



## (12)发明专利

(10)授权公告号 CN 105733565 B

(45)授权公告日 2017.05.24

(21)申请号 201610259831.X

C07F 9/6558(2006.01)

(22)申请日 2016.04.18

C07F 9/6596(2006.01)

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 105733565 A

## (56)对比文件

CN 103588794 A, 2014.02.19,

(43)申请公布日 2016.07.06

CN 103626789 A, 2014.03.12,

(73)专利权人 中国计量大学

CN 104140808 A, 2014.11.12,

地址 310018 浙江省杭州市下沙高教园区  
学源街258号

Rados等. Structures, electronic

(72)发明人 柴文祥 陶晓栋 寿容儿 宋莉  
朱秋梦 秦来顺 范美强 史宏声  
郭驾宇 舒康颖

properties and solid state luminescence

of Cu(I) iodide complexes with 2,9-

dimethyl-1,10-phenanthroline and

aliphatic aminomethylphosphines or

triphenylphosphine.《dalton transaction》

.2011,

(51)Int.Cl.

审查员 张亚平

C09K 11/06(2006.01)

权利要求书1页 说明书4页 附图4页

C07F 1/08(2006.01)

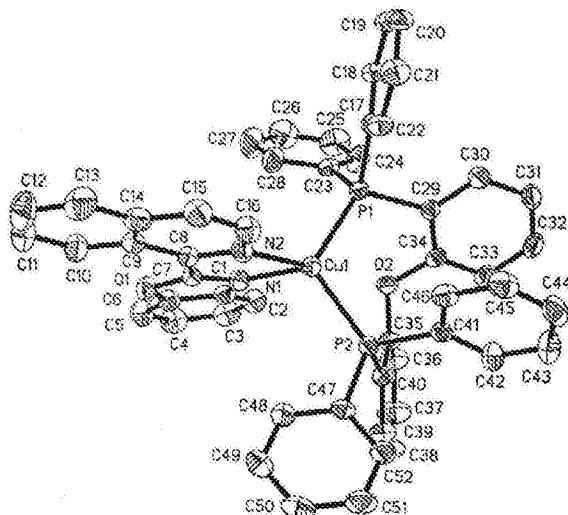
C07F 9/50(2006.01)

## (54)发明名称

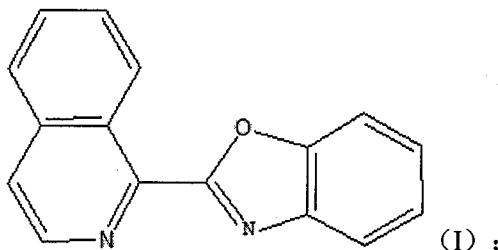
一种苯并噁唑基异喹啉亚铜配合物发光材料

## (57)摘要

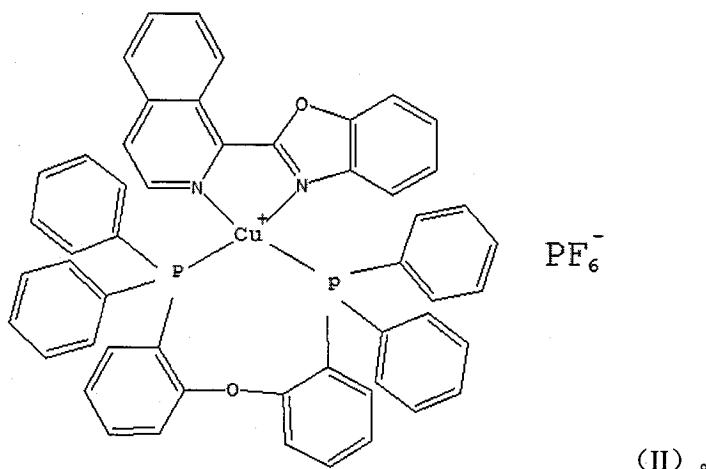
本发明公开了一种晶型的基于苯并噁唑基异喹啉的亚铜配合物橙红色磷光材料及其制备方法。本发明的磷光配合物，由一价铜盐与配体络合得到，其分子结构为 $[\text{Cu}(\text{2-iQBO})(\text{POP})]\text{PF}_6$ ，式中2-iQBO和POP为电中性杂环配体苯并噁唑基异喹啉和双(2-二苯基膦)苯醚。所述配合物既具备小分子易提纯和发光效率高的优点，而且具有高的热稳定性。该材料是由 $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4\text{PF}_6$ 与配体的乙腈溶液直接混合反应得到，具有工艺简便、设备简单、原料易得且成本低等优点。该材料可作为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. 一种晶型的基于苯并噁唑基异喹啉的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  $[\text{Cu}(\text{2-iQBO})(\text{POP})]\text{PF}_6$ ，式中POP为电中性双膦配体双(2-二苯基膦)苯基醚；式中2-iQBO为中性杂环配体苯并噁唑基异喹啉，该配体是苯并噁唑和异喹啉基团的结合体，其分子结构如式(I)：



