

文章编号: 1000-7032(2014)12-1487-08

## 9,9-二-(3-丙基酰胺-2-甲基丙磺酸) 芴共聚物的合成及荧光发光性能

姚 尧, 高 山, 徐延明, 范小兴, 李 坚\*, 任 强, 汪称意

(常州大学 材料科学与工程学院, 江苏 常州 213164)

**摘要:** 利用迈克尔加成反应合成了2,7-二溴-9,9-二-(3-丙基酰胺-2-甲基丙磺酸)芴(FSO<sub>3</sub>H),并通过 Suzuki 偶合反应制备了9,9-二-(3-丙基酰胺-2-甲基丙磺酸)芴-9,9-二己基芴共聚物(PF6SO<sub>3</sub>H)和9,9-二-(3-丙基酰胺-2-甲基丙磺酸)芴-4,4'-联苯共聚物(PFDBSO<sub>3</sub>H)。通过核磁共振氢谱(<sup>1</sup>H NMR)、凝胶渗透色谱(GPC)、紫外-可见吸收光谱对聚合物的结构进行了表征,利用荧光发射光谱对聚合物在各种条件下的荧光发光性能进行了研究。结果表明,上述两种磺酸型聚芴已被成功合成,这些聚合物具有较高的分子量并能够很好地溶于甲醇和水/醇混合溶剂中。荧光发光光谱研究表明:溶剂的极性、溶液的浓度和 pH 值、溶液中的金属离子都对磺酸型聚芴的发光性能有很大的影响。荧光发射光谱随着溶剂极性的增加逐渐红移。荧光强度随着溶液浓度的增加先增加后降低。当溶液 pH 从 1 增加到 7.5 时,荧光强度逐渐增加;当 pH 从 7.5 增加到 12.5 时,荧光强度降低直至猝灭。离子猝灭剂 Mv<sup>+</sup>、Ag<sup>+</sup>、K<sup>+</sup>、Na<sup>+</sup> 和 Li<sup>+</sup> 等对两种聚合物具有明显的猝灭效应,且对 PF6SO<sub>3</sub>H 的猝灭效应比对 PFDBSO<sub>3</sub>H 更强,这与磺酸型聚芴分子的刚性及离子的相互作用有关。

**关键词:** 磺酸型聚芴; 荧光光谱; 荧光猝灭; 离子荧光探针

中图分类号: O641.4; O631.3

文献标识码: A

DOI: 10.3788/fjxb20143512.1487

## Synthesis and Photoluminescence of Sulfonated Polyfluorenes Containing 9,9-bis(3-propylamide-2-methylpropane sulfonic acid) Fluorene

YAO Yao, GAO Shan, XU Yan-ming, FAN Xiao-xing, LI Jian\*, REN Qiang, WANG Chen-yi

(School of Materials Science and Engineering, Changzhou University, Changzhou 213164, China)

\* Corresponding Author, E-mail: lijian@cczu.edu.cn

**Abstract:** 2,7-dibromo-9,9-bis(3-propylamide-2-methylpropane sulfonic acid) fluorene (FSO<sub>3</sub>H) was synthesized by Michael addition reaction. Then, sulfonated polyfluorenes, poly[9,9-bis(3-propylamide-2-methylpropane sulfonic acid) fluorene]-*alt*-poly(9,9-dihexyl-fluorene) (PF6SO<sub>3</sub>H) and poly[9,9-bis(3-propylamide-2-methylpropane sulfonic acid) fluorene]-*alt*-poly(4,4'-diphenyl) (PFDBSO<sub>3</sub>H) were synthesized by Suzuki Coupling. The structure and properties of sulfonated polyfluorenes were investigated by <sup>1</sup>H NMR, gel permeation chromatography (GPC) and UV-visible absorption spectroscopy. Photoluminescence performances of polyfluorenes under various conditions were studied. The results show that these copolymers have high molecular weights and can dissolve in methanol and water/methanol mixture. The photoluminescent wavelengths of the sulfonated polyfluorenes are red shifted with the increasing of polarity of the solvents. The fluorescence intensity of the polyfluorenes increases with the increasing of the polyfluorenes concentration under low concentration. Under high concentration, the quenching effect can be observed. A gradually increasing trend of fluorescence intensity is found when pH varied from 1 to 7.5, and a reduction in fluores-

cence intensity even completely quenching is observed when the pH changed from 7.5 to 12.5. Ions, such as  $Mv^+$ ,  $Ag^+$ ,  $K^+$ ,  $Na^+$  and  $Li^+$  have quenching effects on the fluorescence of polyfluorenes. The quenching effect of metal ions on PF6SO<sub>3</sub>H shows much stronger than on PFDBSO<sub>3</sub>H because of the more rigid backbone of PF6SO<sub>3</sub>H and the interaction between the polymer and the ions.

