



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 104910896 B

(45)授权公告日 2017.01.04

(21)申请号 201510353118.7

H01L 51/54(2006.01)

(22)申请日 2015.06.17

(56)对比文件

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 104910896 A

CN 103834384 A, 2014.06.04,

CN 104099086 A, 2014.10.15,

CN 103833777 A, 2014.06.04,

(43)申请公布日 2015.09.16

郑和根等. 四核铜配合物 $[\text{CuBrP}(\text{p-OCH}_3\text{Ph})_3]_4 \cdot 1.5\text{CH}_3\text{OH}$ 的合成和晶体结构.《结构化学》.2001,(第02期),

(73)专利权人 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

审查员 张亚平

(72)发明人 柴文祥 张艺程 宋莉 田园

沈杭燕 魏钦华 陈海潮 陶晓栋

秦来顺 田光磊 郭冰

(51)Int.Cl.

C09K 11/06(2006.01)

C07F 1/08(2006.01)

C07F 9/50(2006.01)

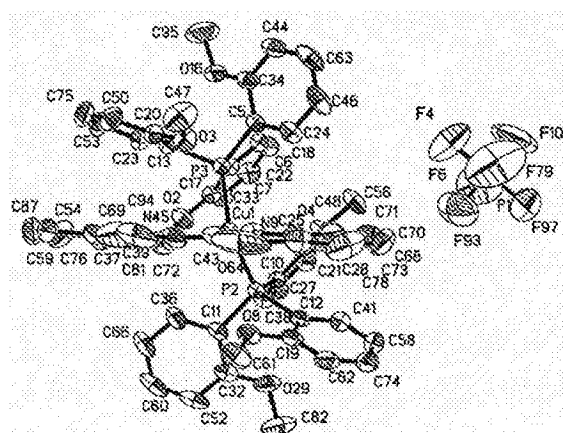
权利要求书1页 说明书4页 附图3页

(54)发明名称

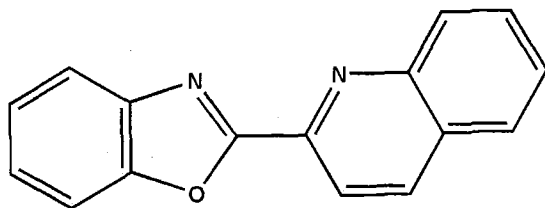
一种基于苯并噁唑基喹啉的亚铜配合物橙红色磷光材料

(57)摘要

本发明公开了一种基于苯并噁唑基喹啉配体的亚铜配合物橙红色磷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 $[\text{Cu}(2\text{-QBO})(\text{o-anisyl}_3\text{P})_2]\text{PF}_6$,式中 $\text{o-anisyl}_3\text{P}$ 和2-QBO分别为电中性膦配体三(邻-甲氧基苯基)膦和中性杂环配体2-(2-苯并噁唑)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 $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4\text{PF}_6$ 与配体的二氯甲烷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红色光材料,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。

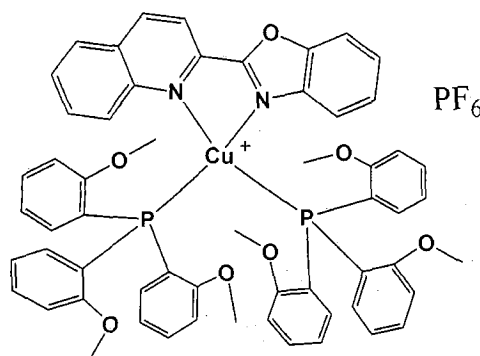


1. 一种基于苯并噁唑基喹啉配体的亚铜配合物橙红色磷光材料, 其特征在于: 发光材料的结构式为 $[\text{Cu}(2\text{-QBO})(\text{o-anisyl}_3\text{P})_2]\text{PF}_6$, 式中 $\text{o-anisyl}_3\text{P}$ 为电中性膦配体三(邻-甲氧基苯基)膦; 式中 2-QBO 为中性杂环配体 2-(2-苯并噁唑)喹啉, 该配体是苯并噁唑和喹啉的结合体, 其分子结构如式(1):



(I);

