

以氧化偶联聚合法制备主链含香豆素的颜色可调发光共聚物

郑金云^{1*} 徐占辉¹ 冯祥明² 詹才茂²

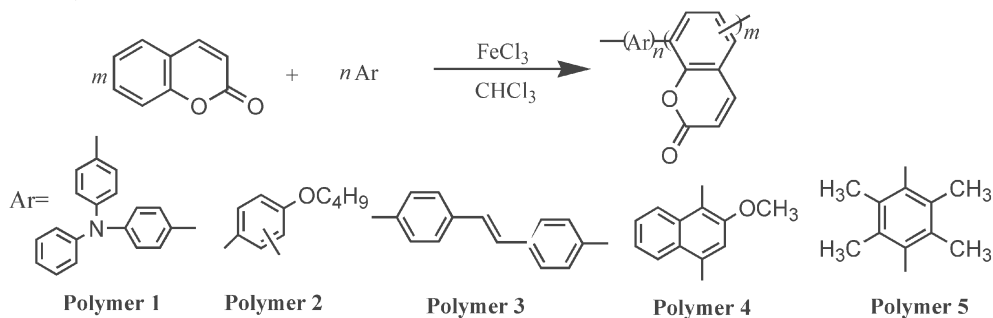
(1. 郑州大学化学系, 郑州 450052; 2. 武汉大学化学与分子科学学院, 武汉 430072)

摘要: 用氧化偶联共聚合方法合成了几种主链上含香豆素或香豆素 1 的共聚物。用红外光谱和核磁共振氢谱表征了共聚物的结构。共聚物的结构均为非晶态, 并且呈现良好的热稳定性, 用紫外-可见光谱表征了共聚物的吸收特征。共聚物的荧光光谱表明, 通过含香豆素的共聚物中两单体的不同组成可呈现蓝光、绿光、黄光和红光发射, 发光波长几乎覆盖了整个可见光区, 说明含有香豆素的共聚物可以成为颜色可调的发光聚合物。

关键词: 氧化偶联共聚合; 香豆素; 发光; 颜色可调

香豆素由于具有高的光稳定性和高的荧光量子产率经常被用作激光染料^[1-3]。香豆素类化合物也是一种优良的电致发光材料, 对香豆素进行化学修饰可以使它的发光波长覆盖整个可见光区。一些香豆素的衍生物如香豆素 6、香豆素 515 和香豆素 450 通过掺杂到聚合物主体中可以作为发光材料用在有机发光二极管中^[4-6], 或者掺杂到 8-羟基喹啉铝中作为客体发光材料^[7-8]。将香豆素类化合物掺杂到 8-羟基喹啉铝中作为客体发光材料还可以提高 8-羟基喹啉铝作为发光材料的器件的发光效率^[9]。在香豆素类化合物中, 小分子本身也可作为发光材料用在有机发光二极管中^[10-11], 日本科学家把香豆素的衍生物用在电致发光器件中, 得到了很好的红色发光器件^[12-13]。把香豆素单元引入到聚合物主链中, 形成聚合物, 在制作器件时就可以直接旋涂成膜, 可以消除小分子掺杂时出现的相分离。Fomine 等合成了含有香豆素的聚酯类的聚合物和树枝状聚合物, 对它们的发光性能做了研究, 并且把它们做为发光层分别制作了电致发光器件^[14], 发光波长在蓝绿光区。

把香豆素这样一个具有高的荧光量子产率的荧光分子引入到主链都是刚性结构的聚合物主链中, 可以增加聚合物的发光效率, 并且有可能通过能量转移来调节共聚物的发光波长, 得到发光颜色不同的发光聚合物。由于主链上含香豆素的刚性聚合物还未见报道, 而且含香豆素的化合物多数以电子传输为主。我们用氧化偶联共聚合方法将香豆素或 7-二乙氨基-4-甲基香豆素即香豆素 1 (一个有很高量子产率的荧光团) 和其它一些有良好传输空穴和发光性能的单体例如三苯胺、烷氧基苯、二苯乙烯、9, 9-二烷基芴、均四甲苯或 β -萘甲醚等引入到聚合物主链中, 合成了一系列的主链上含有香豆素单元的共聚物 (Scheme 1 和 2), 希望能得到发射不同波长荧光的发光聚合物。

