

水溶性荧光增强共轭聚合物的合成及性能研究*

吴燕梅¹ 石建兵^{1**} 佟 斌¹ 支俊格² 董宇平^{1**}

(北京理工大学¹ 材料学院² 化学学院 北京 100081)

摘 要 通过 Suzuki 反应将 1,2-二[4-(6-溴己氧基)苯基]-1,2-二(4-溴苯基)乙烯与 1,4-对苯二硼酸丙二醇酯共聚得到含有四苯乙烯基团的共轭聚合物 P-0, 通过后功能化得到了具有良好水溶性的聚合物 P-1. 通过 ¹H-NMR、MALDI-TOF、MS 和凝胶渗透色谱 (GPC) 对其结构进行表征. 测定了 P-1 在水溶液中的紫外吸收光谱、荧光发射光谱以及荧光量子产率. 通过 P-1 与小分子化合物 MC-1 的对比, P-1 的荧光增强灵敏度优于 MC-1. 在 P-1 的溶液中分别加入沉淀剂或带有负电荷的生物大分子, 两者的紫外吸收光谱与荧光发射光谱有很大的差异, 通过结果对比, 初步探讨了聚集诱导荧光增强的机理, 经过静电作用限制苯环内旋转可以实现荧光强度的线型增长.

关键词 四苯基乙烯, 聚集诱导荧光增强, 肝素, 共轭聚电解质

2001 年, Tang 研究组^[1]发现一种名为硅杂环戊二烯的化合物在溶液状态下发光很弱, 当向溶液中加入非溶剂后, 体系变浑浊, 同时荧光强度急剧增大, 荧光量子效率显著升高, 这种现象被 Tang 等定义为聚集诱导发光 (aggregation-induced emission, AIE) 现象. AIE 现象与传统的荧光聚集淬灭现象正好相反, 因此引起了研究者的极大兴趣, 先后合成了一系列具有 AIE 特性的物质^[2,3], 如硅杂环戊二烯类^[4~7]、四苯乙烯类衍生物^[8~12]、咪唑类衍生物^[13,14]和吡咯衍生物^[15]等. 其中四苯基乙烯 (tetraphenylethene, TPE) 及其衍生物是典型的 AIE 化合物, 其合成过程相对简单, 聚集状态下的发光性质优良, 被广泛用于 AIE 现象及其机理的研究中.

荧光探针由于具有高灵敏性、快速响应性及通过显微镜成像能提供高空间解析度等特点, 在生物分子的检测、基因诊疗与药物筛选等领域得到了广泛的应用. 但是, 普通的荧光探针在荧光发色基团聚集时会发生荧光减弱或淬灭的现象^[16]. 引起聚集的原因有 (1) 作为荧光探针的分子中通常含有难溶于水的芳香族结构, 在水溶液中容易发生聚集; (2) 荧光探针通过物理或化学作用结合到生物分子上时, 荧光分子自发地发生聚集. 如果要避免因发生聚集而产生地淬灭现

象, 必须严格控制荧光探针的浓度以及在生物分子上结合的探针分子的数量, 这样就使得荧光基团的浓度很低, 探针的荧光强度随之大大下降, 给检测带来了困难. 而 AIE 化合物正好可以克服上述缺点, 聚集后荧光增强的特性越来越多的应用于生物分子的检测中^[17~21]. 研究者们通过在具有 AIE 特性的小分子上引入特异性的检测官能团, 通过与生物分子的相互作用诱导聚集而使荧光增强, 从而达到检测的目的. 不过, 多数研究者使用的 AIE 特性的荧光探针多为小分子衍生物, 而具有 AIE 特性的高分子的荧光探针研究较少^[22,23].

共轭高分子内含有可以离域的 π 电子, 在紫外可见光区具有很强的吸光性能, 并具有分子导线性, 即电子或能量能在共轭主链上快速迁移. 同时, 共轭高分子上的电子很容易受外界环境的影响, 对外界微小的变化可以成千上万倍的放大, 由此可以实现高灵敏度的检测^[24~26]. 通过在共轭高分子主链上引入亲水性侧基, 使高分子具有一定的水溶性, 克服了传统共轭高分子难溶于水相的弱点, 进一步拓宽了其在生物传感器领域的应用^[27,28]. 不过, 人们在研究中发现, 水溶性共轭高分子在与生物分子作用时, 会有一部分荧光由于自身的聚集作用而被淬灭^[29~31]. 将一

* 2011-10-10 收稿, 2011-12-01 修稿; 国家自然科学基金 (基金号 51073026, 21004004)、高等学校博士学科点专项科研基金 (基金号 20091101110031, 20101101120029) 和北京理工大学优秀青年教师资助计划 (项目号 2009Y0914) 资助项目; ** 通讯联系人, E-mail: bing@bit.edu.cn; chdongyp@bit.edu.cn
doi:10.3724/SP.J.1105.2012.11322

些离子型或非离子型表面活性剂^[32~34]加入到检测体系中,可以在一定程度上避免自身淬灭带来的影响,但不能完全消除.由此想到,若将具有 AIE 特性的构筑单元引入到共轲高分子中,同时通过引入水溶性侧基赋予聚合物一定的水溶性,可能会克服水溶性共轲高分子与生物分子作用时自身发生淬灭的瓶颈问题.因而,我们设计并合成了具有双官能团的 TPE 衍生物,通过典型的 Pd 催化的偶联反应制备得到了含有 TPE 结构单元的共轲聚合物,通过对侧链的后功能化,赋予了共轲高分子的水溶性,并对其与生物分子如肝素作用时的 AIE 现象及机理进行研究,为制备具有 AIE 特性的水溶性高分子提供了一种新思路,并可能在生物分子检测领域发挥其共轲聚电解质的独特优势.

