



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 105199714 B

(45)授权公告日 2017.06.30

(21)申请号 201510650574.8

C07C 15/28(2006.01)

(22)申请日 2015.10.09

C07C 17/392(2006.01)

(65)同一申请的已公布的文献号

C07C 25/13(2006.01)

申请公布号 CN 105199714 A

C07C 25/18(2006.01)

(43)申请公布日 2015.12.30

审查员 邹少瑜

(73)专利权人 北京师范大学

地址 100875 北京市海淀区新街口外大街
19号

(72)发明人 闫东鹏 范国凌

(74)专利代理机构 北京太兆天元知识产权代理
有限责任公司 11108

代理人 张洪年

(51)Int.Cl.

C09K 11/06(2006.01)

C07C 7/14(2006.01)

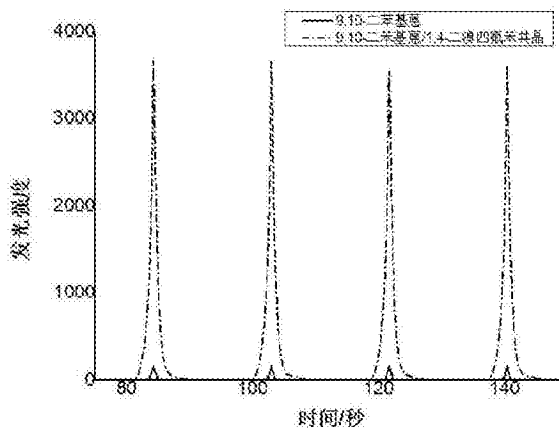
权利要求书1页 说明书3页 附图1页

(54)发明名称

一种具有电致化学发光特性的二苯基蒽共
结晶材料及其制备方法

(57)摘要

本发明公开了属于分子材料领域的具有固
态电致化学发光特性的以9,10-二苯基蒽为主
体的共晶化合物及其制备方法。本发明通过选取9,
10-二苯基蒽为主体,与一系列具有羟基、羧基等
基团或卤代苯等有机小分子化合物为客体,通过
主客体识别和分子间相互作用力共结晶获得新
型晶态化合物。本发明的特点在于合成的9,10-
二苯基蒽系列共晶化合物具有优异的光致发光
和电致化学发光特性;共晶材料可通过溶剂挥发
和力化学合成等方法获得,过程简便;合成的材
料在固态电致化学发光性质方面相对于9,10-二苯
基蒽本体有很大的提升。这类化合物在荧光传感
器,光电器件制造和光学防伪材料等领域具有一
定的应用前景。



1. 一种具有固态电化学发光特性的9,10-二苯基蒽型共结晶材料的制备方法,其具体操作步骤如下:

1) 称量主体物质A,A为9,10-二苯基蒽,其摩尔量为0.002~5mol;称量客体物质B,其摩尔量为0.004~10mol;

2) 二元共结晶材料的制备:

粉末研磨法:

将主体物质A和客体物质B充分混合,添加有机溶剂5~100mL,使用球磨机对A和B的混合物进行研磨10~60min,获得目标产物粉末;

或超声合成法:

将A和B的混合物溶解于10mL~10L有机溶剂中得到混合溶液,在超声振荡条件下,将去离子水10mL~1L瞬间加入混合溶液,得到沉淀物,并超声振荡1到30分钟后,通过过滤或离心得到A和B的共晶沉淀化合物;

3) 将研磨法或超声合成法得到的粉体用有机溶剂溶解,在室温条件下挥发溶剂,可获得产物的单晶;

所述的客体物质B为4,4'-二溴八氟联苯、1,4-二碘四氟苯、1,4-二溴四氟苯、4-溴-2,3,5,6-四氟苯甲酸、四氟对苯二甲酸、八氟萘中的任意一种;有机溶剂为氯仿、N,N-二甲基甲酰胺、四氢呋喃、甲苯、乙腈、丙酮中的任意一种;

上述制备得到的共晶材料是由两种分子在空间结构上形成的有序二元或多元共结晶化合物,其在组成和空间排列方式上具有极强的可调控性。

一种具有电致化学发光特性的二苯基蒽共结晶材料及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明属于分子材料领域,为新型固态电化学发光材料制备提供了新的设计思路和可行性方案,特别是提供了系列9,10-二苯基蒽型多元晶态化合物的制备方法。

