(19)中华人民共和国国家知识产权局

(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 114040959 A
(43)申请公布日 2022.02.11

(21)申请号 202080041244.8

(22)申请日 2020.04.02

(30)优先权数据
62/828945 2019.04.03 US

(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2021.12.03

(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/CA2020/050434 2020.04.02

(87)PCT国际申请的公布数据
WO2020/198868 EN 2020.10.08

(71)申请人 首诺加拿大公司
地址 加拿大不列颠哥伦比亚省

(72)发明人 陈绍凯 R·J·伯福德 A·M·阿萨迪拉 吴拓奇 J·D·西尼尔 N·E·坎贝尔 G·R·布雷姆纳 N·R·布兰达 J·G·芬登

(74)专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司 72001
代理人 韦欣华 林毅斌

(51)Int.Cl.
C09K 9/02(2006.01)
C07D 495/04(2006.01)

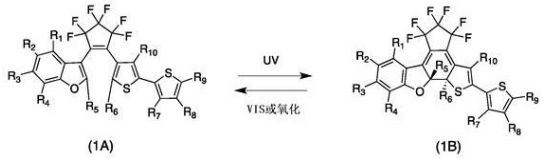
权利要求书8页 说明书53页 附图5页

(54)发明名称

具有改善的光稳定性和溶解性的光致变色和电致变色二芳基乙烯化合物

(57)摘要

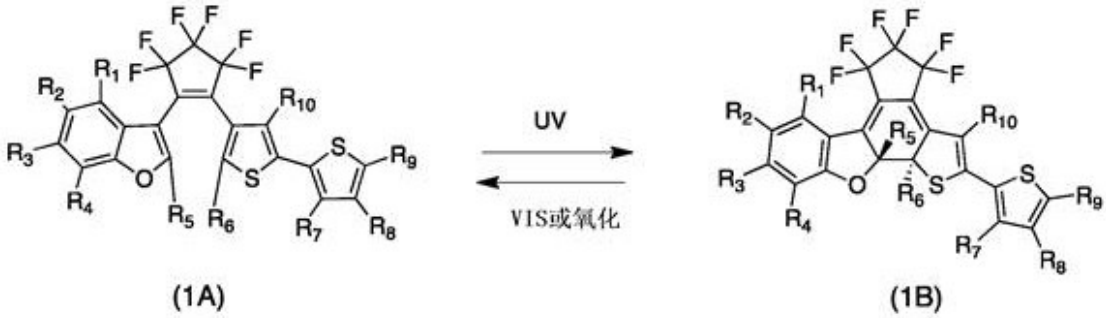
提供了可在光致变色和电致变色条件下在式(1A)的开环异构体与式(1B)的闭环异构体之间可逆地转换的二芳基乙烯化合物,其中R_5是取代的苯基环并且Re是取代的噻吩环。式(1A)/(1B)的光致变色-电致变色二芳基乙烯化合物具有改善的光致变色性质、电致变色性质或光致变色性质和电致变色性质,并且可用于提供滤光器的各种光透射性质。化合物还具有改进的溶解性,使其适于并入商业产品。



(1A) (1B)

CN 114040959 A

1.根据式1A/1B的化合物,可在光致变色和电致变色条件下在开环异构体A与闭环异构体B之间可逆地转换:



(1A)　　(1B)

其中:

R_1、R_2、R_3和R_4各自独立地为:

H,

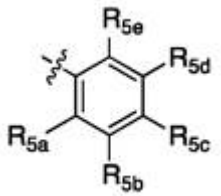
直链或支链的、饱和或不饱和的、取代或未取代的具有1至20个碳的烷基,

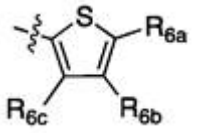
直链或支链的、饱和或不饱和的、取代或未取代的具有1至20个碳并包含O、S、N或Si中的一个或多个的杂烷基,或

-O-R,其中R是

直链或支链的、饱和或不饱和的、取代或未取代的具有1至20个碳的烷基,或

直链或支链的、饱和或不饱和的、取代或未取代的具有1至20个碳并包含O、S、N或Si中的一个或多个的杂烷基;

R_5是  ;

R_6是  ;

R_{5a}、R_{5b}、R_{5c}、R_{5d}和R_{5e}各自独立地为:

H,

直链或支链的、饱和或不饱和的、取代或未取代的具有1至20个碳的烷基,

直链或支链的、饱和或不饱和的、取代或未取代的具有1至20个碳并包含O、S、N或Si中的一个或多个的杂烷基,或

-O-R,其中R是

直链或支链的、饱和或不饱和的、取代或未取代的具有1至20个碳的烷基,或

直链或支链的、饱和或不饱和的、取代或未取代的具有1至20个碳并包含O、S、N或Si中的一个或多个的杂烷基;

R_{6a}和R_{6b}各自独立地为:

H,

直链或支链的、饱和或不饱和的、取代或未取代的具有1至20个碳的烷基，

直链或支链的、饱和或不饱和的、取代或未取代的具有1至20个碳并包含O、S、N或Si中的一个或多个的杂烷基，或

R_{6a}和R_{6b}均为-C(R_{12})(R_{13})-并通过-(C(R_{14})(R_{15}))$_n$-连接以形成5-、6-或7-元环，其中n分别为1、2或3，其中R_{12}、R_{13}、R_{14}和R_{15}各自独立地为H或直链或支链的、饱和或不饱和的、取代或未取代的具有1至20个碳的烷基，或直链或支链的、饱和或不饱和的、取代或未取代的具有1至20个碳并包含O、S、N或Si中的一个或多个的杂烷基；

R_{6c}是

直链或支链的、饱和或不饱和的、取代或未取代的具有1至20个碳的烷基，或

直链或支链的、饱和或不饱和的、取代或未取代的具有1至20个碳并包含O、S、N或Si中的一个或多个的杂烷基；

R_7、R_8和R_9各自独立地为：

H，

直链或支链的、饱和或不饱和的、取代或未取代的具有1至20个碳的烷基，

直链或支链的、饱和或不饱和的、取代或未取代的具有1至20个碳并包含O、S、N或Si中的一个或多个的杂烷基，或

R_7和R_8或R_8和R_9均为-C(R_{16})(R_{17})-并通过-(C(R_{18})(R_{19}))$_n$-连接以形成5-、6-或7-元环，其中n分别为1、2或3，其中R_{16}、R_{17}、R_{18}和R_{19}各自独立地为H或直链或支链的、饱和或不饱和的、取代或未取代的具有1至20个碳的烷基，或直链或支链的、饱和或不饱和的、取代或未取代的具有1至20个碳并包含O、S、N或Si中的一个或多个的杂烷基；和

R_{10}是H或直链或支链的、饱和或不饱和的、取代或未取代的具有1至20个碳的烷基。

2.权利要求1的化合物，其中R_{6c}是甲基、乙基、丙基、丁基、戊基或己基。

3.权利要求2的化合物，其中R_{6c}是甲基。

4.权利要求1、2或3的化合物，其中R_{6b}是H，且R_{6a}是甲基、乙基、丙基或丁基。

5.权利要求4的化合物，其中R_{6a}是叔丁基。

6.权利要求1、2或3的化合物，其中R_{6a}和R_{6b}各自为-C(R_{12})(R_{13})-并通过-(C(R_{14})(R_{15}))$_2$-连接以形成6-元环，其中R_{12}、R_{13}、R_{14}和R_{15}各自独立地为H或直链或支链的、饱和或不饱和的、取代或未取代的具有1至20个碳的烷基，或直链或支链的、饱和或不饱和的、取代或未取代的具有1至20个碳并包含O、S、N或Si中的一个或多个的杂烷基。

7.权利要求6的化合物，其中R_{12}和R_{13}各自独立地为H或直链或支链的、饱和或不饱和的、取代或未取代的具有1至20个碳的烷基，或直链或支链的、饱和或不饱和的、取代或未取代的具有1至20个碳并包含O、S、N或Si中的一个或多个的杂烷基，且R_{14}和R_{15}是H。

8.权利要求7的化合物，其中R_{12}和R_{13}各自独立地为甲基、乙基、丙基或丁基，且R_{14}和R_{15}是H。

9.权利要求8的化合物，其中R_{12}和R_{13}是甲基，且R_{14}和R_{15}是H。

10.权利要求1至9任一项的化合物，其中R_{5a}、R_{5b}、R_{5d}和R_{5e}是H。

11.权利要求1至10任一项的化合物，其中R_{5c}是甲基、乙基、丙基、丁基、戊基或己基。

12.权利要求11的化合物，其中R_{5c}是叔丁基。

13.权利要求1至12任一项的化合物，其中R_{10}是H。

14.权利要求1至13任一项的化合物，其中R_7和R_8是H，且R_9是甲基、乙基、丙基、丁基、戊基或己基。

15.权利要求14的化合物，其中R_9是叔丁基。

16.权利要求1至13任一项的化合物，其中R_7是甲基、乙基、丙基或丁基，R_8是H，且R_9是甲基、乙基、丙基、丁基、戊基或己基。

17.权利要求16的化合物，其中R_7是甲基，且R_9是叔丁基。

18.权利要求1至17任一项的化合物，其中R_8和R_9各自是-C(R_{16})(R_{17})-并通过-(C(R_{18})(R_{19}))$_2$-连接以形成6-元环，其中R_{16}、R_{17}、R_{18}和R_{19}各自独立地为H或直链或支链的、饱和或不饱和的、取代或未取代的具有1至20个碳的烷基，或直链或支链的、饱和或不饱和的、取代或未取代的具有1至20个碳并包含O、S、N或Si中的一个或多个的杂烷基。

19.权利要求18的化合物，其中R_{16}和R_{17}各自独立地为H或直链或支链的、饱和或不饱和的、取代或未取代的具有1至20个碳的烷基，或直链或支链的、饱和或不饱和的、取代或未取代的具有1至20个碳并包含O、S、N或Si中的一个或多个的杂烷基，且R_{18}和R_{19}是H。

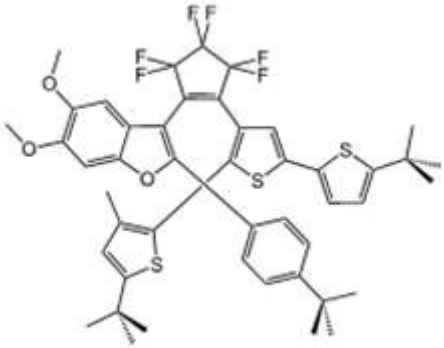
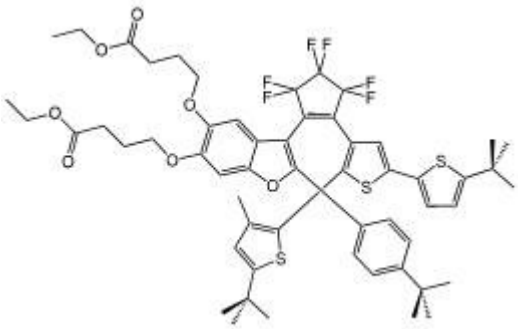
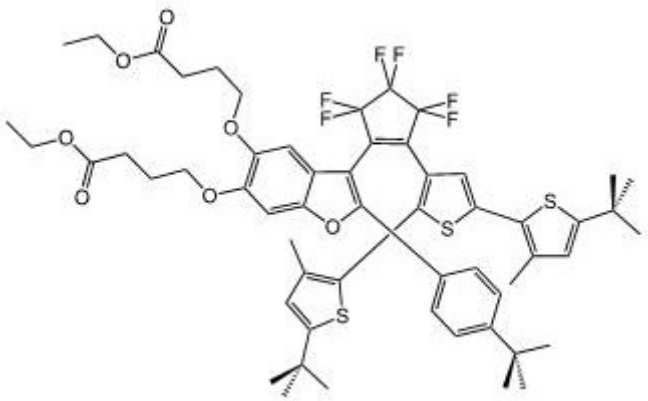
20.权利要求19的化合物，其中R_{16}和R_{17}各自独立地为甲基、乙基、丙基或丁基，且R_{18}和R_{19}是H。

21.权利要求20的化合物，其中R_{16}和R_{17}是甲基，且R_{18}和R_{19}是H。

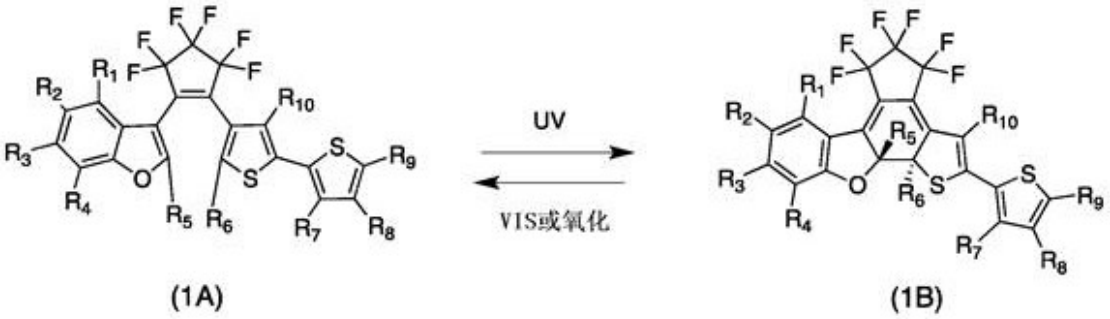
22.权利要求1至21任一项的化合物，其中R_1和R_4是H，且R_2和R_3是-O-R，其中R是直链或支链的、饱和或不饱和的、取代或未取代的具有1至8个碳并包含O的杂烷基。

23.权利要求22的化合物，其中R是-OCH_3或-O(CH_2)$_3$$CO_2CH_2CH_3$。

24.权利要求1的化合物，选自：


、

和

。

25.根据式1A/1B的化合物，可在光致变色和电致变色条件下在开环异构体A与闭环异构体B之间可逆地转换：



(1A) (1B)

其中：

R_1、R_2、R_3和R_4各自独立地为：

H，

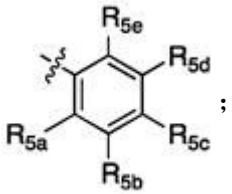
直链或支链的、饱和或不饱和的、取代或未取代的具有1至20个碳的烷基，

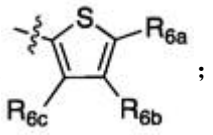
直链或支链的、饱和或不饱和的、取代或未取代的具有1至20个碳并包含O、S、N或Si中的一个或多个的杂烷基，或

-O-R，其中R是

直链或支链的、饱和或不饱和的、取代或未取代的具有1至20个碳的烷基，或

直链或支链的、饱和或不饱和的、取代或未取代的具有1至20个碳并包含O、S、N或Si中的一个或多个的杂烷基；

R_5是  ；

R_6是  ；

R_{5a}、R_{5b}、R_{5c}、R_{5d}和R_{5e}各自独立地为：

H，

直链或支链的、饱和或不饱和的、取代或未取代的具有1至20个碳的烷基，

直链或支链的、饱和或不饱和的、取代或未取代的具有1至20个碳并包含O、S、N或Si中的一个或多个的杂烷基，或

-O-R，其中R是

直链或支链的、饱和或不饱和的、取代或未取代的具有1至20个碳的烷基，或

直链或支链的、饱和或不饱和的、取代或未取代的具有1至20个碳并包含O、S、N或Si中的一个或多个的杂烷基；

R_{6a}、R_{6b}和R_{6c}各自独立地为：

H，

直链或支链的、饱和或不饱和的、取代或未取代的具有1至20个碳的烷基，

直链或支链的、饱和或不饱和的、取代或未取代的具有1至20个碳并包含O、S、N或Si中的一个或多个的杂烷基，

其中R_{6b}具有与R_{6a}相比相同或更大的立体尺寸，或

R_{6a}和R_{6b}均为-C(R_{12})(R_{13})-并通过-(C(R_{14})(R_{15}))$_n$-连接以形成5-、6-或7-元环，其中n分别为1、2或3，其中R_{12}、R_{13}、R_{14}和R_{15}各自独立地为H或直链或支链的、饱和或不饱和的、取代或未取代的具有1至20个碳的烷基，或直链或支链的、饱和或不饱和的、取代或未取代的具有1至20个碳并包含O、S、N或Si中的一个或多个的杂烷基；

R_7、R_8和R_9各自独立地为：

H，

直链或支链的、饱和或不饱和的、取代或未取代的具有1至20个碳的烷基，

直链或支链的、饱和或不饱和的、取代或未取代的具有1至20个碳并包含O、S、N或Si中的一个或多个的杂烷基，或

R_7和R_8或R_8和R_9均为-C(R_{16})(R_{17})-并通过-(C(R_{18})(R_{19}))$_n$-连接以形成5-、6-或7-元环，其中n分别为1、2或3，其中R_{16}、R_{17}、R_{18}和R_{19}各自独立地为H或直链或支链的、饱和或不饱和的、取代或未取代的具有1至20个碳的烷基，或直链或支链的、饱和或不饱和的、取代或未取代的具有1至20个碳并包含O、S、N或Si中的一个或多个的杂烷基；和

R_{10}是H或直链或支链的、饱和或不饱和的、取代或未取代的具有1至20个碳的烷基。

26.权利要求25的化合物，其中R_{6b}不为H。

27.权利要求25或26的化合物，其中R_{6a}和R_{6c}为H，且R_{6b}为甲基、乙基、丙基、丁基、戊基或己基。

28.权利要求25、26或27的化合物，其中R_{6b}是叔丁基。

29.权利要求25或26的化合物，其中R_{6a}和R_{6b}各自为-C(R_{12})(R_{13})-并通过-(C(R_{14})(R_{15}))$_2$-连接以形成6-元环，其中R_{12}、R_{13}、R_{14}和R_{15}各自独立地为H或直链或支链的、饱和或不饱和的、取代或未取代的具有1至20个碳的烷基，或直链或支链的、饱和或不饱和的、取代或未取代的具有1至20个碳并包含O、S、N或Si中的一个或多个的杂烷基。

