

(12) 按照专利合作条约所公布的国际申请

(19) 世界知识产权组织
国际局

(43) 国际公布日
2018 年 7 月 12 日 (12.07.2018)



(10) 国际公布号
WO 2018/127245 A1

(51) 国际专利分类号:
C09K 19/58 (2006.01) **C07C 245/10** (2006.01)

200433 (CN)。 韦嘉(WEL, Jia); 中国上海市杨浦区邯郸路220号, Shanghai 200433 (CN)。

(21) 国际申请号: PCT/CN2018/076547

(22) 国际申请日: 2018 年 2 月 12 日 (12.02.2018)

(25) 申请语言: 中文

(26) 公布语言: 中文

(30) 优先权:
201710000520.6 2017年1月3日 (03.01.2017) CN

(71) 申请人: 复旦大学 (FUDAN UNIVERSITY) [CN/CN]; 中国上海市杨浦区邯郸路 220 号, Shanghai 200433 (CN)。

(72) 发明人: 俞燕蕾(YU, Yanlei); 中国上海市杨浦区邯郸路220号, Shanghai 200433 (CN)。 秦朗(QIN, Lang); 中国上海市杨浦区邯郸路220号, Shanghai

(74) 代理人: 上海一平知识产权代理有限公司 (XU AND PARTNERS, LLC.); 中国上海市普陀区真北路 958 号天地科技广场 1 号楼 106 室, Shanghai 200333 (CN)。

(81) 指定国(除另有指明, 要求每一种可提供的国家保护): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL,

(54) Title: PHOTORESPONSE TRI-STABLE CHIRAL MOLECULAR MATERIAL, PREPARATION METHOD AND USE THEREOF

(54) 发明名称: 一种光响应三稳态手性分子材料及其制备方法和应用

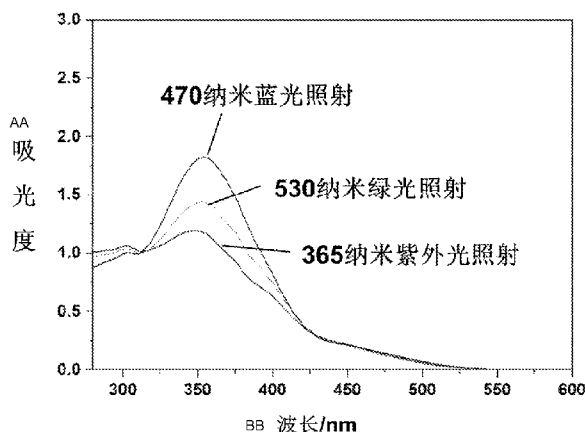


图 1

AA ABSORBANCE
BB WAVE LENGTH
470 NANO BLUE LIGHT IRRADIATION
530 NANO GREEN LIGHT IRRADIATION
365 NANO ULTRAVIOLET LIGHT IRRADIATION

(57) Abstract: The invention belongs to the technical field of photoresponse materials, in particular to a photoresponse tri-stable chiral molecular material and a preparation method and a use thereof. The chiral molecule provided by the present invention has two azobenzene structural units with different photoresponsive properties. Under the driving of three wavelengths of light, three different stable configurations can be formed. The chiral molecule of the present invention has tri-stable properties in both solution and liquid crystal, and can reversibly change under the driving of three wavelengths of light. The chiral molecule of the present invention is dissolved in a liquid crystal and then poured into a parallel-oriented liquid crystal cell, and by using the tri-stable property of the chiral

SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG,
US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW。

- (84) 指定国 (除另有指明, 要求每一种可提供的地区
保护): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ,
NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 欧亚 (AM,
AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 欧洲 (AL, AT, BE, BG,
CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU,
IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT,
RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI,
CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG)。

本国际公布:

- 包括国际检索报告 (条约第21条(3))。
- 包括关于请求恢复一项或多项优先权要求的信息
(细则26之二. 3和48. 2(b) (vii))。

molecule, a segmented control of the reflected light wave band of the liquid crystal cell can be realized, overcoming the limitations of the original singularity control of the wave band of bistable chiral molecules. The present invention can be applied to many fields such as display, sensors, and anti-counterfeiting.

(57) 摘要: 本发明属于光响应材料技术领域, 具体为一种光响应三稳态手性分子材料及其制备方法和应用。本发明提供的手性分子具有两个不同光响应性质的偶氮苯结构单元, 在三种波长光的驱动下, 能够分别形成三种不同的稳定构型。本发明的手性分子在溶液和液晶中均具有三稳态性质, 同时在三种波长的驱动下可发生可逆变化。本发明的手性分子在液晶中溶解后, 灌入平行取向的液晶盒中, 利用手性分子三稳态的性质, 可实现液晶盒反射光波段的分段调控, 突破了原有双稳态手性分子单一调控波段的局限。本发明可应用于显示、传感器、防伪等众多领域。

一种光响应三稳态手性分子材料及其制备方法和应用

技术领域

本发明属于光响应材料技术领域，具体涉及一种光响应三稳态手性分子材料及其制备方法和应用。

背景技术

手性向列相液晶周期性的螺旋结构使其具有选择性反射的特点，成为可以产生结构色的材料。手性向列相液晶的选择性反射可由光、热、电场、机械场等多种外界刺激调控。在众多外界刺激中，光刺激具有快速响应、可远程精确调控、清洁无污染、操作简单等优点。因此，光响应手性向列相液晶材料的研发近年来成为热门，在颜色反射器、变色滤镜、可调控液晶激光、光控柔性显示等领域有巨大的应用前景。

目前获得光响应手性向列相液晶最常用的方法是：在非响应的向列相液晶主体中添加少量的光响应手性分子。分子手性被放大，诱导液晶主体自组装形成螺旋超结构，即手性向列相液晶。在特定波长光的照射下，光响应手性分子会发生异构化反应，改变自身的构型，从而使得螺旋扭曲力发生改变，螺旋超结构的螺距发生改变，达到调控选择性反射的目的。然而，现有的光响应手性分子都是双稳态，在光照下只具有两种稳定构型。双稳态的手性分子使得手性向列相液晶选择性反射的调控模式单一，仅为单波段，而且调控范围都普遍较窄，这严重阻碍了光响应手性向列相液晶的发展和实际应用。

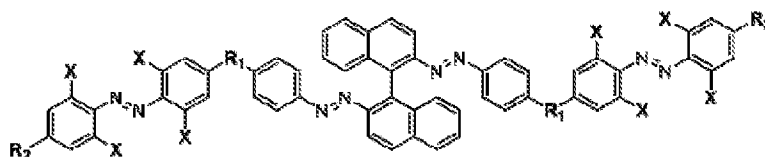
发明内容

本发明的目的是提供一种光响应三稳态手性分子及其制备方法。该手性分子具有

两个不同光响应性质的偶氮苯结构单元，在三种波长光的驱动下，能够分别形成三种不同的稳定构型。

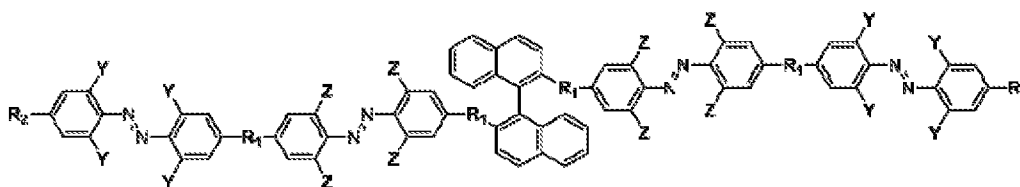
本发明的另一目的在于提供上述光响应三稳态手性分子的应用，应用于光学领域，特别是显示、传感器、防伪等领域。

