8-羟基喹啉席夫碱衍生物及其金属配合物的合成及荧光性质研究

王 辉* 张永红 陶敬奇 曾 卓 曾和平

(华南师范大学化学与环境学院 广东广州 510006)

摘要 设计合成了三种新的 8-羟基喹啉席夫碱衍生物 4-(8-羟基喹啉-5-亚胺甲基)-7-甲氧基苯并吡喃-2-酮(**3a**), 4-(8-羟基喹啉-5-亚胺甲基)-7-己氧基苯并吡喃-2-酮(**3b**)和 4-(8-羟基喹啉-5-亚胺甲基)-7-十八烷氧基苯并吡喃-2-酮(**3c**)及其铝、锌配合物, 产物结构经 ^1H (^{13}C) NMR, MS, HRMS, IR 和元素分析表征, 研究了它们的荧光发光性能。

关键词 8-羟基喹啉衍生物; 席夫碱; 金属配合物; 荧光性质

Synthesis and Photoluminescence Properties of 8-Hydroxyquinoline Schiff Base Derivatives and Their Metal Complexes

Wang, Hui* Zhang, Yonghong Tao, Jingqi Zeng, Zhuo Zeng Heping

(School of Chemistry and Environment, South China Normal University, Guangzhou 510006)

Abstract Three new 8-hydroxyquinoline Schiff base derivatives, such as 4-[(8-hydroxyquinolin-5-ylimino)methyl]-7-methoxy-2H-chromen-2-one (**3a**), 4-[(8-hydroxyquinolin-5-ylimino)methyl]-7-hexyloxy-2H-chromen-2-one (**3b**), 4-[(8-hydroxyquinolin-5-ylimino)methyl]-7-octadecyloxy-2H-chromen-2-one (**3c**), and their aluminium and zinc complexes have been synthesized. Compound structures were identified by means of ^1H (^{13}C) NMR, IR, MS, HRMS and elemental analysis. Their fluorescence properties were discussed.

Keywords 8-hydroxyquinoline derivative; Schiff base; metal complex; fluorescence property

8-羟基喹啉铝是一种介于无机物与有机物之间的发光材料, 具有电子传输性能, 可用真空蒸镀法形成稳定无瑕的薄膜, 其作为发光层夹在阴极金属材料与具有空穴传输性能的有机物之间组成复合发光材料, 可有效缓解有机物与无机物之间的界面断裂现象, 是一种综合性能优秀的发光材料。自从美国柯达公司研究人员^[1]首次报道以二胺衍生物为空穴传输层, 8-羟基喹啉铝为发光层的双层结构有机薄膜电致发光器件以来, 8-羟基喹啉铝成为小分子电致发光材料的研究热点^[2~8]。

Anzenbacher 等^[9,10]在 8-羟基喹啉的 5-位上连接共轭基团, 合成了系列 8-羟基喹啉衍生物并将其与 Al^{3+} 配位形成配合物, 结果发现引入不同的共轭体系, 可以方便地调节配合物发光波长, 调节范围为 490~612 nm; Burrows 等^[11]又发现选用不同的金属离子与 8-羟基喹啉衍生物进行配位, 也可改变配合物的发光性质, 因此对配体 8-羟基喹啉的结构进行修饰改造, 或者采用不同的配位金属, 通过改变发光材料分子 HOMO 与 LUMO 间

的能隙差, 可以达到调控发光波长的目的, 获得不同发光波长甚至发白光的发光材料。香豆素是一种重要的反应中间体, 而其本身就具有良好的发射绿色荧光性能, 也是制作电致发光器件的材料之一^[12~14]。为了寻找更多的复合发光材料, 本课题组采用 5-氨基-8-羟基喹啉与 4-甲酰基-7-烷氧基香豆素反应, 获得了三种 8-羟基喹啉的席夫碱衍生物配体, 并将其与金属铝和锌配位, 形成了三种新的 8-羟基喹啉席夫碱金属化合物, 并研究了这些化合物的光物理性质。合成路线见 Scheme 1。

金属配合物 $\text{Al}(\mathbf{3a})_3 \sim \text{Al}(\mathbf{3c})_3$ 和 $\text{Zn}(\mathbf{3a})_2 \sim \text{Zn}(\mathbf{3c})_2$ 结构见 Scheme 2。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

美国 VARIAN INONA 400MHz 核磁共振仪, TMS 为内标, DMSO 或 CDCl_3 为溶剂; 日本 JASCO UV-530

* E-mail: huiwang@scnu.edu.cn

Received July 2, 2011; revised October 5, 2011; accepted October 25, 2011.

