Advances in Material Chemistry 材料化学前沿, 2026, 14(4), 476-489
Published Online October 2026 in Hans. https://www.hanspub.org/journal/amc
https://doi.org/10.12677/amc.2026.144044

柱芳烃荧光体系：构筑策略、激发态调控与功能应用

周桥来

浙江师范大学化学与材料科学学院，浙江 金华

收稿日期：2026年9月30日；录用日期：2026年10月23日；发布日期：2026年10月30日

摘　要

柱芳烃(Pillararene)是一类具有刚性柱状结构、富电子空腔和易于功能化环缘的大环主体分子，在分子识别、超分子组装和荧光调控等方面具有独特优势。本文围绕柱芳烃基荧光体系的研究进展进行综述，主要介绍荧光团共价修饰、主客体组装、聚集诱导发光、人工光捕获以及固态材料构筑等策略，重点讨论柱芳烃的空间预组织、主客体识别和微环境调控对荧光性质的影响，并总结PET、FRET、AIE和ACQ等主要荧光响应机制。在此基础上，进一步介绍柱芳烃荧光体系在离子和小分子检测、传感阵列、生物成像、药物递送、发光材料及光催化等领域的应用。最后，对柱芳烃基荧光体系的发展现状进行总结，并对其在传感、生物应用及光功能材料等方向的发展前景进行展望。

关键词

柱芳烃，荧光传感，主客体化学，超分子组装

Pillararene Fluorescent Systems: Construction Strategies, Excited-State Modulation, and Functional Applications

Qiaolai Zhou

College of Chemistry and Materials Science, Zhejiang Normal University, Jinhua Zhejiang

Received: September 30, 2026; accepted: October 23, 2026; published: October 30, 2026

Abstract

Pillararenes are a class of macrocyclic host molecules featuring rigid pillar-shaped structures,

文章引用: 周桥来. 柱芳烃荧光体系: 构筑策略、激发态调控与功能应用[J]. 材料化学前沿, 2026, 14(4): 476-489.
DOI: 10.12677/amc.2026.144044

electron-rich cavities, and readily functionalized rims. Owing to these structural characteristics, pillararenes have attracted considerable attention in molecular recognition, supramolecular assembly, and fluorescence regulation. This review summarizes recent advances in pillararene-based fluorescent systems, focusing on major construction strategies, including covalent modification with fluorophores, host-guest assembly, aggregation-induced emission, artificial light harvesting, and solid-state materials. The effects of spatial preorganization, host-guest recognition, and local microenvironment regulation on the fluorescence properties of these systems are discussed, together with the major fluorescence response mechanisms, including photoinduced electron transfer (PET), fluorescence resonance energy transfer (FRET), aggregation-induced emission (AIE), and aggregation-caused quenching (ACQ). Their applications in ion and small-molecule sensing, sensor arrays, bioimaging, drug delivery, luminescent materials, and photocatalysis are also summarized. Finally, the current development of pillararene-based fluorescent systems is summarized, and their prospects in sensing, biomedical applications, and photofunctional materials are discussed.

Keywords

Pillararene, Fluorescence Sensing, Host-Guest Chemistry, Supramolecular Assembly

Copyright © 2026 by author(s) and Hans Publishers Inc.
This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).
http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/
Open Access

1. 引言

2008 年，Ogoshi 等首次合成并报道了由对位亚甲基桥连、具有高度对称柱状构型的柱[5]芳烃，并证明其能够与二烷基紫精和烷基吡啶鎓类客体形成 1:1 包结络合物，由此奠定了柱芳烃主客体化学的基本框架[1]。随后，合成方法的优化、选择性官能化策略的建立以及水溶性柱芳烃的发展，显著拓展了该类大环主体的结构类型与应用范围[2]-[4]。与冠醚、环糊精、杯芳烃和葫芦脲等经典大环相比，柱芳烃的结构优势并不仅在于提供了另一类分子空腔，更在于其由对位亚甲基连接的芳香单元围成规整且富电子的空腔，同时两个环缘可进行多位点、选择性或非对称功能化[5] [6]。这些特点使分子识别、发色团空间排列与多价超分子组装能够在纳米尺度上协同发生。

荧光技术具有灵敏度高、响应快速、适用于成像且易于器件化等优势，是将超分子识别转化为可观测信号的重要手段[7]。早期柱芳烃荧光研究主要采用将识别主体与荧光团共价连接的分子探针策略；随着主客体包结、指示剂置换、超分子聚合及聚集诱导发光等研究方向的发展，柱芳烃逐渐由被动的分子识别主体转变为调控发色团间距、激发态过程及聚集形貌的重要节点[8]-[10]。

近年来已有多篇综述围绕柱芳烃的合成化学、主客体性质、单一应用场景展开总结，但专门聚焦柱芳烃荧光体系，将构筑策略、光物理激发态机制、多维度功能应用三者系统耦合梳理的综述仍然有限；尤其缺少对共价修饰、非共价组装、固态杂化平台等不同构筑路径的横向对比，对人工光捕获、圆偏振发光、柱芳烃基 TADF-OLED 等新兴前沿方向的整合评述也有待补充。基于上述背景，本文围绕柱芳烃参与构建的荧光体系，分类阐述各类构筑方式，剖析主客体识别、聚集行为调控荧光信号的光物理本质，梳理该体系在传感、生物诊疗、光功能材料领域的研究进展，并重点讨论柱芳烃在不同体系中的具体作用、现有研究的实际应用以及未来发展方向。

2. 柱芳烃荧光体系的构筑策略

柱芳烃荧光体系的构筑，本质上是对大环主体、发光单元及其他功能组分之间连接关系的设计。按

照荧光团与柱芳烃的结合方式及体系的组织层级，可将常见构筑策略概括为荧光团共价修饰、主客体组装、AIE (Aggregation-Induced Emission)与超分子聚合、人工光捕获以及固态固定化与杂化平台五类。不同策略之间并非相互排斥，同一体系往往同时包含共价修饰、主客体识别和聚集组装，但其主要设计逻辑仍可根据荧光团在体系中的引入方式加以区分。

2.1. 荧光团共价修饰

将荧光团(如芘、8-羟基喹啉等)共价修饰于大环分子骨架上，可以通过大环的刚性几何限域效应，精确调控荧光团在三维空间中的聚集状态与相对取向。这种空间上的预组织既可以促进荧光团间的作用以开发新型光学材料，也能构建局部浓度极高的协同配位口袋以实现对特定离子的超灵敏荧光传感。2015年，Fang 等人报道了一种基于非对称柱[5]芳烃骨架的多齿协同发光传感器(图 1(a)) [11]。该工作设计并合成了一种非对称的柱[5]芳烃衍生物，利用“点击化学”将多个含有三唑环和 8-羟基喹啉衍生的 8-喹啉氧基侧链密集接枝在大环的同一侧，成功实现了 Th^{4+}的检测。2021 年，Peng 等人报道了一种基于大环骨架预组织空间排列的“冠状”芘修饰柱[5]芳烃超分子发光体系(图 1(b)) [12]。借助柱[5]芳烃特有的刚性多边形三维构型，该分子将多个芘基团在空间上强制拉近，形成高度受限且密集的环状“冠状”空间几何排列。这种特殊的近程立体预组织促使相邻的芘单元在空间上紧密接触并发生强烈的 π-π 相互作用，从而在光激发下产生极强且稳定的分子内激基缔合物发射。基于芘基团预组织产生的分子内激基缔合物发射，该体系在 PVP 凝胶中通过光照诱导光解及发射转换，实现荧光图案化和信息记录。

