



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 106833622 A

(43)申请公布日 2017.06.13

(21)申请号 201710016832.6

B41M 3/14(2006.01)

(22)申请日 2017.01.10

(71)申请人 南京工业大学

地址 210009 江苏省南京市鼓楼区新模范
马路5号

(72)发明人 黄维 安众福 蔡素芝 史慧芳
王姗

(74)专利代理机构 北京思创大成知识产权代理
有限公司 11614

代理人 尹慧晶

(51)Int.Cl.

G09K 11/06(2006.01)

B82Y 20/00(2011.01)

B82Y 40/00(2011.01)

G01N 21/64(2006.01)

权利要求书2页 说明书5页 附图3页

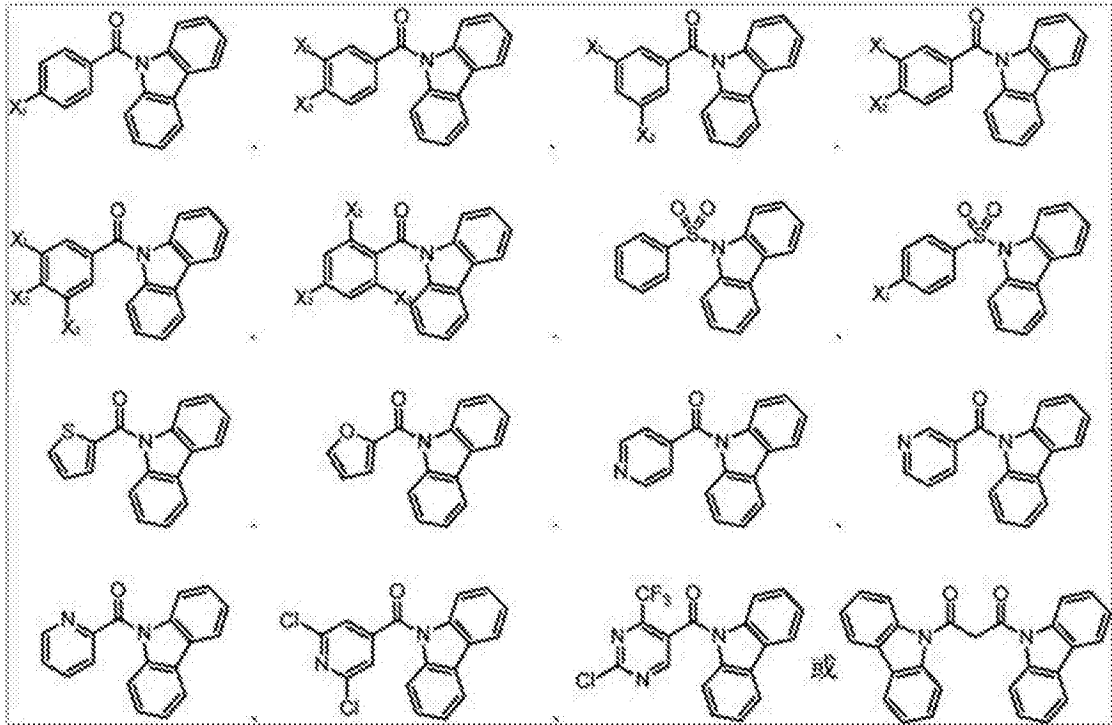
(54)发明名称

一种可见光激发的纯有机长余辉材料及其
制备方法与应用

(57)摘要

本发明属于纯有机长余辉材料的制备和应用领域,具体涉及一种可见光激发的纯有机长余辉材料及其制备方法与应用。该材料具有以下特点:(1)酰化反应合成材料,原料廉价,合成方法简便;(2)合成的材料余辉寿命长,量子效率高;(3)材料最佳激发波长位于可见光区,相对于紫外光激发,可见光来源广泛,生物毒性小;(4)利用可见光激发有机长余辉发光实现对数据信息的双重加密和生物成像应用。利用本发明的材料用于数据加密方面获得了令人满意的结果。可以预期,该类有机发光材料将是一类有巨大商业化潜力的新型长余辉材料。

1. 一种纯有机长余辉材料,其特征在于该材料具有如下结构:



其中, X_1 为-H, -F, -Cl, -Br, -I, $-C_nH_{2n+1}$, $-OC_nH_{2n+1}$, $-CF_3$, -CN, $-NO_2$, $-N(CH_3)_2$, $-N(C_6H_5)_2$ 或醚链;

