



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 110878031 A

(43)申请公布日 2020.03.13

(21)申请号 201911168943.4

(22)申请日 2019.11.25

(71)申请人 深圳大学

地址 518000 广东省深圳市南山区学苑大道1066号

(72)发明人 李冰石 黄光熙 江玉卿

(74)专利代理机构 北京科亿知识产权代理事务所(普通合伙) 11350

代理人 肖平安

(51)Int.Cl.

C07C 255/41(2006.01)

C07C 255/54(2006.01)

C07C 255/51(2006.01)

C07C 253/30(2006.01)

C09K 11/06(2006.01)

权利要求书2页 说明书6页 附图1页

(54)发明名称

发光材料、发光材料的合成方法及应用

(57)摘要

发光材料、发光材料的合成方法及应用。本发明提供一种发光材料,其同时具有高的固态荧光量子产率和明显的力致发光特性,同时还提供了该发光材料的合成方法,其力致发光的性能可以在商业防伪、压力感应变化、光电器件等技术领域具有很好的应用前景。

实施例1



实施例2



实施例3



实施例4

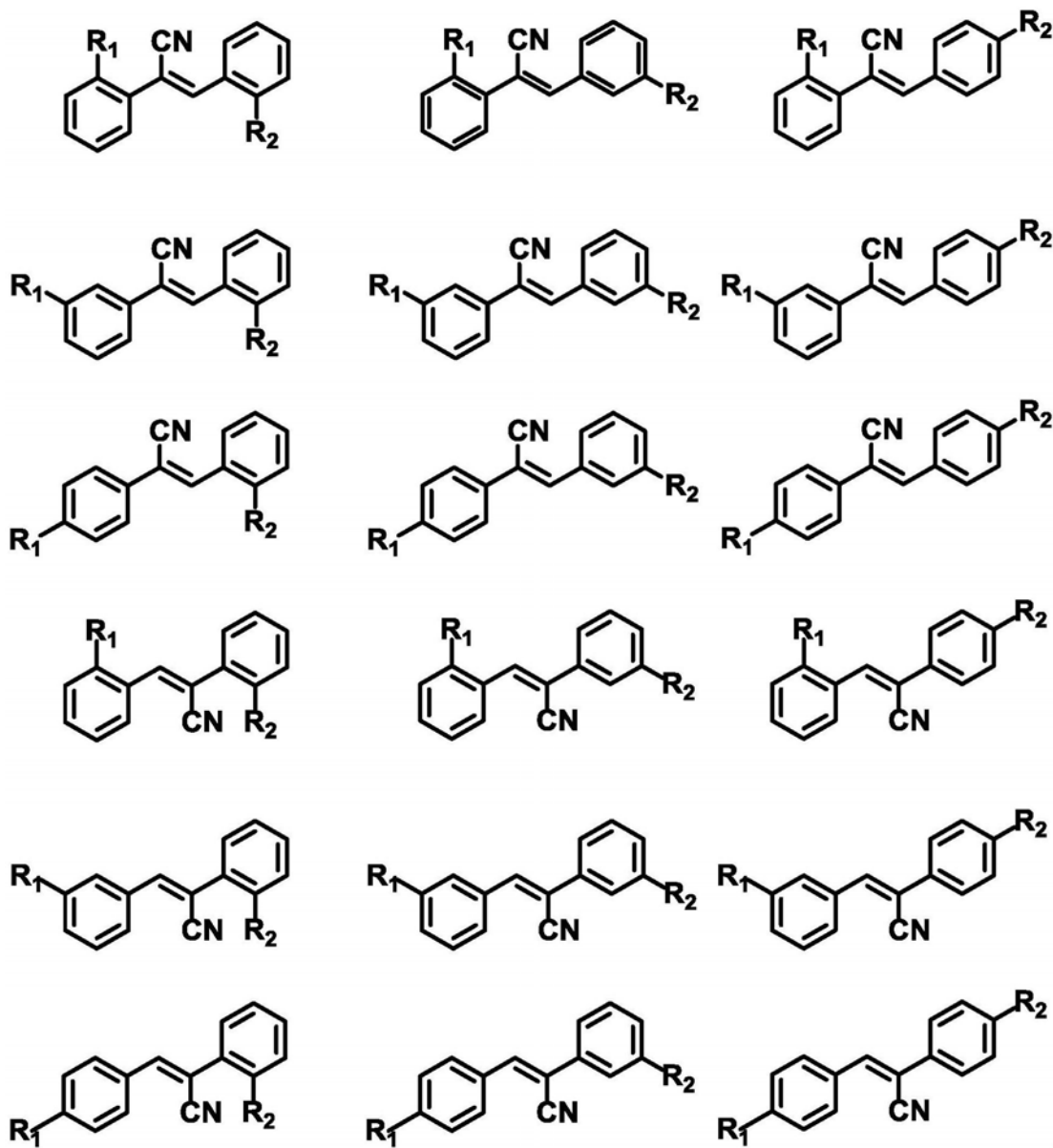


1. 一种发光材料,其特征在于,所述发光材料包括如下单体结构式:



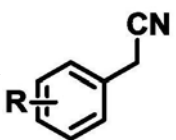
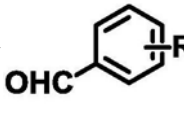
其中, R₁选自H、N(CH₃)₂、OCH₃、CH₃、NO₂或卤族元素中的任意一种, R₂选自CN、COOH的一种。

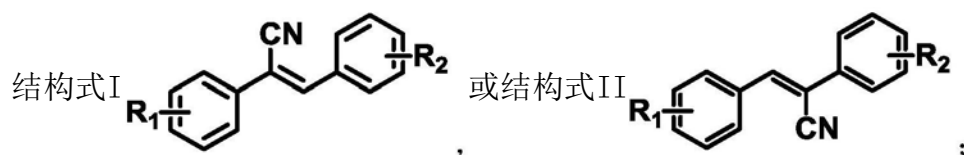
2. 根据权利要求1所述的发光材料,其特征在于,所述发光材料的单体为以下结构中的任意一种:



3. 根据权利要求1所述的发光材料,其特征在于,所述发光材料的单体结构式I中, R₁和/或R₂优选对位;所述发光材料的单体结构式II中, R₁和/或R₂优选对位。