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

核磁共振氢谱和碳谱(¹H-NMR, ¹³C-NMR)在 ARX-400 型核磁共振仪(Bruker 公司)上测得.质谱在 Voyager-DE STR 基质辅助激光解离飞行时间质谱仪上测得.分子量采用美国 Waters 公司凝胶色谱仪测定,流动相为 DMF,柱温设定在 50℃,流速为 1.0 mL/min,以聚苯乙烯为标样;紫外光谱在 TU-1901 双光束紫外可见分光光度计(上海普析通用仪器公司)上测得,荧光光谱在 Cary Eclipse 荧光光谱仪(美国 Varian 公司)上测得.荧光量子产率以硫酸奎宁稀溶液(0.1 mol/L 稀硫酸)为标准物质($\Phi=0.55$).

1,4-对苯二硼酸丙二醇酯购自北京盛维特科技公司并直接使用;四(三苯基磷)钯(0)购自 Alfa Aesar 公司并直接使用;无水碳酸钾购自国药集团,并直接使用;肝素购自百灵威公司;四氢呋喃购自北京化学试剂公司,经过氢化钙和钠丝回流处理.其他分析纯试剂均购自北京化学试剂公司.实验用水为 3 次蒸馏水.

1.2 单体的合成

4-(6-溴己氧基)-4'-溴二苯基甲酮 **1** 和 4-(6-溴己氧基)二苯基甲酮 **4** 的合成参考文献[35]中方法合成;1,2-二[4-(6-溴己氧基)苯基]-1,2-二(4-溴苯基)乙烯 **2** 和 1,2-二[4-(6-溴己氧基)苯基]-1,2-二苯基乙烯 **MC-0** 的合成路线参考文献[36]中的方法,具体合成过程如下.

2 的合成过程是称取化合物 **1**(5.64 g, 12.8

mmol)及锌粉(2.47 g, 25 mmol)加入到 100 mL 的两口烧瓶中,抽真空,充氮气,反复 3 次后在氮气的保护下注入新蒸的四氢呋喃 40 mL,之后在冰浴条件下缓慢加入四氯化钛溶液,滴加完毕后室温搅拌 10 min,再升温到 80℃反应 2 h.反应结束后,过滤收集滤液,旋干溶剂后用稀盐酸洗涤,二氯甲烷萃取后除去溶剂得粗产物.粗产物采用层析柱色谱分离,洗脱剂为石油醚,所得产物旋干后真空干燥得淡黄色产物(2.5 g, 50%). MS (MALDI-TOF) m/z : $[M]^+$ 计算值 848.3, 实验值 848.0. ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃, δ): 7.21 (dd, 4H), 6.87 (dt, 8H), 6.68~6.54 (m, 4H), 3.88 (dd, 4H), 3.57~3.08 (m, 4H), 1.94~1.82 (m, 4H), 1.82~1.67 (m, 4H), 1.50 (dd, 8H); ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃, δ): 157.95, 157.86, 143.15, 142.99, 139.13, 139.07, 135.64, 135.42, 135.15, 133.11, 132.62, 132.57, 131.12, 131.01, 120.59, 120.45, 113.98, 113.90, 67.71, 33.95, 32.80, 29.24, 28.08, 25.45.

MC-0 的合成步骤同单体 **2**,得黄色产物(3.51 g, 64.4%). MS (MALDI-TOF) m/z : $[M]^+$ 计算值 690.5, 实验值 690.2. ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃, δ): 7.05 (m, 10H), 6.89 (d, 4H), 6.58 (d, 4H), 3.83 (t, 4H), 3.37 (t, 4H), 1.85 (m, 4H), 1.72 (m, 4H), 1.45 (m, 8H); ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃, δ): 157.34, 144.22, 139.54, 136.14, 132.40, 131.27, 127.54, 126.04, 113.45, 67.37, 33.62, 32.56, 29.01, 27.82, 25.20.

1.3 聚合物 P-1 及化合物 MC-1 的合成

P-0 的合成是称取单体 **2**(490.4 mg, 0.5781 mmol), 1,4-对苯二硼酸丙二醇酯 **3**(142.2 mg, 0.5781 mmol), 四(三苯基磷)钯(14.5 mg, 0.0116 mmol), 碳酸钾(1106.3 mg, 80.04 mmol)放入 25 mL 聚合管中,并以反口胶塞密封,反复除氧 3 次后用注射器先后注入经除氧的甲苯(6 mL)和三蒸水(4 mL),缓慢升温至 98℃,在氩气保护下反应 24 h.反应结束后,冷却至室温,加入二氯甲烷萃取后,经装有棉纤维的过滤滴管后沉入 300 mL 正己烷中,离心分离并真空干燥后得黄色固体产物(378 mg, 86%). ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃, δ): 7.59 (m, 4H), 7.39 (d, 4H), 7.11 (d, 4H), 6.98 (d, 4H), 6.65 (s, 4H), 3.89 (d, 4H),

3.40 (dt, 4H), 1.89 ~ 1.75 (m, 8H), 1.49 (d, 8H). GPC 分析(PS 为标样):重均分子量 $M_w = 7200$, 多分散性指数 $d = 1.41$.

P-1 的合成是将聚合物 **P-0** (26.8 mg) 溶解于 20 mL 四氢呋喃, 加入三甲胺的乙醇溶液 10 mL, 在常温下搅拌反应 24 h. 反应完成后旋干溶剂, 用甲醇溶解, 四氢呋喃沉淀、洗涤、收集固体在真空下干燥得到黄绿色产物 **P-1** (24.0 mg, 65%). $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CD_3OD , δ): 7.37 ~ 6.64 (m, 20H), 3.90 ~ 3.72 (m, 4H), 3.47 ~ 3.42 (m, 4H), 3.13 (s, 18H), 1.88 ~ 1.29 (m, 16H).

MC-1 的合成步骤同 **P-1**, 得白色产物 (1.90 g, 83.1%). $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CD_3OD , δ): 7.27 ~ 6.94 (m, 10H), 6.86 (m, 4H), 6.60 (m, 4H), 3.84 (m, 4H), 3.40 ~ 3.30 (m, 4H), 3.13 (dd, 18H), 1.75 (m, 8H), 1.52 (m, 4H), 1.42 (m, 4H).

