

树枝形聚合物修饰双 8-羟基喹啉衍生物的合成及稳态光物理性质研究

刘白宁¹, 游长江¹, 韩永滨¹, 陈金平¹, 张 鲁¹, 杨国强², 李 嫒¹

(1. 中国科学院 理化技术研究所, 北京 100101; 2. 中国科学院 化学研究所 光化学开放实验室, 北京 100080)

摘 要: 设计合成了 1-3 代芳醚骨架树枝形聚合物修饰的双 8-羟基喹啉衍生物. 对这些化合物在不同溶剂中的荧光光谱研究表明, 随着代数的增加, 目标树枝形聚合物的荧光量子产率增大, 树枝形聚合物对核心发色团具有一定的隔离作用, 并且目标分子内可以发生从骨架向核心发色团的能量传递.

关键词: 8-羟基喹啉; 树枝形聚合物; 能量传递

文章编号: 1000-3231(2005) 02-0129-07 中图分类号: O64 文献标识码: A

树枝形聚合物(Dendrimer)自 1985 年被首次合成出来后^[1], 这种具有精美结构的化合物立即引起了化学、物理、材料、信息科学等多个领域科学家的兴趣^[2-4]. 树枝形聚合物庞大的体积可以对位于核心的光功能基团起到位点分离作用, 这种位点分离作用将会在很大程度上减小猝灭的发生, 同时为中心光功能基团提供一个与外界环境全然不同的微环境, 这种位点分离作用在光电材料研究中有广泛的应用前景^[5,6].

8-羟基喹啉作为配体可以和多种金属离子配合形成稳定的配合物, 这种特性使其在分析化学中有着广泛的应用. 近年来, 8-羟基喹啉铝在电致发光材料中的应用更是拓宽了它的应用范围^[7-9]. 本工作以 8-羟基喹啉为发色团, 报道了 1-3 代芳醚树枝形聚合物修饰的双 8-羟基喹啉的合成(分子结构如图 1 所示), 并对树枝形聚合物结构的位点分离作用和分子内能量传递的影响因素进行了探讨.

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

实验中用于合成和分离的试剂均为北京化学试剂公司产品, 分析纯, 无特别说明均

收稿日期: 2004 12-16; 修回日期: 2004 12-28. 通讯联系人: 李嫒 yili@mail.ipc.ac.cn; 杨国强, gqyang@icas.ac.cn.

基金项目: 国家重点基础研究项目(G2000078100); 国家自然科学基金委资助项目(20273081); 中国科学院资助项目.

直接使用;用于光谱测试的溶剂为迪马公司产品, HPLC 级纯度。

红外光谱用 Bio-Rad Win IR 仪测定, KBr 压片;核磁共振氢谱用 Bruker 400 MHz 核磁共振仪测定;质谱用 BIFLEX III 质谱仪或 Finnigan GG-MS 4021 C 质谱仪测定;元素分析用 Carlo Erba 1106 元素分析仪测定;紫外吸收光谱用 Shimadzu 1601 PC 紫外可见吸收光谱仪测定;稳态荧光光谱用 Hitachi F-4500 荧光光谱仪测定。

1.2 目标化合物的合成

化合物分子结构如图 1 所示。参照文献报道方法合成了 1-3 代芳醚支化骨架的溴化物($G_n\text{-Br}$)^[10]、双 8-羟基喹啉(QMQ)^[11]和模型化合物(DM-QMQ)^[12]。化合物结构用 IR 与¹H NMR 进行了鉴定,与文献报道数据一致。树枝形聚合物取代的双 8-羟基喹啉目标化合物 $G_n\text{-QMQ}$ ($n = 1-3$) 的通用合成方法如下:在 100 mL 的三口烧瓶中加入 1 当量的 QMQ, 2 当量的相应代数的溴化物, 2.5 当量的无水碳酸钾(K_2CO_3)和 0.2 当量的 18-冠-6(18-C-6), 用适量干燥二甲基甲酰胺溶解(DMF), 氮气保护下加热反应, (1-3 代目标化合物合成过程中反应温度分别为 100 °C、80 °C 和 60 °C, 反应时间分别为 30 h、48 h 和 72 h), 反应完成后减压蒸出 DMF, 用二氯甲烷(CH_2Cl_2)和水萃取分离残留物, 水层用 CH_2Cl_2 萃取三次, 合并有机相并用无水硫酸钠干燥, 过滤后减压蒸出 CH_2Cl_2 , 残留物先以碱性氧化铝柱层析, CH_2Cl_2 和甲醇作洗脱剂, 所得浅黄色粗产品再经硅胶柱层析, CH_2Cl_2 、石油醚和甲醇洗脱, 得到最终产品。

