



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 101709067 A

(43) 申请公布日 2010. 05. 19

(21) 申请号 200910147794. 3

(22) 申请日 2009. 06. 22

(71) 申请人 陆友梅

地址 264006 山东省烟台市开发区五指山路
11 号万润精细化工

(72) 发明人 陆友梅

(51) Int. Cl.

C07F 15/00 (2006. 01)

C08F 226/06 (2006. 01)

C08F 230/04 (2006. 01)

C09K 11/06 (2006. 01)

G01N 33/53 (2006. 01)

G01N 21/66 (2006. 01)

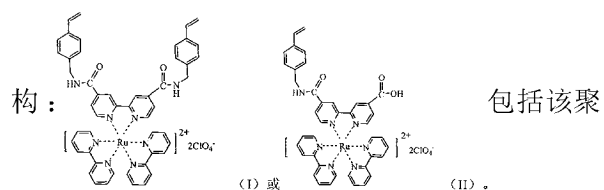
权利要求书 3 页 说明书 14 页 附图 17 页

(54) 发明名称

钌的配合物单体、由其制备的聚合物、包括该聚合物的电化学发光材料、其制备方法和用途

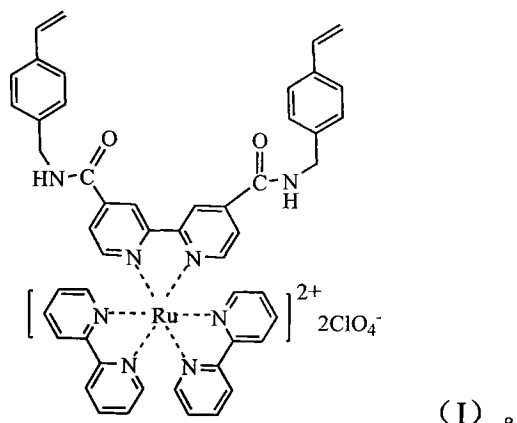
(57) 摘要

本发明涉及一种钌的配合物单体、由其制备的聚合物、包括该聚合物的电化学发光材料、其制备方法和用途。所述钌的配合物单体具有以下结

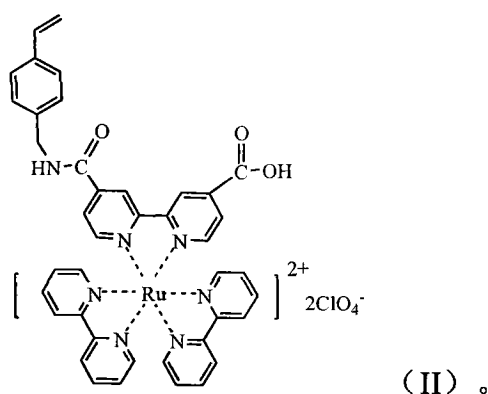


合物的电化学发光材料具有的高效的电化学发光性能,而且发光性能持久而稳定。所述电化学发光材料可用于免疫分析检测。

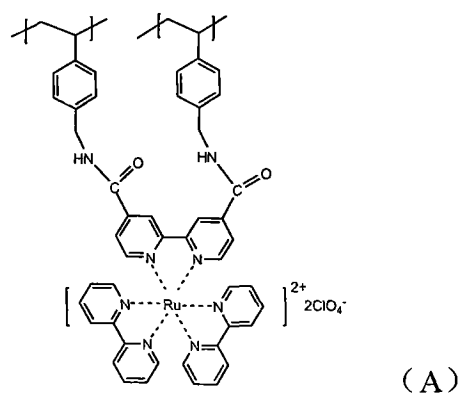
1. 一种钌的配合物单体,其具有下式 (I) 所示的结构:



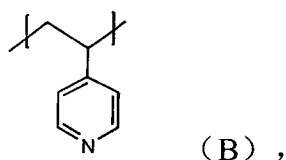
2. 一种钌的配合物单体,其具有下式 (II) 所示的结构:



3. 一种权利要求 1 所述的钌的配合物单体与 4- 乙烯吡啶的聚合物,其具有以下重复单元 (A):



和重复单元 (B):

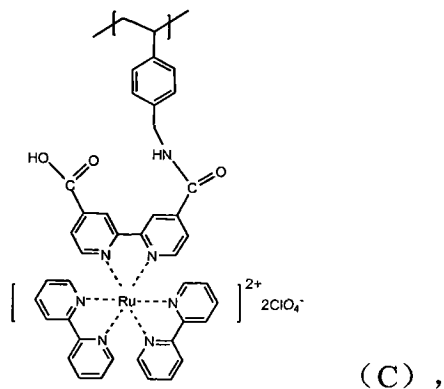


其中,重复单元 (A) 和重复单元 (B) 的摩尔比为 1 : 5 ~ 1 : 15,所述聚合物的重均分子量为 40,000-150,000。

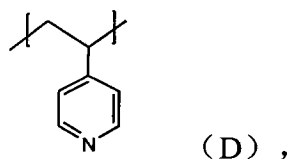
4. 一种权利要求 3 所述的聚合物,其特征在于,所述重复单元 (A) 和重复单元 (B) 的摩尔比为 1 : 9。

5. 一种权利要求 2 所述的钌的配合物单体与 4- 乙烯吡啶的聚合物,其具有以下重复单

元 (C) :



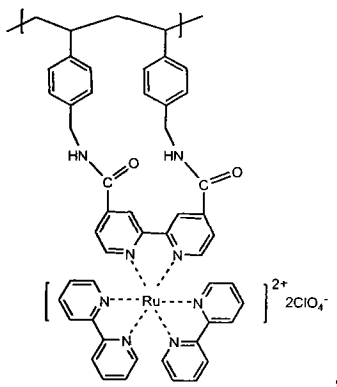
和重复单元 (D) :



其中,重复单元 (C) 和重复单元 (D) 的摩尔比为 1 : 5 ~ 1 : 15,所述聚合物的重均分子量为 40,000-145,000。

6. 一种权利要求 5 所述的聚合物,其特征在于,所述重复单元 (C) 和重复单元 (D) 的摩尔比为 1 : 9。

7. 一种权利要求 1 所述的钌的配合物单体的聚合物,其具有以下重复单元 :



所述聚合物的重均分子量为 40,000-50,000。

8. 一种权利要求 1 所述的钌的配合物单体的制备方法,其通过 2,2'-联吡啶-4,4'-二羧基-二[2,2'-吡啶]二价钌的高氯酸盐和 4-氨基甲基苯乙烯反应制得,2,2'-联吡啶-4,4'-二羧基-二[2,2'-吡啶]二价钌的高氯酸盐和 4-氨基甲基苯乙烯的摩尔比例为 1 : 2。

9. 一种权利要求 2 所述的钌的配合物单体的制备方法,其通过 2,2'-联吡啶-4,4'-二羧基-二[2,2'-吡啶]二价钌的高氯酸盐和 4-氨基甲基苯乙烯反应制得,2,2'-联吡啶-4,4'-二羧基-二[2,2'-吡啶]二价钌的高氯酸盐和 4-氨基甲基苯乙烯的摩尔比例为 1 : 1。

10. 一种权利要求 8 或 9 所述的制备方法,其特征在于,所述 2,2'-联吡啶-4,4'-二羧基-二[2,2'-吡啶]二价钌的高氯酸盐通过以下方法制备:2,2'-联吡啶-4,4'-二羧基和顺式-二[2,2'-吡啶]二价钌的氯配合物溶解在乙醇和水的混合溶剂中,氮气下回流

反应 2 天后, 浓缩后加入高氯酸钠得到固体沉淀, 即 2,2'-联吡啶-4,4'-二羧基-二[2,2'-吡啶]二价钕的高氯酸盐。

11. 一种权利要求 8 至 10 之一所述的制备方法, 其特征在于, 2,2'-联吡啶-4,4'-二羧基-二[2,2'-吡啶]二价钕的高氯酸盐和 4-氨基甲基苯乙烯的反应是在催化剂 4-(4,6-二甲氧基三嗪)-4-甲基吗啉盐酸盐存在下于二甲基甲酰胺溶剂中进行的。

12. 一种权利要求 3 所述聚合物的制备方法, 其通过权利要求 1 所述的钕的配合物单体与 4-乙烯吡啶经自由基引发聚合而制得, 所述钕的配合物单体与 4-乙烯吡啶的摩尔比为 1 : 5 ~ 1 : 15。

13. 一种权利要求 12 所述的制备方法, 其特征在于, 所述钕的配合物单体与 4-乙烯吡啶的摩尔比为 1 : 9。

14. 一种权利要求 5 所述聚合物的制备方法, 其通过权利要求 2 所述的钕的配合物单体与 4-乙烯吡啶经自由基引发聚合而制得, 所述钕的配合物单体与 4-乙烯吡啶的摩尔比为 1 : 5 ~ 1 : 15。

15. 一种权利要求 14 所述的制备方法, 其特征在于, 所述钕的配合物单体与 4-乙烯吡啶的摩尔比为 1 : 9。

16. 一种权利要求 7 所述聚合物的制备方法, 其通过权利要求 1 所述的钕的配合物单体经自由基引发聚合而制得。

17. 一种权利要求 12 至 16 之一所述的制备方法, 所述自由基引发剂为偶氮二异丁腈 AIBN。

18. 一种电化学发光材料, 其包括权利要求 3 至 7 之一所述的聚合物。

19. 权利要求 18 所述的电化学发光材料, 其为薄膜。

20. 权利要求 3 至 7 之一的聚合物的用途, 其用于制备电化学发光材料。

21. 权利要求 20 所述的用途, 其特征在于所述电化学发光材料为薄膜。

22. 权利要求 18 或 19 所述的电化学发光材料的用途, 其用于免疫分析检测。

钉的配合物单体、由其制备的聚合物、包括该聚合物的电化学发光材料、其制备方法和用途

技术领域

[0001] 本发明属于电化学发光材料领域，涉及到钉的配合物单体和由其制备的聚合物类发光材料、其制备方法及其用途。

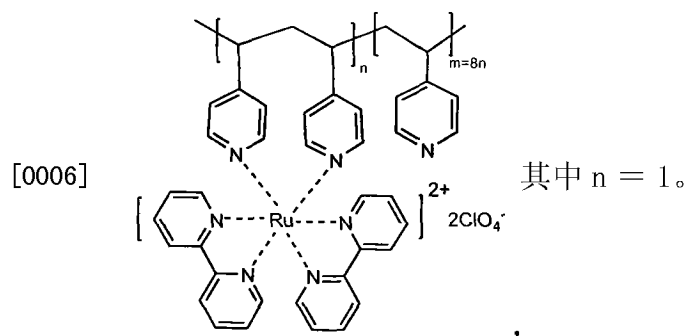
背景技术

[0002] 在免疫分析检测的领域中，电化学发光获得越来越大的关注，这归因于这种方法的简单、高感度 (high sensitive)、高效以及可控制性。电化学发光被发现能够应用于开发商业化仪器去进行许多临床的诊断，基于该方法对生化材料的可监测浓度达 10^{-9}M (见文献 Richter M. M. et al., Chem. Rev. 2004, 104, 3003-3036)。

[0003] 电化学发光用于免疫分析检测时很多是通过溶液来检测抗原的含量，首先连接钉的配合物到一种抗体中，但是这种方法需要不停的补充电化学发光材料的溶液 (见文献 Wu T. et al., Clin. Chem. 1991, 37, 1534-1539)。通过将钉的配合物单体连接到高分子链上从而把发光材料涂在电极表面做成膜的系统有一些明显的好处，电极表面有高浓度的反应中心，电化学发光会只产生在固定的位置，从而有利于提高电化学的感度 (见文献 Forster R. J. et al., Anal. Chem. 2000, 72, 5576-5582)。

[0004] 通过电聚合的方法，可以在电极的表面获得好的稳定的薄膜，但是膜不具有胶体的特点，所以水溶性的化学和生化物质不容易吸附在电极的表面 (见文献 Lee J. -K. et al., Chem. Commun. 2003, 1602-1603)。

[0005] 通过化学方法可以将钉的配合物单体引入到高分子材料中，如利用高分子聚 4- 乙烯吡啶中的吡啶环与钉的配合物单体 $\text{Ru}(\text{bpy})_2^{3+}$ 反应，获得 $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{PVP})_{10}]^{2+}$ (以下简称 RuPVP)，其重复单元如下：



[0007] 这种方法的反应时间长，获得的产物涂在电极表面的膜容易被洗掉，而且该产物的电化学发光效率低，这可能归因于最终配合物的配位结构受高分子链影响而不稳定 (见文献 Forster R. J. et al., Macromolecules 1990, 23, 4372-4377)。

[0008] 一般情况下，通过化学键的连接把钉的配合物单体连接到高分子体系中会受到高分子的溶解度的影响。

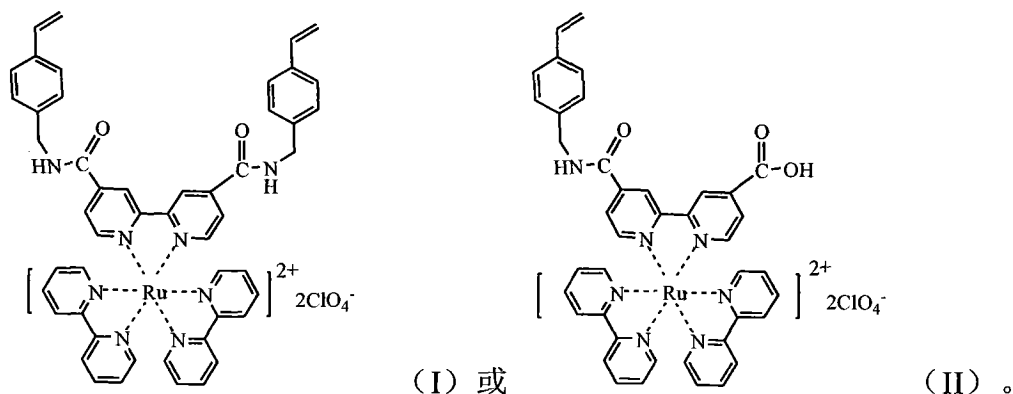
[0009] 至今，据我们所了解的知识，被测试的生化的物质通过和电极表面的膜发生亲电作用而吸附到电极表面。这种吸附是没有选择性的。基于电极材料，ITO 会是常用的，如果

