



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 105038761 B

(45)授权公告日 2017.04.26

(21)申请号 201510273216.X

G01N 21/64(2006.01)

(22)申请日 2015.05.26

审查员 邹少瑜

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 105038761 A

(43)申请公布日 2015.11.11

(73)专利权人 贵州大学

地址 550025 贵州省贵阳市花溪区贵州大学(北区)科技处

(72)发明人 倪新龙 陈虹蓉 陈仕焰 杨亚平
张建新 陶朱

(74)专利代理机构 贵阳东圣专利商标事务有限公司 52002

代理人 徐逸心 袁庆云

(51)Int.Cl.

C09K 11/06(2006.01)

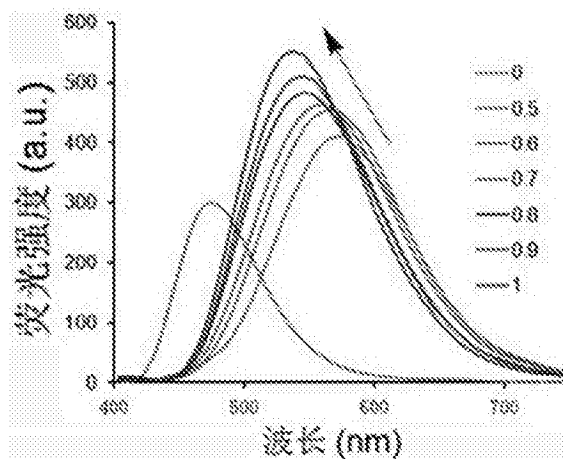
权利要求书1页 说明书4页 附图3页

(54)发明名称

荧光波长可调材料及应用

(57)摘要

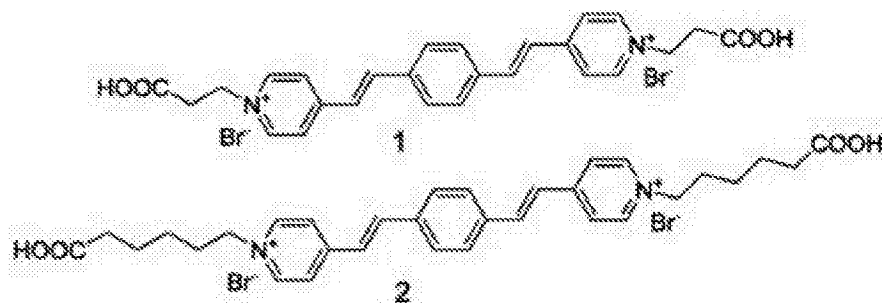
一种可激发产生白色荧光的水溶液,是在一类荧光客体分子的水溶液中加入不同摩尔比浓度的八元瓜环,通过超分子自组装方法,能够快速得到一种白色荧光水溶液材料。合成条件简便,不需要挥发性的有机溶剂,生产工艺简单,对环境友好无污染。可作为一种新型白光材料,在荧光传感器、探针,细胞显像剂,白色发光二极管等生物、环境及能源等领域有潜在的应用价值。



1. 荧光波长可调材料,其特征是在荧光客体分子1或2的水溶液中加入八元瓜环 cucurbit [8] uril, 简称Q [8] 后生成八元瓜环超分子自组装体,八元瓜环超分子自组装体在365 nm紫外灯的照射下,会产生激发荧光,最大发射荧光波长随1或2与Q [8] 的摩尔比变化而变化;

当1或2与Q [8] 摩尔比1:1时,最大发射荧光波长会随pH的变化而变化;

所指1或2的结构式如下:



分子式: 1 $C_{26}H_{26}Br_2N_2O_4$, 2 $C_{32}H_{38}Br_2N_2O_4$

分子量: 1 590.30, 2 940.18

光谱性质: 1或2 在水溶液中的荧光激发波长是400 nm,最大发射波长是475nm,最大紫外吸收波长是390 nm。

2. 根据权利要求1所述的荧光波长可调材料,其特征是在水溶液中,1或2与八元瓜环的摩尔比为1:0.5-1.0时, $pH \leq 4.43$ 时,在400 nm激发波长下,最大发射波长从580nm逐渐移动到525nm;在365 nm紫外灯的照射下,溶液颜色从黄色逐渐变化到绿色。

