

·研究简报·

间位聚亚吡啶基亚乙炔基共轭聚电解质的合成与溶液光物理性质*

刘 宽^{1,2**} 李 扬² 杨慕杰²

(¹ 四川农业大学生命科学与理学院 雅安 625014)

(² 浙江大学高分子科学与工程学系 杭州 310027)

摘 要 合成了单体1,4-双(3-磺酰化丙氧基)-2,5-二碘苯与2,6-二乙炔基吡啶,利用 Heck-Sonogashira 偶联反应制备了间位聚亚吡啶基亚乙炔基共轭聚电解质 *m*-PPYPE-SO₃Na,对单体以及聚合物进行了红外光谱与核磁氢谱表征.测试了该共轭聚电解质 *m*-PPYPE-SO₃Na 的紫外-可见吸收光谱与荧光发射光谱.研究了该共轭聚电解质的溶液光物理性质,发现该聚电解质具有荧光发射的溶剂依赖性以及浓度依赖性,在水溶液中存在聚集.在聚合物溶液浓度为 1×10^{-6} mol/L 左右时,聚集发射基本消失,说明此时在溶液中聚合物的聚集程度已经比较低.该聚电解质在水溶液中与表面活性剂之间存在一定的相互作用,加入非离子型高分子表面活性剂聚乙烯吡咯烷酮(PVP)的聚合物水溶液荧光显著增强,表明该表面活性剂破坏聚电解质的聚集.该共轭聚电解质的溶液光物理性质表明其具有成为水溶性荧光探针的应用潜力.

关键词 共轭聚电解质, Heck-Sonogashira 偶联反应,聚集态,表面活性剂

基于荧光信号检测的化学传感器,即通常所指的荧光化学传感器,由于具有灵敏度高,响应参数多和动态线性范围宽等优点,已经获得了深入研究和广泛应用.自从1995年,麻省理工学院的 Swager 等发现荧光放大效应以来^[1],荧光化学传感器逐渐成为了功能共轭聚合物材料最热门的研究领域之一.荧光化学传感器的核心是荧光敏感材料,也被称为荧光放大聚合物,而在荧光放大聚合物中,共轭聚电解质占据了非常重要的地位.共轭聚电解质主要指在常规共轭聚合物的主链上挂接含有可离解基团的侧链的一类聚合物,根据主链的几何构型可将共轭聚电解质分为直线型、折线型和超支化型3种.直线型共轭聚电解质因其具有荧光放大效应近年来已成为敏感材料研究的热点^[2~7].折线型和超支化结构的共轭聚电解质,因不同于线型聚合物的结构而具有特殊的性质和应用前景,正受到越来越广泛的关注^[8,9],但目前报道仍然很少.目前关于折线型共轭聚电解质的报道仅仅限于折线型聚亚苯基亚乙炔基类聚电解质(*m*-PPE-SO₃Na)的研究.尽管含2,6-亚吡啶基的常规共轭聚合物已经得到充分研究^[10],是一类性

能优异的金属离子荧光探针材料,但是含吡啶环的共轭聚电解质研究也相对较少,目前仅仅限于对共轭聚电解质能带隙的调控^[11],而在水溶液中的光物理性质以及和表面活性剂之间的相互作用却鲜有报道,因此研究该类共轭聚电解质对开发新的水溶性荧光探针材料具有重要意义.

本文叙述了间位聚亚吡啶基亚乙炔基共轭聚电解质——聚((双(3-磺酰化丙氧基)-1,4-亚苯基亚乙炔基)-2,6-亚吡啶基)共聚物(*m*-PPYPE-SO₃Na)的合成、表征及溶液性质.

1 原料

所有试剂均购自国内化学品公司,1,4-双(3-磺酰化丙氧基)苯,2,6-二甲基乙炔基吡啶与三苯基膦二氯化钯由实验室自制.

