高等学校化学学报
CHEMICAL JOURNAL OF CHINESE UNIVERSITIES
研究论文

苯甘氨酸修饰的聚(二苯基乙炔): 条件依赖的手性传递与聚集诱导发光增强效应

胡浩渊[1], 胡广泽[1], 刘　雄[1], 陈曼玉[1], 张浩可[1,2], 孙景志[1,2], 唐本忠[3]
(1. 浙江大学高分子科学与工程学系, 高分子合成与功能构造教育部重点实验室, 杭州 310058;
2. 浙江大学绍兴研究院大健康材料中心, 绍兴 312000;
3. 香港中文大学(深圳)理工学院, 聚集体科学卓越基础研究中心, 深圳 518172)

摘要　采用聚合后修饰的方法制备了*D*-/*L*-苯甘氨酸侧链修饰的聚二苯基乙炔衍生物(P-*D*和P-*L*), 运用综合光谱技术对其结构进行了表征. 通过精确调控聚合物中苯甘氨酸的种类和含量, 使产物表现出独特的组成和溶剂依赖行为, 均聚物P-*L*和P-*D*均未检测到圆二色性(CD)信号, 而部分被苯甘氨酸取代的聚合物表现出依赖于共聚物组成和溶剂的诱导CD信号. 例如, 在四氢呋喃(THF)和二氯甲烷(DCM)中的P-*L*(1∶19)(括号中的比值表示被*L*-/*D*-苯甘氨酸取代的侧基与活化酯侧基的摩尔比)、在THF和二甲基亚砜(DMSO)混合溶剂中的P-*D*(1∶19)和P-*D*(1∶39). 除旋光活性外, 这些聚二苯基乙炔衍生物还表现出典型的聚集诱导发光增强(AEE)行为. 在THF/DMSO混合溶剂中, P-*L*(1∶19)的荧光强度增强超过220%. 这与侧链组成和溶剂相关的手性传递及AEE效应与苯甘氨酸侧链之间的强相互作用有关, 导致聚二苯基乙炔主链的构象硬化, 阻碍了手性从侧链向主链的传递. 同时, 强的侧链相互作用限制了分子内运动对激发态能量的耗散, 导致荧光增强, 这些实验结果与密度泛函理论(DFT)和分子动力学(MD)模拟结果一致.

关键词　聚二苯基乙炔; 聚合后修饰; 圆二色性; 聚集诱导发光增强; 氢键
中图分类号　O632.17　　**文献标志码**　A　　doi: 10.7503/cjcu20250292

Phenylglycine Modified Poly(diphenylacetylene): Condition-dependent Chiral Transmission and Aggregation-induced Emission Enhancement

HU Haoyuan[1], HU Guangze[1], LIU Xiong[1], CHEN Manyu[1], ZHANG Haoke[1,2], SUN Jingzhi[1,2*], TANG Benzhong[3*]
(*1. Key Laboratory of Macromolecular Synthesis and Functionalization, Ministry of Education, Department of Polymer Science and Engineering, Zhejiang University, Hangzhou* 310058, *China*;
2. Centre of Healthcare Materials, Shaoxing Institute, Zhejiang University, Shaoxing 312000, *China*;
3. Guangdong Basic Research Center of Excellence for Aggregate Science, School of Science and Engineering, the Chinese University of Hong Kong, Shenzhen 518172, *China*)

Abstract　Polydiphenylacetylenes (PDPAs) modified with *D*-/*L*-phenylglycine side chains have been prepared by post-polymerization modification strategy and their structures were well characterized using multiple spectroscopic

收稿日期: 2025-10-12. 网络首发日期: 2025-12-19.
联系人简介: 孙景志, 男, 博士, 教授, 主要从事基于三键单体的高分子合成化学和有机/高分子光电磁功能材料方面的研究.
E-mail: sunjz@zju.edu.cn;
唐本忠, 男, 博士, 教授, 中国科学院院士, 主要从事聚集体科学、聚集诱导发光及高分子合成化学方面的研究.
E-mail: tangbenz@cuhk.edu.cn
基金项目: 国家自然科学基金(批准号: 22071215)资助.
Supported by the National Natural Science Foundation of China(No. 22071215).

technologies. Taking the advantage of the activated ester strategy, the species and content of the *D*-/*L*-phenylglycines in the polymers can be well-controlled. The chirality of these phenylglycine-modified PDPAs exhibits unique composition and solvent-dependent behaviors. No circular dichroism(CD) signals have been recorded for the homo-polymers P-*L* and P-*D*(with complete substitution by *L*- and *D*-phenylglycine) in different solvents. While some of the partially phenylglycine-substituted PDPAs exhibit induced CD signals, for example, P-*L*(1∶19)(the digitals in the brackets stand for the ratio of the *L*- or *D*-phenylglycine to activated ester groups) in tetrahydrofuran(THF) and dichloromethane(DCM), P-*D*(1∶19) and P-*D*(1∶39) in the mixtures of THF and dimethyl sulfone(DMSO). In addition to their chiral characteristics, these PDPAs show typical aggregation-enhanced emission(AEE) behavior. Over 220% enhancement in fluorescence intensity has been recorded for P-*L*(1∶19) in THF/DMSO mixture solvent. Both of the substitution-/solvent-dependent chirality transmission and AEE behaviors can be associated with the strong interactions between the phenylglycine side chains, which are non-facile to the conformational change of the polydiphenylacetylene backbone and hinder the chirality transmission from side to main chains. Meanwhile, the strong interactions reduce the dissipation of the excited state energy by intramolecular motions and induce the fluorescence enhancement. These observations are not only experimentally consistent, but also theoretically compliant with the results of density function theory(DFT) and molecular dynamics(MD) simulations.