本发明的目的是这样实现的：一种光响应三稳态手性分子材料，具有两种不同光响应性质的偶氮苯结构单元，其结构通式为：



通式 1

或者



通式 2

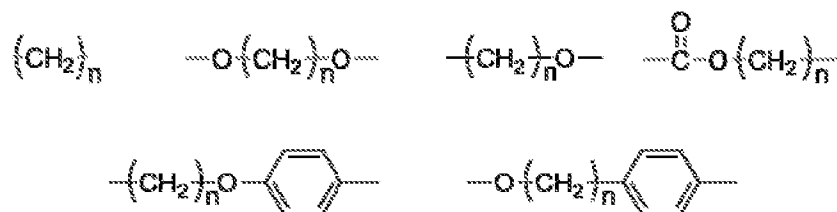
对于通式 1，所述的 X 选自下列结构类型 I 中的任意一种；

对于通式 2，所述的 Y、Z 分别选自下列结构类型 I 或 II 中的一种或几种，且 Y 和 Z 的类型不能相同：

其中，类型 I：—F、—Cl、—OCH₃；

类型 II：—H、—CH₃。

所述的 R₁ 可以是任意一种连接基团，优选自以下结构通式中的一种或一种以上：



其中：n 为 1-12 的整数。

所述的 R_2 是 H，或者是选择于 C_1 、 C_2 、 C_3 、 C_4 、 C_5 、 C_6 、 C_7 、 C_8 、 C_9 、 C_{10} 、 C_{11} 、 C_{12} 烃基或烷氧基，或者是具有极性的端基，该端基选自于氰基、异氰基、羟基、卤素、酯基（ $-\text{COOC}_1\text{-C}_{12}$ 烷基）、羧基（ $-\text{COOH}$ ）、硝基、氨基或酰胺基中的一种。

本发明的光响应三稳态手性分子材料溶解于溶剂或液晶后，在三种波长的光的驱动下，形成能够可逆变化的三稳态。

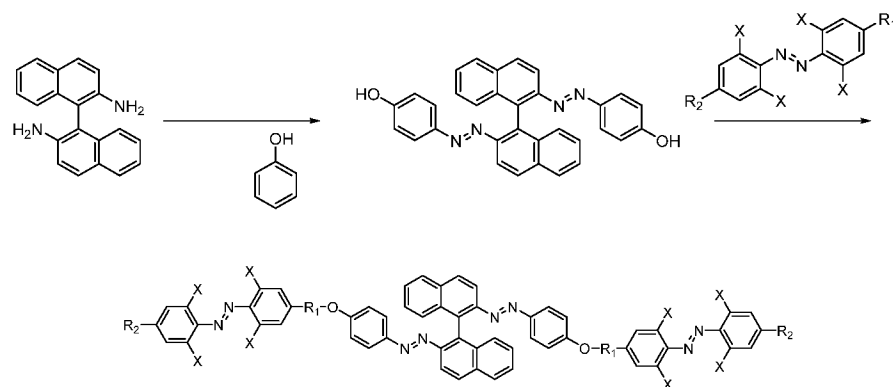
优选地，所述的溶剂是有机溶剂中的一种或者几种的混合，可以选择但不局限于二氯甲烷、三氯甲烷、四氯化碳、四氢呋喃、1,4-二氧六环，乙酸乙酯，甲醇，乙醇，甲苯或者 N,N-二甲基甲酰胺。

优选地，所述的液晶是向列相或者近晶相的单晶或者混晶，可以选择但不局限于对戊基联苯氰，对庚基联苯氰或者对辛基联苯氰。所述的液晶优选方案为混晶 E7。

优选地，所述的三种波长的光，分别为 300-400 纳米波段中的任意一段、400-480 纳米波段中的任意一段、500-560 纳米或 600-650 纳米波段中的任意一段。

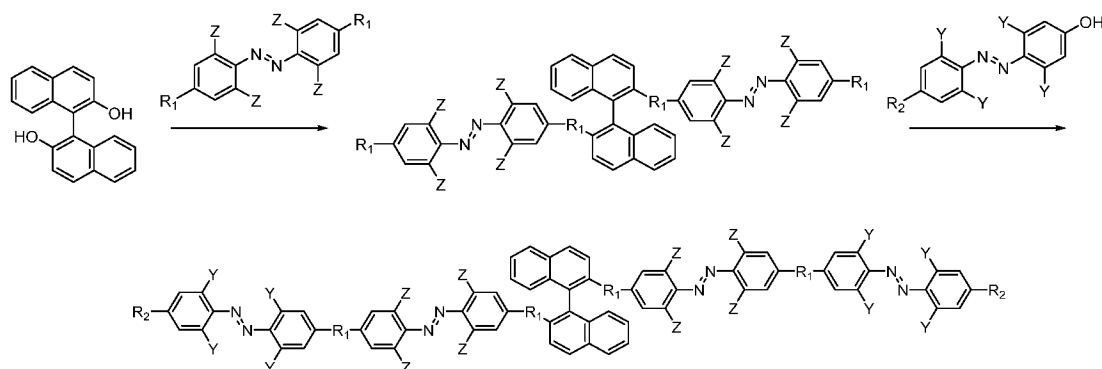
本发明提供的上述三光响应三稳态手性分子材料的制备方法，分两种情形：

对于通式 I，具体步骤如下：



首先，用联萘二胺通过重氮化-偶联反应合成联萘偶氮苯结构，然后，在氩气保护下，将含 X 结构的偶氮苯与联萘偶氮苯按摩尔比（2-3）：1 溶解在有机溶剂中，通过偶联反应得到目标手性分子；

对于通式 II，具体步骤如下：



首先，分别通过重氮化-偶联反应制备含有 Y 结构和 Z 结构的偶氮苯，然后，在氩气保护下，先将含有 Z 结构的偶氮苯与联萘按摩尔比 (2-3): 1 溶解在有机溶剂中通过偶联反应与联萘偶联，再将含有 Y 结构的偶氮苯与上述产物按摩尔比 (2-3): 1 溶解在有机溶剂中，通过偶联反应得到目标手性分子。

本发明制备得到的光响应三稳态手性分子溶解于溶剂或液晶后，在三种波长光的驱动下，形成能够可逆变化的三稳态。涉及的溶剂是有机溶剂中的一种或者几种的混合，可以选择但不局限于二氯甲烷、三氯甲烷、四氯化碳、四氢呋喃、1,4-二氧六环，乙酸乙酯，甲醇，乙醇，甲苯或者 N,N-二甲基甲酰胺。涉及的液晶是向列相或者近晶相的单晶或者混晶，可以选择但不局限于对戊基联苯氰，对庚基联苯氰或者对辛基联苯氰。

将制备得到的光响应三稳态手性分子与液晶混合均匀后，灌入液晶盒中，利用三种波长光辐射，可实现液晶盒反射光波段的分段调控。涉及的液晶优选方案为混晶 E7。

所述的三种波长的光，分别为 300-400 纳米波段中的任意一段、400-480 纳米波段中的任意一段、500-560 纳米或 600-650 纳米波段中的任意一段。

基于上述特性，本发明提供的光响应三稳态手性分子材料可应用于光学领域，特别是显示、传感器、防伪等领域。

本发明的优势在于：本发明将两种不同光响应的性质的偶氮苯结构单元连接在一个手性中心上，使该手性分子变成三稳态，具有三个稳定构型，突破了以往双稳态手性分子的限制，是一种新型的光响应手性分子材料；同时本发明得到的手性分子材料与液晶混合均匀后灌入液晶盒，能够利用三种波长光实现其反射光波段的分段调控，突破了原有双稳态手性分子单一调控波段的局限。

