

分析测试

光谱技术在星型拓扑分子结构 鉴定中的应用

张啸宇, 景朝俊*, 朱长进

(北京理工大学化学与化工学院, 北京 100081)

摘要:针对以六氯环三磷腈为“核”的星型拓扑分子需依赖基质辅助激光解析电离飞行时间质谱(MALDI-TOF-MS)技术才能准确测定其分子质量这一现状,根据光谱学的基本原理研究发展了一种紫外-可见光谱和荧光光谱联合应用表征星型发
光超支化化合物分子结构的新方法,证明了待测物溶液与对照物溶液从吸光度、吸收峰积分面积、发射峰积分面积3个度量标
准都呈现6倍关系,进而确定接枝数量,并与质谱法进行了一致性验证。结果表明,该方法不需要依赖于MALDI-TOF-MS昂贵的
仪器设备,具有高效、准确、低成本的特点。

关键词:星型拓扑分子;分子结构;六氯环三磷腈;紫外-可见吸收光谱;荧光光谱

中图分类号:O657.32

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2021)03-0231-06

DOI:10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2021.03.047

New approach using absorption and emission spectra to identify star-shaped topological molecular structure

ZHANG Xiao-yu, JING Chao-jun*, ZHU Chang-jin

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China)

Abstract: It is necessary to use matrix assisted laser desorption ionization time-of-flight mass spectrometry (MALDI-TOF-MS) technology to detect accurately the molecular weight of star-shaped topological molecules with hexachlorocyclotriphosphazene as the “nucleus”. Therefore a new method combining ultraviolet-visible spectroscopy and fluorescence spectroscopy is developed to characterize the topological structure of star-shaped luminescent hyperbranched compounds in stead of MALDI-TOF-MS. Hexa-[9-(4-biphenoxy) anthryl] cyclotriphosphazene (HBACP) is used as the model compound, and anthracene is used as the contrast. Detection results show that the ratio of the absorbance of HBACP to anthracene at the same molar concentration is about 6, and the ratio of the integrated area of absorption peak and the ratio of the integrated area of emission peak are also near 6. Therefore, it can be presumed that the molecular structure of HBACP contains 6 anthracene groups attached to cyclotriphosphazene core. The molecular weight of HBACP determined by MALDI-TOF-MS technology is 2 206. 9, which is consistent with the theoretical calculation value $m/z=2$ 206. 7 of ChemDraw software. Spectral speculation results are consistent with mass spectrometry results. The results show this method does not rely on MALDI-TOF-MS expensive instruments and equipment, and has the characteristics of high efficiency, accuracy and low cost.

Key words: star-shaped topological molecular; molecular structure; hexachlorocyclotriphosphazene; UV-visible absorption spectrum; fluorescence spectrum

星型化合物是一种具有独特结构的非线性分子,通常由2部分组成,线性支链与中心核,两者通过化学键相连接,而支链外侧可继续向外拓展连接具有多种性质的功能基团,从而使得其常被用作构建具有独特性能的多功能分子^[1-5]。不止如此,与相同分子质量的线性分子相比,星型化合物往往具

有更优异的性能,如最低能量状态的分子直径更小;溶解性更好,可溶于多种有机溶剂;能承受更高的加热温度。这些性能在化合物的加工工艺中都具有重要的意义^[6-10]。

六氯环三磷腈是一种化学性质稳定的、易修饰的、N=P键交替形成的无机非金属六元环结构的

收稿日期:2020-05-22;修回日期:2021-01-03

基金项目:国家自然科学基金项目(51103012)

作者简介:张啸宇(1995-),男,硕士生;景朝俊(1977-),男,博士,讲师,研究方向为化工新材料,通讯联系人,jingcj@bit.edu.cn。

化合物。由于其具有较多的反应端,可以通过 P—O 键或者 C—N 键连接支化基团,因此常被当作“核”去构建各种大分子,包括具有高热稳定性、化学稳定性、导电性、发光性能等多种优良性能的新型功能分子^[11-13]。在这其中,以环磷腈为核接枝生色团形成的星型发光分子由于具有优异的可溶性、耐热性和光学性能,近年来成为人们研究关注的重要对象^[14-17]。

