

(12) 按照专利合作条约所公布的国际申请

(19) 世界知识产权组织
国际局

(43) 国际公布日
2020 年 6 月 18 日 (18.06.2020)



(10) 国际公布号
WO 2020/118933 A1

(51) 国际专利分类号:

C07D 403/12 (2006.01) C07D 233/64 (2006.01)
C07D 251/24 (2006.01) G03F 7/004 (2006.01)

(21) 国际申请号: PCT/CN2019/077919

(22) 国际申请日: 2019 年 3 月 13 日 (13.03.2019)

(25) 申请语言: 中文

(26) 公布语言: 中文

(30) 优先权:

201811501755.4 2018 年 12 月 10 日 (10.12.2018) CN

(71) 申请人: 优缔新材料科技(苏州)有限公司(EUTEC NEW MATERIALS TECHNOLOGY (SUZHOU) CO., LTD) [CN/CN]; 中国江苏省太仓市沙溪镇沙鹿路, Jiangsu 215421 (CN)。

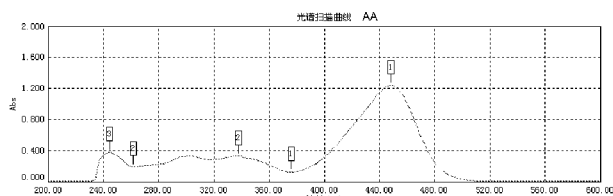
(72) 发明人: 曾裕峰(ZENG, Yufeng); 中国江苏省太仓市沙溪镇沙鹿路, Jiangsu 215421 (CN)。

(74) 代理人: 南京纵横知识产权代理有限公司(NANJING ZONGHENG INTELLECTUAL PROPERTY AGENCY CO., LTD.); 中国江苏省南京市浦口高新区高新路 9 号自主创新广场 3 楼, Jiangsu 210032 (CN)。

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

(54) Title: NOVEL POLYCYCLIC COMPOUND

(54) 发明名称: 一种新型多环化合物



序号 CC	峰/谷 DD	波 长 BB (nm)	Abs
1	峰	448.50	1.246
2	峰	338.00	0.329
3	峰	244.50	0.377
1	谷	376.00	0.123
2	谷	261.50	0.193

图 1

AA Spectrum scanning curve
BB Wavelength (nm)
CC Sequence number
DD Peak/valley
EE Peak
FF Valley

(57) Abstract: The present invention provides a novel polycyclic compound, a synthetic method, and application of the novel polycyclic compound. The compound in the present invention comprises multiple carbocycle and/or heterocyclic structures, and comprises groups emitting visible light or fluorescence, and a covalent bond bonds at least one ultraviolet and/or visible light (blue light) absorption groups so as to provide stability. The compound in the present invention can be used as a light conversion agent, dyes, pigments, a fluorescent agent, an ultraviolet or blue light absorbent, and can be applied to products such as an optical film, an agricultural film, an

PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL,
SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG,
US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW。

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

本国际公布:

- 包括国际检索报告 (条约第21条(3))。

optical disc (disk), an optics lens, goggles, skin care, cosmetics, illumination, coatings, adhesive, a light stabilizer, or a panel.

(57) 摘要: 本发明提供一种新型多环化合物、合成方法及其应用。本发明化合物包括了多个碳环及/或杂环结构,其具有发射可见光或荧光的基团,且共价键结了至少一个紫外光及/或可见光(蓝光)吸收基团以提供稳定性。本发明化合物可当作转光剂、染料、颜料、荧光剂、紫外光或蓝光吸收剂,应用于光学膜、农膜、光盘(碟)、光学镜片、护目镜、护肤、彩妆、照明、涂料、粘合剂、光稳定剂、或面板等产品。

一种新型多环化合物

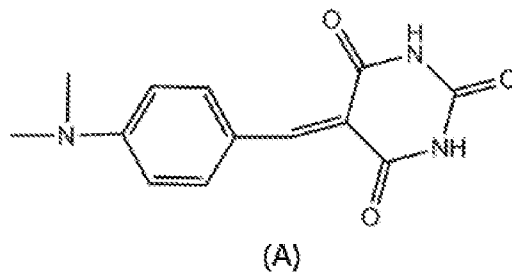
技术领域

本发明关于新颖的多环化合物、其合成及其应用。本发明化合物包括了多个碳环及/或杂环结构,具有发射可见光或荧光的基团,且共价键结了至少一可紫外光及/或蓝光吸收基团以提供稳定性。本发明化合物可当作转光剂、染料、颜料、荧光剂、紫外光或蓝光吸收剂,应用于光学膜、农膜、光盘(碟)、光学镜片、护目镜、护肤、彩妆、照明、涂料、粘合剂、光稳定剂、或面板等产品。

背景技术

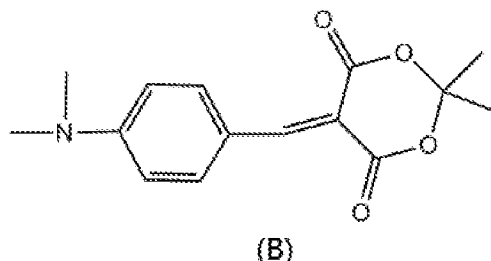
目前,具有光发射性质的有机化合物,包括染料、颜料或荧光物质,在农业、电子工业、医学或都有广泛应用。例如转光剂(Light conversion agent)或光盘的光记录媒体(Optical recording medium)。

农业上,于农膜中添加转光剂,可将太阳光中的紫外光或短波段的蓝光转变为对植物有用的光线。其中红光是农作物生长最重要的光线,可以促进农作物的增产。例如,结球白菜(Chinese Cabbage)在初期结球过程,红光有促进叶菜结球的形成,但过多的蓝光则有抑制的作用(农业机械学刊,Journal of Agricultural Machinery, ISSN: 1019-0430, Vol 8 (2), 1999 Jun, p.63-74)。此外,曾有文献揭示,用于农膜的商用有机转光剂 RL1000(化合物 A, BASF),可吸收紫外光以减少蚜虫等害虫,并发出对植物有益的可见光(约 635nm),然而其稳定性不足(CN 100500754 C)。



普遍地,有机化合物应用在室外时,容易发生降解,例如有机的转光剂, RL1000。因此提高稳定性是转光剂改良的重要指标。

另一方面, 已知的光学记录媒体,例如光盘,是将激光束照射至记录层中的有机染料。短时间内,激光会转换成热能,使记录层产生热变形,例如变成熔融状态。根据变形部分与无变形部分之间,对光的反射率的差异,进行记录信息。由于激光转换成热能的过程中,所造成局部高温达 250°C 或以上,因此, 染料的熔点与热稳定性成为重要条件。曾有文献揭示有机化合物(B),应用于光记录媒体(JP 3876970 B2)。但熔点较低,稳定性较差。



此外, 已知紫外光及/或蓝光照射是造成有机材料, 例如农膜或光记录媒体, 降解的重要因素。隔绝或加入防蓝光及/或防紫外光剂, 可以增加农膜或光盘的保存寿命。传统的防蓝光剂,仅能同时达成防蓝光及防紫外光长波(UVA)功能。如果需要同时防蓝光及紫外光长短波(UVA+UVB), 则必须添加额外的紫外光吸收剂(UVB)。这并不利于产业利用。因此, 开发吸收波段涵盖紫外光(UVA+UVB)及蓝光的化

合物,成为产业努力的目标。

综合以上,增加发光记录媒体用染料或转光剂的稳定性、以及开发吸收波段涵盖紫外光(UVA+UVB)及蓝光的化合物,都是产业努力的目标。

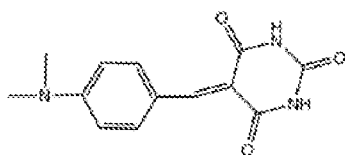
发明内容

开发具有高稳定性的有机染料、转光剂、或开发吸收波段涵盖紫外光(UVA+UVB)及蓝光的化合物,一直是产业努力目标。为达此目的,本发明人特别设计了新颖的多环式(1)与式(2)化合物。

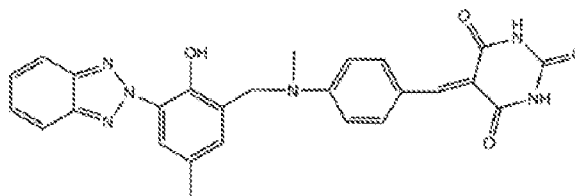
本发明式(1)与式(2)化合物设计的理念,在于将染料或转光物质,与吸收紫外光或/且蓝光物质,进行共价键结。这个崭新理念所设计的式(1)或式(2)化合物,大幅增加了原来有机染料或转光剂的稳定性,也因为大范围的防蓝光及紫外光(UVA+UVB),同时增加了受保护的有机材料的稳定性。

这可能是因为共价键结的紫外光吸收基团,在分子内近距离对转光剂本身提供稳定性。进一步,紫外光吸收基团也对分子周围受保护的有机材料,例如农膜,提供稳定性。这双重作用的结果,使得农膜的可利用时间或稳定性,大幅增加。

目前应用于农膜的有机转光剂 A(RL1000, BASF),日照下可放出橘红光。但其光稳定性不足。在户外的 PE 农膜使用上,RL1000 仅能维持两季的稳定性。



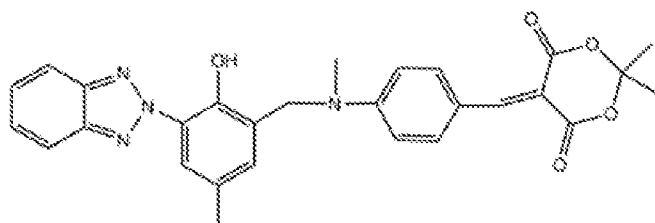
RL1000



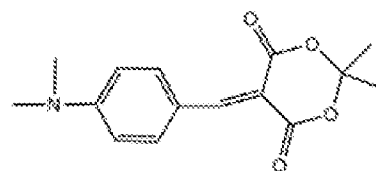
化合物(7)

经本发明人将其与苯并三唑共价键结后,得到 MP259(化合物 7),则可以维持三季以上的 PE 农膜的户外稳定性(实例 43)。

再如前述应用于光记录媒体的有机染料化合物(B), 其熔点为 175°C。经与苯并三唑共价键结后, A 熔点上升至 224°C (实例 42)。这是重要且无法预期的惊人改良。



化合物(18)



化合物(B)

因为光盘的有机染料吸收激光后转换成热能, 会造成局部高温 (250°C 或以上)。化合物(B)经与苯并三唑共价键结后, 不仅熔点和热稳定性提高, 苯并三唑所提供的紫外光(UVA+UVB)吸收能力, 也可增加光盘的保存寿命。

较佳地, 本发明化合物增加稳定性的同时, 不影响有机染料、或转光剂原有的发光性质。

更佳地, 设计式(1)或式(2)化合物中的 $R_1 \sim R_3$ 的结构, 以增加或减少共轭性, 则可增加或减少有机染料或转光剂原有的发光性质。例如实例 11 的化合物(19), 一方面较化合物(18)增加了共轭性, 一方面也增加了吸收或放出可见光的波长。应用领域也可从染料扩展到其他领域, 例如农膜。此外, 高稳定的化合物(7)除了应用在农膜, 对于

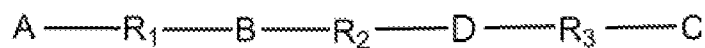
DVD-R 光盘常用的红色激光(640nm) , 也能适用。

再者, 本发明化合物也可应用为紫外光及/或蓝光吸收剂。由于本发明化合物具有发光性质, 可当作具有特殊的彩色紫外光吸收剂及/或蓝光吸收剂。传统防蓝光吸收剂, 仅能吸收紫外光(UVA)及蓝光。本发明化合物则具有大范围紫外光(UVA+UVB)吸收, 因此不需额外添加紫外光(UVB)吸收剂情况下, 即可以同时吸收紫外光(UVA+UVB)及蓝光, 充分达到保护人体、高分子或其他有机材料的功能。

本发明提供的化合物是一种多环化合物, 具有式(1)或式(2)所示的结构。



(1)



(2)

本发明中式(1)或式(2)所示化合物的构成片段 A、B、C、D 均相同, 差别仅在于 C 环和 D 环的顺序不同。本发明式(1)与式(2)化合物具有单一性。

本发明式(1)或式(2)之化合物之特征在于, 包括至少一个可见光或荧光发射基团, 及至少一个另外的紫外光吸收基团;

其中, $R_2 \text{---} C \text{---} R_3 \text{---} D$ 或 $R_2 \text{---} D \text{---} R_3 \text{---} C$ 是可见光发射基团或荧光发射基团;

$A \text{---} R_1 \text{---} B$ 是紫外光吸收基团;

$R_1 \sim R_3$ 是一键或/且任意的二价联结基团; 较佳地, R_1 是一键或

任意的二价联结基团,更佳地, R_1 同时是一键且二价联结基团, 例如,

$A-R_1-B$ 是 9-氢吡唑或二苯并噻吩;

A、B、C、为未取代或经 R_4 取代之 5-7 员环, 较佳地, 是苯环、苯并碳环、含氮的 5-7 员杂环、或苯并含氮 5-7 员杂环, 含氮杂环并不排除其他杂原子, 苯并含氮 5-7 员杂环指的是苯环与含氮 5-7 员杂环所稠合而成;

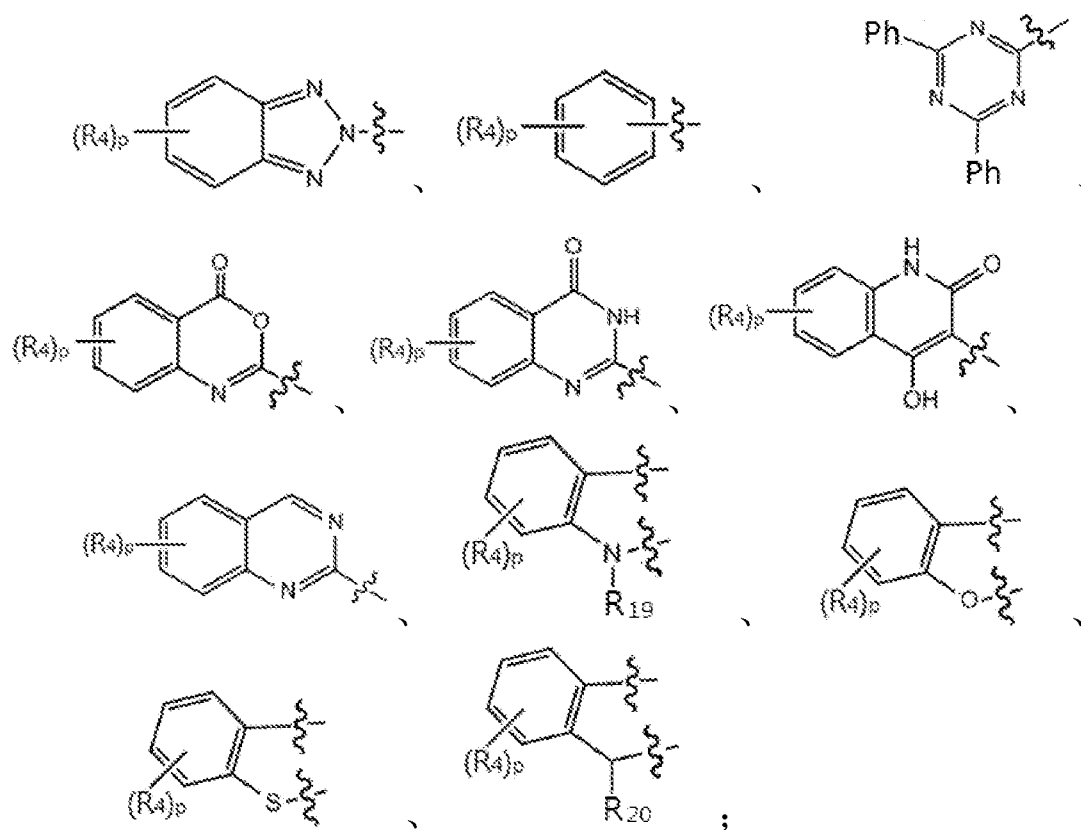
D 为碳、氮、氧、硫原子所构成未取代之或经取代之 5-7 员杂环或苯并 5-7 员杂环, 其中, 环的碳原子的取代基选自 1 或多个 H、羟基、氧基(oxo)、硫基(thioxo)、硫醇基(thiol)、胺基(amino)、亚胺基(imino)、 $C_1 \sim C_8$ 直链或支链烷基、 R_4 , 环的氮原子的取代基选自 1 或多个 H、羟基、氧基(oxo)、直链或支链 $C_1 \sim C_8$ 烷基;

R_4 是一个或多个取代基(在本发明结构式中 R_4 或其他取代基的不确定位置取代, 指的是在环上任意的位, 例如, 当结构式图显示 R_4 在环上的键结是在两原子间, 指的是 R_4 可在环上任意位置的键结), 并且各自独立地选自氢、卤素、羟基、氨基、硝基、氰基、直链或支链 $C_1 \sim C_{18}$ 的烷基、烯基或烷氧基、取代或未经取代的苯基、 SR_5 、 SO_2R_5 、 SO_3R_5 、 $COOR_5$ 、 COR_5 、 $OCOR_5$ 、 $C(O)NR_6R_7$ 、 $SO_2NR_6R_7$ 、 NR_6R_7 , 其中, R_5 、 R_6 、 R_7 各自独立地选自氢、直链或支链 $C_1 \sim C_8$ 的烷基, 且 R_4 与相邻的 R_4 之间, 或 R_4 与相邻的环之间, 可一起表示 3-6 原子的稠合碳环或稠合杂环, 较佳地, 含一或多个 C、N、O、S 的 3-6 原子的稠合杂环, 较佳地, 卤素为氯。

较佳地, $R_1 \sim R_3$ 是一键, 或由 1-10 个选自下列基团所组成的一条链:

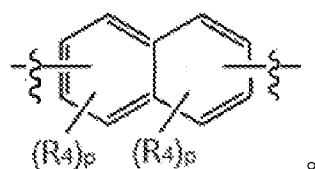
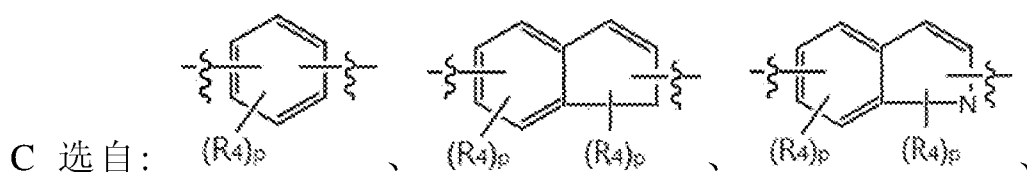
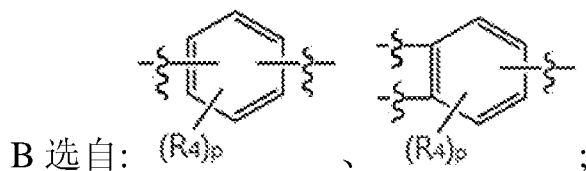
-O-、-S-、-C(=O)-、-COO-、-C(=S)-、-C(=N-R₁₃)-、-N(R₁₃)-、-C(R₁₄)(R₁₅)-、-C(R₁₆)=、-C≡、-C(R₁₇)=C(R₁₈)-、-Ph-。R₁₃~R₁₈ 是一个或多个, 并且各自独立地选自氢、卤素、羟基、未取代或经卤素取代的直链或支链 C₁~C₆ 烷基(较佳地, C₁~C₄ 的烷基)、未取代或经卤素或 C₁~C₆ 烷基(较佳地, C₁~C₄ 的烷基)取代的苯基。Ph 是未取代或经卤素、OH 基或经直链或支链 C₁~C₆ 烷基(较佳地, C₁~C₄ 的烷基)所取代的苯基, 较佳地, 卤素为氯。

A 选自:

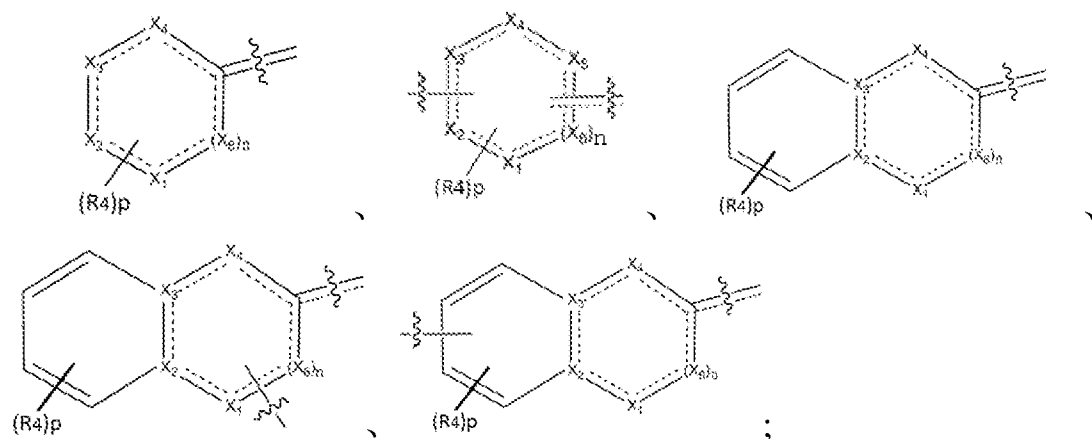


A 被一个或多个 R₄ 或 Ph 取代。其中, p=0~3, 较佳地, p=0~2; R₄ 是一个或多个取代基, 并且各自独立地选自氢、卤素、硝基、氰基、直链或支链 C₁~C₈ 的烷基、烯基或烷氧基、SR₅、SO₂R₅、COOR₅、COR₅、C(O)NR₆R₇、NR₆R₇, 其中, R₅、R₆、R₇ 各自独立地选自氢、直

链或支链 $C_1 \sim C_8$ 的烷基, 较佳地, R_5 、 R_6 、 R_7 是氢或直链或支链 $C_1 \sim C_4$ 的烷基, 较佳地, 卤素为氯。Ph 是未取代或经取代的苯基, 较佳地, 取代基是卤素、羟基、 $C_1 \sim C_6$ 烷氧基(较佳地, $C_1 \sim C_4$ 的烷氧基)或 $C_1 \sim C_6$ 烷基(较佳地, $C_1 \sim C_4$ 的烷基)取代的苯基, 较佳地, 卤素为氯。 $R_{19} \sim R_{20}$ 是一个或多个, 并且各自独立地选自氢、直链或支链 $C_1 \sim C_6$ 的烷基(较佳地, $C_1 \sim C_4$ 的烷基)、未取代或经取代苯基, 较佳地, 取代基是卤素或直链或支链 $C_1 \sim C_6$ 的烷基(较佳地, $C_1 \sim C_4$ 的烷基)。



D 选自:

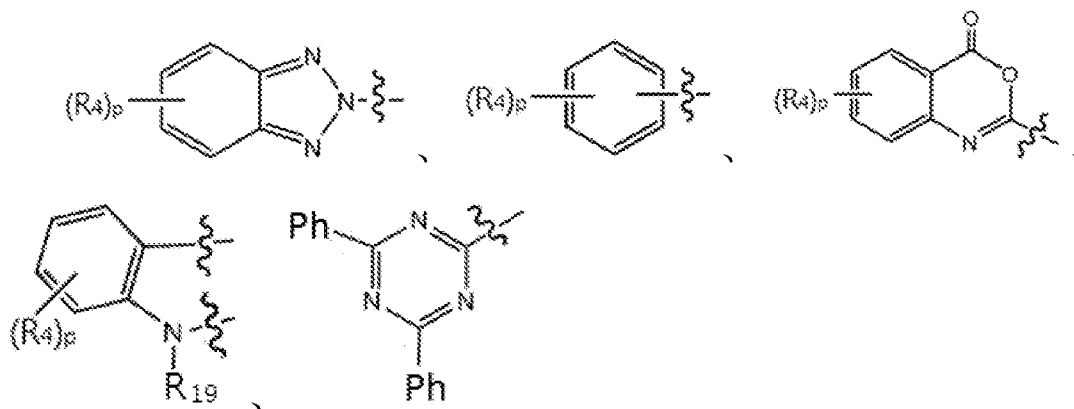


其中, $p=0 \sim 3$, 较佳地, $p=0 \sim 2$; $n=0 \sim 1$; $X_1 \sim X_6$, 各自独立地选自

$C=O$ 、 $C=S$ 、 $C=N-R_8$ 、 N 、 NR_9 、 C 、 O 、 S 、 CR_{10} 、 $CR_{11}R_{12}$ 、 $CNR_{11}R_{12}$ 、 $CR_{10}NR_{11}R_{12}$ 。其中, $R_8\sim R_{12}$ 是一个或多个,并且各自独立地选自氢、直链或支链 $C_1\sim C_8$ 的烷基或烯基、未取代或经直链或支链 $C_1\sim C_6$ 烷基(较佳地, $C_1\sim C_4$ 的烷基)或卤素所取代的苯基; D 环未经取代或经 R_4 取代且经由 1~2 个双键或单键与环外连结。较佳地, D 环经由双键与环外连结。较佳地,卤素为氯。

更佳地, $R_1\sim R_3$ 是一键,或/且由 1-6 个选自下列基团所组成的一条链: $-O-$ 、 $-C(=O)-$ 、 $-COO-$ 、 $-N(R_{13})-$ 、 $-C(R_{14})(R_{15})-$ 、 $-C(R_{16})=$ 、 $-C(R_{17})=C(R_{18})-$ 、 $-Ph-$ 。其中, $R_{13}\sim R_{18}$ 是一个或多个,并且各自独立地选自 H 、未取代或经卤素取代的直链或支链 $C_1\sim C_6$ 烷基(较佳地, $C_1\sim C_4$ 的烷基)、未取代或经卤素或 $C_1\sim C_6$ 烷基(较佳地, $C_1\sim C_4$ 的烷基)取代的苯基。 Ph 是未取代或经卤素、 OH 基或 $C_1\sim C_6$ 烷基(较佳地, $C_1\sim C_4$ 的烷基)取代的苯基,较佳地,卤素为氯。

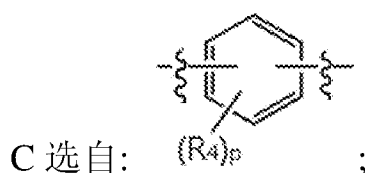
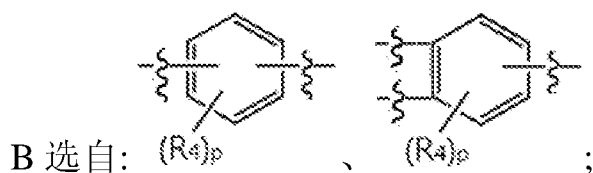
A 选自:



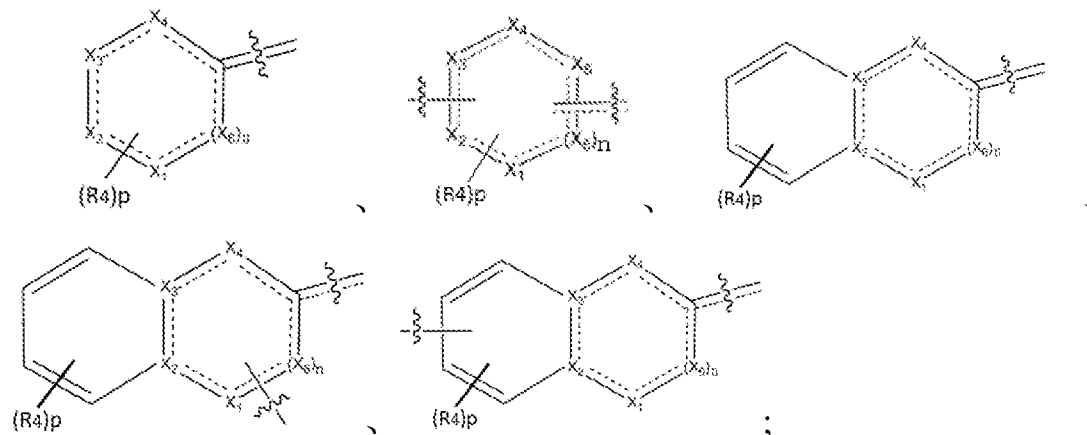
$p=0\sim 2$;

R_4 是一个或多个取代基,并且各自独立地选自氢、卤素、硝基、氰基、直链或支链 $C_1\sim C_8$ 的烷基、烯基或烷氧基、 SR_5 、 SO_2R_5 、 $COOR_5$ 、

COR_5 、 $\text{C(O)NR}_6\text{R}_7$ 、 NR_6R_7 , 其中, R_5 、 R_6 、 R_7 各自独立地选自氢、直链或支链 $\text{C}_1\sim\text{C}_8$ 的烷基。较佳地, R_5 、 R_6 、 R_7 是氢或直链或支链 $\text{C}_1\sim\text{C}_4$ 的烷基, 较佳地, 卤素为氯。Ph 是未取代或经 R_4 取代的苯基, 较佳地, 取代基是氢、卤素、OH 基、 $\text{C}_1\sim\text{C}_6$ 烷氧基(较佳地, $\text{C}_1\sim\text{C}_4$ 的烷氧基)或 $\text{C}_1\sim\text{C}_6$ 烷基(较佳地, $\text{C}_1\sim\text{C}_4$ 的烷基)取代的苯基, 较佳地, 卤素为氯;



D 选自:



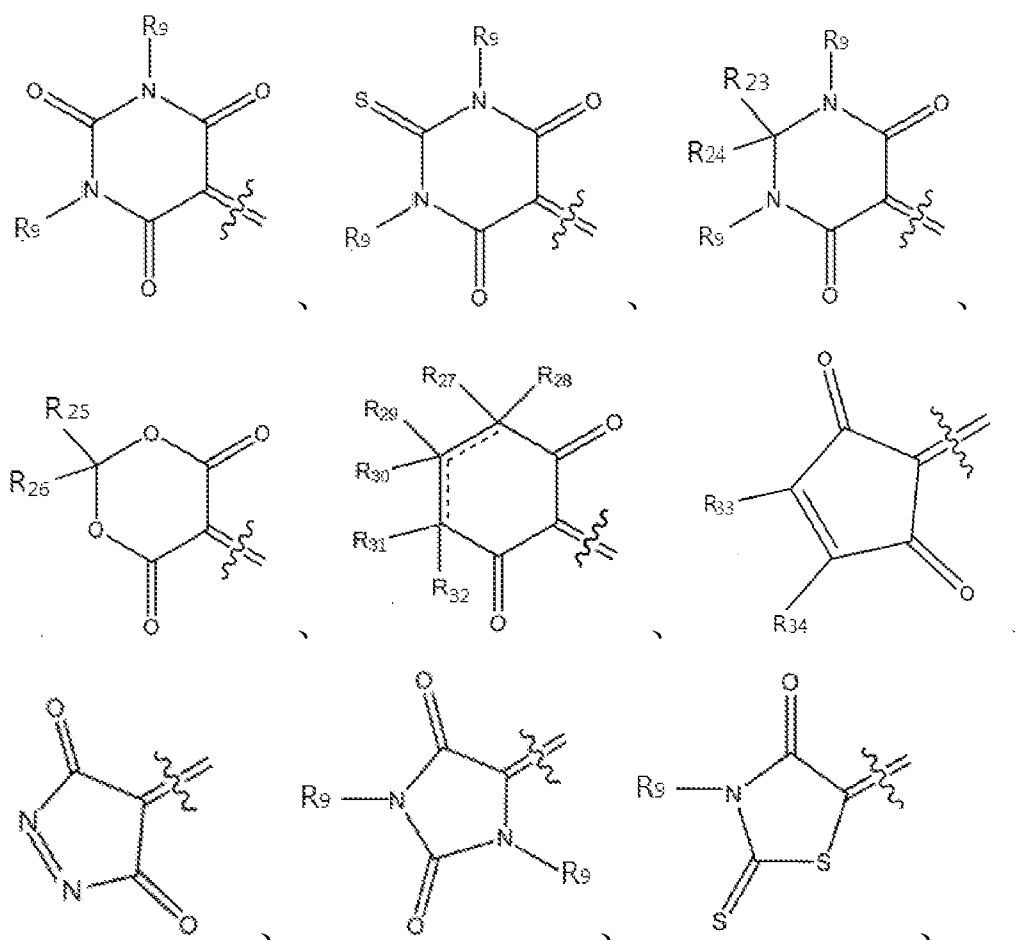
其中, 当 $n=0$ 时, X_1 选自 C=O 、 C=S , X_2 、 X_3 、 X_4 各自独立地选自 C=O 、 C=S 、 C=N-R_8 、 $\text{C-NR}_{11}\text{R}_{12}$ 、 N 、 NR_9 、 C 、 O 、 S 、 CR_{10} 、 $\text{CR}_{11}\text{R}_{12}$;

