程。手性分子和非手性发光体之间的非共价相互作用是产生手性转移的关键。通常, 自组装的驱动力可分为氢键、静电相互作用、配位相互作用和主客体相互作用等^[9]。这些驱动力促进手性特征从手性单元向非手性发光体转移, 进而使组装的低维材料产生CPL性能。

2.1 氢键

氢键具有中等强度、方向性和饱和度的固有特性,是构建和稳定超分子组装系统的理想驱动力^[18, 22-25]。改变氢键配位的数量能够调节构筑模块的结合强度。同时,可以容易地调节氢键的序列以形成同源或异源的互补超分子组装体系,从而调节材料的光物理性质^[18]。

Xing 等报道了利用多重氢键来控制有机低维结构宏观手性的产生和调控行为^[25]。两种 N-封端的芳基丝氨酸(NSer 和 PSer)(如图 1(彩图见期刊电子版)所示)能够组装形成宏观的二维层状微片,但没有表现出圆偏振发光特性。而当芳基丝氨酸分别与非手性的二联吡啶、三聚氰胺和咪唑类小分子通过氢键共组装时,都可以观测到手性纳米结构的产生。同时,三聚氰胺及其衍生物在诱导手性结构产生上展示出优良的 CPL 性能。利用 XRD、SEM 等一系列的分析检测手段证明

羧基-吡啶之间多重氢键的存在是产生手性结构的决定因素。Zhao 等报道了 N-端芳基氨基酸在氢键诱导作用下进行组装形成的超分子螺旋结构^[26]。包含苈基团的丙氨酸(D/L-PA)和苯甘氨酸(D/L-PP),在水介质中都能够单独自组装成纳米薄片,这来自于氢键诱导的分子尺度螺旋堆积分子阵列。当它们分别与三聚氰胺(Mm)共组装时,可以逆转芳基氨基酸的超分子手性,从而导致 CPL 信号的反转。Feng 等报道了由手性 C₂ 对称水凝胶剂(LPF和 DPF)和在 α 或 β 位置带有胺基的非手性萘胺异构体(分别为 1NA 和 2NA)在氢键相互作用下进行共组装的超分子 CPL 系统^[27]。共组装水凝胶表现出的不对称因子范围为 $5.62 \times 10^{-3} \sim 8.74 \times 10^{-3}$ 。研究表明,不同类型的氢键相互作用和 π - π 堆积之间的微妙平衡导致不同的分子堆积模式以及超分子手性和 CPL 信号的反转。

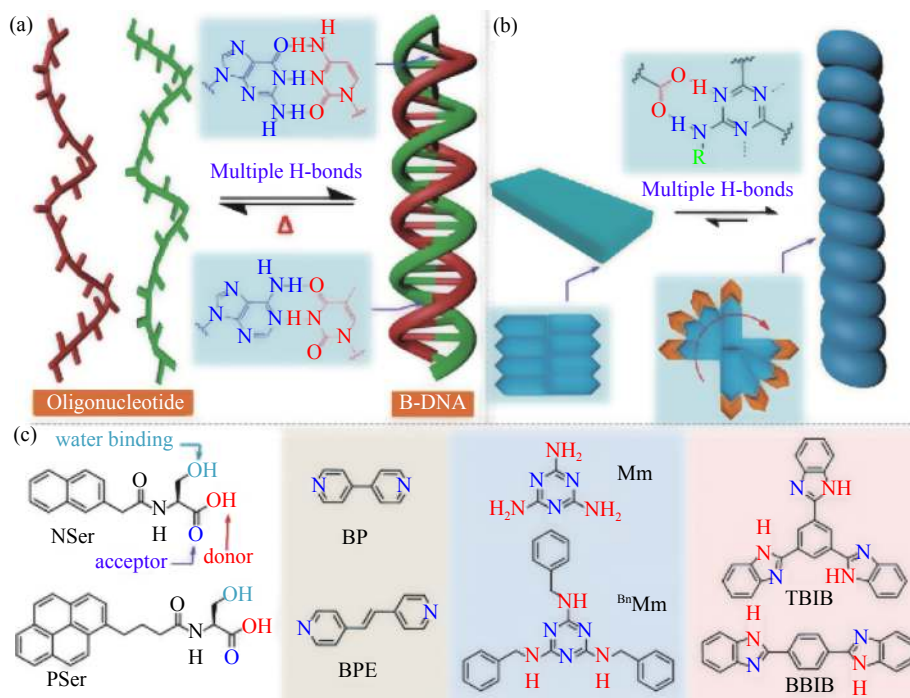


图 1 多重氢键参与的共组装过程。(a)B-DNA 结构中的多重氢键。(b)羧酸和吡啶类粘合剂之间的双重氢键能够形成手性纳米结构。(c)芳香族氨基酸和粘合剂的化学结构^[25]

Fig. 1 The co-assembly process with multiple hydrogen bonds. (a) Multiple hydrogen bonds in B-DNA structures. (b) The double hydrogen bond between carboxylic acids and pyridine-based binders can form chiral nanostructures. (c) The chemical structures of aromatic amino acids and binders^[25]

