

邻香草醛缩环己二胺类希夫碱及其锌配合物的合成与性能*

陈柳青^{1,2} 许慧侠^{1,2} 王 华^{1,2} 侯丽新^{1,2} 马 晨^{1,2} 刘旭光^{1,3,†} 许并社^{1,2}

(1 太原理工大学新材料界面科学与工程教育部重点实验室, 太原 030024)

(2 太原理工大学材料科学与工程学院, 太原 030024)

(3 太原理工大学化学与化工学院, 太原 030024)

摘要: 合成了邻香草醛缩环己二胺类希夫碱(1)及其锌配合物(2),通过红外和元素分析测试手段来确定它们的结构.配合物(2)的紫外-可见吸收光谱和光致发光光谱表明,在紫外激发下,有效的能量从配体转移到金属离子.电化学带隙与紫外-可见光谱吸收边估计的带隙基本一致.结果分析表明,在 365nm 波长的紫外激发下,化合物(2)能产生强烈的蓝光发射,最高发光波峰在 460nm 处,谱线带宽 72.2nm.化合物(2)明亮的光致蓝光发射有望用在有机电致发光器件(OLED)中.

关键词: 希夫碱配合物; 荧光光谱; 能量传递

PACC: 2852F

中图分类号: TN304.5

文献标识码: A

文章编号: 0253-4177(2007)S0-0352-05

1 引言

有机半导体材料的系统研究始于上世纪 60 年代.2000 年度诺贝尔化学奖授予白川英树等三位从事导电聚合物研究的科学家,这标志着有机半导体材料科学进入了新的发展阶段.有机电致发光(organic electroluminescence, OEL)技术,以其低驱动电压、宽视角($\geq 160^\circ$)、低成本、高亮度、可大面积显示而被看作是新一代的平板显示技术,成为当前的研究热点^[1].目前面临的最大挑战就是性能优良、应用广泛的有机半导体材料还为数甚少.有机电致发光材料包括有机小分子材料^[2]、有机金属配合物和聚合物,有机金属配合物材料被认为是最有应用前景的发光材料.某些 Schiff 碱类金属配合物材料由于具有高的固体荧光效率和热稳定性,优良电子传输特性和成膜性而成为重要的电致发光材料.1993 年,日本的 Hamada 等人^[3]利用水杨醛缩胺类 Schiff 碱锌配合物成功制备了结构为 ITO/TPD/Zn complex /Mg:Ag(10:1)4 种电致发光器件,均为蓝光发射;2001 年,于贵等人^[4]报道了水杨醛缩三乙烯四胺锌金属配合物的电致发光性质;2006 年,我们研究小组郝玉英等人^[5]报道了水杨醛缩苯

胺锌的电致发光性能.但这些器件的亮度并不高,原因之一可能就是这类水杨醛缩胺类希夫碱合锌的荧光较弱.因此本文通过在水杨醛中引入 $-OCH_3$,合成了蓝光发射材料邻香草醛缩环己二胺 Schiff 碱锌金属配合物.实验发现,由于取代基团的引入,与已有报道的水杨醛缩环己二胺 Schiff 碱^[6]的锌金属配合物相比,化合物的荧光得到了明显增强.在紫外光的激发下,该配合物具有很强的固态蓝色荧光,它可溶于 DMF 有机溶剂中,可旋涂成膜,该配合物也有可能被用作有机电致蓝光发射材料.

本文利用红外光谱,元素分析对该配合物的结构进行了表征.利用紫外-可见(UV-vis)吸收光谱,荧光激发和荧光发射光谱对其性能进行了表征,利用循环伏安法为研究基于邻香草醛缩环己二胺合锌的电致发光器件提供了重要的实验依据.

2 实验

2.1 实验试剂与仪器

无水乙醇和醋酸锌($Zn(CH_3COO)_2$)购于北京化工厂,1,2 环己二胺和邻香草醛购于 Aldrich 公司,以上试剂均为分析纯.

