

Preparation and Properties of 8-Hydroxyquinoline Complexes

Cheng Xu, Ya-ru Ni, Chun-hua Lu, Zhong-zi Xu

Materials Science & Technology, Nanjing University of Technology, Nanjing 210009, China

Email: xuchengchris860330@163.com

Abstract: A series metal complexes have been synthesized, such as 8-hydroxyquinoline aluminum (Alq_3), 8-hydroxyquinoline magnesium (Mgq_2), where 8-hydroxyquinoline as ligand, Al^{3+} , Mg^{2+} , Zn^{2+} , Eu^{3+} , Dy^{3+} respectively as the central ion. The characteristics of the complexes have been analyzed using X-ray diffraction, infra-red spectrum (IR), UV-visible absorption and fluorescence spectroscopy. The results show that 8-hydroxyquinoline metal complexes have good properties, which depend on quinoline ring., the fluorescence intensity of Complex in ethanol decreased with the decrease of the concentration; Znq_2 has the strongest luminescent intensity.

Keywords: 8-hydroxyquinoline; Synthesis; Fluorescence Property; Electroluminescence

8-羟基喹啉金属配合物的制备及其性能研究

徐程, 倪亚茹, 陆春华, 许仲梓

南京工业大学 材料科学与工程学院 南京 210009

Email: xuchengchris860330@163.com

摘要: 以 8-羟基喹啉为配体, 分别以 Al^{3+} 、 Mg^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Eu^{3+} 、 Dy^{3+} 离子作为中心离子, 制备 8-羟基喹啉铝 (Alq_3)、8-羟基喹啉镁 (Mgq_2) 等多种 8-羟基喹啉金属配合物。通过采用 X 射线衍射、红外吸收、紫外吸收光谱和荧光光谱等方法对产物的结构和光学性质进行了系统研究。结果表明: 8-羟基喹啉金属配合物的发光性能基本较好, 其发光的原因源自喹啉环; 配合物在乙醇中的荧光强度随着浓度的减小降低; Znq_2 发光强度最强。

关键词: 8-羟基喹啉; 稀土离子; 金属离子; 荧光; 电致发光

1 引言

有机电致发光材料具有高亮度、高效率、低压直流驱动, 可与集成电路匹配、易实现彩色平板大面积显示等优点, 激发起各国学者极大的研究兴趣^[1-3]。8-羟基喹啉是电致发光材料中良好的有机配体之一^[4-5]。本文以 8-羟基喹啉为配体, 研究了不同中心配位离子对材料发光特性的影响。

2 实验

2.1 实验试剂

8-羟基喹啉 (HQ), 上海山浦化工有限公司;
 AlCl_3 、 $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 ZnCl_2 、 DyCl_3 、 EuCl_3 , 盐城永
基金资助: 国家自然科学基金项目 20901040/B0111; 江苏省高校自然科学基
自然科学基金 08KJB480001; 江苏省创新学者攀登项目
SBK200910148; 江苏省自然科学基金; 江苏省教育厅重点项目
徐程, 男 (1986-), 硕士在读, xuchengchris860330@163.com。

才化工有限公司。以上原料均为分析纯试剂。

2.2 实验方法

以 8-羟基喹啉铝 (Alq_3) 为例。实验用 AlCl_3 和 8-羟基喹啉合成 Alq_3 , 其反应方程式如图 1^[6]:

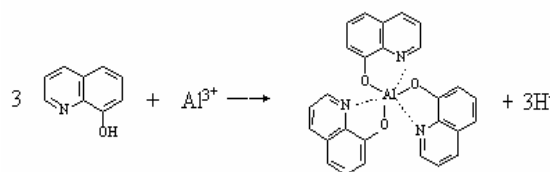


Figure 1. Reaction equation of Alq_3

图 1. Alq_3 反应方程式

实验步骤为: 称取 2.6667g AlCl_3 溶于 120ml 去离子水, 在 60°C 水浴中搅拌至完全溶解; 称取 8.7096g

HQ (8-羟基喹啉) 溶于 180ml 无水乙醇, 用磁力搅拌至溶解; 将 AlCl_3 溶液缓慢地加入到 HQ 溶液中, 保持 60°C , 用磁力搅拌 2 小时, 待反应完全后, 放置冷却 2 小时; 将冷却后的混合物倒入一个真空吸漏杯中, 抽滤时用无水乙醇反复清洗, 再用去离子水清洗多次。样品放在真空吸漏杯待干燥后, 取出放入烘箱中, 保持 80°C 左右, 烘约 3 小时。干燥后的样品取出装袋备用。

