

DOI:10.3969/j.issn.1003-5060.2026.02.015

后修饰法合成荧光基团修饰的螺旋聚异腈及其性质研究

程煜^{1,2}, 周丽^{1,2}, 吴永杰^{1,2}

(1. 合肥工业大学 化学与化工学院, 安徽 合肥 230009; 2. 合肥工业大学 先进催化材料与反应工程安徽省重点实验室, 安徽 合肥 230009)

摘要:文章使用手性大分子引发剂 poly-1₅₀ 引发手性单体 1 与非手性单体 2 共聚得到侧基有活泼酯修饰的共聚物 poly(1₅₀-1₅₀/2_n), 采用后修饰的方法将羟基修饰的荧光分子 3a、3b、3c 与 poly(1₅₀-1₅₀/2_n) 进行酯交换反应, 即可得到不同荧光基团修饰的手性螺旋聚异腈 poly(1₅₀-1₅₀/3_n)。通过核磁共振氢谱(¹H nuclear magnetic resonance, ¹H NMR)、氟核磁共振谱(¹⁹F nuclear magnetic resonance, ¹⁹F NMR)等手段对聚合物的结构进行表征, 使用圆二色光谱(circular dichroism, CD)、荧光光谱及圆偏振发光(circularly polarized luminescence, CPL)光谱对聚合物的光学性质进行表征, 发现共聚物 poly(1₅₀-1₅₀/3_n) 为一类具有 CPL 效应的高分子材料。

关键词:聚异腈; 荧光材料; 手性聚合物; 后修饰; 圆偏振发光(CPL)材料

中图分类号: O632.62 **文献标志码:** A **文章编号:** 1003-5060(2026)02-0237-06

Study on the synthesis of fluoro-modified chiral helical polyisocyanides by post-modification and their properties

CHENG Yu^{1,2}, ZHOU Li^{1,2}, WU Yongjie^{1,2}

(1. School of Chemistry and Chemical Engineering, Hefei University of Technology, Hefei 230009, China; 2. Anhui Province Key Laboratory of Advanced Catalytic Materials and Reaction Engineering, Hefei University of Technology, Hefei 230009, China)

Abstract: In this work, the chiral macromolecular initiator poly-1₅₀ was used to initiate the copolymerization of chiral monomer 1 and chiral monomer 2, generating copolymer poly(1₅₀-1₅₀/2_n) with active ester modification on the pendants, and then the hydroxy-modified fluorescent molecules 3a, 3b, and 3c were reacted with poly(1₅₀-1₅₀/2_n) by post-modification. The chiral helical poly(1₅₀-1₅₀/3_n) modified with different fluorescence groups can be obtained. The structures of the polymers were characterized by ¹H nuclear magnetic resonance(¹H NMR) and ¹⁹F nuclear magnetic resonance(¹⁹F NMR), etc. The optical properties of the polymers were characterized by circular dichroism(CD), fluorescence spectrum and circularly polarized luminescence(CPL) spectrum. It is found that polymer poly(1₅₀-1₅₀/3_n) is a type of polymer material with CPL effect.

Key words: polyisocyanides; fluorescent materials; chiral polymers; post-modification; circularly polarized luminescence(CPL) materials

螺旋结构广泛存在于自然界中, 大到星系, 小到生命活动中的 DNA 及 RNA^[1]。为了效仿自然界分子中螺旋结构的功能, 近年来, 众多化学工作

者致力于研究人工合成螺旋高分子^[2-4]。经过几十年的发展, 科学家们在螺旋高分子材料的合成与应用中取得了重大成果, 螺旋高分子材料的种类不断

收稿日期: 2023-03-28; 修回日期: 2023-04-10

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(52273204); 中央高校基本科研业务费专项资金资助项目(PA2021GDSK0064)

作者简介: 程煜(1998—), 男, 湖北黄冈人, 合肥工业大学硕士生;

周丽(1981—), 女, 安徽宿州人, 博士, 合肥工业大学副教授, 硕士生导师, 通信作者, E-mail: lizhou@hfut.edu.cn.

