

侧链含 8-羟基喹啉铝配合物的聚苯乙烯的合成与发光性能研究*

张 伟 高保娇** 陈迎鑫

(中北大学化学工程系 太原 030051)

摘 要 通过高分子反应法研究制备了高分子化的 8-羟基喹啉铝发光材料. 首先使用自制的氯甲基化试剂 1,4-二氯甲氧基丁烷 (BCMB), 制备了 5-氯甲基-8-羟基喹啉 (CHQ); 通过聚苯乙烯 (PS) 与 CHQ 之间的 Friedel-Crafts 烷基化反应, 制得侧链键合有 8-羟基喹啉 (HQ) 的改性聚苯乙烯 HQ-PS; 再使 HQ-PS 与二配体的 8-羟基喹啉铝配合物 Alq_2 发生配位反应, 制得了含 8-羟基喹啉铝配合物的聚苯乙烯发光材料 Alq_3 -PS, 即实现了 8-羟基喹啉铝配合物 Alq_3 的高分子化; 并采用红外光谱 (FTIR)、核磁共振氢谱 ($^1\text{H-NMR}$)、紫外光谱 (UV) 及热失重分析 (TGA) 等方法对其结构和性能作了表征, 还测定了该发光材料的光致发光性能. 重点考察了各种反应条件对在 PS 侧链键合 8-羟基喹啉的影响规律, 优化了反应条件. 实验结果表明, 5-氯甲基-8-羟基喹啉与聚苯乙烯之间的 Friedel-Crafts 反应可顺利进行, 适宜的反应条件为 70°C , 以 N,N -二甲基甲酰胺 (DMF) 为溶剂, 以 SnCl_4 为催化剂. 高分子化的 8-羟基喹啉铝配合物 Alq_3 -PS 具有 Alq_3 的荧光发射光谱, 且具有比聚苯乙烯更高的热稳定性.

关键词 8-羟基喹啉铝, 聚苯乙烯, Friedel-Crafts 烷基化反应, 荧光发射

近年来, 8-羟基喹啉金属配合物, 如 8-羟基喹啉铝、8-羟基喹啉镓、8-羟基喹啉锂及 8-羟基喹啉锌等, 作为性能优良的有机电致发光 (EL) 材料, 已经得到了广泛的研究和应用^[1~4]. 但是采用 8-羟基喹啉金属配合物制备电致发光器件, 尚存在若干的局限性, 比如由于成膜困难, 器件制备工艺复杂 (需采用真空蒸镀法), 在加工和使用过程中易发生结晶现象, 导致器件稳定性与寿命下降^[5~7]. 将 8-羟基喹啉金属配合物得以高分子化, 使金属配合物与高聚物之间以化学键相结合, 形成高分子-金属配合物发光材料, 能有效地克服上述小分子 8-羟基喹啉金属配合物的种种缺点. 该类发光材料既保持了 8-羟基喹啉金属配合物优良的发光性能, 又具有了聚合物良好的成膜性能与机械性能, 这是发展 EL 材料的良好途径, 引起了科技界的广泛关注.

实现 8-羟基喹啉金属配合物高分子化有两类方式, 其一是制备含 8-羟基喹啉的功能单体, 然后与其它单体共聚, 最终形成含 8-羟基喹啉金属配合物的大分子^[8~11]; 第二种方式是对 8-羟基喹啉加以化学修饰, 使其含有反应性基团, 从而

实现在大分子链上的化学键合, 最终制得含 8-羟基喹啉金属配合物的聚合物^[12~15]. 一般来说, 含 8-羟基喹啉的功能单体制备比较困难, 而且受空间位阻的影响, 共聚产物的分子量不高, 因此, 采用第二种方式制备高分子化的 8-羟基喹啉金属配合物, 显得更为方便与高效. Zhong 等使 5-氯-8-羟基喹啉与聚苯并咪唑发生季铵化反应, 从而将 8-羟基喹啉键合于聚合物侧链, 制得了高分子化的 8-羟基喹啉金属配合物^[12]; 钟安永等也通过季铵化反应, 将 5-氯-8-羟基喹啉键合于含甲基丙烯酸 2-二甲氨基乙酯单体单元的共聚物侧链, 实现了 8-羟基喹啉锂的高分子化^[13]; Liu 等则以 5-氯-8-羟基喹啉作为引发物质, 采用原子转移自由基聚合法制备了含 8-羟基喹啉端基的聚苯乙烯, 即将 8-羟基喹啉化学键合在聚苯乙烯末端, 最终制得了高分子化的 8-羟基喹啉铝发光材料^[14]; Lu 等也采用类似的方法制得了含 8-羟基喹啉锌端基的聚苯乙烯发光材料^[15]. 在上述后两种材料中, 只是在每个聚苯乙烯大分子链末端键合有 1 个 8-羟基喹啉金属配合物分子, 显然作为发光材料, 其性能是很受局限的. 事实上, 到目前为止, 文

* 2010-12-21 收稿, 2011-01-26 修稿; 山西省自然科学基金 (基金号 201002100843) 资助项目; ** 通讯联系人, E-mail:

gaobaojiao@126.com

doi:10.3724/SP.J.1105.2011.10364

献中报道的关于高分子化的 8-羟基喹啉金属配合物的制备方法还是很有限的. 本文采用 Friedel-Crafts 烷基化反应, 将 8 羟基喹啉(HQ)键合于聚苯乙烯(PS)侧链, 深入考察了主要反应条件对键合反应的影响规律, 成功地制备了含 HQ 高键合量的改性聚苯乙烯 HQ-PS, 最终获得了化学键合 8-羟基喹啉铝(Alq_3)的聚苯乙烯发光材料 Alq_3 -PS. 本文的研究为实现 8-羟基喹啉金属配合物的高分子化构思了新的途径, 类似的研究尚鲜见文献报道.

