



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 106085413 A

(43)申请公布日 2016.11.09

(21)申请号 201610517832.X

(22)申请日 2016.07.04

(71)申请人 湖北工业大学

地址 430068 湖北省武汉市武昌南湖李家墩1村特1号

(72)发明人 王龙胜 郭辉 伍平凡 黄莹莹
彭超华 赖晓玲 张妮 王福瑶
冯治坤 吴子杭

(74)专利代理机构 武汉帅丞知识产权代理有限公司 42220

代理人 朱必武

(51)Int. Cl.

C09K 11/06(2006.01)

C07F 1/08(2006.01)

权利要求书1页 说明书5页 附图4页

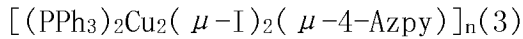
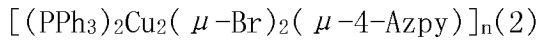
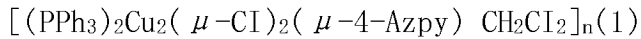
(54)发明名称

一种窄带发射有机-无机杂化红光材料及其制备方法

(57)摘要

本发明公开了一种窄带发射有机-无机杂化红光材料及其制备方法。本发明的发光材料由铜磷卤化物和4,4'-偶氮吡啶(4-Azpy)通过自组装所得到的一类配位聚合物,其分子结构为 $[(PPh_3)_2Cu_2(\mu-X)_2(\mu-4-Azpy)]_n$ (X=Cl, Br, I),式中PPh₃为三苯基磷,4-Azpy为4,4'-偶氮吡啶。所述发光材料是由Cu(PPh₃)₂X(X=Cl, Br, I)和4,4'-偶氮吡啶组装反应得到,具有容易制备、工艺简单、易于纯化、原料易得等优点。具有较高的热稳定性,可以在710nm左右发射出半峰宽不超过15nm的红色荧光,可用作窄带发射红光材料。

1. 一种窄带发射有机-无机杂化红光材料, 利用卤原子桥连的双核铜(I)与含氮配体组装, 其特征在于: 所述的含氮配体为4,4'-偶氮吡啶, 含卤素/铜/磷/偶氮吡啶配位聚合物为下列三种聚合物之一:



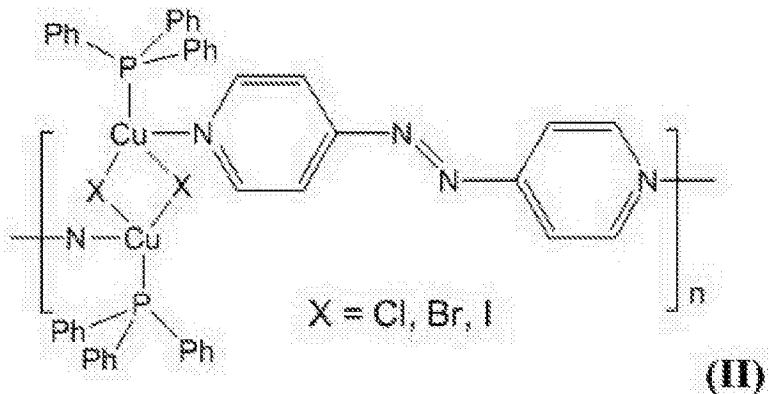
式中 PPh_3 为三苯基磷; 4-Azpy = 4,4'-偶氮吡啶; n 为正整数; 其中4,4'-偶氮吡啶的结构式如式(I)所示:



2. 根据权利要求1所述的窄带发射有机-无机杂化红光材料, 其特征在于:

所述发光材料均结晶于三斜晶系, $P\bar{1}$ 空间群, 其中配位聚合物1的晶胞参数为 $a = 8.0364(5)\text{\AA}$, $b = 11.5391(6)\text{\AA}$, $c = 13.8633(10)\text{\AA}$, $\alpha = 110.317(6)^\circ$, $\beta = 94.089(5)^\circ$, $\gamma = 95.527(4)^\circ$, $V = 1192.42(12)\text{\AA}^3$, $Z = 2$, $D_c = 1.499\text{ g/cm}^3$; 其中配位聚合物2的晶胞参数为 $a = 9.3462(4)\text{\AA}$, $b = 10.1570(5)\text{\AA}$, $c = 12.3680(4)\text{\AA}$, $\alpha = 104.644(4)^\circ$, $\beta = 108.627(4)^\circ$, $\gamma = 92.429(4)^\circ$, $V = 1066.69(8)\text{\AA}^3$, $Z = 2$, $D_c = 1.550\text{ g/cm}^3$; 其中配位聚合物3的晶胞参数为 $a = 9.4771(3)\text{\AA}$, $b = 10.0331(4)\text{\AA}$, $c = 12.8172(5)\text{\AA}$, $\alpha = 105.893(3)^\circ$, $\beta = 108.995(3)^\circ$, $\gamma = 94.697(3)^\circ$, $V = 1088.53(7)\text{\AA}^3$, $Z = 2$, $D_c = 1.620\text{ g/cm}^3$;

晶体颜色为黑红色, 晶体形状为块状; 配位聚合物是由由卤原子桥连两个铜(I)原子形成一个双核铜二聚体, 然后通过4,4'-偶氮吡啶配体桥连形成一维无限“之”字型链状结构; 所述发光材料的分子结构如式(II)



