

Tổng hợp copolymer cấu trúc phân nhánh trên cơ sở đơn vị dithienopyrrole và triphenylamine bằng phương pháp ghép đôi trực tiếp trong điều kiện aerobic

Trần Đức Châu¹, Trần Lê Hải², Nguyễn Quốc Việt³, Lưu Hoàng Tâm¹, Nguyễn Hữu Tâm³, Nguyễn Trần Hà^{1,3*}

¹Khoa Công nghệ Vật liệu, Trường Đại học Bách khoa, Đại học Quốc gia TP Hồ Chí Minh, 268 Lý Thường Kiệt, phường Diên Hồng, TP Hồ Chí Minh, Việt Nam

²Khoa Kỹ thuật Hóa học, Trường Đại học Bách khoa, Đại học Quốc gia TP Hồ Chí Minh, 268 Lý Thường Kiệt, phường Diên Hồng, TP Hồ Chí Minh, Việt Nam

³Phòng Thí nghiệm Trọng điểm Quốc gia Vật liệu Polymer và Composite, Trường Đại học Bách khoa, Đại học Quốc gia TP Hồ Chí Minh, 268 Lý Thường Kiệt, phường Diên Hồng, TP Hồ Chí Minh, Việt Nam

Ngày nhận bài 28/2/2024; ngày chuyển phản biện 1/3/2024; ngày nhận phản biện 20/3/2024; ngày chấp nhận đăng 25/3/2024

Tóm tắt:

Copolymer liên hợp cấu trúc phân nhánh dựa trên các đơn vị monome dithienopyrrole và triphenylamine đã được tổng hợp thành công với trọng lượng phân tử khoảng 6.242 g/mol và độ đa phân tán là 2,12 bằng phương pháp trùng ngưng ghép đôi aryl trực tiếp ở điều kiện aerobic trong đó sử dụng dung môi dimethylformamide (DMF) tại 165°C và sử dụng hệ xúc tác Pd(OAc)₂ và axit pivalic trong môi trường không khí bình thường. Copolymer phân nhánh tổng hợp được phân tích cấu trúc hóa học bằng các phương pháp phân tích phổ bao gồm: quang phổ hồng ngoại biến đổi Fourier (FTIR), cộng hưởng từ hạt nhân proton (¹H NMR). Khối lượng phân tử của copolymer phân nhánh được xác định bằng phương pháp đo sắc ký gel (GPC). Tính chất quang học của copolymer phân nhánh được đánh giá qua phương pháp phân tích phổ tử ngoại - khả kiến (UV-Vis) và phổ phát huỳnh quang nhằm xác định giá trị vùng cấm của copolymer. Ngoài ra, tính toán lý thuyết hàm mật độ (DFT) cũng được áp dụng nhằm nghiên cứu mức năng lượng orbital và sự tương tác giữa các phân tử trong copolymer phân nhánh.

Từ khóa: cảm biến huỳnh quang, copolymer, polymer dẫn điện.

Chỉ số phân loại: 1.4, 2.4, 2.5

Synthesis of branched copolymer based on dithienopyrrole and triphenylamine units by direct coupling method under aerobic conditions

Duc Chau Tran¹, Le Hai Tran², Quoc Viet Nguyen³, Hoang Tam Luu¹, Huu Tam Nguyen³, Tran Ha Nguyen^{1,3*}

¹Department of Materials Technology, Ho Chi Minh City University of Technology, Vietnam National University, Ho Chi Minh City, 268 Ly Thuong Kiet Street, Dien Hong Ward, Ho Chi Minh City, Vietnam

²Department of Chemical Engineering, Ho Chi Minh City University of Technology, Vietnam National University, Ho Chi Minh City, 268 Ly Thuong Kiet Street, Dien Hong Ward, Ho Chi Minh City, Vietnam

³National Key Laboratory of Polymer and Composite Materials, Ho Chi Minh City University of Technology, Vietnam National University, Ho Chi Minh City, 268 Ly Thuong Kiet Street, Dien Hong Ward, Ho Chi Minh City, Vietnam

Received 28 February 2024; revised 20 March 2024; accepted 25 March 2024

Abstract:

The hyperbranched conjugated copolymer based on dithienopyrrole (DTP) and triphenylamine (TPA) moieties was successfully synthesised with an average molecular weight of 6242 g/mol and a polydispersity index of 2.12 via an aerobic direct arylation cross-coupling polycondensation using DMF as the solvent at 165°C and using the Pd(OAc)₂ and pivalic acid (PivOH) as a catalyst system in air. The obtained hyperbranched conjugated copolymer has been characterised by its chemical structure via Fourier-transform infrared spectroscopy (FTIR) and proton nuclear magnetic resonance (¹H NMR). The average molecular weight of the hyperbranched conjugated copolymer was estimated by the gel permeation chromatography method (GPC). The optical properties of the hyperbranched conjugated copolymer have been evaluated via ultraviolet-visible spectroscopy (UV-Vis) and fluorescence spectroscopy to identify the optical bandgap of the copolymers. In addition, the density functional theory (DFT) calculations were also applied to study the orbital energy levels, molecular structure of the hyperbranched conjugated copolymer, as well as the interaction between units in the copolymer.

