



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102435588 B

(45) 授权公告日 2013. 02. 20

(21) 申请号 201110251327. 2

(22) 申请日 2011. 08. 30

(73) 专利权人 吉林大学

地址 130012 吉林省长春市前进大街 2699 号

(72) 发明人 张明 赵阳

(74) 专利代理机构 长春吉大专利代理有限责任公司 22201

代理人 张景林 刘喜生

(51) Int. Cl.

G01N 21/64 (2006. 01)

G01N 21/78 (2006. 01)

C09K 11/06 (2006. 01)

C07D 209/86 (2006. 01)

C08G 61/12 (2006. 01)

(56) 对比文件

WO 2011/040882 A2, 2011. 04. 07, 全文.

CN 101787112 A, 2010. 07. 28, 全文.

CN 1631890 A, 2005. 06. 29, 全文.

Jin-Long Liao et al.. Investigating Side Chain Mediated Electroluminescence from Carbazole-Modified Polyfluorene. 《J. Phys. Chem. B》. 2007, 第 111 卷图 1, 第 10382 页左栏第 2 行.

Shi Tang et al.. Synthesis and Electrochemical Properties of Peripheral Carbazole Functional Ter(9,9-spirobifluorene)s. 《J. Org. Chem. 》. 2008, 第 73 卷第 4212-4218 页.

审查员 王妍

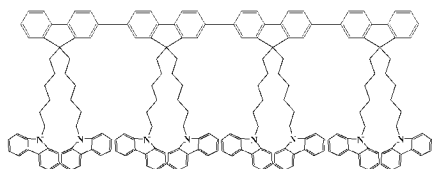
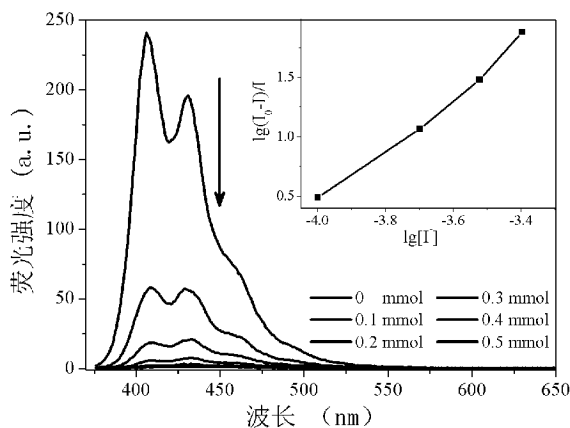
权利要求书 1 页 说明书 8 页 附图 2 页

(54) 发明名称

碘离子传感材料及在碘离子荧光和生色检测方面的应用

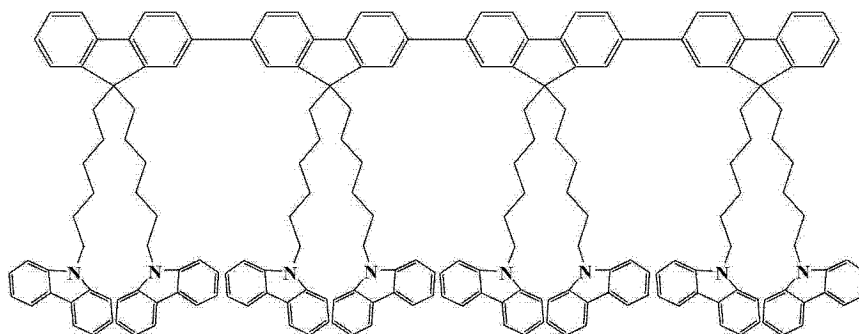
(57) 摘要

本发明属于碘离子 (I⁻) 传感技术领域, 具体涉及一类以 2,7 位芴为主链, 侧链为由柔性烷基连接咪唑基团的传感材料。该类传感材料原料便宜易得, 合成步骤简单, 具有十分出色的检测灵敏性和离子选择性。在常见的阴离子中, 该材料仅仅对 I⁻ 有响应: 当体系中 I⁻ 的浓度为 0.3mM 时, 溶液的荧光淬灭接近 100%, 而对于其它阴离子的加入则基本没有变化。除了具有好的荧光检测选择性和灵敏性, 其在生色检测方面则更加出色: 当溶液体系中 I⁻ 的浓度达到 0.1mM 时, 就可以用肉眼观察到明显的颜色变化 (从无色透明到黄色), 这一 I⁻ 检测浓度是目前已报道的 I⁻ 生色传感材料的 1/100, 因此是一类较好的传感材料, 并具有广阔的应用前景。



OCZ

1. 一种碘离子 I^- 传感材料,其结构式如下所示,



OCZ

2. 权利要求 1 所述的碘离子 I^- 传感材料在碘离子荧光检测或生色检测方面的应用。

3. 如权利要求 2 所述的碘离子 I^- 传感材料在碘离子荧光检测或生色检测方面的应用,其特征在于:对于碘离子的荧光检测是在溶液状态下,检测阴离子溶液的荧光强度随着碘离子的加入而表现出来的变化,检测方式为测量溶液的荧光光谱或者紫外灯下肉眼观察溶液的颜色。

4. 如权利要求 2 所述的碘离子 I^- 传感材料在碘离子荧光检测或生色检测方面的应用,其特征在于:对于碘离子的生色检测是在溶液状态下,检测阴离子溶液的颜色或吸收特性随着碘离子的加入而变化,检测方式为测量溶液的紫外-可见吸收光谱或者日光下肉眼观察溶液的颜色。

