

研究简报

超支化聚乙烯亚胺接枝聚乙二醇共聚物本体荧光性质的研究

李 思, 陈 宇*

(天津大学理学院化学系, 天津 300354)

摘要:通过两步法制备了超支化聚乙烯亚胺接枝聚乙二醇共聚物(HPEI-g-PEG)。荧光表征发现,随着激发波长的增加,样品的最大发射峰不断红移,荧光强度的最大值先有所增强,在 360nm 处达到最大值,然后随着激发波长的增加而不断下降。分别以 360 和 470nm 为激发波长,HPEI-g-PEG 分别发射最大发射波长为 455nm 的蓝光和最大发射波长为 535nm 的绿光,其蓝光强度明显强于绿光强度。提高 PEG 的取代度、增加聚合物的浓度、延长聚合物的氧化时间均有利于提高 HPEI-g-PEG 绿光发射与蓝光发射强度的比值。改变 pH 值对提高 HPEI-g-PEG 绿光发射与蓝光发射强度比值没有显著影响。与 HPEI-g-PEG 的蓝光发射相比,其绿光发射具有更专一的金属离子选择性。

关键词:超支化共聚物; 荧光; 超支化聚乙烯亚胺; 聚乙二醇

长久以来,发光聚合物都是研究的热点之一,其在生物医药领域及传感器领域都有广泛的应用^[1, 2]。通常,发光聚合物都含有能发光的芳香共轭基元。但近些年,不含有传统发光基元的发光聚合物,目前通常称为非传统型本体发光聚合物,逐渐引起了科研人员的关注。最早的非传统型本体发光聚合物是含有大量氨基基元的树形大分子^[3, 4]。超支化聚乙烯亚胺(HPEI)由于含有大量氨基基元,因此对其本身及改性物的发光性质也进行了深入的研究^[5~9]。HPEI 接枝聚乙二醇共聚物(HPEI-g-PEG)在生物医药等领域具有广泛的应用价值^[10],但目前对其本体发光性质还没有研究报导。本文主要研究了 HPEI-g-PEG 的本体发光性质以及怎样提高其在绿光波段的发射强度。

1 实验部分

1.1 原料

聚乙二醇单甲醚(PEG, $M_n=750\text{g/mol}$)和 HPEI($M_n=1800\text{g/mol}$, $M_w/M_n=1.04$)购于 Alfa Aesar 公司,使用前需在 25℃ 真空干燥中放置 24h;对甲苯磺酰氯(TosCl)购于天津市江天技术有限公司;N,N-二甲基甲酰胺(DMF)购于康科德公司。

1.2 样品制备

1.2.1 PEG-Tos 的制备 在 250mL 三口烧瓶中依次加入 10g PEG、20mL 二氯甲烷和 4.0g 三乙胺,充分搅拌溶解。冷却该混合液至 0℃,在剧烈搅拌及氮气气氛保护下,往该混合液中滴加 TosCl 的二氯甲烷溶液(3.8g TosCl 溶于 10mL 二氯甲烷),0℃ 反应 3h 后,在室温下继续反应 24h。依次使用 1M 盐酸、饱和 NaHCO_3 水溶液和饱和 NaCl 水溶液对体系进行洗涤直至水层为中性,减压除去挥发物后得到透明的、略有发黄的油状液体,温度较低时则为浅黄色蜡状固体。

1.2.2 HPEI-g-PEG 的制备 以取代度为 38%(相对于 HPEI 的氨基)的 HPEI-g-PEG_{0.38} 为例:在 100mL 三口烧瓶中依次加入 0.50g HPEI 和 30mL 无水 DMF,搅拌 3h 使其充分溶解,然后加入 0.48g

10.14028/j.cnki.1003-3726.2018.07.008

收稿:2018-03-05;修回:2018-04-12;

基金项目:国家自然科学基金资助(21074088);

* 通讯联系人:陈宇(1973-),男,教授,博士生导师,2001年毕业于北京大学化学与分子工程学院,获得理学博士学位,2002~2005年在德国弗莱堡大学和美因茨大学做博士后研究,2005年9月到天津大学工作。E-mail:chenyu@tju.edu.cn.

