

溶剂对二(2-苯基-8-羟基喹啉)锌的荧光性质的影响

王崇侠¹, 余忠清¹, 顾晓天², 冯玉英²

(1. 南京师范大学化学与环境科学学院, 210097, 南京)

(2. 南京师范大学分析测试中心, 210097, 南京)

[摘要] 研究了几种溶剂对二(2-苯基-8-羟基喹啉)锌荧光性质的影响. 对二(2-苯基-8-羟基喹啉)锌在不同溶剂中的激发光谱和发射光谱的研究表明, 在不同溶剂中二(2-苯基-8-羟基喹啉)锌的荧光性质不同.

[关键词] 二(2-苯基-8-羟基喹啉)锌, 荧光, 溶剂效应

[中图分类号] O622, [文献标识码] A, [文章编号] 1001-4616(2004)01-0055-03

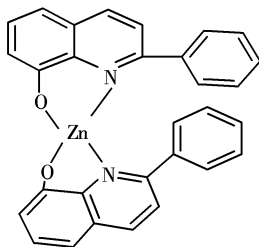
0 引言

自 1987 年, C. W. Tang^[1]等人的工作发表以来, 有机电致发光的研究取得了突破性的进展, 其中对于发光层材料(即荧光物质)的研究也成为研究热点之一, 而荧光物质发光性质与所选择的溶剂有密切的关系. 溶剂效应可划分为两种类型: 一般溶剂效应(General solvent effects)和特殊溶剂效应(Special solvent effects)^[2]. 前者是由溶剂的物理性质引起的, 是所有溶剂分子对荧光物质的共同影响的结果, 一般以溶剂的折射指数(n)和溶剂的介电常数为考察依据^[3-4]. 而后者是由荧光物质与溶剂分子之间的化学作用所产生的, 不仅和溶剂的性质有关而且和溶质分子结构、取代基等有密切关系, 如氢键作用、质子转移作用等^[5-7]. 本文首次研究了二(2-苯基-8-羟基喹啉)锌在 5 种不同有机溶剂中的荧光性质. 通过分析溶液的激发光谱和荧光光谱, 讨论了不同溶剂对二(2-苯基-8-羟基喹啉)锌的荧光性质影响的原因, 从而为寻找合适的二(2-苯基-8-羟基喹啉)锌的荧光体系提供理论基础.

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

二(2-苯基-8-羟基喹啉)锌由本实验室合成, 其结构如下:



经过元素分析、红外光谱等测试证明结构正确.

甲醇、乙醇、氯仿、丙酮、四氢呋喃均为分析纯试剂, 激发光谱和发射光谱由 Perkin Elmer LS50B 荧光光谱仪测量.

1.2 实验过程

1.2.1 二(2-苯基-8-羟基喹啉)锌的制备

称取 0.80 mmol $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 溶于 50 mL 水中, 加入 4 mL 2.5 mol/L HCl 酸化. 称取 1.60 mmol 2-苯基-8-羟基喹啉溶于 20.0 mL 乙醇中. 在搅拌的条件下将 2-苯基-8-羟基喹啉的乙醇液滴入 ZnSO_4 的水溶液中, 滴入

收稿日期 2003-11-25.

基金项目: 江苏省教育厅自然科学基金资助项目(02KJB150005); 江苏省科技厅自然科学基金资助项目(BK2003102).

作者简介: 王崇侠, 女, 1977-, 南京师范大学化学与环境科学学院硕士研究生, 主要从事喹啉类发光材料的研究, E-mail: zhongxw@sohu.com

通讯联系人: 余忠清, 1966-, 南京师范大学化学与环境科学学院副教授, 从事纳米材料和发光材料的研究, E-mail: zhqyu@public1.ptt.js.cn

完毕后,在混合液中加入 2.0 g 醋酸铵,回流搅拌的条件下反应 1 h,向溶液中滴加 0.5 mol/L $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 至不再产生沉淀为止.将沉淀过滤,用乙醇和热水洗涤多次,得到黄色多晶固体 0.31 g,产率 77.5%,熔点 270.5°C .

1.2.2 溶液的配制

分别称量一定的二(2-苯基-8-羟基喹啉)锌作为溶质,用甲醇、乙醇、氯仿、丙酮、四氢呋喃作为溶剂,均配制成 1×10^{-4} mol/L 的溶液.用荧光光谱仪测量其荧光性质.

