

·研究简报·

具有温度敏感和荧光特性的侧链查尔酮共聚物的研究^{*}

董秋静 罗春华^{**} 殷榕灿 崔玉民

(阜阳师范学院化学化工学院 阜阳 236041)

摘 要 采用2,2'-偶氮二异丁腈作为引发剂,将 *N*-异丙基丙烯酰胺和4-甲基丙烯酰氧基-4'-二甲氨基查尔酮单体,在四氢呋喃溶剂中通过自由基共聚制备了一系列具有溶剂和温度双重敏感荧光特性的侧链查尔酮共聚物,并通过红外光谱、核磁共振氢谱和紫外-可见光谱对其结构进行表征,通过吸光度法测定了共聚物中查尔酮单元的含量.研究了侧链查尔酮共聚物的温敏性以及溶剂极性和温度双重敏感的荧光特性.结果表明,侧链查尔酮共聚物是一类具有最低临界溶解温度(LCST)的温敏性聚合物,其 LCST 温度随着共聚物中查尔酮含量的增加而降低;随着溶剂极性的增加,侧链查尔酮共聚物的紫外-可见最大吸收波长红移,其荧光发光波长红移并且发光强度先增强后降低,具有溶剂极性敏感的荧光特性;同时对比侧链查尔酮共聚物水溶液低温和高温下的荧光,发现低温下几乎无荧光,高温下其荧光得到明显增强,其荧光具有可逆的温度“开/关”特性.

关键词 查尔酮共聚物, 荧光, 温敏性, 温度开关, 极性敏感荧光

荧光高分子是在光照射作用下能发出荧光的高分子聚合物,可通过把小分子荧光化合物引入聚合物侧链、链端或通过荧光功能单体的聚合制备得到,其在荧光化学传感器、荧光探针、荧光分子温度计、光电材料、生物技术和微电子等方面有着广泛应用前景^[1].

智能高分子又称环境响应型高分子,具有温度、pH、溶剂组成、电场等各种智能特性,近年来备受研究者重视,成为高分子研究的热点之一^[2,3].将一些环境敏感的荧光分子(如丹磺酰基、苯并呋喃等荧光单元)引入到智能高分子中,可获得具有智能荧光特性的功能高分子材料^[4-7].通过调节智能聚合物结构和不同环境敏感的荧光分子,可使得智能荧光聚合物的智能响应范围(如温度敏感性的范围等)和荧光波长具有可调性^[7].

二甲氨基查尔酮分子具有大共轭体系和分子内电荷转移特性,具有极性敏感的发光特性^[8].将二甲氨基查尔酮这种新型的荧光分子与智能高分子相结合,利用智能高分子相转变前后极性的变化,获得智能荧光高分子还鲜见报道.本文通过自由基聚合将含4-二甲氨基查尔酮极性敏感单体与*N*-异丙基丙烯酰胺共聚,制备了一系列具有溶剂

和温度双重敏感荧光特性的侧链查尔酮共聚物,并对其结构进行了表征.进一步对侧链查尔酮共聚物的溶剂和温度双重敏感的荧光特性进行了研究.

1 主要仪器与试剂

X-4 数字显示显微镜熔点测定仪(温度计未经校正,北京泰克仪器有限公司);Bruker AMX-300 型核磁共振仪(300 MHz, CDCl₃ 作溶剂, TMS 为内标,美国 Bruker 公司);Nicolet 200SXV-1 型 FTIR 红外光谱仪(KBr 压片法制样,美国尼高力公司);TU-1800PC 型紫外可见分光光度计(北京普析通用仪器有限责任公司);F-4600 荧光光度计(测试波长为 400 ~ 800 nm, 日本日立公司);共聚物分子量及其分布采用美国 Waters 公司 515 型凝胶渗透色谱仪测定, Waters 410 示差检测器, 色谱柱为 Ultrastaygel 500 A, 柱温为 40℃, 流动相为四氢呋喃, 流速为 1.0 mL/min.

