(19)国家知识产权局

(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 113773473 B
(45)授权公告日 2022.06.21

(21)申请号 202010516666.8
(22)申请日 2020.06.09
(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 113773473 A
(43)申请公布日 2021.12.10
(73)专利权人 同济大学
地址 200092 上海市虹口区四平路1239号
(72)发明人 李良春 孙成美 苟高章 袁宝玲
(74)专利代理机构 上海德昭知识产权代理有限公司 31204
专利代理师 王伟珍
(51)Int.Cl.
C08G 61/12(2006.01)
C08G 61/10(2006.01)
C09K 11/06(2006.01)
G01N 21/64(2006.01)
(56)对比文件
CN 1594314 A,2005.03.16
CN 106432178 A,2017.02.22
CN 102850528 A,2013.01.02
CN 103459456 A,2013.12.18
CN 107540823 A,2018.01.05
CN 105254853 A,2016.01.20
CN 1654496 A,2005.08.17
CN 106986982 A,2017.07.28
CN 105111414 A,2015.12.02
US 2004232385 A1,2004.11.25
US 2007282094 A1,2007.12.06
US 2017247504 A1,2017.08.31
CN 101148495 A,2008.03.26
CN 110437425 A,2019.11.12
CN 111286010 A,2020.06.16
JP 2013256655 A,2013.12.26
US 2010283038 A1,2010.11.11
US 2008254320 A1,2008.10.16
Qiang Yang.Synthesis and photophysical properties of poly(aryleneethynylene)s containing dibenzosilole unit.《Chinese Chemical Letters》.2012,1303-1306.
(续)
审查员 董志瑞

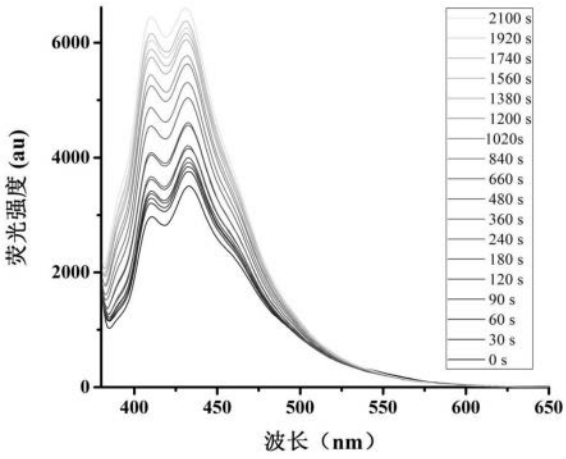
权利要求书2页 说明书9页 附图5页

(54)发明名称

一种硅芴基共轭多孔聚合物及其制备方法

(57)摘要

本发明属于有机荧光多孔材料领域，提供了一种硅芴基共轭多孔聚合物及其制备方法，用3,6-二甲氧基-2,7-二乙炔基-9,9-二甲基硅芴作为单体和1,3,5-三碘苯作为单体，通过Sonogashira偶联反应在75℃～85℃下发生共聚，得到硅芴基共轭多孔聚合物。该聚合物具有三维结构，有球状和管状两种形态，具有中空结构，荧光强度会随着紫外灯(365nm)照射时间的延长而增强，具有光诱导荧光增强效应，具有很好的抗光漂白性。该聚合物将会被广泛用于荧光分析、跟踪检测、生物成像等方面。同时制备方法简单，合成路线短，操作十分方便，原料制备技术成熟，产率高，对于开发同类荧光染料或有机荧光聚合物具有重要指导及借鉴作用。



CN 113773473 B

[转续页]

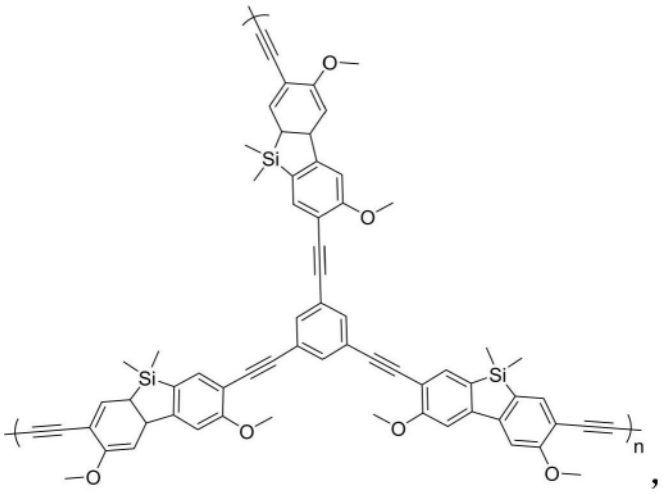
[接上页]

(56)对比文件

Hongmei Qu.Zirconium-Mediated Synthesis of Multi-substituted Dibenzosilole and Benzonaphthosilole Derivatives.《Transactions of Tianjin University》.2018,538.

李彦敏.硅芴类化合物的合成及应用研究进展.《化学通报》.2016,第79卷(第6期),

1.一种硅芴基共轭多孔聚合物，其特征在于，结构式如下：



，

所述硅芴基共轭多孔聚合物的制备方法包括：

共聚步骤：在惰性气体氛围下，以3,6-二甲氧基-2,7-二乙炔基-9,9-二甲基硅芴和1,3,5-三碘苯作为单体，以四三苯基膦钯、碘化亚铜为催化剂，以四氢呋喃和三乙胺为溶剂，在75℃～85℃发生共聚反应，得到所述硅芴基共轭多孔聚合物，

其中，所述3,6-二甲氧基-2,7-二乙炔基-9,9-二甲基硅芴与所述1,3,5-三碘苯的摩尔比为1.5:1。

2.根据权利要求1所述的硅芴基共轭多孔聚合物，其特征在于：

其中，所述四氢呋喃和三乙胺的体积比为1:7。

3.根据权利要求1所述的硅芴基共轭多孔聚合物，其特征在于：

其中，所述共聚反应的时间为3天。

4.根据权利要求1所述的硅芴基共轭多孔聚合物，其特征在于：

所述硅芴基共轭多孔聚合物的制备方法还包括除杂步骤，

其中，所述除杂步骤在所述共聚步骤之后进行，具体操作为：将得到的所述硅芴基共轭多孔聚合物依次用氯仿、水、丙酮、甲醇淋洗，再通过索氏提取器，用甲醇提取24小时，然后将所得固体在50℃下真空干燥12小时，最终得到暗黄色固体，即纯化的所述硅芴基共轭多孔聚合物。

5.根据权利要求1所述的硅芴基共轭多孔聚合物，其特征在于：

其中，所述3,6-二甲氧基-2,7-二乙炔基-9,9-二甲基硅芴的制备方法为：在惰性气体氛围下，以2,7-二溴-3,6-二甲氧基-9,9-二甲基硅芴和三甲基硅炔为原料，发生Sonogashira偶联反应，然后脱去保护基硅甲基，得到所述3,6-二甲氧基-2,7-二乙炔基-9,9-二甲基硅芴。

6.根据权利要求5所述的硅芴基共轭多孔聚合物，其特征在于：

其中，所述Sonogashira偶联反应的反应温度为75℃～85℃，所述脱去保护基硅甲基的反应温度为35℃。

7.一种硅芴基共轭多孔聚合物在荧光分析中的应用，其特征在于，所述硅芴基共轭多孔聚合物为权利要求1-6中任一项所述的硅芴基共轭多孔聚合物。

8.一种硅芴基共轭多孔聚合物在跟踪检测中的应用，其特征在于，所述硅芴基共轭多

孔聚合物为权利要求1-6中任一项所述的硅芴基共轭多孔聚合物。

一种硅芴基共轭多孔聚合物及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明属于有机荧光多孔材料领域，具体涉及一种硅芴基共轭多孔聚合物及其制备方法。

背景技术

[0002] 有机多孔聚合物因具有仅由轻元素组成(C、H、O、N等)、可以实现对聚合物的功能性改进、较为稳定可适用于较为严格的条件等特点，在分离、多相催化和气体储存等方面具有广泛应用。有人通过Sonogashira-Hagihara偶联反应合成了共轭聚芳基乙炔聚合物，这些聚合物具有多孔结构，比表面积高达834m^2 g^{-1}。与MOFs和COFs不同，这些共轭多孔聚合物(CMPs)是在动力学控制下形成的，因此是非晶态的，其内部原子或分子的排列无周期性。但与许多MOF相比，此聚炔网络仅由碳-碳和碳-氢键组成，因此具有更强的热稳定性和化学稳定性。

