



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 108690045 B

(45) 授权公告日 2022. 08. 30

(21) 申请号 201810686687.7

A·斯潘塔利斯卡 S·斯维里多夫

(22) 申请日 2012.09.28

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

(65) 同一申请的已公布的文献号

72001

申请公布号 CN 108690045 A

专利代理师 韦欣华 杨戩

(43) 申请公布日 2018.10.23

(51) Int.Cl.

(30) 优先权数据

C07D 495/04 (2006.01)

61/541,841 2011.09.30 US

C07F 7/08 (2006.01)

61/675,460 2012.07.25 US

C07D 333/38 (2006.01)

(62) 分案原申请数据

201280047935.4 2012.09.28

(56) 对比文件

WO 2010142019 A1, 2010.12.16

(73) 专利权人 首诺加拿大公司

审查员 杨森

地址 加拿大不列颠哥伦比亚省

(72) 发明人 N·R·布兰达 J·G·芬登

S·J·高蒂尔 A·海克

K·A·霍普-罗斯 J·D·西尼尔

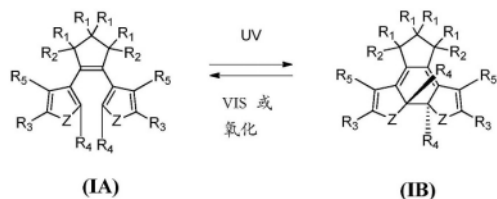
权利要求书5页 说明书101页 附图8页

(54) 发明名称

二芳基乙烯化合物及其用途

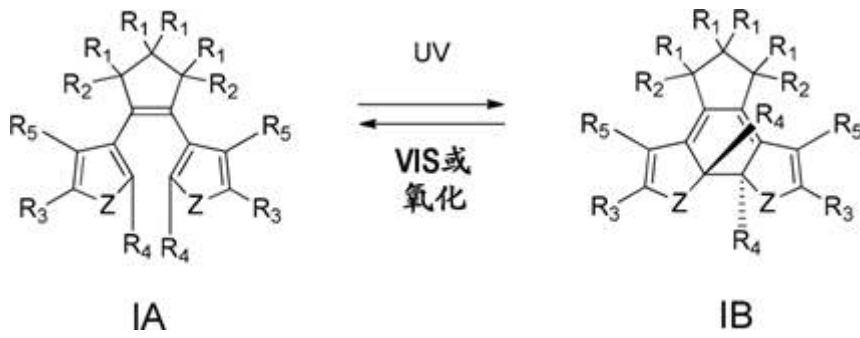
(57) 摘要

本发明涉及二芳基乙烯化合物及其用途。提供根据式IA和IB的化合物，其在光致变色和电致变色条件下在开环异构体A和闭环异构体B之间进行可逆地改变。对于取代基，Z为N、O或S；每个R₁独立地选自H或卤素；每个R₂独立地选自H、卤素、聚合物骨架、烷基或芳基；或，两个R₂一起形成-CH=CH-且形成聚合物骨架的部分；每个R₃独立地选自H、卤素、烷基、烷氧基、硫代烷基或芳基；每个R₄为芳基；并且每个R₅独立地选自H、卤素、烷基、烷氧基、硫代烷基或芳基。

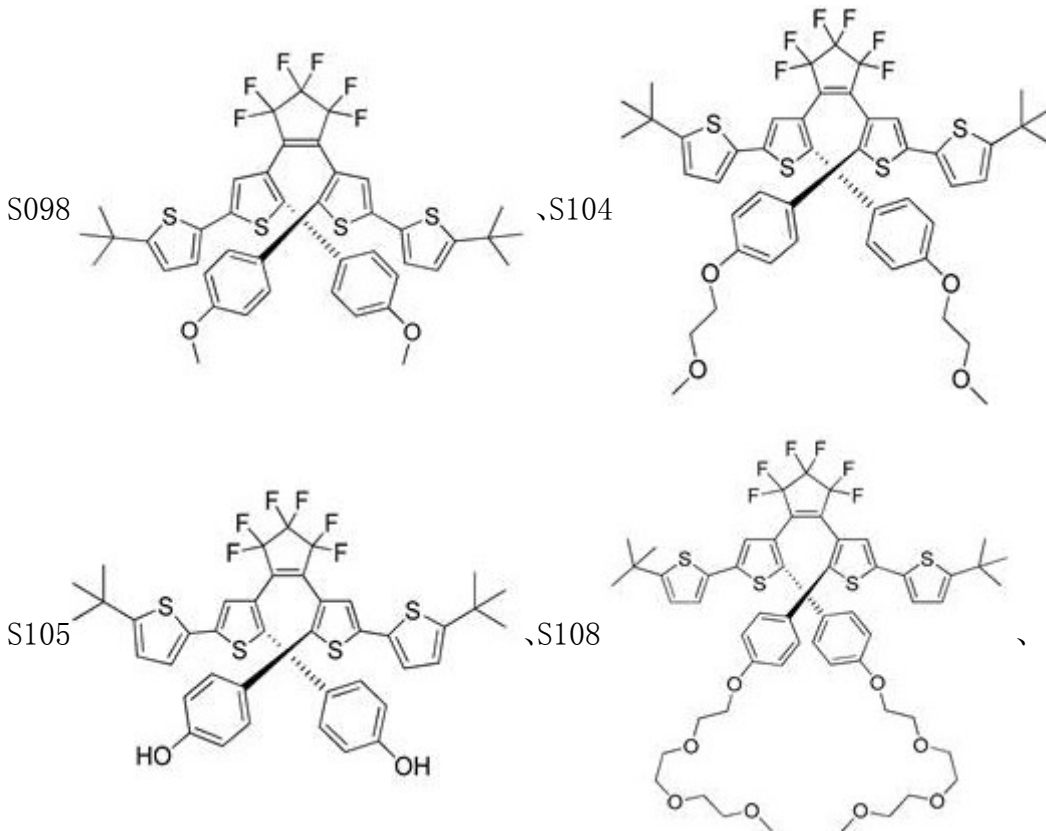


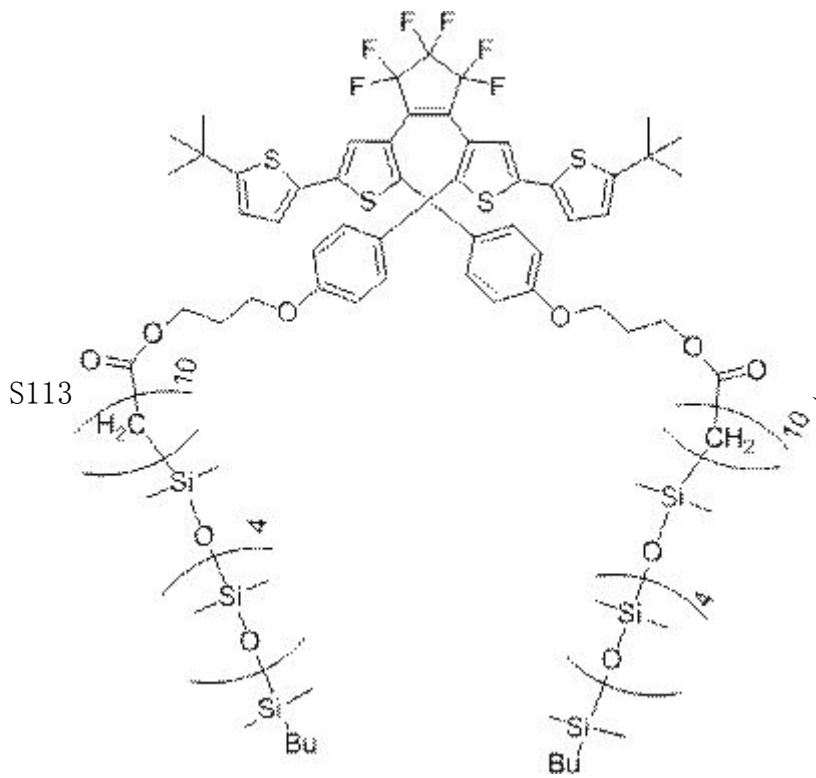
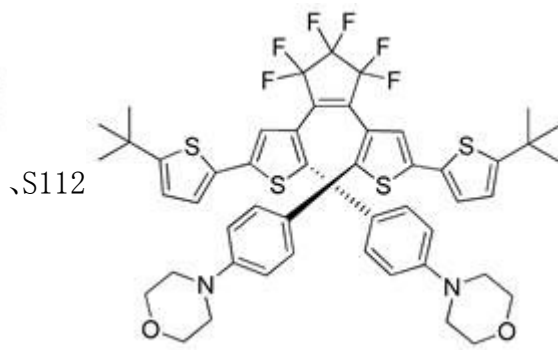
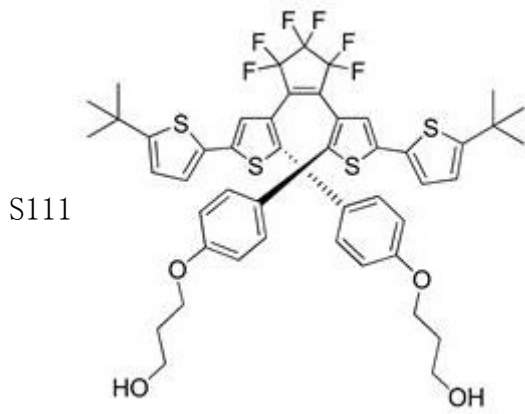
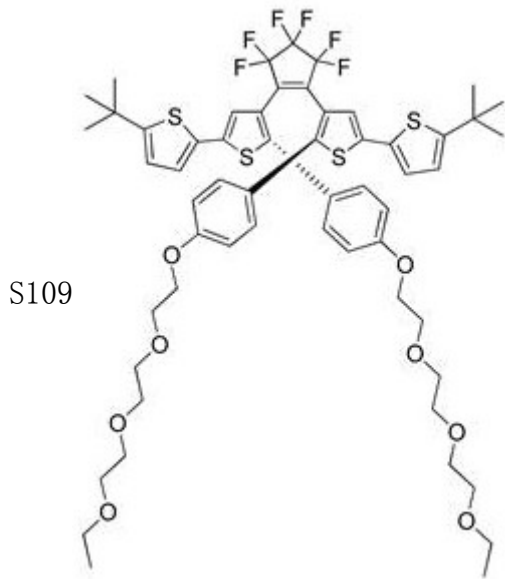
CN 108690045 B

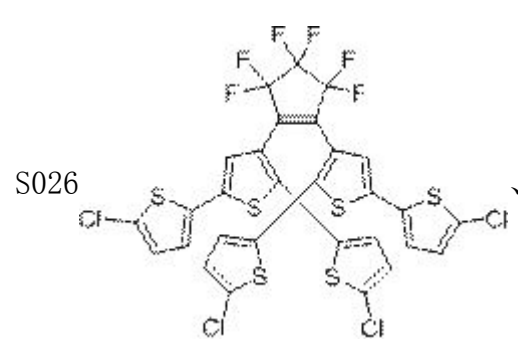
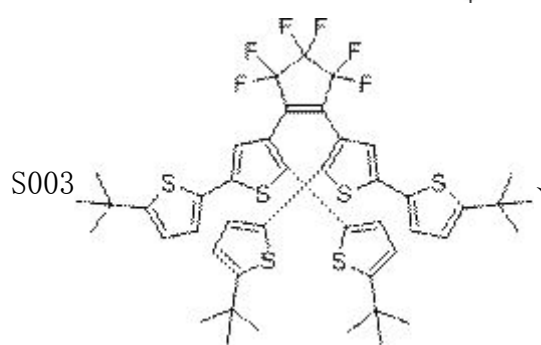
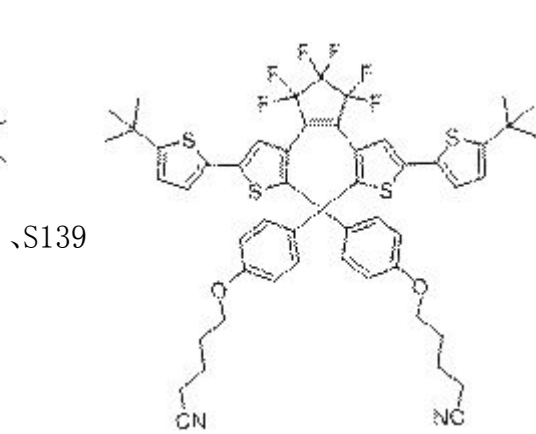
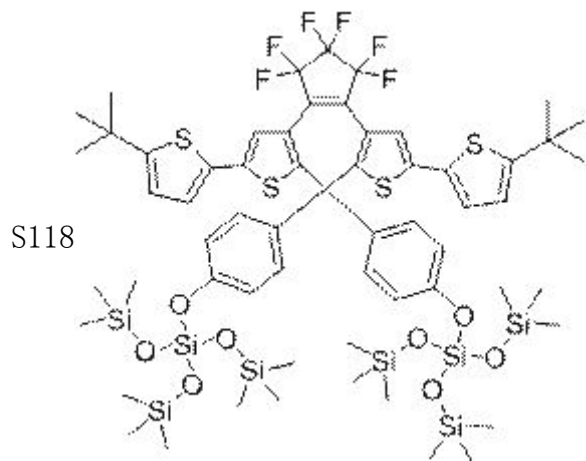
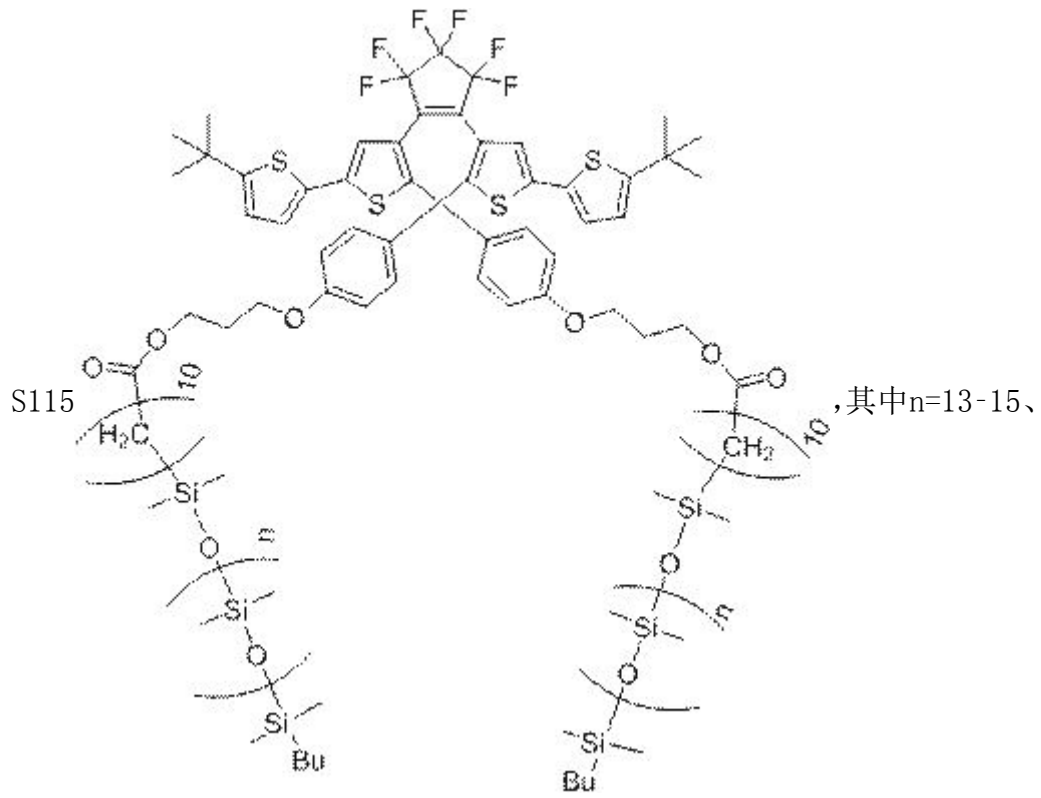
1. 根据式IA/IB的化合物,其在光致变色和电致变色条件下在开环异构体A和闭环异构体B之间可以可逆地改变:

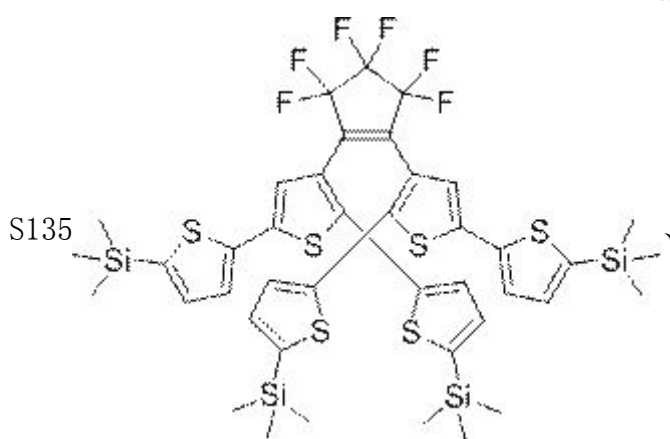
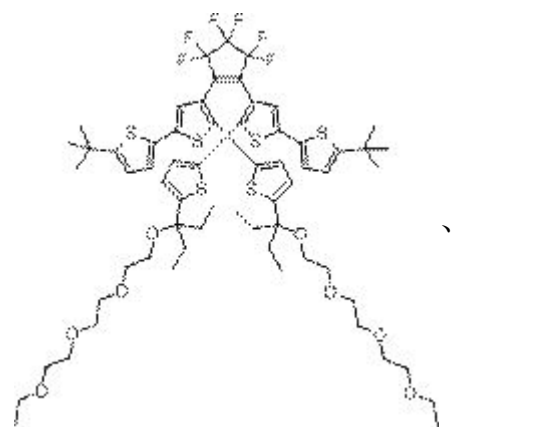
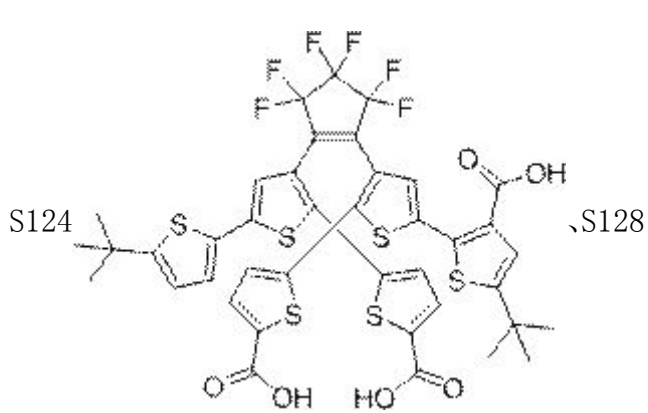
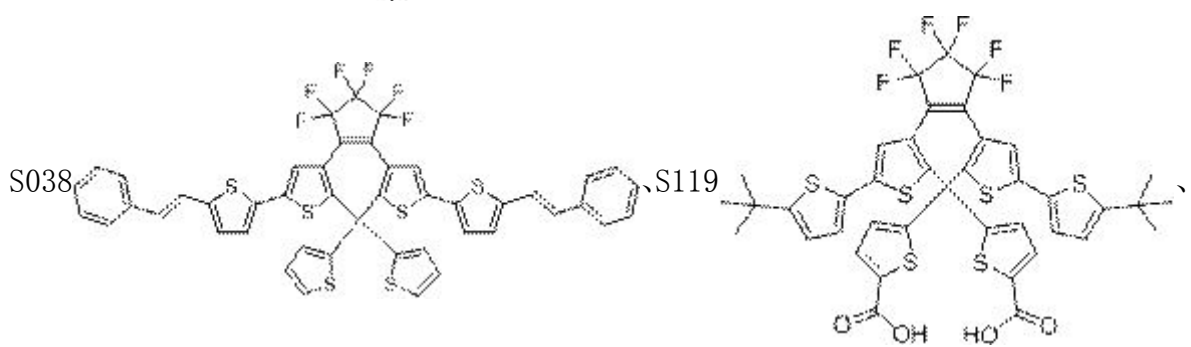
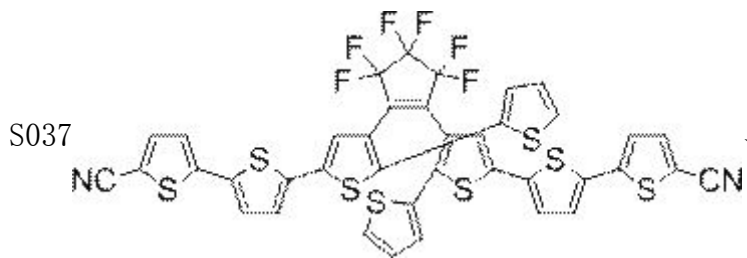
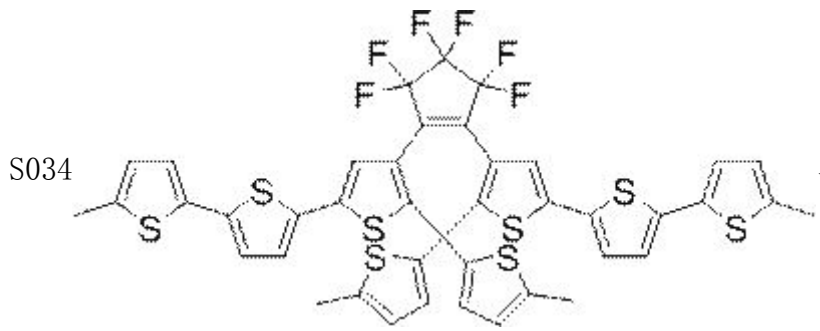


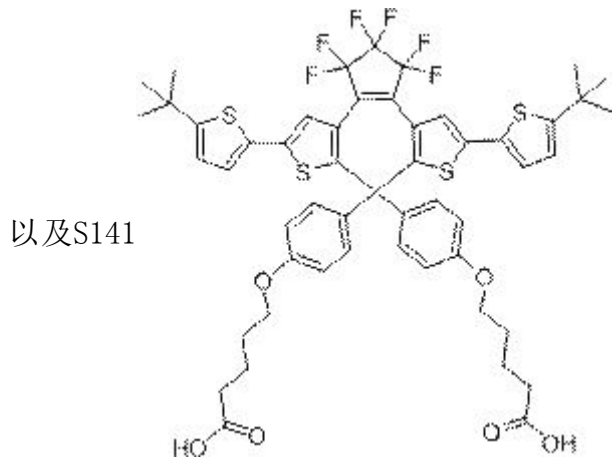
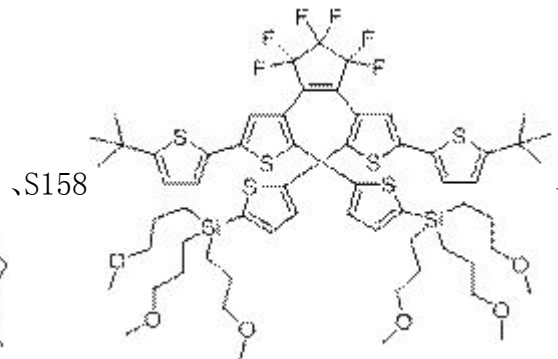
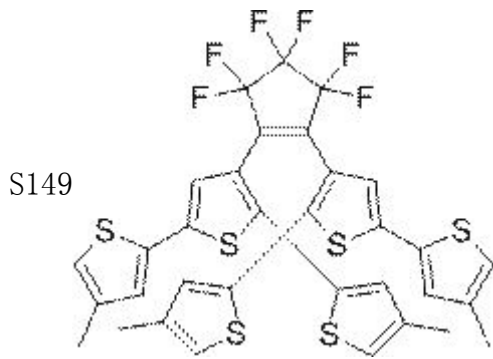
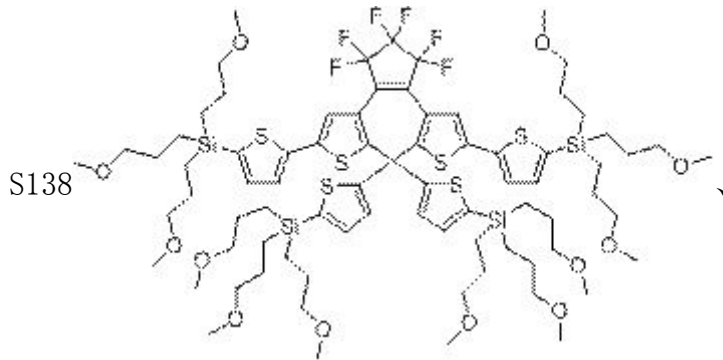
其中所述化合物选自:











二芳基乙烯化合物及其用途

[0001] 本申请是申请号为201280047935.4、申请日为2012年9月28日、名称为“二芳基乙烯化合物及其用途”的专利申请的分案申请。

[0002] 本申请要求2011年9月30日提交的美国临时申请No.61/541,841、以及2012年7月25日提交的美国临时申请No.61/675,460的权益,将这两篇的全部内容通过引用并入本文。

发明领域

[0003] 本发明涉及二芳基乙烯(Diarylethene)化合物及其用途。更具体地,所述化合物在开环和闭环异构体之间可逆地改变。

[0004] 发明背景

[0005] 光致变色分子用于从太阳镜到记忆存储装置领域中的多种研究和商业应用。已经研究了许多构型,寻求获得稳定性、转换控制、抗疲劳性、灵敏性等方面的改善。已发现二芳基乙烯有助于这些特性的一些,是继续研究的对象。Irie的综述(Proc.Jpn.Acad.Ser B 86:472-483,2010)阐述了所选二芳基乙烯的稳定性、颜色等的范围。

[0006] PCT公布W02004/015024描述了同时光致变色和电致变色的化合物和这种化合物的制备方法,并且描述了催化电致变色的机制。简而言之,化合物的闭环形式(异构体B)在电化学条件下失去电子,形成阳离子基团。发生快速开环反应,提供异构体A的阳离子基团,其氧化邻近异构体B化合物,中和所述阳离子基团。该开环反应可以用小的电荷引发,并在该物质中持续发生(perpetuate),导致闭环异构体转化为开环异构体。PCT公布W02010/142019描述了可变透光率滤光片(optical filter),其包括能够响应紫外光和电压在亮态和暗态间转换的材料,该材料包括同时具有电致变色和光致变色性质的发色团。

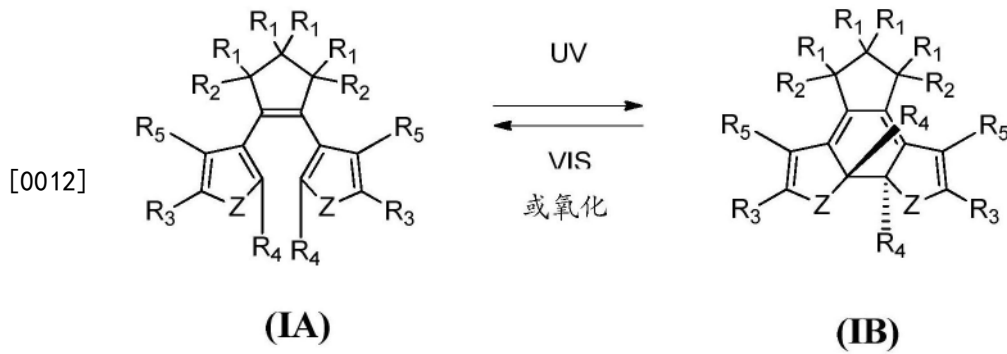
[0007] 这种滤光片的光透射性质可以通过选择开环或闭环形式的具有更大或更小吸光率的光致变色-电致变色二芳基乙烯而变化。为了提供这样的变化,需要具有改善的光致变色、电致变色或光致变色和电致变色性质的分子。

[0008] 发明简述

[0009] 需要具有光稳态或适用于各种应用的灵敏度指数的光致变色和电致变色化合物。这样的化合物可用作可转换的或动态的滤光片的组分。化合物吸收可见光谱中光的能力可以通过当暴露于全谱光时化合物的光稳态来阐述。需要以可见光吸收态提供合适光吸收的光致变色和电致变色化合物的问题可以通过合成显示合适的PSS或合适的灵敏度指数的新光致变色/电致变色化合物来解决。

[0010] 本发明涉及一种或多种在异构体之间可逆地改变的化合物(“发色团”)。异构体之间的转化可以是光诱导的,或者可以在一些氧化条件比如电化学条件或其组合下发生。

[0011] 在一个方面,提供一种在方案1的式1A(开环异构体)和式1B(闭环异构体)之间可逆地改变的1,2-二芳基环戊烯化合物:



[0013] 方案1

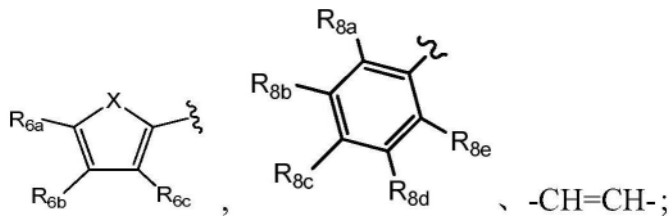
[0014] 其中

[0015] Z可以是N、O或S；

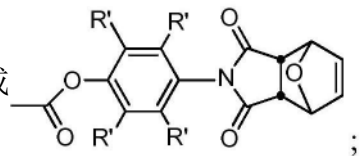
[0016] 每个R₁可以独立地选自H、卤素；

[0017] 每个R₂可以独立地选自H、卤素、聚合物骨架、烷基或芳基；或，两个R₂一起形成-CH=CH-并形成聚合物骨架的部分；

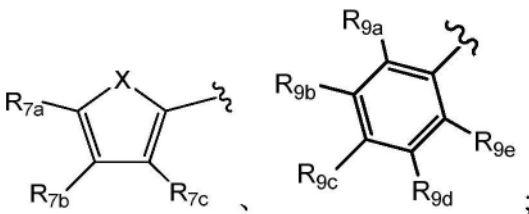
[0018] 每个R₃可以独立地选自H、卤素、CO₂Y、烷基、烷氧基、羰基、硫代烷基、芳基、



[0019] Y可以独立地选自H、金属、烷基、芳基、-(O-CH₂CH₂)₄-H或



[0020] 每个R₄可以独立地选自芳基、



[0021] 每个R₅可以独立地选自H、卤素、烷基、烷氧基、-CH=CH-、硫代烷基或芳基；和

[0022] 每个X可以独立地为N、O或S。

[0023] R₄可被可替代地称为“内部”基团。R₃可被可替代地称为“外部”基团。

[0024] 每个R_{6a}、R_{6b}、R_{6c}、R_{7a}、R_{7b}和R_{7c}可以独立地选自H、卤素、烷基、烷氧基、羰基、甲硅烷氧基、硫代烷基CO₂Y或芳基中的一个或多个；Y为如本文提及的，条件是R_{6a}、R_{6b}、R_{6c}的至少一个及R_{7a}、R_{7b}和R_{7c}的至少一个不为H。R_{6a}和R_{7a}位可被可替代地称为环的“5位”；R_{6b}和R_{7b}位可被可替代地称为环的“4位”；R_{6c}和R_{7c}位可被可替代地称为环的“3位”；

[0025] 每个R_{8a}、R_{8b}、R_{8c}、R_{8d}、R_{8e}、R_{9a}、R_{9b}、R_{9c}、R_{9d}和R_{9e}可以独立地选自H、卤素、烷基、烷氧基、硫代烷基、羰基、甲硅烷氧基、芳基或CO₂Y，Y为如本文提及的，条件是R_{8a}、R_{8b}、R_{8c}、R_{8d}或R_{8e}的至少一个及R_{9a}、R_{9b}、R_{9c}、R_{9d}和R_{9e}的至少一个不为H。

[0026] R_{8c}和R_{9c}位可被可替代地称为“对”位；R_{8b}、R_{8d}、R_{9b}和R_{9d}位可被可替代地称为“间”

位；

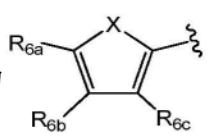
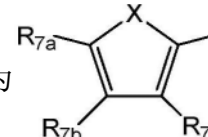
[0027] R_{8a} 、 R_{8e} 、 R_{9a} 和 R_{9e} 位可被可替代地称为“邻”位。

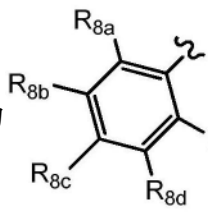
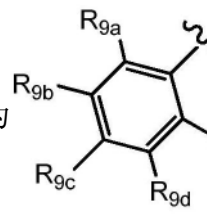
[0028] 在另一个方面， R_{6a} 和 R_{6b} 、或 R_{6b} 和 R_{6c} 各自为 $-\text{CH}=\text{CH}-$ ，并结合形成不饱和环。

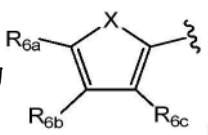
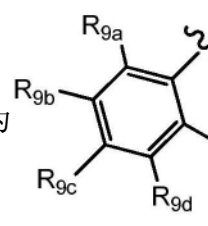
[0029] 在另一个方面， R_{7a} 和 R_{7b} 、或 R_{7b} 和 R_{7c} 各自为 $-\text{CH}=\text{CH}-$ ，并结合形成不饱和环。

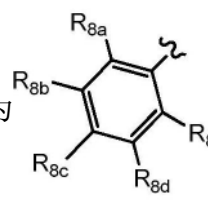
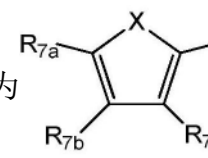
[0030] 在另一个方面， R_{8a} 和 R_{8b} 、或 R_{8b} 和 R_{8c} 、或 R_{8c} 和 R_{8d} 、或 R_{8d} 和 R_{8e} 各自为 $-\text{CH}=\text{CH}-$ ，并结合形成不饱和环。

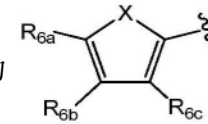
[0031] 在另一个方面， R_{9a} 和 R_{9b} 、或 R_{9b} 和 R_{9c} 、或 R_{9c} 和 R_{9d} 、或 R_{9d} 和 R_{9e} 各自为 $-\text{CH}=\text{CH}-$ ，并结合形成不饱和环。

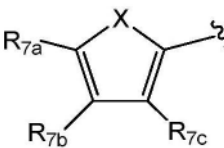
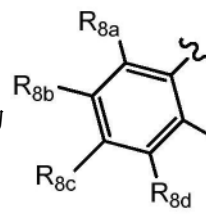
[0032] 在另一个方面， R_3 为  , R_4 为  , 提供在式IIA (开环异构体) 和式IIB (闭环异构体) 之间可逆地改变并且 R_{6a} 和 R_{7a} 不为甲基的化合物。

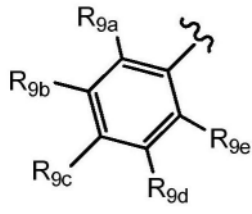
[0033] 在另一个方面， R_3 为  , R_4 为  , 提供在式IIIA (开环异构体) 和式IIIB (闭环异构体) 之间可逆地改变并且 R_{8c} 和 R_{9c} 不都为 $-\text{O}-\text{CH}_3$ ，或也不都为 $-\text{C}(\text{CH}_3)_3$ 的化合物。

[0034] 在另一个方面， R_3 为  , R_4 为  , 提供在式IVA (开环异构体) 和式IVB (闭环异构体) 之间可逆地改变并且 R_{6a} 不为甲基的化合物。

[0035] 在另一个方面， R_3 为  , R_4 为  , 提供在式VA (开环异构体) 和式VB (闭环异构体) 之间可逆地改变并且 R_{7a} 不为甲基的化合物。

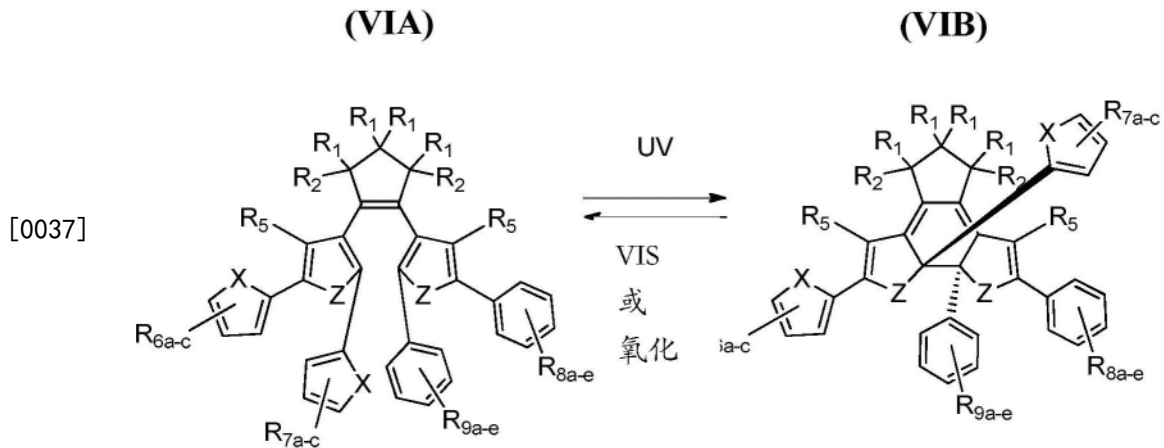
[0036] 在另一个方面，第一个 R_3 基团为  , 第一个 R_4 基团为

 ; 和第二个 R_3 基团 R_3' 为  , 第二个 R_4 (R_4') 基团为

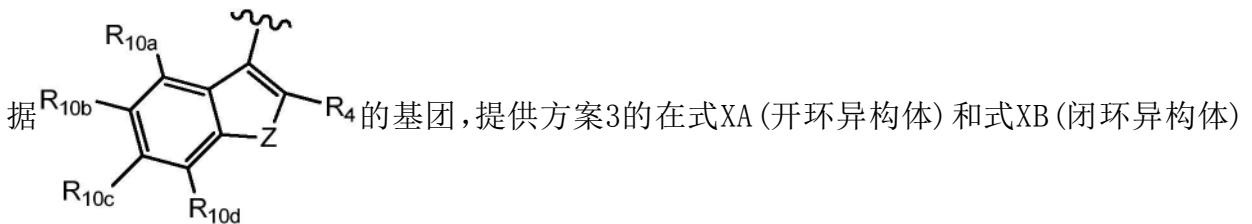


提供方案2的在式VIA(开环异构体)和式VIB(闭环异构体)之间可逆地改

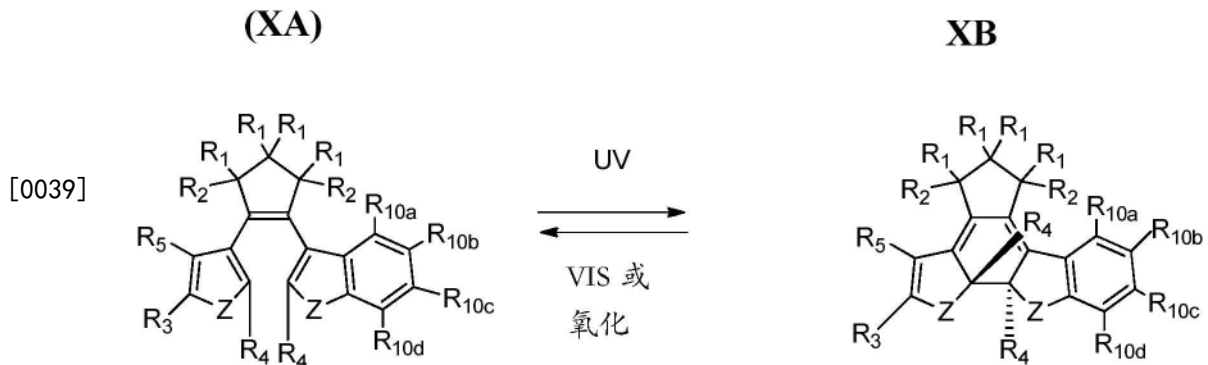
变的化合物:



[0038] 在另一个方面,第一个R₃和第一个R₅各自为-CH=CH-并结合形成不饱和环,提供根



之间可逆地改变的化合物:

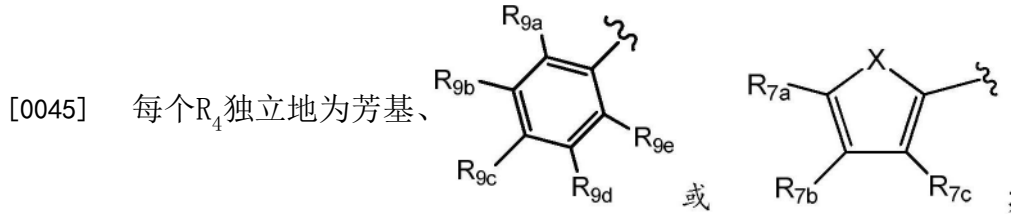
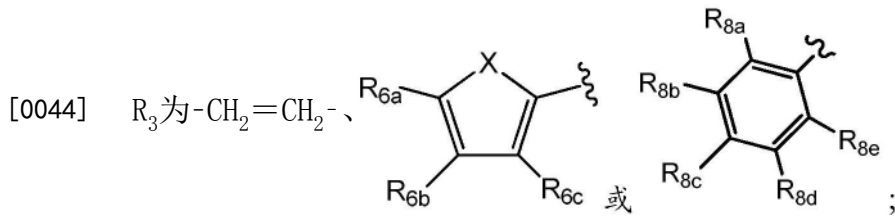


[0040] 其中Z为N、O或S;

[0041] 每个R₁独立地选自H或卤素;

[0042] 每个R₂独立地选自H、卤素、聚合物骨架、烷基或芳基;或者,两个R₂一起形成

[0043] -CH=CH-并形成聚合物骨架的部分;



[0046] X为N、O或S;

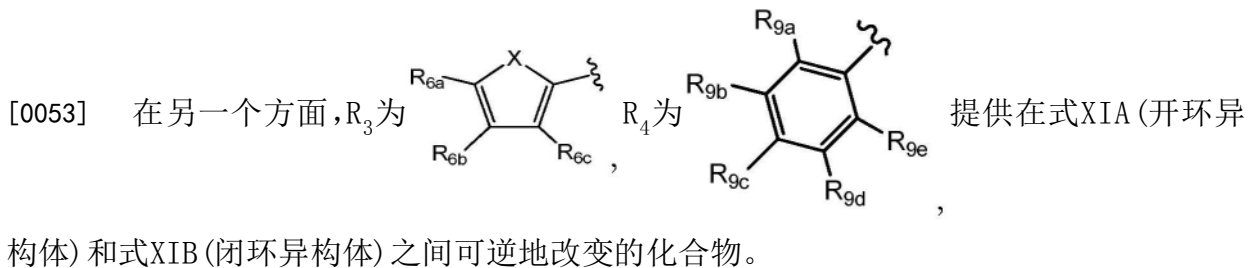
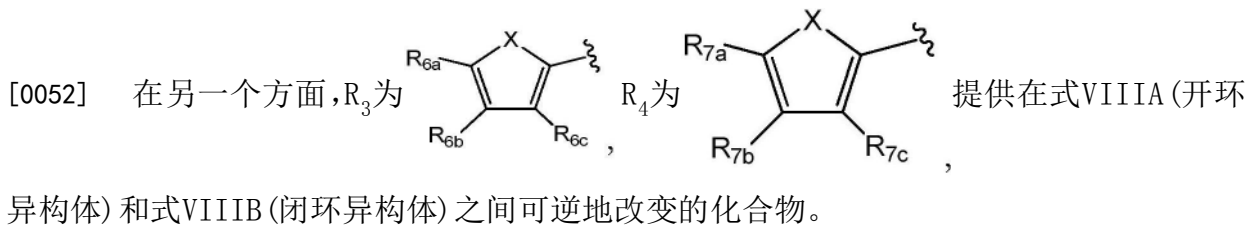
[0047] R_5 独立地选自H、烷基、烷氧基、 $-\text{CH}=\text{CH}-$;

[0048] 每个 R_{6a} 、 R_{6b} 、 R_{6c} 独立地选自H、卤素、烷基、烷氧基、甲硅烷氧基、硫代烷基或芳基;

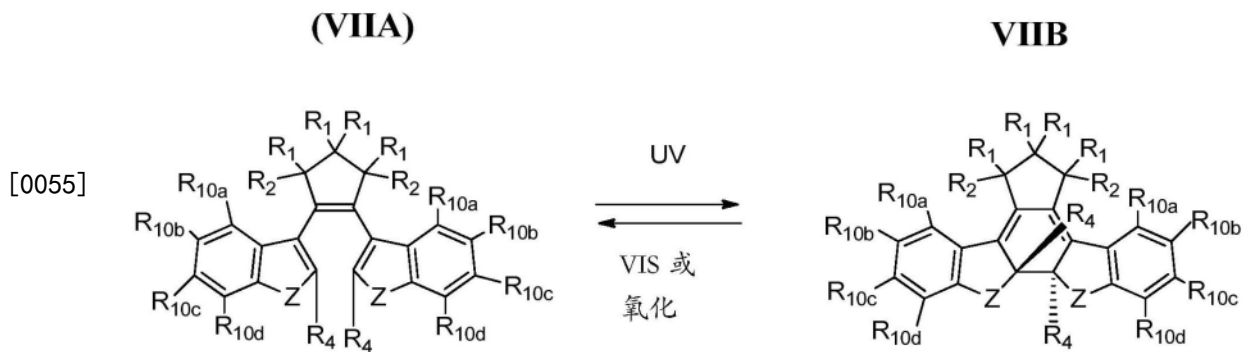
[0049] 每个 R_{7a} 、 R_{7b} 、 R_{7c} 独立地选自H、卤素、烷基、烷氧基、甲硅烷氧基、硫代烷基或芳基;

[0050] 每个 R_{8a} 、 R_{8b} 、 R_{8c} 、 R_{8d} 、 R_{8e} 独立地选自H、卤素、烷基、烷氧基、甲硅烷氧基、硫代烷基或芳基;

[0051] 每个 R_{10a} 、 R_{10b} 、 R_{10c} 、 R_{10d} 独立地为H、卤素、烷基、烷氧基、甲硅烷氧基、硫代烷基或芳基,或者 R_{10a} 和 R_{10b} 、或 R_{10b} 和 R_{10c} 、或 R_{10c} 和 R_{10d} 的任一个为烷基、或烷氧基并结合形成5或6或7元环。



[0054] 在另一个方面,两个 R_3 和两个 R_5 各自为 $-\text{CH}=\text{CH}-$,并结合形成不饱和环,提供方案4的在式VIII A (开环异构体) 和式VIII B (闭环异构体) 之间可逆地改变的化合物:



[0055]

[0056] 在另一个方面, R_{9c} 可以是烷基、烷氧基或甲硅烷氧基, 选自包含具有1至20个碳的烷基的基团。在另一个方面, R_{10a} 、 R_{10b} 、 R_{10c} 、 R_{10d} 的一个或多个可以是烷氧基或甲硅烷氧基, 包括1至10个氧原子和1至20个碳。在另一个方面, R_{10b} 和 R_{10c} 各自为0, 并且与 $-CH_2-$ 结合形成5元环。

[0057] 在另一个方面, 化合物各自包括开环异构体或开放异构体(异构体A)和闭环异构体或闭合异构体(异构体B)。这些化合物可以在光化学、氧化或光化学和氧化条件下在开放和闭合形式之间可逆地改变。氧化条件可以是电化学条件。

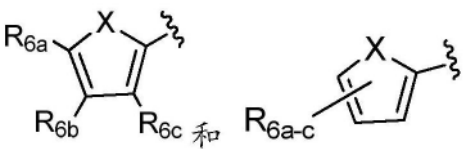
[0058] 在另一个方面, 所述化合物可以在光化学条件下从开环异构体A改变成闭环异构体B, 并且在电化学条件下从闭环异构体B改变成开环异构体A。

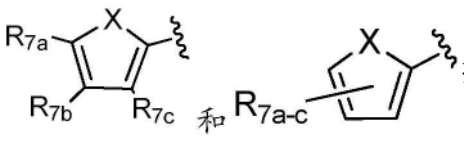
[0059] 在另一个方面, 所述化合物可以在第一光化学条件下从开环异构体A改变成闭环异构体B, 并且在第二光化学条件下从闭环异构体B改变成开环异构体A。第一光化学条件可以包括在UV范围之内的光。

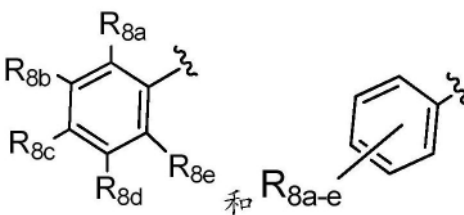
[0060] 在另一个方面, 一种或多种化合物可以是包括在包含一种或多种化合物和一种或多种制剂组分的组合物中。

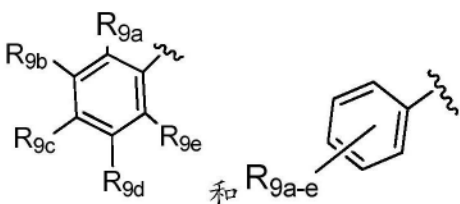
[0061] 如本文使用的光致变色和光化学都指当暴露于光时从一种异构体形式转化为另一种异构体形式。如本文使用的电致变色和电化学都指当暴露于电压时从一种异构体形式转化为另一种异构体形式。

[0062] 为了在一些式和结构中视觉清晰, 在本文中可以使用缩略取代基团:

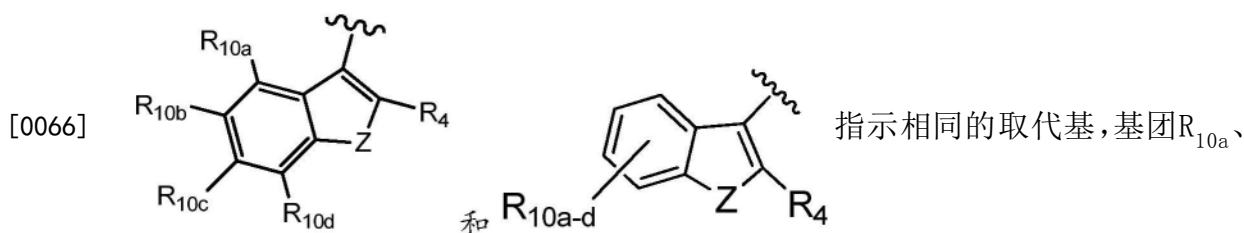
[0063]  指示相同的取代基团等物, 基团 R_{6a} 、 R_{6b} 、 R_{6c} 如本文描述的:

[0064]  指示相同的取代基, 基团 R_{7a} 、 R_{7b} 和 R_{7c} 如本文描述的:

[0065]  指示相同的取代基, 基团 R_{8a} 、 R_{8b} 、 R_{8c} 、 R_{8d} 、 R_{8e} 如

本文描述的:  指示相同的取代基, 基团 R_{9a} 、 R_{9b} 、 R_{9c} 、 R_{9d} 和 R_{9e}

如本文描述的:



R_{10b}、R_{10c}和R_{10d}如本文描述的；.

[0067] 对于包括两个R₃或两个R₄基团的化合物,两个R₃或两个R₄基团可以相同,或者它们可以不同。

[0068] 该概述并不一定描述所有的特征。当考虑下述特定实施方案的说明时,其它方面、特征和优点将对本领域普通技术人员而言变得显而易见。

[0069] 附图简述

[0070] 图1显示在存在或不存在UV阻断膜下,S001对于两个光源-365nm和太阳模拟器(SS)在各种波长的光(X轴,nm)下的吸光度(Y轴)。实线-褪色态的S001的吸光度图(“褪色的”-实线);采用光源,+/-UV阻断膜的A-D吸光度图-A:具有UV阻断膜的太阳模拟器;B:没有UV阻断膜的太阳模拟器;D:没有UV阻断膜的365nm光源。

[0071] 图2显示日光和内部卤素光源的光谱曲线。光谱绘制在单独的y-轴上,不反映相对强度。描述在表9中的光照条件反映引起表中所示光强度的所示两个光源的不同加权求和。X轴光的波长以nm计;左侧Y-轴-日光强度(实线);右侧Y-轴-内部光强度(虚线)。

[0072] 图3显示在内部光照(A)、内部光照结合日光光照(B)、或日光(C)下所选化合物在PSS下的吸收性。Y-轴显示闭环异构体在λ_{max}的吸光度。S096(实体菱形)、S094(实体方形)、S079(实体三角形)、S044(十字标)、S042(星形)和S035(实体圆形)。

[0073] 图4显示S094样品暴露于不同的光照条件下吸收的变化:实线“日光(最大PSS)”;虚线-日光+内部光照(从最大暗态到中间态的光褪色(photofaded));虚线-内部光照(从最大暗态到最低吸收态的光褪色)。X轴-以秒计的经过时间;Y-轴-吸光度。

[0074] 图5提供显示当暴露于365nm光(空心柱)或全谱光(QSUN太阳模拟器)(实心柱)时,所选闭环异构体形式的根据式IIA/IIB的化合物(式IIB)的PSS的柱状图。X-轴-化合物参照编号;Y-轴-吸光度。

[0075] 图6提供显示当暴露于365nm光(空心柱)或全谱光(实心柱)时,所选闭环异构体形式的根据式IIIA/B的化合物(式IIIB)的PSS的柱状图。X-轴-化合物参照编号;Y-轴-吸光度。

[0076] 图7提供显示当暴露于365nm光(空心柱)或全谱光(实心柱)时,所选闭环异构体形式的根据式IVA/B的化合物(式IVB)的PSS的柱状图。X-轴-化合物参照编号;Y-轴-吸光度。

[0077] 图8提供显示当暴露于365nm光(空心柱)或全谱光(实心柱)时,所选闭环异构体形式的根据式VIIA/B的化合物(式VIIB)的PSS的柱状图。X-轴-化合物参照编号;Y-轴-吸光度。

发明内容

[0078] 部分地提供同时具有光致变色和电致变色官能性(“发色团”、“杂化化合物”、“P/E化合物”)的新的和/或改善的化合物。不希望受到理论的束缚,二芳基乙烯,比如具有“内

部”芳基基团(如在式IA和IB中示例的 R_4)的二噻吩基乙烯,同时显示出光致变色和电致变色官能性,可以作为在响应刺激的光传递性方面变化的滤光片的有用组分。取代基团的一些组合可以提供具有改善或有利的性质的化合物,包括光稳态、溶解度、合成方法、灵敏度指数等。

[0079] 进一步部分提供在开环异构体(异构体A)和闭环异构体(异构体B)之间可逆地改变的化合物。如本文使用的数字或 α -数值参考(具有后缀“A”)指化合物的开环异构体,预处理的数字或 α -数值参考(具有后缀“B”)或预处理的数字或 α -数值参考指同一化合物的闭环异构体。

[0080] 根据各种实施方案的化合物可以在施加电压时进行催化电化学氧化,从暗态向褪色态(faded state)的转换或操作方法、转换材料可以应用催化量的电压。催化量的电压可以是正电压或负电压,可以为约0.1到约5伏,或其间的任何量或范围。

[0081] “转换材料”是同时具有电致变色和光致变色性质的材料。转换材料当暴露于来自光源的紫外线(UV)光时可以变暗,并且当暴露于电压时可以变亮(褪色,电褪色)。在某些实施方案中,当暴露于所选可见(VIS)光波长时可以褪色(“光褪色”),而当恢复暗态时没有牺牲电褪色的能力。

[0082] 如本文使用的透光率可以参照“可见光透射率”(VLT)或 LT_A (光透射率,光源A,2%观察者)描述。光透射率可以参照光透射的变化和/或光的具体类型或透射光的波长表示。

[0083] 如本文使用的“光稳态”(PSS)指当用给定光谱区的光照射时,其中闭环(正向)反应的速率等于开环或褪色(反向)反应的速率的化合物或材料的平衡态;换句话说,开环异构体形式与闭环异构体形式的比例处于平衡。PSS可以参考光源或参照光的类型-例如QUV、氙弧灯、Q-SUN、天然的或过滤的日光、UV、VIS、IR、NIR、全光谱等、或参照特定波长或波长范围、或在存在或不存在滤光镜下表示。某些开环和闭环异构体可以经历从一种到另一种的异构化以响应光的不同波长-如果使用其中仅仅一种异构体吸收的光波长时,照射引起向另一种形式的完全异构化。254nm、313nm或365nm光通常用于UV-吸收异构体的研究,但是这不能代表在其它光条件下——包括可见光谱比如自然或模拟日光(“全光谱”光)和/或用阻断光的一部分UV组分的过滤器的光条件——的PSS。例如,在闭环(暗)状态中,可见区中最大吸光度的数值可随光源变化(图1)-在可见区中该峰的波长可被称为 λ_{max} 或 λ_{max} 。D行显示当暴露于365nm光源时化合物的吸收图。当使用来自太阳模拟器(氙弧灯)的全光谱光作为光源(B行)时,在UV组分诱导的闭环(暗)状态和光的可见组分诱导的开环(褪色)状态之间获得平衡。将UV阻挡层包含在光程(A行)中可减少光的UV组分,并且由可见光组分诱导的开环反应变得更显著。不同的化合物可以表现出对入射光组成的不同反应。根据使用的化合物,对光组成具有更大或更小灵敏度的化合物可能是有用的。该平衡状态可以由特定波长(λ_{max})的吸光度值表示,并且可以包括对光源的提示。当期望时,开环和闭环异构体形式在PSS时的比例可以由 1H NMR光谱定量。

[0084] 如本文使用的对比率为材料在暗态和亮态的光透射率之比。例如,在暗态,材料可以允许约10%的可见光透射(10%VLT),并且在褪色态,允许约60%的可见光透射(60%VLT),得到对比率6:1。根据本发明的各种实施方案,材料可以具有的对比率为至少约2至约20或更大,或者其间的任何量或范围,例如约2、3、4、5、6、7、8、9、10、11、12、13、14、15、16、17、18、19或20。在某些实施方案中,具有更暗PSS(λ_{max} 处更大的吸光度)可以提供更大的对

比率。

[0085] 耐光性(对光诱导的降解的抗性)可以通过所述化合物或包含该化合物的材料在光暴露下降解至某点所花费的时间量来测量。光暴露可以是恒定的或周期性的。化合物或包括该化合物的材料的光透射率或吸光度可以在测试之前在亮态和暗态二者处测定,以确定对比率。在测试期间,可以监测对比率(定期或连续地);当对比率不属于或低于所选范围,或者当对比率降低至原始对比率的一定百分数时,可以确定该化合物或材料不合格。耐光性也可以参照光源或参照光的类型表示。

[0086] 如本文使用的“转换电压”(“转换电势”、“电势”)指化合物或材料实现褪色态所需要的电势。转换电压可以进一步指电压和转换时间之间的关系。为了评价材料的转换电压,可以通过暴露于光源首先使该材料变暗,接着使电流以定义的电压或电压范围穿过该材料,并评估直到获得亮态(clear state)或期望的光透射性增加的时间。转换电压可以表示为电压或电压范围(例如约2.5伏、约2.2伏、或低于约2伏,等)。在本发明的某些实施方案中,化合物或材料具有约0.5伏至约5伏、或约1伏至约2.5伏、或其中任何量或范围的转换电势。

[0087] 如本文使用的“转换时间”指材料从暗态转换为亮态、或从亮态转换为暗态、或改变定义量的光透射率所需要的时间。

[0088] 如本文使用的“约”当针对可测量值比如量、时间长度等时,意味着涵盖与指定值 $\pm 20\%$ 或 $\pm 10\%$ 、或 $\pm 5\%$ 、或 $\pm 1\%$ 、或 $\pm 0.1\%$ 、或其中任何值的变化,根据实施所公开方法而定。

[0089] 如本文使用的“卤素”指F、Cl、Br或I。术语“卤素”是通用术语,指任何卤素部分,例如氟-、氯-、溴-或碘-等。

[0090] 如本文使用的“金属”指过渡金属、或碱金属比如Li、Na、K等;或类金属比如B或Si,等。

[0091] 如本文使用的“烷基”指1至50个碳的任何直链或支链的、非芳族单环或多环、取代的或未取代的烷基,例如2、3、4、5、6、7、8、9、10、11、12、13、14、15、16、17、18、19、20、25、30、35、40或45个、或其间任何数量的碳。烷基的实例包括甲基、乙基、丙基、异丙基、丁基、异丁基、仲丁基、叔丁基、1-戊基、异戊基、新戊基、己基、环丙烷、环丁烷、环戊烷、环己烷等。烷基可以具有一个或多个饱和的或不饱和的键。烷基可以仅仅包含碳和氢原子,或者可以进一步包括作为烷基的一部分的一个或多个杂原子比如Si、N、O或S(杂烷基)。环状杂烷基的实例包括氮丙啶、环氧乙烷、环硫乙烷、氧杂吡丙啶、双环氧乙烷、氮杂环丁烷、氧杂环丁烷、硫杂环丁烷、二氮杂环丁烷、二氧杂环丁烷、二硫杂环丁烷、吡丙啶、环氧乙烷、硫杂环丙烷(thiirene)、氮杂环丁二烯、氧杂环丁烯(oxete)、硫杂环丁烯(thiete)、二氧杂环丁烯(dioxete)、二硫杂环丁烯(dithiete)、吡咯烷、氧杂环戊烷、硫杂环戊烷、硼杂环戊烷、硅杂环戊烷(silolane)、二硫环戊烷、二氧环戊烷、噁唑烷、哌啶、氧杂环己烷、硫杂环己烷(thiane)、哌嗪、吗啉等。具有Si杂原子的烷基可以描述为‘甲硅烷基(silyl)’或‘硅烷(silane)’基团。

[0092] 如本文使用的“烷氧基”指任何-O-R基团,其中R(和如下的对于醚的R’),可以独立地为H、烷基、甲硅烷氧基或芳基。烷氧基的实例包括直链或支链的具有1到50个碳或硅原子的那些,例如甲氧基或乙氧基、或更长的烷基基团。其它烷氧基包括醚类(-R-O-R’-)、醇(-

OH)或醇化物(-R-O-金属)等。包括烷氧基取代基团的烷基可以被称为“烷基烷氧基”基团。包括Si杂原子的烷基和烷氧基或甲硅烷氧基可以被称为烷基甲硅烷氧基或甲硅烷基甲硅烷氧基。

[0093] 如本文使用的“羰基”指包括RRC=O的任何基团,其中R可以是任何基团。羰基的实例包括醛(-COH)、酮(COR')、酯(COOR')、酰基(RR'C=O)、羧基、硫酯(COSR')、伯酰胺(CONH₂)、仲酰胺(CONHR')、叔酰胺(CONR'R'')等。

[0094] 如本文使用的“硅氧烷”指(R)₂-Si-O-,其中R可以独立地为H、烷基、芳基、硫醚或烷氧基。硅氧烷可以是支链的或直链、取代的或未取代的,或包括可替代的Si和O原子。

[0095] 如本文使用的“硫醚”指-S-R基团,其中R可以独立地为H、烷基、芳基、烷氧基等。

[0096] R'、R''、R'''可以是包含1至50个非氢原子比如C、N、O、S、Si、B或P的烷基链,其可以是支链的或无支链的,可以是非环状的或环状的,并且可以包含任何杂原子取代基比如N、O、S、Si、B或卤素的置换。

[0097] 如本文使用的“芳基”指由其中从环移除一个或多个氢原子的芳环化合物衍生的基团或取代基。芳基基团可以可替代地被称为芳香基。芳基在环中可以包括单一原子种类(例如,所有环原子可以是碳,比如在苯环-‘碳环’中),或者在环中可以包括一个或多个杂原子-“杂芳基”。芳基基团可以是多环的。碳环、杂环或多环芳基基团可以包括一个或多个取代基(取代的芳基)或者是未取代的(未取代的芳基)。碳环芳基基团可以是取代的或未取代的苯基等。碳环芳基基团可以是多环的。

[0098] 杂环芳基基团可以是取代的或未取代的吡咯、呋喃、噻吩、咪唑、吡唑、噁唑、异噁唑、噻唑、异噻唑、三唑、呋咱、噁二唑、噻二唑、二噻唑、四唑、吡啶、吡喃、噻喃、二嗪、噁嗪、噻嗪、二噁烯(dioxine)、二噻烯(dithiine)、三嗪、四嗪等。

[0099] 多环芳基基团可以是取代的或未取代的吡啶、异吡啶、喹诺酮、异喹啉、苯并呋喃、苯并噻吩、吡啶、二苯并噻吩、咪唑、二苯并呋喃等。

[0100] 如本文使用的烷基、杂烷基、烷氧基、烷基烷氧基或芳基可以进一步包括1、2、3、4、5或更多取代基。取代基可以独立地选自:

[0101] (i) 氢或卤素;

[0102] (ii) 烷基或烷氧基;

[0103] (iii) 上述基团(ii)的衍生物,其中一个或多个碳原子已经被杂原子比如氮、氧、硫、硼、硅或磷所替代;

[0104] (iv) 上述基团(ii)、(iii)或(ii)和(iii)的衍生物,其中一个或多个氢原子已经被杂原子比如氮、氧、硫、氟、氯或溴替代;

[0105] (v) 包含1至15个碳原子的单环或二环烷基,等;

