

[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int.Cl⁷

C09K 11/06

C07D487/04 C09B 57/12

[12]发明专利申请公开说明书

[21]申请号 98802281.8

[43]公开日 2000年3月8日

[11]公开号 CN 1246886A

[22]申请日 1998.1.21 [21]申请号 98802281.8

[30]优先权

[32]1997.2.3 [33]EP [31]97810049.3

[32]1997.2.3 [33]EP [31]97810050.1

[32]1997.2.3 [33]EP [31]97810051.9

[32]1997.2.4 [33]EP [31]97810054.3

[32]1997.2.4 [33]EP [31]97810055.0

[86]国际申请 PCT/EP98/00318 1998.1.21

[87]国际公布 WO98/33866 英 1998.8.6

[85]进入国家阶段日期 1999.8.3

[71]申请人 西巴特殊化学品控股有限公司

地址 瑞士巴塞尔

[72]发明人 B·G·德弗林 J·奥坦尼

K·库尼莫托 A·伊克巴尔

S·H·埃尔丁

[74]专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 王景朝 王其瀛

权利要求书5页 说明书66页 附图页数0页

[54]发明名称 荧光主-客体系统

[57]摘要

一种组合物，该组合物包括一种固体有机载体材料，荧光主体发色团和荧光客体发色团直接或者通过桥基共价连接到该载体材料上，其中主体发色团的荧光发射谱与客体发色团的吸收谱重叠，其中的主体发色团选自苯并[4,5]咪唑并[2,11-a]异吲哚-11-酮类。

ISSN 1 0 0 8 - 4 2 7 4

权 利 要 求 书

1. 一种组合物，该组合物包括固体有机载体材料，荧光主体发色团和荧光客体发色团直接或者通过桥基共价连接到该载体材料上，其中主体发色团的荧光发射谱与客体发色团的吸收谱重叠，其中的主体
5 发色团选自苯并[4, 5]咪唑并[2, 11-a]异吲哚-11-酮类。

2. 如权利要求 1 的组合物，特征在于其中的载体材料选自连有悬垂主体和客体结构的线型或交联聚合物、以及表面改性的在其表面上连有悬垂主体和客体结构的聚合物。

10 3. 如权利要求 2 的组合物，特征在于该组合物包括整体型 (A)，主要由带有主体和客体分子的聚合物组成，主体和客体分子直接或者通过桥基共价连接到聚合物主链上。

4. 如权利要求 2 的组合物，特征在于该组合物包括整体型 (B)，主要由有机载体材料组成，主体和客体分子直接或者通过桥基共价连接到所述载体材料的表面上。

15 5. 一种制备权利要求 3 的组合物的方法，该方法包括将分子式为 V111、X1X、XX、XX1 和 XXV111 的化合物按所有主体/客体组合方式，单独或与共聚单体一起反应，

A'₁-客体 (XV111)

A'₂-主体 (X1X)

20 A'₃-主体-A'₃ (XX)

A'₄-客体-A'₄ (XX1)

主体-(A'₅)_c (XXV111)

其中

A'₁ 为一价官能团或可聚合的基团，

25 A'₂ 为可与 A'₁ 共反应的一价官能团或可聚合的基团，

A'₃ 为可与 A'₁ 和 A'₂ 共反应的一价官能团或可聚合的基团，

A'₄ 为可与 A'₁ 、 A'₂ 和 A'₃ 共反应的一价官能团或可聚合的基团，

30 A'₅ 为可与 A'₁ 、 A'₂ 、 A'₃ 和 A'₄ 共反应的一价官能团或可聚合的基团，而 c 为 2 或 3，

客体和主体具有权利要求 1 中所给出的意义， A'₁ 、 A'₂ 、 A'₃ 和 A'₄ 直接或通过桥基连接到主体和客体结构上。

6. 一种制备权利要求 3 的组合物的方法，该方法包括将带有重复

结构单元的聚合物与分子式为 XVIII、 XIX、 XX、 XXI 和 XXVIII 的化合物按所有主体/客体组合方式单独或与共聚单体一起反应，其中所述聚合物的重复结构单元含有直接或通过桥基共价连接的官能团或可聚合的基团，

5	A'_1 -客体	(XVIII)
	A'_2 -主体	(XIX)
	A'_3 -主体- A'_3	(XX)
	A'_4 -客体- A'_4	(XXI)
	主体- $(A'_5)_c$	(XXIX)

10 其中

A'_1 为一价官能团或可聚合的基团，

A'_2 为可与聚合物上的官能团或可聚合的基团共反应的一价官能团或可聚合的基团，

15 A'_3 为可与聚合物上的官能团或可聚合的基团共反应的一价官能团或可聚合的基团，

A'_4 为可与聚合物上的官能团或可聚合的基团共反应的一价官能团或可聚合的基团，

A'_5 为可与聚合物上的官能团或可聚合的基团共反应的一价官能团或可聚合的基团，而 c 为 2 或 3，并且

20 客体和主体具有前面所给出的意义， A'_1 、 A'_2 、 A'_3 、 A'_4 和 A'_5 直接或通过桥基连接到主体和客体结构上。

7. 一种组合物，特征在于该组合物代表的是(a)非荧光性聚合物基质的掺合物和(b)与整体型(A)相应的聚合物。

25 8. 一种组合物，特征在于该组合物包括(a)聚合物基质和(b)整体型(B)的颗粒、整体型(A)相应的聚合物颗粒，或二者均匀分布于其中。

9. 一种组合体，其中包括(a)载体材料和(b)该载体材料至少一个表面涂有的涂层，该涂层为，

(1)整体型(A)的聚合物，

(2)聚合物基质，其中含有均匀分布的整体型(A)、整体型(B)的颗

30 粒或二者，或

(3)聚合物混合物，其中包含基质聚合物和均匀分布的、可溶性的整体型(A)的聚合物，以及混合有整体型(A)、整体型(B)的颗粒或二者。

10. 一种可聚合的组合物，其中包括，
a) 与整体型 (A)、(B) 或二者的颗粒混合的可聚合的单体或预聚物，以及视需要溶于其中的与整体型 (A) 相应的聚合物，
b) 可聚合的单体或预聚物以及溶于其中的与整体型 (A) 相应的聚合物，或
5 c) 可聚合的主体，其中含有至少一个可聚合的基团或至少两个官能团，或该主体的预聚物，可聚合的客体发色团，其中含有至少一个可聚合的基团或至少两个可与该主体化合物或该主体化合物预聚物共聚的官能团，以及视需要存在的可与该主体化合物及客体发色团二者共聚的非荧光性的共聚单体或预聚物。
10 11. 一种组合体，其中包括 (a) 载体材料，并且该载体材料的至少一个表面为 (b) 聚合的光刻胶材料的高立体感图像，其中包括；
b1) 整体型 (A)、(B) 或二者均匀分布的颗粒，以及视需要溶于其中的与整体型 (A) 相应的聚合物，
15 b2) 均匀分布于其中的与整体型 (B) 相应的聚合物，或
b3) 聚合物，来自可光聚合的主体和该主体的预聚物，该主体含有至少一个可聚合的基团或至少两个光活性官能团，和来自客体发色团，和该客体的预聚物，该客体含有至少一个可光聚合的基团或至少两个光活性官能团，其可与主体化合物共聚，以及任选的通过辐射可与主体化合物及客体发色团共聚的单体或预聚物。
20 12. 一种在载体上制备荧光性高立体感图像的方法，该方法包括在掩模下进行辐射或激光刻写载体上的权利要求 11 的可光聚合的组合物的干燥涂层使经辐射的组合物显像并最后去除未被辐射的部分。
13. 权利要求 1-4 的组合物作为荧光材料的用途。
25 14. 分子式为 XX11 的化合物，
$$A_1''-\text{主体}-A_1'' \quad (\text{XX11})$$

其中 A_1'' 为一价官能团（也意味着可聚合的），该基团直接或通过桥基连接到主体核心结构上，
30 主体为二价苯并 [4, 5] 味唑并 [2, 1-a] 异吲哚-11-酮，其中主体的苯环上邻接的碳原子可以与苯环、杂芳环或二者一起耦合，从而游离键可以连接到这些环上而不是连接到主体的苯环上，

这些芳环是未被取代的或者是被卤素、 $-CN$ 、 $-NO_2$ 、 C_1-C_{18} 的烷基、 C_3-C_{12} 的环烷基、 C_6-C_{18} 的芳基、 C_5-C_{17} 的杂芳基、 C_3-C_{12} 的环烷基烷基、 C_6-C_{18} 的芳烷基、 C_5-C_{17} 的杂芳烷基、 C_1-C_{18} 的烷氧基、 C_3-C_{12} 的环烷氧基、 C_6-C_{18} 的芳氧基、 C_5-C_{17} 的杂芳氧基、 C_3-C_{12} 的环烷基烷氧基、 C_6-C_{18} 的芳烷氧基、 C_5-C_{17} 的杂芳烷氧基、 C_1-C_{18} 的烷硫基、 C_3-C_{12} 的环烷硫基、 C_6-C_{18} 的芳硫基、 C_5-C_{17} 的杂芳硫基、 C_3-C_{12} 的环烷基烷硫基、 C_6-C_{18} 的芳烷硫基、 C_5-C_{17} 的杂芳烷硫基、 C_1-C_{18} 的烷基-SO-或-SO₂、 C_3-C_{12} 的环烷基-SO-或-SO₂、 C_6-C_{18} 的芳基-SO-或-SO₂、 C_5-C_{17} 的杂芳基-SO-或-SO₂、 C_3-C_{12} 的环烷基-SO-或-SO₂、 C_6-C_{18} 的芳烷基-SO-或-SO₂、 C_5-C_{17} 的杂芳烷基-SO-或-SO₂、带有 2-30 个碳原子的仲氨基和带有 2-20 个碳原子的烷氨基烷基所取代的，

前提条件是，当两个-NH₂ 基团分别直接键接到不同的苯环上以及两个 OH 基团直接键接到一个苯环上时，另外至少有一个取代基连接到苯环上。

15 15. 分子式为 XXX 和 XXXa 的化合物，

主体-A₄” (XXX)

主体-A₅” (XXXa)

其中

A₄”为一价官能团(也意味着可聚合的)，该基团直接或通过桥基连接到主体核心结构上，

A₅”为二或三官能团的基团(也意味着可聚合的)，该基团直接或通过桥基连接到主体核心结构上，

主体为一价苯并[4, 5]咪唑并[2, 1-a]异吲哚-11-酮，

主体苯环上邻接的碳原子可以与苯环、杂芳环或二者一起稠合，官能团可以连接到这些环上而不是连接到主体核心结构的苯环上，

这些芳环是未被取代的或者是被 F、Cl 或 Br、 $-CN$ 、 $-NO_2$ 、 C_1-C_{18} 的烷基、 C_3-C_{12} 的环烷基、 C_6-C_{18} 的芳基、 C_5-C_{17} 的杂芳基、 C_3-C_{12} 的环烷基烷基、 C_6-C_{18} 的芳烷基、 C_5-C_{17} 的杂芳烷基、 C_1-C_{18} 的烷氧基、 C_3-C_{12} 的环烷基烷氧基、 C_6-C_{18} 的芳氧基、 C_5-C_{17} 的杂芳氧基、 C_3-C_{12} 的环烷基烷硫基、 C_6-C_{18} 的芳烷硫基、 C_5-C_{17} 的杂芳烷硫基、 C_1-C_{18} 的烷基-SO-或-SO₂、 C_3-C_{12} 的环烷基烷硫基、 C_6-C_{18} 的芳烷硫基、 C_5-C_{17} 的杂芳烷硫基、 C_1-C_{18} 的烷基-SO-或-SO₂、

C_3-C_{12} 的环烷基-SO-或-SO₂、 C_6-C_{18} 的芳基-SO-或-SO₂、 C_5-C_{17} 的杂芳基-SO-或-SO₂、 C_3-C_{12} 的环烷基烷基-SO-或-SO₂、 C_6-C_{18} 的芳烷基-SO-或-SO₂、 C_5-C_{17} 的杂芳烷基-SO-或-SO₂、带有 2-30 个碳原子的仲氨基和带有 2-20 个碳原子的烷氨基烷基所取代的，

- 5 前提条件是，当 (a1) OH 基团直接连到苯环上或 (a2) 当 -NH₂ 基团直接或通过亚苯基桥基键接或 (a3) 当 COOH 基团通过亚苯基桥基团键接到苯并[4, 5]咪唑并[2, 1-a]异吲哚-11-酮核心结构的苯环上时，分子式为 XXX 的化合物另外至少有一个取代基与苯环相连。

说 明 书

荧光主-客体系统

本发明涉及一种组合物，该组合物包括一种固体有机载体材料，
5 荧光主体发色团和荧光客体发色团直接或者通过桥基共价连接到该载体
材料上，其中主体发色团的荧光发射谱与客体发色团的吸收谱重叠，
其中的主体发色团选自苯并[4, 5]咪唑并[2, 1-a]异吲哚-11-酮类。

另外本发明还涉及制备所发明的组合物的方法、该组合物作为荧
光材料的用途，以及新的官能化的苯并[4, 5]咪唑并[2, 1-a]异吲哚-11-
10 酮类。

在 EP-A-0 456 609 中公开了一种在选定的溶剂存在时，制备
1, 2, 3, 4-四氯-苯并[4, 5]咪唑并[2, 1-a]异吲哚-11-酮及其衍生物的
方法。这些化合物为具有固态荧光性和改善了的户外耐久性的颜料。文
中还提到，95%的 1, 2, 3, 4-四氯-苯并[4, 5]咪唑并[2, 1-a]异吲哚-11-
15 酮与 5%的阴丹酮兰组合产生一种绿色的荧光颜料。这样一个系统为颜
料复合物，其中新颜色的产生是两种组分颜色的简单加和。因此该颜
色不是由于复杂的、分子水平的，以及要求混合物组分间紧密相互作
用的能量转移过程出现而产生的。

F. W. Harris et. al. 在“ACS 讨论会文集”(ACS Symp. Ser.)
20 132, 39 (1980) 中描述了一种用于模型材料的化合物 1, 2, 3, 4-四苯
基-苯并[4, 5]咪唑并[2, 1-a]异吲哚-11-酮，作为他们研究苯基化的聚
咪唑并吡咯酮类在航空领域中的潜在用途的一部分。但其中并未涉及
该化合物的荧光性能。

例如，在电致发光领域中，Tang et. al. 证实了敏化发光对制造
25 极其明亮的电致发光元件的用途 (J. APPL. PHYS. 65 (9), 3610
(1989))。

另外，在生物诊断学领域中，敏化发光被很好地用作一种普遍的、
高敏感性的、用于检测特定目标生物分子，如核酸或抗原的工具，如
Vener et. al. 在“生物分析”(ANAL. BIOCHEM.) 198 (1991) 308-311
30 中所述。

Slobodyanik et. al. 在“发光学杂志”(J. LUMINESCENCE 29, 309
(1984)) 的研究描述了共价连接到同一聚合物上的能量供体和能量受

体之间的能量转移。

Kamachi et. al. 在“物理化学”(J. PHYS. CHEM. 96 (4), 1990 (1992)) 的研究证明并探讨了共聚物系统中的两个单元之间的能量转移。

5 Brinkley et. al. 公开了一种使用敏化发光来检测生物分子如 DNA 和 RNA 的聚合材料，该聚合材料也可以用在流体血细胞计数和显微分析技术中 (WO 93/23492)。但只明确公开了作为荧光材料的聚氮杂阴丹 (polyazaindacene) 染料和香豆素染料可以用于制备荧光聚合物微粒。另外，只指出了荧光聚合物颗粒在生物诊断学中的用途，以及将 10 荧光部分共价连接到聚合物主链上的可能性，但又进一步指出这一步骤很复杂，对这类生物学应用来说是不必要的。因此，没有公开有关含有共价连接到聚合物上的主体和客体的聚合物系统的详细的特定的实施例，也没有提供任何有关主体/客体材料在特定的生物学应用范围之外的用途的暗示。

15 因此，本发明的目的是提供一种无上述缺点的组合物，该组合物包括一种固体有机载体材料，荧光主体发色团和荧光客体发色团直接或者通过桥基共价连接到该载体材料上，其中主体发色团的荧光发射谱与客体发色团的吸收谱重叠，其中的主体发色团选自苯并[4,5]咪唑并 [2,11-a]异吲哚-11-酮。具体提供一种组合物，其中

20 a) 传递强烈的固态荧光，优选其发射波长位于电磁波谱的可见光区域，

b) 高比例的主体和客体分子可以结合作为聚合物的一部分而保持其固态荧光性能（即浓度猝灭可以忽略），

c) 该材料可以使用紫外光及可见光的波长激发，

25 d) 可以达到极为优良的耐光性，

e) 通过选择客体分子可以达到宽范围的发射波长（调色），

f) 可以达到高热稳定性，

g) 可以制得可溶的和不可溶的荧光组合物，

i) 基本上消除了荧光主体和客体分子的迁移，

30 j) 该材料容易制备，即简单的单罐反应即可。

因此，发现了一种组合物，该组合物包括一种固体有机载体材料，荧光主体发色团和荧光客体发色团直接或者通过桥基共价连接到该载

体材料上，其中主体发色团的荧光发射谱与客体发色团的吸收谱重叠，其中的主体发色团选自苯并[4, 5]咪唑并[2, 11-a]异吲哚-11-酮类。

另外，还发现了一种制备所发明的组合物的方法、该组合物作为荧光材料的用途以及新的官能化的苯并[4, 5]咪唑并[2, 11-a]异吲哚-11-酮。

本发明的第一个实施方案涉及一种组合物，该组合物包括一种固体有机载体材料，荧光主体发色团和荧光客体发色团直接或者通过桥基共价连接到该载体材料上，其中主体发色团的荧光发射谱与客体发色团的吸收谱重叠，其中的主体发色团选自苯并[4, 5]咪唑并[2, 11-a]异吲哚-11-酮。

在本发明的情况下，主体分子为荧光分子，优选固态荧光有机化合物基团，如染料、颜料及其衍生物，这样在紫外光和/或日光区域内合适的辐射波长照射下，这些物质便吸收能量。而这一能量本身，又以共振方式转移到客体发色团上，优选几乎全部转移。用于制备本发明组合物的主体单体或官能化主体分子优选充分溶于反应介质中，从而可使其本身易于加入到形成荧光聚合物的反应中。反应介质可以是共聚单体或合适的溶剂。也可以使用溶解性较小的主体单体，但这就需要专门的设备连续将单体或官能化的分子溶入到反应介质中。可以通过选择核心结构、取代基、官能团和/或官能团之间间隔的长度来确定溶解度。

在本发明的情况下，客体发色团为荧光分子，其吸收区域至少与系统中相应的主体的发射区域部分重叠。其中客体发色团接受主体分子的能量，而这一转移能量又以辐射的形式发射出去，辐射波长与以分子形式溶于溶剂中的该客体分子的发射波长相同。进一步的要求是对客体分子在组合物中的浓度，应使客体分子之间不能相互缔合以致形成局部的客体区域，但事实上如果客体是以分子形式溶解的话，则在聚合物本体中是以孤立实体存在的。用于制备本发明的组合物的客体单体或官能化的客体分子优选充分溶于反应介质中，从而可使其本身易于加入到形成荧光聚合物的反应中。反应介质可以是共聚单体或合适的溶剂。也可以使用溶解性较小的客体单体，但这就需要专门的设备连续将单体或官能化的分子溶入到反应介质中。可以通过选择核心结构、取代基、官能团和/或官能团之间间隔的长度来确定溶解度。

根据前述说明，对于一种发色团来说，如果它满足所有的要求，则在不同的系统中，它有可能作为主体化合物，或者作为客体化合物。

当与含有主体单元但缺少客体单元、或者含有客体单元但缺少主体单元的聚合物的固态发射强度相比时，本发明的荧光组合物发射的固态荧光具有高得多的发射强度。
5

从包括主体和客体荧光部分的固态聚合物的峰高发射强度与相同的但不含荧光客体部分的聚合物相比来看，这里使用的“增强因子”一词，可以定义为增强或减弱因子（这种情况是常见的）。只要激发辐射的波长是相同的，则这种比较可以认为是真实的。很自然地，当与没有客体组分的相同材料比较时，主体/客体材料的发射波长更长（能量更低）。本发明的增强因子通常是正的，优选至少为 1.3，进一步优选至少为 2，最优选至少为 20。
10

另外，在本发明的上下文中，客体发色团的吸收谱与主体发色团的荧光发射谱重叠的意义对本领域的熟练技术人员来说是清楚的。但为了使其他人容易理解，重叠为按照下列积分式定义的“光谱重叠”
15

$$S = \int_0^{+\infty} f_F(v) f_A(v) dv$$

其中 $f_F(v)$ 是归一化的，因此 $\int_0^{+\infty} f_F(v) dv$ 等于主体的荧光量子产率， v 为波数， f_F 为量子化测得的主体荧光谱， f_A 为客体摩尔消光系数的光谱分布。实现光致发光增强的光谱重叠通常大于 10，优选为大于 100，进一步优选为大于 500。上限是没有意义的，因为“重叠”的量没有最大值（即越大越好）。
20

在本发明的上下文中，“均匀”及相应的“均匀地”一词，表示在基体中，即聚合物中的组分（相应的颗粒）是均一地、均匀地或均相地分布或分散在整个基体（聚合物基体）中的，并且优选在理想情况下分散组分之间基本上是等间距的。按照现今的研究，分布越均一或越均匀，荧光性能越好，因为亮荧光区和弱荧光区共存的现象减少，同时发射光颜色更接近于主体的发射光颜色的区域比接近客体的区域也减少。另外，均匀的或均相的或均一的分布是优选的，因为聚集机会通常减少了。
25

在本发明的上下文中，“溶解”一词表示分子以游离态或孤立地存在于给定的基体中，优选同一物质的分子之间没有任何相互作用，即完全被基体分子所包围。通常基体可以是液体有机溶剂、或具有不同
30

化学结构的固体材料，如聚合物或其它的荧光材料（主体）、或其中溶有聚合物的颗粒。对处于溶解状态的分子的浓度限定，通常主要取决于分子和基体介质之间的缔合性质、和/或在所讨论的客体分子之间的内聚力。因此不可能定义优选浓度的普适范围，这样通常应该在特定的基础上进行处理，例如借助于一些简单的实验。

本发明的荧光聚合物，其光致发光最大发射值的优选范围为大约400-800nm，进一步优选为大约420-780nm，特别优选为大约420-750nm。

载体材料可以例如包括带有悬垂主体和客体结构的线型或交联聚合物，或者是表面改性的、在其表面上含有悬垂主体和客体结构的聚合物。

在原理上，本发明的组合物可以具有两种不同的整体型，即(A)主要由带有主体和客体分子的聚合物组成，主体和客体分子直接或者通过桥基共价连接到聚合物主链上，或(B)主要由有机载体材料组成，主体和客体分子直接或者通过桥基共价连接到所述载体材料的表面上。

下面的说明首先涉及整体型(B)，同整体型(A)相比，整体型(B)还具有减少主体和客体分子消耗的优点，因为它的主体和客体分子不位于有机颗粒的内部。

整体型(B)的载体材料可以是不透明的、半透明的或透明的。透明的载体材料是优选的。适合的载体材料有热固性的、热塑性的或结构交联的塑料、玻璃、陶瓷和矿物质。为了连接主体和客体分子，载体材料在其表面上含有官能团，必要时这些载体材料可以通过等离子体处理或视需要在反应气体中处理得到。优选的载体材料为玻璃和塑料，如带有官能团的塑料。

有机载体材料的官能团优选选自氨基、羟基、硫羟基、羧基、 SO_3H -或异氰酸酯基团。有机载体材料可以是表面改性的聚合物，如通过等离子体处理，或者也可以是天然的或由带有官能团的单体合成的聚合物。合成聚合物也可以是乳液聚合物，及由至少一种带有官能团的单体组成的胶乳。天然聚合物的例子有多糖类，如纤维素、淀粉或聚氨基葡萄糖(chitosane)，可以将其部分用 C_1-C_4 的烷基醚化或用 C_1-C_8 的酰基酯化。带有官能团的合成聚合物是已知的，并可以通过已知的