4. 一种发光材料的合成方法,其特征在于,包括步骤,提供第一反应物和第二反应物,

所述第一反应物为  , 所述第二反应物为  , 所述第一反应物、所述第二反应物在碱性条件下反应得到目标产物:



其中,R,R₁和R₂为取代基。

5.根据权利要求4所述的发光材料的合成方法,其特征在于,其中,R₁选自H、N(CH₃)₂、OCH₃、CH₃、NO₂或卤族元素中的任意一种,R₂选自CN、COOH的一种。

6.根据权利要求4所述的发光材料的合成方法,其特征在于,所述第一反应物和所述第二反应物的摩尔量对应关系为1:1。

7.根据权利要求4所述的发光材料的合成方法,其特征在于,所述第一反应物和第二反应物反应所处的碱性条件的提供物选自KOH、NaOH、NaOEt、NaOCH₃、TBAOH中的至少一种。

8.根据权利要求1~3任一所述的发光材料在商业防伪、压力感应变化、光电器件领域中的应用。

发光材料、发光材料的合成方法及应用

技术领域

[0001] 本发明属于有机合成材料技术领域，具体的是一种发光材料、发光材料的合成方法及应用。

背景技术

[0002] 发光材料领域中有一类特别的力致发光 (Mechanoluminescence) 或摩擦发光 (Triboluminescence) 在没有光源激发或通电的情况下，由外界机械力如研磨、摩擦、刮划、切割、剪切、粉碎、挤压等刺激后直接发光。相比于光致发光、化学发光、电致发光等其他类型的发光材料，力致发光的这种由机械能直接转换为光能的智能光学响应特性使其有望在传感、监测、照明和防伪等多个领域发挥重要作用。力致发光材料可分为无机材料、金属有机配合物材料与纯有机材料。其中纯有机材料容易制成薄膜应用于商标防伪等领域。近几年纯有机力致发光材料得到了快速发展。(Chem 2018, 4, 943; Angew. Chem. Int. Ed., 2018, 57, 6449; Angew. Chem. Int. Ed., 2018, 57, 14174; Angew. Chem. Int. Ed., 2018, 57, 16821)。