[0106] (vi) 上述基团(v)的衍生物,其中一个或多个碳原子已经被杂原子比如氮、氧、硫、硼、硅或磷替代;

[0107] (vii) 上述基团(v)、(vi)或(v)和(vi)的衍生物,其中一个或多个氢原子已经被杂原子比如氮、氧、硫、氟、氯或溴替代;

[0108] (viii) 芳基基团;

[0109] (ix) 上述基团(viii)的衍生物,其中一个或多个氢原子已经被杂原子比如氮、氧、硫、氟、氯或溴替代;

[0110] (ix) 羰基;

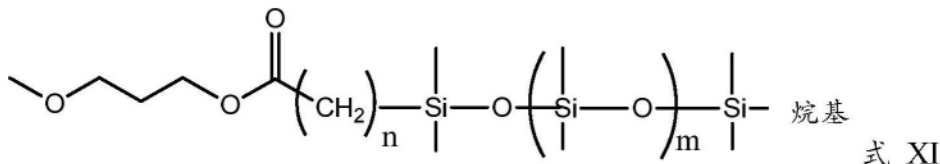
[0111] (x) 基于氮的基团比如氰基(-CN)、伯胺(NH₂)、仲胺(NHR')、叔胺(NR'R'')、仲酰胺(NHCOR')、叔酰胺(NR'COR'')、仲氨基甲酸酯(NHCOOR')、叔氨基甲酸酯(NR'COOR'')、脲或N-取代的脲(NR'CONR''R''')、仲磺酰胺(NHSO₂R')、叔磺酰胺(NR'SO₂R'')，其中基团R'、R''、R'''为上述定义的;

[0112] (xi) 基于氧的基团，例如醇-OH、醚(OR')、伯氨基甲酸酯(OCONH₂)、仲氨基甲酸酯(OCONHR')、叔氨基甲酸酯(OCONR'R'')，其中基团R'、R''等为上述定义的。

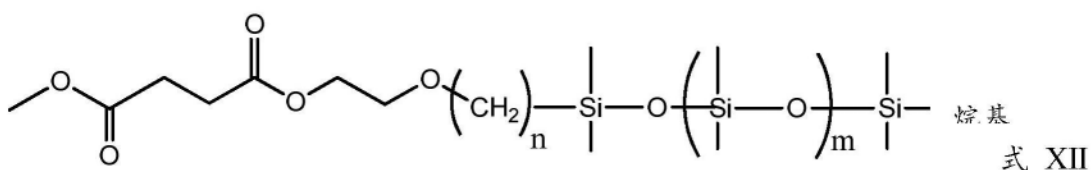
[0113] (xii) 基于硫的基团，比如-SH、硫醚(SR')、亚砷(SOR')、砷(SO₂R')、伯磺酰胺(SO₂NH₂)、仲磺酰胺(SO₂NHR')、叔磺酰胺(SO₂NR'R'')，其中基团R'、R''、R'''为上述定义的。

[0114] 在本发明的一些方面，R_{6a}、R_{6b}、R_{6c}、R_{7a}、R_{7b}、R_{7c}、R_{8a}、R_{8b}、R_{8c}、R_{8d}、R_{8e}、R_{9a}、R_{9b}、R_{9c}、R_{9d}、R_{9e}、R_{10a}、R_{10b}、R_{10c}、R_{10d}可以独立地包含吸电子基(EWG)、供电子基(EDG)或大体积基团(bulky group)。应当理解术语“电子接受基团”在本文中可以与“电子受体”和“吸电子基”同义使用。特别地，“吸电子基”(“EWG”)或“电子接受基团”或“电子受体”指如果在一个分子中占据相同位置，则其向自身比氢原子吸收更多的电子的官能团。EWG的实例包括卤素、贫电子杂芳基、贫电子取代的芳基、-NO₂、-⁺NR₃、-⁺NH₃、-SO₃H、-CN、CF₃、醛、酯、羧酸、羰基、碳酰氯、酰胺等。应当进一步理解，术语“供电子基”在本文中可以与“供电子体”同义使用。特别地，“供电子基”或“电子供体”指如果在一个分子中占据相同位置，则其向邻近原子比氢原子贡献更多的电子的官能团。EDG的实例包括-OH、OR、NH₂、NHR、NR₂、富电子杂芳基、富电子取代的芳基、-O⁻、胺、醇、醚、氨基甲酸酯、等。

[0115] 取代基团可以包括甲硅烷氧基或甲硅烷基组分-例如硅烷、甲硅烷氧基、烷基甲硅烷氧基、硅烷甲硅烷氧基、烷氧基硅烷、式XI、式XII等-取代基团可以包括:



[0116] 或



[0117] 其中n和m独立地为0至20的任何整数，或其间的任何范围，或0、1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、11、12、13、14、15、16、17、18、19或20。

[0118] “大体积(bulky)”基团可以是烷基、芳基、烷氧基、硅烷、甲硅烷氧基、烷基甲硅烷氧基、硅烷甲硅烷氧基、烷氧基硅烷，或取代的烷基、芳基、烷氧基、硅烷、甲硅烷氧基、烷基甲硅烷氧基、硅烷甲硅烷氧基、烷氧基硅烷，该大体积取代基团包括至少两个选自C、N、O、Si或S的原子。在某些实施方案中，大体积取代基团为取代的或未取代的乙基、丙基、丁基、叔丁基或戊基基团、或取代的或未取代的烷氧基。在某些实施方案中，大体积取代基团为取代的或未取代的式XI或式XII。在某些实施方案中，大体积取代基团为烷基取代的噻吩、或烷

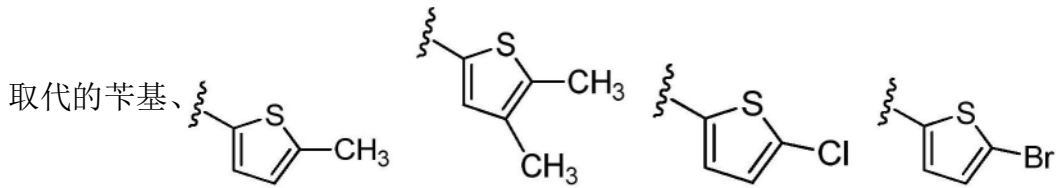
基取代的苯基、或烷基取代的苯并噻吩或烷基取代的苯并呋喃。

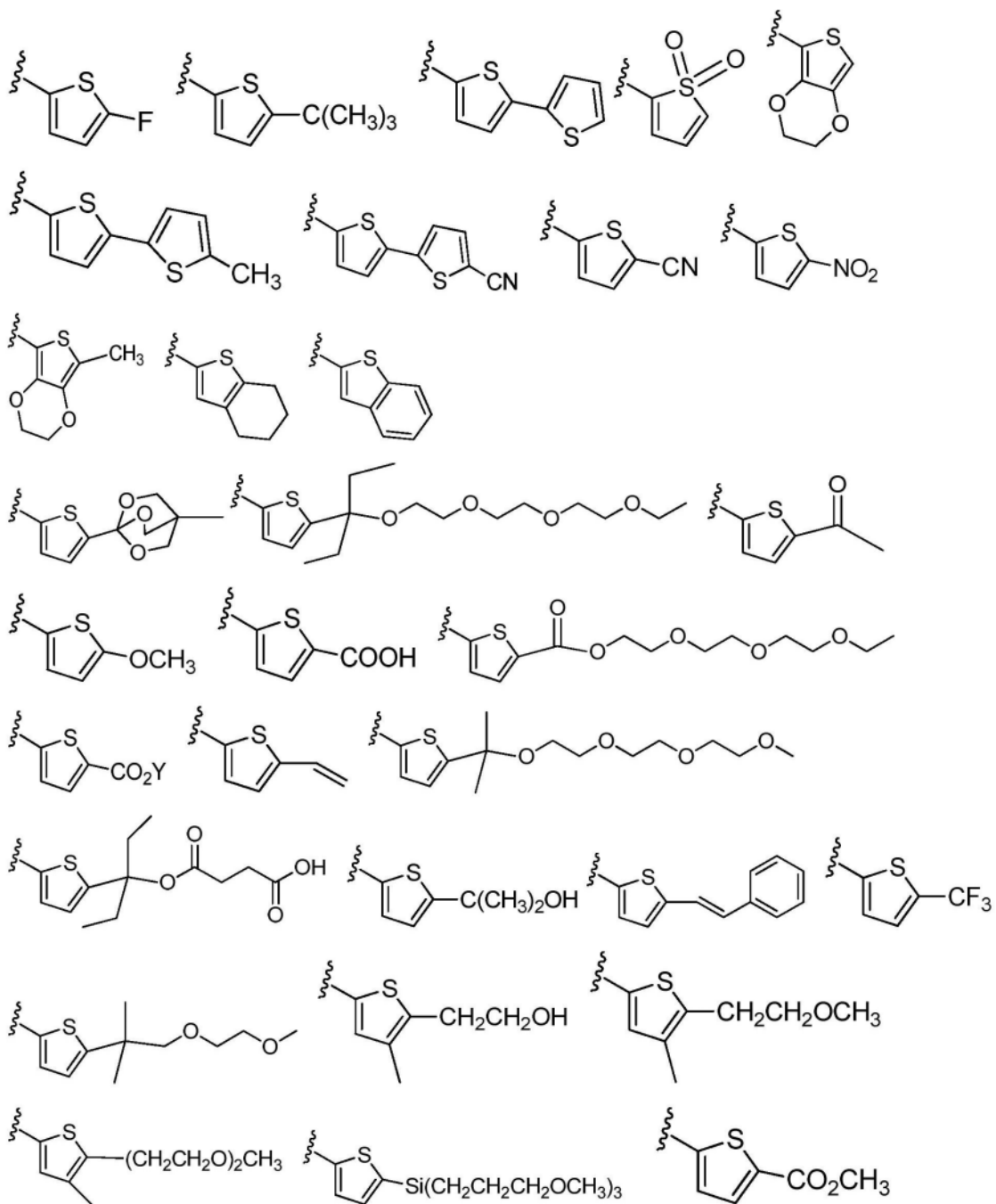
[0119] 包含大体积取代基团可以提高化合物的光稳态、溶解度、耐光性或耐用性。作为一个示例性的实例,且不希望受到理论的束缚,当经历应用电压的氧化条件时,内部和外部噻吩基环的一些位点可以聚合。当经历多个周期的电氧化时,在噻吩基环的 R_{6a} 或 R_{7a} (5-位)或 R_{6b} 或 R_{7b} (4-位)包含大体积基团可以改善化合物的耐用性。在某些实施方案中,在4和5位二者的小基团(例如包含1或2个碳的部分,比如甲基或乙基),或在5位的较大体积基团(例如,包含3、4、5或6个碳的部分,比如丙基、丁基(伯、仲或叔)、戊基或己基)可以提供化合物的改善的耐用性。

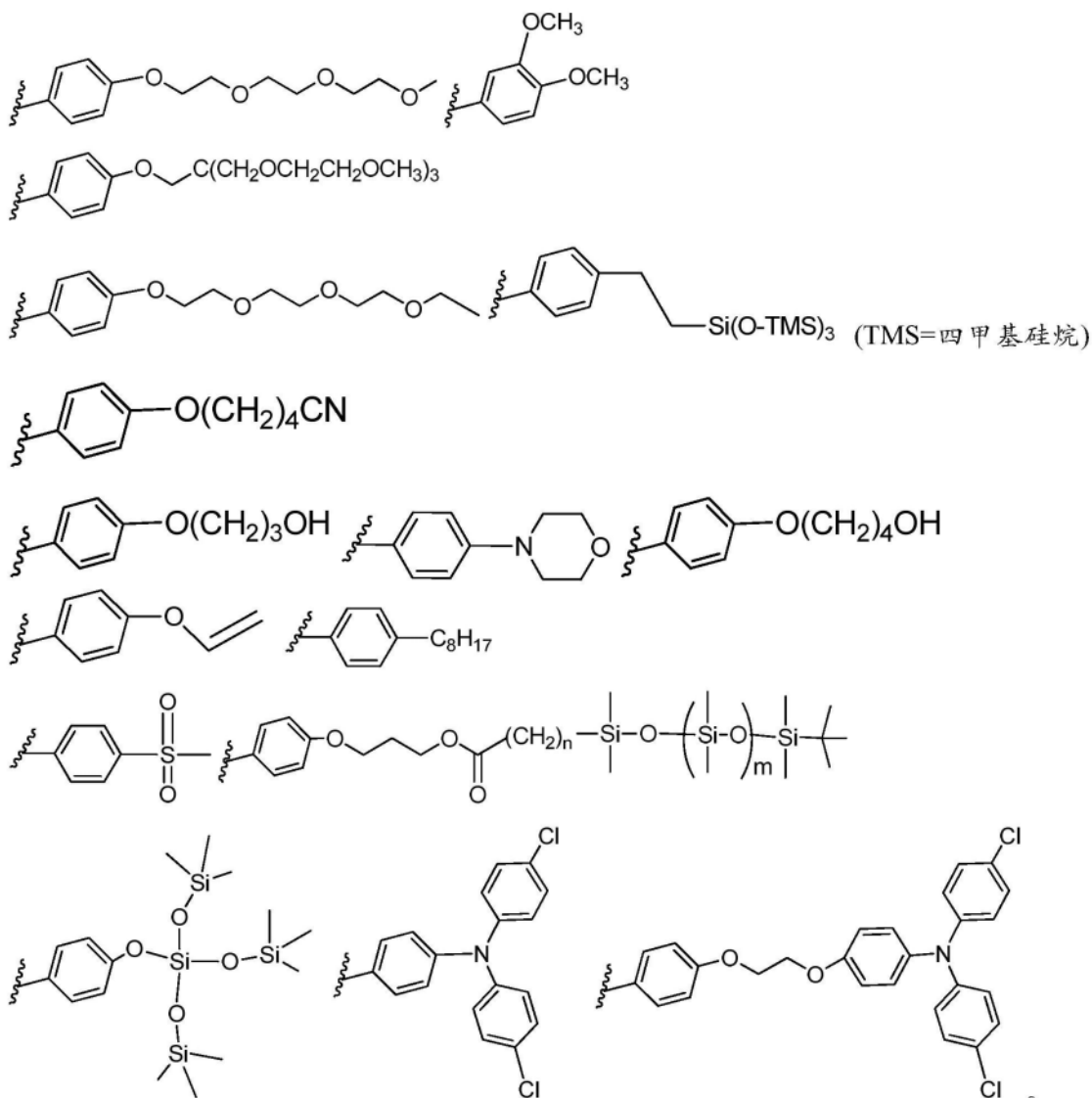
[0120] 根据本发明的各种实施方案的化合物可以包括一种或多种下述化合物:

[0121] R_1 和 R_2 可以各自独立地选自H或F。

[0122] R_3 和 R_4 可以各自独立地选自以下的一个或多于一个:噻吩基、取代的噻吩基、苄基、







[0125] 在某些实施方案中, R_3 可以进一步选自以下的一个或多个: H、Cl、Br、F、 CF_3 、甲基、乙基、丙基、丁基、叔丁基、 $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}=\text{CH}-$ 、 $-\text{OCH}_3$ 、 CO_2H 、 COCH_3 、 CO_2Y 、 $\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{OH}$ 、 $\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{OCH}_3$ 、 $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ 、 $\text{Si}((\text{CH}_2)_3\text{CH}_3)_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$ 、 $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ 。

[0126] 每个 R_5 可以独立地选自: H、甲基、乙基、丙基、丁基、叔丁基、噻吩基、取代的噻吩基、苄基、取代的苄基、 $-\text{CH}=\text{CH}-$ 、 $-\text{CH}=\text{CH}-$ 、 $-\text{OCH}_3$ 、 CO_2H 。

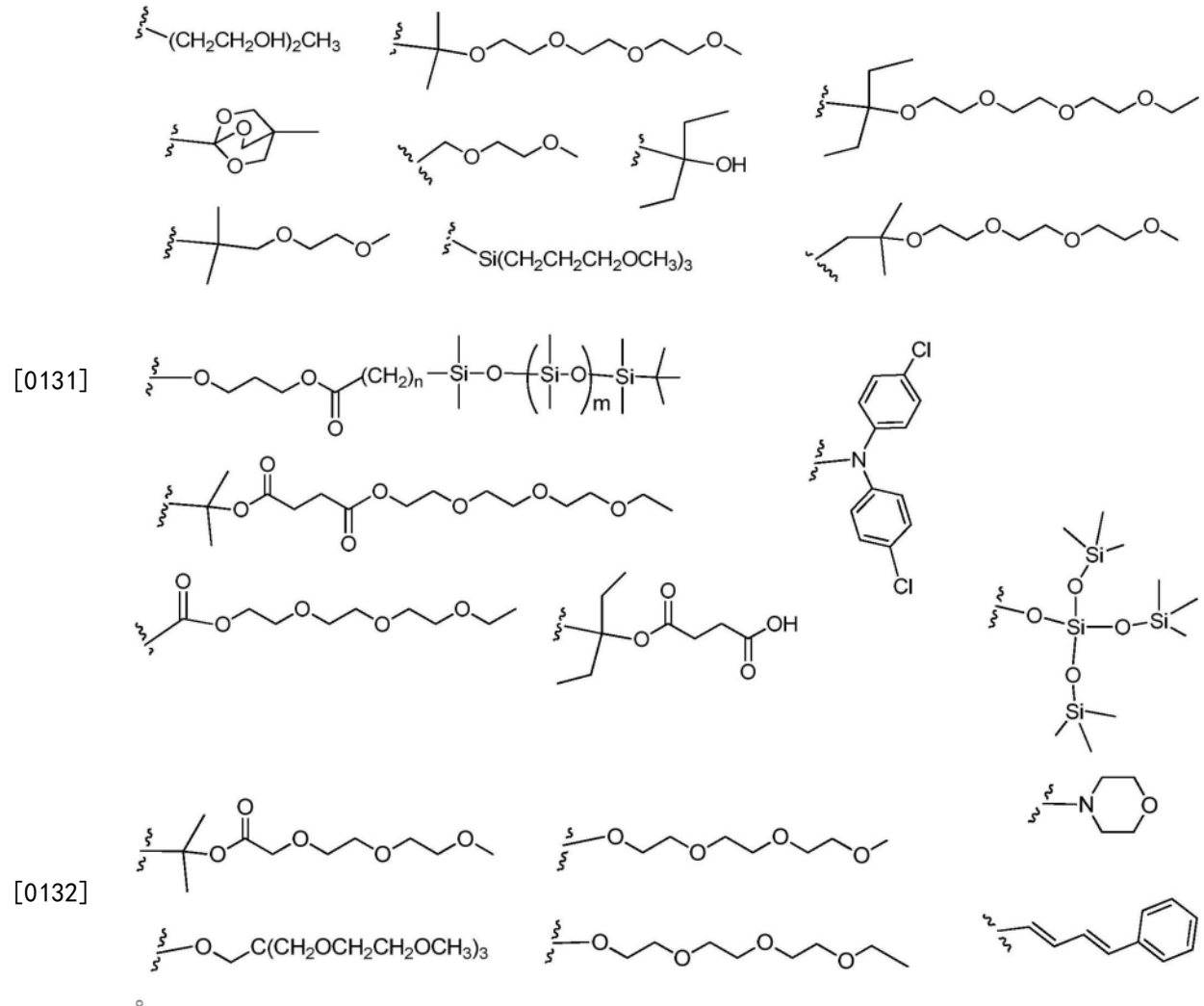
[0127] R_3 和 R_5 可以各自为 $-\text{CH}=\text{CH}-$ 且稠合形成环, 或者 R_3 和 R_5 可以各自为 $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ 且稠合形成环;

[0128] 取代的噻吩或取代的苄基的取代基团可以包括 -CN、甲基、乙基、丙基、丁基、叔丁基;

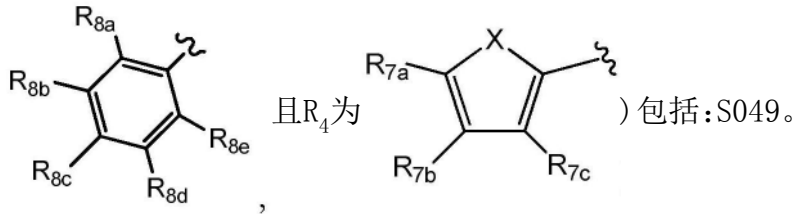
[0129] R_{6a} 和 R_{6b} 、或 R_{6b} 和 R_{6c} 、或 R_{7a} 和 R_{7b} 、或 R_{7b} 和 R_{7c} 可以各自为 a) $-\text{CH}=\text{CH}-$ 且稠合形成环; 或 b) $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ 且稠合形成环; 或 c) $-\text{O}-\text{CH}_2-$ 且稠合形成环;

[0130] R_{6a} 、 R_{6b} 、 R_{6c} ; 和/或 R_{7a} 、 R_{7b} 、 R_{7c} ; 和/或 R_{8a} 、 R_{8b} 、 R_{8c} 、 R_{8d} 、 R_{8e} ; 和/或 R_{9a} 、 R_{9b} 、 R_{9c} 、 R_{9d} 、 R_{9e} ; 和/或 R_{10a} 、 R_{10b} 、 R_{10c} 、 R_{10d} 中的一个或多个可以各自独立地选自以下的一个或多个: H、Cl、Br、F、 $-\text{CF}_3$ 、 $-\text{CN}$ 、 $-\text{NO}_2$ 、甲基、乙基、丙基、异丙基、丁基、仲丁基、异丁基、叔丁基、具有 5-12 个碳的直链或支链的饱和的或不饱和的烷基、 $-\text{Si}(\text{R}_{11})_3$ 、噻吩、取代的噻吩、苄基、取代的苄基。

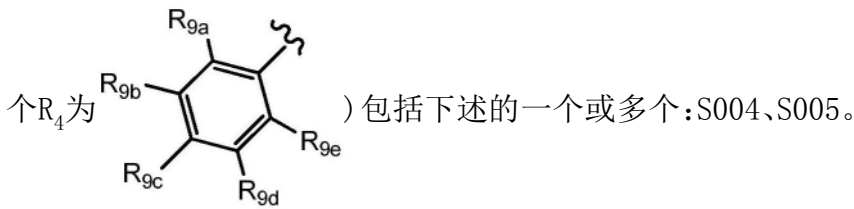
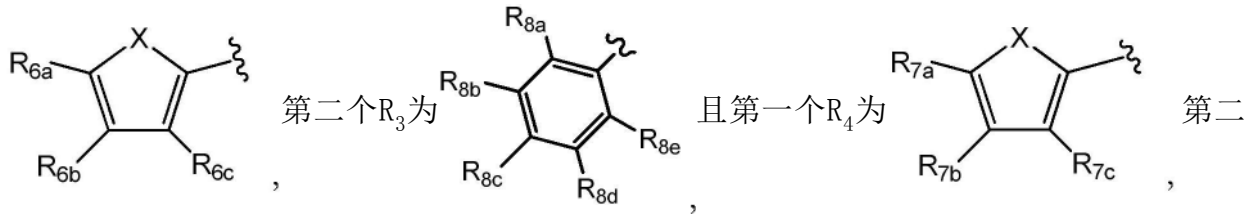
基、 $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}=\text{CH}-$ 、 $-\text{CH}=\text{CH}_2$ 、 $-\text{OCH}_3$ 、 $-\text{COH}$ 、 $-\text{OH}$ 、 $-\text{CO}_2\text{H}$ 、 $-\text{COCH}_3$ 、 $-\text{CO}_2\text{Y}$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{OH}$ 、 $-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ 、 $-\text{N}(\text{CH}_3)_2$ 、 $-\text{CO}_2\text{CH}_3$ 、 $-\text{OCH}_2\text{OCH}_3$ 、 $-\text{SO}_2\text{CH}_3$ 、 $-\text{OCH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_3$ 、 $-\text{OCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ 、 $-\text{OC}(\text{CH}_3)_3$ 、 $-\text{OCH}=\text{CH}_2$ 、 $-\text{O}(\text{CH}_2)_4\text{CN}$ 、 $-\text{O}(\text{CH}_2)_4\text{OH}$ 、 $-\text{O}(\text{CH}_2)_3\text{OH}$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{OH}$ 、 $-\text{OCH}_2)_2\text{OCH}_3$ 、



[0133] 在某些实施方案中， $-\text{Si}(\text{R}_{11})_3$ 的每个 R_{11} 可以独立地选自 R 或 $-\text{O}-\text{R}$ ，并且其中 R 为1至20个碳的直链或支链的、非芳族单环或多环、取代的或未取代的烷基。在某些实施方案中，每个 R 可以是包括一个或多个 O 、 S 、 N 或 Si 的杂烷基，或者每个 R 可以是具有1-12个碳的直链或支链的饱和或不饱和的烷基，或者每个 R 可以是取代的或未取代的甲基、乙基、丙基、异丙基、丁基、仲丁基、异丁基、叔丁基、戊基或己基。



[0140] 根据式VIA和VIB的示例性的化合物(根据式IA/IB的化合物,其中第一个R₃为



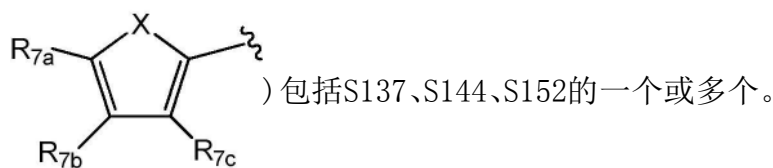
[0141] 根据式VIIA和VIIB的示例性的化合物包括下述的一个或多个:S014、S015、S079、S083、S137、S140、S144、S157、U082、U121、U142、S144、U145、U146、U147、U150、S151、S152、U153、S155、U157、S161、S162、S163、S164。

[0142] 根据式VIII A和VIII B的示例性的化合物(根据式VIIA/B的化合物,其中R₄为



S144、U142、U145、U146、U147、U150、S151、U153、S155、U157、S161、S162、S163、S164、S191和S193。

[0143] 根据式IXA和IXB的示例性的化合物(根据式VIIA/B的化合物,其中R₄为



[0144] 根据式XA和XB的示例性的化合物包括S191和S193的一个或多个。

[0145] 根据本发明的各种实施方案的其它示例性的化合物包括S032、S035、S055、U045的一个或多个。

[0146] 在某些实施方案中,在光稳态(PSS)具有增加的吸光度或适当的、或增加的对比率、或增加的溶解度的化合物可以是一种改善。为了获得理想的对比率,在可见区具有更大的吸光度的化合物可以以更少量用于制剂或材料中,而为了获得理想的对比率,在PSS具有较低的吸光度的化合物可需要较高的浓度。对于所选择的化合物,在PSS的吸光度是使用模拟日光(QSUN太阳模拟器)作为光源、或365nm光源,在不存在(全谱)或存在(+UV)具有370nm

的UV截止波长(在370nm下透射10%)的UV阻断膜下,在三甘醇二甲醚中以 2.0×10^{-5} M测量。这些PSS被报道于表1.5中。所有化合物都表现出电转换性(electroswitching)。“转换”指化合物在光致变色和电致变色条件下在开环异构体和闭环异构体之间可逆地转化的能力(有或无)。

[0147] 除了电致变色开环异构化之外,当暴露于可见光时,根据本发明的各种实施方案的化合物也显示出光致变色开环异构化。灵敏度指数(SI)为在365nm光下的PSS与在全谱光(没有UV阻断膜)下PSS的比例。SI是化合物对入射光组成(UV和可见组分比率的变化)的灵敏性的指标——光化学开环是由可见光谱部分诱导的。约1的SI指示对于两个光源,向闭环态进行光转化的速率接近相等,而随着SI增加,其显示出对光源组成的灵敏性更大。

[0148] 可得益于向闭环态进行较高速率光转换的应用可得益于具有较高PSS的化合物,而可得益于向闭环态进行低速率光转换的应用可得益于较低PSS的化合物。可得益于对光组成的响应较少的化合物的应用可得益于具有接近1的SI的化合物,而可得益于对光的组成显示出较高灵敏性的化合物的应用可得益于具有较高SI的化合物。

[0149] 表1:所选择的根据式IIA和IIB的发色团在PSS下的吸光度。图5提供显示当暴露于365nm光(365nm)或模拟日光时,闭环异构体形式的式II化合物(式IIB)的PSS的柱状图。

化合物	λ max	全谱	+ UV	365 nm	转换	灵敏度指数
[0150] S024	650	0.02	0.018	0.102	Y	5.10
S036	665	0.024	0.016	0.174	Y	7.25
S020	665	0.115	0.085	0.244	Y	2.12
S148	650	0.15	0.092	0.244	Y	1.63
S027	645	0.156	0.116	0.281	Y	1.80
S001	640	0.182	0.113	0.309	Y	1.70
S011	655	0.201	0.142	0.363	Y	1.81
S007	650	0.212	0.154	0.353	Y	1.67
S149	647	0.241	0.169	0.339	Y	1.41
S124	649	0.249	0.225	0.344	Y	1.38
S026	645	0.251	0.196	0.383	Y	1.53
[0151] S128	648	0.264	0.224	0.403	Y	1.53
S003	650	0.2655	0.2055	0.372	Y	1.40
S034	690	0.271	0.246	0.468	Y	1.73
S170	645	0.287	0.182	0.401	Y	1.40
S138	650	0.306	0.262	0.337	Y	1.10
S135	648	0.318	0.224	0.387	Y	1.22
S158	650	0.342	0.291	0.394	Y	1.15
S119	643	0.343	0.295	0.405	Y	1.18
S037	680	0.375	0.355	0.442	Y	1.18
S038	690	0.456	0.431	0.642	Y	1.41

[0152] 表2:所选择的根据式IIIA和IIIB的发色团在PSS下的吸光度。图6提供显示当暴露于365nm光(365nm)或模拟日光时,闭环异构体形式的式III化合物(式IIIB)的PSS的柱状图。

化合物	λ max	全谱	+ UV	365 nm	转换	灵敏度指数
S017	605	0.009	0.0025	0.049	Y	5.44
S002	612	0.0325	0.0095	0.116	Y	3.57
S006	610	0.038	0.013	0.141	Y	3.71
S096	609	0.045	0.014	0.183	Y	4.07
S044	605	0.062	0.027	0.222	Y	3.58
S067	615	0.068	0.03	0.182	Y	2.68
S074	620	0.069	0.024	0.189	Y	2.74
S056	610	0.071	0.026	0.194	Y	2.73
S097	611	0.073	0.029	0.206	Y	2.82
S075	670	0.079	0.031	0.302	Y	3.82
S057	610	0.079	0.033	0.204	Y	2.58
S084	625	0.09	0.051	0.23	Y	2.56
S042	612	0.097	0.04	0.233	Y	2.40
S066	615	0.099	0.049	0.226	Y	2.28
S054	630	0.106	0.056	0.268	Y	2.53
S060	615	0.107	0.038	0.22	Y	2.06
S090	624	0.107	0.058	0.183	Y	1.71
S087	628	0.109	0.055	0.209	Y	1.92
S068	615	0.111	0.051	0.239	Y	2.15
S086	610	0.115	0.071	0.231	Y	2.01
S089	656	0.137	0.126	0.564	Y	4.12
S065	625	0.138	0.054	0.281	Y	2.04
S095	625	0.16	0.086	0.279	Y	1.74
S085	640	0.161	0.08	0.187	Y	1.16
S092	627	0.162	0.093	0.307	Y	1.90
S091	629	0.164	0.095	0.287	Y	1.75
S094	625	0.179	0.103	0.311	Y	1.74
S088	656	0.202	0.132	0.457	Y	2.26

[0155] 表3:所选择的根据式IVA和IVB的发色团在PSS下的吸光度。图7提供显示当暴露于365nm光(365nm)或模拟日光时,闭环异构体形式的式IV化合物(式IVB)的PSS的柱状图。

化合物	λ_{\max}	全谱	+UV	365 nm	转换	灵敏度指数
S049	625	0.087	0.044	0.217	Y	2.49
S105	647	0.197	0.134	0.272	Y	1.38
S052	630	0.206	0.116	0.318	Y	1.54
S118	648	0.223	0.124	0.34	Y	1.52
S098	645	0.273	0.182	0.377	Y	1.38
S112	663	0.278	0.246	0.318	Y	1.14
S141	643	0.282	0.183	0.377	Y	1.34
S111	646	0.292	0.192	0.322	Y	1.10
S108	645	0.292	0.215	0.374	Y	1.28
S109	645	0.296	0.217	0.367	Y	1.24
S104	645	0.299	0.203	0.383	Y	1.28
S139	644	0.322	0.216	0.403	Y	1.25
S110	653	0.346	0.221	0.414	Y	1.20
S113	643	0.417	0.293	0.514	Y	1.23

S115	644	0.567	0.401	0.71	Y	1.25
------	-----	-------	-------	------	---	------

[0158] 表4:所选择的根据式VIIA和VIIB的发色团在PSS下的吸光度。图8提供显示当暴露于365nm光(365nm)或模拟日光时,闭环异构体形式的式VII化合物(式VIIB)的PSS的柱状图。

化合物	λ_{\max}	全谱	+UV	365nm	转换	灵敏度指数
S014	525	0.004	0.006	0.011	Y	2.75
S073	550	0.0105	0.006	0.06	Y	5.71
S079	490	0.023	0.008	0.17	Y	7.39
S083	550	0.023	0.008	0.167	Y	7.26
S137	497	0.033	0.016	0.15	Y	4.55
S039	570	0.048	0.028	0.372	Y	7.75
S140	516	0.065	0.032	0.276	Y	4.25
S152	522	0.069	0.06	0.263	Y	3.81
S155	516	0.081	0.045	0.329	Y	4.06
S144	513	0.082	0.04	0.318	Y	3.88
S151	514	0.106	0.056	0.403	Y	3.80
S162	520	0.119	0.06	0.398	Y	3.34
S161	511	0.122	0.06	0.455	Y	3.73
S164	554	0.235	0.134	0.546	Y	2.32
S163	588	0.252	0.116	0.533	Y	2.12

[0160] 表5:所选择的发色团在PSS下的吸光度。

[0161]	化合物	λ_{\max}	全谱	+UV	365nm	转换	灵敏度指数
	S032	600	0.032	0.008	0.594	Y	18.56
	S055	640	0.042	0.008	0.191	Y	4.55
	S035	540	0.05	0.016	0.416	Y	8.32
	S004	630	0.0325	0.02	0.139	Y	4.28
	S005	618	0.072	0.028	0.195	Y	2.71

[0162] 在PSS下的吸光度或最大吸光度的波长可以随取代基而变化。表6列出了各种组分、结构和取代基对PSS的作用的一些观察结果。

[0163] 表6: 所选择的化合物的PSS比较。取代基对光稳态的相对影响用“√”(增加)和“×”(减少)表示; ---没有数据; N/A: 不适用。

		式 II	式 III	式 IV	
头部	全氟环戊烯	√	√	---	
	噻唑衍生物	×	√×	---	
母核环	噻吩	√√	√√	√√	
	噻唑	---	√	---	
	苯并噻吩	---	---	×	
	苯并咪唑	---	---	×	
立体基团	全部	√√	√√	√√	
	外部	√√	√√	√√	
	内部	√	√	√	
EDG	全部	×	√√	---	
	外部	---	√√	---	
	内部	---	√×	√√	
EWG	全部	√√	×	---	
	外部	√√	×	---	
	内部	√√	×	---	
外周环	噻吩	R ₃ 位	√√√	N/A	√√√
		R ₄ 位	√	N/A	√
	苯基	R ₃ 位	N/A	×	×
		R ₄ 位	N/A	×	√×
延长的 π -共轭		√√√	√×	---	
4-位母核噻吩		---	×	---	
4-位外周噻吩		×	---	---	
EDG的位置	对位	---	√√	---	
	间位	---	×	---	

[0165] 可以考虑不同取代基对PSS的影响。比较相同或不同结构式的化合物; 例如:

[0166] • S032、S035、S055和/或S075的“头部”结构;

[0167] • S014、S032、S035、S079和/或S083的母核结构;

[0168] • S001、S002、S003、S038、S049、S052、S088、S104、S108、S109、S138和/或S158的R₃

和/或R₄位的外周环-基团；

[0169] • S001、S007、S003、S042、S057、S110和/或S068的取代基团；

[0170] • S002、S003、S020、S026、S034、S036、S037、S054、S074、S085、S086、S087、S096、S097、S098、S12、S118和/或S119的吸电子基团 (EWG) 和给电子基团 (EDG)；

[0171] • S034、S037、S038、S088、S089和/或S110的延长的共轭；

[0172] • S054、S091、S092、S094和/或S095的取代基团的位置和种类；

[0173] • S098、S104、S105、S108、S109、S111、S113、S115、S138、S158、S170的取代基团大小或长度和组成。

[0174] 本文描述的其它化合物可以包括在这样的化合物比较中，并且在选择根据本发明的各种实施方案的化合物方面是有指示性的。包含一些取代基可以提高或降低PSS或溶解度或其组合。例如，包含“大体积”EWG或EDG取代基团可以提高该族一些化合物在PSS下的吸光度。

[0175] 根据本发明的各种实施方案，根据式IIA/IIB、或IIIA/IIIB、或IVA/IVB、或VA/VB、或VIA/VIB、或VIIA/VIIB、或VIII A/VIII B、或XIA/XIB、或XA/XB的化合物可以具有的SI为约1至约20、或其间的任何量或范围，例如约2、3、4、5、6、7、8、9、10、11、12、13、14、15、16、17、18、19或其间的任何量或范围；或约1.1、1.2、1.3、1.4、1.5、1.6、1.7、1.8、1.9、2.0、2.1、2.2、2.3、2.4、2.5、2.6、2.7、2.8、2.9、3.0、3.1、3.2、3.3、3.4、3.5、3.6、3.7、3.8或3.9、或其间任何量或范围。

[0176] 根据本发明的各种实施方案，在365nm或全谱光(模拟日光)下，根据式IIA/IIB、或IIIA/IIIB、或IVA/IVb、或VA/VB、或VIA/VIB、或VIIA/VIIB、或VIII A/VIII B、或XIA/XIB、或XA/XB的化合物可以具有的PSS为约0.05至约2或其间的任何数量或范围，例如约0.05、0.1、0.2、0.3、0.4、0.5、0.6、0.7、0.8、0.9、1.0、1.1、1.2、1.3、1.4、1.5、1.6、1.7、1.8、1.9或2.0、或其间任何数量或范围。在某些实施方案中，在365nm或全谱光(模拟日光)下，所述化合物可以具有的PSS为至少0.05至约2或其间任何数量或范围，例如至少0.05、0.1、0.2、0.3、0.4、0.5、0.6、0.7、0.8、0.9、1.0、1.1、1.2、1.3、1.4、1.5、1.6、1.7、1.8、1.9或2.0、或其间任何数量或范围。

[0177] 具有更大溶解度的化合物允许待引入组合物中的具有更大浓度着色分子(coloured molecule)的制剂或材料。这能够提高在PSS下具有较小吸光度的化合物的对比率。在根据本发明的各种实施方案的化合物中包含增溶基团可以提高溶解度。增溶基团的实例可以包括烷氧基或甲硅烷氧基。

[0178] 表7:所选择发色团的溶解度。溶解度=在指定溶剂中溶解的%wt。

[0179]

化合物	溶剂	溶解度
S001	三甘醇二甲醚	5-6
S002	三甘醇二甲醚	1-1.5
S003	三甘醇二甲醚	<3
S006	三甘醇二甲醚	3
S011	三甘醇二甲醚	3
S017	三甘醇二甲醚	1
S020	三甘醇二甲醚	3

S032	三甘醇二甲醚	1
S039	三甘醇二甲醚	2
S042	三甘醇二甲醚	0.5
S044	三甘醇二甲醚	1
S049	三甘醇二甲醚	2
S052	三甘醇二甲醚	1
S054	三甘醇二甲醚	5-6
S057	三甘醇二甲醚	1.5
S060	三甘醇二甲醚	1
S066	三甘醇二甲醚	2.5
S068	三甘醇二甲醚	>20
S075	三甘醇二甲醚	1
S079	三甘醇二甲醚	8-11
S096	三甘醇二甲醚	15
S098	三甘醇二甲醚	1.5
S108	三甘醇二甲醚	>25
S109	三甘醇二甲醚	>25
S128	三甘醇二甲醚	>25
S138	三甘醇二甲醚	>20
S158	三甘醇二甲醚	>20

[0180] 聚合组合物

[0181] 本发明的化合物可以是单体形式或聚合形式。在某些实施方案中，聚合形式可以是均聚物或杂聚物；聚合形式可以通过开环易位聚合 (metathesis polymerization, ROMP) 制备。在聚合物的侧链或主链中具有光致变色部分的聚合物制备的ROMP条件的实例为分别在PCT公布W0 02/06361和W02004/015024中所选择的1,2-二(3-噻吩基)环戊烯分子所描述的。

[0182] 在某些实施方案中，其中根据式IA和IB、IIA和IIB、IIIA和IIIB、IVA和IVB、VA和VB、VIA和VIB、VIIA和VIIB、VIIIA和VIIIB、XIA和XIB或XA和XB中的任一个的化合物，其中两个 R_2 都为-CH=CH-且结合形成环状结构，可以使用在PCT公布W02004/015024中描述的ROMP方法和条件制备均聚物或杂聚物。

[0183] 在某些实施方案中，对于根据式IA和IB的其中 R_3 为 CO_2Y 和 R_4 为芳基的化合物，可以使用在PCT公布W002/06361中描述的ROMP方法和条件制备具有光致变色和电致变色性质的均聚物或杂聚物。在某些实施方案中， R_1 和 R_2 可以为F。

[0184] 在某些实施方案中，其中根据式IIA和IIB、IVA和IVB、VIA和VIB的任一个化合物， R_{6a-c} 之一为 CO_2Y ，可以使用在PCT公布W002/06361中描述的ROMP方法和条件制备具有光致变色和电致变色性质的均聚物或杂聚物。在某些实施方案中， R_1 和 R_2 可以为F。S048是可以引入根据本发明的一些实施方案的聚合组合物中的本发明化合物的一个实例。

[0185] 在某些实施方案中，其中根据式IIIA和IIIB、VA和VB、VIA和VIB的任一个的化合物， R_{8a-c} 之一为 CO_2Y ，可以使用在PCT公布W002/06361中描述的ROMP方法和条件制备具有光

致变色和电致变色性质的均聚物或杂聚物。在某些实施方案中, R_1 和 R_2 可以为 F。

[0186] 在某些实施方案中, 其中根据式 VIIA 和 VIIB、VIII A 和 VIII B、XIA 和 XIB 或 XA 和 XB 中任一个的化合物, R_{10a-d} 之一和/或 R_{6a-c} 之一为 CO_2Y , 可以使用在 PCT 公布 W002/06361 中描述的 ROMP 方法和条件制备具有光致变色和电致变色性质的均聚物或杂聚物。在某些实施方案中, R_1 和 R_2 可以为 F。

[0187] 制剂和转换材料

[0188] 本发明还涉及包含一种或多种化合物和一种或多种制剂组分的组合物。本发明还涉及包含一种或多种制剂组分而不存在化合物的组合物。制剂组分的实例包括溶剂和任选的支持电解质和胶凝剂。制剂可以进一步包含下述的一种或多种: 聚合物、单体、引发剂、催化剂、电解质、电荷补偿剂、抗氧化剂、流变调节剂、着色剂(染料、非转换发色团)、UV 阻挡剂、等。本领域技术人员应当认识到制剂组分可以执行一种或多于一种功能。例如, 包含化合物的聚合组合物和包含在材料中的聚合组合物可以提供单一制剂组分, 其同时提供转换功能以及结构或流变学功能。

[0189] 根据本发明的各个方面, 当在亮态时, 转换材料可以具有的 VLT 或 LT_A 为至少约 50%、至少约 60%、至少约 70%、至少约 80% 或至少约 90%, 或其间任何数量或范围。可替代地, 根据本发明的各个方面, 当在暗态时, 转换材料可以具有的 VLT 或 LT_A 为小于约 50%、或小于约 40% 或小于约 30%、或小于约 20% 或小于约 10%、或其间任何数量或范围。

[0190] 根据本发明的各种实施方案的一种或多种化合物可以以如下量(%重量)存在于转换材料中: 约 0.05% 至约 30%、或其间任何数量或范围, 例如约 1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、11、12、13、14、15、16、17、18、19、20、21、22、23、24、25、26、27、28 或 29%。

[0191] 合适的溶剂包括具有一个或多个下述特征的那些溶剂: 沸点为约 150°C 或更高, 蒸气压为在 20°C 时约 0.001 mmHg 或更低, 黄度指数 (YI) 为约 6 或更低; 闪点为约 80°C 或更高, 熔点为约 40°C 或更低。在某些实施方案中, 溶剂不具有 HCN 或 HCl 降解产物, 或者不具有 -NH、脲或酮官能团。溶剂的实例包括, 但不限于三甘醇二甲醚、四甘醇二甲醚、碳酸丙烯酯、碳酸乙烯酯、水、丁内酯、环戊酮、或其组合。

[0192] 溶剂的进一步实例包括乙二醇苯基醚; 乙二醇单丁醚; 丁二酸二乙酯; 戊二酸二甲酯; N-甲基吡咯烷酮 (NMP) 豆蔻酸乙酯; 重质灯油 (mineral seal oil); 二甘醇正丁醚乙酸酯; Eastman C11 酮; 己二酸二异丁酯; 壬二酸二己酯; 马来酸二乙酯; 壬二酸二异辛酯; 三甘醇单丁基醚 (丁氧基三甘醇); 十二烷二酸二异辛酯; 2-(2-乙基己氧基) 乙醇; 三乙酸甘油酯; 四亚甲基亚砷; 己二酸二丁酯; 3-十二烷基七甲基三硅氧烷; 癸二酸二乙酯; 衣康酸二丁酯; 1,4-丁二醇; 丁基亚砷; 二甘醇; 辛酸辛酯; 辛酸己酯; 己二酸二异癸酯; 二甘醇单乙醚乙酸酯; 1,3/1,4-环己烷二甲醇 (CHDM); 1-癸醇; 2-甲基戊二腈; 棕榈酸甲酯; 三(丙二醇)丁基醚、异构体的混合物 (DowanolTM TPnB); 1-十二烷醇; 十四烷; 二甘醇二己基醚; 二辛醚; 硬脂酸甲酯; 己酸己酯; 二甘醇二丁醚 (butyl diglyme); 三异戊基胺; 二(2-乙基己基)癸二酸酯; 1,5-二氰基戊烷; 二异丁基富马酸酯; 2,2,4-三甲基-1,3-戊二醇二苯甲酸酯; 聚(乙二醇)单月桂酸酯; 树脂酸异辛酯; 聚(乙二醇)单油酸酯; 六乙基二硅氧烷; 聚(乙二醇)二油酸酯; 三甘醇二-2-乙基丁酸酯 (TEG DEB); 三丁酸甘油酯 (丁酸)、1,2,3-丙烷三基 (propanetriyl) 酯; 四亚甲基砷 (环丁砷); 聚乙二醇二甲醚分子量 ~250 (PEG-DME 250); 碳酸乙烯酯 (EC); 二(2-乙基己基)己二酸酯; 四甘醇; 十六甲基七硅氧烷

(hexadecamethylheptasiloxane);对苯二甲酸二辛酯;二[2-(2-丁氧基乙氧基)乙基]己二酸酯(BBEEA);三乙二醇二(2-乙基己酸酯)(TEG BEH);碳酸丙烯酯(PC);三甘醇单甲基醚(甲氧基三甘醇);三甘醇单乙基醚(乙氧基三甘醇);四甘醇二甲醚;18-冠6-醚;1,3-二甲咪唑啉酮(DMI);聚(乙二醇)二(2-乙基己酸酯);1,5-戊二醇;二(乙二醇)二苯甲酸酯;2-乙基己基-(s)-乳酸酯;三丙二醇;二丙二醇;2,2,4-三甲基-1,3-戊二醇单异丁酸酯;三(丙二醇)甲基醚、异构体的混合物(Dowanol™ TPM);二(丙二醇)二苯甲酸酯;二丙二醇正丁醚;壬二酸二乙酯;聚(丙二醇)二苯甲酸酯;丙二醇苯基醚;聚(乙二醇)二苯甲酸酯;2-乙基-1,3-己二醇;等。

[0193] 一种或多种溶剂可以以以下量存在于转换材料中:约50%至约95%(重量)、或其间任何数量或范围,例如50、60、70、80或90%或其间任何数量或范围。

[0194] 在本发明的某些实施方案中,一种或多种聚合物可以包括在组合物中。这样的聚合物的实例包括聚乙烯丁醛(PVB)B-90、PVB-B72、聚(甲基丙烯酸甲酯)(PMMA)、丁腈橡胶(NBR)、聚乙烯吡咯烷酮(PVP)、聚偏二氟乙烯(PVDF)、聚(二甲基硅氧烷)(PDMS)、聚(甲基丙烯酸乙酯)(PEMA)、NBR、羟丙基纤维素、PEG-DMA(聚(乙二醇)二甲基丙烯酸酯)、PHEMA(聚(2-甲基丙烯酸羟乙酯)、Plexiglas™ G-UVT丙烯酸、聚氯丁烯、聚丁二烯、PDMS-g-PEG(PEG改性的PDMS)、PEO(聚氧化乙烯)、PEG-MEMA(PEG-甲基醚甲基丙烯酸酯)、PPGMA(聚(丙二醇)、EGDMA(乙二醇二甲基丙烯酸酯)、PVDC(聚偏二氯乙烯)、PVC(聚氯乙烯)、PVDC-PVC、环烯烃共聚物(COC)(APEL™)、羧甲基纤维素(CMC)、SOLEF™ 21520、SOLEF™ 21508、玉米醇溶蛋白、聚异丁烯(polyisobutylene)-600、聚(乙烯基-共-甲基丙烯酸(EMAA,SURLYN™ 60)、聚乙烯-共-(丙烯酸乙酯)、丙烯酸乙酯、聚(偏二氯乙烯-共-氯乙烯)、聚异戊二烯、聚丁烯、聚(4-苯乙烯磺酸钠)、HEMA(羟乙基)甲基丙烯酸酯或其组合、或其共聚物。一种或多种聚合物的存在量可以为约0.1%至约10%(重量)或其间任何数量或范围,例如1、2、3、4、5、6、7、8或9%、或其间任何数量或范围。在某些实施方案中,一种或多种聚合物可以起流变学调节剂的作用。

[0195] 支持电解质通常是导电的,并且可以包括碱金属盐、四烷基铵盐等。这样的盐的实例包括TBABF₄(四氟硼酸根四丁铵)、TBAPF₆(六氟磷酸四丁铵)、高氯酸四丁铵、二(三氟甲磺酰亚胺)锂、三氟甲磺酸盐、LiBOB(二(草酸硼酸锂)、LiClO₄(高氯酸锂)等。一种或多种盐的存在量可以为约0.1%至约10%(重量)或其间任何数量或范围,例如1、2、3、4、5、6、7、8或9%。

[0196] 在本发明的某些实施方案中,电荷补偿剂(电荷转移络合物或电荷转移盐)可以包括在一种或多种组合物中。电荷补偿剂可以是有助于阳极发色团的氧化还原平衡的阴极材料。电荷补偿剂的还原和氧化形式都可以是稳定的或足够稳定的。电荷补偿剂可以是有机半导体。电荷补偿剂的实例包括普鲁士蓝、四氟硼酸二茂铁、六氟磷酸二茂铁、四氰基喹啉二甲烷、四氟-四氰基喹啉二甲烷、1,4-二氰基苯、1,2,4,5-四氰基苯、苝、并四苯、并五苯等。一种或多种电荷补偿剂的存在量可以为约0.1%至约10%(重量)或其间任何数量或范围,例如1、2、3、4、5、6、7、8或9%。

[0197] 根据本发明的各种实施方案的组合物中包含着色剂可以获得期望的颜色和/或调节组合物的可见光透射率。各种着色剂是本领域已知的,选择着色剂以获得期望的颜色、色彩或透射率在本领域技术人员的能力之内。着色剂的实例包括一种或多种如本文描述的发

色团、普鲁士蓝等。一种或多种着色剂的存在量可以为约0.01%至约10% (重量) 或其间任何数量或范围, 例如1、2、3、4、5、6、7、8或9%。

[0198] UV吸收剂(吸收光和通过热弛豫消散能量的化合物或组合物) 可以包括在根据本发明的各种实施方案的组合物中。UV阻断剂的实例包括联苯、2-羟基二苯甲酮、2,2'-二羟基-4,4'-二甲氧基二苯甲酮、2,4-二羟基二苯甲酮、2-(2-羟基-5-甲基苯基) 苯并三唑、2-氰基-3,3-二苯基丙烯酸乙酯、2-(2H-苯并三唑-2-基)-4,6-二叔戊基苯酚、2-(2H-苯并三唑-2-基)-4,6-二(1-甲基-1-苯基乙基)、Hostavin™ VSU (N1-(2-乙氧基苯基)-N2-(2-乙基苯基)-乙烷二酰胺) 等。一种或多种UV吸收剂的存在量可以为约0.01%至约10% (重量) 或其间任何数量或范围, 例如1、2、3、4、5、6、7、8或9%。

[0199] UV稳定剂, 比如HALS (受阻胺光清除剂) 可以包括在根据本发明的各种实施方案的组合物中。HALS的实例包括2,2,6,6-四甲基哌啶、2,2,6,6-四甲基-4-哌啶醇、1,2,2,6,6-五甲基-4-哌啶醇、1,5,8,12-四[4,6-二(N-丁基-N-1,2,2,6,6-五甲基-4-哌啶基氨基)-1,3,5-三嗪-2-基]-1,5,8,12-四偶氮十二烷(tetraazododecane)、二(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基) 癸二酸酯、二(1-辛基氧基-2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基) 癸二酸酯、Chimassorb™ 944 (聚[[6-[(1,1,3,3-四甲基丁基) 氨基]-s-三嗪-2,4-二基]-[(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基) 亚氨基]-六亚甲基-[(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基) 亚氨基]])、HS-508 (二(1,2,2,6,6-五甲基-4-哌啶基) 癸二酸酯; 癸二酸二(1,2,2,6,6-五甲基-4-哌啶基) 酯) 等。一种或多种UV稳定剂的存在量可以为约0.01%至约10% (重量) 或其间任何数量或范围, 例如1、2、3、4、5、6、7、8或9%。

[0200] 用途

[0201] 根据本发明各种实施方案的化合物、和组合物或转换材料可以用于其中应用滤光片的装置或应用。化合物或组合物可以用于膜或涂层中, 该膜或涂层可以应用于表面比如玻璃、透镜等, 并改善光透射率。这样的装置的实例包括眼科透镜、化学光度计、分子传感器、光致变色油墨、油漆或纤维、可变透射滤光片、光信息存储系统、光电系统、可逆全息照相系统、分子开关比如在基于分子的线路和电路等中使用的分子开关。

[0202] 在某些实施方案中, 转换材料可以配置在第一基材上, 或者“夹心”在第一基材和第二基材之间, 转换材料能够基于应用的UV和/或VIS范围的光和应用电压在亮态和暗态之间转换。能够配置在有或者没有第二基材时的基材上的转换材料通常可以被称为滤光片。转换材料可以是液体、凝胶、固体、半固体或溶胶-凝胶, 并且可以形成厚度如下的层: 约0.1微米(微米, μm) 至约100微米、或其间任何数量或范围, 例如约10微米至约50微米、或约0.1微米至约10微米、或约0.5微米至约5微米、或其间任何数量或范围。在某些实施方案中, 转换材料层具有均一或基本上均一的厚度。在某些实施方案中, 转换材料层具有不均匀的厚度。

[0203] 第一和/或第二基材可以独立地不透明或透明, 或基本上透明。在某些实施方案中, 当转换材料配置在基材上或夹在基材之间时, 其是光学透明的(例如, 表现出的雾度为小于约5%、小于约4%、小于约3%、小于约2%或小于约1%)。可以使用本领域已知的方法测量雾度, 例如根据制造商的说明, 使用来自BYK-Gardner的XL-211 Hazemeter。

[0204] 在某些实施方案中, 第一和/或第二基材可以阻断(吸收或反射) 选择范围或波长的光。在某些实施方案中, 第一和/或第二基材可以用阻断选择范围或波长的光的膜或其它

材料处理或向其应用这些膜或其它材料。在某些实施方案中,光的范围或波长可以位于UV范围。可以应用的UV阻断膜的实例包括EnergyFilm™ (ArtScape) 和EnerLogic™ (Solutia)。

[0205] 在某些实施方案中,滤光片可以配置在窗格玻璃上或适合用作窗的其它透明材料,或并入中空玻璃(insulated glazing unit) (IGU) 或防风窗或户向隔层保护片(secondary glazing)。制造IGU、窗等和将滤光片固定在玻璃或其它合适材料的方法描述在例如W02010/142019中,如配置用于操作(电褪色)包括滤光片的IGU的电气系统和/或控制系统的方法。

[0206] 在某些实施方案中,对于根据式IIA和IIB的化合物,其中 R_1 和 R_2 为F, Z 为S且 X 为S, R_6 或 R_7 的至少一个不为H或不为甲基、或不为烷基。

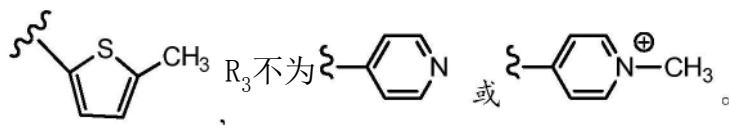
[0207] 在某些实施方案中,对于根据式IIA和IIB的化合物,其中 R_1 和 R_2 为F, Z 为S且 X 为S,至少一个 R_7 不为甲基。

[0208] 在某些实施方案中,对于根据式IIIA和IIIB的化合物,其中 R_1 和 R_2 为F且 Z 为S, R_{8c} 或 R_{9c} 的至少一个不为丁基、或不为叔丁基或不为烷基或不为甲氧基。

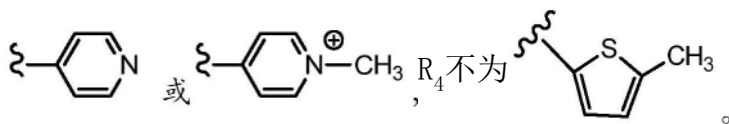
[0209] 在某些实施方案中,对于根据式IIIA和IIIB的化合物,其中 R_1 和 R_2 为F且 Z 为S,至少一个 R_9 为Cl或两个 R_8 都为Cl。

[0210] 在某些实施方案中,对于根据式IIIA和IIIB的化合物,其中 R_1 和 R_2 为F,且 Z 为S, R_{9c} 不为丁基或不为叔丁基。

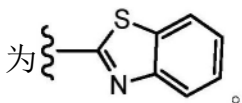
[0211] 在某些实施方案中,对于根据式IA和IB的化合物,其中 R_1 和 R_2 为F, Z 为S且 R_4 为



[0212] 在某些实施方案中,对于根据式IA和IB的化合物,其中 R_1 和 R_2 为F, Z 为S且 R_3 为



[0213] 在某些实施方案中,对于根据式IA和IB的化合物,其中 R_1 、 R_2 为F且 Z 为S, R_3 和 R_4 不



[0214] 在某些实施方案中,对于根据式VIIIA和VIIIB的化合物,其中 R_1 和 R_2 为F且 Z 为O, R_{10a} 、 R_{10b} 、 R_{10c} 和 R_{10d} 全都为H,对位的 R_9 (特别是 R_{9a})不为符合 C_4H_9 、 C_8H_{17} 或 $C_{12}H_{25}$ 的烷基链。

[0215] 在某些实施方案中,本发明不包括下述的一个或多个:S001、S002、S006、S042、S054、S068或S079。在某些实施方案中,本发明不包括下述的一个或多个:S003、S004、U008、S014或S015、S033或S075。

[0216] 对于本文公开的二芳基乙烯,当开环异构体作为举例时,应当理解可以如何由其制备闭环异构体;当闭环异构体作为举例时,应当理解可以如何由其制备开环异构体。

[0217] 本发明还提供一种包括如本文提及的实施方案或方面的任何组合的实施方案。本发明中提及的任何实施方案或方面可以相对于本发明的任何其它实施方案、方面、方法、组合物或用途实施或组合,反之亦然。本发明的示例性实施方案部分地通过下述非限制方法

和实施例进行阐述：

[0218] 通用方法

[0219] 所有溶剂都在使用前干燥；当必要时，通过用氩气或氮气鼓泡使溶剂脱气。可替代地，使用MBRAUN溶剂纯化系统，在氮气或氩气下，使溶剂穿过包含活性氧化铝的钢柱。用于NMR分析的溶剂(Cambridge Isotope Laboratories)按收到时的状态使用。使用来自Silicycle Inc的硅胶60 (230-400目) 进行柱色谱。八氟环戊烯购自SynQuest，催化剂Pd(dppf)Cl₂和Pd(PPh₃)₄购自Strem。所有其它的合成前体、溶剂和试剂均购自Aldrich, Anachemia或Caledon。¹H NMR表征是在400.103MHz工作的Bruker AMX 400仪器上进行的。¹³C NMR表征是在100.610MHz工作的Bruker AMX 400仪器上进行的。使用残留溶剂峰作为参考标准，以相对于四甲基硅烷(TMS)的百万分率报道化学位移(δ)。以赫兹报道耦合常数(J)。使用用于显影TLC板的标准灯(Spectroline E-系列, 470μW/cm²)进行化合物的闭环反应，在适当情况下，使用365nm、313nm或254nm光源。使用¹H NMR光谱检测所有光稳态的组合物。使用穿过490nm或434nm截止滤光片以消弱较高能量光的150W钨源光进行开环反应。

[0220] 化合物的闭环或开环异构体的合成：当期望制备闭环异构体(作为分离的化合物，例如用于NMR研究或一些合成)时，可以将该化合物溶于CHCl₂中并放入石英玻璃槽中。将溶液在365nm下照射10分钟，或者直到观察到吸光度不再变化。在减压下蒸除溶剂，并使用HPLC纯化产物，得到相应闭环异构体。当期望制备开环异构体(作为分离的化合物，例如用于NMR研究或一些合成)时，可以将该化合物溶于CHCl₂中并放入所述石英玻璃槽中。可以用包括~500至700nm的波长的可见光照射溶液10分钟，或者直到观察到吸光度没有进一步的变化。可以在减压下蒸除溶剂，并且使用HPLC纯化产物，得到相应开环异构体。

[0221] 光稳态(PSS)使用OceanOptics™分光光度计获得UV/Vis光谱，直到可见光谱区的吸收稳定。制备化合物在溶剂中的2×10⁻⁵M溶液，并使用可见光进行光褪色直到可见光谱区的吸收稳定。然后，用模拟日光(具有氙弧灯的QSUN SS-150太阳模拟器)照射样品，直到吸收光谱稳定。为了在UV阻断膜的存在下获得PSS，制备第二样品并如所述的照射，当照射时在光程中插入UV阻断膜。

[0222] 电化学转换制备化合物在含有1%wt电解质(TBAPF₆或TBAPF₄)的溶剂(三甘醇二甲醚，乙腈或二氯乙烷)中的1mM溶液，放入毛细管装置(两个玻璃板与ITO-涂层内壁的50微米宽的小室，用密封剂的罐身加强筋隔开；两个板之一包括两个装料口)，并暴露于365nm UV光源，直到达到PSS。向毛细管装置施用电压(0至约2、或0到约2.5伏)，目测检测溶液比色转变为褪色态，表明发色团显示出电化学转换。

[0223] 通用合成方法：

[0224] 用于双官能Kumada偶联的通用方法(方案A)：给反应烧瓶装入镁屑(2.4当量)和无水乙醚，并用氩气吹扫。加入少量溴代噻吩引发反应，接着滴加平衡的溴代噻吩在无乙醚中的溶液(总共2当量)，加入速率为保持温和的回流。在加入完成之后，将该反应再回流30分钟。将该混合物冷却至室温，将液体部分转移至加料漏斗，并滴加至2,3,5-三溴噻吩(1当量)和[1,1'-双(二苯膦基)二茂铁]二氯化钯(II) (Pd(dppf)Cl₂) (0.4mol%)的无水乙醚溶液中。在室温下，搅拌该反应混合物16小时，然后倾倒在冰上，用5% HCl淬灭。分离有机部分，并用乙醚萃取水层。用盐水洗涤合并的有机萃取物，经MgSO₄干燥，过滤并通过旋转蒸发除去溶剂。快速色谱得到产物，将其在甲醇中声处理，过滤并干燥，得到黄白色粉末。

[0225] 用于单官能Kumada偶联的通用方法(方案B):给反应烧瓶装入镁屑(1.1当量)和无水乙醚,并用氩气吹扫。加入少量溴代噻吩引发反应,接着滴加平衡的溴代噻吩在无水乙醚中的溶液(总共1当量),加入速率为保持温和的回流。在加入完成之后,将该反应再回流30分钟。将该混合物冷却至室温,将液体部分转移至加料漏斗,并滴加冷却的(0℃)芳基溴(1当量)和Pd(dppf)Cl₂(0.5mol%)的无水乙醚溶液。搅拌该反应混合物1小时,然后温热至室温,并搅拌16小时。通过将其倾入冰上淬灭反应,并用5%HCl酸化该混合物。分离有机部分,并用乙醚萃取水层。将合并的有机萃取物用盐水洗涤,经MgSO₄干燥,过滤并通过旋转蒸发除去溶剂。快速色谱得到产物。