Keywords: conductive polymer, copolymer, fluorescent sensor.

Classification numbers: 1.4, 2.4, 2.5

*Tác giả liên hệ: Email: nguyentranha@hcmut.edu.vn

1. Giới thiệu

Hiện nay, vẫn còn hàng triệu bãi mìn rải rác khắp nơi tại hơn 60 quốc gia và vùng lãnh thổ trên toàn thế giới [1]. Các chất nổ chứa các hợp chất họ nitroaromatic như 2,4,6-trinitrotoluene (TNT), nitrobenzene (NB), axit picric (PA)... Trong đó, có PA - một loại axit hữu cơ mạnh, được sử dụng để làm thuốc nổ như các hợp chất nitroaromatic khác (NACs - nitroaromatic compounds). Nó thậm chí còn dễ gây nổ hơn cả TNT - loại chất nổ được dùng nhiều nhất trong Thế chiến I. Ngoài ra, với khả năng tan tốt trong nước, PA gây ra mối lo ngại về ô nhiễm nước ngầm. Nó được ứng dụng rộng rãi trong ngành công nghiệp nhuộm, chế tạo nhiên liệu cho tên lửa cũng như ngành dược phẩm. Bên cạnh nguy cơ gây nổ, PA cũng đem lại mối đe dọa lớn đối với sức khỏe cộng đồng, bao gồm thiếu máu, gây ung thư, suy giảm chức năng gan thông qua quá trình tiếp xúc ngắn hạn cũng như dài hạn [2].

Các phương pháp phân tích khác nhau đã được phát triển để phát hiện các hợp chất nitroaromatic dựa trên sắc ký [3], ampe kế [4], quang phổ Raman tăng cường bề mặt [5]... Mặc dù các phương pháp này có độ nhạy cao và giới hạn phát hiện thấp nhưng lại yêu cầu thiết bị đắt tiền, vận hành phức tạp, thời gian phân tích dài và tính di động kém. Cảm biến dựa trên hiện tượng dập tắt huỳnh quang đơn giản hơn nhiều. Do đó, thiết kế và tổng hợp các vật liệu huỳnh quang hữu cơ mới nhằm phát hiện chất nổ họ nitroaromatic nhận được nhiều sự quan tâm [6]. Một số chất huỳnh quang hữu cơ đã được nghiên cứu để phát hiện NACs bằng phương pháp dập tắt huỳnh quang. Các phân tử giàu electron khác nhau như benzo[k]fluoranthene [7], tris-imidazolium salt [8] với nhóm chức anthracene đã được báo cáo là có khả năng nhận biết PA một cách chọn lọc. Ngoài ra, khả năng phát hiện pha hơi của PA đã thu được kết quả với PFMI-NP, một dạng polymer liên hợp cấu trúc nano [9]. Gần đây, các phức hợp boron dựa trên imidazole có nhóm chức bậc ba đã được báo cáo có thể phát hiện có chọn lọc PA [10]. Cảm biến huỳnh quang ở dạng polymer rắn cũng mang lại kết quả đầy hứa hẹn trong điều kiện sử dụng hơi của hợp chất nitrobenzen tương tác với vật liệu polymer bán dẫn huỳnh quang dẫn đến giảm khả năng dập tắt huỳnh quang của polymer [11].

Các polymer liên hợp với đặc tính tạo màng tốt, dễ chế tạo thông qua lớp phủ quay cùng đặc tính phát quang có thể tối ưu hóa cũng được coi là vật liệu tiên tiến quan trọng trong những năm gần đây vì tiềm năng ứng dụng của chúng trong lĩnh vực cảm biến, màn hình phát sáng, tế bào quang điện... Polymer siêu phân nhánh, với cấu trúc bất đối xứng, có thể được coi là cấu trúc chuyển tiếp của dendrimer (các phân tử cấu trúc đuôi gai) và polymer mạch thẳng. Chúng đạt được các ưu điểm như: dễ tổng hợp, độ hòa tan tốt, độ nhớt thấp, cấu trúc ba chiều [12]. Do đó, các polymer siêu phân nhánh được coi là sản phẩm phù hợp cho ứng dụng quy mô lớn. Như vậy, polymer liên hợp cấu trúc siêu phân

nhánh, kết hợp đặc tính bán dẫn linh hoạt với các đặc tính độc đáo của cấu trúc siêu phân nhánh, có được khả năng cho electron mạnh liệt nhờ trạng thái kích thích tái tổ hợp, từ đó tạo nên hiệu ứng chuỗi phân tử, tăng sự tương tác giữa polymer và chất phân tích, trở thành ứng cử viên nặng ký cho một loạt ứng dụng công nghệ cao như: điốt phát quang polymer (PLED), tế bào quang điện polymer và đặc biệt là cảm biến huỳnh quang, phát hiện chất nổ họ nitroaromatic [13].

