

配体树枝功能化的铕配合物的发光性能

李尚丰 朱为宏 潘建峰 徐仲玉 田禾*

(华东理工大学精细化工研究所 上海 200237)

摘 要 通过树枝化手段, 合成了新型具有树枝结构的铕配合物($\text{BCPD})_3(\text{Phen})$ 和参比物 $\text{Eu}(\text{BPPD})_3(\text{Phen})$ 。其配体是不对称的 β -二酮和氮杂菲啉, 以在不对称的 β -二酮的配体中通过树枝功能化, 开发具有载流子传输功能的基于过渡金属配合物的发光材料。该类通过配体树枝功能化的发光材料无论是在溶液中还是固态, 都呈现出极强的发光强度, 最大发光波长在 613nm 处, 而且半峰宽较窄。研究表明在配体中引入树枝功能化的咔唑单元, 具有光采集天线效应, 发生 Förster 单线态能量转移。与参比物 $\text{Eu}(\text{BPPD})_3(\text{Phen})$ 相比, 配合物 $\text{Eu}(\text{BCPD})_3(\text{Phen})$ 的固体发光强度增强 5.7 倍。

关键词 树枝状 铕配合物 发光强度 咔唑

Efficient Emission from Ligand-dendron Functionalized Europium Complexes

Li Shangfeng, Zhu Weihong, Pan Jianfeng, Xu Zhongyu, Tian He*

(Institute of Fine Chemicals, East China University of Science & Technology, Shanghai 200237)

Abstract Novel dendron-like europium complexes $\text{Eu}(\text{BPPD})_3(\text{Phen})$ and $\text{Eu}(\text{BCPD})_3(\text{Phen})$, whose ligands contain unsymmetrical diphenyl β -diketone and phenanthroline, have been synthesized. The structure characteristic is that the carrier transporting carbazole units are incorporated into the ligands via dendron functionalization. The two complexes exhibit strong red-light luminescence with narrow half-peak-width located at 613nm in solid state or solution. Furthermore, comparing to the reference complex $\text{Eu}(\text{BPPD})_3(\text{Phen})$, the solid state luminance intensity of $\text{Eu}(\text{BCPD})_3(\text{Phen})$ is increased by 5.7 times, which can be attributed to the light-harvesting antenna effect of carbazole units and Förster singlet energy transfer.

Key words Dendron-like, Europium complexes, Luminescence, Carbazole

由于铕配合物具有发光谱带窄、能发高纯的红光等原因引起了材料学家的浓厚兴趣^[1]。从配位化学角度看, 铕(III)倾向于多配位, 除了满足电荷平衡的有机负离子作为第一配体, 一般还有满足多配位数的第二配体。这些配合物有一个共同的特点, 就是无论在溶液中还是固态, 在 620nm 附近都呈现出极高的发光强度, 而且半峰宽在 10nm 左右。Kido 等^[2]在上世纪 90 年代初经过不断的努力, 得到了特征稀土铕离子的有机电致发光器件。但铕配合物的稳定性和亮度到目前为止还未得到明显的突破, 一直制约着其进一步在电致发光器件中的应用。最近, 国内外许多化学工作者致力于不断修饰和改进 β -二酮铕配合物^[2], 如利用氮杂菲啉衍生物、2-(2-吡

李尚丰 男, 26 岁, 博士生, 现从事树枝状发光材料的研究。*联系人 E-mail: tianhe@ecust.edu.cn

国家自然科学基金(20106006)和上海市科委及上海市教委资助项目

2004-04-27 收稿, 2004-06-23 接受

啉)苯并咪唑作为第二配体^[3]。王利祥等^[4]进一步在 2-(2-吡啶)苯并咪唑的第二配体上引入电子传输单元,以改善铕配合物的载流子传输性能。

最近树枝状大分子研究日趋活跃,在结构上其不同于传统的聚合物,其分子可以实现严格控制^[5]。树枝状大分子是由树枝单元不断重复的高度支化的超分子,其结构可分为中心核、树枝和表面单元三部分组成,由于具有独特的分子结构,已在诸多领域得到应用^[5~7]。Fréchet 等^[8]发现具有树枝状的镧系金属配合物发光显著增强,而且猝灭几率大大降低,这归于树枝结构的隔离效应能避免分子间聚集态的产生。

