

第三季度工作报告

(2019.07-2019.09)

<http://ps-lab.ciac.cas.cn>

目 录

| | |
|----------------|----|
| 一、研究工作进展..... | 1 |
| 主要论文..... | 1 |
| 主要进展..... | 3 |
| 二、学术交流..... | 21 |
| 高分子科学系列讲座..... | 21 |
| 交流活动..... | 22 |

高分子物理与化学国家重点实验室（长春）

2019年10月25日

一、研究工作进展

实验室 2019 年三季度在 *ACS APPL MATER INTER*, *ACTA BIOMATER*, *CHEM COMMUN*, *DALTON T*, *J MATER CHEM B*, *J MATER CHEM C*, *MACROMOL BIOSCI*, *MAT SCI ENG C-MATER*, *NANOTECHNOLOGY*, *NAT COMMUN*, *ORGANOMETALLICS*, *POLYM CHEM-UK* 等 SCI 收录杂志上发表学术论文 43 篇, 其中影响因子大于 3 的 16 篇(实验室为第一单位)。

主要论文

1. Antifouling and antibacterial properties constructed by quaternary ammonium and benzyl ester derived from lysine methacrylamide
Jianhua Lv, Jing Jin*, Jiayue Chen, Bing Cai, Wei Jiang*
ACS APPL MATER INTER, 11(28), 25556-25568, 2019.
2. Star-shaped fused-ring electron acceptors with a C_{3h}-symmetric and electron-rich benzotri(cyclopentadithiophene) core for efficient nonfullerene organic solar cells
Xiaofu Wu, Weijie Wang, Hao Hang, Hua Li, Yonghong Chen, Qian Xu, Hui Tong*, Lixiang Wang*
ACS APPL MATER INTER, 11(31), 28115-28124, 2019.
3. Transparent and scratch-resistant antifogging coatings with rapid self-healing capability
Bang Liang, Zhenxing Zhong, Erna Jia, Guangyu Zhang*, Zhaohui Su*
ACS APPL MATER INTER, 11(33), 30300-30307, 2019
4. Light-activatable dual prodrug polymer nanoparticle for precise synergistic chemotherapy guided by drug-mediated computed tomography imaging
Zigui Wang, Gaizhen Kuang, Zhiqiang Yu, Aimin Li*, Dongfang Zhou*, Yubin Huang*
ACTA BIOMATER, 94, 459-468, 2019.
5. Monomeric thorium dihydrido complexes: Versatile precursors to actinide metallacycles
Guorui Qin, Yang Wang, Xianghui Shi, Iker Del Rosal, Laurent Maron*, Jianhua Cheng*
CHEM COMMUN, 55(59), 8560-8563, 2019.
6. Thorium(IV) trialkyl complexes of non-carbocyclic ligands as highly active isoprene polymerisation catalysts
Guorui Qin, Jianhua Cheng*
DALTON T, 48(31), 11706-11714, 2019.

7. Self-destructive PEG-BODIPY nanomaterials for photodynamic and photothermal therapy
Chaonan Li, Wenhai Lin, Shi Liu, Wei Zhang*, Zhigang Xie*
J MATER CHEM B, 7(30), 4655-4660, 2019.
8. Water-soluble pH neutral triazatruxene-based small molecules as hole injection materials for solution-processable organic light-emitting diodes
Yonghong Chen, Xiaofu Wu*, Yang Liu, Liang Chen, Hua Li, Weijie Wang, Shumeng Wang, Hongkun Tian, Hui Tong*, Lixiang Wang*
J MATER CHEM C, 7(26), 7900-7905, 2019.
9. Enhancing thermal stability of nonfullerene organic solar cells via fluoro-side-chain engineering
Yue Xin, Guang Zeng, JinYang OuYang, Xiaoli Zhao*, Xiaoniu Yang*
J MATER CHEM C, 7(31), 9513-9522, 2019.
10. Triazatruxene-based thermally activated delayed fluorescence small molecules with aggregation-induced emission properties for solution-processable nondoped OLEDs with low efficiency roll-off
Yang Liu, Xiaofu Wu*, Yonghong Chen, Liang Chen, Hua Li, Weijie Wang, Shumeng Wang, Hongkun Tian, Hui Tong*, Lixiang Wang*
J MATER CHEM C, 7(31), 9719-9725, 2019.
11. High-efficiency ternary nonfullerene organic solar cells fabricated with a near infrared acceptor enhancing exciton utilization and extending absorption
Bei Wang, Yingying Fu, Qingqing Yang*, Jiang Wu, He Liu, Hao Tang, Zhiyuan Xie*
J MATER CHEM C, 7(34), 10498-10506, 2019
12. Inhibition of inflammation-associated thrombosis with ROS-responsive heparin-DOCA/PVAX nanoparticles
Zehong Xiang, Yanming Wang, Zhifang Ma, Zhirong Xin*, Runhai Chen, Qiang Shi*, Shing-Chung Wong, Jinghua Yin
MACROMOL BIOSCI, 19(8), 1900112, 2019.
13. Fabrication of a polypropylene immunoassay platform by photografting reaction
Jing Jin , Jiao Ma, Lingjie Song , Wei Jiang*, Thomas Ederth*
MAT SCI ENG C-MATER, 102, 492-501, 2019.

14. Hierarchical porous carbon sheets derived on a MgO template for high-performance supercapacitor applications
Yanliang Wen, Lipeng Zhang, Jie Liu*, Xin Wen, Xuecheng Chen*, Jiali Ma, Tao Tang*, Ewa Mijowska
NANOTECHNOLOGY, 30(29), 295703, 2019.
15. Efficient and thermally stable organic solar cells based on small molecule donor and polymer acceptor
Zijian Zhang, Junhui Miao, Zicheng Ding*, Bin Kan, Baojun Lin, Xiangjian Wan, Wei Ma*, Yongsheng Chen*, Xiaojing Long, Chuandong Dou, Jidong Zhang, Jun Liu*, Lixiang Wang
NAT COMMUN, 10, 3271, 2019.
16. Heteroaryl backbone strategy in bisphosphine monoxide palladium-catalyzed ethylene polymerization and copolymerization with polar monomers
Junhao Ye, Hongliang Mu*, Zhen Wang*, Zhongbao Jian*
ORGANOMETALLICS, 38(15), 2990-2997, 2019
17. Sequence controlled copolymerization of lactide and a functional cyclic carbonate using stereoselective aluminum catalysts
Xiufang Hua, Xinli Liu*, Dongmei Cui*
POLYM CHEM-UK, 10(29), 4042-4048, 2019.

主要进展

1. Antifouling and antibacterial properties constructed by quaternary ammonium and benzyl ester derived from lysine methacrylamide

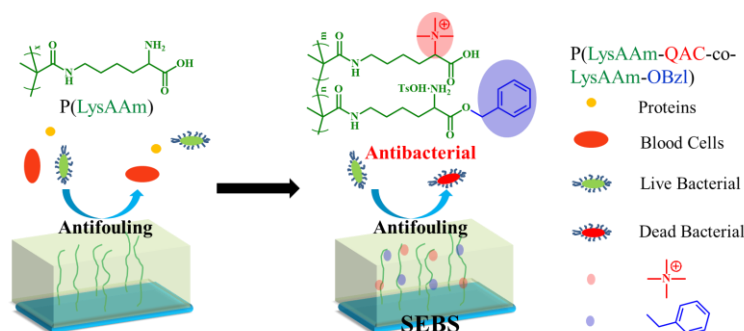
Jianhua Lv, Jing Jin*, Jiayue Chen, Bing Cai, Wei Jiang*

ACS APPL MATER INTER, 11(28), 25556-25568, 2019.