[0226] 用于双官能Suzuki偶联的通用方法(方案C):将碳酸钠一水合物(5当量)溶于水中,并加入2,3,5-三溴噻吩(1当量)和硼酸(2.3当量)的THF溶液。通过使氩气鼓泡穿过该溶液60分钟使反应混合物脱氧。加入四(三苯基膦)钯(0)(Pd(PPh₃)₄)(5mol%),并将反应混合物加热回流18小时。在冷却至室温之后,分离有机相和水相,并用EtOAc萃取水相。将合并的有机层用水洗涤,经MgSO₄干燥,过滤并通过旋转蒸发除去溶剂。快速色谱(己烷)得到期望的化合物。

[0227] 用于单官能Suzuki偶联的通用方法(方案D):将碳酸钠一水合物(3当量)溶于水中,并加入芳基溴(1当量)和芳基硼酸(1.1当量)的THF溶液。通过使氩气鼓泡穿过该溶液60分钟使反应混合物脱氧。加入Pd(PPh₃)₄(2mol%),并将反应混合物加热回流2-48小时。在冷却至室温之后,分离有机相和水相,并用EtOAc萃取水相。将合并的有机相用水洗涤,经MgSO₄干燥,过滤并通过旋转蒸发除去溶剂。快速色谱得到期望的化合物。

[0228] 用于Friedel-Crafts烷基化的通用方法(方案E):将氯化铝(1.2-1.5当量)加入到芳香族化合物(1.0当量)和叔丁基氯或叔丁基溴(1.5-4.0当量)在无水DCM中的搅拌溶液中。将该混合物搅拌30分钟并在室温下搅拌60小时,然后倾倒入冷水中,充分混合并分离。用DCM萃取水性部分,并用水洗涤合并的有机部分,经MgSO₄干燥,过滤并通过旋转蒸发除去溶剂。快速色谱得到期望的化合物。

[0229] 用于NBS溴化的通用方法(方法F):将芳基化合物(1当量)溶于二氯甲烷(DCM)(方案F1)、氯仿(方案F2)、四氢呋喃(THF)(方案F₃)或DCM和THF的混合物(方案F4)中。加入N-溴代琥珀酰亚胺(1.1当量),并在室温下搅拌该混合物1-24小时。通过将其倾倒入1M NaOH溶液中淬灭反应,并分离有机部分。用二氯甲烷萃取该水性部分,并用水洗涤合并的有机物,经MgSO₄干燥,过滤并通过旋转蒸发除去溶剂。声处理在甲醇中的残余物,接着过滤并干燥,得到期望的化合物。

[0230] 用于合成发色团的通用方法(方案G):将芳基溴(2.0当量)溶于无水乙醚中,并将溶液冷却至-25℃至-50℃之间。加入正丁基锂(在己烷中2.5M,2.2当量),并搅拌该反应混合物15分钟。加入纯态八氟环戊烯(1.0当量),搅拌该反应混合物并慢慢地温热至室温过夜,然后通过加入10%HCl淬灭。分离有机部分,并用醚萃取水性部分。将合并的有机萃取物用盐水洗涤,经MgSO₄干燥,过滤并通过旋转蒸发除去溶剂。通过柱色谱纯化原料,并将得到的物质在甲醇中声处理,过滤并风干,得到期望的化合物。

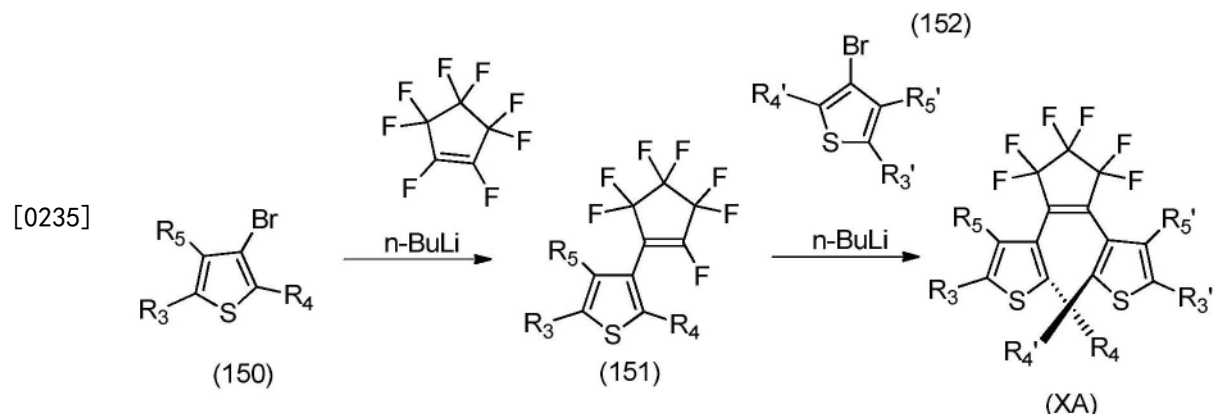
[0231] 用于合成发色团(醚)的通用方法:方案H.将芳基溴(2.0当量)溶于无水乙醚(方案H1)、无水四氢呋喃(方案H2)或无水乙醚和无水四氢呋喃的混合物(方案H3)中,并将该溶液冷却至-25℃至-50℃之间。加入正丁基锂(在己烷中2.5M,2.2当量),并搅拌该反应混合物

15分钟。经20-30分钟加入八氟环戊烯(1.0当量)在反应溶剂中的溶液。使反应混合物进行搅拌,并慢慢地温热至室温过夜,并通过加入10%HCl淬灭。分离有机部分,并用醚萃取水性部分。将合并的有机萃取物用盐水洗涤,经MgSO₄干燥,过滤并通过旋转蒸发除去溶剂。通过柱色谱纯化原料,并将得到的物质在甲醇中声处理,过滤并干燥,得到期望的化合物。

[0232] 用于烯炔制备的通用方法(方案I):向取代酚(1当量)的DMSO(3.1摩尔)溶液中加入氢氧化钠(2当量)。搅拌该混合物直到大部分固体溶解(注意到温度升高)。使反应混合物冷却至~40°C,经(反应混合物的温度控制为最大不超过60°C)滴加1,1,2-三氯乙烯(1.08当量)。在加入结束时,反应温度达到60°C,然后开始下降。搅拌反应,并使其冷却1小时。将反应混合物冷却至温度~30°C,并倾倒在冰上。将该混合物转移至分液漏斗,并用己烷洗涤几次,直到实现全部产物的萃取。然后,经无水硫酸镁干燥有机层,并过滤穿过硅胶填料。除去己烷,得到纯产物。

[0233] 用于苯并呋喃环化的通用方法(方案J):将硼酸(1.1当量)、Pd₂dba₃(1.2mol%)、(氧基二(2,1-亚苯基))二(二苯基膦)(5mol%)、氟化铯(3当量)和碳酸铯(3当量)放入三颈圆底烧瓶中,用隔膜密封,并用氩气吹扫20-30分钟。加入烯炔(1当量)在1,4-二氧六环(0.35摩尔)中的溶液。剧烈搅拌该溶液,并使其回流48小时。将反应冷却至室温,并在水和醚之间分配。分离各层,并再次用醚萃取水层。用盐水洗涤合并的有机层,经无水硫酸镁干燥,过滤并浓缩。在色谱柱或甲醇中声处理之后,获得纯产物。

[0234] 根据方案K1、K2,用于根据式XA/B(方案5)的化合物的通用合成方案。仅仅显示开环构型;方案4同时阐述了式XA和XB。R₃和R₃'、或R₄和R₄'、或R₅和R₅'的至少一个不相同。



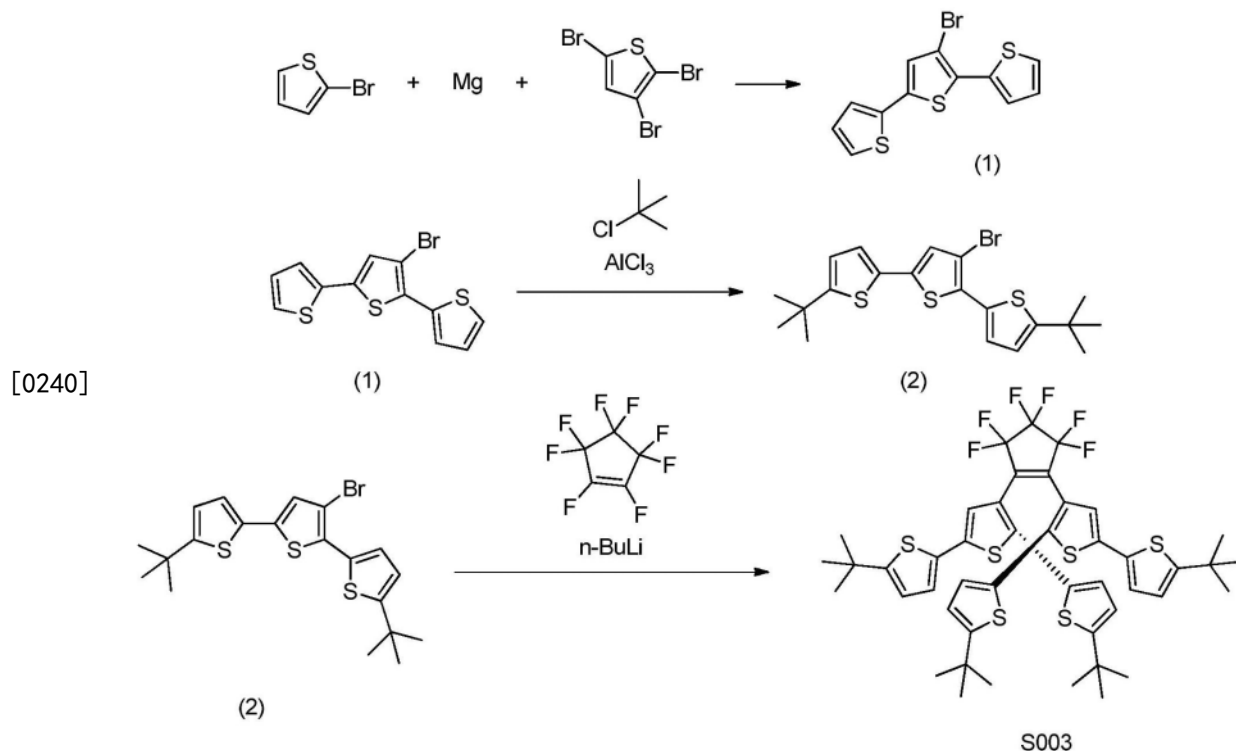
[0236] 用于合成发色团的通用方法(方案K1、K2):K1:将第一种芳基溴(150)(1.0当量)溶于无水乙醚中,并将该溶液冷却至-25°C至-50°C之间。加入正丁基锂(在己烷中2.5M,1.1当量),并搅拌该反应混合物15分钟。加入净八氟环戊烯(1.0当量),搅拌该反应混合物并慢慢地温热至室温过夜,然后通过加入10%HCl淬灭。分离有机部分,并用醚萃取水性部分。将合并的有机萃取物用盐水洗涤,经MgSO₄干燥,过滤并通过旋转蒸发除去溶剂。通过柱色谱纯化原料,并将得到的物质在甲醇中声处理,过滤并风干,得到中间体(151)。

[0237] K2:将第二芳基溴(152)(1.0当量)的溶液溶于无水乙醚中,并将该溶液冷却至-25°C至-50°C;加入正丁基锂(在己烷中2.5M,1.1当量),搅拌该反应混合物10-15分钟,并经5分钟加入中间体(151)(1.0当量)的醚溶液。搅拌该反应混合物15分钟,加入10%HCl淬灭。分离有机部分,并用醚萃取水性部分。将合并的有机萃取物用盐水洗涤,经MgSO₄干燥,过滤并通过旋转蒸发除去溶剂。通过柱色谱纯化原料,并将得到的物质在甲醇中声处理,过滤并

风干,得到期望的化合物。

[0238] 根据本发明的各种实施方案的化合物的实例是本文提及并列出的。为了清楚起见,仅阐述了开环异构体-可以通过本文描述的方法和方案制备闭环化合物,并且当考虑本发明说明书时其是容易显而易见的,并且如同将各自分别在本文列出一样包括在本发明中。

[0239] 实施例1:S003的合成-3',3'''-(全氟环戊-1-烯-1,2-二基)双(5,5''-二-叔-丁基-2,2':5',2''-三噻吩)(方案11)

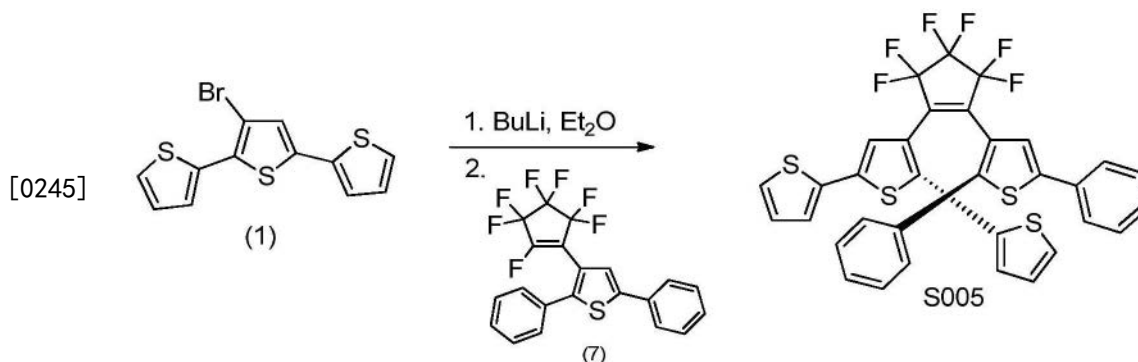


[0241] 3'-溴-2,2':5',2''-三噻吩(1)的合成:根据方案A,以83mmol规模(产率83%)制备(1)。

[0242] 3'-溴-5,5''-二-叔-丁基-2,2':5',2''-三噻吩(2)的合成:根据方案E,以38.8mmol规模(产率97%)制备(2)。

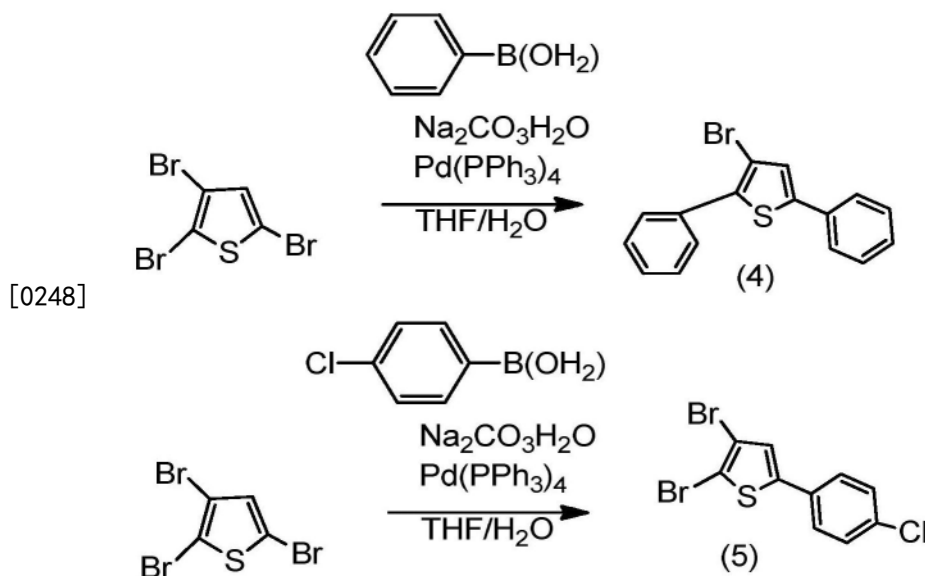
[0243] S003的合成:根据方案G,以7mmol规模(产率37%)制备化合物(2) S003。¹H NMR (400MHz, CDCl₃) δppm 6.85 (d, J=3.7, 2H), 6.70 (d, J=3.7, 2H), 6.45 (q, J=3.7, 4H), 6.38 (s, 2H), 1.39 (s, 18H), 1.20 (s, 18H)。

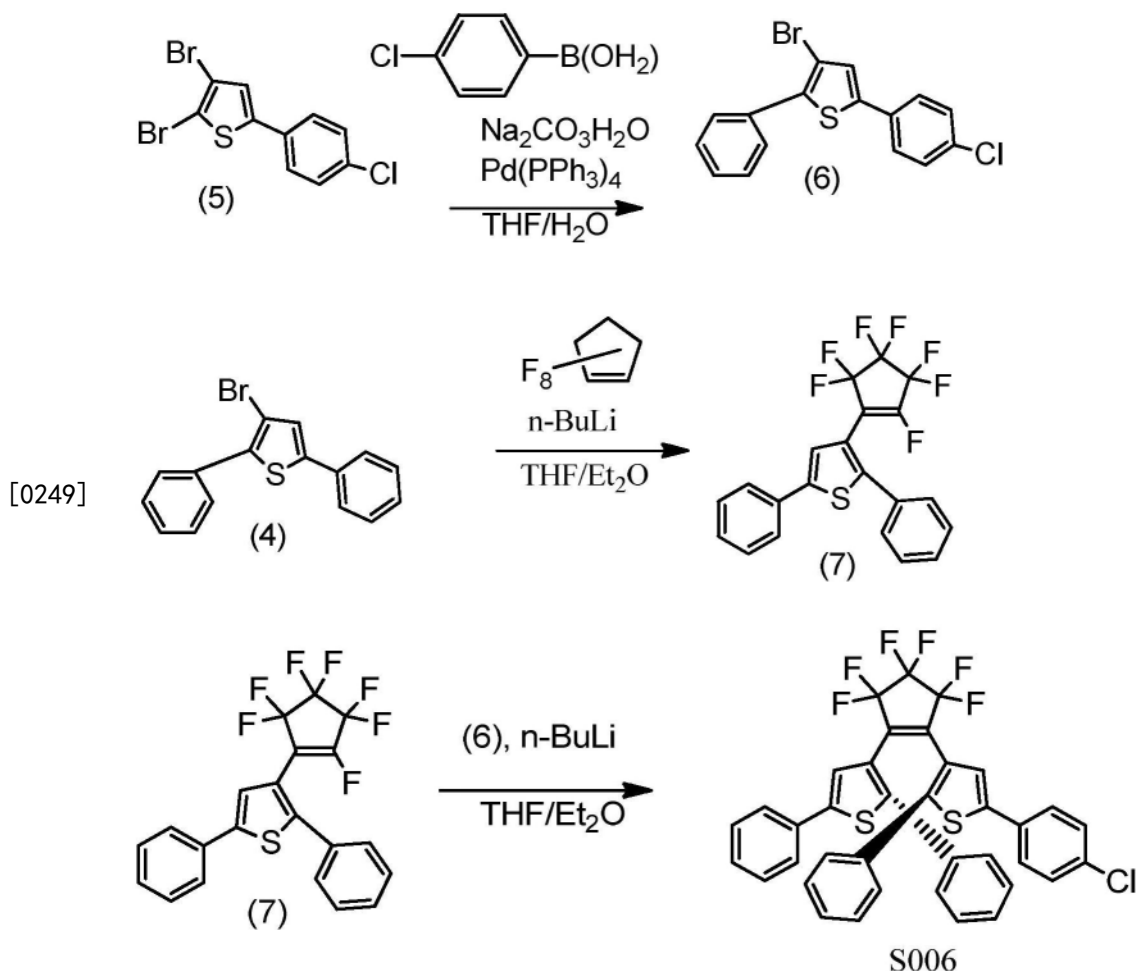
[0244] 实施例2:S005的合成-3'-(2-(2,5-二苯基噻吩-3-基)-3,3,4,4,5,5-六氟环戊-1-烯-1-基)-2,2':5',2''-三噻吩(方案12)



[0246] S005的合成。经10分钟，滴加n-BuLi (0.50mL, 1.23mmol, 在己烷中2.5M溶液) 处理在-20℃下化合物(1) (0.39g, 1.19mmol) 在无水乙醚(50mL) 中的溶液，然后再搅拌20分钟，之后经由套管加入化合物(7) (0.34g, 0.79mmol) 的无水乙醚(50mL) 溶液。将该反应混合物搅拌16小时，并在此期间逐渐温热至10℃。加入5% HCl (水溶液) (30mL) 淬灭反应，并用EtOAc (2×30mL) 萃取。用盐水(30mL) 洗涤合并的有机级分，经MgSO₄干燥，过滤并浓缩到硅胶上。通过快速柱色谱(95:5己烷/氯仿) 纯化，接着在醚和乙醇的混合物中声处理固态产物，得到90mg (产率17%) 的S005。¹H NMR (600MHz, CDCl₃) δ7.45-7.43 (m, 2H), 7.39 (t, J=7.6, 2H), 7.32 (t, J=7.3, 1H), 7.25 (dd, J=4.7, 1.5, 1H), 7.17-7.12 (m, 3H), 7.09 (dd, J=5.1, 1.2, 1H), 7.03-7.00 (m, 4H), 6.78 (dd, J=5.1, 3.5, 1H), 6.70 (dd, J=3.5, 1.2, 1H), 6.57 (s, 1H), 6.07 (s, 1H)。

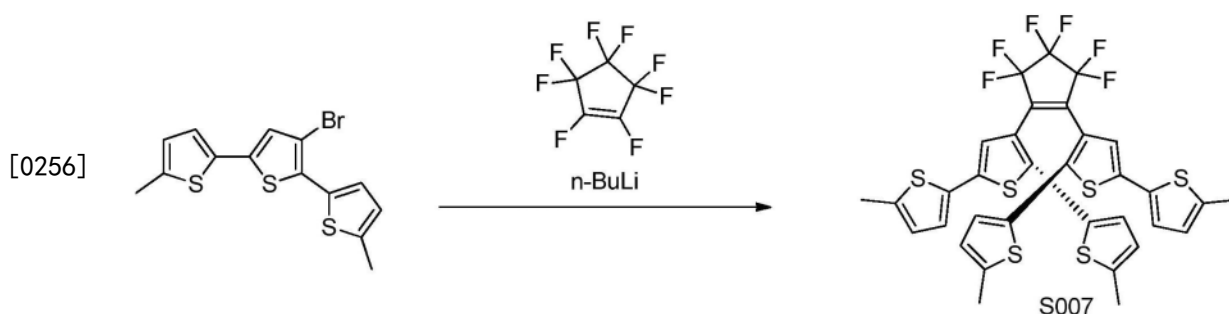
[0247] 实施例3: S006的合成-5-(4-氯苯基)-3-(2-(2,5-二苯基噻吩-3-基)-3,3,4,4,5,5-六氟环戊-1-烯-1-基)-2-苯基噻吩(方案13)





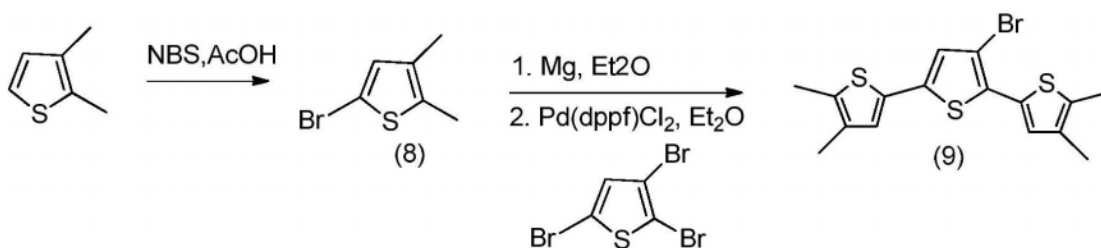
却至 -40°C ,并在10分钟滴加 $n\text{-BuLi}$ (在己烷中 2.5M , 15.3mL)。使得到的黄色溶液搅拌10分钟。在5分钟期间,经由套管加入(7) (13.07g , 30.5mmol)的无水THF (100mL)溶液。反应温度升高至 -28°C ,并慢慢地冷却返回 -40°C 。将该反应搅拌直到内部温度达到 -12°C 。通过加入 10% HCl (15mL)淬灭反应,倾倒入水 (200mL)中并混合均匀。分离水相,并用EtOAc (250mL)萃取。将合并的有机相用水 (500mL)洗涤,经 MgSO_4 干燥,过滤并通过旋转蒸发除去溶剂。快速硅胶色谱(己烷至 2% EtOAc/己烷),得到黄色、粉末状固体,两种级分:F1: 5.57g (26.9%)和F2: 6.08g (29.3%)。 $^1\text{H NMR}$ (400MHz , CDCl_3) δ 7.38-7.28 (m, 9H), 7.10-7.07 (m, 6H), 7.02-6.97 (m, 4H), 6.28 (s, 1H), 6.25 (s, 1H)。

[0255] 实施例4:S007的合成-3',3'''-(全氟环戊-1-烯-1,2-二基)双(5,5''-二甲基-2,2':5',2''-三噻吩)(方案14)

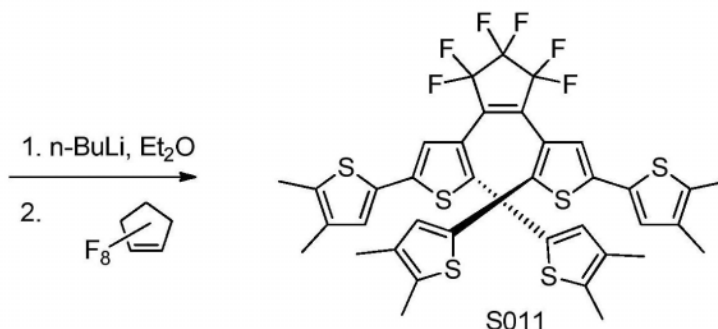


[0257] S007的合成:根据方案G,以 3.6mmol 规模(产率 51%)制备S007。 $^1\text{H NMR}$ (400MHz , CDCl_3) δ 6.86 (d, $J=3.5\text{Hz}$, 2H), 6.65 (dd, $J=3.5, 1.1\text{Hz}$, 2H), 6.46 (dt, $J=3.5, 2.3\text{Hz}$, 4H), 6.33 (s, 2H), 2.49 (d, $J=0.7\text{Hz}$, 6H), 2.20 (d, $J=0.7\text{Hz}$, 6H)。

[0258] 实施例5:S011的合成-3',3'''-(全氟环戊-1-烯-1,2-二基)双(4,4'',5,5''-四甲基-2,2':5',2''-三噻吩)(方案15)



[0259]



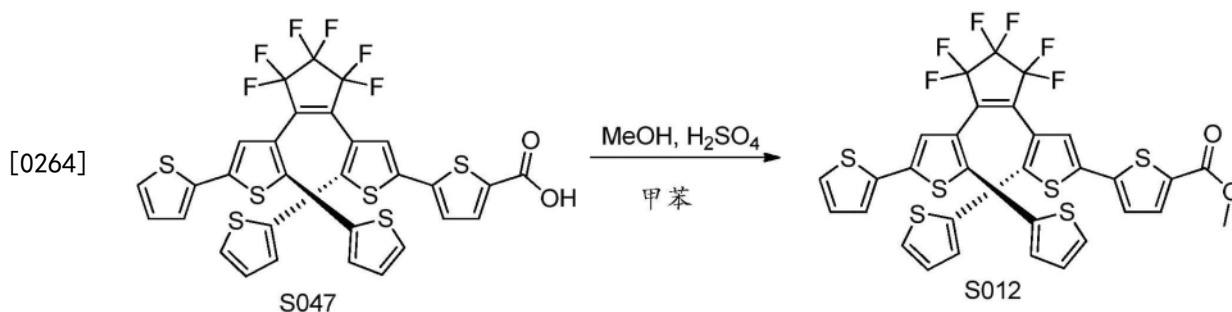
[0260] 5-溴-2,3-二甲基噻吩(8)的合成:经5分钟,向2,3-二甲基噻吩(21.68g , 192mmol)在冰醋酸(20mL)中的溶液中加入N-溴代琥珀酰亚胺(NBS) (34.39g , 192mmol) (温度升高至 50°C)。在10分钟之后,反应完成(TLC:己烷),然后倾倒在冰上。一旦冷却,用DCM萃取有机物,并用 1M NaOH 、水和盐水洗涤合并的级分。用 MgSO_4 干燥得到的溶液,在真空下浓缩,得到浅

橙色油状物。快速色谱得到8 (19.07g, 52%)。 ^1H NMR (600MHz, CDCl_3) δ 6.72 (s, 1H), 2.27 (s, 3H), 2.09 (s, 3H)。

[0261] 3'-溴-4,4'',5,5''-四甲基-2,2':5',2''-三噻吩 (9) 的合成:根据方案A,以3.9mmol 规模 (产率30%) 制备 (9)。 ^1H NMR (600MHz, CDCl_3) δ 7.09 (s, 1H), 6.93 (s, 1H), 6.85 (s, 1H), 2.36 (s, 3H), 2.34 (s, 3H), 2.15 (s, 3H), 2.12 (s, 3H)。

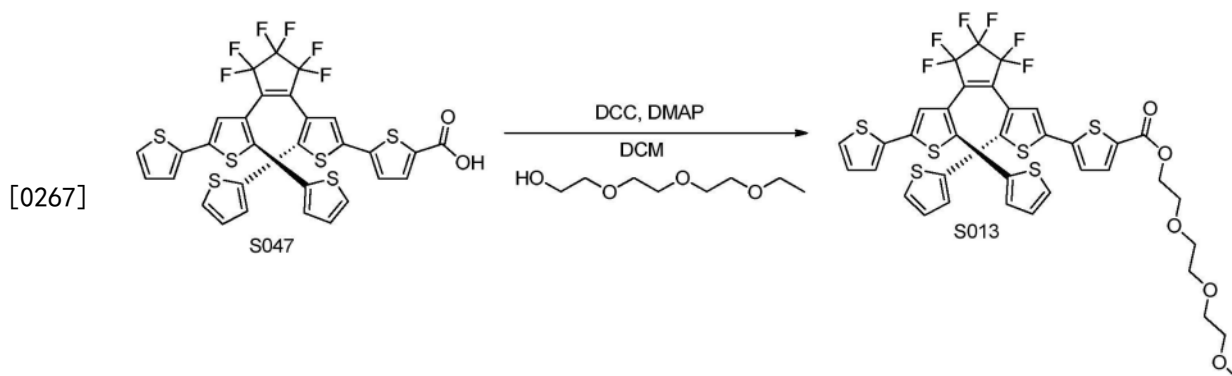
[0262] S011的合成:根据方案H2,以0.27mmol规模 (产率20%) 制备S011。 ^1H NMR (400MHz, CDCl_3) δ 6.74 (s, 2H), 6.34 (s, 4H), 2.34 (s, 6H), 2.11 (s, 6H), 2.08 (s, 6H), 1.85 (s, 6H)。

[0263] 实施例6:S012的合成-4'- (2- ([2,2':5',2''-三噻吩]-3'-基)-3,3,4,4,5,5-六氟环戊-1-烯-1-基)- [2,2':5',2''-三噻吩]-5-羧酸甲酯 (方案16)



[0265] 向100mL的圆底烧瓶中加入S047 (32mg, 0.055mmol)、甲苯 (20mL)、MeOH (5mL) 和浓 H_2SO_4 (0.2mL)。烧瓶装迪恩-斯塔克分水器 (Dean Stark trap), 并加热回流该混合物18小时。在冷却之后,用水 (20mL) 稀释反应混合物,并用DCM ($2 \times 20\text{mL}$) 萃取。将合并的有机级分用盐水洗涤,经 MgSO_4 干燥并浓缩到硅胶上。通过快速柱色谱 (9:1己烷/EtOAc) 纯化粗产物,产生19mg的S012。 ^1H NMR (600MHz, CDCl_3) δ 7.70 (d, $J=3.9$, 1H), 7.28-7.25 (m, 1H), 7.18 (dd, $J=5.1, 1.2$, 1H), 7.16 (dd, $J=5.1, 1.2$, 1H), 7.07 (dd, $J=3.6, 1.1$, 1H), 7.05-7.01 (m, 2H), 6.84-6.81 (m, 2H), 6.73 (dd, $J=3.6, 1.2$, 1H), 6.71 (dd, $J=3.5, 1.2$, 1H), 6.46 (s, 1H), 6.37 (s, 1H), 3.92 (s, 3H)。

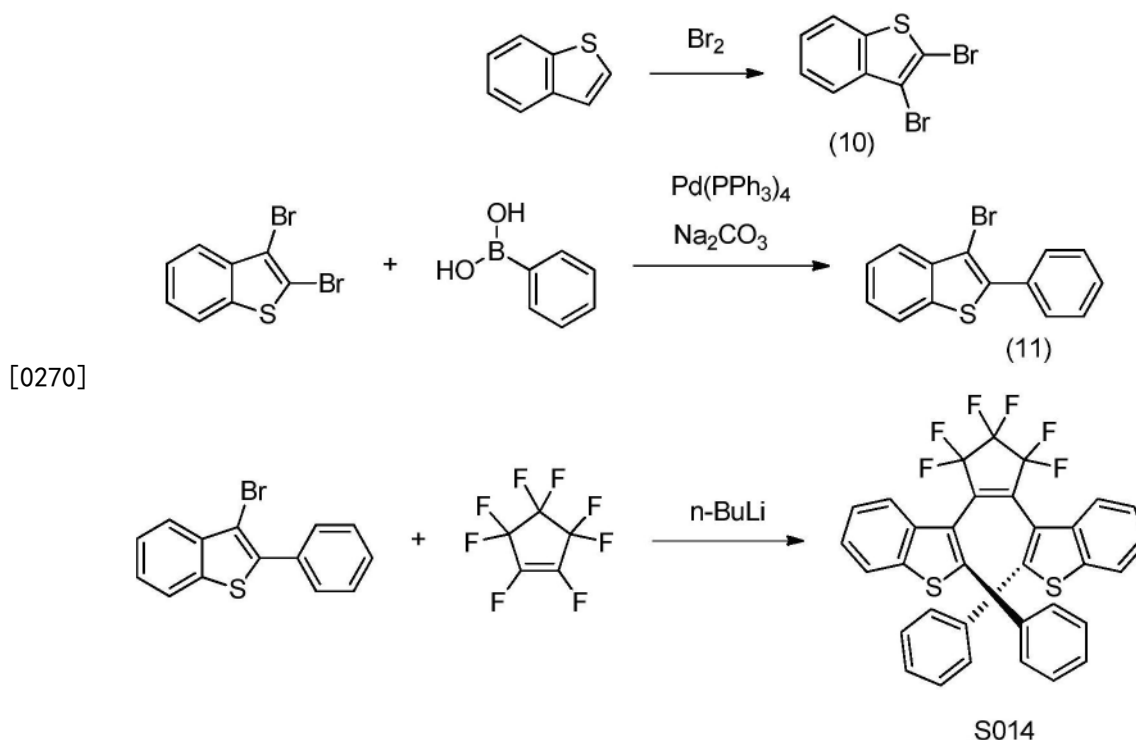
[0266] 实施例7:S013的合成-4'- (2- ([2,2':5',2''-三噻吩]-3'-基)-3,3,4,4,5,5-六氟环戊-1-烯-1-基)- [2,2':5',2''-三噻吩]-5-羧酸2- (2- (2-乙氧基乙氧基) 乙氧基) 乙基酯 (方案17)



[0268] 向50mL的圆底烧瓶中加入S047 (28mg, 0.039mmol)、三甘醇单乙基醚 (50mg, 0.08mmol)、DCC (17mg, 0.08mmol)、DMAP (10mg, 0.08mmol) 和DCM (15mL)。在氩气下搅拌反应混合物42小时。然后,通过重力过滤反应混合物,用水 (10mL) 稀释,并用DCM ($2 \times 10\text{mL}$) 萃取。将合并的有机级分用盐水 (10mL) 洗涤,经 MgSO_4 干燥并浓缩到硅胶上。通过快速柱色谱纯化

粗产物,得到13mg的S013。¹H NMR (600MHz, CD₂Cl₂) δ7.72 (d, J=3.9, 1H), 7.30 (dd, J=5.1, 1.2, 1H), 7.22 (dd, J=5.1, 1.2, 1H), 7.20 (dd, J=5.1, 1.3, 1H), 7.11 (dd, J=3.6, 1.2, 1H), 7.08 (d, J=3.9, 1H), 7.06-7.03 (m, 1H), 6.85-6.81 (m, 2H), 6.77-6.74 (m, 1H), 6.74-6.71 (m, 1H), 6.52 (s, 1H), 6.41 (s, 1H), 4.47-4.42 (m, 2H), 3.83-3.78 (m, 2H), 3.70-3.66 (m, 2H), 3.65-3.62 (m, 2H), 3.62-3.58 (m, 2H), 3.56-3.52 (m, 2H), 3.48 (q, J=7.0, 2H), 1.17 (t, J=7.0, 3H)。

[0269] 实施例8:S014的合成-3,3'-(全氟环戊-1-烯-1,2-二基)双(2-苯基苯并[b]噻吩)(方案18)

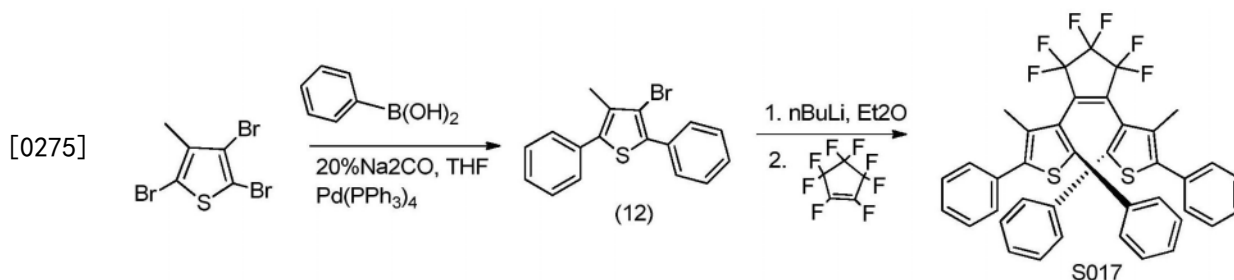


[0271] 2,3-二溴苯并[b]噻吩(10)的合成:搅拌18g (134mmol) 的苯并[b]噻吩在200mL氯仿中的溶液,并在RT下,经1.5小时,向该混合物中滴加在100mL氯仿中的42.9g (13.7mL, 268mmol) 溴。在搅拌18小时之后,加入固体NaHCO₃以中和氢溴酸。用水和Na₂S₂O₈洗涤有机层,并用(MgSO₄)干燥。蒸发溶剂,获得从甲醇中结晶得到固体,得到38.8g (99%) 的2,3-二溴苯并[b]噻吩。

[0272] 3-溴-2-苯基苯并[b]噻吩(11)的合成:根据方案D,以31mmol规模(产率77%)制备(11)。

[0273] S014的合成:根据方案H2,以0.72mmol规模(产率15%)制备S014。¹H NMR (600MHz, CD₂Cl₂) δ7.65 (d, J=8.0Hz, 1H), 7.23-7.17 (m, 1H), 7.04-6.96 (m, 2H), 6.91-6.83 (m, 4H), 6.81 (d, J=8.2Hz, 1H)。

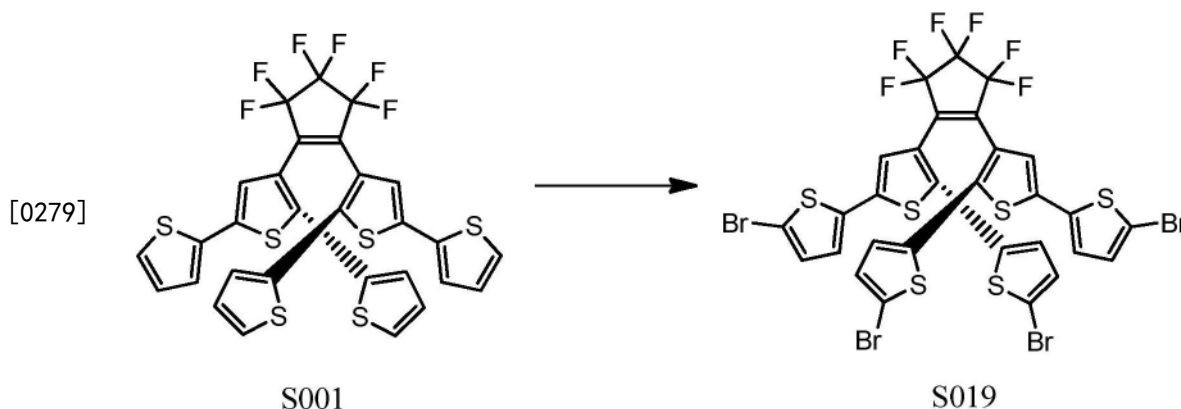
[0274] 实施例9:S017的合成-4,4'-(全氟环戊-1-烯-1,2-二基)双(3-甲基-2,5-二苯基噻吩)(方案19)



[0276] 3-溴-4-甲基-2,5-二苯基噻吩 (12) 的合成: 根据方案C, 以8.1mmol规模 (产率68%) 制备 (12)。¹H NMR (600MHz, CDCl₃) δ7.71-7.68 (m, 2H), 7.50-7.43 (m, 6H), 7.41-7.36 (m, 2H), 2.36 (s, 3H)。

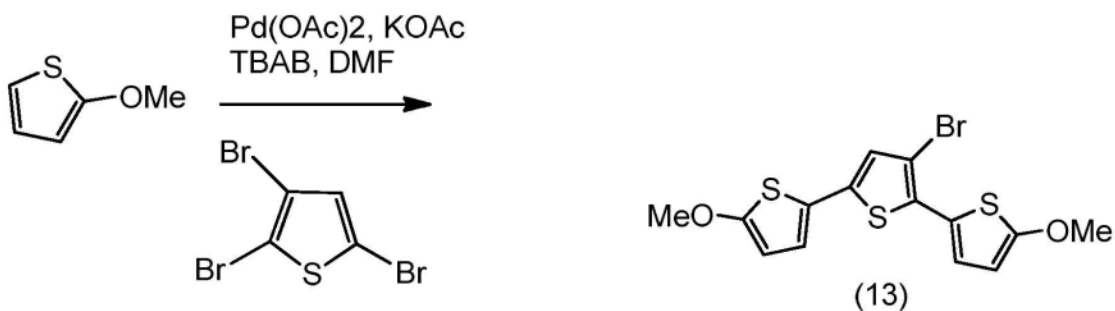
[0277] S017的合成: 根据方案G, 以0.25mmol规模 (产率17%) 制备S017。¹H NMR (600MHz, CDCl₃) δ7.47-7.41 (m, 4H), 7.39-7.34 (m, 6H), 7.19-7.15 (m, 2H), 7.15-7.10 (m, 4H), 7.10-7.06 (m, 4H), 1.14 (s, 3H), 1.13 (s, 3H)。

[0278] 实施例10: S019的合成-3',3'''-(全氟环戊-1-烯-1,2-二基)双(5,5''-二溴-2,2':5',2''-三噻吩) (方案20)

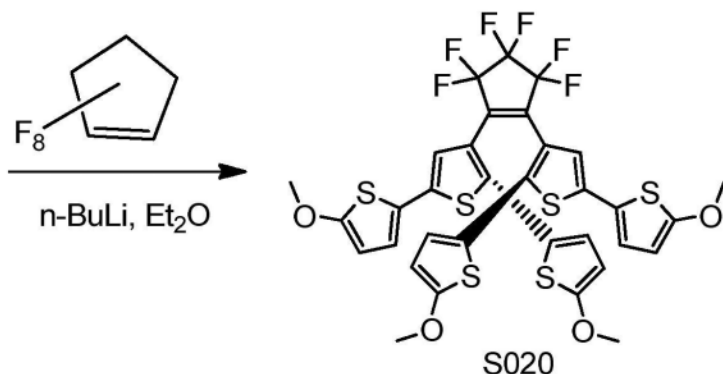


[0280] S019的合成: 经30分钟, 向S001 (2.0g, 3mmol) (US 7,777,055) 在DCM (50mL) 和乙酸 (50mL) 中的溶液中滴加溴 (0.61mL, 12mmol) 在乙酸 (30mL) 中的溶液 (通过TLC-己烷/DCM9:1 监测反应进程)。搅拌该反应16小时, 然后过滤。在高真空下除去痕量的乙酸。将得到的黄色固体与冷乙醚一起研磨, 过滤并干燥, 得到呈亮黄色固体的S019 (2.24g, 76%)。¹H NMR (600MHz, CDCl₃) δ6.99 (d, J=3.9Hz, 2H), 6.89 (d, J=3.8Hz, 2H), 6.78 (d, J=3.8Hz, 2H), 6.44 (s, 2H), 6.42 (d, J=3.8Hz, 2H)。

[0281] 实施例11: S020的合成-3',3'''-(全氟环戊-1-烯-1,2-二基)双(5,5''-二甲氧基-2,2':5',2''-三噻吩) (方案21)



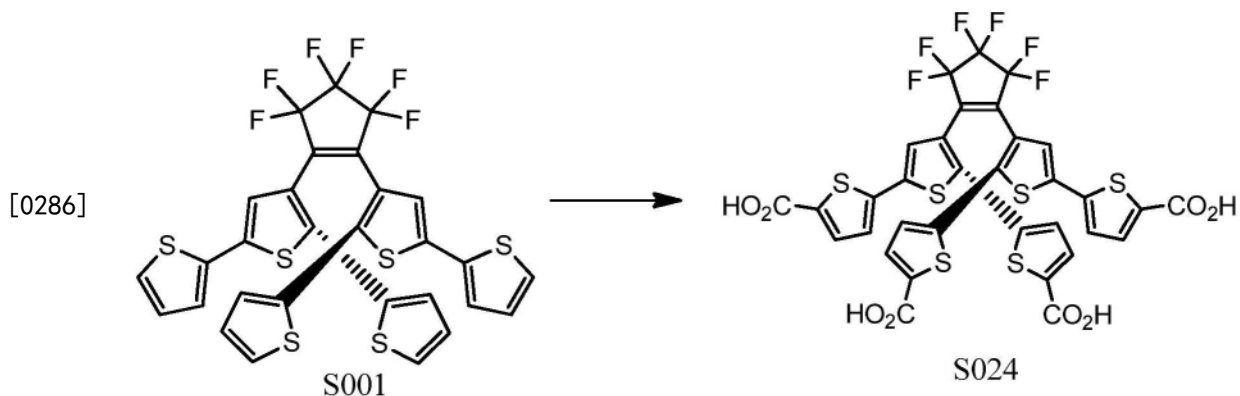
[0282]



[0283] 3'-溴-5,5''-二甲氧基-2,2':5',2''-三噻吩 (13) 的合成:将2-甲氧基噻吩 (5.00g, 43mmol)、乙酸钾 (2.58g, 26.3mmol)、四丁基溴化铵 (2.82g, 8.76mmol)、乙酸钯 (II) (0.10g, 0.87mmol) 和2,3,5-三溴噻吩 (1.26g, 3.93mmol) 在DMF (100mL) 中的混合物加热至80℃2小时。一旦反应完成 (TLC: 在己烷中10%EtOAc), 将其冷却, 并用DCM萃取有机层。用1M NaOH、水、然后盐水洗涤合并的级分。用MgSO₄干燥得到的溶液, 在真空下浓缩, 得到深色油状物。快速色谱得到呈黄色固体的13 (0.88g, 69%)。¹H NMR (600MHz, CDCl₃) δ7.02 (d, J=4.0Hz, 1H), 6.85 (s, 1H), 6.79 (d, J=4.0Hz, 1H), 6.18 (d, J=4.0Hz, 1H), 6.12 (d, J=4.0Hz, 1H), 3.93 (s, 3H), 3.91 (s, 3H)。

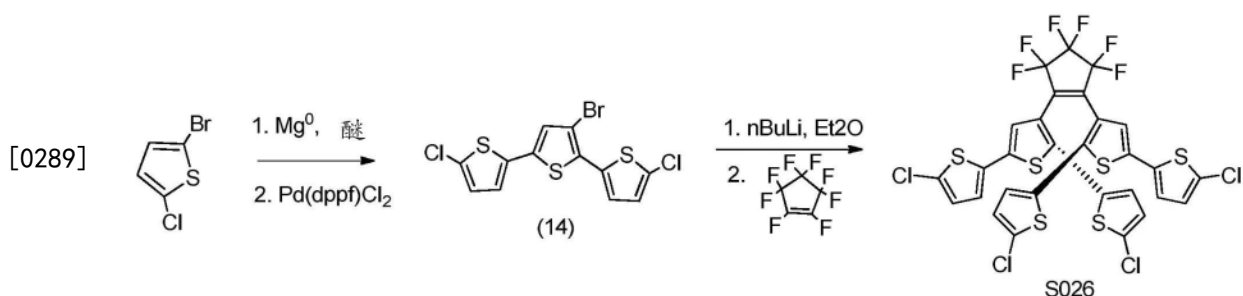
[0284] S020的合成:根据方案H2, 以1.88mmol规模 (产率38%) 制备S020。¹H NMR (600MHz, CDCl₃) δ6.71 (d, J=3.9Hz, 2H), 6.38 (s, 2H), 6.31 (d, J=3.9Hz, 2H), 6.12 (d, J=3.9Hz, 2H), 5.90 (d, J=3.9Hz, 2H), 3.91 (s, 6H), 3.68 (s, 6H)。¹³C NMR (151MHz, CDCl₃) δ167.92, 166.14, 137.41, 135.73, 124.53, 124.28, 122.93, 122.35, 121.93, 119.04, 104.61, 104.51, 60.55, 60.04, 29.92。

[0285] 实施例12: S024的合成-3',3'''-(全氟环戊-1-烯-1,2-二基)双([2,2':5',2''-三噻吩]-5,5''-二羧酸) (方案22)



[0287] 在火焰干燥的250mL圆底烧瓶中,将二异丙胺(3.0mL, 21.7mmol)加入到无水THF(30mL)中,并冷却至0°C。经5分钟期间,滴加n-BuLi(在己烷中2.5M, 7.9mL, 19.7mmol)。使反应混合物在0°C下搅拌30分钟,然后滴加至在0°C下S001(3.00g, 4.49mmol)在无水THF(30mL)中的溶液。当加入时,立即观察到红色,经过一段时间后,形成褐色沉淀。使该褐色浆液在0°C下搅拌90分钟,然后冷却至-78°C,并鼓泡CO₂穿过溶液2小时淬灭。除去冷却浴,并使反应混合物慢慢地温热至RT,同时继续鼓泡过夜。通过加入甲醇(20mL)淬灭该反应,将该混合物倾倒入水(200mL)中,并用THF/EtOAc(1:1, 2×100mL)的混合物萃取。用水(200mL)洗涤合并的有机物,经MgSO₄干燥,过滤并通过旋转蒸发除去溶剂,得到黄色/绿色片状固体, 3.17g(84%)。¹H NMR(400MHz, DMSO) δ7.65(d, J=3.9Hz, 2H), 7.45(d, J=3.9Hz, 2H), 7.36(d, J=3.9Hz, 2H), 6.86(d, J=3.8Hz, 2H), 6.70(s, 2H)。

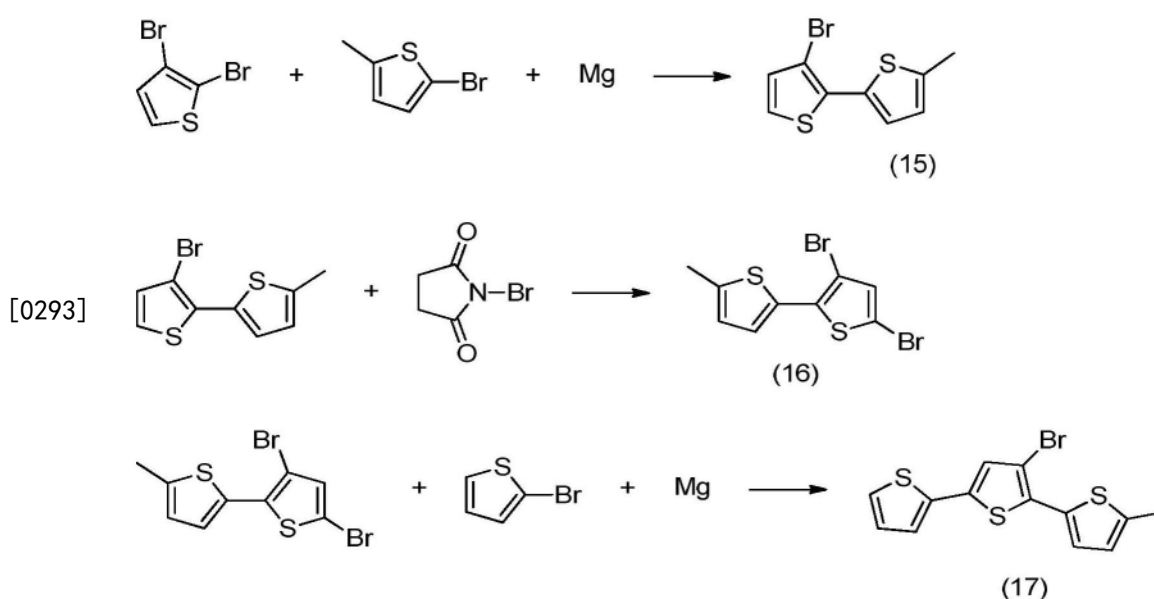
[0288] 实施例13:S026的合成-3',3'''-(全氟环戊-1-烯-1,2-二基)双(5,5''-二氯-2,2':5',2''-三噻吩)(方案23)

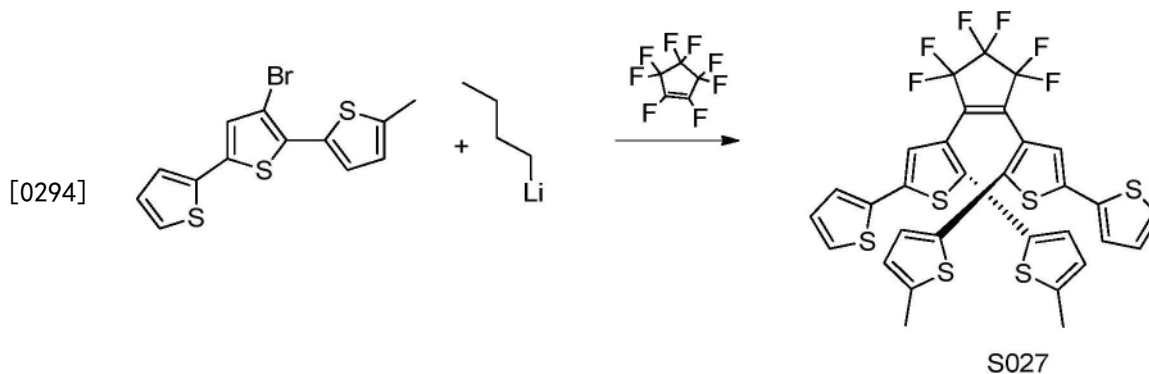


[0290] 3'-溴-5,5''-二氯-2,2':5'2''-三噻吩(14)的合成:根据方案A,以9.2mmol规模(产率54%)制备(14)。¹H NMR(600MHz, CDCl₃) δ7.15(d, J=4.0, 1H), 6.99(s, 1H), 6.94(d, J=3.9, 1H), 6.90(d, J=4.0, 1H), 6.86(d, J=3.9, 1H)。

[0291] S026的合成:根据方案G,以0.074mmol规模(产率6%)制备S026。¹H NMR(600MHz, CDCl₃) δ6.89(d, J=3.9, 2H), 6.86(d, J=3.9, 2H), 6.65(d, J=3.8, 2H), 6.47-6.44(m, 4H)。

[0292] 实施例14:S027的合成-3',3'''-(全氟环戊-1-烯-1,2-二基)双(5-甲基-2,2':5',2''-三噻吩)(方案24)





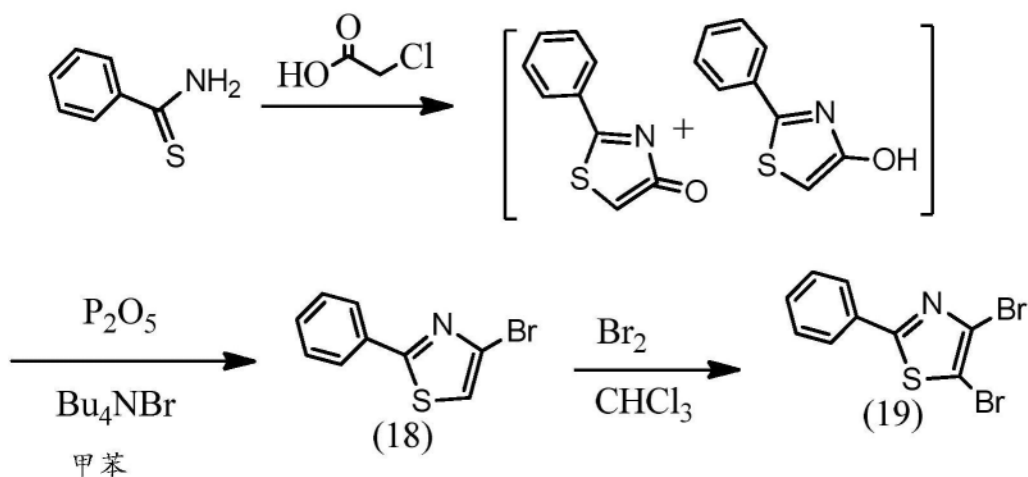
[0295] 3-溴-5'-甲基-2,2'-二噻吩 (15) 的合成:根据方案B,以98mmol规模(产率94%)制备(15)。¹H NMR(CDCl₃, 600MHz) δ7.22 (d, J=3Hz, 1H), 7.16 (d, J=5Hz, 1H), 7.00 (d, J=5Hz, 1H), 6.75 (d, J=3Hz, 1H), 2.52 (s, 3H)。

[0296] 3,5-二溴-5'-甲基-2,2'-二噻吩 (16) 的合成:在RT下,将N-溴代琥珀酰亚胺(15.55g, 87mmol)分批加入至搅拌的3-溴-5'-甲基-2,2'-二噻吩(20.56g, 79mmol)在包含乙酸酐(25mL)的冰醋酸(200mL)中的溶液中。搅拌该混合物,并通过TLC监测。在完成(1.5小时)之后,用水(200mL)稀释反应物,将油相收集到醚中并分离。用醚萃取水相。用1M NaOH溶液洗涤合并的有机相,接着用水洗涤。除去溶剂留下固化油状物,将其在甲醇中声处理,在过滤和干燥之后,得到呈黄白色固体的3,5-二溴-5'-甲基-2,2'-二噻吩(在TLC上单个点)。产率:20.6g (77%)。 ¹H NMR(600MHz, CD₂Cl₂) ppm 7.13 (d, J=3.6Hz, 1H), 6.97 (s, 1H), 6.74-6.72 (m, 1H), 2.48-2.47 (m, 3H)

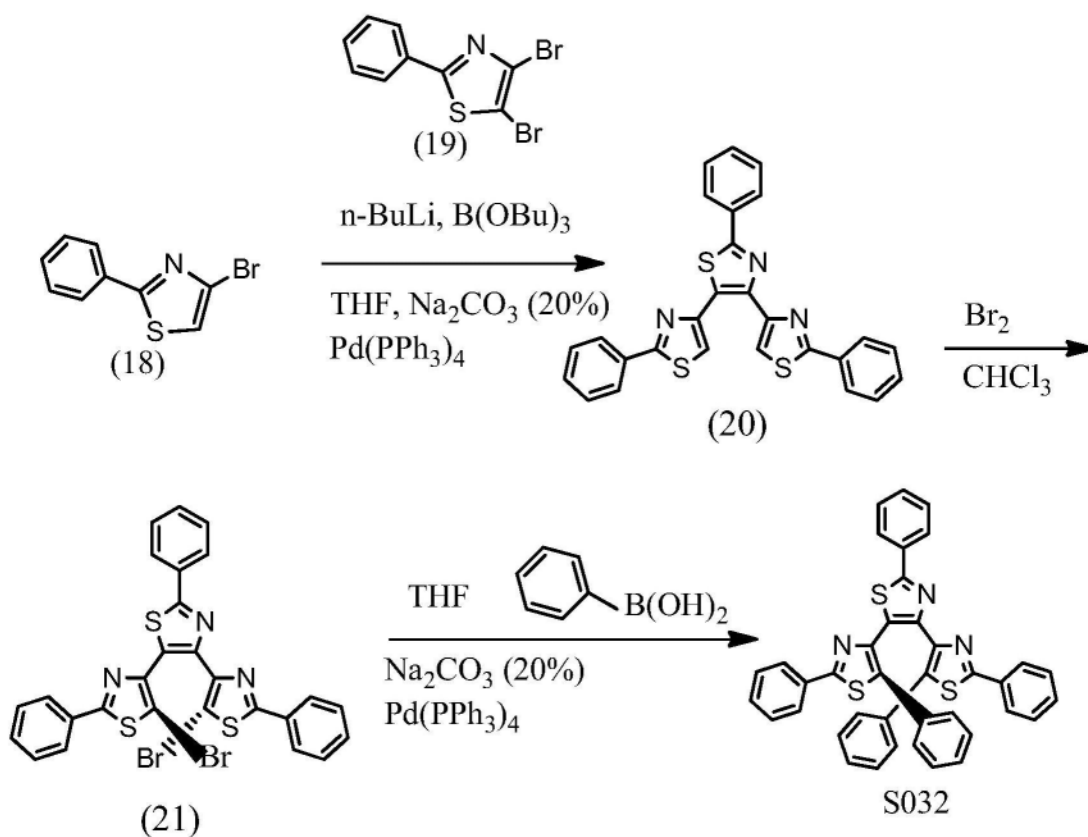
[0297] 3'-溴-5-甲基-2,2':5',2''-三噻吩 (17) 的合成:根据方案B,以36mmol规模(产率91%)制备(17)。

[0298] S027的合成:根据方案G,以3.76mmol规模(产率8%)制备S027。¹H NMR(600MHz, CDCl₃) δppm 7.30-7.28 (m, 2H), 7.18 (dd, J=5.1, 1.1Hz, 2H), 7.10 (dd, J=3.6, 1.1Hz, 2H), 7.05 (dd, J=5.1, 3.6Hz, 2H), 6.85 (dd, J=5.1, 3.6Hz, 2H), 6.74 (dd, J=3.6, 1.1Hz, 2H), 6.40 (s, 2H)。

[0299] 实施例15:S032的合成-2,2',2'',5,5''-五苯基-4,4':5',4''-三噻唑(方案25)



[0300]



[0301] 5-溴-2-苯基噻唑 (18) 的合成: 在研钵和研杵中研磨氯乙酸 (43.7g, 463mmol), 并加入到在1L烧杯中的硫代苯甲酰胺 (63.5g, 463mmol) 中。人工搅拌两种固体, 并在油浴中加热到100℃。在约75℃的浴温下, 该混合物熔融并发生放热反应。内部反应温度达到115℃。在该温度, 剧烈搅拌该混合物10分钟。此时, 熔融物变成黑色, 并放出气体 (或许是蒸汽和HCL)。然后, 将该混合物冷却至室温, 并加入丙酮 (100mL)。将该粘性熔融物在丙酮中小心地搅拌, 得到黄色悬浮液, 将其过滤并再悬浮在 H_2O (500mL) 中。用 Et_2O ($4 \times 400mL$) 萃取该悬浮液。合并醚级分, 并用盐水洗涤, 经 $MgSO_4$ 干燥并浓缩, 得到浅黄色固体 (36.0g)。照原样使用粗产物 (35.9g, 202.6mmol), 并转移到1L圆底烧瓶中; 向其中加入 Bu_4NBr (78.17g, 242.5mmol), 接着加入 P_2O_5 (69.0g, 486.24g) 和甲苯 (500mL)。将该混合物在100℃下加热18小时, 并冷却至室温。倾析上层, 加入新鲜甲苯 (300mL), 并将该混合物再次加热至100℃保

持5小时。将该混合物冷却至室温,并倾析上层。将另外300mL的甲苯加入到混合物中,在油浴中于100℃加热20小时。在冷却至室温之后,倾析掉上层。将合并的甲苯层真空过滤,以除去沉淀物,并用盐水(4×200mL)洗涤滤液。经MgSO₄干燥有机层,过滤并浓缩到硅胶上,通过柱(1:1己烷/CHCl₃)纯化。收集两组级分(24.5g和3.0g),两者都是产物,但后者级分具有深黄褐色颜色。¹H NMR (600MHz, CDCl₃) δ7.95-7.90 (m, 2H), 7.47-7.42 (m, 3H), 7.21 (s, 1H)。

