

2-甲基-2,5'-(乙烯基)-二-8-羟基喹啉锌配合物的合成与荧光特性

张培全 曾和平*

(华南理工大学化学科学学院功能分子研究所, 广州 510641)

摘要: 设计合成了 8-羟基喹啉衍生物 **3** 和 **4** 以及它们的金属锌配合物 **5** 和 **6**, 化合物 **3** 和 **4** 经质谱(MS)、元素分析(EA)、红外光谱(IR)、紫外光谱(UV)、核磁共振氢谱(^1H NMR)进行表征, 并测定了它们的荧光性质, 与 2-甲基-8-羟基喹啉($\lambda_{\text{max}}=390\text{ nm}$)比较表明, 化合物 **3** 和 **4** 的荧光红移 80~150 nm; 用 X 射线单晶衍射仪测定了化合物 **3** 的晶体结构, 晶体属于三斜晶系, 空间群 $P\bar{1}$, $a=0.706\ 87(5)\text{ nm}$, $b=0.962\ 03(6)\text{ nm}$, $c=1.221\ 09(8)\text{ nm}$, $\alpha=86.735(4)^\circ$, $\beta=87.840(4)^\circ$, $\gamma=74.333(4)^\circ$, $V=0.798\ 01(9)\text{ nm}^3$, $Z=2$, $D_c=1.367\text{ Mg}\cdot\text{m}^{-3}$, $\mu=0.089\text{ mm}^{-1}$, $F(000)=344$, $wR_1=0.055\ 2$, $wR_2=0.158\ 1$ 。化合物 **3** 的晶体结构确认了 2-甲基-8-羟基喹啉甲酰化是在 5 位。测定了化合物 **5** 和 **6** 的荧光光谱及其荧光寿命, 结果表明, 化合物 **5** 和 **6** 发光的峰值为 620 nm 和 623 nm, 能够发出橙色的荧光, 与 2-甲基-8-羟基喹啉锌($\lambda_{\text{max}}=515\text{ nm}$)比较, 发生了明显的红移。化合物 **5** 和 **6** 的寿命分别为 1.57 ns 和 1.77 ns, 呈单指数衰减。

关键词: 2-甲基-2,5'-(乙烯基)-二-8-羟基喹啉; 锌配合物; 荧光光谱

中图分类号: O614.24+1

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2008)01-0124-06

Synthesis and Fluorescence Properties of 2-Methyl-2,5'-(ethylene)-bis-8-hydroxyquinoline and Its Zinc Complexes

ZHANG Pei-Quan ZENG He-Ping*

(Institute of Functional Molecular, Faculty of Chemistry, South China University of Technology, Guangzhou 510641)

Abstract: 8-Hydroxyquinoline Derivatives **3** and **4** and their zinc complexes **5** and **6** have been synthesized. Compounds **3** and **4** have been identified by UV-Vis, ^1H NMR, FTIR, MS spectroscopy and elemental analyses. Their fluorescence spectra show that luminescence wavelengths of compounds **3** and **4** exhibit red-shift of 80~150 nm compared with 2-methyl-8-hydroxyquinoline ($\lambda_{\text{max}}=390\text{ nm}$). Compound **3** crystallizes in the triclinic space group $P\bar{1}$ with unit cell parameters of $a=0.706\ 87(5)\text{ nm}$, $b=0.962\ 03(6)\text{ nm}$, $c=1.221\ 09(8)\text{ nm}$, $\alpha=86.735(4)^\circ$, $\beta=87.840(4)^\circ$, $\gamma=74.333(4)^\circ$, $V=0.798\ 01(9)\text{ nm}^3$, $Z=2$, $D_c=1.367\text{ Mg}\cdot\text{m}^{-3}$, $\mu=0.089\text{ mm}^{-1}$, $F(000)=344$, $wR_1=0.055\ 2$, $wR_2=0.158\ 1$. The result shows the substitution is at the 5-position of 2-methyl-8-hydroxyquinoline. Meanwhile, from the fluorescence spectra of compounds **5** and **6**, one can see that compounds **5** and **6** can emit orange with the emission peaks at 620 nm and 623 nm, respectively. Luminescence wavelengths of compounds **5** and **6** exhibit red-shift compared with 2-methyl-8-hydroxyquinoline zinc($\lambda_{\text{max}}=515\text{ nm}$). Compounds **5** and **6** exhibit single exponential decay with the lifetimes of 1.57 ns and 1.77 ns, respectively. CCDC: 670237,3.