**Key words:** sulfonated polyfluorenes; fluorescence spectrum; fluorescence quenching; ion microprobe

## 1 引 言

水/醇溶性共轭聚合物已经引起了人们越来越广泛的关注,其独特的离子结构为此类聚合物提供了许多新的应用机会<sup>[1]</sup>。例如,水/醇溶性共轭聚合物能够作为活性层用于 LEDs 器件制作<sup>[2]</sup>和在生化传感器等器件制造中使用环保型溶剂<sup>[3-4]</sup>。水/醇溶性共轭聚合物具备独特  $\pi$ - $\pi^*$  共轭电子结构、分子导线效应和显著的信号放大作用<sup>[5]</sup>,同时又具有良好水溶性以及较强的静电行为,可以在外部环境刺激很小的情况下对其光学性能产生很大的改变,因而在高灵敏的生化传感器领域具有重要的优势与应用潜力<sup>[6-7]</sup>。

聚芴及其衍生物由于含有刚性的平面内联苯单元,因此具有较高的热稳定性和化学稳定性,在固态时具有较高的荧光量子产率(0.6~0.8),是一种非常有前景的发光材料。带有磺酸基团的聚芴不但具备以上特点,还具有以下显著的优点:聚芴骨架具备亲油性,磺酸基团兼具亲水性;结构中所含的离子具有较强的静电行为,可以吸附相反电荷的离子,进一步提高荧光猝灭过程。这些性能在生物或化学传感器、非线性光学及太阳能电池等领域有着重要的应用。第一次关于共轭聚电解质的超猝灭或者放大猝灭的报道是关于甲基紫分子猝灭聚对苯乙炔 PPV<sup>[6]</sup>,并对金属离子、糖类、蛋白质和 DNA 的检测进行了研究。将磺酸型聚芴开发作为荧光探针及在环境检测方面具有重要的应用价值和广阔的发展前景。2005 年,曹镛<sup>[8]</sup>课题组将合成的磺酸型阴离子聚芴应用于高度敏感的生物传感器中,利用其荧光猝灭效应高效简易地检测 DNA、PFS 等。2004 年, Burrows 等<sup>[9]</sup>报道合成了侧链末端含有磺酸盐的阴离子型聚芴,他们是在 9 芴酮上接上两个苯酚后与磺酸酯反应生成含有磺酸盐的单体,再通过 Suzuki 反应制备芴苯结构的磺酸型聚合物。2005 年,曹镛<sup>[8]</sup>课题组利用 1,4-丁烷磺内酯与二溴芴在强

碱条件下制备了磺酸盐型功能性单体,再经 Suzuki 反应制备了磺酸盐型芴苯共聚物,之后还报道了磺酸型芴三氟甲基三苯胺聚合物的合成<sup>[10]</sup>。

本文通过迈克尔加成方法直接合成了 2,7-二溴-9,9-二-(3-丙基酰胺-2-甲基丙磺酸)芴,再通过 Suzuki 偶合反应成功制备了两种新的磺酸型聚芴,这是一种新的合成磺酸型聚芴的方法。通过紫外-可见吸收和荧光光谱对磺酸型聚芴的光学性质进行了研究,并探讨了不同溶剂、离子、pH 值、浓度等条件对不同结构磺酸型聚芴的荧光发光性质的影响。

## 2 实 验

### 2.1 试剂与仪器

2-丙烯酰胺-2-甲基丙磺酸、四丁基溴化铵、氢氧化钾、二甲基亚砷、盐酸、乙醇、乙酸乙酯、三乙胺、25% 四乙基氢氧化铵、甲苯、醋酸钡、溴代苯、苯磺酸均为市售分析纯。2,7-二溴芴、2,7-双(4,4,5,5,-四甲基-1,3,2-二氧杂硼烷-二基)-9,9-二己基芴、4,4'-双(4,4,5,5,-四甲基-1,3,2-二氧杂硼烷-二基)-1,1'-联苯:实验室自制。

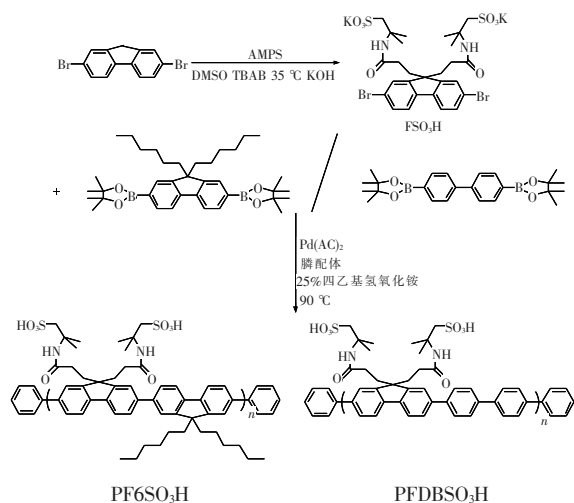
实验中使用的测试仪器主要有 Bruker DMX-400 MHz 核磁共振谱仪、UV-2450 型紫外-可见分光光度计、PerkinElmer LS-45 型荧光分光光度计和 WATERS 凝胶渗透色谱仪。

### 2.2 PF6SO<sub>3</sub>H 和 PFDBSO<sub>3</sub>H 的合成

PF6SO<sub>3</sub>H 和 PFDBSO<sub>3</sub>H 的合成路线如图 1 所示。

#### 2.2.1 FSO<sub>3</sub>H 的合成

在装有温度计、磁力搅拌子的 250 mL 四口烧瓶中,加入 12.96 g (40 mmol) 2,7-二溴芴(F6)、0.516 g (1.6 mmol) 四丁基溴化铵(TBAB)和 25 mL 二甲基亚砷(DMSO),在氮气氛围下缓慢注入 20 mL 质量分数为 50% 的氢氧化钾溶液,加热至 30~40 °C 反应 1 h,再缓慢滴加溶于 40 mL DMSO 的 18.23 g (0.088 mol) 2-丙烯酰胺-2-甲基丙磺酸(AMPS)。

