

含电子给体-受体的交叉共轭聚合物合成及其离子传感性能^{*}

林建明¹ 万俊华² 王洪宇¹ 刘 烽¹ 彭 波¹ 韦 玮^{1**}

(¹ 复旦大学信息科学与工程学院光科学与工程系 先进光子学材料与器件国家重点实验室 上海 200433)

(² 杭州师范大学 有机硅化学及材料技术教育部重点实验室 杭州 310012)

摘 要 在苋苯结构主链中引入苯并噻唑作为电子受体、侧链上引入 *N,N*-二甲基苯胺作为电子给体,通过 Suzuki 反应制备了新型交叉共轭聚合物 P1,同时合成主链中不含苯并噻唑的苋苯类共聚物 P2 作为对比;对两者的化学结构和光物理性质进行了表征,并研究了聚合物对离子的光学传感性能.实验和模拟计算结果均表明,P1 中存在着强的分子内电荷转移效应.引入电子给体和受体(D-A)能够有效地调控交叉共轭聚合物的光学特性,这种 D-A 型交叉共轭聚合物是一类潜在的具有荧光增强性能的化学传感材料.

关键词 嵌段共聚物,自组装,表面粘弹性,分子聚集体

共轭聚合物由于其特殊的光电性能而受到广泛的关注^[1-3].调控共轭聚合物的光电特性对于构建共轭聚合的光电器件具有重要的意义^[4].在共轭聚合物链中引入电子给体和电子受体(D-A),并优化 D-A 化学结构和拓扑结构,能够有效地调控共轭聚合物分子内的电荷转移(intramolecular charge transfer, ICT)^[4-6],改善其光电性能,构建出具有窄带隙、宽吸收、双极传输能力的聚合物功能材料,此类材料在有机光伏电池^[7],薄膜场效应管^[8],有机电致发光^[9],化学传感^[10]等领域具有很大的应用前景.此外,通过构建交叉共轭 π 体系来调控小分子^[11,12]、聚合物^[13,14]和树枝状体系^[15]的光电特性也日益受到人们关注.最近,Bunz 等报道了含有 D-A 结构的交叉共轭小分子体系,并研究了其在离子检测中的应用^[16,17].我们已制备出含有 D-A 结构的交叉共轭低聚物,研究结果表明该体系有优异的光电性能^[18,19].

相对于小分子传感器,共轭聚合物传感器不仅具有荧光信号放大作用(超猝灭作用,superquenching effect),而且具有易加工和易进行化学改性的特点.目前绝大多数聚合物传感器都是基于荧光猝灭(turn-off)机理^[20].而对于荧光猝灭作用,具有荧光增强(turn-on)性能的传感器具有灵敏度更高的优势.目前,关于荧光增强作用的小分子传感器已有报道^[21-23],但对于共轭聚合

物体系还报道不多^[24-27].制备具有荧光增强作用的共轭聚合物传感器仍然是一个挑战.

本文设计了一种新型交叉共轭体系将电子受体苯并噻唑引入苋苯结构主链,而电子给体 *N,N*-二甲基苯胺引入侧链.通过 Suzuki 偶联反应合成 D-A 型交叉共轭聚合物 P1,并与主链不具有强吸电子基团的 P2 作对比;对 P1 和 P2 的化学结构、光物理性质进行了表征,研究了其对 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 和 H^{+} 的光学响应.研究表明,由于电子结构的不同,P1 与 P2 的光学性质和离子响应性能存在明显的差异,其中,含有强推拉电子效应的 P1 对 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 和 H^{+} 有良好的荧光增强响应性能,是一种潜在的具有荧光增强作用的共轭聚合物传感材料.

1 实验部分

1.1 原料

2,7-二溴苋、1-三甲基硅乙炔、四(三苯基磷)合钨(0)由 Aldrich 购买;无水碳酸钾、1-溴代辛烷、1-碘代丁烷、三乙胺、甲苯、四氢呋喃(THF)由国药集团化学试剂有限公司购买.实验前,THF 需在二苯甲酮和钠存在下回流处理,甲苯在钠存在下经过精馏除水除氧.

1.2 所用仪器

合成材料的核磁共振氢谱(¹H-NMR)由 Varian Mercury Plus 400 型核磁共振仪测得;聚合

^{*} 2008-03-24 收稿,2008-04-28 修稿;国家自然科学基金(基金号 60578039)资助项目;^{**} 通讯联系人,E-mail: iamww@fudan.edu.cn

物的数均分子量 (M_n) 和重均分子量 (M_w) 由 Shimadzu LC10A 凝胶渗透色谱仪测得(四氢呋喃为洗脱剂,聚苯乙烯为标样);光谱性质测试分别采用 Shimadzu UV-3150PC 型紫外-可见光谱仪和 Shimadzu RF-5300PC 型荧光光谱仪完成;红外光谱(IR)在 Shimadzu TR prestige-21 型红外光谱仪上完成;循环伏安曲线由 Eco-chemie AUTOLAB. PGSTAT30 型电化学分析仪完成,电化学测试在 0.1 mol/L 的四丁基六氟磷酸铵 ($n\text{-Bu}_4\text{NPF}_6$)-乙腈溶液(氮气除氧)中进行,扫描速率为 20 mV/s,铂

丝为辅助电极, Ag/AgNO_3 电极为参比电极,涂有聚合物薄膜的玻璃电极为工作电极;元素分析由 Vario EL III(CHNOS)元素分析仪测得.

