

高分子化 8-羟基喹啉锂的合成和发光特性的研究*

杜乃婴 梅群波 吕满庚**

(中国科学院广州化学研究所 广州 510650)

摘要 以 LiOH 与 5-(2-甲基丙烯酰乙氧基甲基)-8-羟基喹啉反应合成 8-羟基喹啉锂(Liq)配合物单体,并与甲基丙烯酸甲酯共聚合成含有高分化的 8-羟基喹啉锂。¹H-NMR、TGA、元素分析确定了单体的组成为 Li(C₉H₅NO)CH₂OCH₂CH₂OOCC(CH₃)CH₂·H₂O。与聚甲基丙烯酸甲酯比较,共聚物热稳定性高,Liq 含量 < 15 wt% 时共聚物能够溶于普通溶剂。紫外吸收、激发光谱、光致(PL)发光谱说明单体和共聚物的发光来自于 Liq 基团。单体和共聚物发蓝光。同时对共聚物的二甲基甲酰胺、二甲亚砜和四氯乙烷溶液制备的薄膜的光致发光光谱进行了比较,证明溶剂影响 Liq 基团上共轭电子的离域程度,对发光光谱有调节作用。

关键词 含有 Liq 的共聚物, 自由基聚合, 光致发光

在国际有机信息技术领域,有机/聚合物电致发光材料及器件探索与研究近年来得到迅速发展。在用于制备器件的发光材料中,8-羟基喹啉金属配合物是具有代表性的有机小分子发光材料。自 1987 年美国 Kadak 公司的 Tang 及其合作者报道了一种以 8-羟基喹啉铝(Alq₃)作为发光层的高效电致发光器件以来^[1],研究人员投入了大量的精力对 8-羟基喹啉金属配合物进行研究。其中 Alq₃ 由于具有较好的稳定性和较高的荧光效率,目前已经成为最常用的发光和电子传输材料。但使用 Alq₃ 制备器件,不能获得蓝色光(Alq₃ 发绿光,只可用作绿色和红色发光器件的基质材料)。8-羟基喹啉锂(Liq)具有优良的发蓝光的性能,对于实现蓝色、多色乃至白色器件具有重要意义。另外 Liq 可用于修饰铝电极和有机层之间界面,降低驱动电压^[2-5]。另外,8-羟基喹啉金属配合物制备有机电致发光器件存在一定的局限性^[6-10],其升华成膜时高温下产生低聚物或异构体,以及器件工作时 8-羟基喹啉金属配合物的结晶大大影响器件寿命^[10];使其分散在聚合物基质中采用溶液旋涂或喷印^[11,12]等低成本制备工艺制备器件,相容性问题难以解决,使得材料发光基团含量低、在较短时间内发生相分离从而影响器件的效率和使用寿命^[13]。8-羟基喹啉金属配合物的高分子化可望解决上述问题,使材料既具有小分子优良的发光性能,又具有聚合物的可加工性能。目前文献仅

报道了两种可溶的含有 8-羟基喹啉金属配合物的聚合物^[14,15],其溶解性能并不理想,同时具有反应过程复杂,产率低,单体结构不能明确表征,发光基团含量低等不足之处。

