

离子型苊衍生物同聚电解质键合平衡的模拟*

王朝阳 童真** 曾 钊 任碧野 刘新星

(华南理工大学材料科学研究所 广州 510640)

摘 要 利用平衡键合模型模拟了聚电解质同荧光探针离子键合过程的计量关系,以及添加盐竞争键合时的计量关系.计算的结果能够描述荧光实验结果.苊离子探针 $\text{PyMeA} \cdot \text{HCl}$ 的 I_E/I_M 随着探针浓度的增加,会出现一个极大值,此极大值能够定量地给出饱和键合计量关系.当盐浓度和聚电解质荷电单元浓度相当时,盐离子和苊离子探针发生明显的竞争键合,部分离子探针被排挤入水相,实验的 I_E/I_M 随盐浓度增大急剧减小.

关键词 聚电解质, 离子型苊衍生物, 键合平衡, 模拟, 荧光

苊由于其单线态寿命长,单体态发射光谱精细结构对微环境极性敏感,在特定的条件下能形成激基缔合物(Excimer),又可作为非辐射能量转移的受体,因而被广泛应用于水溶性聚合物的研究^[1-3].苊微溶于水,可以作为自由“探针”(Probe)加入体系,探测微环境极性的变化与疏水微区的形成.而离子型的苊衍生物由于良好的水溶性,可以同相反电荷的聚电解质发生静电键合(Binding),最近已经被用来研究聚电解质多层膜的结构^[4].但是苊的离子衍生物同聚电解质键合的规律还不十分清楚,尤其是键合的化学计量关系,这对苊的离子衍生物应用于研究来说是一个重要的问题^[5].

我们最近利用荧光光谱研究了水溶液中强聚电解质同阳离子型苊衍生物苊甲基胺盐酸盐($\text{PyMeA} \cdot \text{HCl}$)的静电相互作用,得到其键合的计量关系^[6].同时使用 $\text{PyMeA} \cdot \text{HCl}$ 作为探针探讨了聚电解质与相反电荷表面活性剂的等电荷计量键合^[7].本工作将利用平衡竞争键合模型模拟 $\text{PyMeA} \cdot \text{HCl}$ 同磺酸基强聚电解质聚(2-丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸)(PAMPS)的键合过程.

1 实验

磺酸基强聚电解质聚(2-丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸)(PAMPS)的合成见文献[6].离子型苊衍生物苊甲基胺盐酸盐($\text{PyMeA} \cdot \text{HCl}$)为 Aldrich 产品,直接使用.水为超纯去离子水(电阻率高于 $18.2 \text{ M}\Omega\text{cm}$).

荧光光谱用日立 F-4500 荧光光谱仪于室温下测定.激发波长为 340 nm ,狭缝均为 2.5 nm . I_E/I_M 是激基缔合物荧光峰(490 nm)和单体荧光峰(395 nm)强度之比.

2 结果与讨论

2.1 $\text{PyMeA} \cdot \text{HCl}$ 和 PAMPS 的键合

我们的前期工作发现^[6,7], $\text{PyMeA} \cdot \text{HCl}$ 在水中表现出 375 nm 到 420 nm 间的五重发射峰的特征单体精细结构.没有激基缔合物荧光峰,说明没有形成激基缔合物.在聚电解质 PAMPS 存在下,荧光探针 PyMeAH^+ 与 PAMPS 由于相反电荷的吸引而键合到高分子链上,使得聚电解质分子链周围的 PyMeAH^+ 局部浓度增加.同时因 PyMeAH^+ 的电荷被中和,苊基团能够聚集形成激基缔合物.其发射光谱是在 490 nm 的一个无精细结构的宽峰.我们可以利用 $\text{PyMeA} \cdot \text{HCl}$ 的 I_E/I_M 变化来考察其与 PAMPS 的键合过程.随着 $\text{PyMeA} \cdot \text{HCl}$ 浓度的增大, I_E/I_M 达到最大值,如图 1 所示,大约每个 PyMeAH^+ 离子对应于 2.5 个 AMPS 链节.加 NaCl 以后,体系中有 3 种阳离子: Na^+ 、 H^+ 和 PyMeAH^+ ,在参加与 PAMPS 的磺酸基形成松散离子对的竞争中各种离子都要达到平衡分布.随着盐浓度增加, $\text{PyMeA} \cdot \text{HCl}$ 的 I_E/I_M 急剧减小,见图 2.