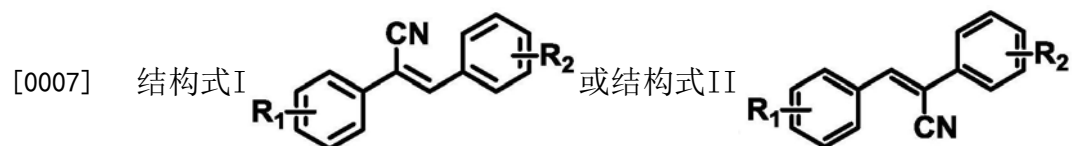
[0003] 目前，已报道的有机力致发光材料可划分为卟啉衍生物、四苯乙烯衍生物、吩噻嗪衍生物、N-苯基酰亚胺衍生物、三苯胺衍生物、茚衍生物和苯基/蒽衍生物等。然而，至今基于氰取代二苯乙烯结构的有机力致发光材料仍未见报道。

发明内容

[0004] 本发明首要发明目的，在于提供一种发光材料，其具有力致发光和高固态荧光量子产率的特性。

[0005] 上述发明目的是采用如下方案实现的：

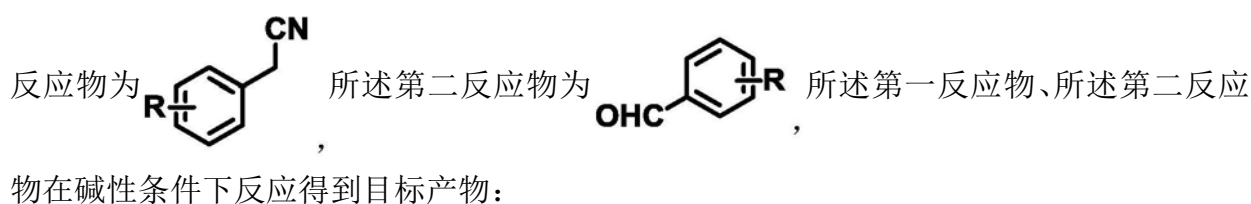
[0006] 一种发光材料，包括如下单体结构式：

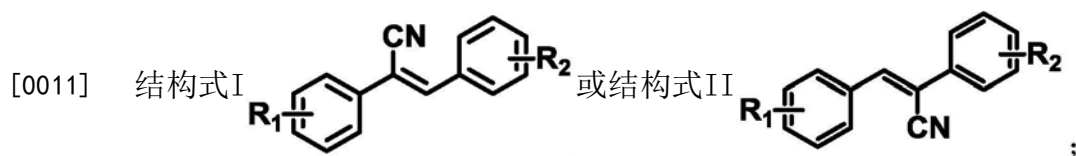


[0008] 其中， R_1 选自H、N(CH₃)₂、OCH₃、CH₃、NO₂或卤族元素中的任意一种， R_2 选自CN、COOH的一种。

[0009] 本发明的另一发明目的，是提供上述发光材料的合成方法。该发明目的是采用如下方案实现的：

[0010] 一种发光材料的合成方法，其步骤包括提供第一反应物和第二反应物，所述第一





[0012] 其中, R, R₁和R₂为取代基。

[0013] 本发明的第三发明目的, 是提供上述发光材料, 在商业防伪、压力感应变化、光电器件等技术领域的应用。

[0014] 本发明所提供的发光材料, 区别于现有的单纯具有光致发光的氰基取代二苯乙烯结构的发光材料, 其同时具有高的固态荧光量子产率和很明显的力致发光性能, 且本发明所提供的发光材料, 其氰基取代二苯乙烯结构的分子合成简单, 成本低廉, 毒性小, 发光范围易于调节, 其具有力致发光的性能可以在商业防伪、压力感应变化、光电器件等技术领域具有很好的应用前景。

