

文章编号: 1000-7032(2009)06-0852-06

2-(2-吡啶基)苯并咪唑配合物的合成及发光

岳淑美, 李娜, 王彬彬, 林世威, 孙二君

(长春师范学院 化学学院, 吉林 长春 130032)

摘要: 选用了具有代表性的过渡金属元素 Cd、Zn 以及主族元素 Ca、Mg 作为中心金属离子, 合成了基于 2-(2-吡啶基)苯并咪唑(PBM)配体的系列金属配合物。实验数据表明这些配合物是一类具有高的荧光量子产率并且化学性质稳定的蓝色发光材料。研究了该类配合物的光致发光性质以及中心金属离子半径大小对配合物发射峰位的影响, 比较了中性配合物、配阳离子型配合物的发光性质以及这类金属离子微扰配体发光受其因素的影响。

关键词: 2-(2-吡啶基)苯并咪唑; 配合物; 发光; 调谐

中图分类号: O482.31

PACS: 78.55. Kz

PACC: 3250F; 7855

文献标识码: A

1 引言

材料是一切科学技术的物质基础。现代科学技术对新材料提出了功能化、智能化的要求。有机电致发光二极管(OLED)是以有机电致发光材料技术为基础的新一代平面显示技术, 因而被业界公认为最理想和最具发展前景的下一代显示技术。这种全新的显示技术几乎具有显示器件制造行业所要求的所有优异特征^[1-3]。但是, 目前国内外 OLED 研制中所存在的稳定性、耐用性等问题还没有从根本上得到解决。人们几乎公认从合成新的 OLED 材料入手是解决这些问题的一个重要方法之一^[4-11]。

到目前为止, 人们已经发现了一些具有优良电致发光性能的绿光和红光材料, 但是性能优良的蓝光材料一直非常缺乏。这是因为蓝色发光材料具有很宽的带隙, 妨碍了阴极电子的注入。而蓝光材料的缺乏在某种意义上已经制约了有机全色显示的发展。正是由于优良的蓝色发光化合物的缺乏, 无论在学术上还是在器件的应用上, 蓝色发光化合物倍受青睐。

本文以代表性的碱土金属元素 Mg、Ca 以及过渡金属元素 Zn、Cd 离子为中心离子, 合成了一系列 2-(2-吡啶基)苯并咪唑配合物, 并研究了这

些配合物的发光性质。通过对光谱的分析, 我们总结出了用化学方法对 2-(2-吡啶基)苯并咪唑配合物发光波长的调谐的方法, 进而为我们得到化学性质稳定, 发光效率高的蓝色发光材料提供了方法。作者希望这类化合物能开拓出一类新型的蓝色电致发光材料, 应用于电致发光领域, 并在蓝色电致发光材料方面做一些探索性的工作。

2 实验

2.1 化学试剂及主要仪器

实验中所用的药品均为分析纯, 购自上海试剂化学公司。荧光发射光谱在 F-4500 型荧光分光光度计上获得。红外光谱用 MAGNA-560FTIR 分光光度计(KBr 压片)测得; 紫外吸收数据用 Cary-Varian 500 紫外吸收分光光度计; 氢核磁谱用 Bruker AC-400 核磁共振波谱仪; 采用 Perkin-Elmer 240c 元素分析仪对样品进行组成分析。

2.2 实验

2.2.1 $[\text{Cd}(\text{L})_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{DMSO}$ (1) (L = PBM) 的合成

将 1.5 mmol 2-(2-吡啶)苯并咪唑(HPBM)溶解在 20 mL 热的甲醇中, 然后混合醋酸镉溶液(1 mmol 溶解在 30 mL 的甲醇中), 加入 1 mL 三乙胺, 回流 4~5 h, 有白色的沉淀生成, 过滤, 用热

收稿日期: 2009-06-20; 修订日期: 2009-09-24

基金项目: 国家教育部 2008 年重点项目(208034); 吉林省教育厅“十一五”科学技术研究项目(2007163)资助

作者简介: 岳淑美(1966-), 女, 吉林人, 教授, 主要从事功能配合物的研究。

E-mail: yuesm458@nenu.edu.cn, Tel: (0431)86168094

的甲醇洗涤三次,得到白色的粉末,产率为40%,熔点为311~312℃。

元素分析: $C_{28}H_{32}N_6O_4S_2Cd$ 计算值: C 48.55, H 4.62, N 12.13。实验值: C 48.13, H 4.38, N 12.02。