Project supported by the Science and Technology Plan Project of Guangdong Province (No. 2008B010600008).

广东省科技计划(No. 2008B010600008)资助项目。

Scheme 1

紫外-可见分光光度计; 日本岛津 FT-IR 红外光谱仪; 美国 PERKIN-ELMER 1730 FT-IR 红外光谱仪; 美国 THEROMO LCQ DECA XP MAX 质谱仪; 德国 NETZSCH 公司 STA409PC 热重分析仪; 北京泰克双目显微熔点测定仪。5-氨基-8-羟基喹啉盐酸盐购自百灵威公司, 柱层析硅胶为青岛海洋化工厂生产(200~300 目), 其它溶剂或试剂均为分析纯, 未处理直接使用。

1.2 化合物 4-甲基-7-羟基苯并吡喃-2-酮(1)的合成

4-甲基-7-羟基苯并吡喃-2-酮(1)的合成按文献[15]的方法进行, 粗产物经无水乙醇重结晶后得到白色粉末状固体, 产率 96%, m.p. 183~185 °C。

1.3 化合物 1a~1c 的合成

1.3.1 化合物 1a 的合成

4-甲基-7-甲氧基苯并吡喃-2-酮(1a)的合成按照文献[16]的方法进行, 粗产物经无水乙醇重结晶得到白色固体, 产率 84%, m.p. 158~160 °C。

1.3.2 化合物 1b 和 1c 的合成

在盛有 30 mL 丙酮的圆底烧瓶中加入 1.134 g (6.4 mmol) 4-甲基-7-羟基苯并吡喃-2-酮、12.8 mmol 正溴己烷(1-溴十八碳烷)、13.3 g 无水 K₂CO₃ 和少量 KI, 搅拌回流 12 h。反应液过滤, 滤液减压浓缩除去溶剂, 剩余物再经柱层析纯化, 用石油醚-乙酸乙酯(*V*:*V*=4:1

Scheme 2

或 5:1)作为洗脱剂, 得化合物 1b 和 1c。

4-甲基-7-己氧基苯并吡喃-2-酮(1b): 淡黄色的液体, 产率 94%。¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ: 0.88 (t, *J*=6.8 Hz, 3H), 1.31~1.43 (m, 6H), 1.76~1.82 (m, 2H), 2.35 (s, 3H), 3.97 (t, *J*=6.8 Hz, 2H), 6.08 (s, 1H), 6.75 (s, 1H), 6.81 (d, *J*=8.8 Hz, 1H), 7.45 (d, *J*=8.8 Hz, 1H); ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) δ: 162.4, 161.1, 155.8, 152.7, 126.2, 113.3, 112.7, 112.4, 101.5, 68.8, 31.6, 29.1, 26.0, 23.2, 19.3, 14.2; FT-IR (KBr) ν: 3023, 2927, 1733 (C=O), 1608, 1550, 1506, 1395, 1381, 1282, 1141, 1073 cm⁻¹; ESI-MS *m/z* (%): 261.45 ([*M*+H]⁺, 15)。

4-甲基-7-十八碳烷氧基苯并吡喃-2-酮(1c): 淡黄色固体, 产率 85%。m.p. 38~40 °C; ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ: 0.80 (t, *J*=6.8 Hz, 3H), 1.18~1.50 (m, 20H), 1.70~1.81 (m, 12H), 2.31 (s, 3H), 3.93 (t, *J*=6.8 Hz, 2H), 6.04 (s, 1H), 6.72 (d, *J*=2.4 Hz, 1H), 6.77 (dd, *J*=2.4, 8.8 Hz, 1H), 7.40 (d, *J*=8.8 Hz, 1H); ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) δ: 162.3, 161.3, 155.3, 152.5, 125.4, 113.4, 112.7, 111.8, 101.4, 68.6, 33.9, 33.6, 32.9, 31.9, 30.5, 29.7 (2C), 29.6 (2C), 29.5, 29.4, 28.8, 28.6, 28.2, 26.0, 22.7, 18.6,

14.1; FT-IR (KBr) ν : 2929, 2846, 1720 (C=O), 1616, 1509, 1462, 1385, 1289, 1144, 1070, 1015 cm^{-1} ; ESI-MS m/z (%): 879.51 ($[\text{2M}+\text{Na}]^+$, 100); 429.71 ($[\text{M}+\text{H}]^+$, 5).