笔者通过树枝化手段,在不对称 β -二酮的配体中通过咪唑进行功能化,合成了新型的具有树枝结构的铕配合物($\text{BCPD})_3(\text{Phen})$ 和参比物 $\text{Eu}(\text{BPPD})_3(\text{Phen})$ (其化学结构如图 1 所示)。在分子设计上通过利用树枝功能团的光采集效应,将能量由外围传输到铕离子上,从而提高其发光强度。另一方面,树枝单元的区域隔离效应,可避免配合物的自淬灭,延长发光寿命。特别是 $\text{Eu}(\text{BCPD})(\text{Phen})$,在配体上引入空穴传输单元咪唑,发展具有载流子传输功能的铕的配位型发光材料。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

Bruker AM500 型核磁共振仪(TMS 为内标),Perkin Elmer 240c 型元素分析仪,VG12-250 质谱仪,Varian Cary 100 型紫外-可见光谱仪,Varian Cary Eclipse 发光光谱仪。试剂均为分析纯。

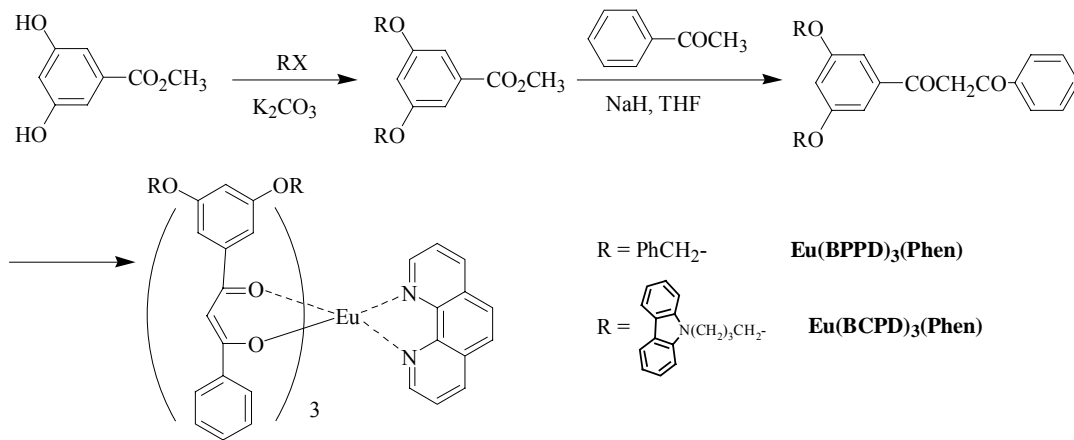


图 1 目标配合物 $\text{Eu}(\text{BCPD})_3(\text{Phen})$ 和参比物 $\text{Eu}(\text{BPPD})_3(\text{Phen})$ 的合成路线

Fig.1 Synthetic routes of target complex $\text{Eu}(\text{BCPD})_3(\text{Phen})$ and reference compound $\text{Eu}(\text{BPPD})_3(\text{Phen})$

1.2 配合物三{3-[3',5'-二(苄氧基)苯基]-1-(苯基)丙烷-1,3-二酮}(氮杂菲啉)铕(III)[$\text{Eu}(\text{BPPD})_3(\text{Phen})$]的合成