方法制备。合成聚合物的一些例子为聚乙烯醇及乙烯醇与未被取代的或已被取代的烯烃单体共聚的共聚物、聚甲基丙烯酸、聚丙烯酸和聚马来酸及甲基丙烯酸、丙烯酸和/或马来酸与未被取代的或已被取代的烯烃单体共聚的共聚物、聚羟烷基丙烯酸酯、聚羟烷基甲基丙烯酸酯和聚马来酸羟烷基酯及甲基丙烯酸、丙烯酸和/或马来酸的羟烷基酯与未被取代的或已被取代的单体烯烃共聚的共聚物、聚丙烯酰胺和聚甲基丙烯酰胺，及丙烯酰胺、甲基丙烯酰胺或两者一起与未被取代的或已被取代的烯烃单体共聚的共聚物、聚氯烷基丙烯酸酯、-甲基丙烯酸酯和-马来酸酯，及氯烷基丙烯酸酯、-甲基丙烯酸酯、-马来酸酯或其中的二者或三者一起与未被取代的或已被取代的烯烃单体共聚的共聚物、聚羟烷基-或聚氯烷基乙烯醇，及羟烷基乙烯醚、氯烷基乙烯醚或二者一起与未被取代的或已被取代的烯烃单体共聚的共聚物、由丁二烯、异戊二烯或氯丁二烯得到的羟基化聚丁二烯及丁二烯、异戊二烯、氯丁二烯或其中的二者或三者一起与未被取代的或已被取代的烯烃单体共聚的共聚物、羟基或氨基聚苯乙烯、氯甲基聚苯乙烯和聚苯乙烯磺酸，及羟基苯乙烯、氨基苯乙烯、氯甲基苯乙烯、聚苯乙烯磺酸或其中的二者或两者以上一起与未被取代的或已被取代的烯烃单体共聚的共聚物、聚缩水甘油醚和羟烷基化的或氯烷基化的聚缩水甘油醚，及由含羟基的单体得到的聚酯、聚酰胺和聚氨酯。载体材料也可以包括热固性树脂，如环氧树脂、三聚氰氨-甲醛树脂和酚醛树脂。适合的烯烃共聚单体，如乙烯、丙烯、丁烯、戊烯、辛烯、氯乙烯、二氯乙烯、苯乙烯和丙烯腈。载体材料也可以包括交联聚合物，如带有官能团的烯烃、任选的非官能化的烯烃单体和二烯烃单体如丁二烯、二乙稀基苯或二丙烯酸酯二醇或二甲基丙烯酸酯二醇的聚合产物，而烯烃可以选自带有上述官能团的烯基。另外适合的乙烯基聚合物为聚乙烯基吡咯烷酮、聚乙烯基咪唑和聚乙烯基吡啶及乙烯基吡咯烷酮、乙烯基咪唑、乙烯基吡啶或其中的二者或三者一起与未被取代的或已被取代的烯烃单体共聚的共聚物。

30 聚合物可以是嵌段聚合物、交替聚合物、接枝聚合物或无规聚合物。

以一种实施方案，以及就本发明的进一步目的而言，本发明的组合物由颗粒状的有机载体材料组成，而主体和客体分子直接或通过桥基共价连接到颗粒的表面上。

颗粒的平均直径为 50nm-1000 μm，优选为 0.1-500 μm，进一步优选为 0.1-200 μm，最优选为 0.1-100 μm，特别优选为 5-50 μm。颗粒可以是圆形或不规则形状，取决于其制造方法，可以是密实的或多孔的。颗粒度应符合其最终用途的要求。

5 有机组合物例如可以是由聚合物及类似物得到的有形产品。产品的形状和尺寸是任意的，取决于其最终用途。这些有形产品为本发明进一步优选的实施方案。用于有形产品的载体材料的表面可以是光滑的或多孔的。有形产品包括任何复合结构。

本发明的非交联聚合物的重均分子量范围通常为 10^3 - 2×10^6 ，优选为 10^4 - 10^6 ，进一步优选为 2×10^4 - 10^6 ，最优选为 4×10^4 - 5×10^5 g mol⁻¹，
10 例如可使用聚苯乙烯标准物质进行校正，通过凝胶渗透色谱来确定。

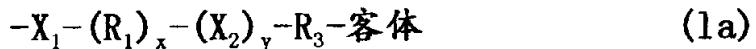
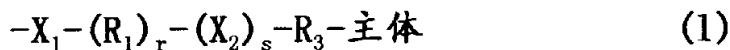
针对整个组合物，在表面上的主体发色团的量优选为 0.00001-10，进一步优选为 0.001-5，再次优选为 0.001-3，最优选为 0.001-2 的重量百分数。

15 针对整个组合物，客体发色团的量优选为 0.00001-5 的重量百分数，进一步优选为 0.00001-3，最优选为 0.00001-2 的重量百分数。

主体与客体的重量比范围为 50:50-9995:5，优选为 6:4-999:1，进一步优选为 70:30-999:1。

20 比较优选地，主体和客体分子通过桥基共价连接到载体材料上。桥基可以含有 1-60 个原子，优选为 1-30 个原子，特别优选为 1-20 个原子，这些原子选自 C、O、S 和 N。桥基特别优选为烃基，该烃基可以被一个或多个杂原子打断和/或由一个杂原子作为端基，其中的杂原子选自 O、S、N 或 C(0)基团，该 C(0)基团中优选总共含有 1-40 个原子，进一步优选为 2-30 个原子，特别优选为 3-20 个原子。

25 直接或通过桥基共价连接到载体材料表面的主体和客体分子可以由分子式 1 和 1a 表示，



其中 X₁ 和 X₂ 各自独立为直接键，或 X₁ 和 X₂ 各自独立为 -O-，-S-，-NR₂-，
30 -C(O)-O-，-O-C(O)-，-O-C(O)-O-，-SO₂-O-，-O-SO₂-，-O-SO₂-O-，
-NR₂-C(O)-，-C(O)-NR₂-，-NR₂-C(O)-O-，O-C(O)-NR₂-，-NR₂-C(O)-NR₂-，
-NR₂-SO₂-，-SO₂-NR₂-，-NR₂-SO₂-O-，O-SO₂-NR₂- 或 -NR₂-SO₂-NR₂-，

每个 R₁ 各自独立为二价桥基，

主体代表一价主体分子，

客体代表一价客体分子，

R₂ 各自独立为 H、C₁-C₁₂ 的烷基、C₅-或 C₆ 的环烷基、C₅-或 C₆ 的环

5 烷基甲基或乙基、苯基、苄基或 1-苯基-2-乙基，

R₃ 各自独立为直接键、C₁-C₁₈ 的亚烷基、C₅-或 C₆ 的亚环烷基、C₆-C₁₀ 的亚芳基或 C₇-C₁₂ 的亚芳烷基。

r 为 0 或 1，s 为 0 或 1，如果 r 为 0，则 s 为 0，

x 为 0 或 1，y 为 0 或 1，如果 x 为 0，则 y 为 0.

10 在上下文中烷基 R₂ 优选为 1-6 个碳原子，特别优选为 1-4 个碳原子。一些例子为甲基、乙基、正-或异-丙基、丁基、戊基、己基和辛基。在上下文中环烷基 R₂ 优选为环己基，而在上下文中环烷基甲基优选为环己基甲基。在优选的实施方案中，R₂ 为 H 或 C₁-C₄ 的烷基。二价桥基优选为烃基，优选含有 1-30 个碳原子，进一步优选为 2-20 个，15 最优选为 3-20 个，而特别优选为 3-18 个碳原子，该烃基未被取代或者被 C₁-C₄ 的烷基、C₁-C₄ 的烷氧基或=0 一次或多次取代。该烃基也可以被杂原子-O-、-S- 和-NR₂- 一次或多次隔开，其中 R₂ 优选为 H 或 C₁-C₄ 的烷基。

20 二价桥基可以是 C₁-C₂₀-，优选为 C₂-C₁₂ 的亚烷基，该基团可以是直链的或带有分支的。一些例子为亚甲基、亚乙基、1,2-或 1,3-亚丙基、1,2-、1,3-或 1,4-亚丁基、亚戊基、亚己基、亚辛基、亚十二烷基、亚十四烷基、亚十六烷基和亚十八烷基。

25 二价桥基可以是聚氧化亚烷基，该基团带有 2-12 个、优选为 2-6 个、进一步优选为 2-4 个氧化亚烷基单元，并且在亚烷基部分有 2-4 个、优选为 2 或 3 个碳原子。特别优选的是带有 2-6 个氧化亚烷基单元的聚氧化亚乙基和聚氧化亚丙基。

二价桥基可以是 C₅-C₁₂-，优选为 C₅-C₈-，最优选为 C₅-或 C₆-的亚环烷基，如亚环戊基、亚环己基、亚环辛基或亚环十二烷基。

30 二价桥基可以是 C₅-C₁₂-，优选为 C₅-C₈-，进一步优选为 C₅-或 C₆-环烷基-C₁-C₁₂-亚烷基，最优选为 C₅-或 C₆-环烷基-C₁-C₄-亚烷基。一些例子为-环戊基-C_nH_{2n}-和-环己基-C_nH_{2n}-，其中 n 为 1-4. 特别优选的是-环己基-CH₂-。

二价桥基可以是 $C_5-C_{12}-$, 优选为 C_5-C_8- , 进一步优选为 C_5- 或 C_6- 的环烷基- (C_1-C_{12} 的亚烷基) $_2-$, 最优选为- (C_1-C_4 的亚烷基) $_2$. 一些例子为环戊烷- ($C_nH_{2n}-$) $_2$ 和环己烷- ($C_nH_{2n}-$) $_2$, 其中 n 为 1-4. 特别优选的是- CH_2 -环己烷- CH_2- .

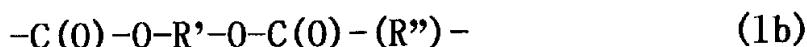
5 二价桥基可以是 C_6-C_{14} 的亚芳基, 优选为 C_6-C_{10} 的亚芳基, 例如萘或更优选的亚苯基.

二价桥基可以是 C_7-C_{20} 的芳亚烷基, 优选为 C_7-C_{12} 的芳亚烷基. 进一步优选为亚芳基- $C_nH_{2n}-$, 其中亚芳基为亚萘基和优选的亚苯基, n 为 1-4. 例子有亚苄基和苯亚乙基.

10 二价桥基可以是芳烃- ($C_nH_{2n}-$) $_2$, 其中芳烃优选萘, 进一步优选为苯, n 为 1-4. 例子有亚二甲苯基和苯 (CH_2CH_2) $_2-$.

作为亚烷基, R_3 优选含有 1-12 个、进一步优选含有 1-6 个碳原子. 特别优选的例子有亚甲基、亚乙基、1, 2-或 1, 3-亚丙基、1, 2-、1, 3- 和 1, 4-亚丁基. 作为亚芳基, R_3 优选为亚苯基, 而作为亚芳烷基, R_3 则优选为亚苄基.

在优选的实施方案中, 桥基可以选自分子式 1b



其中 R' 为 C_2-C_{20} , 优选为 C_2-C_{12} , 进一步优选为 C_2-C_6 的亚烷基、亚苯基、亚苄基或优选带有 2-6 个、进一步优选带有 2-4 个氧化亚乙基和/或氧化亚丙基单元的寡聚氧化亚烷基, R'' 为直接键、 C_1-C_{12} 的亚烷基、亚苯基或亚苄基.

主体分子优选为吸收波长范围为 300-700nm、荧光波长范围为 400-780nm 的分子.

25 客体分子优选为吸收波长范围为 380-780nm、荧光波长范围为 400-800nm 的分子. 也优选客体分子的荧光量子产率为 0.1-1.0, 优选为 0.3-1.0, 进一步优选为 0.5-1.0, 最优选为 0.7-1.0.

比较优选的是, 主体和客体单体结构的溶解度要能够使二者本身较容易地进行溶液聚合反应, 或者是易溶于本体聚合反应混合物的单体混合物中. 在溶液聚合反应中可以使用的溶剂对熟悉本领域的人员来说是熟知的.

30 用于整体型 (B) 的客体发色团优选为一价的. 该客体发色团可以从较宽的发色团范围内选出, 只要它们有荧光, 并且其吸收波长至少

部分与主体成分的发射波长重叠。

在分子式 1a 中，所谓客体优选为一价基团，该基团选自喹吖啶酮、花、吡咯并吡咯二酮、荧光素、若丹明、香豆素、咕吨、花、噁嗪、噁唑、花青、酞菁、紫菜碱和苯乙烯染料。

5 在分子式 1a 中，所谓客体进一步优选选自喹吖啶酮、吡咯并吡咯二酮、若丹明和花的一价基团。

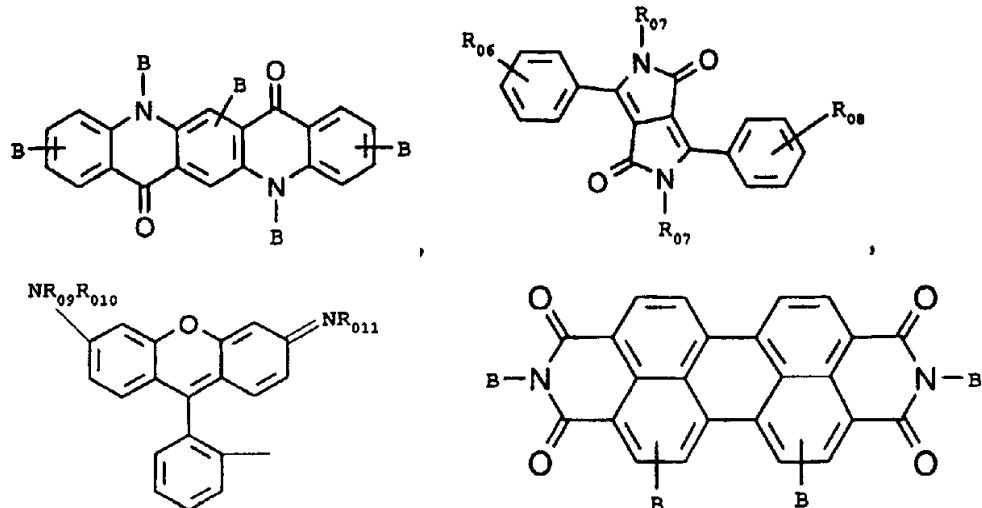
最优选的客体可以是未被取代的或者是被例如卤素 F、Cl、Br、I、-CN、-NO₂、C₁-C₁₈ 的烷基、C₃-C₁₂ 的环烷基、C₆-C₁₈ 的芳基、C₅-C₁₇ 的杂芳基、C₃-C₁₂ 的环烷基、C₆-C₁₈ 的芳烷基、C₅-C₁₇ 的杂芳烷基、C₁-C₁₈ 的烷氧基、C₃-C₁₂ 的环烷氧基、C₆-C₁₈ 的芳氧基、C₅-C₁₇ 的杂芳氧基、C₃-C₁₂ 的环烷基烷氧基、C₆-C₁₈ 的芳烷氧基、C₅-C₁₇ 的杂芳烷氧基、C₁-C₁₈ 的烷硫基、C₃-C₁₂ 的环烷硫基、C₆-C₁₈ 的芳硫基、C₅-C₁₇ 的杂芳硫基、C₃-C₁₂ 的环烷基烷硫基、C₆-C₁₈ 的芳烷硫基、C₅-C₁₇ 的杂芳烷硫基、C₁-C₁₈ 的烷基-SO-或-SO₂、C₃-C₁₂ 的环烷基-SO-或-SO₂、C₆-C₁₈ 的芳基-SO-或-SO₂、C₅-C₁₇ 的杂芳基-SO-或-SO₂、C₃-C₁₂ 的环烷基烷基-SO-或-SO₂、C₆-C₁₈ 的芳烷基-SO-或-SO₂、C₅-C₁₇ 的杂芳烷基-SO-或-SO₂、带有 2-30 个碳原子的仲氨基和带有 2-20 个碳原子的烷氨基所取代的。

环脂族和芳族的基团（取代基）也可以是被取代的，例如被卤素 F、Cl 或 Br、-CN、-NO₂、C₁-C₁₈ 的烷基、C₃-C₁₂ 的环烷基、C₆-C₁₈ 的芳基、C₃-C₁₂ 的环烷基烷基、C₆-C₁₈ 的芳烷基、C₅-C₁₇ 的杂芳烷基、C₁-C₁₈ 的烷氧基、C₃-C₁₂ 的环烷氧基、C₆-C₁₈ 的芳氧基所取代。烷基取代基可以是直链的或带有分支的，也可以是被卤素 F 或 Cl 所取代的。

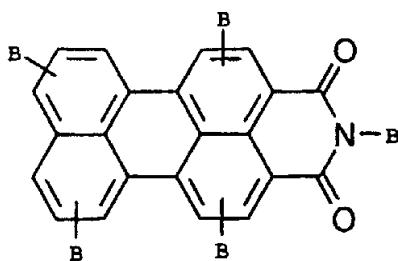
取代基的例子有 F、Cl、Br、甲基、乙基、丙基、丁基、己基、甲氧基、乙氧基、丙氧基、丁氧基、己氧基、甲基硫、乙基硫、甲基或乙基-SO-、甲基或乙基-SO₂-、苯基、苄基、甲苯甲酰基、二甲苯基、甲基苄基、二甲基苄基、氯苯基、二氯苯基、甲氧基苯基、二甲氧基苯基、甲氧基苄基、二甲氧基苄基。

取代基的数目是任意的，并主要取决于合成的可能性以及所需要的、有关荧光和吸收的光学性质。

30 优选分子式 1a 中的客体选自下列分子式的一价基团，



和



以及若丹明基的盐类，包括带有基团= $\text{N}^+\text{R}_{011}\text{R}_{012}$ 的盐类。

其中 R_{06} 为一个键，两个 R_{07} 和 R_{08} 或独立为 H 或为取代基，或一个 R_{07} 为 H，另一个 R_{07} 、 R_{06} 和 R_{08} 独立为 H 或取代基，或 R_{08} 为一个键，另一个 R_{07} 和 R_{06} 独立为 H 或取代基，一个 B 为键，其它的 B 为 H 或取代基， R_{011} 为 $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ 的烷基、或未被取代的或被 $\text{C}_1\text{-C}_{18}$ 的烷基所取代的苯基或苄基， R_{09} 和 R_{010} 各自独立为 H、 $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ 的烷基、或未被取代的或被 $\text{C}_1\text{-C}_{18}$ 的烷基所取代的苯基或苄基， R_{012} 为 H 或 $\text{C}_1\text{-C}_{18}$ 的烷基，其中的环是未被取代的或者是被 F、Cl、Br、I、-CN、-NO₂、 $\text{C}_1\text{-C}_{18}$ 的烷基、 $\text{C}_3\text{-C}_{12}$ 的环烷基、 $\text{C}_6\text{-C}_{18}$ 的芳基、 $\text{C}_5\text{-C}_{17}$ 的杂芳基、 $\text{C}_3\text{-C}_{12}$ 的环烷基烷基、 $\text{C}_6\text{-C}_{18}$ 的芳烷基、 $\text{C}_5\text{-C}_{17}$ 的杂芳烷基、 $\text{C}_1\text{-C}_{18}$ 的烷氧基、 $\text{C}_3\text{-C}_{12}$ 的环烷基烷氧基、 $\text{C}_6\text{-C}_{18}$ 的芳烷氧基、 $\text{C}_5\text{-C}_{17}$ 的杂芳烷氧基、 $\text{C}_1\text{-C}_{18}$ 的烷硫基、 $\text{C}_3\text{-C}_{12}$ 的环烷基烷硫基、 $\text{C}_6\text{-C}_{18}$ 的芳烷硫基、 $\text{C}_5\text{-C}_{17}$ 的杂芳硫基、 $\text{C}_3\text{-C}_{12}$ 的环烷基烷硫基、 $\text{C}_6\text{-C}_{18}$ 的芳烷硫基。

基、 C_5-C_{17} 的杂芳烷硫基、 C_1-C_{18} 的烷基-SO-或-SO₂、 C_3-C_{12} 的环烷基-SO-或-SO₂、 C_6-C_{18} 的芳基-SO-或-SO₂、 C_5-C_{17} 的杂芳基-SO-或-SO₂、 C_3-C_{12} 的环烷基烷基-SO-或-SO₂、 C_6-C_{18} 的芳烷基-SO-或-SO₂、 C_5-C_{17} 的杂芳烷基-SO-或-SO₂、带有 2-30 个碳原子的仲氨基和带有 2-20 个碳原子的烷氨基烷基所取代的。

环脂族和芳族的基团也可以是被取代的，例如被 F、Cl、Br、I、-CN、-NO₂、 C_1-C_{18} 的烷基、 C_3-C_{12} 的环烷基、 C_6-C_{18} 的芳基、 C_3-C_{12} 的环烷基烷基、 C_6-C_{18} 的芳烷基、 C_5-C_{17} 的杂芳烷基、 C_1-C_{18} 的烷氨基、 C_3-C_{12} 的环烷氨基、 C_6-C_{18} 的芳氨基所取代。烷基可以是被卤素 F、Cl 或 Br 所取代的。

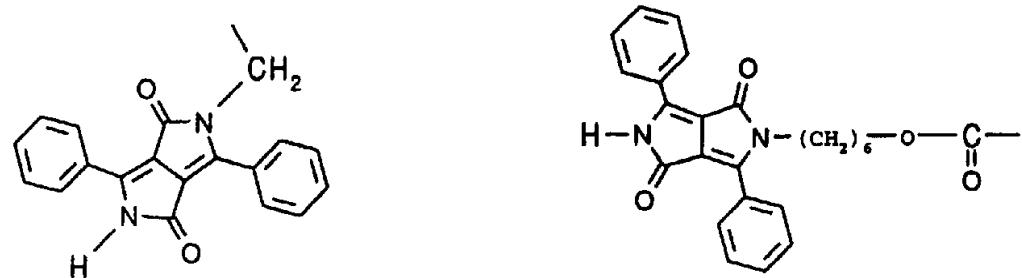
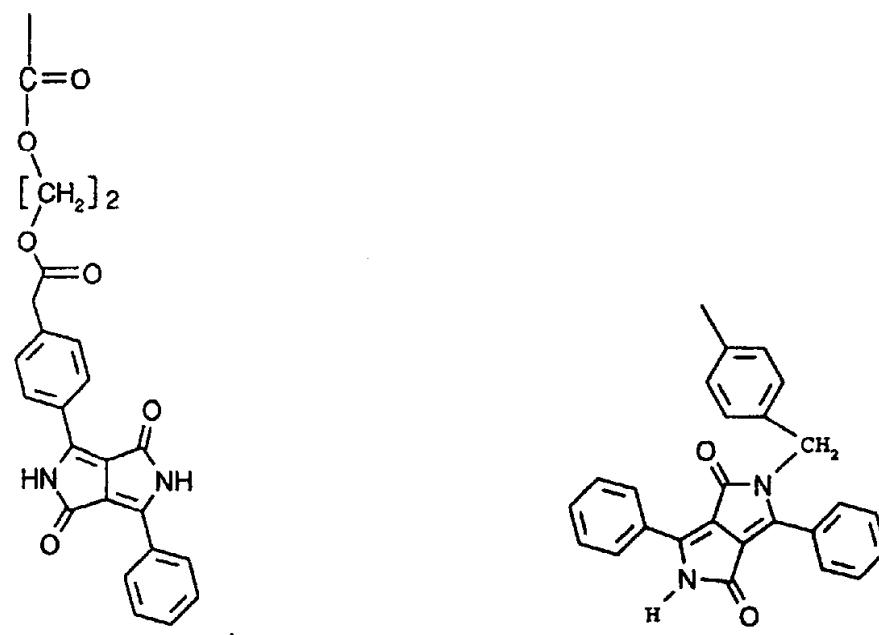
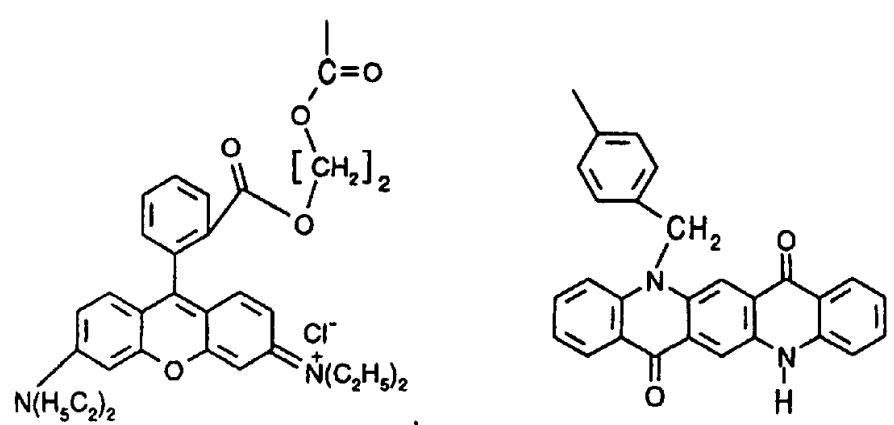
进一步优选的取代基有 F、Cl、Br、甲基、乙基、丙基、丁基、己基、甲氧基、乙氧基、丙氧基、丁氧基、己氧基、甲硫基、乙硫基、甲基或乙基-SO-、甲基或乙基-SO₂-、苯基、苄基、甲苯甲酰、二甲苯基、甲基苄基、二甲基苄基、氯苯基、二氯苯基、甲氧基苯基、二甲氧基苯基、甲氧基苄基、二甲氧基苄基。