Key words: 2-methyl-2,5'-(ethylene)-bis-8-hydroxyquinoline; zinc complexes; fluorescence spectroscopy

8-羟基喹啉铝(Alq_3)是一种综合性能非常优秀的发光材料^[1-6],这类有机发光材料的荧光主要为黄

绿色,故不能满足对彩色显示的需求。8-羟基喹啉及其衍生物是优良的电子传输材料,近几年研究表明,

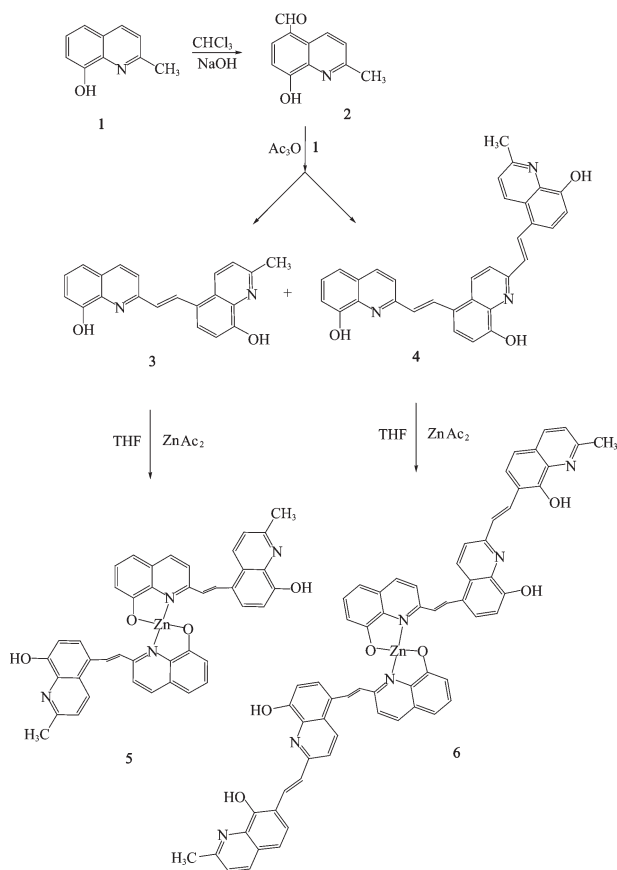
收稿日期:2007-06-18。收修改稿日期:2007-10-25。

国家自然科学基金(No.20471020,20671036)和广东省科技项目(No.2006A10801002)资助。

*通讯联系人。E-mail: zenghp@senu.edu.cn

第一作者:张培全,男,25岁,硕士研究生;研究方向:有机金属光电材料。

可以通过修饰 8-羟基喹啉的结构或者改变其配位金属原子,得到不同的发光波长,甚至发白光材料^[7];对 8-羟基喹啉环上的 2,5 位或是 7 位进行结构修饰^[8-10],引入 1 个大共轭取代基改变 HOMO 与 LOMO 间的能隙差,从而达到调控发光波长的目的,增加了材料的热稳定性。因而可以通过化学合成,将具有电子传输性能和空穴传输性能的部分键合为一体,这样就可以将同时具有电子传输和空穴传输双重功能的材料组装成单层发光器件,在实际应用方面就可以简化工艺,降低成本,具有广阔的商业化前景。为了得到高光电稳定性和高发光效率、同时具有电子传输性能和空穴传输双重性能的材料,本工作设计合成出了两种新型的 5-取代 2-甲基-8-羟基喹啉锌配合物,并研究了这些化合物的光物理性质。其合成路线见 Scheme 1。



Scheme 1

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

UV 采用 HITACHI U3010 紫外光谱仪;荧光光谱采用 HITACHI F-2500 荧光光谱仪;IR 采用 BRUKE Tensor27 红外光谱仪(KBr 压片法);熔点测