上述材料为三斜晶系，P-1空间群，晶胞参数为  $a=10.64996(6)\text{\AA}$ ,  $b=12.5296(5)\text{\AA}$ ,  $c=19.7543(10)\text{\AA}$ ,  $\alpha=75.629(4)$ °,  $\beta=82.897(4)$ °,  $\gamma=70.947(4)$ °,  $V=2411.0(2)\text{\AA}^3$ ,  $Z=2$ ,  $D_c=1.425\text{g/cm}^3$ ，材料的晶体颜色为红色；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-iQBO、POP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<sub>2</sub>P<sub>2</sub>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-iQBO中的异喹啉基团和苯并恶唑基团，两个P来自于另一个双齿螯合配体POP；其分子结构如式(II)：



2. 根据权利要求1所述亚铜配合物橙红磷光材料的制备方法，其方法包括以下步骤：

(1) 室温下称取一定量的Cu(CH<sub>3</sub>CN)<sub>4</sub>PF<sub>6</sub>粉末溶解于乙腈中，得到澄清溶液A；

(2) 室温下称取一定量的配体POP的粉末溶解于乙腈中，得到澄清溶液B；

(3) 室温下称取一定量的配体2-iQBO的粉末溶解于乙腈中，得到澄清溶液C；

(4) 将溶液A、溶液B、溶液C混合后搅拌，使之充分发生配位反应；

(5) 在反应所得溶液中加入异丙醇和正己烷后，在常温减压下旋蒸至干，得到红色晶体产物；

上述三种反应物的摩尔比Cu(CH<sub>3</sub>CN)<sub>4</sub>PF<sub>6</sub>:POP:2-iQBO为1:1:1。

3. 根据权利要求1所述亚铜配合物橙红磷光材料的应用，其特征在于所述发光材料在670nm处有最大发射峰，可作为橙红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。

## 一种苯并噁唑基异喹啉亚铜配合物发光材料

### 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] 随着时代的发展,人类进入信息化时代,当前大规模展开的信息技术革命,对社会变革的方向起着巨大的作用。如今信息量巨大、信息传递十分迅速、信息处理快捷,尽管以硅、锗等无机半导体材料和器件为基础的高度集成的电子器件发展速度很快,但其信息传递速率仍旧受限与“电子瓶颈”。为了突破这个瓶颈,光电子技术应运而生,而作为光电子技术的重要领域之一的显示技术,也得到迅速发展。寻找到新型的价格低廉的金属配合物光电功能材料就显得格外重要。相对于贵金属而言,铜的储量丰富,且具有廉价、环保、无毒等优点。基于一价铜配合物发光新材料的研究,具有广阔的前景及实际意义。

[0003] 发光材料包括电致发光和光致发光两大应用领域。而其中的电致发光(electroLuminescent,简称EL),是指发光材料在电场的作用下,受到电流和电场的激发而发光的现象,是一种电能直接转化为光能的发光过程。具有该性能的材料,可用来制作电控发光器件,比如发光二极管(LED)和有机发光二极管(Organic Light-Emitting Diode,简称OLED)。被誉为具有梦幻般显示特征的而平板显示(flat panel display,FPD)技术-有机发光二极管及其显示器件收到了人们极大地关注。在电致发光过程中,电子和空穴复合后,同时产生了单重态和三重态激子,按照自旋统计原则,单重态和三重态的激子数的比值为1:3,由于三重态激子的辐射跃迁是禁阻的,大部分有机材料的三重态激子发光效率很低,且有机电致发光器件的效率无法超过25%。以d10元素为中心原子,其形成的配合物可以发生多种电子跃迁方式,因此有效利用了三重态能量,提高了其效率,实现接近理论值的100%。