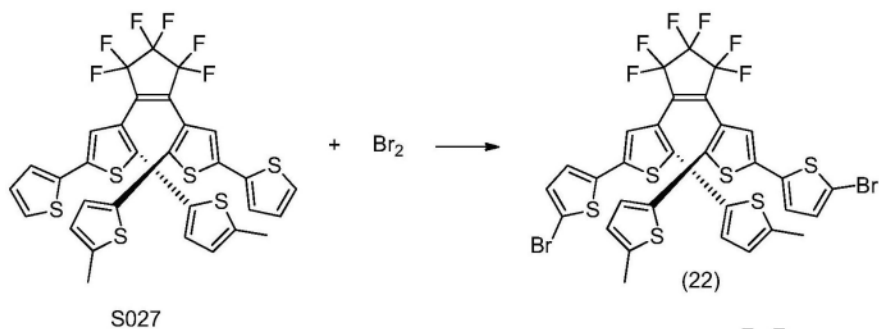
[0302] 4,5-二溴-2-苯基噻唑(19)的合成:将化合物18(5.0g, mmol)溶于CHCl₃(250mL)中。将Br₂(16.7g, 105mmol)溶于CHCl₃(50mL)中,并经10分钟,经由加料漏斗加入到18的溶液中。在室温下搅拌该反应混合物5.5小时;然后转移到1L分液漏斗中,并用Na₂S₂O₃(3×100mL)洗涤,接着用盐水(2×150mL)洗涤。经MgSO₄干燥有机级分,并浓缩。通过柱(2:1己烷/CHCl₃)纯化粗产物。¹H NMR (600MHz, CDCl₃) δ7.85 (d, J=7.3, 2H), 7.50-7.40 (m, 3H)。

[0303] 2,2',2''-三苯基-4,4':5',4''-三噻唑(20)的合成:将化合物23(2.0g, 8.33mmol)称重到250mL的圆底烧瓶中,并溶于醚(100mL)中。在室温下,该噻唑完全溶解,但在-78℃下沉淀。将该混合物温热回室温,以再溶解化合物2,然后冷却至-25℃。经15分钟,滴加n-BuLi(3.5mL, 8.75mmol, 在己烷中2.5M溶液),并使其再搅拌30分钟。通过TLC(1:1己烷/CHCl₃)测定锂化完成。将反应物冷却至-50℃,并一次性加入全部B(OBu)₃。该固体沉淀在5-10分钟之内溶解(通过TLC监测--仅观察到基线点)。浓缩反应混合物,并再溶于THF(50mL)中。将化合物19(1.3g, 4.2mmol)溶于该混合物中,加入20%Na₂CO₃(水溶液)(50mL),并通过鼓泡氩气通过30分钟使该混合物脱氧。加入Pd(PPh₃)₄(0.30g, 0.25mmol),并回流该混合物16小时(过夜)。在冷却至室温之后,分离各层,并用EtOAc(2x50mL)萃取水性级分。用盐水洗涤合并的有机级分,经MgSO₄干燥,并浓缩到硅胶上。通过柱(1:1己烷/CHCl₃)纯化粗产物(210mg)。光致变色产物直接用于下一步中而无需表征。

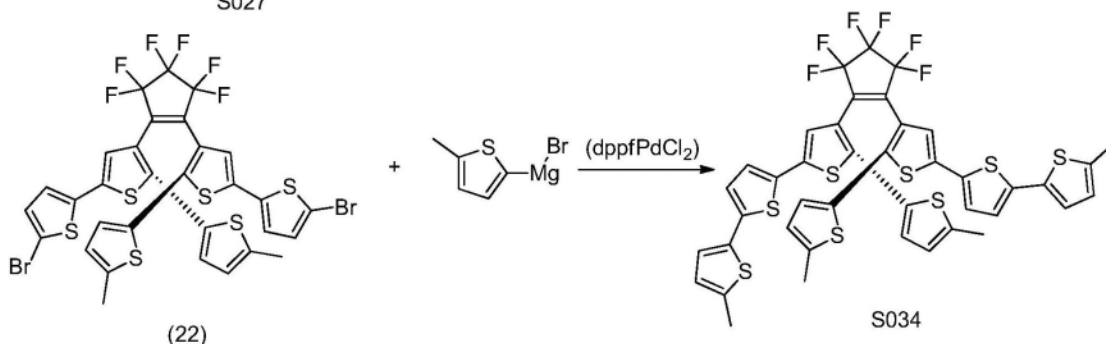
[0304] 5,5''-二溴-2,2',2''-三苯基-4,4':5',4''-三噻唑(21)的合成:将化合物4(220mg, 0.46mmol)溶于CHCl₃(100mL)中。将Br₂(0.3g, 1.9mmol)溶于CHCl₃(20mL)中,并经30分钟滴加到反应混合物中。当加入到起始原料溶液中时,溴颜色没有立即消散。在室温下搅拌反应混合物15小时,并用5%Na₂S₂O₃(水溶液)(50mL)洗涤,接着用盐水(50mL)洗涤,经MgSO₄干燥,过滤并浓缩。粗混合物(260mg)用于下一步中,而无需进一步纯化或表征。

[0305] S032的合成:将苯基硼酸(0.18g, 1.5mmol)加入到包含20%Na₂CO₃(50g)和50mL THF的250mL圆底烧瓶中。通过鼓泡氩气通过30分钟使该混合物脱氧。将脱氧混合物经由套管转移至包含化合物4(0.29g, 0.46mmol)的第二个250mL圆底烧瓶中。加入Pd(PPh₃)₄(20mg),并在Ar气体下回流6小时。在冷却至室温之后,分离各层,并用EtOAc(2×30mL)萃取水层。将合并的有机级分用盐水洗涤,经MgSO₄干燥并浓缩。通过柱(9:1己烷EtOAc)纯化粗产物(160mg),接着用甲醇研磨。¹H NMR (600MHz, CDCl₃) δ8.02-7.95 (m, 2H), 7.82-7.75 (m, 4H), 7.47-7.36 (m, 9H), 7.15-7.09 (m, 8H), 7.08-7.03 (m, 1H), 7.02-6.98 (m, 1H)。

[0306] 实施例16:S034的合成-3',3'''-(全氟环戊-1-烯-1,2-二基)双(5,5''-二甲基-2,2':5',2'':5'',2'''-四噻吩)(方案26)



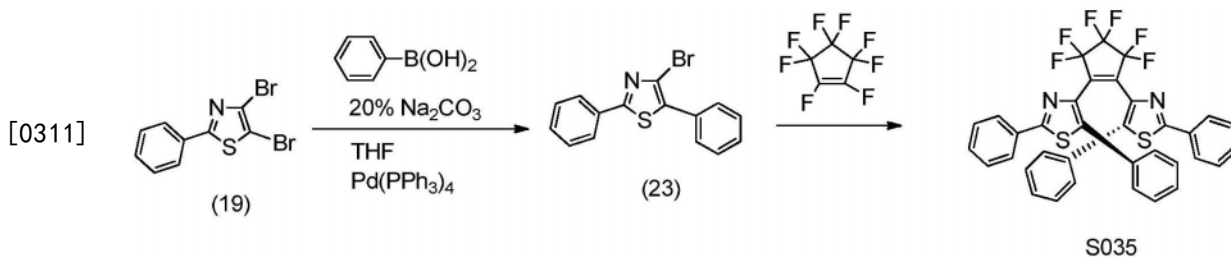
[0307]



[0308] 3',3'''-(全氟环戊-1-烯-1,2-二基)双(5''-溴-5-甲基-2,2':5',2''-三噻吩) (22)的合成:在搅拌下,向S027 (1.9g;2.76mmol)在乙酸(20mL)和DCM(20mL)的混合物中的溶液中加入作为在乙酸(7.5mL)中的溶液的溴(0.93g;5.8mmol)。在RT下,搅拌该混合物1小时,然后倾倒入1M NaOH溶液中,并用DCM萃取。用1M NaOH和水洗涤有机相,分离并在真空下浓缩。快速色谱(己烷/DCM 9:1)得到22 (2.3g,产率98%)。

[0309] S034的合成:根据方案C,以0.35mmol规模(产率55%)制备S034。¹H NMR (600MHz, CDCl₃) δ6.97 (d, J=3.8Hz, 2H), 6.82 (d, J=4.0Hz, 2H), 6.50-6.48 (m, 4H), 6.36 (s, 2H), 2.25-2.23 (m, 6H)。

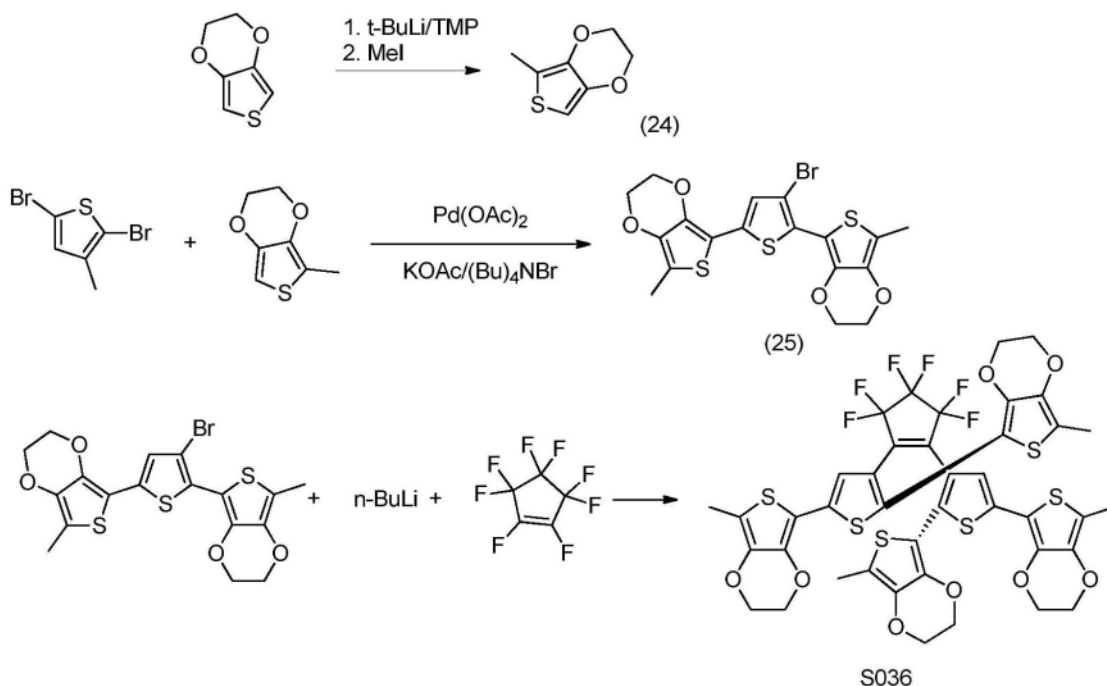
[0310] 实施例17:S035的合成-4,4'-(全氟环戊-1-烯-1,2-二基)双(2,5-二苯基噻唑)(方案27)



[0312] 4-溴-2,5-二苯基噻唑 (23)的合成:根据方案D,以6.2mmol规模(产率98%)制备(23)。¹H NMR (600MHz, CDCl₃) δ7.99-7.93 (m, 2H), 7.73-7.68 (m, 2H), 7.50-7.40 (m, 6H)。

[0313] S035的合成:根据方案G,以0.26mmol规模(产率17.6%)制备S035。¹H NMR (600MHz, CDCl₃) δ7.73-7.67 (m, 4H), 7.46-7.39 (m, 6H), 7.14-7.08 (m, 4H), 7.08-7.04 (m, 4H), 7.01-6.95 (m, 2H)

[0314] 实施例18:S036的合成(方案28)



[0315]

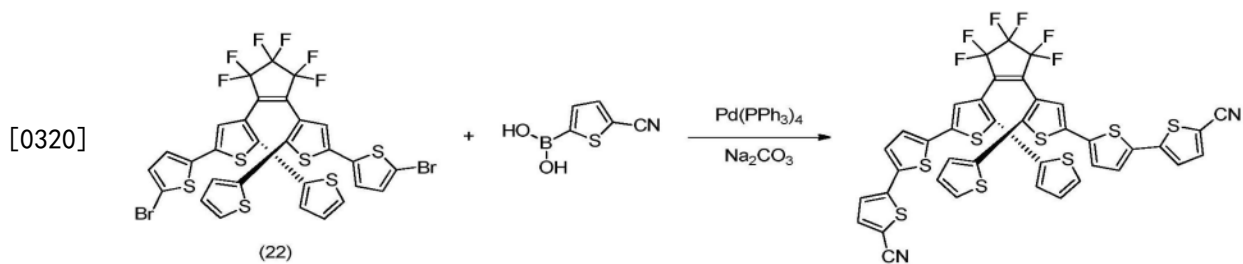
[0316] 5-甲基-2,3-二氢噻吩并[3,4-b][1,4]二噻烯(24)的合成:将2,2,6,6-四甲基哌啶(HTMP, 8.20g, 58.0mmol)溶于之前用氩气吹扫的隔膜密封的250mL圆底烧瓶中的无水THF(100mL)中。将该混合物在干冰/丙酮浴中冷却20分钟;通过注射器滴加叔-BuLi(35.0mL在戊烷中的1.7M溶液, 59.5mmol),并搅拌该反应混合物45分钟,形成沉淀。通过注射器加入3,4-亚乙基二氧基噻吩(EDOT)(7.82g; 55mmol),并搅拌该混合物45分钟使其澄清。通过注射器滴加碘甲烷(12.5g, 88.0mmol),并搅拌该混合物30分钟,之后,除去冷却浴,并搅拌该混合物过夜。加入HCl(2M, 80mL)以淬灭该反应。该混合物用乙醚(120mL)淹没(swamp),并用饱和的碳酸氢钠溶液(80mL)和饱和的NaCl溶液(80mL)洗涤。经无水MgSO₄干燥有机相,过滤穿过硅胶填料并蒸发,得到8.35g(产率97%)的甲基化产物。将产物保持在醚/己烷溶液中;对于在合成中使用,将100g的DMF装入500mL圆底烧瓶中,向DMF中加入(24)的醚/己烷溶液并在真空下蒸发。DMF溶液澄清无色,用于偶联反应中。

[0317] 5,5'-(3-溴代噻吩-2,5-二基)双(5-甲基-2,3-二氢噻吩并[3,4-b][1,4]二噻烯(25)的合成:向在氩气吹扫的烧瓶中的3,4-亚乙基二氧-5-甲基噻吩(7.5g, 48mmol)在DMF(100g)中的搅拌溶液中加入2,3,5-三溴噻吩(7.3g, 22.7mmol)、乙酸钾(8.9g, 90mmol)、四丁基溴化铵(14.7g, 45.5mmol)和乙酸钡(1.0g, 4.55mmol)。将该混合物加热至80℃,同时搅拌,并通过TLC监测反应。在1.5小时之后,将反应冷却,并加入EtOAc(200mL)和水(200mL)。在分离之后,蒸干有机层,并将黑色焦油状残余物装载在硅胶上。通过使用己烷/EtOAc梯度(10至30%EtOAc)的快速色谱分离产物,得到呈橙色固体的目标产物(4.23g, 8.97mmol, 产率39%)。¹H NMR(600MHz, CDCl₃) δ7.01(d, J=2.3Hz, 1H), 4.33-4.29(m, 4H), 4.23(m, 4H), 2.27(d, J=3.3Hz, 3H), 2.25(s, 3H)。

[0318] S036的合成:根据方案H3,以1.73mmol规模(产率42%)制备S036。¹H NMR(600MHz, CDCl₃) δ6.69(s, 2H), 4.33-4.28(m, 4H), 4.25-4.21(m, 4H), 4.16-4.09(m, 8H), 2.25(s, 6H), 1.89(s, 6H)。

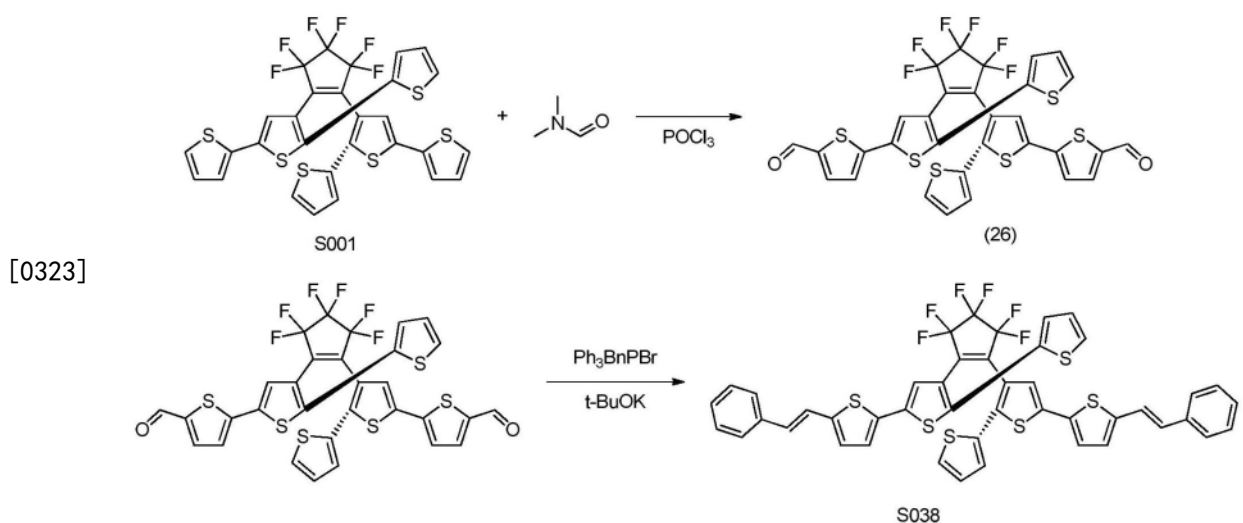
[0319] 实施例19:S037的合成-4'',4''''-(全氟环戊-1-烯-1,2-二基)双((2,2':5',2'':

5'',2'''-四噻吩]-5-腈) (方案29)



[0321] S037的合成:根据方案C,以0.27mmol规模(产率54%)制备S037。¹H NMR (600MHz, CDCl₃) δ7.56 (d, J=3.9Hz, 2H), 7.22-7.18 (m, 4H), 7.16 (d, J=3.8Hz, 2H), 7.02 (d, J=3.7Hz, 2H), 6.87-6.84 (m, 2H), 6.74 (d, J=3.2Hz, 2H), 6.40 (d, J=9.1Hz, 2H)。

[0322] 实施例20:S038的合成-(E)-4',4'''-(全氟环戊-1-烯-1,2-二基)双(5-((E)-苯乙烯基)-2,2':5',2''-三噻吩) (方案30)

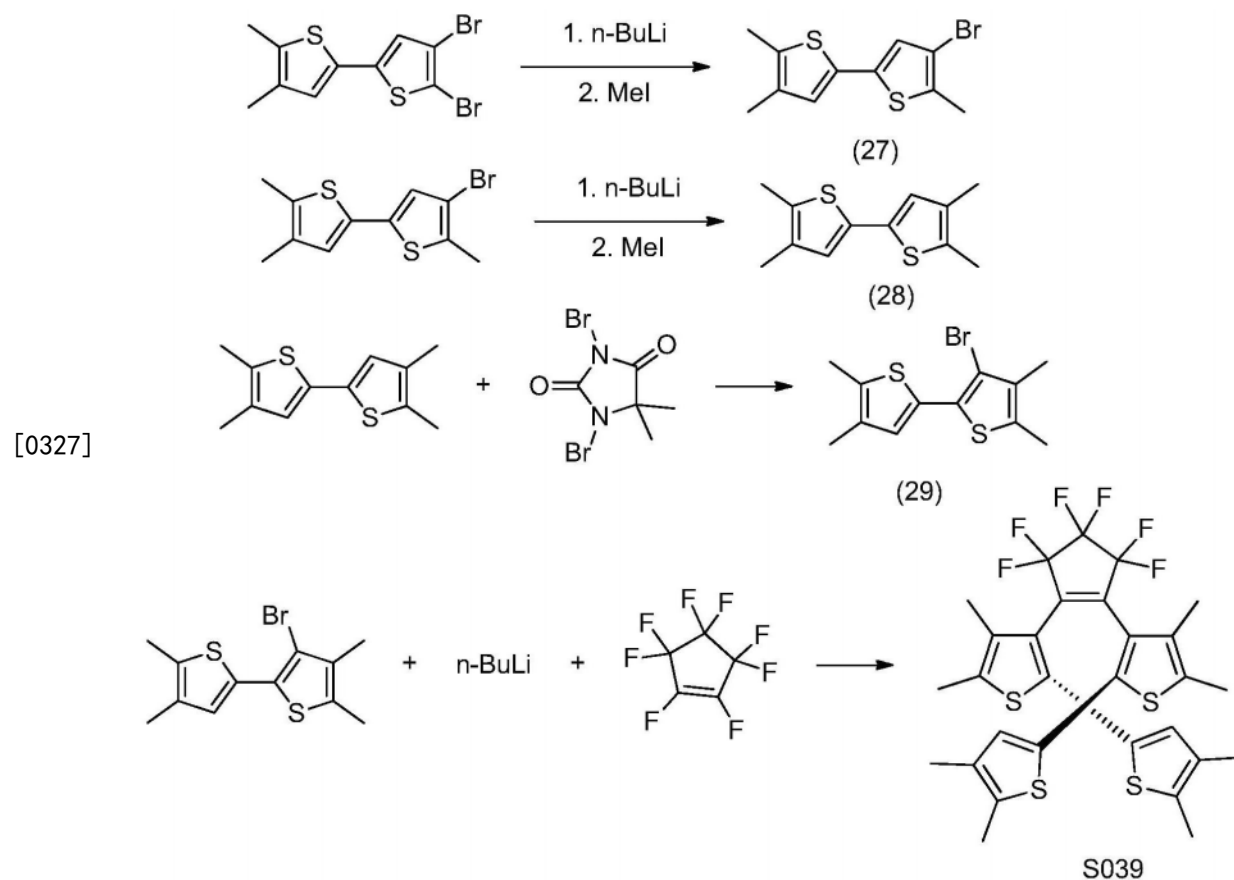


[0324] 4',4'''-(全氟环戊-1-烯-1,2-二基)双((([2,2':5',2''-三噻吩]-5-甲醛)) (26)的合成:用氩气吹扫S001 (1.12mmol, 0.75g) 和DMF (3.36mmol, 0.25g) 在无水二氯乙烷 (10mL) 中的溶液,并冷却至0℃。慢慢地加入磷酰氯 (2.47mmol, 0.38g), 并在0℃下搅拌该反应混合物1小时。温度升高至20℃保持16小时。加入过量的DMF和POCl₃ (4当量), 并在RT下继续反应6天。黄色固体逐渐沉淀出,起始S001的点消失 (TLC)。将该混合物倾倒入乙酸钾溶液 (20mL, 1M) 中,并在RT下剧烈搅拌1小时。用DCM萃取绿色混合物,并经MgSO₄干燥合并的有机层。除去溶剂,并通过快速色谱(己烷)分离呈黄色晶体的两种产物。¹H NMR (600MHz, CDCl₃) δppm 9.90 (s, 2H), 7.68 (d, J=3.9, 2H), 7.20 (dt, J=5.0, 1.5, 2H), 7.14 (d, J=3.9, 2H), 6.85 (dd, J=5.1, 3.6, 2H), 6.75 (dd, J=5.1, 3.6, 1.2, 2H), 6.53 (s, 2H)。

[0325] S038的合成:将苄基三苯基溴化膦 (0.72g, 1.66mmol) 和26 (0.40g, 0.55mmol) 的混合物分散在无水THF (30mL) 中,并在氩气氛下在RT下搅拌15分钟。滴加叔丁醇钾 (0.25g, 2.23mmol) 在无水THF (8mL) 中的溶液。在RT下,搅拌该反应混合物45分钟。然后,加入水,接着用DCM (50mL × 3) 萃取。经无水硫酸钠干燥合并的萃取物。通过旋转蒸发除去溶剂,接着进行柱色谱(硅胶;己烷/DCM (9:1)), 得到目标产物的黄色固体 (0.245g; 产率51%)。分离出更多呈单独级分的产物 (0.082g)。总产率68%。使用乙醚进行利用结晶的另外的纯化。在过滤和干燥之后,获得橙色晶体。¹H NMR (600MHz, CDCl₃) δ7.49 (d, J=7.5Hz, 4H), 7.38 (t, J=

7.5Hz, 4H), 7.28 (dd, $J=12.3, 5.0$ Hz, 2H), 7.20 (dd, $J=10.0, 7.5$ Hz, 4H), 7.00-6.91 (m, 6H), 6.86 (dd, $J=5.0, 3.6$ Hz, 2H), 6.73 (dd, $J=3.6, 0.9$ Hz, 2H), 6.39 (s, 2H)。

[0326] 实施例21: S039的合成-3,3'- (全氟环戊-1-烯-1,2-二基) 双(4,4',5,5'-四甲基-2,2'-二噻吩) (方案31)



[0328] 4-溴-4',5,5'-三甲基-2,2'-二噻吩 (27) 的合成: 在 -78°C 下, 将n-BuLi (在己烷中2.5M) (10mL, 25mmol) 滴加至4,5-二溴-4',5'-二甲基-2,2'-二噻吩 (3.37g, 9.57mmol) 在100mL的THF中的溶液中。在加入90分钟之后, 通过注射器滴加过量的碘甲烷 (3.6g, 25mmol), 并搅拌该混合物30分钟, 然后温热至RT, 并再搅拌3小时。蒸发溶剂, 并将残余物倾倒入水中。用己烷萃取该混合物, 经 MgSO_4 干燥, 并蒸发溶剂, 得到4-溴-4',5,5'-三甲基-2,2'-二噻吩的黄色 (off-yellow) 固体 (2.71g, 9.43mmol, 产率99%)。 ^1H NMR (600MHz, CDCl_3) δ 6.85 (s, 1H), 6.82-6.76 (m, 1H), 2.37 (s, 3H), 2.33 (s, 3H), 2.11 (s, 3H)。

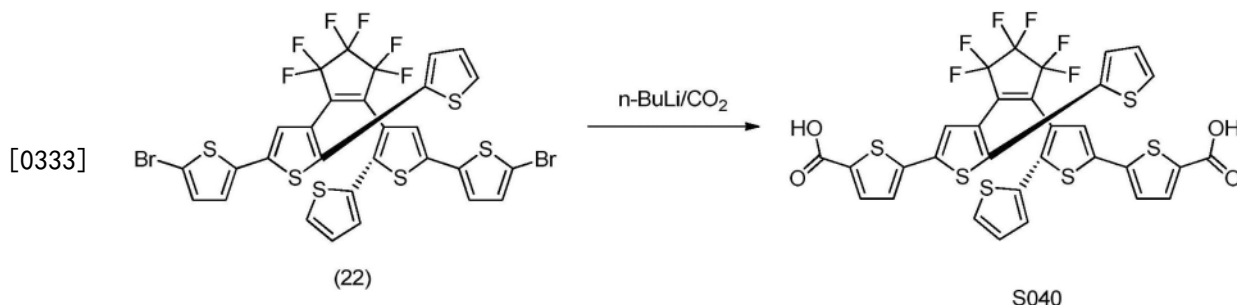
[0329] 4,4',5,5'-四甲基-2,2'-二噻吩 (28) 的合成: 在 -78°C 下, 将n-BuLi (在己烷中2.5M) (5mL, 12.5mmol) 滴加至4-溴-4',5,5'-三甲基-2,2'-二噻吩 (2.71g, 9.43mmol) 在100mL的乙醚中的溶液中。在加入90分钟之后, 通过注射器加入过量的碘甲烷 (2g, 14mmol), 并搅拌该混合物30分钟, 然后温热至RT, 并搅拌过夜。蒸发溶剂, 并将残余物倾倒入水中。用己烷萃取该混合物, 经 MgSO_4 干燥, 并蒸发溶剂, 得到4,4',5,5'-四甲基-2,2'-二噻吩的黄色固体 (1.684g, 7.57mmol, 产率80%)。 ^1H NMR (600MHz, CDCl_3) δ 6.77 (d, $J=15.0$ Hz, 2H), 2.31 (s, 6H), 2.10 (s, 6H)

[0330] 3-溴-4,4',5,5'-四甲基-2,2'-二噻吩 (29) 的合成: 在 -10°C 下, 向28 (3.618g; 16.27mmol) 在氯仿 (80.0mL) 中的溶液中一次性加入N,N-二溴二甲基乙内酰脲 (2.373g;

8.30mmol)。搅拌该混合物0.5小时(TLC监测),倾倒入NaOH溶液中,并用DCM萃取。分离有机相,用水洗涤,并经MgSO₄干燥。通过旋转蒸发除去溶剂,并在甲醇/DCM(10:1)中研磨,得到呈无色固体的29(4.23g,86%)。

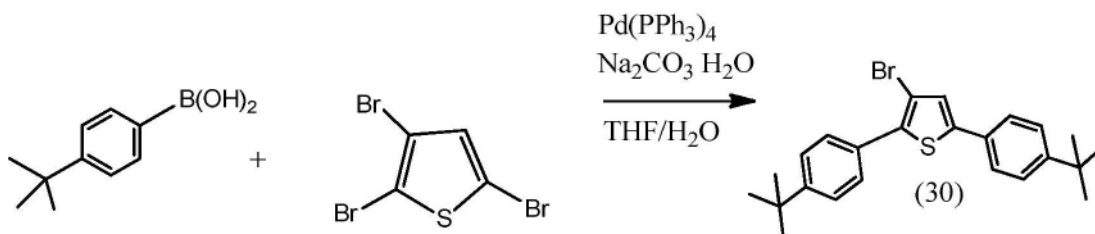
[0331] S039的合成:根据方案G,以0.26mmol规模(产率4%)制备S039。¹H NMR(400MHz, CDCl₃) δ6.42(s,2H),2.32(s,6H),2.17(s,6H),2.09(s,6H),1.35(d,J=4.1Hz,6H)。

[0332] 实施例22:S040的合成-4',4'''-(全氟环戊-1-烯-1,2-二基)双((([2,2':5',2''-三噻吩]-5-羧酸)) (方案32)

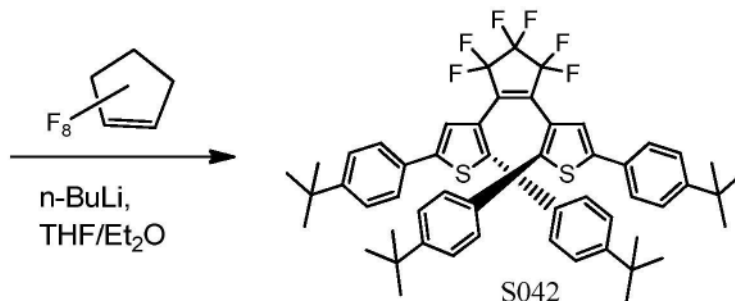


[0334] S040的合成:用氩气吹扫22(0.6mmol,0.5g)在干醚(200mL)中的溶液,并冷却至-75℃。缓慢地加入n-BuLi(1.27mmol,0.51mL,2.5M),并在-75℃下搅拌反应混合物1.5小时。使二氧化碳鼓泡通过该悬浮液(TLC监测)。温度升高至20℃,将反应搅拌过夜,浓缩,倾倒入NaOH溶液(30mL,3M)中,并剧烈振摇。弃去醚相,并用浓HCl酸化水性悬浮液。通过过滤收集深绿色固体,并在空气中干燥,得到粗二酸。用氯仿/乙醇(10%)、接着用氯仿/乙醇(10%)/乙酸(1%)的快速色谱得到纯S040(1.7g,2.25mmol,产率73%)。¹H NMR(600MHz,DMSO) δ 13.30(s,2H),7.68(d,J=3.8Hz,2H),7.55(d,J=5.0Hz,2H),7.33(d,J=3.8Hz,2H),6.94-6.85(m,2H),6.81(d,J=3.1Hz,2H),6.57(s,2H)。

[0335] 实施例23:S042的合成- (方案33)



[0336]

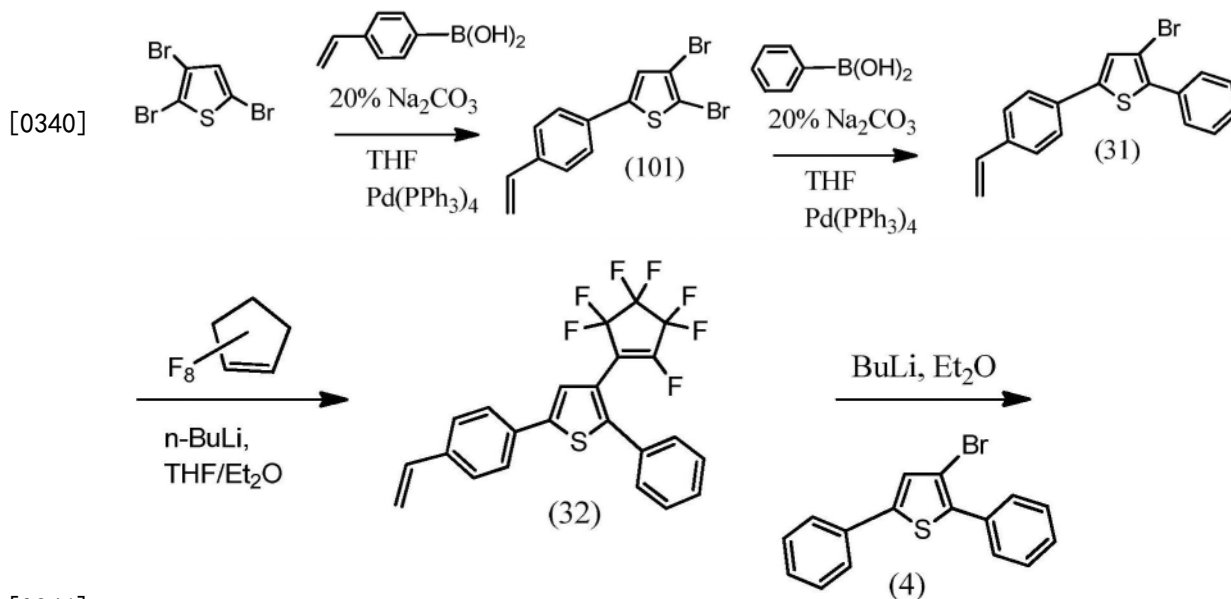


[0337] 3-溴-2,5-二(4-(叔丁基)苯基)噻吩(30)的合成:根据方案C,以83mmol规模(产率89%)制备(30)。

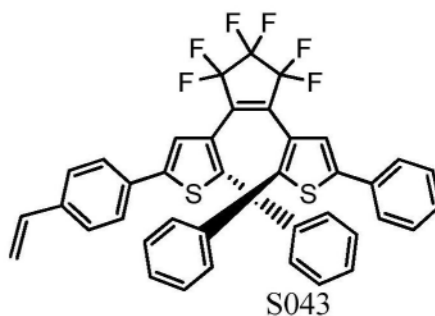
[0338] S042的合成:根据方案H₂,以6.16mmol规模(产率15%)制备S042。¹H NMR(400MHz, CDCl₃) δ7.37(d,J=8.5Hz,4H),7.30(d,J=8.5Hz,4H),7.05(d,J=8.4Hz,4H),6.92(d,J=

8.4Hz, 4H), 6.13 (s, 2H), 1.34 (s, 18H), 0.91 (s, 18H)。

[0339] 实施例24: S043的合成-3-(2-(2,5-二苯基噻吩-3-基)-3,3,4,4,5,5-六氟环戊-1-烯-1-基)-2-苯基-5-(4-乙烯基苯基)噻吩(方案34)



[0341]



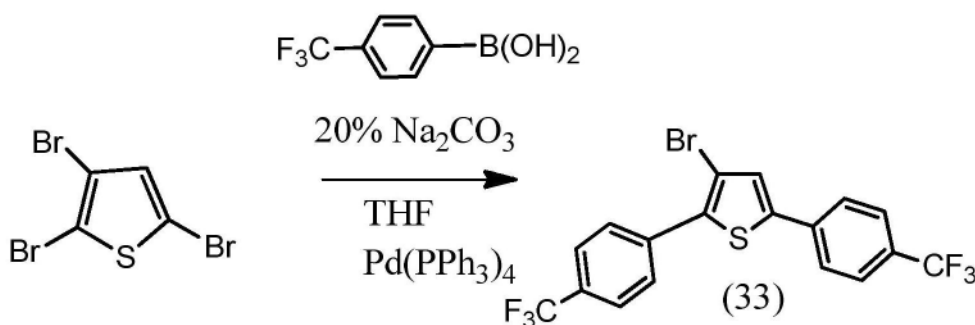
[0342] 2,3-二溴-5-(4-乙烯基苯基)噻吩(101)的合成:根据方案D,以19.4mmol规模(产率57%)制备(101)。¹H NMR (600MHz, CDCl₃) δ 7.44 (d, J=8.5, 2H), 7.42 (d, J=8.5, 2H), 7.10 (s, 1H), 6.71 (dd, J=17.6, 10.9, 1H), 5.79 (d, J=17.6, 1H), 5.30 (d, J=10.9, 1H)。

[0343] 3-溴-2-苯基-5-(4-乙烯基苯基)噻吩(31)的合成:根据方案D,以18.8mmol规模(产率97%)制备(31)。¹H NMR (600MHz, CDCl₃) δ 7.70 (d, J=7.1, 2H), 7.55 (d, J=8.4, 2H), 7.47-7.42 (m, 4H), 7.39 (t, J=7.4, 1H), 7.27 (s, 1H), 6.73 (dd, J=17.6, 10.9, 1H), 5.80 (d, J=17.6, 1H), 5.30 (d, J=10.9, 1H)。

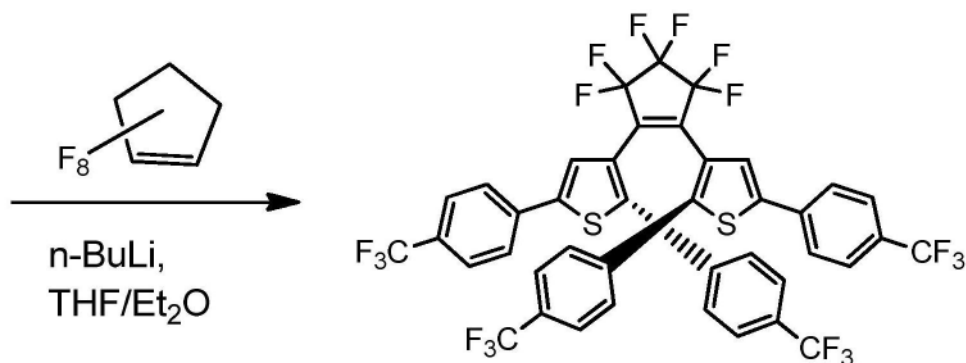
[0344] 3-(全氟环戊-1-烯-1-基)-2-苯基-5-(4-乙烯基苯基)噻吩(32)的合成。将化合物31 (6.41g, 18.8mmol)溶于500mL无水Et₂O中,并冷却至-25℃。经45分钟,滴加n-BuLi(在己烷中2.5M, 9.8mL, 24.4mmol)。在加入约7mL之后,通过TLC测定锂化完成。锂化物质从溶液中沉淀出。加入八氟环戊烯(5.18mL, 37.6mmol),并在-70℃下搅拌该反应混合物1.5小时,之后经30分钟慢慢地温热至-20℃,温热至0℃保持30分钟,然后温热至室温保持1小时。用水淬灭该反应混合物,并用EtOAc (3×100mL)萃取。将合并的有机级分用盐水洗涤,经MgSO₄干燥并在真空下浓缩。通过柱色谱纯化得到32 (5.73g, 产率67%)。¹H NMR (600MHz, CDCl₃) δ 7.59 (d, J=8.3, 2H), 7.46 (d, J=8.2, 2H), 7.45-7.35 (m, 6H), 6.74 (dd, J=17.6, 10.9, 1H), 5.81 (d, J=17.6, 1H), 5.31 (d, J=10.9, 1H)。

[0345] S043的合成:将化合物4 (1.61g, 5.11mmol) 溶于无水Et₂O (100mL) 中,并冷却至-25℃。经30分钟滴加BuLi (2.2mL, 5.44mmol, 在己烷中2.5M)。通过TLC (己烷) 监测锂化,并在加入2.2mL之后确定锂化完成。将化合物32 (1.55g, 3.40mmol) 溶于无水醚 (50mL) 中,并在经由套管滴加至-40℃下的锂化混合物中。搅拌反应混合物16小时,同时慢慢地温热至室温。用水淬灭该反应混合物,并用EtOAc (3×50mL) 萃取。将合并的有机级分用盐水洗涤,经MgSO₄干燥并浓缩到硅胶上。快速色谱法得到呈白色固体的S043 (1.02g, 产率45%)。¹H NMR (400MHz, CDCl₃) δ7.44-7.28 (m, 9H), 7.12-7.06 (m, 6H), 7.03-6.98 (m, 3H), 6.74 (dd, J=17.6, 11.0, 1H), 6.28 (s, 2H), 5.81 (d, J=17.6, 1H), 5.31 (d, J=11.0, 1H)。

[0346] 实施例25:S044的合成-3,3'-(全氟环戊-1-烯-1,2-二基)双(2,5-二(4-(三氟甲基)苯基)噻吩) (方案35)



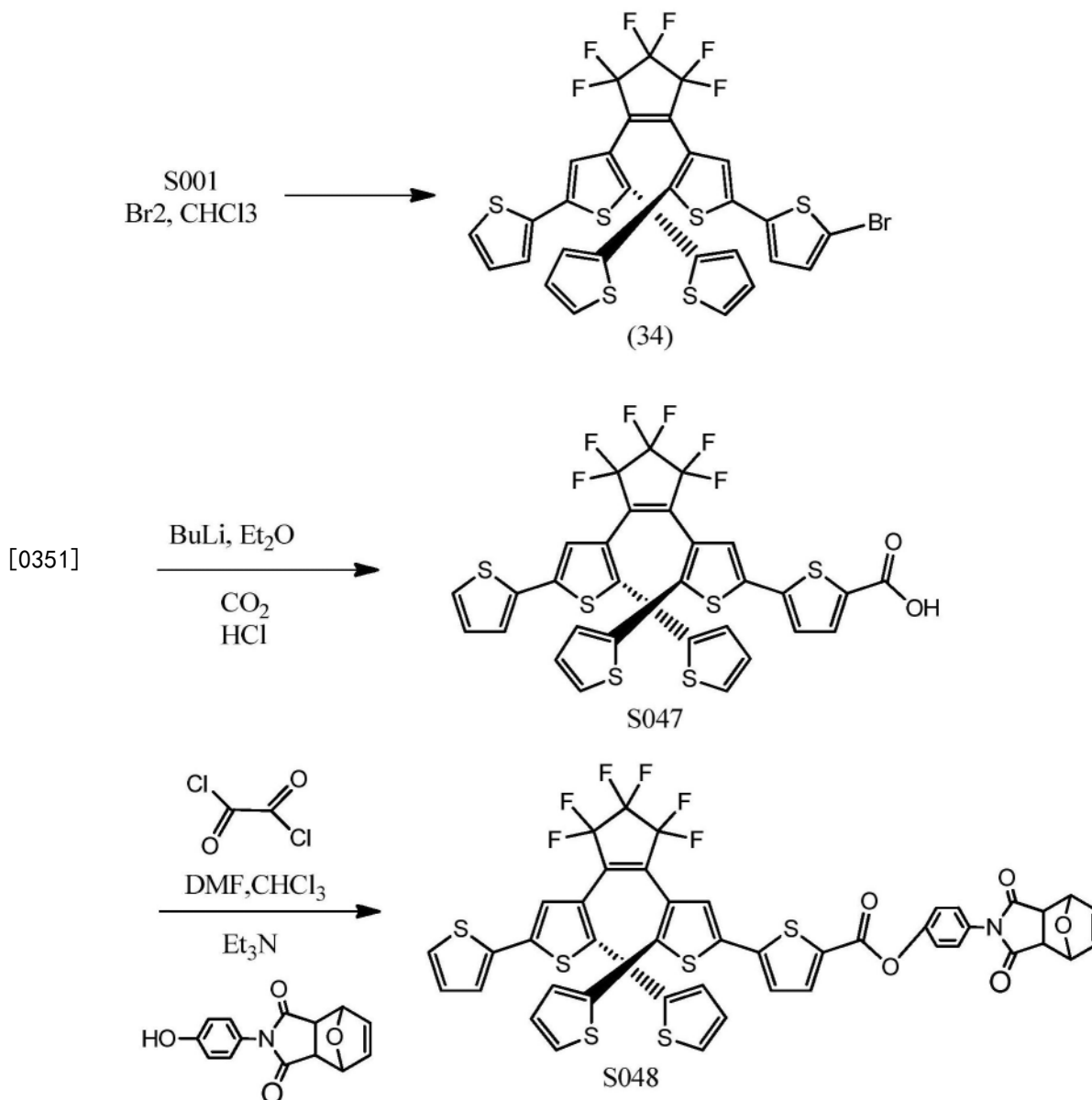
[0347]



[0348] (33)的合成:根据方案C,以10mmol规模(产率32%)制备(33)。¹H NMR (600MHz, CDCl₃) δ7.83 (d, J=8.1, 2H), 7.72 (d, J=8.2, 2H), 7.69 (d, J=8.8, 2H), 7.67 (d, J=8.8, 2H), 7.37 (s, 1H)。

[0349] 化合物S044的合成:根据方案A制备S044。¹H NMR (400MHz, CDCl₃) δ7.65 (d, J=8.2, 4H), 7.44 (d, J=8.1, 4H), 7.38 (d, J=8.1, 4H), 7.14 (d, J=8.0, 4H), 6.39 (s, 2H)。

[0350] 实施例26:S047和S048的合成(方案36)



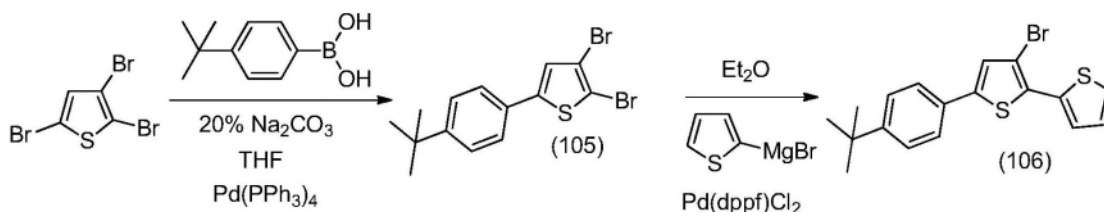
[0352] 3'-(2-([2,2':5',2''-三噻吩]-3'-基)-3,3,4,4,5,5-六氟环戊-1-烯-1-基)-5''-溴-2,2':5',2''-三噻吩 (34) 的合成:将S001 (7.00g, 10.5mmol) 溶于CHCl₃ (250mL) 中。将Br₂ (1.67g, 10.47mmol) 溶于100mL的CHCl₃中, 并经3小时滴加到S001溶液中。用水 (100mL) 洗涤该反应混合物, 接着用盐水 (2×50mL) 洗涤。经MgSO₄干燥该溶液, 并浓缩到硅胶上。快速色谱 (95:5己烷/CHCl₃) 得到34 (4.30g, 55%)。¹H NMR (600MHz, CDCl₃) δ 7.27-7.25 (m, 1H), 7.19 (dd, J=5.1, 1.2, 1H), 7.16 (dd, J=5.1, 1.2, 1H), 7.07 (dd, J=3.6, 1.1, 1H), 7.02 (dd, J=5.1, 3.6, 1H), 6.98 (d, J=3.8, 1H), 6.85 (dd, J=5.1, 3.6, 1H), 6.84-6.80 (m, 2H), 6.72-6.70 (m, 2H), 6.37 (s, 1H), 6.30 (s, 1H)。

[0353] S047 (4'-(2-([2,2':5',2''-三噻吩]-3'-基)-3,3,4,4,5,5-六氟环戊-1-烯-1-基)-[2,2':5',2''-三噻吩]-5-羧酸) 的合成:将化合物34 (4.30g, 5.75mmol) 溶于无水Et₂O (600mL) 中, 并冷却至-78℃。经30分钟滴加BuLi (2.4mL, 6.0mmol, 在己烷中2.5M溶液)。通过TLC (95:5己烷/CHCl₃) 监测锂化, 测定锂化不完全, 因此加入另外0.5当量的n-BuLi。将该混合物静置再搅拌20分钟, 并通过TLC再次监测。加入最终0.5mL BuLi, 测定锂化完成。二氧化

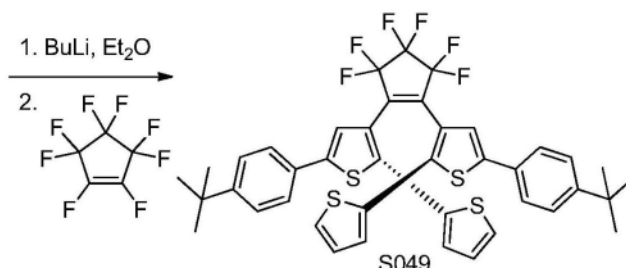
碳气体经过包含 H_2SO_4 的鼓泡器,接着经过Drierite填料,然后鼓泡通过反应混合物16小时。然后,用5% HCl (水溶液)淬灭该混合物,并浓缩除去 Et_2O 。用 $CHCl_3$ ($3 \times 100mL$)萃取该混合物。将合并的有机级分用盐水洗涤,经 $MgSO_4$ 干燥并在真空下浓缩至干。快速色谱($CHCl_3$)得到1.8g的S047。 1H NMR (400MHz, $CDCl_3$) δ 7.80 (d, $J=4.0$, 1H), 7.30-7.22 (m, 1H), 7.23-7.13 (m, 2H), 7.11-7.05 (m, 2H), 7.05-6.98 (m, 1H), 6.89-6.81 (m, 2H), 6.78-6.68 (m, 2H), 6.50 (s, 1H), 6.38 (s, 1H)。

[0354] S048(4-(1,3-二氧化-3a,4,7,7a-四氢-1H-4,7-环氧异吲哚-2(3H)-基)苯基4'-(2-([2,2':5',2''-三噻吩]-3'-基)-3,3,4,4,5,5-六氟环戊-1-烯-1-基)-[2,2':5',2''-三噻吩]-5-羧酸酯)的合成:将草酰氯(0.83mL, 9.84mmol)加入到在 $CHCl_3$ (100mL)中的S047(1.40g, 1.97mmol)中。酸没有完全溶解,直到酰基氯开始形成。向该混合物中加入一滴DMF。给反应烧瓶装入鼓泡器以监测随着反应进行产生的气体量。在室温下搅拌反应混合物3小时。此时,通过TLC($CHCl_3$)测定酰基氯形成已完成。然后,将该反应混合物浓缩至干。接着,将酰基氯溶于无水THF(120mL)中。向该溶液中加入6mL Et_3N (在使用前12天,通过与 Ac_2O 回流纯化,接着蒸馏,然后二次蒸馏)。经30分钟,将苯酚(0.76g, 2.96mmol)在无水THF(50mL)中的溶液转移到酰基氯溶液中,并在室温下搅拌20小时。然后,将该混合物浓缩至干,再溶于 $CHCl_3$ (200mL)中,用5% HCl 洗涤,经 $MgSO_4$ 干燥并蒸干。通过快速柱色谱(在 $CHCl_3$ 中的2% MeOH, 2个连续柱)纯化粗产物,得到0.77g的S048。 1H NMR (400MHz, $CDCl_3$) δ 7.88 (d, $J=4.0$, 1H), 7.42-7.34 (m, 4H), 7.28-7.25 (m, 1H), 7.19 (dd, $J=5.1, 1.1$, 2H), 7.11 (d, $J=3.9$, 1H), 7.07 (dd, $J=3.6, 1.2$, 1H), 7.02 (dd, $J=5.1, 3.6$, 1H), 6.87-6.82 (m, 2H), 6.75 (dd, $J=3.6, 1.2$, 1H), 6.72 (dd, $J=3.6, 1.2$, 1H), 6.59 (s, 2H), 6.52 (s, 1H), 6.38 (s, 1H), 5.42 (s, 2H), 3.04 (s, 2H)。

[0355] 实施例27:S049的合成-3,3''-(全氟环戊-1-烯-1,2-二基)双(5-(4-(叔丁基)苯基)-2,2'-二噻吩)(方案37)



[0356]

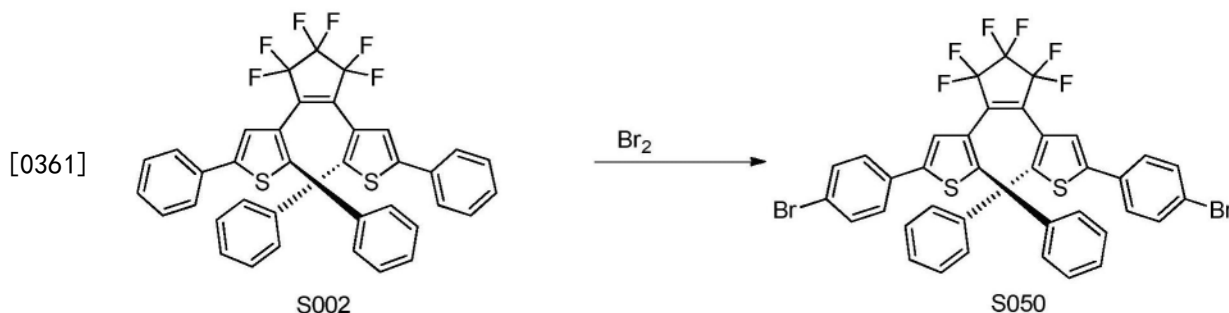


[0357] 2,3-二溴-5-(4-(叔丁基)苯基)噻吩(105)的合成:根据方案D,以12.3mmol规模(产率44%)制备105。 1H NMR (600MHz, $CDCl_3$) δ 7.45-7.39 (m, 4H), 7.07 (s, 1H), 1.34 (s, 9H)。

[0358] 3-溴-5-(4-(叔丁基)苯基)-2,2'-二噻吩(106)的合成:根据方案B,以4.2mmol规模(产率79%)制备(106)。 1H NMR (400MHz, $CDCl_3$) δ 7.54-7.40 (m, 5H), 7.36 (dd, $J=5.1, 1.1$, 1H), 7.20 (s, 1H), 7.10 (dd, $J=5.1, 3.7$, 1H), 1.36 (s, 9H)。

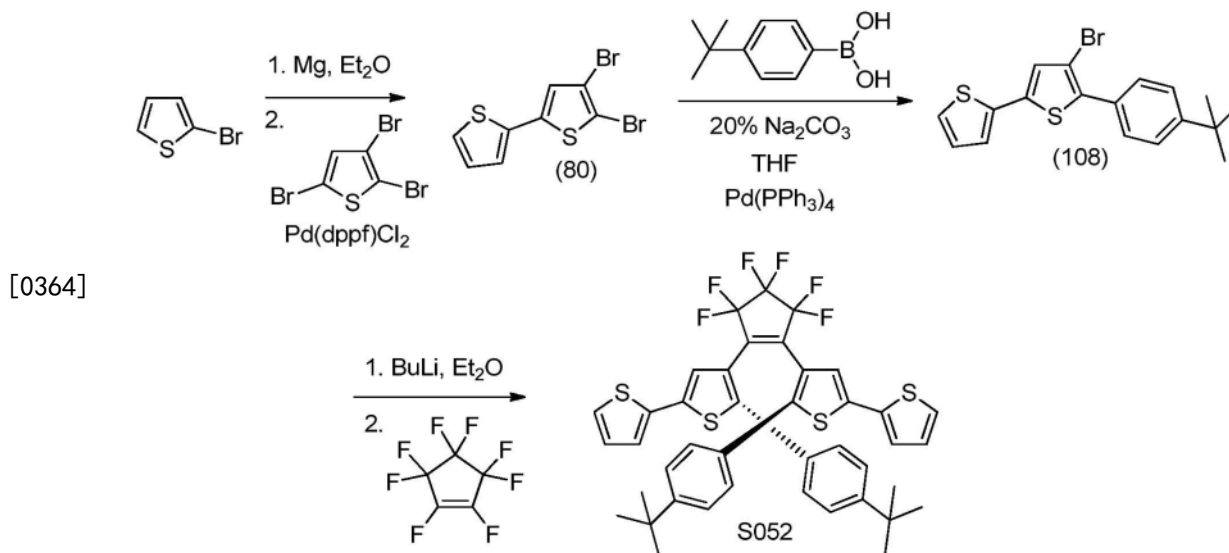
[0359] S049的合成:根据方案G,以0.36mmol规模(产率17.3%)制备S049。¹H NMR (400MHz, CDCl₃) δ7.21 (dd, J=4.9, 1.4, 1H), 7.13 (d, J=8.4, 2H), 7.04-6.98 (m, 2H), 6.92 (d, J=8.4, 2H), 6.08 (s, 2H), 1.04 (s, 18H)。

[0360] 实施例28:S050的合成-3,3'-(全氟环戊-1-烯-1,2-二基)双(5-(4-溴苯基)-2-苯基噻吩)(方案38)



[0362] S050的合成:如在US7,777,055中描述的制备S002。向S002 (0.306g; 0.475mmol) 在乙酸 (10.0mL) 和DCM (10.0mL) 的混合物中的溶液中加入作为在DCM (3mL) 中溶液的溴 (0.05mL; 0.973mmol)。加入作为催化剂的硝酸铵,并将该混合物加热回流过夜。在冷却至RT之后,在真空下除去DCM。将剩余乙酸溶液倾倒入水中,并用DCM萃取。分离有机层,用硫代硫酸钠溶液和水洗涤,并浓缩。快速色谱(己烷)得到S050 (0.36g; 94%)。¹H NMR (400MHz, CDCl₃) δ7.43 (d, J=8.4Hz, 4H), 7.15 (d, J=8.4Hz, 4H), 7.05-6.98 (m, 6H), 6.95-6.88 (m, 4H), 6.19 (s, 2H)。

[0363] 实施例29:S052的合成-4,4''-(全氟环戊-1-烯-1,2-二基)双(5-(4-(叔-丁基)苯基)-2,2'-二噻吩)(方案39)

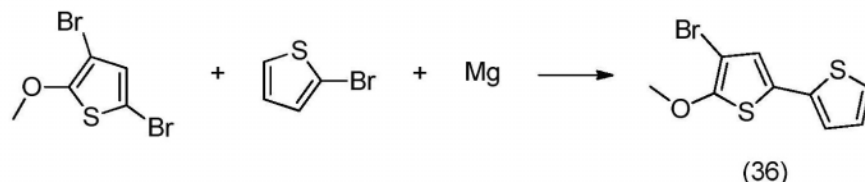
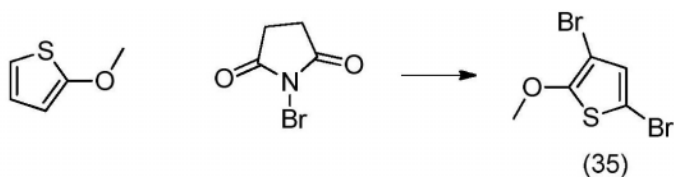


[0365] 4-溴-5-(4-(叔-丁基)苯基)-2,2'-二噻吩(108)的合成:根据方案D,以5.5mmol规模(产率100%)制备(108)。¹H NMR (400MHz, CDCl₃) δ7.63 (d, J=8.6, 2H), 7.47 (d, J=8.6, 2H), 7.26 (dd, J=5.1, 1.1, 1H), 7.19 (dd, J=3.6, 1.1, 1H), 7.13 (s, 1H), 7.04 (dd, J=5.1, 3.6, 1H), 1.37 (s, 9H)。

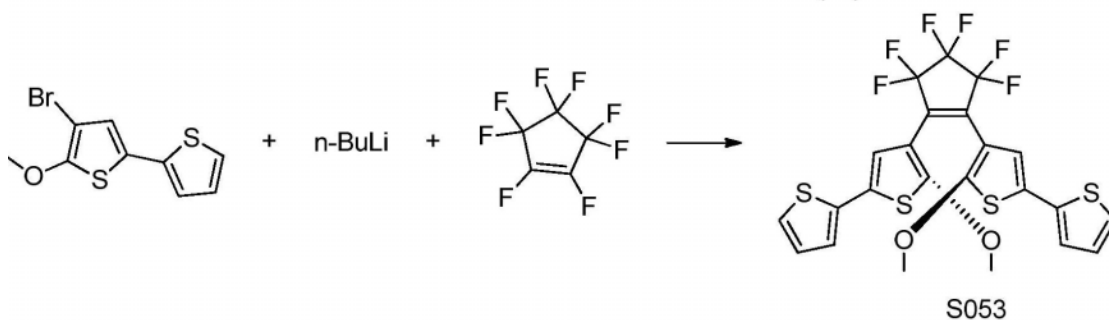
[0366] S052的合成。根据方案G,以0.091mmol规模(产率3.3%)制备S052。¹H NMR (400MHz, CDCl₃) δ7.40 (d, J=8.5, 4H), 7.35 (d, J=8.5, 4H), 7.11 (dd, J=5.1, 1.1, 2H),

6.80 (dd, J=5.1, 3.6, 2H), 6.72 (dd, J=3.6, 1.1, 2H), 6.50 (s, 2H), 1.36 (s, 18H).