这种以六氯环三磷腈为“核”构建的星型拓扑分子,“臂”的个数是可以通过反应来调控的,“臂”的长短往往具有一致性,不同树突上相同位置的 C、H 等原子距离“核”的远近相同,化学环境也相同,利用核磁共振氢谱、碳谱,红外光谱等检测手段无法确定其接枝数量,而又因为这类分子分子质量很大 (>2 000 Da),超出普通质谱仪鉴定的分子分子质量测量范围,需使用 MALDI-TOF-MS 技术才能准确测定其分子质量,进而推测分子结构^[18-21]。但是在实际操作中会发现,如果此类样品分离不够纯净,质谱结果往往杂乱无章,碎片峰多而杂,加之国内拥有 MALDI-TOF-MS 仪器的机构较少,测试周期长,费用高,无法高效及时对此类以环三磷腈为核的星型化合物进行结构鉴定。文献上对此类分子结构鉴定方法的研究报道目前也很少。因此本文中针对这一现状,根据光谱学的基本原理研究开发了一种紫外-可见光谱和荧光光谱联合表征星型发光超支化化合物的拓扑结构的新方法,并与质谱法进行了一致性验证。与质谱法相比,光谱法具有使用的仪器更普遍、操作更简单、测试周期短、成本低等优点。

模型化合物采用的是本课题组设计合成的六-[9-(4-联苯氧基)蒽基]环三磷腈(HBACP)。

1 实验材料和方法

1.1 试剂与仪器

试剂:六氯环三磷腈,95%,淄博蓝印化工有限公司;4-溴-4'-羟基联苯、9-蒽硼酸、四三苯基膦钯(Pd(PPh₃)₄)、碳酸铯(Cs₂CO₃),分析纯,天津希恩思生化科技有限公司;蒽,分析纯,上海毕得医药科技有限公司;碳酸钾(K₂CO₃)、氯化钠、无水硫酸镁(MgSO₄),分析纯,天津市风船化学试剂科技有限公司;四氢呋喃(THF)、1,4-二氧六环、甲醇、乙酸乙酯、石油醚、二氯甲烷,分析纯,北京市通广精细化工有限公司;氘代氯仿,分析纯,Alfa Aesar。

仪器:核磁共振仪(Avance III HD 400 MHz),美国 Bruker 公司;MALDI-TOF-MS(Autoflex III),美国 Bruker 公司;熔点仪(X-4),上海精科;紫外-可见分光光度计(UV-1800),日本岛津;荧光光谱仪(F-7000),日本日立。

1.2 试验方法

模型化合物 HBACP 的合成路线见图 1。

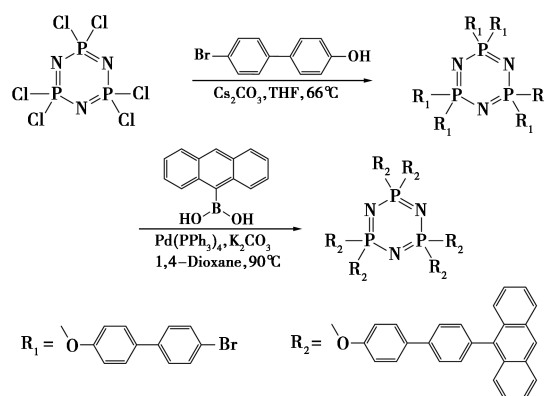


图 1 模型化合物 HBACP 的合成路线

1.2.1 六-(4-溴-4'-联苯氧基)环三磷腈的合成(化合物 1)

