

高分子化 8-羟基喹啉锂的合成与静电自组装研究*

余登斌 孟文清 蒋春霞 陈德本 钟安永**

(四川大学化学学院 成都 610064)

摘 要 设计合成了甲基丙烯酸二甲氨基乙酯(DM)含量为 9.69% 的丙烯酸甲酯共聚物(CPA),将制得的 5-氯甲基-8-羟基喹啉(CHQ)挂接到 CPA 上,得到季铵型高分子化 8-羟基喹啉(CPA-HQ)后,与金属离子 Li^+ 配位得到 CPA-HQ-Li. 化合物结构通过红外、紫外和荧光光谱等表征. 多层超薄膜用 CPA-HQ-Li 和聚阴离子电解质(全氟磺酸)通过静电自组装制得. 自组装膜的紫外和荧光相对于溶液(溶剂为四氢呋喃)发生了红移,膜的紫外吸收强度随组装膜层数增加线性增大,荧光强度随膜层数增加线性递减. 高分子化 8-羟基喹啉锂溶液和自组装膜的紫外和荧光光谱与文献报道一致. 实验结果表明这种材料可用于有机电致发光器件(OLEDs)的制备.

关键词 静电自组装, 8-羟基喹啉, 发光材料, 丙烯酸酯共聚物, 季铵型高分子化合物, 聚电解质

早在 1966 年, Iler 首次报道了将表面带有电荷的固体基片, 在带相反电荷的胶体微粒溶液中交替沉积而获得胶体微粒超薄膜的研究^[1], 但直到 1991 年, Decher 及其合作者报道了利用两端带有电荷的刚性分子和聚电解质交替沉积(LbL)构筑聚电解质多层膜后, 这种组装技术才成为当今国内外化学界的研究热点^[2~4]. 用带相反电荷的聚电解质层与层之间交替吸附, 称之为“层接层”(layer-by-layer)法或静电自组装“electrostatic self-assembly”(ESA)法, 是制备多层沉积超薄膜很有发展前景的新技术, 聚电解质、蛋白质、DNA、胶体微粒、纳米体能够组装成纳米超薄膜^[5~7]. 与自组装单层膜、Langmuir-Blodgett 膜相比, 这种 LbL 组装技术具有很多优点^[8,9], 如制备方法简单, 不需要复杂的仪器设备. 适合各种各样的构筑基元, 包括聚电解质、有机小分子、有机/无机微粒、生物分子等. 不受基底大小、形状和种类的限制, 既适合平面基底, 也适合非平面上. 每一层厚度在几个埃至几个纳米范围内, 并且可以通过调节溶液的离子强度、浓度、pH 值以及沉积时间来调控. 适合各种功能构筑基元按照一定顺序进行组装, 从而实现功能的优化和集成. 近来, 张希还提出了非常规的界面交替沉积组装方法^[10]. 本课题组将聚电解质与有机染料进行自组装, 制得了光致发光材料^[11,12].