3. 根据权利要求1-2所述窄带发射有机-无机杂化红光材料的制备方法, 包括以下步骤:

(1) 将卤化亚铜与三苯基磷溶于二氯甲烷, 形成无色溶液, 除去溶剂得到 $\text{Cu}(\text{PPh}_3)_2\text{X}$ 其中 X 为 Cl , Br , I 其中任意一种;

(2) 将 $\text{Cu}(\text{PPh}_3)_2\text{X}$ ($X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$)溶于二氯甲烷, 形成无色溶液A;

(3) 在溶液A的上方加入二氯甲烷与甲醇的混合溶剂, 使之分层, 形成缓冲层;

(4) 将4,4'-偶氮吡啶溶于甲醇得到溶液B, 加在缓冲层的上方, 使之形成分层;

(5) 静置数天, 待晶体析出后, 过滤除去溶剂, 得到目标产物。

一种窄带发射有机-无机杂化红光材料及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种窄带发射有机-无机杂化红光材料及其制备方法,特别是双核铜与4,4'-偶氮吡啶配体通过配位所形成窄带发射有机-无机杂化红光材料及其制备方法。

背景技术

[0002] 自1987年Tang C W报道了高效,高亮度双层结构有机发光二极管器件(Organic Light-Emitting Diode,简称OLED)(Tang C. W., Vanslyke S. A., *Appl. Phys. Lett.* 1987, 51, 913-915)以来,由于OLED具有直流低压驱动、高发光效率、高亮度及可制成大面积的平板显示器件的优点,而成为当前彩色显示器件研究的热点。利用不同有机材料制备电致发光器件产生蓝、绿、红三基色的发光是实现全色平板显示器件的有效途径。但是由于振动边带和不均匀加宽效应,无论是有机小分子还是高分子聚合物都具有很宽的荧光发射光谱,其带宽为100~200nm。相应发光器件也具有比较宽的谱带宽度,用其做成的蓝、绿、红三基色显示器利用效率低,不能很好满足显示器对色纯度的要求(Brown A.R., Bradley D. D. C., Burroughes J. H., Greenham N. C., Burn P. L., Homes A. B., Kraft A., *Appl. Phys. Lett.* 1992, 61, 2793-2795),限制了有机电致发光器件的广泛应用。因此窄带发射材料是有机发光材料的一个重要研究方向。

[0003] 由于稀土离子的 $f-f$ 辐射跃迁,一些稀土元素离子如 Eu^{3+} , Tb^{3+} 具有很强的线状红色(613nm)和绿色(545nm)荧光,相应稀土配合物的发光属于受配体微扰的中心离子发光,发光波长取决于稀土金属离子,发射峰同样为尖锐谱带。因此稀土配合物是一类优异的窄带发射材料,吸引了广泛的研究兴趣。但是稀土络合物本身稳定性差,溶解性差,难以成膜加工成器件,另外其荧光强度和量子效率都比较低,启动电压比较高,因此有必要探索新颖的窄带发光材料(李红玉,于贵,刘云圻,王明昭,金林培,朱道本,稀土,2000,21,61-67)。

[0004] 相比于发光性能良好但价格昂贵的Ir, Pt, Ru, Re, Os等贵金属而言,金属铜具有廉价、环保、无毒的优势,且我国铜储量丰富,居世界第三位,因此基于一价铜(I)的发光材料的研究对我国来说具有重要意义。含磷配体铜(I)的配合物丰富多样的结构、独特的发光性能,是一类优异的发光材料。1999年,Ma Y. G.等报道了四面体型铜(I)配合物可以实现 T_1 态的磷光发射,可用于制作OLED器件(Ma Y. G.; Che C. M., Chao H.-Y., Zhou X.-M., Chan W.-H., Shen J. C., *Ad. Mater.* 1999, 11, 852-857)。但是四面体构型的铜(I)在激发态时容易发生畸变,即John-Teller效应(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。通过引入卤素原子等新配体可以抑制畸变弛豫,从而提升材料的发光效率(Kuang S. M., Cuttler D. G., McMillion D. R., Fanwick P. E., Walton R. A., *Inorg. Chem.* 2002, 41, 3313-3322)。Hiromi A.利用卤原子桥连的双核铜与4,4'-联吡啶、吡嗪、嘧啶等含氮配体组装得到了一系列发光性能良好,发射波长可调的有机-无机杂化材料(Hiromi A., Kiyoshi T., Yoichi S., Shoji I., Noboru K., *Inorg. Chem.* 2005, 44, 9667-9675),表明铜

磷化合物是一种优秀的发光构筑单元,可以用来设计与制备新颖的发光材料。但是这类配位聚合物也同样具有较宽的半峰宽(>100nm),基于铜磷化合物的窄带发射材料到目前为止未见报道。

