

绿色电化学合成技术制备含氟化合物开放实验设计

王培龙, 高 慧, 王 飞, 刘 根, 王永祥
(淮北师范大学 化学与材料科学学院, 安徽 淮北 235000)

摘 要:为进一步培养化学专业本科生的实践能力和创新性思维,本研究设计绿色电化学合成技术制备含氟化合物开放实验,创新绿色合成含氟化合物的方法,增设查询文献的环节,筛选最优反应条件,最终通过更加环保的方法合成含氟化合物。该开放实验合理利用实验室资源,提升学生的实验创新探究能力和独立分析解决问题的能力,将科技前沿知识融入本科实验教学,为学生今后独立开展绿色有机合成科学研究打下基础。该类开放性实验创新了实验教学方法,完善了教学体系,对提升高校有机化学实验教学效果具有显著效果。

关键词:绿色合成;含氟化合物;开放实验

中图分类号:G642 **文献标识码:**A **文章编号:**1008-9659(2025)02-0020-07

当前我国高等教育越来越重视学习产出教学模式(Outcomes-Based Education, OBE)的应用,即以学生学习成果为导向,通过立体化、信息化的混合式教学模式,辅之以多元弹性的个性化协作学习,实现最终目标^[1-3]。化学是一门以实验教学为基础的学科,侧重于将理论知识与实践相结合。在目前的本科实验教学中,每节实验内容的设定都依据教学大纲,尽管具有较高的规范性,却在一定程度上限制了教师和学生的主观能动性,不仅影响教师灵活设计教学活动,也极大地阻碍了本科生发散性思维的培养和创新意识的提高。显然,大纲中的基础实验教学已无法满足当今先进的教育理念要求和社会对创新型人才的需求。在学生完成基础实验训练,有了基本的实验技能后,借助教师的科研实验平台,适当引入科学前沿研究,对提高化学专业本科生的创新思维能力有极大的帮助^[4],是个性化教学的具体体现,更是提高本科生教学质量的有效策略。

卤代烃是大学有机化学课程中重要章节的内容,而含氟有机化合物属于卤代烃,对于含氟有机化合物的合成将拓宽学生关于卤代烃的知识范围。含三氟甲基的有机物在农药、医药、表面活性剂和材料等领域有十分重要的应用价值,是有机合成的研究热点^[5-7],因此将含三氟甲基的有机物合成方法探究作为学生的实验教学活动。然而通过对现有的含三氟甲基有机化合物合成反应进行调研发现,目前很多该类反应需要经过过渡金属催化或者加入过量氧化剂^[8-10],大量贵重或有毒有害的催化剂和氧化剂的使用不仅会增加反应成本,增加产品纯化难度,而且会危害人体健康,对环境造成污染。因此,发展简洁高效且环境友好的三氟甲基化反应新策略,对于绿色有机合成化学的发展具有十分重要的意义,在医药和农药等领域也具有非常重要的实际应用价值。

电化学合成是一类简洁高效且环境友好的合成技术,因此使用电化学合成方法作为三氟甲基化反应新策略。近年来,为了避免对过渡金属催化剂及氧化剂形成依赖,发展绿色有机合成反应,越来越多的研究者将电化学技术引入有机合成反应中^[11-12]。电化学有机合成应用的是电能,是一种清洁能源,可通过极少的电量消耗实现电极表面电子的得失,从而实现氧化还原反应,避免化学氧化剂或还原剂的使用,是一类高效、绿色的合成技术,已成为有机合成领域研究的新的热点^[13-14]。

[收稿日期]2024-04-16

[修回日期]2024-09-05

[基金项目]安徽高校自然科学研究重点项目(2023AH050346);安徽省高校优秀青年人才支持计划项目(gxyq2022021);安徽省教育厅教学研究省级一般项目(2023jyxm0509;2023jyxm0510);淮北师范大学校级质量工程项目(2023jxyj005);淮北师范大学校级实验室开放项目(2023syskf017;2023syskf027)。

[作者简介]王培龙(1987-),男,副教授,主要从事绿色有机化学方面研究,E-mail:wangpeilong1987@163.com.