丰富,它们在手性识别及拆分、液晶合成、不对称催化、光电材料等领域均有着广泛应用^[5-8]。

圆偏振发光(circularly polarized luminescence, CPL)材料在光学领域(如发光器件、光电探测和激光显示等方面)有着广泛的应用前景^[9]。由于有机化合物具有很好的可修饰性,在 CPL 材料的研究中具有主导地位^[10],CPL 材料必须满足手性和生色团 2 个条件^[11]。目前有机 CPL 材料大体上可以归纳为性荧光小分子和超分子组装 2 种类型^[12-13]。螺旋聚合物因其主链具有螺旋结构,某一螺旋方向过量的聚合物则具有光学活性,也可以为 CPL 材料提供手性环境。聚合物具有高稳定性与良好的可加工性,通过聚合物分子内共价键、非共价键相互作用即可实现强手性螺旋聚合物的合成,甚至还可以通过自组装等方式实现手性放大^[14-17]。目前以螺旋聚合物为骨架的 CPL 材料合成的研究也逐渐引起化学工作者的广泛关注。

聚异腈是具有代表性的人工合成静态螺旋聚合物之一,因独特的刚性螺旋骨架使其在手性识别、手性分离、液晶及 CPL 材料等领域均具有广

泛应用^[18-21]。手性螺旋聚异腈通常可通过手性催化剂诱导非手性异腈单体聚合,或者直接聚合手性异腈单体等策略获得^[22]。本文通过先聚合手性异腈单体获得手性螺旋聚异腈大分子引发剂,再使用该大分子引发剂引发手性异腈单体与五氟苯酚酯修饰的非手性异腈单体共聚,获得活泼酯五氟苯酚酯修饰的光学活性螺旋聚异腈,再通过羟基修饰的荧光分子与五氟苯酚酯发生交换反应,即可简便地通过后修饰的方法制备荧光基团修饰的光学活性螺旋聚异腈 CPL 材料。