定采用 X-4 数显显微镜熔点测定仪;¹H NMR 采用 DRX-400 MHz 核磁共振仪,TMS 为内标,CDCl₃ 为溶剂;MS(ESI)采用 DECA XP MAX LCQ 型质谱仪;元素分析采用 Perkin-Elmer 2400 元素分析仪;Bruker Smart APEX II 衍射仪;2-甲基-8-羟基喹啉购于东京化成试剂公司,其余试剂均为市售分析纯试剂(使用前未纯化)。柱层析硅胶使用青岛海洋化工厂的产品(75~147 μm)。

1.2 2-甲基-5-甲酰基-8-羟基喹啉 2 的制备^[11]

取 2-甲基-8-羟基喹啉(1) 10 g, NaOH 20 g 溶于 130 mL 水,转入 250 mL 反应瓶中,再加入甲醇 30 mL,机械搅拌,在 1 h 内滴加完 60 mL 的氯仿,控制温度为 68 °C 反应 4 h,减压蒸馏出氯仿,用稀 HCl 调节溶液到 pH=4~5,有沉淀生成,过滤得到棕色固体,抽干,用二氯甲烷/石油醚作为洗脱剂过柱分离,得到 5.469 g 黄色化合物 2。产率 46.5%;m.p. 143~145 °C;*R*_f=0.45(*V*_{二氯甲烷}/*V*_{石油醚}=1:1);MS(EI) *m/z*(%): 187.1 [*M*⁺, 72], 186.0 [(*M*-1)⁺, 100], 188.1 [(*M*+1)⁺, 6], 158.0 [(*M*-29)⁺, 22];IR(KBr) *ν*/cm⁻¹: 3 344.88, 2 923.82, 2 855.21, 2 739.73, 1 678.37, 1 581.81, 1 510.57, 1 488.52, 1 282.03, 1 227.66, 1 137.31; ¹H NMR(CDCl₃, 400 MHz) δ: 7.22(t, 1H, *J*=8.00 Hz, Ar-H), 7.49 (d, 1H, *J*=8.80 Hz, Ar-H), 7.89 (d, 1H, *J*=8.00 Hz, Ar-H), 9.50(d, 1H, *J*=8.40 Hz, Ar-H), 10.08(d, 1H, CHO), 2.73(s, 3H, CH₃); Anal. Found (%): C, 70.45; H, 4.72; N, 7.23; Calcd for C₁₁H₉NO₂(%): C, 70.59; H, 4.81; N, 7.49。

1.3 2-甲基-2,5'-(乙炔基)-二-8-羟基喹啉 3、4 的制备^[12]

称取 2.340 g 的 2-甲基-5-甲酰基-8-羟基喹啉(2) 和 1.790 g 2-甲基-8-羟基喹啉(1)溶于 35 mL 的乙酸酐中,搅拌,使其完全溶解,在 N₂ 保护下,加热回流(130 °C)反应 40 h。反应过程中用 TLC 对反应进行监控,结束反应,冷却到室温,然后将反应混合液倒入 50 mL 的冰水中,搅拌 3~4 h,倾出上层清液,得到棕黑色粘稠状沉淀,为了得到更纯的化合物,用石油醚/乙酸乙酯做洗脱剂过柱分离,得到纯的化合物(3) 1.325 g。产率 32.3%; m.p. 187~189 °C; *R*_f=0.45 (*V*_{石油醚}/*V*_{乙酸乙酯}=3:1);MS (ESI): 329.4 (*M*+H);IR(KBr) *ν*/cm⁻¹: 3 410.37, 2 925.50, 1 631.78, 1 592.55, 1 501.37, 1 462.00, 1 202.20, 1 181.52; ¹H NMR(CDCl₃, 400 MHz): 8.52 (d, 1H, *J*=8.68 Hz, Ar-H), 8.33 (d, 1H, *J*=15.88 Hz, CH=CH), 8.12 (d, 1H, *J*=8.52 Hz, Ar-H), 7.84 (d, 1H, *J*=8.04 Hz, Ar-H), 7.63(d, 1H, *J*=8.52 Hz, Ar-H), 7.39(t, 2H, *J*=

7.84 Hz, Ar-H), 7.30(d, 1H, $J=15.92$ Hz, CH=CH), 7.29(d, 1H, $J=8.56$ Hz, Ar-H), 7.15~7.18(m, 2H, Ar-H), 2.74(s, 3H, CH₃). Anal. Found(%): C, 76.66; H, 4.72; N, 8.33; Calcd for C₂₁H₁₆N₂O₂(%): C, 76.83; H, 4.88; N, 8.54.

