



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 110423607 A

(43)申请公布日 2019.11.08

(21)申请号 201910848300.8

(22)申请日 2019.09.09

(71)申请人 上海电力大学

地址 200090 上海市杨浦区平凉路2103号

(72)发明人 邹祺 翁韬玉 朱亮亮

(74)专利代理机构 上海申汇专利代理有限公司

31001

代理人 王文颖

(51)Int.Cl.

C09K 11/02(2006.01)

C09K 11/06(2006.01)

C07D 333/28(2006.01)

G01N 21/64(2006.01)

权利要求书1页 说明书5页 附图3页

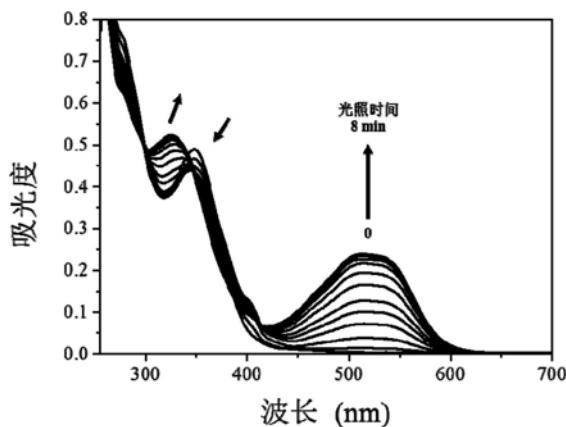
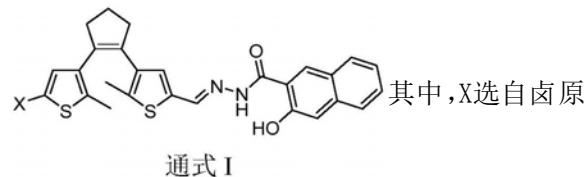
(54)发明名称

一种有机光致变色材料及其制备方法和应用

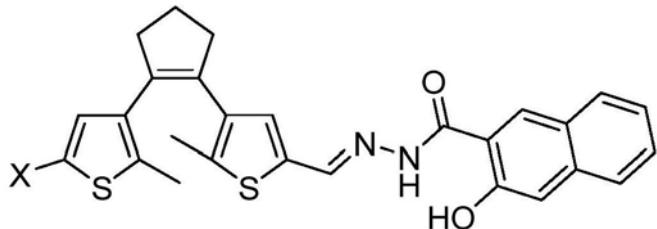
子导线元件、光致变色发光器件等。

(57)摘要

本发明提供了一种基于二芳基乙烯的有机光致变色材料及其制备方法和在离子调控和分子识别方面的应用，其结构式如通式I所示，



1. 一种有机光致变色材料, 其特征在于, 其结构式如通式I所示:

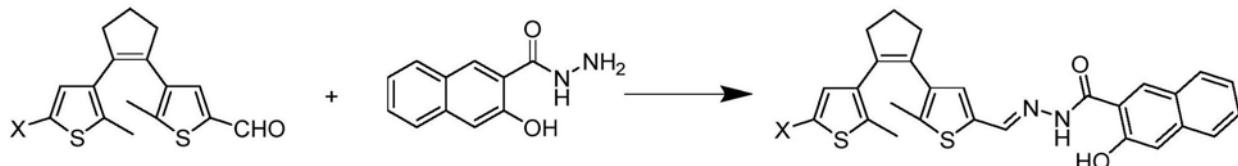


通式 I

其中, X选自卤原子(Cl、Br、I)、H、C1~C12烷基、苯基。

2. 如权利要求1所述的有机光致变色材料, 其特征在于, 所述X为卤原子。

3. 权利要求1或2所述的有机致变色材料的制备方法, 其特征在于, 包括: 将取代的基于二芳基乙烯的单醛类化合物, 3-羟基-2-萘酸肼和有机溶剂加入反应体系中, 加热反应后, 冷却过滤、洗涤滤饼、干燥后得到通式I所述的希夫碱类化合物; 反应方程式如下:



其中, X选自卤原子(Cl、Br、I)、H、C1~C12烷基、苯基。

4. 如权利要求3所述的有机致变色材料的制备方法, 其特征在于, 所述有机溶剂为甲醇、乙醇、四氢呋喃和甲苯中的任意一种; 所述加热反应温度为20~120℃, 反应时间为1~24h。

