2-乙烯基硝基苯-8-羟基喹啉锌配合物的合成及紫外、荧光性质研究

霍延平* 戴立立 黄宝华 张焜 方岩雄 刘军

(广东工业大学轻工化工学院应用化学系 广州 510006)

摘要 设计合成了3种8-羟基喹啉衍生物配体: (*E*)-2-[2-(2-硝基苯基)乙烯基]-8-羟基喹啉(**4a**), (*E*)-2-[2-(3-硝基苯基)乙烯基]-8-羟基喹啉(**4b**), (*E*)-2-[2-(4-硝基苯基)乙烯基]-8-羟基喹啉(**4c**)及其相应的锌配合物**5a~5c**, 产物经 ^1H NMR, IR, MS 和元素分析技术进行了结构表征. 通过紫外滴定模拟了金属锌与配体的配位过程, 分别测定了它们固态和溶液状态下的荧光性质: 光谱显示化合物**5a~5c**固体荧光光谱的 λ_{max} 分别是 596, 625, 592 nm, 在 DMF 溶液中的 λ_{max} 分别是 562, 536, 618 nm. 荧光光谱显示硝基位置的变化可以调控8-羟基喹啉锌配合物的发光性质.

关键词 8-羟基喹啉; 硝基苯; 锌配合物; 荧光光谱

Synthesis and Photophysics of Novel Zn Metal Complexes Based on 2-Substituted-8-hydroxyquinoline with Nitrobenzene Groups

Huo, Yanping* Dai, Lili Huang, Baohua Zhang, Kun Fang, Yanxiong Liu, Jun

(Faculty of Light Industry and Chemical Engineering, Guangdong University of Technology, Guangzhou 510006)

Abstract Three 8-hydroxyquinoline derivatives (*E*)-2-[2-(2-nitrophenyl)vinyl]-8-hydroxyquinoline (**4a**), (*E*)-2-[2-(3-nitrophenyl)vinyl]-8-hydroxyquinoline (**4b**), (*E*)-2-[2-(4-nitrophenyl)vinyl]-8-hydroxyquinoline (**4c**) and their zinc complexes **5a~5c** have been synthesized and identified by ^1H NMR, FFIR, MS techniques and elemental analyses. The aggregation behavior of $\text{Zn}(\text{OAc})_2$ and the ligands **4a~4c** in solution was investigated by UV-vis. The luminescence properties of compounds **5a~5c** were investigated by fluorescence spectra in solid and DMF solution at room temperature. The results showed that the λ_{max} of compounds **5a~5c** were 596, 625 and 592 nm in solid, and were 562, 536 and 618 nm in DMF solution. The comparative study of the luminescent properties of **5a~5c** showed that the emission λ_{max} can be tuned by introducing nitro groups at different positions of benzene.

Keywords 8-hydroxyquinoline; nitrobenzene; zinc complex; fluorescence

有机电致发光器件(OLED)具有视角宽、功耗低、响应速度快、工艺简单、能实现全色显示等优点,因此在平板显示和固体光源领域具有广阔的应用前景^[1~3]. 特别是自从1987年Tang等^[4]首次报道了工作电压低、发光亮度高的OLED以来,其研究工作取得了更快速地发展. 对有机电致发光来说,红、绿、蓝三基色发光器件已经进入了实用化阶段,由这三基色混合而得的白光器件目前已经比较成熟. 蓝光与黄光复合发光能够实现白光发射是制备白光OLED的一个重要方法,因此黄光OLED的研发成为当前的热点^[5~11]. 8-羟基喹啉金属配合物及其衍生物具有很好的热稳定性和发光亮度,是优良电子传输材料和发光材料^[4]. 研究表明^[12~15]: 8-羟基喹啉金属配合物的荧光来自于喹啉环的 $\pi-\pi^*$ 电子迁

