

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

C07D 401/04 (2006.01)

B82B 3/00 (2006.01)



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200580040375.X

[43] 公开日 2007 年 10 月 31 日

[11] 公开号 CN 101065373A

[22] 申请日 2005.11.22

[21] 申请号 200580040375.X

[30] 优先权

[32] 2004.11.24 [33] US [31] 10/996,834

[86] 国际申请 PCT/US2005/042283 2005.11.22

[87] 国际公布 WO2007/011417 英 2007.1.25

[85] 进入国家阶段日期 2007.5.24

[71] 申请人 3M 创新有限公司

地址 美国明尼苏达州

[72] 发明人 哈桑·萨瓦尼

[74] 专利代理机构 中原信达知识产权代理有限责任公司

代理人 郇春艳 郭国清

权利要求书 3 页 说明书 9 页 附图 1 页

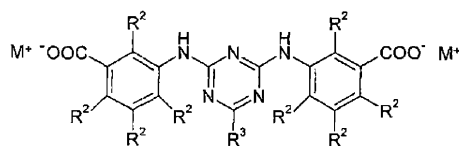
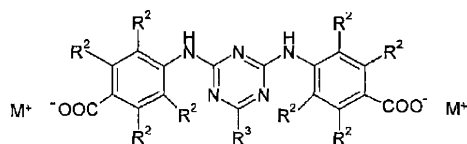
[54] 发明名称

金属色酮化合物

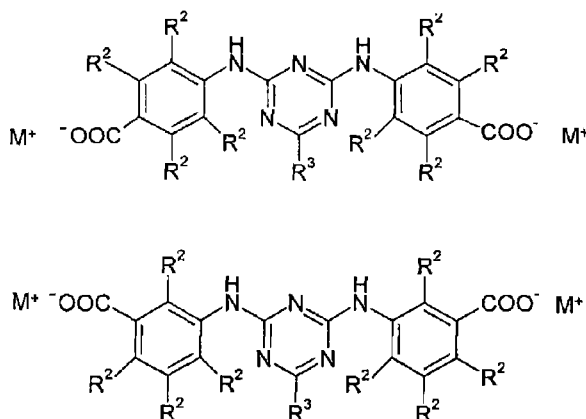
[57] 摘要

一种由下列通式结构之一表示的色酮化合物：

其中，各 R^2 独立地选自给电子基团，吸电子基团和电中性基团， R^3 选自取代和未取代的杂芳环和取代和未取代的杂环，所述的环通过 R^3 环内的氮原子连接到三嗪基上，和 M^+ 是贵金属或过渡金属阳离子。



1. 一种由下列通式结构之一表示的化合物：



其中，各 R^2 独立地选自给电子基团、吸电子基团和电中性基团， R^3 选自取代和未取代的杂芳环和取代和未取代的杂环，所述的环通过 R^3 环内的氮原子连接到三嗪基上，和 M^+ 是贵金属或过渡金属阳离子，和其两性离子。

2. 权利要求 1 的化合物，其中每个所述的 R^2 独立地选自氢、未取代的烷基、被羟基或卤化物官能团取代的烷基、和包括醚、酯或磺酰基的烷基。

3. 权利要求 1 的化合物，其中所述的 R^3 包括衍生自吡啶、哒嗪、嘧啶、吡嗪、咪唑、噁唑、异噁唑、噻唑、噁二唑、噻二唑、吡唑、三唑、三嗪、喹啉和异喹啉的杂芳环。

4. 权利要求 3 的化合物，其中所述 R^3 包括衍生自吡啶或咪唑的杂芳环。

5. 权利要求 4 的化合物，其中所述 R^3 选自吡啶鎓-1-基，4-(二甲基氨基)吡啶鎓-1-基，3-甲基咪唑鎓-1-基，4-(吡咯烷-1-基)吡啶鎓

-1-基, 4-异丙基吡啶鎓-1-基, 4-[(2-羟乙基)甲基氨基] 吡啶鎓-1-基, 4-(3-羟丙基) 吡啶鎓-1-基, 4-甲基吡啶鎓-1-基, 喹啉鎓-1-基, 4-叔丁基吡啶鎓-1-基, 和 3-(2-磺乙基) 吡啶鎓-1-基。