图 1 PF6SO<sub>3</sub>H 与 PFDBSO<sub>3</sub>H 的合成路线Fig. 1 Synthetic route of PF6SO<sub>3</sub>H and PFDBSO<sub>3</sub>H

滴加结束后,在 30 ~ 40 °C 条件下反应 5 h,然后用盐酸中和除去溶剂。所得产物用乙醇溶解,乙酸乙酯沉淀,过滤,在真空烘箱中 70 °C 干燥,得到白色粉末,产率为 79%。

### 2.2.2 PF6SO<sub>3</sub>H 的合成

在装有温度计、磁力搅拌子的 100 mL 的三口烧瓶中,加入 0.177 3 g (0.3 mmol) 的 2,7-双(4,4,5,5,-四甲基-1,3,2-二氧杂硼烷-二基)-9,9-二己基芴、0.234 6 g (0.3 mmol) 的 2,7-二溴-9,9-二(3-丙基酰胺-2-甲基丙磺酸)芴、0.002 g (0.009 mmol) 的醋酸钯 Pd(OAc)<sub>2</sub>、0.001 5 g (0.1 mmol) 三乙烯二铵(DABCO)、4 mL 质量分数为 25% 的四乙基氢氧化铵和 2.5 mL DMSO 与 2.5 mL 甲苯的混合溶剂。将其混合均匀,在氮气氛围下 85 °C 反应 6 h。再加入 0.030 6 g (0.25 mmol) 苯硼酸反应 2 h,添加 0.039 g (0.25 mmol) 溴代苯反应 2 h。旋转蒸发除去甲苯和水,乙酸乙酯沉淀数次,在 80 °C 真空烘箱中干燥 24 h,得到产物 PF6SO<sub>3</sub>H,产率为 50.8%。

同理制备聚合物 PFDBSO<sub>3</sub>H。将上述反应中的单体 2,7-双(4,4,5,5,-四甲基-1,3,2-二氧杂硼烷-二基)-9,9-二己基芴换成 4,4'-双(4,4,5,5,-四甲基-1,3,2-二氧杂硼烷-二基)-1,1'-联苯,得到产物 PFDBSO<sub>3</sub>H,产率为 48.3%。

## 3 结果与讨论

### 3.1 PF6SO<sub>3</sub>H 和 PFDBSO<sub>3</sub>H 的结构表征

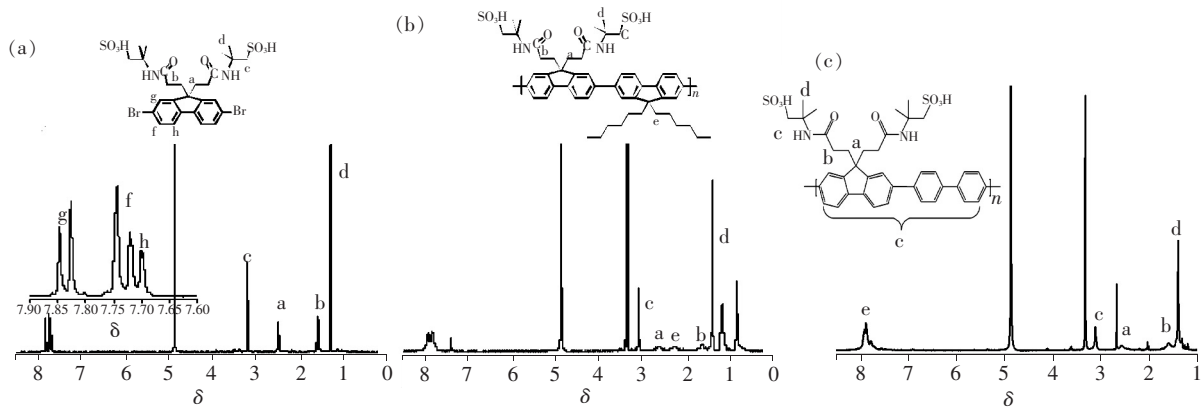
利用迈克尔加成方法合成 2,7-二溴-9,9-二-

(3-丙基酰胺-2-甲基丙磺酸)芴后,通过 Suzuki 偶合反应制备磺酸型聚芴(PF6SO<sub>3</sub>H、PFDBSO<sub>3</sub>H)。在合成过程中发现反应溶剂对聚合反应影响很大,在用甲苯作为反应溶剂的条件下,聚合物分子量较低。分析认为这是由于单体 2,7-二溴-9,9-二-(3-丙基酰胺-2-甲基丙磺酸)芴不溶于甲苯影响了聚合反应的进行,因此选择了甲苯与 DMSO 作为反应的混合溶剂。通过凝胶渗透色谱测得 PF6SO<sub>3</sub>H 的数均分子量为 50 000,PFDBSO<sub>3</sub>H 的数均分子量为 20 000。

图 2(a) 为单体 FSO<sub>3</sub>H 的核磁谱图,溶剂为重水。 $\delta = 7.75 \sim 7.62$  的峰为单体芴中苯环上的质子氢, $\delta = 2.39$  的峰对应于与芴 9 号 C 相连的侧链上亚甲基的质子氢, $\delta = 3.12$  为与磺酸基团相连的亚甲基质子氢, $\delta = 1.2$  的峰对应于侧链上甲基的质子氢,与羰基相连的亚甲基上质子氢对应的化学位移为  $\delta = 1.51$ 。图中质子峰积分面积比  $S_b : S_a : S_c = 1 : 2.13 : 1.98$ ,与理论比  $S_b : S_a : S_c = 1 : 2 : 2$  接近,可知成功制备了 FSO<sub>3</sub>H。