附图说明

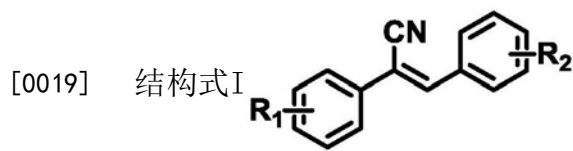
[0015] 图1实施例1~4所获得的产物分别在紫外灯照射下发出荧光的照片

[0016] 图2实施例1~4所获得的产物分别采用在铁勺刮擦下发出荧光的照片

具体实施方式

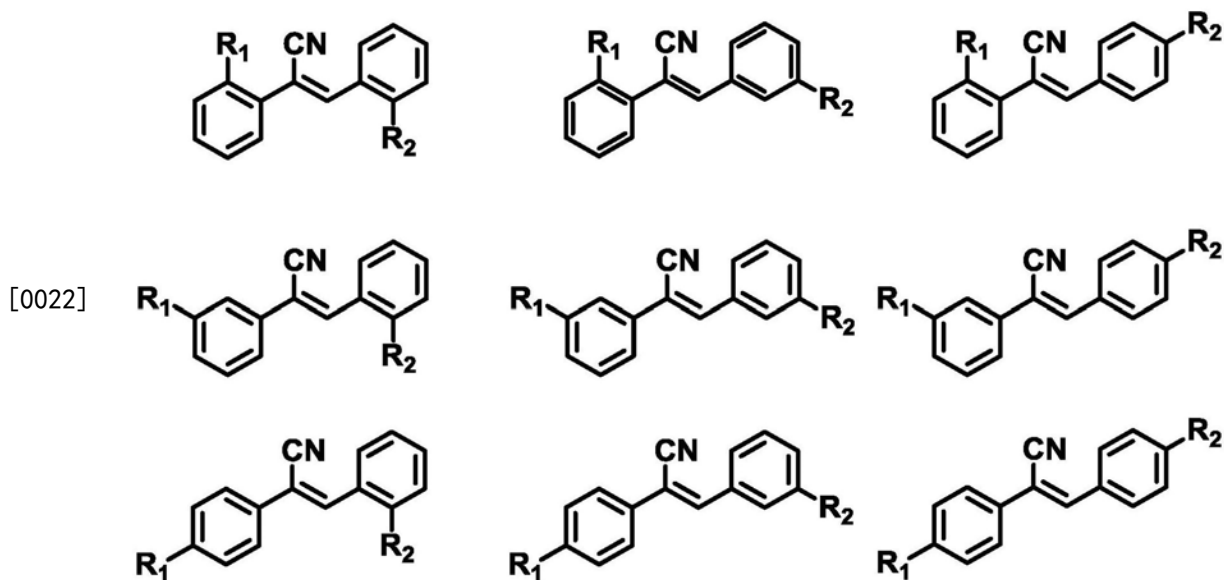
[0017] 为了使本发明的目的、技术方案及优点更加清楚明白, 以下结合附图及实施例, 对本发明进行进一步详细说明。应当理解, 此处所描述的具体实施例仅仅用以解释本发明, 并不用于限定本发明。

[0018] 本申请提供一种发光材料, 其同时具有力致发光和高固态荧光量子产率的特性。在一种实施例中, 该发光材料包括如下单体结构式:



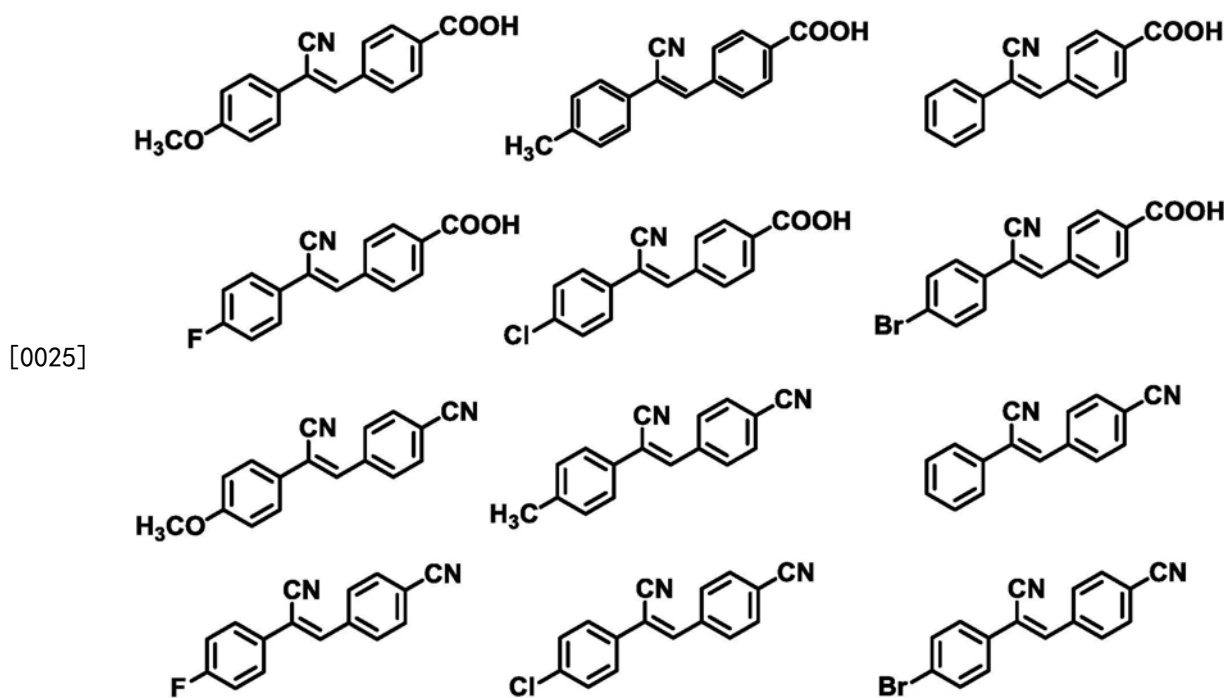
[0020] 其中, 结构式I中, R₁选自H、N(CH₃)₂、OCH₃、CH₃、NO₂或卤族元素中的任意一种, R₂选自CN、COOH的一种。

[0021] 进一步, 单体结构式I可以为以下结构中的任意一种:

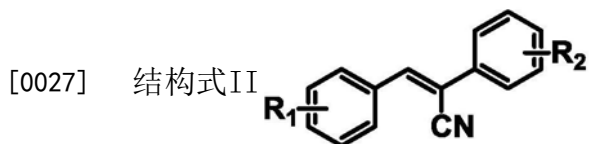


[0023] 进一步, 单体结构式I中, R_1 和/或 R_2 优选对位。

[0024] 具体的, 发光材料的单体结构式I部分结构, 具体的可以为以下化合物结构:

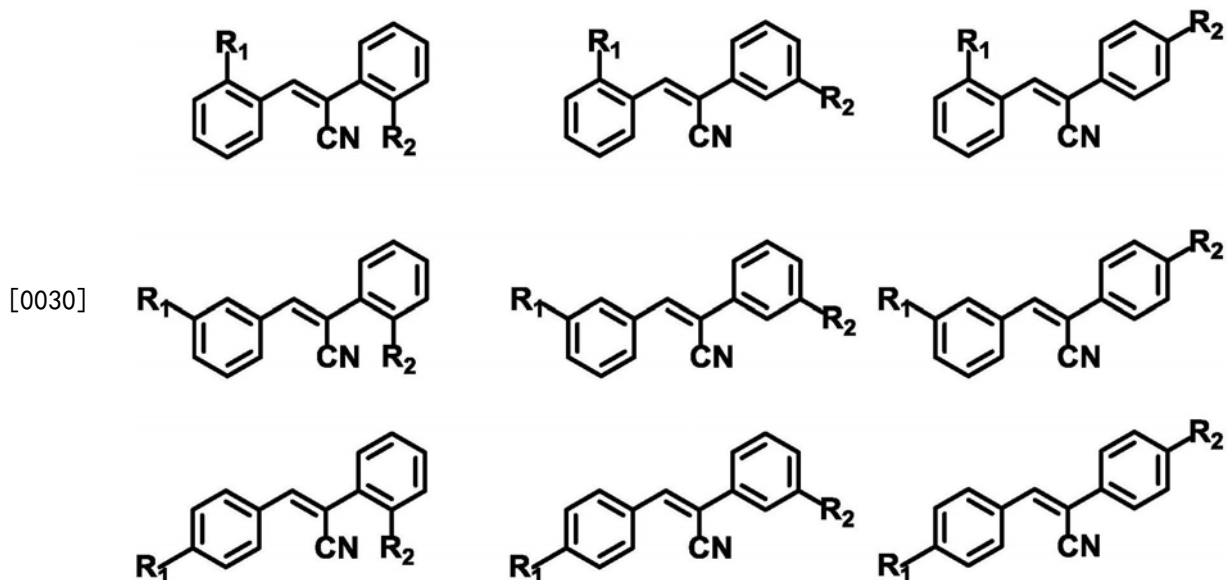


[0026] 在另一实施例中, 发光材料可以包括如下单体结构式:



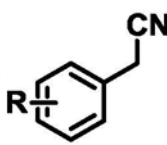
[0028] 其中, 结构式II中, R_1 选自 H 、 $N(CH_3)_2$ 、 OCH_3 、 CH_3 、 NO_2 或卤族元素中的任意一种, R_2 选自 CN 、 $COOH$ 的一种。

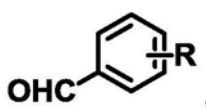
[0029] 进一步, 单体结构式II可以为以下结构中的任意一种:

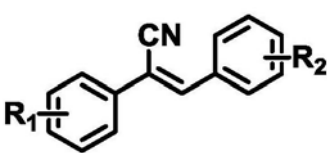
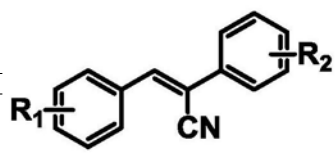


[0031] 进一步的,单体结构式II中, R_1 和/或 R_2 优选对位。

[0032] 进一步的,本申请还提供上述发光材料的制备方法,其包括如下步骤:

[0033] 提供第一反应物和第二反应物,所述第一反应物的结构式为  , 所述第

二反应物为  , 所述第一反应物和所述第二反应物在碱性条件下反应得到目标产物:

[0034] 结构式I  或结构式II  。

[0035] R, R_1 和 R_2 为取代基。

[0036] 其中,第一反应物的 R 可以为 R_1 或 R_2 ,第二反应物的 R 可以为 R_1 或 R_2 ,在实施例,第一反应物的取代基 R 与第二反应物的取代基 R 优选为不同的取代基,也即,第一反应物的取代基为 R_1 时,第二反应物的取代基为 R_2 ,当第一反应物的取代基为 R_2 时,第二反应物的取代基为 R_1 。

[0037] 具体的,在实施例, R_1 选自 $H, N(CH_3)_2, OCH_3, CH_3, NO_2$ 或卤族元素(F, Cl, Br, I)中的任意一种, R_2 选自 $CN, COOH$ 的一种。在一种实施方式中,所述第一反应物和所述第二反应物的摩尔量对应关系为1:1。。

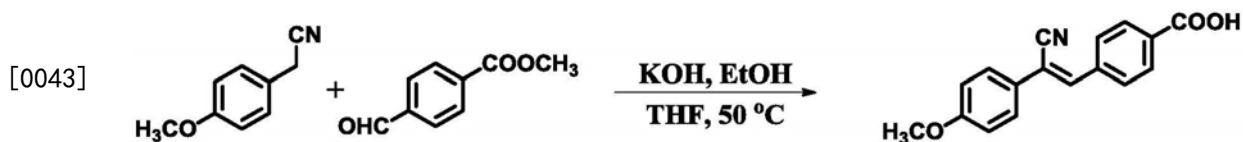
[0038] 进一步的,所述第一反应物、第二反应物反应条件所处的碱性条件的提供物选自 $KOH, NaOH, NaOEt, NaOCH_3, TBAOH$ (四丁基氢氧化铵)中的至少一种。