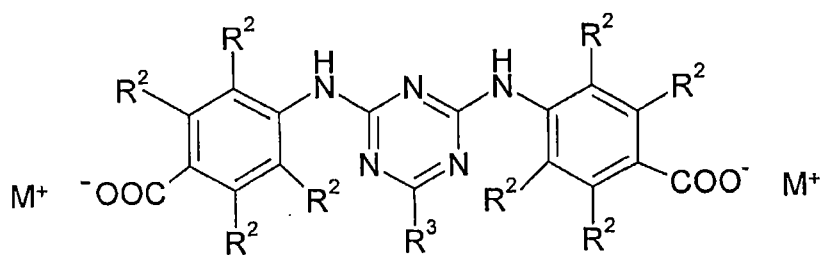
6. 权利要求 1 的化合物, 其中 M^+ 为贵金属阳离子。

7. 权利要求 6 的化合物, 其中 M^+ 选自 Ag^+ , Au^+ , Pt^+ , 和其混合物。

8. 权利要求 7 的化合物, 其中 M^+ 为 Au^+ 。

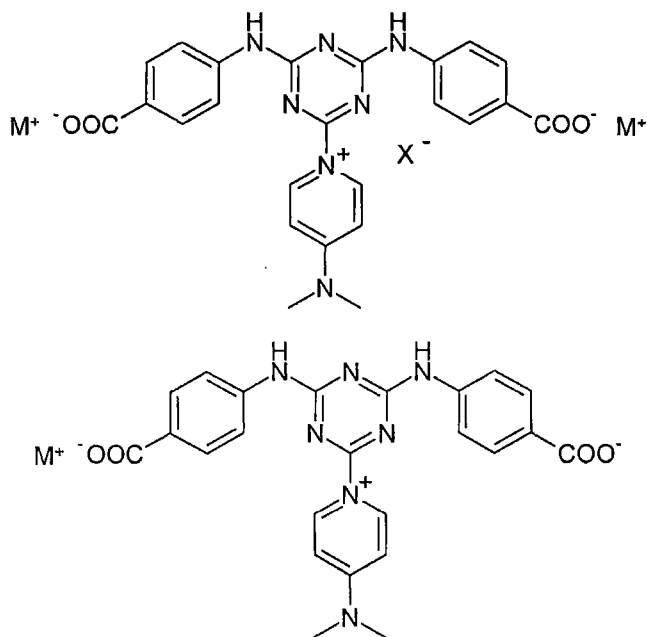
9. 权利要求 1 的化合物, 其中 M^+ 为 Fe^+ 。

10. 由以下结构表示的权利要求 1 的化合物,



和其两性离子。

11. 由以下结构之一表示的权利要求 10 的化合物:



其中 X⁻ 为抗衡离子。

12. 权利要求 11 的化合物，其中 M⁺ 为 Au⁺。

13. 权利要求 11 的化合物，其中 X⁻ 选自 HSO₄⁻，Cl⁻，CH₃COO⁻ 和 CF₃COO⁻。

14. 一种制备取向金属纳米结构的方法，包括(a)将含有权利要求 1 的化合物的溶液施加到基材表面上，和(b)还原所述金属。

15. 权利要求 14 的方法，进一步包括除去所述化合物。

金属色酮化合物

技术领域

本发明涉及色酮(chromonic)化合物,本发明的另一方面涉及利用色酮化合物制备金属纳米结构的方法。

背景技术

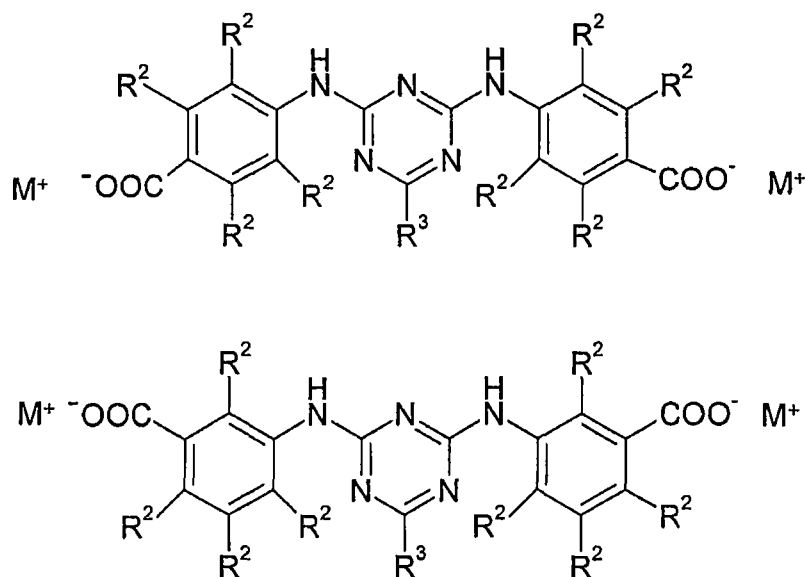
近年来,进行了越来越多的研究以研发用于多种技术领域的纳米级(即,在 0.1-100 nm 范围)范围的金属结构,所述技术领域如,电子和光学设备,生物材料的标记,磁记录介质和量子计算。

已经研发了众多的方法用于合成/制造金属纳米结构,如金属纳米线、纳米棒、纳米管和纳米带。目前的方法包括例如通过将金属化学沉积到纳米多孔材料的孔中而由金属扩增工艺制备金属纳米线(参见例如,Barbic 等人, J. Appl. Phys., 91, 9341(2002)),和通过气液固(VLS)方法制造金属纳米线/纳米管,其中包括气态反应物在金属溶剂的纳米级液滴中的溶解,随后为单晶线的成核核生长(例如参见 Ding 等人., J. Phys. Chem. B 108, 12280(2004))。然而,存在控制金属纳米结构的尺寸和形状以及它们的取向和分布的问题,尤其是在大规模下。

发明概述

考虑到前述内容,已经认识到需要一种制备纳米结构的方法,其在相对大的范围内提供对于金属纳米结构的尺寸和形状以及它们的取向和分布的控制。

简言之,本发明的一个方面提供了一种可用于制备金属纳米结构方法中的色酮化合物。所述化合物可通过下列通式结构之一表示:



其中，各 R² 独立地选自给电子基团，吸电子基团和电中性基团，R³ 选自取代和未取代的杂芳环和取代和未取代的杂环，所述的环通过 R³ 环内的氮原子连接到三嗪基上，和 M⁺ 是贵金属或过渡金属阳离子。

这里所用的“色酮化合物(chromonic compounds)”是指大的多环分子，通常其特征在于存在由被亲水基团围绕的疏水中心（例如参见 Attwood, T. K., 和 Lydon, J.E., *Molec. Crystals Liq. Crystals*, 108, 349(1984)）。所述的疏水中心可含有芳族环和/或非芳族环。当在溶液中时，这些色酮材料趋于聚集成具有远程有序特征的向列相排列。

