

"标记"芘的激基缔合物荧光在水溶性高分子研究中的应用

高 峰, 任碧野, 童 真*

(华南理工大学材料科学研究所, 广州 510640)

摘要:首先介绍了芘的荧光发射光谱的特点及其激基缔合物荧光, 然后给出了用芘标记高分子的各种方式和方法, 讨论了水溶性高分子链上的"标记"芘形成激基缔合物的原因, 评述了芘标记高分子的激基缔合物荧光在水溶性高分子疏水相互作用、静电相互作用、氢键、络合等研究中的应用, 也介绍了芘标记激基缔合物荧光在 高分子凝胶体积相变、分子链运动等领域的研究进展。

关键词:荧光; 水溶性高分子; 芘; 激基缔合物

荧光技术在高分子体系相互作用如静电相互作用、氢键、疏水相互作用及高分子体系基本现象如分子运动、络合、取向、聚集、溶剂化、相变、界面行为及反应动力学等研究领域有着广泛应用^[1~8]。如果被研究的聚合物本身不带荧光发色基团(Chromophore), 则需引入带有荧光基团的外加分子, 当这种带荧光基团的分子通过物理的方法加入到聚合物体系中, 通常称为"探针"(Probe); 将荧光基团通过共价键连接到高分子链中称为"标记"(Label)。无论是"探针"还是"标记"方法, 对于"外源"荧光基团都必须满足: ①其光物理性质是很好表征的, 能预先了解到影响发光光谱的各种因素; ②它的加入将基本上不影响主体聚合物的性质。一般而言, "标记"方法可以避免"探针"荧光分子所处位置(环境)的不确定性, 能更真实地从分子水平上反馈高分子性质变化, 故其在高分子研究中占有更重要的地位。芘由于其单线态寿命长, 单体态发射光谱精细结构对环境极性敏感, 在特定的环境下能形成激基缔合物(Excimer), 而且可作为非辐射能量转移过程的受体, 因而被广泛用作研究水溶性聚合物的荧光标记物。标记芘的荧光除了单体态荧光外, 在特定条件下, 标记芘也能形成 Excimer 荧光。标记芘的 Excimer 荧光, 是研究水溶性高分子相互作用的强有力手段, 具有十分重要的学术意义。本文就标记芘的方法、影响 Excimer 形成的因素及 Excimer 荧光行为与主体高分子性质之间的关系进行了较全面的综述。

1 芘的稳态发射光谱

溶液中芘的浓度小于 10^{-5} mol/L 时, 只观察到具有精细结构单体激发态荧光, 依次在 373nm、379nm、384nm、390nm、397nm 附近出现五重发射峰。在极性溶剂中, 由于激发态的偶极矩比基态的大, 因而激发态的振动能级容易松弛, 使得激发态能量辐射跃迁后还原到基态的分子总是处在最低的基态振动能级上, 因而第一单线态荧光($[0, 0]$ 跃迁)得到加强, 从而导致第一发射峰与第三发射峰强度比(I_1/I_3)增大。这一特性通常称作芘"极性标尺"^[9, 10]。

基金项目:国家自然科学基金(29804003); 国家杰出青年科学基金(29725411);

作者简介:高峰(1966—), 男, 高分子化学与物理专业博士, 华南理工大学材料研究所副教授, 现在美国 Ohio 州立大学进修, 主要研究方向为高分子化学物理与功能高分子新材料, 已发表论文 20 余篇;

* 通讯联系人。

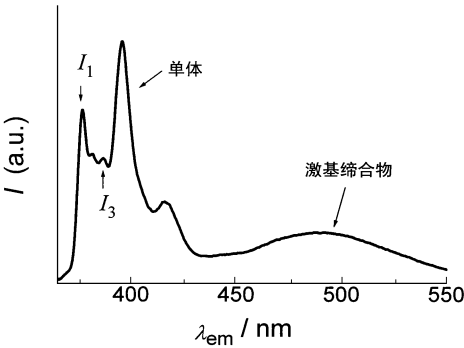


图 1 胺基甲基苊在 DMSO 中的荧光光谱
[Py]=0.1 mmol/L

当苊的浓度超过 10^{-4} mol/L 时,在 480nm 附近会观察到一个宽化的没有结构特征的荧光峰,通常称之为激基缔合物(Excimer)荧光。Excimer 的形成有两种情形,一种是两个苊分子形成面对面空间构象(g-g conformation)形成基态缔合体的(Dimer)受激发射,称之 Static Excimer^[11],其与单体荧光强度比 I_E/I_M 对浓度具有依赖性。另一种 Excimer 是由一个激发态苊分子通过电子共振与另一个处在基态的苊分子缔合形成的,最早由 Birks 提出,称之为动态激基缔合物(dynamic excimer)^[12]。图 1 是胺基甲基苊在 DMSO 中的荧光光谱。

动态激基缔合物荧光中, I_E/I_M 对浓度不敏感,但受温度影响较大。在苊单晶的低温荧光中还能观察到 420nm 的激基缔合物荧光^[11]。这种波长小于 480nm 的 Excimer 被认为是两个苊分子在空间位置上偏离 g-g 构象而只是部分重叠时的双分子聚集体受激发射形成的。因为,双分子苊在采取部分重叠时能级差比两个苊环完全重叠时的能级差要大,因此其发射光波长出现在较低波长一侧。