近年来,随着材料科学和生命科学的不断发展,医用材料在医疗领域有着广泛应用,如与血液接触、介入或植入类器材。而这一领域中所面临的核心问题则是血液相容性和细菌感染问题。因此,构建抗污杀菌的双功能表面是当前解决问题的方法之一。高分子材料由于其较低的表面能,容易造成蛋白的吸附,进而引起血小板和红细胞的粘附最终导致凝血,而且较低的表面能也易引起细菌的粘附,从而易造成细菌感染。目前,很少研究能够获得同时具有能够解决血液相容性和细菌感染材料表面。本工作通过合成新的赖氨酸类衍生物单体,分别带有季铵阳离子和疏水端基苄酯,利用紫外光引发表面接枝,通过调整两种单体的比例,

在硅片表面构建同时具有良好血液相容性和杀菌性能的表面，并且将此双功能表面应用到具有实际应用价值的 SEBS 表面，拓宽聚烯烃材料在生物医用领域的应用范围。

首先合成赖氨酸甲基丙烯酰胺，在其基础上，根据水屏障理论和抗菌肽杀菌机理，分别对于氨基和羧基进行修饰，引入季铵阳离子和疏水端基苄酯，合成 A, B 两种单体，分别带有季铵阳离子和疏水端基。通过调整两种单体比例，利用激光共聚焦、QCM-D、SEM 等多种手段研究其抗污杀菌性能。结果表明，在 A/B 比例为 3:7 时，表面具有优异的抗蛋白质吸附、抗血小板和红细胞粘附以及抗细菌粘附和杀菌性能。利用 XPS 研究其抗污杀菌机理，可以发现，改性表面的主链结构赖氨酸组分提供亲水性，以达到抗污效果；季铵阳离子和疏水端基用以杀菌，并且随着疏水端基含量的增加，杀菌性能逐步提高。同时，将 A/B 为 3:7 比例应用至具有实际应用价值的 SEBS 表面，最终赋予 SEBS 优异的抗污性能和杀菌性能，为其应用于医疗介入材料提供了可行性方案。



ACS Appl. Mater. Interfaces, 11, 25556-25568, 2019

2. Star-shaped fused-ring electron acceptors with a C_{3h}-symmetric and electron-rich benzotri(cyclopentadithiophene) core for efficient nonfullerene organic solar cells

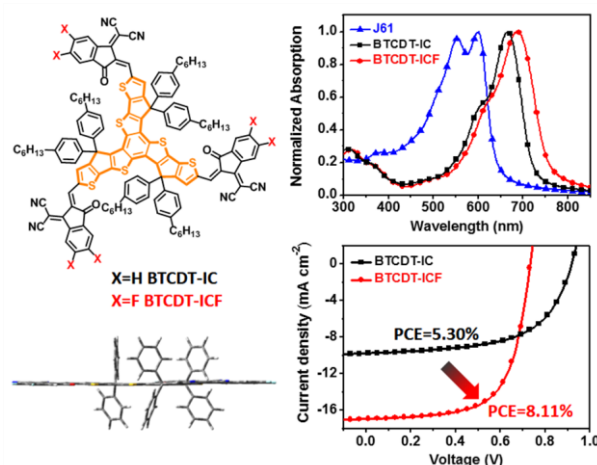
Xiaofu Wu, Weijie Wang, Hao Hang, Hua Li, Yonghong Chen, Qian Xu, Hui Tong*, Lixiang Wang*

ACS APPL MATER INTER, 11(31), 28115-28124, 2019.

近年来，非富勒烯受体材料，尤其是稠环电子受体材料的快速发展，使有机太阳能电池的器件效率不断提升，单结有机太阳能电池器件效率已经突破 15%。目前为止，大多数稠环电子受体具有 A-D-A 的典型特征，稠环骨架为给电子的线型稠环结构单元，端基为强拉电子单元。相比于线型结构的稠环电子受体，星型稠环电子受体能够拓展共轭维度，可以增强各向同性的电子传输和光学性能。其中以星型稠环单元—三聚茚为稠环骨架构建的 D-A 结构的

宽带隙星型稠环电子受体，通过分子结构的精细调控以及系统的器件优化，获得了超过 10% 的能量转换效率。然而，由于三聚茚的给电子能力较弱，难于获得带隙较窄的星型稠环电子受体；另一方面，由于复杂而富有挑战的合成，可用于设计高效的星型稠环电子受体的稠环骨架单元种类较少。

王利祥课题组以苯并三噻吩单元为中心，将外围噻吩通过环戊二烯基稠并，获得了 C₃-对称的共平面稠环骨架苯并三（环戊二烯并二噻吩）（BTCDT）。其优点在于：1）BTCDT 具有强给电子能力和 ICT 效应，有利于减小带隙；2）BTCDT 具有大的平面 π 共轭骨架，有利于分子堆积，增强电荷传输；3）BTCDT 的 C₃ 对称性有利于外围端基的修饰，进而调节分子能级水平；4）面外的大位阻侧链可以保证分子的溶解性，并且有效抑制分子的过度聚集。基于 BTCDT 稠环骨架，通过在其外围引入 IC 和 ICF 端基，设计合成了星型稠环电子受体 BTCDT-IC 和 BTCDT-ICF。



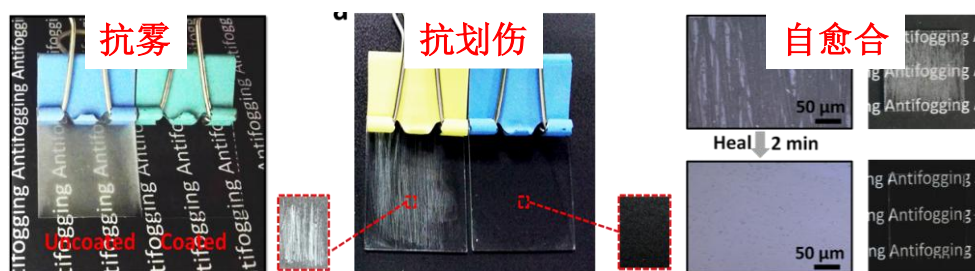
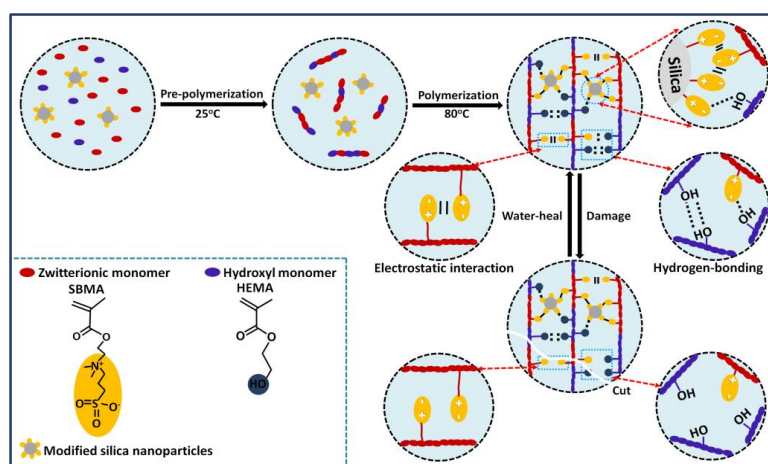
基于 BTCDT 的电子受体具有延长的 π 共轭以及增强的 ICT 效应，在 500-800 nm 具有较强的吸收，光学带隙均低于 1.7 eV。其中，BTCDT-ICF 的膜态吸收峰达到 688 nm，光学带隙降至 1.62 eV。我们以宽带隙聚合物 J61 作为给体，BTCDT-IC 和 BTCDT-ICF 作为受体制备了有机太阳能电池器件。其中，基于 BTCDT-ICF 的光伏器件获得了最高的能量转换效率（PCE=8.11%），其余各项参数分别为： $V_{OC}=0.73$ eV， $J_{SC}=16.93$ mA cm⁻²，FF=65.6%；而基于 BTCDT-IC 的光伏器件能量转换效率较低（PCE=5.30%， $V_{OC}=0.92$ eV， $J_{SC}=9.75$ mA cm⁻²，FF=59.0%）。

3. Transparent and scratch-resistant antifogging coatings with rapid self-healing capability

Bang Liang, Zhenxing Zhong, Erna Jia, Guangyu Zhang*, Zhaohui Su*

ACS APPL MATER INTER, 11(33), 30300-30307, 2019

潮湿空气中的水汽容易在固体表面上结雾，影响眼镜片、挡风玻璃等器件的透明性，带来诸多不便，甚至可能引发严重事故。为了解决这个问题，人们通常在基底表面涂覆一层亲水性的聚合物作为抗雾涂层，使小雾滴铺展成膜、减少对可见光的散射。但亲水性聚合物薄膜比较柔软，容易被硬物划伤磨损而影响其透明性并丧失抗雾功能。通过赋予材料自愈性能可以修复受损涂层的结构和功能、延长其使用寿命，但自愈材料分子间较弱的相互作用在保证其分子流动性的同时也牺牲了材料的机械性能。为了解决这个问题，我们将二氧化硅纳米粒子引入到两性离子共聚物体系中，设计制备了兼具抗划伤及快速自愈性能的透明抗雾薄膜，在日常使用中，二氧化硅粒子可保证柔软的亲水性涂层不被磨损；而在特殊情况下，当涂层被硬物划伤后，则可以利用其自愈性能能够快速修复损伤，恢复使用性能。