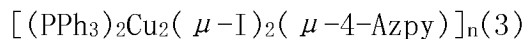
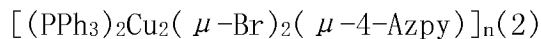
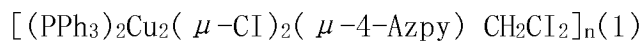
[0005] 偶氮苯化合物含有偶氮(-N=N-)官能团,在光照或者加热条件下会发生 *trans*- ↔ *cis*- 构型的转化,具有优异的可逆光致变色活性,可用于信息存储,光致变色开关,能量存储与转换等领域。4,4'-偶氮吡啶配体是含有-N=N-官能团的双齿杆状配体,除具有可逆光致变色活性外,还是一类优异的连接配体,可用于一维、二维和三维配位聚合物的构筑。

[0006] 应用4,4'-偶氮吡啶作为连接配体,以有机磷配体作为辅助配体来设计和构筑一价铜发光材料及其合成方法,目前尚未报道。

发明内容

[0007] 本发明的目的之一是提供一类新型基于双核铜(I)和4,4'-偶氮吡啶(4-Azpy)配体所形成配位聚合物的窄带发射有机-无机杂化红光材料。

[0008] 本发明提供的窄带发射有机-无机杂化红光材料,利用卤原子桥连的双核铜(I)与含氮配体组装,其特征在于:所述的含氮配体为4,4'-偶氮吡啶,含卤素/铜/磷/偶氮吡啶配位聚合物为以下三种聚合物之一

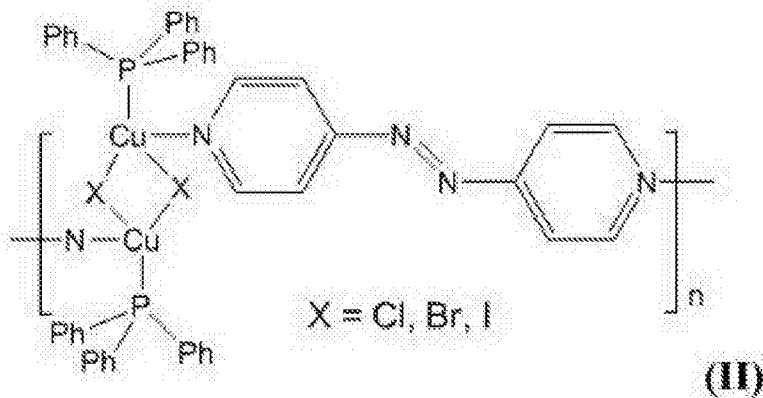


式中,PPh₃为三苯基磷;铜为一价铜Cu(I); 4-Azpy为4,4'-偶氮吡啶,n为正整数,其中4,4'-偶氮吡啶的结构式如式(I)所示



如上所述发光材料均结晶于三斜晶系,P-1空间群,其中配位聚合物1的晶胞参数为 $a = 8.0364(5)\text{\AA}$, $b = 11.5391(6)\text{\AA}$, $c = 13.8633(10)\text{\AA}$, $\alpha = 110.317(6)^\circ$, $\beta = 94.089(5)^\circ$, $\gamma = 95.527(4)^\circ$, $V = 1192.42(12)\text{\AA}^3$, $Z = 2$, $D_c = 1.499\text{g/cm}^3$;其中配位聚合物2的晶胞参数为 $a = 9.3462(4)\text{\AA}$, $b = 10.1570(5)\text{\AA}$, $c = 12.3680(4)\text{\AA}$, $\alpha = 104.644(4)^\circ$, $\beta = 108.627(4)^\circ$, $\gamma = 92.429(4)^\circ$, $V = 1066.69(8)\text{\AA}^3$, $Z = 2$, $D_c = 1.550\text{g/cm}^3$;其中配位聚合物3的晶胞参数为 $a = 9.4771(3)\text{\AA}$, $b = 10.0331(4)\text{\AA}$, $c = 12.8172(5)\text{\AA}$, $\alpha = 105.893(3)^\circ$, $\beta = 108.995(3)^\circ$, $\gamma = 94.697(3)^\circ$, $V = 1088.53(7)\text{\AA}^3$, $Z = 2$, $D_c = 1.620\text{g/cm}^3$ 。晶体颜色为黑红色,晶体形状为块状。配位聚合物是由卤原子桥连两个铜(I)原子形成一个双核铜二聚体,然后通过4,4'-偶氮吡啶配体桥连形成一维无限“之”字型链状结构。所述分子结构如式(II)。

[0009] 结构式(II):



所述发光材料应用于窄带红光材料,该类材料受到很窄(半峰宽小于15纳米)的可见光(460nm)的激发,可以发射出较强的且尖锐的红色荧光,其中其最大发射波长分别为692nm (1), 710nm (2), 709nm (3),(见附图4,附图5,附图6)其半峰宽分别为13nm, 10nm, 9nm, 其色温坐标分别为化合物1(0.6619,0.3379),化合物2(0.6651,0.3346),化合物3(0.6638, 0.336)。

[0010] 本发明的目的之二是提供一类新型基于双核铜(I)配位聚合物的窄带发射有机-无机杂化红光材料 $[(PPh_3)_2Cu_2(\mu-X)_2(\mu-4-Azpy)]_n$ (1, X = Cl; 2, X = Br; 3, X = I)的制备方法。该制备方法是由 $Cu(PPh_3)_2X$ (X = Cl, Br, I)的前体溶液与配体的溶液通过液相扩散组装,直接析出晶体的方法来实现。其具体实施方案分为五个步骤:

(1)将卤化亚铜与三苯基磷溶于二氯甲烷,形成无色溶液,除去溶剂得到 $Cu(PPh_3)_2X$ (X = Cl, Br, I)。

[0011] (2)将 $Cu(PPh_3)_2X$ (X = Cl, Br, I)溶于二氯甲烷,形成无色溶液A。

[0012] (3)在溶液A的上方加入二氯甲烷与甲醇的混合溶剂,使之分层,形成缓冲层。

[0013] (4)将4,4'-偶氮吡啶溶于甲醇得到溶液B,加在缓冲层的上方,使之形成分层;或4,4'-偶氮吡啶的甲醇溶液直接置于溶液A上方(适用于快速大规模制备)。

[0014] (5)静置数天,待晶体析出后,过滤除去溶剂,得到目标产物。

[0015] 本发明的制备方法中,所述三种反应物 $CuX:PPh_3:4-Azpy$ 的摩尔比为1:2:1,其中X = Cl, Br, I。

[0016] 本发明的有益效果。首先,基于4,4'-偶氮吡啶配体的 CuX_2NP 型亚铜配位聚合物—窄带发射有机-无机杂化红光材料 $[(PPh_3)_2Cu_2(\mu-X)_2(\mu-4-Azpy)]_n$,其中4,4'-偶氮吡啶配体的存在引入了4,4'-偶氮吡啶配体自身的荧光,而卤素原子的存在能改变分子的激发态成分,使得4,4'-偶氮吡啶配体自身的荧光加入了很大的卤素到配体的电荷跃迁成分,使得几种配位聚合物均呈现出增强的窄带红色荧光。该配位聚合物具有易于制备容易纯化的优点,并具有良好的热稳定性,为发光材料的进一步应用提供了技术支持。

[0017] 本发明的有益效果是用于制备三种 CuX_2NP 型亚铜配位聚合物 $[(PPh_3)_2Cu_2(\mu-X)_2(\mu-4-Azpy)]_n$ (1, X = Cl; 2, X = Br; 3, X = I)的方法,具有合成路线简便,设备简单,原料易得,且产率高的优点。

附图说明

[0018] 图1 窄带红光材料 $[(PPh_3)_2Cu_2(\mu-Cl)_2(\mu-4-Azpy)]_n$ (1)的一维链状结

构图。

[0019] 图2 窄带红光材料 $[(\text{PPh}_3)_2\text{Cu}_2(\mu\text{-Br})_2(\mu\text{-4-Azpy})]_n(2)$ 的一维链状结构图。

[0020] 图3 窄带红光材料 $[(\text{PPh}_3)_2\text{Cu}_2(\mu\text{-I})_2(\mu\text{-4-Azpy})]_n(3)$ 的一维链状结构图。

[0021] 图4窄带红光材料 $[(\text{PPh}_3)_2\text{Cu}_2(\mu\text{-Cl})_2(\mu\text{-4-Azpy})\text{CH}_2\text{Cl}_2]_n(1)$ 的激发与发射图谱。

[0022] 图5窄带红光材料 $[(\text{PPh}_3)_2\text{Cu}_2(\mu\text{-Br})_2(\mu\text{-4-Azpy})]_n(2)$ 的激发与发射图谱。

[0023] 图6窄带红光材料 $[(\text{PPh}_3)_2\text{Cu}_2(\mu\text{-I})_2(\mu\text{-4-Azpy})]_n(3)$ 的激发与发射图谱。

[0024] 图7窄带红光材料 $[(\text{PPh}_3)_2\text{Cu}_2(\mu\text{-Cl})_2(\mu\text{-4-Azpy})\text{CH}_2\text{Cl}_2]_n(1)$ 的热重图。

[0025] 图8窄带红光材料 $[(\text{PPh}_3)_2\text{Cu}_2(\mu\text{-Br})_2(\mu\text{-4-Azpy})]_n(2)$ 的热重图。

[0026] 图9窄带红光材料 $[(\text{PPh}_3)_2\text{Cu}_2(\mu\text{-I})_2(\mu\text{-4-Azpy})]_n(3)$ 的热重图。

具体实施方式

[0027] 下面结合实施例对本发明做进一步详细、完整的说明：

实施例一(X = Cl)

称取0.0623g $\text{Cu}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}$ (0.010mmol)溶于3.0mL二氯甲烷中得无色溶液,加入试管,加入3.0mL甲醇/二氯甲烷(1:1),最后加入0.0184g4,4'-偶氮吡啶(0.010mmol)在3.0mL甲醇中的红色溶液,使之分层。几天后,有大量黑色晶体生成,过滤,得大量黑色块状晶体,无水乙醚洗涤,空气中干燥,产量0.0441g,产率82%。元素分析Calcd. For $\text{C}_{24}\text{H}_{21}\text{Cl}_3\text{CuN}_2\text{P}$ (%): C 53.55, H 3.93, N 5.20. Found(%): C 53.70, H 3.89, N 5.15. FT-IR (KBr pellet, cm^{-1}): 3071(w), 2925(w), 1631(m), 1596(m), 1569(m), 1478(m), 1433(s), 1416(m), 1384(m), 1230(w), 1182(w), 1094(m), 1027(w), 848(m), 835(m), 745(m), 695(s), 574(m), 522(s), 504(m), 491(m).