Triphenylamine (TPA), do liên kết đơn C-C có thể xoay và cấu trúc không gian ba chiều liên hợp giàu electron không phẳng, cùng xu hướng định vị điện tích cation tốt, nên được coi là chất vận chuyển electron hoàn hảo [14]. Dithieno[3,2-b:2',3'-d]pyrrole, với các đơn vị thiophene giàu electron để cung cấp cho chất phân tích. Ngoài ra, các phân tử thiophene hoạt động như một nhóm liên kết thuận lợi, làm giảm trở ngại không gian giữa các đơn vị cho và nhận điện tử, giúp tăng cường sự định vị của các điện tử dọc theo toàn bộ mạch polymer liên hợp. Do đó, các tác giả tiến hành nghiên cứu và phát triển copolymer liên hợp cấu trúc siêu phân nhánh mới dựa trên DTP và TPA. Copolymer tạo thành, với tính chất giàu electron, sẽ tạo được tương tác mạnh mẽ với chất nhận nghèo electron, đặt nền tảng cho các cảm biến phát hiện NACs nói chung và PA nói riêng.

2. Nguyên vật liệu và phương pháp nghiên cứu

2.1. Nguyên vật liệu

4-(2-ethylhexyl)-4H-dithieno[3,2-b:2',3'-d]pyrrole (EH-DTP) được tổng hợp sẵn, 1,3,5-Tris(4-bromophenyl)benzene (TPA, 98%) có xuất xứ Fisher (Mỹ). Dimethylformamide (DMF, 99%), tetrahydrofuran (THF; 99,5%), ethyl acetate (EtOAc; 99%), toluene (99,5%), n-hexane (99,5%), chloroform (CHCl₃; 99,5%), methanol (99,8%), acetone (99%) có xuất xứ Fisher (Mỹ). Pd(OAc)₂ (98%), P(2-MeOC₆H₄)₃ (98%) có xuất xứ AKSci (Mỹ); K₂CO₃ (99%) có xuất xứ Acros (Bi).

2.2. Phương pháp nghiên cứu

Phương pháp sắc ký bản mỏng được dùng để định tính, xác định số lượng cấu tử trong mẫu phân tích. Sắc ký thẩm gel (GPC - Gel permeation chromatography) được dùng để xác định khối lượng phân tử của polymer. Trọng lượng phân tử của polymer được đo bằng máy Polymer PL-GPC 50 của Hãng Polymerlab, máy Polymer PL-GPC 50 có một đầu dò RI (Refractive index), sử dụng dung môi CHCl₃ với tốc độ bơm 1 ml/phút đo ở 25°C. Trọng lượng phân tử của polymer phân tích được so sánh với chất chuẩn polystyrene. NMR là một phương pháp phân tích quang phổ nhận biết được cấu trúc hoá học của polymer. Phổ cộng hưởng từ hạt nhân ¹H NMR được đo bằng máy Bruker Avance AM500 NMR (Đức) tại Phòng Cộng hưởng từ hạt nhân (NMR), Viện Hóa học, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam, mẫu được hoà tan hoàn toàn trong dung môi cần đo

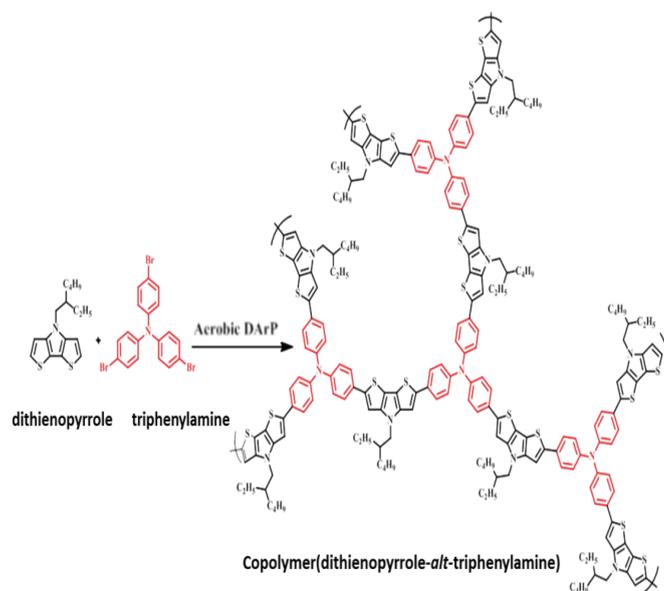
(CDCl₃) với chất chuẩn tetramethylsilane (TMS) được đo ở 25°C, tần số 500 MHz. Phổ hồng ngoại được đo bằng máy FT-IR Bruker Tensor 27 (Đức) tại Phòng Thí nghiệm Trọng điểm quốc gia Vật liệu Polymer và Composite. Mẫu dạng bột được trộn với KBr đo với tần số quét là 256 scans với phân giải 4 cm⁻¹, vùng bước sóng khảo sát là 400-4000 cm⁻¹ ở nhiệt độ phòng. Phổ tử ngoại khả kiến được đo bằng máy Agilent 8453 UV-Vis, phổ của mẫu polymer được ghi nhận ở dạng dung dịch có nồng độ 10⁻⁵ mol/l và dạng màng phim. Việc phân tích được tiến hành ở nhiệt độ phòng (25°C), dải sóng quét từ 190 đến 1100 nm. Quang phổ huỳnh quang (Photoluminescence) được đo bằng thiết bị đo Cary Eclipse (Mỹ), phổ của mẫu polymer được ghi nhận ở dạng dung dịch có nồng độ 10⁻⁵ mol/l và dạng phim ở nhiệt độ phòng (25°C), dải sóng quét từ 400 đến 900 nm.