室温下该配合物发光材料为单斜晶系, $P2_1/c$ 空间群, 晶胞参数为 $a = 11.3488(5)\text{\AA}$, $b = 21.4170(9)\text{\AA}$, $c = 23.0649(11)\text{\AA}$, $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 95.926(4)^\circ$, $\gamma = 90^\circ$, $V = 5576.1(4)\text{\AA}^3$, $Z = 4$, $D_c = 1.379\text{g/cm}^3$, 晶体颜色为橙色; 该发光材料结构表现为离子型配合物, 其中六氟磷酸根为抗衡阴离子, 而阳离子则是由亚铜离子和配体 2-QBO、 $\text{o-anisyl}_3\text{P}$ 络合形成的配位阳离子; 该配位阳离子中亚铜离子采用 CuN_2P_2 四面体型配位模式, 其中两个 N 分别来自于一个双齿螯合配体 2-QBO 中的苯并噁唑基团和喹啉基团, 而两个 P 来自于另两个端基膦配体 $\text{o-anisyl}_3\text{P}$; 其分子结构如式(II):



(II)。

2. 根据权利要求1所述亚铜配合物橙红色磷光材料的制备方法, 该方法包括以下步骤:

- (1) 室温下将 $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4\text{PF}_6$ 粉末完全溶于二氯甲烷中, 得到无色澄清溶液;
- (2) 室温下将 $\text{o-anisyl}_3\text{P}$ 溶于二氯甲烷中, 得到无色澄清溶液;
- (3) 室温下将 2-QBO 溶于二氯甲烷中, 充分搅拌, 得到黄色澄清溶液;
- (4) 将上面三种溶液混合, 并充分搅拌发生配位反应;
- (5) 将反应所得溶液在常温减压下旋蒸至干, 100度下干燥, 得到晶状的橙色粉末产物;

三种反应物的摩尔比 $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4\text{PF}_6:\text{o-anisyl}_3\text{P}:2\text{-QBO}$ 为 1:2:1。

3. 根据权利要求1所述亚铜配合物橙红色磷光材料的应用, 其特征在于所述发光材料在 630nm 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。

一种基于苯并噁唑基喹啉的亚铜配合物橙红色磷光材料

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] 现如今,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。其中以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。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。

[0003] 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。在有机电致发光(OEL)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。以d10元素为中心原子的配合物可以发生多种电子跃迁方式,如金属-配体的电子转移、配体间的电子转移,配体内的电子转移等,多种光物理过程增大了磷光的可能性,从而实现接近理论值的100%。

[0004] 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。有些配体,由于其内部自由度,在不同条件下,分子可以采用不同的形状,发生构象多态性,形成同质异晶,新品型的产生,丰富了其结构的多样性,给发光材料的研究提供了更多的可能性。

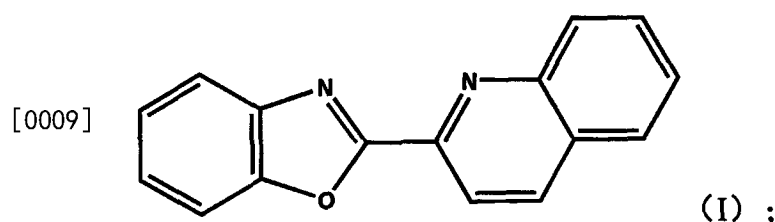
[0005] 更具体地进行分析,目前在售的OLED用橙/红色磷光材料都是贵金属铱和铂等的配合物,虽然它们在性能上已有较好的表现,但是其昂贵的价格也影响到OLED最终产品的推广应用和市场表现。而用Cu(I)配合物作为橙/红色磷光材料则由来已久(N.Armadori, G.Accorsi, F.Cardinali, A.Listorti, Top. Curr. Chem. 2007, 280, 69-115.),这种廉价的Cu(I)配合物发光材料可由Cu(I)离子和合适的有机配体方便地制备,只是在OLED工作温度范围其发光强度尚达不到应用需求。因此开发新型廉价的Cu(I)配合物橙/红色磷光材料具有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红色磷光Cu(1)配合物发光材料及其制备方法。通过Cu(1)离子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和热稳定性良好的Cu(1)配合物发光材料,其橙红色磷光发光强度很大,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。