以上数据是 HQ: $\text{AlCl}_3=3:1$, 对于原料配比为 HQ: $\text{AlCl}_3=3:1.5$ (Al^{3+} 过量) 和 HQ: $\text{AlCl}_3=3.5:1$ (喹啉过量) 的方案及其他几种配合物的原料质量分别如表 1 所示:

Table 1. Consumption of raw materials
表 1. 原料用量

试剂	1	2	3
HQ	8.7096g	8.7096g	10.8870g
AlCl_3	2.6667g	4.0002g	2.6667g
ZnCl_2	4.0890g	6.1335g	4.0890g
$\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	6.0990g	9.1485g	6.0990g
EuCl_3	7.0204g	10.5306g	7.0204g
DyCl_3	7.4604g	11.1906g	7.4604g
无水乙醇	180ml	180ml	225ml
$\text{HNO}_3+\text{H}_2\text{O}_2$	少量	少量	少量

1 理论化学计量配比, 即对于 M^{3+} 离子, HQ: M 盐=3:1, M^{2+} 离子, 为 2:1; 2M 过量, 即对于 M^{3+} 离子, HQ: M 盐=3:1.5, M^{2+} 离子, 为 2:1.5; 3HQ 过量, 即对于 M^{3+} 离子, HQ: M 盐=3.5:1, M^{2+} 离子, 为 2.5:1。

2.3 样品的表征及荧光测试

X 射线衍射 (Thermo/ARL X TRA 型, 1.5405nm 的 $\text{K}\alpha$ 辐射, 连续扫描, $4^\circ/\text{min}$, 扫描角度为 $5^\circ\sim 90^\circ$); 红外光谱 (Nicolet/NEXUS 380FT-IR 型); 紫外吸收光谱 (SHIMAD UV-3101PC 型, 无水乙醇为溶剂); 荧光光谱 (FL3-221 HORIBA JOBIN YVON 型荧光分光光度计, 实验中测试样品的乙醇溶液的荧光光谱作为该样品的荧光光谱, 由于无水乙醇在可见光波段是光学透明的, 因此它对 8-羟基喹啉金属配合物的光致发光基本没有影响)。

3 结果与讨论

3.1 XRD 谱图

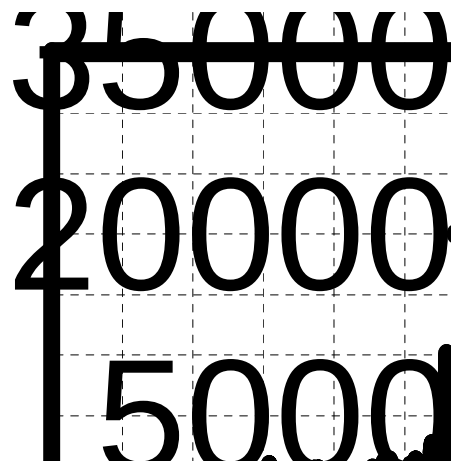


Figure 2. XRD and PDF card of Alq_3

图 2. Alq_3 的 X 射线粉末衍射谱与其 PDF 卡片

Alq_3 的 X 射线粉末衍射谱如图 2 所示, 将实验获得的样品的 X 射线粉末衍射谱图与标准的 Alq_3 X 射线粉末衍射谱图 (PDF 卡片) 对比。它们的主要基本衍射峰互相对应, 在衍射角 2θ 为 $9.091, 10.360, 13.50, 15.529, 18.354, 21.155, 22.870, 24.022^\circ$ 的位置出现了谱峰, 与文献中^[7]的数据一致, 可以确定合成的样品主要成分为 Alq_3 。