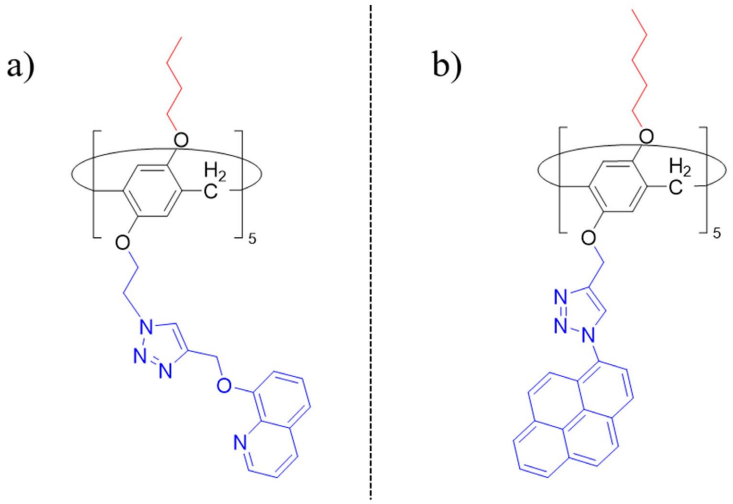


Figure 1. (a) Multidentate cooperative fluorescent sensor based on a non-symmetric pillar[5]arene scaffold [11]. (b) Pyrene-tiaraed pillar[5]arene supramolecular luminescent system driven by macrocyclic pre-organized spatial arrangement [12]
图 1. (a) 非对称柱[5]芳烃骨架的多齿协同发光传感器[11]。(b) 基于大环骨架预组织空间排列的“冠状”芘修饰柱[5]芳烃超分子发光体系[12]

2.2. 主客体作用调控荧光

与共价修饰相比，主客体策略通过非共价方式将柱芳烃与发光客体组合，具有更强的模块化特征。荧光客体通常带有与空腔匹配的吡啶鎓[13]、铵盐、氰基或疏水链段。其中，客体端基负责识别，染料部分则保留在空腔入口附近或组装体表面。包结可以改变染料的构象自由度、局部极性、溶剂暴露程度及聚集状态[14]，从而引起荧光增强、猝灭或峰位变化。通过分别更换主体、客体或竞争分析物，往往可以调节体系的响应对象，而不必重新合成完整的共价探针。荧光指示剂置换分析是这一策略中最具代表性

的形式。主体首先与指示剂形成具有特定发光状态的复合物，目标物加入后，通过竞争结合改变指示剂的结合比例和微环境，由此产生光谱响应。2021 年，Duan 等人报道了一种基于全羧基修饰的柱[6]芳烃大环主体的荧光指示剂置换分析方法[15]，成功实现了对咖啡因的高效、高灵敏传感检测。构建的 WP6 与番红 T 的指示剂置换体系，在水相中实现咖啡因识别，并考察了其相对茶碱和可可碱的选择性(图 2)。



Figure 2. The system composed of per-carboxylato-pillar[6]arene (WP6) and safranine T (ST) [15]
图 2. 全羧基修饰的柱[6]芳烃(WP6)和番红 T(ST)体系[15]

主客体组装策略依靠非共价相互作用实现大环与荧光客体的结合，优势显著。其仅靠更换客体分子即可实现传感对象切换，规避了复杂合成。但该体系高度依赖主客体匹配度，在竞争客体存在的复杂环境中，包结平衡易被破坏，造成荧光信号失真。这也是指示剂置换类传感走向实际应用时需要重点解决的问题。

2.3. 聚集诱导发光与超分子聚合

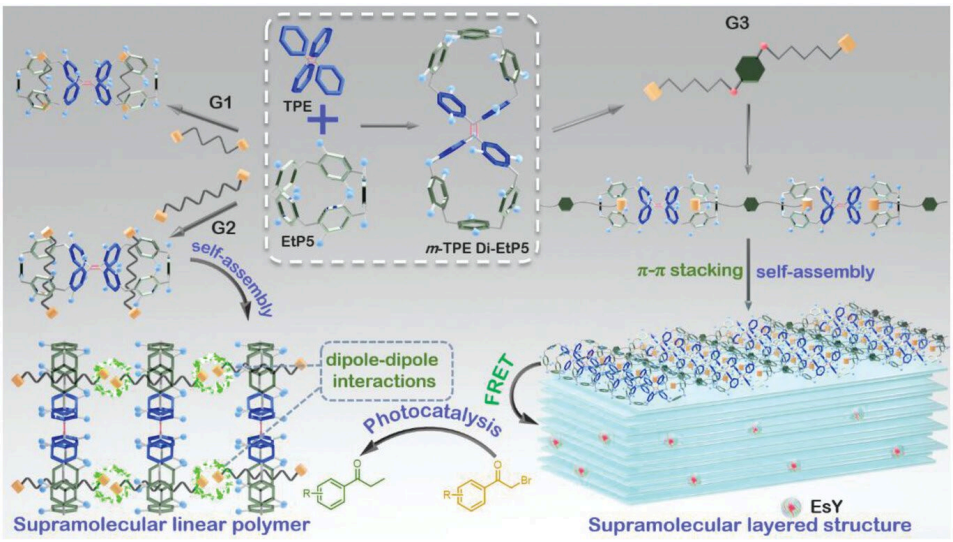


Figure 3. (a) The m-TPE Di-EtP5 supramolecular system. (b) Proposed mechanism for the 2-bromo-1-phenylethanone dehalogenation reaction mediated by m-TPE Di-EtP5 ⊃ G3-EsY as a photocatalyst [16]
图 3. (a) m-TPE Di-EtP5 体系。(b) 以 m-TPE Di-EtP5 ⊃ G3-EsY 作为光催化剂介导的 2-溴-1-苯乙酮脱卤反应的推测机理[16]

聚集诱导发光(Aggregation-Induced Emission, AIE)为解决平面染料聚集猝灭提供了另一种思路。2023

年，胡晓玉课题组报道了一种新型的荧光双柱[5]芳烃主体分子，并成功实现了超分子组装体的可控形貌构筑及其在高效光催化领域的应用(图 3) [16]。与传统的单体大环结构不同，该工作设计并合成了一种由特定荧光/共轭桥连基团共价连接两个柱[5]芳烃大环而成的“双体”超分子主体。这种独特的设计使得该分子不仅兼具本征发光特性，还拥有两个在空间上被刚性固定的富电子识别空腔。该工作以四苯乙烯连接的双柱[5]芳烃为主体，通过选择不同结构的二腈客体调控组装，获得穿套复合物、线性或层状超分子聚合物。其中，G3 组装体负载曙红 Y 后用于可见光驱动的脱卤反应。实验表明，该高度预组织的超分子组装体在光催化反应中展现出了远超游离单体的高效催化活性与优异的可回收性。该体系表现出了典型的 AIE 行为。

柱芳烃超分子聚合物的发光体系是近年来极具热门的研究前沿。这类体系将大环分子的“主客体非共价识别”与荧光分子的“光物理特性”完美结合，通过宏观组装形貌的改变来调控微观发光。超分子聚合的荧光响应可能来源于 AIE，也可能来自交联导致的局部浓度升高、激基缔合物形成或能量迁移。已有体系分别利用组装诱导发光实现 Hg^{2+}检测和去除(图 4(a)) [17]、Fe^{3+}/F^{-}连续响应与逻辑门输出(图 4(b)) [18]，也有未额外引入传统共轭发色团的柱[5]芳烃超分子聚合物表现出蓝色发光(图 4(c)) [19]。这种策略可以利用组装形貌的改变调控发光输出，可同时实现检测、吸附去除等多重功能。该体系的核心优势在于组装带来的信号放大效应。但超分子聚合物的聚集状态对 pH、温度、溶剂、浓度高度敏感，环境微小波动就会改变组装行为，给检测体系的稳定性与重现性带来挑战。