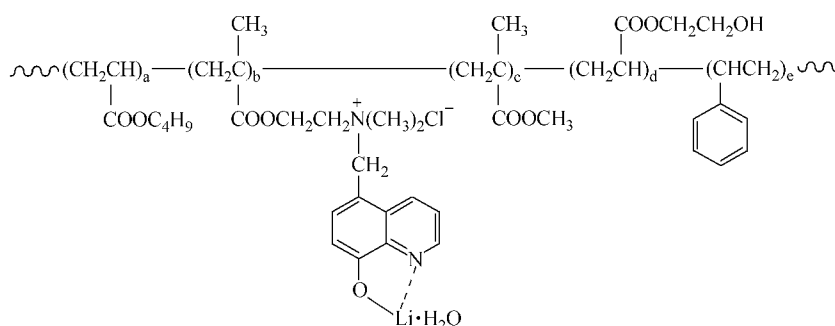
自从 1987 年美国柯达公司的 Tang 等报道了

基于有机空穴传导层/8-羟基喹啉铝(AlQ_3)发光层复合结构的有机薄膜电致发光(EL)器件以后^[13], 8-羟基喹啉金属配合物成为当今化学界研究的热点, 其中 8-羟基喹啉铝是这类材料中最重要最常用的一种电子传输发光材料, 具有优良的热稳定性和成膜性, 电子迁移率为 $10^{-5} \text{ cm}^2/\text{Vs}$, 发光峰在 524 nm 左右, 但是只能作为绿色或者红色发光器件的基质材料, 而不能得到蓝色发光. 目前对 8-羟基喹啉金属配合物蓝色发光材料的研究还不是很^[14~16], 8-羟基喹啉锂(LiQ)的光致发光(PL)峰值在 470 nm 左右, 是一种色纯度较好的蓝光材料. 这类器件基本上解决了长期困扰人们的有机 EL 器件驱动电压高、发光效率低和亮度差的问题, 但是 8-羟基喹啉金属配合物制备电致发光器件存在一定的局限性^[17~20], 如器件制备工艺复杂, 成膜困难, 在成膜和工作过程中易发生重结晶而导致器件稳定性下降等; 另外若将其分散到一种钝态聚合物基质中形成分子掺杂聚合物作为发光物质, 则又存在小分子材料与聚合物基质间的相容性差和分散不均匀等问题, 容易发生相分离和荧光淬灭, 影响材料的发光强度和寿命.

高分子化 8-羟基喹啉金属配合物具有小分子 8-羟基喹啉金属配合物良好的发光特性, 其可溶性聚合物还具有优良的机械性能和成膜性能. 目前有不少 8-羟基喹啉以共价键方式连接在高分子链上实现 8-羟基喹啉高分子化的报道^[21,22], 但是

还鲜见形成季铵型高分子化合物. 本文合成了季铵型高分子化 8-羟基喹啉锂(见示意图 1), 与聚

阴离子电解质(全氟磺酸)静电自组装, 制得了光致发光超薄静电自组装膜.



Scheme 1 The molecule structure formula of the LiQ-containing copolymer

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

丙烯酸丁酯(BA), 甲基丙烯酸甲酯(MMA), 丙烯酸 2-羟乙酯(HEA), 甲基丙烯酸二甲氨基乙酯(DM), 苯乙烯(ST)均由北京东方化工厂生产; 偶氮二异丁腈(AIBN, CR, 上海试四赫维化学有限公司) 无水 Na_2CO_3 (AR, 天津市化学试剂厂) 四氢呋喃(THF), 异丙醇(Iso-PA), 无水乙醇, 8-羟基喹啉, 甲醛, 浓盐酸等均为 AR, 由成都市科龙化工试剂厂生产, 其中无水乙醇和四氢呋喃经过干燥处理后使用.

XRC-2 型显微熔点仪(四川大学实习工厂)测定 CHQ 熔点; 凝胶渗透色谱法(GPC, Agilent 1100 高效液相色谱仪; THF, 1 mL/min, $T = 35^\circ\text{C}$; PS 标样 RI 示差折光检测仪)测定聚合物分子量及其分布; 聚合物结构与性能用 BRUKER AVANCE 400 超导核磁共振谱仪(400 MHz Nuclear Magnetic Resonance Spectrometer), Nicolet 1700SX 型 FT-IR 红外光谱仪(KBr 压片法), TU-1901 紫外分光光度计(北京普析通用仪器有限责任公司)和荧光光谱仪(HITACHI F-4500 Fluorescence Spectro-photometer)表征.

1.2 合成

1.2.1 5-氯甲基-8-羟基喹啉(CHQ)的合成 5-氯甲基-8-羟基喹啉参照文献[23]合成, 在装有磁力搅拌器的 500 mL 干燥三颈瓶中加入 11.68 g (0.08 mol) 8-羟基喹啉, 100 mL 浓盐酸和 12.8 mL (0.08 mol) 37% 甲醛, 持续通入氯化氢气体于反应液中, 冰水浴反应 12 h, 静置 48 h, 析出黄色沉淀, 抽滤, 用丙酮洗涤 3~4 次, 40°C 下真空干燥 12 h,

得到化合物 5-氯甲基-8-羟基喹啉 15.94 g, 产率为 87%, mp 为 280.0°C . $^1\text{H-NMR}$ (D_2O , δ) 9.01 (1H, dd, Ph-H), 8.42 (1H, t, Ph-H), 7.61 (1H, m, Ph-H), 7.43 (1H, d, Ph-H), 6.97 (1H, m, Ph-H), 4.78 (2H, s, Ph- CH_2 -).