常用来表征苊荧光光物理行为有稳态荧光光谱和动态荧光光谱,表 1 归纳了常用来表征苊荧光光谱的参数。

表 1 表征苊荧光光谱的常用参数

符号	定义	物理意义
I_1/I_3	单体荧光峰 1 与峰 3 强度之比	反映苊所处环境的极性
I_E/I_M	激基缔合物荧光峰与单体荧光峰强度之比	反映苊基团间在空间距离上的远近
r, p	r : 偏振度, p : 各向异性	苊基团在所处环境中的运动难易
●	荧光量子产率	反映苊自淬灭难易

2 苊衍生物小分子 Excimer 荧光

在考察高分子链上标记苊的荧光行为之前,总是要对相应的苊分子模型化合物的荧光进行明确的表征。而苊基团模型分子的荧光光谱随取代基性质的不同会产生很大的差异。Py-NH₂ 在水溶液中除能观察到弱的单体荧光的第 1、3 重峰外,只在 440nm 处出现一宽化没有精细结构的发射峰。这是因为苊环上的 π 电子部分转移到胺基上,形成分子内激基复合物。但是水分子又作为氢键供体,苊环上供电子取代基胺基上孤对电子与芳环之间的激发态电荷转移作用会由于形成氢键而部分地受到抑制,结果导致仍能观察到苊的单体跃迁荧光。在非质子化溶剂 DMSO、THF、丙酮中,观察不到单体荧光,只在 443nm 及 425nm 处观察到强的激基复合物荧光。此时,氢键受体溶剂 DMSO、THF 有利于胺基上孤对电子与芳环的共轭作用,这样便导致单体态荧光的消失。进一步观察发现,在极性溶剂 DMSO 中,激基复合物荧光最大发射波长出现在 443nm,而在极性较小的溶剂 THF 和丙酮中,激基复合物荧光最大发射波长分别在较短波长 428nm 和 425nm 处。这是因为对于激基复合物而言,激发态的偶极矩比基态的偶极矩大,而极性溶剂对激发态的溶剂化作用比基态

大,因而在极性溶剂中,由于溶剂分子的溶剂化松弛作用较大,导致激发态分子在辐射跃迁之前产生较大的能量松弛。从而其荧光最大波长移向长波方向。 PyCH_2NH_2 、 $\text{PyCH}_2\text{NHCOR}$ 、 $\text{Py}(\text{CH}_2)_3\text{COR}$ 、 $\text{Py}(\text{CH}_2)_4\text{COR}$ 等衍生物在水及 DMSO 等有机溶剂中的 Excimer 最大荧光峰均在 480nm 附近。当芘基团直接同羰基或磺酰基等吸电子基团相连时,由于芘的 π 电子和双键 π 电子共轭,会导致 Excimer 荧光最大波长红移。 Py-COR_F (R_F 为全氟取代辛烷基) 的 Excimer 发射最大波长红移至 550nm^[13]。芘磺酰胺衍生物(Py-SONHR , R 为烷基) 的 Excimer 最大发射波长红移至 520nm^[14]。

3 标记芘的方式和方法

3.1 标记方式

图 2 归纳了芘标记的方式。芘基团可以位于高分子的侧链(a,e)、端基(b,d)、分子间交联桥(c)上。因为标记方法的限制,尚未见主链标记(f)。

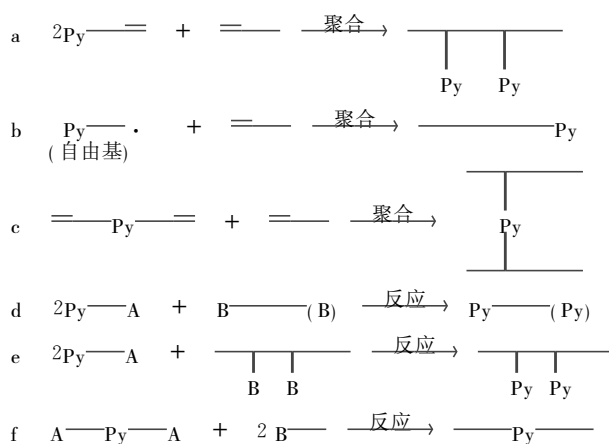


图 2 芘标记方式

3.2 标记的方法

3.2.1 含芘基团乙烯基单体共聚合 利用芘取代乙烯类单体同要标记的高分子的单体一起共聚合。该方法简单易行,缺点是标记的位置不明确,标记物浓度难以精确控制。图 3 所示是最典型的例子^[15]。