2 结果与讨论

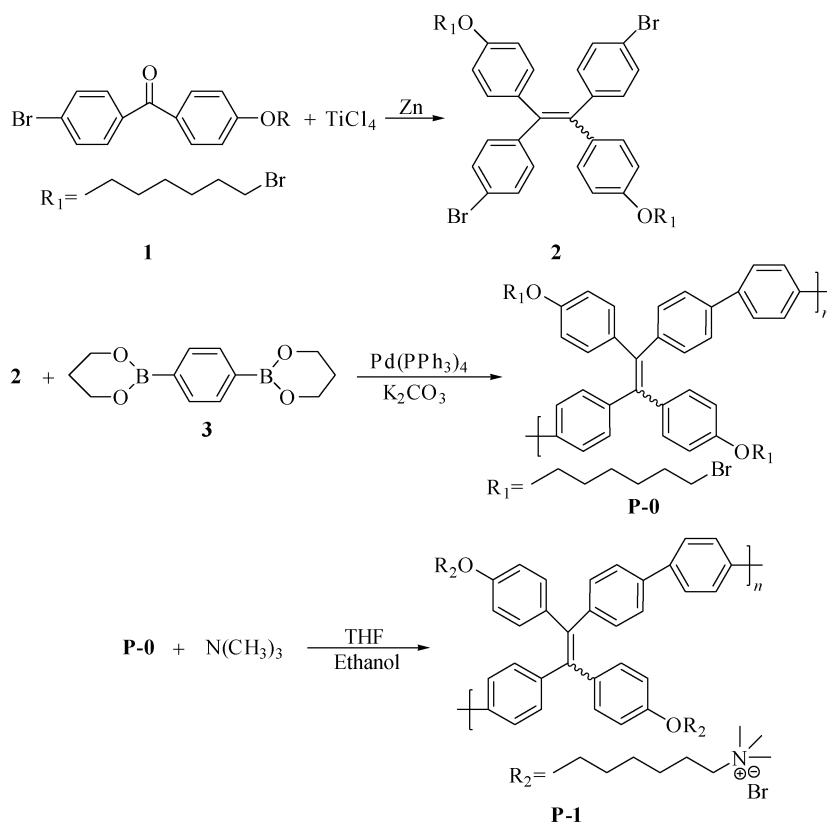
2.1 合成与表征

单体和聚合物的合成如示意图 1 所示, 其化

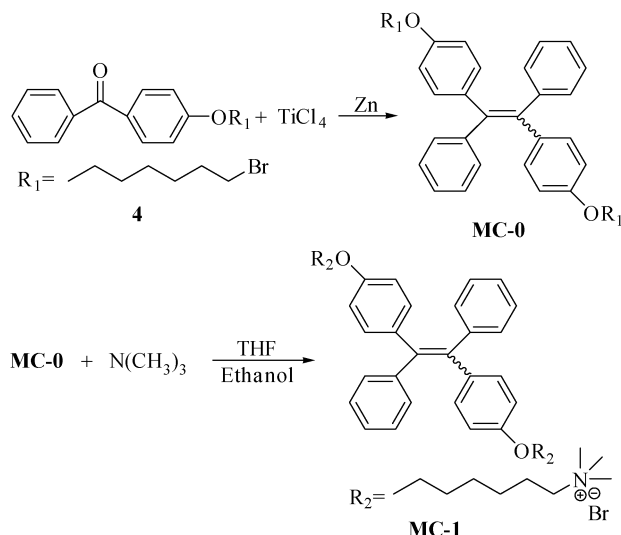
学结构用核磁共振、高分辨质谱等分析技术进行了确定. 单体 **2** 的芳基溴可以与芳基硼酸酯发生 Suzuki 偶联反应, 生成共轭聚合物, 而烷基溴不受任何影响, 且烷基溴的存在有利于聚合物的后功能化. 本文中使用 1,4-对苯二硼酸丙二醇酯与单体 **2** 在 $\text{Pd}(0)$ 催化下得到黄色聚合物 **P-0**, 通过 GPC 测定其重均分子量为 7200, 多分散性指数为 1.41. 此外, 我们还通过基质辅助激光解吸-飞行时间质谱 (MALDI-TOF MS, 基质为 α -氰基-4-羟基肉桂酸) 对聚合物进行了测试, 通过计算其聚合度为 3 ~ 8, 与 GPC 的结果基本一致. 为了方便与小分子对比, 我们合成了 TPE 单元化合物 **MC-0**, 如示意图 2 所示, 并通过核磁共振、高分辨质谱等分析技术进行了结构确定. 由于在聚合物和 TPE 单元化合物中都存在可进一步官能化的烷基溴, 通过在室温下与三甲胺溶液反应即可得到水溶性的共轭聚电解质 **P-1** 和小分子 TPE 单元化合物 **MC-1**. 核磁共振氢谱测试结果表明其季铵盐化率大于 90%.

