

含新型第二配体的发光铕配合物的合成和性能研究*

李善吉^{1,2}, 卢江¹, 梁晖¹

(1. 中山大学化学与化学工程学院, 广东 广州 510275;

2. 嘉应学院化学系, 广东 梅州 514015)

摘要: 以二苯甲酰甲烷(DBM)为主配体、新配体2-(2-苯并咪唑基)-8-辛氧基喹啉为第二配体, 合成了一种新的Eu(III)配合物发光材料, 对所得配合物的热性能、光性能和电化学性能进行了研究, 结果表明, 该配合物具有较高的热稳定性, 熔点为235℃, 起始分解温度为252℃。配合物的HOMO轨道能级(E_{HOMO})、LUMO轨道能级(E_{LUMO})及能隙(E_g)分别为-6.12、3.06和3.06 eV。荧光光谱分析表明, 在固态条件下, 配体吸收的能量全部转移给Eu(III)离子, 配合物的荧光光谱在611 nm处显示一对称的单峰, 其半峰宽为4.7 nm。

关键词: 铕配合物; 红色发光; 热稳定性; 循环伏安法

中图分类号: O641.4 **文献标识码:** A **文章编号:** 0529-6579(2009)02-0054-05

Synthesis and Properties of a Luminescent Europium Complex Containing a New Second Ligand

LI Shanji^{1,2}, LU Jiang¹, LIANG Hui¹

(1. School of Chemistry and Chemical Engineering, Sun Yat-sen University, Guangzhou 510275, China;

2. Department of Chemistry, Jiaying University, Meizhou, Guangdong 514015, China)

Abstract: A luminescent Eu(III) complex, $\text{Eu(III)(DBM)}_3\text{BIOQ}$, was synthesized with dibenzoyl-methane (DBM) as the first ligand and a new ligand, e. g. 2-(benzimidazol-2-yl)-8-octyloxyquinoline (BIOQ), as the second ligand. The Eu(III) complex exhibits relatively high thermal stability with a melting point of 235°C and a decomposition temperature (onset) of 252°C. The energy levels of HOMO, LUMO and the energy gap (E_g) are -6.12, 3.06 and 3.06 eV respectively. The emission spectrum of the complex in solid state ($\lambda_{\text{ex}} = 350 \text{ nm}$) exhibits a single and symmetric emission band at 611 nm with a full width at half maximum of 4.7 nm.

Key words: europium compounds; luminescence; thermodynamic stability; cyclic voltammetry

铕配合物发光材料由于其发光颜色纯, 且内量子效率可达100%, 因而在有机电致发光器件(OLED)领域引起了极大关注^[1]。该类配合物中的配体充当“天线”, 用来吸收和转移能量给金属离子, 并且增加发光强度。 β -二酮由于具有较高的吸收系数和配体-金属离子能量转移效率, 因而常常被用作主配体。第二配体的作用是用来饱和铕离子的配位数并增加配合物的稳定性; 另外, 为了

增加铕配合物的载流子传输性能, 常在配合物结构中引入具有较强载流子传输能力的基团。已报道有多种具有载流子传输性的第二配体, 如2-(2-吡啶)苯并咪唑和1-乙基-2-(2-吡啶)苯并咪唑、含三苯胺官能团的邻菲罗啉、含有二唑官能团的2-(2-吡啶)苯并咪唑、含咪唑官能团的1, 10-邻菲罗啉衍生物、含咪唑官能团的1, 10

* 收稿日期: 2008-09-03

基金项目: 广东省自然科学基金资助项目(039184)

作者简介: 李善吉(1969年生), 男, 副教授; 通讯作者: 梁晖; E-mail: ceslhui@mail.sysu.edu.cn

-邻菲罗啉、2, 4, 6-三(2-吡啶)-1, 3, 5-三嗪、含二氟苯官能团的2, 2'-联吡啶、二氮苋衍生物等^[1-9]。第二配体的属性对相应配合物性能的影响明显。例如, 配体的共轭长度越长、共平面性越好越有利于获得较高的荧光效率^[10-11]。铕配合物的几何结构也对配合物的发光性能具有重要影响。众所周知, 降低铕配合物的结构对称性有利于提高其光物理性能。据报道, 配体对于控制配合物的对称性起着关键作用^[12]。因此, 可以设想, 通过设计合成一些新的具有上述结构特点的配体, 可望获得具有高性能的铕配合物发光材料。

