



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 104046351 A

(43) 申请公布日 2014. 09. 17

(21) 申请号 201410178260. 8

(22) 申请日 2014. 04. 29

(71) 申请人 中山大学

地址 510275 广东省广州市新港西路 135 号

(72) 发明人 池振国 毛竹 穆英啸 刘婷婷

欧德培 刘四委 张艺 许家瑞

(74) 专利代理机构 广州新诺专利商标事务所有

限公司 44100

代理人 周端仪

(51) Int. Cl.

C09K 11/06 (2006. 01)

C07D 209/86 (2006. 01)

C07D 209/88 (2006. 01)

G01N 21/64 (2006. 01)

权利要求书1页 说明书5页 附图1页

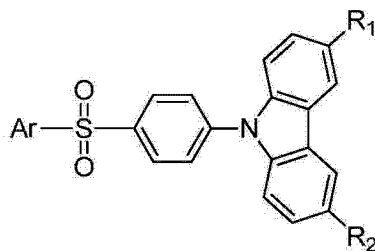
(54) 发明名称

具有余辉发光性能的新型有机发光材料及其合成方法和应用

(57) 摘要

本发明公开了一种具有余辉发光性能的新型有机发光材料及其合成方法和应用,其由二苯砜和咪唑结构组成,具有余辉发光性质。本发明的合成方法工艺简单,纯化容易,所合成的发光材料具有明显的余辉发光性能,发光颜色可调的特性,非常适用应用在于生物成像、防伪标识等领域。

1. 一种具有余辉发光性能的新型有机发光材料,其结构如以下通式所示:



其中:Ar 为苯环或取代基为烷基、烷氧基、卤素、硝基、氨基、醛基或氰基的取代苯环; R_1 和 R_2 为 H、卤素或含 20 个碳以下的烷基、烷氧基、芳香基、卤代芳香基, R_1 和 R_2 相同或不同。

2. 根据权利要求 1 所述的一种具有余辉发光性能的新型有机发光材料,其特征在于:所述的 Ar 为苯环或取代基为 H、烷基、氯或溴的取代苯环。

3. 根据权利要求 1 所述的一种具有余辉发光性能的新型有机发光材料,其特征在于:所述的 R_1 和 R_2 为 H, C_1-C_6 正烷基,苯基,氯或溴。

4. 根据权利要求 1、2 或 3 所述的具有余辉发光性能的新型有机发光材料,其特征在于:所述的新型有机发光材料为结晶物。

5. 权利要求 1-4 中任一权利要求所述具有余辉发光性能的新型有机发光材料的合成方法,其特征在于包括以下步骤:①把取代苯磺酰氯和氟苯通过傅-克反应得到氟代二苯砜中间体;②再把咔唑或取代咔唑与氟代二苯砜中间体反应得到相应的终产物。

6. 根据权利要求 5 所述的具有余辉发光性能的新型有机发光材料的合成方法,其特征在于:所述的取代咔唑为含有卤素或 20 个碳以下的烷基、烷氧基、芳香基、卤代芳香基取代基的取代咔唑。

7. 权利要求 1-4 中任一权利要求所述具有余辉发光性能的新型有机发光材料应用于生物成像、防伪标识领域。

具有余辉发光性能的新型有机发光材料及其合成方法和应用

技术领域

[0001] 本发明属于有机余辉发光材料技术领域,特别涉及含二苯砜和咔唑结构的有机余辉发光材料及其合成方法。

背景技术

[0002] 无机余辉材料已经取得了长足的发展,在夜光照明等领域已经具有重要的应用。另外,余辉材料由于其具有消除背景发射噪音因此在高保真成像方面具有重要的应用。尽管无机余辉材料具有高的稳定性和长的发光持续性,但是其合成困难,成本高。相对于无机余辉材料,有机余辉材料功能团非常容易修饰,因此它在生物成像方面具有更广泛的潜在应用。但是,有机余辉材料非常稀少,余辉发光也非常弱 (Bilen C S, Harrison N, Morantz D J, Nature, 1978, 271:235-237),这大大限制了它的发展。Adachi 等利用无定形主客体掺杂方法实现了有机分子的余辉发光 (Hirata S, Totani K, Zhang J, et al. Adv. Func. Mater., 2013, 23:3386-3397),但是这种方法在应用方面存在明显的缺点:1) 两相结构很难避免主客体分子相分离;2) 掺杂加工工艺很难控制,尤其是掺杂浓度非常低,加工工艺变得非常复杂;3) 对于有机分子,结晶是自发的过程,基于主客体的无定形化而产生余辉发光的办法很难保证其使用的持久性。因此,开发研究纯有机晶体的余辉发光材料是一个重要的研究方向。