1.2.2 丙烯酸酯共聚物(CPA)的合成 在 250 mL 三颈瓶中, 加入溶剂 Iso-PA 70 mL, 待微微回流, 加入丙烯酸酯各类单体(摩尔比为 BA: DM: MMA: HEA: ST = 4.5: 1: 4: 2.9: 1.9), BA 38 mL (266.5 mmol), DM 10.3 mL (59.3 mmol), MMA 25 mL (235.7 mmol), HEA 18 mL (171.2 mmol), ST 13 mL (113.6 mmol) 和引发剂 AIBN 1.8 g, 加热回流反应 5~6 h, 冷却至 $40\sim 50^\circ\text{C}$ 后出料, 用离心机分离出不溶杂质, 得到淡绿色滤液, 然后用石油醚重沉淀, 得到的淡绿色粘稠状固体用四氢呋喃溶解, 离心分离沉淀, 滤液重沉淀, 如此反复 5 次, 纯化产品, 固体在 40°C 下真空干燥 12 h, 得到含 DM 9.69 wt% (理论计算值) 的干燥固体 CPA. $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 100°C , δ): 7.22~7.03 (m, Ph-H), 4.03 (s, $-\text{COO}-\text{CH}_3$), 3.77~3.59 (m, $-\text{CH}_2-\text{O}$), 2.88 (s, $-\text{NR}-\text{CH}_3$), 2.11 (s, $-\text{O}-\text{H}$), 1.82~1.16 (m, $-\text{CH}_2-$), 0.94~0.87 (m, $-\text{CH}_3$).

1.2.3 5-氯甲基-8-羟基喹啉在 CPA 上的挂接(CPA-HQ) 用 150 mL 无水乙醇做溶剂, 无水 Na_2CO_3 做缚酸剂, 称取 CPA 4.11 g (含 DM 2.5 mmol) 和稍过量的 CHQ 0.88 g (3.0 mmol), 加入 250 mL 单颈瓶中, 水浴加热 (79°C 左右), 电磁搅拌, 回流反应 24 h 以上, 冷却至室温, 过滤, 滤液减压蒸馏浓缩除去乙醇, 在 30°C 下真空干燥, 然后用 THF 溶解, 过滤, 滤液为深褐色液体, 红外灯下烘烤浓缩, 在 30°C 下真空干燥, 得到挂接产物

CPA-HQ. ¹H-NMR (CDCl₂CDCl₂, 100 °C, δ) 8.78 ~ 6.92 (m, Ar-H), 7.19 ~ 7.03 (m, Ph-H), 4.92 (s, Ph—CH₂—), 4.47 (s, Ph—O—H), 3.76 ~ 3.58 (m, —CH₂—O), 2.11 (s, —O—H), 2.55 (s, —NR—CH₃), 1.82 ~ 1.38 (m, —CH₂—), 1.15 ~ 0.93 (m, —CH₃).

1.2.4 高分子化 8-羟基喹啉锂(CPA-HQ-Li)的合成 在 250 mL 圆底三颈瓶中加入 0.126 g (0.003 mol) LiOH·H₂O, 用 20 mL 四氢呋喃溶解; 称取 5.153 g (含 0.003 mol DM) CPA-HQ, 20 mL 四氢呋喃溶解, 用恒压滴液漏斗向三颈瓶中缓慢滴加, 在 N₂ 气氛中反应 48 h, 用离心机分离出不溶杂质, 得到淡绿色滤液, 然后用石油醚重沉淀, 得到的淡绿色粘稠状固体用四氢呋喃溶解, 离心分离沉淀, 滤液重沉淀, 如此反复 5 次, 纯化产品, 固体在 40 °C 下真空干燥 12 h, 得到干燥的 CPA-HQ-Li. CPA-HQ-Li 能够溶于普通有机溶剂, M_n = 7064, 分子量分布 1.78. ¹H-NMR (CDCl₂CDCl₂, 100 °C, δ) 8.78 ~ 6.91 (m, Ar-H), 7.03 ~ 6.96 (m, Ph-H), 4.82 (s, Ph—CH₂—), 3.85 ~ 3.57 (m, —CH₂—O), 2.53 (s, —NR—CH₃), 2.12 (s, —O—H), 1.68 ~ 1.27 (m, —CH₂—), 0.92 ~ 0.80 (m, —CH₃).