2.3. Phản ứng tổng hợp polymer bán dẫn phân nhánh trên cơ sở dithienopyrrole và triphenylamine (HCP(DTP-TPA))

Điều kiện tổng hợp HCP(DTP-TPA) được tham khảo và tối ưu hóa dựa trên nghiên cứu về tổng hợp polymer dựa trên N-perylene phenoxazine với hiệu suất phản ứng 62% trong thời gian 24 giờ [15-17]. Tổng hợp HCP(DTP-TPA) theo con đường DARp ở điều kiện aerobic. 2 monomer được sử dụng với tỷ lệ EH-DTP : TPA = 2:1, phản ứng được thực hiện trong hệ xúc tác Pd(OAc)₂ (0,05 đương lượng), P(2-MeOC₆H₄)₃ (0,1 đương lượng) kết hợp với PivOH (1 đương lượng) và sử dụng base K₂CO₃ với 20 đương lượng để tăng tốc độ phản ứng, dung môi DMF ở 165°C, điều kiện aerobic trong 3 giờ. Chuẩn bị bình cầu 100 ml gắn với hệ hoàn lưu, thực hiện quá trình hút chân không - khô bình - bơm khí N₂. Cho lần lượt các chất sau vào: TPA (96,402 mg, 0,2 mmol), DTP (116,588 mg, 0,4 mmol), K₂CO₃ (552,84 mg, 4 mmol), PivOH (20,43 mg, 0,2 mmol), Pd(OAc)₂ (2,24 mg, 0,01 mmol), P(2-MeOC₆H₄)₃ (7,05 mg, 0,02 mmol) và 5 ml dung môi DMF. Hỗn hợp được đun hồi lưu trong bể dầu ở 165°C trong 3 giờ. Khi đã đủ thời gian phản ứng, dừng gia nhiệt và để nguội đến nhiệt độ phòng. Hòa tan hỗn hợp với chloroform, sau đó đem đi rửa trong methanol lạnh, lọc chân không và rửa phần rắn qua các dung môi: methanol, acetone, hexane. Cuối cùng, sấy chân không sản phẩm trong 3 ngày, thu được chất rắn màu nâu.

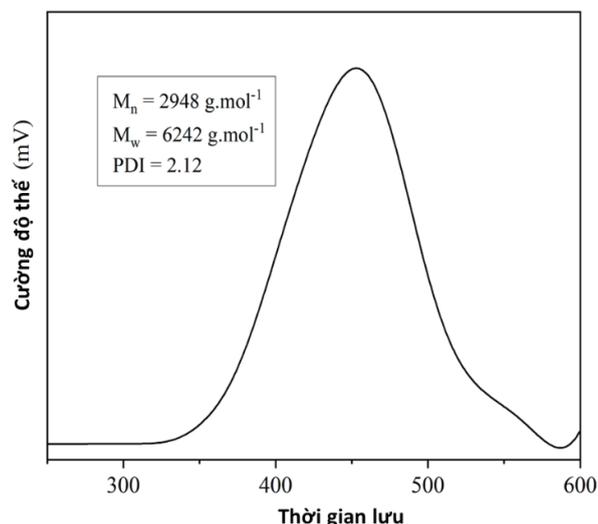
3. Kết quả và bàn luận

Dưới điều kiện aerobic và hệ phản ứng DARp từ 2 monomer ban đầu là dithienopyrrole và triphenylamine, phản ứng ghi nhận hiện tượng đổi màu dung dịch, quá trình đổi màu diễn ra nhanh, chỉ sau một khoảng thời gian ngắn khoảng 10 phút kể từ lúc bắt đầu phản ứng, hệ phản ứng từ màu nâu vàng lúc đầu dần chuyển sang nâu đậm. Sau các bước làm sạch và tinh chế, thu được 96,7 mg sản phẩm màu nâu đất với hiệu suất đạt 58,66%. Sơ đồ tổng hợp copolymer HCP(DTP-TPA) được trình bày ở sơ đồ 1.



Sơ đồ 1. Phản ứng tổng hợp copolymer HCP(DTP-TPA).

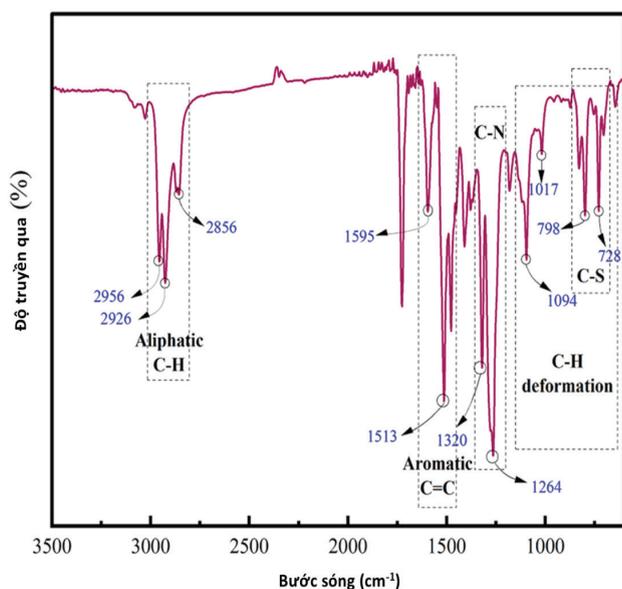
Trọng lượng phân tử của polymer được đánh giá bằng phương pháp sắc ký gel sử dụng thiết bị PL-GPC 50. Mẫu được chuẩn bị ở nồng độ 1 g/l với dung môi giải ly là THF, tốc độ bơm 1 ml/phút ở 25°C, trọng lượng phân tử của polymer phân tích được so sánh với chất chuẩn polystyrene. Kết quả đo sắc ký gel được trình bày ở hình 1. Polymer cấu trúc liên hợp phân nhánh (HCP(DTP-TPA)) thu được có trọng lượng phân tử là 6242 g/mol với độ đa phân tán (PDI) là 2,12.