图 2(b) 为聚合物 PF6SO<sub>3</sub>H 的核磁氢谱图,溶剂为甲醇。 $\delta = 7.95 \sim 7.45$  为聚合物主链结构单元中芴苯环上的质子峰, $\delta = 2.26$  的峰对应于聚合物中与芴 9 号 C 相连亚甲基的质子氢, $\delta = 1.40$  为磺酸侧链上甲基上质子氢, $\delta = 1.62$  为磺酸侧链上羰基相连的亚甲基的质子氢, $\delta = 2.62$  为磺酸侧链上与芴 9 号 C 相连的亚甲基上质子氢, $\delta = 3.10$  为与磺酸相连的亚甲基上质子氢。聚合物中质子峰面积比  $S_{\text{苯环}} : S_a : S_c : S_e = 3.14 : 1 : 1 : 0.99$ ,与理论比  $S_{\text{苯环}} : S_a : S_c : S_e = 3 : 1 : 1 : 1$  接近,证明成功制备了磺酸型聚芴 PF6SO<sub>3</sub>H。由图可知,聚合物中磺酸侧链上质子氢较单体 FSO<sub>3</sub>H 往低场移动。这是因为聚合物主链结构的非平面扭转产生的屏蔽效应,使得磺酸侧链上的质子氢向低场移动。

图 2(c) 为聚合物 PFDBSO<sub>3</sub>H 的核磁氢谱图,溶剂为甲醇。 $\delta = 7.92 \sim 7.77$  为聚合物主链结构单元中苯环上的质子峰, $\delta = 1.39$  为磺酸侧链上甲基上质子氢, $\delta = 1.59$  为磺酸侧链上羰基相连的亚甲基的质子氢, $\delta = 2.58$  为磺酸侧链上与芴 9 号 C 相连的亚甲基上质子氢, $\delta = 3.12$  为与磺酸相连的亚甲基上质子氢。聚合物中 a 处的质子氢与 e 中苯环上的质子氢个数比  $S_a : S_e = 1 : 3.67$ ,与理论比 1 : 3.5 接近,证明成功制备了磺酸型聚芴

图 2 FSO<sub>3</sub>H(a)、PF<sub>6</sub>SO<sub>3</sub>H(b)、PFDBSO<sub>3</sub>H(c)的核磁共振谱图。Fig. 2 <sup>1</sup>H NMR spectra of FSO<sub>3</sub>H(a), PF<sub>6</sub>SO<sub>3</sub>H(b), and PFDBSO<sub>3</sub>H(c), respectively.

PFDBSO<sub>3</sub>H。

磺酸基团具有很强的极性,在极性溶剂中能够很好地溶解。PF<sub>6</sub>SO<sub>3</sub>H、PFDBSO<sub>3</sub>H 溶解性的测试分析结果见表 1。测试结果表明,室温条件下聚合物 PF<sub>6</sub>SO<sub>3</sub>H 不溶于水溶液,但能够较好地溶于甲醇溶液中,溶解度达到了 18 mg/mL。此外,聚合物 PF<sub>6</sub>SO<sub>3</sub>H 在水/醇(体积比 1:1)中的溶解度达到 4 mg/mL。而聚合物 PFDBSO<sub>3</sub>H 在甲醇和水中均具有较好的溶解度。这可能是由于 PFDBSO<sub>3</sub>H 的主链为苄基结构,PFDBSO<sub>3</sub>H 中的

联苯结构两个苯环之间由 C—C 单键组成,具有较好的链柔性,使得该聚合物具有较好的溶解性,相对较低的分子量也有利于 PFDBSO<sub>3</sub>H 的溶解。在常规低极性有机溶剂如甲苯、氯仿中的测试表明,聚合物 PF<sub>6</sub>SO<sub>3</sub>H、PFDBSO<sub>3</sub>H 在这些溶剂中完全不溶。在水/醇溶剂中较高的溶解性而在低极性溶剂中不溶的性质,使它们在制备多层器件如聚合物发光二极管及生物传感器等方面有较好的应用前景。

表 1 PF<sub>6</sub>SO<sub>3</sub>H 和 PFDBSO<sub>3</sub>H 的溶解性Table 1 Solubility of PF<sub>6</sub>SO<sub>3</sub>H and PFDBSO<sub>3</sub>H

Sample	Water/Methanol(1:1)	Water	Methanol	DMF	Chloroform	Toluene
PF <sub>6</sub> SO <sub>3</sub> H	++	-	++	++	-	-
PFDBSO <sub>3</sub> H	++	++	++	++	-	-

++ : soluble; + : slightly soluble; - : insoluble at room temperature.