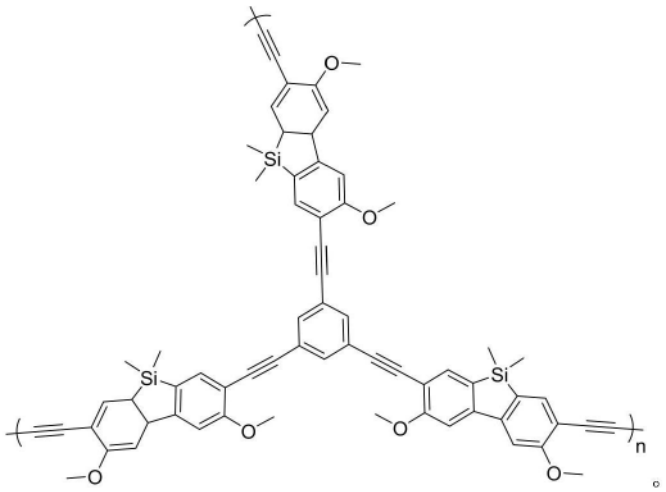
[0003] 荧光材料以其独特的光电性质，空前提高了其在生命科学领域的应用规模。目前，荧光材料主要包括：有机小分子染料、荧光蛋白、碳量子点、聚集诱导发光小分子染料和无机纳米粒子等。特别是有机荧光材料因其低毒、量子产率高、发光颜色可控等优点已被广泛用于生物医学荧光成像及检测、各种组织的染色(包括血管、癌细胞以及细胞器官)、细胞示踪及光动力学治疗等。随着光电材料的发展，有机共轭荧光聚合物越来越得到人们的青睐，其可以克服应用过程中浓度猝灭、斯托克斯位移小、光稳定性差和光漂白严重等缺陷。同时还具有具有亮度高、易发生荧光能量传递、稳定性好、生物毒性低和信号放大效应等优异性能。在工业、农业、医学、国防等领域都有广泛应用。

[0004] 有机荧光材料都存在一个明显的缺陷—光稳定性差，易发生光漂白，即荧光物质被激发光连续激发，发射出来的荧光强度随着时间推移逐步减弱乃至消失。有些有机荧光材料光漂白是可逆的，多数是不可逆的，比如：多色PALM成像时，双色成像一次的成像时间是单色成像的两倍，成像过程中存在前一蛋白激活成像光对后一蛋白的漂白现象，以至于数据丢失。现有的大多数荧光染料缺乏足够的光强度，少数高荧光强度的染料由于光漂白问题限制了对细胞的长时间观察。因此很多研究小组开始致力于研究如何抑制有机荧光材料光漂白，即使是有机共轭荧光聚合物，其虽然克服了很多荧光染料存在的缺陷，同时大幅提高了其光稳定性，但光漂白问题仍未得到解决，仅仅是得到了一定的抑制。

发明内容

[0005] 本发明是为了解决有机荧光材料光稳定性差、光漂白的问题，目的在于提供一种具有光诱导荧光增强效应的硅芴基共轭多孔聚合物及其制备方法。

[0006] 本发明提供了一种硅芴基共轭多孔聚合物，具有这样的特征，结构式如下：

[0007] 

[0008] 本发明还提供了一种硅芴基共轭多孔聚合物，具有这样的特征，包括：共聚步骤：在惰性气体氛围下，以3,6-二甲氧基-2,7-二乙炔基-9,9-二甲基硅芴和1,3,5-三碘苯作为单体，以四三苯基膦钯、碘化亚铜为催化剂，以四氢呋喃和三乙胺为溶剂，在75℃～85℃发生共聚反应，得到硅芴基共轭多孔聚合物，其中，3,6-二甲氧基-2,7-二乙炔基-9,9-二甲基硅芴与1,3,5-三碘苯的摩尔比为1.5:1。

[0009] 在本发明提供的硅芴基共轭多孔聚合物的制备方法中，还可以具有这样的特征：其中，四氢呋喃和三乙胺的体积比为1:7。

[0010] 在本发明提供的硅芴基共轭多孔聚合物的制备方法中，还可以具有这样的特征：其中，聚合反应的时间为3天。

[0011] 在本发明提供的硅芴基共轭多孔聚合物的制备方法中，还可以具有这样的特征，还包括：除杂步骤，其中，除杂步骤在共聚步骤之后进行，具体操作为：将得到的硅芴基共轭多孔聚合物依次用氯仿、水、丙酮、甲醇淋洗，再通过索氏提取器，用甲醇提取24小时，然后将所得固体在50℃下真空干燥12小时，最终得到暗黄色固体，即纯化的硅芴基共轭多孔聚合物。

[0012] 在本发明提供的硅芴基共轭多孔聚合物的制备方法中，还可以具有这样的特征：其中，3,6-二甲氧基-2,7-二乙炔基-9,9-二甲基硅芴的制备方法为：在惰性气体氛围下，以2,7-二溴-3,6-二甲氧基-9,9-二甲基硅芴和三甲基硅炔为原料，发生Sonogashira偶联反应，然后脱去保护基硅甲基，得到3,6-二甲氧基-2,7-二乙炔基-9,9-二甲基硅芴。

[0013] 在本发明提供的硅芴基共轭多孔聚合物的制备方法中，还可以具有这样的特征：其中，3,3'-二溴-4,4'-二甲氧基联苯、碘化亚铜、四三苯基膦钯与三甲基硅炔的摩尔比为10:1:2:30。

[0014] 在本发明提供的硅芴基共轭多孔聚合物的制备方法中，还可以具有这样的特征：其中，Sonogashira偶联反应的反应温度为75℃～85℃，脱去保护基硅甲基的反应温度为35℃。

[0015] 本发明还提供了硅芴基共轭多孔聚合物在荧光分析中的应用。

[0016] 本发明还提供了硅芴基共轭多孔聚合物在跟踪检测中的应用。

[0017] 发明的作用与效果

[0018] 根据本发明所提供的硅芴基共轭多孔聚合物的制备方法，用3,6-二甲氧基-2,7-

二乙炔基-9,9-二甲基硅芴作为单体和1,3,5-三碘苯作为单体，通过Sonogashira偶联反应在75℃～85℃下发生共聚，此温度保证溶剂回流，使反应更完全，得到含有硅芴单元的具有光诱导荧光增强效应的硅芴基共轭多孔聚合物。该聚合物具有三维结构，有球状和管状两种形态，具有中空结构。并且聚合物的荧光强度会随着紫外灯(365nm)照射时间的延长而增强，对紫外线辐射表现出一定的灵敏度，我们将之称为“光诱导荧光增强效应”，具有很好的抗光漂白性。该共轭聚合物能够作为化学或生物传感、生物医学荧光成像及检测、各种组织的染色(包括血管、癌细胞以及细胞器官)、细胞示踪及光动力学治疗的优选材料，能够被广泛用于荧光分析、跟踪检测、生物成像等方面。

[0019] 该制备方法简单，合成路线短，无需高压，只需要除氧，操作十分方便，所需最高温度只有85℃；所采用溶剂都十分便宜，原料制备技术成熟，产率高，对于开发同类荧光染料或有机荧光聚合物具有重要指导及借鉴作用。

