



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 104962281 A

(43) 申请公布日 2015. 10. 07

(21) 申请号 201510353071. 4

(22) 申请日 2015. 06. 17

(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 陶晓栋 宋莉 洪明卫
魏钦华 史宏声 秦来顺 陈海潮
舒康颖

(51) Int. Cl.

C09K 11/06(2006. 01)

C07F 9/6558(2006. 01)

H01L 51/54(2006. 01)

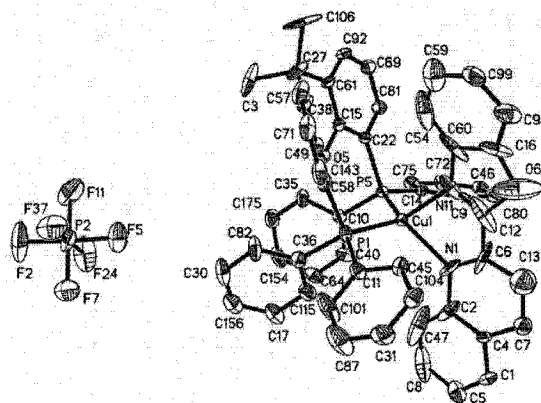
权利要求书1页 说明书4页 附图3页

(54) 发明名称

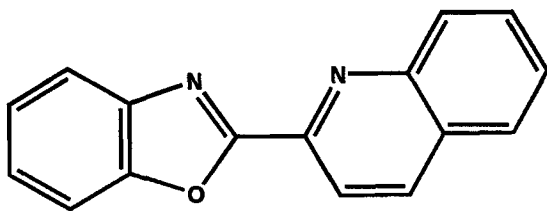
一种基于苯并噻唑基喹啉的 CuN2P2 橙色磷
光材料

(57) 摘要

本发明公开了一种橙色磷光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 $[Cu(2-QBO)(Xantphos)]PF_6$, 式中 2-QBO 和 Xantphos 分别为电中性双齿螯合配体 2-(2- 苯并噻唑) 喹啉和 4, 5- 双(二苯基膦)-9,9- 二甲基氧杂蒽。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 $Cu(CH_3CN)_4PF_6$ 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。

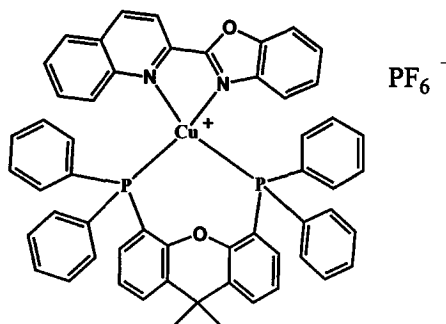


1. 一种基于苯并噁唑基喹啉配体的亚铜配合物橙色磷光材料,其特征在于:发光材料的结构式为 $[\text{Cu}(2\text{-QB0})(\text{Xantphos})]\text{PF}_6$, 式中 Xantphos 为电中性双膦配体 4,5-双(二苯基膦)-9,9-二甲基氧杂蒽;式中 2-QB0 为中性杂环配体 2-(2-苯并噁唑)喹啉,该配体是苯并噁唑和喹啉的结合体,其分子结构如式(I):



(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 $a = 17.5998(10) \text{ \AA}$, $b = 13.6103(5) \text{ \AA}$, $c = 21.8850(13) \text{ \AA}$, $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 110.093(7)^\circ$, $\gamma = 90^\circ$, $V = 4923.2(5) \text{ \AA}^3$, $Z = 4$, $D_c = 1.3928 \text{ g/cm}^3$, 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-QB0、Xantphos 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-QB0 中的苯并噁唑基团和喹啉基团,而两个 P 来自于另一个双齿螯合配体 Xantphos;其分子结构如式(II):



(II)。

2. 根据权利要求 1 所述 Cu(I) 配合物橙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 Xantphos 溶于二氯甲烷中,得到无色澄清溶液;
- (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;
- (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。

