

荧光共轭聚合物金属离子传感的机理研究*

张明 路萍 田雷蕾 张武 杨兵 马於光

(吉林大学超分子结构与材料教育部重点实验室, 长春 130012)

摘要 含金属离子识别单元 [2, 2'-联吡啶 (bpy)、1, 10-菲洛啉 (phen) 等] 的荧光共轭聚合物金属离子传感的机理主要是引入金属离子所引起的聚合物主链构象的变化或是电子能级的变化. 本文报导了两种属于这类荧光共轭聚合物的苝共聚合物 **P1** 和 **P2** 在溶液中和固体薄膜状态下的金属离子传感性质, 并研究了这类荧光共轭聚合物金属离子传感的机理. 聚合物 **P1** 和 **P2** 分别是有 20°二面角的 bpy 和平面的 phen 与苝交替共聚而成. 研究发现 **P1**、**P2** 与金属离子络合后能够使吸收光谱红移, 荧光猝灭, 同时 **P2** 表现出更灵敏的金属离子传感性质. 尤其是 **P2** 在固体状态下的高灵敏金属离子传感性质为金属离子荧光传感器的应用提供一种新的思路. **P2** 的金属离子识别单元是平面的 phen, 在与离子响应过程中不需要发生构型转变, 从而可以说明这类主链含金属离子识别单元的聚合物在与金属离子作用时, 金属离子配位诱导聚合物电子能级的改变是金属离子传感的决定性因素.

关键词: 共轭聚合物, 联吡啶, 菲洛啉, 荧光猝灭, 金属离子

中图分类号: O641

近来, 可用于金属离子传感的主链含二胺类金属离子识别单元 [2, 2'-联吡啶 (bpy)、1, 10-菲洛啉 (phen) 等] 的荧光共轭聚合物吸引了众多学者越来越多的注意^[1-13]. 这主要是因为共轭聚合物分子内的有效能量转移, 可使局部的微扰在整个聚合物分子链甚至整个聚合物体系内得到放大利用. 基于这一放大效应, 这类聚合物表现出强于小分子荧光传感器的灵敏度. 以往的研究认为这类聚合物金属离子传感的机理主要是金属离子的引入所引起的聚合物主链构象的变化或是电子能级的变化^[3, 12-13]. 在这类聚合物中, 主链含有 bpy 为金属离子识别单元的一类材料极具代表性^[7-13]. 但其在固态时传感的灵敏性和稳定性都比较差, 这主要是因为 bpy 的两个吡啶环之间有一个约为 20°的二面角, 同时还存在顺反两种构型. 在溶液中, 聚合物可以自由旋转与金属离子络合, 但在固态时两吡啶环间的旋转就相对困难, 限制了这类聚合物在固体薄膜传感中的应用. 本文报导了金属离子识别单元分别是扭曲的 bpy 和平面的 phen 的荧光共轭聚合物 **P1**、**P2** 在溶液中和固体状态下的金属离子传感性质. **P1** 和

P2 的结构如图 1 所示. 研究表明, 通过将聚合物主链中金属离子识别单元从扭曲的 bpy 替换为平面的 phen, 可以得到增强的金属离子传感灵敏度. 同时由于 phen 与金属离子的响应过程不需要构型转变, 可以说明这类主链含金属离子识别单元的聚合物在与金属离子作用时, 金属离子配位诱导

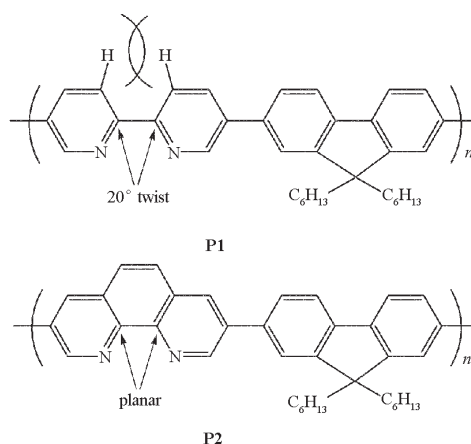


图 1 **P1**、**P2** 的结构式

Fig. 1 The structures of **P1** and **P2**

The molecular recognition site is twisted bpy in **P1**, the molecular recognition site is planar phen in **P2**.