1 实验部分

1.1 主要原料

苯氧羰基-L-丙氨酸、正癸醇、对硝基苯甲酸、五氟苯酚均购于安耐吉化学;二氯甲烷、四氢呋喃、乙酸乙酯、甲酸、乙酸酐等溶剂均购于国药集团化学试剂有限公司。

1.2 合成路线

嵌段共聚物 $\text{poly}(1_{50}-1_{50}/3_n)$ 的合成路线如图 1 所示。单体 1 与单体 2 的合成方法参照文献^[19]。

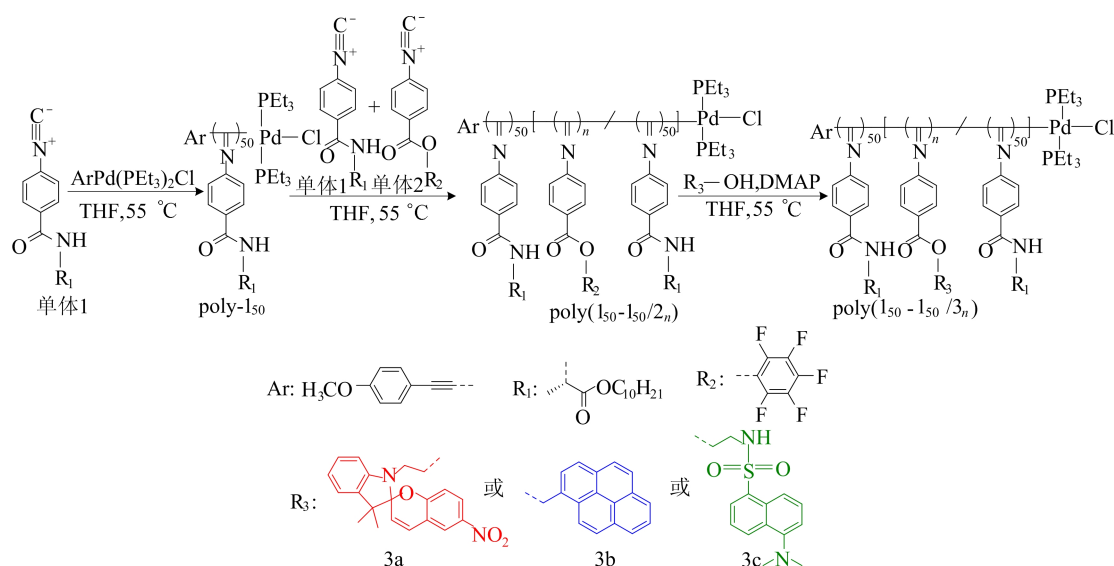


图 1 嵌段共聚物 $\text{poly}(1_{50}-1_{50}/3_n)$ 合成路线

1.3 测试方法及条件

核磁共振氢谱(^1H nuclear magnetic resonance, ^1H NMR)参数设置如下:600 MHz,四甲基硅烷(TMS)为内标,氘代试剂为 CDCl_3 ,温度为 $25\text{ }^\circ\text{C}$;氟核磁共振谱仪(^{19}F nuclear magnetic resonance, ^{19}F NMR)参数设置如下:564 MHz, TMS 为内标,氘代试剂为 CDCl_3 ,温度为 $25\text{ }^\circ\text{C}$;

体积排除色谱(size exclusion chromatography, SEC)测试参数设置如下:流动相为四氢呋喃(THF),内标为聚苯乙烯,温度为 $40\text{ }^\circ\text{C}$;圆二色谱(circular dichroism, CD)、荧光光谱和圆偏振发光(circularly polarized luminescence, CPL)光谱的测试参数如下:流动相为 THF,测试样品 $\rho=0.1\text{ mg/mL}$,温度为 $25\text{ }^\circ\text{C}$ 。

2 结果与讨论

2.1 poly(1₅₀-1₅₀/2_n)的合成与结构表征

称取单体 1 (50.0 mg, 13.95 mmol) 和炔 Pd(II) 催化剂(1.41 mg, 0.28 mmol) 置于 10 mL 反应瓶中, 将该体系置换成 N₂ 氛围, 在 N₂ 氛围下加入 THF 1.4 mL ($n(\text{单体 } 1) : n(\text{Pd}) = 50$, $c(\text{单体 } 1) = 0.01 \text{ mol/L}$), 在 55 °C 油浴中反应 12 h 至单体 1 完全转化, 取出 20 μL 溶液, 通过甲醇沉淀, 离心分离得到聚合物 poly-1₅₀^[19], 用作测试对比; 随后继续加入单体 1、单体 2 ($n(\text{单体 } 1) : n(\text{单体 } 2) : n(\text{Pd})$ 分别取 50 : 10 : 1, 50 : 2 : 1, 50 : 3 : 1, 50 : 4 : 1, 50 : 5 : 1, $c(\text{单体 } 1) = 0.01 \text{ mol/L}$), 待单体 1 与单体 2 完全转化后加入大量甲醇, 离心分离即可得嵌段共聚物 poly(1₅₀-1₅₀/2_n)。各聚合物的分子量及产率见表 1 所列。

表 1 各聚合物的分子量及产率

编号	聚合物	分子量/kDa	M _w /M _n	产率/%
1	poly-1 ₅₀	15.3	1.09	
2	poly(1 ₅₀ -1 ₅₀ /2 ₁₀)	29.3	1.18	75
3	poly(1 ₅₀ -1 ₅₀ /2 ₂₀)	31.7	1.20	75
4	poly(1 ₅₀ -1 ₅₀ /2 ₃₀)	33.9	1.21	77
5	poly(1 ₅₀ -1 ₅₀ /2 ₄₀)	36.1	1.24	74
6	poly(1 ₅₀ -1 ₅₀ /2 ₅₀)	38.4	1.26	70
7	poly(1 ₅₀ -1 ₅₀ /3a ₃₀)	36.4	1.23	83
8	poly(1 ₅₀ -1 ₅₀ /3b ₃₀)	35.6	1.24	88
9	poly(1 ₅₀ -1 ₅₀ /3c ₃₀)	35.8	1.23	81