2 单体合成

1,4-双(3-磺酰化丙氧基)-2,5-二碘苯(单体1)的合成是在氩气保护下,在200 mL三口烧瓶中加入1,4-双(3-磺酰化丙氧基)苯(5.974 g, 14.5 mmol)、碘(3.86 g, 15.2 mmol)、碘酸钾(1.55 g, 7.24 mmol)和40 mL冰醋酸、3 mL浓硫酸以及30 mL去离子水.将反应混合物在60℃下

* 2009-12-10 收稿, 2010-02-02 修稿; 国家自然科学基金(基金号 50403020)、四川农业大学“双支计划”第七层次项目(项目号 00770105)资助; ** 通讯联系人, E-mail: cosmicer@tom.com

恒温回流 12 h. 冰浴冷却 30 min 后过滤,然后将得到的固体用大量乙醇冲洗,过滤后真空抽干得到极细的淡粉红色粉末 7.83 g (81%). $^1\text{H-NMR}$ ($\text{DMSO}-d_6, \delta$): 1.98 (t, 4H, $-\text{CH}_2-$), 2.57 (t, 4H, $\text{S}-\text{CH}_2$), 4.03 (t, 4H, $\text{O}-\text{CH}_2$), 7.28 (s, 2H, Ar—H). IR (KBr, cm^{-1}): 2923 (ν_s, ν_{as} ($-\text{CH}_2-$)), 2875 (ν_s, ν_s ($-\text{CH}_2-$)), 1620 ~ 1427 (s, ν (ArC = C)), 1230 (ν_s, ν (C—O)), 1212, 1050 (磺酸盐, $\text{R}-\text{SO}_3^- \text{M}^+$).

2,6-二乙炔基吡啶(单位 2)的合成是在氩气氛下,将 2,6-二三甲基乙炔硅基吡啶(0.71 g, 2.6 mmol)溶解在 10 mL 甲醇中,再加入氢氧化钾水溶液(3 mL, 1 mol/L),室温搅拌 3 h,真空去除溶剂,产物用乙醚萃取,有机相用去离子水和饱和食盐水洗涤,用无水硫酸镁干燥后蒸去溶剂,残余物用柱层析纯化(淋洗剂为石油醚:乙醚 = 1:1)得到灰色晶体. $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3, δ): 7.63 (dd, 1H, H in pyridine ring), 7.43 (dd, 2H, H in pyridine ring), 3.15 (s, 2H, $\equiv\text{CH}$). IR (KBr, cm^{-1}): 3280 (m, ν ($\equiv\text{C}-\text{H}$)), 3050 (s, pyridine), 2106 (w, ν (C $\equiv$ C)), 1577, 815, 729 (s, pyridine).

3 聚合物的合成

聚合物 $m\text{-PPYPE-SO}_3\text{Na}$ 是单体 1 与单体 2 通过 Heck-Sonogashira 偶联反应得到的,合成路线如图 1 所示. 在氩气保护下,在装有回流冷凝管的 100 mL 三口烧瓶中加入 2,6-二乙炔基吡啶

(0.126 g, 1 mmol), 1,4-双(3-磺酰化丙氧基)-2,5-二碘苯(0.126 g, 1 mmol), 水(14 mL)和 N,N -二甲基甲酰胺(14 mL),升温至 55°C ,搅拌溶解至清澈无色溶液. 然后加入溶有碘化亚铜(0.0571 g, 0.3 mmol)和 $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$ (0.035 g, 0.05 mmol)的 N,N -二甲基甲酰胺(10 mL)和二异丙胺(10 mL)混合溶液,升温至 60°C . 聚合 16 h 之后,冷却至室温后过滤去除体系中不溶物沉淀,将得到的淡褐色溶液倾入到激烈搅拌的 400 mL 乙醚/丙酮/甲醇(体积比 = 5:4:1)混合溶剂当中,生成大量的黄褐色粉末沉淀. 过滤后将沉淀物溶解在水与甲醇(体积比 = 1:1)混合溶剂中,加入 0.1 g 硫化钠搅拌过夜,再次过滤后将得到的溶液在 400 mL 乙醚/丙酮/甲醇(体积比 = 5:4:1)混合溶剂当中沉淀,过滤后真空干燥 24 h,得到褐色聚合物产物. 所得聚合物配制为浓度为 5 mg/mL 的水溶液置于 $M_n = 14000$ 的纤维素渗析膜内,于去离子水中渗析 5 ~ 7 天,来去除小分子低聚物和残余的钯催化剂. 并且将渗析后的溶液配制成相应测试浓度的水溶液,直接用于荧光和紫外测试. $^1\text{H-NMR}$ ($\text{D}_2\text{O}, \delta$): 2.06 (t, $-\text{CH}_2-$), 3.04 (t, $\text{S}-\text{CH}_2$), 4.01 (t, $\text{O}-\text{CH}_2$), 6.90 ~ 7.78 (br, H in pyridine ring and Ar—H). IR (KBr, cm^{-1}): 2950 (ν_s, ν_{as} ($-\text{CH}_2-$)), 2870 (ν_s, ν_s ($-\text{CH}_2-$)), 2213 (w, ν (C $\equiv$ C)), 1576, 1556, 1503 (s, ν (ArC = C)), 1207, 1051 (磺酸盐, $\text{R}-$