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

1,4-二氯甲氧基丁烷(BCMB)自制^[16]; 聚苯乙烯(PS)(北京燕山石化分公司, $M_r = 8 \times 10^4$); 8-羟基喹啉(天津市大茂化学试剂厂), 分析纯; 无水四氯化锡(天津市元立化工有限公司), 分析纯; 无水四氯化钛(天津东大化工厂), 分析纯; 无水氯化锌(无锡市东风化工厂), 分析纯; 硫酸铝(北京化学试剂公司), 分析纯; N,N -二甲基甲酰胺(DMF, 天津市博迪化学试剂公司, 使用前用无水硫酸镁干燥处理), 分析纯; 其余试剂均为市售分析纯试剂.

1700 型傅立叶红外光谱仪(FTIR, 美国 Perkin-Elmer 公司); UV-2602 型紫外/可见分光光度计(上海尤尼柯公司); DRX300 型核磁共振仪(瑞士 Bruker 公司); HITACHI-F-2500 荧光光度计(日本日立公司); ZCT-A 型热重分析仪(北京精仪高科仪器有限公司).

1.2 侧链键合有 8-羟基喹啉的聚苯乙烯制备及表征

1.2.1 5-氯甲基-8-羟基喹啉的制备与表征

采用自制的氯甲基化试剂 BCMB, 首先对 8-羟基喹啉实施氯甲基化, 制备 5-氯甲基-8-羟基喹啉(CHQ). 在装有电动搅拌器、冷凝回流管、恒压滴液漏斗及温度计的四口瓶中, 加入 100 mL 氯仿和 10 g 8-羟基喹啉, 使 8-羟基喹啉充分溶解在氯仿里, 将四口瓶置于冰水浴中, 从恒压滴液漏斗滴加 BCMB(22 mL). 在搅拌和冰水浴的条件下使氯甲基化反应进行 10 h. 反应结束后, 使反应液静置过夜, 析出黄色沉淀, 抽滤, 用丙酮洗涤, 并进行重结晶纯化, 真空干燥, 即得产物 5-氯甲基-8 羟基喹啉 CHQ, 产率为 92%. 对其结构与性能进行表征及测定. 熔点 $174 \sim 176^\circ\text{C}$; FTIR (KBr, ν): 3340

cm^{-1} (OH), 1630 cm^{-1} , 1595 cm^{-1} (吡啶环), 1550 cm^{-1} 和 1494 cm^{-1} (芳基), 1392 cm^{-1} (C—N), 700 cm^{-1} (C—Cl); $^1\text{H-NMR}$ (氘代 DMSO, δ): 9.110 ~ 7.635 (5H, Ph—H), 4.652 (2H, $\text{ClCH}_2\text{—Ph}$).

1.2.2 改性聚苯乙烯 HQ-PS 制备及表征

在装有电动搅拌器、冷凝回流管及温度计的四口瓶中, 加入 50 mL DMF 与 0.94 g PS, 使 PS 充分溶解, 再加入 1.83 g CHQ 与 0.5 mL 无水四氯化锡, 于 70°C 的恒温及搅拌条件下, 使该 Friedel-Crafts 烷基化反应进行 13 h. 结束反应后, 以乙醇(150 mL)为沉淀剂, 将改性聚合物沉出, 此时体系上层共有 200 mL 混合上清液(50 mL DMF + 150 mL 乙醇), 取上清液样品, 有待分析. 分离出聚合物, 先用稀盐酸洗涤, 以除去四氯化锡, 再用乙醇和蒸馏水交替洗涤, 真空干燥至恒重, 即得侧链键合 8-羟基喹啉的改性聚苯乙烯 HQ-PS.

HQ-PS 的表征为(1)KBr 压片法测定 HQ-PS 的红外光谱;(2)以氘代氯仿(CDCl_3)为溶剂, 测定 HQ-PS 的 $^1\text{H-NMR}$ 谱;(3)测定改性聚苯乙烯的 HQ 键合量, 将 1 mL 的上述上清液用 DMF 与乙醇的混合溶剂($V/V = 1:2$)稀释定容, 用紫外分光光度法(260 nm)测定反应液中剩余的 5-氯甲基-8-羟基喹啉的量, 进一步计算出改性聚苯乙烯 HQ-PS 分子链中 HQ 的键合量(mmol/g , 以 PS 的质量为基础进行计算). 本研究使用的改性聚苯乙烯 HQ-PS 分子链中 HQ 的键合量为 5.88 mmol/g .

固定其它反应条件, 分别改变温度、溶剂的种类及催化剂种类, 进行 Friedel-Crafts 烷基化反应, 考察主要因素对该线型聚苯乙烯改性反应的影响规律, 从而优化反应条件.