[0367] 实施例30: S053的合成-4,4'-(全氟环戊-1-烯-1,2-二基)双(5-甲氧基-2,2'-二噻吩)(方案40)



[0368]

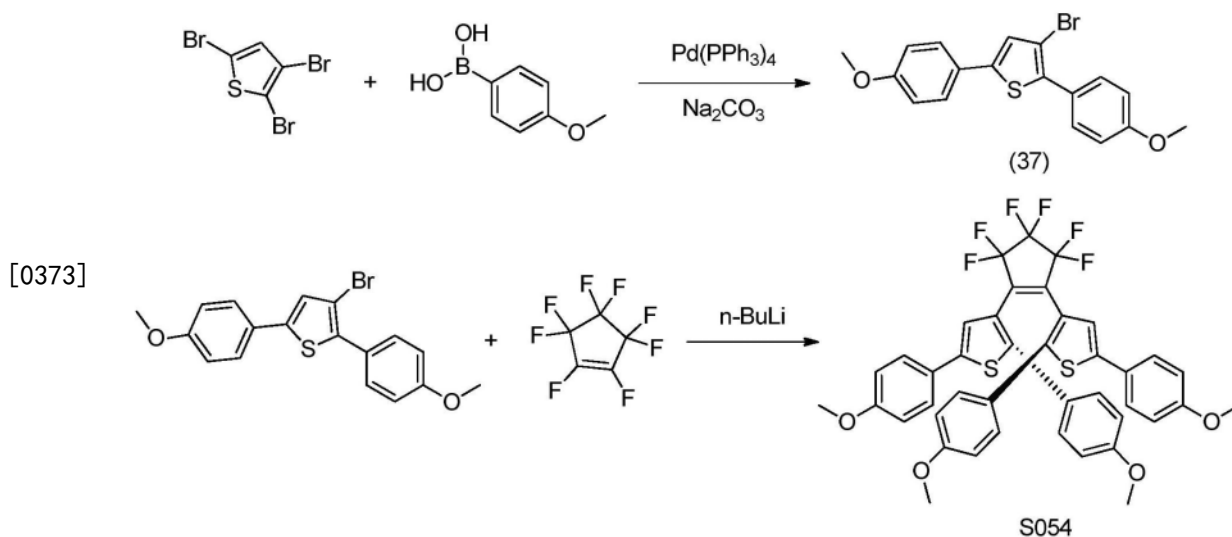


[0369] 3,5-二溴-2-甲氧基噻吩(35)的合成:根据方案F1,以22.1mmol规模(产率85%)制备(35)。

[0370] 4-溴-5-甲氧基-2,2'-二噻吩(36)的合成:根据方案B,以13mmol规模(产率59%)制备(36)。¹H NMR (400MHz, CDCl₃) δ 7.16 (dd, J=5.1, 1.2Hz, 1H), 7.02 (dd, J=3.6, 1.2Hz, 1H), 6.97 (dd, J=5.1, 3.6Hz, 1H), 6.82 (s, 1H), 3.97 (s, 3H)。

[0371] S053的合成:根据方案G,以0.56mmol规模(产率15%)制备S053。¹H NMR (400MHz, CDCl₃) δ 7.17 (dd, J=5.1, 1.1Hz, 2H), 7.04 (dd, J=3.6, 1.1Hz, 2H), 7.00-6.96 (m, J=4.8Hz, 4H), 3.69 (s, 6H)。

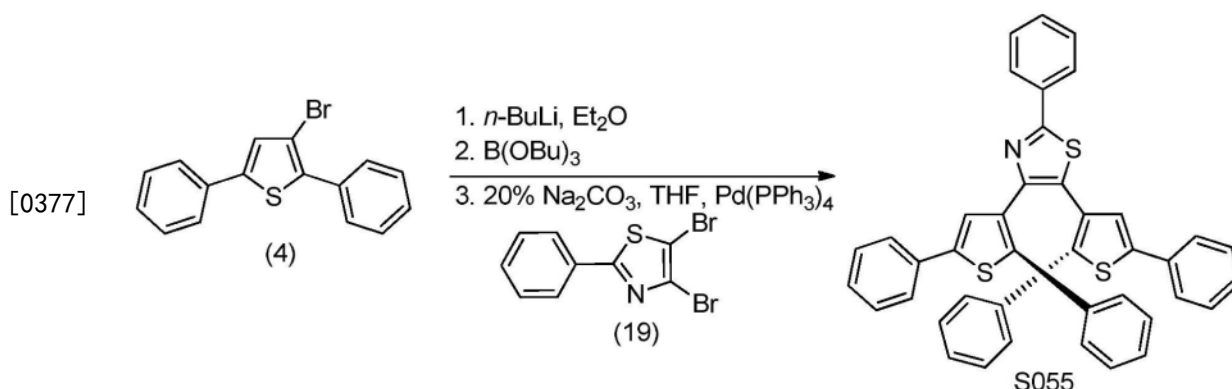
[0372] 实施例31: S054的合成-3,3'-(全氟环戊-1-烯-1,2-二基)双(2,5-二(4-甲氧基苯基)噻吩)(方案41)



[0374] 3-溴-2,5-二(4-甲氧基苯基)噻吩 (37) 的合成:根据方案C,以13mmol规模(产率65%)制备(37)。

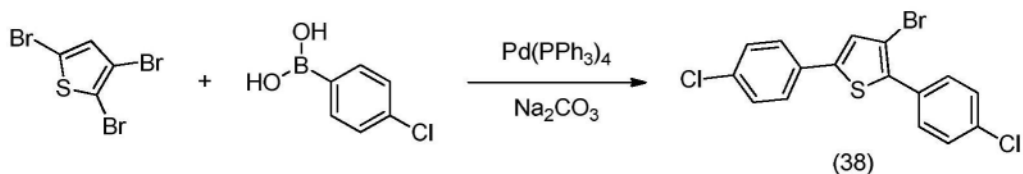
[0375] S054的合成:根据方案G,以5.82mmol规模(产率41%)制备S054。¹H NMR (400MHz, CDCl₃) δ7.32 (d, J=8.7Hz, 4H), 6.91 (dd, J=8.7, 2.4Hz, 9H), 6.60 (d, J=8.6Hz, 4H), 6.25 (s, 2H), 3.85 (s, 6H), 3.41 (s, 6H)。

[0376] 实施例32:S055的合成-4,5-二(2,5-二苯基噻吩-3-基)-2-苯基噻唑(方案42)

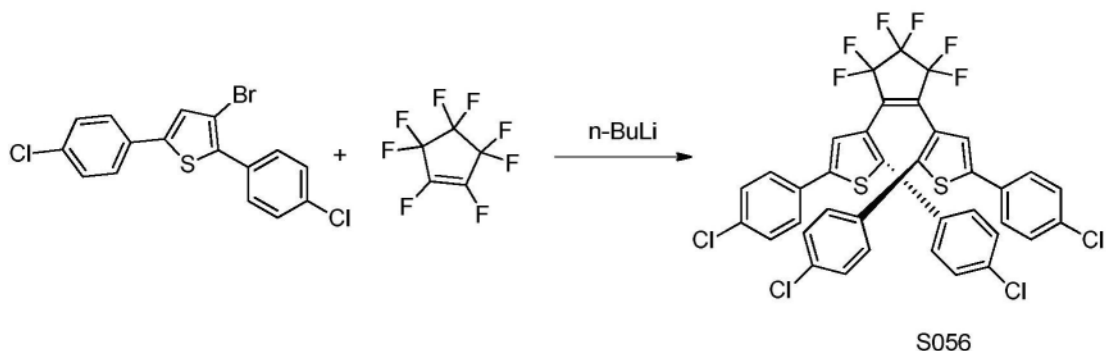


[0378] S055的合成:将(4) (5.93g, 18.8mmol)溶于Et₂O (100mL)中,并冷却至-30℃。经30分钟滴加BuLi (8.8mL, 22mmol, 在己烷2.5M)。在再搅拌反应混合物30分钟之后,加入B(OBu)₃ (5.6mL, 20.7mmol),并搅拌反应混合物1小时,同时从-30℃温热至0℃。然后,除去冷却浴,并再搅拌该反应混合物1小时。然后,将反应混合物浓缩至干,并再溶于THF (60mL)中。向该反应混合物中加入20%Na₂CO₃ (水溶液) (60mL)、化合物(19) (2g, 6.27mmol),接着通过用氩气鼓泡30分钟使该混合物脱氧。向该混合物中加入Pd(PPh₃)₄ (0.2g, 0.2mmol),并将反应混合物加热回流16小时。在冷却之后,分离各层,并用EtOAc (2×50mL)萃取水层。将合并的有机级分用盐水 (50mL)洗涤,经MgSO₄干燥,过滤并浓缩到硅胶上。快速色谱(8:2己烷/氯仿,接着1:1己烷/氯仿),得到3.86g (98%)。¹H NMR (400MHz, CDCl₃) δ8.04-7.98 (m, 2H), 7.51-7.43 (m, 5H), 7.43-7.34 (m, 6H), 7.33-7.27 (m, 2H), 7.11-6.98 (m, 10H), 6.80 (s, 1H), 6.47 (s, 1H)。

[0379] 实施例33:S056的合成-3,3'-(全氟环戊-1-烯-1,2-二基)双(2,5-二(4-氯苯基)噻吩) (方案43)



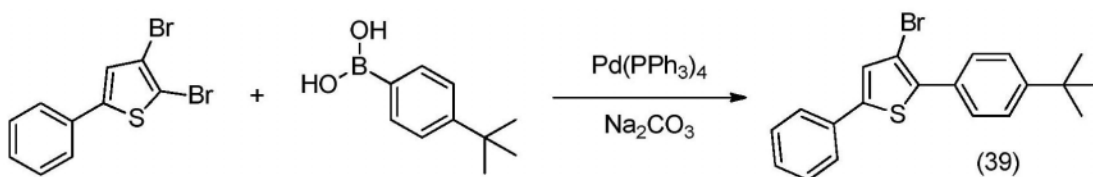
[0380]



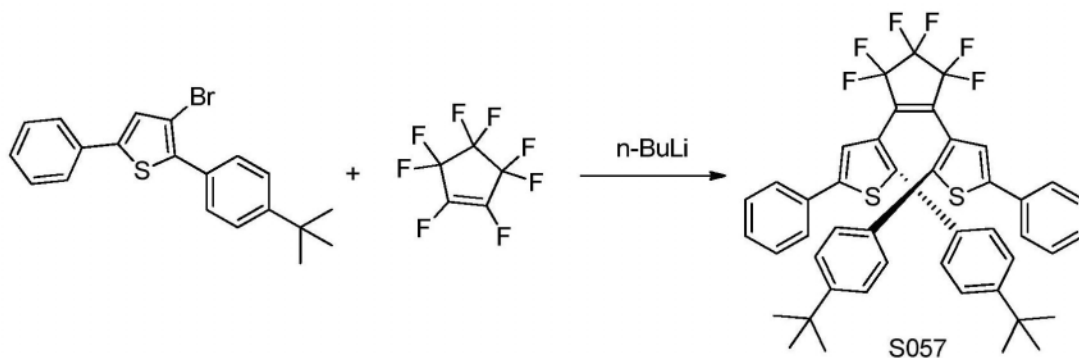
[0381] 3-溴-2,5-二(4-氯苯基)噻吩(38)的合成:根据方案C,以13mmol规模(产率34%)制备(38)。

[0382] S056的合成:根据方案G,以3.2mmol规模(产率46%)制备S056。¹H NMR (400MHz, CDCl₃) δ7.43-7.31 (m, 9H), 7.15-7.04 (m, 4H), 6.92 (d, J=8.3Hz, 4H), 6.37 (s, 2H)。

[0383] 实施例34:S057的合成-3,3'-(全氟环戊-1-烯-1,2-二基)双(2-(4-叔-丁基苯基)-5-苯基噻吩)(方案44)



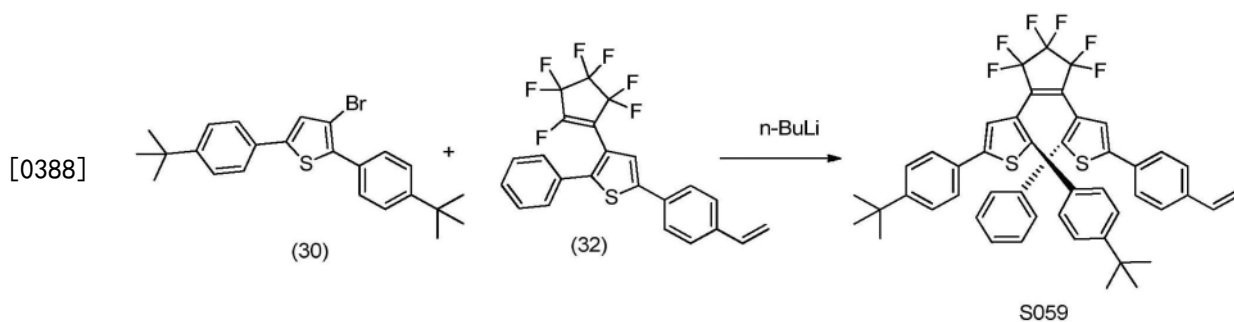
[0384]



[0385] 3-溴-2-(4-叔-丁基苯基)-5-苯基噻吩(39)的合成:根据方案D,以24.1mmol规模(产率81%)制备(39)。

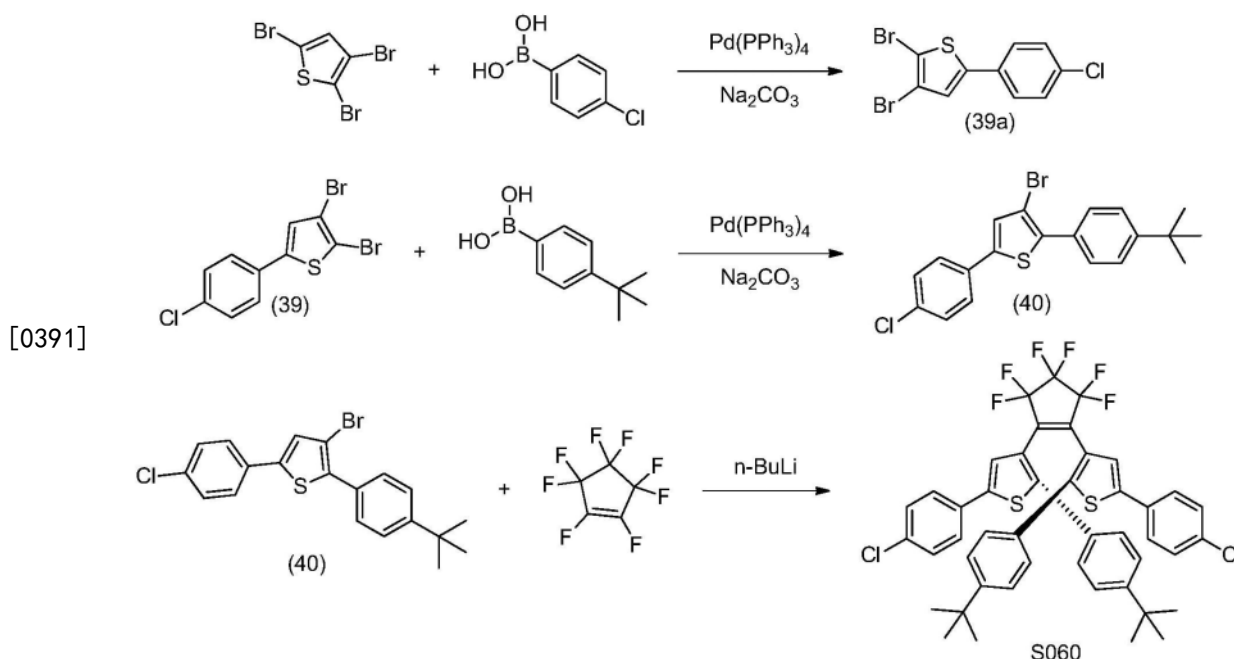
[0386] S057的合成:根据方案G,以4.14mmol规模(产率34%)制备S057。¹H NMR (400MHz, CDCl₃) δ7.29 (td, J=8.5, 4.5Hz, 8H), 7.19 (dd, J=9.3, 4.3Hz, 2H), 7.00 (d, J=8.3Hz, 4H), 6.86 (d, J=8.3Hz, 4H), 6.13 (s, 2H), 0.87 (s, 18H)。

[0387] 实施例35:SS059的合成-3-(2-(2,5-二(4-叔-丁基苯基)噻吩-3-基)-3,3,4,4,5,5-六氟环戊-1-烯基)-2-苯基-5-(4-乙烯基苯基)噻吩(方案45)



[0389] S059的合成:将化合物(30)(3.47g;8.11mmol)溶于无水乙醚(250mL)中,并冷却至-25℃。加入n-BuLi(3.6mL;8.9mmol;在己烷中2.5M)。将该混合物搅拌10分钟。经10分钟,滴加作为醚溶液(50mL)的化合物(32)(3.35g;7.37mmol)。将该反应混合物慢慢地温热过夜,然后通过加入10%HCl水溶液(50mL)淬灭。分离有机层;用EtOAc(150mL)萃取水相。蒸发溶剂,并通过用己烷洗脱的柱纯化粗品。将收集的产物在甲醇中处理,过滤浅黄色粉末并在空气中干燥(3.464g;1.87mmol;产率60%)。¹H NMR(400MHz,CDC1₃) δ7.43-7.36(m,5H),7.47-7.29(m,8H),7.34(d,J=8.3Hz,2H),7.30-7.26(m,2H),7.12-7.10(m,2H),7.11(dd,J=6.2,3.0Hz,5H),7.09(s,2H),7.01(dd,J=6.5,2.9Hz,2H),7.01(dd,J=6.5,2.9Hz,2H),6.92(d,J=8.3Hz,2H),6.92(d,J=8.3Hz,2H),6.72(dd,J=17.6,10.9Hz,1H),6.25(s,1H),6.21(s,1H),5.77(d,J=17.6Hz,1H),5.28(d,J=11.0Hz,1H),1.36(s,9H),0.97(s,9H)。

[0390] 实施例36:S060的合成-3,3'-(全氟环戊-1-烯-1,2-二基)双(2-(4-(叔-丁基)苯基)-5-(4-氯苯基)噻吩(方案46)



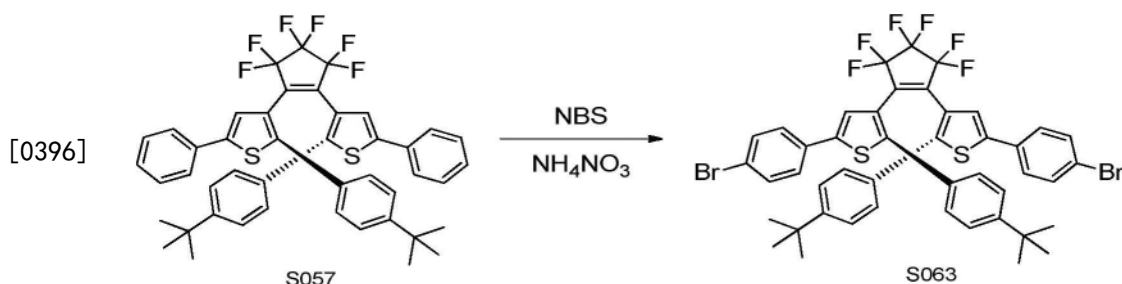
[0392] 2,3-二溴-5-(4-氯苯基)噻吩(39a)的合成:根据方案D,以15mmol规模(产率38%)制备(39a)。

[0393] 3-溴-2-(4-叔-丁基苯基)-5-(4-氯苯基)噻吩(40)的合成:根据方案D,以22.2mmol规模(产率76%)制备(40)。

[0394] S060的合成:根据方案G,以3.75mmol规模(产率34%)制备S060。¹H NMR(400MHz,

CDCl_3) δ 7.35-7.29 (m, 8H), 7.08 (d, $J=8.3\text{Hz}$, 4H), 6.91 (d, $J=8.3\text{Hz}$, 4H), 6.19 (s, 2H), 0.99 (s, 18H)。

[0395] 实施例37: S063的合成-3,3'- (全氟环戊-1-烯-1,2-二基) 双(5-(4-溴苯基)-2-(4-叔-丁基苯基)噻吩) (方案47)

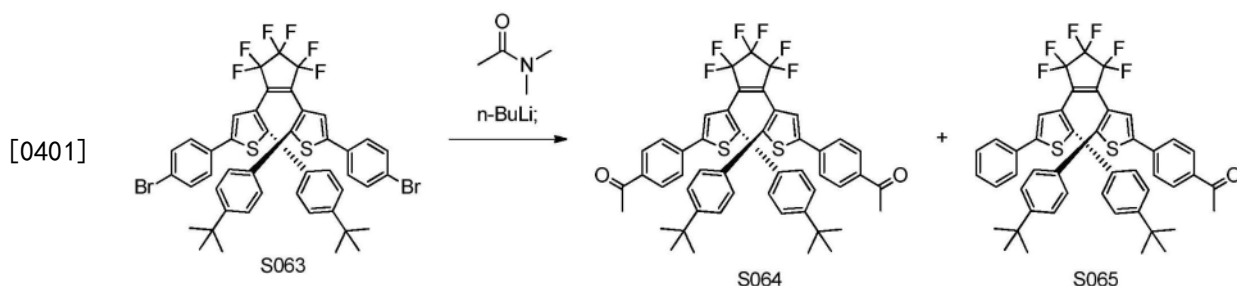


[0397] 2,3-二溴-5-(4-氯苯基)噻吩(39a)的合成: 根据方案D, 以15mmol规模(产率38%)制备(39a)。

[0398] 3-溴-2-(4-叔-丁基苯基)-5-(4-氯苯基)噻吩(40)的合成: 根据方案D, 以22.2mmol规模(产率76%)制备(40)。

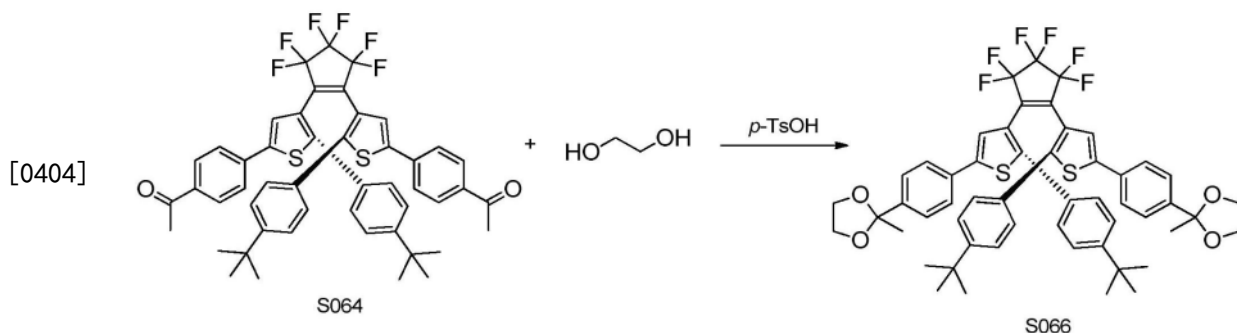
[0399] S060的合成: 根据方案G, 以3.75mmol规模(产率34%)制备S060。 ^1H NMR (400MHz, CDCl_3) δ 7.35-7.29 (m, 8H), 7.08 (d, $J=8.3\text{Hz}$, 4H), 6.91 (d, $J=8.3\text{Hz}$, 4H), 6.19 (s, 2H), 0.99 (s, 18H)。

[0400] 实施例38: S064(1,1'-((4,4'- (全氟环戊-1-烯-1,2-二基) 双(5-(4-(叔-丁基)苯基)噻吩-4,2-二基)) 双(4,1-亚苯基) 二乙酰)和S065((1-(4-(5-(4-叔-丁基苯基)-4-(2-(2-(4-叔-丁基苯基)-5-苯基噻吩-3-基))-3,3,4,4,5,5-六氟环戊-1-烯基)噻吩-2-基)苯基)乙酰)的合成(方案48)



[0402] S064+S065的合成: 将S063 (0.66g, 0.72mmol) 在醚(20mL)中的溶液冷却至 -5°C , 并滴加n-BuLi在己烷(0.75mL, 2.5M, 1.9mmol)中的溶液。将反应混合物在0至 -10°C 下搅拌15分钟。在 -5°C 下, 慢慢地加入作为醚溶液(15mL)的无水N,N-二甲基乙酰胺(1mL), 搅拌该混合物90分钟并用10% HCl溶液淬灭。分离有机层, 用EtOAc萃取水层; 收集有机级分, 并蒸发溶剂。快速色谱(己烷至30% EtOAc/己烷)得到产率46%的S064和产率22%的S065。S064: ^1H NMR (600MHz, CDCl_3) δ 7.95 (d, $J=8.3\text{Hz}$, 4H), 7.46 (d, $J=8.3\text{Hz}$, 4H), 7.08 (d, $J=8.3\text{Hz}$, 4H), 6.94 (d, $J=8.2\text{Hz}$, 4H), 6.34 (s, 2H), 2.62 (s, 6H), 0.95 (s, 18H)。S065: ^1H NMR (600MHz, CDCl_3) δ 7.95 (d, $J=8.3\text{Hz}$, 2H), 7.46 (d, $J=8.3\text{Hz}$, 2H), 7.40-7.33 (m, 4H), 7.30-7.27 (m, 1H), 6.34 (s, 1H), 6.21 (s, 1H), 2.63 (s, 3H), 0.96 (s, 9H), 0.95 (s, 9H)。

[0403] 实施例39: S066的合成-2,2'-((4,4'- (全氟环戊-1-烯-1,2-二基) 双(5-(4-(叔-丁基)苯基)噻吩-4,2-二基)) 双(4,1-亚苯基)) 双(2-甲基-1,3-二氧戊环) (方案49)

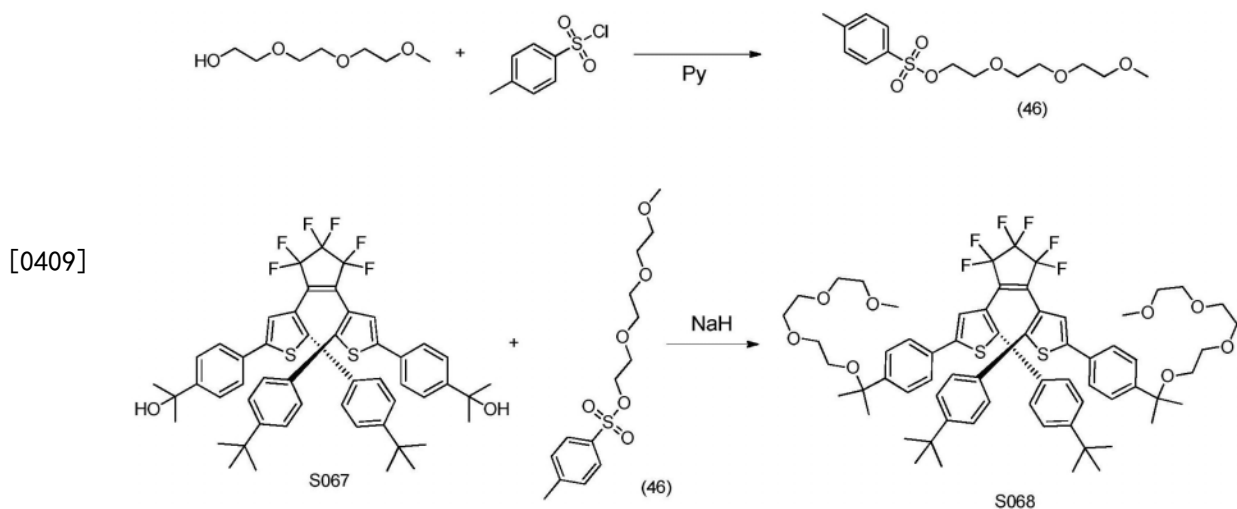


[0405] S066的合成: 给50mL烧瓶中加入1mg的对甲苯磺酸一水合物、25mL的苯、1g (16mmol)的乙二醇、和0.2g (0.238mmol)的S064。使该溶液与水收集物在Dean-Stark装置中进行回流。在回流30小时之后,将该混合物冷却至RT,并倾倒入80mL的10%NaOH水溶液中。用25mL的盐水洗涤苯层,经MgSO₄干燥10分钟并过滤。除去溶剂,并在甲醇中处理残余物,得到浅黄色固体,将其过滤出并在真空中干燥。得到0.22g (0.237mmol; 100%)。¹H NMR (600MHz, CD₂Cl₂) δ 7.51-7.45 (m, 4H), 7.40-7.36 (m, 4H), 7.08 (d, J=8.3Hz, 4H), 6.94 (d, J=8.3Hz, 4H), 6.22 (s, 2H), 4.06-4.00 (m, 4H), 3.80-3.72 (m, 4H), 1.63 (s, 6H), 0.90 (s, 18H)。

[0406] 实施例40: S067的合成-2,2'-((4,4'-(全氟环戊-1-烯-1,2-二基)双(5-(4-(叔丁基)苯基)噻吩-4,2-二基))双(4,1-亚苯基))双(丙-2-醇) (方案50)

[0407] 将S064 (0.64g, 0.76mmol) 在醚 (100mL) 中的溶液冷却至-5℃, 并滴加MeLi在醚 (12.5mL, 1.6M, 20mmol) 中的溶液。在-5℃下, 搅拌反应混合物15分钟, 然后温热至RT, 并搅拌过夜。TLC显示两个点。在RT下与2-甲基四氢呋喃 (35mL) 一起加入另外8当量的MeLi (12.5mL), 继续搅拌该混合物16小时, 并用10%HCl溶液淬灭。分离有机层, 并用乙酸乙酯萃取水溶液。通过旋转蒸发除去溶剂, 并进行快速色谱 (己烷至40%EtOAc/己烷) 得到S067 (1.44g, 1.65mmol), 产率66%。¹H NMR (400MHz, CDCl₃) δ 7.48 (d, J=8.4Hz, 4H), 7.35 (d, J=8.4Hz, 4H), 7.06 (d, J=8.4Hz, 4H), 6.93 (d, J=8.3Hz, 4H), 6.17 (s, 2H), 1.72 (s, 2H), 1.60 (s, 12H), 0.92 (s, 18H)。

[0408] 实施例41: S068的合成-12,12'-((4,4'-(全氟环戊-1-烯-1,2-二基)双(5-(4-(叔丁基)苯基)噻吩-4,2-二基))双(4,1-亚苯基))双(12-甲基-2,5,8,11-四氧杂十三烷 (tetraoxatridecane)) (方案51)

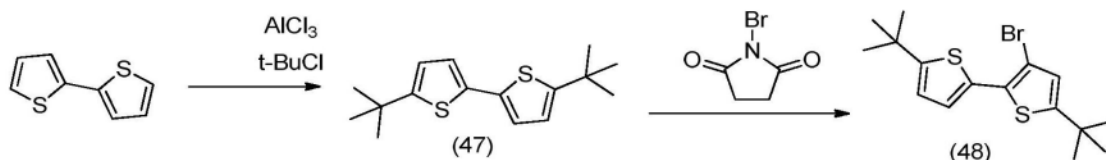


[0410] 2-(2-(2-甲氧基乙氧基)乙氧基)乙基4-甲苯磺酸酯 (46)的合成: 向对-甲苯磺酰

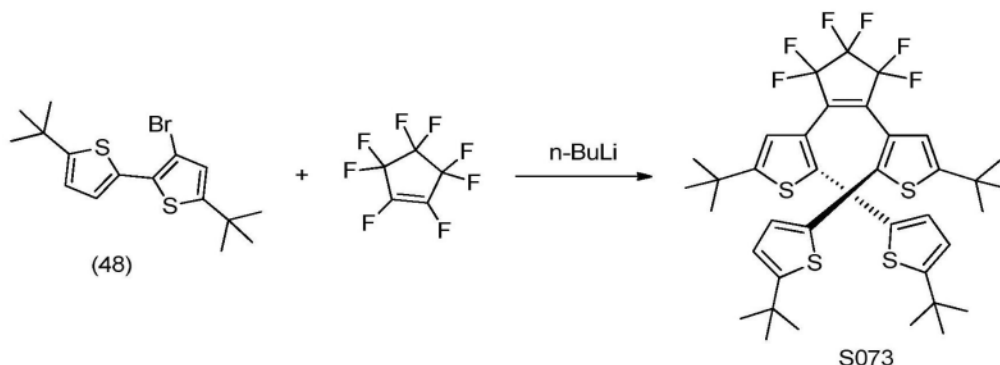
氯 (3.17g, 19.3mmol) 在 20mL 的吡啶中的溶液中加入 2-(2-(2-甲氧基乙氧基)乙氧基)乙醇 (4g, 21mmol), 然后将其在 0°C 下搅拌 12 小时, 并在 RT 下搅拌 2 小时。向该悬浮液中加入水、己烷和乙酸乙酯且分离。用稀盐酸中和有机层, 并再次分离。经硫酸镁和碳酸氢钠干燥有机层, 过滤并在减压下浓缩, 得到 4.87g, 15.3mmol (79%) 呈无色油状物的 2-(2-(2-甲氧基乙氧基)乙氧基)-乙基-4-甲苯磺酸酯。

[0411] S068 的合成: 用己烷 (6mL) 洗涤氢化钠 (0.24g, 6mmol, 在油中 60% 的分散液), 并在氩气下加入 S067 (1.33g, 1.52mmol) 在 THF (25mL) 中的溶液。在 RT 下, 搅拌该反应混合物 1 小时。向得到的悬浮液中一次性加入 (46) (1.06g, 3.35mmol) 在无水 DMF (12mL) 中的溶液, 并搅拌该混合物 48 小时。通过加入盐水 (100mL) 淬灭反应, 并用 EtOAc (3×100mL) 萃取。用水 (2×100mL) 洗涤有机层, 经 MgSO₄ 干燥, 过滤并蒸干。快速色谱 (己烷/EtOAc 1:1) 得到 1.24g (1.06mmol; 70%)。¹H NMR (400MHz, CDCl₃) δ 7.44 (d, J=8.4Hz, 4H), 7.36 (d, J=8.4Hz, 4H), 7.09 (d, J=8.4Hz, 4H), 6.96 (d, J=8.3Hz, 4H), 6.21 (s, 2H), 3.72-3.68 (m, 12H), 3.66 (t, J=5.3Hz, 5H), 3.61-3.57 (m, 4H), 3.43-3.37 (m, 10H), 1.58 (s, 12H), 0.95 (s, 18H)。

[0412] 实施例 42: S073 的合成-3,3'- (全氟环戊-1-烯-1,2-二基) 双 (5,5'-二-叔-丁基-2,2'-二噻吩) (方案 52)



[0413]

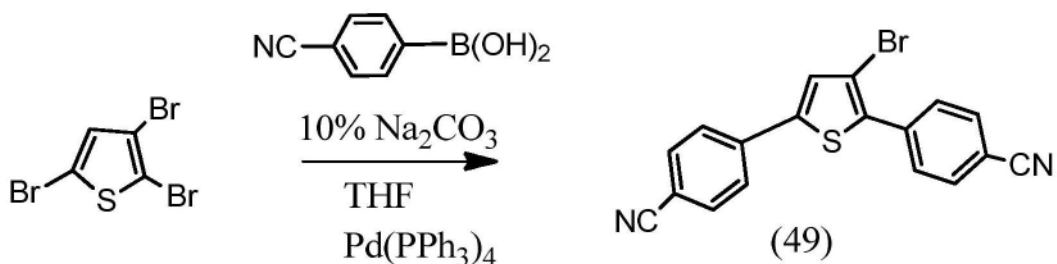


[0414] 5,5'-二-叔-丁基-2,2'-二噻吩 (47) 的合成: 根据方案 E, 以 57mmol 规模 (产率 95%) 制备 (47)。

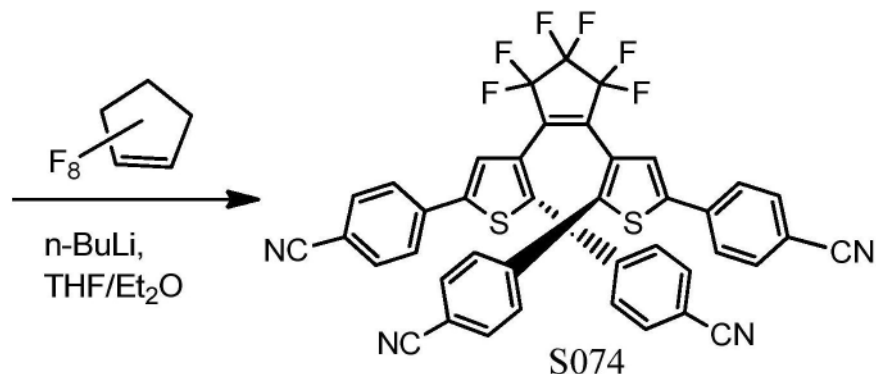
[0415] 3-溴-5,5'-二-叔-丁基-2,2'-二噻吩 (48) 的合成: 根据方案 F2, 以 37.7mmol 规模 (产率 66%) 制备 (48)。

[0416] S073 的合成: 根据方案 G, 以 0.49mmol 规模 (产率 6%) 制备 S073。¹H NMR (400MHz, CDCl₃) δ 6.61-6.51 (m, 2H), 6.45-6.37 (m, 2H), 6.15-6.06 (m, 2H), 1.35 (d, J=12.5Hz, 18H), 1.26 (s, 18H)。

[0417] 实施例 43: S074 的合成-3,3'- (全氟环戊-1-烯-1,2-二基) 双 (2,5-二 (4-氰基苯基) 噻吩) (方案 53)



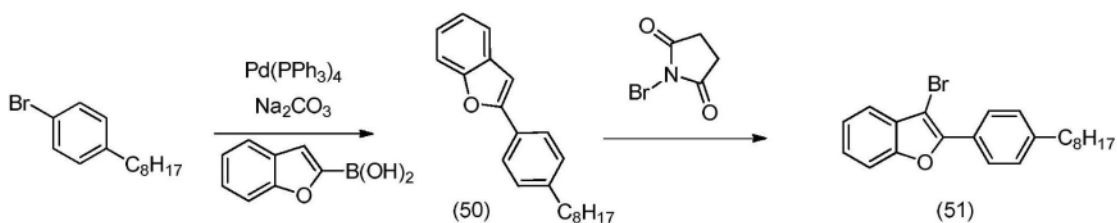
[0418]



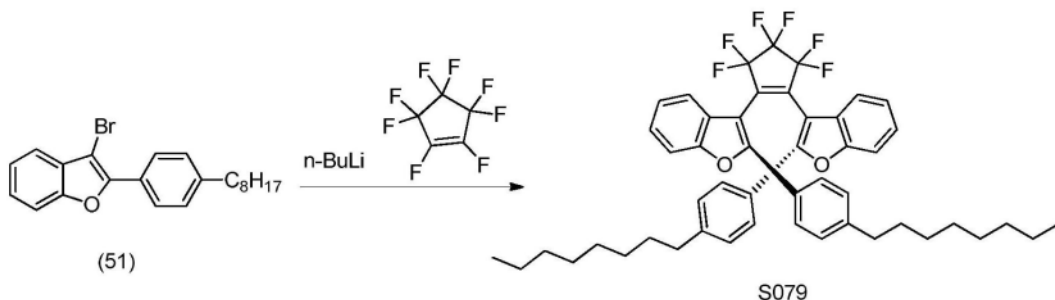
[0419] 4,4'-(3-溴噻吩-2,5-二基)二苯腈(49)的合成:根据方案C,以46mmol规模(产率78%)制备(49)。

[0420] S074的合成:根据方案H3,以0.29mmol规模(产率13%)制备S074。 $^1\text{H NMR}$ (400MHz, DMSO) δ 7.92 (d, $J=8.5\text{Hz}$, 4H), 7.78 (d, $J=8.5\text{Hz}$, 4H), 7.59 (d, $J=8.3\text{Hz}$, 4H), 7.22 (d, $J=8.3\text{Hz}$, 4H), 6.83 (s, 2H)。

[0421] 实施例44:S079的合成-1,2-二(2-(4-正-辛基苯基)-1-苯并呋喃-3-基)全氟环戊烯(方案54)



[0422]



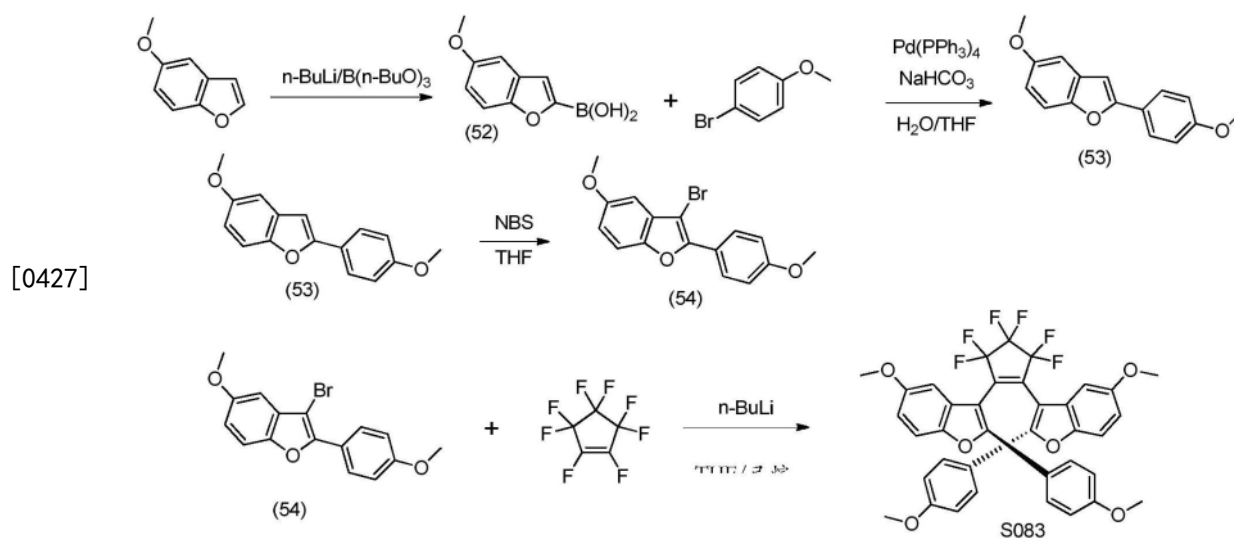
[0423] 2-(4-正-辛基苯基)-1-苯并呋喃(50)的合成:根据方案D,以20.4mmol规模(产率66%)制备(50)。

[0424] 3-溴-2-(4-正-辛基苯基)-1-苯并呋喃(51)的合成:根据方案F3,以8.8mmol规模(产率43%)制备(51)。

[0425] S079的合成:根据方案H3,以0.92mmol规模(产率21%)制备S079。 $^1\text{H NMR}$ (400MHz,

CDCl_3) δ 7.30-7.22 (m, 4H), 7.18-7.09 (m, 4H), 7.07-6.97 (m, 6H), 6.78 (d, $J=8.0\text{Hz}$, 4H), 2.37-2.23 (m, 4H), 1.49-1.39 (m, 4H), 1.35-1.22 (m, 21H), 0.90 (t, $J=6.8\text{Hz}$, 6H)。

[0426] 实施例45: S083的合成-3,3'-(全氟环戊-1-烯-1,2-二基)双(5-甲氧基-2-(4-甲氧基苯基)-苯并呋喃)(方案55)



[0428] 5-甲氧基苯并呋喃-2-基硼酸(52)的合成:将5-甲氧基苯并呋喃(5.3g, 35.8mmol)溶于无水THF(120mL)中,并冷却至 -30°C 。经30分钟,用n-BuLi(18mL, 45mmol, 在己烷中2.5M)处理溶液,在加入期间保持内部温度在 -30°C ,得到黄色溶液。在 -30°C 下1h之后,经10分钟加入硼酸三丁酯(12.2mL, 45.1mmol),溶液变成浅黄色。经12小时,使得到的溶液慢慢地温热至 14°C ,然后用6M HCl(50mL)淬灭,并用EtOAc(150mL)萃取。用水洗涤有机层,然后用盐水洗涤,并且经 MgSO_4 干燥。在过滤之后,将有机溶液浓缩,并通过加入己烷沉淀硼酸。过滤固体,并用己烷洗涤,得到黄白色固体(3.95g, 48%)。

[0429] 5-甲氧基-2-(4-甲氧基苯基)苯并呋喃(53)的合成:根据方案D,以8.8mmol规模(产率56%)制备(53)。

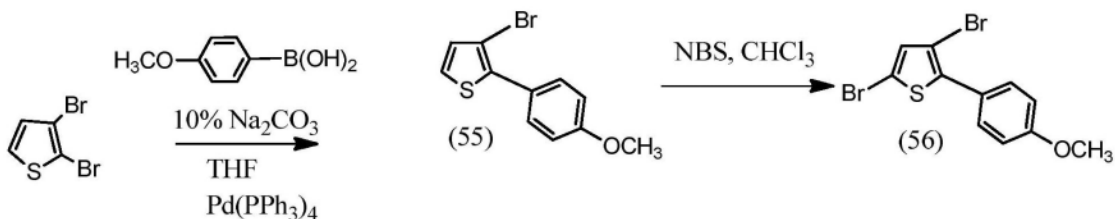
[0430] 3-溴-5-甲氧基-2-(4-甲氧基苯基)苯并呋喃(54)的合成:根据方案F4,以9.6mmol规模(产率83%)制备(54)。

[0431] S083的合成:根据方案H3,以1.1mmol规模(产率22%)制备S083,不同在于:在快速色谱步骤中,使用碱性氧化铝代替使用硅胶作为固定相。 ^1H NMR(400MHz, CDCl_3) δ 7.17 (d, $J=8.9\text{Hz}$, 2H), 7.01-6.96 (m, 4H), 6.75 (dd, $J=8.9, 2.6\text{Hz}$, 2H), 6.54 (s, 2H), 6.48 (d, $J=8.7\text{Hz}$, 4H), 3.79 (d, $J=4.6\text{Hz}$, 6H), 3.67 (s, 6H)。

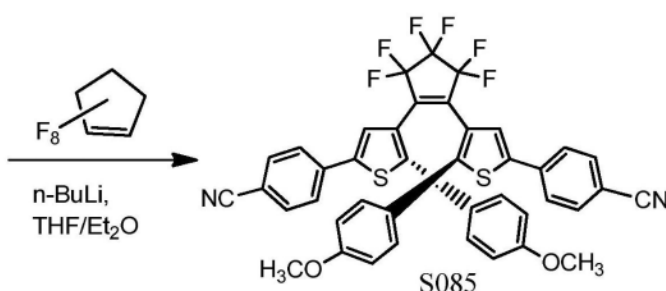
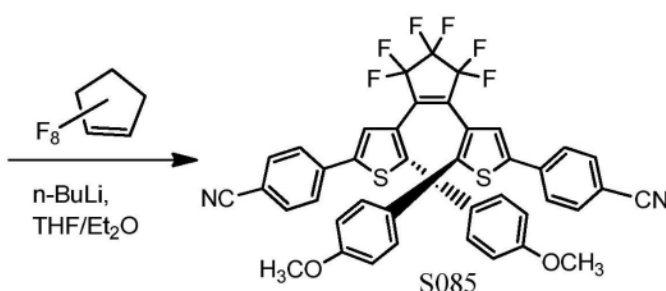
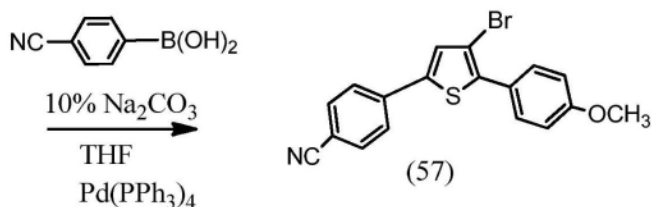
[0432] 实施例46: S084的合成-3,3'-(全氟环戊-1-烯-1,2-二基)双(2,5-二(4-羟基苯基)噻吩)(方案56)

[0433] 在 0°C 下,向S054(3.29g, 4.3mmol)在150mL的二氯甲烷中的溶液中加入 BBr_3 (在DCM中1.0M, 26mL, 1.5当量)。使得到的混合物温热至RT,并搅拌12小时。然后在 0°C 下,慢慢地加入甲醇,以淬灭反应,将混合物倾倒入水(300mL)中,并用EtOAc萃取。在真空下除去有机溶剂。通过在氯仿中声处理来纯化残余物并过滤。将灰色固体干燥,得到2.81g的S084。产率92%。 ^1H NMR(400MHz, DMSO) δ 9.68 (s, 2H), 9.57 (s, 2H), 7.21 (d, $J=8.3\text{Hz}$, 4H), 6.77 (dd, $J=15.5, 8.3\text{Hz}$, 8H), 6.55 (d, $J=8.3\text{Hz}$, 4H), 6.20 (s, 2H)。

[0434] 实施例47: S085、S086和S087的合成(方案57a、b、c)



[0435]



[0436] 方案57a

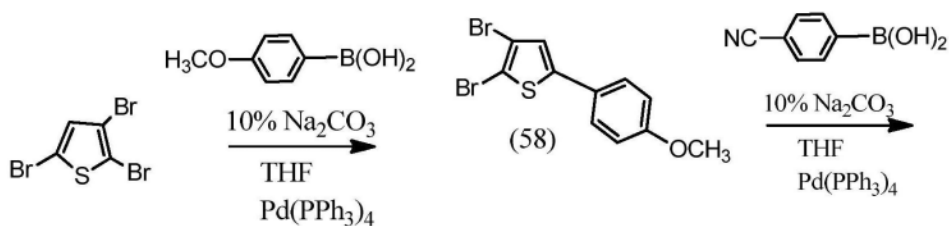
[0437] 3-溴-2-(4-甲氧基苯基)噻吩(55)的合成:根据方案D,以85mmol规模(产率82%)制备(55)。

[0438] 3,5-二溴-2-(4-甲氧基苯基)噻吩(56)的合成:根据方案F4,以59mmol规模(产率70%)制备(56)。

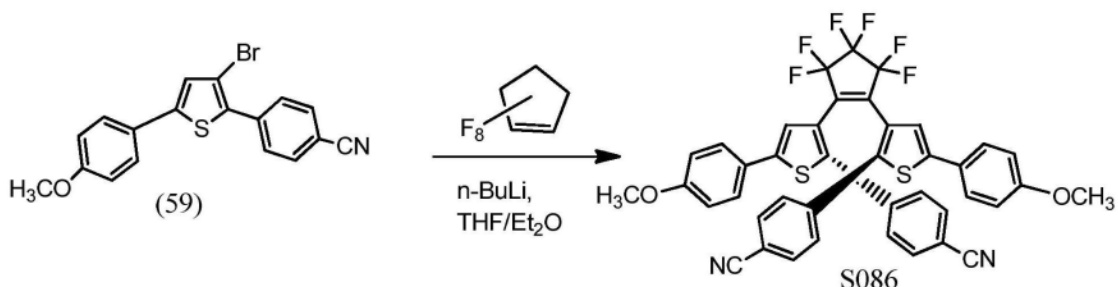
[0439] 4-(4-溴-5-(4-甲氧基苯基)噻吩-2-基)苄腈(57)的合成:根据方案D,以28.4mmol规模(产率86%)制备(57)。

[0440] S085的合成:根据方案H3制备S085。 ^1H NMR (400MHz, CDCl_3) δ 7.67 (d, $J=8.5\text{Hz}$, 4H), 7.46 (d, $J=8.5\text{Hz}$, 4H), 6.92 (d, $J=8.7\text{Hz}$, 4H), 6.59 (d, $J=6.8\text{Hz}$, 4H), 6.47 (s, 2H), 3.42 (s, 6H)。

[0441] S086(4,4'-(3,3'-(全氟环戊-1-烯-1,2-二基)双(5-(4-甲氧基苯基)噻吩-3,2-二基))二苄腈)的制备



[0442]



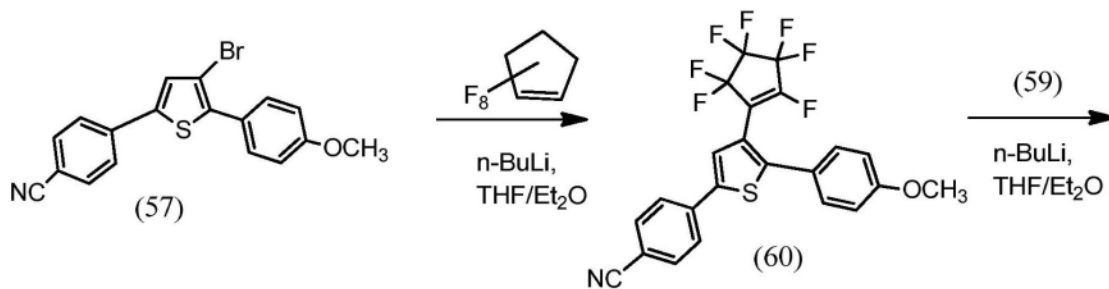
[0443] 方案57b

[0444] 2,3-二溴-5-(4-甲氧基苯基)噻吩(58)的合成:根据方案D,以26.4mmol规模(产率40%)制备(58)。

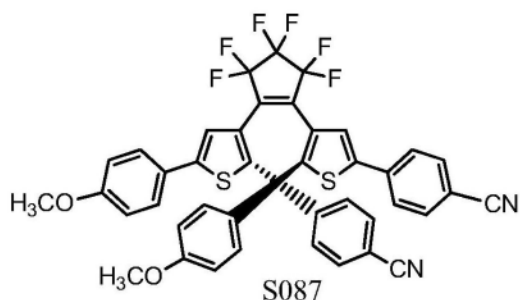
[0445] 4-(3-溴-5-(4-甲氧基苯基)噻吩-2-基)苄腈(59)的合成:根据方案D,以17mmol规模(产率64%)制备(59)。

[0446] S086的合成:根据方案H3,以0.39mmol规模(产率9.7%)制备S086。 $^1\text{H NMR}$ (400MHz, CDCl_3) δ 7.38 (d, $J=8.4\text{Hz}$, 4H), 7.30 (d, $J=8.8\text{Hz}$, 4H), 7.09 (d, $J=8.5\text{Hz}$, 4H), 6.99 (d, $J=8.8\text{Hz}$, 4H), 6.23 (s, 2H), 3.87 (s, 6H)。

[0447] S087(4-(3-(2-(5-(4-氰基苯基)-2-(4-甲氧基苯基)噻吩-3-基)-3,3,4,4,5,5-六氟环戊-1-烯-1-基)-5-(4-甲氧基苯基)噻吩-2-基)苄腈)的制备:使用按照S085和S085的合成制备的前体以两个步骤制备S087。



[0448]



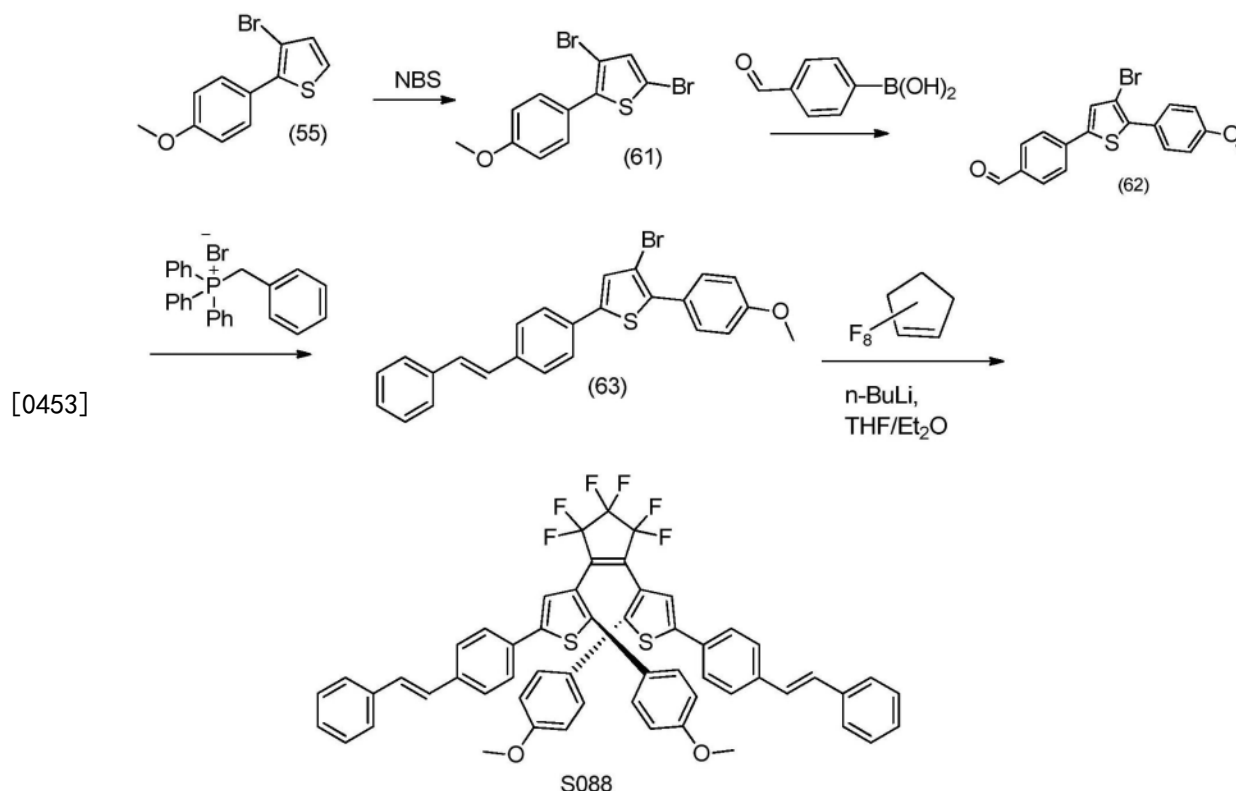
[0449] 方案57c

[0450] 4-(5-(4-甲氧基苯基)-4-(全氟环戊-1-烯-1-基)噻吩-2-基)苄腈(60)的合成:

在-50℃下,在氩气气氛下,向(57) (5.0g, 13.50mmol) 在无水THF (300mL) 中的溶液中慢慢地加入n-BuLi己烷溶液(2.0M, 7.43mL, 14.85mmol)。在-50℃下,搅拌该溶液15分钟。在加入八氟环戊烯(5.44mL, 40.5mmol) 之后,搅拌反应混合物2小时。通过加入甲醇淬灭反应,并温热至RT。通过旋转蒸发除去溶剂,并进行快速色谱(在己烷中10%EtOAc),得到深黄色油状物(4.0g, 61.3%)。

[0451] S087的合成:在-50℃下,在氩气气氛下,向(59) (2.66g, 7.20mmol) 在无水THF (190mL) 中的溶液中慢慢地加入n-BuLi己烷溶液(2.0M, 3.96mL, 7.91mmol)。在-50℃下搅拌该溶液15分钟,在氩气下加入化合物(60) (4.0g, 在50mL的无水THF中, 8.27mmol), 并再搅拌反应混合物2小时,通过用甲醇淬灭其终止反应。然后,在真空下除去THF和醚。将EtOAc和水加入到反应粗产物中。用EtOAc萃取产物,经MgSO₄干燥有机层并在真空下浓缩。将得到的褐色固体通过柱色谱(硅胶;在己烷中20%EtOAc)纯化,得到褐色/淡黄色固体543mg (10.0%)。将该固体溶于DCM中,再次通过柱色谱(氧化铝)纯化,并且首先用己烷处理,接着逐渐递增极性(在己烷中的3%、6%、10%和20%的EtOAc) -收集在己烷中的20%EtOAc的产物。通过制备性TLC,使用在己烷中20%EtOAc的混合物进行最后纯化。¹H NMR (400MHz, CDCl₃) δ7.73 (d, J=8.5Hz, 2H), 7.46 (d, J=8.5Hz, 2H), 7.36 (d, J=8.6Hz, 2H), 7.34 (d, J=11.4Hz, 2H), 7.10 (d, J=8.4Hz, 2H), 6.92 (t, J=8.2Hz, 4H), 6.63 (d, J=8.7Hz, 2H), 6.42 (s, 1H), 6.30 (s, 1H), 3.86 (s, 3H), 3.42 (s, 3H)。

[0452] 实施例48:S088的合成-(E)-3,3'-(全氟环戊-1-烯-1,2-二基)双(2-(4-甲氧基苯基)-5-(4-((E)-苯乙烯基)苯基)噻吩)(方案58)



[0454] 3,5-二溴-2-(4-甲氧基苯基)噻吩(61)的合成:根据方案F4,以90.2mmol规模(产率97%)制备(61)。

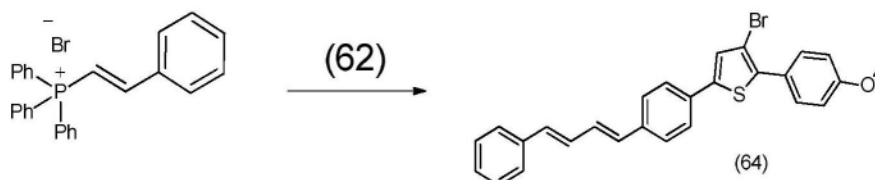
[0455] 4-(4-溴-5-(4-甲氧基苯基)噻吩-2-基)苯甲醛(62)的合成:根据方案D,以

67.2mmol规模(产率74%)制备(62)。

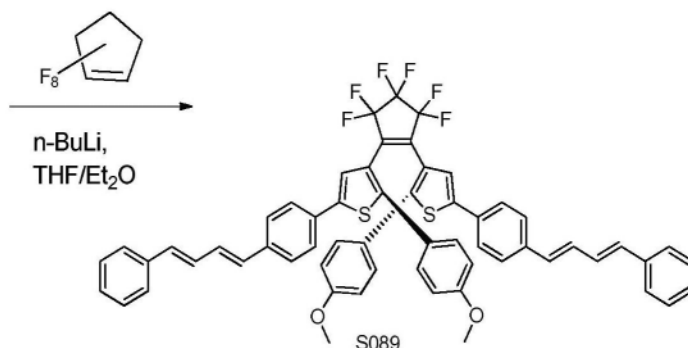
[0456] (E)-3-溴-2-(4-甲氧基苯基)-5-(4-苯乙烯基苯基)噻吩(63)的合成:将苄基三苯基溴化磷(23.7g,54.7mmol)和(62)(17g,45.5mmol)的混合物分散在氯仿(300mL)中,并在氩气气氛下在RT下搅拌15分钟。滴加t-BuOK(10.3g,91mmol)在无水THF(80mL)中的溶液。在RT下,搅拌反应混合物3小时。然后,加入水,接着用氯仿萃取。经无水MgSO₄干燥合并的萃取物,并且通过旋转蒸发蒸发溶剂至其初始体积的一半;将得到的浅黄色沉淀过滤并干燥(9.63g;产率47%)。

[0457] S088的合成:在-35℃下,向包含(63)(6.12g,13.7mmol)的搅拌THF悬浮液(350mL)中慢慢地加入7.2mL的2.5M n-BuLi己烷溶液(17.8mmol),并搅拌该溶液15分钟。向反应混合物中一次性加入八氟环戊烯(0.92mL,6.84mmol),并在逐渐温热至20℃搅拌16小时。过滤出沉淀,并在真空下蒸发滤液。通过硅胶柱色谱(己烷/氯仿20至50%)纯化粗产物,得到0.92g的S088,产率14.8%。¹H NMR(400MHz,CD₂Cl₂) δ7.64-7.51(m,8H),7.47-7.34(m,8H),7.29(dt,J=11.4,4.7Hz,2H),7.18(d,J=3.2Hz,4H),6.99-6.91(m,4H),6.65-6.58(m,4H),6.43(s,2H),3.38(s,6H)。

[0458] 实施例49:S089的合成-3,3'-(全氟环戊-1-烯-1,2-二基)双(2-(4-甲氧基苯基)-5-(4-((1E,3E)-4-苯基丁-1,3-二烯-1-基)苯基)噻吩)(方案59)



[0459]

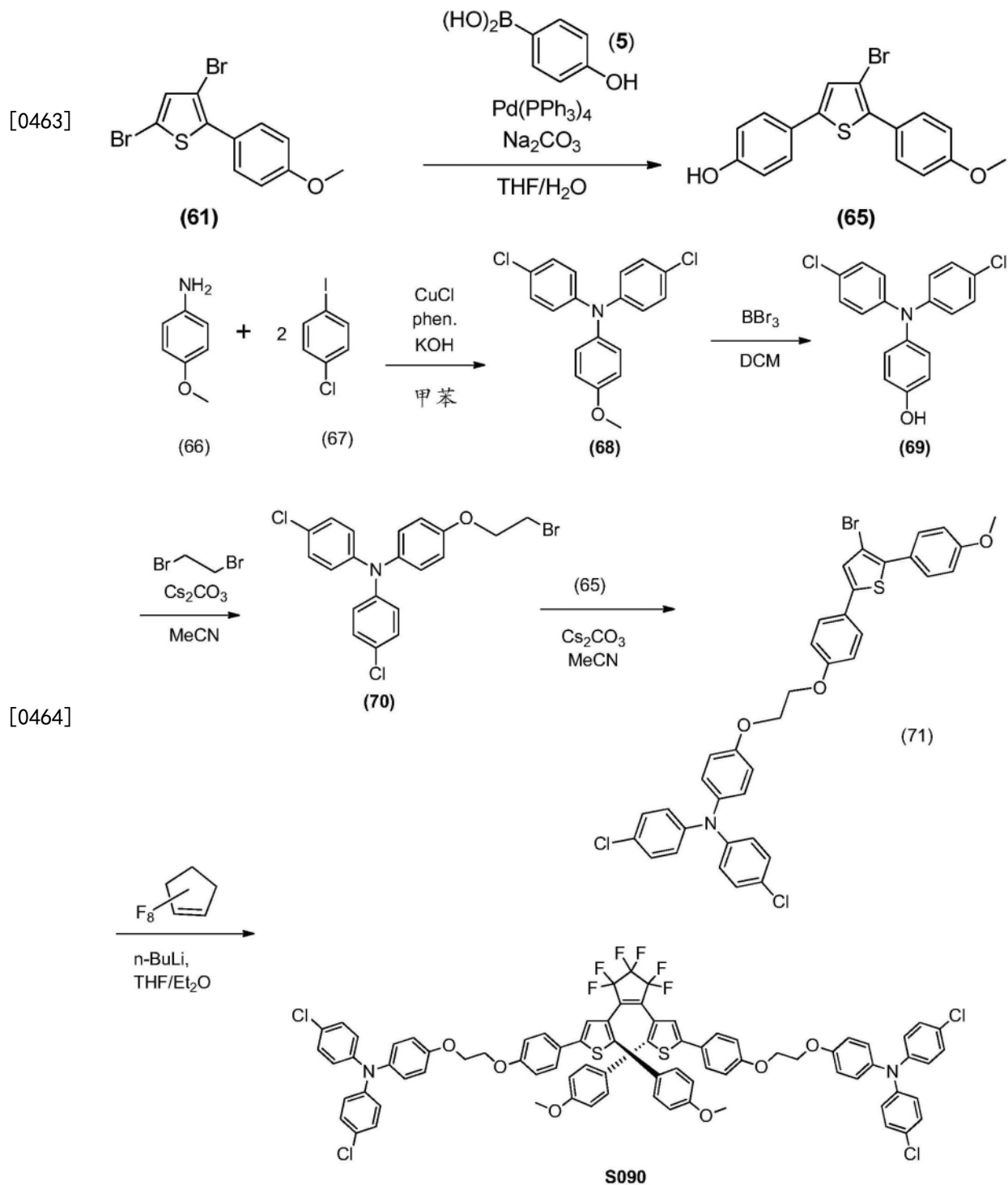


[0460] 3-溴-2-(4-甲氧基苯基)-5-(4-((1E,3E)-4-苯基丁-1,3-二烯)苯基)噻吩(64)的合成:将10.83g(23.6mmol)的肉桂基三苯基溴化磷加入到在100mL THF中的2.70g(24.10mmol)的t-BuOK中,并在RT下搅拌得到的溶液30分钟。将该反应混合物冷却至0℃,并加入在35mL THF中的8g(21.4mmol)的醛(62)。将该溶液温热至RT,并搅拌5小时。将溶液倾倒入200mL的水中。通过过滤分离沉淀的产物,得到7.5g(产率74%)的纯目标分子。

[0461] S089的合成:在-30℃下,向包含3-溴-2-(4-甲氧基苯基)-5-(4-((1E,3E)-4-苯基丁-1,3-二烯基)苯基)噻吩(7.47g,15.78mmol)的搅拌THF溶液(400mL)中慢慢地加入8.2mL的2.5M n-BuLi己烷溶液(20.5mmol),并搅拌该溶液15分钟。向反应混合物中一次性加入八氟环戊烯(1.1mL,7.9mmol),并经12小时搅拌并逐渐温热至20℃。通过加入10% HCl溶液淬灭反应混合物,并用EtOAc萃取。分离有机相,并过滤掉沉淀。在真空下蒸发滤液。通过硅胶柱色谱(己烷/氯仿20至50%梯度)纯化粗产物,得到1.14g的S089,产率15%。¹H NMR