实施例二(X = Cl)

大量合成:称取0.6238g $\text{Cu}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}$ (0.986mmol)溶于15.0mL二氯甲烷中得无色溶液,最后加入0.1843g4,4'-偶氮吡啶在15.0mL甲醇中的红色溶液,搅拌得红色溶液。几天后,有大量黑色晶体生成,过滤,得大量黑色块状晶体,无水乙醚洗涤,空气中干燥,产量0.4512g,产率85%。

[0028] 实施例三(X = Br)

称取0.0672g $\text{Cu}(\text{PPh}_3)_2\text{Br}$ (0.010mmol)溶于3.0mL二氯甲烷中得无色溶液,加入试管,加入3.0mL甲醇/二氯甲烷(1:1),最后加入0.0184g4,4'-偶氮吡啶(0.010mmol)在3.0mL甲醇中的红色溶液,使之分层。几天后,有大量黑色晶体生成,过滤,得大量黑色块状晶体,无水乙醚洗涤,空气中干燥,产量0.0391g,产率78%。元素分析Calcd. for $\text{C}_{23}\text{H}_{19}\text{BrCuN}_2\text{P}$ (%): C 55.49, H 3.85, N 5.63. Found(%): C 55.34, H 3.91, N 5.27. FT-IR (KBr pellet, cm^{-1}): 3072(w), 1632(m), 1597(m), 1479(m), 1433(s), 1415(m), 1384(w), 1229(w), 1161(w), 1110(w), 1095(m), 1057(w), 1045(w), 1028(w), 848(m), 750(s), 696(s), 545(m), 522(s), 504(m), 489(m).

实施例四(X = Br)

大量合成:称取0.6726g $\text{Cu}(\text{PPh}_3)_2\text{Br}$ (0.101mmol)溶于15.0mL二氯甲烷得无色溶液,加入0.1845g4,4'-偶氮吡啶(0.100mmol)在15.0mL甲醇中的红色溶液。几天后,有大量黑色晶

体生成,过滤,得大量黑色块状晶体,无水乙醚洗涤,空气中干燥,产量0.4041g,产率80%。

[0029] 实施例五(X = I)

称取0.0715gCu(PPh₃)₂I (0.010mmoI)溶于3mI二氯甲烷得无色溶液,缓缓地加入试管中,加入3.0mI甲醇/二氯甲烷(1:1),最后加入0.0184g4,4'-偶氮吡啶(0.010mmoI)在3.0mI甲醇中的红色溶液,静置。几天后,有大量黑色晶体生成,过滤,得大量黑色块状晶体,无水乙醚洗涤,空气中干燥,产量0.0419g,产率77%。元素分析Calc. For C₂₃H₁₉CuIN₂P(%): C 50.70, H 3.52, N 5.14. Found(%): C 50.25, H 3.42, N 5.08.FT-IR (KBr pellet, cm⁻¹): 3082(w), 1632(m), 1597(m), 1480(m), 1432(m), 1415(m), 1384(w), 1226(w), 1158(w), 1094(m), 1027(w), 848(m), 750(m), 649(s), 570(w), 521(s), 509(w), 487(w).

实施例六(X = I)

大量合成:称取0.7152gCu(PPh₃)₂I (0.10mmoI)溶于15.0mI二氯甲烷得无色溶液,加入0.1846g4,4'-偶氮吡啶(0.10mmoI)在15.0mI甲醇中的红色溶液,静置。几天后,有大量黑色晶体生成,过滤,得大量黑色块状晶体,无水乙醚洗涤,空气中干燥,产量0.4413g,产率81%。

