

• 研究论文 •

水溶性荧光共轭聚合物 MPS-PPV 的聚合新方法及其 荧光波长调控研究

张 书 邱 婷 关洪亮 何治柯*

(武汉大学化学与分子科学学院 生物医学分析化学教育部重点实验室 武汉 430072)

摘要 在 NaOH/C₂H₅OH/DMF 溶液中, 实现了水溶性阴离子荧光共轭聚合物聚-[5-甲氧基-2-(3-磺酰化丙氧基)-1,4-苯撑乙烯](MPS-PPV)单体的快速聚合并提高了聚合产率. 通过改变溶液中 NaOH 的浓度, 实现了聚合物荧光发射波长的调控. 对聚合物进行了元素分析、红外光谱以及分子量的表征, 并探讨了不同聚合条件下得到的 MPS-PPV 的荧光和紫外光谱变化. 研究了过氧化氢对 MPS-PPV 荧光发射波长及强度的影响, 据此可测定过氧化氢. 与单纯依赖荧光强度变化的过氧化氢检测法比, 此法具有更高的选择性, 为基于荧光聚合物的新型传感器研制提供了新思路.

关键词 共轭聚合物; MPS-PPV; 聚合; 调控; 过氧化氢

A New Polymerization Method to Prepare Water-Soluble MPS-PPV and Study on the Fluorescence Wavelength Regulation

Zhang, Shu Qiu, Ting Guan, Hongliang He, Zhike*

(Key Laboratory of Analytical Chemistry for Biology and Medicine (Ministry of Education), College of Chemistry and Molecular Sciences, Wuhan University, Wuhan 430072)

Abstract A new rapid polymerization method with high polymerization yield was developed to prepare the water-soluble fluorescent conjugated polymer poly(5-methoxy-2-propyloxy sulfonate phenylene vinylene) (MPS-PPV) in the solution of NaOH/C₂H₅OH/DMF. The regulation of the fluorescence emission wavelength was realized by changing the concentration of NaOH. The polymer was characterized by elemental analysis and infrared absorption spectrum. The molecular weight was measured by static light scattering experiments. The fluorescence spectra and UV-Vis spectra of MPS-PPV under different polymerization conditions were also explored. The effect of hydrogen peroxide on the fluorescence intensity and wavelength of MPS-PPV was studied, which will provide guidelines to develop the novel fluorescence polymer-based sensors.

Keywords conjugated polymer; poly(5-methoxy-2-propyloxy sulfonate phenylene vinylene) (MPS-PPV); polymerization; regulation; hydrogen peroxide

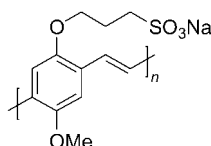
水溶性荧光共轭聚合物(WSPF, Water soluble fluorescent conjugated polymers)具有 π - π * 共轭的分子导线结构^[1], 能对响应信号起放大作用, 所以基于 WSPFs 的传感器已经被广泛用于金属离子^[2~4]、无机小分子^[5,6]以及生物分子(如核酸、蛋白质和病毒)^[7~12]的检测. 目前的研

究工作大多集中于新型检测方法的研究^[9,10]、聚合物合成方法的改进^[13,14]以及聚合物的荧光特性的改善^[15]等方面. MPS-PPV(化学结构见图式 1)作为一种阴离子水溶性荧光共轭聚合物已被广泛应用于不同类型的传感器^[3,8,9]. 其合成方法主要是依据 Shi 等^[16]提出的方案,

* E-mail: zhkhe@whu.edu.cn

Received April 27, 2009; revised July 29, 2009; accepted August 21, 2009.

国家自然科学基金(Nos. 90717111, 20621502)资助项目.



Scheme 1

但是这种方法所需步骤长[图式 2(a)], 合成总产率低, 聚合过程操作复杂、所需时间长[见图式 2(c)]. Bazan 课题组^[17]采用 1,4-丁基磺酰内酯为原料, 大大缩短了反应步骤并提高了合成产率[图式 2(b)]. 但是迄今为止, 在聚合方式上仍然没有大的改进. 过去几年, 我们一直在从事水溶性荧光共轭聚合物传感器研究^[3,7,15,18,19], 发现聚合物的聚合方法及其性能对传感器的影响尤为重要, 因此如何实现单体简单快速的聚合具有很重要的意义.