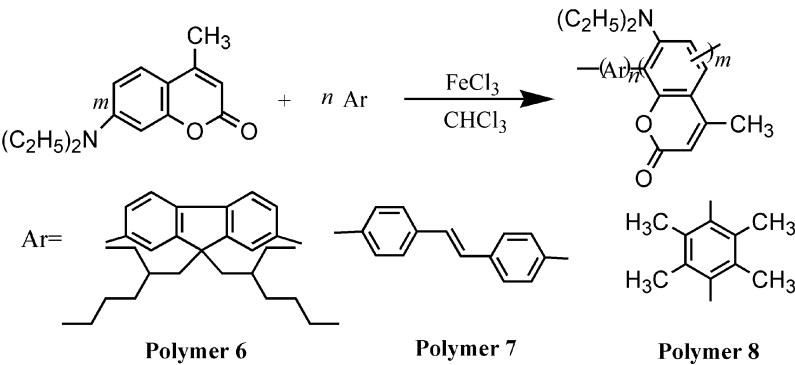


Scheme 1

基金项目: 国家自然科学基金 (20274031);

作者简介: 郑金云 (1977-), 女, 郑州大学, 博士, 主要从事有机光电材料和化学生物学研究。

(C)1994-2020 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. <http://www.cnki.net>



Scheme 2

1 实验部分

1.1 主要原料和测试

香豆素: 天津市化学试剂三厂; 香豆素 1: ACROS 公司产品; 氯仿: 依次用浓硫酸、蒸馏水洗三次后, 加无水 CaCl_2 干燥过夜后蒸馏。 ^1H NMR 用 MERCURY-VX 300 核磁共振仪测试; FT-IR 用 NICOLET AVATAR 360 傅立叶变换红外光谱仪测试; UV-Vis 用 SHIMADZU 160PC 紫外-可见光谱仪测试; 荧光光谱用 SHIMADZU RF-5301PC 荧光分析仪测试; 热分析的测试用 SHIMADZU DT-40 热分析仪, 氮气保护, 升温速率 $20\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$; 广角 X-射线衍射用 SHIMADZU XRD-600 X 射线衍射仪测试; 循环伏安测试用上海辰华仪器有限公司的 CHI600A 电化学分析仪, 电解液是碳酸丙烯酯, 电解质为六氟磷酸锂, 工作电极为 Pt 微电极, 参比电极为 Li/Li^+ 电极, 扫描速率为 2 mV/s 。起始电位的确定方式: 循环伏安曲线氧化或还原的电流开始升起的曲线的切线与基线的切线的交点。

固体膜的制备: 由于共聚物主链都是刚性基团, 由共聚物自身形成的固体膜由于分子之间的堆积易造成荧光猝灭, 故聚合物固体膜是掺杂到聚苯乙烯中制备的, 聚合物在聚苯乙烯中的掺杂浓度为 10% (质量百分比)。荧光量子产率的测定: 聚合物 1 和聚合物 6 以奎宁的 1 当量的硫酸溶液为标准, 其最大激发波长是 346nm, 量子产率为 0.546; 其它聚合物以罗丹明 B 的乙醇溶液为标准, 罗丹明的最大激发波长为 554nm, 量子产率为 0.97。本文所列出的量子产率均为相对标准物的绝对值。

1.2 共聚物的合成

合成了五个含有香豆素和三苯胺、丁氧基苯、二苯乙烯、 β -萘甲醚和均四甲苯的共聚物, 和三种含有香豆素 1 和 9,9-二(2-乙基己基)芴、二苯乙烯和均四甲苯的共聚物。所有共聚物的合成步骤都大致相同, 以共聚物 1 为例来介绍一下聚合物的合成: 在一个装备有电磁搅拌、球形冷凝管、氩气的进口管和出口管的三口圆底烧瓶中, 依次加入 0.44g 香豆素 (3mmol)、0.74g 三苯胺 (3mmol) 和 35mL 氯仿, 在氩气气氛下, 迅速加入 3.9g 无水氯化铁 (24mmol)。混合液在氩气气氛下室温搅拌随即开始反应, 反应液随着反应的进行变得越来越粘稠, 36 小时后, 将反应液倾入含有 2% 盐酸的 120mL 甲醇中, 搅拌两个小时后, 抽滤, 收集沉淀, 晾干后在索氏抽提器中用甲醇做溶剂抽提 24h 以除去小分子和低聚物。最后收集固体产品, 烘干 ($50\text{ }^\circ\text{C}$) 后称重为: 0.54g (产率: 45.8%)。

