



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 106281301 B

(45)授权公告日 2018.10.30

(21)申请号 201610648624.3

审查员 黄轲轲

(22)申请日 2016.08.10

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 106281301 A

(43)申请公布日 2017.01.04

(73)专利权人 青岛大学

地址 266071 山东省青岛市市南区宁夏路
308号

(72)发明人 王国明 李金花 韩松德 鲍珍珠

(74)专利代理机构 青岛高晓专利事务所(普通
合伙) 37104

代理人 黄晓敏

(51)Int.Cl.

C09K 9/02(2006.01)

C07F 9/38(2006.01)

权利要求书1页 说明书3页 附图4页

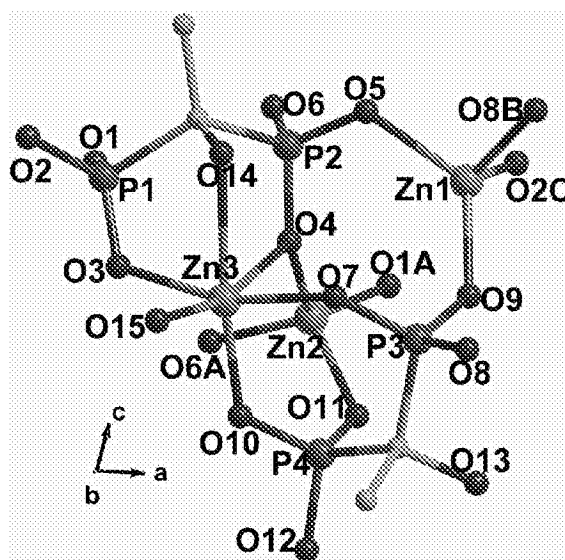
(54)发明名称

一种有机磷酸锌光致变色材料及其制备方法

(57)摘要

本发明属于光致变色材料及其制备技术领域,涉及一种有机磷酸锌光致变色材料及其制备方法,将锌源、有机磷源、有机模板剂和水混合均匀后装入带聚四氟乙烯反应釜的不锈钢高压反应容器中,在145-160℃晶化5~8天得到结晶性良好的淡黄色晶体;再所得淡黄色晶体依次经去离子水洗涤、抽滤,并在室温下干燥制备得到有机磷酸锌光致变色材料,其分子式为 $[H_3TPT][Zn_3(CH_3C(O)(PO_3)_2)(CH_3C(O)(PO_3)_2H)] \cdot H_2O$,分子量为950.48,晶体学数据为

$a=8.0895(4) \text{ \AA}$, $b=11.8292(5) \text{ \AA}$, $c=18.0635(8) \text{ \AA}$, $V=1645.21(13) \text{ \AA}^3$, $Z=2$,空间群为P-1;制备方法简单,操作方便,成本低,环境友好,重复性好。



1. 一种有机磷酸锌光致变色材料的制备方法,其特征在于具体制备过程为:

(1)、将锌源、有机磷源、有机模板剂和水混合均匀得到混合物,其中有机磷源与锌源的摩尔比为0.63:1,有机模板剂与磷源的摩尔比为0.24:1,有机模板剂与锌源的摩尔比为0.15:1,水与磷源的摩尔比为49:1;

(2)、将步骤(1)得到的混合物装入带聚四氟乙烯反应釜的不锈钢高压反应容器中,在145-160℃晶化5~8天得到结晶性良好的淡黄色晶体;

(3)、将步骤(2)所得淡黄色晶体依次经去离子水洗涤、抽滤,并在室温下干燥,即制备得到有机磷酸锌光致变色材料;

制备得到的有机磷酸锌光致变色材料的锌原子有四配位和六配位两种配位模式,有机磷上的每个磷原子都与周围的三个氧配位,有机磷与锌原子交替连接构成二维层状结构,质子化的有机胺分子通过氢键的作用力填充在层与层之间,其分子式为 $[H_3TPT][Zn_3(CH_3C(O)(PO_3)_2)(CH_3C(O)(PO_3)_2H)] \cdot H_2O$,分子量为950.48,晶体学数据为 $a = 8.0895(4) \text{ \AA}$, $b = 11.8292(5) \text{ \AA}$, $c = 18.0635(8) \text{ \AA}$, $V = 1645.21(13) \text{ \AA}^3$, $Z = 2$,空间群为P-1;