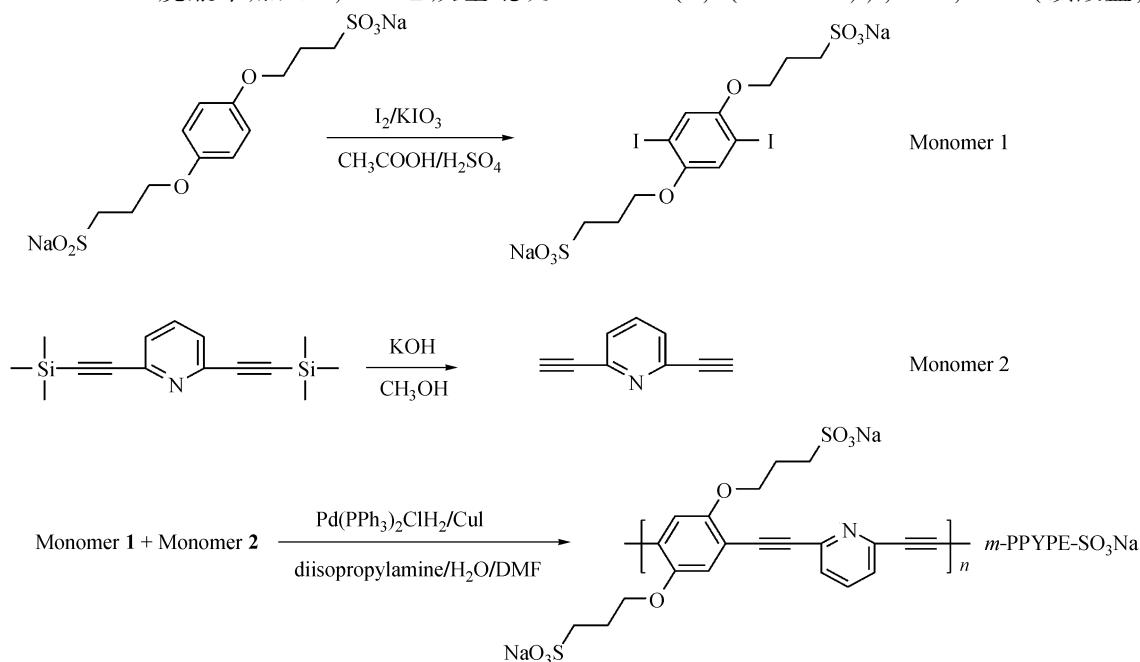


Fig. 1 Synthetic routes of the monomers and the polymer $m\text{-PPYPE-SO}_3\text{Na}$

$\text{SO}_3^- \text{M}^+$), 729 ($w, \delta(-(\text{CH}_2)_n-$).

