

安息香缩苯胺-邻菲咯啉-铕三元配合物的合成及其光致发光

肖尊宏

贵州师范大学理学院, 贵州 贵阳 550001

摘要 合成了新的配体安息香缩苯胺和新的铕配合物 $\text{Eu}(\text{BZA})_3\text{phen}$, 并用元素分析(EA), IR, ^1H NMR 和 UV 对配合物进行了表征; 配合物 $\text{Eu}(\text{BZA})_3\text{phen}$ 在波长 310 nm 激发下, 发出以铕的特征发射谱线 612 nm 左右为主的强荧光, 对应跃迁为 $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$; 安息香缩苯胺对铕离子具有敏化作用, 是铕配合物的良好配体。

主题词 安息香缩苯胺; 铕配合物; 合成; 光致发光

中图分类号: O614.3; TB34

文献标识码: A

文章编号: 1000-0593(2006)07-1203-03

引言

近年来, 人们对稀土配合物的电致发光研究表现出浓厚的兴趣^[1-5], 其原因是稀土配合物发光色纯度高(半峰宽仅为 10 nm 左右), 荧光寿命长以及红、绿、蓝三基色俱全的特点, 是获得高质量平板显示的首选材料^[6]。稀土离子本身发光效率低, 然而与具有高吸光系数的有机配体构成稀土有机配合物后, 有机配体能将吸收的光能量传递给稀土离子而使其发射的特征荧光。因此选择配体, 对稀土有机物的发光至关重要。寻找高吸光系数的新有机配体仍是人们努力的方向。

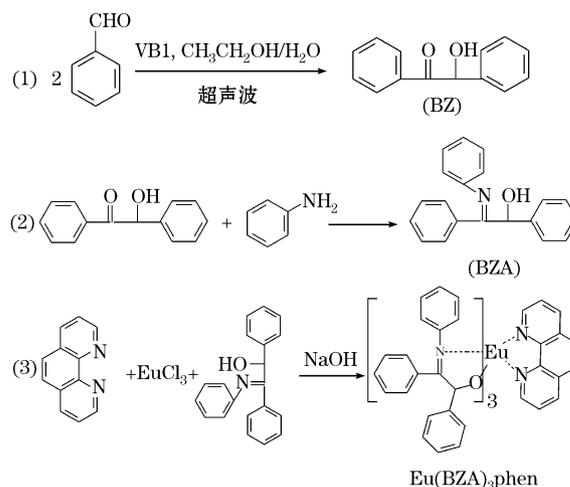
在有机电致发光材料中, 红色发光材料是最缺乏的^[7], 主要原因是因为对应于红色发光的跃迁都是能级间距很小的跃迁, 很难与载流子传输层的能量匹配, 因而不能有效地使电子和空穴在发光区复合。目前在有机红绿蓝三基色显示材料中, 有机红光材料被认为是最薄弱的一环。因此研究出新的、稳定性好、发光色度纯以及发光效率高的有机红光材料仍然是当前有机电致发光研究的热点^[8-12]。安息香 Schiff 碱与过度金属离子形成配合物已有报道^[13], 但与稀土离子配位形成发光材料却未见报道。本文合成了新的配体安息香缩苯胺及安息香缩苯胺-邻菲咯啉-铕三元配合物(BZA), 分子的合成线路见 Scheme 1。

1 实验

1.1 试剂和仪器

Eu_2O_3 (纯度大于 99.99%), 长沙稀土研究所提供; 苯甲

醛(重蒸), 苯胺(重蒸), 分析纯, 中国医药集团上海试剂供应站; 邻菲咯啉(phen)为分析纯, 其余试剂为分析纯或化学纯。



Scheme 1 Molecular formula

元素分析采用 Perkin-Elmer 2400 元素分析仪; 热重分析(TG)采用 Shimadzu DT-40 型热分析仪测定; 熔点由 Olympus BH-2 型偏光显微镜观察; 紫外光谱采用 Shimadzu UV-265 型紫外-可见分光光度计测定; 荧光光谱采用日本 Shimadzu RF-5301PC 型荧光分光光度计测定; ^1H NMR 采用 Varian Gemini 300 超导核磁共振仪获得(TMS 为内标); 稀土含量采用灰分法测定; KQ-160TDB 型超声波清洗器。

