

吡啶啉酮类稀土配合物的发光性质研究

沈莉¹, 石梅¹, 石恩娴², 杜玉扣², 李富友¹, 黄春辉¹

(1. 复旦大学先进材料实验室, 上海 200433; 2. 苏州大学化学化工学院, 苏州 215006)

摘要 合成了一系列吡啶啉酮类稀土铽、铈、钐、钕的配合物, 并采用元素分析、红外光谱和紫外-可见光谱对其进行了表征, 解析了铈配合物的晶体结构. 测定了配体的三重态能级, 研究了这4种配合物的发光性质. 并通过研究配体到稀土离子的能量传递过程, 合理地解释了这些稀土配合物发光性质的差异.

关键词 稀土配合物; 光致发光; 吡啶啉酮类配体; 电致发光

中图分类号 O614.33

文献标识码 A

文章编号 0251-0790(2006)08-1413-05

稀土发光配合物按其发光机理可分为两大类型: 配体发光和中心离子发光配合物. 其中, 中心离子发光的稀土配合物具有发射光谱半峰宽窄、颜色纯正、修饰配体的结构对中心离子发光光谱的影响较少等优点, 近年来作为电致发光材料和荧光标记材料显示了诱人的应用前景^[1-8].

为了克服稀土离子本身吸光系数小的缺点, 人们利用配体具有强光捕获能力的“天线”效应, 使得配体吸收的能量能够有效地传递给稀土中心离子, 从而使之能够发射出较强的稀土特征离子的发射. 其中, 具有可见光区荧光发射性质的铽(Ⅲ)和铈(Ⅲ)配合物的研究得最为广泛^[9-14].

吡啶啉类β-二酮配体是一类很好的稀土离子光敏化剂, 例如1-苯基-3-甲基-4-异丁酰基-5-吡啶啉酮(PMIP)可以很好地敏化Tb³⁺的发光^[13], 而1-苯基-3-甲基-4-(α-萘甲酰基)-5-吡啶啉酮(PMNP)则敏化Eu³⁺发光^[14], 相应配合物的电致发光器件也表现出很好的电致发光性能, 但吡啶啉酮环上4-位取代基的改变对稀土配合物发光影响很大^[13].

我们通过在吡啶啉酮的3-位引入苯环、在4-位接上苯乙酰基, 合成了1,3-二苯基-4-苯乙酰基-5-吡啶啉酮(HDPAP)及其相应的稀土Tb³⁺, Eu³⁺, Sm³⁺和Dy³⁺的配合物, 测定了HDPAP的三重态能级, 并研究了相应稀土配合物的发光性质.

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

配体HDPAP参照文献[13]方法合成. Tb₄O₇, Eu₂O₃, Sm₂O₃, Gd₂O₃(纯度>99.9%), 购自上海跃龙化工厂, N,N'-二苯基-N,N'-反-(1-萘基)-1,1'-联苯-4,4'-二胺(NPB)和2,9-二甲基-4,7-二苯基-1,10-邻菲啉(BCP)购自Acros公司, 乙腈(HPLC级)与其它试剂为分析纯, 购自中国医药集团化学试剂公司.

Tb(NO₃)₃(H₂O)₆, Eu(NO₃)₃(H₂O)₆, Sm(NO₃)₃(H₂O)₆和Gd(NO₃)₃(H₂O)₆由相应的稀土氧化物经稀硝酸溶解制得, 烘干后备用.

三(8-羟基喹啉)铝(AIQ)为实验室自制并升华2次纯化.

C, H, N等元素分析在Vario EL元素分析仪上测定, 红外光谱用Vaatar 360 FTIR红外光谱仪测定(KBr压片), 紫外吸收光谱在岛津UV-2550紫外可见光谱仪上测定, 荧光光谱和荧光寿命在Edinburgh LFS920荧光仪上测定, 以微秒灯作为激发光源. 磷光光谱在Edinburgh LP920光谱仪上获得, 激发光源为纳秒Nd:YAG激光(Spectra-Physics GCR-4, USA), 激发波长为355 nm(THG输出).