2.2 光谱性质

首先, 对 **P-1** 与 **MC-1** 进行了光谱测试, 其结果如图 1 所示, **P-1** 和 **MC-1** 都出现 2 个明显



Scheme 1 Synthetic route for **P-1**



Scheme 2 Synthetic route for MC-1

的吸收峰. 在 **P-1** 中, 284 nm 处的吸收峰对应于苯环的 $\pi \rightarrow \pi^*$ 电子跃迁, 356 nm 处的肩峰对应于共轭骨架上的 $\pi \rightarrow \pi^*$ 电子跃迁; 在 **MC-1** 中, 苯环的 $\pi \rightarrow \pi^*$ 电子跃迁在 240 nm 处出现吸收峰, 苯-乙烯基-苯共轭骨架上的 $\pi \rightarrow \pi^*$ 电子跃迁在 312 nm 处出现吸收峰. 共轭聚合物相对于小分子, 有更好的 π 共轭体系, 电子跃迁相对容易, 所以其吸收光谱相对小分子都发生了红移. 其发射光谱的测试也说明了这一点. **P-1** 的最大荧光发射波长为 519 nm, 而 **MC-1** 的发射波长为 477 nm, 聚合物相对于小分子最大荧光发射波长红移了 42 nm. 在 **P-1** 的侧链中带有季铵盐离子, 赋予了聚合物良好地水溶性. 溶液中离子浓度的大小会直接影响聚合物的伸展状态, 从而进一步

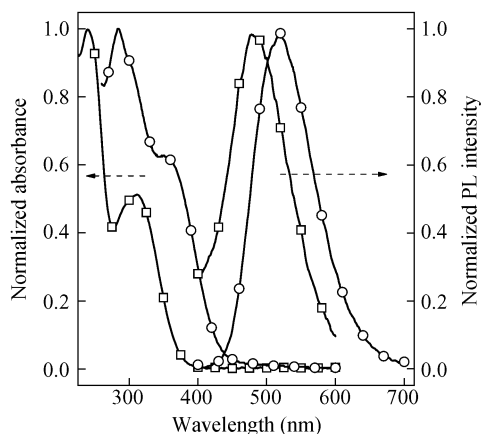


Fig. 1 Normalized UV-Vis absorption and PL intensity of **P-1** (—○—) and **MC-1** (—□—) in water

影响其光谱性质. 我们测试了不同离子浓度的磷酸盐缓冲液 (PBS, 即 NaH_2PO_4 和 Na_2HPO_4 的混合液) 对 **P-1** 发光的影响, 如图 2 所示, 在水中 **P-1** 的发光最弱, 随着离子浓度的增加, 表现为荧光增强效应, 这可能是因为离子的加入表现出的盐效应结果, 促使聚合物链由自由伸展状态向蜷曲状态转变; 随着 PBS 浓度的进一步升高, π - π 聚集的过程可能发生, 导致荧光强度有所降低. 由此, 我们选用水作为测试的溶剂, 尽可能的使聚合物在自由伸展状态下来研究其荧光增强的过程.

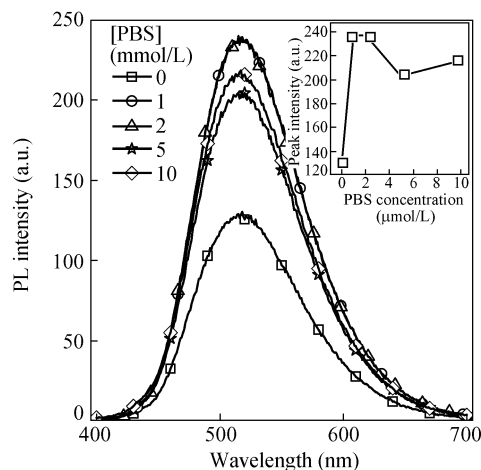


Fig. 2 PL spectra of **P-1** in different concentration of PBS
[**P-1**] = 1.0 $\mu\text{mol/L}$; Excitation wavelength: 380 nm

2.3 荧光增强机理探讨

对于非水溶性的 AIE(E) 小分子的荧光增强机理研究多是通过加入沉淀剂的方法实现^[36, 37],

即通过在具有 AIE 性质的物质溶液中加入不良溶剂促使 AIE 分子发生聚集, 探讨其荧光增强的规律, 判断其荧光增强的机理. 首先采用了此方法来研究聚合物 **P-1** 的荧光增强现象, 如图 3 和图 4 所示. 在 **P-1** 的水溶液中逐渐加入不良溶剂 THF, 发现, 其共轭骨架对应的 $\pi \rightarrow \pi^*$ 电子跃迁变得容易, 其吸收峰发生了红移, 如图 3 中的插图所示, 最终红移了 20 nm. 这表明 **P-1** 在沉淀剂存在的情况下发生了分子间或分子内的 π - π 聚集, 导致吸收光谱发生红移. 而对应的荧光发射光谱也说明了分子间或分子内存在 π - π 聚集, 如图 4 所示, 随着沉淀剂 THF 的加入, 荧光强度有所降低, 且其最大发射波长发生小幅度红移, 这主要是由 π - π 聚集所导致的荧光淬灭过程. 当 THF 的加入量超过 60% 后, 聚集的程度会急剧增加, 其荧光发射强度开始增加, 且最大发射峰开始发生蓝移, 表明沉淀剂超过 60% 后聚集导致的限制苯环的自由旋转, 降低非辐射能量的损失的过程占主导, 由 π - π 聚集所导致的荧光淬灭被非辐射能量损失的减少所弥补, 表现为荧光增强. 随着 THF 的进一步增加, 限制苯环自由旋转而降低非辐射能量损失的过程主导性更为明显, 表现为荧光强度的急速增加, 当 THF 的含量为 99.9% 时达到最大值, 而且其最大发射波长蓝移至 504 nm, 比 **P-1** 在水溶液 (515 nm) 中蓝移了 10 nm. 其原因可能是随着沉淀剂含量的增加, **P-1** 分子在溶剂中的聚集速度加快, 聚集体的有序程度降低, 所以最大发射峰发生部分蓝移. 利用加入不良溶剂的方法可以获得 AIE 聚集过程的一些信息, 但是沉淀过程中往往同时存在多个过程, 在不同的阶段其主导作用不同, 导致了分析过程的复杂性. 如果我们选用带有相反电荷的聚合物作为限制 TPE 单元中苯环旋转的模板, 可以避免 **P-1** 分子间或分子内的 π - π 聚集过程的发生, 使聚集诱导荧光增强的过程研究简化, 从而得到更多的作用机理信息.

