

文章编号: 1000-7032(2010)05-0667-04

一种新型希夫碱锌配合物的合成及光谱学性质

匡华, 张晓松, 樊润梅

(桂林理工大学 化学与生物工程学院 有色金属及材料加工新技术教育部重点实验室, 广西 桂林 541004)

摘要: 合成了一种希夫碱有机金属配合物 2-羟基-1-萘甲醛缩邻苯二胺合锌 (ZnL)。通过质谱、元素分析、红外光谱、热重分析对其结构进行了表征; 利用紫外-可见光吸收光谱、激发和发射光谱研究了该配合物的光物理性能。结果表明: ZnL 的热分解温度为 433.2 °C, 具有很好的热稳定性; 在 DMF 溶液体系中, 配合物 ZnL 的紫外吸收带位于 250~500 nm, 荧光激发带位于 343~493 nm, 在紫外光的激发下发射峰在 626 nm 处, 为橙红色光, 最佳激发波长为 470 nm, 禁带宽度 2.32 eV。

关键词: 希夫碱; 锌配合物; 光谱特性

中图分类号: O482.31

PACS 78.55.Kz

PACC: 3250F; 7855K

文献标识码: A

1 引 言

自从 1987 年, 美国 Eastman Kodak 公司的 Tang 等^[1]成功制备了高亮度、高效率 and 低驱动电压的有机电致发光器件 (OLED) 以来, OLED 得到了人们的普遍关注。随后, 希夫碱金属配合物因其具有良好的热稳定性和高荧光量子效率也被应用到 OLED 的研究中来^[2]。目前, 水杨醛缩胺类希夫碱在 OLED 中的研究应用已经比较广泛^[3,4], 但是 2-羟基-1-萘甲醛缩胺类希夫碱在 OLED 中的研究还鲜有报道。2006 年, Tianzhi Yu 等^[5]报道了 2-羟基-1-萘甲醛缩 3,6-二氧杂-1,8-二氨基辛烷锌配合物的电致发光性质。本文合成了一种橙红发光材料 2-羟基-1-萘甲醛缩邻苯二胺合锌, 利用质谱、元素分析、红外光谱对其结构进行表征, 利用紫外吸收光谱、激发和发射光谱对其光物理性能进行了研究。该配合物有望在电致发光材料中得到应用。

2 实 验

2.1 实验试剂与仪器

2-羟基-1-萘甲醛 (化学纯) 购于 A. Johnson Matthey 公司, 邻苯二胺 (化学纯) 购于国药集团化学试剂有限公司, 其他试剂 (均为分析纯) 均购

于广东汕头西陇化工厂。

元素分析用美国 PE 公司 PE2400 II 元素分析仪测定; 质谱用美国布鲁克道尔顿公司 BRUKER HCT 质谱仪测定; 红外光谱用美国 NICOCET 407 型红外光谱仪测定; 热重用美国 PE 公司 Pyris Diamond TG/DTA-Spectrum One FTIR 热重仪测定; 紫外光谱用日本岛津 UV-2450 型紫外光谱仪测定; 发光光谱用美国 PE 公司 LS-55 型荧光分光光度计测定。配体 2-羟基-1-萘甲醛缩邻苯二胺 (H₂L) 的 ¹H NMR 用瑞士布鲁克 AVANCE AV500 核磁共振谱仪测定。

2.2 2-羟基-1-萘甲醛缩邻苯二胺 (H₂L) 的合成

将 20 mol (3.44 g) 2-羟基-1-萘甲醛和 10 mol (1.08 g) 邻苯二胺加入到 100 mL 圆底烧瓶中, 加入 40 mL 乙醇搅拌, 回流反应 3 h 过滤, 乙醇洗涤三次, 四氢呋喃重结晶, 真空干燥得到黄色粉末。

2.3 2-羟基-1-萘甲醛缩邻苯二胺合锌 (ZnL) 的合成

称取 1 mmol (0.416 g) 2-羟基-1-萘甲醛缩邻苯二胺于 100 mL 圆底烧瓶中, 加入 20 mL 二氯甲烷搅拌至全溶, 将 20 mL 含 1 mmol (0.297 g) Zn(NO₃)₂·6H₂O 的乙醇溶液滴加到上述溶液中, 回流反应 2 h 过滤, 二氯甲烷洗涤三次, 真空干燥得到黄色固体。

