

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200480019435.5

[51] Int. Cl.

C07D 409/14 (2006.01)

C09K 9/02 (2006.01)

[45] 授权公告日 2008 年 9 月 3 日

[11] 授权公告号 CN 100415739C

[22] 申请日 2004.7.6

[21] 申请号 200480019435.5

[30] 优先权

[32] 2003.7.7 [33] US [31] 60/484,668

[86] 国际申请 PCT/CN2004/000755 2004.7.6

[87] 国际公布 WO2005/003126 英 2005.1.13

[85] 进入国家阶段日期 2006.1.6

[73] 专利权人 香港大学

地址 中国香港薄扶林道

[72] 发明人 任詠华 高志钊

[56] 参考文献

JP - 8 - 245579A 1996.9.24

JP - 5 - 222036A 1993.8.31

US - 5175079A 1992.12.29

JP - 2002285145A 2002.10.3

US - 6359150B1 2002.3.19

JP - 5 - 59025A 1993.3.9

US - 5183726A 1993.2.2

Thermally irreversible photochromic systems.
A theoretical study. Shinichiro Nakamura, et al.
Journal of Organic Chemistry, Vol. 53 No. 26.
1988

审查员 代庆伟

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司
代理人 张轶东 李连涛

权利要求书 2 页 说明书 8 页 附图 4 页

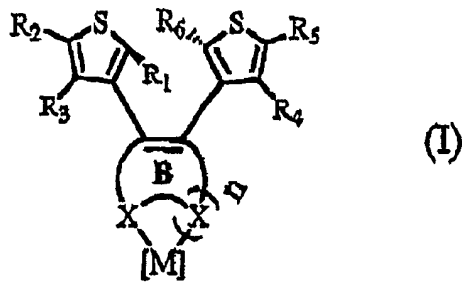
[54] 发明名称

光致变色的含有二芳基乙烯的配位化合物及其制备方法

[57] 摘要

描述了含有二芳基乙烯的配体和它们的配位化合物。该配体在 UV 激发下显示光致变色，而该配位化合物在 UV 区激发显示光致变色，而且在该配位化合物特有的低能吸收带激发也显示光致变色，借此，光环化的激发波长可以从 $\lambda \leq 340\text{nm}$ 延长至超过 470nm。该化合物的发光开关也已经通过光致变色的反应获得。

1. 一种光致变色的化合物，它是含有二芳基乙烯的配位化合物，其中所述的二芳基乙烯含有与含有受体原子 M 的配位单元[M]配位的一个或多个供体杂原子的单环或多环的环结构部分，所述的化合物用下列通式 (I) 表示：



其中单元 B 选自菲咯啉、吡啶、二嗪、三嗪、聚吡啶、卟啉、酞菁，n 是 0 至 3 的整数，[M]选自铈 (I)、锌 (II)、钒 (II)、铕 (II)、铈 (III)、铈 (III)、金 (III)、铜 (I)、铜 (II)、铂 (II)、钯 (II)、铁 (II)、钴 (III)、铬 (III)、镉 (II) 和硼 (III) 的配位单元，R₁ 和 R₆ 独立地代表烷基或烷氧基，并且 R₂ 至 R₅ 独立地代表选自下列的原子或基团：氢原子、卤素原子、羟基、烷基、烷氧基、氰基、硝基、烷基羰基、烷氧基羰基、全氟烷基、芳基、环烷基、芳基羰基、芳氧基羰基、单或二烷基氨基羰基、烷基羰基氧基、芳基羰基氧基、芳氧基、烷氧基羰基和芳氧基羰基氧基，其中所述烷基或烷氧基均包含 1 至 20 个碳原子、所述环烷基包含 3-8 个碳原子、并且所述芳基包含 6 至 20 个碳原子。

