

• 研究通讯 •

不同表面活性剂对共轭聚合物荧光性质及电荷转移的影响

杜娟^{a,b} 赵丹^a 陈彦国^{a,c} 何治柯^{*,a}

(^a 武汉大学化学与分子科学学院 武汉 430072)

(^b 襄樊学院化学与生命科学系 襄樊 441053)

(^c 湖北师范学院化学系 黄石 435002)

摘要 探讨了表面活性剂存在下,水溶性阴离子共轭聚合物聚[5-甲氧基-2-(3-磺酰化丙氧基)-1,4-苯撑乙烯](简称为MPS-PPV)的微环境变化对荧光性质及电荷转移的影响.结果表明,阳离子表面活性剂及非离子表面活性剂使MPS-PPV荧光增强,阴离子表面活性剂使其荧光先增强后减弱;在MPS-PPV/表面活性剂体系中加入电子受体Pd²⁺,发现非离子表面活性剂体系的荧光猝灭效率提高,阴离子及阳离子表面活性剂体系荧光猝灭效率下降.此研究对研制基于阴离子共聚物的新型生物化学传感器具有一定的指导意义.

关键词 荧光共轭聚合物;表面活性剂;荧光性质;电荷转移

Effects of Different Surfactants on Fluorescent Properties and Charge Transfer of Conjugated Polymer

DU, Juan^{a,b} ZHAO, Dan^a CHEN, Yan-Guo^{a,c} HE, Zhi-Ke^{*,a}

(^a College of Chemistry and Molecular Sciences, Wuhan University, Wuhan 430072)

(^b Department of Chemistry and Biological Science, Xiangfan College, Xiangfan 441053)

(^c Department of Chemistry, Hubei Normal University, Huangshi 435002)

Abstract The influence of different surfactants on fluorescent properties and charge transfer of water-soluble anionic conjugated polymer poly[5-methoxy-2-(3-sulfopropoxy)-1,4-phenylenevinylene] (MPS-PPV) was investigated. Cationic and nonionic surfactants enhanced the fluorescence intensity of MPS-PPV, while anionic surfactant firstly enhanced then reduced the intensity with the increase of its concentration. Upon adding the electron acceptor Pd²⁺ into MPS-PPV/surfactant system, fluorescence quenching efficiency of Pd²⁺ was increased in the presence of nonionic surfactant, but the efficiency decreased in the presence of anionic or cationic surfactant. Such studies will provide guidelines to develop the novel anionic conjugated polymer-based biological and chemical sensors.

Keywords fluorescent conjugated polymer; surfactant; fluorescent property; charge transfer

荧光共轭聚合物具有分子导线效应,能对响应信号起放大作用^[1,2],已被广泛应用于生物传感器(检测生物大分子如蛋白质、病毒、核酸和毒素)^[3~8]领域.目前的研究工作大多集中在研究聚合物的化学结构对其光化学性质的影响,并试图通过改变单体的化学结构调控 π

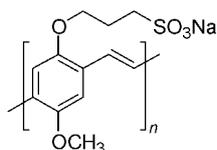
电子密度及刚性来改善聚合物的光化学性质^[3,9,10].然而这种方法过程复杂,因此寻找简单、有效的方式来改善聚合物的荧光特性,显得极为重要.近来,Whitten小组研究了水溶性阴离子共轭聚合物MPS-PPV(化学结构见图式1)与带相反电荷的阳离子表面活性剂十二烷基三

* E-mail: zhkhe@whu.edu.cn;

Received November 4, 2005; revised November 27, 2005; accepted February 16, 2006.

国家自然科学基金(No. 20275028, 20575046)和高等学校博士学科点专项科研基金(No. 20050486026)资助项目.