1.2.1 3,5-二(苄氧基)苯甲酸甲酯的合成 在 100mL 三口烧瓶中,先后加入 3,5-二羟基苯甲酸甲酯 (2.0g, 11.9mmol)、苄氯(3g, 23.8mmol)、无水碳酸钾(3.3g, 23.9mmol)、碘化钠(0.9g)和丙酮(50mL),然后加热至轻微回流。反应 48h 后冷却,浓缩反应液至干,水洗,过滤,干燥滤饼。用无水乙醇重结晶得白色产品 2.5g,收率 95%。¹H NMR (500MHz, CDCl_3), δ :3.90 (s, 3H, OCH_3), 5.07 (s, 4H, PhCH_2O), 6.81 (t, 1H, $J = 2.3\text{Hz}$, Ph-H), 7.30 (d, 2H, $J = 2.2\text{Hz}$, Ph-H), 7.34 (t, 2H, $J = 7.1\text{Hz}$, Ph-H), 7.39 (t, 4H, $J = 7.3\text{Hz}$, Ph-H), 7.43 (d, 4H, $J = 7.2\text{Hz}$, Ph-H)。

1.2.2 配体 3-[3',5'-二(苄氧基)苯基]-1-(苯基)丙烷-1,3-二酮(BPPD)的合成 称取苯乙酮(0.25g, 2.1mmol)、3,5-二(苄氧基)苯甲酸甲酯(1.20g, 3.44mmol)、60%的氢氧化钠(0.2g, 5.00mmol)、干燥的 THF(50mL), 迅速投入到干燥的 100mL 三口烧瓶中, 然后加热至 60℃, 保温 90h 后冷却, 倒入水中, 大量黄色固体析出, 过滤, 干燥滤饼, 经硅胶柱层析(展开剂为 CH₂Cl₂), 得产品 0.5g, 收率 54.7%, m.p. 89~92℃。 ¹H NMR(500MHz, CDCl₃), δ: 5.10 (s, 4H, PhCH₂O), 6.76 (s, 1H, CH=), 6.81 (t, 1H, Ph-H), 7.20 (d, 2H, *J* = 2.2Hz, Ph-H), 7.35 (t, 2H, *J*₁ = 7.2Hz, *J*₂ = 7.2Hz, Ph-H), 7.39 (t, 4H, *J*₁ = 7.3Hz, *J*₂ = 5.4Hz, Ph-H), 7.45 (d, 4H, *J* = 6.7Hz, Ph-H), 7.49 (t, 2H, *J*₁ = 7.8Hz, *J*₂ = 7.4Hz, Ph-H), 7.56 (t, 1H, *J*₁ = 7.7Hz, *J*₂ = 7.3Hz, Ph-H), 7.79 (d, 2H, *J* = 7.5Hz, Ph-H)。

1.2.3 配合物三 {3-[3',5'-二(苄氧基)苯基]-1-(苯基)丙烷-1,3-二酮}(氮杂菲啉)铕(III) [Eu(BPPD)₃(Phen)]的合成 在 25mL 三口烧瓶中, 加入配体 BPPD (0.15g, 0.35mmol)、氮杂菲啉(0.023g, 0.12mmol)、无水乙醇(10mL), 在搅拌下滴入 1mol/L 氢氧化钠 0.35mL, 加入氯化铕(0.043g, 0.12mmol)水溶液, 有大量固体析出。抽真空, 冲入氩气, 加热至 60℃, 保温 4h 后冷却, 浓缩反应液至干, 水洗, 过滤, 将粗产品溶入苯中, 加入大量的正己烷, 过滤, 得产品 60mg, 收率 31%, m.p. 89~92℃。 ¹H NMR(500MHz, CDCl₃), δ: 4.7 (s, 12H, PhCH₂O), 5.03 (s, 6H, Ph-H), 5.95 (s, 9H, Ph-H), 6.69 (s, 9H, Ph-H), 7.30 (s, 21H, Ph-H), 8.84 (s, 2H, Ph-H), 9.62 (s, 2H, Ph-H), 10.63 (s, 2H, CH), 10.97 (s, 2H, CH); MS *m/z*: 1661.6 ([M⁺+Na], 19%), 1459.4 (73%), 1458.3 (16%), 1457.3 (34%), 1385.3 (12%), 1384.3 (34%), 1203 (100%)。