应理解，在本发明范围内中，本发明的上述各技术特征和在下文(如实施例)中具体描述的各技术特征之间都可以互相组合，从而构成新的或优选的技术方案。限于篇幅，在此不再一一累述。

附图说明

图 1 为本发明实施例 2 中的紫外可见吸收光谱图。

图 2 为本发明实施例 3 中的偏光显微镜照片。

图 3 为本发明实施例 4 中的反射光谱图。

图 4 显示了本发明手性分子和液晶形成的胆甾相液晶具有的三个状态。

图 5 显示了本发明手性分子的三个构型。

图 6 显示了本发明手性分子和液晶混合后，利用掩模成像的结果。

图 7 说明本发明的手性分子在液晶中具有良好的抗疲劳性能。

图 8 显示了本发明的手性分子与液晶混合后在液晶盒中或毛细管中颜色变化过程。

图 9 显示了本发明的手性分子与液晶混合后波长的变化。

具体实施方式

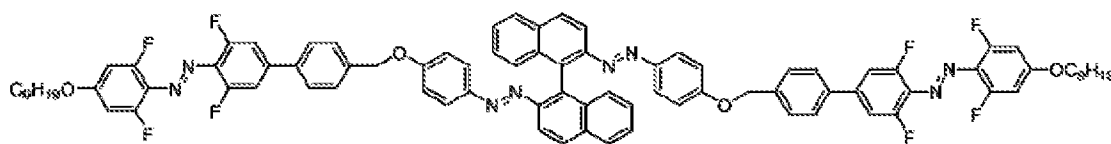
本发明人通过广泛而深入的研究，首次意外地发现了一类光响应三稳态手性分子

化合物，其在三种波长光的驱动下，能够分别形成三种不同的稳定构型，且在三种波长的驱动下可发生可逆变化。在此基础上完成了本发明。

本发明的手性分子

本发明的手性分子，也称为本发明的三稳态手性分子，具有通式 1 或通式 2 所示的结构，其具有两个不同光响应性质的偶氮苯结构单元，在三种波长光的驱动下，能够分别形成三种不同的稳定构型。本发明的手性分子在溶液和液晶中均具有三稳态性质，同时在三种波长的驱动下可发生可逆变化。

本发明的三稳态手性分子在不同波长光的照射下构型会发生变化。以通式 1-1 所示的化合物为例，



通式 1-1

在 530 nm（绿）光的照射下，氟取代偶氮苯发生 trans-cis 异构化反应，而普通偶氮苯保持 trans 异构体，所以此时的手性分子对应构型 II。在 365 nm（紫外）光的照射下，氟取代偶氮苯和普通偶氮苯均发生 trans-cis 异构化反应，此时的手性分子对应构型 III。在 470 nm（蓝）光的照射下，氟取代偶氮苯和普通偶氮苯均发生 cis-trans 异构化反应，此时手性分子对应构型 I。如图 5 所示。

将手性分子和液晶混合均匀后形成胆甾相液晶，灌入平行取向的液晶盒中，胆甾相液晶的螺旋方向垂直于液晶盒平面，由于手性分子具有三稳态，所以该胆甾相液晶也具有三个状态，State I，State II 和 State III，也分别对应手性分子的构型 I，II 和 III。State I 和 II 之间的反射波长变化落于可见光范围内，State II 和 III 之间的反射波长变化落于近红外区域。这样，胆甾相液晶就能显示红绿蓝黑，如图 4 所示。

应用

本发明的手性分子可应用于光学领域，特别是显示、传感器、防伪等领域。例如，彩色电子书，光控液晶黑板，可擦写手写板；可调控波长滤镜，多重变色防伪编码等。

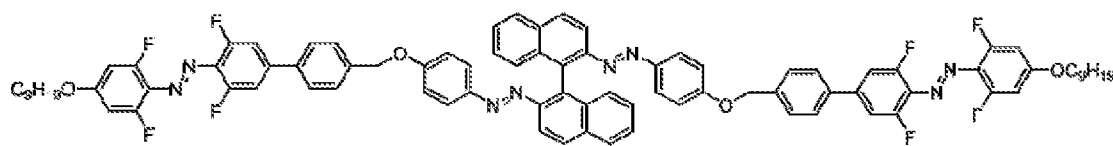
本发明的手性分子在液晶中溶解后，灌入平行取向的液晶盒中，利用手性分子三稳态的性质，可实现液晶盒反射光波段的分段调控，突破了原有双稳态手性分子单一调控波段的局限。

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并不用于限制本发明的范围。下列实施例中未注明具体条件的实验方法，通常按照常规条件，或按照制造厂商所建议的条件。除非另外说明，否则百分比和份数是重量百分比和重量份数。

以下实施例中所用的实验材料和试剂如无特别说明均可从市售渠道获得。

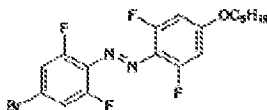
实施例 1

制备符合通式 1-1 结构的分子，如下图所示：



步骤 (1)

1-(4-溴-2,6-二氟苯基)-2-(2,6-二氟-4-(壬氧基)苯基)二氮烯的合成

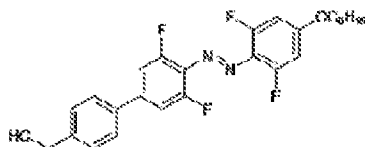


在圆底烧瓶中加入 10 g 4-溴-2,6-二氟苯胺和盐酸溶液，低温搅拌下向体系中加入亚硝酸钠 3.3 g 的水溶液 50 mL，反应 5 h。加入 3,5-二氟苯酚 7.25 g、氢氧化钠 2 g 的水溶液 60 mL，调节 pH 为碱性，继续反应 3 h，然后在室温下搅拌 1 h。调节 pH 为酸

性后，将反应液过滤，滤饼用蒸馏水洗涤，得到中间产物。在圆底烧瓶中加入中间产物、2.9 g 1-溴壬烷、3.1 g 碳酸钾和少量碘化钾，再加入 30 mL DMF 搅拌溶解，油浴加热至 130°C，反应 12 h。反应结束后，蒸去溶剂，以石油醚和二氯甲烷的混合溶剂为洗脱剂进行柱层析，再用甲醇重结晶后得到产物。

步骤 (2)

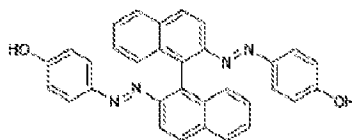
(4'-((2,6- 二氟-4-(壬氧基)苯基)二氮烯基)-3',5'-二氟-[1,1'-联苯基]-4-基)-甲醇的合成



在三颈瓶中加入 5 g 上步产物、2.6 g 4-羟甲基苯硼酸和 30 mL 甲苯溶液，搅拌溶解后加入碳酸钾 6.8 g 水溶液 50 mL 和相转移剂。在氩气保护下加入少量双三苯基磷二氯化钯。加热反应液至 100 °C，反应 24 h。反应结束后，蒸去溶剂，以乙酸乙酯为洗脱液进行柱层析后得到产物。

步骤 (3)

4,4'-(-[1,1'-联二萘]-2,2'-二基二(二氮烯-2,1-二基))二苯酚的合成



在烧杯中加入 1.0 g 1,1'-联萘-2,2'-二胺和盐酸溶液，将烧杯置于冰水浴中。向烧杯内滴加亚硝酸钠 4.1 g 水溶液 20 mL，滴加完成后继续搅拌 3 h，得到重氮盐溶液。在另一烧杯中加入 3.8 g 苯酚、5.0 g 氢氧化钠和 30 mL 水溶液，搅拌溶解后将烧杯置于冰水浴中。将制备好的重氮盐溶液滴加到该体系中，继续搅拌 2 h，然后在室温下搅拌 1 h。调节 pH 为酸性，将反应液过滤，滤饼用蒸馏水洗涤，得到粗产物，用甲醇重结晶得到产物。

