

8-羟基喹啉的高分子化及其应用展望

郑泽旗 曾繁涤 熊海娟

(华中理工大学化学系, 武汉, 430074)

提要 综述了8-羟基喹啉的各种高分子化方法,介绍了其在分析、环境、材料等领域中的应用情况,并展望了其在有机电致发光领域和导电聚合物等领域中的应用前景,提出了一些与之相关的值得深入研究的问题。

关键词 8-羟基喹啉, 高分子, 电致发光, 导电聚合物, 应用

简介

在所有7种羟基喹啉中,8-羟基喹啉是唯一可与金属离子生成螯合物的物质,长期以来,它在医药工业、农业等方面获得了广泛的应用^[1]。在分析化学领域,8-羟基喹啉作为一种性能优异的螯合剂、萃取剂和金属离子指示剂可用于溶剂萃取、吸光度分析、荧光分析等。8-羟基喹啉已经成为分析化学文献上出现频率最高的一种物质^[2],仅50年代,有关8-羟基喹啉的研究报道就已达上千篇^[3,4]。1987年,美国柯达公司的Tang^[5]等人报道了基于有机空穴传导层/8-羟基喹啉铝(Alq_3)发光层层结构的有机薄膜电致发光(EL)器件,基本上解决了长期困扰人们的有机EL器件驱动电压高、发光效率低和亮度差的问题。Tang的研究工作,不仅重新引起了人们对有机薄膜电致发光的研究兴趣,而且8-羟基喹啉铝在有机EL器件中表现出来的优良性能使得8-羟基喹啉再次成为人们研究的热点之一。

对8-羟基喹啉进行高分子化的设想,可追溯到本世纪40年代。1948年,Meinhardt^[6]建议将螯合剂吸附于惰性载体上用于柱分离;1952年,Gregor等^[7]首次将螯合剂键合于交联树脂载体上;1954年,Von Lillin^[8]报道了对重金属离子具有特殊选择性的聚合物8-羟基喹啉-甲醛-间苯二酚缩聚物。由此引发了对8-羟基喹啉进行高分子化的研究热潮。

1 8-羟基喹啉的高分子化方法

8-羟基喹啉高分子化的方法,一般说来有以下4种(见表1)。

1.1 通过合成含有8-羟基喹啉的烯类单体进而聚合实现高分子化

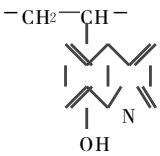
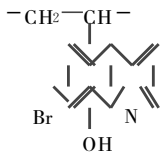
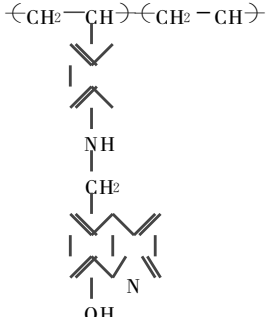
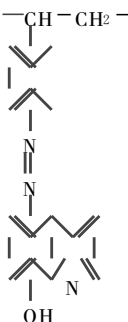
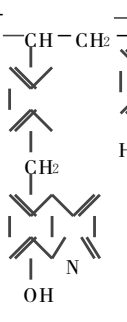
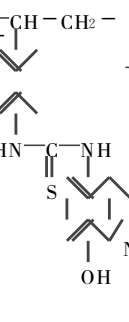
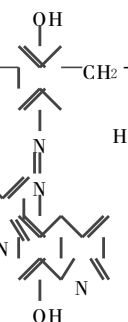
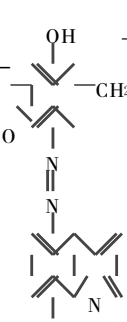
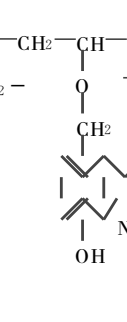
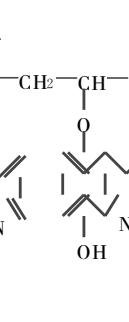
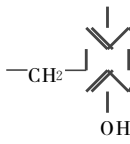
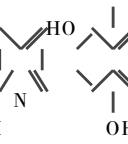
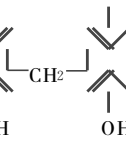
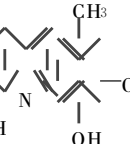
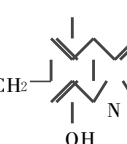
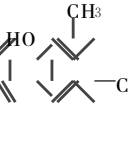
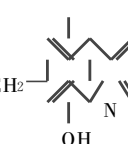
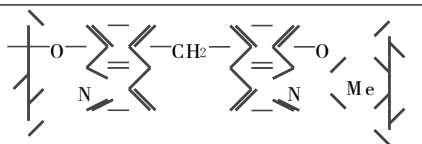
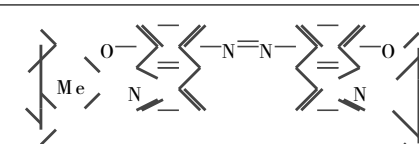
Manecke^[9]等合成了5-乙烯基-8-羟基喹啉,并探讨了其共聚物对 Cu^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Zn^{2+} 的捕集性能。溴化改性后,这种树脂在酸性介质中吸附 Cu^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Zn^{2+} 的吸附容量高达(2.39~2.99) mmol/g^[10]。

