文章编号:1000-7032(2021)11-1781-06

基于稀土铕配合物的单分子白光材料开发

张晓琳*,马思阳,卢春兰

(大连大学 环境与化学工程学院, 辽宁 大连 116622)

摘要:将光性能优异的红光材料稀土铕配合物引入到蓝光材料香豆素衍生物中开发了一种新型的单分子白 光材料 CRP4-Eu,由于稀土铕主要依赖于 2-噻吩甲酰三氟丙酮(简称 TTA)的能量转移发光,斯托克位移可达 274 nm,其吸收光谱和蓝光发射的香豆素衍生物的荧光发射光谱几乎没有交集,使得红光和蓝光能够同时释 放,最终实现白光。考察了激发波长和单分子材料浓度对发光颜色的影响,发现 CRP4-Eu 在浓度为 30 μmol・ L⁻¹、激发波长为 392 nm 时,其 CIE(Commission Internationale de L'Eclairage)坐标值为(0.33,0.35),接近于纯 白光(0.33,0.33)。这为进一步开发单分子白色有机发光材料提供了基础。

关 键 词:白光材料;香豆素;稀土铕配合物;单分子白光 中图分类号:069 **文献标识码:** A **DOI**:10.37188/CJL.20210246

Development of Single Molecular White Light Material Based on Rare Earth Europium Complexes

ZHANG Xiao-lin*, MA Si-yang, LU Chun-lan

(College of Environmental and Chemical Engineering, Dalian University, Dalian 116622, China) * Corresponding Author, E-mail: zhangxiaolinashley@163.com

Abstract: In this paper, a novel white light material CRP4-Eu was developed by introducing rare earth europium complex with excellent red light into coumarin derivative with blue light. Since rare earth europium complex is mainly dependent on the energy transfer of the ligand 2-thienoyltrifluoro-acetone(TTA), with a Stokes shift up to 274 nm, the absorption spectrum of rare earth europium has almost no overlap with the fluorescence emission spectrum of coumarin derivative with blue light, so that red light and blue light can be emitted simultaneously, and finally white light can be realized. The effect of excitation wavelength and concentration of CRP4-Eu on the luminescence color was investigated. It was proved that the CIE(Commission Internationale de L'Eclairage) coordinate of CRP4-Eu was (0.33, 0.35) when the concentration of CRP4-Eu was 30 μ mol · L⁻¹ and the excitation wavelength was 392 nm, which was close to that of pure white light(0.33, 0.33). This provides a basis for the further development of single molecular white organic luminescent materials.

Key words: white light material; coumarin; rare earth europium complex; single molecular white light

收稿日期: 2021-07-21;修订日期: 2021-08-04

基金项目:国家自然科学基金青年基金(51902038);大连大学创新训练项目(202111258320)资助

Supported by National Natural Science Foundation of China (51902038); Innovation Training Program of Dalian University (202111258320)

1引言

白色发光二极管(White organic light emitting diode, WOLED)作为一种新型的固体光源,以其 节能、绿色环保、寿命长且体积小等诸多优点而著 称。其作为发光固体材料可与成熟的、低价的器 件如白炽灯泡相竞争,已成为有机电致发光领域 新的生长点,在照明和显示领域有着巨大的应用 前景^[1-2]。目前大多数白色发光二极管所用的材 料是通过共掺混色发光^[34]和多发光层发光^[5]来 实现的,这使得释放的颜色对器件结构参数比较 敏感,如层厚度和掺杂浓度等。因此,要想得到高 效率的白光发射,需要精密调节它们相对的发光 强度,这就大大增加了白光器件制作的难度,使得 白色发光器件制备工序变得复杂化。而在单分子 白光材料制备的白色电致发光器件中,就避免了 共掺混色发光和多发光层工艺上的复杂性[6],具 有更好的可重复性、稳定性以及更简单的制备工 序,为其走向工业化,作为大屏幕全色显示器、照 明光源等高科技产品步入百姓生活提供了方便。 因此,单分子白光材料的发展一直是研究人员关 注的一个热点。