所述的锌源为氧化锌;有机磷源为羟基乙叉二磷酸;有机模板剂TPT为2,4,6-三(4-吡啶基)-1,3,5-三嗪;不锈钢高压反应容器的容积为25mL或30mL。

一种有机磷酸锌光致变色材料及其制备方法

技术领域：

[0001] 本发明属于光致变色材料及其制备技术领域，涉及一种新型过渡金属有机磷酸盐可逆变色材料及其制备工艺，特别是一种有机磷酸锌光致变色材料及其制备方法。

背景技术：

[0002] 光致变色是指化合物在一定波长或强度光照作用下分子结构的转变，导致其对光的吸收峰值的相应改变，即颜色的变化。光致变色材料系指受到光源激发后能够发生颜色变化的一类材料，因其在防伪、存储、开关器件等诸多领域的实际或潜在应用引起研究者极大兴趣。分子基光致变色材料具有结构可调控性和功能可裁剪性的优势。金属磷酸盐体系受到研究者的广泛关注和深入探究，向金属磷酸盐体系引入合适的缺电子基团有助于光致变色材料的制备。金属磷酸盐体系作为电子给体，在光照或者其他激发条件下能够向作为缺电子受体的基团传递电子，发生分子内电荷转移，诱导光致变色行为的产生。

[0003] 迄今为止，已报道的金属磷酸盐中磷源多是无机磷（磷酸或亚磷酸），有机磷酸的研究相对较少，这是因为：一方面，相比于无机磷酸，有机磷酸的组分更加多元化，且易官能团化便于材料结构的调控，金属-有机磷酸材料研究更加有利于获得新型分子基光活性材料；另一方面，电子受体的合理选择与引入是光致变色材料构筑的关键。向金属磷酸盐体系中引入多吡啶有机基团，将有助于光致变色材料的制备。2,4,6-三(4-吡啶基)-1,3,5-三嗪具有多吡啶基团和缺电子基团，有望用于光致变色材料的构筑。因此，需求一种有机磷酸锌光致变色材料及其制备方法，通过选择合适的电子给体和电子受体，构筑分子基光致变色材料，通过对有机磷酸（电子给体）和多吡啶配体2,4,6-三(4-吡啶基)-1,3,5-三嗪（电子受体）以及金属源的组装研究，设计并制备出一例分子基光致变色新材料。

发明内容：

[0004] 本发明目的在于克服现有技术存在的缺点，寻求设计提供一种有机磷酸锌光致变色材料及其制备方法，通过对羟基乙叉二磷酸（电子给体）、2,4,6-三(4-吡啶基)-1,3,5-三嗪（电子受体）以及氧化锌的组装研究，制备出具有快速效应的光致变色晶态材料，实现分子基光致变色材料的构筑，为该类材料的设计合成及应用研究提供指导。

[0005] 为了实现上述目的，本发明所述有机磷酸锌光致变色材料具有二维层状结构，其中锌原子有四配位和六配位两种配位模式，有机磷上的每个磷原子都与周围的三个氧配位，有机磷与锌原子交替连接构成二维层状结构，质子化的有机胺分子通过氢键的作用力填充在层与层之间，其分子式为 $[H_3TPT][Zn_3(CH_3C(O)(PO_3)_2)(CH_3C(O)(PO_3)_2H)] \cdot H_2O$ ，分子量为950.48，晶体学数据为 $a = 8.0895(4) \text{ \AA}$ ， $b = 11.8292(5) \text{ \AA}$ ， $c = 18.0635(8) \text{ \AA}$ ， $V = 1645.21(13) \text{ \AA}^3$ ， $Z = 2$ ，空间群为P-1。

[0006] 本发明制备有机磷酸锌光致变色材料的具体过程为：

[0007] (1)、将锌源、有机磷源、有机模板剂和水混合均匀得到混合物，其中有机磷源与锌源的摩尔比为0.63:1，有机模板剂与磷源的摩尔比为0.24:1，有机模板剂与锌源的摩尔比

为0.15:1,水与磷源的摩尔比为49:1。

[0008] (2)、将步骤(1)得到的混合物装入带聚四氟乙烯反应釜的不锈钢高压反应容器中,在145-160℃晶化5~8天得到结晶性良好的淡黄色晶体;