1.4 化合物 2a~2c 的合成

在盛有 25 mL 二甲苯的圆底烧瓶中加入 5.3 mmol 4-甲基-7-甲氧基苯并吡喃-2-酮(4-甲基-7-己氧基苯并吡喃-2-酮、4-甲基-7-十八碳烷氧基苯并吡喃-2-酮), 搅拌溶解后, 再加入 1.179 g (10.6 mmol) SeO_2 , 130 $^\circ\text{C}$ 下反应 20 h, 趁热过滤, 滤液冷却, 析出黄色固体, 再次过滤, 固体用石油醚洗涤, 得到化合物 2a~2c, 产率 67%~83%.

4-甲酰基-7-甲氧基苯并吡喃-2-酮(2a): 淡黄色固体, 产率 70%. m.p. 188~190 $^\circ\text{C}$; ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 10.06 (s, 1H), 8.48 (d, $J=9.2$ Hz, 1H), 6.91 (dd, $J=2.4, 8.8$ Hz, 1H), 6.85 (d, $J=2.4$ Hz, 1H), 6.70 (s, 1H), 3.88 (s, 3H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 191.8, 162.8, 160.7, 156.4, 143.7, 127.3, 121.8, 113.6, 107.8, 101.5, 55.7; FT-IR (KBr) ν : 3021, 2974, 2857, 1725 (C=O), 1655, 1554, 1506, 1458, 1212, 1185, 1036 cm^{-1} ; ESI-MS m/z (%): 205 ($[\text{M}+\text{H}]^+$, 45).

4-甲酰基-7-己氧基苯并吡喃-2-酮(2b): 黄色固体, 产率 67%. m.p. 148~151 $^\circ\text{C}$; ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 10.05 (s, 1H, CHO), 8.45 (d, $J=9.2$ Hz, 1H), 6.89 (dd, $J=9.2, 1.2$ Hz, 1H), 6.82 (d, $J=1.2$ Hz, 1H), 6.68 (s, 1H), 4.01 (t, $J=6.4$ Hz, 2H, OCH_2), 1.77~1.84 (m, 2H), 1.42~1.48 (m, 2H), 1.32~1.35 (m, 4H), 0.90 (t, $J=5.6$ Hz, 3H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 191.8, 162.9, 160.9, 156.4, 143.7, 127.2, 121.9, 113.6, 107.9, 101.5, 68.7, 31.5, 28.8, 25.6, 22.5, 14.0; FT-IR (KBr) ν : 2934, 2857, 1728 (C=O), 1613, 1550, 1508, 1380, 1292, 1187, 1149, 1056 cm^{-1} ; ESI-MS m/z (%): 275 ($[\text{M}+\text{H}]^+$, 5).

4-甲酰基-7-十八碳烷氧基苯并吡喃-2-酮(2c): 黄色固体, 产率 83%. m.p. 86~88 $^\circ\text{C}$; ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 0.85 (t, $J=6.8$ Hz, 3H), 1.23~1.44 (m, 32H), 4.00 (t, $J=6.8$ Hz, 2H), 6.67 (s, 1H), 6.82 (d, $J=2.4$ Hz, 1H), 6.88 (dd, $J=2.4, 8.8$ Hz, 1H), 8.44 (d, $J=8.8$ Hz, 1H), 10.04 (s, 1H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 191.8, 162.9, 160.8, 156.5, 143.7, 127.2, 121.9, 113.6, 107.9, 101.5, 68.7, 31.9, 29.69 (6C), 29.66, 29.65, 29.57, 29.53, 29.36, 29.32, 28.9, 25.9, 22.7, 14.1; FT-IR (KBr) ν : 3076, 2917, 2846, 1733 (C=O), 1610, 1473, 1390, 1338, 1264, 1149, 1059 cm^{-1} ; ESI-MS m/z (%): 443 ($[\text{M}+\text{H}]^+$, 10).

1.5 化合物 3a~3c 的合成

在氮气氛围中, 将 58 mg (0.25 mmol) 5-氨基-8-羟基喹啉盐酸盐和 3 mL 去离子水加入 100 mL 三口烧瓶

中, 搅拌 10 min 至完全溶解, 然后将 0.25 mmol 4-甲酰基-7-甲氧基苯并吡喃-2-酮(4-甲酰基-7-己氧基苯并吡喃-2-酮、4-甲酰基-7-十八碳烷氧基苯并吡喃-2-酮)溶于 10 mL 无水乙醇, 用恒压漏斗逐滴加入到反应烧瓶中, 约 1 h. 滴加完毕. 所得混合物室温搅拌反应 3 h, 有黄色沉淀析出, 将反应液转移到试管中, 静置 2 h., 离心分离出沉淀, 用少量无水乙醇洗涤沉淀 2~3 次, 真空干燥得 3a~3c, 产率 62%~78%.

