

荧光双重敏感响应型水溶聚合物的合成及其发光性能研究*

关晓琳 来守军**

(重庆三峡学院化学与环境工程学院 重庆 404000)

摘 要 将丙烯酰氯与荧光素反应,合成出丙烯酸酯单体 3-丙烯酰氧基荧光素(Ac-Flu),然后采用自由基溶液聚合法将 Ac-Flu 与丙烯酰胺(AM)共聚,制备得到含有荧光素生色团的水溶性荧光共聚物 poly(Ac-Flu-co-AM). 合成单体 Ac-Flu 和共聚物 poly(Ac-Flu-co-AM)采用核磁(NMR),质谱(HR-MS),红外光谱(FTIR),示差扫描量热法(DSC),可见紫外分光光度计(UV-Vis)等方法进行了结构表征,同时采用荧光光谱对共聚物 poly(Ac-Flu-co-AM)的荧光极其荧光对温度和 pH 敏感响应性进行了测定研究. 结果表明, poly(Ac-Flu-co-AM) 的水溶液和薄膜在 520 nm 附近均具有较强的荧光发射. 其中,水溶液荧光强度在 0~60℃ 范围内随着温度的升高呈线性下降,表现出较好的温度敏感响应性质. 同时,水溶液荧光强度在 pH=4~10 范围内随着碱性的增强而升高,表现出较好的 pH 敏感响应性质.

关键词 3-丙烯酰氧基荧光素(Ac-Flu), 水溶性聚合物, 荧光, 双重荧光敏感响应

环境响应型多功能高分子具有温度、pH、溶剂组成、电场等各种敏感性,具有智能化应用特性,近年来备受研究者重视,成为高分子研究的热点之一. 其中 pH/温度双重敏感性功能高分子材料的开发成为研究热点. 根据我们所掌握的文献资料,目前荧光法可同时测定 pH 及温度的研究主要以有机小分子为主. 然而,这些荧光小分子在应用中容易脱落,同时与基材相溶性不好,仪器稳定性受到一定影响. 众所周知,高分子材料具有较好的稳定性和成膜性,易于制成各种器件. 如果将 pH/温度敏感型荧光小分子通过合适的方式引入到聚合物中,那么就可以解决小分子易脱落、分布不均及稳定性差等问题.

荧光素具有高的消光系数,激发和发射波长都在可见光区,在水中具有较高的荧光量子产率,无毒,成本低等优点,已被作为广泛应用的荧光分子^[1-3]. 而荧光素分子上含有羟基和羧基 2 种活性基团,可以与活泼烯烃通过亲和取代反应得到含荧光素的烯类单体,再经均聚或共聚反应制备出不同性能的荧光高分子材料^[4]. 聚丙烯酰胺类高分子材料以其良好的亲水性和生物相容性,以及易于功能化等特点,广泛用于生物分离、药物缓释和各种功能性发光材料领域^[5,6].

在以前的工作中,我们均采用化学键合法直接将荧光小分子键合于聚合物侧链上^[7-10]. 这种方法虽然具有设计思路简单,操作方便,荧光分子稳定等优点,但是这类荧光高分子的结构单元不规整,且荧光基团含量较低,反应程度不宜控制. 为了避免上述的不足,本文采用不饱和双键修饰法,以荧光素为光学基团与丙烯酰氯反应,合成出含有荧光素的单体 3-丙烯酰氧基荧光素(Ac-Flu),将 Ac-Flu 与丙烯酰胺(AM)共聚,制备得到含有荧光素生色团的水溶性荧光高分子材料 poly(Ac-Flu-co-AM). 单体和聚合物采用核磁(NMR),质谱(HR-MS),红外光谱(FIR),示差扫描量热法(DSC),可见紫外分光光度计(UV-Vis),荧光光谱等方法对其结构和性能做了表征,并对 poly(Ac-Flu-co-AM)荧光的温度和 pH 双重敏感响应特性进行了测定研究.

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

荧光素(fluorescein (FLU)),天津化学试剂有限公司,天津,中国)经 2,2(-乙醇重结晶后在烘箱中干燥备用;丙烯酰氯由丙烯酸和苯甲酰氯反应自制;丙烯酰胺(AM)和 2,2'-偶氮二异丁腈

* 2011-04-29 收稿,2011-05-23 修稿;重庆市教委资助项目(项目号 KJ101103)、重庆三峡学院人才引进资助项目(项目号 11RC-13)和重庆三峡学院重点项目(项目号 10ZD-14);** 通讯联系人,E-mail:shoujunlai@163.com
doi:10.3724/SP.J.1105.2012.11133

(AIBN, 天津化学试剂有限公司, 天津, 中国) 经重结晶后在烘箱中干燥备用. 实验所用试剂均为分析纯. 溶剂二甲基甲酰胺 (DMF), 四氢呋喃 (THF) 和无水乙醇 (C_2H_5OH) 经干燥, 重蒸处理 (均为天津化学试剂有限公司, 天津, 中国). 实验中所用的水为二次蒸馏水.