聚合物电子能级的改变是金属离子传感的决定性因素. 由于 **P2** 在固体状态下与金属离子响应时不需要构型转换, **P2** 可能更适合于薄膜体系和金属离子荧光传感器的实践应用.

1 实验部分

1.1 实验材料

P1 和 **P2** 的合成与表征详见文献[14-15].

P1 和 **P2** 由单体 5, 5'-二溴-2, 2'-联吡啶和 3, 8-二溴-1, 10-菲洛啉分别与 9, 9-二己基-2, 7-二(4, 4, 5, 5-四甲基-1, 3, 2, -二氧杂硼)苄经 Suzuki 偶联反应合成. 两种聚合物分别在甲醇和丙酮溶液中沉淀并提纯, 得淡黄色固体. 凝胶渗透色谱(GPC)给出 **P1** 和 **P2** 的数均分子量分别为 11 000 和 13 000(苯乙烯为标准), 分散指数分别为 1.5 和 1.6. 两种聚合物都经过核磁和元素分析的表征. **P1** 和 **P2** 易溶于常见的有机溶剂如四氢呋喃(THF)、氯仿、二甲苯等. 在 THF 中 **P1** 的吸收峰值为 380 nm, 发射峰值约为 414 nm, 在 450 nm 处存在肩峰; **P2** 的吸收和发射较 **P1** 蓝移(吸收峰为 370 nm, 发射峰为 410 nm, 在 432 nm 处有肩峰). 以奎宁硫酸盐($0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$)作为标准, 两种聚合物在溶液中荧光效率超过 60%.

1.2 **P1**、**P2** 在溶液中对金属离子的传感实验

取 $3 \text{ mL } 7 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ (重复单元)聚合物的四氢呋喃(THF)溶液置于石英比色皿中, 逐渐加入 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的金属离子水溶液, 同时用 UV-3100 光谱仪、RF-5301PC 光谱仪检测吸收谱和荧光谱的变化.

1.3 **P1**、**P2** 在薄膜状态下对金属离子的传感实验

聚合物薄膜用旋涂方法制备. 将 $1 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$ 的 **P1**、**P2** THF 溶液用 $1000 \text{ rad} \cdot \text{min}^{-1}$ 的转速旋涂在石英片上, 红外烘干除去溶剂, 薄膜厚度约为 10

nm. 离子传感实验采用 RF-5301PC 荧光光谱仪监测聚合物薄膜与金属离子络合前后荧光强度的变化. 为了保证光谱检测的是固体薄膜上同一点和金属离子的作用情况, 我们将旋涂聚合物的石英片固定在比色皿的对角线上, 向比色皿中加入甲醇溶剂, 待荧光光谱稳定后, 再逐渐向比色皿中加入含有金属离子的甲醇溶液($0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$), 同时检测其荧光光谱的变化情况.

实验中选用甲醇作溶剂是因为甲醇不溶解聚合物 **P1** 和 **P2**, 同时金属离子在甲醇中有很好的溶解性. 仅用甲醇浸泡涂有聚合物的石英片时, 聚合物荧光强度也会有所下降, 薄膜的发光颜色也由蓝色变为蓝绿色. 这种变化可能是甲醇对聚合物的部分溶胀引起的. 我们认为这种溶胀的薄膜会有利于金属离子与聚合物的作用, 提高聚合物金属离子传感的灵敏度. 因此, 我们将甲醇浸泡一段时间(大约 5 min)后观察到的稳定光谱作为猝灭实验的起点.

2 结果与讨论

2.1 **P1**、**P2** 在溶液中的金属离子传感的研究

P1 的金属离子传感性质已经有其它研究小组的报导^[13]. 为了与 **P2** 对比, 我们仍研究了 **P1** 的金属离子传感性质. 向 **P1** 的 THF 溶液中加入金属离子后可观察到吸收峰位的红移和荧光强度猝灭, 这与文献[13]报导的结果相类似, 但是 Cu^{2+} 除外. 文献中报导 Cu^{2+} 仅能部分猝灭 **P1** 的荧光而且不能观察到明显的吸收峰位红移. 而我们在实验中能观察到 Cu^{2+} 导致的很大的吸收光谱红移(30 nm)和强的荧光猝灭现象, 特别是发现金属离子的阴离子配体也能影响聚合物同金属离子的响应. 例如 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ CuCl}_2$ 几乎能够完全猝灭聚合物的荧光; 而 CuSO_4 只能导致很弱的荧光猝灭, 这与其它研究小组观察到的现象一致. 这种不同可能是由于阴离