5. 如权利要求3所述的有机致变色材料的制备方法, 其特征在于, 所述的取代的基于二芳基乙烯的单醛类化合物, 3-羟基-2-萘酸肼, 有机溶剂的添加量之比为(1.0~3.0mmol):(1.0~3.0mmol):(15~60mL)。

6. 权利要求1或2所述的有机光致变色材料在离子调控分子开关光谱性能中的应用。

7. 如权利要求6所述的有机光致变色材料在在离子调控分子开关光谱性能中的应用, 其特征在于, 所述应用具体为: 上述有机光致变色材料的溶液在离子作用下, 失去光致变色性质, 即该溶液在光照环境中无法产生颜色和/或荧光的变化。

8. 权利要求1或2所述的有机光致变色材料在离子识别性能中的应用。

9. 如权利要求8所述的有机光致变色材料在离子识别性能中的应用, 其特征在于, 所述应用具体为: 有机光致变色材料的溶液在离子作用下, 从而致使材料荧光增强的性质, 即溶液在特定紫外光照射下发射的荧光增强。

10. 权利要求1或2所述的光致变色材料在制备光电信息元件中的应用。

一种有机光致变色材料及其制备方法和应用

技术领域

[0001] 本发明属于材料学领域,涉及一种有机光致变色材料,具体来说是一种同时具有光致变色门控性质和离子识别性质的二芳基乙烯类化合物的制备方法和应用。

背景技术

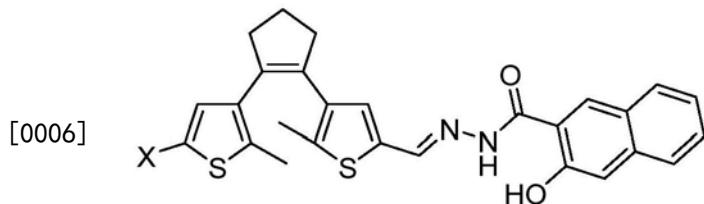
[0002] 人类已经步入信息社会,海量信息的安全高效传递与存储至关重要,用光信号来储存和传递信息的方式已经逐渐在被更多人所信赖。随着科技的发展,各个领域也对光信息储存方式提出了更多的要求,期待更具前景和优势的新型材料诞生。作为光电信息技术的基础和支柱,研究、设计、制备和应用承担光电信息传输与转换的材料与器件是光电信息技术应用中亟待解决的重要问题。光致变色现象是一种化合物在受到一定波长的光源照射时,其发生特定的改变,从而导致吸收光谱发生明显变化或颜色改变,而在另一种波长光照射作用下,又能恢复到原来的结构的一种可逆的变化。这种有机光致变色材料作为一种新型的功能性材料,在光信息存储领域以其独特的优势而收到人们的青睐。其中,二芳基乙烯类衍生物是一类典型的有机光致变色材料,其具有快速的光响应性、优异的抗疲劳性和热稳定性,在近些年来被研究者广泛关注,特别是在新一代光致变色防伪油墨、分子开关材料、细胞成像等领域的应用已经取得一定进展。另外,其在超高密度光信息存储、光控分子导线、分子逻辑设备及光驱动器件等光电领域展现出广泛的应用前景和旺盛的生命力。

[0003] 为了实现某些特定的功能和任务,人们利用二芳基乙烯类化合物的特性设计合成了一系列功能材料,这些材料均具有可设计性强、合成方便易得、价格廉价等特点。虽然二芳基乙烯类化合物的研究在近些年来取得了显著的进步,但在实现离子调控分子开关中的应用方面仍存在进步的空间,离子调控分子开关是利用特定的离子与二芳基乙烯类化合物的作用,从而影响化合物的开关环性能,进一步影响物质的光致变色性能。通过加入离子络合来调控光致变色性能的报道仍然很少(W.H.Zhu, et al., Chem. Commun., 2012, 48, 528-530; Q.Zou, et al., Dyes Pigm., 2014, 111, 1-7; Q.Zou, et al., J.Mater.Chem.C, 2017, 5, 282-289; Q.Zou, et al., Dyes Pigm., 2019, 164, 91-96)。另外通过引入特定离子,与化合物产生超分子作用,从而影响材料颜色或荧光,这种离子识别性能也是二芳基乙烯类衍生物的重要发展方向。将离子调控性质和离子识别功能在同一个分子体系中实现,可为构建具有多输入多输出的逻辑电路和研究多通道多响应的新型材料以及器件提供新的思路。

