



基于柱芳烃的超分子光电化学传感器研究进展

俞文强, 王浩天, 段辉, 蔡燕, 姚勇*

南通大学化学化工学院, 南通 226019

*通讯作者, E-mail: yaoyong1986@ntu.edu.cn

收稿日期: 2026-04-16; 接受日期: 2026-05-18; 网络版发表日期: 2026-07-08

南通大学高层次人才培育项目(编号: 2009CB724100)、化学生物协同物质创制全国重点实验室开放课题基金(编号: sklscbs202515)和江苏省大学生创新创业项目(编号: S202510304133)资助

摘要 光电化学传感技术在生物分析、环境监测与食品安全等领域应用前景广阔, 但复杂样品高选择性识别、痕量分析灵敏度提升及电极界面稳定构筑仍是其发展瓶颈。柱芳烃具有独特柱状结构、富电子空腔及易功能化边缘, 可通过非共价相互作用实现高选择性识别, 为解决上述问题提供了新思路。本文系统综述柱芳烃在光电化学检测领域的研究进展。首先介绍光电化学传感的基本原理、发展现状与瓶颈问题, 继而阐述柱芳烃的结构特点及其在主客体识别中的优势。在此基础上, 从两方面总结相关工作: 一是基于柱芳烃构筑不同类型的电极材料, 二是其在检测多种物质中的应用。最后展望柱芳烃基光电化学传感器的发展方向, 以期为高性能光电化学传感器的设计与应用提供参考。

关键词 超分子化学, 光电化学传感, 柱芳烃, 主客体化学, 分子识别

1 引言

光电化学传感技术的出现为传统电化学分析注入了新的活力^[1]。作为电化学的一个新兴分支, 光电化学传感在继承电化学方法优点的同时, 引入光作为激发源, 利用光活性材料在光照下产生的光电流作为检测信号。这种独特的信号转导模式使得激发信号(光)与检测信号(电流)完全分离, 理论上可实现极低的背景信号, 从而显著提升检测的信噪比和灵敏度^[2]。近年来, 光电化学传感器在癌症标志物检测、重金属离子分析和环境污染监控等领域展现出巨大潜力, 其自供电特性和在液相环境中的良好兼容性也使其适用于便携式及生物相关场景的检测需求^[3]。

尽管光电化学传感技术已取得长足进步, 但该领域仍面临若干关键科学挑战^[4]。首先, 复杂实际样品(如血清、尿液或环境水样)中存在大量共存干扰物质, 如何实现目标分析物的高选择性识别仍是核心难题。其次, 对于痕量分析物(如早期肿瘤标志物或微量环境污染物质), 传感器的灵敏度有待进一步提升, 特别是在应对低丰度靶标时。此外, 电极表面的功能化修饰往往涉及复杂的制备流程和生物分子固定化步骤, 导致传感器的批间重复性和长期稳定性难以保障。纳米材料虽然被广泛用于信号放大, 但其生物相容性、规模化制备的均一性以及潜在的毒性问题也制约着其实际应用^[5]。

大环化学的兴起为解决上述瓶颈提供了新的思

引用格式: Yu W, Wang H, Duan H, Cai Y, Yao Y. Research progress on supramolecular photoelectrochemical sensors based on pillar[n]arenes. *Sci Sin Chim*, 2026, 56: 2005–2015, doi: 10.1360/SSC-2026-0082

路. 柱芳烃作为继冠醚、环糊精、杯芳烃和葫芦脲之后的第五代大环超分子主体化合物, 凭借其独特的柱状对称结构、富电子空腔以及易于功能化的上下边缘^[6~10], 在分子识别与自组装领域展现出卓越的性能^[11~15]. 柱芳烃的空腔能够通过疏水作用、 π - π 堆积、阳离子- π 相互作用以及氢键等多种非共价作用力, 选择性地识别客体分子或离子, 形成稳定的主客体复合物^[16~28]. 这种分子识别能力赋予柱芳烃优异的预富集和抗干扰特性, 可直接用于提高传感器的选择性. 同时, 柱芳烃还可作为多功能平台, 通过与纳米材料(如石墨烯、量子点、金属纳米粒子)复合^[29~32]或修饰电活性探针, 构建信号增强型的传感界面. 研究表明, 柱芳烃修饰电极不仅能显著拓宽检测范围、降低检出限, 还能有效抑制共存物质的交叉响应.

基于此, 将柱芳烃大环引入光电化学传感体系, 有望从分子识别和界面调控两个层面协同提升分析性能, 其主客体化学特性可赋予传感器高选择性识别的能力, 而其结构可调性及组装行为则为信号放大和界面功能化提供了丰富的设计空间^[33~35]. 近年来, 研究者围绕柱芳烃在光电化学传感领域的应用开展了系统探索. 本文将从上述两个维度系统综述柱芳烃在光电化学检测中的研究进展, 重点讨论不同柱芳烃基电极材料的构筑策略及其对不同种类分析物的识别检测性能, 并对该领域的未来发展方向进行展望, 以期高性能超分子光电化学传感器的设计提供参考.

2 柱芳烃基电极修饰材料

电极修饰材料的结构与性质直接决定了光电化学传感器的分析性能^[36]. 柱芳烃作为第五代超分子大环, 与环糊精、葫芦脲等传统大环主体相比, 在光电化学传感领域展现出独特的优势. 首先, 柱芳烃具有高度对称的刚性柱状骨架, 空腔尺寸可通过单体单元数精准调控, 相比环糊精的锥形空腔和葫芦脲的葫芦形结构, 其规整的空腔更利于主客体包含过程中电子转移通道的构建. 其次, 柱芳烃的空腔富电子特性使其对阳离子、中性缺电子客体表现出更强的结合能力, 而环糊精空腔疏水、葫芦脲空腔缺电子的特性限制了其在部分光电化学体系中的直接应用. 此外, 柱芳烃的两端边缘具有丰富的可修饰位点, 易于引入功能基团或与金属、半导体材料复合, 为构建多样化的光电化学

传感界面提供了更灵活的调控空间. 这些结构与性能上的独特性, 使柱芳烃在解决复杂样品高选择性识别、界面电子传输优化等传感关键问题上展现出显著优势^[37~40]. 本节按照柱芳烃复合体系中第二功能组分的种类及复合组分数量差异进行划分, 根据材料的组成与结构特征, 可将柱芳烃基电极修饰材料归纳为以下三类: 柱芳烃聚合物材料(单一柱芳烃聚合物组分)、柱芳烃-金属纳米材料(仅金属纳米单一组分复合)以及柱芳烃-金属/非金属多组分杂化材料(同时引入金属与非金属等多类功能组分).