收稿日期: 2006-02-03.

基金项目: 国家自然科学基金(批准号: 20490210, 20501006)和上海市科委科研项目(批准号: 050J14004)资助.

联系人简介: 李富友(1973年出生), 男, 博士, 副教授, 主要从事光电功能材料研究. E-mail: fylf@fudan.edu.cn

有机物和金属阴极是在沈阳真空慧宇技术有限公司生产的分子束外延真空镀膜机上连续蒸镀一次完成. 在真空度高于 10^{-5} Pa 条件下, 将有机层蒸镀到预先处理好的 ITO 上, 再镀上镁银合金 ($Mg_{0.9}Ag_{0.1}$) 作阴极, 蒸镀速率: 有机层为 0.1 ~ 0.2 nm/s, 金属为 0.5 ~ 1.0 nm/s.

器件亮度-电压-电流曲线由计算机控制 Keithley 2400 源表测定, 器件亮度用北京师范大学生产的 ST-86LA 型亮度计测量; 亮度由硅二级管校正.

1.2 实验过程

1.2.1 配合物的合成 将 2.1 mmol HDPAP 溶于 30 mL 无水乙醇中, 加热搅拌使之完全溶解, 然后加入 0.7 mmol $Ln(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ ($Ln = Tb^{3+}, Eu^{3+}, Sm^{3+}, Dy^{3+}, Gd^{3+}$), 用 2.1 mmol/L NaOH 的水溶液中和至 pH = 6.5, 继续加热回流 2 h 后, 冷却过夜, 将生成的固体过滤后用乙醇和水重结晶.

$Tb(DPAP)_3(C_2H_5OH)(H_2O)$ 为淡粉红色固体, FTIR, $\tilde{\nu}/cm^{-1}$: 3 061(w), 3 020(w), 1 603(s), 1 483(s), 1 369(m), 1 150(s), 1 062(m), 843(m), 737(s), 679(s); 元素分析实测值(计算值, %): C 65.78(66.04), H 4.57(4.61), N 6.60(6.51).

$Eu(DPAP)_3(C_2H_5OH)_2$ 为淡黄色固体, FTIR, $\tilde{\nu}/cm^{-1}$: 3 053(w), 3 030(w), 1 614(s), 1 483(s), 1 352(m), 1 156(m), 970(m), 755(m), 732(m), 695(m); 元素分析实测值(计算值, %): C 67.25(67.22), H 4.56(4.87), N 6.66(6.44).

$Sm(DPAP)_3(H_2O)_2$ 为白色固体, FTIR, $\tilde{\nu}/cm^{-1}$: 3 056(w), 3 020(w), 1 615(s), 1 472(s), 1 362(m), 1 150(m), 1 062(m), 965(m), 754(m), 730(s), 660(s); 元素分析实测值(计算值, %): C 66.48(66.48), H 4.34(4.45), N 6.81(6.12).

$Dy(DPAP)_3(C_2H_5OH)(H_2O)$ 为白色固体, FTIR, $\tilde{\nu}/cm^{-1}$: 3 060(w), 3 025(w), 1 622(s), 1 474(s), 1 356(m), 1 157(m), 974(m), 754(m), 730(s), 670(s); 元素分析实测值(计算值, %): C 66.58(66.32), H 4.46(4.45), N 6.79(6.54).

$Gd(DPAP)_3(H_2O)_2$ 为白色固体, FTIR, $\tilde{\nu}/cm^{-1}$: 3 060(w), 3 025(w), 1 615(s), 1 474(s), 1 352(m), 1 150(m), 1 062(m), 965(m), 759(m), 730(m), 686(m); 元素分析实测值(计算值, %): C 65.81(66.12), H 4.32(4.42), N 6.66(6.70).

