



## (12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 104861961 A

(43) 申请公布日 2015. 08. 26

(21) 申请号 201510277839. 4

(22) 申请日 2015. 05. 21

(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 宋莉 陶晓栋 陈智

梁佳萍 秦来顺 陈忠奉 陈海潮

(51) Int. Cl.

C09K 11/06(2006. 01)

C07F 1/08(2006. 01)

C07F 9/50(2006. 01)

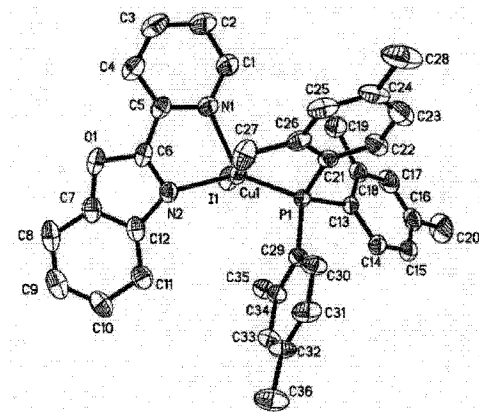
权利要求书1页 说明书4页 附图4页

### (54) 发明名称

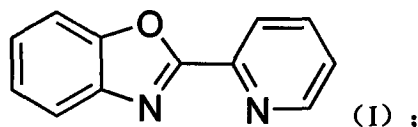
一种 CuIN2P 型四面体配位亚铜配合物发光材料

### (57) 摘要

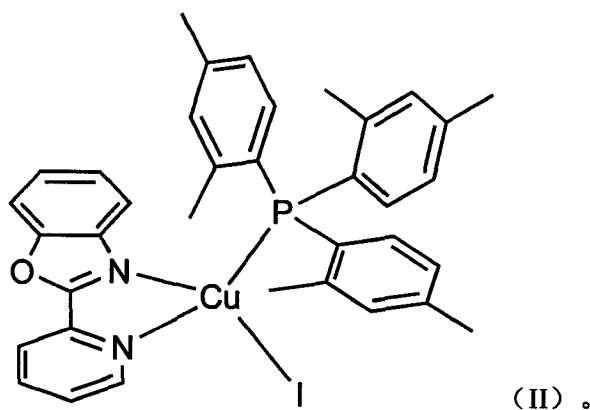
本发明公开了一种橙色磷光 CuIN2P 型亚铜配合物发光材料及其制备方法。本发明的磷光配合物,由碘化亚铜与配体进行配位反应得到,其分子结构式为 CuI(2-PBO)(TXP-2,4),式中 2-PBO 和 TXP-2,4 分别为电中性配体 2-(2-苯并噁唑)吡啶和三(2,4-二甲苯基)膦。所述配合物既具备小分子易提纯和发光效率高的优点,而且具有易用有机溶剂溶解的优点。该材料是由碘化亚铜与配体的溶液直接混合反应得到,具有工艺简便、设备简单、原料易得且成本低等优点。该材料可作为光致发光橙色光材料,也可用作多层有机材料组成的电致发光器件中的发光层磷光材料。



1. 一种橙色磷光 CuIN<sub>2</sub>P 型亚铜配合物发光材料,其特征在于:发光材料的结构式为 CuI(2-PBO)(TXP-2,4),式中 TXP-2,4 为电中性含 P 配体三(2,4-二甲苯基)膦;式中 2-PBO 为电中性杂环配体 2-(2-苯并噁唑)吡啶,该配体是苯并噁唑和吡啶的结合体,其分子结构如式(I):



所述发光材料为正交晶系, Pbc<sub>a</sub> 空间群, 晶胞参数  $a = 10.7917(6) \text{ \AA}$ ,  $b = 15.8009(6) \text{ \AA}$ ,  $c = 39.7823(16) \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 90^\circ$ ,  $\beta = 90^\circ$ ,  $\gamma = 90^\circ$ ,  $V = 6783.6(5) \text{ \AA}^3$ ,  $Z = 8$ ,  $D_c = 1.436 \text{ g/cm}^3$ , 晶体颜色为黄色, 外形为块状; 配合物表现为电中性的四面体配位 CuIN<sub>2</sub>P 型亚铜配合物, 其中的 Cu(I) 采用 CuIN<sub>2</sub>P 四面体型四配位模式, 两个 N 分别来自于一个双齿螯合的 2-PBO 配体中的吡啶基团和苯并噁唑基团, 一个 P 来自于一个端基 TXP-2,4 配体; 所述发光材料的分子结构如式(II):