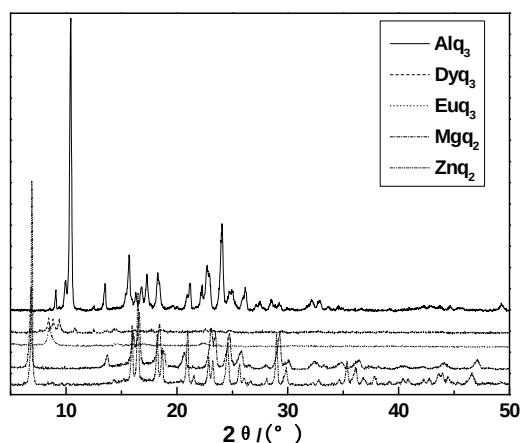


Figure 3. XRD of Alq_3 , Dyq_3 , Euq_3 , Mgq_2 , Znq_2

图 3. Alq_3 , Dyq_3 , Euq_3 , Mgq_2 , Znq_2 的 X 射线粉末衍射谱

如图 3, 实验制备的五种样品的 X 射线粉末衍射谱。目前还没有找到 Dyq_3 , Euq_3 , Mgq_2 , Znq_2 几种物质的 XRD 的 PDF 卡片, 我们按理论的反应方程式, 尚且将它们称为 Dyq_3 , Euq_3 , Mgq_2 , Znq_2 。从图 3 可看出, Dyq_3 , Euq_3 的结晶性能较差。

3.2 红外吸收光谱

图 4 为 Alq_3 和 HQ 的红外吸收光谱图。

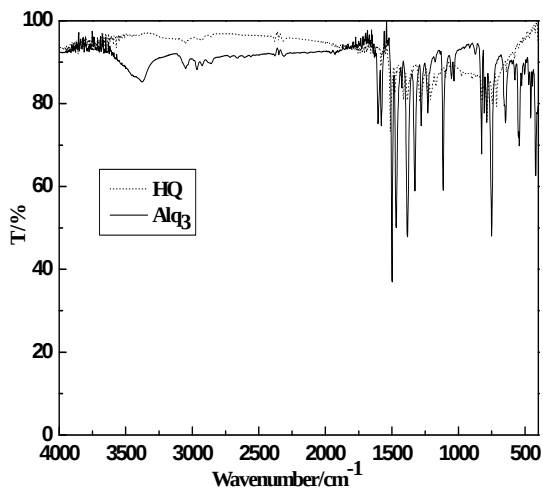


Figure 4. IR of Alq_3 and HQ
图 4. Alq_3 和 HQ 的红外吸收光谱

3375cm^{-1} 处的宽吸收带为 OH^- 的伸缩振动吸收； 3045cm^{-1} 处的弱吸收峰为 C-H 键的伸缩振动吸收； 1605 、 1580cm^{-1} 处的中等强度的吸收峰为吡啶环上的 $\text{C}=\text{C}$ 键和 C-N 键的伸缩振动吸收； 1500cm^{-1} 、 1467cm^{-1} 、 1382cm^{-1} 处的强吸收峰为苯环骨架的特征振动吸收； 1325cm^{-1} 处的峰为 C-N 键的伸缩振动吸收； 1279cm^{-1} 、 1229cm^{-1} 、 1114cm^{-1} 处的峰为 C-O 键的伸缩振动吸收； $600\sim 800\text{cm}^{-1}$ 范围内的峰对应喹啉环的特征振动吸收带； $400\sim 600\text{cm}^{-1}$ 范围内的峰处于远红外区，对应金属 Al^{3+} 与 HQ 配位体之间的振动吸收模式。其中 455cm^{-1} 处的峰为 Al-O 键的伸缩振动吸收； 419cm^{-1} 处的峰为 Al-N 键的伸缩振动吸收。

结合 Alq_3 与 HQ 红外吸收谱图比较，可看出 Alq_3 谱图中 1580cm^{-1} 附近的特征峰说明该分子中芳香环的共轭作用很强，即整个喹啉环上的电子轨道杂化呈 π 键。 C-O 键对应振动吸收峰 1279cm^{-1} 、 1229cm^{-1} ，比 HQ 红外吸收谱中的相应的峰变窄、变弱，说明 O 与 Al^{3+} 发生了配位，该作用对 O 的成键状态影响很大。喹啉环的特征振动吸收峰变化不大，它的出现标定了样品中喹啉环的存在。 455cm^{-1} 、 419cm^{-1} 处峰的出现， 710cm^{-1} 处峰消失，是由于 Al^{3+} 与配位体的耦合对振动模式产生影响所致。考虑到 Al 与配位体中原子的耦