4-羟基苯乙酮,江苏金坛华阳化工厂,工业品;4-二甲氨基苯甲醛,天津光华化学试剂厂,化学纯;甲基丙烯酰氯,金坛市得利化工有限公司,工业品;*N*-异丙基丙烯酰胺(NIPAM),TCI,甲苯/正己烷重结晶,室温真空干燥 24 h;2,2'-偶氮二异丁腈(AIBN),天津博迪化学试剂厂,分析纯,乙醇重结晶,室温真空干燥 24 h. 三乙胺,四氢呋喃,

^{*} 2009-06-12 收稿, 2009-07-07 修稿;国家自然科学基金(基金号 50903018)和安徽省高等学校优秀青年人才基金(基金号 2010SQRL143)资助项目; ^{**} 通讯联系人, E-mail: lch197919@163.com

正己烷,甲苯,三氯甲烷,丙酮,乙醇,甲醇,乙醚等均均为市售分析纯试剂,所用水均为蒸馏水,未经说明上述药品和试剂均直接使用。

2 4-甲基丙烯酰氧基-4'-二甲氨基查尔酮单体和共聚物的制备

在 250 mL 单口瓶中加入 13.6 g (0.1 mol) 4-羟基苯乙酮,加入 60 mL 无水乙醇,待溶解后,置于冰水浴中,依次加入含 10 g 氢氧化钠的 10 mL 水溶液,含 15.3 g (0.103 mol) 4-二甲氨基苯甲醛的 50 mL 乙醇的溶液,室温搅拌反应 24 h。反应混合物溶液倒入含 20 g 冰醋酸的 30 mL 水溶液中沉淀,过滤,用蒸馏水洗涤至中性,初产物采用乙醇重结晶,50℃ 真空干燥 24 h,获得 23.2 g 4-羟基-4'-二甲氨基查尔酮,桔黄色细针状晶体,产率 87%,熔点 200 ~ 202℃。FTIR (KBr, cm^{-1}): 3400 ~ 3000 (br, OH), 1633 (vs, C=O), 1600 (m, C=C), 1347 (v, N—CH₃), 978 (m, trans H—C=C—H), 810 (vs, 1, 4-disubstituted benzene); ¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃, δ): 7.98 (d, 2H, J = 6.8 Hz, Ar—H), 7.79 (d, 1H, J = 15.4 Hz, =CH), 7.55 (d, 2H, J = 8.8 Hz, Ar—H), 7.35 (d, 1H, J = 15.4 Hz, =CH), 6.93 (d, 2H, J = 6.8 Hz, Ar—H), 6.71 (d, 2H, J = 8.8 Hz, Ar—H), 6.37 (s, 1H, OH), 3.04 (s, 6H, N—(CH₃)₂); UV (ethanol): λ_{max} = 413 nm, ϵ = 32087 L·mol⁻¹·cm⁻¹。在 100 mL 单口瓶中加入 2.67 g (10 mmol) 4-羟基-4'-二甲氨基查尔酮,30 mL 四氢呋喃和 1.52 g (15 mmol) 三乙胺,待全部溶解后,置于冰水浴中搅拌下滴加 1.57 g (15 mmol) 甲基丙烯酰氯;滴加完后,室温搅拌反应 24 h。反应停止后过滤,滤液通过旋转蒸发除去溶剂,初产物采用乙醇重结晶,室温真空干燥 24 h,获得 2.85 g DMAC,桔黄色固体,产率 85%,熔点 82 ~ 84℃。FTIR (KBr, cm^{-1}): 1728 (vs, O=C—(O)), 1646 (vs, C=O), 1599 (m, C=C), 1364 (v, C—CH₃), 1339 (v, N—CH₃), 981 (m, trans H—C=C—H), 886 (m, CH₂=C), 807 (vs, 1,4-disubstituted benzene); ¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃, δ): 8.06 (d, 2H, J = 8.4 Hz, Ar—H), 7.79 (d, 1H, J = 15.4 Hz, =CH), 7.55 (d, 2H, J = 8.6 Hz, Ar—H), 7.32 (d, 1H, J = 15.4 Hz, =CH), 7.25 (d, 2H, J = 8.4 Hz, Ar—H), 6.71 (d, 2H, J = 8.6 Hz, Ar—H), 6.38 (s, 1H, =CH₂), 5.80

(s, 1H, =CH₂), 3.04 (s, 6H, N—(CH₃)₂), 2.08 (s, 3H, CH₃); UV (ethanol): λ_{max} = 423 nm, ϵ = 35463 L·mol⁻¹·cm⁻¹。