步骤 (4)、目标化合物的合成，在三口烧瓶中加入 2.0 g

4,4'-([1,1'-联二萘]-2,2'-二基二(二氮烯-2,1-二基))二苯酚、6.0 g 三苯基膦和 40 mL THF 溶液。在氩气保护下，滴加 7.0 g (4'-((2,6- 二氟-4-(壬氧基)苯基)二氮烯基)-3',5'-二氟-[1,1'-二苯基]-4-基)甲醇和 7.0 g 偶氮二甲酸二异丙酯的 THF 溶液 40 mL，升温至回流反应 24 h。反应结束后，用二氯甲烷和水萃取 3 次，取有机层用无水硫酸镁干燥，以石油醚为洗脱液进行柱层析得到产物。

实施例 2

将实施例 1 中制备的手性分子溶解于二氯甲烷溶液中，在室温下，利用紫外可见吸收光谱仪检测其吸收光谱在 530 纳米的绿光、470 纳米的蓝光、365 纳米的紫外光照射下的变化。

测试结果如图 1 所示，在不同波长光的照射下，吸收光谱曲线各不相同。530 纳米的绿光照射下，350 纳米吸收峰处于中间位置；365 纳米的紫外光照射下，350 纳米吸收峰位置最低；470 纳米的蓝光照射下，350 纳米吸收峰位置最高。说明所制备的手性分子在溶液中具有三个稳态。

实施例 3

将实施例 1 中制备的手性分子与混合液晶 E7 混合均匀后灌入楔形盒中，在室温下，用 530 纳米的绿光、470 纳米的蓝光、365 纳米的紫外光对楔形盒进行照射，使用偏光显微镜观察缺陷线之间的宽度，计算出螺旋扭曲力数值。

测试结果如图 2 所示，在不同波长光的照射下，螺旋扭曲力数值各不相同。530 纳米的绿光照射下，螺旋扭曲力为 $112 \mu\text{m}^{-1}$ ；365 纳米的紫外光照射下，螺旋扭曲力为 $36 \mu\text{m}^{-1}$ ；470 纳米的蓝光照射下，螺旋扭曲力为 $160 \mu\text{m}^{-1}$ 。说明所制备的手性分子在液晶中具有三个稳态。

实施例 4

实验过程：将实施例 1 中制备的手性分子与混合液晶 E7 混合均匀后灌入楔形盒中，在室温下，用 530 纳米的绿光、470 纳米的蓝光、365 纳米的紫外光对楔形盒进行循环照射，使用偏光显微镜观察缺陷线之间的宽度，计算出螺旋扭曲力数值。

结果说明：测试结果如图 7 所示，在不同波长光的循环照射下，各稳态螺旋扭曲力数值依旧保持。530 纳米的绿光照射下，螺旋扭曲力保持为 $112\ \mu\text{m}^{-1}$ ；365 纳米的紫外光照射下，螺旋扭曲力保持为 $36\ \mu\text{m}^{-1}$ ；470 纳米的蓝光照射下，螺旋扭曲力保持为 $160\ \mu\text{m}^{-1}$ 。说明所制备的手性分子在液晶中具有良好的抗疲劳性能。

实施例 5

实验过程：将实施例 1 中制备的手性分子与混合液晶 E7 混合均匀后灌入平行取向的液晶盒中或者毛细管内，在室温下，用 530 纳米的绿光、470 纳米的蓝光对液晶盒进行照射，使用偏光显微镜观察反射颜色的变化。

结果说明：测试结果如图 8 所示。530 纳米的绿光照射下 ($80\ \text{mW cm}^{-2}$)，液晶盒反射颜色在 7 秒后由蓝变绿，23 秒再变红，如图 8a 所示；470 纳米的蓝光照射下 ($40\ \text{mW cm}^{-2}$)，液晶盒反射颜色在 5 秒后又由红变绿，14 秒后再变蓝，如图 8b 所示。而且，在毛细管内依然可以观察到这个变化过程，如图 8c 所示。

实施例 6

实验过程：将实施例 1 中制备的手性分子与混合液晶 E7 混合均匀后灌入平行取向液晶盒中，在室温下，用 530 纳米的绿光、365 纳米的紫外光对液晶盒进行照射，使用反射光谱仪检测反射峰位置。

结果说明：测试结果如图 9 所示。365 纳米的紫外光照射下 ($3\ \text{mW cm}^{-2}$)，液晶

盒反射波长从 670 nm 处发生红移，最终达到 2100 nm，如图 9a 所示；530 纳米的蓝光照射下 (20 mW cm^{-2})，液晶盒反射波长从 2100 nm 处发生蓝移，最终达到 670 nm，如图 9b 所示。

实施例 7

将实施例 1 中制备的手性分子与混合液晶 E7 混合均匀后灌入平行取向液晶盒中，在室温下，用 530 纳米的绿光、470 纳米的蓝光、365 纳米的紫外光对液晶盒进行照射，使用反射光谱仪检测反射峰位置。

测试结果如图 3 所示，使用 530 纳米的绿光和 470 纳米的蓝光能够在可见光波段调节液晶盒的反射波长 (440-670 nm)；365 纳米的紫外光和 530 纳米的绿光能够在近红外光波段调节液晶盒的反射波长 (670-2100 nm)。说明利用所制备手性分子三稳态的性质，可实现液晶盒反射光波段的分段调控。

实施例 8

实验过程：将实施例 1 中制备的手性分子与混合液晶 E7 混合均匀后灌入平行取向液晶盒中，先用 530 nm 的绿光照射液晶盒使其达到想要的颜色，再用 365 nm 紫外光通过掩膜版照射液晶盒，观察其颜色变化。

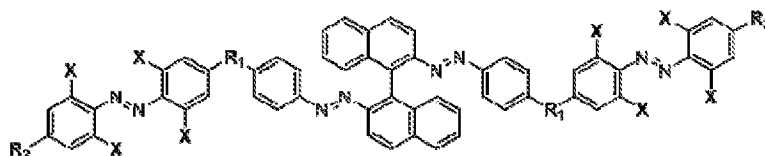
结果表明：当用 80 mW cm^{-2} 的绿光照射 25 秒后，再用 5 mW cm^{-2} 的紫外光透过形状为 2017 的掩膜版进行照射 30 秒，液晶盒上显示红色 2017 图案；当用 80 mW cm^{-2} 的绿光照射 10 秒后，再用 5 mW cm^{-2} 的紫外光透过形状为 NATURE 的掩膜版进行照射 30 秒，液晶盒上显示绿色 NATURE 图案；当用 80 mW cm^{-2} 的绿光照射 2 秒后，再用 5 mW cm^{-2} 的紫外光透过形状为 CLC 的掩膜版进行照射 30 秒，液晶盒上显示蓝色 CLC 图案；当用 80 mW cm^{-2} 的绿光依次对液晶盒从左往右照射 2 秒、10 秒、25

秒后，再用 5 mW cm^{-2} 的紫外光透过形状为 FDU 的掩膜版进行照射 30 秒，液晶盒上显示红绿蓝 FDU 图案。如图 6 所示。

在本发明提及的所有文献都在本申请中引用作为参考，就如同每一篇文献被单独引用作为参考那样。此外应理解，在阅读了本发明的上述讲授内容之后，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。