### 3.2 磺酸型聚苄的光学性能

共轭聚合物中,聚合物的光学性质主要是由主链结构性质来决定。主链结构不同,对紫外吸收和荧光发射也不同,两种聚合物的紫外-可见吸收和荧光发射光谱如图 3 所示。图 3(a)为两种聚合物在甲醇溶剂中的紫外吸收和荧光发射谱图。在溶液中,PFDBSO<sub>3</sub>H 和 PF<sub>6</sub>SO<sub>3</sub>H 的紫外最大吸收波长分别为 334 nm 和 388 nm,荧光发射峰分别为 449 nm 和 431 nm。从图中可知,PF<sub>6</sub>SO<sub>3</sub>H 的紫外吸收波长较 PFDBSO<sub>3</sub>H 发生红移,而荧光发光光谱则表现为蓝移。分析认为 PF<sub>6</sub>SO<sub>3</sub>H 的主链均为苄基结构,PFDBSO<sub>3</sub>H 的主链为苄基结构,由于苄刚性较联苯结构强,PF<sub>6</sub>SO<sub>3</sub>H

的共轭长度大于 PFDBSO<sub>3</sub>H,因此紫外吸收较 PFDBSO<sub>3</sub>H 发生红移。同样,由于 PFDBSO<sub>3</sub>H 中联苯结构的柔软性相对较大,可呈现更多的链构象,能量转移时能量损耗更多,所以 Stokes 作用增强,产生荧光光谱红移现象<sup>[11]</sup>。

薄膜状态下,两种物质的紫外吸收和荧光发光均呈现出与溶液条件下相同的现象,如图 3(b)所示。这也归因于主链结构的差异而导致的变化。从两种物质在甲醇溶液和薄膜状态下的紫外吸收和荧光发光比较可知,薄膜状态与溶液状态相比较,紫外最大吸收波长和荧光发光光谱均发生红移。这归因于在薄膜状态下,分子链的堆积引起分子间的作用增强。

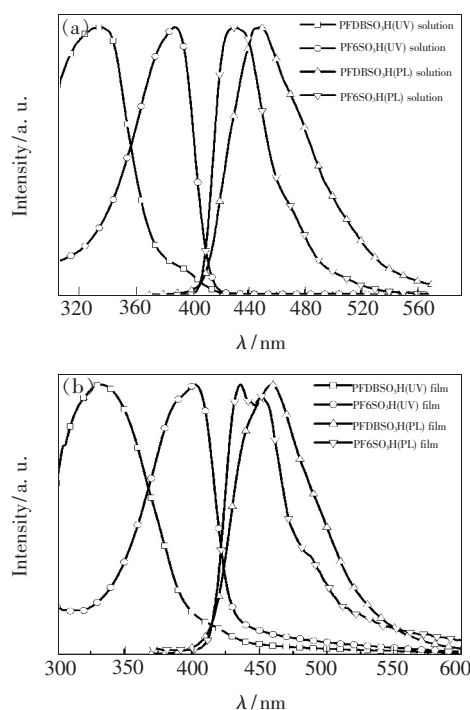


图 3 PFDBSO<sub>3</sub>H 与 PF6SO<sub>3</sub>H 在溶液 (a) 和薄膜 (b) 状态下的紫外吸收和荧光光谱

Fig. 3 UV-Vis absorption spectra and photoluminescence spectra of PFDBSO<sub>3</sub>H and PF6SO<sub>3</sub>H in dilute methanol solution (a) and thin film (b)

### 3.3 磺酸型聚苄的荧光发光性能及其荧光猝灭现象

#### 3.3.1 溶剂极性对荧光发光性能的影响

聚合物在溶剂中的不同溶解性与聚合物结构和溶剂的极性有关,如 PFDBSO<sub>3</sub>H 能够很好地溶于水中,而 PF6SO<sub>3</sub>H 苄中庞大的侧链导致其无法溶于水中。此外,溶剂的极性不同,聚合物聚集程度也不同,这些对聚合物的发光性能会产生显著的影响。图 4 为不同极性溶剂中聚合物的荧光发光光谱,浓度均为 0.01 mg/mL, PFDBSO<sub>3</sub>H 的激发波长为 350 nm, PF6SO<sub>3</sub>H 的激发波长为 380 nm。由图可知,随着溶剂极性的增大 (Methanol < DMF < DMA < DMSO < H<sub>2</sub>O),聚合物的荧光发射波长发生了红移,其中 PF6SO<sub>3</sub>H 红移了 9 nm, PFDBSO<sub>3</sub>H 红移了 15 nm。聚合物受激发时,其电子激发态比基态具有更大的极性。溶剂极性的增大对激发态比对基态产生更大的稳定作用,结果随着溶剂极性的增大,荧光光谱向长波方向移动。其中 PFDBSO<sub>3</sub>H 在水中的红移程度更大,其原因一方面是

受溶剂极性的影响,另一方面是由于 PFDBSO<sub>3</sub>H 主链中苄和联苯结构具有一定的憎水性导致其在水中的溶解有限,在水中聚集现象产生,使得分子链间的作用增强导致红移。

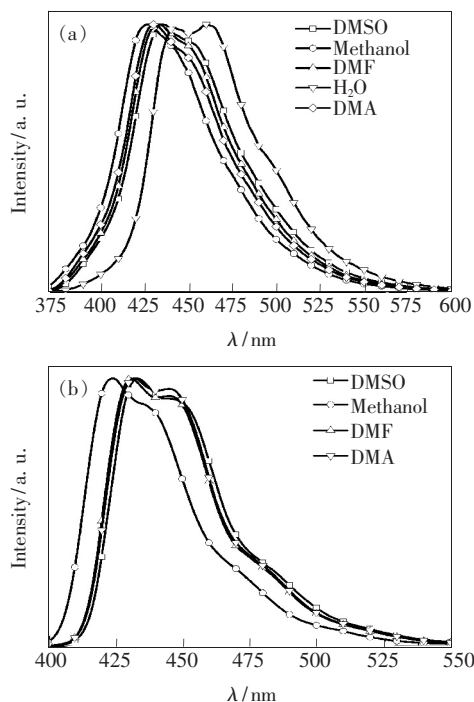


图 4 PFDBSO<sub>3</sub>H (a) 与 PF6SO<sub>3</sub>H (b) 在不同溶剂中的荧光光谱

Fig. 4 Photoluminescence spectra of PFDBSO<sub>3</sub>H (a) and PF6SO<sub>3</sub>H (b) in different solvents

