

# 基于螺旋聚异腈的手性荧光材料的制备及光学性能研究

吴永杰<sup>1</sup>, 周星宇<sup>1</sup>, 刘雪艳<sup>2</sup>, 邵珊<sup>1</sup>, 周丽<sup>1\*</sup>

(1. 合肥工业大学化学与化工学院, 安徽合肥 230009;

2. 蚌埠市产品质量监督检验研究院, 安徽蚌埠 233040)

**摘要:**通过炔-钯(II)催化剂引发异腈单体 L-1 聚合制备得到单一手性的螺旋聚异腈 poly-L-1<sub>100</sub>, 将 poly-L-1<sub>100</sub> 与螺吡喃(Sp)、丹酰氯(DNSCl)、萘(Np)等荧光分子的四氢呋喃溶液进行简单的混合, 即可将螺旋聚异腈 poly-L-1<sub>100</sub> 的手性成功转移到荧光分子上, 被诱导的荧光分子在高浓度时也未出现荧光淬灭的现象。利用核磁共振、凝胶渗透色谱、圆二色仪和荧光分光光度计等手段对混合溶液进行了表征。结果表明, 所制备的手性荧光聚合物在载药、生物标记等领域具有潜在的应用价值。

**关键词:**螺旋聚异腈; 手性诱导; 荧光材料

中图分类号: TH3

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2023)10-0111-05

DOI: 10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2023.10.021

## Preparation and optical properties of chiral fluorescent materials based on helical polyisocyanide

WU Yong-Jie<sup>1</sup>, ZHOU Xing-Yu<sup>1</sup>, LIU Xue-Yan<sup>2</sup>, TAI Shan<sup>1</sup>, ZHOU Li<sup>1\*</sup>

(1. School of Chemistry and Chemical Engineering, Hefei University of Technology, Hefei 230009, China;

2. Bengbu Institute of Product Quality Supervision and Inspection, Bengbu 233040, China)

**Abstract:** Single-chirality helical polyisocyanide (poly-L-1<sub>100</sub>) is prepared through polymerization of isocyanide monomer (L-1) using alkyne palladium (II) as initiator. After mixing poly-L-1<sub>100</sub> and the tetrahydrofuran solution of fluorescent molecules including spiroopyran, danoylchloride and naphthalene, the chirality of poly-L-1<sub>100</sub> can be transferred onto fluorescent molecules successfully. Moreover, fluorescence quenching does not occur even at the high concentration of fluorescent molecules induced. The experiment results are confirmed by means of <sup>1</sup>H NMR, size exclusion chromatography, circular dichroism and fluorescence spectrophotometer. It is verified that the prepared chiral fluorescent polymer has potential application in the fields of drug carrier, biomarker and so on.

**Key words:** helical polyisocyanide; chirality induction; fluorescence material

螺旋是自然界中普遍存在的大分子和超分子结构基序, 在生物体中承载着至关重要的作用, 如分子识别、催化活性、遗传等。自然界中具有螺旋结构的生物、植物广泛存在<sup>[1-3]</sup>。如螺旋的星系、植物中的卷须、贝壳中的斐波那契螺旋以及松果的排列等。此外具有螺旋结构的 DNA 和蛋白质作为生物体组成的必要结构, 承载着遗传信息的编码以及保障生命体正常运行等功能<sup>[4-6]</sup>。为此科学家们在人工合成手性螺旋聚合物领域做出了一系列工作<sup>[7-9]</sup>。1937 年多糖的结构首次被 Hanes 发现<sup>[10]</sup>, 其螺旋状的结构一经发现便引发了科学界的广泛关注。1979 年 Okamoto 等<sup>[11]</sup>将合成的单手性螺旋聚合物首次应用于高效液相色谱实现对映体的分离中。Wan 课题组<sup>[12]</sup>及 Deng<sup>[13]</sup>、Zhang 等课题组<sup>[14]</sup>均发展了