2.2 静电作用

由简单的前体通过静电相互作用组成的超分子结构在光电子学等领域显示出了广阔的应用前景。静电自组装是超分子自组装中的一种,主要

通过离子键将带正负相反电荷的结构单元通过库伦引力组装到一起^[28]。作为一种制备功能材料的有效手段,静电自组装已经被应用于开发独特性能的超分子材料。

基于静电相互作用的超分子组装材料可分为两种: 有机分子的静电自组装、有机分子与无机分子的静电自组装。目前, 对于 CPL 性能的组装材料的研究集中在有机分子的静电自组装。Zheng 等利用手性螺旋四苯乙烯(TPE)荧光分子与十二烷基苯磺酸(DSA)通过静电自组装制备了纳米超级螺旋纤维^[29]。具有固定的螺旋桨状构型的 TPE 四环四胺化合物分解为两个单手螺旋异构体, 它们可以在溶液中和固态下都具有 CPL 信号。而当两个当量的 DSA 加入后, 这两个螺旋分子自组装成超螺旋纳米纤维, 并显著增强了 CPL 发射。另外, 多个超螺旋可以与一种酒石酸的对映体结合在一起形成更大的纳米纤维。更有趣的是, 在将超螺旋连接在一起之后, 可以二次增强 CPL 信号。最终, 不对称因子可以放大 200 倍以上, 达到 0.61。Liu 等设计了具有 AIE 性质的带正电荷的 π -结构单元(GluCN), 它能够分别与非手性带正电的硫黄素 T(ThT)和带负电的羧酸氰基二苯乙烯衍生物(CAN)进行离子共组装^[30]。带正电荷的手性 π -结构单元(GluCN)可以自组装成多维纳米结构, 该结构显示出 CPL 性能。当 GluCN 与带正电的 ThT 共组装时, 所形成的三维纳米立方体和零维纳米球既不能发生手性转移, 也不能进行能量转移, 但在二维纳米片中之发生了能量转移(如图 2(彩图见期刊电子版)所示)。当 GluCN 与带负电的 CAN 共组装时, 也只在二维纳米片中发生了能量和手性转移。Ihara 等选择了两亲性分子 *L*-谷氨酸衍生物(G)作为手性有序的模板与非手性荧光染料 NK-2012 基元通过静电作用进行共组装^[31]。由于染料与模板之间的静电相互作用使得组装体产生了显著的 CPL 信号。在稀溶液中, 共组装体的不对称因子能够达到 10^{-1} 数量级。

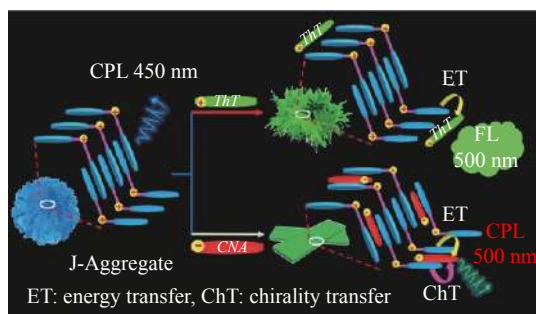


图 2 π -结构单元(GluCN)分别与硫黄素 T(ThT)和羧酸氰基二苯乙烯衍生物(CAN)共组装示意图^[30]

Fig. 2 Illustration of the co-assembly of the π -structural unit (GluCN), thioflavin T (ThT) and carboxylic cyanostilbene derivative (CAN), respectively^[30]

2.3 金属配位作用

在用于制备功能性超分子组装体的非共价作用力中, 金属配位作用已经被充分运用, 特别是在发光材料领域^[18]。金属配位相互作用的可调节性为金属超分子 CPL 材料的制备提供了广泛的机会。通常使用以下 3 种方法通过金属配位组分来设计 CPL 性能材料: 一是手性有机配体与金属离子组装成金属-有机超分子体(笼、大环、螺旋等); 二是将(发光)基团混合或嵌入手性金属有机框架(MOF)中; 三是将功能性发光基团(金属团簇、钙钛矿粒子等)修饰或结合手性配体组装成共聚物。

2.3.1 金属-有机超分子组装体

金属有机超分子体是指金属离子与有机配体组装成的特定功能的超分子结构。这类结构具有空腔和一定的几何外形, 例如笼、大环、螺旋等^[32-34]。因此, 用手性配体与金属离子配位能够制备这种具有 CPL 性能的拓扑结构^[35-36]。

Yan 等报道了通过手性辅助配体诱导策略制备镧系四面体笼^[35]。合成的 $[(Eu_4L_4)(R/S-BIN-APO)_4]$ 笼是由 4 个非手性 C_3 对称的 [4,4',4''-三(4,4,4-三氟-1,3-二氧丁基)三苯胺, L] 为面, 4 个 Eu(III) 离子为顶点, 和 4 个手性 R/S-双(二苯基磷酰基)-1,1'-联萘(R/S-BINAPO)作为辅助配体组成。实验发现, 该四面体笼具有强的 CPL 信号, 不对称因子达到了 0.20, 且量子产率高达 81%(如图 3(彩图见期刊电子版)所示)。同时, 还观察到基于镧系元素组装的手性记忆效应。当 R/S-BINAPO 被非手性二 [2-((氧代)二苯基磷基)苯基] 醚(DPEPO)取代后, 该笼的手性能够继续保留。Huang 等设计了一个带有共轭吡啶的柱 [5] 芳烃分别与两种 Pt(II) 受体自组装, 制备了 4 个具有手性光学活性的平面手性三角形金属环组装体^[36]。光学研究表明, 这些金属环都具有手性: 两种左旋体显示负的 cotton 效应, 而另外两种右旋体显示正的 cotton 效应。此外, 所有金属环都具有 CPL 功能, 这将有利于手性超分子自组装以及结构与性能之间关系的研究。Yan 等合成了一对基于芳香族双- β -二酮的同手性四链螺旋配合物 $(HNET_3)_2(Eu_2L_4)$, 配体 L 是 (3S,4S)/(3R,4R)-3,4-双(4,4'-双(4,4,4-三氟-1,3-二氧丁基)苯氧基)-1-苄基吡咯烷(L^{SS}/L^{RR})^[37]。研究表明, 它们自组装形成螺旋体的不对称因子达到 0.10, 同时显示出 34% 的发光量子产率。