IR (cm^{-1}) 1 599, 1 500, 1 418, 744, 643。

1H NMR 用 DMSO 作溶剂($d, ppm, 25^\circ C$) d : 8.4(2H,s), 7.9(2H,s), 7.5(2H,m), 7.3(2H,m)。

2.2.2 $Zn(L)_2 \cdot H_2O(2)$ 的合成

方法同合成化合物1,使用醋酸锌溶液得到淡黄色的粉末 $Zn(L)_2 \cdot H_2O$ 。产率为40%,熔点为297~298℃。

元素分析: $C_{24}H_{18}N_6OZn$ 计算值: C 50.81, H 5.42, N 22.3。实验值: C 50.79, H 4.91, N 21.87。

IR (cm^{-1}) 1 604, 1 445, 1 424, 796, 746。

1H NMR 用 DMSO 作溶剂($d, ppm, 25^\circ C$) d : 8.4(2H,s), 7.9(2H,s), 7.4(2H,m), 7.7(2H,m)。

2.2.3 $Mg(L)_2(3)$ 的合成

方法同合成化合物1,得到的白色粉末产率为40%,熔点为267~268℃。

元素分析: $C_{24}H_{18}N_6Mg$ 计算值: C 69.5, H 4.3, N 20.1。实验值: C 69.43, H 4.40, N 20.54。

1H NMR 用 DMSO 作溶剂($d, ppm, 25^\circ C$) d : 8.2(4H, m), 7.8(4H, m)。

IR (cm^{-1}) 1 602, 1 505, 1 419, 745, 644。

2.2.4 $Ca(L)_2(4)$ 的合成

方法同合成化合物1,得到的白色粉末产率为34%,熔点为271~272℃。

元素分析: $C_{24}H_{18}N_6Mg$ 计算值: C 70.12, H 4.50, N 20.53。实验值: C 69.69, H 4.53, N 21.21。

1H NMR (DMSO): δ : 8.2(4H, m), δ : 7.8(4H, m)。IR (cm^{-1}) 1 598, 1 506, 1 415, 749, 632。

2.2.5 $Cd(HL)_2 \cdot (ClO_4)_2(5)$ 的合成

在氮气保护下,将5.5 mmol 二氯化镉溶解在50 mL的甘油中,加热到150℃,加固体2-(2-吡啶)苯并咪唑(HPBM)10 mmol,将混合物加热到200℃,反应5 h,冷却后,加100 mL水稀释,加 $NaClO_4$ (5.6 mmol),过夜,有白色的沉淀生成,过滤,用热的甲醇洗涤三遍,得到白色的粉末,产率

为32%,熔点为297~298℃。

元素分析: $C_{24}N_6H_{18}Cl_2O_8 Cd$ 计算值: C 41.08, H 2.56, N 11.98%。实验值: C 41.03, H 2.57, N 11.60%。

2.2.6 $Zn(HL)_2 \cdot (ClO_4)_2(6)$ 的合成

方法同合成化合物5,产率为32%,熔点为276~277℃。

元素分析: $C_{24}N_6H_{18}Cl_2O_8 Zn$ 计算值: C 44.1, H 2.8, N 12.8。实验值: C 44.3, H 2.7, N 12.6。

3 结果与讨论

3.1 荧光光谱

图1(a)、(b),图2(a)、(b),图3(a)、(b),图4(a)、(b)分别是化合物1~4(在固体状态下,在DMSO溶液中)的激发和发射光谱。从图中可以看出,它们在固体状态下,最大发射峰分别是438,450,455,438 nm,而在DMSO溶液中,最大发射峰分别是428,446,427,433 nm。这些化合物在固体状态下和在溶液中都有相近的发射带,这说明化合物的发光是来源于配体分子的 $\pi^*-\pi$ 辐射跃迁。从自由配体与配合物的发射光谱对比可以看出,配合物相对于配体产生了明显的红移:配