30.权利要求29的化合物，其中R_{12}和R_{13}各自独立地为H或直链或支链的、饱和或不饱和的、取代或未取代的具有1至20个碳的烷基，或直链或支链的、饱和或不饱和的、取代或未取代的具有1至20个碳并包含O、S、N或Si中的一个或多个的杂烷基，且R_{14}和R_{15}是H。

31.权利要求30的化合物，其中R_{12}和R_{13}各自独立地为甲基、乙基、丙基或丁基，且R_{14}和R_{15}是H。

32.权利要求31的化合物，其中R_{12}和R_{13}是甲基，且R_{14}和R_{15}是H。

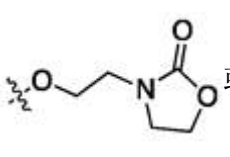
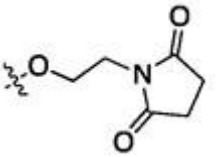
33.权利要求25至32任一项的化合物，其中R_{5a}、R_{5b}、R_{5d}和R_{5e}是H，且R_{5c}是甲基、乙基、丙基、丁基、戊基或己基。

34.权利要求33的化合物，其中R_{5c}是叔丁基。

35.权利要求25至34任一项的化合物，其中R_1和R_4是H，且R_2和R_3是直链或支链的、饱和或不饱和的、取代或未取代的具有1至8个碳并包含O或N中的一个或多个的杂烷基。

36.权利要求35的化合物，其中R_2和R_3独立地为酯、醚、氨基甲酸酯或酰亚胺。

37.权利要求25至26任一项的化合物，其中R_2和R_3是-OCH_3、-$OCOCH_3$、-O(CH_2)

$_3CO_2CH_2CH_3$、$-O(CH_2)_3OCH_3$、或。

38.权利要求25至37任一项的化合物，其中R_7和R_9为H，且R_8为甲基、乙基、丙基、丁基、戊基或己基。

39.权利要求25至38任一项的化合物，其中R_8是叔丁基。

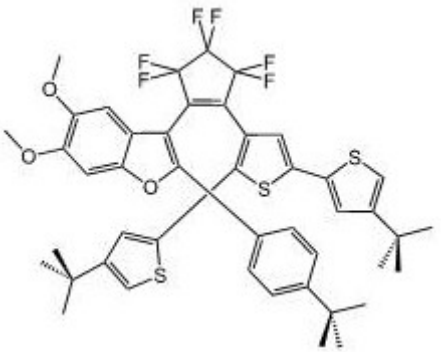
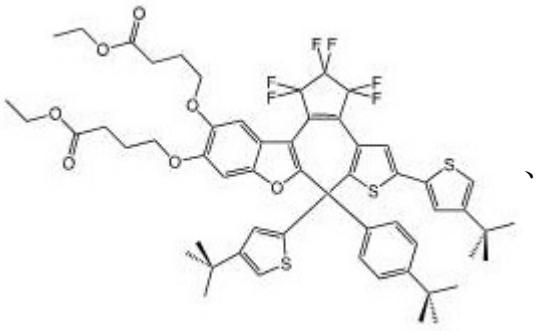
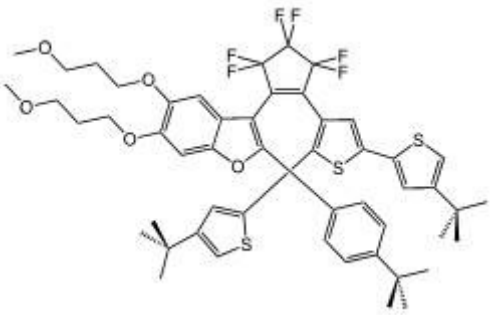
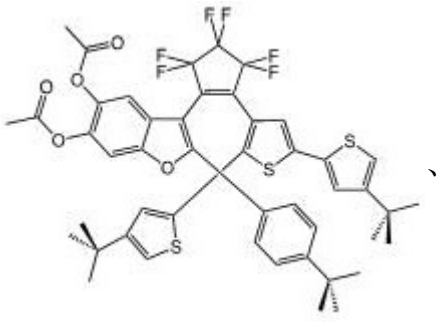
40.权利要求25至37任一项的化合物，其中R_8和R_9各自是$-C(R_{16})(R_{17})-$并通过$-(C(R_{18})(R_{19}))_2-$连接以形成6-元环，其中R_{16}、R_{17}、R_{18}和R_{19}各自独立地为H或直链或支链的、饱和或不饱和的、取代或未取代的具有1至20个碳的烷基，或直链或支链的、饱和或不饱和的、取代或未取代的具有1至20个碳并包含O、S、N或Si中的一个或多个的杂烷基。

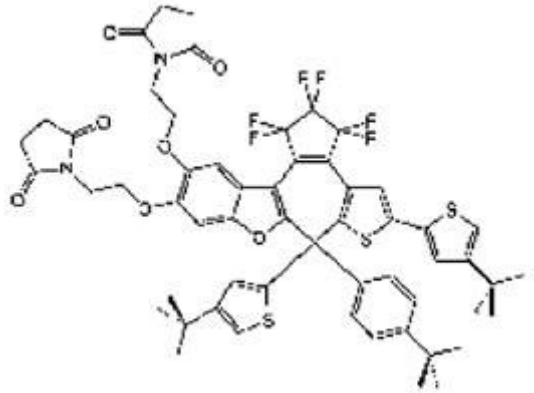
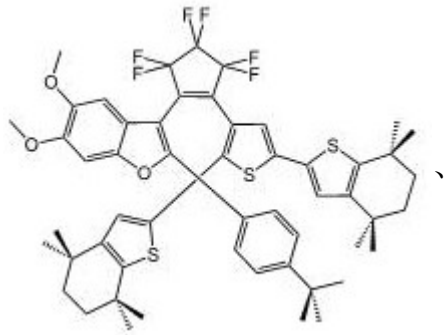
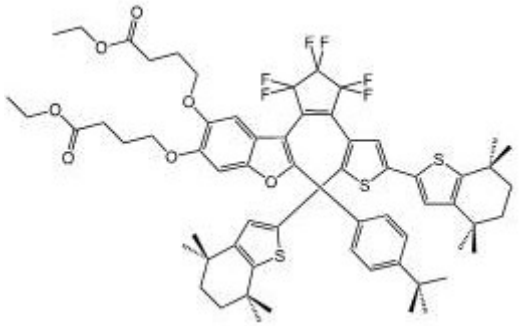
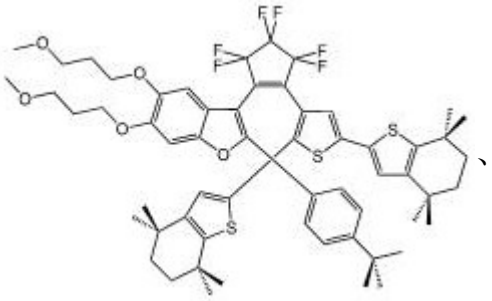
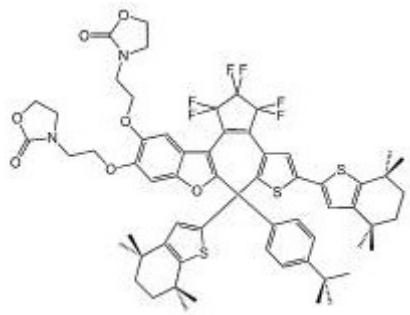
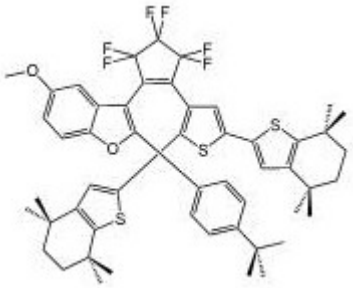
41.权利要求40的化合物，其中R_{16}和R_{17}各自独立地为H或直链或支链的、饱和或不饱和的、取代或未取代的具有1至20个碳的烷基，或直链或支链的、饱和或不饱和的、取代或未取代的具有1至20个碳并包含O、S、N或Si中的一个或多个的杂烷基，且R_{18}和R_{19}是H。

42.权利要求41的化合物，其中R_{16}和R_{17}各自独立地为甲基、乙基、丙基或丁基，且R_{18}和R_{19}是H。

43.权利要求42的化合物，其中R_{16}和R_{17}是甲基，且R_{18}和R_{19}是H。

44.权利要求的化合物25，选自：

、、、、


、

、

、

、

和

。

45.合成4,4”-取代的2,2’:5’,2”-三噻吩的方法,所述方法包括:

使三噻吩底物与超过2摩尔当量的路易斯酸和超过2摩尔当量的亲电子试剂在室温下反应,

其中所述三噻吩底物是包含超过两个噻吩的聚噻吩,并且

其中合成超出5,5”-取代的2,2’-5’,5”-三噻吩的4,4”-取代的2,2’:5’,2”-三噻吩。

46.权利要求45的方法,其中所述三噻吩底物是3’-溴-2,2’:5’,2”-三噻吩。

47.权利要求45的方法,其中所述三噻吩底物是2,2’:5’2”-三噻吩。

48.权利要求45、46或47的方法,其中所述路易斯酸是氯化铁、氯化铝、溴化铁、溴化铝或碘化铝。

49.权利要求48的方法,其中所述路易斯酸是氯化铝。

50.权利要求45至49任一项的方法,其中所述亲电子试剂是具有叔卤素的烷基或酰化试剂。

51.权利要求50的方法,其中所述亲电子试剂是2-氯-2-甲基丙烷、2-溴-2-甲基丙烷、乙酰氯或苯甲酰氯。

52.权利要求51的方法,其中所述亲电子试剂是2-氯-2-甲基丙烷或2-溴-2-甲基丙烷。

53.权利要求45至52任一项的方法,其中4,4”-取代的2,2’:5’,2”-三噻吩的收率为95%

或更高。

54.权利要求36至53任一项的方法，其中所述三噻吩取代基与路易斯酸和亲电子试剂在溶剂中反应。

55.权利要求54的方法，其中所述溶剂是卤代溶剂，沸点高于大约39℃。

56.权利要求55的方法，其中所述溶剂是氯苯、氟苯、二氯甲烷、氯仿、1,2-二氯乙烷或其组合。

57.权利要求56的方法，其中所述溶剂是氯苯、氟苯或其组合。

具有改善的光稳定性和溶解性的光致变色和电致变色二芳基乙烯化合物

[0001] 领域

本发明涉及具有电致变色和光致变色性质的二芳基乙烯化合物。特别地，本发明涉及与其它二芳基乙烯化合物相比具有改善的光稳定性和溶解性的二芳基乙烯化合物。

[0002] 背景

具有可变光透射性质的多种材料或体系是已知的，包括悬浮粒子显示器或屏幕、电致变色、光致变色和热致变色材料，以及混合的那些——具有光致变色、电致变色或热致变色性质中的两种或更多种。材料可以是固体、液体、凝胶等等，材料的特定状态和组成取决于或受限于特定体系的需要。例如，材料可需要是导电的或绝缘的，可需要溶解所有组分或仅溶解体系的选定组分，并且可进一步需要耐受材料中发生的化学转变以实现所需的光透射性质。

[0003] 光致变色分子可用于在从太阳镜到记忆存储装置的领域中的各种研究和商业应用。例如，滤光器被广泛用于控制可见光和太阳能。已经发现滤光器在车辆和建筑装配玻璃以及眼科装置中的用途。已经开发了许多技术来利用光致变色、热致变色、电致变色、液晶和悬浮粒子显示器技术来改变透光度，从而产生了无数在稳定性、转换控制、抗疲劳性、灵敏度等上试图获得改善的配置。二芳基乙烯化合物已经出于这些特性中的一些而受到青睐，并且是继续研究的主题。

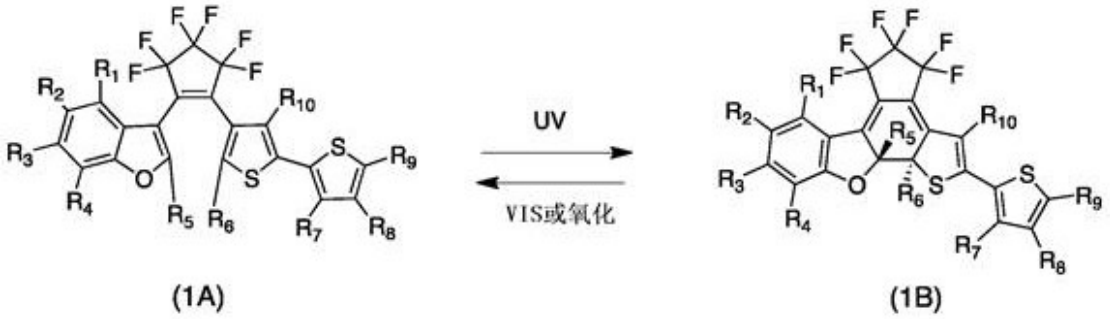
[0004] PCT公开WO2004/015024公开了既是光致变色又是电致变色的化合物，以及制造此类化合物的方法，并描述了催化电致变色的机理。简而言之，当对包含闭环异构体(II)的转换材料施加电势时，发色团被氧化以提供自由基阳离子(II+)。该自由基阳离子经受开环以提供自由基阳离子(I+)。由于开环(I)异构体的氧化需要显著更高的电势，自由基阳离子(I+)氧化相邻分子，并被中和以提供开环异构体(I)。氧化闭环和开环异构体所需的电势可随发色团结构而变。开环和闭环异构体之间的这种相互转化在多个循环中是可重复的。被氧化以提供电子来中和自由基阳离子(I+)的相邻分子可以是闭环构型的发色团，或可以是另一相邻分子。当被氧化的相邻分子是闭环发色团时，这有助于催化开环效应——这是此类体系的优点，使得转换材料由深色转变为褪色状态，具有少于化学计量的空穴和电子注入。PCT公开WO2010/142019描述了可变透射率滤光器，其包含能够响应光和电压在亮或暗状态之间转变的材料，该材料包含既具有电致变色又具有光致变色性质的发色团。

[0005] 可通过选择在开环或闭环形式下具有较大或较小的光吸收的光致变色-电致变色二芳基乙烯化合物来改变此类滤光器的光透射性质。为了提供此类变化，需要具有改善的光致变色、电致变色或光致变色和电致变色性质的分子。此外，需要具有改善的溶解性质的分子用于并入商业产品中。

[0006] 三噻吩是许多功能性有机材料的关键构建单元。出于合成引入到更大的分子的目的，3'-溴-2,2':5',2"-三噻吩是特别令人感兴趣的。该化合物可以一步合成，并且先前已经用多种取代基官能化，通常在5和5"位置。但是，仍然需要在4和4"位置进行取代的合成路线。

[0007] 概述

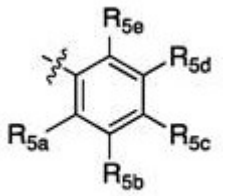
在一方面，本公开提供了根据式IA/IB的化合物，其可在光致变色和电致变色条件下在开环异构体A与闭环异构体B之间可逆地转换：

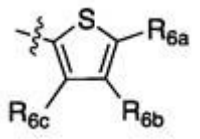


(1A) (1B)

其中：

R_1、R_2、R_3和R_4各自独立地为:H，直链或支链的、饱和或不饱和的、取代或未取代的具有1至20个碳的烷基，直链或支链的、饱和或不饱和的、取代或未取代的具有1至20个碳并包含O、S、N或Si中的一个或多个的杂烷基，或-O-R，其中R是直链或支链的、饱和或不饱和的、取代或未取代的具有1至20个碳的烷基，或直链或支链的、饱和或不饱和的、取代或未取代的具有1至20个碳并包含O、S、N或Si中的一个或多个的杂烷基；

R_5是  ；

R_6是  ；

R_{5a}、R_{5b}、R_{5c}、R_{5d}和R_{5e}各自独立地为H，直链或支链的、饱和或不饱和的、取代或未取代的具有1至20个碳的烷基，直链或支链的、饱和或不饱和的、取代或未取代的具有1至20个碳并包含O、S、N或Si中的一个或多个的杂烷基，或-O-R，其中R是直链或支链的、饱和或不饱和的、取代或未取代的具有1至20个碳的烷基，或直链或支链的、饱和或不饱和的、取代或未取代的具有1至20个碳并包含O、S、N或Si中的一个或多个的杂烷基；

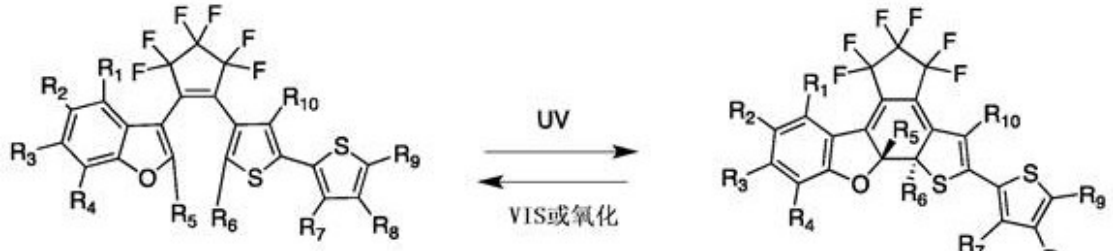
R_{6a}和R_{6b}各自独立地为H，直链或支链的、饱和或不饱和的、取代或未取代的具有1至20个碳的烷基，直链或支链的、饱和或不饱和的、取代或未取代的具有1至20个碳并包含O、S、N或Si中的一个或多个的杂烷基，或R_{6a}和R_{6b}均为$-C(R_{12})(R_{13})-$并通过$-(C(R_{14})(R_{15}))_n-$连接以形成5-、6-或7-元环，其中n分别为1、2或3，其中R_{12}、R_{13}、R_{14}和R_{15}各自独立地为H或直链或支链的、饱和或不饱和的、取代或未取代的具有1至20个碳的烷基，或直链或支链的、饱和或不饱和的、取代或未取代的具有1至20个碳并包含O、S、N或Si中的一个或多个的杂烷基；

