

荧光探针法研究可聚合有机分子(BMDM)/二苯醚的凝胶化过程*

黎 坚 王 理 杨亚江**

(华中科技大学化学系 武汉 430074)

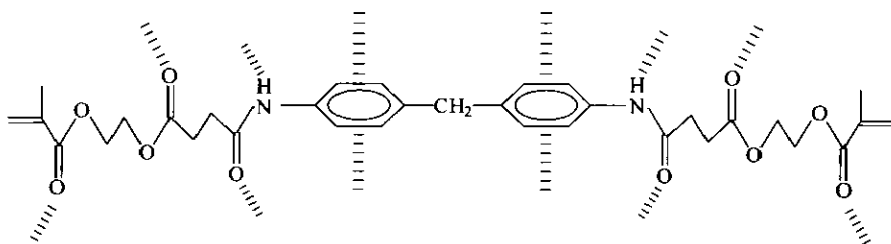
摘 要 用荧光素作荧光探针,研究了可聚合凝胶因子 4,4'-二(α -甲基丙烯酰氧基-1,3-亚乙氧基羰基丙酰氨基)二苯甲烷(BMDM)在二苯醚的凝胶化过程中的聚集状态.研究结果发现,与荧光素在二苯醚溶液中的荧光光谱相比,在凝胶中出现了 10~25 nm 的红移;而且发现分子凝胶的凝胶化时间随着 BMDM 浓度的增加而减小.偏振荧光法研究分子凝胶的取向发现,该分子凝胶的形成过程是从各向同性的溶液($P_0 = 0$)向各向异性的溶胶($P > 0$)转变,再向各向同性的凝胶($P_{gel} \approx 0$)转变的过程.

关键词 分子凝胶, 凝胶因子, 荧光探针, 荧光偏振

近年来,人们发现某些小分子有机化合物能在很低的浓度下(质量分数甚至低于 1%)使某些有机溶剂凝胶化,称为有机(或分子)凝胶.这类有机化合物被称为 Gelator(即凝胶因子)^[1].凝胶因子能在溶剂中自发地聚集、自我组装成有序结构,进而使整个体系凝胶化.这类凝胶是一种热可逆物理凝胶,是通过分子间氢键、 π - π 键、范德华力等非共价键相互作用形成的,具有三维网络结构. Van Esch 等^[2,3]合成的二脲衍生物和崔文谨等^[4]合成的 4 种二硬脂酰胺衍生物凝胶因子,在有机溶剂中可由氢键相互作用形成分子凝胶. Weiss^[5,6], Terech^[7,8] 和 Shinkai^[9,10] 等研究了一系列以胆甾醇为基础的由范德华相互作用而形成的分子凝胶.

分子凝胶在催化、化学传感、药物传递、用于分离对应异构化合物的特效色谱介质、具有特定形状的纳米无机材料制备的模板,具有潜在的应用价值^[11,12].

荧光探针技术是一种利用探针化合物的光物理和光化学特征,在分子水平上研究某些体系的物理、化学过程和检测某种特殊环境材料的结构及物理性质的方法^[13].其基本特点是具备高度灵敏性和极宽的动态时间响应范围,这就允许本方法不仅可用于对某些体系的稳态性质进行研究,而且还可以对某些体系的快速动态过程如对高分子体系或超分子聚集态体系的聚集与解聚过程等进行监测.



Scheme 1 Schematic presentation of intermolecular hydrogen bonds and π - π interactions for gels of BMDM

前文已知,可聚合凝胶因子 4,4'-二(α -甲基丙烯酰氧基-1,3-亚乙氧基羰基丙酰氨基)二苯甲烷(BMDM)是利用在特定结构区域形成非共价的氢键或 π - π 键相互作用,使有机溶剂凝胶化,形成有序高级结构^[11].结构式 1 为这种氢键和 π - π 键相互作

用的示意图.本文用荧光素(Fluorescein, FL)作为荧光探针,研究了 FL 在 BMDM 的二苯醚凝胶中的荧光发射光谱和稳态偏振特性,表征了该分子凝胶的聚集过程及其聚集态结构.