300 MHz BB Bruker 核磁共振仪 (氘代丙酮为氘代试剂) 和 ZAB2HS 质谱仪; Nicolet NEXUS 670 红外光谱仪; Lambda 35 紫外可见分光光度仪 (美国 Perkin Elmer 公司); LS 55 荧光光谱仪 (美国 Perkin Elmer 公司); 差示扫描量热仪 DSC (Sapphire DSC, Perkin Elmer Corporation, 美国).

1.2 3-丙烯酰氧基荧光素 (Ac-Flu) 单体的合成

在装有温度计和冷凝管的 100 mL 圆底三口瓶中加入 3.0 g (9.0×10^{-3} mol) 荧光素, 5.0 mL 的三乙胺和 20 mL CH_2Cl_2 . 混合液在冰水浴中搅拌冷却后, 在 30 min 内向其中缓慢滴加溶有 1.0 g (1.1×10^{-2} mol) 丙烯酰氯的 20 mL CH_2Cl_2 溶液. 待丙烯酰氯被滴加完后, 撤去冰水浴使混合液在室温下反应 24 h. 反应后蒸馏除去溶剂 CH_2Cl_2 得到桔黄色混合物. 以体积比 30:1 的 $CHCl_3$ /无水乙醇混合液作淋洗剂, 用柱色谱 (200~300 目的硅胶) 分离提纯, 最终得到桔黄色粉末固体 Ac-Flu 2.5 g. 该产品可溶于乙醇、丙酮、二甲基亚砜、二甲基甲酰胺等有机溶剂, 不溶于水, 产率为 72%. mp 116~118°C. 合成路线及方程式见图 1. IR (KBr, ν , cm^{-1}): 1768 ($C=O$, carboxy); 1744 ($C=O$, ester); 3075, 829 ($C=CH_2$); 3023, 991

($=C-H$); 1611, 1583, 1495, 760, 798 (aromatic $C=C$). ^1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$, δ): 6.042~6.078 (m, 1, $=CH$); 6.278~6.533 (m, 2, $=CH_2$), 6.649~8.047 (m, 10, benzene ring). MS, m/z calculated for molecular = 386; found: 387 ($M+1$)⁺. UV-Visible spectra (λ_{max} , nm): 280, 458, 492, 530 nm.

1.3 Poly(Ac-Flu-co-AM) 的制备

采用自由基溶液聚合合法制备丙烯酰氧基荧光素与丙烯酰胺的共聚物. 先将 3.5×10^{-2} g (1.4×10^{-4} mol) Ac-Flu, 0.5 g (7.0×10^{-3} mol) AM 和 1.9×10^{-5} mol 的 AIBN 溶解在 10 mL THF 中, 再将混合溶液置于干燥的聚合管中, 通 N_2 约 10 min 后封管. 随后将聚合管放入 65°C 的油浴中反应 10 h. 随着聚合反应的进行, 聚合管中逐渐有絮状沉淀物生成. 反应结束后抽滤可得黄色固体粉末. 将粗产物放入 Soxhlet 提取器中用 THF 抽提以除去未聚合的单体或寡聚物, 后经真空干燥得黄色固体产物 poly(Ac-Flu-co-AM), 产率为 60%. 合成路线及方程式见图 1. 用紫外-可见吸收光谱标准曲线法测得共聚物中 Ac-Flu 的质量百分含量为 7.55%. $T_g = 190^\circ C$. IR (KBr, ν , cm^{-1}): 3357, 1610 (amide, $-NH_2-$), 2931, 1450 ($-CH_2-$), 1750 (Ac-Flu, $C=O$), 1665 (amide, $C=O$), 1497, 763 (aromatic, $C=C$), 1424 (amide, $C-N$). UV-Visible spectra (λ_{max} , nm): 280, 455, 528 nm.