作者以 4-甲氧基苯酚和 1,3-丙基磺酰内酯为反应原料, 提出了一种新的单体聚合方法[图式 2(d)], 使聚合步骤得到了简化, 缩短了反应时间; 同时, 我们发现改变聚合反应溶液中 NaOH 的浓度, MPS-PPV 的链长有所改变, 导致其紫外吸收和荧光发射峰发生变化. 利用元素分析, IR, ¹H NMR 和动态光散射对 0.5 mol/L NaOH 乙醇溶液中生成的聚合物进行表征, 所得结果与文献[13]的结果基本相符, 证实目标产物为 MPS-PPV. 研究了聚合物与过氧化氢之间的作用, 结果发现, 过氧化氢可使聚合物原有发射峰(508 nm)蓝移, 并在 472 nm 处出现新的荧光峰, 进一步验证了聚合物的链长与其荧光发射波长的关系. 同时结合聚合物峰形和强度的变化可以实现

过氧化氢选择性的检测, 优于单纯基于聚合物荧光猝灭的传感模式, 此研究无疑为基于荧光聚合物的新型生物化学传感器研制提供了新的思路.

1 实验部分

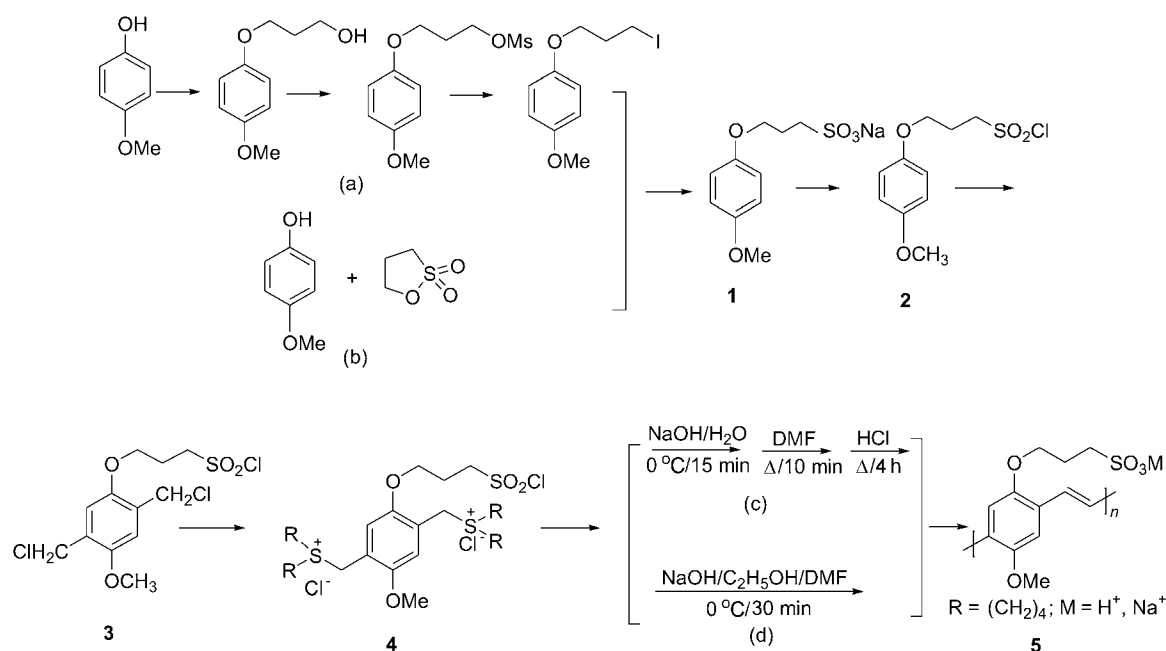
1.1 仪器和试剂

荧光激发和发射光谱使用 Perkin Elmer LS55 荧光仪测试; 核磁共振于 Variant Mercury UX-300 核磁共振仪测定; 红外光谱在 Nicolet Magna-IR spectrometer 550 红外光谱仪上测定; 紫外光谱使用 TU-1901 紫外光谱仪测试; 元素分析数据在 Perkin-Elmer2400 元素分析仪上获得; 分子量在 ALV/DLS/SLS-5000 动态光散射仪上测定; pH 用 PHS-3C 精密 pH 计调节.