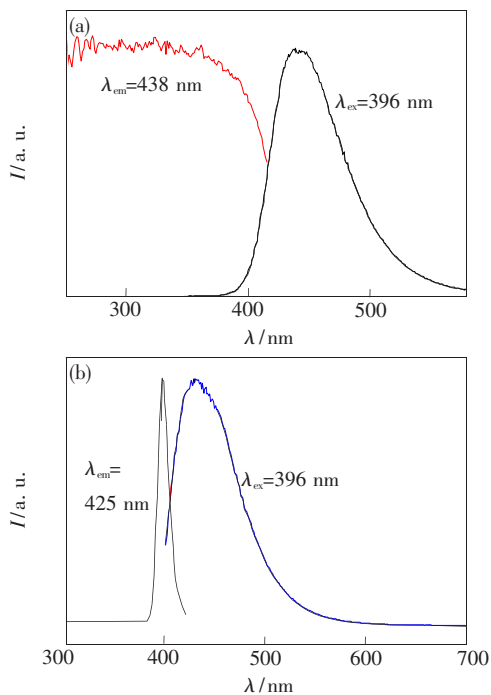


图1 化合物(1)在固体状态下(a)和在DMSO溶液中(b)的激发和发射光谱

Fig. 1 Excited and emission spectra of complex (1). (a) in solid state and (b) in DMSO solution.

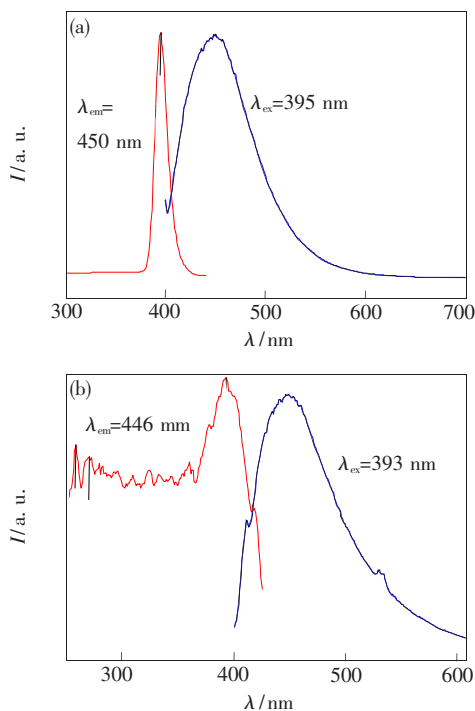


图 2 化合物(2)在固体状态下(a)和在 DMSO 溶液中(b)的激发和发射光谱

Fig. 2 Excited and emission spectra of complex (2). (a) in solid state and (b) in DMSO solution.

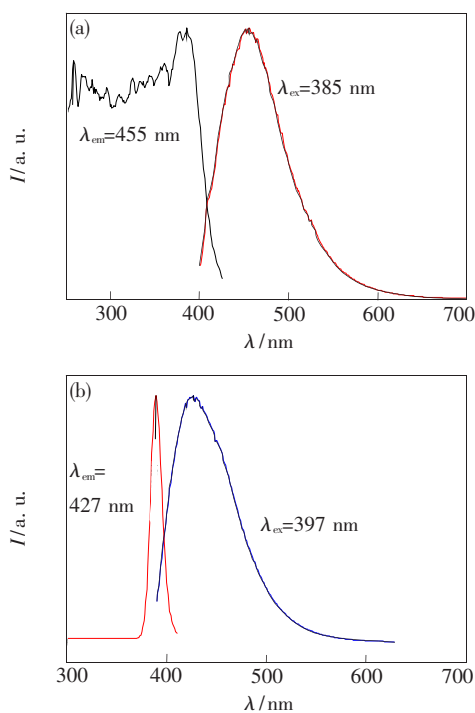


图 3 化合物(3)在固体状态下(a)和在 DMSO 溶液中(b)的激发和发射光谱

Fig. 3 Excited and emission spectra of complex (3). (a) in solid state and (b) in DMSO solution.

