

文章编号: 1007-2780(2010)02-0172-04

混合配体铝络合物的合成及性能研究

周 瑞, 徐茂梁*, 安忠维

(西安近代化学研究所, 陕西 西安 710065, E-mail: rainzhou0118@sohu.com)

摘 要: 在无水乙醚中制备了二(2,4-二甲基-8-羟基喹啉)(苯酚)铝 $[\text{Al}(\text{DMQ})_2\text{Ph}]$, 二(2,4-二甲基-8-羟基喹啉)(对戊基苯酚)铝 $[\text{Al}(\text{DMQ})_2\text{PenPh}]$ 两个络合物, 通过红外光谱、紫外光谱、元素分析等进行了结构表征。在室温下通过荧光光谱测得其薄膜状态下最大发光峰位为 501 nm 和 491 nm, 分别较 Alq_3 蓝移 29 nm 和 39 nm, 同时通过热重分析研究了络合物的热稳定性。

关 键 词: 有机电致发光材料; 铝络合物; 热力学分析

中图分类号: O626; TN104.3 **文献标识码:** A

Preparation and Thermal Decomposition of Mixed Ligand Aluminum Complexes

ZHOU Rui, XU Mao-liang, AN Zhong-wei

(Xi'an Modern Chemistry Research Institute, Xi'an 710065, China, E-mail: rainzhou0118@sohu.com)

Abstract: The solid complexes bis(2,4-bimethyl-8-quinolinolato)(phenolato)aluminum $[\text{Al}(\text{DMQ})_2\text{Ph}]$ and bis(2,4-bimethyl-8-quinolinolato)(4-amyl-phenolato)aluminum were prepared in absolute ether system, and confirmed by IR, UV and element analysis. The maximum wavelengths of the film fluorescent spectra for two complexes are 501 nm, 491 nm at room temperature. The $[\text{Al}(\text{DMQ})_2\text{Ph}]$ and $[\text{Al}(\text{DMQ})_2\text{PenPh}]$ showed 29 nm, 39 nm blue shift in comparison with Alq_3 separately. The decomposition processes were investigated by TG-DTG.

Key words: organic light emitting materials; aluminum complexes; thermodynamic analysis

1 引 言

自 1987 年 C. W. Tang 等人^[1]以 8-羟基喹啉铝(Alq_3)作为发光层, 得到了首款低压直流、高亮度的有机电致发光器件以来, Alq_3 成为最广泛应用于 OLEDs 的发光材料之一。由于具有良好的稳定性和电子传输性能, 8-羟基喹啉铝衍生物一直是材料界所关注的热点^[2-7]。通过修饰 8-羟基喹啉配体结构及改变与金属铝络合的配体种类, 可调节络合物发光材料发光峰位, 改善电致发

光器件性能^[3-6]。本文设计修饰了 8-羟基喹啉配体结构并引入酚羟基作为第二配体, 合成了两种混合配体的 8-羟基喹啉铝络合物: 二(2,4-二甲基-8-羟基喹啉)(苯酚)铝 $[\text{Al}(\text{DMQ})_2\text{Ph}]$ 和二(2,4-二甲基-8-羟基喹啉)(戊基苯酚)铝 $[\text{Al}(\text{DMQ})_2\text{PenPh}]$, 研究了它们的发光性能和热稳定性能。通过对性能优良的 Alq_3 进行改性, 获得了发光波长蓝移的化合物, 为蓝光材料的制备提供了有效的途径。

收稿日期: 2009-08-14; 修订日期: 2009-08-24

作者简介: 周瑞(1978—), 女, 陕西渭南人, 工程师, 硕士, 目前主要从事有机电致发光材料及器件性能的研究工作。

* 通讯联系人, E-mail: maoliangxu@yahoo.com.cn

2 实 验

2.1 试剂和仪器

实验中使用的化学试剂主要有 2,4-二甲基-8-羟基喹啉、戊基苯酚、异丙醇铝、苯酚、乙醇、无水乙醚等。2,4-二甲基-8-羟基喹啉、无水乙醚均为化学纯;异丙醇铝、苯酚、乙醇均为工业品;戊基苯酚为自制。2,4-二甲基-8-羟基喹啉、苯酚使用前重结晶,无水乙醚用金属钠预处理。

测试仪器主要有:美国尼力高公司的 60SXR-FITR 型红外光谱仪;瑞士康强公司的 UV-940 型紫外-可见吸收光谱仪;美国 TA 公司的 DSC910S 型差热分析仪及 2950 型热重分析仪。

2.2 络合物的合成

二(2,4-二甲基-8-羟基喹啉)(苯酚)铝[Al(DMQ)₂Ph]的合成过程如下:

