

Schiff 碱配合物荧光粉的合成及光谱性能研究

李兆, 曹静, 王永锋

西安航空学院材料工程学院, 陕西 西安 710077

摘要 有机电致发光材料具有主动发光、视角广、对比度高等显著特点。稀土有机配合物电致发光材料目前备受广大研究者的关注。以水杨醛和苯甲酸衍生物为原料, 经酯化、肼化及希夫碱缩合合成了水杨醛对甲氧基苯甲酰肼(1-H₂L)、水杨醛对甲基苯甲酰肼(2-H₂L)、水杨醛对溴基苯甲酰肼(3-H₂L) 3种配体, 以 Pr(NO₃)₃ 为原料, 合成了水杨醛酰肼系列镨稀土配合物, 经红外光谱、紫外光谱等分析手段对该类配合物的结构进行表征, 配体在 3 136~3 141 cm⁻¹ 出现羟基 ν(OH) 伸缩振动峰, 在配合物的红外光谱中消失, 配合物在 3 330~3 368 cm⁻¹ 之间的吸收峰归属为结晶的 H₂O 的 ν(O—H) 羟基弯曲振动吸收峰, 配合物在与配体对应的 3 140 cm⁻¹ 均不出现羟基吸收峰, 三种配体及配合物的吸收波形相似, 反映出配体及配合物的结构基本一致, 但配体与配合物的吸收波峰相差较大, 据此可推测配体已经配位。采用荧光分光光度计测定了该类配合物的荧光光谱, 并讨论了配体取代基的变化对荧光强度的影响。配体分别在 352, 369, 365 和 417 nm 波长监测下, 于 517 nm 处出现发射峰。其中 3-H₂L 的荧光强度最高。配合物均在 470 nm 的蓝光激发下, 分别于 608 和 617 nm 出现错位的电偶极跃迁特征发射峰, 归属于 ³P₀ → ³F₂ 跃迁。配合物均可被 470 nm 蓝光激发, 在 608~617 nm 处有较好的红光发射, 该类荧光粉有望应用于 OLED 上进行应用。

关键词 有机电致发光; 希夫碱配合物; 荧光粉; 光谱性能

中图分类号: O641.4 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3964/j.issn.1000-0593(2019)09-2879-04

引言

稀土配合物具有光、电、磁等多种性质, 其中稀土配合物的发光由于其特殊性和多样性而备受关注^[1-4]。稀土配合物作为电致发光物质具有明显的优点, 其光谱呈窄带发射, 光色度纯。稀土配合物发光既可以利用配体的三重激发态的能量, 又能利用单重激发态的能量。正是由于这些发光特点, 稀土配合物作为电致发光器件的发光材料而被众多课题组进行研究。中山大学龚孟濂教授课题组发现 β-二酮错配合物可作为 LED 中的红光材料^[5-9]。本文以合成了水杨醛酰肼系列镨稀土配合物, 经红外光谱、紫外光谱等分析手段推测出该类配合物的分子结构, 采用荧光分光光度计测得该类配合物的荧光性能, 并讨论了配体取代基的变化对荧光强度的影响。

1 实验部分

1.1 原料

制备酰肼类希夫碱配体及配合物荧光粉所用的实验原料主要有水杨醛(C₇H₆O₂)、对甲基苯甲酸(C₈H₇O₂)、对溴苯甲酸(C₇H₅BrO₂)、对甲氧基苯甲酸(C₈H₈O₃)、水合联氨(H₆N₂O)、六水和硝酸镨[Pr(NO₃)₃·6H₂O]等。

1.2 产物的合成及表征

在三口烧瓶中加入 0.5 mmol 的配体和一定量的无水乙醇, 待充分混合溶解后, 缓慢滴加三乙胺, 调节 pH 至适当值, 将 0.25 mmol 的硝酸镨溶于 5 mL 的无水乙醇中后加入至三口烧瓶中, 60 °C 下反应一定时间。待反应完毕后, 冷却, 过滤, 留滤液缓慢挥发 10 d, 得到目标产物。荧光粉的结构采用红外光谱及紫外光谱进行测定。采用日本岛津公司傅里叶变换红外光谱仪测定, 溴化钾压片; 激发和发射光谱采用日立日立 F4600 紫外-可见荧光分光光度计测试。

收稿日期: 2019-03-02, 修订日期: 2019-06-14

基金项目: 国家自然科学基金项目(51474170, 21205092), 国家高技术研究发展计划(863)项目(2011AA05A202), 陕西省教育厅项目(17JK0395)资助