人工合成螺旋聚合物的新策略, 大大丰富了人工合成螺旋聚合物的种类, 拓展了其应用领域。常见的人工合成聚合物有聚乙炔、聚异腈、聚甲基丙烯酸甲酯等。螺旋聚异腈作为静态螺旋聚合物的一种, 因其主链刚性稳定的结构可以提供稳定的手性环境, 在手性识别、对映异构体分离、圆偏振发光、液晶显示等领域均有广泛应用<sup>[15-17]</sup>。1974 年 Nolte 等<sup>[18]</sup>首次分离出单手性左旋及右旋的螺旋聚叔丁基异腈, 为螺旋聚异腈的合成及应用奠定了重要的理论基础。Yashima、Okamoto 等<sup>[19-20]</sup>课题组在聚异腈的合成及应用等领域也进行了广泛研究。2014 年, Wu<sup>[21]</sup>课题组开发了炔-钯(II)催化剂实现异腈单体的活性可控聚合, 建立了合成结构可控、高立构规整度和组成可调节的手性螺旋聚异腈的合成方法。

收稿日期: 2022-12-16; 修回日期: 2023-07-29

基金项目: 国家自然科学基金青年基金(51903072); 安徽省自然科学基金(1608085MB41)

作者简介: 吴永杰(1996-), 男, 硕士生, 研究方向为手性螺旋高分子的合成及应用, 1076862366@qq.com; 周丽(1981-), 女, 博士, 副教授, 研究方向为功能高分子材料的设计与合成, 通讯联系人, lizhou@hfut.edu.cn。

荧光材料可以在紫外等其他不同波长光的刺激下发出荧光,受到科学家们越来越多的关注<sup>[19-21]</sup>,其主要分为 2 种典型类型:第 1 种为有机物,其结构中含有共轭不饱和以及扩展  $\pi$  电子云结构的化合物<sup>[22]</sup>;第 2 种为无机物,由于结构中具有可以容纳电子跃迁的空能级,电子被激发后会跃迁到其他能级<sup>[23]</sup>。与无机荧光材料相比,有机荧光材料具有高灵敏度、多功能性、可加工性高、低成本等优点<sup>[24-25]</sup>。基于以上这些优点,有机荧光材料广泛应用于食品、医疗诊断、工业重金属离子检测等领域。其中具有螺旋结构的聚合物和染料所形成的材料在生物、凝胶、纳米管、手性光学材料和高度通用的液晶等领域被广泛应用<sup>[26-27]</sup>。但是传统的这些聚集体的形成往往通过化学键之间的相互作用才能实现,合成方法复杂,一定程度上限制了其发展与应用,因此开发聚合物与荧光分子间的有效作用的新方法以简便制备手性荧光聚合物材料的策略迫在眉睫。

为此,笔者利用手性异腓单体 L-1,使用钅-钯(II) 催化剂引发其聚合得到螺旋聚异腓 (poly-L-1<sub>100</sub>),将该螺旋聚合物与荧光染料分子(螺吡喃、丹酰氯、萘)按一定比例溶于四氢呋喃中,随后通过圆二色谱仪、荧光分光光度计对混合溶液的光学活性及荧光性能进行研究。

## 1 实验部分

### 1.1 试剂

钅碳-1-乙基-(3-二甲基氨基丙基)碳二亚胺盐酸盐(EDCI)、4-二甲氨基吡啶(DMAP)、正癸醇,阿拉丁试剂生产;二氯甲烷、甲酸、乙酸酐、四氢呋喃,均为分析纯(AR),国药试剂公司生产;钅-钯(II) 催化剂根据文献<sup>[21]</sup>报道的方法合成;螺吡喃、萘及丹酰氯,安耐吉化学试剂公司生产。

### 1.2 仪器

600 MHz 光谱仪 {H} 记录 NMR 谱,德国 Bruker 公司生产;凝胶渗透色谱仪(515-2414 型),美国 Waters 公司生产;圆二色谱仪(JACSO-J1500),日本 JACSO 公司生产;荧光分光光度计,F-4600 型,日立生产。