在本发明的另一方面提供了一种利用本发明的化合物制备取向的纳米结构的方法。所述方法包括将包括本发明化合物的溶液施加到基材的表面上并还原所述金属。

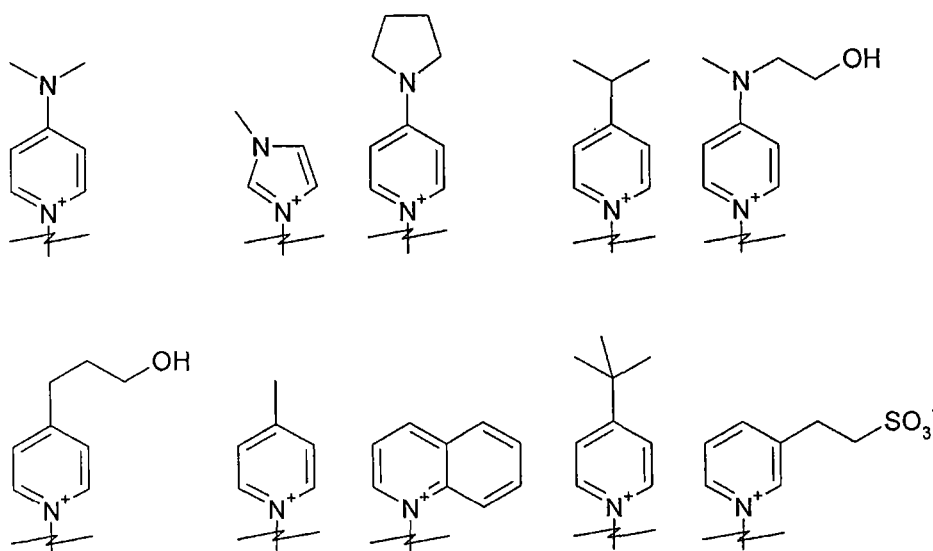
附图说明

该图是说明银纳米线的光学显微图。

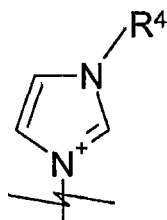
发明详述

基，醚，和由羟基、磺酰基、羧基、卤化物、全氟代烷基、芳基或醚取代的烷基。当 R^3 为取代的吡啶时，所述取代基优选位于 4-位上。当 R^3 为取代的咪唑时，所述取代基优选位于 3-位上。

R^3 的代表性例子包括如下所示的 4-(二甲基氨基)吡啶鎓-1-基，3-甲基咪唑鎓-1-基，4-(吡咯烷-1-基)吡啶鎓-1-基，4-异丙基吡啶鎓-1-基，4-[(2-羟乙基)甲基氨基]吡啶鎓-1-基，4-(3-羟丙基)吡啶鎓-1-基，4-甲基吡啶鎓-1-基，喹啉鎓-1-基，4-叔丁基吡啶鎓-1-基，和 4-(2-磺乙基)吡啶鎓-1-基。



R^3 还可以通过以下的通式结构表示：



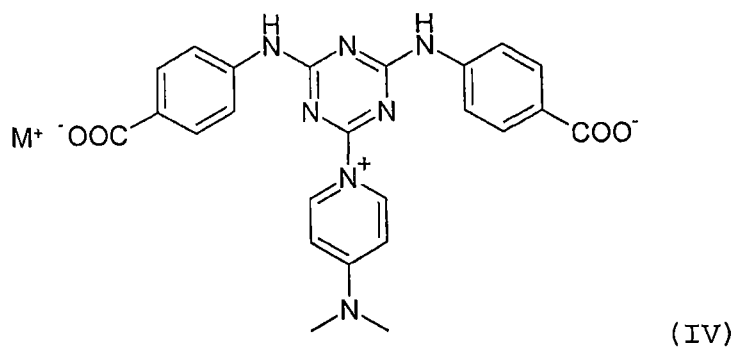
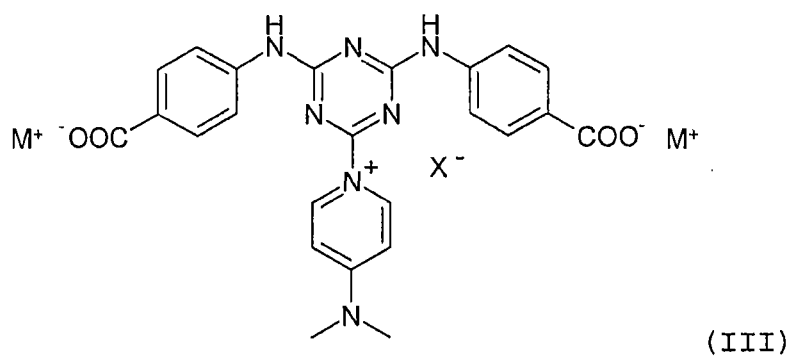
其中 R^4 是氢或取代或未取代的烷基。更优选 R^4 选自氢，未取代