选用肝素生物分子作为模板, 来进一步探讨荧光聚集增强的机理. 肝素是一种由 2 种多糖交替连接而成的生物大分子, 每个结构单元中具有 4 个负电荷, 具有抗凝血作用, 在药理学及临床医学中有着广泛的应用^[38]. 当我们把肝素的水溶液加入到 **P-1** 的水溶液中时, 在滴定的过程中其紫外吸收没有变化, 如图 5(a) 所示, 即使加入大大过量的肝素, 其最大吸收波长也没有发生位

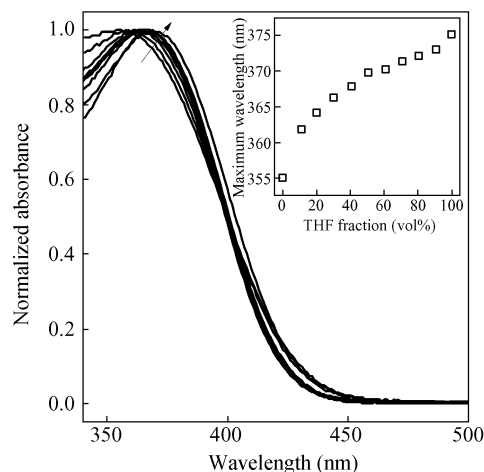


Fig. 3 Normalized UV-Vis absorption of **P-1** in the mixture of THF and water

[**P-1**] = 10.0 $\mu\text{mol/L}$

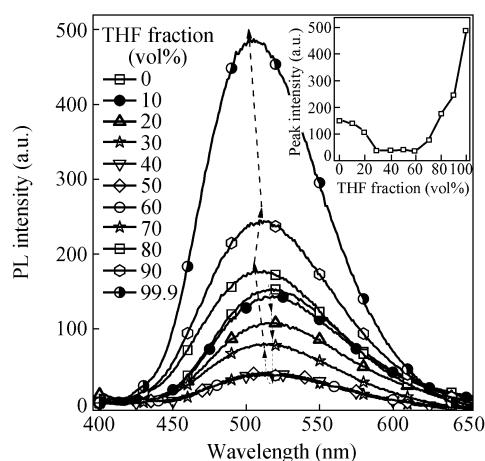


Fig. 4 PL intensity of **P-1** in the mixture of THF and water

[**P-1**] = 1.0 $\mu\text{mol/L}$

移, 这表明生物大分子确实能够作为与 **P-1** 作用的模板. **P-1** 与肝素分子通过静电相互作用, 并不会引起 **P-1** 分子间或分子内的聚集发生. 但是 **P-1** 与肝素分子通过静电相互作用可以限制苯环的自由旋转, 从而减少非辐射能量损失, 增加荧光发射的强度. 实验的结果正如分析所料, 如图 5(b) 所示, 随着在 **P-1** 的水溶液中加入肝素, 其荧光发射强度逐步增强, 但其发射峰位置没有位移. 当 **P-1** 的正电荷与肝素中的负电荷达到饱和时, 荧光强度停止增长. 为了更好的了解荧光增强的程度, 我们定义 $\varphi = (I - I_0)/I_0$, 其中, I 为波长为 519 nm 处的荧光强度, I_0 为未加 heparin 时 **P-1** 水溶液波长为 519 nm 处的荧光强度. 图 5(c) 表明荧光强度的增长与加入的肝素浓度具有

良好的线型关系, 这些结果表明荧光强度的增强主要是由降低非辐射能量损失所导致. 若增加 **P-1** 的初始浓度, 如图 5(c) 所示, 加入的肝素浓度与荧光增强的程度同样具有良好的线型关系. 通过静电作用限制 TPE 中的苯环旋转, 可以消除在沉淀聚集过程中聚集淬灭的影响, 更利于 AIE (E) 现象及机理的研究. 但是, 我们也注意到了小分子与聚合物的区别. 小分子通过静电作用被限制在生物分子模板上, 但是其还存在 2 个未带取代基的自由旋转苯环, 在与生物分子作用的同时, 有序排列相对聚合物来说较为容易, 如示意图 3 所示, 小分子间的有序排列会导致其吸收光谱发生红移. 由此, 我们对小分子 **MC-1** 与肝素作用的紫外吸收情况做了测试, 如图 6 所示, 随着肝素的加入, **MC-1** 的紫外吸收最大波长发生红移, 当其正电荷与肝素中的负电荷达到饱和时不再变化. 此结果表明具有 AIEE 性质的聚合物 **P-1** 相对于具有 AIE 性质的小分子 **MC-1** 对 AIE (E) 现象和机理的研究更有优势. 除此之外, 聚合物还具有分子导线效应, 可以放大与生物分子作用时的响应信号. 在相同的浓度下 ($1.0 \mu\text{mol/L}$, **P-1** 以结构单元计算), **MC-1** 对肝素没有响应, 而 **P-1** 对肝素浓度的响应灵敏, 表现为典型的 AIEE 性质.

肝素中负电荷间排斥作用的存在, 使其在水溶液中倾向于以自由伸展状态存在. 当使用激光光散射仪测定其在水溶液中的存在状态时, 没有检测到有效的光散射信号. **P-1** 中同样存在电荷间的相互排斥作用, 在水溶液中没有测到激光光散射的信号. 这表明模板生物分子肝素在与 **P-1** 作用前, 没有聚集体的生成. 当在 **P-1** 的水溶液中加入饱和量的肝素后, 得到了很强的激光光散射信号, 由数据分析得知, 其聚集体的平均直径为 123.6 nm , 如图 7 所示. 该结果表明, 当肝素加入到 **P-1** 的溶液后, 通过静电相互作用 **P-1** 与肝素形成了一定的聚集体, 从而限制了 **P-1** 中自由旋转的侧基, 降低了非辐射能量的损失, 表现为荧光增强现象. 除此之外, 我们还对加入肝素前后的荧光量子产率进行了测定. 我们使用硫酸奎宁 ($0.1 \text{ mol/L H}_2\text{SO}_4$, $\Phi = 0.55$) 为参比, 测得 **P-1** 在水溶液中的量子产率为 0.1476 , 当加入饱和量的肝素后其提高至 0.2295 , 表明生物分子的存在可以有效降低非辐射能量的损失, 提高发光效率.