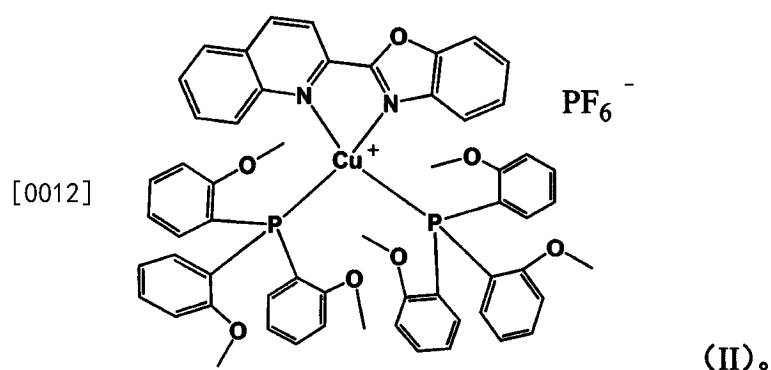
[0007] 本发明的技术方案之一,是提供一种新的橙红色磷光Cu(1)配合物发光材料,由Cu(CH₃CN)₄PF₆与配体进行配位反应得到,其分子结构为[Cu(2-QB0)(o-anisyl₃P)₂]PF₆;式中o-anisyl₃P和2-QB0分别为电中性配体三(邻-甲氧基苯基)膦和2-(2-苯并噁唑)喹啉。

[0008] 所述配体2-(2-苯并噁唑)喹啉,是苯并噁唑和喹啉的结合体,其分子结构如式(1):



[0010] 所述配体中苯并噁唑结构中的O未参与配位,而N原子与喹啉结构中的N原子与亚铜离子形成双齿螯合配位。

[0011] 所述发光材料为单斜晶系,P2₁/c空间群,晶胞参数为a = 11.3488(5)Å, b = 21.4170(9) Å, c = 23.0649(11) Å, α = 90°, β = 95.926(4)°, γ = 90°, V = 5576.1(4) Å³, Z = 4, D_c = 1.379g/cm³,晶体颜色为橙色;该发光材料结构表现为离子型配合物,其中六氟磷酸根为抗衡阴离子,而阳离子则是由亚铜离子和配体2-QB0、o-anisyl₃P络合形成的配位阳离子;该配位阳离子中亚铜离子采用CuN₂P₂四面体型配位模式,其中两个N分别来自于一个双齿螯合配体2-QB0中的苯并噁唑基团和喹啉基团,而两个P来自于另两个端基膦配体o-anisyl₃P;其分子结构如式(II):



[0013] 所述发光材料应用于橙光磷光材料,该材料受到很宽波长范围(300-550nm)的紫外光或可见光的激发,都能发出很强的橙红光,其最大发光波长为630nm,色坐标值为(0.5967,0.4025),发光寿命为9微秒。

[0014] 所述橙红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,是提供一种橙红色磷光Cu(I)配合物发光材料 $[\text{Cu}(\text{2-QB0})(\text{o-anisyl}_3\text{P})_2]\text{PF}_6$ 的制备方法。该制备方法是由 $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4\text{PF}_6$ 和两种配体的二氯甲烷溶液混合发生配位反应,最后旋蒸产生产物的晶体粉末而实现。其具体实施方案分为五个步骤:

[0016] (1)室温下将 $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4\text{PF}_6$ 粉末完全溶于二氯甲烷中,得到无色澄清溶液;

[0017] (2)室温下将 $\text{o-anisyl}_3\text{P}$ 溶于二氯甲烷中,得到无色澄清溶液;

[0018] (3)室温下将2-QB0溶于二氯甲烷中,充分搅拌,得到黄色澄清溶液;

[0019] (4)将上面三种溶液混合,并充分搅拌发生配位反应;

[0020] (5)将反应所得溶液在常温减压下旋蒸至干,100度下干燥,得到晶状的橙色粉末产物。

[0021] 本发明的制备方法中,所述三种反应物的摩尔比 $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4\text{PF}_6:\text{o-anisyl}_3\text{P}:2\text{-QB0}$ 为1:2:1。

[0022] 本发明的有益效果首先是所提供的橙红色磷光Cu(I)配合物发光材料 $[\text{Cu}(\text{2-QB0})(\text{o-anisyl}_3\text{P})_2]\text{PF}_6$,其中引入的苯并噁唑基团和喹啉基团有利于分子激发态发光,金属Cu到配体的电荷跃迁(MLCT)的存在有效促进系间窜越,而 $\text{o-anisyl}_3\text{P}$ 配体中邻位的甲氧基取代基和2-QB0中的两侧的苯环,使得Cu(I)周围存在很大的空间位阻,从而有效抑制了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和热稳定性,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,其次是制备橙红色磷光Cu(I)配合物发光材料 $[\text{Cu}(\text{2-QB0})(\text{o-anisyl}_3\text{P})_2]\text{PF}_6$ 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 $[\text{Cu}(\text{2-QB0})(\text{o-anisyl}_3\text{P})_2]\text{PF}_6$ 分子的单晶结构图。

