

文章编号: 1000-7032(2026)01-0075-11

酰胺盐超分子聚合物的荧光性能和应用

张殿凯, 刘钦荐, 姜绪宝*

(济南大学 化学化工学院, 山东 济南 250022)

摘要: 与侧重于力学性能的传统超分子聚合物研究不同, 本工作聚焦于超分子材料的光物理性能, 报道了一种由辛二胺与丁二酸通过离子键与氢键自组装而成的水溶性脂肪族超分子化合物 PA84S。研究表明, PA84S 在水溶液中表现出独特的浓度和激发依赖性荧光行为, 其发光源于超分子的簇聚集诱导发光机制。通过综合运用动态光散射纳米粒度分析仪、芘荧光探针、Zeta 电位及电导率测试, 系统地表征了其自组装行为, 证实其可在水中通过协同作用形成有序的聚集体, 并确定了其荧光的临界聚集浓度。荧光增强与由离子键 ($\text{—COO}^- \cdot \text{NH}_3^+$) 和氢键共同构建的杂原子簇直接相关, 该团簇通过“空间共轭”效应构建发光通道并限制分子内运动。基于该独特的荧光特性, PA84S 被成功开发为一类新型超分子荧光探针, 可用于对 Fe^{3+} 离子及四环素的高灵敏度检测。本工作为从非共轭单元构建水溶性超分子发光材料提供了新策略, 展示了超分子聚集体在荧光传感领域的应用潜力。

关键词: 酰胺盐; 超分子组装; 簇聚集诱导发光; 荧光传感; 离子检测

中图分类号: O482.31

文献标识码: A

DOI: 10.37188/CJL.20250227

CSTR: 32170.14.CJL.20250227

Fluorescence Properties and Applications of Amide Salt
Supramolecular Polymer

ZHANG Diankai, LIU Qinjian, JIANG Xubao*

(School of Chemistry and Chemical Engineering, University of Jinan, Jinan 250022, China)

* Corresponding Author, E-mail: chm_jiangxb@ujn.edu.cn

Abstract: In contrast to conventional supramolecular polymers focusing on mechanical properties, this work investigates the photophysical performance of supramolecular materials, reporting a fully water-soluble aliphatic supramolecular compound (PA84S) self-assembled from octanediamine and succinic acid *via* ionic and hydrogen bonds. PA84S exhibits unique concentration-dependent and excitation-dependent fluorescence in aqueous solution, originating from cluster-triggered emission within the supramolecular structure. By integrating dynamic light scattering, pyrene fluorescence probing, Zeta potential, and conductivity measurements, the self-assembly behaviors of PA84S were systematically characterized, confirming the formation of ordered aggregates through synergistic interactions in water and determining the critical aggregation concentration for fluorescence. The emission enhancement is directly related to heteroatom clusters constructed by ionic bonds ($\text{—COO}^- \cdot \text{NH}_3^+$) and hydrogen bonds, where through-space conjugation creates luminescent channels and restricts intramolecular motions. Leveraging this unique fluorescence, PA84S serves as a novel supramolecular probe for selective and highly sensitive detection of Fe^{3+} ions and tetracycline. This work provides a new strategy for constructing water-soluble luminescent materials from non-conjugated building blocks and demonstrates the potential of supramolecular assemblies in fluorescence sensing applications.

Keywords: amide salt; supramolecular assembly; cluster-triggered emission; fluorescence sensing; ion detection

收稿日期: 2025-10-17; 修订日期: 2025-11-04

基金项目: 山东省自然科学基金(ZR2025MS147)

Supported by Shandong Provincial Natural Science Foundation (ZR2025MS147)

1 引 言

随着光电子技术的快速发展,光致发光材料在有机发光二极管、药物递送、生物传感与细胞成像等领域展现出广阔的应用前景^[1-2]。基于超分子作用构建的功能发光体系因其动态可逆、刺激响应等特性备受关注。自唐本忠等于 2001 年报道聚集诱导发光(AIE)现象以来,该领域已取得巨大进展^[3]。传统 AIE 分子通常具有明确的共轭结构(如四苯乙烯和卟啉衍生物等),其发光机制主要源于聚集所致分子运动受限^[2]。

近年来,一类不含传统发色团或大 π 共轭结构的非传统发光材料逐渐引起研究者的重视,如聚酰胺胺^[4]、聚氨酯^[5]、聚酰亚胺^[6]等。这类材料不依赖传统发色团,却也在聚集态下表现出强烈的荧光或磷光发射。其发光源于富电子基团(如羰基、酰胺、醚键等)通过氢键、离子相互作用或范德华力等非共价作用聚集成簇,进而通过空间共轭效应实现电子离域,该机制被称为簇聚集诱导发光(CTE)^[7-10],从本质上看,CTE 也是由分子聚集所触发的发光现象。特别是以动态非共价键为驱动力的超分子发光材料,不仅具备可逆重构和自适应等特性,其发光性能(如强度、波长)与团簇的尺寸、有序度及非共价键的强度密切相关^[11-13],因此在构建智能发光系统方面展现出良好的应用前景。

在该背景下,本工作报道了一种水溶性的脂肪族酰胺盐超分子发光材料 PA84S。该材料是由辛二胺与丁二酸通过分子自组装过程而获得,依托体系中的多重氢键以及离子对之间的静电相互作用,构建了 PA84S 超分子网络^[14]。我们发现,PA84S 在水溶液中可形成团簇结构,并表现出显著的荧光发射行为,这源于由离子键($-\text{COO}^- \cdot ^+\text{NH}_3-$)和氢键共同构建的杂原子簇,属于 CTE 发光体系。进一步发现该超分子体系对 Fe^{3+} 离子和四环素药物都表现出良好的检测性能,为其在离子传感与生物分析领域的应用提供了可能。

2 实 验

2.1 试剂与材料

1,8-辛二胺(1,8-ODA, 98%)、1,4-丁二酸(1,4-SA, 99.5%)、甲醇(99.99%)、四环素(TC, $\geq 96.0\%$)、芘(Pyrene, 99%)和氘代水(D_2O , 99.9%, 含内标物四甲基硅烷)均购自上海麦克林生化科技股份有限公司。硝酸镉($\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)、硫酸铬

($\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)、硝酸银(AgNO_3)、硝酸铝($\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$)、硝酸汞($\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$)和硝酸镍($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)均购自上海阿拉丁生化科技股份有限公司。硫酸铜($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)、氯化钠(NaCl)、氯化钙(CaCl_2)、氯化亚铁(FeCl_2)、氯化铁(FeCl_3)、氯化钡(BaCl_2)、氯化钾(KCl)和硫酸镁(MgSO_4)购自天津市大茂化学试剂厂。所有试剂均为分析纯,不经处理直接使用。

2.2 表征与测试

使用 Bruker 公司 Advance III 型 600 M 核磁共振仪(NMR)测试酰胺盐单体及产物的 ^1H NMR 谱(溶剂为 D_2O , 测试温度为室温)。采用 PerkinElmer 公司 Spectrum GX 型傅里叶变换红外光谱仪(FTIR),以 KBr 压片法测定样品的红外光谱。使用日立公司 F-7000 型荧光分光光度计测试样品的荧光发射光谱(激发和发射狭缝宽度 5.0 nm)。采用 Malvern 公司 Nano-ZS 3600 型动态光散射纳米粒度分析仪测量 PA84S 体系的粒径、电导率和 Zeta 电位。