甲基溴化铵(DTA)的相互作用, 及 DTA 对 MPS-PPV/ MV^{2+} (N,N' -二甲基-4,4'-联吡啶盐)体系猝灭行为的影响^[11]. 但这些研究工作仅局限于阳离子表面活性剂^[11~13], 侧重于研究阴离子聚合物与阳离子表面活性剂之间的作用, 缺乏进行不同类型表面活性剂之间的横向比较; 同时由于阳离子表面活性剂对猝灭效率的影响, 使得猝灭型荧光传感器的灵敏度受到限制. 现有工作都是采用有机阳离子为猝灭剂, 考察阳离子表面活性剂对有机阳离子猝灭 MPS-PPV 荧光的影响, 而不同类型的表面活性剂对无机阳离子猝灭 MPS-PPV 荧光的影响尚未见报道. 本文通过考察不同类型的表面活性剂与聚合物相互作用时, 其所带电荷、疏水性、胶束形成等因素^[14,15]对聚合物的荧光性质和电荷转移过程的影响, 发现阳离子表面活性剂及非离子表面活性剂使 MPS-PPV 的荧光增强, 阴离子表面活性剂使其荧光先增强后减弱; 在 MPS-PPV/表面活性剂体系中加入电子受体型猝灭剂 Pd^{2+} 时, 发现非离子表面活性剂使体系荧光猝灭效率增大, 阴离子及阳离子表面活性剂, 使其荧光猝灭效率降低. 此研究为基于阴离子聚合物的新型生物化学传感器的研制提供了新的平台.



Scheme 1

1 实验部分

1.1 仪器和试剂

Perking Elmer LS55 荧光光谱仪(美国, 1 cm 荧光比色皿); MPS-PPV(本实验室合成^[16])配成浓度为 $1.0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ (以重复单元的浓度表示, 以下相同)储备液; Pd^{2+} 标准溶液: $9.4 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; 生物素化钌(II)配合物——六氟磷酸化-(4-甲基-4'-(N -6-氨基化生物素-己酰氨)-2,2-联吡啶)-二(2,2-联吡啶)合钌(II)(简称为 Ru-B, 由香港城市大学生物化学系罗锦荣博士提供^[17]); 十二烷基硫酸钠(Sodium Dodecyl Sulfate 简称为 SDS): 武汉生命有限公司, 进口分装; 十二烷基苯磺酸钠(Sodium Dodecyl Benzene Sulfonate 简称为 SDBS)、十六烷基三甲基溴化铵(Cetyltrimethylammonium bromide 简称为 CTMAB)、十二烷基三甲基溴化铵(Dodecyltrimethylammonium bromide 简称为 DTA): 中国医药公司上海化学试剂公司; 乳化剂(OP-10): 天津市广成化学试剂有限公司; 吐温-80 (Tween-80)、吐温-20 (Tween-20)、Triton X-100: Amresco 公司进口分装. 以上试剂均为分

析纯. 表面活性剂配成浓度为 $2.0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的储备液; 实验用水为二次蒸馏水.

1.2 实验方法

为了研究表面活性剂对共轭聚合物荧光性质及电荷转移的影响, 实验设计分两步进行: (1)考察不同表面活性剂对 MPS-PPV 荧光性质的影响; (2)考察表面活性剂对 Pd^{2+} 猝灭 MPS-PPV 荧光效率的影响.

1.2.1 表面活性剂对 MPS-PPV 荧光特性的影响

在荧光比色皿中, 加入 $2.0 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ MPS-PPV 水溶液, 测定体系的荧光强度 I_0 . 在相同的实验条件下, 测量 $2.0 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ MPS-PPV/表面活性剂体系的荧光强度 I (放置 15 min 后, 测定相应的荧光强度 I). 实验条件: 室温、 $\lambda_{\text{ex}} = 387 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{em}} = 502 \text{ nm}$; 狭缝宽度: 10/10; 扫描速度: 1200 nm/min.