2021年, Wang等^[41]将经典的电化学聚合单元1,4-二(噻吩-2-基)苯引入柱[5]芳烃中, 制备了一种噻吩修饰的柱[5]芳烃电活性单体(Th-P[5]A). 随后利用电化学聚合技术, 噻吩修饰的柱[5]芳烃单体在电场作用下规整排列, 在电极表面形成了手性纳米纤维状晶态柱[5]芳烃基导电聚合物(图1). 最重要的是, 这种高度有序的聚合物呈现出清晰的手性特征, 并具有显著的正圆二色谱信号. 凭借其活跃的光化学性质, 该聚合物在被用作光电化学手性传感器时, 无需添加任何外源性光活性探针.

金属纳米材料因其优异的导电性、催化活性以及局域表面等离子体共振特性, 在光电化学传感领域应用广泛^[42]. 将柱芳烃与金属纳米材料结合, 可协同发挥两者的优势: 金属纳米材料提供良好的电子传导能力和信号放大效应, 柱芳烃则赋予复合材料分子识别功能和界面稳定性. 柱芳烃可通过其边缘的羧酸根或其他配位基团与金属纳米粒子形成稳定键合, 既可防止纳米粒子的团聚, 又可构建具有分子识别功能的纳米探针^[43~45]. 2022年, 本研究团队^[46]通过后修饰的方法制备了一种柱芳烃功能化金纳米粒子. 首先根据文献合成了10个羧酸根功能化的水溶性柱芳烃(WP5), 并用抗坏血酸还原法制备了金纳米粒子(AuNPs). 然后取0.2 mL浓度为1.42 mM的AuNPs溶液, 加入6.47 mg WP5及4.8 mL去离子水, 超声处理约1.5 h, 即得Au@WP5纳米粒子(图2a). Au@WP5纳米材料兼具纳米尺度的信号放大效应和分子水平的识别能力, 在提升传感器灵敏度方面具有显著优势.

柱芳烃-金属/非金属杂化材料即在柱芳烃基础上, 同时引入金属纳米材料和无机非金属材料等多组分, 构建多功能传感界面. 可将柱芳烃修饰的金属纳米粒子进一步负载于二维材料表面, 形成三级复合结构.

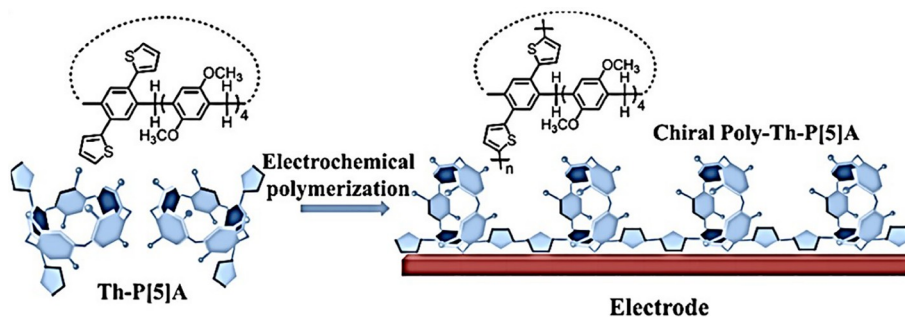


图 1 (网络版彩图) 噻吩柱[5]芳烃(Th-P[5]A)基导电聚合物修饰电极示意图^[41]

Figure 1 (Color online) Schematic illustration of a conducting polymer-modified electrode based on thiophene-functionalized pillar[5]arene (Th-P[5]A) [41].

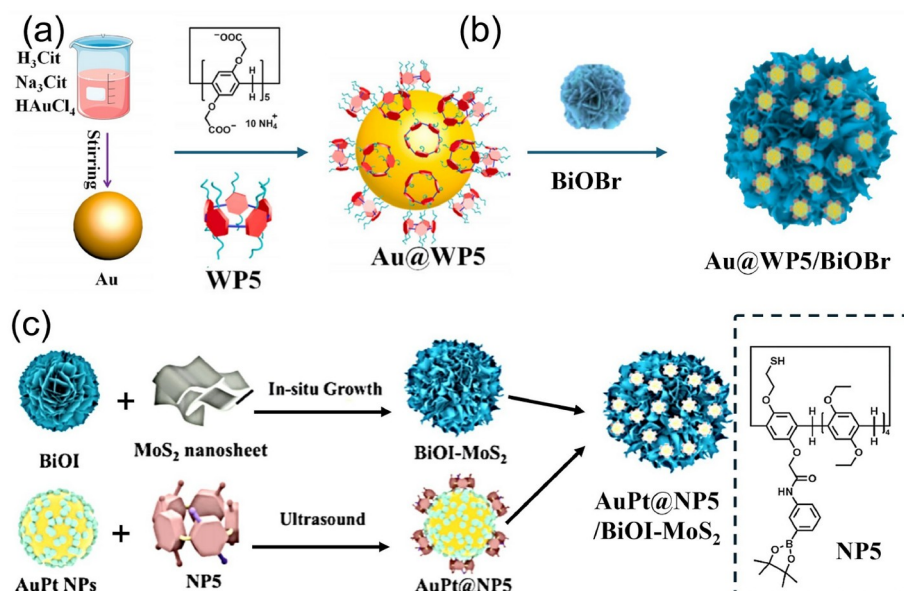


图 2 (网络版彩图) (a, b) 水溶性柱芳烃(WP5)稳定金纳米粒子Au@WP5及其进一步负载于溴化铋纳米花上构筑Au@WP5/BiOBr杂化材料示意图^[46,48]. (c) 基于柱芳烃(NP5)稳定的AuPt双金属纳米粒子、BiOI纳米花以及MoS₂纳米片构造了AuPt@NP5/BiOI-MoS₂杂化纳米材料示意图^[49]

Figure 2 (Color online) (a, b) Schematic representation of water-soluble pillar[5]arene (WP5)-stabilized gold nanoparticles (Au@WP5) and their subsequent immobilization onto bismuth oxybromide nanoflowers to construct Au@WP5/BiOBr hybrid materials [46,48]. (c) Schematic illustration of the fabrication of AuPt@NP5/BiOI-MoS₂ hybrid nanomaterials using pillar[5]arene (NP5)-stabilized AuPt bimetallic nanoparticles, BiOI nanoflowers, and MoS₂ nanosheets [49].

这类材料的构筑思路在于充分利用各组分优势: 二维材料提供高比表面积和基础导电网络^[47], 金属纳米粒子贡献催化活性和信号放大效应, 柱芳烃则负责分子识别与选择性富集. 多组分的协同作用往往可实现“1+1+1>3”的增强效果, 在复杂样品中痕量目标物的高灵敏、高选择性检测方面具有独特优势.

已有报道在柱芳烃杂化电极修饰材料的制备方面进行了系统研究, 构筑了系列柱芳烃基电极修饰材料.