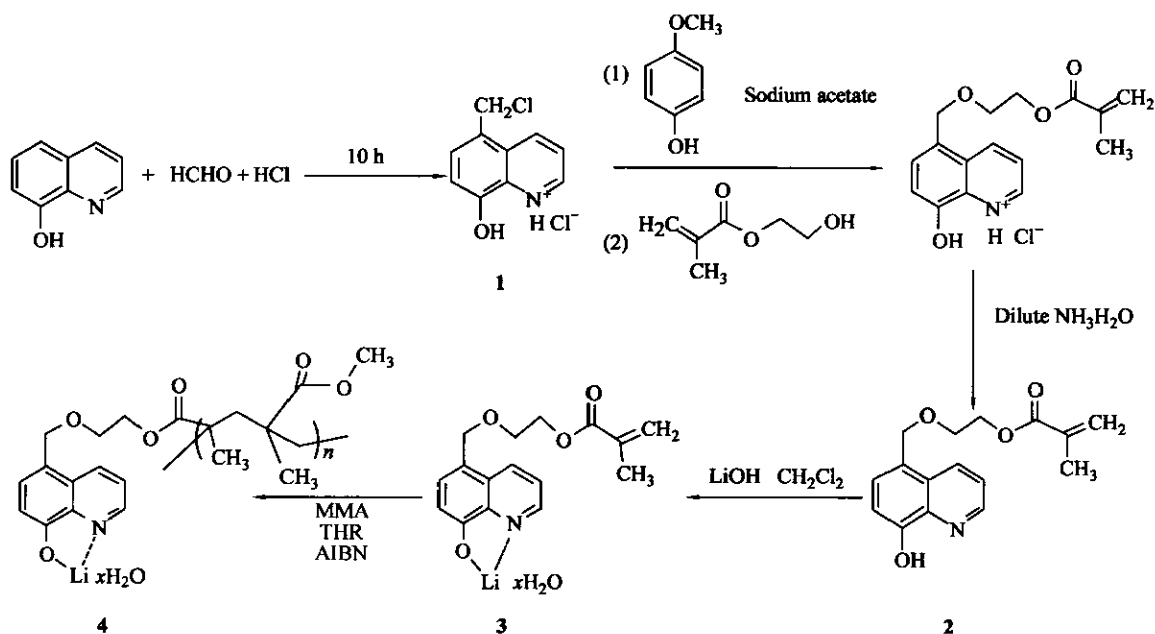
本文报道一种含有 Liq 的单体,喹啉环 5 位上带有可聚合的甲基丙烯酸酯链段。不同比例的这种单体与甲基丙烯酸甲酯通过自由基聚合后,形成可溶解于普通极性溶剂的共聚物(Liq 含量 < 15 wt%),这种方法可以通过改变共聚单体的结构来改变共聚物的性质。初步的实验数据证明这是一种有前景的发光聚合物。对于进一步单体和聚合物的电致发光性能以及作为铝电极和有机层之间低功函数界面材料,我们将在下一步工作中进行深入的研究。其合成路线如反应式 1 所示。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

甲基丙烯酸羟乙酯为日本三菱公司产品,使用前提纯。其他试剂均为分析纯试剂,其中 LiOH·H₂O 在 100℃ 真空中干燥出去结晶水;Liq 由 8-羟基喹啉与无水 LiOH 按文献[2]制备,四氢呋喃(THF)、二甲基甲酰胺(DMF)、二氯甲烷、四氯乙烷使用前经过除水处理。

Analect RFX-65A 型傅立叶红外光谱仪, KBr 压片; Bruker DRX-400 型超导核磁共振谱仪; Waters 515-410 型凝胶渗透色谱仪,聚苯乙烯为参比标准, THF 为洗脱液; TA2910 型 DSC 和



Scheme 1 Synthetic route to the Liq-containing copolymers

Netsch TG 209 C Iris 型 TGA, 升温速度为 10 K/min, 均为氮气气氛。

UV-Vis 吸收光谱在 HP8453 型紫外可见分光光度计(美国 Agilent 公司)上测定, 样品成膜于玻璃基片; Fluorolog-3 记录溶液光致发光光谱; 薄膜 PL 光谱在 Intraspex IV 型 CCD 光栅光谱仪(美国 Oriol 公司)上测定; 光致发光效率用 S80 型积分球(美国 Labshere 公司)配合 UDT370 数字光度计测定, 激发光源为 He Cd 激光器(美国 Omni Chrome 公司)的 442 nm 谱线; 采用双层结构制备发光器件, ITO 玻璃(镀有氧化铟和氧化锡复合膜透明导电膜的玻璃)/PEDT(聚乙烯基二羟基噻吩)/EML(发光材料层)/LiF/Al, PEDT(Bayer 试剂)用于空穴传输层, LiF(Aldrich 试剂)在真空度为 3×10^{-4} Pa 下蒸镀, 厚度为 2.5 nm; 所有光电特性测量均在室温下充满氮气的手套箱里完成。

