



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 108795418 A

(43)申请公布日 2018.11.13

(21)申请号 201710310449.1

(22)申请日 2017.04.28

(71)申请人 中国计量大学

地址 310018 浙江省杭州市江干区下沙高教园区学源街258号

(72)发明人 柴文祥 朱秋梦 宋莉 秦来顺
范美强 史宏声 魏钦华

(51)Int.Cl.

C09K 11/06(2006.01)

C07F 1/08(2006.01)

C07F 9/50(2006.01)

H01L 51/54(2006.01)

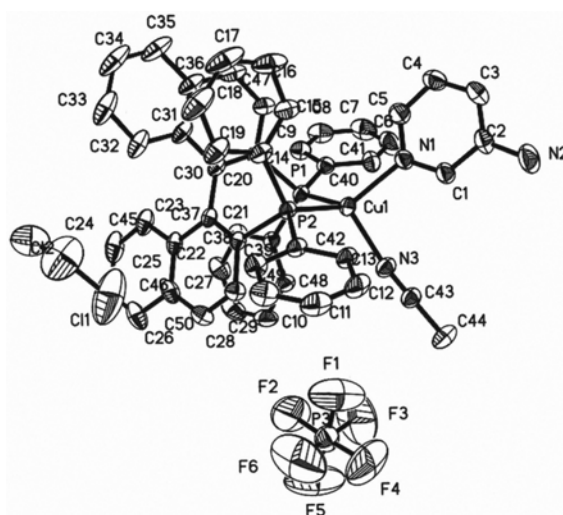
权利要求书1页 说明书4页 附图3页

(54)发明名称

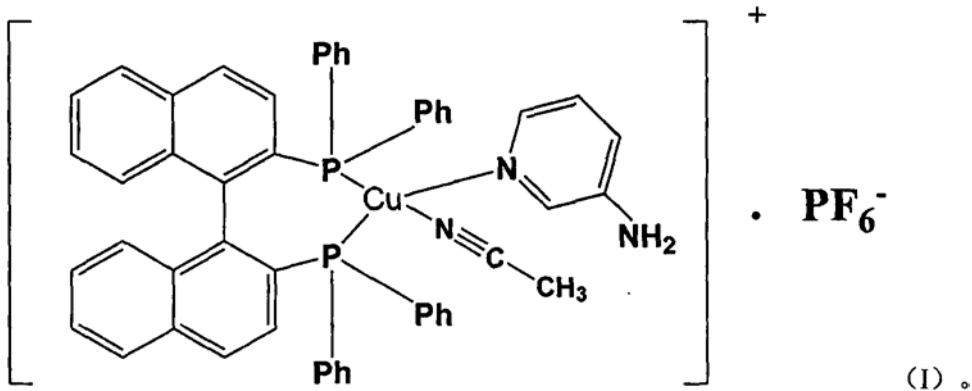
一种BINAP和氨基吡啶混配的亚铜配合物磷光材料

(57)摘要

本发明公开了一种晶型的基于双膦螯合配体BINAP和3-氨基吡啶配体的亚铜配合物橙黄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(BINAP)(3-apy)(CH₃CN)](PF₆),式中BINAP为双膦配体1,1'-联萘-2,2'-双二苯膦,3-apy为氮配体3-氨基吡啶,CH₃CN为乙腈。该配合物既具备小分子易提纯和发光效率高的优点,还具有高的热稳定性。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、原料易得成本低等优点。该材料可作为光致发光橙黄光磷光材料,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. 一种晶型的基于双膦整合配体和含氮杂环配体的橙黄色磷光亚铜配合物发光材料,其特征在于:发光材料的结构式为 $[\text{Cu}(\text{BINAP})(3\text{-apy})(\text{CH}_3\text{CN})](\text{PF}_6)$,式中BINAP为电中性双膦配体1,1'-联萘-2,2'-双二苯膦,3-apy为氮配体3-氨基吡啶, CH_3CN 为乙腈;上述配合物磷光材料为单斜晶系, $P2_1/c$ 空间群,晶胞参数为 $a=20.089(3)\text{ \AA}$, $b=11.1502(17)\text{ \AA}$, $c=21.972(3)\text{ \AA}$, $\alpha=90^\circ$, $\beta=97.945(5)^\circ$, $\gamma=90^\circ$, $V=4874.5(13)\text{ \AA}^3$, $Z=4$, $D_c=1.432\text{g/cm}^3$,材料的晶体颜色为橙黄色;该发光材料结构表现为离子型配合物,其中六根氟磷酸为抗衡阴离子,而阳离子则是由亚铜离子和配体3-apy、BINAP以及乙腈络合形成的配位阳离子;该配合物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分别来自于一个含氮杂环配体3-apy和一个乙腈分子,两个P来自于一个双齿整合的膦配体BINAP;其分子结构如式(I):