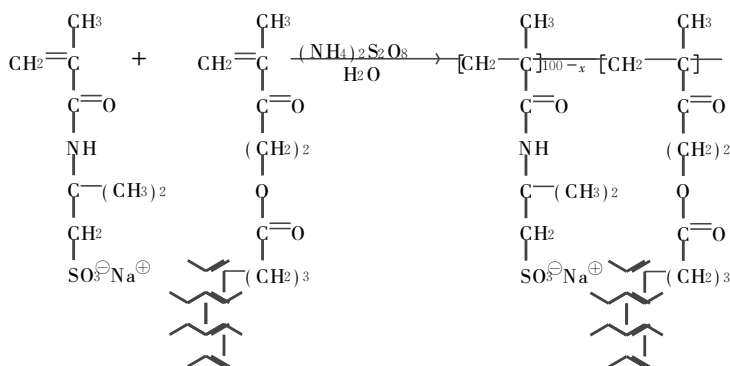


图 3 共聚导入芘标记

3.2.2 高分子修饰 利用要标记的高分子上的功能团(可以是高分子本身具有的如羧基、酸酐、胺基、羟基等也可以是在聚合时预先“引入”的^[16],如图 4 所示)同带功能团的苊衍生物反应形成酰胺、醚或酯来实现标记。通常以生成酰胺居多,因为酰胺键不易水解。

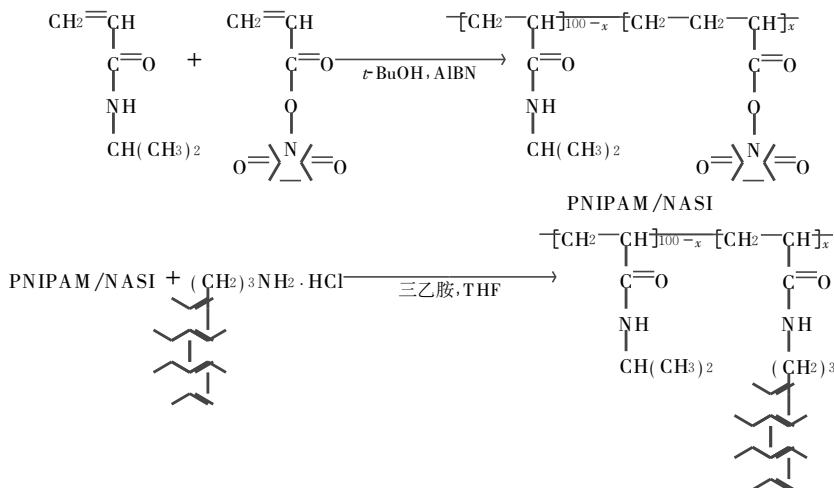


图 4 高分子修饰导入苊标记

3.2.3 用含有苊的特殊引发剂 通过含有苊的引发剂来引发聚合(图 5 所示)或利用含有苊的有机小分子作为链转移剂来封端从而实现标记。Winnik 用图 5 所示的引发剂聚合制备了端基苊标记的聚异丙基丙烯酰胺(PNIPAM- $C_{18}Py$)^[17]。这一类方法,实验上相对困难且需要相当的实验技巧,但标记苊浓度确定、位置明确。

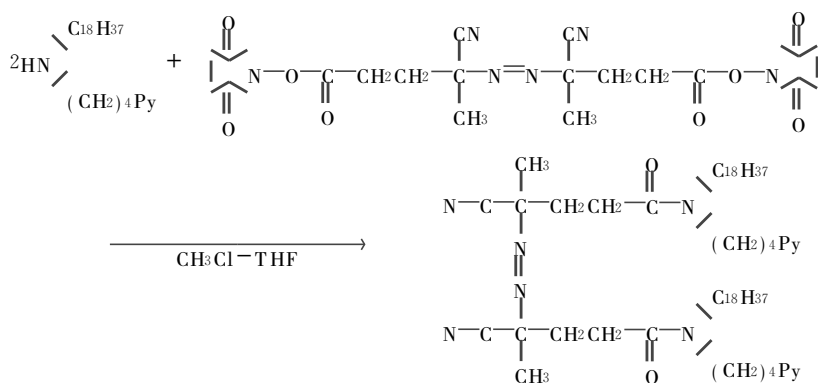


图 5 用引发剂导入苊标记

3.3 常用来被标记的水溶性高分子

苊标记聚电解质有:聚甲基丙烯酸^[18,19]、聚丙烯酸^[18~21]、聚磺酸及其盐^[15,19,22~24]、阳离子聚电解质^[15]、两性电解质^[25]等。苊标记的其它合成水溶性高分子有:聚丙烯酰胺^[26]、聚异丙基丙烯酰胺^[16,17]、聚丙烯酰胺水凝胶^[27,28]、聚乙二醇^[39,30]。苊标记的天然高分子有:水溶性纤维素^[31,32]、多肽生物高分子^[33,34]及 DNA 核酸高分子^[35]等。图 6 列出了本文讨论中涉及到的苊标记的水溶性高分子结构示意图。