1.2 安息香的合成^[14]

在 250 mL 三口烧瓶中加入 100 mL 的 95%乙醇、1 g 维

收稿日期: 2005-12-28, 修订日期: 2006-03-16

基金项目: 贵州省长基金(200407)和贵州师范大学博士基金(2004)资助

作者简介: 肖尊宏, 1965 年生, 贵州师范大学理学院教授, 博士

生素 B₆ 摇匀溶解, 加新蒸苯甲醛 15 mL, 充分摇匀, 回流。从回流管上口加入 1 mol·L⁻¹ NaOH 溶液, 调 pH 值。然后放置在超声波清洗器中, 在一定温度和功率下反应一段时间。反应完毕, 置于冰水中冷却、结晶、抽滤, 用乙醇(95%)进行重结晶, 产率 70%, 熔点 134~135 °C。

1.3 安息香缩苯胺的合成(BZA)^[14]

将 8.30 g(0.04 mol) 安息香置于 100 mL 三颈烧瓶中, 加 50 mL 95%乙醇溶解, 加热搅拌下缓慢滴加 3.72 g(0.04 mol) 苯胺乙醇溶液 12 mL, 回流反应 6 h 后减压蒸馏至溶液体积的 1/5, 加入 40 mL 石油醚, 冷却结晶, 过滤, 蒸馏水洗涤得白色针状结晶, 粗产率 88%, 用二甲苯重结晶两次得纯产物。IR 测定(KBr 压片): 3 442 cm⁻¹(OH), 1 593 及 1 580 cm⁻¹(phenyl)。元素分析[实测值(理论值), %]: C 83.58 (83.60), H 6.02(5.96), N 82(4.78); ¹H NMR (CDCl₃): 5.833(d, OH, 1H), 7.620(d, H—C—OH, 1H), 6.470~6.620(m, phenyl, 5H), 7.090~7.190(m, phenyl, 5H), 7.470~7.870(m, phenyl, 5H)。

1.4 配合物 Eu(BZA)₃phen 的合成

0.352 0 g Eu₂O₃(1 mmol)溶于 5 mL 浓盐酸中, 加热除去多余的盐酸, 配成 3 mL EuCl₃ 水溶液。3.096 g(6 mmol) BZA 溶于 20 mL 乙醇, 水浴恒温至 60 °C, 搅拌溶解, 加入已配好的 EuCl₃ 水溶液, 用 10% NaOH 溶液调 pH 至 7~8, 搅拌, 水浴恒温 60 °C 反应 1.5 h。然后加入 0.360 0 g (2 mmol)phen 溶于 5 mL 乙醇的溶液, 继续反应 1 h, 去除大部分水及乙醇, 用甲苯重结晶, 80 °C 真空干燥, 得黄色固体粉末, 产率 78%, 熔点: 192~194 °C。

2 结果与讨论

2.1 配合物 Eu(BZA)₃phen 的元素分析

实测值(理论值), %: Eu 12.56 (12.76), C 72.45 (72.60), H 4.85(4.74), N 5.92(5.88)。从元素分析结果看, 实测值与理论值接近, 可以判定为目标配合物。

2.2 红外光谱分析

从图 1 看出, BZA 在 1 650 cm⁻¹处有吸收峰表明有西佛碱(C=N)生成。BZA 在 3 200~3 550 和 1 214 cm⁻¹处的 ν_{O-H} 振动吸收峰在配合物中消失, 而 ν_{C=N} 则由 1 571 位移到 1 578 cm⁻¹, 表明 BZA 通过氮原子和羟基上的氧原子与铕离子配位。1 519 cm⁻¹左右的吸收峰为 phen 配位后的 ν_{C=N} 特征峰(比自由配体降低了 70 cm⁻¹左右), 另外出现 428, 720 cm⁻¹左右的吸收峰表明 Eu—O 键的形成。这些特征均表明已形成预期的铕配合物。

2.3 配合物 Eu(BZA)₃phen 的氢谱分析

从其氢谱的化学位移 δ 来看, 3.00~3.02 的谱峰是一 OCH 氢的化学位移, 6.00~7.51 为苯环上的氢的化学位移, 7.54~7.95 是邻菲咯啉环上的氢的化学位移。可以发现 BZA 中的苯环氢、邻菲咯啉环上的氢与未配位氢相比, 均向高场移动。而配位后与电负性较小的 Eu 相连, 造成电子云向苯环方向偏移, 又由于形成螯合环的共轭效应, 使苯环或吡啶环的电子云密度平均化, 从而导致各环上氢周围的电子

