



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 103834384 A

(43) 申请公布日 2014.06.04

(21) 申请号 201410110754.2

(22) 申请日 2014.03.20

(71) 申请人 中国计量学院

地址 310018 浙江省杭州市下沙高教园区学
源街 258 号

(72) 发明人 柴文祥 洪明卫 王建腾 夹国华
史宏声 徐凯杰 黄绵吉 秦来顺
范美强 陶晓栋 郭驾宇 舒康颖

(51) Int. Cl.

C09K 11/06 (2006.01)

C07F 19/00 (2006.01)

H01L 51/54 (2006.01)

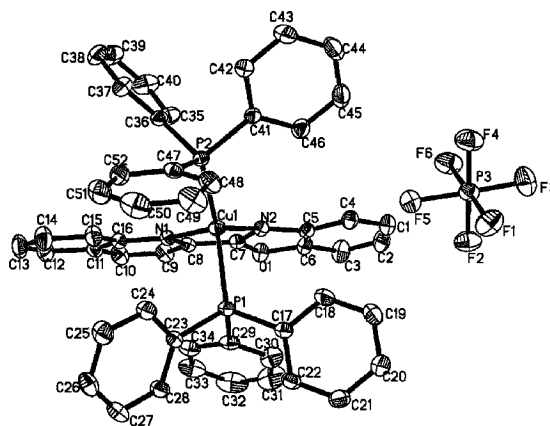
权利要求书1页 说明书4页 附图6页

(54) 发明名称

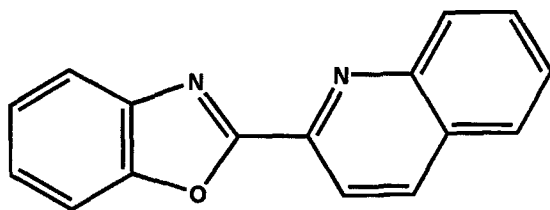
一种苯并噻唑基喹啉亚铜配合物发光材料的新晶型

(57) 摘要

本发明公开了一种黄色磷光的新晶型亚铜配合物发光材料及其制备方法。本发明的磷光配合物,由一价铜盐与配体络合得到,其分子结构为 $[\text{Cu}(\text{QBO})(\text{PPh}_3)_2]\text{PF}_6$, 式中 PPh_3 和 QBO 为电中性配体三苯基膦和 2-(2-苯并恶唑)喹啉。所述配合物既具备小分子易提纯和发光效率高的优点,而且具有高的热稳定性。该材料是由 $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4\text{PF}_6$ 与配体在乙醇中直接混合反应得到,具有工艺简便、设备简单、原料易得且成本低等优点。该材料可作为光致发光黄光材料,也可用作多层有机材料组成的电致发光器件中的发光层磷光材料。

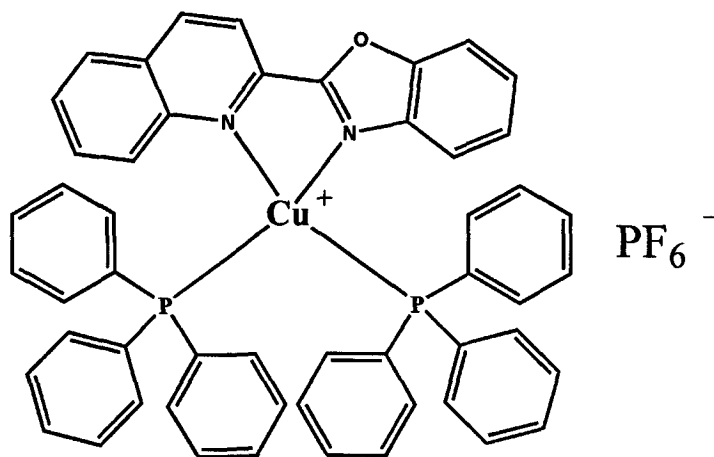


1. 一种黄色磷光的新晶型亚铜配合物发光材料,其特征在于:发光材料的结构式为以 $[\text{Cu}(\text{QBO})(\text{PPh}_3)_2]\text{PF}_6$,由 $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4\text{PF}_6$ 和配体 2-(2-苯并噻唑)喹啉和配体三苯基膦进行配位反应得到,其中 2-(2-苯并噻唑)喹啉(QBO)配体是苯并噻唑和喹啉的结合体,其分子结构如式(I):



(I)

所述配合物发光材料的分子结构式为 $[\text{Cu}(\text{QBO})(\text{PPh}_3)_2]\text{PF}_6$,式中的一价铜离子为中心离子,与三苯基膦配体上的磷和 2-(2-苯并噻唑)喹啉上的两个氮原子形成配位键,其分子结构如式(II):



(II)

室温下该配合物发光材料为单斜晶系, $\text{P2}_1/\text{c}$ (No. 14) 空间群,晶胞参数为 $a = 14.6421(4) \text{ \AA}$, $b = 15.393(4) \text{ \AA}$, $c = 20.1585(6) \text{ \AA}$, $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 98.68(3)^\circ$, $\gamma = 90^\circ$, $V = 4491.40(8) \text{ \AA}^3$, $Z = 4$, $D_c = 1.4481 \text{ g/cm}^3$,单晶为黄色块状透明晶体;该配合物是由一个一价铜离子与两个 N 原子和两个磷原子配位形成的四面体结构。单晶结构显示, QBO 中的苯并噻唑环和喹啉环存在着一个 $9.301(45)^\circ$ 的二面夹角,使其结构更趋稳定,同时改变分子的光物理机制,达到更好的发光效率。

2. 根据权利要求 1 所述 Cu(I) 配合物黄色发光材料的制备方法,该方法包括以下步骤:

- (1) 室温下将 $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4\text{PF}_6$ 粉末完全溶于乙醇中,得到悬浊液;
- (2) 室温下将三苯基膦溶于乙醇中,未完全溶解,得到悬浊液;
- (3) 室温下将 QBO 溶于热乙醇中,充分搅拌,得到黄色澄清溶液;
- (4) 将上面三种反应液混合,并充分搅拌发生配位反应;
- (5) 将反应所得悬浊液过滤,并用乙醇洗涤所得沉淀,干燥,得到晶状的黄色产物粉末。