5. 如权利要求 3 或 4 所述的碘离子 I^- 传感材料在碘离子荧光检测或生色检测方面的应用,其特征在于:溶液状态是将传感材料溶于溶剂中,溶解传感材料的溶剂为四氢呋喃 THF、乙腈、丙酮、二甲基甲酰胺 DMF、二甲基亚砷 DMSO、甲醇、乙醇、乙醚、乙酸乙酯、二氯甲烷、三氯甲烷或甲苯;然后将需要检测的阴离子也溶于溶剂中,溶剂为水、甲醇、乙醇或乙腈;再将传感材料的溶液与阴离子的溶液混合。

碘离子传感材料及在碘离子荧光和生色检测方面的应用

技术领域

[0001] 本发明属于碘离子(I^-)传感技术领域,具体涉及一类以2,7位芴为主链、侧链经烷基连接咪唑基团的传感材料,及该类材料在高灵敏、高选择性的 I^- 荧光和生色检测方面的应用。

背景技术

[0002] 迄今,阴离子识别技术吸引了越来越多研究者的兴趣,这是因为阴离子在生命科学、医药和环境领域都扮演着重要的角色。能够选择性识别生物体和环境中的重要阴离子的传感材料有着广泛的应用。其中最引人关注的是碘离子(I^-)的检测。 I^- 是人体必需的微量元素之一,它参与人体内的能量代谢和生命活动,并促进神经系统发育以及垂体激素、甲状腺素的合成。缺 I^- 会导致神经系统紊乱、甲状腺功能低下,而过量摄入碘会导致甲状腺肿大。另外,碘离子也在一些有机材料的合成、染料生产及制药等领域有重要应用。因此,开发对 I^- 具有高灵敏度及高选择性的传感材料具有重要的医学意义以及科研价值。

[0003] 在常见的阴离子的传感器中,化学传感器是人们主要的研究方向。化学传感器指的是有着分子尺寸或比分子尺寸较大一些、在与被分析物相互作用时能够给出实时信号的一种分子器件。根据所应用的检测方法,化学传感器可以分为电化学传感器、荧光传感器和生色传感器等。

[0004] 其中荧光传感器是利用荧光来表达传感分子与分析对象作用后的化学信息变化。其原理是通过将对被分析物的识别信息转换为荧光基团的光物理性质的改变,如荧光增强或减弱、光谱移动、荧光寿命变化等,实现对被分析物的检测。荧光化学传感器主要优势是操作简单、方便快捷、选择性高,灵敏度高。

[0005] 生色传感器是指将颜色变化作为化学传感器的信号输出部分的传感器,也就是人们常说的比色法。生色传感器有其自己独特的特点:(1)不需借助昂贵的测试系统,直接通过肉眼的观察就可以达到识别目的,简单方便且成本低廉。(2)通常伴随着颜色的变化,紫外光谱中总是伴随着旧峰的出现和新峰的出现,可以实现定量检测。(3)水相中不溶的生色传感器可以通过吸附在某些载体上更方便的检测目标。基于以上特点,生色传感器具有重要的应用价值。

[0006] 近年来,多种相互作用方式如氢键作用、静电相互作用和路易斯酸中心阴离子配位作用等,都被应用于阴离子受体化合物的设计和合成。将适当的荧光材料和对特定被分析物有键合作用的受体共价或非共价键合,可得到具有选择性识别性能的阴离子荧光受体。2003年Leclerc等人就报道了使用以烷氧基取代的聚噻吩为骨架的新型高分子材料来对 I^- 进行检测,并具有比较高的选择性和灵敏度,在极其微量的溶液中也实现对 I^- 的检测与传感:离子浓度为 $2\mu M$ 时荧光光谱就出现明显变化。Rao等人合成出一种杯芳烃的衍生物,并引入苯并噻唑,可作为一种检测 Cu^{2+} 的传感器(L),并可以对 I^- 进行生色传感识别。经过电子吸收及ESI-MS证实, Cu^{2+} 与L形成了一种化学计量比为1:1的络合物 $[CuL]^{2+}$,这种络合物可对 I^- 产生独特的颜色变化,从而实现对 I^- 的生色传感。在2006年,Suresh

Valiyaveettil 小组报道了一种咪唑与苯环的共聚物,它对 I^- 同时具有荧光响应和颜色变化,最低的检测浓度可以达到 10^{-6} 和 $10^{-2}M$ 的级别。目前用于检测 I^- 的材料均是只在荧光或者只在生色方面有较好的选择性或灵敏性,并且荧光方面的差别在低浓度下只能用仪器鉴别,这就增加了检测的成本。而发展荧光/生色双通道响应,且两方面都具有专一选择性和高度灵敏性的传感器则是提高离子检测能力的理想方向之一。

发明内容

[0007] 本发明的目的是提供一类对碘离子有识别功能的新型传感材料。该材料可以通过溶液荧光淬灭和体系颜色变化两个方面检测 I^- 的存在。

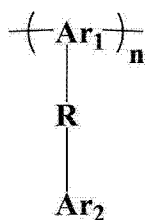
[0008] 本发明中,我们基于荧光传感和生色传感两个方面,设计并合成了一类以 2,7 位芴为主链,侧链含有咪唑基团的传感材料。在这里,我们将传统用于调节电子分布或用于桥连的咪唑基团作为侧链用于 I^- 检测,并以此为出发点构筑材料。以高效蓝光材料芴作为主链骨架可有效提高材料的荧光效率,这也是作为荧光传感材料所应具备的基本条件之一。而连接主链骨架和相应基团咪唑的长烷基链具有非常好的柔韧性,能够有效的提高分子的溶解性;并且相比于将反应基团固定在主链上的结构,这种柔性链的存在也使得外围的咪唑基团在均相的体系(液态)中可以游离到相当广阔的范围,从而也增加了传感材料与检测离子作用的效率。本发明中的荧光传感材料不仅原料廉价易得、合成相对简单,而且对 I^- 的荧光传感检测和生色传感检测的选择性及灵敏度都达到了目前报道的国际最高水平,是一类较理想且有很大潜力的离子荧光、生色传感材料。

