



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 108264896 A

(43)申请公布日 2018.07.10

(21)申请号 201611263854.4

(22)申请日 2016.12.30

(71)申请人 北京大学

地址 100871 北京市海淀区颐和园路5号

申请人 有研稀土新材料股份有限公司

(72)发明人 张俊龙 胡继云 刘荣辉 刘元红

宁莹莹 马小乐

(74)专利代理机构 北京康信知识产权代理有限

责任公司 11240

代理人 赵囡囡 梁文惠

(51)Int.Cl.

C09K 11/06(2006.01)

C07F 15/06(2006.01)

C07F 5/05(2006.01)

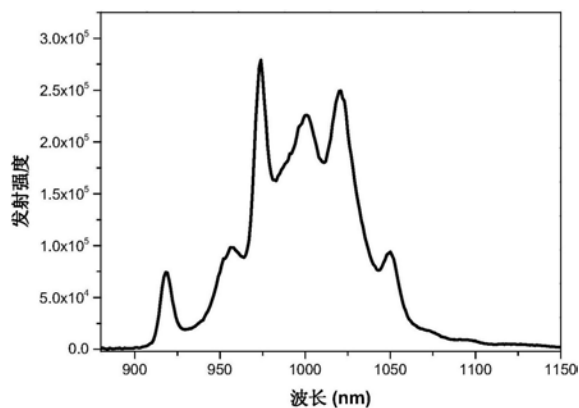
权利要求书4页 说明书19页 附图2页

(54)发明名称

发光材料及其制备方法

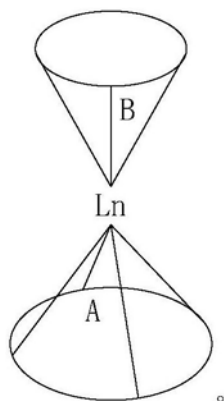
(57)摘要

本发明提供了一种发光材料及其制备方法。该发光材料包括有机配合物,有机配合物是由四吡咯大环配体A、稀土离子Ln以及氘代或卤代的三脚架配体B组成。该有机配合物的外量子点效率和出光稳定性得到提高,可以在紫光及蓝光激发下,实现高效近红外光(800~1600nm)发射,且外量子效率和发光寿命较高,其中外量子效率可达0.63以上。另外,选用不同稀土离子或稀土离子组合可以实现发射峰位置、峰宽的可调可控,以改善其发光性能。该发光材料在光纤通讯、生物成像、信号转换放大和成分分析领域具有很好的应用前景。

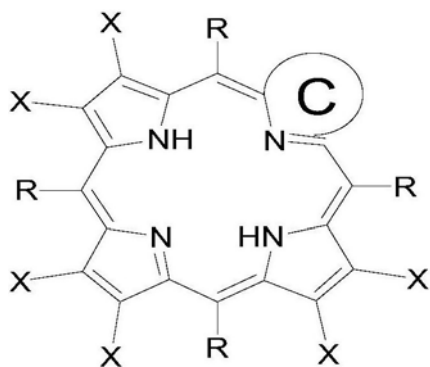


1. 一种发光材料,其特征在于,包括有机配合物,所述有机配合物是由四吡咯大环配体A、稀土离子Ln以及氘代或卤代的三脚架配体B组成。

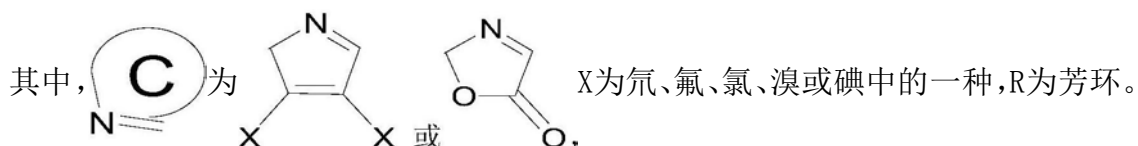
2. 根据权利要求1所述的发光材料,其特征在于,所述稀土离子Ln选自Yb、Nd、Er、Pr、Tm和Ho中的一种或多种,所述有机配合物具有如下三明治夹心结构,