移,电子由基态跃迁到低激发态为 $\pi-\pi^*$ 电子跃迁,8-羟基喹啉的最高占据分子轨道 HOMO 主要定域在酚羟基环的氧原子,而最低空轨道 LUMO 主要定域在喹啉环中的吡啶环的N原子和2位碳原子上,通过对配体作适当的化学修饰,改变2-位上取代基团的吸电子或给电子性质,可以改变喹啉配合物的 HOMO 与最低未占据分子轨道 LUMO 之间的能隙,引起配合物在激发态的系间窜跃速度、内转化速度、发射衰减速度等性质的变化,从而改变它们的发光性质. 硝基化合物中硝基是强的吸电子基团,它的存在有利于电子注入LUMO能级,从而大大提高这类材料的电子迁移率,同时它又是良好的生色团,可以延长 $\pi-\pi$ 共轭体系,使紫外光谱红移且强度增加. 基于以上思路,为了获得优良电子传输材料和黄

* E-mail: tigerhuo1974@yahoo.com.cn

Received July 5, 2011; revised November 6, 2011; accepted November 24, 2011.

Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Nos. 20802010, 21172047).

国家自然科学基金(Nos. 20802010, 21172047)资助项目.

光材料, 本工作利用邻、间、对三种不同位置硝基取代的苯甲醛和 2-甲基-8-羟基喹啉反应, 对 8-羟基喹啉环上的 2 位进行结构修饰, 合成出硝基位置不同的 3 个配体^[16], 再与锌配位合成了 3 个新的金属锌配合物, 并研究了邻、间、对硝基位置对金属锌配合物发光波长的影响. 合成路线见 Scheme 1.

Scheme 1

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

熔点采用 XT-4 双目显微镜熔点仪; UV 采用 TU-1901 双光束紫外可见分光光度计; IR 采用 NICOLET 380 傅里叶变换红外光谱仪; ¹H NMR 采用德国-瑞士的 DRX-400 MHz 核磁共振仪, TMS 为外标, CDCl₃ 为溶剂; 元素分析采用 Perkin-Elmer 2400 元素分析仪; MS 采用 FINNIGAN Trace DSQ 气相色谱-质谱仪 (直接进样); 荧光仪型号为 Fluoromax-4; TGA (Thermo Gravimetric Analyzer) 采用德国耐驰的 STA409P 热重分析仪. 8-羟基喹啉购自日本东京化成试剂公司, 邻、间、对硝基苯甲醛购于上海晶纯试剂有限公司, 其它试剂为市售分析纯.

1.2 化合物 3a~3c 的合成

称取 8-羟基喹啉 1.21 g (7.6 mmol)、邻硝基苯甲醛 1.126 g (7.4 mmol) 和 10 mL 乙酸酐, 加入到 100 mL 的圆底烧瓶中. 搅拌加热, 温度 145~148 °C, 在氮气保护下回流反应 11 h, 随着反应的进行, 反应物颜色逐渐加深, 由黄色转为褐色, 反应溶液呈浑浊状, 有固体析出. 固体用 100 mL 水抽滤洗涤三次, 真空干燥得到 1.70 g 橙色粉末状固体化合物 (*E*)-2-[2-(2-硝基苯基)乙基]-8-乙酰氧基喹啉 (**3a**), 产率 62%. m.p. 160~161 °C;

¹H NMR (CDCl₃, 300 MHz) δ : 8.23 (d, *J*=15.9 Hz, 1H), 8.19 (d, *J*=8.4 Hz, 1H), 7.99 (d, *J*=8.4 Hz, 1H), 7.90 (d, *J*=7.5 Hz, 1H), 7.68~7.60 (m, 2H), 7.66 (d, *J*=8.4 Hz, 1H), 7.52 (d, *J*=7.5 Hz, 1H), 7.50 (d, *J*=7.5 Hz, 1H), 7.48~7.40 (m, 2H), 2.59 (s, 3H); IR (KBr) ν : 3067, 1723, 1577, 1520, 1457, 1175, 1128, 970, 850, 765, 708 cm⁻¹; ESI-MS *m/z*: 335.9 ([M + H]⁺). Anal. calcd for C₁₉H₁₄N₂O₄: C 68.26, H 4.22, N 8.38; found C 68.10, H 4.42, N 8.46.