1.2.1 $G_1\text{-QMQ}$ 的合成

按通用方法将 1.2 g (4.0 mmol) 的 QMQ, 3.1 g (8.0 mmol) $G_1\text{-Br}$, 0.42 g 18-C-6, 1.38 g 无水 K_2CO_3 溶解在 60 mL 干燥的 DMF 中, 反应温度为 100 °C, 时间为 30 h, 产物为白色固体, 产率 60%。IR (1656, 1596, 1447, 1316, 1277, 1148, 1045 cm^{-1}); ¹H NMR (CDCl_3) δ 4.64 (s, 2H, CH_2 双喹啉的桥亚甲基), 4.98 (s, 8H, 外层 $\text{Ar-CH}_2\text{-Ar}$), 5.36 (s, 4H, 与喹啉环相连的 $\text{Ar-CH}_2\text{-Ar}$), 6.52 (s, 2H, 内层 ArH), 6.76 (s, 4H, 内层 ArH), 6.83—6.91 (q, 4H, 喹啉环 6, 7 位 ArH), 7.28—7.45 (m, 20H, 外层 ArH), 7.46—7.49 (q, 2H, 喹啉环 3 位 ArH), 8.30 (q, 2H, 喹啉环 4 位 ArH), 9.04 (d, 2H, 喹啉环 2 位 ArH); MS: m/z 907, calcd m/z 907。元素分析: 分子式 $\text{C}_{61}\text{H}_{50}\text{N}_2\text{O}_6$, 理论值 C: 80.77%, H: 5.56%, N: 3.09%。实测值 C: 80.47%, H: 5.60%, N: 3.09%。

1.2.2 $G_2\text{-QMQ}$ 的合成

将 0.75 g (2.5 mmol) 的 QMQ, 4.0 g (5.0 mmol) $G_2\text{-Br}$, 0.13 g 18-C-6 和 0.86 g 无水 K_2CO_3 在 40 mL 干燥 DMF 中, 按通用方法反应, 反应温度为 80 °C, 时间为 48 h, 得白色固体产品, 产率 48%。IR (1656, 1596, 1447, 1316, 1277, 1148, 1045 cm^{-1}); ¹H NMR (CDCl_3) δ 4.55 (s, 2H, CH_2 双喹啉的桥亚甲基), 4.92 (s, 8H, $\text{Ar-CH}_2\text{-Ar}$), 4.98 (s, 16H, $\text{Ar-CH}_2\text{-Ar}$), 5.34 (s, 4H, 与喹啉环相连的 $\text{Ar-CH}_2\text{-Ar}$), 6.51 (s, 6H, 内层 ArH), 6.62 (s, 8H, 内层 ArH), 6.74 (s, 4H, 内层 ArH), 6.87 (s, 4H, 喹啉环 6, 7 位 ArH), 7.29—7.39 (m, 40H, 外层 ArH), 8.27 (q, 2H, 喹啉环 4 位 ArH), 9.04 (d, 2H, 喹啉环 2 位 ArH); MS (MALDI-TOF): m/z 1756, calcd m/z 1756。元素分