1 实验部分

1.1 原料

BMDM 为本实验室合成^[14], 其它原料和溶剂均为市售试剂, 使用前经提纯处理。

1.2 仪器

RF-540 型荧光分光光度计, 日立 S-570 扫描电子显微镜, OLYMPUS BH-2 型偏光显微镜。

1.3 荧光偏振度的测量

将含有荧光素探针的 BMDM 的二苯醚凝胶加热溶解后迅速倒入石英皿中, 并立即测量凝胶化过程中的偏振荧光强度。测量仪器为 RF-540 型荧光分光光度计。光源为 150W 氙灯, 激发波长为 415 nm, 发射波长为 480 nm, 激发和发射狭缝均为 10 nm。按下列公式^[15,16] 计算荧光强度 I , 荧光偏振度 P 及各向异性 r :

$$F = I_{VV} + 2I_{VH} \quad (1)$$

(I_{VV} 可写成 $I_{\parallel}$, I_{VH} 可写成 $I_{\perp}$)

$$P = \frac{I_{VV} - GI_{VH}}{I_{VV} + GI_{VH}} \quad (2)$$

$$r = \frac{I_{VV} - I_{VH}}{I_{VV} + 2I_{VH}} \quad (3)$$

式中, I_{VV} : 起偏器光轴为垂直方向, 检偏器光轴也为垂直方向时所测得的荧光强度; I_{VH} : 起偏器光轴为垂直方向, 检偏器光轴也为水平方向的荧光强度; G 为校正因子, $G = \frac{I_{HV}}{I_{HH}}$, 其中 I_{HV} 为起偏器光轴为水平方向, 检偏器光轴为垂直方向的荧光强度; I_{HH} 为起偏器光轴为水平方向, 检偏器光轴也为水平方向的荧光强度。

1.4 透射电子显微镜 (TEM)

凝胶样品放置在 formar/碳膜铜网 (150 目, 孔径 3 mm) 上, 1 min 以后将样品移去, 有少量凝胶样品残留粘附在薄膜铜网上, 用钨酸负染后, 在真空 (约 2.7×10^{-5} Pa) 下干燥约 30 min, TEM 加速电压为 80 kV。

1.5 偏光显微镜 (POM)

取少许质量分数为 4.40% 的 BMDM 的二苯醚凝胶置于载玻片上, 覆上盖玻片, 将凝胶样品加热融化, 冷却后在偏光显微镜上观察晶体。

2 结果与讨论

2.1 荧光的激发光谱和发射光谱

图 1 为 FL 的二苯醚溶液 (1.1×10^{-6} mol/L) 的

激发光谱。从图中可看出, 激发光谱在 300 ~ 500 nm 范围内有两个波峰, 波峰分别为 350 nm 和 415 nm。取位于 415 nm 处的较强的激发光作为入射激发光。对应这一激发光, 在 450 ~ 600 nm 范围内的荧光光谱 (即发射光谱) 有两个相邻且强度相近的发射峰, 它们分别为 470 nm 和 485 nm, 如图 2 中的谱线 a 所示。