附图说明

[0020] 图1是本发明的实施例1中的化合物A的核磁氢谱；

[0021] 图2是本发明的实施例1中的化合物B的核磁氢谱；

[0022] 图3是本发明的实施例2中的硅芴基共轭多孔聚合物的X射线粉末衍射(PXRD)谱图；

[0023] 图4是本发明的实施例2中的硅芴基共轭多孔聚合物的红外谱图；

[0024] 图5是本发明的实施例2中的硅芴基共轭多孔聚合物的扫描电镜(SEM)谱图；

[0025] 图6是本发明的实施例2中的硅芴基共轭多孔聚合物在不同溶剂中的溶解图；

[0026] 图7是本发明的实施例2中的硅芴基共轭多孔聚合物的溶胀性能实验图片；

[0027] 图8是本发明的实施例2中的硅芴基共轭多孔聚合物与对照例所得聚合物在丙酮中进行对照实验的实验图片；

[0028] 图9是本发明的实施例2中的硅芴基共轭多孔聚合物在不同照射时间下的荧光发射光谱图；以及

[0029] 图10是本发明的实施例2中的硅芴基共轭多孔聚合物的氮气吸脱附曲线图。

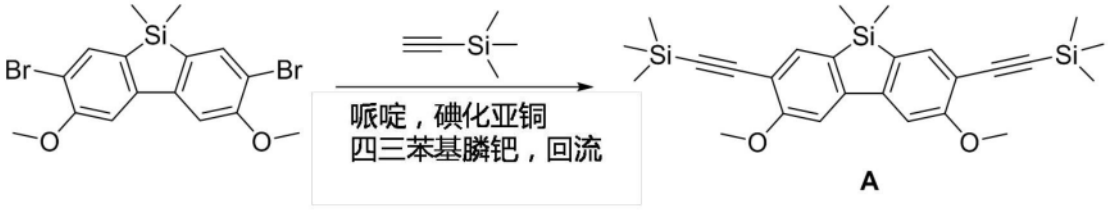
具体实施方式

[0030] 为了使本发明实现的技术手段、创作特征、达成目的与功效易于明白了解，以下结合实施例及附图对本发明硅芴基共轭多孔聚合物及其制备方法作具体阐述。

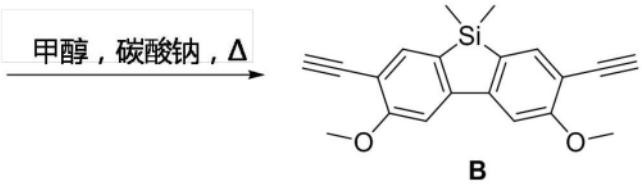
[0031] 本发明的实施例中所采用的最初的原料及溶剂均为分析纯，通过一般商业途径购买可以得到。

[0032] 本发明的实施例中实验室配制的混合溶剂为四氢呋喃与三乙胺比例为1:7配制而成。

[0033] 本发明提供的硅芴单体即3,6-二甲氧基-2,7-二乙炔基-9,9-二甲基硅芴的合成路线如下：

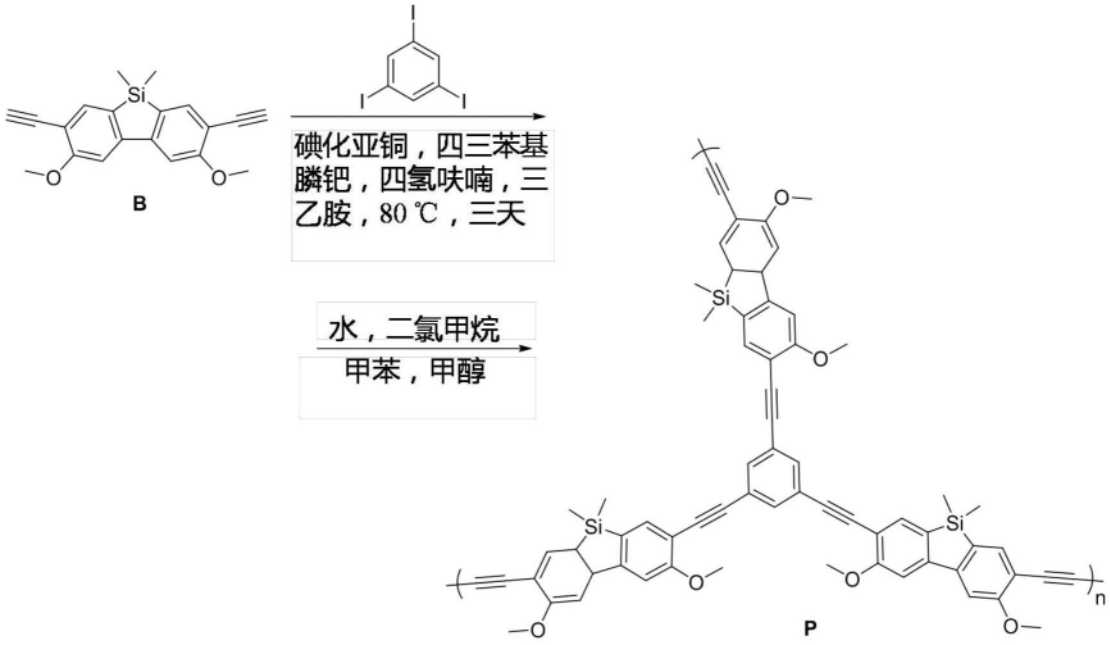


[0034]



[0035] 本发明提供的一种具有光诱导荧光增强效应的硅芴基共轭多孔聚合物的合成路线如下：

[0036]



[0037] <实施例1>

[0038] 本实施例具体介绍硅化合物B(3,6-二甲氧基-2,7-二乙炔基-9,9-二甲基硅芴)的合成过程。

[0039] 步骤1:在氩气氛围中,以2,7-二溴-3,6-二甲氧基-9,9-二甲基硅芴和三甲基硅炔为原料,经过Sonogashira偶联反应得到2,7-二三甲基硅炔-3,6-二甲氧基-9,9-二甲基硅芴,其中2,7-二溴-3,6-二甲氧基-9,9-二甲基硅芴和三甲基硅炔的摩尔比为1:3。

[0040] 具体操作为:称取3,3'-二溴-4,4'-二甲氧基联苯(3.72g,10mmol)、碘化亚铜(0.20g,1mmol)、四三苯基膦钯(2.32g,2mmol)于反应装置中,搅拌下抽真空置换氩气三次。将三甲基硅炔(2.94g,30mmol)滴加到放在天平上的玻璃瓶中,加入50mL蒸馏过的哌啶,除氧15分钟,再转移到充满氩气的反应装置中,加热至80℃,回流。反应7h后,薄层色谱(TLC)监测到原料完全反应,然后停止加热反应停止,待反应恢复到室温,用泵减压除去哌啶。加入饱和氯化铵水溶液洗涤,并用二氯甲烷萃取三次至水溶液中不再有显色物,将萃取的有机层合并在一起,经无水硫酸镁干燥后过滤,旋蒸除去溶剂,利用硅胶柱层析分离纯化,展

开剂为石油醚:乙酸乙酯(7:1)。得到白色粉末为2,7-二三甲基硅炔-3,6-二甲氧基-9,9-二甲基硅芴(4.70g,8mmol),即化合物A,产率达80%。对得到的化合物A进行核磁检测,检测结果见图1。

[0041] 图1是本发明的实施例1中的化合物A的核磁氢谱。

[0042] 由图1可知,^{1}H NMR(600MHz,$CDCl_3$)δ7.67(s,2H),7.22(s,2H),4.01(s,6H),0.36(s,3H),0.28(s,9H)。H的总数目和化合物A理论上的H的总数目一致,都为22个H,7.67ppm(2H)的单峰、7.22ppm(2H)的单峰分别归属于苯环上两个位置的氢信号,4.01ppm(6H)的单峰、0.36ppm(3H)的单峰、0.28ppm(9H)的单峰分别归属于甲氧基、硅芴的硅甲基、TMSA的硅甲基的氢信号。

[0043] 由以上可知,本步骤得到的白色粉末为2,7-二三甲基硅炔-3,6-二甲氧基-9,9-二甲基硅芴,即化合物A。

[0044] 步骤2:在氩气氛围下,2,7-二三甲基硅炔-3,6-二甲氧基-9,9-二甲基硅芴经脱去保护基得到2,7-二乙炔基-3,6-二甲氧基-9,9-二甲基硅芴。

[0045] 具体操作为:称取2,7-二三甲基硅炔-3,6-二甲氧基-9,9-二甲基硅芴(4.70g,8mmol)加入到装有甲醇(100mL)和碳酸钾(3g)反应瓶中,通氩气在35℃加热条件下搅拌过夜,脱去硅甲基,减压除掉甲醇。然后加入饱和食盐水,随后用二氯甲烷萃取三次,用无水硫酸镁干燥有机层,过滤,旋蒸除去溶剂,利用硅胶柱层析分离纯化,展开剂为石油醚,得到白色粉末为2,7-二乙炔基-3,6-二甲氧基-9,9-二甲基硅芴(3.19g,7.2mmol),即产物B,产率90%。对得到的化合物B进行核磁检测,检测结果见图2。