聚合物 2~5 中的两个单体的投料比均为 1 比 1, 产率分别为 40.4%、67.5%、50.4% 和 61.4%。聚合物 6 中香豆素 1 与 9,9-二(2-乙基己基)芴的投料比为 1 比 4, 产率为 53.3%。聚合物 7 和 8 中香豆素 1 与另一单体的投料比为 1 比 2, 产率分别为 44.0% 和 23.3%。

产品的精制: 将共聚物用超声波振荡溶解在适量的氯仿或四氢呋喃溶剂中, 过滤, 收集滤液, 适量浓缩后, 加入甲醇做沉淀剂, 收集所得固体, 烘干 ($50\text{ }^\circ\text{C}$) 后放入干燥器备用。共聚物经两次溶解沉淀提纯后, 在常见有机溶剂中均有较好的溶解度。

2 结果与讨论

2.1 共聚物的合成

用氧化偶联共聚合制备了一系列主链上含香豆素与其它单体的共聚物。虽然香豆素和香豆素 1 都不能进行氧化偶联自聚合,但是却很容易和其它单体形成共聚物,如 Scheme 1 和 2 中的聚合物 1~8。合成产率相对都比较高。用乌氏黏度计对聚合物 1 和聚合物 6 的特性黏度做了测试。聚合物 1 所用溶剂为甲苯,水温为 30℃,特性黏度 $[\eta]$ 为 2.5 g/mL。聚合物 6 所用溶剂为氯仿,水温为 25℃,特性黏度 $[\eta]$ 为 15.8 g/mL。聚合物 1 主链为刚性基团,又无柔性侧链,所以黏度相对较小。

2.2 核磁共振氢谱

对聚合物 1 和聚合物 8 的核磁共振氢谱做了测试。由于聚合物 1 主链上全是苯环或不饱和基团,没有柔性链,化学位移 δ 值集中在 7~7.5 ppm 之间。对聚合物 8 的核磁共振氢谱,高场 1~4 ppm 的峰归属于均四甲苯和香豆素 1 饱和键上的氢原子,7.2 ppm 左右的峰归属于均四甲苯和香豆素 1 苯环上的氢原子的共振峰。

2.3 红外光谱

对聚合物的红外光谱做了测试,对聚合物 1、聚合物 2 和聚合物 7 的红外光谱做一分析。聚合物 1 的红外光谱表明,1712 cm^{-1} 为香豆素 C=O 的伸缩振动,1599 和 1488 cm^{-1} 为三苯胺和香豆素苯环的骨架振动,1315 cm^{-1} 为三苯胺 C—N 键的伸缩振动,1226 cm^{-1} 为香豆素 C—O 键的伸缩振动,820 cm^{-1} 为苯环上相邻两个 C—H 键的面外弯曲振动。对聚合物 2 的红外光谱,2957 和 2871 cm^{-1} 为丁氧基苯上饱和 C—H 键的伸缩振动,1712 cm^{-1} 为香豆素 C=O 的伸缩振动,1607 和 1463 cm^{-1} 为苯环的骨架振动,1220 和 1068 cm^{-1} 为 C—O 键的伸缩振动。聚合物 7 的红外光谱表明,3063 和 3026 cm^{-1} 为不饱和 C—H 键的伸缩振动,2927 cm^{-1} 为香豆素 1 上饱和 C—H 键的伸缩振动,1601 cm^{-1} 为二苯乙烯上 C=C 的伸缩振动,峰较宽,在高波数有吸收,应该是 C=O 的伸缩振动与其叠加的缘故,1493 和 1451 cm^{-1} 是苯环的骨架振动,1075 cm^{-1} 是 C—O 键的伸缩振动,699 和 756 cm^{-1} 应该是苯环的单取代的 C—H 键的面外弯曲振动特征。

2.4 紫外—可见光谱

聚合物 1~8 在氯仿溶液和固体膜的紫外—可见光谱见图 1~2,吸收峰的数据见表 2。从香豆素系列的共聚物的紫外图谱可以看出,除聚合物 1 和聚合物 6 外,其它共聚物的紫外光谱(包括溶液和固体膜)比较类似。对溶液的紫外吸收而言,吸收峰集中在 250~270 nm,并且在 350 nm 左右有一个肩峰;对固体膜而言,吸收峰集中在 300~330 nm,比溶液红移了大约 50 nm,另外,在 230 nm 左右有一个小的吸收峰。聚合物 1 的溶液的紫外吸收和固体膜的紫外吸收比较相似,在 350 nm 和 320 nm 左右都有两个几乎并列的吸收峰,所不同的是,溶液的紫外在 245 nm 处还有一个弱的吸收峰。聚合物 6 的溶液和固体膜的紫外吸