4-甲氧基苯酚、1,3-丙基磺酰内酯、四氢噻吩、三羟甲基氨基甲烷(Tris)均购于 Aldrich 公司; 二氧杂环己烷购于百灵威化学技术公司; 无水乙醇、乙醚、氯仿、丙酮、DMF (*N,N*-二甲基甲酰胺)、二氯亚砷、多聚甲醛、苯、无水甲醇、浓盐酸、浓硫酸、无水硫酸镁、过氧化氢均为国药分析纯试剂, 所用 MPS-PPV 配成 1×10^{-4} mol/L(以重复单元浓度表示, 以下相同); Tris 缓冲溶液浓度为 20 mmol/L, 用浓盐酸调节至所需 pH; 过氧化氢现配; 实验用水为超纯水.

1.2 荧光共轭聚合物 MPS-PPV 的合成

根据文献以 4-甲氧基苯酚和 1,3-丙基磺酰内酯为起始原料, 通过四步反应和一步聚合得到 MPS-PPV, 具体



图式 2 MPS-PPV 的合成路线图

Scheme 2 Synthetic route of the MPS-PPV

合成路线如图式 2 所示。

1.2.1 3-(4-甲氧基-苯氧基)丙磺酸钠(1)的合成

在 Ar 气保护下, 将 0.08 mol 的 4-甲氧基苯酚溶解于 80 mL 0.05 mol/L 的 NaOH 水溶液中, 然后加入 80 mL 含有 1,3-丙基磺酰(0.1 mol)的二氧杂环己烷溶液, 将反应混合物在室温下搅拌 6 h 后回流 1.5 h. 旋蒸除去溶剂中的二氧杂环己烷, 冰浴冷却后真空过滤, 并用大量无水乙醇和无水乙醚洗涤, 真空干燥得到 10.79 g 白色粉末——3-(4-甲氧基-苯氧基)丙磺酸钠(产率 81%); ^1H NMR (D_2O) δ : 1.98 (t, $J_1=J_2=7.8$ Hz, 2H), 2.88 (q, $J_1=J_2=7.8$ Hz, 2H), 3.60 (s, 3H), 3.93 (t, $J_1=J_2=6.0$ Hz, 2H), 6.78 (s, 4H).

化合物 2, 3 和 4 的合成参照文献[16]. 2: ^1H NMR (CDCl_3) δ : 2.50~2.54 (m, 2H), 3.77 (s, 3H), 3.90 (t, $J_1=J_2=7.2$ Hz, 2H), 4.06 (t, $J_1=J_2=5.1$ Hz, 2H), 6.83 (s, 4H). 3: ^1H NMR (CDCl_3) δ : 2.56~2.59 (m, 2H), 3.86 (s, 3H), 3.95 (t, $J_1=J_2=7.5$ Hz, 2H), 4.20 (t, $J=5.7$ Hz, 2H), 4.61 (d, $J=5.7$ Hz, 4H), 6.91 (s, 2H); 4: ^1H NMR (D_2O) δ : 2.14~2.23 (m, 10H), 2.97 (t, $J_1=J_2=6.9$ Hz, 2H), 3.31~3.36 (m, 8H), 3.76 (s, 3H), 4.09 (t, $J_1=J_2=6.0$ Hz, 2H), 4.37 (d, $J_1=J_2=7.8$ Hz, 4H), 7.04 (s, 2H).