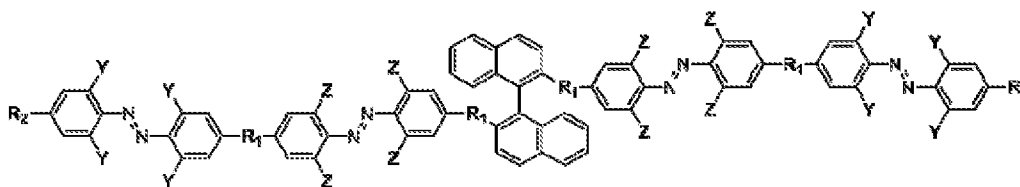
权 利 要 求

1. 一种光响应三稳态手性分子材料，其特征在于，该手性分子具有两种不同光响应性质的偶氮苯结构单元，其结构通式为：



通式 1

或者



通式 2

对于通式 1，所述的 X 选自下列结构类型 I 中的任意一种；

对于通式 2，所述的 Y、Z 分别选自下列结构类型 I 或 II 中的一种或几种，且 Y 和 Z 的类型不能相同：

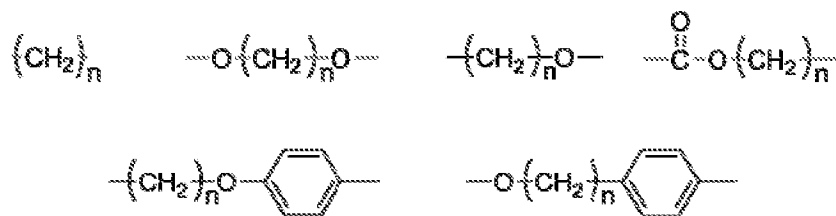
其中，类型 I：—F、—Cl、—OCH₃；

类型 II：—H、—CH₃；

所述的 R₁ 是任意一种连接基团；

所述的 R₂ 是 H，或者是选择于 C₁、C₂、C₃、C₄、C₅、C₆、C₇、C₈、C₉、C₁₀、C₁₁、C₁₂ 烷基或烷氧基，或者是具有极性的端基，该端基选自于氰基、异氰基、羟基、卤素、酯基（-COOC₁-C₁₂ 烷基）、羧基（-COOH）、硝基、氨基或酰胺基中的一种。

2、根据权利要求 1 所述三光响应三稳态手性分子材料，其特征在于，所述的 R₁ 选自以下结构通式中的一种或一种以上：

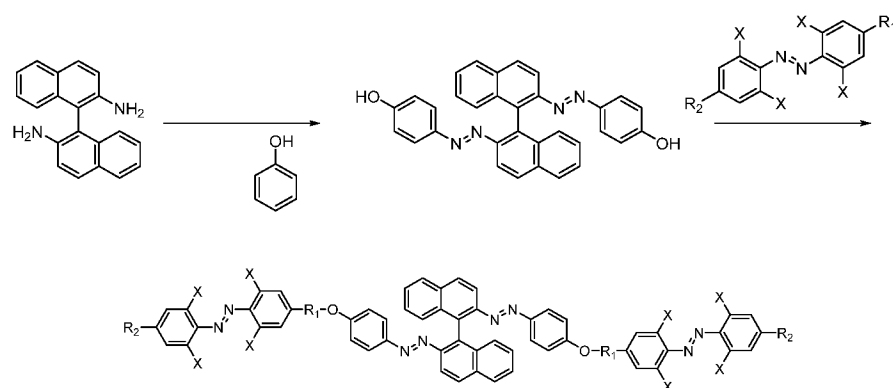


其中：n 为 1-12 的整数。

3、根据权利要求 1 所述三光响应三稳态手性分子材料，其特征在于，所述光响应三稳态手性分子溶解于溶剂或液晶后，在三种波长光的驱动下，形成能够可逆变化的三稳态。

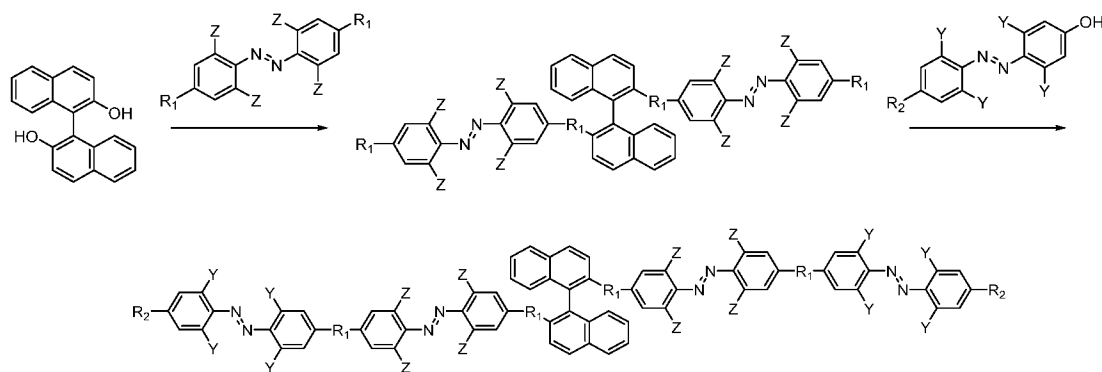
4、根据权利要求 1 所述三光响应三稳态手性分子材料，其特征在于，所述的三种波长的光，分别为 300-400 纳米波段中的任意一段、400-480 纳米波段中的任意一段、500-560 纳米或 600-650 纳米波段中的任意一段。

5、一种如权利要求 1 所述三光响应三稳态手性分子材料的制备方法，其特征在于，对于通式 I，具体步骤如下：



首先，用联萘二胺通过重氮化-偶联反应合成联萘偶氮苯结构，然后，在氩气保护下，将含 X 结构的偶氮苯与联萘偶氮苯按摩尔比（2-3）：1 溶解在有机溶剂中，通过偶联反应得到目标手性分子。

6、一种如权利要求 1 所述三光响应三稳态手性分子材料的制备方法，其特征在于，对于通式 II，具体步骤如下：



首先，分别通过重氮化-偶联反应制备含有 Y 结构和 Z 结构的偶氮苯，然后，在氩气保护下，先将含有 Z 结构的偶氮苯与联萘按摩尔比 (2-3): 1 溶解在有机溶剂中通过偶联反应与联萘偶联，再将含有 Y 结构的偶氮苯与上述产物按摩尔比 (2-3): 1 溶解在有机溶剂中，通过偶联反应联得到目标手性分子。

7、如权利要求 1 所述三光响应三稳态手性分子材料在显示、传感器、防伪领域的应用。

8、如权利要求 7 所述的应用，其特征在于，用于彩色电子书，光控液晶黑板，可擦写手写板；可调控波长滤镜，多重变色防伪编码。

9、一种液晶盒反射光波段的分段调控的方法，其特征在于，包括步骤：将权利要求 1 所述的光响应三稳态手性分子材料与液晶混合均匀后，灌入液晶盒中，利用三种波长光辐射，实现液晶盒反射光波段的分段调控。

10、如权利要求 9 所述的方法，其特征在于，所述的液晶为混晶 E7。

11、如权利要求 9 所述的方法，其特征在于，所述的三种波长的光，分别为 300-400 纳米波段中的任意一段、400-480 纳米波段中的任意一段、500-560 纳米或 600-650 纳米波段中的任意一段。