Keywords Polydiphenylacetylenes; Post-polymerization modification; Circular dichroism; Aggregation-enhanced emission; Hydrogen bond

螺旋型聚合物有很多重要的应用领域，包括手性识别与检测[1~3]、色谱分离[4~6]、不对称催化[7~9]及圆偏振发光材料[10~13]等，聚烃、聚异氰酸酯和聚硅烷等都是具有代表性的螺旋聚合物[14~17]. 这些聚合物的螺旋结构取决于手性侧基的构象排列或非手性与手性侧基间的相互作用. 自 1988 年 Green 等首次在聚异氰酸酯中观察到手性放大现象以来[16]，人们对聚合物的螺旋性/手性的认识逐渐加深，溶剂极性[18]、军官与士兵效应[19]、多数规则[20]及手性传递[21]等多种机制在调节聚合物的螺旋结构中的作用被发现、理解和运用.

螺旋聚炔因其兼具典型的共轭聚合物特性及显著的旋光性而备受关注. 早在 1974 年，第一例螺旋聚炔就已被 Ciardelli 等[22]报道. 在过去的三十余年里，众多螺旋状聚炔类物质被制备出来，并且聚合物结构与螺旋特性间的关系已基本确立[23~28]. 其中，螺旋状聚二苯炔由于具有较好的化学稳定性、卓越的圆偏振发光特性、优异的气体传导性能及液晶特性而备受关注[29~35].

螺旋聚乙炔可以被扩展出更多样化的结构和功能. 在以往的研究中，通常是将手性氨基酸修饰到聚乙炔的侧链上，通过侧链到主链的手性传递使聚乙炔具有单手螺旋性能. 在近期开展的研究中，我们通过活性酯路线将 *L*-和 *D*-苯甘氨酸连接到侧链上[36,37]，制备了新型聚二苯乙炔(PDPA)衍生物，从单一氨基酸到苯甘氨酸的调整给聚合物的性能带来了新的变化. 结果表明，所得聚合物(P-*L*和P-*D*)在手性传递行为和荧光发射性能方面与之前报道的仅用单一氨基酸修饰的螺旋 PDPA 存在明显差异[38,39]，本文将对这些差异进行如实报道，并对其产生机制进行初步阐释.

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

4-碘苯甲酸、五氟苯酚、苯乙炔、4-二甲氨基吡啶、1-(3-二甲氨基丙基)-3-乙基-二环已基碳酰氯和三乙胺，分析纯，上海阿拉丁生化科技股份有限公司；$Pd(PPh_3)_2Cl_2$、PPh_3、CuI、WCl_6和Ph_4Sn，分析纯，上海 Bidepharm 公司；*L*-苯甘氨酸和 *D*-苯甘氨酸，纯度 99.7%，莱亚公司. 四氢呋喃(THF)在使用前在氮气氛围下进行新鲜蒸馏，三乙胺(TEA)在使用前加氢化钙蒸馏后经氢氧化钾干燥，*N*,*N*-二甲基甲酰胺(DMF)为超纯级，购买后立即使用. 实验中使用的其它溶剂如丙酮、乙腈(ACN)、甲苯、二氯甲烷(DCM)、THF 和三甲基亚砜(DMSO)，均为色谱级.

^1H 和 ^{13}C 核磁共振波谱在 Bruker ADVANCE2B 500 型核磁共振波谱仪(德国布鲁克公司)上测试，

溶剂为$CDCl_3$，以四甲基硅烷(δ=0)作为内标；^{19}F核磁共振波谱在Bruker DMX 600型核磁共振波谱仪(德国布鲁克公司)上进行测定. 红外光谱在Bruker Vector 22型傅里叶变换红外光谱仪(德国布鲁克公司)上测定(薄膜样品). 分子量[数均分子量(M_n)或重均分子量(M_w)]和多分散指数(PDI)在配备HP 1100泵和差示折射率检测器的PL-GPC 220型色谱仪(德国安捷伦公司)上测得，使用单分散聚苯乙烯作为校准标准，THF作为洗脱剂，流速为1 mL/min. 紫外-可见光谱在Varian Vary 100 Bio型紫外-可见分光光度计(美国Varian公司)上进行测试. 圆二色性(CD)光谱在Jasco J-720型CD光谱仪(日本Jasco)公司)上测试. 光致发光(PL)光谱在RF-5301PC型荧光分光光度计(日本岛津公司)上测试.

1.2 实验过程

在手套箱中将390 mg(1 mmol)1-苯基-2-对五氟苯酚酯基乙炔(按照参考文献[38]方法制备)加入到一个聚合管中，将39.6 mg(0.1 mmol)的WCl_6和43.2 mg(0.1 mmol) Ph_4Sn加入到另一个聚合管中. 接着向每个管中加入2 mL甲苯. 将催化剂溶液在80 ℃下熟化15 min后，用注射器将单体溶液转移到含有催化剂的聚合管中. 将聚合系统在80 ℃下反应24 h，然后用甲醇终止反应，沉淀得到聚合物P-0(分子量为12300，PDI为1.27). 将194 mg(0.5 mmol)聚合物P-0和117.5 mg(0.5 mmol)的苯甘氨酸加入到聚合管中，然后向管中加入8 mL四氢呋喃和1 mL干燥的三乙胺，在室温下搅拌24 h. 反应结束后，沉淀得到聚合后修饰产物P-*L*(1∶0)和P-*D*(1∶0). 在同样的反应条件下，制备侧基上有不同比例苯甘氨酸的聚炔衍生物，分别记为P-*L*/P-*D*(1∶19，1∶39和1∶59)，括号中的比值为*L*-或*D*-型苯甘氨酸与未取代的五氟苯酚酯的摩尔比. P-*L*(1∶0)和P-*D*(1∶0)为侧链全部被*L*-或*D*-型苯甘氨酸取代得到的均聚物.