发明内容

[0004] 本发明所要解决的技术问题是提供一种有机光致变色材料及其制备方法和应用,解决现有技术中的有机光致变色材料合成路线复杂、成本较高的技术问题,同时实现离子调控分子开关的光谱性能和分子识别性质。

[0005] 为了解决上述技术问题,本发明首先提供了一种有机光致变色材料,其特征在于,其结构式如通式I所示:



通式 I

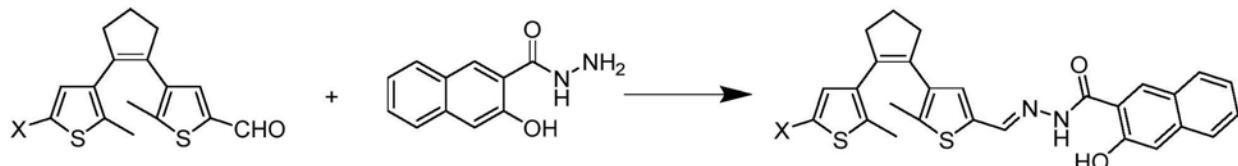
[0007] 其中,X选自卤原子(Cl、Br、I)、H、C₁~C₁₂烷基、苯基。

[0008] 优选地,所述X为卤原子。

[0009] 更优选地,所述X为Cl。

[0010] 其次,本发明还提供了上述有机致变色材料的制备方法,其特征在于,包括:将取代的基于二芳基乙烯的单醛类化合物,3-羟基-2-萘酸肼和有机溶剂加入反应体系中,加热反应后,冷却过滤、洗涤滤饼、干燥后得到通式I所述的希夫碱类化合物;反应方程式如下:

[0011]



[0012] 其中,X选自卤原子(Cl、Br、I)、H、C₁~C₁₂烷基、苯基。

[0013] 优选地,所述有机溶剂为甲醇、乙醇、四氢呋喃和甲苯中的任意一种。

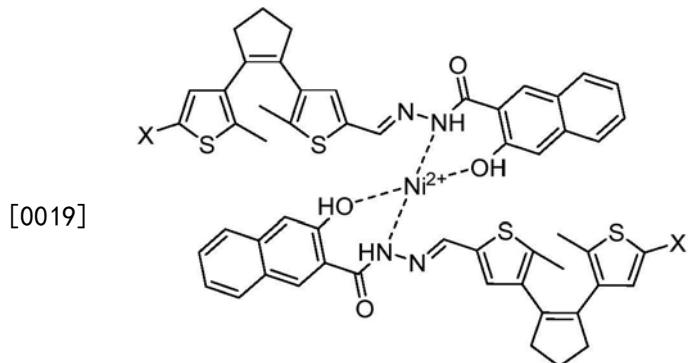
[0014] 优选地,所述的取代的基于二芳基乙烯的单醛类化合物,3-羟基-2-萘酸肼,有机溶剂的添加量之比为(1.0~3.0mmol):(1.0~3.0mmol):(15~60mL)。

[0015] 优选地,所述加热反应温度为20~120℃,反应时间为1~24h。

[0016] 本发明还提供了上述有机光致变色材料在离子调控分子开关光谱性能中的应用。

[0017] 优选地,所述应用具体为:有机光致变色材料的溶液在离子作用下,失去光致变色性质,即该溶液在光照环境中无法产生颜色和/或荧光的变化。

[0018] 更优选地,所述应用具体为:上述有机光致变色材料的溶液在镍离子作用下,形成具有通式II结构的络合物,



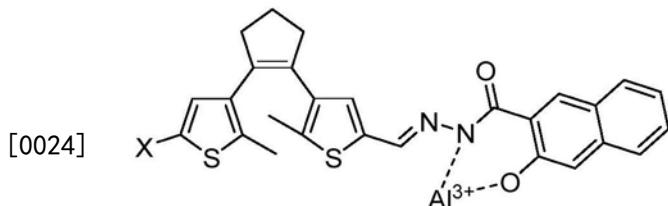
通式 II

[0020] 其中,X选自卤原子(Cl、Br、I)、H、C₁~C₁₂烷基、苯基;从而导致材料专一性地失去光致变色性质,即溶液在紫外和可见光照射下无法产生颜色和/或荧光的变化。