2. 根据权利要求 1 的光致变色的化合物，其中所述的单元 B 是菲咯啉。

3. 根据权利要求 1 的光致变色的化合物，其中所述的单元 B 是卟啉。

4. 根据权利要求 2 或 3 的光致变色的化合物，其中所述的 R₁ 和 R₆ 代表甲基、并且 R₃ 和 R₄ 代表氢原子。

5. 根据权利要求 4 的光致变色的化合物，其中所述的 R₂ 和 R₅ 代表氢原子。

6. 根据权利要求4的光致变色的化合物，其中所述的 R_2 和 R_5 代表甲基。

7. 根据权利要求4的光致变色的化合物，其中所述的 R_2 和 R_5 代表溴原子。

8. 根据权利要求2的光致变色的化合物，其中所述的 M 代表铯 (I)。

9. 根据权利要求4的光致变色的化合物，其中所述的 M 代表铯 (II)。

10. 根据权利要求4的光致变色的化合物，其中所述的 M 代表铂 (II)。

光致变色的含有二芳基乙烯的配位化合物 及其制备方法

技术领域

本发明涉及新型的光致变色的配体及它们的配位化合物的设计和光致变色行为。这些光致变色的配体及它们的配位化合物是基于顺式二芳基乙烯结构进行设计的，该结构形成了包含一个或多个供体杂原子的单环或多环的环结构部分，所述的供体杂原子与受体原子进行配位以形成光致变色的配位化合物。

背景技术

光致变色被定义为“一种化学物质在具有两种显著差别的吸收光谱的状态之间的可逆转化，其中一个或两个方向的转化是由电磁辐射诱导的”。因此，光致变色的化合物是具有至少两个异构形式、并且受到规定的波长的光激发可以从一种形式转变成另一种形式的化合物，其中所述的两种异构体具有不同的物理特性，如吸收性和折射性等。

由于光致变色用于光学记录及其它的光学的功能性装置的潜在的用途，因此人们已经对其进行了深入的研究。为了被实际用作光学记录材料，两种异构形式必须是热稳定的，并且具有优良的对于可逆的光致变色反应的耐久性。二芳基乙烯是一类具有这些性能的光致变色的化合物，并且因此是一类用于建造光学的功能性装置的合适的化合物。在所研究的二芳基乙烯类中的两个芳基的顺式构型一般通过上面的环烯结构被固定，其中环烯结构如氟化的脂环基、芳基、酸酐和马来酰亚胺基团。在这两种形式之间，除了它们的吸收性等和热稳定性有差别外，能被调整 and 选择用于光致变色反应的理想的激发波长的可用性也体现了在设计用于光学的功能性装置的材料中的一个重要方面。已经显示，在二芳基乙烯化合物中，上面的环烯结构具有的 π 共轭越多，例如马来酰亚胺衍生物，则在可见区中进行光环化所用的激发能量就越低。

进一步的信息可在下列文献中发现，美国专利 5,175,079、

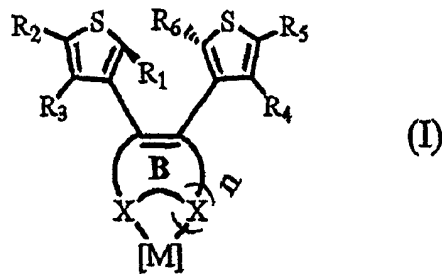
5,183,726、5,443,940、5,622,812 和 6,359,150; 日本专利 JP2-250877、JP3-014538、JP3-261762、JP3-261781、JP3-271286、JP4-282378、JP5-059025、JP5-222035、JP5-222036、JP5-222037、JP6-199846、JP10-045732、JP2000-072768、JP2000-344693、JP2001-048875、JP2002-226477、JP2002-265468 和 JP 2002-293784; 及 Irie 等人的“热不可逆的光致变色的系统. 二芳基乙烯基衍生物的可逆的光环化”(Journal of Organic Chemistry, 1988, 53, 803-808), Irie 等人的“热不可逆的光致变色系统. 理论研究”(Journal of Organic Chemistry, 1988, 53, 6136-6138) 及 Irie 的“用于记忆和开关的二芳基乙烯类”(Chemical Review, 2000, 100, 1685-1716)。本发明的光致变色的化合物可如在这些文献中描述的同样的方式被使用。