电化学发光的材料上有羧基,材料和电极表面的吸附会增加膜的吸附性和稳定性,同时通过化学键的结合使得被测试的生化材料连接在膜的表面,从而增加对被测试生化材料的选择性。

发明内容

[0010] 为了解决上述的问题,即获得一种容易吸附在电极表面、电化学发光稳定且发光效率高的电化学发光材料,我们首先设计了以下式 (I) (以下简称为 Ru2mono) 或式 (II) (以下简称为 Ru1mono) 所示的钌的配合物单体:

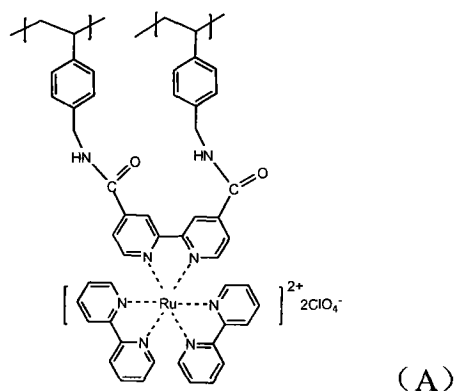
[0011]



[0012] 并制备了以下三种聚合物:

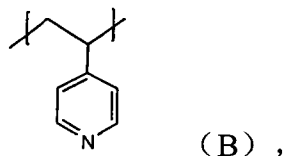
[0013] 第一种聚合物,其具有以下重复单元 (A):

[0014]



[0015] 和重复单元 (B):

[0016]

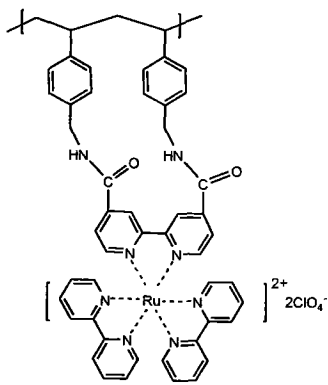


[0017] 其中,重复单元 (A) 和重复单元 (B) 的摩尔比为 1 : 5 ~ 1 : 15,所述聚合物的重均分子量为 40,000-150,000。

[0018] 上述第一种聚合物,所述重复单元 (A) 和重复单元 (B) 的摩尔比优选为 1 : 9 (以下简称为 Ru2MVP)。

[0019] 第二种聚合物 (以下简称 Ru2MP),其具有以下重复单元:

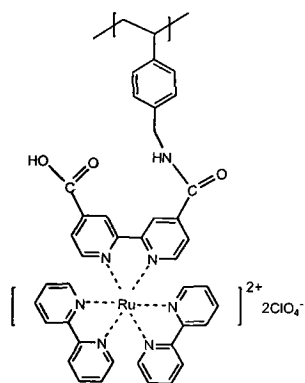
[0020]



所述聚合物的重均分子量为 40,000-50,000。

[0021] 第三种聚合物,其具有以下重复单元 (C) :

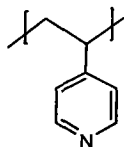
[0022]



(C) ,

[0023] 和重复单元 (D) :

[0024]



(D) ,

[0025] 其中,重复单元 (C) 和重复单元 (D) 的摩尔比为 1 : 5 ~ 1 : 15,所述聚合物的重均分子量为 40,000-145,000。

[0026] 上述第三种聚合物,所述重复单元 (C) 和重复单元 (D) 的摩尔比优选为 1 : 9(以下简称 Ru1MVP)。

[0027] 所述钌的配合物单体的制备方法,其通过 2,2'-联吡啶-4,4'-二羧基-二[2,2'-吡啶]二价钌的高氯酸盐(以下简称 Ru2C00H)和 4-氨基甲基苯乙烯反应制得,Ru2C00H 和 4-氨基甲基苯乙烯的摩尔比例 1 : 2 和 1 : 1 不同从而分别获得式 (I) 所示的钌的配合物单体和式 (II) 所示的钌的配合物单体。

[0028] 所述聚合物的制备方法,其通过上述式 (I) 所示的钌的配合物单体或式 (II) 所示的钌的配合物单体与 4-乙烯吡啶经自由基引发聚合而制得,或者通过上述式 (I) 所示的钌的配合物单体经自由基引发聚合而制得。

[0029] 一种电化学发光材料,其包括上述的聚合物。

[0030] 上述聚合物在制备电化学发光材料中的应用。

[0031] 所述的电化学发光材料,其为薄膜。

[0032] 上述电化学发光材料的用途,其用于免疫分析检测。

[0033] 由上述聚合物制备的薄膜,所获的电化学发光效率和 RuPVP 进行对照,它们的有效的电化学发光效率增加约 20-100 倍。它们的高效的电化学发光性非常持久而且稳定。用这种方法制备的发光材料具有反应时间短和容易以及可以制备不同浓度的钌的配合物的高分子材料。

[0034] 在所述第三种聚合物的重复单元中有一个羧基,从而会更容易和 ITO 电极表面发生作用而增强吸附,对电极的强的吸附性将直接影响到这种不动相的电化学发光材料在免疫分析检测中的应用。这种材料可被涂在电极的表面,通过和溶液中的药物,如氨基酸、多肽、蛋白质、核酸及血糖等发生作用后电化学发光的改变从而可检测分析其含量至 10^{-9}M 。

[0035] 这种材料可用于 ELECSYS 系列全自动电化学发光免疫分析仪及其临床应用。

[0036] 下面结合附图和具体实施方式对本发明做进一步说明。

附图说明

[0037] 图 1 是钌的配合物单体 Ru2mono 和 Ru1mono 的合成路径。

[0038] 图 2 是聚合物 Ru2MVP、Ru2MP 和 Ru1MVP 的合成路径。

[0039] 图 3 是通过在电化学的材料表面形成三明治结构而精确的检测抗原生化的诊断和分析手段(模型 1)。

[0040] 图 4 是钌的配合物单体和聚合物在 0.05M Bu_4NClO_4 溶液中的紫外和发光图谱。

[0041] 图 5 是激发波长在 458nm 时 Ru2COOH, Ru2mono 和 Ru2MVP 的拉曼图谱。

[0042] 图 6 是伴有共同-还原剂的三丙基胺/草酸钠存在时电化学发光的过程。

[0043] 图 7 是样品 Ru1MVP、Ru2MP 和参照物 RuPVP 的膜的电化学发光(Electrochemical Luminescence, 以下简称为 ECL), 样品被溶解在 3ml $0.01\text{MTPA}/0.01\text{M}$ Pbs, 在感度 $2\text{e}-3$ 和增幅电压 -650V 下进行 ECL 测定; 左边是 ECL 的强度, 右边是电流。

[0044] 图 8 是样品 Ru2MVP 和参照物 RuPVP 的膜的 ECL, 样品被溶解在 3ml 0.01M TPA/ 0.01M Pbs, 在感度 $2\text{e}-3$ 和增幅电压 -550V 下进行 ECL 测定; 左边是 ECL 的强度, 右边是电流。

[0045] 图 9 是在 2ml 0.05M H_2SO_4 溶液中在 $0.9-1.3\text{V}$ 下测定的氧化还原的循环电位, 其扫描速度为 5mV/s 。

[0046] 图 10 是所有的钌的配合物单体和聚合物样品在溶液中的 ECL, 样品被溶解在 3ml 0.01M TPA/ 0.01M Pbs 中, 然后在感度 $2\text{e}-3$ 和增幅电压 -650V 下进行 ECL 测定; 左边是 ECL 的强度, 右边是电流。

[0047] 图 11 是膜中分子内的吡啶环和羧基的氢键作用以及溶液中被羧基和 TPA 分子间的氢键所取代的过程(模型 2)。

[0048] 图 12 是对照 ECL 的发光机理和紫外激发诱导的发光的过程(模型 3)。

[0049] 图 13 是 ECL 测定前后电极表面的膜的形状的对照表明经过 ECL 测定后 Ru1MVP 的膜有明显的胶体形成的现象。

[0050] 图 14 是在 10^{-4}M 还原剂草酸钠/ 0.01M Pbs 的存在下在感度 $2\text{e}-3$ 和增幅电压 -650V 下测定 Ru2MVP 和 RuPVP 的 ECL。

[0051] 图 15 是 Ru2COOH 在 d^6 -DMSO 中的 ^1H -NMR, 其中 (a) 是 Ru2COOH 的分子结构式, (b) 是 Ru2COOH 在 d^6 -DMSO 中的 ^1H -NMR, (c) 是 Ru2COOH 在 d^6 -DMSO 中的 ^1H - ^1H Cosy。

[0052] 图 16 是 Ru2mono 在 d^6 -DMSO 中的 ^1H -NMR。其中 (a) 是 Ru2mono 的分子结构式, (b) 是 Ru2mono 在 d^6 -DMSO 中的 ^1H -NMR, (c) 是 Ru2mono 在 d^6 -DMSO 中的 ^1H - ^1H Cosy。

[0053] 图 17 是 Ru2mono 的质谱。

[0054] 图 18 是 Ru2mono 的元素分析。

[0055] 图 19 是 Ru1mono 在 d^6 -DMSO 中的 ^1H -NMR。其中 (a) 是 Ru2mono 的分子结构式, (b) 是 Ru2mono 在 d^6 -DMSO 中的 ^1H -NMR。

[0056] 图 20 是 Ru1mono 的质谱。

[0057] 图 21 是 Ru1mono 的元素分析。

[0058] 图 22 是 Ru2MVP 在 d^6 -DMSO 中的 ^1H -NMR。

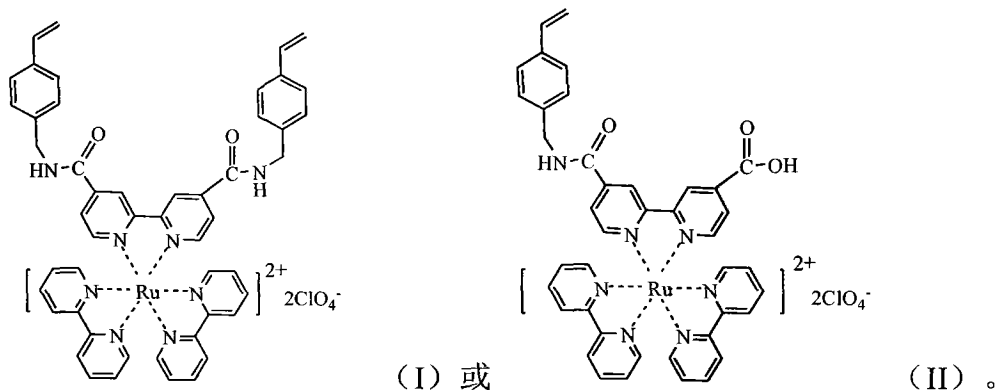
[0059] 图 23 是 Ru2MP 在 d^6 -DMSO 中的 ^1H -NMR。

[0060] 图 24 是 Ru1MVP 在 d^6 -DMSO 中的 ^1H -NMR。

具体实施方式

[0061] 本发明中我们设计了 2 种钌的配合物单体, 即下述式 (I) 和式 (II) 所示的钌的配合物单体:

[0062]



[0063] 所述钌的配合物单体的制备方法, 其通过 2,2'-联吡啶-4,4'-二羧基-二[2,2'-吡啶]二价钌的高氯酸盐 (以下简称为 Ru2C00H) 和 4-氨基甲基苯乙烯反应制得, Ru2C00H 和 4-氨基甲基苯乙烯的摩尔比例 1:2 和 1:1 不同从而分别获得式 (I) 所示的钌的配合物单体和式 (II) 所示的钌的配合物单体。

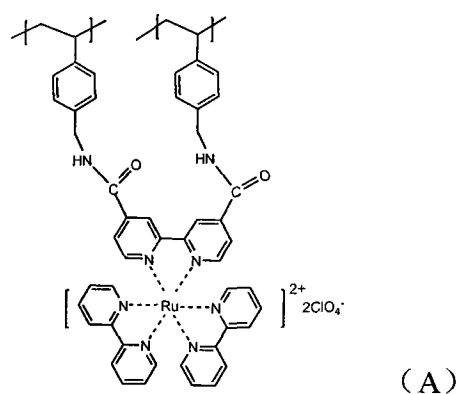
[0064] 其中 Ru2C00H 是已知产品, 其合成方法见文献 Greenway G.M. et al., Chem. Commun. 2006, 85-87, 具体步骤如下: 2,2'-联吡啶-4,4'-二羧基和顺式-二[2,2'-吡啶]二价钌的氯配合物溶解在乙醇和水的混合溶剂中, 氮气下回流反应 2 天后, 浓缩后加入高氯酸钠得到固体沉淀, 即 Ru2C00H。

[0065] Ru2C00H 和 4-氨基甲基苯乙烯的反应是在催化剂 4-(4,6-二甲氧基三嗪)-4-甲基吗啉盐酸盐 (以下简称为 DMTMM) 存在下于氮, 氮-二甲基甲酰胺 (DMF) 溶剂中进行的 (反应式见图 1)。粗产物经硅胶柱纯化。具体的条件可参考文献 Friesen D.A., Inorg. Chem. 1998, 37, 2756-2762。

[0066] 通过上述式 (I) 所示的钌的配合物单体或式 (II) 所示的钌的配合物单体与 4-乙烯吡啶经自由基引发聚合或通过上述式 (I) 所示的钌的配合物单体经自由基引发聚合制备了下述三种聚合物:

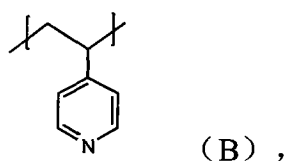
[0067] 第一种聚合物,其具有以下重复单元 (A) :

[0068]



[0069] 和重复单元 (B) :

[0070]

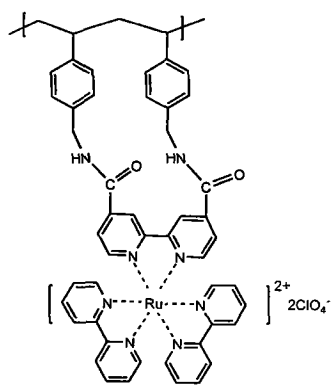


[0071] 其中,重复单元 (A) 和重复单元 (B) 的摩尔比为 1 : 5 ~ 1 : 15,所述聚合物的重均分子量为 40,000-150,000。

[0072] 上述第一种聚合物,所述重复单元 (A) 和重复单元 (B) 的摩尔比优选为 1 : 9。

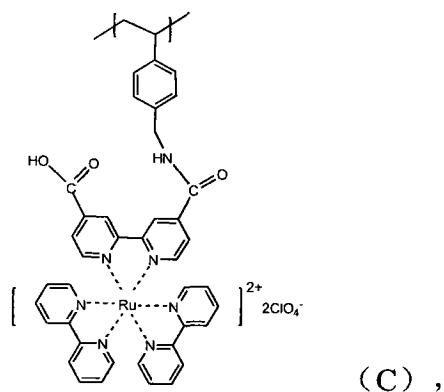
[0073] 第二种聚合物,其具有以下重复单元 :