ACS Appl. Mater. Interfaces, 11, 30300–30307, 2019

将表面修饰两性离子的 SiO₂ 纳米粒子与共聚单体 SBMA 和 HEMA 在室温下混合，旋涂于基底上，于 80 °C 下加热 2 h 完成薄膜的交联固化。构成薄膜的两性离子聚合物具有极强的水合能力，其表面的水滴会立即铺展开，因此具有很好的抗雾性能；两性离子聚合物能结合空气中的水分子，在低温下不凝固，其表面具有较低的冰粘附力。表面改性的 SiO₂ 纳米粒子在材料中具有良好的分散性与相容性，这使其在增强薄膜表面抗划伤能力的同时不影响材料的透明度及自愈过程的流动性。使用负载的亚麻布反复打磨薄膜表面，发现未填充纳米粒

子的薄膜表面伤痕累累、透光率大幅下降，而增强了纳米粒子的薄膜保持了原来的透光率、表面几乎没有划痕。薄膜中聚两性离子（SBMA）单元之间及其与 SiO₂ 纳米粒子表面的静电相互作用的可逆性使其具有一定的自愈能力，通过与适量的 HEMA 共聚，引入了氢键相互作用，显著提高了体系的自愈性，被砂纸磨损的薄膜只需浸入水中几秒并在室温下放置 2 min 就能完全愈合表面的大量伤痕，即使薄膜被严重划伤，也能在几分钟内快速修复达到膜厚几十倍宽度的大伤口。另外，两性离子聚合物极强的水合能力使得该薄膜具有优异的抗污性能，当表面被油品及蛋白质等污染后浸入水中即可除去污染物。

4. Light-activatable dual prodrug polymer nanoparticle for precise synergistic chemotherapy guided by drug-mediated computed tomography imaging

Zigui Wang, Gaizhen Kuang, Zhiqiang Yu, Aimin Li*, Dongfang Zhou*, Yubin Huang*

ACTA BIOMATER, 94, 459-468, 2019.

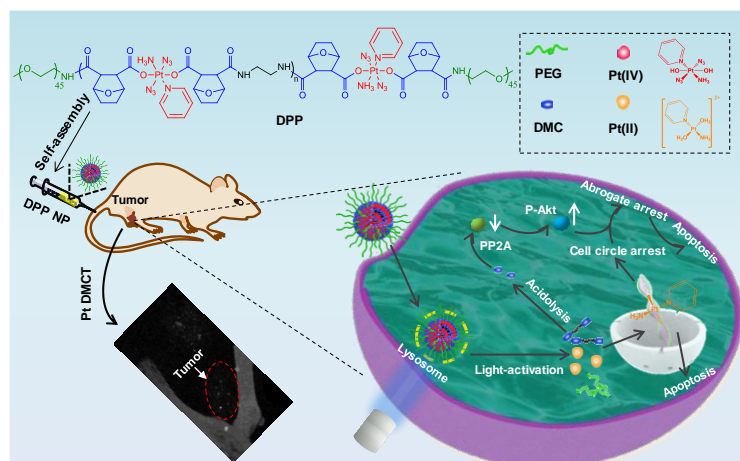
研究进展：可控释放高分子纳米药物在肿瘤治疗方面取得了重大进展，尤其是光响应性可控释纳米药物载体倍受关注。然而，由于目前的光响应纳米载体存在额外引入存在毒副作用的光敏基团，药物比例不明确，易药物突释和药物在体内的分布不能实时被追踪等问题，严重制约了光响应性可控高分子纳米药物的应用。因此，能够开发出一种药物比例明确、自带光响应性、低毒和自我追踪的高分子纳米载体显得尤为重要。

研究内容：我们利用光敏四价铂前药与去甲斑蝥素合成聚合物双药单体，从单体出发，成功合成了光可激活主链双药的高分子。高分子可以自组装形成纳米胶束，不但提高了药物在体内循环时间，还能有效降低毒副作。通过实验证明，在光照下可以有效提高药物释放速率且在黑暗条件稳定。Western Blot 实验证明材料对 p-Akt 蛋白的作用；间接证明了去甲斑蝥素抑制铂损伤 DNA 修复的功能。体外细胞实验显示了双药协同治疗的效果。通过药物介导成像指导在动物水平上的肿瘤抑制实验，相比于顺铂组和高分子纳米药物黑暗组，光照条件下的高分子纳米药具有 75% 的治愈率，且小鼠生存质量没有受到影响。

主要科技创新与学术贡献：首次将光敏铂和去甲斑蝥素键合在聚合物主链上实现了协同化疗。开发出了药物比例明确，严格受光控释放药物。高分子纳米胶束含铂量较高，实现了药物介导治疗的目的。为临床诊疗一体化的实现提供了一套可行的方案。

国内外影响：将双药键合于高分子主链中，并且能控制药物比例。借助高分子纳米胶束含量铂高，可用于 CT 成像指导光化疗，为光响应可控高分子纳米体系提供了一种新的思路。

为含铂高分子体系的发展及应用奠定了理论基础。



Acta Biomaterialia, 94, 459-468, 2019.

5. Monomeric thorium dihydrido complexes: Versatile precursors to actinide metallacycles

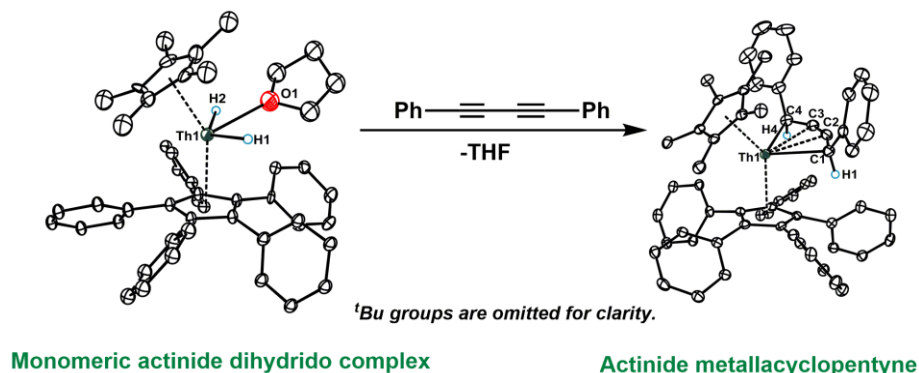
Guorui Qin, Yang Wang, Xianghui Shi, Iker Del Rosal, Laurent Maron*, Jianhua Cheng*

CHEM COMMUN, 55(59), 8560-8563, 2019.

f -区元素金属双氢化合物 L_2AnH_2 ($An =$ 锕系金属) 或 $LLnH_2$ ($Ln =$ 镧系金属) 由于其新颖的结构和反应性越来越受到人们关注。Marks 小组报道了第一例锕系金属氢化物 $[(Cp^*)_2AnH_2]_2$ ($An = Th, U; Cp^* = C_5Me_5$), 该氢化物表现出了丰富多彩的反应模式。据我们所知, 单核 f -区金属双端氢配合物一直没有被报道过。

金属杂环有机化合物在很多化学反应中扮演一个非常重要的角色, 是烯烃齐聚、配位聚合和复分解反应中重要的中间体。制备金属杂环有机化合物一般有以下两个经典的方法: 金属氧化杂环化和金属交换杂环化。开发一种简易、高效的制备新型的高活性金属杂环有机化合物的方法具有十分重要的意义。

超大空间位阻的五芳基环戊二烯基配体和五甲基环戊二烯配体的组合可以为稳定单核锕系金属双氢化物和锕系金属杂环化合物提供良好的配位环境。我们合成了首例结构明确的单核锕系金属双氢化物和首例锕系金属环戊炔配合物。此外, 单核钍双氢化物和 1,3-丁二炔或 3-烯-1-炔的反应, 也提供了一种新的简易合成金属杂五元环化合物的途径。



Chem. Commun., **2019**, 55, 8560-8563.