本发明涉及配位化合物微扰光致变色的化合物中的二芳基乙烯性能用途。下面描述的是关于设计、合成和研究含有顺式二芳基乙烯配体的报告, 该配体具有包含用于形成配位化合物的一个或多个供体杂原子的具有单环或多环的环结构部分的上面的环烯, 如菲咯啉类、吡啶类、二噻类、三噻类、聚吡啶类、卟啉类和酞菁类等。

发明概述

本发明的目的是提供一类新型的能够显示微扰和易感光的光致变色的性能的含有二芳基乙烯基的配位化合物。所发明的光致变色的化合物是一种含有二芳基乙烯的配位化合物, 该二芳基乙烯具有与配位化合物的受体原子配位的一个或多个供体原子。其中在乙烯基团中的杂环部分、单环或多环中具有能够形成配位化合物的任何供体原子的任何二芳基乙烯都可以用于本发明。对于芳基的性质没有限制, 并且它们可以是杂芳基如噻吩基。同样, 可以与含有乙烯基的杂环配体部分配位的任何受体原子都可以被应用。

在一种优选的形式中, 光致变色的配位化合物用下列通式 (I) 表示:



其中单元 B 代表一个单环或多环的环结构，如菲咯啉、吡啶、二嗪、三嗪、聚吡啶、卟啉和酞菁等，该环结构含有 1 至 4 个供体杂原子 X，如氮、氧、硫、磷和硒等，即 n 是 0 至 3 的整数，[M] 代表配位单元，其中含有受体原子 M，如铈 (I)、锌 (II)、钇 (II)、铈 (II)、镉 (III)、铟 (III)、金 (III)、铜 (I)、铜 (II)、铂 (II)、钯 (II)、铁 (II)、钴 (III)、铬 (III)、镉 (II) 和硼 (III) 等， R_1 和 R_6 独立地代表烷基和烷氧基，并且 R_2 至 R_5 独立地代表选自下列的原子或基团：氢原子、卤素原子、羟基、烷基、烷氧基、氰基、硝基、烷基羰基、烷氧基羰基、全氟烷基、芳基、环烷基、芳基羰基、芳氧基羰基、单或二烷基氨基羰基、烷基羰基氧基、芳基羰基氧基、芳氧基、烷氧基羰基和芳氧基羰基氧基等。通常，任何烷基或烷氧基均包含 1 至约 20 个碳原子、任何环烷基均包含 3-8 个碳原子、并且任何芳基均包含 6 至约 20 个碳原子。

在本发明的一个实施方案中，所述的单元 B 是菲咯啉；

在本发明的一个实施方案中，所述的单元 B 是卟啉；

在本发明的另一实施方案中，所述的 R_1 和 R_6 代表甲基、并且 R_3 和 R_4 代表氢原子；

在本发明再一实施方案中，所述的 R_2 和 R_5 代表氢原子；

在本发明又一实施方案中，所述的 R_2 和 R_5 代表甲基；

在本发明的一个实施方案中，所述的 R_2 和 R_5 代表溴原子；

在本发明又一实施方案中，所述的 M 代表铈 (I)；

在本发明另一实施方案中，所述的 M 代表锌 (II)；

在本发明又一实施方案中，所述的 M 代表铂 (II)。

非限制性的包含含杂环基乙烯的配体部分的二芳基乙烯化合物的实例包括 5,6-二噻吩基-1,10-菲咯啉、2,3,7,8,12,13,17,18-八噻吩基-

5,10,15,20-四苯基卟啉和 6,7-二噻吩基-二吡啶并[3,2-a:2',3'-c]吩嗪等。

非限制性的配位单元的例子包括氯三羰基铱 (I)、二烃硫基合锌 (II)、二卤素铂 (II)、联吡啶铂 (II)、双[联吡啶]-钨 (II)、二膦基铜 (I) 和联吡啶铜 (I) 等。