[0046] 图2是本发明的实施例1中的化合物B的核磁氢谱。

[0047] 由图2可知,^{1}H NMR(400MHz,$CDCl_3$)δ7.70(s,2H),7.27(s,2H),4.04(s,2H),3.39(s,6H),0.38(s,6H)。H的总数目和化合物B理论上的H的总数目一致,都为18个H,7.70ppm(2H)的单峰、7.27ppm(2H)的单峰分别归属于苯环上两个位置的氢信号,4.04ppm(2H)的单峰、3.39ppm(6H)、0.38ppm(6H)的单峰分别归属于甲氧基、炔基、硅芴的硅甲基的氢信号。

[0048] 由以上可知,本步骤得到的白色粉末为3,6-二甲氧基-2,7-二乙炔基-9,9-二甲基硅芴,即化合物B。

[0049] 实施例1的作用与效果

[0050] 本实施例在氩气氛围下,以2,7-二溴-3,6-二甲氧基-9,9-二甲基硅芴和三甲基硅炔为原料,经过Sonogashira偶联反应、脱去保护基硅甲基得到化合物B即3,6-二甲氧基-2,7-二乙炔基-9,9-二甲基硅芴,该化合物作为单体可以进行聚合反应得到聚合物。

[0051] 3,3'-二溴-4,4'-二甲氧基联苯、碘化亚铜、四三苯基膦钯、三甲基硅炔的摩尔比为10:1:2:30,,催化剂与反应物在此比例时,既能够保证达到良好的反应效果(产率达到80%),同时也保证三甲基硅炔不会自聚(碘化亚铜量过多会导致类似三甲基硅炔的端炔自聚)。

[0052] 本实施例所提供的合成方法在常压下进行,所需温度最高仅为80℃,分离提纯只需层析分离纯化即可,反应时间短且不需要无水条件,操作十分方便,简单易行。且所采用的溶剂价格便宜,原料制备技术成熟。

[0053] 因此,本实施例所提供的合成路线反应简单,反应条件温和,普遍适用,为制备含有硅芴单元的聚合物提供了基础的合成方法。

[0054] <实施例2>

[0055] 本实施例具体阐述具有光诱导荧光增强效应的硅芴基共轭多孔聚合物的合成过程。

[0056] 步骤S1,共聚过程:先称取B(50mg,0.11mmol)、碘化亚铜(3mg,0.02mmol)、四三苯基膦钯(34mg,0.03mmol)放入反应装置中(两口瓶,装有回流管,回流管上带三通),搅拌下抽真空置换氩气三次;然后加入1,3,5-三碘苯(46mg,0.10mmol)、混合溶剂(四氢呋喃:三乙胺=1:7,10mL),加热至80℃,反应在1小时内已有固体析出附在瓶壁上,继续反应3天。室温下加入饱和氯化铵水溶液以淬灭,抽滤,得到淡黄色固体,即粗品产物。

[0057] 步骤S2,除杂过程:固体依次用氯仿、水、丙酮、甲醇淋洗,再通过索氏提取器,用甲醇提取24小时。50℃下真空干燥12小时,得到暗黄色固体57mg,用石英研钵研磨至粉末,得到提纯后的产物化合物P,即硅芴基共轭多孔聚合物。

[0058] 对本实施例得到的硅芴基共轭多孔聚合物(化合物P)进行下列检测。

[0059] (1)X射线粉末衍射(PXRD)检测

[0060] 采用X射线粉末衍射仪(PXRD)(Bruker D8 Advance)对所合成的粉末样品即化合物P的结构进行确认,检测结果见图3。

[0061] 图3是本发明的实施例2中的硅芴基共轭多孔聚合物的X射线粉末衍射(PXRD)谱图。其中,横坐标为2θ,单位:°,纵坐标为相对强度。

[0062] 由图3可知,该聚合物没有X射线衍射峰,这说明合成的具有光诱导荧光增强效应的硅芴基共轭多孔聚合物属于无定形聚合物,是非晶态材料。另外PXRD图仅显示的一个峰还是宽峰,这说明材料P并非小分子类物质。

[0063] (2)红外光谱仪(IR)检测

[0064] 用红外光谱仪检测具有光诱导荧光增强效应的硅芴基共轭多孔聚合物,检测结果见图4。

[0065] 图4是本发明的实施例2中的硅芴基共轭多孔聚合物的红外谱图。

[0066] 从图4可知,其中,横坐标为透光率,纵坐标为波数,单位:(cm^{-1})。在1053cm^{-1}处是苯甲醚中R-O的伸缩震动峰,1239cm^{-1}处是苯甲醚中Ar-O的伸缩震动峰,1573cm^{-1}处是苯乙炔中炔基的特征峰。这些峰的存在,充分证明该聚合物是含有硅芴单体的聚合物。

[0067] (3)扫描电镜(SEM)检测。

[0068] 用扫描电镜(Hitachi S-4800)检测硅芴基共轭多孔聚合物的表面形貌,检测结果见图5。

[0069] 图5是本发明的实施例2中的硅芴基共轭多孔聚合物的扫描电镜(SEM)谱图。其中,图5a是硅芴基共轭多孔聚合物的球状形貌图,图5b是硅芴基共轭多孔聚合物的棍状形貌图。

[0070] 从图5a可知,硅芴基共轭多孔聚合物存在球状形貌,球状直径都在1.6μm左右,尺寸较均一,且球的表面存在小碎片;从图5b可知,硅芴基共轭多孔聚合物也存在管状形貌,且棍状则粗细不一,长短不一,且表面凹凸不平。

[0071] 从图5a和图5b可知,该具有光诱导荧光增强效应的硅芴基共轭多孔聚合物为三维结构,且同时存在球状、棍状两种形貌。因其生成过程为动力学控制,所以很难得到单一形貌的聚合物,而这与文献报道结果一致。

[0072] (4)溶解性能实验。

[0073] 将得到的硅芴基共轭多孔聚合物溶解在常见的有机溶剂(从左向右依次为无溶剂、水、二甲基亚砜、丙酮、四氢呋喃、正己烷)中(保证聚合物在各个有机溶剂中质量比都为2mg/mL),放于阴暗干燥的试剂柜里一个月后,发现并没有明显的溶解,结果见图6。

[0074] 图6是本发明的实施例2中的硅芴基共轭多孔聚合物的溶解性实验图片。

[0075] 从图6可知,在无溶剂的初始状态下,硅芴基共轭多孔聚合物为黄色固体,经过一个月的浸泡后,在水、二甲基亚砜、丙酮、四氢呋喃、正己烷中均无明显溶解,只发生了溶胀,其中丙酮中溶胀较明显。该硅芴基共轭多孔聚合物几乎不溶于常见溶剂,这与聚合物不溶不熔的性质一致。

[0076] (5)溶胀性能实验。

[0077] 将得到的硅芴基共轭多孔聚合物溶解在丙酮中,发现聚合物很快就膨胀了,结果见图7。

[0078] 图7是本发明的实施例2中的硅芴基共轭多孔聚合物的溶胀性能实验图片。其中,图7a是初始状态图,图7b是加入丙酮后的变化图,图7c是加入丙酮后一个月的状态图。

[0079] 从图7可知,在该聚合物中加入丙酮,快速溶胀,但是将其放于阴暗干燥的试剂柜里一个月也未再发生更大程度的膨胀,这说明该聚合物具有多孔性,能够迅速吸附丙酮溶胀。

[0080] (6)与对照例所得聚合物在丙酮中进行对照实验

[0081] 将得到的硅芴基共轭多孔聚合物(2mg)和对照例(用三(4-碘苯)胺来代替实施例2中的三碘苯)得到的聚合物(2mg)溶解在丙酮中,两种混合液在紫外灯照射初期呈现出不同的现象,见图8。