2022年, 本研究团队通过水热法成功制备了BiOBr纳米花: 首先, 将0.485 g五水合硝酸铋分散于30 mL水与乙二醇的混合溶剂中(水与乙二醇体积比为1:5), 经超声分散得透明溶液; 随后, 依次加入0.400 g聚乙烯吡咯烷酮和0.119 g溴化钾, 分别搅拌30 min; 再将分散液转移至高压反应釜中, 于160 °C下加热3 h; 最后经离心和冷冻干燥过夜, 得到浅黄色粉末BiOBr纳米花. 最后将所制备的BiOBr纳米花加入Au@WP5纳米溶液中

搅拌40 min成功构筑Au@WP5/BiOBr杂化纳米材料(图2b)。该杂化材料结合了溴氧化铋纳米花的光学性质(光照下产生电子-空穴对)、金纳米颗粒的局域表面等离子体共振效应以及柱[5]芳烃的特异性主客体选择性^[48]。此外, 2025年我们还基于柱芳烃稳定的AuPt双金属纳米粒子、BiOI纳米花以及MoS₂纳米片构筑了AuPt@NP5/BiOI-MoS₂杂化纳米材料(图2c)^[49]。在此材料中, AuPt-双金属纳米复合材料通过局域表面等离子体共振(LSPR)和电子耦合效应, 增强了光吸收并促进了电荷转移。同时, BiOI-MoS₂异质结合了BiOI的高电导率与MoS₂的大比表面积, 其交错式能带排列有效促进了光生电子-空穴对的分离, 并显著抑制了电荷复合。进一步功能化NP5后, 材料具备了主客体分子识别能力, 能够选择性捕获目标分析物; 同时NP5与AuPt的复合抑制了纳米颗粒团聚, 并增强了光电流的产生。

3 不同种类分析物的检测

柱芳烃基电极修饰材料的多样化发展为其在电化学及光电化学检测领域的应用奠定了坚实基础。借助柱芳烃的主客体识别能力以及不同功能材料的协同增强效应, 研究者已成功构建了一系列高选择性、高灵敏度的传感平台, 实现对多种目标物的精准检测。

3.1 生物标志物及特定蛋白

生物标志物的灵敏检测对于疾病早期诊断、病程监测及疗效评估具有重要意义。柱芳烃基传感器凭借其优异的分子识别能力和信号放大效应, 在肿瘤标志物、病毒相关基因及特定蛋白检测方面展现出广阔前景^[50]。对于肿瘤标志物, 柱芳烃可通过主客体识别作用富集特定标志物分子, 或作为连接臂固定特异性抗体、适配体, 实现对抗原或异常表达代谢产物的高灵敏检测^[51-53]。

2022年, Wang等^[54]设计并构建了一种超灵敏、高特异性的光电化学(PEC)免疫传感器, 用于癌胚抗原(CEA)的高精准检测。得益于抗坏血酸(AA)作为电子供体所引发的光电流密度显著变化, 柱[5]芳烃功能化金/聚苯胺-溴氧化铋异质结(Au@WP5/PANI-BiOBr)在CEA传感过程中展现出卓越的光电化学性能。具体而言, 金纳米颗粒(AuNPs)的局域表面等离子体共振(LSPR)效应、WP5与AA之间的主客体络合作用, 共

同实现了光电流信号的高效增强; BiOBr表面产生的光生空穴可加速AA的氧化进程, 而中空聚苯胺(PANI)管所具备的快速电子转移特性, 进一步促进了光电流的提升。采用牛血清白蛋白封闭Au@WP5/PANI-BiOBr电极表面的剩余活性位点后, 电极表面的抗体可与CEA发生特异性高效结合, 进而导致其在AA溶液中的光电流密度出现显著下降。在优化后的实验条件下, 所构建的PEC免疫传感器对CEA表现出高度灵敏的响应特性, 其线性检测范围为0.01~50 ng mL⁻¹, 检出限低至3.0 pg mL⁻¹ (图3)。此外, 本研究团队通过优化构筑了柱芳烃双金属纳米材料杂化体系Ag@Au@WP5/还原氧化石墨烯(RGO)-C₃N₄和AuPt@NP5/BiOI-MoS₂, 分别实现了对癌胚抗原的超灵敏检测, 0.18和0.33 pg mL⁻¹ ^[49,55]。

血红蛋白(Hb)是人体内的一种重要物质, 也是红细胞的主要成分, 起着携带氧气、运输氧气和二氧化碳的作用。血红蛋白水平异常会引发多种疾病, 如贫血、糖尿病、心脏病、呕血和血尿等。因此, 准确、灵敏地测定血红蛋白对临床分析中的蛋白质组学具有重要意义。然而, 血红蛋白的高成本和低含量限制了其使用和应用^[56]。牛血红蛋白(BHb)与人体血红蛋白具有90%的相似性, 常被用作相关临床试验中的模型蛋白。

2022年, 本研究团队^[48]制备了一种Au@WP5/BiOBr异质结, 成功用于BHb的超灵敏光电化学检测。加入不同浓度的BHb后, 多巴胺的光电信号显著下降, 这是由于BHb分子中的-COOH基团与多巴胺分子中的-NH₂基团形成氢键, 从而实现对BHb的间接检测。WP5与多巴胺之间的主客体络合作用、Au纳米粒子的局域表面等离子体共振效应、BiOBr的光电化学响应以及它们的协同效应, 共同促进了对BHb优异的PEC检测性能(图4)。所构建的适配体传感器在1.00 × 10⁻⁸~1.00 × 10⁻² pg mL⁻¹的线性范围内表现出高灵敏度, 检测限低至4.20 × 10⁻⁹ pg mL⁻¹, 并具有高稳定性、良好的重现性和显著的选择性。

3.2 生物活性有机小分子

生物活性有机小分子作为关键神经递质或代谢物, 直接调控运动、情绪等生理功能, 其浓度异常是帕金森病、抑郁症、痛风等疾病的重要诊断依据^[57]。5-羟色胺, 又名血清素, 是一种重要的单胺类神经递质, 其水平过低可导致失眠、焦虑和记忆力减退, 而水平