1.3 合成实验

单体 1,4-二溴-2,5-二[4-*N,N*-二丁基苯胺]乙炔基苯(M1)的合成参照文献[12]制得.4,7-二溴-2,1,3-苯并噻唑(M2),2,7-二硼酸酯-9,9-二辛基芴(M3)的合成参照文献制得^[28].

聚合物的合成路线如图 1 所示.

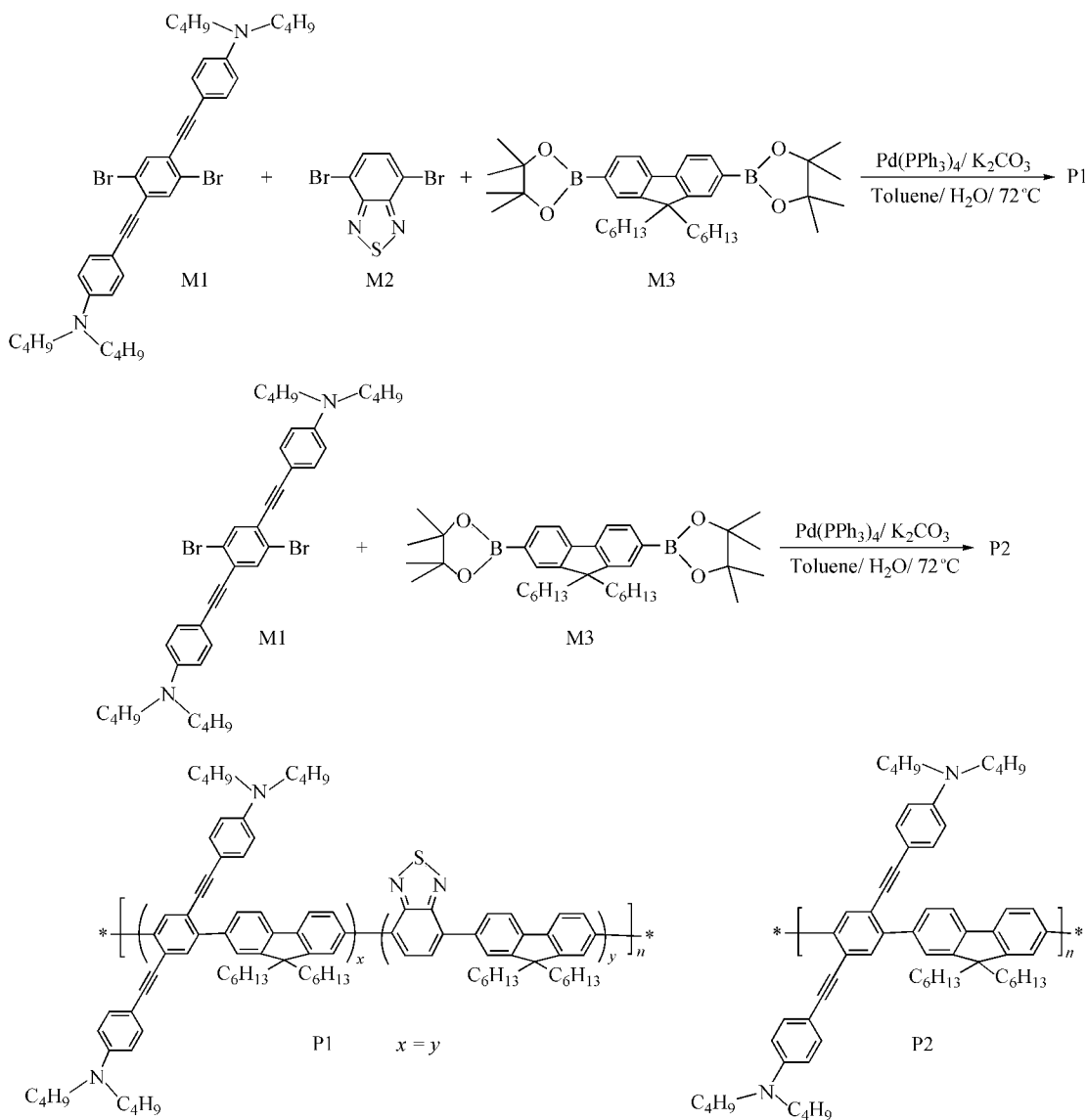


Fig. 1 Synthetic routes of P1 and P2

称取 M1 (297 mg, 0.43 mmol), M2 (126 mg, 0.43 mmol), M3 (504 mg, 0.86 mmol) 加入到三颈瓶中,密封后,抽真空、充 N_2 . 避光加入催化剂四(三苯基磷)合钯(0) (10 mg, 0.09 mmol) 及相转移催化