* 国家自然科学基金重大研究计划(批准号:90306014),国家自然科学基金国际合作项目(批准号:50311140138),国家自然科学基金(批准号:20471041,20671068),山西省留学人员科研项目(批准号:200523)及太原理工大学青年科学基金资助项目

† 通信作者. Email: liuxuguang@tyut.edu.cn

2006-12-12 收到,2006-12-13 定稿

利用美国 FTIR-1730 红外光谱仪测量了邻香草醛缩环己二胺合锌的红外光谱,用美国 PE 公司 Lambda BiO40 紫外-可见光谱仪测量吸收光谱,用美国 PE 公司 LS-5073 型荧光激发光谱和荧光发射光谱仪及用浙江大学三色仪器有限公司 SPR-920D 光谱辐射分析仪测量了它的固体荧光发射谱.

2.2 邻香草醛缩环己二胺 Schiff 碱(1)及其锌金属配合物(2)的合成

将邻香草醛和环己二胺按摩尔比 2 : 1 加入配有搅拌器的三口瓶中,加入 80ml 的乙醇,加热至 70℃ 左右,搅拌反应 4h,减压蒸馏,冷却,洗涤,过滤得到黄色粉末,即为邻香草醛缩环己二胺(1)(92%).将 6.54mmol(2.5g)邻香草醛缩环己二胺(1)溶于 40ml 的乙醇溶液中,将它们混合加入三口瓶中,再加入 6.54mmol(1.20g)的乙酸锌水溶液 5ml,搅拌 3h,过滤,用乙醇和去离子水洗涤数次,80℃ 烘干,得到邻香草醛缩环己二胺合锌(84%),合成方法如图 1 所示.

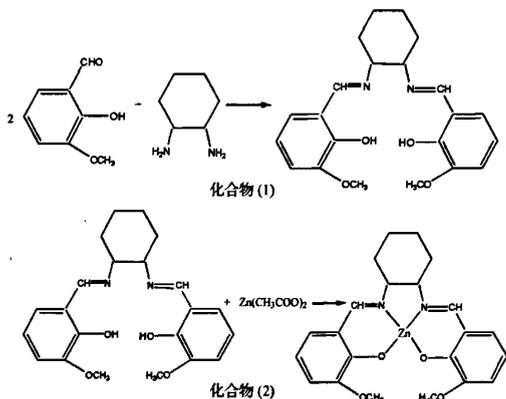


图 1 邻香草醛缩环己二胺希夫碱(1)及其锌配合物(2)的合成路线

Fig.1 Synthesis of Schiff base 1,2-cyclohexyldiamino-N,N'-bis(2-hydroxy-3-methoxybenzaldehyde) (1) and its zinc complex (2)

2.3 两种化合物的红外光谱数据,见表 1

表 1 红外光谱数据

Table 1 IR spectra data of productions

	波速/cm ⁻¹
化合物 1	3443,2935,2854,2733,2594,1631,1585,1469,1423,1346,1249,1147,734,648
化合物 2	2929,2858,1627,1602,1544,1446,1303,1168,1083,744,663

2.4 两种化合物的元素分析数据,见表 2

表 2 元素分析数据

Table 2 Elemental analysis data of productions

样品	C		H		N	
	理论值	实验值	理论值	实验值	理论值	实验值
化合物 1	69.10	69.01	6.80	6.77	7.33	7.33
化合物 2	59.32	59.12	5.39	5.38	6.29	6.27

3 结果与讨论

3.1 紫外可见光谱

图 2 给出了配体邻香草醛缩环己二胺(1)和其锌配合物(2)在乙醇溶液中的紫外吸收光谱.配体邻香草醛缩环己二胺的紫外吸收峰为 223,263,307 和 338nm,其中 223 和 263nm 为苯环的特征吸收带,307nm 的弱吸收可能是酮式邻香草醛缩环己二胺中 C=O 的吸收带,338nm 应为烯醇式邻香草醛缩环己二胺中亚胺基 C=N 的特征吸收带,应归属于 C=N 的 n→π* 跃迁.形成配合物后,产生的紫外吸收峰位于 238,283 和 361nm,苯环的特征吸收带发生了红移,其中 223nm 吸收峰在形成配合物后红移至 238nm,338nm 吸收峰在形成配合物后红移至 361nm,红移了 23nm.