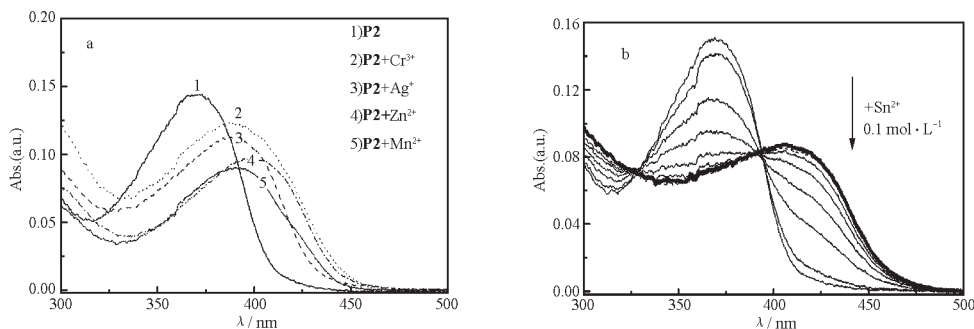


图2 **P2** 在 THF 溶液中与不同金属离子水溶液响应(a)和逐渐加入 Sn^{2+} 离子水溶液(b)的吸收光谱
Fig. 2 UV-Vis spectra recorded in THF at room temperature for **P2** upon the addition of various metal ions (a) and with the Sn^{2+} ion concentration increased (b)

子与金属阳离子(或金属配合物)成键能力不同所导致的金属阳离子(或金属配合物)的电子性质的不同. 对于 **P2**, 加入金属离子后, 我们同样能够观察到吸收峰位红移和荧光猝灭的现象. 图 2a 是 **P2** 在 THF 溶液中与不同金属离子水溶液响应的吸收光谱. 值得一提的是 **P2** 不但对过渡金属离子有灵敏的响应, 而且对主族金属离子的响应也较强, 而 **P1** 仅对过渡金属有较强的响应, 对主族金属的响应较弱. 图 2b 是 **P2** 在 THF 溶液中逐渐加入 Sn^{2+} 离子水溶液的吸收光谱. 可以看出, 加入 Sn^{2+} 离子后 **P2** 的吸收谱红移最大值可以达到 34 nm. 而 **P1** 的 THF 溶液加入 Sn^{2+} 离子后几乎没有吸收峰红移.

我们进一步采用 Chen 等人^[12]报导的金属离子浓度依赖的吸收光谱方法检测 **P1**、**P2** 与每一种金属离子的配位能力(络合系数 K_b). 聚合物与各种金属离子络合作用的数据总结于表 1 中. 从表 1 的数据可以看到, 加入金属离子后 **P1** 和 **P2** 的吸收光谱红移. 对于过渡金属离子, **P2** 的红移范围从 Mn^{2+} 的 19.0 nm 到 Zn^{2+} 的 34.0 nm 不等. 对于主族金属离子, **P2** 比 **P1** 有更显著的光谱红移, 例如对于 Pb^{2+} 和 Sr^{2+} , **P2** 的最大吸收值分别移动 22.0 和 9.0 nm, 而 **P1** 的移动分别为 4.0 和 2.0 nm. 基于以上结果, 即金属离子仍能引起带有刚性分子识别单元的聚合物 **P2** 吸收光谱红移, 可以说明构型的改变并不是影响金属离子传感的先决条件, 也证明了由金属离子与 bpy 单元双齿络合而使聚合物共轭程度增强从而引起光谱红移的这一观点是不妥