云密度升高, 所以化学位移向高场移动。

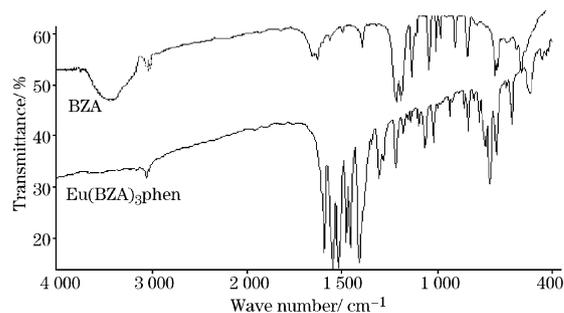


Fig. 1 FTIR spectra of BZA and Eu(BZA)₃phen

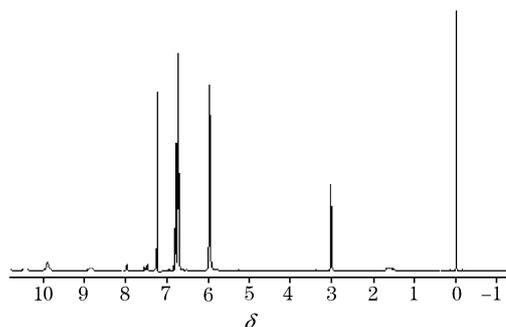


Fig. 2 ¹H NMR of Eu(BZA)₃phen

2.4 紫外光谱分析

用氯仿作溶剂, 测定了 BZA 和三元配合物 Eu(BZA)₃phen 的紫外吸收光谱, 如图 3 所示。从图中可以看出, BZA 在 250 nm 处出现一个强吸收峰, 此峰为 BZA 环上 C 双键产生的 π-π* 跃迁, 当 BZA 与铕形成配合物后, 由于其共轭性增加, 使得 π-π* 跃迁的最大吸收峰发生红移, 所以在 Eu(BZA)₃phen 中该吸收峰红移至 264 nm 处。同时, BZA 在 302 nm 处出现的弱吸收峰为 BZA 的 C=N 双键的 n-π* 跃迁所致, 与铕配位以后, 由于体系的共轭性增大, 致使 n-π* 跃迁红移到 324 nm 处。

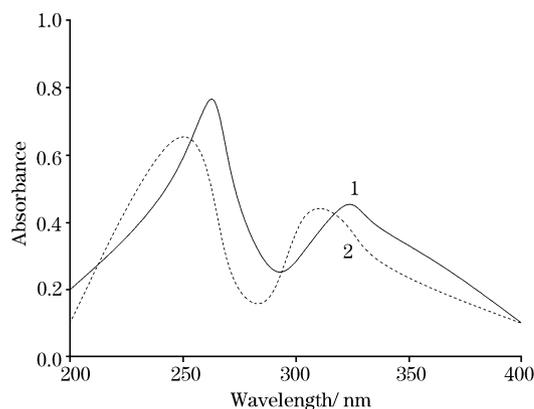


Fig. 3 UV spectra of Eu(BZA)₃phen and BZA

1: Eu-complex; 2: BZA

2.5 光致发光

配合物在激发波长为 310 nm 发出铕的特征发射谱线 612 nm 左右为主的强荧光, 对应跃迁为 ⁵D₀→⁷F₂, 稀土配合

物的发光机制是配体微扰中心离子发光, 稀土离子本身发光弱, 有机配体对配合物发光影响很大。光子直接作用到铕的

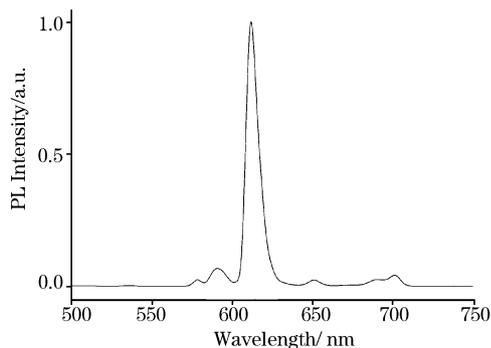


Fig. 4 PL spectrum of $\text{Eu}(\text{BZA})_3\text{phen}$

配体上, 再由配体把能量传递给铕离子, 从而激发铕离子发光。可以认为几乎所有的铕离子都能被激发, 只是因为处于非对称中心的铕离子占大多数, 所以发光以 612 nm 为主。