在本发明中从它们的纯的有机配对物 (游离配体) 形成配位化合物的一个优势是二芳基乙烯部分的光环化的激发波长从 $\lambda < 340\text{nm}$ 延长至低能量, 使得光致变色的正向反应可以利用配位化合物特有的低能量吸收的特性利用可见光激发进行。此外, 可以利用光致变色的反应来开关该配位化合物特有的光致发光性质。

附图简述

图 1 显示了含有二芳基乙烯的配体及其配位化合物的代表性的合成路线，其中用 5,6-二噻吩基-1,10-菲咯啉和它的氯三羰基铱 (I) 及二炔硫基合铈 (II) 化合物作为例证性的实例。

图 2 显示了含有二芳基乙烯的氮供体的配体 (L1) 的开环态 (—) 和闭环态 (—) 的重叠的电子的吸收光谱。

图 3 显示了含有二芳基乙烯的化合物 (1) 的开环态 (—) 和闭环态 (—) 的重叠的电子的吸收光谱。

图 4 显示了 (a) 含有二芳基乙烯的配体以及 (b) 它的配位化合物的光致变色反应，其中用 5,6-二噻吩基-1,10-菲咯啉和它的氯三羰基铱 (I) 化合物作为说明。

图 5 显示了在苯溶液中在 298K 下，(1) 的开环态 (—) 和闭环态 (—) 的重叠的校正的发射光谱。

图 6 显示了在乙醇-甲醇 (4:1 v/v) 玻璃态 (glass) 中在 77K 下 (1) 的开环态 (—) 和闭环态 (—) 的重叠的校正的发射光谱。

图 7 显示了在苯中在 $\lambda=300\text{nm}$ 激发下，络合物 (4) 的吸收光谱的变化。

优选的实施方式的说明

实施例 1

根据图 1 中描述的合成路线，2.5 当量的 2,5-二甲基-3-噻吩基硼酸和 5,6-二溴-1,10-菲咯啉在钯催化剂 $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ 和碳酸钠存在的条件下，在水和 THF 多相混合物中通过 Suzuki 交叉偶联反应合成了配体 (L1)。 (L1) 在 313nm 光的激发下导致形成闭环态，相应于光环化产物。在苯溶液中的 (L1) 的开环和闭环态的重叠的电子的吸收光谱在图 2 中显示。

在与氯三羰基铱 (I) 络合物配位时，对应的络合物 (1) 的开环态的光环化是在 $\lambda < 340\text{nm}$ 配体内的吸收的激发下以及在最高达 $\lambda < 480\text{nm}$ 的该配位化合物特有的金属-配体进行电荷交换 (MLCT) 吸收的激发下进行的。(L1) 和络合物 (1) 的电子的吸收数据在表 1 中进行了总结。据发现，这些化合物的闭环态进行了热的逆向反应。

对闭环态的半衰期进行了测定, 并总结在表 2 中. (L1) 和它的铈络合物 (1) 的光环化和光裂环的量子产率总结在表 3 中.

表 1

化合物	构型	吸收 (在苯中)
		$\lambda_{\text{abs}}/\text{nm}$ ($\epsilon/\text{dm}^3\text{mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$)
(L1)	开环态	304 (8670)
(L1)	闭环态	366 (24340), 510 (4050), 540 (3860)
(1)	开环态	338 (4930), 396 (4690)
(1)	闭环态	390 (36670), 546 (5390), 580 (5050)

表 2

化合物	在 20°C 下半衰期 ($t_{1/2}$)	在 60°C 下半衰期 ($t_{1/2}$)
(L1)	143 小时	222 分钟
(1)	77.7 小时	79.3 分钟

表 3

化合物	光化学的量子产率/ ϕ			
	光环化 ^a		光裂环	
	ϕ_{313}	ϕ_{440}	ϕ_{365}	ϕ_{510}
(L1)	0.486	0	0.123	0.029
(1)	0.552	0.648	0.028	0.009

报道的^a值被校正到该光致变色的活性构型的比例, 即关于反向平行的构型.