另外还得到纯的化合物(4) 0.9 g。产率 28.3%; m.p. 196~200 °C; $R_f=0.3$ (V 石油醚/V 乙酸乙酯=3:1); MS(ESI): 498.5 (M⁺H); IR (KBr) ν/cm^{-1} : 3 400.01, 2 924.86, 1 683.82, 1 576.25, 1 504.33, 1 435.00, 1 251.20, 1 196.99, ¹H NMR (CDCl₃, 400 MHz) δ : 8.60 (d, 1H, $J=8.80$ Hz, Ar-H), 8.52(d, 1H, $J=8.80$ Hz, Ar-H), 8.36 (d, 1H, $J=15.6$ Hz, CH=CH), 8.35(d, 1H, $J=16$ Hz, CH=CH), 8.13(d, 1H, $J=8.40$ Hz, Ar-H), 7.86(d, 1H, $J=8$ Hz, Ar-H), 7.72(d, 2H, $J=8.80$ Hz, Ar-H), 7.64(d, 1H, $J=8.80$ Hz, Ar-H), 7.40(d, 1H, $J=15.2$ Hz, CH=CH), 7.38 (m, 2H, Ar-H), 7.33 (d, 1H, $J=15.6$ Hz, CH=CH), 7.29(m, 2H, Ar-H), 7.17~7.23(m, 3H, Ar-H), 2.75(s, 3H, CH₃). Anal. Found(%): C, 77.20; H, 4.54; N, 8.38; Calcd for C₃₂H₂₃N₃O₃(%): C, 77.26; H, 4.63; N, 8.45.

1.4 化合物 5 的合成^[13,14]

称取约 0.20 g 2-甲基-2,5'-(乙烯基)-二-8-羟基喹啉(3)溶于 30 mL 的四氢呋喃中, 0.12 g 的乙酸锌溶于 30 mL 的四氢呋喃中, 然后用恒压滴液漏斗将乙酸锌溶液缓慢(约 2 h)滴加到上述溶液中, 滴加完毕后, 室温下反应 24 h。反应结束有沉淀生成, 过滤, 用四氢呋喃洗涤多次, 直到液体澄清, 离心, 室温下干燥, 得到红色的锌配合物(5) 0.12 g。产率 62%; m.p. >300 °C, MS(FAB): 783(M⁺H); IR (KBr) ν/cm^{-1} : 3 423.44, 3 047.44, 1 596.57, 1 553.84, 1 515.72, 1 501.72, 830.17, 788.26, 476.91. Anal. Found (%): C, 70.16; H, 4.32; N, 7.84. Calcd for C₄₂H₃₀N₄O₄Zn(%): C, 70.10; H, 4.17; N, 7.79.

1.5 化合物 6 的合成

称取约 0.20 g 三聚物(4)溶于 30 mL 的四氢呋喃中, 0.18 g 的乙酸锌溶于 30 mL 的四氢呋喃中, 然后用恒压滴液漏斗将乙酸锌溶液缓慢(约 2 h)滴加到上述溶液中, 滴加完毕后, 油浴加热(80°C)回流 24 h。反应结束有沉淀生成, 过滤, 用四氢呋喃洗涤多次, 直到液体澄清, 离心, 真空干燥, 得到红色的锌配合物(6) 0.14 g。产率 68%; m.p. >300 °C; MS(FAB): 1 185 (M⁺H); IR (KBr) ν/cm^{-1} : 3 426.33, 2 958.19, 1 566.19, 1 512.38, 1 413.47, 1 318.02, 472.20; Anal. Found (%): C, 72.80; H, 4.42; N, 7.80, Calcd for C₆₄H₄₄N₆O₆Zn(%): C, 72.66; H, 4.16; N, 7.95.