将 Cs₂CO₃ (11.3 g, 34.8 mmol)、重蒸 THF (50 mL) 和 4-溴-4'-羟基联苯 (5.8 g, 23.2 mmol) 依次加入到两口烧瓶中,在持续通入氩气的环境下回流搅拌 3 h。然后将六氯环三磷腈(1 g, 2.9 mmol) 溶解于 5 mL THF 中,并使用注射器缓慢注入双口瓶中,注射时间 1 h。注射结束后使反应液在氩气环境下回流反应 2 d。反应结束后自然冷却至室温并收集反应液,用饱和食盐水洗涤 1 次,继续使用饱和食盐水和四氢呋喃萃取 2 次,结束后收集有机相并向其中加入无水 MgSO₄ 干燥有机层,最后通过减压蒸馏法除去溶剂得到白色固体。向得到的白色固体中加入大量甲醇离心 3 次,收集离心后白色固体放入烘箱干燥 12 h,得到产品 4.5 g,产率 95%。

1.2.2 六-[9-(4-联苯氧基)蒽基]环三磷腈的合成方法(HBACP)

将化合物 1 (1.6 g, 1 mmol)、K₂CO₃ (1.7 g, 12 mmol) 溶液、9-蒽硼酸(1.8 g, 8 mmol)、Pd(PPh₃)₄ (0.01 g, 1% mmol) 在氩气流持续通入的环境下依次加入到两口瓶中,继续向双口瓶中加入 1,4-二氧六环(50 mL)/去离子水(5 mL) 混合液使固体溶解,溶解后反应液呈浅黄色。反应液在 90°C 下反应 48 h,待反应结束后过滤,去掉滤饼,收集滤液。向滤液中加入大量甲醇,有大量灰白色固体析出,将反

应液离心沉淀,倒掉上清液得到灰色固体。采用柱层析分离法,淋洗剂为二氯甲烷/石油醚,先用1:5比例的淋洗液洗脱除去第一个杂点后,改用1:2比例的淋洗液淋洗,将之后收集到的溶液通过减压蒸馏法除去溶剂得到目标产物。

1.3 标准溶液配制与测试浓度选择

配制葱的甲苯溶液和 HBACP 的氯仿溶液的梯度浓度溶液各 10 mL,浓度分别为 2.0×10^{-5} 、 2.5×10^{-5} 、 3.0×10^{-5} 、 4.0×10^{-5} mol/L,然后进行紫外-可见吸收光谱测试,如图 2(a)、(c)所示。选取上述浓度下葱波峰为 342、360、379 nm 处的吸光度值做浓度与吸光度拟合直线,如图 2(b)所示。选取上述浓度下 HBACP 波峰为 351、369、388 nm 处的吸光度值做浓度与吸光度拟合直线,如图 2(d)所示。两结果显示在此浓度范围内主峰值吸光度与溶液浓度之间呈线性关系,符合稀溶液的规律。

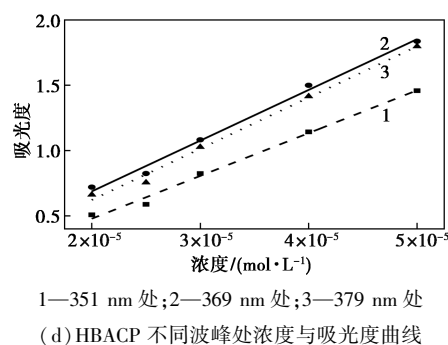
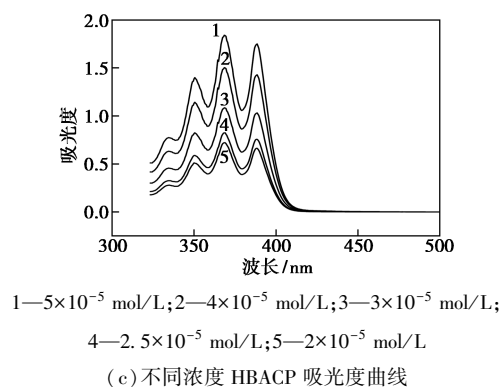
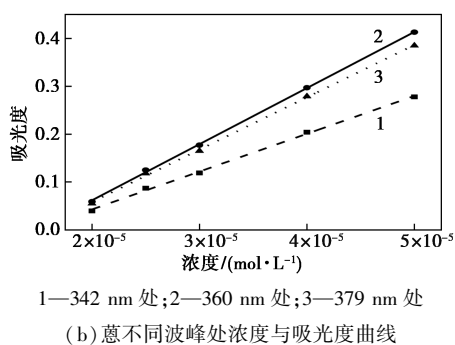
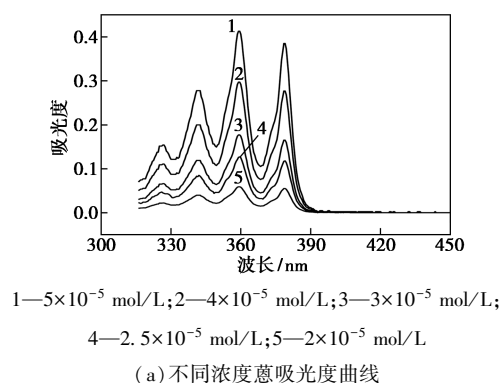


