

# 一种新型双 8-羟基喹啉-锌高分子配合物的合成及光致发光性能

文芳岱 王海桥 李效玉\*

(北京化工大学 材料科学与工程学院, 北京 100029)

**摘要:** 采用 Wittig-Horner 反应合成了一种新型双 8-羟基喹啉配体, 并将此配体与金属锌进行配位反应, 制备与其对应的高分子配合物。采用红外、核磁和紫外可见光谱等表征了配体及其配合物的结构和光物理性能, 利用荧光光谱研究了高分子配合物的光致发光性能, 确定了其最大发射峰位 (550 nm)。该配合物是一种理想的橙红色发光聚合物材料。

**关键词:** 锌配位聚合物; 8-羟基喹啉; 光致发光

**中图分类号:** TQ 317

## 引言

自从 1987 年 Tang 等人<sup>[1]</sup>报道了以 8-羟基喹啉铝 (Alq<sub>3</sub>) 为发光层制备的高亮度电致发光器件以来, 有机电致发光材料的研究受到广大科研工作者的极大关注<sup>[2-4]</sup>。一般来讲, 有机电致发光材料可分为有机小分子 (包括有机小分子配合物) 和共轭聚合物两大类。其中有机小分子发光材料具有固体荧光效率高、易于纯化、熔点高、性质稳定等优点, 但是同时也存在着难加工、易结晶等缺点; 而共轭聚合物发光材料则具有优良的成膜加工性能, 其器件制备工艺简单, 并可制备大面积显示器件, 但是聚合物的纯度一般不及有机小分子, 且在寿命、亮度和发光色度等方面比有机小分子要差<sup>[5]</sup>。为此, 如果将有机小分子发光材料进行高分子化, 这种结构的材料则理应既可以保留有机小分子良好的发光性能, 又兼具聚合物优异的成膜加工性能。由于 8-羟基喹啉金属配合物具有非常优良的发光性能, 因此这种材料的高分子化研究很有意义。目前已有将 Alq<sub>3</sub> 接在常规聚合物的侧链上制备的发光聚合物的文献报

道<sup>[6-7]</sup>, 但这种方法仍然未克服大分子材料不容易纯化的问题。相比之下, 另外一种更为有效的方法是, 先将喹啉制备成易于纯化的的小分子多齿配体, 然后与金属离子配位反应, 生成大分子发光材料, 如梁富顺等人<sup>[8]</sup>采用 2-甲基-8-羟基喹啉与 1,4-对苯二醛合成了一种在喹啉的 2-位上连接有 1,4-二乙烯基苯的双喹啉配体, 并研究了其锌大分子配体的荧光性能; 谭松庭等人<sup>[9]</sup>制备了几种双喹啉-席夫碱的配体, 也研究了其锌大分子配体的荧光性能。但是总体来看, 有关此方面工作的报道目前不是很多。

本文首次采用 Wittig-Horner 反应合成了一种带有烷氧侧基的新型结构的双喹啉-1,4-二乙烯基苯配体, 以此配体和醋酸锌进行配位反应, 制备了一种双 8-羟基喹啉的高分子配合物, 并利用核磁和红外光谱等手段对配合物的结构进行了表征, 研究了配体及其高分子配合物的发光性能。

## 1 实验部分

### 1.1 试剂

8-羟基喹啉, 工业品 (98%), 宜兴市第八化工厂; 二甲基亚砷 (DMSO)、N,N-二甲基甲酰胺 (DMF)、四氢呋喃 (THF)、乙酸乙酯、甲苯, 均为分析纯, 北京化工厂。

### 1.2 仪器与测试

高分辨液体核磁共振波谱仪, AV 600 MHz 型, 德国 Bruker 公司, CDCl<sub>3</sub> 为溶剂; 红外分光光度计, NICOLET ET-210 型, 美国 Nicolet 公司, KBr 压片; 紫