本开放实验将利用电化学有机合成技术实现 α -三氟甲基烯烃与两分子亲核试剂甲醇负离子的双烷氧化反应,实现以往反应中难以实现的 α -三氟甲基烯烃中烯基的氧化,生成烯基自由基正离子,实现 α -三氟甲基烯烃的双烷氧化反应。将该实验作为开放性实验,在学生课余时间进行训练,不仅能够使学生学到基础实验中没有涉及的新实验技术,还能有效引导学生独立思考,在不断解决问题中达到实验目标。

1 实验部分

1.1 实验目的

(1)掌握文献检索方法;(2)学会有机电化学合成基本操作;(3)加深对卤代烃中含氟化合物和烯烃加成反应等概念的理解;(4)掌握数据处理方法;(5)了解绿色有机化学发展新动态。

1.2 实验原理

α -三氟甲基烯烃的烯基在氧化下失去一个电子,变为自由基正离子,得到中间体A。甲醇在阴极还原下得到氢气及甲醇负离子,甲醇负离子与中间体A反应,得到苄基自由基中间体C,苄基自由基在阳极氧化下继续失去1个电子,得到碳正离子中间体D,D与另一分子甲醇负离子结合,得到目标产物2a(图1)。

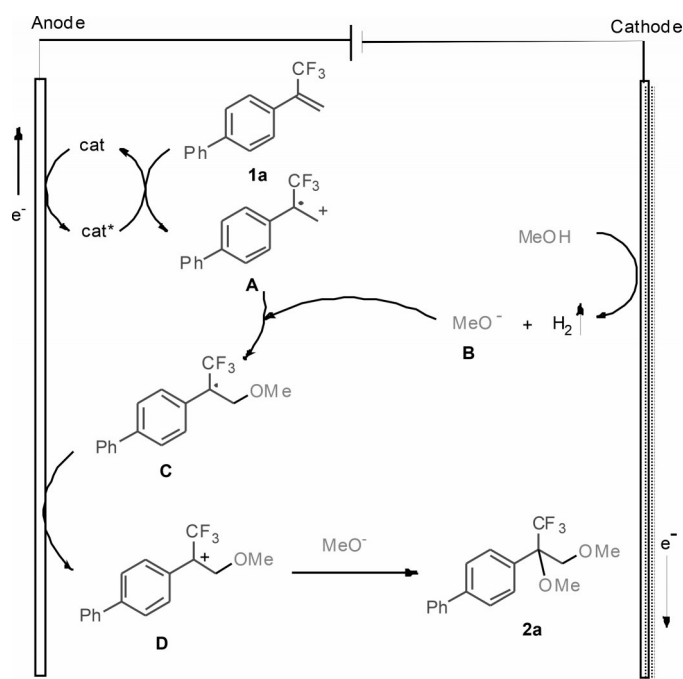


图1 实验原理

1.3 实验步骤

1.3.1 文献检索

研究新的课题,必须掌握相关的研究进展,因此需要调研大量的文献,掌握以往的合成方法,进而提出新的合成策略。

(1)通过常用的检索软件来检索,如常用的有Reaxys数据库。该查询方法的优点是可以输入化合物结构来检索,如合成1-苯基-1,2-二甲氧基乙烷。检索方法如下:首先打开reaxys主页后选择“Quick search”,再点击“Draw”,这时网页转入画图的界面。将1-苯基-1,2-二甲氧基乙烷的结构式在该界面画好后,点击“Transfer to query”,再点击“Find”,之后会给出此结构的物质数量;再点击“View Results”,找到目标物质。这时会给出该物质的检索项目,包括“Physical Data”物理性质数据,“Spectral”谱图(包括氢谱碳谱等数据),“Preparation”制备方法,“Reaction”参与的反应等条目。点击“Preparation”制备方法这一项,则会出现该化合物制备的所有方法,对于每一种方法,都会给出反应条件、产率、参考文献等信息。这样能很轻松地找到合成该化合物的所有文献。

(2)用Web of Science数据库来检索,通过输入关键词等信息来检索相关论文。首先打开Web of Science数据库,选择“检索”,再选择“文献”,然后选择“主题”或“标题”,输入要检索的主题或关键词。最后点击“检

索”,会给出检索出的所有论文信息。若检索出的论文数量较多,可以精简检索结果,页面左侧会列出“出版年”“文献类型”“数据库”“研究方向”等选项用于筛选。

(3)如现有一篇烯烃双烷氧化的文章,可通过该篇文章中的参考文献找到另外的相关文献。但是参考文献中列出的是发表在该篇文章之前的文献。在该篇文章之后发表的相关文献,也有查找方法:首先在该期刊网站上找到该篇文章的页面,在该篇文章的页面上再找到“Cited By”,其中会列出该文章的引用情况。