[0074]



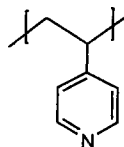
[0075] 第三种聚合物,其具有以下重复单元 (C) :

[0076]



[0077] 和重复单元 (D) :

[0078]



(D),

[0079] 其中,重复单元 (C) 和重复单元 (D) 的摩尔比为 1 : 5 ~ 1 : 15,所述聚合物的重均分子量为 40,000-145,000。

[0080] 上述第三种聚合物,所述重复单元 (C) 和重复单元 (D) 的摩尔比优选为 1 : 9。

[0081] 所述自由基引发聚合属于常规的方法(反应式见图 2)。聚合反应的条件可参照文献 Lara-Ceniceros A.C. et al., Polymer Bulletin 2007, 59, 499-508。

[0082] 在上述第一种聚合物的分子结构中,钌的配合物的中心通过两个手臂连接在高分子链上。它的分子的结构与报到的 RuPVP 相似,通过比较和对照表明,以这种方法获得的材料的电化学发光的感度远大于 RuPVP 的电化学发光的感度。

[0083] 在上述第三种聚合物的分子结构中,钌的配合物的中心仅通过一个手臂连接在高分子链上。和第一种聚合物比较,第二种聚合物的旋转程度较大。更主要的是它有个自由的羧基,从而能更好的通过化学键或亲和力与被检测的蛋白质抗体等发生作用从而能实现有效的免疫分析检测。

[0084] 通过上述第二种聚合物表明,钌的配合物的掺杂的浓度的提高对电化学发光的性质的影响不大。

[0085] 从这一类聚合物制备的薄膜,具有稳定性和高感度的电化学发光性能。结果表明,当钌的配合物单体 Ru2mono 和 4- 乙烯吡啶的摩尔比例是 1 比 9 时,在三乙胺中,Ru2MVP 的电化学发光是 RuPVP 的 110 倍,在草酸钠中,其电化学发光是 RuPVP 的 40 倍;在三乙胺中,Ru1MVP 的电化学发光是 RuPVP 的 17 倍。Ru2MP 仅从一种单体 Ru2mono 聚合而来,在三乙胺中其电化学发光和 RuPVP 的一样大小。重要的是上述所有的材料,它们的高效的电化学发光性非常持久而且稳定。用这种方法制备的材料具有反应时间短和容易以及可以制备不同浓度的钌的配合物的高分子材料。

[0086] 用这种方法制备的材料具有反应时间短和容易控制连接不同浓度的钌的配合物单体。

[0087] 如模型 1 所示(见图 3),这一类配合物通过亲和作用或者通过化学反应与抗体蛋白质的氨基发生作用从而把抗体吸附到电极的表面,在此基础上抗体结合一种抗原和另一种被修饰的抗体形成一种三明治的结构。电化学发光的效率取决于形成的三明治结构的数量。通过和空白样品的对照,这种方法能准确的测试免疫系统的抗原体蛋白质的含量。

[0088] 已有文献报道(见文献 Mara S. et al., Inorg. Chem. 2003, 42, 7789-7798),在表面活性剂的存在下,钌的配合物单体的聚合物材料的电化学发光性能在水溶液中会增强。本发明中发现,在有机溶液相中,制备的第三种聚合物制备的电化学发光材料具有高效的电化学发光性能。因此可以预计,在表面活性剂的存在下,上述第三种聚合物制备的电化学发光材料在水溶液中也应具有高效的电化学发光性能。

[0089] 实施例

[0090] 以下实施例进一步说明本发明,然而,这些实施例并不意在以任何方式限制本发明的范围,并且不应该被理解为提供必须专门使用以实践本发明的条件、参数或者数值。

[0091] 除本发明的单体外,其他的反应原料从Aldrich公司购买,未经处理即使用。所有反应的中间产物和最终产物分子结构都被核磁 400MHz Bruker 和质谱 Bruker Daltonics Data Analysis 和元素分析所确证。 d^6 -DMSO 和乙腈被用作核磁的溶剂。Chi760B-Potentiostat 仪器伴有光增幅仪 Photomultiplier(PMT) 用来检测电化学发光。电位的测定参照 Ag/AgCl 电极。样品溶液的浓度大约为 10^{-6} M,其发光寿命用 Nanoharp 250multichannelscaler 来测试。

[0092] Perkin-Elmer Lambda 900spectrometer 用来测 UV-Vis 吸收。CaryEclipse Fluorescence spectrophotometer 用来测定发光图谱。拉曼光谱是 Horiba Jobin Yvon HR800UV confocal microscope 来测试。参照物 $Ru(bpy)_3^{2+}$ 简化成 $Ru(bpy)_3^{2+}$, 溶液中, 它的发光收率 $\Phi_{PL} = 1$ 和电化学发光的收率 $\Phi_{ECL} = 1$ 作为标准。

[0093] 制备例 1 :Ru2COOH 合成

[0094] Ru2COOH 通过以下步骤合成 :2,2'-联吡啶-4,4'-二羧基 (178mg,0.7mmol) 和顺式-二[2,2'-吡啶]二价钌的氯配合物 (350mg,0.6mmol) 溶解在 300ml 乙醇:水 = 1 : 1 的混合溶剂中,反应通氮气两个小时后,加热到回流温度 90℃并保温 48 小时。溶液干燥到只剩下 30ml 后,加入高氯酸钠 371 毫克得到 405 毫克的黑色的固体沉淀。收率是 80%。

[0095] 核磁 1H -NMR 在溶剂 d^6 -DMSO(见图 15) :9.23(s, Ary-H, 2H), 8.86-8.84(dd, Ary-H, 4H), 8.28-8.16(m, Ary-H, 4H), 7.98-7.92(d, Ary-H, 2H), 7.88-7.86(dd, Ary-H, 2H), 7.75-7.70(m, Ary-H, 4H), 7.58-7.48(m, Ary-H, 4H) ;

[0096] 质谱 TOF MS ES : $[Mw-2ClO_4]^{2+}/2 : 328$;

[0097] 元素分析 : 理论 44.80, 2.80, 9.80, 实际 :41.98, 2.91, 9.06, 误差, -6.0, 3.90, -7.5(%)。

[0098] 实施例 1 :Ru2mono 合成

[0099] Ru2mono 合成 :制备例 1 制得的配合物 Ru2COOH(250mg,0.3mmol) 和催化剂 4-(4,6-二甲氧基三嗪)-4-甲基吗啉盐酸盐 DMTMM(184mg,0.66mmol) 和 4-氨基甲基苯乙烯 (85mg 0.64mmol) 溶于 15ml DMF。在室温下搅拌 2 天。溶液部分蒸干,硅胶柱纯化,乙腈和二氯甲烷用来洗脱产物,210 毫克的产物被获得,收率 65%。

[0100] 核磁 1H -NMR 在溶剂 d^6 -DMSO(见图 16) :9.67(t, $-C(=O)-NH$, 2H), 9.23(s, Ary-H, 2H), 8.87-8.84(dd, Ary-H, 4H), 8.20-8.17(m, Ary-H, 4H), 7.95-7.94(d, Ary-H, 2H), 7.91-7.90(d, Ary-H, 2H), 7.78-7.71(m, Ary-H, 4H), 7.57-7.49(m, Ary-H, 4H), 7.45-7.43(d, Ary-H, 4H), 7.33-7.31(d, Ary-H, 4H), 6.75-6.68(dd, Ary-H, 2H), 5.83-5.78(d, $-CH=CH_2$, 2H), 5.25-5.22(d, $-CH=CH_2$, 2H), 4.56-4.54(d, $-CH_2-NH-C=O$, 4H) ;

[0101] 质谱 TOF MS ES(见图 17) : $[Mw-2ClO_4]^{2+}/2 : 444$;

[0102] 元素分析(见图 18) : 理论 :55.19, 3.86, 10.30, 实际 :54.62, 4.05, 10.13, 误差, -1.03, 4.92, 1.65(%)。

[0103] 实施例 2 :Ru1mono 合成

[0104] Ru1mono 合成 :Ru1mono 制备方法和实施例 1 的 Ru2mono 的制备方法类似。

[0105] 制备例 1 制得的配合物 Ru2COOH(450mg,0.54mmol) 和催化剂 4-(4,6-二甲氧基三嗪)-4-甲基吗啉盐酸盐 DMTMM(162mg,0.59mmol) 和 4-氨基甲基苯乙烯 (76.5mg

0.58mmol) 溶于 30ml DMF。在室温下搅拌 2 天。溶液部分蒸干,硅胶柱纯化,乙腈和二氯甲烷用来洗脱产物,205 毫克的产物被获得,收率 40%。

[0106] 核磁 $^1\text{H-NMR}$ 在溶剂 $d^6\text{-DMSO}$ (见图 19): 9.65-9.70 (t, $-\text{C}(=\text{O})-\text{NH}$, 1H), 9.35 (s, Ary-H, 1H), 9.17 (s, Ary-H, 1H), 8.85-8.88 (m, Ary-H, 4H), 8.18-8.23 (td, Ary-H, 4H), 7.89-7.98 (m, Ary-H, 4H), 7.71-7.77 (dd, Ary-H, 4H), 7.45-7.56 (m, Ary-H, 6H), 7.31-7.38 (d, Ary-H, 2H), 6.69-6.76 (dd, Ary-H, 1H), 5.79-5.84 (dd, $-\text{CH}=\text{CH}_2$, 1H), 5.24-5.26 (d, $-\text{CH}=\text{CH}_2$, 1H), 4.58-4.60 (d, $-\text{CH}_2-\text{NH}-\text{C}=\text{O}$, 2H);

[0107] 质谱 TOF MS ES (见图 20): $[\text{Mw}-2\text{C}_{10}_4]^{2+}/2: 386$;

[0108] 元素分析 (见图 21): 理论: 50.72, 3.20, 10.11, 实际: 48.92, 3.39, 9.63, 误差, -3.50, 5.90, 7.4(%)。

[0109] 实施例 3: Ru2MVP 聚合物的制备

[0110] Ru2MVP 聚合物的制备: 实施例 1 的 Ru2mono (56mg, 0.05mmol) 和 4-乙烯吡啶 (54mg, 0.45mmol) (Ru2mono 与 4-乙烯吡啶的摩尔比为 1 : 9) 溶解在 10 毫升四氢呋喃中。加入 1.4 毫克引发剂 AIBN。反应回流过夜。冷却和蒸干, 经二氯甲烷洗涤、干燥得 75 毫克固体。聚合物的核磁证明双键完全消失 (见图 22)。Ru2MVP 聚合物的重均分子量用溶胶渗透色谱法测定 (以聚 4-乙烯吡啶为标准) 约为 95,000。

[0111] 实施例 4: Ru2MP 的制备

[0112] 采用实施例 3 中类似的方法制备聚合物 Ru2MP。

[0113] Ru2MP 聚合物的制备: 实施例 1 的 Ru2mono (90mg, 0.08mmol) 溶解在 20 毫升四氢呋喃中。加入 2.2 毫克引发剂 AIBN。反应回流过夜。冷却和蒸干, 经二氯甲烷洗涤、干燥得 61 毫克固体。聚合物的核磁证明双键完全消失 (见图 23)。Ru2MP 聚合物的重均分子量用溶胶渗透色谱法测定 (以聚 4-乙烯吡啶为标准) 约为 45,000。

[0114] 实施例 5: Ru1MVP 的制备

[0115] 采用实施例 3 中类似的方法制备聚合物 Ru1MVP。

[0116] Ru1MVP 聚合物的制备: 实施例 2 的 Ru1mono (156mg, 0.16mmol) 和 4-乙烯吡啶 (151mg, 1.44mmol) (Ru1mono 与 4-乙烯吡啶的摩尔比为 1 : 9) 溶解在 30 毫升四氢呋喃中。加入 4.4 毫克引发剂 AIBN。反应回流过夜。冷却和蒸干, 经二氯甲烷洗涤、干燥得 260 毫克固体。聚合物的核磁证明双键完全消失 (见图 24)。Ru1MVP 聚合物的重均分子量用溶胶渗透色谱法测定 (以聚 4-乙烯吡啶为标准) 约为 90,000。

[0117] 实施例 6: 材料的光学和电化学性质的测定

[0118] 表 1 单体和聚合物的紫外吸收和发光的图谱,

[0119] 发光效率 Φ_{PL} 和发光的寿命 τ 以及氧化还原的电位的值

[0120]

	$\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$	Ru2mono	Ru1mono	Ru2MVP	Ru2MP	Ru1MVP	RuPVP
浓度 $[\text{C}]_1$	0.55	0.66	0.52	0.87	1.71	0.87	0.53
$\lambda_{\text{吸收最大}}(\text{nm})$	450	468	468	468	468	468	462
浓度 $[\text{C}]_2$	0.15ml/2ml	0.15ml/2ml	0.15ml/2ml	0.1ml/1ml	0.1ml/1.5ml	0.1ml/1ml	0.1ml/0.5ml
校正浓度 $[\text{C}]_2$	1	1.2	0.95	0.9	1.2	0.9	1
$\lambda_{\text{发光最大}}(\text{nm})$	612	650	636	650	650	657	650
PL 峰值	110	215	125	222	311	163	184
相对发光 效率 Φ_{PL}	1	1.6	1.2	1.7	1.8	1.3	1.3
寿命(ns)	242	350	299	371	363	358	50
Ox/Re(V)	1.01/0.97	1.27/1.01	1.21/1.16	1.26/1.01	1.26/1.01	1.16/1.05	1.13/1.06

[0121] 钌的配合物单体和其聚合物的紫外吸收和发光图谱如图 4 所示,发光效率 Φ_{PL} 和发光寿命 τ 以及氧化还原电位的值在表 1 中列出。由此可见聚合前后,这些基本的参数没有变化。这说明钌的配合物单体的稳定性没有受到自由基聚合反应的影响。