6. Thorium(IV) trialkyl complexes of non-carbocyclic ligands as highly active isoprene polymerisation catalysts

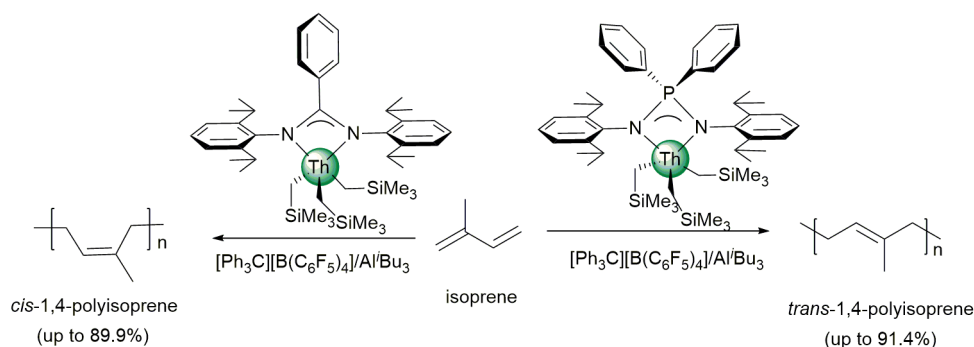
Guorui Qin, Jianhua Cheng*

DALTON T, **48(31)**, 11706-11714, 2019.

前锕系元素不仅有与镧系元素相似的Lewis酸性，而且具有相似的比较大的离子半径，这使其具有高配位数和特殊配位几何构型。大多数镧系金属化合物是离子化合物，而锕系金属元素由于5*f*轨道可以形成共价键，这也不同于*d*-区金属使用*d*轨道配位成键。这些特征使锕系元素具有独特的化学性质。

目前，锕系金属配合物作为催化剂在各种有机催化反应，烯烃聚合和内酯开环聚合中被广泛地研究。但是，大多数前锕系金属烷基化合物所使用的配体都是基于碳环，尤其是环戊二烯基配体，来增加其热稳定性，多齿非碳环配体是一种非常重要补充。然而，多齿胺基锕系金属三烷基配合物至今仍没有被报道。

因此，我们合成了一系列含单阴离子非茂基配体的金属钍的三烷基化合物 [PhC(NDipp)₂]Th(CH₂SiMe₃)₃ (**1**), [Ph₂P(NDipp)₂]Th(CH₂SiMe₃)₃ (**2**), [Ph₂P(NDipp)]Th(*p*-CH₂-C₆H₄-Me)₃ (**3**) 和 (Tp^{Me2})Th(CH₂SiMe₃)₃ (**4**), 并对其结构进行了表征。尽管配合物**1**和**2**结构十分相似，但是在催化异戊二烯聚合行为却不同。含有NCN配体的配合物**1**能够得到富顺-1,4-聚异戊二烯 (89.9%)，而含有PNP配体的配合物**2**却得到富反-1,4-聚异戊二烯 (91.4%)。配合物**3**和**4**表现出了中等顺-1,4-选择性。结合配合物**1**和**2**的动力学反应和空间立体图，我们发现金属钍中心周围较大的空间位阻有利于提高反-1,4-选择性，但同时会降低催化效率。



Dalton Trans., **2019**, *48*, 11706-11714.

7. Self-destructive PEG-BODIPY nanomaterials for photodynamic and photothermal therapy

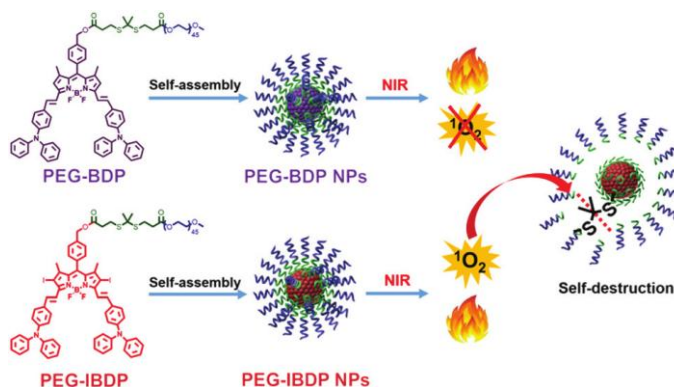
Chaonan Li, Wenhai Lin, Shi Liu, Wei Zhang*, Zhigang Xie*

J MATER CHEM B, **7(30)**, 4655-4660, 2019.

在肿瘤治疗中，光诱导的治疗由于其侵入性小，副作用弱的优点得到了大家的广泛关注。根据机制不同，光疗分为光热治疗和光动力治疗。然而，多数光敏剂在光学治疗中仅具有光热治疗或光动力治疗效果，即使可以实现两种治疗也需要两种波长的激发光。开发在单一光源激发条件下可以同时产生热和单线态氧的光敏剂能够弥补两种治疗方式的缺点，实现高效肿瘤治疗。

许多光敏剂，例如氟硼二吡咯（BODIPY），花菁类，卟啉类，由于其优异的光稳定性和可调的光活性而被开发作为新型的诊疗剂。在光的激发下，光敏剂的基态电子跃迁至激发态，激发态电子在回到基态的过程中发生多种物理变化。这些光物理转变可以实现肿瘤的荧光成像，光热治疗，光动力治疗，光热成像，光声成像等。通过合理的设计可以将这些功能整合到一起从而实现生物成像与肿瘤治疗。

为此，谢志刚课题组将光敏剂 BODIPY 和 PEG 通过单线态氧敏感的缩硫酮键相连，并通过纳米沉淀的方法得到稳定的纳米粒。在单线态氧存在时，缩硫酮键会断裂从而加速纳米粒的破坏。具体结构如图所示：



Journal of Materials Chemistry B, 7 (30), 4655-4660, 2019

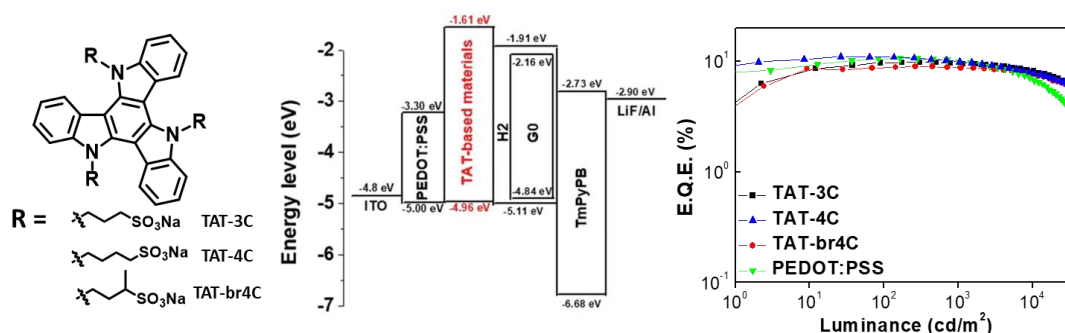
该体系设计合成的纳米材料能够同时对肿瘤的成像和高效的治疗，同时为光敏剂纳米材料在药物控释领域的研究与应用奠定了基础。

8. Water-soluble pH neutral triazatruxene-based small molecules as hole injection materials for solution-processable organic light-emitting diodes

Yonghong Chen, Xiaofu Wu*, Yang Liu, Liang Chen, Hua Li, Weijie Wang, Shumeng Wang, Hongkun Tian, Hui Tong*, Lixiang Wang*

J MATER CHEM C, 7(26), 7900-7905, 2019.