对开环态和闭环态的光致发光的性能进行了测量. 图 5 和 6 显示了在苯溶液中在 298K 下, 以及在乙醇-甲醇 (4:1 v/v) 玻璃态中在 77K 下络合物 (1) 的开环态和闭环态的重叠的发射光谱. 据发现, 在从

开环态到闭环态的光环化时，络合物 (1) 的发射进行了从金属-配体的电荷转移 (MLCT) 磷光到以配体为中心 (LC) 的磷光的变化。这些表明在光致变色的反应中的发射性能的变化。表 4 中总结了配体 (L1) 和络合物 (1) 的发射数据。

表 4

化合物	介质 (T/K)	发射	
		λ_{em}^a/nm ($\lambda_e/\mu s$)	
		开环态	闭环态
(L1)	苯 (298)	383 (<0.1)	644 (<0.1)
	玻璃态 ^b (77)	-- ^c	577 (5.2)
(1)	苯 (298)	595 (0.26)	644 (<0.1)
	玻璃态 ^b (77)	535(7.2)	620 (6.4)

^a在大约 355nm 处的激发波长。发射的最大值是被校正的值。

^b乙醇-甲醇(4:1v/v)

^c不发射的

实施例 2

在(L1)与二烃硫基合锌(II)络合物配位时，相应的络合物 (2)、(3) 和 (4) 的开环态在 $\lambda < 340nm$ 处激发时发生光环化作用。图 7 显示了在 $\lambda = 300nm$ 处激发时络合物 (4) 的吸收光谱的变化。络合物 (2)、(3) 和 (4) 的开环态和闭环态的电子吸收的最大值被总结在表 5 中。

表 5

络合物	构型	吸收最大值 (在苯中) $\lambda_{\text{abs}}/\text{nm}$
(2)	开环态	302,326,378
(2)	闭环态	366,382,536,576
(3)	开环态	302,326,382
(3)	闭环态	366,382,538
(4)	开环态	302,336,396
(4)	闭环态	366,384,542,584