剂 Aliquat 336(催化量). 然后,注入甲苯 30 mL 以及经 N_2 鼓泡处理的 K_2CO_3 溶液(15 mL, 2 mol/L),升温到 72°C,在 N_2 保护下反应 60 h 后,加入少量的溴苯及钯催化剂进行封端反应 12 h. 冷却至室

温,加入少量硫脲,继续搅拌 3 h.混合物经过滤除去残留的催化剂,用甲苯萃取后,旋蒸除去大部分溶剂,滴入高速搅拌的甲醇中使聚合物沉降,过滤并依次用甲醇、去离子水、甲醇洗涤.沉淀物以丙酮为溶剂,在索氏提取器中抽提 48 h 除去小分子和低聚物.真空 80℃ 下干燥 24 h,得到淡黄色的产物 P1 (0.49 g,85%).¹H-NMR (CDCl₃,400 MHz,δ) 8.13 ~ 7.70 (br,16H,Ph—),7.20 (br,4H,Ph—),6.50 (br,2H,Ph—),3.25 (br,8H,—N—CH₂—),2.27 ~ 1.87 (br,8H,Ph—CH₂—),1.65 ~ 0.67 (br,72H,—(CH₂)_n—CH₃).红外光谱 (KBr,cm⁻¹):2961 (vs,—CH₃),2924(vs,—CH₂—),2857 (s,—CH₂—),2202 (w,—C≡C—),1606 (m,—CH=CH_{phenyl}—).元素分析 (C₉₄H₁₁₂N₄S)_n,理论含量 :C 84.89, H 8.49, N 4.21, S 2.41;实际含量 :C 84.50, H 9.08, N 4.05, S 2.30.

称取 M1 (594 mg,0.86 mmol),M3 (504 mg,0.86 mmol)按同样的方法得到聚合物 P2,产物为淡绿色 (0.62 g,83%).¹H-NMR (400 MHz,CDCl₃,δ):7.96 ~ 7.65 (br,8H,Ph—),7.21 (br,4H,Ph—),6.51 (br,4H,Ph—),3.25 (br,8H,—N—CH₂—),2.16 ~ 1.91 (br,4H,Ph—CH₂—),1.70 ~ 0.65 (br,50H,—(CH₂)_n—CH₃).红外光谱 (KBr,cm⁻¹):2956 (vs,—CH₃),2928 (vs,—CH₂—),2203 (w,—C≡C—),1604 (m,—CH=CH_{phenyl}—).元素分析 (C₆₃H₇₈N₂)_n,理论含量 :C 87.65, H 9.11, N 3.24;实际含量 :C 87.05, H 9.75, N 3.14.

1.4 聚合物对离子的光学响应

聚合物按照理论重复单元配成 5.0×10^{-6}

mol/L 的二氯甲烷溶液,三氟甲烷磺酸铜(II),三氟甲烷磺酸锌(II)和三氟乙酸配置成浓度为 1×10^{-3} mol/L 的二氯甲烷溶液备用.在光学响应实验中,用移液枪将一定体积的离子溶液加入到 2.5 mL 的聚合物溶液中,混合均匀,5 min 后测定其紫外可见吸收及其荧光光谱.

2 结果与讨论

2.1 合成与表征

采用 Suzuki 偶合反应合成了交叉共轭聚合物 P1、P2(图 1 所示).经过标准步骤处理后得到的聚合物呈无定形态,颜色为淡黄或淡绿色.P1 和 P2 均能溶于常用的有机溶剂,如 THF、CH₂Cl₂、氯仿及甲苯等.表 1 给出了共聚物的数均分子量、分子量分布和元素分析结果,计算得到聚合物中电子给体、受体和苄单元的摩尔比.元素分析结果显示,P1 和 P2 中各单体的含量与聚合反应中原料的投料比接近.GPC 测定表明,P1 和 P2 的数均分子量(*M_n*)分别为 1.25×10^4 和 3.92×10^4 ,分散性指数分别为 2.30 和 2.63,符合缩聚反应的一般情况.聚合物的分子结构采用高分辨率的核磁共振氢谱与红外光谱确认.P1 的核磁氢谱除了有苄的特征峰外,还有位于 δ = 8.1 的苯并噻唑的特征峰,而位于 δ = 7.20,6.50 和 3.25 的峰归属于侧链上的 *N,N*-二丁基苯胺基团;P2 的核磁氢谱除了有苄的特征峰外,也存在位于 δ = 7.21,6.51 和 3.25 的 *N,N*-二丁基苯胺的特征峰.此外,P1 和 P2 的红外光谱中出现 ν = 2202 cm⁻¹ 的峰,此峰属于侧链上炔键的伸缩振动峰^[6].所有表征结果均说明交叉共轭聚合物 P1 和 P2 被合成.