合作用较弱，且相距较远， Al-N 的振动模式可以近似看作 Al^{3+} 与整个 HQ 分子的振动。

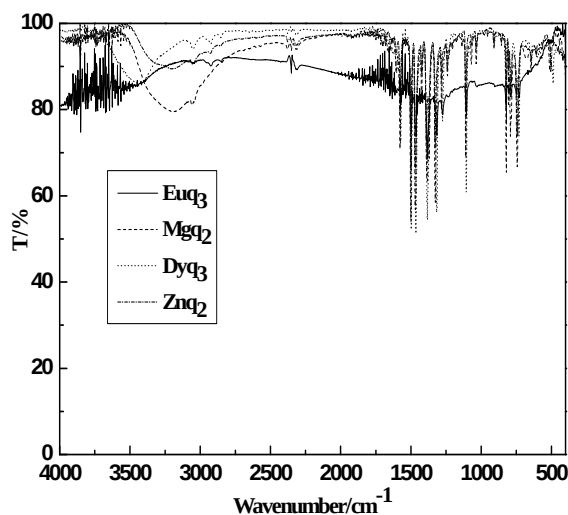


Figure 5. IR of Dyq_3 、 Euq_3 、 Mgq_2 、 Znq_2

图 5. Dyq_3 、 Euq_3 、 Mgq_2 、 Znq_2 的红外吸收光谱

如图 5 所示，四种配合物的红外吸收光谱。 Alq_3 分子中喹啉环中的 $\text{C}=\text{C}$ 键伸缩振动吸收为 1467cm^{-1} ， Dyq_3 为 1467cm^{-1} ， Euq_3 为 1465cm^{-1} ， Mgq_2 为 1470cm^{-1} ， Znq_2 为 1470cm^{-1} ，表明 Mgq_2 、 Znq_2 分子中喹啉环的共轭效应比 Alq_3 、 Dyq_3 、 Euq_3 分子中的弱。

Alq_3 分子中喹啉环中的 C-N 键伸缩振动吸收为 1580cm^{-1} ， Dyq_3 为 1573cm^{-1} ， Euq_3 为 1572cm^{-1} ， Mgq_2 为 1576cm^{-1} ， Znq_2 为 1577cm^{-1} ，表明 Alq_3 、 Mgq_2 、 Znq_2 分子中 C-N 键的键强比 Dyq_3 、 Euq_3 分子中的强，喹啉环上的电子云密度大。

Alq_3 分子中喹啉环中的 C-O 键伸缩振动吸收为 1114cm^{-1} ， Dyq_3 为 1106cm^{-1} ， Euq_3 为 1106cm^{-1} ， Mgq_2 为 1110cm^{-1} ， Znq_2 为 1110cm^{-1} ，表明 Mgq_2 、 Znq_2 分子中 C-O 键的键强比 Dyq_3 、 Euq_3 分子中的强，喹啉环上的电子云密度也较大。 Alq_3 分子中 C-O 键的键强最强，喹啉环上的电子云密度最大。

3.3 紫外吸收光谱

图 6 为 Alq_3 、 Znq_2 、 Mgq_2 、 Euq_3 、 Dyq_3 的紫外可见-吸收光谱图。

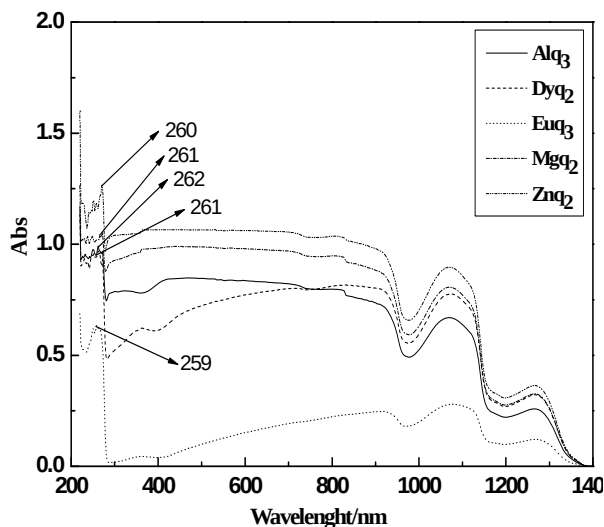


Figure 6. UV-visible absorption spectra of Alq₃、Dyq₃、Euq₃、Mgq₂、Znq₂

图 6. Alq₃、Dyq₃、Euq₃、Mgq₂、Znq₂ 的紫外吸收光谱

从图 6 中可以看出: Alq₃、Dyq₃、Euq₃、Mgq₂ 和 Znq₂ 的短波段的强吸收峰波长分别是 262nm、261nm、259nm、261nm 和 260nm, 这是来源于苯环的 $\pi \rightarrow \pi^*$ 电子跃迁的吸收; 长波段吸收峰在 300nm—400nm 之间, 它来源于电子给体 O 到电子受体 N 的电荷转移跃迁。