3. 根据权利要求1所述的荧光波长可调材料,其特征是在水溶液中,1或2与八元瓜环的摩尔比为1:1时, $4.43 < pH \leq 5.6$ 时,在400 nm激发波长下,最大发射波长随pH变化而变化,当pH值逐渐从4.43变化到5.64时,最大发射波长从525nm逐渐移动到580nm;在365 nm紫外灯的照射下,溶液颜色从绿色逐渐变化到黄色。

4. 根据权利要求2所述的荧光波长可调材料的应用,其特征是可以利用1或2测定水溶液中Q [8] 的浓度。

5. 根据权利要求3所述的荧光波长可调材料的应用,其特征是在水溶液中,控制1或2与八元瓜环的摩尔比为1:1时,可以精确测定溶液 $4.43 < pH \leq 5.6$ 范围内的精密pH值0.10~0.20个单位的变化。

荧光波长可调材料及应用

技术领域

[0001] 本发明荧光波长可调材料及应用属材料科学及超分子化学和分析化学领域。

背景技术

[0002] 荧光可调多色发光材料在生物成像、标记和示踪、免疫分析、荧光探针及光电材料研究方面有着广泛的用途。因此，荧光可调多色发光材料的制备已成为一个研究热点。传统有机合成方法制备该类材料时，一般通过将一些具有推电子或吸电子效应的功能基团引入到 π -共轭的芳环母体上，从而得到不同荧光颜色的材料。但是该方法需要多步合成、耗时较长、制备成本较高。目前，在分析检测领域中常见的荧光可调多色发光材料根据制备的原理的不同主要可以分为两大类：(1) 基于尺寸效应的多色发光材料。基于尺寸效应的多色发光材料是指材料的发光颜色随着材料尺寸大小的变化而变化，不同尺寸的材料在同一波长激发下能发出不同颜色的荧光，如半导体量子点、金纳米簇、硅纳米晶体、碳点及锆纳米簇等；(2) 基于光学编码的多色发光材料。传统染料种类很多，但是难以满足多元荧光分析的需要，因此，研究人员提出将多种染料整合在一起以得到具有一元激发、多元发射的材料。

[0003] 另一方面，自Robert Boyle 发现石蕊试液具有随pH值变化发生颜色变化的特性以来，各种酸碱指示剂如酚酞、甲基橙以及相关pH试纸得到了广泛的应用。这种比色检测pH值的方法便捷有效。但是，比色法也存在明显缺点，无法用到生命体系进行活体细胞造影。另外，比色法的灵敏度较低，而生命体系要求能检测到微小的pH变化，比如细胞中0.10~0.20个单位pH的扰动就会造成心肺和神经方面的疾病如阿尔茨海默综合症以及其他致命的变异。由于荧光探针法具有快速实时响应、对细胞无损伤以及对pH响应灵敏性高等优点，利用荧光探针法对细胞内pH变化进行检测已引起人们的广泛兴趣。

[0004] 本专利申请是基于光学编码的多色发光材料的原理，首次通过大环主体分子与荧光客体分子在水溶液中通过超分子自组装方法，合成了一种在水溶液中荧光波长可调的多色材料。性质研究表明，该类荧光可调多色材料作为荧光探针在精密测定窄范围pH值变化检测和测定八元瓜环水溶液浓度方面有应用价值。