作者简介: 李兆, 1986年生, 西安航空学院材料工程学院副教授 e-mail: pylizhao@163.com

2 结果与讨论

2.1 红外光谱分析

配体及配合物红外谱图如图 1(a—c) 所示, 配体在 $3\ 136\sim 3\ 141\ \text{cm}^{-1}$ 处为羟基 $\nu(\text{OH})$ 伸缩振动峰, 在配合物的红外光谱中消失, 配合物在 $3\ 330\sim 3\ 368\ \text{cm}^{-1}$ 之间的吸收峰归属为结晶 H_2O 的 $\nu(\text{O}-\text{H})$ 羟基弯曲振动吸收峰, 配合物在与配体对应的 $3\ 140\ \text{cm}^{-1}$ 羟基均不出现吸收峰。与配体酰氨 ($\text{C}=\text{O}$) 羰基 $1\ 649\sim 1\ 657\ \text{cm}^{-1}$ 的伸缩振动峰比较, 配合物向低波长移动, 其波数在 $1\ 618\sim 1\ 619\ \text{cm}^{-1}$ 之间, 说明羰基与金属离子发生了配位。在配体中, 芳香环上 C 与 O 的 $\nu(\text{C}-\text{O}_{\text{phenolic}})$ 键的伸缩振动出现在 $1\ 033\ \text{cm}^{-1}$ 附近, 配合物受 O 与金属离子配位的影响向低波数移动至 $1\ 024\ \text{cm}^{-1}$ 附近。在配体中并未出现相似位置的吸收峰, 说明这个新出现的吸收峰由 $\nu(\text{Ln}-\text{O})$ 与 $\nu(\text{Ln}-\text{N})$ 的配位产生。

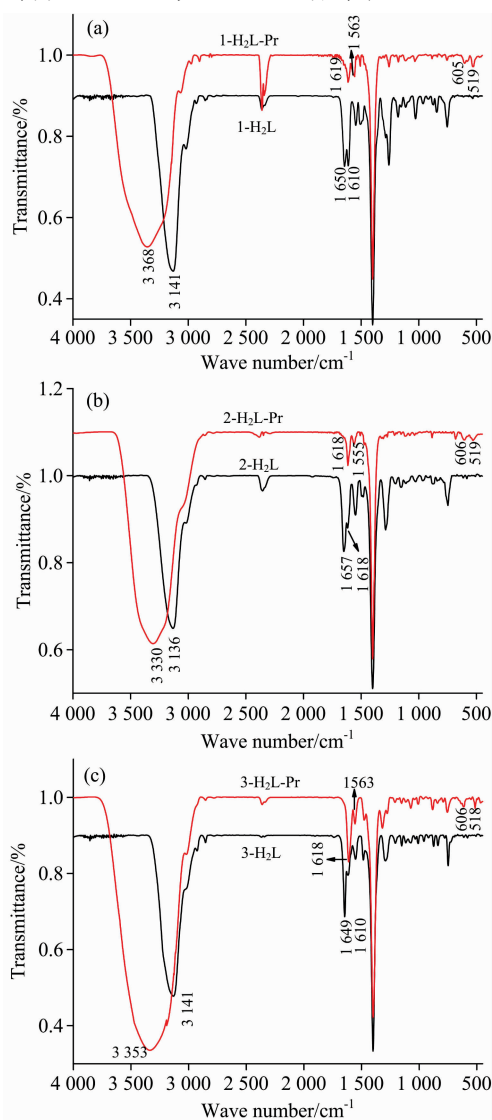


图 1 配体及配合物红外谱图

Fig. 1 FTIR spectrum of H_2L and the complexes

2.2 紫外光谱分析

图 2 为合成的 3 种配体及其 Pr 配合物的紫外谱图, 从紫外图谱可以看出, 3 种配体及配合物的吸收波形相似, 反映出配体及配合物的结构基本一致。但二者的吸收波峰形状与强度有较大差距, 可推测发生配位。配体在紫外区出现两个强吸收峰 $287\sim 289$ 和 $299\sim 300\ \text{nm}$, 可归为分子内芳香环及亚氨基的 $\pi-\pi^*$ 跃迁, 但配合物分别在 $381\sim 383\ \text{nm}$ 出现新的吸收峰, 可能为配体到中心离子的 $\text{L}-\text{Ln}(\text{III})$ 能级跃迁, 推测新配合物已经形成, 证明三种配合物的配位结构及方式基本相同。