无水 K_2CO_3 再搅拌 1h。将 4.0g(4.4mmol)PEG-Tos 溶于 20mL 无水 DMF,在氮气保护、80℃油浴条件下将其缓慢滴入 HPEI 的 DMF 溶液中,反应 24h 后,离心除去不溶物,然后用滤膜过滤,滤液使用截留分子量为 3500 的透析袋在甲醇中透析 48h 后,再在水中透析 48h,经冷冻干燥后得到黄色油状样品。

1.3 HPEI-g-PEG 的氧化

在配有回流冷凝管的 50mL 烧瓶中加入 0.20g HPEI-g-PEG 和 5.0mL 无水 DMF,搅拌使之充分溶解。于 80℃油浴中加热特定时间后,在 80℃水浴中减压蒸馏除去绝大部分 DMF。然后加入 10mL 乙醇,继续减压蒸馏除去残留 DMF,该过程重复两次。

1.4 分析测试

在 Bruker 400MHz 谱仪上进行核磁氢谱测试;在天津港东 F-380 荧光光谱仪上进行荧光光谱测量,激发和发射光谱狭缝宽度分别为 5nm 和 5nm,荧光增益为 2。

1.5 金属离子检测

将 HPEI-g-PEG 用 pH=5.5 的醋酸-醋酸钠缓冲溶液配置成 0.13mg/mL 的溶液,每 2.0mL 中加入 20 μ L 10mM 不同离子的水溶液,静置 30min 后,使用 340nm 和 470nm 两种激发波长对其荧光性能进行检测。

2 结果与讨论

在文献中制备 HPEI-g-PEG 的方法很多,本工作采用了两步法来制备 HPEI-g-PEG。首先用 TosCl 对 PEG 的单端羟基进行改性得到 PEG-Tos,然后通过 HPEI 的氨基与 PEG-Tos 进行亲核取代反应制得 HPEI-g-PEG。对 HPEI-g-PEG 进行了核磁氢谱表征(见图 1),HPEI 和 PEG 基元的信号峰都出现在核磁谱图,证明了该接枝反应的成功。

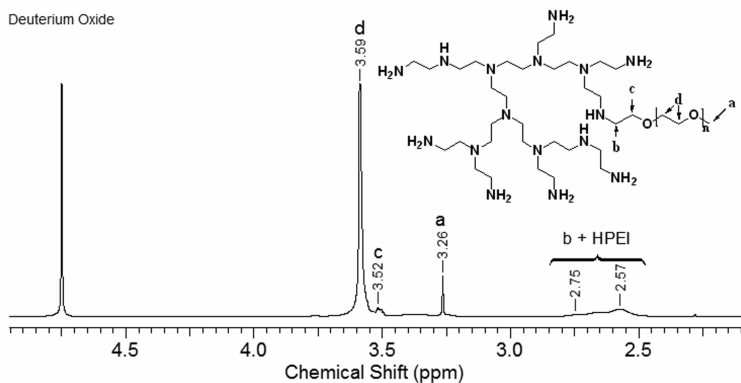


图 1 HPEI-g-PEG 的核磁氢谱(HPEI-g-PEG_{0.38} 为代表样品)

Figure 1 ^1H NMR spectrum of HPEI-g-PEG (HPEI-g-PEG_{0.87} as the representative)

通过 HPEI 中亚乙基和 PEG 甲基氢的积分面积可以计算出 PEG 在 HPEI 上的取代度(相对于 HPEI 所有氨基基团),最终我们合成了取代度为 38%、67% 和 87% 的三个样品,分别记作 HPEI-g-PEG_{0.38}、HPEI-g-PEG_{0.67} 和 HPEI-g-PEG_{0.87}。