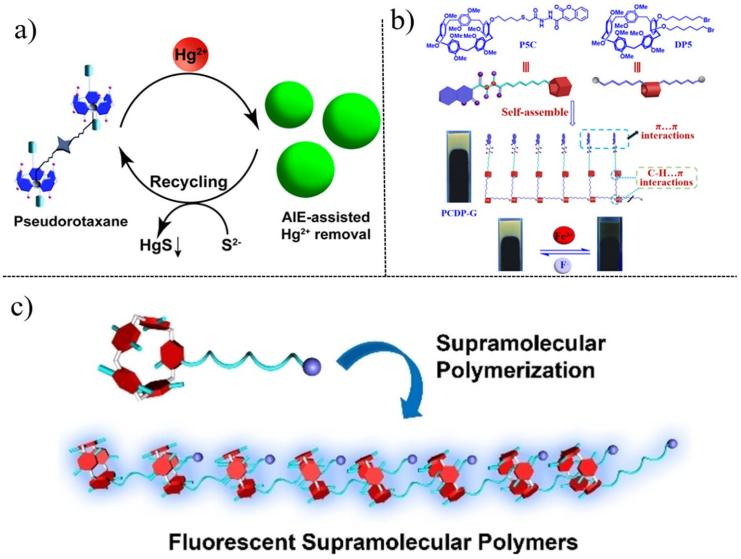


Figure 4. (a) Assembly-induced emission for the simultaneous detection and removal of Hg^{2+} [17]. (b) Sequential response to Fe^{3+}/F^{-} and logic gate outputs [18]. (c) pillar[5]arene-based supramolecular polymers without additional conventional chromophores [19]

图 4. (a) 组装诱导发光实现 Hg^{2+}检测和去除[17]。(b) Fe^{3+}/F^{-}连续响应与逻辑门输出[18]。(c) 未额外引入传统共轭发色团的柱[5]芳烃超分子聚合物表现出蓝色发光[19]

2.4. 人工光捕获与级联能量转移

柱芳烃人工光捕获体系通常先通过主客体作用和疏水组装构筑含有多个供体的纳米聚集体，再以较低比例引入受体染料。聚集体提高供体的局部浓度和光吸收能力，同时将供体与受体维持在 Förster 共振能量转移所需的距离范围内。与简单混合相比，这种构筑方式能够调节供受体比例，并通过竞争客体、pH 或其他刺激改变组装状态和能量传递过程。2018 年，王乐勇团队报道了一种基于柱芳烃超分子自组

装的纯水相高效人工捕光体系，该体系表现出极高的天线效应(图 5) [20]。在这个高度预组织的纳米空间内，成百上千的供体分子紧紧包围着少数的受体分子，实现了极其高效的非辐射能量转移。

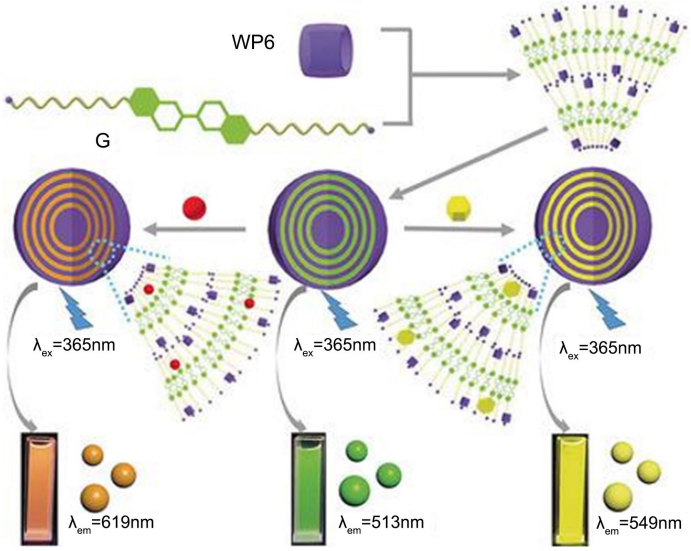


Figure 5. An artificial light-harvesting system in aqueous media was fabricated by co-assembling a water-soluble pillar[6]arene, a salicylaldehyde azine derivative with AIE characteristics, and Nile Red or Eosin Y [20]
图 5. 水溶性柱[6]芳烃、具有 AIE 性质的水杨醛连氮衍生物以及尼罗红或曙红 Y 构筑了水相人工光捕获体系[20]

2.5. 固态、界面与杂化发光材料

将柱芳烃固定于薄膜、纸基或多孔材料中，可减少主体和染料流失，并将溶液中的分子识别转化为可重复的固态光学信号。2019 年，Hu 等人报道了一种基于柱[5]芳烃功能化纸基材料的荧光传感器(图 6(a)) [21]，成功实现了水溶液中剧毒氰化物的高效、便携式检测。该工作将超分子大环的主客体识别能力与低成本、多孔的纤维素纸基底深度融合。2021 年，Feng 等人报道了一种基于柱[5]芳烃薄膜的人工荧光传感器，成功实现了对化学性质极其惰性的直链烷烃蒸气的高效荧光识别与双模式可视化检测(图 6(b)) [22]。该工作独辟蹊径，抛弃了化学键合的思路，转而利用柱[5]芳烃本征的聚集诱导发光性质以及纯粹的空间物理几何匹配，在固态薄膜水平上实现了对烷烃蒸气的敏锐捕获。同年，Zhai 等人报道了一种基于柱[5]芳烃纳米薄膜的高性能荧光传感薄膜构筑策略与概念验证研究(图 6(c)) [23]。该工作突破了传统荧光传感薄膜依赖于对“发光分子本身进行繁琐结构修饰”的常规思路，创新性地开发了一种自支撑、厚度可调、具有高度均一性与多孔结构的柱[5]芳烃纳米薄膜，将其直接作为功能化“基底”来负载商用或常规荧光探针。2023 年，浙江大学黄飞鹤课题组报道了一种将大环柱芳烃精准嵌入金属有机框架(MOFs)的突破性策略，成功构建了兼具动态超分子识别与高效选择性分离性能的 Pillararene-MOF 复合多孔材料(图 6(d)) [24]。该研究通过将柱芳烃作为功能单元共价或配位引入 MOF 骨架中，在杂化框架构筑的相关进展领域展现出巨大潜力。不过固态体系也存在固有短板即负载之后主客体结合动力学变慢，部分薄膜材料循环使用性能不足等问题。将大环高效、均匀引入多孔框架，同时保留柱芳烃本征主客体识别能力，仍是材料制备上的一大挑战。

总体而言，共价修饰强调分子结构和发色团排列的可控性，主客体策略突出模块化与动态交换，超分子聚合和光捕获体系进一步利用多价组装建立协同发光与能量迁移，而固态固定化则面向信号稳定性和器件化。