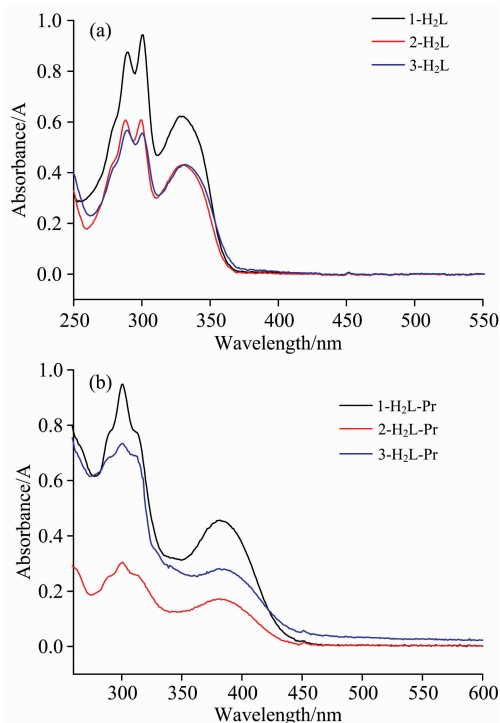


图 2 配体 (a) 及配合物 (b) 的紫外吸收光谱

Fig. 2 UV absorption spectra of ligands (a) and complexes (b)

2.3 荧光光谱分析

配体及配合物的荧光激发及发射谱见图 3 和图 4, 配体分别在 $352, 369, 365$ 和 $417\ \text{nm}$ 激发波长下, 于 $517\ \text{nm}$ 处出现发射峰。其中 $3\text{-H}_2\text{L}$ 的荧光强度最高。选择 $470\ \text{nm}$ 的蓝光为激发光, 结果显示在 608 和 $617\ \text{nm}$ 出现发射峰, 这是由于 ${}^3P_0 \rightarrow {}^3F_2$ 跃迁所致。3 种配体均有效的把能量无辐射跃迁传递到稀土离子中心, 实现配体敏化稀土离子发光, 而不是配体在 $518\ \text{nm}$ 处的配体发光。通过改变配体取代基来改变体系的电子效应和电子云密度, 从而调节配体三线态能级, 使其与镧的 $4f$ 电子层更为匹配。在这 3 种配合物中, 较强给电子效应的 $1\text{-H}_2\text{L-Pr}$ 配合物荧光强度最高, 较弱给电子效应的 $2\text{-H}_2\text{L-Pr}$ 配合物荧光强度次高, 而去电子效应的 $3\text{-H}_2\text{L-Pr}$ 配合物荧光强度较弱, 表明给电子效应的配体能级与配合物更为匹配, 能级间的能量传递更为有效, 荧光效率最高。

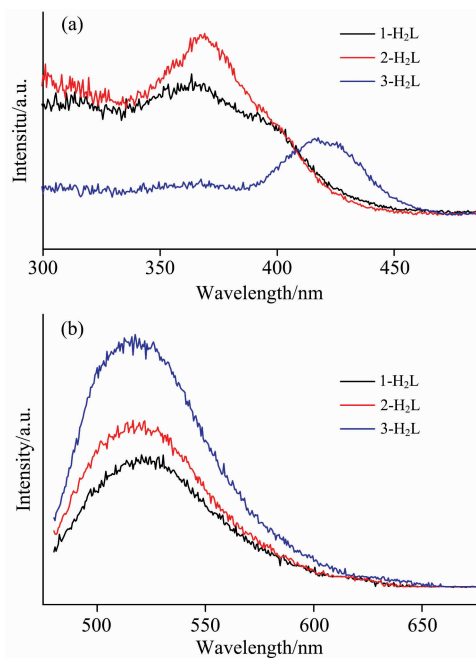


图 3 3 种配体的激发光谱(a)和发射光谱(b)

Fig. 3 Fluorescence spectrum of the ligand

(a): Excitation spectrum of the ligand;

(b): Emission spectrum of the ligand

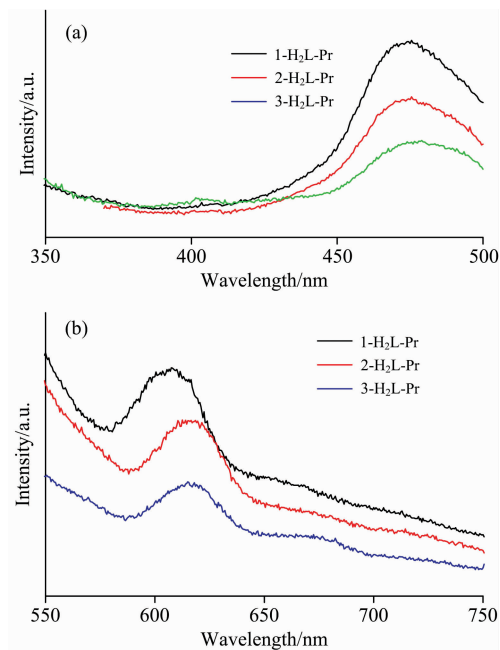


图 4 3 种配合物的(a)荧光激发光谱和荧光发射光谱(b)