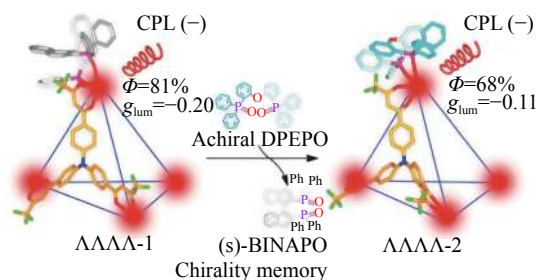


图 3 手性稀土四面体笼的圆偏振发光和手性记忆效应^[35]

Fig. 3 Circularly polarized luminescence and chiral memory effect of chiral rare earth tetrahedral cage^[35]

2.3.2 金属有机框架材料

金属有机框架材料是金属离子与有机配体通过配位作用自组装形成的具有周期性网络结构的晶态多孔材料^[38-40]。因此,具有合适孔和可调结构的手性 MOF 也具有装载发光体的潜力,极有

可能获得由固态非手性发射体组成的 CPL 活性材料。Duan 等用沸石咪唑型框架材料 ZIF-8 作为模板,在合成 ZIF-8 的过程中加入手性基元 *L*-Histidine (*L*-His), 与此同时加入客体有机染料或者无机量子点,手性 ZIF 能够将客体包裹进其内部(如图 4(彩图见期刊电子版)所示),最终可以得到高效的固态发光手性 ZIF 材料^[41]。染料分子可以被包裹进手性 ZIF 笼的内部,因此其手性遵循 ZIF 的手性。而大尺寸的量子点超出一个笼子的尺寸,其被 ZIF 的框架包裹,诱导手性与笼的手性相反。这样利用客体尺寸的不同,在手性 ZIF 中能够实现了诱导的 CPL 性能。同时,将上转换纳米粒子作为客体还可以获得具有高不对称因子($\sim \pm 1.2 \times 10^{-2}$)的上转换圆偏振发光。

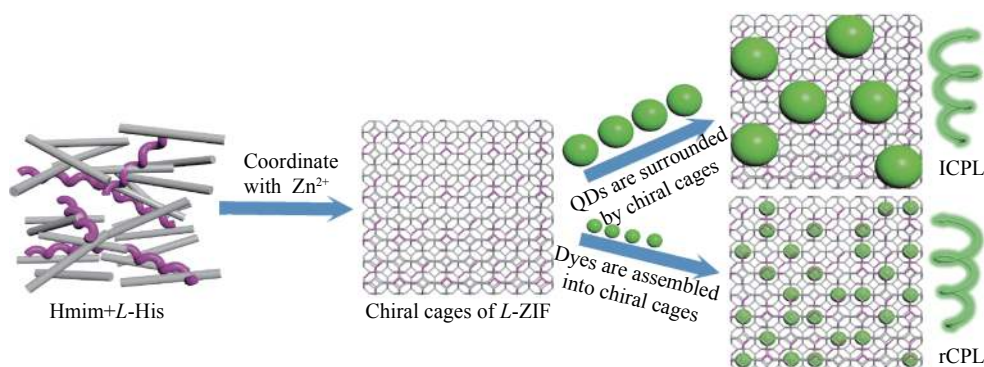


图 4 手性 MOF 的 CPL 示意图^[41]

Fig. 4 Schematic illustration of CPL with chiral MOF^[41]

2.3.3 金属团簇

金属团簇因其在催化、传感、生物标记以及生物医疗等领域的潜在应用而受到广泛关注^[42]。发光是金属团簇最重要的一种性质,具有手性光学活性的金属团簇有可能表现出 CPL 活性^[43]。通过配位作用引入手性配体诱导金属团簇产生手性是最有效的方法。Zang 等通过设计一对手性炔基配体 (*R/S*)-2-二苯基-2-羟甲基吡咯烷-1-丙炔 (*R/S*-DPM), 成功制备了具有光学纯对映体的原子级精确铜 (I) 金属团簇的单晶 $[\text{Cu}_{14}(\text{R/S-DPM})_8](\text{PF}_6)_6$ (*R/S*- Cu_{14})^[44]。虽然含有 *R/S*- Cu_{14} 的稀溶液不发光且在室温下无 CPL 活性,但是在结晶和聚集状态下可触发 *R/S*- Cu_{14} 的 CPL 信号(如图 5(彩图见期刊电子版)所示)。这种团簇具有鲜红色荧光和高的不对称因子(大于 1.0×10^{-2})。Han 等报道合成了两对对映体的六核银簇 Ag_6L_6 /

D_6 和 $\text{Ag}_6\text{PL}_6/\text{PD}_6$, 手性配体 *L/D* 和 *PL/PD* 分别为 (*S/R*)-4-异丙基噻唑烷-2-硫酮和 (*S/R*)-4-苯基噻唑烷-2-硫酮^[45]。它们在室温下环境下具有明亮的光致发光和高的热稳定性,最高的发光效率可以达到 95%。同时,配体的手性诱导了团簇的整体手性,实现了原子级结构精确银团簇的圆偏振发光性能。

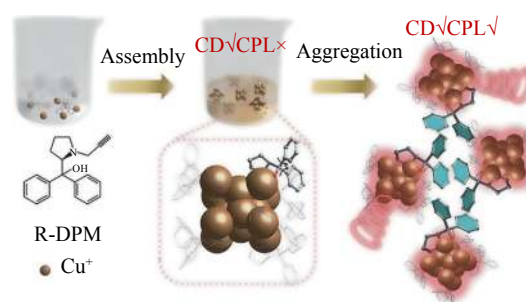


图 5 Cu_{14} 纳米团簇的合成及其手性特征^[45]

Fig. 5 Synthesis and chirality of Cu_{14} nanoclusters^[45]