3. 根据权利要求 1 所述 Cu(I) 配合物黄色发光材料的应用,其特征在于所述发光材料具有好的热稳定性和强的发光性能,在 520nm 和 560nm 处有最大发射峰,,可作为光致发光材料,或用作多层电致发光器件中的发光层发光材料。

一种苯并噁唑基喹啉亚铜配合物发光材料的新晶型

技术领域

[0001] 本发明涉及发光材料领域,尤其是涉及 Cu(I) 配合物发光材料领域。

背景技术

[0002] 随着科技日益发展,光子日益取代电子而成为信息的载体,光子学、光化学及光子材料学作为信息科学的技术支撑,越来越引起科技界的关注。具有特殊光物理、光化学特性的功能材料得到越来越多的研究,日益在电致发光器件(LED)、光学传感器、非线性光学材料(NLO)等领域表现出诱人的应用前景。相对于贵金属而言,铜具有廉价、环保、无毒等优势,而且我国铜资源储量丰富,居世界第三位。因此,基于一价铜配合物发光新材料的研究,具有重要的理论意义和实际应用价值。

[0003] 光功能 Cu(I) 配合物的配体,大多 N、P、S、烯键、炔键等原子或原子团为配位基,可以是单齿、双齿或多齿,刚性或柔性。具有多变的配位方式,多种可选择的配位数,常见的如含氮磷杂环螯合配合物。同时其空间结构存在单核、双核乃至多核的结构,常见的单核以 3、4 配位为主,形成三角形或正四面体型,多核的如四核可形成正方体。有些配体,在不同条件下,会有不同的配位方式,也就产生了性质不同的配合物,这种“一箭多星”的效果,一直吸引着众多的科学家。由此可见,其配体的多样选择性,结构的多样丰富性,给了其很大的空间。而因其在光物理和光化学方面的突出表现,亚铜配合物在光转换材料,尤其是电致发光材料领域日益受到中外科学家和相关业界人士的重视。

[0004] 在电致发光过程中,空穴和电子复合后,单重态和三重态激子同时产生,按照自旋统计原则,三重态和单重态激子数之比是 3 : 1,由于三重态激子的辐射跃迁是禁阻的,大部分有机材料的三重态激子发光效率很低,所以有机电致发光器件(OEL)的最高效率不能超过 25%,为使三重态能量得到有效利用,磷光材料的开发成为当前研究热点。以铜为中心原子的一价铜配合物避免使用昂贵和有环境风险的铱铂等贵金属,配合物可以发生多种电子跃迁方式,如金属-配体电子转移,配体-金属电子转移,配体间电子转移,配体内电子转移等多种电子跃迁或跃迁组合。而且通过对于材料分子内部结构及其分子轨道的调控,可以改变内部光物理过程,从而达到几乎 100%的磷光量子产率,同时可以实现红、黄、绿、蓝等多色发射。因此,近年来已在电致发光器件方面取得了很好的发展,同时初步实现了产业化应用。

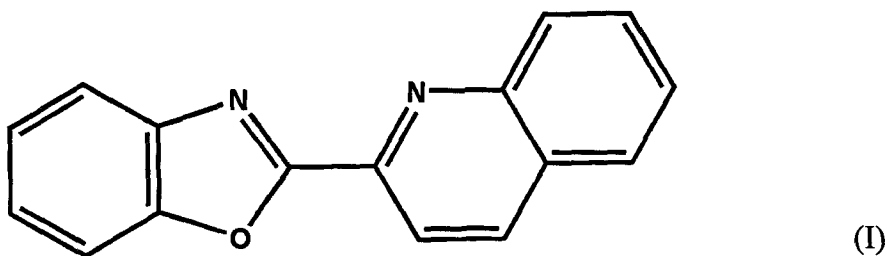
[0005] 目前,Cu(I) 配合物发光材料的发光性能及热稳定性能方面仍需要不断创新提升,而且性能优越的 RGB 三色材料也稀缺,这仍然是制约其在有机电致发光等重要领域获得广泛应用的关键问题。更具体的分析,目前在售的 OEL 用橙/黄色磷光材料都是贵金属铱和铂等的配合物,虽然性能上有较好的表现,但昂贵的价格也影响到 OEL 最终产品的推广应用和市场表现。而 Cu(I) 配合物作为橙/黄色磷光材料则由来已久(N. Armaroli, G. Accorsi, F. Cardinali, A. Listorti, Top. Curr. Chem. 2007, 280, 69-115.),只是发光性能达不到需求,因此研发发光效率及热稳定性都好的 Cu(I) 配合物发光材料,对于发展 OEL 等相关产业都具有重要现实意义。

发明内容

[0006] 本发明的目的在于提供一种基于苯并噁唑基喹啉配体的亚铜配合物黄色发光材料的新晶型及其制备方法。该新晶型的 Cu(I) 配合物是在溶液反应条件下, 由铜盐 $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4\text{PF}_6$ 、配体 2-(2-苯并噁唑)喹啉(QBO)、三苯基膦混合反应得到的, 其合成方法简便易行、生产成本低, 其应用于 OEL 发光层材料有利于产品成本的降低。

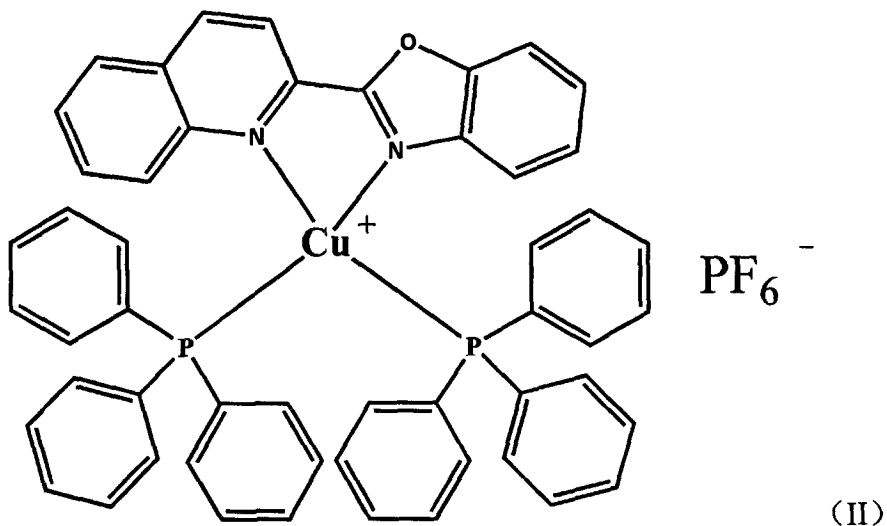
[0007] 本发明的技术方案之一, 是提供一种新晶型的黄色磷光 Cu(I) 配合物发光材料, 其特征在于: 以 $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4\text{PF}_6$ 和配体 2-(2-苯并噁唑)喹啉和配体三苯基膦进行配位反应得到, 2-(2-苯并噁唑)喹啉(QBO) 配体是苯并噁唑和喹啉的结合体, 其分子结构式如 (I) 所示:

[0008]



[0009] 所述新晶型的配合物发光材料的分子结构式为 $[\text{Cu}(\text{QBO})(\text{PPh}_3)_2]\text{PF}_6$, 式中的一价铜离子为中心离子, 与三苯基膦配体上的磷和 2-(2-苯并噁唑)喹啉上的两个氮原子形成配位键, 其分子结构式如 (II) 所示:

[0010]



[0011] 室温下该新晶型的配合物发光材料为单斜晶系, $P2_1/c$ (No. 14) 空间群, 晶胞参数为 $a = 14.6421(4) \text{ \AA}$, $b = 15.393(4) \text{ \AA}$, $c = 20.1585(6) \text{ \AA}$, $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 98.68(3)^\circ$, $\gamma = 90^\circ$, $V = 4491.40(8) \text{ \AA}^3$, $Z = 4$, $D_c = 1.4481 \text{ g/cm}^3$, 单晶为黄色块状透明晶体; 该配合物是由一个一价铜离子与两个 N 原子和两个磷原子配位形成的四面体结构。单晶结构显示, QBO 中的苯并噁唑环和喹啉环存在着一个 $9.301(45)^\circ$ 的二面夹角, 使其结构更趋稳定, 同时改变分子的光物理机制, 达到更好的发光效率。

[0012] 所述新晶型的发光材料应用于黄光磷光材料, 该材料受到很宽波长范围

(250–550nm) 的紫外光或可见光的激发,都能发出很强的黄色光,色坐标值为 (0.4041, 0.564)。所述新晶型的黄色磷光发光材料用作多层有机材料组成的电致发光器件中的发光层磷光材料。

[0013] 本发明的技术方案之二,是提供一种所述新晶型的配合物发光材料的制备方法,该方法是由 $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4\text{PF}_6$ 和配体 QB0, PPh_3 的溶液混合发生配位反应,从而产生产物沉淀粉末而实现。其具体实施方案分为四个步骤:

[0014] (1) 室温下将 $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4\text{PF}_6$ 粉末完全溶于乙醇中,得到悬浊液;

[0015] (2) 室温下将三苯基膦溶于乙醇中,未完全溶解,得到悬浊液;

[0016] (3) 室温下将 QB0 溶于热乙醇中,充分搅拌,得到黄色澄清溶液;

[0017] (4) 将上面三种反应液混合,并充分搅拌发生配位反应;

[0018] (5) 将反应所得悬浊液过滤,并用乙醇洗涤所得沉淀,干燥,得到晶状黄色产物粉末。

[0019] 本发明的制备方法中,所述的 $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4\text{PF}_6$, 配体 QB0 和 PPh_3 的最佳投料比为 1 : 1 : 2。

[0020] 本发明的有益效果,首先是提供了一种新晶型的 Cu(I) 配合物发光材料,其中引入了有利于分子激发态发光的苯并恶唑基团和喹啉基团,其发光更具有多样性。该材料在 365nm 激发下能发射出强烈的黄光,色坐标值为 (0.4041, 0.564)。该分子材料具备纯有机小分子易于提纯的优点,而且比有机小分子具有更高的热稳定性,为 OEL 发光材料在有机电致发光等领域的进一步应用提供技术支持。

[0021] 本发明的有益效果,其次是制备所述新晶型的配合物发光材料 $[\text{Cu}(\text{QB0})(\text{PPh}_3)_2]\text{PF}_6$ 的方法,具有工艺简便,所用设备简单,原料简单易得,生产成本低,可在很短的时间内高产率地得到大量产物的优点。

附图说明

[0022] 图 1 为本发明新晶型的 Cu(I) 配合物发光材料 $[\text{Cu}(\text{QB0})(\text{PPh}_3)_2]\text{PF}_6$ 分子的单晶结构图;

[0023] 图 2 为本发明新晶型的 Cu(I) 配合物发光材料 $[\text{Cu}(\text{QB0})(\text{PPh}_3)_2]\text{PF}_6$ 分子的空间堆积图;

[0024] 图 3 为根据实施例 1 中的新晶型 $[\text{Cu}(\text{QB0})(\text{PPh}_3)_2]\text{PF}_6$ 发光材料的 X 射线粉末衍射图,横坐标表示衍射角刻度,纵坐标表示强度刻度。

[0025] 图 4 为新晶型的 Cu(I) 配合物发光材料 $[\text{Cu}(\text{QB0})(\text{PPh}_3)_2]\text{PF}_6$ 的红外光谱图,横坐标表示波长,纵坐标表示透过率。

[0026] 图 5 为新晶型的 Cu(I) 配合物发光材料 $[\text{Cu}(\text{QB0})(\text{PPh}_3)_2]\text{PF}_6$ 的紫外可见吸收光谱图,横坐标表示波长,纵坐标表示吸光度。

[0027] 图 6 为新晶型的 Cu(I) 配合物发光材料 $[\text{Cu}(\text{QB0})(\text{PPh}_3)_2]\text{PF}_6$ 的激发光图谱,监控波长为 520nm,在 362nm 处有最大激发峰;横坐标为波长,纵坐标为强度。

[0028] 图 7 为新晶型的 Cu(I) 配合物发光材料 $[\text{Cu}(\text{QB0})(\text{PPh}_3)_2]\text{PF}_6$ 的激发光图谱,监控波长为 560nm,在 362nm 处有最大激发峰;横坐标为波长,纵坐标为强度。