1.3 CPA-HQ-Li 与聚电解质(全氟磺酸)静电自组装

基片的处理是将一块洁净的石英基片浸入 piranha 溶液 (H₂SO₄/H₂O₂, V: V = 7: 3) 中, 加热

(70 °C) 清洗 1 h, 取出, 用高纯水浸泡洗涤. 然后 NH₃·H₂O: H₂O₂: H₂O (V: V: V = 1: 1: 5) 混合液浸泡 5 h, 去离子水浸泡洗涤, 此时基片表面已经羟基化带上负电荷, 用氮气吹干或于 30 °C 真空烘箱中干燥.

取上述处理过的石英基片, 插入 2 mg/mL PDM 溶液中, 20 min 后取出, 用去离子水浸泡 1 min, 在 30 °C 下真空干燥. 再插入 2 mg/mL 全氟磺酸溶液中, 20 min 后取出, 用高纯水浸泡 1 min, 在 30 °C 下真空干燥, 然后插入 2 mg/mL CPA-HQ-Li 溶液中, 20 min 后取出, 用高纯水浸泡 1 min, 30 °C 下真空干燥, 制得第一个双层膜. 反复插入全氟磺酸和 CPA-HQ-Li 溶液中, 直到制得期望的膜层数. 在此, 一层全氟磺酸和一层 CPA-HQ-Li 合在一起称为一个双层.

在制膜过程中, 每个双层用 UV-Vis 和 fluorescence 跟踪测试, 观察膜的增长情况.

2 结果与讨论

2.1 CHQ、CPA-HQ 和 CPA-HQ-Li 的溶解性

从表 1 可以看出, CHQ 除了溶于水和乙醇外, 不溶于大部分有机溶剂, 而 CPA、CPA-HQ 和 CPA-HQ-Li 除了不溶于水外, 几乎溶于所有有机溶剂, 随着 DM 含量的增大, 在水中有溶解的趋势 (不溶→溶胀). 溶解性实验表明, 在 CHQ 挂接 CPA 实验中用 THF 洗涤后的产物 CPA-HQ 不含小分子化合物 CHQ, CPA-HQ-Li 是由 CPA-HQ 和金属离子 Li⁺ 配位而成.

Table 1 The solubility of CHQ, CPA, CPA-HQ and CPA-HQ-Li

Sample	Water	Ethanol	THF	Chloroform	Benzene	Toluene	DMF	Acetone
CHQ	+ ^a	+	—	—	—	—	—	—
CPA	— ^b	+	+	+	+	+	+	+
CPA-HQ	—	+	+	+	+	+	+	+
CPA-HQ-Li	—	+	+	+	+	+	+	+

^aSoluble; ^b Insoluble

2.2 CPA、CPA-HQ 和 CPA-HQ-Li 的红外光谱图

CPA、CPA-HQ 和 CPA-HQ-Li 的红外光谱如图 1 所示. 从图 1 (a) 与图 1 (b) 可以看出, CPA 的 O—H 伸缩振动吸收峰 3443 cm⁻¹, 在 CPA-HQ 的红外光谱中蓝移到 3422 cm⁻¹, 强度有所增加, 这是 8-羟基喹啉羟基带来的. CPA 在 1603 cm⁻¹ 和 1455 cm⁻¹ 处出现苯环的特征吸收峰; 挂接反应后的 CPA-HQ 新出现了 1638 cm⁻¹ 吸收峰, 这是喹啉环

上 N 原子上的孤对电子与苯环共轭所产生的吸收. 从而说明喹啉已经挂接在分子侧链上, 而且 CPA-HQ 的喹啉环对比 CHQ 上的 1300 ~ 1250 cm⁻¹ (—C—Cl) 消失, 表明共聚物的氨基对 CHQ 的亲核取代反应的发生.