2. 根据权利要求1所述橙色磷光 CuIN<sub>2</sub>P 型亚铜配合物发光材料的制备方法, 该方法包括以下步骤:

- (1) 室温下将碘化亚铜的粉末于乙腈中完全溶解;
- (2) 室温下将配体三(2,4-二甲苯基)膦的粉末完全溶解于二氯甲烷中;
- (3) 将所述两种溶液混合, 并搅拌使之充分发生配位反应得到溶液 A;
- (4) 往溶液 A 中加入 2-PBO 的乙腈溶液, 并搅拌使之充分发生配位反应;
- (5) 将反应液在抽真空条件下旋蒸, 除去溶剂即得到黄色的细小晶体产物。

3. 根据权利要求2所述橙色磷光 CuIN<sub>2</sub>P 型亚铜配合物发光材料的制备方法, 其特征在于: 所述三种反应物的摩尔比 CuI : 2-PBO : TXP-2,4 为 1 : 1 : 1。

4. 根据权利要求1所述橙色磷光 CuIN<sub>2</sub>P 型亚铜配合物发光材料的应用, 其特征在于所述发光材料用作橙色光致发光材料。

5. 根据权利要求1所述橙色磷光 CuIN<sub>2</sub>P 型亚铜配合物发光材料的应用, 其特征在于所述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。

## 一种 CuIN2P 型四面体配位亚铜配合物发光材料

### 技术领域

[0001] 本发明涉及发光材料技术领域,涉及光致发光材料领域和电致发光材料领域,特别是涉及有机电致发光材料领域。

### 背景技术

[0002] 发光材料包括光致发光和电致发光两大类应用领域。光致发光是指物体受到外界光源的照射,从而获得能量产生激发并最终导致发光的现象。紫外辐射、可见光及红外辐射等均可引起光致发光。光致发光材料可用于荧光分析、交通标志、跟踪监测、农光转换膜、核探测技术中的闪烁体、太阳能转换技术中的荧光集光器等方面。电致发光(electroluminescent,简称 EL),是指发光材料在电场作用下,受到电流和电场的激发而发光的现象,是一种将电能直接转换为光能的发光过程。具有这种性能的材料,可制作成电控发光器件,例如发光二极管(LED)和有机发光二极管(Organic Light-Emitting Diode,简称 OLED)。而 LED 和 OLED 两大类产品,在先进的平板显示和固态节能照明领域都具有非常诱人的应用前景,并且目前已经显示出了其良好的产业化发展势头。

[0003] 能够产生电致发光的固体材料有很多种,主要包括无机半导体材料、有机小分子材料、高分子材料以及配合物小分子材料。由于 OLED 具有节能、轻薄、无眩光、无紫外线、无红外线、驱动电压低、响应时间短、低温特性好、发光效率高、制造工艺简单、全固态抗震性好、几乎没有可视角度的问题、能够在不同材质的基板上制造、可做成能弯曲的产品等众多优点,近年来备受科技界和产业界的瞩目。而随着社会的发展,OLED 技术已在(或将在)彩电、手机、各种显示器、各种照明用或装饰用灯具、飞机等军事装备的显示终端等领域得到越来越广泛的使用。

[0004] OLED 器件的工作原理是在外加电场的作用下,空穴和电子分别从正负电极注入器件,在发光层复合形成激子,由激子的辐射衰减发光。而根据自旋统计原理,单重态激子和三重态激子各占 25% 和 75%,所以单纯利用荧光材料制作的发光层,将最多只能利用 25% 的输入能量,其它大部分能量则会带来严重的发热效应,不仅浪费能源而且不利于器件的长时间稳定工作。与只能利用单重态激子能量的荧光材料不同,过渡金属配合物磷光材料由于具有很强的自旋-轨道耦合作用,可以充分利用包括三重态和三重态的所有输入能量,从根本上突破了很长一段时期内存在的 25% 能量限制,大幅度提高了 OLED 器件的效率,也就是说,利用过渡金属配合物磷光材料可以使 OLED 器件的内部量子效率达到 100%。因此在基于 OLED 器件的发光材料研究中,磷光材料的研发显得尤为重要。