[0039] 在一种实施方式中,所述第一反应物和所述第二反应物的反应可以在乙醇溶剂中进行。

[0040] 为进一步详细说明本发明的实质,如下为具体的实施例。

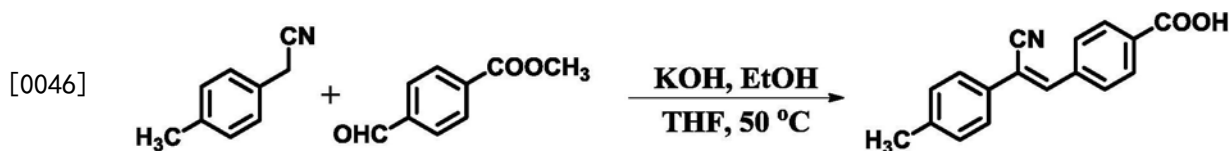
[0041] 实施例1

[0042] 对甲酰基苯甲酸甲酯(1.64g, 10mmol)和对甲氧基苯乙腈(1.47g, 10mmol)溶解在四氢呋喃/无水乙醇(2/1, 75mL)的混合溶液中。氢氧化钾(1.232g, 22mmol)溶解于25mL无水乙醇, 然后加入到上述溶液中。整个反应体系在50℃的条件下加热2天。反应结束后冷却至0℃, 加入盐酸(6M)调节pH到1, 然后加入500mL水。滤饼用丙酮/水混合溶剂重结晶, 最终得到黄绿色晶体1.91g, 产率69%。产物的最大荧光发射波长为502nm, 固体荧光量子产率为76.9%, 产物具有力致发光性质。



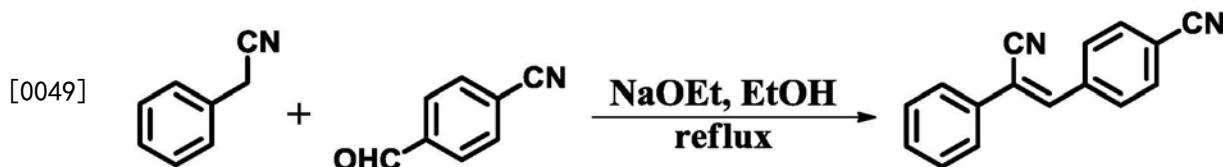
[0044] 实施例2

[0045] 参照实施例1的方法, 以对甲基苯乙腈替代对甲氧基苯乙腈, 合成目标产物, 得到淡黄色晶体, 产率为70%, 产物的最大荧光发射波长为450nm, 固体荧光量子产率为99.9%, 产物具有力致发光性质。



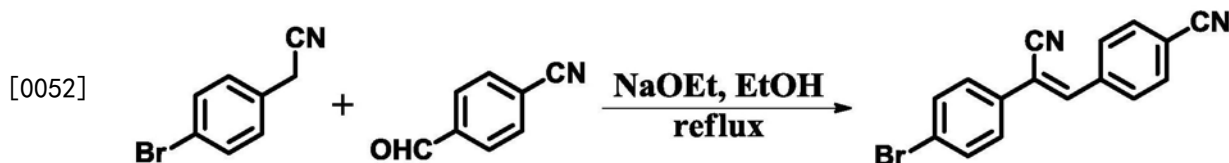
[0047] 实施例3

[0048] 对氰基苯甲醛(1.17g, 10mmol)和苯乙腈(1.31g, 10mmol)溶解在50mL无水乙醇中。乙醇钠(680mg, 10mmol)溶液加入到上述溶液中。整个反应体系在85℃的条件下加热4h。反应结束后抽滤, 少量冰乙醇洗涤。滤饼用乙醇重结晶, 最终得到无色晶体1.70g, 产率74%。产物的最大荧光发射波长为427nm, 固体荧光量子产率为77.5%, 产物具有力致发光性质。



[0050] 实施例4

[0051] 参照实施例3的方法, 以4-溴苯乙腈替代苯乙腈, 合成目标产物, 得到无色晶体, 产率为76%。产物的最大荧光发射波长为429nm, 固体荧光量子产率为31.8%, 产物具有力致发光性质。