1.2.2 单体转化为水溶性聚合物 MPS-PPV (5)

在 Ar 气保护下, 分别向 1, 0.5, 0.25, 0.2 和 0.1 mol/L 的 NaOH/ $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 溶液中加入单体 4, 冰浴条件下反应 30 min. 将生成的红色固体过滤, 滤饼用超纯水溶解, 再过滤除去不溶物. 将所得滤液用 8000 MWCO 透析袋在超纯水中透析 24 h, 除去反应物和低分子量产物, 再将溶液冷冻干燥可得到红色絮状固体——MPS-PPV. IR (KBr) ν : 3431, 2831, 1604, 1506, 1464, 1384, 1366, 1208, 1036, 774, 613, 530 cm^{-1} .

1.3 MPS-PPV 分子量的测定

选取在 0.5 mol/L $\text{C}_2\text{H}_5\text{ONa}$ 溶液中聚合得到的聚合物, 测定其分子量. 分别配制聚合物在 0.15 mol/L NaCl 中 5 个不同浓度的溶液(1×10^{-4} , 2×10^{-4} , 3×10^{-4} , 4×10^{-4} , 5×10^{-4} g/L), 用甲苯作为标准物校正光散射仪, 然后分别测定聚合物溶液在 30, 45, 60, 75, 90, 105, 120, 135, 150 度 9 个角度的散射光强.

1.4 不同聚合条件得到的 MPS-PPV 的荧光光谱测量

在不同浓度的 NaOH/ $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 溶液中进行聚合反应, 所得到的聚合物均配成 5×10^{-6} mol/L 的水溶液, 测定其荧光激发和发射光谱. 在相同的实验条件下, 选取在 0.5 mol/L NaOH/ $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 溶液中聚合得到的 MPS-PPV, 每隔 30 min 测一次体系的荧光强度, 考察其稳定性. 实验条件: 室温; 狭缝宽度: 10/10 nm; 扫描速度: 1200

nm/min.

1.5 MPS-PPV 与过氧化氢的作用

由于过氧化氢酸性溶液比较稳定, 所以选取 pH=4.0 的 Tris 缓冲溶液. 在石英比色皿中加入 5×10^{-6} mol/L 的 MPS-PPV 的 Tris 缓冲溶液, 分别加入不同浓度的过氧化氢溶液, 扫描聚合物荧光发射光谱随时间的变化, 扫描间隔为 60 s.

2 结果与讨论

2.1 MPS-PPV 的合成分析

MPS-PPV 的元素分析结果(%), 括号内为文献值): C 46.59 (46.55), H 6.28 (6.22), N 0 (3.53), S 10.70 (10.36). 红外光谱中各吸收峰与结构的对应关系为: 2831 和 3431 cm^{-1} 分别为— CH_3 和—OH 的伸缩振动吸收峰, 1604, 1506 cm^{-1} 为苯环的骨架振动或 C=C 振动吸收峰, 1464 和 1384 cm^{-1} 分别为— CH_3 的不对称和对称变形振动吸收峰, 1366 cm^{-1} 为— CH_2 —的弯曲振动吸收峰, 1208 cm^{-1} 为— $\text{OC}_6\text{H}_2\text{O}$ —伸缩振动吸收峰, 1036 cm^{-1} 为 C—O 键的伸缩振动吸收峰, 774 cm^{-1} 为— $(\text{CH}_2)_3$ —平面摇摆振动吸收峰, 613 cm^{-1} 为烯烃的弯曲振动吸收峰, 两种分析结果都与文献[13]的报道基本一致. 采用静态光散射法测定的 MPS-PPV 重均分子量(M_w)为 2.3×10^5 , 与本实验室以前测定的结果一致^[3], 这些结果都表明得到的产物为目标聚合物.

2.2 MPS-PPV 的荧光调控

MPS-PPV 常用的聚合方法是在 NaOH/ H_2O 溶液中进行, 但由于无机碱性较弱, 所以聚合速度慢, 得到的产物聚合度分布范围宽. 乙醇钠作为一种常见的有机碱, 由于其碱性很强, 被广泛应用在各类消去反应中^[20], 我们选择在 NaOH/ $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ /DMF 溶液中聚合, 可以促进四氢噻吩的消去, 加快聚合反应的速度, 简化操作步骤, 使反应时间从 4.5 h 缩短到 0.5 h.