[0005] 更具体地进行分析,以 Ir, Pt, Ru, Re, Os 等贵金属配合物及有机化合物作为一种新型的发光材料而被广泛关注。目前在售的 OLED 用磷光材料都是贵金属铱和铂等的配合物,虽然它们在性能上已有较好的表现,但这些过渡金属价格昂贵,含量低,开采困难,一定范围内限制了它们在实际生活、生产中的大规模应用。因此,寻找新型的价格低廉的金属配合物光电功能材料就显得非常重要。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,

具有非常重要的理论意义和实际应用价值。而用 Cu(I) 配合物作为磷光材料则由来已久 (N. Armaroli, G. Accorsi, F. Cardinali, A. Listorti, Top. Curr. Chem. 2007, 280, 69-115.), 这种廉价的 Cu(I) 配合物发光材料可由 Cu(I) 离子和合适的有机配体方便地制备。Cu(I) 的配体, 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。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。只是目前在 OLED 工作温度范围 Cu(I) 配合物磷光材料的发光强度尚达不到应用需求。因此开发新型廉价的 Cu(I) 配合物磷光材料具有重大的实际应用价值。

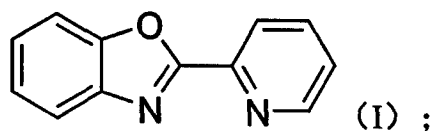
## 发明内容

[0006] 本发明的目的是提供一种新的橙色磷光 CuIN<sub>2</sub>P 型亚铜配合物发光材料及其制备方法。通过碘化亚铜和有机配体的溶液配位反应, 方便且廉价地制备获得了发光性能良好的四面体配位 CuIN<sub>2</sub>P 型亚铜配合物发光材料, 其橙色磷光发光强度很大、热稳定性也好, 而且其发光衰减特征非常符合 OLED 器件对材料磷光发光寿命的要求, 将其应用于 OLED 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, 是提供一种新的橙色磷光 CuIN<sub>2</sub>P 型亚铜配合物发光材料, 由碘化亚铜与配体进行配位反应得到, 其分子结构式为 CuI(2-PBO)(TXP-2,4), 式中 2-PBO 和 TXP-2,4 分别为电中性的含 P 配体三(2,4-二甲苯基)膦和杂环配体 2-(2-苯并噁唑)吡啶。

[0008] 所述配体 2-(2-苯并噁唑)吡啶, 是苯并噁唑和吡啶的结合体, 其分子结构如式 (I) :

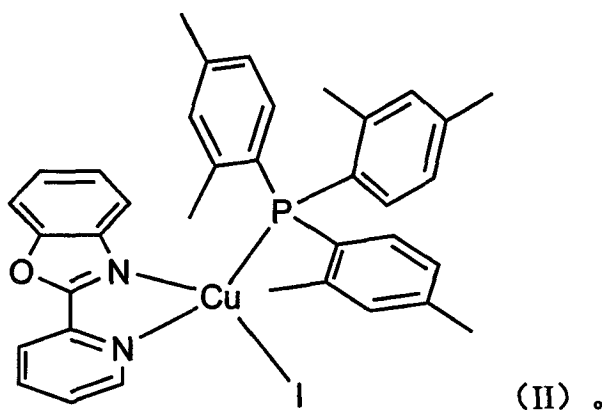
[0009]