R_{11} 优选为直链的或带有分支的 C_1-C_{18} 的烷基、或未被取代的或被 C_1-C_{12} 的烷基所取代的苯基或苄基， R_{09} 和 R_{010} 各自独立优选为 H、 C_1-C_{18} 的烷基、或未被取代的或被 C_1-C_{12} 的烷基所取代的苯基或苄基。例子有甲基、乙基和丙基、丁基、戊基、己基、庚基、辛基、壬基、癸基、十一烷基、十二烷基、十三烷基、十四烷基、十五烷基、十六烷基、十七烷基、十八烷基、十九烷基、二十烷基的异构体、苯基、苄基、甲基苯基、乙基苯基、丙基苯基、丁基苯基、戊基苯基、己基苯基、庚基苯基、辛基苯基、甲基苄基、乙基苄基、丙基苄基、丁基苄基、戊基苄基、己基苄基、庚基苄基和辛基苄基。

R_{012} 优选为 C_1-C_{12} 的烷基，进一步优选为 C_1-C_8 的烷基，最优选为 C_1-C_4 的烷基。

适合的盐类可以从无机或有机酸类得到，例如 HCl、HBr、H₂SO₄、羧酸、如乙酸、氯或氟代乙酸、丙酸、苯甲酸、氯或氟代苯甲酸、磺酸，如甲基磺酸、氯或氟代甲基磺酸、苯磺酸、甲苯甲酰磺酸和氯或氟代苯磺酸。

分子式 1a 中更为优选的客体部分为下列分子式的基团：



和

用于整体型 (B) 中的主体发色团优选为一价的。该主体发色团可以从较宽的发色团范围内选取，只要它们发射固态荧光，并且它们的发射波长与系统中相应的客体的吸收范围至少部分重叠。

分子式 1 中的一价主体基团可以是未被取代的或者是被 F、Cl、Br、

· · · · ·

I、 $-CN$ 、 $-NO_2$ 、 C_1-C_{18} 的烷基、 C_3-C_{12} 的环烷基、 C_6-C_{18} 的芳基、 C_5-C_{17} 的杂芳基、 C_3-C_{12} 的环烷基烷基、 C_6-C_{18} 的芳烷基、 C_5-C_{17} 的杂芳烷基、 C_1-C_{18} 的烷氧基、 C_3-C_{12} 的环烷氧基、 C_6-C_{18} 的芳氧基、 C_5-C_{17} 的杂芳氧基、 C_3-C_{12} 的环烷基烷氧基、 C_6-C_{18} 的芳烷氧基、 C_5-C_{17} 的杂芳烷氧基、
5 C_1-C_{18} 的烷硫基、 C_3-C_{12} 的环烷硫基、 C_6-C_{18} 的芳硫基、 C_5-C_{17} 的杂芳硫基、 C_3-C_{12} 的环烷基烷硫基、 C_6-C_{18} 的芳烷硫基、 C_5-C_{17} 的杂芳烷硫基、 C_1-C_{18} 的烷基-SO-或-SO₂、 C_3-C_{12} 的环烷基-SO-或-SO₂、 C_6-C_{18} 的芳基-SO-或-SO₂、 C_5-C_{17} 的杂芳基-SO-或-SO₂、 C_3-C_{12} 的环烷基烷基-SO-或-SO₂、 C_6-C_{18} 的芳烷基-SO-或-SO₂、 C_5-C_{17} 的杂芳烷基-SO-或-SO₂、带有 2-30
10 个碳原子的仲氨基和带有 2-20 个碳原子的烷氨基烷基所取代的。

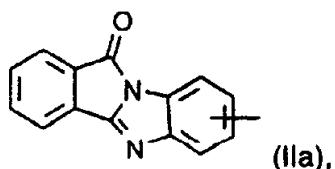
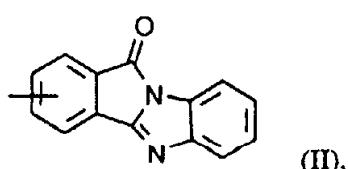
环脂族和芳族的基团（取代基）也可以是被取代的，例如被 F、Cl、Br、I、 $-CN$ 、 $-NO_2$ 、 C_1-C_{18} 的烷基、 C_3-C_{12} 的环烷基、 C_6-C_{18} 的芳基、 C_3-C_{12} 的环烷基烷基、 C_6-C_{18} 的芳烷基、 C_5-C_{17} 的杂芳烷基、 C_1-C_{18} 的烷氧基、 C_3-C_{12} 的环烷氧基、 C_6-C_{18} 的芳氧基所取代。烷基取代基可以是直链的或带有分支的，也可以是被卤素 F 或 Cl 所取代的。
15

取代基的例子有 F、Cl、Br、甲基、乙基、丙基、丁基、己基、甲氧基、乙氧基、丙氧基、丁氧基、己氧基、甲硫基、乙硫基、甲基或乙基-SO-、甲基或乙基-SO₂-、苯基、苄基、甲苯甲酰、二甲苯基、甲基苄基、二甲基苄基、氯苯基、二氯苯基、甲氧基苯基、二甲氧基苯基、甲氧基苄基、二甲氧基苄基。
20

取代基的数目是任意的，并主要取决于合成的可能性以及所需要的、有关荧光和吸收的光学性质。

特别优选的一价主体基团是从苯并[4, 5]咪唑并[2, 1-a]异吲哚-11-酮类得到的。

25 用于整体型 (B) 中的苯并[4, 5]咪唑并[2, 1-a]异吲哚-11-酮类优选为一价基团，并可以选自分子式 11 和 11a，



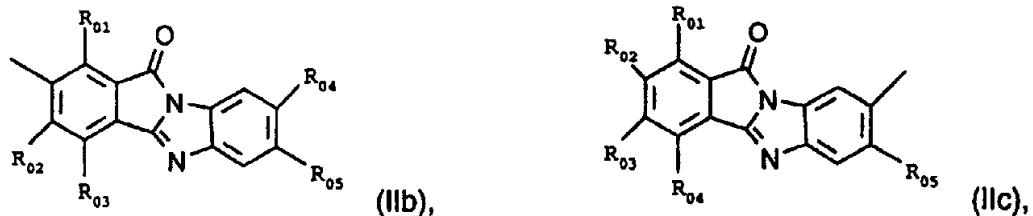
其中苯环上邻接的碳原子可以与苯环、杂芳环或二者一起耦合，而游离键可以连接到这些环上而不是连到多环核心结构的苯环上，芳环是未被取代的，或是被 F、Cl 或 Br、I、-CN、-NO₂、C₁-C₁₈ 的烷基、C₃-C₁₂ 的环烷基、C₆-C₁₈ 的芳基、C₅-C₁₇ 的杂芳基、C₃-C₁₂ 的环烷基烷基、C₆-C₁₈ 5 的芳烷基、C₅-C₁₇ 的杂芳烷基、C₁-C₁₈ 的烷氧基、C₃-C₁₂ 的环烷氧基、C₆-C₁₈ 的芳氧基、C₅-C₁₇ 的杂芳氧基、C₃-C₁₂ 的环烷基烷氧基、C₆-C₁₈ 的芳烷氧基、C₅-C₁₇ 的杂芳烷氧基、C₁-C₁₈ 的烷硫基、C₃-C₁₂ 的环烷基烷硫基、C₆-C₁₈ 10 的芳烷硫基、C₅-C₁₇ 的杂芳硫基、C₃-C₁₂ 的环烷基烷硫基、C₆-C₁₈ 的芳烷硫基、C₅-C₁₇ 的杂芳烷硫基、C₁-C₁₈ 的烷基-SO-或-SO₂、C₃-C₁₂ 的环烷基-SO-或-SO₂、C₆-C₁₈ 15 或-SO₂、C₆-C₁₈ 的芳基-SO-或-SO₂、C₅-C₁₇ 的杂芳基-SO-或-SO₂、带有 2-30 个碳原子的仲氨基和带有 2-20 个碳原子的烷氨基所取代的。环脂族和芳族的基团也可以是被取代的，例如被 F、Cl、Br、I、-CN、-NO₂、C₁-C₁₈ 的烷基、C₃-C₁₂ 的环烷基、C₆-C₁₈ 20 的芳基、C₃-C₁₂ 的环烷基烷基、C₆-C₁₈ 的芳烷基、C₅-C₁₇ 的杂芳烷基、C₁-C₁₈ 的烷氧基、C₃-C₁₂ 的环烷氧基、C₆-C₁₈ 的芳氧基所取代。

环脂族和芳族的基团（取代基）也可以是被取代的，例如被卤素 F、Cl 或 Br 或-CN、-NO₂、C₁-C₁₈ 的烷基、C₃-C₁₂ 的环烷基、C₆-C₁₈ 的芳基、C₃-C₁₂ 的环烷基烷基、C₆-C₁₈ 25 的芳烷基、C₅-C₁₇ 的杂芳烷基、C₁-C₁₈ 的烷氧基、C₃-C₁₂ 的环烷氧基、C₆-C₁₈ 的芳氧基所取代。烷基取代基可以是直链的或带有分支的，也可以是被卤素 F 或 Cl 所取代的。

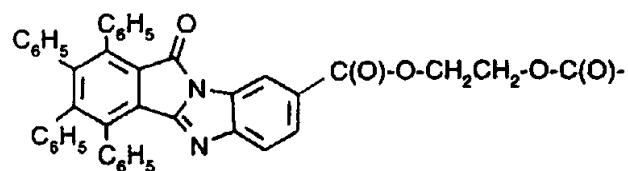
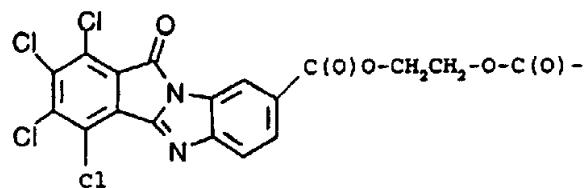
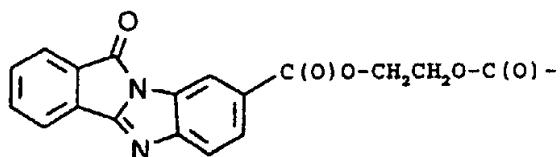
取代基的例子有 F、Cl、Br、甲基、乙基、丙基、丁基、己基、甲氧基、乙氧基、丙氧基、丁氧基、己氧基、甲硫基、乙硫基、甲基或乙基-SO-、甲基或乙基-SO₂-、苯基、苄基、甲苯甲酰、二甲苯基、甲基苄基、二甲基苄基、氯苯基、二氯苯基、甲氧基苯基、二甲氧基苯基、甲氧基苄基、二甲氧基苄基。

优选 1 个或 2 个环与相邻碳原子耦合而形成双环或三环系统。这些环可以选自苯、呋喃、噻吩、吡咯、吡啶和嘧啶。

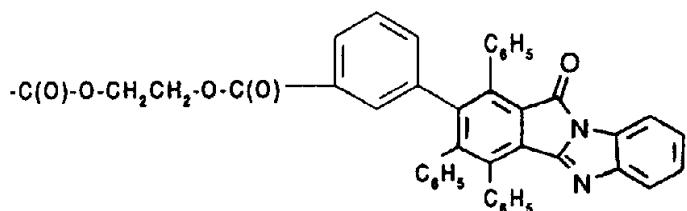
在优选的实施方案中，一价主体基团相应于分子式 11b 和 11c，



其中 R₀₁、R₀₂、R₀₃、R₀₄ 和 R₀₅ 各自独立为 H、C1、C₁-C₁₈ 的烷基、C₁-C₁₈
的烷氧基、苯基、苄基、C₁-C₁₂ 的烷基苯基或 C₁-C₁₂ 的烷基苄基。分子
5 式 11c 中的 R₀₅ 优选为 H。R₀₁、R₀₂、R₀₃ 和 R₀₄ 特别优选为 H、苯基、苄
基、C₁-C₁₂ 的烷基苯基或 C₁-C₁₂ 的烷基苄基，R₀₅ 特别优选为 H。
相应于分子式 1 的主体发色团的一些优选例为



和



整体型 B 的组合物可以按照已知的固定化法制备。本发明进一步优选的实施方案为制备整体型 B 的组合物的方法，特征在于其中一种在表面上含有官能团的无机或有机载体材料，与官能化的荧光客体发色团及官能化的荧光主体发色团反应，反应一步进行或者分两步进行。

5 反应进行时，可以将官能主体和客体化合物溶于惰性溶剂中，加入载体材料，使混合物在适当温度如 0-200℃、优选为 20-150℃ 下反应。适合和溶剂将在下文进行描述。通过已知的过滤方法进行分离，通过洗涤对材料进行纯化，并最终将其干燥。

10 桥基的固定及合成可以按照本领域熟知的、并在文献中有明确记载的方法来进行。从原理上将一种官能团转化为另一种官能团是可能的，如通过氧化将-CH₂OH-基团转化为羧酸，羧酸转化为酰胺或者羧酸转化为卤化物，胺类基团转化为异氰酸酯基团，醇类或胺类转化为碳酸酯或氨基甲酸酯类。也可以将醇类或胺类与卤代羧酸反应（例如可以与羟基或氨基基团相连的一氯乙酸或氯甲基苯甲酸）。还有可能利用双15 官能团试剂，如环氧化物、氮杂环丙烯、二醇、二胺、二羧酸或酯及二异氰酸酯进行链加长反应。使用双官能团试剂的反应可以是单步或多步进行的，这取决于所需要的链长度。桥基可以通过载体材料的官能团或主体和客体化合物的官能团引入。

20 在优选的实施方案中以及本发明的进一步的目的（整体型（A）），本发明的组合物包括作为载体材料的聚合物，荧光主体分子和荧光客体发色团直接或者通过桥基共价连接到聚合物主链上，其中主体的荧光激发波长与客体的吸收波长至少部分重叠。

对于主体和客体化合物以及桥基团，所描述的用于整体型（B）的实现方式，及优选的实施方案也适用于整体型（A）。

25 聚合物的制备及其固定在本领域是已知的。从原理上讲可以使用两步法。一方面，可使连有主体和客体分子的单体聚合。另一方面，使用连有官能团的聚合物并使其与含有官能团的主体和客体分子反应也是可能的。

30 主体和客体化合物通过官能团键接到主链的结构单元上。官能团的例子有-OH、-SH、-NH₂、-NHR₂、-CH=O、羧酸、-SO₃H、环氧化物、乙烯基或异氰酸酯，其中 R₂ 为 H 或 C₁-C₄ 的烷基。

聚合物可以选自天然的或合成的聚合物。天然聚合物的例子有多糖

类如纤维素、淀粉或聚氨基葡萄糖 (chitosane)，可以将其部分用 C₁-C₄ 的烷基醚化或用 C₁-C₈ 的酰基酯化。带有官能团的合成聚合物可以按照已知的方法制备。合成聚合物的一些例子为聚乙烯醇，及乙烯醇与未被取代的或已被取代的烯烃共聚单体的共聚物、聚甲基丙烯酸、聚丙烯酸和聚马来酸及甲基丙烯酸、丙烯酸和/或马来酸与未被取代的或已被取代的烯烃共聚单体的共聚物、聚羟烷基丙烯酸酯、聚羟烷基甲基丙烯酸酯和聚马来酸羟烷基酯，及甲基丙烯酸、丙烯酸和/或马来酸的羟烷基酯与未被取代的或已被取代的烯烃共聚单体的共聚物、聚丙烯酰胺和聚甲基丙烯酰胺，及丙烯酰胺、甲基丙烯酰胺或两者一起与未被取代的或已被取代的烯烃共聚单体的共聚物、聚氨基丙烯酸酯、-甲基丙烯酸酯和-马来酸酯及氨基丙烯酸酯、-甲基丙烯酸酯、-马来酸酯或其中的二者或三者一起与未被取代的或已被取代的烯烃共聚单体的共聚物、聚羟烷基-或聚氨基乙烯醇及羟烷基乙烯醚、氨基乙烯醚或二者一起与未被取代的或已被取代的烯烃共聚单体的共聚物、由丁二烯、异戊二烯或氯丁二烯得到的羟基化聚丁二烯及丁二烯、异戊二烯、氯丁二烯或其中的二者或三者一起与未被取代的或已被取代的烯烃共聚单体的共聚物、羟基或氨基聚苯乙烯、氯甲基聚苯乙烯和聚苯乙烯磺酸及羟基苯乙烯、氨基苯乙烯、氯甲基苯乙烯、聚苯乙烯磺酸或其中的二者或两者以上一起与未被取代的或已被取代的烯烃共聚单体的共聚物、聚缩水甘油醚和羟烷基化的或氨基化的聚缩水甘油醚及由含羟基的单体得到的聚酯、聚酰胺和聚氨酯。聚合物也可以包括热固性树脂如环氧树脂、三聚氰氨-甲醛树脂和酚醛树脂。适合的烯烃共聚单体如乙烯、丙烯、丁烯、戊烯、辛烯、氯乙烯、二氯乙烯、苯乙烯和丙烯腈。另外适合的乙烯聚合物有聚乙烯基吡咯烷酮、聚乙烯基咪唑和聚乙烯基吡啶，以及乙烯基吡咯烷酮、乙烯基咪唑和乙烯基吡啶或者其中的二者或三者一起与未被取代的或已被取代的烯烃共聚单体的共聚物。

聚合物也可以包括交联聚合物，如官能化的烯烃、任选的非官能化的烯烃单体和二烯烃单体如丁二烯、二乙烯基苯或二丙烯酸酯二醇或二甲基丙烯酸酯二醇的聚合产物。

本发明的聚合物的平均分子重量范围为 10³-2x10⁶，优选为 10⁴-10⁶，进一步优选为 2x10⁴-10⁶，最优选为 4x10⁴-5x10⁵ g mol⁻¹，可使用聚

苯乙烯标准物质进行校正，通过凝胶渗透色谱来确定。

主体与客体结构单元的重量比范围为 50:50 - 9995:5，优选为 6:4 - 999:1，进一步优选为 70:30 - 999:1。

(主体结构单元+客体结构单元) 与非荧光性的结构单元的重量比取决于实际应用情况，因此没有明确定义优选的比值，只是给出较宽的范围 100:0 - 1:999。在颜色强度和荧光性均有要求的确定应用中，优选的发色团结构单元与非荧光性结构单元的比为 20:80 - 100:0，优选为 50:50 - 100:0，进一步优选为 80:20 - 100:0。在要求荧光性而不要求颜色强度的情况下，优选的发色团结构单元与非荧光性结构单元的比为 20:80 - 1:999，进一步优选为 10:90 - 1:999，再次优选为 5:95 - 1:999。

在本发明的聚合组合物的一个实施方案中以及作为本发明的进一步的目的，聚合物可以为颗粒状，该颗粒状聚合物可以通过磨碎聚合物或者通过乳液聚合反应得到。

颗粒的平均直径为 50nm - 1000 μm，优选为 0.1 - 500 μm，进一步优选为 0.1 - 200 μm，最优选为 0.1 - 100 μm，特别优选的是 5 - 50 μm。颗粒可以是圆形或不规则形状，取决于其制造方法，可以是密实的或多孔的。颗粒尺寸应符合其最终用途的要求。

连接到聚合物上的主体和客体分子可以由单官能团的或多官能团的主体和客体分子得到。优选的分子为单至三官能团，特别优选为单或双官能团。

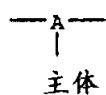
聚合物可以由共价连有一价和/或二价主体分子基团的单体单元，及共价连有一价和/或二价客体分子基团的单体单元以及任选的其它共聚单体单元组成。

包含主体的单体单元(表示为 k)可以存在的范围较宽，为 0.0005-0.9995。在颜色强度和荧光性均需要的确定应用中，优选的主体发色团结构单元与非荧光性结构单元的比为 0.2-0.9995。在要求荧光性而不要求颜色强度的应用中，优选的主体发色团结构单元的比率 为 0.05-0.2。

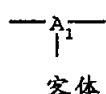
包含客体的单体单元(表示为 m) 优选的存在范围为 0.0005-0.5，进一步优选为 0.001-0.2，最优选为 0.001-0.05。非荧光性的单体单元(表示为 n) 的存在范围较宽，为 0-0.999。在颜色强度和荧光性均

需要的应用中，优选的非荧光性结构单元的比率为 0.0005-0.2。在要求荧光性而不要求颜色强度的应用中，优选的非荧光性结构单元的比率为 0.8-0.9995，而 k 、 m 和 n 的选择应满足 $k+m+n=1$ 。

聚合物可以由分子式为 111 的重复结构单元和分子式为 111a 的重
5 复结构单元组成，



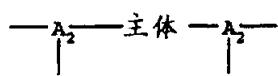
(III),



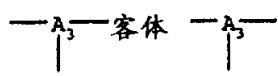
(IIIa),

或者由分子式为 111b 或 111c 的重复交联单元单独组成，或者与分子式为 111 和 111a 的结构单元中的一个或两个组合起来组成，

10



(IIIb),



(IIIc),

其中

A 为三价有机基团，

A_1 为与 A 相同或不同的三价基团，

15 A_2 为三价有机基团，

A_3 为由基团 A_2 得到的三价有机基团，

主体为一价或二价的荧光主体发色团，与前面的定义相同，该基团直接或通过桥基共价连接，

20 客体为一价或二价的荧光客体发色团，与前面的定义相同，该基团直接或通过桥基共价连接，

其中主体的荧光激发波长至少部分与客体的吸收波长重叠，

其中 A 和 A_1 为可共聚的， A_2 和 A_3 也为可共聚的，A 和 A_1 可以与 A_2 、

A_3 或二者的组合共聚。

聚合物可以另外含有分子式为 111d 的结构单元，



其中 A_4 为可与 A 至 A_3 共聚的相同或不同的二价基团。

5 A 、 A_1 、 A_2 、 A_3 和 A_4 可以由单体得到，该单体选自烯烃、聚烯烃如二或三聚烯烃、多元醇如二醇和三醇、聚酰胺如二胺和三胺、聚异氰酸酯如二或三聚异氰酸酯、多羧酸如二或三羧酸和聚环氧化物如二和三聚环氧化物。

10 分子式为 111 或 111b 的结构单元各自与其它结构单元的比取决于实际应用情况，因此没有明确定义优选的比值，只是给出较宽的范围 9995:5 - 5:9995。在颜色强度和荧光性均需要的确定应用中，优选的结构单元 111 与其它结构单元的比为 20:80 - 9995:5，优选为 50:50 - 9995:5，进一步优选为 80:20 - 9995:5。在要求荧光性而不要求颜色强度的情况下，优选的发色团结构单元与非荧光性结构单元的比为 20:80 - 5:9995，进一步优选为 10:90 - 5:9995，更优选为 5:95 - 5:9995。

15 客体的量由系统决定，因此没有明确定义的比率。通常分子式为 111a 或 111c 的结构单元各自存在的量为聚合物的 0.05 - 50wt%，优选为 0.1 - 5wt%，进一步优选为 0.1 - 5wt%，最优选为 0.1 - 3wt%。

20 在优选的实施方案中，本发明的聚合物含有分子式为 IV 的重复结构单元、分子式为 IVa 的重复结构单元、以及任选的分子式为 V 的重复结构单元，



其中 X_1 和 X_2 各自独立为直接键，或 X_1 和 X_2 各自独立为 $-0-$, $-S-$,
 $-\text{NR}_2-$, $-\text{C(O)}-0-$, $-0-\text{C(O)}-$, $-0-\text{C(O)}-0-$, $-\text{SO}_2-0-$, $-0-\text{SO}_2-$, $-0-$
 SO_2-0- , $-\text{NR}_2-\text{C(O)}-$, $-\text{C(O)}-\text{NR}_2-$, $-\text{NR}_2-\text{C(O)}-0-$, $0-\text{C(O)}-\text{NR}_2-$, $-$
5 $\text{NR}_2-\text{C(O)}-\text{NR}_2-$, $-\text{NR}_2-\text{SO}_2-$, $-\text{SO}_2-\text{NR}_2-$, $-\text{NR}_2-\text{SO}_2-0-$, $0-\text{SO}_2-\text{NR}_2-$ 或 $-$
 $\text{NR}_2-\text{SO}_2-\text{NR}_2-$,

R_1 为二价桥基,

客体为一价荧光客体发色团,

10 主体为一价荧光主体, 其荧光发射波长至少部分与客体吸收波长重叠,

R_2 为 H 、 C_1-C_{12} 的烷基、 C_5- 或 C_6 的环烷基、 C_5- 或 C_6 的环烷基甲基或乙基、苯基、苄基或 1-苯基-2-乙基,

15 R_3 为直接键、 C_1-C_{18} 的亚烷基、 C_5- 或 C_6 的亚环烷基、 C_6-C_{10} 的亚芳基或 C_7-C_{12} 的亚芳烷基,

r 各自独立为 0 或 1, s 各自独立为 0 或 1, 如果 s 为 0, 则 r 为 0,

R_4 和 R_5 各自独立为 H 、 C_1-C_6 的烷基、 C_6-C_{10} 的芳基或 C_7-C_{12} 的芳烷基,

R_6 为 H 或基团 $-\text{C(O)}\text{O}-\text{R}_{11}$,

20 R_7 为 H 、 C_1-C_6 的烷基、 C_6-C_{10} 的芳基或 C_7-C_{12} 的芳烷基,

R_8 为 H、F、Cl、CN、 C_1-C_6 的烷基或 C_6-C_{10} 的芳基，

R_9 为 H、 C_1-C_6 的烷基或 $-C(O)O-R_{11}$ ，

R_{10} 为 H、 C_1-C_6 的烷基、 C_6-C_{10} 的芳基、 C_7-C_{12} 的芳烷基、咪唑基、吡咯烷酮基、F、Cl、CN 或基团 $-X_1-(R_1)_r-(X_2)_s-H$ ，以及