收稿日期: 2009-07-07 修订日期: 2009-09-24

基金项目: 广西科学研究与技术开发计划 (桂科能 0842003-38); 广西教育厅科研项目 (067003) 资助项目

作者简介: 丁国华 (1969-), 男, 山西大同人, 博士, 主要从事功能有机分子的设计、合成及性能的研究。

E-mail: dinggl@glite.edu.cn

3 结果与讨论

3.1 ZnL 的分子结构分析

配体 H_2L 的质谱和氢谱数据如下:

MS-APCI m/z 417.17 (MH^+);

1H NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) 7.18~7.38 (m, 4H, Ar), 7.41~7.53 (m, 4H, Ar), 7.74~7.75 (m, 2H, Ar), 7.82~7.84 (m, 4H, Ar), 8.15~8.16 (m, 2H, Ar), 9.47~9.48 (d, 2H, $-CH=N-$), 15.09 (d, 2H, $-OH$).

配合物 ZnL 的质谱数据如下:

MS-ESI m/z 480.32 (MH^+).

配合物 ZnL 的 C、H、N 用元素分析仪测定, Zn 离子用 EDTA 滴定 (括号内计算值由分子式 $C_{28}H_{18}ZnN_2O_2$ 计算而得): C: 70.22% (70.13%), H: 3.76% (3.78%), Zn: 13.58% (13.64%), N: 5.89% (5.84%).

表 1 中列出了配体 H_2L 和配合物 ZnL 的几个代表性红外吸收峰。配体 H_2L 在 3440 cm^{-1} 处的宽峰对应羟基的伸缩振动, 此峰在配合物 ZnL 中消失, 表明配体 H_2L 已经去质子化。配体中碳氮双键 ($C=N$) 的特征振动峰位于 1620 cm^{-1} 处, 在配合物中红移至 1602 cm^{-1} 处, 这表明氮原子参与了成键。在 549 cm^{-1} 处出现了新峰, 为 $Zn-O$ 键的振动吸收峰, 表明配体去质子后与 Zn^{2+} 络合, 故 $Zn-O$ 为离子键。由于 $Zn-N$ 键较弱, 其吸收峰应该出现在更低的波数, 不在其测量范围^[6]。

表 1 H_2L 和 ZnL 的几个代表性红外吸收峰

Table 1 Some typical IR absorption peaks of H_2L and ZnL cm^{-1}

主要化学键	ν_{O-H}	$\nu_{C=N}$	ν_{Cu-O}
H_2L	3440	1620	
ZnL		1602	549

通过氢谱、质谱、元素分析和红外光谱分析,

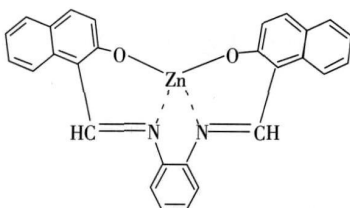


图 1 ZnL 的分子结构图

Fig 1 Molecular structure of ZnL

通过氢谱、质谱、元素分析和红外光谱分析, 结果表明 2-羟基-1-萘甲醛缩邻苯二胺在参与配位时, 羟基上的氢被取代, 与中心离子 Zn 形成共价键, N 原子也参与了配位, 与中心离子 Zn 形成配位键, 最终形成如图 1 所示的配合物。

3.2 ZnL 的热稳定性分析

有机电致发光材料要求具有良好的热稳定性, 配合物 ZnL 的热重 (TG) 曲线如图 2 所示。从 DTG 曲线可以看出, 在 $315\text{ }^\circ\text{C}$ 有一个小的吸热峰, 但是 TG 曲线中并没有明显的失重, 说明样品并没有分解; 从 TG 曲线可以看出, 在 $433.2\text{ }^\circ\text{C}$ 处样品开始迅速失重, 而对应的 DTG 曲线出现了很强的放热峰, 说明它的分解温度高达 $433.2\text{ }^\circ\text{C}$ 。由此可见 ZnL 具有良好的热稳定性。

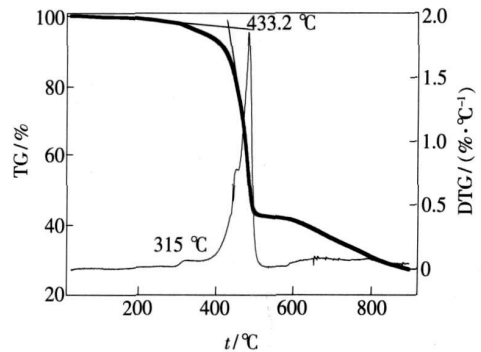


图 2 ZnL 的 TG-DTG 曲线

Fig 2 TG-DTG curves of ZnL

3.3 紫外-可见吸收光谱

图 3 给出了配体 H_2L 与配合物 ZnL 在 DMF 溶液中 UV-Vis 吸收光谱。游离配体 H_2L 的紫外吸收峰主要为 266、322、372 nm, 其中 266 nm 处的吸收峰是由于配体中 $C=N$ 双键 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁的结果, 其在配合物形成以后红移到 277 nm。322 nm 和 372 nm 处的吸收峰是配体中 $C=N$ 双