Table 1 Molecular weights of the copolymers and their composition determined by elemental analysis							
Copolymers	<i>M_n</i> (× 10 ³)	PDI	C content in the copolymers (%)	N content in the copolymers (%)	S content in the copolymers (%)	The feed ratios of D/F/B ^a	D/F/B in the copolymer ^b
P1	12.5	2.30	84.5	4.05	2.3	25/50/25	24.2/51.1/23.9
P2	39.2	2.63	87.05	3.14	—	50/50/0	48.5/51.6/0

^a D,B,F stand for the Donors,benzothiadiazole and fluorene units;^b Molar ratio of D/F/B in the copolymers calculated from C,N and S element contents in the copolymers

2.2 紫外-可见吸收光谱和荧光光谱

图 2 为 P1 和 P2 在二氯甲烷中的紫外-可见吸收光谱和荧光光谱,所有谱线均经过归一化处理.P1 的吸收光谱包括有两个明显的吸收峰,位

于 342 nm 和 411 nm 附近,分别对应于共轭聚合物主链的 π-π* 吸收和 ICT 的吸收峰^[8,13].而 P2 的 π-π* 吸收峰位于 362 nm 附近,较 P1 红移了 20 nm,说明 P2 的有效共轭长度大于 P1;同时 P2 的

ICT 峰也在 410 nm 附近以肩峰的形式出现,表明 P2 中 D- π -D 结构也会产生一定的 ICT 效应^[13].与 P2 相比,由于含有苯并噻唑和 *N,N*-二丁基苯胺, P1 中具有强的推拉电子效应,因此 P1 的 ICT 峰比 P2 明显.

以往的研究表明,含有 D-A 共轭聚合物的量子效率低于相应的不含 D-A 结构的体系;另外,由于 ICT 作用,具有强推拉电子效应的共轭聚合物的荧光峰半峰宽通常比较宽,但同时荧光强度

也比较弱^[9]. P1 在 400 ~ 600 nm 出现了一个宽的发射峰,半峰宽为 110 nm,最大发射波长位于 501 nm,相对于 P2 的最大发射波长 471 nm 红移了 30 nm,同时 P1 的量子效率为 1.53% 远远低于 P2 的 20.3%,如表 2 所示.此外, P1 的 Stokes 位移为 90 nm,大于 P2 的 58 nm,表明聚合物 P1 存在强的 ICT 作用, P1 激发态的极性大于 P2 激发态,因此溶剂对 P1 激发态的稳定化作用大于 P2,致使 P1 荧光强度较弱^[5,10].

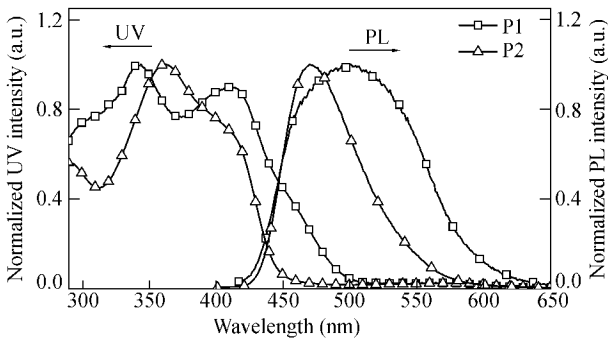


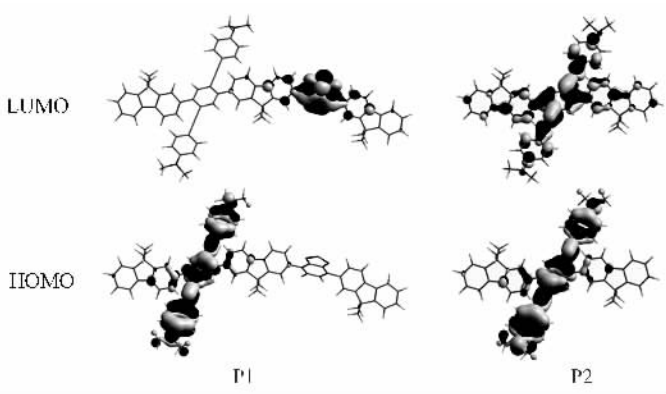
Fig. 2 UV-Vis absorption and photoluminescence (PL) spectra of P1 and P2 in dichloromethane

Table 2 Optical properties of P1 and P2 in solution ^a					
Polymers	UV (nm)	PL (nm)	Stokes shift ^c (nm)	FWHM ^d (nm)	$\Phi_{\text{pl}}^{\text{e}}$ (%)
P1	342 411	501	90	110	1.53
P2	362 (412) ^b	470	58	65	20.3

^a UV-Vis absorption and PL Spectra were measured in dichloromethane (5×10^{-6} mol/L), the excitation wavelength corresponded to the absorption maximum; ^b Data in the parentheses is the wavelength of shoulder; ^c Stokes shift = PL(nm) - UV(nm); ^d Full width at half-maximum of the PL spectra; ^e The Φ_{f} values of polymers in solutions were measured using the quinine sulfate solution (*ca.* 1.0×10^{-5} mol/L) in 0.10 mol/L H_2SO_4 (Φ_{f}) = 55% as a standard.