#### 3.3.2 浓度对荧光发光性能的影响

随着共轭聚合物在溶液中的浓度不同,聚合物的荧光强度也不一样,浓度很大时,聚合物易聚集导致荧光强度降低,产生猝灭现象;浓度很小时荧光强度也会很弱。图 5 为两种聚合物在甲醇溶液中的荧光强度随着浓度的变化,从图中可以看出聚合物的荧光强度先随着浓度的增加而增大,再随着浓度的增加而逐渐降低,这是因为随着浓度的增加,聚合物聚集程度增强,导致分子间的相互作用增大,产生自猝灭从而使荧光强度降低。在相同浓度 0.01 mg/mL 下,PFDBSO<sub>3</sub>H 的荧光比 PF6SO<sub>3</sub>H 弱了许多,前者的荧光效率接近于 1,而后者仅为 0.2<sup>[12]</sup>。这是由主链的刚性平面结构的差异引起的,由于苄有了亚甲基的加入而使刚性增强,所以 PF6SO<sub>3</sub>H 的荧光较强<sup>[13]</sup>。

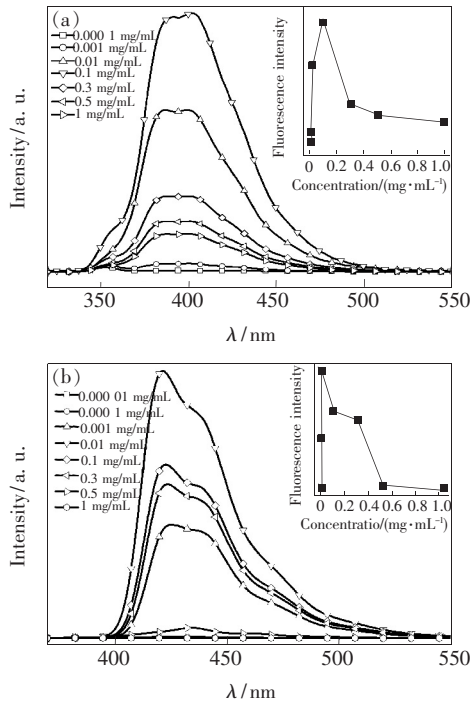


图 5 不同浓度的 PFDBSO<sub>3</sub>H (a) 与 PF6SO<sub>3</sub>H (b) 的荧光光谱

Fig. 5 Photoluminescence spectra of PFDBSO<sub>3</sub>H (a) and PF6SO<sub>3</sub>H (b) with different concentrations

### 3.3.3 pH 值对荧光发光性能的影响

聚合物的聚集状态在一定程度上随着溶液中 pH 值的变化而变化,图 6 为聚合物在不同 pH 值条件下的荧光发光光谱,溶剂为甲醇/水(9:1),聚合物的浓度为 0.1 mg/mL。当溶液的 pH 值由 1 增加到 7.5 时,荧光发射强度逐渐增大,其原因在于 pH = 1 时,在强酸性溶液中,PFDBSO<sub>3</sub>H、PF6SO<sub>3</sub>H 主要以酸式形式存在,聚合物溶解性较弱,使得聚合物易发生分子间聚集,荧光强度较低;随着 pH 值的增大,聚合物的溶解度也逐渐增大,聚集现象减少,分子间相互作用减弱,因此荧光强度逐渐增大。而当溶液的 pH 值由 7.5 增加到 12.5 时,荧光强度逐渐减弱。这是由于在碱性条件下,溶液中的 K<sup>+</sup> (碱性条件下 pH 采用氢氧化钾溶液调节) 对其产生了猝灭效果。随着 pH 的增大,K<sup>+</sup> 含量逐渐增加,猝灭效果也逐渐增强,荧光强度逐渐降低。虽然两种聚合物的荧光强度都随着 pH 的变化发生了改变,但从图中可以明显看出,PF6SO<sub>3</sub>H 的荧光强度与 pH 值间有着强烈的依赖关系,其荧光强度变化较 PFDBSO<sub>3</sub>H 变化更明显。这主要是由于主链结构差异引起的。