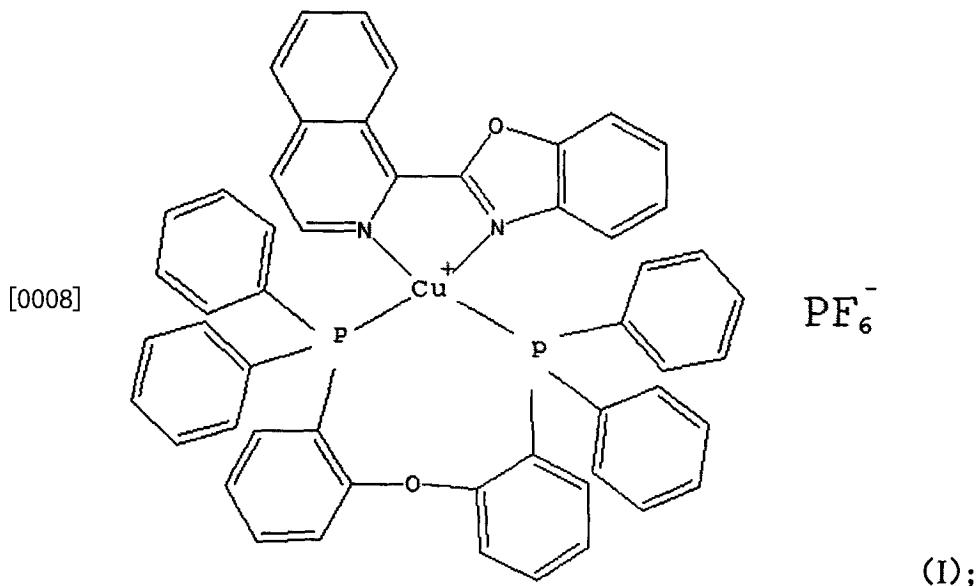
[0004] 目前在售的OLED用磷光材料都是贵金属铱和铂等的配合物,虽然它们在性能上已有较好的表现,但这些过渡金属价格昂贵,含量低,开采困难,一定范围内限制了它们在实际生活、生产中的大规模应用。因此,寻找新型的价格低廉的金属配合物光电功能材料就显得非常重要。相对于贵金属而言,铜具有廉价、环保、无毒等优势,而且我国铜资源储量丰富,居世界第三位。因此,基于一价铜配合物发光新材料的研究,具有非常重要的理论意义和实际应用价值。而用Cu(I)配合物作为磷光材料则由来已久(N. Armaroli, G. Accorsi, F. Cardinali, A. Listorti, Top. Curr. Chem. 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。Cu(I)配合物具有丰富的化学结构,有单核和双核乃至多核的Cu(I)配合物,其配体也丰富多样,可为刚性或柔性,单齿、双齿或多齿。其配位方式多变,配位数多种,在不同条件下可得到不同配位方式的亚铜配合物,性质也大不相同,为发光材料的研究提供了更多的可能性。只是目前在OLED工作温度范围Cu(I)配合物磷光材料的发光强度尚达不到应用需求。因此开发新型廉价的Cu(I)配合物磷光材料具有重大的实际应用价值。

## 发明内容

[0005] 本发明内容的目的是提供一种橙红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，其橙红色磷光发光强度大、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。

[0006] 本发明的技术方案之一，是提供一种新的橙红色磷光亚铜配合物发光材料，由 $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4\text{PF}_6$ 与配体依次发生配位反应得到，其分子结构为 $[\text{Cu}(2-\text{iQBO})(\text{POP})]\text{PF}_6$ ，式中POP为电中性双膦配体双(2-二苯基膦)苯基醚，2-iQBO为中性杂环配体苯并噁唑基异喹啉。

[0007] 所述发光材料为三斜晶系，P-1空间群，晶胞参数为 $a=10.64996(6)\text{\AA}$ ,  $b=12.5296(5)\text{\AA}$ ,  $c=19.7543(10)\text{\AA}$ ,  $\alpha=75.629(4)$ °,  $\beta=82.897(4)$ °,  $\gamma=70.947(4)$ °,  $V=2411.0(2)\text{\AA}^3$ ,  $Z=2$ ,  $D_C=1.425\text{g/cm}^3$ , 材料的晶体颜色为红色；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-iQBO、POP络合形成的配位阳离子；该配合物阳离子中亚铜离子采用 $\text{CuN}_2\text{P}_2$ 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-iQBO中的异喹啉基团和苯并恶唑基团，两个P来自于另一个双齿螯合配体POP；其分子结构如式(I)：