2.3.4 有机-无机杂化钙钛矿

2003年, Billing等在合成一维钙钛矿单晶的过程中引入了手性配体, 标志着手性钙钛矿材料研究的开启^[46-47]。自此, 手性钙钛矿材料受到越来越多的关注, 并已进行了多种性质的研究。最近, Duan等报道了在手性钙钛矿纳米晶体系中以双光子吸收为基础的上转换圆偏振发光^[48]。手性 α -辛胺修饰的CsPbBr₃钙钛矿纳米晶在800 nm处有强的双光子吸收能力, 发光不对称因子为 7.0×10^{-3} 。该体系中手性来源于手性配体的诱导, R-和S- α -辛胺能够导致钙钛矿表面晶格的不对称变形(如图6(彩图见期刊电子版)所示), 从而赋予了钙钛矿纳米晶体手性特征。Hu等合成了基于(R,S)-C₆H₅CH(CH₃)NH₂(MBA)的卤化铅钙钛矿^[49]。光学性能研究表明, R-和S-MBAPbX₃(X = Br, I) 4种单晶是间接带隙半导体, 而R-和S-MBA₂PbI₄两种单晶是直接带隙半导体。更重要的是, 与它们的粉末样品相比, R-和S-MBAPbBr₃单晶显示出明显的红移CD信号, 并表现出优异CPL特性。

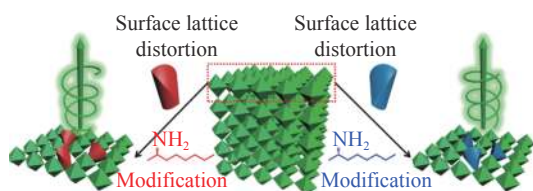


图6 钙钛矿纳米晶体手性示意图^[48]

Fig. 6 Illustration of the origin of chirality in perovskite nanocrystals^[48]

2.4 主客体相互作用

自从Pedersen在1967年发现并合成冠醚化合物并将其用作主体分子以选择性结合碱金属以来^[50], 越来越多的相关研究被报道。大环主体, 包括环糊精^[51]、杯芳烃^[52]和柱芳烃^[53]等通常用于基于主客体识别的超分子组装体系的构建。尽管已经有关于单分子柱芳烃^[54]和杯芳烃^[55]的圆偏振发光性能的报道, 但当前基于主客体相互作用制备CPL活性的主体分子聚焦在环糊精上。

Liu等利用基于主体环糊精的金属有机框架(γ CD-MOF)包裹不同的客体染料分子, 制备了多种不同发射波长的圆偏振发光纳米材料^[56]。 γ CD-MOF晶体中存在着由每六个 γ -环糊精(γ CD)形成的立方空腔。该空腔内径约1.7 nm, 远大于

γ CD自身0.95 nm的空腔, 非常有利于其包裹客体分子。同时, γ CD-MOF的立方手性空腔可有效隔离聚集猝灭发光(ACQ)分子, 也可有效限制AIE分子的内转动和振动, 使它们都可以发射强的圆偏振光。Zheng等利用 β -环糊精(β -CD)和十二烷基硫酸钠(SDS)构建的区别于传统自组装的晶格自组装圆偏振发光材料^[57]。在 β -环糊精(β -CD)和十二烷基硫酸钠(SDS)构建的主体晶格自组装螺旋管中观察到了手性的多级次传递现象(如图7(彩图见期刊电子版)所示), 并成功构建了由晶格自组装螺旋管与负载的客体非手性染料共组装而形成的手性发光纳米材料。染料分子处于无数个小晶格环境中, 所制备的组装材料具有比较高的发光不对称因子(0.1)。

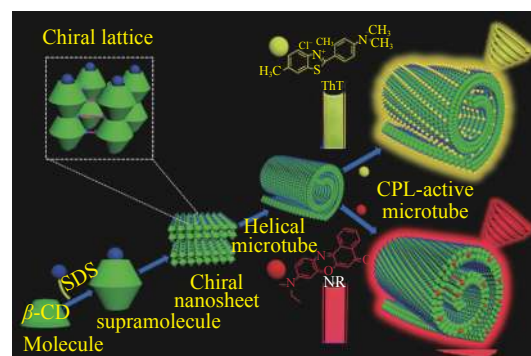


图7 可能的自组装路线示意图^[57]

Fig. 7 Illustration of a possible self-assembly route^[57]

3 有机自组装低维CPL材料的应用

总的来说, 科研人员已经为开发新的CPL组装材料和增强不对称因子做出了巨大的努力^[9]。到目前为止, CPL活性材料最有前景的应用涉及光电子学与生物医学等领域。由于有机手性发光材料的高发光量子产率、溶液加工性和优异的手性, 近年来, 圆偏振有机发光二极管(CP-OLED)已经引起了越来越多的关注^[9, 58-61]。在此, 将介绍CPL应用最突出的几个领域的最新进展, 例如CP-OLED、光学防伪、传感等。

Zheng等开发了基于联苯轴手性的热延迟荧光材料(R/S)-6-(9H-咪唑-9-基)-6'-(10H-吩恶嗪-10-基)-[1,1'-联苯]-2,2'-二甲腈(R/S)-BPPOACZ^[61]。(R/S)-BPPOACZ以氰根为吸电子基团、以吩恶嗪和咪唑为给电子基团(如图8(彩图见期刊电子