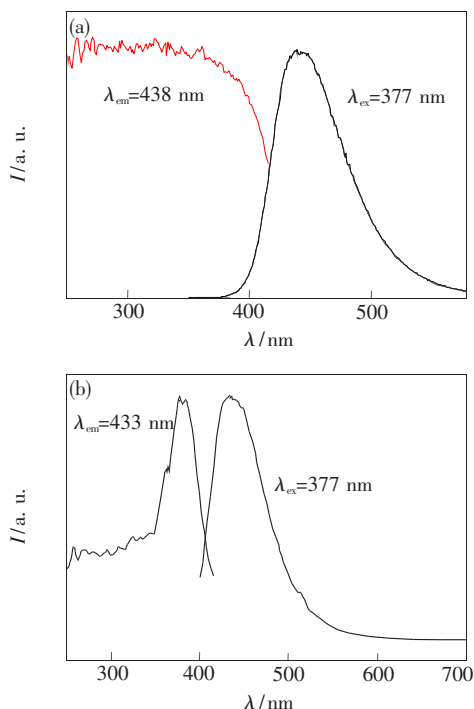


图 4 化合物(4)在固体状态下(a)和在 DMSO 溶液中(b)的激发和发射光谱

Fig. 4 Excited and emission spectra of complex (4). (a) in solid state and (b) in DMSO solution.

体在可见区没有发光,而它的配合物却有很大的红移现象,最大的发射峰在蓝光区。这是因为配体是去质子的,进而降低了 $\pi^*-\pi$ 的带隙,导致了发射能的红移^[12]。金属离子通过形成配位键来稳定带电荷的配体。在这个过程中,金属离子只起微扰的作用。由于金属离子的支撑,使得配合物分子的平面性更好,发光性能也就更好^[13]。

化合物 1,2,3,4 是少有的蓝色发光材料,它们的发光类型都属于金属离子微扰配体发光。所选择的过渡金属离子 Cd(II), Zn(II) 以及主族金属离子 Mg(II), Ca(II), 在发光中只起微扰的作用,因此金属离子半径大小对其发光影响不大。

图 5(a)、(b), 图 6(a)、(b) 分别是化合物 5、6(在固体状态下和在 DMSO 溶液中)的荧光发射光谱。从图中可以看出,它们在固体状态下,最大发射峰分别是 407, 402 nm, 而在 DMSO 溶液中,最大发射峰分别是 424, 451 nm。这些化合物在固体状态下和在溶液中都有相近的发射带,这亦说明化合物的发光是来源于配体分子的 $\pi^*-\pi$ 跃迁,这与质子化 Cd, Zn 配合物 1,2 的发光原理是

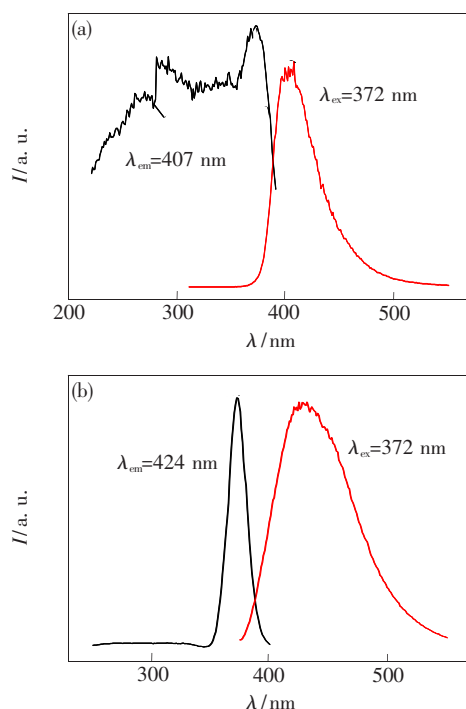


图5 $\text{Cd}(\text{HL})_2$ (5) 在固体状态下(a)和在 DMSO 溶液中(b)的激发和发射光谱

Fig. 5 Excited and emission spectra of complex (5). (a) in solid state and (b) in DMSO solution.

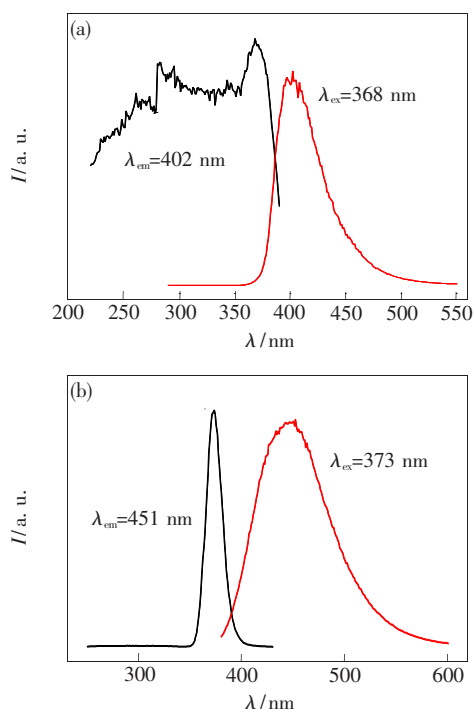


图6 $\text{Zn}(\text{HL})_2$ (6) 在固体状态下(a)和(b)在 DMSO 溶液中(b)的激发和发射光谱

Fig. 6 Excited and emission spectra of complex (6). (a) in solid state and (b) in DMSO solution.