2.3 聚合物模型分子的电子结构

为了获得更多电荷转移聚合物的电子结构信息,采用量化计算对聚合物的电子结构进行了初步的探索.为了减小计算量,采用聚合物的重复单元作为模型分子,利用 AM1 计算方法优化模型分子的几何结构,得到其前线轨道的分布.从图 3 可以看出, P1 的前线轨道在空间上得到了很好的分离, LUMO 定域在苯并噻唑上,而 HOMO 定域在电子给体上;而 P2 的 LUMO 离域在整个分子体系中,而 HOMO 绝大部分定域在电子给体上.量化计算的结果说明, P1 中 *N,N*-二丁基苯胺易向苯并噻唑发生电荷转移, P1 中 ICT 效应强于 P2^[5,6].



3 The highest occupied molecular orbital (HOMO) and the lowest unoccupied molecular orbital (LUMO) for the optimized geometry of P1 and P2's model compounds calculated using AM1 method

为了研究电子给-受体对聚合物能级的影响,利用 DFT-B3LYP 方法在 6-31G 基组水平上对已优化模型分子的 HOMO/LUMO 的能量进行了计算.从表 3 可以看出,理论计算结果接近实际测量值;由于 HOMO 基本上定域在电子给体上,因此 P1 和 P2 的 HOMO 值相差不大,但 P1 的 LUMO 值要小于 P2,这表明强电子受体苯并噻唑的引入能够有效降低 P1 的 LUMO 能级,这导致了 P1 能隙的减小.

Table 3 The calculated and experimental energy levels of P1 and P2

Methods	P1 (eV)			P2 (eV)		
	HOMO	LUMO	E_g	HOMO	LUMO	E_g
B3LYP/6-31G	-4.74	-2.39	2.35	-4.72	-1.36	3.36
Experimental	-4.87a	-2.47a	2.40b	-4.86a	-2.09a	2.77b

^a The HOMO was calculated from the onset oxidation potentials of the cyclic voltammogram, $E^{\text{HOMO}} = [-(E^{\text{onset}}_{\text{ox}} - 0.45) - 4.8] \text{ eV}$, $E^{\text{LUMO}} = E^{\text{HOMO}} + E^{\text{opt}}_{\text{g}} [18,28]$; ^b The optical band gaps ($E^{\text{opt}}_{\text{g}}$) were determined from the UV-Vis absorption spectrum in film state.

2.4 溶剂极性对光学性质的影响

含有强推拉电子效应的共轭体系内由于具有

强的 ICT 作用,荧光表现出较大的溶剂化显色效应(solvatochromic effect)^[5,6].图 4 是 P1 和 P2 ($5.0 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$)在不同溶剂中的紫外可见吸收光谱和荧光光谱.如图中所示,P1 与 P2 的吸收光谱随着溶剂极性的增加而变化较小,但是荧光光谱易受溶剂极性的影响.随着溶剂极性的增加,P2 的荧光最大峰不断红移,同时荧光强度不断减弱.而 P1 的荧光光谱随溶剂极性的增加变化更加剧烈,荧光强度减弱趋势也更加明显.P1 和 P2 在甲苯、二氯甲烷、*N*-甲基吡咯烷酮(NMP)的 Stokes 位移分别为 36、90、88 nm 和 32、58、93 nm,P1 和 P2 在极性溶剂中的 Stokes 位移远远大于非极性溶剂的位移,这表明极性溶剂对电荷转移激发态有显著的稳定化作用.由于 P1 和 P2 都存在一定程度的 ICT 作用,聚合物激发态的极性大于基态,极性溶剂对聚合物激发态的稳定化作用明显,因此溶剂极性增加会导致荧光谱发生红移且荧光强度减弱^[5,6].此外,P1 具有强的推拉电子效应,ICT 作用强于 P2,因此 P1 的荧光光谱随溶剂极性变化的趋势表现得更加明显.

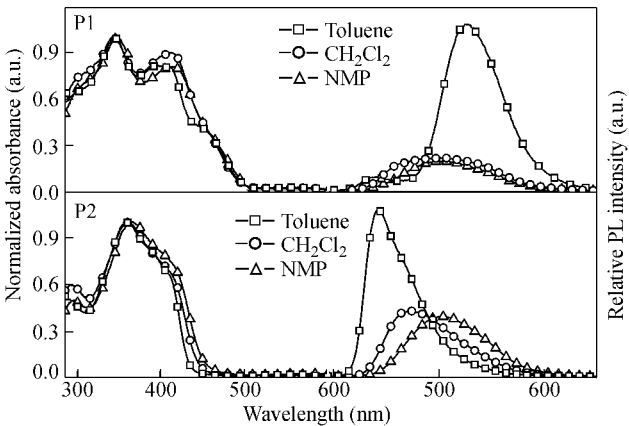


Fig. 4 UV-Vis absorption and PL spectra of P1 and P2 in different solvents
The concentration was fixed at $5.0 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$ (with respect to the repeat units)