1.2.2 表面活性剂对 Pd^{2+} 猝灭 MPS-PPV 荧光效率的影响

相同实验条件下, 于荧光比色皿中, 加入 $3.0 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ MPS-PPV 溶液, 并分别加入不同类型、不同量的表面活性剂, 测定相应体系的荧光强度 I_0 . 再测定加入不同量的 Pd^{2+} 时体系的荧光强度 I (每次加入 Pd^{2+} 后均放置 10 min 再测定).

2 结果与讨论

2.1 表面活性剂对 MPS-PPV 荧光性质的影响

在 MPS-PPV 溶液中分别加入不同类型、不同量的表面活性剂, 测定相应的 MPS-PPV 荧光光谱并绘制荧光强度对浓度的关系图(见图 1~3). 实验发现: 加入表面活性剂后, 聚合物的最大发射波长 λ_{em} 及最大激发波长 λ_{ex} 都不移动; MPS-PPV 荧光强度随 CTMAB, DTA 浓度的增加而增加, 且随 CTMAB, DTA 浓度的增加, MPS-PPV 荧光增幅逐渐减小, 当物质的量浓度比为 $[\text{MPS-PPV}] : [\text{CT MAB}] = 1 : 1$, $[\text{MPS-PPV}] : [\text{DTA}] = 1 : 1.25$ 时, 体系的荧光强度增幅减缓, 增强效应达到饱和, $I \sim c$ 曲线趋向平台(图 1). 这是因为当加入低浓度的 CTMAB, DTA 时, 它们以单分子的形式存在, MPS-PPV 与带相反电荷的表面活性剂通过静电作用形成较弱的聚合物-表面活性剂复合物, 在复合物中表面活性剂将其烃链平伸到聚合物骨架, 抑制聚合物链的折叠, 聚合物采取有序构象, 更有利于 MPS-PPV 分子内电荷转移, 同时它减少了聚合物链间的结合点, 抑制了聚合物链的自聚从而减少了非辐射能量转移, 使荧光强度增加^[11]. 继续加入表面活性剂, 达到物质的量浓度比为 $[\text{MPS-PPV}] : [\text{CTMAB}] = 1 : 1$, $[\text{MPS-PPV}] : [\text{DTA}] = 1 : 1.25$ 以后, 表面活性剂以单分子和胶束形

式同时存在于溶液内, 荧光强度增幅减缓. 通过比较 CTMAB 与 DTA 对聚合物荧光强度的影响, 发现随着表面活性剂中疏水基的碳原子数目增加, 聚合物的链间距增大, 自聚程度降低, 荧光强度增幅变大.

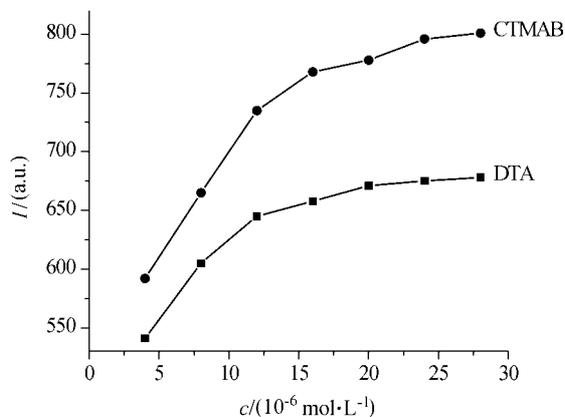


图1 阳离子表面活性剂对 MPS-PPV 荧光强度的影响

Figure 1 Cationic surfactants effects on fluorescent spectra of MPS-PPV

[MPS-PPV] = $2.0 \times 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$; [CTMAB] = [DTA] = $(4 \sim 28) \times 10^{-6} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$