注: 分子量和 M_w/M_n 由 SEC 测试所得。

使用¹H NMR 对聚合物 poly-1₅₀ 和共聚物 poly(1₅₀-1₅₀/2_n) 的结构进行表征, 结果如图 2 所示。

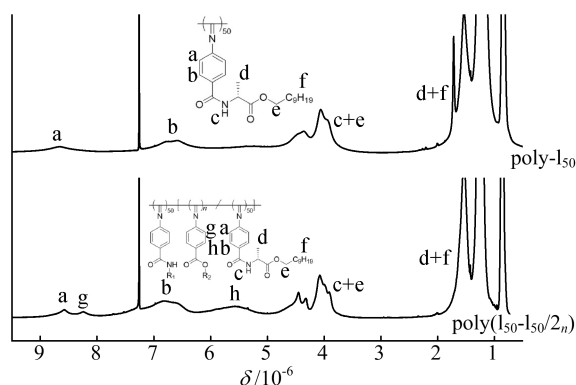


图 2 聚合物 poly-1₅₀ 和 poly(1₅₀-1₅₀/2_n) 的¹H NMR 谱图

由图 2 可知: 聚合物 poly-1₅₀ 在 8.5×10^{-6} 、 6.9×10^{-6} 、 $4.5 \times 10^{-6} \sim 3.5 \times 10^{-6}$ 、 $2.0 \times 10^{-6} \sim 1.0 \times 10^{-6}$ 化学位移处出现明显信号, 与聚合物结

构吻合; 共聚物 poly(1₅₀-1₅₀/2_n) 在化学位移为 $8.5 \times 10^{-6} \sim 8.0 \times 10^{-6}$ 、 $6.0 \times 10^{-6} \sim 5.0 \times 10^{-6}$ 两处出现了新的核磁共振吸收峰, 这 2 个峰为单体 2 苯环上的 H 的核磁共振吸收峰(R₂ 基团无 H 原子), 结果表明单体 2 成功引入至共聚物 poly(1₅₀-1₅₀/2_n) 中。

采用 SEC、CD-紫外吸收对共聚物 poly(1₅₀-1₅₀/2_n) 的结构与性质进行表征, 结果如图 3 所示。从图 3a 可以看出, 随着单体 2 聚合度的增加, 嵌段共聚物 poly(1₅₀-1₅₀/2_n) 的分子量峰逐渐向低保留时间区域移动。从图 3b 可以看出, 聚合物 poly-1₅₀ 与共聚物 poly(1₅₀-1₅₀/2_n) 均在最大吸收波长 365 nm 处出现最强的 Cotton 效应信号, poly-1₅₀ 在最大吸收波长处的摩尔 CD 值 Δε 为 -147.3 L/(mol·cm), 共聚物 poly(1₅₀-1₅₀/2_n) 在最大吸收波长处的 CD 值随着单体 2 聚合度的增加逐渐下降, 这可能是由于非手性异腈单体 2 引入后较难保持聚合物主链螺旋结构。

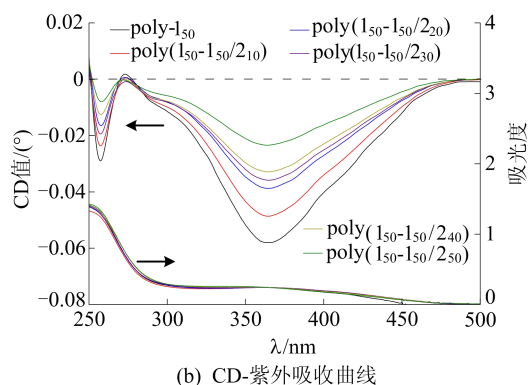
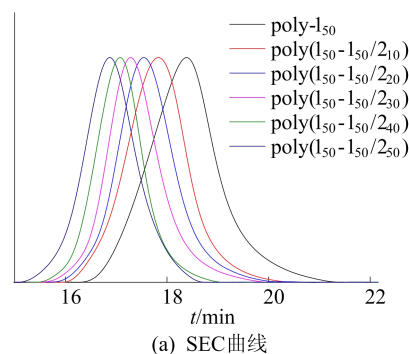


图 3 聚合物的 SEC 色谱图、CD-紫外吸收光谱图

2.2 poly(1₅₀-1₅₀/3_n)的合成与结构表征

poly(1₅₀-1₅₀/2_n) 与生色团 (3a、3b、3c) 置于 10 mL 反应瓶中, 加入 THF 1.4 mL ($n(\text{单体 } 2) : n(\text{R}_3) = 1 : 1.1$) 和 100 μL Et₃N, 在 55 °C 油浴中反应 12 h, 加入大量甲醇, 离心分离即可得到嵌段共聚物 poly(1₅₀-1₅₀/3_n)。使用¹⁹F NMR 对酯交换反