Fig. 4 Fluorescence spectrum of the complexes

(a): Excitation spectrum of the complexes;

(b): Emission spectrum of the complexes

3 结 论

以乙醇为反应溶剂, 80 °C 下, 以物料比为 1 : 8 时, 反应 6 h, 经酯化、肟化及希夫碱缩合合成了水杨醛对甲氧基

苯甲酰脲(1-H₂L)、水杨醛对甲基苯甲酰脲(2-H₂L)、水杨醛对溴基苯甲酰脲(3-H₂L) 3 种配体, 以 Pr(NO₃)₃ 为原料, 合成了水杨醛酰脲系列错稀土配合物, 3 种配合物均可被 470 nm 蓝光激发, 608~617 nm 处有较好的红光发射。

References

- [1] WANG Hong-sheng, LI Gong-chun, WU Yan-chao, et al(王宏胜, 李公春, 吴艳超, 等). Chinese Journal of Inorganic Chemistry(无机化学学报), 2018, (4): 655.
- [2] LI Huan-rong, WANG Tian-ren(李焕荣, 王天任). Chinese Journal of Luminescence(发光学报), 2018, 39(4): 425.
- [3] ZHENG Qi, XING Li-rui, LI Dan(郑 霁, 邢立锐, 李 丹). Acta Physico-Chimica Sinica(物理化学学报), 2017, 33(11): 2133.
- [4] Hao Zhang, Yuan Fang. Journal of Alloys and Compounds, 2019, 781: 201.
- [5] QIN Xiao-ting, AO Chen, ZHANG Zhong-yi, et al(秦晓婷, 敖 琛, 张忠义, 等). Chinese Rare Earths(稀土), 2017, (4): 139.
- [6] ZHU Qian-hua(朱乾华). Chinese Journal of Luminescence(发光学报), 2015, 36(7): 763.
- [7] LIU Hui-yan, WANG Hai-ying, NIU De-zhong, et al(刘会艳, 王海营, 牛德仲, 等). Chinese Journal of Inorganic Chemistry(无机化学学报), 2014, 23(4): 611.
- [8] WANG Hong-sheng, LI Gong-chun, ZHANG Wan-qiang, et al(王宏胜, 李公春, 张万强, 等). Journal of Synthetic Crystals(人工晶体学报), 2017, 46(1): 174.
- [9] WANG Chun-xiang, LIU Zhi-jun, LI Zhi-feng, et al(王春香, 刘芝君, 李之锋, 等). Journal of the Chinese Rare Earth Society(中国稀土学报), 2017, 35(2): 197.

Synthesis and Spectral Properties of Phosphors Based on Schiff Base Complexes

LI Zhao, CAO Jing, WANG Yong-feng

College of Materials and Mineral Resources, Xi'an University of Architecture and Technology, Xi'an 710077, China

Abstract Organic electroluminescent materials have significant features such as active illumination, wide viewing angle, and high contrast. Rare earth organic complex electroluminescent materials are currently attracting the attention of researchers. In this paper, salicylaldehyde and benzoic acid derivatives are used as raw materials to synthesize salicylaldehyde *p*-methoxybenzoyl hydrazide (1-H₂L) and salicylaldehyde *p*-methylbenzene by esterification, deuteration and Schiff base condensation. Synthesis of salicylaldehyde series lanthanum rare earth complexes with pyroglycol (2-H₂L), salicylaldehyde-bromobenzoylhydrazide (3-H₂L) ligands and Pr(NO₃)₃ as raw materials. The structures of the complexes were characterized by infrared spectroscopy and ultraviolet spectroscopy. The ligand is a hydroxyl $\nu(\text{OH})$ stretching vibration peak at $3\ 136\sim 3\ 141\ \text{cm}^{-1}$, which disappears in the infrared spectrum of the complex. The absorption peak of the complex between $3\ 330\sim 3\ 368\ \text{cm}^{-1}$ belongs to the crystallized H₂O. The (OH) hydroxyl bending vibration absorption peak, the complex does not have an absorption peak at the hydroxyl group of $3\ 140\ \text{cm}^{-1}$ corresponding to the ligand, and the absorption waveforms of the three ligands and complexes are similar, and the structure of the ligand and the complex are reacted basically consistent. However, the absorption peaks between the ligand and the complex have a large difference, and it can be inferred that the ligand has been coordinated. The fluorescence properties of the complexes were determined by fluorescence spectrophotometer. The effects of ligand substituents on the fluorescence intensity were discussed. The complexes can be excited by 470 nm blue light and have good red light emission at 608~617 nm. Such phosphors are expected to be applied on OLEDs.

Keywords Organic electroluminescent; Schiff base complexes; Phosphors; Spectral properties

(Received Mar. 2, 2019; accepted Jun. 14, 2019)