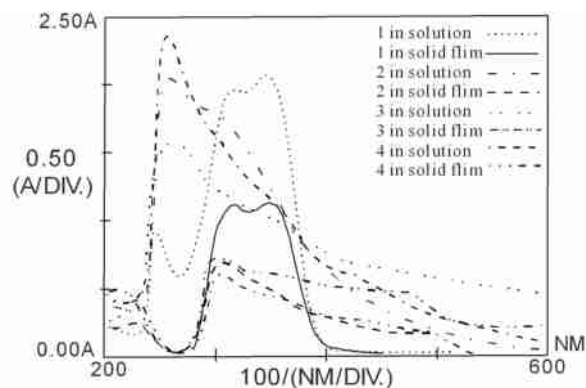


图 1 聚合物 1~4 的氯仿溶液和固体膜的紫外—可见光谱

Figure 1 The UV—Vis spectra of polymer 1~4 in chloroform solution and in solid film

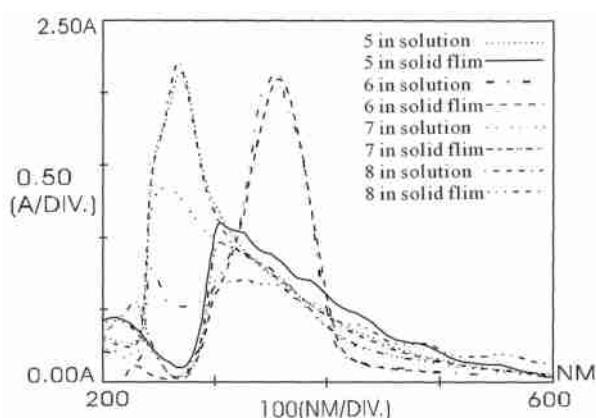


图 2 聚合物 5~8 的氯仿溶液和固体膜的紫外—可见光谱

Figure 2 The UV—Vis spectra of polymer 5~8 in chloroform solution and in solid film

收峰都集中在 360nm, 另外溶液在 245nm 处有一弱的吸收峰。聚合物 1 和聚合物 6 与其它聚合物相比, 在 400nm 之外的长波方向几乎没有吸收, 而其它聚合物在 400nm 之外的长波方向有一定的吸收。总体说来, 聚合物 1 和聚合物 6 由于含有三苯胺和二烷基苄这样两个容易进行氧化偶联聚合反应而且发光强度又高的基团, 紫外图谱体现的是三苯胺和二烷基苄聚合物的特征。其它聚合物体现的是香豆素共聚物的吸收特征。

2.5 热稳定性

对聚合物 2、聚合物 6 和聚合物 7 的 TGA 做了测试, TGA 曲线见图 3。聚合物 2 的起始热分解温度为 265.5℃, 在到达 334.1℃时失重率达到 2.00%, 这可能是样品中的水分或杂质引起的, 骨架的热分解温度为 334.1℃, 在到达 580.4℃时失重率达到 34.34%。聚合物 6 的起始热分解温度为 327.0℃, 在到达 570.1℃时失重率达到 46.97%。聚合物 7 的热稳定性略差, 起始热分解温度为 227.9℃, 在高于这个温度时就开始慢慢分解, 在到达 593.1℃时失重率达到 37.57%。总的说来, 共聚物都有良好的热稳定性, 尤其是聚合物 6。

2.6 聚合物的形态

用广角 X-射线衍射对共聚物的形态做了表征。从广角 X-射线衍射曲线图来看, 所有的聚合物都为典型的非晶态, 其中聚合物 2 和聚合物 7 的广角 X-射线衍射图见图 4。其它聚合物的 X-射线衍射曲线与所给图示相类似, 在峰形和峰位上略有所不同。聚合物的非晶态结构是由于聚合物的主链全是刚性基团而引起的, 而且与聚合物的主链结构是不规则的结构有关。这种完全非晶态的结构对于聚合物形成光学高质量的固体膜是很有帮助的。