2.2 荧光探针离子平衡键合模拟

由实验知道键合一个荧光探针离子需要相应地占据 n 个聚电解质单体,在聚电解质-荧光探针离子体系加入一价阳离子 M^+ , M^+ 和荧光探针离

* 2001-11-26 收稿, 2002-01-16 修稿; 国家杰出青年科学基金(基金号 29725411)和广东省自然科学基金(基金号 015036)资助项目; ** 通讯联系人

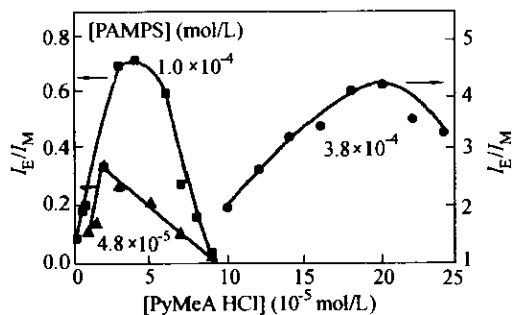


Fig. 1 Excimer to monomer ratio, I_E/I_M , as a function of PyMeA·HCl concentration

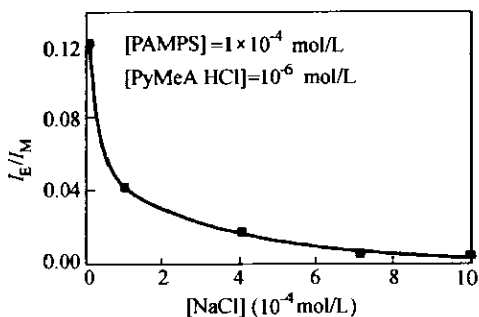
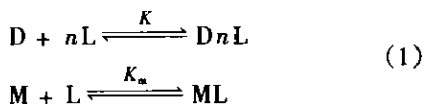


Fig. 2 I_E/I_M plotted against NaCl concentrations for PyMeA·HCl bound on PAMPS in aqueous solution

子同聚电解质竞争键合. 设荧光探针离子及 M^+ 与聚电解质的键合与解离是平衡的, 该过程表示如下:



式中 L 代表聚电解质的一个电荷键合点, nL 为一个荧光探针离子占据的键合点, D 代表自由的荧光探针离子, D_nL 代表已键合荧光探针离子的键合点. M 代表自由的 M^+ , ML 代表已键合 M^+ 的键合点. 已键合的荧光探针离子浓度 c_{DL} 和自由荧光探针离子浓度 c_D 以及已键合的 M^+ 浓度 c_{ML} 和自由 M^+ 浓度 c_M 各浓度之间有下列关系:

$$c_{DL} = Kc_Dc_{nL} = Kc_Dc_L/n \quad (2)$$

$$c_{ML} = K_m c_M c_L \quad (3)$$

$$c_{ML} + nc_{DL} + c_L = c_{L0} \quad (4)$$

$$c_{DL} + c_D = c_{D0} \quad (5)$$

$$c_{ML} + c_M = c_{M0} \quad (6)$$

式中 K 为荧光探针离子的键合常数, K_m 为 M^+ 的键合常数, c_{L0} 为聚电解质荷电单元的总浓度, c_{D0} 为荧光探针离子总浓度, c_{M0} 为 M^+ 总浓度.

由式 2、3、4、5、6 得到式 7、8:

$$c_{DL} - K(c_{D0} - c_{DL})(c_{L0} - c_{ML} - nc_{DL})/n = 0 \quad (7)$$

$$Kc_{ML}(c_{D0} - c_{DL})/n - c_{DL}K_m(c_{M0} - c_{ML}) = 0 \quad (8)$$

体系中没有盐存在时 $c_{M0} = 0$, $c_{ML} = 0$, 则:

$$c_{DL} - K(c_{D0} - c_{DL})(c_{L0} - nc_{DL})/n = 0 \quad (9)$$

由式 9 解出键合的荧光探针离子的浓度 c_{DL} :

$$c_{DL} = 1/2 \{ c_{D0} + c_{L0}/n + 1/K - [(c_{D0} + c_{L0}/n + 1/K)^2 - 4c_{D0}c_{L0}/n]^{1/2} \} \quad (10)$$