[0010] 所述配体中苯并恶唑结构中的一个 N 和吡啶环上的一个 N 原子与亚铜离子形成双齿螯合的配位模式。

[0011] 所述发光材料为正交晶系, Pbca 空间群, 晶胞参数  $a = 10.7917(6) \text{ \AA}$ ,  $b = 15.8009(6) \text{ \AA}$ ,  $c = 39.7823(16) \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 90^\circ$ ,  $\beta = 90^\circ$ ,  $\gamma = 90^\circ$ ,  $V = 6783.6(5) \text{ \AA}^3$ ,  $Z = 8$ ,  $D_c = 1.436 \text{ g/cm}^3$ , 晶体颜色为黄色, 外形为块状; 配合物表现为电中性的四面体配位 CuIN<sub>2</sub>P 型亚铜配合物, 其中的 Cu(I) 采用 CuIN<sub>2</sub>P 四面体型四配位模式, 两个 N 分别来自于一个双齿螯合的 2-PBO 配体中的吡啶基团和苯并噁唑基团, 一个 P 来自于一个端基 TXP-2,4 配体; 所述发光材料的分子结构如式 (II) :

[0012]



[0013] 所述发光材料应用于橙色光磷光材料,该材料受到很宽波长范围(300-500nm)的紫外光或可见光的激发,都能发出很强的橙色光,其最大发光波长为620nm,色坐标值为(0.5944,0.4048),发光寿命为3微秒。

[0014] 所述橙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。

[0015] 本发明的技术方案之二,是提供一种橙色磷光 CuIN<sub>2</sub>P 型亚铜配合物发光材料 CuI(2-PBO)(TXP-2,4) 的制备方法。该制备方法是由碘化亚铜与配体的溶液混合后发生配位反应,然后将溶剂除去从而析出产物的晶体而实现。其具体实施方案分为五个步骤:

[0016] (1) 室温下将碘化亚铜的粉末于乙腈中完全溶解;

[0017] (2) 室温下将配体三(2,4-二甲苯基)磷的粉末完全溶解于二氯甲烷中;

[0018] (3) 将所述两种溶液混合,并搅拌使之充分发生配位反应得到溶液 A;

[0019] (4) 往溶液 A 中加入 2-PBO 的乙腈溶液,并搅拌使之充分发生配位反应;

[0020] (5) 将反应液在抽真空条件下旋蒸,除去溶剂即得到黄色的细小晶体产物。

[0021] 本发明的制备方法中,所述三种反应物的摩尔比 CuI : 2-PBO : TXP-2,4 为 1 : 1 : 1。

[0022] 本发明的有益效果首先是所提供的橙色磷光 CuIN<sub>2</sub>P 型亚铜配合物发光材料 CuI(2-PBO)(TXP-2,4),其中卤素碘的存在能改变分子的激发态成分,使得金属 Cu 到配体的电荷跃迁(MLCT)激发态中加入很大的卤素到配体的电荷跃迁成分,而新的(X+M)CT激发态不仅能有效促进系间窜越而且能有效抑制激发态的非辐射衰减;而另一方面邻对位含有甲基的磷配体三(2,4-二甲苯基)磷导致 Cu(I) 周围存在较大的空间位阻,可以很好地稳定配合物分子的四面体配位构型,从而抑制分子激发态的非辐射衰减,因而该分子材料具有好的磷光发射性能。该配合物材料既具备廉价和易于纯化的优点,而且具有很好的溶解性、热稳定性也好,为发光材料的进一步应用提供了技术支持。

[0023] 本发明的有益效果,其次是制备橙色磷光 CuIN<sub>2</sub>P 型亚铜配合物发光材料 CuI(2-PBO)(TXP-2,4) 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,可以在很短的时间内得到具有很高产率的产物等优点。

#### 附图说明

[0024] 图 1. 磷光配合物 CuI(2-PBO)(TXP-2,4) 的单晶结构图。

[0025] 图 2. 磷光配合物 CuI(2-PBO)(TXP-2,4) 在单胞内及其周边空间堆积图。

[0026] 图 3. 磷光配合物 CuI (2-PBO) (TXP-2,4) 的 X-射线粉末衍射图谱:(a) 为根据实施例 2 中单晶结构数据计算获得的图谱;(b) 为本发明实施例 1 中所得粉末的图谱。

[0027] 图 4. 磷光配合物 CuI (2-PBO) (TXP-2,4) 的热重-差示扫描量热分析曲线,横坐标表示温度,纵坐标表示重量百分数(左)和热量变化(右)。