从图2可知: 阴离子表面活性剂 SDS 和 SDBS 具有相似的作用. MPS-PPV 水溶液的荧光强度随 SDS, SDBS 的加入先增加后降低(SDBS 较 SDS 增幅大). 这是由于阴离子表面活性剂对聚合物同时存在着两种作用: 一是表面活性剂中的疏水基使聚合物的结构更加均一有序, 有利于能量转移, 且通过比较 SDS 和 SDBS 对聚合物荧光强度的影响可看出: SDBS 在结构上比 SDS 多一个苯环, 疏水性更强, 聚合物的链间距也得以增加, 有利于自聚现象的减少和荧光强度的增加; 二是其所带的负电荷与聚合物之间存在静电排斥力, 使聚合物收缩, 不利于能量的转移. 当阴离子表面活性剂的浓度较低时, 疏水性起主要作用, 荧光强度增加. 但随着阴离子表面活性剂浓度的增加, 静电排斥力成为主导因素, 荧光强度降低.

由图3可见, 聚合物的荧光强度随非离子表面活性剂浓度的增加而增大(当非离子表面活性剂浓度过大时, 体系粘度较大, 产生起泡现象, 体系达到稳态的时间延长). 非离子表面活性剂(多为聚氧乙烯型)在某些方面与有机溶剂类似: 非离子表面活性剂的亲水端(含氧乙醚键)与聚合物不存在静电作用, 醚键上电负性强的氧原子对水分子有较强的亲和力(可与水分子键合形成氢键), 表现出水溶性, 与一般有机溶剂相似, 主要对体系起增溶作用(溶剂效应), 对聚合物的构象影响较小. 另一方面非离子表面活性剂的疏水端与聚合物骨架存在

的疏水作用对聚合物构象影响较大, 即其具有的长链疏水端增大了聚合物链间距, 使聚合物链呈舒展状态, 减少了聚合物自聚, 体系荧光强度增加.

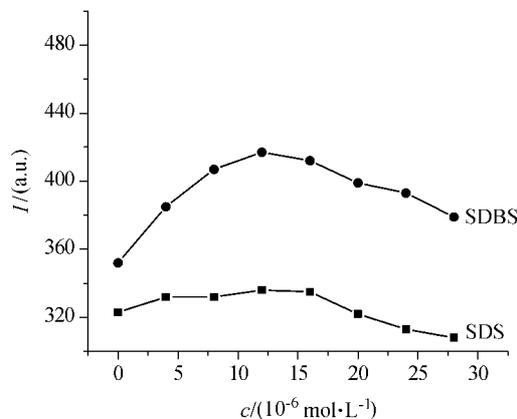


图2 阴离子表面活性剂对 MPS-PPV 荧光强度的影响

Figure 2 Anionic surfactants effects on fluorescent spectra of MPS-PPV

[MPS-PPV] = $2.0 \times 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$; [SDBS] = [SDS] = $(0 \sim 28) \times 10^{-6} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$

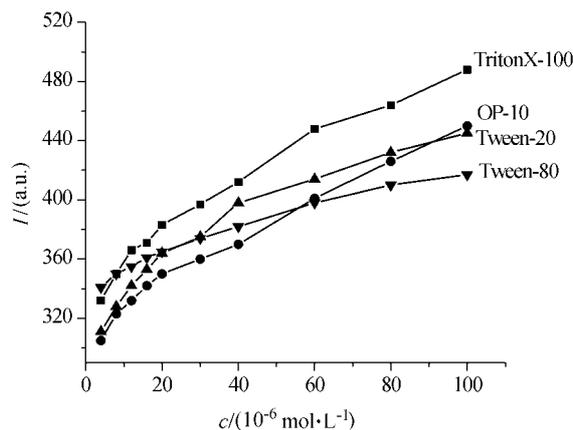


图3 非离子表面活性剂对 MPS-PPV 荧光强度的影响

Figure 3 Nonionic surfactants effects on fluorescent spectra of MPS-PPV

[MPS-PPV] = $2.0 \times 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$; [nonionic surfactants] = $(1 \sim 100) \times 10^{-6} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$

由此可见: 通过加入适当的表面活性剂这种简单而有效的方式, 可改善荧光聚合物的光学特性, 这对基于荧光聚合物的新型生物化学传感器的设计有一定的指导意义.