收稿日期: 2006-02-27

基金项目: 国家自然科学基金 (50473042); 北京市自然科学基金 (2042017); 聚合物分子工程教育部重点实验室 (复旦大学) 开放研究课题基金

第一作者: 男, 1982 年生, 硕士生

\*通讯联系人

E-mail: lixy@mail.buct.edu.cn

外分析仪, U-3010 型, 日本 Horiba 公司; 荧光光谱仪, F-4500 型, 日本 Horiba 公司。

### 1.3 配体和配合物的合成

合成路线如图 1 所示。

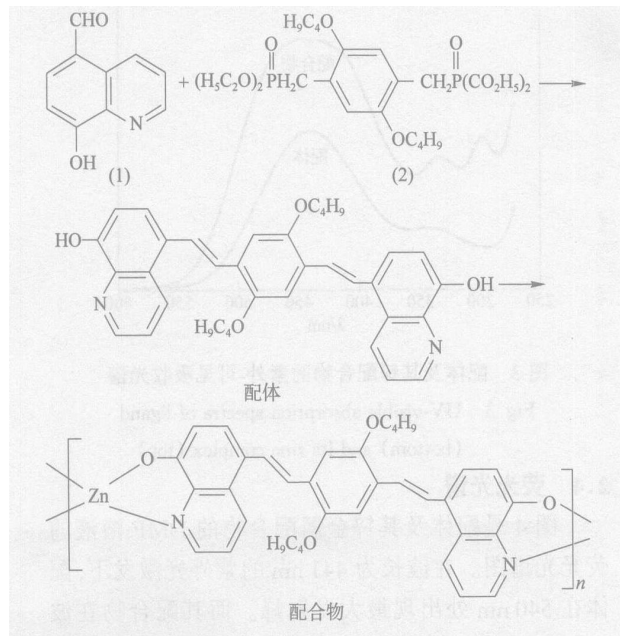


图 1 锌配合物的合成路线图

Fig. 1 Synthesis route to the zinc complex

**1.3.1 5-醛基-8-羟基喹啉(1)和1,4-二(二乙氧基磷酰基甲基)-2,5-二丁氧基苯(2)的合成** 参照文献[10]制得 5-醛基-8-羟基喹啉, 参照文献[11-12]制得 1,4-二(二乙氧基磷酰基甲基)-2,5-二丁氧基苯。

**1.3.2 配体 1,4-二(5-乙炔基-8-羟基喹啉)-2,5-二丁氧基苯的合成** 将 1,4-二(二乙氧基磷酰基甲基)-2,5-二丁氧基苯和 5-醛基-8-羟基喹啉以及叔丁醇钾按照 1 : 2 : 4.5 ~ 5 (摩尔比) 溶于 20 mL 二甲基亚砜中, 室温下, 密闭搅拌反应 24 h。反应结束后, 用去离子水沉淀, 用四氢呋喃溶解所得固体, 再用正己烷沉淀, 得红色固体, 真空干燥。产率 54%。熔点 178 。

$^1\text{H-NMR}$  (DMSO,  $\delta$ ): 0.98 (t, 6H,  $\text{CH}_3$ ), 1.53 (q, 4H,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 1.83 (t, 4H,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 4.16 (t, 4H,  $\text{OCH}_2$ ), 7.16 ~ 7.42 (d, 2H, *trans*  $\text{CH}=\text{C}$ ), 7.49 (s, 2H, Ph-H), 7.55 ~ 8.90 (m, 12H, 10H Ar-H, 2H *cis*  $\text{CH}=\text{C}$ ), 9.94 (s, 1H, OH)。

IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 961, 1578 ( $\text{C}=\text{C}$ ), 3299 ( $\text{O}-\text{H}$ )。

**1.3.3 配合物的合成** 取 1 mmol 配体溶于 20 mL 二甲基亚砜中, 在氮气及搅拌下加热至 100 。将  $\text{Zn}(\text{OAc})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ /无水甲醇溶液 (1 mmol/10 mL) 滴加到配体溶液中, 加热反应 4 h, 冷却后, 将反应溶液在 200 mL 甲醇中沉淀, 抽滤得到黑红色产物, 干燥。产率 67%。分解温度 443 。

IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 964, 1573 ( $\text{C}=\text{C}$ ), 1097 ( $\text{C}-\text{O}-\text{Zn}$ )。