4-(8-羟基喹啉-5-亚氨基甲基)-7-甲氧基苯并吡喃-2-酮(3a): 淡黄色固体, 产率 62%. 熔点测定至 245 $^\circ\text{C}$ 开始分解; ^1H NMR (400 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ : 10.11 (s, 1H, OH), 9.13 (s, 1H), 9.06 (d, $J=9.2$ Hz, 1H), 9.03 (d, $J=4.4$ Hz, 1H), 8.86 (d, $J=9.6$ Hz, 1H), 7.84 (dd, $J=4.4, 8.0$ Hz, 1H), 7.79 (d, $J=8.4$ Hz, 1H), 7.32 (d, $J=8.0$ Hz, 1H), 7.09~7.11 (m, 2H), 6.99 (m, 1H), 3.91 (s, 3H); ^{13}C NMR (100 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ : 167.79, 164.15, 162.90, 160.87, 156.31, 156.24, 148.43, 147.00, 146.22, 137.58, 128.23, 126.25, 122.98, 116.49, 115.30, 112.96, 110.68, 104.99, 101.61, 56.43; FT-IR (KBr) ν : 3425, 2954, 2916, 1700 (C=O), 1613 (C=N), 1557, 1520, 1470, 1413, 1375, 1348, 1208, 1135, 1019 cm^{-1} ; EI-MS m/z (%): 346 ($[\text{M}]^+$, 35); HRMS calcd for $\text{C}_{20}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_4$ 346.0948, found 346.0949.

4-(8-羟基喹啉-5-亚氨基甲基)-7-己氧基苯并吡喃-2-酮(3b): 黄色固体, 产率 65%. m.p. 245~248 $^\circ\text{C}$; ^1H NMR (400 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ : 0.89 (t, $J=6.8$ Hz, 3H), 1.28~1.35 (m, 4H), 1.37~1.48 (m, 2H), 1.68~1.78 (m, 2H), 4.09 (t, $J=6.8$ Hz, 2H), 6.94~7.05 (m, 3H), 7.56 (d, $J=8.4$ Hz, 1H), 7.92 (d, $J=8.4$ Hz, 1H), 8.04 (dd, $J=5.2, 8.8$ Hz, 1H), 8.74 (d, $J=8.8$ Hz, 1H), 9.13 (s, 1H, CH=N), 9.15 (s, 1H), 9.36 (d, $J=8.8$ Hz, 1H), 10.04 (s, 1H, OH); ^{13}C NMR (100 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ : 162.35, 160.92, 160.89, 156.23, 146.16, 142.76, 137.62, 129.03, 128.15, 127.37, 126.41, 123.07, 115.11, 113.68, 113.30, 113.28, 110.56, 101.99, 101.93, 68.77, 31.39, 28.84, 25.55, 22.52, 14.38; FT-IR (KBr) ν : 3439, 3016, 2928, 1720 (C=O), 1615 (C=N), 1550, 1388, 1294, 1198, 1146, 1078 cm^{-1} ; EI-MS m/z (%): 416 ($[\text{M}]^+$, 30). HRMS calcd for $\text{C}_{25}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_4$ 416.1731, found 416.1731.

4-(8-羟基喹啉-5-亚氨基甲基)-7-十八碳烷氧基苯并吡喃-2-酮(3c): 黄色固体, 产率 78%. m.p. 168~170 $^\circ\text{C}$; ^1H NMR (400 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ : 0.81 (t, $J=6.8$ Hz, 3H), 1.19~1.96 (m, 32H), 3.99 (t, $J=6.8$ Hz, 2H), 6.70 (s, 1H), 6.83 (d, $J=2.4$ Hz, 1H), 6.89 (dd, $J=2.4, 9.2$ Hz, 1H), 7.15 (d, $J=8.4$ Hz, 1H), 7.18 (d, $J=8.4$ Hz, 1H), 7.29

(d, $J=8.4$ Hz, 1H), 7.50 (dd, $J=4.0, 8.4$ Hz, 1H), 8.68 (s, 1H), 8.71 (d, $J=2.0$ Hz, 1H), 8.80 (dd, $J=1.2, 4.0$ Hz, 1H), 10.00 (s, 1H); FT-IR (KBr) ν : 3449, 2917, 2851, 1695 (C=O), 1618 (C=N), 1508, 1470, 1380, 1297, 1198, 1141, 1015 cm^{-1} ; EI-MS m/z (%): 584 ($[M]^+$, 10); HRMS calcd for $\text{C}_{37}\text{H}_{48}\text{N}_2\text{O}_4$ 584.3609; found 584.3608.