图 2 葱和 HBACP 吸光度与浓度的线性关系

图 2 吸光度与浓度的线性关系曲线显示,在 $2 \times 10^{-5} \sim 5.0 \times 10^{-5}$ mol/L 浓度区间的吸光度数值是合理可靠的。在 2.5×10^{-5} mol/L 浓度下,葱和 HBACP 的最大吸收位置在 $\lambda = 360$ nm 和 $\lambda = 369$ nm 处,最大吸光度 Abs 分别是 0.125 和 0.824,在 0.1 ~ 1.0 范围内,使用这个范围内的紫外吸光度数值可信度较高,因此之后的测试如未说明均使用此浓度溶液进行测试。

2 结果与讨论

2.1 核磁共振氢谱

HBACP 在 CDCl_3 中溶解性较好,因此使用 CDCl_3 作为测试溶剂,测试数据经过 Mest Re Nova 软件分析后结果如下: $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz): δ 8.40 (s, 1H), 7.94 (d, $J = 8.5$ Hz, 2H), 7.83 ~ 7.77 (m, 2H), 7.74 ~ 7.68 (m, 2H), 7.64 (d, $J = 8.9$ Hz, 2H), 7.48 ~ 7.43 (m, 2H), 7.31 ~ 7.26 (m, 3H), 7.25 ~ 7.23 (m, 1H), 7.09 (ddd, $J = 8.1, 6.6, 1.2$ Hz, 2H), 4.12 (q, $J = 7.2$ Hz, 1H), 2.04 (s, 1H), 1.26 (t, $J = 7.1$ Hz, 1H)。

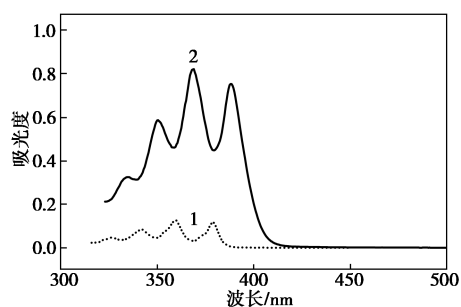
从积分后的耦合数据和 H 原子的比例可以得到 HBACP 苯环区域不同化学环境 H 的比例为 1:2:2:2:2:2:4:2,与 HBACP 一条树突上共有 17 个 H 相吻合,但由于 HBACP 的结构是对称的,6 个手臂上相同位置的 H 的化学环境是相同的,因此该项测试仅能确定 HBACP 中存在联苯-葱单元,无法准确判断是否 6 个树突上都接枝了葱单元。

2.2 紫外-可见吸收光谱测试

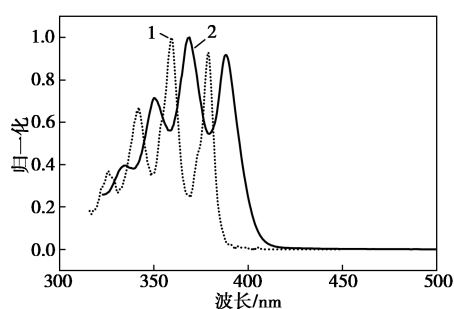
紫外-可见吸收光谱测试的目的是通过吸光度、峰面积等光谱数据对葱和化合物 HBACP 的吸光能力进行比较,选取两者中葱环的特征吸收峰,若多个光谱数据都能呈现出 6 倍左右的关系,即可证明两结构由葱单元所引发的吸光能力相差 6 倍,即