本领域技术人员将会意识到在本发明中可以进行各种变化和更改，而不违背其中的精神和范围。所描述的各种实施方式是为进一步说明本发明，并且无意对其进行限制。

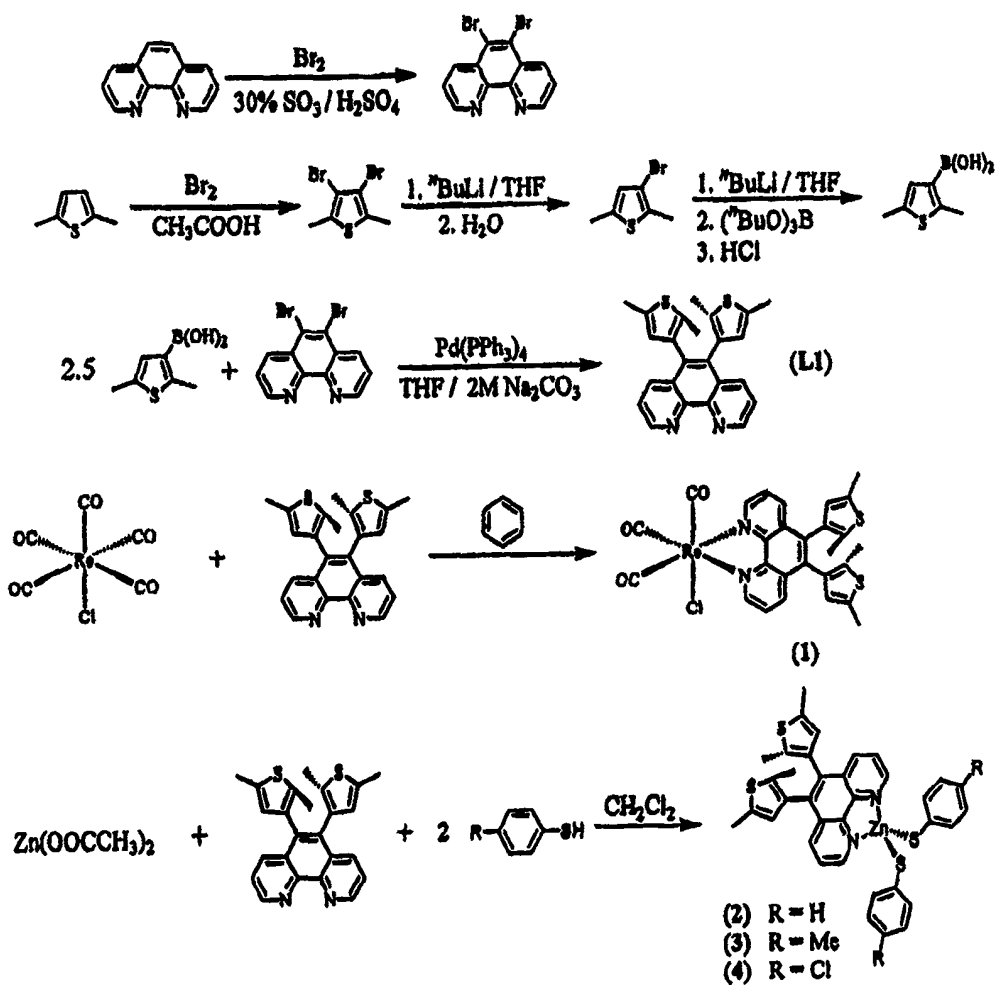


图 1

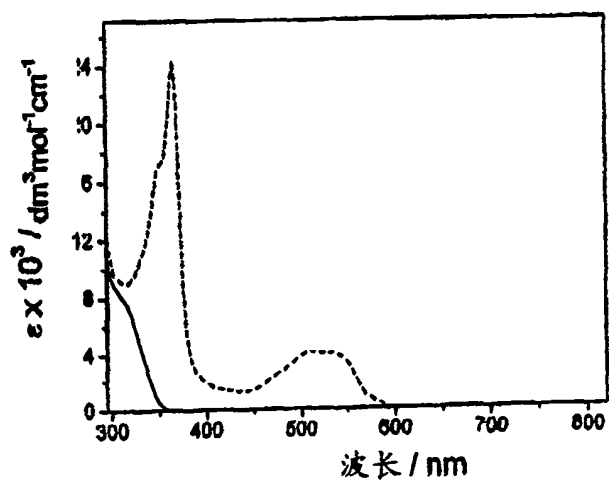


图 2

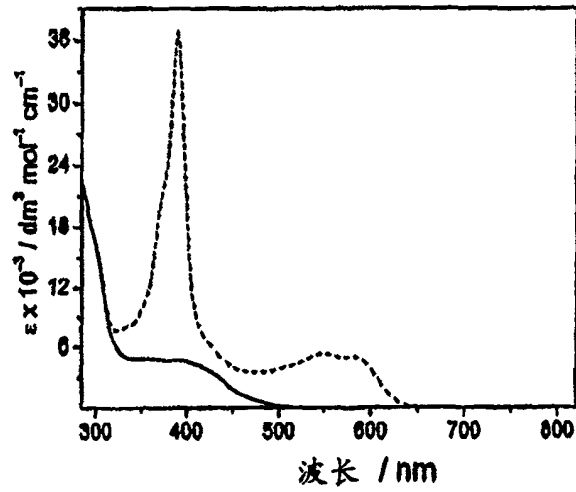