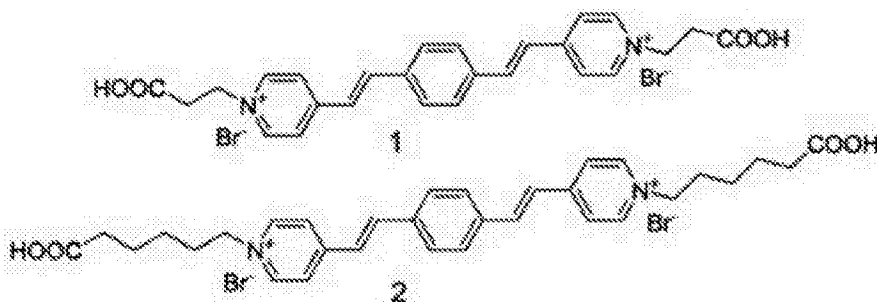
发明内容

[0005] 本发明的目的是合成一种荧光波长可调材料，并利用这种荧光波长可调材料精密测定一定窄范围内精密pH变化和测定八元瓜环水溶液浓度。

[0006] 上述的一种荧光波长可调材料，是指在荧光客体分子1或2的水溶液中加入八元瓜环(Q[8])后生成的八元瓜环超分子自组装体，八元瓜环超分子自组装体在365 nm紫外灯的照射下，会产生激发荧光，激发荧光的颜色随1或2与Q[8]的摩尔比变化而变化，当1或2与Q[8]的摩尔比1:1时，激发荧光的颜色会随pH的变化而变化。

[0007] 上述的一种荧光波长可调材料所指的1或2的结构式如下：

[0008]

[0009] 分子式: 1 $C_{26}H_{26}Br_2N_2O_4$, 2 $C_{32}H_{38}Br_2N_2O_4$

[0010] 分子量: 1 590.30, 2 940.18

[0011] 核磁共振氢谱: 1: 1H NMR (DMSO- d_6 , 500 MHz) δ : 12.76 (s, 2H), 9.01 (d, $J=10$ Hz, 4H), 8.27 (d, $J=5$ Hz, 4H), 8.08 (d, $J=20$ Hz, 2H), 7.88 (s, 4H), 7.65 (d, $J=15$ Hz, 4H), 4.72 (t, $J=15$ Hz, 4H), 3.09 (t, $J=10$ Hz, 4H); 2: 1H NMR (DMSO- d_6 , 500 MHz) δ : 12.04 (s, 2H), 8.99 (d, $J=5$ Hz, 4H), 8.27 (d, $J=5$ Hz, 4H), 8.07 (d, $J=15$ Hz, 2H), 7.88 (s, 4H), 7.65 (d, $J=15$ Hz, 4H), 4.52 (t, $J=15$ Hz, 4H), 2.24 (t, $J=15$ Hz, 4H), 1.92 (t, $J=15$ Hz, 4H), 1.55 (m, 4H), 1.31 (m, 4H)

[0012] 颜色: 黄色或红色固体粉末

[0013] 光谱性质: 1或2 在水溶液中的荧光激发波长是400 nm, 最大发射波长是475nm, 最大紫外吸收波长是390 nm. 荧光客体分子1和2的合成方法:

[0014] 称量1.52 g溴代乙酸或1.95 g溴代己酸, 930 mg 4-甲基吡啶, 放入100mL圆底烧瓶中, 加入20mL无水乙醇, 加热回流24h; 用旋转蒸发仪旋干液体, 再用石油醚不断淋洗, 直到有固体出现为止; 再称取670 mg对苯二甲醛, 加入20 mL无水乙醇20 mL, 冰浴下反应4h, 期间逐渐滴加5 mol/L的NaOH溶液于烧瓶中, 直到溶液微变黄; 反应完成后, 有黄色固体生成, 再加入适量的盐酸中和其中的碱, 过滤, 固体用甲醇重结晶得黄色或红色粉末1 (1.8 g, 产率31%) 或 2 (2.6 g, 产率40%)。

[0015] 上述的一种荧光波长可调材料, 是指在水溶液中, 1或2与八元瓜环的摩尔比为1:0.5~1.0时, $pH \leq 4.43$ 时, 在400 nm激发波长下, 最大发射波长从580nm逐渐移动到525nm (图2); 在365 nm紫外灯的照射下, 溶液颜色从黄色逐渐变化到绿色 (图3)。