[0009] 在常见的阴离子中,本发明的新型荧光传感材料仅对 I^- 有响应:当体系中 I^- 的浓度为 0.3mM 时,检测物溶液的荧光淬灭接近 100%,而对于其它阴离子的加入则基本没有变化。本发明的新型荧光传感材料除了具有好的荧光传感选择性和灵敏性,其在生色传感方面则更加出色:当溶液体系中 I^- 的浓度仅有 0.1mM 时,就可以用肉眼观察到明显的颜色变化(从无色透明到黄色),这一检测限大约是目前已报道的 I^- 生色传感材料的 1/100。

[0010] 1. 侧链含咪唑类材料

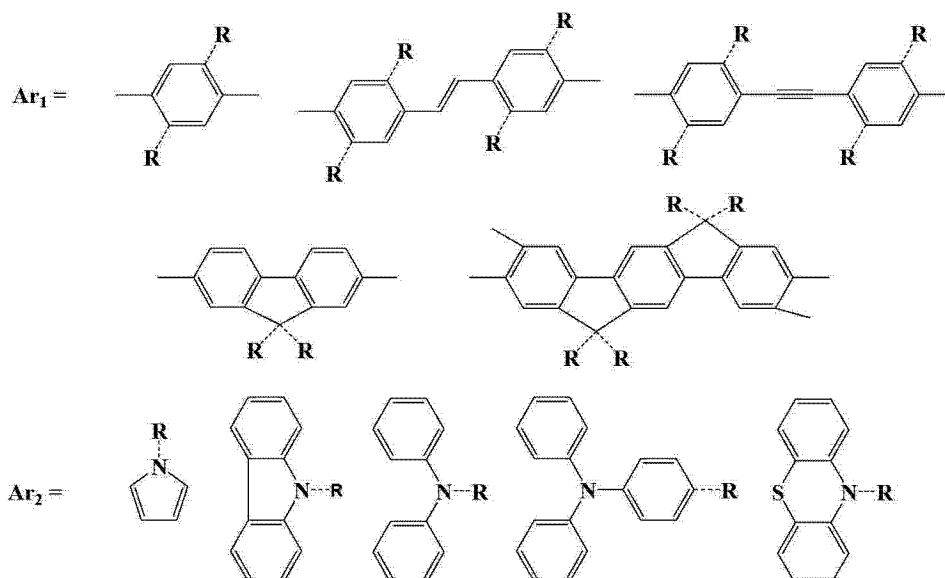
[0011] 本发明所述的高效 I^- 传感材料如下式所示,

[0012]



[0013] 主链是高发光效率的单元 (Ar_1),可以是苯、苯乙烯、苯炔、芴、梯形聚苯类材料,其长度由重复单元的个数决定 (n 为正整数,具体由聚合反应及其反应条件决定)。侧链的传感活性基团 (Ar_2) 可采用较强电子活性的含氮基团,可以为吡咯、咪唑、苯胺、二苯胺、三苯胺或吩噻嗪。

[0014]



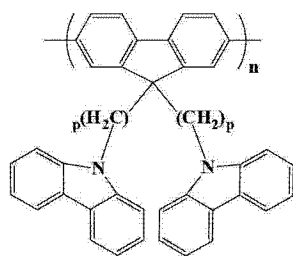
[0015] 主链与传感活性基团的连接链 R 可以是烷基链、烷氧基、氧基链, 例如: $-(CH_2)_p-$, $-(CH_2-O)_q-$, $-(O)_m-$ 等。侧链的长度可由碳或氧的个数确定 ($1 \leq p, q, m \leq 20$)。在同一结构中, 侧链 R 可以相同, 也可以不同。

[0016] 经过优化, 我们选择含有联苯结构的材料来构筑分子主链骨架, 可以为苯, 梯形聚苯或芴等; 侧链的活性单元是咪唑、三苯胺。在进一步优选中, 从具体实施角度出发, 我们选择经典高效率的蓝光材料芴做为主链, 常见而稳定的咪唑作为活性响应基团。在本发明所涉及的荧光传感系列材料中, 最有代表性的材料是以 9 号位碳取代 2 个柔性链连接咪唑的芴为重复单元的齐聚物或聚合物。

[0017] 连接 R1 和 R2 的柔性链的大小由碳原子和氧原子的个数决定, 在进一步的实施方案中, 为确保材料的溶解性, 烷基链、烷氧基链或者氧基链可以是 $-(CH_2)_p-$, $-(CH_2-O)_q-$, $-(O)_m-$ 等, 其中 $6 \leq p, q, m \leq 16$ 。

[0018] 进一步, 通过合成难易程度以及所需的响应基团特征来优选 Ar_1 以及 Ar_2 的基团。本发明所涉及的荧光传感材料的结构式如下所示:

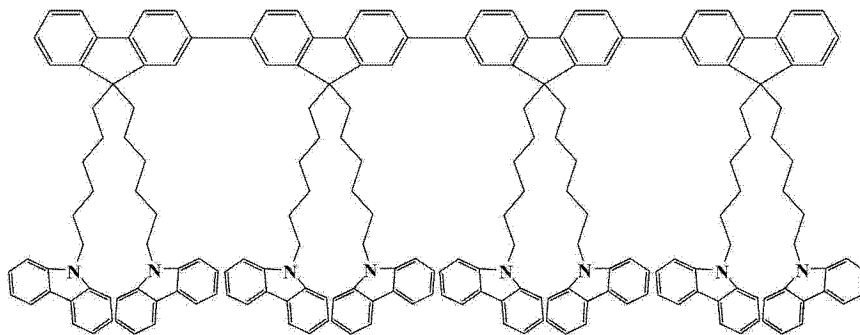
[0019]