PEDOT:PSS 具有良好的水溶性、合适的 HOMO 能级 (-5.00 eV 左右)、良好的导电性、高透光率等特点，是溶液加工电致发光器件中最常使用的空穴注入材料。然而，PSS 为酸性材料，会腐蚀发光层和阳极，缩短器件寿命。另外 PEDOT:PSS 的 LUMO 能级较低、带隙较窄，不能有效地阻挡电子和激子。因此，开发可以取代 PEDOT:PSS 的溶液加工 pH 中性的空穴注入材料具有重要意义。三聚吡啶是一种富电子的平面性稠环分子，由于具有合适的 HOMO 能级、较高的 LUMO 能级、较宽的带隙、可见光区较高的透光率和高空穴迁移率等特点，三聚吡啶及其衍生物已被作为空穴传输材料用于钙钛矿太阳能电池、有机太阳能电池甚至有机电致发光器件中。然而这些三聚吡啶及其衍生物均为油溶性分子，难以采用正交溶剂法溶液加工制备器件。



为了实现三聚吡啶衍生物的水溶性，王利祥课题组在三聚吡啶 N 原子上引入不同的磺酸钠侧链，合成了 pH 中性的水溶性三聚吡啶小分子电解质 TAT-3C、TAT-4C 和 TAT-br4C，作为 OLEDs 的空穴注入材料。磺酸钠侧链的引入，使三种小分子均具有良好的水溶性和耐有机溶剂性，可采用溶液加工法制备 OLEDs。同时，与 PEDOT:PSS 相比，三聚吡啶小分子较高的 LUMO 能级和较宽的带隙，能够有效地阻挡发光层中的电子和激子，从而获得与 PEDOT:PSS 相当甚至更优异的器件性能。

器件评价结果表明：基于 TAT-3C、TAT-4C 和 TAT-br4C 的 OLEDs 的外量子效率 (EQE) 分别为 9.8%、11.0% 和 8.9%。基于 TAT-4C 的器件具有最优的器件性能 (EQE = 11.0%，电流效率 (CE) = 38.8 cd A⁻¹，功率效率 (PE) = 39.2 lm W⁻¹)，与基于 PEDOT:PSS 的器件性能 (EQE = 10.6%，CE = 37.6 cd A⁻¹，PE = 35.1 lm W⁻¹) 相当。在 10000 cd m⁻² 亮度下，基于三聚吡啶小分子电解质的器件效率 (EQE = 7.6-8.2%) 高于 PEDOT:PSS 的器件效率 (EQE = 6.9%)。

9. High-efficiency ternary nonfullerene organic solar cells fabricated with a near infrared acceptor enhancing exciton utilization and extending absorption

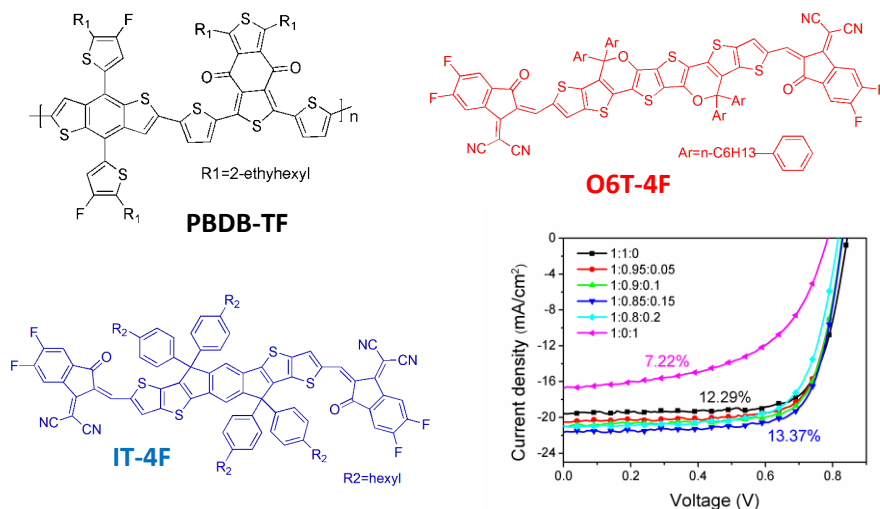
Bei Wang, Yingying Fu, Qingqing Yang*, Jiang Wu, He Liu, Hao Tang, Zhiyuan Xie*

J MATER CHEM C, 7(34), 10498-10506, 2019

目前非富勒烯有机太阳能电池的效率得到突破性提高，单节能量转换效率达到 16% 的水平。三元有机共混太阳能电池可以通过筛选不同吸收区域的给受体分子实现宽光谱覆盖的同时，优化给受体相分离提高薄膜内部的电荷分离和传输，从而提高电池光电转换效率。

三元有机太阳能电池作为提高电池效率的一个有效手段，由于其作用机制复杂，使得现有的许多研究仅停留在效率等各项指标提高的方面，其中具体的工作原理仍需要深入探究。谢志元课题组通过使用 PBDB-TF/IT-4F/O6T-4F 三元共混的策略制备了能量转换效率达到 13.4% 的高效非富勒烯太阳能电池，相对于二元标准器件提高了 8.8%。在膜厚达到 300 纳米

时，电池效率也超过 12%，这有利于工业化卷对卷生产。



在三元作用机制方面，我们发现第三组分的加入一方面提高了薄膜在近红外波段的吸收，对光电流有贡献；另一方面利用瞬态吸收光谱观察到 IT-4F 和 O6T-4F 之间的能量转移现象，通过能量转移路径增加 IT-4F 的荧光淬灭，使得激子在 O6T-4F 与聚合物界面处进行分离，从而提高 IT-4F 的激子利用率。在三元共混形貌的影响因素探究中，我们对膜态吸收光谱进行分析，发现 IT-4F 可使 O6T-4F 的吸收发生明显红移，该现象是由于 IT-4F 与 O6T-4F 之间存在分子间相互作用，而这种相互作用有利于改善薄膜形貌、提高器件效率。

10. Triazatruxene-based thermally activated delayed fluorescence small molecules with aggregation-induced emission properties for solution-processable nondoped OLEDs with low efficiency roll-off

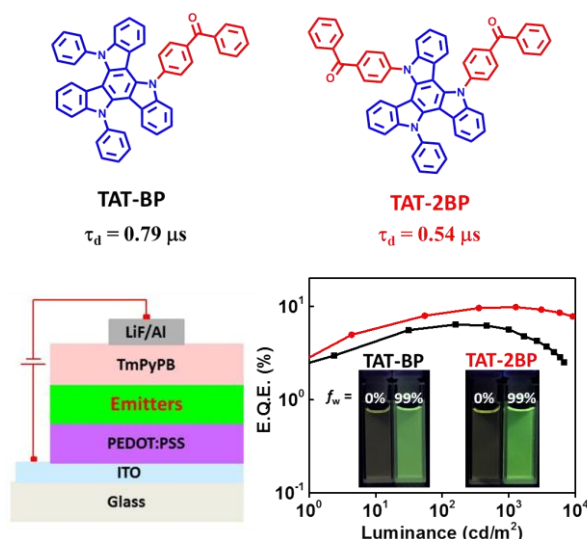
Yang Liu, Xiaofu Wu*, Yonghong Chen, Liang Chen, Hua Li, Weijie Wang, Shumeng Wang, Hongkun Tian, Hui Tong*, Lixiang Wang*

J MATER CHEM C, 7(31), 9719-9725, 2019.

热活化延迟荧光（TADF）材料作为电致发光材料同时可以利用单线态激子和三线态激子发光，因此，可以实现 100% 内量子效率。但由于大多数基于 TADF 材料长的延迟荧光寿命造成的单线态-三线态湮灭（STA）和三线态-三线态湮灭（TTA），其 OLEDs 器件在高的亮度下效率滚降严重。因此，高效的 TADF 材料需要掺杂在合适的主体材料中来减弱浓度淬灭问题，这一方面增加了器件的复杂性，另一方面，严重的相分离会降低器件发光稳定性。因此，发展基于 TADF 材料的低效率滚降的非掺杂 OLEDs 器件有望解决上述问题。

王利祥课题组以苯基取代三聚吡啶为给体单元，二苯甲酮为受体单元设计合成了 D-A 以

及 A-D-A 型绿光 TADF 分子 TAT-BP 和 TAT-2BP。三聚吡啶大的体积一方面可以与受体单元产生大的扭曲实现小的 ΔE_{ST} （单线态三线态能级差），另一方面可以抑制分子的紧密堆积，减弱浓度淬灭；二苯甲酮大的系间窜越速率可以诱导有效的反系间窜越。两个分子表现出相似的绿光发射以及 AIE（aggregation-induced emission）特征，在纯膜中表现出较高的发光效率，分别为 51.0% 和 44.0%。同时，两个分子纯膜态的延迟荧光寿命仅为 0.79 和 0.54 μs 。短的延迟荧光寿命有利于减弱器件的效率滚降。基于两个发光材料的溶液加工型非掺杂器件实现了最大 EQE 分别为 6.4% 和 9.8%，其中基于 TAT-2BP 的器件在 2000 cd m^{-2} 下的效率滚降仅为 2.0%。基于 TAT-2BP 较高的 EQE 以及低的效率滚降一方面归因于 TAT-2BP 具有更短的延迟荧光寿命，另一方面可能是由于 TAT-2BP 中两个二苯甲酮单元平衡了载流子的传输。



J. Mater. Chem. C, 2019,7, 9719

11. Inhibition of inflammation-associated thrombosis with ROS-responsive heparin-DOCA/PVAX nanoparticles

Zehong Xiang, Yanming Wang, Zhifang Ma, Zhirong Xin*, Runhai Chen, Qiang Shi*, Shing-Chung Wong, Jinghua Yin

MACROMOL BIOSCI, 19(8), 1900112, 2019.