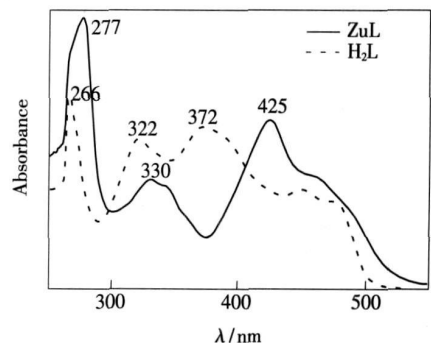


图 3 H_2L 和 ZnL 的紫外-可见吸收光谱

Fig 3 UV-Vis absorption spectra of H_2L and ZnL

键 $n \rightarrow \pi^*$ 跃迁产生的, 形成配合物后分别红移到了 330 nm 和 425 nm。可见在形成配合物后, 更有利于从苯环到亚胺基的电荷转移跃迁^[7]。

利用图 3 的 UV-Vis 吸收光谱数据可计算在 DMF 溶液体系中 ZnL 的光学带隙, 计算公式为

$$\alpha h\nu = B(h\nu - E_g)^n$$

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 (Hz)、光学带隙 (eV) 和跃迁类型, B 为与材料相关的常数。假设 ZnL 的跃迁为直接带间跃迁, 没有其他过程参与, 则 $n = 1/2$ 。对于给定的样品, 吸收系数 α 与吸光度 A 等价, 故本文作了 $(h\nu A)^2 - h\nu$ 曲线, 如图 4 所示。实验数据在较宽的频域内与理论值相符, 将吸收边的线性关系延伸到与能量轴相交^[8], 可得在 DMF 溶液体系中的 ZnL 的光学带隙为 2.32 eV。

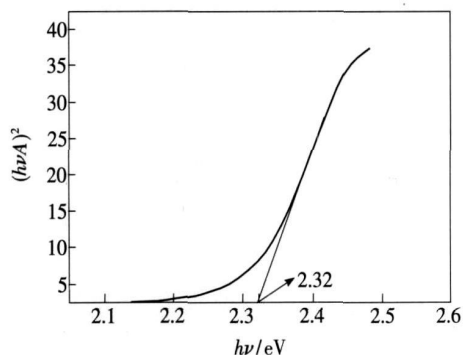


图 4 ZnL 的 $(h\nu A)^2 - h\nu$ 曲线

Fig. 4 $(h\nu A)^2 - h\nu$ curve of ZnL

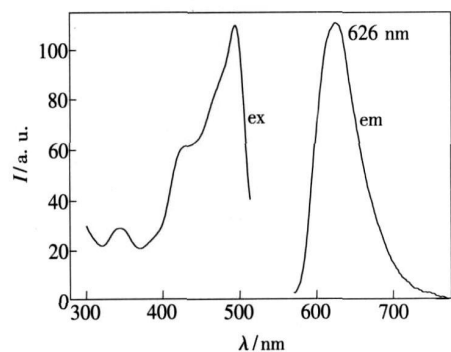


图 5 ZnL 的激发和发射光谱

Fig. 5 Excitation and emission spectra of ZnL

3.4 荧光激发光谱和荧光发射光谱

图 5 给出了 ZnL 在 DMF 溶液中的荧光激发和发射光谱。ZnL 的激发带位于 343~493 nm, 其最佳激发波长为 470 nm; 发射峰值波长为 626 nm, 为橙红光发射, 该光谱是一个无精细结构的宽谱带。

3.5 ZnL 的能带结构模型

通过紫外吸收光谱、荧光发射光谱可以推测在 DMF 溶液体系中, ZnL 的能带结构如图 6 所示。S₀ 是基态, S₁, S₂ 和 S₃ 分别对应不同的激发态, 425 nm (2.92 eV), 330 nm (3.76 eV), 277 nm (4.50 eV) 对应吸收系数的极大值, 即分别对应基态 S₀ 和激发态 S₁, S₂ 或 S₃ 的联合密度的极大值。626 nm (1.98 eV) 的荧光来源于 S₁-S₀ 的跃迁发射。