Aristor^[11]合成了一种新型的含8-羟基喹啉的烯类单体,发现其与甲基丙烯酸甲酯生成的共



郑泽旗 硕士研究生,1973年5月生于武汉。1991年考入华中理工大学化学系应用化学专业,1995年获理学士学位。同年9月,以优异成绩免试入华中理工大学化学系高分子化学与物理专业攻读硕士学位至今,师从曾繁涤教授。从事8-羟基喹啉类有机小分子电致发光材料的改性及其光电性能的研究工作。

表 1 8-羟基喹啉的高分子化方法

高分子 化方法	分 子 结 构		参考文献					
1				[10] [11] [12]				
	I - 1	I - 2	I - 3					
2								[16~18] [20] [21] [29~33]
	II - 1	II - 2	II - 3	II - 4	II - 5	II - 6	II - 7	
3								[8] [23~26]
	III - 1	III - 2	III - 3	III - 4				
4								[27]
	IV - 1	IV - 2	IV - 3	IV - 4	IV - 5	IV - 6	IV - 7	

聚合物与金属离子螯合后耐热性显著上升。

Hamaya^[12]等用类似方法制得了含 8-羟基喹啉基团的水溶性聚合物,研究了该聚合物的荧光性能,认为其与 Cd^{2+} 所生成的络合物具有最高的荧光发射强度。

1.2 通过付-克反应、偶联反应等化学反应将 8-羟基喹啉化学键合于树脂本体而实现高分子化

Parrish^[13]将轻度(2%) 交联的聚苯乙烯经硝化-还原胺化-重氮化后与 8-羟基喹啉偶合,得到一种新型螯合树脂,并研究了其与 8 种金属离子的螯合反应性能。随后, Davies^[14]等用同一方法实现了 8-羟基喹啉的高分子化,他们所制得的螯合树脂对 Cu^{2+} 的吸附容量可达 1.4 mgeq/g。

Gibson^[15]等制得了 8-羟基喹啉的氯甲基化产物和 5-位卤化产物,将其与聚乙烯醇钠或纤维素钠进行 Williamson 反应实现了 8-羟基喹啉的高分子化。

Slovak^[16]及其同事合成了一种名为 Spheron-oxine¹⁰⁰⁰ 的树脂。文献没有给出合成细节,仅知道在该树脂中, 8-羟基喹啉通过偶氮基团与聚合物的韧性脂族侧链相连,该树脂适用于金属离子色层分离及痕量分析^[17,18]。

Landing^[19]等人设计了一条简单的合成路线,将 8-羟基喹啉通过苯-偶氮键键联于一种高度疏松、具有高机械及化学稳定性的亲水性树脂 Fractogel TSK 上,获得交换效率较高的离子交换树脂。该树脂已被用于富含有机质的新鲜水样中 Al、Mn、Fe、Co、Cu、Zn、Cd 等离子的分析分离。

Vernon^[20]等提出可将硝基酚或亚硝基酚与甲醛缩聚,还原胺化并经重氮化后与 8-羟基喹啉偶联以实现高分子化。

1989 年, Jonas^[21]等将 8-羟基喹啉化学键合于凝胶型(苯乙烯-二乙烯基苯) 共聚物表层上,他们制得的螯合树脂很适合于离子的柱分离并可实现某些快速分离。