2.5 聚合物对 Cu^{2+} 的光学响应

交叉共轭结构一方面能使位于侧链的电子给体与主链的电子受体保持共轭,产生有效的 ICT 作用;另一方面,*N,N*-二丁基苯胺位于侧链的末端,在空间上有利于离子与其结合,从而提高检测的灵敏度^[13].图 5 是 P1 对不同浓度的 Cu^{2+} 的光学响应曲线.随着 Cu^{2+} 浓度的增加,荧光光谱的发射峰发生红移,在 539 nm 附近出现了苯并噻唑单元的发射峰^[29],同时荧光强度也随着 Cu^{2+} 的浓度的增加而不断增强.图 5(a)中,随着 Cu^{2+} 的浓度的增加,ICT 的峰强不断的减弱,同时在 450 nm

附近出现了苯并噻唑的吸收峰,这与荧光光谱结果相符.发生荧光增强的原因可能是由于 Cu^{2+} 的结合,*N,N*-二丁基苯胺中的氮原子由电子给体转变成弱的电子受体^[13,16],改变了聚合物的电子结构,ICT 作用减弱.在光激发状态下,能量能够有效的传递到窄带隙单元苯并噻唑中^[13,29],因而在 539 nm 处发射出绿光.图 6 为荧光积分面积随离子浓度的变化曲线,如图所示,P1 对 Zn^{2+} 和 H^{+} 也表现出与 Cu^{2+} 类似的荧光增强响应性能,但灵敏度要弱于 Cu^{2+} .

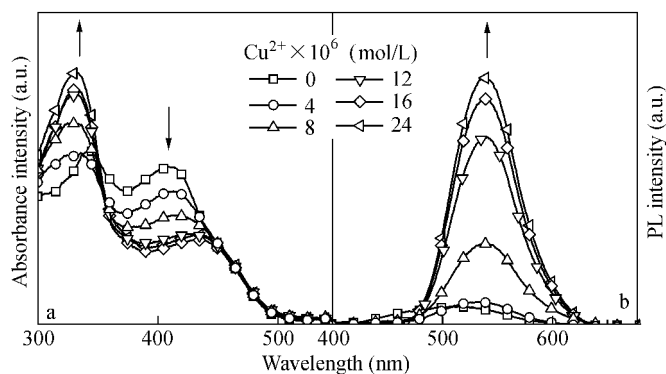


Fig. 5 Variation of UV-Vis absorption (a) and PL (b) spectra of P1 (5×10^{-6} mol/L) in dichloromethane upon titration with of Cu^{2+} $\lambda_{\text{ex}} = 357$ nm ; The arrows indicate the changes upon complexation.

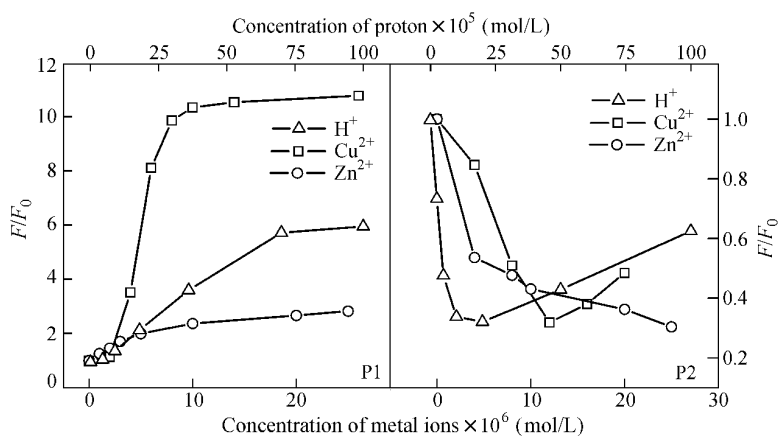


Fig. 6 Variation of fluorescence enhancement of P1 and P2 in dichloromethane upon addition of cations

F_0 is the integration emission intensity before titration ; F is the integration emission intensity after titration with cations

图 7 为 P2 的紫外-可见吸收与荧光光谱随着 Cu^{2+} 加入的变化曲线. 随着 Cu^{2+} 的不断加入, π - π^* 紫外吸收峰也从 362 nm 蓝移至 332 nm, 这可能是氮原子与 Cu^{2+} 络合之后, 由于相邻侧链配位基团间静电斥力的作用, 聚合物主链发生一定的扭曲, 导致聚合物主链共平面性减小. 在荧光光谱

中, 当加入少量的 Cu^{2+} 时, P2 的发射峰由 470 nm 红移至 512 nm, 当足量的 Cu^{2+} 加入后, 发射峰蓝移至 435 nm, 同时荧光强度发生一定程度的减弱. 原因可能是, 由于交叉共轭聚合物 P2 在侧链两端都含有 N, N -二苡苯胺单元, Cu^{2+} 浓度小时, 聚合物重复单元侧链一端的氮原子由电子给

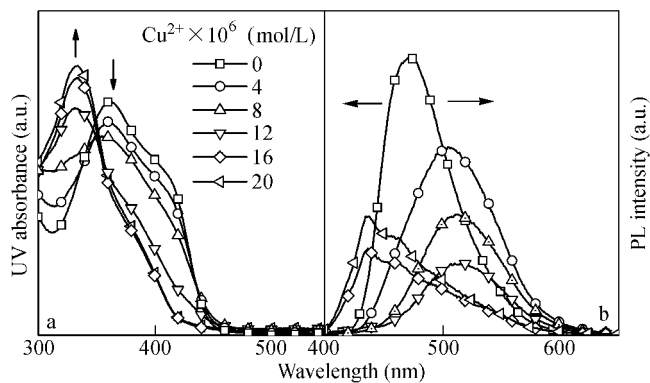


Fig. 7 Variation of UV-Vis absorption (a) and PL (b) spectra of P2 (5×10^{-6} mol/L) in dichloromethane upon titration with of Cu^{2+} $\lambda_{\text{ex}} = 349$ nm ; The arrows indicate the changes upon complexation.

