



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 104974746 A

(43) 申请公布日 2015. 10. 14

(21) 申请号 201510393677. 0

(22) 申请日 2015. 07. 02

(71) 申请人 浙江理工大学

地址 310018 浙江省杭州市下沙高教园区 2 号大街 928 号

(72) 发明人 宋莉 吴叶文 蒋畅 王秋华

(51) Int. Cl.

C09K 11/06(2006. 01)

C07F 1/08(2006. 01)

C07F 9/50(2006. 01)

H01L 51/54(2006. 01)

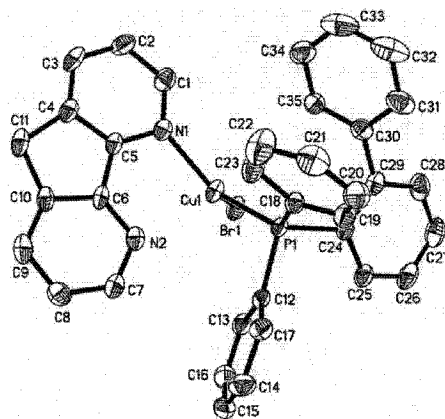
权利要求书1页 说明书4页 附图3页

(54) 发明名称

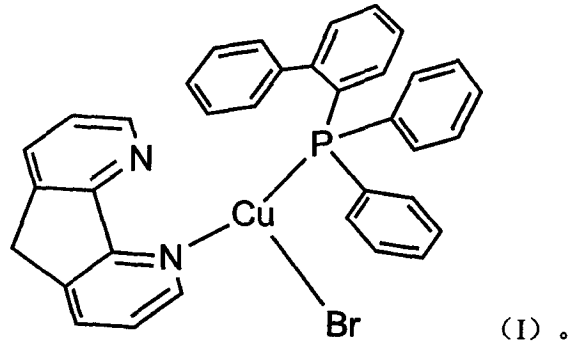
一种基于氮杂茛的 CuBrNP 三配位型亚铜配合物橙红色磷光材料

(57) 摘要

本发明公开了一种基于氮杂茛的 CuBrNP 三配位型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,由溴化亚铜与配体进行配位反应得到,其分子结构式为 CuBr(DPPBP)(DAF),式中 DPPBP 和 DAF 分别为电中性的含 P 配体 2-(二苯基膦)联苯和杂环配体 4,5-二氮杂茛。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。该材料是由溴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. 一种基于氮杂芴的 CuBrNP 三配位型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 CuBr(DPPBP)(DAF),式中 DPPBP 和 DAF 分别为电中性的含 P 配体 2-(二苯基磷)联苯和杂环配体 4,5-二氮杂芴;所述发光材料为三斜晶系, P-1 空间群,晶胞参数  $a = 9.8951(14) \text{ \AA}$ ,  $b = 11.7832(17) \text{ \AA}$ ,  $c = 13.7693(19) \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 74.283(12)^\circ$ ,  $\beta = 89.917(12)^\circ$ ,  $\gamma = 71.441(13)^\circ$ ,  $V = 1458.7(4) \text{ \AA}^3$ ,  $Z = 2$ ,  $D_c = 1.4798 \text{ g/cm}^3$ , 晶体颜色为黄色,外形为块状;配合物表现为电中性的平面三角形配位 CuBrNP 型亚铜配合物,其中的 Cu(I) 采用 CuBrNP 平面三角形配位模式,其中一个 N 来自于一个单配位的 DAF 配体中的一个吡啶环,一个 P 来自于端基磷配体 2-(二苯基磷)联苯;所述发光材料的分子结构如式(I):



2. 根据权利要求 1 所述 CuBrNP 三配位型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) 室温下将溴化亚铜的粉末于乙腈中完全溶解;
- (2) 室温下将磷配体 2-(二苯基磷)联苯的粉末完全溶解于乙醇中;
- (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 DAF 的乙醇溶液,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颗粒状细小晶体产物。

3. 根据权利要求 2 所述 CuBrNP 三配位型亚铜配合物橙红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 CuI : DAF : DPPBP 为 1 : 1 : 1。

4. 根据权利要求 1 所述 CuBrNP 三配位型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用作橙红色光致发光材料。