我们之前已报道了一种新型配体2-(2-苯并咪唑)-8-辛氧基喹啉(BIOQ)^[13], 该配体的结构是8-辛氧基喹啉和2-(2'-吡啶)苯并咪唑的结合体。众所周知, 8-羟基喹啉结构是良好的电子传输基团, 而N-芳基化的咪唑结构也被证明具有良好的电子传输性能^[14]。因此该新配体可预期具有良好的电子传输性能。晶体衍射分析还表明, 该配体结构中的苯并咪唑环和喹啉环几乎是共平面的^[13], 而辛氧基的引入除了提高亲油性从而增加配合物在有机溶剂中的溶解度外, 还可增大配体的不对称性, 并因而增大相应配合物的不对称性。因此, 若将该配体引入铕配合物有望获得具有良好性能。本文以二甲酰甲烷(DBM)为主配体, BIOQ为第二配体, 合成了一种新的铕配合物:

Eu(III)(DBM)₃BIOQ。并且对所得配合物的热性能、电化学性能和光性能进行了初步研究。

1 实验

1.1 主要原料和分析测试

8-羟基喹啉($w \geq 98\%$)、二氧化锡(SeO_2 , $w \geq 99.5\%$)、邻苯二胺($w \geq 98\%$)、二苯甲酰甲烷($w \geq 98\%$)均购自Alfa Aesar Co. 或Acros Organics, 直接使用。氧化铕($w \geq 99.5\%$)购自国药集团化学试剂有限公司。2-(2-苯并咪唑)-8-辛氧基喹啉(BIOQ)按文献[13]合成。其它试剂均为市售试剂, 根据需要在购买前按标准方法进行纯化处理。

熔点点在显微熔点仪上测定; 元素分析实验在Vario EL CHN元素分析仪上进行; FAB质谱实验在VG ZAB-HS型质谱仪上进行; 紫外吸收光谱由UV-3150紫外可见分光光度计测定; 荧光光谱由RF-5301PC荧光分光光度计测定; DSC实验在Perkin-Elmer DSC-204差示扫描量热仪上进行, 氮气气氛, 扫描速率 $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$, 氮气流量 20.00

mL/min ; TGA实验在TGS-2热重分析仪上进行, 氮气氛围, 升温速率 $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$, 氮气流量 $45.00\text{ mL}/\text{min}$; 循环伏安测试在美国Princeton Applied Research 270型电化学综合测试仪上进行, 以玻碳电极为工作电极, Ag/AgNO_3 ($0.1\text{ mol}/\text{L}$ 的乙腈溶液)为参比电极(RE), 铂丝电极为辅助电极(AE)构成三电极系统, 扫描速度为 $100\text{ mV}/\text{s}$, 二氯甲烷作溶剂, 正丁基六氟磷酸胺($0.1\text{ mol}/\text{L}$)为支持电解质。

1.2 铕配合物(Eu(III)(DBM)₃BIOQ)的合成
合成路线如图1所示。

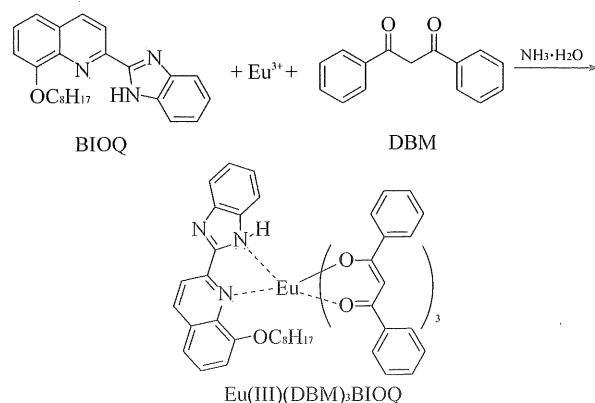


图1 铕配合物(Eu(III)(DBM)₃BIOQ)的合成路线

Fig. 1 Synthesis route of Eu(III)(DBM)₃BIOQ

首先, 准确称取 0.36 g (1 mmol) Eu_2O_3 , 用浓盐酸溶解, 将溶液蒸干, 用无水乙醇转移到 20 mL 的容量瓶中, 稀释至刻度, 配成 $0.1\text{ mol}/\text{L}$ 三氯化铕无水乙醇溶液。