[0028] 图 5. 磷光配合物 CuI (2-PBO) (TXP-2,4) 的紫外-可见吸收(UV-Vis)光谱图。

[0029] 图 6. 配合物 CuI (2-PBO) (TXP-2,4) 微晶样品在 620 纳米监控波长下测定的激发光谱图。

[0030] 图 7. 配合物 CuI (2-PBO) (TXP-2,4) 微晶样品在 420 纳米波长光激发下的光发射光谱图。

## 具体实施方式

[0031] 本发明的实现过程和材料的性能由实施例说明:

[0032] 实施例 1

[0033] 大量的微晶样品的制备:称取 0.5mmol 的 CuI 溶解在 10mL 乙腈中,称取 0.5 的三(2,4-二甲苯基)膦配体溶解在 8mL 的二氯甲烷中,将这两种溶液混合,并搅拌使之充分发生配位反应得到无色溶液 A;然后称取 0.5mmol 的 2-PBO 配体溶解在 8mL 乙腈中,接着将此溶液加入上述溶液 A 中,并搅拌使之充分发生配位反应,最后将所得黄色反应液旋蒸除去所有溶剂,真空干燥,得到黄色晶体粉末即为产物,产率 96%(以 Cu 计)。

[0034] 实施例 2

[0035] 合成磷光亚铜配合物 CuI (2-PBO) (TXP-2,4) 的单晶:称取 0.1mmol 的 CuI 溶解在 3mL 乙腈中,称取 0.1 的三(2,4-二甲苯基)膦配体溶解在 3mL 的二氯甲烷中,将这两种溶液混合,并搅拌使之充分发生配位反应得到无色溶液 A;然后称取 0.1mmol 的 2-PBO 配体溶解在 2mL 乙腈中,接着将此溶液加入上述溶液 A 中,并搅拌使之充分发生配位反应,最后将所得黄色溶液过滤,在滤液上覆盖正己烷促使产物结晶,静置数天后析出大量黄色片状晶体。挑选一颗 0.36mm×0.33mm×0.15mm 尺寸黄色片状透明晶体用于 X-射线单晶衍射结构测试。该化合物的分子结构图示于附图 1,其晶胞堆积结构图示于附图 2。

[0036] 对磷光亚铜配合物 CuI (2-PBO) (TXP-2,4) 的纯相晶体样品进行了一系列性能测试。热重(TG)和差示扫描量热(DSC)测试表明该材料具有较好的稳定性,见图 4 所示。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,都能发射出强烈的橙色光,色坐标值为(0.5944,0.4048),具体的激发光谱和发射光谱如附图 6 和附图 7 所示。而对该材料的瞬态荧光测试表明,其发光寿命为 3 微秒,属于磷光发射。可见,该材料可应用于多种波长激发的橙色磷光材料,也非常适合用于 OLED 发光层的橙色光磷光材料。