[0016] 上述的一种荧光波长可调材料, 是指在水溶液中1或2与八元瓜环的摩尔比为1:1, $4.43 < pH \leq 5.6$ 时, 在400 nm激发波长下, 最大发射波长随pH变化而变化。当pH值逐渐从4.43变化到5.64时, 最大发射波长从525nm逐渐移动到580nm (图4); 在365 nm紫外灯的照射下, 溶液颜色从绿色逐渐变化到黄色 (图5)。

[0017] 上述的一种荧光波长可调材料, 是指可以利用1或2测定水溶液中Q [8] 的浓度。

[0018] 上述的一种荧光波长可调材料, 是指在水溶液中, 控制1或2与八元瓜环的摩尔比为1:1时, 可以精确测定溶液 $4.43 < pH \leq 5.64$ 范围内的精密pH值变化。

[0019] 发明效果: 本专利申请是基于光学编码的多色发光材料的原理, 首次通过大环主体分子与荧光客体分子在水溶液中通过超分子自组装方法, 合成了一种在水溶液中荧光波长可调的多色材料。性质研究表明, 该类荧光可调多色材料在精密测定窄范围pH值变化检测和测定八元瓜环水溶液浓度方面有应用价值。

[0020] 在一定浓度范围内的 $pH \leq 4.5$ 的纯荧光分子1或2的水溶液中, 在同一波长400 nm

激发下：当荧光分子水溶液中存在摩尔比为0.5倍八元瓜环时，荧光分子的最大发射波长为580 nm，溶液为黄色荧光；当荧光分子水溶液中存在摩尔比为0.5倍以上当量的八元瓜环时，荧光分子的最大发射波长从580 nm逐渐蓝移至525 nm(图2)，溶液荧光表现为从黄色到绿色逐渐变化的过程(图3)。

[0021] 在荧光客体分子1或2的水溶液中加入摩尔比为1.0倍的八元瓜环后，当激发波长为400 nm时：在 $\text{pH} \leq 4.5$ 的情况下，荧光分子的最大发射波长是525 nm，溶液为绿色荧光；在 $4.43 < \text{pH} \leq 5.64$ 的情况下，改变溶液的pH值，荧光分子的最大发射波长随pH值的变化而变化从(图4)，溶液荧光表现为逐渐从绿色到橙色的变化过程(图5)。

附图说明

[0022] 图1荧光分子1(上图)和2(下图)的核磁共振氢谱

[0023] 图2 浓度为 $1.00 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 荧光分子1或2的水溶液($\text{pH}=4.0$)，分别加入0.25, 0.5, 0.6, 0.7, 0.8, 0.9, 1.0倍八元瓜环后的荧光发射光谱图。激发波长为400 nm。

[0024] 图3 365nm紫外灯照射下浓度为 $1.00 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 荧光分子1或2的水溶液中($\text{pH}=4.0$)加入0.25, 0.5, 0.6, 0.7, 0.8, 0.9, 1.0倍八元瓜环后的溶液颜色变化。当 $\text{pH}=4$ 时，荧光波长随Q[8]浓度变化而变化。

[0025] 图4 浓度为 $1.00 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 荧光分子1或2的水溶液中($\text{pH}=4.0$)加入1.0倍八元瓜环后，溶液 pH分别用稀盐酸调至4.0, 4.43, 4.71, 4.97, 5.23, 5.64的荧光发射光谱图。激发波长为400 nm。说明荧光波长随pH值变化而变化。

[0026] 图5 365nm紫外灯照射下浓度为 $1.00 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 荧光分子1或2的水溶液中($\text{pH}=4.0$)加入1.0倍八元瓜环后，溶液 pH分别用稀氨水调至4.0, 4.43, 4.71, 4.97, 5.23, 5.64后的溶液颜色变化。