2.3 超分子 PA84S 的制备

将辛二胺(7.213 g, 0.05 mol)和丁二酸(5.904 g, 0.05 mol)分别溶于 30 g 甲醇中,然后在 300 r/min 的搅拌速率下,将两种溶液同时加入到含 120 g 甲醇的三口烧瓶中,确保同时滴加完毕(1 h),随后将体系在 30 $^\circ\text{C}$ 下反应 4 h。将体系在室温下静置 30 min,待产物充分析出后通过布氏漏斗进行抽滤。随后使用 0~4 $^\circ\text{C}$ 的甲醇分三次洗涤(每次 20 mL)以去除未反应的原料,最后在 60 $^\circ\text{C}$ 下真空干燥 8 h,得到白色固体产物,即为辛二胺丁二酸盐 PA84S,产率为 95.7%。

2.4 PA84S/芘探针混合溶液的制备

利用芘的荧光对其所处微环境极性敏感的特性来监测不同浓度 PA84S 的聚集行为^[15]。实验时,先配制浓度为 2×10^{-4} mol/L 的芘甲醇溶液。随后,在 10 个容积为 5 mL 的容量瓶中分别加入 0.10 mL 芘溶液,并在室温下放置一段时间待甲醇自然挥发。再分别取 5 mL 不同浓度的 PA84S 水溶液加入到容量瓶中,超声分散 30 min 后将体系静置过夜,获得含芘探针和不同浓度 PA84S 的混合溶液。最后,使用荧光光谱仪在 334 nm 激发光下测定各溶液的荧光发射光谱。

3 结果与讨论

3.1 PA84S 的结构表征

通过 ^1H NMR 和 FTIR 对目标化合物 PA84S 的

分子结构与超分子作用进行了表征。如图1(a)所示,PA84S在 $\delta=2.27$ (s,4H)处的单峰归属于丁二酸单元亚甲基上的质子,而在2.85(t,4H),1.52(t,4H)和1.22(s,8H)处的三组信号则源于辛二胺单元中的亚甲基,按照与胺基由近及远的

顺序分别对应于与1,2和3号位上的H,见图1(a)中的结构式。上述信号的积分面积比与理论值完全一致(4:4:4:8),有力地证实了辛二胺与丁二酸以1:1的化学计量比反应,成功生成了结构明确的酰胺盐PA84S^[16-18]。

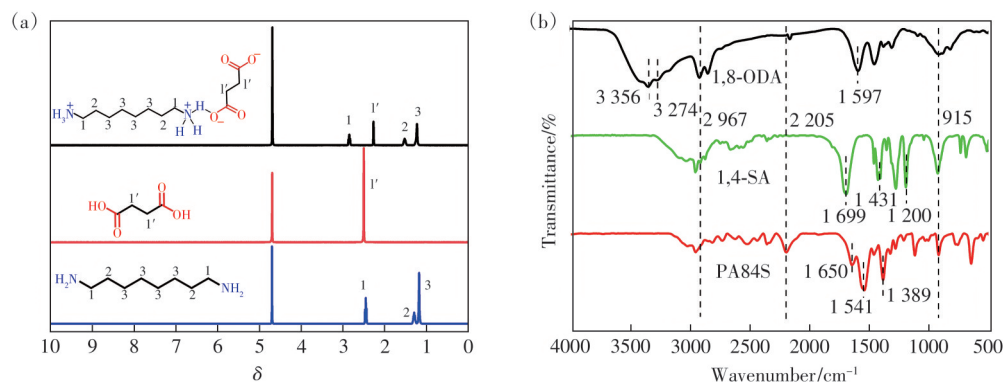


图1 PA84S及其单体的¹H NMR(a)和FTIR谱图(b)

Fig.1 ¹H NMR (a) and FTIR (b) spectra of PA84S and its monomers

与原料相比,PA84S的FTIR谱图发生了明显变化,如图1(b)。辛二胺在3 200~3 500 cm⁻¹范围内出现的特征峰是由伯胺引起的,而在PA84S的谱图中该峰完全消失,同时在2 967 cm⁻¹处出现了一个宽而强的吸收带,这是典型的胺基阳离子(NH₃⁺)伸缩振动特征^[19];丁二酸在1 699 cm⁻¹处出现了羰基的伸缩振动峰,而该峰在PA84S的谱图中也未出现,取而代之的是在1 541 cm⁻¹和1 389 cm⁻¹处出现了一对尖锐新峰,分别对应于羧酸根阴离子(-COO⁻)的不对称和对称伸缩振动^[20]。这些结果证明胺基与羧基之间发生了完全的质子转移,生成了由离子键(-COO⁻·NH₃⁺)主导的酰胺盐结构。

常规自由伯胺在非缔合或气相状态下,其N—H伸缩振动通常在3 300~3 500 cm⁻¹区域呈现两个尖锐的中等强度吸收峰。当伯胺质子化形成-NH₃⁺后,氮原子带有的正电荷会显著增强N—H键的强度,导致其伸缩振动频率降低,从原来的3 300~3 500 cm⁻¹移至3 300~2 800 cm⁻¹。本工作-NH₃⁺的红外宽化吸收峰是多重因素叠加的结果:一是-NH₃⁺的对称伸缩振动(*v*_s)与不对称伸缩振动(*v*_{as})模式与其倍频或组合频发生共振,导致谱带分裂和加宽^[21];二是-NH₃⁺可能与周围的多个羧酸根、水分子或其他酰胺基团形成氢键,导致众多-NH₃⁺基团振动频率叠加在一起,在宏观上表现为一个连续宽化的吸收带^[22-24]。另外,-COO⁻的 $\Delta v(v_{as}-v_s)$ 通常只有几十个波数,两个峰非常接

近,而PA84S中的-COO⁻对称与不对称伸缩振动峰显著分裂($\Delta v \approx 152$ cm⁻¹),说明-COO⁻的化学环境不再是均一的;此外,一个-COO⁻的两个氧原子可能会同时与同一阳离子发生强烈的静电作用,相当于在对称振动的方向上增加了一个更强的束缚,导致*v*_s显著升高,而*v*_{as}的变化相对较小,即PA84S中的羧酸根是以双齿配位模式与胺离子发生静电作用,这种作用模式是构建稳定超分子网络的关键^[25]。因此,PA84S在固态或溶液中并非简单的离子对,而是通过协同且高密度的离子键与氢键网络进行自组装,形成有序的超分子聚集体^[26-27]。这种独特的相互作用模式为PA84S后续表现出的独特荧光行为提供了结构基础。

3.2 PA84S的荧光

我们发现,在365 nm的紫外灯下,PA84S固体可发出明亮的蓝色荧光,见图2(a),因而探究了PA84S固体粉末的激发依赖性。随着激发波长从330 nm增至400 nm,其发射峰位置从437 nm逐渐红移至454 nm,同时发射强度在360 nm激发时达到最大(图2(b))。该结果表明,PA84S的固体发光行为存在一定的激发波长依赖性,但整体发射仍集中于蓝紫光区域,说明其主导发光物种基本一致。另外,将该固体样品放在干燥器中保存一个月,其外观和荧光强度无明显变化,表明其具有较好的发光稳定性。