(*E*)-2-[2-(3-硝基苯基)乙基]-8-乙酰氧基喹啉 (**3b**) 的制备方法与 **3a** 相同, 真空干燥得到黄色粉末状固体化合物, 产率 61.4%. m.p. 166~167 °C; ¹H NMR (CDCl₃, 400 MHz) δ : 8.45 (s, 1H), 8.17 (d, *J*=8.8 Hz, 1H), 8.16 (d, *J*=8.8 Hz, 1H), 7.89 (d, *J*=8.0 Hz, 1H), 7.70 (d, *J*=16.0 Hz, 1H), 7.69 (d, *J*=8.0 Hz, 1H), 7.64 (d, *J*=7.8 Hz, 1H), 7.57 (t, *J*=8.0 Hz, 1H), 7.51 (t, *J*=7.8 Hz, 1H), 7.45 (d, *J*=7.8 Hz, 1H), 7.44 (d, *J*=15.6 Hz, 1H), 2.59 (s, 3H), 2.59 (s, 3H); IR (KBr) ν : 3063, 1733, 1580, 1527, 1453, 1180, 1117, 960, 870, 760, 703 cm⁻¹; EI-MS *m/z*: 335.43 [(M+1)⁺], 246.66 (M-89)⁺. Anal. calcd for C₁₉H₁₄N₂O₄: C 68.26, H 4.22, N 8.38; found C 68.35, H 4.32, N 8.49.

(*E*)-2-[2-(4-硝基苯基)乙基]-8-乙酰氧基喹啉 (**3c**) 的制备方法与 **3a** 相同, 真空干燥得到褐色粉末状固体化合物, 产率 73.9%. m.p. 163 °C; ¹H NMR (CDCl₃, 400 MHz) δ : 8.29~8.24 (m, 2H), 8.19 (d, *J*=8.4 Hz, 1H), 7.79~7.73 (m, 3H), 7.67 (d, *J*=8.4 Hz, 1H), 7.53 (d, *J*=15.6 Hz, 1H), 7.46 (d, *J*=7.2 Hz, 1H), 2.58 (s, 3H); IR (KBr) ν : 3061, 1723, 1567, 1527, 1448, 1177, 1123, 958, 867, 757, 709 cm⁻¹; EI-MS *m/z*: 335.41 [(M+1)⁺], 256.48 (M-79)⁺. Anal. calcd for C₁₉H₁₄N₂O₄: C 68.26, H 4.22, N 8.38; found C 68.15, H 4.52, N 8.63.

1.3 化合物 4a~4c 的合成

称取 1.00 g (3.0 mmol) 化合物 **3a**, 10 mL 吡啶加入到 100 mL 圆底烧瓶中, 搅拌加热, 反应温度维持在 132~135 °C. 30 min 后, 加入 5 mL 水到反应溶液中, 加入瞬间, 反应溶液有浑浊现象, 有固体产生. 继续回流 3 h 后, 停止反应, 加入冷水 20 mL. 放置冷却析出固体, 100 mL 水抽滤洗涤三次, 真空干燥得到淡黄色粉末状化合物 (*E*)-2-[2-(2-硝基苯基)乙基]-8-羟基喹啉 (**4a**) 0.74 g, 产率 83.9%. m.p. 170 °C; ¹H NMR (CDCl₃, 300 MHz) δ : 8.34 (d, *J*=8.7 Hz, 1H), 8.29 (d, *J*=10.4 Hz, 1H), 8.03~7.96 (m, 2H), 7.83 (d, *J*=8.7 Hz, 1H), 7.78 (d, *J*=8.1 Hz, 1H), 7.62 (t, *J*=8.1 Hz, 1H), 7.48 (d, *J*=15.6 Hz,

1H), 7.46 (d, $J=15.6$ Hz, 1H), 7.39 (d, $J=8.4$ Hz, 1H), 7.12 (d, $J=7.2$ Hz, 1H); IR (KBr) ν : 3466, 1610, 589, 1579, 874, 759 cm^{-1} ; ESI-MS m/z : 293.42 $[(M+1)^+]$. Anal. calcd for $\text{C}_{17}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_3$: C 69.86, H 4.14, N 9.58; found C 69.72, H 4.22, N 9.63.