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,其方法包括以下步骤:

- (1) 室温下将 $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4\text{PF}_6$ 粉末溶解在二氯甲烷中;
- (2) 室温下将3-apy粉末溶解在二氯甲烷中;
- (3) 将上述两种溶液混合,并搅拌使之充分反应,得到澄清溶液A;
- (4) 室温下将BINAP粉末溶解在二氯甲烷中,再加入溶液A中混合搅拌,使之充分发生配位反应得溶液B;

(5) 将所得溶液B在室温下进行减压旋蒸,真空干燥,得到橙黄色晶体即为发光材料产物;上述的三种反应物的摩尔比 $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4\text{PF}_6:3\text{-apy}:\text{BINAP}$ 为1:1:1。

3. 根据权利要求1所述亚铜配合物橙黄色磷光材料的应用,其特征在于所述发光材料的发光光谱呈现单峰特征,峰值发光波长为635nm,可作为橙黄光发射光致发光材料,或用作多层电致发光器件中的发光层发光材料。

一种BINAP和氨基吡啶混配的亚铜配合物磷光材料

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] 随着科技日益发展,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。其中,有机(包括金属有机和配合物)发光功能材料不仅可以应用于光致发光领域(包括荧光检测、广告标牌、安全标志等),也可以应用于电致发光领域,因此应用价值非常巨大。尤其是在电致发光领域,因为有机电致发光器件在显示和照明领域的广阔应用前景,已经吸引了大批的科学家和创新企业投身其中。

[0003] 有机电致发光简称OEL,是有电能激发有机材料而发光的现象,早在上世纪60年代就已被发现,但由于缺乏明确应用前景而没有引起广泛的注意。自从1987年邓青云等发表有机发光二极管(OLED)的研究工作之后(Applied Physics Letters,1987,51,913-915.),对有机电致发光材料及其器件和应用的研究才真正得到了重视,相关研究报道有了井喷式的增长,并使OLED迅速成为了又一个科技明星。简单地说,OLED是一种由多层有机薄膜结构形成的电致发光器件,它很容易制作而且只需要较低的驱动电压。OLED是一种高亮度、宽视觉、全固化的电致发光器件,具有其他显示器件无可比拟的优点:①功耗低,OLED无需背光照明,其驱动器功耗小;②响应速度快(数微秒至数十微秒),在显示活动图像中显得至关重要;③结构简单,成本低,不需要背景光源和滤光片,可制造出超薄、质量轻、易于携带的产品;④可实现宽视角,能实现高分辨率显示,高对比度;⑤采用玻璃衬底可实现大面积平板显示,如用柔性材料做衬底,能制成可折叠的显示器;⑥环境适应性强,具有良好的温度特性,可在低温环境下显示等。

[0004] 为了制备高发光效率的OLED器件,人们合成并研究了大量的过渡金属配合物,以金属阳离子分类,主要有铱(Ir)、金(Au)、铂(Pt)等。到目前为止,基于磷光Ir配合物的OLED因为具有高发光效率、多种颜色实现和较好的稳定性,获得了业界的认可并已经推出相关商业化产品。但是铱在自然界中含量很低、且价格昂贵,严重阻碍了其进一步的应用和商业化进展。