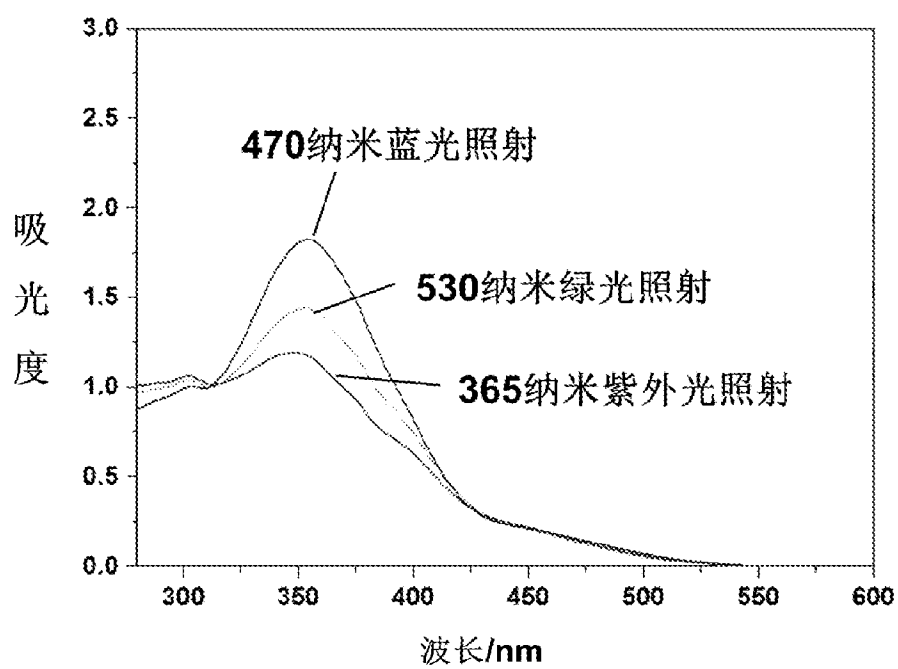


图 1

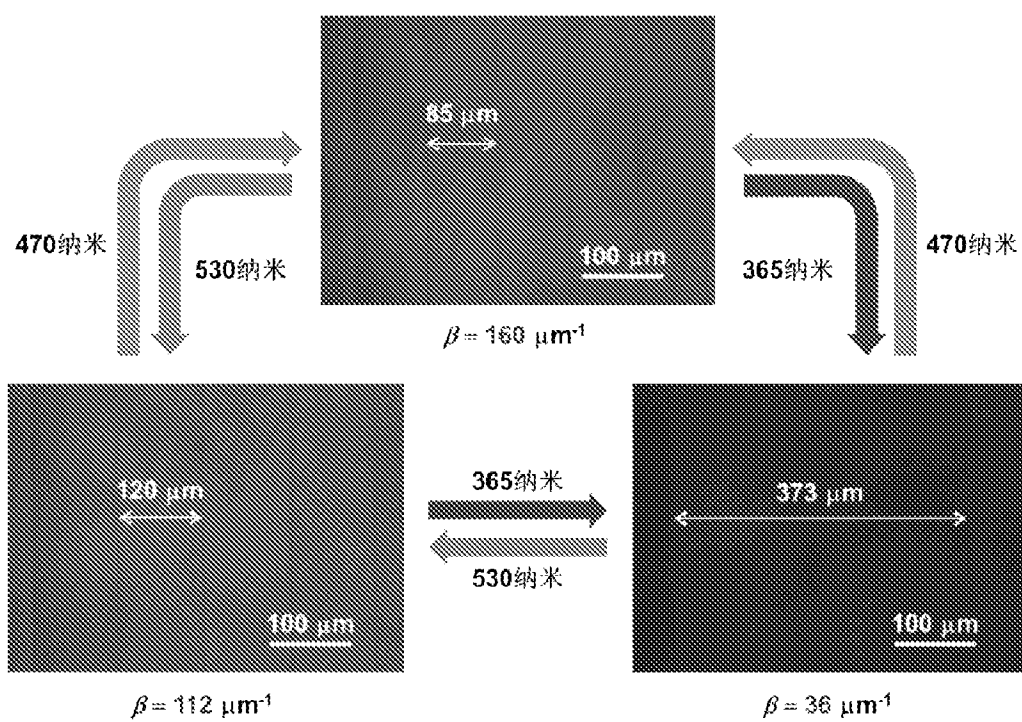


图 2

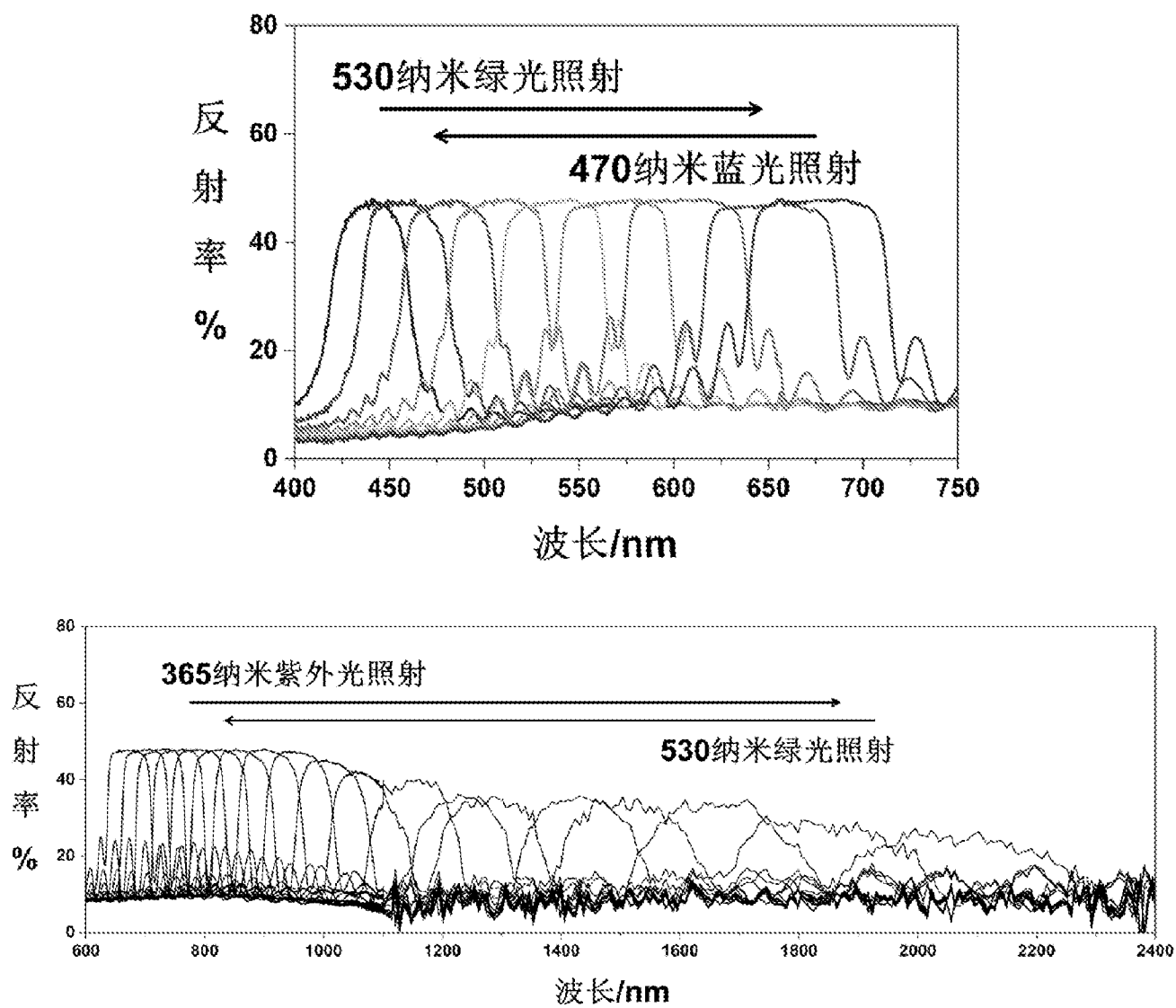


图 3

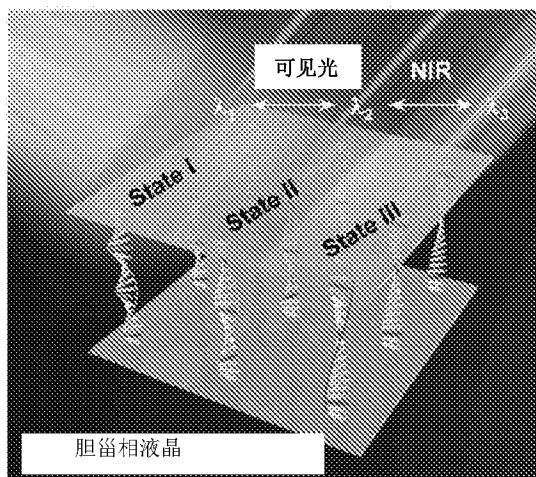


图 4

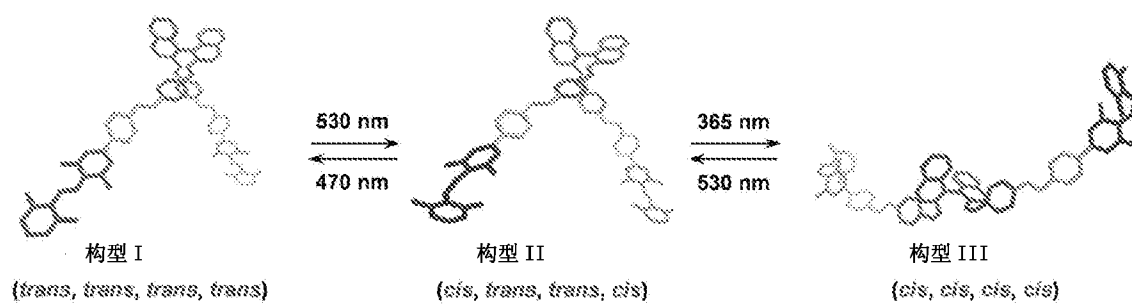


图 5

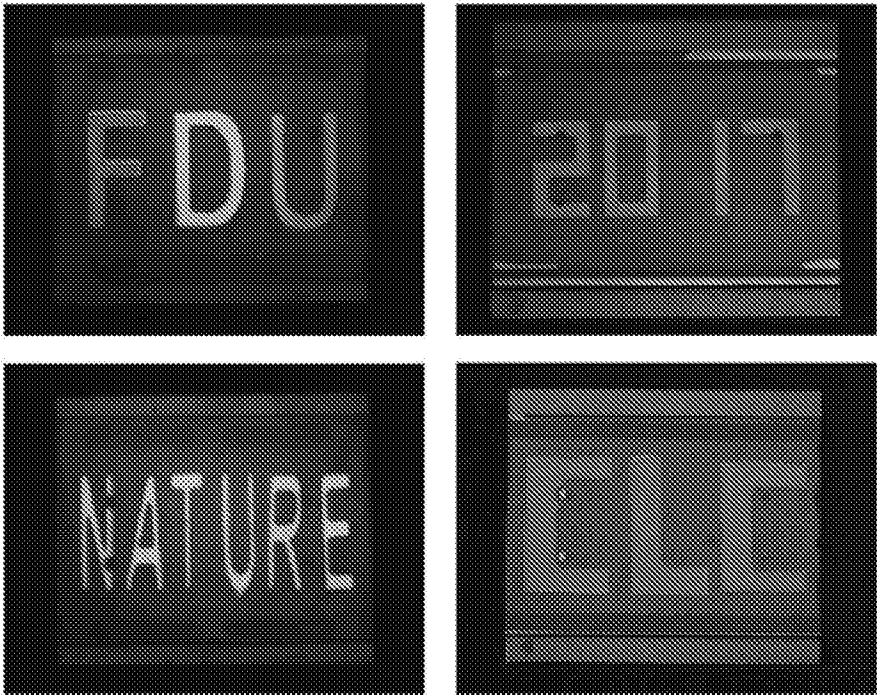


图 6

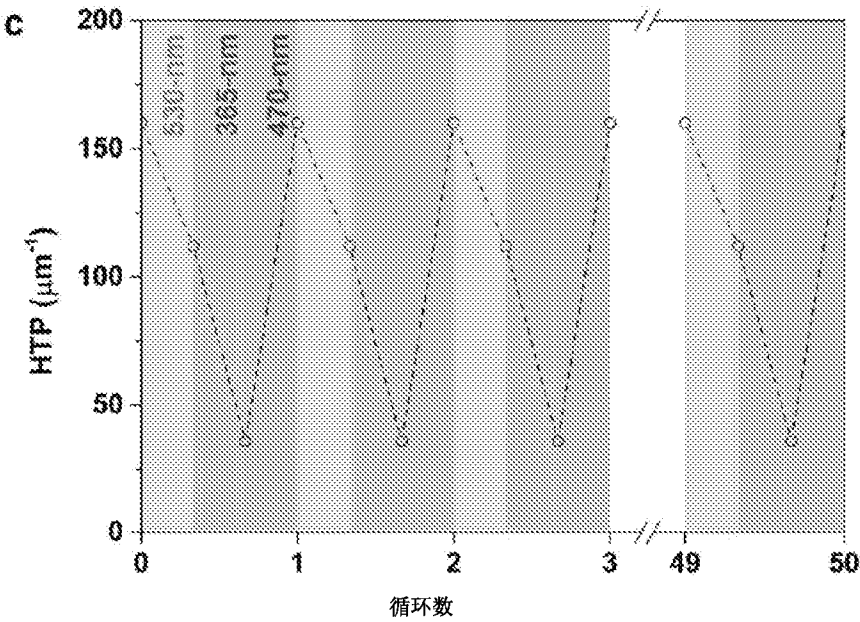


图 7

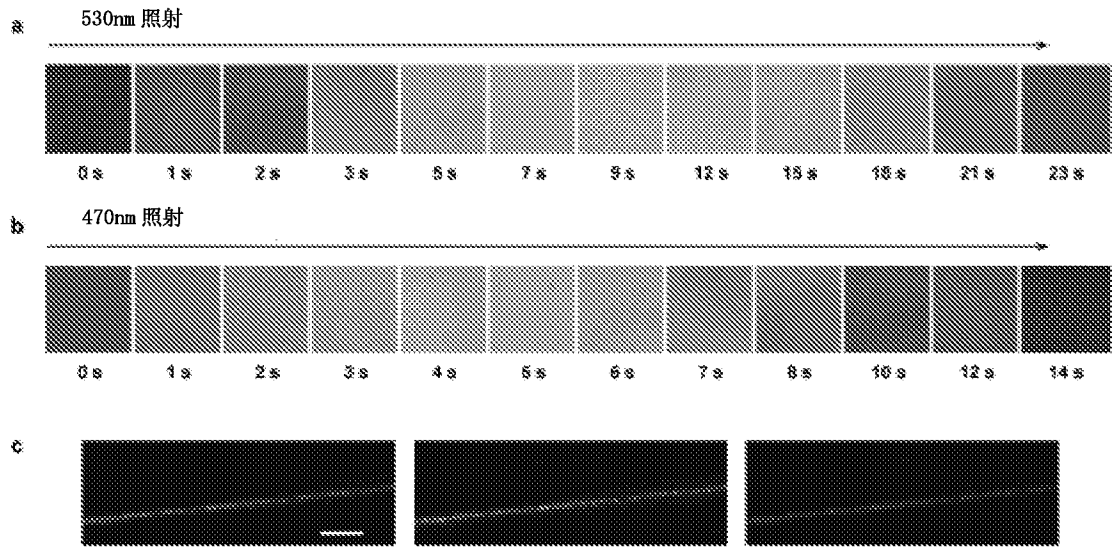


图 8

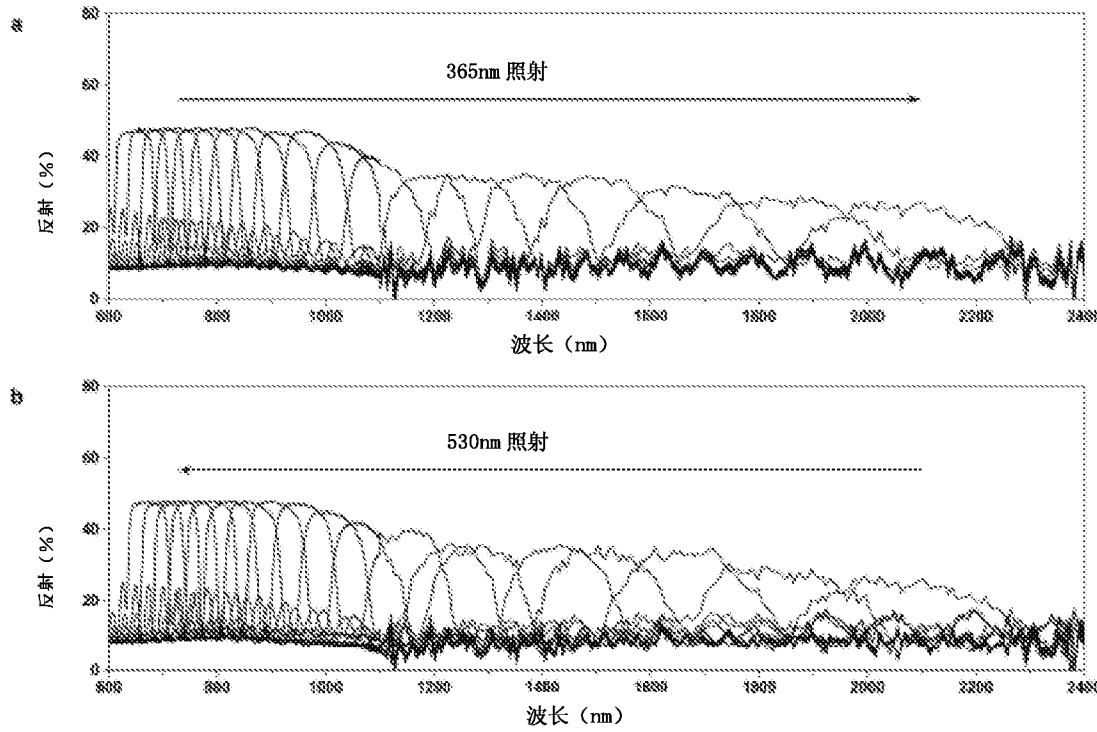


图 9

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/CN2018/076547

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C09K 19/58 (2006.01) i; C07C 245/10 (2006.01) i
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C09K 19/-; C07C 245/-

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CNABS, CPRSABS, CNTXT, CNKI, VEN, CA Caplus: 液晶, 手性, 稳态, 光响应, 偶氮苯, 联苯, liquid crystal, LC, chiral, three stable state, photoreactive, azobenzene, binaphthylene

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
PX	CN 106833680 A (FUDAN UNIVERSITY), 13 June 2017 (13.06.2017), see claims 1-4, and description, paragraphs 0002-0016	1-11
A	CN 105489380 A (KOREA INSTITUTE OF SCIENCE AND TECHNOLOGY), 13 April 2016 (13.04.2016), see description, paragraphs 0026-0036 and 0084-0093	1-11
A	CN 103275736 A (ZHEJIANG XINGXING OPTICS MATERIAL CO., LTD.), 04 September 2013 (04.09.2013), see entire document	1-11