5. 根据权利要求 1 所述 CuBrNP 三配位型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。

## 一种基于氮杂茛的 CuBrNP 三配位型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] 从受激发光的类型分类,发光材料可分为光致发光和电致发光材料两大类。光致发光是指发光材料受到外界光源的照射激发,材料内部先是产生激发态,然后很快又从激发态跃迁回材料基态,同时向外界发出光子辐射的现象。X-射线辐射、紫外光辐射、可见光及红外辐射等均可引起光致发光现象。光致发光材料可用于核探测技术中的闪烁体、荧光分析、交通标志、跟踪监测、农用光转换膜、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), 是通过加在两电极的电压产生电场,被电场激发的电子碰击发光中心,而引致电子在能级间的跃迁、变化、复合导致发光的一种物理现象,是一种将电能直接转换为光能的发光过程。具有这种电致发光性能的材料,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] 20 世纪 30 年代,有机电致发光开始引起广大研究者的兴趣,但是它真正得到各国科学家的广泛关注,是在 1987 年邓青云制备并且首次报道了驱动电压小于 10V,发光亮度大于 100cd/m<sup>2</sup>,发光效率为 1.5lm/W 的双层 OLED 器件 (Tang C. W., VanSlyke S. A., Appl. Phys. Lett., 1987, 51, 913-915.)。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,并掀起了一股有机电致发光材料研究的热潮。近年来,随着发光材料研究的进步和器件加工相关技术的进展, 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时间内存在的 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] 目前所采用的铱、铕等贵金属磷光体,虽然在发光效率方面有较好的表现,但是其成本高昂,而且还有环境风险的问题,因此 Cu(I) 配合物磷光体的研究受到了研究者的广泛关注。1999 年 Ma Y. G. 等人首次报道,四面体型 Cu(I) 配合物可以实现 T1 态的磷光发射,并适合制作 OLED 器件 (Ma Y. -G., Che C. -M., Chao H. -Y., Zhou X. -M., Chan W. -H., Shen J. -C., Adv. Mater., 1999, 11, 852-857.)。但是,通过十几年的研究发现四面体型 Cu(I) 的配位构型在激发态时容易发生畸变 - 实时观测也已证实 Jahn-Teller 畸变 (Iwamura M., Takeuchi S., Tahara T., J. Am. Chem. Soc., 2007, 129, 5248-5256.), 从而通过热弛豫消耗能量,所以抑制畸变弛豫是提高能源利用率的关键。但是目前研究中所采用的配体受限于邻菲罗啉类和双膦配体,抑制激发态畸变不够理想,其发光效率尚未达到应用的要求。不过文献调研也给我们启示,通过结构设计调控亚铜配合物中心的几何参数,尤其是引入卤素等新配体构建新构型分子,可提升材料的发光效率 (Kuang S. -M., Cuttelli D. G., McMillin D. R., Fanwick P. E., Walton R. A., Inorg. Chem., 2002, 41, 3313-3322.); 而同样通过采用大配体调节 Cu(I) 周围的空间位阻,可以提高材料的稳定性 (Cuttelli D. G., Kuang S. -M., Fanwick P. E., McMillin D. R., Walton R. A., J. Am. Chem. Soc., 2002, 124, 6-7.)。因此,在目前 OLED 用 Cu(I) 配合物磷光材料的发光强度尚达不到应用需求的情况下,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和社会意义。

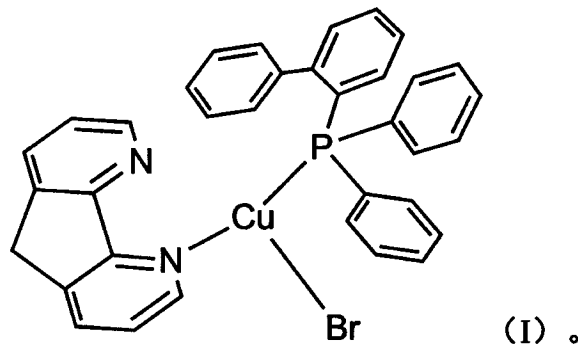
### 发明内容

[0006] 本发明的目的是提供一种新的基于氮杂茛的 CuBrNP 三配位型亚铜配合物橙红色磷光材料及其制备方法。通过溴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平面三角形配位 CuBrNP 型亚铜配合物发光材料,其橙红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,是提供一种新的基于氮杂茛的 CuBrNP 三配位型亚铜配合物橙红色磷光材料,由溴化亚铜与配体进行配位反应得到,其分子结构式为 CuBr(DPPBP)(DAF), 式中 DPPBP 和 DAF 分别为电中性的含 P 配体 2-(二苯基膦)联苯和杂环配体 4,5-二氮杂茛。