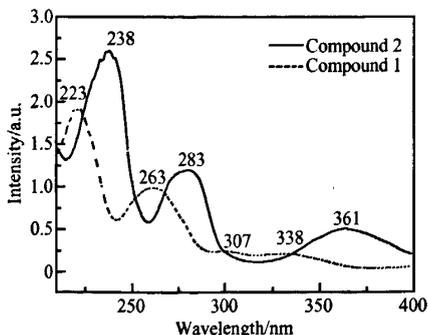


图 2 化合物(1)及其锌配合物(2)的紫外吸收光谱

Fig.2 UV-vis spectra of compound (1) and compound (2)

3.2 荧光激发光谱与荧光发射光谱

图 3 为配合物 2 在乙醇溶液中的荧光激发光谱和荧光发射光谱,从激发光谱来看存在 3 个激发带,分别在 242,275 和 363nm 处. Zn²⁺ 由于没有空电子轨道,因此不会产生荧光,配体在 Zn²⁺ 的作用下形成了刚性螯合环.在紫外光激发下,配体吸收光能后开始发生能量传输.如果用 S₀ 表示基态, S₁, S₂, S₃ 分别表示激发态, S₀→S₁, S₀→S₂, S₀→S₃ 对应的

激发带分别为 363, 275 和 242nm, 在高激发态 S_2 , S_3 上的电子总会通过隙间窜跃返回最低激发态 S_1 , 最后经过 $S_1 \rightarrow S_0$ 的辐射跃迁产生荧光. 在配合物 2 中有两种电荷转移, 苯环上的 $\pi-\pi^*$ 电子跃迁, $C=N$ 甲亚基的 $n-\pi^*$ 跃迁, 对荧光发射贡献最大的激发带是 275nm, 也就是说, 荧光主要来源于苯环上的 $\pi-\pi^*$ 电子跃迁.

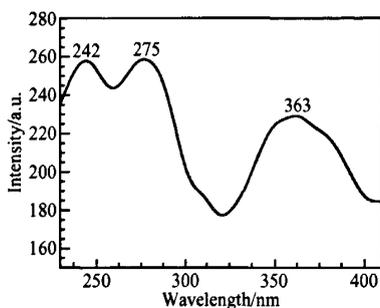


图 3 配合物(2)在乙醇中的激发光谱

Fig. 3 Excitation spectrum of complex (2) in ethanol

图 4 是用 280nm 波长光激发化合物(2)的发射光谱, 最强发射峰在 467nm 处, 560nm 为瑞利散射峰, 对荧光发射没有贡献. 研究发现, 用 242, 275 和 363nm 分别激发, 它们的发射光谱完全一样. 有机电致发光材料的 Stokes' 位移为最大激发峰波长与最大发射峰波长的差值, 即 $\text{Stokes' 位移} = \lambda_{em} - \lambda_{ex}$, 反映了有机电致发光材料的分子在吸收光到发射光的过程中非辐射跃迁的能量损失, 其值越小表明非辐射跃迁过程中的能量损失越小. 由于电子由基态能级跃迁到激发态能级后在重新返回基态能级的过程中, 有一部分能量以非辐射跃迁的方式损失掉, 于是有机电致发光材料的发射能量小于激发能量, 在荧光光谱中吸收峰波长小于发射峰波长. 尽管 242, 275 和 363nm 激发的发射光谱一样, 但它们对荧光的贡献不同, 275nm 的激发带对发射贡献最大.

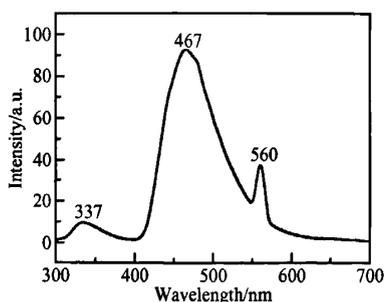


图 4 配合物(2)在乙醇中的发射光谱

Fig. 4 Emission spectrum of complex (2) in ethanol

图 5 为配合物(2)粉末在波长为 365nm 的紫外光激发下测得的 PL 光谱, 与邻香草醛缩环己二胺合锌在乙醇水溶液中的吸收光谱非常相近. 从图中可以看到, 配合物 2 的最强发射峰波长为 460nm, 谱线带宽为 72.2nm, 是一种光致蓝光发射材料.