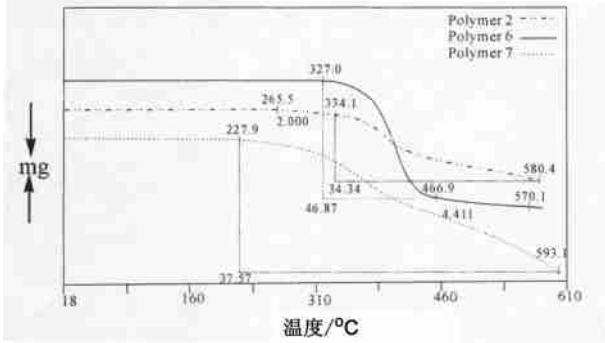


图 3 聚合物 2、6 和 7 的 TGA 曲线

Figure 3 The TGA curves of polymer 2, 6 and 7

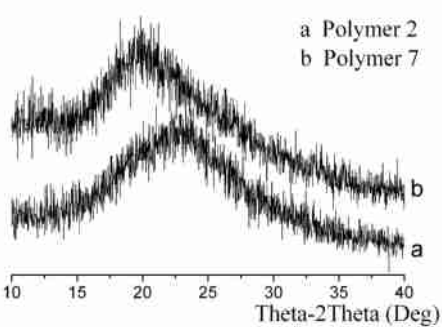


图 4 聚合物 2 和 7 的广角 X 射线衍射曲线

Figure 4 The wide-angle X-ray diffraction curves of polymer 2 and polymer 7

2.7 聚合物的电化学性质

通过测试聚合物的循环伏安对聚合物的电化学性质做了表征。聚合物的起始电位、阳极和阴极峰电位, 还有由此计算出的 $E_{1/2}$ 电位等数据见表 1。相对于真空电子能级的 HOMO 能级是根据聚合物的氧化方向的起始电位计算的, 以二茂铁的起始电位做标准。聚合物的 LUMO 能级是根据 HOMO 能级和固体膜的吸收光谱得出的带宽计算的。计算出的 HOMO 能级和 LUMO 能级见表 1。聚合物的循环伏安曲线表明, 聚合物 1 和聚合物 7 的阳极峰电位比较明显, 阴极峰几乎没有, 可能是由于香豆素环上有一个非完全共轭的环和含有羰基的结构而引起氧化还原不可逆性引起的。聚合物 6 由于苄的含量比较多, 所以有较明显的阳极峰电位和阴极峰电位。HOMO 和 LUMO 能级数据表明, 聚合物 1 应该比较好的空穴传输性。从 LUMO 能级数据看出, 聚合物 6 和聚合物 7 的电子传输性比聚合物 1 好。

2.8 荧光光谱

对所有共聚物的溶液和固体膜的荧光光谱做了测试, 荧光光谱见图 5~7, 激发峰和发射峰的数据见表 2。从共聚物 1~8 溶液的荧光光谱来看, 主链含香豆素的聚合物的发光波长是可调的, 从聚合物 1、聚合物 3 和聚合物 6 的蓝色发光到聚合物 2 和聚合物 5 的绿光到聚合物 7 和聚合物 8 的黄光直到聚合物 4 的红光, 几乎覆盖了整个可见光区。具体分析, 聚合物 1 含有三苯胺单元, 三苯胺的聚合物多为高度支化的结构, 聚合物分子主链整体共轭性较差, 聚合物 6 含有二烷基苄单元, 苄的聚合物多为蓝色发光材

料,所以聚合物 **1** 和 **6** 的荧光表现为蓝色发光。至于聚合物 **3**, 虽然连接有二苯乙烯(一个相对比较大的共轭基团),但是发光波长也在蓝光区,可能是由于分子没有柔性基团,分子的扭曲程度较大,整体共轭性较差,再则聚合物的溶解性也相对较小,聚合物经溶解沉淀后分子量偏小的缘故。聚合物 **2** 和聚合物 **5** 主链上均含有香豆素和一个体积相对较小的共轭基团—取代苯,分子的整体共轭性较好,所以表现为绿光发射。聚合物 **4** 由于含有 β -萘甲酰这个比较大的共轭基团,又有甲氧基强的供电子性,聚合物的整体共轭比较好使发光波长红移至红光区。聚合物 **7** 和 **8** 含有发光效率比较高的香豆素 **1**, 香豆素 **1** 较之香豆素多了甲基和二甲氨基两个供电子基,其本身也是一个比较大的共轭体系,所以发光波长相对也较长,在黄绿光区。将聚合物 **1**、聚合物 **2** 和聚合物 **4** 的溶液的荧光图谱叠加在一张图上(Fig. 8),可以清楚的看到共聚物发光波长的可调性,从蓝光、绿光直到红光发射。