具体实施方式

[0027] 实施例一：

[0028] 称量1.52 g溴代乙酸或1.95 g溴代己酸, 930 mg 4-甲基吡啶, 放入100mL圆底烧瓶中, 加入20mL无水乙醇, 加热回流24h; 用旋转蒸发仪旋干液体, 再用石油醚不断淋洗, 直到有固体出现为止; 再称取670 mg对苯二甲醛, 加入20 mL无水乙醇20 mL, 冰浴下反应4h, 期间逐渐滴加5 mol/L的NaOH溶液于烧瓶中, 直到溶液微变黄; 反应完成后, 有黄色固体生成, 再加入适量的盐酸中和其中的碱, 过滤, 固体用甲醇重结晶得黄色或红色粉末1(1.8 g, 产率31%)或 2(2.6 g, 产率40%)。

[0029] 实施例二：

[0030] (1) 荧光分子1或2溶液的配制方法, 分别称取5.9毫克荧光分子1或6.5毫克2, 用蒸馏水溶解, 配制成10.0 mL, 浓度为 $1.0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 根据需要用蒸馏水逐级稀释到 $1.00 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的浓度; (2) $1.0 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 瓜环溶液的配制: 称取15.0毫克的八元瓜环, 用水溶解后配制成100.0 mL, 浓度为 $1.0 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 根据需要用蒸馏水逐级稀释; (3) 取10个10.0 mL 容量瓶中分别加入荧光分子1或2的 $1.00 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 标准液1.0 mL, 分别加入 0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5, 0.6, 0.7, 0.8, 0.9, 1.0毫升($1.00 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$)的八元瓜环溶液稀释至刻度并将溶液pH用盐酸调至4.0摇匀, 室温放置

10分钟。引入荧光光谱进行测定,激发波长为400 nm。

[0031] 实施例三:

[0032] (1) 取6个10.0 mL 容量瓶中分别加入荧光分子1或2的 $1.00 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 标准液1.0 mL,再分别加入1.0毫升($1.00 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$)的八元瓜环溶液稀释至刻度并将溶液pH分别用稀盐酸调至4.0,4.43,4.71,4.97,5.23,5.64摇匀,室温放置10分钟。引入荧光光谱进行测定,激发波长为400 nm; (2) 以pH值为横坐标,荧光发射波长为纵坐标,得到工作曲线; (3) 样品pH值测定,取10.0 mL 容量瓶,加入浓度为 $1.00 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的荧光分子1或2和八元瓜环各1.0 mL,用稀盐酸调节pH值并稀释至刻度,室温放置10分钟,引入3.0 cm的石英比色皿进行荧光测定,根据荧光强度在工作曲线上查出样品pH。