3. 根据权利要求1或2所述的发光材料,其特征在于,所述四吡咯大环配体A为卟啉、酞菁或可咯;优选所述四吡咯大环配体A为具有通式I的卟啉,

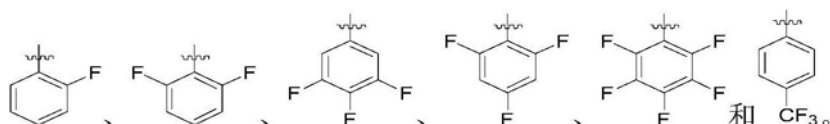


通式 I,

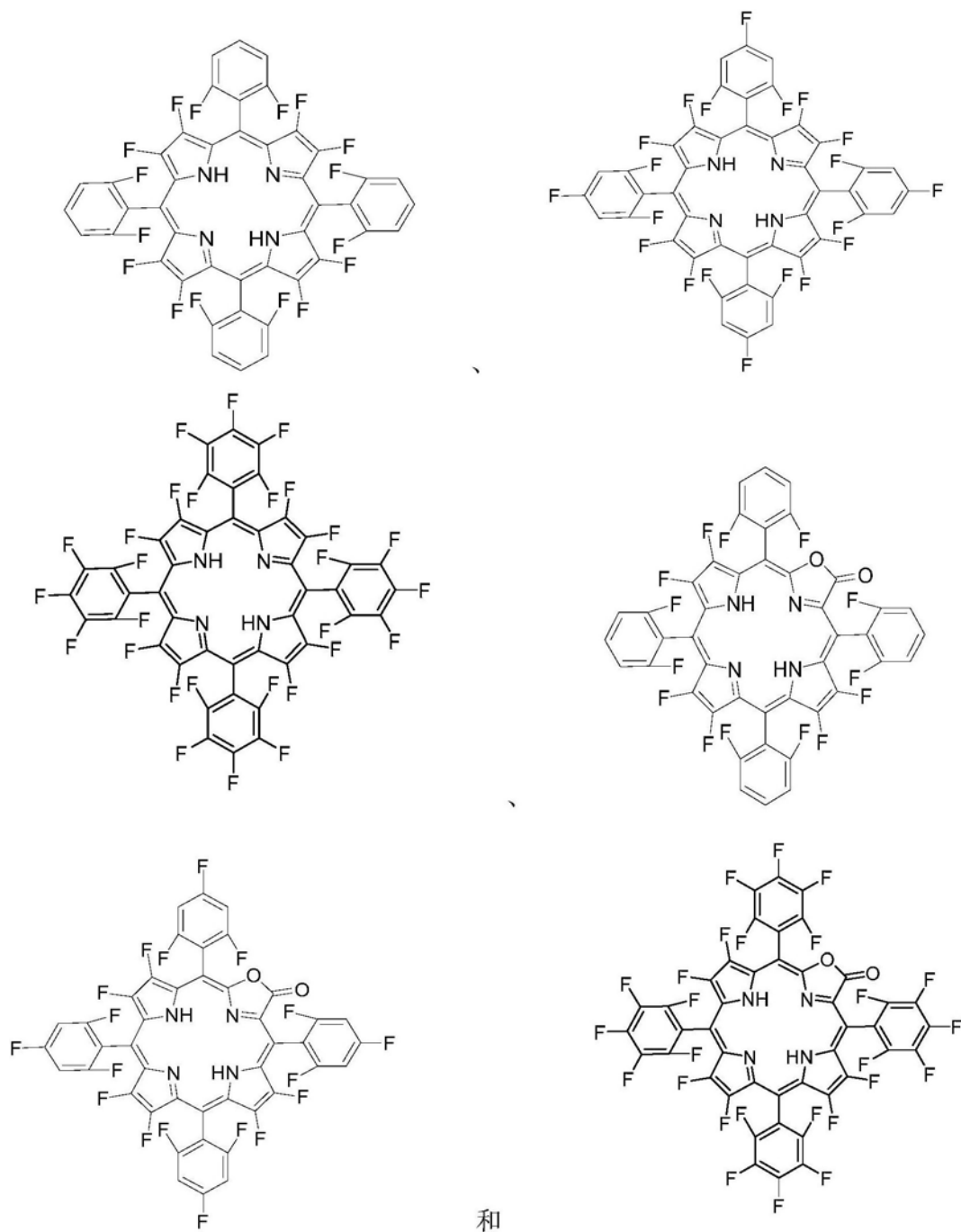


4. 根据权利要求3所述的发光材料,其特征在于,所述R为苯环,优选为氟代苯环。

5. 根据权利要求4所述的发光材料,其特征在于,所述氟代苯环的结构选自以下结构中的任意一种,



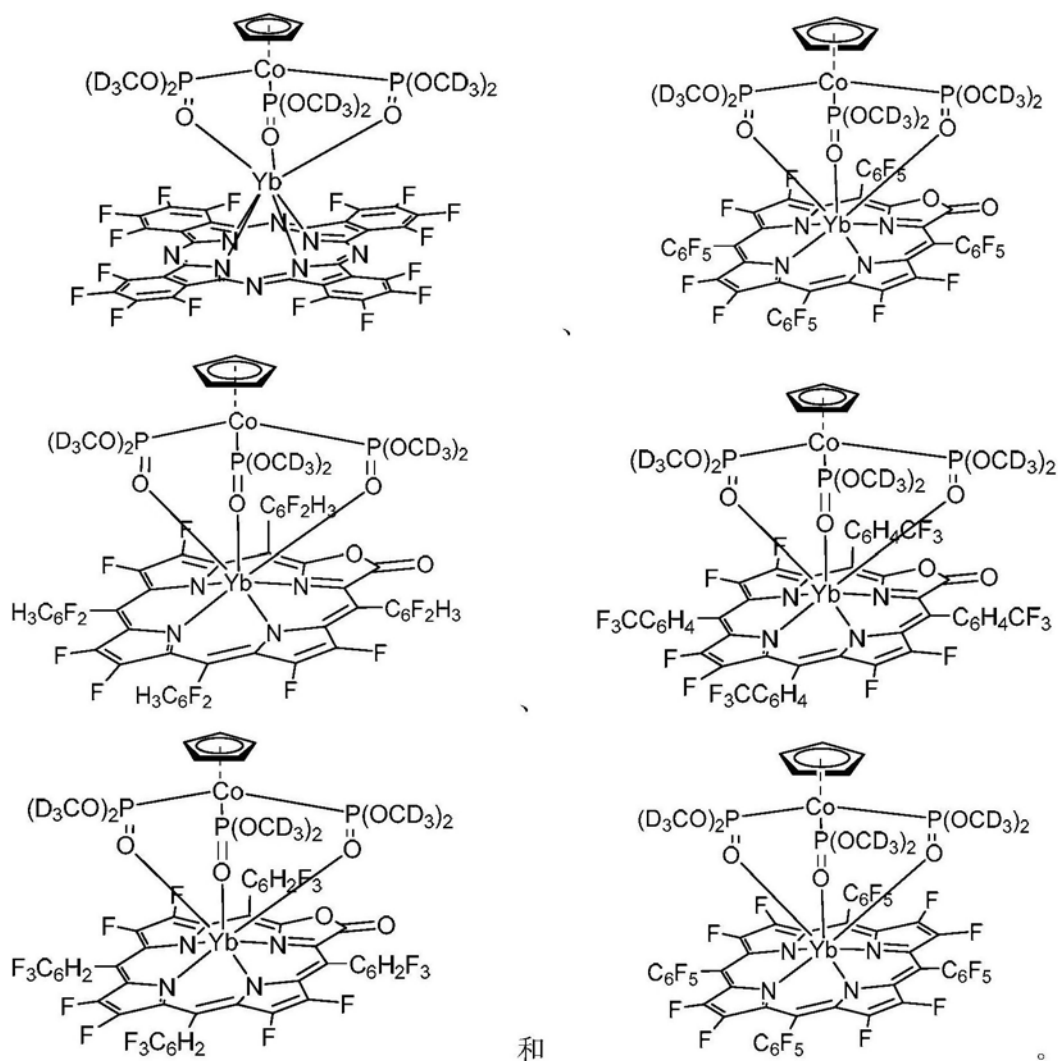
6. 根据权利要求5所述的发光材料,其特征在于,所述四吡咯大环配体A选自以下物质中的任意一种,



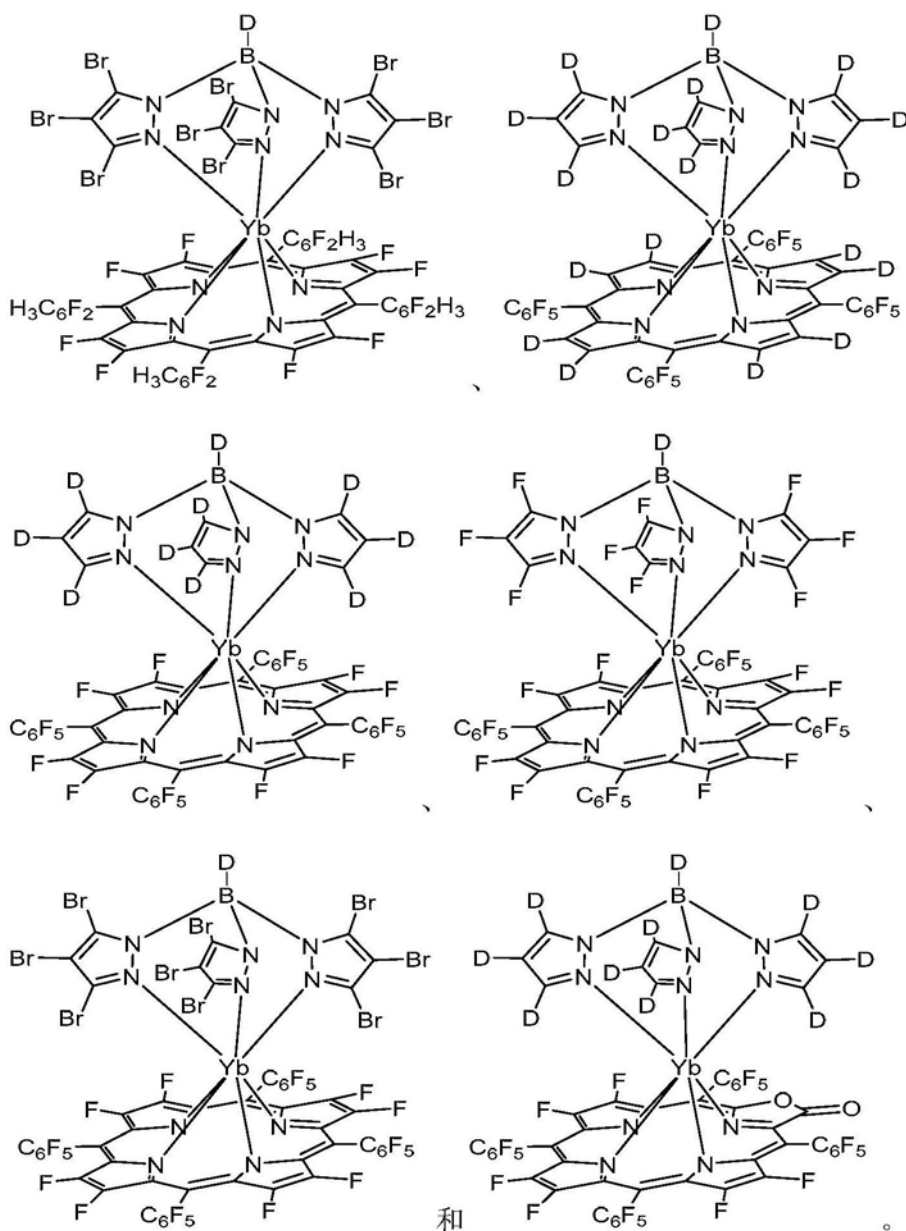
7. 根据权利要求1至6中任一项所述的发光材料,其特征在于,所述稀土离子Ln选自Yb、Nd和Er中的一种或多种。

8. 根据权利要求1至6中任一项所述的发光材料,其特征在于,所述氘代或卤代的三脚架配体B为氘代或卤代的Klāui三脚架配体和/或氘代或卤代的Tp三脚架配体。

9. 根据权利要求1所述的发光材料,其特征在于,所述有机配合物的结构选自以下结构中的任意一种或多种,



10. 根据权利要求1所述的发光材料,其特征在于,所述有机配合物的结构选自以下结构中的任意一种或多种,



11. 一种权利要求1至10中任一项所述的发光材料的制备方法, 其特征在于, 所述制备方法包括:

- 1) 在非氧化性气氛条件下, 使四吡咯大环配体和稀土盐在第一有机溶剂中以及100~300℃下反应, 获得中间产物;
- 2) 使所述中间产物和氘代或卤代的三角架配体在第二有机溶剂中进行反应, 得到所述发光材料。

12. 根据权利要求11所述的制备方法, 其特征在于, 所述第一有机溶剂选自三氯苯、十氢萘、二甲基亚砜、邻二氯苯、正己醇和甲苯组成的组中的任意一种或多种的混合物, 优选为三氯苯、十氢萘和二甲基亚砜组成的组中的任意一种或多种的混合物, 优选所述非氧化性气氛为氮气气氛、氩气气氛、真空环境气氛、氦气气氛、氢气气氛或氮氢混合气气氛, 优选为氮气气氛、氩气气氛或真空环境气氛; 优选所述第二有机溶剂选自氯仿、丙酮、二甲基亚砜、邻二氯苯、正己醇和甲苯组成的组中的任意一种或多种的混合物, 优选为氯仿、丙酮、二甲基亚砜组成的组中的任意一种或多种的混合物。

发光材料及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及发光材料领域,具体而言,涉及一种发光材料及其制备方法。