在 PAMPS-PyMeA·HCl 体系中, 如果固定 PAMPS 的浓度 c_{L0} 为 1×10^{-4} mol/L, $n = 2.5$, 利用式 10 计算不同 K 值时被键合的 PyMeAH⁺ 浓度 c_{DL} , 结果见图 3. 从图 3 可见, 当 $K = 10^7$ 时, PyMeAH⁺ 几乎完全被键合到 PAMPS 上, 所以当 $c_{D0} = 4 \times 10^{-5}$ mol/L 时, PAMPS 的键合点全部被阳离子探针占据, $c_{D0} > 4 \times 10^{-5}$ mol/L 时 PyMeAH⁺ 不再被键合. 当 $K < 10^7$ 时, 键合到聚电解质上的 PyMeAH⁺ 浓度 c_{DL} 随着 PyMeAH⁺ 总浓度 c_{D0} 的增大而增大, 但仍有未键合的 PyMeAH⁺ 存在.

在非完全键合时, 并不是所有键合到 PAMPS 分子链上的 PyMeAH⁺ 都会形成激基缔合物, 在已键合的 PyMeAH⁺ 中参与形成激基缔合物的探针离子的分数与已键合的 PyMeAH⁺ 的浓度和聚电解质键合点的总浓度之比 nc_{DL}/c_{L0} 有关, 假设其为线性关系, 则参与形成激基缔合物的已键合 PyMeAH⁺ 浓度(c_e)为:

$$c_e = nc_{DL}^2/c_{L0} \quad (11)$$

因为单体的荧光强度 I_M 正比于未参与形成激基缔合物的 PyMeAH⁺ 浓度 ($c_{D0} - nc_{DL}^2/c_{L0}$), 假设激基缔合物的荧光强度 I_E 正比于参与形成激基缔合物的 PyMeAH⁺ 浓度 c_e , 则:

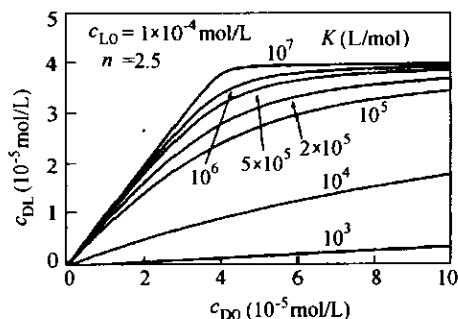


Fig. 3 Plot of calculated c_{DL} versus c_{D0}

$$I_E/I_M \propto nc_{DL}^2/(c_{D0}c_{L0} - nc_{DL}^2) \quad (12)$$

利用计算的不同 K 值时的 c_{DL} , 以 $nc_{DL}^2/(c_{D0}c_{L0} - nc_{DL}^2)$ 对 c_{D0} 作图, 结果如图 4.

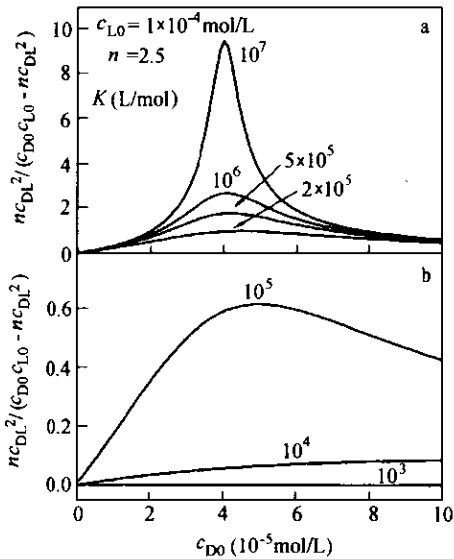


Fig. 4 Plot of $nc_{DL}^2/(c_{D0}c_{L0} - nc_{DL}^2)$ versus c_{D0} with different K

关系. 尽管 PAMPS 是强聚电解质, 但与阳离子荧光探针的键合常数 K 很大, 原因可能是这种键合是一种松散键合, 阳离子荧光探针只是以反离子的形式成为 PAMPS 的离子氛. 加入过量的探针会引起 I_E/I_M 的下降, 是因为大部分探针成为自由离子.