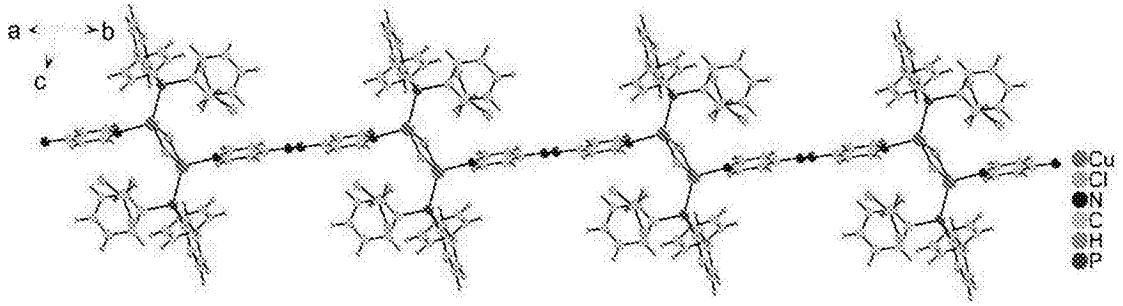


图1

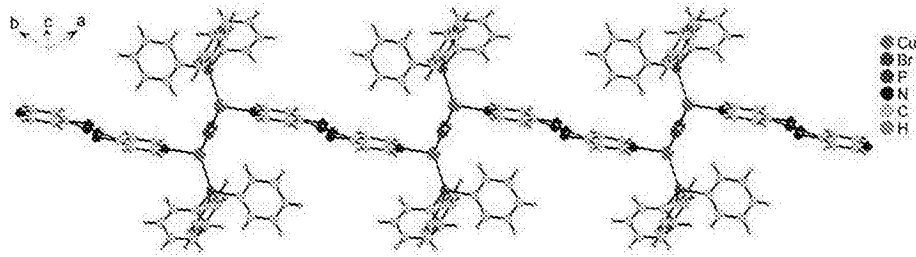


图2

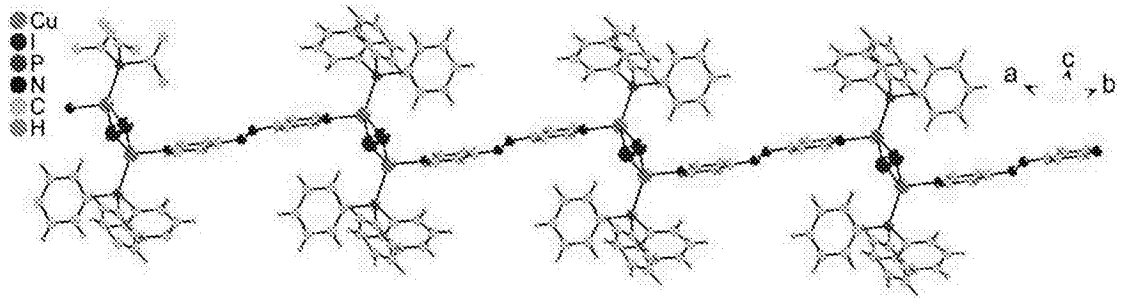


图3

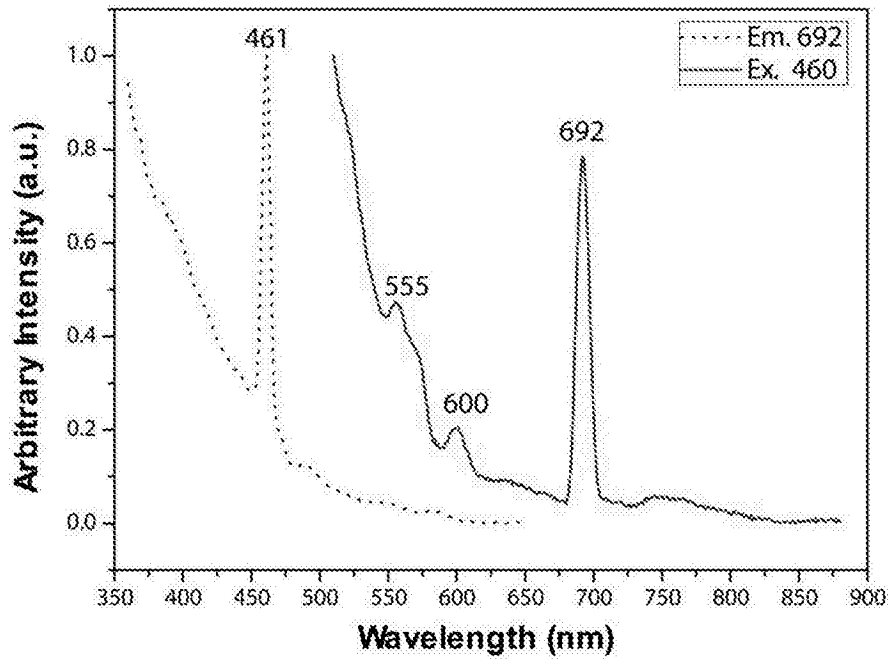


图4

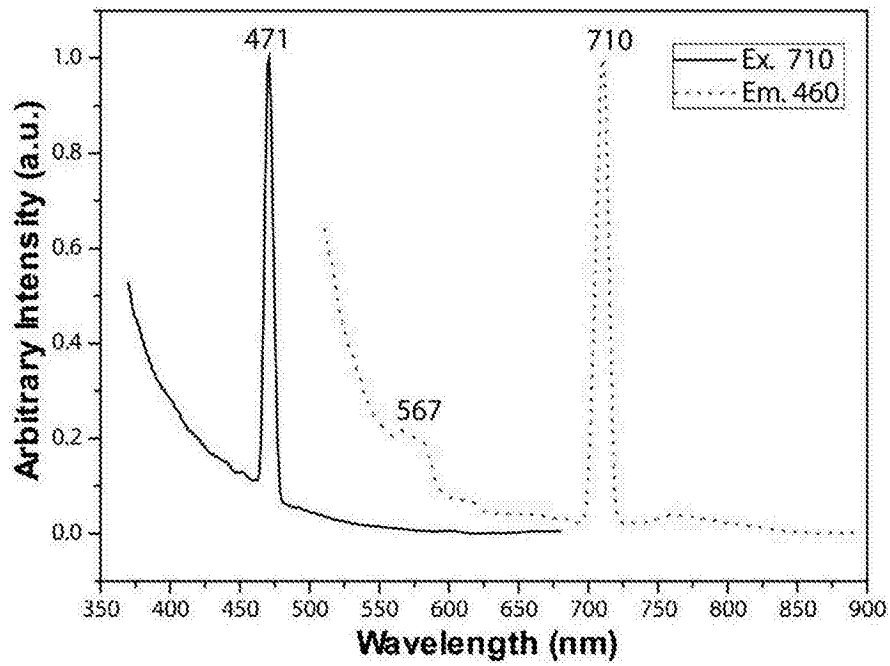


图5

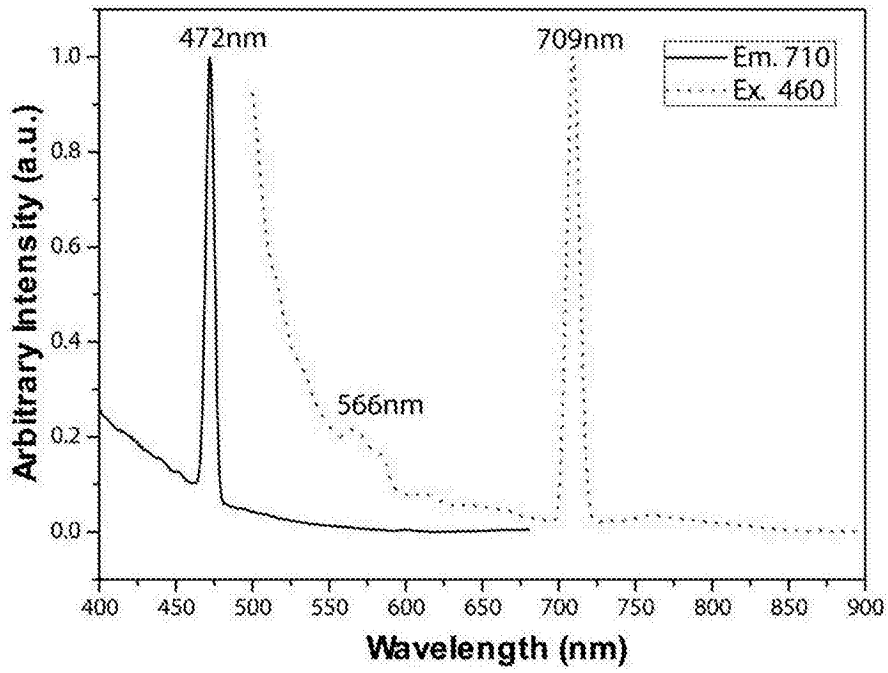


图6

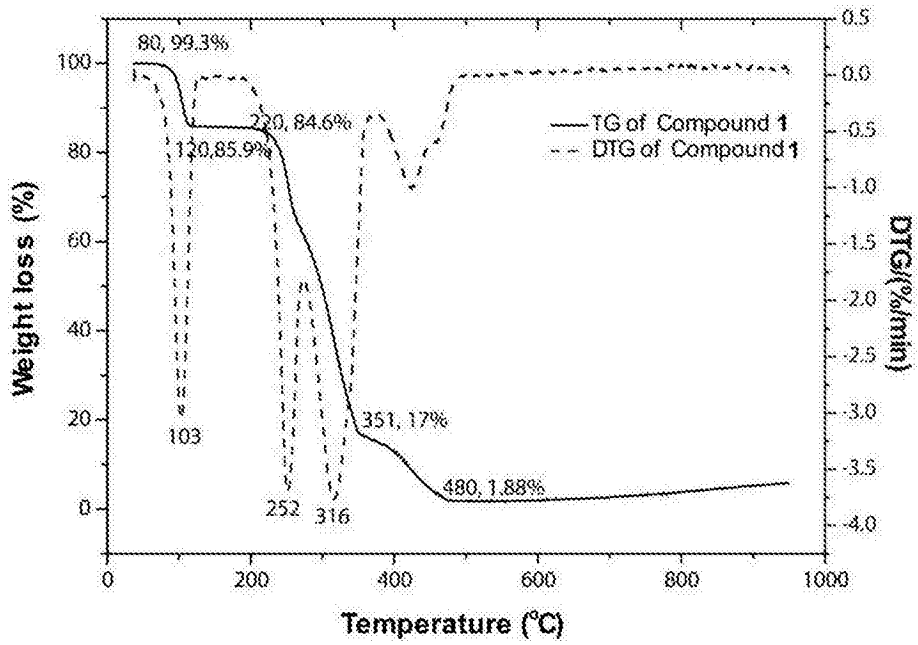


图7

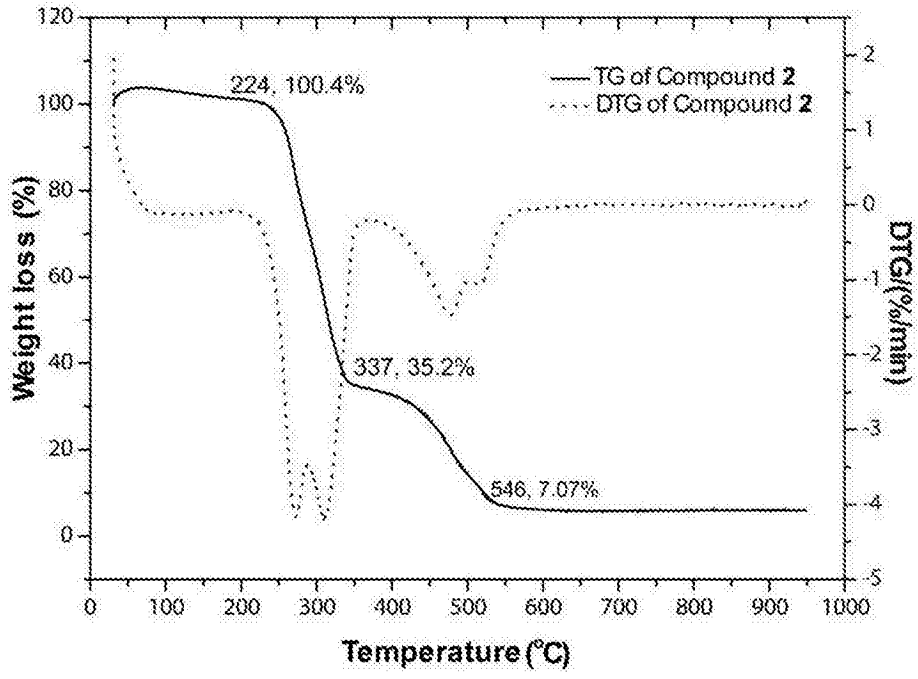


图8