[0122] 表 1 的说明如下:取 20 μl 电化学测试用的溶液用 2 毫升乙腈稀释得 $[\text{C}]_1$, UV 吸收峰值代表溶液中钌的配合物的浓度。结合紫外吸收系数和紫外吸收峰值,溶液的有效钌的配合物的浓度可以通过紫外吸收来推断。用来测试发光效率的浓度 $[\text{C}]_2$ 是从 $[\text{C}]_1$ 以如表 1 所示比例而稀释出来。为了能和 ECL 测试的溶剂的条件一致,我们使用同样的溶液,即 0.05M Bu_4NCIO_4 的乙腈溶液。基于发光的图谱的形状基本相同,其面积可以以峰值代替,溶液的浓度可以用紫外吸收峰值代替, Φ_{PL} 的数值可以通过一些近似而获得。

[0123] 图 5 列出 Ru2COOH , Ru2mono 和 Ru2MVP 的拉曼图谱。在钌的配合物单体中,七个联吡啶的共振峰出现在 1000cm^{-1} – 1700cm^{-1} 分别被观察到。三个特征性的峰在 1310 , 1480 , 1610cm^{-1} 之间也被发现。这进一步证明制备聚合物的过程没有破坏钌的配合物的属性。

[0124] Ru2COOH 的 KBr 压片的红外图谱显示了羧基的振动分别在 1740cm^{-1} , 1730cm^{-1} 。在 Ru2mono 中,因酰胺基形成这种振动减弱到 1660cm^{-1} , 1670cm^{-1} 。这可归功于氨基吸电的作用。在红外图谱中 N-H 的弯曲振动 1540cm^{-1} 也被发现。

[0125] Ru2mono 和 Ru1mono 的发光效率 Φ_{PL} 是参照母体 $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ 获得,聚合物的发光效率 Φ_{PL} 是以 RuPVP 作为参照的。紫外吸收溶液都是从用来检测的 ECL 高浓度的溶液稀释而来。发光收率的溶液是从紫外吸收的溶液再一次稀释而来,用来测试荧光收率的溶液浓度约是 10^{-5} – 10^{-6}M 。基于这一类的化合物的紫外吸收系数是相近的, Ru2COOH 吸收的系数是 $1.36 \times 10^4 \text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ (见文献 Calvert J. M. et al., J. Amer. Chem. Soc. 1982, 104(24), 6620–6627), RuPVP 是 $1.30 \times 10^4 \text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ (见文献 Beer P. D. et al., J. Amer. Chem. Soc. 1997, 119(49), 11864–11875)。基于发光图谱的形状基本相同,其面积可以以峰值代替,溶液的浓度可以用紫外吸收峰值代替。 Φ_{PL} 的数值可以通过一些近似而获得。

[0126] 如表 1 所示在聚合物中单体中钌的配合物的发光效率 Φ_{PL} 比较接近。这意味着聚

合物中邻近的钌的配合物的激发和发光是相对独立的。与单体相比,聚合物 Φ_{PL} 减弱 20% 左右,这现象可能归因于聚合物中邻近的钌的配合物的轻微的激发态的淬灭。Ru1MVP 的 Φ_{PL} 发光效率相对偏低,这可能归因于分子间的能量的传递。这与最初的设计思路是相吻合的,通过一个容易转动的支链连接钌的配合物到高分子链上可以增加钌的配合物中心的转动。较小的 Φ_{PL} 可能因为分子间的激发态的能量的快速传递而引起的淬灭。和使用两个连接的支链的连接钌的配合物单体到高分子链上的 Ru2MVP 相比, Ru1MVP 应该更有利于薄膜中电化学发光的效率提高。

[0127] 和 RuPVP 相比,这一类新的钌的配合物激发态的寿命增加 6 倍。这极大程度上归功于新型的配合物的配位结构非常稳定。和 RuPVP, $Ru(bpy)_3^{2+}$ 样品相比,在缓冲溶液 Pbs 中新型的金属的聚合物 Ru2MVP, Ru1MVP 和 Ru2MP 的氧化还原电位的峰不明显。在乙腈的溶液中,氧化还原电位有所增加(见表 1),这归功于两个吸电的酰胺基团的引入。

[0128] 实施例 7:材料在膜和溶液中的电化学发光性质的测定

[0129] 首先制备溶液样品,即以 10 毫克左右 Ru2MVP、Ru1MVP、Ru2MP 或 RuPVP 溶于 1 毫升 CH_3NO_2 或 DMF 溶剂中。然后取 15 μ l 溶液滴加到电极表面,干燥过夜后进行电化学发光的测试。有效的钌的配合物单体的中心的浓度通过紫外吸收进行表征。

[0130] 在膜的表面的电化学发光是由发生在电极表面的氧化还原反应所引发的。一旦电极的表面的钌被氧化后通过电子的传递聚合物膜的表面的钌的配合物单体被氧化,它将会和溶液里的还原剂三乙胺或草酸钠反应产生自由基(见图 6),这样自由基会和连续被氧化的钌的配合物反应产生激发态的钌的二价配合物。从这一步开始,它的发光是和通过紫外光激发发光是一样的。因为电极上氧化还原是连续的,如果钌的配合物的材料比较稳定,电化学的发光将是稳定的。它的机理被文献详细的阐明(见文献 W. Miao, Handbook of electrochemistry, 2007 Elsevier B. V. All rights reserved, Edited by C. G. Zoski)。

[0131] 图 7 和图 8 是样品 Ru1MVP, Ru2MP, Ru2MVP 电化学发光的图谱, RuPVP 是参照。我们尝试着不同的扫描速度 100mV/s, 200mV/s, 50mV/s, 100mV/s 以确定膜的稳定性,其中 100mV/s 的扫描速度是用来确定材料的电化学反应时间的典型速度。在测定 ECL 电信号时光增幅仪电位为 650V, Ru2MVP 的电化学发光特别强而没法测量, Ru1MVP, Ru2MP 和 RuPVP 可被测试。在光增幅仪电位为 550V 时,再次以 RuPVP 为参照测定 Ru2MVP 的电化学发光效率。基于两次的测定是使用同样的参照物,样品 Ru1MVP, Ru2MP, Ru2MVP 相对的电化学发光的效率可以被校正。结果列于表 2。

[0132] 表 2 中, X mg/Y ml:样品的重量和溶剂的体积,其中 Ru2MVP 和 Ru2MP 是用溶剂 CH_3NO_2 来溶解, Ru1MVP 和 RuPVP 是用 DMF 来溶解。Mw 是一个重复单元的分子量, M_1 是计算出的浓度, M_2 是测定用 2ml 溶剂稀释的 20 μ l 电化学测定用的溶液的紫外吸收推算出的浓度, a:测定条件是光增幅仪的电压是 650V, b:测定条件是光增幅仪的电压是 550V。

[0133] 表 2 参照物 RuPVP, 样品 Ru1MVP, Ru2MVP 和 Ru2MP 膜的 ECL 的相对效率

[0134]

Xmg/Yml	10/1	6/0.5	7.8/0.5	13.6/1
重复单元的 Mw	2387	1089	2243	1645
M_1 ($\times 10^{-4}M$)	42	110	61	61
UV 吸收峰值 20 μ l/2mlACN	0.87	1.71	0.87	0.53
M_2 ($\times 10^{-4}M$)	6.40	12.5	6.30	4.10
EC1 ^a	溢出	0.28	5.3	0.2
EC1 ^b	2.4			0.014
EC1 比值	171	1.4	27	1
EC1/M	110	0.48	17	1

[0135] 电化学发光的效率将以 M_2 来校正, M_2 分别是 M_1 的 7-10 倍左右。同时从图谱中, 我们不难看出新的钌的配合物的电化学发光的效率的持续性。这表明基于钌的配合物的核是稳定的, 因此这一类材料的电化学发光也是稳定的。RuPVP 的电化学发光只有一次, 接着在不同的扫描速度下, 它的发光变得非常弱, 这可能取决于配合物结构的不稳定而没有重复使用的能力。

[0136] 考虑到电极上的配合物的浓度的差异, 在 100mV/s 扫描速率下电化学发光的相对效率被计算出来。结果发现在还原剂三乙胺中 Ru2MVP 电化学发光是 RuPVP 的 110 倍, Ru1MVP 电化学发光是 RuPVP 的 17 倍, Ru2MP 电化学发光和 RuPVP 的一样大小。

[0137] 如图 7 所示, 在 0.01M Pbs 的缓冲溶液中, 这一类的配合物薄膜没表现明显的氧化和还原的峰, 只有在 0.05M H_2SO_4 溶液中, 可以获得氧化和还原峰。

[0138] 图 9 是在 0.9-1.3V 测定的氧化还原循环电位 (CV), 其结果列于表 3。

[0139] 表面覆盖的效率 Γ 可以根据 CV 的氧化的峰面积来计算, Ru1MVP 有效的表面吸附性是 Ru2MVP 的 35 倍, Ru2MP 的 Γ 数值几乎是零。和 Ru2MVP 对照时, Ru1MVP 具有较大的表面吸附。这可能归功于羧基的存在从而增加对电极表面的吸附。对照 Ru2MVP 和 Ru2MP, 我们可以知道吡啶环也对材料表面的吸附性有较大的影响。ECL/ Γ 的数值可以用来估计薄膜中电子传递的效率。ECL/ Γ 的数值表明合成的所有新型材料的电子传递的速度比 RuPVP 大。这可能归功于酰胺基的连接方法是柔韧的从而增加电子的传递速度。对于样品 Ru2MP, 其减弱的电化学发光性可能归功于邻近的钌的配合物之间的快速的电子传递从而淬灭绝大部分的激发态。

[0140] 表 3 在 0.9-1.3V 之间测定的氧化还原循环电位和根据氧化的峰面积来估算膜的表面覆盖的效率 Γ

[0141]

样品	$Q (\times 10^{-4} \text{C})$	$\Gamma \times 10^{-7} (\text{mol}/\text{cm}^2)$	Γ 的比值	ECL 比值	能量传递 ECL/ Γ
Ru2MVP	0.05	0.18	1	117	10773
Ru2MP	0		0	1.4	∞
Ru1MVP	2.04	6.40	35	27	48
RuPVP	3.67	11.5	63	1	1

[0142] 溶液中的电化学的发光现象与此相反。有趣的是 Ru1MVP 在溶液中表现较强的电化学发光效率,几乎接近单体的电化学发光。Ru2MVP 和 Ru2MP 的数值却非常小。相对的 Φ_{ECL} 的电化学发光率是参照 $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ 而计算出来 (见表 4)。

[0143] 表 4 相对的 Φ_{ECL} 的电化学发光率

[0144]

样品	UV 峰值 $[\text{C}]_3$	ECL 峰值	ECL / $[\text{C}]_3$	相对的 Φ_{ECL}
Ru2mono	0.65	0.24	0.37	24.6
Ru1mono	0.44	0.18	0.41	27
Ru2MVP	0.44	0.005	0.011	0.73
Ru2MP	0.42	0.015	0.036	2.4
Ru1MVP	0.44	0.12	0.27	18
$\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$	0.34	0.005	0.015	1

[0145] $[\text{C}]_3$ 是用于溶液中 ECL 测定的紫外吸收峰的高度,向 2 毫升 $0.05\text{MBu}_4\text{NCIO}_4$ 乙腈的样品溶液加入 0.3ml 0.1M TPA 的 $0.05\text{M Bu}_4\text{NCIO}_4$ 的乙腈溶液,因此,钌的配合物的浓度能从紫外吸收峰推算出来。

[0146] 相对的 Φ_{ECL} 是基于溶液电化学发光峰值 (如图 10) 和紫外吸收峰值。RuPVP 在溶液中没有电化学发光。在溶液和在膜中 Ru1MVP 的 ECL 会有如此大的差别,原因可能是在膜中羧基可能和吡啶形成氢键从而阻止钌的核的转动。在有机相溶剂中如乙腈,这种氢键会被打断,钌的核可以转动自由,这可能是电化学发光增强的主要原因。还有一个原因如模型 2 (见图 11) 所示,通过羧基和 TPA 形成氢键作用,电化学发光可能发生在高分子链上的任何有激发态钌的配合物上。考虑到这种情况下钌的核容易转动, Ru1MVP 电化学发光的效率远远高于 Ru2MVP 和 Ru2MP。非常低的电化学发光可能表明仅仅是靠近电极表面的钌的核发生电化学反应而发光。如模型 3 (见图 12),水溶液中的电化学发光依赖于高分子链中电子的传递,也就是说它是依赖于连接钌的核到高分子链上的基团的柔韧性。荧光是一种独立的过程,所以荧光效率 Φ_{PL} 不受溶液的影响。

[0147] 经过 ECL 测试后,所有的样品表现出胶体的形状。特别是样品 Ru1MVP,通过对照膜的电化学发光的测定前后的照片 (见图 13),我们不难发现形成了透明的胶体。同时膜表现出与电极的表面有很强的吸附。

[0148] 考虑到溶液中 Ru1mono 和 Ru1MVP 的高效的电化学发光的性质,以及蛋白质中的氨基和钌的配合物单体中的羧基反应而结合,和表面活性剂的存在下,它们可能被用来开发新型的水溶性的生物 label 试剂去进行用于开发免疫检测领域,或是通过与 DNA 有选择性结合的氨类化合物 4',6-二脒基-2-苯基吡啶 (DAPI) 的作用从而实现检测 DNA 片段 (见文献 Lee J. G. et al., Bioelectrochemistry, 2007, 70, 228-234)。总之,采用这一类的高效电化学发光的钌的配合物的聚合物材料可以大大的提高检测的灵敏度。

[0149] Ru2MVP 的 ECL 在还原剂草酸钠的存在下,其数值是 RuPVP 的 40 倍。这种条件下 ECL 可用来检测和推断溶液葡萄糖的含量。结果被列在图 14 和表 5 中。

[0150] 表 5 在还原剂草酸钠的存在下光增幅仪的测定电位为 650V 时 ECL 的数值

[0151]

	Ru2MVP	Ru2MP	Ru1MVP	RuPVP
样品	$M_2 (\times 10^{-4}M)$	EC1	EC1 比值	EC1/M
Ru2MVP	6.4	7.6	63	40
RuPVP	4.1	0.12	1	1