5 R_{11} 为 H、K、Na、 C_1-C_{18} 的烷基、 C_1-C_{18} 的羟烷基、环己基、环戊基、环己基甲基、苯基、 C_1-C_4 的烷基苯基、苄基或 C_1-C_4 的烷基苄基。

如前文所描述的用于整体型 (B) 的 X_1 、 X_2 、 R_1 、 R_2 、 R_3 、 r 、 s 、主体和客体的意义及优选的实施方案，对整体型 (A) 来说也是有效的。

作为烷基 R_4 和 R_5 优选为 C_1-C_4 的烷基，例如甲基、乙基、正-或异-丙基和正-、异-或叔-丁基，作为芳基优选为萘基或苯基，以及作为芳烷基优选为苄基。特别优选的 R_4 为 H、 R_5 为 H 或甲基。

10 R_6 优选为 H、 $-C(O)OH$ 或 $-C(O)O-C_1$ 至 C_4 -烷基。

作为烷基 R_7 优选为 C_1-C_4 的烷基，例如甲基、乙基、正-或异-丙基和正-、异-或叔-丁基，作为芳基优选为萘基或苯基，以及作为芳烷基优选为苄基。特别优选的 R_7 为 H。

15 作为烷基 R_8 优选为 C_1-C_4 的烷基，例如甲基、乙基、正-或异-丙基和正-、异-或叔-丁基，作为芳基优选为苯基或萘基。特别优选的 R_8 为 H、Cl、CN、苯或 C_1-C_4 的烷基。

作为烷基 R_9 优选为 C_1-C_4 的烷基，例如甲基、乙基、正-或异-丙基和正-、异-或叔-丁基。在基团 $-C(O)O-R_{11}$ 中， R_{11} 优选为 H 或 C_1-C_{12} 的烷基，进一步优选为 C_1-C_6 的烷基，例如甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、己基、庚基、辛基、壬基、癸基、十一烷基、十二烷基、十四烷基、十六烷基和十八烷基。特别优选的 R_9 为 H、 $-C(O)OH$ 或 $-C(O)O-C_1$ 至 C_4 的烷基。

25 作为烷基 R_{10} 优选为 C_1-C_4 的烷基，例如甲基、乙基、正-或异-丙基和正-、异-或叔-丁基，作为芳基优选为苯基和萘基，以及作为芳烷基优选为苄基。 R_{10} 优选为 H、 C_1-C_4 的烷基、苯基、吡咯烷酮基、F、Cl、CN 或基团 $-X_1-(R_1)_r-(X_2)_s-H$ 。

30 R_{11} 可以是如 H、K、Na、 C_1-C_6 的烷基、 C_1-C_6 -羟烷基、环己基、环戊基、环己基甲基、苯基、甲基苯基、苄基或甲基苄基。

分子式为 IV 的结构单元与其它结构单元的比取决于实际应用情况，因此没有明确定义优选的比值，只是给出较宽的范围 9995:5 -

5:9995. 在颜色强度和荧光性均需要的确定应用中，优选的结构单元 IV 与其它结构单元的比为 20:80 - 9995:5，优选为 50:50 - 9995:5，进一步优选为 80:20 - 9995:5。在要求荧光性而不要求颜色强度的情况下，优选的发色团结构单元与非荧光性结构单元的比为 20:80 - 5:9995，进一步优选为 10:90 - 5:9995，更优选为 5:95 - 5:9995。

客体的量由系统决定，因此没有明确定义的比率。通常分子式为 IVa 的结构单元可以存在的量为聚合物的 0.05 - 50wt%，优选为 0.1 - 5wt%，进一步优选为 0.1 - 5wt%，最优选为 0.1 - 3wt%。

分子式为 V 的结构单元与荧光性结构单元的比取决于实际应用情况，因此没有明确定义优选的比值，只是给出较宽的范围 0:999 - 999:1。在颜色强度和荧光性均需要的确定应用中，优选的分子式为 V 的结构单元与荧光性结构单元的比为 20:80 - 0:100，进一步优选为 10:90 - 0:100，再次优选为 5:95 - 0:100。在要求荧光性而不要求颜色强度的情况下，优选的分子式为 V 的结构单元与荧光性结构单元的比为 20:80 - 999:1，优选为 50:50 - 999:1，进一步优选为 80:20 - 999:1。

带有分子式 IV、IVa 和任选的分子式 V 的结构单元的聚合物，可以与多官能团的单体组合交联，例如相对于 100g 的聚合物，这些单体可以为 0.01 - 80wt%，优选为 0.1 - 60wt%。取决于聚合物的种类，至少三官能团的羧酸、异氰酸酯、醇、胺或环氧烷物可以使用。另外含有至少两个烯基（乙烯）的不饱和基团可以使用。乙烯基的不饱和交联剂可以选自二乙烯基苯、二-二甲基顺丁烯二酰亚胺-亚烷基，如二-(二甲基顺丁烯二酰亚胺)-亚甲基或亚乙基、丙烯酸-或甲基丙烯酸酯或多元醇的酰胺、多元醇优选二醇-四醇、或是相应的多胺、优选为二胺至四胺。

优选的乙烯基不饱和交联剂选自丙烯酸或甲基丙烯酸酯，该酯优选为含有 2-12 个、特别优选为 2-8 个碳原子的脂肪族的、环脂族的和环脂族-脂族的二醇至四醇及二胺至四胺的酯。二醇的一些例子为亚烷基二醇，如乙二醇、1,2-或 1,3-丙二醇、1,2-、1,3-和 1,4-丁二醇、戊二醇、己二醇、辛二醇、癸二醇、十二烷二醇、环己二醇、二(羟甲基)-环己烷、聚氧亚烷基二醇，该聚氧亚烷基二醇优选由 C₂-C₆ 的亚烷基二醇得到，优选带有 2-100 个亚烷基二醇单元，进一步优选为 2-50 个亚烷基二醇单元，最优选为 2-20 个亚烷基二醇单元，例如聚乙二醇、聚

丙二醇、聚丁二醇和聚乙/聚丙二醇，以及 1,1,1-三羟基甲基乙烷或丙烷、季戊四醇和二季戊四醇。多胺的一些例子为乙二胺、1,3-和 1,3-丙二胺、1,2-、1,3-和 1,4-丁二胺、1,6-己二胺、二乙基三胺、三乙基四胺、环己基二胺、(氨基)环己胺、异佛尔酮二胺和二(氨基)环己烷。

在本发明的优选实施方案中，聚合物含有分子式为 VI 和 VIa 的结构单元，以及视需要加入的结构单元 V，



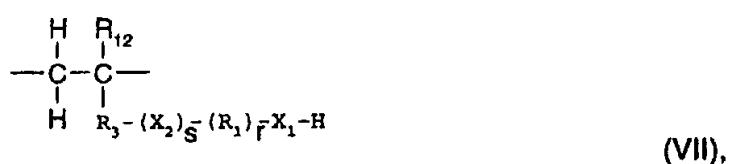
其中 R_{12} 为 H 或甲基， X_1 、 X_2 、 R_1 、 R_3 、客体、主体、 r 和 s ，以及优选的实施方案与前面所述的意义相同。

在分子式为 VI 和 VIa 的结构单元中，基团 $-\text{X}_1-(\text{R}_1)_r-(\text{X}_2)_s-\text{R}_3-$ 优选为 $-\text{C}(0)-\text{O}-$ 、 $-\text{C}(0)-\text{O}-\text{C}_2-\text{C}_6$ 的亚烷基- $\text{O}-\text{C}(0)-$ 、 u 值为 2-10 的 $-\text{C}(0)-\text{O}-$ 、 $-\text{C}_2-\text{C}_6$ 的亚烷基- $\text{O}-\text{C}(0)-$ 、 $-\text{O}-\text{C}(0)-\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{O}-\text{C}(0)-\text{C}_6\text{H}_5-$ 或 $-\text{O}-\text{C}(0)-\text{C}_1-\text{C}_{12}$ 的亚烷基。

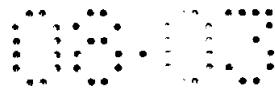
带有分子式 IV、IVa 或 VI、VIa 及任选的分子式 V 结构单元的聚合物可以另外与至少两个官能团的单体交联。

带有分子式 IV 和 IVa 或 VI 和 VIa 及任选的分子式为 V 的结构单元的聚合物可以另外含有相等的或不等的分子式为 VII 的结构单元，

20



其中 R_{12} 、 X_1 、 X_2 、 R_1 、 R_3 、 r 和 s ，以及优选的实施方案均与前面



所给出的意义相同。当主体和客体基团通过聚合物上连接的官能团和相应的主体和客体分子上的官能团之间的反应而被引入到聚合物中时，这些结构单元是特别存在的。

5 带有分子式为 IV 和 IVa 或 VI 和 VIa 及任选的分子式 V 的结构单元的聚合物，优选含有相同的或不同的分子式为 V111 的结构单元作为优选的分子式 V 单元，



其中

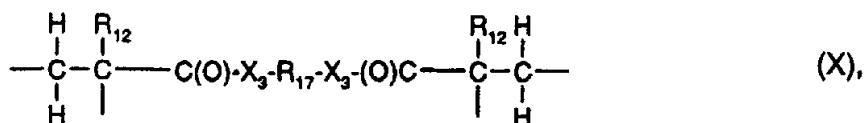
10 R_{12} 为 H 或甲基，

R_{13} 为 H、 C_1-C_4 的烷基、 C_1-C_4 的烷氧基、CN、Cl、苯基、吡咯烷酮基、吡啶基、咪唑基、 $\text{C}(\text{O})\text{OR}_{14}$ 或 $-\text{C}(\text{O})-\text{NR}_{15}\text{R}_{16}$ ，

R_{14} 为 H 或 C_1-C_{18} 、优选为 C_1-C_{12} 的烷基，

R_{15} 和 R_{16} 各自独立为 H 或 C_1-C_{12} 、优选为 C_1-C_6 的烷基。

15 带有分子式 IV 和 IVa 或 VI 和 VIa 及任选的相同的或不同的分子式 V 或 V111 的结构单元的聚合物，可以另外含有分子式为 IX 或 X 的结构单元作为优选的交联剂单元，

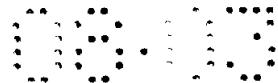


20 其中

R_{12} 为 H 或甲基，

X_3 为 $-0-$ 、 $-\text{NH}-$ 或 $-\text{N}(\text{C}_1-\text{C}_4 \text{ 的烷基})-$ ，

R_{17} 为 C_2-C_{12} 、优选为 C_1-C_6 的亚烷基、亚环己基、环己烷二亚甲



基、亚苯基或 X_3 为 $-O-$ 和 R_{17} 为 C_2-C_6 的亚烷基- (C_2-C_6) 的亚烷基- O)₂₋₂₀- C_2-C_6 的亚烷基。

前面描述的聚合产物和优选的聚合产物可以另外含有相同的或不同的离子结构单元，如分子式为 X1 的，

5



其中

R_{12} 为 H 或甲基，

R_{18} 为 H 和 R_{19} 为 $-C(O)OR_{20}$ 、 $-SO_3R_{20}$ 、 $-C_6H_4-COOOR_{20}$ 、 $-C_6H_4-SO_3R_{20}$ 、 $-$

10 $C_6H_4-R_{21}$ 或 $-C(O)-X_4-C_2$ 至 C_6 的亚烷基 R_{22} ，

X_4 为 $-O-$ 或 $-NH-$ ，

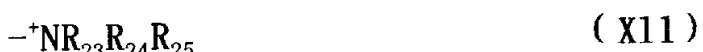
R_{18} 和 R_{19} 各自独立为 $-C(O)OR_{20}$ 或 $-C(O)-X_4-C_2-C_6$ 的亚烷基 R_{22} ，

R_{20} 为碱金属，优选为 Li、Na 或 K，

R_{21} 为铵基基团或铵甲基基团，

15 R_{22} 为铵基基团。

铵基基团或铵甲基中的铵基基团可以由伯、仲或叔胺基得到，优选为季铵基团。铵基基团或铵甲基中的铵基基团可以对应于分子式 X11，



其中

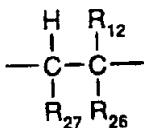
20 R_{23} 、 R_{24} 和 R_{25} 各自独立为 H、 $C_1-C_{18}-$ 、优选为 $C_1-C_{12}-$ 、进一步优选为 C_1-C_6 的烷基、 C_5- 或 C_6 的环烷基、苯基、苄基或 1-苯基-2-乙基，或 R_{23} 和 R_{24} 一起为四亚甲基、亚戊基或 $-CH_2-CH_2-O-CH_2-CH_2-$ ， R_{25} 具有前面所给出的意义。

适合的反阴离子可以由无机或有机酸如羧酸、磷酸和氢卤酸得到。

25 优选的反阴离子为氯化物和溴化物。

前面描述的聚合产物和优选的聚合产物可以另外含有带有酸性基团如 $-C(O)OH$ 或 $-SO_3H$ 的结构单元，特别是当涉及乳液聚合物时。

带有酸性基团的结构单元可以对应分子式 X111，



(XIII),

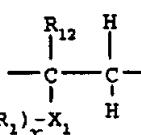
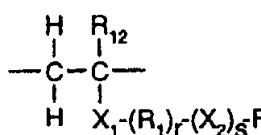
其中

R_{12} 为 H 或甲基,

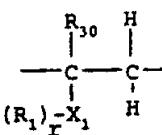
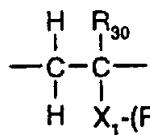
5 R_{27} 为 H 和 R_{26} 为 $-\text{C}(\text{O})\text{OH}$ 、 $-\text{SO}_3\text{H}$ 、 $-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COOH}$ 、 $-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SO}_3\text{H}$ ，或
 R_{26} 和 R_{27} 为 $-\text{C}(\text{O})\text{OH}$.

带有氨基或酸性基团的聚合物可优选为溶于水的，或可以通过分散和/或溶解单体的乳液聚合反应制备这些聚合物。

在另一个优选的实施方案中，本发明的聚合物可以与双官能团的主体和/或客体分子交联。这些聚合物可以含有分子式为 XIV、XIVa 或二者一起的重复结构单元，该结构单元单独或与分子式为 IV、IVa 或二者一起存在，



(XIV),



(XIVa),

15 其中

R_1 、 R_3 、 R_{12} 、 X_1 、 X_2 、 r 、 s 、-主体-和-客体-，以及优选的实施方案均具有前面所给出的意义。

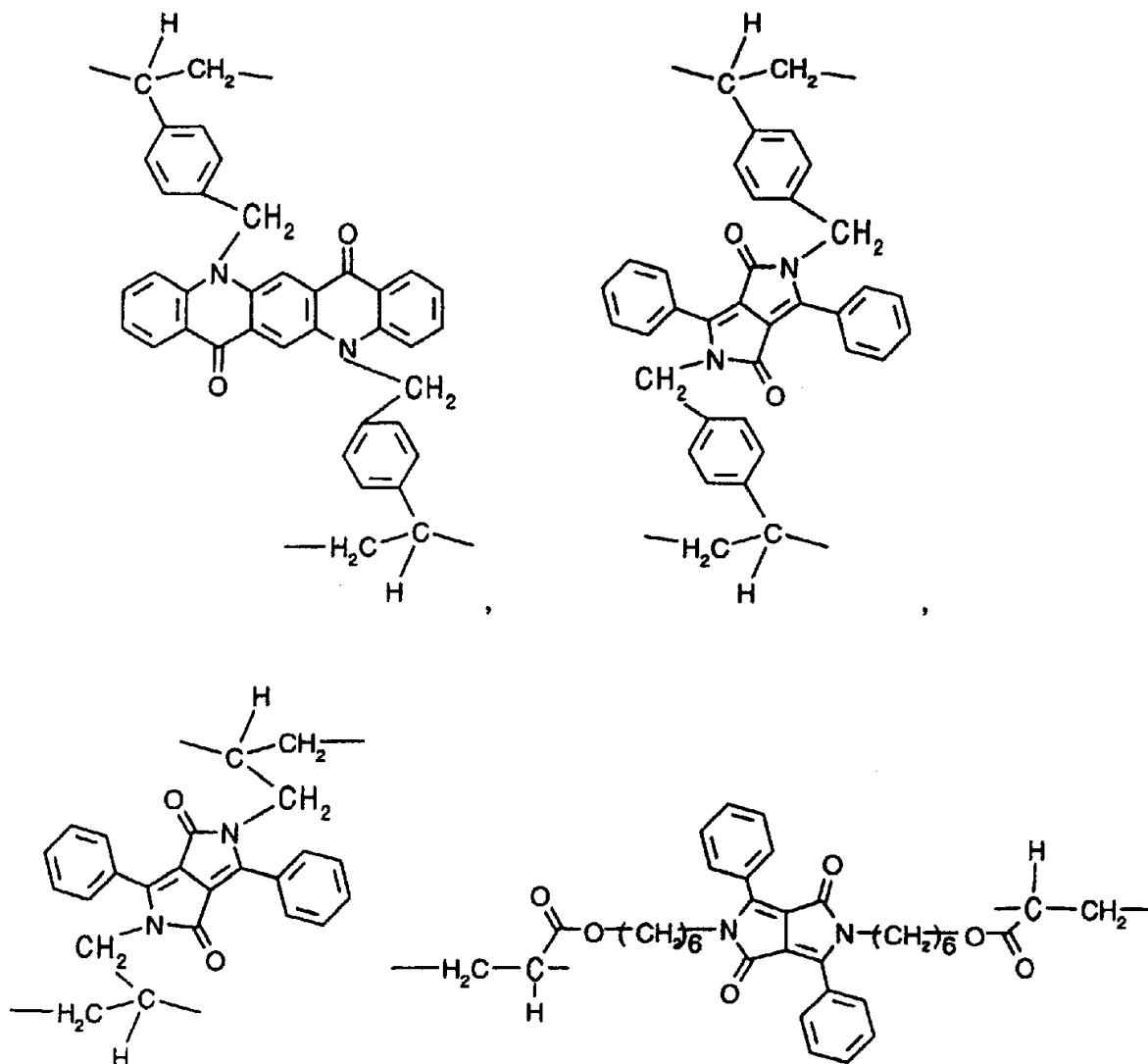
分子式为 XIV 的结构单元与其它结构单元的比取决于实际应用情况，因此没有明确定义优选的比值，只是给出较宽的范围 9995:5-5:9995。在颜色强度和荧光性均需要的确定应用中，优选的结构单元 XIV 与其它结构单元的比为 20:80-9995:5，优选为 50:50-9995:5，进一步

优选为 80:20-9995:5。在要求荧光性而不要求颜色强度的情况下，优选的发色团结构单元与非荧光性结构单元的比为 20:80-5:9995，进一步优选为 10:90-5:9995，再次优选为 5:95-5:9995。

客体的量由系统决定，因此没有明确定义的比率。通常分子式为 X_{IV} 的结构单元存在的量为聚合物的 0.05-50wt%，优选为 0.1-5wt%，进一步优选为 0.1-5wt%，最优选为 0.1-3wt%。

上述带有一个或两个分子式为 X_{IV} 和 X_{IVa} 的结构单元的交联聚合物可以单独含有分子式为 I_V、I_{Va}、V、V₁₁₁、I_X、X、X_I、X_{II} 和 X_{III} 的结构单元或含有至少 2 个这些结构单元的任意组合，或者也可以单独含有分子式为 V、I_X 和 V₁₁₁ 以及 I_X、X、X_I、X_{II} 和 X_{III} 的优选基团的结构单元，或者含有至少 2 个这些结构单元的任意组合。

分子式为 X_{IVa} 的结构单元的一些优选的例子为



优选的主体发色团的二价基团对应分子式 XV,



5

其中

苯环上邻接的碳原子可以与苯环、杂芳环或二者一起耦合，游离键可以连接到这些环上而不是连接到多环核心结构的苯环上，
这些芳环是未被取代的或者是被卤素 F、Cl 或 Br、-CN、-NO₂、C₁-

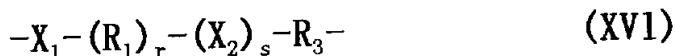
C_{18} 的烷基、 C_3-C_{12} 的环烷基、 C_6-C_{18} 的芳基、 C_5-C_{17} 的杂芳基、 C_3-C_{12} 的环烷基烷基、 C_6-C_{18} 的芳烷基、 C_5-C_{17} 的杂芳烷基、 C_1-C_{18} 的烷氧基、 C_3-C_{12} 的环烷氧基、 C_6-C_{18} 的芳氧基、 C_5-C_{17} 的杂芳氧基、 C_3-C_{12} 的环烷基烷氧基、 C_6-C_{18} 的芳烷氧基、 C_5-C_{17} 的杂芳烷氧基、 C_1-C_{18} 的烷硫基、 C_3-C_{12} 的环烷基烷硫基、 C_6-C_{18} 的芳烷硫基、 C_5-C_{17} 的杂芳烷硫基、 C_1-C_{18} 的烷基-SO-或-SO₂、 C_3-C_{12} 的环烷基-SO-或-SO₂、 C_6-C_{18} 的芳基-SO-或-SO₂、 C_5-C_{17} 的杂芳基-SO-或-SO₂、 C_3-C_{12} 的环烷基烷基-SO-或-SO₂、 C_6-C_{18} 的芳烷基-SO-或-SO₂、 C_5-C_{17} 的杂芳烷基-SO-或-SO₂、带有 2-30 个碳原子的仲氨基和带有 2-20 个碳原子的烷氧基烷基所取代的，环脂族和芳族基团（取代基）也可以是被取代的，例如被卤素 F、Cl 或 Br 或-CN、-NO₂、 C_1-C_{18} 的烷基、 C_3-C_{12} 的环烷基、 C_6-C_{18} 的芳基、 C_3-C_{12} 的环烷基烷基、 C_6-C_{18} 的芳烷基、 C_5-C_{17} 的杂芳烷基、 C_1-C_{18} 的烷氧基、 C_3-C_{12} 的环烷氧基、 C_6-C_{18} 的芳氧基所取代，

15 A_6 和 A_7 为直接键或二价有机基团。

取代基的例子有 F、Cl、Br、甲基、乙基、丙基、丁基、己基、甲氧基、乙氧基、丙氧基、丁氧基、己氧基、甲硫基、乙硫基、甲基或乙基-SO-、甲基或乙基-SO₂-、苯基、苄基、甲苯甲酰、二甲苯基、甲基苄基、二甲基苄基、氯苯基、二氯苯基、甲氧基苯基、二甲氧基苯基、甲氧基苄基、二甲氧基苄基。

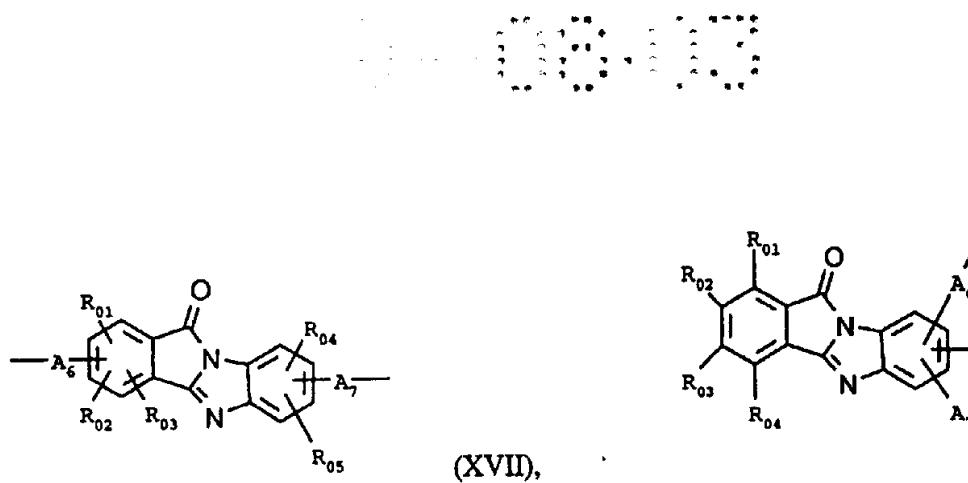
优选 1 个或 2 个环通过邻接的碳原子耦合而形成双环或三环环系。这些环可以选自苯、呋喃、噻吩、吡咯、吡啶和嘧啶。

在优选的实施方案中， A_6 和 A_7 对应分子式 XVI，



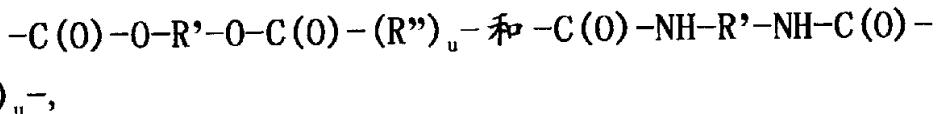
25 其中 X_1 、 X_2 、 R_1 、 R_3 、 r 和 s ，以及优选的实施方案均具有前面所说明的意义。