2 结果与讨论

使用荧光光谱仪测量 5 种溶液的荧光性质,并对结果加以分析.

2.1 激发光谱的分析

二(2-苯基-8-羟基喹啉)锌粉末的激发光谱如图 1 所示.

二(2-苯基-8-羟基喹啉)锌在甲醇、乙醇、丙酮、四氢呋喃、氯仿 5 种溶剂中最大吸收峰的位置分别位于 394 nm、392 nm、388 nm、398 nm、386 nm 处.

二(2-苯基-8-羟基喹啉)锌粉末的最大吸收峰位置是在 465 nm 处,同时在 395 nm 处有吸收峰.可见,当二(2-苯基-8-羟基喹啉)锌溶于不同溶剂时,465 nm 处的吸收峰均消失,而相对于原 395 nm 处吸收峰的位置也发生了变化.结果表明,当二(2-苯基-8-羟基喹啉)锌溶于有机溶剂时,由于溶剂的作用,二(2-苯基-8-羟基喹啉)锌分子发生形变,导致荧光性质变化.

2.2 发射光谱的分析

二(2-苯基-8-羟基喹啉)锌粉末的发射光谱如图 2 所示.

二(2-苯基-8-羟基喹啉)锌溶液的发射峰位置及溶剂的介电常数列于表 1.

表 1 二(2-苯基-8-羟基喹啉)锌溶液的荧光发射峰位置		
溶剂	介电常数	发射峰位置/nm
甲醇	31.2	534
乙醇	25.7	537
丙酮	20.7	542.5
四氢呋喃	7.58	541
氯仿	4.9	499.5

二(2-苯基-8-羟基喹啉)锌固体的发射峰位置位于 521 nm 处,比较可以发现二(2-苯基-8-羟基喹啉)锌在不同溶剂中的发射峰位置均发生改变.在甲醇、乙醇、丙酮、四氢呋喃溶剂中发射峰位置发生红移,在氯仿中发生蓝移.

原因分析如下:

(1) 丙酮和四氢呋喃对二(2-苯基-8-羟基喹啉)锌发射光谱的影响可视为一般溶剂效应(溶剂弛豫作用).化合物在光激发下发生电荷转移,使分子周围溶剂分子重新取向,发生溶剂松弛,导致激发态与基态能隙变窄,引起发光峰位置发生移动,发射光谱峰值波长随溶剂极性增大而发生红移,而溶剂极性的大小取决于介电常数的大小^[8].

(2) 甲醇和乙醇对二(2-苯基-8-羟基喹啉)锌发射光谱的影响可以视为特殊溶剂效应,它们可以与二(2-苯基-8-羟基喹啉)锌形成氢键,而氢键可以对分子的第一激发态 S_1 起到稳定的作用^[9],此时就可以部

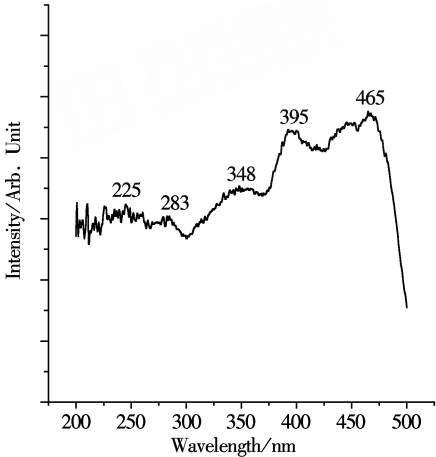


图 1 二(2-苯基-8-羟基喹啉)锌粉末的激发光谱

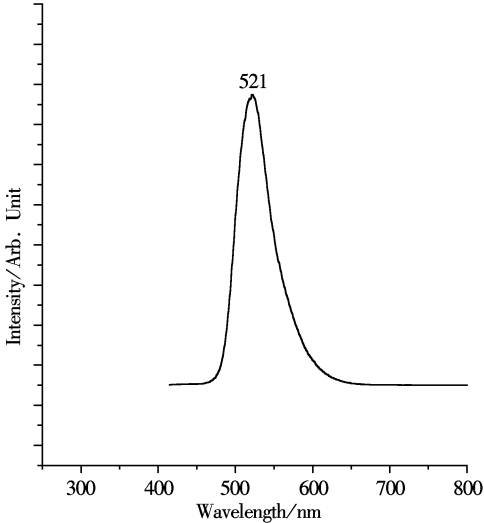


图 2 二(2-苯基-8-羟基喹啉)锌粉末的发射光谱

分的削弱溶剂的驰豫作用,所以红移的值较丙酮和四氢呋喃的情况小一些.