将 DMAC 与 NIPAM 单体通过自由基共聚合成侧链查尔酮共聚物,合成条件如下为溶剂四氢呋喃,单体浓度为 2 mol/L,引发剂采用 AIBN (NIPAM 用量的 1 mol%),氮气氛围 65℃ 聚合反应 8 h。聚合物在乙醚中沉淀 3 次,50℃ 真空干燥 24 h,得到黄色粉末。

3 侧链查尔酮共聚物的结构表征

采用不同投料比的 DMAC 与 NIPAM 单体,在四氢呋喃溶液中通过 AIBN 引发自由基聚合制备出一系列不同查尔酮含量的侧链查尔酮共聚物 (copolymer- x , x 代表查尔酮单体单元在共聚物中的摩尔百分含量) (见表 1)。通过 GPC 测定聚合物分子量及其分布,通过测定最大吸收波长处的已知摩尔浓度的单体的吸光度和已知质量浓度的共聚物的吸光度,经过计算确定查尔酮基团在聚合物中的摩尔含量。结果表明,所合成的侧链查尔酮共聚物的数均分子量随着查尔酮单体含量的增加而增加,在 5000 到 10000 之间,分子量分布在 1.7 左右,分布较窄。从表 1 中,可以看出,侧链查尔酮共聚物的收率在 50% 到 70% 之间,由于两种单体竞聚率的差异导致大部分共聚物中查尔酮的含量要低于其投料比。

通过紫外-可见光谱、红外光谱和核磁共振氢谱对侧链查尔酮共聚物的结构进行了表征。首先,查尔酮单体与侧链查尔酮共聚物的紫外-可见光谱中的最大吸收峰都在 422 nm 波长处,并未发生明显的变化 (图 1),这是二甲氨基查尔酮的特征吸收峰,说明通过共聚已将二甲氨基查尔酮基团引入到聚合物中了。其次,对比查尔酮单体、PNIPAM 均聚物和 copolymer-4.9 共聚物的红外光谱 (图 2),在侧链查尔酮共聚物中在 1647 cm^{-1} 和 1538 cm^{-1} 处的吸收峰归分别归属于酰胺 I 带和 II 带,1384 cm^{-1} 与 1365 cm^{-1} 处是异丙基的特征峰,3312 cm^{-1} 处是 N—H 键伸缩振动峰,表明结构中含有仲胺基;1747 cm^{-1} 处的吸收峰归属于酯羰基,由于单体共聚到聚合物中后,双键变为单键,该酯羰基向高波数移动 19 cm^{-1} ,在 982 cm^{-1} 处的峰则归属于查尔酮单元中的反式双键特征峰,在 886 cm^{-1} 处没有出现甲基丙烯酰氧基上的双键特征峰;这些都说明所合成的共聚物结构正确。最后,核磁共振氢谱进一步确认了侧链查尔酮

共聚物的结构. 在共聚物 copolymer-4.9 核磁共振氢谱中(图 3b), 在 $\delta = 6.7 \sim 8.2$ 处是查尔酮单体结构中苯环和反式双键上的氢, $\delta = 6.0 \sim 7.0$ 附近宽峰归属于共聚物中酰胺上活泼氢, $\delta = 4.0$ 附近是共聚物中 NIPAM 单元次甲基($-\text{CH}-$

N—)上的氢, $\delta = 2.7 \sim 3.2$ 是共聚物主链中次甲基 $-\text{CH}-$ 和查尔酮单元二甲氨基上的氢, $\delta = 1.5 \sim 2.5$ 是共聚物主链中亚甲基 $-\text{CH}_2-$ 上的氢, $\delta = 0.8 \sim 1.5$ 是共聚物中 NIPAM 结构中的两个甲基和甲基丙烯酰氧基中甲基上的氢.