[0029] 图 8 为新晶型的 Cu(I) 配合物发光材料 $[\text{Cu}(\text{QB0})(\text{PPh}_3)_2]\text{PF}_6$ 的发射光图谱,激发

波长为 362nm,最大发射峰位于 520nm 和 560nm 处;横坐标为波长,纵坐标为强度。

[0030] 图 9 为新晶型的 Cu(I) 配合物发光材料 $[\text{Cu}(\text{QBO})(\text{PPh}_3)_2]\text{PF}_6$ 的热重分析曲线,横坐标表示温度,纵坐标表示重量百分数。

具体实施方式

[0031] 本发明为一种新晶型的 Cu(I) 配合物发光材料及其制备方法,明确了其中配合物 $[\text{Cu}(\text{QBO})(\text{PPh}_3)_2]\text{PF}_6$ 的分子结构和空间堆积方式,以及材料的发光性能和热稳定性。具体实施方式如下:

[0032] 实施例 1

[0033] 新晶型的 Cu(I) 配合物 $[\text{Cu}(\text{QBO})(\text{PPh}_3)_2]\text{PF}_6$ 的制备:

[0034] A. 称取 0.2mmol 的 $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4\text{PF}_6$,置于锥形瓶中,加入 10mL 乙醇,搅拌,得到绿色悬浊溶液 1;

[0035] B. 以化学计量比 1 : 1 称取 0.2mmol 的 QBO,置于锥形瓶中,加入 10mL 热乙醇,充分搅拌使之变为黄色澄清溶液 2;

[0036] C. 与铜盐化学计量比 1 : 2 称取 0.4mmol 的 PPh_3 ,置于锥形瓶中,加入 10mL 乙醇搅拌,得到悬浊溶液 3;

[0037] D. 将反应液 2,3 依次倒入溶液 1 中,搅拌 0.5h,过滤悬浊液,并用乙醇清洗,110℃ 烘干,得到晶状黄色产物粉末。

[0038] 实施例 2

[0039] 新晶型的 Cu(I) 配合物 $[\text{Cu}(\text{QBO})(\text{PPh}_3)_2]\text{PF}_6$ 单晶的获得和表征:

[0040] 单晶的获得采用界面扩散法,称取 0.1mmol 的 $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4\text{PF}_6$ 粉末,溶解于 10mL 的乙醇,再加入 0.2mmol 的 PPh_3 ,充分搅拌 1h 后取其上清液,置于小试管 A 中,称取 0.1mmol 的 QBO 溶于 5mL 乙醇,充分溶解后将溶液缓慢滴加到小试管 A 中,密封,静置数天,得到黄色透明块状晶体,挑选一颗大小为 $0.32 \times 0.26 \times 0.20\text{mm}$ 的单晶体用于 X 射线单晶衍射,解析得到新晶型的 $[\text{Cu}(\text{QBO})(\text{PPh}_3)_2]\text{PF}_6$ 的分子结构。该化合物的分子结构图示于附图 1。

[0041] 对新晶型的配合物发光材料 $[\text{Cu}(\text{QBO})(\text{PPh}_3)_2]\text{PF}_6$ 的纯相晶体粉末样品进行了一系列性能测试。TG 和 DSC 测试表明该材料具有较好的热稳定性,见附图 9。对本发明材料晶体进行了稳态荧光测试,结果表明该材料在不同的激发波长作用下,都能发射出强烈的黄光,色坐标值为 (0.4041,0.564),具体的激发光谱和发射光谱如附图 6,附图 7 和附图 8 所示。可见,该材料可应用于多种波长激发的黄色磷光材料,也非常适合用于 OEL 发光层的黄色磷光材料。