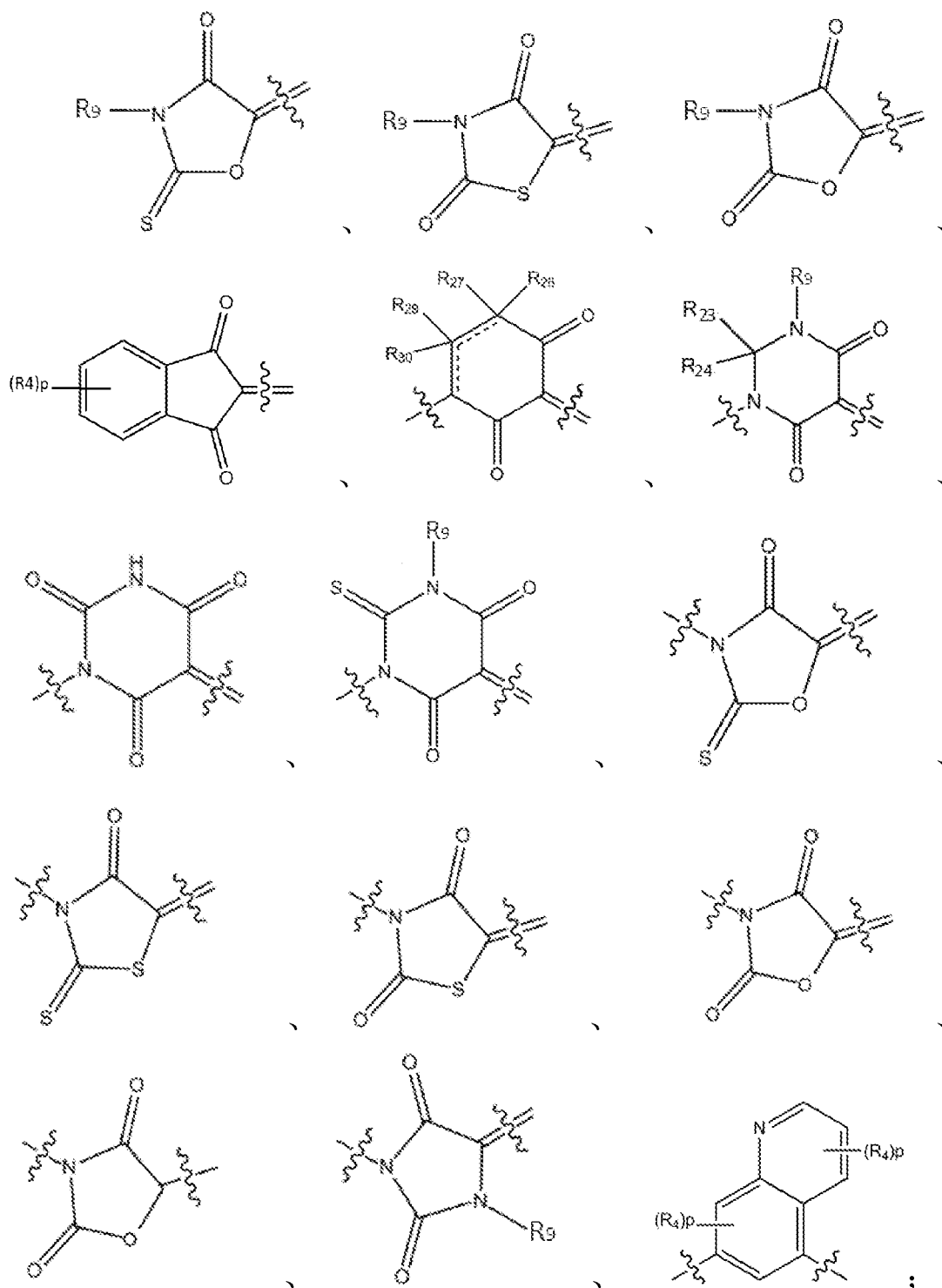
当 $n=1$ 时, X_4 、 X_6 各自独立地选自 C=O 、 C=S , X_1 、 X_2 、 X_3 各自独立地选自 C=O 、 C=S 、 C=N-R_8 、 N 、 NR_9 、 C 、 O 、 S 、 CR_{10} 、 $\text{CR}_{11}\text{R}_{12}$ 、 $\text{C-NR}_{11}\text{R}_{12}$; $\text{R}_8\sim\text{R}_{12}$ 是一个或多个, 并且各自独立地选自 H 、

直链或支链 $C_1 \sim C_6$ 的烷基(较佳地, $C_1 \sim C_4$ 的烷基)、未取代或经卤素或 $C_1 \sim C_6$ 的烷基(较佳地, $C_1 \sim C_4$ 的烷基)取代苯基。D 环未经取代或经 R_4 取代且经由 1~2 个双键或单键与环外连结。较佳地, D 环经由双键与环外连结。

更佳地, R_2 是一键或 $-(CHR_{21})_q N(R_{22})-$, 其中, R_{21} 、 R_{22} 各自独立地选自氢、直链或支链 $C_1 \sim C_8$ 的烷基(较佳地, $C_1 \sim C_4$ 的烷基)、未取代苯基或经 $C_1 \sim C_6$ 烷基(较佳地, $C_1 \sim C_4$ 的烷基)取代的苯基, 其中, $q=0-18$, 较佳地, $q=0 \sim 8$, 更佳地, $q=0 \sim 4$, 特佳地, $q=0 \sim 2$, 最佳地, $q=1$;

D 选自以下环:

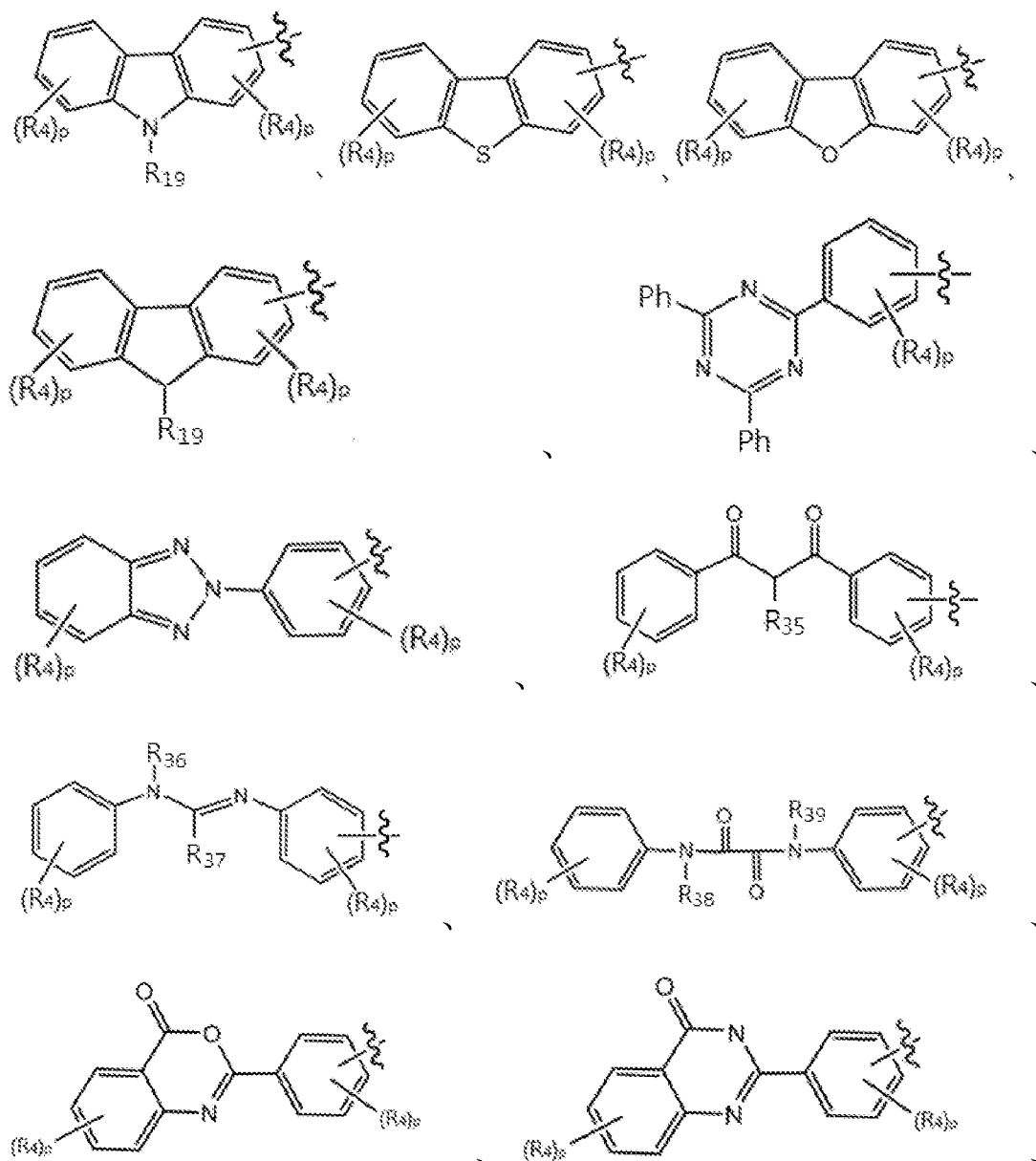


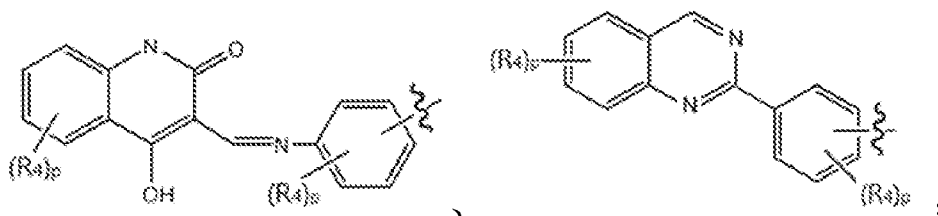


其中, R_4 是一或多个取代基, 并且各自独立地选自氢、卤素、直链或支链 $C_1 \sim C_8$ 的烷基、烯基或烷氧基(较佳地, $C_1 \sim C_6$ 或 $C_1 \sim C_4$ 的烷基、烯基或烷氧基)、 SR_5 、 SO_2R_5 、 $COOR_5$ 、 COR_5 、 $C(O)NR_6R_7$ 、 NR_6R_7 , 其中, R_5 、 R_6 、 R_7 各自独立地选自氢、直链或支链 $C_1 \sim C_6$ 的烷基(较佳

地, $C_1 \sim C_4$ 的烷基), 较佳地, 卤素为氯; $p=0 \sim 2$; 较佳地, $p=0 \sim 1$, 特佳地, $p=0$; $R_9, R_{23} \sim R_{34}$ 选自氢、直链或支链 $C_1 \sim C_6$ 的烷基(较佳地, $C_1 \sim C_4$ 的烷基)、未取代苯基或 $C_1 \sim C_6$ 烷基(较佳地, $C_1 \sim C_4$ 的烷基)取代的苯基。

特佳地, $A \text{---} R_1 \text{---} B$ 选自以下基团:



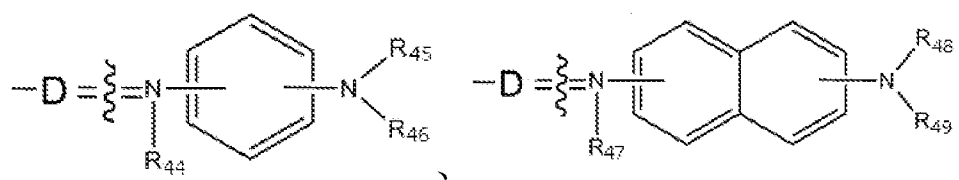


R_4 是一个或多个取代基，并且各自独立地选自氢、卤素、羟基、氨基、硝基、氰基、直链或支链 $C_1 \sim C_{18}$ 的烷基、烯基或烷氧基、取代或未经取代的苯基、 SR_5 、 SO_2R_5 、 SO_3R_5 、 $COOR_5$ 、 COR_5 、 $OCOR_5$ 、 $C(O)NR_6R_7$ 、 $SO_2NR_6R_7$ 、 NR_6R_7 ，其中 R_5 、 R_6 、 R_7 各自独立地选自氢、直链或支链 $C_1 \sim C_8$ 的烷基(较佳地， $C_1 \sim C_4$ 的烷基)，且 R_4 与相邻的 R_4 之间，或 R_4 与相邻的环之间，可一起表示 3-6 原子的稠合碳环或稠合杂环，较佳地，含 C、N、O、S 的 3-6 原子的稠合杂环，较佳地，卤素为氯； $p=0-2$ ，较佳地， $p=0-1$ ，更佳地， $p=0$ 。

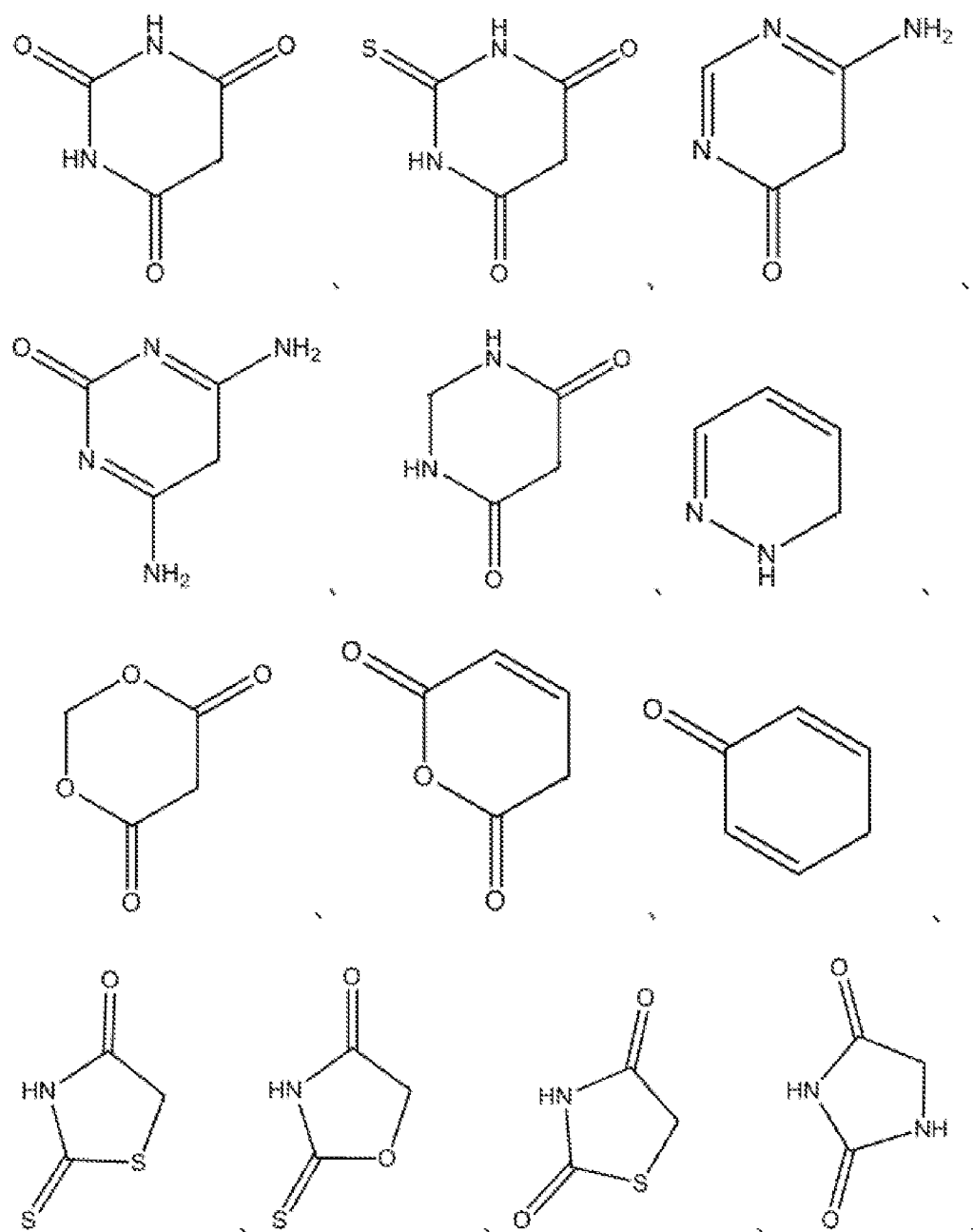
R_{19} 、 $R_{35} \sim R_{39}$ 是一个或多个，并且各自独立地选自 H、直链或支链 $C_1 \sim C_6$ 的烷基(较佳地， $C_1 \sim C_4$ 的烷基)、未取代或经卤素或 $C_1 \sim C_6$ 的烷基(较佳地， $C_1 \sim C_4$ 的烷基)取代苯基；Ph 是未取代或经卤素、OH 基或 $C_1 \sim C_6$ 烷基(较佳地， $C_1 \sim C_4$ 的烷基)取代的苯基，较佳地，卤素为氯。

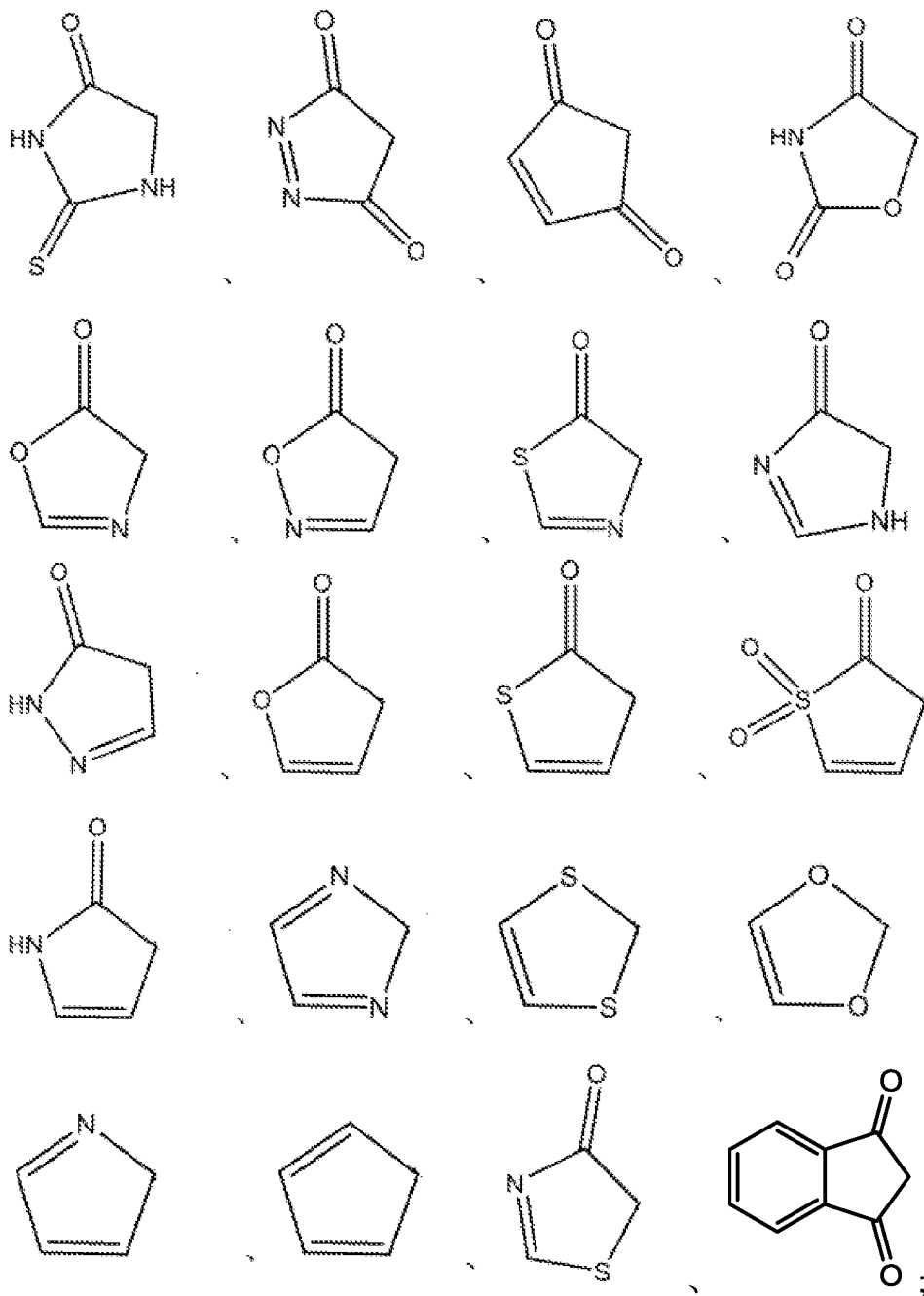
非常特佳地，式(1)或式(2)化合物，包括经至少 1 个可见光或荧光发射基团，和至少 1 个共价联结的紫外光吸收基团，其中，可见光或荧光发射基团是 R_2-C-R_3-D 或 R_2-D-R_3-C ，选自：



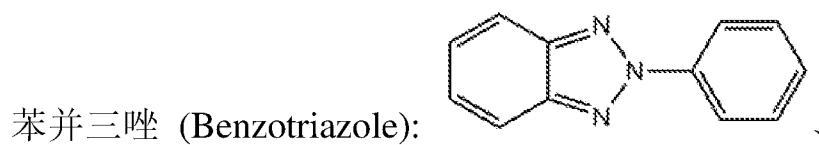


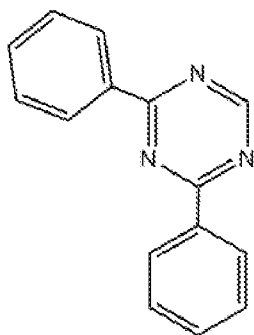
D 选自:



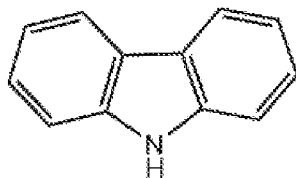


其中，紫外光吸收基团是 $A-R_1-B$ ，选自：

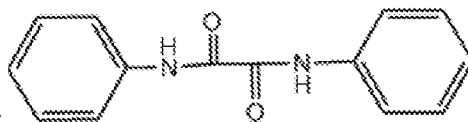




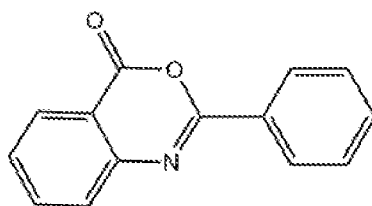
三嗪(Triazine):



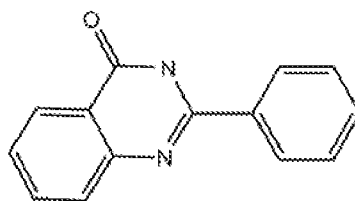
咔唑(carbazole):



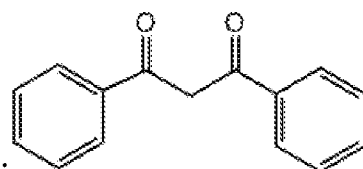
草酰苯胺(Oxanilide):



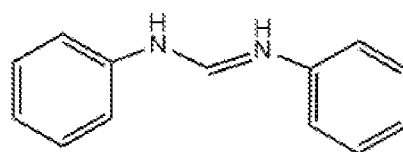
苯并恶嗪(Benzoxazinone):



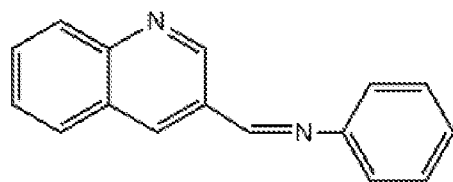
喹啉啉酮(quinazolinone):



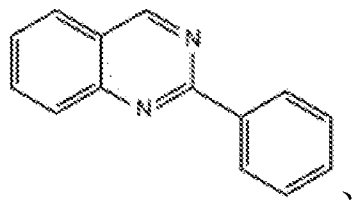
二苯甲酰甲烷(Dibenzoylmethane):



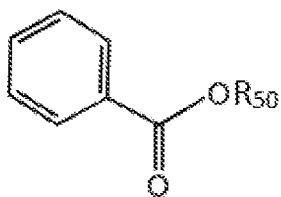
苯基甲脒乙酯(Phenylformamidine):



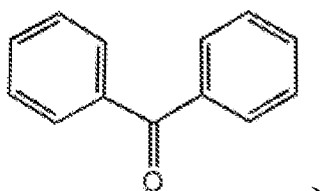
甲亚胺(Azomethine):



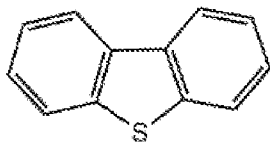
喹唑啉(Quinazoline):



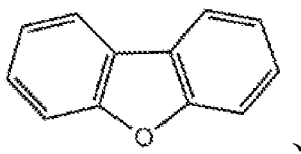
苯甲酸(Benzoic acid):



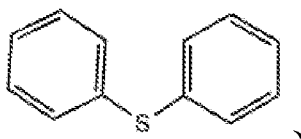
二苯甲酮(Benzophenone):



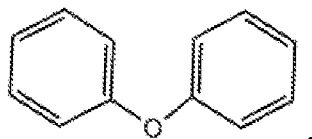
二苯并噻吩(Dibenzothiophene):



二苯并呋喃(Dibenzofuran):



二苯硫醚(Diphenyl sulfide):

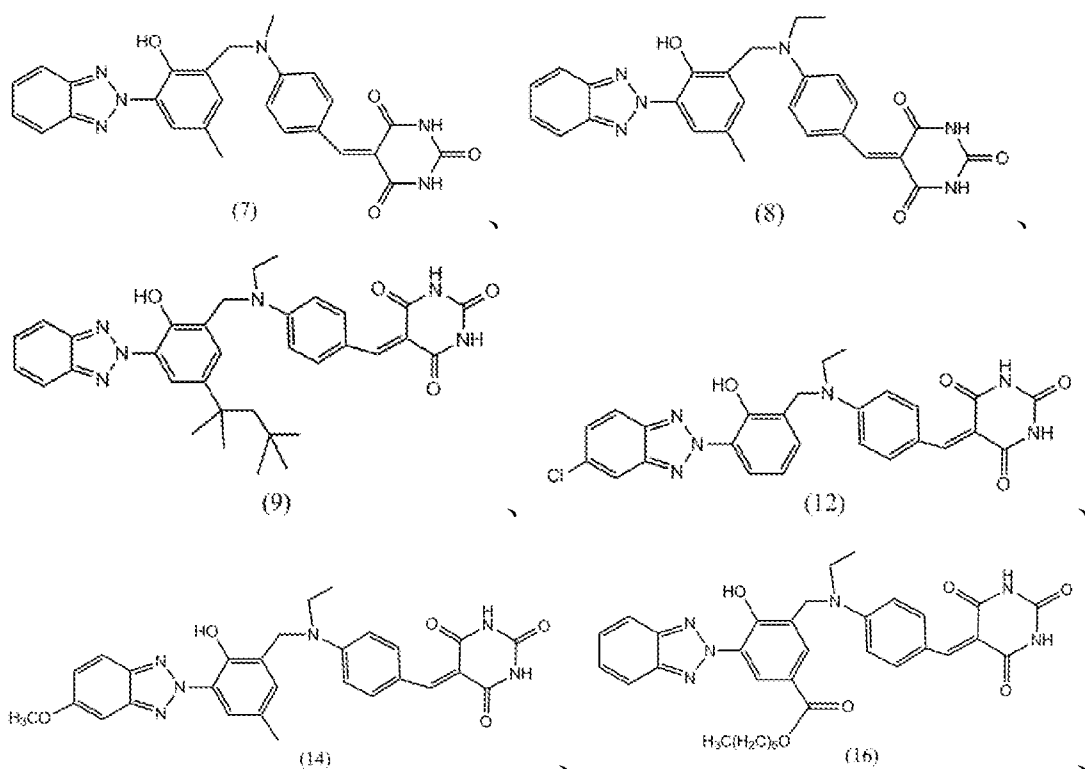


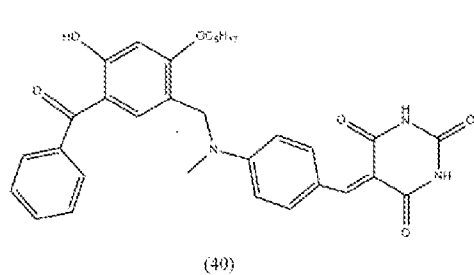
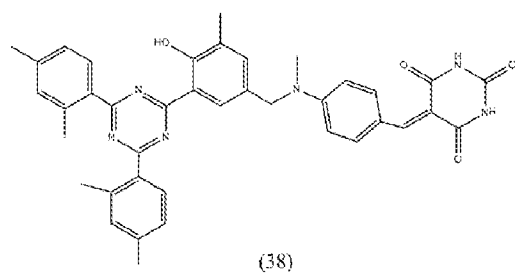
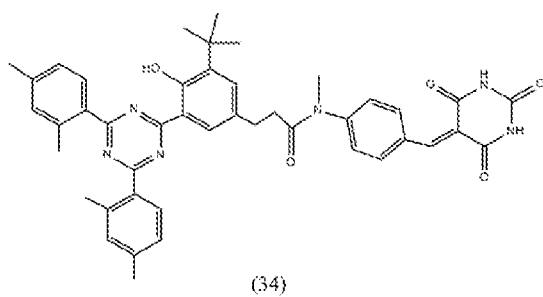
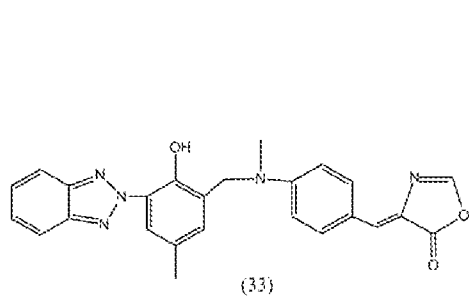
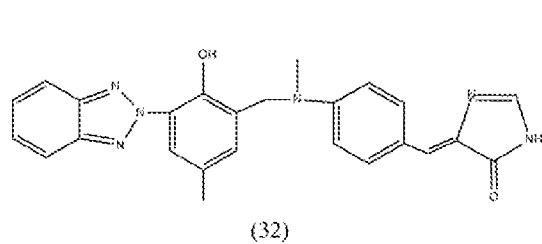
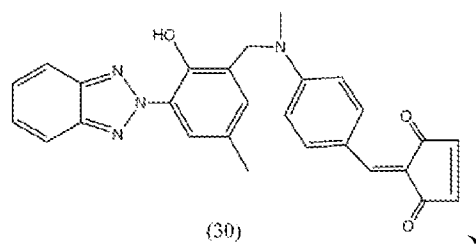
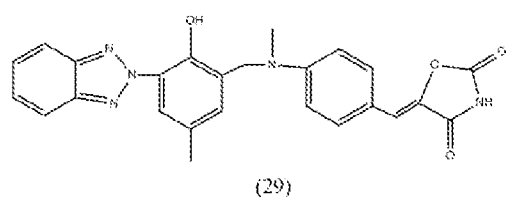
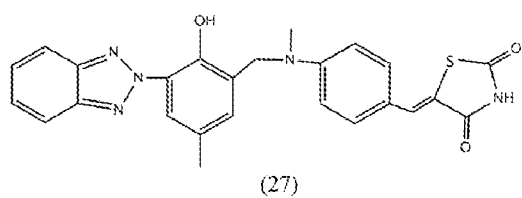
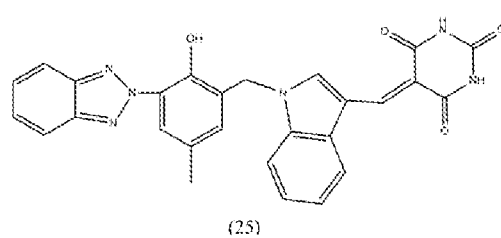
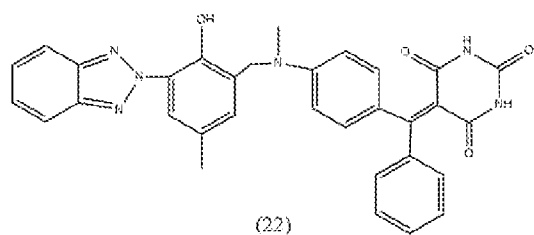
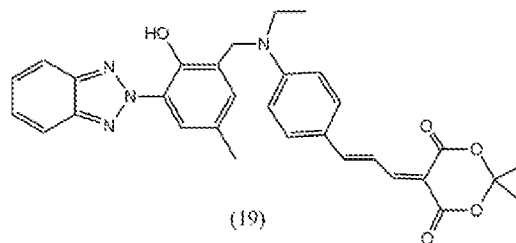
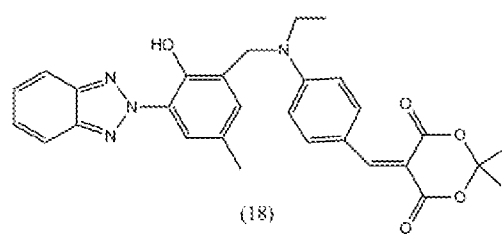
二苯醚(Oxydibenzene):