X_2 为-H, -F, -Cl, -Br, -I, $-C_nH_{2n+1}$, $-OC_nH_{2n+1}$, $-CF_3$, -CN, $-NO_2$, $-N(CH_3)_2$, $-N(C_6H_5)_2$ 或醚链;

X_3 为-H, -F, -Cl, -Br, -I, $-C_nH_{2n+1}$, $-OC_nH_{2n+1}$, $-CF_3$, -CN, $-NO_2$, $-N(CH_3)_2$, $-N(C_6H_5)_2$ 或醚链。

2. 根据权利要求1所述的纯有机长余辉材料,其特征在于 X_1 为-H, -F, -Cl, -Br, -I; X_2 为-H, -F, -Cl, -Br, -I; X_3 为-H, -F, -Cl, -Br, -I。

3. 根据权利要求1所述的纯有机长余辉材料,其特征在于聚集态下该材料发光寿命长达0.85s,磷光量子效率高达40%,并且其吸收光谱位于可见光区。

4. 一种权利要求1所述的纯有机长余辉材料的制备方法,其特征在于以咔唑为原料与酰氯采用一步酰化反应制备得到。

5. 根据权利要求4所述的纯有机长余辉材料的制备方法,其特征在于所述的酰氯为4-氟苯甲酰氯、4-碘苯甲酰氯、3,4,5-三甲基苯甲酰氯。

6. 权利要求1所述的纯有机长余辉材料在双重数据加密和生物成像中的应用。

7. 一种权利要求1所述的纯有机长余辉材料的纳米粒子,其特征在于该纳米粒子是通过以下方法制备得到的:

步骤1,称取PEG-b-PPG-b-PEG两亲性聚合物1~10mg,加入3~10mL的去离子水,放置过夜,形成透明的PEG-b-PPG-b-PEG水溶液;

步骤2,称取纯有机长余辉材料0.1~5mg,在超声的条件下,加入PEG-b-PPG-b-PEG水溶液,功率为50~250W,超声5~30分钟,将超声后的样品静止30分钟,在氮气流的条件下去除四氢呋喃;

步骤3,将步骤2所得纳米颗粒水溶液经0.22 μ m微孔过滤器过滤,获得小于200nm的纯有机长余辉材料的纳米粒子。

8. 根据权利要求7所述的纯有机长余辉材料的纳米粒子,其特征在于该纳米粒子颗粒粒径分布均匀,粒径范围在10~150nm,寿命达0.65s以上。

一种可见光激发的纯有机长余辉材料及其制备方法与应用

技术领域

[0001] 本发明属于纯有机长余辉材料领域,具体涉及一类可见光激发的纯有机长余辉材料,并涉及该类材料在数据加密和生物成像方面的应用。

背景技术

[0002] 近年来,具有长寿命激发态性质的有机光电功能材料在生物成像、太阳能电池、光催化等领域备受青睐,这是因为在生物成像领域,具有长寿命激发态性质的材料可以借助时间分辨技术,消除生物体内的背景荧光;在太阳能电池领域,可以延长光生激子的扩散距离,使激子迁移至异质结界面产生自由电荷。长余辉发光材料是一类具有长寿命激发态的先进功能材料:当停止光激发,其仍然可以持续发光数秒甚至数天。

[0003] 目前,长余辉发光材料主要是无机物材料,譬如掺杂镧系稀土元素的无机化合物。无机长余辉发光主要是通过杂质、晶体缺陷或掺杂离子等捕获电荷,然后通过热激发将捕获电荷缓慢释放发光。对于无机长余辉发光材料的制备,主要是利用高温固相法、溶胶-凝胶法以及燃烧等高温方法。相比较有机化合物材料,无机长余辉发光材料不仅制备条件相对苛刻,而且材料种类有限。

[0004] 虽然有机化合物材料具有柔性、易修饰改性以及便于加工等优点,但是有机材料的激发态衰减快,容易失活,发光持续时间短。对于有机光电功能材料,提高激发态寿命主要是通过调控单线态到三线态间的系间穿越过程实现。尽管人们引入重金属元素(如 Ir^{3+} , Pt^{2+})或特殊的有机修饰结构单元(如醛基、卤素以及氘代元素等),增加自旋耦合作用,促进光生激子从单线态到三线态间的系间穿越,实现了长寿命的磷光发射,但是这类金属配合物的发光寿命仅在微妙区间。此外,这类贵金属元素不仅资源稀缺,而且价格昂贵。人们通过超低温(77K)手段抑制非辐射跃迁,实现了有机长余辉发光,但是超低温苛刻条件限制其实际应用,因此,发展室温无金属有机长余辉发光材料势在必行。