[0005] 目前主要采用两种办法降低OLED发光层的成本,一是引入具有热致延迟荧光效应不含金属的有机分子,这种分子的激发三重态能级和激发单重态能级非常接近,因此可以使能量从非辐射的三重态高效反隙间窜跃至辐射的单重态,从而得以提高有机电致发光的效率。另一种办法是引入低成本的磷光金属配合物,例如亚铜配合物。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。

[0006] 我国铜矿资源就有910处,总储量6234万吨位居世界第七。相对于那些过渡金属元

素来说有明显的优势,主要有以下几个方面的原因:1、相对于五、六周期的贵金属,Cu的资源丰富、价格廉价、无毒对环境压力小;2、与铱配合物相同,亚铜配合物OLED的理论内量子效率可以达到100%;3、Cu(I)配合物的配位模式非常丰富,可以分别和2、3、4个配位原子配位,形成直线型、平面三角型、四面体结构的单核配合物以及一维、二维、三维等无限结构的多核配合物,而且各种不同的分子结构能显示出各自独特的光物理性能。因此,基于一价铜配合物发光新材料的研究,在理论研究和实际应用方面都意义重大。而也正是因为因为在光物理和光化学方面的突出表现,亚铜配合物材料在电致发光领域的应用日益受到中外科学家和相关业界人士的重视。

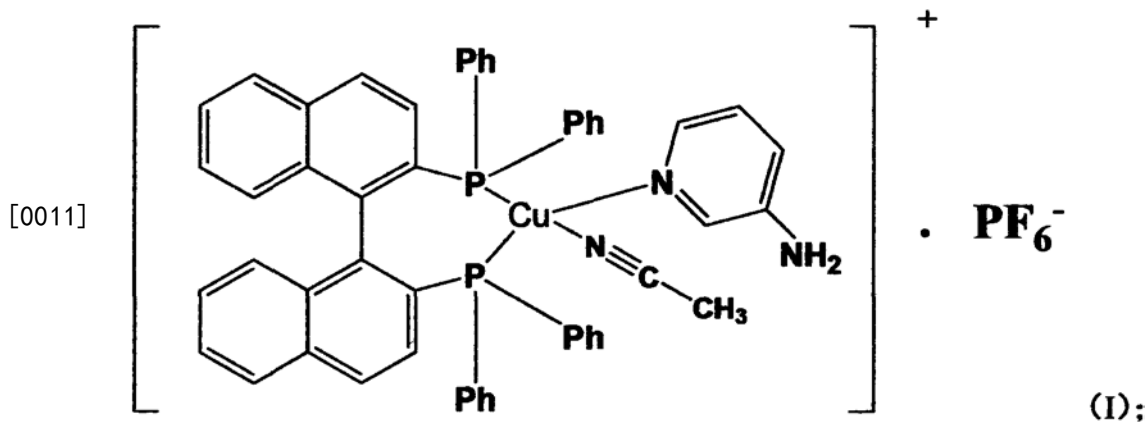
[0007] 目前,Cu(I)配合物发光材料的发光性能及热稳定性能方面仍需要不断创新提升,更具体的分析,目前在售的OEL用橙/黄色磷光材料都是贵金属铱和铂等的配合物,虽然性能上有较好的表现,但昂贵的价格也影响到OEL最终产品的推广应用和市场表现。而Cu(I)配合物作为橙/黄色磷光材料则由来已久,只是发光性能达不到需求,因此研发发光效率及热稳定性都好的Cu(I)配合物发光材料,对于发展OEL等相关产业都具有重要现实意义。

发明内容

[0008] 本发明内容的目的是提供一种橙黄色磷光亚铜配合物发光材料及其制备方法。通过亚铜离子与配体的溶液发生配位反应,方便且廉价地制备获得了发光性能和热稳定性能良好的亚铜配合物发光材料,其橙黄色磷光发光明显、热稳定性好,而且其发光衰减特性非常符合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降低。