当的. 同时我们发现吸收光谱移动的大小同金属离子与联吡啶单元配位能力没有必然的联系(Liu 等人^[13]提出强的配位能力能导致大的光谱红移). 列于表 1 中的金属离子与两种聚合物的配位系数值不能支持以前的结论, 至少 K_b 与 $\Delta\lambda_{\max}$ 的直接关系是不清楚的, 特别是对于过渡金属离子. 例如 Co^{2+} 、 Mn^{2+} 和 Cu^{2+} 与 **P2** 结合的 $\lg K_b$ 是 5.46、4.63 和 3.85, 而相应的 $\Delta\lambda_{\max}$ 是 26.5、19.0 和 32.0 nm, 显然强的配位能力并不能对应于大的红移. 对于某些金属离子如 Ag^+ 与 **P2**、**P1** 结合的 $\lg K_b$ 值分别为 4.43 和 3.53, 但是前者的 $\Delta\lambda_{\max}$ 是 22.0 nm 较后者的 25.0 nm 低. 这些结果表明构型的变化和金属离子与聚合物配位能力的不同并不能决定 $\Delta\lambda_{\max}$ 值的大小, 相反每一种金属离子与聚合物的配合物的电子结构和能级是决定传感效应的主要因素.

金属离子传感实验中观察到的荧光光谱的变化情况也可以提供很多信息. 加入一定量的金属离子后 **P2** 的荧光能完全被猝灭, 所加金属离子的量取决于金属离子的性质. 图 3 是 **P2** 在 THF 中加入 Cu^{2+} 和 Sn^{2+} 后的荧光光谱. 如图 3 所示, Cu^{2+} 和 Sn^{2+} 加入后几乎可以全部猝灭 **P2** 的荧光. 但是 Zn^{2+} 很特别, 它的加入能使 **P1** 和 **P2** 产生一个新的发射峰. 根据这些荧光光谱可以得出荧光滴定曲线, 图 4 是加入 Cr^{3+} 和 Pb^{2+} 后 **P1** 和 **P2** 的荧光滴定曲线. 如图所示, 加入相同浓度的金属离子, **P2** 的猝灭速率要大于 **P1**. 根据得到的滴定曲线, 用 Stern-Volmer 方程 (1) 可计算荧光猝灭系数 K_{sv} , 它

表 1 **P1**、**P2** 与一些金属离子的光学响应结果

Table 1 Optical responses of polymer chelated with metal ions

| Metal ions | P1 | | | P2 | | |
|------------------|----------------------------------|-----------|--------------|----------------------------------|-----------|--------------|
| | Absorption shift | $\lg K_b$ | $\lg K_{sv}$ | Absorption shift | $\lg K_b$ | $\lg K_{sv}$ |
| | $\Delta\lambda_{\max}/\text{nm}$ | | | $\Delta\lambda_{\max}/\text{nm}$ | | |
| Ion free | 380 | — | — | 370 | — | — |
| Ag^+ | 25.0 | 3.53 | 5.75 | 22.0 | 4.43 | 6.53 |
| Co^{2+} | 34.0 | 4.85 | 7.27 | 26.5 | 5.46 | 6.25 |
| Cr^{3+} | 21.0 | 2.90 | 3.09 | 23.0 | 3.60 | 4.17 |
| Cu^{2+} | 30.0 | 2.89 | 7.08 | 32.0 | 3.85 | 6.67 |
| Mn^{2+} | 18.0 | 4.53 | 5.31 | 19.0 | 4.63 | 5.92 |
| Ni^{2+} | 24.0 | 4.00 | 8.08 | 25.0 | 4.35 | 7.02 |
| Zn^{2+} | 19.0 | 3.00 | * | 34.0 | 5.96 | * |
| Bi^{3+} | ≈ 1 | 1.46 | 1.98 | 8.0 | 2.70 | 4.58 |
| Pb^{2+} | 4.0 | 3.10 | 3.00 | 22.0 | 5.62 | 5.28 |
| Sn^{2+} | ≈ 1 | 2.78 | 3.52 | 36.0 | 2.67 | 5.39 |
| Sr^{2+} | 2.0 | 4.16 | 3.71 | 9.0 | 4.08 | 3.58 |