1.3 理论计算

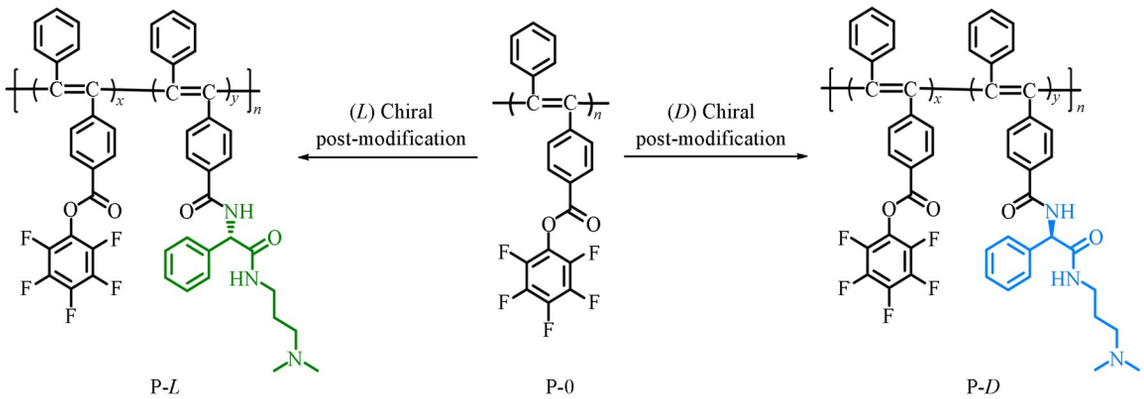
利用GROMACS软件进行了分子动力学模拟，利用Gaussian16软件进行密度泛函理论计算，以明确结构单元的电子结构[40,41]. 密度泛函理论计算采用由5个重复单元组成的聚合物链模型，分子动力学模拟使用包含20个重复单元的模型，每个系统包含1条聚合物链(由于巨大的空间位阻，仅由纯手性单元组成的聚炔被简化为10个重复链节). 几何构型的优化在B3LYP/6-31G** EM=GD3BJ水平上进行，以确保不存在虚拟频率. RESP电荷通过Multiwfn程序计算[42,43]，用Sobtop获取GAFF力场拓扑文件，用Packmol软件构建模型，并将周期性盒子设置为7×7×7 nm^3[44,45]. 不同溶剂中聚合物链的模型包含1条聚合物链和3200个溶剂分子. 模拟过程采用5000步的最速下降法和5000步的共轭梯度法，以避免系统中出现不合理接触的情况. 使用VMD 1.9.3软件生成了P-*L*(1∶0)和P-*D*(1∶0) 3种重复单元的优化气相结构，采用范德华方法绘图.

2 结果与讨论

2.1 聚合物的合成与结构表征

从前体聚合物(P-0)通过活性酯策略合成了目标聚合物(P-*L*和P-*D*)，合成路线见Scheme 1. P-0参照文献[38,39]制备. 详细的实验过程以及中间体和产物的结构表征数据和结果在支持信息中给出(图S1至S6). 基于P-0的质量，P-*L*(1∶0)和P-*D*(1∶0)的产率均超过96%. 采用凝胶渗透色谱(GPC)测得P-0的M_n和PDI分别为12300和1.27. 采用相同方法测得P-*L*(1∶0)和P-*D*(1∶0)的M_w和PDI值分别为15800，1.13和17000，1.13. 一方面，M_w的变化表明了聚合后修饰(PPM)的成功；另一方面，相似的M_w和PDI值反映了PPM策略的优点，该策略可以防止后续研究受到分子量和分子量分布较大差异的影响[36~39].

通过多种光谱法对最终聚合物的化学结构进行了表征，所得数据证实了预期的大分子结构. 由图1(A)中的傅里叶变换红外光谱(FTIR)可见，P-0在1760 cm^{-1}处有一个强的谱带，对应于酯基(活性酯)中C═O键的伸缩振动吸收. 在P-*L*(1∶0)和P-*D*(1∶0)的FTIR谱图中，该峰消失，而在1650 cm^{-1}处出现了一个新的峰，这是酰胺基中C═O键的特征吸收带. 此外，在P-*L*(1∶0)和P-*D*(1∶0)的FTIR谱图中，对应于C—F伸缩振动的谱带(1060 cm^{-1})消失了. 这些光谱特征证实了从酯到酰胺的转变及含氟



Scheme 1　Synthetic route to precursor polymer(P-0) and *D*-/*L*-phenylglycine modified polydiphenylacetylenes(P-*D*/P-*L*)

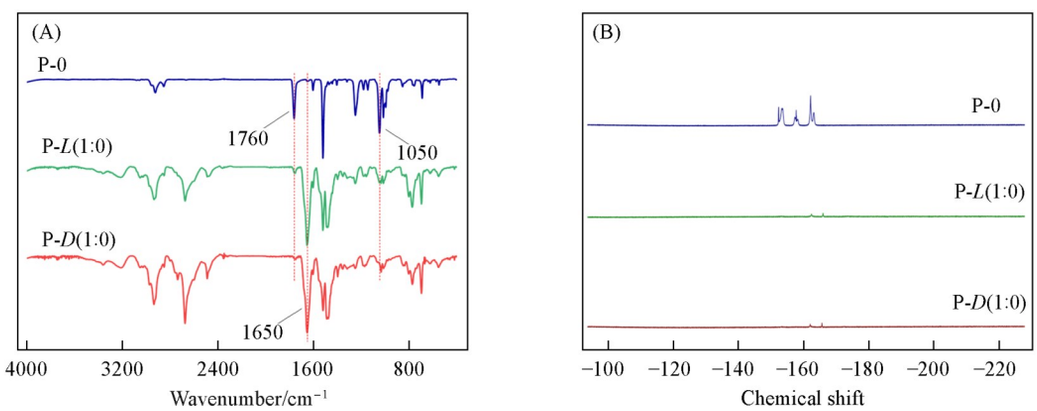


Fig. 1　FTIR(A) and ^{19}F NMR(B) spectra of P-0, P-*L*(1∶0) and P-*D*(1∶0)

的活性酯基的去除.