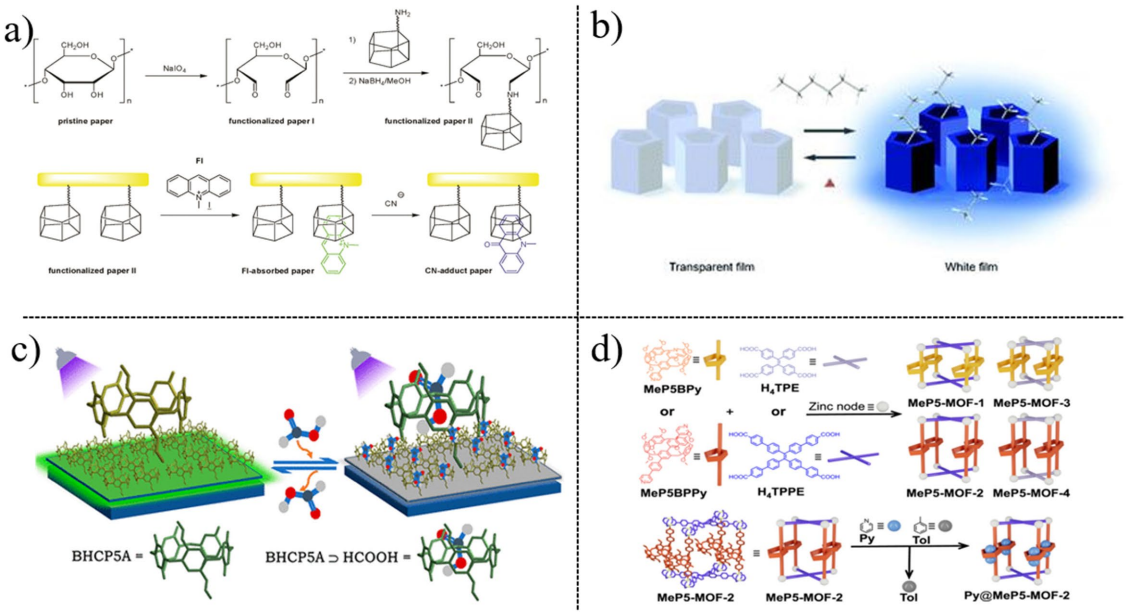


Figure 6. (a) Fluorescent sensor based on pillar[5]arene-functionalized paper-based materials [21]. (b) Transparent films formed by difunctionalized DBP[5] encapsulate n-hexane via host-guest interactions [22]. (c) Self-supporting, uniform, and thickness-tunable pillar[5]arene nanofilms [23]. (d) Pillararene-MOF composite porous materials [24]
图 6. (a) 基于柱[5]芳烃功能化纸基材料的荧光传感器[21]。(b) 二官能化 DBP[5]形成的透明薄膜通过主客体作用包结正己烷[22]。(c) 自支撑、均匀且厚度可调的柱[5]芳烃纳米薄膜[23]。(d) 柱芳烃–金属有机框架复合多孔材料[24]

3. 荧光响应机制

柱芳烃荧光体系的信号变化通常经历两个阶段：首先是分析物结合、主客体交换或组装结构改变，随后这些结构变化影响激发态的辐射与非辐射衰减过程。因此，主客体作用、配位和聚集属于信号产生的结构基础，PET、ICT、能量转移及激发态复合物形成才是直接影响发光的光物理过程。柱芳烃环缘的离子结合、质子化或包结可改变给受体强度，引起蓝移或红移。

3.1. 光诱导电子转移与分子内电荷转移

光诱导电子转移(Photoinduced Electron Transfer, PET)通常发生在电子给体与激发态荧光团之间。未结合状态下，电子转移为激发态提供非辐射衰减通道，使荧光减弱；金属配位、质子化或主客体结合改变给体的氧化还原性质、空间距离或取向后，PET 可能受到抑制，从而产生荧光增强。柱芳烃体系中的 PET 并不限于传统的“识别基团–连接臂–荧光团”结构：富电子的柱芳烃骨架可以作为电子给体，主客体组装也可能使原本分离的给体和受体建立分子间 PET 通道。ICT (Intramolecular Charge Transfer)发生于同一共轭体系内电子给体到受体的电荷重新分布，常表现为明显的吸收或发射峰位变化，并对溶剂极性敏感。

3.2. FRET、Dexter 能量转移与再吸收

FRET (Fluorescence Resonance Energy Transfer)是供体与受体之间的长程偶极–偶极能量转移，在 Förster 模型适用条件下，能量转移速率与供受体距离的负六次方成正比，转移效率为 $E = 1/[1 + (r/R_0)^6]$。通常在 1~10 nm 尺度有效。柱芳烃组装能够把供体和受体固定在此距离范围内，并通过多供体对少量受体产生天线效应。Dexter 能量转移(Dexter Excitation Transfer, DET)依赖供受体轨道重叠和电子交换，作用距离通常短于 FRET，常见于紧密堆积的固态体系或三重态能量传递。虽然柱芳烃材料中经常观察到 π-

π 堆积和紧密组装，但这两类现象并不能直接证明 Dexter 转移，后者通常涉及三线态能级过程，需结合瞬态光谱等证据综合判断。再吸收则属于辐射过程，即受体吸收供体已经发出的光子，并不要求供受体处于纳米尺度近邻，通常也不会改变供体的本征激发态寿命。再吸收程度容易受到样品浓度、光程和测量几何的影响。

3.3. AIE 和 ACQ

AIE 常用限制分子内运动解释，包括限制芳环转动和分子振动。柱芳烃的刚性空腔、主客体穿套和多点交联均可提高局部刚性，减少非辐射衰减。ACQ (Aggregation-Caused Quenching)常见于平面芳香染料，紧密聚集、堆积导致激发态能量通过非辐射途径耗散，降低发光效率。柱芳烃可通过空间隔离降低 ACQ，也可能因多臂修饰提高局部染料密度而加重 ACQ。

3.4. 静态/动态猝灭与内滤效应

静态猝灭来自基态非发光复合物，理想静态猝灭中，非发光基态复合物的形成使荧光强度降低，而仍参与发光的游离荧光分子的寿命通常不变，并可能伴随吸收光谱变化。动态猝灭来自激发态与猝灭剂碰撞，荧光寿命和强度同步下降。Stern-Volmer 曲线在超分子体系中经常弯曲，因为静态与动态猝灭、多个位点和聚集同时存在。若分析物在激发或发射波段有强吸收，内滤效应也会造成表观猝灭。