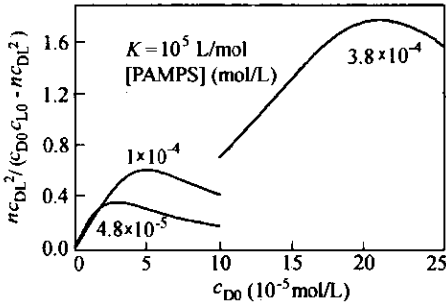


Fig. 5 Plot of $nc_{DL}^2/(c_{D0}c_{L0} - nc_{DL}^2)$ versus c_{D0} in the different c_{L0}

2.3 竞争键合的模拟

在模拟 PAMPS-PyMeA·HCl-NaCl 三元体系的键合时, 根据 2.2 节的结果, 设 $c_{L0} = 1 \times 10^{-4}$ mol/L, $c_{D0} = 5 \times 10^{-6}$ mol/L, 联解式 7 和 8 可以得到 K 为 10^5 时不同 K_m 下, 已键合探针离子浓度 c_{DL} 和已键合 M^+ 浓度 c_{ML} 同加入的 M^+ 总浓度 c_{M0} 的关系. 利用计算的 c_{DL} , 以 $nc_{DL}^2/(c_{D0}c_{L0} - nc_{DL}^2)$ 对 c_{M0} 作图, 结果如图 6. 比较图 6 和图 2 可知, 当 Na^+ 的键合常数为 $PyMeAH^+$ 键合常数的 0.2 时, 即 $K_m = 2 \times 10^4$ L/mol 时, 模拟的竞争键合结果同实验的 I_E/I_M 结果相似, 随着 Na^+ 浓度增加, Na^+ 与 $PyMeAH^+$ 发生竞争键合, 部分离子探针被排挤入水相, 键合的离子探针浓度急剧减小, 导致参与形成激基缔合物的 $PyMeAH^+$ 大大减小, 反映了实验的 I_E/I_M 随 $[NaCl]$ 增大的急剧减小. 当 Na^+ 浓度

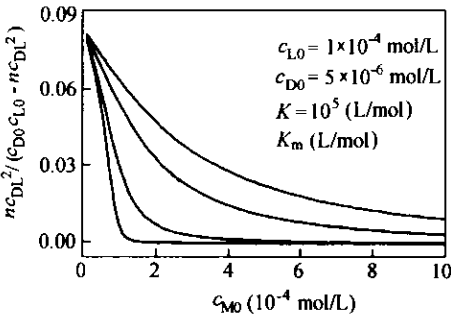


Fig. 6 Plot of $nc_{DL}^2/(c_{D0}c_{L0} - nc_{DL}^2)$ versus c_{M0}

从图 4 可知, 当 $K \geq 10^5$ L/mol 时, $nc_{DL}^2/(c_{D0}c_{L0} - nc_{DL}^2)$ 随着荧光探针离子总浓度 c_{D0} 的增大会出现一个极大值. 当 $K < 10^5$ L/mol 时, $nc_{DL}^2/(c_{D0}c_{L0} - nc_{DL}^2)$ 随着 c_{D0} 的增大而增大. 实验表明, $c_{L0} = 1 \times 10^{-4}$ mol/L 时, 随着探针 $PyMeA \cdot HCl$ 浓度的增大, I_E/I_M 逐渐增加, 到 c_{D0} 大约为 4×10^{-4} mol/L 时 I_E/I_M 达到最大值, 然后随着 $PyMeA \cdot HCl$ 浓度的增大而减小. 可见当 K 为 10^5 L/mol 时计算结果能较合理地模拟实验结果, 同时也说明我们的模型是可行的. Caruso^[5] 等认为 PAH 和 4-PSA 的键合常数为 2×10^7 L/mol, 其实验得到的 4-PSA 的 I_E/I_M 随 4-PSA 总浓度的曲线同图 4 中 $K = 10^7$ 时的曲线非常相似, 是一个尖锐的峰, 也说明模型的可行性. 图 5 是不同 PAMPS 浓度下的计算 c_{DL} , 以 $nc_{DL}^2/(c_{D0}c_{L0} - nc_{DL}^2)$ 对 c_{D0} 作图, PAMPS 浓度为 4.8×10^{-5} 、 1×10^{-4} 和 3.8×10^{-4} mol/L 时, n 分别为 2.4、2.5 和 1.9. 比较图 5 和图 1 中各 PAMPS 浓度时的曲线, 可见模拟的结果同实验结果达到了定性的一致. 由图 5 曲线最大值处对应的 c_{D0} 可知, PAMPS 浓度为 4.8×10^{-5} 、 1×10^{-4} 和 3.8×10^{-4} mol/L 时, 每个 $PyMeAH^+$ 分别需要键合 2.3 个、2.4 个和 1.9 个 AMPS, 与所设的 n 值差别不大, 可见由图 5 中 I_E/I_M 最大值能够给出饱和键合的计量

超过 5×10^{-4} mol/L 以后,键合的探针浓度已经很小,此时几乎没有激基缔合物的形成,实验得到的 I_E/I_M 也几乎为 0.