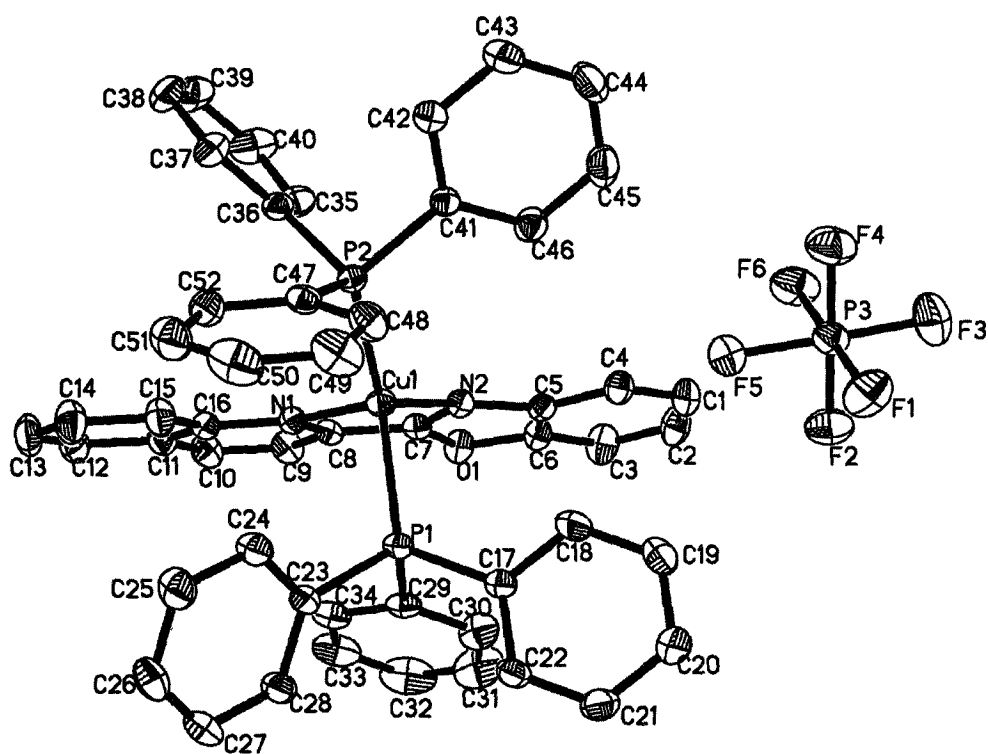


图 1

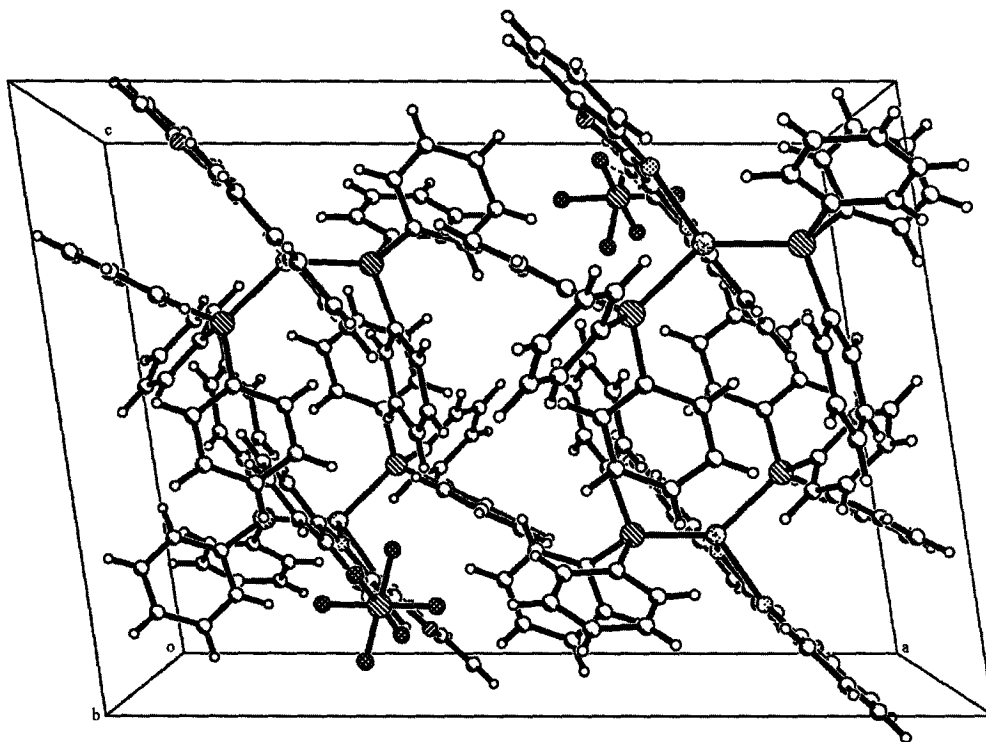


图 2

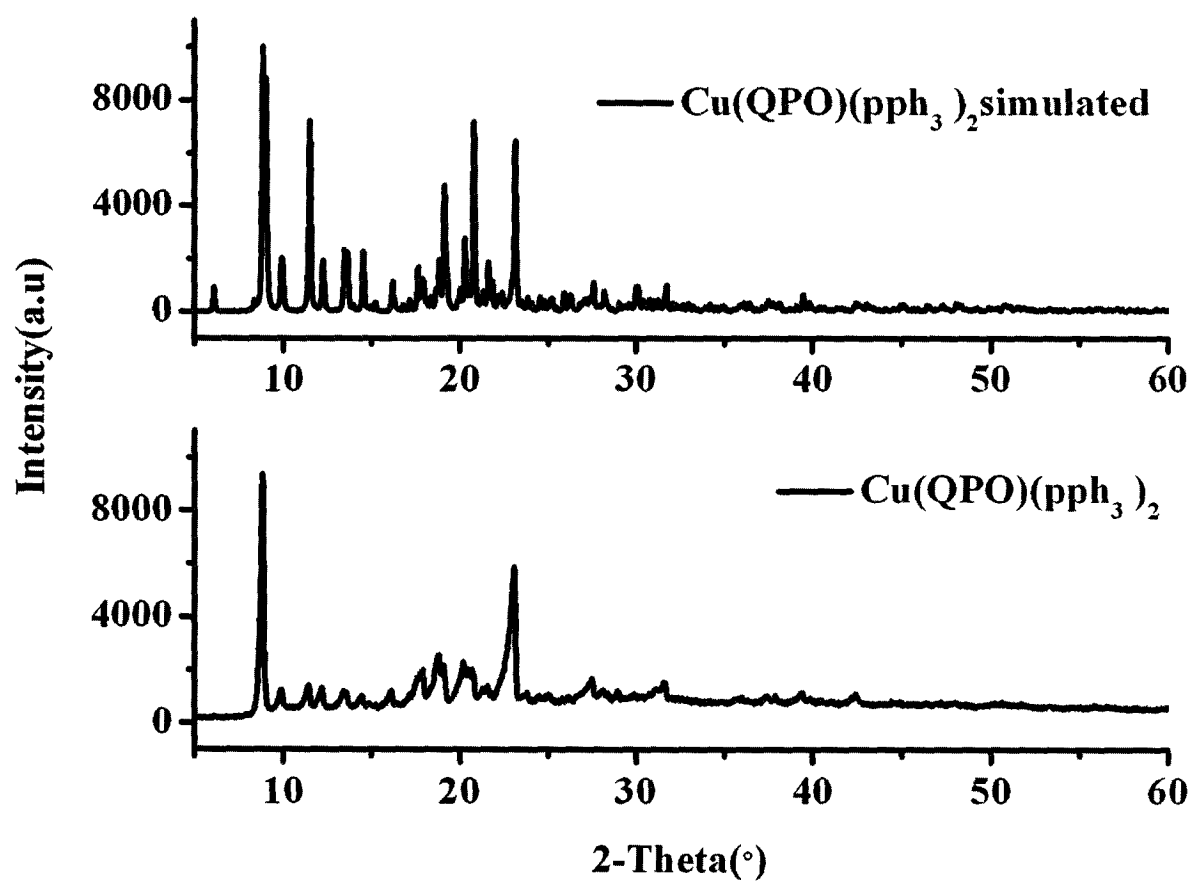


图 3

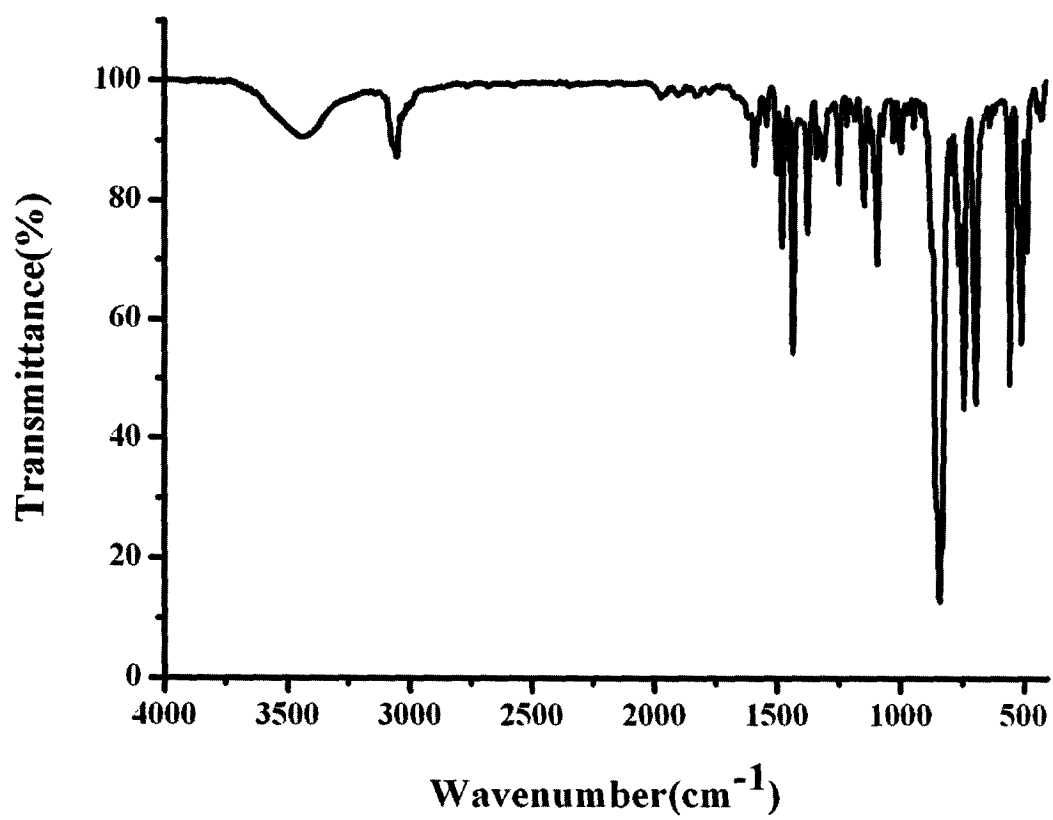


图 4

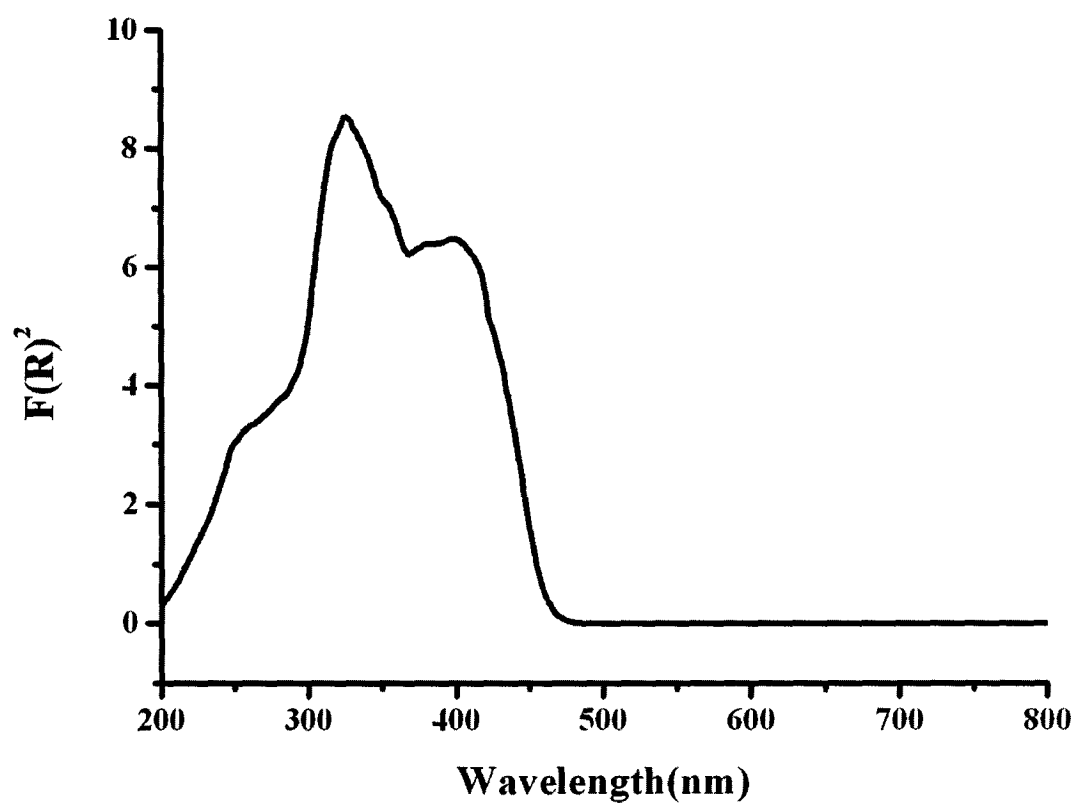


图 5

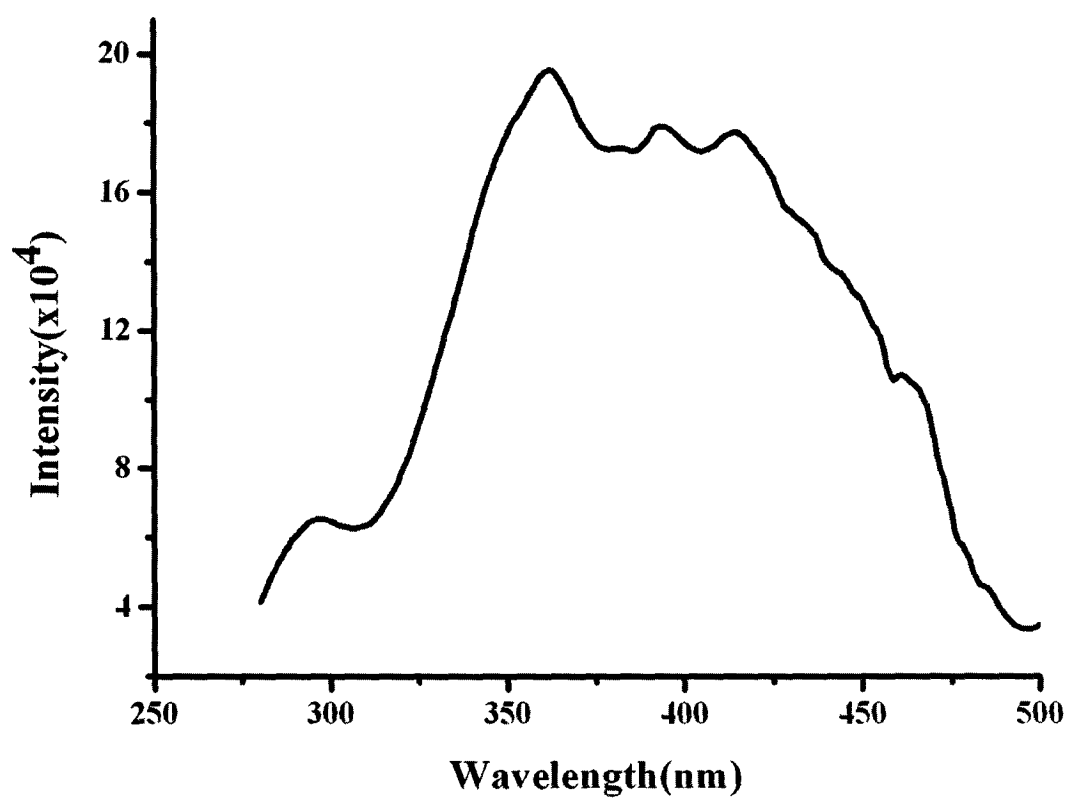