为了说明有机碱在聚合过程中所起的作用以及对聚合结果的影响, 我们考察了单体在 1, 0.5, 0.25, 0.2 和 0.1 mol/L NaOH/ $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 溶液中反应得到的聚合物的荧光光谱和紫外光谱. 不同聚合条件下得到的 MPS-PPV 的荧光激发和发射光谱如图 1 所示, 可以看出: 随着 NaOH 的浓度从 0.1 mol/L 增加到 1 mol/L, 聚合物最大发射波长 λ_{em} 逐渐红移, 从 463 nm 红移至 520 nm, 最大激发波长 λ_{ex} 也向长波方向移动. 这表明在聚合过程中 NaOH/ $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 的浓度会影响 MPS-PPV 的聚合度. 在低浓度的 NaOH/ $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 溶液中, 聚合物的聚合度比较低, 共轭链较短, λ_{em} 也就相应较短; 随着 NaOH 浓度逐渐增加, MPS-PPV 的聚合度和链长增加, 聚合物的 λ_{em} 红移.

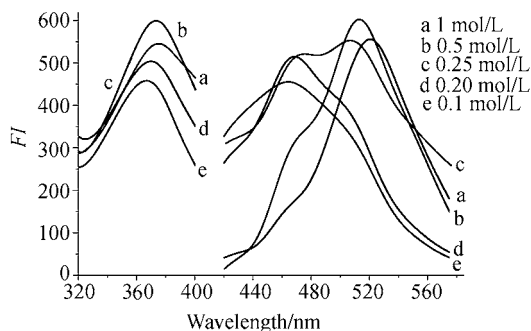


图1 MPS-PPV 水溶液的荧光激发和发射光谱图

Figure 1 Excitation and emission fluorescence spectra of MPS-PPV aqueous solution

$$[\text{MPS-PPV}] = 5.0 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

此外, 当 NaOH 浓度较低时(0.1 和 0.2 mol/L), 聚合物的荧光发射峰在 460 nm 附近(d 和 e); NaOH 浓度较高时(0.5 和 1 mol/L), 聚合物荧光发射峰位于 510 nm 附近(a 和 b); 而当 NaOH 处于中间浓度(0.25 mol/L)时, 在 460 和 510 nm 分别出现两个荧光发射峰(c). 这说明单体在聚合过程中主要形成两种聚合度的聚合物, 因而随着 NaOH 浓度的改变, 两种聚合度产物之间的比例发生变化, 使聚合物的荧光发射峰发生移动.

从不同浓度 NaOH 的乙醇溶液中聚合得到的 MPS-PPV 的紫外吸收光谱(图 2)可以看出, 随着 NaOH 浓度从小到大逐渐增加, MPS-PPV 的紫外吸收峰值逐渐红移, 对应的吸收峰依次为 359, 359, 367, 371 和 382 nm, 其在长波长方向吸收强度逐渐增大. 可能是因为随着聚合反应溶液中碱浓度的增大, 更趋向于生成共轭链较长的 MPS-PPV, 与荧光发光谱的变化趋势一致.

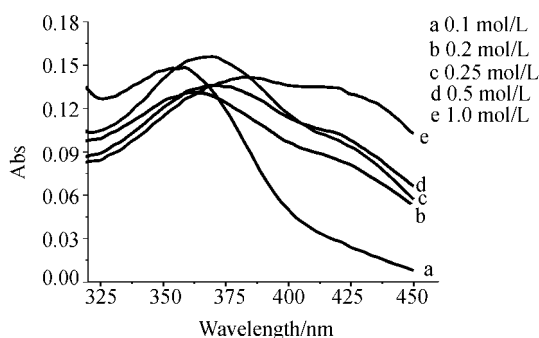


图2 MPS-PPV 的紫外-可见吸收光谱

Figure 2 The UV-Vis absorption spectra of MPS-PPV

$$[\text{MPS-PPV}] = 5.0 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

由于在 0.5 mol/L NaOH/C₂H₅OH 溶液中聚合得到的 MPS-PPV 的荧光发射峰形和峰值与文献报道值最接近, 所以为了增加表征数据的可参考性, 以下测试中所用到的 MPS-PPV 如无特别指明, 均指在 0.5 mol/L NaOH/C₂H₅OH 溶液中反应得到.