[0021] 本发明还提供了上述有机光致变色材料在离子识别性能中的应用。

[0022] 优选地,所述应用具体为:有机光致变色材料的溶液在离子作用下,从而致使材料荧光增强的性质,即溶液在特定紫外光照射下发射的荧光增强。

[0023] 更优选地,所述有机光致变色材料的溶液在铝离子作用下,形成具有通式III结构的络合物,



通式 III

[0025] 其中,X选自卤原子(C1、Br、I)、H、C₁~C₁₂烷基、苯基;从而致使材料荧光增强的性质,即溶液的荧光增强。

[0026] 本发明可以在纯有机溶液(如:四氢呋喃、乙腈、二甲基亚砜、甲醇、乙醇、二氯甲烷)中高选择性地与镍离子作用,作用后溶液颜色发生改变,荧光完全猝灭,实现对镍离子的特异性响应。

[0027] 本发明与镍离子形成的络合物溶液无法实现对紫外和可见光的响应,即失去了基本的光致变色性质,因此,是一类具有离子调控分子开关光谱性能的新型材料。

[0028] 本发明可以在纯有机溶液(如:四氢呋喃、乙腈、二甲基亚砜、甲醇、乙醇、二氯甲烷)中高选择性地与铝离子作用,使荧光增强,实现对铝离子的特异响应。

[0029] 本发明还提供了上述光致变色材料在制备光电信息元件中的应用。

[0030] 优选地,所述光电信息元件为多寻址光电分子开关、分子导线元件、光致变色发光器件。

[0031] 与现有技术相比,本发明的有益效果在于:

[0032] (1) 本发明以基于二芳基乙烯的单醛类化合物和3-羟基-2-萘酸肼形成希夫碱类化合物,其合成方法简单,合成步骤较少、而且原料成本低廉,工艺易于工业化生产,产品提纯高效便捷,产率高,经济性好,具有规模化生产的价值,对环境友好。

[0033] (2) 本发明的具有离子调控分子开关光谱性能的有机光致变色材料具有高的光转化效率、快速的光响应能力、良好的热稳定性和出色的耐疲劳度,可作为智能材料应用于光电领域。本发明对于制备多寻址光电分子开关、分子导线元件、光致变色发光器件等方面均具有重要意义。

附图说明

[0034] 图1是实施例2的有机光致变色材料N1的二甲基亚砜溶液在不同光照时间下的吸收光谱图;

[0035] 图2是实施例2中的有机光致变色材料N1的二甲基亚砜溶液在不同光照时间下的荧光发射光谱图,横坐标为波长,纵坐标为荧光强度数值;

[0036] 图3是实施例3中的有机光致变色材料N1的二甲基亚砜溶液在加入不同浓度Ni²⁺后的吸收光谱图;

[0037] 图4是实施例3中的有机光致变色材料N1的二甲基亚砜溶液在相同光照下加入不同浓度N1²⁺后的荧光发射光谱图；

[0038] 图5是实施例4中的有机光致变色材料N1的二甲基亚砜溶液在相同光照下，加入不同浓度Al³⁺后的荧光发射光谱图。

具体实施方式

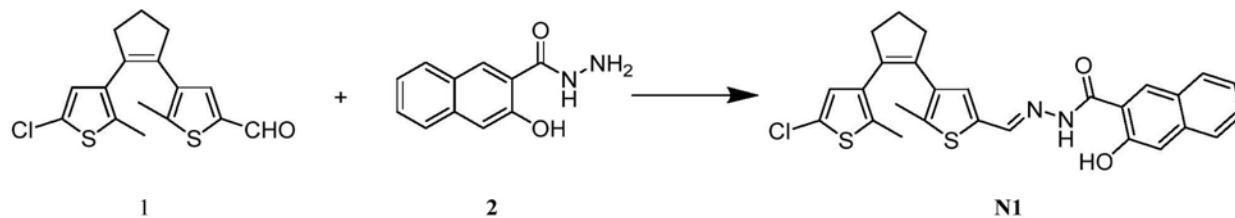
[0039] 下面结合具体实施例，进一步阐述本发明。应理解，这些实施例仅用于说明本发明而不用于限制本发明的范围。此外应理解，在阅读了本发明讲授的内容之后，本领域技术人员可以对本发明作各种改动或修改，这些等价形式同样落于本申请所附权利要求书所限定的范围。

[0040] 实施例1：有机光致变色材料N1的合成

[0041] 本实施例提供了一种有机致变色材料N1的制备方法，具体步骤如下：

[0042] 其反应方程式如下：

[0043]