背景技术

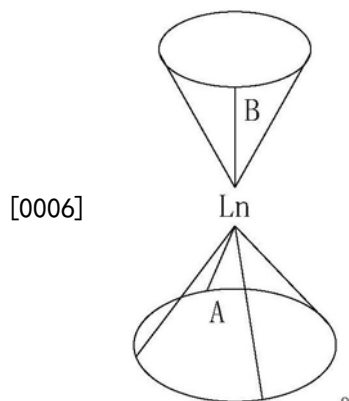
[0002] 近红外发光材料作为一种稀土发光材料,其在光纤通讯、生物成像、信号转换放大和成分分析领域具有很好的应用前景。国内外发明的近红外发光材料主要是为光致发光的过渡金属或稀土金属的氧化物,或电致发光的有机配合物(Chem.-Eur.J.,2012,18,1961-1968;Adv.Mater.,2009,21,111-116;Chem.Comm.,2011,14,1833-1837;Adv.Funct.Mater.,2009,19,2639-2647),目前限制近红外发光材料应用的主要问题是其发光效率低、稳定性差。

发明内容

[0003] 本发明的主要目的在于提供一种发光材料及其制备方法,以解决现有技术中的近红外发光材料发光效率低、稳定性差的问题。

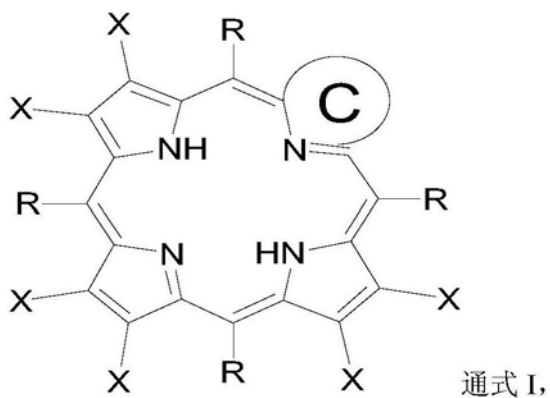
[0004] 为了实现上述目的,根据本发明的一个方面,提供了一种发光材料,包括有机配合物,有机配合物是由四吡咯大环配体A、稀土离子Ln以及氘代或卤代的三脚架配体B组成。

[0005] 进一步地,上述稀土离子Ln选自Yb、Nd、Er、Pr、Tm和Ho中的一种或多种,上述有机配合物具有如下三明治夹心结构:

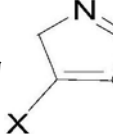
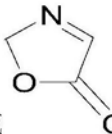


[0007] 进一步地,上述四吡咯大环配体A为卟啉、酞菁或可咯;优选四吡咯大环配体A为具有通式I的卟啉,

[0008]



[0009]

其中,  为  或  X为氘、氟、氯、溴或碘中的一种,R为芳

环。

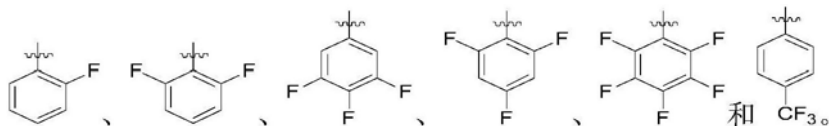
[0010]

进一步地,上述R为苯环,优选为氟代苯环。

[0011]

进一步地,上述氟代苯环的结构选自以下结构中的任意一种,

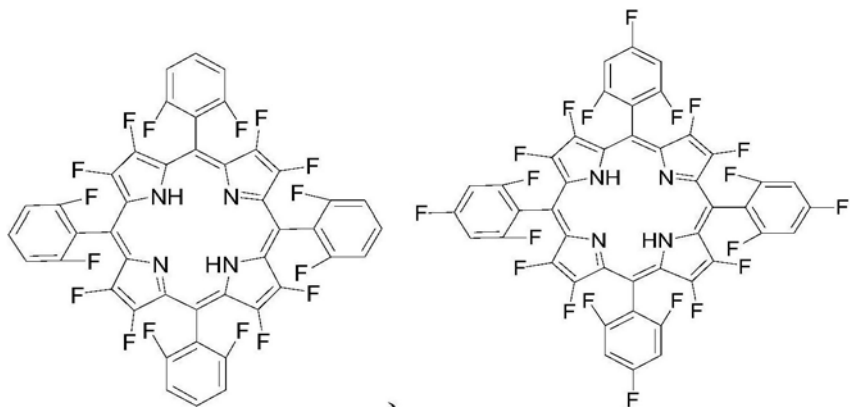
[0012]

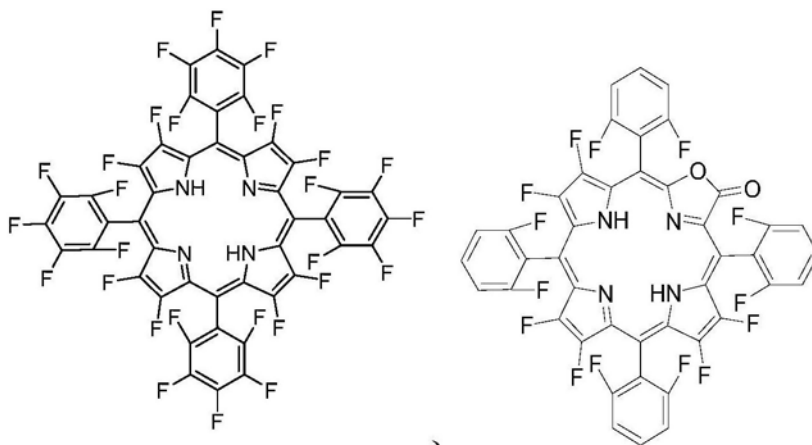


[0013]

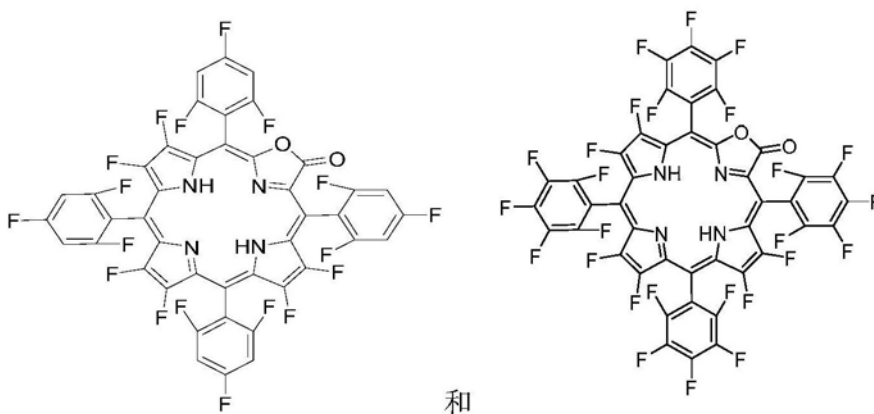
进一步地,上述四吡咯大环配体A选自以下物质中的任意一种,

[0014]





[0015]



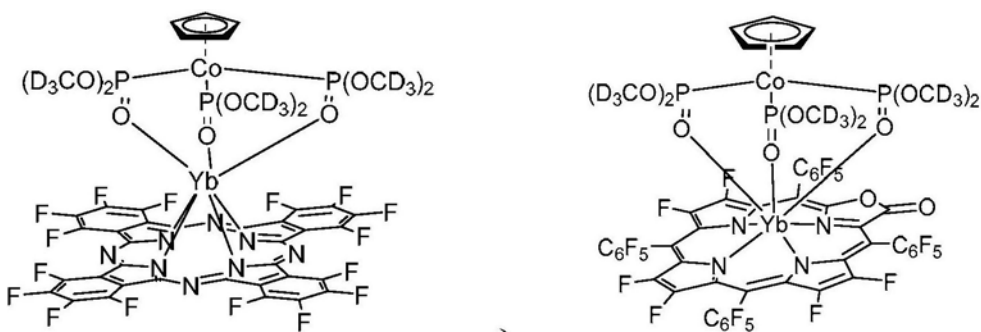
和

[0016] 进一步地,上述稀土离子Ln选自Yb、Nd和Er中的一种或多种。

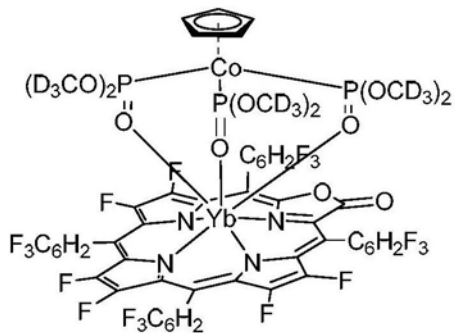
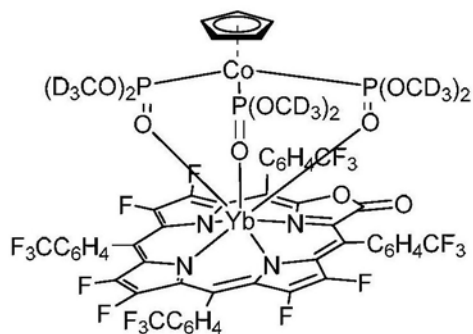
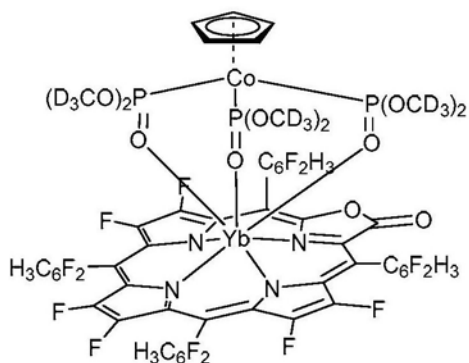
[0017] 进一步地,上述氘代或卤代的三脚架配体B为氘代或卤代的Kläui三脚架配体和/或氘代或卤代的Tp三脚架配体。