1.3 利用 8-羟基喹啉的 5-、7-位活泼性, 将 8-羟基喹啉与甲醛缩聚或与甲醛、间苯二酚或甲酚共聚实现高分子化

这方面的研究报道数量众多,总的看来,基本上都是研究 8-羟基喹啉-甲醛缩聚物或 8-羟基喹啉-间苯二酚-甲醛共缩聚物。其中代表性的工作是由 Von Lillin^[8]、Parrish^[22,23]、Robert^[24]、Degeiso^[25]、Vernon^[20,26]等完成的。以碱催化 8-羟基喹啉-甲醛的缩合聚合为例,此类高分子化的一般方法为:

0.1 mol 8-羟基喹啉、0.12 mol 甲醛(37%水溶液)于 150 ml 水中混合,在 60 g NaOH 存在下加热反应 17 h 后,调节 pH 值为 6,抽滤得粗产物。粗产物于索氏提取器中以乙醇抽提 24 h,干燥,产物可完全溶解于 10%盐酸中。

8-羟基喹啉-间苯二酚-甲醛共缩聚物的制备方法同上,但仅当摩尔配比为间苯二酚:甲醛 = 0.05 : 1 时所得到的共聚物可完全溶解于 10%盐酸中。

此种方法获得的高分子在溶液中稳定性差、离子交换速率低^[21]、分子量不高^[24]。其中,由 8-羟基喹啉-间苯二酚-甲醛按一定比例缩聚成的聚合物因其能定量地吸附和解吸多种金属离子并能定量地分离多组难以分离的金属离子而倍受人们的关注^[26]。

1.4 合成双-(8-羟基喹啉)类单体,使之与金属离子反应生成配位高分子而实现高分子化

此种高分子化的方法,目前仅有中国科学院石油研究所的曾献谋^[27]等人有过报道。他们制得的配位高分子在室温下电阻率可达 $10^8 \Omega \cdot \text{cm}$, 已经具有半导体的性质。遗憾的是,他们的工作长期没有引起人们的注意。这种特殊的 8-羟基喹啉高分子化方法以及由此合成的特殊配位聚合物, 本文将在后面予以详细介绍。

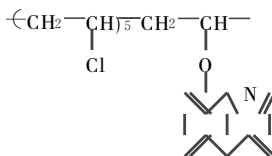
2 高分子化 8-羟基喹啉在新兴研究领域的应用及其展望

8-羟基喹啉高分子化后可以获得高分子螯合剂,它可以在金属离子溶液中以极高的选择性捕集、分离特定的金属离子,在无机、冶金、分析、药物等领域中应用前景广泛。特别是,它对于解决近年来由于含重金属离子废液及冶金工业废液引起的环境问题极具现实意义。

长期以来,8-羟基喹啉出色的螯合性能、尤其是其对过渡金属离子和重金属离子所具有的特殊优越的螯合性能,促使人们付出巨大的努力去研究它的高分子化方法以更好地利用其螯合性能。从目前已有的报道来看,迄今为止,对 8-羟基喹啉进行高分子化的目的,绝大多数都在于获得具有螯合功能的聚合物配体,进而获得高选择性、高稳定性(包括机械稳定性、热稳定性和化学稳定性)、高离子交换效率的材料以用于离子交换和离子分离^[28~30,33]。高分子化 8-羟基喹啉在这方面的应用,已有大量的文献报道,在此不再赘述。时代的发展和新兴研究领域的兴起,为 8-羟基喹啉高分子化材料提供了广阔的应用前景。在此,本文仅就 8-羟基喹啉高分子化产物在一些新兴研究领域中的应用前景作一展望。

2.1 8-羟基喹啉高分子化在材料领域中的应用^[29~33]

普通的聚氯乙烯(PVC)塑料热稳定性能差,限制了其应用范围,而且,因为目前大部分电线、电缆的外覆层均采用聚氯乙烯材料,当其处于高温环境中(如发生火灾)时,PVC 覆层会放出大量的酸性 HCl 气体,给人员以及机器设备带来甚至是致命的危害。通过氯置换反应,将 8-羟基喹啉引入 PVC 分子链中后,得到如下结构的材料