体转变成弱的电子受体,形成 $P2 :Cu^{2+}$ 复合物,聚合物部分重复单元的电子结构由最初的 D- π -D 演变为 D- π -A 结构,导致能隙减小,荧光发射波长红移.而当 Cu^{2+} 的浓度进一步增大,形成 $P2 :2Cu^{2+}$ 复合物时, $P2$ 重复单元侧链两端的氮原子都转变成弱的电子受体,形成 A- π -A 结构导致能隙增大,荧光发射波长蓝移^[13],这与 $P2$ 紫外最大吸收峰的蓝移现象也相符合.从荧光积分面积随离子浓度的变化曲线(见图 6)可以看出, $P2$ 对于 Zn^{2+} 与 H^+ 离子也产生与 Cu^{2+} 类似的光谱响应;但是,离子的加入导致了 $P2$ 荧光强度的猝灭, $P2$ 不具有荧光增强作用.

本文通过 Suzuki 反应合成了交叉共轭苋苯类聚合物 $P1$ 和 $P2$,研究了其化学结构与光物理性质的关系;同时也研究了聚合物对 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 和

H^+ 的光学传感性能.实验结果表明,在交叉共轭结构的侧链引入电子给体,在苋苯结构主链引入电子受体,可以有效的调控共轭聚合物的光学性能.由于电子结构差异而导致分子内电荷转移作用强弱不同, $P1$ 和 $P2$ 表现出不同的传感性能.其中 D-A 型交叉共轭聚合物 $P1$ 与金属离子结合之后减弱了 ICT 作用,产生了荧光增强的现象,实验结果表明这种 D-A 型交叉共轭聚合物是一类潜在的具有荧光增强性能的化学传感材料.

致谢 感谢复旦大学汪联辉教授在文章结构和内容上提出的宝贵意见.感谢朱瑞、陈清泉、何其远、鲁家豹、覃春杨、赵宝敏、宇文力辉和候小雅等在材料合成及仪器表征上的帮助.

REFERENCES

1 Burroughes J H,Bradley D D C,Brown A R,Marks R N,Mackay K,Friend R H,Burns P L,Holmes A B. Nature,1990,347 539 ~ 541

2 Yuan Xiangdong(袁翔东),Wen Guian(温贵安),Qi Xiaoying(戚筱瑛),Tang Duofeng(汤多峰),Peng Bo(彭波),Wang Lianhui(汪联辉),Wei Wei(韦玮),Huang Wei(黄维). Acta Polymerica Sinica(高分子学报),2006,(8) 1029 ~ 1032

3 Si Sanmin(司三民),Xie Linghai(解令海),Wei Wei(韦玮),Peng Bo(彭波),Huang Wei(黄维). Acta Polymerica Sinica(高分子学报),2007,(2) 148 ~ 152

4 Van Mullekom H A M,Vekemans J,Havinga E E,Meijer E W. Materials Science & Engineering R-Reports,2001,32 1 ~ 40

5 Yasuda T,Imase T,Yamamoto T. Macromolecules,2005,38 7378 ~ 7385

6 Yasuda T,Imase T,Nakamura Y,Yamamoto T. Macromolecules,2005,38 4687 ~ 4697

7 Thompson B C,Kim Y G,McCarley T D,Reynolds J R. J Am Chem Soc,2006,128 12714 ~ 12725

8 Zhu Y,Champion R D,Jenekhe S A. Macromolecules,2006,39 8712 ~ 8719

9 Zhu Y,Gibbons K M,Kulkarni A P,Jenekhe S A. Macromolecules,2007,40 804 ~ 813

10 Yasuda T,Yamamoto T. Macromolecules,2003,36 7513 ~ 7519

11 Marsden J A,Miller J J,Shirtcliff L D,Haley M M. J Am Chem Soc,2005,127 2464 ~ 2476

12 Spitler E L,Shirtcliff L D,Haley M M. J Org Chem,2007,72 86 ~ 96

13 Huang F,Tian Y Q,Chen C Y,Cheng Y J,Young A C,Jen A K Y. J Phys Chem C,2007,111 10673 ~ 10681

14 Li H R,Valiyaveetil S. Macromolecules,2007,40 6057 ~ 6066

15 Diez-Barra E,Garcia-Martinez J C,Rodriguez-Lopez J. J Org Chem,2003,68 832 ~ 838

16 Wilson J N,Bunz U H F. J Am Chem Soc,2005,127 4124 ~ 4125

17 Zuccherro A J,Wilson J N,Bunz U H F. J Am Chem Soc,2006,128 11872 ~ 11881

18 Wang H Y,Feng J C,Wen G A,Jiang H J,Wan J H,Zhu R,Wang C M,Wei W,Huang W. N J Chem,2006,30 667 ~ 670

19 Wang H Y,Wan J H,Jiang H J,Wen G A,Feng J C,Zhang Z J,Peng B,Huang W,Wei W. J Polym Sci Part A Polym Chem,2007,45 1066 ~ 1073