比较谱图发现, 各配合物的短波吸收峰有很少的位移, 长波吸收峰存在较大位移。长波吸收峰的变化是由于氧原子、氮原子与中心离子成键, 中心离子不同导致了它们推、拉电子的能力不同, 特别是 M-N 键 (M 代表金属离子) 的强弱对长波吸收峰位有较大的影响, 而 M-N 键的强弱取决于金属离子电负性和配合物的空间位阻。金属离子与氮原子的电负性差愈大, M-N 键的离子键成分愈大, 电子云愈偏向氮原子, 氮原子的吸电子能力愈小, 共轭 π 电子的流动性愈小, 从而导致电荷转移跃迁吸收峰有较大的蓝移。

3.4 荧光光谱

实验均以 377nm 为激发波长。

本实验以乙醇为溶剂, 配制浓度分别为: 10^{-3} 、 5×10^{-4} 、 10^{-4} 、 10^{-5} 、 10^{-6} 、 10^{-7} 、 10^{-8} 、 10^{-9} mol/L 的 Alq₃-乙醇溶液, 狭缝为 3nm, 目的是研究 8-羟基喹啉配合

物在溶剂中以不同浓度存在时发光强度的变化规律。测试结果如图 7。

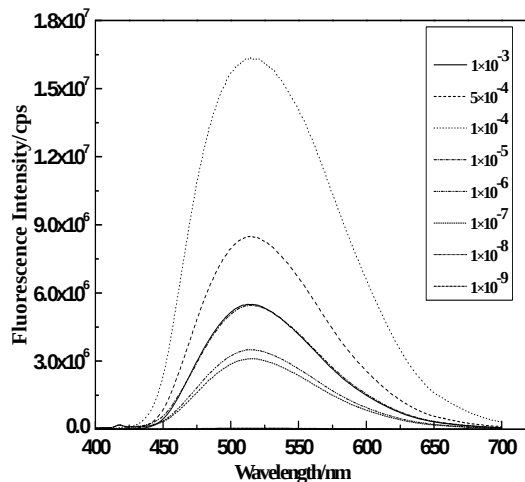


Figure 7. Photoluminescence spectrum of Alq₃

图 7. Alq₃ 在乙醇溶液中不同浓度的光致发光光谱

图 7 可以看出: 发光强度随着浓度变化是先增大后减小, 为: $10^{-4} > 5 \times 10^{-4} > 10^{-3} > 10^{-5} > 10^{-6} > 10^{-7} > 10^{-8} > 10^{-9}$ mol/L; 随着 Alq₃ 浓度的减小, 峰有少许蓝移现象, 但 10^{-6} mol/L 之后, 峰位不再变化; 随着浓度的减小, 峰的半高宽 (FWHM) 增大; 荧光光谱出现不对称现象。

经过分析, 对实验现象作出如下解释:

(1) 当溶液浓度太大时, 可能有荧光淬灭现象发生。图 7 中浓度为 10^{-3} mol/L 和 5×10^{-4} mol/L 乙醇溶液中的 Alq₃ 的荧光强度比 10^{-4} mol/L 的要低; 随着浓度的逐渐降低, 参与发光的 Alq₃ 分子数变少, 因此发光强度逐渐变弱。

(2) 在低浓度的 Alq₃ 乙醇溶液中, Alq₃ 分子主要以单体形式存在, 当浓度逐渐增大时, Alq₃ 分子大部分以范德瓦尔斯力相结合, 只有少量的聚体存在, 聚体的存在会导致能级分裂, 而荧光开始的上能级总是最低能位的激发态电子能级, 因此浓度大时 Alq₃ 的光致发光光谱会产生少许红移, 正如图中 10^{-3} mol/L $\rightarrow$ 10^{-6} mol/L 的谱图变化所示。将 10^{-6} mol/L 的溶液一步稀释, 发现峰位固定在 510nm 左右, 说明此时乙醇溶液中的 Alq₃ 分子已经以单体形式存在了。