根据图 1、图 4 和图 5 的结果 $K = 10^5$ L/mol 是合理的.由图 6 可见 K_m 至少要大于 2×10^4 L/mol 模拟结果才能描述实验结果.一旦 $c_{M0} \geq c_{L0}$ (即盐浓度不小于荷电单元浓度时), I_E/I_M 急剧下降,因为 $c_{D0} = 5 \times 10^{-6}$ mol/L,仅相当于 c_{L0} 的 5%,很容易被 M^+ 排挤入水相,这是计算模拟给出的定

量启示.

利用平衡键合模型成功模拟了聚电解质同染料离子键合过程的计量关系,以及添加盐竞争键合时的计量关系.由计算结果可知,芘离子探针 PyMeA·HCl 的 I_E/I_M 随着探针浓度的增加,会出现一个极大值,此极大值能够定量地给出饱和键合计量关系.当盐浓度和聚电解质荷电单元浓度相当时,盐离子和芘离子探针发生明显的竞争键合.

REFERENCES

- 1 Winnik F M. Chem Rev, 1993, 93: 587 ~ 614
- 2 Gao Feng(高峰), Ren Biye(任碧野), Yan Yu(严宇), Tong Zhen(童真). Acta Physico-Chimica Sinica(物理化学学报), 2000, 16(5): 450 ~ 453
- 3 Wang Chaoyang(王朝阳), Tong Zhen(童真). Chemistry Bulletin(化学通报), 2000, 63(11): 1 ~ 6
- 4 Caruso F, Lichtenfeld H, Donath E, Mohwald H. Macromolecules, 1999, 32: 2317 ~ 2328
- 5 Caruso F, Donath E, Mohwald H, Georgieva R. Macromolecules, 1998, 31: 7365 ~ 7377
- 6 Wang Chaoyang(王朝阳), Sun Qilong(孙启龙), Tong Zhen(童真), Liu Xinxing(刘新星), Zeng Fang(曾飏), Gao Feng(高峰). Chem J Chinese University(高等学校化学学报), 2001, 22(7): 1265 ~ 1267
- 7 Wang C, Sun Q, Tong Z, Liu X, Zeng F, Wu S. Colloid & Polymer Science, 2001, 279(7): 664 ~ 670

SIMULATION FOR BINDING EQUILIBRIUM OF IONIC DERIVATIVE OF PYRENE WITH POLYELECTROLYTE

WANG Chaoyang, TONG Zhen, ZENG Fang, REN Biye, LIU Xinxing

(*Research Institute of Materials Science, South China University of Technology, Guangzhou 510640*)

Abstract Binding of cationic derivative of pyrene, pyrenemethylamine hydrochloride ($\text{PyMeA} \cdot \text{HCl}$) to a polyanion, poly(2-(acrylamido)-2-methylpropanesulfonic acid) (PAMPS) in aqueous solutions was probed by the excimer fluorescence and simulated with a competitive binding equilibrium model. The relative emission intensity I_E/I_M of excimer to monomer displays a maximum with increasing $\text{PyMeA} \cdot \text{HCl}$ concentration and the binding stoichiometry for saturation binding is determined from the concentrations of PAMPS and $\text{PyMeA} \cdot \text{HCl}$ at the maximum. I_E/I_M obviously decreases with adding sodium chloride of about 10^{-4} mol/L into the solution due to the competitive binding of sodium and probe cations. In our binding equilibrium model, the binding of different cations on anionic polymer is considered as an equilibrated reversible process governed by the equilibrium constant. I_E and I_M are assumed to be proportional to the probe concentrations forming excimer and remaining individually, respectively. Calculated bound probe concentration c_{DL} increases with total probe concentration c_{D0} before binding saturation and the increasing rate becomes higher with higher value of the equilibrium constant. The simulated I_E/I_M , as the above probe concentration ratio, also shows a maximum with increasing c_{D0} at the same position as experimentally observed. By assuming a comparable binding equilibrium constant for the cation of added salt, the abrupt decrease in I_E/I_M observed with adding salt is reproduced by the simulation. These results indicate that the competitive binding of ionic pyrene probe on polyelectrolyte can be reasonably described by the binding equilibrium model.

Key words Polyelectrolyte, Ionic derivative of pyrene, Binding equilibrium, Simulation, Fluorescence