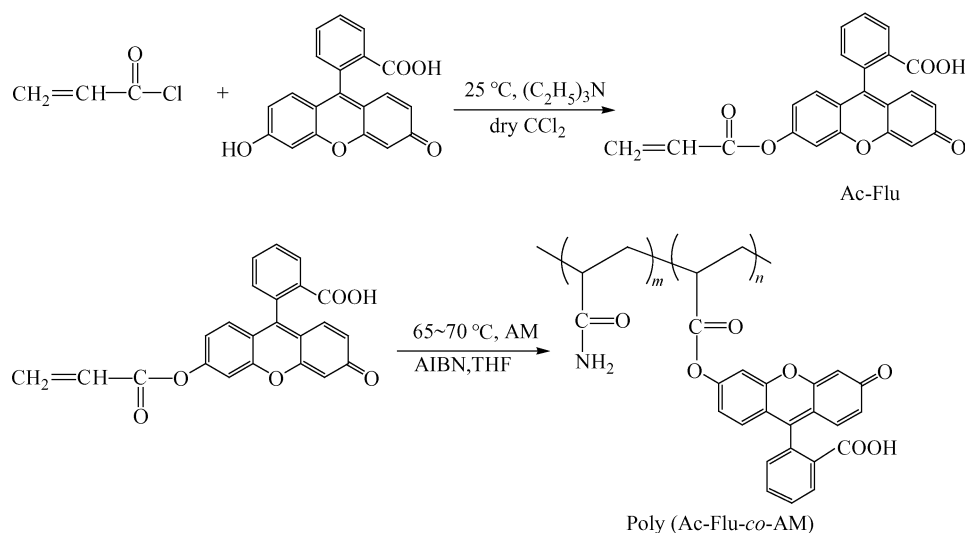


Fig. 1 Preparation of acryloylfluorescein (Ac-Flu) and poly(Ac-Flu-co-AM)

1.4 poly(Ac-Flu-co-AM) 薄膜的制备

将 0.01 g 的 poly(Ac-Flu-co-AM) 溶于 1 mL 二次蒸馏水中配成质量浓度 1.0% 的溶液. 将其均匀的平铺于长 3.8 cm, 宽 1.3 cm 的光滑玻璃片上, 静置干燥 48 h 后制得均匀黄色薄膜 (平均厚度为 1.5×10^{-5} m).

2 结果与讨论

2.1 Poly(Ac-Flu-co-AM) 的制备及性质

荧光素在水中较差的溶解能力限制了它的应用范围. 为了解决荧光素这一缺陷, 考虑使用聚合物水溶性出色的活泼丙烯酸酯单体与烯丙基荧光素共聚, 以制取分子链中含有荧光素基团的水溶性聚合物荧光材料. 正如我们所期望的, 共聚物 poly(Ac-Flu-co-AM) 不仅具有较好的水溶性, 而且具有一定的成膜性.

Poly(Ac-Flu-co-AM) 为浅黄色粉末状固体, 具有很好的水溶性. poly(Ac-Flu-co-AM) 膜与 PAM 膜相比柔性较差, 这是因为在 PAM 的主链结构上引入 Ac-Flu 基团, 它的刚性结构影响了大分子链间的相互作用, 一定程度上影响了膜的柔韧性. 为了尽可能的提高 poly(Ac-Flu-co-AM) 膜的柔性及水溶性, 在合成 poly(Ac-Flu-co-AM) 的过程中我们控制了 Ac-Flu 在 PAM 上的含量, 将其限定在 7% 左右.

2.2 Poly(Ac-Flu-co-AM) 的结构表征

Poly(Ac-Flu-co-AM) 红外谱图中波数 3360 cm^{-1} 附近是 N—H 键不对称伸缩振动特征吸收峰, 1660 cm^{-1} 附近是酰胺基中羰基 $\text{C}=\text{O}$ 的伸缩振动特征吸收峰, 这证明, 聚合物中含有大量的酰胺基 ($-\text{CONH}_2$). 此外, 红外谱图中均含有 2930 cm^{-1} 附近的饱和 $\text{C}-\text{H}$ 特征吸收峰, 而没有 1430 cm^{-1} 附近 $=\text{CH}$ 的变形或弯曲振动吸收峰及 980 cm^{-1} 附近 $=\text{CH}$ 的面外弯曲振动吸收峰, 说明 $\text{C}=\text{C}$ 双键已经转化成 $\text{C}-\text{C}$ 单键, 即单体已分别发生了共聚反应. 位于 1750 、 1496 和 763 cm^{-1} , 前一个峰可归属于 Ac-Flu 分子上的 $\text{C}=\text{O}$, 后两个峰可归属于 Ac-Flu 分子上的苯环特征峰. 上述红外特征吸收峰表明 poly(Ac-Flu-co-AM) 是 Ac-Flu 与 AM 的共聚产物.