在优选的实施方案中，二价主体基团对应分子式 XVII 和 XVIIa，



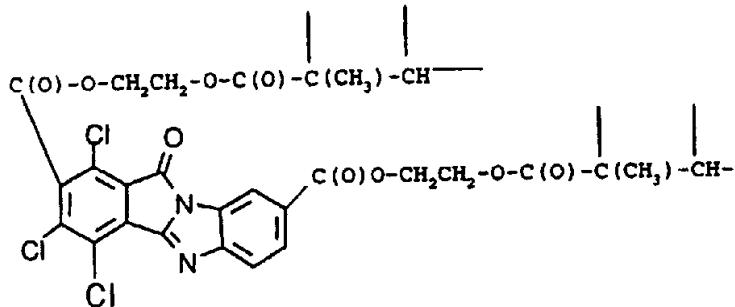
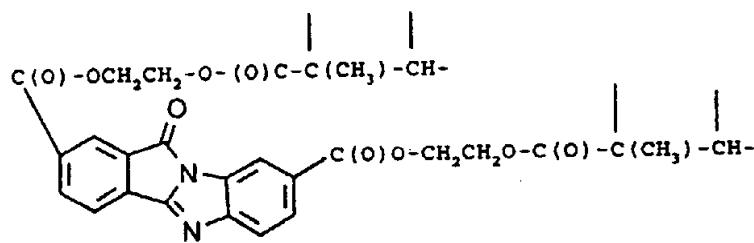
其中 R_{01} 、 R_{02} 、 R_{03} 、 R_{04} 和 R_{05} 各自独立为 H、Cl、C₁—C₁₈ 的烷基、C₁—C₁₈ 的烷氧基、苯基、苄基、C₁—C₁₂ 的烷基苯基或 C₁—C₁₂ 的烷基苄基。 R_{05} 优先选为 H, A₆ 和 A₇ 对应分子式 XV1 的二价基团。

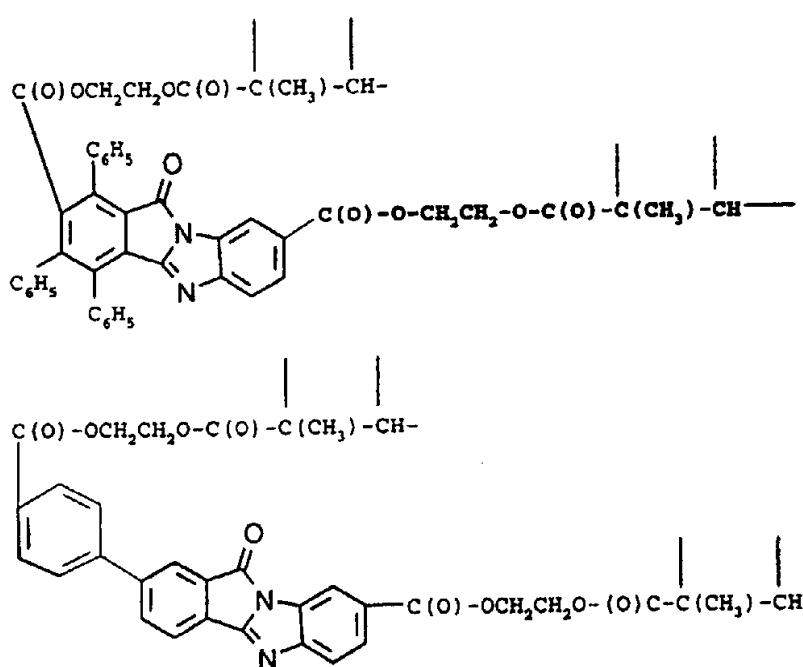
在优选的实施方案中，基团 A₆ 和 A₇ 可以选自分子式



其中 R' 为 C_2-C_{20} , 优选为 C_2-C_{12} , 进一步优选为 C_2-C_6 的亚烷基、
10 亚苯基、亚苄基或优选带有 2-6 个、进一步优选带有 2-4 个氧化亚乙
基和/或氧化亚丙基单元的寡聚氧化亚烷基, R'' 为 C_1-C_{12} 的亚烷基、亚
苯基或亚苄基, u 为 0 或 1。

对应分子式 XIV 的主体发色基团的一些优选例为





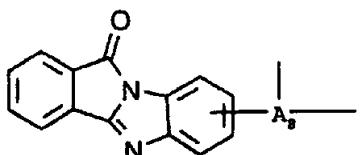
在本发明另一优选的实施方案中，本发明的聚合物可以含有官能化的主体单体，该主体单体本身具有两个或三个官能团，这些官能团通过桥基共价连接到主体核心结构的一个环上。因此带有分子式为 111、
5 111a、111b 和 111c 的重复结构单元的聚合物还可以另外含有分子式为 111e、111f 或二者一起的重复交联单元，或者是在所有单元均为 111b 的情况下，则这些单元被分子式为 111e、111f 或二者一起的重复交联单元替代。

10

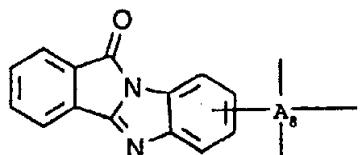


其中 A_8 为可与 $A-A_4$ 的基团共聚的三价或四价有机基团，
主体为一价荧光主体发色团，如前面所定义的。
优选的二价或三价主体发色基团也可以是相应分子式 XXV 和 XXVa，

15



(XXV),



(XXVa),

其中苯环上邻接的碳原子可以与苯环、杂芳环或二者一起稠合，

这些芳环是未被取代的或者是被卤素 F、Cl 或 Br、-CN、-NO₂、C₁-

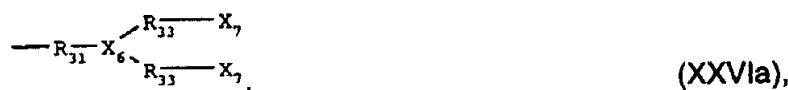
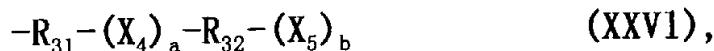
5 C₁₈ 的烷基、C₃-C₁₂ 的环烷基、C₆-C₁₈ 的芳基、C₅-C₁₇ 的杂芳基、C₃-C₁₂ 的环烷基烷基、C₆-C₁₈ 的芳烷基、C₅-C₁₇ 的杂芳烷基、C₁-C₁₈ 的烷氧基、C₃-C₁₂ 的环烷氧基、C₆-C₁₈ 的芳氧基、C₅-C₁₇ 的杂芳氧基、C₃-C₁₂ 的环烷基烷氧基、C₆-C₁₈ 的芳烷氧基、C₅-C₁₇ 的杂芳烷氧基、C₁-C₁₈ 的烷硫基、C₃-C₁₂ 的环烷硫基、C₆-C₁₈ 的芳硫基、C₅-C₁₇ 的杂芳硫基、C₃-C₁₂ 的环烷基烷硫基、C₆-C₁₈ 的芳烷硫基、C₅-C₁₇ 的杂芳烷硫基、C₁-C₁₈ 的烷基-SO-或-SO₂、C₃-C₁₂ 的环烷基-SO-或-SO₂、C₆-C₁₈ 的芳基-SO-或-SO₂、C₅-C₁₇ 的杂芳基-SO-或-SO₂、C₃-C₁₂ 的环烷基烷基-SO-或-SO₂、C₆-C₁₈ 的芳烷基-SO-或-SO₂、C₅-C₁₇ 的杂芳烷基-SO-或-SO₂、带有 2-30 个碳原子的仲氨基和带有 2-20 个碳原子的烷氧基烷基所取代的，环脂族和芳族的基团（取代基）也可以是被取代的，例如被卤素 F、Cl 或 Br 或-CN、-NO₂、C₁-C₁₈ 20 的烷基、C₃-C₁₂ 的环烷基、C₆-C₁₈ 的芳基、C₃-C₁₂ 的环烷基烷基、C₆-C₁₈ 的芳烷基、C₅-C₁₇ 的杂芳烷基、C₁-C₁₈ 的烷氧基、C₃-C₁₂ 的环烷氧基、C₆-C₁₈ 的芳氧基所取代，

A₈ 为三价或四价有机基团。

取代基的例子有 F、Cl、Br、甲基、乙基、丙基、丁基、己基、甲氧基、乙氧基、丙氧基、丁氧基、己氧基、甲硫基、乙硫基、甲基或乙基-SO-、甲基或乙基-SO₂-、苯基、苄基、甲苯甲酰、二甲苯基、甲基苄基、二甲基苄基、氯苯基、二氯苯基、甲氧基苯基、二甲氧基苯基、甲氧基苄基、二甲氧基苄基。

优选 1 个或 2 个环通过邻接的碳原子耦合而形成双环或三环系。这些环可以选自苯、呋喃、噻吩、吡咯、吡啶和嘧啶。

在优选的实施方案中， A_8 对应分子式 XXV1 或 XXV1a,



5

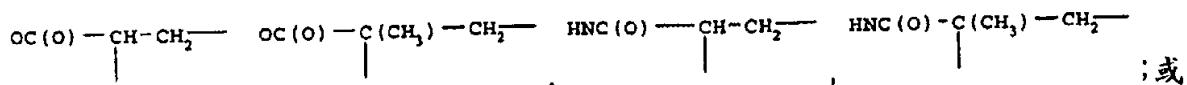
其中

(a) R_{31} 为直接键、 C_1-C_{12} 的亚烷基、亚苯基或亚苄基，

X_4 为 N、O、S、C(O)O 或 C(O)N，

当 a 为 1、b 为 2 时， R_{32} 为 C_2-C_{12} 的烷三基 (alkyltriyl)、苯三基 (phenyltrigl) 或苄三基 (benztriy1)，或者当 a 为 1、b 为 3 时， R_{32} 为 C_2-C_{12} 的烷四基、苯四基或苄四基，

X_5 为 O、S、NH、C(O)O、C(O)NH、



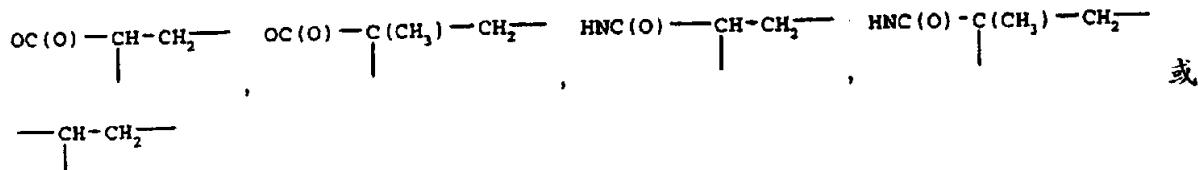
15 (b) R_{32} 为直接键，a 为 0，b 为 2 或 3， X_5 具有上述意义，当 b 为 2 时， R_{31} 为 C_2-C_{12} 的烷三基、苯三基或苄三基，或者当 b 为 3 时， R_{31} 为 C_2-C_{12} 的烷四基、苯四基或苄四基，

(c) R_{31} 为直接键、 C_1-C_{12} 的亚烷基、亚苯基或亚苄基，

X_6 为 N 或 C(O)N，

20 R_{33} 为 C_2-C_{12} 的亚烷基

X_7 为 O、S、C(O)O、C(O)NH、

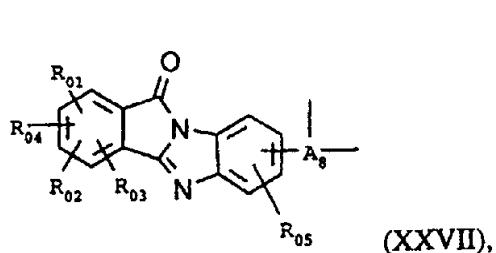


作为亚烷基时， R_{31} 和 R_{33} 优选含有 2-8 个、进一步优选为 2-4 个碳

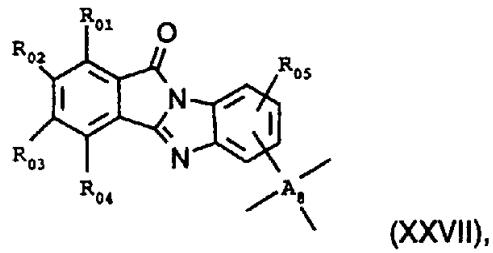
原子。作为烷三基时， R_{32} 优选含有 2-8 个、进一步优选为 2-6 个、最优先为 2-4 个碳原子。

在优选的实施方案中，二价主体基团相应于分子式 XXVII 和 XXVIIa，

5



(XXVII),

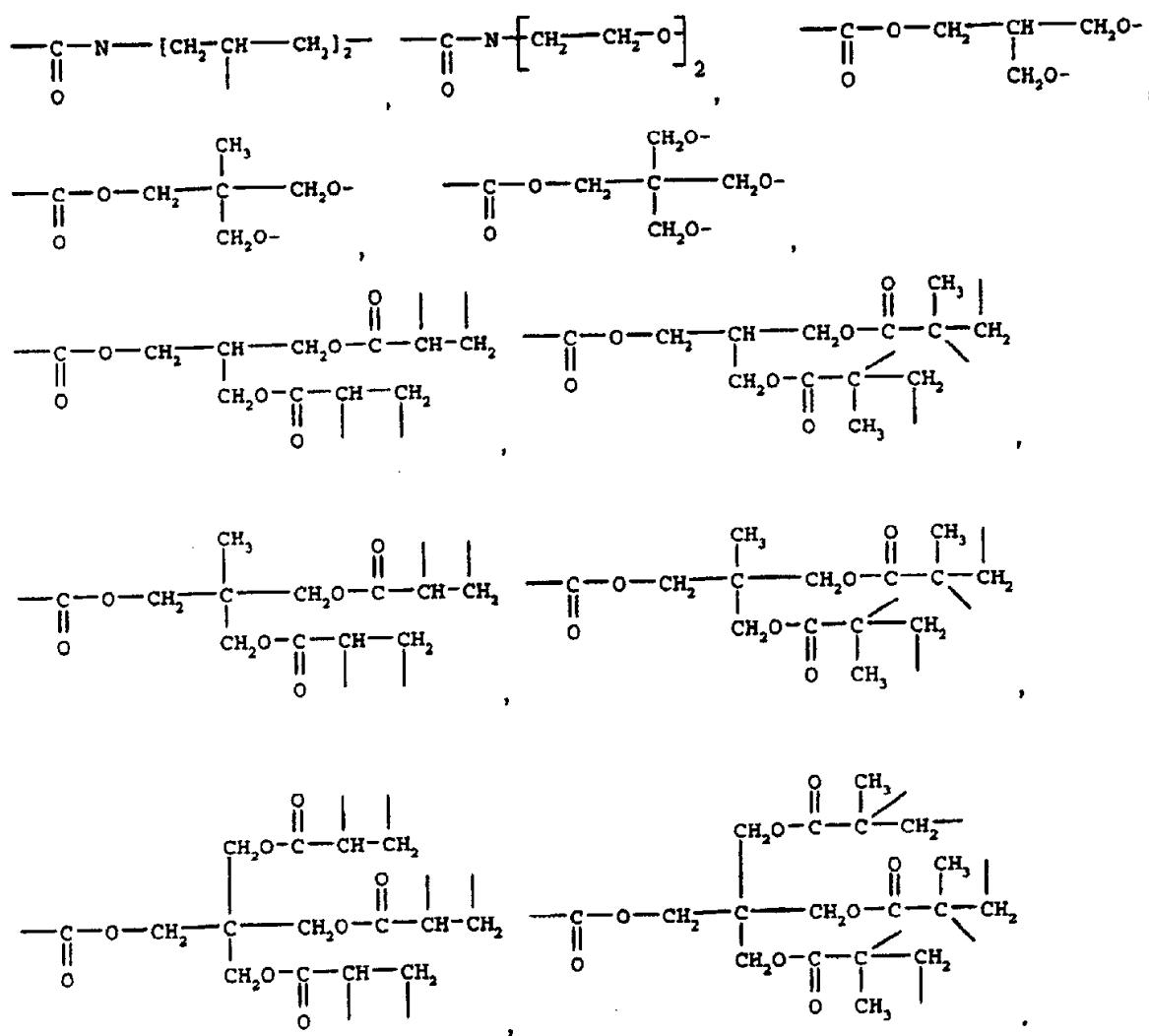


(XXVII),

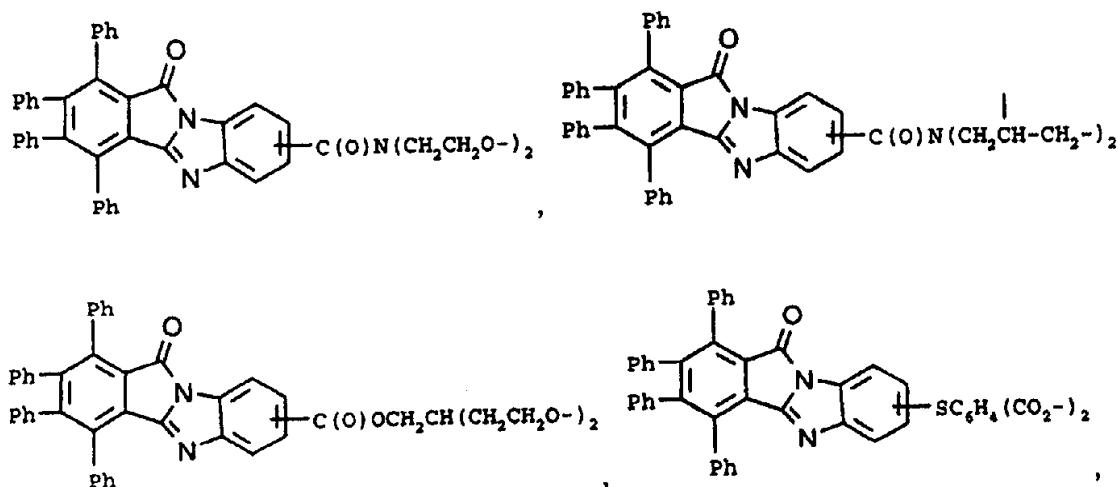
其中 R_{01} 、 R_{02} 、 R_{03} 、 R_{04} 和 R_{05} 各自独立为 H、Cl、C₁-C₁₈ 的烷基、C₁-C₁₈ 的烷氧基、苯基、苄基、C₁-C₁₂ 的烷基苯基或 C₁-C₁₂ 的烷基苄基， A_8 对应分子式 XXVI 或 XXVIa， R_{05} 优选为 H。

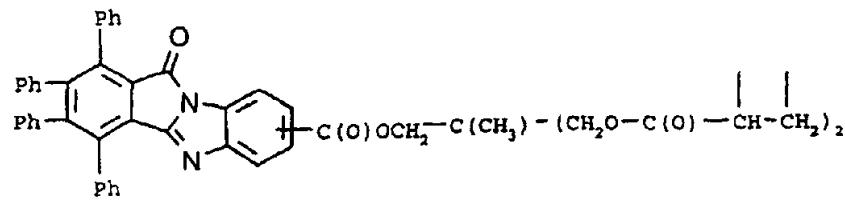
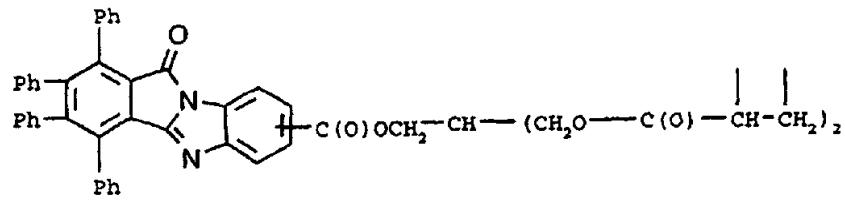
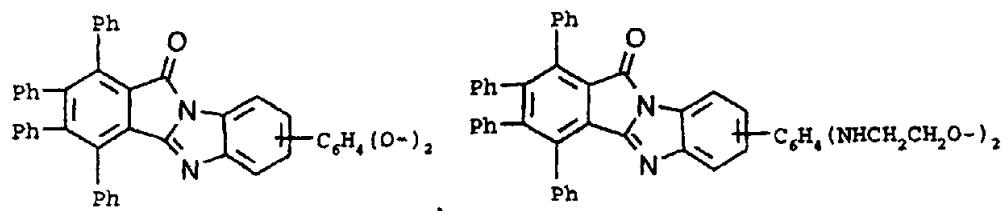
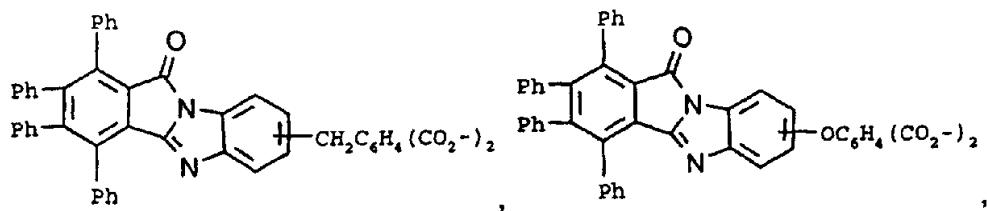
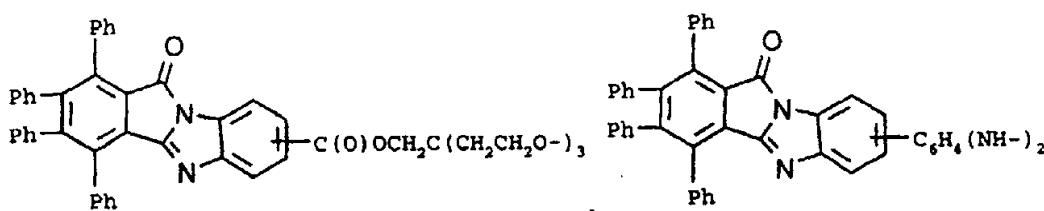
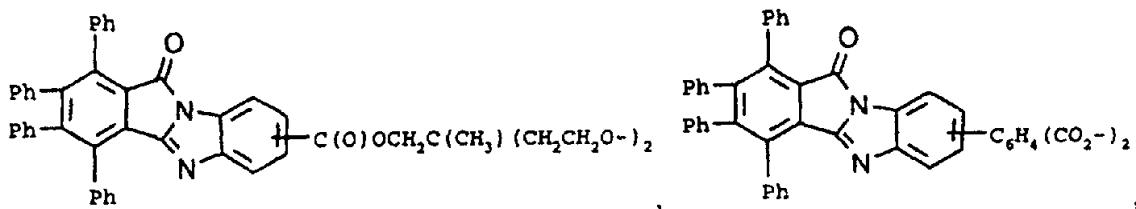
10

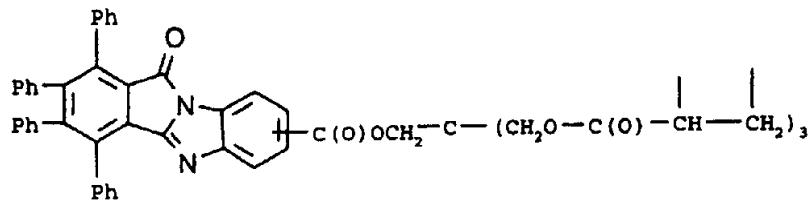
在优选的实施方案中，基因 A_8 可以选自，



一些优选例是下面的基团 (Ph 表示苯基):







本发明的聚合物可以是无规、嵌段、接枝或乳液聚合物（胶乳）。

5 聚合物的制备及其固定在本领域是已知的。一种方法是使单体与带有侧基的主体和客体分子聚合，而另一种方法是使用有侧基官能团的聚合物与含有官能团的主体和客体分子反应。

本发明进一步优选的实施方案是一种制备本发明的组合物的方法，该方法包括将分子式为 XVIII、XIX、XX、XXI 和 XXVIII 的化合物按任意的主体/客体组合，单独或与共聚单体一起反应，

10	A'_1 -客体	(XVIII)
	A'_2 -主体	(XIX)
	A'_3 -主体- A'_3	(XX)
	A'_4 -客体- A'_4	(XXI)
	主体- $(A'_5)^c$	(XXVIII)

15 其中

A'_1 为一价官能团或可聚合的基团，

A'_2 为可与 A'_1 共反应的一价官能团或可聚合的基团，

A'_3 为可与 A'_1 和 A'_2 共反应的一价官能团或可聚合的基团，

A'_4 为可与 A'_1 、 A'_2 和 A'_3 共反应的一价官能团或可聚合的基团，

20 A'_5 为可与 A'_1 、 A'_2 、 A'_3 和 A'_4 共反应的一价官能团或可聚合的基团， c 为 2 或 3，

客体和主体具有前面所给出的意义， A'_1 、 A'_2 、 A'_3 和 A'_4 直接或通过桥基连接到主体和客体的核心结构上。

本发明进一步优选的实施方案是一种制备整体型 (A) 的聚合物的方法，该方法包括将带有重复结构单元的聚合物与分子式为 XVIII、 XIX、 XX 和 XXI 的化合物按任意的主体/客体组合单独或与共聚单体一起反应，其中聚合物的重复结构单元各自含有直接或通过桥基共价连接的官能团或可聚合的基团，

	A'_1 -客体	(XVIII)
	A'_2 -主体	(XIX)
	A'_3 -主体- A_3 ,	(XX)
	A'_4 -客体- A_4 ,	(XXI)
5	主体-(A'_5)。	(XXII)

其中

A'_1 为一价官能团或可聚合的基团,

A'_2 为可与聚合物上的官能团或可聚合的基团共反应的一价官能团或可聚合的基团,

10 A'_3 为可与与聚合物上的官能团或可聚合的基团共反应的一价官能团或可聚合的基团,

A'_4 为可与与聚合物上的官能团或可聚合的基团共反应的一价官能团或可聚合的基团,

15 A'_5 为可与与聚合物上的官能团或可聚合的基团共反应的一价官能团或可聚合的基团, c 为 2 或 3,

客体和主体具有前面所给出的意义, A'_1 、 A'_2 、 A'_3 、 A'_4 和 A'_5 直接或通过桥基连接到主体和客体的核心结构上.