稀土配合物由于其独特的光电性质在电致发 光材料中应用广泛,特别是稀土铕配合物的应用 更是备受关注^[7-10]。目前在有机电致发光的红、 蓝、绿三基色显示材料中,红色发光材料被认为是 最薄弱的一环,主要原因是因为对应于红光的跃 迁都是能隙较小的跃迁,很难与电子传输层的能 量匹配,因而不能有效地将电子和空穴的复合限 制在发光区^[11]。由于铕的荧光发射具有高光致 发光效率,属于窄带发射,色纯度高,所以铕配合 物的光致发光与电致发光一直引起人们极大的兴 趣^[12]。Wong研究组^[13-14]基于稀土铕配合物开发 的单分子白光材料利用稀土铕的红光发射和配体 部分的蓝光发射,通过互补色产生白光。这一分 子为单分子白光材料的设计开创了一个先河。

香豆素作为经久不衰的一个蓝光发色团,由 于其较好的空穴传输性能,自 Kodak 公司^[15]首次 将其掺杂在主体材料中用于有机电致发光材料研 究以来,在电致发光领域一直是人们使用较为广 泛的一类蓝光材料。我们在合成易得的香豆素水 合肼的基础上,利用希夫碱反应将具有良好发光 性能的 8-羟基-2-喹啉醛引入,通过希夫碱上的氮 原子、羰基上的氧原子以及 2-噻吩甲酰三氟丙酮 (简称 TTA)提供的氧原子配位点,和稀土铕形成 八齿螯合配合物,通过香豆素衍生物部分的蓝光 发射和稀土铕配合物红光发射实现单分子的白光 发射,为其今后作为单分子白光材料的应用奠定 了基础。

2 实 验

2.1 实验试剂与仪器

采用 Varian INOVA 400 核磁共振谱仪(美国 Varian 公司, TMS 为内标)测试¹H NMR 谱和¹³C NMR 谱。¹H NMR 谱的观测频率分别为 400 MHz 和 100 MHz,观测谱宽为 10 000 Hz,脉冲角 30°, 脉冲重复时间 10 s。¹³C NMR 谱采用 Waltz 去耦 技术,观测谱宽为 25 000 Hz,脉冲角 30°,脉冲重 复时间 6.2 s,累加次数 512 ~ 2 048 次,测试温度 20 ℃。ESI-MS 电喷雾质谱用 HPLC-Q-Tof MS 质 谱仪测定,甲醇为流动相。紫外-可见光谱在 HP 8453 光谱仪上测得,荧光光谱在 Edinburgh instruments FS-920 稳态荧光光谱仪上测得。柱色谱以 硅胶 200 ~ 300 目为固定相,其他原料为国产分析 纯或化学纯试剂,如未加说明均直接使用,没有经 过任何处理。

2.2 化合物合成

化合物 1 的合成^[16]:香豆素酯(2 g,0.70 mmol)溶于 30 mL乙醇溶液中,慢慢滴入 2 mL水 合肼,反应液常温搅拌 30 min,析出的固体过滤得 黄色固体粉末(1.71 g,0.62 mmol),粗产品未进 一步提纯,直接用于下一步反应。

CRP4 的合成:化合物 1(200 mg,0.73 mmol) 和 8-羟基-2-喹啉醛(189 mg,1.10 mmol)溶解于 乙醇中,反应液加热回流 2 h,TLC 确定反应终点。 静置冷却,过滤,得产物 243 mg。收率:78%。¹H-NMR(400 MHz, CDCl₃): δ (10⁻⁶)11.18(s,1H, -CO-NH-),8.86(s,1H,-OH-),8.45(s, 1H,-N = CH-),8.37(d,1H, J = 8.0 Hz, ArH),8.16(m,2H,ArH),7.49(m,2H,ArH), 7.34(d,1H, J = 8.0 Hz,ArH),7.19(d,1H,J = 8.0 Hz,ArH),6.69(d,1H, J = 8.0 Hz,ArH), 6.53(s,1H,ArH),3.49(q,4H,J = 7.0 Hz, -CH₂CH₃),1.26(t,6H,J = 7.0 Hz, -CH₂CH₃)。 TOF MS calcd for C₃₃ H₃₀ N₄O₃ 430.164 1, found 430.164 5。