1.2 单体的合成

1.2.1 5-氯甲基-8-羟基喹啉盐酸盐的合成(化合物 1) 化合物 1 按照文献[16]报道的合成路线, 改变部分合成条件, 得到化合物 1 的产率大大高于文献报道产率。在装有磁力搅拌器 250 mL 干燥三口瓶中加入 5.84 g (0.04 mol) 8-羟基喹啉、50 mL 盐酸和 6.4 mL (0.04 mol) of 37% 甲醛, 持续通入氯化氢气体, 室温下反应 12 h, 过滤得到黄色固体, 丙酮洗 3~4 次, 在 40℃ 真空中干燥 12 h, 得到化合物 8.61 g, 产率 94%。mp 280℃。¹H-

NMR (D₂O): 9.04 (1H, dd, Ph-H), 8.81 (1H, t, Ph-H), 7.90 (1H, m, Ph-H), 7.48 (1H, d, Ph-H), 7.08 (1H, m, Ph-H), 4.85 (2H, s, -CH₂-); FT-IR (KBr, cm⁻¹): 3300 (-OH), 1625, 1596 (C=C 和吡啶环), 1550, 1492 (芳烃), 1390 (C-N), 698 (C-Cl); C₁₀H₈NOCl·HCl 元素分析计算值: C, 52.17; H, 3.91; O, 6.95; N, 6.08。实验值: C, 52.50; H, 4.02; O, 6.78; N, 5.95。

1.2.2 5-(2-甲基丙烯酰乙氧基甲基)-8-羟基喹啉的合成(化合物 2) 在装有磁力搅拌器和氮气通入装置的 250 mL 干燥三口瓶中加入 20 mL 甲基丙烯酸羟乙酯, 1.78 g (0.0217 mol) 无水乙酸钠作为催化剂, 0.1 g 对羟基苯甲醚作为阻聚剂, 50℃ 反应 1.5 h, 然后加入 5 g (0.0217 mol) 化合物 1, 温度控制在 50℃, 反应 8 h, 反应结束后加入 500 mL 冰水, 滴加适量稀氨水, 得到白色沉淀, 过滤干燥后, 用石油醚重结晶 3 次, 得到针状晶体 4.9 g (化合物 2), 产率 78.7%。mp 85.5~87℃。¹H-NMR (CDCl₃): 8.78 (1H, m, Ph-H), 8.50 (1H, dd, Ph-H), 7.46 (1H, m, Ph-H), 7.40 (1H, d, Ph-H), 7.08 (1H, m, Ph-H), 6.03 (1H, s, =CH₂), 5.52 (1H, t, =CH₂), 4.87 (2H, s, -CH₂-Ph), 4.27, 3.69 (4H, t, -CH₂-O), 1.88 (3H, s, -CH₃)。IR (KBr, cm⁻¹): 3300 (-OH), 2956 (-CH₃) 1718 (C=O), 1633

(C=C), 1613, 1581 (C—C 和吡啶环), 1506, 1475 (芳烃), 1384, 1319 (C—N). $C_{16}H_{17}NO_4$ 元素分析, 计算值: C, 66.90; H, 5.92; O, 22.30; N, 4.87. 实验值: C, 67.32; H, 6.00; O, 22.17; N, 4.75.