[0009] 本发明的技术方案之一,是提供一种新的橙黄色磷光亚铜配合物发光材料,由亚铜源Cu(CH₃CN)₄PF₆与双膦螯合配体和含氮杂环配体依次发生配位反应得到,其分子结构为[Cu(BINAP)(3-apy)(CH₃CN)](PF₆),式中BINAP为1,1'-联萘-2,2'-双二苯膦,3-apy为3-氨基吡啶,CH₃CN为乙腈。

[0010] 所述发光材料为单斜晶系,P2₁/c空间群,晶胞参数为**a=20.089(3) Å**, **b=11.1502(17) Å**, **c=21.972(3) Å**, $\alpha=90^\circ$, $\beta=97.945(5)^\circ$, $\gamma=90^\circ$,**V=4874.5(13) Å³**,Z=4,D_c=1.432g/cm³,材料的晶体颜色为橙黄色;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3-apy、BINAP以及乙腈络合形成的配位阳离子;该配合物阳离子中亚铜离子采用CuN₂P₂四面体型配位模式,其中两个N分别来自于一个含氮杂环配体3-apy和一个乙腈分子,两个P来自于一个双齿螯合的膦配体BINAP;其分子结构如式(I):



[0012] 所述发光材料应用于橙黄色磷光材料,该材料受到很宽波长范围(300-550nm)的紫外光或可见光的激发,都能发出较强的橙黄色光,其发光光谱呈现单峰特征,峰值发光波长为635nm,色坐标为(0.5517,0.4451),发光寿命为1.3微秒。

[0013] 本发明的技术方案之二,是提供一种橙黄色磷光亚铜配合物发光材料 $[\text{Cu}(\text{BINAP})(3\text{-apy})(\text{CH}_3\text{CN})](\text{PF}_6)$ 的制备方法。该制备方法是由 $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4\text{PF}_6$ 与配体BINAP和3-apy的二氯甲烷溶液混合发生配位反应,最后析出得到晶体粉末的产物而实现。其具体实施方案分为五步骤:

[0014] (1) 室温下将 $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4\text{PF}_6$ 粉末溶解在二氯甲烷中;

[0015] (2) 室温下将3-apy粉末溶解在二氯甲烷中;

[0016] (3) 将所述两种溶液混合,并搅拌使之充分反应,得到澄清溶液A;

[0017] (4) 室温下将BINAP粉末溶解在二氯甲烷中,再加入溶液A中混合搅拌,使之充分发生配位反应得溶液B;

[0018] (5) 将所得溶液B在室温下进行减压旋蒸,真空干燥,得到橙黄色晶体产物。

[0019] 本发明制备方法中,所述三种反应物的摩尔比 $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4\text{PF}_6:3\text{-apy}:\text{BINAP}$ 为1:1:1。

[0020] 本发明的有益效果首先是所提供的橙黄色磷光亚铜配合物发光材料 $[\text{Cu}(\text{BINAP})(3\text{-apy})(\text{CH}_3\text{CN})](\text{PF}_6)$,其中引入的吡啶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,而大量苯环等基团的存在,以及双齿螯合的大位阻双磷配体BINAP的存在,造成Cu(I)周围配体存在有效空间位阻,可抑制分子激发态的非辐射衰减,配体BINAP为多芳环的配体,具有很大的刚性特征,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。

[0021] 本发明的有益效果,其次是制备橙黄色磷光亚铜配合物发光材料 $[\text{Cu}(\text{BINAP})(3\text{-apy})(\text{CH}_3\text{CN})](\text{PF}_6)$ 的方法,具有工艺简便,所用设备简单,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

[0022] 图1. 磷光配合物材料 $[\text{Cu}(\text{BINAP})(3\text{-apy})(\text{CH}_3\text{CN})](\text{PF}_6)$ 分子的单晶结构图。

[0023] 图2. 磷光配合物材料 $[\text{Cu}(\text{BINAP})(3\text{-apy})(\text{CH}_3\text{CN})](\text{PF}_6)$ 分子在单胞内及其周边空间的堆积图。

[0024] 图3.磷光配合物材料[Cu(BINAP)(3-apy)(CH₃CN)](PF₆)的X-射线粉末衍射图谱:(a)为本发明实施例1中所得粉末的图谱;(b)为根据实施例2中单晶结构数据计算获得的图谱。