进一步利用^{19}F核磁共振波谱(^{19}F NMR)测试了聚合后修饰反应的完全性. 由图1(B)可以看出, 在经过修饰的聚合物中, δ −153.5, −157.6和−162.1附近氟原子的^{19}F信号峰完全消失, 这表明已将*L*-和*D*-苯甘氨酸单元引入聚二苯基乙炔侧链. 以上这些光谱数据表明, 活性酯能够有效地将手性单元引入聚合物侧链, 实现了对聚合物设计中手性与非手性侧链比例的控制.

2.2　手性传递性能

聚炔主链的螺旋性可以通过将适当的手性侧链与主链连接而诱导出来, 其中酰胺连接被频繁且成功地普遍使用. 制备P-*L*(1∶0)和P-*D*(1∶0)的目的之一在于考察其是否能够像单氨基酸那样诱导主链呈现螺旋构象. 为此, 在相同条件下测试了P-*L*(1∶0)和P-*D*(1∶0)的紫外-可见光谱(UV-Vis)和圆二色谱(CD), 所得数据见图2及图S5和图S6(见本文支持信息). 对于P-*L*(1∶0)和P-*D*(1∶0)吸收光谱显示了一个宽的吸收带, 吸收峰在382 nm处, 有一个明显的肩峰在435 nm处, 2个谱带归属于主链的π-π^*跃迁及侧链与主链之间的共轭. P-*L*(1∶19)意味着PDPA主链侧链中*L*-肽与活性酯基团的比例为1∶19, 以下情况相同. CD光谱测试结果与文献报道的用氨基酸修饰剂的PDPAs情况不同, 在25 ℃的四氢呋喃(THF)溶液中并未记录到聚二苯基乙炔主链的CD信号(图S6, 见本文支持信息). 这一结果表明, 在实验条件下, *L*-和*D*-苯甘氨酸的旋光性并未传递到PDPA主链上.

如果这种现象是由苯甘氨酸侧链间的强相互作用导致的, 那么这种强相互作用可以通过“稀释”PDPA衍生物中苯甘氨酸侧链的密度来减弱. 为了验证这一假设, 合成了含有不同比例的*L*-和*D*-苯甘氨酸的系列PDPA衍生物[P-*L*(1∶19), P-*L*(1∶39), P-*L*(1∶59), P-*D*(1∶19), P-*D*(1∶39)和P-*D*(1∶59)], 然后在THF溶液中测试CD光谱[图2(A)]. 样品P-*L*(1∶19)的CD信号在约290 nm处显示出明显的Cotton效应, 在360~450 nm处显示出宽峰. UV-Vis和CD光谱的良好匹配表明手性传递获得成功. 长

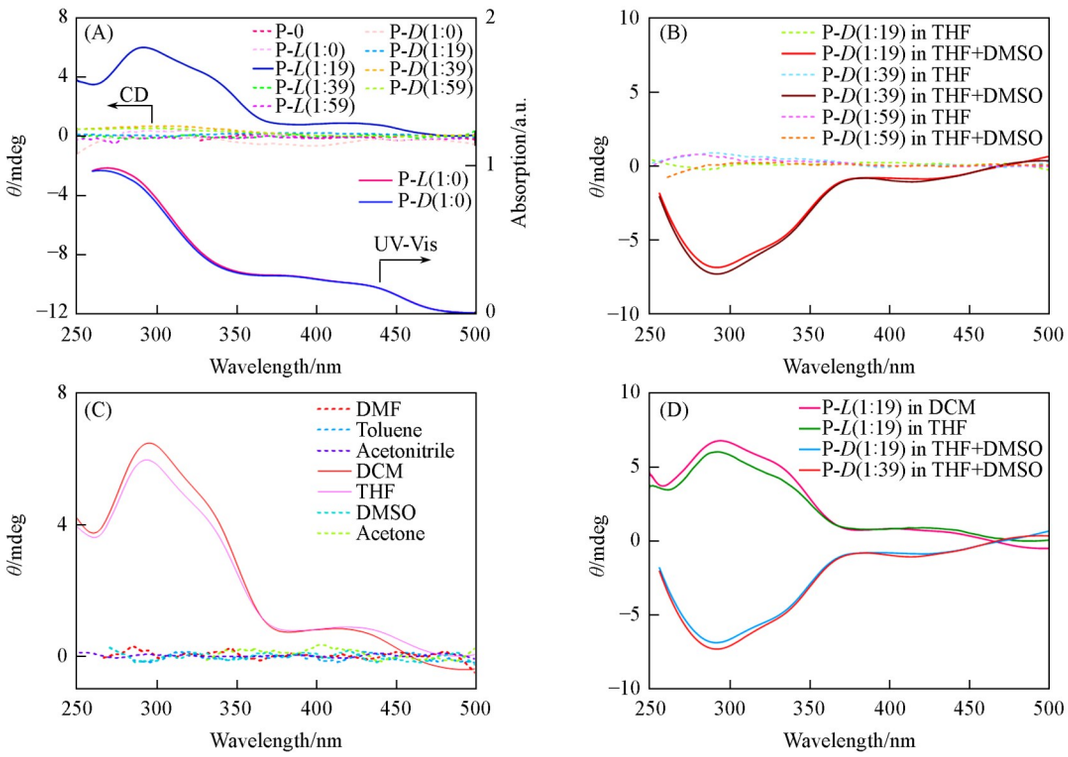


Fig. 2 UV-Vis spectra of P-*L* and P-*D*, circular dichromic(CD) spectra of P-0, P-*L*(1∶0), P-*D*(1∶0) and *L*- or *D*-modified polydiphenylacetylenes(PDPAs) with different substitution degrees(A), CD spectra of the P-*D*(1∶0) recorded in pure THF and the mixtures of THF and dimethylsulfone(DMSO)(B), CD spectra of the P-*L*(1∶19) recorded in different solvents(C) and a summary of the CD spectra of P-*L*(1∶0) and P-*D*(1∶0) under different conditions(D)

(A) The ratios in the brackets stand for the ratios of the dipeptide to the activated ester side chains. All detections were performed at 25 ℃. (A)The measurements were taken in tetrahydrofuran(THF) solution.