* a new peak appeared after the addition of metal ions

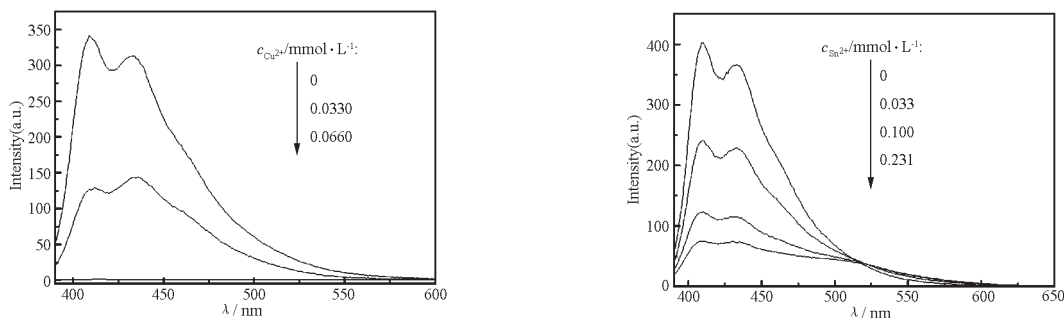


图3 P2 加入 Cu^{2+} (a) 和 Sn^{2+} (b) 后的荧光光谱

Fig. 3 Fluorescence spectra of P2 upon the addition of Cu^{2+} and Sn^{2+} ions

可以定量地表示不同金属离子对同一聚合物的荧光猝灭能力.

$$I_0/I = 1 + K_{sv}c \quad (1)$$

方程 (1) 中的 I_0 和 I 分别表示聚合物及与金属离子络合后的聚合物的荧光强度, c 表示所加入的金属离子的浓度. 所有金属离子的 K_{sv} 数据列在表 1 中. 从表 1 可以看出对于大多数金属离子, P2 的荧光猝灭速率都要大于 P1: 对于主族金属离子, P2 的 K_{sv} 要比 P1 的大两个数量级; 对于过渡金属离子, P2 的 K_{sv} 要比 P1 的大一个数量级. 这种荧光猝灭现象是由聚合物与金属离子之间的能量和电子的转移所引起. 与金属络合后的金属离子识别单元, 作为非辐射中心并捕获经过它的激子的激发能. 因此 K_{sv} 可以分解为如下三个因数:

$$K_{sv} \propto K_b K_t K_n \quad (2)$$

K_b 是金属离子与聚合物的络合系数, K_t 是聚合物到金属配合物的能量或电子转移效率, K_n 是金属配合物的非辐射效率. 因此强的配位能力对应于大的 K_{sv} 值, 由于 P2 与金属离子的束缚能力大于 P1, P2 表现出比 P1 增强的猝灭效应. 同时 K_t 和 K_n 也对荧光猝灭有影响, 可以从具有相同络合能力的金属离子对应不同荧光猝灭能力的实验现象证明这一点. 例如 Mn^{2+} ($\lg K_b = 4.63$) 和 Ni^{2+} ($\lg K_b = 4.35$) 离

子与 P2 有几乎相同的络合能力, 但 Ni^{2+} ($\lg K_{sv} = 7.02$) 的 K_{sv} 比 Mn^{2+} ($\lg K_{sv} = 5.92$) 大 10 倍. 有时低络合能力的金属离子如 Cu^{2+} ($\lg K_b = 3.85$) 仍有强的荧光猝灭能力 ($\lg K_{sv} = 6.67$). 目前我们不能对聚合物与每一种金属离子的独立的传感特性给予完全和定量的说明, 因为这可能需要直接测量金属配合物和相应的小分子金属配合物的 K_t 和 K_n , 例如采用时间分辨光谱等. K_t 和 K_n 是与电子结构及金属配合物的激发态有关. 从这一点来说, 缺电子结构的金属离子例如具有 d^8 结构的 Ni^{2+} 和 d^9 结构的 Cu^{2+} 具有强的金属轨道偶合作用, 金属向配体或配体向金属的跃迁的能量比较低, 可能表现出较高的猝灭效应. 最外层轨道电子全充满或半充满时, 金属离子一般有弱的金属-配体轨道耦合相互作用, 表现出低的猝灭响应, 如 Zn^{2+} (d^{10})、 Mn^{2+} (d^5) 和 Cr^{3+} . P2 加入 Zn^{2+} 后仍有强的荧光, 但是与无金属离子相比发射光谱红移 30 nm, 我们认为此时形成一个新的配体间的 $\pi-\pi^*$ 跃迁发射. 值得一提的是, 向 P1、P2 中加入不含金属离子的纯水时, 其吸收谱和荧光谱都基本没有变化.