1.3.2 反应条件的筛选

(1)催化剂的筛选:该反应使用 α -三氟甲基烯烃 1a 作为模板底物,甲醇兼作反应底物及溶剂,以碳作为阳极,铂作为阴极,电流强度为 8 mA,反茴香脑(Trans-Anethole)作添加剂,四丁基高氯酸铵作电解质,添加 50 μ L 六氟异丙醇,60 $^{\circ}$ C 下反应 20 h。

首先对催化剂进行筛选(表 1),尝试醌类的催化剂,包括苯醌(BQ)及 2,3-二氯-5,6-二氰基苯醌(DDQ),当使用苯醌时产率可提高至 43%;金属锰催化剂,包括水合的溴化锰、氯化锰及硫酸锰,当使用无水硫酸锰时产率可提高至 45%;金属铈催化剂,包括七水合氯化铈,硝酸铈铵,然而当使用金属铈催化剂时产率有所降低。尝试 2,2,6,6-四甲基哌啶氧化物(TEMPO)作催化剂,则产率提高至 51%。紧接着尝试二茂铁催化剂(FeCp_2),N-羟基邻苯二甲酰亚胺催化剂(NHPI)以及各种含卤素负离子的催化剂(氯化铵、溴化铵、碘化铵、碘化钾、溴化钾),产率没有进一步提升,从而确定最优的催化剂为 TEMPO。紧接着对 TEMPO 的量进行筛选。降低其用量产率有所降低,增加其用量产率无明显提高,因此仍然使用 20 mol% 的 TEMPO 作催化剂。

表 1 催化剂的筛选^a

编号	催化剂	产率(%) ^b	编号	催化剂	产率(%) ^b
1	BQ	43	10	NHPI	41
2	DDQ	29	11	NH_4Cl	46
3	$\text{MnBr}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	0	12	NH_4Br	24
4	$\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	42	13	NH_4I	22
5	$\text{MnSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	45	14	KI	36
6	$\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	14	15	KBr	35
7	$\text{Ce}(\text{NH}_4)_2(\text{NO}_3)_6$	17	16 ^c	TEMPO (10 mol%)	42
8	TEMPO	51	17 ^d	TEMPO (30 mol%)	52
9	FeCp_2	22			

注:^a反应条件:非隔膜电解槽,C 阳极,Pt 阴极,1a (0.2 mmol),催化剂(0.04 mmol,20 mol%),反-茴香脑(0.2 mmol,1 equiv),四丁基高氯酸铵(0.1 mmol,50 mol%),六氟异丙醇(50 μ L),甲醇(5 mL),I=8 mA,60 $^{\circ}$ C,20 h。^b分离产率。^cTEMPO(0.02 mmol,10 mol%)。^dTEMPO(0.06 mmol,30 mol%)。

(2)电极材料的筛选:除了用 C(+)/Pt(-) 作电极材料外,对其他电极材料也需要进行筛选(表 2)。首先对碳电极及铂电极作任意搭配,包括 Pt(+)/C(-)、C(+)/C(-)、Pt(+)/Pt(-),效果很差。之后使用石墨毡电极(GF)代替碳电极,金属镍电极代替金属铂电极,尝试 GF(+)/Pt(-),C(+)/Ni(-),产率也未有提高。最终确定最优的电极仍为 C(+)/Pt(-) 电极。

(3)电解质的筛选:探讨电解质的影响(表 3)。本实验对电化学中常用的电解质四丁基四氟硼酸铵和四丁基六氟磷酸铵进行尝试,产率均有所降低。使用四丁基溴化铵、四丁基硝酸铵、四丁基乙酸铵、四丁基碘化铵时无产物生成。使用四丁基硫酸氢铵时产率仅为 16%。除了季铵盐类电解质外,尝试高氯酸锂作电解质,产率较低。因此最优的电解质仍为四丁基高氯酸铵。

表2 电极材料的筛选^a

编号	电极材料	产率(%) ^b
1	Pt(+) C(-)	16
2	C(+) C(-)	14
3	Pt(+) Pt(-)	0
4	GF(+) Pt(-)	0
5	C(+) Ni(-)	39