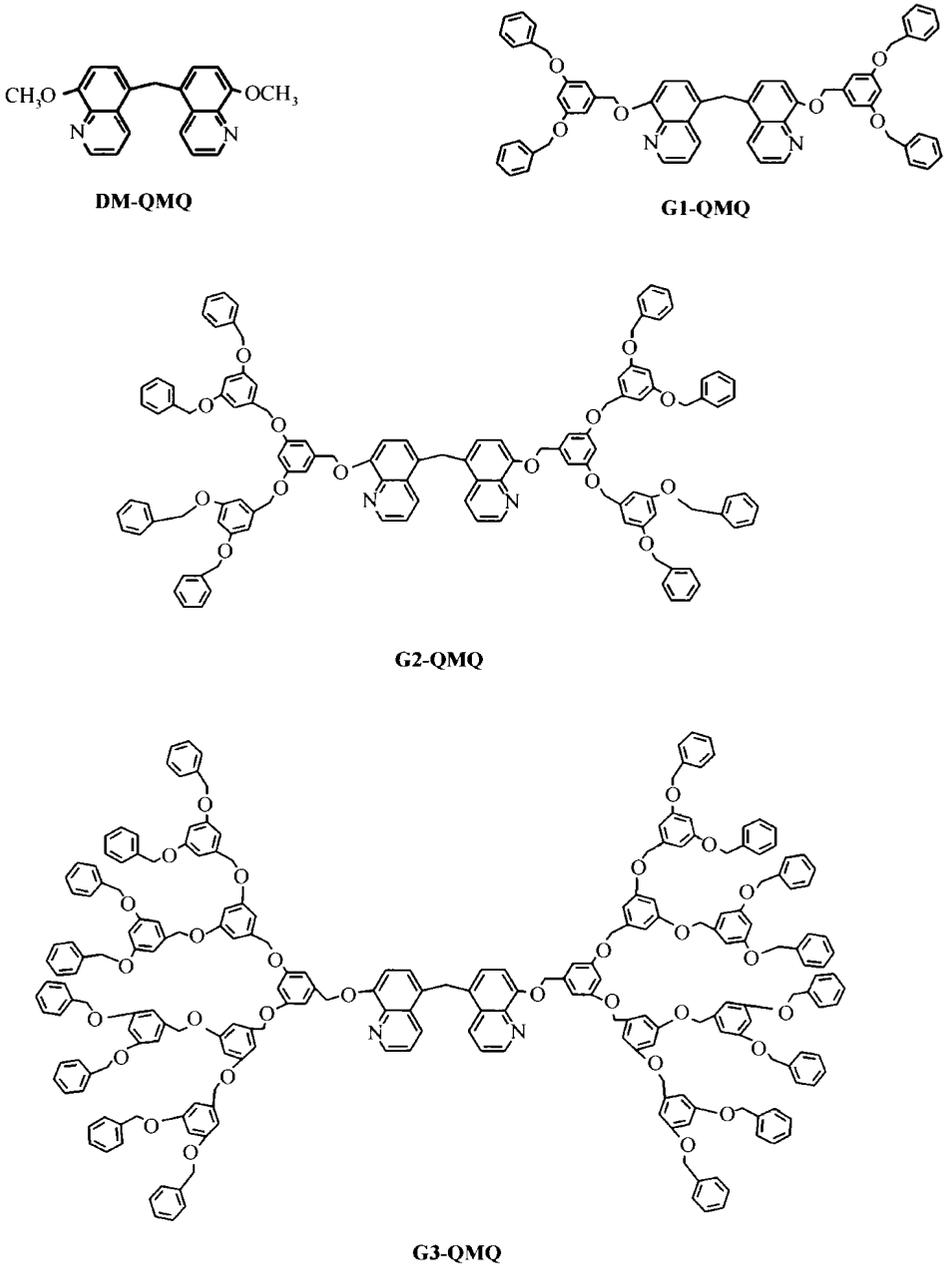


图1 模型化合物和1-3目标化合物结构

Structure of model compound and target compounds

析: 分子式 $C_{117}H_{98}N_2O_{14}$, 理论值 C: 79.95%, H: 5.58%, N: 1.59%. 实测值 C: 79.45%, H: 5.65%, N: 1.48%.

1.2.3 G3-QMQ 的合成

将 0.39 g (1.3 mmol) 的 QMQ, 4.3 g (2.6 mmol) G3-Br, 0.07 g 18-G-6 和 0.44 g 无水 K_2CO_3 在 65 mL 干燥 DMF 中, 按通用方法反应, 反应温度为 60 °C, 时间为 72 h, 得到白色固体产品, 产率 43%. IR (1656, 1596, 1447, 1316, 1277, 1148, 1045 cm^{-1}); 1H NMR ($CDCl_3$) δ 4.47 (s, 2H, CH_2 双喹啉的桥亚甲基), 4.88 (s, 16H, $Ar-CH_2-O-Ar$), 4.98 (s, 40H, $Ar-CH_2-O-Ar$), 5.29 (s, 4H, 与喹啉环相连的 $Ar-CH_2-O-Ar$), 6.46–6.63 (m, 38H, 内层 ArH), 6.74 (s, 4H, 内层 ArH), 6.82 (s, 4H, 喹啉环 6,7 位 ArH), 7.30–7.39 (m, 80H, 外层 ArH), 8.16 (q, 2H, 喹啉环 4 位 ArH), 8.97 (d, 2H, 喹啉环 2 位 ArH); MS (MALDI-TOF): m/z 3453.0, calcd m/z 3453.9. 元素分析: 分子式 $C_{229}H_{194}N_2O_{30}$, 理论值 C: 79.58%, H: 5.66%, N: 0.81%. 实测值 C: 78.73%, H: 5.61%, N: 0.93%.