### 1.3 手性异腓单体 L-1 的聚合

依次称取钅-Pd(II) 催化剂 2 (0.90 mg, 0.001 3 mmol)、单体 L-1 (100.0 mg, 0.27 mmol) 放入配有三通旋塞阀且干燥的 10 mL Schlenk 管中并加入磁子。用氮气反复置换 3 次,使反应瓶内充满

干燥的氮气。在氮气气氛下加入 1.35 mL CHCl<sub>3</sub>。单体 L-1 和 Pd(II) 催化剂的浓度分别为 0.20 mol/L 和 0.013 mol/L ( $[L-1]_0/[Pd]_0 = 100$ )。将反应烧瓶在 55℃ 的油浴锅中持续搅拌反应 6 h。冷却至室温后,将聚合溶液倾入大量甲醇中,沉淀物通过离心收集,50℃ 真空干燥后得到黄色聚合物 (poly-L-1<sub>100</sub>) 固体 (81.0 mg, 产率 81%), poly-L-1<sub>100</sub> 的合成路线如图 1 所示。

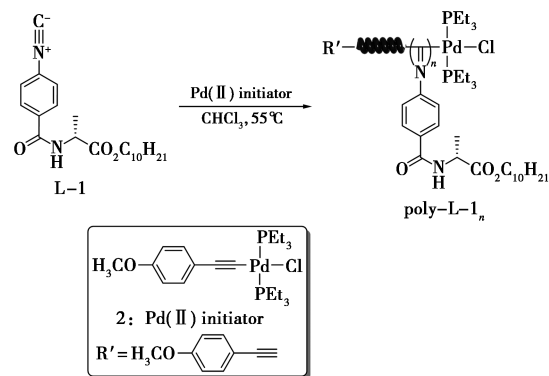


图 1 单手性螺旋聚异腓 poly-L-1<sub>100</sub> 的合成

### 1.4 poly-L-1<sub>100</sub> 与荧光小分子混合溶液的配制

配制质量浓度为 0.1 mg/mL 的 poly-L-1<sub>100</sub> 四氢呋喃溶液及荧光小分子螺吡喃、丹酰氯及萘的四氢呋喃溶液(螺吡喃:0.5 mg/mL;丹酰氯:0.5 mg/mL;萘:0.4 mg/mL)。将聚合物 poly-L-1<sub>100</sub> 及各荧光分子的溶液分别混合于反应瓶内,室温搅拌 30 min,待用。

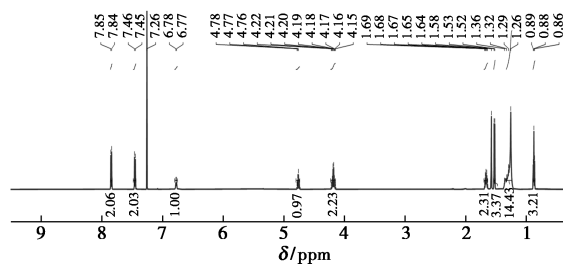
### 1.5 表征与测试

所合成的聚合物 poly-L-1<sub>100</sub> 结构用核磁氢谱表征,通过体积排除色谱 SEC 法测定其相对分子质量以及相对分子质量分布(PDI)。通过圆二色谱仪分析 poly-L-1<sub>100</sub> 与荧光分子混合溶液的光学活性。通过荧光分光光度计测试其混合溶液的荧光强度。