## 2 结果与讨论

### 2.1 合成条件的选择和优化

5-醛基-8-羟基喹啉的合成, 是一个典型的 Reimer-Tiemann 反应, 其副反应比较多, 产品纯化困难, 因此产率较低。我们发现, 后处理方法对该反应的产率有较大影响, 如延长抽提时间至 72 h, 可提高反应产率。采用核磁共振氢谱对产物结构进行表征时, 发现其谱图上没有出现羟基氢原子的化学位移值, 这主要是因为在该化合物中, 羟基中的氢原子由于生成了分子间以及分子内的氢键的缘故。

对于膦盐的合成, 实验发现, 需加入过量的亚磷酸三乙酯才可使反应充分, 这可能是由于亚磷酸三乙酯对水汽比较敏感而分解的缘故。对该化合物纯度的表征结果显示, 过量的亚磷酸三乙酯在经过减压蒸馏以及真空干燥后可完全除尽。

在合成配体的过程中, 笔者采用了 THF、DMF、DMSO 三种不同溶剂作为反应介质。当以 THF 作反应介质时, 反应体系呈悬浮液状, 即反应在非均相体系中进行, 所以导致产率较低; 当以极性更强的 DMSO 和 DMF 作反应介质时, 反应体系呈溶液状, 反应完毕中和至中性后, 所得产物的产率明显提高。究其原因, 主要是因为反应体系中, 其催化剂为强碱性的叔丁醇钾, 这种催化剂在一般极性的溶剂中的溶解性明显要低于在强极性的溶剂中的溶解性, 即采用弱极性溶剂时, 反应在非均相体系中进行, 反应不完全, 副反应较多, 产率较低。因此在本试验中, 采用强极性的 DMSO 或 DMF 为反应介质, 使得反应在均相条件下进行, 可以明显提高产物的收率。

### 2.2 配体和配合物的红外光谱

图 2 为配体及其锌配合物的红外光谱图。从配体的红外光谱图可以看到, 经过反应后, 5-醛基-8-羟基喹啉在  $1687\text{ cm}^{-1}$  处的  $\text{C}=\text{O}$  伸缩振动峰已经消失, 且在  $1578\text{ cm}^{-1}$  处出现一个新的强吸收峰, 该峰应该归属于  $\text{C}=\text{C}$  键的伸缩振动吸收峰。结合核磁

氢谱的测试结果,可以说明 5-醛基-8-羟基喹啉与 1,4-二丁氧基-2,5-亚苯基二甲基二亚磷酸酯发生了 Wittig Horner 反应,醛基消失,生成了碳碳双键。此外,对比配体及其配合物的谱图可以看到,配体小分子在  $3299\text{ cm}^{-1}$  处较强的 O—H 伸缩振动峰在配合物中明显减弱,这主要是金属锌与喹啉环上的酚羟基以及氮原子配位反应的结果;而配合物在  $1097\text{ cm}^{-1}$  处出现一个新的吸收峰,此峰是配体与锌配位后生成的 C—O—Zn 键中的 C—O 伸缩振动产生的,这一点与文献[8]所报道的结果是一致的,此外,配体在  $1325\text{ cm}^{-1}$  处的 C—N 伸缩振动峰经过在配合物中红移至  $1347\text{ cm}^{-1}$ ,这是配体经过与锌络合反应后生成 C—N—Zn 的结果。由此可以证明,双 8-羟基喹啉的配体通过其分子上的酚羟基以及氮原子与锌离子配位反应生成了高分子配合物。

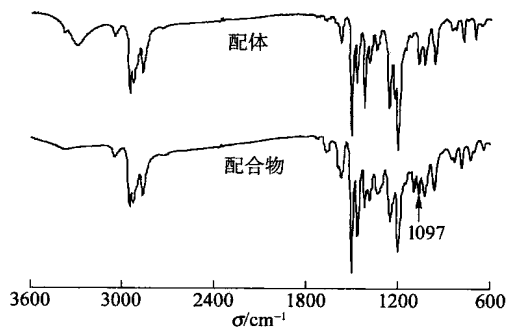


图 2 配体和其锌配合物的红外光谱

Fig. 2 FT-IR spectra of the ligand (top) and its zinc complex (bottom)