20 Thomas S W,Joly G D,Swager T M. Chem Rev,2007,107 1339 ~ 1386

21 Bricks J L,Kovalchuk A,Trieflinger C,Nofz M,Buschel M,Tolmachev A I,Daub J,Rurack K. J Am Chem Soc,2005,127 13522 ~ 13529

22 Yoon S,Miller E W,He Q,Do P H,Chang C J. Angew Chem Int Edit,2007,46 6658 ~ 6661

23 Nolan E M,Lippard S J. J Am Chem Soc,2007,129 5910 ~ 5918

24 Tong H,Wang L X,Jing X B,Wang F S. Macromolecules,2003,36 2584 ~ 2586

25 Fan L J,Zhang Y,Jones W E. Macromolecules,2005,38 2844 ~ 2849

26 Fan L J,Jones W E. J Am Chem Soc,2006,128 6784 ~ 6785

27 Xing C F,Yu M H,Wang S,Shi Z Q,Li Y H,Zhu D B. Macromol Rapid Commun,2007,28 241 ~ 245

28 Ma Z,Lu S,Fan Q L,Qing C Y,Wang Y Y,Wang P,Huang W. Polymer,2006,47 7382 ~ 7390

29 Huang F,Hou L T,Wu H B,Wang X H,Shen H L,Cao W,Yang W,Cao Y. J Am Chem Soc,2004,126 9845 ~ 9853

CROSS-CONJUGATED COPOLYMER WITH DONOR-ACCEPTOR STRUCTURE —SYNTHESIS, CHARACTERIZATION, AND ION SENSING PROPERTIES

LIN Jianming¹, WAN Junhua², WANG Hongyu¹, LIU Feng¹, PENG Bo¹, WEI Wei¹

⁽¹⁾ School of Information Science and Engineering, State Key Laboratory for Advanced Photonic Materials & Devices, Fudan University, Shanghai 200433)

⁽²⁾ Key Laboratory of Organosilicon Chemistry and Material Technology of Ministry of Education, Hangzhou Normal University, Hangzhou 310012)

Abstract A novel fluorene-phenylene (FP) based cross-conjugated copolymer with donor-acceptor (D-A) architecture was synthesized by palladium-catalyzed Suzuki coupling reaction. In sample P1, the dibutylamino was introduced into the side chain, used as electron donor and ion receptor; the 2,1,3-benzothiadiazole was incorporated into the backbone and served as electron acceptor. For comparison, sample P2 without 2,1,3-benzothiadiazole moieties was also prepared. The chemical structure of P1 and P2 was confirmed by ¹H-NMR, IR, elemental analysis and GPC. Cyclic voltammetry (CV) was used to assess the electrochemical behavior of the polymers. The HOMO levels of the P1 and P2 estimated from CV were -4.87 eV and -4.86 eV, respectively; the LUMO levels of P1 and P2 were -2.47 eV and -2.09 eV, respectively, that were consistent with the energy levels calculated by B3LYP/6-31G method. The results indicated that the manipulation of the energy levels of the HOMO and LUMO can also be achieved by the incorporation of donor-acceptor (D-A) moieties within cross-conjugated polymer systems. The presence of strong intramolecular charge transfer (ICT) in P1 was supported by the frontier orbital distribution calculated by AM1 method. Due to the ICT interactions, both the fluorescence emission of P1 and P2 exhibited strong solvatochromic effect, the fluorescence intensity of P1 decreased greatly with the increase of the solvent's polarity. The optical sensing properties of P1 and P2 in dichloromethane were investigated upon addition with Cu²⁺, Zn²⁺ and H⁺, respectively. P1 and P2 exhibited completely dissimilar optical response to cation, which can be ascribed to much stronger ICT effect in P1. Interestingly, by adding Cu²⁺, Zn²⁺ or H⁺ into P1 solution, the fluorescence intensity was amplified, which was described as a "turn-on" effect. The dramatic result was attributed to a strong modulation of ICT interactions by complexation with cation. However, upon coordination with a small amount of Cu²⁺, the emission of P2 (470 nm) was quenched and red-shifted to 512 nm; when the concentration of Cu²⁺ was increased, the emission of P2 was blue-shifted to 435 nm. These preliminary results showed that the FP based cross-conjugated polymers with D-A structure can be served as potential sensory materials with "turn-on" property.

Keywords Cross-conjugated polymer, Donor-acceptor structure, Intramolecular charge transfer, Ion sensing, Amplified fluorescence, Turn-on