表 1 聚合物的电化学性质

Table 1 The electrochemistry properties of polymers							
聚合物	E_o (V)	E_{pa} (V)	E_{pc} (V)	$E_{1/2}$ (V) ^b	E_g (eV) ^c	HOMO(eV)	LUMO(eV)
1	3 788	3 861	—	—	3 220	— 5. 426	— 2. 206
6	4 190	4 268	4. 185	4. 226	2 918	— 5. 828	— 2. 910
7	3 964	4 127	—	—	2 960	— 5. 602	— 2. 642

a: E_o 代表氧化方向的起始电位, E_{pa} 和 E_{pc} 代表阳极峰电位和阴极峰电位;

b: 半峰电位 $E_{1/2} = (E_{pa} + E_{pc}) / 2$;

c: E_g 代表带宽, 由聚合物的固体膜的紫外吸收光谱的起始吸收波长计算得来。

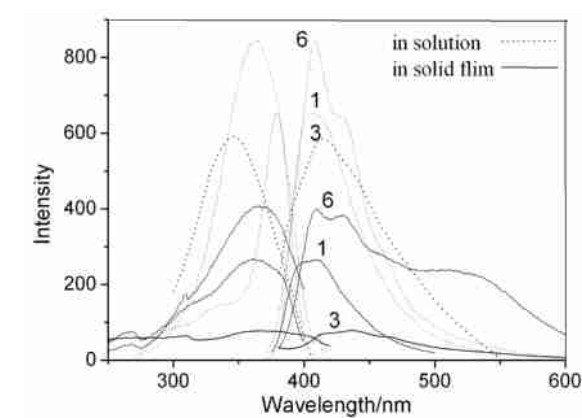


图 5 聚合物 **1,3** 和 **6** 的氯仿溶液和固体膜的激发和发射光谱

Figure 5 The excitation and emission spectra of polymer **1,3** and **6** in chloroform solution and in solid film

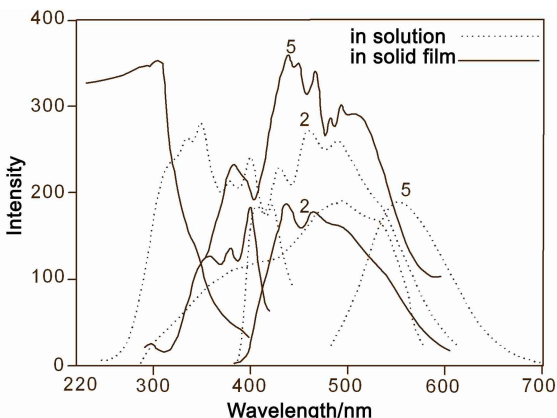


图 6 聚合物 **2** 和 **5** 的氯仿溶液和固体膜的激发和发射光谱

Figure 6 The excitation and emission spectra of polymer **2** and **5** in chloroform solution and in solid film

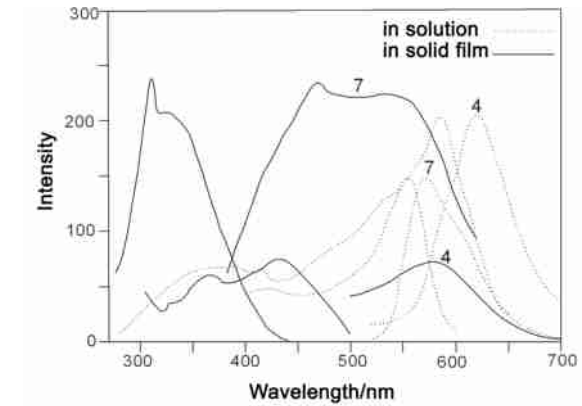


图 7 聚合物 **4** 和 **7** 的氯仿溶液和固体膜的激发和发射光谱

Figure 7 The excitation and emission spectra of polymer **4** and **7** in chloroform solution and in solid film