应前、后的共聚物结构进行表征,结果如图 4a 所示。由图 4a 可知,共聚物 $\text{poly}(1_{50}\text{-}1_{50}/2_n)$ 在化学位移为 -153.0×10^{-6} 、 -158.5×10^{-6} 、 -163.3×10^{-6} 处有明显的 ^{19}F 核磁共振吸收信号,酯交换反应后,共聚物 $\text{poly}(1_{50}\text{-}1_{50}/2_n)$ 侧基的中五氟苯酚酯基团被荧光基团修饰的 3a、3b、3c 取代,其 ^{19}F NMR 中 ^{19}F 核磁共振吸收信号消失。同时因为单体 3 摩尔质量与五氟苯酚存在差异,所以聚合物 $\text{poly}(1_{50}\text{-}1_{50}/3_n)$ 分子量也发生了变化。

$\text{poly}(1_{50}\text{-}1_{50}/3_n)$ 的 SEC 色谱图如图 4b 所示,

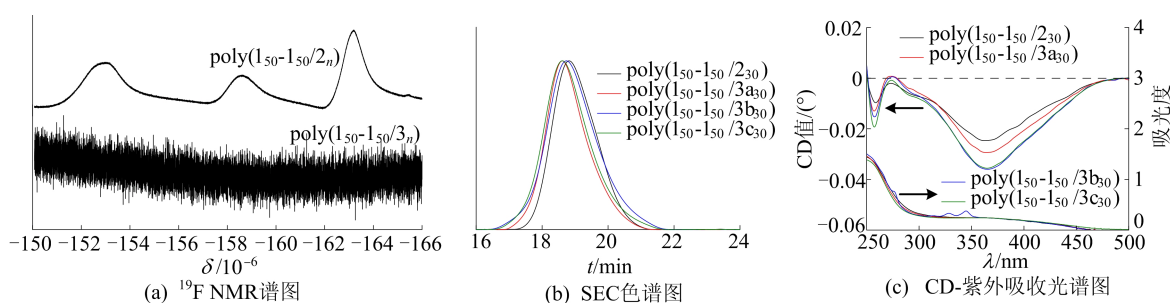


图 4 $\text{poly}(1_{50}\text{-}1_{50}/2_n)$ 与 $\text{poly}(1_{50}\text{-}1_{50}/3_n)$ 的 ^{19}F NMR、SEC 色谱和 CD-紫外吸收光谱图

2.3 $\text{poly}(1_{50}\text{-}1_{50}/3_n)$ 的荧光特性

共聚物 $\text{poly}(1_{50}\text{-}1_{50}/3_n)$ 在 THF 溶液中出现了明显的荧光现象,而且接入不同颜色生色团后,荧光颜色也发生相应的变化。采用荧光光谱仪对共聚物 $\text{poly}(1_{50}\text{-}1_{50}/3_n)$ 进行荧光测试,结果如图 5 所示。

从图 5 可以看出:在 365 nm 激发波长下,3a、3b、3c 3 种生色团分子分别在 390、500、650 nm 处出现最强发射信号,这也是蓝光、绿光、红光对应的波长范围,证明荧光分子结构没有发生变化;相同浓度下,随着共聚物中 3a_n、3c_n 段比例的增加,其荧光强度也随之增加,然而 3b_n 段比例超过结构单元总量的 25% 之后,荧光强度反而出现下降,由此可推测出 3b 生色团具有聚集诱导淬灭效应,在聚合物中由于聚集发生了荧光淬灭。

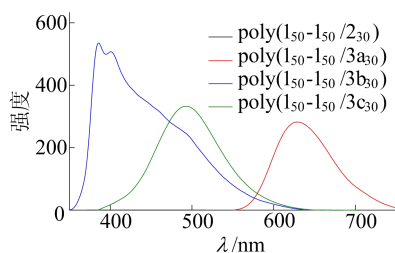


图 5 $\text{poly}(1_{50}\text{-}1_{50}/3_n)$ 的荧光光谱图

将 3 种 $\text{poly}(1_{50}\text{-}1_{50}/3_n)$ 的 THF 溶液按体积

可以看出,SEC 曲线略微向低保留时间区域移动。 $\text{poly}(1_{50}\text{-}1_{50}/3b_n)$ 的圆二色谱图如图 4c 所示,可以看出, $\text{poly}(1_{50}\text{-}1_{50}/3b_n)$ 在 320~340 nm 出现了新的紫外吸收峰,这是由其侧基上的 3b 基团产生的,3a、3c 基团的特征紫外吸收区间位于约 250 nm 处,与聚合物主链的紫外吸收重叠,因此观察不出明显的变化。与共聚物 $\text{poly}(1_{50}\text{-}1_{50}/2_n)$ 相比, $\text{poly}(1_{50}\text{-}1_{50}/3_n)$ 在最大吸收波长处的 CD 值均有不同程度的增加,原因可能是酯交换反应后侧基体积增加,更有利于主链螺旋结构的稳定。

