



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 101993690 A

(43) 申请公布日 2011.03.30

(21) 申请号 200910112423.1

(22) 申请日 2009.08.25

(71) 申请人 中国科学院福建物质结构研究所
地址 350002 福建省福州市杨桥西路 155 号

(72) 发明人 吴美凤 郑发鲲 李艳 郭国聪
吴阿清 陈凤 刘志发

(51) Int. Cl.

C09K 11/06 (2006.01)

C07D 257/04 (2006.01)

权利要求书 1 页 说明书 2 页

(54) 发明名称

一类 IIB 金属有机配合物荧光发光材料

(57) 摘要

一类 II B 金属有机配合物荧光发光材料 $[M(tza)(H_2O)_2]_n$ 的合成与应用, 其中 $M = Zn, Cd$; $H_2tza = 1$ 氢-四氮唑-5-乙酸, 脱氢后即为 tza^{2-} 。该材料采用水热合成方法, 反应物 IIB 金属氯化物 ($ZnCl_2$ 或 $CdCl_2$) 和 1H-四氮唑-5-乙酸乙酯 (Htzea) 的摩尔比为 1 : 1, 采用水作为溶剂, 并加入适量氢氧化钠 (NaOH), 水热反应升温至 90-105℃, 恒温 3 天, 然后降至室温, 可制得一类 IIB 金属有机配合物, 即四氮唑-5-乙酸锌配合物 ($[Zn(tza)(H_2O)_2]_n$) 和四氮唑-5-乙酸镉配合物 ($[Cd(tza)(H_2O)_2]_n$)。这两个配合物分别在 426nm 和 440nm 附近发出较强的蓝色荧光, 可能成为一类新的荧光发光材料, 并可用于制作荧光发光器件。

1. 一种锌金属有机配合物荧光发光材料 $[\text{Zn}(\text{tza})(\text{H}_2\text{O})_2]_n$, 其特征在于: 该配合物分子式为 $\text{C}_3\text{H}_6\text{N}_4\text{O}_4\text{Zn}$, 空间群为 Cc, 单胞参数为 $a = 8.433(2) \text{ \AA}$, $b = 17.281(4) \text{ \AA}$, $c = 9.358(2) \text{ \AA}$, $\alpha = \gamma = 90^\circ$, $\beta = 91.205(19)^\circ$, $Z = 8$, 单胞体积 $V = 1363.5(5) \text{ \AA}^3$ 。

2. 一种镉金属有机配合物荧光发光材料 $[\text{Cd}(\text{tza})(\text{H}_2\text{O})_2]_n$, 其特征在于: 该配合物分子式为 $\text{C}_3\text{H}_6\text{N}_4\text{O}_4\text{Cd}$, 空间群为 C2/c, 单胞参数为 $a = 13.024(2) \text{ \AA}$, $b = 8.297(1) \text{ \AA}$, $c = 13.882(2) \text{ \AA}$, $\alpha = \gamma = 90^\circ$, $\beta = 107.187(12)^\circ$, $Z = 8$, 单胞体积 $V = 1433.1(4) \text{ \AA}^3$ 。

3. 一种权利要求 1 或 2 的 IIB 金属有机配合物荧光发光材料的制备方法, 其特征在于: 采用水热合成方法, 通过氢氧化钠调节体系的酸碱度, 并促进 1 氢-四氮唑-5-乙酸乙酯原位水解制得。

4. 如权利要求 3 所述的 IIB 金属有机配合物荧光发光材料的制备方法, 其特征在于: 反应物 IIB 金属氯化物 (ZnCl_2 或 CdCl_2), 1 氢-四氮唑-5-乙酸乙酯 (Htzea) 的摩尔比为 1 : 1, 采用水作为溶剂, 加入适量氢氧化钠, 不仅调节反应体系的酸碱度, 同时促进 1 氢-四氮唑-5-乙酸乙酯的水解, 水热反应升温至 $90-105^\circ\text{C}$, 恒温 3 天, 然后降至室温。

5. 一种权利要求 1 或 2 的 IIB 金属有机配合物荧光发光材料的用途, 其特征在于: 该类 IIB 金属有机配合物用于制作荧光发光材料和器件。

一类 IIB 金属有机配合物荧光发光材料

技术领域

[0001] 本发明涉及一类 IIB 金属有机配合物荧光发光材料 $[M(tza)(H_2O)_2]$ 的合成与应用, 其中 $M = Zn, Cd$; $H_2tza = 1$ 氢 - 四氮唑 -5- 乙酸, 脱氢后即为 tza^{2-} 。