图 2 为纯 PAM (Sample 1) 和 poly(Ac-Flu-co-AM) (Sample 2) 的第二次升温 DSC 曲线. 比较 2 条 DSC 曲线, 可以看到比较明显的差异. Lewis 等在早期的研究中测得非交联无定型结构的水溶性

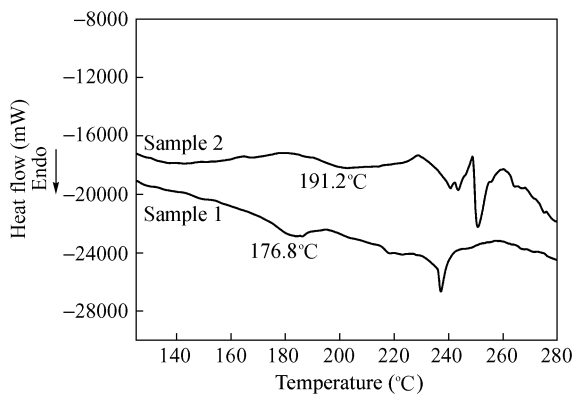


Fig. 2 DSC curves of PAM (sample 1) and poly(Ac-Flu-co-AM) synthesized (sample 2)

PAM 的玻璃化转变温度为 170°C . 本实验测得的纯 PAM 的玻璃化转变温度为 176.8°C , 与文献报道基本一致^[11]. 而 poly(Ac-Flu-co-AM) 的玻璃化转变温度为 191.2°C , 比纯 PAM 的玻璃化转变温度提高了 10°C 以上. 在研究聚合物 T_g 时, 研究者发现当高分子链中引入刚性结构分子, 该聚合物的 T_g 就会升高; 反之, 若在高分子链中引入柔性结构分子, 该聚合物的 T_g 就会降低. Ac-Flu 分子上含有 3 个苯环结构, 是一种刚性较强的分子, 那么通过共聚的方法将 Ac-Flu 引入到 PAM 的高分子链上必然会导致该水溶聚合物 T_g 的升高. 这个实验结果也进一步证明 Ac-Flu 与 AM 之间发生了共聚反应.

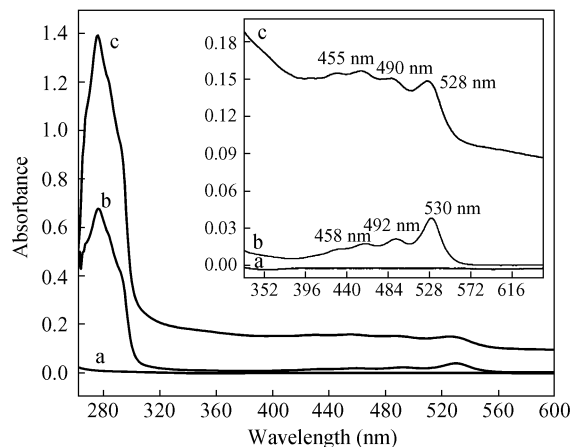


Fig. 3 UV-Vis absorption spectra of PAM (a), Ac-Flu (b) and poly(Ac-Flu-co-AM) (c) in DMF

图 3 为 PAM (a)、Ac-Flu (b) 和 poly(Ac-Flu-co-AM) (c) 的紫外吸收光谱. 由图可知, 纯 PAM 在可见光区 $400 \sim 560 \text{ nm}$ 范围内没有任何吸收, 但是共聚产物 poly(Ac-Flu-co-AM) 分别在 455,

490 和 528 nm 处出现了 3 个吸收峰,而这 3 个吸收峰的峰形及波长位置与荧光小分子 Ac-Flu 的 3 个吸收峰相对应.由此可以证明 poly (Ac-Flu-co-AM) 对可见光的吸收是由 Ac-Flu 上的生色团产生的,而共聚物分子链中 PAM 部分对光的吸收不起任何作用.