在装有温度计、回流装置(带氯化钙干燥管)以及搅拌器的四口烧瓶中加入 0.005 mol 的 2,4-二甲基-8-羟基喹啉、0.01 mol 的异丙醇铝以及 45 mL 的无水乙醚,加热回流(温度在 32 ℃左右)。1 h 后,滴加 15 mL 溶有 0.01 mol 苯酚的乙醚溶液,保持回流 3 h,冷却至室温,有沉淀析出。抽滤,并用无水乙醚、乙醇洗涤 3 次,每次 20 mL。在 100 ℃下烘干 1 h,得到黄色粉末状固体,收率为 64.6%。

二(2,4-二甲基-8-羟基喹啉)(对戊基苯酚)铝[Al(DMQ)₂PenPh]参照上法合成,得到黄色粉末状固体,收率为 59.4%。

表 2 配体及络合物的紫外光谱数据

Table 2 Ligands and complexes data of UV spectra

化合物名称	苯酚	戊基苯酚	2,4-二甲基-8-羟基喹啉	Al(DMQ) ₂ Ph	Al(DMQ) ₂ PenPh
$\lambda_{\max}(\log \epsilon)$ (nm)	286(2.13)	292(2.27)	292(2.81)	284(3.36)	282(3.41)
			308(2.81)	308(3.38)	304(3.39)
			344(2.58)	338(3.41)	336(3.39)
				364(3.39)	364(3.29)

3 个强的吸收峰,分别是 292,308,344 nm。络合物的紫外吸收主要表现为 2,4-二甲基-8-羟基喹啉的特征吸收,但是与配体相比,络合物的吸收强度明显增强,这表明配体与铝形成了稳定的共轭螯合环结构。

3.2 荧光光谱测试

在 $(3.33 \sim 6.12) \times 10^{-4}$ Pa 的真空度下,以

3 结果与讨论

3.1 络合物的表征

实验中合成的两种络合物的元素分析结果如表 1 所示。从表 1 中可以看出,两种络合物中 C、H、N 3 种元素含量的实测值与理论计算值基本一致。

表 1 络合物的元素分析结果

Table1 Elements analysis of the complexes

络合物名称	实测值(%)			理论计算值(%)		
	C	H	N	C	H	N
Al(DMQ) ₂ Ph	71.58	4.498	6.11	72.41	5.39	6.03
Al(DMQ) ₂ PenPh	73.34	6.475	5.298	74.16	6.55	5.24

在铝络合物的红外光谱中,配体 2,4-二甲基-8-羟基喹啉宽且强的 H—O…N 螯合环振动吸收峰 3 024~1 715 cm⁻¹、酚羟基振动吸收峰 3 332 cm⁻¹和 821 cm⁻¹的特征吸收在络合物中均消失;在 1 115 cm⁻¹和 1 272 cm⁻¹出现了 C—O—Al 以及 N—Al 键的伸缩振动吸收;另外,异丙基铝中的异丙基特征的分裂峰 1 387 cm⁻¹和 1 375 cm⁻¹在络合物的 IR 中未出现,表明异丙氧基已全被取代。配位体中的取代基吸收峰在络合物中由于电子云发生变化,所以相应有所移动。

在表 2 中的紫外光谱数据中,苯酚、对戊基苯酚、2,4-二甲基-8-羟基喹啉紫外特征吸收带为它们的 $\pi-\pi^*$ 跃迁吸收。2,4-二甲基-8-羟基喹啉有

0.1 nm/s 的速度在玻璃片上蒸镀 70 nm 厚的络合物薄膜。对两种络合物薄膜进行荧光光谱测试,所得谱图见图 1、图 2。从图中可以看出,Al(DMQ)₂Ph 和 Al(DMQ)₂Ph 的最大发光波长为 501 nm 和 491 nm,相对于经典绿光材料 Alq₃ 分别蓝移了 29 nm 和 39 nm。其原因可能是因为苯酚类配体的引入影响了整个分子中电子云的分