[0020] 在优选的实施方式中, 重复单元的个数 n 取决于所需要的分子大小 (n 为大于或等于 1 的整数)。随着重复单元个数的增多, 材料由齐聚物变为聚合物, 材料的制备可以由 YAMAMOTO 等聚合反应来完成。在进一步的优选的实施方式中, 考虑到荧光传感材料需要较好的荧光性能, 而共轭主链的增长可增加材料的荧光效率, n 可以是大于等于 2 的整数, $2 \leq n \leq 40$ 。

[0021] 进一步的, 本发明中最具代表性的荧光传感材料结构式如下:

[0022]



OCZ

[0023] 综合考虑分子荧光效率和离子响应能力,以及合成成本和合成难易程度,我们最终确定了这种齐聚物式的材料结构。其分子特点如下:其一,我们采用了蓝光材料芴作为主链骨架,这是因为芴具有很高的液态发光效率,而且其9号位的碳原子为四面体的 sp^3 杂化,在减少空间位阻的同时可以提供两个取代位点,大大增加了分子设计的多样性。其二,我们选择了常见的喹唑基团作为响应中心。由于喹唑中氮原子的外层电子结构为 $2S^22P^3$,在连接三个共价键后仍然存留有一对孤对电子,这就使喹唑基团本身就具有很强的给电子能力。其三,我们选择用具有柔性的烷基链来连接侧链喹唑基团和由芴组成主链骨架。这样的设计不仅可以增强荧光材料分子的溶解性,也使得侧链端基的喹唑基团能够有很大的活动空间,能提高材料对目标离子的响应效率。其四,四个重复单元的长度在考虑到溶解能力的同时也最大限度的增强了分子荧光性能。综上所述,我们设计该分子结构的主要目的是在保持分子高荧光效率和溶解性的前提下,尽量提高分子对目标离子的反应或结合能力,从而提高其响应效率。

[0024] 2. 传感材料对阴离子的荧光检测和生色检测

[0025] 本发明所述的传感材料可应用于碘离子荧光和生色传感方面。对于碘离子的荧光检测是在溶液状态下,检测阴离子溶液的荧光强度随着碘离子的加入而表现出来的变化,检测方式可以为测量溶液的荧光光谱或者紫外灯下肉眼观察溶液的颜色。对于碘离子的生色检测也是在溶液状态下,检测阴离子溶液的颜色或吸收特性随着碘离子的加入而变化,检测方式可以为测量溶液的紫外-可见吸收光谱或者日光下肉眼观察溶液的颜色。

[0026] 首先将本发明所述的传感材料溶于溶剂中,溶解传感材料的溶剂可以为四氢呋喃(THF)、乙腈、丙酮、二甲基甲酰胺(DMF)、二甲基亚砜(DMSO)、甲醇、乙醇、乙醚、乙酸乙酯、二氯甲烷、三氯甲烷、甲苯等;然后将需要检测的阴离子也溶于溶剂中,溶剂可以为水、甲醇、乙醇、乙腈等。然后将传感材料的溶液与阴离子的溶液混合。

[0027] 在进一步优选中,溶解传感材料的溶剂可以为THF、乙腈、丙酮、二甲基甲酰胺(DMSO)、甲醇、乙醇等;加入的阴离子溶液的溶剂可以为水、甲醇、乙腈等。在更进一步的优选实施方式中,溶解传感材料的溶剂可以为THF;加入的阴离子溶液的溶剂可以为水。

[0028] 本发明中所有材料的荧光传感均是在均相液态下的阴离子检测。首先通过考虑荧光强度、溶解性以及混合性等方面,配好OCZ溶液和阴离子溶液。经过优化,OCZ溶液的浓度为 $1 \times 10^{-6}M$,溶剂为THF。阴离子溶液的浓度为0.1M,所用溶剂为水。阴离子的种类有 F^- , Cl^- , Br^- , I^- , NO_3^- , AcO^- 和 CO_3^{2-} ,均为 K^+ 盐。OCZ溶液与阴离子溶液混合后相互作用十分迅速,体系的荧光除了加入阴离子后最初的变化外,基本不再随着时间的延长而有进一步的变化。其具体测试方法为:取3mL OCZ溶液置于石英比色皿里,首先测出OCZ溶液的荧光强

度,然后分别加入不同浓度的 F^- , Cl^- , Br^- , I^- , NO_3^- , AcO^- 和 CO_3^{2-} 的阴离子溶液,在充分搅拌均匀后再测混合体系的荧光强度,之后重复此步骤。在测试阴离子传感的实验过程中,每次添加后的累计的阴离子溶液的量分别为3,6,9,12,15,18,21,27,33,39,45,50 μL ,分别对应的阴离子浓度为0.1,0.2,0.3,0.4,0.5,0.6,0.7,0.9,1.1,1.3,1.5,1.7mM。具体实验中所加入的阴离子的量,根据加入阴离子后OCZ溶液的荧光淬灭情况和生色情况决定。例如OCZ对 I^- 表现出灵敏的荧光淬灭和颜色变化,加入0.5mM I^- 时OCZ荧光基本全部淬灭,因此加入0.5mM不再加入。如图3所示为加入 I^- 的浓度分别为0,0.1,0.2,0.3,0.4,0.5mM时的OCZ荧光淬灭图。

[0029] 对紫外-可见光谱吸收的检测以及混合体系溶液变色的检测是与溶液体系的荧光检测同步进行的。肉眼对颜色变化的判定则会因测试者个体的差异而存在微小的误差。

附图说明

[0030] 图1:OCZ的吸收发射光谱;

