

基于衣康酸酐与对苯乙烯磺酸钠合成的水溶性 AIE 共聚物并用于 Hg^{2+} 离子检测

陈梦婷¹, 郭鸣明^{1,*}

(1. 西南大学化学化工学院, 重庆市北碚区, 400715; * 838892217@qq.com)

摘要: 光致发光材料对于科技和工业发展至关重要, 本论文中, 研究者通过衣康酸酐与对苯乙烯磺酸钠的自由基共聚反应合成了一种具有 AIE 效应的水溶性共聚物, 利用 ^1H NMR 和 FT-IR 确认了其化学结构, 并在水溶液中验证了其荧光发射特性及 AIE 效应。该聚合物在溶液中展现了优异的荧光特性, 并对 Hg^{2+} 离子有良好的荧光响应, 被用于开发检测水体中 Hg^{2+} 离子浓度的荧光探针。

关键词: 衣康酸酐; AIE 效应; 水溶性聚合物

背景介绍

在化学与材料科学的众多研究主题中, 光致发光材料一直备受瞩目, 但传统发光材料在聚集状态下会出现发光效率降低的问题。为了解决这一挑战, 科学家们研发了一种新型聚集诱导发光 (Aggregation-Induced Emission, AIE) 材料[1], 这些材料在聚集时发光强度反而增强[2]。AIE 现象主要是通过限制分子内部的运动来实现发光强度的增加[3], 为发光材料的研究提供了新思路[4]。特别是 AIE 聚合物, 它们不仅在生物成像、传感器和光电设备等多个领域展现出巨大应用潜力[5], 而且具有易于调整的结构和优良的加工性能[6]。

本论文通过衣康酸酐与对苯乙烯磺酸钠的自由基共聚成功合成了一种具有 AIE 效应的水溶性共聚物, 通过核磁共振氢谱 (^1H NMR) 和红外光谱 (FT-IR) 确认了聚合物的化学结构, 并在水溶液中测试了其荧光发射特性, 证实了 AIE 效应的存在。在应用方面, 该聚合物在溶液中展现了优异的荧光发射特性, 并且对 Hg^{2+} 离子有良好的荧光响应性, 用于制备水体中 Hg^{2+} 离子浓度检测的荧光探针。

1 实验及表征部分

1.1 实验试剂

本实验使用的试剂有: 衣康酸酐 (99%, Adamas)、对苯乙烯磺酸钠 (90%, Aladdin)、过硫酸铵 (99.9%, Macklin)、氘水 (D_2O , 99.8%+0.03%TMS, Adamas)。

1.2 不同比例衣康酸酐与对苯乙烯磺酸钠共聚物的合成

采用自由基溶液聚合的方式合成了投料比为 1:1 的衣康酸酐 (ITA) 与对苯乙烯磺酸钠 (SSS) 的共聚物。称取 SSS (1.03 g, 0.005 mol) 和 ITA (0.56 g, 0.005 mol) 于 10 mL 水中完全溶解后, 加入 114 mg 过硫酸铵作为引发剂, 反复抽真空通氮气后加热至 70°C 搅拌反应两天, 冷却至室温后将反应液倒入截留分子量为 8000 的透析袋中, 透析纯化三天以除去其中的小分子, 再将收集的透析液冷冻干燥两天, 得到的白色固体即为投料比 1:1 的 ITA-SSS 共聚物 ($M_w=2.15 \times 10^4$, $\text{DPI}=1.75$), 合成路线如下图 1 所示。