版)所示),它们的最大发光效率为 86%。理论计算表明,非对称联苯作为手性源直接参与了前线轨道的分布,从而产生强烈的 CPL 信号。把这两个产物作为发光中心制备的圆偏振有机发光二极管亮度能够达到 30000 cd/m^2 以上,最大外量子效率为 16.6%,效率下降很小。同时器件表现出明显的圆偏振电致发光信号,不对称因子分别为 $+4.5 \times 10^{-3}$ 和 -2.8×10^{-3} 。Xu 等实现了双圆偏振光反射和双圆偏振荧光发射的晶态纳米纤维素(CNC)基光子晶体膜的自组装构筑,并展示了该晶体膜在高级光学防伪图标方面的应用^[62]。嵌入半波延迟层的 CNC 膜具有反射双圆偏振光和发射双圆偏振荧光的能力。基于该 CNC 膜丰富的圆偏振光学性质,作者进一步展示了它在光学防伪图标方面的应用。在手机屏幕关闭和亮屏状态下材料能够表现出 13 种不同的光学图案。Liu 等设计合成了苯乙烯噻唑功能化的手性组氨酸两亲分子(STH)^[63]。STH 分子只能发射出微弱的荧光和 CPL 信号。通过碱土金属离子 Mg^{2+} 与 STH 的配位作用,STH/ Mg^{2+} 络合物的组装体展示出显著增强的 CPL,发光不对称因子为 0.044。由于金属离子与磷酸腺苷有较强的配位作用,他们进一步将这一手性超分子物质作为荧光探针用于三种磷酸腺苷(ATP、ADP 和 AMP)的识别。研究发现,荧光信号并不能有效区分 3 种腺苷,而 ATP 和 ADP 的加入会导致组装体 CPL 信号的猝灭,从而实现 AMP 的识别。

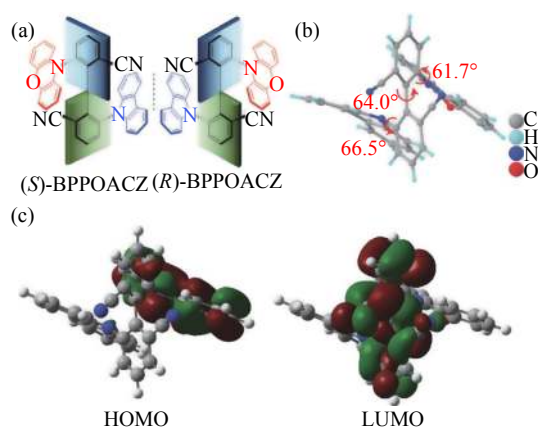


图 8 (a)对映体 (S)-BPPOACZ 和 (R)-BPPOACZ 的化学结构。(b)(R)-BPPOACZ 的单晶结构。(c)(R)-BPPOACZ 的 HOMO 和 LUMO 轨道分布示意图^[61]。

Fig. 8 (a) Chemical structures of the enantiomers (S)-BPPOACZ and (R)-BPPOACZ. (b) Single crystal structure of (R)-BPPOACZ. (c) HOMO and LUMO orbital distributions of (R)-BPPOACZ^[61].

4 总结与展望

超分子自组装为构建有机 CPL 活性材料提供了一种简单有效的策略。为了指导超分子 CPL 材料的进一步研究,本综述系统地介绍了这类材料的最新进展。首先,总结了超分子自组装策略的各种分子间非共价相互作用,包括氢键、静电相互作用、金属配位相互作用以及主客体相互作用。无论手性或非手性分子均能通过自组装形成有序的低维结构从而被赋予 CPL 活性。更重要的是,可以通过自组装获得放大的不对称因子。本文从超分子自组装构筑模块间非共价相互作用角度介绍了 CPL 活性有机低维材料的构建策略。通过调节分子间的非共价相互作用及其协同作用,从而获得高不对称因子和高荧光量子效率的 CPL 活性低维材料,促使它们更具有实用性。最后,简要介绍了当前自组装 CPL 活性有机低维材料的应用。

尽管 CPL 活性有机低维材料的研究已经取得了长足进步,但仍有一些挑战需要克服。首先,分子间相互作用在动力学上是不稳定的,容易受到外部环境的影响,因此,很难预测组装体的结构和性能。为了设计具有特定结构和可预测功能的自组装材料,需要研究组装体的生长机理。更重要的是,可以通过自组装实现更高的不对称因子,但是手性放大的机理尚不清楚。高性能 CPL 活性自组装材料的设计需要深入了解分子结构与手性的构效关系。在此过程中,自组装过程的动态表征技术是必需的,尤其是时间分辨光谱学和成像技术。最后,当前对超分子自组装材料的 CPL 性能的研究主要集中在溶液体系中,在固体状态方面的研究还亟待加强^[64]。目前,基于 CPL 活性自组装材料的应用取得了很大的进步。这些应用加深了我们对组装体系手性的理解。但是,当前这些应用的研究还处于起步阶段,应用领域的深度和广度需要进一步拓展。

总而言之,构建有机 CPL 活性材料能够通过自组装策略来实现。可以预见,自组装策略将通过合理调节组装过程来加快 CPL 活性材料的开发。

参考文献:

- [1] LI ZH CH, LIU W W, CHENG H, *et al.*. Spin-selective transmission and devisable chirality in two-layer metasurfaces[J]. *Scientific Reports*, 2017, 7: 8204.
- [2] TAMURA K, SCHIMMEL P R. Chiral-selective aminoacylation of an RNA minihelix: mechanistic features and chiral suppression[J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 2006, 103(37): 13750-13752.
- [3] 李猛, 林伟彬, 房蕾, 等. 手性有机小分子圆偏振发光的研究进展[J]. *化学学报*, 2017, 75(12): 1150-1163.
LI M, LIN W B, FANG L, *et al.*. Recent progress on circularly polarized luminescence of chiral organic small molecules[J]. *Acta Chimica Sinica*, 2017, 75(12): 1150-1163. (in Chinese)
- [4] ZINNA F, PASINI M, GALEOTTI F, *et al.*. Design of lanthanide-based OLEDs with remarkable circularly polarized electroluminescence[J]. *Advanced Functional Materials*, 2017, 27(1): 1603719.
- [5] SONG F Y, XU Z, ZHANG Q SH, *et al.*. Highly efficient circularly polarized electroluminescence from aggregation-induced emission luminogens with amplified chirality and delayed fluorescence[J]. *Advanced Functional Materials*, 2018, 28(17): 1800051.
- [6] YANG Y, DA COSTA R C, FUCHTER M J, *et al.*. Circularly polarized light detection by a chiral organic semiconductor transistor[J]. *Nature Photonics*, 2013, 7(8): 634-638.
- [7] TANG ZH L, IIDA H, HU H Y, *et al.*. Remarkable enhancement of the enantioselectivity of an organocatalyzed asymmetric Henry reaction assisted by helical poly(phenylacetylene)s bearing cinchona alkaloid pendants via an amide linkage[J]. *ACS Macro Letters*, 2012, 1(2): 261-265.
- [8] KITAGAWA Y, WADA S, ISLAM M D J, *et al.*. Chiral lanthanide lumino-glass for a circularly polarized light security device[J]. *Communications Chemistry*, 2020, 3: 119.
- [9] SANG Y T, HAN J L, ZHAO T H, *et al.*. Circularly polarized luminescence in nanoassemblies: generation, amplification, and application[J]. *Advanced Materials*, 2020, 32(41): 1900110.
- [10] 李军峰, 刘训华, 陈瑛, 等. 基于手性环己二胺稀土Eu(III)高分子在能量传递和圆偏振荧光调控方面的研究[J]. *高分子学报*, 2015(3): 252-258.
LI J F, LIU X H, CHEN Y, *et al.*. Tuning circularly polarized luminescence and energy transfer of Eu(III)-grafting(R, R)-1, 2-aminocyclohexane polymers based on variable alkyl chains[J]. *Acta Polymerica Sinica*, 2015(3): 252-258. (in Chinese)
- [11] LIU M H, ZHANG L, WANG T Y. Supramolecular chirality in self-assembled systems[J]. *Chemical Reviews*, 2015, 115(15): 7304-7397.
- [12] LIU J ZH, SU H M, MENG L M, *et al.*. What makes efficient circularly polarized luminescence in the condensed phase: aggregation-induced circular dichroism and light emission[J]. *Chemical Science*, 2012, 3(9): 2737-2747.
- [13] XU L, WANG CH, 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]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2020, 59(38): 16675-16682.
- [14] LI F, WANG Y X, WANG Z Y, *et al.*. Red colored CPL emission of chiral 1, 2-DACH-based polymers via chiral transfer of the conjugated chain backbone structure[J]. *Polymer Chemistry*, 2015, 6(38): 6802-6805.
- [15] ZHANG SH W, 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]. *Polymer Chemistry*, 2015, 6(13): 2416-2422.
- [16] WANG Y X, LI Y ZH, LIU SH, *et al.*. Regulating circularly polarized luminescence signals of chiral binaphthyl-based conjugated polymers by tuning dihedral angles of binaphthyl moieties[J]. *Macromolecules*, 2016, 49(15): 5444-5451.
- [17] DENG M, MUKTHAR N F M, SCHLEY N D, *et al.*. Yellow circularly polarized luminescence from C₁-symmetrical copper(I) complexes[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2020, 59(3): 1228-1231.
- [18] HUANG Z ZH, MA X. Tailoring tunable luminescence via supramolecular assembly strategies[J]. *Cell Reports Physical Science*, 2020, 1(8): 100167.
- [19] KUMAR J, NAKASHIMA T, KAWAI T. Circularly polarized luminescence in chiral molecules and supramolecular