实验表明,用 8-羟基喹啉对聚氯乙烯改性后,不但可以显著提高其热稳定性能,而且可以大大降低 PVC 在高温条件下的酸性气体释放量。

2.2 8-羟基喹啉的高分子化在有机电致发光领域的应用展望

自 Tang^[5]发表了其基于有机空穴传导层/8-羟基喹啉铝发光层复层结构的有机 EL 器件以后,人们因为看到了 8-羟基喹啉-金属螯合物(如 8-羟基喹啉铝、8-羟基喹啉锌)在有机电致发光领域中所具有的广阔应用前景而投入了大量的精力对其进行研究。目前,8-羟基喹啉-金属螯合物在有机电致发光器件中的应用仅限于两种方式,一种方式是其作为有机小分子发光材料直接应用,Tang^[5]和 Adachi^[34]的工作堪称代表;另一种方式是将其分子分散到一种惰性钝态聚合物基质中形成分子掺杂聚合物(MDPS)作为发光物质,8-羟基喹啉铝掺杂聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)^[35]可看作此类材料的典型代表。遗憾的是,这两种应用方式均存在着明显的不足之处,前一种应用方式中,小分子发光材料成膜加工困难,器件制备工艺复杂,成膜加工过程中小分子的结晶也会大大地影响到器件的工作寿命;后一种应用方式虽然解决了这些问题,可是却又带来了一个新的问题,即因为小分子材料与聚合物基质间的相容性问题难以解决,使得材料在使用较短的时间后即发生相分离而缩短了器件的工作寿命。采用聚合物电致发光材料如 PPV 可以避免上述问题,但现有的聚合物电致发光材料仍然存在着合成、加工困难,材料选择范围极其有限等问题。

8-羟基喹啉的高分子化可望解决上述问题。不难想到通过选择适当的高分子化方法将合适的高分子同 8-羟基喹啉化学键合后,不但可以解决小分子材料所存在的成膜困难、容易结晶等问题,

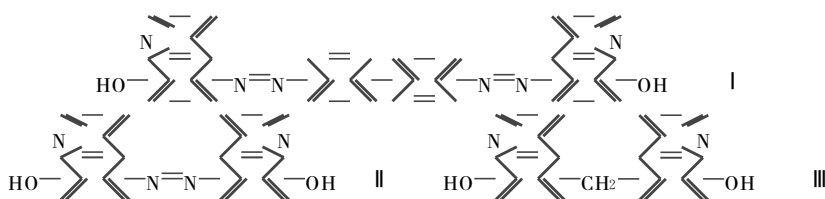
而且掺杂材料中令人头疼的相容性问题亦将不复存在。另外,目前性能较好的有机电致发光器件一般均采用电子传导层/发光层/空穴传导层的三层膜结构,这无疑会使得器件的制备工艺变得复杂。选择适当的高分子化方法将具有载流子传输功能的高分子同 8-羟基喹啉分子相结合,就有可能在保持一定 EL 性能的前提下进一步简化器件的制备工艺,并有可能使材料获得新的特殊性能。有关这方面的研究工作,目前近乎空白。

2.3 8-羟基喹啉的高分子化在导电聚合物研究中的应用

物质按其电学性能可分为绝缘体、半导体、导体和超导体 4 类,通常的聚合物材料属于绝缘体范畴,长期以来被用作优良的电绝缘材料。1978 年,日本筑波大学的化学家白川英树(H·Shirakawa)教授与美国宾夕法尼亚大学的化学家 A·G·Macdiarmid 和物理学家 A·J·Heeger 合作,发现用 I_2 或 AsF_5 掺杂的聚乙炔的室温电导率提高了 12 个数量级。掺杂后由绝缘体(电导率约 $10^{-9} S/cm$)变为金属导体(电导率约 $10^3 S/cm$)^[36,37]。从此,聚合物被认为是绝缘体的传统观念被打破了,导电聚合物这一多学科交叉的崭新研究领域由此产生。1995 年,美国 UNIAx 公司的裴启兵^[38]等开发出由两个电极和夹在其间的一层共轭聚合物发光材料与聚合物固体电解质的复合膜构成的共轭聚合物发光电池(LEC),与聚合物发光二极管相比,具有稳定性好、工作电压低等突出优点,为导电聚合物开辟了更为广阔的应用前景。

通过研究聚乙炔类导电聚合物的导电机理,人们发现导电聚合物的必要条件是具有 π 电子共轭体系,聚合物的电导率的大小主要取决于 π 电子轨道的共轭程度,对于完全不共轭体系的高分子,不大可能通过掺杂来提高其导电率(尽管已有非共轭聚合物掺杂导电的报道^[39~42],但关于其导电本质目前尚无统一看法,估计其导电率可能完全来自于掺杂剂 I_2 的作用)。从某种意义上可以认为,导电聚乙炔薄膜的合成,揭开了共轭性高分子研究的序幕。据不完全统计,目前合成的导电聚合物已达 30 多种,其导电率在($10^6 \sim 10^{-7}$) S/cm 之间,处于金属-半导体的导电范围。