A	WO 2012051127 A2 (UNIV KENT STATE), 19 April 2012 (19.04.2012), see entire document	1-11

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date	“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	“&” document member of the same patent family
“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search 10 April 2018	Date of mailing of the international search report 18 April 2018
Name and mailing address of the ISA State Intellectual Property Office of the P. R. China No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao Haidian District, Beijing 100088, China Facsimile No. (86-10) 62019451	Authorized officer WANG, Zhongliang Telephone No. (86-10) 62084595

International application No.
PCT/CN2018/076547

Form PCT/ISA/210 (patent family annex) (July 2009)

国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2018/076547

A. 主题的分类

C09K 19/58(2006.01)i; C07C 245/10(2006.01)i

按照国际专利分类(IPC)或者同时按照国家分类和IPC两种分类

B. 检索领域

检索的最低限度文献(标明分类系统和分类号)

C09K 19/-; C07C 245/-

包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献

在国际检索时查阅的电子数据库(数据库的名称, 和使用的检索词(如使用))

CNABS, CPRSABS, CNTXT, CNKI, VEN, CA Caplus: 液晶, 手性, 稳态, 光响应, 偶氮苯, 联苯, liquid crystal, LC, chiral, three stable state, photoreactive, azobenzene, binaphthylene

C. 相关文件

类 型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求
PX	CN 106833680 A (复旦大学) 2017年 6月 13日 (2017 - 06 - 13) 参见权利要求1-4; 说明书第0002-0016段	1-11