随后,探究了PA84S在水溶液中的发光行为。在365 nm的紫外灯下,其溶液在较低浓度时基本

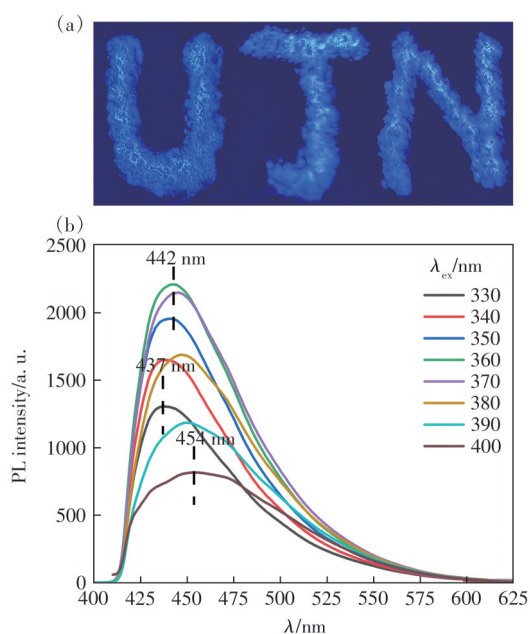


图2 PA84S粉末在365 nm紫外灯下的照片(a)及其在不同激发波长下的荧光发射光谱(b)

Fig.2 Photograph of PA84S powder under 365 nm UV light (a) and its emission spectra at different excitation wavelengths (b)

不发光,当浓度超过0.50 mol/L时开始出现荧光且强度随着浓度的升高而增强,如图3(a)。图3(b)给出了PA84S溶液(2.86 mol/L)在不同波长激发

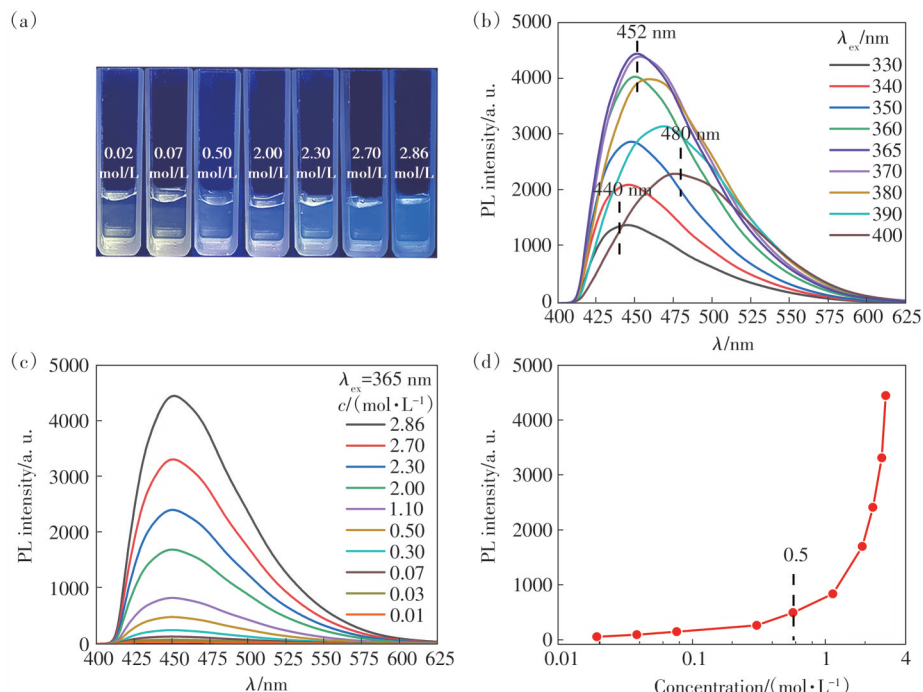


图3 (a)不同浓度PA84S水溶液在365 nm紫外光下的照片;PA84S溶液在不同激发波长((b), 2.86 mol/L)和不同浓度((c), 365 nm)下的荧光发射光谱;(d)PA84S溶液的荧光强度与其浓度的依赖关系

Fig.3 (a) Photos of PA84s solutions at different concentrations under 365 nm UV light. Emission spectra of PA84S solution under different excitation wavelength ((b), 2.86 mol/L) and concentration ((c), 365 nm). (d) Dependence of fluorescence intensity of PA84S solution on its concentration

光下的荧光发射谱,当激发光波长为330 nm时,发射峰出现在440 nm,此时的发光强度较弱。随着激发光波长的增加,发光波长红移,强度增强。当激发波长为365 nm时,发光波长为452 nm,此时强度达到最高,此后继续增加激发光波长时发光开始减弱,而发射峰继续红移。当激发光为400 nm时,发射峰出现在480 nm。PA84S表现出了明显的激发依赖性发光行为,与现已报道的CTE材料的发光特征吻合^[28]。

固定激发波长为365 nm,测定了不同浓度PA84S水溶液的荧光发射光谱,结果见图3(c)。当PA84S的浓度低于0.5 mol/L时发光较弱,甚至不发光,超过0.5 mol/L后发光强度随浓度逐渐升高,表现出CTE材料典型的浓度依赖性发光行为。将不同浓度下发射峰对应的荧光强度作图(图3(d)),发现当浓度超过0.5 mol/L时,发光强度开始明显提升。PA84S中不含苯环等传统发光基团,仅含有N和O等杂原子。结合其发光行为和结构特征,我们认为其发光是由于N和O杂原子的聚集成簇引起的。随着浓度升高,PA84S分子通过其末端的离子基团及酰胺键间的氢键发生有效的超分子自组装,形成具有发光性质的杂原子团簇,进而产

生空间共轭,受到激发时容易发生电子离域并发射荧光^[29]。

3.3 PA84S 发光机理探讨

从超分子材料的角度来看,在 PA84S 体系中观测到的浓度依赖性荧光增强现象,本质上源于分子间非共价作用力的协同驱动。如前所述,PA84S 分子结构中的 $-\text{COO}^-$ 与 $-\text{NH}_3^+$ 不仅构成了强烈的静电作用对,而且其酰胺基还提供了多重氢键结合位点。离子键与氢键在空间上协同作用,形成可动态重组的超分子交联位点^[30-31],从而驱动分子有序地组装为超分子聚集体。这一过程的核心特征在于:(1)交联位点的动态可逆性保证了结构的自适应性;(2)离子/氢键的方向性与选择性赋予了聚集体的有序结构;(3)疏水作用则进一步诱导烷基链向内塌缩,稳定了超分子聚集体。在此基础上,PA84S 分子中的杂原子簇产生了空间共轭,受激发后能够发射荧光。

我们从多角度表征验证了这种聚集和发光

机制。首先,采用 DLS 法测定了不同浓度时体系的粒径,如图 4(a)。结果表明,当 PA84S 浓度较低时($<0.5 \text{ mol/L}$),体系中粒子的尺寸较小,都在 3 nm 以下,此时 PA84S 分子尚未发生有效聚集或聚集程度较小。当浓度达到 0.5 mol/L 时,粒子尺寸迅速增至 150 nm 左右,明确表明了 PA84S 分子的聚集,这与浓度为 0.5 mol/L 时荧光开始增强的现象完全吻合,说明此时已形成了杂原子簇。随着 PA84S 浓度继续升高,体系中粒子的尺寸不断增大,当浓度为 2.3 mol/L 时粒径达到 290 nm ,浓度为 2.86 mol/L 时达到最大(450 nm),此后体系开始出现沉淀(超过了溶解度)。随浓度升高,体系的粒径分布系数始终保持在 $0.15\sim 0.22$ 的较低范围内,表明体系中聚集体的尺寸分布比较均一。在该过程中,由离子对和氢键作为超分子交联位点所构建的三维网络结构在浓度驱动下不断延伸和复杂化,这是超分子聚集体形成的直接证据。