的烷基，和被羟基、醚、酯、磺酸盐或卤化物官能团取代的烷基。最优选为 R^4 选自丙磺酸，甲基和油烯基。

R^3 也可以选自杂环，如举例为吗啉，吡咯烷，哌啶和哌嗪。

M^+ 优选为贵金属阳离子。更优选 M^+ 为 Ag^+ ， Au^+ 或 Pt^+ 。更优选 M^+ 为 Au^+ 。另一种优选的金属阳离子为 Fe^+ 。

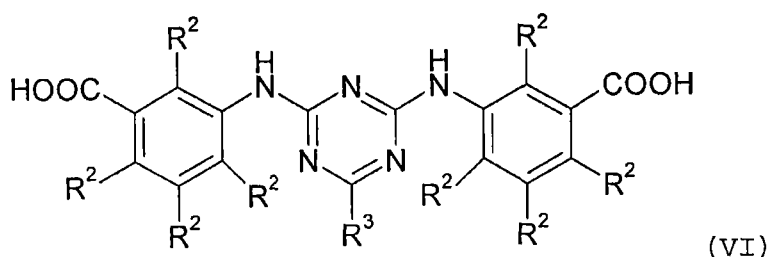
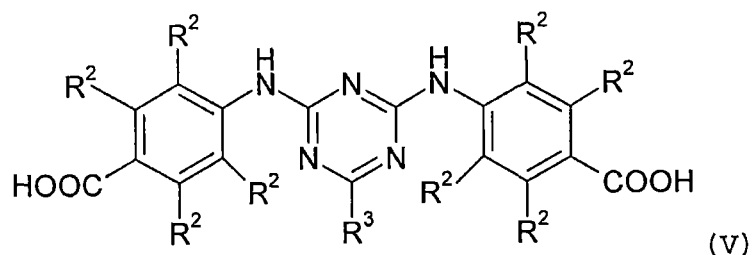
优选的色酮化合物可以由下列结构之一表示：



其中 X^- 是抗衡离子。优选 X^- 选自 HSO_4^- ， Cl^- ， CH_3COO^- 和 CF_3COO^- 。

式 IV 表示两性离子形式的化合物。因而吡啶氮带正电而一个羧基官能团带负电 (COO^-)。

本发明的化合物可以通过由下列结构之一表示的色酮起始化合物开始来制备，所述结构如下：



其中 R^2 与上文相同。

如在美国专利 5,948,487(Sahouani 等人)中所述，三嗪衍生物如式 V 的色酮起始化合物可作为水溶液制备。合成式 V 所示的三嗪分子的典型路线包括两步法。用 4-氨基苯甲酸处理氰尿酸氯，得到 4-〔[4-(4-羧基苯胺基)-6-氯-1,3,5-三嗪-2-基]氨基〕苯甲酸。用取代或未取代的含氮杂环处理该中间产物。杂环中的氮原子置换三嗪上的氯原子形成相应的氯化物盐。可通过将氯化物盐溶于氢氧化铵，并使其向下流过阴离子交换柱以用氢氧化物取代氯化物，随后除去溶剂而制得所述的两性离子衍生物。可通过使用 3-氨基苯甲酸代替 4-氨基苯甲酸而得到选择性的结构，如上述式 VI 所示的结构。

这些起始色酮起始化合物可置于水溶液中，例如在室温下。通常，向溶液中加入色酮起始化合物以得到约 5-约 20（优选约 10）的溶液的重量百分比浓度。然后可将溶液中的起始色酮化合物与过量的贵金属

或过渡金属盐混合。

优选的金属盐包括贵金属盐。更优选金属盐包括银盐（例如硝酸银，乙酸银等），金盐（例如硫代苹果酸金钠，氯化金等），铂盐（例如硝酸铂，氯化铂等），及其混合物。最优选的金属盐包括，硝酸银，乙酸银，硫代苹果酸金钠，氯化金，及其混合物。铁盐也是优选的。