[0031] 图2:在OCZ溶液中加入0.3mM的不同阴离子(F^- , Cl^- , Br^- , I^- , NO_3^- , AcO^- 和 CO_3^{2-} ,均为 K^+ 盐)后荧光淬灭的对比图;插图中的上图和下图分别为在日光和在紫外光下颜色和淬灭的对比照片;

[0032] 图3:OCZ对 I^- 的荧光滴定曲线,曲线从高到低对应的 I^- 浓度分别为0,0.1,0.2,0.3,0.4,0.5mM;插图为淬灭强度对阴离子浓度的变化。

[0033] 图4:在OCZ溶液中逐步加入 I^- 时紫外吸收光谱的变化,曲线从高到低对应的加入 I^- (0.1M)的量分别为0,1,2,3,4,5,6,7,8,9ppm;插图为分别加入0,3,6,9ppm,对应0.1,0.2,0.3mM的 I^- 后溶液颜色的变化。

具体实施方式

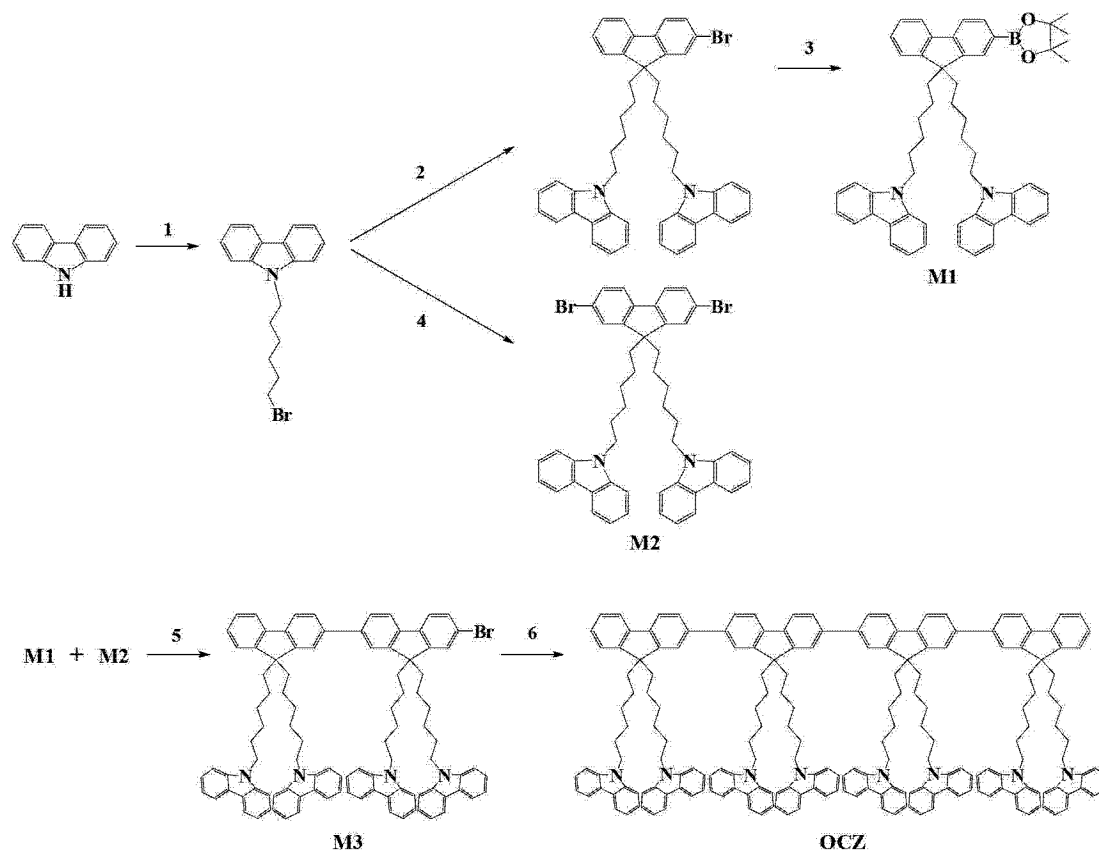
[0034] 下面结合优选实施例对本发明进行了说明,但本发明并不局限于下述实施例,应当理解为:在本发明构思引导下,本领域技术人员可以进行各种修改和改进,所附权利要求概括了本发明的范围。

[0035] 实施例1:侧链带有八味唑的聚苄类材料的合成

[0036] 我们仅以化合物OCZ的合成为例,对本发明进行说明,而不是对本发明的限制。凡是侧链上带有荧光传感活性基团(吡咯、咪唑、苯胺、二苯胺、三苯胺或吩噻嗪等)的聚苄、聚苯、聚苯乙烯、聚苯炔以及梯形聚苯类发光材料的合成思想或合成路线,并将其用于阴离子 I^- 的荧光传感以及变色传感,均在本发明的设计思想范围以内。

[0037] 合成路线:

[0038]



[0039] 1、合成 N-(6-溴-己烷)-咪唑

[0040] 将 5g (30mmol) 咪唑和 5mL (31mmol) 1,6-双溴己烷溶解在四氢呋喃中,然后滴加到已洗去氧化膜的氯化钠中,室温搅拌 24h。过滤剩余氯化钠,减压蒸馏浓缩滤液。以二氯甲烷和石油醚混合溶剂为展开剂,薄层析得到白色固体 (3.15g),产率 43%。¹H NMR (500MHz, CDCl₃): δ 8.11 (d, 2H), 7.47 (dd, 2H), 7.41 (d, 2H), 7.23 (t, 2H), 4.32 (t, 2H), 3.37 (t, 2H), 1.91 (m, 2H), 1.82 (m, 2H), 1.48 (m, 2H), 1.41 (m, 2H)。