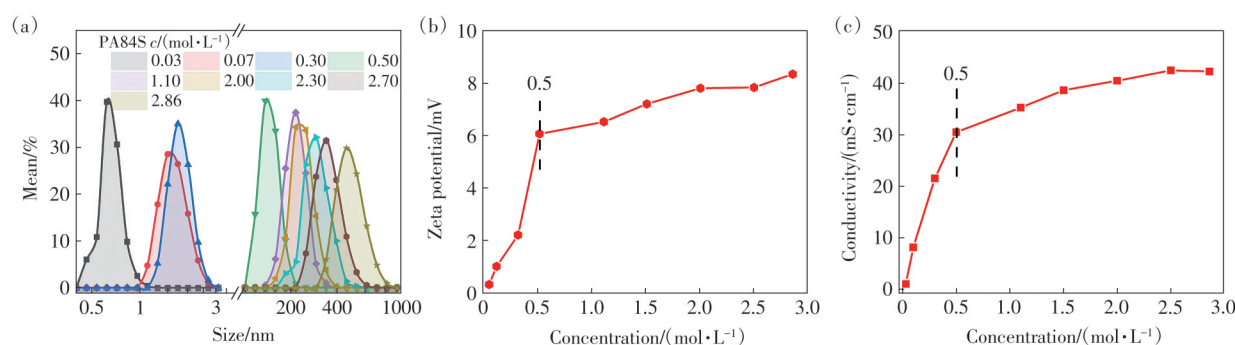


图 4 不同浓度 PA84S 溶液的粒径(a)、Zeta 电位(b)和电导率(c)

Fig.4 Particle size (a), Zeta potential (b) and conductivity (c) of PA84S solutions of different concentration

我们测定了不同浓度时 PA84S 体系的 Zeta 电位和电导率。通过 Zeta 电位数据(图 4(b))可见,不同浓度时体系均保持正电位,说明胺根离子定向排列于聚集体亲水的外部,证实了自组装过程具有较高的有序性;同时,浓度为 0.5 mol/L 时 Zeta 电位由初始的 0.2 mV 急剧增至 6.1 mV ,此后 Zeta 电位随浓度缓慢增加。

由不同浓度 PA84S 在水中的电导率可知(图 4(c)),当浓度为 0.5 mol/L 时体系电导率也发生了明显的转折,超过 0.5 mol/L 时电导率增幅明显放缓,这并非简单的扩散阻滞,而是源于超分子聚集体通过长程静电作用束缚了反离子的运动。在高电荷密度或高聚集度的超分子/离子聚合物中,带电主链或带电团簇会产生显著的静电相互作用,吸引相反电荷的反离子,导致反离子的迁移率

显著下降,进而改变体系的电导和 Zeta 电位等。反离子的受限运动会稳定超分子团簇,从而抑制非辐射弛豫通道,增强发光,这在以往报道中已有讨论和证实^[32]。这些内容都表明,体系中 PA84S 分子在 0.5 mol/L 时开始聚集,与变化浓度时荧光和粒径的转折点一致,同样为 PA84S 超分子聚集体的存在提供了有力支持。

芘是一种经典的荧光探针分子,其荧光光谱在 $370\sim 400 \text{ nm}$ 范围内会出现 5 个清晰的振动精细结构峰(通常记为 $I_1\sim I_5$)^[33]。其中,第一峰(I_1 , 约 375 nm)与第三峰(I_3 , 约 385 nm)的荧光强度比值(I_1/I_3)对其所处微环境的极性极为敏感。在极性环境中(如水溶液),该比值较高(约 1.8);而在非极性或疏水环境中,该比值会显著降低(约 0.6)。因此, I_1/I_3 值被广泛用作一个内在的“极性标尺”,

用以探测分子所处微环境的疏水性强弱以及分子自组装行为^[34]。在本工作中,我们利用芘的这一特性来研究 PA84S 在水溶液中的聚集情况,即将微量芘分子掺入 PA84S 溶液中,通过监测其 I_1/I_3 比值的变化来间接探测由 PA84S 聚集而成的疏水微区的形成与演化。若 PA84S 分子链能够聚集形成紧密的、内部极性较低的疏水域,那么包裹于其中的芘分子所报告的 I_1/I_3 比值将明显下降。

基于此,我们将 PA84S 与芘共混获得了两者的混合溶液,并测定了不同浓度 PA84S 时体系的发射光谱。如图 5(a)所示,光谱中可清晰识别芘的特征

发射第一峰(I_1 , 375 nm)与第三峰(I_3 , 385 nm)。需要说明的是,PA84S 在 400 nm 以下无荧光发射,因此其对芘的荧光信号不产生干扰,证明基于芘的 I_1/I_3 比值判断 CAC 的方法是可靠的。由图 5(b)可见,当浓度低于 0.5 mol/L 时, I_1/I_3 值随浓度急剧下降,表明体系中疏水微区显著增多;而当浓度超过 0.5 mol/L 时, I_1/I_3 降幅变缓,反映出混合体系中疏水微区的量已趋于稳定。这些疏水微区必然是由于 PA84S 的聚集而引起的,其烷烃链可能通过疏水作用形成低极性的内核,而这种聚集结构显然是通过离子、氢键以及疏水链的协同作用而实现。

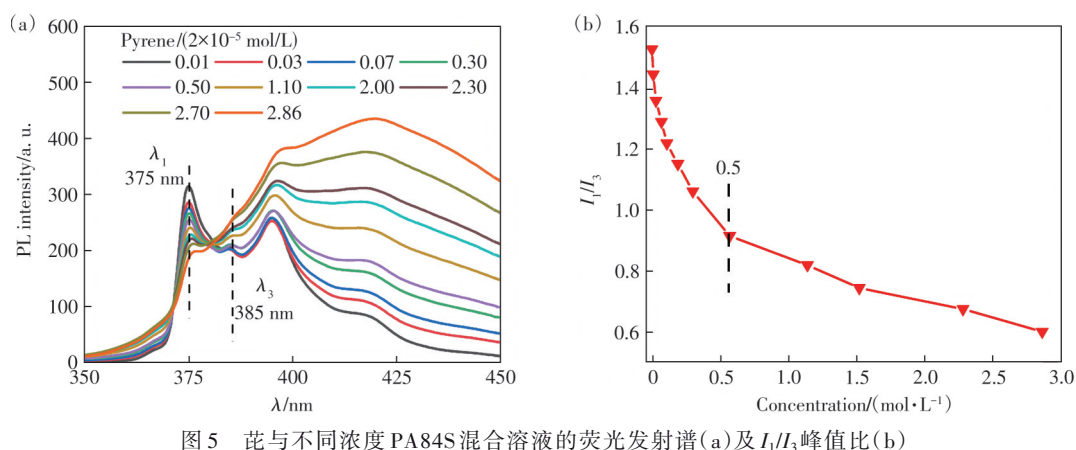


图 5 芘与不同浓度 PA84S 混合溶液的荧光发射谱(a)及 I_1/I_3 峰值比(b)