[0025] 图4.磷光配合物材料[Cu(BINAP)(3-apy)(CH₃CN)](PF₆)的紫外-可见吸收(UV-Vis)光谱图。

[0026] 图5.磷光配合物材料[Cu(BINAP)(3-apy)(CH₃CN)](PF₆)晶体样品在420纳米波长光激发下测定的光发射谱图。

[0027] 图6.磷光配合物材料[Cu(BINAP)(3-apy)(CH₃CN)](PF₆)晶体样品在635纳米监控波长下测定的激发谱图。

具体实施方式

[0028] 本发明的实现过程和材料的性能由实施例说明:

[0029] 实施例1

[0030] 大量的磷光配合物材料[Cu(BINAP)(3-apy)(CH₃CN)](PF₆)晶体样品的制备:称量0.037g(0.1mmol)的Cu(CH₃CN)₄PF₆,0.062g(0.1mmol)的BINAP,0.009g(0.1mmol)的3-apy;分别用5ml的二氯甲烷溶解后依次混合,充分搅拌使之充分发生配位反应,得到橙红色澄清溶液;将上述溶液在室温下减压旋蒸除去所有溶剂,最终得到橙黄色晶体产物。

[0031] 实施例2

[0032] 合成橙黄色磷光配合物材料[Cu(BINAP)(3-apy)(CH₃CN)](PF₆)的单晶:称量0.037g(0.1mmol)的Cu(CH₃CN)₄PF₆,0.062g(0.1mmol)的BINAP,0.009g(0.1mmol)的3-apy;分别用5ml的二氯甲烷溶解后依次混合,充分搅拌使之充分发生配位反应,得到橙红色澄清溶液;过滤后,在溶液上层覆盖正己烷促使产物结晶,静置几天后有大量橙黄色块状晶体析出。挑选一颗0.30mm*0.30mm*0.25mm尺寸的橙黄色块状晶体用于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。

[0033] 对橙黄色磷光配合物材料[Cu(BINAP)(3-apy)(CH₃CN)](PF₆)的纯相晶体样品进行了一些列性能测试。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而激发波长作用下,都能发射出强烈的橙黄色磷光,色坐标值为(0.5517,0.4451),具体的激发光谱和发射光谱如附图5和附图6所示。而对该材料的瞬态荧光测试表明,其发光寿命为1.3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黄色磷光材料,也非常适合用于OLED发光层的橙黄色磷光材料。