[0044] 1-(5-氯-2-甲基-3-噻吩基)-2-(5-甲酰基-2-甲基-3-噻吩基)环戊烯(化合物1)的制备方法参见文献(H.Tian, et al., Tetrahedron, 2011, 67, 915-921),3-羟基-2-萘酸肼(化合物2)为商业化产品。

[0045] 避光状态下，室温下，依次向50mL单口瓶中加入1-(5-氯-2-甲基-3-噻吩基)-2-(5-甲酰基-2-甲基-3-噻吩基)环戊烯(0.20g, 0.62mmol)、3-羟基-2-萘酸肼(0.19g, 0.94mmol)、15mL乙醇，缓慢升温至80℃，于回流状态下搅拌12h后，自然冷却至室温，过滤，滤饼用乙醇洗涤，干燥，得0.19g淡黄色粉末状固体N1，产率60%。

[0046] ¹H NMR (400MHz, CDCl₃) δ (ppm) : ¹H NMR (400MHz, CDCl₃, 298K) δ (ppm) : 1.86 (s, 3H, -CH₃) , 2.02-2.09 (m, 5H, -CH₃ and -CH₂-), 2.72-2.80 (m, 4H, -CH₂-), 6.60 (s, 1H, thiophene-H) , 7.00 (s, 1H, thiophene-H) , 7.31-7.35 (m, 2H, naphthalene-H) , 7.50 (t, J 8.0Hz, 1H, naphthalene-H) , 7.69 (d, J 8.0Hz, 1H, naphthalene-H) , 7.76 (d, J 12.0Hz, 1H, naphthalene-H) , 8.05 (s, 1H, naphthalene-H) , 8.44 (s, 1H, -CH=N-) , 9.44 (s, 1H, -NH-N-) , 11.05 (s, 1H, -OH) . ¹³C NMR (100MHz, DMSO) δ (ppm) : 13.79, 14.44, 22.32, 37.85, 110.59, 120.37, 123.73, 123.85, 125.88, 126.79, 127.33, 128.27, 128.68, 130.11, 132.29, 133.14, 133.93, 134.43, 134.96, 135.08, 135.85, 136.01, 137.87, 143.53, 154.10, 163.60. HRMS (MALDI-TOF, m/z) : [M+H]⁺ calcd for C₂₇H₂₄ClN₂O₂S₂, 507.0968; found, 507.0970.

[0047] 实施例2：有机光致变色材料N1的光致变色性能

[0048] 将实施例1中有机光致变色材料N1溶于二甲基亚砜中，配置成浓度为10μmol · L⁻¹的二甲基亚砜溶液。在带有搅拌的1cm×1cm×4cm石英比色皿中加入2.5mL的待测溶液，采用365nm单色光源按照不同的时长(10s, 30s, 60s, 90s, 120s, 180s, 240s, 300s, 360s, 420s,

480s)对待测溶液进行照射，并采用紫外-可见分光光度计测定吸收光谱，结果如图1所示。在365nm紫外光照射下，吸收光谱于515nm处出现一个新的吸收峰，并且随着时间的延长逐渐增大至达到光稳态，同时溶液颜色也由无色变为粉红色。在可见光($\geq 500\text{nm}$)照射下，吸收光谱重新恢复至初始状态并且溶液颜色褪去。以荧光分光光度计研究上述溶液的荧光变化，以365nm作为激发波长，结果如图2所示。可见最大波长位于445nm的荧光发射峰随着光照时间的延长逐渐猝灭。说明该有机发光材料具有典型的光致变色性能。

[0049] 实施例3：镍离子对有机光致变色材料N1的光谱性能调控

[0050] 将实施例1所得的有机光致变色材料N1溶于二甲基亚砜中，配置成浓度为 $10\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的二甲基亚砜溶液。在带有搅拌的 $1\text{cm}\times 1\text{cm}\times 4\text{cm}$ 石英比色皿中加入2.5mL的待测溶液，然后用微量注射器分别加入0、5、10、15、20、25、30、35、40、45、50、55、60、65、70、75、80 $\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 Ni^{2+} (氯化镍)后均匀混合2分钟，测试其吸收光谱，结果如图3所示。随着 Ni^{2+} 的不断加入，紫外吸收光谱呈现两段式变化，347nm处的吸收峰先上升后下降，在385nm处出现一个新的吸收峰，说明发生明显络合效应。以荧光分光光度计研究上述溶液的荧光变化，以365nm作为激发波长，结果如图4所示。可见最大波长位于445nm的荧光发射峰随着 Ni^{2+} 的不断加入而逐渐猝灭。采用365nm单色光源对该络合物溶液进行长时间照射，不会引起吸收光谱的变化，溶液颜色同样未发生改变。说明化合物N1的光谱性能可以被 Ni^{2+} 所调控。