1.3 三 {3-[3',5'-二[1''-(9'''-咔唑)-4''-丁氧基]苯基]-1-(苯基)丙烷-1,3-二酮}(氮杂菲啉)铕(III)[Eu(BCPD)₃(Phen)]的合成

1.3.1 *N*-(4-溴丁基)咔唑的合成 在常温搅拌下, 依次加入咔唑(10.0g, 60.2mmol)、DMF (100mL) 和 KOH(6.8g, 0.12mol), 1h 后加入 1,4-二溴丁烷(51.5g, 0.24mol)。继续搅拌 24h 后, 倒入水中, 大量固体析出, 过滤, 干燥, 用无水乙醇重结晶, 即得白色针状晶体 9.8g, 收率 54.5%, mp 90~92℃。 ¹H NMR(500MHz, CDCl₃), δ: 1.8 (m, 2H, -CH₂-), 2.1 (m, 2H, -CH₂-), 2.5 (t, 2H, -CH₂-), 3.9 (t, 2H, -CH₂-), 7.23 (t, 2H, *J* = 7.3Hz, Ph-H), 7.42 (t, 2H, Ph-H), 7.47 (d, 2H, *J* = 7.75Hz, Ph-H), 8.10 (d, 2H, *J* = 7.75Hz, CH)。

1.3.2 3,5-二[1''-(9'''-咔唑)-4''-丁氧基]苯甲酸甲酯 合成方法同上。白色针状晶体, 收率 85%, mp 124~127℃。 ¹H NMR(500MHz, CDCl₃), δ: 1.8 (m, 4H, CH₂), 2.1 (m, 4H, CH₂), 3.88 (s, 3H, OCH₃), 3.9 (t, 4H, CH₂), 4.4 (t, 4H, CH₂), 6.54 (s, 1H, Ph-H), 7.14 (s, 2H, CH), 7.23 (t, 4H, *J* = 7.3Hz, Ph-H), 7.42 (t, 4H, CH), 7.47 (d, 4H, *J* = 7.8Hz, Ph-H), 8.10 (d, 4H, *J* = 7.8Hz, Ph-H)。

1.3.3 3-{3',5'-二[1''-(9'''-咔唑)-4''-丁氧基]苯基}-1-(苯基)丙烷-1,3-二酮(BCPD) 合成方法同上。淡黄色固体, 收率 15%, m.p. 57~59℃。 ¹H NMR(CDCl₃), δ: 1.88 (m, 4H, CH₂), 2.11 (m, 4H, CH₂), 3.98 (t, 4H, CH₂), 4.41 (t, 4H, CH₂), 6.53 (t, 1H, Ph-H), 6.75 (t, 1H, CH=), 7.04 (s, 2H, Ph-H), 7.25 (m, 4H, CH), 7.43 (m, 10H, CH), 7.55 (t, 1H, *J* = 7.10Hz, Ph-H), 7.98 (m, 2H, Ph-H), 8.10 (d, 4H, *J* = 7.7Hz, Ph-H)。 TOF-MS, *m/z*: 700 ([M⁺+2], 7.6%), 699 ([M⁺+1], 59%), 698 (M⁺, 95%), 218 (38.7%), 222 (54.3%), 180 (100%)。

1.3.4 三 {3-[3',5'-二[1''-(9'''-咔唑)-4''-丁氧基]苯基]-1-(苯基)丙烷-1,3-二酮}(氮杂菲啉)铕(III) [Eu(BCPD)₃(Phen)]的合成 合成方法同上。白色固体, 收率 28%, m.p. 103~106℃。 ¹H NMR(500MHz, CDCl₃), δ: 1.56 (s, 12H, CH₂), 1.86 (s, 12H, CH₂), 3.51 (s, 12H, CH₂), 4.24 (s, 12H, CH₂), 5.67 (s, 3H, CH=), 6.00 (s, 6H, Ph-H), 6.61 (m, 9H, Ph-H), 7.26 (d, 12H, *J* = 30.2Hz, Ph-H), 7.40 (d, 30H, *J* = 26.1Hz, Ph-H), 8.10 (s, *J* = 5.5Hz, 15H, Ph-H), 7.97 (d, *J* = 7.4Hz, 2H, Ph-H), 8.52 (s,