可证明化合物 HBACP 中含有 6 个葱单元。此方法所依据的理论基础为朗伯-比尔定律 (Beer-Lambert Law), 即光被吸收的量正比于光程中产生光吸收的分子数目。为使比尔定律所得到的结果更加准确, 待测物及测试系统需要满足多个条件, 其中关键的影响因素为待测物溶液的浓度不能超过 0.01 mol/L。因为在高浓度溶液中, 相对于稀溶液, 体系中的吸光粒子增加, 使得粒子间的平均距离减小, 不同粒子周围所分布的电荷便会发生相互作用, 这种相互作用会直接改变吸光离子的摩尔吸收系数, 导致比尔定律出现偏差。

图 3 是葱和 HBACP 的吸收光谱图, 测试浓度为 2.5×10^{-5} mol/L, 满足稀溶液要求。图 3(a) 中, 葱主要有 3 个吸收峰, 分别位于 342、360、379 nm, 与文献数据相吻合^[22]; HBACP 主要也有 3 个吸收峰, 分别位于 351、369、388 nm, 从图中可看出两化合物的吸收峰形状和位置都一致, 都是葱环的特征吸收峰, 起源于独立葱单元的 $\pi-\pi^*$ 跃迁。值得说明的是从图 3(b) HBACP 与葱的吸收光谱归一化处理后可以看出, 相对于葱, HBACP 的每个波峰都红移了 9 nm, 引起吸收光谱红移的原因可能是: ①聚集导致红移, 对于 HBACP 而言, 1 个分子上连接着 6 个发光基团, 它们之间的彼此靠近, 类似聚集导致的红移; ②由于 HBACP 结构中葱连接着联苯基团,



(a) 样品浓度 2.5×10^{-5} mol/L



(b) 归一化曲线

1—葱; 2—HBACP

图 3 葱和 HBACP 的 UV-Vis 吸收光谱图

无论从共轭效应还是诱导效应分析, 联苯都会降低葱的分子能级, 导致光谱红移。

表 1 总结了葱和 HBACP 两者的吸收光谱分析数据。通过 origin 软件对葱和 HBACP 吸收峰的峰宽进行测量。从左至右, 葱的 3 个峰宽基线范围分别为 333~348、350~366、369~388 nm。化合物 HBACP 的 3 个峰宽基线范围和半峰宽分别为 340~359、358~379、380~405 nm。从数据中可看出, 虽然 HBACP 波形存在红移现象, 但峰宽基线范围与葱基本一致, 说明化合物 HBACP 的吸收峰属于孤立葱环的 $\pi-\pi^*$ 跃迁, 而不是缔合物或其他配合物生色基。

表 1 葱和 HBACP 吸收光谱分析数据汇总

样品	葱	HBACP	$\Delta\lambda$	/
Peak ₁	λ_{342}	λ_{351}	9	—
Peak ₂	λ_{360}	λ_{369}	9	—
Peak ₃	λ_{379}	λ_{388}	9	—
Base line1	333~348 nm	340~359 nm	—	—
Base line2	350~366 nm	358~379 nm	—	—
Baseline3	369~388 nm	380~405 nm	—	—
Abs λ_1	0.087	0.572	—	6.6
Abs λ_2	0.125	0.824	—	6.6
Abs λ_3	0.118	0.756	—	6.4
Area 1	0.293	1.668	—	5.7
Area 2	0.604	3.503	—	5.8
Area 3	0.737	4.705	—	6.3

注: $\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3$ 代表从左至右第一波峰、第二波峰、第三波峰的波长值, $\Delta\lambda$ 代表两化合物对应波峰处波长的差值, “/”代表两者比值。

数据处理方法比较, 分别采用吸光度、吸收峰积分面积 2 种标度进行计算、对比, 结果显示, 二者对分子结构的预测值都是 6, 比较一致。

吸光度比值: 如表 1 所示, 葱吸光度值依次为 0.087、0.125、0.118, HBACP 吸光度值依次为 0.572、0.824、0.756, 吸光度比值分别是 6.6、6.6、6.4。