接下来,对所得 HPEI-g-PEG 进行了荧光光谱表征。由图 2 可以看出,在 300 至 490nm 范围内改变激发波长时,随着激发波长的增加,样品的最大发射峰位置不断红移,荧光强度的最大值先有所增强,在 360nm 处达到最大值,然后随着激发波长的增加而不断下降。

以 360nm 为激发波长时,最大发射波长为 455nm,其发射光谱主要在蓝光范围;当以 470nm 为激发波长时,最大发射波长为 535nm,其发射光谱主要在绿光范围,但与 360nm 激发所得蓝光相比强度较弱。在生物体中应用时,为避免生物基底的干扰,更倾向使用能发射较长波长的发光聚合物,因此,本文进一

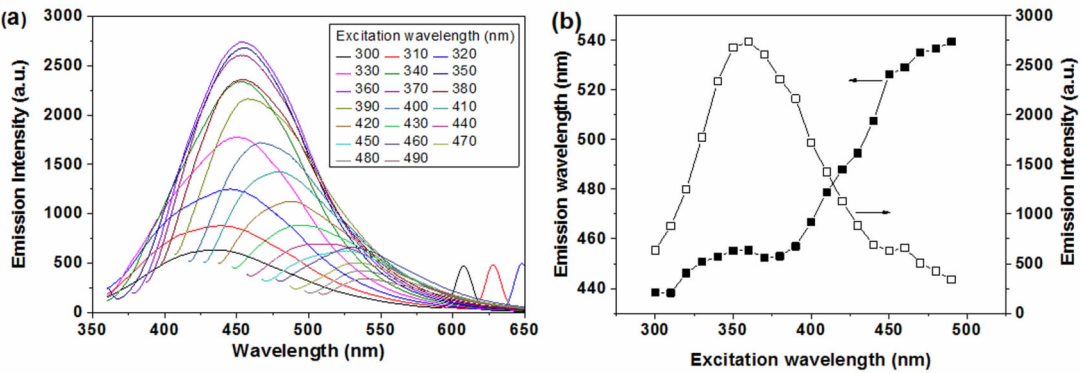


图 2 (a) HPEI-*g*-PEG 水溶液在不同激发波长下的荧光图谱;(b) 激发波长与 HPEI-*g*-PEG 最大发射波长及发射强度的关系(HPEI-*g*-PEG_{0.38} 为代表样品, 溶液浓度为 1.0mg/mL)

Figure 2 (a) Fluorescence spectra of the aqueous solutions of HPEI-*g*-PEG under the different excitation wavelength; (b) Relationship between the excitation wavelength and the maximum emission wavelength and the maximum emission intensity (HPEI-*g*-PEG_{0.38} as the representative, polymer concentration is 1.0mg/mL)

步探讨了怎样增强 HPEI-*g*-PEG 的绿光发射。HPEI-*g*-PEG 的荧光发射主要来源于 HPEI,为了对比 PEG 取代度对其荧光的影响,所有聚合物的摩尔浓度保持一致。由图 3a 可知,不同 PEG 取代度的 HPEI-*g*-PEG 蓝光发射强度基本相当,但绿光发射强度随着取代度由 38% 升高至 67% 有显著增强,进一步提高取代度至 87%,绿光发射强度仅有微弱的增强。总体上蓝光发射强度还是显著强于绿光发射强度。由图 3b 可知,HPEI-*g*-PEG 的蓝光发射强度在初始阶段随着浓度的增加而增强,当浓度达到 2.0mg/mL 之后强度不再明显变化。而其绿光发射强度随着浓度的增加一直保持线性增强趋势,因此 HPEI-*g*-PEG 的蓝光发射强度与绿光发射强度比值在高浓度时较小。由图 3c 可知,HPEI-*g*-PEG 的荧光强度受 pH 值影响较为明显,pH 值在 7.5 左右时荧光强度最弱,降低溶液 pH 值更有利增强荧光强度,但对缩小蓝光发射强度与绿光发射强度比值不利。对 4.0mg/mL 的 HPEI-*g*-PEG 氧化不同时间后发现(见图 3d):随着样品氧化时间的增长,HPEI-*g*-PEG 蓝光发射强度呈减弱趋势,并在 15h 后基本稳定;而绿光发射强度随着氧化时间的增加而增强,同样在 15h 后趋于稳定。此时 HPEI-*g*-PEG 绿光发射强度高于其蓝光发射强度。