可漂洗掉沉淀以除去过量的金属，然后可将所述溶液干燥（例如通过空气并然后在烘箱中约 70℃ 下干燥），得到本发明的色酮化合物。

当溶于水溶液（优选碱性水溶液）中时，色酮材料能够形成色酮相或色酮聚集体(assembly)。在本领域中色酮相或色酮聚集体是公知的（例如参见 Handbook of Liquid Crystals, Volume 2B, Chapter XVIII, Chromonics, John Lydon, pp. 981-1007, 1998），并由平的多环芳族分子堆叠组成。所述分子由被亲水基团围绕的疏水中心组成。所述堆叠可采取若干种形态，但通常具有易于形成由层堆叠产生的柱的特征。形成有序分子堆叠，其随着浓度增大而生长。

已经发现这些趋势使得色酮化合物可用于制备金属纳米结构的方法中。例如，可通过将包括本发明的色酮化合物的溶液沉积到基材表面上，并然后还原所述金属而制备金属纳米结构。

优选在一种或多种 pH 调节化合物和表面活性剂的存在下，将本发明的色酮化合物置于水溶液中。pH 调节化合物的加入使得色酮材料变得更易溶于水溶液。合适的 pH 调节化合物包括任何已知的碱如举例来说，氢氧化铵或各种胺。可向水溶液中加入表面活性剂以促进溶液在基材表面的润湿。合适的表面活性剂包括离子和非离子表面活性剂（优选非离子的）。还可加入任选的添加剂如粘度调节剂（例如，聚乙二醇）和/或粘合剂（例如，低分子量的水解淀粉）。

通常，在低于约 40℃（更通常在室温下）的温度下将所述的色酮化合物溶于水溶液中。然而，本领域普通技术人员可知，可通过改变温度而在某种程度上控制得到的金属纳米结构的几何形状和尺寸。

水溶液中各个组分的相对浓度将随得到的纳米结构所需的取向和它们预期的应用而变。然而通常加入到溶液中的色酮化合物将达到的浓度为溶液约 4-约 20（优选约 4-约 8）wt%。

可将得到的溶液施加到基材的表面上。适当的基材包括任何将接受施加所述混合物的固体材料（例如玻璃或聚合膜）。

可通过任何可利用的提高色酮材料的有序排列的方法施加所述溶液，所述方法如举例为：通过涂层技术如绕线式涂层棒或挤压模具方法。优选在施加过程中或之后应用剪切定向或磁定向。剪切力或磁力的应用可帮助促进色酮化合物对齐，从而通过干燥得到定向的结构或基体。

在将所述化合物施加到基材表面之前或之后，通过本领域公知的还原方法可还原所述金属。例如，可通过利用还原剂（例如，三(二甲基氨基)硼，硼氢化钠，硼氢化钾，或硼氢化铵），电子束（e-beam）方法，或紫外（UV）光完成还原。

在金属还原后，可干燥涂覆的层。可利用任何适于干燥水性涂层的方法完成涂覆层的干燥。有用的干燥方法将不会损害涂层或明显破坏涂覆层在涂覆或应用过程中被赋予的定向。

在干燥后，可除去所述色酮化合物，使得只有金属纳米结构保留在基材上。所述的色酮化合物可利用任何方式除去，如举例为通过加热分解（例如通过加热到高于约 300℃）。或者，若基材为剥离，可用碱性溶液除去色酮材料。

上述方法可用于制备纳米结构，例如举例为纳米线和纳米结构的常规阵列（其中基本均匀地间隔开相对均一尺寸和形状的纳米结构（例如，球形纳米粒子）的阵列）。本发明的方法可促进大范围内的纳米结构的制造，其例如对于如电磁干扰(EMI)过滤器的应用是有利的。