[0082] 图8是本发明的实施例2中的硅芴基共轭多孔聚合物与对照例所得聚合物在丙酮中进行对照实验的实验图片。其中,图8a是将对照例得到的聚合物溶解到丙酮中,发出明亮的蓝色荧光。图8b是将实施例2中的硅芴基共轭多孔聚合物溶解到丙酮中,几乎没有发出荧光。

[0083] 从图8可知,实施例2中的硅芴基共轭多孔聚合物溶解在丙酮中,用紫外灯照射,初期几乎没有发出荧光,而对照例却有明亮的蓝色荧光发出。这也反向说明对照例无法制备出具有光诱导荧光增强效应的共轭聚合物。

[0084] (7)荧光发射光谱仪检测

[0085] 将硅芴基共轭多孔聚合物泡在丙酮中进行溶胀,过滤后取滤液用荧光发射光谱仪进行检测,检测结果见图9。

[0086] 图9是本发明的实施例2中的硅芴基共轭多孔聚合物在不同照射时间下的荧光发射光谱图。其中,横坐标为荧光强度度,单位:(au),纵坐标为波长,单位:(nm)。

[0087] 从图9可知,沿纵坐标的延伸方向,谱图从下到上是硅芴基共轭多孔聚合物在0s至2100s不同照射时间下的荧光谱图。由图中可以发现,不同照射时间下的最大荧光发射峰都在431nm处左右,在最大荧光发射峰右边409nm附近都有一个小峰。随着照射时间延长,两峰位置基本无变化,但峰的强度呈现显著增强趋势,说明照射时间在0s到2100s内,随着照射时间延长峰强会变大,即照射时间越长荧光强度便越大。而这便证明我们所说的“光诱导荧光增强效应”是明显存在的。

[0088] (6)氮气吸脱实验

[0089] 活化过程:将暗黄色粉末于80℃下真空活化12小时,得到完全活化的具有光诱导荧光增强效应的硅芴基共轭多孔聚合物。

[0090] 为了研究具有光诱导荧光增强效应的硅芴基共轭多孔聚合物的比表面积与孔体积,在77K温度下,通过氮气等温吸附来测定活化后的具有光诱导荧光增强效应的硅芴基共轭多孔聚合物的比表面积与孔体积,检测结果见图10。图10是本发明的实施例2中的硅芴基共轭多孔聚合物的氮气吸脱附曲线图。其中,横坐标为相对压力,单位:无单位,纵坐标为吸附量,单位:$cm^3/(STP)g^{-1}$。其中,77KAds为气体吸附曲线,77K Des为气体解吸曲线。

[0091] 如图10所示,具有光诱导荧光增强效应的硅芴基共轭多孔聚合物的氮气吸附脱附等温线属于弱相互作用Ⅲ型吸附曲线。测得具有光诱导荧光增强效应的硅芴基共轭多孔聚合物的BJH模型下的比表面积为19.7655$m^2\ g^{-1}$,孔体积为0.029426$cm^3\ g^{-1}$。

[0092] 实施例2的作用与效果

[0093] 根据本实施例提供的硅芴基共轭多孔聚合物的制备方法,应用实施例1合成的3,6-二甲氧基-2,7-二乙炔基-9,9-二甲基硅芴作为单体,与1,3,5-三碘苯通过Sonogashira偶联反应在80℃下发生共聚得到含有硅芴单元的具有光诱导荧光增强效应的硅芴基共轭多孔聚合物。

[0094] 选择80℃的反应温度,能够保证溶剂回流,使反应更完全;反应一小时即有固体析出,说明聚合很快发生,为了反应完全,继续反应3天。而化合物B在混合溶剂中的质量浓度为5g/L,既使得化合物B完全溶解,又能够保证反应中分子的碰撞率,有利于形成大聚合度的聚合物。浓度大于5g/L,化合物B不再溶解。

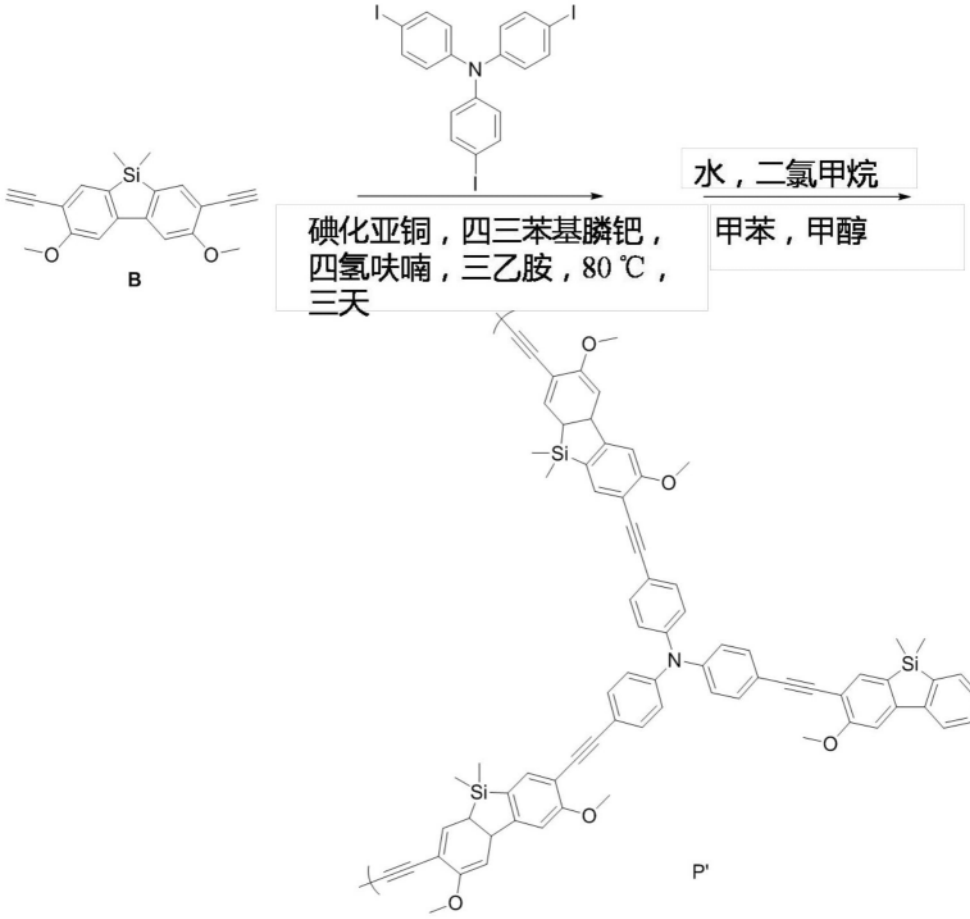
[0095] 氮气吸附曲线说明得到的化合物P具有多孔性;PXRD图显示有一个宽峰,这说明化合物P是无序的,并非小分子类物质;SEM图显示产物P有球状和管状两种形态,因此该化合物P为共轭聚合物。该聚合物为三维,且具有中空结构。

[0096] 该聚合物对不同的有机溶剂存在明显的溶剂效应,即在不同溶剂中不同照射时间下的紫外最大吸收波长不同、强度亦有所区别。更重要的是,在不同的溶剂中,该聚合物的荧光强度均会随着紫外灯(365nm)照射时间的延长而增强,对紫外线辐射表现出一定的灵敏度,我们将之称为“光诱导荧光增强效应”。该聚合物为首个具有光诱导荧光增强效应的共轭多孔聚合物,其特性能有效解决之前报道的有机荧光材料存在光漂白的问题,其具有很好的抗光漂白性。该共轭聚合物将成为化学或生物传感、生物医学荧光成像及检测、各种组织的染色(包括血管、癌细胞以及细胞器官)、细胞示踪及光动力学治疗的优选材料,将会被广泛用于荧光分析、跟踪检测、生物成像等方面。

[0097] 与此同时,该制备方法简单,合成路线短,无需高压,只需要除氧,操作十分方便,所需最高温度只有85℃;所采用溶剂都十分便宜,原料制备技术成熟,产率高,对于开发同类荧光染料或有机荧光聚合物具有重要指导及借鉴作用。

[0098] <对照例>

[0099] 用三(4-碘苯)胺来代替实施例2中的三碘苯与化合物B聚合来制备聚合物,其合成路线如下:



[0100]

[0101] 共聚过程:先称取B(50mg,0.11mmol)、碘化亚铜(3mg,0.02mmol)、四三苯基膦钯(34mg,0.03mmol)放入反应装置中(两口瓶,装有回流管,回流管上带三通),搅拌下抽真空置换氩气三次;然后加入三碘苯胺(124mg,0.10mmol)、混合溶剂(四氢呋喃:三乙胺＝1:7,10mL)。加热至80℃,反应3天。室温下加入饱和氯化铵水溶液以淬灭,减压旋去反应液,二氯甲烷萃取3次,无水硫酸钠干燥半小时,过滤,减压旋去溶剂,得到淡黄色固体,即粗品产物。

[0102] 除杂过程:固体依次用水、甲醇淋洗,再通过索氏提取器,用甲醇提取24小时。50℃下真空干燥12小时,得到暗黄色固体50mg,用石英研钵研磨至粉末,得到提纯后的产物化合物P',即硅芴基聚合物。

[0103] 用和实施例2中相同的检测方法,对得到的化合物P'进行荧光检测,发现该聚合物不具有光诱导荧光增强效应的。

[0104] 上述实施方式为本发明的优选案例,并不用来限制本发明的保护范围。

[0105] 本发明将硅芴引入共轭多孔的聚合物中,试验过程中曾尝试用不同的硅芴单元来做为单体、尝试用三碘苯胺来代替三碘苯来制备不同基团的共轭聚合物,但发现只有本发明中的3,6-二甲氧基-2,7-二乙炔基-9,9-二甲基硅芴和1,3,5-三碘苯反应才可以得到具有光诱导荧光增强效应的硅芴基共轭多孔聚合物。实验过程中尝试用其他有机溶剂来代替混合溶剂、尝试提高硅芴单元与三碘苯的当量比、尝试不同类型的催化剂及用量来提高共轭聚合物的聚合度,但最终发现只有本发明中所说的实验条件才可以得到本发明的具有光诱导荧光增强效应的硅芴基共轭多孔聚合物。

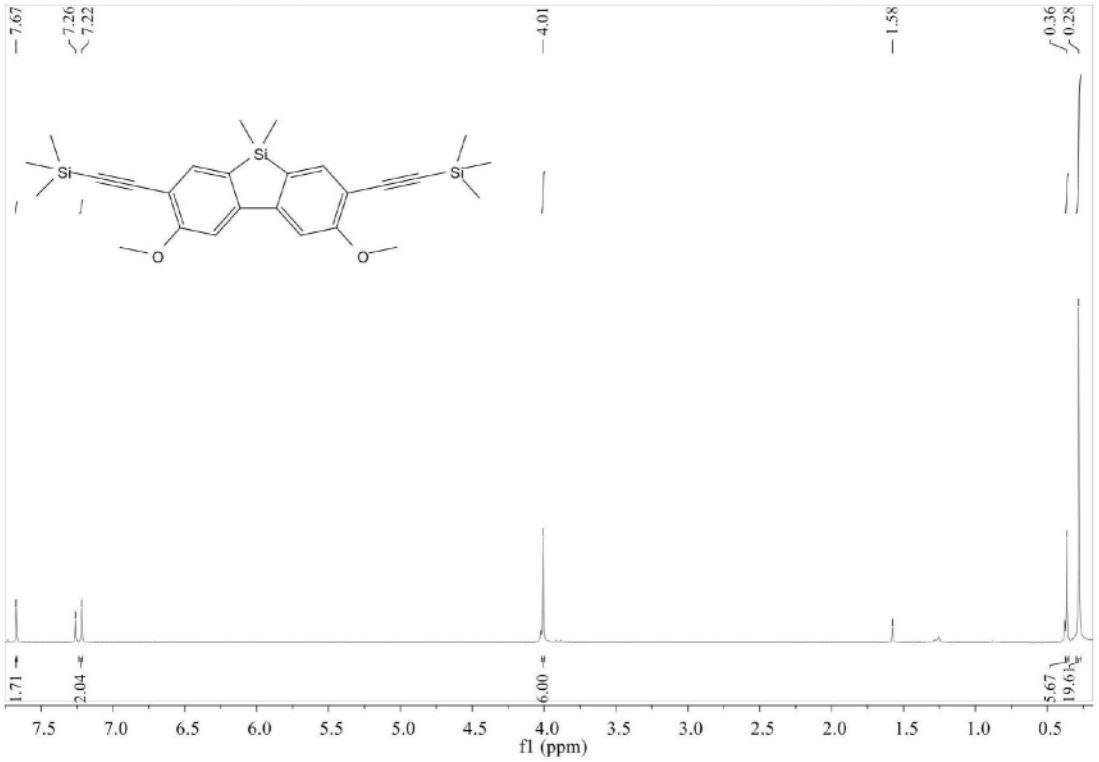

7.67
7.26
7.22
4.01
1.58
0.36
0.28
Si
Si
Si
O
O
1.71
2.04
6.00
5.67
19.61
7.5 7.0 6.5 6.0 5.5 5.0 4.5 4.0 3.5 3.0 2.5 2.0 1.5 1.0 0.5
f1 (ppm)

图1

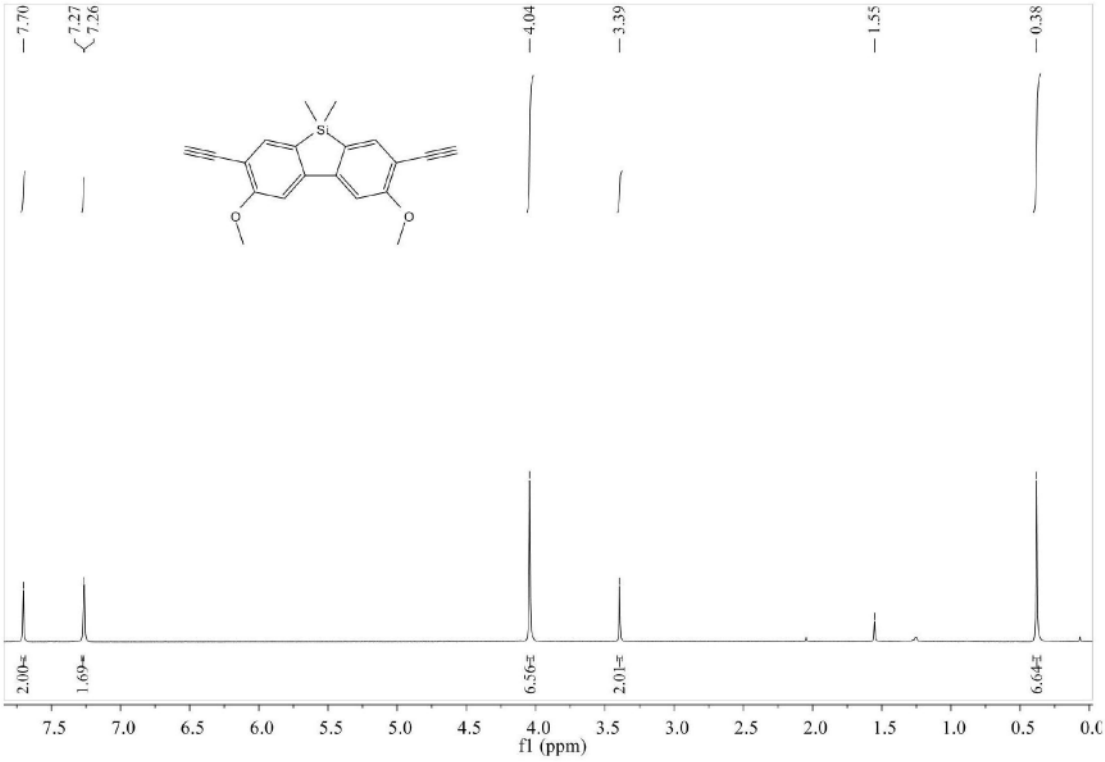

7.70
7.27
7.26
4.04
3.39
1.55
0.38
Si
O
O
2.00
1.69
6.56
2.01
6.64
7.5 7.0 6.5 6.0 5.5 5.0 4.5 4.0 3.5 3.0 2.5 2.0 1.5 1.0 0.5 0.0
f1 (ppm)