血栓是一种常见的并发症，对术后患者具有急性风险，是世界范围内死亡和疾病的主要来源。炎症同样是术后患者必然要面对的问题。炎症与血栓相互交织，炎症是一种强效的凝血前刺激，它上调促凝因子，下调天然抗凝剂，抑制纤溶活性。除了引发凝血，炎症介质似乎还能激活血小板并增加血小板反应活性。反过来，血栓会放大炎症。如果一种纳米药物能

切断炎症与血栓之间的联系，再针对性治疗炎症与血栓，将极大提高治疗效果，避免并发症。但目前很少有同时针对炎症与血栓的治疗研究，因此，迫切需要开发新的治疗药物来同时预防不希望发生的炎症和血栓。

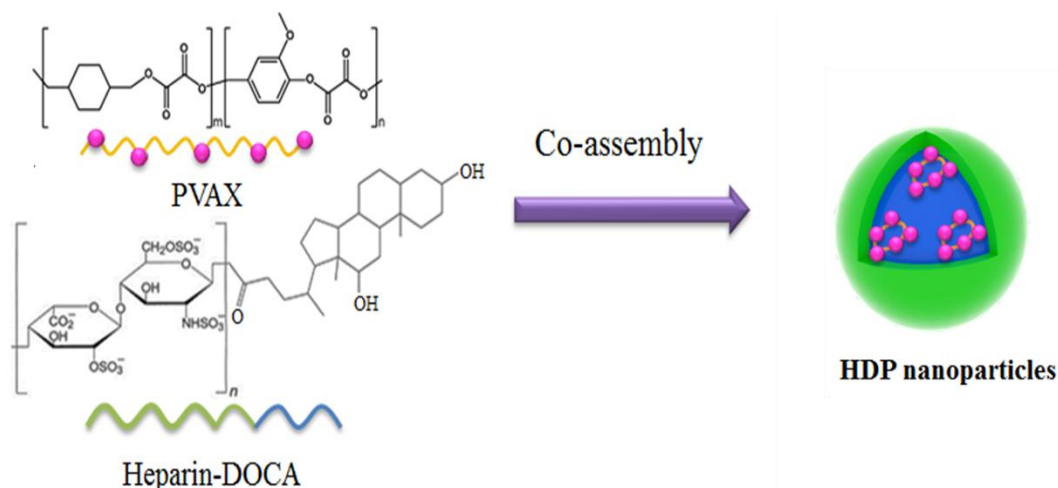


图 1. 炎症与血栓同步治疗的纳米平台的设计

Macromol. Biosci. **2019**, *19*, 1900112

炎症与血栓同步治疗的纳米平台构建过程如下：第一步，合成活性氧（ROS）响应性聚合物 PVAX（如图 1），能够消除炎症部位过量的 ROS，同时释放药物（香草醇）；第二步，将去氧胆酸（DOCA）接枝到肝素（Heparin）侧基上，形成两亲性聚合物 Heparin-DOCA。同时增加肝素（抗凝药物）的安全性；第三步，将 PVAX 与 Heparin-DOCA 在水溶液中自组装，得到 HDP 纳米粒子，两亲性的分子对纳米粒子 Heparin-DOCA 将 PVAX 包覆在纳米胶束内，形成的胶束粒径表征显示，粒子粒径 180nm，且具有良好的均一性。同时进行稳定性分析，得到该粒子在生理条件下具有较高的稳定性。

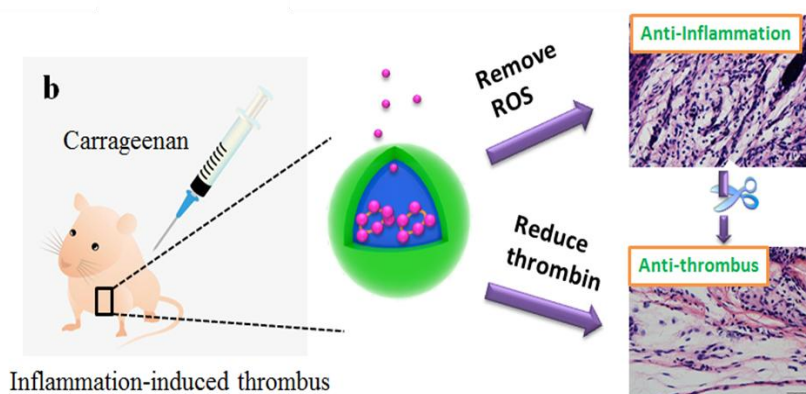


图 2. HDP 纳米粒子在小鼠卡拉胶血栓模型中的应用

而肝素可以抑制血栓的形成，而 PVAX 能够对 ROS 响应，进而清除 ROS，恢复血液微环境。在手术过程中，通过注射 HDP 纳米粒子，能够降低因为手术损伤而造成的微环境的破坏，如手术部位的 ROS 上升，从而达到抑制炎症的作用。同时纳米粒子表面的 Heparin-DOCA 分子通过增加抗凝血酶III的活性来达到抗凝效果，具有抑制血栓的作用。相比于肝素而言，其安全性又得到进一步的提升。在小鼠卡拉胶血栓模型中（图 2），运用卡拉胶来诱发小鼠尾部血栓，以检测纳米药物的治疗效果。通过观察尾部血栓以及小鼠血液炎症因子的含量，来观察 HDP 纳米粒子的抗炎抗血栓能力。结果显示，HDP 纳米药物具有良好的抗炎与抗血栓的能力。本工作构建纳米胶束平台有望在临床得到广泛应用。

12. Fabrication of a polypropylene immunoassay platform by photografting reaction

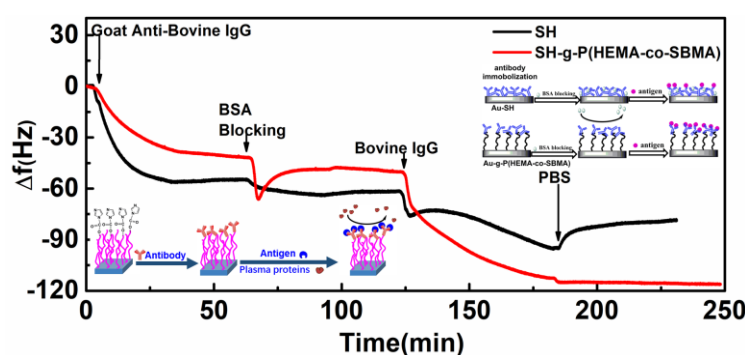
Jing Jin , Jiao Ma, Lingjie Song , Wei Jiang*, Thomas Ederth*

MAT SCI ENG C-MATER, 102, 492-501, 2019.

一个完整的免疫检测系统通常包括以下四个部分：基体材料、抗体-抗原作用系统、信号标记、以及信号采集输出系统。其中最核心部分就是抗原-抗体作用系统。免疫检测主要利用抗体-抗原特异性相互作用实现对血液、体液中目标蛋白的捕获与鉴定。以此为基础的免疫检测平台具有特异性识别能力强、准确性高、重复性好等优点，被广泛用于临床疾病检测。然而，待检血液中多种血浆蛋白与检测表面发生非特异性吸附，将降低检测准确度甚至产生假阳性结果。同时，免疫检测表面上抗体负载量和负载方法，将影响识别抗原的能力和效率，从而影响检测的灵敏度。利用巯烯反应光引发接枝聚合，在紫外光作用下可以形成自由基，引发接下来的双键进行聚合反应。相对于一般的自由基聚合而言，巯烯反应光引发聚合具有可控性好，分子量分布窄等优点。因此可以应用于表面生物基团的修饰和超薄聚合物图案化的构建。

本工作利用光引发接枝聚合的方法在聚丙烯表面引入甲基丙烯酰乙基磺基甜菜碱（SBMA）和甲基丙烯酸羟乙酯(HEMA)共聚物刷。其中 SBMA 两性离子盐能抑制非特异性蛋白质吸附，降低假阳性结果；HEMA 提供了固定抗体的可反应性基团。利用羰二咪唑活化改性聚丙烯表面的羟基，进一步共价偶联上抗体。红外和 XPS 结果证明接枝反应以及抗体固定的成功，血小板粘附实验证明了接枝后材料表面具有良好的抗污性能。同时，我们利用 QCM-D 进一步考察了不同抗体固定方式对抗体-抗原相互作用的影响。结果发现，SBMA 起