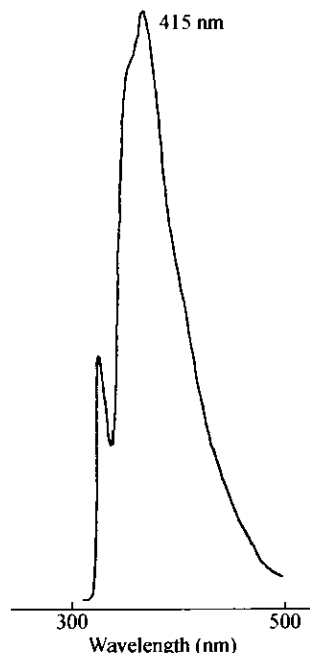


Fig. 1 Excitation ($\lambda_{ex} = 415$ nm) spectrum of FL in diphenyl ether

如图 2 所示, 将 FL 引入 BMDM 的二苯醚凝胶中之后, 两个发射峰发生了变化。在凝胶中, BMDM 的质量分数为 $w = 1.46\%$ 时, 两个发射峰分别为 480 nm 和 500 nm; $w = 2.52\%$ 时, 两个发射峰分别为 480 nm 和 510 nm; $w = 3.46\%$ 时, 两个发射峰分别为 480 nm 和 512 nm。将 FL 在二苯醚溶液中的荧光光谱与在凝胶中的荧光光谱比较发现, 两个发射峰位分别有了近 10 nm 或 25 nm 的红移, 而且峰宽也大大增宽, 较在二苯醚溶液中有相当大的变化。而且, 凝胶中 BMDM 的浓度越大, 红移和峰宽也越大。从荧光理论可知, 在极性溶剂中, 由于被激发分子处于 Franck-Condon 激发态下很不稳定, 很快回到平衡激发态而消耗能量, 而在非极性溶剂中或极性较小的溶剂中, 无此现象或消耗能量较小。因此, 发荧光的分子, 当它由极性溶剂转到非极性溶剂或极性较小的溶剂时, 荧光峰位往往出现蓝移; 相反, 则出现红移。因此, 与 FL 在非极性的二苯醚溶液中的荧光光谱相比, 在凝胶中出现了红移, 表明凝胶中有

取向性结构存在,也就是说,由于凝胶因子的聚集形成的自组装纤维具有取向度,FL 是结合在自组装纤维微区中.

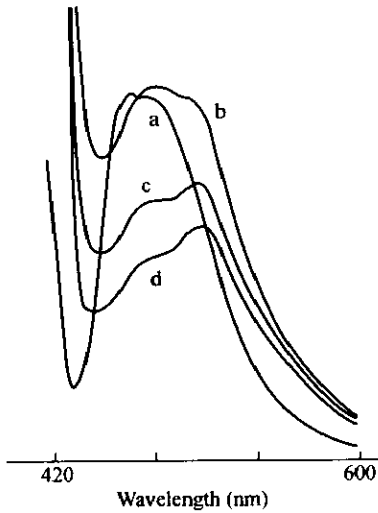


Fig. 2 Fluorescence spectra ($\lambda_{ex} = 415\text{ nm}$) of FL in the gels of BMDM in diphenyl ether
The mass fraction of BMDM in the gels
a) $w = 0$; b) $w = 1.46\%$; c) $w = 2.52\%$; d) $w = 3.46\%$

2.2 偏振荧光法研究凝胶因子聚集体的取向

当用偏振光激发样品时,物质分子发射的荧光也是偏振的,这是由于分子的发色团按它与激发光偏振方向的相对取向进行光选择的结果.由于偏振荧光有记忆能力,即其发光能够保持与激发光源相同的偏振信息,但前提是发光物质在体系中应保持其被激光时原有的方位.如果方位改变则会丧失其记忆能力,表现所谓去偏振结果^[13].在低粘滞性或非玻璃态溶液中,荧光的去偏振作用可用 Perrin 公式来表示^[13,15]:

$$1/P - 1/3 = (1/P_0 - 1/3)(1 + K T \tau / \eta V) \quad (4)$$

式中 P_0 是在体系中不发生分子旋转及发光分子与相邻分子间无相互作用(如能量转移)条件下的极限偏振值, K 和 T 分别为 Boltzman 常数和绝对温度, τ 是荧光寿命, V 是分子体积, η 是发光分子的环境粘数.

因此,如已知 P_0 及 τ 值,并估计出在溶液中发光分子的体积 V ,可按测得的 P 值算出探针分子所处的环境粘数.可见,利用荧光偏振法研究发光物质在介质中的扩散运动,借以测定介质的微粘数,用于指明大分子或超分子的构象或聚集情况的变化,是行之有效的.本文拟研究分子凝胶在溶胶-凝胶相转变过程中探针化合物 FL 的偏振度

变化,从而探讨分子凝胶在形成过程中的聚集情况的变化.

如图 3 所示,该图表示不同浓度的分子凝胶在溶胶-凝胶相转变过程中,探针化合物 FL 的偏振度的变化.从图中可知,对于不同浓度 BMDM 的分子凝胶,浓度低的,其溶胶-凝胶相转变过程所需的时间要长;反之,浓度大的,则凝胶化所需时间短.这也就是说,凝胶因子的浓度越大,凝胶化时间越短.而对于同一浓度的分子凝胶,其偏振度 P 的变化如下:

$$P_0 = 0 \rightarrow P_1 (0 < P_1 < P_{peak}) \rightarrow P_{peak} (\text{约为 } 0.35 \sim 0.40) \rightarrow P_3 (0 < P_3 < P_{peak}) \rightarrow P_{gel} \approx 0$$