[0005] 近一年来,人们利用构建H型聚集体、晶体诱导、主客体掺杂、构建MOF框架等策略实现一系列材料的长余辉发光。然而,这些纯有机长余辉材料均为是紫外光激发,极大限制了该类材料的应用拓展。

[0006] 众所周知,可见光随处可见,譬如手机LED闪光灯、手机屏幕、电脑屏、日光灯、甚至太阳光,为实际应用提供了极大便利,并且降低成本。因此,设计制备同时具备高效长余辉发光和可见光激发的纯有机长余辉材料意义重大。鉴于可见光激发的有机长余辉发光材料的光学毒性小和发光寿命超长,在生物成像领域可有效降低生物自身荧光干扰,因此,该类材料在生物成像与光动力学治疗领域具有广阔应用前景。

发明内容

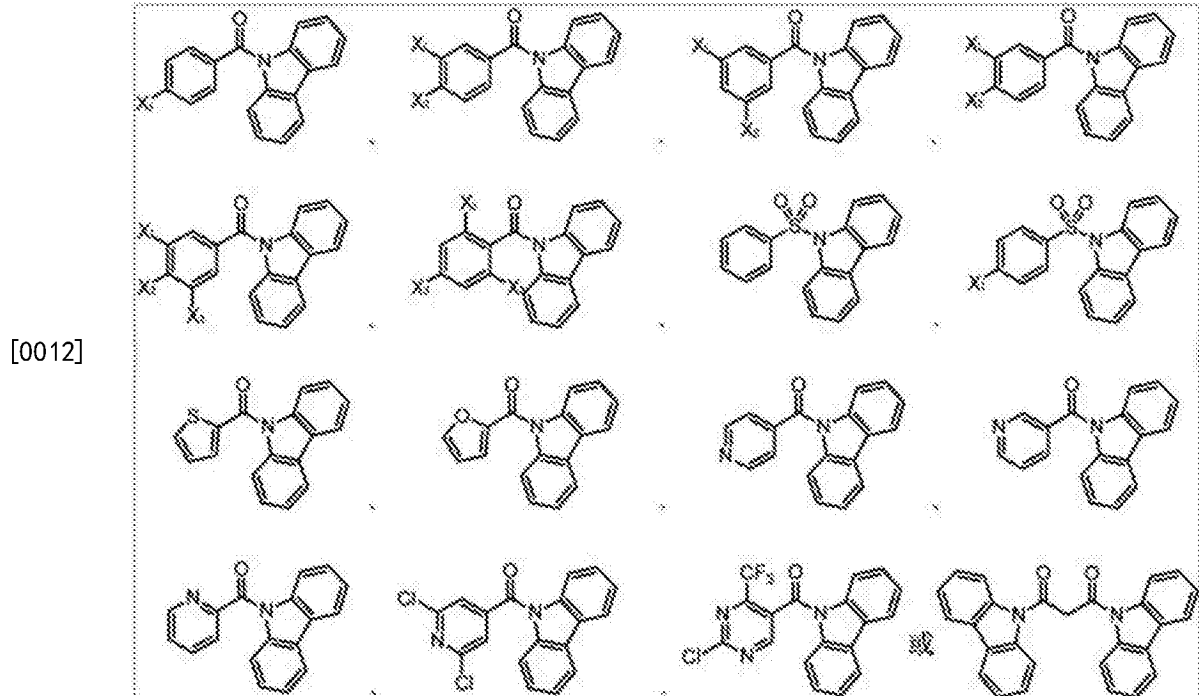
[0007] 本发明的目的在于提供一种可见光激发的长余辉材料,涉及该材料的超长寿命发光、高量子效率、可见光吸收等重要的光物理性质。

[0008] 本发明的另一目的是提供该可见光激发的长余辉材料的制备方法。

[0009] 本发明还有一个目的是提供该材料在数据加密与防伪上的应用,以及在生物成像方面的应用。

[0010] 为了推动纯有机长余辉材料在生活中的广泛应用,发明人设计制备了一系列的可见光长余辉材料,本发明的目的是通过以下方式实现的:

[0011] 一种纯有机长余辉材料,该材料具有如下结构:



[0013] 其中, X_1 为 $-H$, $-F$, $-Cl$, $-Br$, $-I$, $-C_nH_{2n+1}$, $-OC_nH_{2n+1}$, $-CF_3$, $-CN$, $-NO_2$, $-N(CH_3)_2$, $-N(C_6H_5)_2$ 或醚链;

[0014] X_2 为 $-H$, $-F$, $-Cl$, $-Br$, $-I$, $-C_nH_{2n+1}$, $-OC_nH_{2n+1}$, $-CF_3$, $-CN$, $-NO_2$, $-N(CH_3)_2$, $-N(C_6H_5)_2$ 或醚链;

[0015] X_3 为 $-H$, $-F$, $-Cl$, $-Br$, $-I$, $-C_nH_{2n+1}$, $-OC_nH_{2n+1}$, $-CF_3$, $-CN$, $-NO_2$, $-N(CH_3)_2$, $-N(C_6H_5)_2$ 或醚链。

[0016] $-C_nH_{2n+1}$ 或 $-OC_nH_{2n+1}$ 中, 优选 $n < 24$ 。

[0017] 优选 X_1, X_2, X_3 选择相同基团 (如 $X_1 = H, X_2 = H, X_3 = H$), 选择它们时尽量使得酰氯对称。

[0018] 最优选 X_1 为 $-H, -F, -Cl, -Br, -I$;

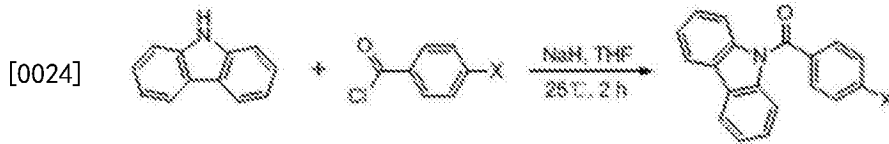
[0019] X_2 为 $-H, -F, -Cl, -Br, -I$;

[0020] X_3 为 $-H, -F, -Cl, -Br, -I$ 。

[0021] 上述纯有机长余辉材料的光物理性质为: 聚集态下材料发光寿命长达 $0.85s$, 磷光量子效率高达 40% , 并且其吸收光谱位于可见光区。

[0022] 上述纯有机长余辉材料的制备方法, 以咪唑为原料与酰氯采用一步酰化反应制备得到。所述的酰氯优选为 4-氟苯甲酰氯、4-碘苯甲酰氯或 3,4,5-三甲基苯甲酰氯。

[0023] 上述材料的制备过程通式可以如下:



[0025] 其中, X为-H, -F, -Cl, -Br, -I, -C_nH_{2n+1}, -OC_nH_{2n+1}, -CF₃, -CN, -NO₂, -N(CH₃)₂, -N(C₆H₅)₂, 醚链; -C_nH_{2n+1}或-OC_nH_{2n+1}中, 优选n<24。其余材料是由咔唑和相应的酰氯一步法合成。

[0026] 上述纯有机长余辉材料可以被手机闪光灯、日光灯、电脑屏、台灯等随处可见的LED光源激发, 产生长余辉发光, 并有效应用于双重数据加密和生物成像。

[0027] 制备双重加密的图案方法如下: 本发明室温长余辉材料的特征在于具有长寿命与高量子效率, 而且具有可见光激发特征, 不同于先前报道的紫外光激发长余辉材料。鉴于已报到的紫外激发长余辉发光和本发明的可见光激发的长余辉发光, 结合发光性质类似的荧光分子, 制备不同的图案, 利用不同激发波长, 实现图案的双重加密(附图5)。

[0028] 本发明通过核磁共振(NMR)、单晶X射线衍射表征了长余辉材料的结构; 通过紫外吸收光谱、荧光发射光谱以及荧光寿命的测量, 详细研究这一系列长余辉材料在溶液状态和聚集状态下的光物理性质; 通过引入不同的供吸电子基团, 改变分子的偶极矩, 调控分子的堆积方式, 实现光物理性质的理性调控。

[0029] 如选择一种短寿命的荧光材料(9-蒽甲酸(9AC)), 具有蓝色荧光发射, 寿命为33ns。一种只能被紫外光激发产生亮黄绿色的长余辉材料, DBC(具体结构见附图1), 一种可同时被紫外光和可见光激发的长余辉材料, DCC, 将三种材料组合成数字8, 可观察到365nm紫外光照射下显示数字“8”, 365nm紫外灯关掉时, 显示数字“9”, 而用iPhone 6手机LED灯激发, 关掉LED灯, 显示数字“5”, 初步实现了数据的双重加密(见附图5)。