### 2.3 紫外-可见吸收光谱

图 3 是配体及其锌金属配合物的 DMF 溶液的紫外-可见吸收光谱图。从谱图可以看到,配体在 340 nm 附近只有一个弱的由喹啉环所产生的 E 谱带吸收峰,在 441 nm 处有一个由喹啉环与对二乙烯基苯形成的共轭体系中的  $\pi-\pi^*$  跃迁产生的强吸收峰,该峰在其锌配合物中仍然存在,但吸光度值明显增大,且峰值红移至 450 nm 处。很明显,由于配体与金属锌原子的作用而进一步扩大了大  $\pi$  键的共轭程度,而致使电子云密度改变,从而导致了吸收峰的红移。对比图 3 中配体和大分子配合物的紫外可见吸收光谱图还发现,配合物在 298 nm 处有一个新的吸收峰。究其原因,笔者认为可能是因为配体分子和大分子配合物均为大共轭体系,它们的  $n$  轨道与

$\pi$  轨道之间比较容易发生带间的重叠,特别是在配合物中,氮原子上的孤对电子与金属离子的空轨道相互交叠,使得  $n$  轨道能量下降,同时由于电子云交

叠也使得  $\pi$  轨道电子能量发生相应变化,从而引起喹啉环上  $n-\pi^*$  和  $\pi-\pi^*$  吸收带光谱的变化,因此在 298 nm 处新出现一个吸收峰。

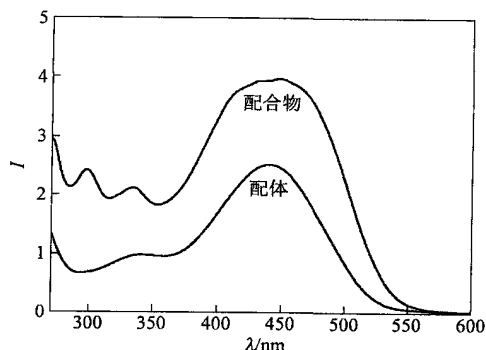


图 3 配体及其锌配合物的紫外-可见吸收光谱

Fig. 3 UV-visible absorption spectra of ligand (bottom) and its zinc complex (top)

### 2.4 荧光光谱

图 4 是配体及其锌金属配合物的 DMF 溶液的荧光光谱图。在波长为 441 nm 的紫外光激发下,配体在 540 nm 处出现最大发射峰。而其配合物在波长 450 nm 的紫外光激发下,最大发射峰位于 550 nm,较配体红移了 10 nm。我们知道有机金属配合物的荧光一般来自受金属离子微扰的配体发光或受配体微扰的金属离子发光。从荧光光谱图上可以看到,本文所研制的配体和配合物的最大发射峰相差不大,只是荧光强度大大增加了,因此笔者认为,其相应配合物的荧光产生机理应该为金属锌离子微扰的配体发光。大分子配合物的荧光较配体增强的原因主要是因为形成配合物后,配体与金属离子配位后形成了一个稳定的五元环,配体的结构变得更为刚性,从而大大减少了无辐射跃迁几率,而使得辐射

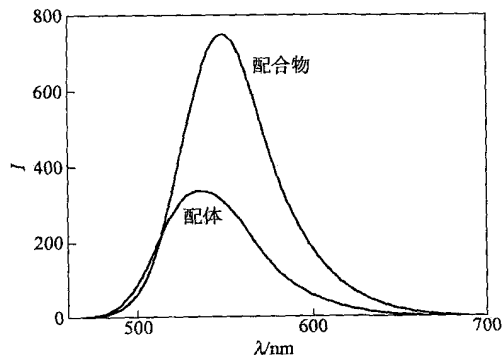


图 4 配体及其锌配合物的荧光光谱

Fig. 4 Photoluminescence spectra of the ligand (bottom) and its zinc complex (top)

跃迁几率得以显著提高,因此导致其荧光强度大大增加。至于配合物的荧光发射峰相对其配体红移了约 10 nm 的原因,应该是因为配体与金属锌配位后生成的配合物共轭体系更大,从而促使其电子的离域程度增加,所以导致配合物的发射波长红移。