1.2.3 5-(2-甲基丙烯酰乙氧基甲基)-8-羟基喹啉锂的合成(化合物 3) 在装有磁力搅拌器和氮气通入装置的 150 mL 干燥三口瓶中加入 0.1197 g LiOH (0.005 mol) 和 30 mL 无水二氯甲烷, 滴加 30 mL 化合物 2 的无水二氯甲烷溶液 (0.2 mol/L), 在室温下反应 2 天, 反应完成后, 加入石油醚, 过滤得到白色粉末, 用热石油醚洗 2~3 次, 在 40℃ 真空中干燥 12 h, 得到 1.41 g 化合物 3, 产率 90.7%, mp 118.5 ~ 120℃. 1H -NMR (DMSO): 8.47 (1H, d, Ph—H), 8.29 (1H, dd, Ph—H), 7.34 (1H, m, Ph—H), 7.18 (1H, d, Ph—H), 6.45 (1H, d, Ph—H), 5.96 (1H, s, =CH₂), 5.65 (1H, t, =CH₂), 4.68 (2H, s, —CH₂—Ph), 4.21, 3.64 (4H, t, —CH₂—O), 3.33 (2H, s, H—O), 1.83 (3H, s, CH₃). IR (KBr, cm⁻¹), 3450 (H—O), 2950, 2991 (—CH₃), 1712 (C=O), 1631 (C=C), 1594, 1571 (C—C 和吡啶环), 1504, 1469 (芳烃), 1375, 1322 (C—N). $C_{16}H_{18}NO_5Li$ 元素分析, 计算值: C, 61.75; H, 5.79; O, 25.73; N, 4.50. 实验值: C, 62.40; H, 5.93; O, 26.03; N, 4.45.

1.2.4 含有 8-羟基喹啉锂共聚物的合成(共聚物 4) 在装有磁力搅拌器、氮气通入装置和回流装置的 100 mL 干燥三口瓶中加入不同计量化合物 3、甲基丙烯酸甲酯、偶氮二异丁腈(AIBN)溶于无水四氯乙烷/THF (1:1) 溶剂中, 80℃ 反应 3 h, 60℃ 反应 1 h, 100℃ 下反应 1 h, 反应结束后, 用甲醇重沉淀 3 次得到共聚物 4. 1H -NMR (CDCl₃): 8.50~6.54 (m, Ph—H), 4.65 (s, —CH₂—Ph), 4.19, 3.62 (t, —CH₂—O), 3.25 (s, —O—CH₃), 2.11~1.81 (m, —CH₂—), 0.92~0.84 (m, —CH₃). IR (KBr, cm⁻¹), 2921, 2852 (—CH₃), 1727 (C=O), 1698, 1573 (C—C 和吡啶环), 1502, 1461 (芳烃), 1380 cm⁻¹ (Li—O), 1375, 1322 (C—N).

2 结果与讨论

按照文献[16]报道条件合成化合物 1, 产率

为 77.5%. 延长氯化氢气体的通入时间(从 90 min 延长到 12 h), 盐酸的加入量也从 8 mL 增加到 50 mL, 12 h 后反应接近完全, 化合物 1 产率大大提高.

在化合物 2 的合成过程中, 加入对羟基苯甲酸酯作为阻聚剂, 防止在较高温度下有部分甲基丙烯酸羟乙酯发生聚合. 加入无水乙酸钠主要是使甲基丙烯酸羟乙酯形成钠盐加速与化合物 1 的反应, 实验证明无水乙酸钠的加入对产率没有太大影响, 与文献报道一致^[16].

锂的化合物一般是强吸湿性物质, 因此在通常条件下很难得到绝对无水的 8-羟基喹啉锂. 8-羟基喹啉锂的分子结构一般为 $Liq \cdot xH_2O$, x 取决于反应条件及环境的湿度. 化合物组成和颜色随着结晶水含量不同而发生变化, 从白色到蓝绿色. 控制反应在无水条件下进行, 尽可能减少化合物 3 的结晶水含量. 1H -NMR 谱图(图 1)表明化合物 3 带有一个分子结晶水, 即反应本身生成的水. 从化合物 3 的热重分析数据可以看出, 在 218℃ 左右有一个失水过程, 失重百分比约为 6%, 由此也可推算化合物 3 带有一个分子结晶水. 化合物 3 热重分析数据以及元素分析计算值与实际测量值之间的误差主要是由于化合物 3 具有很强的吸湿性.