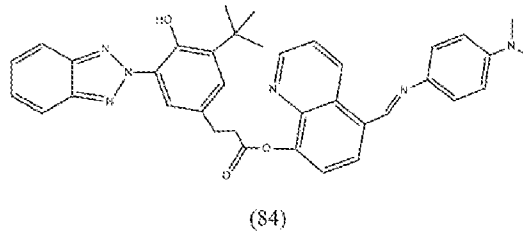
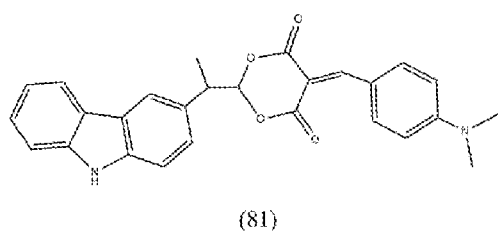
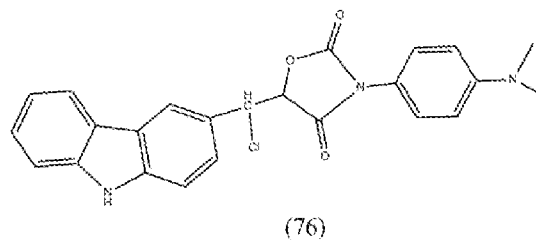
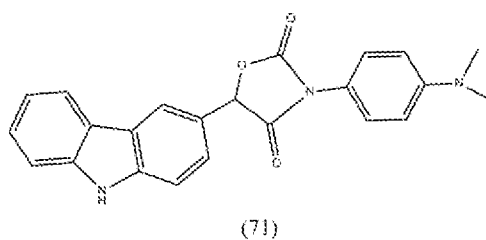
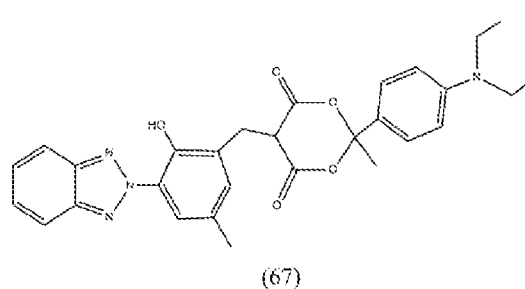
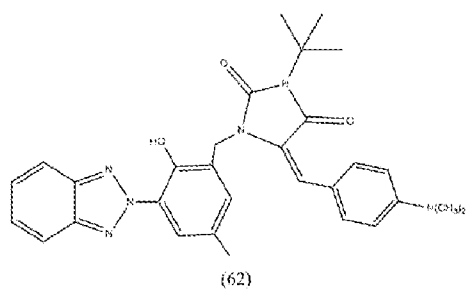
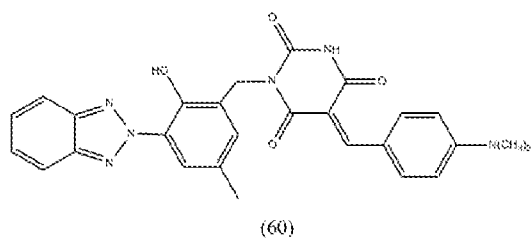
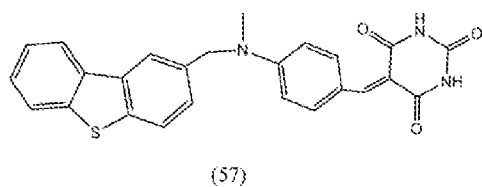
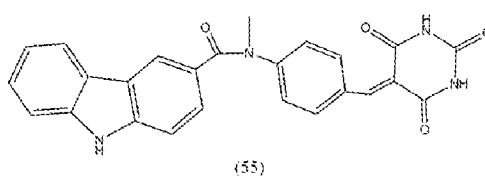
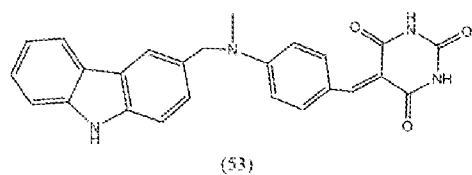
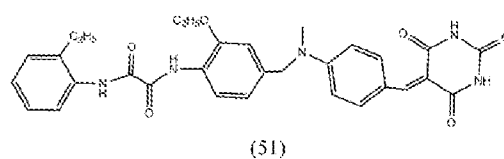
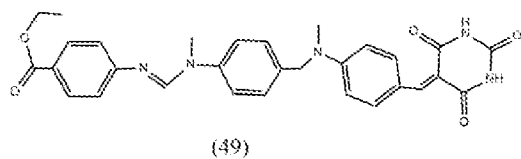
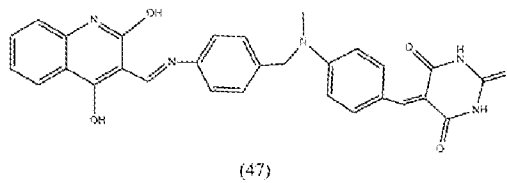
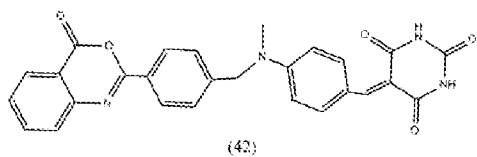
以上可见光(荧光)发射基团或紫外光吸收基团, 均被 $(R_4)_p$ 取代基所取代, 其中, $p=0\sim 3$, 较佳地, $p=0\sim 1$, 特佳地, $p=0$ 。 R_4 是一个或多个取代基, 并且各自独立地选自氢、卤素、羟基、氨基、硝基、氰基、直链或支链 $C_1\sim C_{18}$ 的烷基、烯基或烷氧基、取代或未经取代的苯基、 SR_5 、 SO_2R_5 、 SO_3R_5 、 $COOR_5$ 、 COR_5 、 $OCOR_5$ 、 $C(O)NR_6R_7$ 、

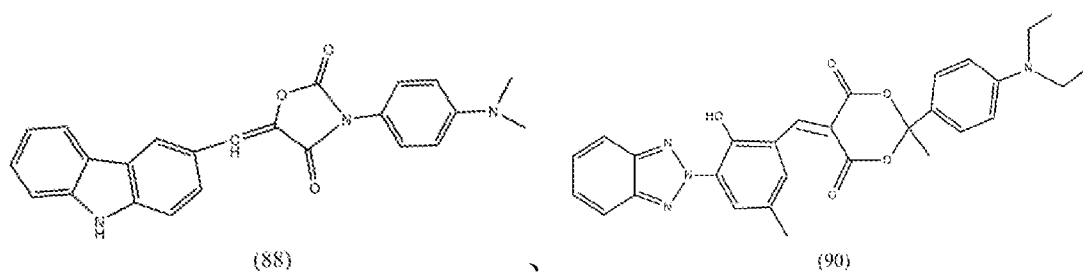
SO₂NR₆R₇、NR₆R₇，其中 R₅、R₆、R₇ 各自独立地选自氢、直链或支链 C₁~C₈ 的烷基(较佳地,C₁~C₄ 的烷基)，且 R₄ 与相邻的 R₄ 之间，或 R₄ 与相邻的环之间，可一起表示 3-6 原子的稠合碳环或稠合杂环，较佳地，含一或多个 C、N、O、S 的 3-6 原子的稠合杂环；R₄₀~R₄₉ 是相同或相异各自独立选自氢、直链或支链 C₁~C₈ 的烷基或烯基(较佳地,C₁~C₄ 的烷基或烯基)、未取代或经直链或支链 C₁~C₆ 烷基(较佳地,C₁~C₄ 的烷基)或卤素所取代苯基；R₅₀ 选自氢、一价金属、直链或支链 C₁~C₈ 的烷基或烯基(较佳地,C₁~C₄ 的烷基)、未取代或经直链或支链 C₁~C₆ 烷基(较佳地,C₁~C₄ 的烷基)或卤素所取代苯基。较佳地，卤素为氯。较佳地，一价金属是锂或钠。

最佳地，式(1)或式(2)化合物如下：



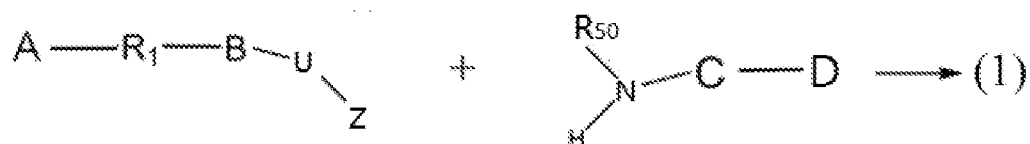




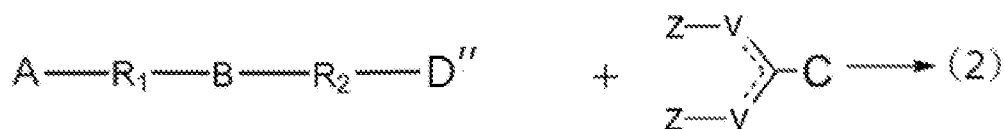


式(1)或式(2)化合物的制法,其特征在于,包括以下的反应步骤之一。

式(1)化合物的制备,包括以下的反应步骤之一:



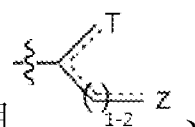
其中,式(2)化合物的制备,包括以下的反应步骤之一:

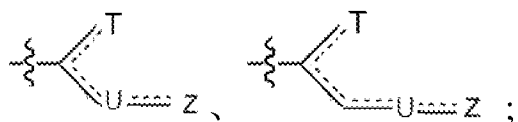


;

其中,A~D环, $R_1 \sim R_3$,同前所定义;

D'为D环之前驱物,选自D'是D环之前驱物,选自





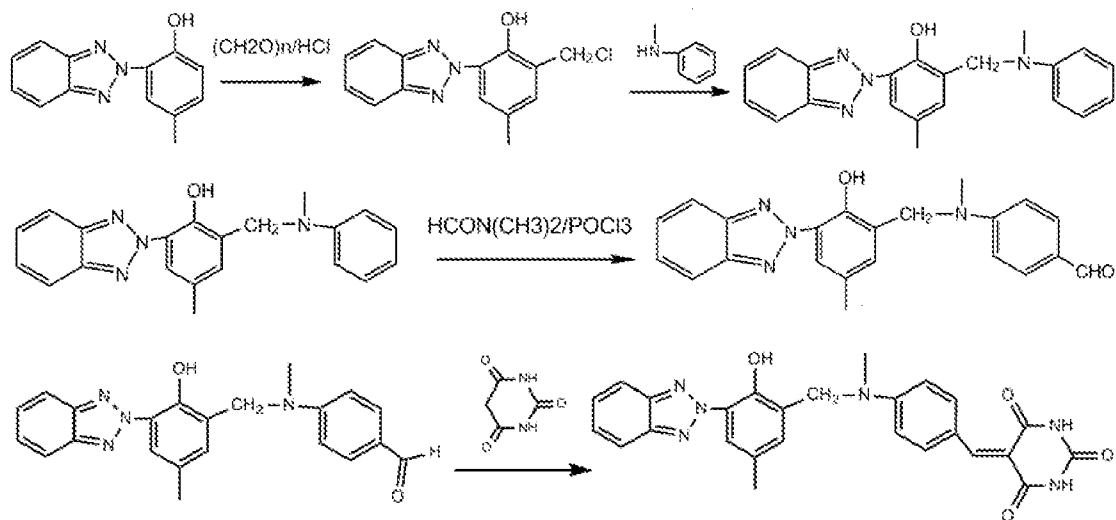
D''为D环之前驱物, ;

Z是离去基,包括但不限于卤素、 $C_1 \sim C_{10}$ 磺酸酯基、 $C_1 \sim C_{10}$ 烷氧基;较佳地,Z选自、卤素、对甲苯磺酸酯(OTs)、甲磺酸酯(OMs)、 $C_1 \sim C_4$ 烷氧基。较佳地,卤素为氯。

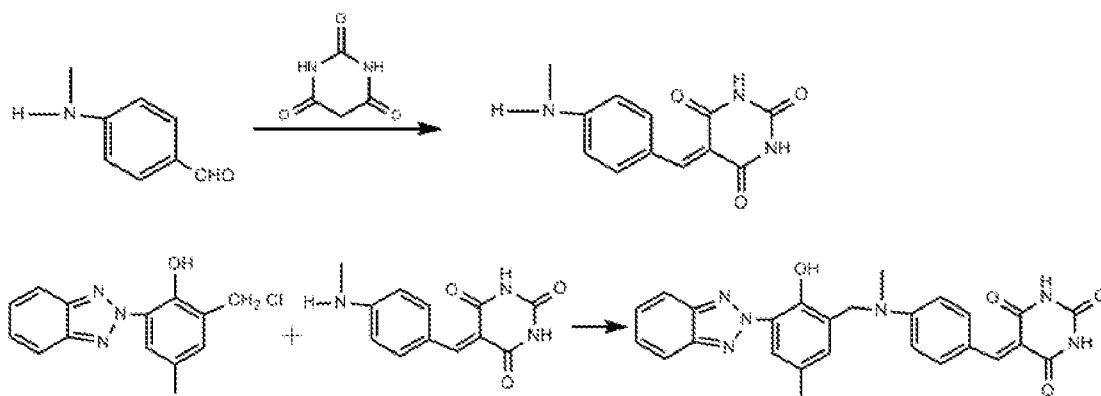
U、V选自 $C=O$ 、 $C=S$ 、 $C=N-R_{51}$ 、 $C(R_{52})(R_{53})$; $R_{50} \sim R_{53}$ 是相同或相异各自独立选自一键、氢、直链或支链 $C_1 \sim C_8$ 的烷基,较佳地,烷基是直链或支链 $C_1 \sim C_4$ 的烷基。

T为相同或相异,各自独立选自 NH 、 NH_2 、 OH 、 SH 。

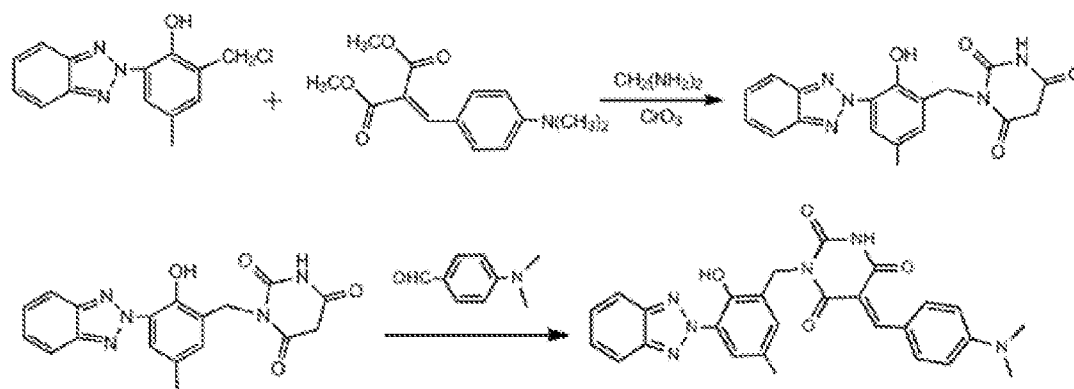
本发明化合物(1)的具体制法之 1,包括实施例 1-11、 15-22、 33 的制法。其中实施例 1-4 化合物的制法如下:



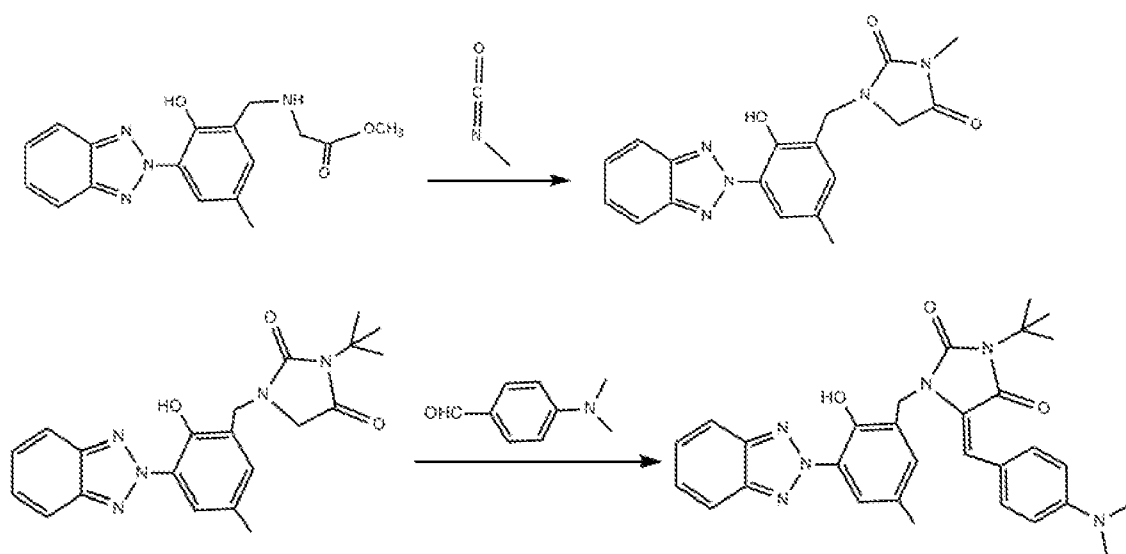
本发明化合物(1)的具体制法之 2,包括实施例 12-14、 23-32 的制法。其中实施例 13 的制法如下:



本发明化合物(2)的具体制法之 1,包括实施例 34 的制法。制法如下:

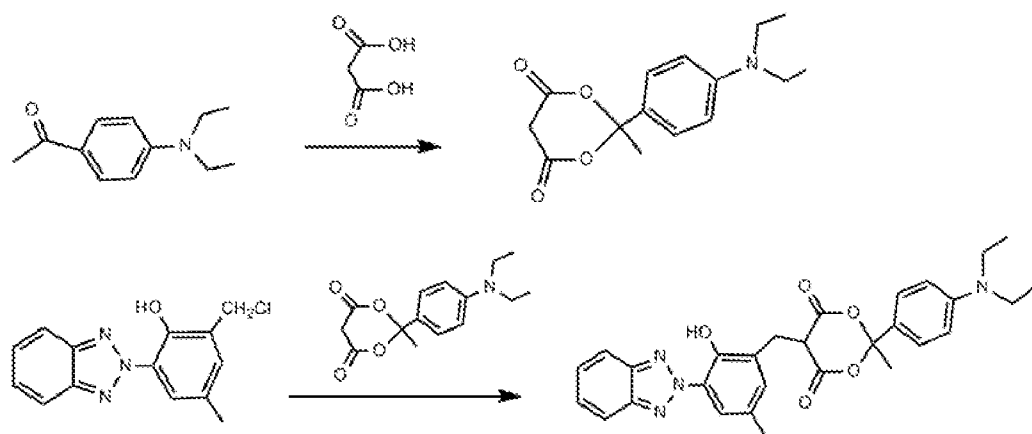


本发明化合物(2)的具体制法之 2,包括实施例 35 的制法。制法如下:

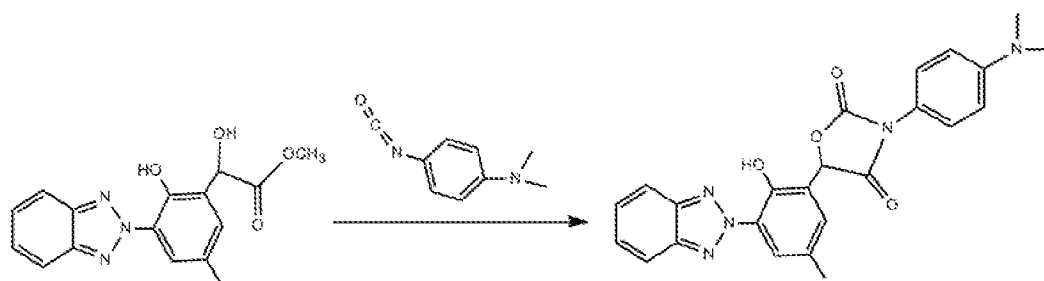


本发明化合物(2)的具体制法之 3,包括实施例 36 的制法。制法如

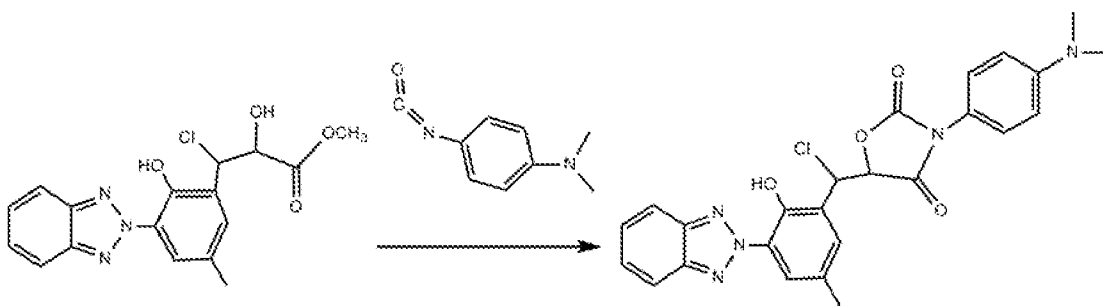
下:



本发明化合物(2)的具体制法之 4,包括实施例 37 的制法,制法如下:

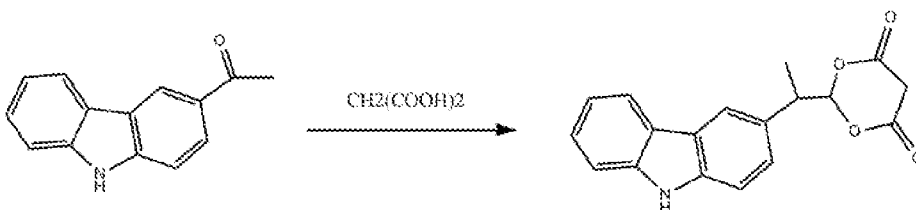


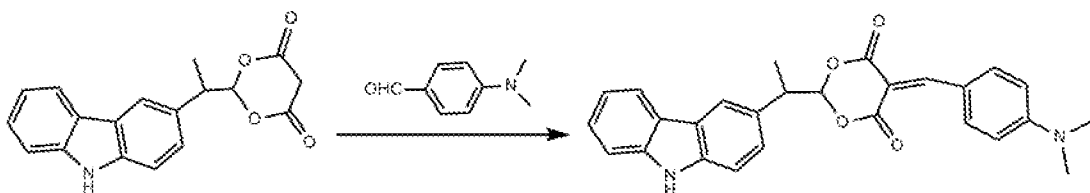
本发明化合物(2)的具体制法之 5,包括实施例 38。制法如下:



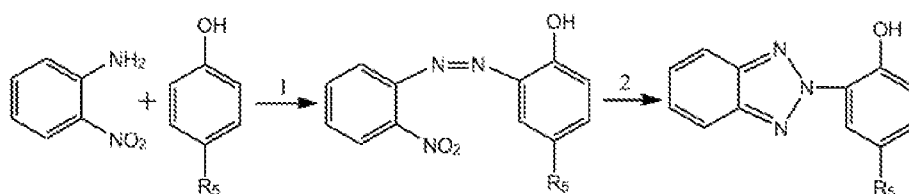
本发明化合物(2)的具体制法之 6,包括实施例 39 的制法。制法如

下:





传统苯并三唑化合物的具体制法，其合成方式通常是以 2-硝基苯胺和各种取代的苯酚为起始物。第 1 步骤形成偶氮化合物，第 2 步骤是还原反应，形成苯并三唑化合物 (US 3773751)，例如实施例 6。制法如下：



本发明化合物可应用于薄膜。例如，在农膜中用为转光剂。也可用在防紫外膜或防蓝光膜，以保护眼睛或其他组织。本发明化合物可应用于一般薄膜或有机材质，以保护薄膜或有机材质本身。再如，本发明化合物可应用于光记录媒体的记录层。本发明化合物也可针对不同不同需要，组合其他化合物一起使用。这些应用的实施可使用产业上的一般方式。

农膜通常是采用聚氯乙烯、乙烯或低密度聚乙烯 (LDPE)、乙烯-醋酸乙烯共聚物(EVA)、茂金属线性聚乙烯 (MLLDPE) 等树脂原料，添加助剂后，通过吹塑、压延工艺制成。具体制造方式，例如，取低密度聚乙烯为基料 1kg，茂金属线性聚乙烯 200g，转光剂 5g，抗氧剂 8g，紫外吸收剂 5g，甘油酯 9g，混匀后，经吹膜机组按常规吹塑成型。厚度为 0.03~2.0mm 的透明的薄膜。转光剂的添加量视农作物的种类与农膜厚度而定，通常范围包括但不限于 0.001% ~20%，较佳

地,0.2%~5%。

防紫外光膜或防蓝光膜,或农膜的制造,也可将转光或防蓝光组合物涂布在基底层或离型层,待硬化后使用。或采用转移涂布工艺,先涂布在离型膜上,再转移到基底层上。膜上、下层各贴合一层离型薄膜则是OCA光学胶(Optically Clear Adhesive)。涂布方式是习知技艺,包括传统刷式涂布、喷雾涂布、帘式涂布、辊式涂布、狭缝式涂布、气刀涂布、刮刀涂布、计量棒涂布。干燥方法包括自然干燥、微波干燥、紫外线干燥、红外线干燥、热空气干燥。基底层包括聚酯、玻璃、聚乙烯、聚丙烯、聚碳酸酯、聚酰胺、聚丙烯酸酯、聚甲基丙烯酸酯、聚醋酸乙烯、聚氯乙烯之一种或多种混合。离型膜包括硅氧化合物型和非硅氧化合物材质。转光或防蓝光组合物,其组成包括本发明的转光剂、防紫外光剂、或防蓝光剂、聚合体、溶剂、及/或助剂、及/或引发剂、及/或单体。

本发明化合物用于光学记录媒体的记录层。可以利用旋转涂布法,将有机染料记录层涂布于基板上。基板可以是聚碳酸酯(PC)或聚丙烯胺材质。记录层的厚度通常为数个奈米到数十个奈米。涂布后以溅镀法于记录层上形成一反射层。再旋转涂布一黏着层,并通过黏着层将一盖板黏着于反射层上,以形成光盘。

附图说明

图1 本发明之化合物(7)的UV-VIS吸收图(10mg/四氢呋喃);

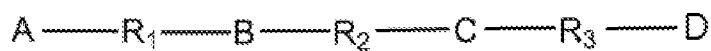
图2 本发明之化合物(7)的TGA(热重分析仪)图;

图3 本发明之化合物(18)的UV-VIS吸收图(10mg/四氢呋喃) ;

图4 本发明转光剂所制成的农膜的外观。

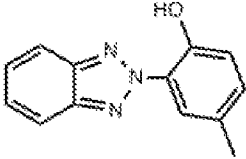
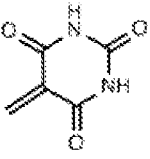
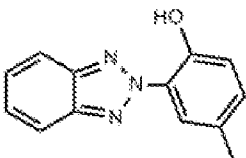
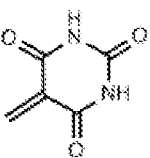
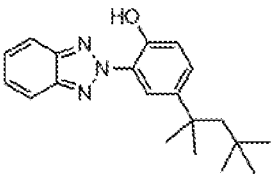
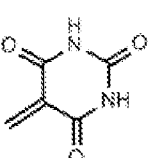
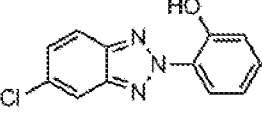
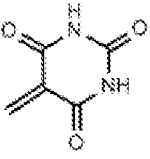
具体实施方式

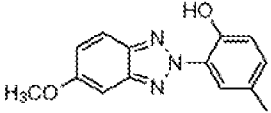
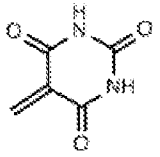
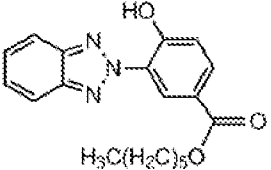
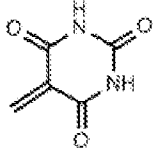
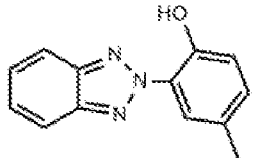
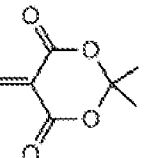
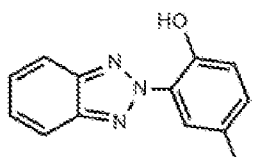
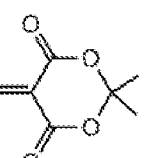
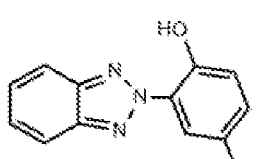
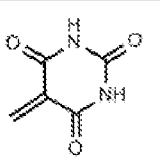
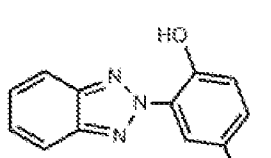
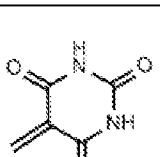
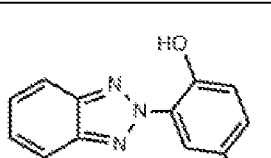
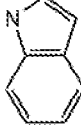
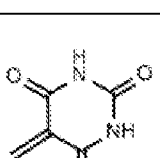
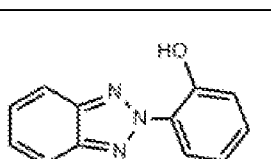
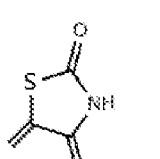
以下对本发明的具体实施方式进行说明，但本发明不限于这些实施方式。

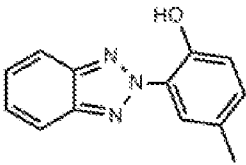
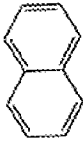
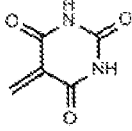
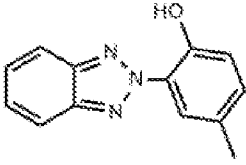
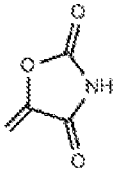
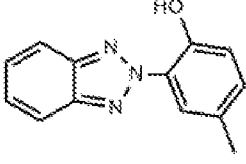
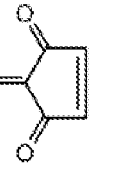
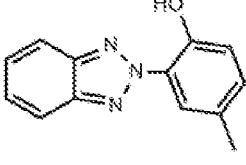
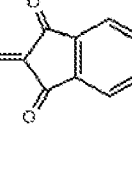
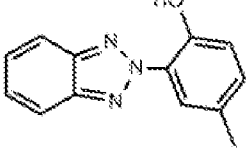
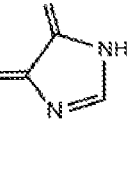
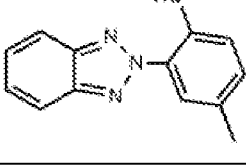
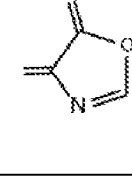
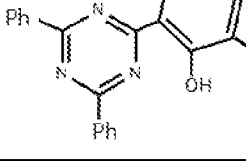
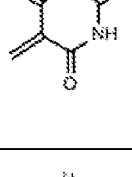
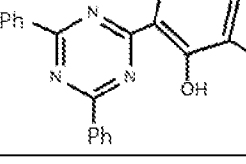
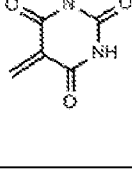
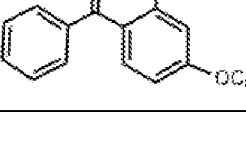
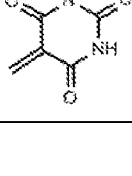


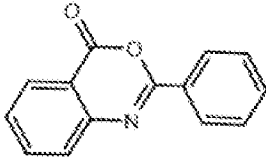
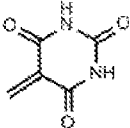
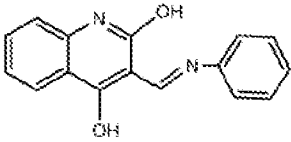
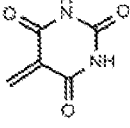
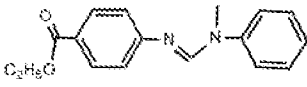
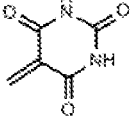
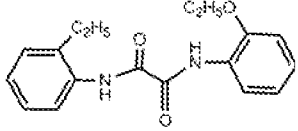
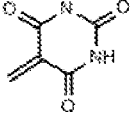
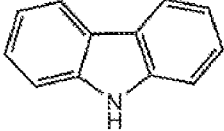
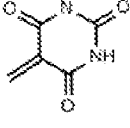
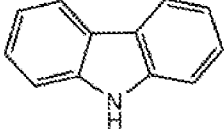
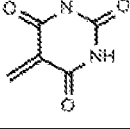
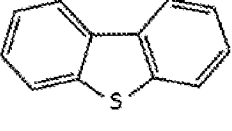
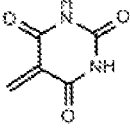
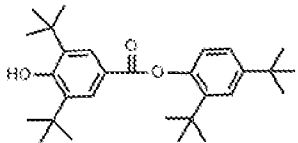
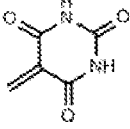
(1)

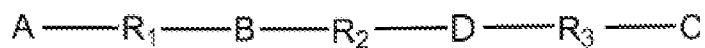
表1 为式(1)化合物

实例	A—R ₁ —B	R ₂	C	R ₃	D	R ₄
4		CH ₂ NCCH ₃		-CH=		H, CH ₃ , OH
5.		CH ₂ NC ₂ H ₅		-CH=		H, CH ₃ , OH
6		CH ₂ NC ₂ H ₅		-CH=		H, CH ₃ , OH, C(CH ₃) ₂ CH ₂ C (CH ₃) ₃
7		CH ₂ NC ₂ H ₅		-CH=		H, CH ₃ , OH, Cl

8		CH ₂ NC ₂ H ₅		-CH=		H, CH ₃ , OH, OCH ₃
9		CH ₂ NC ₂ H ₅		-CH=		H, CH ₃ , OH, COO(CH ₂) ₅ CH ₃
10		CH ₂ NC ₂ H ₅		-CH=		H, CH ₃ , OH
11		CH ₂ NC ₂ H ₅		-HC=C H-CH=		H, CH ₃ , OH
13		CH ₂ NCH ₃		-CH=		H, CH ₃ , OH
14		CH ₂ NCH ₃		-C=		H, CH ₃ , OH
15		CH ₂		-CH=		H, CH ₃ , OH
16		CH ₂ NCH ₃		-CH=		H, CH ₃ , OH

17		CH ₂ NCH ₃		-CH=		H, CH ₃ , OH
18		CH ₂ NCH ₃		-CH=		H, CH ₃ , OH
19		CH ₂ NCH ₃		-CH=		H, CH ₃ , OH
20		CH ₂ NCH ₃		-CH=		H, CH ₃ , OH
21		CH ₂ NCH ₃		-CH=		H, CH ₃ , OH
22		CH ₂ NCH ₃		-CH=		H, CH ₃ , OH
23		CH ₂ CH ₂ CONC H ₃		-CH=		H, CH ₃ , OH, C(CH ₃) ₃ , Ph
24		CH ₂ NCH ₃		-CH=		H, CH ₃ , OH, Ph
25		CH ₂ NCH ₃		-CH=		H, OH, OC ₈ H ₁₇