综合以上红外吸收光谱、紫外-可见吸收光谱和荧光光谱分析,我们可以看到,小分子配体与金属锌络合反应后,生成了共轭体系更大的相应高分子配合物。

### 3 结论

由原料 8-羟基喹啉和对苯二酚出发,采用 Wittig-Horner 反应合成了一种双 8-羟基喹啉配体,并通过该配体与锌的配位反应制备了一种新型结构的双 8-羟基喹啉的高分子配合物。该配体和配合物的最大光致发光峰分别为 540 和 550 nm。配合物具有很强的荧光强度,是一种理想的橙红色发光材料。

#### 参 考 文 献

- [1] Tang C W, Van Slyke S A. Organic electroluminescent diodes [J]. *Appl Phys Lett*, 1987, 51(12):913 - 915.
- [2] Greiner A. Design and synthesis of polymers for light-emitting diodes. *Poly Adv Technol*, 1998, 9(7):371 - 389.
- [3] Sheats J R, Chang Y L, Roitman D B, *et al.* Chemical aspects of polymeric electroluminescent devices. *Acc Chem Res*, 1999, 32(3):193 - 200.
- [4] Muller C D, Falcou A, Reckefuss N. Multi-colour organic light-emitting displays by solution processing [J]. *Nature*, 2003, 421(6925):829 - 833.
- [5] Aziz H, Popvic Z D, Hu N, *et al.* Degradation mechanism of small molecular based organic light-emitting devices [J]. *Science*, 1999, 283(5409):1900 - 1902.
- [6] Toshio T, Masatoshi K, Yasushi K, *et al.* Soluble polymer complexes having AlQ<sub>3</sub>-type pendent groups [J]. *Macromol Rapid Commun*, 2004, 24(12):1171 - 1174.
- [7] Du N Y, Tian R Y, Peng J B, *et al.* Synthesis and photophysical characterization of the free radical copolymerization of metalloquinolate-pendant monomers with methyl methacrylate [J]. *J Polym Sci, Part A: Polymer Chemistry*, 2005, 43(2):397 - 406.
- [8] Liang F S, Wang G, Ma D G, *et al.* A novel orange-red light emitting metal-complex polymer: copolymer of bis(8-hydroxyquinoline) zinc and 1,4-divinylene phenylene [J]. *Chin J Lumin*, 2002, 23(1):12 - 16.
- [9] 谭松庭,周建萍,赵斌,等. 双 8-羟基喹啉-席夫碱-锌高分子配合物的制备及发光性能[J]. *发光学报*, 2003, 24(1):51 - 55.
- [10] Clemo G R, Howe R. 5-formyl-8-hydroxy-quinoline [J]. *J Chem Soc*, 1955:3552 - 3553.
- [11] Breemen A J, Herwig P T, Chlon C H T. High-performance solution-processable poly(p-phenylenevinylene)s for air-stable organic field-effect transistors [J]. *Adv Funct Mater*, 2005, 15(5):872 - 876.
- [12] Chen Y, Liao C K, Wu T Y. Synthesis and characterization of luminescent copolyethers with alternate stilbene derivatives and aromatic 1,3,4-oxadiazoles [J]. *Polymer*, 2002, 43(17):4545 - 4555.

## Synthesis and photoluminescent properties of a novel bis(8-hydroxyquinoline) zinc complex

WEN Fang-dai WANG Hai-qiao LI Xiao-yu

(College of Materials Science and Technology, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

**Abstract:** A new ligand based on bis(8-hydroxyquinoline) was synthesized by the Wittig-Horner reaction and was subsequently coordinated to zinc ions to prepare the corresponding zinc complex. The ligand and its complex were characterized by FT-IR, <sup>1</sup>H-NMR and UV-visible spectroscopy. The photoluminescent performance of the zinc complex was investigated and it was found to show a strong fluorescent emission peaking at 550 nm in solution.

**Key words:** zinc-complex polymer; 8-hydroxyquinoline; photoluminescence