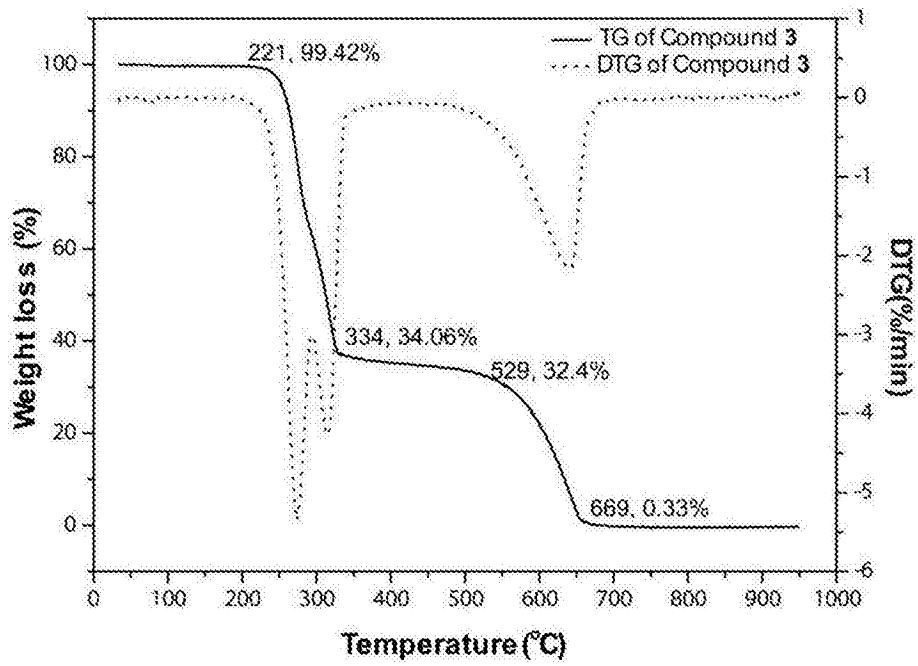


图9

专利名称(译)	一种窄带发射有机-无机杂化红光材料及其制备方法		
公开(公告)号	CN106085413A	公开(公告)日	2016-11-09
申请号	CN201610517832.X	申请日	2016-07-04
[标]申请(专利权)人(译)	湖北工业大学		
申请(专利权)人(译)	湖北工业大学		
当前申请(专利权)人(译)	湖北工业大学		
[标]发明人	王龙胜 郭辉 伍平凡 黄莹莹 彭超华 赖晓玲 张妮 王福瑶 冯治坤 吴子杭		
发明人	王龙胜 郭辉 伍平凡 黄莹莹 彭超华 赖晓玲 张妮 王福瑶 冯治坤 吴子杭		
IPC分类号	C09K11/06 C07F1/08		
CPC分类号	C07F1/08 C09K11/06 C09K2211/188		
代理人(译)	朱必武		
其他公开文献	CN106085413B		
外部链接	Espacenet SIPO		

摘要(译)

本发明公开了一种窄带发射有机-无机杂化红光材料及其制备方法。本发明的发光材料由铜磷卤化物和4,4'-偶氮吡啶(4-Azpy)通过自组装所得到的一类配位聚合物,其分子结构为 $[(PPh_3)_2Cu_2(\mu-X)_2(\mu-4-Azpy)]_n$ ($X=Cl, Br, I$),式中 PPh_3 为三苯基磷,4-Azpy为4,4'-偶氮吡啶。所述发光材料是由 $Cu(PPh_3)_2X$ ($X=Cl, Br, I$)和4,4'-偶氮吡啶组装反应得到,具有容易制备、工艺简单、易于纯化、原料易得等优点。具有较高的热稳定性,可以在710nm左右发射出半峰宽不超过15nm的红色荧光,可用作窄带发射红光材料。