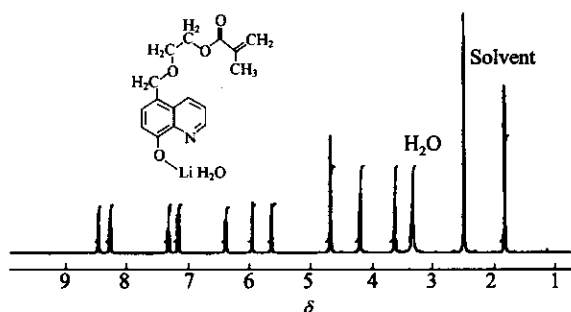


Fig. 1 1H -NMR spectrum of Liq-pendant monomer (compound 3) in DMSO

1H -NMR 谱图中还可以看到化合物 3 的喹啉环上的 5 个 H 原子具有 5 个不同的化学位移, 相对于文献[2]报道的 Liq 的 1H -NMR 数据, 喹啉环上所有 H 原子的位置都向高场移动. 这是由于喹啉环上引入—CH₂ 的斥电子基团, 使得喹啉环上的 H 原子电子云密度加大, 屏蔽效应使内磁场增加, 导致 H 原子向高场移动. 化合物 3 的 1H -NMR 谱图证明化合物 2 和 Li⁺ 发生了配合反应.

从化合物 3 的红外图谱(图 2)可以看到在 3442 cm⁻¹ 位置有明显的 H₂O 的—OH 伸缩振动

峰,这与化合物 3 带有结晶水的结论相吻合.化合物 3 和共聚物(Liq 含量 15 wt%)的红外图谱相比较,可以观察到化合物 3 中 $C=C$ 在 1633 cm^{-1} 处的伸缩振动峰在共聚反应发生后基本消失,而脂肪族 $C-H$ 伸缩振动的吸收峰在 2927 cm^{-1} 和 2859 cm^{-1} 则明显增加.共聚物中在 1594 , 1571 , 1504 和 1465 cm^{-1} 处有很强的芳环 $C-C$ 骨架伸缩振动的特征峰,表明了共聚物中喹啉环的存在. 1380 cm^{-1} 处是 $Li-O$ 的面内弯曲振动峰.

从表 1 中可以看出,随着共聚物中 Liq 含量的增加,共聚物的分子量呈下降趋势,可能是因为喹啉金属配合物的含量增加,含有金属离子和酚类结构对于聚合反应起终止和阻聚的作用.在甲基丙烯酸甲酯与含有稀土的单体共聚时也有类似

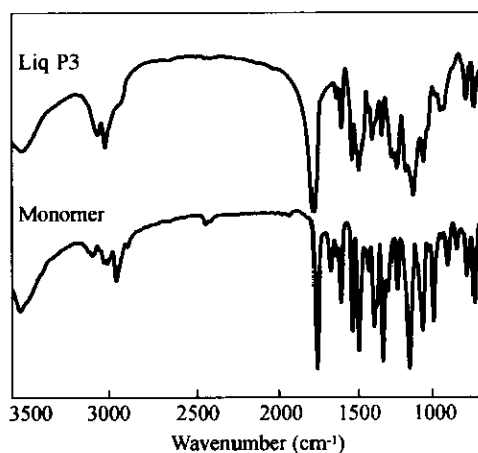


Fig. 2 FT-IR spectra of Liq-containing copolymer (Liq P3, Liq content 15 wt%) and Liq-pendant monomer (compound 3)