3. 根据权利要求 2 所述 Cu(I) 配合物橙色磷光材料的制备方法,其特征在于:所述三种反应物的摩尔比 $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4\text{PF}_6$: Xantphos : 2-QB0 为 1 : 1 : 1。

4. 根据权利要求 1 所述 Cu(I) 配合物橙色磷光材料的应用,其特征在于所述发光材料在 607nm 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 CuN2P2 橙色磷光材料

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] 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。能用于 OLED 的电致发光材料有荧光材料和磷光材料两种。由于电致发光过程产生 25% 的单重态激子和 75% 三重态激子的特征,而荧光材料只能利用单重态激子,磷光材料则能同时利用单重态激子和三重态激子而发光,因此磷光材料的研发显得尤为重要。

[0004] 磷光材料的研究和开发对象,一般都是金属-有机配合物小分子材料而不是有机小分子,原因在于纯有机分子在室温下磷光很弱,甚至根本不能检测出磷光发射。而配合物小分子材料能够方便地实现磷光发射,而且可以实现高效率的发光,也易于制备和纯化、易于制作成薄膜,因此是目前唯一一类实际用于 OLED 产品发光层的磷光材料。目前 OLED 产品所采用的磷光体为含铱、铕等贵金属的配合物,它们已经显示了较好的使用性能和市场表现。但是该类贵金属配合物存在成本昂贵,尤其是环境风险的问题。因此,目前针对贱金属 Cu(I) 配合物磷光材料的研发备受关注,Cu(I) 配合物很廉价、无环境风险,因此研究和开发新型的性能优良的 Cu(I) 配合物发光材料具有重大的意义和很好的市场应用前景。

[0005] 更具体地进行分析,目前在售的 OLED 用橙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.),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。

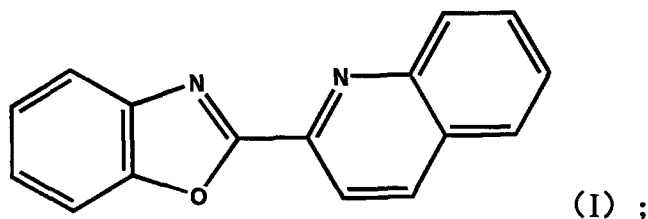
发明内容

[0006] 本发明的目的是提供一种新的橙色磷光 Cu(I) 配合物发光材料及其制备方法。通过 Cu(I) 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(I) 配合物发光材料,其橙色(偏红)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,是提供一种新的橙色(偏红)磷光 Cu(I) 配合物发光材料,由 $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4\text{PF}_6$ 与配体进行配位反应得到,其分子结构为 $[\text{Cu}(2\text{-QBO})(\text{Xantphos})]\text{PF}_6$; 式中 Xantphos 和 2-QBO 分别为电中性配体 4,5-双(二苯基膦)-9,9-二甲基氧杂蒽和 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(I):

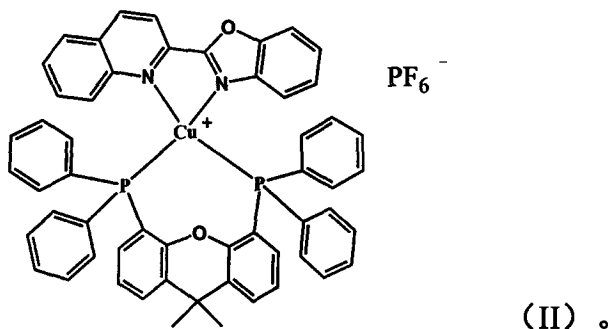
[0009]



[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, $P2_1/c$ 空间群,晶胞参数为 $a = 17.5998(10) \text{ \AA}$, $b = 13.6103(5) \text{ \AA}$, $c = 21.8850(13) \text{ \AA}$, $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 110.093(7)^\circ$, $\gamma = 90^\circ$, $V = 4923.2(5) \text{ \AA}^3$, $Z = 4$, $D_c = 1.3928 \text{ g/cm}^3$,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、Xantphos 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 来自于另一个双齿螯合配体 Xantphos;其分子结构如式(II):

[0012]