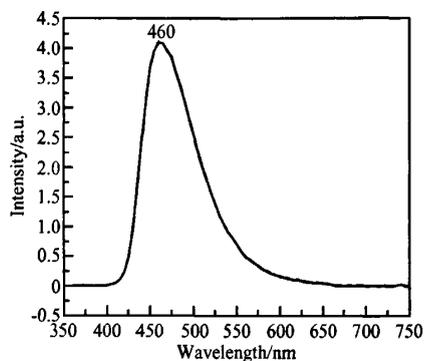


图 5 配合物(2)的光致发光光谱

Fig. 5 PL spectrum of complex (2)

3.3 化合物 2 的循环 I-A 曲线

在有机电致发光研究中, 不仅要了解材料的带隙, 还需了解材料的最高占据能级(HOMO)和最低空轨道能级(LUMO). 利用恒电位仪测量材料的循环 I-A 曲线, 可得到材料的 HOMO 和 LUMO 能级. 取浓度为 4×10^{-4} mol/L 的化合物(2)的 DMF 溶液 20mL, 加入 10mL 的四丁基高氯酸作为支持电解质, 混合均匀. 插入工作电极、对电极、参比电极, 在扫描范围 $-2.2 \sim +1.8$ V, 扫描速度 50mV/s 的条件下, 测得的化合物(2)的循环 I-A 曲线, 如图 7 所示. 可以确定 +1.50 和 -1.57V 分别为化合物(2)的氧化电位和还原电位, 由参考文献[7]给出的物理标度与标准电化学标度的关系可得到化合物(2)的 HOMO 能级为 -5.97eV, LUMO 能级为 -2.90eV, 禁带宽度为 3.07eV. 利用 UV 吸收光谱

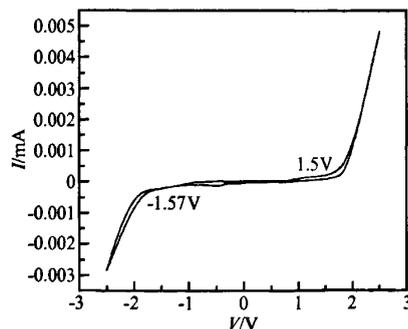


图 6 配合物(2)的循环 I-A 曲线

Fig. 6 Cyclic voltammetry curve of complex (2)

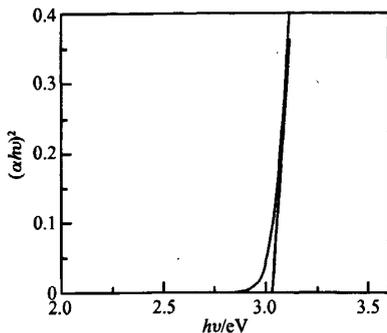


图7 配合物(2)的 $(h\nu A)^2-h\nu$ 曲线

Fig.7 Curve of $(h\nu A)^2$ versus $h\nu$ for complex (2)

可计算化合物(2)的光学带隙,计算公式为 $ah\nu = B(h\nu - E_g)^n$,式中的 α , h , ν , E_g , n 分别表示吸收系数、普朗克常数、光波的频率、光学带隙、跃迁类型, B 为与材料有关的常数.若化合物(2)的光吸收为直接带间跃迁,没有其他过程参与,则 $n = 1/2$.对于给定的样品,吸收系数与吸光度 A 等价,故我们作了 $(h\nu A)^2 \sim h\nu$ 曲线,如图7所示.实验数据在较宽的频域内与理论值符合,将紫外吸收光谱的线性吸收边延伸与能量轴相交,可得化合物(2)的光学带隙为3.05eV,与循环V-A法得到的结果基本一致.