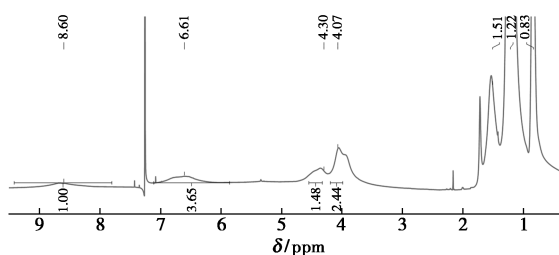
## 2 结果与讨论

### 2.1 poly-L-1<sub>100</sub> 的表征

异腓单体 L-1 和 poly-L-1<sub>100</sub> 的核磁氢谱图如图 2 所示。

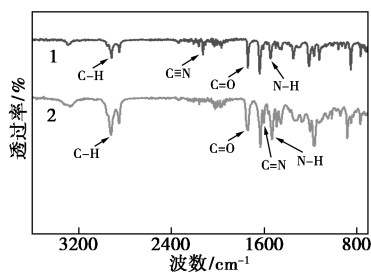


(a) 异腓单体 L-1 核磁氢谱

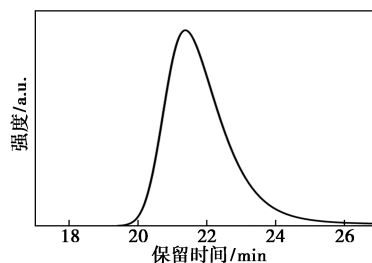
(b) 聚异脲 poly-L-1<sub>100</sub>核磁氢谱图2 异脲单体 L-1 和 poly-L-1<sub>100</sub>的核磁氢谱图 (600 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 25℃)

从图 2(a) 中可以看出, 7.84 ppm 和 7.45 ppm 处为单体 L-1 上苯环的 4 个氢, 侧基氨基上的 1 个氢质子位于 6.77 ppm 处, 4.19 ppm 处为侧基手性碳(CH)上的氢, 证明单体 L-1 的结构正确。从图 2(b) 中可以看出, 7.0~5.5 ppm 处为聚合物苯环上的 4 个氢质子, 相较于 L-1 聚合后芳香区氢质子的化学位移向高场移动, 且变成了宽峰, 这是由于聚合物侧基苯环的  $\pi-\pi$  堆积作用导致的。化学位移 8.40~7.85 ppm 处是 poly-L-1<sub>100</sub> 侧链氨基上的氢, 比较 L-1 发现, 其化学位移低场移动且为宽峰。从图 2(a) 中还可以看出, L-1 上化学位移 4.20 ppm 和 4.16 ppm 处分别为 CH 上的质子以及 CH<sub>2</sub> 上的氢质子, 聚合后的化学位移都向高场移动, 峰型均变为宽峰。表明 poly-L-1<sub>100</sub> 结构正确。

异脲单体 L-1 和聚合物 poly-L-1<sub>100</sub> 的红外光谱图如图 3 所示。从图 3 中可以看出, 2912 cm<sup>-1</sup> 为 L-1 和聚合物 poly-L-1<sub>100</sub> 苯环上 C—H 伸缩振动峰, 1745 cm<sup>-1</sup> 为 L-1 和 poly-L-1<sub>100</sub> 上 C=O 的伸缩振动峰, 1527 cm<sup>-1</sup> 处则是 L-1 和 poly-L-1<sub>100</sub> 侧链上 N—H 伸缩振动峰。此外, 2132 cm<sup>-1</sup> 为单体 L-1 上独有的 C≡N 的伸缩振动峰, 聚合后该峰消失且在 1609 cm<sup>-1</sup> 处出现 1 个新的 C=N 的伸缩振动峰, 说明单体 L-1 上的 C≡N 聚合后变为 C=N, 进一步证明聚合物 poly-L-1<sub>100</sub> 结构的正确。

1—异脲单体 L-1; 2—poly-L-1<sub>100</sub>图3 异脲单体 L-1 和 poly-L-1<sub>100</sub>的红外谱图 (KBr 压片, 25℃)

聚合后的 poly-L-1<sub>100</sub> 的凝胶渗透色谱(GPC)如图 4 所示。从图 4 中可以看出, 聚合物的 GPC 曲线呈单峰且对称分布, 以聚苯乙烯(PS)为内标, poly-L-1<sub>100</sub> 的分子质量约为 40.5 kDa, 分子质量分布为 1.23。

