



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 107502341 A

(43)申请公布日 2017.12.22

(21)申请号 201710685932.8

(22)申请日 2017.08.11

(71)申请人 江苏第二师范学院

地址 210013 江苏省南京市北京西路77号

(72)发明人 黄斌 李紫荆 花书贵 胡蝶

吴雯婧 季丹婷 陆凌宇 李沐

(74)专利代理机构 南京众联专利代理有限公司

32206

代理人 顾进

(51)Int.Cl.

C09K 11/06(2006.01)

C07D 209/86(2006.01)

G01N 21/00(2006.01)

B42D 25/36(2014.01)

B42D 25/415(2014.01)

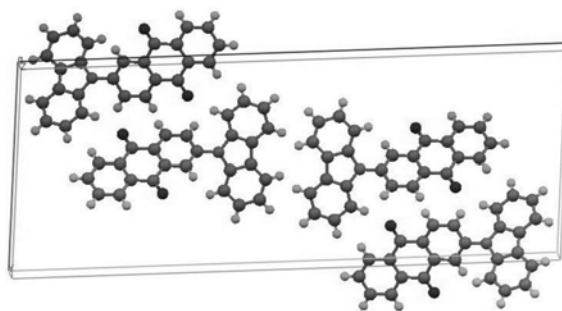
权利要求书2页 说明书5页 附图1页

(54)发明名称

压致发光材料晶体及制备方法和应用

(57)摘要

本发明属于有机发光材料技术领域,具体涉及压致发光材料晶体及制备方法和应用,本发明首次将2-咔唑-9-基-蒽醌晶体用于压致发光材料,可将2-咔唑-9-基-蒽醌晶体用于卤代烷检测或防伪材料;本发明制备的两种不同颜色的2-咔唑-9-基-蒽醌晶体,在外界刺激如外力、温度和溶剂作用下,其发光颜色发生明显改变,并且可相互转化,即具有压致发光的性质;本发明制备两种不同颜色的2-咔唑-9-基-蒽醌晶体的方法,经过大量条件实验选择确定了重结晶的溶剂、溶剂的比例以及挥发溶剂的温度条件,得到上述两种2-咔唑-9-基-蒽醌晶体。



1.2-咔唑-9-基-蒽醌晶体在压致发光材料中的应用。

2.如权利要求1所述的应用,其特征在于,所述2-咔唑-9-基-蒽醌晶体在卤代烷检测或防伪材料中的应用。

3.如权利要求1所述的应用,其特征在于,所述2-咔唑-9-基-蒽醌晶体包括红色针状晶体或黄色棒状晶体,

所述红色针状晶体的单晶结构的参数为:

晶系		单斜	
空间群		P21	
晶格参数	晶轴	<i>a</i>	13.781(8)
		<i>b</i>	3.854(2) Å
		<i>c</i>	35.911 (2) Å
	晶面间夹角	α	90.00°
		β	94.06(2)°
		γ	90.00°
单位晶格体积（V _{单位晶格} ）		1902.37 (19) Å ³	
单位晶格中的分子数（Z）		4	
密度（d）		1.360 Mg/m ³	

所述黄色棒状晶体的单晶结构的参数为:

晶系		单斜	
空间群		P21	
晶格参数	晶轴	a	16.073(4) Å
		b	8.072(3) Å
		c	16.193(4) Å
	晶面间夹角	α	90.00°
		β	117.88(7)°
		γ	90.00°
单位晶格体积 (V _{单位晶格})		1857.3 (9) Å ³	
单位晶格中的分子数 (Z)		4	
密度 (d)		1.332 Mg/m ³	

4.如权利要求3所述的2-咔唑-9-基-蒽醌红色针状晶体或黄色棒状晶体。

5.如权利要求1-4任一项所述2-咔唑-9-基-蒽醌晶体的制备方法,其特征在于,包含以下步骤:

将2-咔唑-9-基-蒽醌固体,与卤代烷、正构烷按质量比1:100~200:150~300进行混合溶解,室温挥发溶剂,得到红色针状晶体。

6.如权利要求5所述制备方法,其特征在于,所述卤代烷为二氯甲烷或三氯甲烷,所述正构烷为正戊烷、正己烷、正庚烷或石油醚(沸程60-90℃)。

7.如权利要求1-4任一项所述2-咔唑-9-基-蒽醌晶体的制备方法,其特征在于,包含以下步骤:

将2-咔唑-9-基-蒽醌固体,与卤代烷、醇按质量比1:100~200:200~500进行混合溶解,50-75℃挥发溶剂,得到黄色棒状晶体。

8.如权利要求7所述的制备方法,其特征在于,所述卤代烷为二氯甲烷或三氯甲烷,所述醇为甲醇、乙醇、异丙醇或丙醇。

9.如权利要求3所述的卤代烷检测的检测方法,其特征在于,所述黄色棒状晶体用卤代烷蒸气熏,1分钟内变成所述的红色针状晶体。

10.如权利要求9所述的卤代烷检测的检测方法,其特征在于,所述卤代烷为二氯甲烷、三氯甲烷、四氯化碳、1,1-二氯乙烷或1,2-二氯乙烷。

压致发光材料晶体及制备方法和应用

技术领域

[0001] 本发明属于有机发光材料技术领域,具体涉及压致发光材料晶体及制备方法和应用。

背景技术

[0002] 压致发光变色材料是指在外界刺激如外力(如碾磨、压力、剪切力、拉伸力等)、温度、溶剂和电场作用下,其发光颜色发生明显改变并且可逆的一类发光材料;这类材料在发光器件、应力传感器、检测、防伪、记忆芯片、数据存储、光学刻录等领域具有非常广阔的应用前景。

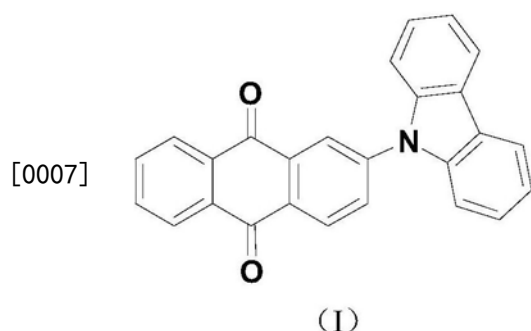
[0003] 迄今为止,压致发光材料种类并不多,大量性能优异的压致发光材料有待开发;目前报道的压致发光材料主要有二乙烯蒽衍生物(Dong Y et al.Angew.Chem.Int.Ed., 2012,51,10782-10785)、二苯砜衍生物(Xu S et al.Angew.Chem.Int.Ed.,2015;127:874-878)、二苯酮衍生物(Xie Z et al.Angew.Chem.Int.Ed.,2015,127:7181-7184)、二苯并吩嗪衍生物(Okazaki M et al.Chem.Sci.,2017,8:2677-2686)等;蒽醌类衍生物作为压致发光材料的例子并不多见;中国专利CN 201610712691.7报道了蒽醌衍生物2-咔唑-9-基-蒽醌具有聚集诱导发光和热激活延迟荧光性能,并应用于发光器件制作,但2-咔唑-9-基-蒽醌的晶体用作压致发光材料尚未有相关报道。

发明内容

[0004] 本发明提供2-咔唑-9-基-蒽醌的两种晶体、制备方法及其在压致发光材料中的应用。

[0005] 本发明的技术方案如下:

[0006] 2-咔唑-9-基-蒽醌晶体可用作压致发光材料,2-咔唑-9-基-蒽醌结构如式(I)所示:



[0008] 优选地,将2-咔唑-9-基-蒽醌晶体用于卤代烷检测或防伪材料。

[0009] 优选地,所述2-咔唑-9-基-蒽醌晶体包括红色针状晶体或黄色棒状晶体,

[0010] 所述红色针状晶体的单晶结构的参数为:

[0011]

晶系		单斜	
空间群		P21	
晶格参数	晶轴	a	13.781(8)
		b	3.854(2) Å
		c	35.911 (2) Å
	晶面间夹角	α	90.00°
		β	94.06(2)°
		γ	90.00°
单位晶格体积 (V _{单位晶格})		1902.37 (19) Å ³	
单位晶格中的分子数 (Z)		4	
密度 (d)		1.360 Mg/m ³	

[0012] 所述黄色棒状晶体的单晶结构的参数为:

[0013]

晶系		单斜	
空间群		P21	
晶格参数	晶轴	a	16.073(4) Å
		b	8.072(3) Å
		c	16.193(4) Å
	晶面间夹角	α	90.00°
		β	117.88(7)°
		γ	90.00°
单位晶格体积 (V _{单位晶格})		1857.3 (9) Å ³	
单位晶格中的分子数 (Z)		4	
密度 (d)		1.332 Mg/m ³	

[0014] 2-咪唑-9-基-蒽醌晶体的制备方法,包含以下步骤:

[0015] 将2-咪唑-9-基-蒽醌固体,与卤代烷、正构烷按质量比1:100~200:150~300进行混合溶解,室温挥发溶剂,得到所述红色针状晶体。

[0016] 优选地,所述卤代烷为二氯甲烷或三氯甲烷,所述正构烷为正戊烷、正己烷、正庚烷或石油醚(沸程60~90℃)。

[0017] 另一种2-咪唑-9-基-蒽醌晶体的制备方法,包含以下步骤:

[0018] 将2-咪唑-9-基-蒽醌固体,与卤代烷、醇按质量比1:100~200:200~500进行混合溶解,50~75℃挥发溶剂,得到所述黄色棒状晶体。

[0019] 优选地,所述卤代烷为二氯甲烷或三氯甲烷中任意一种,所述醇为甲醇、乙醇、异

丙醇或丙醇。

[0020] 将2-咔唑-9-基-蒽醌晶体用于卤代烷检测,检测方法为:将所述黄色棒状晶体用卤代烷蒸气熏,1分钟内变成所述红色针状晶体。

[0021] 优选地,所述卤代烷为二氯甲烷、三氯甲烷、四氯化碳、1,1-二氯乙烷或1,2-二氯乙烷。

[0022] 相对于现有技术,本发明的优点如下,

[0023] 本发明首次将2-咔唑-9-基-蒽醌晶体用作压致发光材料,可将2-咔唑-9-基-蒽醌晶体用于卤代烷检测或防伪材料;

[0024] 本发明制备的两种不同颜色的2-咔唑-9-基-蒽醌晶体,在外界刺激如外力、温度和溶剂作用下,其发光颜色发生明显改变,并且可相互转化,即具有压致发光的性质;

[0025] 本发明制备两种不同颜色的2-咔唑-9-基-蒽醌晶体的方法,经过大量条件实验选择确定了重结晶的溶剂、溶剂的比例以及挥发溶剂的温度条件,得到上述两种2-咔唑-9-基-蒽醌晶体;该方法操作简单,原料易得,容易大批量制备。

附图说明

[0026] 图1为黄色单晶的晶胞堆积图;