1.6 金属铝配合物 $\text{Al}(\mathbf{3a})_3 \sim \text{Al}(\mathbf{3c})_3$ 的合成

将 55.6 mg (0.16 mmol) 配体 **3a** 加入盛有 10 mL DMF 的圆底烧瓶中并加热使之完全溶解, 冷却至室温; 再将 6.8 mg 氯化铝溶于 5 mL 甲醇溶液中, 在氮气保护下, 用恒压漏斗将氯化铝甲醇溶液缓慢滴加到盛有 **3a** 的圆底烧瓶中并不断搅拌 (约 30 min), 滴加完毕, 升温到 80 $^{\circ}\text{C}$, 继续反应 12 h, 有褐色沉淀析出, 将反应混合液静置 2 h, 离心分离出沉淀, 用少量无水乙醇洗涤 2~3 次, 真空干燥得 $\text{Al}(\mathbf{3a})_3$ 褐色固体 21 mg, 产率 37%. m.p. > 300 $^{\circ}\text{C}$; FT-IR (KBr) ν : 3351, 1711, 1661, 1605, 1499, 1466, 1388, 1324, 1284, 1208, 1142, 1104 cm^{-1} . Anal. calcd for $\text{C}_{60}\text{H}_{39}\text{N}_6\text{O}_{12}\text{Al}$: C 67.80, H 3.70, N 7.91; found C 67.08, H 3.86, N 7.29.

$\text{Al}(\mathbf{3b})_3$ 的制备方法与 $\text{Al}(\mathbf{3a})_3$ 相同, 真空干燥得 $\text{Al}(\mathbf{3b})_3$ 褐色固体, 产率 40%. m.p. > 300 $^{\circ}\text{C}$; FT-IR (KBr) ν : 3379, 1604, 1495, 1467, 1385, 1322, 1283, 1207, 1141, 1105 cm^{-1} . Anal. calcd for $\text{C}_{75}\text{H}_{69}\text{N}_6\text{O}_{12}\text{Al}$: C 70.74, H 5.46, N 6.60; found C 70.24, H 5.76, N 6.51.

$\text{Al}(\mathbf{3c})_3$ 的制备方法与 $\text{Al}(\mathbf{3a})_3$ 相同, 真空干燥得 $\text{Al}(\mathbf{3c})_3$ 褐色固体, 产率 33.3%. m.p. > 300 $^{\circ}\text{C}$; FT-IR (KBr) ν : 3296, 2923, 1717, 1607, 1503, 1465, 1385, 1264, 1149 cm^{-1} . Anal. calcd for $\text{C}_{111}\text{H}_{141}\text{N}_6\text{O}_{12}\text{Al}$: C 74.97, H 7.99, N 4.73; found C 74.62, H 8.05, N 4.52.

1.7 金属锌配合物 $\text{Zn}(\mathbf{3a})_2 \sim \text{Zn}(\mathbf{3c})_2$ 的合成

将 41.5 mg (0.12 mmol) 配体 **3a** 溶于盛有 5 mL DMF 的圆底烧瓶中并加热使之完全溶解, 冷却至室温, 再将 11 mg (0.09 mmol) 乙酸锌溶于 5 mL 无水乙醇溶液中, 在氮气保护下, 用恒压漏斗将乙酸锌乙醇溶液缓慢滴加到反应瓶中 (约 30 min), 滴加完毕, 升温到 80 $^{\circ}\text{C}$, 继续反应 12 h, 有褐色沉淀析出, 将反应混合液静置 2 h, 离心分离出沉淀, 用少量无水乙醇洗涤沉淀 2~3 次, 真空干燥得 $\text{Zn}(\mathbf{3a})_2$ 褐色固体 22 mg, 产率 48%. m.p. > 300 $^{\circ}\text{C}$; FT-IR (KBr) ν : 3285, 1711, 1613, 1552, 1492, 1465, 1388, 1325, 1283, 1256, 1133, 512, 450 cm^{-1} . Anal. calcd for $\text{C}_{40}\text{H}_{26}\text{N}_4\text{O}_8\text{Zn}$: C 63.54, H 3.47, N 7.41; found C 63.35, H 3.86, N 7.13.