发明内容

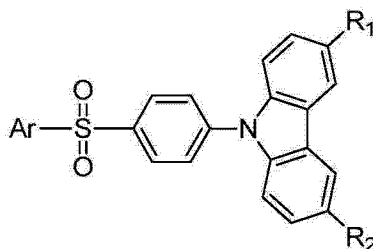
[0003] 为解决上述问题,本发明的目的是提供一种具有余辉发光性能的新型有机发光材料,其克服纯有机余辉发光材料稀少的问题。

[0004] 本发明的另一个目的是提供上述具有余辉发光性能的新型有机发光材料的合成方法,其工艺简单,产率高,并可通过连接不同基团调节化合物的余辉发光性能。

[0005] 本发明还有一个目的是将上述具有余辉发光性能的新型有机发光材料应用于生物成像、防伪标识等领域。

[0006] 本发明的目的是这样实现的:一种具有余辉发光性能的新型有机发光材料,其结构如下通式所示:

[0007]



[0008] 其中:Ar 为苯环或取代基为烷基、烷氧基、卤素、硝基、氨基、醛基或氰基的取代苯

环;R₁和R₂为H、卤素或含20个碳以下的烷基、烷氧基、芳香基、卤代芳香基,R₁和R₂相同或不同。

[0009] 上述具有余辉发光性能的新型有机发光材料的合成方法,其特征在于包括以下步骤:①把取代苯磺酰氯和氟苯通过傅-克反应得到氟代二苯砜中间体;②再把咔唑或取代咔唑中间体与氟代二苯砜反应得到相应的终产物。

[0010] 本发明是基于二苯砜和咔唑结构的纯有机晶体余辉发光材料,其合成工艺简单,纯化容易,所合成的有机余辉发光材料具有高的发光强度,发光颜色可调的特性,非常适用于生物成像、防伪标识等领域。

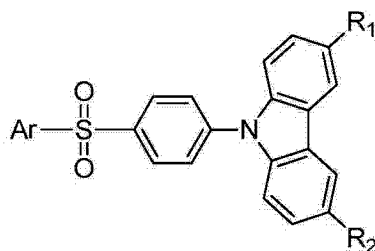
附图说明

[0011] 图1是本发明实施例1产物的余辉发光现象。

具体实施方式

[0012] 本发明是一种具有余辉发光性能的新型有机发光材料,其结构如下通式所示:

[0013]



[0014] 其中:Ar为苯环或取代基为烷基、烷氧基、卤素、硝基氨基、醛基或氰基的取代苯环,优选为苯环或取代基为H、烷基、氯或溴的取代苯环。R₁和R₂为H、卤素或含20个碳以下的烷基、烷氧基、芳香基、卤代芳香基,R₁和R₂相同或不同。R₁和R₂优选为H,C₁-C₆正烷基,苯基,氯或溴。

[0015] 上述新型有机发光材料的合成方法,包括以下步骤:①把取代苯磺酰氯和氟苯通过傅-克反应得到氟代二苯砜中间体;②再把咔唑或取代咔唑与氟代二苯砜中间体反应得到相应的终产物。所述的取代咔唑优选为含有卤素或20个碳以下的烷基、烷氧基、芳香基、卤代芳香基取代基的取代咔唑。通过上述方法所得终产物为结晶物。

[0016] 上述新型有机发光材料应用于制备生物成像、防伪标识等产品。

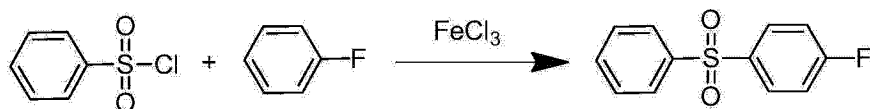
[0017] 以下通过具体的实施例子对本发明作进一步的阐述,但本发明并不限于此特定例子。

[0018] 实施例1

[0019] (1) 中间体4-氟二苯砜的合成

[0020] 苯磺酰氯10mmol和氟苯25mmol到三口瓶中,在氮气气氛保护下搅拌溶解,加入三氯化铁13mmol,在40℃温度下搅拌反应70min。加入2M盐酸50mL终止反应。用适量二氯甲烷萃取三次,得到的有机相再加入纯水萃取三次。有机相加入无水硫酸钠干燥,过滤,减压旋蒸得4-氟二苯砜。产率98%。