1.2.2 晶体结构测定

$Eu(DPAP)_3(C_2H_5OH)_2$ 晶体在乙醇中培养得到. 所选晶体尺寸为 0.20 mm × 0.10 mm × 0.05 mm, 测试温度为 293(2) K. 将晶体置于 Bruker Apex II CCD 型 X 射线单晶衍射仪上, 用经石墨单色器单色化的 $Mo K\alpha$ 射线 ($\lambda = 0.071 073$ nm), 以 ω - 2θ 扫描方式在 $1.24^\circ \leq \theta \leq 25.01^\circ$ 范围内收集到 13 316 个衍射点, 其中 10 944 个为独立衍射点.

晶体结构解析及修正在 PC 机上用 SHELXS-97 程序进行. 用直接法得到所有非氢原子坐标, 对非氢原子进行基于 F^2 的全矩阵最小二乘法修正 [$I > 2\sigma(I)$], 氢原子的位置由理论加氢得到. 其中 $R_1 =$

$$\sum (F_o - F_c) / \sum F_o, wR_2 = \left[\sum w(F_o^2 - F_c^2) / \sum wF_o^2 \right]^{1/2}.$$

该配合物晶体属于三斜晶系, $P-1$ 空间群, 晶胞参数 $a = 1.364 2(3)$ nm, $b = 1.540 8(4)$ nm, $c = 1.800 3(4)$ nm, $\alpha = 106.658(3)^\circ$, $\beta = 98.941(4)^\circ$, $\gamma = 113.964(3)^\circ$, $V = 3.148 9(13)$ nm³, $Z = 2$, $\mu = 1.058$ mm⁻¹, $D_c = 1.372$ g cm⁻³, $F(000) = 1 334$ (CCDC 号: 602959).

2 结果与讨论

2.1 铕配合物的晶体结构表征

图 1 给出了配合物 $Eu(DPAP)_3(C_2H_5OH)_2$ 的单晶结构. 从图 1 可以看出, 铕离子为八配位, 配位多面体为变形的双帽三棱柱. 6 个氧原子 (O2, O5, O4, O6, O7, O8) 组成三棱柱构型, 其中 O2, O5, O4, O6 为 2 个 β -二酮中的氧原子, 而 O7 和 O8 为 2 个配位乙醇分子中的氧. 另外 2 个氧原子 (O1 和 O3) 分别盖在三棱柱的 2 个四边形平面上 (O2—O5—O4—O6 和 O7—O6—O4—O8). Eu—O 键的平均距离为 0.240(5) nm [0.233(1)–0.250(5) nm], 比 Eu^{3+} 和 O^{2-} 的离子半径之和小 [$r(Eu^{3+}) = 0.107$