背景技术

[0002] 物质分子、原子吸收光辐射被激发, 再发射出与吸收波长相同或更长的光, 称为光致发光, 最常见的为荧光和磷光, 相对而言, 荧光发射的研究更为深入, 应用更为广泛。具有较强荧光发光能力的金属有机配合物有着十分重要的潜在应用价值, 可开发作为新型功能材料, 如发光染料、激光染料、增感染料、荧光探针等。其中 IIB 金属有机配合物的发光性质引起了科学家们浓厚的研究兴趣, 显示出巨大的应用前景。对于具有潜在光致发光能力的金属配合物来说, 通过光辐射后, 首先是配合物的某一基团吸收能量后形成激发态, 激发态可以直接回到基态或者通过系间跨越、振动弛豫等再回到基态从而发光, 也可以传递到另一个发光中心, 形成激发态, 然后通过辐射发光回到基态从而发光。金属有机配合物的荧光发光性质, 包括荧光发光的发射强度 (荧光量子产率) 和发射波长等, 不仅和中心金属离子有关, 很大程度上与有机配体的分子结构有关。不同有机配体与相同金属离子配位, 可能会发出不同波长和不同强度的荧光; 相同有机配体与不同金属离子配位, 也可能发出不同波长和不同强度的荧光。因此对具有荧光发射能力的金属有机配合物的分子设计和合成以及对其结构与性能关系的研究, 一直是一个备受关注的科学问题, 具有重要的科学意义和广阔的应用前景。

[0003] 一种具有强发光能力的化合物, 其分子结构通常应具有分子内共轭的平面结构以及在分子两端引入推 - 拉电子基团, 以增强分子内的电荷转移能力。1H- 四氮唑 -5- 乙酸及其金属配合物因其自身特性而有可能作为荧光发光材料: (1) 存在四氮唑五元环电子共轭体系和强的 $\pi - \pi^*$ 吸收跃迁, 具备了发射较强荧光的可能性; (2) 存在羧基拉电子基团, 有利于分子内的电荷转移; (3) 羧基和四氮唑有较强的且丰富多样的配位能力, 可以和金属离子形成不同维数的结构新颖的金属配合物, 从而调控化合物的发光。目前国内外有关四氮唑基羧酸金属配合物的发光性质的报道极少, 因此对此类配合物的合成、结构和发光性质的研究, 可设计和合成具有高荧光量子产率的发光化合物, 拓宽发光材料的筛选范围。

发明内容

[0004] 本发明的目的就在于选择具有荧光发光特性的 1 氢 - 四氮唑 -5- 乙酸作为配体而制备一类 IIB 金属有机配合物荧光发光材料, 其技术方案如下:

[0005] 我们选择 IIB 金属氯化物 ($ZnCl_2$ 或 $CdCl_2$) 和 1 氢 - 四氮唑 -5- 乙酸乙酯 ($Htzea$) 作为原料, 其摩尔比为 1 : 1, 采用水作为溶剂, 并加入适量氢氧化钠 ($NaOH$), 在水热反应条件下, 氢氧化钠起着调节反应体系的酸碱度作用, 同时促进 1 氢 - 四氮唑 -5- 乙酸乙酯的水解, 从而生长出四氮唑 -5- 乙酸锌 ($[Zn(tza)(H_2O)_2]_n$) 和四氮唑 -5- 乙酸镉配合物 ($[Cd(tza)(H_2O)_2]_n$) 的单晶。荧光光谱测试表明, 该两个化合物分别在 426nm 和 440nm 附近

发出较强的蓝色荧光。

[0006] 我们测得这类 IIB 金属配合物的晶体结构和分子结构,四氮唑-5-乙酸配体采取不同的配位方式,通过羧酸及四氮唑两功能基团同时参与与金属离子的配位,形成二维层状的锌配合物和一维链状的镉配合物,结构参数如下:

[0007] $[\text{Zn}(\text{tza})(\text{H}_2\text{O})_2]_n$: 空间群为 Cc, 单胞参数为 $a = 8.433(2) \text{ \AA}$, $b = 17.281(4) \text{ \AA}$, $c = 9.358(2) \text{ \AA}$, $\alpha = \gamma = 90^\circ$, $\beta = 91.205(19)^\circ$, $Z = 8$, 单胞体积 $V = 1363.5(5) \text{ \AA}^3$;