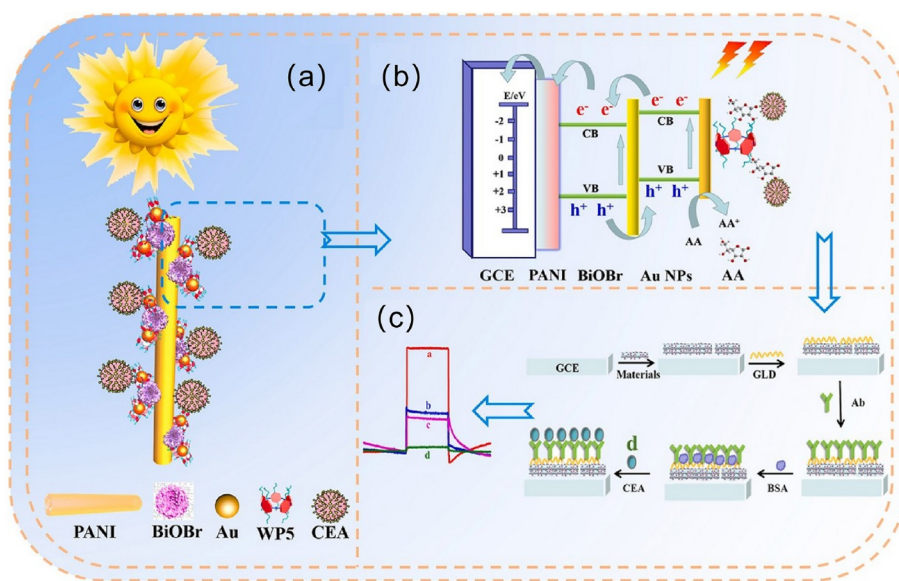


图 3 (网络版彩图) (a) Au@WP5/PANI-BiOBr免疫传感器的制备过程、(b)信号放大机制示意图, 以及(c)光电化学免疫传感器组装流程示意图^[54]

Figure 3 (Color online) (a) Schematic illustrations of the preparation of Au@WP5/PANI-BiOBr immunosensor, (b) possible signal amplification mechanism, and (c) photoelectrochemical immunosensor assembly procedure ^[54].

过高则可能诱发心脏病、高血压和神经系统疾病^[58]. 因此, 对5-羟色胺进行超灵敏检测对于保障人类健康的临床研究至关重要.

2024年, 本研究团队^[59]构建了一系列由BiOX纳米花与水溶性柱[5]芳烃功能化金纳米粒子(Au@WP5/BiOX)复合的PEC传感器, 并探究了其对5-羟色胺的PEC检测性能. 通过考察三种BiOX材料的物理特性

(包括尺寸、可见光吸收能力、带隙及阻抗), 发现BiOBr因其高氧化还原能力、适中的带隙(~2.03 eV)及低阻抗, 在检测5-羟色胺方面更具优势. 与其他两种卤氧化铋相比, BiOBr能提供更高且更稳定的起始光电流. 在酸性或中性环境中, 带正电荷的5-羟色胺能与带负电荷的WP5发生静电吸附及主客体络合作用. 利用WP5可增强材料对5-羟色胺分子的识别能力, 并加速5-羟色胺分子在Au@WP5/BiOBr上的吸附(图5). AuNPs的局域表面等离子体共振效应(LSPR)能加速电化学反应速率及电荷转移速率, 最终实现光电流信号的放大. 由此构建的5-羟色胺检测传感器表现出优异的性能.

多巴胺在人体中扮演重要角色, 包括情绪调节、内分泌调节和免疫调节等. 多巴胺水平异常与多种疾病相关, 如抑郁症、精神分裂症和帕金森病^[60]. 嘌呤代谢是细胞内一系列生化反应的过程, 最终生成尿酸. 尿酸水平过高可引发多种疾病, 如尿路结石、痛风、高尿酸血症及部分代谢综合征^[61]. 2025年, Wang等^[62]基于Au@NP5/Ni-NiO-聚苯胺(PANI)构建了一种光电化学传感平台, 用于多巴胺(DA)和尿酸(UA)的检测. 借助金纳米粒子的局域表面等离子体共振效应、Ni-NiO-PANI优异的光生电子传输能力, 以及巯基硼

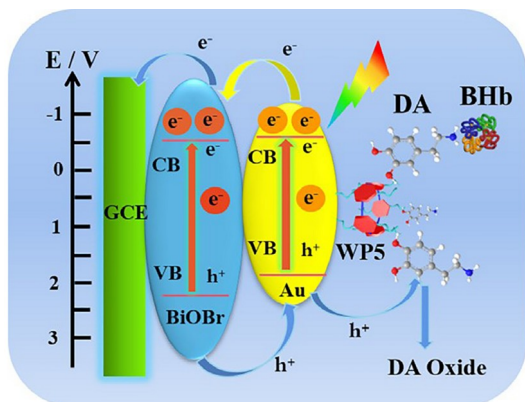


图 4 (网络版彩图) 基于Au@WP5/BiOBr异质结光电化学检测牛血红蛋白(BHb)示意图^[48]

Figure 4 (Color online) Schematic illustration of the photoelectrochemical detection of bovine hemoglobin (BHb) using an Au@WP5/BiOBr heterojunction ^[48].

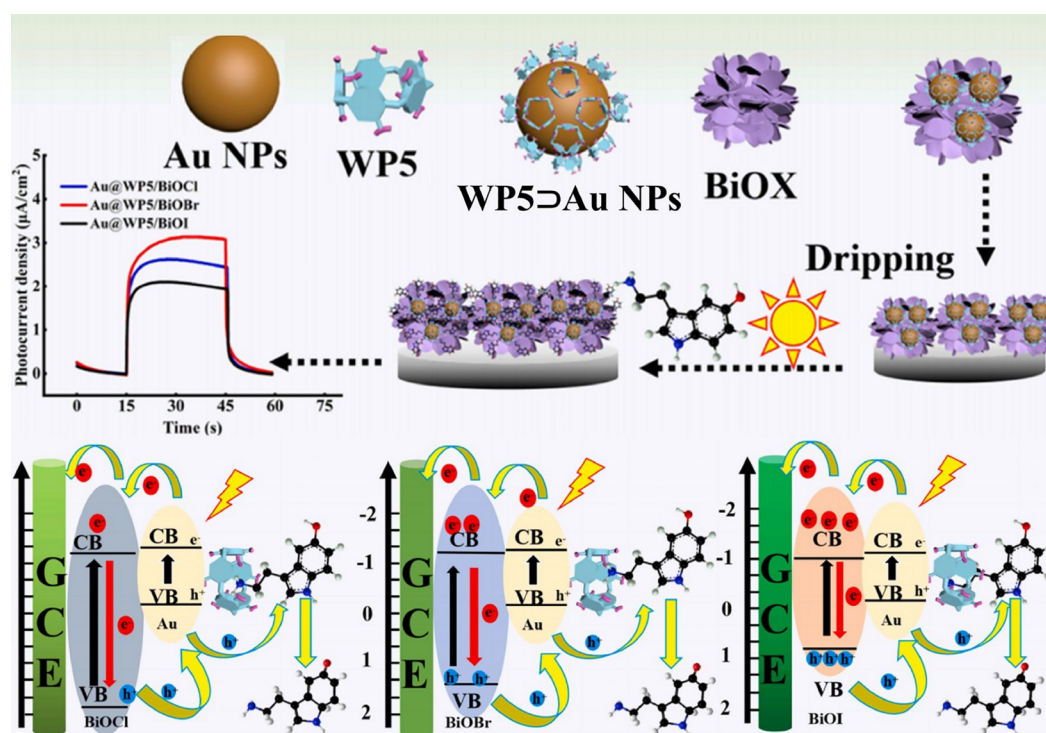


图5 (网络版彩图) Au@WP5/BiOX (Cl、Br和I)传感器的构筑及其在光电化学检测5-羟色胺时信号放大机制示意图^[59]

Figure 5 (Color online) Schematic illustration of the construction of Au@WP5/BiOX (Cl, Br, and I) sensors and the signal amplification mechanism in photoelectrochemical detection of serotonin ^[59].