(3)氯仿可引起二(2-苯基-8-羟基喹啉)锌的发射峰蓝移,认为可能是氯仿与二(2-苯基-8-羟基喹啉)锌之间发生了电荷转移,形成了电荷转移络合物而造成的^[10].

3 结论

将二(2-苯基-8-羟基-喹啉)锌溶解在不同的有机溶剂中,观察它们荧光性质的变化,结果发现:在有机溶剂中,无论是激发光谱还是发射光谱均发生改变.对于激发光谱,二(2-苯基-8-羟基-喹啉)锌粉末在 465 nm 处有的最大吸收峰,395 nm 处有一吸收峰.当其在有机溶剂中时,在 465 nm 处的吸收峰均消失,相对于原 395 nm 处的吸收峰的位置都发生改变.

对于发射光谱,二(2-苯基-8-羟基-喹啉)锌在溶液中的发射峰位置较其固体的发射峰位置也发生了改变,在不同溶剂中分别出现红移和蓝移现象,这可能与溶剂的驰豫作用和形成分子间复合物有关.

[参考文献]

[1] Tang C W, Vanslyk S A. Organic electroluminescent diode[J]. Appl Phys Lett, 1987, 15: 913—915.
[2] Lakowicz J R. The Principles of Fluorescence Spectroscopy[M]. New York: Plenum Press, 1983.
[3] Kohler G J. Solvent Effects on the Fluorescence Properties of Anilines[J]. J Photochem, 1987, 38: 217—238.
[4] Wells C F, Salam M A. The Effect of pH on the Kinetics of the Reaction of Iron (II) with Hydrogen Peroxide in Perchlorate Media [J]. J Chem Soc A, 1968, 24—33.
[5] Birk J B. Photophysics of Aromatic molecules[M]. New York: Wiley Interscience Press, 1970.
[6] Weller A. Progress of Reaction Kinetic[M]. Porter G Ed London: Pergamon Press, 1961. 187—188.
[7] Cundall R B, Jones M W. Photochemistry Vol 2[M]. London: the Royal Society of Chemistry Press, 1981. 124—129.
[8] 阎正林, 吴世康. 2-吡啶啉类化合物发光机制的研究[J]. 感光科学与光化学, 1995, 13(1): 16—21.
[9] Hermann R, Mahalaxmi G R, Jochum T, et al. Balance of the Deactivation Channels of the First Excited Singlet of Phenols: Effect of Alkyl Substitution, Sterical Hindrance, and Solvent Polarity[J]. J Phys Chem A, 2002, 106(11): 2379—2389.
[10] Mazumdar S, Manoharan R, Dogra S K. Solvatochromic Effect in the Fluorescence of a few Diamino Aromatic Compounds[J]. J Photochem & Photobiol A Chem, 1989, 46: 301—314.

Solvent affection on the Fluorescence properties
of Bis(2-phenyl-8-hydroxyquinolato) Zinc

Wang Chongxia¹, Yu Zhongqing¹, Gu Xiaotian², Feng Yuying²

(1. School of Chemistry and Environment Science, Nanjing Normal University, 210097, Nanjing, PRC)
(2. Analysis and Test Center, Nanjing Normal University, 210097, Nanjing, PRC)

Abstract :The solvent affection on the fluorescence properties of Bis(2-phenyl-8-hydroxyquinolato) Zinc in various solvents had been studied. According to excitation spectra and emission spectra of Bis(2-phenyl-8-hydroxyquinolato) Zinc in various solvents, it was obviously shown that the fluorescence properties were different in different solvents.

Key words :Bis(2-phenyl-8-hydroxyquinolato) Zinc, fluorescence properties, Solvent affection

[责任编辑: 孙德泉]