R_{6c}是直链或支链的、饱和或不饱和的、取代或未取代的具有1至20个碳的烷基，或直链或支链的、饱和或不饱和的、取代或未取代的具有1至20个碳并包含O、S、N或Si中的一个或多个的杂烷基；

R_7、R_8和R_9各自独立地为H，直链或支链的、饱和或不饱和的、取代或未取代的具有1至20个碳的烷基，直链或支链的、饱和或不饱和的、取代或未取代的具有1至20个碳并包含O、S、N或Si中的一个或多个的杂烷基，或R_7和R_8或R_8和R_9均为-C(R_{16})(R_{17})-并通过-(C(R_{18})(R_{19}))$_n$-连接以形成5-、6-或7-元环，其中n分别为1、2或3，其中R_{16}、R_{17}、R_{18}和R_{19}各自独立地为H或直链或支链的、饱和或不饱和的、取代或未取代的具有1至20个碳的烷基，或直链或支链的、饱和或不饱和的、取代或未取代的具有1至20个碳并包含O、S、N或Si中的一个或多个的杂烷基；和

R_{10}是H或直链或支链的、饱和或不饱和的、取代或未取代的具有1至20个碳的烷基。

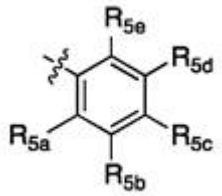
[0008] 本公开的各个方面还提供了根据式IA/IB的化合物，其可在光致变色和电致变色条件下在开环异构体A与闭环异构体B之间可逆地转换：

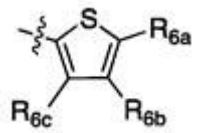


(1A) (1B)

其中：

R_1、R_2、R_3和R_4各自独立地为H，直链或支链的、饱和或不饱和的、取代或未取代的具有1至20个碳的烷基，直链或支链的、饱和或不饱和的、取代或未取代的具有1至20个碳并包含O、S、N或Si中的一个或多个的杂烷基，或-O-R，其中R是直链或支链的、饱和或不饱和的、取代或未取代的具有1至20个碳的烷基，或直链或支链的、饱和或不饱和的、取代或未取代的具有1至20个碳并包含O、S、N或Si中的一个或多个的杂烷基；

R_5是  ；

R_6是  ；

R_{5a}、R_{5b}、R_{5c}、R_{5d}和R_{5e}各自独立地为H，直链或支链的、饱和或不饱和的、取代或未取代的具有1至20个碳的烷基，直链或支链的、饱和或不饱和的、取代或未取代的具有1至20个碳并包含O、S、N或Si中的一个或多个的杂烷基，或-O-R，其中R是直链或支链的、饱和或不饱和的、取代或未取代的具有1至20个碳的烷基，或直链或支链的、饱和或不饱和的、取代或未取代的具有1至20个碳并包含O、S、N或Si中的一个或多个的杂烷基；

R_{6a}、R_{6b}和R_{6c}各自独立地为H，直链或支链的、饱和或不饱和的、取代或未取代的具有1至20个碳的烷基，直链或支链的、饱和或不饱和的、取代或未取代的具有1至20个碳并包含O、S、N或Si中的一个或多个的杂烷基，其中R_{6b}具有与R_{6a}相比相同或更大的立体尺寸，或

R_{6a}和R_{6b}均为-C(R_{12})(R_{13})-并通过-(C(R_{14})(R_{15}))$_n$-连接以形成5-、6-或7-元环，其中n分别为1、2或3，其中R_{12}、R_{13}、R_{14}和R_{15}各自独立地为H或直链或支链的、饱和或不饱和的、取代或未取代的具有1至20个碳的烷基，或直链或支链的、饱和或不饱和的、取代或未取代的具有1至20个碳并包含O、S、N或Si中的一个或多个的杂烷基；

R_7、R_8和R_9各自独立地为H，直链或支链的、饱和或不饱和的、取代或未取代的具有1至20个碳的烷基，直链或支链的、饱和或不饱和的、取代或未取代的具有1至20个碳并包含O、S、N或Si中的一个或多个的杂烷基，或R_7和R_8或R_8和R_9均为-C(R_{16})(R_{17})-并通过-(C(R_{18})(R_{19}))$_n$-连接以形成5-、6-或7-元环，其中n分别为1、2或3，其中R_{16}、R_{17}、R_{18}和R_{19}各自独立地为H或直链或支链的、饱和或不饱和的、取代或未取代的具有1至20个碳的烷基，或直链或支链的、饱和或不饱和的、取代或未取代的具有1至20个碳并包含O、S、N或Si中的一个或多个的杂烷基；和

R_{10}是H或直链或支链的、饱和或不饱和的、取代或未取代的具有1至20个碳的烷基。

[0009] 本公开的各个方面还提供了合成4,4”-取代的2,2':5',2”-三噻吩的方法，该方法包括使三噻吩底物与超过2摩尔当量的路易斯酸和超过2摩尔当量的亲电子试剂在室温下反应，其中三噻吩底物是包含超过两个噻吩的聚噻吩，并且其中合成超出5,5”-取代的2,2'-5',5”-三噻吩的4,4”-取代的2,2':5',2”-三噻吩。

[0010] 本发明的其它方面和特征在结合所附权利要求阅读对本发明的具体实施方案的以下描述后对本领域普通技术人员将变得显而易见。

[0011] 附图概述

在示出本发明的实施方案的附图中：

图1显示了在存在或不存在UV阻隔膜的情况下，发色团对于两种光源——365纳米和太阳光模拟器(SS)在各种波长的光(x轴，以nm计)下的吸光度(y轴)。实线——褪色状态下发色团的吸光度曲线(“褪色”－实线)；A：具有UV阻隔膜的太阳光模拟器；B：不具有UV阻隔膜的太阳光模拟器；和D：不具有UV阻隔膜的365纳米光源。

[0012] 图2显示了对可在结构异构体(IA)和(IB)之间可逆地转化的发色团，在340纳米下线性插值至0.5 MJ/m^{2}的暴露能量的残留发色团和降解产物的量的图示。

[0013] 图3显示了发色团S364及其降解产物。

[0014] 图4显示了以透视取向观察的发色团S364的Minus-HF降解产物的晶体结构。

[0015] 图5显示了通过R_{6c}处的取代基阻挡Minus-HF降解的形成。

[0016] 图6显示了对于根据方法1的发色团，在340纳米下线性插值至0.5 MJ/m^{2}的暴露能量的残留发色团和降解产物的量的图示。

[0017] 图7显示了发色团S340与S377之间关于内部噻吩旋转的比较。

[0018] 图8显示了对于根据方法1和方法2的发色团，在340纳米下线性插值至0.5 MJ/m^{2}的暴露能量的残留发色团和降解产物的量的图示。

[0019] 图9显示了用IUPAC编号标记的3'-溴-2,2':5',2”-三噻吩取代基位置。

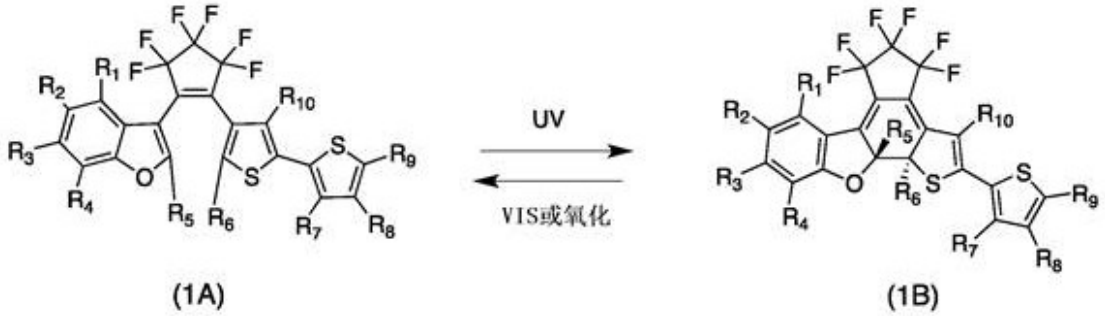
[0020] 图10显示了3'-溴-5,5''-二叔丁基-2,2':5',2''-三噻吩在$CDCl_3$中的^{1}H NMR谱。

[0021] 图11显示了3'-溴-4,4''-二叔丁基-2,2':5',2''-三噻吩在$CDCl_3$中的^{1}H NMR谱。

[0022] 详细描述

在本公开的上下文中，根据被理解为这些术语的普通含义的含义使用各种术语。

[0023] 在各种实施方案中，本公开提供了根据式IA/IB的化合物，其可在光致变色和电致变色条件下在开环异构体A与闭环异构体B之间可逆地转换：



(1A) (1B)

其中：

R_1、R_2、R_3和R_4各自独立地为：

H，

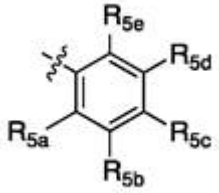
直链或支链的、饱和或不饱和的、取代或未取代的具有1至20个碳的烷基，

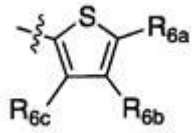
直链或支链的、饱和或不饱和的、取代或未取代的具有1至20个碳并包含O、S、N或Si中的一个或多个的杂烷基，或

-O-R，其中R是

直链或支链的、饱和或不饱和的、取代或未取代的具有1至20个碳的烷基，或

直链或支链的、饱和或不饱和的、取代或未取代的具有1至20个碳并包含O、S、N或Si中的一个或多个的杂烷基；

R_5是  ；

R_6是  ；

R_{5a}、R_{5b}、R_{5c}、R_{5d}和R_{5e}各自独立地为：

H，

直链或支链的、饱和或不饱和的、取代或未取代的具有1至20个碳的烷基，

直链或支链的、饱和或不饱和的、取代或未取代的具有1至20个碳并包含O、S、N或Si中的一个或多个的杂烷基，或

-O-R，其中R是

直链或支链的、饱和或不饱和的、取代或未取代的具有1至20个碳的烷基，或

直链或支链的、饱和或不饱和的、取代或未取代的具有1至20个碳并包含O、S、N或Si中的一个或多个的杂烷基；

R_{6a}和R_{6b}各自独立地为：

H，

直链或支链的、饱和或不饱和的、取代或未取代的具有1至20个碳的烷基，

直链或支链的、饱和或不饱和的、取代或未取代的具有1至20个碳并包含O、S、N或Si中的一个或多个的杂烷基，或

R_{6a}和R_{6b}均为-C(R_{12})(R_{13})-并通过-(C(R_{14})(R_{15}))$_n$-连接以形成5-、6-或7-元环，其中n分别为1、2或3，其中R_{12}、R_{13}、R_{14}和R_{15}各自独立地为H或直链或支链的、饱和或不饱和的、取代或未取代的具有1至20个碳的烷基，或直链或支链的、饱和或不饱和的、取代或未取代的具有1至20个碳并包含O、S、N或Si中的一个或多个的杂烷基；

R_{6c}是

直链或支链的、饱和或不饱和的、取代或未取代的具有1至20个碳的烷基，或

直链或支链的、饱和或不饱和的、取代或未取代的具有1至20个碳并包含O、S、N或Si中的一个或多个的杂烷基；

R_7、R_8和R_9各自独立地为：

H，

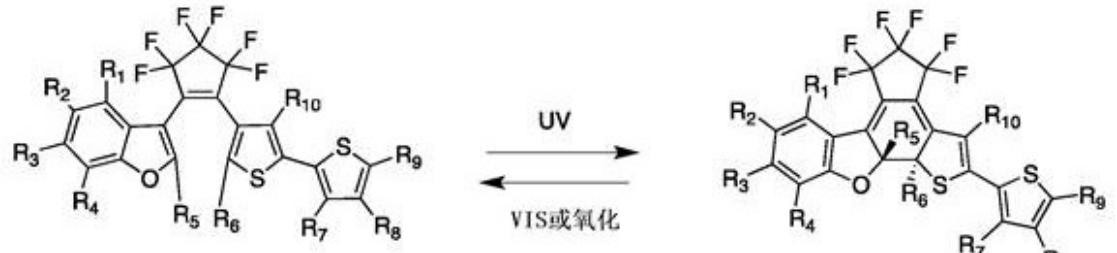
直链或支链的、饱和或不饱和的、取代或未取代的具有1至20个碳的烷基，

直链或支链的、饱和或不饱和的、取代或未取代的具有1至20个碳并包含O、S、N或Si中的一个或多个的杂烷基，或

R_7和R_8或R_8和R_9均为-C(R_{16})(R_{17})-并通过-(C(R_{18})(R_{19}))$_n$-连接以形成5-、6-或7-元环，其中n分别为1、2或3，其中R_{16}、R_{17}、R_{18}和R_{19}各自独立地为H或直链或支链的、饱和或不饱和的、取代或未取代的具有1至20个碳的烷基，或直链或支链的、饱和或不饱和的、取代或未取代的具有1至20个碳并包含O、S、N或Si中的一个或多个的杂烷基；和

R_{10}是H或直链或支链的、饱和或不饱和的、取代或未取代的具有1至20个碳的烷基。

[0024] 在各种实施方案中，本公开还提供了根据式IA/IB的化合物，其可在光致变色和电致变色条件下在开环异构体A与闭环异构体B之间可逆地转换：



(1A) (1B)

其中：

R_1、R_2、R_3和R_4各自独立地为：

H，

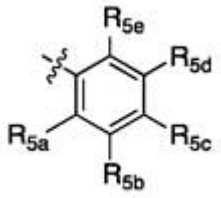
直链或支链的、饱和或不饱和的、取代或未取代的具有1至20个碳的烷基，

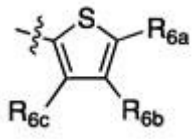
直链或支链的、饱和或不饱和的、取代或未取代的具有1至20个碳并包含O、S、N或Si中的一个或多个的杂烷基，或

-O-R，其中R是

直链或支链的、饱和或不饱和的、取代或未取代的具有1至20个碳的烷基，或

直链或支链的、饱和或不饱和的、取代或未取代的具有1至20个碳并包含O、S、N或Si中的一个或多个的杂烷基；

R_5是  ；

R_6是  ；

R_{5a}、R_{5b}、R_{5c}、R_{5d}和R_{5e}各自独立地为：

H，

直链或支链的、饱和或不饱和的、取代或未取代的具有1至20个碳的烷基，

直链或支链的、饱和或不饱和的、取代或未取代的具有1至20个碳并包含O、S、N或Si中的一个或多个的杂烷基，或

-O-R，其中R是

直链或支链的、饱和或不饱和的、取代或未取代的具有1至20个碳的烷基，或

直链或支链的、饱和或不饱和的、取代或未取代的具有1至20个碳并包含O、S、N或Si中的一个或多个的杂烷基；

R_{6a}、R_{6b}和R_{6c}各自独立地为：

H，

直链或支链的、饱和或不饱和的、取代或未取代的具有1至20个碳的烷基，

直链或支链的、饱和或不饱和的、取代或未取代的具有1至20个碳并包含O、S、N或Si中的一个或多个的杂烷基，

其中R_{6b}具有与R_{6a}相比相同或更大的立体尺寸，或

R_{6a}和R_{6b}均为-C(R_{12})(R_{13})-并通过-(C(R_{14})(R_{15}))$_n$-连接以形成5-、6-或7-元环，其中n分别为1、2或3，其中R_{12}、R_{13}、R_{14}和R_{15}各自独立地为H或直链或支链的、饱和或不饱和的、取代或未取代的具有1至20个碳的烷基，或直链或支链的、饱和或不饱和的、取代或未取代的具有1至20个碳并包含O、S、N或Si中的一个或多个的杂烷基；

R_7、R_8和R_9各自独立地为：

H，

直链或支链的、饱和或不饱和的、取代或未取代的具有1至20个碳的烷基，

直链或支链的、饱和或不饱和的、取代或未取代的具有1至20个碳并包含O、S、N或Si中的一个或多个的杂烷基，或

R_7和R_8或R_8和R_9均为-C(R_{16})(R_{17})-并通过-(C(R_{18})(R_{19}))$_n$-连接以形成5-、6-或7-元环，其中n分别为1、2或3，其中R_{16}、R_{17}、R_{18}和R_{19}各自独立地为H或直链或支链的、饱和或不饱和的、取代或未取代的具有1至20个碳的烷基，或直链或支链的、饱和或不饱和的、取代或未取代的具有1至20个碳并包含O、S、N或Si中的一个或多个的杂烷基；和

R_{10}是H或直链或支链的、饱和或不饱和的、取代或未取代的具有1至20个碳的烷基。

[0025] 与其它二芳基乙烯化合物相比，这些化合物令人惊讶地表现出改善的光稳定性，以及在有机溶剂中提高的溶解性。这些性质使得本文中公开的化合物优选用于商业产品开

发。

[0026] 发色团必须基于其化学结构和所得物理性质满足许多性能标准以便适用于商业应用，如外部装配玻璃和滤光器。例如，化合物需要在光稳态下具有高吸光度。

[0027] 术语“光稳态”(PSS)是指化合物或材料的平衡状态，其中在用光谱给定区域中的光照射时，闭环(正向)反应的速率等于开环反应的速率。换句话说，开环异构体对闭环异构体的比处于平衡。PSS可参照光源，或参照光的类型，例如QUV、氙弧灯、Q-SUN、天然或过滤的日光、UV、VIS、IR、NIR、全光谱等等，或参照特定的波长或波长范围，或在存在或不存在滤光器的情况下来表示。一些开环和闭环异构体可响应不同波长的光经受从一种到另一种的异构化。如果使用其中仅有一种异构体吸收的光波长时，照射导致向另一形式的完全异构化。254 nm、313 nm或365 nm的光通常用于研究UV吸收异构体，但这可能不代表在其它光条件(包括可见光谱如天然或模拟的日光(“全光谱”光)和/或采用阻隔光的一部分UV分量的滤光器)下的PSS。例如，在闭环(暗)状态下，可见范围内的最大吸光度的量级可随光源而改变(图1)。可见区中该峰值处的波长可被称为λmax或λmax。图1中的线D显示了暴露于365纳米光源时化合物的吸收曲线。当来自太阳光模拟器(氙弧灯)的全光谱光用作光源时(线B)，在UV分量诱导的闭环(暗)状态和光的可见分量诱导的开环(褪色)状态之间实现平衡。在光程中包含UV阻隔层(线A)可减少光的UV分量，并且由可见光分量诱导的开环反应变得更显著。不同的化合物可表现出对入射光组成的不同反应。当需要时，开环和闭环异构体在PSS下的比可通过^{1}H NMR光谱法来量化，如US 7,777,055中所描述的那样。在各种实施方案中，在光稳态(PSS)下具有提高的吸光度、或具有提高的对比度的化合物是超出其它二芳基乙烯化合物的改进。在可见范围内具有更大吸光度的化合物可以在制剂或材料中以较少量使用以实现所需对比度，而在PSS下具有较低吸光度的化合物可需要更高的浓度才能实现所需对比度。