2H, Ph-H), 10.42 (s, 2H, Ph-H), 10.73 (s, 2H, Ph-H); MALTI-TOF MS m/z : 2423 ($[M^+]$), 1547.5 (100%)。

2 结果与讨论

2.1 目标化合物的合成和表征

两个铕配合物均以收敛法合成, 以苄氯、*N*-(4-溴丁基)咔唑作为配体的功能引入单元, 分别与 Fréchet 型 3,5-二羟基苯甲酸甲酯成醚反应, 再与苯乙酮进行 Schmidt 缩合, 得到含有树枝单元不对称的 β -二酮配体。该 β -二酮配体和氮杂菲啉配体与氯化铕进行配位得到目标化合物。与铕配位后, 取代的二苯甲酰甲烷的氢化学位移不同程度地向高场移动, 可能是由于铕的电子云轨道较大, 产生的感应磁场恰好屏蔽了外来磁场对芳香环的作用。

2.2 咔唑单元的天线作用和配合物的发光性能

分别对咔唑、氮杂菲啉、配体、配合物以及配体与氮杂菲啉的混合溶液进行了紫外-可见吸收光谱和发光光谱的测定。在配合物 $\text{Eu}(\text{BCPD})_3(\text{Phen})$ 的发光光谱(图 2)中, 有五个发光发射峰, 分别是 586、591、613、651、702nm, 各自对应着 $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_j (j=0 \sim 4)$ 电子跃迁^[9], 表现出铕离子的特征发射谱带, 其中最强峰在 613nm 处, 对应于 $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ 跃迁过程, 半峰宽为 7.9nm, 呈纯的红光。由于配合物中 Eu^{3+} 不处于中心对称状态, 故产生以 $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ 和 $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_4$ 为主的受迫电偶跃迁^[10]。

需指出的是在配体 BCPD 和配合物 $\text{Eu}(\text{BCPD})_3(\text{Phen})$ 中, 发现通过类似树枝手段引入的咔唑单元发光几乎完全被淬灭了(淬灭效率大于 96%以上, 见图 2)。然而, 笔者发现咔唑基团的引入, 配合物 $\text{Eu}(\text{BCPD})_3(\text{Phen})$ 的固体发光强度比参比物 $\text{Eu}(\text{BPPD})_3(\text{Phen})$ 强 5.7 倍(如图 3 所示)。通过树枝手段引入的咔唑单元和苄基也能减少分子的接触机会, 避免分子的自身淬灭而提高发光^[8,11], 但与参比物 $\text{Eu}(\text{BPPD})_3(\text{Phen})$ 相比, 这种空间隔离效应的贡献对发光性能的影响应该不是占主导作用^[12]。这可能是因为配体 BCPD 的吸收峰与咔唑的发光峰存在相当大的重叠, 因此咔唑单元起着光采集天线作用, 将吸收的能量通过 Förster 单线态能量转移传递到 β -二酮配体 BCPD 上, 增加配体经过单线态-单线态($\text{S}_0 \rightarrow \text{S}_1$)电子跃迁的几率, 促进系间窜越到三线态 T_1 , 推动由最低三线态 T_1 向稀土 Eu^{3+} 振动能级进行能量转移, 增加 4f 电子激发辐射几率, 最终导致了配合物 $\text{Eu}(\text{BCPD})_3(\text{Phen})$ 的发光强度比参比配合物 $\text{Eu}(\text{BPPD})_3(\text{Phen})$ 明显增强。这种发光增强与白凤莲等报道的含有咔唑、铕配合的嵌段聚合物有异曲同工之处^[12]。