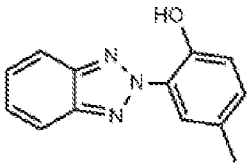
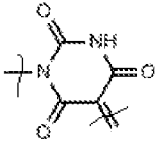
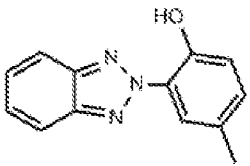
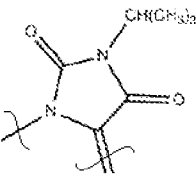
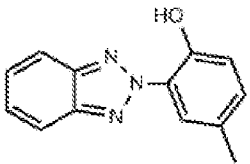
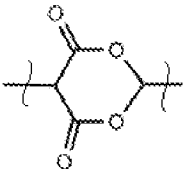
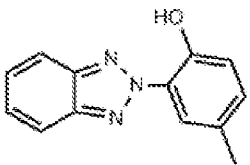
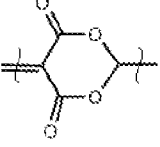
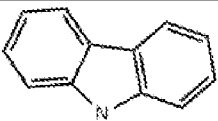
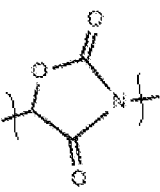
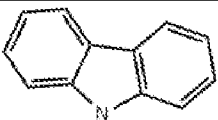
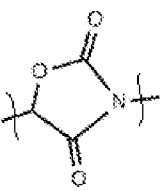
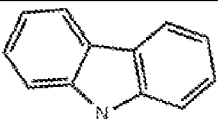
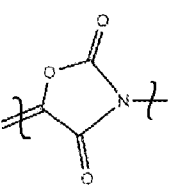
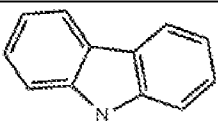
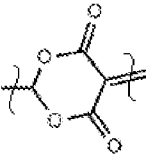
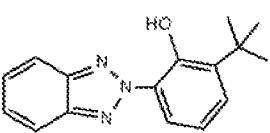
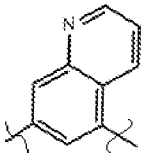
26		CH ₂ NCH ₃		-CH=		H
27		CH ₂ NCH ₃		-CH=		H, OH
28		CH ₂ NCH ₃		-CH=		H, CH ₃ , COOC ₂ H ₅
29		CH ₂ NCH ₃		-CH=		H, C ₂ H ₅ , OC ₂ H ₅
30		CH ₂ NCH ₃		-CH=		H
31		CONCH ₃		-CH=		H
32		CH ₂ NCH ₃		-CH=		H
33		CH ₂ NCH ₃		-CH=		C(CH ₃) ₃ , H, OH



(2)

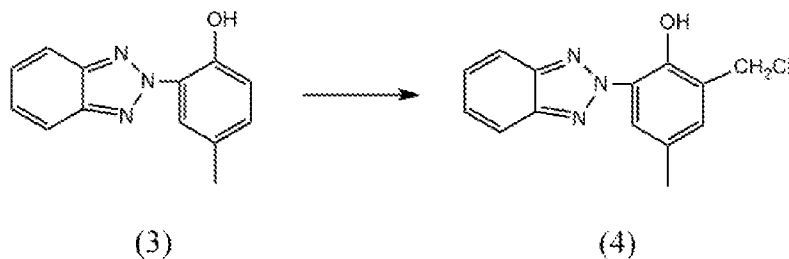
表 2 为式 (2) 化合物

实例	A—R ₁ —B	R ₂	D	R ₃	C	R ₄

34		CH ₂		-CH=		N(CH ₃) ₂
35		CH ₂		-CH=		N(CH ₃) ₂ , CH ₃ , C(CH ₃) ₃
36		CH ₂		—键		H, N(CH ₃) ₂ , CH ₃
36		CH=		—键		H, N(CH ₃) ₂ , CH ₃
37		—键		—键		H, N(CH ₃) ₂ , C ₂ H ₅
38		CHCl		—键		H, N(C ₂ H ₅) ₂ , C ₂ H ₅
38		CH=		—键		H, N(C ₂ H ₅) ₂ , C ₂ H ₅
39		CHCH ₃		-CH=		H, N(CH ₃) ₂
40		CH ₂ CH ₂ COO		-C=N-		H, OH, N(CH ₃) ₂ , C(CH ₃) ₃

实施例 1

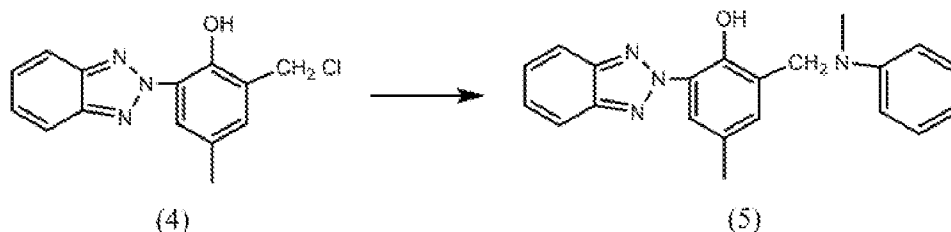
2-(2-羟基-3-(氯甲基)-5-甲基)苯并三氮唑(化合物 3) 的制备



在 5000ml 反应瓶加入 2-(2-羟基-5-甲基)苯并三氮唑(UV-P, 化合物 3) 350g、多聚甲醛 55g、乙酸 2000 克、35% 盐酸 300 克, 升温到 60℃ 保温反应 10 个小时, 取样监控反应。降温、水洗、烘干得白色粉末(氯甲基 UV-P, 化合物 4), 收率 96%。C₁₄H₁₂ClN₃O, 熔点: 163-164℃。

实施例 2

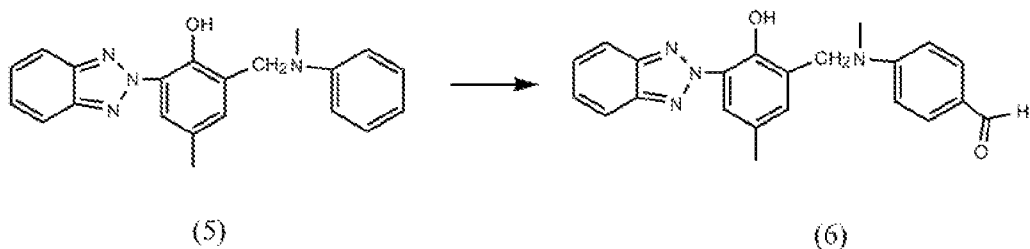
2-(2-羟基-3-(N,N-二甲基苄胺)-5-甲基)苯并三氮唑(化合物 5)的制备



投入甲苯 180ml、碳酸钾 17g、N-甲基苄胺 13.9g、相催化剂 0.2g、化合物(4)33.3g, 升温到 90-100℃ 反应 5 小时, 取样监控反应。降温到 30℃, 水洗并回收甲苯。加入 180g 甲醇搅拌, 过滤、烘干得到固体(化合物 5)。纯度 98.3%, 收率为 84%。C₂₁H₂₀N₄O, 熔点: 98-100℃。

实施例 3

2-(2-羟基-3-(4-甲酰基-N,N-二甲基胺基苯)-5-甲基)苯并三氮唑(化合物 6) 的制备

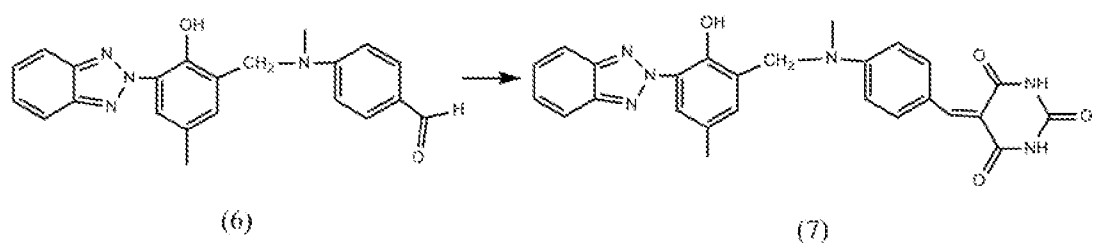


投入化合物(5) 35g、DMF 8.7g, 保持 20-25℃下滴加三氯氧磷 18.4g, 约 2 小时加完。升温到 90℃反应 2 小时, 取样监控反应 (Vilsmeier-Haack formylation)。将反应物料慢慢加到 30℃以下的 300g 水中水解, 加完再用 30%液碱中和, 调整 pH 到 8, 滤出固体。用甲苯溶解, 水洗, 降温到 15℃, 固体析出, 烘干得黄色固体 31.8g (化合物 6)。

$C_{21}H_{19}N_4O_2$, 熔点: 111-113℃。

实施例 4

5-(4-((3-(2H-苯并[d][1,2,3]三唑-2-基)-2-羟基-5-甲基苄基)(甲基)氨基)亚苄基)嘧啶-2,4-, 6(1H, 3H, 5H)三酮(化合物 7)的制备

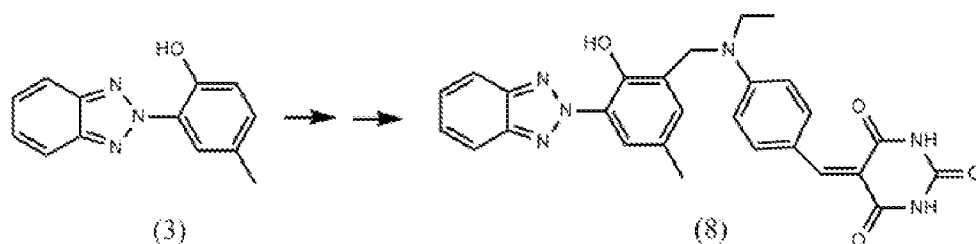


化合物(6)50g 和巴比妥酸 17.1 克溶于甲苯, 加入 5g 乙酸铵和 10g 乙酸, 保持 80-90℃, 反应 1 小时。再升温至回流反应 8 小时, 取样监控反应, 反应完成后, 降温, 滤出固体, 用甲苯洗涤, 再用二氯乙烷洗涤, 过滤、水洗、烘干, 得化合物(7) 固体。收率: 约 80%。

$C_{26}H_{22}N_6O_4$, 熔点: 262-270℃。

实施例 5

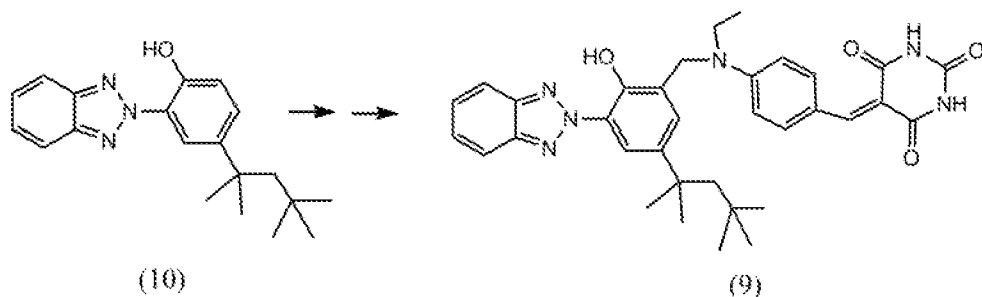
5-(4-((3-(2H-苯并[d][1,2,3]三唑-2-基)-2-羟基-5-甲基苄基)(乙基)氨基)亚苄基)嘧啶-2,4,6(1H, 3H, 5H)三酮(化合物 8)的制备。



根据实施例 1-4 方法,但以 N-乙基苯胺代替 N-甲基苯胺,得到化合物(8)。C₂₇H₂₄N₆O₄,熔点:263-267℃。

实施例 6

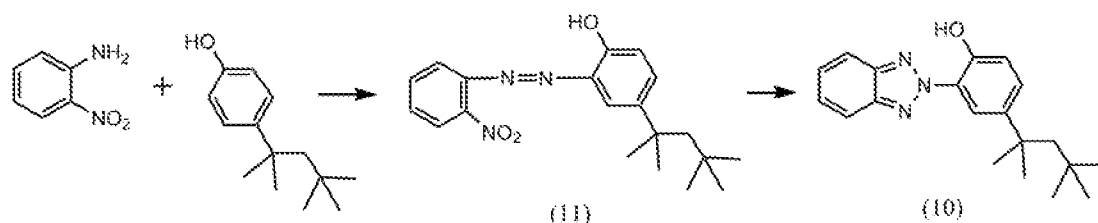
5-(4-((3-(2H-苯并[d][1,2,3]三唑-2-基)-2-羟基-5-(2-甲基庚-2-基)苄基)(乙基)氨基)亚苄基)嘧啶-2,4,6(1H, 3H, 5H) - 三酮(化合物 9)的制备。



原料 2-(2-羟基-5-叔辛基苄基)-2H-苯并三唑(化合物 10)来自 Eutec co. (Eusorb 329,熔点: 102-106℃),或可以下所述方式制得。13.8 克邻硝基苯胺加入 25 毫升 37% 盐酸搅拌,用 40ml 水稀释并冷却至 -15℃。加入 7.5g 亚硝酸钠(溶于水中),保持温度在 0~5℃,得到重氮盐(Diazonium)。混合 5.2g 的 4-对叔辛基苯酚(4-tert-Octylphenol)、20 ml 的石油醚、5 ml 的水和 2.5 g 的氢氧化钙,取样监控反应。反映完成

后,加入 20 g 冰,并升温至 0° C。加入前述的重氮盐,搅拌 2 小时。加入浓盐酸中和,干燥后得到 2 - ((2-硝基苯基)二氮烯基) -4 - (2,4,4-三甲基戊-2-基) 苯酚(化合物 **11**)。C₂₀H₂₅N₃O₃,熔点:114-115°C。

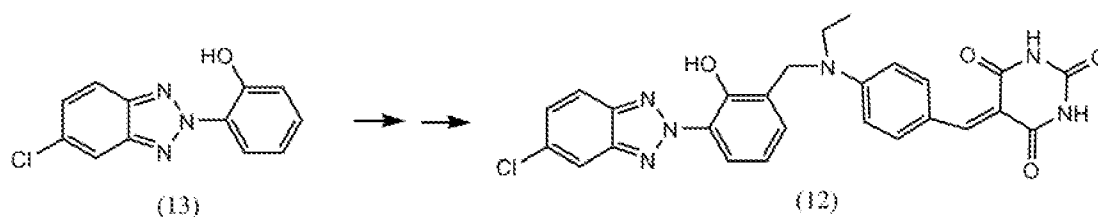
取 35.7g 化合物(**11**) 溶于 100ml 石油醚,加入 17.2g 锌和 100ml 的水。50°C 下 4 小时内加入 41.6g 的 NaOH 溶液(25%),并留置 1 小时。加入 100ml 浓盐酸留置 2 小时,取样监控反应,有机层用水洗涤,去除溶剂得到化合物(10)。C₂₀H₂₅N₃O,熔点:102-106°C。



根据实施例 1-5 方法,但以 2-(2-羟基-5-叔辛基苯基)-2H-苯并三唑(Eusorb 329,化合物 10)代替 UV-P(化合物 3)当作起始物,得到化合物 (9)。C₃₄H₃₈N₆O₄, m/z: 594.3[M]⁺。

实施例 7

5-(4 - ((3-(5-氯-2H-苯并[d][1,2,3]三唑-2-基)-2-羟基苄基)(乙基)氨基)亚苄基)嘧啶-2,4-, 6(1H, 3H, 5H) 三酮(化合物 12)的制备。

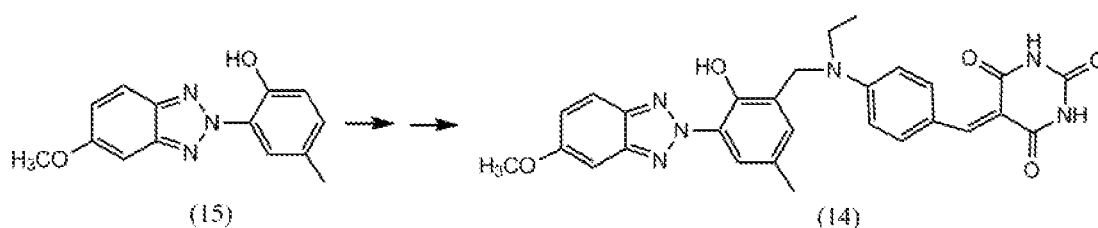


根据实施例 6 方法,以 4-氯-2-硝基苯胺代替邻硝基苯胺为起始物,得到 2-(2'-羟基-苯基)-5-氯-苯并三唑(化合物 13), C₁₂H₈ClN₃O,熔点:139-140°C。根据实施例 1-5 方法,但以 2-(2'-羟基 - 苯基)-5-氯 -

苯并三唑(化合物 13)代替 UV-P(化合物 3)当作起始物,得到化合物 (12)。C₂₆H₂₁ClN₆O₄, m/z: 516.1[M]⁺。

实施例 8

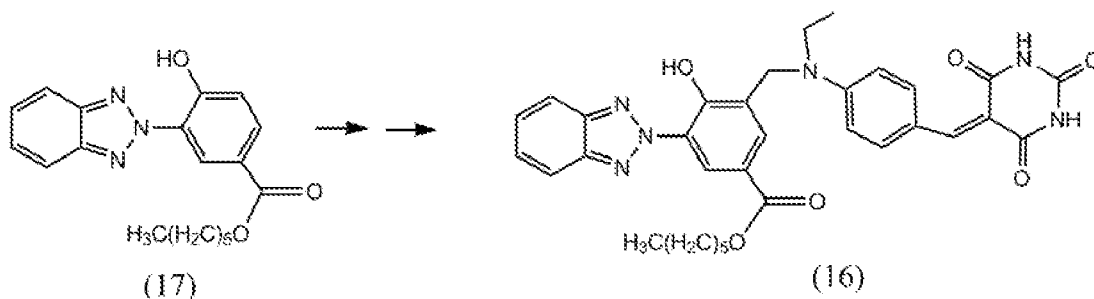
5-(4-((3-(5-甲氧基-2H-苯并[d][1,2,3]三唑-2-基)-2-羟基苄基)(乙基)氨基)亚苄基)嘧啶-2,4-, 6(1H, 3H, 5H)三酮(化合物 14)的制备。



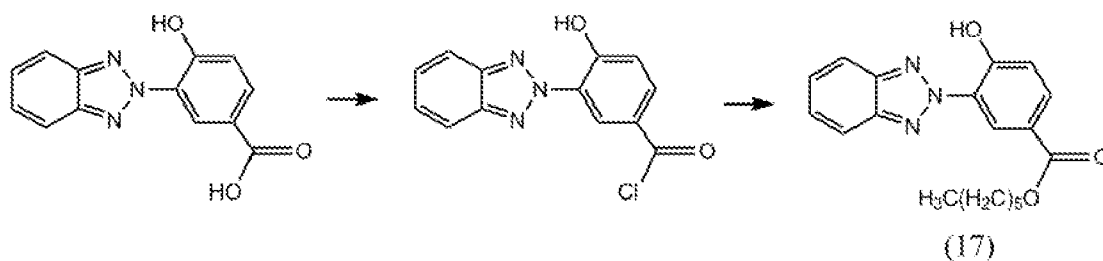
根据实施例 6 方法,以 4-甲氧基-2-硝基苯胺代替邻硝基苯胺为起始物,得到 2-(2'-羟基-苄基)-5-氯-苯并三唑(化合物 15)。C₁₄H₁₃N₃O₂, 熔点:126-127°C。根据实施例 1-5 方法,但以 2-(2'-羟基-苄基)-5-甲氧基-苯并三唑(化合物 15)代替 UV-P(化合物 3)当作起始物,得到化合物(14)。C₂₈H₂₆N₆O₅, m/z: 526.2[M]⁺。

实施例 9

3-(2H-苯并[d][1,2,3]三唑-2-基)-5-((乙基(4-((2,4,6-三氧代四氢嘧啶-5(2H)-亚基)甲基)苄基)氨基)甲基)-4-羟基苯甲酸甲酯(化合物 16)的制备。



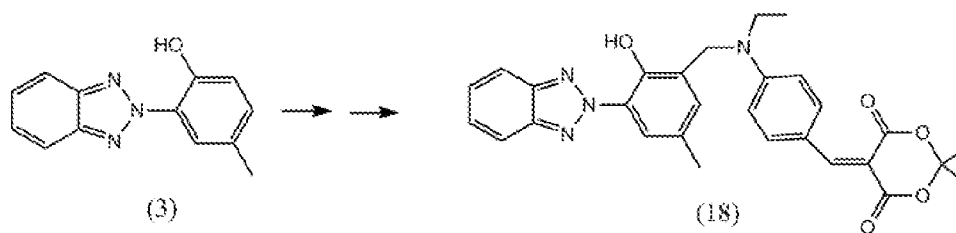
根据实施例 6 方法, 以 4-羟基苯甲酸取代 4-对叔辛基苯酚, 得到 3-(2H-苯并[d][1,2,3]三唑-2-基)-4-羟基苯甲酸。加入氯化亚砷, 升温至回流 2 小时后, 蒸干氯化亚砷, 加入正己醇回流, 取样监控反应。得到 3-(2H-苯并[d][1,2,3]三唑-2-基)-4-羟基苯甲酸己酯(化合物 17)。 $C_{19}H_{21}N_3O_3$, 熔点: 83-84°C。



根据实施例 1-5 方法, 但以 3-(2H-苯并[d][1,2,3]三唑-2-基)-4-羟基苯甲酸己酯(化合物 17)代替 UV-P(化合物 3)当作起始物, 得到化合物(16)。 $C_{33}H_{34}N_6O_6$, m/z : 610.3[M]⁺。

实施例 10

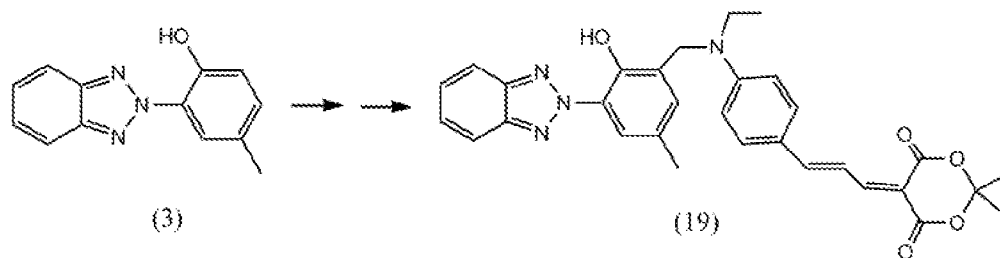
5-(4-(((3-(2H-苯并[d][1,2,3]三唑-2-基)-2-羟基-5-甲基苄基)(乙基)氨基)亚苄基)-2,2-二甲基-1,3-二恶烷-4,6-二酮(化合物 18)的制备



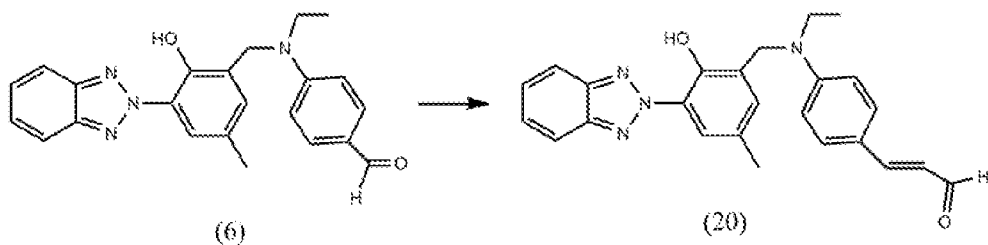
20g 的化合物(6)和 8.2g 米氏酸 (Meldrum's acid) 在甲苯中, 加入 4.1g 乙酸铵和 10g 乙酸。回流脱水反应 4 小时, 取样监控反应, 反应完成后, 滤出固体, 用二氯乙烷升温溶解, 水洗, 蒸馏出二氯乙烷, 加入甲苯重结晶, 得化合物(18)。 $C_{29}H_{28}N_4O_5$, 熔点: 220-224°C。

实施例 11

5-（4-（（3-（2H-苯并[d][1,2,3]三唑-2-基）-2-羟基-5-甲基苄基）（乙基）氨基）亚苄基）-2,2-二甲基-1,3-二恶烷-4,6-二酮（化合物 19）制备



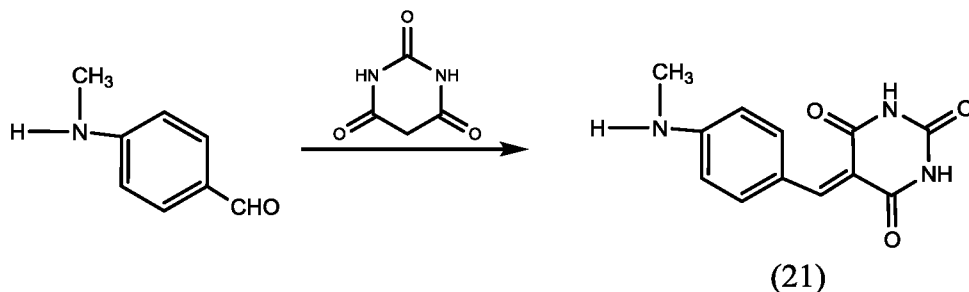
12g 化合物(6)加入 1%氢氧化钠、15%乙醇的溶液 200ml 中。滴加 5g 的 30%乙醛水溶液。反应过夜，加入 15g 的 NaCl 搅拌，并用稀盐酸调节 pH 成为中性。然后用乙酸乙酯萃取、干燥后得到 3-（4-（（3-（2H-苯并[d][1,2,3]三唑-2-基）-2-羟基-5-甲基苄基）（乙基）氨基）苯基）丙烯醛(20)。



再根据实施例 10 方法，化合物(20)加入米氏酸、乙酸铵和乙酸，进行反应，得到化合物(19)。C₃₁H₃₀N₄O₅, m/z: 538.2[M]⁺。

实施例 12

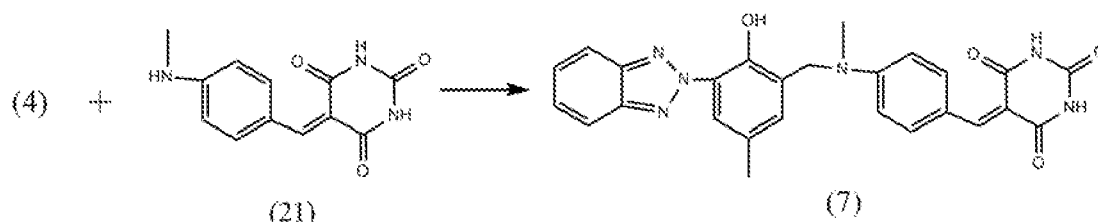
5-（4-（甲基氨基）亚苄基）嘧啶-2,4,6（1H, 3H, 5H）- 三酮（化合物 21）的制备



将 20g 巴比妥酸及 13.6g 的 4-甲基氨基苯甲醛,溶解于二氯甲烷。加入分子筛除水并装置氯化钙管以防水。加入 1ml 吡啶和 0.6ml 醋酸,并加热回流,反应 2 小时,反应期间补充新鲜分子筛,取样监控反应。反应完成后除去溶剂,酸洗、干燥后得到化合物(21)。C₁₂H₁₁N₃O₃,m/z: 245.1[M]⁺。

实施例 13

5-(4-((3-(2H-苯并[d][1,2,3]三唑-2-基)-2-羟基-5-甲基苄基)(甲基)氨基)亚苄基)嘧啶-2,4-, 6(1H, 3H, 5H)三酮(化合物 7)的制备

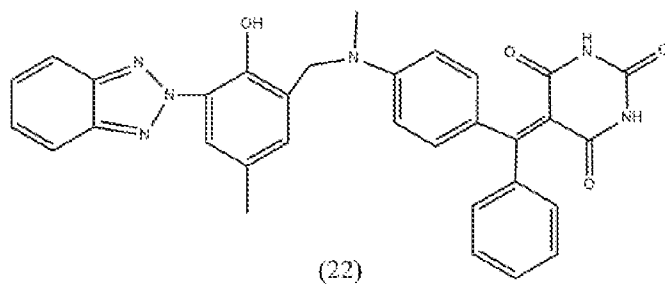


根据实施例 2 方法,但以化合物(21)代替 N-甲基苯胺,得到化合物(7)。原料化合物(4)之 ¹H-NMR 中化学位移 4.6 消失(-CH₂Cl),且化学位移 5.0 新生(化合物 7, -CH₂N),代表反应完成。熔点范围与实例 4 方法所制备的化合物(7)相同。

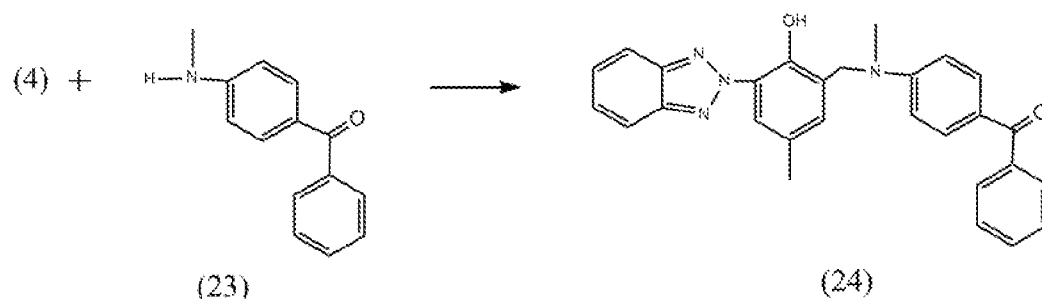
实施例 14

3-(4-((3-(2H-苯并[d][1,2,3]三唑-2-基)-2-羟基-5-甲基苄基)(甲

基) 氨基) 苯基) -2-氰基-3-苯基丙烯酸乙酯(化合物 22)的制备



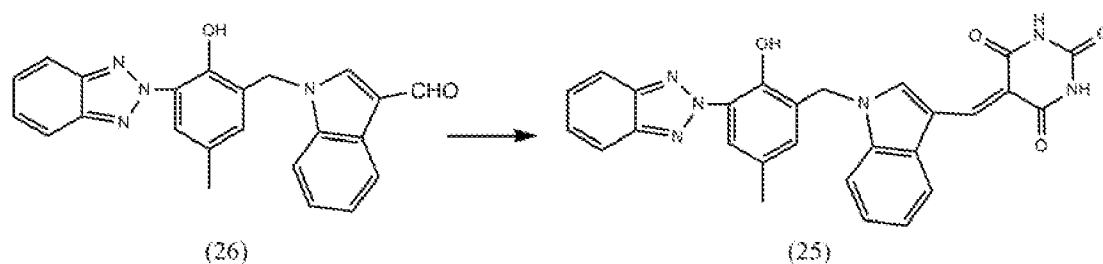
根据实施例 2 方法, 但以 4-甲基氨基二苯甲酮(化合物 23)代替化合物 N-甲基苯胺, 得到化合物(24)。



再根据实施例 4 方法, 以化合物(24)代替化合物(6), 经管柱层析分离, 得到化合物(22)。C₃₂H₂₆N₆O₄, m/z: 558.2 [M]⁺。

实施例 15

5 - ((1 - (3 - (2H-苯并[d][1,2,3]三唑-2-基) -2-羟基-5-甲基苄基) -1H-吡啶-3-基) 亚甲基) 嘧啶-2,4,6- (1H, 3H, 5H) - 三酮(化合物 25) 的制备



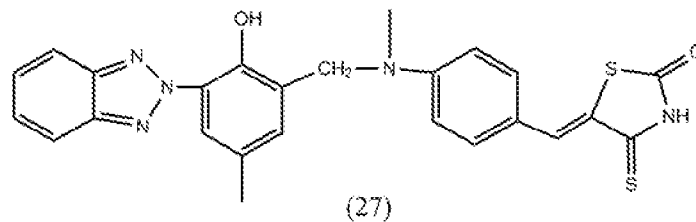
根据实施例 3 方法, 以 3-吡啶甲醛代替 N-甲基苯胺, 经管柱层析

分离,得到化合物(26)。再根据实施例 4 方法,以化合物(26) 取代化合物(6),经管柱层析分离,得到化合物(25), $C_{27}H_{20}N_6O_4$ 。 m/z : 492.2[M]⁺。

其中 3-吡啶甲醛为工业原料,可以以下方式制得(Vilsmeier 反应):
冰浴下, 30g DMF, 30 分钟内滴入 16g 的 POCl₃。缓慢加入 11g 吡啶化合物的 DMF 溶液,升温至 35℃搅拌反应 1 小时。得到的糊状物加入 50g 碎冰搅拌,搅拌下将 0.1M 的 NaOH 慢慢加入。水洗后,用乙醇重结晶,得到 3-吡啶甲醛, C_9H_7NO 。熔点: 196~197℃。

实施例 16

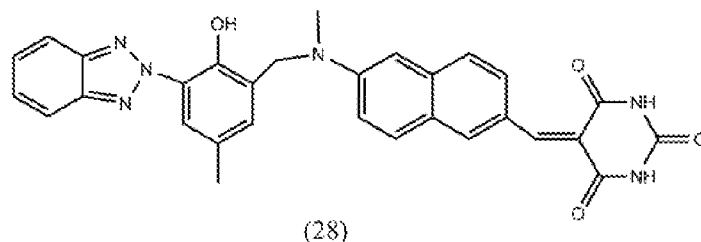
5- (4 - ((3- (2H-苯并[d][1,2,3]三唑-2-基) -2-羟基-5-甲基苄基) (甲基) 氨基) 亚苄基) - 4-硫代噻唑-2-酮(化合物 27)的制备



根据实施例 4 方法,以化合物 4-硫代噻唑-2-酮(CAS RN. 4303-29-1)取代巴比妥酸化合物,得到化合物(27)。 $C_{25}H_{21}N_5O_4$, m/z : 455.2 [M]⁺。

实施例 17

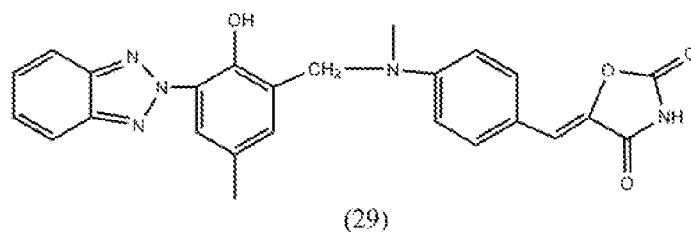
5 - ((6 - ((3- (2H-苯并[d][1,2,3]三唑-2-基) -2-羟基-5-甲基苄基) (甲基) 氨基) 萘-2-基) 亚甲基) 嘧啶-2,4,6 (1H, 3H, 5H) - 三酮(化合物 28)的制备