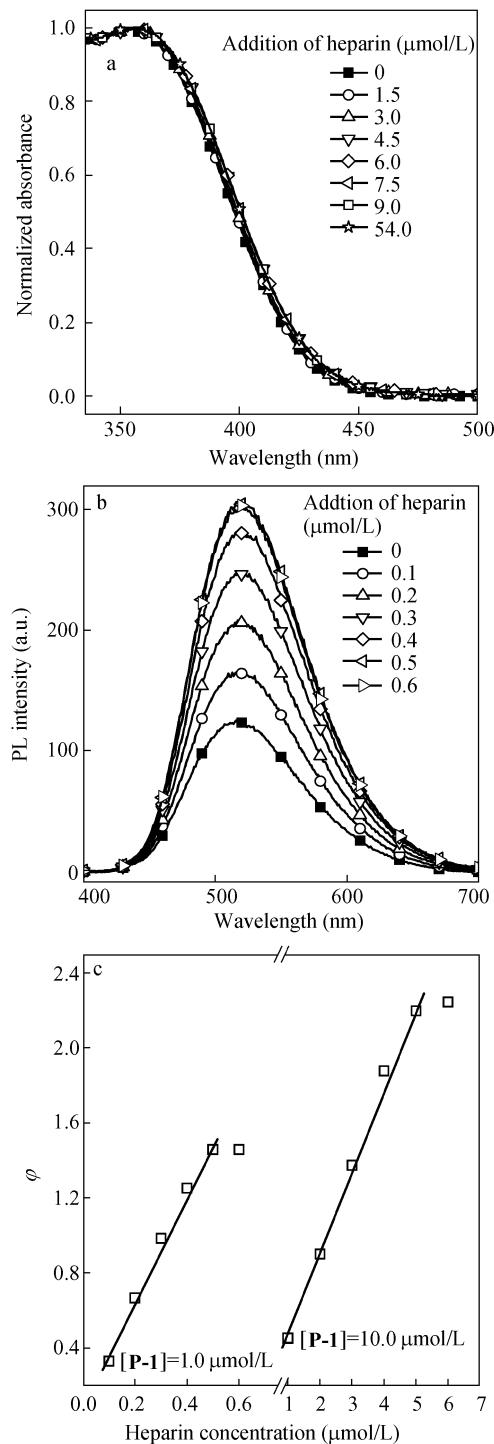
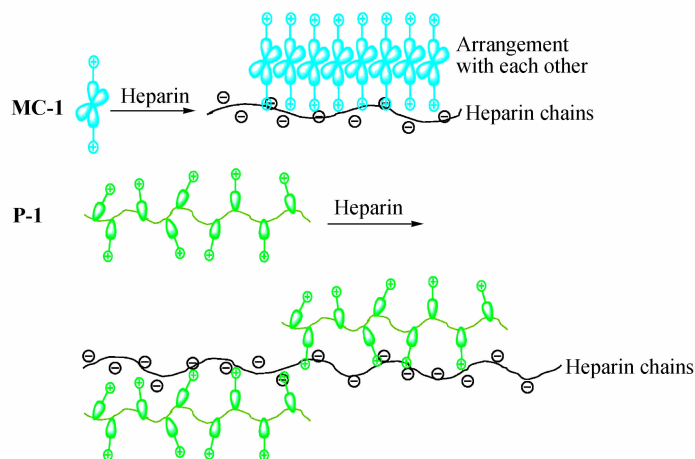


Fig. 5 (a) Normalized UV absorption of **P-1** upon addition of heparin in water ($[\text{P-1}] = 10.0 \mu\text{mol/L}$); (b) PL spectra of **P-1** upon addition of heparin in water, ($[\text{P-1}] = 1.0 \mu\text{mol/L}$); (c) Φ as a function of $[\text{heparin}]$ and its linear trendline at $[\text{P-1}] = 1.0 \mu\text{mol/L}$ and $[\text{P-1}] = 10.0 \mu\text{mol/L}$ in water

3 结论

通过对 TPE 单体的设计与合成, 制备了含有



Scheme 3 Schematic representation of difference between **MC-1** and **P-1** for interacting with heparin in water

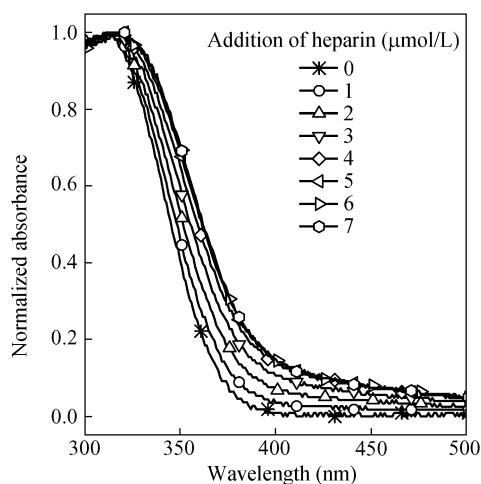


Fig. 6 Normalized UV absorption of **MC-1** upon addition of heparin in water
[**MC-1**] = 10.0 μmol/L

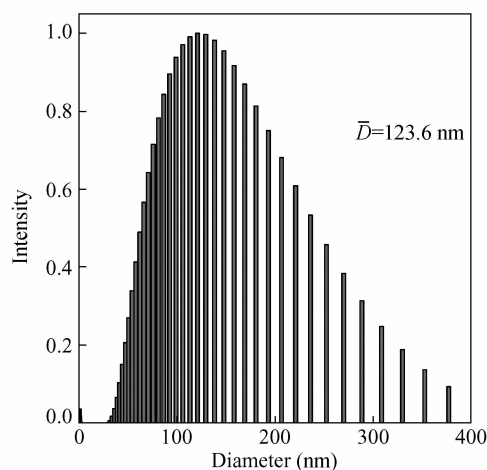


Fig. 7 Effective diameters (EDs) determined by laser light scattering for mixture of **P-1** (1.0 μmol/L) and heparin (0.5 μmol/L)