图 3

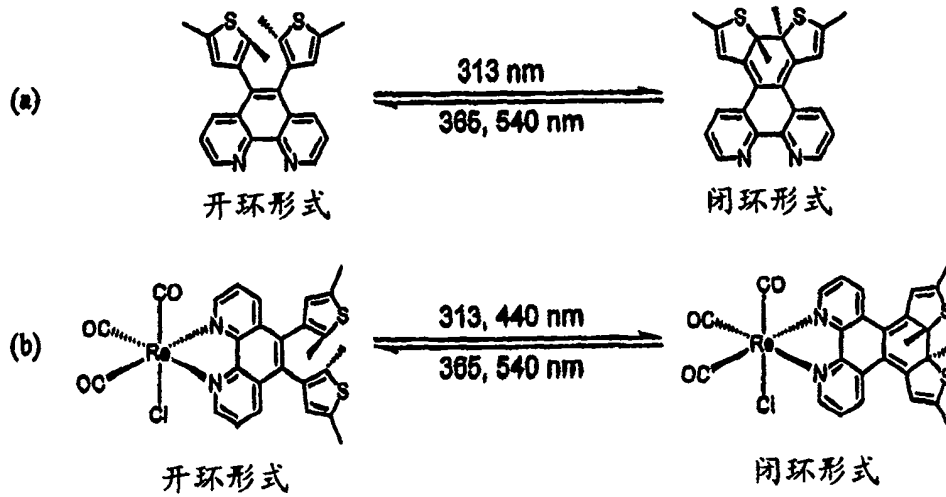


图 4

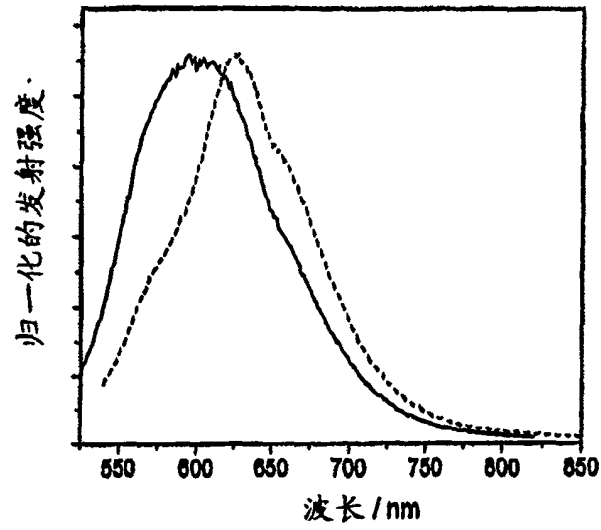


图 5

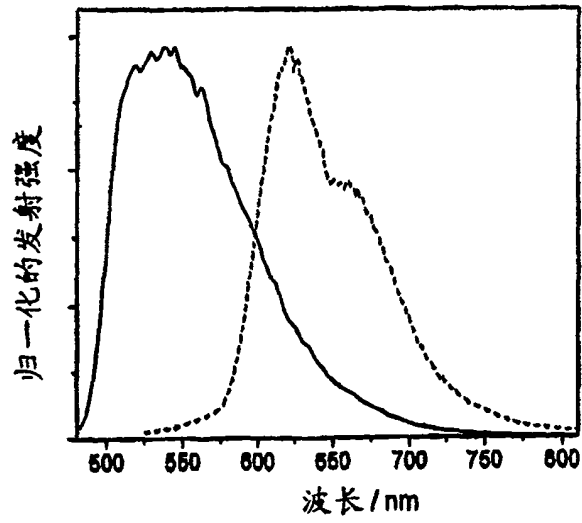


图 6

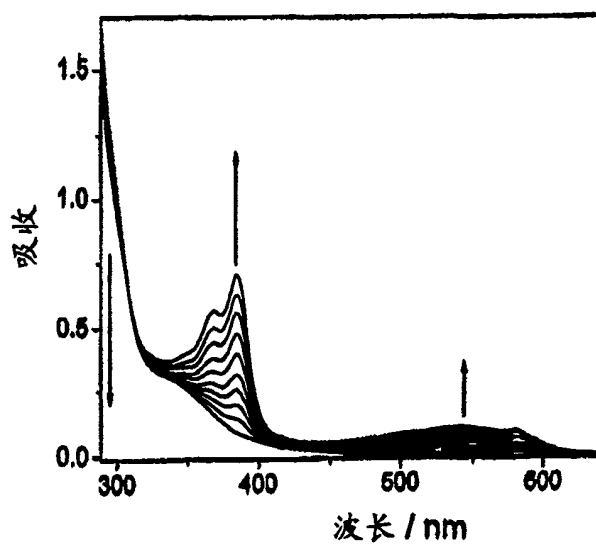


图 7