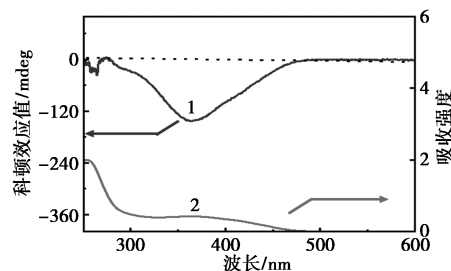
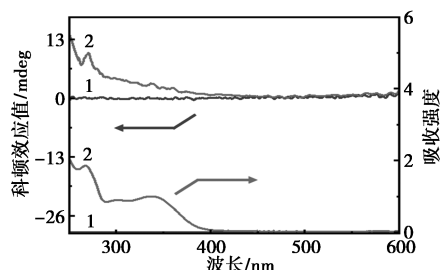
图4 poly-L-1<sub>100</sub>的凝胶渗透色谱图

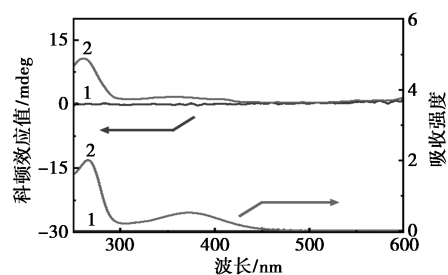
注: 流动相为四氢呋喃, 内标为聚苯乙烯, T=40℃。

## 2.2 poly-L-1<sub>100</sub>与荧光分子混合后的光学活性研究

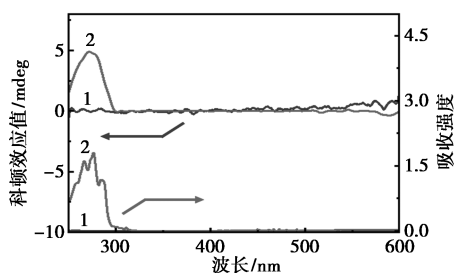
将 poly-L-1<sub>100</sub> 溶于四氢呋喃, 质量浓度为 0.1 mg/mL, 再分别配制质量浓度为 0.5 mg/mL 的螺吡喃四氢呋喃溶液、0.5 mg/mL 的丹酰氯四氢呋喃溶液、0.4 mg/mL 的萘四氢呋喃溶液, 分别与配制好的 poly-L-1<sub>100</sub> 溶液混合于反应瓶内, 室温下搅拌 30 min。通过圆二色谱仪对其光活性进行研究, 结果如图 5 所示。

从图 5(a) 中可以看出, 聚合物在紫外吸收 250~500 nm 范围内有明显的负 Cotton 效应, 并在聚合物主链区域(364 nm 处)有最大的科顿效应 CD 值, 约为 -143 mdeg, 说明聚合物 poly-L-1<sub>100</sub> 主链为左手螺旋结构。由此可见, poly-L-1<sub>100</sub> 稳定的螺旋结构为荧光分子提供稳定的手性环境。

(a) 螺旋聚异脲 poly-L-1<sub>100</sub>的 CD 和紫外吸收光谱1—poly-L-1<sub>100</sub>; 2—poly-L-1<sub>100</sub>+Sp(b) poly-L-1<sub>100</sub>混合 Sp 的 CD 和紫外吸收光谱



1—poly-L-1<sub>100</sub>; 2—poly-L-1<sub>100</sub>+DNSCI  
(c) poly-L-1<sub>100</sub>混合 DNSCI 的 CD 和紫外吸收光谱



1—poly-L-1<sub>100</sub>; 2—poly-L-1<sub>100</sub>+Np  
(d) poly-L-1<sub>100</sub>混合 Np 的 CD 和紫外吸收光谱

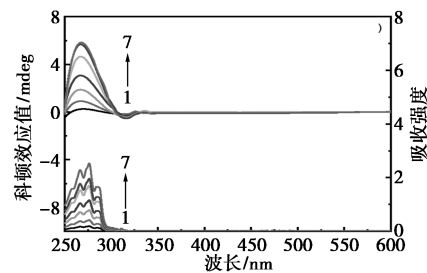
图 5 螺旋聚异腈 poly-L-1<sub>100</sub> 以及混合荧光分子后的 CD 和紫外吸收光谱