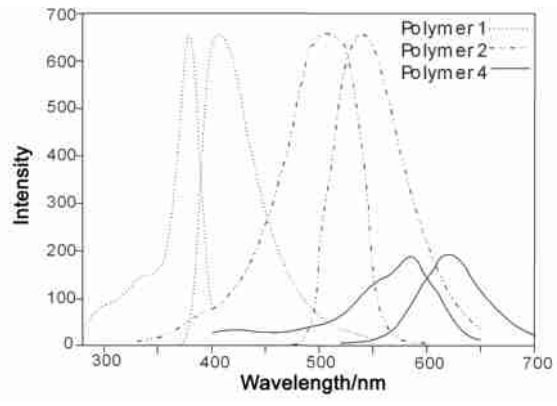


图 8 聚合物 **1,2** 和 **4** 的氯仿溶液的激发和发射叠加图谱

Figure 8 The excitation and emission overlay spectra of polymer **1,2** and **4** in chloroform solution

对所有共聚物固体膜的荧光做了测试(见图 5~7)。聚合物 1 的固体膜的发光与溶液的比较相似,发射峰在 407nm。聚合物 2 的固体膜的荧光光谱与溶液的也比较相似,只是几个激发峰和发射峰的相对强弱有所不同,固体膜的最大发射峰为 428nm,在 463nm 处还有一发射峰。聚合物 3 固体膜的荧光强度较弱,最大发射峰在 410nm,属于蓝光发射。聚合物 4 的固体膜的荧光激发峰和发射峰较之溶液的峰值发生了蓝移。激发峰蓝移了 154nm,发射峰蓝移了 38nm 为 580nm,由溶液的纯正红光 618nm 变为黄橙光。聚合物 5 固体膜的荧光比溶液也有所蓝移,最大发射峰比溶液的蓝移了 116nm,另外固体膜在 493nm 处有一个强度略弱的发射峰。聚合物 6 的固体膜的最大发射峰与溶液的类似在 410nm,但是与溶液不同的是,固体膜的发射在 530nm 左右有一个很明显的肩峰,应该是激基缔合物的发光,这是含二烷基苄聚合物的特征,即使是由 2-乙基己基这种带支链的烷基取代苄 9-位上的氢还是不能完全抑制苄的激基缔合物的发射。聚合物 7 的固体膜的发射峰较宽,最大发射峰较之溶液的发射蓝移了近 100nm,不过,固体膜的荧光发射在 550nm 左右有一肩峰发射峰。聚合物 8 的固体膜的最大发射峰在 493nm,属于绿光区,也比溶液的发光蓝移了近 100nm。共聚物的固体膜的荧光有的表现出比溶液蓝移,可能是由于共聚物与聚苯乙烯侧链上的苯环(其发射波长在紫外区)发生相互作用,导致发光波长蓝移。

表 2 共聚物和紫外-可见光谱和荧光光谱的数据
Table 2 The UV-Vis and fluorescence spectra data of copolymers

聚合物 溶液	紫外吸收 ¹ (λ _{max} =nm)		荧光溶液(nm)		固体膜(nm)		量子产率 ²
	固体膜	EX	EM	EX	EM	(%)	
聚合物 1	346	350(333)	379	406	360	407	57.6
聚合物 2	252	309	402	458	404	428	4.1
聚合物 3	263	300	346	413	364	436	0.53
聚合物 4	252	302	586	618	432	580	0.26
聚合物 5	269	303	493	554	306	438	6.6
聚合物 6	359	360	365	409	366	410(428)	55.0
聚合物 7	258	302	554	569	310	468(529)	10.4
聚合物 8	269	325	523	581	309	493	5.7

注: 1. 括号里面的数据为另一个峰值,强度相对小一些;
2. 溶剂: 聚合物 1、5 和 8 为甲苯,其它为氯仿。

对聚合物的荧光量子产率做了测定,结果见表 2。共聚物中如果含有一种量子产率比较高的单体,那么该共聚物的量子产率也较同类没有含高量子产率的共聚物高,表 2 的数据也证实了这一点。从共聚物的量子产率数据来看,聚合物 1 和聚合物 6 的量子产率比较高,在 0.55 以上,可能是由于分别含有量子产率比较高的三苯胺和苄的缘故。香豆素 1 自身的荧光量子产率很高,所以含香豆素 1 的聚合物 6 和聚合物 7 的量子产率比其它含香豆素的聚合物的量子产率略高。