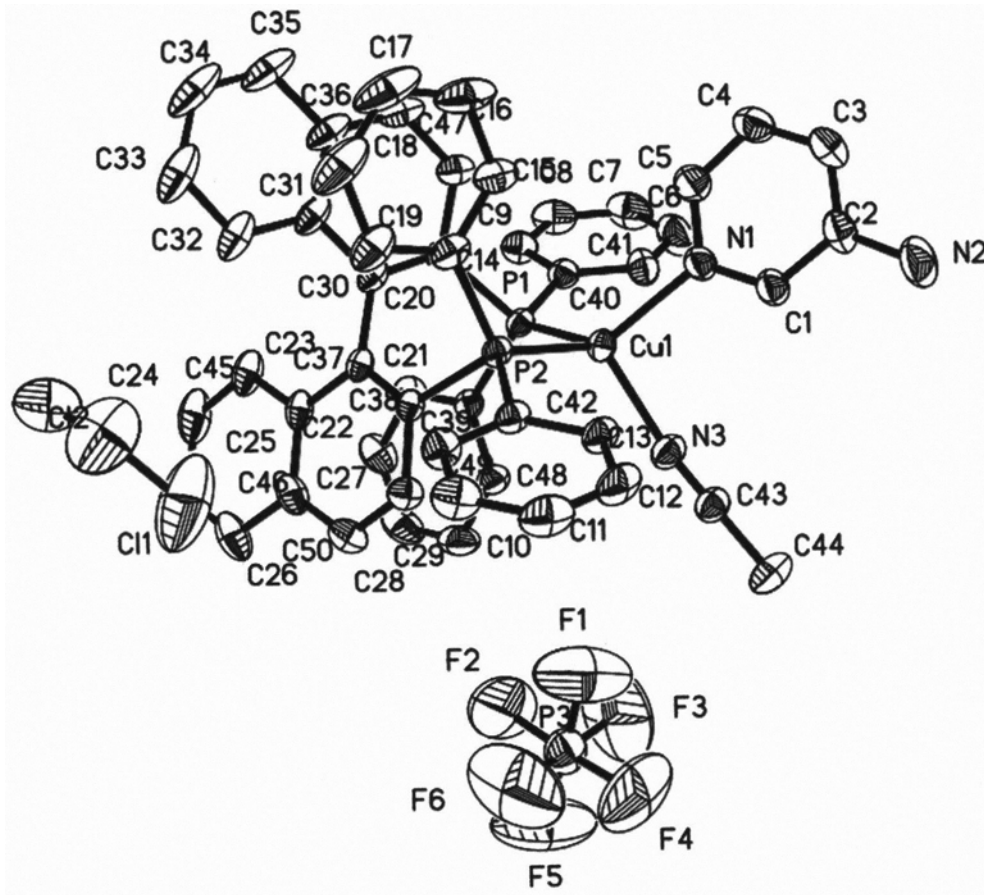


图1

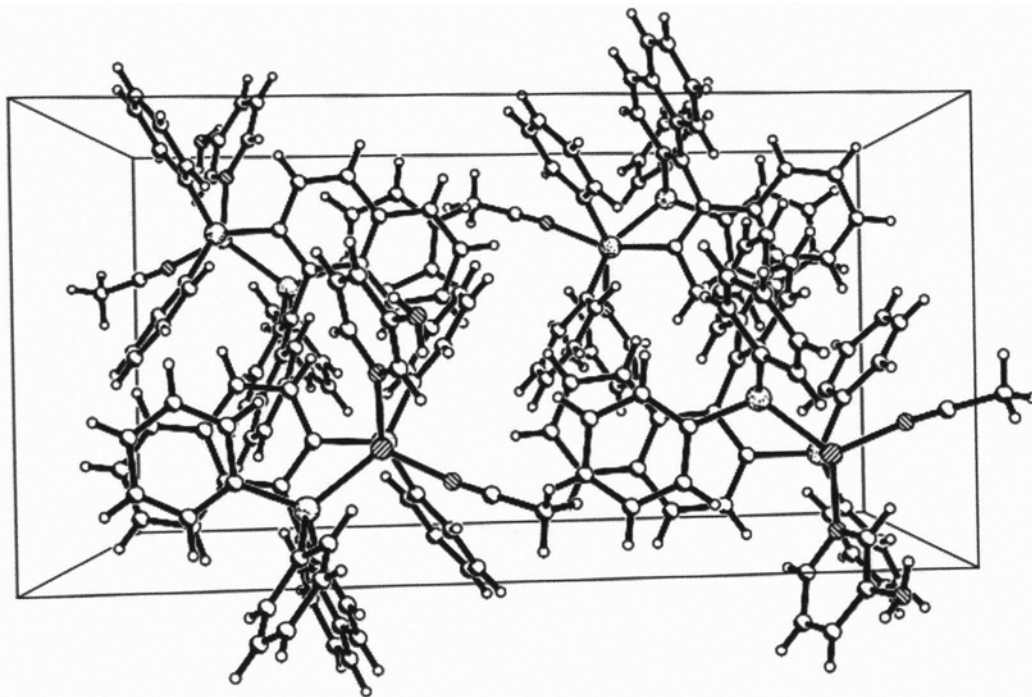


图2

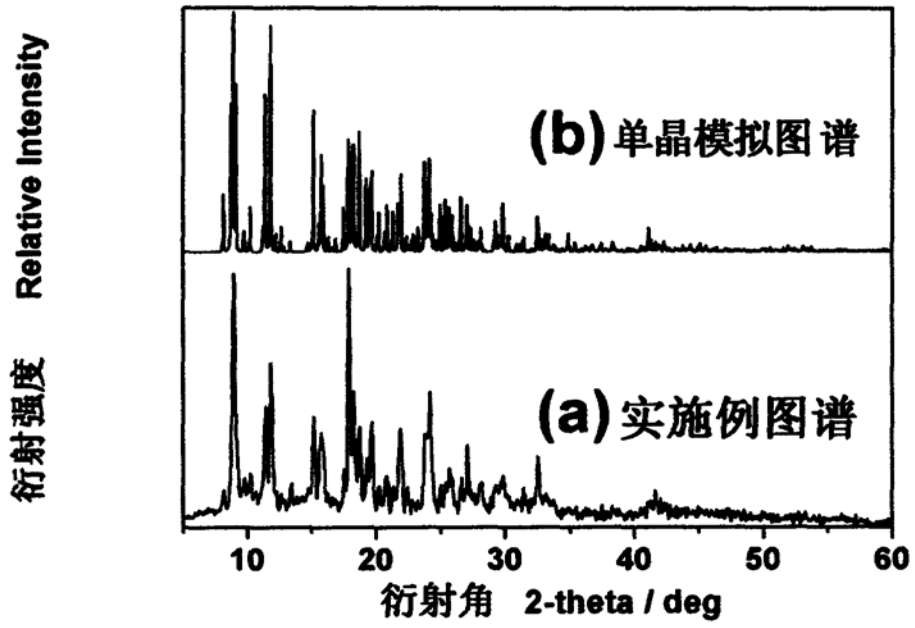


图3

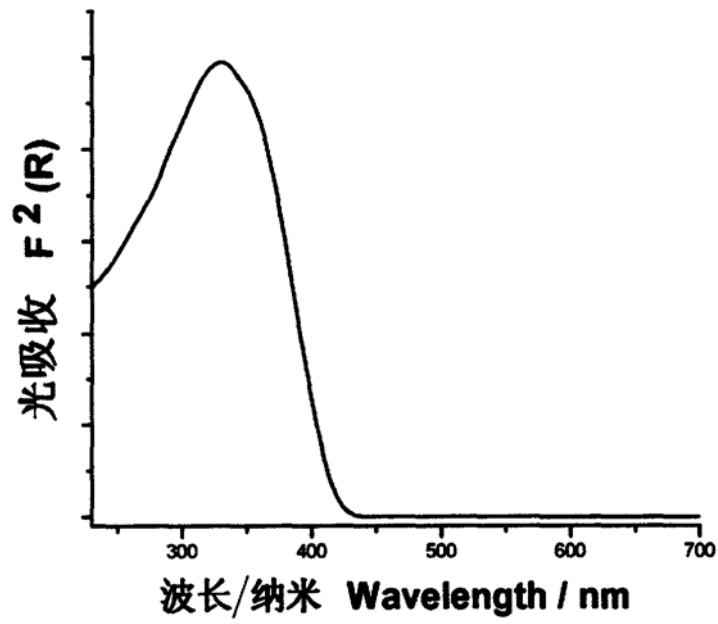


图4

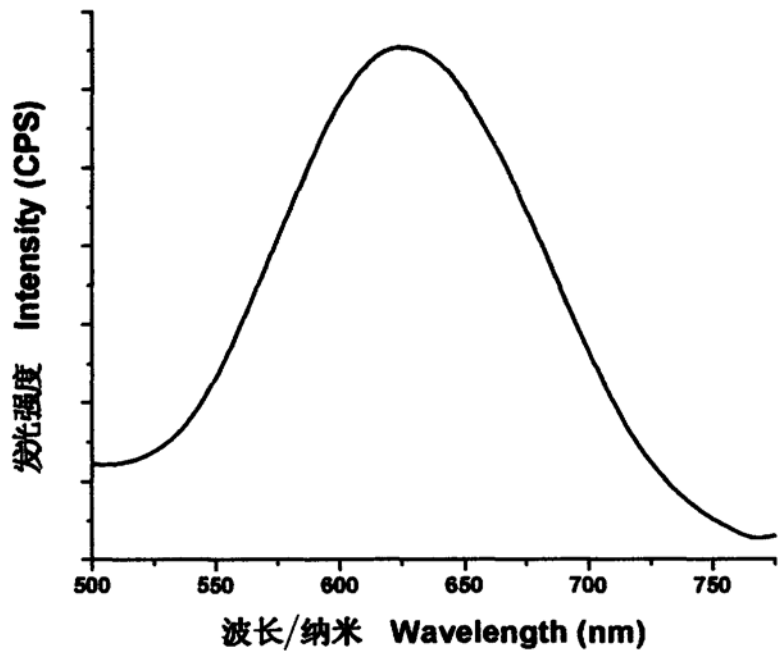


图5

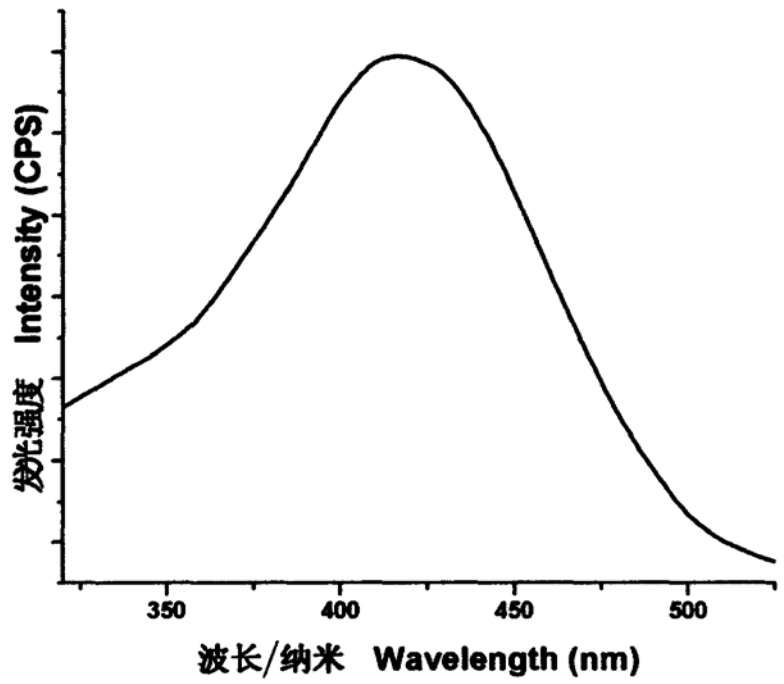


图6

专利名称(译)	一种BINAP和氨基吡啶混配的亚铜配合物磷光材料		
公开(公告)号	CN108795418A	公开(公告)日	2018-11-13
申请号	CN2017110310449.1	申请日	2017-04-28
[标]申请(专利权)人(译)	中国计量大学		
申请(专利权)人(译)	中国计量大学		
当前申请(专利权)人(译)	中国计量大学		
[标]发明人	柴文祥 朱秋梦 宋莉 秦来顺 范美强 史宏声 魏钦华		
发明人	柴文祥 朱秋梦 宋莉 秦来顺 范美强 史宏声 魏钦华		
IPC分类号	C09K11/06 C07F1/08 C07F9/50 H01L51/54		
CPC分类号	C09K11/06 C07B2200/13 C07F1/005 C07F9/5045 C09K2211/188 H01L51/0091		
外部链接	Espacenet SIPO		

摘要(译)

本发明公开了一种晶型的基于双膦螯合配体BINAP和3-氨基吡啶配体的亚铜配合物橙黄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(BINAP)(3-apy)(CH₃CN)](PF₆)，式中BINAP为双膦配体1，1'-联萘-2，2'-双二苯膦，3-apy为氮配体3-氨基吡啶，CH₃CN为乙腈。该配合物既具备小分子易提纯和发光效率高的优点，还具有高的热稳定性。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、原料易得成本低等优点。该材料可作为光致发光橙黄光磷光材料，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。