- assemblies[J]. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2015, 6(17): 3445-3452.
- [20] HU M, FENG H T, YUAN Y X, *et al.*. Chiral AI-Egens-chiral recognition, CPL materials and other chiral applications[J]. *Coordination Chemistry Reviews*, 2020, 416: 213329.
- [21] ZHAO T H, HAN J L, DUAN P F, *et al.*. New perspectives to trigger and modulate circularly polarized luminescence of complex and aggregated systems: energy transfer, photon upconversion, charge transfer, and organic radical[J]. *Accounts of Chemical Research*, 2020, 53(7): 1279-1292.
- [22] DUDEK S P, POUDEROIJEN M, ABBEL R, *et al.*. Synthesis and energy-transfer properties of hydrogen-bonded oligofluorenes[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2005, 127(33): 11763-11768.
- [23] MARANGONI T, BONIFAZI D. Nano- and microstructuration of supramolecular materials driven by H-bonded uracil-2, 6-diamidopyridine complexes[J]. *Nanoscale*, 2013, 5(19): 8837-8851.
- [24] ZHANG T, CHEN H, MA X, *et al.*. Amorphous 2-bromocarbazole copolymers with efficient room-temperature phosphorescent emission and applications as encryption ink[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2017, 56(11): 3123-3128.
- [25] XING P Y, LI Y X, XUE S X, *et al.*. Occurrence of chiral nanostructures induced by multiple hydrogen bonds[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2019, 141(25): 9946-9954.
- [26] WANG ZH E, HAO A Y, XING P Y. Chiroptical helices of N-terminal aryl amino acids through orthogonal noncovalent interactions[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2020, 59(28): 11556-11565.
- [27] YANG L, WANG F, AUPHEDEOUS D I Y, *et al.*. Achiral isomers controlled circularly polarized luminescence in supramolecular hydrogels[J]. *Nanoscale*, 2019, 11(30): 14210-14215.
- [28] YE Q, ZHU D D, XU L Y, *et al.*. The fabrication of helical fibers with circularly polarized luminescence *via* ionic linkage of binaphthol and tetraphenylethylene derivatives[J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2016, 4(7): 1497-1503.
- [29] YUAN X Y, HU M, ZHANG K R, *et al.*. The largest CPL enhancement by further assembly of self-assembled superhelices based on the helical TPE macrocycle[J]. *Materials Horizons*, 2020. doi: 10.1039/d0mh01303j.
- [30] JI L K, ZHAO Y, TAO M, *et al.*. Dimension-tunable circularly polarized luminescent nanoassemblies with emerging selective chirality and energy transfer[J]. *ACS Nano*, 2020, 14(2): 2373-2384.
- [31] GOTO T, OKAZAKI Y, UEKI M, *et al.*. Induction of strong and tunable circularly polarized luminescence of nonchiral, nonmetal, low-molecular-weight fluorophores using chiral nanotemplates[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2017, 56(11): 2989-2993.
- [32] WANG H, JI X F, LI ZH T, *et al.*. Fluorescent supramolecular polymeric materials[J]. *Advanced Materials*, 2017, 29(14): 1606117.
- [33] YEUNG C T, YIM K H, WONG H Y, *et al.*. Chiral transcription in self-assembled tetrahedral Eu_4L_6 chiral cages displaying sizable circularly polarized luminescence[J]. *Nature Communications*, 2017, 8(1): 1128.
- [34] WONG K M C, YAM V W W. Self-assembly of luminescent alkynylplatinum(II) terpyridyl complexes: modulation of photophysical properties through aggregation behavior[J]. *Accounts of Chemical Research*, 2011, 44(6): 424-434.
- [35] ZHOU Y Y, LI H F, ZHU T Y, *et al.*. A highly luminescent chiral tetrahedral $\text{Eu}_4\text{L}_4(\text{L}')_4$ cage: chirality induction, chirality memory, and circularly polarized luminescence[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2019, 141(50): 19634-19643.
- [36] ZHU H T ZH, LI Q, SHI B B, *et al.*. Formation of planar chiral platinum triangles via pillar[5]arene for circularly polarized luminescence[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2020, 142(41): 17340-17345.
- [37] TAN Y B, OKAYASU Y, KATAO S, *et al.*. Visible circularly polarized luminescence of octanuclear circular $\text{Eu}(\text{III})$ helicate[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2020, 142(41): 17653-17661.
- [38] ZHAO T H, HAN J L, JIN X, *et al.*. Enhanced circularly polarized luminescence from reorganized chiral emitters on the skeleton of a zeolitic imidazolate framework[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2019, 58(15): 4978-4982.
- [39] LUSTIG W P, WANG F M, TEAT S J, *et al.*. Chromophore-based luminescent metal-organic frameworks as lighting phosphors[J]. *Inorganic Chemistry*, 2016, 55(15): 7250-7256.
- [40] BAUDRON S A. Luminescent metal-organic frameworks based on dipyrromethene metal complexes and BODIPYs[J]. *CrystEngComm*, 2016, 18(25): 4671-4680.
- [41] ZHAO T H, HAN J L, JIN X, *et al.*. Dual-mode induction of tunable circularly polarized luminescence from chiral

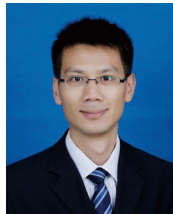
- metal-organic frameworks[J]. *Research*, 2020, 2020: 6452123.
- [42] ZHANG M M, LI K, ZANG S Q. Progress in atomically precise coinage metal clusters with aggregation-induced emission and circularly polarized luminescence[J]. *Advanced Optical Materials*, 2020, 8(14): 1902152.
- [43] KONG Y J, YAN ZH P, LI S, *et al.*. Photoresponsive propeller-like chiral AIE Copper(I) clusters[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2020, 59(13): 5336-5340.
- [44] ZHANG M M, DONG X Y, WANG ZH Y, *et al.*. AIE triggers the circularly polarized luminescence of atomically precise enantiomeric copper(I) alkynyl clusters[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2020, 59(25): 10052-10058.
- [45] HAN ZH, DONG X Y, LUO P, *et al.*. Ultrastable atomically precise chiral silver clusters with more than 95% quantum efficiency[J]. *Science Advances*, 2020, 6(6): eaay0107.
- [46] 周明浩, 姜爽, 张天永, 等. 手性钙钛矿纳米材料的构筑及光电性能[J]. 化学进展, 2020, 32(4): 361-370.
ZHOU M H, JIANG SH, ZHANG T Y, *et al.*. Construction and optoelectrical properties of chiral perovskite nanomaterials[J]. *Progress in Chemistry*, 2020, 32(4): 361-370. (in Chinese)
- [47] BILLING D G, LEMMERER A. Bis[(S)- β -phenethylammonium] tribromoplumbate(II)[J]. *Acta Crystallographica Section E*, 2003, E59(6): m381-m383.
- [48] CHEN W J, ZHANG SH, ZHOU M H, *et al.*. Two-photon absorption-based upconverted circularly polarized luminescence generated in chiral perovskite nanocrystals[J]. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2019, 10(12): 3290-3295.
- [49] DANG Y Y, LIU X L, SUN Y J, *et al.*. Bulk chiral halide perovskite single crystals for active circular dichroism and circularly polarized luminescence[J]. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2020, 11(5): 1689-1696.
- [50] PEDERSEN C J. Cyclic polyethers and their complexes with metal salts[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1967, 89(26): 7017-7036.
- [51] MA X, TIAN H. Stimuli-responsive supramolecular polymers in aqueous solution[J]. *Accounts of Chemical Research*, 2014, 47(7): 1971-1981.
- [52] SHINKAI S. Calixarenes-the third generation of supramolecules[J]. *Tetrahedron*, 1993, 49(40): 8933-8968.
- [53] XUE M, YANG Y, CHI X D, *et al.*. Pillararenes, a new class of macrocycles for supramolecular chemistry[J]. *Accounts of Chemical Research*, 2012, 45(8): 1294-1308.
- [54] CHEN J F, YIN X D, WANG B W, *et al.*. Planar chiral organoboranes with thermoresponsive emission and circularly polarized luminescence: integration of pillar[5]arenes with boron chemistry[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2020, 59(28): 11267-11272.
- [55] TONG SH, LI J T, LIANG D D, *et al.*. Catalytic enantioselective synthesis and switchable chiroptical property of inherently chiral macrocycles[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2020, 142(34): 14432-14436.
- [56] HU L Y, LI K, SHANG W L, *et al.*. Emerging cubic chirality in γ CD-MOF for fabricating circularly polarized luminescent crystalline materials and the size effect[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2020, 59(12): 4953-4958.
- [57] LIANG J Q, GUO P P, QIN X J, *et al.*. Hierarchically chiral lattice self-assembly induced circularly polarized luminescence[J]. *ACS Nano*, 2020, 14(3): 3190-3198.
- [58] HAN J M, GUO S, LU H, *et al.*. Recent progress on circularly polarized luminescent materials for organic optoelectronic devices[J]. *Advanced Optical Materials*, 2018, 6(17): 1800538.
- [59] HAN J M, GUO S, WANG J, *et al.*. Circularly polarized phosphorescent electroluminescence from chiral cationic iridium(III) isocyanide complexes[J]. *Advanced Optical Materials*, 2017, 5(22): 1700359.
- [60] HAN J M, LU H, XU Y N, *et al.*. Concentration-dependent circularly polarized luminescence of chiral cyclometalated platinum(II) complexes for electroluminescence[J]. *Journal of Organometallic Chemistry*, 2020, 915: 121240.
- [61] TU ZH L, YAN ZH P, LIANG X, *et al.*. Axially chiral biphenyl compound-based thermally activated delayed fluorescent materials for high-performance circularly polarized organic light-emitting diodes[J]. *Advanced Science*, 2020, 7(15): 2000804.
- [62] TAO J W, ZOU CH, JIANG H J, *et al.*. Optically ambidextrous reflection and luminescence in self-organized left-handed chiral nematic cellulose nanocrystal films[J]. *CCS Chemistry*, 2020, 2(5): 932-945.