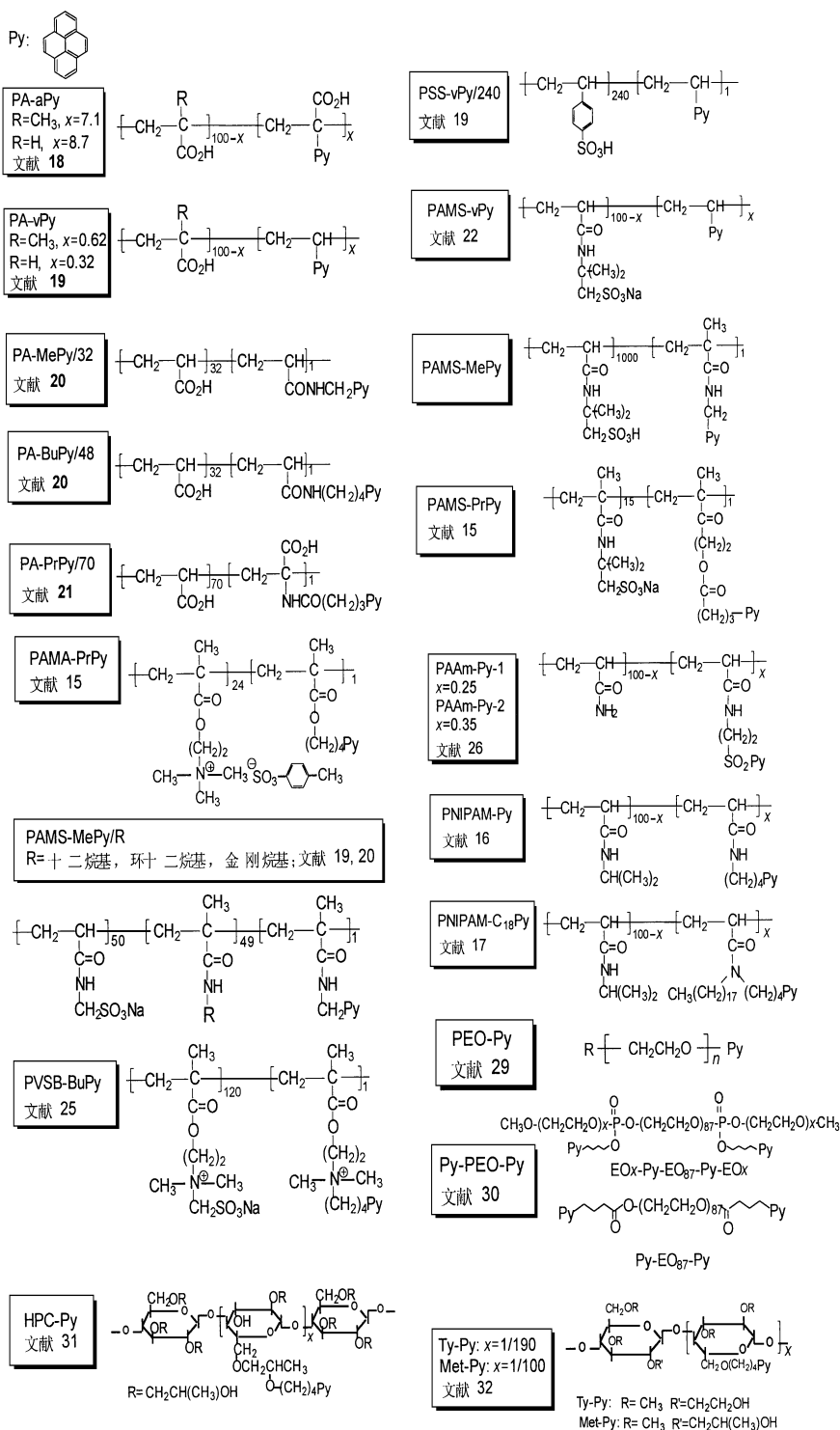


图6 苧标记的水溶性高分子

4 影响 Excimer 形成的因素

"标记"芘能否形成 Excimer 受芘基团同大分子链骨架之间间隔长度、标记芘浓度及被芘标记的主体分子链的性质等因素的影响。以下讨论中,除特别说明外,标记芘的测定浓度均为 10^{-5} mol/L 数量级。

当芘基团直接同大分子链相连,即其同大分子链骨架之间间隔长度为 0 时,芘基团的自由度受高分子主链的限制,几乎无法形成 Excimer。Thomas 制备的芘标记的聚丙烯酸(PAA-aPy)和聚甲基丙烯酸(PMAA-aPy)^[18],尽管芘标记浓度分别高达 8.7% 和 7.1%,但其水溶液在整个 pH 范围内均没有 Excimer。Stramel^[19]合成的芘标记的聚苯乙烯磺酸(PSS-vPy)、聚甲基丙烯酸及(PMAA-vPy)聚丙烯酸(PAA-vPy)聚电解质,前两者的水溶液在整个 pH 范围内都没有观察到 Excimer 荧光。2-丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸(AMPS)同乙烯基芘(Vinylpyrene:vPy)共聚物^[22]中,vPy 的摩尔百分含量低于 1% 时没有 Excimer。而当 vPy 的摩尔百分含量高达 16% 时,其水溶液中 I_E/I_M 仅为 0.4。

Morishima 合成的聚电解质 PAMS-MePy/R^[23,24],芘基团与高分子骨架通过酰胺键相连,其间隔段只有 1 个亚甲基,尽管芘单元含量为 1%,仍然观察不到 Excimer。而增大芘取代基间隔中亚甲基的长度,则有利于形成 Excimer。芘标记的聚丙烯酸^[20,21](PA-PrPy, PA-BuPy),其间隔段分别有 3、4 个亚甲基,则其在整个 pH 范围内都能观察到强的 Excimer。芘标记聚阳离子 PAMA-PrPy 和聚阴离子 PAMS-PrPy^[15],即使溶液中芘浓度为 5×10^{-6} mol/L(单质芘在水溶液中形成 Excimer 的最低浓度 10^{-4} mol/L)也能观察到强的 Excimer 荧光。