一致的。但配合物 5,6 相对于配合物 1,2 在固体状态下的 438, 450 nm 产生了蓝移, 这是因为配合物 1,2 是去质子的, 这样去质子化的配体降低了 $\pi^*-\pi$ 的带隙, 导致了发射能的红移^[12]。而配合物 5,6 的稳定性相对于配合物 1,2 差一些, 荧光量子产率也低一些^[13]。

3.2 荧光量子效率

为了更深入地了解这些材料的荧光性能, 我们测试了它们的荧光量子产率。可以根据下式进行计算。

$$QY_S = QY_R = \frac{I_S A_R n_S^2}{I_R A_S n_R^2}$$

QY 表示量子产率 (quantum yield); 下标 S 和 R 分别代表样品和标准物质; I 为荧光发射的强度; A 为激发波长处的吸光度; n 为溶液的折光率。

我们采用硫酸奎宁作为标准物质, 将样品溶于 DMSO 溶液, 配制成 1×10^{-5} mol/L 溶液。最终

测得化合物 1~6 相对于硫酸奎宁的荧光效率分别是 0.81, 0.74, 0.36, 0.42, 0.31, 0.45, 0.49。

4 结 论

我们合成了新的蓝色发光材料, 荧光量子产率比较高, 熔点普遍超过 250 °C, 具有稳定的化学性质。在这些配合物中, 过渡金属离子 Cd(II), Zn(II) 以及主族金属离子 Mg(II), Ca(II) 的配合物都属于金属离子微扰配体发光, 金属离子半径大小对其发光影响不大。中性配合物 1,2 相对于离子型配合物 5,6, 热稳定性和化学稳定性都很好, 荧光量子产率高, 最大发射峰产生了明显的红移现象。据我们所知, 对中性以及离子型配合物的发光性质作对比性的研究尚属首例。这些物质是具有很高的发光强度及荧光量子产率的蓝色发光材料, 如果能在电致发光器件方面得到应用, 将会有广阔的应用前景。

参 考 文 献:

- [1] Adachi C, Baldo M A, Thompson M E, *et al.* Nearly 100% internal phosphorescence efficiency in an organic light-emitting device [J]. *J. Appl. Phys.*, 2001, **90**(10):5048-5051.