4. 功能应用

4.1. 离子检测

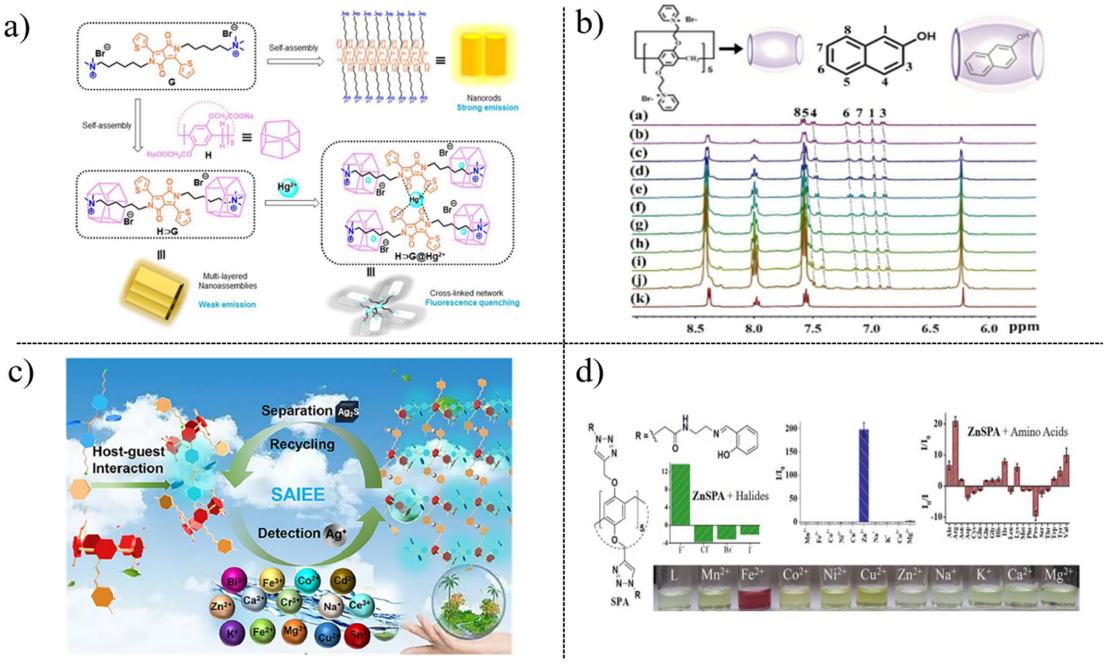


Figure 7. (a) Water-soluble fluorescent pillar[5]arene self-assembly system for Hg^{2+} detection [25]. (b) 1:1 inclusion complex formed between water-soluble pyridyl-functionalized pillar[5]arene(PyP5)and 2-naphthol [26]. (c) Supramolecular fluorescent assembly system based on "leggero pillar[5]arene" [27]. (d) Fluorescent pillar[5]arene receptor (SPA) with multiple binding sites [28]

图 7. (a) 水溶性荧光柱[5]芳烃自组装体系实现 Hg^{2+}检测[25]。(b) 水溶性吡啶基柱[5]芳烃 PyP5 和 2-萘酚形成 1:1 包结复合物[26]。(c) 基于"轻型柱[5]芳烃"的超分子荧光组装体系[27]。(d) 具有多重结合位点的柱[5]芳烃荧光受体 SPA [28]

金属离子是柱芳烃荧光传感中研究较早、体系较为丰富的一类对象。常见检测离子有 Fe^{3+}、Hg^{2+}、Cu^{2+}、Zn^{2+}、Ag^{+}以及 Th^{4+}。其选择性通常来自环缘 N、O 或 S 供体与金属离子的配位，而柱芳烃骨架主要承担多位点预组织、改善水溶性或调节荧光团空间构象的作用。2022 年，Cao 等人报道了一种基于水溶性荧光柱[5]芳烃超分子自组装体的“绿色、高效”水相重金属检测与去除策略(图 7(a)) [25]。该体系能够在完全不使用有害有机溶剂的绿色条件下，实现对水体中痕量 Hg^{2+}的灵敏荧光响应与高效原位沉淀捕获。同年，Zhu 等人报道了一种基于水溶性柱[5]芳烃构筑的超分子荧光探针，成功实现了水溶液中 CO_3^{2-}的高选择性识别(图 7(b)) [26]。该工作进一步拓展了柱芳烃超分子荧光探针在环境与生物阴离子检测领域的应用边界。2025 年，Zhang 等人构建了一种基于“Leggero pillar[5]arene”的超分子荧光组装体系(图 7(c)) [27]，通过 Ag^{+}诱导的配位聚集实现超分子组装诱导增强发光。通过 Ag^{+}诱导配位聚集实现发光增强，并用于 Ag^{+}检测、分离和再生。2026 年，Al-Dharhani 等人报道了一种具有多重结合位点的柱[5]芳烃荧光受体 SPA (图 7(d)) [28]，通过在柱芳烃骨架上引入三唑、酰胺和亚胺等功能基团，该受体实现了对 Zn^{2+}的荧光增强检测和对 Fe^{2+}的比色检测。进一步利用 Zn^{2+}与 SPA 形成的金属配合物 ZnSPA，实现了对 F^{-}及氨基酸的二级识别。该工作为构建多功能柱芳烃超分子荧光传感平台提供了新的设计思路。柱芳烃基荧光传感在各类离子检测中已经展现出优异的选择性和灵敏度，具有良好的应用前景。

4.2. 小分子与传感阵列

生物小分子通常结构相近、浓度跨度大，并处于高盐且含有蛋白质的复杂水相环境。对于此类目标，单一受体对单一分析物的“锁–钥”识别容易受到同系物和基质竞争影响，而柱芳烃多位点识别及可调主客体组装为交叉响应传感提供了更适合的结构基础。在分子传感领域，柱芳烃荧光体系正逐渐由针对单一分析物的“靶向型”检测向多组分差异化识别和传感阵列方向发展。2022 年，Mei 等人报道了一种柱[5]芳烃基双功能荧光探针 CN-DFP5 (图 8) [29]，通过不同主客体作用模式使七种神经递质产生具有特征性的荧光响应，并结合主成分分析实现了多种神经递质的高通量区分，在生物流体、活神经元及组织中均表现出良好的识别能力。该工作证明了柱芳烃能够从传统的单一“主客体识别–荧光响应”模式进一步发展为具有交叉响应特征的分子传感平台。

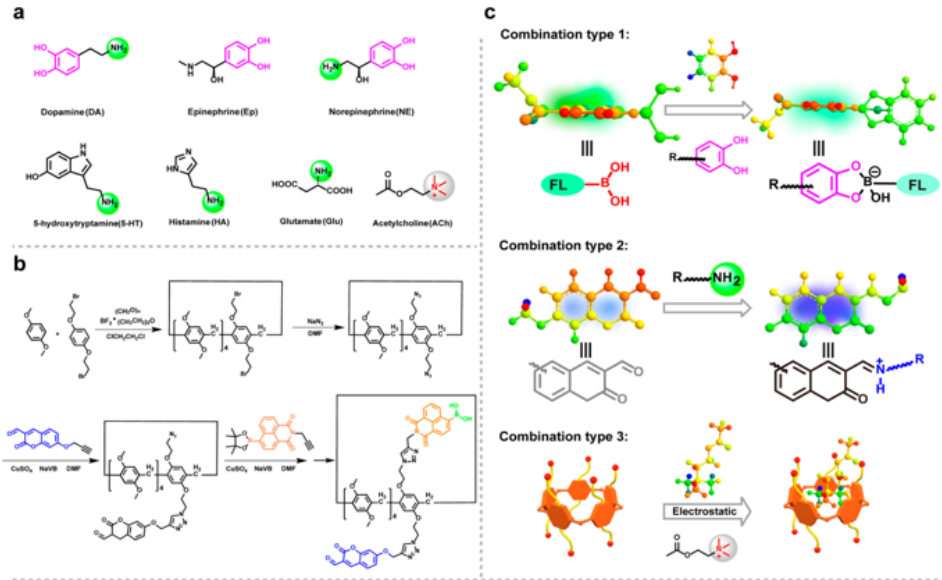


Figure 8. Bifunctional fluorescent pillar[5]arene (CN-DFP5) [29]
图 8. 双功能荧光柱[5]芳烃 CN-DFP5 [29]

4.3. 细胞成像、药物递送与诊疗一体化

水溶性柱芳烃可以与疏水荧光客体或带有识别端基的聚合物形成超分子两亲体，并进一步自组装为胶束、囊泡或纳米粒子。大环包结既可改善染料和药物的水分散性，也能通过竞争客体、酸性环境、还原条件或酶反应触发解组装。2025 年，Wang 等人利用水溶性柱[5]芳烃与荧光探针构建超分子体系，实现了谷胱甘肽(GSH)的选择性检测，并进一步实现 GSH 激活的线粒体靶向活细胞成像[30]。Liu 等人将柱[5]芳烃用于构建超分子纳米药物递送体系，通过主客体作用实现抗肿瘤药物的高效负载与响应释放[31]。2026 年，Liu 等人进一步构建了具有双刺激响应、肿瘤靶向、荧光示踪及化疗功能的柱[5]芳烃超分子纳米平台(图 9) [32]，实现了药物递送过程的可视化监测与肿瘤治疗功能的协同集成，体现了柱芳烃由传统分子识别单元向多功能生物医学平台的发展趋势。