从图 1 (b) 与图 1 (c) 可以看出, 3421 cm⁻¹ 和 1236 cm⁻¹ 处羟基的强特征吸收, 在配合物中有了明显的减弱, 显然是化合物的喹啉环上的酚羟基、氮和金属离子配位的结果; 1569、1593、1505 和

1465 cm^{-1} 处有很强的芳环 C—C 骨架伸缩振动的特征峰,相对有很明显的增强,表明共轭体系的增大,这也是共聚物中 8-羟基喹啉锂的存在证据.在 1638 cm^{-1} 处的 C—N 伸缩振动吸收峰红移至 1593 cm^{-1} 处,表明由于 N 原子与金属离子配位后,电子云密度降低,C—N 键的力常数减小,使其吸收频率向低波数方向移动,表明合成的高分子化合物是目标产物.

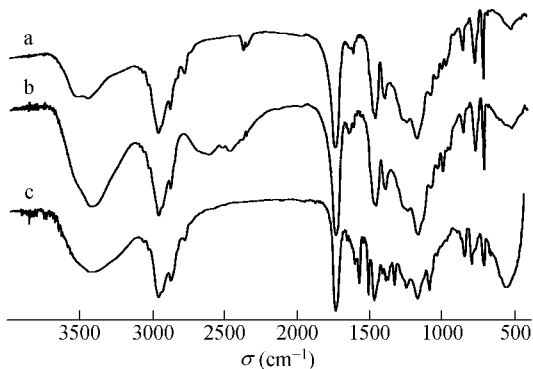


Fig. 1 FT-IR spectra of CPA (a), CPA-HQ (b) and CPA-HQ-Li (c)

2.3 CPA、CPA-HQ 和 CPA-HQ-Li 的紫外光谱图

从图 2 可以看出明显的峰位移动,CPA 的紫外光谱有两个吸收峰(229 nm,265 nm),挂接后的产物 CPA-HQ 在 248 nm 处窄且强的吸收峰对应于喹啉环上的 $\pi \rightarrow \pi^*$ 的吸收峰,320 nm 处是喹啉环上 N 的孤对电子的 $n \rightarrow \pi^*$ 的 R 带吸收峰,这一吸收峰是因为大共轭体系的喹啉分子的 n 轨道与 π 和 π^* 轨道能量相近,发生了能带的重叠,因此只表现出一个宽带吸收峰,这证明了 CHQ 在分子侧链上的挂接.

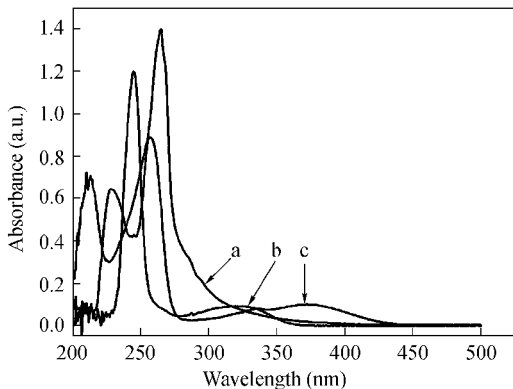


Fig. 2 UV-Vis absorption spectra of CPA (a), CPA-HQ (b) and CPA-HQ-Li (c)

CPA-HQ 中喹啉配体在 248 nm 处的 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁在 CPA-HQ-Li 中仍然存在,但是已经红移至 258 nm 处,CPA-HQ 在 320 nm 处由喹啉环所产生的 $n \rightarrow \pi^*$ 跃迁的吸收带在配合物中没有出现,CPA-HQ-Li 的配体喹啉环上酚羟基和氮与锂配位后形成 N $\rightarrow$ Li 键,N 原子上的孤电子对与喹啉环上的 π 电子不再共轭,配位后的化合物的紫外光谱出现了金属离子与配体之间的跃迁,最大吸收峰出现在 371 nm 左右,这是高分子配合物与金属离子形成配位键的有力证据.