$\text{Zn}(\mathbf{3b})_2$ 的制备方法与 $\text{Zn}(\mathbf{3a})_2$ 相同, 真空干燥得 $\text{Zn}(\mathbf{3b})_2$ 褐色固体, 产率 44%. m.p. > 300 $^{\circ}\text{C}$; FT-IR (KBr) ν : 3076, 2928, 1720, 1610, 1552, 1495, 1462, 1385, 1314,

1286, 1144, 1075, 1006, 502 cm^{-1} . Anal. calcd for $\text{C}_{50}\text{H}_{46}\text{N}_4\text{O}_8\text{Zn}$: C 67.00, H 5.17, N 6.25; found C 67.13, H 5.56, N 7.02.

$\text{Zn}(\mathbf{3c})_2$ 的制备方法与 $\text{Zn}(\mathbf{3a})_2$ 相同, 真空干燥得 $\text{Zn}(\mathbf{3c})_2$ 褐色固体, 产率 36%. m.p. > 300 $^{\circ}\text{C}$; FT-IR (KBr) ν : 3318, 2923, 2846, 1709, 1613, 1492, 1462, 1388, 1322, 1292, 1196, 1146, 520 cm^{-1} . Anal. calcd for $\text{C}_{74}\text{H}_{94}\text{N}_4\text{O}_8\text{Zn}$: C 72.09, H 7.68, N 4.54; found C 72.02, H 7.89, N 4.31.

2 结果与讨论

2.1 波谱及物理性质

化合物 **3a**, **3b** 和 **3c** 的红外光谱在 3400~3450 cm^{-1} 均出现 OH 的伸缩振动吸收峰; 在 1690~1720 cm^{-1} 区域有 C=O 伸缩振动吸收峰; 在 1620~1610 cm^{-1} 区域有 C=N 双键的伸缩振动吸收峰; 在 1400~1580 cm^{-1} 区域均有苯环的骨架的伸缩振动吸收峰; 在 1000~1200 cm^{-1} 之间有 C—O 键的伸缩振动吸收峰. 在 ^1H NMR 中, 化合物 **3a** 和 **3b** 在 δ 为 9.13 和 9.15 处均出现一个 H 氢的单峰, 可确定该氢为 N=CH 上的氢信号; 另外 EI-MS 数据, 可见到 m/z 346, 416 和 584 的分子离子峰; HRMS 数据确定的化合物分子式与 **3a**, **3b** 和 **3c** 一致. 这些数据表征了化合物的结构.

金属配合物 $\text{Al}(\mathbf{3a})_3 \sim \text{Al}(\mathbf{3c})_3$, $\text{Zn}(\mathbf{3a})_2 \sim \text{Zn}(\mathbf{3c})_2$ 的红外光谱数据比较发现, 配体 **3a**, **3b** 和 **3c** 中羟基 3400~3450 cm^{-1} 出现的 OH 伸缩振动峰在形成铝、锌配合物以后波数降低到 3400~3100 cm^{-1} 范围; 与金属铝配位后, 在 1100 cm^{-1} 附近出现了明显的特征吸收峰, 为 Al—O—C 中的 O—C 键伸缩振动所致^[17]; 另外锌配合物在 520~480 cm^{-1} 范围出现新的 Zn—N 弱吸收峰, 在 420~450 cm^{-1} 范围出现新的 Zn—O 弱吸收峰^[8], 说明 Al^{3+} , Zn^{2+} 参与了配位.

香豆素和 8-羟基喹啉可溶于相应的溶剂中, 二者缩合成席夫碱后, 其溶解性能降低, 为了使席夫碱配体能保持一定的溶解性, 我们对香豆素 7-位上的羟基进行了不同程度的烷基化修饰, 结果显示这种修饰作用对 **3a**~**3c** 配体及其铝、锌配合物的溶解性能并未产生大的影响.

2.2 配体及金属配合物的紫外吸收光谱

配体及金属配合物试样浓度均为 1×10^{-5} mol/L, 溶剂为 DMSO, 吸收光谱如图 1A~1C 所示, 8-羟基喹啉与香豆素形成的席夫碱衍生物配体 **3a**, **3b** 和 **3c** 均在 247 nm 附近有较大的吸收, 而 **3a** 和 **3b** 分别还在 322 和 324 nm 处出现最大吸收峰, **3c** 在此处的吸收减弱, 仅在 325 nm 仅有一微弱的吸收. **3a**, **3b** 和 **3c** 的铝配合物及 **3c** 的

锌配合物均在 332 nm 处有最大吸收, **3a** 和 **3b** 的锌配合物在 328 nm 处有最大吸收, 最大吸收的位置比相应配体红移 4~10 nm, 这符合配合物分子中共轭程度增大会导致吸收光谱红移的规律, 也表明配体中的 $\pi-\pi^*$ 跃迁在金属配合物中依然保持, 但其 ϵ 值明显降低, 其中铝配合物的 ϵ 值随着侧链的增长有所降低, 而锌配合物的

ϵ 值则随着侧链的增长有所升高.