(400MHz, CD_2Cl_2) δ 7.56-7.48 (m, 8H), 7.46-7.36 (m, 8H), 7.29 (t, $J=7.3$ Hz, 2H), 7.13-7.02 (m, 4H), 6.98 (d, $J=8.7$ Hz, 4H), 6.83-6.71 (m, 4H), 6.64 (d, $J=8.7$ Hz, 4H), 6.45 (s, 2H), 3.41 (s, 6H)。

[0462] 实施例50: S090的合成-4,4'-((((4,4'-(全氟环戊-1-烯-1,2-二基)双(5-(4-甲氧基苯基)噻吩-4,2-二基))双(4,1-亚苯基))双(氧基))双(乙烷-2,1-二基))双(氧基))双(N,N-双(4-氯苯基)苯胺) (方案60)



[0466] 4-氯-N-(4-氯苯基)-N-(4-甲氧基苯基)苯胺(68)的合成:将4-甲氧基苯胺(66, 7.75g, 62.9mmol)、1-氯-4-碘代苯(67, 33g, 138mmol)、菲咯啉(0.419g, 2.33mmol)和氯化铜(I)(0.23g, 2.33mmol)加入到250mL圆底烧瓶中,并加入甲苯(60mL)。加入氢氧化钾(27.5g, 491mmol),并将反应加热回流18小时。观察到灰色/紫色固体,但是反应不完全,因此再加入50mL的甲苯,将反应再加热回流30小时。在冷却至RT之后,将该混合物倾倒入EtOAc(500mL)和水(400mL)中。分离水层,并用EtOAc(250mL)萃取。用水(3×500mL)洗涤合并的有机部分,经MgSO₄干燥,过滤并通过旋转蒸发除去溶剂,得到紫色液体。快速色谱(己烷至5%EtOAc/己烷),得到呈澄清、浅黄色粘性油状物的68, 10.79g(50%)。

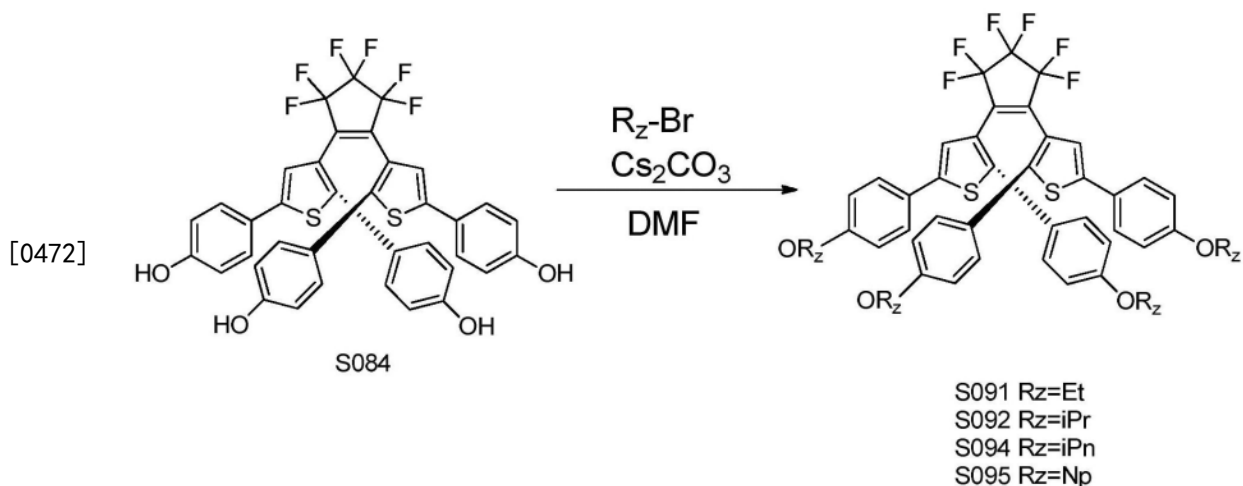
[0467] 4-(二(4-氯苯基)氨基)苯酚(69)的合成:将4-氯-N-(4-氯苯基)-N-(4-甲氧基苯基)苯胺(68, 10.79g, 31.3mmol)溶于无水DCM(120mL)中,并在~20分钟期间慢慢地加入BBr₃(1.0M, 38mL, 37.6mmol)。使反应混合物在氩气气氛下搅拌18小时。将反应混合物慢慢地倾倒入水(500mL)中,并搅拌30分钟。分离紫色有机层,并用DCM(100mL)萃取水层。将合并的有机层用水(500mL)洗涤,经MgSO₄干燥,过滤并通过旋转蒸发除去溶剂。快速色谱(15%EtOAc/己烷)得到呈澄清、浅绿色粘性油状物的69, 9.41g(91%)。

[0468] 4-(2-溴乙氧基)-N,N-二-(4-氯苯基)苯胺(70)的合成:向250mL的圆底烧瓶中加入碳酸铯(4.93g, 15.14mmol)和无水乙腈(50mL)。加入4-(二(4-氯苯基)氨基)苯酚(69, 2.5g, 7.57mmol)在乙腈(25mL)中的溶液,立即观察到浅紫色。加入1,2-二溴乙烷(7.11g, 37.9mmol),并加热回流该反应5天。在冷却至RT之后,将反应混合物倾倒入水(250mL)中,充分混合并分离。用EtOAc(2×100mL)萃取水性部分,并用水(2×250mL)洗涤合并的有机部分,经MgSO₄干燥,过滤并通过旋转蒸发除去溶剂。快速色谱(2%EtOAc/己烷)得到呈澄清、无色油状物的70(1.42g, 43%)。

[0469] 4-(2-(4-(4-溴-5-(4-甲氧基苯基)噻吩-2-基)苯氧基)乙氧基)-N,N-二(4-氯苯基)苯胺(71)的合成:将4-(2-溴乙氧基)-N,N-二-(4-氯苯基)苯胺(70, 1.40g, 3.20mmol)和4-(4-溴-5-(4-甲氧基苯基)噻吩-2-基)苯酚(65, 1.16g, 3.20mmol)溶于乙腈(40mL)中,并加入碳酸铯(2.09g, 6.41mmol)。将该反应混合物加热回流20小时。在冷却至RT之后,将反应混合物倾倒入DCM(100mL)和水(150mL)中。将混合物充分混合,并用DCM(2×100mL)萃取水性部分。将合并的有机物用水(2×150mL)洗涤,经MgSO₄干燥,过滤并通过旋转蒸发除去溶剂。将得到的黄白色固体在MeOH(100mL)中声处理,过滤并风干,得到黄白色粉末,通过TLC测定其仍然包含一些微量杂质。将该物质在EtOH(150mL)中搅拌回流15分钟,稍冷却,过滤并风干,得到呈黄白色粉末的71(1.60g, 70%)。

[0470] S090的合成:根据方案H3,以0.021mmol规模(产率2%)制备S090。¹H NMR(400MHz, CDCl₃) δ7.32(d, J=8.7Hz, 4H), 7.18(d, J=8.9Hz, 8H), 7.05(d, J=8.9Hz, 4H), 6.98-6.90(m, 20H), 6.60(d, J=8.7Hz, 4H), 6.26(s, 2H), 4.35(m, 8H), 3.43(s, 6H)。

[0471] 实施例51:S091、S092、S094和S095的合成(方案61)



[0473] 将S084 (1当量) 和碳酸铯 (10当量) 溶于无水DMF (120ml) 中, 并加入烷基溴 (R_z-Br) (20当量) (对于S091, R_z = 乙基; 对于S092, R_z = 异丙基; 对于S094, R_z = 异戊基; 或者对于S095, R_z = 新戊基)。将反应混合物加热至90°C并搅拌18-36小时。通过TLC证实反应完成-如有必要, 再加入12-16当量的R-Br, 继续加热并搅拌。在冷却至RT之后, 将该反应混合物倾倒入水中, 并用DCM (S091, S094) 或EtOAc (S092, S095) 萃取。用水洗涤合并的有机层, 经MgSO₄干燥, 过滤并在真空下除去溶剂。

[0474] S091 (3,3'- (全氟环戊-1-烯-1,2-二基) 双(2,5-二(4-乙氧基苯基)噻吩)): 快速色谱 (10%EtOAc/己烷) 得到黄色固体, 将其在MeOH (100mL) 中声处理, 过滤并风干 (1.58g)。通过制备性TLC (在己烷中25%DCM) 纯化一部分该固体, 得到127mg的S091。¹H NMR (400MHz, CDCl₃) δ7.30 (d, J=8.8Hz, 4H), 6.89 (d, J=7.5Hz, 8H), 6.57 (d, J=8.7Hz, 4H), 6.24 (s, 2H), 4.07 (q, J=7.0Hz, 4H), 3.51 (m, 4H), 1.45 (t, J=7.0Hz, 6H), 1.27 (t, J=6.9Hz, 6H)。

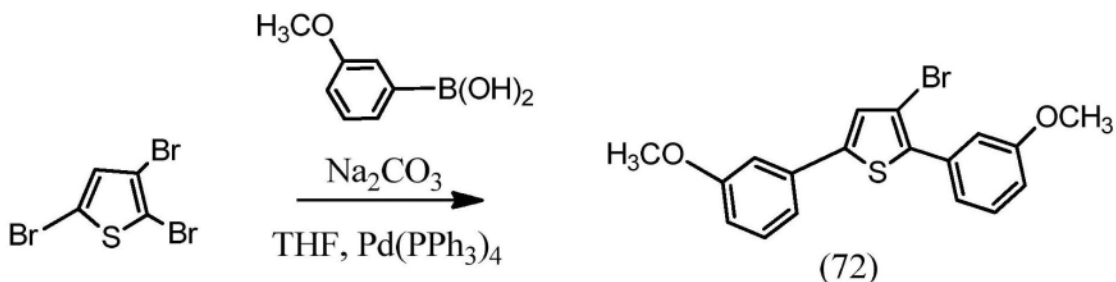
[0475] S092 (3,3'- (全氟环戊-1-烯-1,2-二基) 双(2,5-二(4-异丙氧基苯基)噻吩)): 快速色谱 (10%EtOAc/己烷) 得到绿色/黄色固体, 将其在MeOH (30mL) 中声处理, 过滤并风干, 得到黄色固体0.80g。通过制备性TLC (在己烷中25%DCM) 纯化一部分该固体, 得到145mg的S092。¹H NMR (400MHz, CDCl₃) δ7.29 (d, J=8.7Hz, 4H), 6.87 (d, J=8.7Hz, 4H), 6.87 (d, J=8.7Hz, 4H), 6.58 (d, J=8.7Hz, 4H), 6.22 (s, 2H), 4.57 (sept, J=6.1Hz, 2H), 4.11 (sept, J=6.0Hz, 2H), 1.37 (d, J=6.1Hz, 12H), 1.18 (d, J=6.0Hz, 12H)。

[0476] S094 (3,3'- (全氟环戊-1-烯-1,2-二基) 双(2,5-二(4- (异戊氧基) 苯基)噻吩)): 将得到的深绿色液体在高真空泵中干燥, 以除去残余DMF。向该深绿色油状物中加入MeOH (50mL), 并且在静置2小时之后, 深绿色物质固化。过滤出该固体, 在研钵和研杵中研磨, 用MeOH (50mL) 洗涤, 过滤并风干, 得到绿色粉末状固体。通过制备性TLC (在己烷中25%DCM) 纯化一部分该固体, 得到100mg的S094。¹H NMR (400MHz, CDCl₃) δ7.30 (d, J=8.7Hz, 4H), 6.90 (d, J=8.7Hz, 4H), 6.87 (d, J=8.8Hz, 4H), 6.58 (d, J=8.7Hz, 4H), 6.24 (s, 2H), 4.00 (t, J=6.7Hz, 4H), 3.48 (s, 4H), 1.86 (sept, J=6.7Hz, 2H), 1.71 (m, 6H), 0.99 (d, J=6.6Hz, 12H), 0.92 (d, J=6.6Hz, 12H)。

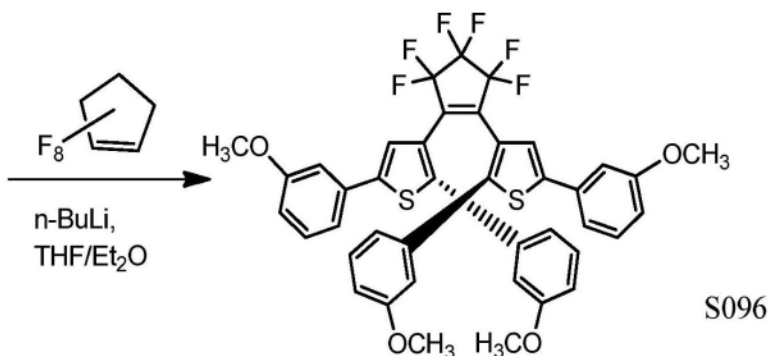
[0477] S095 (3,3'- (全氟环戊-1-烯-1,2-二基) 双(2,5-二(4- (新戊氧基) 苯基)噻吩)): 通过制备性TLC (在己烷中25%DCM) 纯化一部分该物质, 得到60mg的S095。¹H NMR (400MHz, CDCl₃) δ7.30 (d, J=8.7Hz, 4H), 6.90 (d, J=8.6Hz, 4H), 6.88 (d, J=8.7Hz, 4H), 6.59 (d, J=

8.7Hz, 4H), 6.21 (s, 2H), 5.30 (s, 3H), 3.60 (s, 4H), 1.07 (s, 18H), 0.93 (s, 18H)。

[0478] 实施例52: S096的合成-3,3'-(全氟环戊-1-烯-1,2-二基)双(2,5-二(3-甲氧基苯基)噻吩) (方案62)



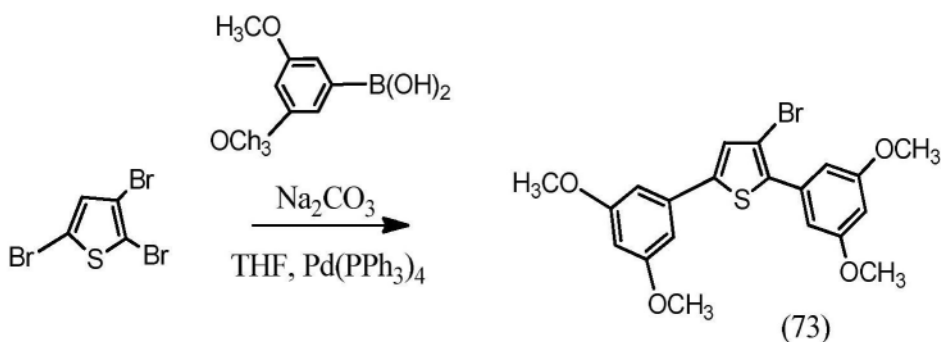
[0479]



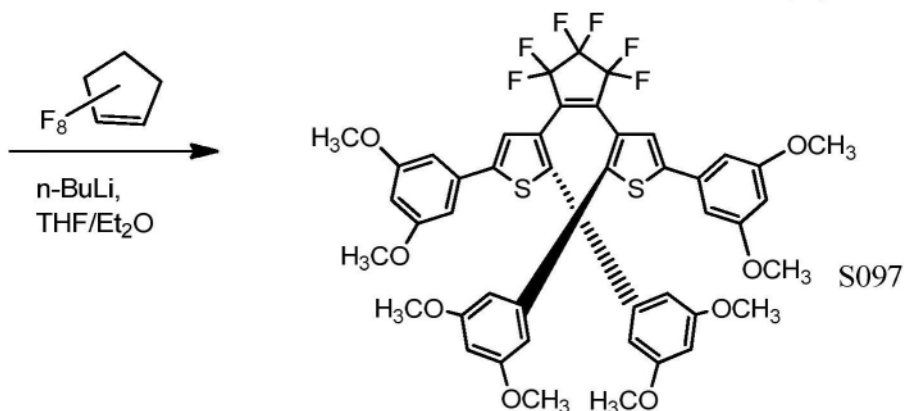
[0480] 3-溴-2,5-二(3-甲氧基苯基)噻吩 (72) 的合成: 根据方案C, 以55mmol规模 (产率74%) 制备 (72)。

[0481] S096的合成: 根据方案H3, 以3.53mmol规模 (产率53%) 制备S096。 ^1H NMR (400MHz, CDCl_3) δ 7.29 (t, $J=8.0\text{Hz}$, 2H), 7.05 (d, $J=14.8\text{Hz}$, 2H), 7.01 (d, $J=7.1\text{Hz}$, 2H), 6.95-6.91 (m, 2H), 6.85 (dd, $J=8.2, 2.3\text{Hz}$, 2H), 6.60 (dd, $J=8.4, 2.1\text{Hz}$, 4H), 6.53-6.49 (m, 2H), 6.37 (s, 2H), 3.88 (s, 6H), 3.47 (s, 6H)。

[0482] 实施例53: S097的合成-3,3'-(全氟环戊-1-烯-1,2-二基)双(2,5-二(3,5-二甲氧基苯基)噻吩) (方案63)



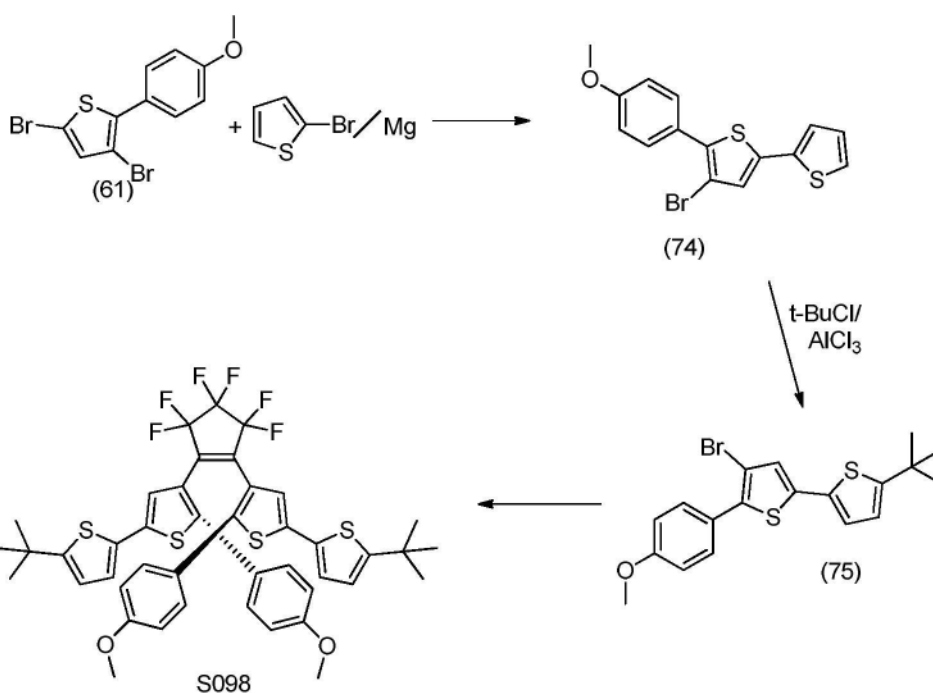
[0483]



[0484] 3-溴-2,5-二(3,5-二甲氧基苯基)噻吩 (73) 的合成: 根据方案C, 以29mmol规模 (产率78%) 制备 (73)。

[0485] S097的合成: 根据方案H3, 以3.96mmol规模 (产率69%) 制备S097。 ^1H NMR (400MHz, CDCl_3) δ 6.58 (d, $J=2.2\text{Hz}$, 4H), 6.45 (s, 2H), 6.42 (t, $J=2.2\text{Hz}$, 2H), 6.14 (m, 6H), 3.87 (s, 12H), 3.51 (s, 12H)。

[0486] 实施例54: S098的合成-4,4'- (全氟环戊-1-烯-1,2-二基) 双(5'-叔-丁基-5-(4-甲氧基苯基)-2,2'-二噻吩) (方案64)



[0487]

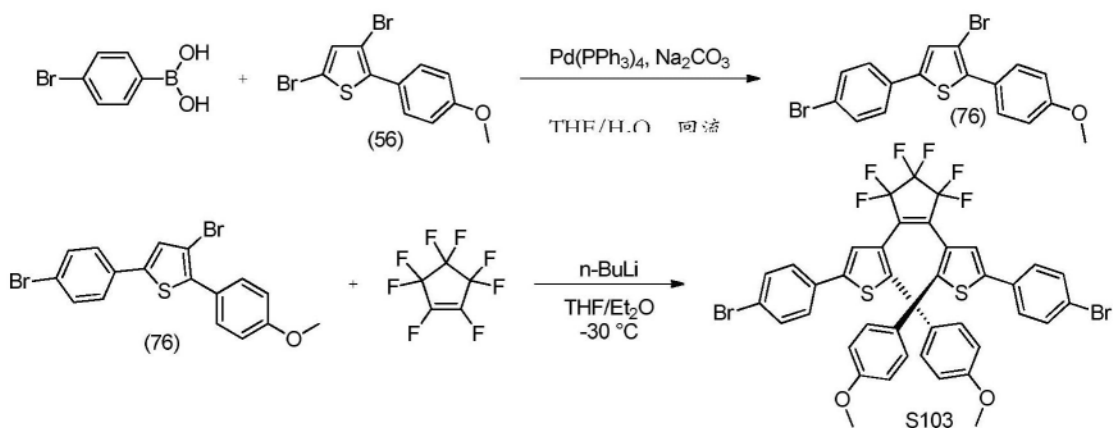
[0488] 4-溴-5-(4-甲氧基苯基)-2,2'-二噻吩 (74) 的合成: 根据方案B, 以93.9mmol规模

(产率93%)制备(74)。

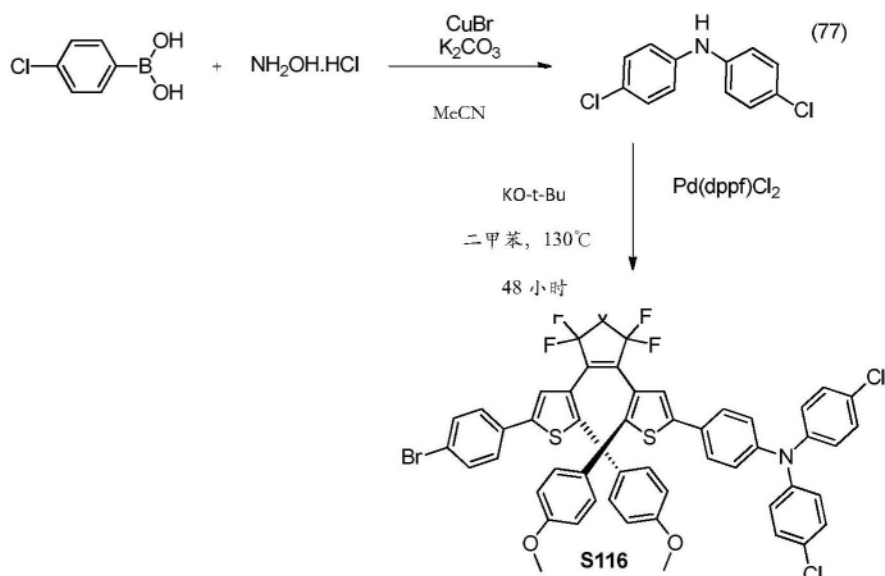
[0489] 4-溴-5'-叔-丁基-5-(4-甲氧基苯基)-2,2'-二噻吩(75)的合成:根据方案E制备(75)。

[0490] S098的合成:根据方案H1,以15.5mmol规模(产率35%)制备S098。¹H NMR (400MHz, CD₂Cl₂) δ6.93-6.89(m, 4H), 6.87(d, J=3.7Hz, 2H), 6.76(d, J=3.7Hz, 2H), 6.68-6.63(m, 4H), 6.14(s, 2H), 3.48(s, 6H), 1.41(s, 18H)。

[0491] 实施例55:S103(3,3'-(全氟环戊-1-烯-1,2-二基)双(5-(4-溴苯基)-2-(4-甲氧基苯基)噻吩))和S116(4-(4-(2-(5-(4-溴苯基)-2-(4-甲氧基苯基)噻吩-3-基)-3,3,4,4,5,5-六氟环戊-1-烯-1-基)-5-(4-甲氧基苯基)噻吩-2-基)-N,N-二(4-氯苯基)苯胺)的合成(方案65)



[0492]



[0493] 3-溴-5-(4-溴苯基)-2-(4-甲氧基苯基)噻吩(76)的合成:根据方案D,以24.6mmol规模(产率86%)制备(76)。

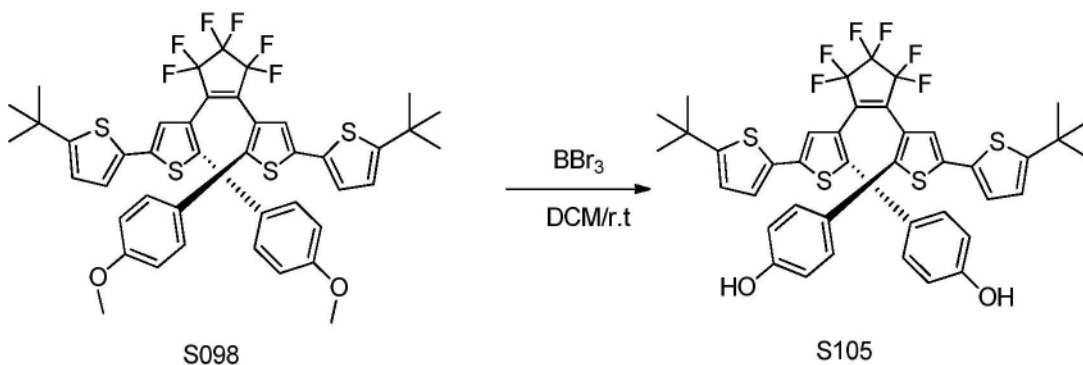
[0494] S103的合成:根据方案H3,以0.58mmol规模(产率4.7%)制备S103。¹H NMR (400MHz, CDCl₃) δ7.50(d, J=8.5Hz, 4H), 7.26-7.22(d, J=8.5Hz, 4H), 6.90(d, J=8.7Hz, 4H), 6.59(d, J=8.7Hz, 4H), 6.35(s, 2H), 3.42(s, 6H)。

[0495] 二(4-氯苯基)胺(77)的合成:在空气下,给500-mL圆底烧瓶中装入(4-氯苯基)硼

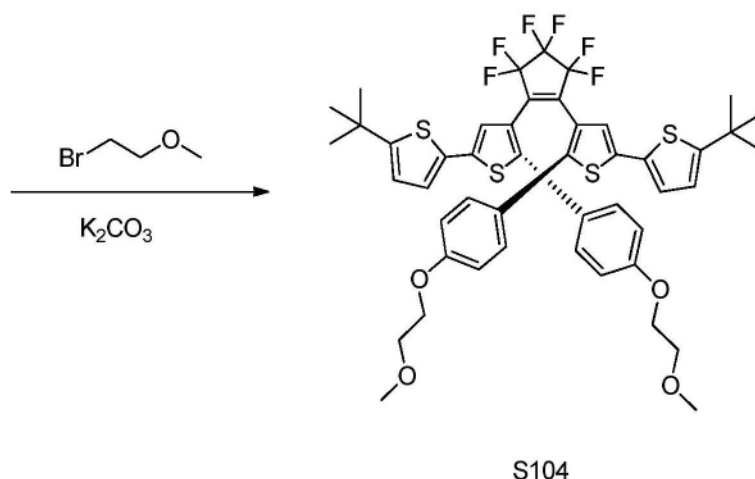
酸 (15.0g, 96.0mmol, 1当量)、 $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ (8.0g, 115mmol, 1.2当量)、 CuBr (2.75g, 19.18mmol, 0.2当量)、 K_2CO_3 (19.89g, 144.0mmol, 1.5当量) 和 CH_3CN (320mL)。在 70°C 下搅拌反应混合物24小时。通过TLC监测反应完成。在减压下蒸发溶剂, 并通过快速硅胶柱色谱使用在己烷中的10%-20%EtOAc来纯化残余物, 得到当在真空下干燥时其固化而呈褐色油状物的产物。

[0496] S116的合成: 在包含S103 (350mg, 0.406mmol, 1当量) 的单颈100-mL圆底烧瓶中加入213mg的二((4-氯苯基)胺) (0.893mmol, 2.2当量), 接着加入100mg叔丁醇钾 (0.893mmol, 2.2当量)。然后, 加入二甲苯 (20mL), 并使用氩气使该混合物脱氧1小时。然后, 向反应混合物中加入 $\text{Pd}(\text{dppf})\text{Cl}_2$ (6.55mg, 9.33 μmol , 0.023当量) 并将圆底烧瓶与冷凝器连接, 加热反应至 130°C 保持48小时。终止加热, 使反应混合物冷却至RT。将该混合物真空过滤通过二氧化硅以除去不溶性无机物/催化剂, 且用DCM洗涤。然后, 在真空下除去溶剂 (二甲苯和DCM), 得到黄色油状物。将粗物质沉积在二氧化硅上, 然后通过色谱柱, 使用5%DCM在己烷中的混合物纯化。接着, 根据纯化的进展, 逐渐增加溶剂的极性 (在己烷中7.5%、10%、12.5%、18.75%的DCM)。分离出呈黄色固体的产物, 产率6.03% (~25mg)。 $^1\text{H NMR}$ (400MHz, CDCl_3) δ 7.50 (d, $J=8.5\text{Hz}$, 2H), 7.24 (s, 4H), 7.02 (d, $J=8.6\text{Hz}$, 5H), 6.91 (dd, $J=8.5, 7.0\text{Hz}$, 5H), 6.61 (dd, $J=17.5, 8.7\text{Hz}$, 4H), 6.35 (s, 1H), 6.26 (s, 1H), 3.51 (s, 3H), 3.42 (s, 3H)。

[0497] 实施例56: S104和S105的合成 (方案66)



[0498]

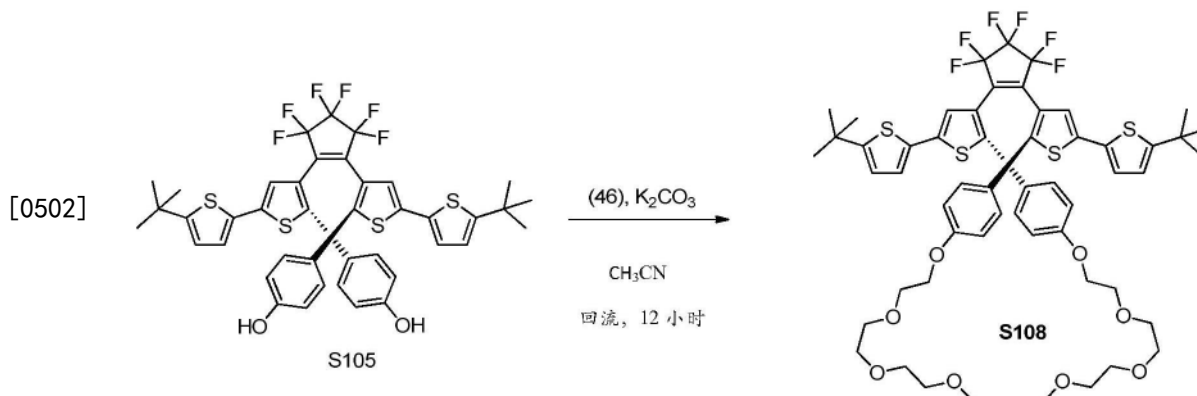


[0499] S105 (4,4'-(4,4''-(全氟环戊-1-烯-1,2-二基)双(5'-(叔-丁基)-[2,2'-二噻吩]-5,4-二基))二苯酚)的合成: 向在RT下S098 (1.36g, 1.64mmol) 在100mL的 CH_2Cl_2 中的溶液中加入 BBr_3 (1.0M, 10mL, 3当量)。将得到的混合物搅拌12小时。然后, 慢慢地加入MeOH以

淬灭反应,并将该混合物倾倒入水(300mL)中,并用EtOAc萃取。在真空下除去有机溶剂。通过快速色谱(己烷-5至20%EtOAc梯度)纯化残余物。得到黄色固体,在真空中干燥,得到0.97g的S105。产率74%。¹H NMR(400MHz,CDCl₃) δ6.88-6.81(m,6H),6.73(d,J=3.7Hz,2H),6.65-6.57(m,4H),6.21-6.11(m,2H),4.84-4.62(m,2H),1.41(d,J=6.1Hz,18H)。

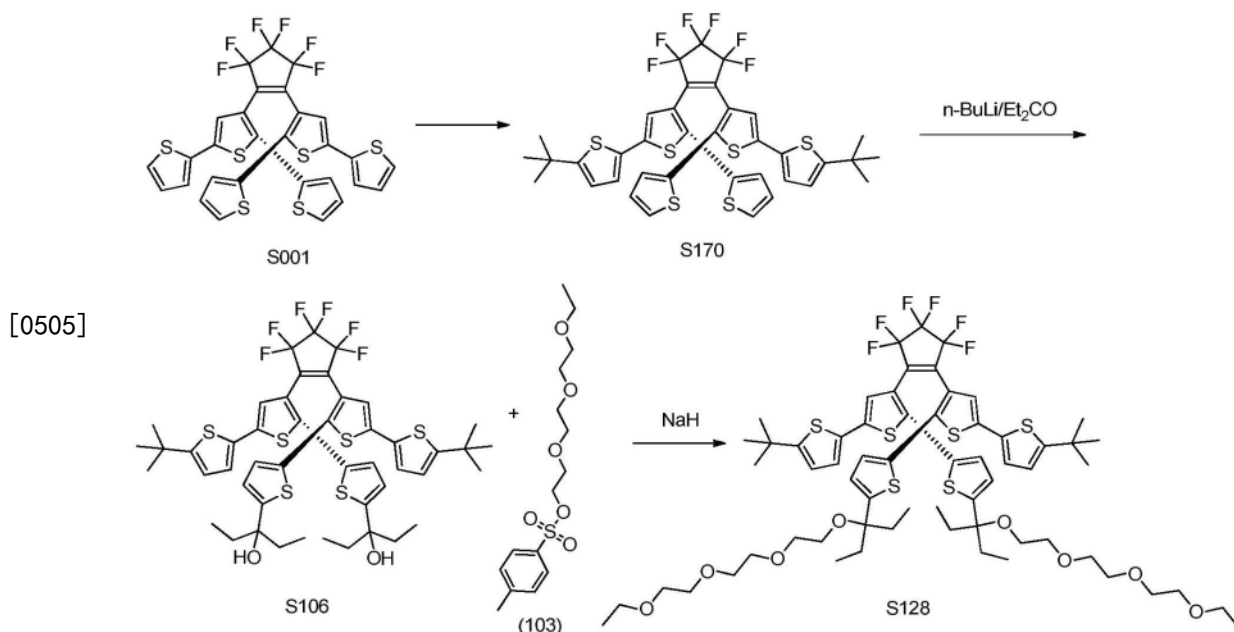
[0500] S104(4,4''-(全氟环戊-1-烯-1,2-二基)双(5'-(叔-丁基)-5-(4-(2-甲氧基乙氧基)苯基)-2,2'-二噻吩))的合成:向在RT下S105(0.9g,1.12mmol)在100mL的乙腈中的溶液中加入碳酸钾(1.56g,11.2mmol)。搅拌得到的混合物0.5小时,并加入2-溴乙基甲基醚(1.55g,11.2mmol)。将反应混合物加热回流,并搅拌9小时。在反应完成之后,将该混合物倾倒入水(300mL)中,并用EtOAc萃取。在真空下除去有机溶剂。通过快速色谱(己烷-20%EtOAc)纯化残余物。得到黄色固体,在醚/甲醇(10:1)中声处理并在真空中干燥,得到0.79g(77%)的S104。¹H NMR(400MHz,CDCl₃) δ6.87(d,J=8.7Hz,4H),6.83(d,J=3.6Hz,2H),6.73-6.71(m,2H),6.68(t,J=7.7Hz,4H),6.13(s,2H),3.73(d,J=4.4Hz,4H),3.62(dd,J=9.0,4.3Hz,4H),3.42(d,J=7.2Hz,6H),1.40(d,J=4.7Hz,18H)。

[0501] 实施例57:S108的合成-4,4''-(全氟环戊-1-烯-1,2-二基)双(5'-(叔-丁基)-5-(4-(2-(2-(2-甲氧基乙氧基)乙氧基)乙氧基)苯基)-2'',2'''-二噻吩(方案67)



[0503] S108的合成:在氩气下,将碳酸钾(25g,180mmol,3当量)加入到S105(48.1g,60mmol,1当量)和4-甲基苯磺酸2-(2-(2-甲氧基乙氧基)乙氧基)乙基酯(46)(38.2g,120mmol,2当量)在无水乙腈(800mL)中的悬浮液中,并将该混合物搅拌回流过夜。反应冷却,过滤出所有固体。浓缩滤液,并进行快速色谱(CombiFlash,20%EtOAc/己烷至60%EtOAc/己烷),得到呈稠的深蓝色油状物的S108(44g;67%)。¹H NMR(500MHz,CDCl₃) δ6.86(d,J=8.7Hz,4H),6.82(d,J=3.6Hz,2H),6.71(d,J=3.6Hz,2H),6.67(d,J=8.7Hz,4H),6.12(s,2H),3.72(m,12H),3.64(m,8H),3.55(m,4H),3.38(s,6H),1.40(s,18H)。

[0504] 实施例58:S106、S128和S170的合成(方案68)

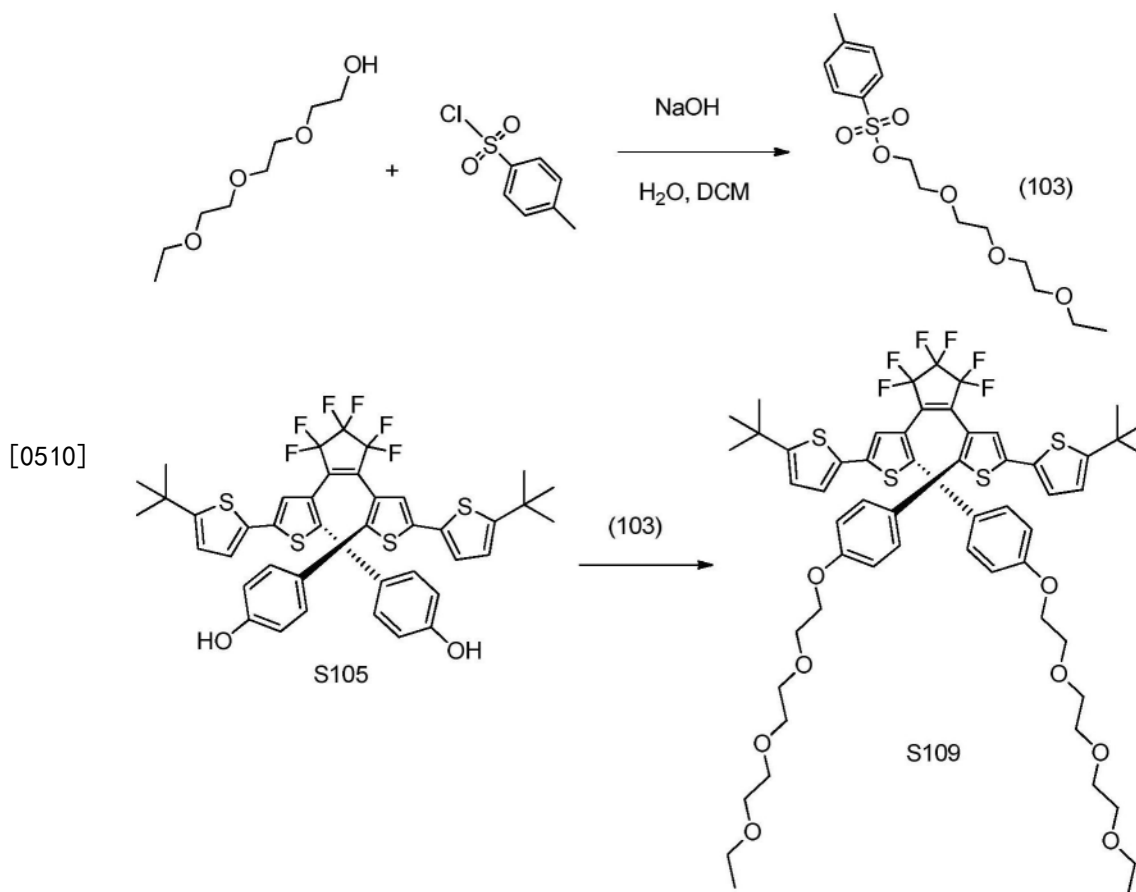


[0506] S170的合成。根据方案E,以17mmol的规模(产率78%)制备S170,4'-(全氟环戊-1-烯-1,2-二基)双(5'-叔-丁基-5-(硫苯基)-2,2'-二噻吩)。

[0507] S106(3,3'-(3',3'''-(全氟环戊-1-烯-1,2-二基)双(5''-(叔-丁基)-[2,2':5',2''-三噻吩]-5,3'-二基))双(戊-3-醇))的合成:向在-35℃下的S170(6g,7.68mmol)在THF(250mL)中的溶液中加入n-BuLi(在己烷中2.5M,10mL;25mmol)。搅拌该混合物20分钟,温度达到-10℃。将在THF(25mL)中的二乙基酮(2g,23mmol)加入到反应中,使其升温至RT,并用10%HCl淬灭,用醚/EtOAc萃取。将有机溶液干燥并蒸发。柱纯化得到目标二醇(6.18g,6.48mmol),产率84%,呈慢慢固化的液体。¹H NMR(400MHz,CDCl₃) δ6.90(d,J=3.7Hz,2H),6.76-6.72(m,2H),6.60(d,J=3.7Hz,2H),6.56(d,J=3.7Hz,2H),6.44(s,2H),1.72(dd,J=14.1,7.4Hz,4H),1.62-1.55(m,4H+2H OH),1.40(s,18H),0.75(t,J=7.4Hz,12H)。

[0508] S128(13,13'-(3',3'''-(全氟环戊-1-烯-1,2-二基)双(5''-(叔-丁基)-[2,2':5',2''-三噻吩]-5,3'-二基))双(13-乙基-3,6,9,12-四氧杂十五烷))的合成:在氩气下,将NaH(0.1g,2.5mmol,在油中的60%分散液)加入到S106(0.95g,0.997mmol)在THF(50mL)中的溶液中。在RT下,搅拌该反应混合物0.25小时。向得到的悬浮液中一次性加入(103)(0.73g,2.5mmol)在无水THF(10mL)中的溶液,在RT下搅拌该混合物1小时,然后回流2小时。通过加入饱和盐水(100mL)淬灭反应,并用醚萃取。将有机层用水洗涤,经MgSO₄干燥,过滤并蒸干。通过柱色谱,使用己烷/EtOAc梯度作为洗脱液纯化残余物,得到呈稠的深绿色油状物的S128(0.446g,0.35mmol;35%)。¹H NMR(500MHz,CDCl₃) δ6.84(t,J=4.3Hz,2H),6.70(d,J=3.6Hz,2H),6.56(d,J=3.6Hz,2H),6.53-6.50(m,2H),6.46(s,2H),3.64(dq,J=9.6,3.7Hz,16H),3.57(qd,J=8.2,3.4Hz,14H),3.53-3.45(m,9H),3.26(dd,J=11.9,6.8Hz,5H),1.82-1.68(m,12H),1.40(d,J=5.9Hz,21H),1.23-1.16(m,14H),0.79-0.69(m,16H)。

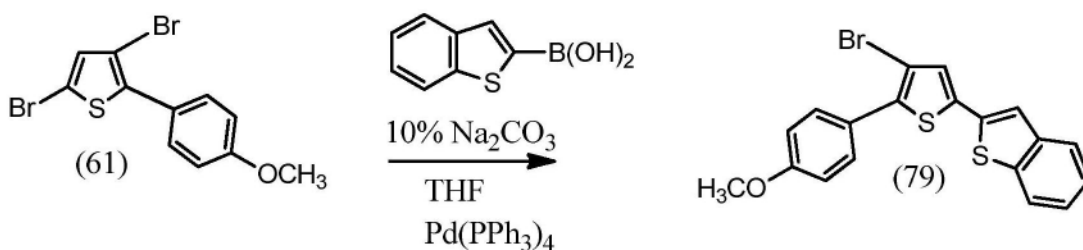
[0509] 实施例59:S109的合成-4,4''-(全氟环戊-1-烯-1,2-二基)双(5'-(叔-丁基)-5-(4-(2-(2-(2-乙氧基乙氧基)乙氧基)乙氧基)苯基)-2,2'-二噻吩)(方案69)



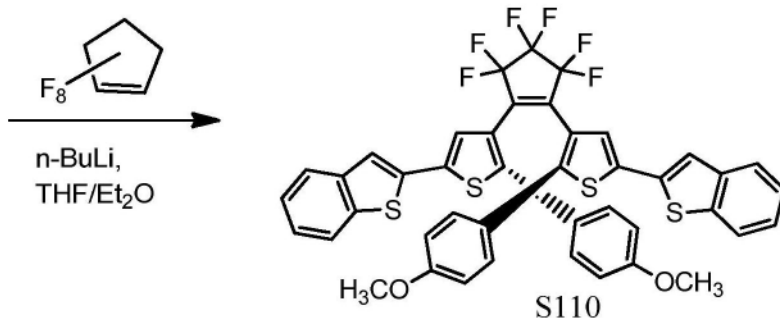
[0511] 4-甲基苯磺酸2-(2-(2-乙氧基乙氧基)乙氧基)乙基酯(103)的合成:在3-颈、2L的圆底烧瓶中,将NaOH(135g,3.37mol)慢慢地加入到水(1L)中。在加入完成之后,将溶液冷却至室温并加入DCM(2L),接着加入三甘醇单乙基醚(500g,2.81mol)。经10分钟期间分批加入对-甲苯磺酰氯(535g,2.81mol),并将该混合物回流2小时。在冷却至室温之后,将反应混合物倾倒入水(2L)中,混合均匀并分离。将有机相用水(2×2L)洗涤,经MgSO₄干燥,过滤并通过旋转蒸发除去溶剂。在室温下,搅拌得到的澄清无色油状物,用10%NaOH水溶液(1L)水解未反应的对-甲苯磺酰氯。在18小时之后,将该物质倾倒入水(1L)中,用氯仿(500mL)萃取并分离。将有机部分用水(2L)、10%HCl(2L)和水(2L)洗涤。经无水MgSO₄干燥该物质,过滤并通过旋转蒸发(rotavap)除去溶剂,得到呈澄清无色油状物的(103)(595g,64%)。

[0512] S109的合成:将在乙腈(1.2L)中的S105(70.0g,80mmol)、碳酸钾(44.2g,320mmol)和碘化钾(2.7g,16.0mmol)与(103)(55.8g,168mmol)合并,并加热回流该反应16小时。在冷却至RT之后,将该物质过滤穿过硅藻土垫料,用EtOAc(500mL)洗涤滤液,并通过旋转蒸发将合并的有机层浓缩至干。将该干物质再溶于DCM(500mL)中,干负载在硅胶上,并通过快速色谱(Combi-flash;15%己烷至40%EtOAc/己烷)纯化,得到深绿色油状物70.0g(78%)。¹H NMR(500MHz,CDCl₃) δ6.86(d,J=8.6Hz,4H),6.82(d,J=3.6Hz,2H),6.71(d,J=3.6Hz,2H),6.67(d,J=8.6Hz,4H),6.12(s,2H),3.77-3.64(m,20H),3.61-3.57(m,4H),3.52(q,J=7.0Hz,4H),1.40(s,18H),1.21(t,J=7.0Hz,6H)。

[0513] .实施例60:S110的合成-2,2'-(4,4'-(全氟环戊-1-烯-1,2-二基)双(5-(4-甲氧基苯基)噻吩-4,2-二基))双(苯并[b]噻吩)(方案70)



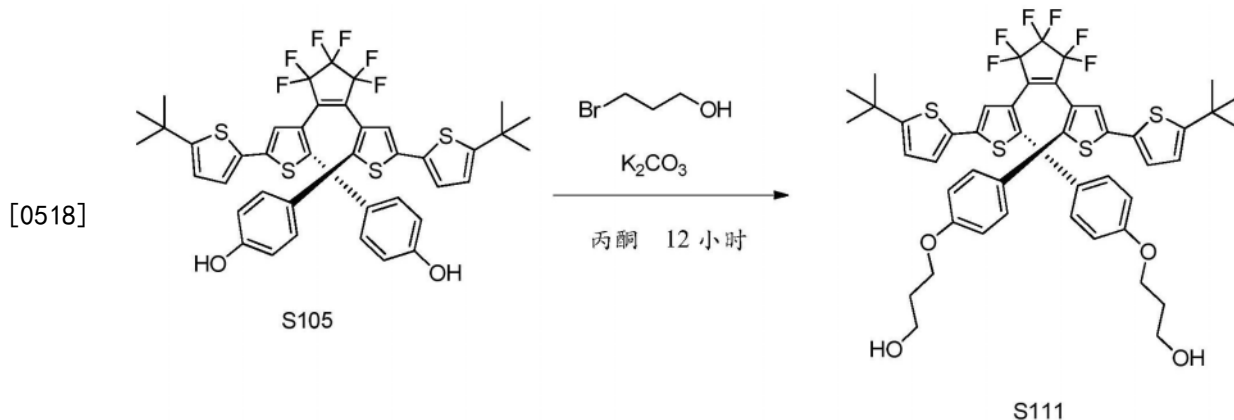
[0514]



[0515] 2-(4-溴-5-(4-甲氧基苯基)噻吩-2-基)苯并[b]噻吩(79)的合成:根据方案D,以24.2mmol规模(产率56%)制备(79)。

[0516] S110的合成:根据方案H3,以2.45mmol规模(产率39%)制备S110。¹H NMR(400MHz, CDCl₃) δ7.80(d, J=7.7Hz, 2H), 7.74(d, J=7.1Hz, 2H), 7.39-7.30(m, 4H), 7.27(s, 2H), 6.94(d, J=8.7Hz, 4H), 6.65(d, J=8.7Hz, 4H), 6.35(s, 2H), 3.34(s, 6H)。

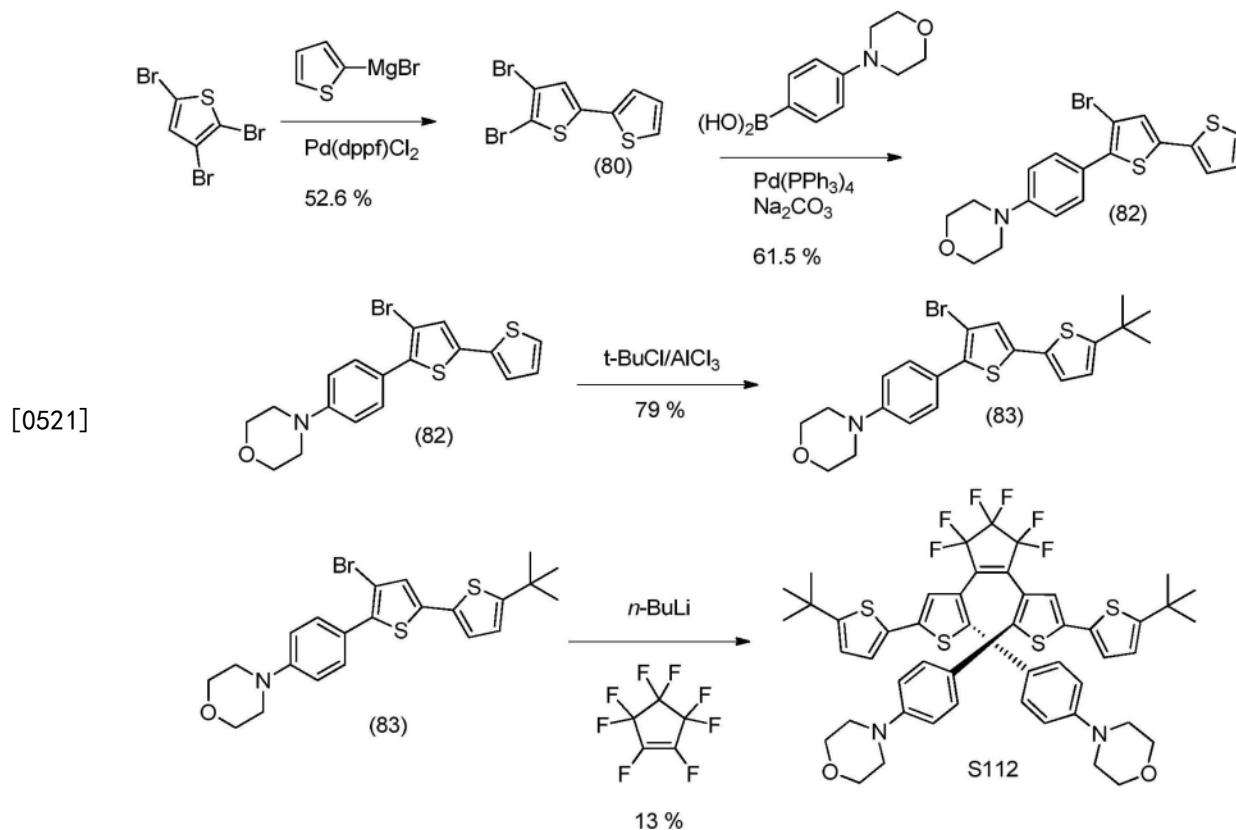
[0517] 实施例61:S111的合成-3,3'-(4,4'-(4,4'-(全氟环戊-1-烯-1,2-二基)双(5'-叔-丁基-2,2'-二噻吩-5,4-二基))双(4,1-亚苯基)双(氧基))二丙-1-醇(方案71)



[0519] 向在RT下S105(2g, 2.5mmol)在100mL的丙酮中的溶液中加入碳酸钾(1.56g, 11.2mmol)和18-冠-6(6.6g, 25mmol)。将得到的混合物搅拌0.5小时,并加入3-溴丙醇(1.4g, 10mmol)。将反应混合物加热回流,并搅拌9小时。在反应完成之后,将该混合物倾倒入水(300mL)中,并用己烷萃取。在真空下除去有机溶剂。通过快速色谱(己烷-40%EtOAc)纯化残余物。获得两种深绿色油状物,并在真空中干燥。通过加入少量的氯仿固化上层,并在己烷/醚混合物(5:1)中声处理。然后,过滤浅黄色固体并在空气中干燥,得到1.46g的S111。产率41%。¹H NMR(400MHz, CDCl₃) δ6.90-6.86(m, 4H), 6.83(d, J=3.6Hz, 2H), 6.73(d, J=3.6Hz, 2H), 6.69-6.65(m, 4H), 6.14(s, 2H), 3.83-3.75(m, 8H), 1.93(p, J=5.9Hz, 4H), 1.41(s, 17H)。

[0520] 实施例62:S112的合成-4,4'-(4,4''-(全氟环戊-1-烯-1,2-二基)双(5'-(叔-丁

基)-[2,2'-二噻吩]-5,4-二基))双(4,1-亚苯基))二吗啉(方案72)



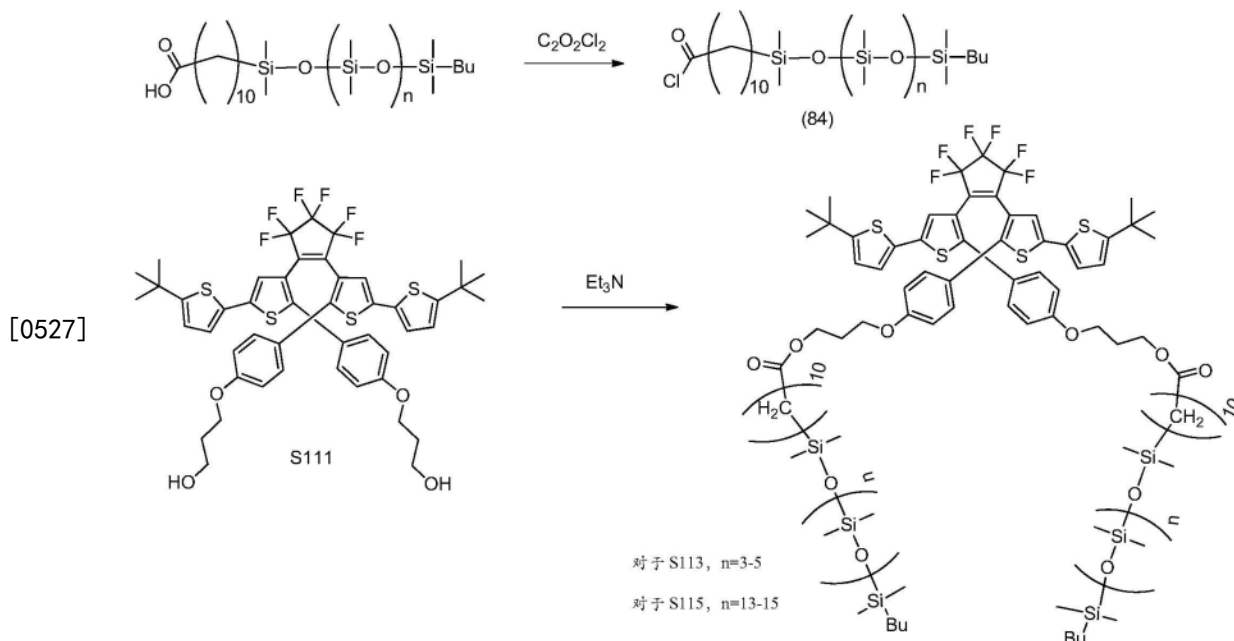
[0522] 4,5-二溴-2,2'-二噻吩(80)的合成:根据方案B,以20.3mmol规模(产率53%)制备(80)。¹H NMR(400MHz,CDCl₃) δ7.27(dd,J=5.5,1.5Hz,1H),7.13(dd,J=3.6,1.1Hz,1H),7.02(dd,J=5.1,3.6Hz,1H),6.97(s,1H)。

[0523] 4-(4-(4-溴-2,2'-二噻吩)-5-基)苯基)吗啉(82)的合成:根据方案D,以25.3mmol规模(产率62%)制备(82)。¹H NMR(400MHz,CDCl₃) δ7.60(d,J=9.0Hz,2H),7.25(dd,J=5.1,1.1Hz,1H),7.17(dd,J=3.6,1.1Hz,1H),7.10(s,1H),7.03(dd,J=5.1,3.6Hz,1H),6.95(d,J=8.9Hz,2H),3.93-3.85(m,4H),3.27-3.20(m,4H)。

[0524] 4-(4-(4-溴-5'-叔丁基)-2,2'-二噻吩)-5-基)苯基)吗啉(83)的合成:根据方案E,以23mmol规模(产率79%)制备(83)。¹H NMR(400MHz,CDCl₃) δ7.59(d,J=8.9Hz,2H),7.02(s,1H),6.97(d,J=3.6Hz,1H),6.94(d,J=8.9Hz,2H),6.74(d,J=3.7Hz,1H),3.90-3.85(m,4H),3.25-3.21(m,4H),1.40(s,9H)。

[0525] S112的合成:根据方案G,以1.38mmol规模(产率13%)制备S112。¹H NMR(400MHz,CDCl₃) δ6.86(d,J=8.7Hz,2H),6.84(d,J=3.6Hz,1H),6.72(d,J=3.6Hz,1H),6.62(d,J=8.7Hz,2H),6.12(s,1H),3.77-3.70(m,4H),2.88-2.83(m,4H),1.41(s,9H)。

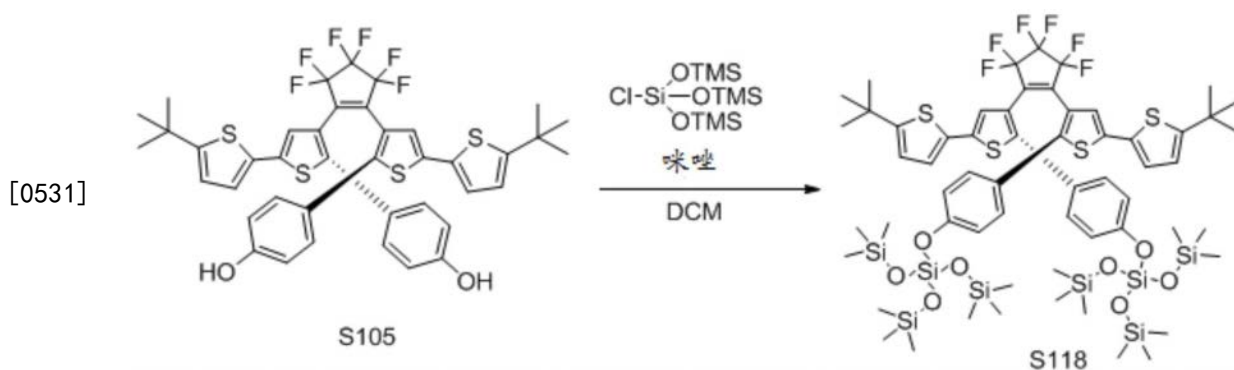
[0526] 实施例63:S113和S115的合成(方案73)



[0528] 羧酸氯化物封端的聚(二甲基硅氧烷) (84) 的合成: 在氮气下, 将羧酸封端的聚(二甲基硅氧烷) (15g, 约10mmol) 溶于无水DCM (100mL) 中, 并加入小滴DMF。向该混合物中一次性加入草酰氯 (6mL)。在RT下, 搅拌该混合物不超过30分钟。在真空下除去溶剂和过量的试剂, 并在蒸发1,2-二氯乙烷的帮助下除去残余痕量的草酰氯。立即使用酰基氯产物 (84)。

[0529] S113和S115的合成: 在氮气下, 将S111 (4.1g, 4.47mmol) 溶于干燥的DCM (150mL) 中, 接着加入三乙胺 (1.2g, 1.6mL, 11.7mmol)。然后, 滴加在1,2-二氯乙烷 (10mmol) 中的酰基氯末端-官能化的PDMS (84), 并将该混合物在RT下搅拌过夜。然后, 在真空下除去溶剂, 将残余物再溶于乙醚-己烷 (1:1) 中, 使该混合物过滤穿过硅胶填料。除去溶剂, 并通过柱色谱 (硅胶, 己烷:EtOAc 8:1) 纯化剩余油性残余物, 得到呈粘性油状物的纯PDMS共轭物: 级分1 (S115) -17g; 级分2 (S113) -1.4g。S113: ^1H NMR (400MHz, CDCl_3) δ 6.90-6.85 (m, 4H), 6.82 (d, $J=3.6\text{Hz}$, 2H), 6.72 (d, $J=3.6\text{Hz}$, 2H), 6.68-6.62 (m, 4H), 6.13 (s, 2H), 4.20 (t, $J=6.4\text{Hz}$, 4H), 3.71 (t, $J=5.9\text{Hz}$, 4H), 2.30 (t, $J=7.5\text{Hz}$, 4H), 2.04-1.94 (m, 5H), 1.68-1.51 (m, 10H), 1.40 (s, 18H), 1.31-1.19 (m, 30H), 0.91-0.84 (m, 7H), 0.07 (d, $J=3.5\text{Hz}$, 25H)。

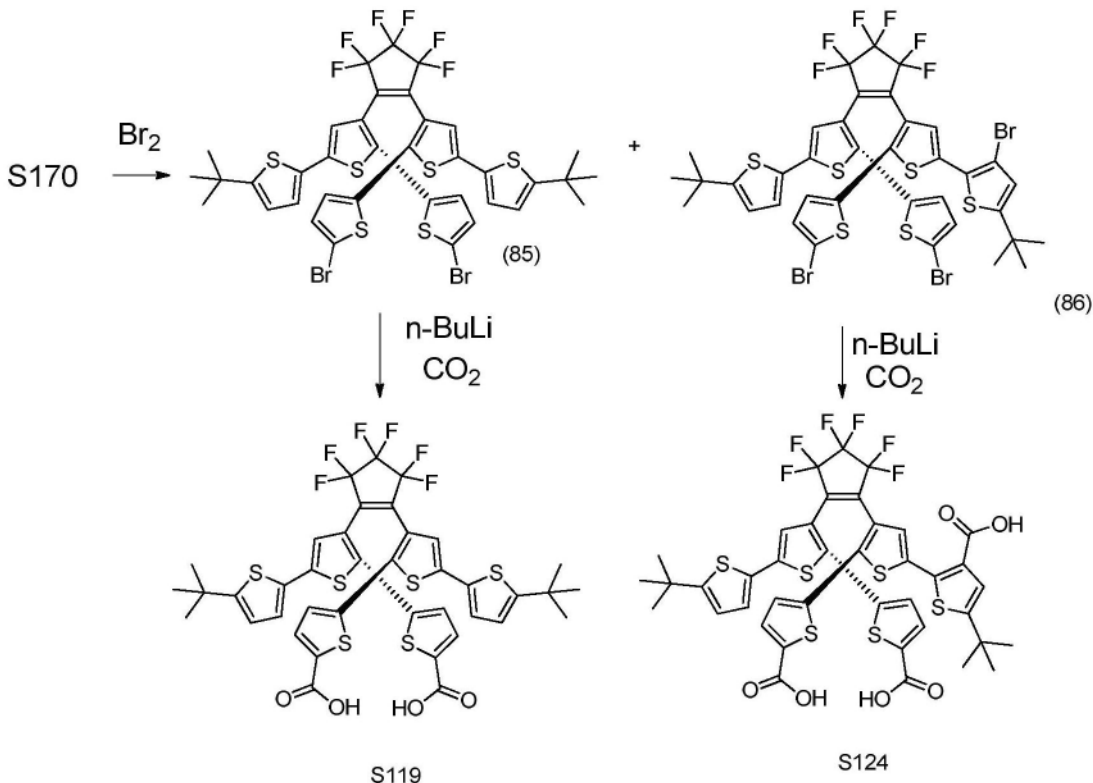
[0530] 实施例64: S118的合成 (方案74)