1.3 含 8-羟基喹啉铝配合物的聚苯乙烯的制备

1.3.1 二配体的 8-羟基喹啉铝配合物 Alq_2 的制备

在装有电动搅拌器、恒压滴液漏斗的四口瓶中, 将 3.33 g $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ (0.01 mol) 溶于 50 mL 的去离子水中; 准确称取 2.90 g 8-羟基喹啉 (0.02 mol), 用 150 mL 无水乙醇溶液溶解, 置于恒压滴液漏斗内; 在搅拌的条件下, 往四口瓶中的反应体系中缓慢滴加 8-羟基喹啉乙醇溶液, 使该配合反应进行 1 h, 然后用浓度为 1 mol/L 的氢氧化钠溶液缓慢调节 pH 为 6 ~ 8, 生成絮状沉淀, 放置 24 h 后, 过滤, 用去离子水冲洗产物多次后,

置于真空烘箱, 80℃ 下烘干得到草绿色的二配体 8-羟基喹啉铝配合物 Alq_2 , 产率为 90%.

1.3.2 8-羟基喹啉铝配合物-聚苯乙烯 Alq_3 -PS 的制备

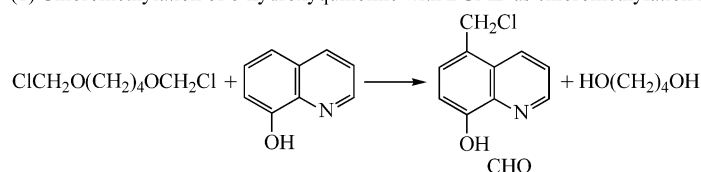
在装有电动搅拌器、冷凝回流管及温度计的四口瓶中, 加入 6.53 g 改性聚苯乙烯 HQ-PS (其 HQ 键合量为 5.88 mmol/g, 体系中加入的 HQ 总量为 20 mmol), 用 50 mL 四氢呋喃溶解, 再加入 6.30 g (20 mmol) 的二配体配合物 Alq_2 , 在搅拌的条件下, 于 50℃ 下使配合反应进行 10 h, 用乙醇沉淀出产物, 并用乙醇洗涤数次, 真空干燥, 即得目标产物, 高分子化的 8-羟基喹啉铝配合物 Alq_3 -PS. 将洗涤液与上清液合并, 用紫外分光光度法测定了反应残液中剩余的二配体配合物 Alq_2 的含量, 结果表明, 反应残液中二配体配合物 Alq_2 含量微乎其微, 与加入量相比完全可以忽略不计. 显然, 改性聚合物 HQ-PS 与二配体 8-羟基喹啉铝配合物 Alq_2 按 1:1 进行配位反应的, 即配位反应的程度是相当完全的.

1.4 Alq_3 -PS 的光谱性能及热性能测定

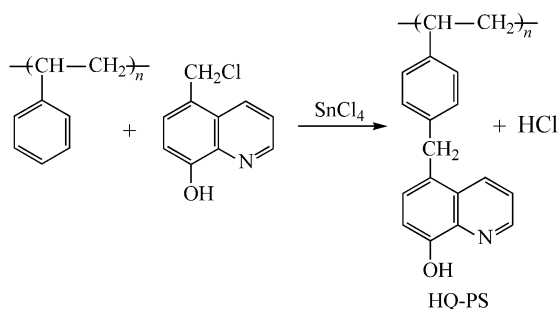
1.4.1 紫外吸收光谱的测定

以 DMF 为溶剂, 分别配制改性聚合物 HQ-PS 与目标产物 Alq_3 -PS 的溶液 (以 2 种聚合物中所含 HQ 的物质质量计, 两溶液的浓度均为 2×10^{-5} mol/L), 使用 UV-Vis 分光光度计测定两种物质的紫外吸收光谱.

(1) Chloromethylation of 8-hydroxyquinoline with BCMB as chloromethylation reagent



(2) Friedel-Crafts alkylation reaction of polystyrene



1.4.2 荧光发射光谱的测定

仍以 DMF 为溶剂, 分别配制小分子 8-羟基喹啉铝 Alq_3 与高分子化的 8-羟基喹啉铝配合物 Alq_3 -PS 溶液 (以 2 种聚合物中所含 8-羟基喹啉铝的物质质量计, 两溶液的浓度均为 1×10^{-3} mol/L), 使用荧光光谱仪, 以 350 nm 为激发波长, 测定上述 2 种配合物溶液的荧光发射光谱.

1.4.3 热稳定性能的测定

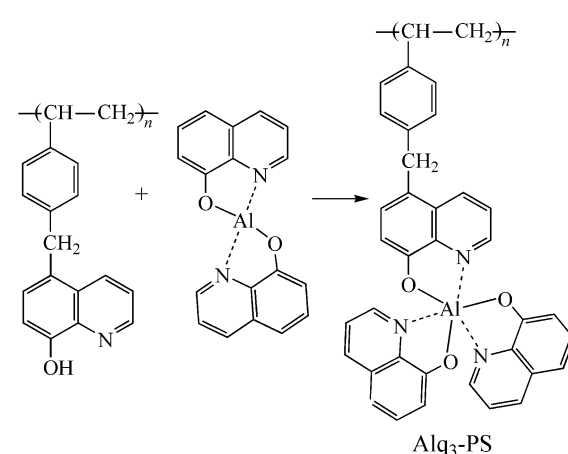
采用热重分析仪 (TGA), 测定了聚苯乙烯 PS 和 8-羟基喹啉铝配合物-聚苯乙烯 Alq_3 -PS 的热失重曲线 (空气氛, 升温速率为 10 K/min).