另外还通过积分法对吸收面积进行了比较, 通过 origin 软件测量葱和 HBACP 3 个吸收峰的积分面积: 即先做峰底的切线 L, 然后计算峰面积, 结果见表 1, 葱从左至右 3 个峰的峰面积分别为 0.293、0.604、0.737 nm²。化合物 HBACP 左至右 3 个峰的峰面积分别为 1.668、3.503、4.705 nm²。峰面积比值分别为 5.7、5.8、6.3, 可以进一步证明化合物

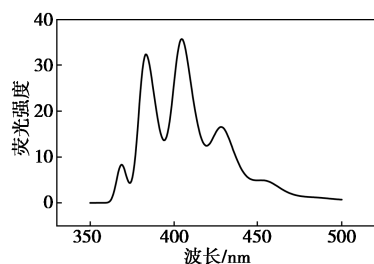
HBACP 中存在 6 个蒽单元,与预测结果相吻合。

通过对相同摩尔浓度的蒽和化合物 HBACP 进行吸收光谱测试,并将数据处理后得到了波峰、峰宽、基线、吸光度、峰面积等光谱数据。选取两化合物从左至右的 3 个主峰,并采用吸光度法、吸收峰积分面积法 2 种标度进行比较,结果证明 2 种方法都可证明化合物 HBACP 与蒽所吸收的光子数呈 6 倍关系,即化合物 HBACP 中存在 6 个蒽单元。

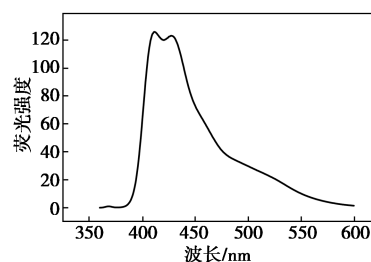
2.3 荧光光谱测试

荧光光谱测试的目的是通过发射峰积分面积对蒽和化合物 HBACP 发出光子的能力进行比较,由于蒽和 HBACP 中都只有蒽单元在被激发后能发射出光子,因此若两者荧光峰积分面积的比值能呈现出 6 倍左右的关系,即可证明两结构中由蒽单元所引发的发光能力相差 6 倍,即可证明化合物 HBACP 中含有 6 个蒽单元。此方法所依据的理论基础为当分子被激发光波激发后,生色团中的电子便会从基态跃迁到激发态。而激发态的电子稳定性较差,在极短的时间内就会从激发态回落到基态,并发出荧光。由于荧光光谱中的荧光峰积分面积代表着分子发射光子的数量,而发射光子的数量直接对应电子的数量,电子的数量即对应生色团的数量。因此根据以上理论通过对同浓度的蒽和 HBACP 进行荧光光谱测试,分别计算其荧光积分面积,再通过 HBACP 谱图的荧光积分面积与蒽的荧光积分面积比较,得到的结果即可直接对应 HBACP 中蒽基团的数量。

图 4 是蒽和 HBACP 的荧光光谱图,测试浓度为 2.5×10^{-5} mol/L。可看出蒽的荧光发射峰的波形与化合物 HBACP 的荧光峰的波形相差较大,蒽的精细结构比较明显,HBACP 因为分子结构中包含 6 个蒽环,密度较大,由于发光基团之间的聚集效应导致荧光峰比较宽。荧光发射峰积分结果显示,图 4 (a) 中横坐标 350~500 nm 区域积分面积为 1 453,图 4 (b) 中横坐标 350~600 nm 区域积分面积为



(a) 蒽荧光光谱



(b) HBACP 荧光光谱

$c = 2.5 \times 10^{-5}$ mol/L, 激发波长 360 nm

图 4 蒽和 HBACP 的荧光光谱图

9 068,两者的比值为 6.2,从而可以推测 HBACP 结构存在 6 个蒽单元,与预测结构相符,与 UV-Vis 光谱计算结果一致。

2.4 MALDI-TOF-MS 测试

MALDI-TOF-MS 测试结果 HBACP 的分子质量为 2 207,与 HBACP 的分子结构在 ChemDraw 软件中模拟的质谱结果 $m/z = 2 206.7$ 相吻合,可以证实合成的 HBACP 样品的分子结构与理论设计的分子结构相符。