[0008] 所述发光材料为三斜晶系, P-1 空间群, 晶胞参数  $a = 9.8951(14) \text{ \AA}$ ,  $b = 11.7832(17) \text{ \AA}$ ,  $c = 13.7693(19) \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 74.283(12)^\circ$ ,  $\beta = 89.917(12)^\circ$ ,  $\gamma = 71.441(13)^\circ$ ,  $V = 1458.7(4) \text{ \AA}^3$ ,  $Z = 2$ ,  $D_c = 1.4798 \text{ g/cm}^3$ , 晶体颜色为黄色, 外形为块状; 配合物表现为电中性的平面三角形配位 CuBrNP 型亚铜配合物, 其中的 Cu(I) 采用 CuBrNP 平面三角形配位模式, 其中一个 N 来自于一个单配位的 DAF 配体中的一个吡啶环, 一个 P 来自于端基膦配体 2-(二苯基膦)联苯; 所述发光材料的分子结构如式 (I):

[0009]



[0010] 所述发光材料应用于橙红色光磷光材料, 该材料受到很宽波长范围 (300-500nm) 的紫外光或可见光的激发, 都能发出很强的橙红色光, 其最大发光波长为 616nm, 色坐标值为 (0.5757, 0.4221), 发光寿命为 8 微秒。

[0011] 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。

[0012] 本发明的技术方案之二, 是提供一种基于氮杂芴的 CuBrNP 三配位型亚铜配合物橙红色磷光材料 CuBr (DPPBP) (DAF) 的制备方法。该制备方法是由溴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:

[0013] (1) 室温下将溴化亚铜的粉末于乙腈中完全溶解;

[0014] (2) 室温下将磷配体二(二苯基磷)联苯的粉末完全溶解于乙醇中;

[0015] (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;

[0016] (4) 往溶液 A 中加入 DAF 的乙醇溶液, 并搅拌使之充分发生配位反应;

[0017] (5) 将反应液在抽真空条件下旋蒸, 除去溶剂即得到黄色的颗粒状细小晶体产物。

[0018] 本发明的制备方法中, 所述三种反应物的摩尔比 CuI : DAF : DPPBP 为 1 : 1 : 1。

[0019] 本发明的有益效果首先是所提供的基于氮杂芴的 CuBrNP 三配位型亚铜配合物橙红色磷光材料 CuBr (DPPBP) (DAF), 其中卤素溴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; 而另一方面磷配体 2-(二苯基磷)联苯中有一个很大的邻位联苯基团, 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平面三角形配位构型, 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。

[0020] 本发明的有益效果, 其次是制备基于氮杂芴的 CuBrNP 三配位型亚铜配合物橙红色磷光材料 CuBr (DPPBP) (DAF) 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

[0021] 图 1. 磷光配合物 CuBr (DPPBP) (DAF) 的单晶结构图。

[0022] 图 2. 磷光配合物 CuBr (DPPBP) (DAF) 在单胞内及其周边空间堆积图。

[0023] 图 3. 磷光配合物 CuBr (DPPBP) (DAF) 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。

[0024] 图 4. 磷光配合物 CuBr (DPPBP) (DAF) 的热重分析曲线, 横坐标表示温度, 纵坐标表示重量百分数。

[0025] 图 5. 磷光配合物 CuBr (DPPBP) (DAF) 的紫外 - 可见吸收 (UV-Vis) 光谱图。

[0026] 图 6. 配合物 CuBr (DPPBP) (DAF) 微晶样品在 616 纳米监控波长下测定的激发谱图。

[0027] 图 7. 配合物 CuBr (DPPBP) (DAF) 微晶样品在 414 纳米波长光激发下的光发射谱图。

## 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 CuBr (DPPBP) (DAF) 微晶样品的制备 : 称取 0.5mmol 的 CuBr 溶解在 25mL 乙腈中, 称取 0.5 的二 (二苯基膦) 联苯配体溶解在 15mL 的乙醇中, 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 DAF 配体溶解在 15mL 乙醇中, 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, 得到黄色颗粒状细小晶体粉末即为产物, 产率 98% (以 Cu 计)。元素分析计算值 (C<sub>35</sub>H<sub>27</sub>N<sub>2</sub>PCuBr) : C, 64.67%; H, 4.19%; N, 4.31%。实验值 : C, 63.82%; H, 4.08%; N, 4.22%。IR (KBr pellet, cm<sup>-1</sup>) : 3428m, 3051m, 2921w, 1583m, 1571m, 1479m, 1463m, 1434s, 1412s, 1391m, 1298w, 1186w, 1164s, 1114m, 1096m, 1030w, 1008w, 913w, 869w, 853w, 808w, 794m, 778m, 752s, 741m, 724m, 698vs, 618w, 557w, 525s, 502m 和 429w。