2 结果与讨论

2.1 含 8-羟基喹啉铝配合物的聚苯乙烯 Alq_3 -PS 的制备过程

采用无致癌毒性的氯甲基化试剂 BCMB 对 8-羟基喹啉实施氯甲基化, 首先制得了 5-氯甲基-8-羟基喹啉 CHQ; 在 Lewis 酸催化剂的存在下, 在溶液体系中使 CHQ 分子中的氯甲基与线型聚苯乙烯发生 Friedel-Crafts 烷基化反应, 生成了侧链键合有 8-羟基喹啉的线型聚苯乙烯 HQ-PS; 在溶液中使二配体 8-羟基喹啉铝配合物 Alq_2 与 HQ-PS 发生等摩尔量的配合反应, 最终制得了含有 8-羟基喹啉铝配合物的聚苯乙烯 Alq_3 -PS. 制备 Alq_3 -PS 的整个化学反应过程如示意图 1 所示.

(3) Coordination reaction between Alq_2 and HQ-PS



Scheme 1 Schematic expression of chemical process of preparing Alq_3 -PS

2.2 改性聚苯乙烯 HQ-PS 的表征

2.2.1 红外光谱

图 1 给出了聚苯乙烯 PS 与改性聚苯乙烯 HQ-PS 两种聚合物的红外光谱. 在 PS 的光谱图中, 显示出聚苯乙烯的全部特征吸收峰: $3030 \sim 3080 \text{ cm}^{-1}$ 诸峰为苯环上 C—H 键的伸缩振动吸收; 2850 与 2925 cm^{-1} 处的峰为主链上甲基及亚甲基 C—H 键的伸缩振动吸收; $1600 \sim 1452 \text{ cm}^{-1}$ 诸峰为苯环的骨架振动吸收; 756 cm^{-1} 处的峰则为苯环一元取代后 C—H 键面外弯曲振动吸收. 在改性聚苯乙烯 HQ-PS 的光谱图中, 吸收峰发生了明显变化, 3340 cm^{-1} 处出现了羟基的特征吸收, 1630 与 1552 cm^{-1} 处出现了吡啶环上 C=N 键的特征吸收峰; 1395 cm^{-1} 处出现了 C—N 键的特征吸收峰; 此外, 在 1265 cm^{-1} 处出现的峰, 归属于因苯环上 4 号位 H 原子被取代, 所产生的 1, 4-二取代苯环上 C—H 键的面内弯曲振动吸收, 820 cm^{-1} 处的峰则为二元取代后苯环上 C—H 键的面外弯曲振动. 上述红外光谱数据表明, PS 已与 5-氯甲基-8-羟基喹啉发生了 Friedel-Crafts 烷基化反应, 侧链苯环 4 号位上的 H 原子已被取代 (见示意图 1), 形成了侧链键合有 8-羟基喹啉的改性聚苯乙烯 HQ-PS.

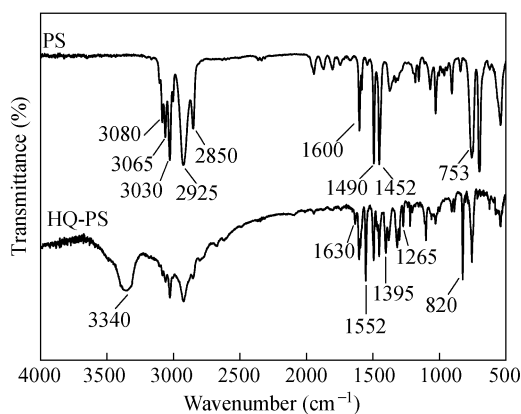


Fig. 1 FTIR spectra of two kinds of polymers

2.2.2 氢谱

图 2 为改性聚合物 HQ-PS (该样品 HQ 的键合量为 5.81 mmol/g) 的 $^1\text{H-NMR}$ 谱图.

在改性聚合物 HQ-PS 的 $^1\text{H-NMR}$ 谱图中, 除出现 PS 各种氢质子的共振吸收峰外, 还清楚地显示改性后侧链上所连接的 8-羟基喹啉的诸氢质子的共振吸收峰, 以及联接桥亚甲基— CH_2 —的氢质子吸收峰, 图中已给出了各吸收峰与 HQ-PS 结构中诸氢质子的对应关系: 化学位移 $\delta = 1.520$

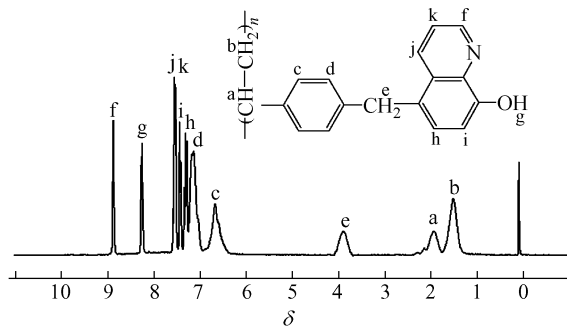


Fig. 2 $^1\text{H-NMR}$ spectrum of modified polymer HQ-PS

~ 1.937 (b、a) 处的峰为聚苯乙烯主链上亚甲基 (— CH_2 —) 及次甲基 (— CH —) 氢质子的特征共振信号; $\delta = 6.680$ 和 7.144 (c、d) 处的峰归属于改性聚苯乙烯苯环上氢质子的特征共振吸收; $\delta = 3.841$ (e) 处的峰为桥联聚苯乙烯苯环与 8-羟基喹啉的亚甲基上氢质子的特征共振吸收; $\delta = 7.294$ 、 7.426 、 7.539 、 7.592 和 8.884 (h、i、k、j、f) 处的峰分别归属于喹啉环上的五种氢质子的特征共振吸收; $\delta = 8.284$ 处的峰为喹啉环上羟基氢质子的特征共振吸收. 上述 $^1\text{H-NMR}$ 谱数据进一步证实了通过 Friedel-Crafts 烷基化反应, 8-羟基喹啉已键合于聚苯乙烯的侧链, 制得了改性聚苯乙烯 HQ-PS.