Table 1 Conditions and results of the polymerizations

Sample code	Molar feed ratio of DMAC (%)	Molar content of DMAC in copolymer (%)	Yield (%)	M_n	M_w/M_n
PNIPAM	0	0	85	4400	1.90
Copolymer-0.23	0.5	0.23	73	5100	1.69
Copolymer-0.53	1	0.53	71	5600	1.73
Copolymer-0.78	1.5	0.78	63	6000	1.75
Copolymer-1.2	2	1.2	65	6600	1.71
Copolymer-1.8	2.5	1.8	62	7400	1.63
Copolymer-2.8	3	2.8	64	8000	1.79
Copolymer-3.4	3.5	3.4	60	8600	1.82
Copolymer-4.9	4	4.9	58	9400	1.74

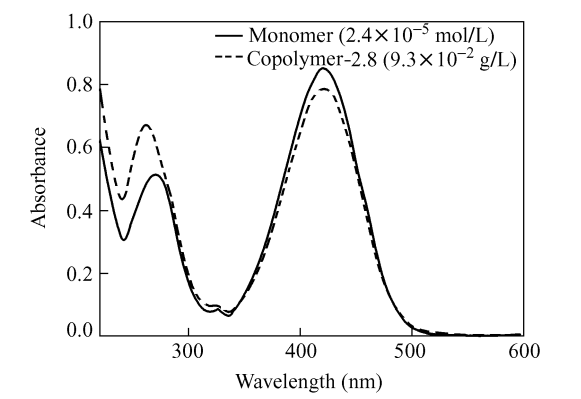


Fig. 1 UV-Vis absorption spectra of the monomer (DMAC) and copolymer-2.8 in ethanol

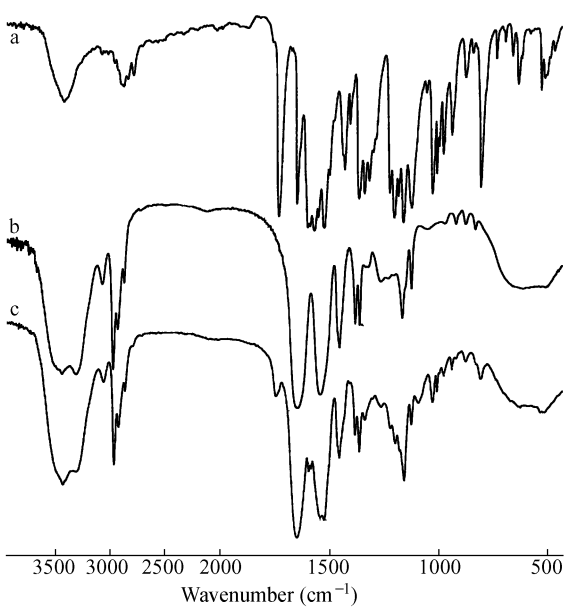


Fig. 2 FTIR spectra of monomer (a), PNIPAM homopolymer (b) and copolymer-4.9 (c)

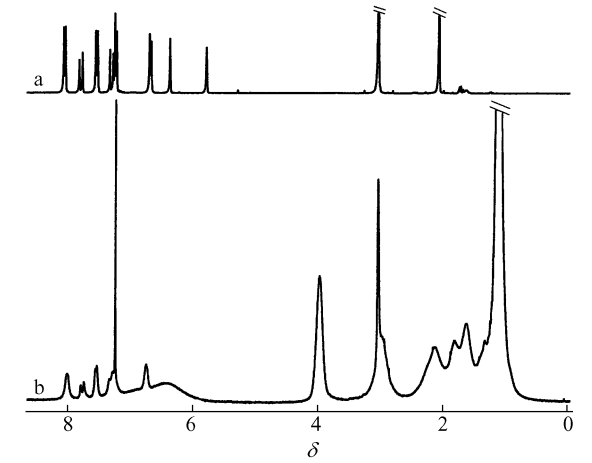


Fig. 3 ^1H -NMR spectra of monomer (a) and copolymer-4.9 (b) in CDCl_3

4 侧链查尔酮共聚物的温敏性

采用 TU-1800PC 型紫外可见分光光度计测定 650 nm 处透过率随温度的变化,水溶液中聚合物浓度为 0.5 wt%,升温速度为 0.5 K/min,透过率降到原来的 50% 时的温度确定为相转变温度(LCST). 侧链查尔酮共聚物的温敏性测试结果表明,随着温度的升高,当达到聚合物溶液相转变点时,侧链查尔酮共聚物的透过率急剧降低,宏观上表现为由澄清透明变为浑浊乳状液;另外,这种透过率的变化是可逆的,当温度降低到低于其相转变点时,溶液又变得透明. 这说明侧链查尔酮共聚物和聚 *N*-异丙基丙烯酰胺一样是一类具有低临界溶解温度(LCST)的温敏性聚合物. 同时,由于查尔酮单元的憎水性,侧链查尔酮共聚物与聚 *N*-异丙基丙烯酰胺均聚物相比,其 LCST 温度降低,

且随着共聚物中查尔酮含量的增加,侧链查尔酮共聚物的 LCST 温度降低的幅度越大(图 4).