Hình 1. Giản đồ phương pháp đo sắc ký gel của polymer HCP(DTP-TPA).

Các nhóm chức đặc trưng của HCP(DTP-TPA) được xác định qua phổ FT-IR, mẫu được đo ở dạng bột trộn với KBr, đo với tần số quét là 256 scans, độ phân giải 4 cm⁻¹, vùng bước sóng khảo sát từ 400-4000 cm⁻¹ ở nhiệt độ phòng (hình 2).

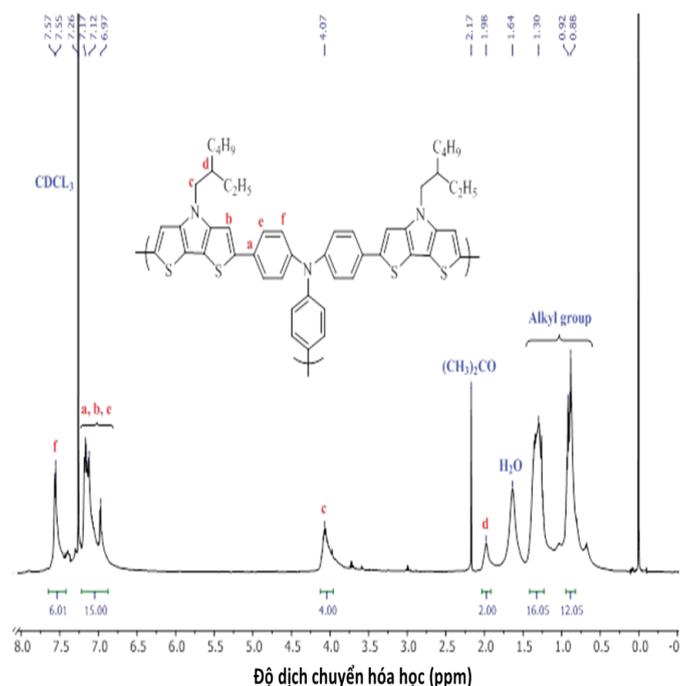
Phổ FTIR của polymer HCP(DTP-TPA) có các mũi phổ tại vị trí 2856-2956 cm^{-1} đặc trưng cho dao động mạch nhánh alkyl. Các mũi phổ tại 1496-1595 cm^{-1} đặc trưng cho dao động liên kết C=C trong vòng aromatic. Các mũi phổ từ 1264-1320 cm^{-1} đặc trưng cho dao động C-N của vòng pyrrole. Ngoài ra, các mũi phổ tại 728 và 798 cm^{-1} biểu hiện cho liên kết C-S-C. Kết quả đo phổ FT-IR cho thấy, có sự hiện diện của nhóm chức vòng benzene, vòng pyrrole, vòng thiophene và mạch alkyl phù hợp với các nhóm chức đặc trưng có trong phân tử. Từ kết quả này, nghiên cứu tiếp tục phân tích và xác định cấu trúc phân tử HCP(DTP-TPA) thông qua phổ ^1H NMR.



Hình 2. Phổ hồng ngoại biến đổi Fourier của polymer HCP(DTP-TPA).