[0008] $[\text{Cd}(\text{tza})(\text{H}_2\text{O})_2]_n$: 空间群为 C2/c, 单胞参数为 $a = 13.024(2) \text{ \AA}$, $b = 8.297(1) \text{ \AA}$, $c = 13.882(2) \text{ \AA}$, $\alpha = \gamma = 90^\circ$, $\beta = 107.187(12)^\circ$, $Z = 8$, 单胞体积 $V = 1433.1(4) \text{ \AA}^3$ 。

[0009] 本发明提供的一类 IIB 金属有机配合物 $[\text{M}(\text{tza})(\text{H}_2\text{O})_2]_n$, 其中 $\text{M} = \text{Zn}, \text{Cd}$, $\text{H}_2\text{tza} = 1$ 氢-四氮唑-5-乙酸, 脱氢后即为 tza^{2-} , 即四氮唑-5-乙酸锌配合物 ($[\text{Zn}(\text{tza})(\text{H}_2\text{O})_2]_n$) 和四氮唑-5-乙酸镉配合物 ($[\text{Cd}(\text{tza})(\text{H}_2\text{O})_2]_n$) 是在水热条件下采用氢氧化钠调节反应体系的酸碱度, 同时促使 1H-四氮唑-5-乙酸乙酯的水解而得到的。

[0010] 这类 IIB 金属有机配合物可能成为一类新的荧光发光材料, 并可用于制作荧光发光器件。

具体实施方式

[0011] 1、化合物的制备

[0012] 称取 ZnCl_2 或 CdCl_2 (0.3mmol)、Htzea (0.3mmol) 和适量固态 NaOH (0.3-0.5mmol), 加入 5mL 的蒸馏水, 装入密闭的 25mL 的反应釜中, 升温至 90-105°C, 恒温 3 天, 随后降温至室温, 便可得到无色块状晶体。经 X 射线单晶衍射分析, 确定该类晶体为 $[\text{M}(\text{tza})(\text{H}_2\text{O})_2]_n$, 其中 $\text{M} = \text{Zn}, \text{Cd}$; $\text{H}_2\text{tza} = 1$ 氢-四氮唑-5-乙酸, 脱氢后即为 tza^{2-} 。

[0013] 2、荧光测试

[0014] 将制备得到的晶体研磨均匀得到固体粉末, 在 Edinburgh EI920 荧光光谱仪上进行荧光发光性能测试, 结果显示, 这类 IIB 金属有机配合物分别在 426nm 和 440nm 附近发出较强的蓝色荧光。

专利名称(译)	一类IIB金属有机配合物荧光发光材料		
公开(公告)号	CN101993690A	公开(公告)日	2011-03-30
申请号	CN200910112423.1	申请日	2009-08-25
申请(专利权)人(译)	中国科学院福建物质结构研究所		
当前申请(专利权)人(译)	中国科学院福建物质结构研究所		
[标]发明人	吴美凤 郑发鲲 李艳 郭国聪 吴阿清 陈凤 刘志发		
发明人	吴美凤 郑发鲲 李艳 郭国聪 吴阿清 陈凤 刘志发		
IPC分类号	C09K11/06 C07D257/04		
外部链接	Espacenet SIPO		

摘要(译)

一类IIB金属有机配合物荧光发光材料 $[M(tza)(H_2O)_2]_n$ 的合成与应用，其中 $M = Zn, Cd$ ； $H_2tza = 1$ 氢-四氮唑-5-乙酸，脱氢后即为 tza^{2-} 。该材料采用水热合成方法，反应物IIB金属氯化物($ZnCl_2$ 或 $CdCl_2$)和1H-四氮唑-5-乙酸乙酯($Htzea$)的摩尔比为1:1，采用水作为溶剂，并加入适量氢氧化钠($NaOH$)，水热反应升温至 $90-105^\circ C$ ，恒温3天，然后降至室温，可制得一类IIB金属有机配合物，即四氮唑-5-乙酸锌配合物 $[Zn(tza)(H_2O)_2]_n$ 和四氮唑-5-乙酸镉配合物 $[Cd(tza)(H_2O)_2]_n$ 。这两个配合物分别在426nm和440nm附近发出较强的蓝色荧光，可能成为一类新的荧光发光材料，并可用于制作荧光发光器件。