图 1 CRP4-Eu 的合成路线

Fig. 1 Synthetic routes of compound CRP4-Eu

CRP4-Eu 的合成: 于化合物 CRP4(85 mg,0.20 mmol)的 30 mL 乙醇溶液中滴加 Eu (TTA)₃-(H₂O)₂(170 mg,0.20 mmol)的乙醇溶液,反应液加热回流 6 h。反应液冷却至室温,正己烷扩散产生沉淀。沉淀过滤,粗产品用 THF 重结晶,得到 黄色固体,收率:76%。HRMS(ESI) calculated for [Eu(TTA)₂(CRP4) + H⁺]⁺ 1 025.061 6, found 1 024.945 4。HRMS(ESI) calculated for [Eu(TTA)₂(CRTRP) + Na⁺]⁺ 1 047.043 5, found 1 046.934 4。

3 结果与讨论

3.1 单分子白光材料的质谱表征

为了进一步考察单分子白光材料 CRP4-Eu 的配位结构,我们也研究了 CRP4-Eu 在乙腈中的 质谱,如图 2 所示,可在质谱上看到 1 024.945 4 和 1 046.934 4 两个明显的质谱峰。这两个质谱 峰分别对应[Eu(TTA)₂(CRP4) + H]⁺和 [Eu-(TTA)₂(CRP4) + Na]⁺,这与 IsoPro 3.0 program 的模拟结果相符,实验数据和理论计算结果能够



- 图 2 CRP4-Eu 在乙腈溶液中的质谱,插图:对应1024.9454 和1046.9344的模拟值(上)和实验值(下)。
- Fig. 2 ESI-MS spectra of CRP4-Eu in acetonitrile solution. Insets showing the calculated and measured isotopic distributions of the intense interested peak at m/z = 1 024.945 4 and 1 046.934 4.

很好地吻合。说明一个稀土铕是与一个香豆素衍 生物以及两个 2-噻吩甲酰三氟丙酮(TTA)进行配 位,并且其在溶液中是能够稳定存在的。

3.2 化合物 CRP4-Eu 的紫外光谱测定

我们在紫外分光光度计上分别观察了化合物 CRP4-Eu 以及它的两个组成部分 CRP4 和稀土铕 配合物。如图 3 所示, CRP4 在 442 nm 处有最强 的紫外吸收峰,摩尔消光系数 ε 为 70 620 L · mol⁻¹ · cm⁻¹:稀土铕配合物则是在 338 nm 处有 最强的紫外吸收峰,摩尔消光系数 ε 为52000 L·mol⁻¹·cm⁻¹。单分子白光材料 CRP4-Eu 有 两个紫外特征吸收峰,一个是稀土铕配合物贡献 的在 338 nm 处的紫外特征吸收峰,其摩尔消光系 数 ε 为 77 270 L·mol⁻¹·cm⁻¹;而另一个在 454 nm 的紫外特征吸收则应为蓝光荧光团香豆素衍 生物部分的贡献,其摩尔消光系数 ε 为 88 500 L·mol⁻¹·cm⁻¹。和香豆素衍生物 CRP4 的 442 nm 处特征吸收峰相比,这个峰出现了12 nm 明显 的红移,这说明该香豆素参与稀土铕配位后,使分 子内极性增大。



- 图 3 化合物 CRP4、Eu(TTA)₂(H₂O)₂ 和 CRP4-Eu 在乙 腈中的吸收光谱,化合物浓度为 10 μmol・L⁻¹。
- Fig. 3 Absorption spectra of compounds CRP4, Eu(TTA)_- $(H_2O)_2$ 和 CRP4-Eu in acetonitrile.