从图 5(b)中可以看出,在扣除 poly-L-1<sub>100</sub> 自身的 CD 信号后发现,在紫外吸收 250~432 nm 范围内产生了正的 Cotton 效应,表明手性的 poly-L-1<sub>100</sub> 可以有效地作用于螺吡喃分子。由图 5(c)中可以看出,在扣除 poly-L-1<sub>100</sub> 的本身的 CD 后,在紫外吸收 250~460 nm 范围内可以发现其依然具有明显的 CD 吸收带,在紫外吸收 265 nm 处有最大的 CD 信号 (13 mdeg),表明非手性的丹酰氯与 poly-L-1<sub>100</sub> 相互作用,并且 poly-L-1<sub>100</sub> 的手性成功转移到丹酰氯分子上。从图 5(d)中可以看出,同样在扣除 poly-L-1<sub>100</sub> 本身 CD 信号的影响后,紫外吸收在 250~320 nm 范围内产生了新的 CD 信号,且在 271 nm 处具有最大的 CD 信号。对 3 种荧光分子与手性螺旋 poly-L-1<sub>100</sub> 混合溶液光学活性的研究表明,荧光分子可以有效地与手性聚合物作用,并且无需通过化学键就能实现。

### 2.3 不同质量浓度的萘与 poly-L-1<sub>100</sub> 混合溶液的光学活性研究

poly-L-1<sub>100</sub> 作为手性源可以成功诱导荧光分子具有光学活性,获得手性荧光材料。因此,选择 poly-L-1<sub>100</sub> 与荧光分子萘的混合溶液进行后续研究。研究了室温下不同浓度的萘溶液和 poly-L-1<sub>100</sub> 溶液混合后的光学活性,结果如图 6 所示。由图 6 可以看出,保持 poly-L-1<sub>100</sub> 的质量浓度为 0.1 mg/mL,随

着萘质量浓度的不断增加 (0.05~0.6 mg/mL),紫外吸收在 250~320 nm 的强度逐渐增加,最大紫外吸收波长处的 CD 强度也逐渐增高,当萘的质量浓度增加到 0.5 mg/mL 时,其 CD 的大小不再发生明显的变化。结果表明,poly-L-1<sub>100</sub> 不需要特殊的化学键间的作用就可以有效地与荧光分子进行作用。

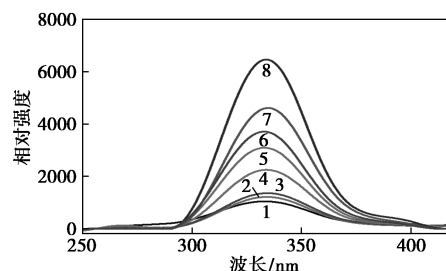


1—poly-L-1<sub>100</sub>(0.1)+Np(0.05); 2—poly-L-1<sub>100</sub>(0.1)+Np(0.1); 3—poly-L-1<sub>100</sub>(0.1)+Np(0.2); 4—poly-L-1<sub>100</sub>(0.1)+Np(0.3); 5—poly-L-1<sub>100</sub>(0.1)+Np(0.4); 6—poly-L-1<sub>100</sub>(0.1)+Np(0.5); 7—poly-L-1<sub>100</sub>(0.1)+Np(0.6)

图 6 poly-L-1<sub>100</sub>( $\rho=0.1$  mg/mL) 和不同质量浓度萘( $\rho=0.05\sim0.6$  mg/mL) 在 THF 溶液中混合后的 CD 和紫外吸收光谱图