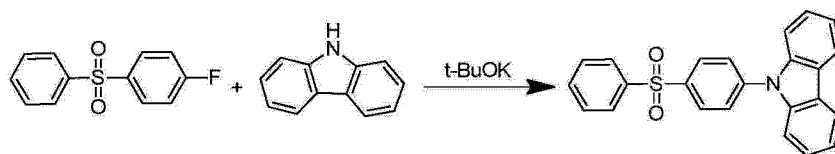
[0021]



[0022] (2) 终产物 4- 咔唑基二苯砜的合成

[0023] 在氮气气氛保护下, 咔唑 10mmol 加入三口瓶中, 加入 N,N- 二甲基甲酰胺 20mL 搅拌使之溶解。加入叔丁醇钾 10mmol, 搅拌 10min 后, 加入 4- 氟二苯砜 10mmol。升温至 100℃ 继续搅拌反应 5h。反应液倒入 100mL 水中进行沉淀, 抽滤, 水洗。粗产物用硅胶柱层析提纯, 淋洗液为 1:3 的二氯甲烷 - 正己烷混合溶剂。得米白的结晶终产物, 产率 90%。如图 1 所示, 所得终产物具有较强的余辉发光性能, 余辉持续时间 0.8s。

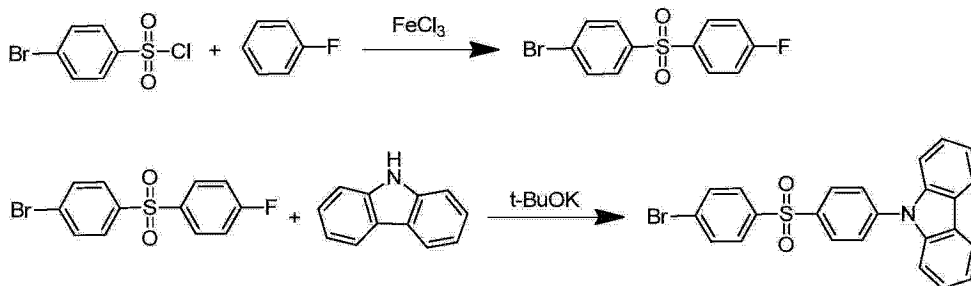
[0024]



[0025] 实施例 2

[0026] 参照实施例 1 的步骤 (1) 利用 4- 溴苯磺酰氯代替苯磺酰氯合成 4- 氟 -4'- 溴二苯砜 (产率为 92%), 再参照步骤 (2) 对溴代咔唑基二苯砜终产物。产物为白色结晶, 产率为 89%, 所得产物具有较强的余辉发光性能, 余辉持续时间 10s。

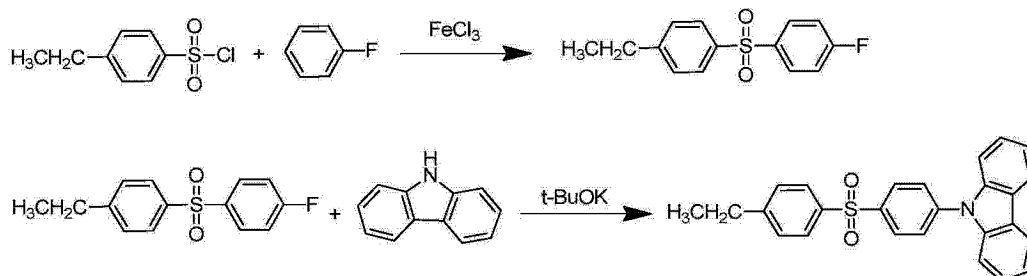
[0027]



[0028] 实施例 3

[0029] 参照实施例 1 的步骤 (1) 利用 4- 乙基苯磺酰氯代替苯磺酰氯合成 4- 乙基 -4'- 氟二苯砜 (产率为 94%), 再参照步骤 (2) 乙基咔唑基二苯砜终产物。产物为米黄色结晶, 产率为 85%, 所得产物具有较强的余辉发光性能, 余辉持续时间 3s。