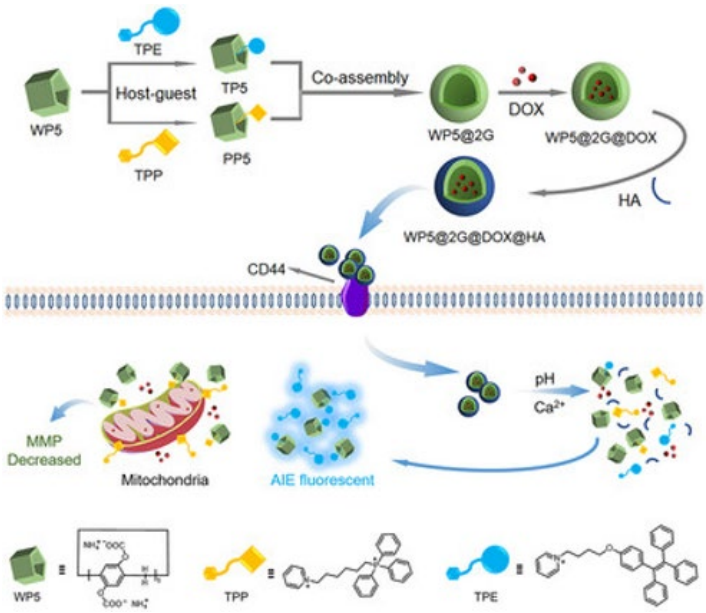


Figure 9. Pillar[5]arene-based dual-stimuli-responsive supramolecular nanoplatform for integrated imaging-guided tracking and targeted chemotherapy [32]
图 9. 基于柱[5]芳烃的双刺激响应型超分子纳米平台及其成像示踪与靶向化疗一体化应用[32]

4.4. 发光材料与光催化

柱芳烃超分子体系在发光材料与光催化领域的应用得到进一步拓展。2026 年，Yao 等人通过将柱[5]芳烃作为超分子组装和能量传递平台，构建了多步级联人工光捕获体系，实现了高效能量转移及光氧化反应(图 10(a)) [33]。柱[5]芳烃荧光体系也逐渐拓展至手性光学和刺激响应发光领域。2025 年，Lu 等人通过两亲性谷氨酸双酰胺(glutamide)衍生物功能化的柱[5]芳烃的层级自组装，构筑了具有环状和类 Möbius 拓扑结构的手性纳米组装体，并实现了圆偏振发光(图 10(b)) [34]；Chen 等人则将三芳胺基团引入平面手性柱[5]芳烃，通过紫外光诱导产生稳定的有机自由基，实现了发光颜色转换及光诱导增强的圆偏振发光，为柱芳烃在刺激响应发光和手性光电材料中的应用提供了新的研究方向(图 10(c)) [35]。此外，柱[5]芳烃还被进一步引入热激活延迟荧光发光分子结构中。2026 年，Ma 等人以柱[5]芳烃为核心骨架，将 NDMAC 型 TADF TADF (Thermally Activated Delayed Fluorescence)发光单元与 mCP 主体材料单元共价接入柱[5]芳烃核心，构建了一系列具有橙红色发光特性的超结构分子，并成功应用于溶液加工型 OLED 器件，表明柱芳烃的应用已由传统的主客体识别和荧光调控进一步拓展至有机电致发光材料领域(图 10(d)) [36]。

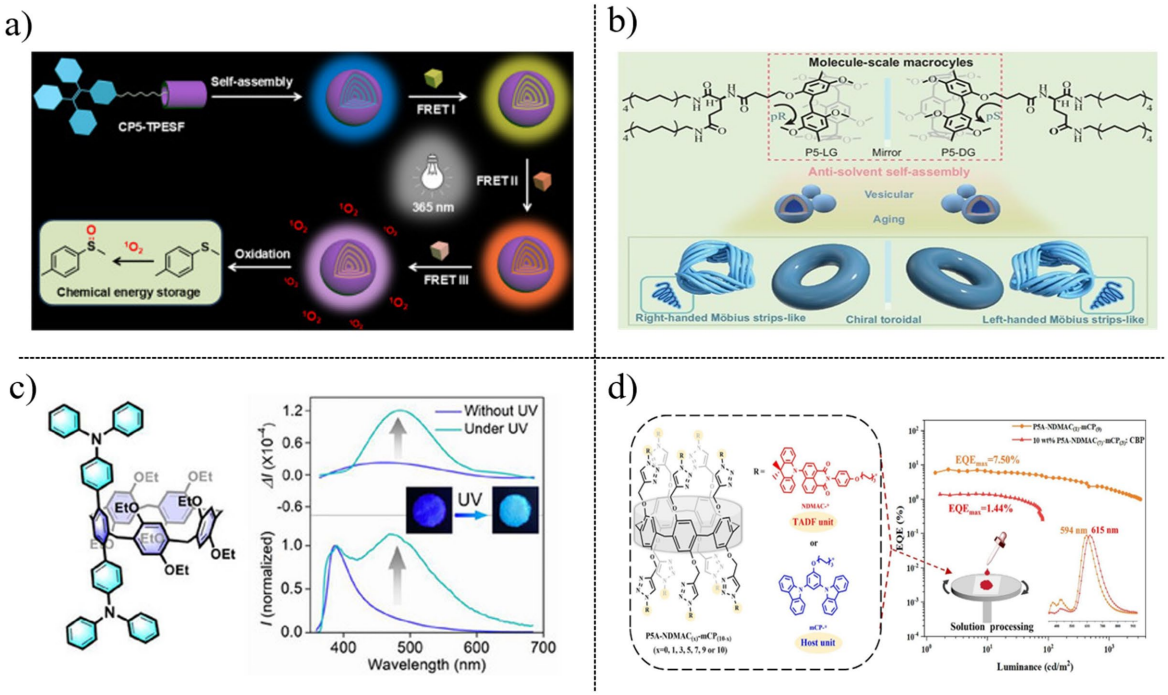


Figure 10. (a) Cationic pillar[5]arene-mediated three-step cascade artificial light-harvesting system and its photocatalytic oxidation process [33]. (b) Pillar[5]arene self-assembled chiral nanorings with Möbius-like structures and their induction of circularly polarized luminescence in achiral luminophores [34]. (c) Photoinduced radical luminescence and enhanced circularly polarized luminescence based on the planar chirality of pillar[5]arene [35]. (d) Structural design of pillar[5]arene-cored TADF luminophores, OLED device fabrication, and their orange-red electroluminescence performance [36]

图 10. (a) 阳离子柱[5]芳烃介导的三步级联人工光捕获体系及其光催化氧化过程[33]。(b) 柱[5]芳烃自组装形成类 Möbius 手性纳米环及其对非手性发光分子的圆偏振发光诱导[34]。(c) 基于柱[5]芳烃平面手性的光诱导自由基发光及圆偏振发光增强[35]。(d) 柱[5]芳烃核心 TADF 发光分子的结构设计、OLED 器件构筑及橙红色电致发光性能[36]

4.5. 柱芳烃荧光体系代表性技术路线比较

前述各节分别阐述了不同构筑策略的代表性体系，但各策略在适用场景、输出形式和核心优势上差异明显。为了更直观地呈现上述策略在实际应用中的定位与差异，本文选取各类策略中具有典型性的技术路线，围绕柱芳烃在其中的功能、主要优势和适合的应用方向进行横向比较(表 1)。