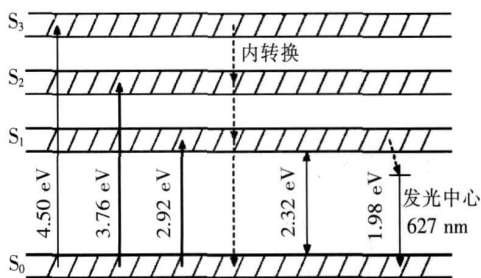


图 6 ZnL 的能带结构

Fig. 6 Energy band structure of ZnL

4 结 论

合成了一种希夫碱有机金属配合物 2-羟基-1-萘甲醛缩邻苯二胺合锌 (ZnL)。通过质谱、元素分析、红外光谱对其结构进行了表征, 其分子式为 C₂₈H₁₈ZnN₂O₂; 热重分析表明其具有很好的热稳定性; 紫外光谱和荧光光谱表明配合物的光发射主要来源于配体内的 $n \rightarrow \pi^*$ 跃迁, 最佳激发波长为 470 nm, 发射峰值波长为 626 nm, 为橙红光发射, 禁带宽度 2.32 eV。这种橙红色发光材料有望在电致发光器件和有机光伏器件中得到应用。

参 考 文 献:

[1] Tang CW, Van Slyke SA. Organic electroluminescent diodes [J]. *Appl Phys Lett*, 1987, 51(12): 913-915
 [2] Yang Jianxin, Wen Jinxia, Xu Longhe. The studies of synthesis and electroluminescence of 4-phenylethynyl, 8-naphthalimides [J]. *Chin. J. Luminescence* (发光学报), 2007, 28(4): 498-502 (in Chinese).

- [3] Wu Hongmei, He Cheng, Wang Jian, *et al*. Hydrolysis-activated fluorophore system as a molecular sensor for selective detection of Zn^{2+} [J]. *Chin. J. Lum in.* (发光学报), 2009, **30**(3): 275-283 (in Chinese).
- [4] Fang Xiaohong, Hao Yuying, Liu Xuguang, *et al*. Characterization of optical and electronic properties of (N, N'-bis(salicylidene)-ethylenediamine) zinc as an organic electrochromic materials [J]. *Chin. J. Lum in.* (发光学报), 2008, **29**(1): 27-31 (in Chinese).
- [5] Yu Tianzhi, Su Wenming, Li Wenlian, *et al*. A Schiff base zinc complex and its electrochromic properties [J]. *Thin Solid Film*, 2007, **515**(7-8): 4080-4084.
- [6] Hao Y Y, Gao Z X, Wang H, *et al*. Spectroscopic properties of salicylaldehyde anil zinc and its thin film [J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis* (光谱学与光谱分析), 2006, **26**(3): 491-495 (in Chinese).
- [7] Hao Y Y, Li J, Gao Z X, *et al*. Optical spectroscopy of 2-(salicylaldehyde aniline)-(1, 10 -phenanthroline) calcium [J]. *Chin. J. Lum in.* (发光学报), 2006, **27**(2): 254-258 (in Chinese).
- [8] Fang R C. *Solid State Spectroscopy* [M]. Hefei University of Science and Technology of China Press, 2001, 58.

Synthesis and Spectroscopic Property of a New Schiff Base Zinc Complex

DING Guo-hua, ZHANG Xiao-song, FAN Run-mei

(Key Laboratory of New Processing Technology for Nonferrous Metals and Materials, Ministry of Education, College of Chemistry and Biological Engineering, Guilin University of Technology, Guilin 541004, China)

Abstract A ligand on Schiff base, N, N'-bis(2-hydroxy-1-naphthylidene)- α -phenylenediamine, and its zinc complexes were synthesized. Its structure was investigated by MS, elemental analysis, FTIR spectra, TG-DTG curve, through UV-Vis absorption spectroscopy, fluorescence excitation and emission spectra, the photophysical properties of the complexes were studied. The results showed that the ZnL₂ thermal decomposition temperature was 433.2 °C, with very good thermal stability. In DMF solution system, the UV absorption band of ZnL₂ complex was in the ranges of 250~500 nm, with fluorescence excitation in the ranges of 343~493 nm. The orange-red fluorescence emission peak wavelength was at 626 nm, the best excitation wavelength was 470 nm, and the band gap was 2.32 eV.

Key words Schiff base, zinc complexes, spectral characteristics

CLC number O482.31

PACS 78.55.Kz

PACC 3250E, 7855K

Document code A