2.4 CPA-HQ-Li 的荧光光谱图

图 3 为 CPA-HQ-Li 四氢呋喃溶液的激发光谱和发射光谱,其在 $\lambda_{\text{exc}} = 366 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{emit}} = 482 \text{ nm}$ 处呈镜像对称,峰形窄尖.8-羟基喹啉本身不发光,形成螯合物后,CPA-HQ-Li 溶液在紫外光照射下,8-羟基喹啉配体吸收了激发光能,由基态跃迁到激发态,然后辐射跃迁回到基态,发出配体自身的荧光.由于 Li^+ 对配体的微扰,分子刚性增强,配合物具有一定的平面结构,减少了分子内的自由度,分子变形较难,发生无辐射跃迁回到基态的几率大大下降,因而 Li^+ 起着稳定配合物分子架构的作用.另外,由于其共轭程度增大, $\pi \rightarrow \pi^*$ 的电子跃迁更容易产生,从而产生荧光.这表明了聚合物的 PL 发光是由于聚合物分子骨架上含有的 LiQ 所致.

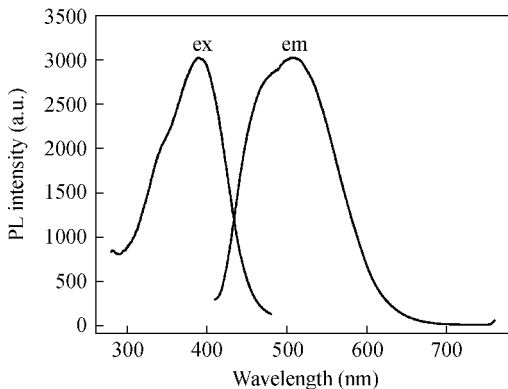


Fig. 3 Photoluminescence excitation and emission spectra of CPA-HQ-Li in THF

2.5 CPA-HQ-Li/Nafion 静电自组装膜的紫光和荧光光谱图

2.5.1 紫外光谱 图 4 为 CPA-HQ-Li/Nafion 自组装膜随着组装层数的增加紫外吸收强度的变化情况,根据比尔-朗伯定律 $A = 103\epsilon l \Gamma$,自组装膜的吸光强度随着膜中单位面积上的吸光物质的含量

的增加而线性增强,图 4 中插图的线性关系印证了这一规律,而且 CPA-HQ-Li 的四氢呋喃溶液紫外吸收光谱在 371 nm 处的 $n \rightarrow \pi^*$ 跃迁在自组装膜中已经红移到 372 nm 处.

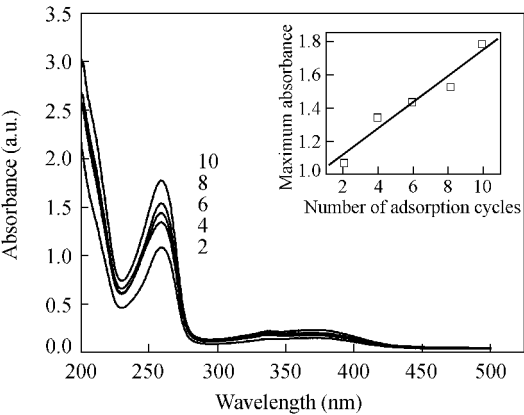


Fig. 4 UV-Vis absorption spectra of CPA-HQ-Li/Nafion 117 multilayer films with increasing number of layer pairs
The insert shows the relationship between the maximum absorbance of CPA-HQ-Li/Nafion multiayer films and the number of layer pairs.

2.5.2 荧光光谱 图 5 为 CPA-HQ-Li/Nafion 自组装膜在 $\lambda_{\text{emit}} = 492 \text{ nm}$ 处的荧光发射峰,其相对于溶液发生了红移,这可能是由于固体膜中邻近的生色基团和分子之间作用的激发态形式在溶液中大大减小的缘故. 荧光强度随着膜数增加呈线性递减. 这是因为荧光强度随着荧光物质的浓度增加发生荧光淬灭现象.