[0041] 2、合成 2-溴-9,9-(N-咪唑-己基)芴

[0042] 先将 0.7g (2.8mmol) 2-溴代芴和四丁基溴化铵 (301mg) 用 20mL 二甲基亚砜溶解,加入 5mL 浓氢氧化钠水溶液并搅拌。再将 2g (6.05mmol) N-(6-溴-己烷)-咪唑用二甲基亚砜溶解,缓慢滴加到上述混合体系中,60℃ 反应 48h。冷却后用乙醚萃取,浓缩。以二氯甲烷和石油醚混合溶剂为展开剂,薄层析得到白色固体 (1.67g),产率 80%。¹H NMR (500MHz, DMSO): δ 8.11 (d, 4H), 7.76 (d, 1H), 7.72 (d, 1H), 7.57 (s, 1H), 7.48 (d, 4H), 7.42 (t, 4H), 7.28 (m, 4H), 7.18 (t, 4H), 4.25 (m, 4H), 1.83 (m, 4H), 1.55 (m, 4H), 1.02 (m, 8H), 0.40 (m, 4H)。

[0043] 3、合成 2-(4,4,5,5-四甲基-1,3,2-二氧杂硼)-9,9-(N-咪唑-己基)芴 (M1)

[0044] 取 1.5g (2.68mmol) 2-溴-9,9-(N-咪唑-己基)芴,0.62g (3.23mmol) 双戊酰二硼,0.6g (8mmol) 醋酸钾和 0.05g (0.08mmol) Pd(dppf)Cl₂ 于 50mL 圆底烧瓶中,加入 9mL 的 1,4-二氧六环溶解,冷冻脱气,在 80℃ 下搅拌过夜。冷却后水洗,二氯甲烷萃取三次,无水硫酸镁干燥。浓缩后,以二氯甲烷和石油醚混合溶剂为展开剂,薄层析得到白色固体 (0.84g),产率 41%。¹H NMR (500MHz, CDCl₃): δ 8.06 (d, 3H), 7.81 (d, 1H), 7.70 (dd, 3H), 7.42 (t, 4H), 7.28 (m, 6H), 7.24 (d, 1H), 7.19 (t, 4H), 4.14 (t, 4H), 1.91 (m, 4H), 1.65 (dt, 4H), 1.36 (d, 12H), 1.10 (m, 8H), 0.55 (m, 4H)。

[0045] 4、合成 2,7-二溴-9,9-(N-咪唑-己基)芴(M2)

[0046] 合成过程与 2-溴-9,9-(N-咪唑-己基)芴相同。将 0.9g(3mmol)2,7-二溴代芴和四丁基溴化铵(322mg)用 20mL 二甲基亚砷溶解,加入 5mL 浓氢氧化钠水溶液并搅拌。再将 2g(6.05mmol)N-(6-溴-己烷)-咪唑用二甲基亚砷溶解,缓慢滴加到上述混合体系中,60°C 反应 48h。冷却后用乙醚萃取,浓缩。以二氯甲烷和石油醚混合溶剂为展开剂,薄层析得到白色固体(1.06g),产率 43%。¹H NMR(500MHz, CDCl₃): δ 8.09(d, 4H), 7.50(d, 2H), 7.45(m, 6H), 7.38(d, 2H), 7.33(d, 4H), 7.22(t, 4H), 4.20(t, 4H), 1.83(m, 4H), 1.71(m, 4H), 1.12(m, 8H), 0.55(m, 4H)。

[0047] 5、合成 7-溴-9,9',9'',9'''-(N-咪唑-己基)-9H,9'H-2,2'-双芴(M3)

[0048] 2.0g(2.53mmol)M1, 3.12g(3.79mmol)M2 和 0.21g(0.19mmol)Pd(PPh₃)₄ 在圆底烧瓶中用 9mL 精致甲苯溶解,加入 2M 的碳酸钠水溶液(6mL)。体系脱氧后,置于 90°C 回流反应 24 小时。冷却后用三氯甲烷萃取,收集有机相并用无水硫酸镁干燥,浓缩。以二氯甲烷和石油醚混合溶剂为展开剂,薄层析得到白色固体(2.18g),产率为 61%。¹H NMR(500MHz, CDCl₃): δ=8.04(d, 8H), 7.71(m, 3H), 7.56(m, 5H), 7.46(d, 1H), 7.36(m, 10H), 7.25(m, 10H), 7.17(t, 8H), 4.10(dd, 8H), 1.78(m, 16H), 0.97(d, 17H), 0.62(m, 8H)。¹³C NMR(126MHz, CDCl₃): δ=152.81, 151.20, 150.79, 150.52, 140.92, 140.55, 140.34, 140.14, 139.79, 139.24, 130.18, 127.20, 126.97, 126.42, 126.19, 126.11, 125.52, 122.83, 122.76, 121.19, 121.09, 120.28, 120.15, 120.05, 119.86, 118.66, 108.56, 55.36, 55.01, 42.82, 40.25, 29.63, 28.70, 26.78, 23.62。

[0049] 6、合成四聚-9,9-(N-咪唑-己基)芴(OCZ)