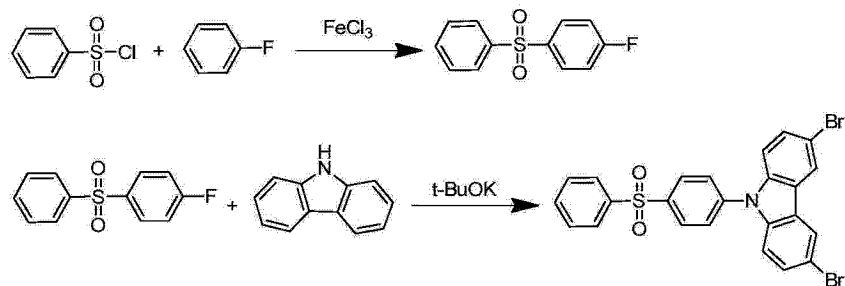
[0030]



[0031] 实施例 4

[0032] 参照实施例 1, 在步骤 (2) 利用 3, 6- 二溴咔唑代替咔唑, 合成二溴咔唑基二苯砜。产物为白色结晶, 产率为 93%, 所得产物具有较强的余辉发光性能, 余辉持续时间 1s。

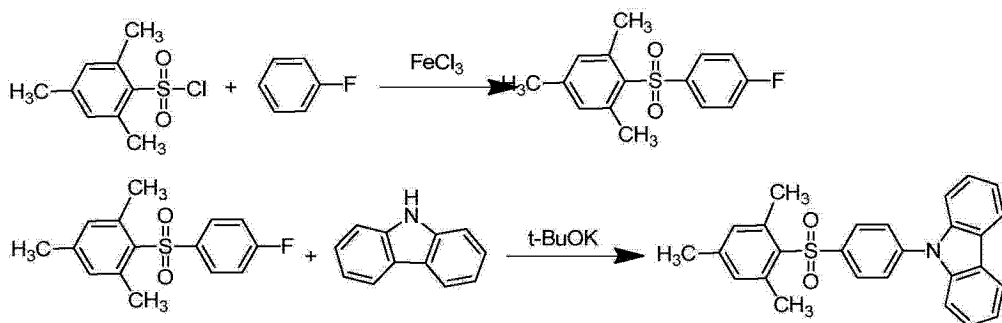
[0033]



[0034] 实施例 5

[0035] 参照实施例 1 的步骤 (1) 利用 2,4,6-三甲基苯磺酰氯代替苯磺酰氯合成三甲基氟代二苯砜 (产率为 86%), 再参照步骤 (2) 合成三甲基咪唑基二苯砜终产物。产物为白色结晶, 产率为 89%, 所得产物具有较强的余辉发光性能, 余辉持续时间 0.6s。

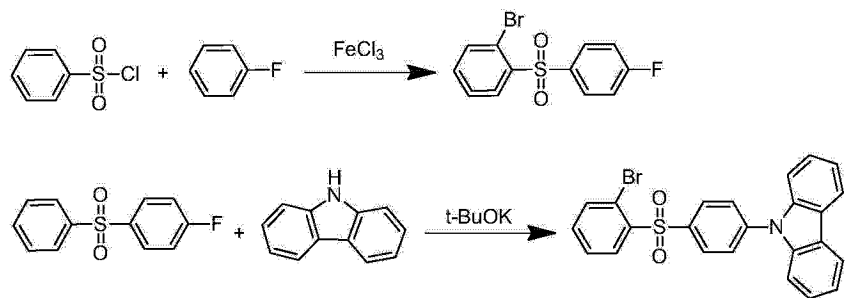
[0036]



[0037] 实施例 6

[0038] 参照实施例 1 的步骤 (1) 利用 2-溴苯磺酰氯代替苯磺酰氯合成 4-氟-2'-溴二苯砜 (产率为 87%), 再参照步骤 (2) 邻溴代咪唑基二苯砜终产物。产物为白色结晶, 产率为 95%, 所得产物具有较强的余辉发光性能, 余辉持续时间 8s。

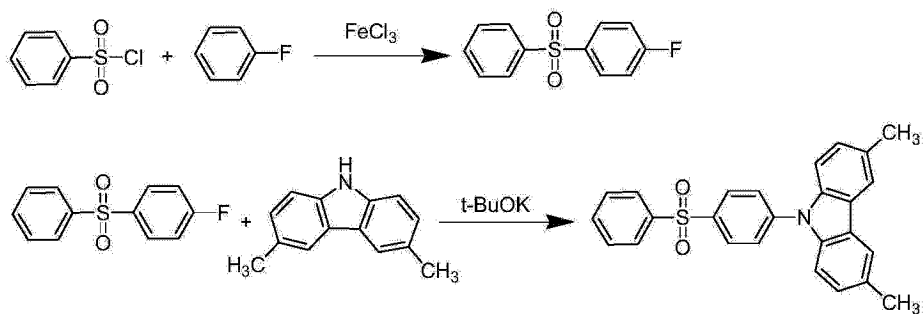
[0039]