波段的信号对应于PDPA主链的吸收带，进一步表明手性从侧链传递到了聚合物主链上.

相比之下，尽管其*D*-型手性单元的含量与P-*L*(1∶19)相同，但P-*D*(1∶19)并未表现出手性特征. 参考文献[29,30]，我们采用了溶剂诱导策略，成功在THF和DMSO的混合溶剂中记录到了P-*D*的CD信号[图2(B)]. P-*D*(1∶0)在单独的THF或DMSO中均未显示出任何CD信号，但在THF/DMSO(体积比1∶1)的混合溶剂中出现了明显的CD信号，其符号与P-*L*(1∶0)的CD信号完全相反，且谱线对称. 此外，还研究了P-*L*(1∶0)和P-*D*(1∶0)在不同溶剂中的手性行为[图2(C)和图S7，见本文支持信息]. P-*L*(1∶0)不仅在THF中显示出CD信号，而且在二氯甲烷(DCM)中也表现出手性特征[图2(D)]. 这些结果表明，手性传递取决于侧链中手性单元的含量. 对于本研究中使用的苯甘氨酸，手性单元含量过低或过高都会阻碍手性从侧链传递至主链. 此外，溶剂在传递过程中起着关键作用. 这些现象与之前的观察结果不同，本文将给出合理的假设和初步的证明，深刻的机理还需要进一步研究.

2.3 理论模拟

通常，对映体应表现出相反的CD信号，而手性侧链含量的增加会增强手性传递. 然而，在本研究中，具有完全取代手性侧链的P-*L*(1∶0)和P-*D*(1∶0)均未能显示出预期的相反手性信号. 此外，CD信号仅在某些特定情况下(如取代比例和混合溶剂)能够被诱导产生. 一个合理的解释是，大分子的行为与小分子不同，因为在等级结构的聚合物系统中，手性传递可能会受到更多数量和更复杂因素的影响. 初步将这些实验结果归因于手性苯甘氨酸单元之间存在强烈的相互作用，这种相互作用增强了聚合物构象的刚性，从而不利于手性传递过程.

为了理解这些“异常”结果，以包含5个重复单元的聚合物链为模型进行了理论模拟. 由图3(A)可

以看出，当侧链完全由手性苯甘氨酸组成时，由于强烈的相互作用，侧链紧密堆叠在一起，导致聚合物链形成缠结的线团，而没有形成螺旋构象的趋势．图3(B)示出了单个P-*L*(1∶19)链在THF中的溶解情况．与图3(A)相比，侧链仅表现出微弱的相互作用，并与主链分开排列，使得主链能够形成一定程度的螺旋结构．在图3(C)中，单个P-*L*(1∶19)链在DCM中的行为与图3(B)相似．这些模拟结果与实验结果相符，证实了侧链之间的相互作用阻碍了手性的传递．

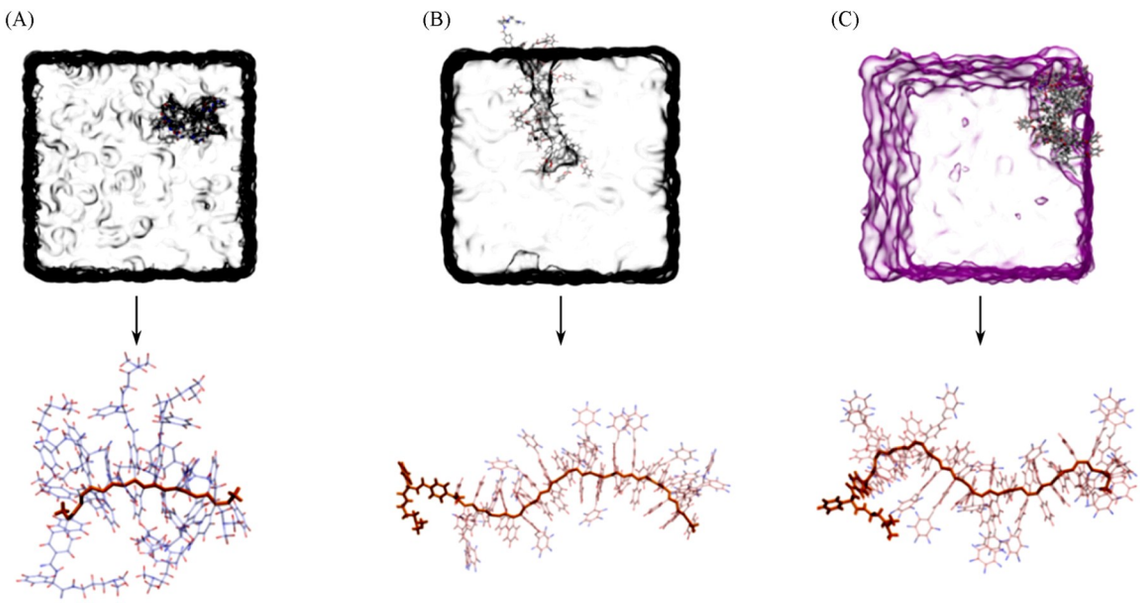


Fig. 3　A single P-*L*(1∶0) chain dissolves in 3200 molecules of THF(A), a single P-*L*(1∶19) chain dissolves in 3200 molecules of THF(B) and a single P-*L*(1∶19) molecular chain dissolves in 3200 molecules of dichloromethane(DCM)(C)

For the density function theoretical (DFT) calculations, a polymer chain model consists of 5 repeating units, for molecular dynamics (MD) simulations a model with 20 repeating units was used, with each system containing 1 polymer chain.