芘在分子链上的标记浓度直接影响其能否形成 Excimer。作者合成的聚电解质(PAMS-MePy),由于芘的标记浓度太低,不能形成 Excimer。在磺酸基含量为 15% 的试样的水溶液中加入 10 倍临界胶束浓度(cmc)的十六烷基三甲基氯化铵,也观察不到 Excimer。由于芘标记浓度很低(0.1 mol %),每根分子链上至多只有一个标记芘基团。虽然芘基团通过疏水作用倾向于聚集到胶束中,但这种疏水作用不足以克服高分子链的溶剂化作用,不同分子链上的芘无法聚集到同一个胶束中,因而没有 Excimer 的形成。Winnik 用芘标记的羟丙基纤维素 HPC-Py^[31],芘含量为 0.45% 时,其 Excimer 强度远小于芘含量为 4% 的 HPC-Py。

标记芘的 Excimer 的形成与否及其强弱更大程度上受被标记高分子链的性质所制约。当被标记的聚合物分子链本身具有强的疏水作用时,即使一根分子链上平均只有一个芘时,却也能形成分子间 Excimer。PNIPAM-PyC₁₈/200 的 I_E/I_M 比 PNIPAM-Py/200 大得多。在 PNIPAM-PyC₁₈/200 的水溶液中,芘进入十八烷基形成的胶束中,形成强烈的 Excimer^[16,17]。Winnik 合成的芘标记羟乙基纤维素 Ty-Py 和羟丙基纤维素 Met-Py^[32],尽管其芘标记浓度只有 0.05%,却能观察到强的 Excimer 发射,这是因为芘的疏水作用占主导地位,芘基团能通过疏水力作用而在空间上充分接近形成 Dimer。Ty-Py/190 的 Excimer 发射比 Me-Py/100 要强得多,尽管前者标记芘浓度只有后者的一半。因为后者分子链单元呋喃环 2 位取代基为羟丙基,而前者为羟乙基,后者主体分子的疏水作用更强烈,导致芘分子之间疏水作用得到抑制。McCormick 等用胶束增溶及其溶剂方法合成了两种水溶液性质完全不同的芘标记聚丙烯酰胺^[26]。胶束增溶共聚产物(PAAm-Py-1)中,标记芘具有"嵌段"性质的序列分布,芘标记浓度为 0.25%。共溶剂法共聚和产物中(PAAm-Py-2),芘基团是无规分布的,芘标记浓度为 0.35%。尽管前者的芘标记浓度小于后者,但前者的 Excimer 荧光比后者要大一倍。单端基芘标记芘聚乙二醇(PEO-Py)在稀溶液中,不能形成 Excimer,而两端基标记

Py-EO₈₇-Py 则有强烈的 Excimer 荧光。内标记 EO_x-Py-EO₈₇-Py-EO_x 随 x 增大, I_E/I_M 减小^[29,30]。

当然, 是否希望标记芘形成 Excimer 由研究的目标决定。原则上, 芘标记浓度应尽量控制在较小范围内($\leq 1\text{mol}\%$)。当希望表征芘的 Excimer 时, 则宜选取具有长的间隔的共聚单体或者使芘基团能够处在一个相对疏水的环境中。

5 Excimer 荧光在水溶性高分子研究中的应用

近二三十年来, 基于对分子间相互作用的认识和调控, 人们已建立和发展了以控制分子间相互作用为目标的超分子科学。化学家和材料科学家们已能在更广阔的空间里去创造新的物质, 发现新的过程。常见的分子相互作用有离子键、静电相互作用、氢键、疏水相互作用和给体-受体相互作用等, 他们具有不同的强度和对空间的依赖性。各种相互作用的集合导致高分子科学中许许多多的物理现象, 如高分子链构向转变、高分子间的络合与定向聚集、相变行为、溶解与凝聚的转化等。研究合成高分子间相互作用对揭示生物大分子的结构与性能关系具有启发。正是分子间的协同相互作用组成了生命高分子高度选择性识别、反应、传输和调节等重要过程。特别是对水溶性高分子相互作用的研究有助于人们探索生命现象和过程的奥秘。我们将扼要地就“标记”在水溶性高分子中芘的激基缔合物荧光在研究上述相互作用中的应用进行讨论和归纳。