Fig.5 Fluorescence spectra (a) and I_1/I_3 peak ratio (b) of pyrene and PA84S solutions with different PA84S concentrations

基于上述结果,我们认为酰胺盐 PA84S 在低浓度下发光较弱的原因在于分子主要以单体形式存在,彼此间距离较远且分子运动自由,使激发态能量主要经由非辐射途径耗散,如图 6(a)。当浓度超过临界值(0.5 mol/L)时,分子间距缩短,末端离子基团($-\text{NH}_3^+$ 和 $-\text{COO}^-$)之间的静电作用、氢键以及烷基间的疏水作用协同驱动超分子自组装,逐渐形成有序团簇。在该过程中,分子间 O、N 原子及羰基双键的电子轨道发生重叠,导致电子离域范围扩展并产生空间共轭效应,从而构筑出能够高效发光的杂原子簇(图 6(b))。同时,团簇的形成也限制了分子内的振动与旋转,抑制了非辐射衰减通道,因而增强了荧光发射。不同浓度下形成的团簇在尺寸、数目及内部有序度上存在差异,因而赋予 PA84S 明显的浓度依赖性与激发波长依赖性发光行为。

3.4 PA84S 对 Fe^{3+} 的荧光检测

在上述研究基础上,我们进一步探讨了 PA84S 超分子聚集体在荧光传感领域的应用潜力。首先,评估了 PA84S 作为荧光探针检测金属离子

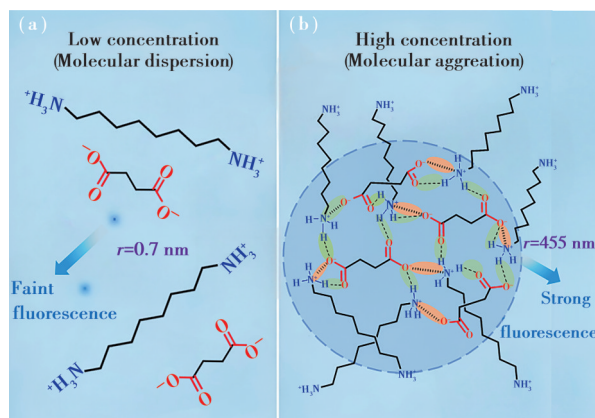


图 6 PA84S 在稀溶液(a)和浓溶液(b)中存在形式的示意图

Fig.6 Schematic illustration of PA84S presence in dilute (a) and concentrated (b) solutions

的能力。配制浓度为 2 mol/L 的 PA84S 水溶液,分别测试 14 种常见金属离子(Na^+ 、 K^+ 、 Ag^+ 、 Ni^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Ba^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Fe^{2+} 、 Hg^{2+} 、 Cr^{3+} 、 Al^{3+} 、 Fe^{3+} , 浓度均为 2.5×10^{-4} mol/L)对其发光行为的影响,见图 7(a)。需要说明的是,各离子溶液加入体积最多占体系总体积的 1.6%,这对 PA84S 的实际浓度影响

可忽略不计,不会引起由稀释所致的荧光强度变化。结果显示,唯有Fe³⁺能显著猝灭PA84S的蓝色荧光,而其他13种离子对荧光强度的影响微弱,表明PA84S对Fe³⁺表现出优异的选择性识别能力。这种高选择性源于Fe³⁺独特的物理性质:其高电荷/半径比、优异的电子接受能力及突出的标准电极电位,使Fe³⁺易与PA84S超分子结构中羧酸根及胺基发生配位作用。该作用不仅竞争性地破坏了维持发光团簇的氢键和离子作用,导致簇发光中心解体;同时,Fe³⁺作为一种高效的电子受体,能通过电子转移过程捕获激发态能量,并促进非辐射跃迁,从而协同实现荧光的高效猝灭^[35-37]。

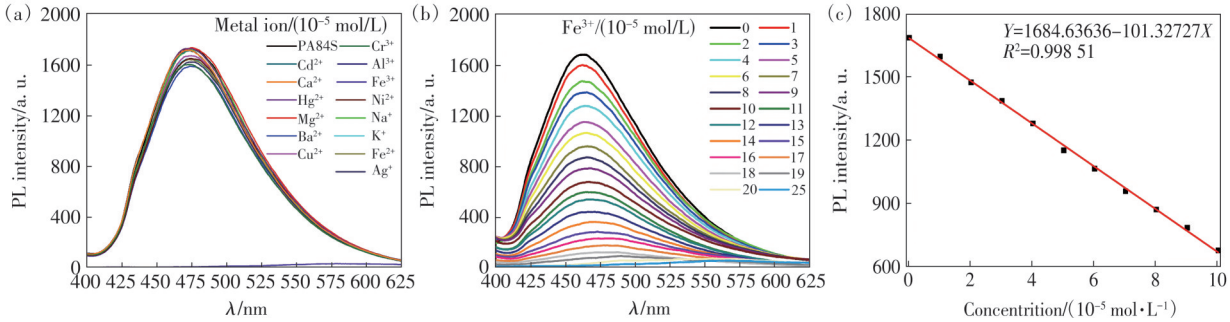


图 7 PA84S 溶液(2 mol/L)在不同金属离子(a)和不同浓度 Fe³⁺(b)存在下的荧光发射光谱(λ_{ex} =365 nm);(c)PA84S 溶液的荧光强度与 Fe³⁺浓度的关系

Fig.7 Fluorescence spectra (λ_{ex} =365 nm) of PA84S solution (2 mol/L) in the presence of different metal ions (a) and with different concentration of Fe³⁺ (b). (c) Fluorescence intensity of PA84S solution as a function of Fe³⁺ concentration

为量化 PA84S 对 Fe³⁺ 的响应性,我们测定了不同 Fe³⁺ 浓度下体系的荧光发射光谱,并以发光强度对 Fe³⁺ 浓度作图。如图 7(b)所示,随着 Fe³⁺ 浓度的升高,PA84S 的荧光强度逐渐减弱,当浓度达到 2.5×10^{-4} mol/L 时,荧光几乎完全猝灭。图 7(c)表明,当 Fe³⁺ 浓度在 $0\sim1.0\times10^{-4}$ mol/L 范围内时,荧光强度与 Fe³⁺ 浓度呈现良好的线性响应($R^2=0.999$),拟合直线斜率为-101.33。根据检测限计算公式 $D=K\times\sigma/S$ (其中 $K=3$; σ 为空白样品荧光强度的标准偏差,此处为 1.23; S 为拟合直线斜率的绝对值),计算得出 PA84S 对 Fe³⁺ 的检测限为 3.64×10^{-7} mol/L。相比于表 1 给出的文献报道中材料的检测限($>1.9\times10^{-5}$ mol/L),PA84S 对 Fe³⁺ 的检测限明显较低,同时 PA84S 制备简单,使其在

Fe³⁺ 高灵敏度检测中具有较好的应用前景。

3.5 PA84S 对抗生素 TC 的荧光检测

为考察 PA84S 的荧光对 TC 的响应行为,我们向 2 mol/L 的 PA84S 水溶液中逐步加入不同浓度的 TC 溶液($0\sim2.0\text{ }\mu\text{mol/L}$),并测试了体系的荧光发射光谱,如图 8(a)。