[0009] (3)、将步骤(2)所得淡黄色晶体依次经去离子水洗涤、抽滤,并在室温下干燥,即制备得到有机磷酸锌光致变色材料。

[0010] 本发明所述的锌源为氧化锌;有机磷源为羟基乙叉二膦酸;有机模板剂为2,4,6-三(4-吡啶基)-1,3,5-三嗪;不锈钢高压反应容器的容积为25mL或30mL。

[0011] 本发明与现有技术相比,制备出一种未见报道的具有可逆光致变色性能的有机磷酸锌光致变色材料,该光致变色材料在可见光或325nm紫外灯照射后5min,发生颜色由淡黄色至紫色的转变;并且将转变为紫色的晶体在90℃烘箱中加热30min后紫色褪去,又回到淡黄色,并且保持晶体形状不被改变,抗疲劳性好;其制备方法简单,操作方便,成本低,环境友好,重复性好。

附图说明:

[0012] 图1为本发明所述有机磷酸锌光致变色材料晶体中锌原子与磷原子的配位环境示意图。

[0013] 图2为本发明所述有机磷酸锌光致变色材料由磷原子和锌原子共氧连接而成的二维层状结构图。

[0014] 图3为本发明所述有机磷酸锌光致变色材料在ac平面的堆积图,其中质子化的有机胺通过氢键的作用力填充在层与层之间。

[0015] 图4为本发明所述有机磷酸锌光致变色材料的红外光谱图。

[0016] 图5为本发明所述有机磷酸锌光致变色材料粉末的XRD谱图和单晶拟合谱图,其中experimental表示XRD谱图,simulated表示单晶拟合谱图。

[0017] 图6为本发明所述有机磷酸锌光致变色材料在紫外光下的EPR信号图。

[0018] 图7为本发明制备的有机磷酸锌光致变色材料淡黄色样品(上图)在可见光或紫外灯照射下变成深紫外(下左图)、淡紫色(下右图)。

具体实施方式:

[0019] 下面通过实施例并结合附图对本发明作进一步说明。

[0020] 实施例1:

[0021] 本实施例将0.08g氧化锌和0.05g 2,4,6-三(4-吡啶基)-1,3,5-三嗪加入到25mL聚四氟乙烯为衬里的不锈钢反应釜中用5mL水溶解,搅拌15min后加入0.15ml羟基乙叉二膦酸在室温下继续搅拌2小时,形成均匀的反应液,然后将装有反应液的不锈钢反应釜密封,在160℃的烘箱中晶化7天,待反应完成后将不锈钢反应釜取出在室温下自然冷却,将不锈钢反应釜内生成的晶体移出并用去离子水反复清洗5次,室温下烘干得到淡黄色片状晶体,即为有机磷酸锌光致变色材料。

[0022] 本实施例对得到的淡黄色片状晶体进行单晶试验,试验证明,在325nm紫外光和热处理情况下能够实现颜色的可逆转换,并且单晶在变色过程中保持形状与结晶性不变,本实施例制备的有机磷酸锌光致变色材料在光照前颜色呈现淡黄色,在紫外光的照射下,其

最大吸收波长发生变化,颜色逐渐变为紫色;在加热到90℃时,单晶的颜色又转变为淡黄色,其变色的机理是在325nm紫外光的照射下,质子化的电子受体从电子给体上得到电子形成2,4,6-三(4-吡啶基)-1,3,5-三嗪自由基,使其在紫外光325nm处的吸收增强,呈现紫色。化合物单晶在空气中和蒸馏水中紫外灯照射均有可逆的光致变色行为,且有良好的热稳定性。

[0023] 实施例2:

[0024] 本实施例将0.10g氧化锌加入到25mL聚四氟乙烯为衬里的不锈钢反应釜中,向不锈钢反应釜内加入5mL水和0.18ml羟基乙叉二膦酸,室温下搅拌20分钟,形成均匀的溶液后将0.08g 2,4,6-三(4-吡啶基)-1,3,5-三嗪加入上述溶液,最后将不锈钢反应釜密封后放进160℃的烘箱中反应6天,得到淡黄色片状晶体,经过如实施例1中冷却、过滤、洗涤和干燥的方法,得到的目标产物各项表征及结果与实施例1相同。

[0025] 实施例3:

[0026] 本实施例将0.08g氧化锌加入到30mL聚四氟乙烯为衬里的不锈钢反应釜中,然后加入5mL水、0.15ml羟基乙叉二磷酸和0.05g 2,4,6-三(4-吡啶基)-1,3,5-三嗪搅拌1.5h,最后将装有反应液的不锈钢反应釜密封,在145℃的烘箱中晶化8天后得到淡黄色片状晶体,经过如实施例1中冷却、过滤、洗涤和干燥的方法,得到的目标产物各项表征及结果与实施例1相同。

[0027] 实施例4:

[0028] 本实施例将0.08g氧化锌加入到装有4mL水、1mL甲醇混合溶液的聚四氟乙烯反应釜中,室温下搅拌30分钟,反应物混合均匀后再加入0.15ml羟基乙叉二磷酸搅拌30分钟,接着加入0.05g 2,4,6-三(4-吡啶基)-1,3,5-三嗪继续搅拌1~1.5小时,将聚四氟乙烯反应釜装入不锈钢高压反应容器中密封,在155℃下晶化7天得淡黄色片状晶体,经过如实施例1中冷却、过滤、洗涤和干燥的方法,得到的目标产物各项表征及结果与实施例1相同。

[0029] 实施例5:

[0030] 本实施例将0.12g氧化锌加入到30mL聚四氟乙烯为衬里的不锈钢反应釜中,然后加入4.5mL水、0.20ml羟基乙叉二磷酸和0.06g 2,4,6-三(4-吡啶基)-1,3,5-三嗪搅拌2h,最后将装有反应液的不锈钢反应釜密封,在145℃的烘箱中晶化7天后得到淡黄色片状晶体,经过如实施例1中冷却、过滤、洗涤和干燥的方法,得到的目标产物各项表征及结果与实施例1相同。