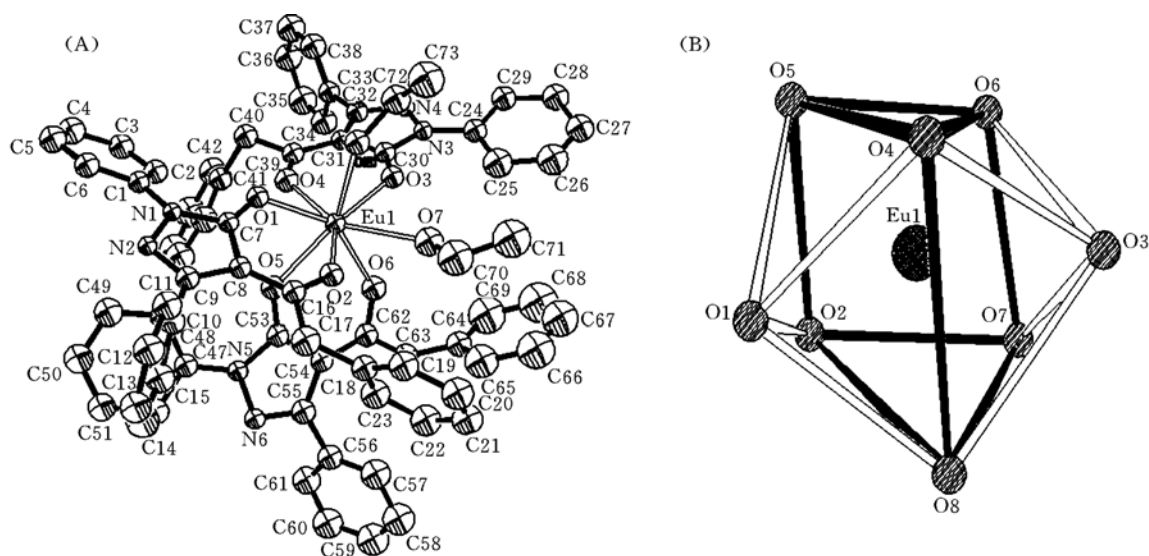


Fig. 1 ORTEP diagram of $\text{Eu}(\text{DPAP})_3(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})_2$ (A) and the coordination configuration of Eu in the complex (B)

(A) The thermal ellipsoids drawn at 30% probability level and the H atoms are removed for clarity

nm(八配位), $r(\text{O}^{2-}) = 0.142 \text{ nm}$].

表 1 列出了 $\text{Eu}(\text{DPAP})_3(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})_2$ 晶体的部分键长参数. 配位的 β -二酮部分与中心离子螯合且共平面, 配合物的部分键长数据表明, C—O 键的键长趋于平均化, O1—C7, O2—C16, O3—C30, O4—C39, O5—C53 和 O6—C62 的键长分别为 0.125 9(7), 0.125 9(7), 0.123 8(8), 0.125 4(7), 0.125 9(8) 和 0.126 7(8) nm, 充分表明螯合环是一个强的共轭体系.

2.2 配合物的红外光谱和紫外-可见吸收光谱

自由配体 HDPAP 的 C=O 伸缩振动位于 1630 和 1596 cm^{-1} 处, 分别对应吡唑啉酮环上五位的羰基和苯乙酰基的伸缩振动吸收峰. 铽、镱、钐、钷配合物的红光光谱极为相似, 都表现为这两个位置的振动峰消失, 在 1620 cm^{-1} 左右出现一个新的强吸收带, 表明配位后, 配体的烯醇式和酮式的互变异构不复存在, 单双键的平均化得到加强.

Tb^{3+} , Eu^{3+} , Sm^{3+} 和 Dy^{3+} 配合物的紫外-可见吸收光谱几乎完全一致. 图 2 给出了 HDPAP 和 $\text{Tb}(\text{DPAP})_3(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})(\text{H}_2\text{O})$ 在乙腈溶液中的紫外-可见吸收光谱. 配合物与配体的吸收光谱的形状基本一致, 这说明中心离子没有明显影响 β -二酮的单重态能级. 和配体的吸收相比, 配合物的吸收比对应的配体红移了 10 nm 左右, 这是由于与稀土配位后 β -二酮阴离子的共轭程度增大而引起的. 而铽配合物的摩尔吸收系数 ($7.8 \times 10^4 \text{ L}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$, 264 nm) 大约是 HDPAP ($2.8 \times 10^4 \text{ L}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$, 257 nm) 的 3 倍, 这表明一个配合物分子中包含 3 个吡唑啉酮配体.

2.3 配体 DPAP 三重态能级的测定

考虑到稀土离子对配体的三重态能级影响不大, 同时 Gd 配合物在可见区没有发射, 有利于配体

Table 1 Selected bond lengths (nm) for $\text{Eu}(\text{DPAP})_3(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})_2$

Eu1—O1	0.232 7(4)	O1—C7	0.125 9(7)
Eu1—O3	0.234 1(4)	O2—C16	0.125 9(7)
Eu1—O5	0.234 8(5)	O3—C30	0.123 8(8)
Eu1—O4	0.236 2(5)	O4—C39	0.125 4(7)
Eu1—O6	0.236 7(6)	O5—C53	0.125 9(8)
Eu1—O2	0.239 8(4)	O6—C62	0.126 7(8)
Eu1—O8	0.248 1(5)	O7—C70	0.132 1(12)
Eu1—O7	0.249 9(5)	O8—C72	0.143 7(9)