[0028] 本文中所用的“对比度”是暗状态和亮状态下材料的透光率的比。例如，材料在暗状态下可允许大约10%的可见光透射(10% VLT)，并且在褪色或亮状态下允许大约60%的可见光透射(60% VLT)，提供6:1的对比度。根据本发明的各种实施方案，材料可具有至少大约2至大约20或更大，或其间的任意量或范围，例如大约2、3、4、5、6、7、8、9、10、11、12、13、14、15、16、17、18、19或20的对比度。在一些实施方案中，具有较暗的PSS(在λmax处较大的吸光度)的化合物可提供更大的对比度。

[0029] 在各种实施方案中，在PSS下，一部分发色团将在闭环异构体中，具有小的但非零份额的开环异构体。开环异构体的氧化电势可比闭环异构体的氧化电势更偏阳极。暴露于远超氧化闭环异构体所需的电势可导致开环异构体的氧化，该氧化可为不可逆的，并导致发色团的电化学诱导的降解。

[0030] 由此，在各种实施方案中，阳极发色团相对于Ag/AgCl 参比电极可对闭环异构体具有大约0.4 V至1.2 V的氧化电势且对开环异构体具有大约1.0 V至2.5 V的氧化电势。在各种实施方案中，开环异构体的氧化电势比闭环异构体的氧化电势更偏阳极大约250 mV。例如，氧化电势可比闭环异构体的氧化电势更偏阳极大约260 mV、大约280 mV、大约300 mV、大约320 mV、大约340 mV、大约360 mV、大约380 mV、大约400 mV、大约420 mV、大约440 mV、或大约460 mV。

[0031] 在各种实施方案中，发色团充当阳极物类，并且阴极物类包含在具有发色团的转

换材料中，以平衡转换材料的氧化还原化学。在各种实施方案中，阴极物类相对于发色团的量以小于化学计量的量包含在转换材料中。阴极物类的还原电势应当合适地与阳极发色团的氧化电势相配。如果阴极物类的还原电势太过接近阳极发色团的氧化电势，可发生自发的电子转移，在未施加电的情况下引发发色团的开环氧化。通过选择在氧化和还原形式下均稳定且具有比阳极发色团更负的还原电势的阴极物类，可在没有施加电压的情况下防止发色团或包含发色团的转换材料的氧化褪色。在一些实施方案中，阴极物类的还原电势可比转换材料中一种或多种发色团的闭环氧化电势较不偏阳极大约100 mV、大约200 mV、大约300 mV、大约400 mV、大约500 mV、大约600 mV、大约700 mV、大约800 mV、大约900 mV、大约1000 mV、大约1100 mV、大约1200 mV或更多。在各种实施方案中，阴极物类的还原电势可比转换材料中一种或多种发色团的闭环氧化电势较不偏阳极至少400 mV。合适的阴极物类描述在PCT公开WO2013/044371中。

[0032] 光稳定性(对光诱导降解的耐受性)可通过化合物或包含该化合物的材料在光暴露下降解至某一点所需的时间量来量度。光暴露可为恒定的或周期性的。化合物或包含化合物的材料的透光率或吸光度可在测试前在亮状态和暗状态二者下测定以确定对比度。在测试过程中，可监控对比度(周期地或连续地)，当对比度落在所选范围外或低于所选范围时，或当对比度降低至原始对比度的一定百分比时，可确定化合物或材料不合格。光稳定性也可参照光源或参照光的类型来表示。在测试用于诸如外部装配玻璃或滤光器的应用的发色团方面，溶剂中合适的发色团应表现出在340纳米和82℃的黑板温度下测得的在0.5 MJ/m^2的模拟日光暴露下小于10%的降解。

[0033] 术语“转换电压”、“转换电势”和“电势”是指化合物或包含化合物的材料实现褪色或明亮状态所需要的电势。转换电压可进一步指电压和转换时间之间的关系。为了评价化合物或包含化合物的材料的转换电压，可通过暴露于光源使材料首先变暗，随后使电流以限定的电压或电压范围穿过材料，并评估直到获得明亮状态(clear state)或期望的光透射性提高为止的时间。转换电压可以表示为电压或电压范围，例如大约2.5伏、大约2.2伏、或小于大约2伏。在一些实施方案中，化合物或包含化合物的材料具有大约0.5伏至大约5伏、大约1伏至大约2.5伏、或其间的任何电压或电压范围的转换电势。

[0034] 术语“转换时间”是指化合物或包含化合物的材料从暗状态转换为亮(或褪色或明亮)状态，或从亮(或褪色或明亮)状态转换为暗状态、或改变限定量的透光率所需的时间。

[0035] 在包含两个或更多个发色团的各种实施方案中，发色团对开环异构体和/或闭环异构体可具有不同的氧化电势。为了允许氧化闭环异构体，同时避免氧化开环异构体，可选择具有密切匹配的闭环氧化电势的发色团的组合。在一些实施方案中，第一发色团的闭环氧化电势可在第二发色团的闭环氧化电势的0至200 mV之内。在一些实施方案中，第一和第二发色团的闭环氧化电势可相隔大约0至大约200 mV，或其间的任意量或范围，例如10、20、30、40、50、60、70、80、90、100、110、120、130、140、150、160、170、180或190 mV。

[0036] 在各种实施方案中，可合意的是转换材料提供由暗状态向褪色状态或亮状态的均匀转变。对此类实施方案，可选择第一和第二发色团以具有相同或非常接近的闭环氧化电势，使得两种闭环异构体以基本相同的速率被氧化。在另一些实施方案中，可合意的是转换材料通过一种或多种中间颜色状态来转变，其中单个发色团物类的着色是显著的。通过选择具有闭环氧化电势小于第二发色团(的闭环氧化电势)的第一发色团，该第一发色团可在

第二发色团之前完全转变为其褪色状态，使得第二发色团(在完成向完全褪色状态或亮状态的转变之前)的暗状态着色更明显。

[0037] 除了电化学相容性外，在开环和闭环构型中，发色团还应当与所选溶剂组分(一种或超过一种溶剂组合以提供溶剂组分)具有足够的溶解性和相容性。转换材料的溶剂组分溶解制剂组分并促进发色团和阴极物类通过制剂扩散到电极中和从电极扩散。所有氧化还原状态的发色团均可溶于溶剂以避免沉淀、结晶或电极被不溶性材料钝化。溶剂通常是惰性的，并且不参与任何副反应或随风化经受降解。合适的溶剂可包括环状碳酸酯、碳酸酯、烷基醚、酯、二酯或内酯。

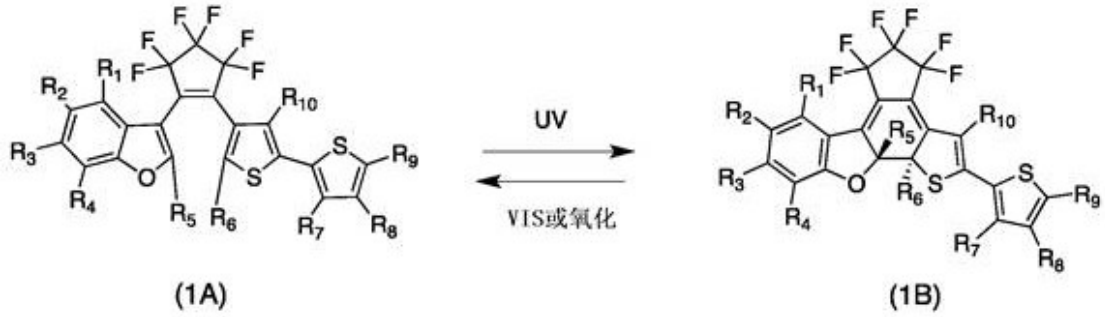
[0038] 例如，溶剂组分可包含以下中的一种或多种：三甘醇二甲醚、四甘醇二甲醚、碳酸1,2-丙烯酯、碳酸乙烯酯、碳酸1,2-丁烯酯、碳酸2,3-丁烯酯、δ-戊内酯、3-甲基-2-噁唑烷酮、四甲基脲、丁内酯、环戊酮、乙二醇苯基醚、二乙二醇单丁醚、二乙基琥珀酸酯、二甲基戊二酸酯、二乙二醇正丁醚乙酸酯、二异丁基己二酸酯、二己基壬二酸酯、二乙基马来酸酯、二异辛基壬二酸酯、三乙二醇单丁基醚(丁氧基三甘醇)、二异辛基十二烷二酸酯、2-(2-乙基己基氧基)乙醇、甘油基三乙酸酯、四亚甲基亚砜、二丁基己二酸酯、3-十二烷基七甲基三硅氧烷、二乙基癸二酸酯、二丁基衣康酸酯、1,4-丁二醇、丁基亚砜、二乙二醇、辛酸辛酯、辛酸己酯、二异癸基己二酸酯、二乙二醇单乙醚乙酸酯、1,3/1,4-环己烷二甲醇、1-癸醇、2-甲基戊二腈、棕榈酸甲酯、三(丙二醇)丁基醚、1-十二烷醇、十四烷、二乙二醇己醚、二辛醚、硬脂酸甲酯、己酸己酯、丁基二甘醇二甲醚、三异戊基胺、双(2-乙基己基)癸二酸酯、1,5-二氰基戊烷、二异丁基富马酸酯、2,2,4-三甲基-1.3-戊二醇二苯甲酸酯、聚(乙二醇)单月桂酸酯、聚(乙二醇)单油酸酯、六乙基二硅氧烷、聚(乙二醇)二油酸酯、三乙二醇二-2-乙基丁酸酯、三丁酸甘油酯、1,2,3-丙烷三基酯、四亚甲基砜(环丁砜)、聚乙二醇二甲醚、双(2-乙基己酯)己二酸酯、四乙二醇、六-十甲基七硅氧烷、对苯二甲酸二辛酯、双[2-(2-丁氧基乙氧基)乙基]己二酸酯、三乙二醇双(2-乙基己酸酯)、碳酸1,3-丙烯酯、三乙二醇单甲醚(甲氧基三甘醇)、三乙二醇单乙醚(乙氧基三甘醇)、18-冠-醚、1,3-二甲基咪唑啉酮、聚(乙二醇)双(2-乙基己酸酯)、1,5-戊二醇、二(乙二醇)二苯甲酸酯、2-乙基己基-(s)-乳酸酯、三丙二醇、二丙二醇、2,2,4-三甲基-1,3-戊二醇单异丁酸酯(“Texanol”)、三(丙二醇)甲基醚、二(丙二醇)二苯甲酸酯、二丙二醇正丁醚、二乙基壬二酸酯、二甲基己二酸酯、二乙基己二酸酯、聚(丙二醇)二苯甲酸酯、丙二醇苯基醚、聚(乙二醇)二苯甲酸酯；2-乙基-1,3-己二醇、丙二醇二乙酸酯、二甲基戊二酸酯、二乙基-2-二甲基戊二酸酯、二甲基-2-甲基戊二酸酯(“Rhodiasolv IRIS”)等等。在各种实施方案中，溶剂不包含水。

[0039] 具有更大溶解度的化合物允许向组合物中并入具有更大浓度的有色分子的制剂或材料。这可允许在PSS下具有较低吸光度的化合物提高对比度。化合物的增溶基团的实例包括烷氧基、醚基团、酯基团或甲硅烷氧基。在各种实施方案中，化合物在室温下以大约6重量%、7重量%、8重量%、9重量%、10重量%或更高可溶于溶剂组分以便进行确定化合物是否具有作为外部装配玻璃或滤光器的应用的测试。如果化合物在溶剂组分中的溶解度过低，根据化合物的使用条件，在闭环构型中可无法实现充分变暗。

[0040] 除了以上外，发色团应当对开环和闭环异构体均具有可接受的颜色。例如，发色团的开环异构体应具有对于2×10^{-5} M 溶液在1厘米光程比色杯中测得的小于大约10的黄度指数(YI)和在400 nm下的吸光度。对于发色团的闭环异构体，λmax应为大约475 nm至700

nm,可根据所需颜色和组合物中发色团的数量调节。

[0041] 在各种实施方案中,与其它二芳基乙烯化合物相比,可在光致变色和电致变色条件下在开环异构体A与闭环异构体B之间可逆地转换的根据式IA/IB的化合物实现了这些性质——在PSS下的高吸光度、在室温下在溶剂中6重量%或更大的溶解度、对闭环和开环异构体二者可接受的颜色、高光稳定性和可接受的氧化电势:



(1A) (1B)

其中:

R_1、R_2、R_3和R_4各自独立地为:

H,

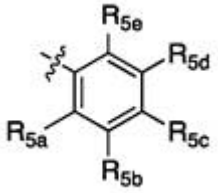
直链或支链的、饱和或不饱和的、取代或未取代的具有1至20个碳的烷基,

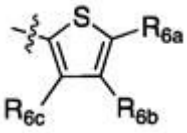
直链或支链的、饱和或不饱和的、取代或未取代的具有1至20个碳并包含O、S、N或Si中的一个或多个的杂烷基,或

-O-R,其中R是

直链或支链的、饱和或不饱和的、取代或未取代的具有1至20个碳的烷基,或

直链或支链的、饱和或不饱和的、取代或未取代的具有1至20个碳并包含O、S、N或Si中的一个或多个的杂烷基;

R_5是  ;

R_6是  ;

R_{5a}、R_{5b}、R_{5c}、R_{5d}和R_{5e}各自独立地为:

H,

直链或支链的、饱和或不饱和的、取代或未取代的具有1至20个碳的烷基,

直链或支链的、饱和或不饱和的、取代或未取代的具有1至20个碳并包含O、S、N或Si中的一个或多个的杂烷基,或

-O-R,其中R是

直链或支链的、饱和或不饱和的、取代或未取代的具有1至20个碳的烷基,或

直链或支链的、饱和或不饱和的、取代或未取代的具有1至20个碳并包含O、S、N或Si中的一个或多个的杂烷基;

R_{6a}和R_{6b}各自独立地为：

H，

直链或支链的、饱和或不饱和的、取代或未取代的具有1至20个碳的烷基，

直链或支链的、饱和或不饱和的、取代或未取代的具有1至20个碳并包含O、S、N或Si中的一个或多个的杂烷基，或

R_{6a}和R_{6b}均为-C(R_{12})(R_{13})-并通过-(C(R_{14})(R_{15}))$_n$-连接以形成5-、6-或7-元环，其中n分别为1、2或3，其中R_{12}、R_{13}、R_{14}和R_{15}各自独立地为H或直链或支链的、饱和或不饱和的、取代或未取代的具有1至20个碳的烷基，或直链或支链的、饱和或不饱和的、取代或未取代的具有1至20个碳并包含O、S、N或Si中的一个或多个的杂烷基；

R_{6c}是

直链或支链的、饱和或不饱和的、取代或未取代的具有1至20个碳的烷基，或

直链或支链的、饱和或不饱和的、取代或未取代的具有1至20个碳并包含O、S、N或Si中的一个或多个的杂烷基；

R_7、R_8和R_9各自独立地为：

H，

直链或支链的、饱和或不饱和的、取代或未取代的具有1至20个碳的烷基，

直链或支链的、饱和或不饱和的、取代或未取代的具有1至20个碳并包含O、S、N或Si中的一个或多个的杂烷基，或

R_7和R_8或R_8和R_9均为-C(R_{16})(R_{17})-并通过-(C(R_{18})(R_{19}))$_n$-连接以形成5-、6-或7-元环，其中n分别为1、2或3，其中R_{16}、R_{17}、R_{18}和R_{19}各自独立地为H或直链或支链的、饱和或不饱和的、取代或未取代的具有1至20个碳的烷基，或直链或支链的、饱和或不饱和的、取代或未取代的具有1至20个碳并包含O、S、N或Si中的一个或多个的杂烷基；和

R_{10}是H或直链或支链的、饱和或不饱和的、取代或未取代的具有1至20个碳的烷基。

[0042] 在各种实施方案中，上文提到的所有直链或支链的、饱和或不饱和的、取代或未取代的烷基和直链或支链的、饱和或不饱和的、取代或未取代的杂烷基具有1至10个碳。

[0043] 在各种实施方案中，R_{6c}是甲基、乙基、丙基、丁基、戊基或己基。在各种实施方案中，R_{6c}是甲基、乙基或丙基。在各种实施方案中，R_{6c}是甲基。

[0044] 在各种实施方案中，R_{6b}是H，且R_{6a}是甲基、乙基、丙基或丁基。在各种实施方案中，R_{6b}是H，且R_{6a}是叔丁基。

[0045] 在各种实施方案中，R_{6a}和R_{6b}各自为-C(R_{12})(R_{13})-并通过-(C(R_{14})(R_{15}))$_2$-连接以形成6-元环，其中R_{12}、R_{13}、R_{14}和R_{15}各自独立地为H或直链或支链的、饱和或不饱和的、取代或未取代的具有1至20个碳的烷基，或直链或支链的、饱和或不饱和的、取代或未取代的具有1至20个碳并包含O、S、N或Si中的一个或多个的杂烷基。在各种实施方案中，R_{12}和R_{13}各自独立地为H或直链或支链的、饱和或不饱和的、取代或未取代的具有1至20个碳的烷基，或直链或支链的、饱和或不饱和的、取代或未取代的具有1至20个碳并包含O、S、N或Si中的一个或多个的杂烷基，且R_{14}和R_{15}是H。在各种实施方案中，R_{12}和R_{13}各自独立地为甲基、乙基、丙基或丁基，且R_{14}和R_{15}是H。在各种实施方案中，R_{12}和R_{13}是甲基，且R_{14}和R_{15}是H。