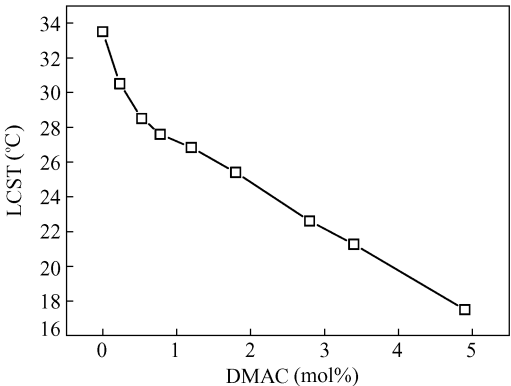


Fig. 4 The effect of chalcone content in the chalcone-containing copolymer on LCST

5 溶剂极性对共聚物的荧光性能的影响

随着溶剂极性的增大,侧链查尔酮共聚物 copolymer-0. 23 的荧光峰值波长发生红移,荧光强度先增强后降低,20℃ 时在水中几乎无荧光(图 5),具有极性敏感的荧光特性. 按分子内电荷转移化合物在不同溶剂中的溶致变色理论^[9]可知,侧链查尔酮共聚物中 4-二甲氨基查尔酮荧光生色团在激发时发生 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁,其激发态比基态具有更大的极性,随着溶剂极性的增大,溶剂对激发态比对基态产生更大的稳定作用,结果使荧光光谱随溶剂的极性增大而向长波方向移动. 其次,溶剂极性对荧光强度的变化,可以从 $\pi-\pi^*$ 与 $n-\pi^*$ 能级的“临近效应”^[10] 和无辐射跃迁效应两方面来解释. 由于溶剂极性对 $\pi-\pi^*$ 能级有较大的影响使该能级的高度有着较大幅度的降低,而 $n-\pi^*$ 能级则降低的不多. 当溶剂为四氢呋喃和氯仿时,由于能级“临近效应”,荧光强度低,并且在四氢呋喃中荧光更低;当溶剂为丙酮时,溶

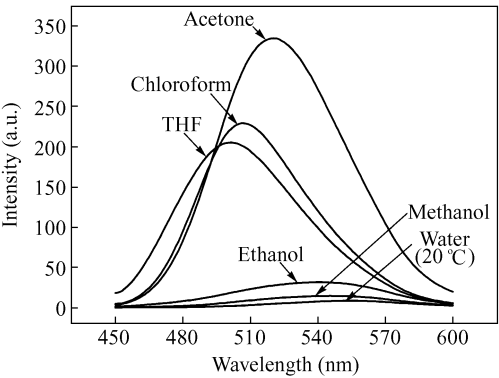


Fig. 5 The fluorescent spectra of copolymer-0. 23 in different solvents([copolymer -0. 23] = 5 g/L)

剂极性的进一步增加, $\pi-\pi^*$ 能级进一步降低到低于 $n-\pi^*$ 能级,并且能级差拉大,能级“临近效应”消失,于是其荧光量子产率大大提高,发光强度也大大提高,出现正溶致动力学效应;当溶剂从丙酮到水变化时,极性进一步增大,无辐射跃迁效应占主导, $\pi-\pi^*$ 发光能级间的间隙进一步减小,增大了无辐射跃迁几率,荧光强度下降,出现负溶致动力学效应.