另外, 由 $^1\text{H-NMR}$ 谱图中相关质子峰面积还可进一步计算得到 HQ-PS 分子链中 HQ 的键合程度. 联接桥亚甲基— CH_2 —的氢质子谱峰面积的积分值 $A_1 = 1.42$, 聚苯乙烯主链上次甲基 (— CH —) 氢质子谱峰面积的积分值 $A_2 = 1.18$, $(A_1/2):A_2 = 0.602$, 即 HQ-PS 分子链中的苯乙烯链节单元有 60.2% 已经键合了 HQ, 若将此键合程度 (或官能化度) 转变为 HQ 键合量, 则 HQ-PS 样品的 HQ 键合量为 5.79 mmol/g , 与紫外分光光度法测定的结果 (5.81 mmol/g) 十分吻合.

2.3 各种因素对聚苯乙烯 Friedel-Crafts 烷基化反应的影响

2.3.1 溶剂极性的影响

聚苯乙烯 PS 是一种非极性聚合物, 而 5-氯甲基-8-羟基喹啉 CHQ 是具有一定极性的化合物, 这在很大程度上局限了它们之间进行反应的共溶剂的选择. 本研究分别使用 DMF、四氢呋喃 (THF) 及 DMF 与 1,4-二氧六环的混合液 ($V/V = 1/1$) 作为溶剂 (CHQ 不能溶解于二氧六环, 故采用了混合溶剂), 以 5-氯甲基-8-羟基喹啉 CHQ 为反应试剂, 实施了聚苯乙烯的 Friedel-Crafts 烷基

化反应,图 3 给出了 3 种反应体系中改性聚苯乙烯 HQ-PS 大分子侧链上 8-羟基喹啉的键合量 (BA, mmol/g) 随时间的变化曲线,表 1 则给出了各溶剂的介电常数与极性常数数据.

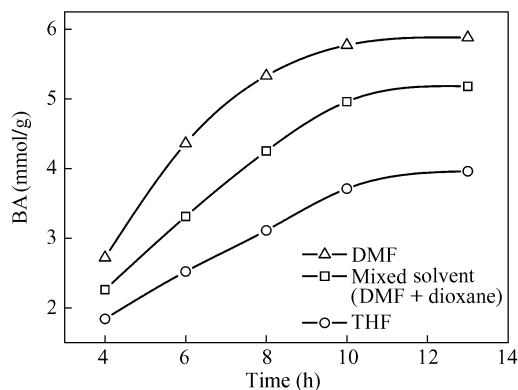


Fig. 3 Bonding amount variation of HQ with reaction time using different solvents

Catalyst: SnCl_4 ; Temperature: 70°C ; Mixed solvent: DMF + dioxane (V/V = 1:1)

Table 1 Data of dielectric constant and polarity constant s of three solvents

Substance	DMF	THF	Dioxane	DMF + dioxane ^a
$E_T(30)$ (kJ/mol)	183.1	156.3	150.5	167.2
ϵ	37	7.6	2.2	19.6

^a For the mixed solvent, the values of dielectric constant and polarity constant were calculated in the proportions of the components.

图 3 中显示,在相同的反应条件下,3 种溶剂相比,反应效果的顺序为 $\text{DMF} > 1,4\text{-二氧六环} + \text{DMF} > \text{THF}$. 显然,DMF 是反应效果最好的溶剂. 结合表 1 的数据可以发现,此顺序与 3 种溶剂的极性顺序完全一致,即溶剂的极性越强,HQ 的键合量越高. 在极性较强的溶剂 DMF 中,溶剂与 CHQ 分子中的氯甲基之间的偶极-偶极相互作用较强,有利于氯甲基中氯原子的离去,即有利于碳正离子的产生,因而促进了亲电性烷基化反应的速率,导致相同反应时间内具有高的 HQ 的键合量(反应 13 h, HQ 的键合量达 6 mmol/g). 相反,当溶剂的极性太弱时,即在极性弱的溶剂 THF 中进行 Friedel-Crafts 烷基化反应时,由于溶剂与氯甲基之间的偶极-偶极相互作用太弱,不利于氯甲基中氯原子的离去,即不利于碳正离子的产生,故使烷基化反应的速率被减缓,导致低的 HQ 键合量. 显然,对于 PS 与 CHQ 之间的 Friedel-Crafts 烷基化反应,适宜的溶剂为 DMF.

2.3.2 催化剂酸性的影响

以 DMF 为溶剂,分别采用 SnCl_4 、 TiCl_4 及 ZnCl_2 等 3 种 Lewis 酸催化剂,对聚苯乙烯进行了 Friedel-Crafts 烷基化反应,图 4 给出了 3 种反应体系中改性聚苯乙烯 HQ-PS 侧链的 HQ 键合量随时间的变化曲线.