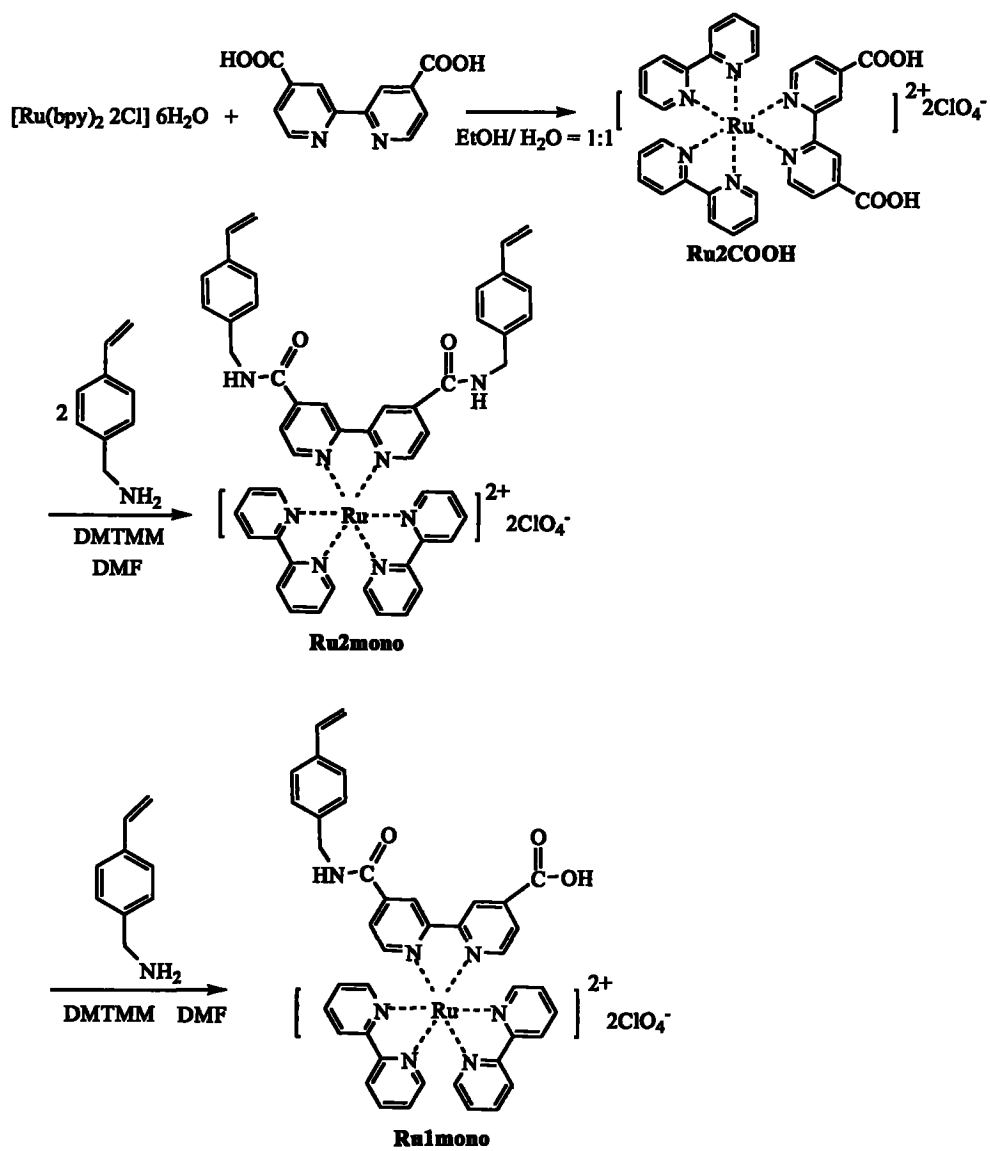


图 1

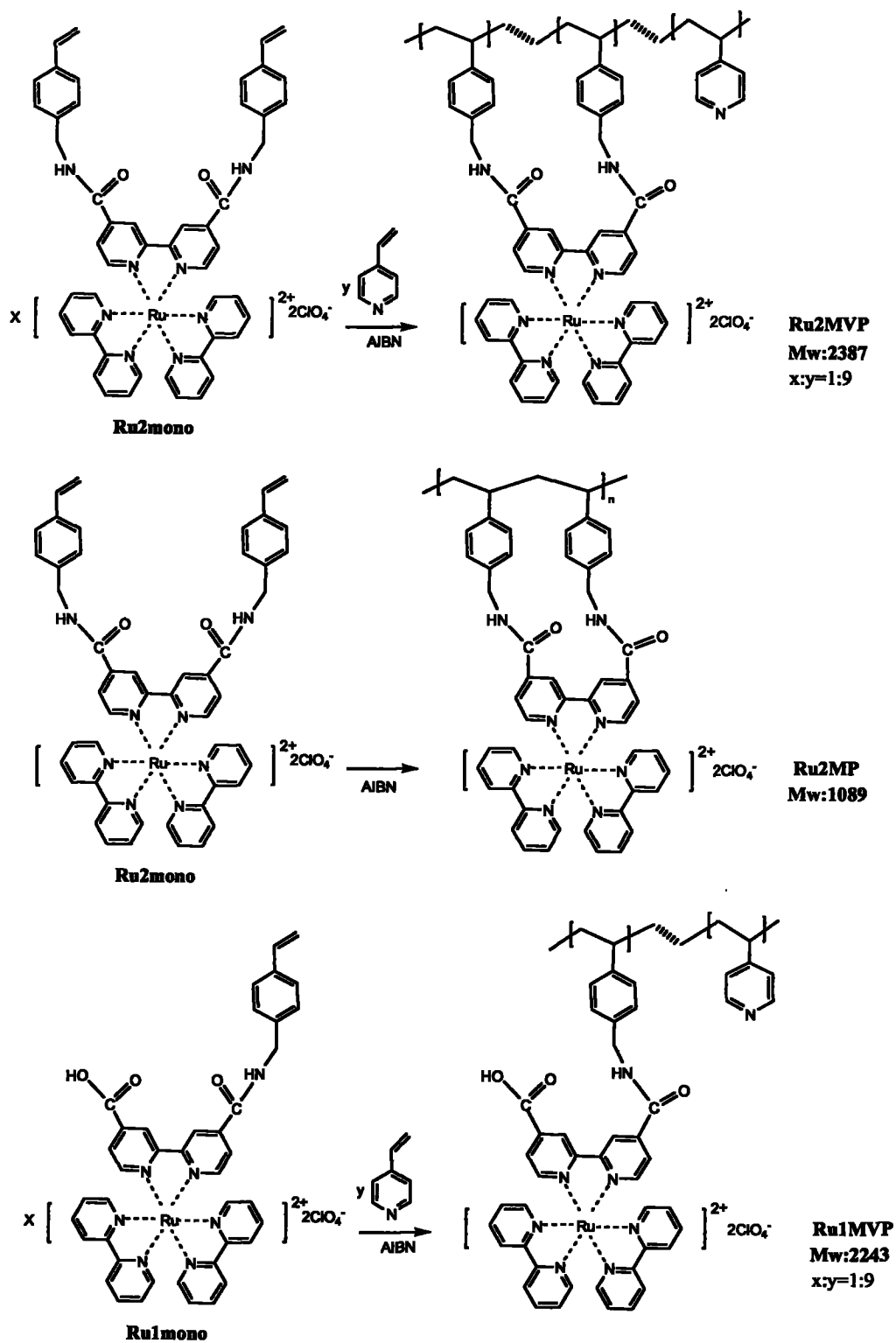


图 2

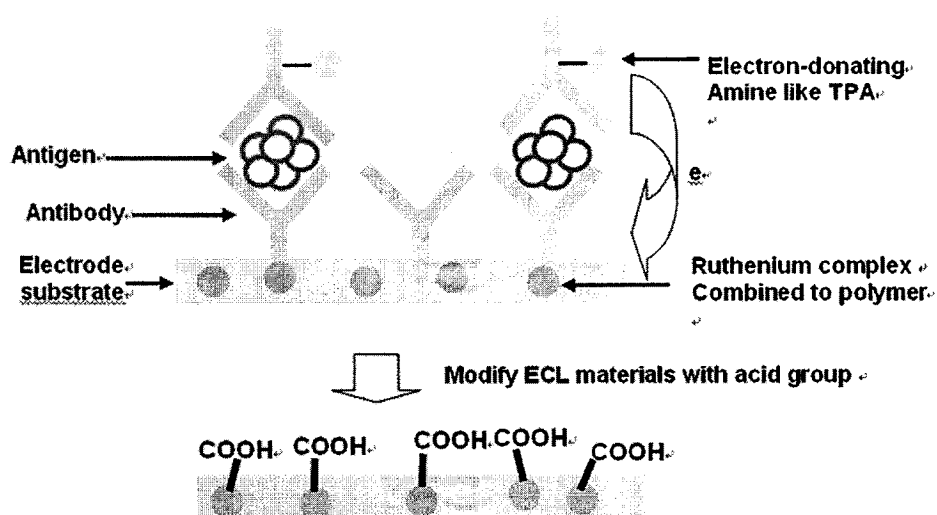


图 3

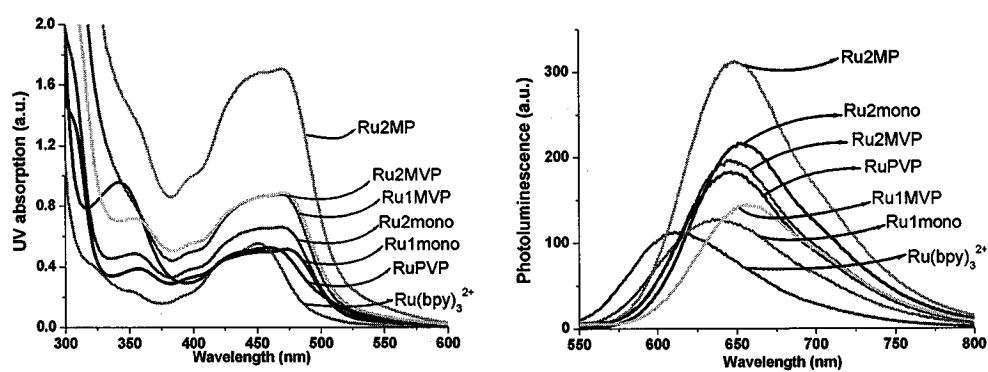


图 4

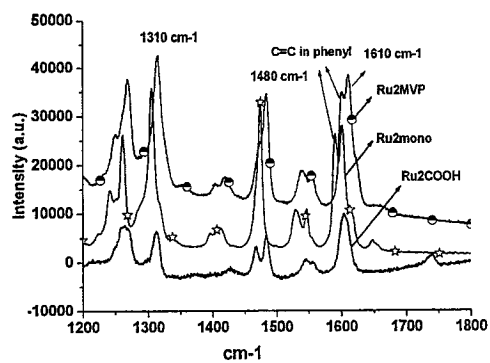


图 5

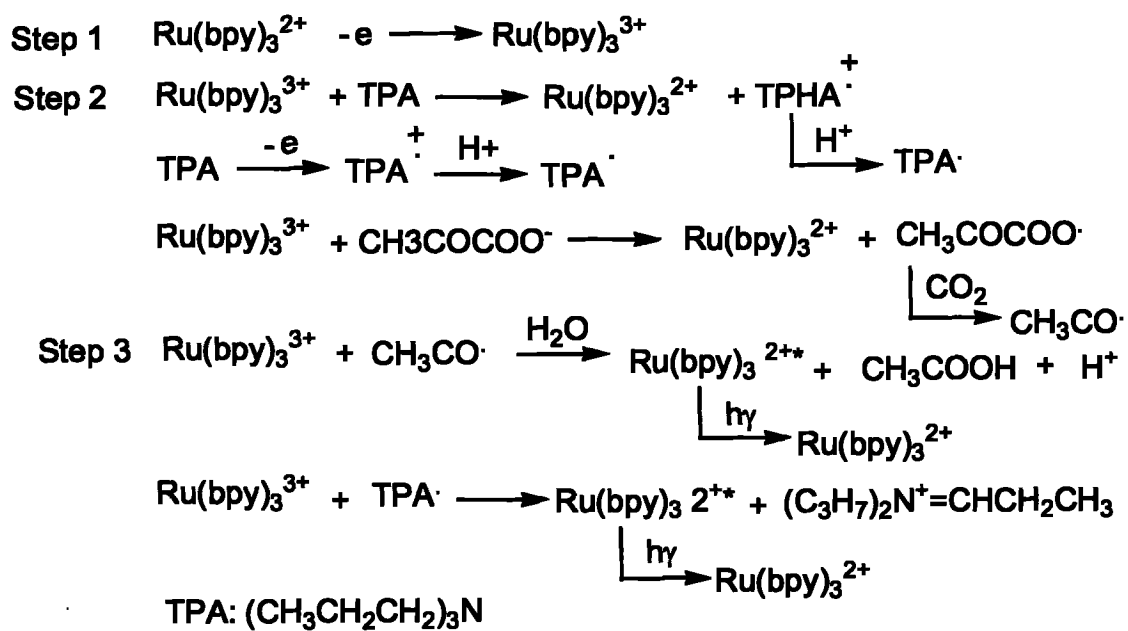


图 6

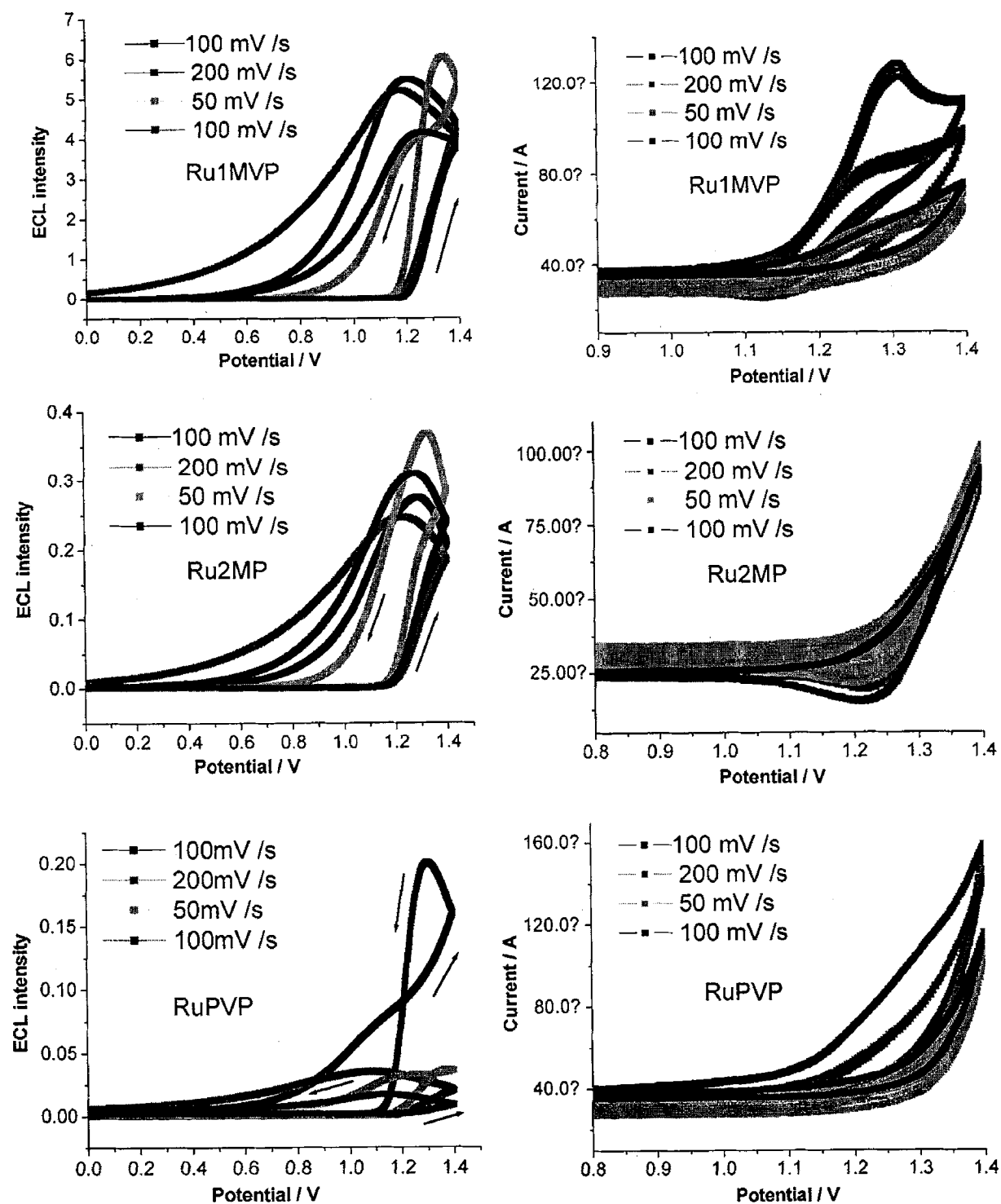


图 7

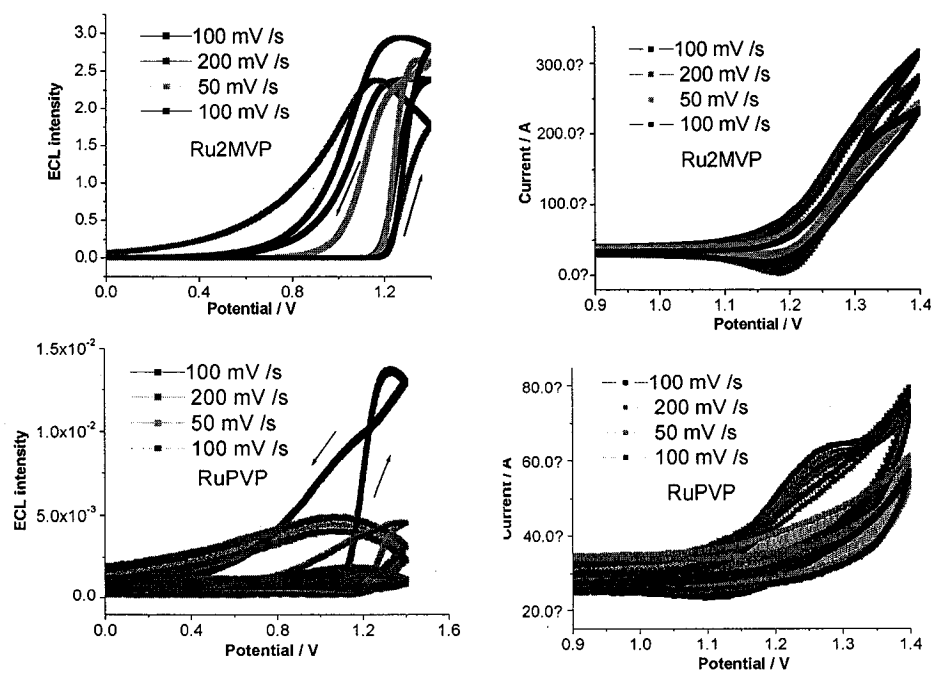