注:^a 反应条件:非隔膜电解槽,电极材料,1a (0.2 mmol),2,2,6,6-四甲基哌啶氧化物(0.04 mmol,20 mol%),反-茴香脑(0.2 mmol,1 equiv),四丁基高氯酸铵(0.1 mmol,50 mol%),六氟异丙醇(50 μ L),甲醇(5 mL),I=8 mA,60 $^{\circ}$ C,20 h. ^b 分离产率。

表3 电解质的筛选^a

编号	电解质	产率(%) ^b
1	n-Bu ₄ NBF ₄	39
2	n-Bu ₄ NPF ₆	34
3	n-Bu ₄ NBr	0
4	n-Bu ₄ NNO ₃	0
5	n-Bu ₄ NOAc	0
6	n-Bu ₄ NI	0
7	n-Bu ₄ NHSO ₄	16
8	LiClO ₄	29

注:^a 反应条件:非隔膜电解槽,C阳极,Pt阴极,1a (0.2 mmol),2,2,6,6-四甲基哌啶氧化物(0.04 mmol,20 mol%),反-茴香脑(0.2 mmol,1 equiv),电解质(0.1 mmol,50 mol%),六氟异丙醇(50 μ L),甲醇(5 mL),I=8 mA,60 $^{\circ}$ C,20 h. ^b 分离产率。

(4)溶剂的筛选:对溶剂进行筛选(表4)。因反应中需要甲醇作反应原料,因此,筛选了甲醇与其他溶剂的混合溶剂。使用1,2-二氯乙烷(DCE)作共溶剂时,产率降低至33%。二甲基亚砷(DMSO)和N,N-二甲基甲酰胺(DMF)作溶剂时,无产物生成。六氟异丙醇(HFIP)作共溶剂时,产率有所降低。乙腈(MeCN)、四氢呋喃(THF)、二氯甲烷(DCM)、氯仿(CHCl₃)、N-甲基吡咯烷酮(NMP)作共溶剂均不利于反应进行。因此反应仍以甲醇作溶剂为最优。

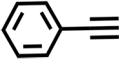
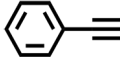
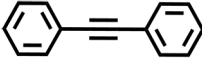
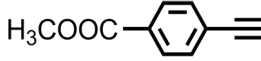
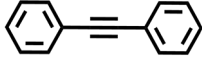
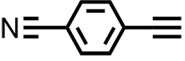
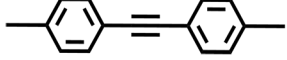
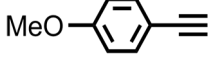
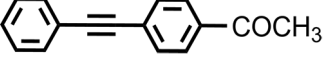
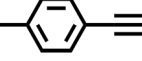
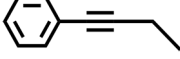
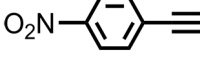
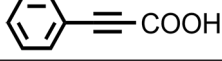

(5)炔类添加剂种类筛选:反茴香脑为烯烃类添加剂,炔与烯烃同为不饱和烃,因此尝试添加炔类化合物代替反-茴香脑(表5)。首先尝试简单的苯乙炔及二苯基乙炔,产率未有提高,然而将二苯基乙炔的量提高至2 equiv时,产率则有所提高。然后尝试加入2 equiv的其他炔类,包括二芳基乙炔、芳基烷基乙炔、苯丙炔酸、苯基乙炔基三甲基硅烷以及各种末端芳基炔,产率未有进一步提高。因此,最优的添加剂为2 equiv二苯基乙炔。

表4 溶剂的筛选^a

编号	混合溶剂 (1:4, mL)	产率 (%) ^b
1	MeOH/DCE	33
2	MeOH/DMSO	0
3	MeOH/DMF	0
4 ^c	MeOH/HFIP	43
5	MeOH/MeCN	0
6	MeOH/THF	6
7	MeOH/DCM	8
8	MeOH/CHCl ₃	0
9	MeOH/NMP	0

注:^a 反应条件:非隔膜电解槽,C阳极,Pt阴极,1a (0.2 mmol),2,2,6,6-四甲基哌啶氧化物 (0.04 mmol,20 mol%),反-茴香脑 (0.2 mmol,1 equiv),四丁基高氯酸铵 (0.1 mmol,50 mol%),六氟异丙醇 (50 μL),溶剂 (5 mL),I=8 mA,60 °C,20 h.^b 分离产率。^c 甲醇 (1 mL),六氟异丙醇 (4 mL).