准确称取 0.5 g (1.34 mmol)的2-(2-苯并咪唑)-8-辛氧基喹啉(BIOQ)配体, 加入 100 mL 的圆底烧瓶中, 加入 13.4 mL 的无水乙醇溶解; 再称取 0.9 g (4 mmol)的二苯甲酰甲烷(DBM), 用 40 mL 的无水乙醇溶解后加入反应瓶, 水浴加热回流 0.5 h , 再慢慢滴入 13.4 mL 的 $0.1\text{ mol}/\text{L}$ 的 EuCl_3 无水乙醇溶液, 用稀氨水调节反应液的pH为 $6\sim 7$, 继续反应 4 h , 停止反应, 室温下放置 24 h , 过滤得粗产品, 用丙酮重结晶, 得淡黄色的粉末产物 1.0 g , 产率为 62.5% , 熔点为 $235\sim 236\text{ }^\circ\text{C}$ 。

元素分析($w/\%$): C, 69.24 ; H, 5.227 ; N, 3.535 ; 计算值($w/\%$, $\text{C}_{69}\text{H}_{60}\text{EuN}_3\text{O}_7$): C, 69.34 ; H, 5.06 ; N, 3.52 ; FAB质谱分析 m/z : 972 (M-DBM), 理论分子离子峰为 1195.36 。

2 结果与讨论

2.1 合成与表征

铕配合物 ($\text{Eu}(\text{III})(\text{DBM})_3\text{BIOQ}$) 是由 BIOQ、DBM 和 EuCl_3 在乙醇溶液中、pH 6~7 条件下回流反应所得。该配合物在四氢呋喃 (THF)、氯仿 (CHCl_3) 和 N,N -二甲基甲酰胺 (DMF) 等常见有机溶剂中有中等溶解性。尽管没有成功培养得到单晶,但从元素分析和 FAB 质谱分析可以确定得到了所需的铕配合物。

2.2 配合物的热性能

利用 TGA 和 DSC 测试对所得配合物的热性能进行了分析,结果如图 2 所示。

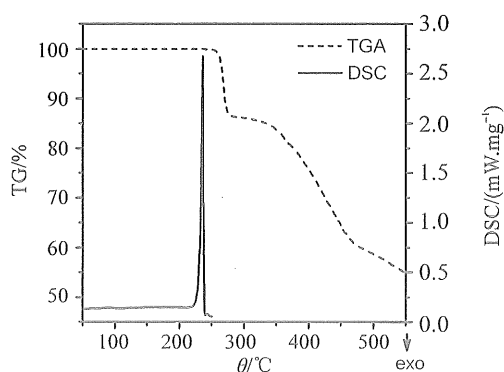


图 2 $\text{Eu}(\text{III})(\text{DBM})_3\text{BIOQ}$ 的 TG 和 DSC 曲线
Fig. 2 TG and DSC curves of $\text{Eu}(\text{III})(\text{DBM})_3\text{BIOQ}$

由图可知,配合物 $\text{Eu}(\text{III})(\text{DBM})_3\text{BIOQ}$ 具有较高的热稳定性,其熔融温度为 235 °C,这与在熔点仪上测得的熔点值是一致的。同时可以发现,配合物具有较高的热分解温度,其起始失重温度为 252 °C,没有发现玻璃化转变温度。

2.3 铕配合物的电化学性能

用循环伏安法 (CV) 对铕配合物进行了电化学分析,其 CV 曲线见图 3。

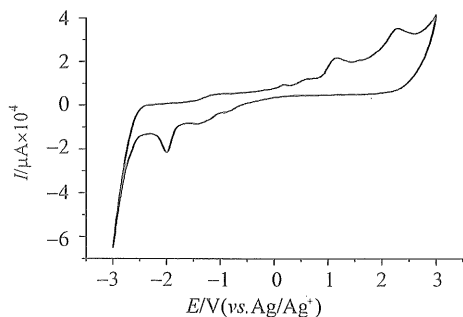


图 3 铕配合物的循环伏安曲线
Fig. 3 Cyclic voltammogram of $\text{Eu}(\text{III})(\text{DBM})_3\text{BIOQ}$

可见,配合物在 0.39~2.6 V 之间出现一系列不可逆的氧化峰,这是来自配体的氧化。配合物的起始氧化电势为 0.390 V,用起始氧化电势和紫外吸收谱中谱线底边切线处的波长,通过公式

$$E_{\text{HOMO}} = -4.71 - E_{\text{pa}(\text{onset})}$$

$$E_{\text{LUMO}} = E_{\text{g}} - |E_{\text{HOMO}}|$$

$$E_{\text{g}} = 1240/\text{abs}$$

可计算出配合物分子的最高占有轨道 (HOMO) 能量、最低空轨道 (LUMO) 能量和能隙 (E_{g})。通过计算可知,配合物的 E_{HOMO} 、 E_{LUMO} 及 E_{g} 分别为 -6.12、3.06 和 3.06 eV。