[0030] 纯有机长余辉材料还可以做成纳米粒子, 粒径均匀, 具有长寿命, 相对于金属配合物, 生物毒性小, 制备成本低, 可用于生物成像。

[0031] 本发明纯有机长余辉材料的纳米粒子材料制备方法包括三个步骤:

[0032] 步骤1, 称取PEG-b-PPG-b-PEG(简称F127)两亲性聚合物1~10mg, 加入3~10mL的去离子水, 放置过夜, 形成透明的F127水溶液。

[0033] 步骤2, 称取本发明纯有机长余辉材料0.1~5mg, 在超声的条件下, 加入F127水溶液, 功率为50~250W, 超声5~30分钟, 将超声后的样品静止30分钟, 在氮气流的条件下去除四氢呋喃;

[0034] 步骤3, 将步骤2所得纳米颗粒水溶液经0.22μm微孔过滤器过滤, 获得小于200nm的纯有机长余辉材料的纳米粒子即长余辉发光的纯有机纳米材料。

[0035] 上述纯有机长余辉材料所制的纳米颗粒粒径分布均匀, 粒径范围在10~150nm, 寿命可达0.65s以上, 可将此纳米颗粒用于生物成像。

[0036] 选择制备粒径均一的纯有机长余辉发光纳米粒子用于生物活细胞成像。人肝癌(HepG2)细胞在含10%胎牛血清(FBS)的DEME培养基中, 37°C, 5%CO₂和95%空气的条件下贴壁生长24小时。将细胞接种到在圆形爬片中, 加入纯有机长余辉发光的纳米粒子水溶液, 继续孵育2小时。活细胞成像实验是在超高分辨率激光共聚焦显微镜(LSM880)上进行, 采用405nm的激光作为激发光源(附图7)。

[0037] 与现有技术比较本发明的有益效果: 本发明不仅制备方法简单、原料价格低廉, 而

且这些长余辉材料具有超长发光寿命、高的量子效率,并且固体材料的吸收光谱位于可见光区,该纯有机长余辉材料可以被手机闪光灯、日光灯、电脑屏、台灯等随处可见的LED光源激发,产生长余辉发光,并有效应用于双重数据加密和生物成像。

附图说明

- [0038] 图1.用于双重数据加密的三个材料的结构式;
- [0039] 图2.9-蒽甲酸及DCC的荧光光谱图;
- [0040] 图3.DCC粉末吸收光谱,及在550nm激发下的磷光发射谱;
- [0041] 图4.DCC材料550nm激发的寿命图,以及在LED光源照射下和关掉情况下的照片;
- [0042] 图5.9-蒽甲酸、DBC和DCC实现的双重加密图片;
- [0043] 图6.制备的纯有机长余辉发光纳米颗粒的TEM图;
- [0044] 图7.纯有机长余辉发光纳米材料用于生物活细胞成像图。

具体实施方式

[0045] 以下通过具体实施例对本发明进行解释说明:

[0046] 实施例1:

[0047] 称取咪唑0.2g (1.198mmol),固含量为60%的氢氧化钠0.096g于50mL的烧瓶中,加入干燥的四氢呋喃10mL,冰水浴搅拌10min后,室温搅拌30min。称取4-氟苯甲酰氯2.396mmol,加入干燥的四氢呋喃10mL。将上述混合溶液冰水浴搅拌10min,室温搅拌2h。石油醚:二氯甲烷=15:1,层析柱分离,得到的白色固体DBC (4-氟苯基咪唑甲酮),产率为55%,结构表征如下:¹H NMR (CDCl₃): δ8.02 (dd, 2H), 7.76 (t, 2H), 7.51 (dd, 2H), 7.32~7.38 (m, 4H), 7.21 (m, 2H)。

[0048] 实施例2

[0049] 称取咪唑0.5g (2.99mmol),固含量为60%的氢氧化钠0.24g于50mL的烧瓶中,加入干燥的四氢呋喃15mL,冰水浴搅拌10min后,室温搅拌30min。称取4-碘苯甲酰氯0.80g (2.99mmol),加入干燥的四氢呋喃10mL。将上述混合溶液冰水浴搅拌10min,室温搅拌2h。石油醚:二氯甲烷=15:1,层析柱分离,合成纯有机长余辉材料DCC (4-碘苯基咪唑甲酮),得到白色固体,产率为67%,结构表征如下:¹H NMR (CDCl₃): δ8.01 (dd, 2H), 7.88 (d, 2H), 7.52 (dd, 2H), 7.45 (d, 2H), 7.32~7.38 (m, 4H)。该材料的寿命是0.84s,总量子效率28%。