1.6 晶体结构测定

以氯仿-环己烷为溶剂, 配制适量化合物 3 的饱

和溶液, 在室温下缓慢挥发, 约 4 周析出黄色单晶用于结构测定, 选取 0.26 mm×0.22 mm×0.20 mm 大小的单晶, 晶体的 X 射线数据是在室温下, 由 Bruker Smart APEX II 衍射仪收集, 数据处理使用 SAINT+ 程序包^[15], 对 1958 个 $I>2\sigma(I)$ 的可观察点用直接法解析, 用全矩阵最小二乘法对 220 个参数进行修正, 对于非氢原子采用各向异性热参数, 对于氢原子采用各向同性热参数。

2 结果与讨论

2.1 波谱性质

化合物 3 和 4 的红外光谱, 在 ~3 400 cm⁻¹ 区域出现 O-H 键的伸缩振动吸收峰; 在 ~1 683~1 600 cm⁻¹ 处出现新形成的 C=C 键的伸缩振动吸收; 芳环的振动吸收在 1 400~1 600 cm⁻¹。在 1 181~1 196 cm⁻¹ 范围内出现 Ar-O-H 的伸缩振动吸收峰; 在指纹图谱 850~450 cm⁻¹ 区域内出现取代苯环氢的面外弯曲振动吸收。而在紫外-可见光谱中, 在 340~430 nm 范围内出现一新的吸收峰, 从而确定 C=C 的生成。由质谱数据, 目标化合物 3 和 4 的(M⁺H)峰分别在 329 和 498; ¹H NMR 方面可以看到化合物 3 和 4 只有 2 组氢, δ 2.74(3H)为甲基(CH₃)上的质子峰, 碳碳双键上的氢由于受到大的共轭效应, 使之化学位移向低场移到 $\delta>7$ 处。因此在 >7 就是芳环上的氢的质子峰和碳碳双键(C=C)上的氢的质子峰。化合物 3 在 8.33 和 7.30 处 2 个氢的偶合常数均分别为 $J=15.88$ Hz 和 $J=15.92$ Hz, 可知化合物中双键构型为反式; 由于羟基中氢原子能生成分子内氢键, 所以在核磁共振氢谱中氢原子的化学位移不明显, 没有表现出来。

化合物 5 和 6 的红外光谱发现, 化合物 3 和 4 中在 3 400 cm⁻¹ 左右的 O-H 伸缩振动, 形成配合物后波数降低, 525~480 cm⁻¹ 左右出现新的 Zn-N 的振动吸收峰; 在 420~480 cm⁻¹ 左右出现新的 Zn-O 振动吸收峰, 吡啶环的振动峰向高波数移动, 表明吡啶环中的 N 参与配位; 配位后在 1 320 cm⁻¹ 左右出现一新的吸收峰, 该峰是 Zn-O-C 键中的 C-O 键伸缩振动所致^[16]。

2.2 化合物 3 晶体结构的描述

据报道, 2-甲基-8-羟基喹啉在甲酰化时生成 5-甲酰基-2-甲基-8-羟基喹啉^[17], 也有人报道在相同条件下反应生成 7-甲酰基-2-甲基-8-羟基喹啉^[18], 文献所给的数据不能确定甲酰化的确切位置, 化合物 3 的晶体结构表明生成物是 5-甲酰基-2-甲基-8-羟基

$\text{Zn}(\text{MHQ})_2$ 是在固态条件下测试的, 扫描速度为 $100 \text{ nm} \cdot \text{s}^{-1}$, 实验是在室温下进行的。化合物 **3**、**4** 和化合物 **5**、**6** 的荧光发射光谱如图 4~7。

图 4 是化合物 **3** 在不同溶剂中的荧光发射光谱, 图 5 是化合物 **4** 在不同溶剂中的荧光发射光谱, 溶剂的极性从小到大依次为: 甲苯、THF、DMF, 选择最大激发波长作为激发光波长。化合物 **3** 在不同溶剂中的荧光发射峰位分别为 475 nm (甲苯)、479 nm (THF) 和 482 nm (DMF); 化合物 **4** 在不同溶剂中的荧光发射峰位分别为 468 nm (甲苯)、509 nm (THF) 和 547 nm (DMF), Stoke's 位移与溶剂的极性成正比, 即溶剂极性的增加^[20], 荧光光谱红移。按照 Kasha 试验^[21], 这类分子产生荧光是 $\pi^*-\pi$ 跃迁造成。由此推测, 由该分子激发态的偶极矩与基态偶极矩在不同溶剂中不同, 激发态下分子发生 $\pi^*-\pi$ 跃迁不同, 分子的电子云畸变不同, 分子内电荷转移不同, 从而导致相应荧光发射随溶剂而变化。