图 8

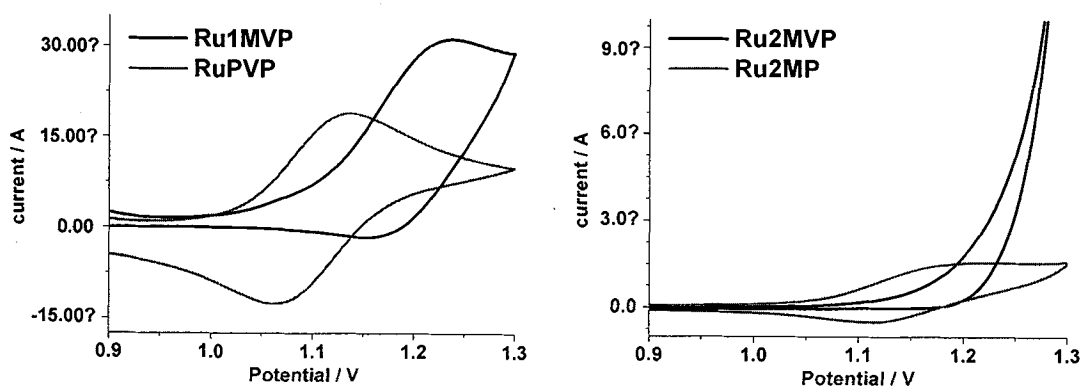


图 9

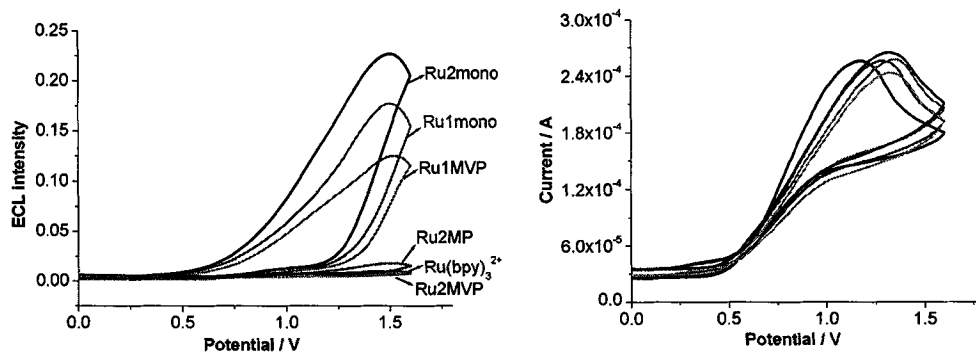


图 10

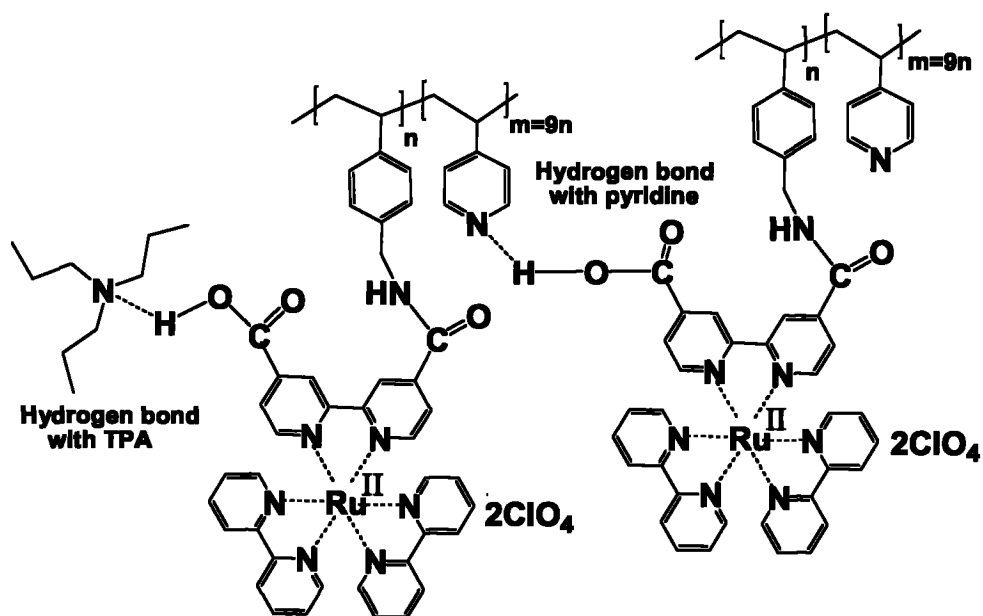


图 11

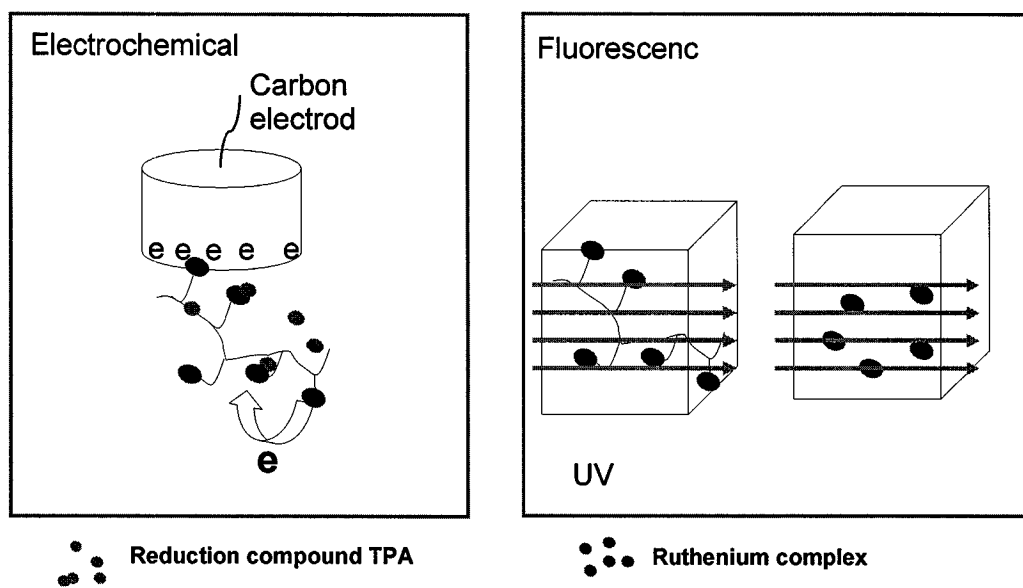
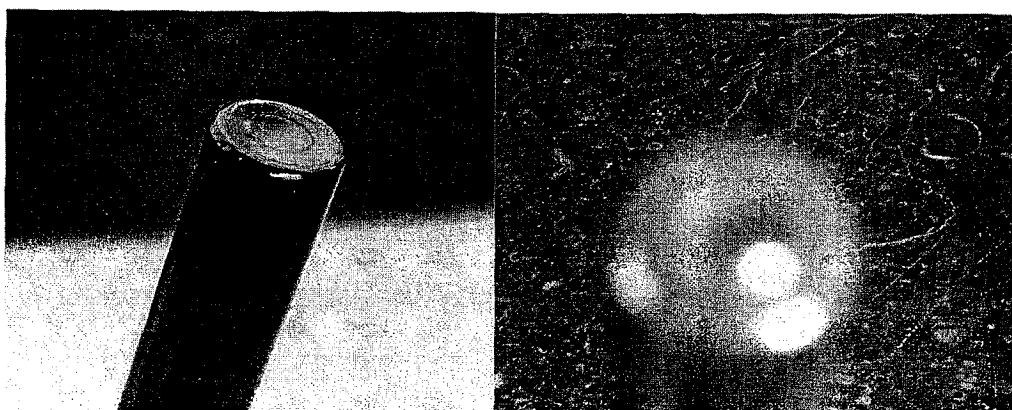


图 12



ECL 测定之前

ECL 测定之后

图 13

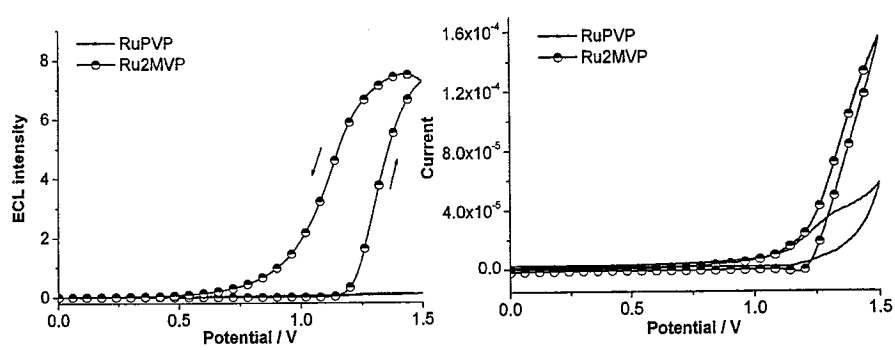
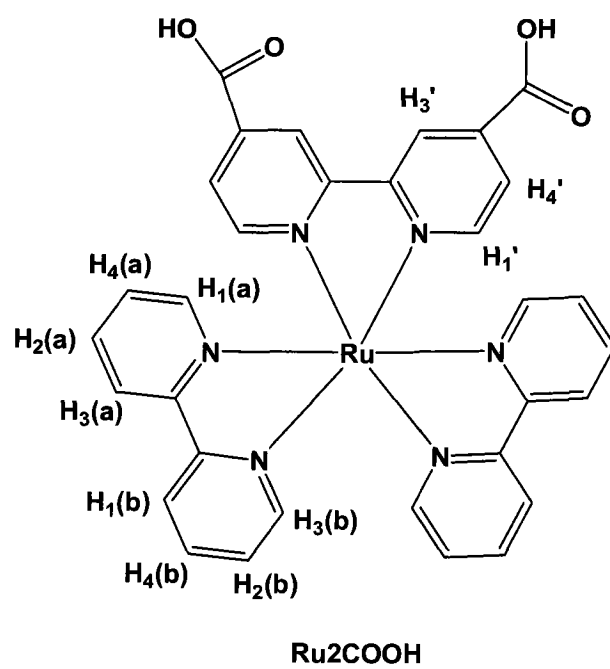