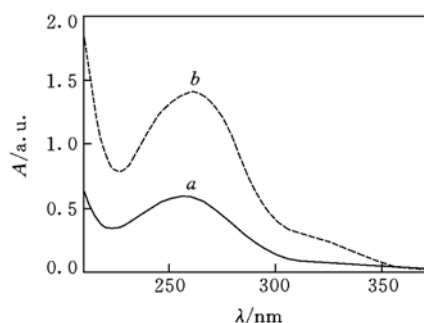


Fig. 2 UV-Vis absorption spectra of DPAP (a) and $\text{Tb}(\text{DPAP})_3(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})(\text{H}_2\text{O})$ (b) in CH_3CN solution ($c = 2.0 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$)

三重态能级的测量. 室温下, Gd 配合物的磷光通常很弱, 难于得到它们的磷光光谱数据, 但降低温度有利于磷光发射^[3], 所以通过测得 Gd(DPAP)₃(H₂O)₂ 在 77 K 下的磷光光谱, 从光谱数据中可以获得配体的三重态能级为 21 050 cm⁻¹.

2.4 荧光光谱性质

图 3 给出了以 298 nm 光激发, 铕、铽和钐配合物的荧光光谱. 图 3 谱线 *a* 是铕配合物在 77 K 下 Eu³⁺ 的 ⁵D₀ → ⁷F_J (J = 0, 1, 2, 3, 4) 电子跃迁发出的光, 其中以 ⁵D₀ → ⁷F₂ 电子跃迁所产生的红色荧光最强. 图 3 谱线 *b* 为铽配合物在室温下 ⁵D₄ → ⁷F_J (J = 6, 5, 4, 3) 的电子跃迁发出的光, 以位于 545 nm 左右的 ⁵D₄ → ⁷F₅ 电子跃迁所产生的荧光最强, 所以配合物表现出绿色荧光. 图 3 谱线 *c* 为钐配合物在室温下稀土 Sm³⁺ 在 ⁴G_{5/2} → ⁶F_{J/2} (J = 5, 7, 9, 11) 电子跃迁过程中发出的光, 其中由 ⁴G_{5/2} → ⁶F_{9/2} 电子跃迁所产生的红色荧光最强. 上述 4 个配合物中, Tb 配合物的荧光量子效率最高(为 0.10%, 见表 2), 在 298 nm 激发下, 肉眼可以看到溶液的绿色荧光. Sm 配合物在固态下激发发光, 而 Eu 配合物在室温下不发光, 只能在低温下检测到红色荧光, 但这两个配合物的荧光量子效率都较小, 而 Dy 配合物则无法检测到荧光. 荧光寿命测定结果表明, Tb, Sm 和 Eu 配合物都符合单指数衰减的特征, 说明它们在固态下均以单组分形式存在.

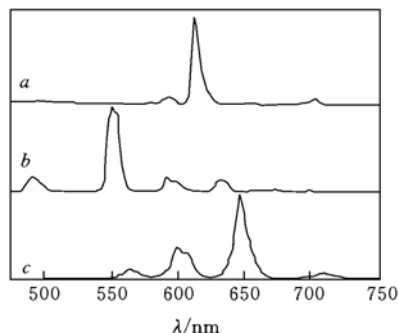


Fig. 3 The fluorescent spectra of Eu(DPAP)₃ · (C₂H₅OH)₂ at 77 K (*a*), Tb(DPAP)₃ · (C₂H₅OH)(H₂O) at 298 K (*b*) and Sm(DPAP)₃(H₂O)₂ at the solid state at 298 K (*c*)

Table 2 Fluorescence comparison of the four rare earth complexes

Complex	$\lambda_{\max}^{\text{em}}/\text{nm}$	$\phi_{\text{overall}}(\%)$	$\tau/\mu\text{s}$
Tb(DPAP) ₃ (C ₂ H ₅ OH)(H ₂ O)	545	0.10	193.6 ^a
Eu(DPAP) ₃ (C ₂ H ₅ OH) ₂	612	<0.001	578.6 ^b
Sm(DPAP) ₃ (H ₂ O) ₂	650	<0.001	22.8 ^a
Dy(DPAP) ₃ (C ₂ H ₅ OH)(H ₂ O)	—	—	—

a. 298 K; *b.* 77 K.