3 结 论

(1) 合成了新的配体安息香缩苯胺。

(2) 合成了新的铕配合物 $\text{Eu}(\text{BZA})_3\text{phen}$, 用元素分析、IR、 ^1H NMR、UV 和光致发光对配合物进行了表征。

(3) 配合物 $\text{Eu}(\text{BZA})_3\text{phen}$ 在波长 310 nm 激发下, 发出以铕的特征发射谱线 612 nm 左右为主的强荧光, 对应跃迁为 $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ 。

(4) 安息香缩苯胺对铕离子具有敏化作用, 是铕配合物的良好配体。

参 考 文 献

- [1] Liang C J, Hong Z R, Liu X Y, et al. *Thin Solid Films*, 2000, 359: 14.
- [2] Jiang Xuezhong, Alex K Y Jen, Greg D Phelan, et al. *Thin Solid Films*, 2002, 416: 212.
- [3] Zheng Youxuan, Liang Yujun, Zhang Honjie, et al. *Mater. Lett.*, 2002, 53: 52.
- [4] Gao Deqing, Bian Zuqiang, Wang Kezhi, et al. *J. of Alloys and Compounds*, 2003, 358: 188.
- [5] PEI Yian, WANG Xiao-lin, YU Wang-lin, et al. *Macromolecules*, 2002, 35: 7277.
- [6] XIAO Zun-hong, TAN Song-ting, ZHOU Hong-bo, et al(肖尊宏, 谭松庭, 周洪波, 等). *J. of the Chinese Rare Earth Society(中国稀土学报)*, 2002, 20(6): 667.
- [7] HUANG Ling, HUANG Chun-hui(黄玲, 黄春辉). *Acta Chimica Sinica(化学学报)*, 2000, 58(12): 1493.
- [8] XIAO Zun-hong, TAN Song-ting, ZOU Ying-ping, et al(肖尊宏, 谭松庭, 邹应萍, 等). *Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析)*, 2004, 24(1): 18.
- [9] XIAO Zun-hong(肖尊宏). *Chinese Chemical Reagents(化学试剂)*, 2005, 27(5): 292.
- [10] WANG Lian-hui, WANG Wen, ZHANG Wen-gong, et al. *Chem. Mater.*, 2000, 12: 2212.
- [11] Yu Gui, Liu Yunqi, Wu Xia, et al. *Chem. Mater.*, 2000, 12: 2537.
- [12] Zhong Guolun, Kyungkon Kim, et al. *Synth. Met.*, 2002, 129: 193.
- [13] Ling Qidan, Yang Mujie, Wu Zhefu, et al. *Polymer*, 2001, 42: 4605.
- [14] ZHONG Chao-fan, DENG Jian-cheng, TONG Jue, et al(钟超凡, 邓建成, 童珏, 等). *J. of Chinese Inorganic Chemistry(无机化学学报)*, 1996, 12(3): 167.

Synthesis and Photoluminescence of N-Benzoin Aniline, 1,10-Phenanthroline, and Europium Ternary Complex

XIAO Zun-hong

College of Physics and Chemistry, Guizhou Normal University, Guiyang 550001, China

Abstract New N-benzoin aniline and $\text{Eu}(\text{BZA})_3\text{phen}$ were synthesized, and they were characterized by EA, IR, ^1H NMR and UV. The $\text{Eu}(\text{III})$ complex spectra were excited at the wavelength of 342 nm, which exhibited a red emissive color, and the Eu characteristic peaks appeared at 592 and 615 nm, respectively. The 615 nm transition showed the strongest emission. N-benzoin aniline sensitizes to Eu ions and it is a good ligand of Eu complex.

Keywords N-benzoin aniline; Eu complex; Synthesis; Photoluminescence

(Received Dec. 28, 2005; accepted Mar. 16, 2006)