图 14



(a) Ru₂COOH 的分子结构式

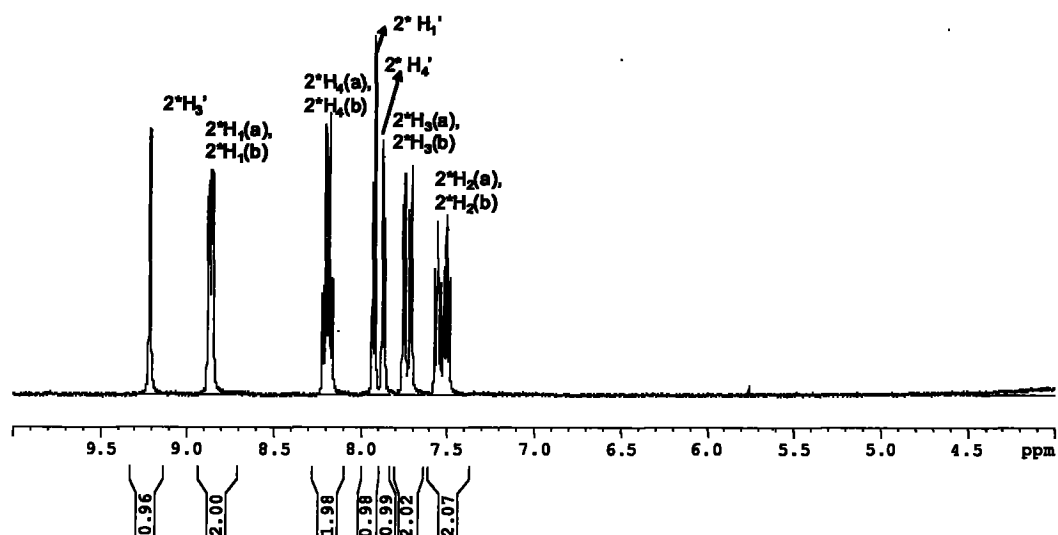
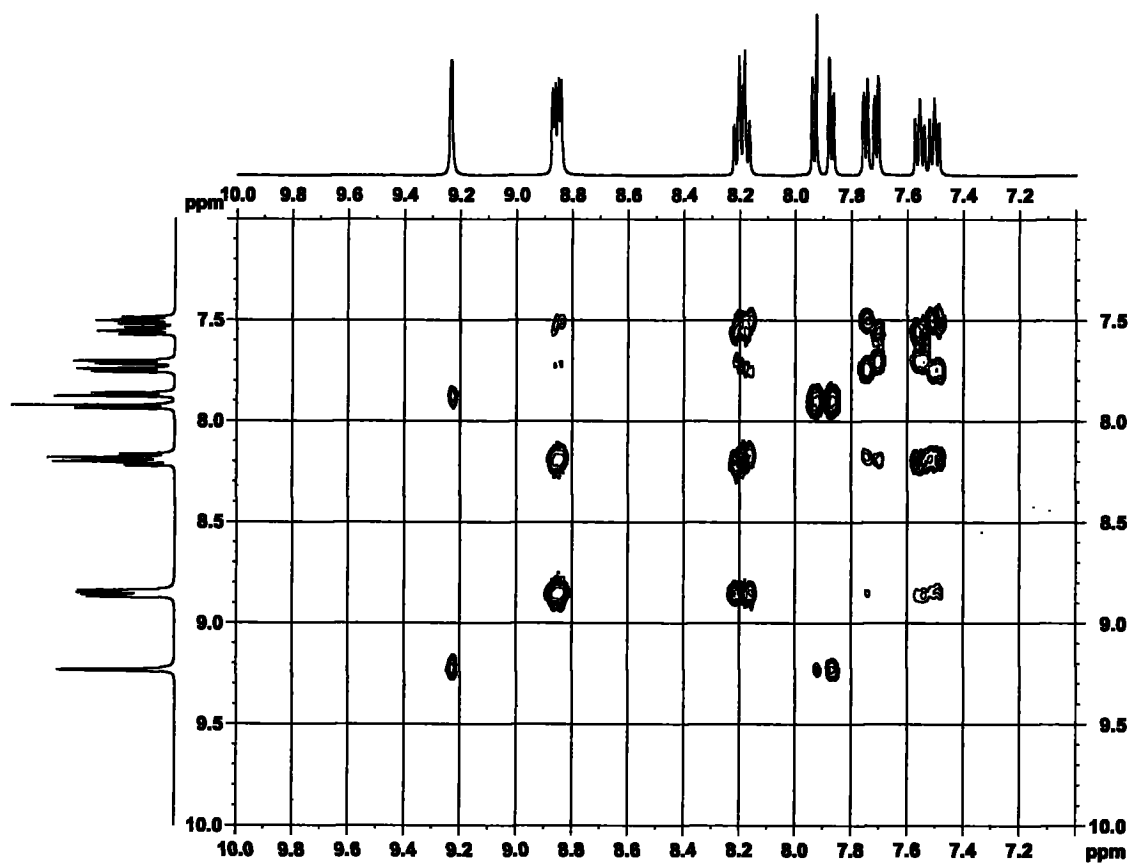
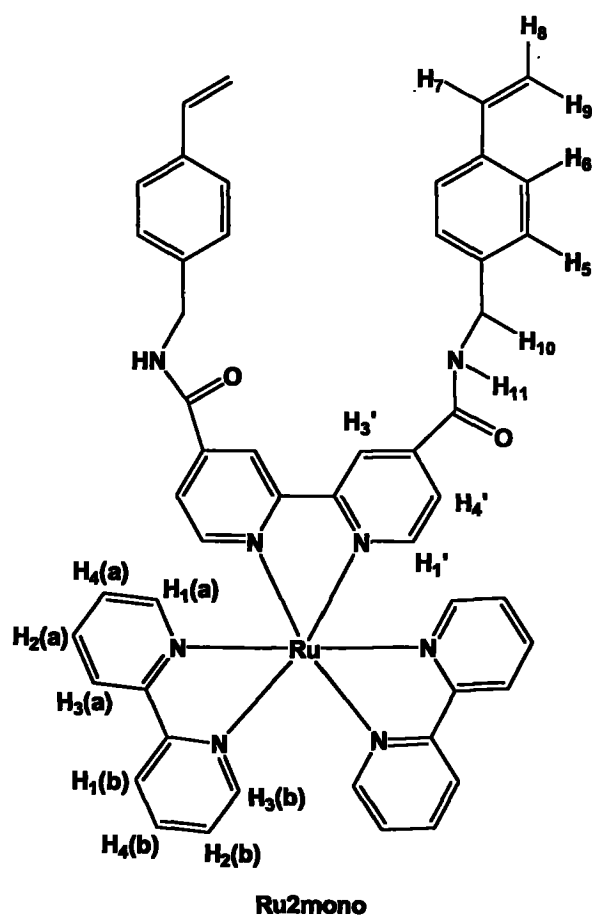
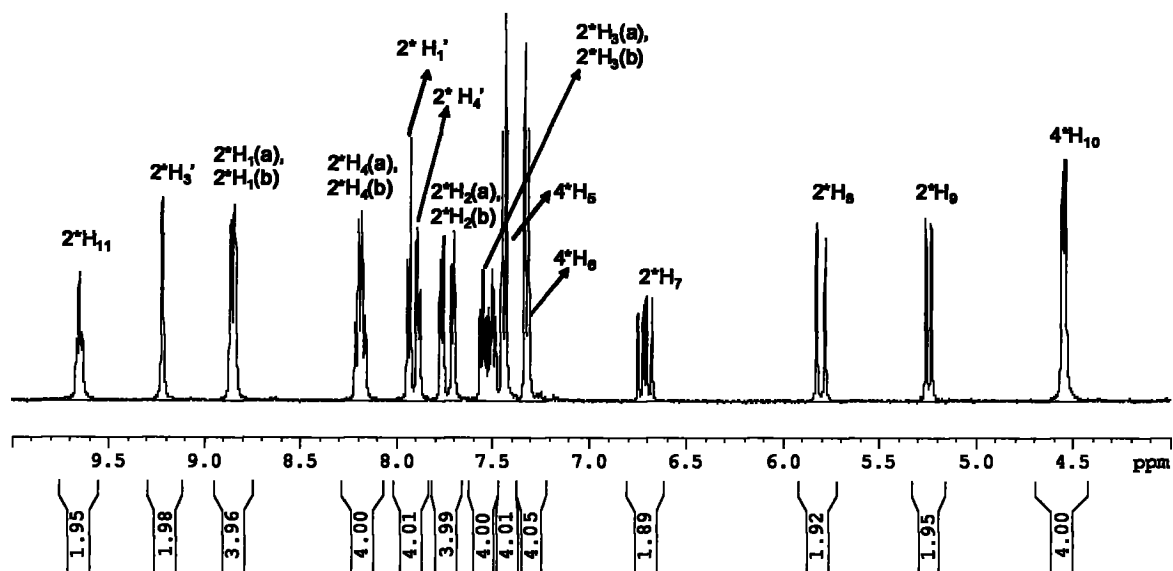
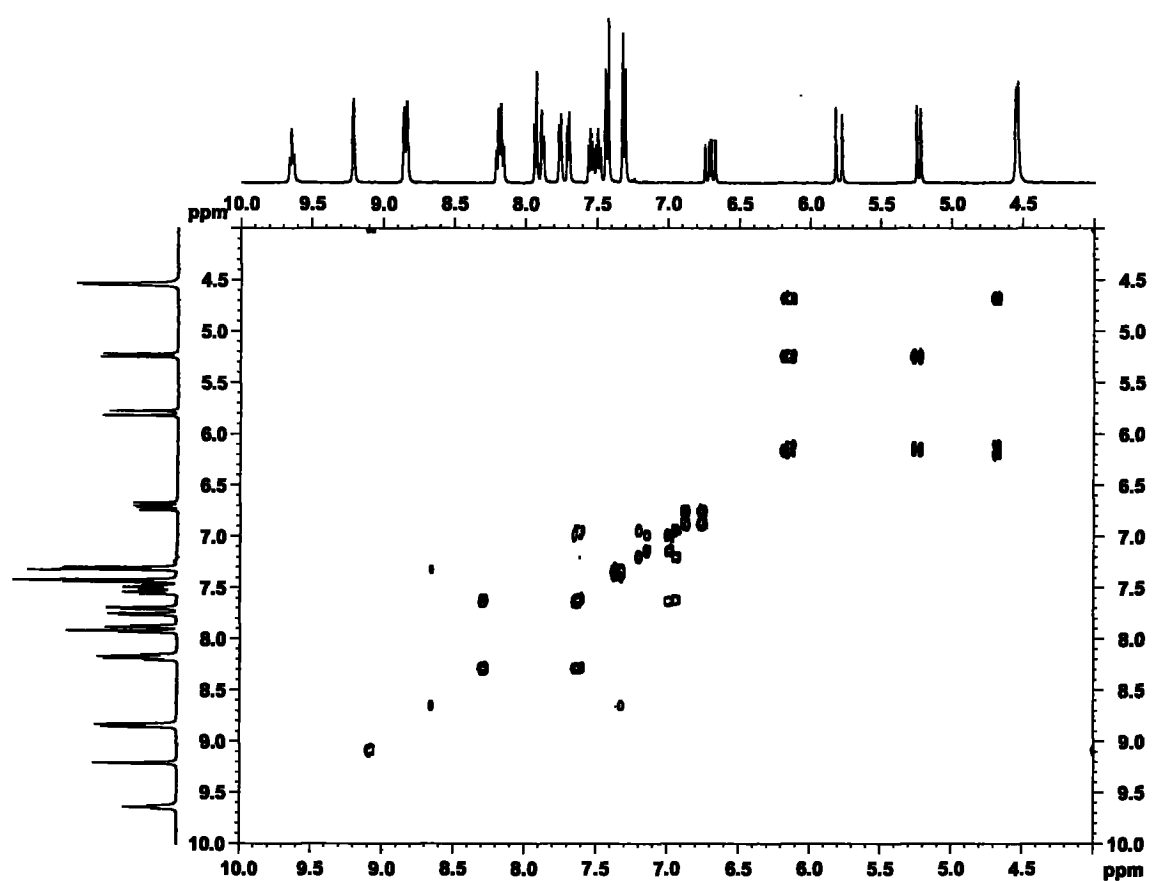
(b) Ru₂COOH 在 d⁶-DMSO 中的 ¹H NMR(c) Ru₂COOH 在 d⁶-DMSO 中的 ¹H-¹H Cosy