实施例

通过以下实施例进一步说明本发明的目的和优点，但在这些实施例中引用的特定材料和其量以及其他条件和细节不应构成对本发明的不当限制。

在色酮聚集体中的银纳米线的制备

将纯净水（9.0g），氢氧化铵（0.25g 的 30wt% 的水溶液），和式 IV 的银色酮化合物（1.0g）的混合物磁力搅拌约 15 分钟。向所述化合物中加入硝酸银（0.6g），将混合物磁力搅拌另外的 15 分钟。然后通过滤纸过滤该混合物并用纯净水洗涤分离出的固体。在 60℃ 烘箱中干燥分离的固体约 1 小时，然后溶解在约 10wt% 的氢氧化铵的水溶液中。将此混合物利用 3# 绕线式涂覆棒涂覆到玻璃显微镜载玻片上。使涂层在室温下空气中干燥约 30 分钟，然后将涂层的载玻片浸入到硼氢化钾在乙醇中的 3wt% 的溶液里约 1 分钟。然后用乙醇漂洗涂层的载玻片，并使其在室温下空气中干燥约 5 分钟。通过利用 DM4000M 型显微镜（得自 Leica Microsystems, Inc., Bannockburn, IL）使用光学显微镜法在 1000 功率下分析干燥涂层。图中给出了涂层的光学显微图。图中的薄亮线为银纳米线。

对于本领域普通技术人员而言，显然可以不偏离本发明的范围和精神对本发明作出各种改变和变化。应理解本发明并不被本文上面所给出的实施方式和实施例不当限制，所述实施例和实施方式仅为示例作用，本发明的范围应仅由权利要求限定。

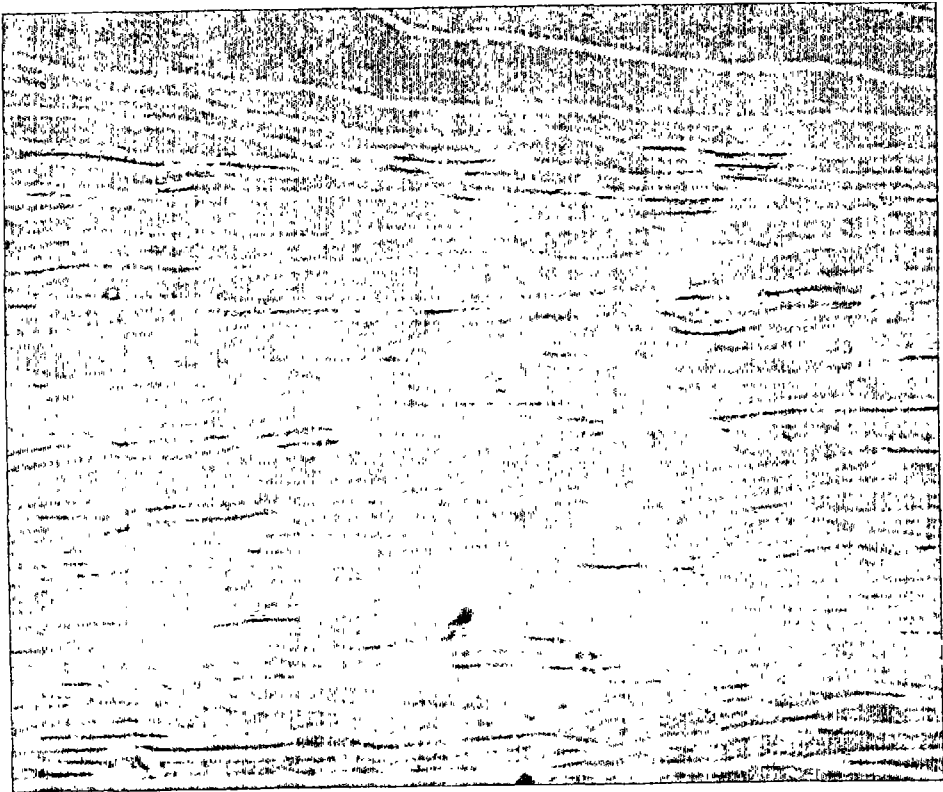


图1