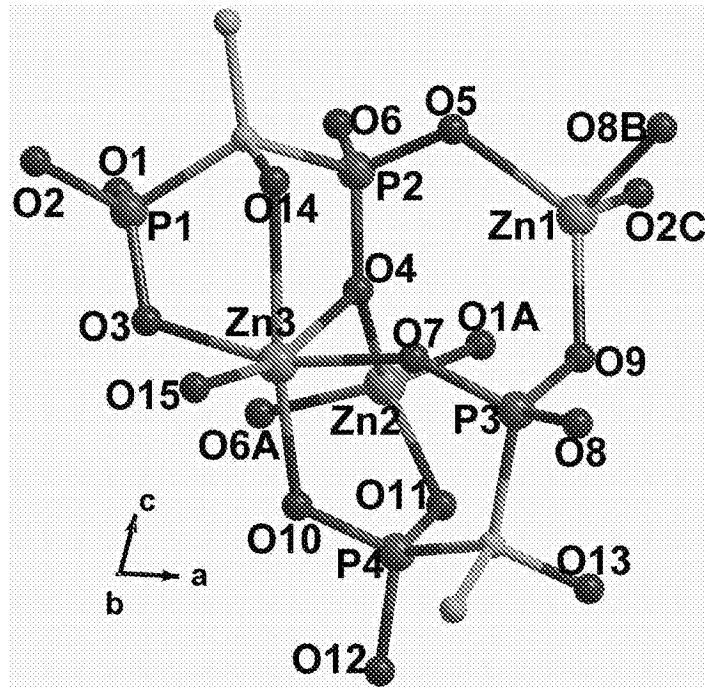


图1

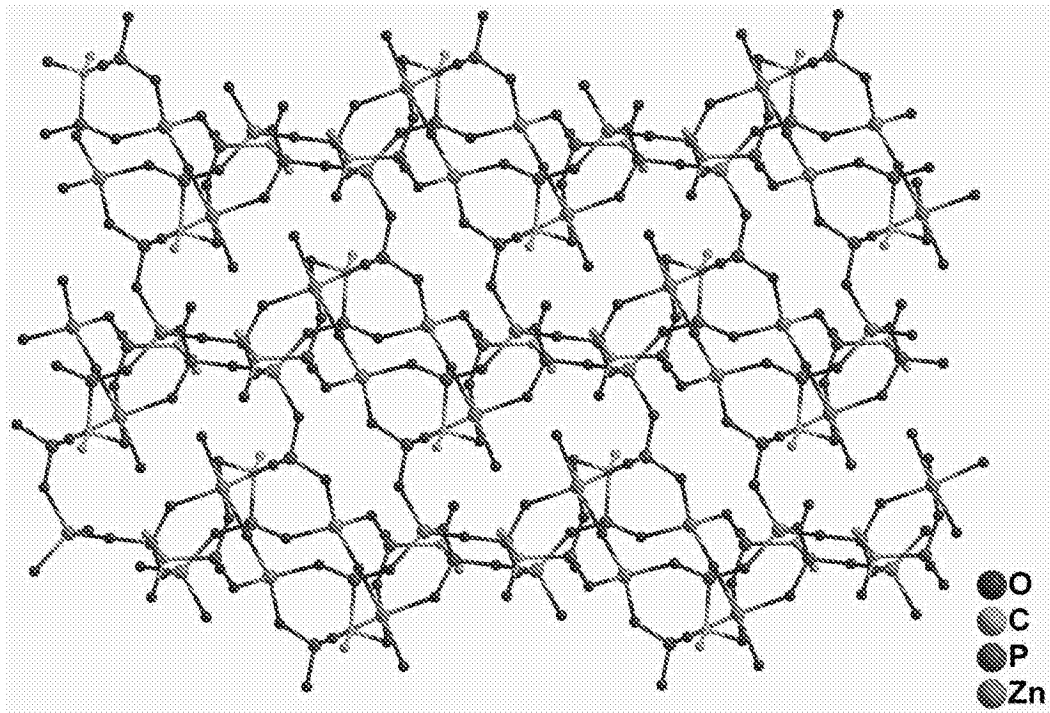


图2