考察聚合物荧光的稳定性(图 3), 可以看出聚合物的荧光强度随时间变化会有所下降, 但在 30 min 内只下降了 5%, 可以满足荧光测量对荧光稳定性的要求. 以荧光素为基准物质, 测得此种方法合成的 MPS-PPV 的荧光量子产率可达 4%, 和文献^[21]2%相比, 发光效率有了很大的提高.

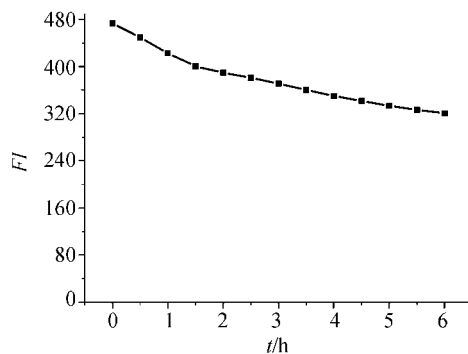


图3 MPS-PPV 的荧光强度随时间的变化

Figure 3 Stability of the fluorescence intensity of MPS-PPV at different time

$$[\text{MPS-PPV}] = 5.0 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

2.3 MPS-PPV 与过氧化氢作用

过氧化氢作为一种强氧化剂, 常被用于有色不饱和和有机化合物分子中双键氧化并使之断裂, 生成无色产物而进行脱色^[22], 所以过氧化氢的存在可以使聚合物的双键被氧化, 链长变短. 为了验证链长对 MPS-PPV 荧光发射波长的影响, 作者研究了 MPS-PPV 与过氧化氢的相互作用.

选择在 0.5 mol/L NaOH/C₂H₅OH 溶液中聚合得到的长链聚合物, 研究过氧化氢对其荧光光谱的影响(图 4a), 可以看出, 过氧化氢对 MPS-PPV 的荧光不仅有猝灭作用, 同时还使荧光峰从 508 nm 处开始蓝移. 随着时间增长, 聚合物在 472 nm 处逐渐出现新峰, 与低浓度的 NaOH/C₂H₅OH 溶液中得到的聚合物荧光峰相近. 原因可能是过氧化氢把 MPS-PPV 的双键氧化, 其产物与低浓度的 NaOH/C₂H₅OH 溶液中得到的聚合物相近, 从而使聚合物的荧光发射峰向短波长方向移动, 进一步说明聚合物的荧光峰与聚合度有着对应关系. 一段时间内, 472 和 508 nm 的荧光发射波长不变, 荧光强度均下降, 这说明过氧化氢又进一步氧化了新的短链聚合物, 发生荧光猝灭. 从对应的紫外-可见吸收光谱(图 4b)可以看出, MPS-PPV 在波长较长方向的吸收逐渐变小, 表明聚合物生成了短链, 与其荧光光谱的变化规律吻合.

通过比较不同浓度过氧化氢对聚合物荧光的影响(图 5a), 发现过氧化氢浓度影响聚合物荧光强度变化的速度, 过氧化氢浓度越高, 聚合物的荧光强度变化越快.