酸酯修饰的A1/B1型柱[5]芳烃(NP5)对客体分子的吸附作用,该平台对DA和UA的光电化学响应得到了显著增强,监测限值分别为0.0170和0.170 μM 。

咖啡酸(CA)是一种典型植物多酚类物质,广泛存在于咖啡、果蔬及各类饮品中,在食品品质与安全检测中具有重要研究价值。我们还构建了一种可见光驱动的WP5功能化金纳米粒子(Au@WP5),并将其用于CA的超灵敏光电化学(PEC)检测^[46]。样品在CA溶液中的紫外-可见光谱特性及PEC响应结果证实,AuNPs的局域表面等离子体共振效应与WP5和CA之间的主客体相互作用共同增强了PEC传感性能。在最优条件下,基于Au@WP5构建的灵敏PEC传感器在0.025~370 μM 浓度范围内呈现良好线性关系,检测限达0.01 μM (S/N = 3)。重要的是,该PEC传感器具备优异的抗干扰能力、稳定性和重现性,为柱[5]芳烃功能化光活性材料在食品饮料检测领域的应用提供了新途径。

3.3 无机活性组分

无机活性物种在生命过程和环境污染中扮演着重

要角色,其灵敏检测具有重要的科学意义和实用价值^[63]。柱芳烃基传感器在该领域的研究主要集中于活性氧物种及次氯酸等。羟基自由基($\cdot\text{OH}$)作为最具反应活性的活性氧物种之一,具有无与伦比的氧化能力,能直接损伤蛋白质、脂质和DNA,进而引发细胞功能障碍和死亡^[64]。2025年,本研究团队基于*N*-(2-羟苯基)乙酰胺基及巯基共修饰的柱[5]芳烃功能化金纳米粒子(Au@HE/SH-P5NPs),构建了一种三重信号放大的光电化学传感器,用于可见光照射下 $\cdot\text{OH}$ 的超高特异性检测(图6)^[65]。HE/SH-P5不仅赋予传感器特异性识别能力,其功能基团与 $\cdot\text{OH}$ 的反应还可实现信号放大。值得注意的是,主体分子通过主客体相互作用将羟基自由基富集于空腔内,同时金纳米粒子的局域表面等离子体共振效应协同增强了光电化学信号。该传感器实现了pH依赖的超低检测限(pH 2时0.300 μM ; pH 7.4时0.1 μM ,信噪比= 3)和宽线性范围(pH 2时1~250 μM ; pH 7.4时0.300~100 μM)。更重要的是,该光电传感平台在HeLa细胞内 $\cdot\text{OH}$ 监测中展现出卓越性能,凸显其在活性氧基础研究、病理生理机制探索及临床诊断领域

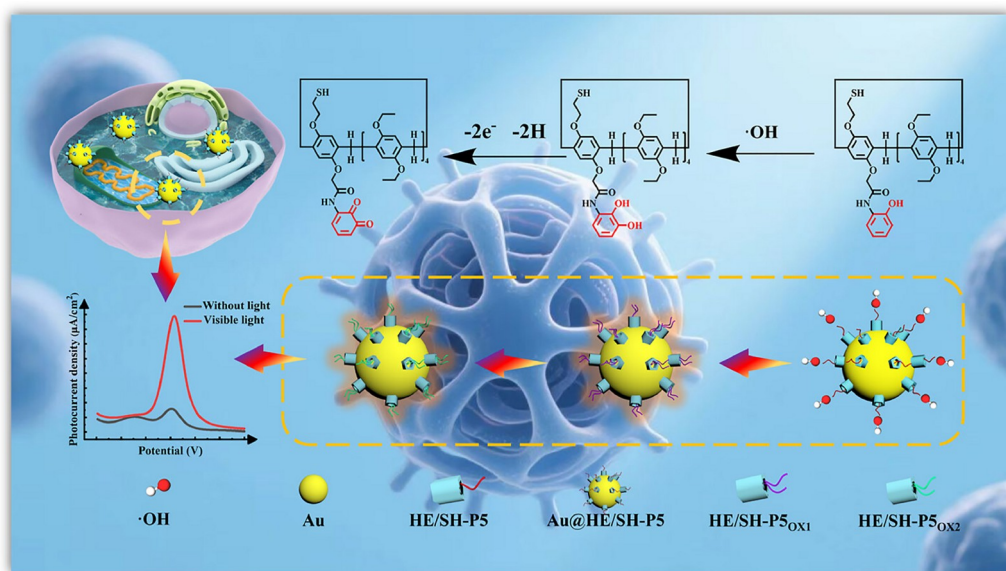


图 6 (网络版彩图)基于Au@HE/SH-P5的PEC传感用于活细胞内·OH直接特异性检测的示意图及其制备方法^[65]

Figure 6 (Color online) Schematic illustration of PEC sensing based on Au@HE/SH-P5 for direct specific detection of ·OH in living cells and the preparation method of Au@HE/SH-P5 [65].

的巨大应用潜力。

次氯酸浓度异常可能诱发多种严重疾病, 因此开发高灵敏度、高选择性的次氯酸检测方法对临床诊断具有重要意义^[66]。在现有检测技术中, 光电化学传感器因其灵敏度高、抗干扰能力强等优势, 已被广泛应用于次氯酸检测领域。本研究团队基于A1/B1型柱[5]芳烃(NP5)功能化金纳米颗粒与多壁碳纳米管-聚噻吩复合材料, 构建了一种简便特异的光电化学传感器用于次氯酸检测^[67]。该传感器以巯基硼酸酯修饰的A1/B1型柱[5]芳烃为主体识别元件, 次氯酸为客体分析物, 聚(3,4-乙烯二氧噻吩) (PEDOT)掺杂的多壁碳纳米管(MWNTs)导电聚合物作为传输桥联与信号放大单元, 球形金纳米颗粒作为信号输出探针。研究表明, 金纳米颗粒的局域表面等离子体共振效应与主体分子对次氯酸的主客体络合作用协同增强了光电转换效率。经PEDOT掺杂的多壁碳纳米管凭借其大比表面积显著提升了PEDOT的导电性与化学稳定性, 有效加速电子转移并抑制光生电子-空穴对的复合。得益于AuNPs、NP5、MWNTs与PEDOT的协同效应, 该传感器展现出优异的分析性能: 检测范围为0.500~340 μM , 检出限达0.170 μM , 并对6种干扰物具有显著的选择性识别能力。