[0051] 实施例4：铝离子对有机光致变色材料N1的光谱性能调控

[0052] 将实施例1所得的有机光致变色材料N1溶于二甲基亚砜中，配置成浓度为 $10\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的二甲基亚砜溶液。在带有搅拌的 $1\text{cm}\times 1\text{cm}\times 4\text{cm}$ 石英比色皿中加入2.5mL的待测溶液，然后用微量注射器分别加入0、10、20、30、40、50、60、70、80、90、100、110、120、130、140、150、160、170、180 $\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 Al^{3+} (氯化铝)后均匀混合2分钟，以荧光分光光度计研究上述溶液的荧光变化，以365nm作为激发波长，结果如图5所示。可见最大波长位于445nm的荧光发射峰随着光照时间的 Al^{3+} 的不断加入逐渐红移至520nm，且荧光强度变大。说明 Al^{3+} 可以引起化合物N1的荧光发射增强，即化合物N1可以通过荧光增强的方式高效识别 Al^{3+} 。

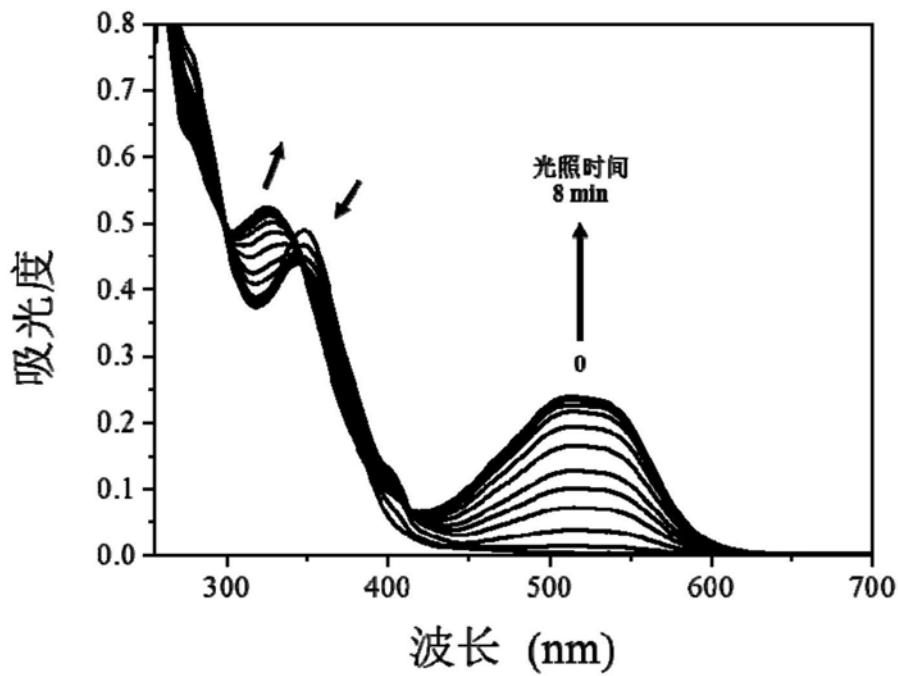


图1

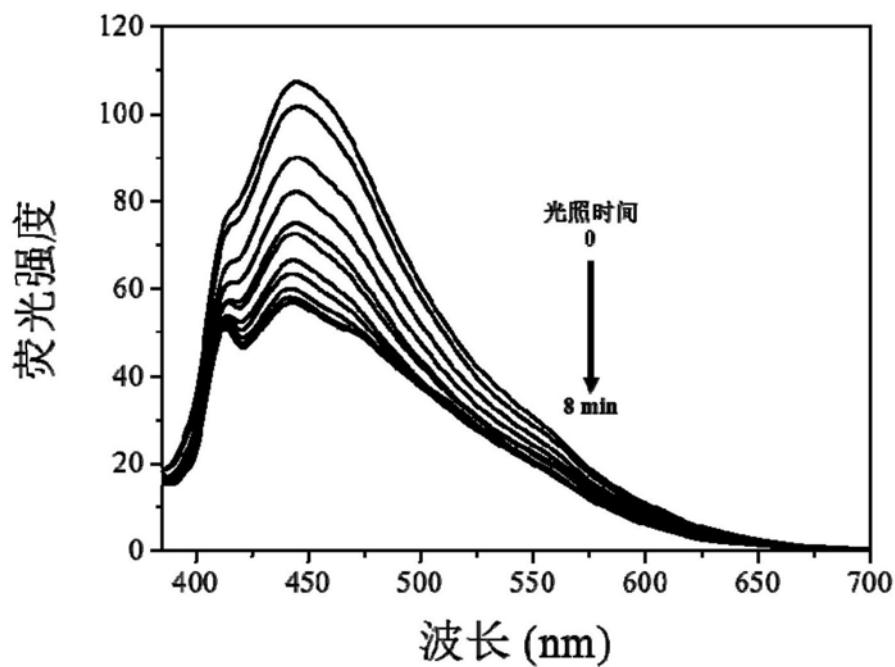


图2

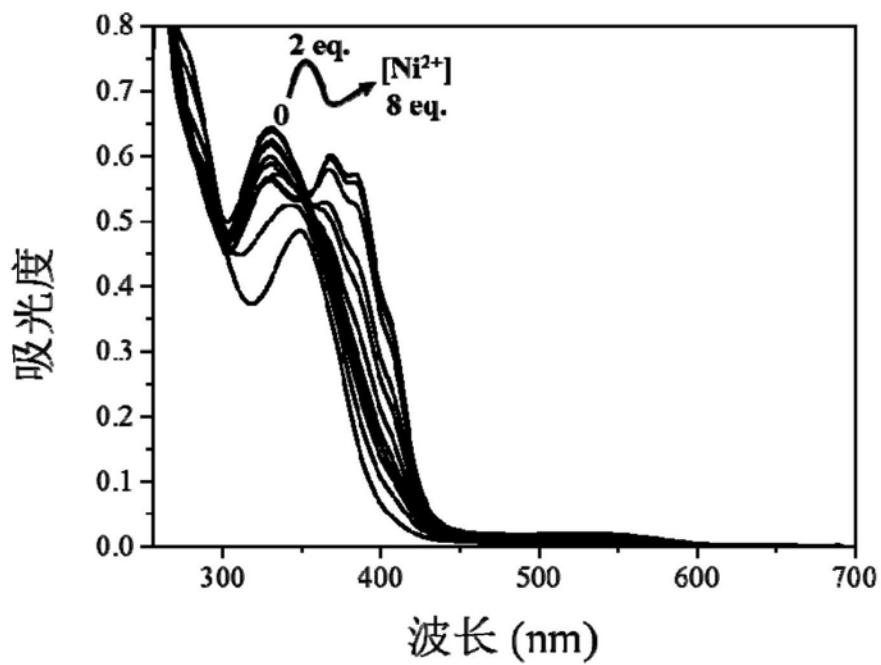


图3

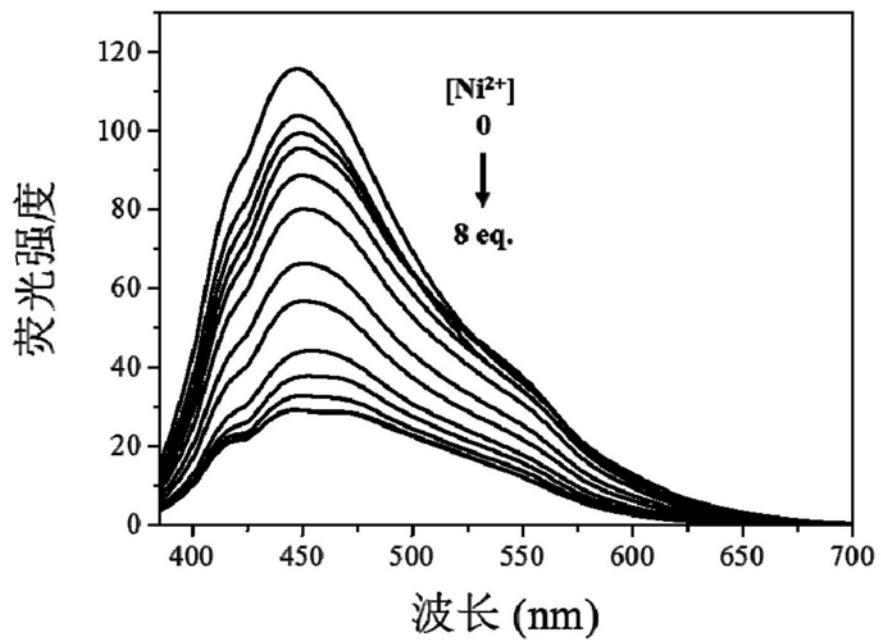


图4

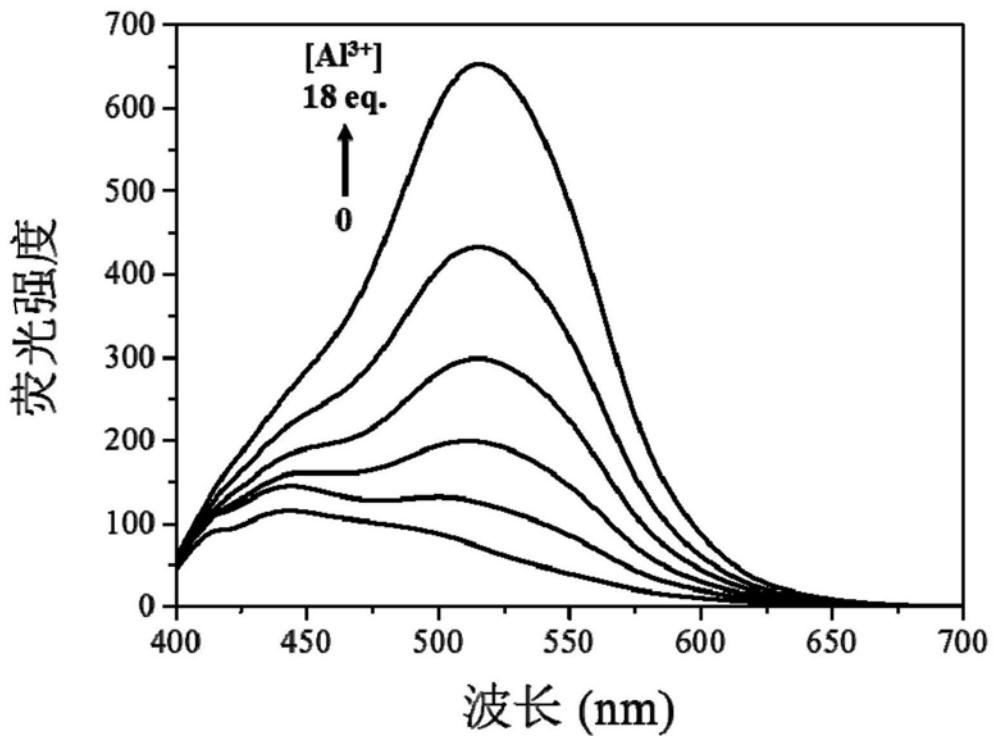


图5

专利名称(译)	一种有机光致变色材料及其制备方法和应用		
公开(公告)号	CN110423607A	公开(公告)日	2019-11-08
申请号	CN201910848300.8	申请日	2019-09-09
[标]发明人	邹祺 朱亮亮		
发明人	邹祺 翁韬玉 朱亮亮		
IPC分类号	C09K11/02 C09K11/06 C07D333/28 G01N21/64		
CPC分类号	C07D333/28 C09K11/02 C09K11/06 C09K2211/1007 C09K2211/1011 C09K2211/1092 G01N21/643 G01N2021/6432		
代理人(译)	王文颖		
外部链接	Espacenet Sipo		

摘要(译)

本发明提供了一种基于二芳基乙烯的有机光致变色材料及其制备方法和在离子调控和分子识别方面的应用，其结构式如通式I所示，其中，X选自卤原子(Cl、Br、I)、H、C1~C12烷基、苯基。其制备方法包括：将具有光致变色性能的基于二芳基乙烯的单醛类化合物与3-羟基-2-萘酸肼在20~120℃温度下反应约1~24h，待反应停止后，溶液中有沉淀生成，沉淀经过过滤，洗涤，纯化得到基于二芳基乙烯的希夫碱类新型光致变色化合物。本发明的有机光致变色材料的离子调控分子开关光谱性能和离子识别性能在光电信息领域具有非常重要的作用，如用于制备多寻址光电分子开关、分子导线元件、光致变色发光器件等。