[0033] 所用试剂为分析纯试剂,试验用水为二次蒸馏水。所用荧光分光光度计型号为Cary Eclipse荧光分光光度计,美国VARIAN公司制造。

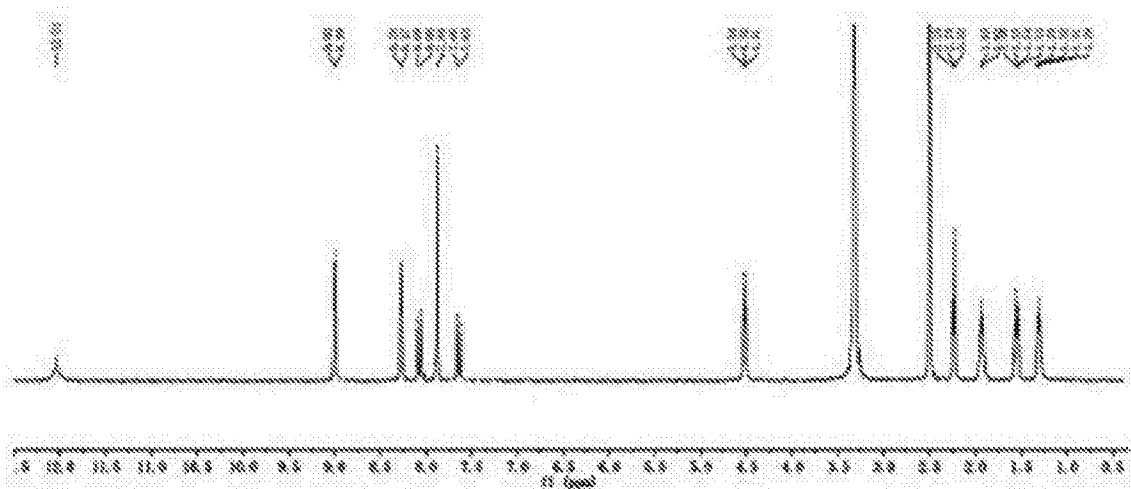
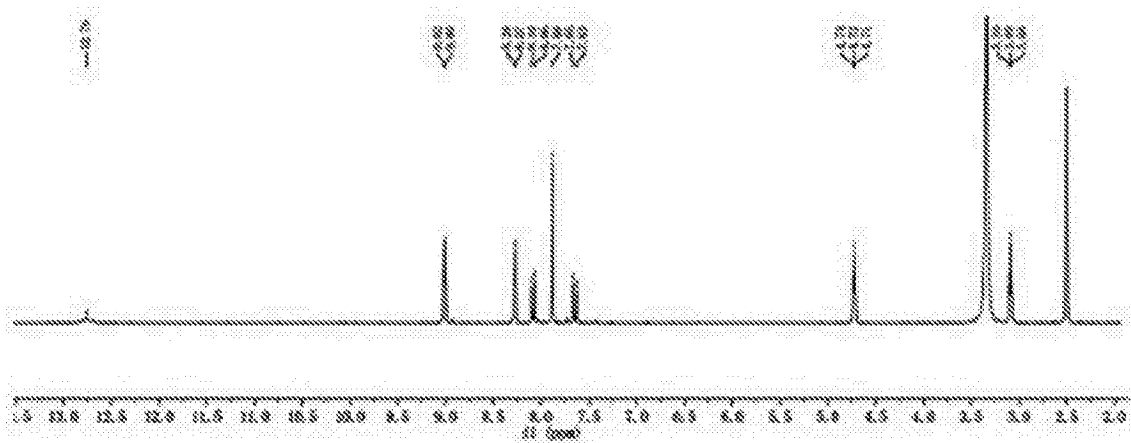