[0046] 在各种实施方案中，R_{5a}、R_{5b}、R_{5d}和R_{5e}是H。

[0047] 在各种实施方案中，R_{5c}是甲基、乙基、丙基、丁基、戊基或己基。在各种实施方案中，

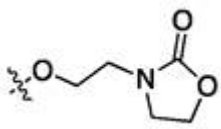
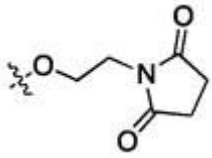
R_{5c}是叔丁基。

[0048] 在各种实施方案中，R_{10}是H。

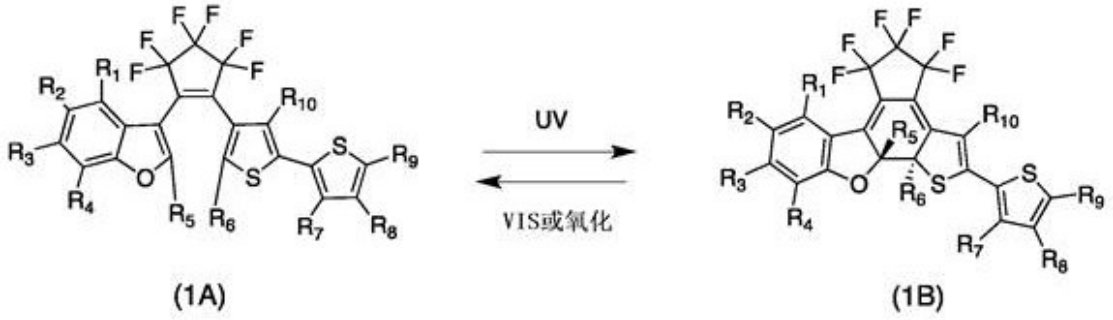
[0049] 在各种实施方案中，R_7和R_8是H，且R_9是甲基、乙基、丙基、丁基、戊基或己基。在各种实施方案中，R_7和R_8是H，且R_9是叔丁基。

[0050] 在各种实施方案中，R_7是甲基、乙基、丙基或丁基，R_8是H，且R_9是甲基、乙基、丙基、丁基、戊基或己基。在各种实施方案中，R_7是甲基，R_8是H，且R_9是叔丁基。

[0051] 在各种实施方案中，R_8和R_9各自是-C(R_{16})(R_{17})-并通过-(C(R_{18})(R_{19}))$_2$-连接以形成6-元环，其中R_{16}、R_{17}、R_{18}和R_{19}各自独立地为H或直链或支链的、饱和或不饱和的、取代或未取代的具有1至20个碳的烷基，或直链或支链的、饱和或不饱和的、取代或未取代的具有1至20个碳并包含O、S、N或Si中的一个或多个的杂烷基。在各种实施方案中，R_{16}和R_{17}各自独立地为H或直链或支链的、饱和或不饱和的、取代或未取代的具有1至20个碳的烷基，或直链或支链的、饱和或不饱和的、取代或未取代的具有1至20个碳并包含O、S、N或Si中的一个或多个的杂烷基，且R_{18}和R_{19}是H。在各种实施方案中，R_{16}和R_{17}各自独立地为甲基、乙基、丙基或丁基，且R_{18}和R_{19}是H。在各种实施方案中，R_{16}和R_{17}是甲基，且R_{18}和R_{19}是H。

[0052] 在各种实施方案中，R_1和R_4是H，且R_2和R_3是-O-R，其中R是直链或支链的、饱和或不饱和的、取代或未取代的具有1至8个碳并包含O、N或S的杂烷基。在各种实施方案中，R是直链或支链的、饱和或不饱和的、取代或未取代的具有1至8个碳并包含O的杂烷基。在各种实施方案中，R_1和R_4是H，且R_2和R_3是-OCH_3、-O(CH_2)$_3$$CO_2CH_2CH_3$、-$OCH_2CH_2OCH_3$、-$OCH_2CH_2CH_2OCH_3$、-O($CH_2CH_2O$)$_3$$CH_3$、-OC(O)$CH_3$、 或 。在各种实施方案中，R_1和R_4是H，且R_2和R_3是-OCH_3或-O(CH_2)$_3$$CO_2CH_2CH_3$。

[0053] 这些性质也用根据式IA/IB的化合物来实现，所述化合物可在光致变色和电致变色条件下在开环异构体A与闭环异构体B之间可逆地转换：



(1A) (1B)

其中：

R_1、R_2、R_3和R_4各自独立地为：

H，

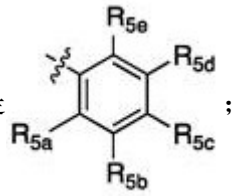
直链或支链的、饱和或不饱和的、取代或未取代的具有1至20个碳的烷基，

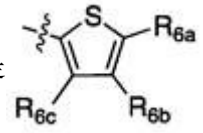
直链或支链的、饱和或不饱和的、取代或未取代的具有1至20个碳并包含O、S、N或Si中的一个或多个的杂烷基，或

-O-R，其中R是

直链或支链的、饱和或不饱和的、取代或未取代的具有1至20个碳的烷基，或

直链或支链的、饱和或不饱和的、取代或未取代的具有1至20个碳并包含O、S、N或Si中的一个或多个的杂烷基；

R_5是；

R_6是；

R_{5a}、R_{5b}、R_{5c}、R_{5d}和R_{5e}各自独立地为：

H，

直链或支链的、饱和或不饱和的、取代或未取代的具有1至20个碳的烷基，

直链或支链的、饱和或不饱和的、取代或未取代的具有1至20个碳并包含O、S、N或Si中的一个或多个的杂烷基，或

-O-R，其中R为

直链或支链的、饱和或不饱和的、取代或未取代的具有1至20个碳的烷基，或

直链或支链的、饱和或不饱和的、取代或未取代的具有1至20个碳并包含O、S、N或Si中的一个或多个的杂烷基；

R_{6a}、R_{6b}和R_{6c}各自独立地为：

H，

直链或支链的、饱和或不饱和的、取代或未取代的具有1至20个碳的烷基，

直链或支链的、饱和或不饱和的、取代或未取代的具有1至20个碳并包含O、S、N或Si中的一个或多个的杂烷基，

其中R_{6b}具有与R_{6a}相比相同或更大的立体尺寸，或

R_{6a}和R_{6b}均为-C(R_{12})(R_{13})-并通过-(C(R_{14})(R_{15}))$_n$-连接以形成5-、6-或7-元环，其中n分别为1、2或3，其中R_{12}、R_{13}、R_{14}和R_{15}各自独立地为H或直链或支链的、饱和或不饱和的、取代或未取代的具有1至20个碳的烷基，或直链或支链的、饱和或不饱和的、取代或未取代的具有1至20个碳并包含O、S、N或Si中的一个或多个的杂烷基；

R_7、R_8和R_9各自独立地为：

H，

直链或支链的、饱和或不饱和的、取代或未取代的具有1至20个碳的烷基，

直链或支链的、饱和或不饱和的、取代或未取代的具有1至20个碳并包含O、S、N或Si中的一个或多个的杂烷基，或

R_7和R_8或R_8和R_9均为-C(R_{16})(R_{17})-并通过-(C(R_{18})(R_{19}))$_n$-连接以形成5-、6-或7-元环，其中n分别为1、2或3，其中R_{16}、R_{17}、R_{18}和R_{19}各自独立地为H或直链或支链的、饱和或不饱和的、取代或未取代的具有1至20个碳的烷基，或直链或支链的、饱和或不饱和的、取代或未取代的具有1至20个碳并包含O、S、N或Si中的一个或多个的杂烷基；和

R_{10}是H或直链或支链的、饱和或不饱和的、取代或未取代的具有1至20个碳的烷基。

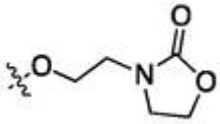
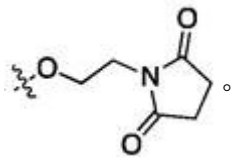
[0054] 在各种实施方案中，上文提及的所有直链或支链的、饱和或不饱和的、取代或未取代的烷基和直链或支链的、饱和或不饱和的、取代或未取代的杂烷基具有1至10个碳。

[0055] 在各种实施方案中，R_{6b}不为H。

[0056] 在各种实施方案中，R_{6a}和R_{6c}为H，且R_{6b}为甲基、乙基、丙基、丁基、戊基或己基。在各种实施方案中，R_{6a}和R_{6c}为H，且R_{6b}为叔丁基。

[0057] 在各种实施方案中，R_{6a}和R_{6b}各自为$-C(R_{12})(R_{13})-$并通过$-(C(R_{14})(R_{15}))_2-$连接以形成6-元环，其中R_{12}、R_{13}、R_{14}和R_{15}各自独立地为H或直链或支链的、饱和或不饱和的、取代或未取代的具有1至20个碳的烷基，或直链或支链的、饱和或不饱和的、取代或未取代的具有1至20个碳并包含O、S、N或Si中的一个或多个的杂烷基。在各种实施方案中，R_{12}和R_{13}各自独立地为H或直链或支链的、饱和或不饱和的、取代或未取代的具有1至20个碳的烷基，或直链或支链的、饱和或不饱和的、取代或未取代的具有1至20个碳并包含O、S、N或Si中的一个或多个的杂烷基，且R_{14}和R_{15}是H。在各种实施方案中，R_{12}和R_{13}各自独立地为甲基、乙基、丙基或丁基，且R_{14}和R_{15}是H。在各种实施方案中，R_{12}和R_{13}是甲基，且R_{14}和R_{15}是H。

[0058] 在各种实施方案中，R_{5a}、R_{5b}、R_{5d}和R_{5e}是H，且R_{5c}是甲基、乙基、丙基、丁基、戊基或己基。在各种实施方案中，R_{5a}、R_{5b}、R_{5d}和R_{5e}是H，且R_{5c}是叔丁基。

[0059] 在各种实施方案中，R_1和R_4是H，且R_2和R_3独立地为直链或支链的、饱和或不饱和的、取代或未取代的具有1至8个碳并包含O或N中的一个或多个的杂烷基。在各种实施方案中，R_1和R_4是H，且R_2和R_3独立地为-O-R，其中R是直链或支链的、饱和或不饱和的、取代或未取代的具有1至8个碳并包含O或N的杂烷基。在各种实施方案中，R_1和R_4是H，且R_2和R_3独立地为-O-R，其中R是直链或支链的、饱和或不饱和的、取代或未取代的具有1至12个碳并包含O、N或S的杂烷基。在各种实施方案中，R是直链或支链的、饱和或不饱和的、取代或未取代的具有1至8个碳并包含O的杂烷基。在各种实施方案中，R_1和R_4是H，且R_2和R_3是$-OCH_3$、$-O(CH_2)_3CO_2CH_2CH_3$、$-OCH_2CH_2OCH_3$、$-OCH_2CH_2CH_2OCH_3$、$-O(CH_2CH_2O)_3CH_3$、$-OC(O)CH_3$、或。

[0060] 在各种实施方案中，R_7和R_9为H，且R_8为甲基、乙基、丙基、丁基、戊基或己基。在各种实施方案中，R_7和R_9为H，且R_8为叔丁基。

[0061] 在各种实施方案中，R_8和R_9各自是$-C(R_{16})(R_{17})-$并通过$-(C(R_{18})(R_{19}))_2-$连接以形成6-元环，其中R_{16}、R_{17}、R_{18}和R_{19}各自独立地为H或直链或支链的、饱和或不饱和的、取代或未取代的具有1至20个碳的烷基，或直链或支链的、饱和或不饱和的、取代或未取代的具有1至20个碳并包含O、S、N或Si中的一个或多个的杂烷基。在各种实施方案中，R_{16}和R_{17}各自独立地为H或直链或支链的、饱和或不饱和的、取代或未取代的具有1至20个碳的烷基，或直链或支链的、饱和或不饱和的、取代或未取代的具有1至20个碳并包含O、S、N或Si中的一个或多个的杂烷基，且R_{18}和R_{19}是H。在各种实施方案中，R_{16}和R_{17}各自独立地为甲基、乙基、丙基或丁

基，且R_{18}和R_{19}是H。在各种实施方案中，R_{16}和R_{17}是甲基，且R_{18}和R_{19}是H。

[0062] 术语“烷基”是指任何直链或支链的、非芳族的、单环或多环的、取代或未取代的1至20个碳的烷基，例如2、3、4、5、6、7、8、9、10、11、12、13、14、15、16、17、18或19个碳。烷基的实例包括甲基、乙基、丙基、异丙基、丁基、异丁基、仲丁基、叔丁基、戊基、1-戊基、异戊基、新戊基、己基、环丙烷、环丁烷、环戊烷、环己烷等等。烷基可具有一个或多个饱和或不饱和的键。在各种实施方案中，提及特定的烷基包括其所有异构体。例如，提及丁基包括其所有异构体，即异丁基、仲丁基和叔丁基。

[0063] 术语“杂烷基”如上定义并包含一个或多个杂原子如Si、N、O或S作为烷基的一部分的烷基。环状杂烷基的实例包括氮丙啶、环氧乙烷、硫杂环丙烷(thirane)、氧氮环丙烷、双环氧乙烷、吖丁啶、氧杂环丁烷、硫杂环丁烷、二氮杂环丁烷、二氧杂环丁烷、二硫杂环丁烷、吖丙因、环氧乙烯、硫杂环丙烯(thirene)、氮杂环丁二烯、氧杂环丁烯、硫杂环丁烯、二氧杂环丁烯、二硫杂环丁烯、吡咯烷、氧杂环戊烷、硫杂环戊烷、硼杂环戊烷、硅杂环戊烷、二硫戊环、二氧戊环、噁唑烷、哌啶、噁烷、硫化环戊烷(thiane)、哌嗪、吗啉等等。具有Si杂原子的烷基可描述为“甲硅烷基”或“硅烷”基团。

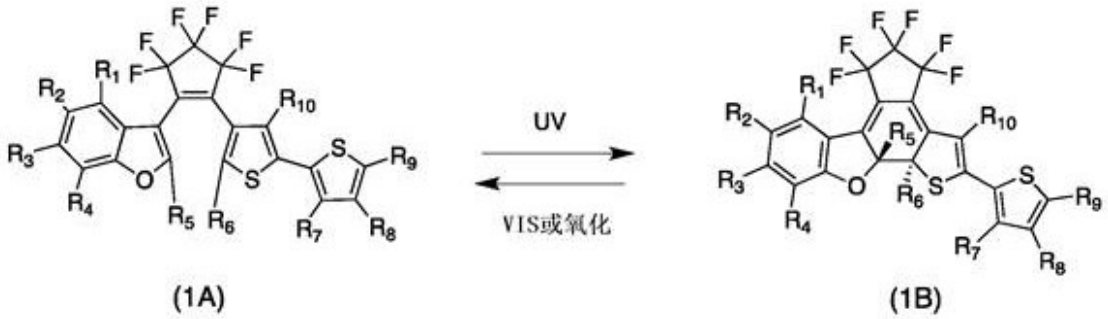
[0064] 术语“烷氧基”是指任何-O-R基团，其中R(以及下文所述用于醚的R’)可独立地为H、烷基、甲硅烷氧基或芳基。烷氧基的实例包括在直链或支链链中具有1至20个碳的那些，例如甲氧基或乙氧基，或更长的烷基。其它烷氧基包括醚(-R-O-R’-)、醇(-OH)或醇盐(-R-O-金属)等等。包含烷氧基取代基的烷基可被称为“烷基烷氧基”。

[0065] 术语“羰基”是指包含RR’C=O的任何基团，其中R和R’可以是任何基团。羰基的实例包括醛(-COH)、酮(COR’)、酯(COOR’)、酰基(RR’C=O)、羧基、硫酯(COSR’)、伯酰胺($CONH_2$)、仲酰胺(CONHR’)、叔酰胺(CONRR’)等等。

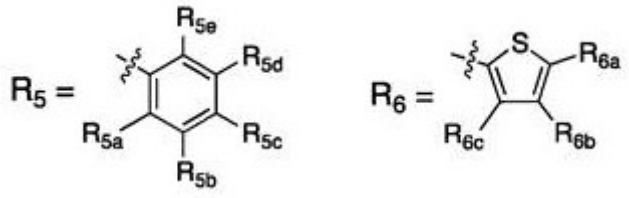
[0066] 术语“立体尺寸”是指取代基的相对三维空间需求。

[0067] 在各种实施方案中，相对于其它二芳基乙烯化合物，本文中公开的化合物具有提高的光稳定性，以及提高的溶解性，使得本文中公开的化合物更适于作为产品、材料或装置来制备。

[0068] 合成了可在结构异构体(1A)和(1B)之间可逆地转化的第一系列发色团，并使其经受了光稳态、开环异构体的颜色、闭环异构体的颜色、在有机溶剂中的溶解度、和光稳定性的筛选试验。将受试的每种发色团的结果与对于发色团S340所获得的结果进行了比较。这些结果显示在表1和2以及图2中。



(1A) (1B)



[0069] 表1．可在结构异构体(1A)和(1B)之间可逆地转化的发色团在400 nm处通过开环异构体的吸光度、颜色、溶解度、光稳态和氧化电势的数据

发色团	吸光度@ 400 nm, RO[1]	YI[2]	λ_{max} (nm)	PSS (SS)	在 Rhodiasolv IRIS 中的溶解度	RC [O][3]	RO [O][4]
S340	0.128	5.61	591	0.417	7%	0.95	1.35
S343	0.11	4.87	573	0.315	<1%	1.1	1.37
S344	0.1	2.91	583	0.337	<3%	1.05	1.36
S345	0.0809	3.32	575	0.255	<3%	1	1.38
S362	0.088	2.79	583	0.353	>10%	1.06	1.33
S364	0.105	4.21	593	0.427	>10%	0.93	1.32
S367	0.102	5.47	583	0.32	>10%	1.12	1.38
S374	0.144	6.76	590	0.422	>10%	0.93	1.35