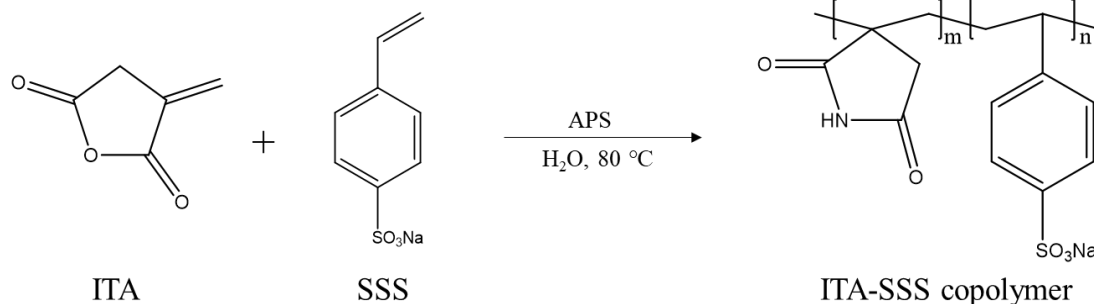


图 1 ITA-SSS 共聚物的合成路线

1.3 ^1H NMR

取 25 mg 样品溶于 0.5 mL 氘水中，在 80 MHz 永磁体核磁共振波谱仪上进行 ^1H NMR 谱图采集。

1.4 FT-IR

实验样品为蓬松块状固体，直接使用傅立叶变换红外光谱仪对样品在 $4000\text{--}550\text{ cm}^{-1}$ 范围的红外光谱进行采集。

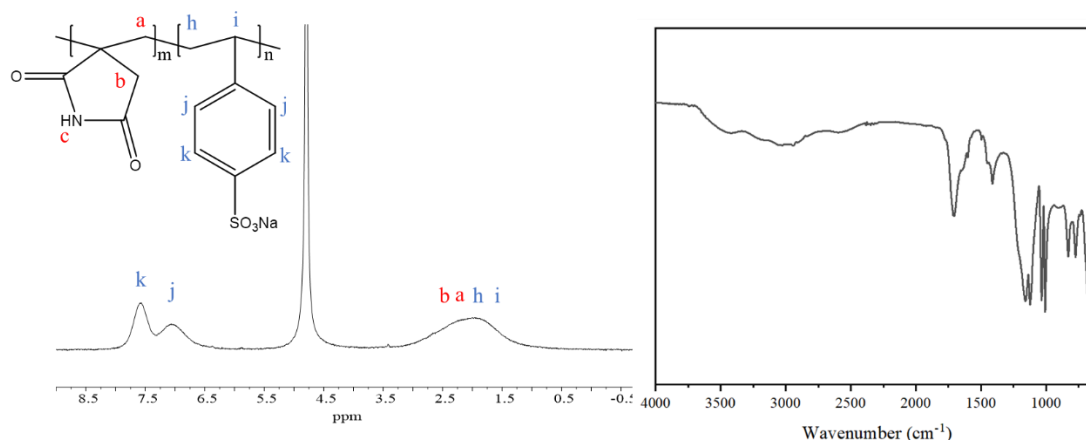
1.5 三维荧光及荧光发射光谱

取 40 mg 样品溶于 2 mL 水中，在 Duetta 稳态荧光光谱仪中进行样品水溶液的光学谱图采集。

2 结果分析

2.1 ^1H NMR 和 FT-IR

如图 2（左）为 ITA-SSS 共聚物在氘水中的 ^1H NMR 谱图，该聚合物中单体 ITA 和 SSS 的小分子中碳碳双键上的质子信号均消失，相应的出现了聚合物的特征宽峰，表明了聚合物的成功合成。为了进一步分析 ITA-SSS 共聚物的化学结构，我们还对其进行了 FT-IR 波谱检测，结果如图 2（右）所示，其中所有的吸收峰与相应的化合物结构均呈现一一对应关系，该分析结果支持了 ^1H NMR 表征的结果，进一步证明了 ITA-SSS 共聚物的成功合成。


 图 2 ITA-SSS 共聚物的 ^1H NMR 谱图（左）和 FT-IR 谱图（右）

2.2 样品在水溶液中的荧光发射

如图 3 所示, (A) 为 ITA-SSS 共聚物在水溶液中的三维荧光光谱, 其发光中心在 385 nm 处的蓝色荧光区, (B) 为 ITA-SSS 共聚物的紫外可见吸收光谱和最佳激发与发射荧光光谱图, 其荧光激发光谱和荧光发射光谱具有良好的对称性, (C) 为 ITA-SSS 共聚物水溶液在不同激发波长下的荧光发射光谱, 可以观察到随着激发波长的增加, 其荧光发射波长逐渐红移, 表现出典型的激发依赖型荧光发射的特征。为了探究不同浓度和温度条件对 ITA-SSS 共聚物的水溶液的荧光性能影响, 还测试了其在 10-50 mg/mL 的荧光发射光谱 (D) 和在 20-60 °C 下的荧光发射光谱 (E), 可以观察到随着 ITA-SSS 共聚物在水溶液中的浓度不断增强, 其荧光发射强度逐渐上升, 而随着共聚物样品水溶液的温度不断升高, 其荧光发射强度逐渐下降, 且 (F) 说明了其荧光发射强度的下降与其水溶液温度变化之间呈现一个非常良好的线性关系, 表现出典型的浓度依赖型和温度依赖型荧光发射的特征。以上种种典型的荧光发射特征都与 AIE 效应的特征完全一致, 成功证明了 ITA-SSS 共聚物是一种具有 AIE 效应的水溶性聚合物。