(*E*)-2-[2-(3-硝基苯基)乙烯基]-8-羟基喹啉(**4b**)的制备方法与 **4a** 相同, 得到黄色粉末状固体化合物, 产率 70.6%. m.p. 175 $^{\circ}\text{C}$; ^1H NMR (CDCl_3 , 400 MHz) δ : 8.49 (t, $J=7.8$ Hz, 1H), 8.18 (dd, $J=10.4, 1.4$ Hz, 1H), 8.17 (d, $J=8.4$ Hz, 1H), 7.93 (d, $J=8.0$ Hz, 1H), 7.77 (d, $J=16.0$ Hz, 1H), 7.65 (d, $J=8.4$ Hz, 1H), 7.59 (t, $J=8.0$ Hz, 1H), 7.46 (d, $J=16$ Hz, 1H), 7.44 (t, $J=8.0$ Hz, 1H), 7.33 (dd, $J=8.4, 1.2$ Hz, 1H), 7.19 (dd, $J=7.8, 1.2$ Hz, 1H); IR (KBr) ν : 3462, 1641, 1583, 1569, 871, 769 cm^{-1} ; EI-MS m/z : 293.47 $[(M+1)^+]$, 246.66 ($M-47$) $^+$. Anal. calcd for $\text{C}_{17}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_3$: C 69.86, H 4.14, N 9.58; found C 69.63, H 4.32, N 9.74.

(*E*)-2-[2-(4-硝基苯基)乙烯基]-8-羟基喹啉(**4c**)的制备方法与 **4a** 相同, 得到橙黄色粉末状固体化合物, 产率 74.3%. m.p. 200 $^{\circ}\text{C}$; ^1H NMR (CDCl_3 , 400 MHz) δ : 8.28~8.20 (m, 2H), 8.18 (d, $J=8.4$ Hz, 1H), 7.77 (d, $J=15.6$ Hz, 1H), 7.76~7.70 (m, 2H), 7.66 (d, $J=7.8$ Hz, 1H), 7.48 (d, $J=15.6$ Hz, 1H), 7.44 (d, $J=7.8$ Hz, 1H), 7.33 (d, $J=8.4$ Hz, 1H), 7.20 (d, $J=7.8$ Hz, 1H); IR (KBr) ν : 3460, 1610, 1577, 1568, 868, 761 cm^{-1} ; EI-MS m/z : 293.52 $[(M+1)^+]$, 246.64 ($M-47$) $^+$. Anal. calcd for $\text{C}_{17}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_3$: C 69.86, H 4.14, N 9.58; found C 69.92, H 4.08, N 9.77.

1.4 化合物 **5a**~**5c** 的合成

称取 0.146 g (0.5 mmol) 的化合物 **4a**, 吸取 15 mL 甲醇加入到 100 mL 烧瓶, 搅拌溶解. 另称取醋酸锌固体 0.12 g (0.55 mmol) 放入小烧杯中用 15 mL 水溶解, 用滴液漏斗缓慢滴入反应瓶中, 反应物呈浑浊黄色. 搅拌 24 h 后停止, 静置过滤, 用水和甲醇各 100 mL 洗涤三次. 真空干燥得到黄色粉末状固体化合物(*E*)-2-[2-(2-硝基苯基)乙烯基]-8-羟基喹啉锌(**5a**) 0.130 g, 产率 80.2%. ^1H NMR ($\text{DMSO}-d_6$, 400 MHz) δ : 8.62 (d, $J=16.8$ Hz, 1H), 8.43 (d, $J=8.4$ Hz, 1H), 8.20 (d, $J=8.0$ Hz, 1H), 8.12 (d, $J=8.4$ Hz, 1H), 8.06 (d, $J=8.0$ Hz, 1H), 7.93 (d, $J=16.4$ Hz, 1H), 7.83 (t, $J=8.0$ Hz, 1H), 7.61 (d, $J=8.4$ Hz, 1H), 7.44 (t, $J=8.0$ Hz, 1H), 7.02 (d, $J=8.0$ Hz, 1H), 6.94 (d, $J=8.0$ Hz, 1H); IR (KBr) ν : 3043, 1624, 1560, 838, 748, 560, 470 cm^{-1} ; FAB MS-MS m/z : 648 ($M+H$) $^+$. Anal. calcd for $\text{C}_{34}\text{H}_{22}\text{N}_4\text{O}_6\text{Zn}$: C 63.02, H 3.42, N 8.65; found C 63.44, H 3.08, N 8.40.