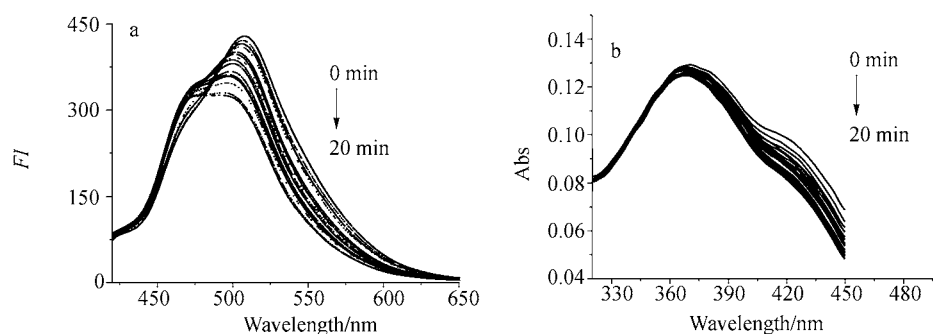


图 4 (a)过氧化氢对 MPS-PPV 荧光吸收光谱影响的时间变化图, (b)过氧化氢对 MPS-PPV 紫外-可见光谱影响的时间变化图
Figure 4 (a) Effect of H_2O_2 on the fluorescence of MPS-PPV at different time, $[\text{MPS-PPV}] = 5.0 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; $[\text{H}_2\text{O}_2] = 3.2 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; $t = 0, 1, 2, 3, \dots, 20 \text{ min}$, $\text{pH} = 4.0$, (b) effect of H_2O_2 on the UV-Vis absorption spectra of MPS-PPV at different time, $[\text{MPS-PPV}] = 5.0 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $[\text{H}_2\text{O}_2] = 3.2 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; $t = 0, 1, 2, 3, \dots, 20 \text{ min}$, $\text{pH} = 4.0$

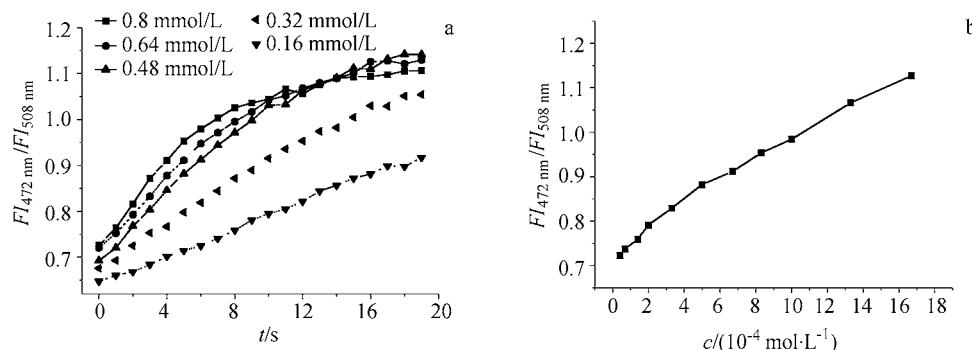


图 5 (a)不同时间不同浓度过氧化氢对 MPS-PPV 荧光强度的影响, (b)不同浓度过氧化氢对 MPS-PPV 荧光强度的影响
Figure 5 (a) Effect of H_2O_2 on the fluorescence intensity of MPS-PPV at different time. $[\text{MPS-PPV}] = 5.0 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; $[\text{H}_2\text{O}_2] = 1.6, 3.2, 4.8, 6.4, 8.0 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; $\text{pH} = 4.0$; (b) effect of different concentrations of H_2O_2 on the fluorescence intensity of MPS-PPV, $[\text{MPS-PPV}] = 5.0 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $[\text{H}_2\text{O}_2] = 0.4, 0.7, 1.4, 2.0, 3.3, 5.0, 6.7, 8.3, 10, 13.3, 16.7 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$, $t = 5 \text{ min}$, $\text{pH} = 4.0$

当过氧化氢浓度较低(0.16 和 0.32 mmol/L)时, $I_{472 \text{ nm}}/I_{508 \text{ nm}}$ 基本上呈直线上升, 但当过氧化氢浓度增加到 0.48 mmol/L 时, $I_{472 \text{ nm}}/I_{508 \text{ nm}}$ 在前 15 min 变化很快, 之后基本趋于稳定。这是由于随着反应的进行, 472 和 508 nm 处的荧光强度一起下降。固定反应时间 5 min, 考察不同浓度过氧化氢对 $I_{472 \text{ nm}}/I_{508 \text{ nm}}$ 的影响(图 5b), 可以看出 $I_{472 \text{ nm}}/I_{508 \text{ nm}}$ 随着过氧化氢浓度的增加而增加。