金属离子对 HPEI-*g*-PEG 蓝光和绿光发射强度的影响见图 4。 Cu^{2+} 、 Fe^{3+} 及 Hg^{2+} 三种离子对 HPEI-*g*-PEG 的蓝光发射均有猝灭作用,其中 Cu^{2+} 的猝灭作用尤为明显。而对 HPEI-*g*-PEG 的绿光发射,仅 Cu^{2+} 有明显的猝灭作用。该实验表明 HPEI-*g*-PEG 的绿光发射具有更专一的金属离子选择性。

3 结论

综上所述,分别以 360nm 和 470nm 为激发波长,HPEI-*g*-PEG 分别发射最大发射波长为 455nm 的蓝光和最大发射波长为 535nm 的绿光,其蓝光强度明显强于绿光强度。提高 PEG 的取代度、增加聚合物的浓度、延长聚合物的氧化时间均有利于提高 HPEI-*g*-PEG 绿光发射与蓝光发射强度的比值。改变 pH 值对提高 HPEI-*g*-PEG 绿光发射与蓝光发射强度比值没有显著影响。与 HPEI-*g*-PEG 的蓝光发射相比,其绿光发射具有更专一的金属离子选择性。

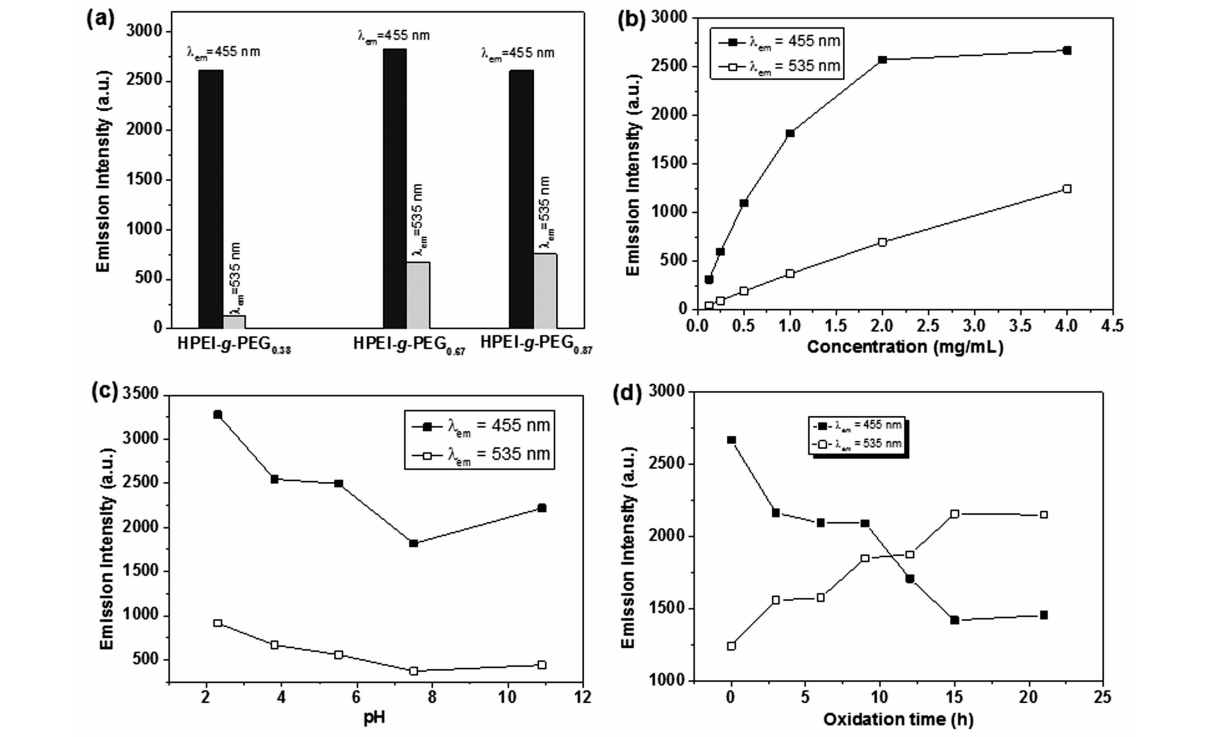


图 3 (a) 相同摩尔浓度下不同取代度 HPEI-*g*-PEG 在 360 和 470nm 激发下最大发射波长荧光强度对比图 (溶液浓度为 7.4×10^{-5} M); (b) HPEI-*g*-PEG 浓度对在 455 和 535nm 发射强度的影响(HPEI-*g*-PEG_{0.87} 为代表样品); (c) 溶液 pH 值对 HPEI-*g*-PEG 在 455 和 535nm 发射强度的影响(HPEI-*g*-PEG_{0.87} 为代表样品,浓度为 1.0mg/mL); (d) 氧化时间对 HPEI-*g*-PEG 在 455 和 535nm 发射强度的影响(HPEI-*g*-PEG_{0.87} 为代表样品,浓度为 4.0mg/mL)