[0532] S118的合成: 在装有搅拌棒的100mL圆底烧瓶中, 将S105 (0.99g, 1.24mmol) 和咪唑 (0.37g, 5.44mmol) 溶于DCM (50mL) 中。加入三 (OTMS) 氯硅烷 (1.7mL), 立即观察到白色沉淀。使反应混合物在RT下搅拌10分钟, 然后倾倒入水 (200mL) 中, 混合均匀并分离。用DCM (50mL)

萃取水相,并用水(250mL)洗涤合并的有机相,经MgSO₄干燥,过滤并通过旋转蒸发除去溶剂。将得到的油状物在MeOH(50mL)中声处理直到细黄色粉末沉淀出,过滤并风干,1.20g(70%)。¹H NMR(400MHz,CDCl₃) δ6.86-6.81(m,6H),6.75-6.69(m,6H),6.14(s,2H),1.40(s,18H),0.11(s,54H)。

[0533] 实施例65:S119和S124的合成(方案75)



[0534]

[0535] S170的溴化-:在搅拌下,向S170(1.06g;1.357mmol)在乙酸(30.0mL)和DCM(30.0mL)的混合物中加入作为在DCM(20mL)中的溶液的溴(0.434g;2.71mmol)。在RT下,搅拌该混合物20分钟(TLC)。蒸发DCM。将开始从乙酸沉淀的产物倾倒入水中,并过滤掉,用水洗涤且在空气中干燥,得到1.26g(1.34mmol;产率99%)的两种化合物(85)和(86)的不可分离的混合物。该混合物用于下一步中。

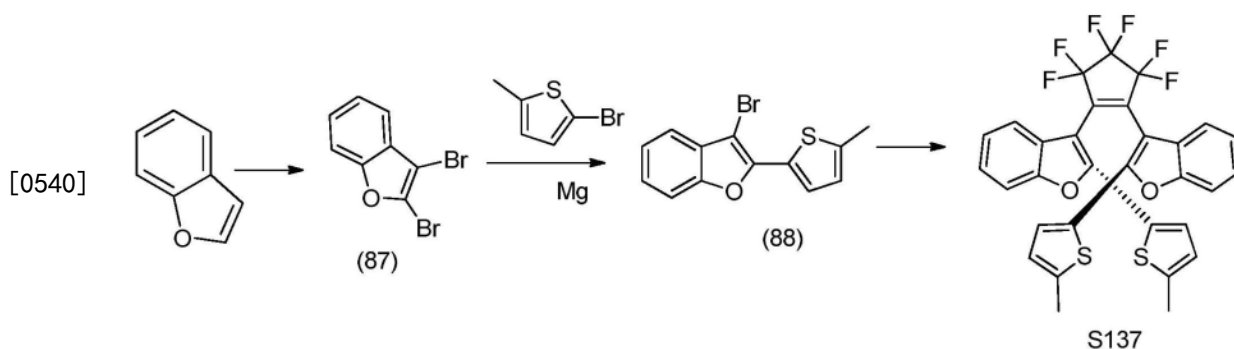
[0536] S119+S124的合成:在-74℃下,向来自溴化步骤的混合物(2.75g,2.93mmol)在醚(150mL)中的溶液中搅拌加入作为己烷中溶液的n-BuLi(2.58mL;6.45mmol)。搅拌该混合物20分钟(TLC)。用醚洗涤干冰,并加入到冷反应中,使其温热至RT,用10%HCl淬灭,用醚/EtOAc萃取。干燥有机溶液并蒸发。柱纯化得到目标S119(0.75g,0.86mmol),产率46%。分离S124,产率35%(0.6g,0.66mmol)。S119:¹H NMR(400MHz,DMSO) δ13.17(s,2H),7.43(d,J=3.7Hz,2H),7.06(d,J=3.7Hz,2H),6.85(d,J=3.7Hz,2H),6.82(d,J=3.7Hz,2H),6.40(s,2H),1.38(s,18H)。S124:¹H NMR(400MHz,DMSO) δ13.14(s,3H),7.48(d,J=3.8Hz,1H),7.43(d,J=3.8Hz,1H),7.19-7.13(m,1H),7.05(d,J=3.7Hz,1H),6.83(dd,J=6.0,3.8Hz,3H),6.73(s,1H),6.38(s,1H),1.38(d,J=3.8Hz,9H),1.37(s,9H)。

[0537] 实施例66:S135的合成-3',3'''-(全氟环戊-1-烯-1,2-二基)双(5,5''-二(三甲基硅烷基)-2,2':5',2''-三噻吩)(方案76)

[0538] 在0℃下,通过将BuLi(3.21mL,8.03mmol)加入到二异丙胺(1.158mL,8.21mmol)在

无水THF (8mL) 中的溶液中制备二异丙基氨基锂 (LDA)。在该温度下搅拌该溶液30分钟。然后,在0℃下,将LDA溶液加入到S001 (1.22g, 1.824mmol) 在THF (12mL) 中的溶液中。在0℃下,搅拌反应混合物30分钟,然后冷却至-78℃,并加入三甲基氯硅烷 (1.389mL, 10.94mmol)。经2小时搅拌反应混合物,同时温热至RT,并在RT下搅拌18小时。通过加入水 (10mL) 淬灭反应。用乙醚 (2×30mL) 萃取有机相,用盐水 (10mL) 洗涤,经MgSO₄干燥,过滤并在减压下浓缩。通过硅胶柱色谱,用己烷洗脱纯化粗产物,得到呈黄色固体的标题化合物 (1.0g, 57%)。¹H NMR (400MHz, CDCl₃) δ7.11 (d, J=3.4Hz, 1H), 7.09 (d, J=3.4Hz, 1H), 6.86 (d, J=3.4Hz, 1H), 6.70 (d, J=3.4Hz, 1H), 6.37 (s, 1H), 0.34 (s, 9H), 0.15 (s, 9H)。

[0539] 实施例67:S137的合成-3,3'-(全氟环戊-1-烯-1,2-二基)双(2-(5-甲基噻吩-2-基)苯并呋喃)(方案77)

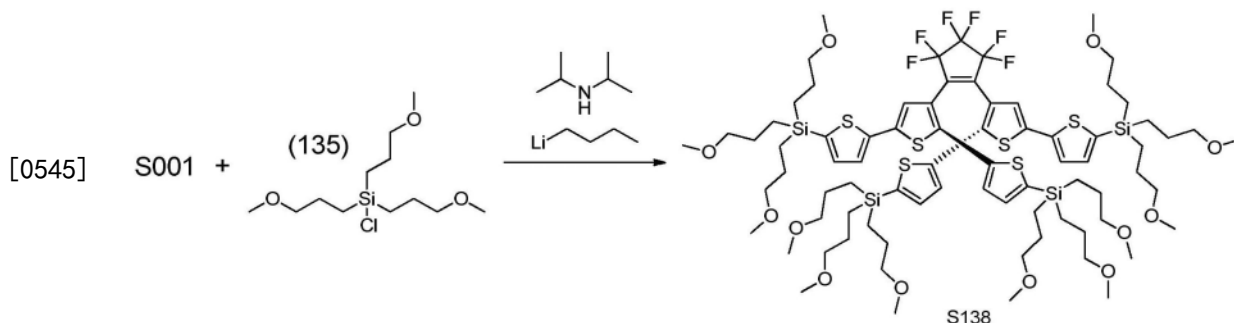


[0541] 2,3-二溴苯并呋喃 (87) 的合成:在20℃下,向包含苯并呋喃 (24g, 203mmol) 和乙酸钾 (40g, 408mmol) 的搅拌DCM溶液 (200mL) 中慢慢地加入呈在DCM (100mL) 中的溶液的64.9g溴 (406mmol)。在RT下搅拌反应混合物过夜,倾倒入硫代硫酸钠溶液中,并用DCM萃取。经无水MgSO₄干燥有机层,并蒸发溶液。CombiFlash色谱(己烷)得到33.6g目标产物,分离的产率为60%。

[0542] 3-溴-2-(5-甲基噻吩-2-基)苯并呋喃 (88) 的合成:根据方案B,以41.8mmol规模(产率96%)制备(88)。

[0543] S137的合成:根据方案H3,以4.6mmol规模(产率33%)制备S137。¹H NMR (400MHz, CDCl₃) δ7.34-7.28 (m, 4H), 7.24-7.18 (m, 2H), 7.11 (dd, J=11.2, 4.2Hz, 2H), 6.77 (d, J=3.6Hz, 2H), 6.25 (d, J=3.4Hz, 2H), 2.17 (s, 6H)。

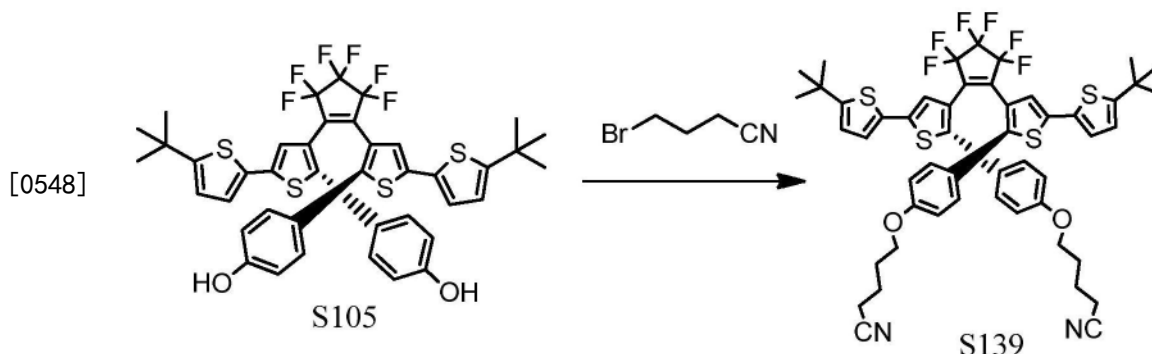
[0544] 实施例68:S138的合成(方案78)



[0546] 在-20℃下,将3.43g在THF (100mL) 中的S001 (0.75mmol) 加入到n-BuLi (9.4mL, 23.3mmol, 4.5当量) 的溶液中,并在-20℃下搅拌10分钟,接着加入在THF (50mL) 中的(135) (6.6g, 23.3mmol)。搅拌反应混合物1小时,温热至室温,并通过加入水 (30mL) 淬灭。用醚(2

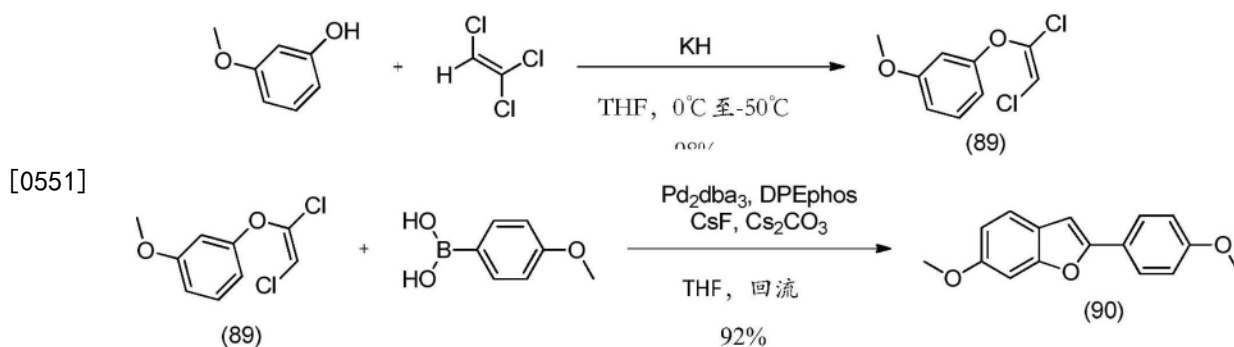
×100mL) 萃取有机相,用盐水(100mL)洗涤并在减压下浓缩。快速色谱(己烷/乙酸乙酯)得到S138(1.2g,14%)。¹H NMR(400MHz,CDCl₃) δ7.15-7.12(m,2H),7.12-7.09(m,2H),6.88(d,J=3.4Hz,2H),6.70(d,J=3.4Hz,2H),6.40(s,2H),3.38-3.28(m,60H),1.69-1.62(m,12H),1.56(m,12H),0.91-0.82(m,12H),0.75-0.68(m,12H)。

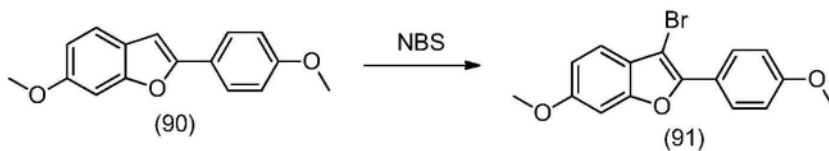
[0547] 实施例69:S139的合成-5,5'-(((4,4''-(全氟环戊-1-烯-1,2-二基)双(5'-(叔-丁基)-[2'',2'''-二噻吩]-5'',4-二基))双(4,1亚苯基))双(氧基))二戊腈(方案79)



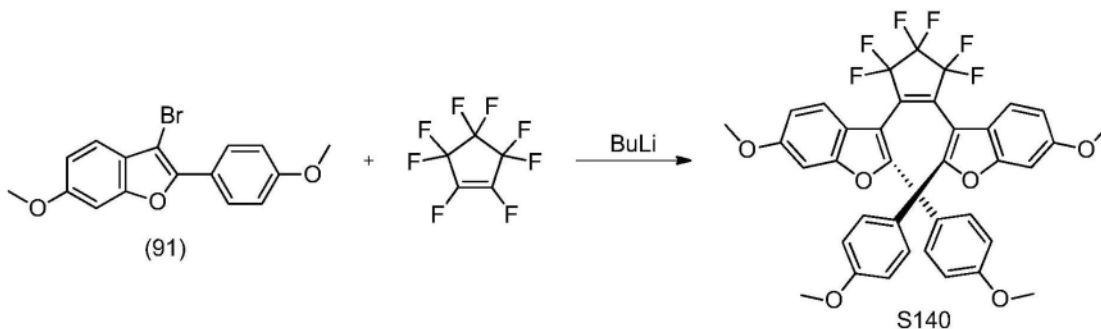
[0549] S139的合成:在500-mL 3-颈圆底烧瓶中,在RT下,在氩气下,将10g的S105(12.49mmol,1当量)和415mg的碘化钾(2.497mmol,0.2当量)溶于250mL的乙腈中。向其中一次性加入5-溴戊腈(3.21mL,4.45g,27.5mmol,2.2当量),并加热回流该反应混合物。当S105溶解时,加入碳酸钾(6.90g,49.9mmol,4当量),并将该混合物搅拌回流16小时。使该反应混合物冷却至RT,并过滤穿过多孔玻璃漏斗。将该产物再溶于DCM中,沉积在硅胶上,并通过柱色谱(Combi FlashRf(120g gold柱)纯化。¹H NMR(400MHz,CDCl₃) δ6.88(d,J=8.7Hz,4H),6.83(d,J=3.6Hz,2H),6.73(d,J=3.7Hz,2H),6.65(d,J=8.7Hz,4H),6.13(s,2H),3.64(m,4H),2.42(t,J=6.6Hz,4H),1.89-1.76(m,8H),1.41(s,18H)。

[0550] 实施例70:S140的合成-3,3'-(全氟环戊-1-烯-1,2-二基)双(6-甲氧基-2-(4-甲氧基苯基)苯并呋喃)(方案80)





[0552]



[0553] (E)-1-((1,2-二氯乙烯基)氧基)-3-甲氧基苯(89)的合成:根据方案I,以1461mmol规模(97%)制备(89),得到呈无色油状物的(E)-1-((1,2-二氯乙烯基)氧基)-3-甲氧基苯(19.5g,89mmol,产率73.7%)。

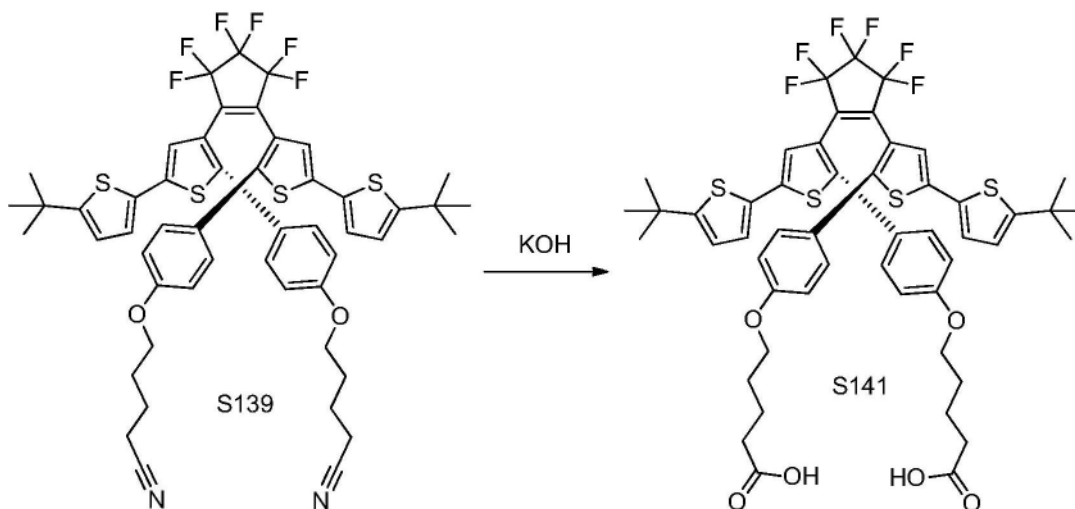
[0554] 6-甲氧基-2-(4-甲氧基苯基)苯并呋喃(90)的合成:根据方案J,以28.4mmol规模(62.2%)制备(90),使用烯炔(89)得到6-甲氧基-2-(4-甲氧基苯基)苯并呋喃(7.22g,28.4mmol,产率62.2%)。

[0555] 3-溴-6-甲氧基-2-(4-甲氧基苯基)苯并呋喃(91)的合成:根据方案F4,以21mmol规模(产率74%)制备(91)。

[0556] S140的合成:根据方案H2,以0.74mmol规模(产率16%)制备S140。¹H NMR(500MHz, CDCl₃) δ7.05(d, J=8.7Hz, 2H), 7.00(d, J=8.7Hz, 4H), 6.81(d, J=2.2Hz, 2H), 6.68(dd, J=8.7, 2.3Hz, 2H), 6.45(d, J=8.7Hz, 4H), 3.83(s, 6H), 3.63(s, 6H)。

[0557] 实施例71:S141的合成-5,5'-((4,4'-((4,4'-(全氟环戊-1-烯-1,2-二基)双(5'-叔-丁基-2,2'-二噻吩-5,4-二基))双(4,1-亚苯基)双(氧基))二戊酸(方案81)

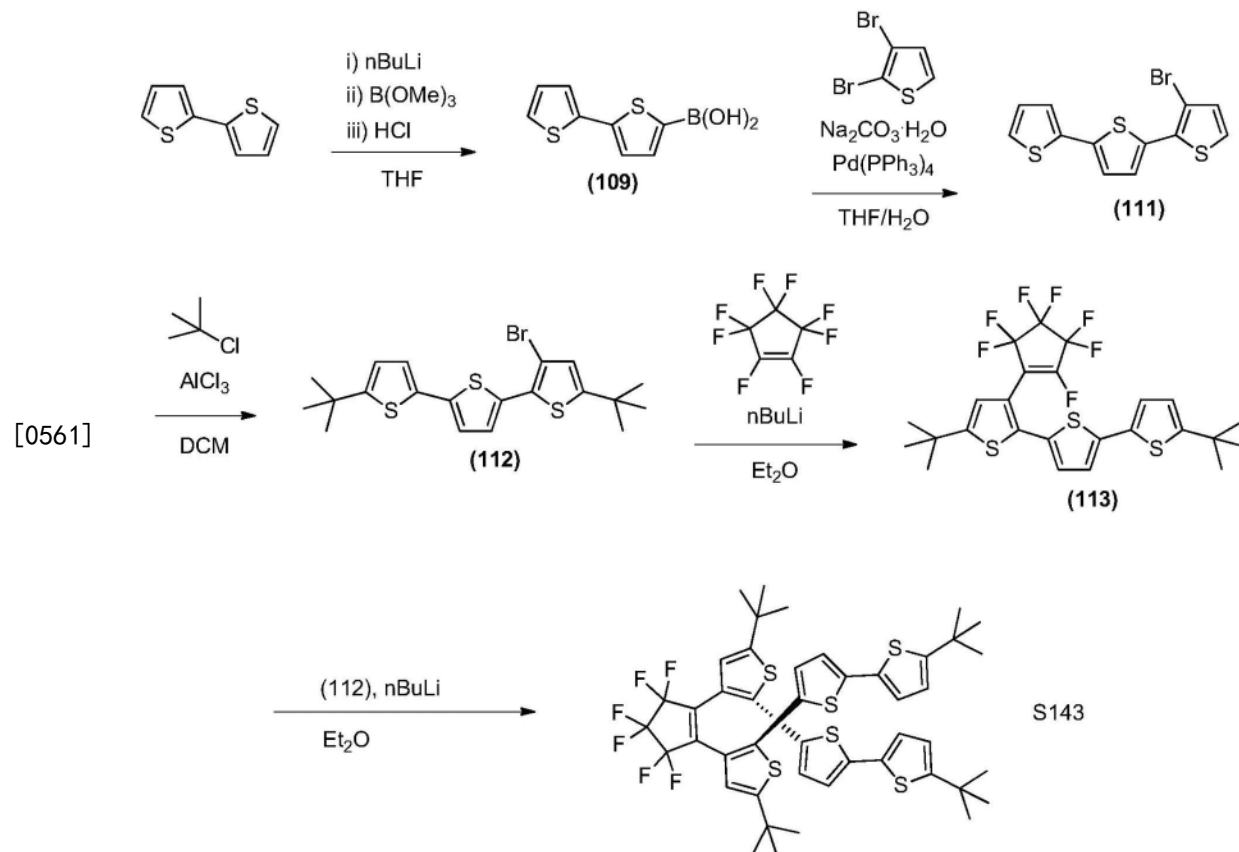
[0558]



[0559] S141的合成:将S139(7.3g,7.58mmol)和KOH(8.76g,152mmol)在水乙醇混合物(1:1;150mL)中的悬浮液加热回流两周。使该溶液冷却至RT,并在减压下浓缩该混合物。将水性悬浮液用200mL的水稀释,用醚萃取,然后用6N HCl酸化。固体形成并过滤出,用水洗涤并干燥,然后在醚/己烷中声处理并过滤。在真空下干燥黄色固体,得到5.8g(76%)的纯S141。¹H

NMR (400MHz, CDCl_3) δ 6.87 (d, $J=8.4\text{Hz}$, 4H), 6.82 (d, $J=3.4\text{Hz}$, 2H), 6.72 (d, $J=3.4\text{Hz}$, 2H), 6.65 (d, $J=8.4\text{Hz}$, 4H), 6.13 (s, 2H), 3.64 (s, 4H), 2.43 (d, $J=6.6\text{Hz}$, 4H), 1.76 (s, 8H), 1.40 (s, 18H)。

[0560] 实施例72: S143的合成-3,3'''-(全氟环戊-1-烯-1,2-二基)双(5,5''-二-叔-丁基-2,2':5',2''-三噻吩) (方案82)



[0562] (2,2'-二噻吩)-5-基-硼酸(109)的合成:在火焰干燥的、3-颈、250mL圆底烧瓶中,将2,2'-二噻吩(5.0g,30.1mmol)溶于无水THF(100mL)中并冷却至 -78°C (干冰/丙酮)。经 \sim 5分钟慢慢地加入n-BuLi在己烷(2.5M,12.6mL,31.6mmol)中的溶液。使反应混合物在 -78°C 下搅拌15分钟,然后在5分钟期间滴加硼酸三甲酯(10.1mL,90mmol)。使该反应在 -78°C 下搅拌2小时,然后温热至RT,并再搅拌1小时。通过将其倾入10% HCl 溶液(250mL)中淬灭该黄色反应混合物。用醚($2 \times 100\text{mL}$)萃取该混合物,并用水(500mL)洗涤合并的有机部分,经 MgSO_4 干燥,过滤并通过旋转蒸发除去溶剂。用水洗涤得到的黄色固体,过滤并风干,得到(109)(6.15g,97%)。该物质用于下一步而无需进一步纯化。

[0563] 3-溴-2,2':5',2''-三噻吩(111)的合成:根据方案D,以21.6mmol规模(产率37%)制备(111)。

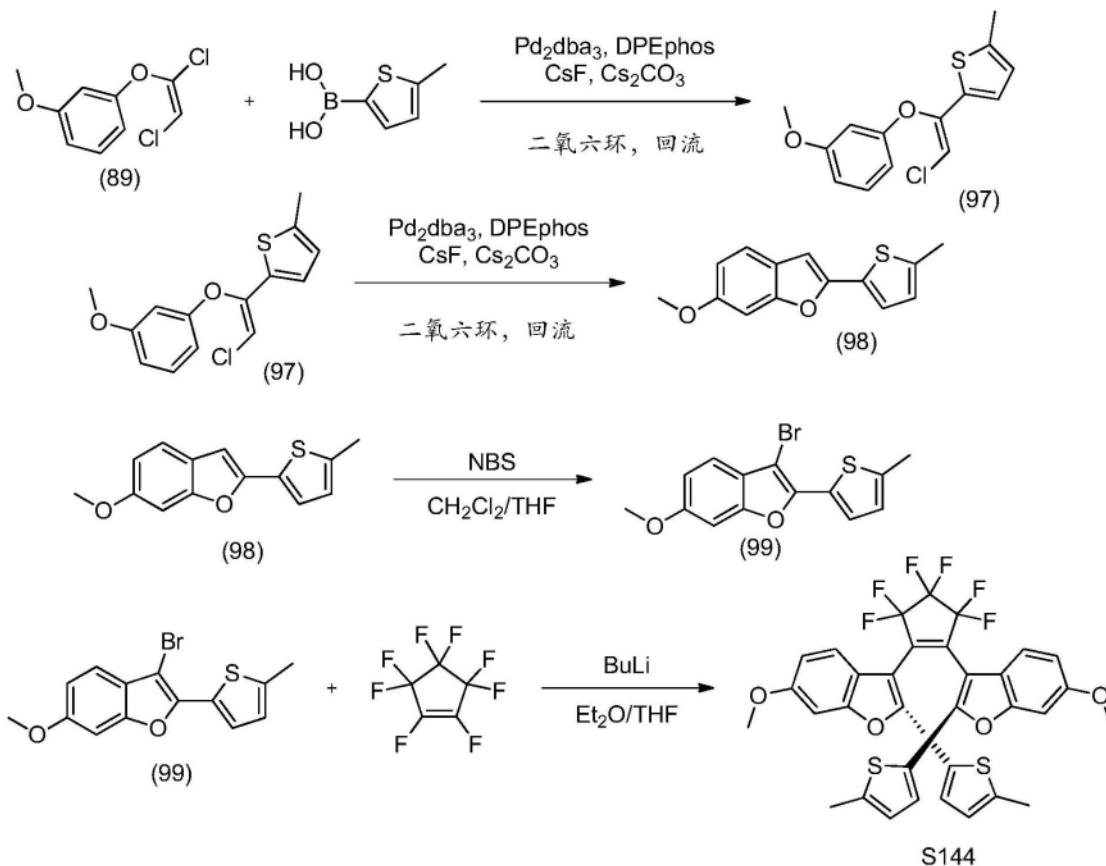
[0564] 3-溴-5,5''-二叔丁基-2,2':5',2''-三噻吩(112)的合成:根据方案E,以3.66mmol规模(产率98%)制备(112)。

[0565] 5,5''-二-叔-丁基-3-(全氟环戊-1-烯-1-基)-2,2':5',2''-三噻吩(113)的合成:在火焰干燥的、1L圆底烧瓶中,将3-溴-5,5''-二叔丁基-2,2':5',2''-三噻吩(112,4g,9.10mmol)溶于无水乙醚(400mL)中,并冷却至 -48°C (干冰/丙酮)。在5分钟期间滴加n-BuLi(在己烷中2.5M,1.5mL,3.82mmol)。使得到的黄色溶液搅拌20分钟,然后一次性加入八氟环

戊烯 (0.24mL, 1.82mmol)。将反应混合物温热至 -45℃。使反应混合物混合并慢慢地温热至 5℃, 然后倾倒入水 (300mL) 中并混合均匀, 之后用 10% HCl (100mL) 酸化。分离水相, 用 EtOAc (2×100mL) 萃取。用水 (500mL) 洗涤合并的有机相, 经 MgSO₄ 干燥, 过滤并通过旋转蒸发除去溶剂。将得到的深橙色油状物再溶于氯仿中, 并干负载在硅胶上。快速色谱 (己烷) 得到黄色油状物, 将其在甲醇中声处理, 过滤并风干, 得到呈亮黄色、粉末状固体的 113 (3.62g, 72%)。

[0566] S143的合成: 根据方案H1, 以 1.90mmol 规模 (产率 42%) 制备 S143。¹H NMR (400MHz, CDCl₃) δ 6.90 (d, J=3.7Hz, 2H), 6.84 (d, J=3.7Hz, 2H), 6.71 (d, J=3.7Hz, 2H), 6.55 (d, J=3.7Hz, 2H), 6.27 (s, 2H), 1.39 (s, 18H), 1.14 (d, J=6.1Hz, 18H)。

[0567] 实施例73: S144的合成 - 3,3'-(全氟环戊-1-烯-1,2-二基)双(6-甲氧基-2-(5-甲基噻吩-2-基)苯并呋喃) (方案83)



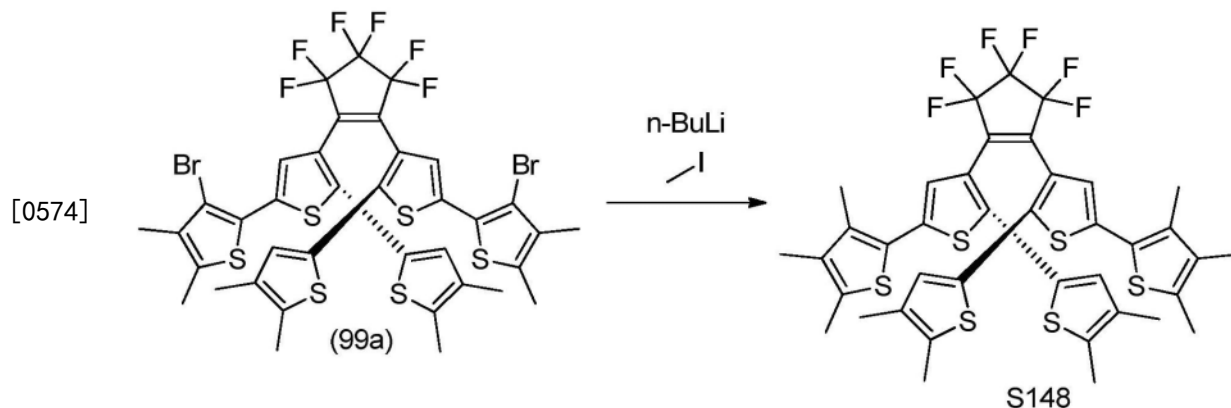
[0569] (Z)-2-(2-氯-1-(3-甲氧基苯氧基)乙烯基)-5-甲基噻吩 (97) 的合成: 根据方案J, 以 21.01mmol 规模 (产率 48.5%) 制备 (97)。

[0570] 6-甲氧基-2-(5-甲基噻吩-2-基)苯并呋喃 (98) 的合成: 将 (Z)-2-(2-氯-1-(3-甲氧基苯氧基)乙烯基)-5-甲基噻吩 (97) (4.7g, 16.74mmol)、Pd₂dba₃ (0.178g, 0.399mmol)、(氧基二(2,1-亚苯基))双(二苯基膦) (0.429g, 0.797mmol)、氟化铯 (7.27g, 47.8mmol) 和碳酸铯 (15.58g, 47.8mmol) 放入 250mL 三颈圆底烧瓶中, 用隔膜密封, 并用氩气吹扫 20-30 分钟。加入 100mL 二氧六环。剧烈搅拌溶液, 使其回流 18 小时并冷却。分离各层, 用 DCM 再次萃取水层。用盐水洗涤合并的有机层, 用无水 MgSO₄ 干燥, 过滤并浓缩。通过柱纯化产物, 得到 (98) (3.38g, 13.83mmol, 产率 87%)。

[0571] 3-溴-6-甲氧基-2-(5-甲基噻吩-2-基)苯并呋喃(99)的合成:根据方案F4,以13.5mmol规模(产率100%)制备(99)。

[0572] S144的合成:根据方案H3,以1.3mmol规模(产率19%)制备S144。¹H NMR (400MHz, CDCl₃) δ7.16 (d, J=8.7Hz, 2H), 6.85 (d, J=2.2Hz, 2H), 6.75 (dd, J=8.8, 2.3Hz, 2H), 6.72 (d, J=3.6Hz, 2H), 6.27 (dd, J=3.5, 1.0Hz, 2H), 3.83 (s, 6H), 2.19 (s, 6H)。

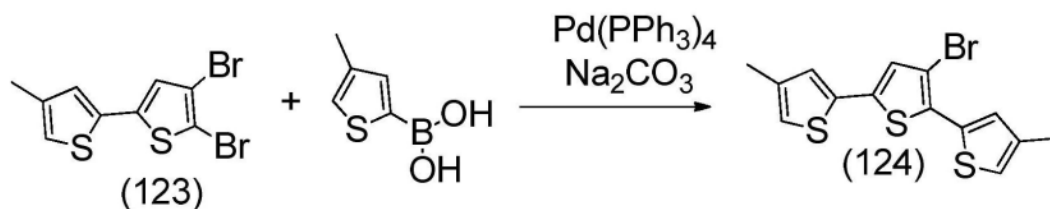
[0573] 实施例74:S148的合成-4',4'''-(全氟环戊-1-烯-1,2-二基)双(3,4,4'',5,5''-五甲基-2,2':5',2''-三噻吩)(方案84)



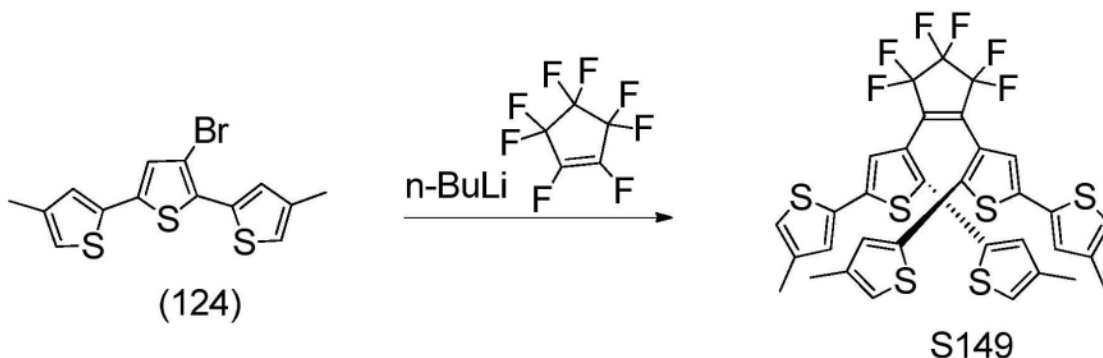
[0575] 4',4'''-(全氟环戊-1-烯-1,2-二基)双(3-溴-4,4'',5,5''-四甲基-2,2':5',2''-三噻吩)(99a)的合成:在-20℃下,向S011(0.56g,0.78mmol)在干燥DCM中的溶液中加入溴(0.23g,1.437mmol)溶液。在RT下搅拌该混合物5小时,用水洗涤,并用醚萃取。分离有机层,并通过旋转蒸发除去溶剂。在醚/甲醇(1:5)中声处理残余物,过滤并干燥,得到黄色固体(0.51g,76%)。

[0576] S148的合成:在-30℃下,将n-BuLi(在己烷中2.5M,0.45mL,1.13mmol)加入到化合物99a(0.41g,0.437mmol)在THF(35mL)中的溶液中。在10分钟之后,加入碘甲烷(1mL,16.1mmol),搅拌该混合物并温热至RT,然后再搅拌30分钟,蒸发溶剂。将残余物用水洗涤,并用己烷萃取,经MgSO₄干燥,并蒸发溶剂,得到呈黄色固体的S148(0.341g,0.421mmol,粗产物产率97%)。通过制备性TLC,使用己烷/DCM(25%)作为洗脱液纯化发色团。¹H NMR (400MHz, CDCl₃) δ6.42 (s, 2H), 6.41 (s, 2H), 2.37 (s, 6H), 2.23 (s, 6H), 2.10 (s, 6H), 2.06 (s, 6H), 1.91 (s, 6H)。

[0577] 实施例75:S149的合成-3',3'''-(全氟环戊-1-烯-1,2-二基)双(4,4''-二甲基-2,2':5',2''-三噻吩)(方案85)



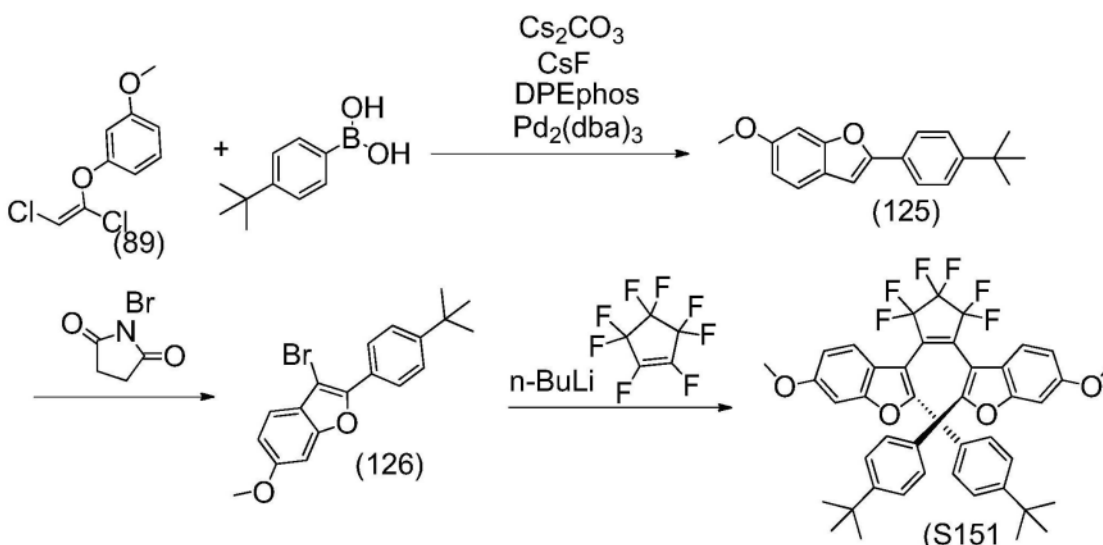
[0578]



[0579] 3'-溴-4,4''-二甲基-2,2':5',2''-三噻吩 (124) 的合成:根据方案D,以29mmol规模(产率66%)制备(124)。

[0580] S149的合成:根据方案H1,以4.79mmol规模(产率33%)制备S149。¹H NMR (400MHz, CDCl₃) δ6.88 (d, J=1.3Hz, 2H), 6.81 (s, 2H), 6.72 (s, 2H), 6.48 (d, J=1.3Hz, 2H), 6.40 (s, 2H), 2.26 (s, 6H), 1.98 (s, 6H)。

[0581] 实施例76:S151的合成-3,3'-(全氟环戊-1-烯-1,2-二基)双(2-(4-(叔-丁基)苯基)-6-甲氧基苯并呋喃) (方案86)



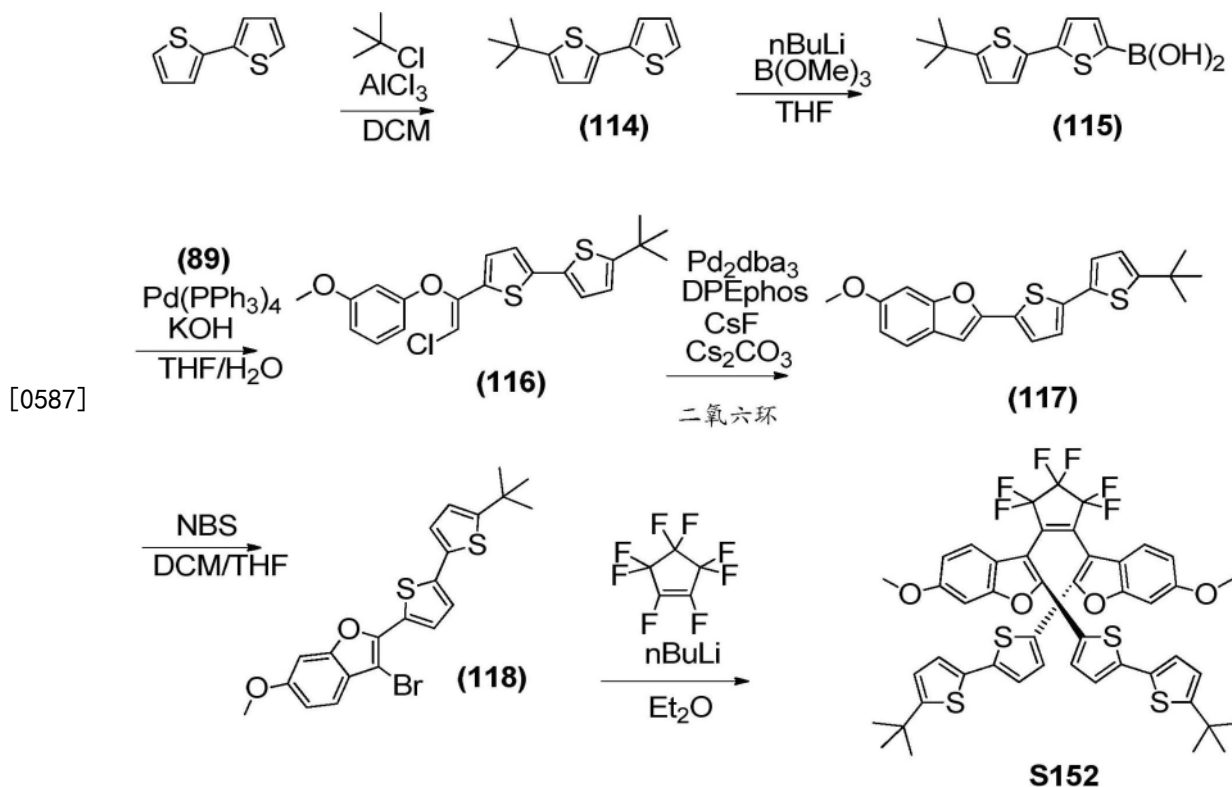
[0583] 2-(4-叔-丁基苯基)-6-甲氧基苯并呋喃 (125) 的合成:根据方案J,以13.0mmol规模(产率52%)制备(125)。¹H NMR (400MHz, CDCl₃) δ7.79-7.71 (m, 2H), 7.48-7.45 (m, 2H), 7.43 (d, J=8.5Hz, 1H), 7.08 (d, J=2.1Hz, 1H), 6.91 (s, 1H), 6.87 (dd, J=8.5, 2.1Hz, 1H), 3.88 (s, 3H), 1.36 (s, 9H)。

[0584] 3-溴-6-甲氧基-2-(5-甲基噻吩-2-基)苯并呋喃 (126) 的合成:根据方案F4,以12.8mmol规模(产率98%)制备(126)。¹H NMR (400MHz, CDCl₃) δ8.11-8.02 (m, 2H), 7.54-7.48 (m, 2H), 7.40 (d, J=8.6Hz, 1H), 7.04 (d, J=2.1Hz, 1H), 6.94 (dd, J=8.6, 2.1Hz, 1H), 3.88

(s, 3H), 1.37 (s, 9H)。

[0585] S151的合成:根据方案H3,以0.73mmol规模(产率14%)制备S151。¹H NMR (400MHz, CDCl₃) δ7.16-7.03 (m, 10H), 6.77 (d, J=2.2Hz, 2H), 6.65 (dd, J=8.8, 2.2Hz, 2H), 3.78 (s, 6H), 1.16 (s, 18H)。

[0586] 实施例77:S152的合成-3,3'-(全氟环戊-1-烯-1,2-二基)双(2-(5'-(叔-丁基)-[2,2'-二噻吩]-5-基)-6-甲氧基苯并呋喃)(方案87)



[0588] 5-(叔-丁基)-2,2'-二噻吩(114)的合成:将2,2'-二噻吩(10g, 60.1mmol)溶于DCM(300mL)中,并加入2-氯-2-甲基丙烷(7.95g, 72.2mmol)。一次性加入氯化铝(8.82g, 66.2mmol),无色溶液立即变成绿色/褐色。在室温下,将反应混合物搅拌30分钟,然后倾倒入水(500mL)中,混合均匀并分离。用DCM(200mL)萃取水性部分,并用盐水(2×400mL)洗涤合并的有机相,经MgSO₄干燥,过滤并通过旋转蒸发除去溶剂,得到澄清、绿色油状物(13.3g, 99%),其用于下一步中而无需进一步纯化。¹H NMR (400MHz, CDCl₃) δ7.17 (dd, J=5.1, 1.1Hz, 1H), 7.10 (dd, J=3.6, 1.1Hz, 1H), (dd, J=5.1, 3.6Hz, 1H), 6.98 (d, J=3.6Hz, 1H), 6.73 (d, J=3.7Hz, 1H), 1.40 (s, 9H)。

[0589] (5'-(叔-丁基)-[2,2'-二噻吩]-5-基)硼酸(115)的合成:在火焰干燥的、500mL圆底烧瓶中,将5-(叔-丁基)-2,2'-二噻吩(来自U152-001, 13g, 58.5mmol)溶于无水THF(200mL)中,并将该溶液冷却至-78℃(干冰/丙酮)。经10分钟期间滴加正丁基锂(在己烷中2.5M, 25.7mL, 64.3mmol),并使得到的绿色溶液搅拌15分钟。经10分钟期间滴加硼酸三甲酯(19.6mL, 175mmol),并在-78℃下搅拌得到的浅黄色溶液2小时,然后温热至室温,并搅拌1小时。通过将其倾倒入10% HCl(500mL)中淬灭反应。分离有机相,并用醚(250mL)萃取水相。将合并的有机物用水(500mL)洗涤,经MgSO₄干燥,过滤并通过旋转蒸发除去溶剂。将得到的绿色固体在真空下干燥,得到15g(产率96%),其用于下一步而无需进一步纯化。

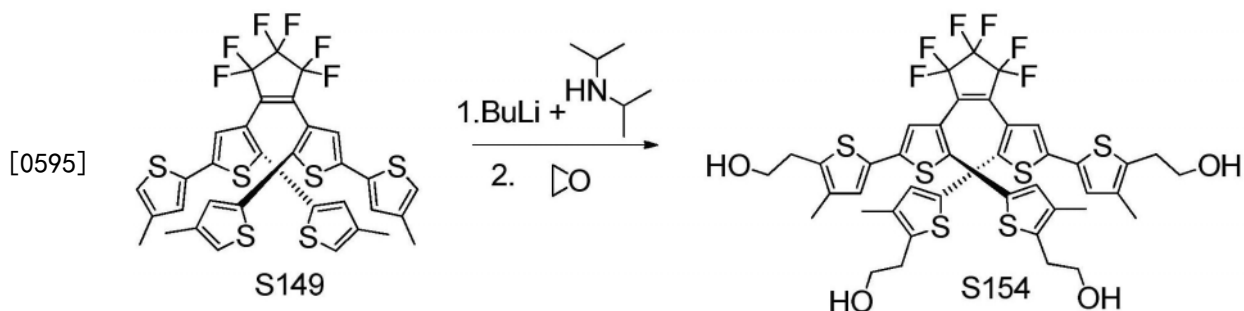
[0590] (Z)-5-(叔-丁基)-5'-(2-氯-1-(3-甲氧基苯氧基)乙烯基)-2,2'-二噻吩(116)的合成:在3颈、1L圆底烧瓶中,将(5'-(叔丁基)-[2,2''-二噻吩]-5-硼酸(10.5g,39.4mmol)、(E)-1-((1,2-二氯乙烯基)氧基)-3-甲氧基苯(8.2g,37.6mmol)溶于THF(200mL)中,并加入在水(130mL)中的KOH(4.4g,79mmol)。通过鼓泡氩气通过溶液1小时使反应混合物脱氧。加入四(三苯基膦)钯(0)(2.17g,1.9mmol),并将反应混合物加热回流18小时。在冷却至室温之后,将该混合物倾倒入水(500mL)中,混合均匀并分离。用醚(250mL)萃取水部分,并用水(500mL)洗涤合并的有机部分,经MgSO₄干燥,过滤并通过旋转蒸发除去溶剂。将得到的橙色浆液再溶于DCM中,且沉积在二氧化硅上。快速色谱(combi-flash,己烷)得到黄色粉末状固体(2.97g,20%)。¹H NMR(400MHz,CDCl₃) δ7.20-7.15(m,1H),6.97(d,J=3.8Hz,1H),6.95(d,J=3.7Hz,1H),6.91(d,J=3.8Hz,1H),6.71(d,J=3.7Hz,1H),6.62-6.57(m,3H),6.34(s,1H),3.78(s,3H),1.37(s,9H)。

[0591] 2-(5'-(叔-丁基)-[2,2'-二噻吩]-5-基)-6-甲氧基苯并咪唑(117)的合成:将(Z)-5-(叔-丁基)-5'-(2-氯-1-(3-甲氧基苯氧基)乙烯基)-2,2'-二噻吩(2.9g,7.16mmol)和DPEphos(0.19g,0.36mmol)溶于无水1,4-二氧六环(40mL)中。加入碳酸铯(7.0g,21.5mmol)和氟化铯(3.3g,21.5mmol),并通过鼓泡氩气通过其1小时使反应混合物脱氧。加入三(双亚苄基丙酮)双钯(0)(0.16g,0.18mmol),并将反应混合物加热回流20小时。在冷却至室温之后,将反应混合物过滤,倾倒入水(250mL)中,混合均匀并分离。用醚(2×200mL)萃取水性部分,并用水(500mL)洗涤合并的有机相,经MgSO₄干燥,过滤并通过旋转蒸发除去溶剂。将得到的褐色固体再溶于DCM(250mL)中,并沉积在硅胶上。快速色谱(combi-flash,己烷)得到黄色粉末状固体,1.53g(58%)。¹H NMR(600MHz,CDCl₃) δ7.40(d,J=8.5Hz,1H),7.29(d,J=3.8Hz,1H),7.07(d,J=3.8Hz,1H),7.04(d,J=1.4Hz,1H),7.01(d,J=3.6Hz,1H),6.86(dd,J=8.5,2.2Hz,1H),6.76(s,1H),6.75(d,J=3.6Hz,1H),3.87(s,3H),1.41(s,9H)。

[0592] 3-溴-2-(5'-(叔-丁基)-[2,2'-二噻吩]-5-基)-6-甲氧基苯并咪唑(118)的合成:根据方案F4,以3.4mmol规模(产率85%)制备(118)。¹H NMR(600MHz,CDCl₃) δ7.64(d,J=3.9Hz,1H),7.36(d,J=8.6Hz,1H),7.13(d,J=3.9Hz,1H),7.06(d,J=3.6Hz,1H),7.01(d,J=2.0Hz,1H),6.93(dd,J=8.6,2.2Hz,1H),6.76(d,J=3.7Hz,1H),3.88(s,3H),1.41(s,9H)。

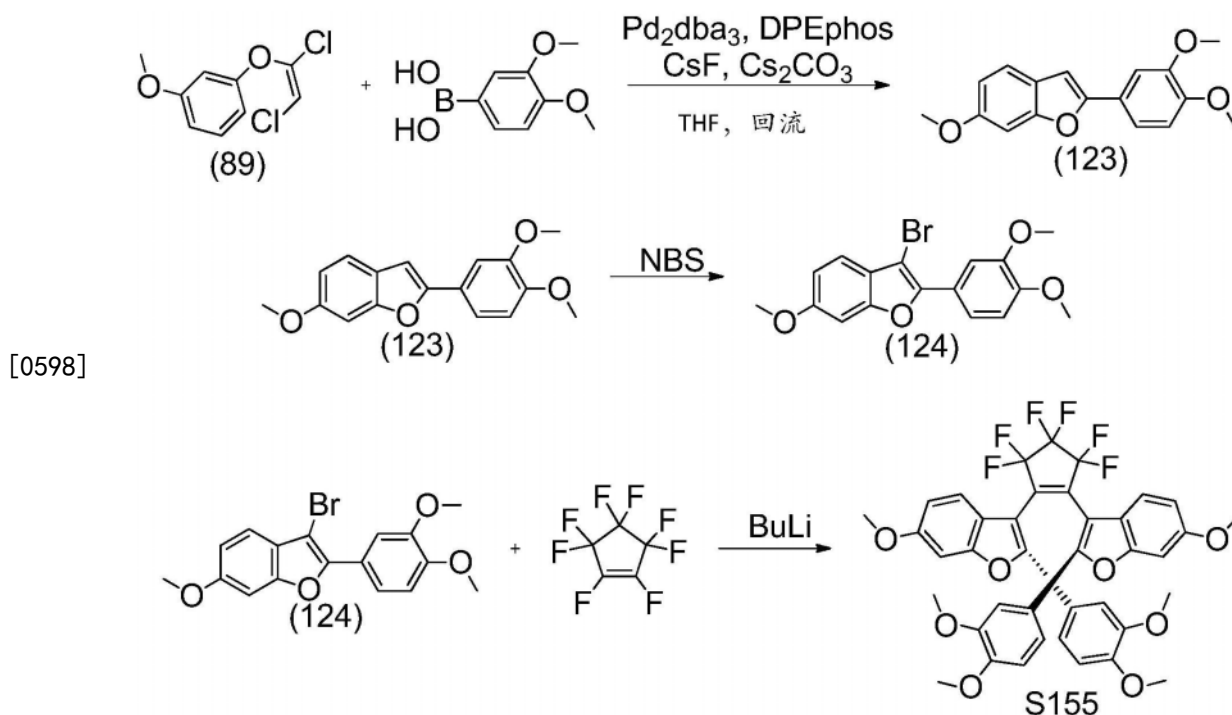
[0593] S152的合成:根据方案H2,以9.9μmol规模(产率0.6%)制备S152。¹H NMR(400MHz,CDCl₃) δ7.20(d,J=8.7Hz,1H),6.80(d,J=3.7Hz,1H),6.79(d,J=3.8Hz,1H),6.75(d,J=2.2Hz,1H),6.72(d,J=3.7Hz,1H),6.64(dd,J=8.8,2.3Hz,1H),6.55(d,J=3.8Hz,1H),3.61(s,3H),1.42(s,9H)。

[0594] 实施例78:S154的合成(方案88)



[0596] S154的合成:在0℃下,通过将BuLi (0.9mL, 2.25mmol) 加入到二异丙胺 (0.25mL, 2.25mmol) 在THF (10mL) 中的溶液中,同时搅拌10分钟制备LDA。在0℃下,加入在THF (25mL) 中的S149 (0.365g, 0.5mmol), 同时再搅拌10分钟,并冷却至-78℃。加入环氧乙烷 (0.11g, 2.5mmol), 并搅拌2小时,逐渐温热至RT。用水 (30mL) 和10% HCl溶液淬灭反应。用醚 (2 × 100mL) 萃取有机相,用盐水 (10mL) 洗涤,并在减压下浓缩。通过柱色谱,用己烷/乙酸乙酯洗脱,纯化粗产物,得到S154。产率50mg (11%)。¹H NMR (400MHz, CDCl₃) δ 6.81 (s, 1H), 6.42 (s, 1H), 6.39 (s, 1H), 3.87 (t, J=5.8Hz, 2H), 3.55 (t, J=7.1Hz, 2H), 2.97 (t, J=5.8Hz, 2H), 2.70 (t, J=7.1Hz, 2H), 2.18 (s, 3H), 1.96 (s, 3H), 1.88 (s, 4H)。

[0597] 实施例79: S155的合成-3,3'- (全氟环戊-1-烯-1,2-二基) 双(2- (3,4-二甲氧基苯基) -6-甲氧基苯并呋喃) (方案89)



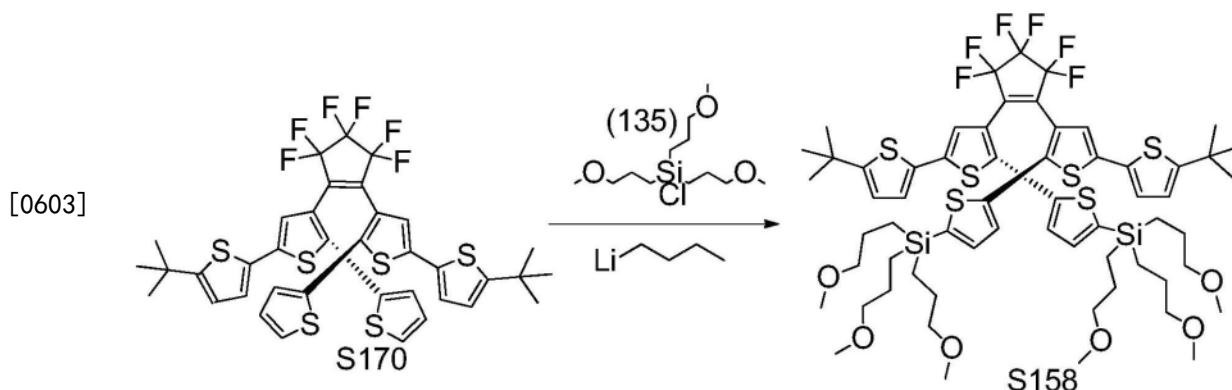
[0599] 2- (3,4-二甲氧基苯基) -6-甲氧基苯并呋喃 (123) 的合成:根据方案J,以26.4mmol 规模 (产率76.0%) 制备 (123)。

[0600] 3-溴-2- (3,4-二甲氧基苯基) -6-甲氧基苯并呋喃 (124) 的合成:根据方案F4,以 24.53mmol 规模 (产率93%) 制备 (124)。

[0601] S155的合成:在包含3-溴-2- (3,4-二甲氧基苯基) -6-甲氧基苯并呋喃 (2g, 5.51mmol) 的100-mL圆底烧瓶中,将无水叔-丁基甲基醚 (比例:2, 体积:40ml) 和THF (比例: 1.000, 体积:20.00ml) 的混合物在丙酮/干冰浴中冷却至-78℃。慢慢地加入丁基锂

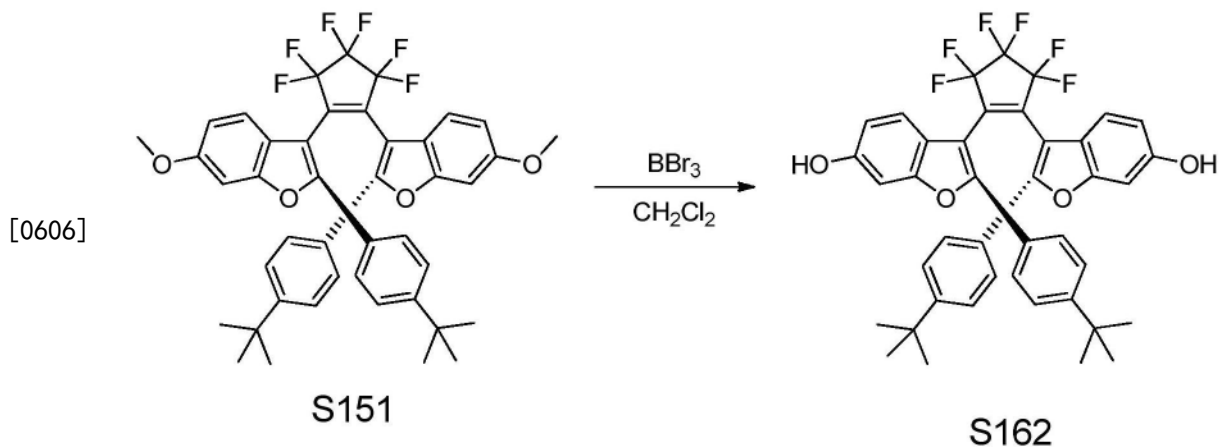
(2.313ml, 5.78mmol), 接着加入全氟环戊-1-烯(0.369ml, 2.75mmol)。搅拌反应混合物1小时,同时温度逐渐升高。通过加入盐水终止反应,并将该混合物转移至分液漏斗。用乙酸乙酯萃取有机层,并经无水硫酸镁干燥。将产物通过色谱柱,使用Combi Flash Rf用纯己烷洗脱纯化,然后从乙醇中结晶,得到呈黄色固体的3,3'-(全氟环戊-1-烯-1,2-二基)双(2-(3,4-二甲氧基苯基)-6-甲氧基苯并呋喃)(0.408g, 0.551mmol, 产率20%)。¹H NMR (600MHz, CDCl₃) δ6.98 (d, J=8.6Hz, 2H), 6.83 (d, J=2.1Hz, 2H), 6.71 (dd, J=8.7, 2.2Hz, 2H), 6.60 (d, J=8.2Hz, 2H), 6.59 (s, 2H), 6.32 (d, J=8.2Hz, 2H), 3.84 (s, 6H), 3.82 (s, 6H), 3.70 (s, 6H)。

[0602] 实施例80:S158的合成(方案90)



[0604] 向在-10--15°C下的S170(2g, 2.56mmol)在THF/醚(100mL; 1:1)中的溶液中加入n-BuLi的溶液(2.4mL, 5.63mmol)。反应混合物变成褐色,搅拌15-20分钟,之后加入三(3-甲氧基丙基)氯硅烷(chlorotris(3-methoxypropyl)silane)(化合物(135); 1.6g, 5.66mmol)。将该混合物在-10--15°C下搅拌1小时(TLC),用甲醇(6mL)淬灭,接着用水(6mL)淬灭。然后,加入饱和的氯化钠(30mL)。用醚萃取该混合物,用盐水洗涤并在减压下浓缩。CombiFlash色谱(洗脱液己烷/乙酸乙酯;梯度至40%),得到1.7g(1.335mmol; 产率52%)的S158。¹H NMR (400MHz, CDCl₃) δ6.91 (d, J=3.4Hz, 2H), 6.86 (d, J=3.6Hz, 2H), 6.72 (d, J=3.6Hz, 2H), 6.69 (d, J=3.4Hz, 2H), 6.30 (s, 2H), 3.33-3.29 (m, 30H), 1.63-1.53 (m, 12H), 1.41 (s, 18H), 0.77-0.69 (m, 12H)。

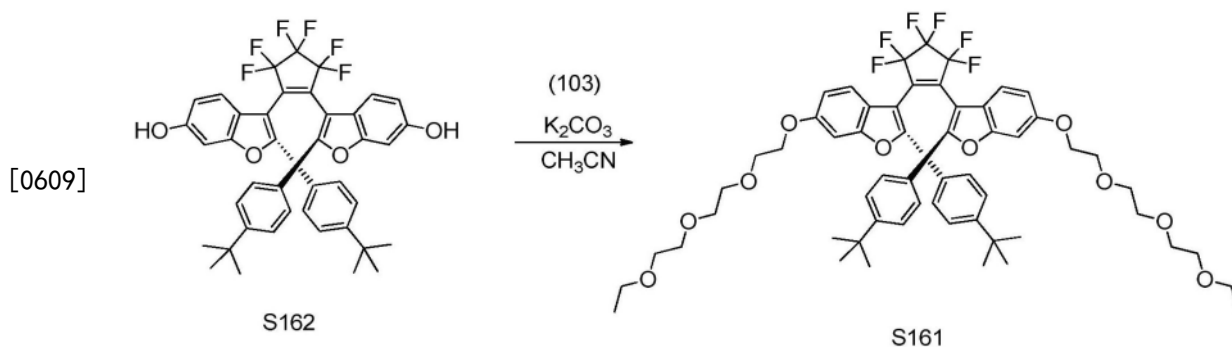
[0605] 实施例81:S162的合成-3,3'-(全氟环戊-1-烯-1,2-二基)双(2-(4-(叔-丁基)苯基)苯并呋喃-6-醇)(方案91)