2.2 P1、P2 在固体薄膜状态下金属离子传感的研究

P1、P2 的薄膜荧光光谱峰位分别在 488 和 472

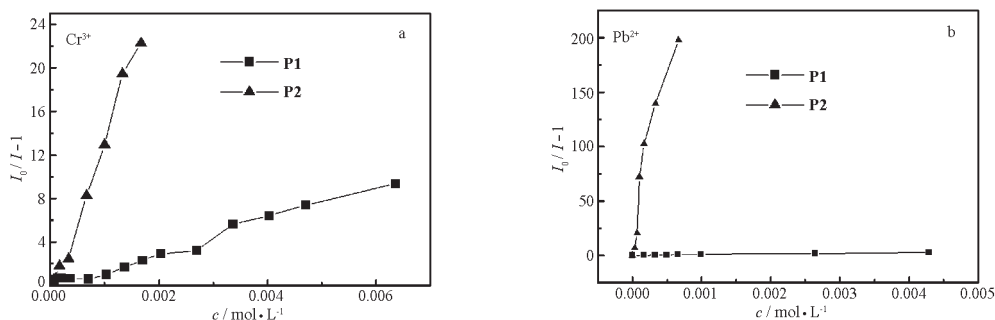


图4 P1、P2 与 Cr^{3+} (a) 和 Pb^{2+} (b) 离子的荧光滴定曲线

Fig. 4 Titration curves of P1 and P2 with Cr^{3+} (a) and Pb^{2+} (b) ions

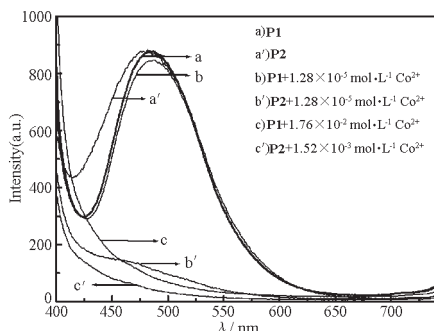


图5 P1和P2的固体薄膜加入等量 Co^{2+} 离子溶液的荧光光谱

Fig. 5 The fluorescence spectra of P1 and P2 films upon the addition of the same amount of Co^{2+} aqueous

nm. 在氙灯照射下可观察到, 逐渐加入金属离子的过程中固体薄膜的颜色发生了从蓝绿色→绿色→黄绿色→灰白色的变化, 并且荧光强度逐渐降低直至完全猝灭. 实验中检测了 Co^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Cr^{3+} 、 Ag^+ 、 Zn^{2+} 等6种过渡金属离子和一种主族金属离子 Pb^{2+} 猝灭聚合物P1、P2荧光的过程. 对于过渡金属离子, P2的固体薄膜的猝灭明显要强于P1; 主族元素 Pb^{2+} 猝灭P1的能力较其它过渡金属要小一些, 但对聚合物P2, Pb^{2+} 却有很好的响应; 另外, 聚合物P1、P2的荧光光谱被 Zn^{2+} 猝灭到一定程度时生成了一个新峰.

图5是P1和P2固体薄膜加入等量 Co^{2+} 离子溶液的荧光光谱. 图中曲线a(a')→b(b')→c(c')是按 Co^{2+} 浓度逐渐增大的顺序排列的, 可以看到两种聚合物的荧光强度都随着 Co^{2+} 浓度增大而降低, 当 Co^{2+} 的浓度增至一定程度时, P1、P2的荧光基本被猝灭. 在 Co^{2+} 离子浓度相同时, P2薄膜荧光强度的下降明显比P1快. 如图5所示, Co^{2+} 浓度在0到 $1.28 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 之间变化时, P1、P2荧光光谱的变化幅度相差很大. P2薄膜的荧光强度下降幅度达80%左右, 而P1的荧光强度变化很小. 图6是 Co^{2+} 离子滴定P1和P2固体薄膜的滴定曲线, 从图中的Stern-Volmer猝灭响应曲线可以直观地看出这种差别, Co^{2+} 对P2的荧光猝灭系数 K_{sv} 值是P1的2个数量级以上. K_{sv} 值由式(1)计算, 所有金属离子的荧光猝灭系数 K_{sv} 值列于表2. 可以看出, P2的 K_{sv} 值明显大于P1, 对于一些金属离子, 例如 Co^{2+} , P2的 K_{sv} 值比P1的 K_{sv} 值高出两个数量级.