3 小结

用氧化偶联共聚合制备了主链含香豆素类和其他单体的八种共聚物。用核磁共振氢谱和红外光谱表征了共聚物的结构。TGA 结果表明聚合物的热稳定性较好,广角 X 射线衍射表明共聚物都是完全非晶态的。紫外光谱表明,聚合物 1 和 6 表现的是三苯胺和苄共聚物的吸收特征,聚合物 2~5 和聚合物 7~8 表现的是香豆素共聚物的吸收特征,溶液吸收峰集中在 250~270nm,固体膜吸收峰集中在 300~330nm。共聚物的溶液荧光光谱表明,共聚物的发光波长是可调的,发光可以从蓝光到绿光到红光,几乎覆盖了整个可见光区。聚合物 1、聚合物 3 和聚合物 6 是蓝色发光材料,聚合物 2 和聚合物 5 为绿色发光材料,聚合物 7 和聚合物 8 为黄色发光材料,聚合物 4 为红色发光材料。对聚合物的荧光量子产率做了测试,聚合物 1 和聚合物 6 由于分别含有三苯胺和苄单元,量子产率较高,在 0.55 以上。

感谢国家自然科学基金 20274031 对本工作的支持和帮助。

参考文献:

- [1] Drexhage K (Ed). Dye Laser. Moscow: Mir. , 1976 172.
- [2] Maeda M (Ed). Laser Dye, Tokyo: OHM, 1984 108.
- [3] Somasundaran G, Ramalingam A. J Lumin, 2000, 90: 1.
- [4] Yamashita K, Mori T, Mizutani T. Synth Met, 1997, 91: 203.
- [5] Wu C C, Stum J C, Register R A, et al. IEEE Trans Electron Devices, 1997, 44: 1269.
- [6] Thianche E G, Sentein C, Nunzi J M, et al. Synth Met, 1997, 91: 323.
- [7] VanSlyke S A, Tang C W. 1995 Digest of LEOs Summer Topical Meeting, ISBN 0-7803-2488-X; 3.
- [8] Yamashita K, Futenma J, Mori T, et al. Synth Met, 2000, 111-112: 87.
- [9] Zhou X, Nimoth J B, Pfeiffer M, et al. Synth Met, 2003, 138: 193.
- [10] Zhang R, Zheng H, Shen J. Synth Met, 1999, 106: 157.
- [11] Chen C T, Chiang C L, Lin Y C, et al. Org Lett, 2003, 5: 1261.
- [12] Tetsuji I. JP 1060, 427. 1998.
- [13] Taizo T. JP 10330, 743. 1998.
- [14] Fomine S, Rivera E, Fomina L, et al. Polymer, 1998, 39: 3551.

The Color-tunable Light Emitting Copolymers Contained Coumarin in the Main Chain Prepared by Oxidative-coupling Copolymerization

ZHENG Jin-yun^{1*}, XU Zhan-hui¹, FENG Xiang-ming², ZHAN Cai-mao²

(1 Department of chemistry, Zhengzhou university, Zhengzhou 450052, China;

2 College of chemistry & molecular science, Wuhan university, Wuhan 430072, China)

Abstract: The copolymers incorporated coumarin with triphenylamine, butyloxybenzene, stilbene, 9,9-di(2-ethylhexyl) fluorene, 1,2,4,5-tetramethylbenzene and β -methoxynaphthalene prepared by oxidative coupling copolymerization. The structure of polymers was characterized by ¹H NMR and FT-IR. The copolymers are all amorphous and have good thermal stability. The electrochemical behaviors of the polymers were investigated by cyclic voltammetry. From the electrochemistry and UV-Vis spectroscopy, the HOMO and LUMO energy level of the polymers were calculated. The absorbance of the polymers were characterized by UV-Vis spectroscopy. The fluorescence spectra of polymers in chloroform solution display that the copolymer of coumarin and triphenylamine is blue-light emitting; the copolymer of coumarin and dialkyloxy benzene, and the copolymer of coumarin and tetramethylbenzene are green-light emitting; the copolymer of coumarin and stilbene is yellow-green or orange light emitting; and the copolymer of coumarin and β -methoxynaphthalene is red light emitting materials respectively. On the other hand, the copolymers contained coumarin 1 display blue and orange light emitting. In a word, the copolymers contained coumarin display blue, green and red light emitting. Hence it is possible to tune the emission of the copolymers from blue to red by changing the moieties.

Key words: Oxidative coupling copolymerization; Coumarin; Light emitting; Color-tunable