2.3 配体及金属配合物的荧光光谱

配体及金属配合物荧光测试试样浓度均为 1×10^{-5} mol/L, 溶剂为 DMSO, 配体 **3a**~**3c** 以及其金属 Al 和 Zn 配合物的荧光发射光谱都选择最大激发波长作为激发光波长, 如图 2A~2C 所示.

配体 **3a**~**3c** 的荧光光谱最大发射波长在 450~458 nm 之间; Al(**3a**)₃~Al(**3c**)₃ 的荧光发射波长分别为 462, 465 和 440 nm; Zn(**3a**)₂~Zn(**3c**)₂ 的荧光发射波长分别为 560, 472 和 461 nm.

图 2A 是 **3a** 及其金属配合物在 DMSO 中的荧光发射光谱, 化合物 **3a** 在最大激发波长 322 nm 的光激发下, **3a** 仅在 450 nm 处出现一个弱的荧光发射峰, 表明配体本身能发出较弱的荧光, 而对其金属配合物 Al(**3a**)₃ 在激发波长 332 nm 的光激发下, 在 450~600 nm 出现一个稍大的荧光发射峰, 峰值在 462 nm 处, 发蓝色荧光; 对于金属配合物 Zn(**3a**)₂ 在激发波长 328 nm 的光激发下, 在 525~650 nm 出现一个较强的荧光发射峰, 峰值在 560 nm 处, 介于绿光和橙红光之间, 说明此种配体的锌配合物比铝配合物有较强的荧光发射调控能力. 这种配合物荧光的产生属于金属离子微扰配体发光.

图 2B 是 **3b** 及其金属配合物在 DMSO 中的荧光发射光谱. 化合物 **3b** 在最大激发波长 324 nm 的光激发下, **3b** 仅在 458 nm 处出现一个弱的荧光发射峰, 表明配体本身能发出较弱的荧光, 而对其金属配合物 Al(**3b**)₃ 在激发波长 332 nm 的光激发下, 在 400~600 nm 出现一个稍强的荧光发射峰, 峰值在 465 nm 处, 发蓝色荧光; 对于金属配合物 Zn(**3b**)₂ 在激发波长 328 nm 的激发下, 在 400~650 nm 出现一个较强的荧光发射峰, 峰值在 472 nm 处, 发蓝色荧光. **3b** 配合物荧光的产生与配体 **3a** 一样也属于金属离子微扰配体发光, 可以使用此方法获得复合发光材料.

图 2C 是 **3c** 及其金属配合物在 DMSO 中的荧光发射光谱. 化合物 **3c** 在最大激发波长 325 nm 的光激发下, **3c** 仅在 457 处出现一个稍强的荧光发射峰, 表明配体本身能发出较弱的荧光, 而对于金属配合物 Al(**3c**)₃ 在其激发波长 332 nm 的光激发下, 在 400~600 nm 出现一个很强的荧光发射峰, 峰值在 440 nm 处, 发蓝色荧光; 对于金属配合物 Zn(**3c**)₂ 在激发波长 332 nm 的光激发下, 在 400~650 nm 出现一个弱的荧光发射峰, 峰值在 520 nm 处, 介于蓝光和绿光之间. 这种配合物荧光的产生也同属于金属离子微扰配体发光.

从 **3a**, **3b** 和 **3c** 在 DMSO 中的荧光发射光谱来看, 香豆素 7-位的烷氧基侧链对配体荧光发射波长影响不

图 1 三种配体及其金属配合物的紫外光谱图

Figure 1 The UV absorption spectra of three ligands and their metal complexes

A, B and C stand for the UV absorption spectra of **3a**, **3b** and **3c** and their metal complexes, respectively

图2 三种配体及其金属配合物的荧光发射光谱图

Figure 2 The fluorescence emission spectra of three ligands and their metal complexes

A, B and C stand for the fluorescence emission spectra of **3a**, **3b** and **3c** and their metal complexes, respectively

