

2-甲基-8-羟基喹啉-丙烯酸-镓(Ⅲ)与甲基丙烯酸甲酯 共聚物的合成与表征*

谭松庭** 赵 斌 肖尊宏 姜忠民 王霞瑜

(湘潭大学高分子材料研究所 湘潭 411105)

摘 要 制备了 2-甲基-8-羟基喹啉-丙烯酸与镓(Ⅲ)的三元配合物,将此配合物与甲基丙烯酸甲酯共聚后得到含镓(Ⅲ)的共聚物,这种共聚物易溶于氯仿、丙酮等普通低沸点溶剂,具有良好的成膜性能.用红外光谱、元素分析、紫外光谱等方法对三元配合物和共聚物的组成进行了表征.测试三元配合物和共聚物的荧光光谱,表明共聚物在 496 nm 处能发出较强的荧光.DSC 和 TG 分析表明,共聚物具有良好的耐热性和热稳定性.

关键词 镓, 2-甲基-8-羟基喹啉, 共聚物

在有机发光材料的研究中,对有机金属配合物的研究一直引起人们的极大兴趣^[1~4]. Tang^[1] 首先用 8-羟基喹啉铝制成了多层电致发光器件, Burrows^[5] 研究表明, 8-羟基喹啉镓是一种综合性能很好的发光材料, Sapochak^[6] 提出含镓的三元配合物在溶液中的发光性能可以超过 8-羟基喹啉铝. 但是, Burrows 和 Sapochak 等研究的是含镓小分子配合物, 这类配合物成膜性差, 不能采用旋涂法成膜, 只能通过真空镀膜的方法制备器件. 并且用这一方法制成的器件工作发热后易重结晶, 从而影响其使用寿命和稳定性. 为此, 我们设计并制备了具有聚合活性的 2-甲基-8-羟基喹啉-丙烯酸-镓三元配合物单体, 并将它与甲基丙烯酸甲酯共聚, 制得了一种含镓(Ⅲ)的高分子共聚物. 旨在将高发光效率的镓配合物与普通溶剂易溶的高分子相连, 从而改善发光材料的成膜性, 并减少浓度淬灭现象.

1 实验部分

1.1 材料与试剂

硝酸镓、丙烯酸(CP)、甲基丙烯酸甲酯(CP), 由中国医药(集团)上海化学试剂公司提供; 2-甲基-8-羟基喹啉(CP), 由上海曹阳第二中学化工厂提供; 乙醇、二甲基甲酰胺、三氯甲烷均为分析纯试剂.

1.2 仪器与测试方法

红外光谱用美国 PE Spectrum One 型傅立叶红外光谱仪测定; 元素分析采用美国 PE 2400 型元素分析仪测定; DSC 采用 PE DSC-7 热分析仪测试; 热重分析(TG)采用 Shimadzu DT-40 型热分析仪测定; 熔点由 Olympus BH-2 型偏光显微镜观察; 紫外光谱采用 Shimadzu UV-265 型紫外可见分光光度计测定; 荧光光谱采用日本 Shimadzu RF-5301PC 型荧光分光光度计测定.

1.3 合成方法

1.3.1 8-羟基喹啉镓(GaQ_3)的合成 称取 1.0 mmol 硝酸镓溶于 10 mL 水中, 3.0 mmol 8-羟基喹啉溶于 20 mL 乙醇中, 并将其加入到硝酸镓水溶液中, 用碳酸氢钠调 pH 值到 7.0, 然后回流 4 h. 沉淀物减压抽滤后, 用水和乙醇各洗涤 3 次, 在 30℃ 下真空干燥.

1.3.2 2-甲基-8-羟基喹啉-丙烯酸-镓 [$Ga-(Mq)_2A$]的合成 10 mmol 丙烯酸溶于 10 mL 水中, 用 4 mol/L 的 NaOH 溶液调 pH 到 7.0, 将其与 2 mmol 2-甲基-8-羟基喹啉和 30 mL 乙醇配成的溶液混合均匀, 然后将此混合溶液滴加到溶有 1 mmol 硝酸镓的 10 mL 水溶液中, 搅拌 4 h, 沉淀物减压抽滤后用水和乙醇各洗涤 3 次, 在 30℃ 下真空干燥. 产物熔点: 258.5 ~ 260.0℃.