[0027] 图2为红色单晶的晶胞堆积图。

具体实施方式

[0028] 实施例1:红色压致发光材料晶体的制备

[0029] A组:将2-咔唑-9-基-蒽醌固体,与二氯甲烷、正戊烷按质量比1:100:150进行混合溶解,室温挥发溶剂,得到红色针状晶体。

[0030] B组:将2-咔唑-9-基-蒽醌固体,与三氯甲烷、正庚烷按质量比1:150:200进行混合溶解,室温挥发溶剂,得到红色针状晶体。

[0031] C组:将2-咔唑-9-基-蒽醌固体,与三氯甲烷、正己烷按质量比1:200:300进行混合溶解,室温挥发溶剂,得到红色针状晶体。

[0032] D组:将2-咔唑-9-基-蒽醌固体,与二氯甲烷、石油醚(沸程60-90℃)按质量比1:200:300进行混合溶解,室温挥发溶剂,得到红色针状晶体。

[0033] E组:将2-咔唑-9-基-蒽醌固体,与二氯甲烷、正己烷按质量比1:30:30进行混合溶解,室温挥发溶剂,得到红色粉末。

[0034] F组:将2-咔唑-9-基-蒽醌固体,与二氯甲烷、石油醚(沸程60-90℃)按质量比1:40:40进行混合溶解,室温挥发溶剂,得到红色粉末。

[0035] G组:将2-咔唑-9-基-蒽醌固体,与二氯甲烷、正己烷按质量比1:300:50进行混合溶解,室温挥发溶剂,得到红色粉末。

[0036] H组:将2-咔唑-9-基-蒽醌固体,与三氯甲烷、正己烷按质量比1:50:500进行混合溶解,室温挥发溶剂,得到红色粉末。

[0037] F组:将2-咔唑-9-基-蒽醌固体,与三氯甲烷、正庚烷按质量比1:150:200进行混合溶解,50℃挥发溶剂,得到红色粉末。

[0038] 实施例2:黄色压致发光材料晶体的制备

[0039] A组:将2-咪唑-9-基-蒽醌固体,与二氯甲烷、乙醇按质量比1:100:200进行混合溶解,75℃挥发溶剂,得到黄色棒状晶体。

[0040] B组:将2-咪唑-9-基-蒽醌固体,与三氯甲烷、甲醇按质量比1:200:500进行混合溶解,50℃挥发溶剂,得到黄色棒状晶体。

[0041] C组:将2-咪唑-9-基-蒽醌固体,与二氯甲烷、丙醇按质量比1:100:500进行混合溶解,60℃挥发溶剂,得到黄色棒状晶体。

[0042] D组:将2-咪唑-9-基-蒽醌固体,与二氯甲烷、丙醇按质量比1:100:500进行混合溶解,75℃挥发溶剂,得到黄色棒状晶体。

[0043] E组:将2-咪唑-9-基-蒽醌固体,与三氯甲烷、异丙醇按质量比1:100:300进行混合溶解,75℃挥发溶剂,得到黄色棒状晶体。

[0044] F组:将2-咪唑-9-基-蒽醌固体,与二氯甲烷、乙醇按质量比1:50:100进行混合溶解,60℃挥发溶剂,得到红色粉末。

[0045] G组:将2-咪唑-9-基-蒽醌固体,与二氯甲烷、乙醇按质量比1:300:100进行混合溶解,60℃挥发溶剂,得到红色粉末。

[0046] H组:将2-咪唑-9-基-蒽醌固体,与二氯甲烷、乙醇按质量比1:50:600进行混合溶解,75℃挥发溶剂,得到红色粉末。

[0047] F组:将2-咪唑-9-基-蒽醌固体,与三氯甲烷、甲醇按质量比1:200:500进行混合溶解,40℃挥发溶剂,得到红色粉末。

[0048] G组:将2-咪唑-9-基-蒽醌固体,与三氯甲烷、甲醇按质量比1:200:500进行混合溶解,85℃挥发溶剂,得到红色粉末。

[0049] 实施例3:单晶结构的参数

[0050] 实施例1 (A-D组) 制备的红色针状晶体的单晶参数:

[0051]

晶系		单斜	
空间群		P21	
晶格参数	晶轴	<i>a</i>	13.781(8)
		<i>b</i>	3.854(2) Å
		<i>c</i>	35.911 (2) Å
	晶面间夹角	α	90.00°
		β	94.06(2)°
		γ	90.00°
单位晶格体积 (V _{单位晶格})		1902.37 (19) Å ³	
单位晶格中的分子数 (Z)		4	
密度 (d)		1.360 Mg/m ³	

[0052] 实施例2 (A-E组) 制备的黄色棒状晶体的单晶参数:

[0053]

晶系		单斜	
空间群		P21	
晶格参数	晶轴	a	16.073(4) Å
		b	8.072(3) Å
		c	16.193(4) Å
	晶面间夹角	α	90.00°
		β	117.88(7)°
		γ	90.00°
单位晶格体积 (V _{单位晶格})		1857.3 (9) Å ³	
单位晶格中的分子数 (Z)		4	
密度 (d)		1.332 Mg/m ³	

[0054] 实施例4:黄色压致发光材料晶体转变成红色晶体

[0055] 将实施例2 (A-E组) 制得的黄色晶体分别用不同卤代烷蒸气熏,1分钟内均变成红色晶体,卤代烷为二氯甲烷、三氯甲烷、四氯化碳、1,1-二氯乙烷或2-二氯乙烷;经检测,该红色晶体的单晶结构与实施例1 (A-D组) 制得的红色针状晶体单晶结构相同。

[0056] 将实施例2 (A-E组) 制得的黄色晶体放在表面皿上,用钢勺碾磨,30分钟内均变成红色晶体;经检测,该红色晶体的单晶结构与实施例1 (A-D组) 制得的红色针状晶体单晶结构相同。

[0057] 实施例5:红色压致发光材料晶体转变成黄色晶体

[0058] 将实施例1 (A-D组) 制得的红色晶体放在载玻片上,加热到200℃,5分钟内均变成黄色晶体;经检测,该黄色晶体的单晶结构与实施例2 (A-E组) 制得的红色针状晶体单晶结构相同。