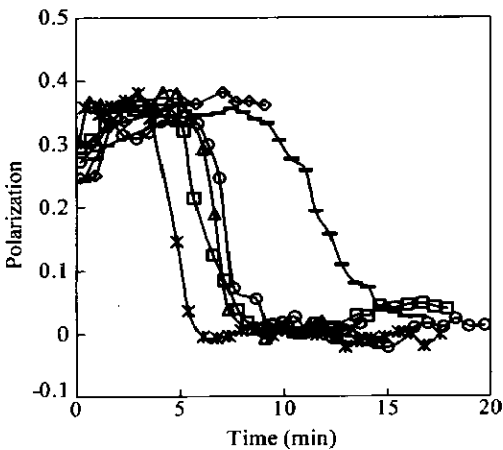


Fig. 3 The change of fluorescence polarizations of FL in the gels of BMDM in diphenyl ether during the sol-gel phase transition
The mass fraction of BMDM in the gels
 $\diamond w = 1.61\%$; $- w = 2.43\%$; $\circ w = 2.92\%$; $\triangle w = 3.62\%$; $\square w = 4.30\%$; $\times w = 5.00\%$

由此可知,凝胶的形成过程,实际上是从各向同性的溶液($P_0 = 0$)向各向异性的溶胶($P > 0$)转变,再向各向同性的凝胶($P_{gel} \approx 0$)转变的过程.

图 4 为 BMDM 的二苯醚凝胶聚合前干凝胶的 TEM 图片.凝胶中,BMDM 自组装成一种未缠绕的直的棒状细纤维,其直径为 50 ~ 700 nm.这些纤维是一种有序的各向异性分子的堆积和排列.利用偏光显微镜在正交偏振条件下观察 BMDM 的二苯醚凝胶,视野中存在的典型 Maltese 黑十字消光图像(如图 5)证实,聚合前后的凝胶中存在的球形结构是一种球晶.该球晶即是凝胶中存在的胶粒.

整个材料的取向分布函数,一般采用 Hermans



Fig. 4 TEM image of molecular gels for gelator BMDM in diphenyl ether before polymerization, negatively stained by osmic acid ($w = 4.9\%$, $\times 3600$)

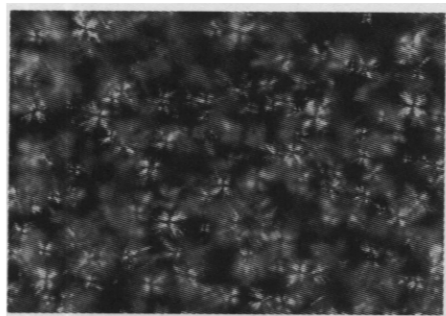


Fig. 5 Polarizing micrographs of spherulites with a Maltese cross for gelator BMDM in diphenyl ether, observed by transmission optical microscopy between crossed polarizers ($w = 4.9\%$, $\times 200$)

提出的取向因子描述结晶区分子链轴方向对于参考方向(拉伸方向,纤维轴方向)取向情况^[17].取向因子定义为:

$$f_{\phi} = \langle P_2 \rangle = \frac{3\langle \cos^2 \phi \rangle - 1}{2} \quad (5)$$

(a) 无规取向 (Isotropic)

$$\langle P_2 \rangle = 0$$

(b) 理想取向 (ideal orientation)

$$\langle P_2 \rangle = 1 \quad \phi = 0^\circ \quad \langle \cos^2 \phi \rangle = 1$$

(c) 当 $0 < \langle P_2 \rangle < 1$ 时

$$\phi = \arccos \sqrt{\frac{1}{3}(2f_{\phi} + 1)},$$

$$\langle \cos^2 \phi \rangle = \frac{1}{3}(2f_{\phi} + 1)$$

(d) 优先取向 (Preferential orientation)

$$0 < \langle P_2 \rangle < 0.4$$

式中 f_{ϕ} 与 $\langle P_2 \rangle$ 表示平均取向度; ϕ 系纤维轴方向与分子链轴方向之间的夹角; $\langle \cos^2 \phi \rangle$ 表示平均值, 称为取向参数.