出现这种现象,有两种可能,一是发生了动态淬灭,这是激发态的物质分子与未激发的分子间发生了相互作用,引起能量的转移,电子的转移或

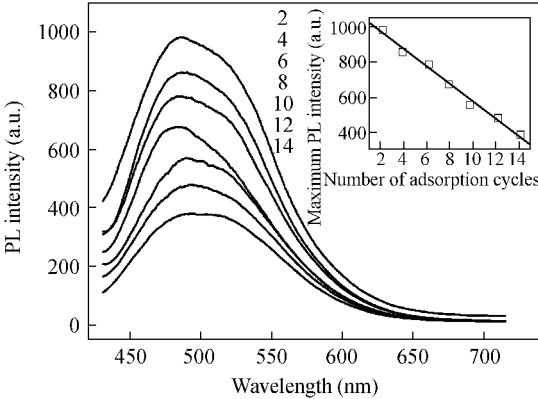


Fig. 5 Photoluminescence (PL) emission spectra of CPA-HQ-Li/Nafion 117 multilayer films through ESA
The insert shows the increase of ESA-films made from CPA-HQ-Li/Nafion 117 in absorbance at 492 nm as a function of ESA-films cycles.

者生成了激发态的自组装物,而这些激发态自组装物不发射荧光,或者荧光的发射特性与原来的物质不同. 二是发生了静态淬灭,即基态时,物质分子间形成了配合物,而这种配合物不发射荧光. 于是用激发光照射时,配合物与荧光材料一起吸收激发光,从而降低了荧光强度. 但无法判断到底是动态吸收还是静态吸收,还是两种都有.

综上所述,本文合成了蓝色发光材料季铵型高分子化 8-羟基喹啉锂 CPA-HQ-Li,与聚阴离子电解质(全氟磺酸)通过静电自组装制得了超薄膜,通过一系列的性能测试表明这类材料可用于 OLEDs 的制备,这一研究成果为 OLEDs 的深入研究开辟了新的思路.

REFERENCES

1 Iler R K. J Colloid Interf Sci,1966,21 569 ~ 594
2 Zhang Xi(张希). Acta Polymerica Sinica(高分子学报),2007,(10) 905 ~ 912
3 Zhang X,Chen H, Zhang H Y. Chem Commun,2007,1395 ~ 1405
4 Yan Xuejia(焉学佳),Deng Yonghong(邓永红),Wang Xiaogong(王晓工). Acta Polymerica Sinica(高分子学报),2007,(5) 440 ~ 445
5 Michel M,Izquierdo A,Decher G,Voegel J C,Schaaf P,Ball V. Langmuir,2005,21 7854 ~ 7859
6 Decher G. Science,1997,277 1232 ~ 1237
7 Yang Zhaoxue(杨朝晖),Cao Weixiao(曹维孝). Acta Polymerica Sinica(高分子学报),2004,(5) 776 ~ 779
8 Zhang X,Shen J C. Adv Mater,1999,11 1139 ~ 1143
9 Wu Tao(吴涛),Zhang Xi(张希). Chem J Chinese Universities(高等学校化学学报),2001,22 1057 ~ 1059
10 Zhang X,Chen H,Zhang H Y. Chem Commun,2007,1395 ~ 1405
11 Zhong A Y,Lin X J,Chen D B. J Appl Polym Sci,2003,87 1029 ~ 1033
12 Lin X J,Zhong A Y,Chen D B. J Appl Polym Sci,2003,87(3) 369 ~ 374
13 Tang C W,Vanslyke S A. Appl Phys Lett,1987,53 913 ~ 915
14 Schmitz C,Schmitz H W,Thelakkat M. Chem Mater,2000,12(10) 3012 ~ 3019
15 Zhu Wenqing(朱文清),Zhao Weiming(赵伟明),Zhang Buxin(张步新),Wang Dongming(汪东明),Jiang Xueyin(蒋雪茵),Zhang Zhilin(张志林),Xu Shaohong(许少鸿). Semiconductor Optoelectronics(半导体光电),2001,22(4) 279 ~ 284