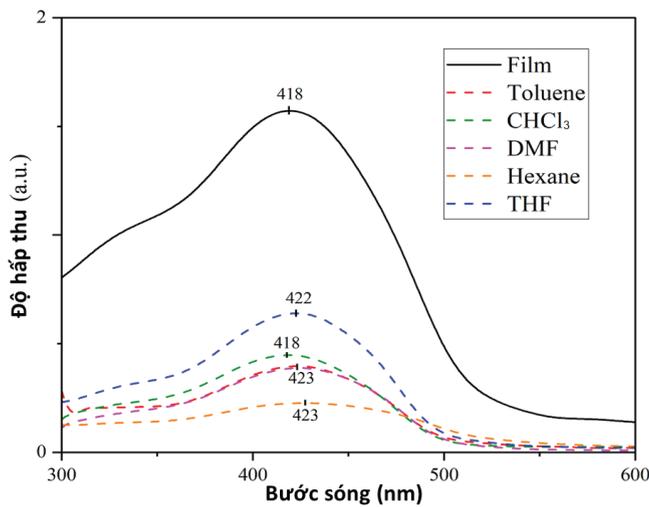
Phổ ^1H NMR của polymer được phân tích phù hợp với cấu trúc hóa học của polymer HCP(DTP-TPA). Độ dịch chuyển các mũi phổ cùng giá trị tích phân của từng mũi phổ phù hợp với số proton trong công thức cấu tạo của polymer HCP(DTP-TPA). Trong phổ ^1H NMR của HCP(DTP-TPA), mũi phổ “a” đặc trưng cho proton nằm trên C thuộc vòng benzene liên kết trực tiếp với C thuộc vòng thiophene. Mũi phổ “b” đặc trưng cho proton nằm trên C ở vị trí β thuộc vòng thiophene. Mũi phổ “c” ($\delta=4,07$ ppm) đặc trưng cho proton nằm trên C bậc 2 (liên kết trực tiếp với N). Mũi phổ “d” ($\delta=1,98$ ppm) đặc trưng cho proton nằm trên C bậc 3 của mạch nhánh alkyl. Mũi phổ “e” đặc trưng cho proton nằm trên C ở vị trí ortho thuộc vòng benzene. Mũi phổ “f” ($\delta=7,55$ ppm) đặc trưng cho proton nằm trên C ở vị trí meta thuộc vòng benzene. Còn lại là vùng mũi phổ mạch nhánh alkyl group, trong đó vùng có giá trị tích phân 16,05 tương ứng với 8 nhóm CH_2 của mạch nhánh, vùng có giá trị tích phân 12,05 tương ứng với 4 nhóm CH_3 cuối mạch của mạch

nhánh. Tỷ lệ đóng góp của các monomer trong HCP(DTP-TPA) là 2:1, tương ứng với tỷ lệ tích phân của mũi phổ “c” ($\delta=4,07$ ppm) và “f” ($\delta=7,55$ ppm). Kết quả này cho thấy, tỷ lệ giữa 2 monomer là chính xác so với thiết kế, chứng tỏ cả 2 monomer đã liên kết đúng ở vị trí mong muốn, cũng như quá trình polymer ghép đôi được thực hiện thành công trong điều kiện aerobic. Phổ ^1H NMR của polymer HCP(DTP-TPA) được trình bày trong hình 3.



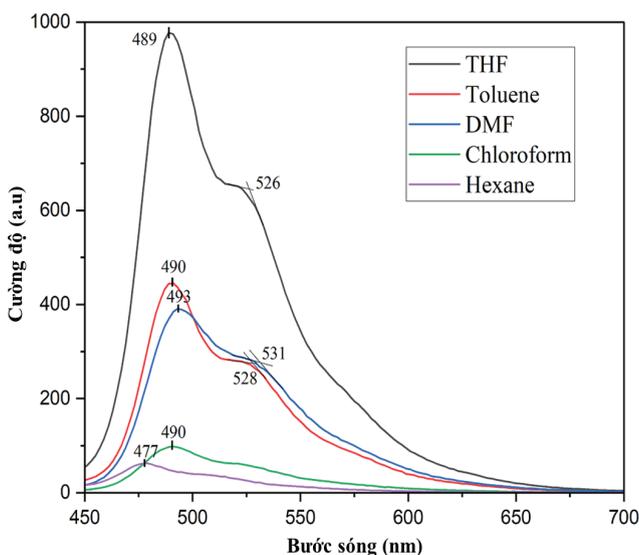
Hình 3. Phổ cộng hưởng từ hạt nhân của proton của polymer HCP(DTP-TPA).

Tính chất quang học của polymer HCP(DTP-TPA) được đánh giá bằng phương pháp UV-Vis trong các dung môi khác nhau (nồng độ khoảng 10^{-5} M trong dung môi CHCl_3 , hexane, toluene, THF và DMF). Ngoài ra, polymer HCP(DTP-TPA) được khảo sát tính hấp thụ UV-Vis dưới dạng màng phim (pha dung dịch có nồng độ polymer là 3 g.l^{-1} trong dung môi CHCl_3). Kết quả phổ UV-Vis của polymer HCP(DTP-TPA) được trình bày trong hình 4. Từ phổ UV-Vis, có thể thấy xuất hiện vùng hấp thụ rộng từ 300 đến 600 nm, được cho là từ sự chuyển dịch $\pi-\pi^*$ của mạch liên hợp. Hiện tượng red-shift ở dạng dung dịch là không rõ ràng khi thay đổi độ phân cực của các dung môi. Cường độ hấp thụ lẫn và vùng hấp thụ của copolymer ở dạng màng phim cao hơn cường độ và vùng hấp thụ của copolymer trong dung dịch, nguyên nhân là khi ở dạng màng phim các phân tử polymer sắp xếp chặt khít với nhau hơn và hiệu ứng $\pi-\pi$ stacking trong mạch copolymer. Giá trị độ rộng vùng cấm (E_g) của polymer HCP(DTP-TPA) được xác định là 2,38 eV.