1.3.3 共聚物($Ga(Mq)_2A-co-PMMA$)的合成

取 0.5 mmol $Ga(Mq)_2A$ 和 0.0125 g AIBN 溶于

* 2002-09-10 收稿, 2002-11-15 修改稿; 教育部(项目号 01083)和湖南省教育厅重点项目(项目号 01A002)及湖南省自然科学基金(基金号 00JJY2012)资助; ** 通讯联系人

DMF 中, 然后加入适量的 MMA, 抽真空后充氮, 在 70℃ 下反应 48 h. 反应完毕后, 将其倒入甲醇中进行沉淀, 沉淀用甲醇抽提 48 h, 然后将其溶于少量 DMF 中, 过滤, 再用甲醇沉淀, 沉淀用少量甲醇洗涤后, 在 30℃ 下真空干燥.

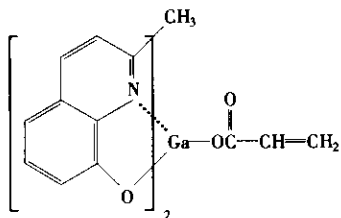
2 结果与讨论

2.1 单体的制备

在制备含镓的配合物单体时, 首先以适当量的硝酸镓、丙烯酸和 8-羟基喹啉反应, 试图制备 8-羟基喹啉-丙烯酸-镓三元配合物单体, 经数次试验, 证明即使丙烯酸过量 10 倍, 仍不能形成三元配合物. 经分析, 其原因是 8-羟基喹啉镓二元配合物 (GaQ_3) 的络合常数很大^[7], 达到了 10^{12} 数量级. 所得的二元配合物很稳定, 镓无法再与丙烯酸结合形成三元配合物. 后来采用 2-甲基-8-羟基喹啉与镓和丙烯酸反应, 制得了 2-甲基-8-羟基喹啉-丙烯酸-镓三元配合物. 其原因可能是在 8-羟基喹啉的 2 位引入一个甲基后, 由于存在一定位阻作用, 2-甲基-8-羟基喹啉-镓二元配合物 $\text{Ga}(\text{Mq})_3$ 不如 GaQ_3 稳定, 丙烯酸才有可能与镓、2-甲基-8-羟基喹啉结合成为三元配合物.

2.2 三元配合物 $[\text{Ga}(\text{Mq})_2\text{A}]$ 的结构表征

2.2.1 红外光谱 从图 1 中可以看出, 2-甲基-8-羟基喹啉在 $3200 \sim 3550 \text{ cm}^{-1}$ 和 1215 cm^{-1} 处的 $\nu_{\text{O-H}}$ 振动吸收峰在配合物中基本消失, 而 $\nu_{\text{C-N}}$ 则由 1570 cm^{-1} 位移到 1575 cm^{-1} , 表明 2-甲基-8-羟基喹啉通过氮原子和酚羟基上的氧原子与镓配位. 配合物光谱中在 1700 cm^{-1} 左右未发现丙烯酸的 ν_{COOH} 振动吸收峰, 而在 1666 cm^{-1} 处出现 $\nu_{\text{as}(\text{OCO})}$ 吸收峰, 这表明丙烯酸在配合物中以盐的形式存在, 三元配合物 $\text{Ga}(\text{Mq})_2\text{A}$ 的结构式如下:



2.2.2 元素分析 三元配合物中镓含量采用热失重分析方法测定, 即将试样灼烧至 700℃ 后, 从剩余氧化物中计算出镓的含量. C、H、N 的含量用常规元素分析方法测定, 其结果列于表 1. 从表中可看出, 测量值与由化学式 $\text{Ga}(\text{Mq})_2\text{A}$ 计算出

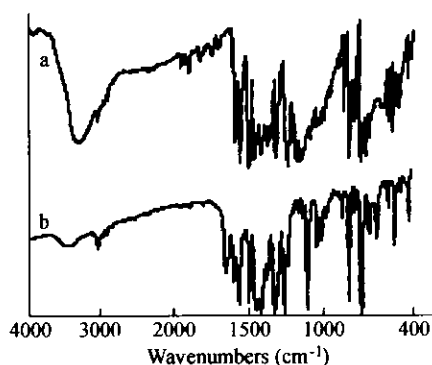


Fig. 1 FT-IR spectra of Mq (a) and $\text{Ga}(\text{Mq})_2\text{A}$ (b)

的理论值基本相符, 可以判断该配合物组成与前面所述的结构式一致.