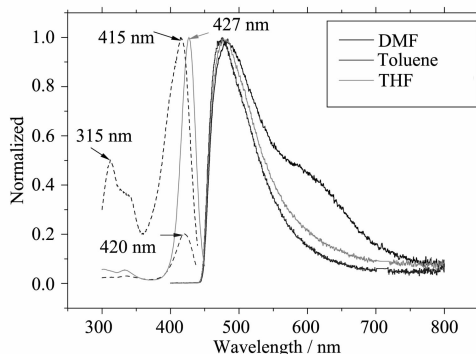


图 4 化合物 **3** 在不同溶剂中的荧光光谱
Fig.4 Fluorescence spectra of compound **3** in different solvents

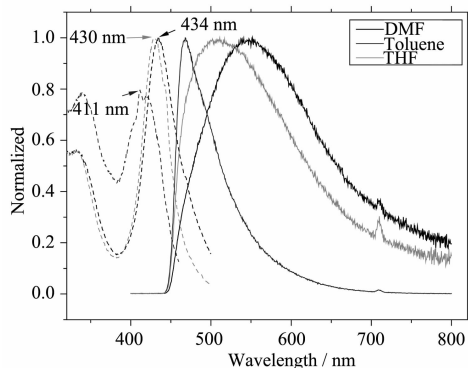


图 5 化合物 **4** 在不同溶剂中的荧光光谱
Fig.5 Fluorescence spectra of compound **4** in different solvent

图 6 是化合物 **5** 在固态时的荧光发射光谱。化合物 **5** 在最大激发波长 467 nm 的光激发下, 在

500~800 nm 之间出现 1 个较强的荧光发射峰, 峰值为 620 nm, 该化合物能够发出橙色的荧光, 与化合物 **3** 的荧光光谱相比, 配位后荧光发生了明显的红移。

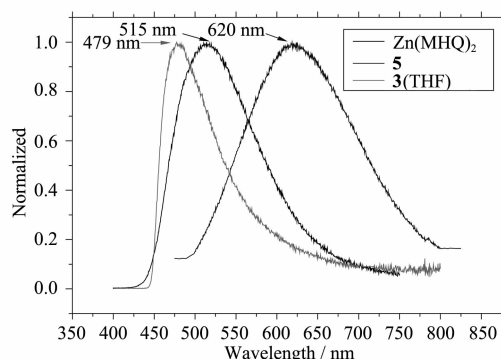


图 6 化合物 **5**(excited at 466 nm)、 $\text{Zn}(\text{MHQ})_2$ 和化合物 **3**(THF) 的荧光光谱

Fig.6 Fluorescence spectra of compound **5**(excited at 466 nm) and $\text{Zn}(\text{MHQ})_2$ and compound **3**(THF)

图 7 是化合物 **6** 在固态时的荧光发射光谱。化合物 **6** 在最大激发波长 466 nm 的光激发下, 在 500~800 nm 之间也出现一个较强的荧光发射峰, 峰值为 623 nm, 该化合物也能够发出橙色的荧光, 与化合物 **4** 的荧光光谱相比, 配位后荧光也发生了明显的红移。

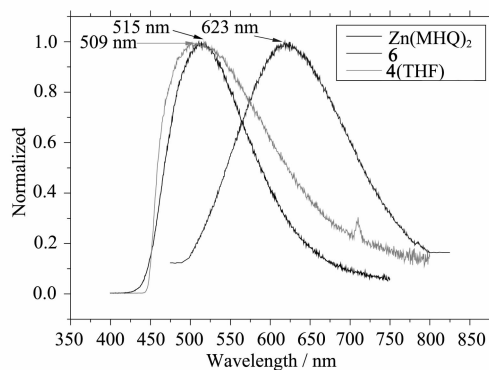


图 7 化合物 **6**(excited at 466 nm)、 $\text{Zn}(\text{MHQ})_2$ 和化合物 **4**(THF) 的荧光光谱