[0040] 实施例 7

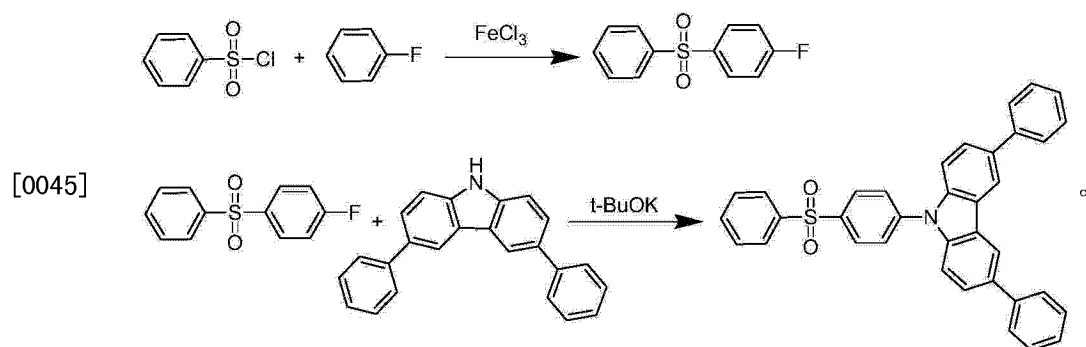
[0041] 参照实施例 1, 在步骤 (2) 利用 3,6-二甲基咪唑代替咪唑, 合成二甲基咪唑基二苯砜。产物为白色结晶, 产率为 90%, 所得产物具有较强的余辉发光性能, 余辉持续时间 0.5s。

[0042]



[0043] 实施例 8

[0044] 参照实施例 1, 在步骤 (2) 利用 3, 6-二苯基咔唑代替咔唑, 合成二苯基咔唑基二苯砜。产物为白色结晶, 产率为 85%, 所得产物具有较强的余辉发光性能, 余辉持续时间 1s。



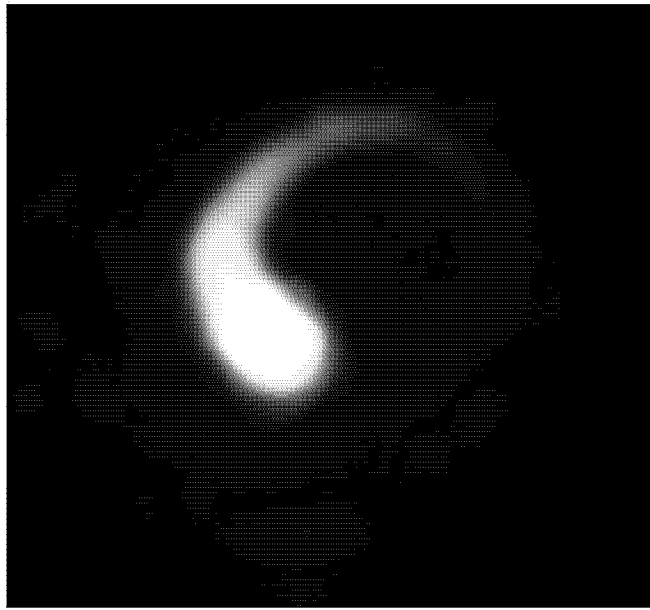


图 1

专利名称(译)	具有余辉发光性能的新型有机发光材料及其合成方法和应用		
公开(公告)号	CN104046351A	公开(公告)日	2014-09-17
申请号	CN201410178260.8	申请日	2014-04-29
[标]申请(专利权)人(译)	中山大学		
申请(专利权)人(译)	中山大学		
当前申请(专利权)人(译)	中山大学		
[标]发明人	池振国 毛竹 穆英啸 刘婷婷 欧德培 刘四委 张艺 许家瑞		
发明人	池振国 毛竹 穆英啸 刘婷婷 欧德培 刘四委 张艺 许家瑞		
IPC分类号	C09K11/06 C07D209/86 C07D209/88 G01N21/64		
其他公开文献	CN104046351B		
外部链接	Espacenet SIPO		

摘要(译)

本发明公开了一种具有余辉发光性能的新型有机发光材料及其合成方法和应用，其由二苯砜和咔唑结构组成，具有余辉发光性质。本发明的合成方法工艺简单，纯化容易，所合成的发光材料具有明显的余辉发光性能，发光颜色可调的特性，非常适用应用于生物成像、防伪标识等领域。