[0018] 进一步地,上述有机配合物的结构选自以下结构中的任意一种或多种,

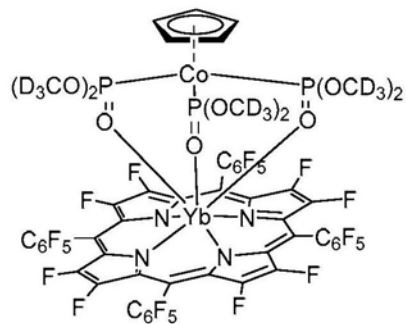
[0019]



[0020]

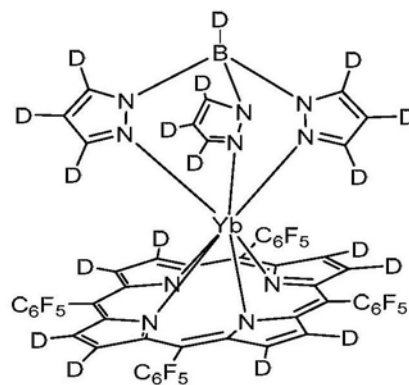
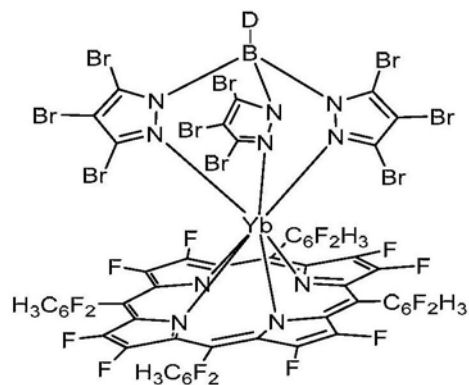


和

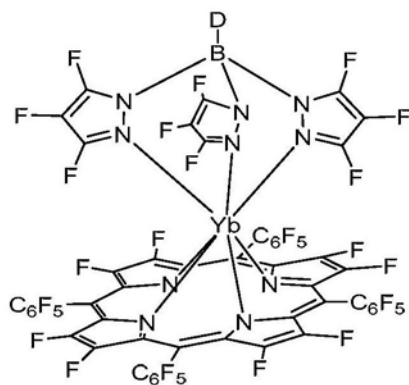
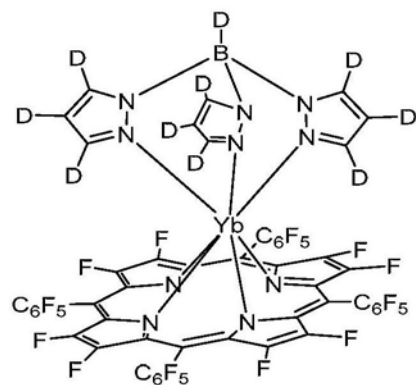


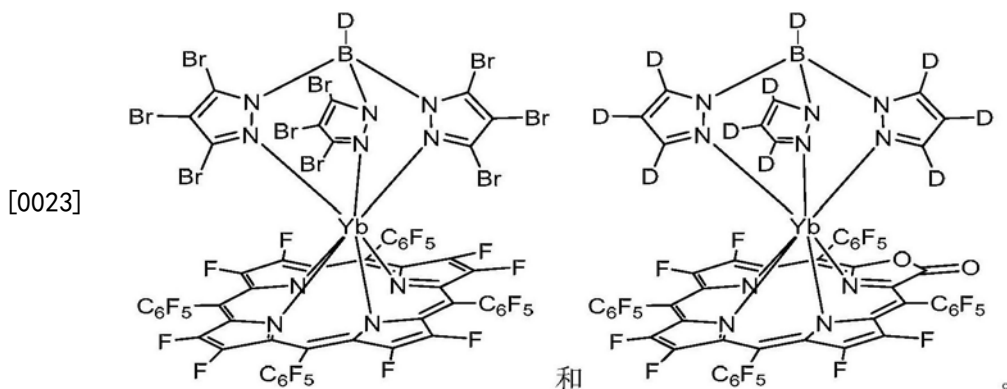
[0021]

进一步地,上述有机配合物的结构选自以下结构中的任意一种或多种,



[0022]





[0024] 根据本发明的另一方面,提供了一种上述任一种发光材料的制备方法,该制备方法包括:1)在非氧化性气氛条件下,使四吡咯大环配体和稀土盐在第一有机溶剂中以及100~300℃下反应,获得中间产物;2)使所述中间产物和氕代或卤代的三角架配体在第二有机溶剂中进行反应,得到所述发光材料。

[0025] 进一步地,上述第一有机溶剂选自三氯苯、十氢萘、二甲基亚砷、邻二氯苯、正己醇和甲苯组成的组中的任意一种或多种的混合物,优选为三氯苯、十氢萘和二甲基亚砷组成的组中的任意一种或多种的混合物,优选上述非氧化性气氛为氮气气氛、氩气气氛、真空环境气氛、氦气气氛、氢气气氛或氮氢混合气气氛,优选为氮气气氛、氩气气氛或真空环境气氛;优选上述第二有机溶剂选自氯仿、丙酮、二甲基亚砷、邻二氯苯、正己醇和甲苯组成的组中的任意一种或多种的混合物,优选为氯仿、丙酮、二甲基亚砷组成的组中的任意一种或多种的混合物

[0026] 应用本发明的技术方案,有机配合物的卟啉类配体具有很高的敏化效率(70%~100%),同时卤代三脚架配体或氘代的三脚架配体所形成的缺少碳氢键的配位环境最大程度上的减少了非辐射跃迁过程,因此,能够使得该有机配合物的外量子点效率和出光稳定性得到提高。该发光材料可以在紫光及蓝光激发下,实现高效近红外光(800~1600nm)发射,且外量子效率和发光寿命较高,其中外量子效率可达0.63以上。另外,选用不同稀土离子或稀土离子组合可以实现发射峰位置、峰宽的可调可控,以改善其发光性能。基于上述特点,该发光材料在光纤通讯、生物成像、信号转换放大和成分分析等领域具有很好的应用前景。

[0027] 而且,上述三明治夹心结构较之稀土离子和单独一个配体(四吡咯大环或者三角架配体)形成的配合物具有更高的稳定性。并且中心稀土离子能被较好的包裹,受外界的影响更小。

附图说明

[0028] 构成本申请的一部分的说明书附图用来提供对本发明的进一步理解,本发明的示意性实施例及其说明用于解释本发明,并不构成对本发明的不当限定。在附图中:

[0029] 图1示出了根据本发明的实施例24获得的近红外稀土配合物发光材料的激发图谱：

[0030] 图2示出了根据本发明的实施例3获得的近红外稀土配合物发光材料的发射图谱;

[0031] 图3示出了根据本发明的实施例10获得的近红外稀土配合物发光材料的发射图谱;以及

[0032] 图4示出了根据本发明的实施例8获得的近红外稀土配合物发光材料的发射图谱。

具体实施方式

[0033] 需要说明的是,在不冲突的情况下,本申请中的实施例及实施例中的特征可以相互组合。下面将参考附图并结合实施例来详细说明本发明。

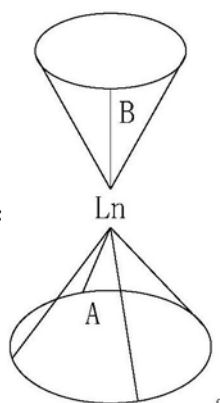
[0034] 如本申请背景技术所分析的,现有技术的发光材料存在发光效率低、稳定性差的问题,为了解决该问题,本申请提供了一种发光材料及其制备方法。

[0035] 在本申请一种典型的实施方式中,提供了一种发光材料,包括有机配合物,有机配合物是由四吡咯大环配体A、稀土离子Ln以及氘代或卤代的三角架配体B组成。

[0036] 本申请的发光材料中的有机配合物的卟啉类配体具有很高的敏化效率(70%~100%),同时卤代三角架配体或氘代的三角架配体所形成的缺少碳氢键的配位环境最大程度上的减少了非辐射跃迁过程,因此,能够使得该有机配合物的外量子点效率和出光稳定性得到提高。该发光材料可以在紫光及蓝光激发下,实现高效近红外光(800~1600nm)发射,且外量子效率和发光寿命较高,其中外量子效率可达0.63以上。另外,选用不同稀土离子或稀土离子组合可以实现发射峰位置、峰宽的可调可控,以改善其发光性能。基于上述特点,该发光材料在光纤通讯、生物成像、信号转换放大和成分分析领域具有很好的应用前景。