图1

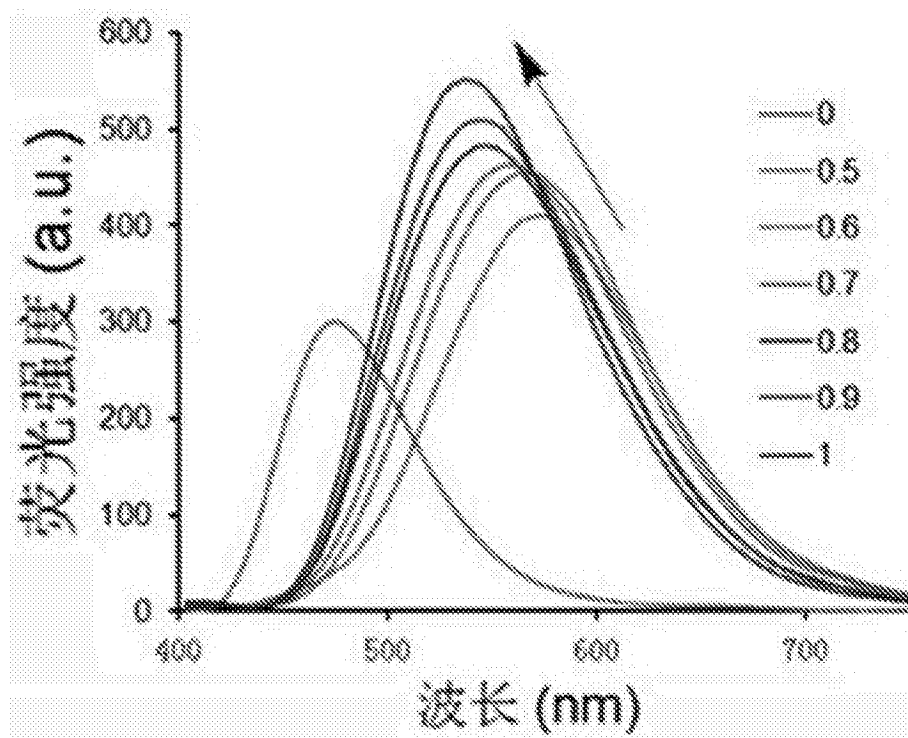


图2

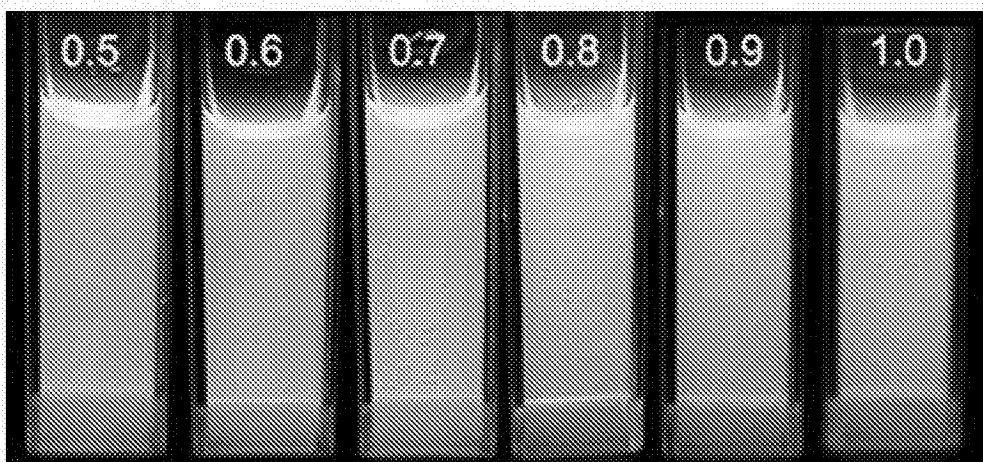


图3

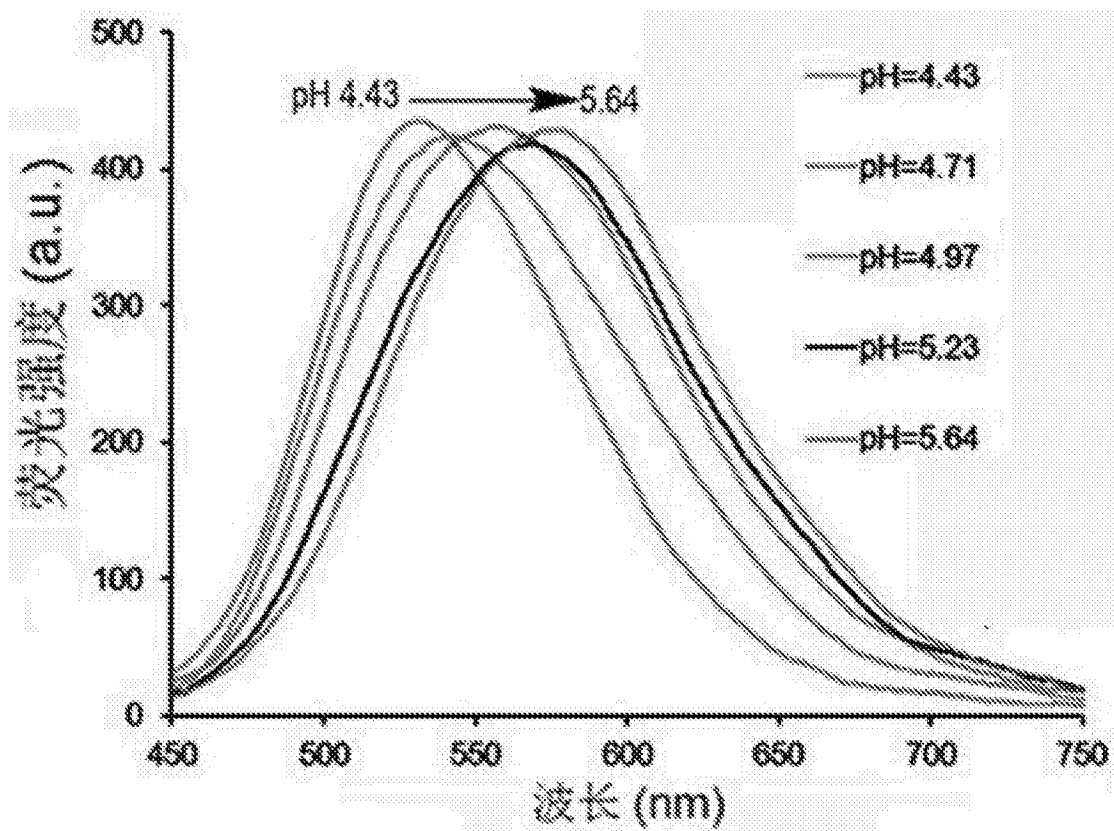


图4

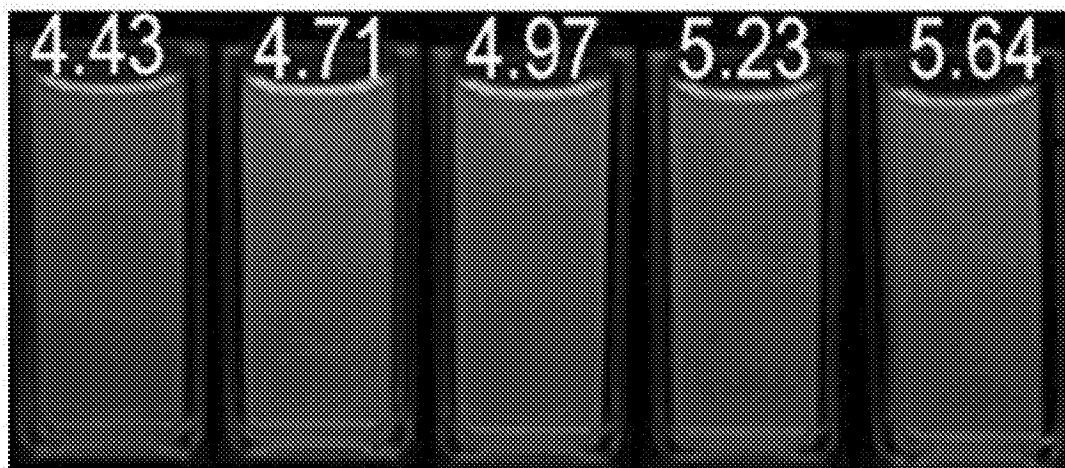


图5

专利名称(译)	荧光波长可调材料及应用		
公开(公告)号	CN105038761B	公开(公告)日	2017-04-26
申请号	CN201510273216.X	申请日	2015-05-26
[标]申请(专利权)人(译)	贵州大学		
申请(专利权)人(译)	贵州大学		
当前申请(专利权)人(译)	贵州大学		
[标]发明人	倪新龙 陈虹蓉 陈仕焰 杨亚平 张建新 陶朱		
发明人	倪新龙 陈虹蓉 陈仕焰 杨亚平 张建新 陶朱		
IPC分类号	C09K11/06 G01N21/64		
CPC分类号	Y02B20/181		
代理人(译)	袁庆云		
其他公开文献	CN105038761A		
外部链接	Espacenet SIPO		

摘要(译)

一种可激发产生白色荧光的水溶液，是在一类荧光客体分子的水溶液中加入不同摩尔比浓度的八元瓜环，通过超分子自组装方法，能够快速得到一种白色荧光水溶液材料。合成条件简便，不需要挥发性的有机溶剂，生产工艺简单，对环境友好无污染。可作为一种新型白光材料，在荧光传感器、探针，细胞显像剂，白色发光二极管等生物、环境及能源等领域有潜在的应用价值。