5.1 疏水相互作用

分子内同时存在亲水和疏水链段的两亲高分子具有独特的溶液性质, 在食物增稠、涂料流变性控制、二次采油及水处理等工业领域内具有广泛的应用。两亲高分子中疏水链段可以是包含在分子主链上, 如聚紫罗烯^[36]、苯乙烯/乙二醇嵌段共聚物^[37]、苯乙烯/丙烯酸钠嵌段共聚物^[38]等。疏水段也可以是侧链, 如长链烷基接枝纤维素醚、酰化壳聚糖^[39], 马来酸酐同长链烷基乙烯基醚^[40]或长链烷基取代乙烯的共聚物^[41], 丙烯酰胺同长链烷基取代丙烯酰胺共聚物^[42], 聚乙亚胺烷基化季胺盐^[43], 带长链烷基侧链的聚氨基酸^[44]等。Winnik 利用芘标记聚(*N*-异丙基丙烯酰胺) PNIPAM-Py 和 PNIPAM-C₁₈Py, 证实了在 LCST 温度以下, 侧链疏水基团形成疏水微区, 在 LCST 温度时疏水微区被破坏, I_E/I_M 突变减小^[16,17]。利用 I_E/I_M 来测定 LCST, PNIPAM-C₁₈Py 比 PNIPAM-Py 具有更明显的突变点。芘标记聚丙烯酸分子, 当芘的标记浓度较高时, 由于芘具有强烈的疏水作用, 对主体分子具有疏水“修饰”作用, 类似于长链烷基或全氟代烷基的疏水修饰作用。PA-MePy/32, PA-BuPy/48 在水溶液中芘形成强烈的 Excimer 荧光, I_E/I_M 不随聚合物浓度变化, 其动态荧光衰减曲线中没有动态 Excimer 形成[至少在(1~2) ns 时间尺度内观察不到], 证实了芘通过疏水力形成了分子内疏水微区^[20]。McCormick 等合成的胶束增溶共聚产物(PAAm-Py-1) 芘标记聚丙烯酰胺中, 标记芘具有“嵌段”性质的序列分布, 聚合物浓度增大到某一临界浓度时, I_E/I_M 突变, 表明在临界浓度以上, 芘通过分子间缔合形成疏水微区。而共溶剂法共聚和产物(PAAm-Py-2), 芘基团是无规分布的, 只在分子内形成 Excimer, 其 I_E/I_M 不随聚合物浓度改变^[26]。双端基芘标记聚乙二醇 Py-PEO-Py^[29,30] 在水溶液中芘基团通过疏水力形成分子内缔合体, 导致强烈的 Excimer 荧光。动态荧光衰减结果证实了基态芘的聚集。而在有机溶剂中, Excimer 的强度同溶液的粘度成反比, 时间分辨荧光结果也表明其形成受扩散控制, 符合 Birks 机理^[12]。双端基芘标记聚乙二醇 Py-PEO-Py 的 I_E/I_M 随 PEO 分子量增大而减小, 且在水溶液中 I_E/I_M 受 PEO 分子量影响比有机溶剂中大得多。

5.2 静电相互作用、氢键、高分子络合

Arora^[21]等利用芘标记聚丙烯酸(PA-PrPy) 在水溶液中形成 Excimer 荧光, 利用 I_E/I_M 作变量

考察了 PAA 同聚乙二醇(PEO)、聚乙烯吡咯烷酮(PVP)、聚乙烯基胺盐酸盐(PVAm) 三种配对分子的相互作用。证实了聚丙烯酸分子链的构向在相互作用中起决定作用。酸性条件下, PAA 的羧基不电离, 只同 PEO、PVP 通过氢键作用, 且 PAA-PVP 相互作用远大于 PAA-PEO 之间相互作用。在碱性条件下, 羧基电离, PAA 以相对伸展的构向, 同 PVAm 通过离子静电力形成近似 1:1 的高分子络合物。Frank^[45]等利用双端基苝标记聚乙二醇(Py-PEO-Py) 的 Excimer 荧光考察了 PMAA、PAA 离解度对其同 PEO 的络合作用的影响。作者假定 1% Py-PEO-Py + 99% PEO(未标记聚乙二醇) 体系中只有分子内 Excimer 形成, 而 100% Py-PEO-Py 体系中 Excimer 强度减去前者 Excimer 强度则是分子间 Excimer 的强度。结果表明, PMAA-PEO 络合作用比 PAA-PEO 络合作用大得多。PMAA/PAA 羧基的离解度的增加能抑制 PEO-PMAA/PAA 之间的氢键作用, 当 PMAA 的离解度达到 40% 时, 其同 PEO 不能形成络合物, 而 PAA 的离解度到 15% 时即无法同 PEO 发生分子间络合。

合成聚电解质同相反电荷表面活性剂的相互作用可用来模拟蛋白质分子、多糖等天然高分子同小分子的相互作用, 而且表面活性剂分子在聚电解质溶液中的聚集行为与表面活性剂本身在溶液中的聚集行为有何异同及联系, 以及表面活性剂的聚集对聚电解质溶液行为的影响都是人们感兴趣的问题^[46]。Turro^[47]用苝标记聚丙烯酸(PA-PrPy/70) 的 Excimer 荧光测定了十二烷基三甲基溴化铵(DTAB) 在 PAA 溶液中的临界聚集浓度(cac)。十二烷基磺酸钠(SDS) 的存在有利于聚电解质标记苝的聚集, 表现在苝 Excimer 最大发射波长红移且强度随 SDS 浓度增大而增加^[15]。苝标记聚乙二醇在水溶液中 I_E/I_M 随 SDS 浓度变化出现极大值。SDS 浓度在 cmc 以下时, 随着胶束的逐渐形成, 有利于苝残基的聚集, 使得 I_E/I_M 逐渐增大, 当 SDS 浓度达到 cmc(约 4×10^{-3} mol/L), I_E/I_M 最大。但当 SDS 浓度超过 cmc 时, 形成大量的胶束对苝起到“稀释”作用, 反而使 I_E/I_M 减小^[48]。