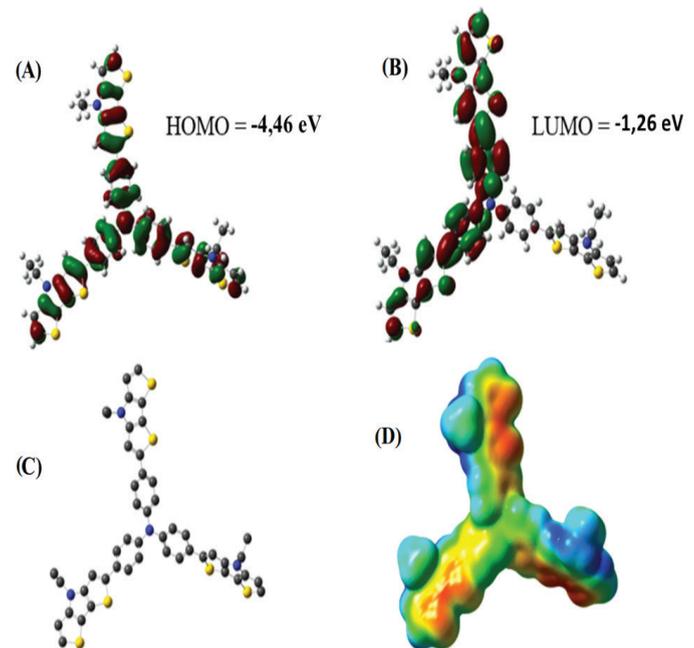
Hình 4. Phổ hấp thụ tử ngoại khả kiến của polymer HCP(DTP-TPA).

Tính chất huỳnh quang của polymer được phân tích bằng phổ quang phát xạ (PL - Photoluminescence spectroscopy) ở dạng dung dịch (nồng độ 10^{-5} M trong các dung môi CHCl_3 , hexane, toluene, THF và DMF), dưới bước sóng quét 300-900 nm, bước sóng kích thích là 365 nm. Phổ quang phát xạ của polymer HCP(DTP-TPA) được trình bày trên hình 5. Polymer phát quang mạnh (xanh dạ quang) trong dung môi THF > Toluene > DMF, đạt đỉnh tại khoảng bước sóng 489 nm, ngoài ra còn xuất hiện vùng đỉnh vai tại khoảng bước sóng 521 nm, được cho là ảnh hưởng của ICT và khả tương đồng với nhau trong các dung dịch. Ngược lại, khả năng phát quang trong dung môi CHCl_3 và hexane không hiệu quả.



Hình 5. Phổ quang phát xạ của polymer HCP(DTP-TPA) ở dạng dung dịch.

Để hiểu rõ sự ảnh hưởng của cấu trúc polymer đến tính chất quang của chúng, tính toán tối ưu hóa cấu trúc phân tử HCP(DTP-TPA) được tiến hành thông qua phần mềm Gaussian, thực hiện tính toán trên cơ sở lý thuyết hàm mật độ (density functional theory - DFT) với hàm B3LYP và 6-31G(d,p). Tối ưu hóa cấu trúc phân tử sử dụng DFT giúp ước tính trước mức HOMO và LUMO của các copolymer, dự đoán trước các góc liên diện giữa DTP và TPA, từ đó có cơ sở để giải thích và so sánh với các kết quả phân tích thực tế.



Hình 6. Kết quả tính toán lý thuyết hàm mật độ. (A) Mô hình orbital phân tử ở HOMO; (B) Mô hình orbital phân tử ở LUMO; (C) Mô hình chuẩn hóa cấu trúc; (D) Mô hình phân bố điện thế tính điện bề mặt.

Kết quả hình 6 cho thấy, ở trạng thái HOMO, mật độ electron phân bố đều trên các đơn vị DTP và TPA, sau khi được kích thích lên mức LUMO, các electron dần chuyển sang tập trung chủ yếu trên các đơn vị DTP. Bên cạnh đó, hình 6D cho thấy điện thế tại các đơn vị vòng thiophene (đặc trưng cho DTP) là cao hơn, từ đó, có thể thấy rằng cả 2 đơn vị DTP và TPA đều đóng vai trò donor, trong đó DTP sẽ chiếm ưu thế hơn trong vai trò truyền tải điện tử trong mạch polymer.

Góc liên diện giữa DTP và TPA là $24,48^\circ$, nhìn vào hình 6C có thể thấy được sự xoắn nhẹ của DTP, lệch ra khỏi mặt phẳng của TPA. Từ đó, ta dự đoán được copolymer tạo thành có cấu trúc không phẳng, hiệu ứng π - π stacking thấp, làm cho khả năng truyền tải điện tử liên phân tử không được tốt, nhưng ngược lại quá trình phát triển mạch sẽ ít bị hạn chế.

4. Kết luận

Tổng hợp thành công polymer HCP(DTP-TPA) liên hợp phân nhánh cấu trúc mới với hiệu suất đạt được gần 60% bằng phương pháp DArP đơn giản và thời gian phản ứng nhanh trong 3 giờ. Kết quả đo sắc ký gel cho thấy, quá trình tổng hợp ghép đôi tạo polymer thành công với trọng lượng phân tử polymer đạt 6200 g/mol. Kết quả FT-IR, ¹H-NMR cho thấy, rằng polymer tổng hợp có cấu trúc từ các đơn vị monomer và độ sạch trên 99%. Ngoài ra, phân tích tính chất quang nhờ UV-Vis và PL, tính chất điện hóa CV cũng cho thấy tiềm năng ứng dụng của nó trong OLED cũng như cảm biến ion và pin năng lượng mặt trời hữu cơ.