随着 TC 浓度的增加,TC 与 PA84S 混合体系的荧光强度持续下降,表现出明显的浓度依赖性荧光猝灭效应。当 TC 浓度达到 $2.0\text{ }\mu\text{mol/L}$ 时,体系荧光几乎完全消失。使用 TC 浓度与荧光强度进行线性拟合,如图 8(b),发现当 TC 浓度低于 $0.6\text{ }\mu\text{mol/L}$ 时,荧光强度与 TC 浓度呈良好的线性关系。同样,根据检测限公式($K=3,\sigma=1.23,S=156.64$)计算得到 PA84S 对 TC 的检测限为 2.36×10^{-8} mol/L。相比于其他材料对 TC 的检测(见表 2),PA84S 对痕量四环素也具有较高的检测灵敏度。

我们认为,TC 对 PA84S 荧光猝灭的原因主要归因于 TC 分子与 PA84S 超分子网络之间的多重相互作用。首先,TC 含有多个羟基、胺基和羰基,能够与 PA84S 的 $-\text{NH}_3^+$ 和 $-\text{COO}^-$ 基团发生氢键或离子相互作用,从而竞争性地破坏或削弱 PA84S 分子间原有的氢键/离子键协同网络,导致发光团簇结构局部解体或有序度降低^[54-55]。其次,TC 分子自身的多环共轭结构通过能量转移或电子转移与 PA84S 的激发态发生相互作用,打开非辐射衰减通道^[56-58]。这两方面因素共同导致了 PA84S 荧光猝灭。

表 1 不同材料基于荧光光谱法检测 Fe³⁺ 的检测限

Tab.1 Comparison of detection limits for Fe³⁺ by fluorescence spectroscopy using different materials

材料	检测限/(mol·L ⁻¹)	Ref.
Microporous Cd(Ⅱ) MOF	3.5×10^{-5}	[38]
Quinoline based oxadiazolone	1.0×10^{-5}	[39]
Cadmium-based MOF	7.1×10^{-5}	[40]
Luminescent Zn-MOF	3.9×10^{-5}	[41]
Imidazolium polymer	1.7×10^{-4}	[42]
Nanophosphor ZnGa ₂ O ₄	2.51×10^{-5}	[43]
Eu(Ⅲ) hybrid material	2.4×10^{-5}	[44]
Cd(Ⅱ) metal MOF	5.1×10^{-5}	[45]
Carboxylic acid based CP	2.6×10^{-4}	[46]
Cd(Ⅱ) micro-porous CP	1.9×10^{-5}	[47]
PA84S	3.64×10^{-7}	This work

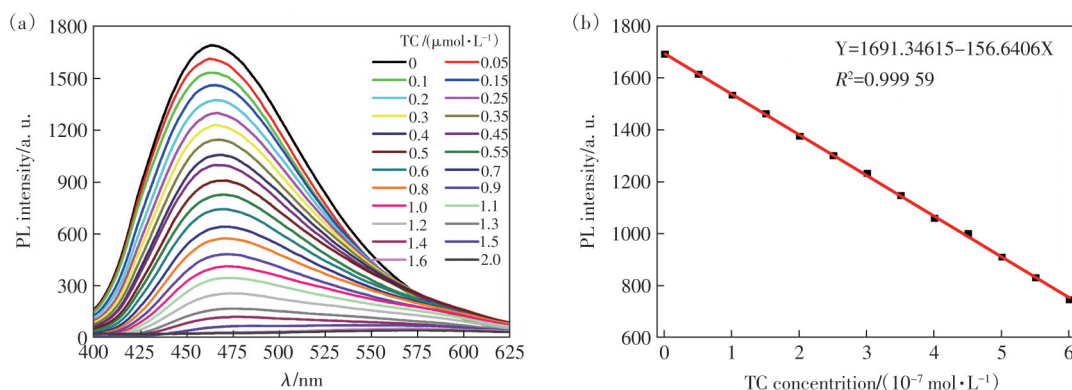


图 8 PA84S(2 mol/L)和TC混合物在不同TC浓度时的荧光发射谱((a), $\lambda_{\text{ex}}=365$ nm)及荧光强度与TC浓度的关系(b)

Fig.8 Fluorescence spectra of PA84S (2 mol/L) and TC mixture at different TC concentrations ((a), $\lambda_{\text{ex}}=365$ nm) and fluorescence intensity of PA84S as a function of TC concentration (b)

表 2 不同材料基于荧光光谱法对 TC 的检测限

Tab.2 Comparison of detection limits for TC by fluorescence spectroscopy using different materials

材料	检测限/(mol·L ⁻¹)	Ref.
Ascorbic acid-Cu nanoclusters	3.5×10^{-8}	[48]
Au nanoclusters-PEI	5.6×10^{-7}	[49]
F&N-graphene QD	7.7×10^{-8}	[50]
Eu-MOF	4.0×10^{-8}	[51]
N-doped CD	6.0×10^{-8}	[52]
FHBA@MOF@Eu-GMP	6.0×10^{-8}	[53]
PA84S	2.36×10^{-8}	This work

4 结 论

本工作制备了由 1,8-辛二胺与 1,4-丁二酸通过离子键与氢键自组装形成的水溶性酰胺盐超分子化合物 PA84S。该材料在水溶液中呈现典型的

簇聚集诱导发光特征,表现出浓度与激发依赖性。通过 DLS、Zeta 电位、电导率及芘探针等手段,揭示了 PA84S 在水中通过多重非共价作用形成聚集体,其临界聚集浓度约为 0.5 mol/L。荧光增强源于团簇结构形成的空间共轭通道及分子内运动受限效应。基于显著的荧光响应,PA84S 被开发为高性能超分子荧光探针,可实现对 Fe^{3+} (检测限 3.64×10^{-7} mol/L) 与四环素 (检测限 2.36×10^{-8} mol/L) 的高选择性和高灵敏检测。本研究为构建水溶性超分子发光材料提供了有效策略,并展示了其在环境监测与生物分析中的应用前景。

本文专家审稿意见及作者回复内容的下载地址:
<http://cjl.lightpublishing.cn/thesisDetails#10.37188/CJL.20250227>

参 考 文 献:

- [1] MEI J, LEUNG N L C, KWOK R T K, *et al.* Aggregation-induced emission: together we shine, united we soar [J]. *Chem. Rev.*, 2015, 115(21): 11718-11940.
- [2] ZHU S J, ZHANG J H, WANG L, *et al.* A general route to make non-conjugated linear polymers luminescent [J]. *Chem. Commun.*, 2012, 48(88): 10889-10891.
- [3] LUO J D, XIE Z L, LAM J W Y, *et al.* Aggregation-induced emission of 1-methyl-1,2,3,4,5-pentaphenylsilole [J]. *Chem. Commun.*, 2001, (18): 1740-1741.
- [4] YANG W, PAN C Y. Synthesis and fluorescent properties of biodegradable hyperbranched poly(amido amine)s [J]. *Macromol. Rapid Commun.*, 2009, 30(24): 2096-2101.
- [5] WU D C, LIU Y, HE C B, *et al.* Blue photoluminescence from hyperbranched poly(amino ester)s [J]. *Macromolecules*, 2005, 38(24): 9906-9909.
- [6] PASTOR-PÉREZ L, CHEN Y, SHEN Z, *et al.* Unprecedented blue intrinsic photoluminescence from hyperbranched and linear polyethylenimines: polymer architectures and pH-effects [J]. *Macromol. Rapid Commun.*, 2007, 28(13): 1404-1409.
- [7] ZHANG H K, ZHAO Z, MCGONIGAL P R, *et al.* Clusterization-triggered emission: uncommon luminescence from common materials [J]. *Mater. Today*, 2020, 32: 275-292.