两性聚电解质具有独特的反电解质溶液行为性质, 在临界盐浓度(csc) 下, 其粘度不随盐浓度增大而减小, 而在采油、水处理、纺织等工业领域具有十分广阔的潜在应用前景^[49]。苝标记的两性聚电解质 PVSb-BuPy[poly(vinylsulphobetaine)] 的 I_E/I_M 几乎不受外加盐的影响, 荧光淬灭结果表明阴离子同 PVSb-BuPy 之间发生强烈的静电相互作用, 而阳离子几乎对 PVSb-BuPy 的荧光行为不产生影响^[25]。

5.3 高分子凝胶体积相变

水溶性高分子凝胶在外界诱因(诸如温度、pH 值及有机溶剂等) 下发生可逆的体积相变行为, 引起了人们的关注和兴趣^[50]。Horie 等研究了苝标记的丙烯酰胺凝胶随有机溶剂丙酮诱导的体积相变过程。动态荧光衰减表明, 相变前苝的 Excimer 符合 Birks 机理。随着体系中丙酮浓度增加, I_E/I_M 先是略微减小, 在相变点附近最小^[27]。当丙酮浓度达 60% 时, 凝胶发生体积收缩, I_E/I_M 突变增大。这是因为随着丙酮浓度的增加, 苝基团逐渐为丙酮的溶剂化层包围, 在空间上碰撞变得困难, 导致动态 Excimer 形成变得困难。而当丙酮含量进一步增加时, 大分子骨架的疏水作用起主导作用, 苝基团之间距离变小, 形成所谓的“静态”Excimer, 其动态荧光衰减结果证实了基态苝的缔合体的存在。值得一提的是 Horie 利用 $N, N'-(1, 6\text{-苝基})$ 双丙烯酰胺用做交联单体, 得到交联苝标记的两种丙烯酰胺凝胶^[28]。这种状态的苝, 其单体态荧光没有精细结构, 凝胶在溶胀状态时, 没有 Excimer, 收缩后在 440nm 处观察到一宽化的没有精细结构荧光峰, 作者将其归于部分重叠的基态苝缔合物的荧光。作者在实验中发现 1-胺基苝的水溶液中也只在 440nm 处出现没有特征的宽荧光峰。苝标记聚丙烯酸钠和聚乙烯胺盐酸盐形成分子间激基复合物, 其发射波长可兰移至 445nm^[18]。

作者认为 Horie 选取的芘标记物中芘基团直接与胺基相连,存在分子内电荷转移,440nm 处的荧光应当是分子内激基复合物的荧光发射。

Winnik 等利用芘标记羟丙基纤维素(HPC-Py)^[31]、羟乙基甲基纤维素(Ty-Py)、羟丙基甲基纤维素(Met-Py)^[32]荧光行为来研究温度诱导相变过程。LCST 温度以下,疏水侧链在水溶液中形成疏水微区或“簇”(Hydrophobic Cluster)是导致大分子间的缔合和溶液性质改变的原因。在 LCST 温度时疏水微区被破坏, I_E/I_M 突变减小,相变过程和 PNIPAM 类似。利用 I_E/I_M 作变量测得的相变温度同光散射方法测得的结果一致。

5.4 高分子链运动

Winnik 在 PEO 分子链两端相等的“距离”插入芘基团,得到具有不同间隔的分子内标记聚乙二醇^[30,31],利用芘的疏水缔合形成 Excimer,来研究 PEO 分子环化速率(见图 6)。此处, x 分别为 2, 12, 17 和 47。荧光结果表明,在有机溶剂中, x 的大小对 PEO 环化速率影响不大,同 Perico 理论预测的结果一致。但在不同溶剂中,分子内“双点”标记的聚乙二醇 EO_x -Py- EO_{87} -Py- EO_x 与双端基标记聚乙二醇 Py- EO_{87} -Py 的荧光行为显著不同,揭示出分子内标记芘比端基标记芘具有更大的排斥体积。在水溶液中,芘的疏水缔合对 PEO 分子环化动力学行为有较大的影响,随 EO_x 段 x 增大, I_E/I_M 减小。

除上所述,芘标记多肽^[33]及聚氨基酸^[34]模拟蛋白质分子变性以及芘标记 DNA 片段探索 DNA 分子基因突变致癌机理^[35]等生物高分子研究中也有着重要的应用。

参考文献:

- [1] Wehry E L. Modern Fluorescence Spectroscopy. New York: Plenum Press, 1986.
- [2] Lakowicz R. Principles of Fluorescence Spectroscopy. New York: Plenum Press, 1998.
- [3] 李善君,纪才圭,等.高分子光化学原理及应用.上海:复旦大学出版社,1993.
- [4] 王国昌,陈柳生.化学通报,1989,(1):1.
- [5] Winnik M A. Polym Eng Sci, 1984, 24:87.
- [6] Nishijima Y. J Polym Sci, Part C, 1970, 353.
- [7] Morawetz H. Science, 1979, 203:405.
- [8] Morishima Y. Prog Poly Sci, 1990, 15:949.
- [9] Thomas J K. J Am Chem Soc, 1977, 99:2039.
- [10] Dong D C, Winnik M A. Can J Chem, 1985, 62:2560.
- [11] Winnik F M. Chem Rev, 1993, 587.
- [12] Briks J B. Photophysics of Aromatic Molecules. New York: John Wiley, 1970.
- [13] Li M, Jiang M, Fang Q, et al. Macromolecules, 1997, 30:470.
- [14] Ezzel S A, Hoyle C E, McCormick C L. Macromolecules, 1992, 25:1887.
- [15] Herkstroeter W G, Martic P A, Hartman S E, et al. J Poly Sci, 1983, 21:2473.
- [16] Winnik F M, Adronov A, Kitano H. Can J Chem, 1995, 73:2031.
- [17] Ringsdorf H, Venzmer J, Winnik F M. Macromolecules, 1991, 24:1678.
- [18] Chu D Y, Thomas J K. Macromolecules, 1984, 17:2142.
- [19] Stramel R D, Nguyen C, Webber S E, et al. J Phys Chem, 1988, 92:2934.
- [20] Anghel D F, Alderson V, Winnik F M. Polymer, 1998, 39:3035.
- [21] Turro N J, Arora K S. Polymer, 1986, 27:783.
- [22] Morishima Y. J Polym Sci, Polym Chem Ed, 1982, 20:467.
- [23] Morishima T, Tominaga Y, Kamachi M, et al. J Phys Chem, 1991, 95:6027.
- [24] Mizusaki M, Morishima Y, Dubin P L. J Phys Chem B, 1998, 102:1908.

- [25] Thomas A W, Engberts J F N. *Eur Polym J*, 1990, 26:1065.
- [26] Ezzel S A, Hoyle C E, McCormick C L. *Macromolecules*, 1992, 25:1887.
- [27] Hu Y, Horie K, Tsunomori F, et al. *Macromolecules*, 1993, 26:1761.
- [28] Hu Y, Horie K. *Eur Polym J*, 1993, 29:1365.
- [29] Duhamel J, Yekta A, Winnik M A. *Macromolecules*, 1992, 25:7024.
- [30] Lee S, Winnik M A. *Macromolecules*, 1997, 30:2633.
- [31] Winnik F M, Tamai N, Yonezawa J, et al. *J Phys Chem*, 1992, 96:1967.
- [32] Winnik F M. *ACS Advances in Chemistry Series* 248, 1996, 22:409.
- [33] Inai Y, Sisido M, Imanishi Y. *J Phys Chem*, 1990, 94:8365.
- [34] Sisido M, Imanishi Y. *Macromolecules*, 1985, 18:890.
- [35] Eriksson M, Norden B, et al. *Biopolymer*, 1990, 29:1249.
- [36] Soldi V, Erisman De M. *J Am Chem Soc*, 1988, 110:5137.
- [37] Wilhelm M, Zhao C L, Winnik M A. *Macromolecules*, 1991, 24:1033.
- [38] Astafieva I, Zhong X F, Eisenberg A. *Macromolecules*, 1993, 26:7339.
- [39] Dualah A J, Steiner C a. *Macromolecules*, 1990, 23:251.
- [40] Binana-Limbele W, Zana R. *Macromolecules*, 1987, 20:1331.
- [41] Chu D Y, Thomas J K. *Macromolecules*, 1987, 20:2133.
- [42] Ezzell S A, McComick C L. *Macromolecules*, 1992, 25:1881.
- [43] Sisido M, Akiyama K, Koltz I M. *Macromolecules*, 1984, 17:198.
- [44] Sisido M, Akiyama K, Koltz I M. *Macromolecules*, 1984, 17:1773.
- [45] Oyama H T, Hemker D J, Frank, Curtis W. *Macromolecules*, 1989, 22:1255.
- [46] 任碧野, 高峰, 童真. *高分子通报*, 1998, (4):74.
- [47] Chandar P, Somasundaran P, Turro N J. *Macromolecules*, 1988, 21:950.
- [48] Quina F, Abuin E, Lissi E. *Macromolecules*, 1990, 23:5173.
- [49] Bekturov E A, et al. *J Macromol Sci, Rev Macromol Chem Phys*, 1990, C30(2):233.
- [50] 童真, 刘新星. *高分子通报*, 1999, (1):1.

The Formation and Application of Excimer of Pyrene Labels on Water-soluble Polymers

GAO Feng, REN Bi-ye, TONG Zhen^{*}

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

Abstract: This paper briefly introduces the formation and fluorescence emission of excimer of pyrene chromophore based on its steady-state fluorescent spectra. The method and pattern for chemically labeled pyrene groups onto polymer chains are also illustrated. We discuss the excimer formation of pyrene labeled on water-soluble polymers and review applications of the excimer spectra on studying hydrophobic interaction, electrostatic interaction, hydrogen bonding, complex and so on. This excimer fluorescence of pyrene labels is also used in research of the volume phase transition of polymer gels and the molecular chain dynamics.

Key words: Fluorescence; Water-soluble polymer; Pyrene; Excimere