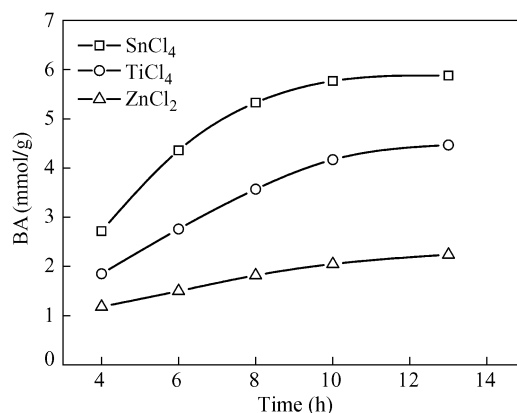


Fig. 4 Bonding amount variation of HQ with reaction time with different catalysts

Solvent: DMF; Temperature: 70°C

图 4 中显示,在相同的反应条件下,以 SnCl_4 为催化剂时,改性聚苯乙烯 HQ-PS 的 HQ 键合量最高, ZnCl_2 的效果最差, TiCl_4 的效果居中,此结果与 3 种催化剂的催化活性密切相关. 3 种 Lewis 酸催化剂的酸性相比较, $\text{SnCl}_4 > \text{TiCl}_4 > \text{ZnCl}_2$,所以 SnCl_4 接受电子对的能力较强,更容易与 CHQ 分子中的氯甲基作用,促使烷基碳正离子的形成,能更有效地加快 Friedel-Crafts 烷基化反应的速率,故 SnCl_4 的催化活性最高;使用酸性较弱的 TiCl_4 与 ZnCl_2 时,烷基碳正离子的形成较为困难,烷基化反应的速率较慢,故本研究选择 SnCl_4 为适宜的催化剂.

2.3.3 温度的影响

固定其它反应条件,系列地改变反应温度,对聚苯乙烯实施了 Friedel-Crafts 烷基化反应,图 5 给出不同温度下了改性聚苯乙烯 HQ-PS 侧链的 HQ 键合量随时间的变化曲线.

Friedel-Crafts 烷基化反应是一个放热反应^[17],因此,图 5 是温度对放热反应影响规律的典型反映. 从图 5 中看到,在较低温度时 ($40 \sim 60^\circ\text{C}$),随着温度升高, HQ 的键合量迅速提高,意味着反应速率的提高,这是动力学因素所致;当温度升致 60°C 后, HQ 的键合量的提高程度变缓 (60°C 与 70°C 两条曲线间的距离变小);当温度升

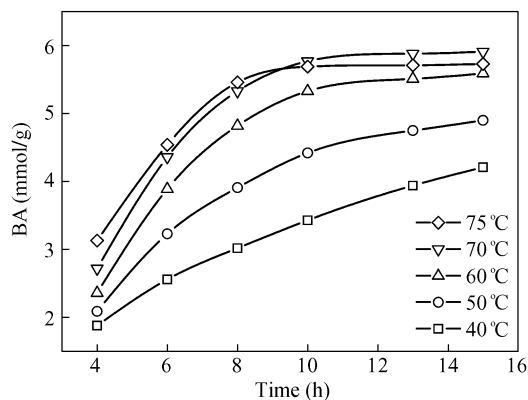


Fig. 5 Bonding amount of HQ with reaction time at different temperatures
Solvent: DMF; Catalyst: SnCl_4

致 75℃ 时,虽然在反应前期(10 h 前)HQ 的键合量仍比 70℃ 稍高(动力学因素所致),但 10 h 后, HQ 的键合量低于 70℃ 的键合量(曲线呈现交错现象),且曲线呈水平线,意味着反应趋于平衡,对应的 HQ 键合量(5.6 mmol/g)即为平衡键合量,这是热力学因素所致。

对于放热反应,升高温度会使平衡转化率降低,但在 40~60℃ 的较低温条件下,反应 10 h,反应远未达到平衡(曲线很陡),此时动力学因素占主导,而热力学的负面影响未显现出来,故 HQ 的键合量随时间而增高;当温度升致 75℃,热力学的负面影响便显露出来,或者说热力学因素变成了主导因素,10 h 后反应基本达到了平衡, HQ 的平衡键合量明显小于 70℃ 的平衡键合量(曲线交错后对应的键合量),更小于 40~60℃ 的平衡键合量(将 40~60℃ 3 条曲线延伸,推测达水平后对应的键合量)。综合上述动力学因素与热力学因素的影响,显然,适宜的反应温度应选择为 70℃。

2.4 改性聚合物 HQ-PS 与高分子化配合物 Alq_3 -PS 的紫外吸收光谱

图 6 给出了改性聚合物 HQ-PS 与高分子化配合物 Alq_3 -PS 的紫外吸收光谱。

从图 6 可以清楚地看到,在改性聚合物 HQ-PS 的紫外吸收光谱中,247 nm 处的峰为侧链喹啉环配体 π - π^* 跃迁吸收带^[18,19](267 nm 处的吸收为聚苯乙烯 π - π^* 跃迁吸收带),325 nm 处的峰为喹啉环上 N 原子孤电子所产生的 n - π^* 跃迁吸收带^[18,19];而在高分子化 8-羟基喹啉铝配合物 Alq_3 -PS 的紫外吸收光谱中,喹啉环所产生的 π -