早在 1961 年,中国科学院石油研究所的曾献谋等人^[27]制备了如下 3 种双-(8-羟基喹啉)单体:



并以之与 14 种金属作用,合成了主链含金属原子的 25 种配位高分子,并研究了其耐热和导电性能以及这些性能与单体的结构和金属的组成之间的关系(如图 1、图 2、表 2 所示)。

实验结果表明,单体 II 与 Cu (II) 形成的配位高分子已经具有半导体性能,这种大 π 键共轭聚合物经适当掺杂、改性后,很有可能会成为一种新型导电聚合物材料:

(1) 利用这种方法,可以很简便地将金属原子引入到聚合物主链中去,可望得到具有特殊电磁性能的聚合物材料;

(2) 在配位聚合物母体中引入取代基,可以揭示配位聚合物母体难以获得的现象和规律,改善其机械加工性能(曾献谋等合成的配位聚合物绝大多数是不溶不熔的粉末),赋予材料以各种特殊的性能;

(3) 研究选择适当的掺杂剂和掺杂方法,可望在现有基础上以较大幅度提高、改善配位聚合物的导电率,使之从目前的半导体水平上升到金属导体水平。

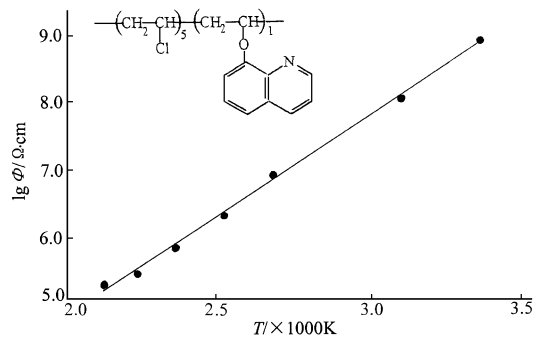


图 1 单体Ⅱ-Cu 配位高分子的电阻率与温度的关系

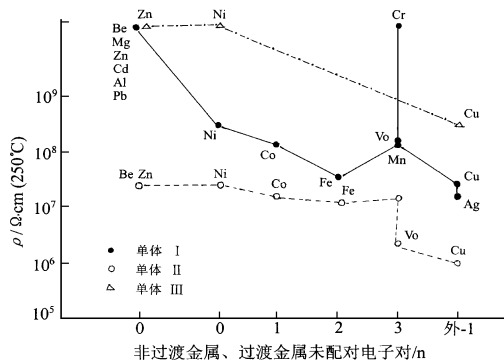


图 2 配位高分子的导电性能与单体结构和金属组成的关系

表 2 配位高分子的导电性能

单体	金属	250℃ 的电阻率/ $10^6 \Omega \cdot \text{cm}$	单体	金属	250℃ 的电阻率/ $10^6 \Omega \cdot \text{cm}$
I	Cu(Ⅱ)	40	I	Ni(Ⅱ)	450
I	Ag(Ⅱ)	24	Ⅱ	Cu(Ⅱ)	1.0
I	Be(Ⅱ)	>1000	Ⅱ	Be(Ⅱ)	40
I	Mg(Ⅱ)	>1000	Ⅱ	Zn(Ⅱ)	40
I	Zn(Ⅱ)	>1000	Ⅱ	VO(Ⅱ)	3.6**
I	Cd(Ⅱ)	>1000	Ⅱ	Mn(Ⅱ)	15
I	Al(Ⅲ)	>1000	Ⅱ	Fe(Ⅱ)	11*
I	Pb(Ⅱ)	>1000	Ⅱ	Co(Ⅱ)	24
I	VO(Ⅱ)	120	Ⅱ	Ni(Ⅱ)	40
I	Cr(Ⅱ)	>1000	Ⅲ	Cu(Ⅱ)	400
I	Mn(Ⅱ)	110	Ⅲ	Zn(Ⅱ)	>1000
I	Fe(Ⅱ)	60*	Ⅲ	Ni(Ⅱ)	>1000
I	Co(Ⅱ)	150			