[1]开环异构体在400 nm下的吸收

[2]黄度指数

[3]闭环异构体的氧化电势

[4]开环异构体的氧化电势。

表 2. 可在结构异构体（1A）和（1B）之间可逆地转化的发色团的光稳定性的数据

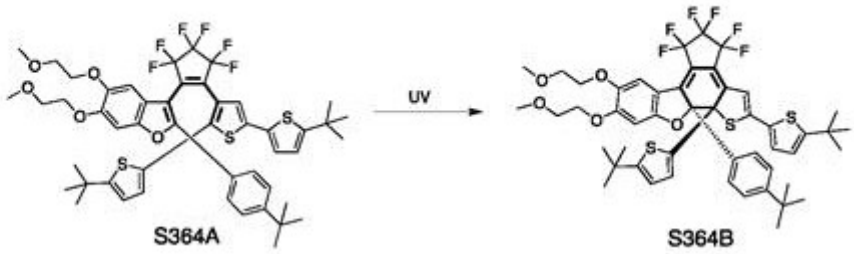
发色团 (wt%)	风化时间 (h)	暴露能量 (MJ/m2 @ 340 nm, 82℃ bp)	残留发色团和降解产物的百分比 @ 340 nm 线性内插至 0.5 MJ/m2 的暴露能量						相对于 S340 的发色团降解（在 340 nm 下内插至 0.5 MJ/m^2 的能量暴露）	
			残留发色团 (%)	Minus-HF (%)	Minus-2HF (%)	酮 (%)	砜 (%)	其它降解产物 (%)	相对于 S340 的降解产物百分比之和的降解产物百分比之和	相对于 S340 的残留发色团的比
S340 (3%)	1533	3.75	91.1	3.5	1.0	0.0	0.0	4.4	1.00	1.00
S343 (3%)	970	2.37	85.2	0.0	3.1	0.0	0.0	11.8	1.67	0.93
S344 (3%)	349	0.85	65.1	25.7	8.0	0.0	0.0	1.2	3.93	0.71
S345 (3%)	970	2.37	86.9	6.9	1.9	0.0	0.0	4.4	1.48	0.95
S362 (10%)	157	0.38	55.5	37.6	4.8	2.1	0.0	0.0	5.01	0.61
S364 (10%)	550	1.35	80.4	14.9	2.7	0.6	0.0	1.4	2.21	0.88
S367 (10%)	207	0.51	40.8	56.0	0.0	1.1	0.0	2.1	6.67	0.45
S374 (10%)	299	0.73	72.4	26.5	0.0	0.0	0.0	1.1	3.11	0.79

[0070] 从对表1和2以及图1中的数据的检查来看，受试发色团均不具有足够的溶解度和光稳定性。在风化实验中也显然的是，受试的发色团（其各自具有不同的取代模式）经历了一些共同的降解机制，但基于它们的结构降解至不同程度。基于质谱数据和与发色团结构

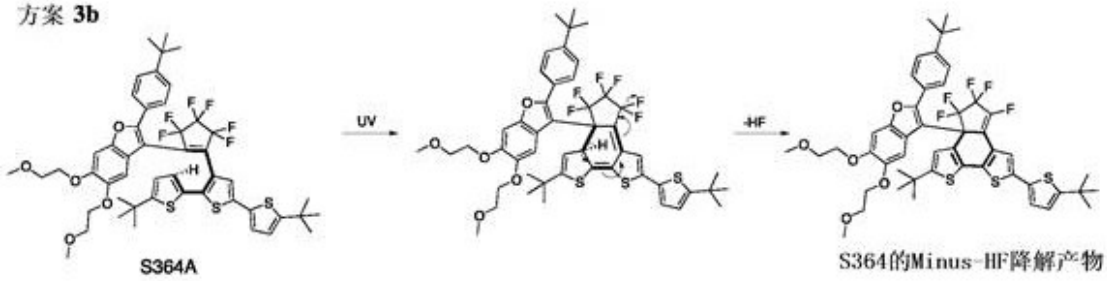
的分子量的质量差异来鉴定降解产物。基于可用的分析数据，没有提出对称为“其它降解产物”的降解产物进行结构赋值。Minus-HF降解产物的结构通过S364和S367的 X 射线结晶学来确定。出于说明目的，使用S364在图3中描绘了图2中列举的降解产物。

[0071] 方案3a中显示了所需光环化反应和发色团的开环异构体向所需闭环异构体的转化。经受反应的碳原子以粗体标识。提出的导致形成Minus-HF降解产物的降解机制涉及作为两步方法的第一步的光环化反应，其中涉及一组不同的碳原子(以粗体突出显示)，如方案3b中所描绘。该方法的第二步涉及不可逆地消除HF。

方案 3a



方案 3b



[0072] 图4显示了以透视取向观察的S364的Minus-HF降解产物的晶体结构。

[0073] 具有5,5”-二叔丁基三噻吩基部分的发色团(S340、S374、S364、S362、S345、S344、S343和S367)的稳定性受苯并呋喃部分上的取代基的影响极大。

[0074] 使用S340作为参比发色团并降低苯并呋喃基团上的电子密度导致稳定性降低，主要是由于Minus-HF降解产物的比例提高。与S340(两个甲氧基)相比，发色团S367、S343、S345和S344在苯并呋喃环(零或一个甲氧基)上的电子密度都较低并显示出更快的降解。

[0075] 再次使用S340作为参比发色团并修饰烷氧基取代基(即甲氧基vs.更长的烷氧基链)导致降低的稳定性，主要是由于Minus-HF降解产物的比例提高(与S340相比的S374和S364)。

[0076] 当设计用于外部装配玻璃应用或滤光器的发色团的分子结构时，合意的是在不损害发色团的光稳定性的情况下修改分子结构以改善在特定溶剂或溶剂组合中的溶解性。例如，通过用更长的乙二醇链(S364)、乙酸酯基团(S367)或长链酯基团(S374)取代苯并呋喃基团上的甲氧基改善了具有可接受的光稳定性的S340的溶解性，但以光稳定性为代价(Minus-HF降解产物增加)。

[0077] 本文中公开的各种实施方案提供了克服上述发色团的不可接受的风化的方法——通过根据两种不同策略之一以以下方式策略地设计它们的分子结构，所述以下方式使得不同增溶链的连接对光稳定性的影响最小化。这些策略提供了不同的方法来消除或减少Minus-HF降解产物的量，并获得具有改善的光稳定性和溶解性的发色团。

[0078] 方法1

在三噻吩部分的5和5”位置处取代的发色团的稳定性通过用烷基或杂烷基(如例如甲基)取代3-位(取代基R_{6c})处的质子来改善(参见例如表3中的发色团S378、S383和S384)。由于消除的质子被烷基取代,因此不会发生形成Minus-HF降解产物。参照图5,如果发生S378到S378*的光环化,则方案3b中所示的后续HF损失是不可能的。在这种情况下,如S383中所示用更长链的酯基替换S378的甲氧基导致改善的溶解性,但不会如由S340至S374所进行的相同结构修饰的情况以光稳定性为代价。这些数据概括在表3和4以及图6中。

[0079] 表3. 根据方法1的发色团的在400 nm处开环异构体的吸光度、颜色、光稳态、溶解度和氧化电势的数据

发色团	Abs@ 400 nm, RO[1]	YI[2]	λ_{max} (nm)	PSS (稳态)	在Rhodiasolv IRIS中的溶解度	RC [O][3]	RO [O][4]
S340	0.128	5.61	591	0.417	7%	0.95	1.35
S343	0.11	4.87	573	0.315	<1%	1.1	1.37
S344	0.1	2.91	583	0.337	<3%	1.05	1.36
S345	0.0809	3.32	575	0.255	<3%	1	1.38
S362	0.088	2.79	583	0.353	>10%	1.06	1.33
S364	0.105	4.21	593	0.427	>10%	0.93	1.32
S367	0.102	5.47	583	0.32	>10%	1.12	1.38
S374	0.144	6.76	590	0.422	>10%	0.93	1.35
S378	0.127	4.94	593	0.351	<5%	0.9	1.36
S383	0.144	4.52	590	0.408	> 10%	0.91	1.36
S384	0.107	4.13	593	0.342	> 10%	0.87	1.31

[1]开环异构体在400 nm下的吸收

[2]黄度指数

[3]闭环异构体的氧化电势

[4]开环异构体的氧化电势。

表 4. 根据方法 1 的发色团的光稳定性的数据

发色团 (wt%)	风化时间 (h)	暴露能量 (MJ/m2 @ 340 nm, 82℃ bp)	残留发色团 (%)	残留发色团和降解产物的百分比 @ 340 nm 线性内插至 0.5 MJ/m2 的暴露能量					相对于 S340 的发色团降解 (在 340 nm 下内插至 0.5 MJ/m² 的能量暴露)	
				Minus-HF (%)	Minus-2HF (%)	酮 (%)	砜 (%)	其它降解产物 (%)	相对于 S340 的降解产物百分比之和的降解产物百分比之和	相对于 S340 的残留发色团的比例
S340 (3%)	1533	3.75	91.1	3.5	1.0	0.0	0.0	4.4	1.00	1.00
S343 (3%)	970	2.37	85.2	0.0	3.1	0.0	0.0	11.8	1.67	0.93
S344 (3%)	349	0.85	65.1	25.7	8.0	0.0	0.0	1.2	3.93	0.71
S345 (3%)	970	2.37	86.9	6.9	1.9	0.0	0.0	4.4	1.48	0.95
S362 (10%)	157	0.38	55.5	37.6	4.8	2.1	0.0	0.0	5.01	0.61
S364 (10%)	550	1.35	80.4	14.9	2.7	0.6	0.0	1.4	2.21	0.88
S367 (10%)	207	0.51	40.8	56.0	0.0	1.1	0.0	2.1	6.67	0.45
S374 (10%)	299	0.73	72.4	26.5	0.0	0.0	0.0	1.1	3.11	0.79
S378 (3%)	314	0.77	92.5	0.0	0.0	0.0	7.5	0.0	0.84	1.02
S383 (10%)	453	1.11	100.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.00	1.10
S384 (10%)	365	0.89	97.2	0.0	0.0	0.0	1.3	1.5	0.32	1.07

[0080] 方法2

或者,可通过三噻吩部分的取代模式的策略设计来提高发色团的光稳定性。无论

苯并呋喃部分的取代模式如何，在内部噻吩的4-位置处具有相对于5-位置处的取代基具有相同或更大的立体尺寸的取代基的发色团都表现出高光稳定性(参见表5和表6中的生色团S193、S377、S381、S386、S387、S388、S390、S392、S396、S398、S400、S404和S405)。不希望受任何特定理论的束缚，假设这种增强的光稳定性的起源是改变内部噻吩的优选构象以有利于三噻吩的“头对尾”排列的结果，其中这种构象偏差的起源来自于内部噻吩的4-和5-位置取代基与相邻苯并呋喃基团之间的空间相互作用。通过在4-和4”-位置安装烷基或杂烷基(如例如叔丁基)或使用环结构烷基化三噻吩的4,5-和4”,5”-位置(分别为S377和S381)，使得Minus-HF降解产物的不期望的环化反应受冷遇。在苯并呋喃上的酯(分别为S386和S387)和聚醚(分别为S392和S388)链的情况下，三噻吩取代模式阻止了Minus-HF产物，与在S374和S364对应部分中观察到的行为相反，其中内部噻吩的5-位置处的取代基比4-位置处的取代基在空间上更大。

[0081] 表5. 根据方法1和2的发色团的在400 nm处开环异构体的吸光度、颜色、光稳态、溶解度和氧化电势的数据

发色团	Abs @ 400 nm, RO[1]	YI[2]	λ_{max} (nm)	PSS (SS)	在 Rhodiasolv IRIS 中的溶解度	RC [O][3]	RO [O][4]
S193	0.097	3.59	587	0.269	不可得	1.02	1.41
S340	0.128	5.61	591	0.417	7%	0.95	1.35
S343	0.11	4.87	573	0.315	<1%	1.1	1.37
S344	0.1	2.91	583	0.337	<3%	1.05	1.36
S345	0.0809	3.32	575	0.255	<3%	1	1.38
S362	0.088	2.79	583	0.353	>10%	1.06	1.33
S364	0.105	4.21	593	0.427	>10%	0.93	1.32
S367	0.102	5.47	583	0.32	>10%	1.12	1.38
S374	0.144	6.76	590	0.422	>10%	0.93	1.35
S377	0.101	4.89	593	0.308	> 5%	0.97	1.42
S378	0.127	4.94	593	0.351	<5%	0.9	1.36
S381	0.131	8.12	594	0.358	<3%	0.91	1.29
S383	0.144	4.52	590	0.408	> 10%	0.91	1.36
S384	0.107	4.13	593	0.342	> 10%	0.87	1.31
S386	0.113	4.05	593	0.351	>10%	0.99	1.4
S387	0.146	8.15	594	0.409	>10%	0.92	1.29
S388	0.132	6.3	600	0.38	>10%	0.89	1.28
S390	0.133	6.48	593	0.45	>10%	0.93	1.29
S392	0.103	4.29	594	0.319	>10%	0.95	1.39
S396	0.08	2.78	578	0.278	> 3%	1.18	1.48
S398	0.136	4.72	585	0.364	> 10%	1.05	1.42
S400	0.125	6.67	592	0.306	> 3%	1.01	1.29
S404	0.182	11.1	599	0.429	n/a	n/a	n/a
S405	0.143	7.26	598	0.381	> 1%	0.91	1.28

[1]开环异构体在400 nm下的吸收

[2]黄度指数

[3]闭环异构体的氧化电势

[4]开环异构体的氧化电势。

表 6. 根据方法 1 和 2 的发色团的光稳定性的数据

发色团 (wt%)	风化时间 (h)	暴露能量(MJ/m2 @ 340 nm, 82℃ bp)	残留发色团和降解产物的百分比 @ 340 nm 线性内插至 0.5 MJ/m2 的暴露能量						相对于 S340 的发色团降解（在 340 nm 下内插至 0.5 MJ/m² 的能量暴露）	
			残留发色团 (%)	Minus-HF (%)	Minus-2HF (%)	酮 (%)	砜 (%)	其它降解产物 (%)	相对于 S340 的降解产物百分比之和的降解产物百分比之和	相对于 S340 的残留发色团的比例
S193 (3%)	408	1.00	92.7	1.4	2.1	0.0	0.0	3.8	0.82	1.02
S340 (3%)	1533	3.75	91.1	3.5	1.0	0.0	0.0	4.4	1.00	1.00
S343 (3%)	970	2.37	85.2	0.0	3.1	0.0	0.0	11.8	1.67	0.93
S344 (3%)	349	0.85	65.1	25.7	8.0	0.0	0.0	1.2	3.93	0.71
S345 (3%)	970	2.37	86.9	6.9	1.9	0.0	0.0	4.4	1.48	0.95
S362 (10%)	157	0.38	55.5	37.6	4.8	2.1	0.0	0.0	5.01	0.61
S364 (10%)	550	1.35	80.4	14.9	2.7	0.6	0.0	1.4	2.21	0.88
S367 (10%)	207	0.51	40.8	56.0	0.0	1.1	0.0	2.1	6.67	0.45
S374 (10%)	299	0.73	72.4	26.5	0.0	0.0	0.0	1.1	3.11	0.79
S377 (5%)	491.5	1.20	100.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.00	1.10

S378 (3%)	314	0.77	92.5	0.0	0.0	0.0	7.5	0.0	0.84		1.02
S381 (1%)	348	0.85	92.3	1.3	0.0	3.3	3.1	0.0	0.87		1.01
S383 (10%)	453	1.11	100.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.00		1.10
S384 (10%)	365	0.89	97.2	0.0	0.0	0.0	1.3	1.5	0.32		1.07
S386 (10%)	579.5	1.42	98.6	0.0	0.0	0.0	0.0	1.4	0.16		1.08
S387 (10%)	527	1.29	100.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.00		1.10
S388 (10%)	579.5	1.42	97.7	0.0	0.0	0.2	0.4	1.7	0.26		1.07
S390 (10%)	579.5	1.42	98.8	0.0	0.0	0.0	0.0	1.2	0.14		1.08
S392 (10%)	579	1.42	98.6	0.0	0.0	0.0	0.1	1.3	0.16		1.08
S396 (3%)	408	1.00	97.9	0.0	0.0	1.0	0.0	1.1	0.24		1.07
S398 (10%)	162	0.40	95.3	0.0	0.0	0.0	0.0	4.7	0.53		1.05
S400 (3%)	476	1.17	96.7	0.0	1.4	0.8	0.0	1.1	0.37		1.06
S404 (1%)	805	1.97	100.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.00		1.10
S405 (1%)	701	1.72	97.1	0.0	0.0	2.9	0.0	0.0	0.33		1.07

[0082] 图7显示了S340与S377之间关于内部噻吩旋转的比较。S340中的粗体原子显示了叔丁基的有利取向,以最小化与处于“头对头”取向的苯并呋喃的立体相互作用。这种取向

使三噻吩的4'-碳与锚定的八氟环戊烯紧密接近,这是形成Minus-HF降解产物的第一步。相比之下,在R_{6b}处具有比R_{6a}处的取代基的更大立体尺寸的取代基的S377有利于"头对尾"取向,这排除了导致形成Minus-HF降解产物的有害的环闭合。