2.3 poly (Ac-Flu-co-AM) 的溶液及薄膜荧光性质

图 4 为 poly (Ac-Flu-co-AM) 溶液 (a) 和薄膜 (b) 的激发及发射光谱.由图可知, poly (Ac-Flu-co-AM) 可以以溶液、薄膜 2 种形式发射荧光.其中,水溶液的发射波长位于 517 nm,薄膜的发射波长位于 522 nm,均是由侧链上的荧光素基团产生的.可以看到,聚合物薄膜的发射波长比溶液的发射波长红移近 5 nm,这一实验结果与理论推测是一致的.原因是在膜状态下, poly (Ac-Flu-co-AM) 中 Ac-Flu 的局部浓度比在稀溶液中的高,从而导致生色团间相互作用的增强,激基缔合物形成的几率及所占比重将会提高,导致发射波长的红移.此外, poly (Ac-Flu-co-AM) 薄膜的激发波长为 460 nm,而溶液的激发波长为 482 nm,相比蓝移近 20 nm,这与染料分子自缔合作用产生的 H 型光谱中激发蓝移的特征相吻合,进一步说明在

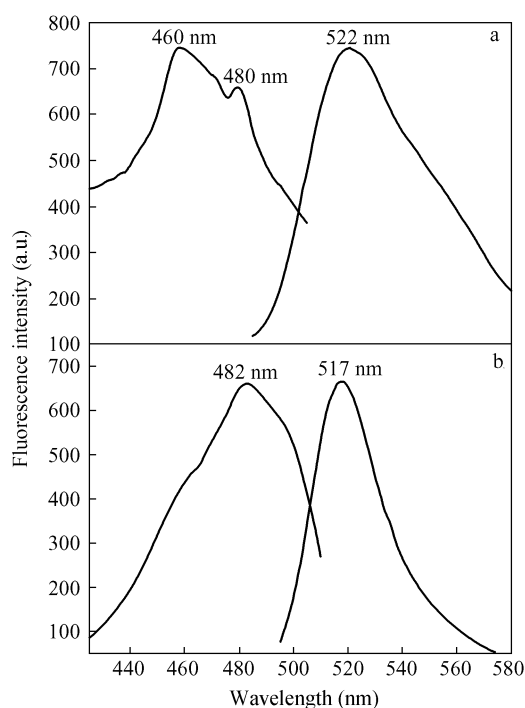


Fig. 4 Excitation spectra and fluorescence spectra of poly (Ac-Flu-co-AM) (a) $5 \times 10^{-3} \text{ g l}^{-1}$ in aqueous solution and (b) in film (1.0%, 0.013 mm)

poly (Ac-Flu-co-AM) 薄膜中有激基缔合物的生成.因此,可以推断 poly (Ac-Flu-co-AM) 水溶液 517 nm 处发射峰是由 Ac-Flu 分子产生的,薄膜 522 nm 处发射峰是由 Ac-Flu 的激基缔合物产生的.

2.4 温度对 poly (Ac-Flu-co-AM) 荧光的影响

图 5 为 poly (Ac-Flu-co-AM) 水溶液在不同环境温度下的荧光光谱.由图可知,随着温度的升高, poly (Ac-Flu-co-AM) 荧光最强发射点位置发生红移.最高温度 (333 K) 发射波长比最低温度 (274 K) 波长红移了近 5 nm.这是因为随着温度的升高,当 Ac-Flu 分子处于电子激发态瞬间 (1 ~ 5 ns) 时,溶剂重新取向能力会逐步减弱,从而出现激发和发射波长随温度升高发生微小的红移的现象^[12].图中插图表示聚合物荧光强度随温度的变化趋势.结果表明, poly (Ac-Flu-co-AM) 荧光强度随温度的升高呈线性下降.以温度为横坐标,荧光强度为纵坐标,得到了它的直线方程为荧光强度 (FI) = $740.06 - 3.0683 T$, $R = 0.9974$.温度对 poly (Ac-Flu-co-AM) 荧光的这一影响是由 Ac-Flu 分子的光物理特性、光化学特性和高分子基体的弛豫 3 种因素综合决定的^[13].

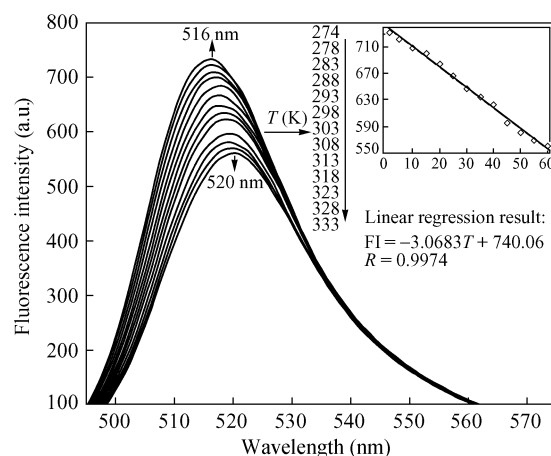


Fig. 5 Fluorescence spectra for $5 \times 10^{-3} \text{ g l}^{-1}$ poly (Ac-Flu-co-AM) in water at the different T from 274 K to 333 K ($\lambda_{\text{ex}} = 485 \text{ nm}$)