[0009] 所述发光材料应用于橙红色磷光材料，该材料受到很宽波长范围(300–500nm)的紫外光或可见光的激发，都能发出很强的红光，其最大发光波长为670nm，色坐标为(0.6667, 0.333)，发光寿命为5.8微秒。

[0010] 本发明的技术方案之二，是提供一种橙红色磷光亚铜配合物发光材料 $[\text{Cu}(2-\text{iQBO})(\text{POP})]\text{PF}_6$ 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2-iQBO和POP的乙腈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：

[0011] (1) 室温下称取一定量的 $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4\text{PF}_6$ 粉末溶解于乙腈中，得到澄清溶液A；

[0012] (2) 室温下称取一定量的配体POP的粉末溶解于乙腈中，得到澄清溶液B；

[0013] (3) 室温下称取一定量的配体2-iQBO的粉末溶解于乙腈中，得到澄清溶液C；

- [0014] (4) 将溶液A、溶液B、溶液C混合后搅拌,使之充分发生配位反应;
- [0015] (5) 在反应所得溶液中加入异丙醇和正己烷后,在常温减压下旋蒸至干,得到红色晶体产物。
- [0016] 本发明制备方法中,所述三种反应物的摩尔比Cu (CH<sub>3</sub>CN)<sub>4</sub>PF<sub>6</sub>:POP:2-iQBO为1:1:1。
- [0017] 本发明的有益效果首先是所提供的橙红色磷光亚铜配合物发光材料 [Cu (2-iQBO) (POP)] PF<sub>6</sub>,其中引入的苯并噁唑基团和异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,而大量苯环等基团的存在,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2-iQBO和POP都为多芳环的配体,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。
- [0018] 本发明的有益效果,其次是制备橙红色磷光亚铜配合物发光材料 [Cu (2-iQBO) (POP)] PF<sub>6</sub>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

- [0019] 图1. 磷光配合物材料 [Cu (2-iQBO) (POP)] PF<sub>6</sub>分子的单晶结构图。
- [0020] 图2. 磷光配合物材料 [Cu (2-iQBO) (POP)] PF<sub>6</sub>分子在单胞内及其周边空间的堆积图。
- [0021] 图3. 磷光配合物材料 [Cu (2-iQBO) (POP)] PF<sub>6</sub>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谱图; (b) 为本发明实施例1中所得粉末的图谱。
- [0022] 图4. 磷光配合物材料 [Cu (2-iQBO) (POP)] PF<sub>6</sub>的热重分析曲线,横坐标表示温度,纵坐标表示重量百分数。
- [0023] 图5. 磷光配合物材料 [Cu (2-iQBO) (POP)] PF<sub>6</sub>的紫外-可见吸收 (UV-Vis) 光谱图。
- [0024] 图6. 磷光配合物材料 [Cu (2-iQBO) (POP)] PF<sub>6</sub>微晶样品在670纳米监控波长下测定的激发谱图。
- [0025] 图7. 磷光配合物材料 [Cu (2-iQBO) (POP)] PF<sub>6</sub>微晶样品在400纳米波长光激发下测定的光发射谱图。

## 具体实施方式

- [0026] 本发明的实现过程和材料的性能由实施例说明:
- [0027] 实施例1
- [0028] 大量的磷光配合物材料 [Cu (2-iQBO) (POP)] PF<sub>6</sub>微晶样品的制备:称量0.054g的POP (0.1mmol), 0.024g的2-iQBO (0.1mmol), 0.037g的Cu (CH<sub>3</sub>CN)<sub>4</sub>PF<sub>6</sub> (0.1mmol); 分别用3mL的乙腈溶解后混合,充分搅拌使之充分发生配位反应,得到深红色澄清溶液; 在上述溶液中加入少量异丙醇和正己烷,并在室温下旋蒸除去所有溶剂,最终得到红色晶体产物,产率为93% (以Cu计算)。
- [0029] 实施例2

[0030] 合成橙红色磷光配合物材料  $[\text{Cu}(\text{2-iQBO})(\text{POP})]\text{PF}_6$  的单晶：称量 0.054g 的 POP (0.1mmol), 0.024g 的 2-iQBO (0.1mmol), 0.037g 的  $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4\text{PF}_6$  (0.1mmol); 加入 10mL 的乙腈, 充分搅拌使之充分发生配位反应, 得到深红色澄清溶液; 室温下旋蒸除去所有溶剂后, 加入 2mL 乙腈, 并在溶液上层覆盖异丙醇促使产物结晶, 静置几天后有大量红色块状晶体析出。挑选一颗 0.49mm\*0.42mm\*0.38mm 尺寸的红色条状晶体用于 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。