[0083] 如图8中所示,在所有情况下,依方法1或2开发并在室温下溶解在溶剂中的发色团在0.5 MJ/m2的风化下表现出小于10%的发色团降解,由此满足用于商业产品开发的测试化合物的最低性能标准。此外,这些化合物还可以用增溶基团进行结构修饰以便在Rhodiasolv IRIS溶剂中具有大于6重量%的溶解度。由此,与其它二芳基乙烯化合物相比,本文中公开的发色团具有优异的性质,允许它们并入商业滤光器或外部装配玻璃产品中。

[0084] 转换材料

在PCT公开WO2010/142019和WO2013/152425中描述了一些转换材料。除了发色团和阴极物类外,转换材料可包含可交联聚合物、聚合物、盐、交联剂、硬化剂、促进剂(催化剂)或助溶剂中的一种或多种。转换材料既具有电致变色性质,又具有光致变色性质。转换材料在暴露于来自光源的紫外(UV)光时可变暗(例如达到'暗状态'),并在暴露于电荷时可以变亮("褪色",达到'亮状态")。在一些实施方案中,转换材料在暴露于可见(VIS)光的所选波长时可褪色("光褪色"、"光脱色"),而不牺牲在恢复变暗状态时被电褪色的能力。在一些实施方案中,转换材料在暴露于包含大约350 nm至大约475 nm或其间的任意量或范围的波长的光时可变暗,并在施加电压时,或在暴露于包含大约500至大约700 nm的波长的光时可变亮。转换材料可以是光学明亮的。转换材料可以是热塑性、热固性(未固化的)或热固(固化的)材料。转换材料可以是粘弹性材料。转换材料可以通过加热、暴露于UV光、化学反应、辐射、电子束处理或其组合来固化。

[0085] 在各种实施方案中,转换材料,或包含转换材料的滤光器,可设置在透明导电电极(如具有施加于其上的导电涂层的玻璃板)、透明导电聚酯膜或适于用作窗户的其它透明导电材料上。在各种实施方案中,转换材料可具有连接到电极上的汇流条以允许连接到电力供应上。在各种实施方案中,转换材料可以是边缘密封的。在各种实施方案中,转换材料可并入绝缘装配玻璃单元(IGU),或风雨窗或附加玻璃(secondary glazing)。制造IGU、窗户等并将滤光器固定到玻璃或其它合适的材料的方法描述在例如WO2010/142019中,其是配置用于操作(电褪色)IGU的电气系统和/或控制系统的方法。在一些实施方案中,转换材料可并入眼科装置(例如遮阳板、面罩、护目镜、透镜、眼镜等等)。在一些实施方案中,转换材料可用于装配玻璃产品,如建筑装置或车辆(例如卡车、轿车、飞机、火车等等)装置。建筑装置可面向外部,或位于建筑物内部,并可包括窗户、墙壁或显示器。车辆装置包括窗户、天窗或其它装配玻璃,包括各种类型的天窗,包括弹出式、扰流板、内装式、折叠式天窗、全景车顶系统或可拆卸车顶板。车辆窗户包括挡风玻璃、后窗、侧窗、侧灯窗、出于临时或永久目的分隔车辆内部空间的内部隔断。电力可由单独的电池组提供,或者装置可连接到装置的电气系统上,例如其可线路连到车辆或建筑物的电气系统中。

实施例

[0086] 这些实施例说明了本发明的各个方面,证明了制备混合臂二芳基乙烯化合物的各种条件。所选择的实施例说明了与替代方法相比可获得的优点,并且这些优点相应地说明了特定实施方案并且不一定表示本发明的所有方面的特性。

[0087] 本文中所用的术语“大约”是指距给定值大致+/-10%的变化。应当理解的是，此类变化通常包含在本文中提供的任何给定值中，无论是否具体提及。

[0088] 所有溶剂在使用前干燥，或以无水形式购买。在需要的情况下，通过用氩气或氮气鼓泡将溶剂脱气。用于NMR分析的溶剂(Cambridge Isotope Laboratories)按原样使用。

[0089] 使用来自Silicycle Inc的硅胶60(230-400目)进行柱色谱法。八氟环戊烯购自SynQuest，并且催化剂Pd(dppf)Cl_2和Pd$(PPh_3)_4$购自Strem。所有其它合成前体、溶剂和试剂购自Aldrich、Anachemia或Caledon。^{1}H NMR表征在以400.103 MHz运行的Bruker AMX 400仪器上进行。^{13}C NMR表征在以100.610 MHz运行的Bruker AMX 400仪器上进行。使用残留溶剂峰作为参比标样，化学位移(δ)以相对于四甲基硅烷(TMS)的百万分之一报告。耦合常数(*J*)以赫兹报告。使用150 W钨源的光进行开环反应，所述光穿过490 nm或434 nm截止滤光器以消除更高能量的光。

[0090] 光稳态(PSS)

使用OceanOptics™分光光度计获得UV/Vis光谱。制备化合物在溶剂中的2×10^{-5} M溶液，并用可见光进行光褪色，直到光谱可见区的吸收稳定。随后用模拟日光(具有氙弧灯的QSUN SS-150太阳光模拟器)照射样品，直到吸收光谱稳定。为了在UV阻隔膜的存在下获得PSS，如所述那样制备第二样品并照射，当照射时在光程中插入UV阻隔膜。

[0091] 制备发色团溶液

以1至10重量%载量制备在Rhodiasolv IRIS中的发色团溶液。通过将发色团与Rhodiasolv IRIS装入无痕瓶(trace-clean vial)中在手套箱中制备溶液，并且溶液在电热板上在90℃下搅拌2-24小时。在冷却后，将发色团溶液注入玻璃风化池中，并用Kalrez(FFKM Perfluorinated Elastomer)的薄盘密封装填口和排放口，并且用夹子和固定螺钉固定。将风化池装填并密封在手套箱内。

[0092] 测量光稳定性

A. 制造比色杯。使用旋转工具中的金刚石钻头在一片75×50毫米的浮法玻璃的相对的端处钻两个直径0.8毫米的孔。随后用热肥皂水清洁钻孔玻璃和匹配的未钻孔玻璃片，用去离子水和丙酮冲洗，并且随后用压缩空气干燥。使用激光雕刻机从50 μm厚的EVAL EF-F片材中切割5 mm宽的框架。将EVAL框架放置在一片玻璃的周边附近，并用第二玻璃片材夹住。玻璃-EVAL-玻璃夹层用胶带固定并在真空袋中在真空(10 mmHg)下在170℃下加热30分钟。冷却后，使用Trosifol UV Extra Protect B150 PVB(400 nm UV截止)将第三片浮法玻璃PVB层合到密封玻璃池的未钻孔侧。

[0093] B.氙弧风化方案。在Q-labs Inc制造的Xe-3-HS氙弧室中将装置暴露于模拟风化条件。样品根据下表风化。装置连续暴露于这些条件，不具有黑暗或喷雾循环。

参数	条件
辐照度	340 nm下0.68 W/m^2
灯滤光器	日光Q
温度	82℃ BPT
相对湿度	环境 (未控制)

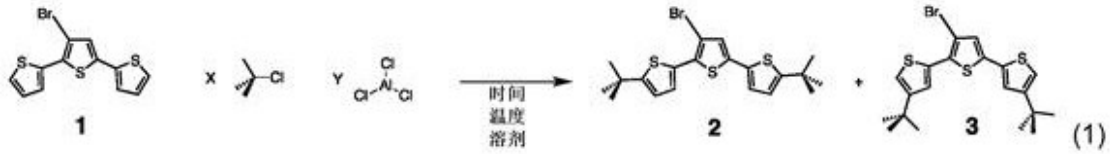
[0094] C. 通过LCMS分析风化的发色团溶液。将固定螺钉、金属夹和Kalrez塞子从比色杯中移除以暴露装填口。将配备有头(Precision Tips, .010’’ RED)的 5毫升塑料注射器

(NORM-JECT®)插入一个装填口并从比色杯中抽取发色团溶液。随后将发色团溶液注入预先装填有1.5毫升LC-MS级乙腈(HiPerSolbe CHROMANORM Acetonitrile, VWR BDH Chemicals)的2毫升琥珀色瓶(部件号5182-0716, Agilent Technology)。通过自动进样器机构将等分的乙腈溶液(2 μL)注入LC-MS系统(具有二极管阵列检测器的Agilent Infinity 1290 LC-MS系统)。通过反相柱(Zorbax SB-C18, 2.1×50 mm, 1.8μm, 在40℃下运行)使用乙腈混合物(与1%甲酸v/v 比率混合)、甲醇(HiPerSolbe CHROMANORM Methanol, VWR BDH Chemicals)和水(HiPerSolbe CHROMANORM Water, VWR BDH Chemicals)作为流动相分离注入的样品中的物类。相对于不含有指定化合物编号的对照样品,将光稳定性性能制成表。

[0095] 适用于商业应用的发色团在加速发色团溶液筛选测试中在340 nm和82℃的黑板温度下测得的在0.5 MJ/m^2的模拟日光暴露下应表现出小于10%的降解。

[0096] 实施例1:三噻吩的选择性叔丁基化

3'-溴-2,2':5'2"-三噻吩或另一三噻吩底物的5和5"位置取代可以通过Friedel-Crafts烷基化来实现。图9显示了用IUPAC编号标记的3'-溴-2,2':5',2"-三噻吩取代基位置。但是,基于反应产物的LC-MS,Friedel-Crafts烷基化也导致形成相当数量的构造异构体。观察到提供5,4"和4,5"反应产物的选择性丧失,但是,随着反应条件的优化,4,4"-取代产物的形成成为反应的主要产物(等式(1))。



(1)

[0097] 通过改变反应温度、叔丁基氯浓度和路易斯酸浓度,可以改变反应的选择性。如表7中所示,使1经受过量的路易斯酸和叔丁基氯对于实现4,4"选择性为关键的。条目1、2和5显示了显著过量的氯化铝,并且均生成3作为主要产物。相反,条目4显示有限的氯化铝,即使使用大量过量的叔丁基氯,也主要生成2。但是,大量的路易斯酸也有助于生成有害的副产物。特别地,"M+14"(指的是母体质量加14 amu)与4 或更多氯化铝当量(条目1、2和5)相关。

[0098] 表7. 4,4''叔丁基化优化的反应条件筛选。所有反应均在室温下在二氯甲烷(0.07 M)中进行,并在分析(HPLC-LCMS)之前进行0.5小时。值以通过 254 nm吸光度检测到的化合物的"面积%"给出。

条目	^tBuCl 当量 "X"	$AlCl_3$ 当量 "Y"	2	3	5或5''-单叔丁基化	1	M+14 副产物	二叔丁基化异构体	其它烷基化物类
1	5	5	0	56.0	0	0	20.8	0	18.6
2	4	4	2.2	57.7	1.3	0	18.4	1.7	7.2
3	4	3	14.1	43.8	13.0	0.6	0.9	7.3	9.1
4	4	2	72.8	1.8	3.4	0.5	6.7	6.3	2.2
5	3	4	1.75	56.5	3.4	0	14.7	4.3	7.9
6	3	3	4.6	37.0	7.0	0	5.6	4.9	3.9
7	2	2	49.4	8.3	21.0	0	4.3	11.1	0.5
8	2	1	8.8	0	59.8	29.9	0	0	0

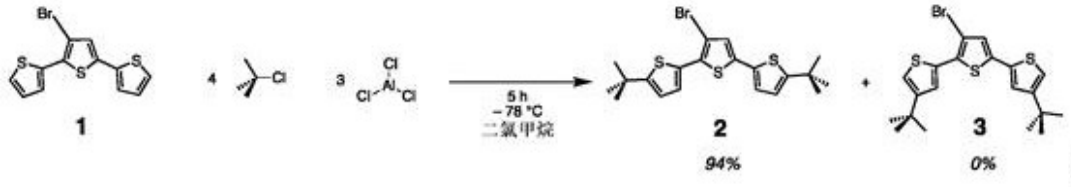
[0099] 在确定实现3作为主要产物所需的温度和试剂当量后,随后通过消除副产物形成和最小化提纯来优化收率。

[0100] 不希望受理论束缚,看来"M+14"副产物涉及充当亲电子试剂的二氯甲烷并且评估了具有类似介电常数的其它溶剂。在四氯化碳(条目6)中进行反应时,在0.5小时后观察到极少的反应进展。氯仿(条目5)产生与二氯甲烷(条目4)类似的结果,但偏向于2,并且具有类似的副产物状况。缺电子芳族化合物是理想的候选物。硝基苯(条目3)对仅2提供缓慢反应,具有副产物状况显著改善。最后,氯苯和氟苯(条目1和2)仅显示3,具有副产物量最少。这些溶剂的提高的沸点提供了提高反应浓度的机会而不具有放热的技术顾虑。

[0101] 表8. 溶剂筛选。所有反应均使用4当量的叔丁基氯和3当量的氯化铝进行,并在分析(HPLC-LCMS)前进行0.5小时。值以通过254 nm吸光度检测到的化合物的"面积%"给出。

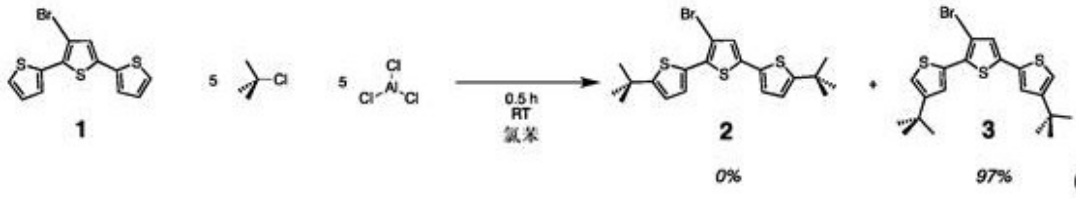
条目	溶剂	2	3	5或5''-单叔丁基化	1	M+14 副产物	二叔丁基化异构体	其它烷基化的物类
1	氯苯	0.4	79.2	5.3	0	0	0.6	0.3
2	氟苯	0	96.0	2.5	0	0	0.2	1.2
3	硝基苯	21.7	0	0.4	76.0	0	1.4	1.4
4	二氯甲烷	14.1	43.8	13.0	0.6	0.9	7.3	9.1
5	氯仿	41.4	25.3	2.7	3.6	6.6	6.6	18.6
6	四氯化碳	1.0	0	0.7	97.3	0	0	0

[0102] 升高的温度和大量过量的烷基化试剂似乎翻转了在较低温度下观察到的选择性。如等式2中所示,从1合成5,5''二叔丁基化产物2的最佳条件需要在-78°C下在二氯甲烷中4当量的叔丁基氯和3当量的氯化铝。在5小时后,反应混合物在-78°C下用水淬灭。在这种情况下还需要逆加成以最小化构造异构体的产生。具体而言,将预冷的1在二氯甲烷中的溶液(-78°C)逐滴加入到-78°C的叔丁基氯和氯化铝的二氯甲烷溶液中。



(2)

[0103] 相反,如等式3中所示,从1合成4,4''二叔丁基化的产物3的最佳条件需要在室温下在氯苯中5当量的叔丁基氯和5当量的氯化铝。在0.5小时后必须用水淬灭反应混合物。



(3)

[0104] 在各种实施方案中,合成4,4"-取代的2,2':5',2"-三噻吩的方法包括在室温下使三噻吩底物与超过2摩尔当量的路易斯酸和超过2摩尔当量的亲电子试剂反应,其中三噻吩底物是包含超过两个噻吩的聚噻吩,并且其中以超出5,5"-取代的2,2':5',2"-三噻吩合成4,4"-取代的2,2':5',2"-三噻吩。

[0105] 在各种实施方案中,三噻吩底物是3'-溴-2,2':5'2"-三噻吩。在各种实施方案中,三噻吩底物是2,2':5'2"-三噻吩。

[0106] 在各种实施方案中,路易斯酸是氯化铁、氯化铝、溴化铁、溴化铝或碘化铝。在各种实施方案中,路易斯酸是氯化铝。

[0107] 在各种实施方案中,亲电子试剂是具有叔卤素的烷基或酰化试剂。在各种实施方案中,亲电子试剂是2-氯-2-甲基丙烷、2-溴-2-甲基丙烷、乙酰氯或苯甲酰氯。在各种实施方案中,亲电子试剂是2-氯-2-甲基丙烷或2-溴-2-甲基丙烷。

[0108] 在各种实施方案中,4,4"-取代的2,2':5'2"-三噻吩的收率为95%或更大。

[0109] 在各种实施方案中,三噻吩取代基与路易斯酸和亲电子试剂在溶剂中反应。在各种实施方案中,溶剂是沸点高于大约39℃的卤代溶剂。在各种实施方案中,溶剂是氯苯、氟苯、二氯甲烷、氯仿、1,2-二氯乙烷或其组合。在各种实施方案中,溶剂是氯苯、氟苯或其组合。

[0110] 实施例2;合成3'-溴-5,5''-二叔丁基-2,2':5',2''-三噻吩

向在-78℃下的2-氯-2-甲基丙烷(2.99毫升,27.5毫摩尔)在干燥二氯甲烷(90毫升)中的搅拌溶液中加入三氯化铝(2.81克,21.08毫摩尔),并且将混合物搅拌1小时。在带有冷却夹套的滴液漏斗将3'-溴-2,2':5',2''-三噻吩(3.00克,9.17毫摩尔)在二氯甲烷(60毫升)中的溶液冷却至-78℃并随后经0.5小时加入。在加入时观察到颜色即刻由淡黄色变为深紫色。反应混合物在-78℃下搅拌5小时,并且取等分试样(通过LCMS分析)以证实完成。加入盐酸水溶液(20毫升,1 M)以淬灭该反应,并将混合物升温至室温。将层分离,水层用二氯甲烷(2×50毫升)萃取,并且将合并的有机萃取物在硫酸镁上干燥,经短二氧化硅垫(~50克)过滤,用二氯甲烷冲洗并浓缩以便以94%收率产生淡黄色油形式的3'-溴-5,5''-二叔丁基-2,2':5',2''-三噻吩(2)(3.77克,8.58毫摩尔)。^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ 7.25 (d, J = 3.9 Hz, 1H), 6.99 (s, 1H), 6.97 (d, J = 3.7 Hz, 1H), 6.80 (d, J = 3.7 Hz, 1H), 6.75 (d, J = 3.7 Hz, 1H), 1.42 (s, 9H), 1.40 (s, 9H)。2在$CDCl_3$