通过分析氢键模式得出关于侧链之间强相互作用的更多信息．对P-*L*(1∶0)或P-*D*(1∶0)的重复单元进行了理论分析(见本文支持信息图S7和图S8)，P-*L*(1∶0)中可以形成分子内氢键，而P-*D*(1∶0)中则无法形成．由于氢键会固定侧链并阻碍螺旋骨架的形成，从而导致聚合物的CD信号减弱，因此P-*L*(1∶0)显示CD信号的可能性比P-*D*(1∶0)更强，这一点也得到了实验结果的支持(图2和本文支持信息图S6)．

2.4　聚集诱导发光增强性能

PDPAs是高度荧光的共轭聚合物．研究表明，许多PDPAs具有聚集诱导猝灭(ACQ)特性，而只有部分PDPAs具有聚集诱导发光增强(AEE)特性[46~48]．研究了P-*L*(1∶0)和P-*D*(1∶0)在THF稀溶液中的荧光发射行为，与它们的前体聚合物P-0相似，P-*L*(1∶0)和P-*D*(1∶0)都发出了强烈的黄绿色荧光(见本文支持信息图S10)，其峰值在约537 nm处(图4)．但与典型的ACQ特征聚合物P-0不同，当溶剂从纯THF转变为THF/DMSO混合溶剂时，P-*L*(1∶0)和P-*D*(1∶0)都表现出一定程度的荧光增强(见本文支持信息图S11和图S12)．P-*L*(1∶0)和P-*D*(1∶0)的最大增强幅度分别为175%和148%．而在THF稀溶液中，P-*L*(1∶19)和P-*D*(1∶19)

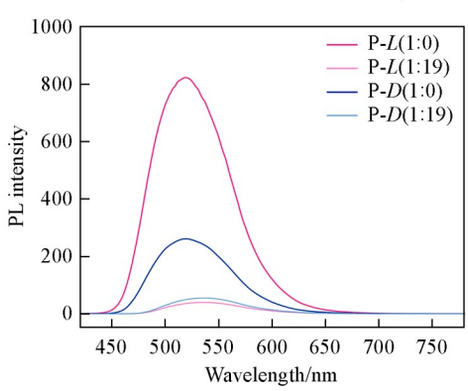


Fig. 4　Photoluminescence(PL) spectra of P-*L*(1∶0), P-*D*(1∶0), P-*L*(1∶19) and P-*D*(1∶19) in THF solution

Excitation wavelength(λ_{ex}) is 400 nm, concentration of polymer is 10 μmol/L.

的PL发射明显减弱(图4). 这可归因于PDPA主链运动自由度的增加，由苯甘氨酸侧链之间相互作用的减弱所致. 这种光致发光现象与P-*L*(1∶0)，P-*D*(1∶0)，P-*L*(1∶19)和P-*D*(1∶19)的手性传输传递性能吻合.

侧链的松散排列有利于PDPA主链的构象变化和手性传递，但不利于荧光发射，因为分子运动可能会部分消耗激发态的能量，并在一定程度上导致发光猝灭. 据此推测，如果将P-*L*(1∶19)和P-*D*(1∶19)加入THF/DMSO混合溶剂中，荧光强度可能会增强，因为DMSO不是这两种聚合物的良溶剂. 通过比较检测P-*L*(1∶19)和P-*D*(1∶19)在纯THF和不同DMSO体积分数的THF/DMSO混合溶剂中的荧光光谱验证这一想法，测试结果(图5)有力支持了上述推测. 随着DMSO体积分数的增加，P-*L*(1∶19)和P-*D*(1∶19)的荧光强度逐渐增强. P-*L*(1∶19)和P-*D*(1∶19)的荧光增强幅度最大值分别为223%和182%. 这种发射增强行为被称为AEE. 在P-*L*(1∶0)和P-*D*(1∶0)中也观察到了AEE现象(见本文支持信息图S11). 遗憾的是，P-*L*(1∶19)溶液尚未记录到圆偏振发光(CPL)现象(见本文支持信息图S12)，尽管在此溶液中观察到的对比度增强信号最明显. 可见，要实现具有强链间相互作用的聚炔的圆偏振发光，还需要进行更多的实践探索.

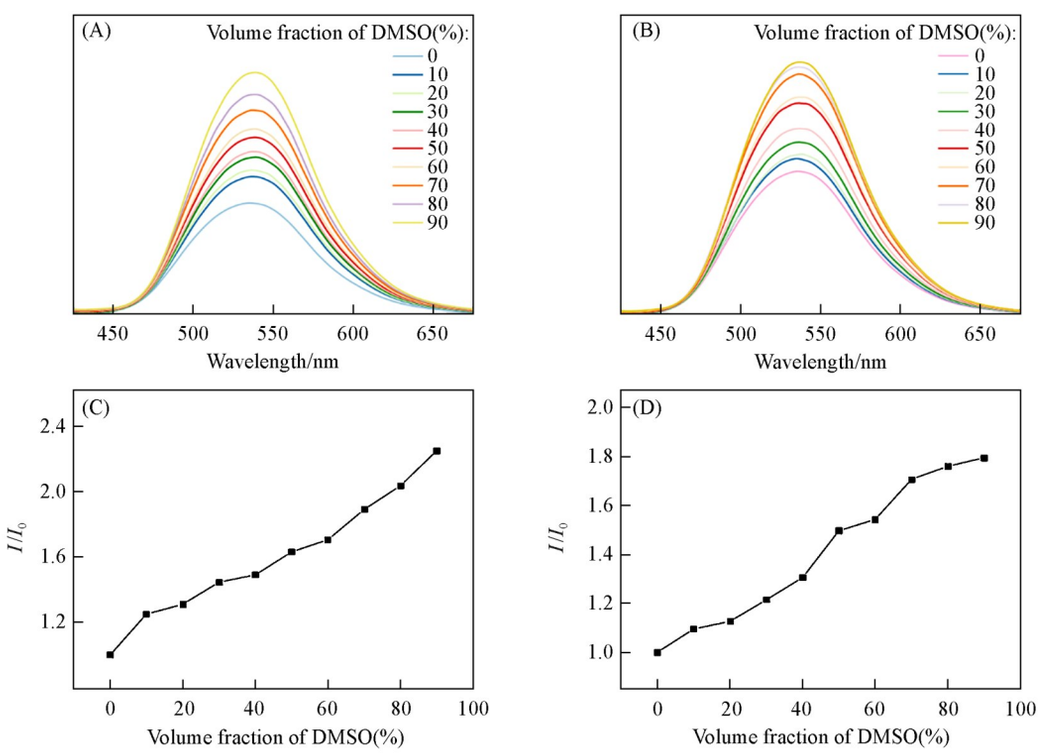


Fig. 5 Photoluminescence(PL) spectra(A, B) and the plot of I/I_0 *versus* volume fraction of DMSO(C, D) of P-*L*(1∶19)(A, C) and P-*D*(1∶19)(B, D) in THF/DMSO mixtures with different volume fraction of DMSO

Where I and I_0 are the PL intensity recorded in the case of the polymer in pure THF solution and in THF/DMSO mixture, respectively. λ_{ex}=400 nm, concentration of polymer=10 μmol/L.