[0037] 进一步此,优选上述稀土离子Ln选自Yb、Nd、Er、Pr、Tm和Ho中的一种或多种,有机

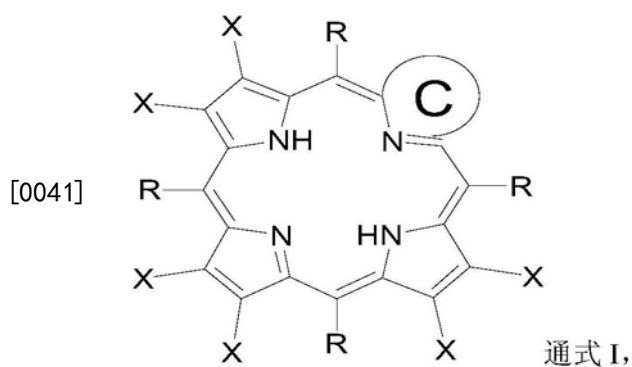
配合物具有如下三明治夹心结构:



[0038] 上述三明治夹心结构较之稀土离子和单独一个配体(四吡咯大环或者三角架配体)形成的配合物具有更高的稳定性。并且中心稀土离子能被较好的包裹,受外界的影响更小。

[0039] 其中,上述的卤代指本申请常规的氟代、氯代、溴代或碘代。

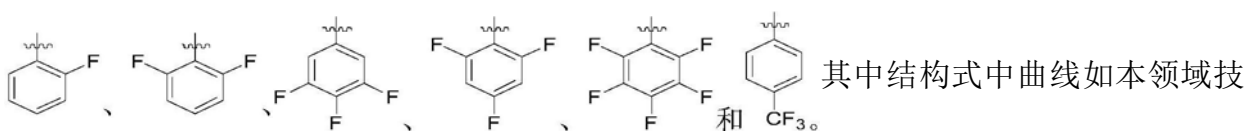
[0040] 用于本申请的四吡咯大环配体A可以从现有技术中常用的此类配体中进行选择,优选该四吡咯大环配体A为卟啉、酞菁或可咯(corrole);优选四吡咯大环配体A为具有通式I的卟啉,



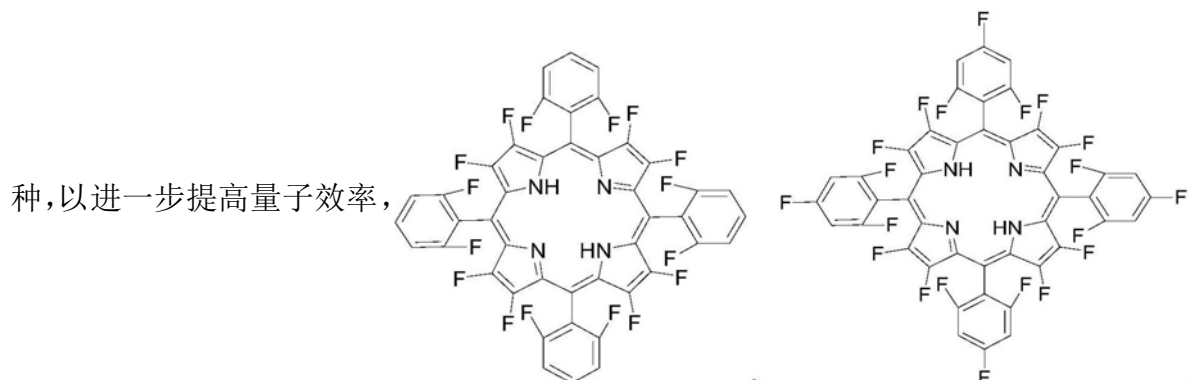
[0042] 其中, 为 或 X为氘、氟、氯、溴或碘中的一种,R为芳环。

[0043] 进一步优选上述R为苯环,优选为氟代苯环。

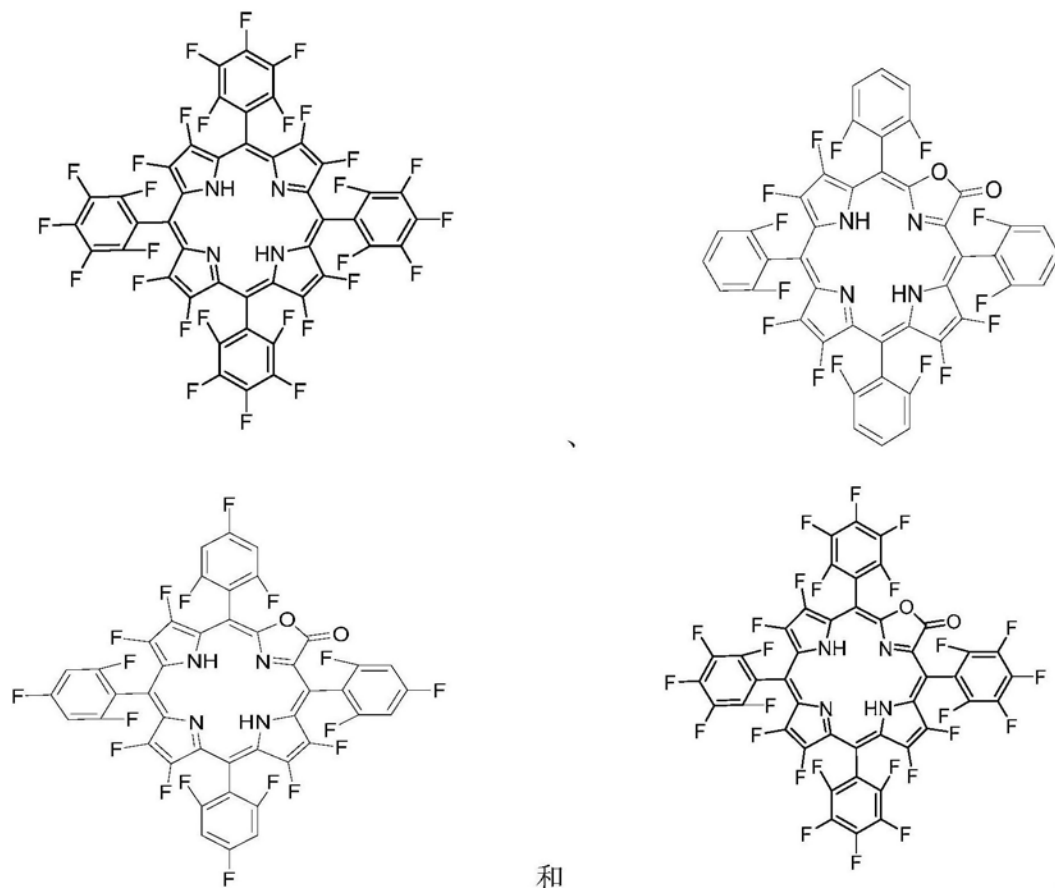
[0044] 上述氟代苯环结构选自以下结构中的任意一种,



[0045] 在本申请一种优选的实施例中,上述四吡咯大环配体A选自以下物质中的任意一



[0046]



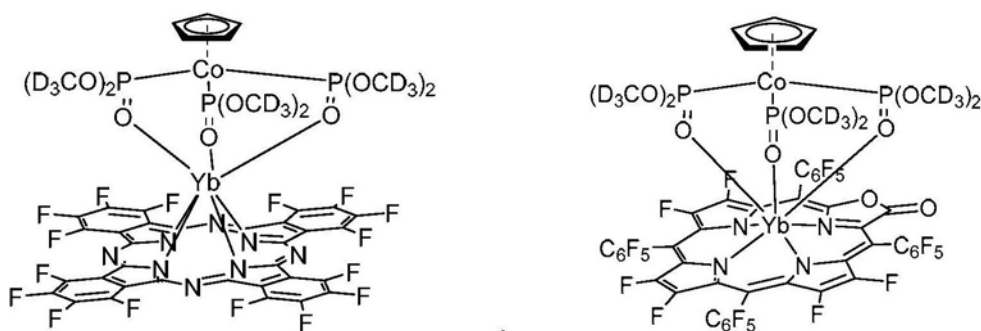
和

[0047] 另外,为了提高发光效果的稳定性优选上述稀土离子Ln选自Yb、Nd和Er中的一种或多种。

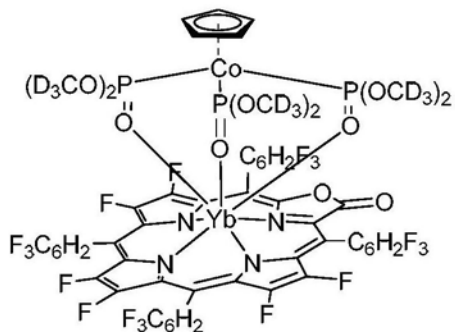
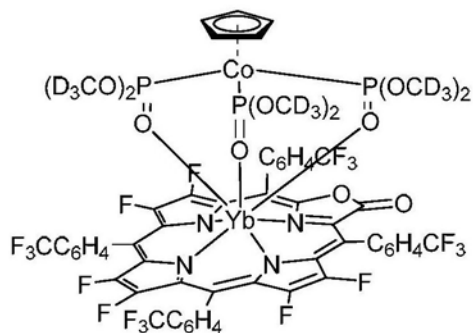
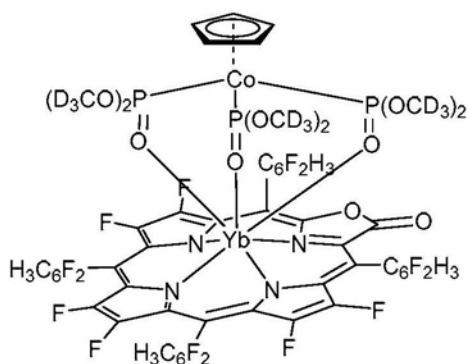
[0048] 用于本申请的氘代三脚架配体或卤代三脚架配体可以从现有技术中的此类配体中进行选择,为了与上述的稀土离子和四吡咯大环配体从结构上更好地配合,优选上述氘代或卤代的三脚架配体B为氘代或卤代的Kläui三脚架配体和/或氘代或卤代的Tp三脚架配体。