根据实施例 15 方法, 以 6-(甲基氨基)-2-萘甲醛取代 3-吡啶甲
醛, 得到化合物(28)。C₃₀H₂₄N₆O₄, m/z: 532.2 [M]⁺。

实施例 18

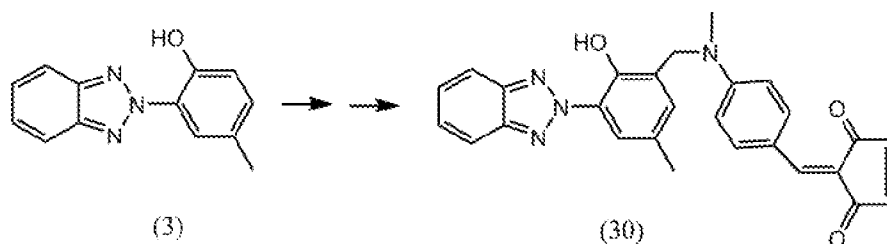
5-(4-((3-(2H-苯并[d][1,2,3]三唑-2-基)-2-羟基-5-甲基苄基)(甲
基)氨基)亚苄基)恶唑烷-2,4-二酮(化合物 29)的制备



根据实施例 4 方法, 以化合物恶唑烷-2,4-二酮(CAS RN.
2346-26-1), 取代巴比妥酸化合物, 得到化合物(29)。C₂₅H₂₁N₅O₄, m/z:
455.2[M]⁺。

实施例 19

2-(4-((3-(2H-苯并[d][1,2,3]三唑-2-基)-2-羟基-5-甲基苄基)(甲
基)氨基)亚苄基)环戊-4-烯-1,3-二酮(化合物 30)的制备

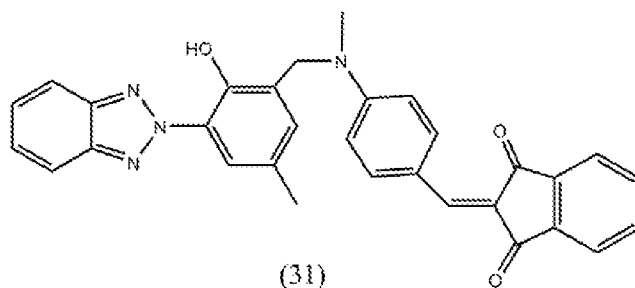


根据实施例 4 方法, 以 4-环戊烯-1,3-二酮化合物取代巴比妥酸化

合物,得到化合物(30)。C₂₆H₁₉N₄O₃, m/z: 435.2[M]⁺

实施例 20

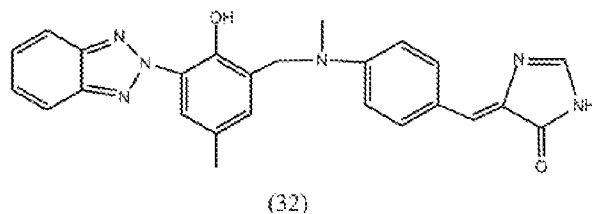
2-(4-((3-(2H-苯并[d][1,2,3]三唑-2-基)-2-羟基-5-甲基苄基)(甲基)氨基)亚苄基)-1H-茚-1,3(2H)-二酮(化合物 31)的制备



根据实施例 4 方法,以化合物 1H-茚-1,3(2H)-二酮,取代巴比妥酸化合物,得到化合物(31)。C₃₁H₂₄N₄O₃,m/z: 500.2[M]⁺。

实施例 21

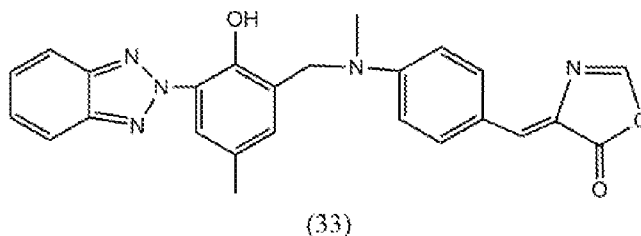
5-(4-((3-(2H-苯并[d][1,2,3]三唑-2-基)-2-羟基-5-甲基苄基)(甲基)氨基)亚苄基)-3,5-二氢-4H-咪唑-4-酮(化合物 32)的制备



根据实施例 4 方法,但以化合物 1,4-二氢咪唑-5-酮(CAS RN. 1968-28-1),取代巴比妥酸化合物,得到化合物(32)。C₂₅H₂₂N₆O₂,m/z: 438.2[M]⁺。

实施例 22

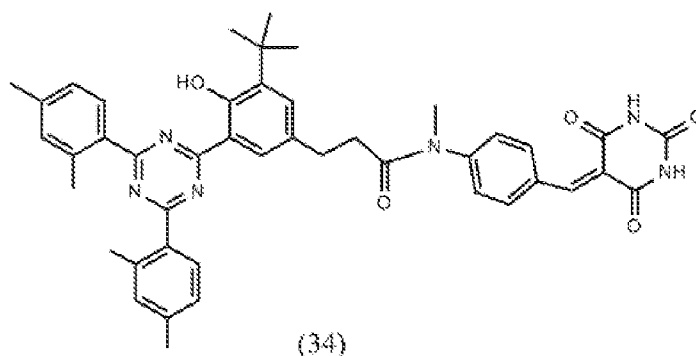
4-(4-((3-(2H-苯并[d][1,2,3]三唑-2-基)-2-羟基-5-甲基苄基)(甲基)氨基)亚苄基)恶唑-5-(4H)-酮(化合物 33)的制备



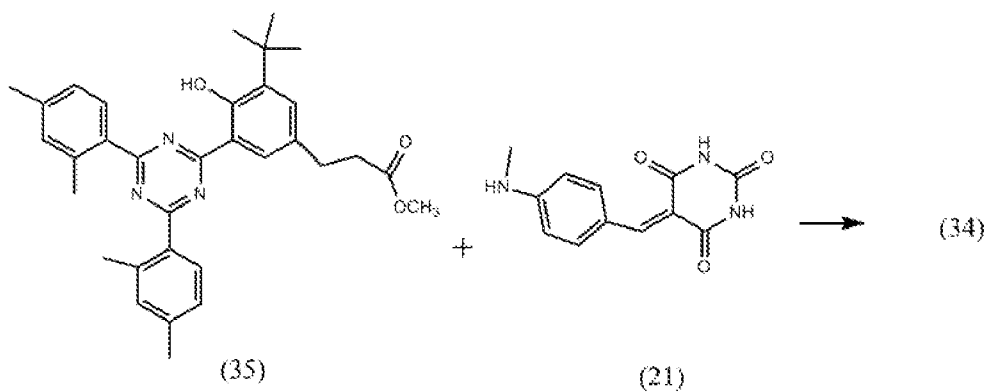
根据实施 4 方法,以化合物 4H-5-氧代-恶唑(CAS RN. 497-24-5),取代巴比妥酸化合物,得到化合物(33)。C₂₅H₂₁N₅O₃,m/z: 439.2[M]⁺。

实施例 23

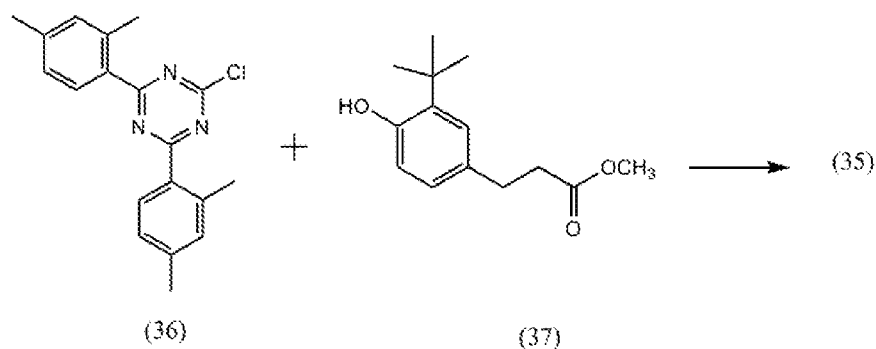
3-(3-(4,6-双(2,4-二甲基苯基)-1,3,5-三嗪-2-基)-5-(叔丁基)-4-羟基苯基)-N-(4-((2,4,6-三氧代四氢嘧啶-5(2H)-亚基)甲基)苯基)丙酰胺(化合物 34) 的制备



取 3-(3-(4,6-双(2,4-二甲基苯基)-1,3,5-三嗪-2-基)-5-(叔丁基)-4-羟基苯基)丙酸甲酯(化合物 35)5.2 g, 溶于甲苯中,在配置冷凝分水器的烧瓶中,加热回流。向甲苯溶液中加入化合物(21),取样监控反应。反应完成后,真空蒸馏。经层析分离,得到化合物(34), C₄₄H₄₄N₆O₅。 m/z: 736.3 [M]⁺。

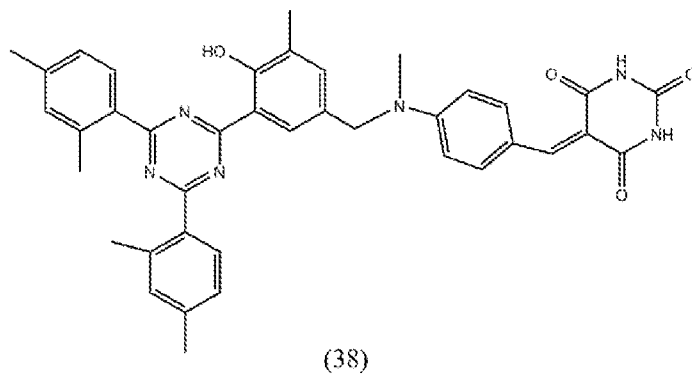


化合物(35)制备方法(根据 CN201710949552.0):简要地,将 16g 的 2-氯-4,6-二(2', 4' 二甲基-苯基)-1,3,5-三嗪(化合物 36)和 15 g 的(3-叔丁基-4-羟基苯基) 丙酸甲酯(化合物 37)溶于 150 ml 氯苯中,加入 10 g 无水三氯化铝,加热搅拌溶解。升温至 90 °C,取样监控反应。反应完成后,减压蒸馏,经层析分离后,得到化合物 (35)。



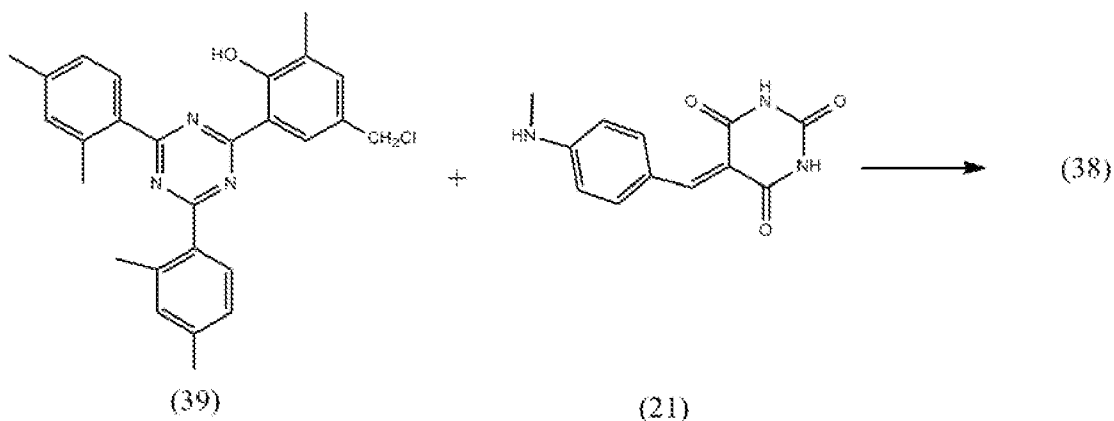
实施例 24

5-(4-((3-(4,6-双(2,4-二甲基苯基)-1,3,5-三嗪-2-基)-5-(叔丁基)-4-羟基苄基)氨基)亚苄基)嘧啶-2,4,6(1H, 3H, 5H)-三酮(化合物 38) 的制备



(38)

如实施例 13 方法, 但以 2-(4,6-双(2,4-二甲基苯基)-1,3,5-三嗪-2-基)-6-(叔丁基)-4-(氯甲基)苯酚(化合物 39)代替化合物(4), 产物经层析分离, 得到化合物(38)。C₃₉H₃₆N₆O₄。m/z: 652.3 [M]⁺。



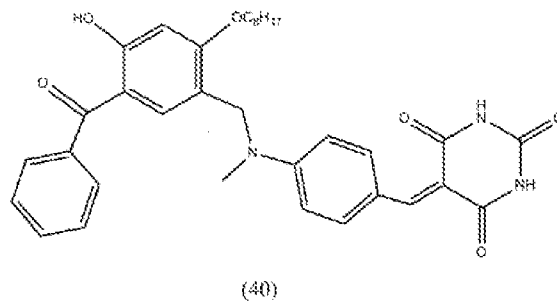
(39)

(21)

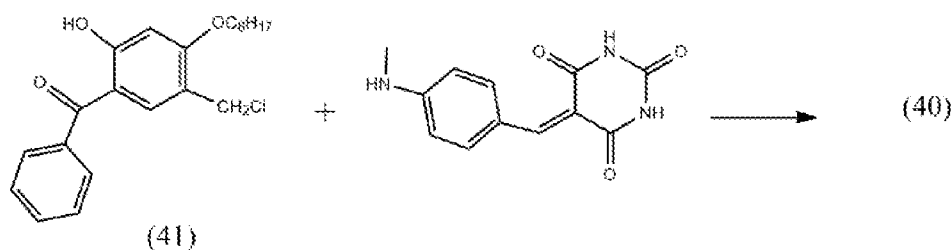
化合物(39)的制法: 如实施例 23 的化合物(35)的制法, 但以 4-(氯甲基)-2-甲基苯酚, 代替 (3-(叔丁基)-4-羟基苯基) 丙酸甲酯(37)。

实施例 25

5-(4-((5-苯甲酰基-4-羟基-2-(辛氧基)苄基)(甲基)氨基)亚苄基)嘧啶-2,4,6(1H, 3H, 5H)-三酮(化合物 40) 的制备



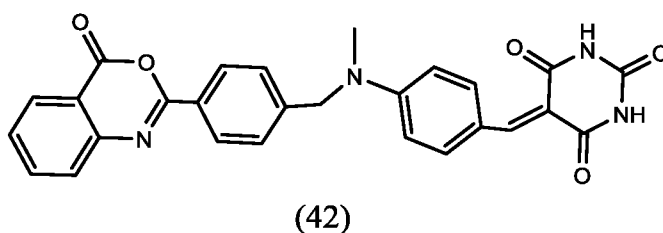
如实施例 13 方法,但以 (5-(氯甲基)-2-羟基-4-(辛氧基)苯基)(苯基)甲酮(化合物 41)代替化合物(4)。经层析分离,得到化合物 (40), $C_{34}H_{37}N_3O_6$ 。 m/z : 583.3[M]⁺。



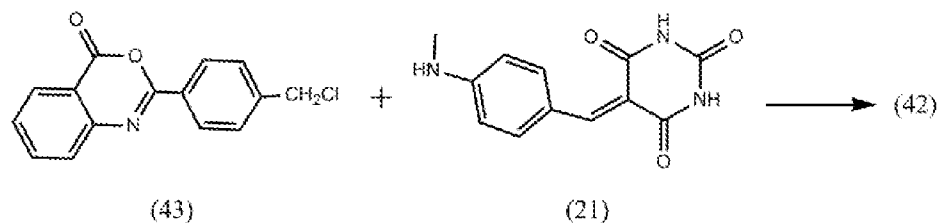
化合物(41)的制备 :如实施例 1 方法,但以 (2-羟基-4- (辛氧基) 苯基) (苯基) 甲酮 (Eutec co.,Eusorb UV-531) 代替 UV-P(化合物 3), 得到化合物(41)。

实施例 26

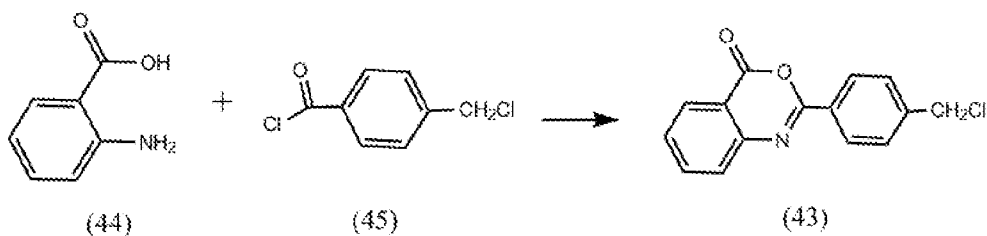
5-（4-（甲基（4-（4-氧代-4H-苯并[d][1,3]噻-2-基）苄基）氨基）亚苄基）嘧啶-2,4,6（1H，3H，5H）三酮(化合物 42) 的制备



如实施例 13 方法, 但以 2-(氯甲基)-4H-苯并[d][1,3]恶嗪-4-酮 (化合物 43) 代替化合物(4)。经层析分离, 得到化合物(42), $C_{27}H_{20}N_4O_5$ 。
 $m/z: 480.1[M]^+$ 。

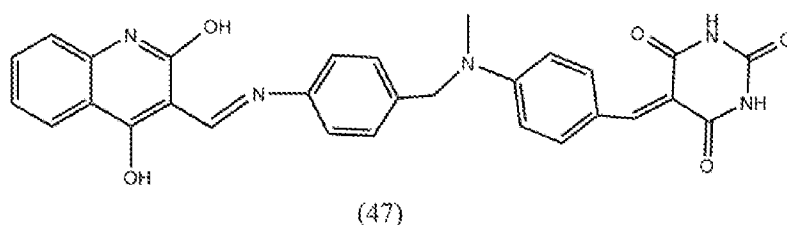


化合物(43) 的制法: 100ml 二氯乙烷中加入 14g 的 2-氨基苯甲酸 (化合物 44)、11g 三乙胺,滴入 19g 的 4-氯甲基苯甲酰氯(化合物 45) 搅拌,得到(化合物 43)。化合物(45)的制法: 4- (羟甲基) 苯甲酸(46) 在二氯甲烷中,以氯化亚砷回流氯化,得到化合物(45),熔点:28° C。

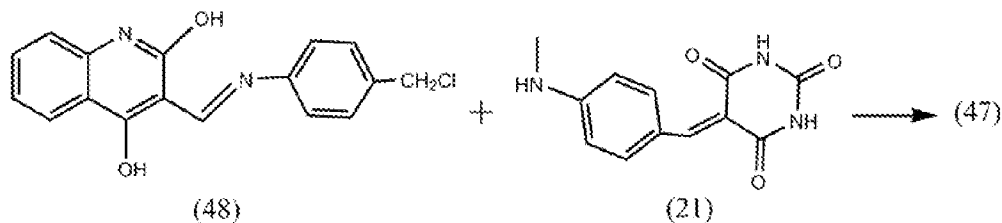


实施例 27

5- (4 - ((4 - (((2,4-二羟基 - 喹啉-3-基) 亚甲基) 氨基) 苄基) (甲基) 氨基) 亚苄基) 嘧啶-2,4,6 (1H, 3H, 5H) -三酮(化合物 47) 的制备



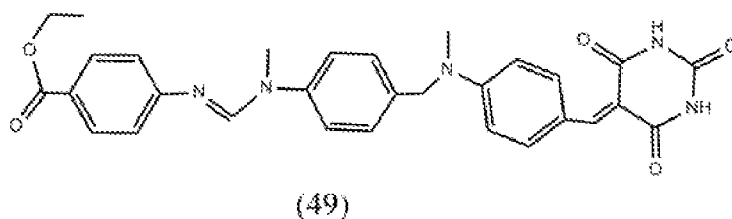
如实施例 13 方法, 但以 3 - (((4- (氯甲基) 苯基) 亚氨基) 甲基) 喹啉 -2,4- 二醇 (化合物 48) 代替化合物 (4), 得到化合物 (47), $C_{29}H_{23}N_5O_5$ 。 m/z : 521.2 $[M]^+$ 。



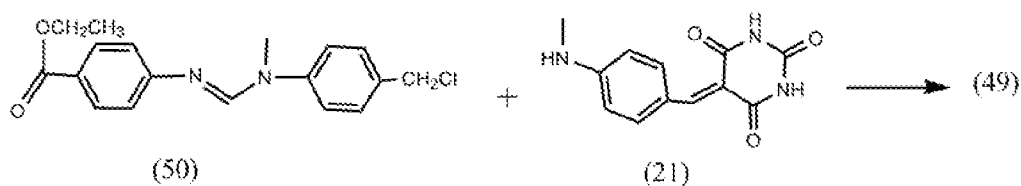
3 - (((4- (氯甲基) 苯基) 亚氨基) 甲基) 喹啉-2,4-二醇(48)的制法:如实施例 1 方法, 但以 3 - ((苯基亚氨基) 甲基) 喹啉-2,4-二醇(UA-3701,熔点 194°C) 代替 UV-P(化合物 3)。

实施例 28

4 - (((甲基 (4 - ((甲基 (4 - ((2,4,6-三氧代四氢嘧啶-5 (2H) - 亚基) 甲基) 苯基) 氨基) 甲基) 苯基) 氨基) 亚甲基基) 氨基) 苯甲酸乙酯(化合物 49) 的制备



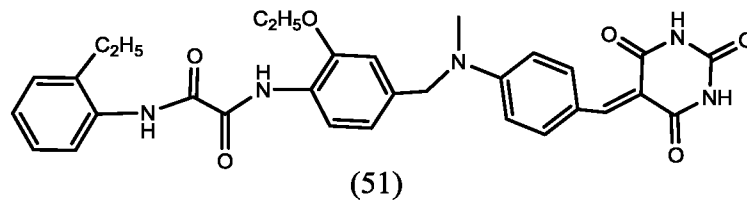
如实施例 13 方法, 但以 4 - (((((4- (氯甲基) 苯基) (甲基) 氨基) 亚甲基) 氨基) 苯甲酸乙酯(化合物 50)代替代替化合物(4),经纯化,得到化合物(49), $C_{30}H_{29}N_5O_5$ 。 m/z : 539.2 $[M]^+$ 。



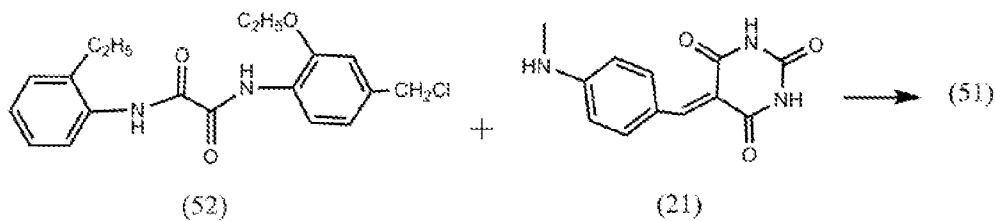
化合物(50)制法:如实施例 1 方法, 但以 4 - (((甲基 (苯基) 氨基) 亚甲基) 氨基) 苯甲酸乙酯(UV-1,熔点 137°C) 代替 UV-P(化合物 3)。

实施例 29

N1-(2-乙氧基-4-(((甲基(4-((2,4,6-三氧代四氢嘧啶-5(2H)-亚基)甲基)苯基)氨基)甲基)苯基)-N2-(2-乙基苯基)草酰胺(化合物 51) 的制备



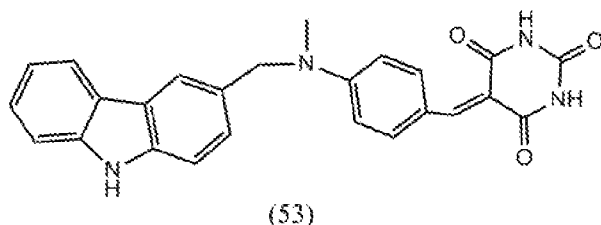
如实施例 13 方法, 但以 N1-(4-(氯甲基)-2-乙氧基苯基)-N2-(2-乙基苯基)草酰胺(化合物 52)代替化合物(4), 得到化合物 (51), $C_{31}H_{31}N_5O_6$ 。 m/z : 569.2 $[M]^+$ 。



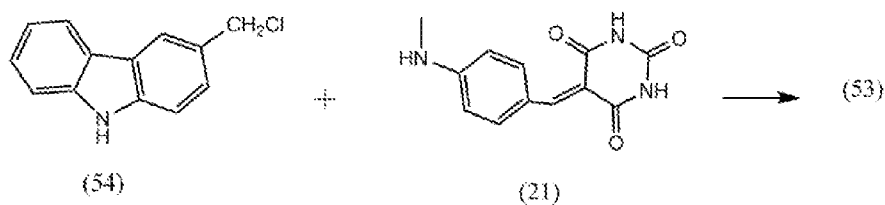
N1-(4-(氯甲基)-2-乙氧基苯基)-N2-(2-乙基苯基)草酰胺(化合物 52)的制法:如实施例 1 方法, 但以 N-(2-乙氧基苯基)-N'-(4-乙基苯基)-乙二酰胺(Eutec co.,UV-312,熔点 120°C) 代替 UV-P(化合物 3)。

实施例 30

5-(4-(((9H-吡啶-3-基)甲基)(甲基)氨基)亚苄基)嘧啶-2,4,6-(1H, 3H, 5H)-三酮(化合物 53) 的制备



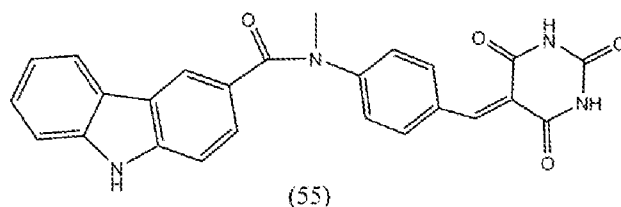
如实施例 13 方法, 但以 3-(氯甲基)-9H-吡啶(化合物 54)代替化合物(4), 得到化合物(53), $C_{25}H_{20}N_4O_3$ 。m/z: 424.2 $[M]^+$ 。



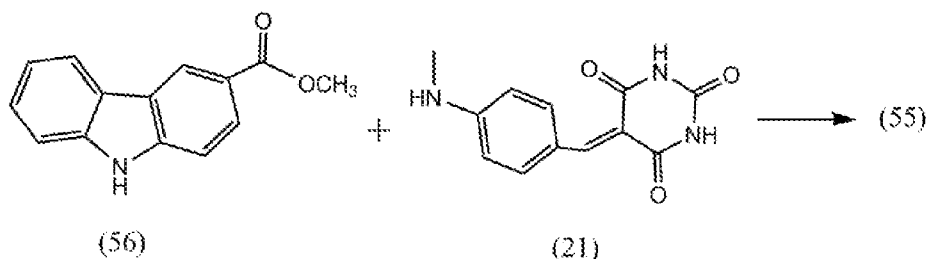
3-(氯甲基)-9H-吡唑(化合物 44)的制法:如实施例 1 方法,但以 9H-吡唑代替 UV-P(化合物 3)。

实施例 31

5- (4 - (((9H-咪唑-1-基) 甲基) (甲基) 氨基) 亚苄基) 嘧啶-2,4,6
(1H, 3H, 5H) - 三酮(化合物 55) 的制备



如实施例 13 法, 但以 9H-咪唑-3-羧酸甲酯(化合物 56)代替化合物 (4), 得到化合物(55), $C_{25}H_{18}N_4O_4$ 。 m/z : 438.1 $[M]^+$ 。

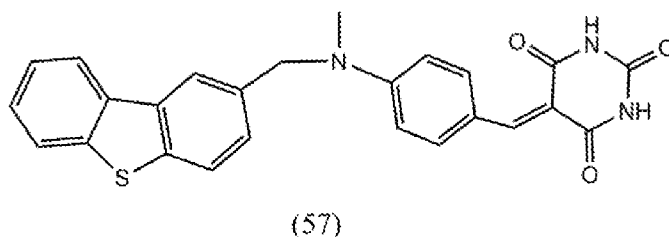


9H-咔唑-1-羧酸甲酯的制法: 9H-咔唑-1-羧酸(AKOS BC-1282), 以

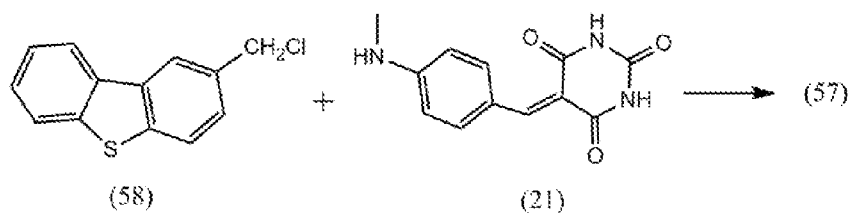
浓硫酸为催化剂,于过量甲醇中回流获得化合物(56)。

实施例 32

5- (4 - ((二苯并[b, d]噻吩-2-基甲基) (甲基) 氨基) 亚苄基) 嘧啶-2,4,6 (1H, 3H, 5H) - 三酮(化合物 57) 的制备



如实施例 13 方法, 但以 2- (氯甲基) 二苯并[b, d]噻吩(化合物 58)代替化合物(4),得到化合物(57)。C₂₅H₁₉N₃O₃S 。 m/z: 441.1 [M]⁺ 。



2- (氯甲基) 二苯并[b, d]噻吩(化合物 58)的制法:如实施例 1 方法, 但以二苯并[b, d]噻吩代替 UV-P(化合物 3)。

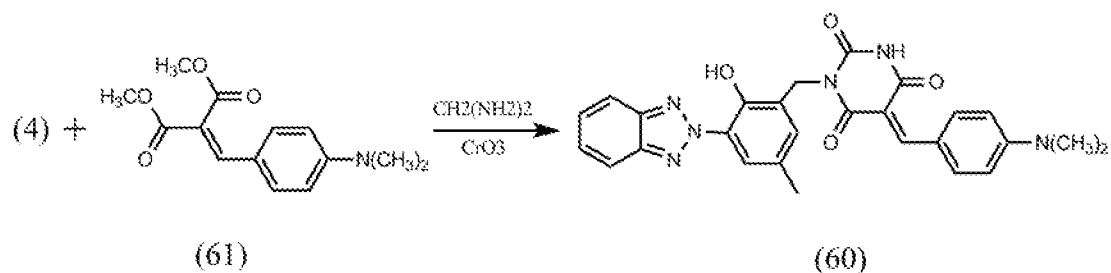
实施例 33

2,4- 二叔丁基 苯基 -3,5- 二叔丁基 -4- 羟基 苯 甲酸 酯 (Eutec co.,Eusorb UV-120)和 5- (4 - (甲基氨基) 亚苄基) 嘧啶-2,4,6 (1H, 3H, 5H) - 三酮 (化合物 21) 的反应混合物(59) 的制备

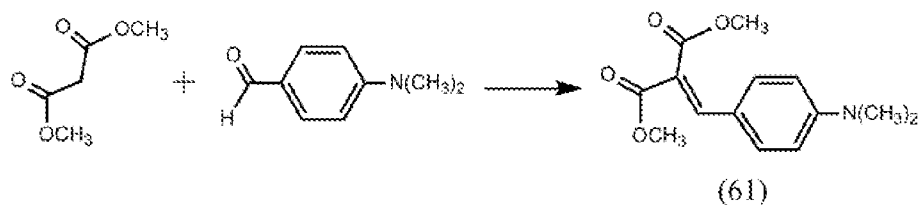
如实施例 2 方法, 但以 2,4-二叔丁基苯基-3,5-二叔丁基-4-羟基苯甲酸酯(Eutec co.,Eusorb UV-120,熔点 149℃) 代替 UV-P(化合物 3)。水洗、烘干后直接与在二氯甲烷中与 (化合物 21) 反应回流,得到产物(59) 混合物。

实施例 34

1-(3-(2H-苯并[d][1,2,3]三唑-2-基)-2-羟基-5-甲基苄基)-5-(4-(二甲基氨基)亚苄基)嘧啶-2,4-, 6(1H, 3H, 5H)三酮(化合物 60)的制备



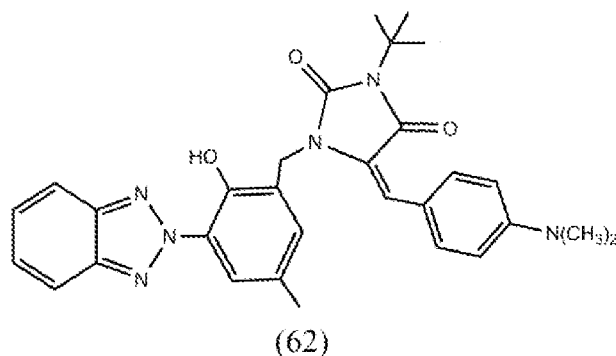
将 15g 的 4-(二甲基氨基)苯甲醛、13.2g 丙二酸二甲酯、15ml 吡啶,溶于甲苯中,并加热回流。取样监控反应,除去溶剂,层析后得到二甲基 2-(4-(二甲基氨基)亚苄基)丙二酸二甲酯化合物(化合物 61)。 $C_{14}H_{17}NO_4$,熔点 $86-88^{\circ}C$ 。



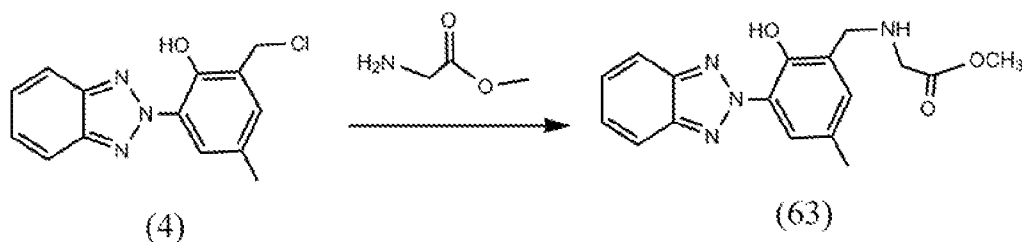
取 26.3g 二甲基 2-(4-(二甲基氨基)亚苄基)丙二酸二甲酯化合物(化合物 61)及 4.6g 二氨基甲烷,在乙醇中回流 3 小时。蒸干溶剂得到闭环化合物。混合 14.6g 闭环化合物化合物、21g 三氧化铬、和 100ml 的水。滴入 45ml 浓硫酸。滴完浓硫酸后,再滴加三氧化铬(21g/50ml 水),并加热回流,取样监控反应。冷却至室温后,将反应混合物倒入等体积的水中,并在冰浴中冷却至 $10^{\circ}C$ 。分离出沉淀物,用水洗涤。将沉淀物分散于 30 毫升的水,加入 50ml 饱和碳酸钠溶液搅拌。过滤得到化合物(60)。 $C_{27}H_{24}N_6O_4$, MS: $m/z=496.2 [M]^+$ 。