[0053] 对实施例1~4均进行了固态荧光量子产率和力致发光特性检测。其中, 固态荧光量子产率的检测方法为, 将目标化合物置于紫外灯照射条件下, 观察其发出荧光的情况。对目标产物进行力致发光特性的检测方法为, 将目标化合物在铁勺的刮擦下, 观察其的发光情况。

[0054] 由图1可知: 实施例1~4的目标化合物在紫外灯照射下均发出很强的荧光, 其中,

实施例1的目标化合物为绿色,实施例2的目标化合物为浅蓝色,实施例3的目标化合物为蓝色,实施例4的目标化合物为蓝色。

[0055] 由图2可知:实施例1~4的目标化合物其固体粉末样品在铁勺的刮擦下即可发出荧光,说明实施例1~4的目标化合物均具有力致发光的特性。

[0056] 以上实施例所得到的目标产物,由于其同时具有高的固态荧光量子产量和力致发光性能,其可在商业防伪、压力感应变化、光电器件中应用。

[0057] 同时,针对实施例1~4可知,实施例1~4的目标化合物由于其最大荧光发射不同,导致其发光颜色具有差异,因此,通过改变取代基团从而改变发光范围,使得发光材料的发光范围易于调节。以上所述,仅为本发明较佳的具体实施方式,但本发明的保护范围并不局限于此,任何熟悉本技术领域的技术人员在本发明揭露的技术范围内,可轻易想到的变化或替换,都应涵盖在本发明的保护范围之内。因此,本发明的保护范围应该以权利要求的保护范围为准。

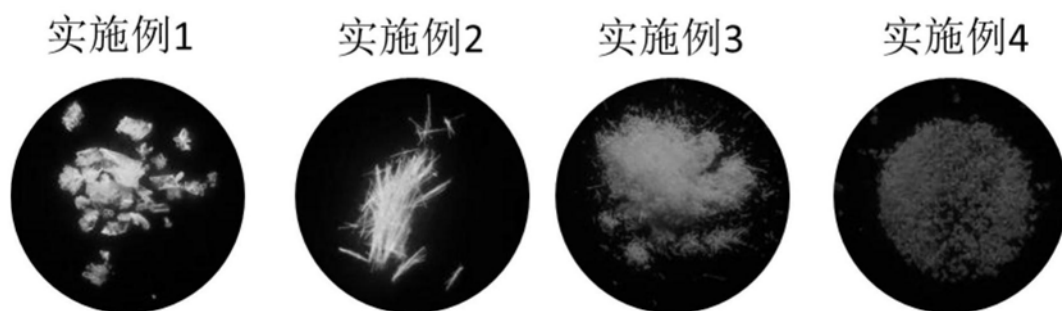


图1

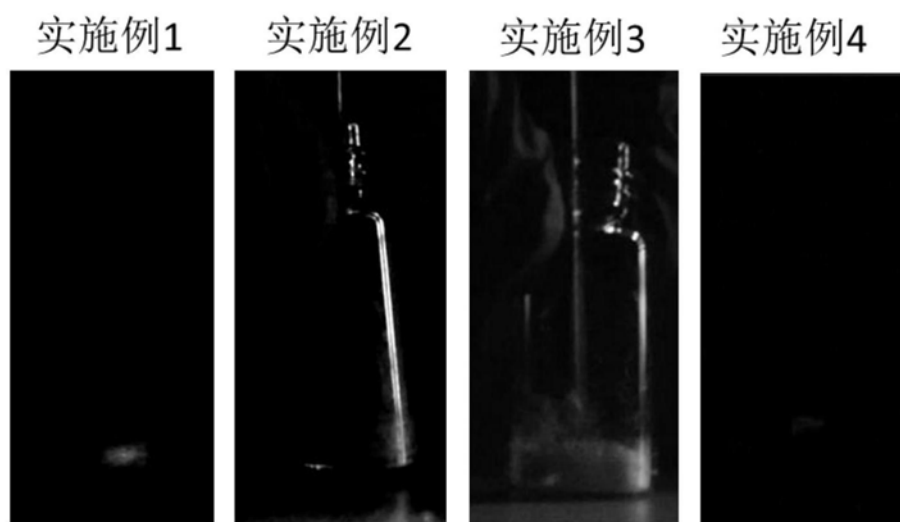


图2