由于聚合物P1中bpy的两吡啶环间同时存在

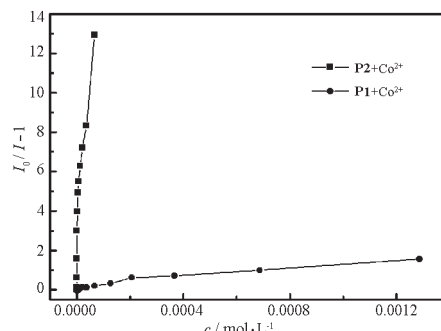


图6 Co^{2+} 滴定P1和P2固体薄膜的滴定曲线

Fig. 6 Titration curves of P1 and P2 films with Co^{2+} ions

表2 一些金属离子对P1、P2固体薄膜的荧光猝灭系数 $\lg K_{sv}$

Table 2 The $\lg K_{sv}$ of P1 and P2 films with some metal ions

| Metal ions | Co^{2+} | Cu^{2+} | Ni^{2+} | Cr^{3+} | Ag^+ | Zn^{2+} | Pb^{2+} |
|------------|------------------|------------------|------------------|------------------|---------------|------------------|------------------|
| P1 film | 3.83 | 5.26 | 5.48 | 5.69 | 4.62 | 5.17 | 5.11 |
| P2 film | 6.32 | 6.19 | 6.91 | 6.12 | 4.95 | 5.61 | 6.12 |

顺、反式构型, 以及两个吡啶环间存在 20° 的二面角, P1固体薄膜与金属离子络合时需要克服一定的扭曲阻力, 两吡啶环间的旋转不易发生, 所以金属离子对P1固体薄膜的敏感度不及其溶液. 而平面结构的菲洛琳则不存在这一问题, 金属离子的络合过程显得相对容易, 不必克服扭曲阻力, 所以其固体薄膜受到金属离子的猝灭效应表现得很灵敏.

对于不同的金属离子, P1、P2固体薄膜的 K_{sv} 值的差别也不尽相同. 其中对于 Co^{2+} , P2的 K_{sv} 值要比P1的大两个数量级; Ni^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Pb^{2+} 对P2的 K_{sv} 值比P1大一个数量级左右; Cr^{3+} 、 Ag^+ 、 Zn^{2+} 则相差较小. 这可能与金属离子的性质以及聚合物和金属离子电子能级的匹配程度有关. 从表2可以看到, 对于外层电子未饱和的金属离子 Co^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Cr^{3+} 等, 其 K_{sv} 值较大, 对聚合物的荧光具有较强的猝灭能力. 其原理与溶液中的相同: 由于具有未充满的电子结构的金属离子与配体之间能够形成强烈的轨道相互作用, 从而使金属→配体或配体→金属的电荷转移能量较低.

3 结论

本文研究了金属离子与聚合物相互作用的机理并给出了改善共轭聚合物的金属离子传感性质的新方法, 也为金属离子荧光传感器的应用提供一种新的思路. 具有平面结构的分子识别单元的

P2 比含有扭曲结构的金属离子识别单元的 **P1** 表现出更高的金属离子传感灵敏度。特别是在荧光猝灭方面, 我们认为在共轭聚合物荧光传感器中使用刚性的分子识别单元可以获得更高的离子传感灵敏度, 并可应用于固体薄膜传感。由于 phen 作为识别单元的离子响应过程不需要构型的改变, 从而可以表明由于金属离子配位诱导聚合物电子密度的改变是金属离子传感效应的决定性因素。每一种金属离子对两种聚合物的络合系数和荧光猝灭系数可由金属离子浓度依赖的光谱求得。结果指出对于离子诱导引起的吸收光谱红移和络合系数的大小关系很小, 但对荧光猝灭系数的大小影响很大。