4 m -PPYPE- SO_3Na 的光物理-溶剂依赖性

一般来说, 由于共轲聚合物具有刚性较强的 π 共轲主链, 聚合物之间容易通过 π 堆积形成共平面的聚集态结构. 共轲聚电解质在溶液中未聚集时, 其光物理性质与中性共轲聚合物在有机溶剂中是相似的. 一旦形成 J 聚集体^[12] 将会引起吸收和发光谱带的红移, 在光激发状态下形成激基缔合物或是复合物, 继而使得荧光量子效率显著降低. 因此对于共轲聚电解质来说, 其聚集态和溶液光物理性质二者是分不开的. 研究共轲聚电解质的荧光放大效应, 其溶液中的聚集态性质是必须考量的重要影响因素.

图 2 给出了 m -PPYPE- SO_3Na 在不同类型溶剂中的紫外可见光吸收光谱和荧光光谱, 溶液浓度为 1×10^{-3} mol/L (重复单元). 由图可知, 在水和水/甲醇混合溶剂中, 聚合物的吸收光谱有一定区别, 但变化不大, 主要的吸收峰没有太大的位移, 这说明基态下的聚合物在不同的溶剂中, 共轲程度并没有太大的变化. 306 nm 处的吸收峰对应芳环的吸收, 395 nm 处的最大吸收峰对应聚合物共轲主链的 π - π^* 跃迁, 这与文献报道的非水溶性间位聚亚苯基亚乙炔基-亚吡啶基 (m -PPYPE) 的最大吸收波长 (380 nm) 相近^[9,10], 并且吸收峰的形状也相似. m -PPYPE- SO_3Na 的最大吸收波长比水溶性间位聚亚苯基亚乙炔基 m -PPE- SO_3Na (325 nm) 要大一些, 这与前者具有较长的共轲长度有关. 值得注意的是, 聚合物在水溶液中的最大吸收与在水/甲醇 (体积比 = 1:1) 溶液中的最大吸收相比红移了 5 nm, 并且在 472 nm 处形成了一个明显的肩峰, 根据文献中的描述, 这种红移以及长波处形成的新的吸收可能与间位共轲聚合物的无规线团向螺旋构象转变有关^[9], 也有可能与其在水中形成了与对位 PPE- SO_3Na 不同的聚集态有关.

对荧光发射而言, 该线型共轲聚电解质的最大发射峰呈现出溶剂依赖性. 相对于水溶液位于 440 nm 的发射峰, 水/甲醇 (体积比 = 1:1) 溶液中聚合物的发射略有蓝移, 但是峰强增加了约 16 倍左右, 这对应了共轲聚电解质的本征发射峰^[13], 该发射峰与文献报道的非水溶性间位聚亚苯基亚乙炔基-亚吡啶基 (m -PPYPE) 的最大发射峰 (425 nm) 相近^[9,10]. 而原来处于 533 nm 的发射峰消失. 一般来说, 共轲聚电解质在水溶液中长波发射

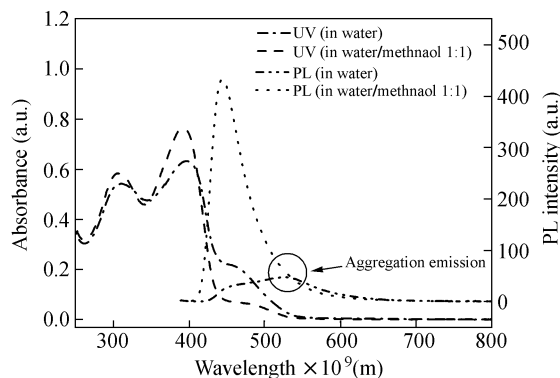


Fig. 2 UV-Vis and PL spectra of m -PPYPE- SO_3Na in water or water/methanol (V: V = 1: 1)

峰对应聚电解质的聚集发射峰, 这里谱峰的样式以及发射峰所显现出的溶剂依赖性同一些关于线型共轲聚电解质的研究结果是一致的^[13-15]. 由于在水溶液中部分分子链之间相互缠结, 链间距离小, 形成了不规则的聚集体, 激子在有效迁移距离上可以完成相邻分子链的跳跃和迁移, 从而形成了聚集发射峰. 与水溶性间位 PPE 型共轲聚电解质 m -PPE- SO_3Na (本征发射, 375 nm; 聚集发射, 445 nm) 相比, 该聚合物的水溶液中本征发射与聚集发射分别红移了 65 nm 与 88 nm, 这与刚才讨论的紫外-可见吸收光谱的结果是一致的, 也可归因于该聚合物有效共轲长度比 m -PPE- SO_3Na 更长.