(*E*)-2-[2-(3-硝基苯基)乙烯基]-8-羟基喹啉锌(**5b**)的制备方法与 **5a** 相同, 得到橙色粉末状固体化合物, 产率 81.7%. ^1H NMR ($\text{DMSO}-d_6$, 400 MHz) δ : 8.71 (d, $J=16.4$ Hz, 1H), 8.33 (d, $J=8.8$ Hz, 1H), 8.20 (d, $J=8.0$ Hz, 1H), 8.14 (d, $J=8.4$ Hz, 1H), 8.06 (d, $J=8.0$ Hz, 1H), 7.93 (d, $J=16.4$ Hz, 1H), 7.83 (t, $J=8.0$ Hz, 1H), 7.61 (d, $J=8.4$ Hz, 1H), 7.32 (t, $J=8.0$ Hz, 1H), 7.12 (d, $J=8.0$ Hz, 1H), 7.04 (d, $J=8.4$ Hz, 1H); IR (KBr) ν : 3043, 1610, 1543, 830, 748, 554, 467 cm^{-1} ; FAB MS-MS m/z : 648 ($M+H$) $^+$. Anal. calcd for $\text{C}_{34}\text{H}_{22}\text{N}_4\text{O}_6\text{Zn}$: C 63.02, H 3.42, N 8.65; found C 63.24, H 3.60, N 8.77.

(*E*)-2-[2-(4-硝基苯基)乙烯基]-8-羟基喹啉锌(**5c**)的制备方法与 **5a** 相同, 得到红褐色粉末状固体化合物, 产率 87.1%. ^1H NMR ($\text{DMSO}-d_6$, 400 MHz) δ : 8.33 (d, $J=8.8$ Hz, 1H), 8.30 (d, $J=8.8$ Hz, 1H), 8.28 (d, $J=16.8$ Hz, 1H), 8.27 (d, $J=8.0$ Hz, 1H), 7.95 (d, $J=8.8$ Hz, 2H), 7.80 (d, $J=8.4$ Hz, 1H), 7.70 (d, $J=16$ Hz, 1H), 7.39 (t, $J=7.6$ Hz, 1H), 7.37 (d, $J=8.4$ Hz, 1H), 7.09 (d, $J=7.2$ Hz, 1H); IR (KBr) ν : 3041, 1617, 1533, 842, 732, 542, 473 cm^{-1} ; FAB MS m/z : 648 ($M+H$) $^+$. Anal. calcd for $\text{C}_{34}\text{H}_{22}\text{N}_4\text{O}_6\text{Zn}$: C 63.02, H 3.42, N 8.65; found C 63.48, H 3.77, N 8.32.

2 结果与讨论

2.1 晶体结构的测定

以乙酸乙酯-石油醚为溶剂, 配制适量化合物 **3a** 的饱和溶液, 在室温下缓慢挥发, 约两周析出黄色单晶用于结构测定, 晶体的 X 射线数据是在室温下, 由 Bruker SMART 1000 CCD 衍射仪收集, 数据处理使用 SAINT $^+$ 程序包, 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.

2.2 晶体结构的描述

在化合物 **3a** 的晶体结构中(表 1, 数据存于英国剑桥数据中心, CCDC 号为 869913), C(1)和 C(2)组成的平面与 8-羟基喹啉环和硝基苯环的二面角分别为: C(1)—C(2)—C(6)—N(5) = 0.9(6) $^{\circ}$ 和 C(2)—C(1)—C(14)—C(19)=1.1(7) $^{\circ}$, 可知化合物 **3a** 的分子结构接近理想平面, C(1)—C(14)为 0.1459(2) nm, C(2)—C(6)为 0.1471(2) nm, 这两个 C—C 单键比正常的 C—C 单键键长的平均值要小, 这是由于 C=C 双键与喹啉环和硝基苯环形成大的共扼体而使 C—C 键长有明显缩短. 从图 1 可以看出化合物 **3a** 的分子稳定构象为 *E* 式结构, 由其脱酯后得到的配体 **4a** 也应为 *E* 式结构, 这与通过 **4a** 的

氢谱烯烃邻位氢偶合常数 15.6 Hz, 判断的结果相一致. 配体 **4b** 的 δ 7.77 和 7.46 处的两个氢的偶合常数为 16 Hz, **4c** 的 δ 7.77 和 7.48 处的两个氢的偶合常数为 15.6 Hz, 由此可知 **4b**, **4c** 也为 *E* 式结构.