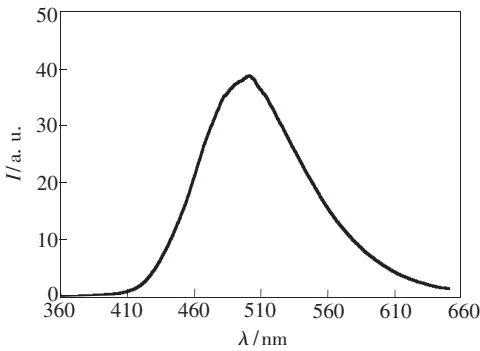


图 1 Al(DMQ)₂Ph 薄膜荧光光谱
Fig. 1 Photoluminescence spectra of Al(DMQ)₂Ph

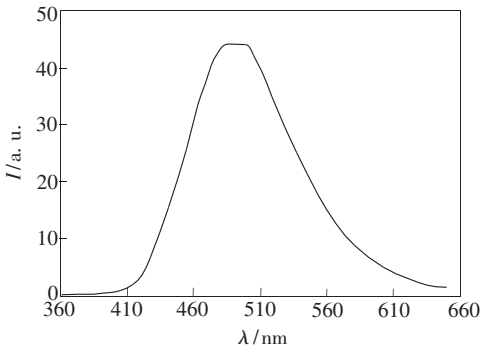


图 2 Al(DMQ)₂PenPh 薄膜荧光光谱
Fig. 2 Photoluminescence spectra of Al(DMQ)₂PenPh

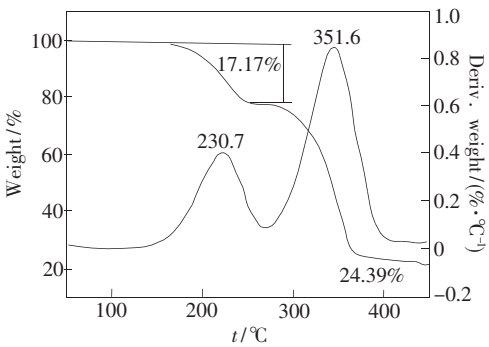


图 3 Al(DMQ)₂Ph 的 TG-DTG 曲线
Fig. 3 TG-DTG curves of Al(DMQ)₂Ph

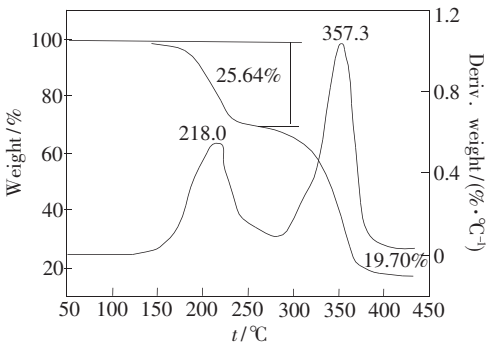


图 4 Al(DMQ)₂PenPh 的 TG-DTG 曲线
Fig. 4 TG-DTG curves of Al(DMQ)₂PenPh

布,使得 HOMO 能级与 LUMO 能级发生变化^[8]。

3.3 热重分析

络合物 Al(DMQ)₂Ph、Al(DMQ)₂PenPh 在 5 °C/min 升温速率时的 DSC、TG 曲线如图 3、图 4 所示。

由图 3、图 4 可以看出,两个配合物在室温至 500 °C 范围的分解过程包含两步。Al(DMQ)₂Ph 第一步的分解温度范围是 151~253 °C,TGA 实测失重率为 17.17%,对应络合物失去 1 分子的(.C₆H₅)的计算失重率为 16.81%。Al(DMQ)₂PenPh 第

一步的分解温度范围在 190~258 °C,TGA 实测失重率为 25.64%,对应络合物失去 1 分子的(.C₁₁H₁₅)的计算失重率为 25.61%。这两个络合物的热分解过程如图 5 所示。

在 5 °C/min 升温速率时,将样品分别升温至 253 °C、258 °C 并停留少许时刻,得到的残留物作红外分析,红外光谱图如图 6 所示。原络合物特征的吸收峰 1 115 cm⁻¹, 1 272 cm⁻¹ 依然存在,但是明显地多出了 1 017 cm⁻¹ 的强吸收峰,此峰是桥键化合物(C₁₁H₁₀NO)₂Al—O—Al(C₁₁H₁₀NO)₂

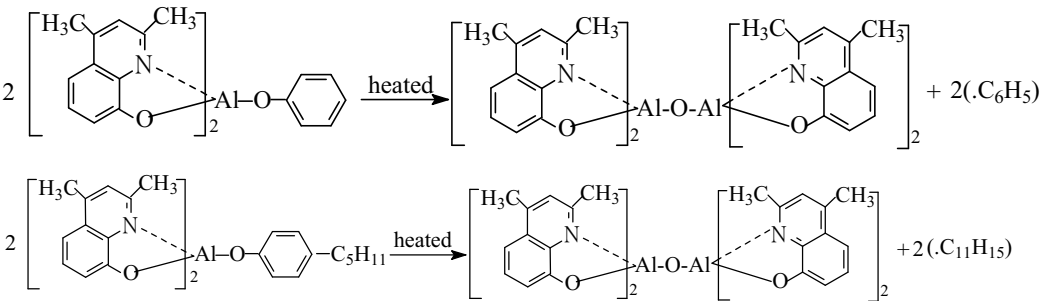


图 5 Al(DMQ)₂Ph、Al(DMQ)₂PenPh 第一步分解方程式示意图
Fig. 5 First decomposition stage of Al(DMQ)₂Ph, Al(DMQ)₂PenPh