表5 炔类添加剂种类筛选^a

编号	炔烃	产率 (%) ^b	编号	炔烃	产率 (%) ^b
1		8	8 ^c		29
2		51	9 ^c		0
3 ^c		62	10 ^c		30
4 ^c		9	11 ^c		15
5 ^c		11	12 ^c		27
6 ^c		52	13 ^c		22
7 ^c		0	14 ^c		trace

注:^a 反应条件:非隔膜电解槽,C阳极,Pt阴极,1a (0.2 mmol),2,2,6,6-四甲基哌啶氧化物 (0.04 mmol,20 mol%),炔烃 (0.2 mmol,1 equiv),四丁基高氯酸铵 (0.1 mmol,50 mol%),Z六氟异丙醇 (50 μL),甲醇 (5 mL),I=8 mA,60 °C,20 h.^b 分离产率。^c 炔烃 (0.4 mmol,2 equiv).

(6)四乙基铵盐电解质种类筛选:前面筛选电解质时尝试了各种四丁基铵盐作电解质。2022年,学者^[15]报道电化学吡啶与醇的C-H烷基化反应^[15]。该反应中使用四乙基铵盐作电解质时反应效果好,而使用四丁基铵盐作电解质效果极差,因此本实验也尝试四乙基铵盐作电解质(表6)。使用四乙基四氟硼酸铵作电解质时效果差,然而当使用四乙基六氟磷酸铵作电解质时产率有所提升。

表6 四乙基铵盐电解质种类筛选^a

编号	电解质	产率(%) ^b
1	Et ₄ NBF ₄	trace
2	Et ₄ NPF ₆	72

注:^a 反应条件:非隔膜电解槽,C阳极,Pt阴极,1a(0.2 mmol),2,2,6,6-四甲基哌啶氧化物(0.04 mmol,20 mol%),二苯乙炔(0.4 mmol,2 equiv),电解质(0.1 mmol,50 mol%),六氟异丙醇(50 μL),甲醇(5 mL),I=8 mA,60 °C,20 h。^b 分离产率。

2 结果与讨论

2.1 实验结果

通过以上条件筛选,得出该反应的最优条件为:甲醇兼作反应底物及溶剂,以碳作为阳极,铂作阴极,电流强度为8 mA,以20 mol%的TEMPO作催化剂,2 equiv二苯基乙炔作添加剂,四乙基六氟磷酸铵作电解质,添加50 μL六氟异丙醇,60 °C下反应20 h,以72%的产率得到目标产物。

2.2 最佳实验步骤

在一个装配有直径为6 mm的碳棒电极及1 cm × 1 cm的铂片电极的非隔膜电解槽中加入化合物1a(0.2 mmol)、TEMPO(0.04 mmol)、二苯乙炔(0.4 mmol)、四乙基六氟磷酸铵(0.1 mmol),再用微量进样器加入50 μL六氟异丙醇,用注射器加入5 mL甲醇,塞好橡胶塞后,在橡胶塞上插一气球。加热反应至60 °C,反应20 h。反应结束后水洗,乙酸乙酯萃取,然后用薄层硅胶板分离,得到产物为淡黄色液体。

2.3 产品结构表征

¹H NMR(600 MHz, CDCl₃) δ 7.64–7.62(m, 2 H), 7.61–7.59(m, 2 H), 7.56(d, J=8.3 Hz, 2 H), 7.46–7.43(m, 2 H), 7.37–7.35(m, 1 H), 4.05–3.98(m, 2 H), 3.46(s, 3 H), 3.44(s, 3 H). ¹⁹F NMR(565 MHz, CDCl₃) δ -74.1. HRMS(EI) calcd. for C₁₇H₁₇F₃O₂⁺([M]⁺): 310.1175, found: 310.1181.

2.4 讨论

2.4.1 分组讨论

提出如下三个问题,查阅文献后分组讨论:

- (1)相比于普通的烯烃,α-三氟甲基烯烃的双甲氧基化反应更难进行,原因是什么?
- (2)实验中加入催化剂的作用是什么? 催化剂在电化学中如何影响反应进行?
- (3)如何进一步验证反应机理?