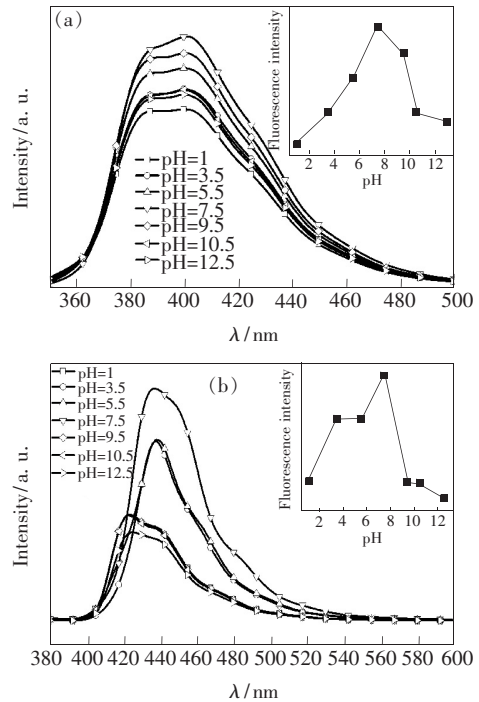


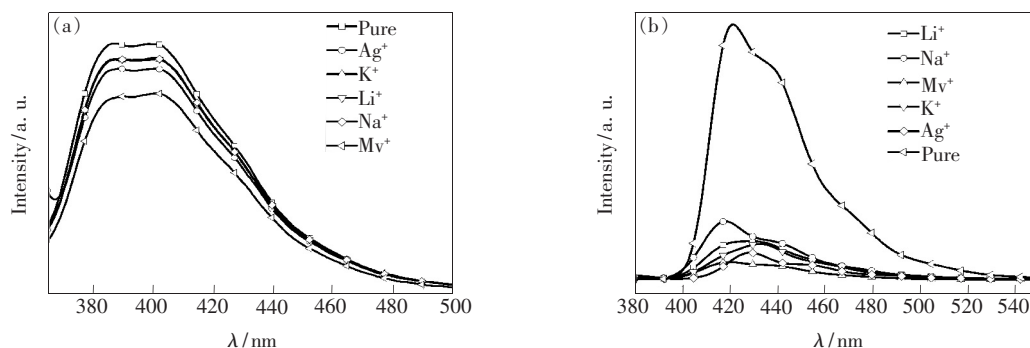
图 6 不同 pH 下的 PFDBSO<sub>3</sub>H (a) 与 PF6SO<sub>3</sub>H (b) 的荧光光谱

Fig. 6 Photoluminescence spectra of PFDBSO<sub>3</sub>H (a) and PF6SO<sub>3</sub>H (b) under different pH

PFDBSO<sub>3</sub>H 主链中的联苯结构苯环由 C—C 单键连接,而 PFDBSO<sub>3</sub>H 的主链苄基结构中苄有了亚甲基的引入,使分子刚性更强,聚合物链间堆积更加紧密,荧光强度变化更加明显。PF6SO<sub>3</sub>H 的荧光强度与 pH 值间的强烈依赖关系,使其有潜力用作测定溶液 pH 值的荧光探针。

### 3.3.4 离子对荧光发光性能的影响

PFDBSO<sub>3</sub>H、PF6SO<sub>3</sub>H 中的  $\pi$ - $\pi^*$  共轭结构和显著的信号放大效应,在环境检测和化学生物传感器研究方面备受关注。图 7 为价态为 1 的 Mv<sup>+</sup>、Ag<sup>+</sup>、K<sup>+</sup>、Na<sup>+</sup>、Li<sup>+</sup> 等离子对聚合物的荧光猝灭的影响,聚合物的浓度为 0.01 mg/mL,离子浓度为 0.001 mg/mL,溶剂为甲醇。从图中可以看出,这些离子对聚合物都具有一定的荧光猝灭效应。这是由于带离子侧链的荧光共轭聚电解质与带有相反电荷的猝灭剂之间具有较强的静电吸引,因而可以大幅度地被猝灭。两种聚合物中,PF6SO<sub>3</sub>H 可以被离子猝灭剂 Mv<sup>+</sup>、Ag<sup>+</sup>、K<sup>+</sup>、Na<sup>+</sup>、Li<sup>+</sup> 等高效猝灭,而 PFDBSO<sub>3</sub>H 的被猝灭效果则没有那么明显。在各种离子猝灭剂中,甲基紫 Mv<sup>+</sup> 的猝灭效果最为明显,PF6SO<sub>3</sub>H 的荧光强

图 7 不同离子作用下的 PFDBSO<sub>3</sub>H(a) 与 PF6SO<sub>3</sub>H(b) 的荧光发射光谱Fig. 7 Photoluminescence spectra of PFDBSO<sub>3</sub>H (a) and PF6SO<sub>3</sub>H (b) effected by different ions

度下降了 4 倍以上, 荧光峰几乎完全消失; 而 PFDBSO<sub>3</sub>H 的荧光强度则仅下降了 1.25 倍。这可能是主链结构差异引起的。主链均为苝结构的磺酸型聚苝对离子猝灭的响应非常灵敏, 这使 PF6SO<sub>3</sub>H 在离子检测及离子荧光探针中有较好的应用前景。

#### 4 结 论

利用迈克尔加成反应成功合成了 2,7-二溴-9,9-二-(3-丙基酰胺-2-甲基丙磺酸) 苝, 并通过 Suzuki 偶合反应制备了两种磺酸型聚苝 (PF6SO<sub>3</sub>H、PFDBSO<sub>3</sub>H)。磺酸型聚苝能够很好地溶于甲醇

和水/醇混合溶剂中。荧光分析结果表明: 随着溶剂极性的增加, 荧光发射波长发生了红移; 随着聚合物浓度的增加, 荧光强度先升高后降低; 聚合物荧光对 pH 值变化比较敏感, pH 值为 1 和 12.5 时荧光猝灭现象最明显, pH 值为 7.5 时荧光发光强度最大。研究还发现, 离子猝灭剂 Mv<sup>+</sup>、Ag<sup>+</sup>、K<sup>+</sup>、Na<sup>+</sup>、Li<sup>+</sup> 等对 PF6SO<sub>3</sub>H 具有高效的猝灭效应, 而对 PFDBSO<sub>3</sub>H 则猝灭效应不明显。这是由于主链结构差异引起的, 刚性的主链使聚合物链间堆积更加紧密, 荧光强度变化更加明显。这些性质使磺酸型聚苝在荧光检测中具有较好的应用前景。