Inset: the linearity of the fluorescence intensity versus temperature

紫外光谱分析已经证明共聚物的荧光是由 Ac-Flu 产生的,根据发光学理论,发光分子的无辐射过程控制了物质荧光强度的大小.在稳定状态且未加入任何荧光猝灭剂以及未发生光化学反应的情况下,均相荧光小分子的荧光量子产率 Φ 理

论上可由方程式(1)计算得出:

$$\Phi_{\text{FL}} = \frac{k_{\text{FL}}}{k_{\text{FL}} + k_{\text{IC}} + k_{\text{ST}} + k_{\text{DM}}[\text{FL}] + k_{\text{MT}}^3[\text{FL}]^2} \quad (1)$$

其中 FL 表示荧光强度,速率常数 k 被分别定义为:荧光速率常数 k_{FL} ;无辐射分子内转移速率常数 k_{IC} ;隙间窜跃速率常数 k_{ST} ;因碰撞引起猝灭速率常数 k_{DM} ;三线态跃迁速率常数 k_{MT} ^[14]. 其中,荧光素水溶液的无辐射分子内转移速率常数 k_{IC} 在 0℃ 到 50℃ 之间的变化可由公式(2)确定^[15]:

$$k_{\text{IC}} = 2.0 \times 10^{11} \exp[(-2.3 \times 10^4 \text{ J/mol})/RT] \text{ s}^{-1} \quad (2)$$

公式中 $\lg k_{\text{IC}}$ 与 $1/T$ 的线性关系表明无辐射失活过程与温度之间存在相关性. 结合两公式可以发现,随温度的升高,荧光素的无辐射失活过程增强,其与荧光辐射是一对竞争过程,导致辐射过程减弱,荧光强度下降. 而温度的升高将会导致分子运动的加剧,使相互间碰撞几率增大,进而导致荧光一定程度上的猝灭. 同时,温度的升高增强了隙间窜跃与三线态跃迁的能力,使 k_{ST} 与 k_{MT} 增长,也导致 k_{FL} 的降低. 几种因素的联合作用决定了 poly(Ac-Flu-co-AM) 荧光量子产率随着温度的升高而减小.

高分子弛豫过程也能影响荧光分子的荧光强度. 在较低温度下,大分子链段弛豫运动的尺寸不超过荧光分子的直径. 理论上在低温时,荧光小分子光物理变化并不明显,而聚合物的弛豫过程可以使小分子进一步分散,进而减弱相邻生色团间的缔合作用,从而减弱自猝灭效应,增强荧光强度. 但是,在这一温度范围内,我们并没有观察到预测的结果. 这大概是因为大分子弛豫运动虽然能在一定程度上增大小分子间的距离,但是增强的程度不足以完全将邻近生色团分离开,对激基缔合物形成及分子间作用的影响不明显. 在较高温度范围内,虽然高分子弛豫程度加剧,但此时荧光小分子光物理变化起了决定性影响,无辐射跃迁和分子碰撞引起的荧光猝灭增强,使荧光强度随温度的升高降低.

poly(Ac-Flu-co-AM) 荧光强度与环境温度呈线性变化的实验结果表明,分子链上接有荧光素基团的水溶性聚丙烯酰胺的荧光在 0 ~ 60℃ 之间对温度具有快速敏感响应特性,可作为高分子温度荧光探针材料.

2.5 pH 对 poly(Ac-Flu-co-AM) 荧光的影响

图 6 为 poly(Ac-Flu-co-AM) 水溶液荧光强度在不同 pH 下的发射光谱(激发波长为 480 nm). 实验结果表明, poly(Ac-Flu-co-AM) 的荧光强度随着溶液 pH 的增大而增强. 这是因为对于荧光素类分子而言,它们在双阴离子形态下荧光量子产率最高,其次为单阴离子、中性分子,而阳离子形态的 Φ 最小(图 7). 对于 poly(Ac-Flu-co-AM) 而言,当其处在碱性环境中,共聚物侧链上的荧光素分子主要以单阴和双阴离子两种形态存在,碱性越强则双阴离子形态所占比重越大,溶液的荧光强度也就越高. 而当 poly(Ac-Flu-co-AM) 处于酸性环境中,高分子链上的荧光素分子主要以中性分子和阳离子形态存在,酸性越强则阳离子形态所占比重越大,溶液的荧光强度也就越低. 总而言之,因为 poly(Ac-Flu-co-AM) 侧链上的荧光基团有多种互变异构存在形式,它的这种特性导致了上述的荧光敏感现象. 实验结果表明该聚合物荧光对 pH 有较好的响应性.