[0050] 实施例3

[0051] 称取咪唑0.2g (1.20mmol),固含量为60%的氢氧化钠0.10g于50mL的烧瓶中,加入干燥的四氢呋喃10mL,冰水浴搅拌10min后,室温搅拌30min。抽取3,4,5-三甲基苯甲酰氯0.55g (2.4mmol),加入干燥的四氢呋喃5mL。将上述混合溶液冰水浴搅拌10min,室温搅拌2h。石油醚:二氯甲烷=15:1,层析柱分离,合成DDC (3,4,5-三甲基咪唑甲酮),得到白色固体,产率为75%。¹H NMR (CDCl₃): δ8.02 (dd, 2H), 7.57 (d, 2H), 7.36 (t, 4H), 6.97 (s, 2H), 3.97 (s, 3H), 3.80 (s, 6H)。¹³C NMR (CDCl₃): 169.07, 153.50, 141.83, 139.18, 130.45, 126.73, 125.98, 123.40, 119.81, 115.80, 106.72。

[0052] 实施例4

[0053] 双重加密图案制作:

[0054] 按照附图5中在纸上数字“8”，黑色部分涂上DCC材料，灰色部分涂上DBC材料，浅蓝色部分涂上9AC材料，干燥后，黑暗的环境下拍摄365nm手提紫外灯照射的照片，关掉灯的照片，以及在iPhone 6LED激发，关掉iPhone 6LED灯的照片。

[0055] 实施例5：

[0056] 纳米粒子合成过程：纯有机长余辉材料的纳米材料制备过程包括三个步骤：步骤1，称取PEG-b-PPG-b-PEG (F127) 两亲性聚合物1~10mg于20mL的螺口瓶中，加入3~10mL的去离子水，放置过夜，形成透明的F127水溶液。步骤2，称取实施例2长余辉材料0.1~5mg，在超声的条件下，加入F127水溶液，功率为50~250W，超声5~30分钟。将超声后的样品静止30分钟，在氮气流的条件下去除四氢呋喃。步骤3，将步骤2所得纳米颗粒水溶液经0.22 μ m微孔过滤器过滤，获得小于200nm的长余辉发光的纳米材料，纳米粒子的寿命是0.65s。

[0057] 实施例6：

[0058] 生物成像实验：选择粒径均一的实施例纯有机长余辉发光纳米粒子用于生物活细胞成像。人肝癌 (HepG2) 细胞 (1×10^8 /L) 在含10%胎牛血清 (FBS) 的DEME培养基中，接种在直径18mm的圆形爬片，37 $^{\circ}$ C，5%CO₂和95%空气的条件下贴壁生长24小时。在培养基中加入20 μ L (25 μ g/mL) 的纯有机长余辉发光的纳米粒子水溶液，继续孵育2小时。在超高分辨率激光共聚焦显微镜 (LSM880) 上，采用405nm的激光作为激发光源，观察长余辉发光有机纳米粒子的活细胞成像，黑色圆圈是细胞核，偏白色的是细胞质，余晖材料在细胞质中 (见附图7)。