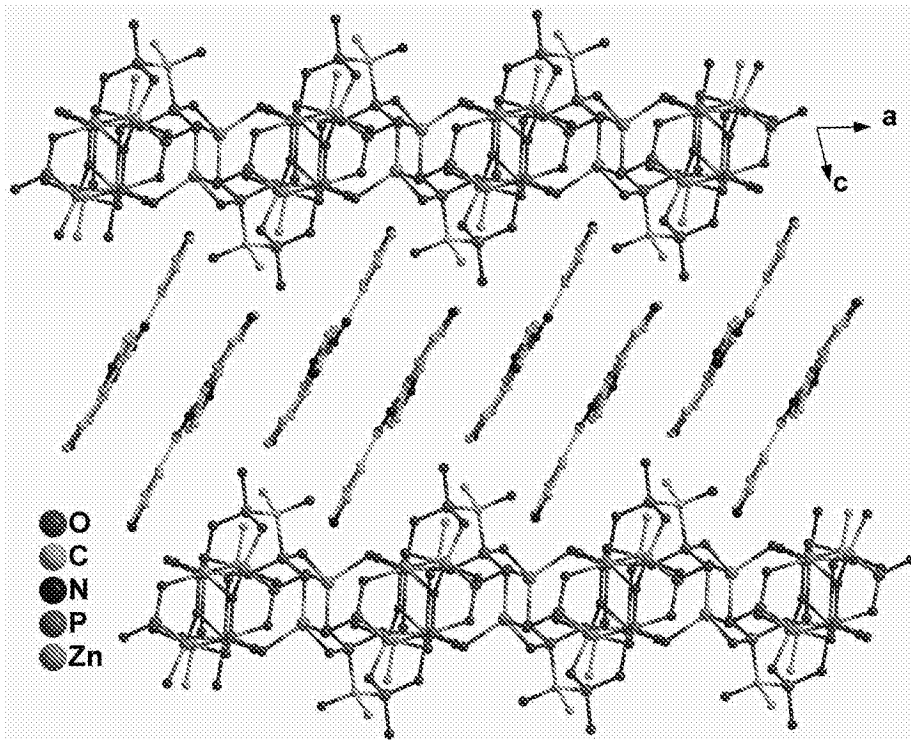


图3

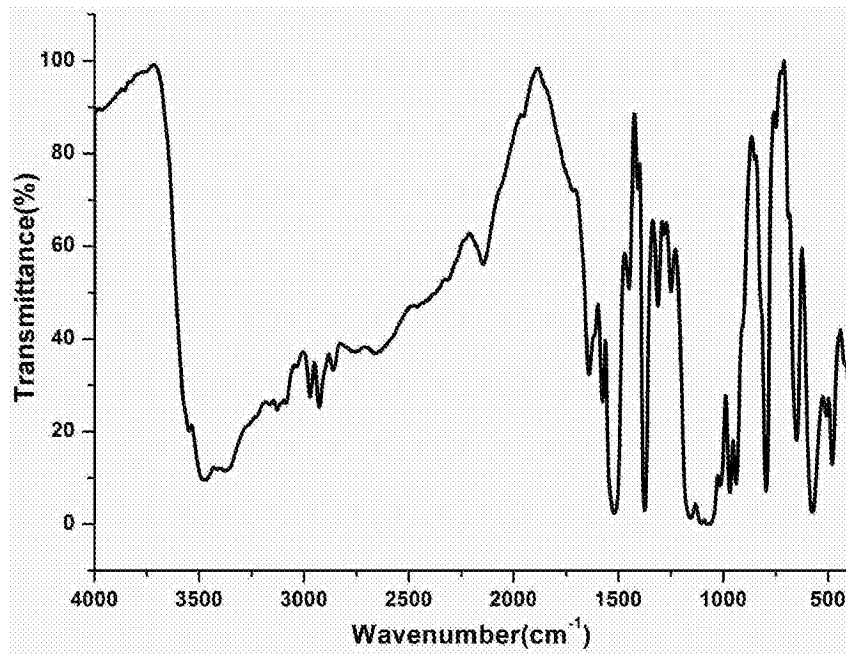


图4

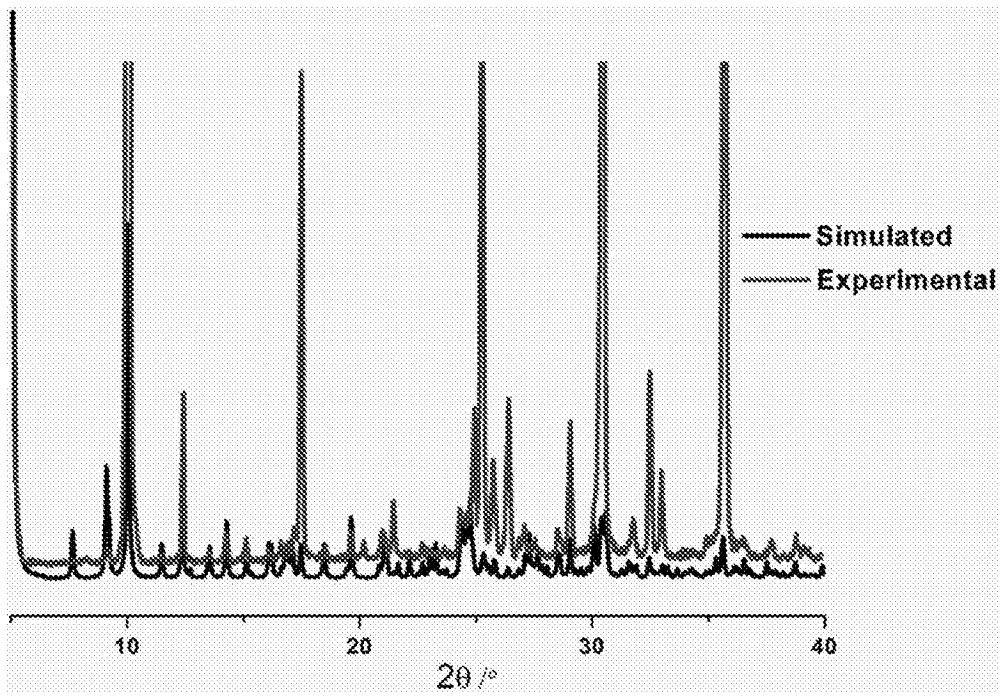