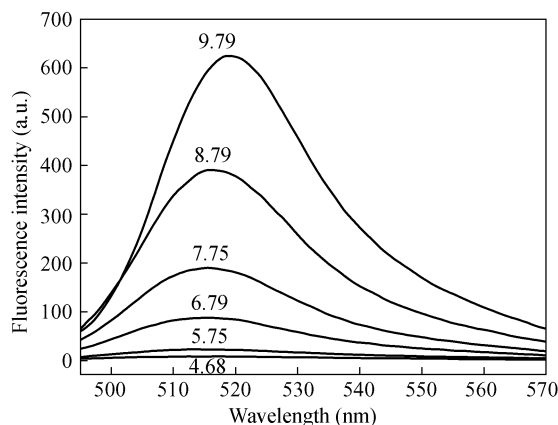


Fig. 6 Fluorescence spectra for $1.5 \times 10^{-3} \text{ g L}^{-1}$ copolymer in aqueous solution at the different pH from 4.7 to 9.8 ($\lambda_{\text{ex}} = 485 \text{ nm}$)

3 结论

本文采用不饱和双键修饰法,以荧光素为光学基团与丙烯酰氯反应,合成出含有荧光素的单体 3-丙烯酰氧基荧光素 Ac-Flu,将 Ac-Flu 与丙烯酰胺 AM 共聚,制备得到含有荧光素生色团的水溶性荧光高分子材料 poly(Ac-Flu-co-AM),通过聚合方法实现荧光素的高分子化. 荧光测试表明 poly(Ac-Flu-co-AM) 不仅能以固体膜及溶液两种形态发射较强荧光,而且具有很好的成膜性和水

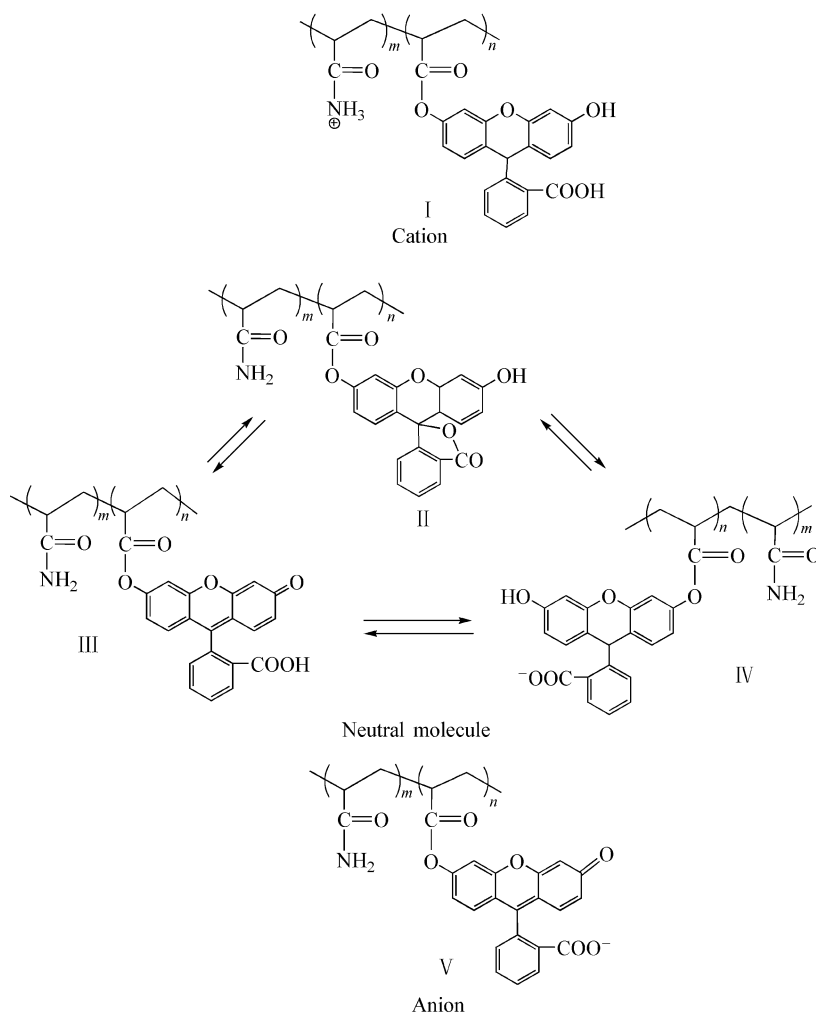


Fig. 7 The species of copolymer present at different pH

溶性,不仅提高了荧光素的应用价值,而且拓宽其应用领域.更为重要的是该聚合物的荧光表现

出对温度和 pH 较强的响应特性,因此有望作为一种 pH/温度荧光双重敏感响应型功能高分子材料.