表 1 化合物 **3a** 的 X 射线衍射数据
Table 1 X-ray diffraction data for compound **3a**

Empirical formula	C ₁₉ H ₁₄ N ₂ O ₄
Formula weight	334.32
Temperature	298(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	Orthorhombic
Space group	<i>Pna</i> 2(1)
Unit cell dimensions	$a=2.58466(13)$ nm, $\alpha=90^\circ$ $b=1.18451(6)$ nm, $\beta=90^\circ$ $c=1.05870(5)$ nm, $\gamma=90^\circ$
<i>V</i>	324.13(3) nm ³
<i>Z</i>	8
Density (calculated)	1.370 Mg/m ³
Absorption coefficient	0.098 mm ⁻¹
<i>F</i> (000)	1392
Crystal size	0.47 mm × 0.45 mm × 0.26 mm
θ range for data collection	1.58°~27.08°
Limiting Indices	$-29 \leq h \leq 33$, $-13 \leq k \leq 15$, $-13 \leq l \leq 13$
Reflections collected	17451
Independent reflections	3731 [<i>R</i> (int)=0.0390]
Completeness to $\theta=27.08^\circ$	99.1%
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	0.9750 and 0.9555
Refinement method	Full-matrix least-squares on <i>F</i> ²
Data/restraints/parameters	3731/7/453
Goodness-of-fit on <i>F</i> ²	1.044
Final <i>R</i> indices [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)]	<i>R</i> ₁ =0.0578, <i>wR</i> ₂ =0.1434
<i>R</i> indices (all data)	<i>R</i> ₁ =0.0831, <i>wR</i> ₂ =0.1714
Largest diff. peak and hole	0.0556 and -0.0216 e ⁻ nm ⁻³

图 1 化合物 **3a** 的晶体结构
Figure 1 Molecular structure of **3a**

2.3 配体与锌配位过程的紫外吸收图

图 2 通过紫外滴定模拟了配体 **4a** 与醋酸锌的配位

过程, 随着醋酸锌的加入, 在 204 nm 处可以观察到明显的减色效应, 在 230 nm 处出现了新的肩峰, 而 **4a** 在 342 nm 处的肩峰逐渐消失, 生成的配合物 **5a** 最大吸收波长发生明显的红移, 同时在 426 nm 左右产生了新的吸收峰. 图 3 的紫外滴定工作曲线表明: 当溶液中醋酸锌与配体的物质的量的比大于 1:2 时, 紫外吸收光谱在 426 nm 处的吸光度不再发生变化, 表明配位过程结束. 以上现象模拟并验证了配合物的生成^[17]. **4b** 和 **4c** 与醋酸锌的配位过程与 **4a** 类似, 数据见表 2.

表 2 化合物 **4a~4c** 和 **5a~5c** 紫外吸收数据表
Table 2 The data of UV of compounds **4a~4c** and **5a~5c**

化合物	λ_1 /nm	λ_2 /nm	$\lambda_{\max}$ /nm	λ_3 /nm	λ_4 /nm
4a	204	—	284	342	—
5a	205	230	297	—	426
4b	208	—	297	338	—
5b	210	229	303	—	428
4c	208	—	355	273	—
5c	208	231	350	—	448

图 2 甲醇-水(*V*:*V*=9:1)溶液中化合物 **4a** (6×10^{-6} mol·L⁻¹)与锌配位过程的紫外滴定图

Figure 2 UV-vis titrations of **4a** (6×10^{-6} mol·L⁻¹) with the addition of Zn²⁺ (2.4×10^{-4} mol·L⁻¹) in CH₃OH-H₂O (*V*:*V*=9:1)