MPS-PPV 与过氧化氢之间的相互作用, 一方面验证了聚合物链长的改变会影响聚合物的荧光发射波长; 另一方面, 利用聚合物发射波长和强度的变化可以实现过氧化氢的选择性检测, 为基于阴离子共聚物的新型生物化学传感器的研究提供了新的思路。

References

- Swager, T. M. *Acc. Chem. Res.* **1998**, *31*, 201.
- Xing, C.-F.; Shi, Z.-Q.; Yu, M.-H.; Wang, S. *Polymer* **2008**, *49*, 2698.
- Chen, Y.-G.; Zhao, D.; He, Z.-K.; Ai, X.-P. *Spectrochim. Acta, Part A* **2007**, *66*, 448.
- Lu, H.-Y.; Tang, Y.-L.; Xu, W.; Zhang, D.-Q.; Wang, S.; Zhu, D.-B. *Macromol. Rapid Commun.* **2007**, *29*, 1467.
- Xing, C.-F.; Yu, M.-H.; Wang, S.; Shi, Z.-Q.; Li, Y.-L.; Zhu, D.-B. *Macromol. Rapid Commun.* **2007**, *28*, 241.
- Du, W.-C.; Su, X.-G. *Luminescence* **2009**, *24*, 45.
- Zhao, D.; Du, J.; Chen, Y.-G.; Ji, X.-H.; He, Z.-K.; Chan, W.-H. *Macromolecules* **2008**, *41*, 5373.
- Fan, C.-H.; Plaxco, K. W.; Heeger, A. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 5642.
- Chen, L.-H.; McBranch, D. W.; Wang, H.-L.; Helgeson, R.; Whitten, D. G. *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **1999**, *96*, 12287.
- Wang, S.; Gaylord, B. S.; Bazan, G. C. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 5446.
- Feng, F.-D.; Wang, H.-Z.; Han, L.-L.; Wang, S. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 11338.
- Gaylord, B. S.; Heeger, A. J.; Bazan, G. C. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 896.
- Liu, K.; Li, Y.; Hong, L.-J.; Yang, M.-J. *Sens. Actuators, B* **2008**, *129*, 24.
- Zhang, T.; Fan, H.-L.; Zhou, J.-G.; Liu, G.-L.; Jin, Q.-H. *Chem. J. Chin. Univ.* **2006**, *27*(5), 853 (in Chinese).

- (张涛, 范宏亮, 周建光, 刘国良, 金钦汉, 高等学校化学学报, **2006**, 27(5), 853.)
- 15 Du, J.; Zhao, D.; Chen, Y.-G.; He, Z.-K. *Acta Chim. Sinica* **2006**, *64*, 963 (in Chinese).
(杜娟, 赵丹, 陈彦国, 何治柯, 化学学报, **2006**, *64*, 963.)
- 16 Shi, S. Q.; Wudl, F. *Macromolecules* **1990**, *23*, 2119.
- 17 Wang, J.; Wang, D. L.; Miller, E. K.; Moses, D.; Bazan, G. C.; Heeger, A. J. *Macromolecules* **2000**, *122*, 5153.
- 18 Chen, Y.-G.; He, Z.-K. *Chem. J. Chin. Univ.* **2005**, *26*, 1428 (in Chinese).
(陈彦国, 何治柯, 高等学校化学学报, **2005**, *26*, 1428.)
- 19 Guan, H.-L.; Zhou, P.; Zhou, X.-L.; He, Z.-K. *Talanta* **2008**, *77*, 319.
- 20 Zeng, Z.-Q.; Li, J.-N. *Organic Chemistry*, Higher Education Press, Beijing, **2004**, pp. 278~285 (in Chinese).
(曾昭琼, 李景宁, 有机化学, 高等教育出版社, 北京, **2004**, pp. 278~285.)
- 21 Abe, S.; Chen, L. H. *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.* **2003**, *41*, 1676.
- 22 Dong, W.-Y.; Du, H. *China Rural Water and Hydropower* **2004**, (2), 47 (in Chinese).
(董文艺, 杜红, 中国农村水利水电, **2004**, (2), 47.)

(A0904274 Lu, Y.)