- [8] YAN S Q, ZHANG G Y, KONG X Z, *et al.* A novel strategy for modulating fluorescence emission of Schiff bases and their applications in intracellular viscosity sensing, bacteria killing and real-time monitoring [J]. *Chem. Eng. J.*, 2025, 518: 164642.
- [9] TANG S X, YANG T J, ZHAO Z H, *et al.* Nonconventional luminophores: characteristics, advancements and perspectives [J]. *Chem. Soc. Rev.*, 2021, 50(22): 12616-12655.
- [10] YUAN W Z, ZHANG Y M. Nonconventional macromolecular luminogens with aggregation-induced emission characteristics [J]. *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, 2017, 55(4): 560-574.
- [11] DOU X Y, ZHOU Q, CHEN X H, *et al.* Clustering-triggered emission and persistent room temperature phosphorescence of sodium alginate [J]. *Biomacromolecules*, 2018, 19(6): 2014-2022.
- [12] ZHAO Z H, CHEN X H, WANG Q, *et al.* Sulphur-containing nonaromatic polymers: clustering-triggered emission and luminescence regulation by oxidation [J]. *Polym. Chem.*, 2019, 10(26): 3639-3646.
- [13] WANG Y, WU H, HU W, *et al.* Color-tunable supramolecular luminescent materials [J]. *Adv. Mater.*, 2022, 34: 2105405.
- [14] WANG Q H, LI B, CAO H Y, *et al.* Aliphatic amide salt, a new type of luminogen: characterization, emission and biological applications [J]. *Chem. Eng. J.*, 2020, 388: 124182.
- [15] LI H, HU D N, LIANG F Q, *et al.* Influence factors on the critical micelle concentration determination using pyrene as a probe and a simple method of preparing samples [J]. *Roy. Soc. Open Sci.*, 2020, 7(3): 192092.
- [16] LI Z H, ZHANG L, ZHANG X H, *et al.* Long-chain bio-based nylon 514 salt: crystal structure, phase transformation, and polymerization [J]. *Polymers*, 2024, 16(4): 480.
- [17] WANG Y Y, YANG P P, LI Z H, *et al.* Discovery and characterization of new crystal forms of bio-based nylon 4F salt [J]. *CrystEngComm*, 2022, 24(31): 5642-5652.
- [18] SHI Y Z, FU J Q, WANG Y Y, *et al.* Research on even-odd effects of bio-based nylon nF salts [J]. *J. Mol. Liq.*, 2024, 395: 123871.
- [19] DING H, JIANG Y J, WANG Y K, *et al.* Distributions of counterions on adsorption and aggregation behavior of gemini quaternary ammonium salt [J]. *J. Mol. Liq.*, 2021, 342: 117495.
- [20] FOUCAUD Y, LAINÉ J, FILIPPOV L O, *et al.* Adsorption mechanisms of fatty acids on fluorite unraveled by infrared spectroscopy and first-principles calculations [J]. *J. Colloid Interface Sci.*, 2021, 583: 692-703.
- [21] SAKPAL S, CHAKRABARTY S, REDDY K D, *et al.* Perturbation of Fermi resonance on hydrogen-bonded $>C=O$: 2D IR studies of small ester probes [J]. *J. Phys. Chem. B*, 2024, 128(18): 4440-4447.
- [22] NIU W W, ZHU Y L, WANG R, *et al.* Remalleable, healable, and highly sustainable supramolecular polymeric materials combining superhigh strength and ultrahigh toughness [J]. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2020, 12(27): 30805-30814.
- [23] WANG Y L, HOU J L, WANG W N. Enhanced water permeation in positively charged water channels: insights into the molecular mechanism [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2025, 64(20): e202502267.
- [24] HERNÁNDEZ B, PFLÜGER F, GHOMI M. Aspartate: an interesting model for analyzing dipole-ion and ion pair interactions through its oppositely charged amine and acid groups [J]. *J. Comput. Chem.*, 2020, 41(14): 1402-1410.
- [25] HU K K, JIN S W, LI M H, *et al.* Hydrogen-bonded 2D-3D supramolecular organic salts from 4-chlorobenzylamine and organic acids [J]. *J. Mol. Struct.*, 2020, 1220: 128543.
- [26] HUANG Z H, YANG L L, LIU Y L, *et al.* Supramolecular polymerization promoted and controlled through self-sorting [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2014, 53(21): 5351-5355.
- [27] 王振宇, 牛文文, 张卓强, 等. 氢键交联超分子聚合物材料: 从结构性能到功能应用 [J]. *高分子学报*, 2023, 54(9): 1272-1289.
- WANG Z Y, NIU W W, ZHANG Z Q, *et al.* Hydrogen-bonded supramolecular polymeric materials: from structure and performance to functionality and application [J]. *Acta Polym. Sinica*, 2023, 54(9): 1272-1289. (in Chinese)
- [28] YANG M Y, WANG Z B, ZHANG L L, *et al.* Tartaric acid-based chiral polyamides: unraveling intrinsic multicolor clusteroluminescence and the solvent-modulated emission mechanism [J]. *J. Mater. Chem. C*, 2025, 13(25): 13029-13041.
- [29] XU W L, ZHENG M, DING C, *et al.* Saturated antisolvent pressure induced perylene diimide nanowires with high