如前所述, BDMD 的二苯醚凝胶是由 BMDM 在二苯醚中通过氢键等非共价键相互作用自组装形成纤维(如图 4 所示)后, 进一步聚集形成的球晶聚集体(如图 5 所示)构成的. 因此, 当 BMDM 在二苯醚溶剂中加热溶解后, 由于是均相的各向同性溶液, 故 $P_0 = 0$; 当 BMDM 的二苯醚溶液冷却成为溶胶时, 由于 BMDM 开始自组装形成结构有序的纤维, 并慢慢地开始进一步聚集形成不完整的球晶, 具有优先取向, 故 $0 < P < 0.4$; 当完全自组装纤维进一步聚集形成了完整的球晶时, 虽然单个纤维具有取向, 但对于整个球晶来说, 由于各个纤维相互缠绕并向各个方向发散, 导致整个球晶表现为各向同性, 即 $P_{\text{gel}} \approx 0$.

REFERENCES

- Wang R, Geiger C, Chen L, Swanson B, Whitten D G. J Am Chem Soc, 2000, 122: 2399 ~ 2400
- Van Esch J, Feyter S D, Kellogg R M, Schryver F D, Feringa B L. Chem Eur J, 1997, 3: 1238 ~ 1243
- Van Esch J, Schoonbeek F, de Loos M, Kooijman H, Spek A L, Kellogg R M, Feringa B L. Chem Eur j, 1999, 5: 937 ~ 850
- Cui W J(崔文瑾), Yin Y H(殷以华), Wang L(王理), Yang Y J(杨亚江). J Huazhong Univ Sci Tech(华中科技大学学报), 2001, 29(8): 96 ~ 98
- Lin Y C, Weiss R G. Macromolecules, 1987, 20: 414 ~ 417
- Ostuni E, Kamaras P, Weiss R G. Angew Chem Int Ed Engl, 1996, 35: 1324 ~ 1326
- Terech P, Furman I, Weiss R G. J Phys Chem, 1995, 99(23): 9558 ~ 9566
- Terech P, Ostuni E, Weiss R G. J Phys Chem, 1996, 100(9): 3759 ~ 3766
- Murata K, Aoki M, Suzuki T, Harada T, Kawabata H, Komori T, Ohseto F, Ueda K, Shinkai S. J Am Chem Soc, 1994, 116: 6664 ~ 6676
- Murata K, Aoki M, Nishi T, Ikeda A, Shinkai S. J Chem Soc, Chem Commun, 1991, (24): 1715 ~ 1718
- Terech P, Weiss R G. Chem Rev, 1997, 97: 3133 ~ 3159 and references cited therein
- Ono Y, Nakashima K, Sano M, Hojo J, Shinkai S. Chem Lett, 1999, 334: 1119 ~ 1120
- Wu S K(吴世康). Progress in Chemistry(化学进展), 1996, 8(2): 118 ~ 128
- Li J(黎坚), Cui W J(崔文瑾), Wang L(王理), Yang Y J(杨亚江), Chin J Org Chem(有机化学), 2002, 22(9): 651 ~ 657
- Perrin F. J Phys Radium, 1926, 7: 390 ~ 401

16 Qaqish R B, Amiji M M. Carbohydrate Polymers, 1999, 38: 99 ~ 107

17 Wu Renjie(吴人洁). Modern Analytical Measurement Techniques: The Application to Polymer(现代分析技术:在高聚合物中的应用). 1st Edition (第1版). Shanghai(上海): Shanghai Science and Technology Press(上海科学技术出版社), 1987. 343 ~ 346

STUDY ON GELATION PROCESS OF A POLYMERIZABLE ORGANIC COMPOUND/DIPHENYL ETHER BY FLUORESCENCE PROBE

LI Jian, WANG Li, YANG Yajiang

(Department of Chemistry, Huazhong University of Science & Technology, Wuhan 430074)

Abstract The aggregating state of a polymerizable gelator, 4, 4'-bis (α -methylacryloyloxy-1, 3-ethyleneoxycarbonylpropionamido)diphenyl methoane (BMDM), in gelation of diphenyl ether was investigated by using fluorescein as the fluorescence probe. It was shown that the fluorescence spectra of fluorescein in the gels had a red shift in contrast to those in the solution of diphenyl ether and that the gelation thime decreased with increasing the concentration of BMDM. The orientation of organogel was studied by means of polarized fluorescence. It was found during the gelation of diphenyl ether that the isotropic solution ($P_0 = 0$) of BMDM was transited to an anisotropic sol ($P > 0$), and finally the anisotropic sol became isotropic gels ($P_{gel} \approx 0$).

Key words Organogel, Gelator, Fluorescence probe, Fluorescence polarization