4 结论

合成了邻香草醛缩环己二胺类希夫碱(1)及其锌配合物(2),在365nm紫外光激发下,配合物(2)最强发射波长为460nm,谱带宽度为72.2nm,是一

种蓝光发射材料.利用循环V-A法测得HOMO能级为-5.97eV,LUMO能级为-2.90eV,禁带宽度为3.07eV,与紫外吸收边估计的结果基本一致.紫外光谱和荧光光谱说明,配合物的荧光发射主要来源于配体内部的 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁产生,所以配合物(2)为配体发光.因此,配合物(2)有望作为有机半导体材料应用于有机电致发光器件中.

参考文献

- [1] Li Wenlian. Display screen technology of organic electroluminescence. Chinese Journal of Liquid Crystals and Display, 2002, 17; 259 (in Chinese) [李文连, 有机电致发光显示屏技术. 液晶与显示, 2002, 17; 259]
- [2] Tang C W, Vanslyke S A. Organic electroluminescent diodes. Appl Phys Lett, 1987, 51(12): L913
- [3] Hamada Y, Sano T, Fujita M, et al. Blue electroluminescence in thin films of azomethin-zinc complexes. Jpn J Appl Phys, 1993, 32; L511
- [4] Yu Gui, Liu Yunqi, Song Yaru, et al. A new blue light-emitting material. Synthetic Metals, 2001, 117; 211
- [5] Hao Yuying, Xu Bingshe, Wang Hua, et al. Optical properties and electronic energy level structure of salicylaldehyde anil zinc. Journal of Material Science and Technology, 2006, 22(2); 1
- [6] Zhu Dongxia, Wang Yue, Shao Zhankui, et al. Synthesis and properties of bis(salicyladimine) Schiff base and their zinc (II) complexes. Journal of Molecular Science, 2004, 20(3); 12
- [7] Song Wenbo, Chen Xu, Wu Fang, et al. Electrochemical determination of the energy level of organic/polymer materials. Chemical Journal of Chinese University, 2000, 21(9); 1422 (in Chinese) [宋文波, 陈旭, 吴芳, 等. 有机/聚合物材料能带结构的表征, 电化学方法研究. 高等学校化学学报, 2000, 21(9); 1422]

Synthesis and Properties of bis(2-Hydroxy-3-Methoxy Benzaldehyde) Schiff Base and Its Zinc (II) Complex*

Chen Liuqing^{1,2}, Xu Huixia^{1,2}, Wang Hua^{1,2}, Hou Lixin^{1,2}, Ma Chen^{1,2},
Liu Xuguang^{1,3,†}, and Xu Bingshe^{1,2}

(1 Key Laboratory of Interface Science and Engineering in Advanced Materials of Taiyuan University of Technology, Ministry of Education, Taiyuan 030024, China)

(2 College of Materials Science and Engineering, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China)

(3 College of Chemistry and Chemical Engineering, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China)

Abstract: Schiff base 1,2-cyclohexyldiamino-N,N'-bis(2-hydroxy-3-methoxybenzaldehyde) (1) and its zinc complex (2) were synthesized. The structure of the ligand and its compound (2) was characterized by IR and elemental analysis techniques. The UV-vis absorption and photoluminescence spectra of the compound (2) indicate that it is a blue emitter under UV radiation while the effective energy-transfer from the ligand to the central Zn²⁺ ion occurs in the complex. The electrochemical band gap is approximatively consistent with optical band gap estimated by UV-vis absorption spectral edge. The results indicated the complex (2) could emit intensive blue fluorescence with peak wavelength at 460nm and bandwidth of 72.2nm under UV excitation at 365nm. The complex (2) of bright blue photoluminescence might be applied as luminescent in organic electroluminescence devices (OLEDs).

Key words: Schiff base complexes; fluorescence; energy transfer

PACC: 2852F

Article ID: 0253-4177(2007)S0-0352-05

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Nos. 90306014, 50311140138, 20471041, 20671068), the Scientific Research Program for Overseas Scholars of Shanxi Province (No. 200523), and the Science Foundation for Young Scientists of Taiyuan University of Technology

† Corresponding author. Email: Liuxuguang@tyut.edu.cn

Received 12 December 2006, revised manuscript received 13 December 2006