[0607] S162的合成:在室温下,在包含3,3'-(全氟环戊-1-烯-1,2-二基)双(2-(4-(叔-丁基)

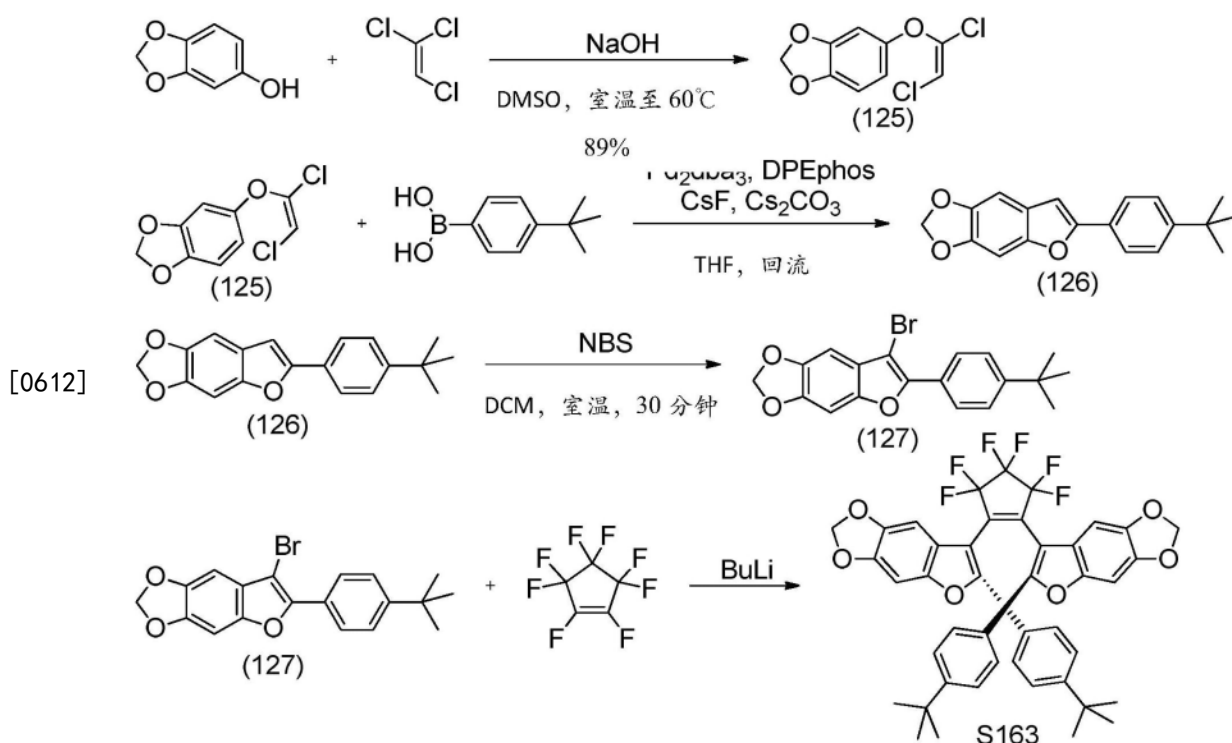
基) 苯基)-6-甲氧基苯并呋喃) (1g, 1.365mmol) 在无水二氯甲烷 (比例:1, 体积:50ml) 的溶液的单颈圆底烧瓶中滴加三溴硼烷 (1.8ml, 18.68mmol)。将反应混合物搅拌回流2小时。在2小时之后的TLC显示所有的起始原料都被耗尽。用甲醇 (剧烈反应) 淬灭反应。用10% HCl 的水溶液洗涤粗产物, 用DCM萃取, 然后经无水硫酸镁干燥。将得到的固体沉积在硅胶上, 并通过使用CombiFlashRf的色谱柱, 用纯DCM洗脱纯化, 得到呈蓬松状黄色 (fluffy yellow) 固体的产物3,3'-(全氟环戊-1-烯-1,2-二基) 双(2-(4-(叔-丁基) 苯基) 苯并呋喃-6-醇) (0.96g, 1.362mmol, 100% 产率)。¹H NMR (500MHz, CDCl₃) δ7.1 (AB, J=8.4Hz, 8H), 7.06 (m, 2H), 6.73 (d, J=2.1Hz, 2H), 6.54 (dd, J=8.6, 2.2Hz, 2H), 4.77 (s, 2H), 1.18 (s, 18H)。

[0608] 实施例82: S161的合成-3,3'-(全氟环戊-1-烯-1,2-二基) 双(2-(4-(叔-丁基) 苯基)-6-(2-(2-(2-乙氧基乙氧基) 乙氧基) 乙氧基) 苯并呋喃) (方案92)



[0610] S161的合成: 在室温下, 在氩气下, 在单颈圆底烧瓶中, 将3,3'-(全氟环戊-1-烯-1,2-二基) 双(2-(4-(叔-丁基) 苯基) 苯并呋喃-6-醇) (0.9g, 1.277mmol) 溶于乙腈 (比例:1, 体积:50ml) 中, 然后加入碳酸钾 (0.706g, 5.11mmol)。向得到的悬浮液中一次性加入4-甲基苯磺酸2-(2-(2-乙氧基乙氧基) 乙氧基) 乙基酯 (103) (1.061g, 3.19mmol) 在无水乙腈中的溶液, 并将该混合物搅拌回流过夜。使反应混合物冷却至室温, 倾倒入包含水的分液漏斗中。用乙酸乙酯萃取有机层, 并经硫酸镁干燥。浓缩滤液, 得到呈红色/褐色油状物的粗产物。将粗产物以溶液形式装入色谱柱中, 并使用CombiFlash Rf (从在己烷中的10% 乙酸乙酯开始, 直到在己烷中的40% 乙酸乙酯) 纯化, 得到呈稠状红色油状物的产物 (暗态) 3,3'-(全氟环戊-1-烯-1,2-二基) 双(2-(4-(叔-丁基) 苯基)-6-(2-(2-(2-乙氧基乙氧基) 乙氧基) 乙氧基) 苯并呋喃) (1.2g, 1.171mmol, 产率92%)。¹H NMR (400MHz, CDCl₃) δ7.12 (d, J=8.5Hz, 4H), 7.07 (m, 6H), 6.78 (d, J=2.1Hz, 2H), 6.66 (dd, J=8.8, 2.2Hz, 2H), 4.08 (t, J=4.68Hz, 4H), 3.85 (t, J=5.20Hz, 4H), 3.74 (m, 4H), 3.72-3.63 (m, 8H), 3.60 (m, 4H), 3.53 (q, J=7.0Hz, 4H), 1.21 (t, J=7.0Hz, 6H), 1.16 (s, 18H)。

[0611] 实施例83: S163的合成-7,7'-(全氟环戊-1-烯-1,2-二基) 双(6-(4-(叔-丁基) 苯基)-[1,3]二氧杂环戊烯并[4,5-f] 苯并呋喃) (方案93)



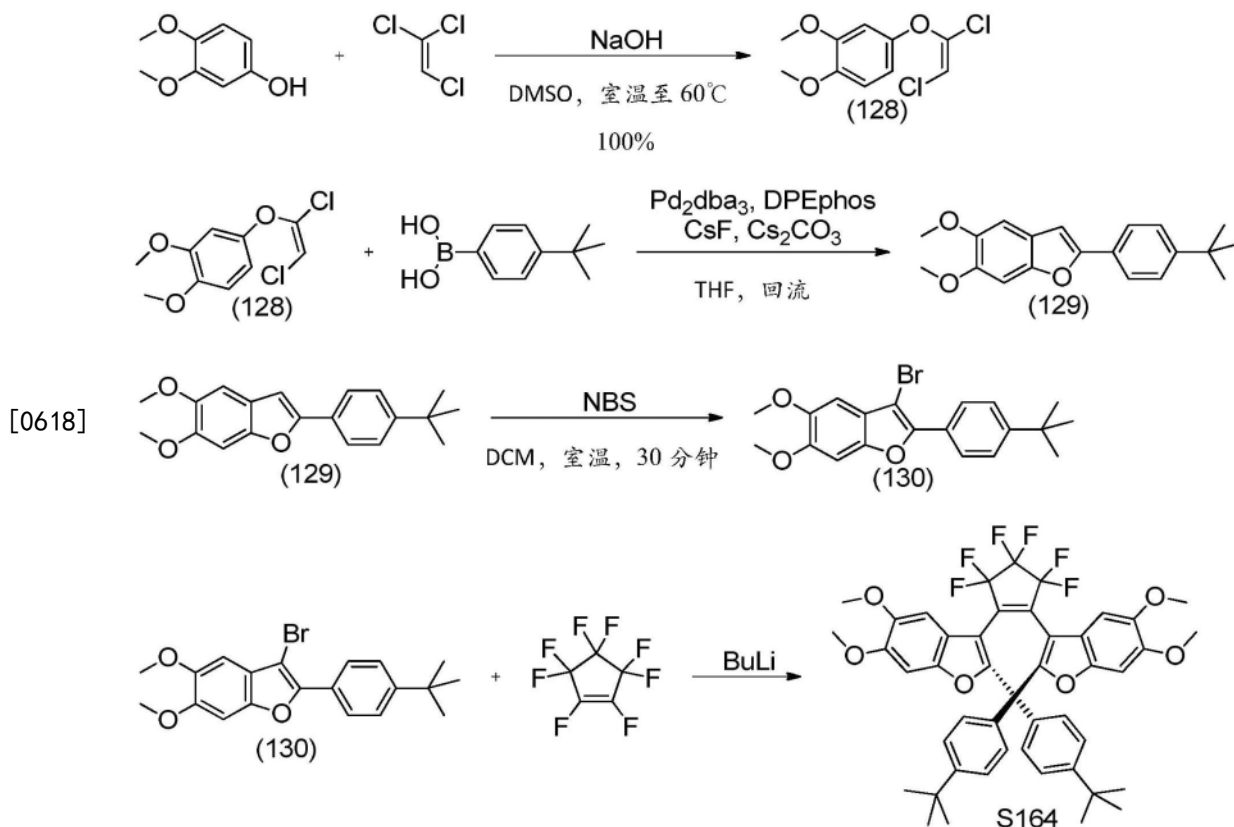
[0613] (E)-5-((1,2-二氯乙烯基)氧基)苯并[d][1,3]二氧杂环戊烯(125)的合成:根据方案I,以644mmol规模(产率89%)制备(125)。

[0614] 6-(4-(叔-丁基)苯基)-[1,3]二氧杂环戊烯并[4,5-f]苯并呋喃(126)的合成:根据方案J,以43.1mmol规模(总产率68.2%)制备(126)。获得呈两种异构体混合物形式的(126)(根据¹H NMR谱,产物:副产物的比例为41:59)。

[0615] 7-溴-6-(4-(叔-丁基)苯基)-[1,3]二氧杂环戊烯并[4,5-f]苯并呋喃(127)的合成:根据方案F1,以38.59mmol规模(总产率84.0%)制备(127)。获得呈两种异构体混合物形式的(127)(根据¹H NMR谱,比例为42:58)。通过多色谱柱分离两种异构体。总共,获得:8-溴-7-(4-(叔-丁基)苯基)-[1,3]二氧杂环戊烯并[4,5-e]苯并呋喃(8.4g,22.51mmol,产率49.0%)和7-溴-6-(4-(叔-丁基)苯基)-[1,3]二氧杂环戊烯并[4,5-f]苯并呋喃(6.0g,16.08mmol,产率35.0%)。

[0616] S163的合成:根据方案H3,以2.01mmol规模(总产率25.0%)制备S163。也产生副产物(131)(结构参见方案95)。¹H NMR(400MHz,CDCl₃) δ7.14-7.09(A₂,8H),6.73(s,2H),6.62(s,2H),5.93(s,4H),1.20(s,18H)。

[0617] 实施例84:S164的合成-3,3'-(全氟环戊-1-烯-1,2-二基)双(2-(4-(叔-丁基)苯基)-5,6-二甲氧基苯并呋喃)(方案94)



[0619] (E)-4-((1,2-二氯乙烯基)氧基)-1,2-二甲氧基苯 (128) 的合成: 根据方案I, 以 162mmol 规模 (产率 100%) 制备 (128)。

[0620] 2-(4-(叔-丁基)苯基)-5,6-二甲氧基苯并呋喃 (129) 的合成: 根据方案J, 以 19.33mmol 规模 (产率 40.1%) 制备 (129)。

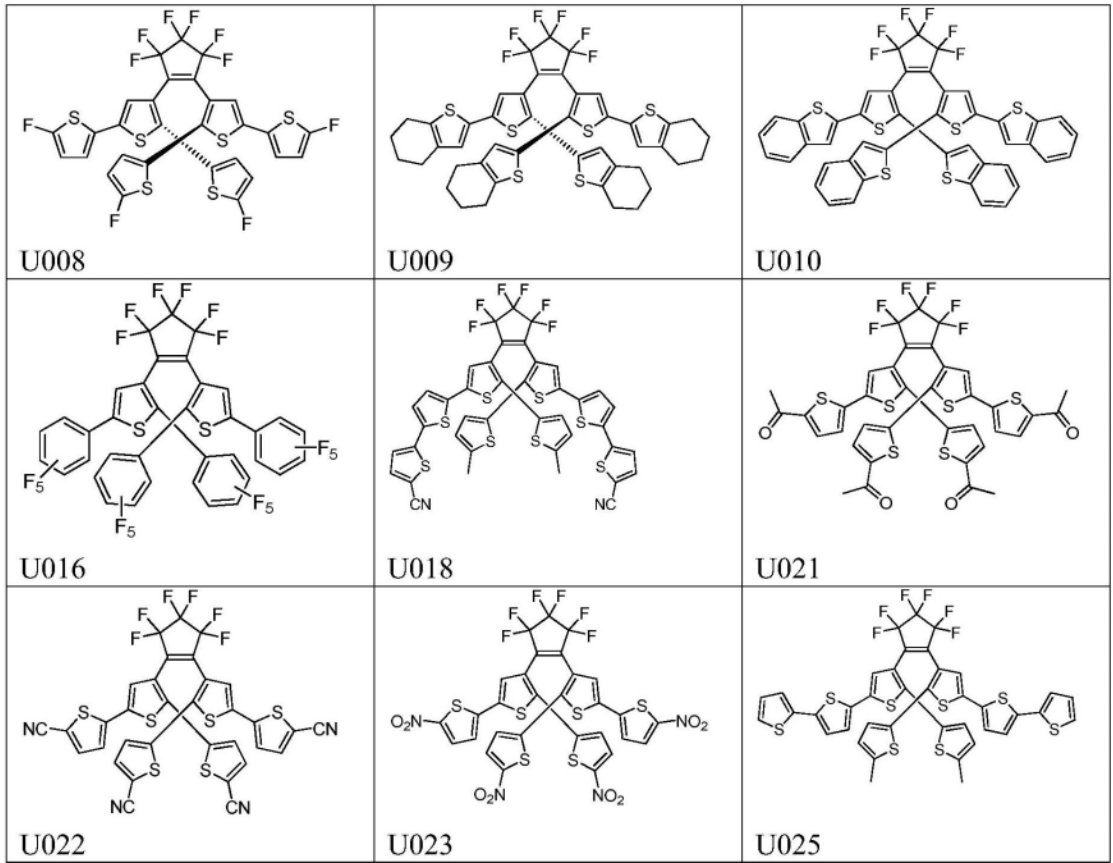
[0621] 3-溴-2-(4-(叔-丁基)苯基)-5,6-二甲氧基苯并呋喃 (130) 的合成: 根据方案F2, 以 19.27mmol 规模 (产率 100%) 制备 (130)。

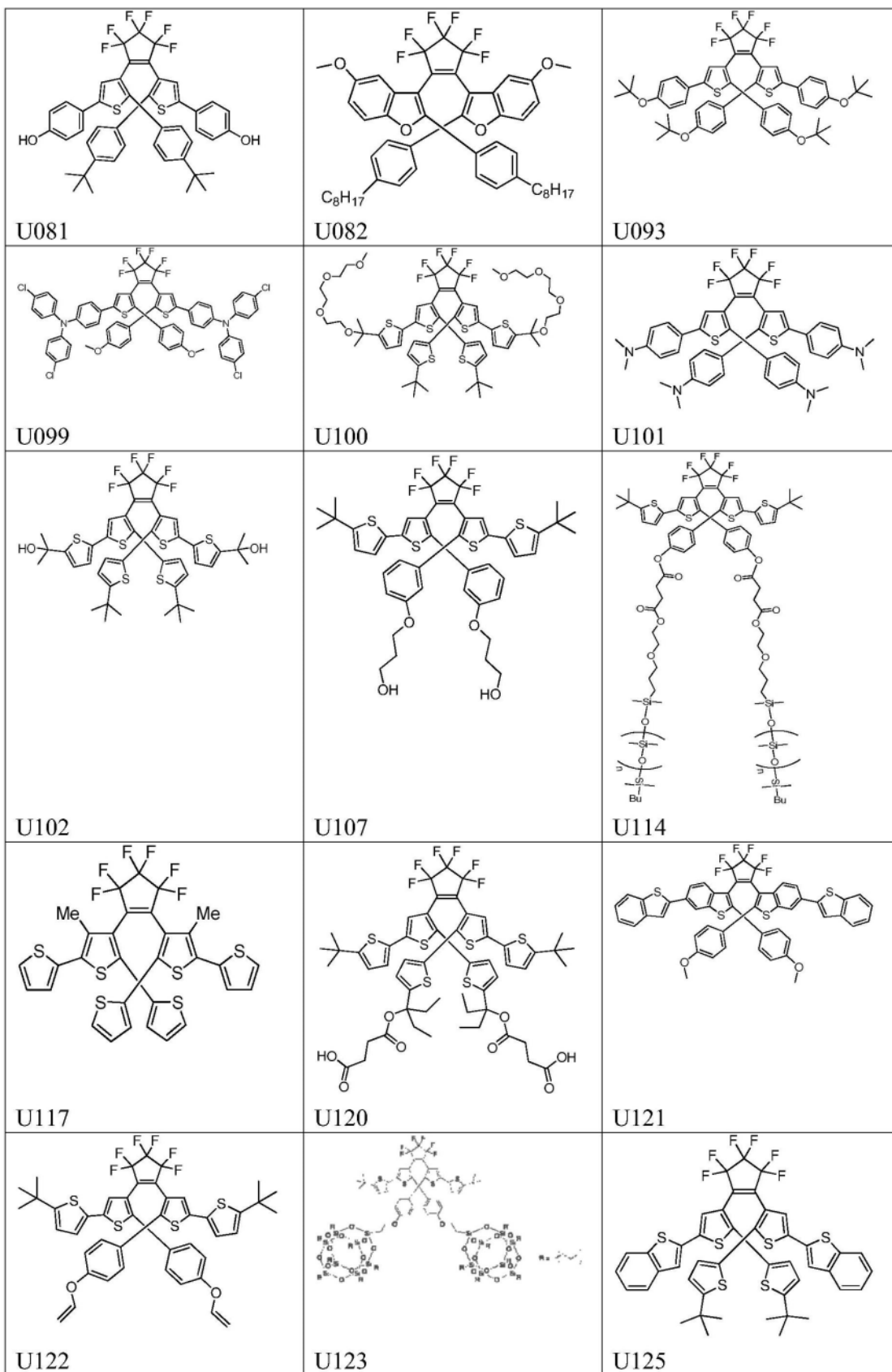
[0622] S164 的合成: 根据方案H3, 以 2.65mmol 规模 (产率 27.5%) 制备 S164。也产生副产物 (139) (结构参见方案96)。 ^1H NMR (400MHz, CDCl_3) δ 7.13-7.05 (A_2 , 8H), 6.81 (s, 2H), 6.75 (s, 2H), 3.86 (s, 6H), 3.76 (s, 6H), 1.12 (s, 18H)。

[0623] 实施例85: 其它化合物

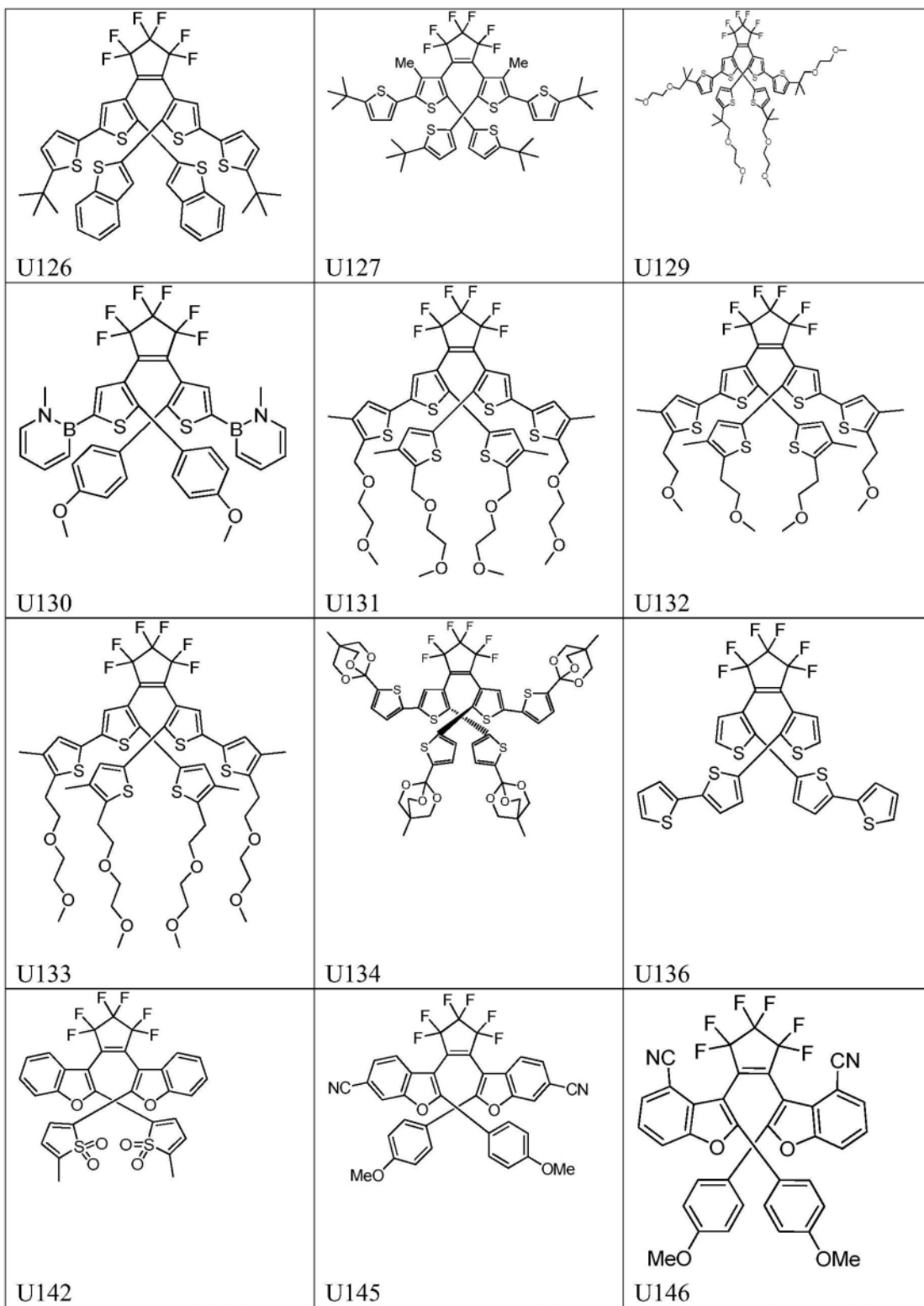
[0624] 根据式I-X 的其它化合物示例在表8中。

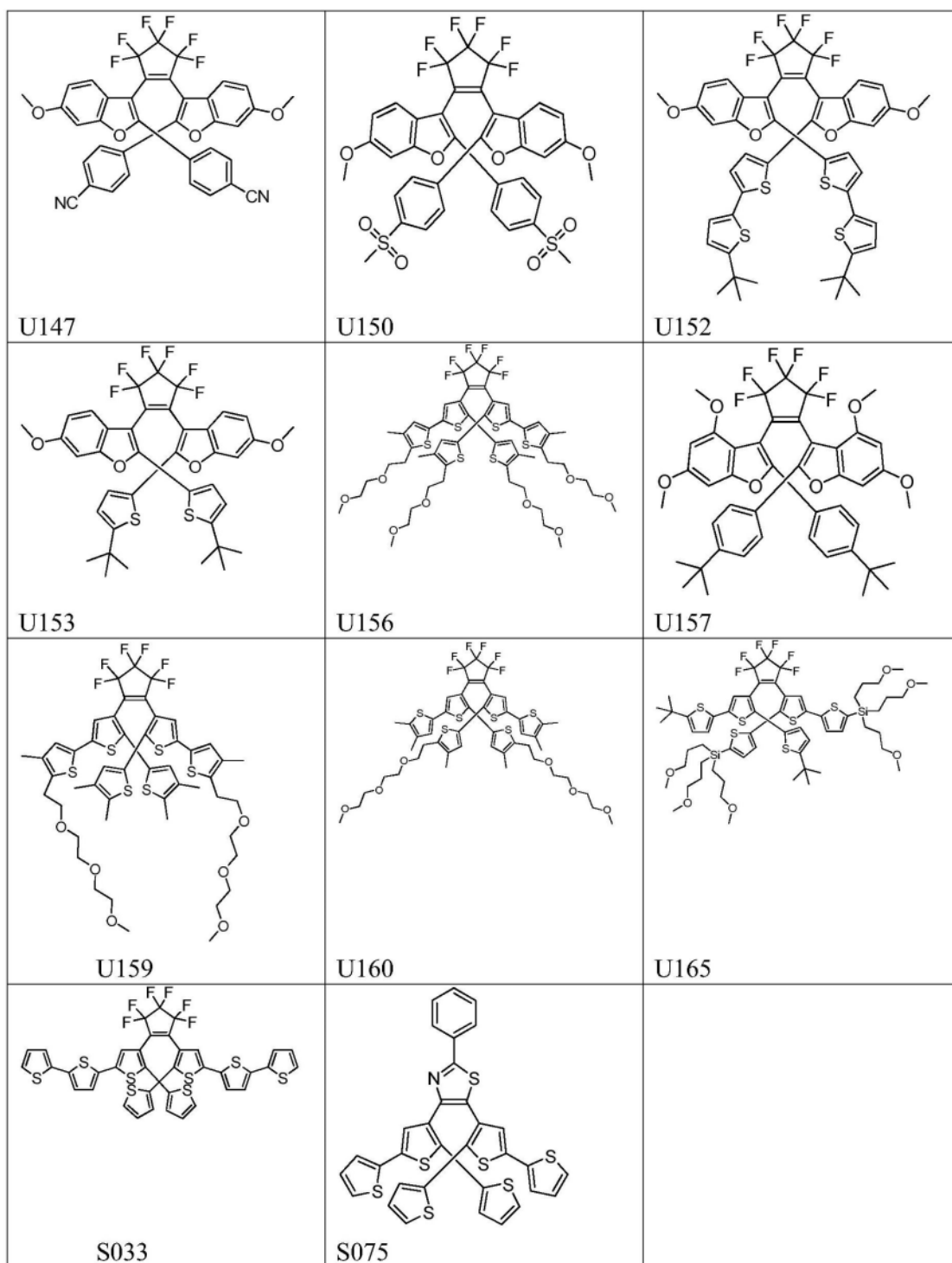
[0625]





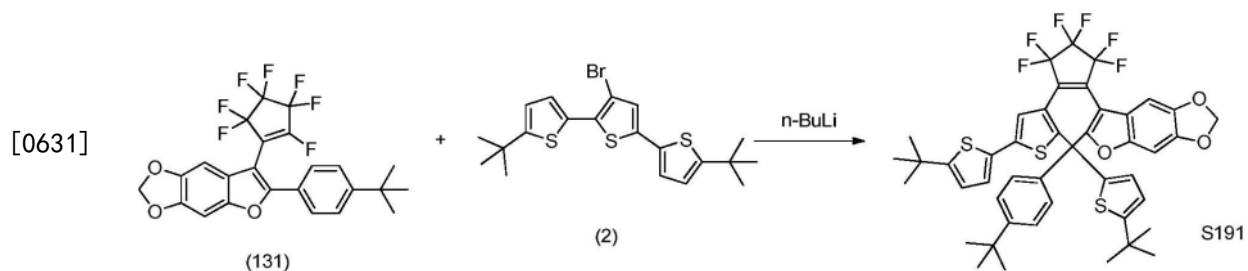
[0627]





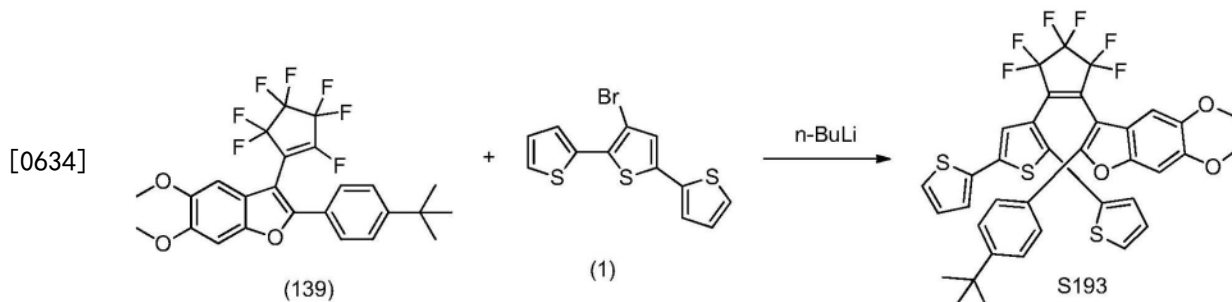
[0629]

[0630] 实施例86:S191的合成(方案95)

[0632] 将(2) (0.67g; 1.53mmol) 在无水乙醚 (15mL) 中的溶液冷却至 -78°C 。加入正丁基锂

(0.67mL; 1.66mmol; 在己烷中2.5M)。在该温度下, 搅拌该混合物10分钟。经5分钟, 加入作为在醚(10ml)中的溶液的(139) (0.62g; 1.28mmol) 的溶液。将反应混合物搅拌10分钟, 并使其温热至室温, 同时搅拌过夜。通过加入10% HCl水溶液(5mL) 淬灭反应, 分离有机级分, 并使用制备性TLC分离产物(产率: 0.14g)。

[0633] 实施例87: S193的合成(方案96)



[0635] 将(1) (0.82g; 2.5mmol) 在无水乙醚(15mL) 中的溶液冷却至 -78°C 。加入正丁基锂(1.05mL; 2.63mmol; 在己烷中2.5M)。搅拌该混合物10分钟, 并且经5分钟加入(139) (0.628g; 1.25mmol) 的醚(10ml) 溶液。将反应混合物搅拌15分钟, 并通过加入10% HCl (5mL) 淬灭。通过柱纯化获得产物。产率0.44g (48.2%)。

[0636] 实施例88: PSS和光组成

[0637] 研究PSS随光源类型变化的差异。光源包括直射日光(透过窗玻璃过滤) 和室内照明。光源的发光信息和光谱特征分别提供在表9和图2中。基于日光和室内照明条件之间暗化能力的最大差异, 研究并比较六种化合物(S096、S094、S079、S044、S042和S035在三甘醇二甲醚中的 $2 \times 10^{-4}\text{M}$ 溶液) 的性能。对于发色团的闭环异构体, 由在可见光谱中 λ_{max} 处的吸光度指示暗化能力。

[0638] 表9. 照明条件和强度的说明

条件	每天的近似时间	温度($^{\circ}\text{C}$)	全谱光强度 (W/m^2)
光稳态(图 3)			
A-仅室内照明 ¹	17:15	22.2	29
B-日光+室内光 ²	16:20	24.6	73
C-日光 ³	15:05	24.7	114
达到光稳态的时间(图 4)			
A-仅室内照明 ¹	12:45	24.1	29
B-日光+室内光 ²	12:03	23.6	40-43
C-日光 ³	12:14	22.4	32-70

[0640] ¹采用来自实验室中卤素灯泡(Philips Master Line 75 Watt Flood) 的光照射样品, 在所述实验室中紧密关闭所有的百叶窗以阻断日光。

[0641] ²在上述同一实验室中照射样品, 但是打开百叶窗允许日光进入实验室。样品和窗户之间的距离为300cm。

[0642] ³在上述同一实验室中照射样品, 但是打开百叶窗允许日光进入实验室。样品和窗

户之间的距离为20cm。

[0643] 首先,在距离窗户20cm处日光照射样品,其导致样品颜色最暗。然后将样品移离窗户(距窗户300cm,室内照明打开),通过减少日光组分改变光的组成。由于可见光诱导的光致变色,这导致样品褪色(样品在环境温度下是热稳定的,当避开光源的数小时期间不会改变颜色),如图3所示。最后,再次在日光条件(距窗户20cm)下再次将样品照射至最暗态,然后仅接受室内照明条件(采用百叶窗阻断日光),使样品褪色至对这些照明条件特异性的较低PSS,如图3所示。

[0644] 化合物S094和S042响应光源的变化表现出色度的最大变化。样品暗化时间小于1分钟,而样品光褪色时间高达20分钟。图4显示对于S094,日光+室内照明及单独室内照明的时间和吸光度。该实验证实光的组成对于所选择的化合物的PSS的不同“灵敏性”和作用(日光具有UV组分,其在室内光中不存在,如图2中所示)。

[0645] 其它实施方案

[0646] 预期说明书中讨论的任何实施方案都可以相对于任何其它实施方案、方法、组成或方面实施或结合,反之亦然。除非另有说明,附图不是按比例绘制。

[0647] 本发明已经参照一个或多个实施方案进行了描述。然而,对本领域技术人员显而易见的是,在不背离如权利要求书中定义的本发明的范围下,可以进行多种改变和修改。因此,尽管本文公开了本发明的各种实施方案,但是根据本领域技术人员的普通一般知识,可以在本发明范围内进行多种改变和修改。这样的修改包括对本发明任何方面的已知同等物进行替代,以便以基本上相同的方式获得相同的结果。数值范围涵盖定义范围的数值。在说明书中,术语“包括(comprising)”作为开放式术语使用,基本上等同于术语“包括(including),但不限于”,术语“包括(comprises)”具有相应的含义。如本文使用的,除非上下文另有清楚的规定,否则单数形式“一个”、“一种”和“所述”包括复数指示。本文引用的参考文献不应当解释为认为这些参考文献是本发明的现有技术,也不能解释为对参考文献的内容或日期的任何认可。所有出版物都以引用方式并入本文,如同将每个单独的出版物具体且单独地指出为以引用方式并入本文以及如同在本文中完全阐述一样。本发明包括基本上如上文描述并参考实施例和附图的所有实施方案和变化。

[0648] 除非另有定义,否则本文使用的所有的技术术语和科技术语具有与如本发明所属领域的普通技术人员通常理解的相同的含义。如果在本文中给出的定义与通过引用并入本文的文献中给出的定义相反或不一致,则本文给出的定义优先于通过引用并入本文的定义。

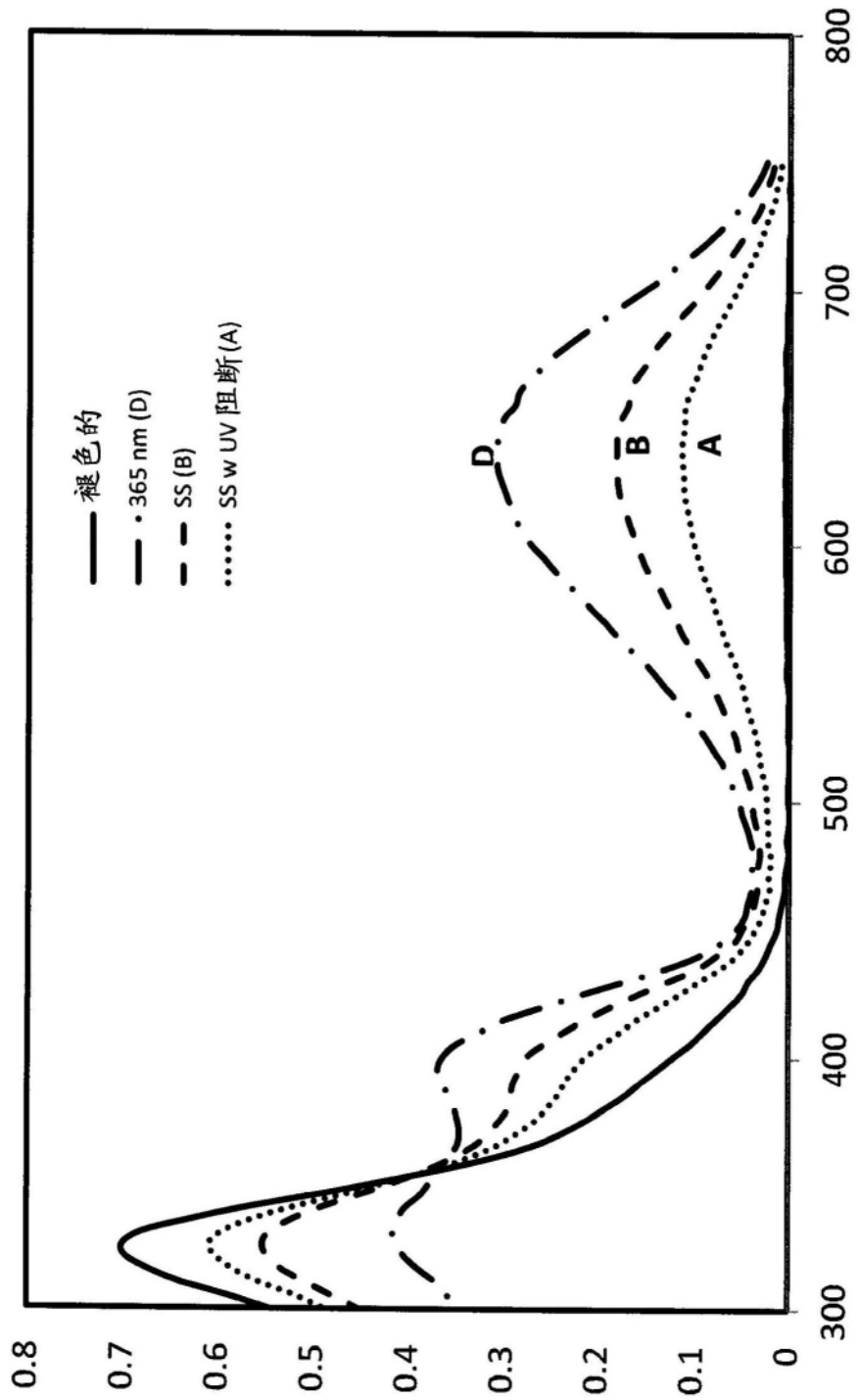


图1

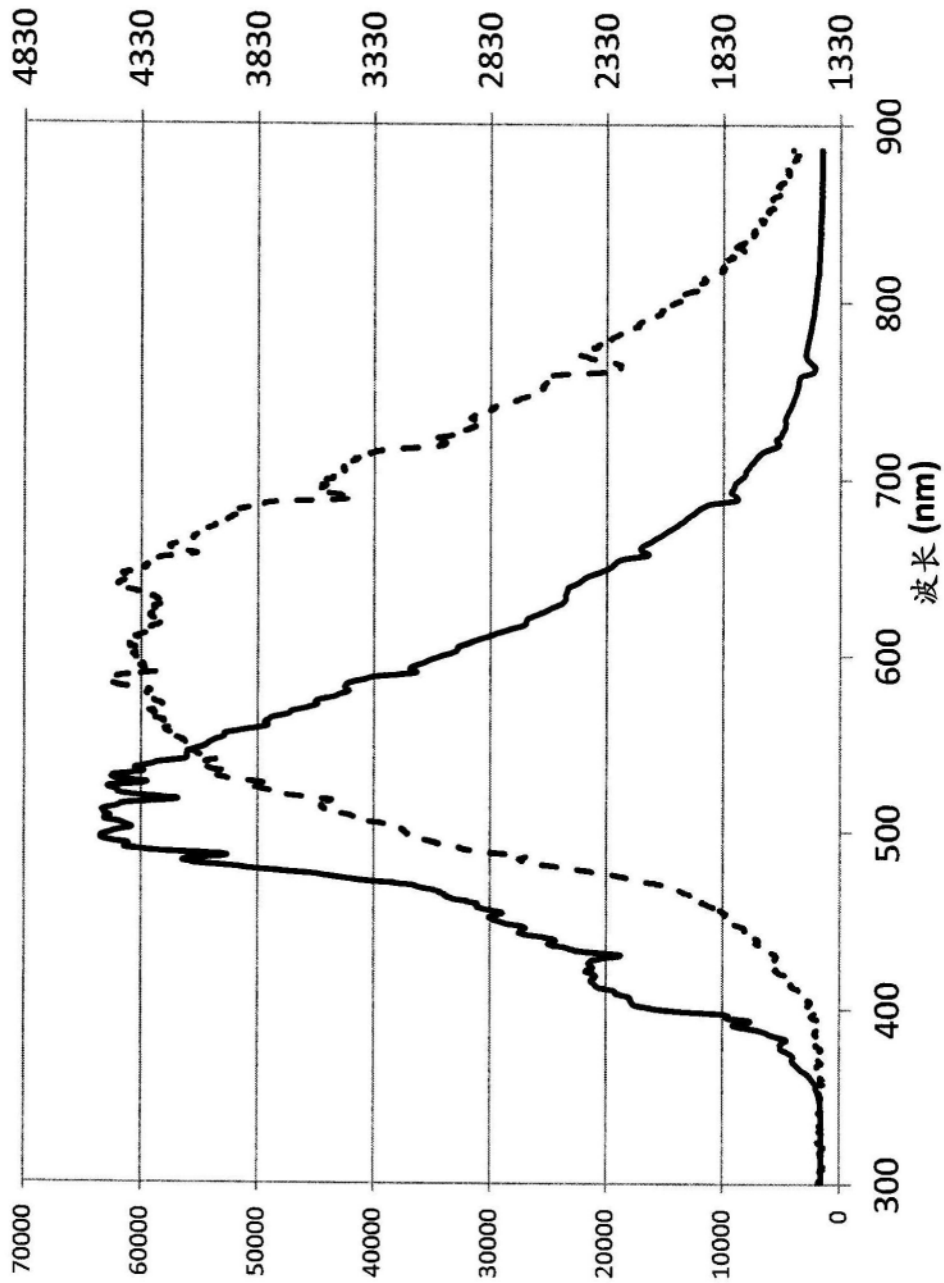


图2

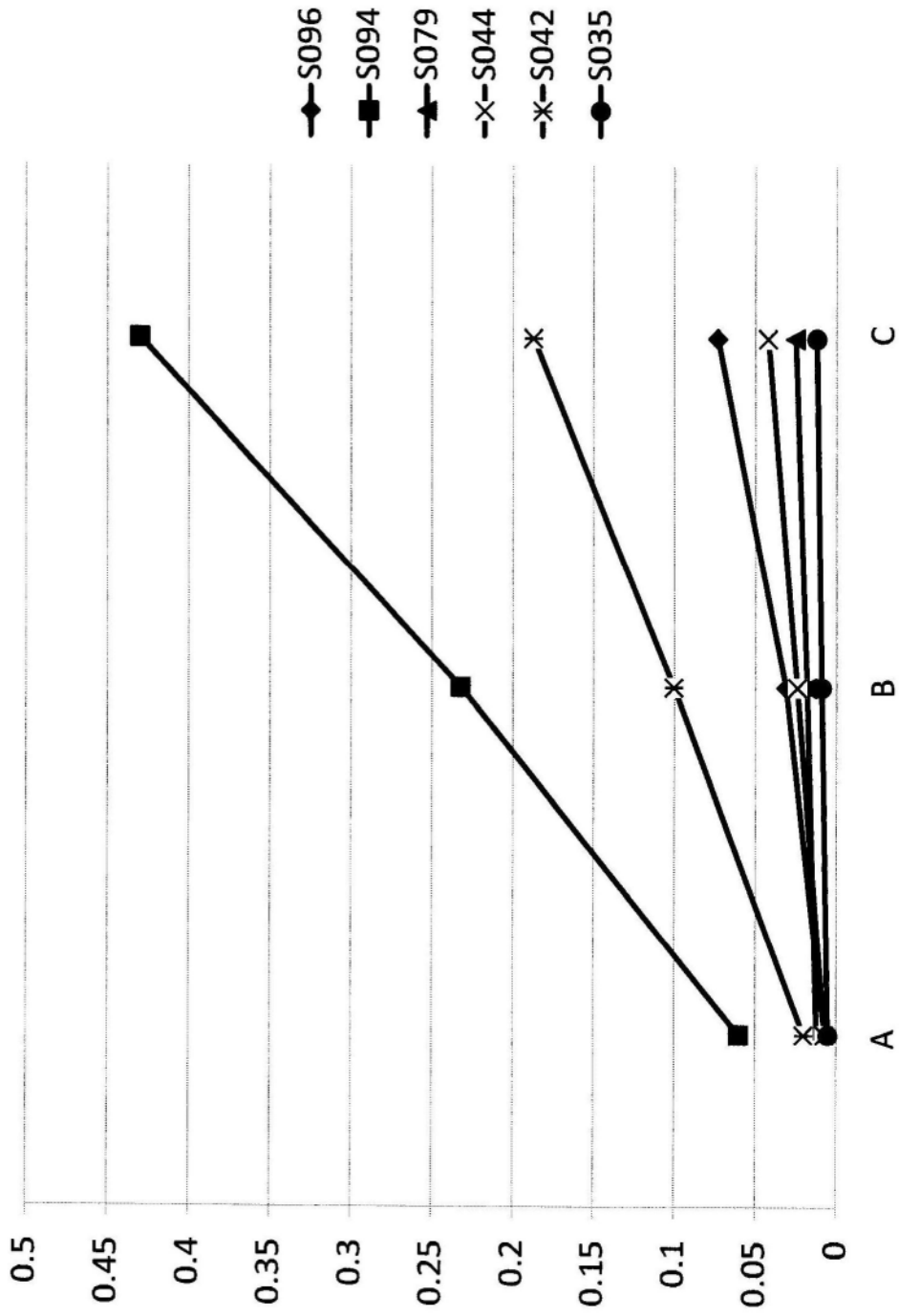


图3

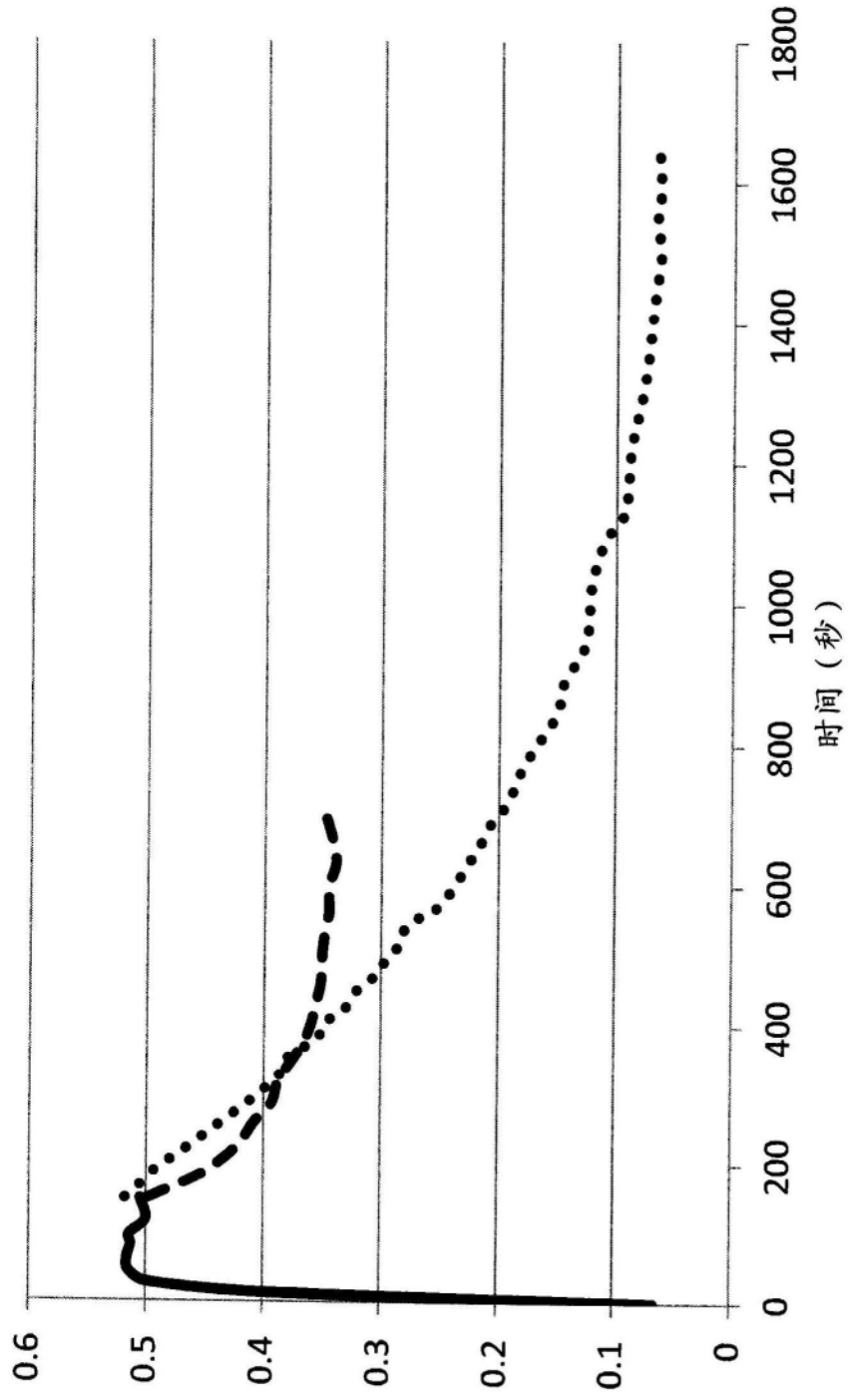


图4

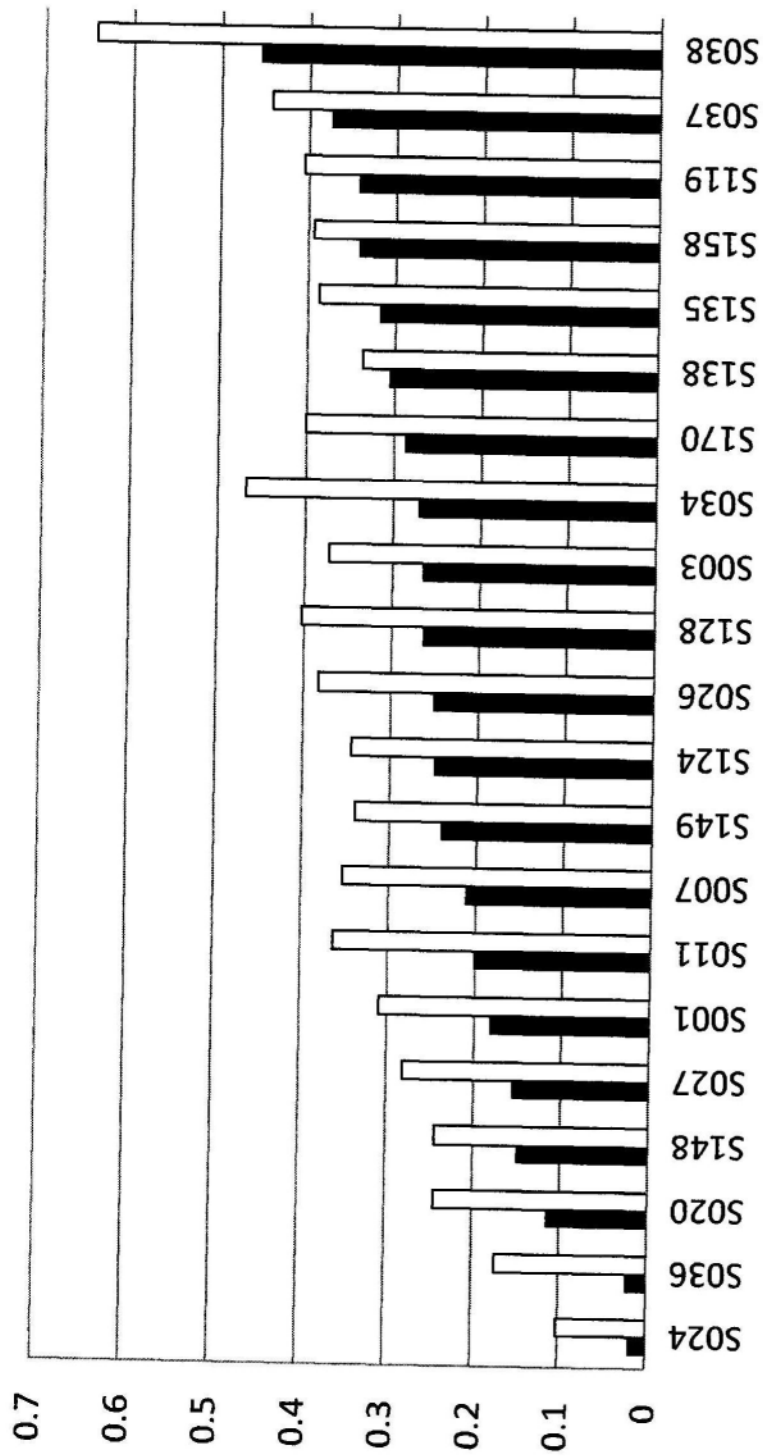


图5

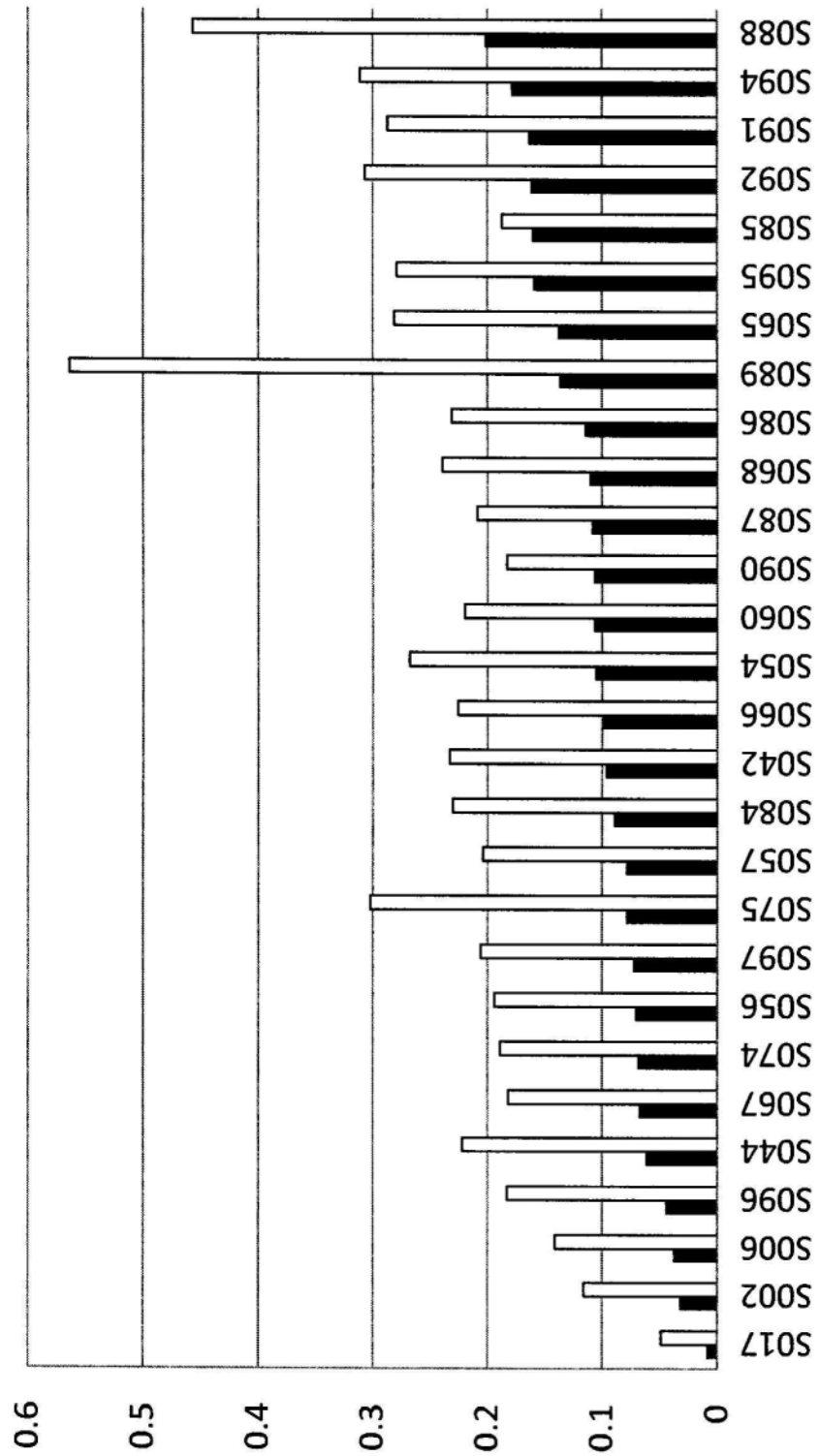


图6

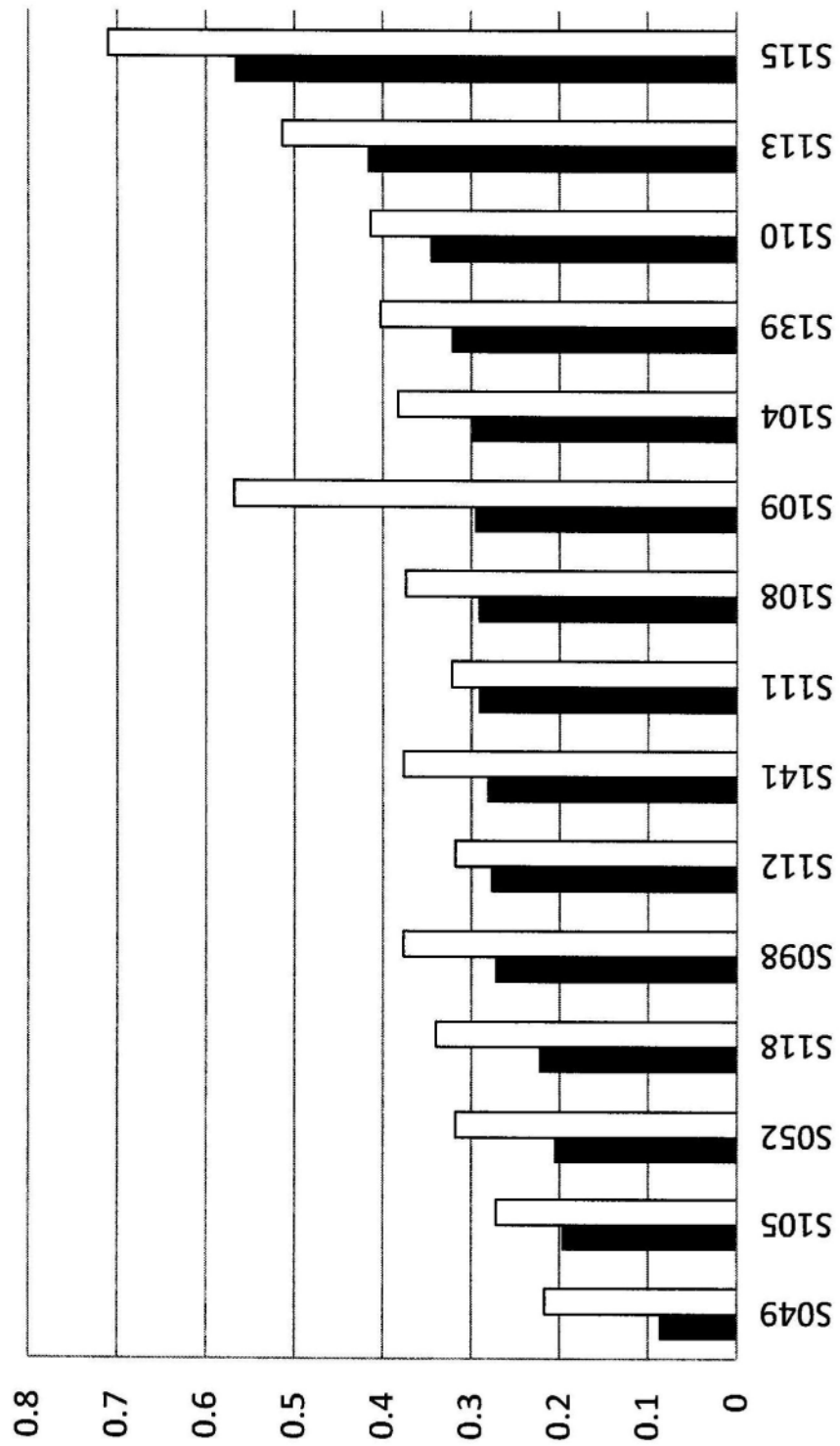


图7

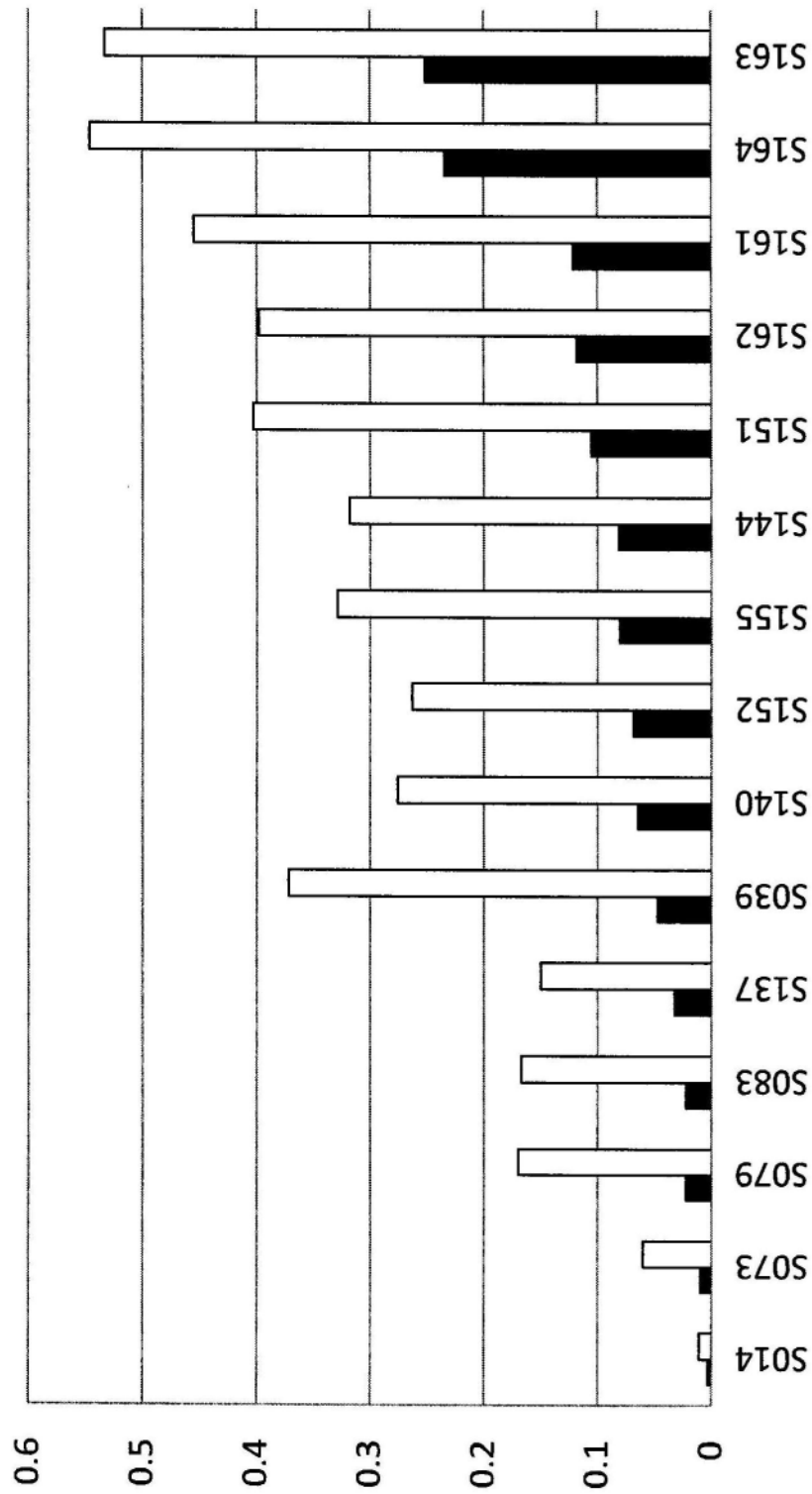


图8