5 m -PPYPE- SO_3Na 的荧光-浓度依赖性

图 3 给出了该聚合物在水溶液中的浓度-荧光依赖关系, 分别在 1×10^{-3} mol/L 到 1×10^{-6} mol/L 之间选取了 9 个浓度. 从图中可以看到, 随着聚合物溶液浓度的降低, 荧光逐渐增强. 当浓度下降到一定数量级时 (1×10^{-6} mol/L), 溶液的荧光强度开始减弱, 这主要是由于溶液的稀释效应. 当浓度大于或等于 10^{-3} 这一数量级时, 533 nm 处的聚集态的发射占主导地位, 虽然也有 440 nm 处的非聚集本征发射, 但是其强度要低于聚集态发射. 当浓度低于 0.5×10^{-4} mol/L 后, 本征发射占据了主要地位, 聚集发射逐渐变弱, 当浓度下降至 1×10^{-6} mol/L 左右时, 聚集发射基本消失, 说明此时在溶液中聚集的程度已经比较低. 可见在高浓度下, 链节单位密度大, 更容易相互缠结和绕转, 形成聚集体, 而且高浓度下, 离子侧基的解离能力较弱, 链节之间的静电排斥作用小, 易于聚集的形成. 该浓度荧光实验也证实了所合成的线型

共轭聚电解质 m -PPYPE-SO₃Na 在水溶液中具有聚集行为。

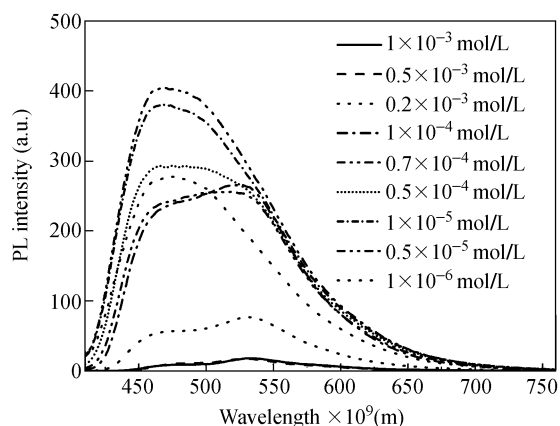


Fig. 3 Emission spectra of m -PPYPE-SO₃Na in water at different concentrations

6 m -PPYPE-SO₃Na 在水溶液中与 PVP 之间的相互作用

有人发现,直线型聚炔类共轭聚电解质 PPE-SO₃Na 的荧光发射受非离子表面活性剂 PVP(聚乙烯吡咯烷酮)影响很大,而离子型表面活性剂对其影响就很小^[13],上述由表面活性剂引起的共轭聚合物光谱性质的变化被称之为“surfactochromicity”^[16].在生物传感过程中,尤其是那些涉及“信号增强”和用于生物标记的过程,它具有非常重要的作用.相同发色团浓度的荧光强度不仅会影响检测的灵敏度,同时也决定了信号的可检出性,因此研究共轭聚电解质溶液中表面活性剂与聚合物之间的相互作用具有十分重要的意义。

图4给出了 m -PPYPE-SO₃Na 水溶液(浓度为 1×10^{-5} mol/L)在不同浓度 PVP 存在下的荧光发射光谱.从图中可以发现,微量的聚乙烯吡咯烷酮(PVP)就可以使聚合物的荧光显著增强,这说明 PVP 对减少共轭聚电解质的自淬灭是有一定作用的^[17].图5给出了聚电解质水溶液荧光强度与 PVP 浓度之间的依赖关系(波长 435 nm),从图中可以看到,随着 PVP 的浓度的上升,聚合物溶液的荧光强度逐渐变大,但其增强趋势并非严格的线性关系.原先溶液中由于聚合物还是存在一定的聚集,聚合物分子链之间的距离并不十分大,存在相当程度的自淬灭,随着 PVP 的加入,分子链间的距离被拉大,聚合物的荧光显著增强.因此,