Table 1 Element analysis data of $\text{Ga}(\text{Mq})_2\text{A}$

Element	Ga (%)	C (%)	H (%)	N (%)
Calcd	15.25	60.43	4.19	6.13
Found	14.14	59.48	4.12	5.86

2.2.3 UV-Vis 光谱 用氯仿作溶剂, 测定了 2-甲基-8-羟基喹啉 (Mq) 和三元配合物 $\text{Ga}(\text{Mq})_2\text{A}$ 的紫外-可见光谱, 如图 2 所示. 从图上可以看到, Mq 在 246.4 nm 处出现一个强吸收峰, 此峰为 Mq 环上 C=C 双键产生的 $\pi-\pi^*$ 跃迁, 当 Mq 与镓和丙烯酸形成配合物后, 由于其共轭性增加, 使得 $\pi-\pi^*$ 跃迁的最大吸收峰发生红移, 所以在 $\text{Ga}(\text{Mq})_2\text{A}$ 中该吸收峰红移至 260.6 nm 处. 同时, Mq 在 305.8 nm 处出现的弱吸收峰为 Mq 的 C=N 双键的 $n-\pi^*$ 跃迁所致, 与镓配位以后, 由于体系的共轭性增大, 致使 $n-\pi^*$ 跃迁红移到 358.8 nm 处, 根据资料^[7], $\text{Ga}(\text{Mq})_3$ 的特征吸收波长为 372 nm, 由此可看出, 由于丙烯酸的影响, 致使配合物的特征

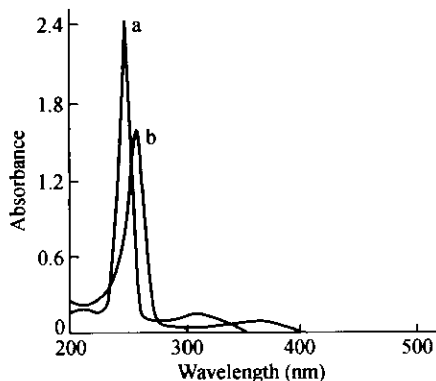


Fig. 2 UV-Vis spectra of Mq and $\text{Ga}(\text{Mq})_2\text{A}$

a) $c_{\text{Mq}} = 0.01 \text{ g/L}$; b) $c_{\text{Ga}(\text{Mq})_2\text{A}} = 0.01 \text{ g/L}$

吸收峰相对于 $\text{Ga}(\text{Mq})_3$ 的吸收峰发生了蓝移。

2.2.4 热失重分析(TG) 从图3可以看出,在10 K/min的升温速率下,三元配合物 $\text{Ga}(\text{Mq})_2\text{A}$ 在220℃开始失重,配合物受热分解分为两阶段,从220℃至450℃失重25.7%,从450℃至700℃继续失重55.2%,总失重约为81%,最后剩下19%的镓的氧化物。