2.4.2 总结

(1)三氟甲基为强吸电子基,降低烯基上的电子云密度,使得烯基本身缺电子,从而难以失去电子,难以被氧化。

(2)TEMPO被阳极氧化为N-氧合铵离子,具有氧化活性,氧化底物中的烯基为自由基正离子,自身被还原之后继续被阳极氧化,参与反应循环。使用催化剂的非直接电化学有机合成反应可防止底物在阳极的聚

集,从而避免电极的氧化效率降低,具有积极作用。

(3)可进一步通过使用电化学工作站进行循环伏安法研究,表明各底物及试剂的氧化电位,从而判断哪种物质更容易被电极氧化。还可通过反应中间体的捕捉或分离以及合成可能的中间体并置于该反应条件中,看产物能否生成,从而找到可能的中间体。

3 结语

开放性实验能够克服基础性实验固有的一些弊端,灵活地将各种科研平台和指导老师等资源提供给不同需求的学生,资源优势互补,为学生提供课外实践锻炼的条件。本研究为化学专业学生更深入地掌握有机化学前沿技术创造了机会,避免了传统验证性实验按部就班的流程,充分调动学生的积极性和创造性,在相互合作分工中不断提高团队合作意识,培养严谨的科研思维。在实验的每步进程中都有老师进行密切指导,将理论课和传统实验课中不曾涉及的教学内容以探究方式呈现给学生,不断增强学习兴趣,为培养高质量创新型化学专业本科生提供了一条有效途径。

参考文献:

- [1] 郭臻琦,宋晓奎,刘海涛. 基于全面质量管理的新工科教育质量提升路径研究[J]. 邢台学院学报, 2024, 39(01): 138-144.
- [2] 吴义平,邓崇海,张霞. OBE理念下无机化学案例教学与课程思政的融合探索[J]. 合肥学院学报(综合版), 2022, 39(05): 133-138.
- [3] 王广健,刘超,李龙凤,等. 基于OBE模式的无机化学教学改革实践与教学质量模糊综合评价分析[J]. 淮北师范大学学报, 2023, 44(04): 84-88.
- [4] 赖红波,钟坤. “教学与科研融合”模式对大学课堂教学绩效的影响[J]. 山西财经大学学报, 2022, 44(S2): 140-145.
- [5] ZHANG Z, CONNOLLY P J, LIM H K, et al. Discovery of JNJ-63576253: A Clinical Stage Androgen Receptor Antagonist for F877L Mutant and Wild-type Castration-resistant Prostate Cancer (mCRPC) [J]. Journal of Medicinal Chemistry, 2021, 64(02): 909-924.
- [6] SCOTT J S, MOSS T A, BARLAAM B, et al. Addition of Fluorine and a Late-stage Functionalization (LSF) of the Oral SERD AZD9833[J]. ACS Medicinal Chemistry Letters, 2020, 11(12): 2519-2525.
- [7] YANG S, TANG J, PENG H, et al. Discovery of Novel Thiazolyl Anthranilic Diamide Derivatives as Insecticidal Candidates [J]. Pest Management Science, 2023, 79(12): 5260-5269.
- [8] YANG X, SUN R, LI S, et al. Regioselective Direct C-H Trifluoromethylation of Pyridine [J]. Organic Letters, 2020, 22(18): 7108-7112.
- [9] GUERRERO I, CORREA A. Cu-catalyzed Site-selective C(sp²)-H Radical Trifluoromethylation of Tryptophan-containing Peptides [J]. Organic Letters, 2020, 22(05): 1754-1759.
- [10] SONG Q, ZHANG L, WANG B, et al. Pd-catalyzed Direct C7 Trifluoromethylation of Indolines with Umemoto's Reagent [J]. Organic Letters, 2024, 26(18): 3685-3690.
- [11] CHICAS-BAÑOS D F, FRONTANA-URIBE B A. Electrochemical Generation and Use in Organic Synthesis of C-, O-, and N-centered Radicals [J]. The Chemical Record, 2021, 21(09): 2538-2573.
- [12] KINGSTON C, PALKOWITZ M D, TAKAHIRA Y, et al. A Survival Guide for the “Electro-curious” [J]. Accounts of Chemical Research, 2020, 53(01): 72-83.
- [13] MAHANTY K, SAHA S K, HALDER A, et al. Mediator-free Electrochemical Trifluoromethylation: A Cascade Approach for the Synthesis of Trifluoromethylated Isoxazolines [J]. Chemical Communications, 2023, 59(30): 4467-4470.
- [14] LECLERCQ E, MONCOMBLE A, DEBAVELAERE C, et al. Electrolyte-free Electrochemical C-H Trifluoromethylation of 2-Pyridones under Batch and Flow Conditions [J]. Green Chemistry, 2022, 24(19): 7388-7394.
- [15] LI B, QIN H, YAN K, et al. NHPI-catalyzed Electrochemical C-H Alkylation of Indoles with Alcohols to Access Di(indolyl) Methanes via Radical Coupling [J]. Organic Chemistry Frontiers, 2022, 9(24): 6861-6868.