2 结果和讨论

2.1 紫外吸收光谱

图2是2代树枝形聚合物修饰的双8羟基喹啉化合物(G2-QMQ), 树枝形聚合物(G2-OH, 核心为羟基)和模型化合物(DM-QMQ)在 CH_2Cl_2 中的吸收光谱. 对照 DM-QMQ 和 G2-OH 的吸收光谱, 可以看出 G2-QMQ 吸收光谱中最大峰在 320 nm 处的吸收带是核心处喹啉环的特征吸收, 最大吸收峰在 279 nm 处的吸收带主要为支化骨架部分

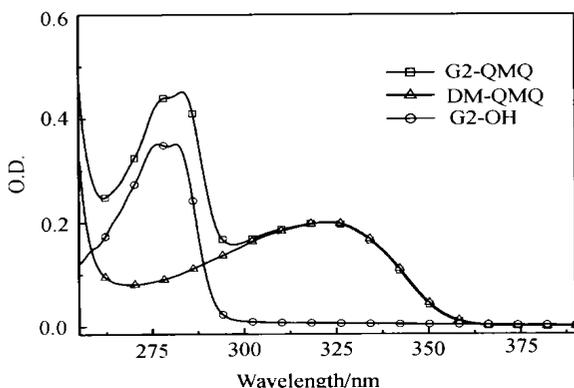


图2 G2-QMQ, DM-QMQ 和 G2-OH 在 CH_2Cl_2 中的吸收光谱

$$[G2-QMQ] = [DM-QMQ] = 1/2[G2-OH] = 1.8 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$$

UV-Vis spectra of G2-QMQ, DM-QMQ and G2-OH in CH_2Cl_2

的吸收, G2-QMQ 的吸收基本等于模型化合物 DM-QMQ 与相应支化骨架吸收的加和, 表明基态时支化骨架与核心的官能团没有强相互作用. G1-QMQ 和 G3-QMQ 的吸收光谱和 G2-QMQ 的相似, 这些目标物在不同溶剂中的吸收光谱变化不大.

2.2 稳态荧光发射光谱

图3是 G_n -QMQ ($n=1-3$) 和 DM-QMQ 在 CH_2Cl_2 中对激发波长处吸收归一化后的

荧光发射光谱. 模型化合物的荧光强度比所有的树枝形聚合物高, 随着代数的增加, 树枝形聚合物的荧光强度逐渐增大, 这些化合物在 THF 和乙腈中的荧光发射光谱也表现出类似变化.

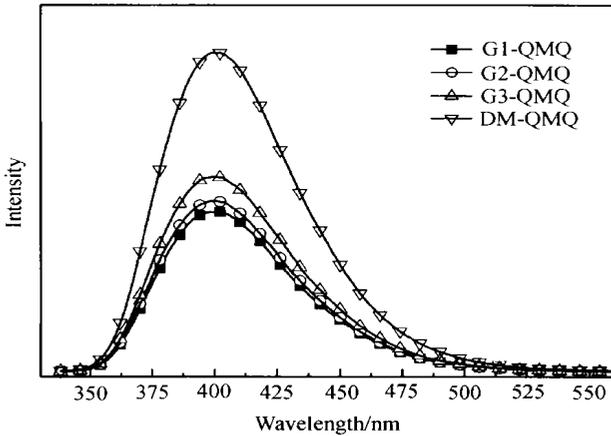


图 3 G_n -QMQ 和 DM-QMQ 在 CH_2Cl_2 中的荧光发射光谱, 322 nm 处归一化
 Fluorescence spectra of DM-QMQ and G_n -QMQ in CH_2Cl_2 , normalized at 322 nm
 $\lambda_{ex} = 322 \text{ nm}; c = 1.8 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$