图2

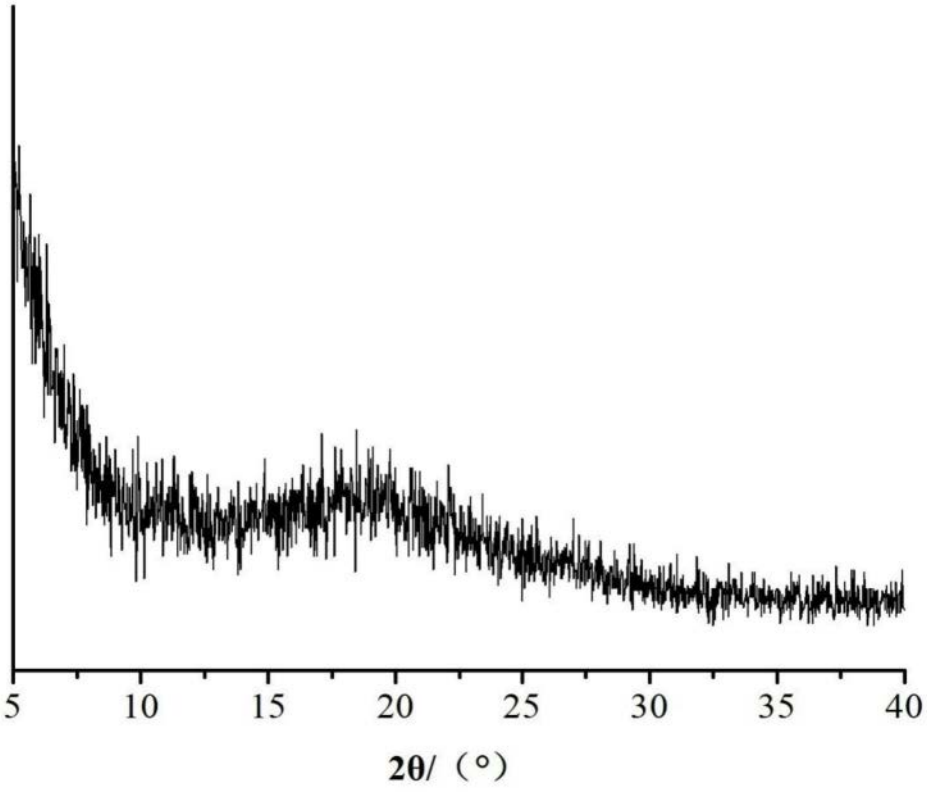

5
10
15
20
25
30
35
40
2θ/（°）

图3

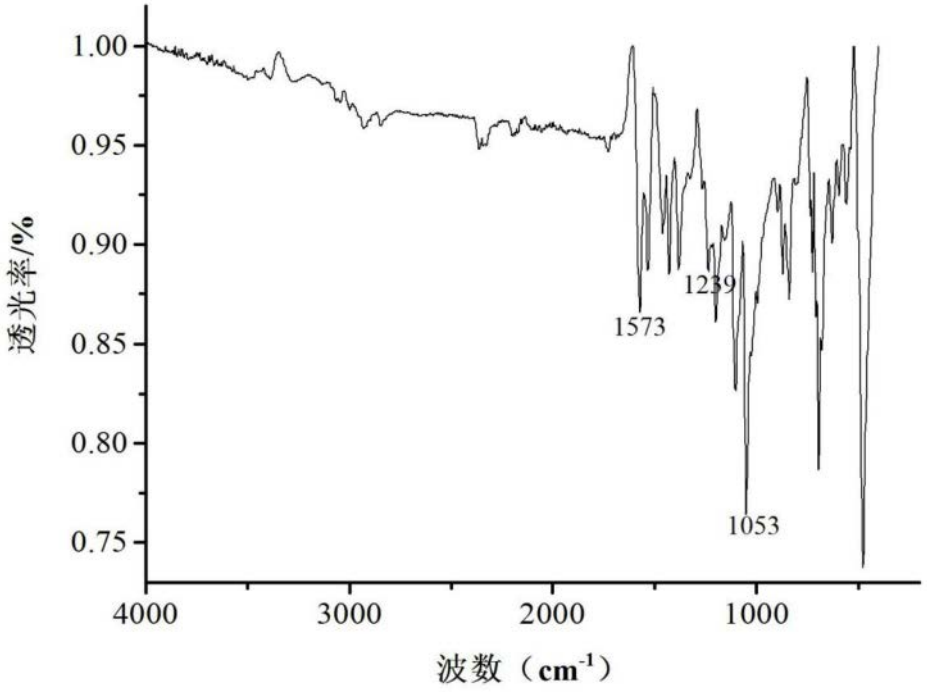

1.00
0.95
0.90
0.85
0.80
0.75
透光率/%
1573
1239
1053
4000
3000
2000
1000
波数（cm-1）

图4

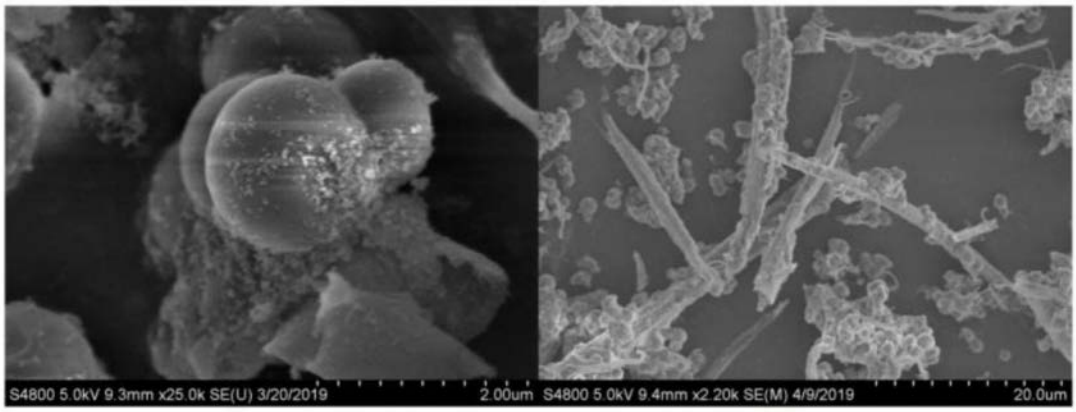

S4800 5.0kV 9.3mm x25.0k SE(U) 3/20/2019
2.00um
S4800 5.0kV 9.4mm x2.20k SE(M) 4/9/2019
20.0um
a
b