[0050] 在手套箱中,将 0.66g(2.4mmol)双环辛二烯镍,0.27mL(2.45mmol)环辛二烯和 0.375g(2.4mmol)2,2'-联吡啶用 8mL 干燥的甲苯和 8mL 干燥的二甲基甲酰胺溶解。混合体系在 60°C 下搅拌活化 20 分钟。将 1.41g(1.0mmol)M3 用 15mL 甲苯溶解并加入上述混合溶液中,反应体系在 80°C 回流搅拌 48 小时。反应结束后,将反应混合物倒入甲醇/浓盐酸(体积比 1:1)的混合溶液中,并充分搅拌。产生的沉淀物过滤后用二氯甲烷和石油醚混合溶剂作为展开剂进行薄层析分离,得到白色固体(0.7g),产率为 53%。¹H NMR(500MHz, CDCl₃): δ 8.05(t, 8H), 8.00(d, 8H), 7.77(d, 4H), 7.73(dd, 4H), 7.61(m, 12H), 7.38(m, 8H), 7.31(dd, 9H), 7.24(m, 14H), 7.18(dd, 13H), 7.13(dd, 10H), 4.10(t, 8H), 4.03(t, 8H), 2.00(s, 8H), 1.93(m, 8H), 1.60(m, 16H), 1.06(d, 32H), 0.70(s, 17H)。¹³C NMR(126MHz, CDCl₃): δ=151.86, 151.63, 150.95, 141.13, 140.74, 140.51, 127.59, 127.39, 126.76, 126.62, 125.93, 123.26, 123.16, 121.60, 121.52, 120.70, 120.27, 119.07, 108.98, 55.64, 55.44, 43.23, 43.16, 40.84, 40.73, 30.09, 29.11, 27.20, 24.20, 24.05。MALDI-TOF-MS:m/z 2653.63[M]+2653.8。元素分析 C₁₉₆H₁₈₆N₈ 理论值:C, 88.71%;H, 7.06%;N, 4.22%, 实验值:C, 88.60%;H, 7.11%;N, 4.28%。

[0051] 由核磁共振谱、质谱和元素分析的结果可知我们得到的物质为目标化合物。

[0052] 实施例 2:OCZ 的发光性质

[0053] 在四氢呋喃溶剂中,OCZ 的吸收峰分别在 262nm, 295nm 和 363nm (如图 1 所示),而其再溶液中的发射在 408nm 和 430nm,并且在以硫酸喹啉溶液(0.1M H₂SO₄)为参照的前提下,它的溶液荧光效率高达 98%,是一种高效的蓝光分子。

[0054] 实施例 3 :OCZ 在均相液态中对阴离子的检测

[0055] 1、荧光响应性质

[0056] 在本体系中,材料对阴离子荧光响应性质的优劣主要是依据材料的荧光淬灭程度来判断的。在所测试的阴离子中(F^- , Cl^- , Br^- , I^- , NO_3^- , AcO^- 和 CO_3^{2-}),OCZ 只对 I^- 有荧光淬灭的现象,并且荧光响应十分敏感:当体系中 I^- 的浓度为 0.3mM 时,溶液的荧光就已经淬灭了接近 100%,而对于其他阴离子的加入则基本没有变化(见图 2)。这种灵敏性在 OCZ 对 I^- 的荧光滴定曲线中也有体现(图 3)。根据斯特恩 - 沃尔默方程

[0057] $\lg(I_0-I)/I = \lg K_{sv} + n \lg(Q)$

[0058] 我们可以计算得到 OCZ 对 I^- 的配合比例为 2,而其淬灭常数则高达 3×10^8 。这在其他离子传感材料中非常罕见,说明 OCZ 非常适合作为 I^- 的荧光传感器。

[0059] 2、生色响应性质

[0060] OCZ 对 I^- 除了具有荧光传感选择性和灵敏性,其对 I^- 的生色传感则更加出色:当溶液体系中 I^- 的浓度达到 0.1mM 时,就可以用肉眼观察到明显的颜色变化(从无色透明到黄色),这种颜色变化的检测浓度比目前报道的其他咪唑共聚物传感材料低了将近 100 倍;而加入其他的阴离子则观察不到溶液颜色的变化(见图 4)。以上测试结果证明了 OCZ 为一类非常好的、可通过荧光 / 生色双通道检测的 I^- 传感材料。