比 1 : 1 : 1 混合(质量浓度为 0.1 mg/mL)可以得到能发出白色荧光的混合物溶液,对该混合溶液进行荧光测试,结果如图 6 所示,可以看出,荧光发射波长从 380~750 nm 全范围覆盖,符合白光特点。

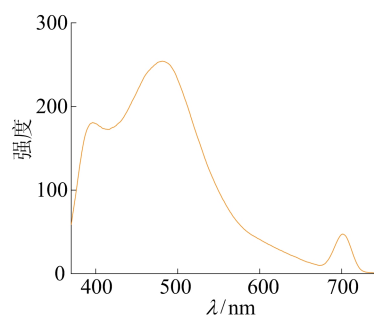


图 6 $\text{poly}(1_{50}\text{-}1_{50}/3_n)$ 混合溶液荧光光谱图

本研究对共聚物 $\text{poly}(1_{50}\text{-}1_{50}/3_{10})$ 进行 CPL 测试,CPL 光谱测试结果如图 7 所示。图 7 中,荧光分子 3a、3b、3c 的 λ_{ex} 值分别取 500、330、380 nm。

从图 7 可以看出,在相应的荧光区间共聚物也出现了对应的 CPL 信号,但是方向与 CD 相反。3 种共聚物所测得的发光不对称因子 g_{lum} 分别为 1.40×10^{-3} 、 1.33×10^{-3} 、 1.48×10^{-3} ,从而证明了共聚物具有 CPL 效应。

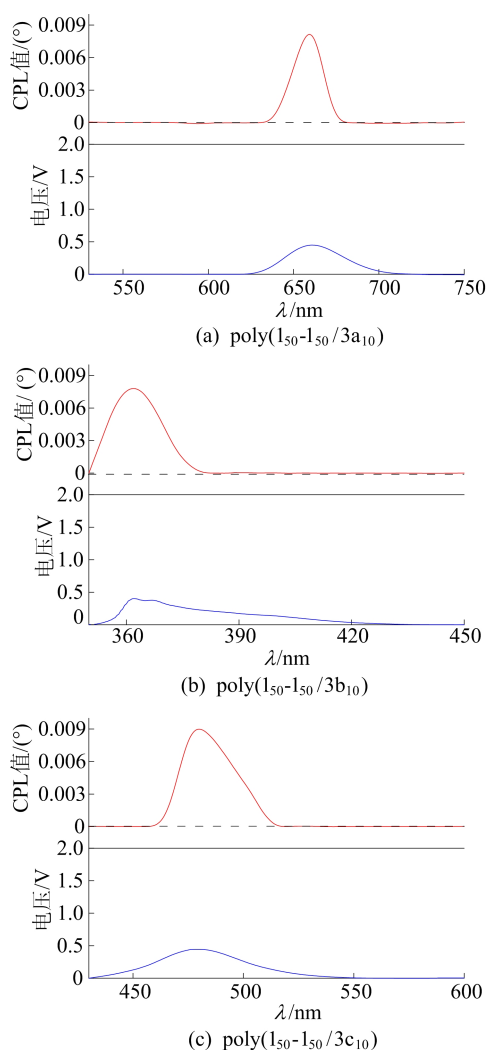


图 7 poly(150-150/3_n)混合溶液 CPL 光谱图

3 结 论

本文通过先合成具有螺旋结构的手性大分子引发剂 poly-1₅₀,再使用手性大分子引发剂 poly-1₅₀引发手性单体 1 与五氟苯酚酯单体 2 共聚得到侧基有活泼酯修饰的共聚物 poly(1₅₀-1₅₀/2_n),将 poly(1₅₀-1₅₀/2_n)与羟基修饰的荧光分子 3a、3b、3c 进行酯交换反应,即可得到不同荧光基团修饰的手性 CPL 材料 poly(1₅₀-1₅₀/3_n)。该研究通过后修饰的简便方法将具有螺旋结构的聚合物与荧光分子结合,成功合成了具有 CPL 效应的新型聚合物材料。该工作不仅提供了螺旋高分子材料的合成方法,还丰富了功能聚合物的种类。

[参 考 文 献]

- [1] WATSON J, CRICK F. Molecular structure of nucleic acids; a structure for deoxyribose nucleic acid[J]. Nature, 1953, 171: 737-738.
- [2] NOLTE J M R, VAN BEIJNEN J M A, DRENTH W.