3 结论

针对星型超分子结构表征困难的问题,开发了一种紫外-可见吸收光谱和荧光发射光谱联用的技术来推测分子的结构。设计并合成了一种以六氯环三磷腈为核、蒽为生色团的星型拓扑结构模型化合物,进行了分子结构表征和技术手段一致性验证研究。结果表明,吸收和发射光谱技术鉴定的结果是 1 个核与 6 个臂相连接,与核磁共振技术、MALDI-TOF-MS 技术联用推测的结果一致。光谱法测定分子结构与核磁和 MALDI-TOF-MS 测试法相比具有易操作、高效、低成本等优点,可普遍适用具有生色团的超支化大分子的分子结构鉴定。

参考文献

- [1] Burn P L, Lo S C, Samuel I D W. The development of light-emitting dendrimers for displays [J]. *Advanced Materials*, 2007, 19 (13): 1675-1688.
- [2] Folgado E, Guerre M, Mimouni N, et al. Pi-stacking interactions of graphene-coated cobalt magnetic nanoparticles with pyrene-tagged dendritic poly(vinylidene fluoride) [J]. *Chem Plus Chem*, 2019, 84 (1): 78-84.
- [3] Qiu J, Hameau A, Shi X, et al. Fluorescent phosphorus dendrimers: Towards material and biological applications [J]. *Chem Plus Chem*, 2019, 84 (8): 1070-1080.
- [4] Wang Y, Wang S, Ding J, et al. Dendron engineering in self-host