2.2 表面活性剂对 Pd^{2+} /MPS-PPV 间电荷转移的影响

我们系统考察了水溶液中(没有表面活性剂存在)碱金属离子、碱土金属离子、过渡金属离子对 MPS-PPV 荧光性质的影响, 发现过渡金属离子作电子受体尤其是 Pd^{2+} 离子猝灭效率较高. 同时发现表面活性剂存在时, Pd^{2+} , Pt^{2+} 猝灭 MPS-PPV 的荧光特性相似, 但 Pt^{2+} 的

应速率较 Pd^{2+} 慢. 因此我们选择 Pd^{2+} 作为电子受体, 考察表面活性剂对共轭聚合物电荷转移的影响. MPS-PPV 的荧光可以被电子受体 Pd^{2+} 有效猝灭, 这是由于 Pd^{2+} 与 MPS-PPV 可发生静电作用和电荷转移作用, 使 MPS-PPV 的荧光强度随 Pd^{2+} 的加入而降低, 且符合 Stern-Volmer 方程: $I_0/I=1+K_{\text{SV}}[Q]$, 式中 I_0 和 I 分别为 Pd^{2+} 加入前后 MPS-PPV 的荧光强度, $[Q]$ 为 Pd^{2+} 的浓度. Pd^{2+} 对 MPS-PPV 的猝灭常数为 $5.45 \times 10^6 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}$, 相关系数为 0.9994, 线性范围为 $9.4 \times 10^{-9} \sim 1.4 \times 10^{-7} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. 由表 1 可知: 在不同表面活性剂存在下 Pd^{2+} 对 MPS-PPV 的猝灭程度分别为: $K_{\text{SV}(\text{吐温-20})} > K_{\text{SV}(\text{SDS})} > K_{\text{SV}(\text{DTA})} > K_{\text{SV}(\text{CTMAB})}$. 与无表面活性剂体系比较, 阳离子表面活性剂 DTA 或 CTMAB 使 Pd^{2+} 的荧光猝灭常数略微降低, 与 Whitten 研究组^[11]报道的 DTA 加入使 MPS-PPV/ MV^{2+} 的猝灭常数降低近三个数量级的现象不同. 猝灭常数略微降低主要因为体系中同时存在 Pd^{2+} 与阳离子表面活性剂竞争参与 MPS-PPV 的反应. 当 $[\text{CTMAB}] = 6.0 \times 10^{-6} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $[\text{DTA}] = 1.0 \times 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ (即物质的量浓度比为 $[\text{MPS-PPV}] : [\text{CTMAB}] = 5 : 1$, $[\text{MPS-PPV}] : [\text{DTA}] = 3 : 1$) 时, DTA 或 CTMAB 以单分子形式存在, 静电相互作用使 MPS-PPV 被表面活性剂部分覆盖, 阻碍了猝灭剂 Pd^{2+} 与 MPS-PPV 的接近, 导致猝灭常数略微降低, 而 DTA (含 12 个碳) 及 CTMAB (含 16 个碳) 的烃链长度的变化, 对 Pd^{2+} 猝灭 MPS-PPV 荧光效率影响不大.

为了考察表面活性剂对 MPS-PPV 与 Pd^{2+} 间电荷转移的影响, 我们采用荧光物质——生物素化钌(II) 配合物 Ru-B 为猝灭剂进行有关研究. 这是因为 Ru-B 与 MPS-PPV 结合可形成新的荧光物质, 可直观地从光谱图的变化看到 CTMAB 对 Ru-B 与 MPS-PPV 结合的影响. CTMAB 加入前, MPS-PPV 荧光强度随 Ru-B 加入而下降, 同时在 614 nm 处又出现一个新的发射峰 (Ru-B 的发射峰在 624 nm 处), 且在 565 nm 处存在一个荧光等发射点 (图 4). 而加入 CTMAB 后, 再加入相同量的 Ru-B ($3.0 \times 10^{-6} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$), 光谱图中 614 nm 处不出现新的荧光峰 (图 5). 这可能是由于存在 CTMAB 与 Ru-B 竞争 MPS-PPV 的反应, 导致 Ru-B 与 MPS-PPV 间的电荷转移效率降低, 二者间的相互作用减弱. 据此我们得出结论: 借助 Ru-B 可研究 MPS-PPV 与 Pd^{2+} 之间的电荷转