- [63] ZHAO Y, NIU D, TAN J J, *et al.*. Alkaline-earth metal ion turn-on circularly polarized luminescence and encrypted selective recognition of AMP [J]. *Small Methods*, 2020, 4(10): 2000493.
- [64] 李庆祥, 梁鸿宇, 陆学民, 等. 诱导手性圆偏振发光材料的研究进展 [J]. 功能高分子学报, 2019, 32(6): 671-682.
- LI Q X, LIANG H Y, LU X M, *et al.*. Recent progress in chiral materials with induced circularly polarized luminescence [J]. *Journal of Functional Polymers*, 2019, 32(6): 671-682. (in Chinese)

作者简介:



王梦竹(1990—), 男, 河南信阳人, 博士研究生, 2019 年于温州大学获得硕士学位, 主要从事有机圆偏振发光材料的研究。E-mail: 18257753336@163.com



赵强(1978—), 男, 山东淄博人, 教授, 2007 年于复旦大学获得博士学位, 2010 年 8 月晋升为南京邮电大学教授, 主要从事有机与生物光电子学研究。E-mail: iamqzhao@njupt.edu.cn

《中国光学》征稿启事

《中国光学》为双月刊, A4 开本; 刊号: ISSN 2095-1531/CN 22-1400/O4; 国内外公开发行, 邮发代号: 国内 12-140, 国外 BM6782。

- | | |
|-------------------|----------------|
| ★ 荷兰 Scopus 数据库 | ★ 中国精品科技期刊 |
| ★ 美国《乌利希国际期刊指南》 | ★ 中国科技核心期刊 |
| ★ 美国《化学文献》 | ★ 中国光学学会会刊 |
| ★ 波兰《哥白尼索引》 | ★ 中国科技论文与引文数据库 |
| ★ 俄罗斯《文摘杂志》 | ★ 中国期刊全文数据库 |
| ★ 美国工程索引 (Ei) 数据库 | ★ 万方数字化期刊全文数据库 |
| ★ 美国 ESCI 数据库 | ★ 中国科技期刊数据库 |
| | ★ 中国光学期刊网数据库 |

主要栏目:微纳光学、信息光学、集成光电子、光谱学和光谱仪器、激光技术与应用、光学功能材料、光学设计与工艺、大气与空间光学、光学仪器与测试、综述、前沿动态、产业资讯、科普教学、实验室介绍、自然科学基金项目进展、前沿热点访谈、热点论文等。

发稿类型:学术价值显著、实验数据完整的原创性论文; 研究前景广阔, 具有实用、推广价值的技术报告; 有创新意识, 能够反映当前先进水平的阶段性研究简报; 对当前学科领域的研究热点和前沿问题的专题报告; 以及综合评述国内外光学技术研究现状、发展动态和未来发展趋势的综述性论文。

欢迎投稿、荐稿。

主管单位: 中国科学院

主办单位: 中国科学院长春光学精密机械与物理研究所

协办单位: 激光与物质相互作用国家重点实验室

编辑出版: 《中国光学》编辑部

投稿网址: <http://chineseoptics.net.cn>

邮件地址: chineseoptics@ciomp.ac.cn; zgxcn@126.com

联系电话: 0431-86176852; 0431-84627061

传 真: 0431-84627061

编辑部地址: 长春市东南湖大路 3888 号 (130033)