TPE 基团的水溶性阳离子型共轭聚电解质, 发现其具有典型的聚集诱导荧光增强性质. 通过在聚电解质的水溶液中加入沉淀剂 THF, 促使其聚集, 发现其荧光强度先是有所降低, 当 THF 的加入量超过 60% 后其荧光发射强度急剧增加, 并伴随发射波长的蓝移, 该结果表明荧光发射强度的大小由 2 个过程共同主导, 一是由 π - π 聚集所导致的荧光淬灭过程; 二是由于聚集导致的限制苯环的自由旋转, 降低非辐射能量的损失的过

程. 若以生物大分子肝素为模板, 可以消除聚集导致的荧光淬灭干扰, 利于聚集荧光增强现象与机理的探讨. 实验结果表明随着滴定肝素浓度的增加, 共轭聚电解质的发光强度逐渐增强, 当 **P-1** 与肝素之间的电荷达到饱和时荧光强度停止增长, 且其增强程度与加入的肝素浓度具有很好的线性关系. 该结果为研究聚集诱导荧光增强机理提供了一种新思路, 也为设计荧光增强型生物传感器提供了一种新材料.

REFERENCES

- 1 Luo J D, Xie Z L, Lam J W Y, Cheng L, Chen H Y, Qiu C F, Kwok H S, Zhan, X W, Liu Y Q, Zhu D B, Tang B Z. *Chem Commun*, 2001, (18): 1740 ~ 1741
- 2 Hong Y N, Lam J W Y, Tang B Z. *Chem Soc Rev*, 2011, 40(11): 5361 ~ 5388
- 3 Hong Y N, Lam J W Y, Tang B Z. *Chem Commun*, 2009, (29): 4332 ~ 4353
- 4 Li Z, Dong Y Q, Lam J W Y, Sun J, Qin A, Häußler M, Dong Y P, Sung H H Y, Williams I D, Kwok H S, Tang B Z. *Adv Funct Mater*, 2009, 19(6): 905 ~ 917
- 5 Zhao Z J, Liu D D, Mahtab F, Xin L Y, Shen Z F, Yu Y, Chan C Y K, Lu P, Lam J W Y, Sung H H Y, Williams I D, Yang B, Ma Y G, Tang B Z. *Chem-Eur J*, 2011, 17(21): 5998 ~ 6008
- 6 Chen J W, Law C C W, Lam J W Y, Dong Y P, Lo S M F, Williams I D, Zhu D B, Tang B Z. *Chem Mater*, 2003, 15(7): 1535 ~ 1546
- 7 Du X B, Wang Z Y. *Chem Commun*, 2011, 47(14): 4276 ~ 4278
- 8 Zhao Z J, Deng C M, Chen S M, Lam J W Y, Qin W, Lu P, Wang Z M, Kwok H S, Ma Y G, Qiu H Y, Tang B Z. *Chem Commun*, 2011, 47(31): 8847 ~ 8849
- 9 Liu Y, Deng C M, Tang L, Qin A J, Hu R R., Sun J Z, Tang B Z. *J Am Chem Soc*, 2011, 133(4): 660 ~ 663
- 10 Li H Y, Chi Z G, Xu B J, Zhang X Q, Li X F, Liu S W, Zhang Y, Xu J R. *J Mater Chem*, 2011, 21(11): 3760 ~ 3767
- 11 Hong Y, Chen S, Leung C W T, Lam J W Y, Liu J, Tseng N W, Kwok R T K, Yu Y, Wang Z, Tang B Z. *Acs Appl Mater Inter*, 2011, 3(9): 3411 ~ 3418
- 12 Jin Jiakē (金佳科), Chen Xiujuan (陈秀娟), Liu Yi (刘一), Qin Anjun (秦安军), Sun Jingzhi (孙景志), Tang Benzong (唐本忠). *Acta Polymerica Sinica (高分子学报)*, 2011, (9): 1079 ~ 1085
- 13 Dong S L Z, Qin J. *J Phys Chem B*, 2008, 113(2): 434 ~ 441
- 14 Yang Zhiyong (杨志涌), Yu Tao (于涛), Chen Meina (陈美娜), Zhang Xiqi (张锡奇), Wang Chengcheng (王程程), Xu Jiabing (许炳佳), Zhou Xie (周颢), Liu Siwei (刘四委), Zhang Yi (张艺), Chi Zhenguo (池振国), Xu Jiarui (许家瑞). *Acta Polymerica Sinica (高分子学报)*, 2009, (6): 560 ~ 565
- 15 Feng X, Tong B, Shen J B, Shi J B, Han T Y, Chen L, Zhi J G, Lu P, Ma Y, Dong Y P. *J Phys Chem B*, 2010, 114(50): 16731 ~ 16736
- 16 Lakowicz J R. *Principles of Fluorescence Spectroscopy*, 3rd ed. Singapore: Springer-Verlag, 2006. 277
- 17 Wang M, Zhang G, Zhang D, Zhu D, Tang B Z. *J Mater Chem*, 2010, 20(10): 1858 ~ 1867
- 18 Hong Y, Feng C, Yu Y, Liu J, Lam J W Y, Luo K Q, Tang B Z. *Anal Chem*, 2010, 82(16): 7035 ~ 7043
- 19 Wang M, Zhang D, Zhang G, Tang Y, Wang S, Zhu D. *Anal Chem*, 2008, 80, (16): 6443 ~ 6448
- 20 Xu J P, Fang Y, Song Z G, Mei J, Jia L, Qin A. J, Sun J Z, Ji J, Tang B Z. *Analyst*, 2011, 136(11): 2315 ~ 2321
- 21 Wang J X, Chen Q, Bian N, Yang F, Sun J, Qi A D, Yan C G, Han B H. *Org Biomol Chem*, 2011, 9(7): 2219 ~ 2226
- 22 Shen Jinbo (申进波), Tong Bin (佟斌), Shi Jianbing (石建兵), Sun Shu (孙书), Zhi Junge (支俊格), Dong Yuping (董宇平). *Acta Polymerica Sinica (高分子学报)*, 2010, (6): 765 ~ 770
- 23 Xu Liangxin (许亮鑫), Zhu Yufeng (朱宇峰), Shen Jinbo (申进波), Shi Jianbing (石建兵), Tong Bin (佟斌), Zhi Junge (支俊格), Dong Yuping (董宇平). *Acta Polymerica Sinica (高分子学报)*, 2011, (7): 740 ~ 744
- 24 McQuade D T, Pullen A E, Swager T M. *Chem Rev*, 2000, 100(7): 2537 ~ 2574
- 25 Thomas S W, Joly G D, Swager T M. *Chem Rev*, 2007, 107(4): 1339 ~ 1386
- 26 Fan L J, Zhang Y, Murphy C B, Angell S E, Parker M F L, Flynn B R, Jones W E. *Coordin Chem Rev*, 2009, 253(3-4): 410 ~ 422
- 27 Li K, Liu B. *Polym Chem*, 2010, 1(3): 252 ~ 259
- 28 Feng X L, Liu L B, Wang S, Zhu D B. *Chem Soc Rev*, 2010, 39(7): 2411 ~ 2419
- 29 Martinez T M J, Esquembre R., Mallavia R, Mateo C R. *Biomacromolecules*, 2010, 11(6): 1494 ~ 1501
- 30 Pu K. Y, Fang Z, Liu B. *Adv Funct Mater*, 2008, 18(8): 1321 ~ 1328
- 31 Wang F K, Bazan G C. *J Am Chem Soc*, 2006, 128(49): 15786 ~ 15792
- 32 Tapia M J, Montaserin M, Costoyas A, Burrows H D, Marques A T, Pais A, Valente A J M, Mallavia R, Scherf U, Pinazo A, Perez L, Moran M C. *J Mol Liq*, 2010, 156(1): 18 ~ 27
- 33 Pu K Y, Pan S Y H, Liu B. *J Phys Chem B*, 2008, 112(31): 9295 ~ 9300
- 34 Alar H A, Monkman A P. *J Phys Chem B*, 2007, 111(43): 12418 ~ 12426
- 35 Henrietta D, Johannes D A, Synese J, Ji Y H, Elisabeth M M, Jacques H, Olivier H M. *J Med Chem*, 2003, 46: 3354 ~ 3370
- 36 Hui T, Hong Y N, Dong Y Q, Häußler M, Lam J W Y, Li Z, Guo Z F, Guo Z H, Tang B Z. *Chem Commun*, 2006, (35): 3705 ~ 3707
- 37 Dong Y Q, Lam J W Y, Qin A J, Sun J X, Liu J Z, Li Z, Sun J Z, Herman H, Sung Y, Williams I D, Kwok H S, Tang B Z. *Chem Commun*, 2007, (31): 3255 ~ 3257
- 38 Bai S H, Ahsan F. *J Pharm Sci Us*, 2010, 99(11): 4554 ~ 4564