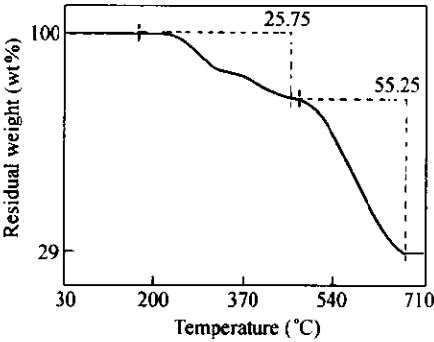


Fig. 3 TG curve of $\text{Ga}(\text{Mq})_2\text{A}$

2.3 共聚物 $\text{Ga}(\text{Mq})_2\text{A-co-PMMA}$ 的合成与表征

在制备共聚物的过程中,我们将合成的2-甲基8-羟基喹啉-丙烯酸-镓三元配合物($\text{Ga}(\text{Mq})_2\text{A}$)单体与MMA以1:20(摩尔比)共聚,然后将产物用甲醇抽提48 h,以抽提掉未聚合的 $\text{Ga}(\text{Mq})_2\text{A}$ 和低聚物,并将 $\text{Ga}(\text{Mq})_2\text{A}:\text{MMA}$ 为1:20的共聚物与PMMA和 $\text{Ga}(\text{Mq})_2\text{A}$ 作了对照分析。

图4是共聚物与PMMA及 $\text{Ga}(\text{Mq})_2\text{A}$ 的红外光谱比较.共聚物与PMMA的谱图基本相似,在1559 cm^{-1} 左右有 $\nu_{\text{C}=\text{N}}$ 的特征峰,在754 cm^{-1} 处出现一个2-甲基-8-羟基喹啉的 δ_{CH} 特征峰,配合物的其它特征峰不大明显,主要是由于共聚物中

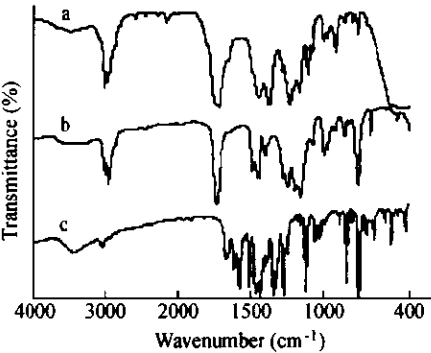


Fig. 4 FT-IR spectra of PMMA (a), $\text{Ga}(\text{Mq})_2\text{A-co-PMMA}$ (b) and $\text{Ga}(\text{Mq})_2\text{A}$ (c)

大部分是PMMA链段, $\text{Ga}(\text{Mq})_2\text{A}$ 链段的含量相对较少的缘故。

共聚物和PMMA的氯仿溶液(1.00 g/L)的紫外光谱如图5所示.从图上可以看出,PMMA的C=O双键的 $n-\pi^*$ 跃迁吸收峰出现在240.8 nm处;对于共聚物,在260.4 nm和359.0 nm都出现了 $\text{Ga}(\text{Mq})_2\text{A}$ 的特征吸收峰,且摩尔消光系数比PMMA要大得多,而PMMA中C=O的 $n-\pi^*$ 跃迁吸收峰被掩盖在260 nm处强峰的左肩内,使其看上去不太明显.这证明共聚物中含有配合物 $\text{Ga}(\text{Mq})_2\text{A}$ 和PMMA链段。

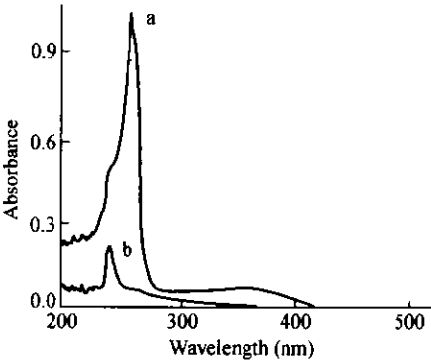


Fig. 5 UV spectra of copolymer (a) and PMMA (b)
a) $c_{\text{copolymer}} = 1.00 \text{ g/L}$; b) $c_{\text{PMMA}} = 1.00 \text{ g/L}$