A	CN 105489380 A (韩国科学技术研究院) 2016年 4月 13日 (2016 - 04 - 13) 参见说明书第0026-0036和0084-0093段	1-11
A	CN 103275736 A (浙江星星光学材料有限公司) 2013年 9月 4日 (2013 - 09 - 04) 参见全文	1-11
A	WO 2012051127 A2 (UNIV KENT STATE) 2012年 4月 19日 (2012 - 04 - 19) 参见全文	1-11

☐ 其余文件在C栏的续页中列出。☒ 见同族专利附件。

* 引用文件的具体类型:

“A” 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件

“E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利

“L” 可能对优先权要求构成怀疑的文件, 或为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件 (如具体说明的)

“O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件

“P” 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件

“T” 在申请日或优先权日之后公布, 与申请不相抵触, 但为了理解发明之理论或原理的在后文件

“X” 特别相关的文件, 单独考虑该文件, 认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性

“Y” 特别相关的文件, 当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时, 要求保护的发明不具有创造性

“&” 同族专利的文件

国际检索实际完成的日期

2018年 4月 10日

国际检索报告邮寄日期

2018年 4月 18日

ISA/CN的名称和邮寄地址

中华人民共和国国家知识产权局(ISA/CN)
中国北京市海淀区蓟门桥西土城路6号 100088

受权官员

王中良

传真号 (86-10)62019451

电话号码 (86-10)62084595

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2018/076547

检索报告引用的专利文件			公布日 (年/月/日)	同族专利			公布日 (年/月/日)
CN	106833680	A	2017年 6月 13日	无			
CN	105489380	A	2016年 4月 13日	US	2016097236	A1	2016年 4月 7日
				KR	20160039433	A	2016年 4月 11日
CN	103275736	A	2013年 9月 4日	CN	103275736	B	2015年 2月 4日
WO	2012051127	A2	2012年 4月 19日	WO	2012051127	A3	2012年 8月 2日

表 PCT/ISA/210 (同族专利附件) (2009年7月)