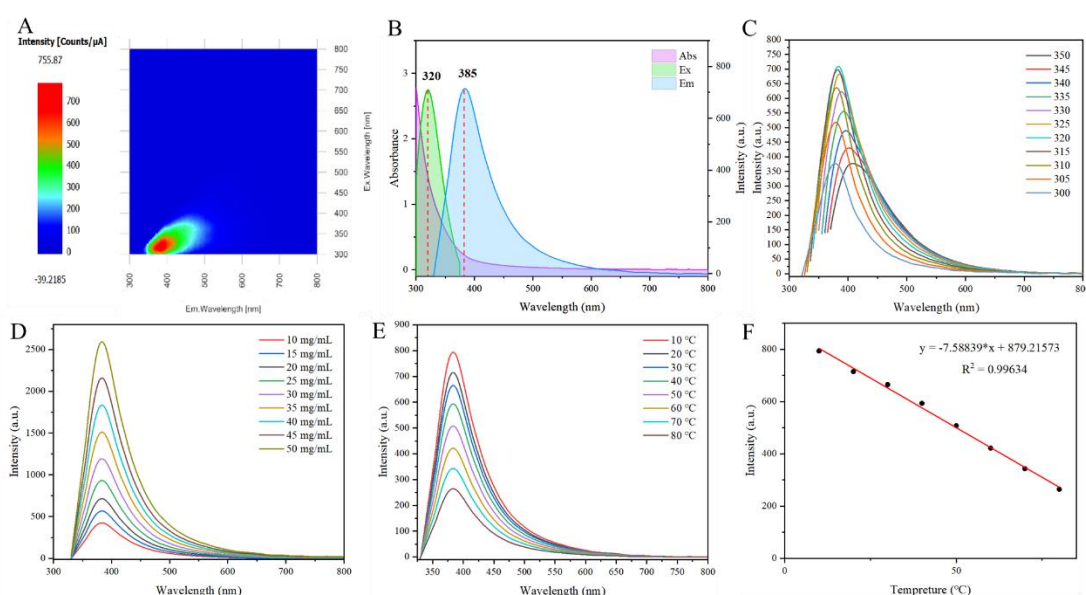


图 3 ITA-SSS 共聚物水溶液的光学谱图: (A) 三维荧光光谱; (B) 紫外可见吸收与最佳激发和发射光谱; (C) 不同激发波长下的荧光发射光谱; (D) 10-50 mg/mL 的荧光发射光谱; (E) 20-60 °C 下的荧光发射光谱; (F) 荧光发射强度与温度之间的线性关系

2.3 应用

为了进一步发展 ITA-SSS 共聚物在荧光离子探针方面的潜在应用, 我们对 ITA-SSS 共聚物样品的水溶液进行了 pH 稳定性测试、光稳定性测试和耐盐溶液稳定性测试, 测试结果如图 4 (A-C) 所示, 不管是在 pH 从 3 至 11 的不同酸碱环境下, 还是在 120 min 的连续紫外光照射中, 亦或是溶液中 NaCl 浓度由 0.1 上升至 1 mol/L 时, ITA-SSS 共聚物样品水溶液的荧光强度均能保持在 95% 以上, 没有发生明显的荧光强度衰减。这些结果说明了 ITA-SSS 共聚物样品在水溶液中的荧光发射具有良好的 pH 稳定性、光稳定性和耐盐性。基于其优异的稳定性, 接下来我们探究了这种共聚物样品水溶液的荧光对 15 种不同的金属离子 (1 mM) 的选择性。如图 4 (D), 我们发现加入 Hg²⁺ 后 ITA-SSS 共聚物水溶液的荧光发生了明显的猝灭, 随后我们配置了一系列不同浓度 Hg²⁺ 分别加入到同等浓度的 ITA-SSS 共聚物水溶液中以检测其荧光发射对 Hg²⁺ 的敏感度, 如图 4 (E), 可以观察到随着溶液中 Hg²⁺ 浓度的增加, ITA-SSS 共聚物水溶液的荧光发射强度逐渐降低, 且图 4 (F) 说明了其荧光发射强度的下降与加入的 Hg²⁺ 浓度之间呈现一个非常良好的线性关系, 这些结果表明了 ITA-SSS 共聚物可以有效地应用于水体中 Hg²⁺ 的传感检测。