Fig.7 Fluorescence spectra of compound **6**(excited at 466 nm) and $\text{Zn}(\text{MHQ})_2$ and compound **4**(THF)

从图 6 和图 7 可以看出, 与 2-甲基-8-羟基喹啉锌的荧光发射波长($\lambda_{\text{max}}=515 \text{ nm}$)相比, 化合物 **5** 和 **6** 的发射光的波长明显向红光波长方向移动。这表明了在 8-羟基喹啉的 2 位上引入喹啉基团, 增加共轭键的长度, 可以改变其相应金属配合物的发光性能, 能够达到调控发射波长的目的。

2.4 化合物 **5** 和 **6** 的荧光寿命

本实验用准分子激光器产生紫外光来激发样

品,测量其荧光寿命,激发脉冲重复频率为 10 Hz,脉宽为 10 ns,中心波长为 308 nm。样品被激发出的荧光通过一望远镜系统进入光电倍增管。由光电倍增管引出的信号进入信号积分器(Boxcar),再进入计算机进行数据的采集和处理。本实验测定了化合物 **5** 和 **6** 的荧光寿命,结果表明化合物 **5** 和 **6** 的寿命分别为 1.57 ns 和 1.77 ns,呈单指数衰减。

参考文献:

- [1] Bradey D D C. *Chem. Brit.*, **1991**,**27**:719~721
- [2] Braun D, Heeger A J *Appl. Phys. Lett.*, **1991**,**58**:1982~1984
- [3] Liu S Y, Ma Y G, Yang M L. *Proceedings of 1994 International Workshop on Electroluminescence*. **145**
- [4] Hamada, Yuji, Sano, et al. *J. Appl. Phys.*, **1993**,**32**(4A):514~517
- [5] Qiu C F, Chen H Y, Man W. *Synth. Met.*, **2004**,**140**(1):101~104
- [6] Zheng D S, Li H R. *Appl. Suof. Sci.*, **2001**,**183**:165~169
- [7] Radek P, Pavel A. *Org. Lett.*, **2003**,**5**:2769~2772
- [8] Sharma A, Singh D, Makrandi J K, et al. *Mater. Lett.*, **2007**, **61**:4614~4617
- [9] Pohl R, Montes V A, Shinar J, et al. *J. Org. Chem.*, **2004**,**69**: 1723~1725
- [10] Barberis V P, Mikroyannidis J A. *Synth. Met.*, **2006**,**156**: 865~871
- [11] Zeng H P, Ouyang X H, Wang T T. *Crystal Growth & Design*, **2006**,**6**(7):1697~1702
- [12] OUYANG Xin-Hua(欧阳新华), ZENG He-Ping(曾和平). *Chinese Journal of Organic Chemistry(Youji Huaxue)*, **2005**, **25**(11):1410~1415
- [13] LI Xiao-Chun(李晓春), DU Ying-Hua(杜英华), LI Jiu-Ming (李久明). *Chinese Journal of Spectroscopy Labortory (Guangpu Shiyanshi)*, **2006**,**23**(2):409~412
- [14] LI Ying(李瑛), WANG Guang-Tu(王广途), LI Xi(李曦), *Journal of Sichuan University (Sichuan Daxue Xuebao)*, **2005**,**37**(6):71~76
- [15] Sheldrick G M. *SHELX97, Program for X-ray Crystal Structure Solution and Refinement*, University of Götting-gen, Germany, **1997**.
- [16] FAN Li-Qiang(范立强), ZHU Wei-Hong(朱为宏), LI Jing (李晶), *Journal of Chemistry(Huaxue Tongbao)*, **2004**,(1): 50~53
- [17] Fiedler H. *Arch. Pharm.*, **1960**,**293**:609~621
- [18] Salib, Kamal A R. *J. Coord. Chem.*, **2003**,**56**(4):283~298
- [19] Wu X, Ding S, Ding Q, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**,**126**: 1590~1591
- [20] Pimentel G C. *J. Am. Chem. Soc.*, **1957**,**79**:3323~3326
- [21] Zhou W Q, Leng K S, Zhang Y. *J. Mol. Struc.*, **2003**,**657**: 215~223