移.

阴离子表面活性剂 SDS 使 Pd^{2+} 的荧光猝灭常数比纯水中略微降低, 这是由于 SDS 与 MPS-PPV 聚合物之间存在静电排斥力, 其结果使聚合物收缩, 而 SDS 与 Pd^{2+} 静电吸引, 不利于 MPS-PPV 与 Pd^{2+} 间的电荷转移, 荧光猝灭效率有所降低.

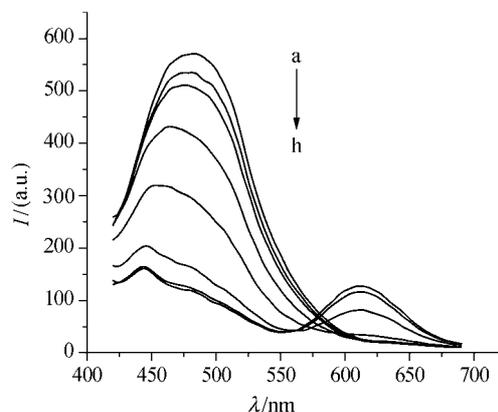


图 4 Ru-B 猝灭 MPS-PPV 的荧光光谱图(水溶液)

Figure 4 Fluorescent spectra of MPS-PPV quenched by Ru-B in water

$[\text{MPS-PPV}] = 3.0 \times 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, from a to h: $[\text{Ru-B}] = (0.0; 0.003, 0.015, 0.12, 0.45, 1.8, 2.7 \text{ and } 3.0) \times 10^{-6} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$

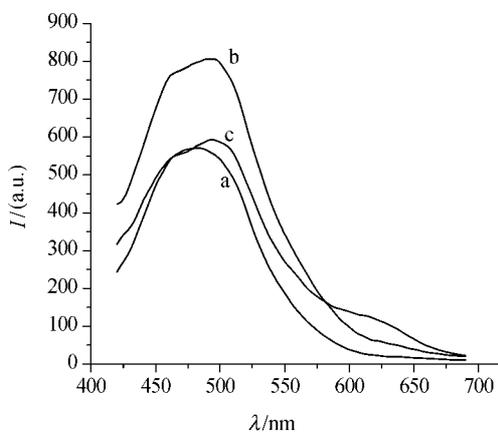


图 5 CTMAB 存在下 Ru-B 猝灭 MPS-PPV 的荧光光谱图(水溶液)

Figure 5 Fluorescent spectra of MPS-PPV quenched by Ru-B in water with the existence of CTMAB

(a) MPS-PPV; (b) MPS-PPV + CTMAB; (c) MPS-PPV + CTMAB + Ru-B; $[\text{MPS-PPV}] = 3.0 \times 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$; $[\text{CTMAB}] = 4.0 \times 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$; $[\text{Ru-B}] = 3.0 \times 10^{-6} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$

表 1 表面活性剂存在下 Pd^{2+} 猝灭 MPS-PPV 荧光的猝灭常数 K_{SV}

Table 1 Quenching constants (K_{SV}) of MPS-PPV quenched by Pd^{2+} with the existence of surfactants

	纯水	表面活性剂			
		DTA	CTMAB	SDS	吐温-20
猝灭常数 $K_{\text{SV}}/(\text{L}\cdot\text{mol}^{-1})$	5.45×10^6	3.82×10^6	3.69×10^6	4.55×10^6	6.57×10^6