Table 1 The properties of a series of Liq-containing copolymers

Sample	UV-Vis λ_{\max} (nm)		PL λ_{\max} (nm)		T_g (°C)	$M_w \times 10^{-4}$	PDI
	In tetrachloroethane	Film	In tetrachloroethane	Film			
Liq	364	365	483	490			
Monomer	366	368	483	491			
Liq P1(5 wt%)	364	366	481	494	86.88	2.4	1.68
Liq P2(10 wt%)	369	366	485	492	118.26	1.1	1.88
Liq P3(15 wt%)	366	367	483	490	124.64	1.0	1.81

的实验结果^[17].分子量在 $1.0 \times 10^4 \sim 2.4 \times 10^4$ 的共聚物能够形成用于制备器件的均匀的薄膜,在光学显微镜和扫描电子显微镜下观察,薄膜为均相体系.

共聚物的 T_g 随 Liq 含量的增加而增加,热稳定性增加,是由于共聚物中喹啉刚性环的含量增加.如表 1 中所示,共聚物的 T_g , Liq P1(Liq 含量 5 wt%) < Liq P2(Liq 含量 10 wt%) < Liq P3(Liq 含量 15 wt%), Liq P3 的 T_g 高于聚甲基丙烯酸甲酯均聚物 ($M_w = 1.0 \times 10^4 \sim 2.0 \times 10^4$, T_g 为 80°C ^[18]) 约 40°C .

Liq 含量 < 15 wt% 时共聚物能够溶于普通溶剂,如 DMSO, DMF, 四氯乙烷(TCE).高 Liq 含量的共聚物和直接由化合物 3 聚合得来的均聚物可以溶于文献[15]使用的混合溶剂.与文献结论^[14,15]相比较,在相同喹啉金属配合物含量下,这种含有 Liq 共聚物更容易溶解.

观察表 1 中化合物 3 与一系列共聚物在四氯乙烷溶液中及溶液旋涂成薄膜状态下的紫外吸收和光致发光数据.Liq 薄膜两个主要的紫外吸收光谱的吸收峰为约 260 nm 和 365 nm 左右^[2],是由氮

杂环电子的 $n-\pi^*$ 和 $\pi-\pi^*$ 跃迁引起的.化合物 3 和共聚物的紫外吸收峰与 Liq 吻合.化合物 3 与共聚物的紫外吸收光谱和激发光谱形状基本一致,紫外吸收的最大吸收波长和激发光谱的最大强度都在 265 nm 左右,这表明化合物 3 与共聚物光致发光完全来自于 Liq, 8-羟基喹啉配体吸收了激发光能,跃上激发态,然后发出配体自身的荧光,金属离子 Li^+ 起着稳定配合物分子架构的作用,并使配体的荧光显著增强^[19].化合物 3 与共聚物的溶液与薄膜在紫外光照射下,能发出强烈的蓝色荧光,其发射光谱与 Liq 的基本吻合,最大发射峰在 480 ~ 490 nm 左右,是一种蓝色发光材料.而化合物 3 中引入的可聚合的链段以及共聚物中的甲基丙烯酸甲酯链段,并没有影响发光波长的改变.Liq P3 的 PL 效率为 11.82%.

还研究了共聚物的 DMF、DMSO 和 TCE 溶液制备的薄膜光致发光光谱(图 3),通过比较,发现共聚物的 DMF 和 DMSO 溶液制备的薄膜发光峰分别在 516 nm 和 512 nm,比 TCE 溶液制备的薄膜发光峰明显红移了大约 20 nm.有文献表明^[20]亲核溶剂能够改变 8-羟基喹啉金属配合物分子结构.DMF 和 DMSO 是典型的亲核溶剂,能占据 Li^+

配位轨道形成较为稳定的化合物, 从而改变化合物 3 和共聚物中 Liq 基团的结构. 由于 DMF 和 DMSO 的亲核作用, Liq 基团中的 8-羟基喹啉与 Li^+ 的离子键成分降低^[21], 导致化合物 3 和共聚物发光峰红移. 同时这两种溶剂易形成氢键, 氢键作用使分子间作用力增强, 能够使得喹啉基团中的 π 电子共轭度增大, 对发光峰红移起促进作用. 而 TCE 中的氯基团基本不参与配位, 同时氯基团参与形成氢键的能力较弱. 另外有文献报道^[22] 发光聚合物在不同溶剂成膜, 也可以引起膜结构有所不同, 从而引起发光峰的波长发生位移. 至于 3 种不同溶剂影响 Liq 基团的结构细节还有待进一步研究.