### 2.4 不同质量浓度的萘与 poly-L-1<sub>100</sub> 混合溶液的荧光性能研究

荧光染料在稀溶液中荧光强度会伴随浓度的增加而增加,当高浓度或者做成固体薄膜时,荧光强度会减弱甚至消失,这称为荧光聚集淬灭现象 (ACQ),为此在室温下研究混合溶液的荧光强度与浓度变化的关系。poly-L-1<sub>100</sub> 与不同质量浓度萘混合溶液的荧光光谱如图 7 所示,激发波长为 224 nm,其最大发射峰在 334 nm 处。从图 7 中可以



1—poly-L-1<sub>100</sub>(0.1)+Np(0.01); 2—poly-L-1<sub>100</sub>(0.1)+Np(0.02); 3—poly-L-1<sub>100</sub>(0.1)+Np(0.03); 4—poly-L-1<sub>100</sub>(0.1)+Np(0.04); 5—poly-L-1<sub>100</sub>(0.1)+Np(0.05); 6—poly-L-1<sub>100</sub>(0.1)+Np(0.4); 7—poly-L-1<sub>100</sub>(0.1)+Np(0.5); 8—poly-L-1<sub>100</sub>(0.1)+Np(0.7)

图 7 poly-L-1<sub>100</sub>( $\rho=0.1$  mg/mL) 和不同质量浓度萘( $\rho=0.01\sim0.7$  mg/mL) 混合溶液的荧光光谱图

看出, poly-L-1<sub>100</sub> 始终保持在 0.1 mg/mL, 随着萘质量浓度的升高, 混合物的荧光强度逐渐增强, 直至萘的质量浓度增加到 0.7 mg/mL 时也未出现荧光淬灭的现象, 这是由于手性聚异脲稳定的螺旋结构抑制了荧光分子的衰灭。

### 3 结论

以手性聚异脲 poly-L-1<sub>100</sub> 为手性源, 螺吡喃、丹酰氯、萘作为发射源, 在溶液中进行简单的混合后, 通过圆二色谱仪研究发现, poly-L-1<sub>100</sub> 的手性可以转移到荧光小分子上, 并且在保持 poly-L-1<sub>100</sub> 的浓度不变的前提下增加荧光分子的质量浓度, 混合溶液的 CD 值呈上升趋势。最后改变混合溶液中荧光小分子的质量浓度, 发现 poly-L-1<sub>100</sub> 可以有效地抑制荧光淬灭, 这种通过手性聚合物与荧光小分子简单混合的方式制备手性荧光材料为新型荧光材料的合成提供了新思路。