2.4 共聚物的荧光光谱

用氯仿作溶剂,分别测试了 $\text{Ga}(\text{Mq})_2\text{A}$ 和共聚物的荧光光谱,并与8-羟基喹啉镓(GaQ_3)进行了比较,其结果列于表2.从表中可以看出,配合物单体和共聚物与 GaQ_3 一样,在500 nm左右能发出较强的荧光,介于蓝绿光. $\text{Ga}(\text{Mq})_2\text{A}$ 的荧光强度最强,是 GaQ_3 的5倍,说明镓与2-甲基-8-羟基喹啉和丙烯酸配位后,其荧光得到了敏化和加强. $\text{Ga}(\text{Mq})_2\text{A}$ 与PMMA共聚后,荧光有所减弱,这是因为含量较大的组分PMMA不发射荧光,具有稀释作用,但比小分子配合物 GaQ_3 的荧光强度要大1倍多.同时, $\text{Ga}(\text{Mq})_2\text{A}$ 和共聚物的发射波长比 GaQ_3 分别蓝移了22 nm和29 nm.共聚物的激发波长比 $\text{Ga}(\text{Mq})_2\text{A}$ 和 GaQ_3 发生较多的蓝移,可能是因为无载流子传输能力的PMMA的引入,需要增加较多的能量才能使共聚物中具有发光能力的配合物中的电子被激发。

2.4.1 共聚单体比对荧光性能的影响 为了考察共聚单体比对荧光性能的影响,将合成

的 2-甲基-8-羟基喹啉-丙烯酸-镓三元配合物单体与不同摩尔比的 MMA 共聚, $\text{Ga}(\text{Mq})_2\text{A}:\text{MMA}$ 分别为 1:10, 1:15, 1:20, 1:25, 1:30, 试图寻找到荧光最强的最佳配比. 如图 6 所示, 不同配比的共聚物在 263 nm 波长的紫外光激发下, 都在 492 ~ 496 nm 范围内有一个较强的荧光发射峰.

Table 2 Excitation and emission spectra

	Ga_3	$\text{Ga}(\text{Mq})_2\text{A}$	Copolymer
E_x (nm)	463	420	263
E_m (nm)	525	503	496
I (a.u.)	100	539	222

Solution concentration: 1.00 g/L

从 $\text{Ga}(\text{Mq})_2\text{A}:\text{MMA}$ 为 1:30 开始, 随着 $\text{Ga}(\text{Mq})_2\text{A}$ 与 MMA 的配比增加, 共聚物的荧光增强, 这和镓含量的变化趋势一致; 当 $\text{Ga}(\text{Mq})_2\text{A}:\text{MMA}$ 为 1:20 时, 共聚物的荧光强度达到最大. 当 $\text{Ga}(\text{Mq})_2\text{A}$ 与 MMA 的配比继续增加, 共聚物的荧光强度反而减弱, 这可能是由于配合物单体分子较大, 一个 $\text{Ga}(\text{Mq})_2\text{A}$ 单体需要与数个 MMA 单体共聚才能满足空间位阻的要求, 由于配合物单体不能均聚, 即 $r_1 = 0, r_2 \gg r_1$, 当配合物单体 $\text{Ga}(\text{Mq})_2\text{A}$ 含量高时, MMA 单体的量相对不足, 而过量 $\text{Ga}(\text{Mq})_2\text{A}$ 仍以单体形式存在而被甲醇抽提掉, 因而共聚物中所含 $\text{Ga}(\text{Mq})_2\text{A}$ 链段减少, 使荧光减弱, 故出现图 6 的现象.

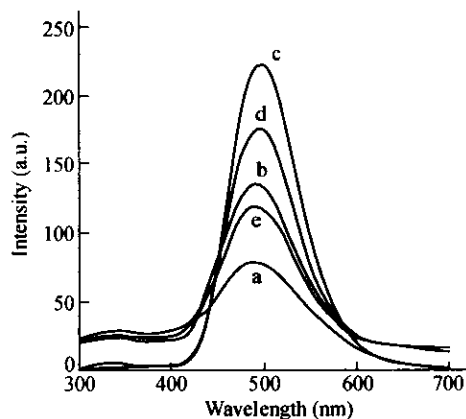


Fig. 6 Emission spectra of different ratio copolymer
 $\text{Ga}(\text{Mq})_2\text{A}:\text{MMA}$ a) 1:10, b) 1:15, c) 1:20, d) 1:25, e) 1:30

2.4.2 溶液浓度对荧光强度的影响 用氯仿作溶剂, 测定了不同浓度共聚物的荧光发射光谱, 如图 7 所示. 共聚物的浓度 ≤ 2 g/L 时, 溶液的最大激发波长在 263 nm 附近, 但是当聚合物的浓度

≥ 4 g/L 时, 溶液的最大激发波长红移到 365 nm 左右, 这可能是因为低浓度时, 能量传递困难, 因而需要较高的能量才能使电子激发; 在高浓度下, 能量传递相对较容易, 因而最大激发波长发生红移. 共聚物的浓度在 0.5 ~ 8 g/L 范围内, 随溶液浓度增加, 荧光强度线性地增大, 说明在该浓度范围内没有出现浓度淬灭现象 (见图 8).