到基态的辐射跃迁过程^[14]. 稀土离子的发光与配体至中心离子间的能量传递过程有关, 主要取决于配体激发态和稀土离子激发态的能级是否匹配. 这 4 个稀土离子的最低可发射的激发态能级不同 (Eu ⁵D₀: 17 210; Sm ⁴G_{5/2}: 17 800; Tb ⁵D₄: 20 400; Dy ⁴F_{9/2}: 20 950 cm⁻¹), 只有当配体的三重态能级和中心稀土离子的激发态能级之间有适当的能级差时才能发出较强的荧光; 能级差过小, 则热去活化率过大, 能级差过大, 则传能效率下降, 均导致配合物的荧光强度减弱, 荧光效率降低.

通过配体 HDAPA 的紫外-可见吸收光谱, 可以计算出配体的单重态能级为 31 000 cm⁻¹, 因此, 配体的 ³ππ* 和 ¹ππ* 之间的能级差为 9 950 cm⁻¹. 根据 Reinhoudt 的经验规律^[15], 当能级差 ΔE(³ππ* - ¹ππ*) > 5 000 cm⁻¹ 时, 系间穿越容易发生, 且 DPAP 的三重态能级与 Tb³⁺ 激发态 ⁵D₄ 的能级 20 400 cm⁻¹ 接近, 所以配体能敏化铽离子发光, 从而形成的铽配合物能够发出较强的 Tb³⁺ 离子的特征光, 但其荧光量子效率比文献[12]报道的 PMIP 铽配合物的荧光量子效率(5.36%)低, Latva's 的经验规律指出: 配体和中心离子之间最佳的能级匹配是 ΔE(³ππ* - ⁵D₄) > 2 500 cm⁻¹, PMIP 三重态能级(23 000 cm⁻¹)比 DAPA 高得多, 符合经验规律, 而配体 DPAP 的三重态能级与 Tb³⁺ 的 ⁵D₄ 的能级差 ΔE(³ππ* - ⁵D₄) 为 650 cm⁻¹, 所以存在从中心稀土离子向配体的能量回传过程, 导致相应配合物的荧光效率低. 而相对于其它稀土离子, 如 Eu³⁺, Sm³⁺, 配体的三重态能级偏高, 荧光较弱, 对 Dy 来说又太低, 所以无法检测 Dy 配合物的荧光.

2.5 Tb 配合物的电致发光性质

研究了 Tb(DPAP)₃(C₂H₅OH)(H₂O) 的电致发光性质, 以 *N,N'*-二苯基-*N,N'*-反-(1-萘基)-1,1'-

联苯-4,4'-二胺(NPB)为空穴传输材料,以8-羟基喹啉铝(AIQ)为电子传输材料,以2,9-二甲基-4,7-二苯基-1,10-邻菲啰啉(BCP)为空穴阻挡层制作了四层器件:ITO/NPB(50 nm)/Tb-complex(50 nm)/BCP(10 nm)/AIQ(50 nm)/Mg:Ag(10:1)/Ag(80 nm).图4给出了该器件的电致发光亮度-电流-电压($B-I-V$)曲线,图4插图则显示了器件的电致发光光谱.当驱动电压小于13 V时,器件发出纯正的绿光,但在高电压驱动时器件仍有少量的NPB蓝光发射,该器件的性能参数:起亮电压为7 V,最高亮度为135 cd/m^2 .