2.4 铕配合物的电子吸收光谱和光致发光光谱

配体 BIOQ 和配合物 $\text{Eu}(\text{III})(\text{DBM})_3\text{BIOQ}$ 的紫外吸收光谱如图 4 所示。

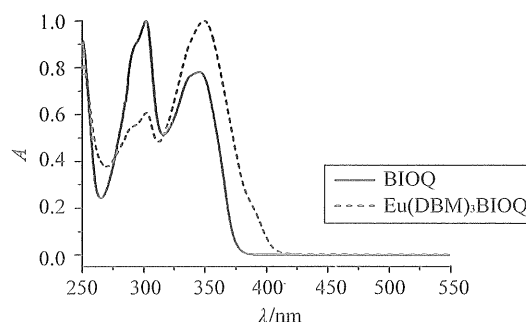


图 4 归一化的配体 BIOQ 和配合物 $\text{Eu}(\text{DBM})_3\text{BIOQ}$ 的吸收光谱 (氯仿作溶剂,室温)
Fig. 4 Normalized absorption spectra of ligand BIOQ and complex $\text{Eu}(\text{DBM})_3\text{BIOQ}$ in CHCl_3 solution at room temperature

可见配合物 $\text{Eu}(\text{DBM})_3\text{BIOQ}$ 的紫外吸收光谱基本体现为配体 DBM 的紫外吸收 (~350 nm) 和 BIOQ 紫外吸收峰 (301 和 345 nm) 的加和。以 350 nm 为激发波长,配合物 $\text{Eu}(\text{DBM})_3\text{BIOQ}$ 在 CHCl_3 溶液和固态条件下都发出明亮的红光。其发光光谱见图 5。

与有些镧系金属配合物^[6,15-16]相似, $\text{Eu}(\text{III})(\text{DBM})_3\text{BIOQ}$ 在固态条件的荧光光谱不同于其溶液状态下的荧光光谱。在 CHCl_3 溶液中, $\text{Eu}(\text{III})(\text{DBM})_3\text{BIOQ}$ 不仅在 579, 586, 596, 613, 622 和 653 nm 处显示出 $\text{Eu}(\text{III})$ 离子特征的 $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_{0-3}$ 发射峰,而且在 420~570 nm 显示有宽的配体发射峰,这表明,配体吸收的能量并没有完全转移给中心 $\text{Eu}(\text{III})$ 离子。此外其光谱仅在 579 nm 处显示单个 $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$ 跃迁的发射峰 (如图 6 所示),说

明在配合物中仅存在单一对称点^[17]。并且, 其电偶极跃迁 $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ (612 nm) 比磁偶极跃迁 $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ (580 ~ 600 nm) 的发射峰强度大得多, 说明该配合物中 Eu (III) 离子所处环境的对称性很低。

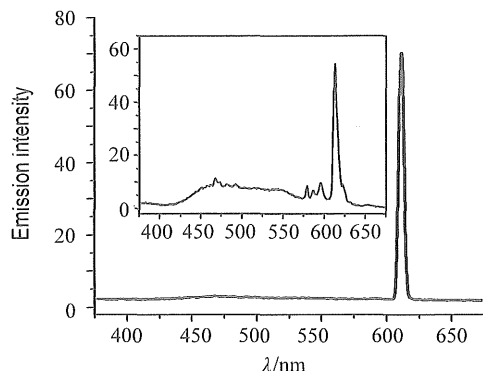


图 5 配合物 Eu (DBM)₃BIOQ 在固态粉末和 CHCl₃ 溶液 (插图) 状态下的荧光光谱 (室温, $\lambda_{\text{ex}} = 350$ nm)

Fig. 5 Emission spectra of complex Eu (DBM)₃BIOQ in the solid state (powder) and solution in CHCl₃ (inset) at room temperature, $\lambda_{\text{ex}} = 350$ nm