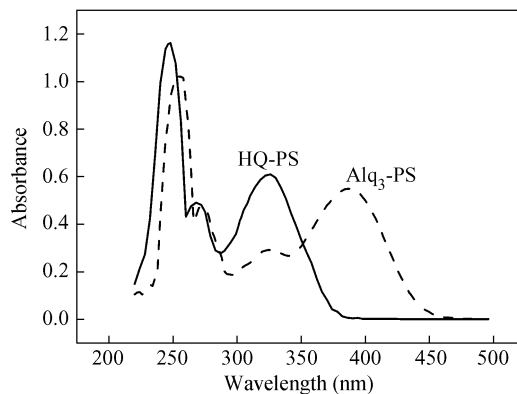


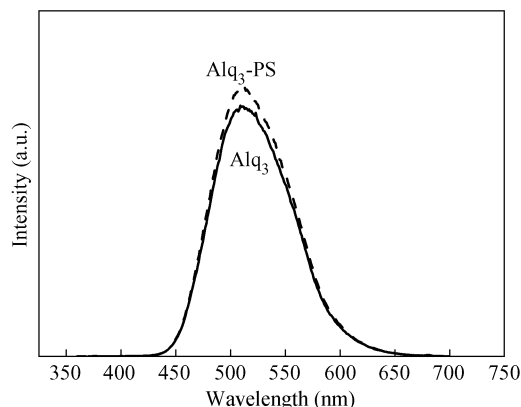
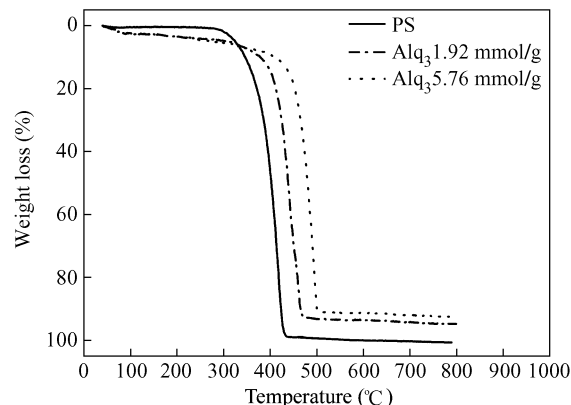
Fig. 6 UV-Vis spectra of HQ-PS and Alq_3 -PS
Solvent: DMF; HQ concentration in two polymers: 2×10^{-5} mol/L

π^* 跃迁吸收带依然存在,不过已红移至 256 nm 处;由喹啉环所产生的 n - π^* 跃迁吸收带已大为减弱,或者说已基本消失,这是由于 Alq_3 -PS 中的配体喹啉环上的酚羟基和氮原子与铝离子发生了配位,形成了 N—Al 键,使得 N 原子上的孤电子对与喹啉环上的 π 电子不再发生共轭。另外,重要的是在 Alq_3 -PS 吸收光谱图中,于 390 nm 处出现了新峰,此峰归属于聚合物 Alq_3 -PS 中金属离子与配体之间成键电子所导致的跃迁^[20~22]。上述这两点变化,充分证明改性聚合物 HQ-PS 侧链的喹啉配体与 Al 离子之间形成了配位键。

2.5 高分子化配合物 Alq_3 -PS 的荧光发射光谱

以 350 nm 为激发波,测定了小分子配合物 Alq_3 和高分子化配合物 Alq_3 -PS 在 DMF 溶液的荧光发射谱图,结果如图 7 所示。可以看出,高分子化配合物 Alq_3 -PS 的最大荧光发射与小分子 Alq_3 的最大荧光发射相一致,均出现在 510 nm 附近(Alq_3 -PS 的最大荧光发射稍有红移),表明聚合物的光致发光性能是由键合在聚合物分子侧链上的配合物 Alq_3 所致。

8-羟基喹啉本身不发光,与 Al^{3+} 离子形成螯合物 Alq_3 后,受 Al^{3+} 离子的微扰,分子刚性增强,配合物具有了一定的平面结构,分子内的自由度减少,分子变形困难,这样就导致配体 HQ 在吸收了激发光能由基态跃迁到激发态后,发生无辐射跃迁回到基态的几率大大下降,而是发生辐射跃迁,再回到基态,从而发出配体自身的荧光^[13,23]。高分子化的 8-羟基喹啉铝配合物 Alq_3 -PS 不仅具有 Alq_3 良好的发光特性,还具有 PS 优良的机械性能和成膜性能,是一种高性能的

Fig. 7 Fluorescence spectra of Alq_3 and Alq_3 -PSSolvent: DMF; Concentration of Alq_3 : 1×10^{-3} mol/L;Concentration of Alq_3 -PS: 1.05×10^{-3} mol/LFig. 8 TGA thermograms of PS and Alq_3 -PS

场致发光材料。

2.6 高分子化配合物 Alq_3 -PS 的热稳定性

采用热失重分析仪,在空气氛中测定了 PS 和 Alq_3 -PS(Alq_3 含量不同的两种样品)的 TGA 曲线,如图 8 所示。

图 8 显示,PS 的热分解温度为 313°C ,而 Alq_3 含量分别为 1.92 mmol/g 和 5.76 mmol/g 的 Alq_3 -PS 样品,热分解温度分别为 371°C 与 420°C 。显然,高分子化的配合物 Alq_3 -PS,其热分解温度显著提高,且随 Alq_3 含量增加热分解温度增高,即热稳定性增强,热稳定性对于场致发光材料是尤为重要的性能之一。

3 结论

本研究使用无致癌毒性的氯甲基化试剂 1,4-二氯甲氧基丁烷,对 8-羟基喹啉实施了氯甲基化,制得了 5-氯甲基-8-羟基喹啉,然后通过 Friedel-Crafts 烷基化反应,将 8-羟基喹啉键合在聚苯乙烯(PS)的侧链,最终制得了含 8-羟基喹啉铝的聚苯乙烯 Alq_3 -PS,即使得 8-羟基喹啉铝得以高分子化。在 Friedel-Crafts 烷基化反应过程中,温度、溶剂的极性、Lewis 酸催化剂的酸性都有重要的影响,适宜的反应条件为 70°C ,DMF 为溶剂, SnCl_4 为催化剂。含 8-羟基喹啉铝配合物的聚苯乙烯 Alq_3 -PS 具有小分子 8-羟基喹啉铝 Alq_3 的荧光发射,且具有比 PS 更高的热稳定性。