3 结　　论

通过聚合后修饰方法制备了一系列*D*-/*L*-苯甘氨酸修饰的聚二苯乙炔(PDPAs). 通过检测这些PDPAs溶液的CD信号，分析了它们在溶液状态下的手性传递效应，在THF和DCM中记录了P-*L*(1∶19)的CD信号，同时在THF/DMSO混合溶剂中记录了P-*D*(1∶19)和P-*D*(1∶39)的CD信号，但P-*L*(1∶0)和P-*D*(1∶0)均无CD响应. 结果表明，这些PDPAs具有独特的取代基/溶剂依赖性的手性行为. 我们认为这些特性与苯甘氨酸侧链密切相关，酰胺官能团之间的强相互作用明显增加了聚合物链的刚性，严重

阻碍了侧链到主链的手性传递. 同时, 强的侧链相互作用减少了PDPA主链分子内运动对激发态能量的耗散, 从而导致荧光增强. 这些假设通过调整苯甘氨酸的含量进行了实验验证. 所得到的聚合物表现出典型的聚集诱导发光增强特性, 在THF/DMSO混合溶剂中, P-*L*(1∶19)荧光强度的增强幅度超过了220%. 这种聚集导致的荧光增强现象意味着某些微结构的形成, 可能在基于荧光功能的组装体的制备上具有潜在的应用价值[49,50]. 此外, 这些假设还得到了密度泛函理论和分子动力学计算的理论模拟结果的有力支持. 本文研究结果将有助于新型螺旋聚炔的设计制备、理论研究和功能应用.

支持信息见http://www.cjcu.jlu.edu.cn/CN/10.7503/cjcu20250292.

参 考 文 献

[1] Salikolimi K., Praveen V. K., Sudhakar A. A., Yamada K., Horimoto N. N., Ishida Y., *Nat. Commun.*, **2020**, *11*, 2311
[2] Anger E., Iida H., Yamaguchi T., Hayashi K., Kumano D., Crassous J., Vanthuyne N., Roussel C., Yashima E., *Polym. Chem.*, **2014**, *5*(17), 4909—4914
[3] Hirao T., Kishino S., Haino T., *Chem. Commun.*, **2023**, *59*(17), 2421—2424
[4] Yashima E., Ousaka N., Taura D., Shimomura K., Ikai T., Maeda K., *Chem. Rev.*, **2016**, *116*(22), 13752—13990
[5] Nakano K., *J. Chromatography A*, **2001**, *906*(1/2), 205—225
[6] Hirose D., Isobe A., Quiñoá E., Freire F., Maeda K., *J. Am. Chem. Soc.*, **2019**, *141*(21), 8592—8598
[7] Shimomura K., Ikai T., Kanoh S., Yashima E., Maeda K., *Nat. Chem.*, **2014**, *6*(2), 429—434
[8] Ando M., Ishidate R., Ikai T., Maeda K., Yashima E., *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, **2019**, *57*(24), 2481—2490
[9] Ikai T., Ando M., Ito M., Ishidate R., Suzuki N., Maeda K., Yashima E., *J. Am. Chem. Soc.*, **2021**, *143*(32), 12725—12735
[10] Wang S., Hu D., Guan X., Cai S., Shi G., Shuai Z., Zhang J., Peng Q., Wan X., *Angew. Chem. Inter. Ed.*, **2021**, *60*(42), 21918—21926
[11] Zhang G., Bao Y., Pan M., Wang N., Cheng X., Zhang W., *Sci. China Chem.*, **2023**, *66*(4), 1169—1178
[12] Bao B., Zhang G., Wang N., Pan M., Zhang W., *J. Mater. Chem. C*, **2023**, *11*(7), 2475—2479
[13] Ikai T., Mizumoto K., Ishidate R., Kitzmann W. R., Ikeda R., Yokota C., Maeda K., Yashima E., *Giant*, **2020**, *2*, 100016
[14] Rey-Tarrío F., Rodríguez R., Quiñoá E., Riguera R., Freire F., *Angew. Chem. Inter. Ed.*, **2021**, *60*(15), 8095—8103
[15] Sona S., Hirose D., Kurihara Y., Maeda K., *J. Mater. Chem. C*, **2023**, *11*(4), 1271—1277
[16] Green M. M., Andreola C., Munoz C., Reidy M. C., Zero K., *J. Am. Chem. Soc.*, **1988**, *110*(14), 4063—4065
[17] Abdul Rahim N. A., Fujiki M., *Polym. Chem.*, **2016**, *7*(28), 4618—4629
[18] Leiras S., Freire F., Seco J. M., Quiñoá E., Riguera R., *Chem. Sci.*, **2013**, *4*(7), 2735—2743
[19] Ikai T., Morita Y., Majima T., Takeda S., Ishidate R., Oki K., Suzuki N., Ohtani H., Aoi H., Maeda K., Okoshi K., Yashima E., *J. Am. Chem. Soc.*, **2023**, *145*(45), 24862—24876
[20] Ishidate R., Markvoort A. J., Maeda K., Yashima E., *J. Am. Chem. Soc.*, **2019**, *141*(18), 7605—7614
[21] Alzubi M., Arias S., Rodríguez R., Quiñoá E., Riguera R., Freire F., *Angew. Chem.*, **2019**, *131*(52), 13499—13503
[22] Ciardelli F., Lanzillo S., Pieroni O., *Macromolecules*, **1974**, *7*(2), 174—179
[23] Aoki T., Kaneko T., Teraguchi M., *Polymer*, **2006**, *47*(14), 4867—4892
[24] Liu J., Lam J. W. Y., Tang B. Z., *Chem. Rev.*, **2009**, *109*(11), 5799—5867
[25] Masuda T., *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, **2007**, *45*(2), 165—180
[26] Yuan W. Z., Qin A., Lam J. W. Y., Sun J. Z., Dong Y., Häussler M., Liu J., Xu H. P., Zheng Q., Tang B. Z., *Macromolecules*, **2007**, *40*(9), 3159—3166
[27] Jim C. K. W., Lam J. W. Y., Leung C. W. T., Qin A., Mahtab F., Tang B. Z., *Macromolecules*, **2011**, *44*(8), 2427—2437
[28] Feng H. T., Liu C., Li Q., Zhang H., Lam J. W. Y., Tang B. Z., *ACS Mater. Lett.*, **2019**, *1*(1), 192—202
[29] Tarrío J. J., Rodríguez R., Crassous J., Quiñoá E., Freire F., *Angew. Chem. Inter. Ed.*, **2023**, *62*(32), e202307059
[30] Goto H., Okamoto Y., Yashima E., *Macromolecules*, **2002**, *35*(12), 4590—4601
[31] Wang X., Sun J. Z, Tang B. Z., *Prog. Polym. Sci.*, **2018**, *79*(1), 98—120
[32] Wang S., Hu D., Guan X., Cai S., Shi G., Shuai Z., Zhang J., Peng Q., Wan X., *Angew. Chem. Inter. Ed.*, **2021**, *60*(48), 21918—21926
[33] Zhao B., Gao X., Lu N, Deng J., *Adv. Opt. Mater.*, **2020**, *8*(19), 2000858
[34] Ji Y., Yang K., Zhao B., Pan K., Deng J., *ACS Macro Lett.*, **2024**, *13*(6), 673—680
[35] Yang K., Gao X., Wang X., Zhao B., Wu Y., Deng J., *Next Materi.*, **2025**, *8*, 100558
[36] Zhang X. A, Qin A., Tong L., Zhao H., Zhao Q., Sun J. Z., Tang B. Z., *ACS Macro Lett.*, **2012**, *1*(1), 75—79
[37] Wang X, Hu H., Wang H., Qin A., Sun J. Z., Tang B. Z., *Polym. Chem.*, **2015**, *6*(43), 7958—7963
[38] Pauly A. C., Theato P., *Polym. Chem.*, **2012**, *3*(7), 1769—1782
[39] Das A., Theato P., *Chem. Rev.*, **2016**, *116*(3), 1434—1495