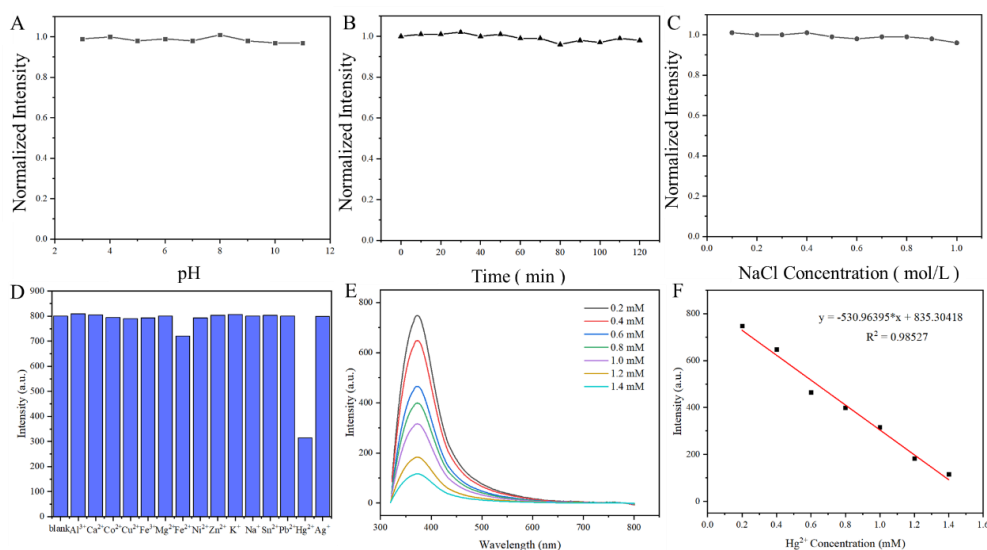


图 4 ITA-SSS 共聚物水溶液在外界不同条件下的荧光强度变化: (A) 溶液 pH 从 3 至 11; (B) 365 nm 紫外光持续照射 180 min; (C) 溶液中 NaCl 浓度从 0.1 M 至 1.0 M; (D) 在 15 种不同的金属离子作用下; (E) 不同浓度 Hg^{2+} 作用下; (F) ITA-SSS 共聚物水溶液的荧光发射强度与 Hg^{2+} 浓度之间的线性关系

3 结论

光致发光材料对科技和工业至关重要, 但传统材料聚集后发光减弱。新型 AIE 材料解决了这一问题, 其聚集态下发光增强, 主要通过限制分子内运动实现。AIE 聚合物具有可调结构和良好加工性, 在生物成像、传感器和光电器件等领域展现应用潜力。

基于此研究背景, 本论文在水溶液中将衣康酸酐与对苯乙烯磺酸钠盐通过自由基溶液共聚的方式得到了一种的具有 AIE 效应的纯有机生物基水溶性聚合物。通过 ^1H NMR 和 FT-IR 等表征手段确定了这种聚合物的物理化学结构。在验证了该聚合物的成功合成后, 我们对其在水溶液中的荧光发射性能做了详细的分析表征。发现其具有明显的激发依赖性、浓度依赖性和温度依赖性, 表现出明显的 AIE 聚合物特征。在应用方面, 基于 ITA-SSS 共聚物水溶液的高荧光发射强度及其优异的稳定性, 且对 Hg^{2+} 离子具有选择响应性, 我们将其成功应用于水体中 Hg^{2+} 离子荧光传感检测。

综上所述, 本论文不仅合成了一种具有 AIE 效应水溶性有机共聚物, 而且拓展了其在离子检测荧光传感器方面的应用潜力, 为开发新型功能性发光材料提供了重要的科学依据。

参考文献

- [1] LUO J, XIE Z, LAM J W, et al. Aggregation-induced emission of 1-methyl-1,2,3,4,5-pentaphenylsilole [J]. Chemical Communication, 2001, (18): 1740-1741.
- [2] ZHAO Z, ZHANG H, LAM J W Y, et al. Aggregation-Induced Emission: New Vistas at the Aggregate Level [J]. Angewandte Chemie International Edition, 2020, 59(25): 9888-9907.
- [3] TANG S, WANG Z, XU Y, et al. Aggregation-Induced Emission by Molecular Design: A Route to High-Performance Light-Emitting Electrochemical Cells [J]. Angewandte Chemie International Edition, 2023, 62(23): e202302874.
- [4] RODRIGUES A C B, SEIXAS DE MELO J S. Aggregation-Induced Emission: From Small Molecules to Polymers-Historical Background, Mechanisms and Photophysics [J]. Topics in Current Chemistry, 2021, 379(3): 37915.
- [5] HU R, QIN A, TANG B Z. AIE polymers: Synthesis and applications [J]. Progress in Polymer Science, 2020, 100: 101176.
- [6] JI X, TIAN W, JIN K, et al. Anionic polymerization of nonaromatic maleimide to achieve full-color nonconventional luminescence [J]. Nature Communication, 2022, 13(1): 3717.