非离子表面活性剂吐温-20 与 MPS-PPV 在水溶液中相互作用, 使聚合物链呈舒展状态有利于电荷转移, 同阴、阳离子表面活性剂相比, 非离子表面活性剂体系不存在竞争反应, 荧光猝灭效率较高。

利用无机阳离子与 MPS-PPV 之间的电荷转移作用, 一方面可灵敏检测此类无机阳离子, 特别是与分离技术联用后, 将可实现多个离子的连续测定。此项研究不仅有助于我们了解外界环境对阴离子共聚物荧光特性的影响, 同时为研究基于阴离子共聚物的生物化学传感器提供了新途径。

References

- 1 Chen, L.; McBranch, D. W.; Wang, H. L.; Helgeson, R.; Wudl, F.; Whitten, D. G. *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **1999**, *96*, 12287.
- 2 Dwight, S. J.; Gaylord, B. S.; Hong, J. W.; Bazan, G. C. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 16850.
- 3 Wang, D.; Gong, X.; Heeger, P. S.; Rininsland, F.; Bazan, G. C.; Heeger, A. J. *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **2002**, *99*, 49.
- 4 Wang, S.; Gaylord, B. S.; Bazan, G. C. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 5446.
- 5 Gaylord, B. S.; Heeger, A. J.; Bazan, G. C. *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **2002**, *99*, 10954.
- 6 Kushon, S. A.; Ley, K. D.; Bradford, K.; Jones, R. M.; McBranch, D.; Whitten, D. *Langmuir* **2002**, *18*, 7245.
- 7 Wang, S.; Bazan, G. C. *Adv. Mater.* **2003**, *15*, 1425.
- 8 Dore, K.; Dubus, S.; Ho, H. A.; Levesque, I.; Brunette, M.; Corbeil, G.; Boissinot, M.; Boivin, G.; Bergeron, M. G.; Boudreau, D.; Leclerc, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 4240.
- 9 Brent, S. G.; Wang, S. J.; Heeger, A. J.; Bazan, G. C. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 6417.
- 10 Niu, J.-F.; Zhao, J.-Z.; Li, H.; Zeng, L.; Jiang, Y.-X.; Lu, S.-L. *Acta Chim. Sinica* **2005**, *63*, 1220 (in Chinese). (牛俊峰, 赵军子, 李慧, 曾翎, 蒋永新, 路胜利, 化学学报, **2005**, *63*, 1220.)
- 11 Chen, L.; Xu, S.; McBranch, D.; Whitten, D. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 9302.
- 12 Dalvi-Malhotra, J.; Chen, L. *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 3873.
- 13 Chen, L.; McBranch, D.; Wang, R.; Whitten, D. *Chem. Phys. Lett.* **2000**, *330*, 27.
- 14 Pi, Y.-Y.; Shang, Y.-Z.; Liu, H.-L.; Hu, Y. *Acta Chim. Sinica* **2005**, *63*, 1281 (in Chinese). (皮瑛瑛, 尚亚卓, 刘洪来, 胡英, 化学学报, **2005**, *63*, 1281.)
- 15 Dai, Y.-H.; Wu, F.-P.; Li, M.-Z.; Wang, E.-J. *Acta Chim. Sinica* **2005**, *63*, 1329 (in Chinese). (戴玉华, 吴飞鹏, 李妙贞, 王尔鑑, 化学学报, **2005**, *63*, 1329.)
- 16 Chen, Y.-G.; He, Z.-K. *Chem. J. Chin. Univ.* **2005**, *26*, 1428 (in Chinese). (陈彦国, 何治柯, 高等学校化学学报, **2005**, *26*, 1428.)
- 17 Lo, K. K.-W.; Lee, T. K.-M. *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 5275.

(A0511046 QIN, X. Q.; LING, J.)