(3) Alq₃ 分子在溶液中, 既受溶剂分子对其碰撞和扰动, 也受 Alq₃ 分子之间的相互作用, 由于 Alq₃ 比乙醇分子质量大很多, 当浓度较大时, Alq₃ 分子之间靠范德瓦尔斯力结合成整体, 分子之间差别较小,

FWHM 较小; 随着浓度逐渐降低, Alq_3 分子之间的相互作用减小, 周围溶剂分子对其的作用越来越明显, 各 Alq_3 分子由于周围环境的不同, 分子的振转能级就有了差别, FWHM 增大。当溶液继续稀释, Alq_3 分子大部分以单体形式存在后, Alq_3 分子之间的作用很弱, 可以忽略不计, 溶剂分子对 Alq_3 分子的碰撞和扰动已成为主要因素, 浓度越低, 溶液中 Alq_3 分子数越少, 各 Alq_3 分子所处的周围的环境越不一样, 振转能级之间的差别越大, 发光的水平越不一样, 故 FWHM 越大。

(4) Alq_3 分子在溶液中, 周围溶剂分子对其产生的碰撞和静电扰动, 使得 Alq_3 分子包括基态在内的各个电子态上叠加的振动亚能级都展宽了。这样对应于荧光发射的, 从第一电子态振动基态向电子基态上振动亚能级的跃迁, 导致了溶液中 Alq_3 的荧光在低能端拖有长尾, 形成图 7 中所观察到的荧光光谱的不对称性^[8-9]。

分别配制了浓度为 10^{-4}mol/L 的 Alq_3 、 Dyq_3 、 Euq_3 、 Mgq_2 和 Znq_2 的乙醇溶液, 测试五种配合物的荧光强度。如图 8 所示。

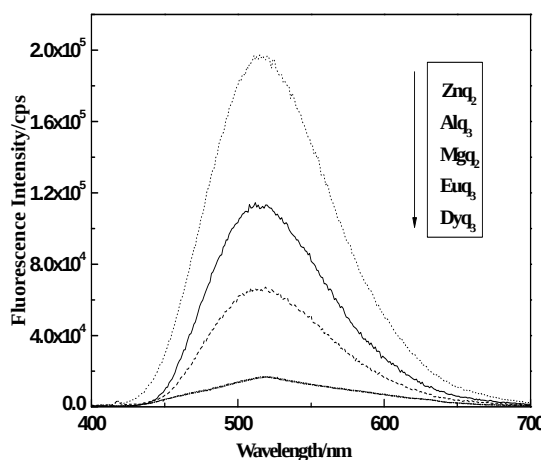


Figure 8. Photoluminescence spectrum of Alq_3 、 Dyq_3 、 Euq_3 、 Mgq_2 and Znq_2

图 8. Alq_3 、 Dyq_3 、 Euq_3 、 Mgq_2 和 Znq_2 在乙醇溶液中的光致发光光谱

从图 8 可知, 实验测得 Alq_3 、 Mgq_2 和 Znq_2 的最大发光峰分别位于 518.97nm、517.41nm 和 520nm 处, 发光强度都比较高, 而 Dyq_3 和 Euq_3 的发光强度较弱, 几乎看不到 Dyq_3 和 Euq_3 的发光峰。说明 8-羟基喹啉与轻金属离子所形成的配合物的荧光性质明显优于其与重金属所形成的配合物的荧光性质。

另外结合中心离子的电负性, 可知, 随着中心金属离子电负性的增加, 配合物的荧光光谱谱峰发生红移。这是因为配合物中 O、N 原子与中心离子成键, 中心离子不同导致了它们推、拉电子的能力也不同, 特别是 N 原子的吸电子能力对长波吸收峰位有较大影响, 金属原子的电负性越大, 金属离子与 N 原子的电负性差越小, M-N 键的共价键成分越大, 电子云越偏离 N 原子, N 原子的吸电子能力越强, 使 LUMO 能级降低, 带隙变窄, 从而导致电荷转移跃迁吸收峰红移, 也必将导致荧光发射波长的红移。