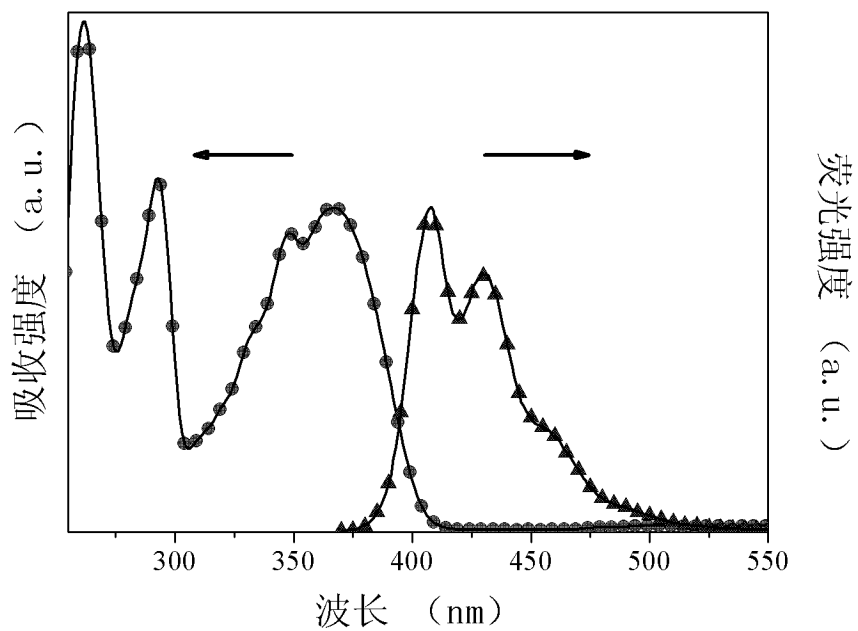


图 1

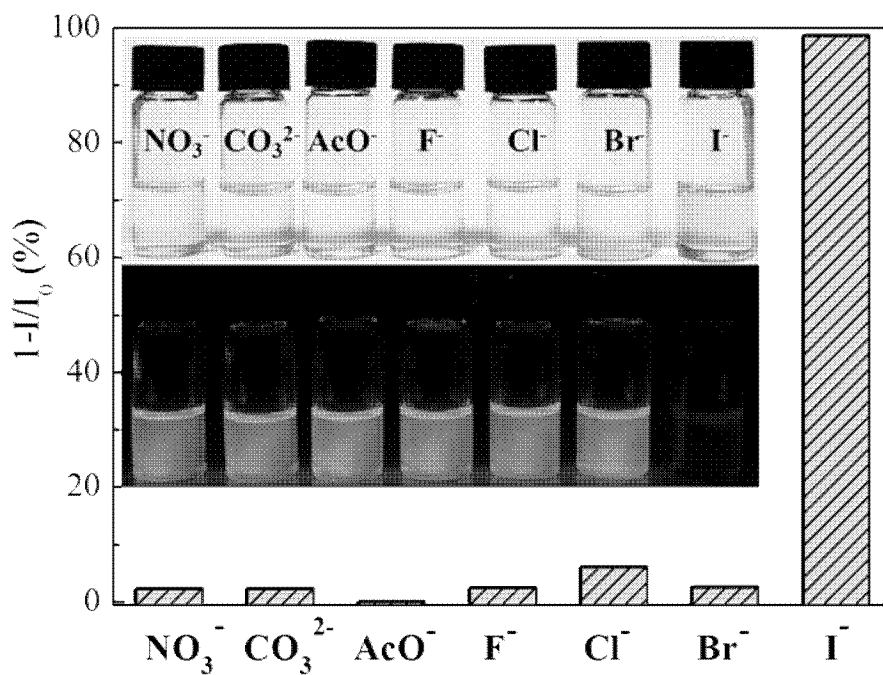


图 2

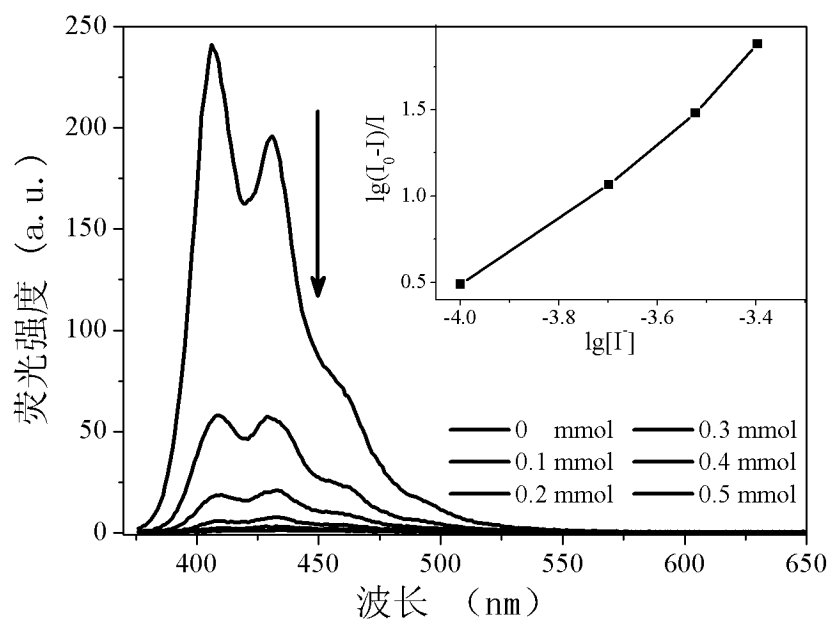


图 3

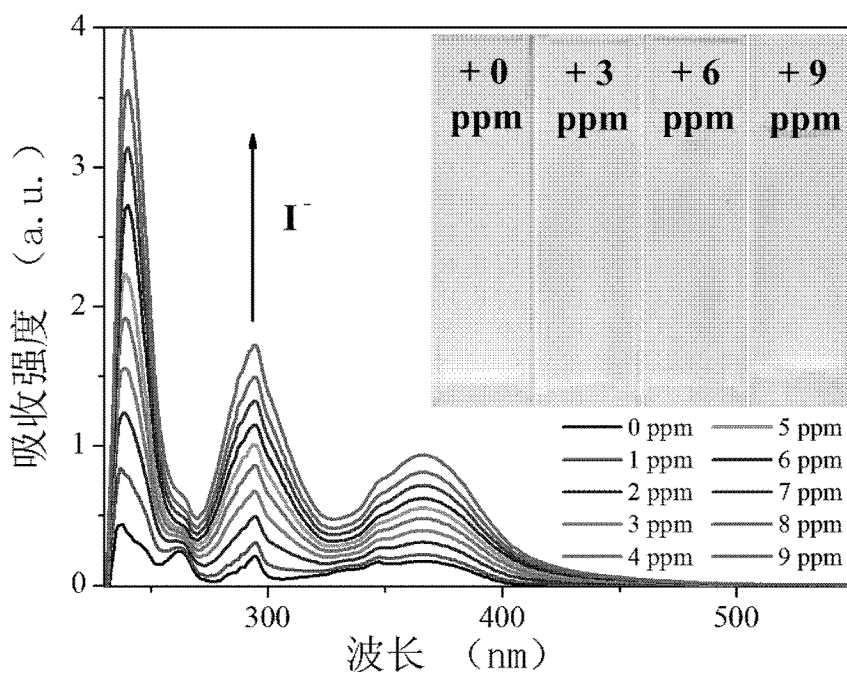


图 4