Figure 3 (a) Comparison of the maximum emission intensities of the same molar concentration of HPEI-*g*-PEGs with different degree of substitution of PEG excited under 360 and 470nm, respectively (polymer concentration is 7.4×10^{-5} M); (b) Influence of concentration of HPEI-*g*-PEG on the emission intensities at 455 and 535nm, respectively (HPEI-*g*-PEG_{0.87} as the representative); (c) Influence of pH on the emission intensities of HPEI-*g*-PEG at 455 and 535nm, respectively (HPEI-*g*-PEG_{0.87} as the representative, 1.0mg/mL); (d) Influence of oxidation time on the emission intensities of HPEI-*g*-PEG at 455 and 535nm, respectively (HPEI-*g*-PEG_{0.87} as the representative, 4.0mg/mL)

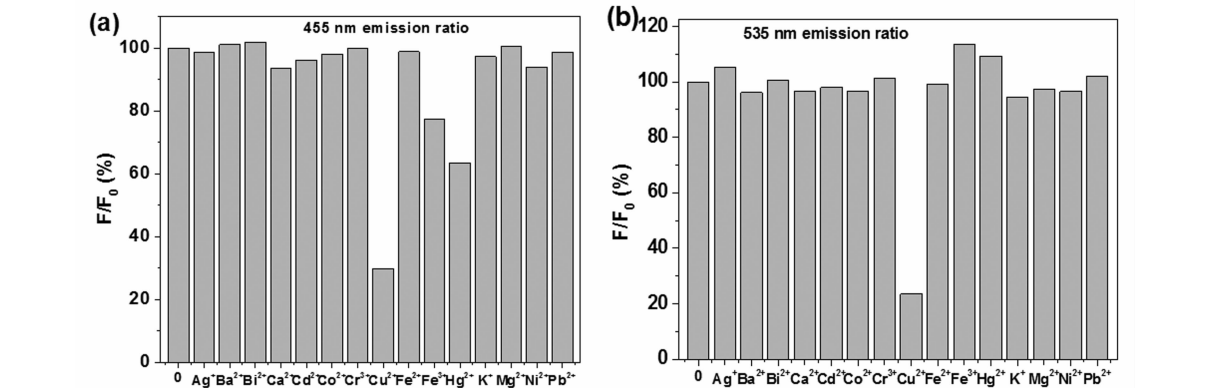


图 4 不同金属离子存在下 HPEI-*g*-PEG 水溶液(a) 455nm 和 (b) 535nm 发射强度与初始强度的比值 F/F_0 (HPEI-*g*-PEG_{0.87} 为代表样品,聚合物浓度为 0.13mg/mL,金属离子浓度为 1.0×10^{-4} M,pH=5.5)