综上所述, 合成了含有 8-羟基喹啉锂配合物的单体, 并与甲基丙烯酸甲酯共聚合成一系列含有 8-羟基喹啉锂的共聚物. $^1\text{H-NMR}$ 、TGA、元素分析确定了单体的组成. 与聚甲基丙烯酸甲酯比较, 共聚物 T_g 高大约 40°C 左右, 热稳定性高. 与文献报道可溶 8-羟基喹啉金属配合物的聚合物, 这种共聚物的溶解性能更好, Liq 含量 $< 15 \text{ wt}\%$ 时能

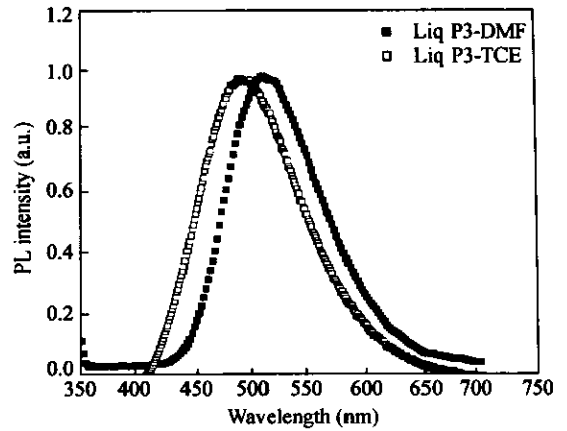


Fig. 3 PL spectra of Liq-containing copolymer films cast from DMF and TCE solvent excited at 350 nm

够溶于普通溶剂. 紫外吸收, 激发光谱和光致发光谱说明单体和共聚物的发光来自于 Liq 基团, 引入的可聚合的链段以及共聚物中的甲基丙烯酸甲酯链段, 并没有影响发光波长的改变. 同时证明了 DMF、DMSO 参与 Li^+ 配位, 影响 Liq 基团上共轭电子的离域程度, 使共聚物光谱明显红移 20 nm 左右.