[0031] 对橙红色磷光配合物材料  $[\text{Cu}(\text{2-iQBO})(\text{POP})]\text{PF}_6$  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红色荧光, 色坐标值为 (0.6667, 0.333), 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 5.8 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。

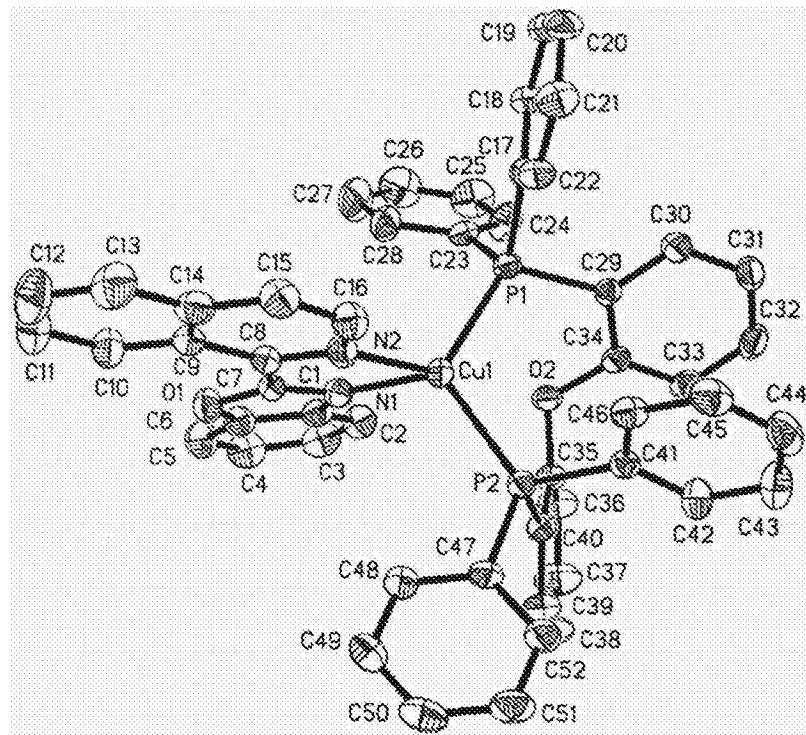


图1

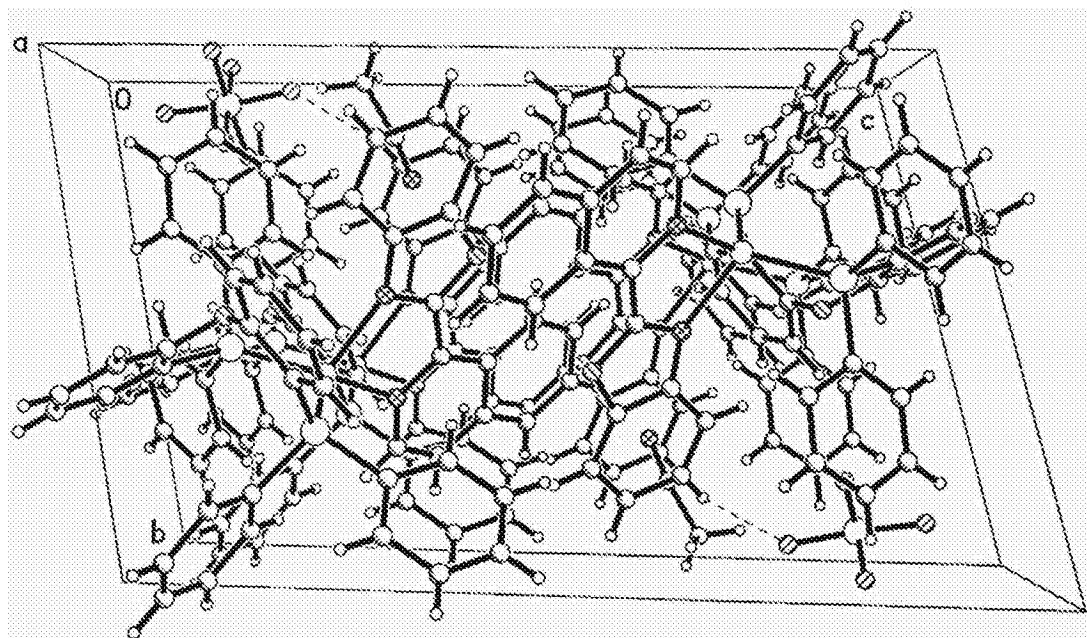