LỜI CẢM ƠN

Nghiên cứu này được tài trợ bởi Quỹ Phát triển Khoa học và Công nghệ Quốc gia Việt Nam (NAFOSTED) theo đề tài số 104.02-2023.102. Các tác giả xin chân thành cảm ơn.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] M.E. Germain, M.J. Knapp (2009), "Optical explosives detection: From color changes to fluorescence turn-on", *Chemical Society Reviews*, **38**(9), pp.2543-2555, DOI: 10.1039/B809631G.
- [2] W. Lu, J. Zhang, Y. Huang, et al. (2017), "Self-diffusion driven ultrafast detection of ppm-level nitroaromatic pollutants in aqueous media using a hydrophilic fluorescent paper sensor", *ACS Applied Materials & Interfaces*, **9**(28), pp.23884-23893, DOI: 10.1021/acsami.7b08826.
- [3] C.G. Bailey, C. Yan (1998), "Separation of explosives using capillary electrochromatography", *Analytical Chemistry*, **70**(15), pp.3275-3279, DOI: 10.1021/ac980042u.
- [4] A. Hilmi, J.H. Luong (2000), "Electrochemical detectors prepared by electroless deposition for microfabricated electrophoresis chips", *Analytical Chemistry*, **72**(19), pp.4677-4682, DOI: 10.1021/ac000524h.
- [5] J.M. Sylvia, J.A. Janni, J.D. Klein, et al. (2000), "Surface-enhanced Raman detection of 2, 4-dinitrotoluene impurity vapor as a marker to locate landmines", *Analytical Chemistry*, **72**(23), pp.5834-5840, DOI: 10.1021/ac0006573.
- [6] B. Roy, A.K. Bar, B. Gole, et al. (2013), "Fluorescent tris-imidazolium sensors for picric acid explosive", *The Journal of Organic Chemistry*, **78**(3), pp.1306-1310, DOI: 10.1021/jo302585a.
- [7] S. Shanmugaraju, P.S. Mukherjee (2015), "Self-assembled discrete molecules for sensing nitroaromatics", *Chemistry-A European Journal*, **21**(18), pp.6656-6666, DOI: 10.1002/chem.201406092.
- [8] D. Patra, A.K. Mishra (2001), "Fluorescence quenching of benzo[k]fluoranthene in poly (vinyl alcohol) film: A possible optical sensor for nitro aromatic compounds", *Sensors and Actuators B: Chemical*, **80**(3), pp.278-282, DOI: 10.1016/S0925-4005(01)00919-4.
- [9] A.H. Malik, S. Hussain, A. Kalita, et al. (2015), "Conjugated polymer nanoparticles for the amplified detection of nitro-explosive picric acid on multiple platforms", *ACS Applied Materials & Interfaces*, **7**(48), pp.26968-26976, DOI: 10.1021/acsami.5b08068.
- [10] K. Dhanunjayarao, V. Mukundam, K. Venkatasubbaiah (2016), "Tetracoordinate imidazole-based boron complexes for the selective detection of picric acid", *Inorganic Chemistry*, **55**(21), pp.11153-11159, DOI: 10.1021/acs.inorgchem.6b01767.
- [11] A.I. Costa, H.D. Pinto, L.F. Ferreira, et al. (2012), "Solid-state sensory properties of CALIX-poly(phenylene ethynylene)s toward nitroaromatic explosives", *Sensors and Actuators B: Chemical*, **161**(1), pp.702-713, DOI: 10.1016/j.snb.2011.11.017.
- [12] D. Yan, C. Gao, H. Frey (2011), *Hyperbranched Polymers: Synthesis, Properties, and Applications*, John Wiley & Sons, 480pp.
- [13] A.S. Tanwar, R. Parui, R. Garai, et al. (2021), "Dual 'static and dynamic' fluorescence quenching mechanisms based detection of TNT via a cationic conjugated polymer", *ACS Measurement Science Au*, **2**(1), pp.23-30, DOI: 10.1021/acsmesuresciau.1c00023.
- [14] P.B. Pati, S.S. Zade (2014), "Highly emissive triphenylamine based fluorophores for detection of picric acid", *Tetrahedron Letters*, **55**(38), pp.5290-5293, DOI: 10.1016/j.tetlet.2014.07.098.
- [15] L. Ye, B.C. Thompson (2022), "Improving the efficiency and sustainability of catalysts for direct arylation polymerization (DArP)", *Journal of Polymer Science*, **60**(3), pp.393-428, DOI: 10.1002/pol.20210524.
- [16] C.H. Nguyen, T.H. Nguyen, T.P. Nguyen, et al. (2023), "Aerobic direct arylation polycondensation of *N*-perylene phenoxazine-based fluorescent conjugated polymers for highly sensitive and selective TNT explosives detection", *Dyes and Pigments*, **219**, DOI: 10.1016/j.dyepig.2023.111613.
- [17] A. Mishra, R. Dheepika, P.A. Parvathy, et al. (2021), "Fluorescence quenching based detection of nitroaromatics using luminescent triphenylamine carboxylic acids", *Scientific Reports*, **11**(1), DOI: 10.1038/s41598-021-97832-0.