20 制备本发明的聚合物可以按照聚合物化学领域所熟知的方法进行, 如逐步生长、阴离子、阳离子和自由基聚合反应。聚合反应方法例如有溶液、本体、乳液、光聚合以及界面聚合反应。

反应温度的通常范围为 0-250°C。适合的、确定的催化剂以及光敏引发剂的使用, 在这里就不详细说明了。作为用于不饱和烯烃化合物热聚合反应的一种有效的自由基催化剂, 偶氮二异丁腈是公知的。进行聚合反应, 可以将单体、催化剂及任选的溶剂混合在一起并加热、再辐射或同时进行加热和辐射。分离聚合物, 可以通过在非溶剂中沉淀或除去溶剂来实现。如果需要进一步的净化, 可以通过反复沉淀和干燥来实现。

单体部分为新的, 部分为已知的, 或者这些单体可以通过已知的或类似的方法制得。

30 官能化的客体发色团为已知的, 或者可以通过已知的或类似的方法合成出来, 对于合成客体发色团可使用任选的、被保护的、官能化的中间体。客体发色团可以通过将含有 NH-基团的发色团母体与卤代烷反

应得到，卤代烷另外含有官能团如羧基或乙烯基。

多官能团的客体化合物可以通过类似于文献 EP 0 337 951 中所描述的方法来制备。

5 主体单体可以按照 EP 0456 609 中所描述的方法进行制备，其中将邻苯二甲酸酐与 1,2 二氨基苯反应，而酐、二氨基苯或二者均可含有视需要被加以保护的官能团。

双官能团的苯并[4,5]咪唑并[2,1-a]异吲哚-11-酮是新的，从本发明进一步优选的实施方案来看，该物质为分子式 XXII 的化合物，



10 其中

A''_1 为一价官能团（也是可聚合的），该基团直接或通过桥基连接到主体上，

主体为二价苯并[4,5]咪唑并[2,1-a]异吲哚-11-酮，

15 其中主体苯环上邻接的碳原子可以与苯环、杂芳环或二者一起稠合，官能团可以连接到这些环上而不是连接到多环核心结构的苯环上，

20 这些芳环是未被取代的或者是被 F、Cl 或 Br、-CN、-NO₂、C₁-C₁₈ 的烷基、C₃-C₁₂ 的环烷基、C₆-C₁₈ 的芳基、C₅-C₁₇ 的杂芳基、C₃-C₁₂ 的环烷基烷基、C₆-C₁₈ 的芳烷基、C₅-C₁₇ 的杂芳烷基、C₁-C₁₈ 的烷氧基、C₃-C₁₂ 的环烷氧基、C₆-C₁₈ 的芳氧基、C₅-C₁₇ 的杂芳氧基、C₃-C₁₂ 的环烷基烷氧基、C₆-C₁₈ 的芳烷氧基、C₅-C₁₇ 的杂芳烷氧基、C₁-C₁₈ 的烷硫基、C₃-C₁₂ 的环烷硫基、C₆-C₁₈ 的芳硫基、C₅-C₁₇ 的杂芳硫基、C₃-C₁₂ 的环烷基烷硫基、C₆-C₁₈ 的芳烷硫基、C₅-C₁₇ 的杂芳烷硫基、C₁-C₁₈ 的烷基-SO-或-SO₂、C₃-C₁₂ 的环烷基-SO-或-SO₂、C₆-C₁₈ 的芳基-SO-或-SO₂、C₅-C₁₇ 的杂芳基-SO-或-SO₂、C₃-C₁₂ 的环烷基烷基-SO-或-SO₂、C₆-C₁₈ 的芳烷基-SO-或-SO₂、C₅-C₁₇ 的杂芳烷基-SO-或-SO₂、带有 2-30 个碳原子的仲氨基和带有 2-20 个碳原子的烷氧基烷基所取代的，

前提条件是，当两个-NH₂ 基团分别直接键接到不同的苯环上以及两个 OH 基团直接键接到一个苯环上时，另外至少有一个取代基连接到苯环上。

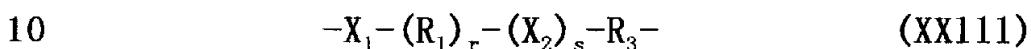
30 环脂族和芳族的基团也可以是被取代的，例如被 F、Cl 或 Br、-CN、-NO₂、C₁-C₁₈ 的烷基、C₃-C₁₂ 的环烷基、C₆-C₁₈ 的芳基、C₃-C₁₂ 的环烷基烷基、C₆-C₁₈ 的芳烷基、C₅-C₁₇ 的杂芳烷基、C₁-C₁₈ 的烷氧基、C₃-C₁₂ 的

环烷氨基、 C_6-C_{18} 的芳氨基所取代。

取代基的例子有 F、Cl、Br、甲基、乙基、丙基、丁基、己基、甲氧基、乙氧基、丙氧基、丁氧基、己氧基、甲基硫、乙基硫、甲基或乙基-SO-、甲基或乙基-SO₂-、苯基、苄基、甲苯甲酰、二甲苯基、甲基苄基、二甲基苄基、氯苯基、二氯苯基、甲氧基苯基、二甲氧基苯基、甲氧基苄基、二甲氧基苄基。

优选 1 个或 2 个环通过邻接的碳原子耦合而形成双环或三环系统。它们可以选自苯、呋喃、噻吩、吡咯、吡啶和嘧啶。

在优选的实施方案中，桥基相应于分子式 XX111，



其中 X_1 、 X_2 、 R_1 、 R_3 、 r 和 s ，以及优选的实施方案均具有前面所给出的意义。

官能团 A''_1 可以选自连有卤素 Cl 和 Br 的烷基、-N₃、环氧化物、-OH、-SH、-CN、-NHR₁₀₀、=C=NR₁₀₀、=CO、-CH-O-、-NCO、-CH=CH₂、-C(CH₃)=CH₂、-C(O)OH、-SO₃H、-SO₂Cl、-SO₂Br、-C(O)-Cl、-C(O)-Br、-OC(O)-OR₁₀₁、-OC(O)-NR₁₀₂R₁₀₃、-C(O)-OR₁₀₄、-SO₂-OR₁₀₄、-C(O)-NR₁₀₂R₁₀₃ 和 -SO₂-NR₁₀₂R₁₀₃，

其中

R_{100} 为 H、 C_1-C_{18} 的烷基、苯基或苄基，

20 R_{101} 为 C_1-C_{18} 的烷基、苯基或苄基，

R_{102} 和 R_{103} 各自独立为 H、 C_1-C_{18} 的烷基、苯基或苄基，

R_{104} 为 C_1-C_{18} 的烷基、苯基或苄基。

作为烷基， R_{100} 、 R_{101} 、 R_{102} 、 R_{103} 和 R_{104} 优选含有 1-12 个、进一步优选为 1-8 个、最优选为 1-4 个碳原子。

25 进一步优选的官能团 A''_1 选自连有卤素 Cl 和 Br 的烷基、环氧化物、-OH、-SH、-NHR₁₀₀、-CH=CH₂、-C(CH₃)=CH₂、-NCO、-C(O)OH、-C(O)-Cl、-C(O)-Br、-C(O)-OR₁₀₄、-C(O)-NR₁₀₂R₁₀₃，

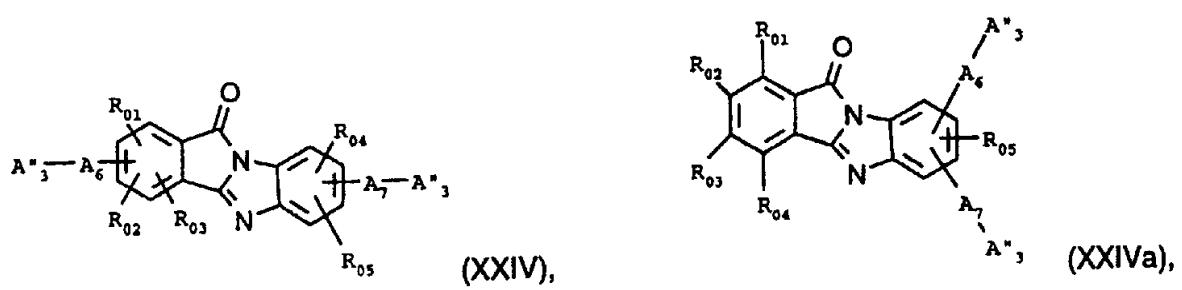
其中

R_{100} 为 H 或 C_1-C_{12} 的烷基，

30 R_{102} 和 R_{103} 各自独立为 H 或 C_1-C_4 的烷基，

R_{104} 为 C_1-C_8 的烷基。

在最优选的实施方案中，化合物相应于分子式 XXIV 和 XXIVa，



其中 R_{01} 、 R_{02} 、 R_{03} 、 R_{04} 和 R_{05} 各自独立为 H、Cl、C₁-C₁₈ 的烷基、C₁-C₁₈ 的烷氧基、苯基、苄基、C₁-C₁₂ 的烷基苯基或 C₁-C₁₂ 的烷基苄基，A₆ 和 A₇ 相应于分子式为 XXX111 的二价基团，A”₃ 选自连有卤素 Cl 和 Br 的烷基、环氧化物、-OH、-SH、-NHR₁₀₀、-CH=CH₂、-C(CH₃)=CH₂、-NCO、-C(O)OH、-C(O)-Cl、-C(O)-Br、-C(O)-OR₁₀₄、-C(O)-NR₁₀₂R₁₀₃，

其中

R_{100} 为 H 或 C_1-C_{12} 的烷基,

10 R_{102} 和 R_{103} 各自独立为 H 或 C_1-C_4 的烷基,

R_{104} 为 C_1-C_8 的烷基。 R_{05} 优选为 H.

在特别优选的实施方案中，二价基团 A₆ 和 A₇ 可以选自分子式

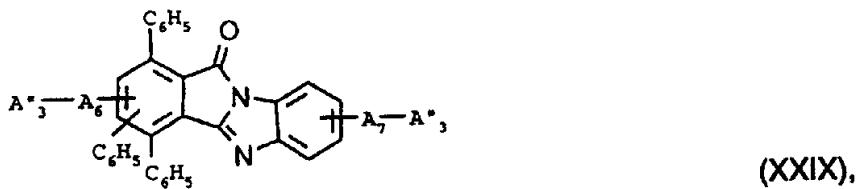
$-C(O)-O-R'-O-C(O)-(R'')_u$ 和 $-C(O)-NH-R'-NH-C(O)-(R'')_u$ - ,

其中 R' 为 C_2-C_{20} , 优选为 C_2-C_{12} , 进一步优选为 C_2-C_6 的亚烷基。

15 亚苯基、亚苄基或优选带有2-6个、进一步优选带有2-4个氧化亚乙基和/或氧化亚丙基单元的寡聚氧化亚烷基，R”为C₁-C₁₂的亚烷基、亚苯基或亚苄基，u为0或1，基团-CH=CH₂或-C(CH₃)=CH₂连接到C(0)-基团上。

特别优选的化合物相应于分子式 XXIX,

20



其中 A_6 为 C_6H_4 , A_7 为直接键或 C_1-C_6 的亚烷基、亚苯基或亚芑基,

A''_3 为 $-COOH$ 、 $-C(O)-Cl$ 、 $-C(O)-Br$ 、 $-C(O)-OR_{104}$ 、 $-C(O)-NR_{102}R_{103}$ 、 $-C(O)O-C_2-C_{12}$ 的亚烷基-OH、 $-C(O)O-C_2-C_{12}$ 的亚烷基-O-C(O)-CH=CH₂ 或 $-C(O)O-C_2-C_{12}$ 的亚烷基-O-C(O)-C(CH₃)=CH₂。

单官能团的苯并[4, 5]咪唑并[2, 1-a]异吲哚-11-酮除了氨基、羟基和羧基被酮取代外，带有一个多官能团取代基的苯并[4, 5]咪唑并[2, 1-a]异吲哚-11-酮也是新的，从本发明进一步优选的实施方案来看，是分子式为 XXX 和 XXXa 的化合物，

主体-A₄” (XXX)

主体-A₅” (XXXa)

其中

A₄”为一价官能团(也是可聚合的)，该基团直接或通过桥基连接到主体核心结构上，

A₅”为二或三官能团基团(也是可聚合的)，该基团直接或通过桥基连接到主体核心结构上，

主体为一价苯并[4, 5]咪唑并[2, 1-a]异吲哚-11-酮，

主体苯环上邻接的碳原子可以与苯环、杂芳环或二者一起稠合，官能团可以连接到这些环上而不是连接到主体核心结构的苯环上，

这些芳环是未被取代的或者是被 F、Cl 或 Br、-CN、-NO₂、C₁-C₁₈ 的烷基、C₃-C₁₂ 的环烷基、C₆-C₁₈ 的芳基、C₅-C₁₇ 的杂芳基、C₃-C₁₂ 的环烷基烷基、C₆-C₁₈ 的芳烷基、C₅-C₁₇ 的杂芳烷基、C₁-C₁₈ 的烷氧基、C₃-C₁₂ 的环烷氧基、C₆-C₁₈ 的芳氧基、C₅-C₁₇ 的杂芳氧基、C₃-C₁₂ 的环烷基烷氧基、C₆-C₁₈ 的芳烷氧基、C₅-C₁₇ 的杂芳烷氧基、C₁-C₁₈ 的烷硫基、C₃-C₁₂ 的环烷硫基、C₆-C₁₈ 的芳硫基、C₅-C₁₇ 的杂芳硫基、C₃-C₁₂ 的环烷基烷硫基、C₆-C₁₈ 的芳烷硫基、C₅-C₁₇ 的杂芳烷硫基、C₁-C₁₈ 的烷基-SO-或-SO₂、C₃-C₁₂ 的环烷基-SO-或-SO₂、C₆-C₁₈ 的芳基-SO-或-SO₂、C₅-C₁₇ 的杂芳基-SO-或-SO₂、C₃-C₁₂ 的环烷基烷基-SO-或-SO₂、C₆-C₁₈ 的芳烷基-SO-或-SO₂、C₅-C₁₇ 的杂芳烷基-SO-或-SO₂、带有 2-30 个碳原子的仲氨基和带有 2-20 个碳原子的烷氧基烷基所取代的，

前提以条件是，当 (a1) OH 基团直接连到苯环上或 (a2) 当 -NH₂ 基团直接或通过亚苯基桥基键接或 (a3) 当 COOH 基团通过亚苯基桥基键接到苯并[4, 5]咪唑并[2, 1-a]异吲哚-11-酮核心结构的苯环上时，分子式为 XXX 的化合物另外至少有一个取代基与苯环相连。

环脂族和芳族的基团（取代基）也可以是被取代的，例如被 F、Cl 或 Br、-CN、-NO₂、C₁-C₁₈ 的烷基、C₃-C₁₂ 的环烷基、C₆-C₁₈ 的芳基、C₃-C₁₂ 的环烷基烷基、C₆-C₁₈ 的芳烷基、C₅-C₁₇ 的杂芳烷基、C₁-C₁₈ 的烷氧基、C₃-C₁₂ 的环烷氧基、C₆-C₁₈ 的芳氧基所取代。

5 取代基的例子有 F、Cl、Br、甲基、乙基、丙基、丁基、己基、甲氧基、乙氧基、丙氧基、丁氧基、己氧基、甲基硫、乙基硫、甲基或乙基-SO-、甲基或乙基-SO₂-、苯基、苄基、甲苯甲酰、二甲苯基、甲基苄基、二甲基苄基、氯苯基、二氯苯基、甲氧基苯基、二甲氧基苯基、甲氧基苄基、二甲氧基苄基。

10 优选 1 个或 2 个环通过邻接的碳原子稠合而形成双环或三环系统。它们可以选自苯、呋喃、噻吩、吡咯、吡啶和嘧啶。

在优选的实施方案中，分子式为 XXX 的化合物中的桥基相应于分子式 XX111，



15 其中 X₁、X₂、R₁、R₃、r 和 s，以及优选的实施方案均具有前面所给出的意义。

官能团 A”₄ 和 A”₅ 可以选自卤素 Cl 和 Br、-N₃、环氧化物、-OH、-SH、-CN、-NHR₁₀₀、=C=NR₁₀₀、=CO、-CH=O、-NCO、-CH=CH₂、-C(CH₃)=CH₂、-C(O)OH、-SO₃H、-SO₃Cl、-SO₂Br、-C(O)-Cl、-C(O)-Br、-OC(O)-OR₁₀₁、
20 -OC(O)-NR₁₀₂R₁₀₃、-C(O)-OR₁₀₄、-SO₂-OR₁₀₄、-C(O)-NR₁₀₂R₁₀₃ 和 -SO₂-NR₁₀₂R₁₀₃，

其中

R₁₀₀ 为 H、C₁-C₁₈ 的烷基、苯基或苄基，

R₁₀₁ 为 C₁-C₁₈ 的烷基、苯基或苄基，

25 R₁₀₂ 和 R₁₀₃ 各自独立为 H、C₁-C₁₈ 的烷基、苯基或苄基，

R₁₀₄ 为 C₁-C₁₈ 的烷基、苯基或苄基。

作为烷基，R₁₀₀、R₁₀₁、R₁₀₂、R₁₀₃ 和 R₁₀₄ 优选含有 1-12 个、进一步优选为 1-8 个、最优选为 1-4 个碳原子。

30 进一步优选的官能团 A”₄ 和 A”₅ 选自连有 Cl 和 Br 的烷基、环氧化物、-OH、-SH、-NHR₁₀₀、-CH=CH₂、-C(CH₃)=CH₂、-NCO、-C(O)OH、-C(O)-Cl、-C(O)-Br、-C(O)-OR₁₀₄、-C(O)-NR₁₀₂R₁₀₃，

其中

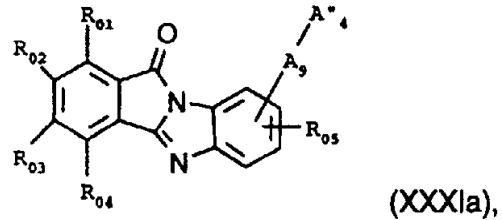
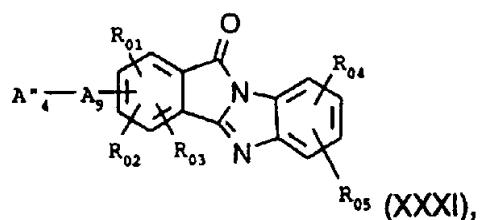
R₁₀₀ 为 H 或 C₁-C₁₂ 的烷基,

R₁₀₂ 和 R₁₀₃ 各自独立为 H 或 C₁-C₄ 的烷基,

R₁₀₄ 为 C₁-C₈ 的烷基。

在一最优选的实施方案中, 分子式为 XXX 的化合物相应于分子式

5 XXXI 和 XXXIa,



其中 R₀₁、R₀₂、R₀₃、R₀₄ 和 R₀₅ 各自独立为 H、Cl、C₁-C₁₈ 的烷基、C₁-C₁₈ 的烷氧基、苯基、苄基、C₁-C₁₂ 的烷基苯基或 C₁-C₁₂ 的烷基苄基, A₉ 为直接键或对应分子式为 XXXIII 的二价基团, A''₄ 选自连有 Cl 和 Br 的烷基、环氧化物、-OH、-SH、-NHR₁₀₀、-CH=CH₂、-C(CH₃)=CH₂、-NC(=O)、-C(=O)OH、-C(=O)-Cl、-C(=O)-Br、-C(=O)-OR₁₀₄、-C(=O)-NR₁₀₂R₁₀₃,

其中

R₁₀₀ 为 H 或 C₁-C₁₂ 的烷基,

15 R₁₀₂ 和 R₁₀₃ 各自独立为 H 或 C₁-C₄ 的烷基,

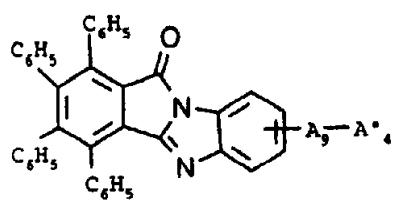
R₁₀₄ 为 C₁-C₈ 的烷基。R₀₅ 优选为 H。

在特别优选的实施方案中, 二价基团 A₉ 为直接键、C₁-C₁₂ 的亚烷基、亚苯基、亚苄基、C₁-C₁₂ 的氧化亚烷基、氧化亚苯基、氧化亚苄基、C₁-C₁₂ 的硫代亚烷基、硫代亚苯基、硫代亚苄基, 或选自下列分子式的二价基团

-C(=O)-O-R'-O-C(=O)-(R'')_u- 和 -C(=O)-NH-R'-NH-C(=O)-(R'')_u-,

其中 R' 为 C₂-C₂₀, 优选为 C₂-C₁₂, 进一步优选为 C₂-C₆ 的亚烷基、亚苯基、亚苄基或优选带有 2-6 个、进一步优选带有 2-4 个氧化亚乙基和/或氧化亚丙基单元的寡聚氧化亚烷基, R'' 为 C₁-C₁₂ 的亚烷基、亚苯基或亚苄基, u 为 0 或 1, 基团 -CH=CH₂ 或 -C(CH₃)=CH₂ 连接到 C(=O)- 基团上。

特别优选的化合物对应分子式 XXXII,

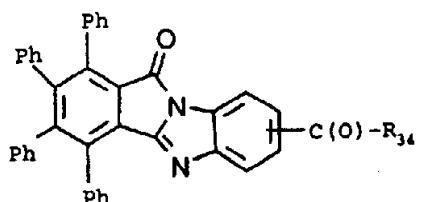


(XXXII),

其中

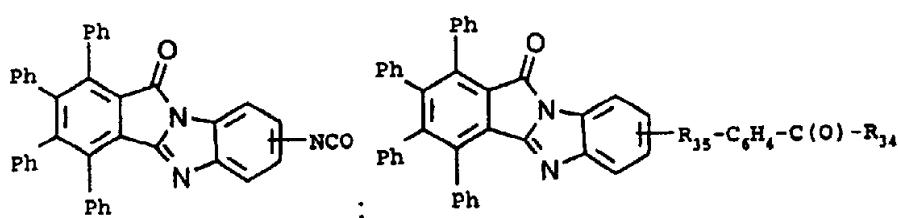
- 5 A_9 为直接键或 C_1-C_6 的亚烷基、亚苯基或亚苄基， A''_4 为 $-COOH$ 、
 $-C(O)-Cl$ 、 $-C(O)-Br$ 、 $-C(O)-OR_{104}$ 、 $-C(O)-NR_{102}R_{103}$ 、 $-C(O)O-C_2$ 至 C_{12}
 的亚烷基- OH 、 $-C(O)O-C_2$ 至 C_{12} 的亚烷基- $O-C(O)-CH=CH_2$ 或 $-C(O)O-C_2$
 至 C_{12} 的亚烷基- $O-C(O)-C(CH_3)=CH_2$ 。

分子式为 XXX 的化合物的例子有 (Ph 表示苯基) :



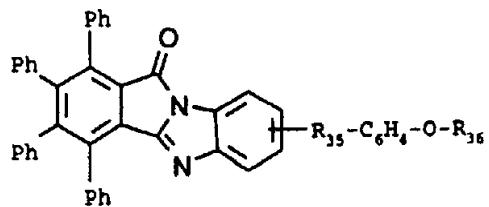
10

- 其中 R_{34} 为 Cl 、 OH 、 OR_{104} ， R_{104} 为 C_1-C_8 的烷基、 $NR_{102}R_{103}$ ，而 R_{102}
 和 R_{103} 各自独立为 H 、 C_1-C_4 的烷基或 C_2-C_4 的羟烷基、 $-C(O)O-C_2$ 至 C_{12}
 的亚烷基- $O-C(O)-CH=CH_2$ 、 $-C(O)O-C_2$ 至 C_{12} 的亚烷基- $O-C(O)-C(CH_3)=CH_2$ 、
 $-C(O)ONH-C_2$ 至 C_{12} 的亚烷基- $O-C(O)-CH=CH_2$ 或 $-C(O)NH-C_2$
 15 至 C_{12} 的亚烷基- $O-C(O)-C(CH_3)=CH_2$ 。