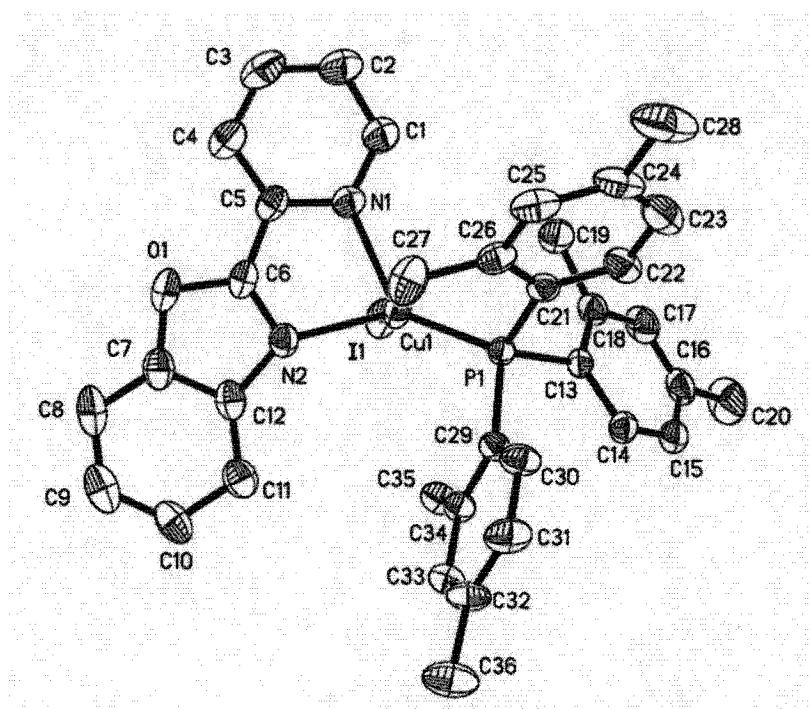


图 1

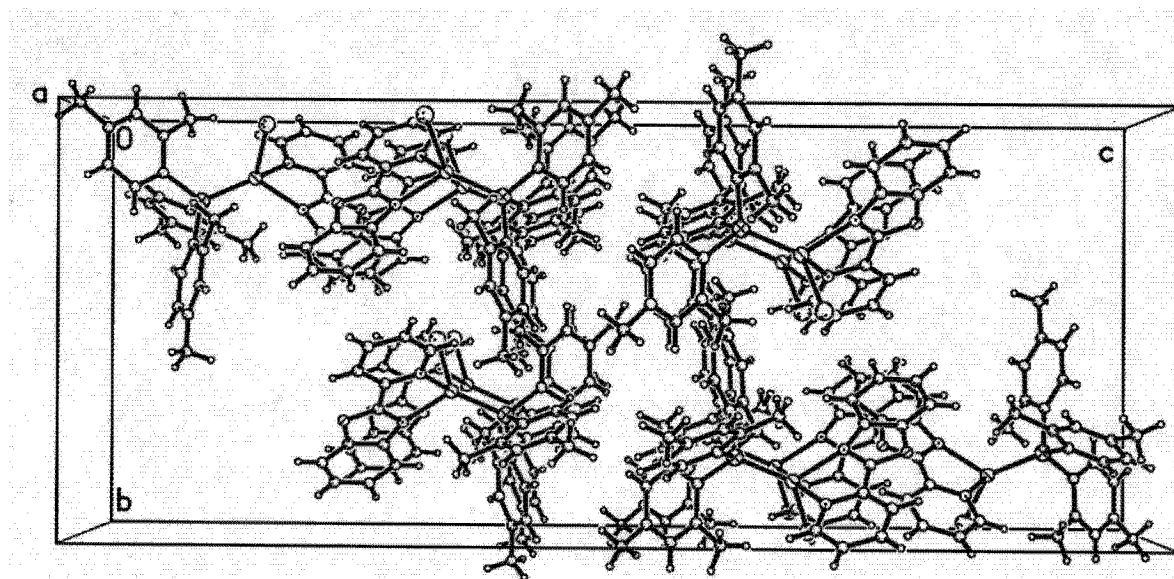


图 2

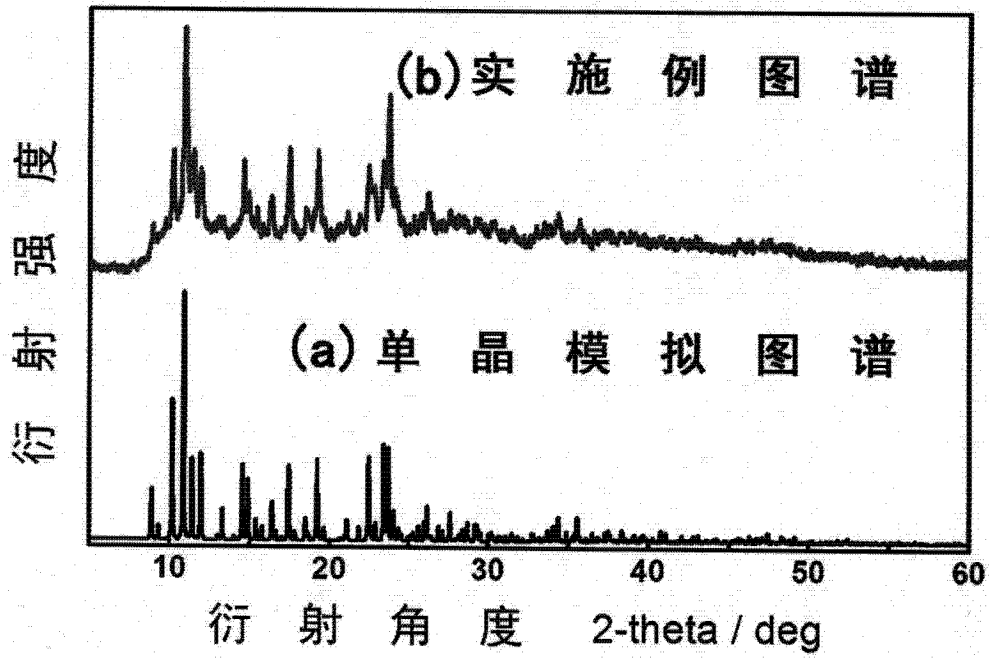


图 3

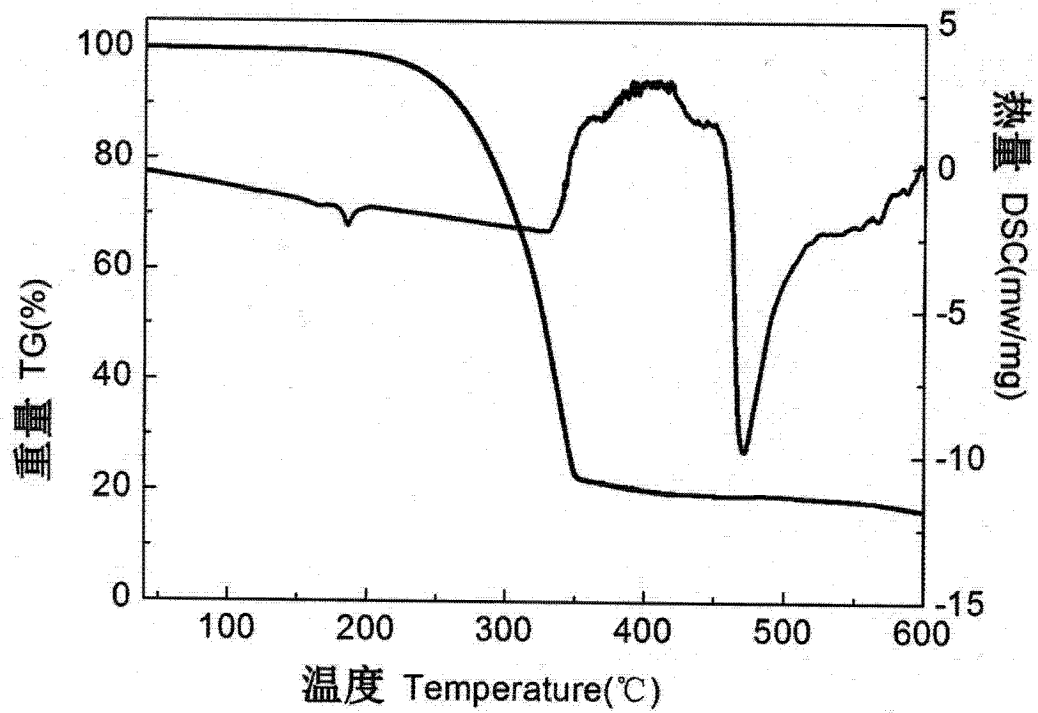


图 4



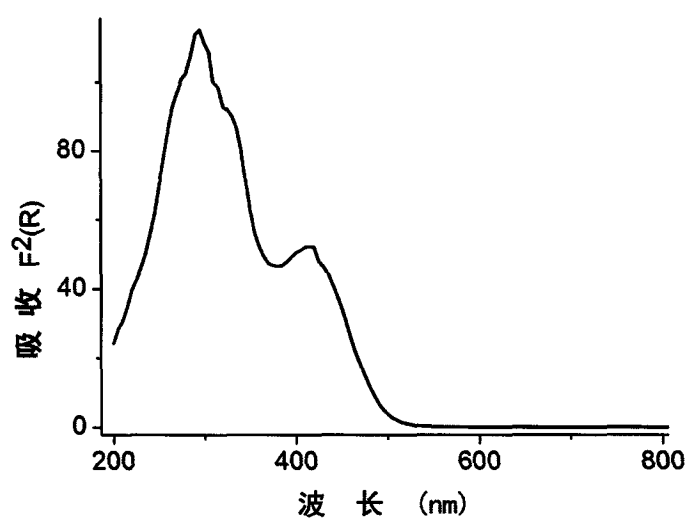


图 5

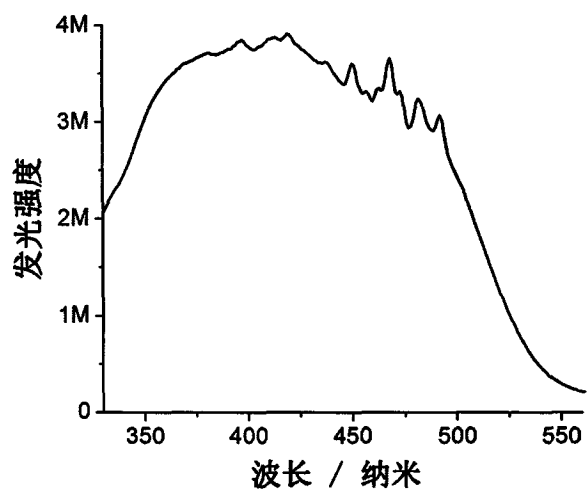


图 6

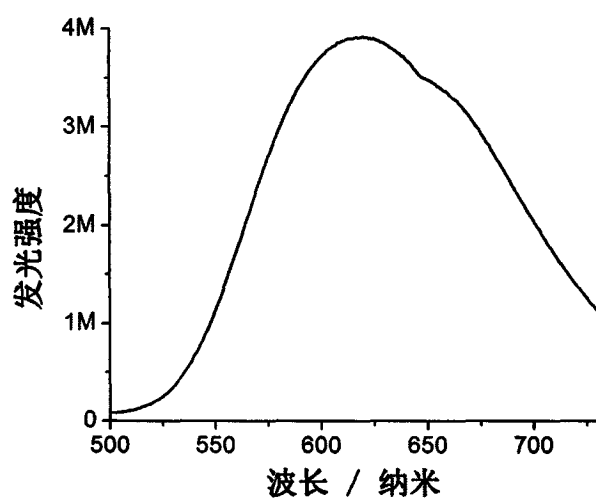


图 7

|                |                                                    |         |            |
|----------------|----------------------------------------------------|---------|------------|