- 16 Hao Yuying(郝玉英), Wang Hua(王华), Hao Haitao(郝海涛), Zhou Hefeng(周禾丰), Liu Xuguang(刘旭光), Xu Bingshe(许并社). Chinese Journal of Luminescence (发光学报), 2004, 25(4): 419 ~ 424
- 17 Coordination Chemistry Reviews, 1998, 171: 161 ~ 174
- 18 Kido J, Hongawa K, Kohda M, Nagai K, Okuyama K. Jpn J Appl Phys, 1992, 31: 960 ~ 964
- 19 Jin Y D, Yang J P, Heremans P L, van der Auweraer M, Rousseau E, Ceise H J, Borghs G. Chemical Physics Letters, 2000, 320: 387 ~ 392
- 20 Chedini M, Deda M L, Aiello I, Crisolia A. Synthetic MetLis, 2003, 138: 189 ~ 192
- 21 Zhou Lingde(周灵德), Wang Haixia(王海霞), Yu Haihu(余海湖), Gu Erdan(顾而丹), Jiang Desheng(姜德生). Journal of Wuhan University of Technology(武汉理工大学学报), 2006, 28(11): 67 ~ 69
- 22 Du Naiying(杜乃婴), Mei Qunbo(梅群波), Li Mangeng(吕满庚). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 2005, (4): 507 ~ 512
- 23 Burckhalter J H, Leib R I. J Org Chem, 1961, 26(10): 4078 ~ 4083

PREPARATION OF AN 8-HYDROXYQUINOLINE LITHIUM-CONTAINING COPOLYMER AND ITS ELECTROSTATIC LAYER-BY-LAYER SELF-ASSEMBLY

YU Dengbin, MENG Wenqing, JIANG Chunxia, CHEN Deben, ZHONG Anyong

(Faculty of Chemistry, Sichuan University, Chengdu 610064)

Abstract The design of next-generation organic light-emitting diodes (OLEDs) is focused on polymers containing electroluminescent functionality with efficient charge-transport capability. It is desirable to investigate display materials which have excellent fluorescent properties of 8-hydroxyquinoline metal chelates and outstanding processing properties of polymers. An 8-hydroxyquinoline lithium (LiQ)-containing polymer (CPA-HQ-Li) was synthesized by chelating reaction of Li^+ and HQ-pendant copolymer (CPA-HQ), in which CPA-HQ was prepared with 5-chloromethyl-8-hydroxyquinoline (CHQ) and a copolymer (CPA) which was synthesized with n-butyl acrylate (BA), 2-(dimethylamino) ethyl methacrylate (DM), methyl methacrylate (MMA), 2-hydroxyethyl acrylate (HEA) and styrene (ST). As a functional group, DM was added according to 9.69 wt% as original material in the process of synthesizing CPA. Moreover, this positive-charged polymer was suitable for thin film deposition from dilute polymer solutions, the quarternary ammonium PDM was used as the cation first adsorption layer to obtain a flexible substrate, the sulfonated fluoropolymer (Nafion 117) was used as the anion hole electron transport, and then, multilayer thin films were obtained by electrostatic self-assembly (ESA).

For the characterization of the structures and properties of these polymers and multilayer films, the technologies including $^1\text{H-NMR}$, UV-Vis, FT-IR, photoluminescence (PL) spectra and gel permeation chromatography analysis (GPC) etc. were used. FT-IR analysis displays that the stretching vibration peak located initially at 1638 cm^{-1} is blue shifted to 1593 cm^{-1} nearby. It is found from UV-Vis absorbance that the absorption peak corresponding to $\pi \rightarrow \pi^*$ electron transition of quinoline is still present, but it is red shifted from 248 nm to 258 nm, and the $n \rightarrow \pi^*$ electron transition at 320 nm weakens or disappears. In addition, there is a broad absorption at 371 nm corresponding to the chelating of the polymer containing 8-hydroxyquinoline ligands with metal ion Li^+ . It is an enantiomorphous symmetrical connection between excitation and emission spectra of CPA-HQ-Li at $\lambda_{\text{exc}} = 366\text{ nm}$ and $\lambda_{\text{emit}} = 482\text{ nm}$. Both the UV-Vis absorptions and fluorescence spectra of the films show a red shift compared to those examined in tetrahydrofuran solutions. The UV-Vis absorptions show that the maximum UV absorbances of the composite films increase linearly with the number of film layers, but the fluorescence spectra reveal that the fluorescence intensity decrease linearly with the number of film layers. The results of the present work implies that these kinds of materials could be used for practical applications in OLEDs.

Keywords Organic light-emitting diodes (OLEDs), 8-Hydroxyquinolin, Electrostatic self-assembly (ESA), Polyanion electrolyte