Chirality in polyisocyanides[J]. Journal of the American Chemical Society, 1974, 96(18): 5932-5933.

- [3] OKAMOTO Y, SUZUKI K, YUKI H, et al. Optically active poly(triphenylmethyl methacrylate) with one-handed helical conformation[J]. Journal of the American Chemical Society, 1979, 101(16): 4763-4765.
- [4] GREEN M M, REIDY P M, WILLSON G, et al. Macromolecular stereochemistry: the out-of-proportion influence of optically active comonomers on the conformational characteristics of polyisocyanates. The sergeants and soldiers experiment[J]. Journal of the American Chemical Society, 1989, 111(16): 6452-6454.
- [5] MIYABE T, IIDA H, YASHIMA E, et al. Enantioseparation on poly(phenyl isocyanide)s with macromolecular helicity memory as chiral stationary phases for HPLC[J]. Chemical Science, 2012, 3: 863-867.
- [6] KAJITANI T, LIN H, YASHIMA E, et al. Helical polyisocyanides with fan-shaped pendants[J]. Macromolecules, 2009, 42(2): 560-567.
- [7] YAMAMOTO T, MURAKAMI R, SUGINOME M. Single-handed helical poly(quinaxaline-2, 3-diyl)s bearing achiral 4-aminopyrid-3-yl pendants as highly enantioselective, reusable chiral nucleophilic organocatalysts in the steglich reaction[J]. Journal of the American Chemical Society, 2017, 139(7): 2557-2560.
- [8] FOSTER S, FINLAYSON E C, ROWAN E A, et al. Improved performance of perylene-based photovoltaic cells using polyisocyanopeptide arrays[J]. Macromolecules, 2009, 42(6): 2023-2030.
- [9] GONG Z L, ZHU X, ZHOU Z, et al. Frontiers in circularly polarized luminescence: molecular design, self-assembly, nanomaterials, and applications[J]. Science China Chemistry, 2021, 64: 2060-2104.
- [10] SANG Y T, HAN J L, LIU M H, et al. Circularly polarized luminescence in nanoassemblies: generation, amplification, and application[J]. Advanced Materials, 2020, 32(41): 1900110.
- [11] EMEIS C A, OOSTERHOFF L J. Emission of circularly-polarised radiation by optically-active compounds[J]. Chemical Physics Letters, 1967, 1: 129-132.
- [12] TAKAISHI K, IWACHIDO K, EMA T, et al. Evolving fluorophores into circularly polarized luminophores with a chiral naphthalene tetramer; proposal of excimer chirality rule for circularly polarized luminescence[J]. Journal of the American Chemical Society, 2019, 141(15): 6185-6190.
- [13] TAKAISHI K, HINOIDE S, EMA T, et al. Axially chiral peri-xanthenoxanthenes as a circularly polarized luminophore[J]. Journal of the American Chemical Society, 2019, 141(30): 11852-11857.
- [14] ZHANG X, XU Z, CHENG Y, et al. High brightness circularly polarized electroluminescence from conjugated polymer F8BT induced by chiral binaphthyl-pyrene[J]. J Mater Chem C, 2020, 8: 15669-15676.