3.3 不同激发波长对化合物 CRP4-Eu 的荧光 影响

我们还考察了激发波长变化对单分子白光材 料 CRP4-Eu 荧光光谱的影响。由于 CRP4-Eu 的 组成中红光发射的铕配合物和蓝光发射的香豆 素、8-羟基喹啉部分的最大吸收峰不同,当用不同 位置的激发波长对其激发时,两个部分的荧光强 度也发生了明显的变化。如图 4 所示,随着激发 波长从 390 nm 逐渐增加到 450 nm,可以看到在 612 nm 处红光逐渐减弱,而 492 nm 处的蓝绿色 荧光变强。这说明稀土铕的红色荧光逐渐减弱,



图 4 不同激发波长(390~450 nm)时 CRP4-Eu(50 μmol・ L⁻¹,乙腈溶液)的荧光光谱变化

Fig. 4 Fluorescence spectra (from 390 nm to 450 nm) of CRP4-Eu(in acetonitrile solution) in different range of excitation wavelength

而香豆素部分的蓝绿光发射变强,当激发波长达 到一定值时,红色荧光和蓝绿色荧光混合后形成 了白光,此时,单分子白光材料 CRP4-Eu 就发射 出明显的白光。采用罗丹明 B($\Phi_f = 0.69$,乙醇溶 液,激发波长 550 nm)作为参比,测得 CRP4-Eu 的 红光量子产率0.012(338 nm 激发),蓝光量子产 率0.32(454 nm 激发),红光和蓝光量子产率分 别为0.008 和0.17(392 nm 激发)。我们同时观 测了其荧光图片,发现通过调节单分子白光材料 CRP4-Eu 的激发波长,其荧光发射的颜色是可以 调控的。如图 5 所示,当分别用 370,392,420 nm 的激发波长激发 CRP4-Eu 的乙腈溶液,观察到其 可以分别释放肉眼可见的红光、白光以及蓝绿色



- 图 5 CRP4-Eu(30 μmol・L⁻¹,乙腈溶液)在不同激发波 长下的荧光变化。图片从左到右,激发波长分别为 370 nm(对应红线)、392 nm(对应白线)和 420 nm (对应蓝绿线)。
- Fig. 5 Fluorescence photos from left to right: excitation wavelength is 370, 392, 420 nm and the corresponding fluorescence spectra of CRP4-Eu(in acetonitrile) with different wavelength (red line: 370 nm, white line: 392 nm, blue line: 420 nm).

荧光。这是大多数传统的有机荧光团无法实现 的,因为有机荧光团的斯托克位移通常在100 nm 以内,甚至只有几纳米,两个波段不同的有机荧光 团很容易发生光谱交迭,从而发生荧光共振能量 转移,其中短波长的荧光团的能量转移后就很难 再有荧光释放,最终只有一个长波长的荧光能够 发射出来。而稀土铕却完全不同,它的红光发射 依赖于配体 2-噻吩甲酰三氟丙酮(TTA)的能量转 移,而 TTA 的紫外吸收在 335 nm 左右,这使得它 和香豆素衍生物的荧光发射(450~550 nm)几乎 没有交迭,因此有机荧光团香豆素部分的荧光仍 然保留下来。但由于化合物中稀土铕配合物和蓝 光材料香豆素衍生物的紫外最大吸收不一样,当 用不同的激发波长激发时,两个部分的吸收不同 导致其发出的荧光强度也发生了显著的变化。