[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, 都能发出很强的橙色 (偏红) 光, 其最大发光波长为 607nm, 色坐标值为 (0.5808, 0.4180), 发光寿命为 7 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 (偏红) 磷光 Cu(I) 配合物发光材料 $[\text{Cu}(2\text{-QB0})(\text{Xantphos})]\text{PF}_6$ 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 Xantphos 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 $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4\text{PF}_6$: Xantphos: 2-QB0 为 1:1:1。

[0022] 本发明的有益效果首先是所提供的橙色 (偏红) 磷光 Cu(I) 配合物发光材料 $[\text{Cu}(2\text{-QB0})(\text{Xantphos})]\text{PF}_6$, 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 Cu(I) 周围配体存在的空间位阻可抑制分子激发态的非辐射衰减, 配体 Xantphos 和 2-QB0 都与亚铜离子形成牢固的螯合配位, 且两种多芳环的配体都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。

[0023] 本发明的有益效果, 其次是制备橙色 (偏红) 磷光 Cu(I) 配合物发光材料 $[\text{Cu}(2\text{-QB0})(\text{Xantphos})]\text{PF}_6$ 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 $[\text{Cu}(2\text{-QB0})(\text{Xantphos})]\text{PF}_6$ 分子的单晶结构图。

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

[0026] 图 3. 磷光配合物 $[\text{Cu}(2\text{-QB0})(\text{Xantphos})]\text{PF}_6$ 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 $[\text{Cu}(2\text{-QB0})(\text{Xantphos})]\text{PF}_6$ 的紫外-可见吸收 (UV-Vis) 光谱图。

[0028] 图 5. 配合物 $[\text{Cu}(2\text{-QB0})(\text{Xantphos})]\text{PF}_6$ 微晶样品在 420 纳米波长光激发下的光发射谱图 (右); 和在 607 纳米监控波长下测定的激发谱图 (左)。

具体实施方式

[0029] 本发明的实现过程和材料的性能由实施例说明：

[0030] 实施例 1

[0031] 大量的 Cu(I) 配合物 $[\text{Cu}(2\text{-QB0})(\text{Xantphos})]\text{PF}_6$ 微晶样品的制备：称取 0.1mmol (37.3mg) 的 $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4]\text{PF}_6$ 溶于 5mL CH_2Cl_2 中，再依次称取 0.1mmol (27.3mg) 的 2-QB0 和 0.1mmol (57.9mg) 的 Xantphos (4,5-双(二苯基膦)-9,9-二甲基氧杂蒽)，分别溶于 5mL CH_2Cl_2 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 97%（以 Cu 计）。

[0032] 实施例 2

[0033] 合成 Cu(I) 配合物 $[\text{Cu}(2\text{-QB0})(\text{Xantphos})]\text{PF}_6$ 的单晶：称取 37mg $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4]\text{PF}_6$ 和 58mg 的 Xantphos 配体溶解在 10mL 二氯甲烷中后，再将 5mL 含 28mg 的 2-QB0 配体的二氯甲烷溶液一次加入上述溶液中，搅拌使之完全溶解后过滤，在滤液上覆盖异丙醇促使产物结晶，静置数天后析出大量橙色块状晶体。挑选一颗 $0.33\text{mm} \times 0.30\text{mm} \times 0.26\text{mm}$ 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。

[0034] 对配合物 $[\text{Cu}(2\text{-QB0})(\text{Xantphos})]\text{PF}_6$ 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色（偏红）光，色坐标值为 (0.5808, 0.4180)，具体的激发光谱和发射光谱如附图 5 所示。而对该材料的瞬态荧光测试表明，其发光寿命为 7 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 发光层的橙色磷光材料。