REFERENCES

- Kim H N, Swamy K M K, Yoon J. Tetra Lett, 2011, 52: 2340 ~ 2343
- Urano Y, Kamiya M, Nagano T. J Am Chem Soc, 2005, 127: 4888 ~ 4894
- Shi W Y, He S, Wei M, Evans D G, Duan X. Adv Funct Mater, 2010, 20: 3856 ~ 3863
- Mikhail T, Sergei F. Polym J, 1995, 27: 1173 ~ 1179
- He Xiaoling (贺晓凌), Wang Jinyan (王金燕), Xiao Fei (肖飞), Chen Li (陈莉). Acta Polymerica Sinica (高分子学报), 2009, (12): 1274 ~ 1281
- Cai Song (蔡松), Xu Wenping (徐文萍), Liu Zengjin (刘增金), Liang Bing (梁兵), Fan Xiaoyan (范晓燕). Acta Polymerica Sinica (高分子学报), 2010, (10): 1204 ~ 1210
- Guan X L, Liu X Y, Su Z X, Liu P. React Funct Polym, 2006, 66: 1227 ~ 1239
- Guan Xiaolin (关晓琳), Liu Xingyu (刘兴好), Su Zhixing (苏致兴). Chem J Chin Univ (高等学校化学学报), 2006, (27): 1145 ~ 1148
- Guan X L, Su Z X. J Appl Polym Sci, 2007, 104: 3960 ~ 3966
- Guan X L, Su Z X. Polym Adv Technol, 2008, 19: 385 ~ 392
- Lewis O G. Physical Constants of Linear Homopolymers. Berlin: Springer-Verlag, 1968. 57 ~ 61
- Lakowicz J R. Principles of fluorescence spectroscopy. 3rd ed. Maryland: Plenum Press, 2006. 11 ~ 13
- Martins-Franchetti S M, Altvars T D Z. Eur Polym J, 1995, 31: 467 ~ 474

14 Talhavini M, Atvars T D Z. J Photochem Photobiol A: Chem, 1998, 114: 65 ~ 73

15 Monique M M. Chem Phy Lett, 1975, 35: 105 ~ 111

SYNTHESIS AND LUMINESCENCE PROPERTIES OF BIFUNCTIONAL WATER-SOLUBLE LUMINESCENCE POLYMER MATERIALS

GUAN Xiaolin, LAI Shoujun

(College of Chemistry & Environmental Engineering, Chongqing Three Gorges University, Chongqing 404000)

Abstract An unsaturated monomer bearing luminescence group, acryloyloxyfluorescein (Ac-Flu) was synthesized from fluorescein and acryloyl chloride in the presence of triethylamine in dry dichloromethane (CH_2Cl_2) at room temperature. The synthesized Ac-Flu was identified by IR, MS and ^1H -NMR spectra. Copolymer of Ac-Flu and acrylamide was synthesized with thermal initiator, and poly(Ac-Flu-co-AM) was characterized by the method of IR, UV-Vis and DSC. The photophysical behaviors of the copolymer were explored by recording the fluorescence spectra in solution and film. In addition, the pH and temperature dependence of fluorescence of the water-soluble poly(Ac-Flu-co-AM) was investigated in detail. The results showed that the relative fluorescence intensity of poly(Ac-Flu-co-AM) at near 520 nm had an excellent linear response to temperature in the range of 0 ~ 60°C, the linear regression equation of the calibration graph was $\text{FI} = 740.06 - 3.0683T$, (FI was relative fluorescence intensity, T was temperature), with a correlation coefficient of linear regression of 0.9974. Moreover, the fluorescence intensity increased continuously from low pH to high pH from 4.0 to 10.0 after the addition of HCl or NaOH, which resulted from the fact that the predominance of tautomeric forms of Ac-Flu changed at different medium. This investigation may provide a convenient way to prepare multifunctional macromolecule biomaterial bearing fluorescein to probe pH and temperature in biological system.

Keywords Acryloylfluorescein, Water-soluble polymer, Luminescence, Bifunctional probe