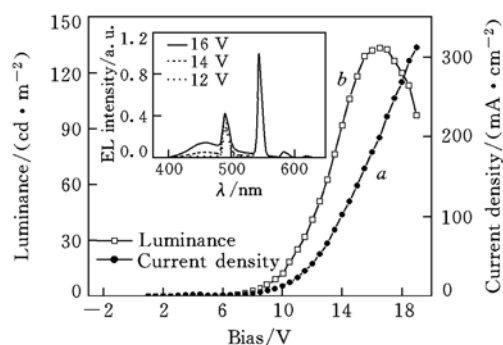


Fig. 4 The current density-voltage (a) and luminance-voltage (b) curves of the EL device

参 考 文 献

- [1] HUANG Chun-Hui(黄春辉). Coordination Chemistry of Rare Earth(稀土配位化学)[M], Beijing: Science Press, 1997
- [2] Mahajan R. K., Kaur I., Kaur R. *et al.*. Chem. Commun. [J], 2003, **24**, 2238—2239
- [3] Zheng X. J., Jin L. P., Gao S. *et al.*. Inorg. Chem. [J], 2004, **43**(5): 1600—1602
- [4] Fang J. F., Ma D. G. *et al.*. Appl. Phys. Lett. [J], 2003, **83**(19): 4041—4043
- [5] Liang C. J., Zhao D., Hong Z. R. *et al.*. Appl. Phys. Lett. [J], 2000, **76**(1): 67—69
- [6] Yu J. B., Zhou L., Zhang H. J. *et al.*. Inorg. Chem. [J], 2005, **44**(5): 1611—1618
- [7] Li S. F., Zhong G. Y., Zhu W. H. *et al.*. J. Mater. Chem. [J], 2005, **15**: 3221—3226
- [8] Zhang H. J., Yan B., Wang S. B. *et al.*. J. Photochem. Photobiol. A: Chem. [J], 1997, **109**(3): 223—228
- [9] LIAN Ning(连宁), SUN Chun-Yan(孙春燕), JIN Lin-Pei(金林培) *et al.*. Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报) [J], 2002, **23**(4): 564—566
- [10] Gao X. C., Cao H., Huang C. H. *et al.*. Appl. Phys. Lett. [J], 1998, **72**(18): 2217—2219
- [11] Yu M., Lin J., Wang Z. *et al.*. Chem. Mater. [J], 2002, **14**(5): 2224—2231
- [12] Xin H., Li F. Y., Shi M. *et al.*. J. Am. Chem. Soc. [J], 2003, **125**(24): 7166—7167
- [13] Shi M., Li F. Y., Yi T. *et al.*. Inorg. Chem. [J], 2005, **44**(24): 8929—8936
- [14] Buono-core G. E., Li H., Marciniak B. *et al.*. Coord. Chem. Rev. [J], 1990, **99**(1): 55
- [15] Steemers F. J., Verboom W., Reinhoudt D. N. *et al.*. J. Am. Chem. Soc. [J], 1995, **117**(37): 9408—9414

Studies on Luminescence Properties of Lanthanide Complexes Based on Pyrazolone

SHEN Li¹, SHI Mei¹, SHI En-Xian², DU Yu-Kou², LI Fu-You^{1*}, HUANG Chun-Hui¹

(1. Lab of Advanced Material, Fudan University, Shanghai 200433;

2. Institute of Chemistry and Chemical Engineering, Suzhou University, Suzhou 215006, China)

Abstract A series of lanthanide (Tb^{3+} , Eu^{3+} , Sm^{3+} , Dy^{3+} , Gd^{3+}) complexes with 1,3-diphenyl-4-phenylacetyl-5-pyrazolone were synthesized and characterized by elementary analysis, FTIR and UV-Vis spectra. The Eu^{3+} complex was further characterized by X-ray diffraction. The luminescence properties of the lanthanide complexes were studied in detail. Importantly, the triplet energy level of the ligand was measured with reference to the phosphorescence spectrum of its gadolinium complex, and the difference between the ligand's triplet energy level and the excited energy level of lanthanide ion results in different photoluminescences of the corresponding complex.

Keywords Lanthanide complex; Photoluminescence; 1,3-Diphenyl-4-phenylacetyl-5-pyrazolone ligand; Electroluminescence (Ed.: M, G)