高分子型表面活性剂 PVP 对溶液中共轭聚电解质的光物理性质具有至关重要的影响。

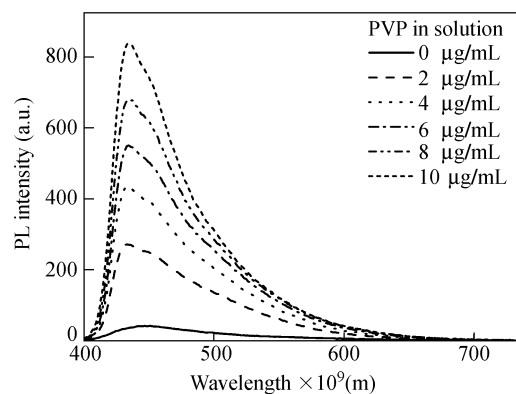


Fig. 4 PL spectra of m -PPYPE-SO₃Na in water at different PVP concentrations (concentration of the polymer: 1×10^{-5} mol/L)

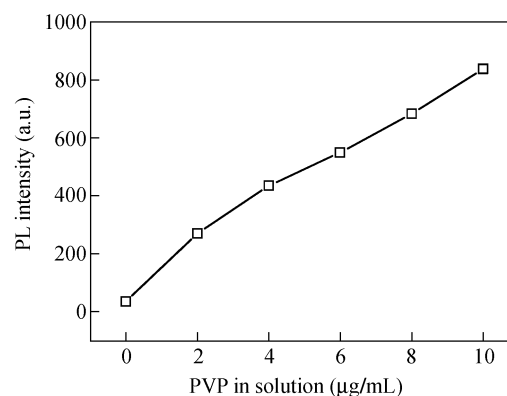


Fig. 5 Relationship between PVP concentration and PL intensity of m -PPYPE-SO₃Na in water (wavelength 435 nm)

7 结论

利用钯催化的 Heck-Sonogashira 偶联反应成功制备了含吡啶的间位聚亚吡啶基亚乙炔基共轭聚电解质 m -PPYPE-SO₃Na,该折线形共轭聚电解质具有荧光发射的溶剂依赖性以及浓度依赖性,证明了它在水溶液中存在一定程度的聚集,这与普通的线形共轭聚电解质是类似的;该聚合物在水溶液中与高分子型的表面活性剂聚乙烯吡咯烷酮之间存在一定的相互作用,从荧光发射光谱可以推断,PVP 促进该共轭聚电解质解聚集并且对荧光性质的增强作用显著.该共轭聚电解质有可能是一类具有潜力的水溶性荧光探针材料。