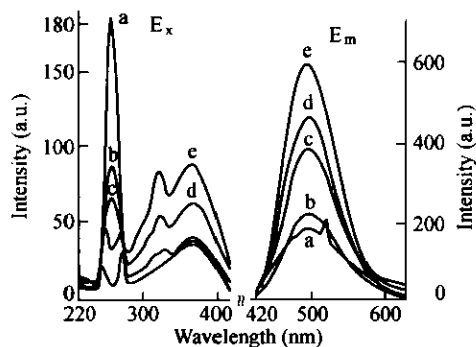


Fig. 7 Excitation and emission spectra of copolymer solution at different concentration (g/L)

a) 0.5, b) 1, c) 2, d) 4, e) 8

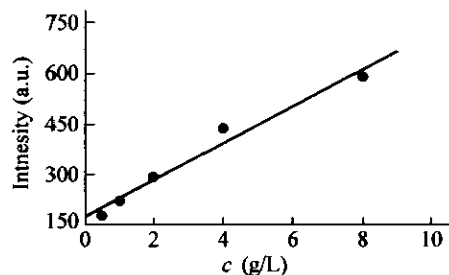


Fig. 8 Effect of concentration on fluorescence intensity

2.5 共聚物的溶解性

共聚物在室温下易溶于氯仿、丙酮、二氯乙烷等普通低沸点溶剂和 DMF, 且溶液可放置数天不出现浑浊. 在稍加热条件下易溶于苯、甲苯. 共聚物良好的溶解性便于用旋涂法成膜制做电致发光器件.

2.6 共聚物的热性能

图 9 是不同配比的共聚物的 DSC 曲线, 其分析结果列如表 3 中. 从图 9 和表 3 可看出, PMMA 的 T_g 为 98℃, 共聚物的 T_g 明显比 PMMA 要高, 而且 T_g 的变化与镓含量的变化趋势一致. 随镓含量的增加而增大, 在 $\text{Ga}(\text{Mq})_2\text{A}$ 和 MMA 配比为 1:20 时达到最大. 然后随镓含量的减少而减小, 说明在共聚物中, 由于 $\text{Ga}(\text{Mq})_2\text{A}$ 链段的引入, 共聚物比 PMMA 有更好的耐热性.

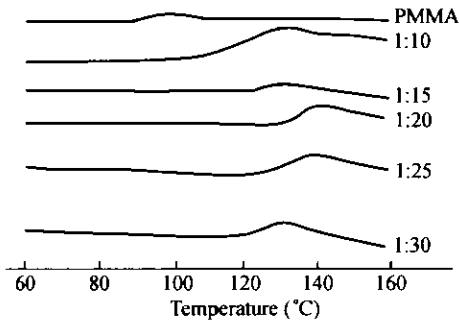


Fig. 9 DSC curves of PMMA and copolymer

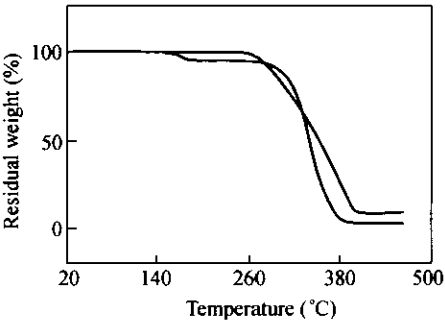


Fig. 10 TG curves of copolymer(a) and PMMA(b)