- degree of electron delocalization [J]. *Org. Electron.*, 2019, 75: 105382.
- [30] ZHANG Q, XU Z Y, LIU W G. Hydrogen-bonding crosslinked supramolecular polymer materials: From design evolution of side-chain hydrogen-bonding to applications [J]. *Chin. J. Polym. Sci.*, 2024, 42(11): 1619-1641.
- [31] LI Z Q, ZHU Y L, NIU W W, *et al.* Healable and recyclable elastomers with record-high mechanical robustness, unprecedented crack tolerance, and superhigh elastic restorability [J]. *Adv. Mater.*, 2021, 33(27): 2101498.
- [32] LIONELLO C, SORIANI R, CAVALLINI M, *et al.* Supramolecular semiconductivity through emerging ionic gates in ion-nanoparticle superlattices [J]. *ACS Nano*, 2023, 17(1): 275-287.
- [33] 杨涛, 李文娟, 周从山. 芘荧光探针光谱法测定 CTAB 临界胶束浓度 [J]. *石化技术与应用*, 2007, 25(1): 48-50.
YANG T, LI W J, ZHOU C S. Determination of critical micelle concentration of CTAB by pyrene fluorescence probe spectrometry [J]. *Petrochem. Technol. Appl.*, 2007, 25(1): 48-50. (in Chinese)
- [34] WANG H, JI X F, LI Z T, *et al.* Fluorescent supramolecular polymeric materials [J]. *Adv. Mater.*, 2017, 29(14): 1606117.
- [35] JIANG X B, WANG Q H, LI B, *et al.* Fluorescence behavior and emission mechanisms of poly(ethylene succinamide) and its applications in Fe^{3+} detection and data encryption [J]. *Chin. J. Polym. Sci.*, 2023, 41(1): 129-142.
- [36] JIANG X B, YAN S Q, KONG X Z. Synthesis, characterization, fluorescent emission of sodium poly(ethylene glycol) and its uses in sensing, cell imaging and data encryptions [J]. *Chem. Eng. J.*, 2023, 478: 147449.
- [37] ZHANG Q, MAO Q Y, SHANG C, *et al.* Simple aliphatic oximes as nonconventional luminogens with aggregation-induced emission characteristics [J]. *J. Mater. Chem. C*, 2017, 5(15): 3699-3705.
- [38] WANG Y, YANG G P, ZHANG P F, *et al.* Microporous $\text{Cd}(\text{II})$ metal-organic framework for CO_2 catalysis, luminescent sensing, and absorption of methyl green [J]. *Cryst. Growth Des.*, 2021, 21(5): 2734-2743.
- [39] 徐衡, 杨萍, 桂乃成, 等. 基于喹啉基的噁二唑酮类荧光探针合成及对 Fe^{3+} 的识别 [J]. *发光学报*, 2022, 43(10): 1636-1644.
XU H, YANG P, GUI N C, *et al.* Synthesis of oxadiazolidone fluorescent probes based on quinoline group and recognition of Fe^{3+} ions [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2022, 43(10): 1636-1644. (in Chinese)
- [40] ZHANG Y N, CHEN J L, SU C Y, *et al.* A multifunctional cadmium-based metal-organic framework from a tricarboxylate ligand showing sensing and sensitization [J]. *J. Solid State Chem.*, 2021, 302: 122407.
- [41] LI L, HAN Y F, ZHENG Z B, *et al.* A luminescent Zn-MOF constructed from L-aspartic acid and 4,4'-bipyridine: selectively and sensitively detect Fe^{3+} and 2,4,6-trinitrophenol (TNP) in aqueous solution [J]. *J. Solid State Chem.*, 2021, 295: 121887.
- [42] WEI C F, WU J Y, FENG X Y, *et al.* A spirobifluorene-based water-soluble imidazolium polymer for luminescence sensing [J]. *New J. Chem.*, 2021, 45(29): 13021-13028.
- [43] 林静, 邵康, 王锴, 等. 近红外长余辉纳米探针 $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$, Sn^{4+} 的制备及 Fe^{3+} 含量的时间分辨检测 [J]. *发光学报*, 2020, 41(6): 734-743.
LIN J, SHAO K, WANG K, *et al.* Synthesis of near-infrared persistent luminescent nanoprobe $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$, Sn^{4+} and detection of Fe^{3+} with time-resolved spectra technique [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2020, 41(6): 734-743. (in Chinese)
- [44] BAI C, WEI F H, HU H M, *et al.* New highly luminescent europium(III) complex covalently bonded with titania-based host *via* using a terpyridine carboxylate derivative linker for fluorescence sensing [J]. *J. Lumin.*, 2020, 227: 117545.
- [45] WANG X L, LIU Y, LIN H Y, *et al.* A novel cadmium metal-organic framework-based multiresponsive fluorescent sensor demonstrating outstanding sensitivities and selectivities for detecting NB, Fe^{3+} ions and $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ anions [J]. *CrystEngComm*, 2020, 22(40): 6626-6631.
- [46] LIANG J F, LIANG J X, ZHAI L J, *et al.* Three new coordination polymers based on an *N*-heterocyclic carboxylic acid: structural diversity, luminescent properties and gas adsorption [J]. *J. Solid State Chem.*, 2019, 280: 120916.
- [47] WANG T T, LIU J Y, AN J D, *et al.* Hydrothermal synthesis of two-dimensional cadmium(II) micro-porous coordination material based on bi-functional building block and its application in highly sensitive detection of Fe^{3+} and $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ [J]. *Spectrochim. Acta Part A: Mol. Biomol. Spectrosc.*, 2021, 254: 119655.
- [48] GUO Y Y, CAI Z F. Ascorbic acid stabilized copper nanoclusters as fluorescent probes for selective detection of tetracycline [J]. *Chem. Phys. Lett.*, 2020, 759: 138048.
- [49] LI M T, ZHU N W, ZHU W, *et al.* Enhanced emission and higher stability ovalbumin-stabilized gold nanoclusters

- (OVA-AuNCs) modified by polyethyleneimine for the fluorescence detection of tetracyclines [J]. *Microchem. J.*, 2021, 169: 106560.
- [50] WANG C X, CHEN D, YANG Y S, *et al.* Synthesis of multi-color fluorine and nitrogen co-doped graphene quantum dots for use in tetracycline detection, colorful solid fluorescent ink, and film [J]. *J. Colloid Interface Sci.*, 2021, 602: 689-698.
- [51] GAN Z Y, HU X T, XU X C, *et al.* A portable test strip based on fluorescent europium-based metal-organic framework for rapid and visual detection of tetracycline in food samples [J]. *Food Chem.*, 2021, 354: 129501.
- [52] ZHAO Z M, GUO Y Z, ZHANG T, *et al.* Preparation of carbon dots from waste cellulose diacetate as a sensor for tetracycline detection and fluorescence ink [J]. *Int. J. Biol. Macromol.*, 2020, 164: 4289-4298.
- [53] SUN P Y, YANG D Y, LI J, *et al.* Aggregation-induced emission of 4-formyl-3-hydroxybenzoic acid for the ratiometric fluorescence detection of tetracycline antibiotics [J]. *Dyes Pigm.*, 2022, 197: 109841.
- [54] BOMONT J M, COSTA D, BRETONNET J L. Tiny changes in local order identify the cluster formation threshold in model fluids with competing interactions [J]. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2017, 19(23): 15247-15255.
- [55] MAKIABADI B, ZAKARIANEZHAD M, ZEYDABADI E. The role of hydrogen bonds on the stability of anticancer drug compounds TG/uracil, TG/5-fluorouracil and TG/gimeracil [J]. *Struct. Chem.*, 2023, 34(3): 755-767.
- [56] MERESHCHENKO A S, MYASNIKOVA O S, PANOV M S, *et al.* Solvent effects on nonradiative relaxation dynamics of low-energy ligand-field excited states: a CuCl_4^{2-} complex [J]. *J. Phys. Chem. B*, 2017, 121(17): 4562-4568.
- [57] LIU J G, ZHANG H, LINK S, *et al.* Relaxation of plasmon-induced hot carriers [J]. *ACS Photonics*, 2018, 5(7): 2584-2595.
- [58] VON HAEFTEN K, LAARMANN T, WABNITZ H, *et al.* Relaxation dynamics of ^3He and ^4He clusters and droplets studied using near infrared and visible fluorescence excitation spectroscopy [J]. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2023, 25(3): 1863-1880.



张殿凯(2000-),男,山东潍坊人,硕士研究生,2023年于济南大学获得学士学位,主要从事簇发光材料的研究。
E-mail: 1770371843@qq.com



姜绪宝(1982-),男,山东济南人,博士,副教授,硕士生导师,2011年于山东大学获得博士学位,主要从事簇发光材料的研究。
E-mail: chm_jiangxb@ujn.edu.cn