大, 最大激发波长在 450~458 nm 之间, 都在蓝光发光区域内. 从 **3a**, **3b** 和 **3c** 的金属铝配合物在 DMSO 中的

荧光发射光谱发现, 香豆素 7-位的烷氧基侧链在六碳以内对其发射波长和强度影响不大, 如 $\text{Al}(\mathbf{3a})_3$ 和 $\text{Al}(\mathbf{3b})_3$ 的发射波长分别是 462 和 465 nm, 在十八碳烷氧基取代时发射波长向蓝移 22~25 nm, 且强度显著增强, 但都在蓝光发光区域内. 从 **3a**, **3b** 和 **3c** 的金属锌配合物在 DMSO 中的荧光发射光谱发现, 香豆素 7-位为甲氧基侧链时, 最大荧光发射波长是 560 nm, 发绿色光, 而 **3b** 和 **3c** 的最大荧光发射波长分别是 472 和 461 nm, 发蓝色光. 产生这种差别的原因可能是甲氧基的供电子的能力较强, 基态电子更容易跃迁, 因此发生明显的红移, 而随着烷基链的长度增长, 烷氧基的供电子的能力减弱, 仍保持在蓝色发光区域. 另外由于金属铝是形成三配体的配合物, 而金属锌是形成二配体的配合物, 金属铝配合物的拥挤程度要比锌配合物大, 因此金属铝配合物受到香豆素侧链烷氧基的影响要比金属锌配合物小.

References

- [1] Tang, C. W.; Vanslyke, S. A. *Appl. Phys. Lett.* **1987**, *51*, 913.
- [2] Burrows, H. D.; Fernandes, M.; Seixas de Melo, J.; Monkman, A. P.; Navaratnam, S. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 15310.
- [3] Hosokawa, C.; Tokailin, H.; Higashi, H.; Kusumoto, T. *Appl. Phys. Lett.* **1992**, *60*, 1220.
- [4] Matsumura, M.; Akai, T. *Jpn. J. Appl. Phys.* **1996**, *35*, 5357.
- [5] Garbuzov, D. Z.; Bulovic, V.; Burrows, P. E.; Förrest, S. R. *Chem. Phys. Lett.* **1996**, *249*, 433.
- [6] Burrows, P. E.; Shen, Z.; Bulovic, V.; McCarty, D. M.; Förrest, S. T.; Cronin, J. A.; Thompson, M. E. *J. Appl. Phys.* **1996**, *79*, 7991.
- [7] Chen, C.-H.; Shi, J. M. *Coord. Chem. Rev.* **1998**, *171*, 161.
- [8] Ouyang, X.-H.; Zeng, H.-P.; Xie, Y. *Chin. J. Org. Chem.* **2007**, *27*, 402 (in Chinese).
(欧阳新华, 曾和平, 谢彦, 有机化学, **2007**, *27*, 402.)
- [9] Pohl, R.; Anzenbacher, P. Jr. *Org. Lett.* **2003**, *5*, 2769.
- [10] Pohl, R.; Montes, V. A.; Shinar, J.; Anzenbacher, P. Jr. *J. Org. Chem.* **2004**, *69*, 1723.
- [11] Burrows, P. E.; Sapochak, L. S.; McCarty, D. M.; Förrest, S. R.; Thompson, M. E. *Appl. Phys. Lett.* **1994**, *64*, 2718.
- [12] Tang, C. W.; Vanslyke, S. A.; Chen, C.-H. *J. Appl. Phys.* **1989**, *65*, 3610.
- [13] Lee, M. T.; Yen, C. K.; Yang, W.-P.; Chen, H.-H.; Liao, C.-H.; Tsai, C. H.; Chen, C.-H. *Org. Lett.* **2004**, *6*, 1241.
- [14] Swanson, S. A.; Wallraff, G. M.; Chen, J.-P.; Zhang, W.-J.; Bozano, L. D.; Carter, K. R.; Salem, J. R.; Villa, R.; Scott, J. C. *Chem. Mater.* **2003**, *15*, 2305.
- [15] Alexander, V. M.; Bhat, R. P.; Samant, S. D. *Tetrahedron Lett.* **2005**, *46*, 6957.
- [16] Xu, S.; Xu, S.-P.; Li, L.-M. *Acta Pharm. Sinica* **2001**, *36*, 269 (in Chinese).
(徐嵩, 徐世平, 李兰敏, 药学学报, **2001**, *36*, 269.)
- [17] Fan, L.-Q.; Zhu, W.-H.; Li, J.; Yang, S.-J.; Tian, H. *Chemistry* **2004**, *67*, 50 (in Chinese).
(范立强, 朱为宏, 李晶, 杨松杰, 田禾, 化学通报, **2004**, *67*, 50.)

(Sun, H.; Fan, Y.)