[40] Abraham M. J., Murtola T., Schulz R., Páll S., Smith J. C., Hess B., Lindahl E., *Software X*, **2015**, 1/2(1), 19—25
[41] Frisch M. J., Trucks G. W., Schlegel H. B., Scuseria G. E., Robb M. A., Cheeseman J. R., Scalmani G., Barone V., Petersson G. A., Nakatsuji H., Li X., Caricato M., Marenich A. V., Bloino J., Janesko B. G., Gomperts R., Mennucci B., Hratchian H. P., Ortiz J. V., Izmaylov A. F., Sonnenberg J. L., Williams-Young D., Ding F., Lipparini F., Egidi F., Goings J., Peng B., Petrone A., Henderson T., Ranasinghe D., Zakrzewski V. G., Gao J., Rega N., Zheng G., Liang W., Hada M., Ehara M., Toyota K., Fukuda R., Hasegawa J., Ishida M., Nakajima T., Honda Y., Kitao O., Nakai H., Vreven T., Throssell K., Montgomery J. A., Jr Peralta J. E., Ogliaro F., Bearpark M. J., Heyd J. J., Brothers E. N., Kudin K. N., Staroverov V. N., Keith T. A., Kobayashi R., Normand J., Raghavachari K., Rendell A. P., Burant J. C., Iyengar S. S., Tomasi J., Cossi M., Millam J. M., Klene M., Adamo C., Cammi R., Ochterski J. W., Martin R. L., Morokuma K., Farkas O., Foresman J. B., Fox D. J., *Gaussian 16*, *Revision A.01*, Gaussian Inc., Wallingford CT, **2016**
[42] Sirohiwal A., Neese F., Pantazis D. A., *J. Am. Chem. Soc.*, **2020**, *142*(42), 18174—18190
[43] Lu T., Chen F., *J. Comput. Chem.*, **2012**, *33*(5), 580—592
[44] Lu T., *Sobtop*, *Version* [*1.0*(*dev3.2*)], http://sobereva.com/ soft/Sobtop(accessed on 2024-05-24)
[45] Humphrey W., Dalke A., Schulten K., *J. Molecular Graph.*, **1996**, *14*(1), 33—38
[46] Mei J., Leung N. L. C., Kwok R.T. K., Lam J.W.Y., Tang B. Z., *Chem. Rev.* **2015**, *115*(21), 11718—11940
[47] Wang X, Wang W. J., Wang Y. M., Sun J. Z., Tang B. Z., *Polym. Chem.*, **2017**, *8*(15), 7958—7963
[48] Yang F. L., Zhang J., Sun J. Z., Tang B. Z., *Acta Pol. Sin.*, **2021**, *52*(8), 911—919(杨富麟, 张洁, 孙景志, 唐本忠. 高分子学报, **2021**, *52*(8), 911—919)
[49] Li Z. H., Liu Y. N., Sun J., *Supramol. Mater.*, **2024**, *3*, 100065
[50] Yang R. Q., Ma J., Fan Y. B., Li Y. R., Chen D. Y., *Supramol. Mater.*, **2023**, *2*, 100046

(Ed.: H, K, M)