(下转第49页)

- [10] MIN X, HU M, YANG Y, et al. Effects of Fluxes on Preparation and Luminescence Properties of CaSi₂O₂N₂:Eu²⁺ Phosphors[J]. *Optical Materials*, 2021, 117: 111203.
- [11] Uitert L G V. An Empirical Relation Fitting the Position in Energy of the Lower D-Band Edge for Eu²⁺ or Ce³⁺ in Various Compounds[J]. *Journal of Luminescence*, 1984, 29(05-06): 1-9.
- [12] 李翠林,白高峰,马润杰,等. ZnFe₂O₄@Cu-MOF 催化剂的制备及其光催化性能研究[J]. *新疆师范大学学报(自然科学版)*, 2024, 43(04): 11-19.

Preparation of BaSi₂O₂N₂:Eu²⁺, Mn²⁺ Phosphor and Discussion of Crystallographic Sites of Eu²⁺

WANG Jiang-tao¹, LI Yuan-yuan¹, CAO Zhi¹, LI Lang-kai², MA Bao-liang¹, WANG Hao-hao^{1*}

(1. College of Science, Nanjing Agricultural University, Nanjing, Jiangsu, 210095, China;

2. Guangdong Keyu Photoelectric Co., Ltd., R&D Department, Zhaoqing, Guangdong, 526500, China)

Abstract: BaSi₂O₂N₂:Eu²⁺, Mn²⁺ phosphor was prepared by a heterogeneous precipitation method. The crystal structure, particle morphology, and luminescent properties of the prepared phosphors were investigated by photoluminescence spectroscopy (PL), scanning electron microscopy (SEM) and X-ray diffraction (XRD). The results show that PL spectra exhibit the broad-band characteristic of Eu²⁺ d-f transition, with emission spectra peaks at 490 nm and excitation spectra covering 370~470 nm, matching near-ultraviolet and blue LED chips. The doping of Mn²⁺ did not alter the crystal structure and spectral shape of BaSi₂O₂N₂:Eu²⁺ phosphor, but the luminescence intensity was clearly enhanced. When the doped concentration of Mn²⁺ was 0.02, the PL intensity increased by 46%. The surface morphology of the prepared phosphor was irregularly shaped. The crystallographic site of Eu²⁺ in BaSi₂O₂N₂:Eu²⁺ was discussed by utilizing the UITERT empirical formula, and the calculated theoretical value of 489 nm is consistent with the experimental observed value of 490 nm.

Keywords: Nitrogen(Oxygen) Compounds; Rare-earth doping; Solid-state reaction; Crystallographic lattice site

(上接第26页)

Open Experimental Design for the Preparation of Fluorinated Compounds Using Green Electrochemical Synthesis Technology

WANG Pei-long, GAO Hui, WANG Fei, LIU Gen, WANG Yong-xiang

(School of Chemistry and Materials Science, Huaibei Normal University, Huaibei, Anhui, 235000, China)

Abstract: To further cultivate the practical ability and innovative thinking of undergraduate students majoring in chemistry, an open experiment is designed for the preparation of fluorinated compounds using green electrochemical synthesis technology, to innovate the method of green synthesis of fluorinated compounds, to add a literature search section, to screen the optimal reaction conditions, and to synthesize fluorinated compounds through more environmental friendly methods finally. This open experiment makes reasonable use of laboratory resources, enhances students' ability to innovate and explore experiments, and independently analyze and solve problems. It integrates cutting-edge knowledge of science and technology into undergraduate experimental teaching, laying a foundation for students to independently carry out scientific research of green organic synthesis in the future. This type of open experiment has innovated experimental teaching methods, improved the teaching system, and played a significant role in improving the effectiveness of organic chemistry experimental teaching in universities.

Keywords: Green synthesis; Fluorine compounds; Open experiment