[0025] 图2.磷光配合物 $[\text{Cu}(\text{2-QB0})(\text{o-anisyl}_3\text{P})_2]\text{PF}_6$ 分子在单胞内及其周边空间的堆积图。

[0026] 图3.磷光配合物 $[\text{Cu}(\text{2-QB0})(\text{o-anisyl}_3\text{P})_2]\text{PF}_6$ 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谱图;(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 $[\text{Cu}(\text{2-QB0})(\text{o-anisyl}_3\text{P})_2]\text{PF}_6$ 的傅里叶变换红外吸收光谱图,横坐标表示波数,纵坐标表示透过率。

[0028] 图5.磷光配合物 $[\text{Cu}(\text{2-QB0})(\text{o-anisyl}_3\text{P})_2]\text{PF}_6$ 的紫外-可见吸收(UV-Vis)光谱图。

[0029] 图6.磷光配合物 $[\text{Cu}(\text{2-QB0})(\text{o-anisyl}_3\text{P})_2]\text{PF}_6$ 微晶样品在630纳米监控波长下测定的激发谱图。

[0030] 图7.磷光配合物 $[\text{Cu}(\text{2-QB0})(\text{o-anisyl}_3\text{P})_2]\text{PF}_6$ 微晶样品在420纳米波长光激发下的光发射谱图。

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] 大量的橙红色磷光Cu(I)配合物[Cu(2-QB0)(o-anisyl₃P)₂]PF₆微晶样品的制备：称取0.1mmol的[Cu(CH₃CN)₄]PF₆溶于5mL CH₂Cl₂中，再依次称取0.1mmol的2-QB0和0.1mmol的o-anisyl₃P(三(邻-甲氧基苯基)膦)，分别溶于5mL CH₂Cl₂中，将所有三种溶液混合(所述三种反应物的摩尔比为1:1:1)，并搅拌使之充分发生配位反应，最后将所得橙黄色溶液过滤，并旋蒸除去所有溶剂，100度干燥，得到橙色晶体粉末即为产物，产率98%(以Cu计)。

[0034] 实施例2

[0035] 合成橙红色磷光Cu(I)配合物[Cu(2-QB0)(o-anisyl₃P)₂]PF₆的单晶：称取0.1mmol的[Cu(CH₃CN)₄]PF₆溶于5mL CH₂Cl₂中，再依次称取0.1mmol的2-QB0和0.1mmol的o-anisyl₃P(三(邻-甲氧基苯基)膦)，分别溶于5mL CH₂Cl₂中，将所有三种溶液混合，并搅拌使之充分发生配位反应，最后将所得橙黄色溶液过滤，在滤液上覆盖正己烷促使产物结晶，静置数天后析出大量橙色块状晶体。挑选一颗0.38mm×0.32mm×0.26mm尺寸的橙色晶体用于X-射线单晶结构测试。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] 对橙红色磷光Cu(I)配合物[Cu(2-QB0)(o-anisyl₃P)₂]PF₆的纯相晶体样品进行了一系列性能测试。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红色光，色坐标值为(0.5967,0.4025)，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9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红色磷光材料，也非常适合用于OLED发光层的橙红色磷光材料。