#### 参 考 文 献:

- [ 1 ] Wang L, Li H, Cao D. Conjugated polyelectrolytes: Synthesis and application in biomolecule detection [J]. *Curr. Organ. Chem.*, 2012, 16(12):1468-1484.
- [ 2 ] Huang F, Wu H, Wang D, et al. Novel electroluminescent conjugated polyelectrolytes based on polyfluorene [J]. *Chem. Mater.*, 2004, 16(4):708-716.
- [ 3 ] McQuade D T, Pullen A E, Swager T M. Conjugated polymer-based chemical sensors [J]. *Chem. Rev.*, 2000, 100(7):2537-2574.
- [ 4 ] Faid K, Leclerc M. Functionalized regioregular polythiophenes: Towards the development of biochromic sensors [J]. *Chem. Commun.*, 1996(24):2761-2762.
- [ 5 ] Heeger P S, Heeger A J, Xiong G, et al. Making sense of polymer-based biosensors [J]. *Proc. National Academy Sci.*, 1999, 96(22):12219-12221.
- [ 6 ] Chen L, McBranch D W, Wang H L, et al. Highly sensitive biological and chemical sensors based on reversible fluorescence quenching in a conjugated polymer [J]. *Proc. National Academy Sci.*, 1999, 96(22):12287-12292.
- [ 7 ] Jones R M, Bergstedt T S, McBranch D W, et al. Tuning of super quenching in layered and mixed fluorescent polyelectrolytes [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2001, 123(27):6726-6727.
- [ 8 ] Huang F, Wang X, Wang D, et al. Synthesis and properties of a novel water-soluble anionic polyfluorenes for highly sensitive biosensors [J]. *Polymer*, 2005, 46(25):12010-12015.
- [ 9 ] Burrows H D, Lobo V M M, Pina J, et al. Fluorescence enhancement of the water-soluble poly{1,4-phenylene-[9,9-

- bis-(4-phenoxybutylsulfonate)] fluorene-2, 7-diyl] copolymer in n-dodecylpentaoxyethylene glycol ether micelles [J]. *Macromolecules*, 2004, 37(20):7425-7427.
- [10] Shi W, Wang L, Huang F, *et al.* Anionic triphenylamine-and fluorene-based conjugated polyelectrolyte as a hole-transporting material for polymer light-emitting diodes [J]. *Polymer Int.*, 2009, 58(4):373-379.
- [11] Liu B, Shen Y J, Dong L F. The fluorescent materials with large Stokes shift [J]. *Sens. Mater.*, 1995(6):10-13.
- [12] Chen G Z. *Fluorescence Analysis* [M]. Beijing: Science and Technology Press, 1990:36-57 (in Chinese).
- [13] Tang H J, Zhang M F, Zhang Z G. Synthesis and characterization of two  $\beta$ -diketones with carbazole group [J]. *Chin. J. Appl. Chem.* (应用化学), 2011, 28(11):1239-1243 (in Chinese).



姚尧(1989-),女,江苏泰州人,硕士研究生,2012年于常州大学获得学士学位,主要从事有机半导体发光材料合成方面的研究。

E-mail: yaoyao0906@126.com



李坚(1964-),男,江苏苏州人,教授,2006年于日本大阪大学获得博士学位,主要从事聚合物有机半导体合成方面的研究。

E-mail: lijian@cczu.edu.cn

## 《发 光 学 报》

——EI 核心期刊 (物理学类; 无线电电子学、电信技术类)

《发光学报》是中国物理学会发光分会与中国科学院长春光学精密机械与物理研究所共同主办的中国物理学会发光分会的学术会刊。该刊是以发光学、凝聚态物质中的激发过程为专业方向的综合性学术刊物。

《发光学报》于1980年创刊,曾于1992年,1996年,2000年和2004年连续四次被《中文核心期刊要目总览》评为“物理学类核心期刊”,并于2000年同时被评为“无线电电子学、电信技术类核心期刊”。2000年获中国科学院优秀期刊二等奖。现已被《中国学术期刊(光盘版)》、《中国期刊网》和“万方数据资源系统”等列为源期刊。英国《科学文摘》(SA)自1999年;美国《化学文摘》(CA)和俄罗斯《文摘杂志》(AJ)自2000年;美国《剑桥科学文摘社网站》自2002年;日本《科技文献速报》(CBST, JICST)自2003年已定期收录检索该刊论文;2008年被荷兰“Elsevier Bibliographic Databases”确定为源期刊;2010年被美国“EI”确定为源期刊。2001年在国家科技部组织的“中国期刊方阵”的评定中,《发光学报》被评为“双效期刊”。2002年获中国科学院2001~2002年度科学出版基金“择重”资助。2004年被选入《中国知识资源总库·中国科技精品库》。本刊内容丰富、信息量大,主要反映本学科专业领域的科研和技术成就,及时报道国内外的学术动态,开展学术讨论和交流,为提高我国该学科的学术水平服务。

《发光学报》自2011年改为月刊,A4开本,144页,国内外公开发行。国内定价:40元,全年480元,全国各地邮局均可订阅。《发光学报》欢迎广大作者、读者广为利用,踊跃投稿。

地 址:长春市东南湖大路3888号

《发光学报》编辑部

邮 编:130033

电 话:(0431)86176862, 84613407

E-mail: fgxbt@126.com

国内统一刊号:CN 22-1116/04

国际标准刊号:ISSN 1000-7032

国内邮发代号:12-312

国外发行代号:4863BM

http://www.fgxb.org