6 温度对共聚物水溶液的荧光性能的影响

从侧链查尔酮共聚物 copolymer-0. 23 (0. 5 wt%) 水溶液在 20℃ 和 40℃ 时的荧光光谱中可以得知(图 6),随着温度的升高荧光强度增大,并伴随着荧光发射光谱的蓝移现象. 一般而言随着温度的升高,溶剂的弛豫作用减小,溶剂分子与荧光分子激发态的碰撞频率增加,外转换去激发的频率增加,即无辐射跃迁增强,荧光量子产率下降. 但图 6 却与之相反,这主要是由于该共聚物具有 LCST 温度,随着温度的升高达到相转变温度,共聚物与水形成的氢键被破坏,聚合物疏水缔合,聚在一起沉淀下来,即低温溶解高温沉淀;而在相分离前后聚合物的极性变化很大,低温下聚合物溶解,侧链查尔酮共聚物中发光生色团处于水环境中,水的极性很大导致侧链查尔酮共聚物几乎没有荧光;高温下聚合物疏水缔合,查尔酮发光团处于聚合物链的包围之中,与水相比,查尔酮生色团周围微环境极性大大降低,因此荧光强度增大,荧光峰值波长蓝移.

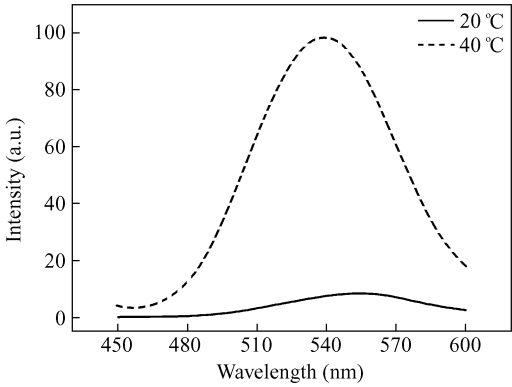


Fig. 6 The fluorescent spectra of the copolymer-0. 23 aqueous solution at 20℃ and 40℃ ([copolymer -0. 23] = 5 g/L)

进一步,对侧链查尔酮共聚物的可逆的温度“开/关”荧光特性进行了研究(图 7). 随着温度在 20℃ 和 40℃ 之间的循环变化,侧链查尔酮共聚

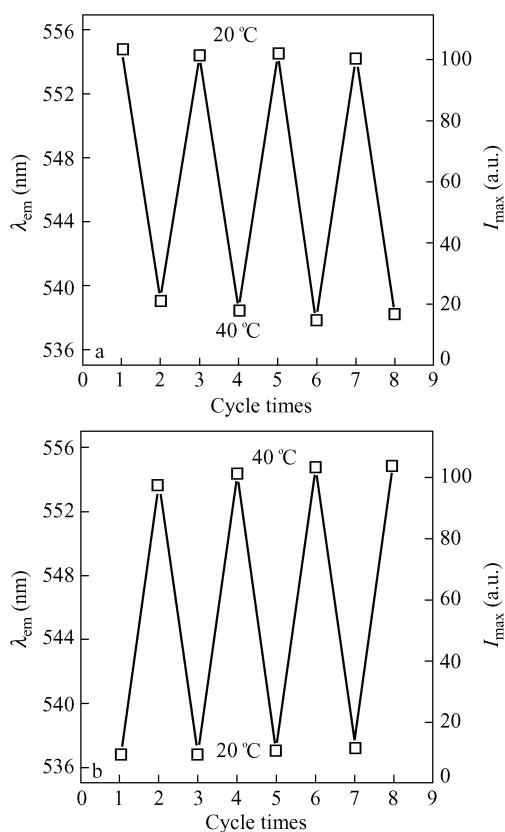


Fig. 7 The fluorescent wavenumber (a) and intensity (b) of PNIPAM-0.23 aqueous solution with respect to the temperature fluctuation

物 copolymer-0.23 水溶液荧光波长(图 7a)和强度(图 7b)也相应发生循环变化. 在 40 °C 时共聚物水溶液的荧光波长均在 538 nm 附近,强度约在 10 a. u. 附近微小波动,在 20 °C 时共聚物水溶液的荧光波长均约在 555 nm 附近,强度约在 100 a. u. 附近较小范围内波动,从整体上来看共聚物水溶液的荧光波长以及强度均随着温度在 20 °C 至 40 °C 之间的循环变化也相应发生可逆循环,说明该侧链查尔酮共聚物的荧光性能具有可逆的温度“开关”特性.