SYNTHESIS AND PROPERTIES OF A WATER-SOLUBLE AGGREGATION-INDUCED EMISSION ENHANCEMENT CONJUGATED POLYMER

Yan-mei Wu¹, Jian-bing Shi¹, Bin Tong¹, Jun-ge Zhi², Yu-ping Dong¹

(¹ College of Materials Science and Engineering, ² College of Chemistry, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081)

Abstract A conjugated polymer (**P-0**) containing tetraphenylethene (TPE) groups has been designed and synthesized by Suzuki coupling reaction between 1,2-di[4-(6-bromohexyloxy)phenyl]-1,2-di(4-bromophenyl)ethene (monomer **2**) and benzen-1,4-bis(boronic acid) propane-1,3-diol diester (monomer **3**). A water-soluble cationic conjugated polyelectrolyte (**P-1**) was obtained by quaternization of **P-0** with trimethylamine at the end of side-chains as a novel method for investigation into the aggregation-induced emission enhancement (AIEE) phenomena and mechanism. The structures of **P-0** and **P-1** were characterized by ¹H-NMR, MALDI-TOF-MS and GPC. **P-1** is completely soluble in water and insoluble in common organic solvents such as THF and acetone. When a poor solvent such as THF was added into **P-1** aqueous solutions, a slight decrease of the fluorescent intensity of **P-1** is observed before the volume rate of THF:H₂O arrived at 60%. However, a dramatic enhancement of luminescence is observed and concomitant with an obvious blue-shift of PL maxima when volume rate of THF:H₂O arrived at 70%. Addition of heparin into **P-1** aqueous solution showed a gradual increase in fluorescence intensity at 519 nm without PL maxima shift. Compared with its unit analogue, 1,2-di[4-(6-(N,N,N-trimethyl ammonium)hexyloxy)phenyl]-1,2-diphenylethene dibromide (**MC-1**), the emission enhancement of **P-1** showed higher sensitivity and better linearity than that of **MC-1**. Since heparin has four negative charges per repeat unit, and each polymer repeat unit has two positive charges, the concentrations for the positive and negative charges are the same (2.0 μmol/L or 20.0 μmol/L) at the saturation point. This indicates that the aggregation-induced emission enhancement stems from the restriction of their intramolecular rotations due to electrostatic attraction as the main driving force between the oppositely charged polymer and heparin, which can eliminate some disturbance factors such as aggregation-caused quenching of light emission. In summary, the present results indicate that cationic conjugated polyelectrolyte with AIEE property is expected to be generalized for studying AIE(E) mechanism and the detection of biological analytes of interest.

Keywords TPE, AIEE, Heparin, Conjugated polyelectrolyte