REFERENCES

- 1 Zhou Q, Swager T M. *J Am Chem Soc*, 1995, 117(50): 12593 ~ 12602
- 2 Thomas S W, Joly G D, Swager T M. *Chem Rev*, 2007, 107(4): 1339 ~ 1386
- 3 Zhao X, Jiang H, Schanze K S. *Macromolecules*, 2008, 41(10): 3422 ~ 3428
- 4 Jiang H, Zhao X, Schanze K S. *Langmuir*, 2007, 23(18): 9481 ~ 9486
- 5 He F, Feng F, Duan X, Wang S, Li Y, Zhu D. *Analy Chem*, 2008, 80(6): 2239 ~ 2243
- 6 Ramey M B, Hiller J A, Rubner M F, Tan C, Schanze K S, Reynolds J R. *Macromolecules*, 2005, 38(2): 234 ~ 243
- 7 Ho H A, Najari A, Leclerc M. *Acc Chem Res*, 2008, 41(2): 168 ~ 178
- 8 Taranekekar P, Qiao Q, Jiang H, Ghiviriga I, Schanze K S, Reynolds J R. *J Am Chem Soc*, 2007, 129(29): 8958 ~ 8959
- 9 Tan C, Pinto M R, Kose M E, Ghiviriga I, Schanze K S. *Adv Mat*, 2004, 16(14): 1208 ~ 1212
- 10 Huang H, Wang K, Tan W, An D, Yang X, Huang S, Zhai Q, Zhou L, Jin Y. *Angew Chem Int Edi*, 2004, 43(42): 5635 ~ 5638
- 11 Zhao X Y, Lindsay M H, Jeremiah M, Müller G J, Jiang H, David W, Kleiman V D, Reynolds J R, Schanze K S. *Macromolecules*, 2006, 39(19): 6355 ~ 6366
- 12 Tan C, Atas E, Müller G J, Pinto M R, Kleiman V D, Schanze K S. *J Am Chem Soc*, 2004, 126(42): 13685 ~ 13694
- 13 Zhang Tao(张涛), Fan Hongliang(范宏亮), Zhou Jianguang(周建光), Liu Guoliang(刘国良), Jin Qinghan(金钦汉). *Chemical Journal of Chinese Universities(高等学校化学学报)*, 2006, 27(5): 853 ~ 855
- 14 Tan C, Pinto M R, Schanze K S. *Chem Comm*, 2002, 2(5): 446 ~ 447
- 15 Kaur P, Yue H, Wu M, Liu M, Treece J, Waldeck D H. *J Phys Chem B*, 2007, 111(29): 8589 ~ 8596
- 16 Lavigne J J, Broughton D L, Wilson J N, Erdogan B, Bunz U H F. *Macromolecules*, 2003, 36(20): 7409 ~ 7412
- 17 Dalvi-Malhotra J, Chen L. *T J Phys Chem B*, 2005, 109(9): 3873 ~ 3878

**SYNTHESIS AND SOLUTION PHOTOPHYSICS PROPERTIES
OF A *meta*-LINKED ANIONIC POLY(PYRIDINYLENE
ETHYNYLENE) CONJUGATED POLYELECTROLYTE**

LIU Kuan^{1,2}, LI Yang², YANG Mujie²

(¹ College of Biology and Science, Sichuan Agricultural University, Yaan 625014)

(² Department of Polymer Science and Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310027)

Abstract The monomer 1, 4-diiodo-2, 5-di (propyloxysulfonate) benzene and 2, 6-diethynylpyridine were synthesized and a *meta*-linked anionic poly (pyridinylene ethynylene) conjugated polyelectrolyte *m*-PPYPE-SO₃Na was synthesized *via* Pd-catalyzed Heck-Sonogashira coupling reaction. Monomers and the polymer were characterized by Fourier transformed infrared spectroscopy and proton nuclear magnetic resonance spectroscopy. The conjugated polyelectrolyte *m*-PPYPE-SO₃Na was characterized by UV-Vis and photoluminescence spectroscopy and the solution photophysics properties of the polymer were investigated. The fluorescence spectra of the conjugated polyelectrolyte in different solvent and under different polymer concentrations showed concentration- and solvent-dependency of the conjugated polyelectrolyte, respectively, which could be attributed to the aggregation of the conjugated polyelectrolyte in water solution. The emission peak of the aggregation disappeared approximately when the concentration of the polymer was about 1×10^{-6} mol/L, and this fact shows that the extent of the polymer aggregation was very low. It was found that surfactant affected the aggregation of the polyelectrolyte. The introduction of polymer-type surfactant poly(vinyl pyrrolidone) (PVP) into the water solution of *m*-PPYPE-SO₃Na increased the fluorescence intensity of the polymer solution. The interaction of PVP with *m*-PPYPE-SO₃Na in aqueous solution broke the aggregation of the conjugated polyelectrolyte. The solution photophysics properties suggests that the conjugated polyelectrolyte has potential to be a kind of water soluble fluorescence probe.

Keywords Conjugated polyelectrolyte, Heck-Sonogashira coupling reaction, Aggregation, Surfactants