7 结论

通过 *N*-异丙基丙烯酰胺(NIPAM)与 4-(甲基丙烯酰氧基-4-二甲氨基查尔酮(DMAC)的自由基共聚制备了一系列侧链查尔酮共聚物,并通过紫外-可见光谱、红外光谱和核磁共振氢谱对其结构进行了确认. 随着侧链查尔酮共聚物中查尔酮含量的增加,侧链查尔酮共聚物的最低临界溶解温度(LCST)降低. 随着溶剂极性的增加,侧链查尔酮共聚物的紫外-可见最大吸收波长红移,其荧光发光波长红移并且发光强度先增强后降低,具有溶剂极性敏感的荧光特性;侧链查尔酮共聚物水溶液在低温下几乎无荧光,高温下其荧光得到明显增强,其荧光具有可逆的温度“开/关”特性.

REFERENCES

- 1 Wu Zhaoqiang(武照强), Meng Lingzhi(孟令芝). Prog Chem(化学进展), 2007, 19(9): 1381 ~ 1392
- 2 Schild H G. Prog Polym Sci, 1992, 17: 163 ~ 249
- 3 Jin Shuping(金淑萍), Liu Mingzhu(柳明珠), Chen Shilan(陈世兰), Bian Fengling(卞凤玲), Chen Yong(陈勇), Wang Bin(王斌), Zhan Falu(詹发禄), Liu Shouxin(刘守信). Acta Phys Chim Sin(物理化学学报), 2007, 23(3): 438 ~ 446
- 4 Ono Y, Shikata T. J Am Chem Soc, 2006, 128(31): 10030 ~ 10031
- 5 Deo S K, Godwin H A. J Am Chem Soc, 2000, 122(1): 174 ~ 175
- 6 Salins L L E, Deo S K, Daunert S. Sens Actuators B: Chem, 2004, 97(1): 81 ~ 89
- 7 Onoda M, Uchiyama S, Ohwada T. Macromolecules, 2007, 40(26): 9651 ~ 9657
- 8 Wang Hui(王辉), Mei Minghua(梅明华), Xie Hongzhi(解宏智), Fang Yu(房喻), Zhang Xiaohong(张晓宏), Wu Shikang(吴世康). Acta Phys Chim Sin(物理化学学报), 2002, 18(6): 495 ~ 499
- 9 Rettig W, Gleiter R. J Phys Chem, 1985, 89(22): 4676 ~ 4680
- 10 Siebrand W A Jr, Zgierski M Z. J Chem Phys, 1980, 72(3): 1641 ~ 1646

STUDY ON CHALCONE-CONTAINING COPOLYMERS WITH THERMOSENSITIVITY AND FLUORESCENCE PROPERTIES

DONG Qiujing, LUO Chunhua, YIN Rongcan, CUI Yumin

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Fuyang Teachers College, Fuyang 236041)

Abstract A series of chalcone-containing copolymers with the solvent and temperature dual responsive fluorescence were synthesized by the radical copolymerization of *N*-isopropylacrylamide (NIPAM) and 4-methacryloyloxy-4'-dimethylaminochalcone (DMAC) in THF solution using AIBN as initiator, and their structures were confirmed by FTIR, ¹H-NMR and UV-Vis spectroscopy. The chalcone content in the copolymer was determined by UV-Vis absorbance method. The thermosensitivity of chalcone-containing copolymers and their solvent and temperature dual responsive fluorescence were investigated. The results show that the as-synthesized chalcone-containing copolymers are a kind of thermosensitive polymers with a lower critical solution temperature (LCST) and the LCST of the copolymer decreases with the increase of the chalcone content in the copolymer. With the increase of the solvent polarity, both the maximum absorption wavelength and the fluorescence emitting wavelength of the chalcone-containing copolymers red-shifts, and the intensity of fluorescence first increases, then decreases, which exhibits solvent polarity sensitive fluorescence properties. Comparing the fluorescence of the copolymer aqueous solution at different temperatures, it is found that at high temperature the fluorescence of the copolymer has been enhanced, which endows the chalcone-containing copolymers with the reversible temperature “on/off” fluorescence properties.

Keywords Chalcone-containing copolymer, Fluorescence, Thermosensitivity, Temperature switch, Polarity sensitive fluorescence