图5

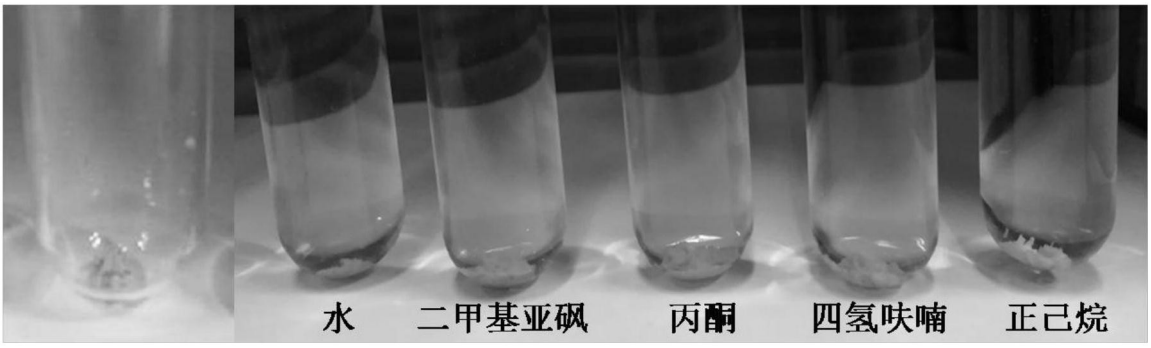

水
二甲基亚砜
丙酮
四氢呋喃
正己烷

图6

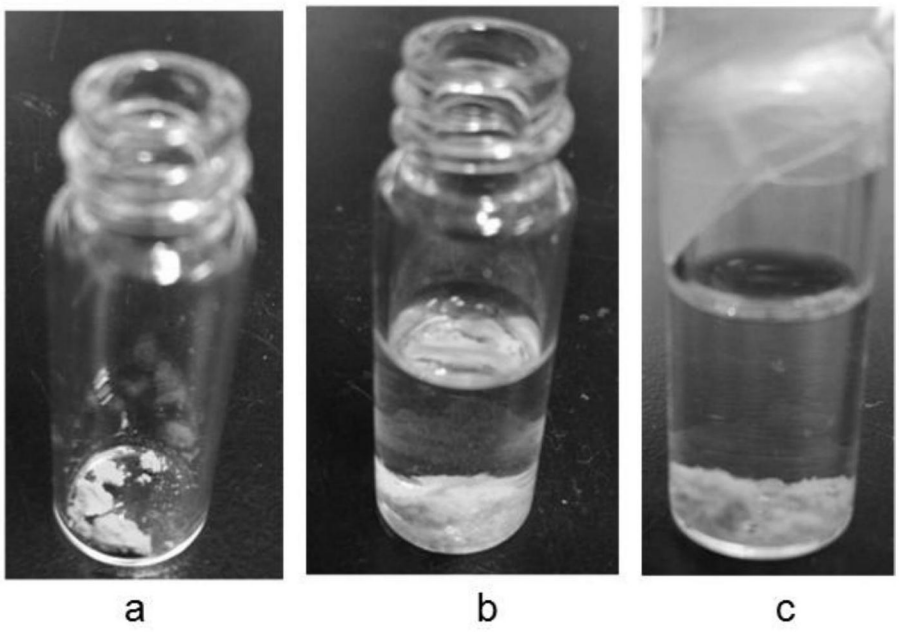


图7

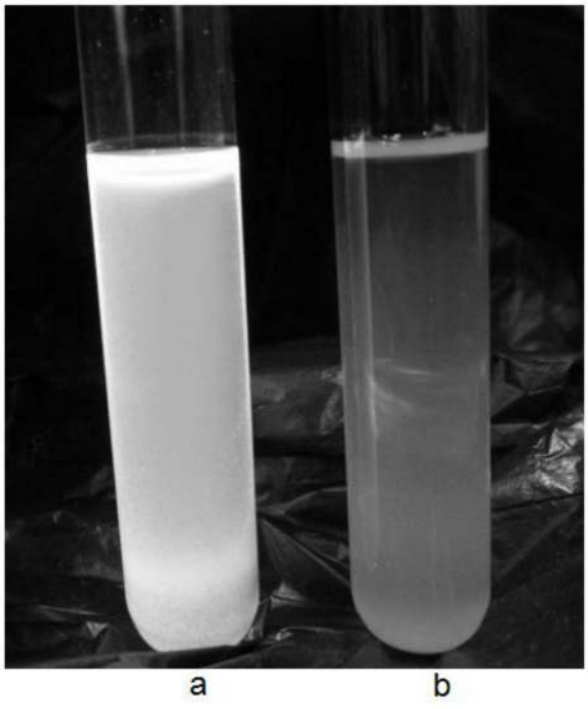


图8

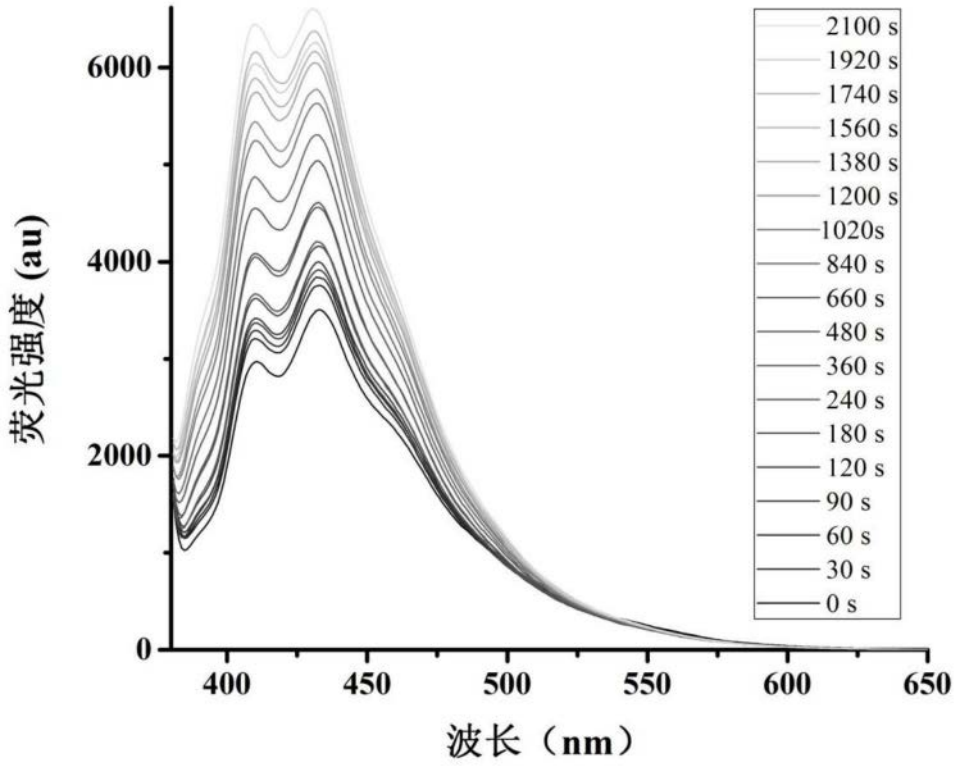

荧光强度 (au)
6000
4000
2000
0
400
450
500
550
600
650
波长（nm）
2100 s
1920 s
1740 s
1560 s
1380 s
1200 s
1020s
840 s
660 s
480 s
360 s
240 s
180 s
120 s
90 s
60 s
30 s
0 s

图9

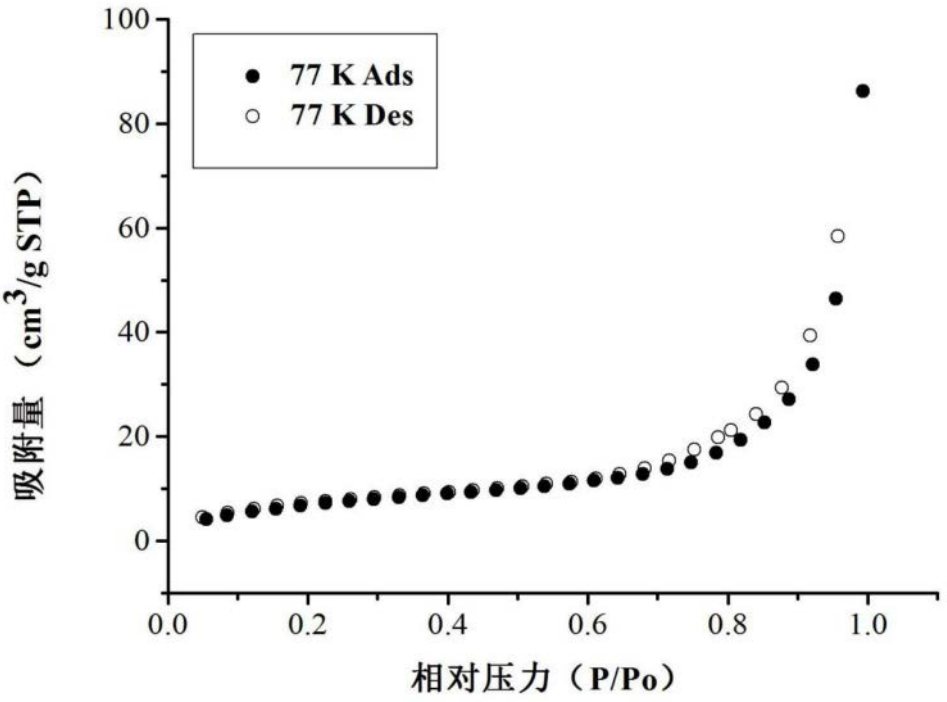

吸附量（cm3/g STP）
100
80
60
40
20
0
0.0
0.2
0.4
0.6
0.8
1.0
相对压力（P/Po）
77 K Ads
77 K Des

图10