背景技术

[0002] 电化学发光(electrochemiluminescence,ECL)是在电极表面施加电压使电极反应产物之间或电极反应产物与溶液中某组分进行化学反应,产生的激发态分子回到基态而引起的光辐射现象。相比于光致发光(photoluminescence,PL),ECL作为一种分析技术有着独特的优势,首先,ECL不涉及光源,所以光致发光中光的分散和场致发光灯不纯的问题可以有效避免,提升了ECL分析的高灵敏度。其次,由于ECL的激发态分子的产生可以很容易地通过改变电极电势得到控制,所以ECL比PL有更好的选择性。因此,ECL已经成为了一种非常强大的分析技术,而广泛应用于临床和环境中生物分子的检测。但是目前大部分的电化学发光材料通常都是用于溶液状态检测的,对于溶剂具有很高的依赖性,限制了其实际应用,因此,设计和开发固态电致化学发光材料具有很强的实际应用价值。同时,如何进一步提升分子化合物的ECL强度和效率也成为制约该领域发展的重要问题。

[0003] 分子共晶材料通常是两种或者两种以上的分子组装基元在微观尺度上以特定的化学计量比通过超分子相互作用方式形成的固态化合物。基于共晶材料相互作用模式的可设计性以及材料空间结构的可预测性,有望通过共结晶方法实现分子固体的堆积形式和空间排列结构的调变,并得到具有不同发光性能的新型光学材料,实现发光性能的优化。

[0004] 9,10-二苯基蒽型化合物是一类重要的光电材料,由于其具有优异的光致发光和电子传输特性而备受各国学者的关注,具有广阔的应用前景。目前在电致化学发光方面,9,10-二苯基蒽主要用于溶液态的三电极体系,这限制了其检测等方面的应用,同时其固态材料的ECL信号较弱,不利于其固态ECL应用。

[0005] 本发明基于形成主客体二元共晶化合物的思想,将9,10-二苯基蒽作为制备功能化共晶材料的主体分子,引入不同的有机小分子作为形成共晶材料的客体分子,进而实现其主体结构的可控调变,拓展了目标功能化合物的晶态材料的设计空间和制备范围。利用液体辅研磨和超声合成等技术,制备了系列基于9,10-二苯基蒽的共晶材料。相比于单纯主体化合物,系列共晶化合物体现出优良的固态电致化学发光性质。本发明合理地设计和合成基于9,10-二苯基蒽共晶化合物对发展新型固态电化学发光材料具有很大的应用价值。

发明内容

[0006] 本发明的目的在于提供一种具有固态电致化学发光特性的二苯基蒽共晶材料及其制备方法,为发展新型的固态电化学发光材料的设计合成提供新的思路和可行性解决方案。

[0007] 本发明是将系列羧基、羟基或卤素等基团取代的苯基有机物与9,10-二苯基蒽形

成共结晶材料,即通过主体与客体分子之间的氢键、卤键、 π - π 相互作用以及这些相互作用的组合,生成了一类新型晶态分子固体。在9,10-二苯基蒽单一主体有机物的基础上,引入了具有超分子相互作用的功能基团,改变了9,10-二苯基蒽有机分子的空间排列方式,增强了分子间的 π - π 堆积作用,提高了分子间的电子传递能力,从而获得具有较高固态电致化学发光能力的共晶材料。制备步骤如下:

[0008] 1) 称量主体9,10-二苯基蒽(A),其摩尔量为0.002~5mol。称量客体物质B,其摩尔量为0.004~10mol。

[0009] 2) 二元共结晶材料的制备:

[0010] 粉末研磨法:

[0011] 将A和B充分混合,添加少量有机溶剂5~100mL,使用球磨机对A和B的混合物进行研磨10~60min,获得目标产物粉末。

[0012] 或超声合成法:

[0013] 将A和B的混合物溶解于10mL~10L有机溶剂中得到混合溶液,在超声振荡条件下,将去离子水10mL~1L瞬间加入混合溶液,得到沉淀物,并超声振荡1到30分钟后,通过过滤或离心得到A和B的共晶沉淀化合物。

[0014] 3) 将研磨或超声方法得到的粉体用有机溶剂溶解,在室温条件下挥发溶剂,可获得产物的单晶材料。

[0015] 将上述所制备的材料:

[0016] 1. 进行多晶XRD表征和单晶XRD表征显示,生成主客体结构9,10-二苯基蒽的共晶化合物后,较9,10-二苯基蒽分子本身的空间结构,排列状况,空间对称性等发生了变化。

[0017] 2. 进行荧光光谱表征显示系列共晶结构发光峰位置与单纯的9,10-二苯基蒽相比发生了蓝移或红移。

[0018] 3. 电致化学发光表征显示该系列共晶结构复合材料相对于9,10-二苯基蒽本身具有更强的发光强度。

[0019] 本发明的优点在于:通过系列羧基、羟基或卤素等基团取代的苯基等有机物与9,10-二苯基蒽有机物发生分子间相互作用(氢键、卤键、 π - π 相互作用或相互作用的组合),从而改变了原9,10-二苯基蒽单一有机物的晶体学特性,使得原9,10-二苯基蒽有机物的电致化学发光性能得到优化。制备出具有较强电致化学发光能力的新型二元共晶材料。并从中认识到基于9,10-二苯基蒽的二元共晶化合物空间结构和光学性能之间的构效关系,拓宽了单一化合物的应用空间和制备范围。为具有优良性能的电化学发光材料和光电器件的制备提供了新的思路和途径。

附图说明:

[0020] 图1:9,10-二苯基蒽与1,4-二溴四氟苯共晶材料的电致化学发光强度对比。

[0021] 图2:9,10-二苯基蒽与4,4'-二溴八氟联苯共晶材料的电致化学发光强度对比。

具体实施方式:

[0022] 【实施例1】

[0023] 1) 称取0.0664g的9,10-二苯基蒽、0.0544g 1,4-二溴四氟苯;

[0024] 2) 将两者混合均匀,放入球磨机(德国莱驰公司,MM200),添加0.5ml氯仿,在20r/s条件下研磨30min;

[0025] 3) 取研磨后的粉体约0.1g用15ml氯仿溶解,置于室温条件下,等待溶剂挥发以获得单晶产物。

[0026] 对产物进行表征:

[0027] 对产物的晶体粉体进行PXRD测试,衍射图样表明合成了目标产物;

[0028] 对单晶产物进行单晶X射线衍射分析可知,9,10-二苯基蒽和1,4-二溴四氟苯之间通过分子间氢键结合在一起,形成了新的晶体结构;

[0029] 使用三电极体系,用pH=7.4的磷酸二氢钾作为缓冲液测试电致化学发光强度,表明共晶产物具有良好的电致化学发光性能(见图1)。

[0030] **【实施例2】**

[0031] 1) 称取0.0664g 9,10-二苯基蒽、0.0544g 4,4'-二溴八氟联苯;

[0032] 2) 将两者混合均匀,放入球磨机(德国莱驰公司,MM200),添加0.5ml氯仿,在20r/s条件下研磨30min;

[0033] 3) 取研磨后的粉体约0.1g用10ml氯仿溶解,置于室温条件下,等待溶剂挥发以获得单晶产物。

[0034] 对产物进行表征:

[0035] 对产物的粉体进行PXRD测试,衍射图样表明合成了目标产物;

[0036] 对单晶产物进行单晶X射线衍射分析可知,9,10-二苯基蒽与4,4'-二溴八氟联苯之间通过分子间氢键结合在一起,形成了新的晶体结构;