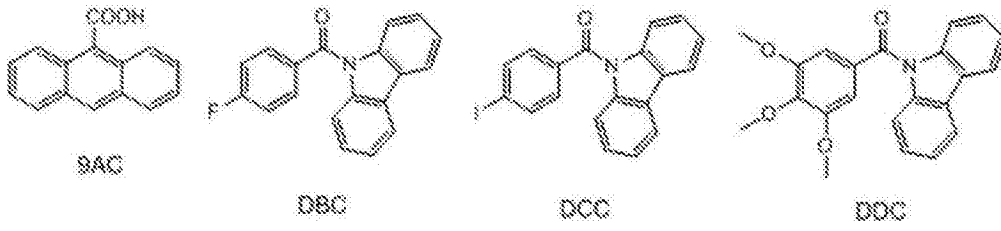


图1

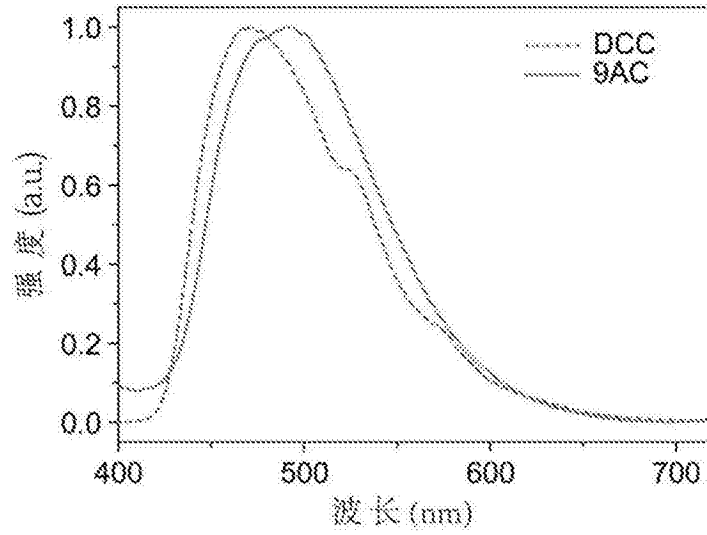


图2

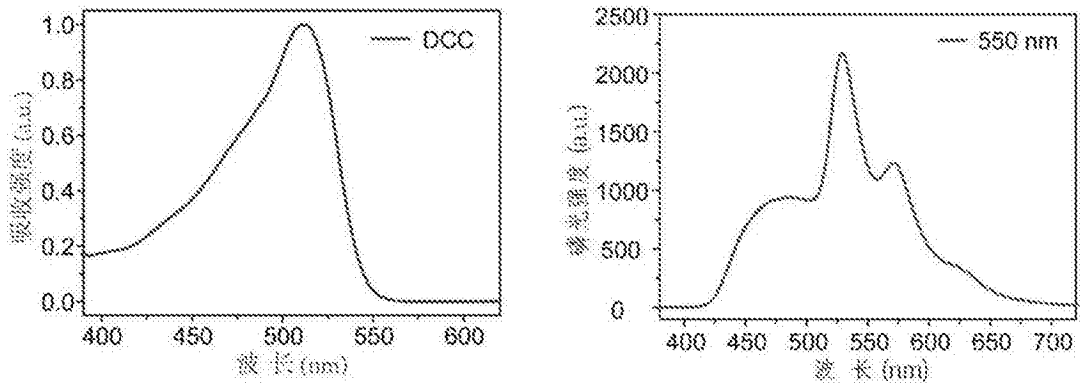


图3

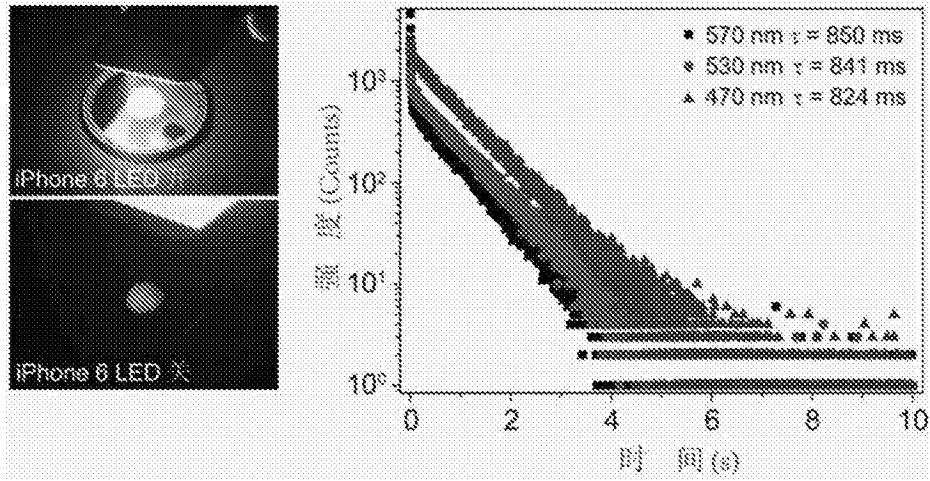


图4

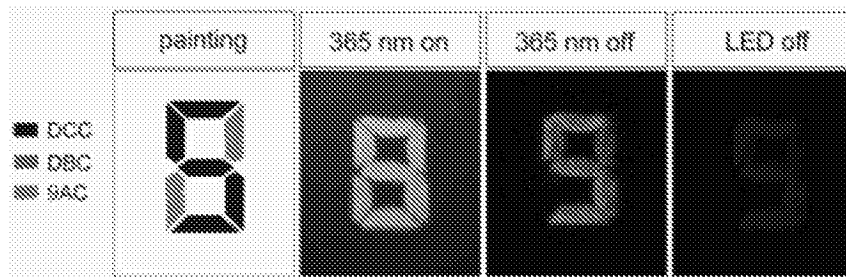


图5

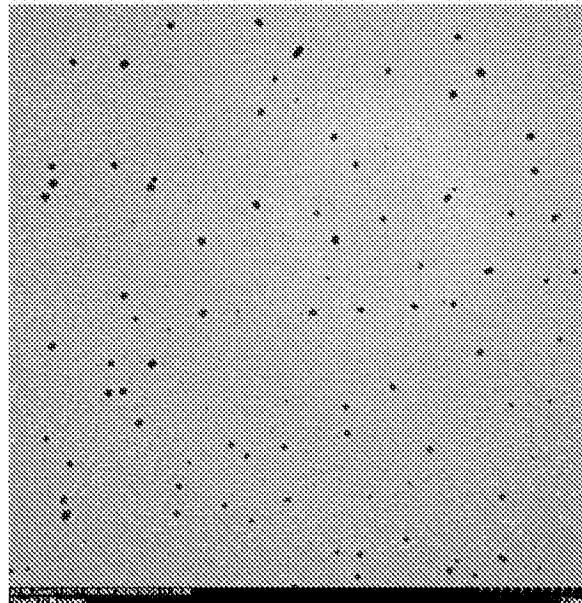


图6

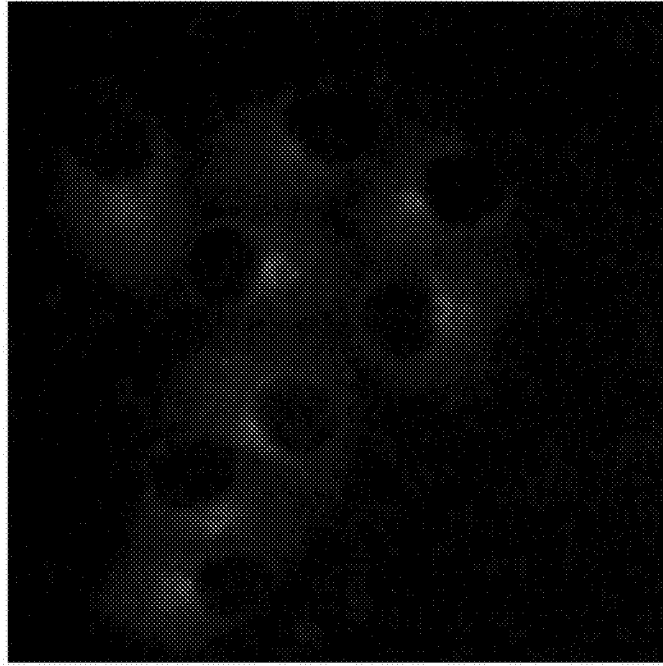


图7

专利名称(译)	一种可见光激发的纯有机长余辉材料及其制备方法与应用		
公开(公告)号	CN106833622A	公开(公告)日	2017-06-13
申请号	CN201710016832.6	申请日	2017-01-10
[标]申请(专利权)人(译)	南京工业大学		
申请(专利权)人(译)	南京工业大学		
当前申请(专利权)人(译)	南京工业大学		
[标]发明人	黄维 安众福 蔡素芝 史慧芳 王姗		
发明人	黄维 安众福 蔡素芝 史慧芳 王姗		
IPC分类号	C09K11/06 B82Y20/00 B82Y40/00 G01N21/64 B41M3/14		
CPC分类号	B41M3/144 B82Y20/00 B82Y40/00 C09K11/06 C09K2211/1029 G01N21/6486		
代理人(译)	尹慧晶		
其他公开文献	CN106833622B		
外部链接	Espacenet SIPO		

摘要(译)

本发明属于纯有机长余辉材料的制备和应用领域，具体涉及一种可见光激发的纯有机长余辉材料及其制备方法与应用。该材料具有以下特点：
 (1)酰化反应合成材料，原料廉价，合成方法简便；
 (2)合成的材料余辉寿命长，量子效率高；
 (3)材料最佳激发波长位于可见光区，相对于紫外光激发，可见光来源广泛，生物毒性小；
 (4)利用可见光激发有机长余辉发光实现对数据信息的双重加密和生物成像应用。利用本发明的材料用于数据加密方面获得了令人满意的结果。可以预期，该类有机发光材料将是一类有巨大商业化潜力的新型长余辉材料。