[0059] 需要说明的是上述实施例仅仅是本发明的较佳实施例,并没有用来限定本发明的保护范围,在上述基础上做出的等同替换或者替代均属于本发明的保护范围。

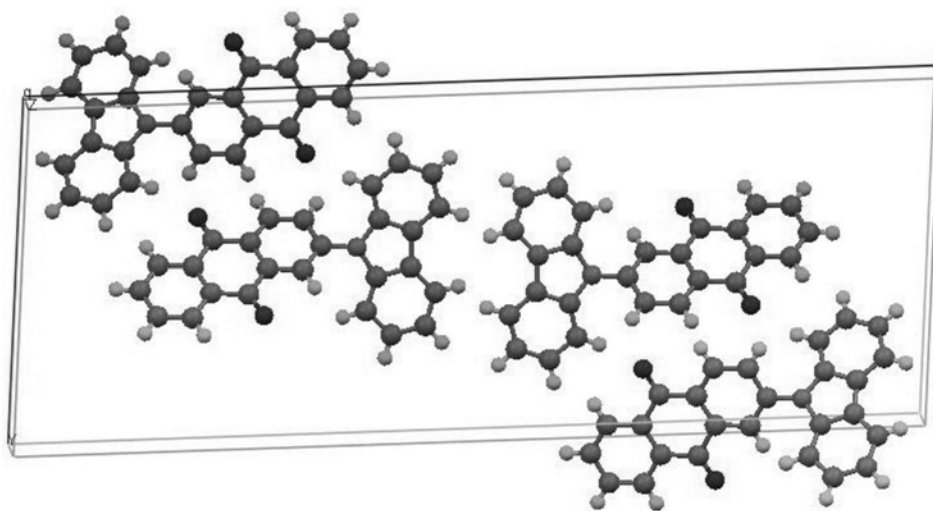


图1

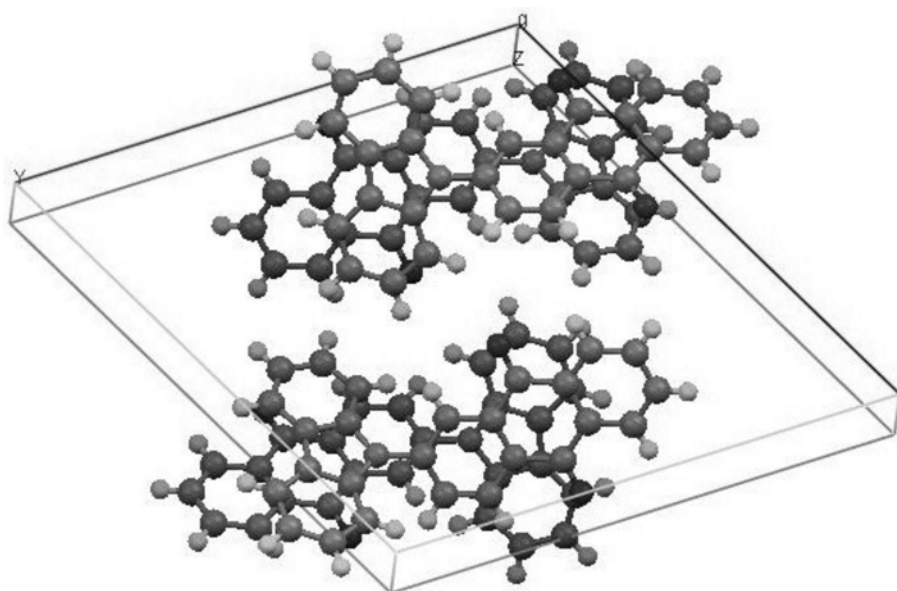


图2

专利名称(译)	压致发光材料晶体及制备方法和应用		
公开(公告)号	CN107502341A	公开(公告)日	2017-12-22
申请号	CN201710685932.8	申请日	2017-08-11
[标]申请(专利权)人(译)	江苏教育学院		
申请(专利权)人(译)	江苏第二师范学院		
当前申请(专利权)人(译)	江苏第二师范学院		
[标]发明人	黄斌 李紫荆 花书贵 胡蝶 吴雯婧 季丹婷 陆凌宇 李沐		
发明人	黄斌 李紫荆 花书贵 胡蝶 吴雯婧 季丹婷 陆凌宇 李沐		
IPC分类号	C09K11/06 C07D209/86 G01N21/00 B42D25/36 B42D25/415		
代理人(译)	顾进		
其他公开文献	CN107502341B		
外部链接	Espacenet SIPO		

摘要(译)

本发明属于有机发光材料技术领域，具体涉及压致发光材料晶体及制备方法和应用，本发明首次将2-咔唑-9-基-蒽醌晶体用于压致发光材料，可将2-咔唑-9-基-蒽醌晶体用于卤代烷检测或防伪材料；本发明制备的两种不同颜色的2-咔唑-9-基-蒽醌晶体，在外界刺激如外力、温度和溶剂作用下，其发光颜色发生明显改变，并且可相互转化，即具有压致发光的性质；本发明制备两种不同颜色的2-咔唑-9-基-蒽醌晶体的方法，经过大量条件实验选择确定了重结晶的溶剂、溶剂的比例以及挥发溶剂的温度条件，得到上述两种2-咔唑-9-基-蒽醌晶体。