[0031] 实施例 2

[0032] 合成磷光亚铜配合物 CuBr (DPPBP) (DAF) 的单晶 : 将 CuBr (0.015g, 0.1mmol) 溶解在 5ml 的乙腈中, 配体 4,5- 二氮杂芴 (0.017g, 0.1mmol) 和二 (二苯基膦) 联苯 (0.035g, 0.1mmol) 溶于 5ml 乙醇中, 完全溶解后, 将两者混合, 快速搅拌 5min 后过滤得到黄色澄清溶液。滤液置于 25ml 的烧杯中, 用保鲜膜覆盖, 用针扎眼后挥发法析晶。3 天左右得到黄色块状晶体。挑选一颗 0.28mm × 0.15mm × 0.10mm 尺寸的黄色块状透明晶体用于 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。

[0033] 对磷光亚铜配合物 CuBr (DPPBP) (DAF) 的纯相晶体样品进行了一系列性能测试。热重 (TG) 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红色光, 色坐标值为 (0.5757, 0.4221), 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 8 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。

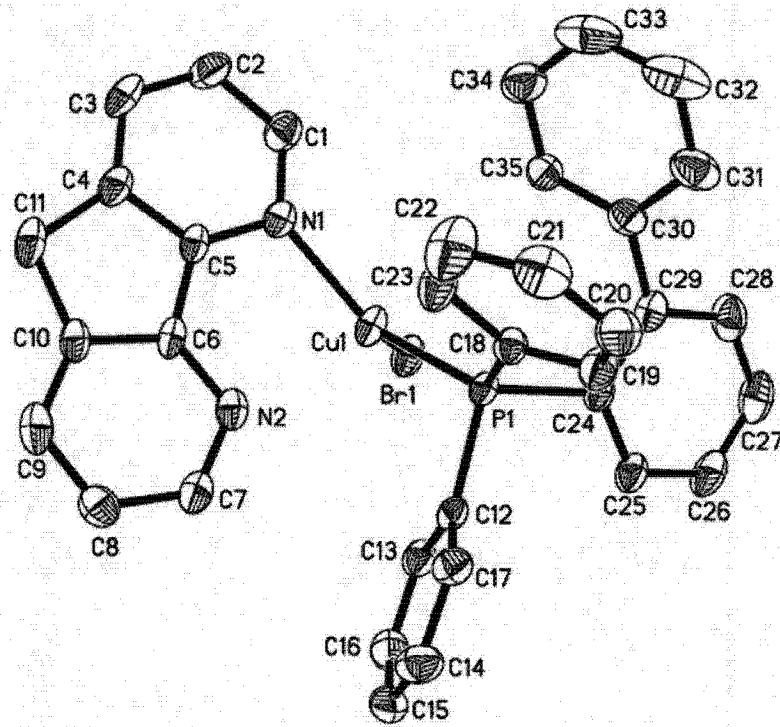


图 1

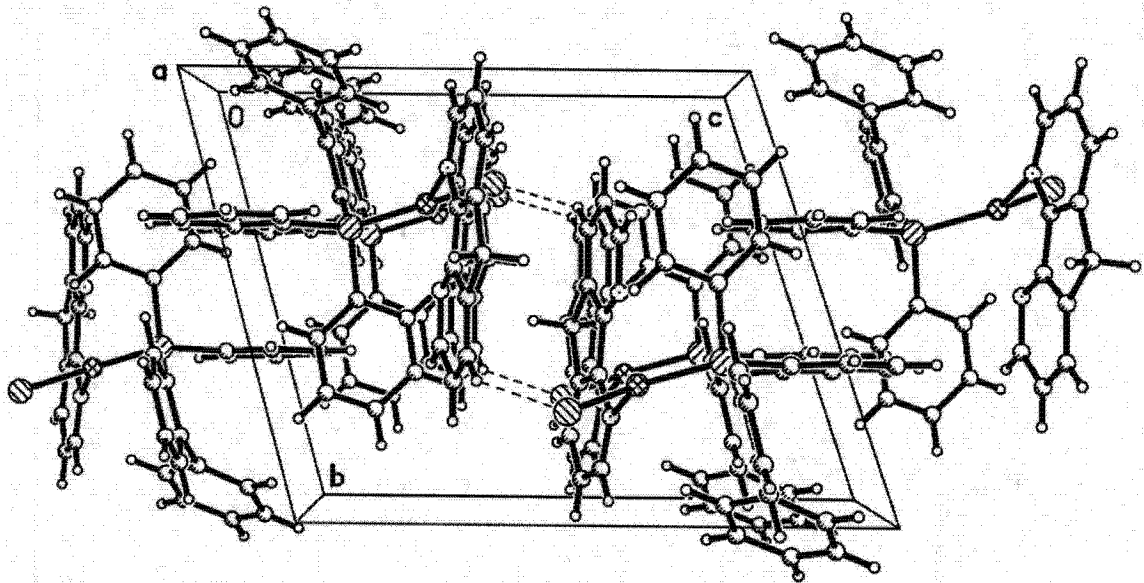


图 2

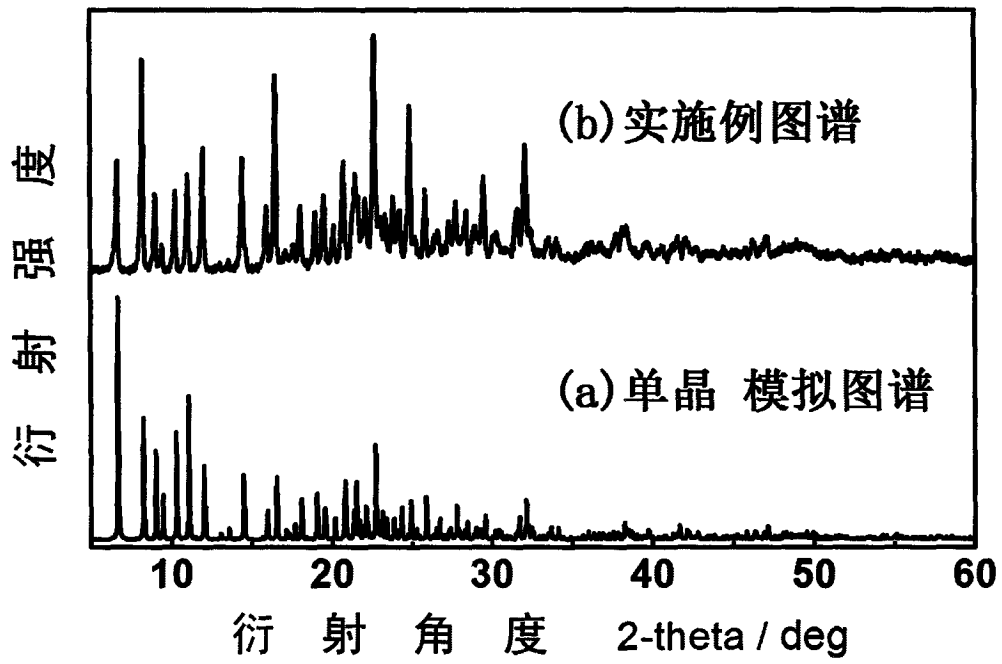


图 3

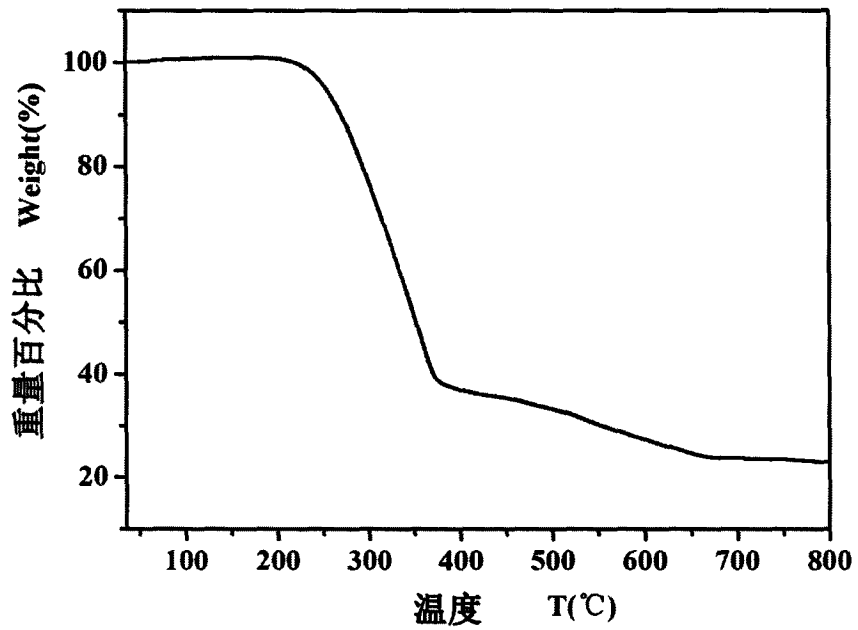


图 4

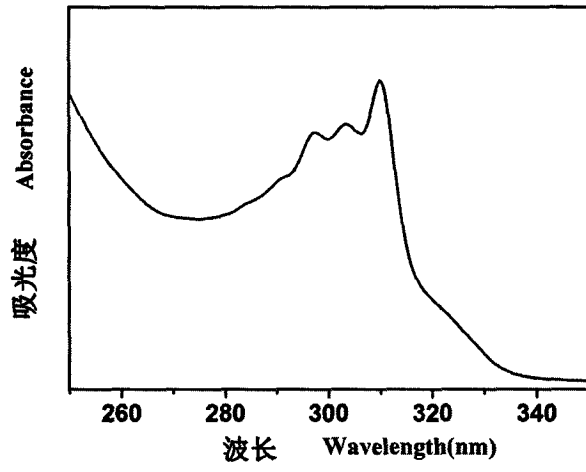


图 5

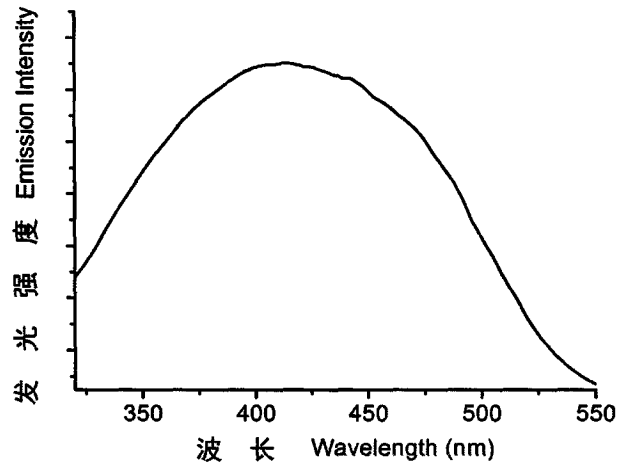


图 6

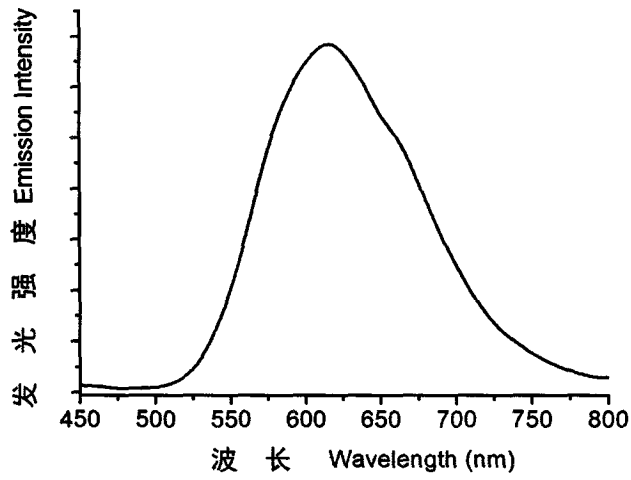


图 7

专利名称(译)	一种基于氮杂茛的CuBrNP三配位型亚铜配合物橙红色磷光材料		
公开(公告)号	<a href="#">CN104974746A</a>	公开(公告)日	2015-10-14
申请号	CN201510393677.0	申请日	2015-07-02
[标]申请(专利权)人(译)	浙江理工大学		
申请(专利权)人(译)	浙江理工大学		
当前申请(专利权)人(译)	浙江理工大学		
[标]发明人	宋莉 吴叶文 蒋畅 王秋华		
发明人	宋莉 吴叶文 蒋畅 王秋华		
IPC分类号	C09K11/06 C07F1/08 C07F9/50 H01L51/54		
外部链接	<a href="#">Espacenet</a> <a href="#">SIPO</a>		

摘要(译)

本发明公开了一种基于氮杂茛的CuBrNP三配位型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，由溴化亚铜与配体进行配位反应得到，其分子结构式为CuBr(DPPBP)(DAF)，式中DPPBP和DAF分别为电中性的含P配体2-(二苯基磷)联苯和杂环配体4, 5-二氮杂茛。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。该材料是由溴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。