图2

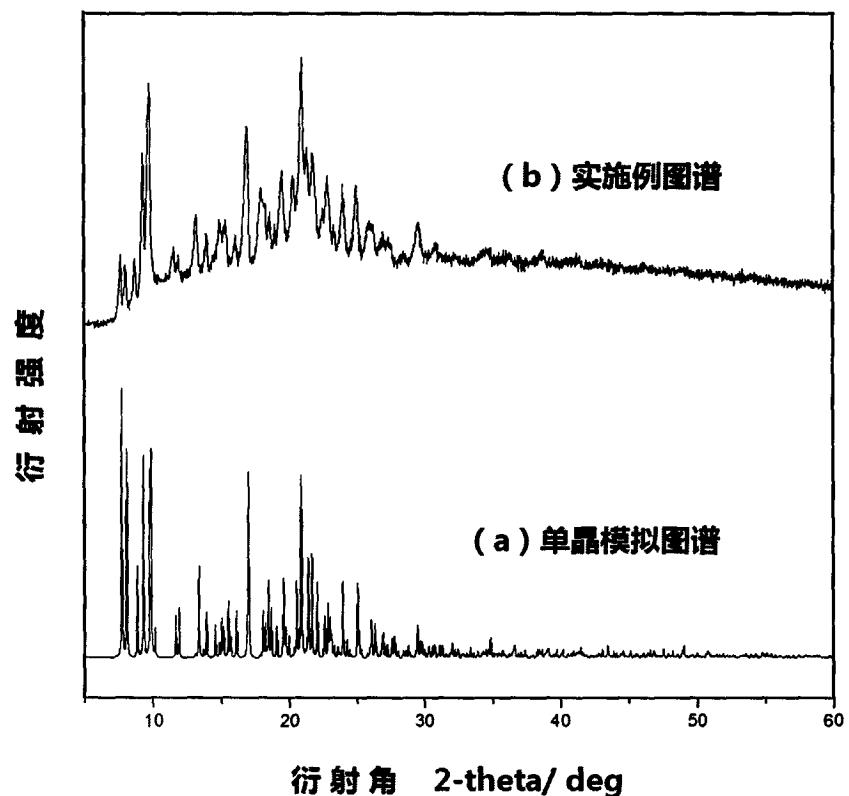


图3

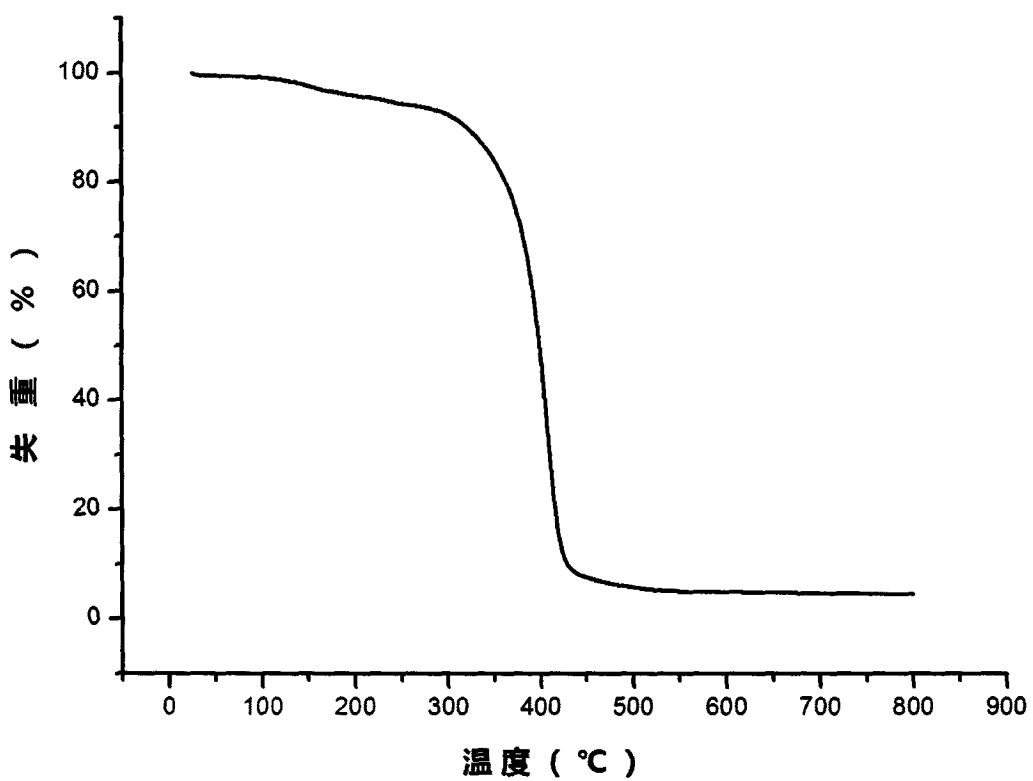


图4

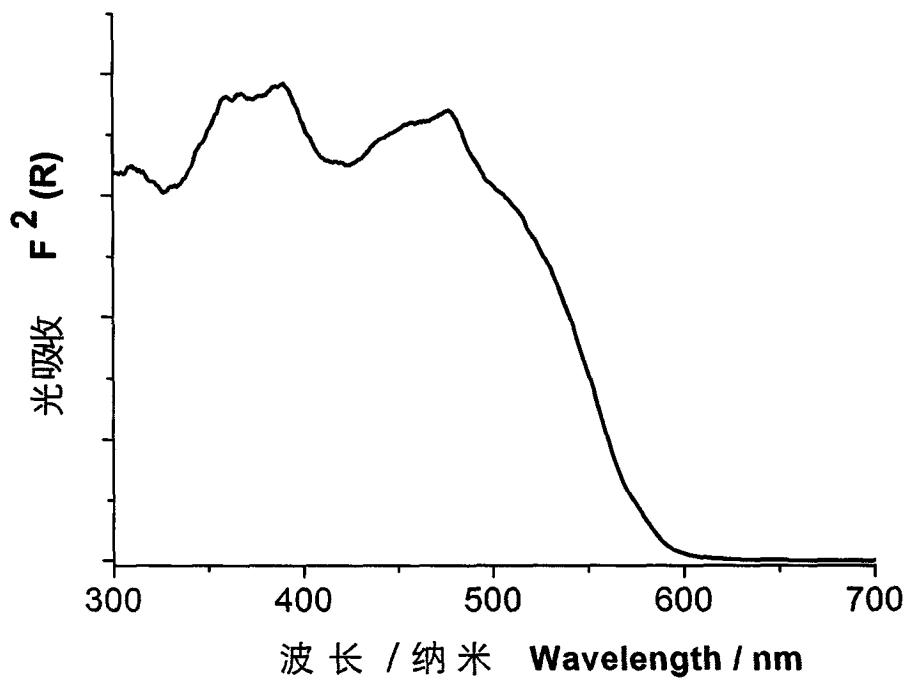


图5

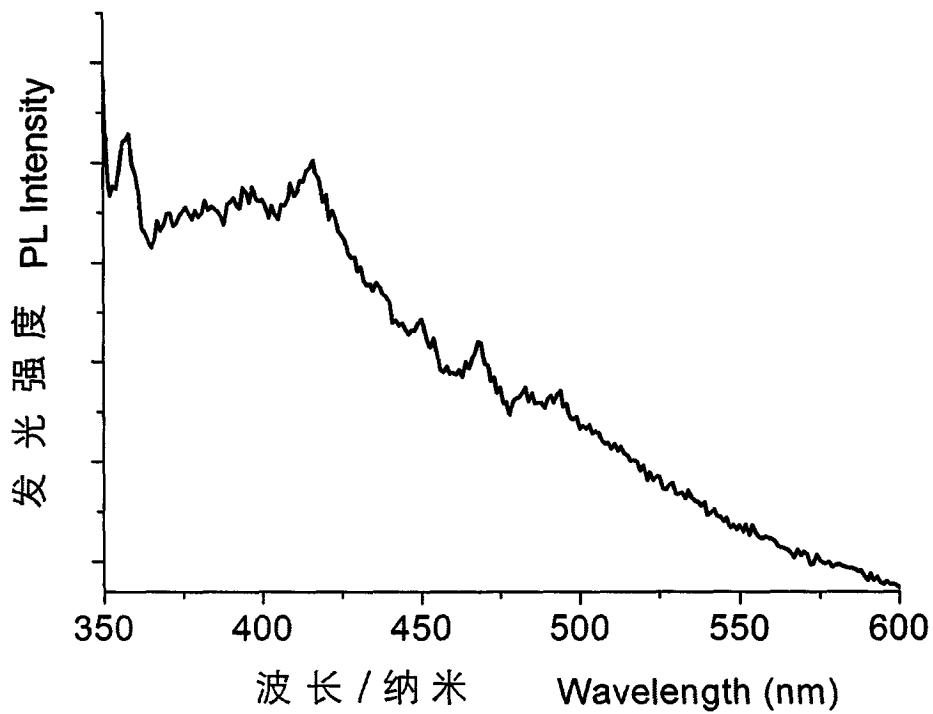


图6

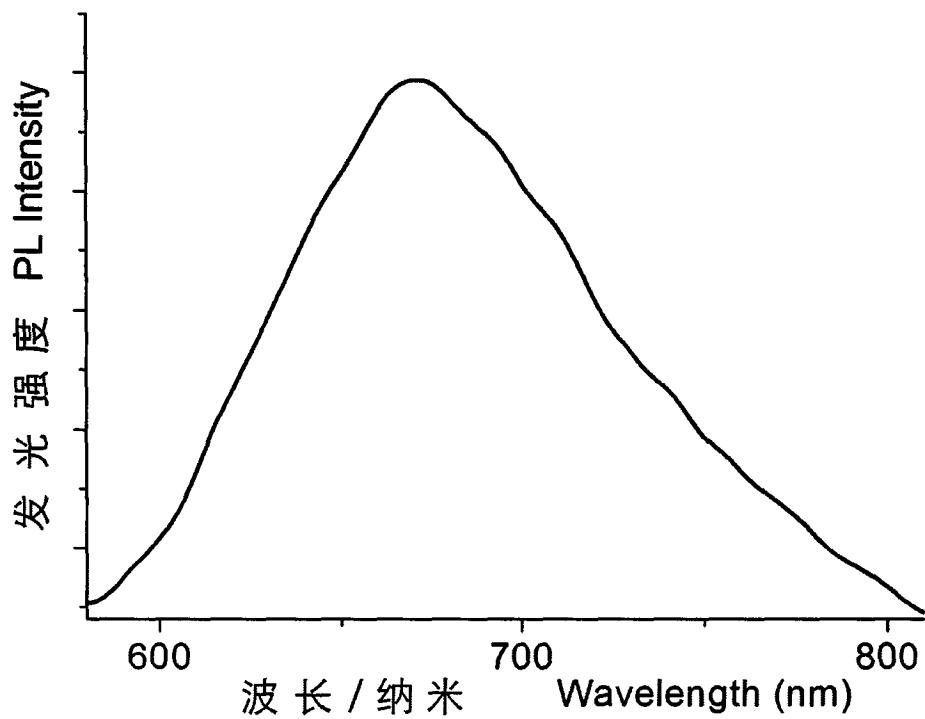


图7

专利名称(译)	一种苯并噁唑基异喹啉亚铜配合物发光材料		
公开(公告)号	<a href="#">CN105733565B</a>	公开(公告)日	2017-05-24
申请号	CN201610259831.X	申请日	2016-04-18
[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 陶晓栋 寿容儿 宋莉 朱秋梦 秦来顺 范美强 史宏声 郭驾宇 舒康颖		
发明人	柴文祥 陶晓栋 寿容儿 宋莉 朱秋梦 秦来顺 范美强 史宏声 郭驾宇 舒康颖		
IPC分类号	C09K11/06 C07F1/08 C07F9/50 C07F9/6558 C07F9/6596		
CPC分类号	C07F1/08 C07F9/5045 C07F9/65583 C07F9/6596 C09K11/06 C09K2211/188		
审查员(译)	张亚平		
其他公开文献	<a href="#">CN105733565A</a>		
外部链接	<a href="#">Espacenet</a> <a href="#">Sipo</a>		

#### 摘要(译)

本发明公开了一种晶型的基于苯并噁唑基异喹啉的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，由一价铜盐与配体络合得到，其分子结构为[Cu(2-iQBO)(POP)]PF<sub>6</sub>，式中2-iQBO和POP为电中性杂环配体苯并噁唑基异喹啉和双(2-二苯基膦)苯醚。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<sub>3</sub>CN)<sub>4</sub>PF<sub>6</sub>与配体的乙腈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。