3.4 手性检测

手性识别过程在自然界中至关重要, 尤其对生物体的生命活动具有关键作用。为深入理解手性识别过程, 通过在手性主体环境或客体选择子中引入光学、电活性或光活性探针的升级策略正日益受到关注^[68]。这不仅因为手性环境与手性对映体间的相互作用能够通过光子或电子信号进行输出、解析和读取, 更在于该方法提供了一种快速、高效且高灵敏度的手性传感途径。

2021年王教授课题组^[41]利用电化学聚合的优势, 噻吩修饰的柱[5]芳烃单体(Th-P[5]A)在电场作用下规整排列, 形成了手性纳米纤维状结晶的柱[5]芳烃基导电聚合物, 该聚合物显示出显著的圆二色信号。凭借其活跃的光化学性质, 该聚合物被用作光电化学手性传感器, 无需添加任何额外光活性探针即可用于L-和D-抗坏血酸的识别与测定。重要的是, 该聚合物与L-抗坏血酸之间的手性识别还引发了聚合物光电流的极性转换, 从而极大地实现了跨越6个数量级的L-抗坏血酸宽手性检测范围(图7)。此外, 他们还发现, Th-P[5]A的手性构象可分别选择性获得pS或pR构型。分子动力学模拟证实, 氧化和还原条件分别优先稳定了pS和pR构

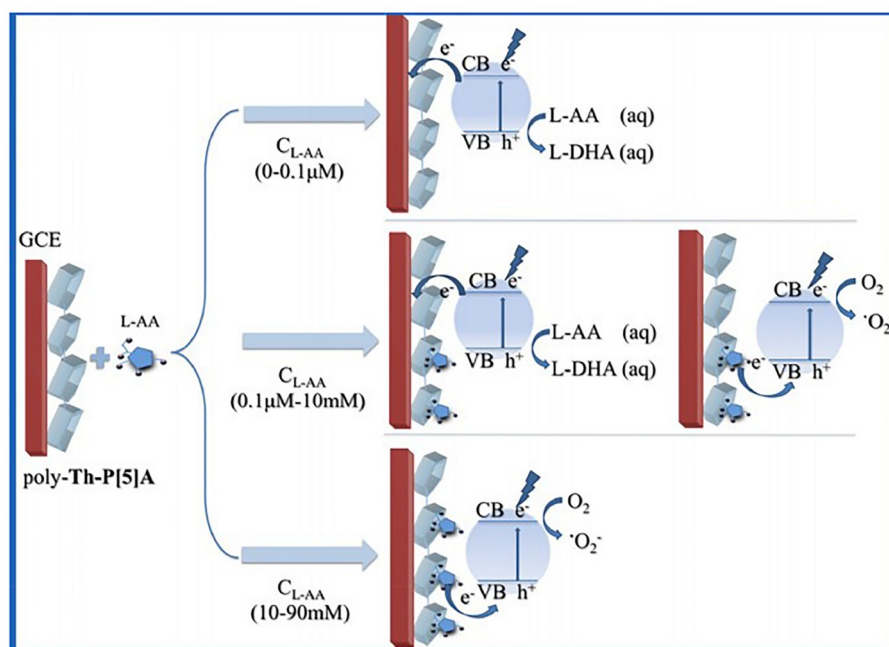


图 7 (网络版彩图) Th-P[5]A导电聚合物用于L-抗坏血酸光电化学检测的阳极光电流和阴极光电流的产生机理^[41]

Figure 7 (Color online) Mechanism of generation of the anodic photocurrent and cathodic photocurrent for the PEC detection of L-AA based on Th-P[5]A [41].

象。所得的电聚合手性界面作为天冬氨酸(Asp)光电化学对映选择性识别的优异平台,表现出显著的亲和力差异: pR构象体优先识别L-天冬氨酸,而pS构象体则对D-天冬氨酸展现出更强的相互作用^[69]。这些研究表明柱芳烃手性导电聚合物在无需外源探针的情况下即可实现高效手性识别。

4 总结与展望

本文系统综述了柱芳烃在光电化学检测领域的研究进展,重点从电极修饰材料的构筑策略和不同目标物的检测应用两个维度进行了梳理与讨论。在电极修饰材料方面,研究者已发展出柱芳烃聚合物材料(单一柱芳烃聚合物组分)、柱芳烃-金属纳米材料(仅金属纳米单一组分复合)以及柱芳烃-金属/非金属多组分杂化材料(同时引入金属与非金属等多类功能组分)等三类传感界面,通过充分发挥柱芳烃的主客体识别特性与功能材料的协同增强效应,实现了对传感性能的精准调控。在检测应用方面,柱芳烃基传感器已成功实现对生物标志物及特定蛋白、有机生物小分子、无机活性基元以及手性化合物的灵敏检测,检测对象覆盖多

类别分析物,种类丰富、适用范围广,充分体现了柱芳烃基光电化学传感器良好的通用性与普适检测能力,在临床诊断、环境监测、食品安全等领域展现出广阔应用前景。

然而,该领域研究仍面临若干挑战。首先,柱芳烃主要通过非共价作用构筑传感界面,其在水相或复杂介质中的长期稳定性、抗干扰能力及可重复使用性仍有待提升。其次,多数研究仍集中于标准缓冲溶液体系,对血清、尿液、环境水样等复杂实际样品的适用性验证尚不充分,距临床诊断和环境监测的实际应用仍有距离。此外,对柱芳烃与目标分子相互作用的动力学过程、界面电子转移动力学以及多组分协同机理的深入理解仍有待加强,理论模型的建立相对滞后。柱芳烃合成成本较高且缺乏标准化制备流程,也制约了其从实验室研究向实际应用的转化。

展望未来,柱芳烃基光电化学传感器有望在以下方向取得突破:(1) 向智能化与多功能集成方向发展,利用不同官能团修饰柱芳烃对外界刺激的响应特性构建智能传感界面,实现多模态检测。(2) 借助多种不同类型柱芳烃的协同识别能力发展阵列传感平台,实现多种目标物的同时检测,满足复杂样品的多元分析需

求. (3) 将柱芳烃基功能材料与柔性基底结合开发可穿戴传感设备, 实现生理指标的实时动态监测. (4) 结合分子模拟与理论计算深入探究主客体相互作用机制, 指导高性能识别体系的理性设计. (5) 加强柱芳烃基传感器在临床诊断、环境监测等领域的应用验证, 推动便携式检测器件的开发, 同时探索柱芳烃的低成本规模化制备路线.

综上所述, 柱芳烃凭借其独特的分子结构和优异的主客体识别性能, 在光电化学检测领域展现出重要价值. 尽管当前研究仍面临诸多挑战, 但随着材料科学、超分子化学与分析技术的持续交叉融合, 柱芳烃基传感器有望在精准医疗、环境监控和食品安全等领域发挥越来越重要的作用, 为构建高性能电化学传感平台提供新的思路与方案.