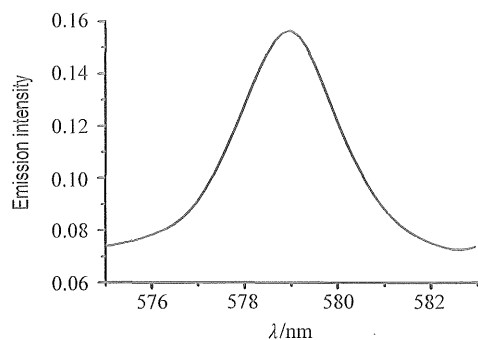


图 6 基于 $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ 转移的发射光谱

Fig. 6 Emission band due to the $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ transition

另一方面, 在固态时, Eu (DBM)₃BIOQ 的荧光光谱只在 611 nm 处显示 Eu (III) 离子的特征峰, 观察不到配体的荧光峰, 表明配体吸收的能量被完全转移给了中心 Eu (III) 离子。更有趣的是, 配合物 Eu (DBM)₃BIOQ 在 611 nm 处出现的基于 $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ 跃迁的发射峰是一对称的单峰, 其半峰宽仅 4.7 nm。就作者所知, 尽管有许多报道的铕配合物在 612 nm 处的发射光谱的半峰宽小于 10 nm, 甚至有些配合物的荧光光谱表现为仅在 620 nm 处带有微弱肩峰、半峰宽仅为 3 nm 的近乎单峰 (612 nm)^[11], 但是显示对称单峰尚属首见。众所周知, $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ 跃迁对 Eu (III) 离子周围的环境是

很敏感的, 有报道^[12]表明, 随着铕配合物结构不对称性程度的增加, $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ 跃迁发射峰与 $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ 跃迁发射峰相比的相对强度增大, $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ 跃迁峰的半峰宽变窄。因此, 认为铕配合物 Eu (III) (DBM)₃BIOQ 在固态时的对称单峰是由于配体 BIOQ 结构的高度不对称性而导致的铕配合物结构的高度不对称性所致。

3 结 论

以 DBM 为主配体, BIOQ 为第二配体, 合成了一种新的铕配合物: Eu (III) (DBM)₃BIOQ。研究表明, 此新配合物具有较高的热稳定性 (熔点为 235 °C, 起始分解温度为 252 °C)。固态时, 该配合物的荧光光谱表现为 $\lambda_{\text{max}} = 611$ nm 的对称单峰, 其半峰宽为 4.7 nm, 表明该配合物具有很好的发光纯度。

参考文献:

- [1] KIDO J, OKAMOTO Y O. Lanthanide metal complexes for electroluminescent materials [J]. Chem Rev, 2002, 102: 2357.
- [2] HUANG L, WANG K Z, HUANG C H, LI F Y, et al. Bright red electroluminescent devices using novel second-ligand contained europium complexes as emitting layers [J]. J Mater Chem, 2001, 11: 790.
- [3] SUN M, XIN H, WANG K Z, et al. Bright and monochromic red light-emitting electroluminescence devices based on a new multifunctional europium ternary complex [J]. Chem Commun, 2003: 702.
- [4] LIANG F, ZHOU Q, CHENG Y, et al. Oxadiazole-functionalized europium (III) β -diketonate complex for efficient red electroluminescence [J]. Chem Mater, 2003, 15: 1935.
- [5] BIAN Z Q, WANG K Z, JIN L P. Syntheses, spectroscopic and crystal structural studies of novel imidazo[4,5-f]1,10-phenanthroline derivatives and their Eu (III) ternary complexes with dibenzoylmethane [J]. Polyhedron, 2002, 21: 313.
- [6] XIN H, SUN M, WANG K Z, et al. Voltage-independent pure red devices based on a carbazole-functionalized europium complex [J]. Chem Phys Lett, 2004, 388: 55.
- [7] De SILVA C R, WANG J, CARDUCCI M D, et al. Synthesis, structural characterization and luminescence studies of a novel europium (III) complex [Eu (DBM)₃ (TPTZ)] (DBM: dibenzoylmethanate; TPTZ: 2,4,6-tri(2-pyridyl)-1,3,5-triazine) [J]. Inorg Chim Acta, 2004, 357: 630.