* 225℃ 下测定; ** 200℃ 下测定。

3 参考文献

1 Oettingen, Van W F. Therapeutic Agents of the Quinoline Group, New York: Chemical Catalog Company, 1933, 33

2 Phillips J P. Chem Revs, 1956, 56: 271

3 Flagg J F. Organic Reagents, New York: Interscience Publishers, Inc 1948, 157

4 Welcher F J. Organic Analytical Reagents, New York: D. Von Nostrand co Inc 1947, Vol I, 263

5 Tang C W, Vanslyke S A. Appl Phys Lett, 1987, 51: 913

6 Meinhardt J E. Science, 1948, 110: 387

7 Gregor H P, Taifer M, Citarel L, Becker E I. Ind Eng Chem, 1952, 44: 2834

8 Von Lillin H. Angew Chem, 1954, 66: 649

9 Manecke G, Aurich H P. Makromol Chem, 1970, 133: 83

10 Manecke G, Aurich H P. Makromol Chem, 1971, 148: 19

11 Aristor L I. Izv. Akad. Nauk Mold SSR, 1967, 59: 9; CA, 29401n 1969

12 Hamaya T, Hiratani K, Ohashi K. Chem Lett, 1994, 615

13 Parrish J R·Chem Ind,1956;137

14 Davies R V,Kennedy J,Lane E S,Williams J L·J Appl Chem,1959,368

15 Gibson G K J,Packham D I·J Appl Chem,1966,16;50

16 Slovak Z,Slovakova S,Smerz M·Anal Chim Acta,1973,5;127

17 Slovak Z,Slovakova S,Fresenius Z·Anal Chem,1976,278;115

18 Slovak Z,Slovakova S,Fresenius Z·Anal,Chem,1978,292;213

19 Landing W M,Haraidsson C,Paxeus N·Anal Chem,1986,58;3031

20 Vernon F,Eceles H·Anal Chim Acta,1973,63;403

21 Jonas P M M,Eve D J,Parrish J R·Talanta,1989,36(10) ;1021

22 Parrish J R·Chem & Ind,1955,386

23 Parrish J R,Stevenson R·Anal Chim Acta,1974,70;189

24 Robert H,Herrocks,Eugene C,Winslow·J Polym Sci,1963,1;3655

25 Degeiso R C,Donaruma L G,Tomic E A·J Appl Polym·Sci,1965,9;411

26 Vernon F,Nyo K M·Anal Chim Acta,1977,93;203

27 曾献谋,余淑文,徐仁贤·中国科学院高分子学术会议会刊—高分子物理化学及物理研究报告会(1961),北京:科学出版社,1963

28 Willie S N,Sturgeon R E,Bermann S S,Williams·Anal Chim Acta,1983,49;59

29 Suzuki T·Pure Appl·Chem,1977,49;549

30 Biswas M·Maitra S Polym Prepr, 1986,27(2) ;6

31 Maitra S,Biswas M·J Appl Polym Sci,1989,37;1855

32 Palma G,Carewza M·J Appl Polym Sci,1970,14;1737

33 Biswas M,Maitra S·J Appl Polym Sci,1989,38;1243

34 Adachi C,Tokito S,Tsutsui T,Saito S·Jpn J Appl Phys,1998,27·L269

35 Kido J,Hongawa K,Kohda M,Nagal K,Okayama k·Jpn J Appl Phys,1992,31(7B) ;L960

36 Shirakawa H,Louis E J,MacDiarmid A G,Chiang C K,Heeger A J·J Chem Soc Chem Commun,1977,578

37 Chiang C K,Fincher C R,Park J W,et al·Phys Rev Lett,1977,39;1098

38 Pei Q B,Yu G,Zhang C,Yang Y,Heeger A J·Science,1995,269;1086

39 Thakur M·Macromolecules,1988,21;661

40 Thakur M,Elman B S·J Chem Phys,1989,90;2042

41 Shang Q Y,Pramanick S,Hudson B·Macromolecules,1990,23;1886

42 Suh D H,Wnek G E·Polym,Prepr,1990,31;410

Polymers from 8-Hydroxyquinoline and the Prosipect of Its Applications

Zheng Zeqi, Zeng Fandi, Xiong Haijuan

(*Department of Chemistry,Huazhong University of Science and Technology,Wuhan 430074*)

Summary Several methods of the preparation of polymers from 8-hydroxyquinoline were described and the foresight of its applications in the fields of organic electroluminescence and conductive polymers were introduced in this paper·Some important problems related to it were proposed·

Key words 8-Hydroxyquinoline, Polymers, Electroluminescence, Conductive Polymers, Application