实施例 35

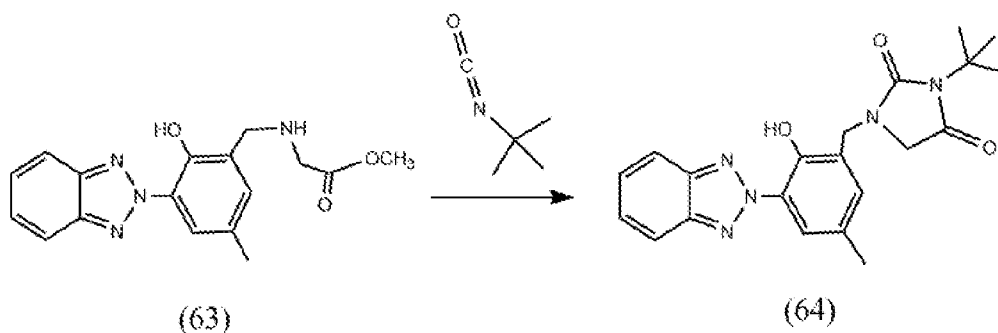
1- (3- (2H-苯并[d][1,2,3]三唑-2-基) -2-羟基-5-甲基苄基) -5- (4- (二甲基氨基) 亚苄基) -3-甲基咪唑烷-2,4-二酮 (化合物 62) 的制备



如实施例 2 方法,取 27.5g 化合物(4)加入甘氨酸甲酯 10g 反应,得到 (3- (2H-苯并[d][1,2,3]三唑-2-基) -2-羟基-5-甲基苄基) 甘氨酸甲酯(化合物 63)。

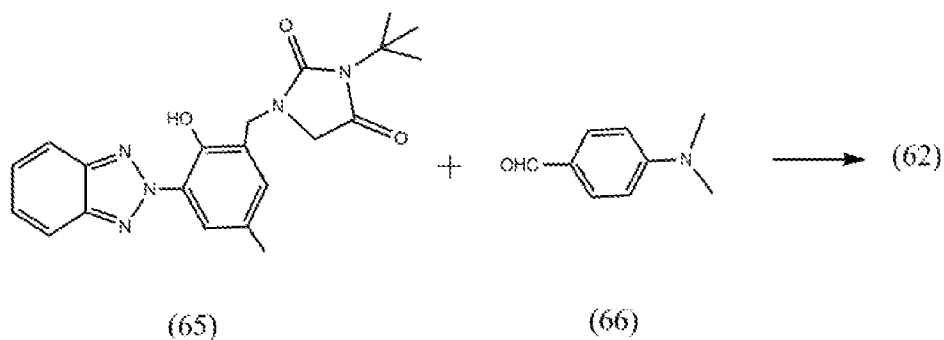


取 16.3g 的化合物(63)和 5.1g 的 2-异氰酸基-2-甲基丙烷,在二氯乙烷中加热回流过夜,减压蒸馏除去未反应 2-异氰酸基-2-甲基丙烷和二氯乙烷后,经层析分离,得到 1- (3- (2H-苯并[d][1,2,3]三唑-2-基) -2-羟基-5-甲基苄基) -3- (叔-丁基) 咪唑烷-2,4-二酮(化合物 64)。



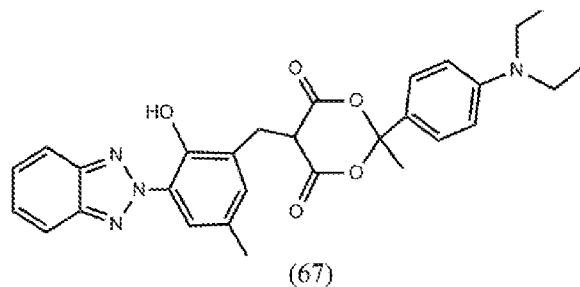
如实施例 4 方法,取 4g 的化合物(65), 1.5 g 的 4-(二甲基氨基)苯甲醛,反应后得到 1-(3-(2H-苯并[d][1,2,3]三唑-2-基)-2-羟基-5-甲基苄基)-3-(叔-丁基)咪唑烷-2,4-二酮(化合物 62)。

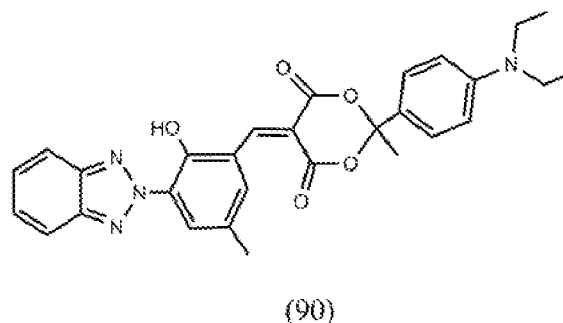
$C_{30}H_{32}N_6O_3$, m/z : 524. 3[M]⁺。



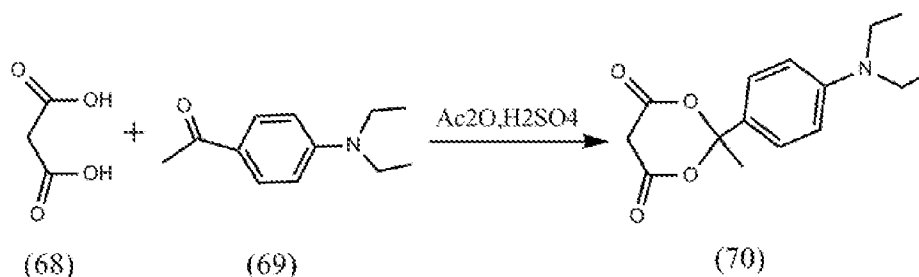
实施例 36

5-(3-(2H-苯并[d][1,2,3]三唑-2-基)-2-羟基-5-甲基苄基)-2-(4-(二乙基氨基)苯基)-2-甲基-1,3-二恶烷-4,6-二酮(化合物 67)和 5-(3-(2H-苯并[d][1,2,3]三唑-2-基)-2-羟基-5-甲基苄基)-2-(4-(二乙基氨基)苯基)-2-甲基-1,3-二恶烷-4,6-二酮(化合物 90)的制备



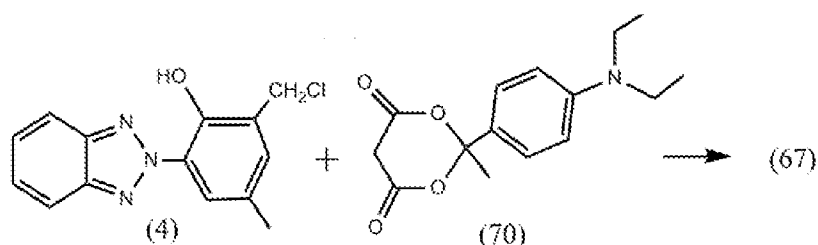


取 5.2g 丙二酸(68)溶于 6ml 乙酸酐中, 在冰水冷却搅拌下加入 0.15ml 浓硫酸, 水浴中加热溶解, 加入 4-(二乙基氨基)苯乙酮(69), 室温下搅拌过夜。水洗, 再用乙酸乙酯萃取, 得到 2-(4-(二乙基氨基)苯基)-2-甲基-1,3-二恶烷-4,6-二酮(化合物 70)。



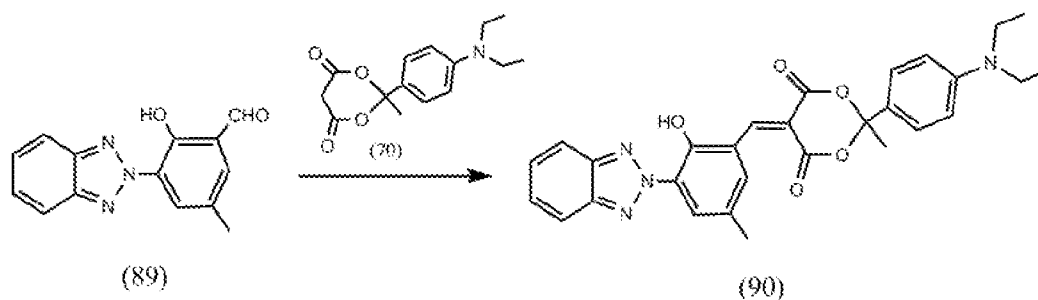
取 2.75g 化合物(4)加入 2.34g 化合物(70),在乙醇钠的乙醇溶液回流反应过夜,抽去溶剂并用 HCl 中和后,经层析分离,得到化合物(67)。

$C_{29}H_{30}N_4O_5$, m/z : 514.2 $[M]^+$ 。



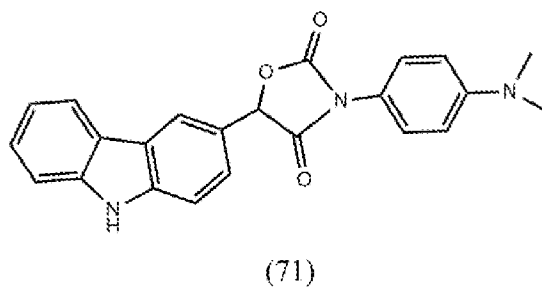
如实施例 3 方法, 但由代替化合物(3)代替化合物(5),得到 3-(2H-苯并[d][1,2,3]三唑-2-基)-2-羟基-5-甲基苯甲醛(化合物 89)。如实施例 4 方法,但以化合物(70)代替巴比妥酸,化合物(89) 代替化合物(6),反应后得到 5-(3-(2H-苯并[d][1,2,3]三唑-2-基)-2-羟基-5-甲基亚苄基)-2-(4-(二乙基氨基)苯基)-2-甲基-1,3-二恶烷-4,6-二酮(化合物

90) 。 $C_{29}H_{28}N_4O_5$, m/z : 512.2[M]⁺。

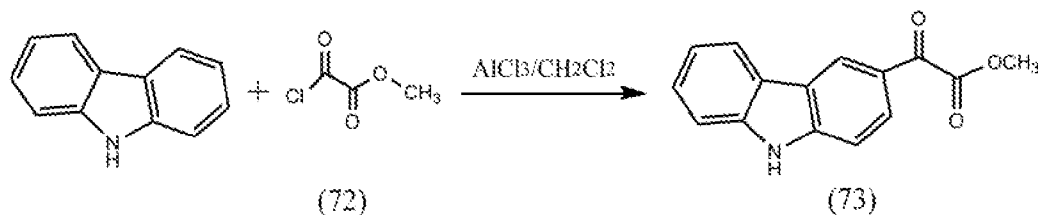


实施例 37

5-(9H-吡唑-3-基)-3-(4-(二甲基氨基)苯基)恶唑烷-2,4-二酮(化合物 71)的制备

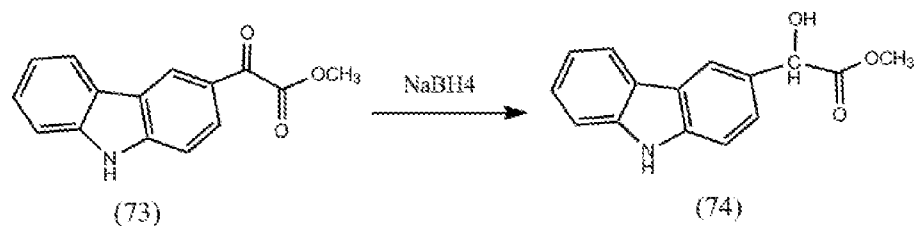


冰水浴下, 取 34 克 9H 吡唑溶于 400 毫升干燥的二氯甲烷中, 缓慢加入 30 克无水 $AlCl_3$ 并继续搅拌 10 分钟, 此后缓慢滴加 31 克 2-氯-2-氧代乙酸甲酯(化合物 72)。滴加完毕后, 室温下继续搅拌。反应完毕后, 取样监控, 将反应物倒入盐酸-冰水浴中, 以二氯甲烷萃取, 干燥后得到 2-(9H-吡唑-3-基)-2-氧代乙酸甲酯(化合物 73)。

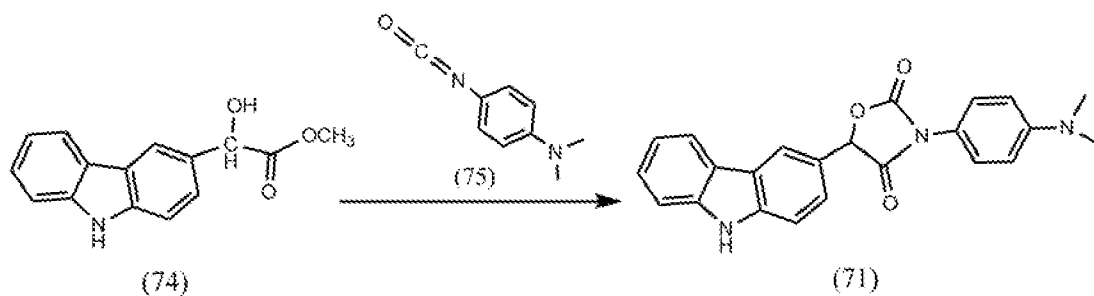


取 18g 化合物 (73) 加入 150mL 无水乙醇, 室温下搅拌。加入 2.6g 硼氢化钠, 并将反应混合物在室温搅拌 50 分钟。反应完毕后, 取样监

控, 将反应物倒入盐酸-冰水浴中。使用乙酸乙酯萃取, 干燥后得到 2-(9H-吡啶-3-基)-2-氧代乙酸甲酯(化合物 74)。

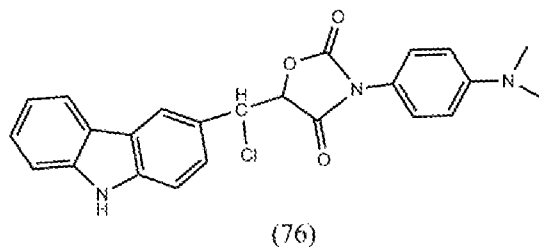


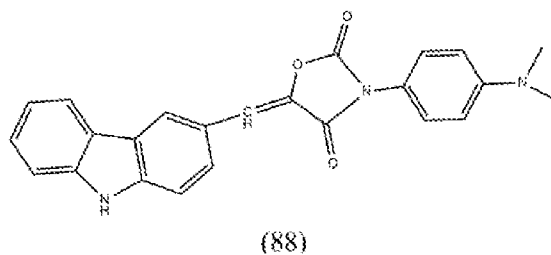
取 2.5g 化合物(74)溶于 20ml 二氯甲烷, 加入 1.5ml 的三乙胺搅拌。滴加 1.6g 的 4-异氰酸根-N,N-二甲基苯胺(75)的二氯甲烷溶液(10%)。滴加完毕在二氯甲烷中回流, 监控反应。反应完成后, 用 HCl 中和。水洗, 抽去溶剂后, 经层析分离, 得到化合物(71)。C₂₃H₁₉N₃O₃, m/z: 385.1 [M]⁺。



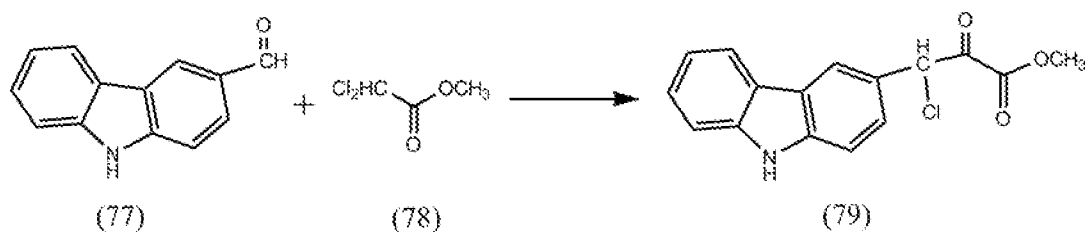
实施例 38

5 - ((9H-吡啶-3-基) 氯甲基) -3- (4- (二甲基氨基) 苯基) 恶唑烷-2,4-二酮 (化合物 76) 和 5 - ((9H-吡啶-3-基) 亚甲基) -3- (4- (二甲基氨基) 苯基) 恶唑烷-2,4-二酮 (化合物 88) 的制备



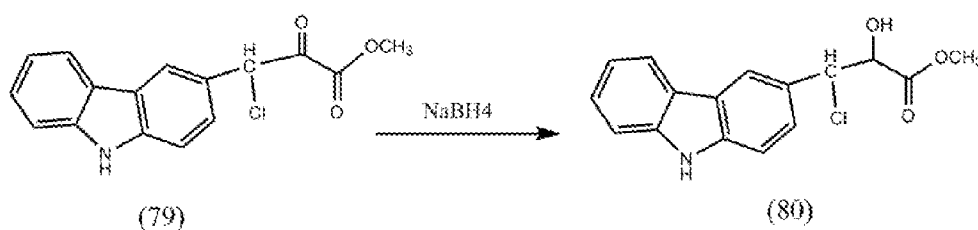


如实施例 3 方法,由 9H-吡唑代替化合物(5),得到 9H-吡唑-3-甲醛(化合物 77),熔点 158°C。

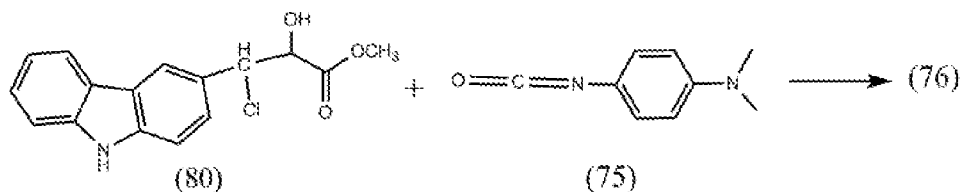


在 4°C 下, 5g 的 9H-吡唑-3-甲醛(化合物 77)和 2.5ml 的 2,2-二氯乙酸甲酯的无水乙醚(30ml)溶液,在氩气下分批加入 1.95g 甲醇钠,保持低温下搅拌 1 小时,然后加热回流。取样监控,反应完成后,加水并分离有机层。经干燥、浓缩及层析分离,得到 3-(9H-吡唑-3-基)-3-氯-2-氧代丙酸甲酯(79)。

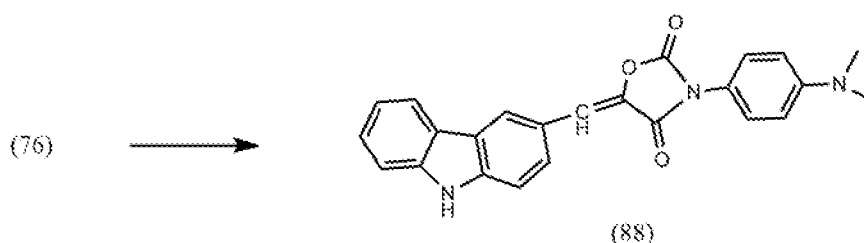
如实施例 37 方法,以化合物(79) 代替化合物(73),得到 3-(9H-吡唑-3-基)-3-氯-2-羟基丙酸甲酯(80)。



如实施例 37 方法,以化合物(80) 代替化合物(74),得到 3-(9H-吡唑-3-基)-3-氯-2-羟基丙酸甲酯(76)。C₂₄H₂₀ClN₃O₃,m/z: 433.1 [M]⁺。

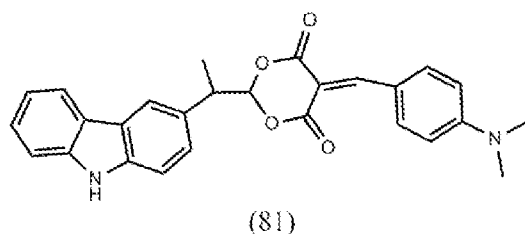


4.3g 化合物(76)溶于吡啶中, 加热至 80° C。加入加 1.5ml 的 DBU (1, 8-二氮杂二环十一碳-7-烯), 进行反应。反应完成后(取样监控), 减压蒸馏。经层析分离, 得到化合物(88)。C₂₄H₁₉N₃O₃, m/z: 397.1 [M]⁺。

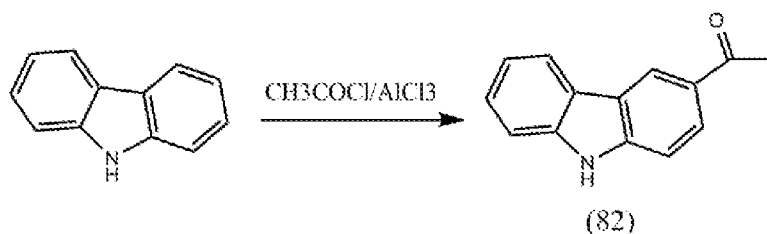


实施例 39

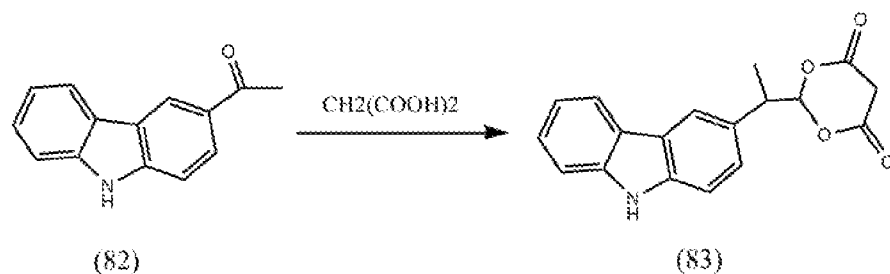
2-（1-（9H-咪唑-3-基）乙基）-5-（4-（二甲基氨基）亚苄基）-1,3-二恶烷-4,6-二酮（化合物 81）的制备



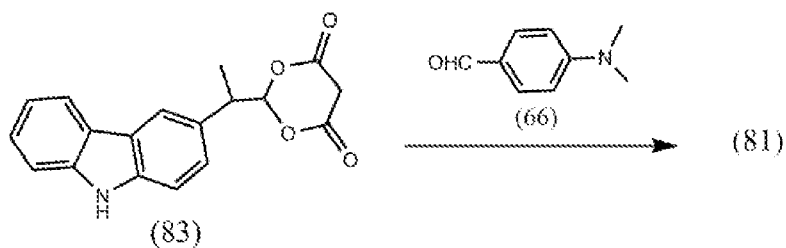
在冰水浴下，取 34g 的 9H-吡唑溶于二氯甲烷中，然后缓慢加入 30 克无水 AlCl_3 并继续搅拌 10 分钟，此后缓慢滴加 20ml 乙酰氯。待滴加完毕后，在室温下继续搅拌。反应完毕后，将反应液缓慢倒入盐酸-冰水浴中，二氯甲烷萃取，经浓缩、层析分离，得到主产物 3-乙酰基吡唑(82), 熔点 167°C 。



水浴中加热 5.2g 丙二酸、15.3g 醋酸酐、和 0.2ml 浓硫酸。冷却至室温，滴加 8.4g 的 3-乙酰基吡唑(82)，反应 1 小时，然后在冰箱中放置过夜。水洗后用乙酸乙酯萃取，经层析分离，得到 2-(1-(9H-吡唑-3-基)乙基)-1,3-二恶烷-4,6-二酮(83)。

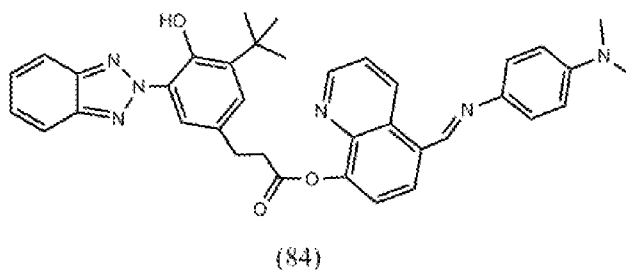


如实施例 35 方法,但以化合物(83) 代替化合物(65),得到化合物 (81)。C₂₇H₂₄N₂O₄,m/z: 440.2 [M]⁺。

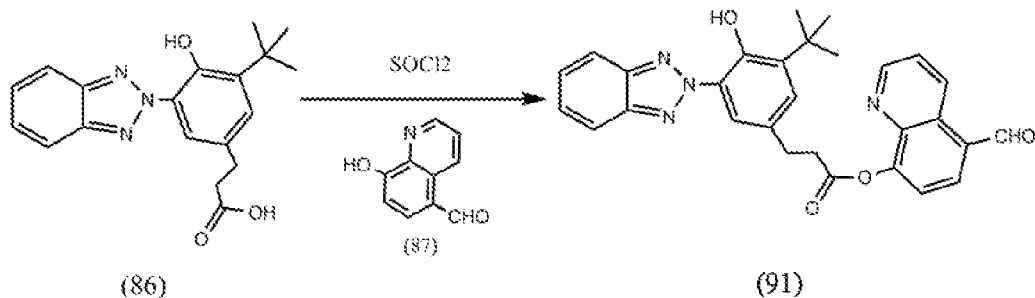


实施例 40

5-(((4-(二甲基氨基)苯基)亚氨基)甲基)喹啉-7-基 3-(3-(2H-苯并[d][1,2,3]三唑-2-基)叔丁基)-4-羟基苯基)丙酸酯(化合物 84)的制备

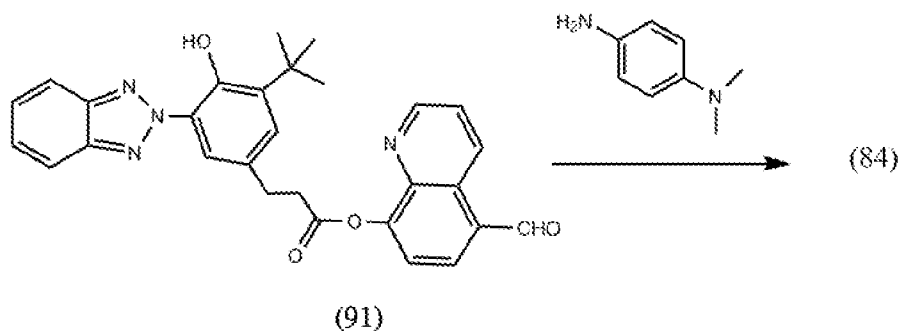


3-(3-(2H-苯并[d][1,2,3]三唑-2-基)-5-(叔丁基)-4-羟基苯基)丙酸甲酯(Eutec co.,BZTME, 化合物 85),在 KOH/MeOH 水解后,加酸中和。以二氯甲烷萃取,得到 3-(3-(2H-苯并[d][1,2,3]三唑-2-基)-5-(叔丁基)-4-羟基苯基)丙二酸(86)。充分干燥后,加入过量二氯亚砷,加热回流进行反应,反应完成后(取样确认)抽去未反应的二氯亚砷,得到化合物 3-(3-(2H-苯并[d][1,2,3]三唑-2-基)-5-(叔丁基)-4-羟基苯基)丙酰氯,备用。



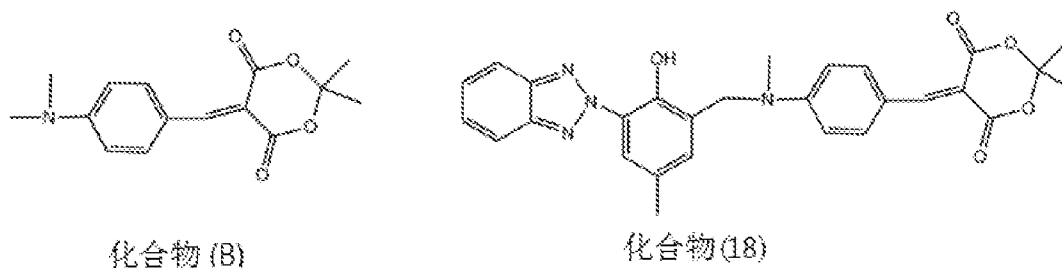
称取 1.75g 的 8-羟基喹啉-5-甲醛(NSC 122131,化合物 87),溶于 20ml 二氯甲烷中,并加入 2g 三乙胺搅拌。滴加 3.6g 前述的 3-(3-(2H-苯并[d][1,2,3]三唑-2-基)-5-(叔丁基)-4-羟基苯基)丙酰氯化合物(86)的二氯甲烷溶液(20ml)。室温下搅拌过夜。产物倒入冰水中,用二氯甲烷萃取,再用 1%稀盐酸和盐水洗涤。干燥后得到化合物 5-甲酰基喹啉-8-基 3-(3-(2H-苯并[d][1,2,3]三唑-2-基)-5-(叔丁基)-4-羟基苯基)丙酸酯(91)。

称取 5g 化合物(91)和 1.4g 对 - (二甲基氨基) 苯胺,溶于 40ml 无水乙醇,除水加热回流 4 小时。取样监控,反应结束后,除去溶剂,得到化合物(84)。 $C_{37}H_{36}N_6O_3$, m/z : 612.3[M]⁺。



实施例 41

用于光学记录媒体的性能改良: 化合物(B),经共价键结后,得到化合物(18),如下图所示。



化合物(B)的熔点为 175° C,经过与苯并三唑类化合物共价键结后,熔点提升到 224° C (化合物 18)。这对用于光学记录媒体的有机染料(B)而言,是重要的改良。因为化合物(18) 在激光照射光盘,局部所产生高温(250° C 或以上)下,较不易分解。

附图 3 说明化合物(18)对紫外光的吸收范围,涵盖了 UVA、UVB 和蓝光。这说明化合物(18)染料可对光盘提供较广的紫外光(UVA+UVB)保护。因此,在光盘保存上,相对于化合物(B),化合物(18)是较有利的。

表 3 化合物(B)和本发明化合物(18)的性质比较

	化合物(B)	本发明实例 10 化合物(18)
热性质	熔点 175° C	熔点 224° C
光吸收范围	UVA+可见光	UVA+UVB+可见光

实施例 42

用于紫外光或蓝光吸收剂的优点：本发明化合物用于紫外光及/或蓝光吸收剂时,兼具紫外光(UVA+UVB)及蓝光吸收功能。与市售抗蓝光剂 Eusorb UV-1990(Eutec co.)比较(表 4),显示市售品 Eusorb UV-1990 对于 UVB(波长 280nm)吸收非常弱。本发明的实例化合物,对紫外光的涵盖范围以及吸收度,均优于目前市售抗蓝光剂 Eusorb UV-1990。

表 4.本发明实例的标题化合物和市售 Eusorb UV-1990 防蓝光剂比较

	吸收度(Abs)	
	UVB(波长 280nm)	蓝光(波长约 390nm)
本发明实例 4-40 标题化合物	>0.2	>0.9
市售抗蓝光剂 Eusorb UV-1990	<0.05	>0.8

实施例 43

用于转光剂的稳定性与耐候性：使用热重分析仪(TGA),测量实例化合物的热稳定性。重量损失愈大代表稳定性愈差。附图 2 结果显示 TGA 结果：升温到 220°C,实例 4 化合物(7)重量损失小于 1%。升温高

达 312° C,重量损失仅约 5%。这说明,化合物(7)具有非常高度的热稳定性。

附图 4 是本发明实例 4 化合物(7)所制成的 PE 农膜,在日光灯下照片(为显示呈色,农膜置于灰色不透明背景)。农膜为透明且呈现橘红色。

表 5 显示农膜化合物改良前后之耐候性比较。RL1000 商品(BASF)在户外农膜使用上,仅能维持两季的稳定性,本发明化合物(7)则超过 3 个季节。

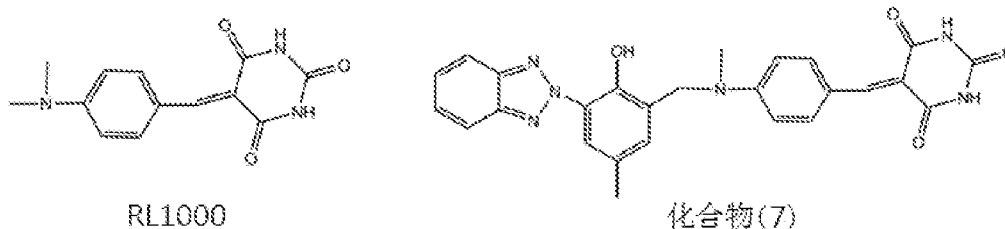


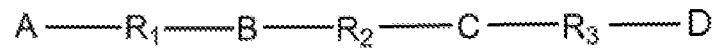
表 5. 农膜化合物改良前后之耐候性比较

	RL1000	本发明化合物(7)
耐候性	2 个季	3 个季
可见光发射范围	橘红色(约 600-700nm)	橘红色(约 600-700nm)

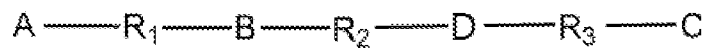
以上已以较佳实施例公布了本发明, 然其并非用以限制本发明, 凡采取等同替换或等效变换的方案所获得的技术方案, 均落在本发明的保护范围内。

权 利 要 求 书

1.一种新型多环化合物，其特征在于：具有式(1)或式(2)所示的结构式



(1)



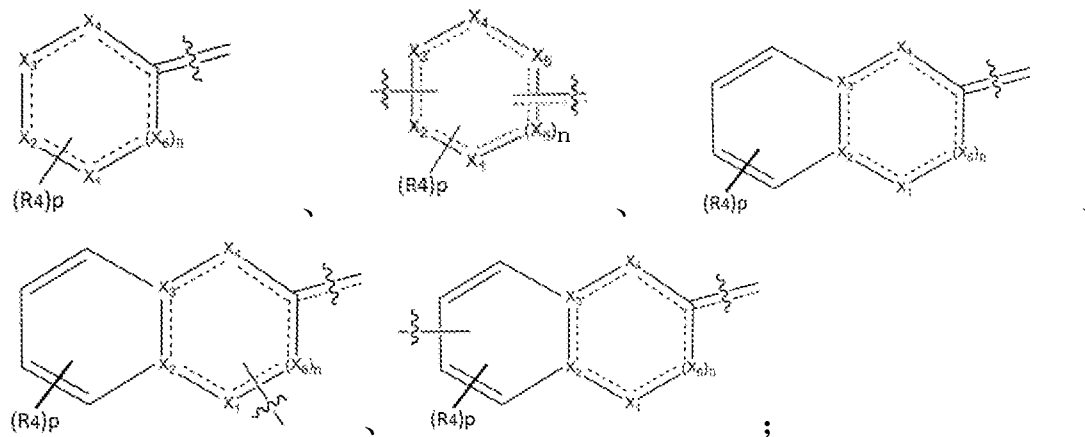
(2)