- blue iridium dendrimers towards low-voltage-driving and power-efficient nondoped electrophosphorescent devices [J]. *Chemical Communications*, 2016, 53(1): 180–183.
- [5] Zhang M, Li X, Wang S, *et al.* Solution processible imidazole-based iridium dendrimers with oligocarbazole for nondoped phosphorescent OLEDs [J]. *Organic Electronics*, 2019, 68: 193–199.
- [6] Anandkumar D, Rajakumar P. Synthesis, photophysical and electrochemical properties and DSSC application of triphenylaminochalcogenated dendrimers with anthracene and pyrene as surface groups and triazolylcholanoate as the bridging unit [J]. *New Journal of Chemistry*, 2018, 42(20): 16542–16554.
- [7] Borjesson K, Gilbert M, Dzebo D, *et al.* Conjugated anthracene dendrimers with monomer-like fluorescence [J]. *RSC Adv*, 2014, 4(38): 19846–19850.
- [8] Wang Y, Lu Y, Gao B, *et al.* Single molecular tuning of the charge balance in blue-emitting iridium dendrimers for efficient nondoped solution-processed phosphorescent OLEDs [J]. *Chemical Communications*, 2016, 52(77): 11508–11511.
- [9] Xia D, Wang B, Chen B, *et al.* Self-host blue-emitting iridium dendrimer with carbazole dendrons; Nondoped phosphorescent organic light-emitting diodes [J]. *Angewandte Chemie*, 2014, 53(4): 1048–1052.
- [10] Yang X, Zhou G, Wong W Y. Functionalization of phosphorescent emitters and their host materials by main-group elements for phosphorescent organic light-emitting devices [J]. *Chemical Society Reviews*, 2015, 44(23): 8484–8575.
- [11] Sarikaya S Y, Yesilot S, Kilic A, *et al.* Novel BODIPY-cyclotriphosphazene-fullerene triads; Synthesis, characterization and singlet oxygen generation efficiency [J]. *Dyes and Pigments*, 2018, 153: 26–34.
- [12] Eick E T, Senkuytu E, Cebesoy Z, *et al.* BODIPY decorated dendrimeric cyclotriphosphazene photosensitizers; Synthesis and efficient singlet oxygen generators [J]. *RSC Advances*, 2016, 6(53): 47600–47606.
- [13] Zhang S, Li Y, Guo J, *et al.* Preparation of hexakis (4-aldehyde phenoxy) cyclotriphosphazene grafted kaolinite and its synergistic fire resistance in poly (butylene succinate) [J]. *Polymer Composites*, 2020, 41(3): 1024–1035.
- [14] Alidagi H A, Hacivelioglu F, Tumay S O, *et al.* Synthesis and spectral properties of fluorene substituted cyclic and polymeric phosphazenes [J]. *Inorganica Chimica Acta*, 2017, 457: 95–102.
- [15] Bolink H J, Santamaria S G, Sudhakar S, *et al.* Solution processable phosphorescent dendrimers based on cyclic phosphazenes for use in organic light emitting diodes (OLEDs) [J]. *Chemical Communications*, 2008, (5): 618–620.
- [16] Naik K P K, Sreeramulu V, Ramya E, *et al.* Design and synthesis of hyperstructured molecules based on cyclophosphazene core for multiphoton absorption [J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2016, 180: 38–45.
- [17] Soh M S, Santamaria S A G, Williams E L, *et al.* Solution processable high band gap hosts based on carbazole functionalized cyclic phosphazene cores for application in organic light-emitting diodes [J]. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 2011, 49(7): 531–539.
- [18] Besli S, Mutlu Balci C, Uslu A, *et al.* New synthetic approach to molecular rods using cyclophosphazene-based oligospiranes [J]. *Inorganic Chemistry*, 2017, 56(16): 9413–9416.
- [19] Besli S, Mutlu C, Yuksel F. Nucleophilic substitution reactions of 10- and 11-membered fluorodioxo ansa cyclotriphosphazene derivatives [J]. *Dalton Transactions*, 2013, 42(48): 16709–16722.
- [20] Okutan E, Cosut B, Beyaz Kayiran S, *et al.* Synthesis of a dendrimeric phenoxy-substituted cyclotetraphosphazene and its non-covalent interactions with multiwalled carbon nanotubes [J]. *Polyhedron*, 2014, 67: 344–350.
- [21] Zhao Y, Lan J, Wang X, *et al.* Synthesis of iodine-containing cyclophosphazenes for using as radiopacifiers in dental composite resin [J]. *Materials Science & Engineering C, Materials for Biological Applications*, 2014, 43: 432–438.
- [22] Lyu Y Y, Kwak J, Kwon O, *et al.* Silicon-cored anthracene derivatives as host materials for highly efficient blue organic light-emitting devices [J]. *Advanced Materials*, 2008, 20(14): 2720–2729. ■

美利肯宣布收购 Zebra-chem

美利肯已正式收购 Zebra-chem 有限责任公司(以下简称“Zebra-chem”)。随着全球范围内越来越多的企业和政府制定目标,以增加对再生塑料的使用,塑料制造商面临着如何有效利用再生塑料的挑战。Zebra-chem 公司和美利肯开发过氧化物母粒,这类产品可将高达 100% 的再生塑料运用到新的塑料制品中。

美利肯公司总裁兼首席执行官 Halsey Cook 表示:“美利肯公司长期致力于创新和可持续发展,这一目标促使我们思考如何应对当前社会面临的许多重要挑战,例如,如何在生产中有效地使用再生塑料。我特别高兴 Zebra-chem 优秀团队能够加入充满活力的美利肯大家庭,共同

参与推动可持续的创新。”

美利肯化工欧洲、中东和非洲副总裁 Wim Van de Velde 表示:“Zebra-chem 在欧洲市场上处于领先地位,这将有利于美利肯借助其现有的创新平台、全球业务网络和专业商务能力,并通过再生塑料来改进和提升生产水平,从而加快市场解决方案的推广。我们在业务能力上的整合将促进更快速、更加定制化的解决方案,从而帮助客户实现可持续发展目标。”

在 Zebra-chem 与美利肯整合的过程中,双方的日常运营工作将继续开展,与现有供应商和客户的关系也不会受此影响。

(冀磊)