### 参考文献

- [1] Leigh T, Fernandez-Trillo P. Helical polymers for biological and medical applications[J]. *Nature Reviews Chemistry*, 2020, 4: 291-310.
- [2] Hu Y M, Teat S J, Gong W, et al. Single crystals of mechanically entwined helical covalent polymers[J]. *Nature Chemistry*, 2021, 13: 660-665.
- [3] 张立芬, 代海存, 周建, 等. 浅谈螺旋聚合物[J]. *高分子通报*, 2013, 6: 76-75.
- [4] Li F, Yu W T, Zhang J J, et al. Spatiotemporally programmable cascade hybridization of hairpin DNA in polymeric nanoframework for precise siRNA delivery [J]. *Nature Communications*, 2021, 12: 1138.
- [5] Sang P, Shi Y, Huang B, et al. Sulfonyl- $\gamma$ -A peptides as helical mimetics: Crystal structures and applications [J]. *Accounts of Chemical Research*, 2020, 53(10): 2425-2442.
- [6] Desai S K, Gallivan J P. Genetic screens and selections for small molecules based on a synthetic riboswitch that activates protein translation[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2004, 126(41): 13247-13254.
- [7] Richards N G J, Georgiadis M M. Toward an expanded genome: structural and computational characterization of an artificially expanded genetic information system[J]. *Accounts of Chemical Research*, 2017, 50(6): 1375-1382.
- [8] Huang H J, Hong S, Liang J Y, et al. Helically twining polymerization for constructing polymeric double helices [J]. *Polymer Chemistry*, 2017, 8(37): 5726-5733.
- [9] Numata M, Kinoshita D, Hirose N, et al. Controlled stacking and unstacking of peripheral chlorophyll units drives the spring-like contraction and expansion of a semi-artificial helical polymer [J]. *Chemistry-A European Journal*, 2013, 19(5): 1592-1598.
- [10] Hanes C S. The action of amylases in relation to the structure of starch and its metabolism in the plant [J]. *New Phytologist*, 1937, 36(2): 101-149.
- [11] Okamoto Y, Suzuki K, Ohta K, et al. Optically active poly (triphenylmethyl-methacrylate) with one-handed helical conformation[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1979, 101(16): 4763-4765.
- [12] Zhao B, Pan K, Deng J P. Combining chiral helical polymer with achiral luminophores for generating full-color, on-off, and switchable circularly polarized luminescence [J]. *Macromolecules*, 2019, 52(1): 376-384.
- [13] Wang S, Hu D P, Guan X Y, et al. Brightening up circularly polarized luminescence of monosubstituted polyacetylene by conformation control: Mechanism, switching, and sensing[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2021, 60(40): 21918-21926.
- [14] Miao T F, Cheng X X, Ma H T, et al. Induction, fixation and recovery of self-organized helical superstructures in achiral liquid crystalline polymer[J]. *Polymer Chemistry*, 2021, 12(41): 5931-5936.
- [15] 程天宇, 秦安军, 唐本忠. 异脲单体的聚合及在功能高分子材料制备中的应用[J]. *高分子材料科学与工程*, 2021, 37(1): 169-181.
- [16] Liu W B, Xu X H, Kang S M, et al. Bottlebrush polymers carrying side chains on every backbone atom: controlled synthesis, polymerization-induced emission, and circularly polarized luminescence[J]. *Macromolecules*, 2021, 54(7): 3158-3168.
- [17] 雷建都, 谭天伟. 利用分子印迹聚合物对外消旋药物萘普生的手性拆分[J]. *现代化工*, 2001, (8): 29-31.
- [18] Nolte R J M, Beijnen A J M V, Drenth W. Chirality in polyisocyanides[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1974, 96(18): 5932-5933.
- [19] Yashima E, Maeda K, Iida H, et al. Helical polymers: Synthesis, structures, and functions[J]. *Chemical Reviews*, 2009, 109(11): 6102-6211.
- [20] Nakano T, Okamoto Y. Synthetic helical polymers: Conformation and function[J]. *Chemical Reviews*, 2001, 101(12): 4013-4038.
- [21] Xue Y X, Zhu Y Y, Gao L M, et al. Air-stable (phenylbuta-1,3-dienyl)palladium(II) complexes; highly active initiators for living polymerization of isocyanides[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2014, 136(12): 4706-4713.
- [22] Zhao Z J, Lam J W Y, Tang B Z. Tetraphenylethene: A versatile AIE building block for the construction of efficient luminescent materials for organic light-emitting diodes [J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2012, 22(45): 23726-23740.
- [23] Feldmann C, Ronda T J C R, Schmidt P J. Inorganic luminescent materials; 100 years of research and application [J]. *Advanced Functional Materials*, 2003, 13(7): 511-516.
- [24] Zhang X Q, Chi Z G, Xu B J, et al. Multifunctional organic fluorescent materials derived from 9,10-distyrylanthracene with alkoxy endgroups of various lengths[J]. *Chemical Communications*, 2012, 48(88): 10895-10897.
- [25] Li H Y, Chi Z G, Xu B J, et al. New aggregation-induced emission enhancement materials combined triarylamine and dicarbazolyl triphenylethylene moieties[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2010, 20(29): 6103.
- [26] Wang N, Chen Z, Wei W, et al. Fluorinated benzothiadiazole-based conjugated polymers for high-performance polymer solar cells without any processing additives or post-treatments[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2013, 135(45): 17060-17068.
- [27] 马钰程, 齐春轩, 马恒昌. 聚集诱导发射型荧光分子探针研究进展[J]. *现代化工*, 2017, 37(11): 51-56. ■