2.4 配体与锌配合物的荧光性质

如图 4 所示, 配体 **4a~4c** 分别在 340, 305, 300 nm 的激发光激发下, 其固体荧光发射波峰为 516, 556, 536 nm, 而相应的锌配合物 **5a~5c** 分别在 340, 305, 300 nm 的激发光激发下的固体荧光发射波峰为 596, 625, 592 nm: 配位以后, 荧光发射发生了明显的红移, 原因为: (1)金属配位后, 金属与配体间的 π 轨道反向偶合使得主轨道的电子流动性增加, 金属离子与配体间形成离子键; (2)配位后金属元素加入到环中加长了六元环的键长, 通过抑制苯环电子的流动和增加刚性来形成一个非

图3 配体 **4a** (6×10^{-6}) 在波长为 426 nm 的吸光度随着 Zn^{2+} ($2.4 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) 加入的变化曲线

Figure 3 Job's plot of ligand **4a** (6×10^{-6}) and Zn^{2+} ($2.4 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) at 426 nm against the molar fraction of Zn^{2+}

辐射轨道以降低体系能量。

图4 配体 **4a~4c** 和相应配合物 **5a~5c** 的固体荧光光谱
Figure 4 Fluorescence spectra of ligands **4a~4c** and complexes **5a~5c** in solid

如图4所示, 配合物 **5b** 的固体荧光发射波长红移最明显, 原因可能是硝基处于苯环间位时更有利于配合物 **5b** 形成大的共轭平面, 降低了体系的能量。而配合物 **5c** 的硝基处于苯环的对位, 由于空间阻碍作用, 不利于配合物形成大的共轭平面, 体系能量的降低不如 **5b** 明显。

如图5所示, **5a~5c** 在 DMF 溶液中的 λ_{max} 分别是 562, 536, 618 nm。结果表明 **5a~5c** 的固体荧光相对于液体荧光发生了红移, 原因可能是固态时 **5a, 5b** 共轭程度大, 分子间距离非常小, 相互之间作用力很明显, 易生成激基缔合物或激基复合物, 导致激发时, 需要的能量较小。另外, 固态时, 避免了溶剂分子和化合物分子间的相互作用, 电子跃迁更容易, 从而使固态时发射波长红移。而 **5c** 固体荧光相对于液体荧光发生了蓝移, 原因可能是 **5c** 的硝基处于苯环的对位, 由于空间阻碍的作用, 其固态时共轭程度较低, 分子间距离较大, 相互

之间作用力不明显, 导致激发时, 相对于溶液中需要的能量较大。以上实验结果充分说明通过改变硝基的位置可以调控其发光波长^[17~19]。

图5 配合物 **5a~5c** 在 DMF 溶液中的荧光光谱
Figure 5 Fluorescence spectra of compound **5a~5c** in DMF

以硫酸奎宁的荧光量子产率 0.55 为标准^[20], 测量了 **5a~5c** 在 DMF 溶液中的荧光量子产率。配制适当浓度的配合物溶液和硫酸奎宁溶液, 使两者的吸光度 A 相近且不大于 0.05, 扫描吸收光谱和荧光光谱, 分别得到标准与样品的吸光度值 (A_R , A_U) 和积分荧光强度 (F_R , F_U)。再根据如下公式^[21]计算荧光量子产率 Φ_{RU} 。

$$\Phi_{\text{RU}} = n_{\text{U}}^2 F_{\text{U}} A_{\text{R}} \Phi_{\text{R}} / (n_{\text{R}}^2 F_{\text{R}} A_{\text{U}})$$

5a~5c 的荧光量子产率计算结果分别为: 0.16, 0.24, 0.18, 其中 **5b** 的荧光量子产率最高, 原因可能是硝基处于间位时, 更利于配合物 **5b** 形成刚性平面。

2.5 锌配合物的 TGA 图

我们对化合物 **5a~5c** 做了 30~1000 °C 之间热重分析。升温速率为 10 °C/min, 测量温度范围为室温~1000 °C, 所得的 TGA 曲线如图6所示。从图中可以看

图6 化合物 **5a~5c** 的 TGA 曲线图
Figure 6 TGA of compounds **5a~5c**

到化合物 **5a**~**5c** 在第一阶段的失重范围分别在 316~669, 280~671, 225~522 °C, 分别分解了 24.4%, 28%, 30%. 此系配合物 **5a**~**5c** 开始逐渐分解失去配体, 表明锌配合物热稳定性好, 有利于真空蒸镀.