Figure 4 Influence of different metal ions on the (a) 455nm and (b) 535nm emission intensity ratio F/F_0 of HPEI-*g*-PEG (a) (HPEI-*g*-PEG_{0.87} as the representative, [Polymer]=0.13mg/mL, [metal ion]= 1.0×10^{-4} M, pH=5.5)

参考文献:

- [1] Zhang X, Wang K, Liu M, Zhang X, Tao L, Chen Y, Wei Y. *Nanoscale*, 2015, 7: 11486~11508.
- [2] Guan W, Zhou W, Lu J, Lu C. *Chem Soc Rev*, 2015, 44: 6981~7009.
- [3] Lee W I, Bae Y, Bard A J. *J Am Chem Soc*, 2004, 126: 8358~8359.
- [4] Wang D, Imae T. *J Am Chem Soc*, 2004, 126: 13204~13205.
- [5] Pastor-Pérez L, Chen Y, Shen Z, Lahoz A, Stiriba SE. *Macromol Rapid Commun*, 2007, 28: 1404~1409.
- [6] Wang P, Wang X, Meng K, Hong S, Liu X, Cheng H, Han C C. *J Polym Sci A: Polym Chem*, 2008, 46: 3424~3428.
- [7] Fei B, Yang Z, Shao S, Wan S, Xin J H. *Polymer*, 2010, 51: 1845~1852.
- [8] Ling Y, Qu F, Zhou Q, Li T, Gao Z F, Lei J L, Li N B, Luo H Q. *Anal Chem*, 2015, 87: 8679~8686.
- [9] Wang D, Yu Z Q, Hong C Y, You Y Z. *Eur Polym J*, 2013, 49: 4189~4194.
- [10] Lee M, Kim S W. *Pharm Res*, 2005, 22: 1~10.

Study on the Intrinsic Fluorescence of Hyperbranched Polyethylenimine-graft-poly(ethylene glycol) Copolymers

LI Si, CHEN Yu*

(*Department of Chemistry, School of Science, Tianjin University, Tianjin 300354, China*)

Abstract: Hyperbranched polyethylenimine-graft-poly(ethylene glycol) copolymers (HPEI-g-PEGs) were prepared through two steps. Fluorescence characterizations demonstrated that increasing the excitation wavelength (λ_{ex}) led to the gradual red-shift of the maximum emission wavelength (λ_{em}). Moreover, the emission intensity initially increased with the λ_{ex} increase, and reached the maximum at 360 nm. Further increasing λ_{ex} resulted in the gradual decrease of emission intensity. With $\lambda_{\text{ex}}=360$ and 470nm, HPEI-g-PEG could emit blue light with the maximum $\lambda_{\text{em}}=455\text{nm}$ and green light with the maximum $\lambda_{\text{em}}=535\text{nm}$, respectively. The emission intensity of blue light was obviously stronger than that of green light. Raising the degree of substitution of PEG, increasing the polymer concentration and prolonging the oxidation time all favored to the elevation of the emission intensity ratio of green to blue light. Whereas altering the pH of solution had no marked influence on the emission intensity ratio of green to blue light. Compared with the blue emission, the green emission of HPEI-g-PEG was more selective toward metal ions.

Key words: Hyperbranched copolymer; Fluorescence; Hyperbranched polyethylenimine; Poly(ethylene glycol)