3.4 化合物 CRP4-Eu 浓度对荧光的影响

我们进一步考察了化合物 CRP4-Eu 的浓度 变化对其荧光颜色的影响,如图 6 所示。当其浓 度为 1 μmol·L⁻¹时,其荧光光谱的两个峰分别 为 470 nm 和 612 nm,随着浓度增大,其荧光光谱 中 470 nm 处的荧光峰逐渐红移至 500 nm,612 nm 处的红色荧光峰却没有移动。这主要是由于 浓度的增大导致香豆素分子间距离减小,发生了 激基缔合使荧光光谱发生红移。因此,化合物 CRP4-Eu 的浓度变化同激发波长一样,也是影响 其荧光发射颜色的一个重要因素。



图 6 不同浓度的 CRP4-Eu(乙腈溶液)的荧光光谱,激发 波长为 400 nm。

Fig. 6 Fluorescence spectra of CRP4-Eu with different concentration in acetonitrile solution. Excitation wavelength is 400 nm.

3.5 单分子白光材料 CRP4-Eu 的 CIE 坐标

为了更好地了解浓度和激发波长对化合物 CRP4-Eu 荧光光谱的影响,我们将化合物 CRP4-Eu 在不同浓度和激发波长下的荧光光谱对应的 CIE 坐标值在图 7 中标出。当化合物 CRP4-Eu 浓 度为 1 µmol·L⁻¹时,于 370 nm 处激发只能看到 红色荧光,此时其荧光颜色为红色,处于 CIE 坐标 图中的红色区域;当激发波长逐渐增加,蓝色荧光 逐渐增强,其 CIE 坐标逐渐改变为白光,并向蓝光 区域过渡;当激发波长为 420 nm 时就全部处于蓝 光区域。并且随着化合物 CRP4-Eu 浓度的增大, 由于香豆素部分的缔合,蓝光向绿光过渡,化合物 CRP4-Eu 的 CIE 坐标也逐渐靠向绿光区。当化合



图 7 CRP4-Eu 的荧光光谱 CIE 坐标值随激发波长(360 ~ 500 nm)和浓度的变化

Fig. 7 Luminescence spectra of CRP4-Eu plotted on a CIE diagram showing tunability of chromaticity of visual emission image, following the excitation wavelength (from 360 nm to 500 nm) at fixed concentration. 物 CRP4-Eu 浓度为 30 μmol · L⁻¹、激发波长为 392 nm 时,其 CIE 坐标值为(0.33,0.35),接近于 纯白光(0.33,0.33)。该实验结果证明,合理调 控化合物的激发波长和浓度,化合物 CRP4-Eu 能 够发射较纯正的白光,可以作为一种潜在的白色 有机发光材料。

4 结 论

本文设计并合成了基于稀土铕配合物和香豆素 衍生物的单分子白光材料 CRP4-Eu,该分子通过稀 土铕的红光发射和香豆素的蓝绿光发射的互补色产 生白光。文中还进一步考察了激发波长及其单分子 材料浓度对各色荧光强度的影响,并且在 CIE 坐标 图上可直观判断其接近于白光发射时每个化合物的 激发波长和浓度值。发现 CRP4-Eu 在浓度为 30 µmol·L⁻¹、激发波长为 392 nm 时,其 CIE 坐标值为 (0.33,0.35),已接近于纯白光(0.33,0.33)。实验结 果证明,通过合理地调控化合物的激发波长和浓度, 化合物 CRP4-Eu 能够发射较纯正的白光,可以作为 一种潜在的白色有机发光材料。

本文专家审稿意见及作者回复内容的下载地址: http://cjl.lightpublishing.cn/thesisDetails#10.37188/ CJL.20210246.

参考文献:

- JEONG S, JUNG S, KANG H, et al. Controlling the chromaticity of white organic light-emitting diodes using a microcavity architecture [J]. Adv. Opt. Mater., 2020,8(1): 1901365-1-7.
- [2] 许运华,彭俊彪,曹鏞. 白光有机电致发光器件进展 [J]. 化学进展, 2006,18(4):389-398.
 XU Y H, PENG J B, CAO Y, *et al.* Progress of white organic light-emitting diodes [J]. *Prog. Chem.*, 2006,18(4):389-398. (in Chinese)
- [3] SU H C, CHEN H F, FANG F C, et al. Solid-state white light-emitting electrochemical cells using iridium-based cationic transition metal complexes [J]. J. Am. Chem. Soc., 2008,130(11):3413-3419.
- [4] D'ANDRADE B W, HOLMES R J, FORREST S R. Efficient organic electrophosphorescent white-light-emitting device with a triple doped emissive layer [J]. Adv. Mater., 2004, 16(7):624-628.
- [5] YU X M, KWOK H S, WONG W Y, et al. High-efficiency white organic light-emitting devices based on a highly amorphous iridium(Ⅲ) orange phosphor [J]. Chem. Mater., 2006, 18(21):5097-5103.
- [6] MAZZEO M, VITALE V, SALA F D, et al. Bright white organic light-emitting devices from a single active molecular material [J]. Adv. Mater., 2005,17(1):34-39.
- [7]周禾丰,张婷,郝玉英,等. 铕(Ⅲ)配合物的合成及发光性能研究 [J]. 光谱学与光谱分析, 2010, 30(9): 2326-2330.

ZHOU H F, ZHANG T, HAO Y Y, et al. Synthesis and luminescence properties of europium(III) complexes [J]. Spectrosc. Spect. Anal., 2010,30(9):2326-2330. (in Chinese)

- [8]邓瑞平,张庆瑞,周亮,等.一种新型的稀土近红外发光配合物的制备与发光性质研究 [J].中国稀土学报,2020, 38(3):418-423.
 DENG R P,ZHANG Q R,ZHOU L, et al. Synthesis and photoluminescence study of a novel kind of near-infrared emitting rare earth complexes [J]. J. Chin. Soc. Rare Earths, 2020,38(3):418-423. (in Chinese)
- [9] 张松涛, 王樱蕙, 张洪杰. 稀土发光材料在近红外二区成像中的应用 [J]. 发光学报, 2020,41(12):1460-1478. ZHANG S T, WANG Y H, ZHANG H J. Lanthanide-doped fluorescence probes for NIR-II fluorescence imaging [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2020,41(12):1460-1478. (in Chinese)
- [10] ZHAO S N, SONG X Z, ZHU M, et al. Encapsulation of Ln^{III} ions/dyes within a microporous anionic MOF by post-synthetic ionic exchange serving as a Ln^{III} ion probe and two-color luminescent sensors [J]. Chem. Eur. J., 2015,21(27):9748-9752.
- [11] INOUE H, YAMAGUCHI T, SEO S, et al. Enhancement of emission efficiency in white OLED device by highly efficient narrow spectrum red-emission material [J]. J. Soc. Inf. Display, 2015,23(1):7-13.
- [12] CHEN F F, CHEN Z Q, BIAN Z Q, et al. Sensitized luminescence from lanthanides in d-f bimetallic complexes [J]. Coordin. Chem. Rev., 2010,254(9-10):991-1010.
- [13] YANG C, FU L M, WANG Y, et al. A highly luminescent europium complex showing visible-light-sensitized red emission: direct observation of the singlet pathway [J]. Angew. Chem. Int. Ed., 2004,43(38):5010-5013.
- [14] LAW G L, WONG K L, TAM H L, et al. White OLED with a single-component europium complex [J]. Inorg. Chem., 2009,48(22):10492-10494.
- [15] TANG C W, VANSLYKE S A, CHEN C H. Electroluminescence of doped organic thin films [J]. J. Appl. Phys., 1989, 65(9):3610-3616.
- [16] QIN J C, YANG Z Y, WANG G Q, et al. FRET-based rhodamine-coumarin conjugate as a Fe³⁺ selective ratiometric fluorescent sensor in aqueous media [J]. Tetra. Lett., 2015,56(35):5024-5029.



 张晓琳(1974 -),女,辽宁开原人, 博士,副教授,2009年于大连理工 大学获得博士学位,主要从事荧光 功能材料的研究。
 E-mail: zhangxiaolinashley@163.com