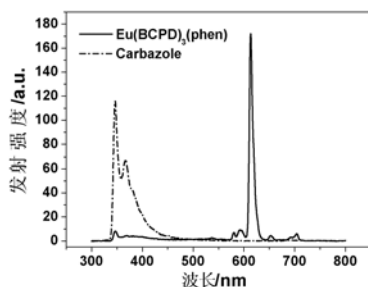


图 2 在 CH_2Cl_2 溶液中, 配合物 $\text{Eu}(\text{BCPD})_3(\text{phen})$ 和咔唑的发光光谱

Fig.2 Photoluminescence spectra of $\text{Eu}(\text{BPPD})_3(\text{phen})$ and Carbazole in CH_2Cl_2 excited at 346nm

浓度为 $2 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 激发波长为 346nm

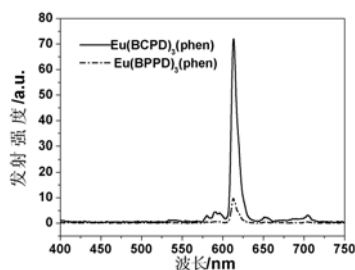


图 3 配合物 $\text{Eu}(\text{BCPD})_3(\text{phen})$ 和参比配合物 $\text{Eu}(\text{BPPD})_3(\text{phen})$ 的固体粉末发光发射光谱

Fig.3 Emission spectra of solid powder of $\text{Eu}(\text{BPPD})_3(\text{phen})$ and $\text{Eu}(\text{BCPD})_3(\text{phen})$

激发波长 346nm

3 结论

提高稀土铕配合物的红色电致发光效率的途径之一就是对其配合物中的配体进行化学修饰。笔者通过树枝化手段,在不对称的 β -二酮的配体中通过咔唑进行功能化,开发了具有载流子传输功能的基于过渡金属铕的配合型发光材料 $\text{Eu}(\text{BCPD})_3(\text{Phen})$ 。与参比化合物 $\text{Eu}(\text{BPPD})_3(\text{Phen})$ 相比,通过配体树枝功能化引入的咔唑基团修饰配体,可明显地提高铕配合物在固态和溶液中的发光强度,体现了树枝功能化的光采集天线效应和发光核发光增强效应。另外,更高代数的该类树枝配体、铕配合物的合成及其器件性能正在研究之中,表明有望用作具有载流子传输性能的电致发光材料,以克服铕配合物发光效率低的不足。

参考文献

- [1] 黄春辉, 李富友, 黄岩谊. 光电功能超薄膜. 北京: 北京大学出版社, 2001: 275~284.
- [2] J Kido, Y Okamoto. Chem. Rev., 2002, 102: 2357~2368.
- [3] L Huang, K Z Wang, C H Huang et al. J. Mater. Chem., 2001, 11: 790~793.
- [4] F S Liang, Q G Zhou, Y X Cheng et al. Chem. Mater., 2003, 15: 1935~1937.
- [5] S Hecht, J M J Fréchet. Angew. Chem. Int. Ed., 2001, 40: 74~91.
- [6] G R Newkome, E F He, C N Moorefield. Chem. Rev., 1999, 99: 1689~1746.
- [7] T A Anthopoulos, M J Frampton, E B Namdas et al. Adv. Mater., 2004, 16: 557~560.
- [8] M Kawa, J M J Fréchet. Chem. Mater., 1998, 10: 286~296.
- [9] K Binnemans, D Moors. J. Mater. Chem., 2002, 12: 3374~3376.
- [10] 张秀菊, 陈鸣才, 冯嘉春 等. 功能高分子学报, 2002, 15: 395~399.
- [11] X Z Jiang, A K Y Jen, G D Phelan et al. Thin Solid Films, 2002, 416: 212~217.
- [12] X Jiang, G Philan, B Carlson et al. Macromol. Symp., 2002, 186: 171~176.
- [13] Q Ling, M J Yang, W G Zhang et al. Thin Solid Films, 2002, 417: 127~131.