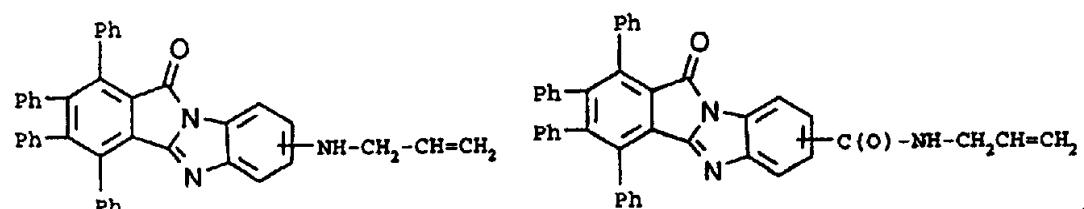
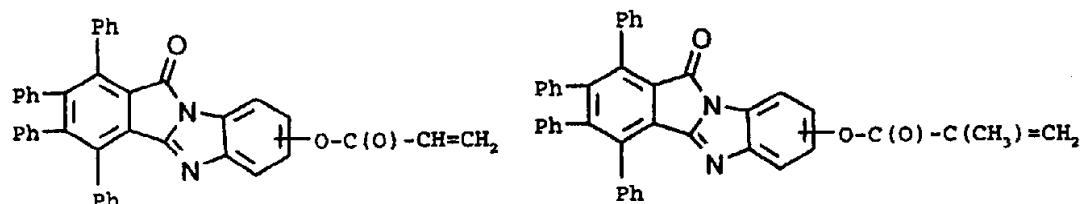
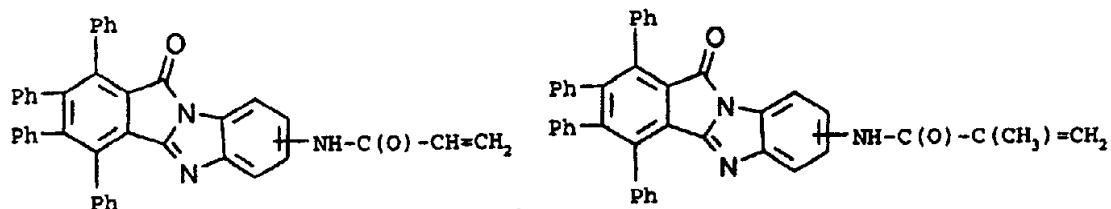
其中

- 20 R_{35} 为直接键、亚甲基、亚乙基、2,2-亚丙基、O、S、NH、N (C_1-C_4
 的烷基)、 $C(O)$ 或 $C(O)NH$ ， R_{34} 具有前面所给出的意义。

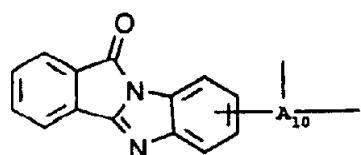


其中

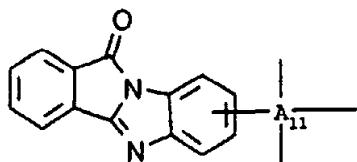
R_{35} 具有前面所给出的意义, R_{36} 为 H 、 C_2-C_4 的羟烷基、缩水甘油基
5 或 O R_{36} 为 NH -缩水甘油基或 NH C_2 至 C_4 的羟烷基,



优选的分子式为 XXX 的化合物相应于分子式 XXXIII 和 XXXIIIa,



(XXXIII),



(XXXIIIa),

其中

苯环上邻接的碳原子可以与苯环、杂芳环或二者一起稠合，

5 这些芳环是未被取代的或者是被卤素 F、Cl 或 Br、-CN、-NO₂、C₁-C₁₈ 的烷基、C₃-C₁₂ 的环烷基、C₆-C₁₈ 的芳基、C₅-C₁₇ 的杂芳基、C₃-C₁₂ 的环烷基烷基、C₆-C₁₈ 的芳烷基、C₅-C₁₇ 的杂芳烷基、C₁-C₁₈ 的烷氧基、C₃-C₁₂ 的环烷氧基、C₆-C₁₈ 的芳氧基、C₅-C₁₇ 的杂芳氧基、C₃-C₁₂ 的环烷基烷氧基、C₆-C₁₈ 的芳烷氧基、C₅-C₁₇ 的杂芳烷氧基、C₁-C₁₈ 的烷硫基、C₃-C₁₂ 的环烷硫基、C₆-C₁₈ 的芳硫基、C₅-C₁₇ 的杂芳硫基、C₃-C₁₂ 的环烷基烷硫基、C₆-C₁₈ 的芳烷硫基、C₅-C₁₇ 的杂芳烷硫基、C₁-C₁₈ 的烷基-SO-或-SO₂、C₃-C₁₂ 的环烷基-SO-或-SO₂、C₆-C₁₈ 的芳基-SO-或-SO₂、C₅-C₁₇ 的杂芳基-SO-或-SO₂、C₃-C₁₂ 的环烷基烷基-SO-或-SO₂、C₆-C₁₈ 的芳烷基-SO-或-SO₂、C₅-C₁₇ 的杂芳烷基-SO-或-SO₂、带有 2-30 个碳原子的仲氨基和带有 2-20 个碳原子的烷氨基烷基所取代的，环脂族和芳族的基团（取代基）也可以是被取代的，例如被卤素 F、Cl 或 Br 或-CN、-NO₂、C₁-C₁₈ 的烷基、C₃-C₁₂ 的环烷基、C₆-C₁₈ 的芳基、C₃-C₁₂ 的环烷基烷基、C₆-C₁₈ 的芳烷基、C₅-C₁₇ 的杂芳烷基、C₁-C₁₈ 的烷氧基、C₃-C₁₂ 的环烷氧基、C₆-C₁₈ 的芳氧基所取代。

20 A_{10} 为三价、 A_{11} 为四价有机基团。

取代基的例子有 F、Cl、Br、甲基、乙基、丙基、丁基、己基、甲氧基、乙氧基、丙氧基、丁氧基、己氧基、甲基硫、乙基硫、甲基或乙基-SO₂-、甲基或乙基-SO₂-、苯基、苄基、甲苯甲酰、二甲苯基、甲基苄基、二甲基苄基、氯苯基、二氯苯基、甲氧基苯基、二甲氧基苯基、甲氨基苄基、二甲氨基苄基。

优选无官能团的环通过邻接的碳原子稠合而形成双环或三环系。这些环可以选自苯、呋喃、噻吩、吡咯、吡啶和嘧啶。

在优选的实施方案中， A_{10} 相应于分子式 XXXVI， A_{11} 相应于分子式

XXXVIa,



其中

5 (a) R_{31} 为直接键、 C_1-C_{12} 的亚烷基、亚苯基或亚苄基，

X_4 为 N、O、S、 $\text{C}(\text{O})\text{O}$ 或 $\text{C}(\text{O})\text{N}$ ，

当 a 为 1、b 为 2 时， R_{32} 为 C_2-C_{12} 的烷三基、苯三基或苄三基，或者当 a 为 1、b 为 3 时， R_{32} 为 C_2-C_{12} 的烷四基、苯四基或苄四基，

X_8 为 OH、SH、 NH_2 、 $\text{C}(\text{O})\text{OH}$ 、 $\text{C}(\text{O})\text{NH}_2$ 、

10

$\text{OC}(\text{O})-\text{CH}=\text{CH}_2$, $\text{OC}(\text{O})-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$, $\text{HNC}(\text{O})-\text{CH}=\text{CH}_2$, $\text{HNC}(\text{O})-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$; 或

(b) R_{32} 为直接键，a 为 0，b 为 2 或 3， X_8 具有上述意义，当 b 为 2 时， R_{31} 为 C_2-C_{12} 的烷三基、苯三基或苄三基，或者当 b 为 3 时， R_{31} 为 C_2-C_{12} 的烷四基、苯四基或苄四基，

15 (c) R_{31} 为直接键、 C_1-C_{12} 的亚烷基、亚苯基或亚苄基，

X_9 为 N 或 $\text{C}(\text{O})\text{N}$ ，

R_{33} 为 C_2-C_{12} 的亚烷基，

X_{10} 为 OH、SH、 $\text{C}(\text{O})\text{OH}$ 、 $\text{C}(\text{O})\text{NH}_2$ 或

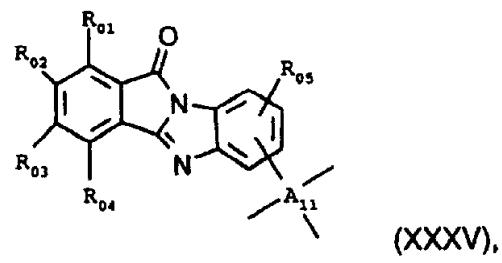
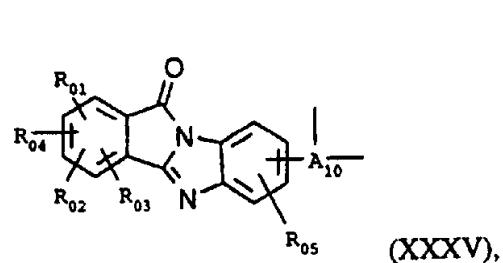
$\text{OC}(\text{O})-\text{CH}=\text{CH}_2$, $\text{OC}(\text{O})-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$, $\text{HNC}(\text{O})-\text{CH}=\text{CH}_2$, $\text{HNC}(\text{O})-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$ 或
 $\text{---CH}=\text{CH}_2$.

20

当作为亚烷基时， R_{31} 和 R_{33} 优选为含有 2-8 个、进一步优选为 2-4 个碳原子。作为烷三基时， R_{32} 优选为含有 2-8 个、进一步优选为 2-6 个、最优选为 2-4 个碳原子。

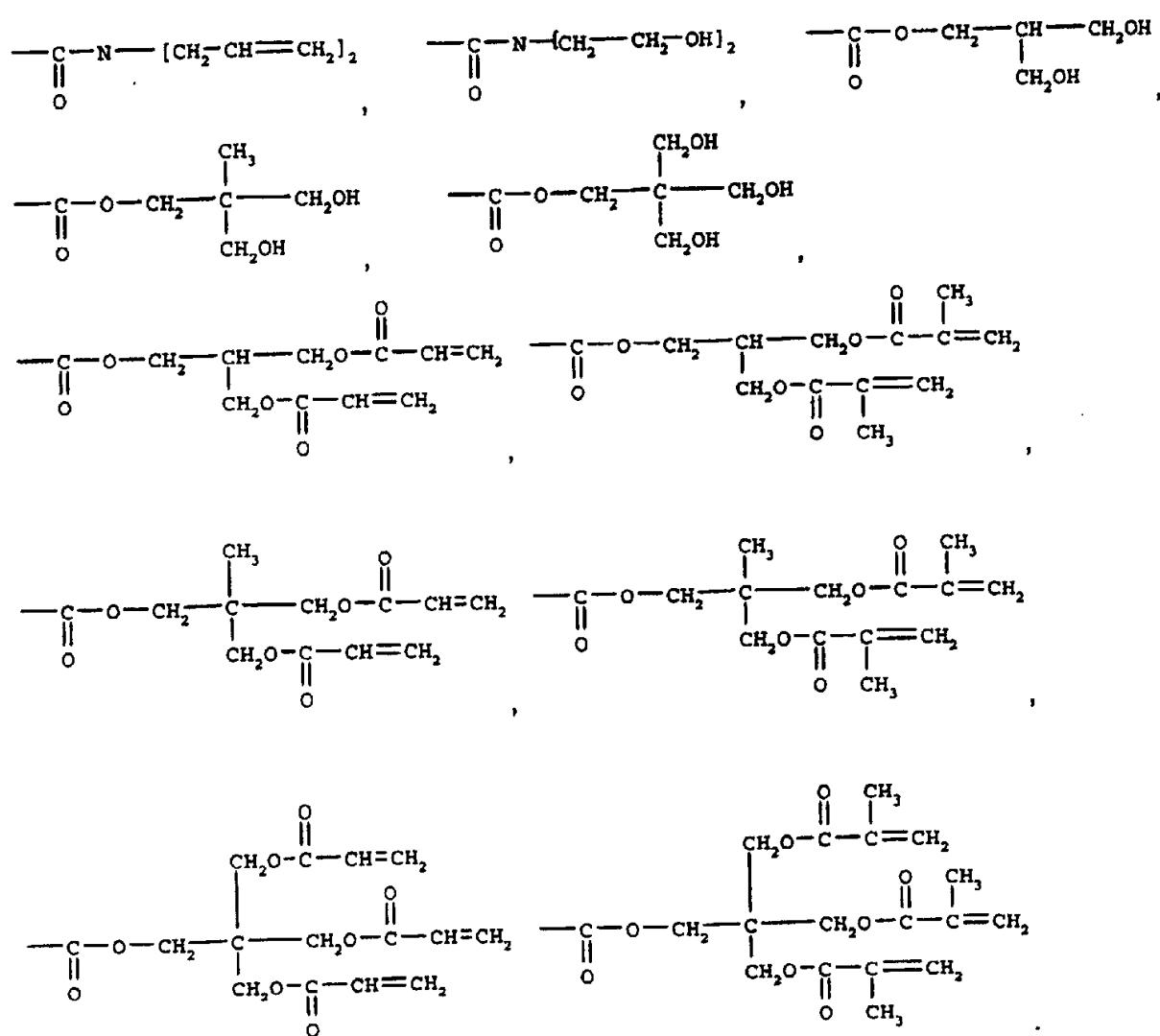
在优选的实施方案中，多官能团的化合物对应分子式 XXXV 和

XXXVa,

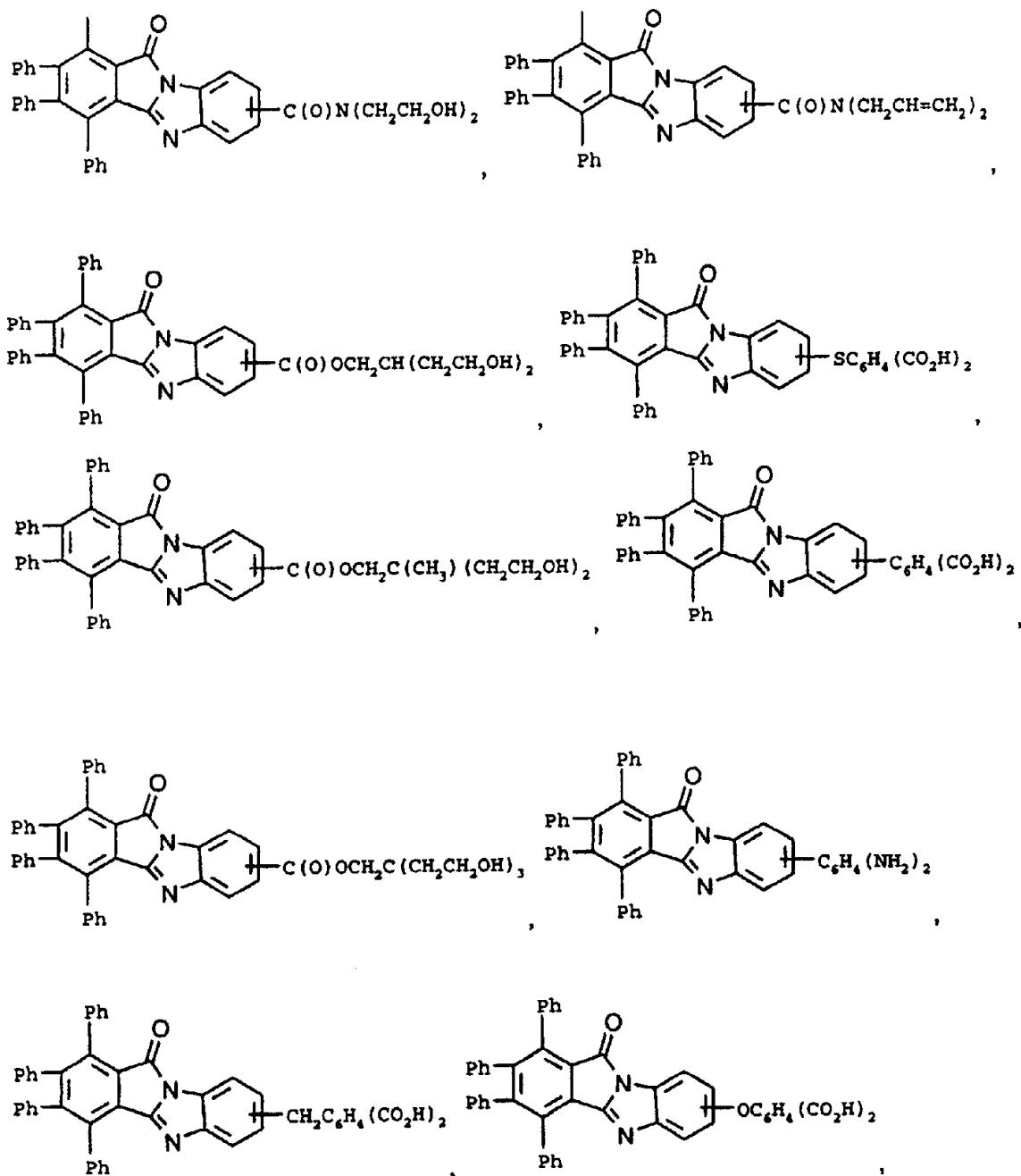


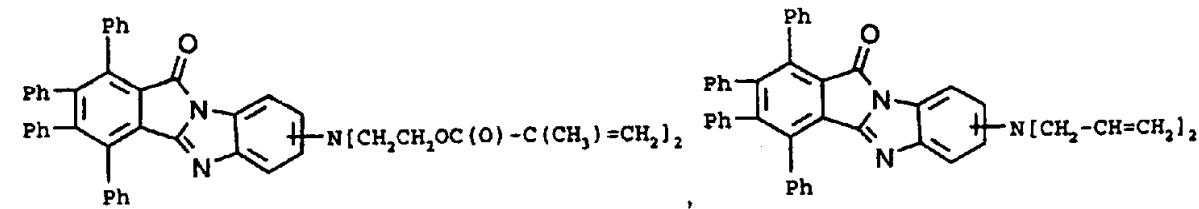
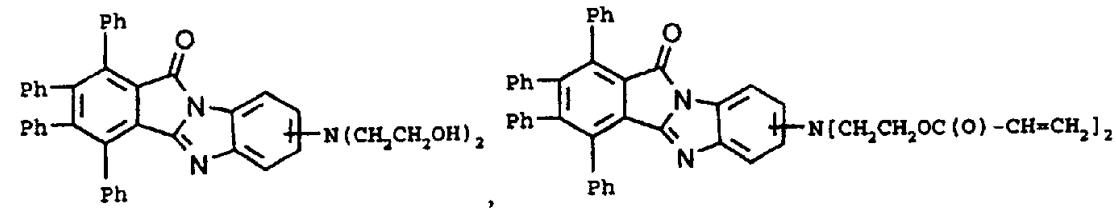
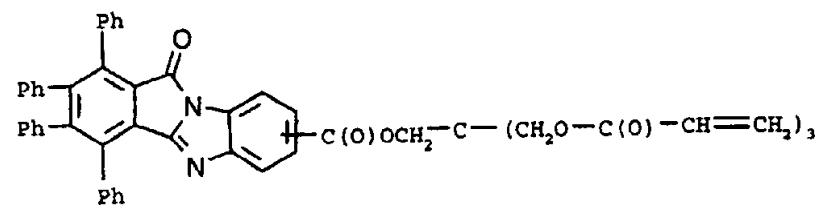
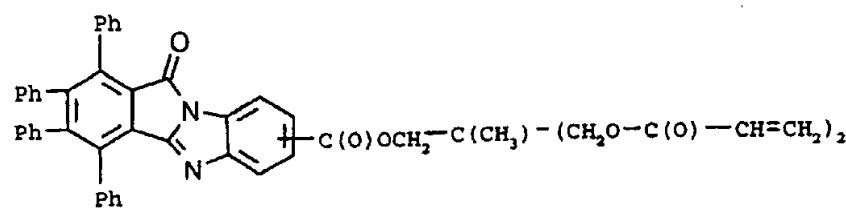
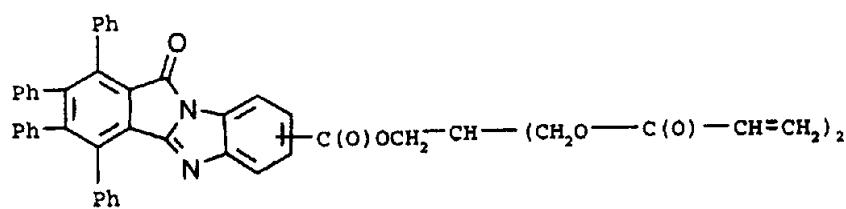
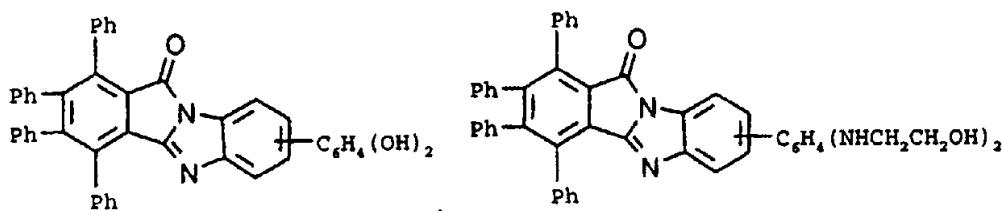
其中 R_{01} 、 R_{02} 、 R_{03} 、 R_{04} 和 R_{05} 各自独立为 H、Cl、C₁—C₁₈ 的烷基、C₁—C₁₈ 的烷氧基、苯基、苄基、C₁—C₁₂ 的烷基苯基或 C₁—C₁₂ 的烷基苄基， A_{10} 对应分子式 XXXIV， A_{11} 对应分子式 XXXIVa。 R_{05} 优选为 H。

在优选的实施方案中，基团 A_{10} 和 A_{11} 可以选自



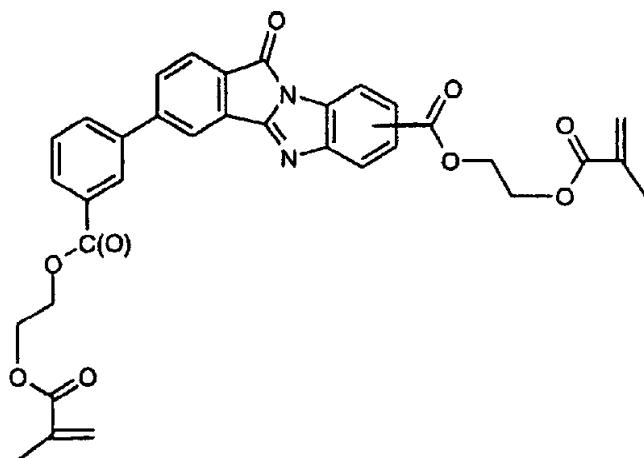
分子式为 XXXIII 和 XXXIIIa 的化合物的一些优选例为下列一组化合物 (Ph 表示苯基)：





作为双官能团的主体化合物的例子，可以为下列化合物：

(I)

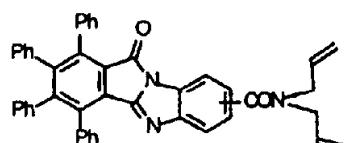


该化合物可以从对应的酰氯开始合成，例如在溶剂如无水吡啶中进
5 行反应，然后优选加入大大过量的羟乙基甲基丙烯酸酯，并优选溶解
在相同的溶剂中。后处理可进行如下：将得到的反应混合物慢慢倒在
可以含酸，如 HCl 的冰上，得到沉淀物，该沉淀可以被过滤和干燥，
如通过真空抽吸法。粗产沉淀优选可被进一步纯化，以除去残余的羟
乙基甲基丙烯酸酯，再沉淀，例如从氯仿倒入大大过量的己烷。

10 相应的酰氯可以优选利用相应的二酸化合物与亚硫酸酰氯反应来合
成，优选在溶剂，如无水苯中进行。可以加热反应混合物以完成反应，
如加热到回流温度。优选使用氮蒸汽除去溶剂和过量的亚硫酸酰氯。

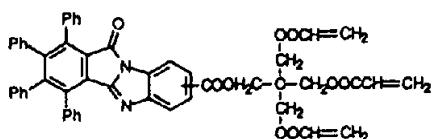
15 对应的二酸化合物可以从例如二苯基-3, 4, 3'-三羧酸与 3, 4-二氯
基苯甲酸反应开始合成，优选在溶剂如乙酸酐中进行，其中的二苯基-
3, 4, 3'-三羧酸可以按照在 Zh. Org. Khim 2(7), 1288 (1966) 中所
描述的方法得到。可以将得到的苯并[4, 5]咪唑并[2, 1-a]异吲哚-11-
酮-二羧酸过滤，并按通常的方法，如用水和甲醇洗涤，也可以通过色
谱柱进行进一步纯化，优选使用氯仿作为洗脱溶剂。

(II)