8-羟基喹啉分子本身无荧光, 而其金属螯合物多为荧光效率很高的荧光材料^[10-11]。实验结果显示 Alq_3 、 Dyq_3 、 Euq_3 、 Mgq_2 和 Znq_2 的光致发光光谱谱型相似, 表明 8-羟基喹啉金属配合物属于金属离子微扰的配体发光材料, 即 8-羟基喹啉金属配合物的发光在喹啉环上, 金属离子没有参加发光, 但是由于金属离子与配体间的配位作用, 改变了配体中配位原子周围的电子分布状况、配体的构象以及分子内、分子间的相互作用, 从而改变了配体本身的发光特性和载流子传输特性。

4 结论

本文采用合成了一系列 8-羟基喹啉金属配合物, 采用 X 射线衍射、红外光谱、紫外吸收光谱、荧光光谱等方法对配合物的成分和发光性能进行了研究和探讨。

结论如下:

(1) 8-羟基喹啉金属配合物大多是较好的发光材料。8-羟基喹啉金属配合物属于金属离子微扰的配体发光材料, 即 8-羟基喹啉金属配合物的发光在喹啉环上, 金属离子没有参与发光。

(2) 8-羟基喹啉与轻金属离子所形成的配合物的荧光性质明显优于其与重金属所形成的配合物的荧光性质。

(3) 随着中心离子的电负性增加及离子半径的增大, 配合物的光致发光谱峰会发生一定的红移现象。

References (参考文献)

- [1] Tang C.W., et al. Organic Electroluminescent Diodes[J]. Appl. Phys. Lett., 1987, 51(12): 913-918.
- [2] Friend R H, Gymer R W, Homes A B. Electroluminescent in conjugated polymers[J]. Nature, 1999, 397: 121-128.
- [3] Chrisoph S. Lithium-quinolate complexes as emitter and interface materials in organic light-emitting diodes[J]. Chem.Mater., 2000, 12: 3012-3019

- [4] Wenlian Li. Light-Emitting and Ultra-thin OLED display initiative[J]. Optics, Mechanics & Electronics Information, 2001, (5): 42-43.
李文连. 有机电致发光与超薄主动发光显示器[J]. 光机电信息, 2001, (5): 42-43.
- [5] Campbell I.H., Davids P.S., Smith D.L., et al, Appl. Phys. Lett, 1998, 72(15): 1863
- [6] Zheng Wang, Shizhong Liu, Zuliang Du, et al. Fabrication and characterization of hybrid Langmuir-Blodgett films of polyquinoline/stearic acid/rare earth-substituted heteropolymolybdate[J]. Materials Letters, 2004, 58(10): 1642-1645.
- [7] Wenbin Chen. Design and Fabrication of Organic Light-Emitting Devices[D]. Chengdu University of Electronic Science and Technology, 2002.
陈文彬. 有机电致发光器件设计与制作[D]. 成都: 成都电子科技大学, 2002.
- [8] Qidan Ling, Xizhi Fan, Jun Chen. Synthesis and EL Properties of a New Tb-containing Monomer[J]. Acta Chimica Sinica, 2001, 59(1): 115-118.
凌启淡, 范希智, 陈君. 一种含铽单体的合成及其电致发光研究[J]. 化学学报, 2001, 59(1): 115-118.
- [9] Ying Zhao, Limin Yang, Li Zhang, et al. Photoluminescence materials containing europium fluorescence complex and poly(methyl methacrylate)[J]. Acta polymerica sinica, 2000, 4: 393-396.
赵莹, 杨丽敏, 张莉等. 含三价铕荧光络合物与聚甲基丙烯酸甲酯的发光材料[J]. 高分子学报, 2000, 4: 393-396.
- [10] Ling Huang, Chunhui Huang. Study on Photoluminescence and Electroluminescence of the Rare Earth Complexes[J]. Acta Chimica Sinica, 2000, 58(12): 1493-1498.
黄玲, 黄春辉. 稀土配合物的光致发光和电致发光研究[J]. 化学学报, 2000, 58(12): 1493-1498.
- [11] Zuqiang Bian, Chunhui Huang. Several Important Factors Influencing Electroluminescent Efficiency of Lanthanide Complexes[J]. Journal of The Chinese Rare Earth Society, 2004, 22(1): 7-16.
卞祖强, 黄春辉. 影响稀土配合物电致发光性能的几个重要因素[J]. 中国稀土学报, 2004, 22(1): 7-16.