;

包括至少一个可见光或荧光发射基团，及至少一个另外的紫外光吸收基团，其中，可见光或荧光发射基团是： R_2-C-R_3-D 或 R_2-D-R_3-C ；紫外光吸收基团是： $A-R_1-B$ ； $R_1 \sim R_3$ 是一键或/且任意的二价联结基团；A、B、C、是未经取代或经 R_4 取代之苯环、苯并碳环、含氮的 5-7 员杂环、或苯并含氮的 5-7 员杂环；D 是由碳、氮、氧、硫原子所构成的未经取代或经取代的 5-7 员杂环或苯并 5-7 员杂环；其中，环碳原子的取代基选自 1 个或多个氢、羟基、氧基、硫基、硫醇基、胺基、亚胺基、 $C_1 \sim C_8$ 直链或支链烷基或烯基、 R_4 ；环氮原子的取代基选自 1 个或多个氢、羟基、氧基、直链或支链 $C_1 \sim C_8$ 烷基； R_4 是一个或多个取代基，并且若为多个取代基时，各自独立地选自氢、卤素、羟基、氨基、硝基、氰基、直链或支链 $C_1 \sim C_{18}$ 的烷基、烯基或烷氧基、未取代或经取代的苯基、 SR_5 、 SO_2R_5 、 SO_3R_5 、 $COOR_5$ 、 COR_5 、 $OCOR_5$ 、 $C(O)NR_6R_7$ 、 $SO_2NR_6R_7$ 、 NR_6R_7 ，其中 R_5 、 R_6 、 R_7 各自独立地选自氢、直链或支链 $C_1 \sim C_8$ 的烷基，且 R_4 与相邻

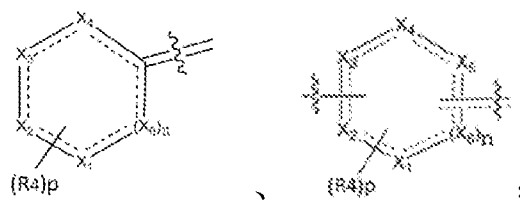
的 R_4 之间, 或 R_4 与相邻的环之间, 一起表示成 3-6 原子的稠合碳环或稠合杂环。

2. 根据权利要求 1 所述的化合物, 其特征在于, D 选自:



其中, $n=0\sim 1$; $X_1\sim X_6$ 各自独立地选自 $C=O$ 、 $C=S$ 、 $C=N-R_8$ 、 N 、 NR_9 、 C 、 O 、 S 、 CR_{10} 、 $CR_{11}R_{12}$ 、 $CNR_{11}R_{12}$ 、 $CR_{10}NR_{11}R_{12}$, 其中, $R_8\sim R_{12}$ 各自独立地选自氢、直链或支链 $C_1\sim C_8$ 的烷基或烯基、未经取代或经一个或多个直链或支链 $C_1\sim C_6$ 烷基或卤素所取代的苯基; R_4 为取代基, 并且各自独立地选自氢、卤素、硝基、氰基、直链或支链 $C_1\sim C_8$ 烷基、烯基或烷氧基、 SR_5 、 SO_2R_5 、 $COOR_5$ 、 COR_5 、 $C(O)NR_6R_7$ 、 NR_6R_7 , 其中, R_5 、 R_6 、 R_7 各自独立地为氢、直链或支链 $C_1\sim C_8$ 的烷基; $p=0\sim 3$ 。

3. 根据权利要求 2 所述的化合物, 其特征在于, D 选自:

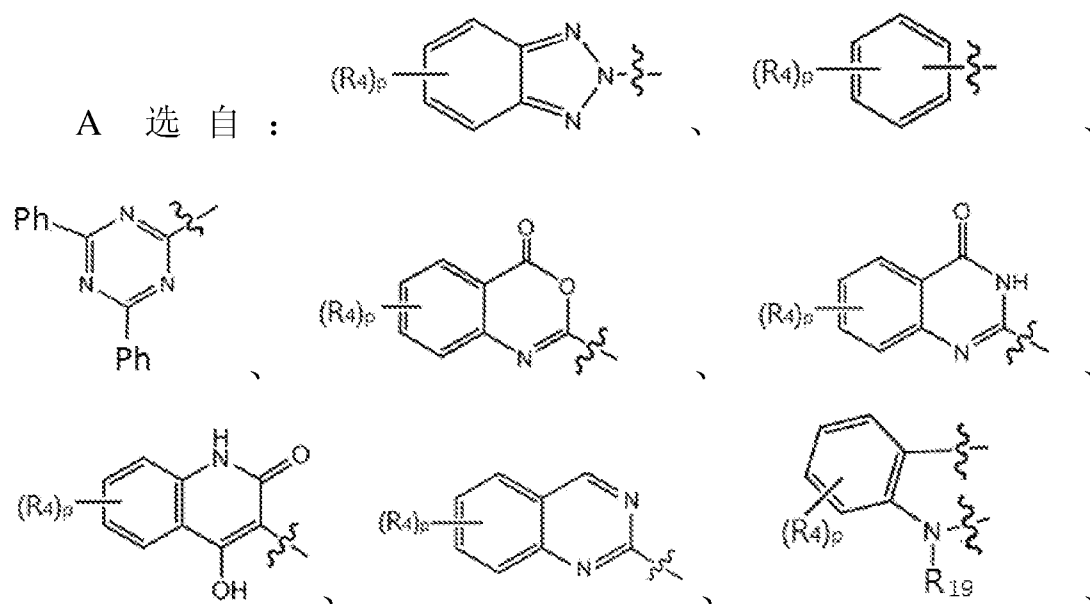


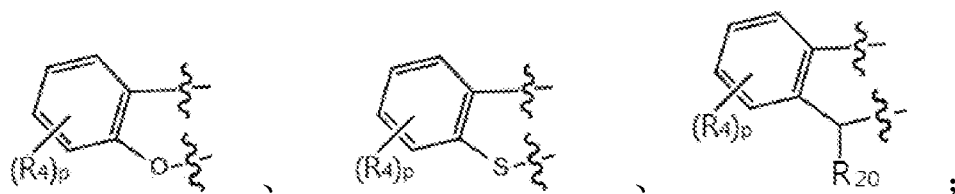
其中, $n=0\sim 1$; $X_1\sim X_6$ 各自独立地选自 $C=O$ 、 $C=S$ 、 $C=N-R_8$ 、 N 、 NR_9 、 C 、 O 、 S 、 CR_{10} 、 $CR_{11}R_{12}$, $R_9\sim R_{12}$ 各自独立地选自氢、直链

或支链 $C_1 \sim C_6$ 的烷基或烯基； R_4 是取代基,并且各自独立地选自氢、卤素、硝基、氰基、直链或支链 $C_1 \sim C_8$ 的烷基、烯基或烷氧基、 SR_5 、 SO_2R_5 、 $COOR_5$ 、 COR_5 、 $C(O)NR_6R_7$ 、 NR_6R_7 ,其中, R_5 、 R_6 、 R_7 各自独立地为氢、直链或支链 $C_1 \sim C_6$ 的烷基； $p=0 \sim 2$ 。

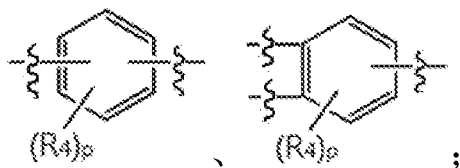
4.根据权利要求 2 或 3 所述的化合物,其特征在于: $R_1 \sim R_3$ 是一键、或由 1-10 个选自下列基团所组成的一条链: $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-C(=O)-$ 、 $-COO-$ 、 $-C(=S)-$ 、 $-C(=N-R_{13})-$ 、 $-N(R_{13})-$ 、 $-C(R_{14})(R_{15})-$ 、 $-C(R_{16})=$ 、 $-C \equiv$ 、 $-C(R_{17})=C(R_{18})-$ 、 $-Ph-$, 其中, $R_{13} \sim R_{18}$ 各自独立地选自氢、卤素、羟基、未取代或经卤素取代的直链或支链的 $C_1 \sim C_6$ 烷基或烯基、未取代或经 1 或 2 个卤素或直链或支链的 $C_1 \sim C_6$ 烷基取代苯基; Ph 是未经取代或经 1 或多个卤素、羟基、 $C_1 \sim C_6$ 烷氧基、或直链或支链 $C_1 \sim C_6$ 烷基取代的苯基。

5.根据权利要求 4 所述的化合物,其特征在于:

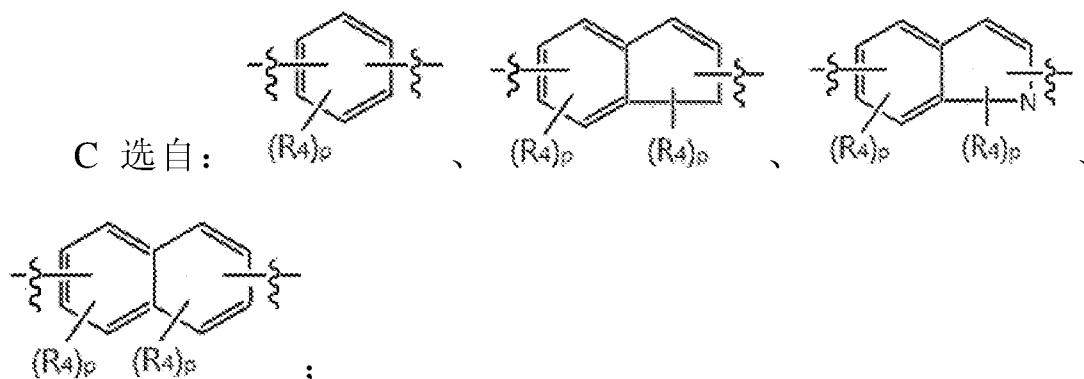




B 选自:



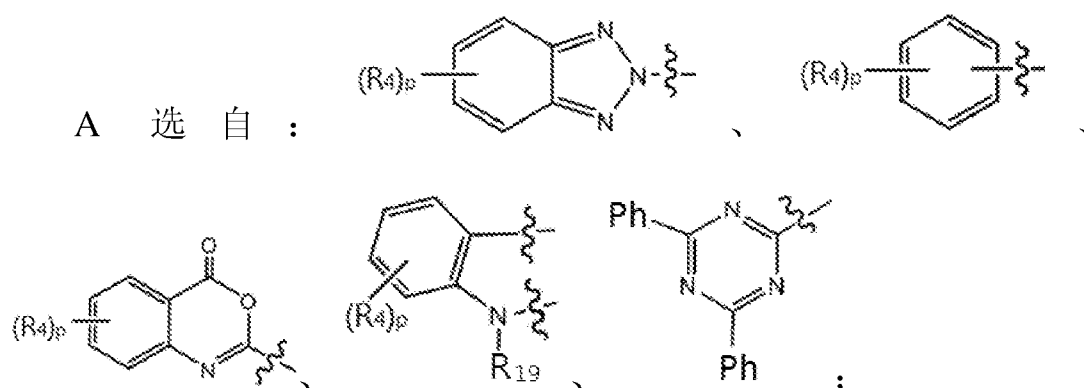
C 选自:



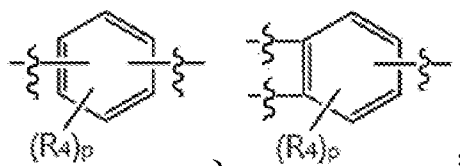
其中, $R_{19} \sim R_{20}$ 各自独立地选自氢、直链或支链 $C_1 \sim C_6$ 的烷基、未取代或经一或多个卤素或直链或支链 $C_1 \sim C_6$ 的烷基所取代的苯基; Ph 是未取代或经一或多个卤素、羟基、 $C_1 \sim C_6$ 烷氧基、或直链或支链 $C_1 \sim C_6$ 烷基取代的苯基。

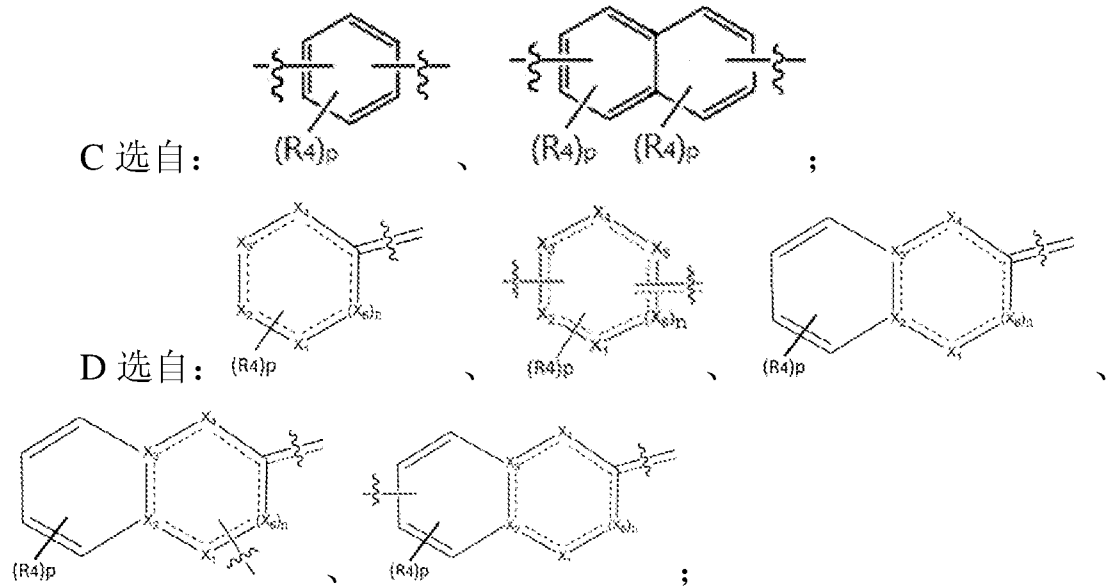
6. 根据权利要求 5 所述的化合物, 其特征在于:

A 选自:



B 选自:





其中, 当 $n=0$ 时, X_1 选自 $C=O$ 、 $C=S$, X_2 、 X_3 、 X_4 各自独立地选自 $C=O$ 、 $C=S$ 、 $C=N-R_8$ 、 N 、 NR_9 、 C 、 O 、 S 、 CR_{10} 、 $CR_{11}R_{12}$ 、 $CNR_{11}R_{12}$;

当 $n=1$ 时, X_4 、 X_6 各自独立地选自 $C=O$ 、 $C=S$, X_1 、 X_2 、 X_3 各自独立地选自 $C=O$ 、 $C=S$ 、 $C=N-R_8$ 、 N 、 NR_9 、 C 、 O 、 S 、 CR_{10} 、 $CR_{11}R_{12}$; $R_1 \sim R_3$ 是一键, 或/且由 1-6 个选自下列基团所组成的一条链: $-O-$ 、 $-C(=O)-$ 、 $-COO-$ 、 $-N(R_{13})-$ 、 $-C(R_{14})(R_{15})-$ 、 $-C(R_{16})=$ 、 $-C(R_{17})=C(R_{18})-$;

R_4 是取代基, 并且各自独立地选自氢、卤素、硝基、氰基、直链或支链 $C_1 \sim C_8$ 的烷基、烯基或烷氧基、 $COOR_5$ 、 COR_5 、 NR_6R_7 ;

$p=0 \sim 2$;

$R_5 \sim R_7$ 各自独立地选自氢、直链或支链 $C_1 \sim C_6$ 的烷基;

$R_8 \sim R_{12}$ 各自独立地选自氢、直链或支链 $C_1 \sim C_6$ 烷基、未取代或经 1 或 2 个卤素或 $C_1 \sim C_6$ 烷基取代的苯基;

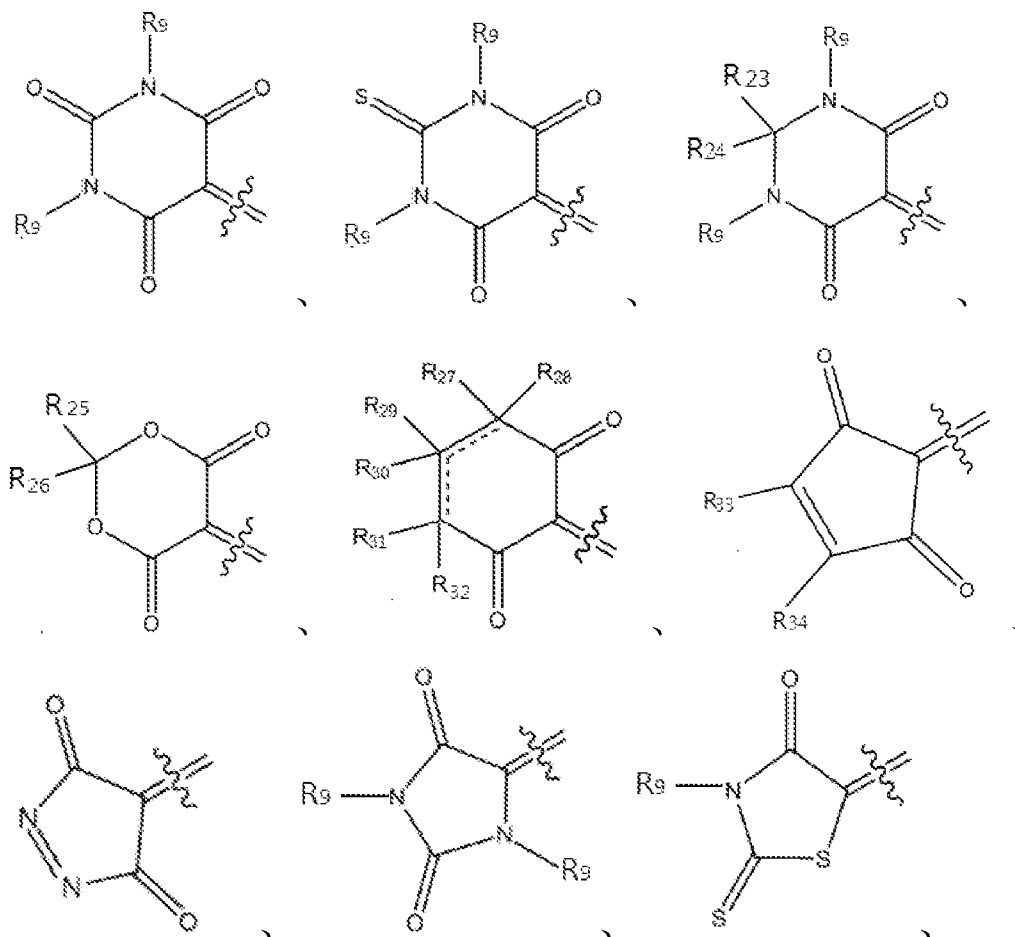
$R_{13} \sim R_{18}$ 是各自独立地选自氢、卤素、直链或支链 $C_1 \sim C_6$ 烷基、未取代或经 1 或 2 个卤素或 $C_1 \sim C_6$ 烷基取代的苯基;

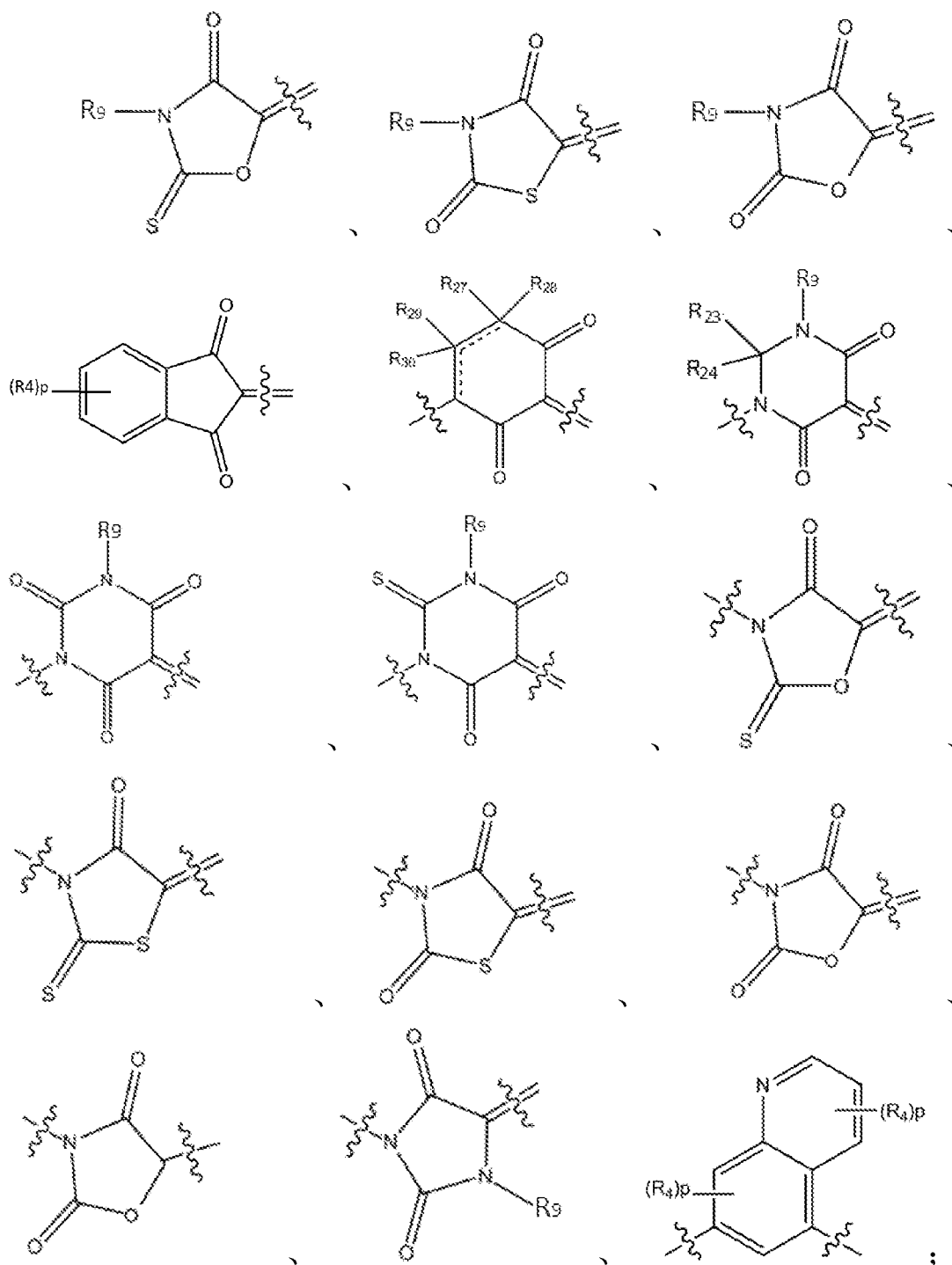
R_{19} 选自氢、直链或支链 $C_1 \sim C_6$ 烷基、未取代或经 1 或 2 个卤素或 $C_1 \sim C_6$ 烷基取代的苯基；

Ph 是未取代或经 1 或 2 个卤素、羟基、 $C_1 \sim C_6$ 烷氧基、或直链或支链 $C_1 \sim C_6$ 烷基取代的苯基。

7. 根据权利要求 6 所述的化合物，其特征在于： R_2 是一键或 $-(CHR_{21})_q N(R_{22})-$ ， R_{21} 、 R_{22} 各自独立地选自氢、直链或支链 $C_1 \sim C_6$ 的烷基， $q=0 \sim 6$ ；

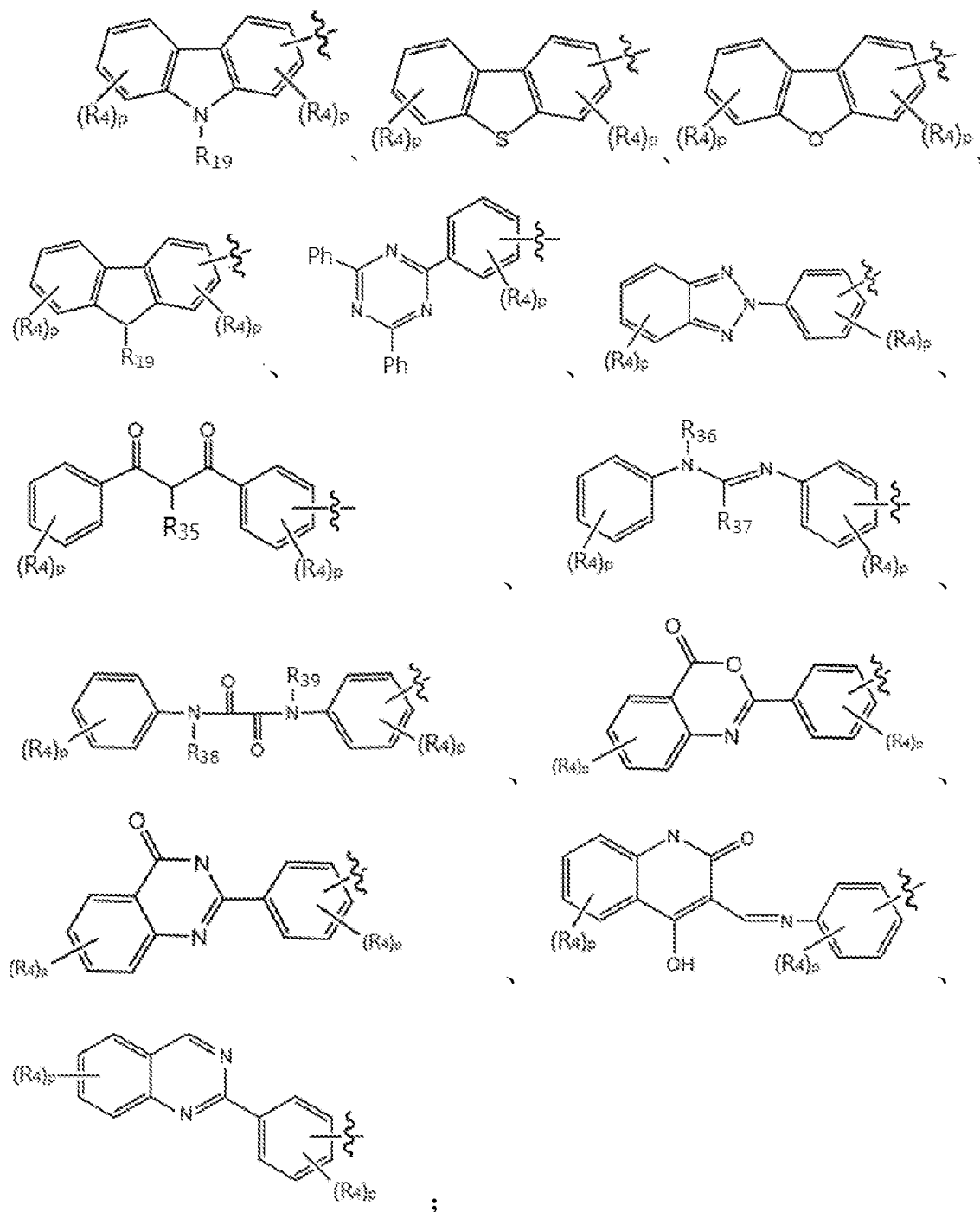
D 选自以下环：





R_4 是取代基, 并且各自独立地选自氢、卤素、直链或支链 $C_1 \sim C_8$ 的烷基或烷氧基、 $COOR_5$ 、 COR_5 、 NR_6R_7 , 其中, R_5 、 R_6 、 R_7 各自独立地选自氢、直链或支链 $C_1 \sim C_6$ 的烷基; $p=0 \sim 2$; R_9 、 $R_{23} \sim R_{34}$ 选自氢、直链或支链 $C_1 \sim C_6$ 的烷基、未取代或经 1 或 2 个直链或支链 $C_1 \sim C_6$ 烷基取代的苯基。

8. 根据权利要求 1 或 5 所述的化合物, 其特征在于, $A-R_1-B$ 选自以下基团:

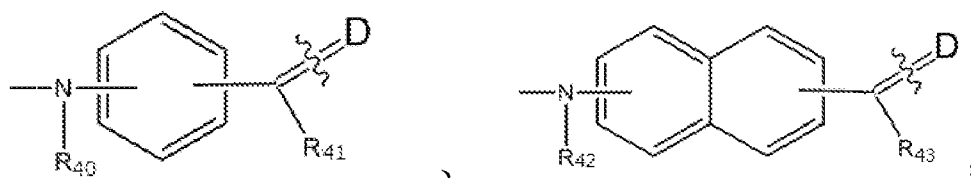


R_4 各自独立地选自氢、卤素、直链或支链 $C_1 \sim C_8$ 的烷基、烯基或烷氧基、 SR_5 、 SO_2R_5 、 $COOR_5$ 、 COR_5 、 $C(O)NR_6R_7$ 、 NR_6R_7 , 其中, R_5 、 R_6 、 R_7 各自独立地选自氢、直链或支链 $C_1 \sim C_6$ 的烷基; $p=0 \sim 2$;

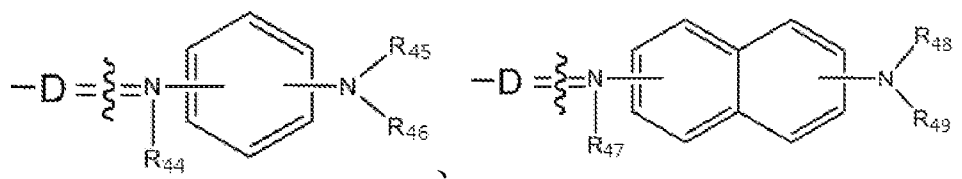
R_{19} 、 $R_{35} \sim R_{39}$ 各自独立地选自氢、直链或支链 $C_1 \sim C_6$ 的烷基、未取代或经 1 或 2 个卤素或 $C_1 \sim C_6$ 烷基取代的苯基；Ph 是未取代或经 1 或 2 个卤素、OH 基、 $C_1 \sim C_6$ 烷氧基、或直链或支链 $C_1 \sim C_6$ 烷基取代的苯基。

9. 根据权利要求 1 所述的化合物, 其特征在于:

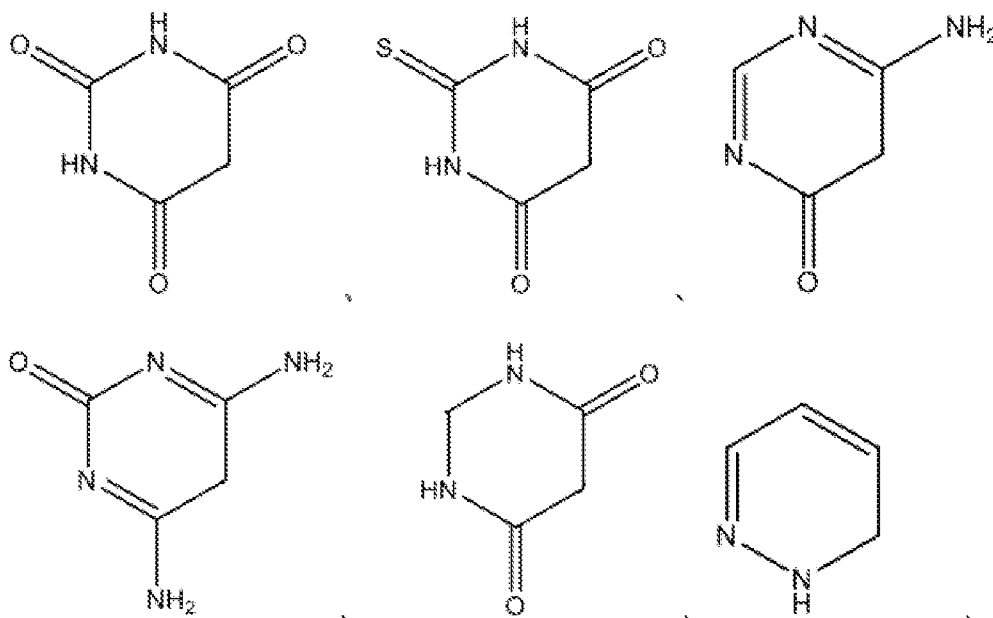
$R_2 - C - R_3 - D$ 选自:

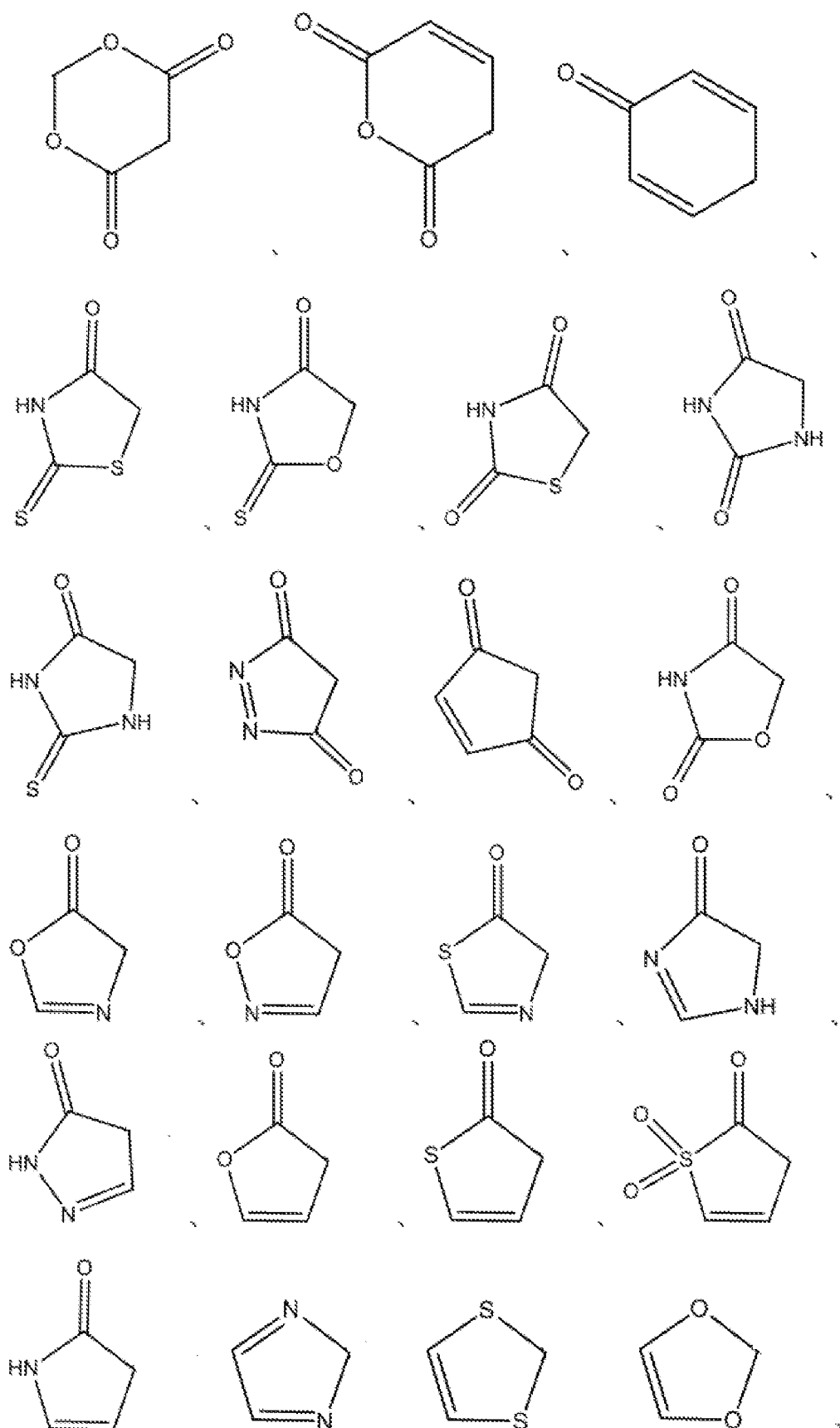


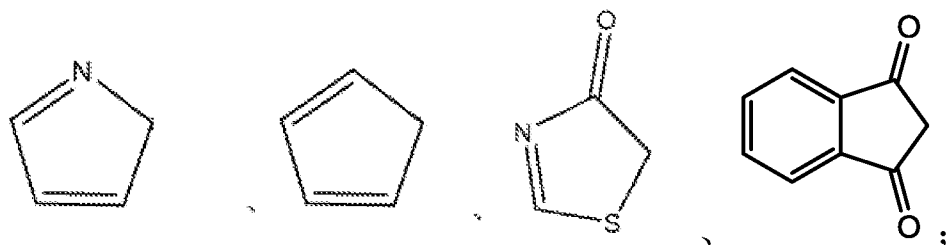
$R_2 - D - R_3 - C$ 选自:



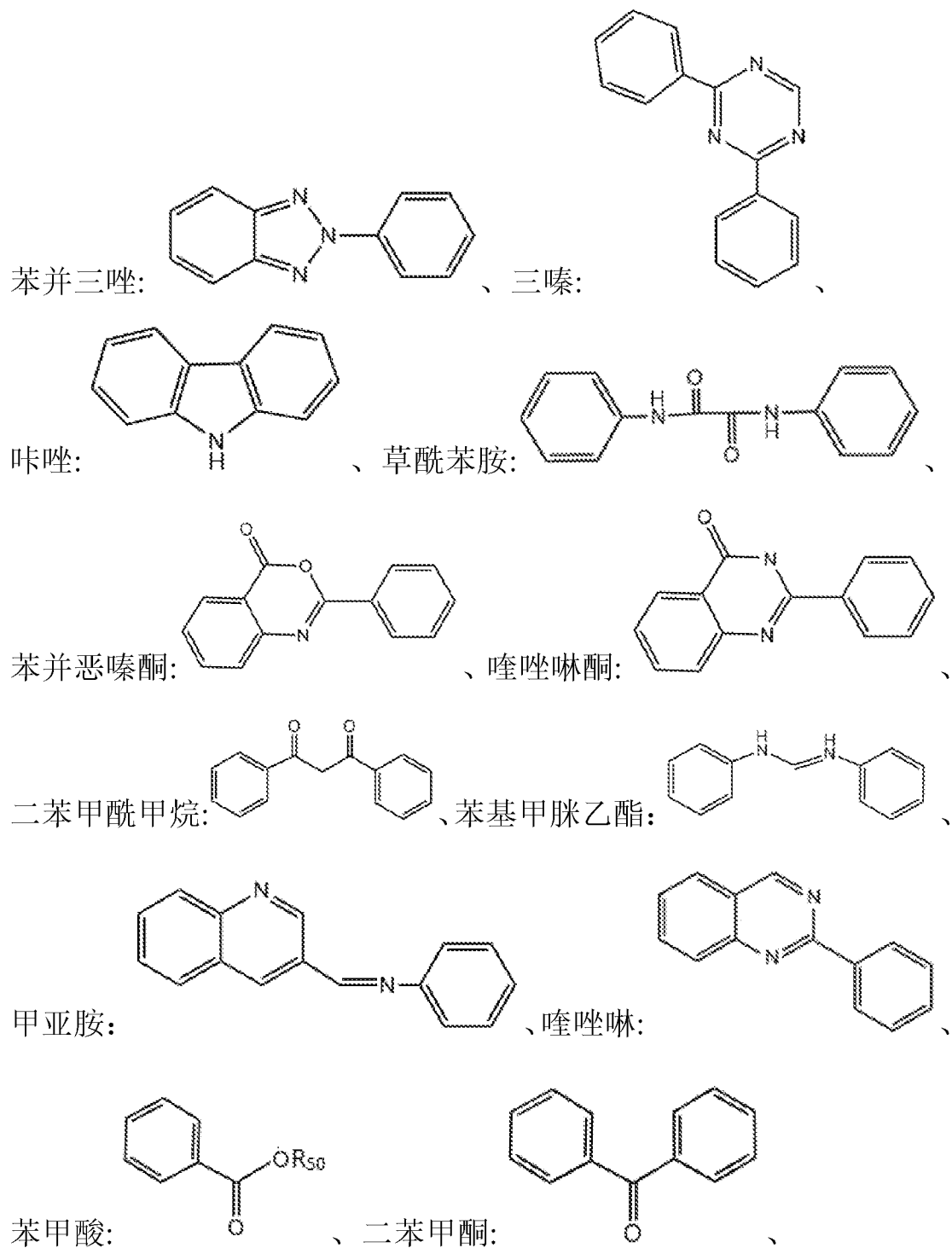
D 选自:

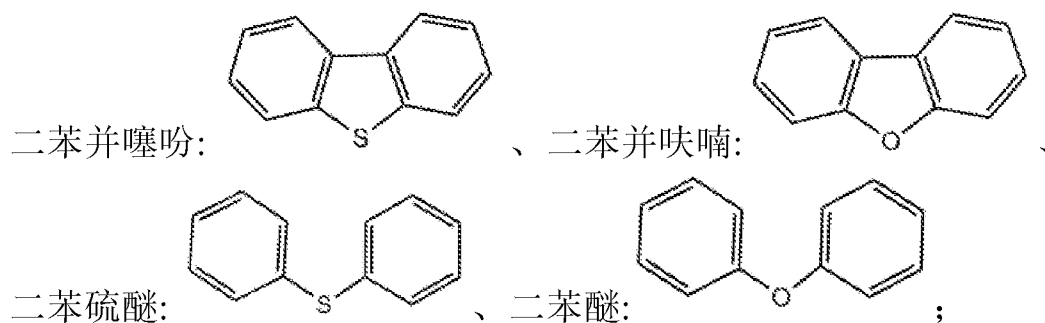






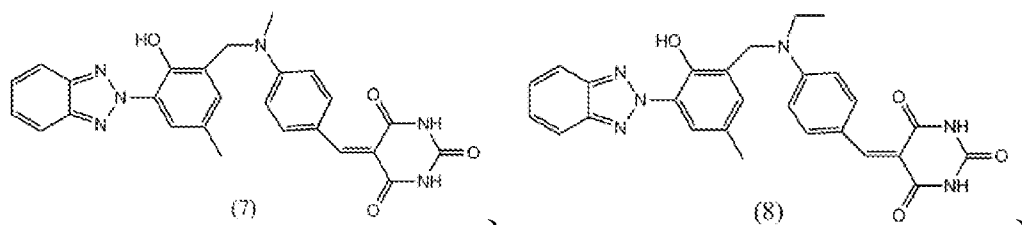
A—R₁—B选自:

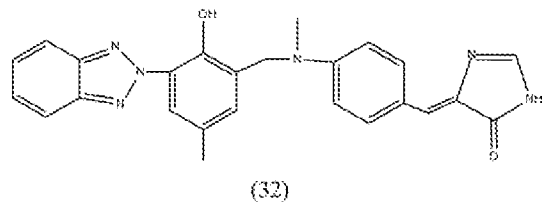
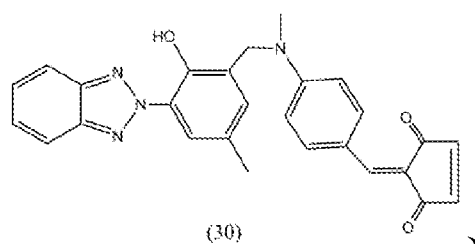
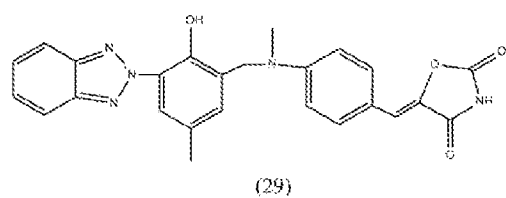
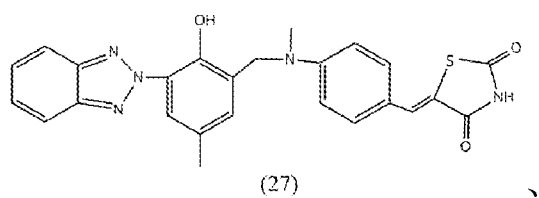
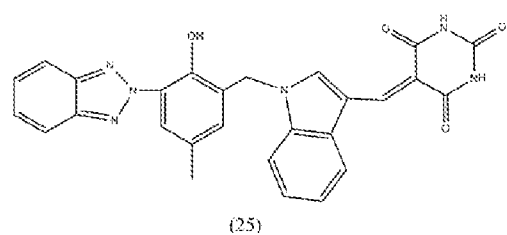
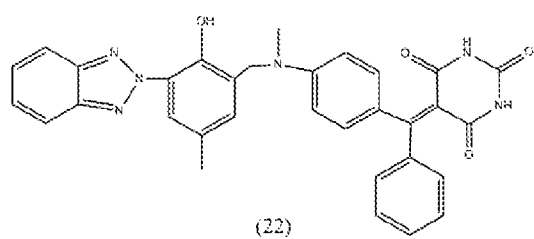
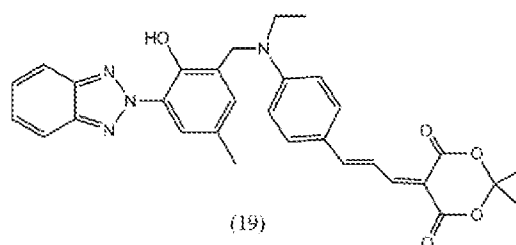
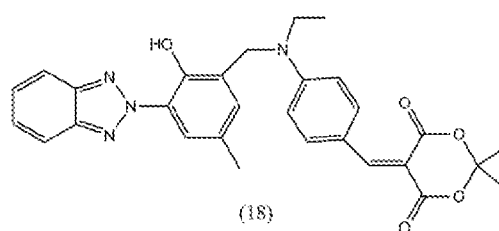
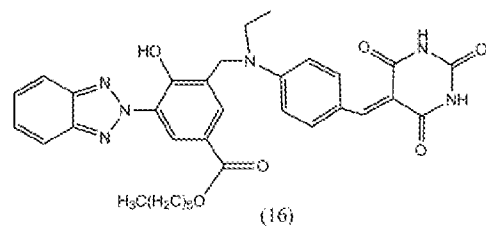
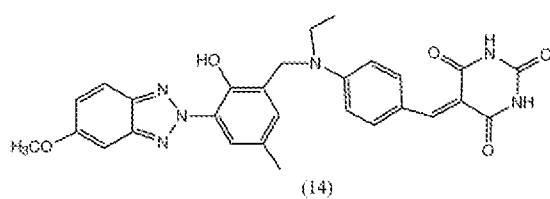
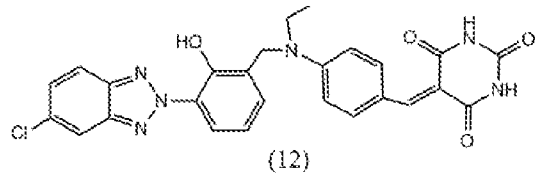
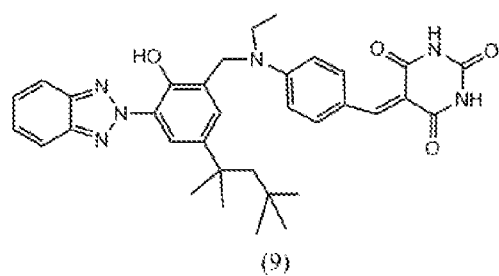


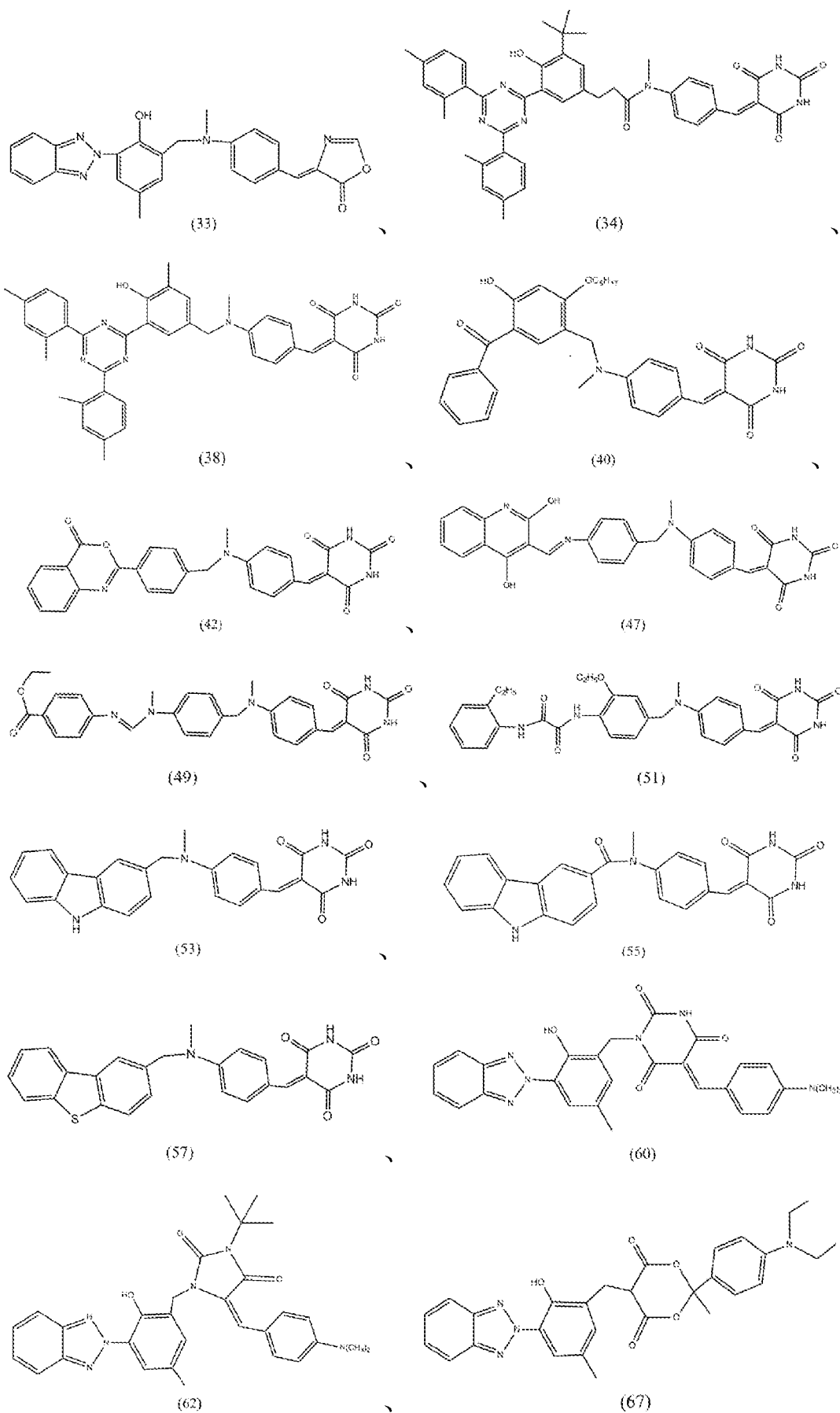


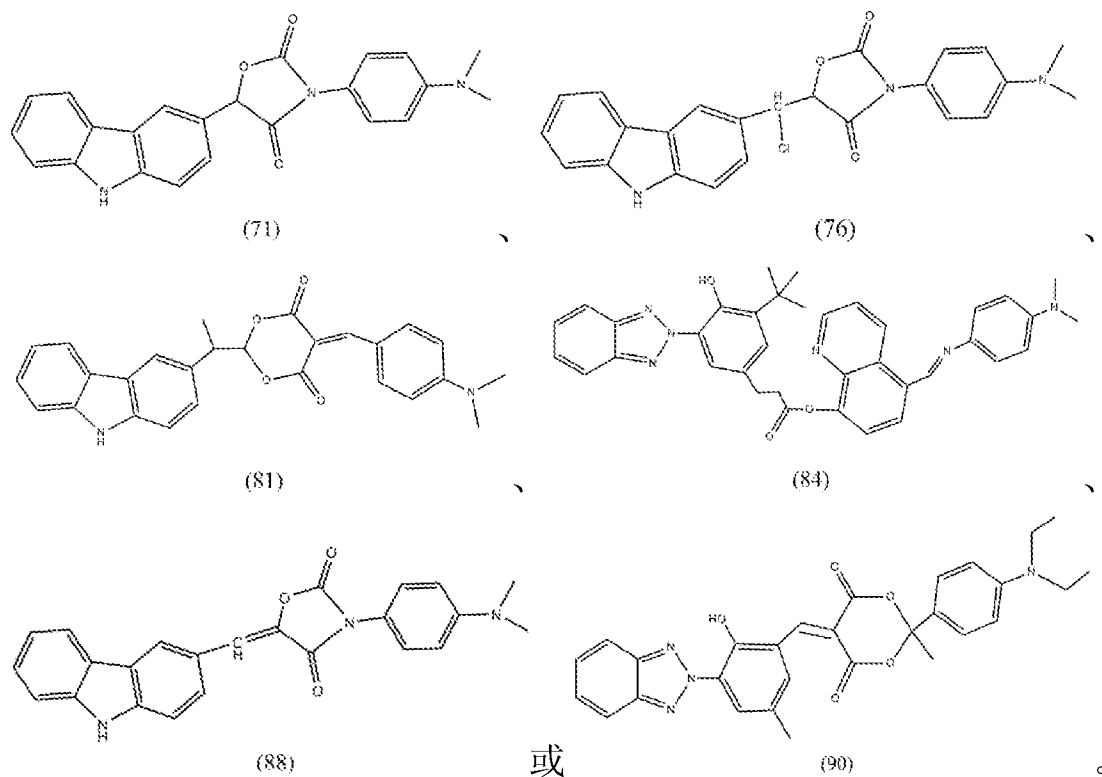
以上可见光发射基团或紫外光吸收基团, 均被 $(R_4)_p$ 取代基所取代, 其中, $p=0\sim 3$, R_4 是取代基, 并且各自独立地选自氢、卤素、羟基、氨基、硝基、氰基、直链或支链 $C_1\sim C_{18}$ 的烷基、烯基或烷氧基、未取代或经一或多个直链或支链 $C_1\sim C_6$ 烷基或卤素所取代苯基、 SR_5 、 SO_2R_5 、 SO_3R_5 、 $COOR_5$ 、 COR_5 、 $OCOR_5$ 、 $C(O)NR_6R_7$ 、 $SO_2NR_6R_7$ 、 NR_6R_7 , 其中, R_5 、 R_6 、 R_7 各自独立地选自氢、直链或支链 $C_1\sim C_8$ 的烷基, 且 R_4 与相邻的 R_4 之间, 或 R_4 与相邻的环之间, 可一起表示 3-6 原子的稠合碳环或稠合杂环; $R_{40}\sim R_{49}$ 是相同或相异各自独立选自氢、直链或支链 $C_1\sim C_8$ 的烷基或烯基、未取代或经直链或支链 $C_1\sim C_6$ 烷基或卤素所取代苯基; R_{50} 选自氢、一价金属、直链或支链 $C_1\sim C_8$ 的烷基或烯基、未取代或经一或多个直链或支链 $C_1\sim C_6$ 烷基或卤素所取代苯基。

10. 根据权利要求 1~9 项中任一项所述的化合物, 其特征在于为以下结构式:

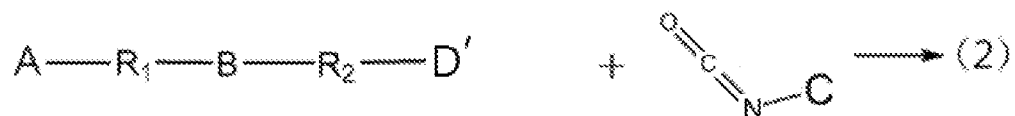


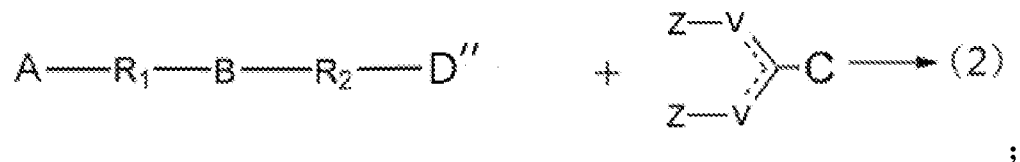




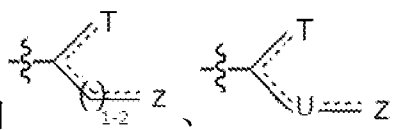


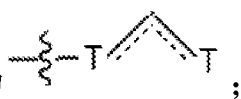
11. 一种制备权利要求 1 中所述式(1)或式(2)化合物的方法, 特征在于, 包括以下的反应步骤之一:





其中，A~D 环， $R_1 \sim R_3$ 同权利要求 1 中所定义；

D' 是 D 环之前驱物,选自  ;

D'' 是 D 环之前驱物,结构式为  ;

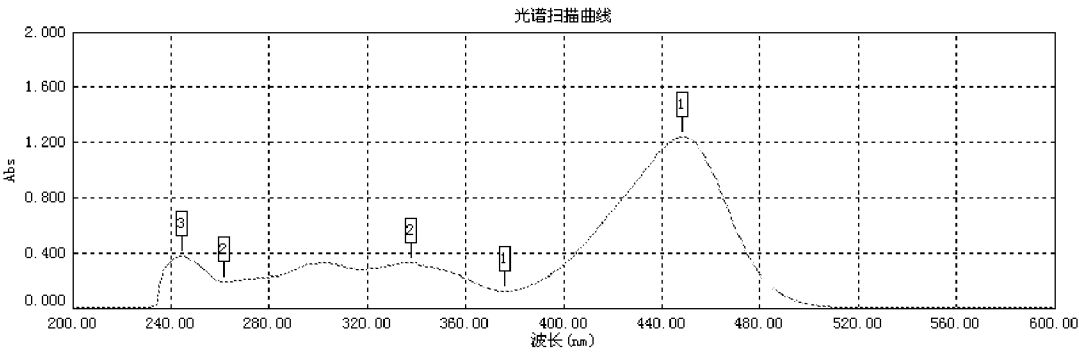
Z 是离去基,包括卤素、或 $C_1 \sim C_6$ 烷氧基；

T 为相同或相异,各自独立选自 NH、 NH_2 、OH、SH；

U、V 选自 $C=O$ 、 $C=S$ 、 $C=N-R_{51}$ 、 $C(R_{52})(R_{53})$ ；

$R_{50} \sim R_{53}$ 是相同或相异各自独立选自一键、氢、直链或支链 $C_1 \sim C_6$ 的烷基。

12.一种膜，其用于转光剂、染料、颜料、荧光剂、紫外光或/且蓝光吸收剂,特征在于：包括权利要求 1~10 任一项的式(1)或式(2)化合物。



序号	峰/谷	波 长 (nm)	Abs
1	峰	448.50	1.246
2	峰	338.00	0.329
3	峰	244.50	0.377
1	谷	376.00	0.123
2	谷	261.50	0.193

图 1

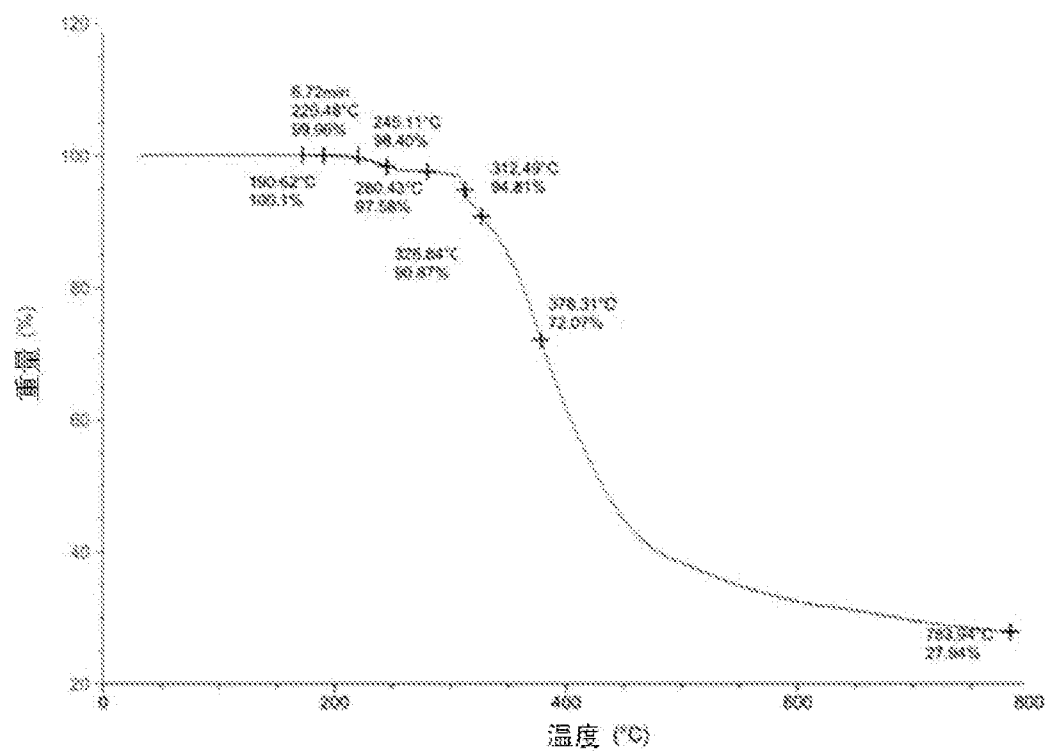
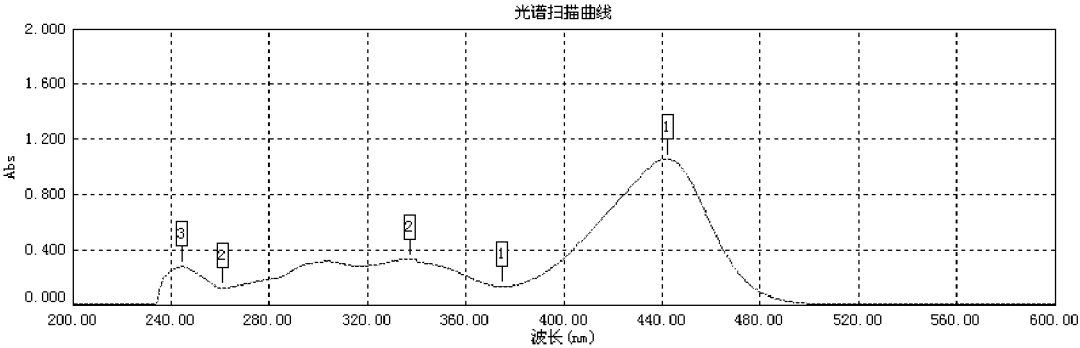


图 2



序号	峰/谷	波长 (nm)	Abs
1	峰	442.00	1.063
2	峰	337.50	0.333
3	峰	244.50	0.277
1	谷	375.00	0.131
2	谷	261.00	0.120

图 3

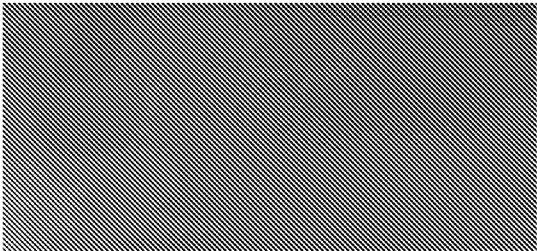


图 4

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2019/077919

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C07D 403/12(2006.01)i; C07D 251/24(2006.01)i; C07D 233/64(2006.01)i; G03F 7/004(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C07D, G03F 7/-

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

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

CNKI, CNABS, CNTXT, EPODOC, WPI, REGISTRY, CAPLUS, MARPAT, 紫外, 蓝光, UV, blue ray, expanded search for structural formula according to claim 10

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2005066141 A1 (COUNCIL SCIENT IND RES et al.) 21 July 2005 (2005-07-21) entire document	1-12
A	CN 107573326 A (HODOGAYA CHEMICAL CO., LTD.) 12 January 2018 (2018-01-12) entire document	1-12
A	JP 2003055334 A (FUJI PHOTO FILM CO., LTD.) 26 February 2003 (2003-02-26) entire document	1-12



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date

“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

“&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

30 August 2019

Date of mailing of the international search report

18 September 2019

Name and mailing address of the ISA/CN

China National Intellectual Property Administration
No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao Haidian District, Beijing
100088
China

Facsimile No. (86-10)62019451

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/CN2019/077919

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
WO	2005066141	A1	21 July 2005	EP	1727807	B1	18 July 2007
				DE	60315081	T2	03 April 2008
				US	7211675	B2	01 May 2007
				AT	367382	T	15 August 2007
				DE	60315081	D1	30 August 2007
				EP	1727807	A1	06 December 2006
				US	2005143584	A1	30 June 2005
				AU	2003288638	A1	12 August 2005
CN	107573326	A	12 January 2018	EP	2767534	A4	29 July 2015
				US	9123897	B2	01 September 2015
				KR	20140076569	A	20 June 2014
				US	2014374721	A1	25 December 2014
				CN	103857671	A	11 June 2014
				JP	6184867	B2	23 August 2017
				JP	WO2013054764	A1	30 March 2015
				EP	2767534	A1	20 August 2014
				WO	2013054764	A1	18 April 2013
				TW	201321360	A	01 June 2013
				TW	I555736	B	01 November 2016
JP	2003055334	A	26 February 2003	None			

国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2019/077919

A. 主题的分类

C07D 403/12(2006.01)i; C07D 251/24(2006.01)i; C07D 233/64(2006.01)i; G03F 7/004(2006.01)i

按照国际专利分类(IPC)或者同时按照国家分类和IPC两种分类

B. 检索领域

检索的最低限度文献(标明分类系统和分类号)

C07D, G03F 7/-

包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献

在国际检索时查阅的电子数据库(数据库的名称, 和使用的检索词(如使用))

CNKI, CNABS, CNTXT, EPDOC, WPI, REGISTRY, CAPLUS, MARPAT, 紫外, 蓝光, UV, blue ray, 根据权利要求10进行的结构式扩展检索。

C. 相关文件

类 型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求
A	WO 2005066141 A1 (COUNCIL SCIENT IND RES等) 2005年 7月 21日 (2005 - 07 - 21) 全文	1-12
A	CN 107573326 A (保土谷化学工业株式会社) 2018年 1月 12日 (2018 - 01 - 12) 全文	1-12
A	JP 2003055334 A (FUJI PHOTO FILM CO LTD) 2003年 2月 26日 (2003 - 02 - 26) 全文	1-12

☐ 其余文件在C栏的续页中列出。☒ 见同族专利附件。

* 引用文件的具体类型:

“A” 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件

“E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利

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

“O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件

“P” 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件

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

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

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

“&” 同族专利的文件

国际检索实际完成的日期

2019年 8月 30日

国际检索报告邮寄日期

2019年 9月 18日

ISA/CN的名称和邮寄地址

中国国家知识产权局(ISA/CN)

中国北京市海淀区蓟门桥西土城路6号 100088

传真号 (86-10)62019451

受权官员

解佳烨

电话号码 62089649

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2019/077919

检索报告引用的专利文件			公布日 (年/月/日)	同族专利		公布日 (年/月/日)	
WO	2005066141	A1	2005年 7月 21日	EP	1727807	B1	2007年 7月 18日
				DE	60315081	T2	2008年 4月 3日
				US	7211675	B2	2007年 5月 1日
				AT	367382	T	2007年 8月 15日
				DE	60315081	D1	2007年 8月 30日
				EP	1727807	A1	2006年 12月 6日
				US	2005143584	A1	2005年 6月 30日
				AU	2003288638	A1	2005年 8月 12日
CN	107573326	A	2018年 1月 12日	EP	2767534	A4	2015年 7月 29日
				US	9123897	B2	2015年 9月 1日
				KR	20140076569	A	2014年 6月 20日
				US	2014374721	A1	2014年 12月 25日
				CN	103857671	A	2014年 6月 11日
				JP	6184867	B2	2017年 8月 23日
				JP	W02013054764	A1	2015年 3月 30日
				EP	2767534	A1	2014年 8月 20日
				WO	2013054764	A1	2013年 4月 18日
				TW	201321360	A	2013年 6月 1日
				TW	I555736	B	2016年 11月 1日
				JP	2003055334	A	2003年 2月 26日

表 PCT/ISA/210 (同族专利附件) (2015年1月)