REFERENCES

- 1 Tang C W, Vanslyke S A. *Appl Phys Lett*, 1987, 53: 913 ~ 915
- 2 Schmitz C, Shmidt H W, Thelakkat M. *Chem Mater*, 2000, 12: 3012 ~ 3019
- 3 Haskal E I, Curioni A, Seidler P F, Androni W. *Appl Phys Lett*, 1997, 71: 1151 ~ 1153
- 4 Hung S L, Tang C W. *Appl Phys Lett*, 1999, 74: 3209 ~ 3211
- 5 Kido J, Matsumoto T. *Appl Phys Lett*, 1998, 73: 2866 ~ 2868
- 6 Kido J, Hongawa K, Kohda M, Nagai K, Okuyama K. *Jpn J Appl Phys*, 1992, 31: L960 ~ 964
- 7 Jin Y D, Yang J P, Heremans P L, Van der Auweraer M, Rousseau E, Geise H J, Borghs G. *Chemical Physics Letters*, 2000, 320: 387 ~ 392
- 8 Hong Y L, Soo J C. *Materials Letters*, 2002, 53: 227 ~ 232
- 9 Allegrini M, Arena A, Labardi M, Martino G, Girlanda R, Pace C, Patanè S, Saitta G, Savasta S. *Applied Surface Science*, 1999, 142: 603 ~ 607
- 10 Ghedini M, Deda M L, Aiello I, Grisolia A. *Synthetic Metals*, 2003, 138: 189 ~ 192
- 11 Uchida M, Ohmori Y, Noguchi T, Ohnishi T, Yoshino K. *Jpn J Appl Phys*, 1993, 32: L921 ~ 924
- 12 Friend R H, Gymer R W, Holmes A B, Burroughes J H, Marks R N, Taliani C, Bradley D D C, Dos Santos D A, Bre' das J L, Lgdlund M, Salaneck W R. *Nature*, 1999, 397: 121 ~ 128
- 13 Zheng Zeqi (郑泽旗), Zeng Fandi (曾繁涛), Xiong Haijuan (熊海娟). *Polymer Bulletin (高分子通报)*, 1999, (1): 37 ~ 43
- 14 Lu J P, Hill A R, Meng Y Z, Hay A S, Tao Ye, Diorio M, Mainron T, Dodelet J. *Journal of Polymer Science: Part A*, 2000, 38: 2887 ~ 2892
- 15 Meyers A, Weck M. *Macromolecules*, 2003, 36: 1766 ~ 1768
- 16 Burekhalter J H, Leib R I. *Org Chem*, 1961, 26: 4078 ~ 4083
- 17 Wang L H, Ling Q D. *Chinese Journal of Polymer Science*, 2000, (1): 19 ~ 26
- 18 He Manjun (何曼君), Chen Weixiao (陈维孝), Dong Xixia (董西侠). *Polymer Physics (高分子物理)*. Shanghai (上海): Fudan University Press (复旦大学出版社), 1988. 255 ~ 256
- 19 Ye Jianqing (叶剑清), Xie Guowei (谢国伟), Huang Weiguang (黄伟国), Li Jiawen (李嘉文), Gong Menglian (龚孟濂). *Acta Scientiarum Naturalium Universitatis Sunyatseni (中山大学学报)*, 2002, 41: 41 ~ 44
- 20 Hopkins T A, Meerholz K, Shaheen S, Meerholz K, Shaheen S, Anderson M L, Schmidt A, Kippelen B, Padias A B, Hall Jr H K, Peyghambarian N, Armstrong N R. *Chem Mater*, 1996, 8: 344 ~ 351
- 21 Chen C H, Shi J M. *Coord Chem Rev*, 1998, 171: 161 ~ 174

- 22 Chen Xiaobong(陈晓红), Yin Shougen(印寿根), Wang Zhenjia(王振家), Hou Yanbing(侯延冰), Yang Xiaohui(杨晓辉), Xu Zheng(徐征), Xu Xurong(徐叙瑛). *Functional Materials (功能材料)*, 2000, 31: 646 ~ 648

SYNTHESIS OF 8-HYDROXYQUINOLINE LITHIUM-CONTAINING COPOLYMERS AND THEIR PHOTOLUMINESCENCE BEHAVIOR

DU Naiying, MEI Qunbo, LÜ Mangeng

(*Guangzhou Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510650*)

Abstract 8-Hydroxyquinoline lithium (Liq)-containing copolymers were synthesized by free radical copolymerization of methyl methacrylate (MMA) and a Liq-pendant monomer prepared by LiOH and 5-(2-methacryloyloxyethyl)oxymethyl)-8-quinolinol. The structure of the monomer, $\text{Li}(\text{C}_6\text{H}_5\text{NO})\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OOC}(\text{CH}_3)\text{CH}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, was characterized and confirmed by $^1\text{H-NMR}$, TGA and elemental analysis. Compared to PMMA, the copolymer was more thermally stable. The copolymers with Liq-content < 15 wt% can be dissolved well in common solvents. Ultraviolet-visible absorption, PL spectra proved that the luminescent centers mostly came from the Liq units. The monomer and the copolymer were blue-emitting materials. It was found that the solvents, such as DMF, DMSO, which affected the conjugated electrons in quinolinolate groups can be used to modify the color of the luminescence of the copolymer cast films.

Key words Liq-containing copolymer, Free radical copolymerization, Photoluminescence