图 6

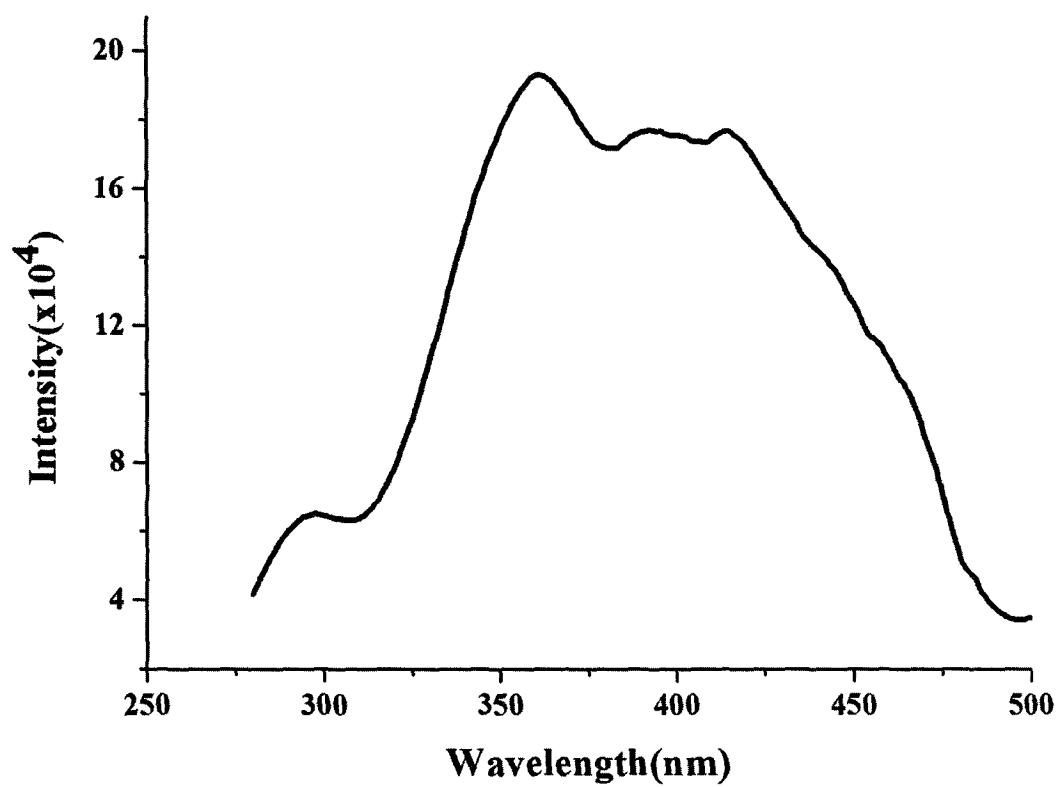


图 7

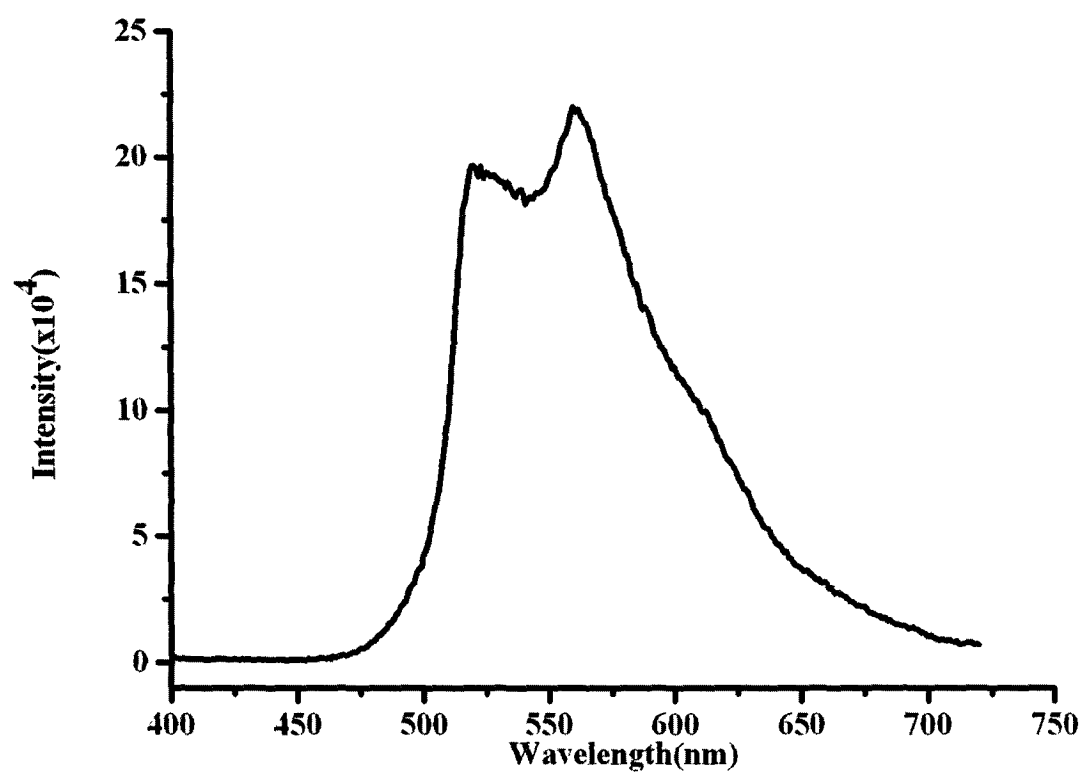


图 8

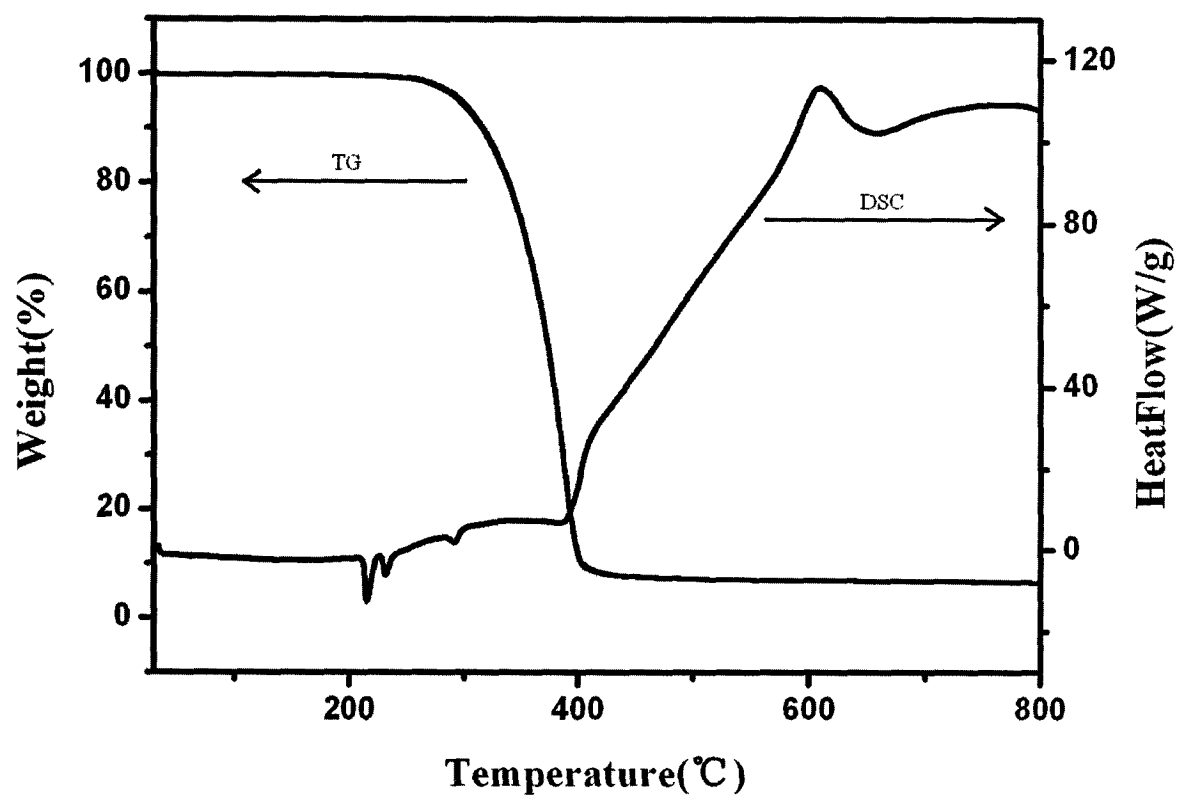


图 9

专利名称(译)	一种苯并噁唑基喹啉亚铜配合物发光材料的新晶型		
公开(公告)号	CN103834384A	公开(公告)日	2014-06-04
申请号	CN201410110754.2	申请日	2014-03-20