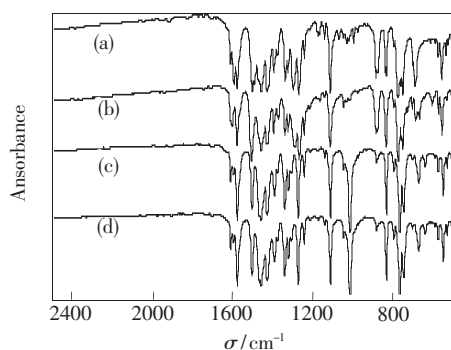


图6 两络合物与桥键化合物的红外谱对比图。(a) $\text{Al}(\text{DMQ})_2\text{Ph}$; (b) $\text{Al}(\text{DMQ})_2\text{PenPh}$; (c) 和 (d) 分别为 $\text{Al}(\text{DMQ})_2\text{Ph}$ 和 $\text{Al}(\text{DMQ})_2\text{PenPh}$ 第一步分解后产物。

Fig. 6 IR Spectrum of two complexes and bridge compound

参 考 文 献:

- [1] Tang C W, Vanslykes S A. Organic electroluminescent diodes [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1987, 51(12):913-915.
- [2] Garbuzov D Z, Bulovic V, Burrows P E, *et al.* Photoluminescence efficiency and absorption of aluminum-tris-quinolate (Alq_3) thin films [J]. *Chem. Phys. Lett.*, 1996, 249:433-436.
- [3] Shi S Q, David H P. Organometallic complexes with built-in fluorescent dyes for use in light emitting devices; USA, EP 726,304 [P]. 1996-08-14.
- [4] Kushto G P, Iizum Y, Kido J, *et al.* A matrix-isolation spectroscopic and theatrical investigation of tris (8-quinolato) aluminum and tris (4-methyl-8-quinolato) aluminum [J]. *J. Phys. Chem. A*, 2000, 104(16):3670-3680.
- [5] 彭兆快, 张晓宏, 吴世康. 用荧光光谱法研究 OLED 用的新型蓝色发光染料和三-(8-羟基喹啉) 铝(Alq_3) 的光诱导电子转移和激基复合物的生成[J]. *化学学报*, 2003, 61(11): 1734-1739.
- [6] 陈红征, 施跃文, 施敏敏, 等. 三(8-羟基喹啉)铝发光性能的调控[J]. *材料科学与工程学报*, 2006, 24(4):614-617.
- [7] 胡忠, 徐洪光, 庄筱磊, 等. 主体掺杂红色有机电致发光显示器件的研究[J]. *液晶与显示*, 2007, 22 (1): 65-68.
- [8] Xu M L, Zhou R, Wang G Y, *et al.* Synthesis and characterization of phosphorescent iridium complexes containing trifluoromethyl substituted phenyl pyridine based ligands [J]. *Inorg. Chem. Acta*, 2008, 361(8):2407-2412.
- [9] Scherer P R, Fernando Q. Chelates of aluminum (III) with 2-methyl-8-hydroxyquinoline [J]. *Chem. Commun.*, 1967, 21:1107-1109.
- [10] Yoshihiko K, Fernando Q. Crystal and molecular structure of an oxo-bridge aluminum complex containing pentacoordinated aluminum [J]. *J. Chem. Soc. D.*, 1969, 10: 555-556.

的特征吸收^[9,10];元素分析的结果为:C 68.98% H 5.164% N 7.316%。这些与 TA 数据推测的热解过程中间体 $(\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{NO})_2\text{Al}-\text{O}-\text{Al}(\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{NO})_2$ 组成的理论计算值。C 69.66% H 5.28% N 7.39% 非常吻合,说明所推断的第一步热分解过程是正确的。

4 结 论

合成了两种新的 8-羟基喹啉铝络合物 $\text{Al}(\text{DMQ})_2\text{Ph}$ 和 $[\text{Al}(\text{DMQ})_2\text{PenPh}]$, 并测得其在室温下通过荧光光谱测得其薄膜状态下最大发光峰位为 501 nm 和 491 nm, 分别较 Alq_3 蓝移 29 nm 和 39 nm。通过热重分析研究发现,这两种络合物的热解过程分为两步,酚羟基首先裂解,此热解过程的研究对混合配体铝络合物的研究有一定的借鉴作用。