到抑制非特异性蛋白质吸附，HEMA 能有效提高表面抗体的固定量，使得检测抗原的效率提高；虽然无规共价固定的抗体量是最高的，但是其抗原检测效率比取向固定抗体要低。利用光引发接枝聚合能够成功构建 PP-g-P(HEMA-co-SBMA)-IgG 的免疫检测平台，可实现 10pg 级检测；可以实现表面抗污的同时提供了抗体固定的反应活性点；改性聚丙烯表面抗非特异性蛋白质吸附能力增强，有效提高免疫检测信噪比；QCM-D 实验证明聚合物链的柔顺性是实现高效检测的重要因素，聚合物链不仅能保持抗体活性，而且能降低干扰蛋白的作用；柔性链无规共价固定性价比高，虽然其检测效率低于取向固定，但为应用免疫检测试剂盒开发的首选。因此，利用光引发接枝聚合以及抗体的固定，可以构建以聚丙烯表面为载体的免疫检测平台，为临床免疫检测以及实时试纸检测提供了应用基础。



Materials Science and Engineering: C, 102, 492-501,2019

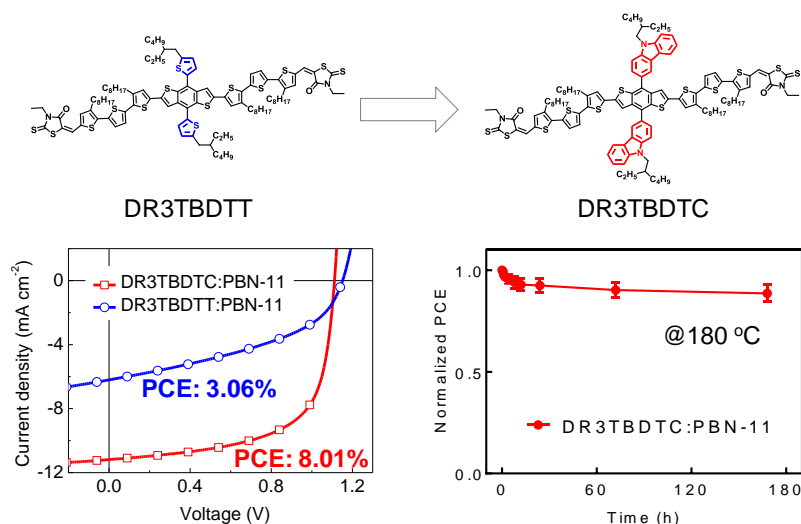
13. Efficient and thermally stable organic solar cells based on small molecule donor and polymer acceptor

Zijian Zhang, Junhui Miao, Zicheng Ding*, Bin Kan, Baojun Lin, Xiangjian Wan, Wei Ma*, Yongsheng Chen*, Xiaojing Long, Chuandong Dou, Jidong Zhang, Jun Liu*, Lixiang Wang
 NAT COMMUN, 10, 3271, 2019.

有机太阳能电池 (OSC) 具有低成本、柔性和重量轻等优点，近年来受到学术界和产业界的广泛关注。目前，单节和叠层 OSC 的能量转换效率 (PCE) 分别可达 16% 和 17.3%，可基本满足商业化生产的要求。然而，OSC 的长期稳定性仍然不能有效解决，不利于其实际应用。基于小分子给体/高分子受体的 OSC 具有较好的形貌热稳定性，但由于缺少合适的高分子受体材料和较差的活性层形貌，目前该类电池器件较低，最高 PCE 不到 6%。

在前期工作中，我们开发出一个基于硼氮配位键 (B←N) 的新型缺电子单元，双硼氮桥联吡啶 (BNBP)，并使用该单元发展出一系列高分子电子受体材料，用于全高分子太阳能电池，

可实现较高的开路电压。在这部分工作中，我们将新型的 BNPB 高分子受体用于发展小分子给体/高分子受体型有机太阳能电池。我们基于经典小分子给体 DR3TBDTT 的共轭骨架，利用大体积咔唑侧基取代小体积噻吩侧基，开发出具有较弱 π - π 相互作用的小分子给体 DR3TBDTC，其分子结构如图：



结果表明，与基于 BNPB 单元的高分子受体 PBN-11 共混时，DR3TBDTT 会形成几十纳米的大尺寸聚集体，而 DR3TBDTC 则可形成十纳米左右的小尺寸聚集体，极大的改善了激子解离和电荷传输，使得器件的 PCE 从 3.06% 提升至 8.01%。此外，我们还发现基于 DR3TBDTC: PBN-11 的活性层具有优异的形貌热稳定性，在 180 oC 连续退火 7 天，形貌未发生明显变化，基于相应活性层的器件 PCE 仅下降 11%。

14. Heteroaryl backbone strategy in bisphosphine monoxide palladium-catalyzed ethylene polymerization and copolymerization with polar monomers

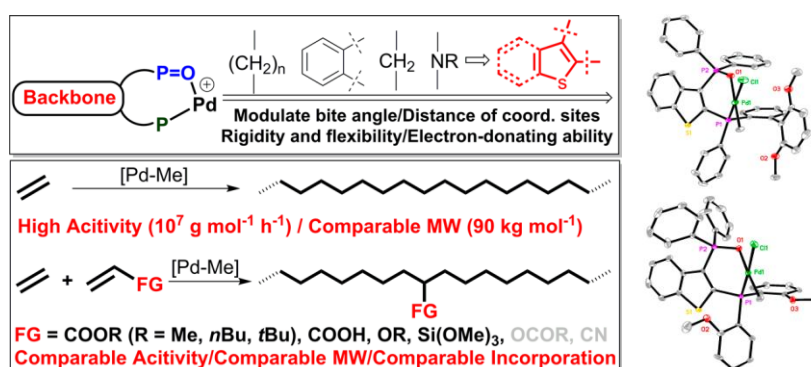
Junhao Ye, Hongliang Mu*, Zhen Wang*, Zhongbao Jian*

ORGANOMETALLICS, 38(15), 2990-2997, 2019

聚烯烃的非极性特征造成其可印刷性、粘附性以及与其它材料的相容性较差，使其应用受到了限制。向其中引入非常少量的极性官能团即可大大改善其性能。后过渡金属催化剂为可控制备功能化聚烯烃提供了最为直接有效的方法。这种方法中最为关键的一环就是催化剂的选择。当前研究最多的是含有 α -二亚胺和膦磺酸配体的两类钯催化剂。Nozaki 等利用膦磺酸配体强/弱电子给体结合的特征设计了新一代双膦单氧(BPMO)阳离子钯催化剂，可实现乙烯同宽范围的极性单体共聚。世界各地研究人员后续也对这一体系进行了优化，发明了一系列十分高效的新催化剂。但总体上来说，这个体系还有很大的潜力可以挖掘。当前对于催化

剂体系(包括 BPMO 钯体系)的优化多着眼于对配位上取代基位阻和电子效应的改变, 依赖于设计复杂的膦取代基团, 对于骨架影响的研究较少。实际上, 配体骨架对配合物的咬角、配体柔性、配位点间的距离以及配体给电子能力都有着深刻的影响, 可以此有效调节催化剂的活性与选择性。

BPM-Pd 催化剂体系在当前已有研究中主要基于苯环和杂原子桥联基团, 优化的空间受限。简忠保课题组利用芳杂环骨架易于进行配体修饰的特点创新性地设计了一系列基于(苯并)噻吩骨架的 BPMO-Pd 催化剂。在硼钠盐的存在下, 这些配合物对乙烯聚合表现出高达 $10^7 \text{ g mol}^{-1} \text{ h}^{-1}$ 的催化活性, 得到中到高分子量($M_n = 90000$)的线性聚乙烯。有意思的是, 在本工作当中氧膦基团均为 $-(\text{O})\text{PPh}_2$, 而此前的 BPMO 催化剂在使用这一氧膦基团时表现出极低的活性, 这显示出配体骨架的重要作用。这些催化剂还能够引发乙烯与各种大宗商用极性单体, 如丙烯酸酯, 丙烯酸和乙烯基丁基醚等共聚, 制备线性功能化聚烯烃, 催化活性以及所得共聚物分子量和共聚单体插入率与最优的原型 BPMO-Pd 催化剂相当。