[0037] 使用三电极体系,用pH=7.4的磷酸二氢钾作为缓冲液测试电致化学发光强度,表明共晶产物具有良好的电致化学发光性能(见图2)。

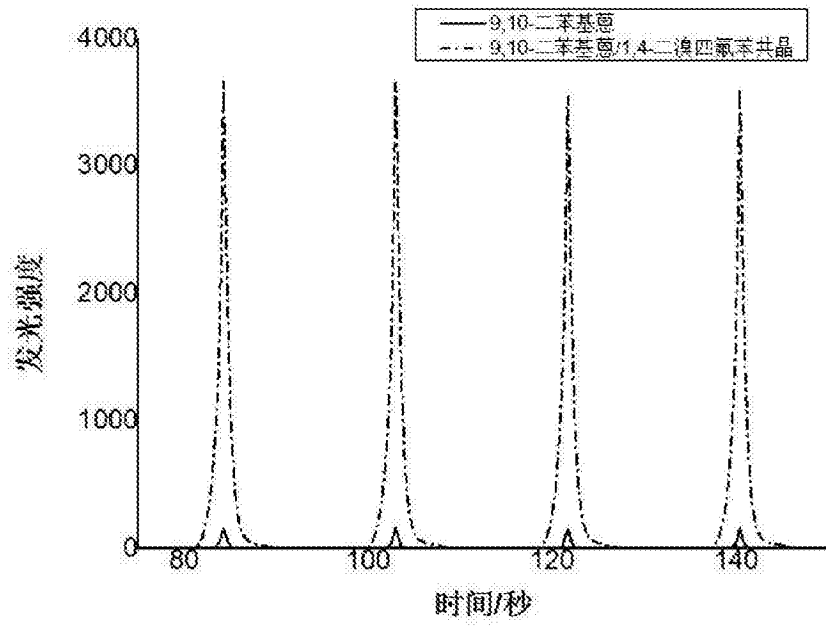


图1

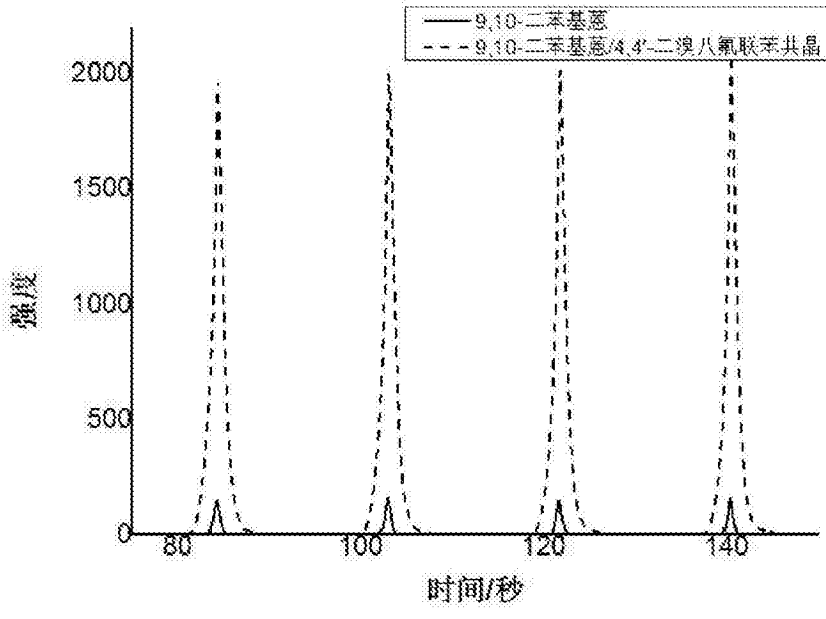


图2

专利名称(译)	一种具有电致化学发光特性的二苯基蒽共结晶材料及其制备方法		
公开(公告)号	CN105199714B	公开(公告)日	2017-06-30
申请号	CN201510650574.8	申请日	2015-10-09
[标]申请(专利权)人(译)	北京师范大学		
申请(专利权)人(译)	北京师范大学		
当前申请(专利权)人(译)	北京师范大学		
[标]发明人	闫东鹏 范国凌		
发明人	闫东鹏 范国凌		
IPC分类号	C09K11/06 C07C7/14 C07C15/28 C07C17/392 C07C25/13 C07C25/18		
其他公开文献	CN105199714A		
外部链接	Espacenet SIPO		

摘要(译)

本发明公开了属于分子材料领域的具有固态电致化学发光特性的以9, 10-二苯基蒽为主体的共晶化合物及其制备方法。本发明通过选取9, 10-二苯基蒽为主体, 与一系列具有羟基、羧基等基团或卤代苯等有机小分子化合物为客体, 通过主客体识别和分子间相互作用力共结晶获得新型晶态化合物。本发明的特点在于合成的9, 10-二苯基蒽系列共晶化合物具有优异的光致发光和电致化学发光特性; 共晶材料可通过溶剂挥发和力化学合成等方法获得, 过程简便; 合成的材料在固态电致化学发光性质方面相对于9, 10-二苯基蒽本体有很大的提升。这类化合物在荧光传感器, 光电器件制造和光学防伪材料等领域具有一定的应用前景。