References

- 1 Mcquade, D. T.; Pullen, A. E.; Swager, T. M. *Chem. Rev.*, **2000**, **100**: 2537
- 2 Swager, T. M. *Chem. Res.*, **1998**, **31**: 210
- 3 Wang, B.; Wasieleski, M. R. *J. Am. Chem. Soc.*, **1997**, **119**: 12
- 4 Deng, Z. P.; Stone, D. C.; Thompson, M. *Analyst*, **1997**, **122**: 1129
- 5 Swager, T. M.; Marsellar, M. J. *Adv. Mater.*, **1994**, **6**: 595
- 6 Fabbri, L.; Poggi, A. *Chem. Soc. Res.*, **1995**, **24**: 197
- 7 Pang, Z.; Gharavi, A. R.; Yu, L. *J. Am. Chem. Soc.*, **1997**, **119**: 4622
- 8 Ley, K. D.; Whittle, E.; Bartberger, M. D.; Schanzem, K. *S. J. Am. Chem. Soc.*, **1997**, **119**: 3423
- 9 Ashraf, S. A.; Chen, F.; Too, C. O.; Wallace, G. G. *Polymer*, **1996**, **37**: 2811
- 10 Mazeikiene, R.; Malinauskas, A. *Synth. Metals*, **1998**, **92**: 259
- 11 Sari, B.; Talu, M. *Synth. Metals*, **1998**, **94**: 221
- 12 Chen, L. X.; Jäher, W. J. H.; Gosztola, D. J.; Niemczyk, M. P.; Wasielewski, M. R. *J. Phys. Chem. B*, **2000**, **104**: 1950
- 13 Liu, B.; Yu, W. L.; Liu, S. Y.; Lai, Y. L.; Huang, W. *Macromolecules*, **2001**, **34**: 7932
- 14 Miyaura, N.; Suzuki, A. *Chem. Rev.*, **1995**, **95**: 2457
- 15 Zhang, M.; Lu, P.; Ma, Y. G.; Shen, J. C. *J. Phys. Chem. B*, **2003**, **107**: 6535

Study of the Fluorescent Conjugated Polymers on Metal Ion Sensing*

Zhang Ming Lu Ping Tian Lei-Lei Zhang Wu Yang Bing Ma Yu-Guang
(Key Laboratory for Supramolecular Structure and Materials of Education, Jilin University, Changchun 130012)

Abstract The effects of the rigidity of molecular recognition sites in fluorene-based conjugated polymers **P1** and **P2** in solution on metal ion sensing have been investigated. The structures of polymer **P1** and **P2** have twisted 2, 2'-bipyridine and planar 1, 10-phenanthroline units, respectively, which alternate with one fluorene monomer unit. It is found that absorption and emission bands of 1, 10-phenanthroline-based polymer **P2** exposed to metal ions can be red-shifted up to 30 nm, and emission intensity can be quenched up to 100%, depending on metal ions present, which is very similar to the behavior of 2, 2'-bipyridine-based analog **P1**. And **P2** shows much higher sensitivity to metal ion than that of **P1**. The origins of ionochromic effects of 2, 2'-bipyridine-based conjugated polymer due to the metal ion chelation have been attributed to both conformational changes and electron density variations on the polymer chains caused by introducing positively charged metal ions. Based on the fact that conformational changes are not required in the ion responsive process of phen ion-recognition unit, we demonstrate that the electron density variations play more important roles in metal ion induced red shifts in absorption and fluorescence quenching in photoluminescence. The higher sensitivity of **P2** films to metal ions compared with **P1** suggest the use of rigid units as molecular recognition sites in the fluorescent ions-sensory conjugated polymer for achieving higher sensing sensitivity, which is also significant for studying the nature of ionochromic effect of conjugated polymer. The study present herein has, to a certain degree, elucidated the nature of metal ion and polymer interactions and demonstrated a new approach to improve the metal ions sensing properties of conjugated polymer.

Keywords: Conjugated polymers, 2, 2'-bipyridine, 1, 10-phenanthroline, Fluorescence quenching, Metal ions

Received: January 13, 2004; Revised: March 19, 2004. Correspondent: Ma Yu-Guang (E-mail: ygma@jlu.edu.cn; Tel: 0431-5168480).

*The Project Supported by NSFC(20125421, 90101026, 600777014) and NKBRP(2002CB6134003)