[0049] 发明人通过对上述各种结构配合形成的有机配合物的发光性能研究,优选出两类有机配合物,其中该有机配合物的结构选自以下结构中的任意一种或多种,

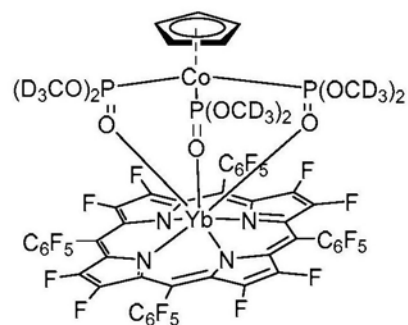
[0050]



[0051]

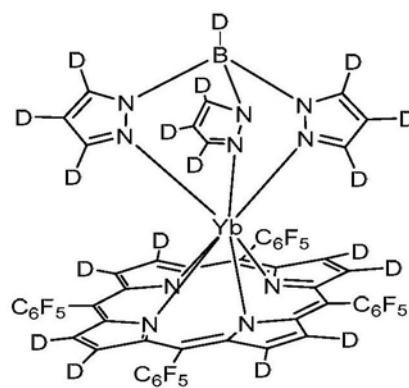
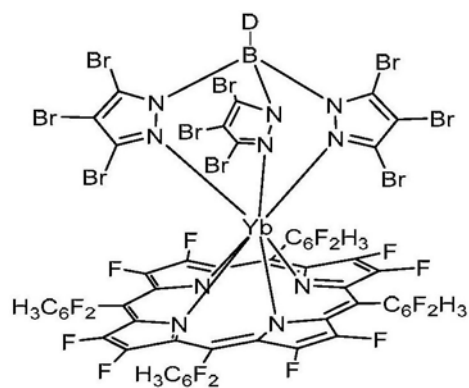


和

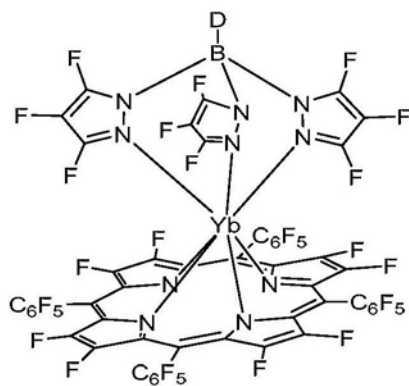
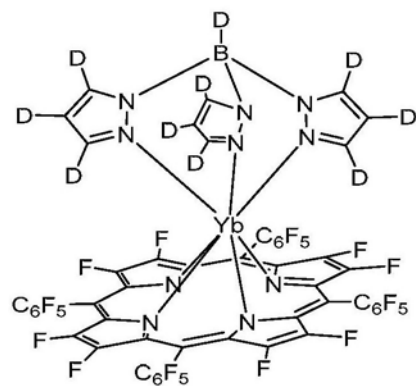


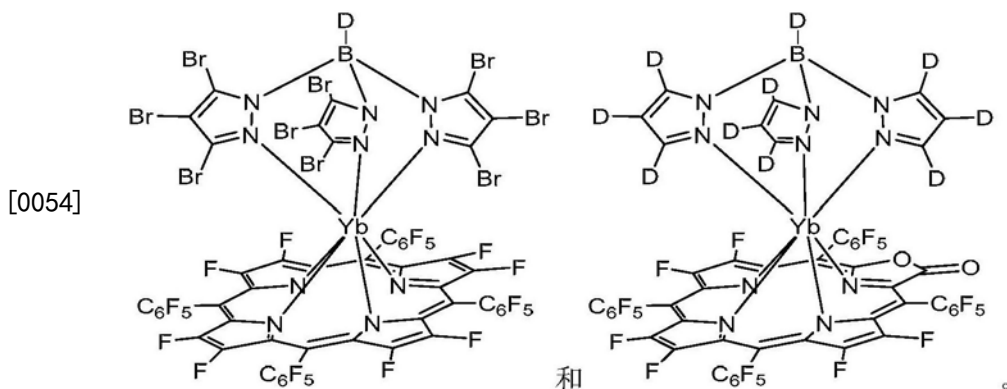
[0052]

或该有机配合物的结构选自以下结构中的任意一种或多种，



[0053]





[0055] 在本申请另一种典型的实施方式中,提供了一种上述发光材料的制备方法,该制备方法包括:1)在非氧化性气氛条件下,使四吡咯大环配体和稀土盐在第一有机溶剂中以及100~300℃下反应,获得中间产物;2)使中间产物和氘代或卤代的三角架配体在第二有机溶剂中进行反应,得到发光材料。上述制备方法的流程简单、易于操作,反应条件相对温和,因此有利于本申请的发光材料的制备。

[0056] 为了更好地适应各步骤的反应,优选上述第一有机溶剂选自三氯苯、十氢萘、二甲基亚砜、邻二氯苯、正己醇和甲苯组成的组中的任意一种或多种的混合物,优选为三氯苯、十氢萘和二甲基亚砜组成的组中的任意一种或多种的混合物,优选非氧化性气氛为氮气气氛、氩气气氛、真空环境气氛、氦气气氛、氢气气氛或氮氢混合气气氛,优选为氮气气氛、氩气气氛或真空环境气氛;优选第二有机溶剂选自氯仿、丙酮、二甲基亚砜、邻二氯苯、正己醇和甲苯组成的组中的任意一种或多种的混合物,优选为氯仿、丙酮、二甲基亚砜组成的组中的任意一种或多种的混合物。

[0057] 以下将结合实施例和对比例,进一步说明本申请的有益效果。

[0058] 所作的实验及效果如具体实施例所述,其中测试条件如下:

[0059] 发光性能的测试是以波长为390~440nm范围内光激发实施例中的发光材料,并测量发光材料的发射光谱强度。

[0060] 外量子效率的测试是通过量子效率设备进行测试的,其测试条件是:390~440nm范围内光激发时的外量子效率。

[0061] 以下各实施例采用的配体、稀土盐和三脚架配体的具体种类可以参考表1中的配合物结构图来反推确定。

[0062] 对比例

[0063] 通过将卟啉配体和相应的稀土乙酰丙酮盐混合在三氯苯中,在氮气气氛条件下200℃反应,获得产物。其发射主峰位置、激发主峰位置及外量子效率见表1。

[0064] 实施例1

[0065] 通过将酞菁配体和相应的稀土乙酰丙酮盐混合在三氯苯中,在氮气气氛条件下200℃反应,获得中间产物。然后将得到的中间产物和相应的氘代的Kläui三角架配体在氯仿中进行反应,获得了三明治型配合物发光材料。其发射主峰位置、激发主峰位置及外量子效率见表1。

[0066] 实施例2

[0067] 通过将可咯配体和稀土乙酰丙酮盐混合在三氯苯中,在氮气气氛条件下200℃反应,获得中间产物。然后将得到的中间产物和氟代的Tp三角架配体在氯仿中进行反应,获得

了三明治型配合物发光材料。

[0068] 实施例3-23

[0069] 通过将卟啉配体和稀土乙酰丙酮盐混合在三氯苯中,在氮气气氛条件下200℃反应,获得中间产物。然后将得到的中间产物和氘代或卤代的Kläui或氘代的Tp三角架配体在氯仿中进行反应,获得了三明治型配合物发光材料。

[0070] 实施例24-25

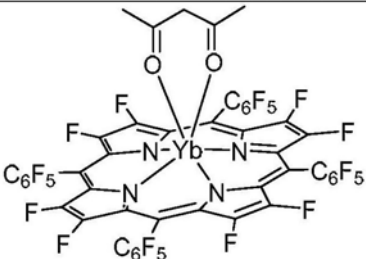
[0071] 通过将卟啉配体和稀土乙酰丙酮盐混合在三氯苯中,在氮气气氛条件下200℃反应,获得中间产物。然后将得到的中间产物和氘代的Kläui三角架配体在氯仿中进行反应,获得了三明治型配合物发光材料。