以 5 K/min 的升温速率,测定了不同配比的共聚物的热失重曲线,并与 PMMA 作了对比,见图 10(因不同配比的共聚物的 TG 曲线基本一致,图中仅列出 Ga(Mq)₂A:MMA 为 1:20 的共聚物和 PMMA 两条曲线).从图上可以看出,PMMA 在 140℃开始有明显的失重,而共聚物在 250℃才开始失重,说明共聚物比 PMMA 热稳定性要高很多.不同配比的共聚物的起始热失重温度(*T_d*)和失重率(wt%)列于表 3.从表中可以看出,起始热失重温度随共聚物中 PMMA 含量先增加后减少,起始热失重温度在 Ga(Mq)₂A 和 MMA 配比为 1:20 时达到最大.而失重率当 Ga(Mq)₂A 和 MMA

Table 3 Results of TG and DSC analysis

Ratio	1:10	1:15	1:20	1:25	1:30
<i>T_g</i> (°C)	121	123	133	128	126
<i>T_d</i> (°C)	228	230	250	245	239
wt (%)	98.4	97.2	95.7	96.7	97.8
Ga (%)	1.22	2.11	3.18	2.43	1.64

T_d: Weight-loss starting temperature; wt%: Weight-loss percent

配比为 1:20 时最小,由失重率推算出共聚物中镓的含量先随配比的增加而增大,在配比为 1:20 时达到最大,然后又减小.该现象与 2.4.1 中共聚单体配比与荧光强度的关系所得到的结果相吻合,其原因也相同.

REFERENCES

1 Tang C W, Vanslyke S A. Appl Phys Lett, 1987, (51): 913 ~ 915
2 Christopher P S, Simone C, Oleg V S. Adv Mater, 1999, 11(7): 533 ~ 535
3 Hong Z R, Liang J, Li R G. Adv Mater, 2001, 13(16): 1241 ~ 1245
4 Elschner A, Heuer H W, Jonas F, Kirchmeyer S, Wehrmann R, Wussow K. Advanced Materials, 2001, 13(23): 1811 ~ 1814
5 Burrows P E, Sapochak L S, McCarty D M, Forrest S R, Thompson M E. Appl Phys Lett, 1994, 64(20): 2718 ~ 2720
6 Sapochak L S, Burrows P E, Garbuzov D, Ho D M, Forrest S R, Thompson M E. J Phys Chem, 1996, 100(45): 17766 ~ 17771
7 Zeng Yuan'e(曾元鄂), Zhang Huashan(张华山), Chen Zhenhua(陈震华). Modern Handbook of Chemical Reagent(现代化学试剂手册——第四分册). Beijing(北京): Chemical Industry Press(化学工业出版社), 1989. 715 ~ 719

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF 2-METHYL-8-HYDROXYQUINOLINE GALLIUM ACRYLATE AND METHYL METHACRYLATE COPOLYMERS

TAN Songting, ZHAO Bin, XIAO Zunhong, JIANG Zhongmin, WANG Xiayu

(*Institute of Polymer Material, Xiangtan University, Xiangtan 411105*)

Abstract A new copolymer of 2-methyl-8-hydroxyquinoline gallium acrylate and methyl methacrylate was prepared. The composition and properties of the copolymers were characterized by FT-IR, UV-vis, DSC, TG and fluorescence spectroscopy. A strong blue-green photoluminescence with maximum at 496 nm was observed for the copolymer/ CHCl_3 solution. Effects of monomer ratio and concentration on photoluminescence properties of the copolymer were investigated. The results showed that the maximum fluorescence intensity was attained when $\text{Ga}(\text{Mq})_2\text{A} : \text{MMA}$ was 1 : 20. While the wavelength of maximum excitation was approximately 263 nm when the concentration of the copolymer was under 2 g/L, but the wavelength of maximum excitation moved to 365 nm after the concentration was above 4 g/L. The copolymer is soluble in chloroform, acetone and DMF at 25 °C, so it can be used to prepare electroluminescent device by spin-coat technology. DSC analysis showed that T_g of the copolymer was 35 K higher than that of PMMA, and the results of TG indicated that the decomposition temperature of PMMA was 140 °C, but that of the copolymer exceeded 250 °C, so the copolymer exhibited better thermal stability than PMMA.

Key words Gallium, 8-Hydroxyquinoline, Copolymer