该化合物可以从对应的四苯基-苯并[4,5]咪唑并[2,1-a]异吲哚-11-酮-羧酸酰氯（可按照与上述二酰氯类似的方法得到）与二烯丙基胺反应开始合成，优选溶解于溶剂，如无水吡啶中。可按上述方式后处理：将反应混合物倒入冰水中，得到的反应粗产物用水洗涤并干燥。
5 可通过色谱柱进行进一步净化，例如可使用氯仿作为洗脱溶剂。

作为三官能团主体化合物的例子，可以制备下列化合物：



该化合物可以从对应的四苯基苯并[4, 5]咪唑并[2, 1-a]异吲哚-11-酮的三官能团 OH-衍生物与丙烯酰氯反应开始进行合成，优选在溶剂如二氯甲烷中进行。按如下操作后处理，将反应混合物倒入大大过量的水中，然后过滤得到的沉淀物。如果需要的话，可将粗产品进一步用水和甲醇洗涤，然后干燥，例如在减压下进行。

对应的三官能团 OH-衍生物可优选通过季戊四醇（大大过量）与四苯基-苯并[4, 5]咪唑并[2, 1-a]异吲哚-11-酮-羧酸酰氯（可通过对应的羧酸与亚硫酰氯反应得到）反应进行合成，优选在溶剂如无水吡啶中进行。可按照通常的以及前面所描述的操作完成后处理。

制备本发明的材料及化合物的方法通常可以在惰性溶剂中进行。惰性表示其中不希望组分和溶剂之间发生副反应。当使用本发明的材料时，也可以使用溶剂。

适合的惰性溶剂有质子极性溶剂和非质子传递溶剂，这些溶剂可以单独使用，也可以使用至少两种溶剂的混合物。例子有：水、醇类（甲醇、乙醇、丙醇、丁醇）、乙二醇单甲基-或-单乙基醚、醚（二丁醚、四氢呋喃、二噁烷、乙二醇二甲醚、乙二醇二乙醚、二乙二醇二乙醚、三乙二醇二甲醚）、卤代烃（一氯甲烷、氯仿、1,2-二氯乙烷、1,1,1-三氯乙烷、1,1,2,2-四氯乙烷）、羧酸酯和内酯（乙酸乙酯、丙酸甲酯、苯甲酸乙酯、2-甲基氧乙基乙酸酯、 γ -丁内酯、 δ -戊内酯、新戊内酯）、羧酸酰胺和内酰胺、N,N-二甲基甲酰胺、N,N-二乙基甲酰胺、N,N-二甲基乙酰胺、四甲基脲、六甲基磷酸三酰胺、 γ -丁内酰胺、

ϵ -己内酰胺、N-甲基吡咯烷酮、N-乙酰吡咯烷酮、N-甲基己内酰胺、
亚砜（二甲基亚砜）、砜（二甲基砜、二乙基砜、三甲基砜、四甲基砜）、叔胺（N-甲基哌啶、N-甲基吗啉）、脂肪族和芳族烃如石
油醚、戊烷、己烷、环己烷、甲基环己烷、苯或被取代的苯（氯苯、
5 邻-二氯苯、1,2,4-三氯苯、硝基苯、甲苯、二甲苯）及腈（乙腈、丙
腈、苯腈、苯基乙腈）、酮类（丙酮、甲基异丁烯酮）。

化合物1,2,3,4-四苯基-苯并[4,5]咪唑并[2,1-a]异吲哚-11-酮及其衍生物为用于本发明的一组优选的主体化合物，其最大吸收值在370nm左右，位于紫外区。但它的激发波长从位于紫外区的350nm左右延伸到位于电磁波谱可见光区域的450nm。因此，使用这类化合物作主体/客体材料，而当作为主体时，由于这些化合物本身易于被紫外光及可见光的辐射光源所激发，因此可以具有很广的应用。因此这些材料可以用作很有用的着色剂，用于夜晚及白天所使用的路标和交通信号等，由于它们具有明亮的日光荧光性并可以被机动车辆卤灯的紫外辐射所激发，从而可以在白天和夜晚均提供强烈的、明亮的颜色。其它的应用包括它们作为颜料、着色剂、用作闪烁剂的材料、用作太阳能收集器的材料、用作发光的电致发光元件的材料、用于产生荧光图像的材料以及作为印刷油墨等的用途。另外，客体化合物的选择可以使整个系统所需要的发射波长具有很大的灵活性，其中包括调色能力及易于通过波长转换将核心系统调整到特定的使用颜色。利用已知的光刻胶技术来制备荧光图像（高立体感的结构）也是可能的。本发明的组合物也可以用于油漆、清漆或印刷油墨。

本发明的组合物可以各种形式使用，这取决于其最终用途：

整体型（A）的聚合物可以被磨碎或制成颗粒状。本发明进一步优选的实施方案为颗粒状的、特别是细颗粒的整体型（A）的聚合物。
25

平均粒径或颗粒度可以相应于整体型（B）的颗粒的相应值。

本发明的聚合物可以与其它的聚合物混合，即本发明进一步优选的实施方案为一种组合物，其中含有(a)非荧光性聚合物基质的混合物和(b)相应于整体型（A）的聚合物。

相对于整个组合物，组分(b)的量例如可以为0.1-99.9的重量百分数，优选为1.0-50的重量百分数。该量主要取决于在整体型（A）的聚合物中主体和客体结构单元的量，也取决于该组分与聚合物基质

的相容性。

聚合物可以选自热塑性的、热固性的以及交联结构的聚合物。热塑性聚合物与整体型（A）的热塑性聚合物的混合物为聚合物合金。聚合物可以是均聚物、共聚物、嵌段聚合物、接枝聚合物或无规聚合物。

5 聚合物可以是不透明的、半透明的或透明的，但优选为透明的。聚合物可以选自例如热塑性聚合物，如聚酯、聚酰胺、聚酰亚胺、聚酰胺-酰亚胺、聚酰胺酯、聚氨酯、聚脲、聚烯烃、由被取代的烯烃如乙烯醚、乙烯酯、乙烯醇、氯乙烯、二氯乙烯、乙腈、丙烯酸、甲基丙烯酸、丙烯酸和甲基丙烯酸的酯和酰胺、苯乙烯、氯苯乙烯、甲基苯乙烯、苯乙烯磷酸及其酯和酰胺、乙烯基咔唑、乙烯基吡啶、乙烯基吡咯烷酮得到的聚合物、聚马来酸及其酯和酰胺、聚醚、聚砜、聚酮、聚苯硫醚及聚缩醛、纤维素及其酯和醚、以及淀粉或淀粉的衍生物。

10 热固性树脂和交联结构树脂的例子有聚环氧烷物、不饱和聚酯、光致交联树脂，如丙烯酸和/或甲基丙烯酸的酯、和/或多元醇和/或多元15 胺的酰胺、三聚氰氨/甲醛树脂和酚醛树脂、丁二烯、异戊二烯和/或氯丁二烯的聚合物、以及它们与烯烃的共聚物、这些聚合物可以被交联而具有橡胶性质，以及通过已知的溶胶/凝胶过程等可以得到的硅酸盐。

15 热固性组合物可以通过已知的混合方法得到，如将聚合物的溶液混合、然后除去溶剂、注射成型或挤出成型。热固性和交联结构的组合物可以通过已知的方法，如模压成型得到，从而整体型（A）的聚合物，优选为低分子重量的聚合物，可溶解于可聚合的混合物中。

20 从本发明进一步的角度来看，整体型（A）的聚合物可以与非荧光性的交联单元，如多官能团的单体或预聚物混合，并交联在一起以形成半渗透性的网状结构。

25 进一步来看，整体型（B）或整体型（A）的聚合物颗粒或二者一起，可以用作热塑性、热固性以及交联结构的聚合物的填料。

30 本发明进一步优选的实施方案为一种组合物，其中包括（a）一种聚合物基质和（b）整体型（B）的颗粒，相应于整体型（A）的聚合物颗粒或二者均匀分布于其中。

颗粒的量可以为整个组合物的 0.01-90wt%，优选为 0.1-90wt%，进一步优选为 1-50wt%。

聚合物基质可以包括上述物质。如上文所描述，该组合物可以很容易地通过已知的混合方法来制备，从而颗粒在母体组合物的聚合反应之前可分散开。

本发明的聚合组合物可以含有其它成分，以强化某些特征，如电、物理或机械性能、和/或加工性能，例如用分散剂以达到颗粒均匀分布、润滑剂、增塑剂、抗静电剂、溶剂、模制剂、抗氧化剂、光稳定剂、填料和强化填料如玻璃珠和玻璃纤维、硅酸盐（例如云母、粘土、硅灰石）、金属和半导体金属的氧化物、金属碳酸盐、金属盐类、金属和半导体金属、粉末碳黑或碳纤维、晶须、金属和半导体金属的碳化物、金属和半导体金属的氮化物、染料、颜料及其它。

本发明的组合物，包括表面改性的整体型（B）的组合物可以制成有形产品。

因此本发明进一步优选的实施方案为一种有形产品，该产品组成如下：(a)相应于整体型（A）聚合物的组合物，或(b)一种组合物，其中包括(b1)聚合物基质，含有(b2)与整体型（A）相应的聚合物，或(b3)整体型（A）、整体型（B）的聚合物颗粒，或二者，单独或与整体型（A）的聚合物一起存在，并均匀分布在所述的聚合物基质中。

从另一方面来看，使用上述组合物时，整体型（A）的聚合物和颗粒或整体型（B）的颗粒均可以用作载体材料的涂层。

本发明的另一目的是一种组合体，其中包括(a)载体材料和(b)该载体材料至少一个表面上使用了涂层，该涂层为，

(1)整体型（A）的聚合物，

(2)聚合物基质，其中含有均匀分布的整体型（A）、整体型（B）的颗粒或二者，或

(3)聚合物混合物，其中包括基质聚合物和均匀分布的、可溶性的、整体型（A）的聚合物，以及混合有整体型（A）、整体型（B）的颗粒或二者。

适合的载体材料可以选自有机或无机的材料，如玻璃、陶瓷、矿物质、塑料、纸、木头、半导体、金属、金属氧化物和半导体金属氧化物，以及金属或半导体金属的氮化物或碳化物。

涂层厚度取决于用途要求，可以为 0.1-1000 μm，优选为 0.5-500 μm，特别优选为 1-100 μm。

涂层可以被一层优选为透明的覆盖层保护起来。这样的涂层是已知

的，通常的光致交联涂层主要用于这一目的。另外，属于整体型（A）的表面改性的材料也可以用涂层保护起来。

涂覆材料可以通过已知的方法直接或与溶液或分散聚合组合物得到，已知的方法如涂刷、浇铸或旋涂。使用可聚合的、含有形成聚合物的单体、特别是可交联的烯烃不饱和单体的组合物也是可以的。聚合反应可以包括热聚合或光辐射聚合。涂层组合物是新的，也是本发明进一步优选的实施方案。

因此本发明进一步优选的实施方案为一种含有液体和溶液的组合物，其中包括：

- 10 (1) 一种整体型（A）的聚合物，以及视需要加入的非荧光性的聚合物，
- (2) 一种聚合基质，其中含有均匀分布的整体型（A）、（B）的颗粒或二者，这些颗粒单独使用，或与可溶性的整体型（A）的聚合物混合使用。

15 这些组合物可以含有溶剂以及任选的表面活性剂和分散剂，其中的溶剂如前面提到的那些溶剂。粘度范围取决于所应用的涂层，其中所需粘度可以通过选择溶剂和聚合物的量来确定。为了进一步有助于达到所需要的粘度，可以另外使用增稠剂。其它适合的溶剂前面已经提到。

20 该组合物的制备可以通过使用适合的混合设备，简单地将组分混合在一起而实现。分散通常是稳定的，这取决于粘度。如果颗粒凝聚的话，可以通过搅拌使其重新分布。

25 在涂层制备的一个极为优选的实施例中，可以使用可聚合组合物，其中载体材料至少有一个表面被涂覆，并随后被加热或辐射聚合。利用已知的光刻胶技术，可光聚合的混合物也可以用于产生荧光图像。

- 本发明进一步优选的实施方案是一种可聚合的组合物，其中包括，
a) 与整体型（A）、（B）或二者的颗粒混合的可聚合的单体或预聚物，以及视需要加入的溶于其中的与整体型（A）相应的聚合物，
b) 可聚合的单体或预聚物以及溶于其中的与整体型（A）相应的聚合物，或
c) 可聚合的主体，其中含有至少一个可聚合的基团或至少两个官能团或预聚物，可聚合的客体发色团，其中含有至少一个可聚合的基团，

或至少两个可与主体化合物或主体化合物预聚物共聚的官能团，以及视需要加入的可与该主体化合物及客体发色团二者共聚的非荧光性的共聚单体或预聚物。

如前所述，该组合物可用于制备整体型（A）的聚合物。当制备涂层和图像时，组合物中优选含有溶剂。前面所描述的实施方案，包括优选的实施方案也适用于该组合物。

在优选的实施方案中，该组合物是以可聚合的单体和/或含有烯类不饱和基团、优选为 $-\text{CH}=\text{CH}_2$ 和 $-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$ 的预聚物为基础的，该组合物可以热聚合或光聚合。

可光聚合的单体和预聚物在本领域是公知的，例如在 EP-A-0 654 711 中所描述的。优选的可光聚合的单体和预聚物是以丙烯酸或甲基丙烯酸和醇、多元醇、胺和多元胺的酯或酰胺为基础。

可光聚合的组合物特别适合于制备涂层和图像。

本发明进一步优选的实施方案是一种组合物，其中包括：(a)一种载体材料，并且该载体材料的至少一个表面是(b)一种聚合的光刻胶材料的高立体感图像，其中含有：

(b1) 整体型 (A)、(B) 或二者均匀分布的颗粒，以及任选的、溶于其中的与整体型 (A) 相应的聚合物，

(b2) 均匀分布于其中的整体型 (B) 的聚合物，或

(b3) 聚合物，来自可光聚合的主体，和该主体的预聚物，该主体含有至少一个可聚合的基团或至少两个光活性官能团，和来自客体发色团，和该客体的预聚物，该客体含有至少一个可光聚合的基团或至少两个光活性官能团，或其可与主体化合物共聚，以及任选的通过辐射可与主体化合物及客体发色团共聚的单体或预聚物。

本发明进一步优选的实施方案是一种在载体上制备荧光性的高立体感图像的方法，该方法包括在掩模下进行辐射或在载体上可光聚合的组合物涂层上（该涂层已经干燥并除去了溶剂）进行激光刻写，使被辐射的组合物显像并最后去除未被辐射的部分。

未被辐射的部分的去除大多是通过溶剂处理进行的。

上述所有材料均为高荧光性材料，可以广泛用于迄今为止的光学和电光元件中。

本发明进一步优选的实施方案是一种产生荧光辐射的方法，该方法

是用电或紫外光或可见光，或紫外光和可见光一起激发本发明的荧光组合物。

本发明另一优选的实施方案是本发明的组合物作为荧光材料的用途。

5 下列实施例用来证实本发明。

A) 制备主体单体/聚合物中间体。

实施例 A1: 1, 2, 3, 4-四苯基-苯并[4, 5]咪唑并[2, 1-a]异吲哚-11-酮-7-羧酸 (A1, 包括 8-异构体)

向配有冷凝器、少量氮净化气和磁力搅拌器的反应容器中加入 10g (0.022mol) 的四苯基邻苯二甲酸酐和 3.35g (0.022mol) 的 3, 4-二氯基苯甲酸，同时加入 100ml 乙酸。将灰色的反应混合物加热到回流温度。几小时后反应物开始呈现暗黄色。在稍低于回流温度 (105°C) 下，将反应混合物放置 72 小时。

将亮黄色的沉淀物过滤，并用水和甲醇洗涤。然后将黄色产物放在水抽吸器中干燥，最后在真空烘箱中干燥一夜 (60°C)。得到的收率为 81%。

实施例 A2: 1, 2, 3, 4-四苯基-苯并[4, 5]咪唑并[2, 1-a]异吲哚-11-酮-7 (或 8)-羧酰氯 (A2, 包括 8-异构体)

向配有冷凝器、少量氮净化气和磁力搅拌器的反应容器中加入 5g (0.0088mol) 的 A1 化合物和 30ml 无水苯。保持室温，将摩尔数过量的亚硫酰氯加入到反应混合物中，然后搅拌 30 分钟。将反应混合物即一种黄色悬浮液，加热到回流温度，并保持大约两个小时。以得到一种亮金色的溶液。使用氮蒸汽除去溶剂和过量的亚硫酰氯，得到黄色的酰氯衍生物。收率为 94%。

25 B) 制备官能化的主体衍生物

实施例 B1: 1, 2, 3, 4-四苯基-苯并[4, 5]咪唑并[2, 1-a]异吲哚-11-酮-7-羧乙基甲基丙烯酸酯 (B1, 包括 8-异构体)

将 4g A2 溶解于 30ml 无水吡啶中，然后在室温下，大约在 30 分钟内、在搅拌状态下，将其慢慢加入到由 5g (大大过量) 羟乙基甲基丙烯酸酯溶于 10ml 无水吡啶所形成的溶液中。将反应混合物在室温下搅拌 2 小时。

然后在搅拌状态下，将得到的反应混合物慢慢加入到含有 100g 冰

和 100ml 1M HCl 的烧杯中。得到一种黄色沉淀物，在过滤（多孔玻璃 G3）之前将该沉淀物静置，得到粗产物。通过从氯仿到大大过量的己烷中的再沉淀，将粗产沉淀进一步纯化，除去残留的羟乙基甲基丙烯酸酯（收率为 86%）。

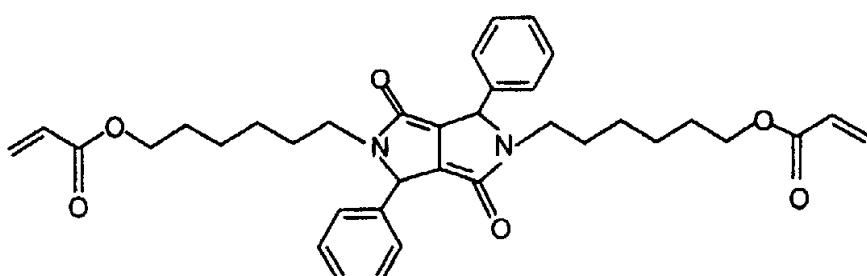
5 C) 制备官能化的客体化合物

实施例 C1:若丹明-B 羧乙基甲基丙烯酸酯衍生物 (C1)

向配有冷凝器、少量氮净化气和磁力搅拌器的反应容器中加入 3.5g (0.0073mol) 的若丹明-B 和约 30ml 的无水二氯甲烷 (Aldrich Special Grade)。保持室温，在大约 10 分钟内，将 1.54g (0.0095mol、1.3 倍过量) 的 N,N'-羰基二咪唑加入到剧烈搅拌的若丹明溶液中。然后在室温下将反应物搅拌 4 小时，以得到所需要的酸性咪唑。

然后将三倍当量的 2-羟乙基甲基丙烯酸酯 (2.8g、0.022mol) 加入到反应混合物中，在室温下搅拌 72 小时。将溶剂从粗反应混合物中除去，然后用色谱柱净化产物。使用 90CHCl₃/10MeOH 作为洗脱溶剂。

15 实施例 C2:制备与下式 C2 相似的多官能团的吡咯并吡咯二酮化合物，可以通过 EP 0 337 951 中所描述的方法实现，或者更具体地按照类似 EP-A 787 731 中的方法进行（特别是其中所描述的实施例 12）：



(C2)

实施例 C3: 制备 N,N'-二乙烯基苯基亚甲基咪唑酮

在氮气压力下，在大约 40 分钟内，将 1.6g 叔丁醇钾加入到 200ml 二甲基甲酰胺（“DMF”）和 4g 噻吖啶酮细末组成的混合物中，并将整个反应混合物搅拌 20 分钟。然后在大约 30 分钟内，将大大过量的氯苄乙烯（4g）慢慢加入其中，得到暗绿色的溶液，将其在室温条件下放置一夜。然后将反应混合物倒入剧烈搅拌的水中，得到亮橙色沉淀物。干燥以后，将橙色沉淀物用色谱柱净化，使用二氯甲烷作为洗脱相。

D) 制备荧光聚合物.实施例 D1:

向 10ml 的反应烧瓶（用铬酸洗涤过）中加入 0.0142g 的客体单体 (C2)，并溶解于 1.5ml 氯仿中。然后将 1g 主体单体 (B1) 与另外的 2.0ml 氯仿以及 0.005g 重结晶的偶氮二异丁腈 (AIBN) 一起加入烧瓶中，其中偶氮异丁腈 (AIBN) 用作引发剂。然后用氮气鼓泡 30 分钟，除去反应溶液中所溶解的氧。然后将反应混合物在 60℃ 的水浴中聚合，并在反应混合物的粘度足够大时（1 小时）停止聚合反应。通过一系列的从甲苯（或氯仿）到甲醇中的再沉淀，将聚合物净化。收率：40%。

10 $M_w = 2 \cdot 10^5 \text{ g/mol}$.

实施例 D2:

向 10ml 的反应烧瓶（用铬酸洗涤过）中加入 0.6366g B1、0.3970g 甲基丙烯酸甲酯和 0.0142g C2。将单体混合物溶解于 3ml 氯仿中，并加入 0.0052g 用作引发剂的重结晶的 AIBN。用干燥氮气向溶液中鼓泡 30 分钟，使反应混合物脱气。将反应混合物放在 60℃ 的水浴中聚合，当溶液粘度足够大时（2 小时）停止聚合反应。通过向甲醇中的再沉淀将聚合物分离出来，并通过一系列的再沉淀将聚合物净化。收率：25%。

15 $M_w = 2.5 \cdot 10^5 \text{ g/mol}$.

实施例 D3:

20 将 0.74g B1、0.01 C2、0.71g 乙二醇二甲基丙烯酸酯及 0.029g AIBN 溶解于 1.8g 氯仿所形成的共聚单体溶液加入到剧烈搅拌的 60℃ 的水中。在 8 小时之后得到高荧光性的、高交联的、不可溶的颗粒。收率为 80%。

25 实施例 D4: 将 5.5g 纯化后的聚合物（该组合物的摩尔百分组成为大约 70 的甲基丙烯酸甲酯/30 的羟乙基甲基丙烯酸酯）溶解于 150ml 的无水吡啶中，并保持在氮气压力及室温条件下。在 1 小时内，在搅拌状态下，将 0.01mol (5.86g) 的 B1 和 0.00004mol (0.0227g) 的若丹明 B 的羧酸酰氯衍生物在 50ml 无水吡啶中所形成的混合物加入到聚合物溶液中。在室温下搅拌 4 小时后，将反应混合物加热到 60℃，并保持 12 小时。紧接着进行冷却，将反应混合物三次沉淀到大大过量的甲醇中。在最后干燥之前，将沉淀了的聚合物用水和甲醇彻底洗涤，以除去其它未反应的若丹明单体。

实施例 D5:向 10ml 的反应烧瓶（用铬酸洗涤过）中加入 0.9735g 的主体单体 B1， 并溶解于 1.5ml 氯仿中。然后将 0.0025g 客体单体 C3 与另外的 2.0ml 氯仿以及 0.006g 重结晶的偶氮二异丁腈(AIBN)一起加入烧瓶中， 其中偶氮异丁腈 (AIBN) 用作引发剂。然后用氯气鼓泡 20 分钟， 除去反应溶液中所溶解的氧。然后将反应混合物在 60℃的水浴中聚合，并在反应混合物的粘度足够大时 (33 分钟) 停止聚合反应。通过一系列的从甲苯 (或氯仿) 到甲醇中的再沉淀， 将聚合物纯化。收率:33%。 $M_w=1.2 \cdot 10^5 \text{ g/mol}$.

E) 制备荧光涂层载体材料

通过将材料溶解于适合的溶剂中可以制备由本发明的非交联组合物组成的薄膜元件，其重量-体积 (w/v) 百分数取决于所需要的膜厚及其最终用途，但通常范围为 0.01–30w/v%。然后利用本领域的技术员所公知的技术，将上述溶液涂到所需要的基质上。

F) 应用实施例

实施例 F1:

使用 Hitachi F-4500 荧光分光光度计，在标准反射模式下，利用具有透明石英视窗的商品固体进样器，将所有荧光聚合物试样的光致发光谱和激发谱均记录下来。利用标准的实验室用的研钵和捣棒将所有的聚合物试样磨成细粉，并均匀装入试样贮罐中。单色激发波长为 365nm，扫描速度为 240nm/min. 对于各种聚合物系统，所测得的发射波长均列于表 1 中。

表 1：

聚合物混合比 (wt%)

实施例	主体	客体	其它	最大发射值 (nm)	强度Arb. 单位	(nm)
D1	B1 (99wt%)	C2 (1wt%)		543	2594	178
D2	B1 (61wt%)	C2 (1wt%)	mma (38wt%)	538	2947	173
D3	B1 (49wt%)	C2 (1wt%)	EGDM ⁺ (50wt%)	557	2240	192
D4	A2 (52wt%)	若丹明 B (0.2wt%)		583	2390	218

*EGDM: 乙二醇二甲基丙烯酸酯, mma: 甲基丙烯酸甲酯