参考文献

- 1 Yang P, Hou X, Gao X, Peng Y, Li Q, Niu Q, Liu Q. *ACS Sens*, 2024, 9: 577–588
- 2 Koohi F, Zare HR, Shekari Z. *Langmuir*, 2026, 42: 8956–8968
- 3 Li ZZ, Wang B, Wang YL, Fu XL, Ren SW, Liu YM, Cao JT. *Anal Chem*, 2026, 98: 6012–6020
- 4 Xu R, Sun H, Yang W, Zhang Y, Chauvin J, Zhang XJ, Huang L, Cosnier S, Shan D. *ACS Sens*, 2026, 11: 2601–2611
- 5 Shan L, Liang Y, Fan Z, Xu J, Fu K, Zhang Y, Ji W, Zhang L, Li L, Yu J. *Anal Chem*, 2026, 98: 9361–9370
- 6 Gao TN, Yang Z, Goed JMS, Zuilhof H, Miloserdov FM. *Chem Commun*, 2024, 60: 9789–9792
- 7 Taylor AJ, Wilmore JT, Beer PD. *Chem Commun*, 2024, 60: 11916–11919
- 8 Su QL, Chen JF, Sun XM, Liu J, Dai XY, Wei TB, Yao H, Lin Q. *Chin J Chem*, 2024, 42: 2471–2478
- 9 Liu H, Lv J, Wang X, Dong S, Li X, Gao L. *Chem Commun*, 2024, 60: 9202–9205
- 10 Zhao X, Hua B, Shao L. *Chem Commun*, 2024, 60: 1164–1167
- 11 Andrei IM, Chen W, Baaden M, Vincent SP, Barboiu M. *J Am Chem Soc*, 2023, 145: 21904–21914
- 12 Ding J, Zhu Z, Wei M, Li B, Wu L. *Chem Commun*, 2023, 59: 12895–12898
- 13 Zhang Y, Wang Y, Chen T, Han Y, Yan C, Wang J, Lu B, Ma L, Ding Y, Yao Y. *Chem Commun*, 2023, 59: 8266–8269
- 14 Zhang K, Zuo M, Wang K, Hu XY. *Sci Sin Chim*, 2021, 51: 1–12 [张开拓, 左旻璜, 王开亚, 胡晓玉. 中国科学: 化学, 2021, 51: 1–12]
- 15 Kato K, Kaneda T, Ohtani S, Ogoshi T. *J Am Chem Soc*, 2023, 145: 6905–6913
- 16 Zhang Q, Qian H, Xiao T. *Sci Sin Chim*, 2023, 53: 2546–2560 [张巧娜, 钱宏伟, 肖唐鑫. 中国科学: 化学, 2023, 53: 2546–2560]
- 17 Wang Y, Han N, Li XL, Wang RZ, Xing LB. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2022, 14: 45734–45741
- 18 Wang Y, Tang R, Zhang Y, Dai Y, Zhou Q, Zhou Y, Yan CG, Lu B, Wang J, Yao Y. *Inorg Chem*, 2023, 62: 7605–7610
- 19 Zheng C, Wu X, Liao Z. *Sci Sin Chim*, 2023, 53: 2357–2366 [郑宸, 吴旋, 廖志勇. 中国科学: 化学, 2023, 53: 2357–2366]
- 20 Jia XX, Ling XP, Tao SP, Wei TB, Lin Q, Shi B, Yao H, Chen JF. *Mater Chem Front*, 2025, 9: 2605–2610
- 21 Zhang T, Wang L, Li H, Sun M, Chen J, Guan S, Qiu H. *Chem Commun*, 2025, 61: 10843–10846
- 22 Wang ZQ, Li MH, Liang S, Kong Y, Wang C, Li L, Xu JJ, Yang YW. *J Am Chem Soc*, 2025, 147: 13618–13628
- 23 Xue Y, Sun C, Chen P. *Sci Sin Chim*, 2024, 54: 1153–1164 [薛雨婷, 孙翠萍, 陈磅宽. 中国科学: 化学, 2024, 54: 1153–1164]
- 24 Zhou WG, Xi LL, Zhang MR, Wang HR, An M, Li JH, Liu RR. *Angew Chem Int Ed*, 2025, 64: e202502381
- 25 Chen Y, Yang MK, Li SX, Zhou SL, Hu CN, Yang YH, Yang LJ. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2025, 17: 8382–8393
- 26 Wen Y, Di X, Chen Z, Zhang X, Pei Z, Pei Y. *Chem Commun*, 2024, 60: 12694–12697
- 27 Chen L, Liu Y, You W, Wang J, He Z, Mei H, Yang X, Yu W, Li G, Huang F. *Angew Chem Int Ed*, 2025, 64: e202417713
- 28 Yu SB, Zhou W, Tian J, Ma D, Zhang DW, Li ZT. *Sci Sin Chim*, 2023, 53: 2345–2356 [余尚博, 周伟, 田佳, 马达, 张丹维, 黎占亭. 中国科学: 化学, 2023, 53: 2345–2356]
- 29 Yao Y, Xue M, Chi X, Ma Y, He J, Abliz Z, Huang F. *Chem Commun*, 2012, 48: 6505–6507
- 30 Lu T, Li H, Zheng Y, Shi L, Nie R, Zhao L, Qi Y. *Microporous Mesoporous Mater*, 2025, 389: 113576
- 31 Liang H, Zhao Y, Ye H, Li CP. *J Electroanal Chem*, 2019, 855: 113487
- 32 Wang C, Yi F, Li R, Liang XC, He Q, Min X, Hu X, Sun Y. *Chem Commun*, 2022, 58: 3170–3173
- 33 Yohan RK, Jagannathan M, Sivalingam G. *J Industrial Eng Chem*, 2025, 145: 234–254
- 34 Wang J, Zhou Q, Fan C, Guo X, Bei J, Chen T, Yang J, Yao Y. *Microchim Acta*, 2024, 191: 266