(下转第 62 页)

- [3] 郑洪艳,徐为人. 小檗碱药理作用研究进展[J]. 中草药, 2003, 35: 708.
ZHENG Hongyan, XU Weiren. Advance in research on pharmacology of Berberine [J]. Chin Tradit Herb Drug, 2003, 35: 708.
- [4] WU H L, HSU C Y, LIU W H, et al. Berberine-induced apoptosis of human leukemia HL-60 cells is associated with down-regulation of nucleophosmin/B23 and telomerase activity [J]. Int J Cancer, 1999, 81: 923.
- [5] LI T K, BATHOTY E, LAVOIE E J, et al. Human topoisomerase I poisoning by protoberberines: Potential roles for both drug-DNA and drug-enzyme interactions [J]. Biochemistry, 2000, 39: 7101.
- [6] MAZZINI S, BELLUCCI M C, MONDELLI R. Mode of binding of the cytotoxic alkaloid berberine with the double helix oligonucleotide d (AAGAATTCTT)₂ [J]. Bioorg & Med Chem, 2003, 11: 505.
- [7] KLUZA J, BAODEYRON B, COLSON P, et al. Cytotoxicity and DNA binding properties of the plant alkaloid burasaine [J]. Eur J Pharm Sci, 2003, 20: 383.
- [8] YADAV R C, KUMAR G S, BHADRA K, et al. Berberine, a strong polyriboadenylic acid binding plant alkaloid: spectroscopic, viscometric and thermodynamic study [J]. Bioorg & Med Chem, 2005, 13: 165.
- [9] CHEN Wenhua, PANG Jiyan, QIN Y, et al. Spectrometric studies of cytotoxic protoberberine alkaloids binding to double-stranded DNA [J]. Bioorg Med Chem Lett, 2005, 14: 2689.
- [10] PANG Jiyan, QIN Y, CHEN Wenhua, et al. Synthesis and DNA-binding affinities of monomodified berberines [J]. Bioorg Med Chem, 2005, 13: 5835.
- [12] PANG Jiyan, LONG Y H, CHEN Wenhua, et al. Amplification of DNA-binding affinities of protoberberine alkaloids by appended polyamines [J]. Bioorg & Med Chem Lett, 2007, 17: 1018 - 1021.
- [13] IWASA K, KIM H S, WATAYA Y, et al. Antimalarial activity and structure-activity relationships of protoberberine alkaloids [J]. Eur J Med Chem, 1998, 33: 65.
- [14] ZHEN X, GRAHAM B J, GHASSAN Q, et al. Synthesis and DNA Binding of spirocyclic model compounds related to the neocarzinostatin chromophore [J]. Org Lett, 1999, 1: 1375.

(上接第 57 页)

- [8] WANG Y Y, WANG L H, ZHU X H, et al. Efficient electroluminescent tertiary europium (III) β -diketonate complex with functional 2, 2'-bipyridine ligand [J]. Synth Met, 2007, 157: 165.
- [9] LIU Z, WEN F, LI W. Synthesis and electroluminescence properties of europium (III) complexes with new second ligands [J]. Thin Solid Films, 2005, 478: 265.
- [10] MCGEHEE M D, BERGSTEDT T, ZHANG C, et al. Narrow bandwidth luminescence from blends with energy transfer from semiconducting conjugated polymers to europium complexes [J]. Adv Mater, 1999, 11: 1349.
- [11] FANG J, MA D. Efficient red organic light-emitting devices based on a europium complex [J]. Appl Phys Lett, 2003, 83: 4041.
- [12] NAKAMURA K, HASEGAWA Y, KAWAI H, et al. Enhanced lasing properties of dissymmetric Eu (III) complex with bidentate phosphine ligands [J]. J Phys Chem: A, 2007, 111: 3029.
- [13] LI S, LU J, LIANG H, et al. Synthesis, crystal structure and properties of a Zn (II) complex with a new N, N, O-tridentate chelate ligand [J]. Inorg Chem Comm, 2008, 11: 662.
- [14] WONG T C, KOVAC J, LEE C S, et al. Transient electroluminescence measurements on electron-mobility of *N*-arylbenzimidazoles [J]. Chem Phys Lett, 2001, 334: 61.
- [15] CHEN X Y, YANG X, HOLLIDAY B J. Photoluminescent europium-containing inner sphere conducting metallopolymer [J]. J Am Chem Soc, 2008, 130: 1546.
- [16] YU J, ZHOU L, ZHANG H, et al. Efficient electroluminescence from new lanthanide (Eu³⁺, Sm³⁺) complexes [J]. Inorg Chem, 2005, 44: 1611.
- [17] FERNANDES J A, SA FERREIRA R A, PILLINGER M, et al. Spectroscopic studies of europium (III) and gadolinium (III) tris- β -diketonate complexes with diazabutadiene ligands [J]. Eur J Inorg Chem, 2004, 19: 3913.