REFERENCES

- Chen M H, Lu Y J, Wu C C, Wu C I. Thin Solid Films, 2010, 518: 3942 ~ 3944
- Xu W, Khan M A. Displays, 2009, 30: 119 ~ 122
- Wang H, Xu B S, Liu X G, Zhou H F, Hao Y Y, Xu H X, Chen L Q. Org Electron, 2009, 10: 918 ~ 924
- Khaorapapong N, Ogawa M. J Phys Chem Solids, 2008, 69: 941 ~ 948
- Ahn S H, Czae M Z, Kim E R, Lee H. Macromolecules, 2001, 34: 2522 ~ 2527
- Ghedini M, Deda M L, Aiello I, Grisolia A. Synth Met, 2003, 138: 189 ~ 192
- Mei Q B, Tong B H, Liang L Y, Lu M G. J Photochem Photobiol A, 2007, 191: 216 ~ 221
- Mei Q B, Du N Y, Lu M G. Eur Polym J, 2007, 43: 2380 ~ 2386
- Shi Y L, Fu Y Q, Lü C L, Hui L, Su Z M. Dyes Pigm, 2010, 85: 66 ~ 72
- Huang H L, Zhong C F, Zhou Y. Eur Polym J, 2008, 44: 2944 ~ 2950
- Du Naiying(杜乃婴), Mei Qunbo(梅群波), Lü Mangeng(吕满庚). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 2005, (4): 507 ~ 512
- Zhong C F, Wu Q, Guo R F, Zhang H L. Opt. Mater, 2008, 30: 870 ~ 875
- Yu Dengbin(余登斌), Meng Wenqing(孟文清), Jiang Chunxia(蒋春霞), Chen Deben(陈德本), Zhong Anyong(钟安永). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 2008, (7): 708 ~ 713
- Liu C M, Qiu J J, Bao R, Xu Y, Cheng X J, Hu F. Polymer, 2006, 47: 2962 ~ 2969
- Xia X W, Lu J M, Li H, Yao S C, Wang L H. Opt Mater, 2005, 27: 1350 ~ 1357
- Shen Yanling(申艳玲), Gao Baojiao(高保娇), Li Gang(李刚). Chemical Journal of Chinese University(高等学校化学学报), 2007, 28:

580 ~ 583

- 17 Hu Yuefei(胡跃飞), Lin Guoqiang(林国强). Modern Organic Reactions--Metal Catalyzed Reactions The Fifth Volume(现代有机反应——金属催化反应 第五卷). Beijing(北京): Chmical Industry Press(化学工业出版社), 2008. 54
- 18 Mei Q B, Du N Y, Lu M G. Eur Polym J, 2007, 43: 2380 ~ 2386
- 19 Li L h, Xu B. Tetrahedron, 2008, 64: 10986 ~ 10995
- 20 Mei Qunbo(梅群波), Du Naiying(杜乃婴), Lü Mangeng(吕满庚). Acta Chimica Sinica(化学学报), 2004, 62: 2113 ~ 2117
- 21 Zhong C F, Wu Q, Guo R F, Zhang H L. Opt Mater, 2008, 30: 870 ~ 875
- 22 Mei Q B, Tong B H, Liang L Y, Lu M G. J Photochem Photobiol A, 2007, 191: 216 ~ 221
- 23 Yu G, Shen D Z, Liu Y Q, Zhu D B. Chem Phys Lett, 2001, 333: 207 ~ 211

SYNTHESIS OF POLYSTYRENE WITH 8-HYDROXYQUINOLINE ALUMINUM COMPLEX-CONTAINING SIDE CHAINS AND ITS LUMINOUS PERFORMANCE

ZHANG Wei, GAO Baojiao, CHEN Yingxin

(Department of Chemical Engineering, North University of China, Taiyuan 030051)

Abstract 5-Chloromethyl-8-hydroxyquinoline (CHQ) was first prepared through the reaction between HQ and chloromethylation reagent 1,4-bichloromethoxy-butane (BCMB). The Friedel-Crafts alkylation reaction was carried out between CHQ and polystyrene (PS), and HQ was bounded onto the side chains of PS, obtaining the modified polystyrene HQ-PS. And then, the coordination reaction between HQ-PS and 8-hydroxyquinoline aluminum complex Alq_2 that have two HQ ligands was conducted, and the luminous material Alq_3 -PS, on which 8-hydroxyquinoline aluminum complex Alq_3 is attached chemically, was achieved, namely, the polymeric Alq_3 was prepared. In order to fully characterize the chemical structure and properties of Alq_3 -PS, several characterization means were employed such as FTIR, ^1H -NMR, UV-Vis absorption spectrum and thermogravimetric analysis (TGA), and its luminous performance was determined. In this work, the effects of the main factors on the Friedel-Crafts alkylation reaction were investigated, and the reaction conditions were optimized. The experimental results show that the Friedel-Crafts alkylation reaction between PS and CHQ can proceed successfully, and the suitable reaction conditions are as follows: a temperature of 70°C, with *N,N*-dimethylformamide (DMF) as solvent, and using $SnCl_4$ as Lewis catalyst. The Alq_3 -containing polystyrene, Alq_3 -PS, possesses the fluorescence-emission spectrum of Alq_3 and has higher thermostability than polystyrene.

Keywords 8-Hydroxyquinoline aluminum, Polystyrene, Friedel-Crafts alkylation reaction, Fluorescence-emission