Table 1. Comparison of different technology applications
表 1. 各技术应用对比

技术路线	柱芳烃的主要功能	主要优势	适合应用方向
共价荧光探针	预组织识别位点并固定荧光团	组成明确，便于构效分析	单一分析物检测与机制研究
主客体/指示剂置换	调节染料微环境和竞争结合平衡	模块化、可逆，适合水相	离子和生物小分子的可逆检测
交叉响应阵列	以多种弱选择性作用产生响应指纹	可区分结构相近的多种分析物	神经递质及多组分样品分类
AIE/超分子聚合	多价交联、限制分子运动并放大信号	输出明显，可产生多状态和图案化响应	可视化传感、信息材料与刺激响应
生物超分子组装	改善水分散并整合成像、靶向和递送	功能集成度高，可响应微环境	细胞成像、递送和诊疗一体化
光捕获/光催化	组织供受体距离并提高水相局部浓度	可将光能汇聚与化学转化连接	水相光催化与可调发光材料

5. 总结与展望

综上所述，柱芳烃荧光研究已经从早期的环缘荧光团修饰，发展到主客体可逆调控、AIE 超分子聚合、人工光捕获、固态孔道材料和生物诊疗等多层次体系。凭借其刚性、富电子的对称空腔以及高度可定制的环缘结构，柱芳烃成功将微观尺度的分子识别、纳米尺度的空间预组织与柱芳烃将分子识别和组装结构变化与分子尺度的激发态过程相耦合，进而产生可观测的荧光输出。不同尺寸的大环在应用中展现出差异化优势：柱[5]芳烃的紧凑空腔极度契合线性小分子和多价超分子聚合，而带有水溶性基团的柱[6]芳烃及更大尺寸主体则在容纳大体积荧光染料与复杂生物客体方面表现优异。得益于这种结构与功能的模块化耦合，柱芳烃荧光体系在多重离子/小分子检测、高通量传感阵列、肿瘤诊疗一体化纳米药物以及先进光电材料等前沿领域展现出蓬勃的生命力。然而，该领域在迈向实用化的进程中仍面临实质性挑战。目前的许多传感与发光体系仍局限于理想的实验环境，性能展示与实际需求之间存在一定距离。未来，如何有效克服复杂环境干扰、进一步提升活体成像中的生物相容性，将是柱芳烃超分子发光材料真正走向工业与临床落地的关键突破口。

参考文献

[1] Ogoshi, T., Kanai, S., Fujinami, S., Yamagishi, T. and Nakamoto, Y. (2008) *PARA*-Bridged Symmetrical Pillar[5]arenes: Their Lewis Acid Catalyzed Synthesis and Host-Guest Property. *Journal of the American Chemical Society*, **130**, 5022-5023. https://doi.org/10.1021/ja711260m

[2] Ogoshi, T., Aoki, T., Kitajima, K., Fujinami, S., Yamagishi, T. and Nakamoto, Y. (2010) Facile, Rapid, and High-Yield Synthesis of Pillar[5]arene from Commercially Available Reagents and Its X-Ray Crystal Structure. *The Journal of Organic Chemistry*, **76**, 328-331. https://doi.org/10.1021/jo1020823

[3] Xue, M., Yang, Y., Chi, X., Zhang, Z. and Huang, F. (2012) Pillararenes, a New Class of Macrocycles for Supramolecular Chemistry. *Accounts of Chemical Research*, **45**, 1294-1308. https://doi.org/10.1021/ar2003418

[4] Ogoshi, T., Yamagishi, T.A. and Nakamoto, Y. (2016) Pillar-Shaped Macrocyclic Hosts Pillar[*n*]arenes: New Key Players for Supramolecular Chemistry. *Chemical Reviews*, **116**, 7937-8002. https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.5b00765

[5] Chen, J.F., Lin, Q., Zhang, Y.M., Yao, H. and Wei, T.B. (2017) Pillararene-Based Fluorescent Chemosensors: Recent Advances and Perspectives. *Chemical Communications*, **53**, 13296-13311. https://doi.org/10.1039/c7cc08365c

[6] Chen, J.F., Ding, J.D. and Wei, T.B. (2021) Pillararenes: Fascinating Planar Chiral Macrocyclic Arenes. *Chemical Communications*, **57**, 9029-9039. https://doi.org/10.1039/d1cc03778a

[7] Long, Y.J., Han, X.N., Han, Y. and Chen, C.F. (2025) Recent Advances in Supramolecular Luminescent Materials Based on Macrocyclic Arenes. *Chinese Chemical Letters*, **36**, Article ID: 110600. https://doi.org/10.1016/j.cclet.2024.110600

[8] Zhu, H., Li, Q., Zhu, W. and Huang, F. (2022) Pillararenes as Versatile Building Blocks for Fluorescent Materials. *Accounts of Materials Research*, **3**, 658-668. https://doi.org/10.1021/accountsmr.2c00063

[9] Li, Y., Wen, J., Li, J., Wu, Z., Li, W. and Yang, K. (2021) Recent Applications of Pillar[*n*]Arene-Based Host-Guest Recognition in Chemosensing and Imaging. *ACS Sensors*, **6**, 3882-3897. https://doi.org/10.1021/acssensors.1c01510

[10] Li, X., Jin, Y., Zhu, N., Yin, J. and Jin, L.Y. (2024) Recent Developments of Fluorescence Sensors Constructed from Pillar[n]arene-Based Supramolecular Architectures Containing Metal Coordination Sites. *Sensors*, **24**, Article 1530. https://doi.org/10.3390/s24051530

[11] Fang, Y., Li, C., Wu, L., Bai, B., Li, X., Jia, Y., *et al*. (2015) A Non-Symmetric Pillar[5]arene Based on Triazole-Linked 8-Oxyquinolines as a Sequential Sensor for Thorium(IV) Followed by Fluoride Ions. *Dalton Transactions*, **44**, 14584-14588. https://doi.org/10.1039/c5dt00089k

[12] Peng, C., Liang, W., Ji, J., Fan, C., Kanagaraj, K., Wu, W., *et al*. (2021) Pyrene-Tiaraed Pillar[5]arene: Strong Intramolecular Excimer Emission Applicable for Photo-Writing. *Chinese Chemical Letters*, **32**, 345-348. https://doi.org/10.1016/j.cclet.2020.03.079

[13] Li, X., Wu, Z., Wang, Q., Li, Z.Y., Sun, X.Q. and Xiao, T. (2023) Host-Guest Complexes of Pillar[5]arene as Components for Supramolecular Light-Harvesting Systems with Tunable Fluorescence. *ChemPlusChem*, **88**, e202300431. https://doi.org/10.1002/cplu.202300431

[14] Wang, X.H., Lou, X.Y., Lu, T., Wang, C., Tang, J., Liu, F., *et al*. (2021) Supramolecular Engineering of Efficient

Artificial Light-Harvesting Systems from Cyanovinylene Chromophores and Pillar[5]arene-Based Polymer Hosts. *ACS Applied Materials & Interfaces*, **13**, 4593-4604. https://doi.org/10.1021/acsami.0c21651

[15] Duan, Q., Xing, Y. and Guo, K. (2021) Carboxylato-Pillar[6]arene-Based Fluorescent Indicator Displacement Assays for Caffeine Sensing. *Frontiers in Chemistry*, **9**, Article 816069. https://doi.org/10.3389/fchem.2021.816069