测定了化合物的荧光量子产率, 表 1 列出了树枝形聚合物的荧光光谱数据. 荧光量子产率(Φ_f)随着代数的增加而增大, 表明树枝形聚合物随着代数的增加, 对核心的隔离作用增强. Φ_f 在 CH_2Cl_2 、四氢呋喃和乙腈中从 1 代到 3 代分别增加了 16%、21% 和 30%, 在不良溶剂乙腈中 Φ_f 的增长幅度几乎是良溶剂 CH_2Cl_2 中的两倍, 这可能是由于在不良溶剂中, 树枝形聚合物发生收缩, 对核心的包裹作用更强, 减少了溶剂分子对核心的猝灭作用. Balzani 等人在对树枝形聚合物修饰的联吡啶钌的研究中也发现, 树枝形外壳能减少溶剂中溶解的氧和溶剂分子对核心发色团发光的猝灭^[13].

表 1 G_n -QMQ 和 DM-QMQ 在不同溶剂中的荧光量子产率 Φ_f^*
 Fluorescence quantum yield of G_n -QMQ and DM-QMQ in different solvents

	G1	G2	G3
CH_2Cl_2	0.43	0.46	0.50
THF	0.14	0.16	0.17
CH_3CN	0.56	0.64	0.73

* 以蒽的环己烷溶液为参比溶液, $\Phi_f = 0.36$

以 283 nm 的光激发相同分子浓度的 G_n -QMQ ($n = 1-3$), 主要得到喹啉核心的荧光发射, 图 4 为 G_n -QMQ 和 DM-QMQ 在乙腈中的荧光发射光谱, 荧光强度随代数的增加而增大. 283 nm 处的吸收大部分来自支化骨架, 随代数的增加骨架摩尔消光系数增大, 核心荧光发射增强应该是骨架向核心能量传递的结果. 利用吸收光谱和荧光激发光谱在 260—300 nm 的面积差可以估算骨架和核心间单重态能量传递效率^[14,15], 结果列于表 2. 可以看出, 对 1 代、2 代化合物能量传递效率受溶剂影响不大, 而 3 代化合物出现明显的溶

剂效应^[16], 在不良溶剂乙腈中的能量传递效率是良溶剂 CH_2Cl_2 中的两倍多. 这可能是由于 3 代化合物的分子量已达 3453, 分子呈现部分高分子的性质, 在良溶剂和不良溶剂中

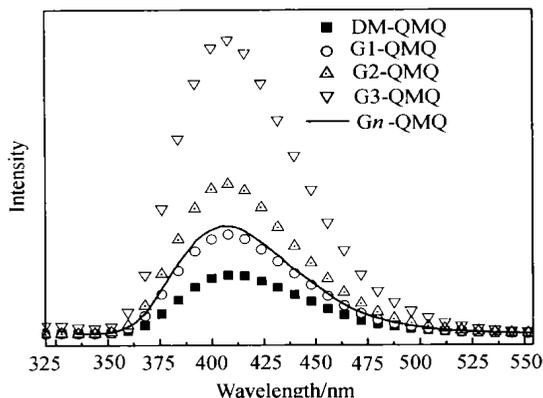


图4 G_n -QMQ 和 DM-QMQ 在乙腈中的荧光发射光谱

$\lambda_{ex} = 283 \text{ nm}$, $c = 1.8 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$; 实线为直接激发 G_n -QMQ 核心 ($\lambda_{ex} = 320 \text{ nm}$) 的发射光谱

Fluorescence spectra of DM-QMQ and G_n -QMQ in acetonitrile

$\lambda_{ex} = 283 \text{ nm}$, $c = 1.8 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$, solid line is the spectra of G_n -QMQ is excited at 320 nm

的构象不同, 不良溶剂中以卷曲构象存在, 骨架密切包裹核心, 促进了骨架与核心间的能量传递. 树枝形聚合物的分子内能量传递与构象的关系有待进一步的实验来证实.

表2 G_n -QMQ 分子内单重态能量传递效率

Intramolecular energy transfer quantum yield of G_n -QMQ

Solvent	Φ_{ET}		
	G1-QMQ	G2-QMQ	G3-QMQ
CH_2Cl_2	0.73	0.48	0.23
CH_3CN	0.73	0.51	0.53

3 结论

树枝形聚合物光物理研究结果表明, 随着代数的增加目标树枝形聚合物的荧光量子产率增加, 这主要是代数增加引起的无辐射失活速率常数减小所导致. 高代数树枝形聚合物对核心官能团的隔离作用增强, 同时在目标树枝形聚合物分子内存在着能量传递.