该工作提供了新的催化剂设计策略, 利用芳杂环配体骨架的不对称性, 可方便地衍生出一些新的催化剂, 配合已有各种催化剂修饰理念, 将为未来高效烯烃聚合催化剂的设计创造更多新的机会。

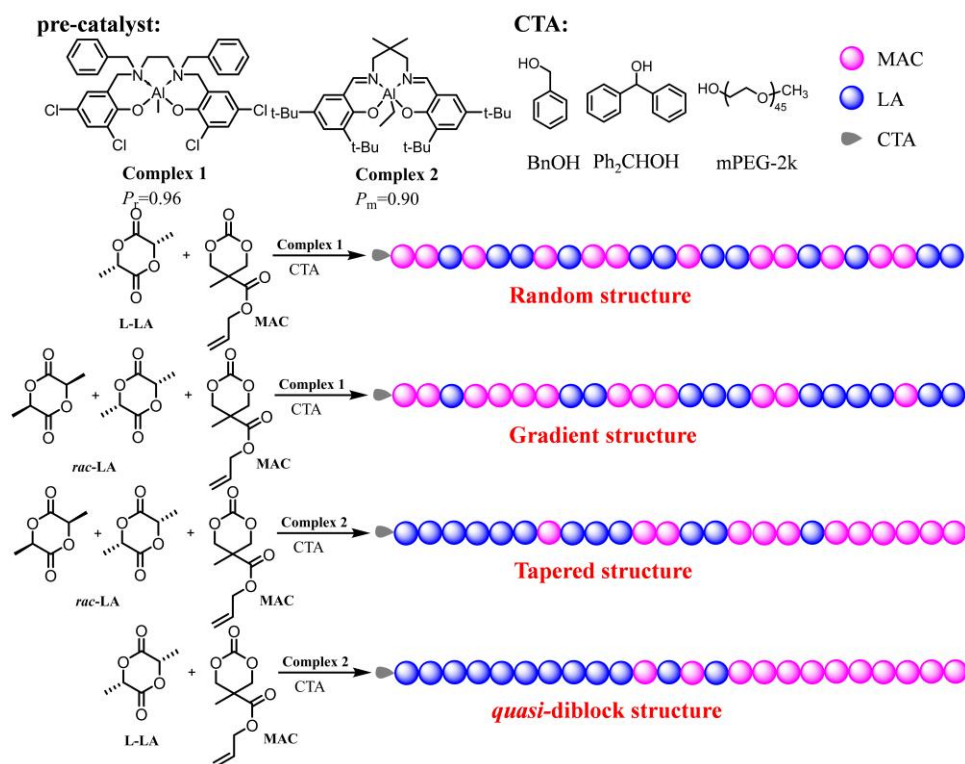
15. Sequence controlled copolymerization of lactide and a functional cyclic carbonate using stereoselective aluminum catalysts

Xiufang Hua, Xinli Liu*, Dongmei Cui*

POLYM CHEM-UK, 10(29), 4042-4048, 2019.

聚丙交酯 (PLA) 是来源于可再生资源, 具有良好的生物相容性和生物可降解性的聚合物, 广泛用于包装材料、医用缝合线、药物控释体系等方面。为了克服 PLA 侧链缺乏可官能化基团的不足, 本课题组最近发现高杂同稀土配合物可以催化丙交酯与各种功能化碳酸酯序

列可控共聚合。众多催化外消旋丙交酯（rac-LA）开环聚合的配合物中包括杂同选择性催化剂和全同选择性催化剂，其中典型代表是金属铝的配合物。这里我们详细研究了立体选择性铝催化剂催化丙交酯与一种功能化碳酸酯（MAC）的共聚合，通过选择不同的催化剂与单体的组合可以调控所得共聚物的微观结构，如下图所示：



Polymer Chemistry, 10, 4042-4048, 2019

首先我们使用杂同铝配合物与醇组成的催化体系，根据动力学试验发现当催化L-LA与MAC共聚时得到无规共聚物，当催化rac-LA与MAC共聚时可得到梯度共聚物。通过Fineman-Ross方程计算共聚单体的竞聚率与动力学实验结果一致， $r_{L-LA}/r_{MAC} = 0.217/0.578$ ， $r_{rac-LA}/r_{MAC} = 0.584/2.478$ 。杂同选择性催化剂1不利于光学纯的L-LA连续插入，而L-LA的配位能力又强于碳酸酯，所以L-LA与MAC得到无规序列的共聚物。而1对rac-LA的聚合活性要远低于胺基桥连的双酚类铝配合物，使得配位能力较弱的MAC依然能够先于rac-LA聚合，最终得到梯度序列的共聚物。

当我们使用全同选择性催化剂2催化丙交酯与碳酸酯共聚时，动力学实验和竞聚率结果表明分别得到了锥形共聚物（ $r_{rac-LA}/r_{MAC} = 1.619/0.283$ ）和近似两嵌段的共聚物（ $r_{L-LA}/r_{MAC} = 2.035/0.112$ ）。由于2催化LA聚合是链末端控制机理，即rac-LA的聚合速率要慢于L-LA，所以MAC与rac-LA共聚时更容易插入，最终得到锥形序列共聚物；而MAC与L-LA共聚时得到近似两嵌段序列共聚物。

至此我们开创了一种使用立体选择性催化剂催化丙交酯与功能化碳酸酯进行序列可控共聚合从而方便地调控一种可降解共聚物序列的新方法。

二、学术交流

高分子科学系列讲座

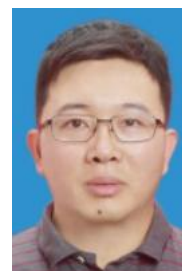
☞ PSL LAB300-PS2019-15

报告题目：柠檬酸基生物材料

报告人：郭金山 教授

报告人单位：南方医科大学基础医学院

报告时间：2019 年 7 月 2 日（星期二）上午 9:00



报告内容：柠檬酸基生物材料的开发及其在组织工程领域的应用。天然来源的柠檬酸是三羧酸循环的重要中间体，人体中 90%的柠檬酸富集于骨组织中。柠檬酸基的生物材料化学合成简单，性能可调范围宽，展现了良好的生物相容性和生物活性，尤其能调控骨骼矿化和促进干细胞成骨分化，在骨修复领域有突出的应用前景。报告人此次回到母校，希望利用这个机会跟长春应化所同行朋友探讨交流本领域的研发动态和未来研发趋势，探索合作机会。

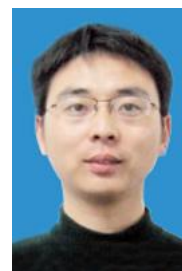
☞ PSLA B312-PS2019-27

报告题目：通过固体核磁理解晶体结构中的分子运动

报告人：姚叶锋 教授

报告人单位：华东师范大学

报告时间：2019 年 8 月 26 日（星期四）上午 9:00



报告内容：固体核磁共振技术是研究各类材料中微观分子运动的有效方法。报告将对一些晶体材料（包括，小分子无机晶体，高分子晶体）中存在的分子运动进行讨论。主要包括：1、晶体结构中分子运动的类型、模式和时间尺度的核磁观测；2、观测和理解高分子晶体中不同尺度分子运动的关联性；在此基础上，报告将进一步探讨晶格结构中分子运动和材料性能的相关性。

学术交流

☉ 长春应化所-西安交通大学双边高分子化学学术研讨会在长春圆满召开

长春应化所-西安交通大学双边高分子化学学术研讨会于2019年8月22-24日在长春圆满召开。本次会议由中国科学院长春应用化学研究所高分子物理与化学国家重点实验室主办，由中国科学院长春应用化学研究所刘俊研究员和西安交通大学马伟教授共同主持。参会代表总计50余人，其中西安交通大学参会代表14人。

本次会议安排了16个口头报告（其中高分子科学系列报告11个）。参会人员围绕着高分子太阳能电池器件制备与活性层形貌调控这一学术主题进行了深入的研讨和交流，报道了最新学术思想和研究成果，共同探讨了相关领域的发展趋势、热点、难点及科学问题。这次高质量的双边学术研讨会加强了长春应化所高分子科研工作者与国内同行的学术交流，促进了长春应化所高分子科学的发展，同时为两个单位从事高分子科学领域研究的科技工作者提供了一个重要的学术交流平台。



西安交通大学参会代表于长春应化所合影