(下转第 247 页)

- with spin defects in hexagonal boron nitride[J]. *Nano Letters*, 2022, 22(16): 6553-6559.
- [14] YANG T, MENDELSON N, LI C, et al. Spin defects in hexagonal boron nitride for strain sensing on nanopillar arrays[J]. *Nanoscale*, 2022, 14(13): 5239-5244.
- [15] EXARHOS A L, HOPPER D A, PATEL R N, et al. Magnetic-field-dependent quantum emission in hexagonal boron nitride at room temperature[J]. *Nature Communications*, 2019, 10(1): 222.
- [16] CHEJANOVSKY N, MUKHERJEE A, GENG J, et al. Single-spin resonance in a van der Waals embedded paramagnetic defect [J]. *Nature Materials*, 2021, 20(8): 1079-1084.
- [17] CAMPHAUSEN R, MARINI L, TAWFIK S A, et al. Observation of near-infrared sub-Poissonian photon emission in hexagonal boron nitride at room temperature[J]. *APL Photonics*, 2020, 5(7): 076103.
- [18] TOLEDO J R, DE JESUS D B, KIANINIA M, et al. Electron paramagnetic resonance signature of point defects in neutron-irradiated hexagonal boron nitride [J]. *Physical Review B*, 2018, 98(15): 155203.
- [19] GOTTSCHOLL A, KIANINIA M, SOLTAMOV V, et al. Initialization and read-out of intrinsic spin defects in a van der Waals crystal at room temperature[J]. *Nature Materials*, 2020, 19(5): 540-545.
- [20] GAO X, PANDEY S, KIANINIA M, et al. Femtosecond laser writing of spin defects in hexagonal boron nitride[J]. *ACS Photonics*, 2021, 8(4): 994-1000.
- [21] MURZAKHANOV F F, YAVKIN B V, MAMIN G V, et al. Creation of negatively charged boron vacancies in hexagonal boron nitride crystal by electron irradiation and mechanism of inhomogeneous broadening of boron vacancy-related spin resonance lines[J]. *Nanomaterials*, 2021, 11(6): 1373.
- [22] GUO N J, LIU W, LI Z P, et al. Generation of spin defects by ion implantation in hexagonal boron nitride[J]. *ACS omega*, 2022, 7(2): 1733-1739.
- [23] KIANINIA M, WHITE S, FRÖCH J E, et al. Generation of spin defects in hexagonal boron nitride[J]. *ACS photonics*, 2020, 7(8): 2147-2152.
- [24] IVÁDY V, BARCZA G, THIERING G, et al. Ab initio theory of the negatively charged boron vacancy qubit in hexagonal boron nitride[J]. *npj Computational Materials*, 2020, 6(1): 41.
- [25] HAYKAL A, TANOS R, MINOTTO N, et al. Decoherence of VB-spin defects in monoisotopic hexagonal boron nitride[J]. *Nature Communications*, 2022, 13(1): 4347.

(责任编辑 胡亚敏)

(上接第 241 页)

- [15] HE C, YANG G, ZOU G, et al. Dissymmetry enhancement in enantioselective synthesis of helical polydiacetylene by application of superchiral light[J]. *Nat Commun*, 2018, 9: 5117-5124.
- [16] IKAI T, SHIMIZU S, SHINOHARA K, et al. Chiral amplification in π -conjugated helical polymers with circularly polarized luminescence[J]. *Macromolecules*, 2018, 51(6): 2328-2334.
- [17] NISHIKAWA T, NAGATA Y, SUGINOME M. Poly(quinoline-2,3-diyl) as a multifunctional chiral scaffold for circularly polarized luminescent materials; color tuning, energy transfer, and switching of the CPL handedness[J]. *ACS Macro Letters*, 2017, 6: 431-435.
- [18] LIU W B, XU X H, WU Z Q, 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.
- [19] KAJITANI T, OKOSHI K, YASHIMA E, et al. Helix-sense controlled polymerization of a single phenyl isocyanide enantiomer leading to diastereomeric helical polyisocyanides with opposite helix-sense and cholesteric liquid crystals with opposite twist-sense[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2006, 128(3): 708-709.
- [20] LIU N, ZHOU L, WU Z Q, et al. Alkyne-palladium(II)-catalyzed living polymerization of isocyanides; an exploration of diverse structures and functions[J]. *Accounts of Chemical Research*, 2021, 54(20): 3953-3967.
- [21] LI Y X, XU L, KANG S M, et al. Helicity- and molecular-weight-driven self-sorting and assembly of helical polymers towards two-dimensional smectic architectures and selectively adhesive gels[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2021, 60(13): 7174-7179.
- [22] ZHOU L, XU X H, WU Z Q, et al. Selective synthesis of single-handed helical polymers from achiral monomer and a mechanism study on helix-sense-selective polymerization [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2021, 60(2): 806-812.

(责任编辑 闫杏丽)