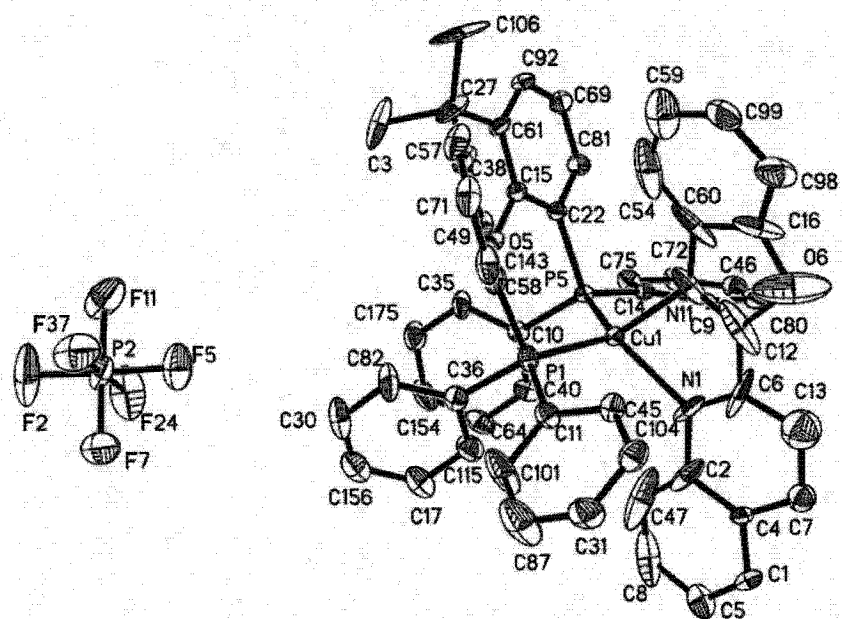


图 1

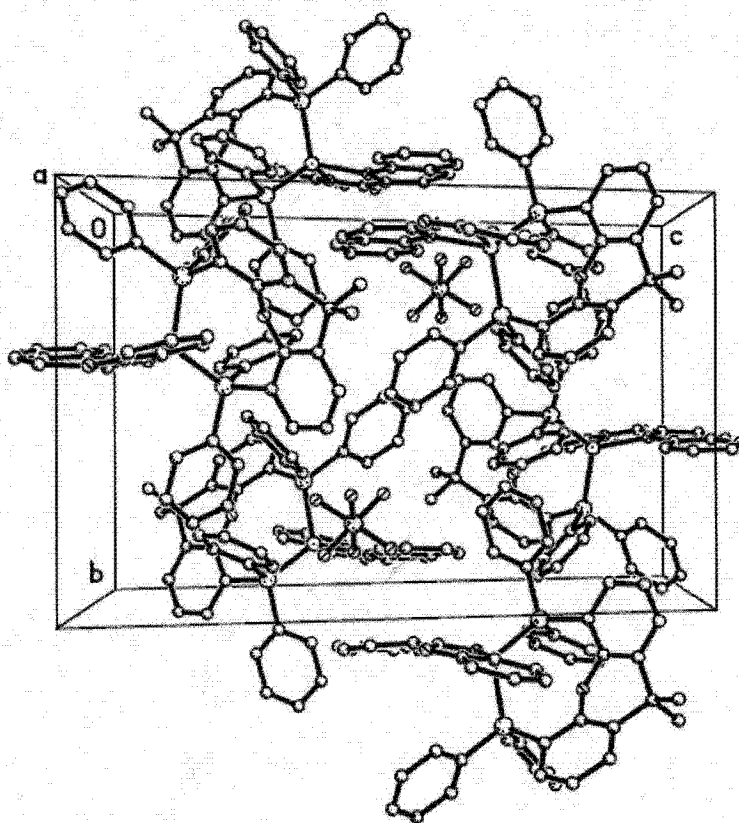


图 2

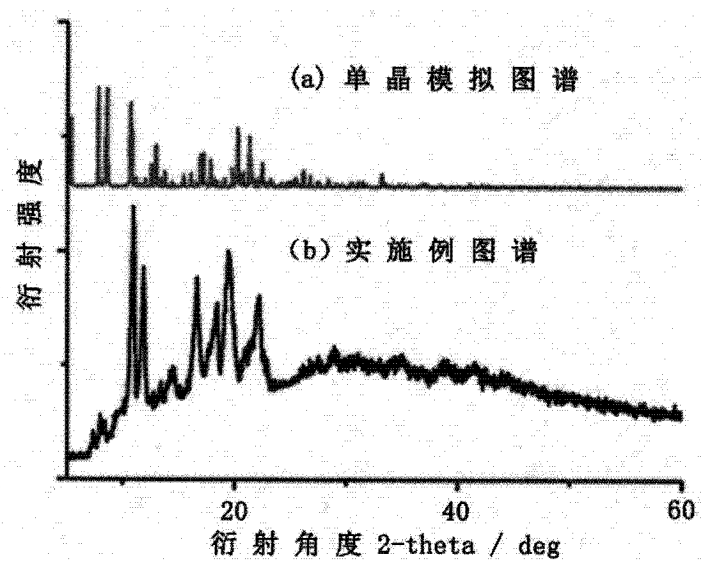


图 3

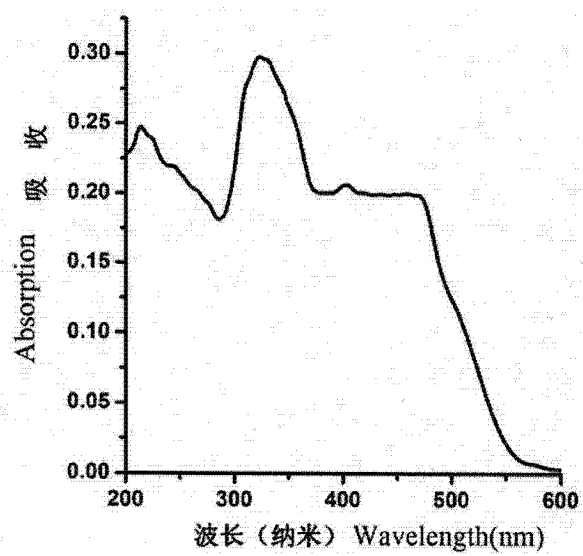


图 4

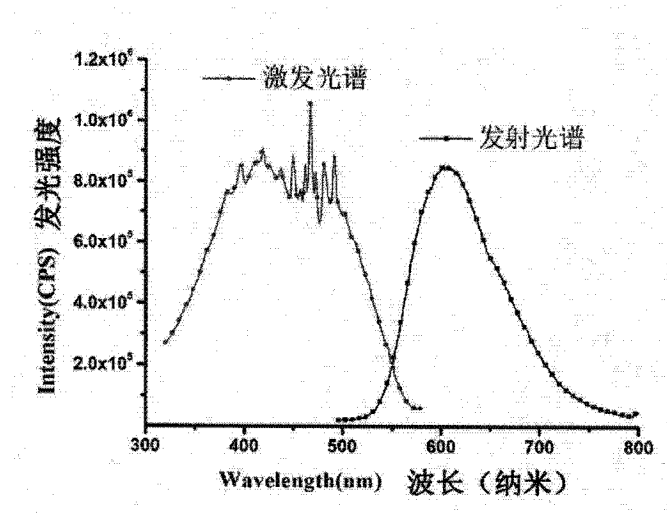


图 5

专利名称(译)	一种基于苯并噻唑基喹啉的CuN2P2橙色磷光材料		
公开(公告)号	CN104962281A	公开(公告)日	2015-10-07
申请号	CN201510353071.4	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 陶晓栋 宋莉 洪明卫 魏钦华 史宏声 秦来顺 陈海潮 舒康颖		
发明人	柴文祥 陶晓栋 宋莉 洪明卫 魏钦华 史宏声 秦来顺 陈海潮 舒康颖		
IPC分类号	C09K11/06 C07F9/6558 H01L51/54		
其他公开文献	CN104962281B		
外部链接	Espacenet SIPO		

摘要(译)

本发明公开了一种橙色磷光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(2-QBO)(Xantphos)]PF₆，式中2-QBO和Xantphos分别为电中性双齿螯合配体2-(2-苯并噻唑)喹啉和4, 5-双(二苯基膦)-9, 9-二甲基氧杂蒽。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。