References

- [1] Aziz, H.; Popovic, Z.; Hu, N.; Hor, A.; Xu, G. *Science* **1999**, 283, 1900.
- [2] Friend, R. H.; Gymer, R. W. *Nature* **1999**, 397, 121.
- [3] Chen, Z.-B.; Liu, Y.-F. *Chemistry* **2001**, 6, 345 (in Chinese). (陈兆彬, 刘玉芳, 化学通报, **2001**, 6, 345.)
- [4] Tang, C.-W.; Slyke, S. A. *Appl. Phys. Lett.* **1987**, 53, 913.
- [5] Mishra, A.; Nayak, P. K.; Periasamy, N. *Tetrahedron Lett.* **2004**, 45, 6265.
- [6] Xie, J.; Ning, Z.; Tian, H. *Tetrahedron Lett.* **2005**, 46, 8559.
- [7] Radek, P.; Pavel A, J. *Org. Lett.* **2003**, 5, 2769.
- [8] Huo, Y.-P.; Zhu, S.-Z. *Chin. J. Chem.* **2010**, 28, 1389.
- [9] Huo, Y.-P.; Zhu, S.-Z. *Tetrahedron* **2010**, 66, 8635.
- [10] Au, V. K.-M.; Wong, K. M.-C.; Tsang, D. P.-K.; Chan, M.-Y.; Zhu, N.-Y.; Yam, V. W.-W. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, 132, 14273.
- [11] Lee, T. K.-M.; Zhu, N.-Y.; Yam, V. W.-W. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, 132, 17646.
- [12] Zhou, Y.-D.; Zeng, H.-P.; Jing, H.-L.; Yuan, G.-Z.; Ouyang, X.-H. *Chin. J. Org. Chem.* **2006**, 26, 1225 (in Chinese). (周亚东, 曾和平, 靖慧莲, 袁国赞, 欧阳新华, 有机化学, **2006**, 26, 1225.)
- [13] Ouyang, X.-H.; Zeng, H.-P. *Chin. J. Org. Chem.* **2005**, 25, 1410 (in Chinese). (欧阳新华, 曾和平, 有机化学, **2005**, 25, 1410.)
- [14] Li, D.-S.; Wang, Y.-Y.; Liu, P.; Luan, X. J.; Zhou, C.-H.; Shi, Q.-Z. *Acta Chim. Sinica* **2005**, 63, 1633 (in Chinese). (李东升, 王尧宇, 刘萍, 栾新军, 周彩华, 史启祯, 化学学报, **2005**, 63, 1633.)
- [15] Xie, J.; Fan, L.; Su, J.; Tian, H. *Dyes Pigm.* **2003**, 59, 153.
- [16] (a) Praveen, L.; Reddy, M. L. P.; Luxmi Varma, R. *Tetrahedron Lett.* **2010**, 51(50), 6626.
(b) Chang, F.-S.; Chen, W.-C.; Wang, C.-H.; Tzeng, C.-C.; Chen, Y.-L. *Bioorg. Med. Chem.* **2010**, 18(1), 124.
- [17] Wang, T.-T.; Zeng, G.-C.; Zeng, H.-P.; Liu, P.-Y.; Wang, R.-X.; Zhang, Z.-J.; Xiong, Y.-L. *Tetrahedron* **2009**, 65, 6325.
- [18] Zeng, H.-P.; Wang, G.-R.; Zeng, G.-C.; Li, J. *Dyes Pigm.* **2009**, 83, 155.
- [19] (a) Zeng, F.-H.; Ni, J.; Wang, Q.-G.; Ding, Y.-B.; Ng, S.-W.; Zhu, W.-H.; Xie, Y.-S. *Cryst. Growth Des.* **2010**, 10, 1611.
(b) Wei, K.-J.; Xie, Y.-S.; Ni, J.; Zhang, M.; Liu, Q.-L. *Cryst. Growth Des.* **2006**, 6, 1341.
- [20] Meech, S. R. *J. Photochem.* **1983**, 23, 193.
- [21] Posokhov, Y.; Kus, M.; Biner, H.; Gümüş, M. K. *J. Photochem. Photobiol., A* **2004**, 161, 247.

(Zhao, C.; Fan, Y.)