图5

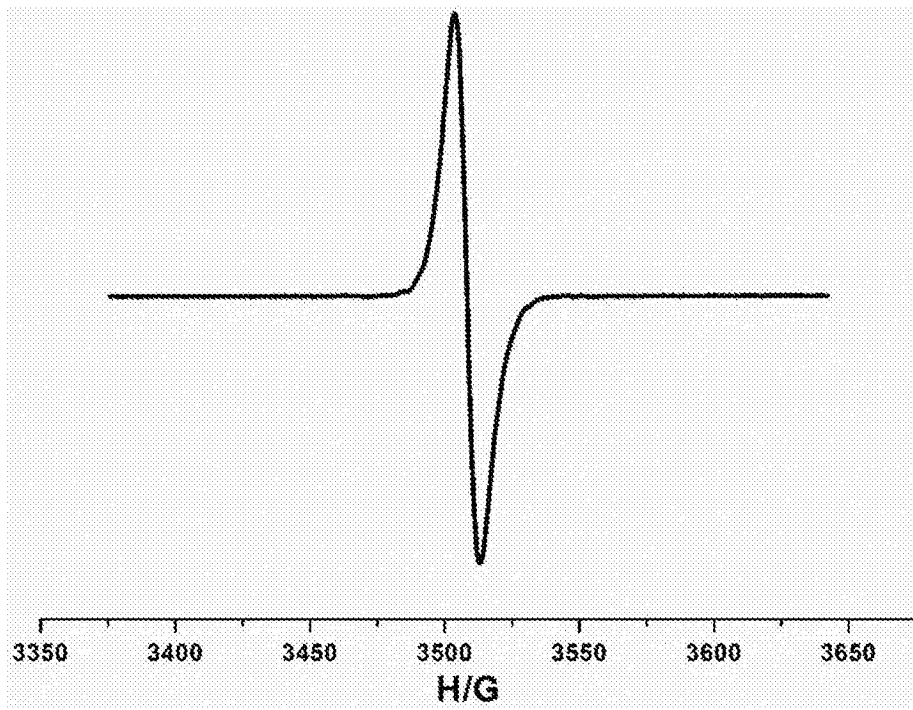


图6

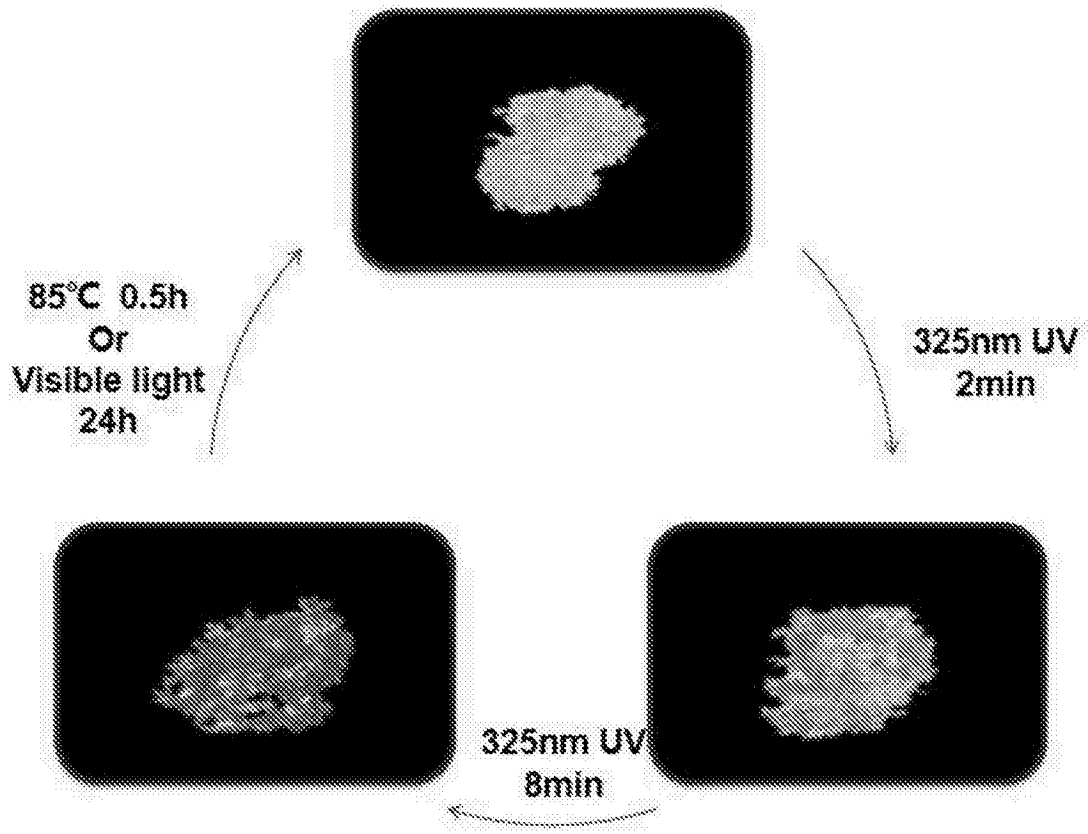


图7