[0072] 实施例26-30

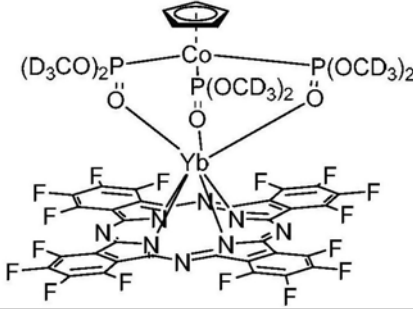
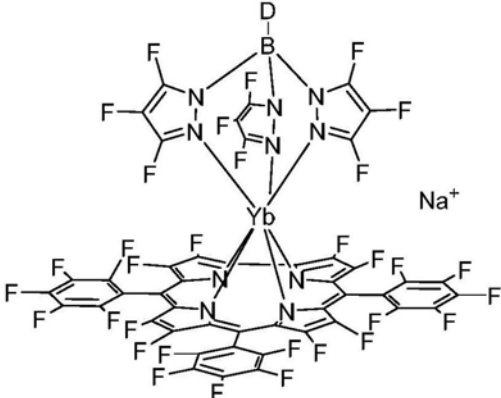
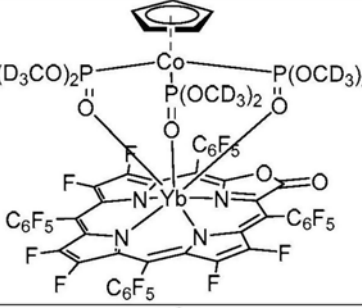
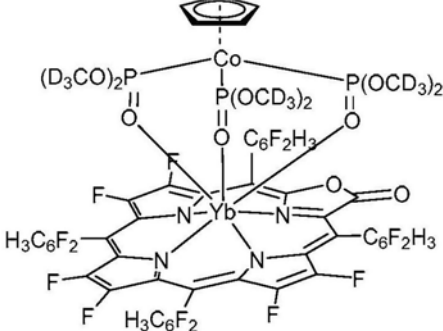
[0073] 通过将卟啉配体和稀土乙酰丙酮盐混合在三氯苯中,在氮气气氛条件下200℃反应,获得中间产物。然后将得到的中间产物和氘代或卤代的Tp三角架配体在氯仿中进行反应,获得了三明治型配合物发光材料。

[0074] 表1

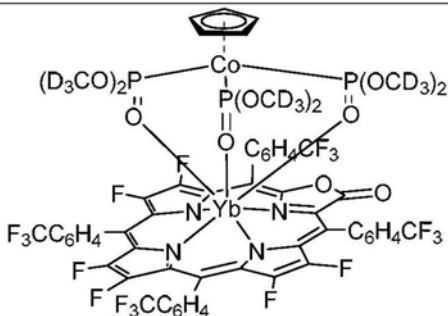
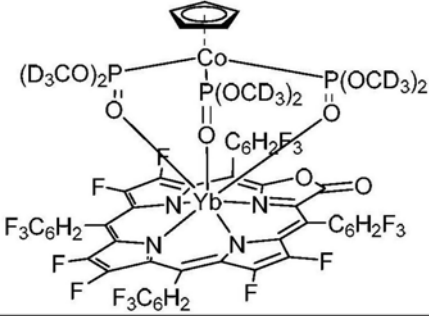
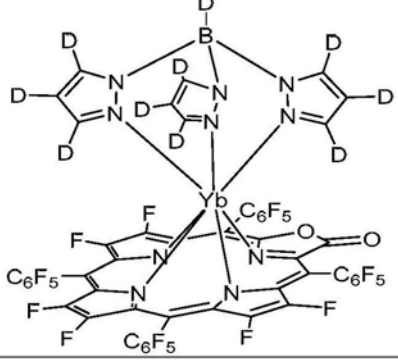
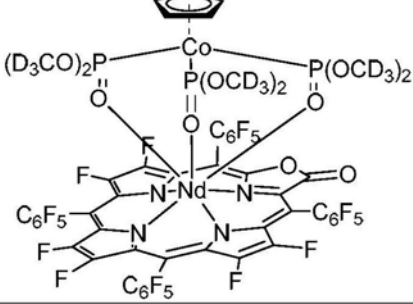
[0075]

稀土配合物发光材料	配合物结构图	发射主峰位置/nm	激发主峰位置/nm	量子效率
对比例		980	414	0.04

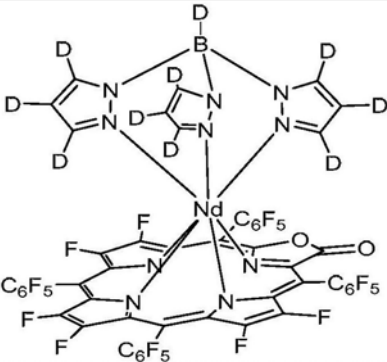
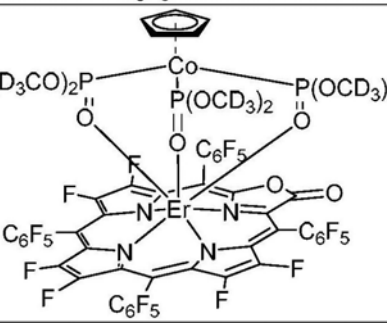
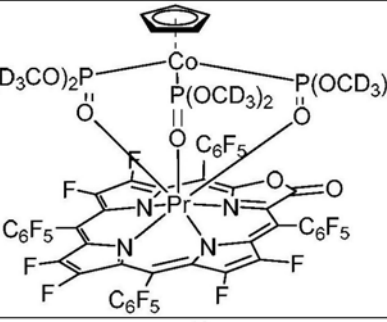
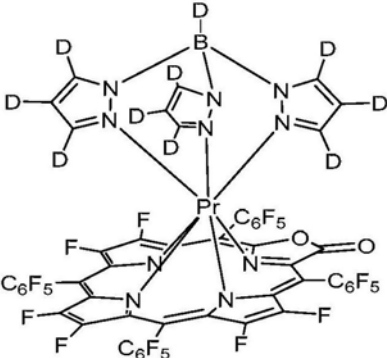
[0076]

1		980	660	0.31
2		980	380	0.25
3		980	417	0.58
4		980	415	0.46

[0077]

5		980	415	0.34
6		980	415	0.47
7		980	417	0.56
8		880, 1060, 1345	417	0.22

[0078]

9		880, 1060, 1345	417	0.23
10		1530	417	0.42
11		1050, 1450	417	0.38
12		1050, 1450	417	0.23

[0079]

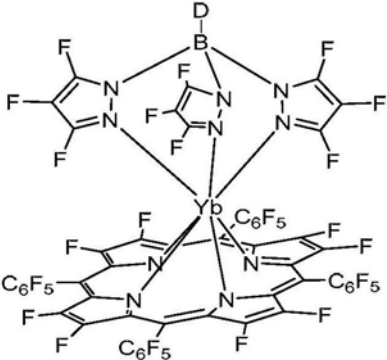
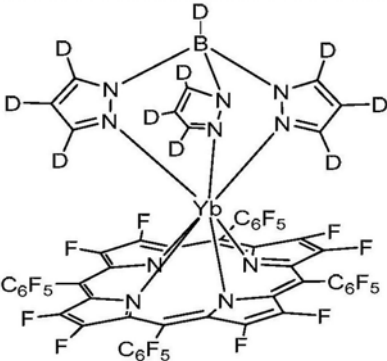
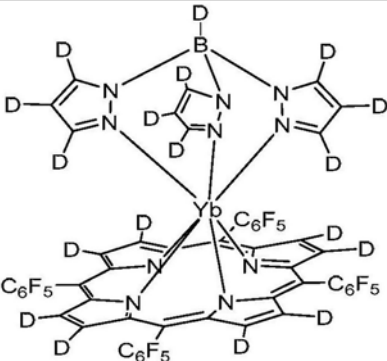
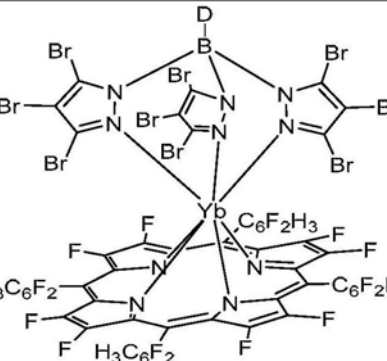
13		1470	417	0.41
14		1470	417	0.25
15		975, 1150, 1190, 1480	417	0.26
16		975, 1150, 1190, 1480	417	0.27

[0080]

17		980	422	0.24
18		980	390	0.16
19		980	417	0.13
20		980	440	0.15
21		980	417	0.46

22		980	417	0.52
23		980	417	0.51
24		980	416	0.63
25		980	400	0.36
26		980	416	0.56

[0082]

27		980	416	0.55
28		980	416	0.52
29		980	420	0.23
30		980	415	0.42

[0083] 由表1中的数据可以看出,本申请的发光材料的量子效率明显高于对比例的外量子效率。另外,根据图2至4可以看出,当稀土离子的组合发生变化时,发射峰的位置、峰宽均有变化,说明选用不同稀土离子或稀土离子组合可以实现发射峰位置、峰宽的可调可控,以改善其发光性能。

[0084] 从以上的描述中,可以看出,本发明上述的实施例实现了如下技术效果:

[0085] 本申请的发光材料中的有机配合物的卟啉类配体具有很高的敏化效率(70%~100%),同时卤代三脚架配体或氘代的三脚架配体所形成的缺少碳氢键的配位环境最大程

度上的减少了非辐射跃迁过程,因此,能够使得该有机配合物的外量子点效率和出光稳定性得到提高。该发光材料可以在紫光及蓝光激发下,实现高效近红外光(800~1600nm)发射,且外量子效率和发光寿命较高,其中外量子效率可达0.63以上。另外,选用不同稀土离子或稀土离子组合可以实现发射峰位置、峰宽的可调可控,以改善其发光性能。基于上述特点,该发光材料在光纤通讯、生物成像、信号转换放大和成分分析领域具有很好的应用前景。

[0086] 而且,上述三明治夹心结构较之稀土离子和单独一个配体(四吡咯大环或者三角架配体)形成的配合物具有更高的稳定性。并且中心稀土离子能被较好的包裹,受外界的影响更小。

[0087] 以上所述仅为本发明的优选实施例而已,并不用于限制本发明,对于本领域的技术人员来说,本发明可以有各种更改和变化。凡在本发明的精神和原则之内,所作的任何修改、等同替换、改进等,均应包含在本发明的保护范围之内。

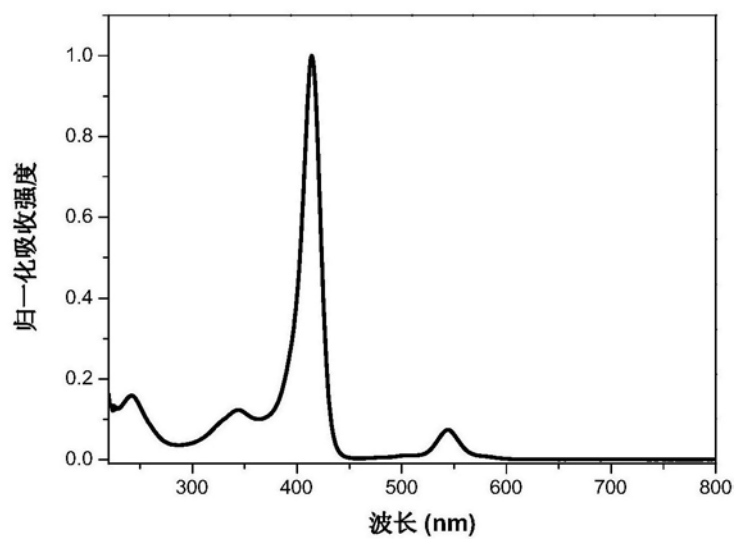


图1

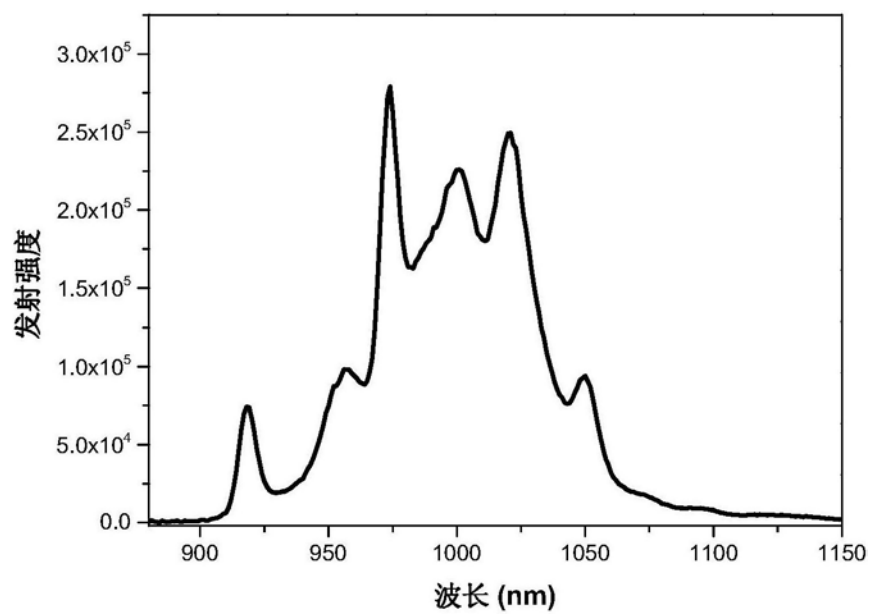


图2

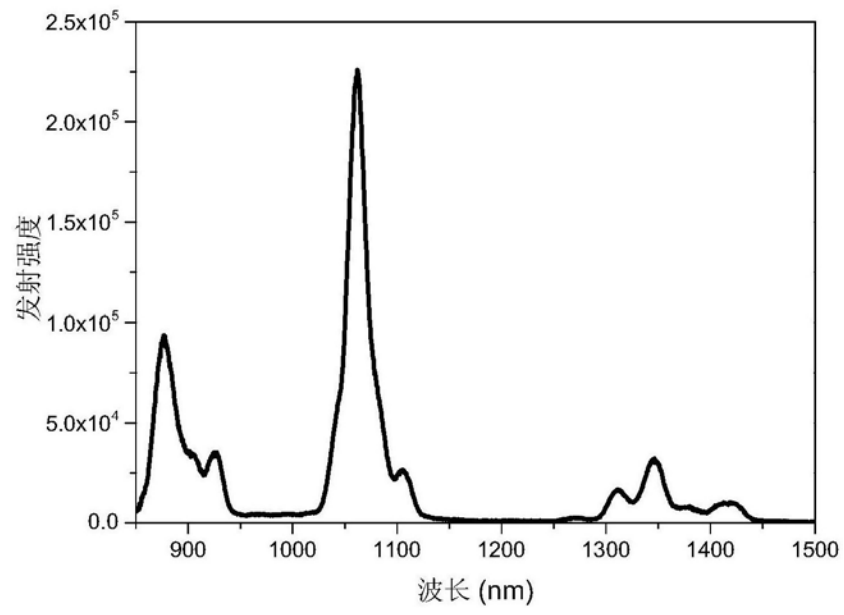


图3

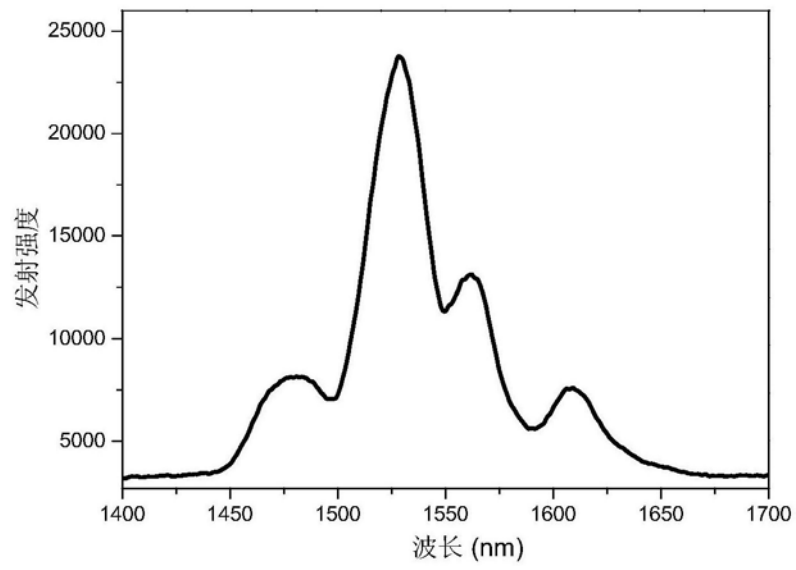


图4

专利名称(译)	发光材料及其制备方法		
公开(公告)号	CN108264896A	公开(公告)日	2018-07-10
申请号	CN201611263854.4	申请日	2016-12-30
[标]申请(专利权)人(译)	北京大学 有研稀土新材料股份有限公司		
申请(专利权)人(译)	北京大学 有研稀土新材料股份有限公司		
当前申请(专利权)人(译)	北京大学 有研稀土新材料股份有限公司		
[标]发明人	张俊龙 胡继云 刘荣辉 刘元红 宁莹莹 马小乐		
发明人	张俊龙 胡继云 刘荣辉 刘元红 宁莹莹 马小乐		
IPC分类号	C09K11/06 C07F15/06 C07F5/05		
CPC分类号	C07F5/05 C07F15/06 C09K11/06 C09K2211/182 C09K2211/187		
代理人(译)	赵囡囡 梁文惠		
外部链接	Espacenet SIPO		

摘要(译)

本发明提供了一种发光材料及其制备方法。该发光材料包括有机配合物，有机配合物是由四吡咯大环配体A、稀土离子Ln以及氘代或卤代的三脚架配体B组成。该有机配合物的外量子点效率和出光稳定性得到提高，可以在紫光及蓝光激发下，实现高效近红外光(800~1600nm)发射，且外量子效率和发光寿命较高，其中外量子效率可达0.63以上。另外，选用不同稀土离子或稀土离子组合可以实现发射峰位置、峰宽的可调可控，以改善其发光性能。该发光材料在光纤通讯、生物成像、信号转换放大和成分分析领域具有很好的应用前景。