图 15



(a) Ru2mono 的分子结构式

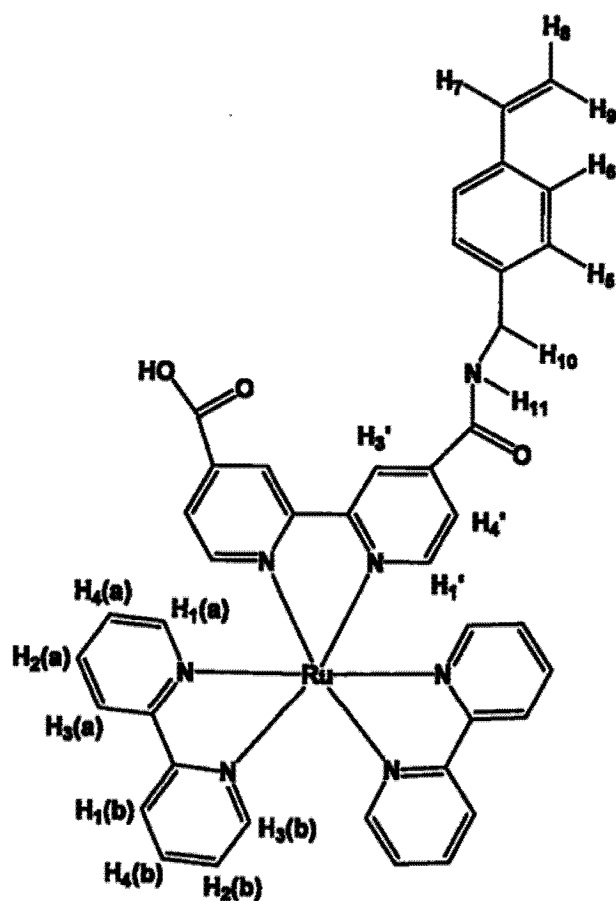
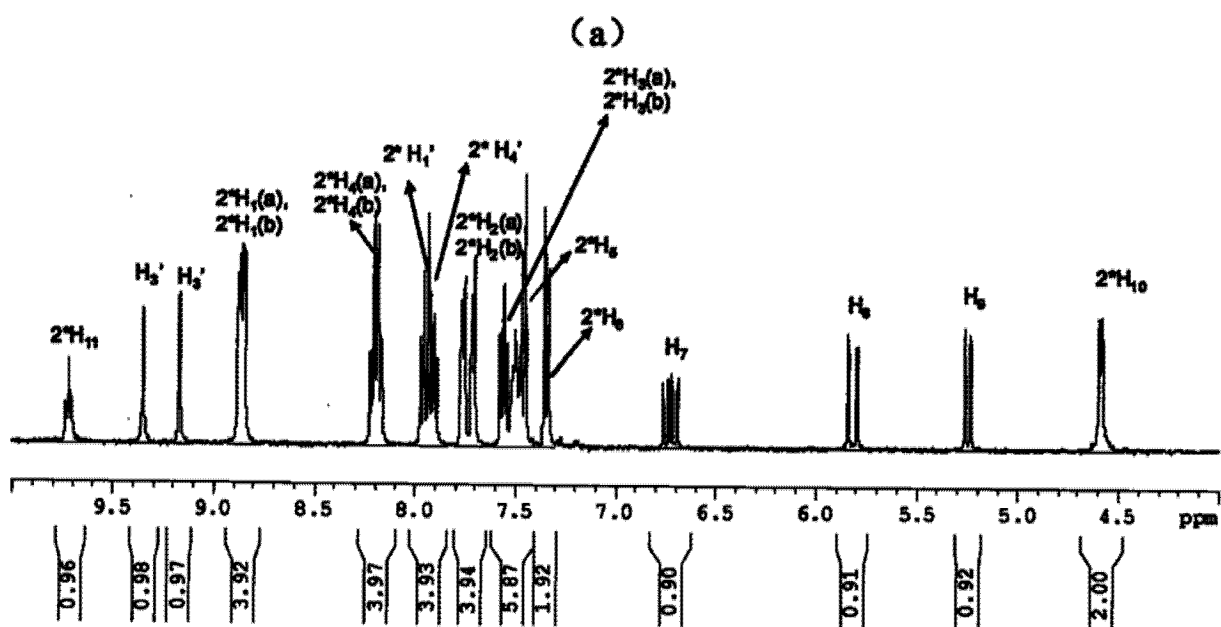
(b) Ru2mono 在 d⁶-DMSO 中的 ¹H-NMR



(c) Ru2mono 在 d^6 -DMSO 中的 ^1H - ^1H Cosy

图 16

图 18

**Ru1mono**

(b)

图 19

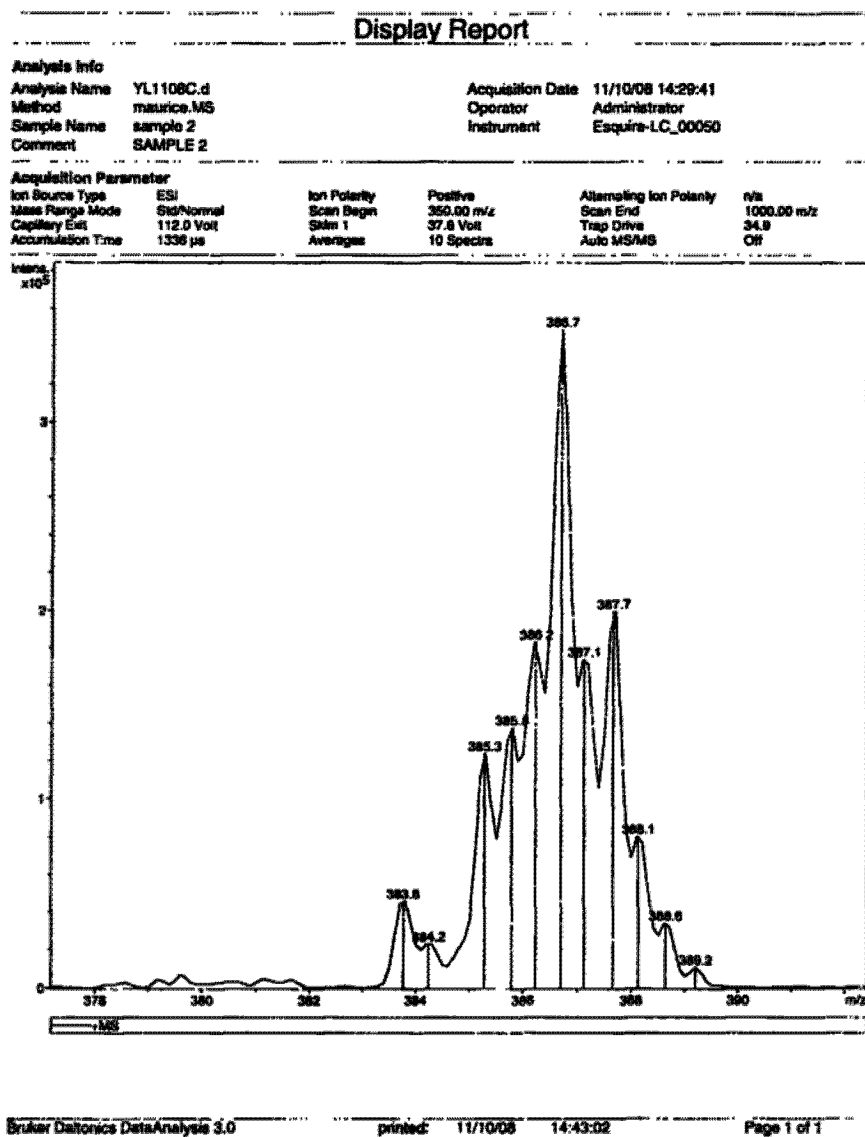


图 20

Submitted by Yousang Lu	Tel. No. 01 822 3315	Supervisor/Company DCU	M1 C-1303	Date in Nov. 6, 2008	Order No./Account No.	
----------------------------	-------------------------	---------------------------	--------------	-------------------------	-----------------------	--

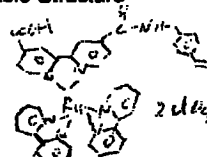
SAMPLE INFORMATION		Analysis Reqd.	Theory	Found (A)%	Ref.	Found (B)%	Ref.
Sample No. Sample 4 - Yousang Lu			50.72				
Molecular Formula $C_{14}H_{13}ON_7Cl_2$		C	53.87	48.42	C5570		
Tick if appropriate: ☐ $O_{11}Ru$		H	3.20	3.39			
Hazardous ☐ Air/Light Sensitive ☐		N	10.11	9.63			
Volatile ☐ Hygroscopic ☐							
Probable Structure							
 FW: 969							
 2 dly							
Microanalytical Laboratory Department of Chemistry University College Dublin Belfield, Dublin 4 Ireland Tel: 353 1 7162287 Fax: 353 1 7162127 Email: microlab@ucd.ie		comments: Ann Connolly 10/11/08					

图 21

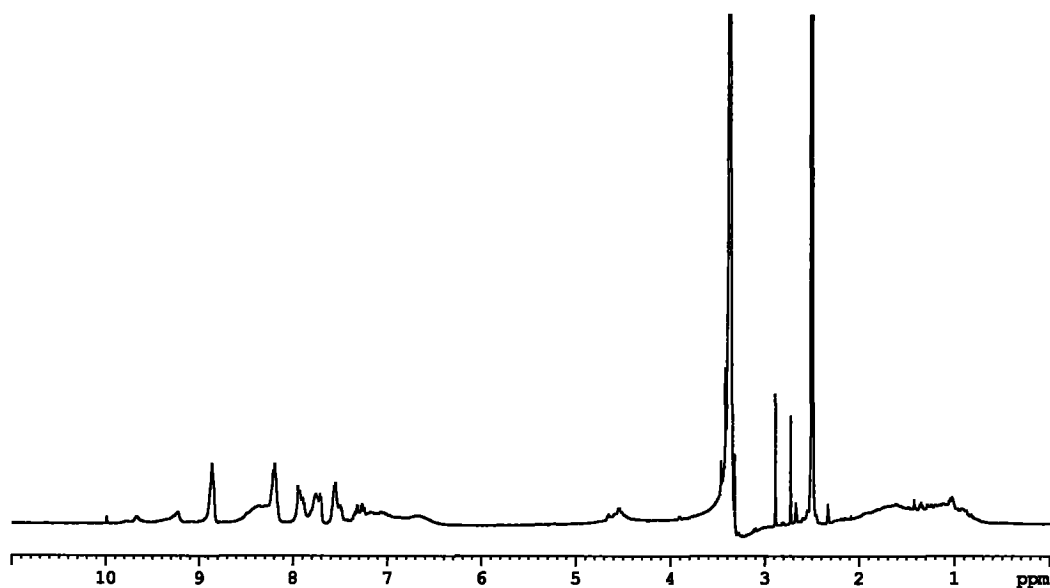


图 22

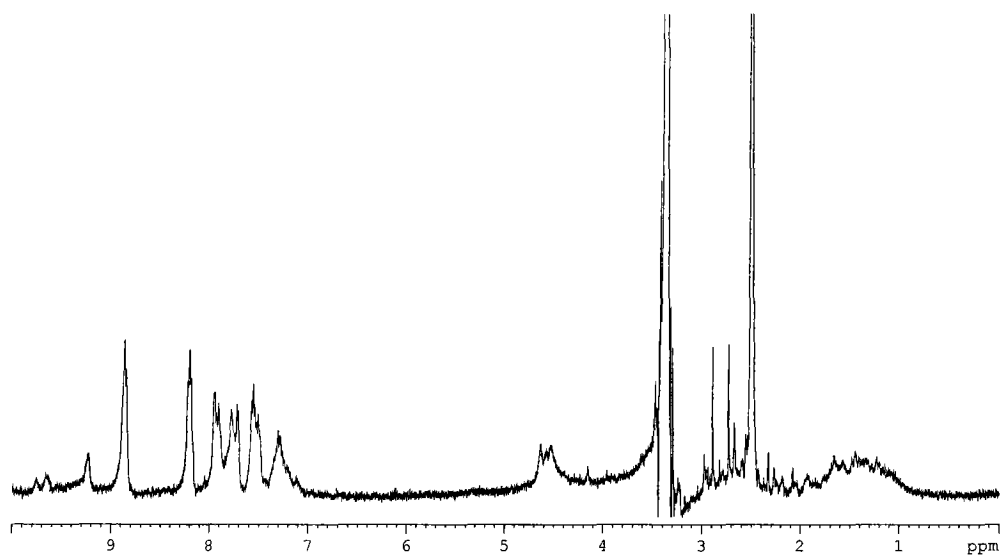


图 23

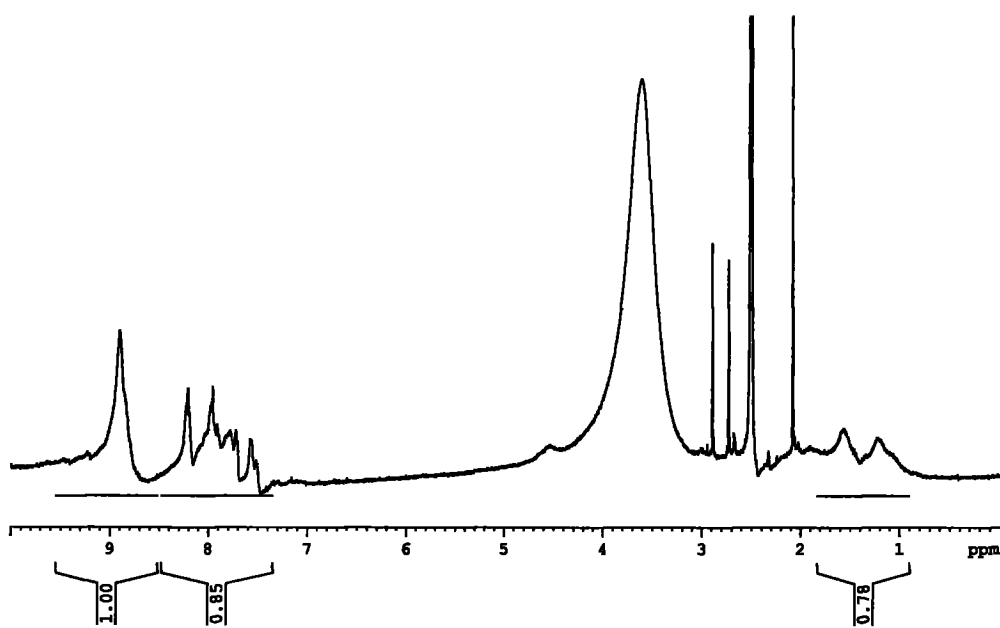


图 24

专利名称(译)	钌的配合物单体、由其制备的聚合物、包括该聚合物的电化学发光材料、其制备方法和用途		
公开(公告)号	CN101709067A	公开(公告)日	2010-05-19
申请号	CN200910147794.3	申请日	2009-06-22
[标]发明人	陆友梅		
发明人	陆友梅		
IPC分类号	C07F15/00 C08F226/06 C08F230/04 C09K11/06 G01N33/53 G01N21/66		
其他公开文献	CN101709067B		
外部链接	Espacenet SIPO		

摘要(译)

本发明涉及一种钌的配合物单体、由其制备的聚合物、包括该聚合物的电化学发光材料、其制备方法和用途。所述钌的配合物单体具有以下结构：。包括该聚合物的电化学发光材料具有的高效的电化学发光性能，而且发光性能持久而稳定。所述电化学发光材料可用于免疫分析检测。