参考文献:

- [1] Tomalia D A, Baker H, Dewald J, Hall M, Kallos G, Martin S, Roeck J, Ryder J, Smith P. A new class of polymers: starburst-dendritic macromolecules[J]. *Polym. J.*, 1985, **17**: 117-132.
- [2] Grayson S M, Fréchet J M J. Convergent dendrons and dendrimers: from synthesis to applications[J]. *Chem. Rev.*, 2001, **101**: 3819-3867.
- [3] Shortreed M R, Swallen S F, Shi Z Y, Tan W, Xu Z, Devadoss C, Moore J S, Kopelman R. Directed energy transfer funnels in dendrimeric antenna supermolecules[J]. *J. Phys. Chem. B*, 1997, **101**: 6318-6322.

- [4] Jiang D L, Aida T. Photoisomerization in dendrimers by harvesting of low-energy photons[J]. *Nature*, 1997, **388**: 454-456.
- [5] Tomoyose Y, Jiang D L, Jin R H, Aida T, Yamashita T, Horie K, Yashima E, Okamoto Y. Aryl ether dendrimers with an interior metalloporphyrin functionality as a spectroscopic probe: interpenetrating interaction with dendritic imidazoles[J]. *Macromolecules*, 1996, **29**: 5236-5238.
- [6] Jin R H, Aida T, Inoue S. 'Caged' porphyrin: the first dendritic molecule having a core photochemical functionality[J]. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1993, 1260-1262.
- [7] Phillips J P. The reactions of 8-quinolino[J]. *Chem. Rev.*, 1956, **56**: 271-297.
- [8] Kido J, Kimura M, Nagai K. Multilayer white light-emitting organic electroluminescent device[J]. *Science*, 1995, **267**: 1332-1334.
- [9] Tang C W, Vanslyke S A, Chen C H. Electroluminescence of doped organic thin films[J]. *J. Appl. Phys.*, 1989, **65**: 3610-3614.
- [10] Hawker C J, Fréchet J M J. Preparation of polymers with controlled molecular architecture. A new convergent approach to dendritic macromolecules[J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 1990, **112**: 7638-7647.
- [11] Phillips J P, Deye J F, Leach T. Chelating agents containing two 8-quinolinol functions[J]. *Analitica Chimica Acta*, 1960, **23**: 131-135.
- [12] Robert A W, Rose M E. A rapid, simple, and mild procedure for alkylation of phenols, alcohols, amides and acids[J]. *Tetrahedron*, 1979, **35**: 2169-2173.
- [13] Vogtle F, Plevoets M, Nieger M, Azzellini G C, Credi A, De Cola L, De Marchis V, Venturi M, Balzani V. Dendrimers with a photoactive and redox-active [Ru(bpy)₃]²⁺-type core: photophysical properties, electrochemical behavior, and excited-state electron-transfer reactions[J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 1999, **121**: 6290-6298.
- [14] Jiang D L, Aida T. Morphology-dependent photochemical events in aryl ether dendrimer porphyrins: cooperation of dendron subunits for singlet energy transduction[J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 1998, **120**: 10895-10901.
- [15] Devados C, Bharathi P, Moore J S. Energy transfer in dendritic macromolecules: molecular size effects and the role of an energy gradient[J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 1996, **118**: 9635-9644.
- [16] Stewart G M, Fox M A. Chromophore-labeled dendrons as light harvesting antennae[J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 1996, **118**: 4354-4360.

Synthesis and Studies on the Photophysical Properties of Dendritic bis-(8-Hydroxyquinoline) Derivatives

LIU Bai-ning¹, YOU Chang-jiang¹, HAN Yong-bin¹, CHEN Ji-ping¹,
ZHANG Lu¹, YANG Guo-qiang², LI Yi¹

(1. Technical Institute of Physics and Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100101, P. R. China;

2. Laboratory of Photochemistry, Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080, P. R. China)

Abstract: A series of poly(aryl ether) dendrimers with bis-(8-hydroxyquinoline) attached to the core, generation 1-3, were synthesized. The steady state photophysical properties of these compounds in various solvents were studied. The results indicated that the fluorescent quantum yield increased with the generation increases. The dendritic structure showed isolating effect on the core. The intramolecular energy transfer from the dendritic structure to the core was observed.

Key words: poly(aryl ether) dendrimers; bis-(8-hydroxyquinoline); energy transfer