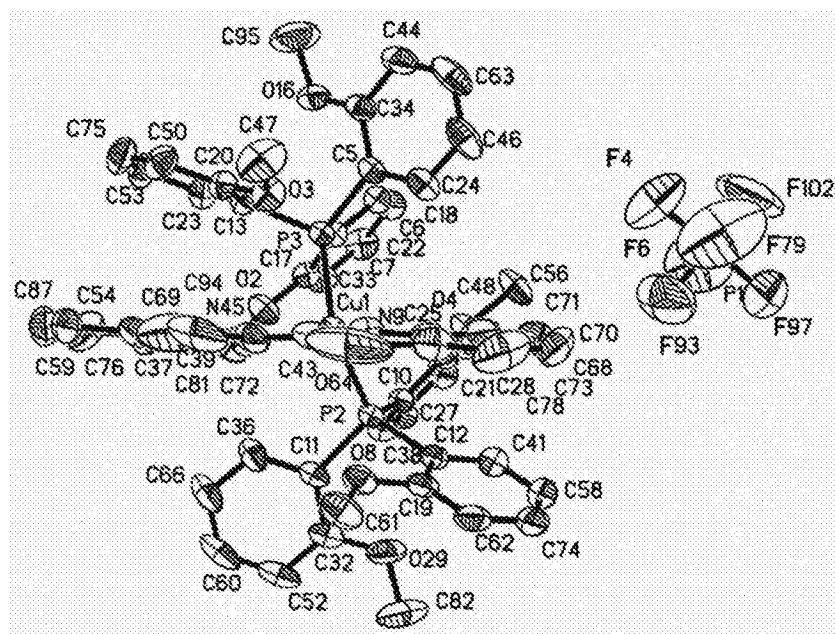


图1

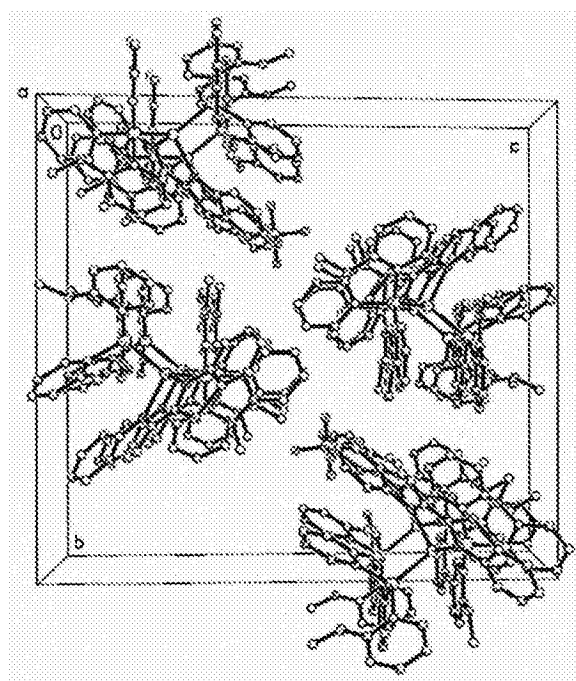


图2

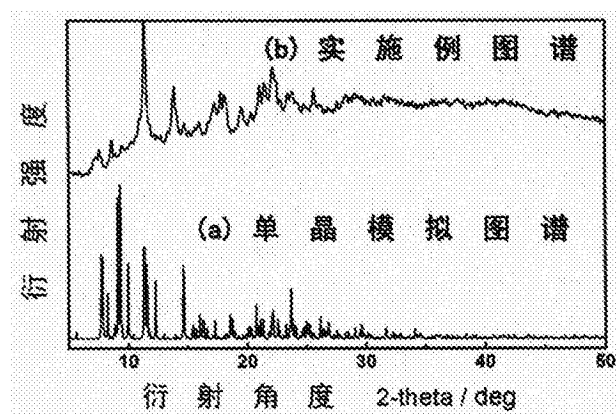


图3

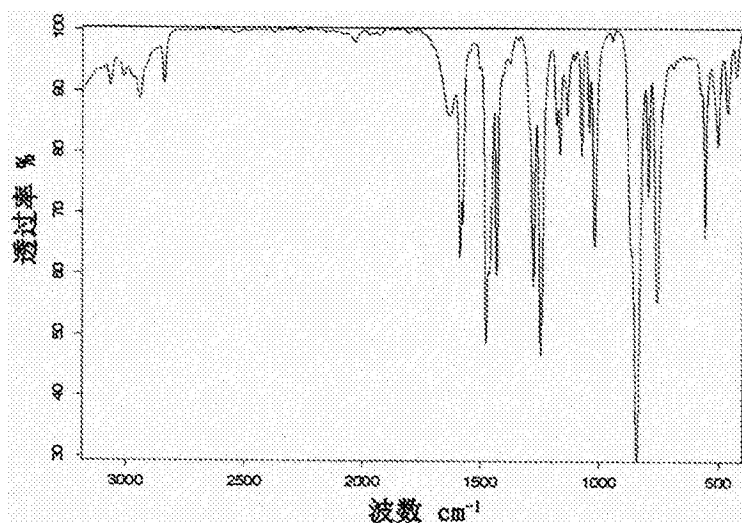


图4

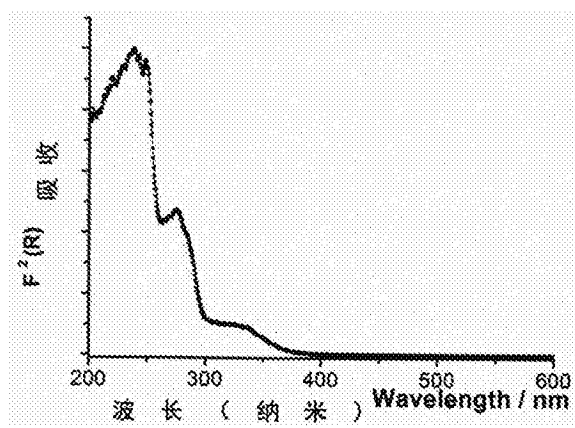


图5

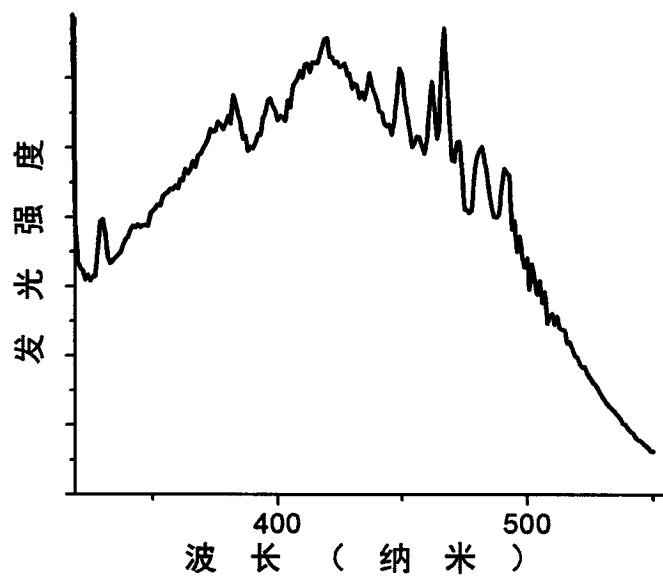


图6

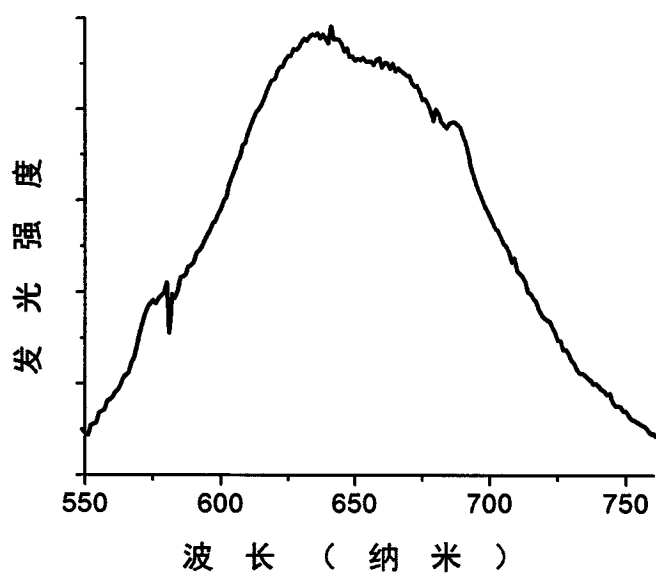


图7

专利名称(译)	一种基于苯并噁唑基喹啉的亚铜配合物橙红色磷光材料		
公开(公告)号	CN104910896B	公开(公告)日	2017-01-04
申请号	CN201510353118.7	申请日	2015-06-17
[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 张艺程 宋莉 田园 沈杭燕 魏钦华 陈海潮 陶晓栋 秦来顺 田光磊 郭冰		
发明人	柴文祥 张艺程 宋莉 田园 沈杭燕 魏钦华 陈海潮 陶晓栋 秦来顺 田光磊 郭冰		
IPC分类号	C09K11/06 C07F1/08 C07F9/50 H01L51/54		
审查员(译)	张亚平		
其他公开文献	CN104910896A		
外部链接	Espacenet SIPO		

摘要(译)

本发明公开了一种基于苯并噁唑基喹啉配体的亚铜配合物橙红色磷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(2-QBO)(o-anisyl3P)2]PF₆，式中o-anisyl3P和2-QBO分别为电中性膦配体三(邻-甲氧基苯基)膦和中性杂环配体2-(2-苯并噁唑)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与配体的二氯甲烷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红色光材料，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。