| 专利名称(译)        | 一种CuIN2P型四面体配位亚铜配合物发光材料                            |         |            |
| 公开(公告)号        | <a href="#">CN104861961A</a>                       | 公开(公告)日 | 2015-08-26 |
| 申请号            | CN201510277839.4                                   | 申请日     | 2015-05-21 |
| [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<br>宋莉<br>陶晓栋<br>陈智<br>梁佳萍<br>秦来顺<br>陈忠奉<br>陈海潮 |         |            |
| 发明人            | 柴文祥<br>宋莉<br>陶晓栋<br>陈智<br>梁佳萍<br>秦来顺<br>陈忠奉<br>陈海潮 |         |            |
| IPC分类号         | C09K11/06 C07F1/08 C07F9/50                        |         |            |
| 其他公开文献         | CN104861961B                                       |         |            |
| 外部链接           | <a href="#">Espacenet</a> <a href="#">SIPO</a>     |         |            |

#### 摘要(译)

本发明公开了一种橙色磷光CuIN2P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，由碘化亚铜与配体进行配位反应得到，其分子结构式为CuI(2-PBO)(TXP-2, 4)，式中2-PBO和TXP-2, 4分别为电中性配体2-(2-苯并噁唑)吡啶和三(2, 4-二甲苯基)膦。所述配合物既具备小分子易提纯和发光效率高的优点，而且具有易用有机溶剂溶解的优点。该材料是由碘化亚铜与配体的溶液直接混合反应得到，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橙色光材料，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。