[标]申请(专利权)人(译)	中国计量大学		
申请(专利权)人(译)	中国计量学院		
当前申请(专利权)人(译)	中国计量学院		
[标]发明人	柴文祥 洪明卫 王建腾 夹国华 史宏声 徐凯杰 黄绵吉 秦来顺 范美强 陶晓栋 郭驾宇 舒康颖		
发明人	柴文祥 洪明卫 王建腾 夹国华 史宏声 徐凯杰 黄绵吉 秦来顺 范美强 陶晓栋 郭驾宇 舒康颖		
IPC分类号	C09K11/06 C07F19/00 H01L51/54		
其他公开文献	CN103834384B		
外部链接	Espacenet SIPO		

摘要(译)

本发明公开了一种黄色磷光的新晶型亚铜配合物发光材料及其制备方法。本发明的磷光配合物，由一价铜盐与配体络合得到，其分子结构为[Cu(QBO)(PPh₃)₂]PF₆，式中PPh₃和QBO为电中性配体三苯基膦和2-(2-苯并恶唑)喹啉。所述配合物既具备小分子易提纯和发光效率高的优点，而且具有高的热稳定性。该材料是由Cu(CH₃CN)₄PF₆与配体在乙醇中直接混合反应得到，具有工艺简便、设备简单、原料易得且成本低等优点。该材料可作为光致发光黄光材料，也可用作多层有机材料组成的电致发光器件中的发光层磷光材料。