- [2] Yang W, Schmider H, Wu Q, *et al.* Syntheses, structures, and fluxionality of blue luminescent zinc (II) complexes: $Zn(2,2',2''\text{-tpa})Cl_2$, $Zn(2,2',2''\text{-tpa})_2(O_2CCF_3)_2$, and $Zn(2,2',3''\text{-tpa})_4(O_2CCF_3)_2$ (tpa = tripyridylamine) [J]. *Inorg. Chem.*, 2000, **39**(11):2397-2402.
- [3] Liu S F, Wu Q, Schmider H L, *et al.* Syntheses, structures, and electroluminescence of new blue/green luminescent chelate compounds: $Zn(2\text{-py-in})_2(THF)$, $BPh_2(2\text{-py-in})$, $Be(2\text{-py-in})_2$, and $BPh_2(2\text{-py-aza}[2\text{-py-in} = 2\text{-}(2\text{-pyridyl})\text{indole}; 2\text{-py-aza} = 2\text{-}(2\text{-pyridyl})\text{-}7\text{-azaindole}]$ [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2000, **122**(15):3671-3678.
- [4] Seward C, Pang J, Wang S. Luminescent star-shaped zinc(II) and platinum(II) complexes based on star-shaped 2,2-dipyridylamino- derived ligands [J]. *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2002, **6**(144):1390-1399.
- [5] Li Y Q, Liu Y, Wang Y, *et al.* Hydroxyphenyl-pyridine beryllium complex ($BePP_2$) as a blue electroluminescent material [J]. *Chem. Mater.*, 2000, **12**(9):2672-2676.
- [6] Liu Y, Guo J H, Zhang H D, *et al.* Highly efficient white organic electroluminescence from a double-layer device based on a boron hydroxyphenylpyridine complex [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2002, **4**(1):182-185.
- [7] Zhang Zhilin, Jiang Xueyin, Zhu Wenqing, *et al.* White organic light emitting diode and its stability [J]. *Chin. J. Lumin.* (发光学报), 2005, **26**(2):149-152 (in Chinese).
- [8] Niu Xia, Hua Yulin, Wu Kongwu, *et al.* Characteristics of a double layer white organic electroluminescent device using TBPe as dopant in a blue mixed layer [J]. *Chin. J. Lumin.* (发光学报), 2006, **27**(4):537-542 (in Chinese).
- [9] Zhang Xiuju, Xu Yunhua, Shi Huahong. Synthesis and phosphorescence of a new greenish blue light emitting iridium (III) bis(1-phenylpyridine)-(1,2,4-triazole pyridine) [J]. *Chin. J. Lumin.* (发光学报), 2007, **28**(1):44-48 (in Chinese).
- [10] Yang Jianxin, Wen Jinxia, Xu longhe. The studies of synthesis and electroluminescence of 4-phenylethynyl-1, 8-naphthalimides [J]. *Chin. J. Lumin.* (发光学报), 2007, **28**(4):498-504 (in Chinese).
- [11] Shen Lin, Xu Hao, Ye Danqin, *et al.* High efficiency and high color purity red organic electrophosphorescent devices using BA1q as host material [J]. *Chin. J. Lumin.* (发光学报), 2008, **29**(1):51-55 (in Chinese).
- [12] Wang S. Luminescence and electroluminescence of Al(III), B(III), Be(II), and Zn(II) complexes with nitrogen donors [J]. *Coord. Chem. Rev.*, 2001, **25**(1):79-89.
- [13] Thompson L, Legendziewicz J, Cybinska J, *et al.* Structure, photophysics and magnetism of a europium mixed complex, $Eu(HFAA) bipy. H_2O$, in the solid state and solution [J]. *J. Alloys and Compounds*, 2002, **341**(1-2):312-322.

Syntheses, Properties of Luminescent Complexes with 2-(2-pyridyl) Benzimidazole Ligands

YUE Shu-mei, LI Na, WANG Bin-bin, LIN Shi-wei, SUN Er-jun

(College of Chemistry, Changchun Normal University, Changchun 130032, China)

Abstract: It is well known that blue-emitting materials are so important to organic light-emitting diodes for the purpose of full color display. However, up to now, excellent blue-emitting materials have been underdeveloped and lacked variousness. In this report, we developed a new kind of material which can emit highly efficient blue light, with 2-(2-pyridine) benzimidazole as the ligand, and using representative main elements Mg, Ca and transition metal Zn, Cd as central ion. Highly luminescent complexes are successfully synthesized and excellent blue-emitting complexes are realized. They all display strongly blue emissions and high luminescence quantum efficiencies. The emission peak located at the deep blue region of 400 ~ 455 nm, with high photoluminescence quantum yields of 0.31 ~ 0.74. In addition, all the blue-emitting complexes with melting points of no less than 250 °C own high thermal stability. All these data suggested that these blue-emitting complexes are promising materials in the field of organic light emitting diodes. In order to get a further understand-

ding on the factors that dominate the blue luminescence complexes, chemical means are used to adjust their emission peak position. Compared with neutral and ionic complexes, we came to a conclusion that the emissions are assigned to intraligand transitions of the deprotonated ligand. On the other hand, even though the metal ions do not participate the luminescence process, the metal ions in the complexes do play a key role in stabilizing the deprotonated ligand and promoting the luminescence. Considering the promising properties of these blue-emitting complexes, including their high PL efficiency, thermal stability and the blue PL spectra, it was believed that these complexes may find potential applications in the field of organic light-emitting diodes, and corresponding efforts are now being preceded.

Key words: 2-(2-pyridine)benzimidazole; complexes; luminescence; adjust emission

CLC number: O482.31

PACS: 78.55.Kz

PACC: 3250F; 7855

Document code: A