- 35 Wang J, Shu Z, Chen J, Zhou Q, Chen T, Wang Y, Du Y, Yao Y. *Micro Chem J*, 2025, 216: 114721
- 36 Wang J, Zhou Q, Bei J, Guo X, Chen T, Wang Y, Du Y, Yao Y. *Sens Actuat B-Chem*, 2024, 418: 136278
- 37 Zhang R, Ren Y, Zhang Q, Huang W, Bai H, Zeng X. *New J Chem*, 2022, 46: 20909–20917
- 38 Shamagsumova R, Gayazova K, Shurpik D, Evtugyn V, Stoikov D, Stoikov I, Evtugyn G. *J Solid State Electrochem*, 2025, 29: 1929–1943
- 39 Qian X, Zhou X, Qu Q, Li L, Yang L. *Electrochim Acta*, 2019, 313: 235–244
- 40 Shamagsumova RV, Kulikova TN, Porfireva AV, Shurpik DN, Stoikov II, Rogov AM, Stoikov DI, Evtugyn GA. *J Electroanal Chem*, 2023, 938: 117444
- 41 Yang J, Zeng Q, Wang L. *Anal Chem*, 2021, 93: 9965–9969
- 42 Wu F, Xia S, Wei J, Gao W, Li F, Niu W. *ChemPhysChem*, 2023, 24: e202200881
- 43 Shi B, Zhang YF, Zhang ZH, Yao H, Qu WJ, Zhang YM, Wei TB, Lin Q. *Mater Chem Front*, 2021, 5: 5833–5840
- 44 Li X, Yin J, Cui C, Han HX, Zhu N, Jin LY. *Dyes Pigments*, 2026, 245: 113213
- 45 Muhammed MAH, Cruz LK, Emwas AH, El-Zohry AM, Moosa B, Mohammed OF, Khashab NM. *Angew Chem Int Ed*, 2019, 58: 15665–15670
- 46 Wang J, Zhou L, Bei J, Zhao Q, Li X, He J, Cai Y, Chen T, Du Y, Yao Y. *Talanta*, 2022, 243: 123322
- 47 Zhou X, Yang L, Tan X, Zhao G, Xie X, Du G. *Biosens Bioelectron*, 2018, 112: 31–39
- 48 Wang J, Zhou L, Bei J, Xie M, Zhu X, Chen T, Wang X, Du Y, Yao Y. *J Colloid Interface Sci*, 2022, 620: 187–198
- 49 Chen J, Shu Z, Zhou Q, Zhang X, Wu Y, Zhu X, Yao Y, Wang Y, Wang J. *Micro Chem J*, 2025, 219: 115851
- 50 Healy DA, Hayes CJ, Leonard P, McKenna L, O’Kennedy R. *Trends Biotechnol*, 2007, 25: 125–131
- 51 Tan X, He S, Liu X, Zhao G, Huang T, Yang L. *Microchim Acta*, 2019, 186: 703
- 52 Stepanova VB, Shurpik DN, Evtugyn VG, Stoikov II, Evtugyn GA, Osin YN, Hianik T. *Sens Actuat B-Chem*, 2016, 225: 57–65
- 53 Qian X, Yang H, Liu S, Yang L, Li J, Gao W, Du G, Qu Q, Ran X. *Anal Chim Acta*, 2022, 1220: 340077
- 54 Wang J, Bei J, Guo X, Ding Y, Chen T, Lu B, Wang Y, Du Y, Yao Y. *Biosens Bioelectron*, 2022, 208: 114220
- 55 Chen J, Zhou L, Shu Z, Zhou Q, Zhu S, Du Y, Yao Y, Wang Y, Wang J. *ChemPhotoChem*, 2025, 9: e202500166
- 56 Sana Rafiq H, Fatima B, Hussain D, Mohyuddin A, Majeed S, Manzoor S, Imran M, Nawaz R, Shabbir S, Mukhtar S, Naeem Ashiq M, Najam-ul-Haq M. *Chem Eng J*, 2021, 419: 129706
- 57 Qian X, Tan S, Li Z, Qu Q, Li L, Yang L. *Biosens Bioelectron*, 2020, 153: 112051
- 58 Raj M, Gupta P, Goyal RN, Shim YB. *Sens Actuat B-Chem*, 2017, 239: 993–1002
- 59 Wang J, Guo X, Zhou Q, Cai Y, Lu B, Wang Y, Yao Y. *Colloids Surf A*, 2024, 688: 133511
- 60 Tang R, Zhou L, Dai Y, Wang Y, Cai Y, Chen T, Yao Y. *Chem Commun*, 2024, 60: 1160–1163
- 61 Selvam SP, Hansa M, Yun K. *Sens Actuat B-Chem*, 2020, 307: 127683
- 62 Wang J, Shu Z, Chen J, Zhou Q, Chen T, Wang Y, Du Y, Yao Y. *MicroChem J*, 2025, 216: 114721
- 63 An J, Miao Y, Xu Y, Huang Y, Wang H, Wang J, Cai Y, Chen T, Yao Y, Wang Y. *Inorg Chem*, 2025, 64: 19525–19531
- 64 Cai Y, Zhang Y, Liang X, Deng C, Zhang J, Wang H, Duan H, Yao Y. *Chem Commun*, 2025, 61: 5333–5336
- 65 Wang J, Shu Z, Chen J, Bei J, Wu Y, Chen T, Wang Y, Du Y, Yao Y. *Anal Chem*, 2025, 97: 27356–27363
- 66 Wang K, Xi D, Liu C, Chen Y, Gu H, Jiang L, Chen X, Wang F. *Chin Chem Lett*, 2020, 31: 2955–2959
- 67 Wang J, Zhou Q, Shu Z, Wang M, Wang Y, Yao Y. *Mater Today Chem*, 2024, 40: 102230
- 68 Beyrami H, Golshan M, Kucińska-Lipka J, Saeb MR, Salami-Kalajahi M. *Chem Eng J*, 2024, 497: 155562
- 69 Yang J, Cui Y, Ji J, Xu J, Mao Y, Guo X, Yao W, Zeng Q, Wang L, Xu L. *Anal Chem*, 2026, 98: 7966–7972

Research progress on supramolecular photoelectrochemical sensors based on pillar[*n*]arenes

Wenqiang Yu, Haotian Wang, Hui Duan, Yan Cai, Yong Yao^{*}

School of Chemistry and Chemical Engineering, Nantong University, Nantong 226019, China

**Corresponding author (email: yaoyong1986@ntu.edu.cn)*

Abstract: Photoelectrochemical sensing technology has been widely applied in bioanalysis, environmental monitoring, and food safety due to its fast response, simple operation, and high sensitivity. However, achieving highly selective recognition in complex samples, enhancing sensitivity for trace analysis, and constructing stable electrode interfaces remain core challenges in this field. Pillar[*n*]arenes, with their unique columnar architecture, electron-rich cavities, and easily functionalizable rims, can achieve high selectivity through non-covalent interactions, offering a new approach to addressing these issues. This review systematically summarizes the research progress of pillar[*n*]arenes in the field of photoelectrochemical detection. It first introduces the fundamental principles, current developments, and bottlenecks of photoelectrochemical sensing, followed by a discussion of the structural characteristics of pillar[*n*]arenes and their advantages in host-guest recognition. On this basis, the related work is summarized from two perspectives: the strategies for constructing different types of electrode materials based on pillar[*n*]arenes, and their applications in the detection of various analytes. Finally, future directions for pillar[*n*]arene-based electrochemical sensors are discussed, aiming to provide a reference for the design and application of high-performance photoelectrochemical sensors.

Keywords: supramolecular chemistry, photoelectrochemical sensing, pillar[*n*]arene, host-guest chemistry, molecular recognition

doi: [10.1360/SSC-2026-0082](https://doi.org/10.1360/SSC-2026-0082)