[16] Wang, K., Zhang, R., Song, Z., Zhang, K., Tian, X., Pangannaya, S., *et al*. (2023) Dimeric Pillar[5]arene as a Novel Fluorescent Host for Controllable Fabrication of Supramolecular Assemblies and Their Photocatalytic Applications. *Advanced Science*, **10**, Article ID: 2206897. https://doi.org/10.1002/advs.202206897

[17] Cheng, H.B., Li, Z., Huang, Y.D., Liu, L. and Wu, H.C. (2017) Pillararene-Based Aggregation-Induced-Emission-Active Supramolecular System for Simultaneous Detection and Removal of Mercury(II) in Water. *ACS Applied Materials & Interfaces*, **9**, 11889-11894. https://doi.org/10.1021/acsami.7b00363

[18] Zhu, W.B., Wei, T.B., Hu, H.B., Li, Z.J., Zhang, Y.Q., Li, Y.C., *et al*. (2023) Pillar[5]arene-Based Supramolecular Pseudorotaxane Polymer Material for Ultra-Sensitive Detection of Fe^{3+} and F^{-}. *RSC Advances*, **13**, 12270-12275. https://doi.org/10.1039/d3ra00997a

[19] Shao, L., Hua, B., Zhao, X., Lu, S. and Li, G. (2023) Pillar[5]arene-Based Fluorescent Supramolecular Polymers without Conventional Chromophores. *Chemistry—A European Journal*, **29**, e202303071. https://doi.org/10.1002/chem.202303071

[20] Guo, S., Song, Y., He, Y., Hu, X. and Wang, L. (2018) Highly Efficient Artificial Light-Harvesting Systems Constructed in Aqueous Solution Based on Supramolecular Self-Assembly. *Angewandte Chemie International Edition*, **57**, 3163-3167. https://doi.org/10.1002/anie.201800175

[21] Hu, G., Yang, C., Liu, H. and Shen, J. (2019) Pillar[5]arene-Functionalized Paper as a Fluorescent Sensor for Cyanide Ions in Water. *New Journal of Chemistry*, **43**, 11473-11476. https://doi.org/10.1039/c9nj02062d

[22] Feng, X., Wu, J., Liao, P., Guo, J., Li, Z., Lin, R., *et al*. (2021) Pillararene for Fluorescence Detection of *n*-Alkane Vapours. *Materials Chemistry Frontiers*, **5**, 7910-7920. https://doi.org/10.1039/d1qm01112j

[23] Zhai, B., Huang, R., Tang, J., Li, M., Yang, J., Wang, G., *et al*. (2021) Film Nanoarchitectonics of Pillar[5]arene for High-Performance Fluorescent Sensing: A Proof-of-Concept Study. *ACS Applied Materials & Interfaces*, **13**, 54561-54569. https://doi.org/10.1021/acsami.1c16272

[24] Wu, Y., Tang, M., Wang, Z., Shi, L., Xiong, Z., Chen, Z., *et al*. (2023) Pillararene Incorporated Metal-Organic Frameworks for Supramolecular Recognition and Selective Separation. *Nature Communications*, **14**, Article No. 4927. https://doi.org/10.1038/s41467-023-40594-2

[25] Jiang, X., Wang, L., Ran, X., Tang, H. and Cao, D. (2022) Green, Efficient Detection and Removal of Hg^{2+} by Water-Soluble Fluorescent Pillar[5]arene Supramolecular Self-Assembly. *Biosensors*, **12**, Article 571. https://doi.org/10.3390/bios12080571

[26] Zhu, X.Y., Yang, X.N., Wu, H., Tao, Z. and Xiao, X. (2021) Construction of Supramolecular Fluorescent Probe by a Water-Soluble Pillar[5]arene and Its Recognition of Carbonate Ion. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, **95**, 116-120. https://doi.org/10.1246/bcsj.20210332

[27] Zhang, K., Lou, X.Y., Wang, Y., Huan, W. and Yang, Y. (2025) Emission Enhancement Induced by the Supramolecular Assembly of Leggero Pillar[5]arenes for the Detection and Separation of Silver Ions. *Chinese Chemical Letters*, **36**, Article ID: 110464. https://doi.org/10.1016/j.cclet.2024.110464

[28] Al-Dharhani, M.A., Ali, A., Sijumon, V.A., Mummidivarapu, V.V.S. and Joseph, R. (2026) Pillar[5]arene Decorated with Multiple Binding Sites (SPA) for the Selective Detection of Zn^{2+} and Fe^{2+} and Metal Complex of SPA (ZnSPA) as a Sensor for F^{-} and Amino Acids. *Inorganic Chemistry Communications*, **190**, Article ID: 116932. https://doi.org/10.1016/j.inoche.2026.116932

[29] Mei, Y., Zhang, Q.W., Gu, Q., Liu, Z., He, X. and Tian, Y. (2022) Pillar[5]arene-Based Fluorescent Sensor Array for Biosensing of Intracellular Multi-Neurotransmitters through Host-Guest Recognitions. *Journal of the American Chemical Society*, **144**, 2351-2359. https://doi.org/10.1021/jacs.1c12959

[30] Chang, K.L., Zhang, J., Bian, H.K., Pan, X.Y., Ding, X., Liu, W., *et al*. (2025) A Pillar[5]arene-Based Supramolecular Fluorescent Probe for Selective GSH Detection and GSH-Activated Mitochondrial Targeting Cell Imaging. *Journal of Molecular Structure*, **1337**, Article ID: 142272. https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2025.142272

[31] Su, Z., Zhang, J., Wei, S., Duan, W., Huang, Y. and Liu, L. (2025) High Drug Loading Pillar[5]arene-Based Nanodrug Delivery System Enhances Anticancer Efficacy and Reduces Toxicity. *Chemistry—A European Journal*, **31**, e202500885. https://doi.org/10.1002/chem.202500885

[32] Cui, X., Wei, X., Wei, S., Huang, Y. and Liu, L. (2026) A Pillar[5]arene-Based Supramolecular Nanoplatform with Dual Stimuli-Responsiveness for Targeted and Traceable Cancer Chemotherapy. *Chemistry—A European Journal*, **32**, e70971. https://doi.org/10.1002/chem.70971

[33] Sun, G., Hu, M., Wu, L., Zhu, D., Ji, W., Sun, Y., *et al*. (2026) Three-Step Cascade Artificial Light-Harvesting System

for Photooxidation Reaction Based on Cation-Pillar[5]arene. *Chinese Chemical Letters*, **37**, Article ID: 112190. https://doi.org/10.1016/j.cclet.2025.112190

[34] Lu, J., Wang, Y., Jin, J. and Liu, M. (2025) Self-Assembling Macrocyclic Pillar[5]arene into Toroidal, Möbius-Strip-Like Nanoring and Circularly Polarized Luminescence. *National Science Review*, **12**, nwaf280. https://doi.org/10.1093/nsr/nwaf280

[35] Chen, J.F., Gao, Q.X., Tian, Y., Tao, S., Shi, B., Yao, H., *et al*. (2025) Photoinduced Stable Circularly Polarized Luminescent Radicals from a Triphenylamine-Attached Planar Chiral Pillar[5]arene. *Chemistry—A European Journal*, **31**, e202500771. https://doi.org/10.1002/chem.202500771

[36] Ma, C., Liu, D., Li, W., Liu, M., Wang, K., Liu, Y., *et al*. (2026) Pillar[5]arene-Cored Hyper-Structured Molecular Thermally Activated Delayed Fluorescence Orange-Red Emitters for OLEDs. *Journal of Photochemistry and Photobiology A*: *Chemistry*, **478**, Article ID: 117155. https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2026.117155