中的^{1}H NMR谱显示在图10中。

[0111] 实施例3;合成3'-溴-4,4''-二叔丁基-2,2':5',2''-三噻吩

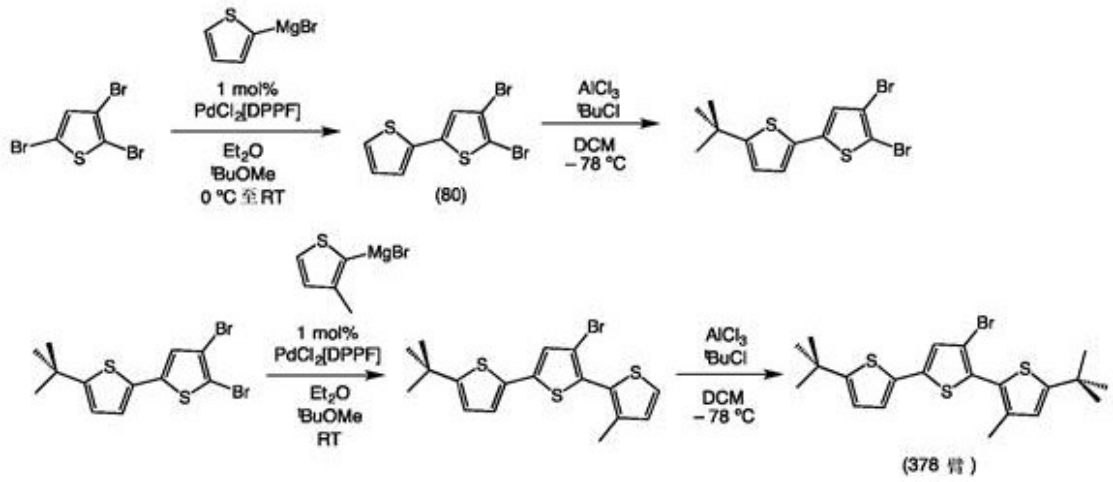
经2分钟向3'-溴-2,2':5',2''-三噻吩(7.50克,0.023摩尔)和2-氯-2-甲基丙烷(12.46毫升,0.115摩尔)在氯苯(100毫升,0.22 M)中的搅拌溶液中加入氯化铝(15.28克,0.115摩尔)。反应混合物通过LC-MS监控,并在0.5小时后在完成时加入1 M盐酸水溶液。将相分离,并且水相用二氯甲烷(3×50毫升)萃取。合并的有机萃取物在硫酸镁上干燥,过滤并真空浓缩。残余物溶解在己烷中并经硅胶塞真空过滤。洗脱的材料3'-溴-4,4''-二叔丁基-2,2':5',2''-三噻吩(3)真空浓缩并以97%收率以黄色/棕色油形式分离(9.8克,0.022摩尔)。^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ 7.41 (d, J = 1.6 Hz, 1H), 7.17 (d, J = 1.6 Hz, 1H), 7.07 (s, 1H), 7.00 (d, J = 1.6 Hz, 1H), 6.91 (d, J = 1.6 Hz, 1H), 1.35 (s, 9H), 1.31 (s, 9H)。3在$CDCl_3$中的^{1}H NMR谱显示在图11中。

[0112] 合成发色团臂

实施例4:制备378臂

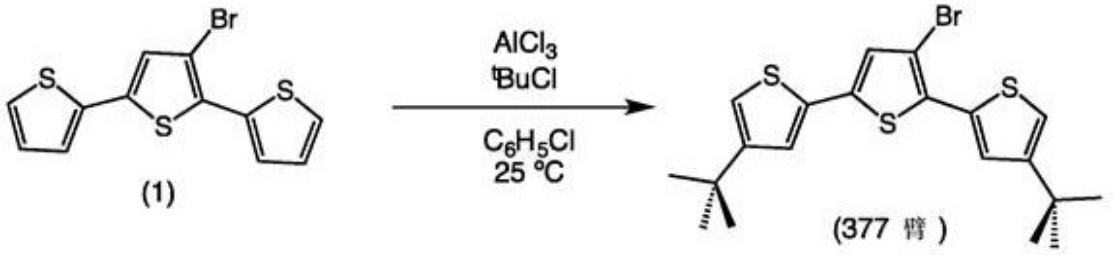
向装有镁屑(1.534克,63.1毫摩尔)的烧瓶中经0.5小时逐滴加入在二乙醚(70毫升)中的2-溴-3-甲基噻吩(10.25克,57.9毫摩尔)。将反应混合物加热至回流2小时。在冷却至室温后,在室温下将溶液逐滴加入到4,5-二溴-5'-(叔丁基)-2,2'-联噻吩(20克,52.6毫摩尔)和Pd(dppf)Cl_2(0.192克,0.263毫摩尔)(dppf是1,1′-双(二苯基膦基)二茂铁)在叔丁基甲基醚(210毫升)的搅拌溶液中。反应在室温下搅拌16小时。通过缓慢加入甲醇(15毫升)淬灭溶液,并将溶液倾倒在冰上。加入10%盐酸水溶液(10毫升),将相分离,并且将水相用二氯甲烷萃取。合并的有机萃取物用盐水(200毫升)洗涤,在硫酸镁上干燥并在减压下浓缩。产物3'-溴-5''-(叔丁基)-3-甲基-2,2':5',2''-三噻吩(10.9克,27.4毫摩尔,52%收率)通过柱色谱法提纯(己烷洗脱剂),并从甲醇中沉淀。

[0113] 向在-78℃下的3'-溴-5''-(叔丁基)-3-甲基-2,2':5',2''-三噻吩(10.9克,27.4毫摩尔)和2-氯-2-甲基丙烷(3.28毫升,30.2毫摩尔)在干燥二氯甲烷(300毫升)中的搅拌溶液中加入三氯化铝(4.86克,36.5毫摩尔)。将反应混合物在该温度下搅拌4小时,用盐酸水溶液(10毫升)淬灭并升温至室温。将混合物倒入冰水中并分离两相混合物,水性部分用二氯甲烷(2*150毫升)萃取。合并的有机萃取物在硫酸镁上干燥并经短二氧化硅垫(~50克)过滤,用二氯甲烷冲洗。在减压下浓缩后,分离产物3'-溴-5,5''-二叔丁基-3-甲基-2,2':5',2''-三噻吩(11.6克,25.6毫摩尔,93%收率),不经进一步提纯。



[0114] 实施例5:制备377臂

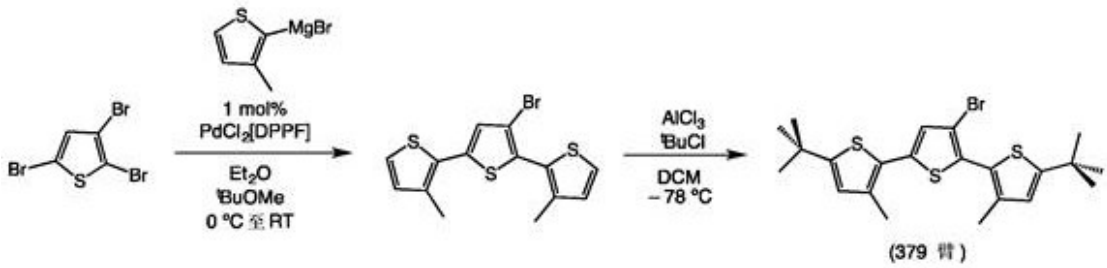
经2分钟向在室温下的3'-溴-2,2':5',2''-三噻吩(15.0克,0.046摩尔)和2-氯-2-甲基丙烷(21.21克,0.229摩尔)在氯苯(200毫升)中的溶液中加入三氯化铝(30.6克,0.229摩尔)。溶液搅拌0.5小时并用盐酸水溶液(100毫升)淬灭。将相分离,并将有机相在减压下浓缩。产物3'-溴-4,4''-二叔丁基-2,2':5',2''-三噻吩(19.14克,0.044摩尔,95%收率)通过柱色谱法提纯(己烷洗脱剂)并以橙色油形式分离。



[0115] 实施例6:制备379臂

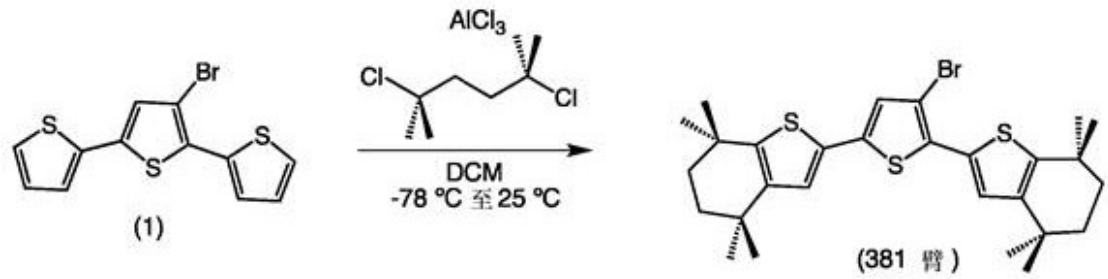
向装有镁屑(3.0克,123毫摩尔)的烧瓶中经0.75小时逐滴加入在二乙醚(75毫升)中的2-溴-3-甲基噻吩(13.57毫升,120毫摩尔)。将反应混合物加热至回流2小时。在冷却至室温后,将溶液逐滴加入到2,3,5-三溴噻吩(7.59毫升,58.8毫摩尔)和Pd(dppf)Cl_2(0.108克,0.147毫摩尔)在叔丁基甲基醚(188毫升)中的0℃下的搅拌溶液中。令反应升温至室温并搅拌16小时。通过缓慢加入甲醇(15毫升)淬灭溶液,并将其倾倒在冰上。加入10%盐酸水溶液(10毫升),将相分离,并且将水相用二乙醚萃取。合并的有机萃取物用盐水(200毫升)洗涤,在硫酸镁上干燥并在减压下浓缩。产物3'-溴-3,3''-二甲基-2,2':5',2''-三噻吩(17.6504克,49.7毫摩尔,85%收率)通过柱色谱法提纯(己烷洗脱剂)并从甲醇中沉淀。

[0116] 向在-78℃下的3'-溴-3,3''-二甲基-2,2':5',2''-三噻吩(17.6504克,49.7毫摩尔)和2-氯-2-甲基丙烷(16.21毫升,149毫摩尔)在干燥二氯甲烷(480毫升)中的搅拌溶液中加入三氯化铝(15.23克,114毫摩尔)。反应混合物在该温度下搅拌4小时,用盐酸水溶液(10毫升)淬灭并升温至室温。将混合物倾倒入冰水中并分离两相混合物,水性部分用二氯甲烷(2*150毫升)萃取。合并的有机萃取物在硫酸镁上干燥并经短二氧化硅垫(~50克)过滤,用二氯甲烷冲洗。在减压下浓缩后,分离产物3'-溴-5,5''-二叔丁基-3,3''-二甲基-2,2':5',2''-三噻吩(19.1克,40.9毫摩尔,82%收率),不经进一步提纯。



[0117] 实施例7:制备381臂

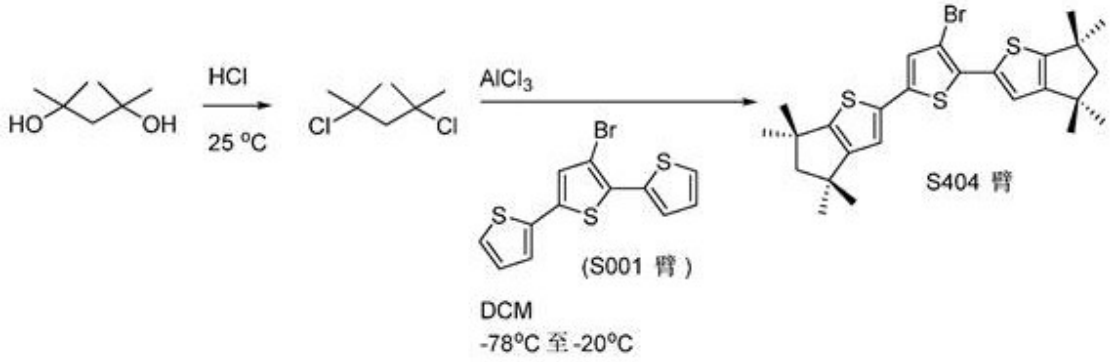
向冷却至-78℃的3'-溴-2,2':5',2''-三噻吩(60.0克,0.183摩尔)和2,5-二氯-2,5-二甲基己烷(67.15克,0.37摩尔)在二氯甲烷(1.50升)中的溶液中加入三氯化铝(73.3克,0.55摩尔)。反应混合物在-78℃下搅拌2小时。加入附加的2,5-二氯-2,5-二甲基己烷(16.8克,0.09摩尔)和三氯化铝(48.9克,0.37摩尔)。将溶液升温至-20℃并用盐酸水溶液(100毫升)淬灭。将相分离,并且将有机相在减压下浓缩。产物2,2'-(3-溴噻吩-2,5-二基)双(4,4,7,7-四甲基-4,5,6,7-四氢苯并[b]噻吩)(86.0克,0.16摩尔,85.7%收率)通过柱色谱法提纯(已烷洗脱剂)并从甲醇中沉淀。



[0118] 实施例8:制备404臂

含有2,4-二甲基-2,4-戊二醇(12.000克,0.091摩尔)和浓缩盐酸溶液(12M,78.2毫升,0.908摩尔)的混合物在室温下搅拌30分钟并随后用水(150毫升)淬灭。所得混合物用二乙醚(3×50毫升)萃取。将有机萃取物合并,在硫酸钠上干燥并真空浓缩。粗材料使用已烷作为洗脱剂通过快速色谱法提纯以获得无色挥发性油形式的所需产物2,4-二氯-2,4-二甲基戊烷(2.760克,0.016摩尔,18.0%)。

[0119] 向在-78℃下的4-溴-5-(噻吩-2-基)-2,2'-联噻吩(1.32克,4.03毫摩尔)和2,4-二氯-2,4-二甲基戊烷(1.5克,8.87毫摩尔)在无水二氯甲烷(24毫升)中的搅拌溶液中加入三氯化铝(2.15克,16.1毫摩尔)。反应溶液在-78℃下搅拌1小时,随后缓慢升温至-20℃。在达到-20℃后,反应用水(5毫升)淬灭。将相分离,并且将水相用二氯甲烷(3×50毫升)萃取。将合并的有机萃取物在硫酸钠上干燥并真空浓缩。粗材料使用已烷作为洗脱剂通过快速色谱法提纯以获得黄色油形式的所需产物3-溴-2,5-双({4,4,6,6-四甲基-4H,5H,6H-环戊[b]噻吩-2-基})噻吩(0.288克,0.55毫摩尔,13.7%)。

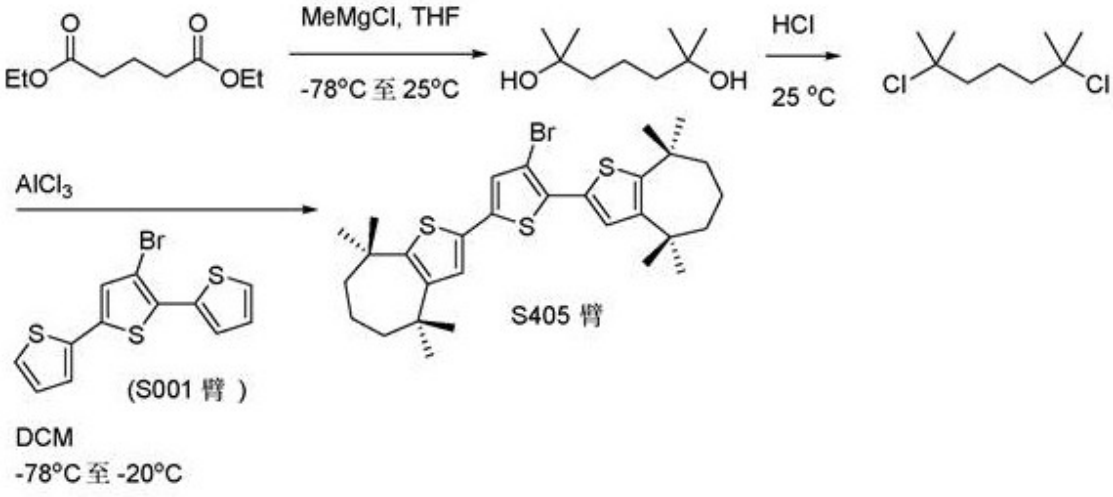


[0120] 实施例9:制备405臂

将二乙基戊二酸酯(10.000克,0.062摩尔)在无水THF(100.0毫升)中的搅拌溶液逐滴加入到在-78℃下的甲基氯化镁在THF(3.0M,83.2毫升,0.250摩尔)中的溶液中。移除冷却浴,并且将所得溶液在室温下搅拌1小时。反应小心地用在0℃下的水淬灭。所得混合物用Et_2O(3×50毫升)萃取,在$MgSO_4$上干燥并真空浓缩。粗材料使用己烷:乙酸乙酯(3:1)作为洗脱剂通过快速色谱法提纯以获得无色油形式的产物2,6-二甲基-2,6-庚-二醇(4.7克,0.029毫摩尔,47%收率)。

[0121] 含有2,6-二甲基-2,6-庚二醇(4.7克,0.029毫摩尔)和浓缩HCl水溶液(42.9毫升,0.497摩尔)的混合物在室温下搅拌16小时。加入水(300毫升)并通过过滤收集固体。滤饼溶解在二乙醚(600毫升)中,用水(3×300毫升)洗涤并真空浓缩。粗结晶固体随后用水(200毫升)装载并在80℃下熔融。令两相溶液冷却至室温以便再结晶,获得白色结晶固体形式的2,6-二氯-2,6-二甲基庚烷(4.63克,0.023摩尔,80.1%收率)。

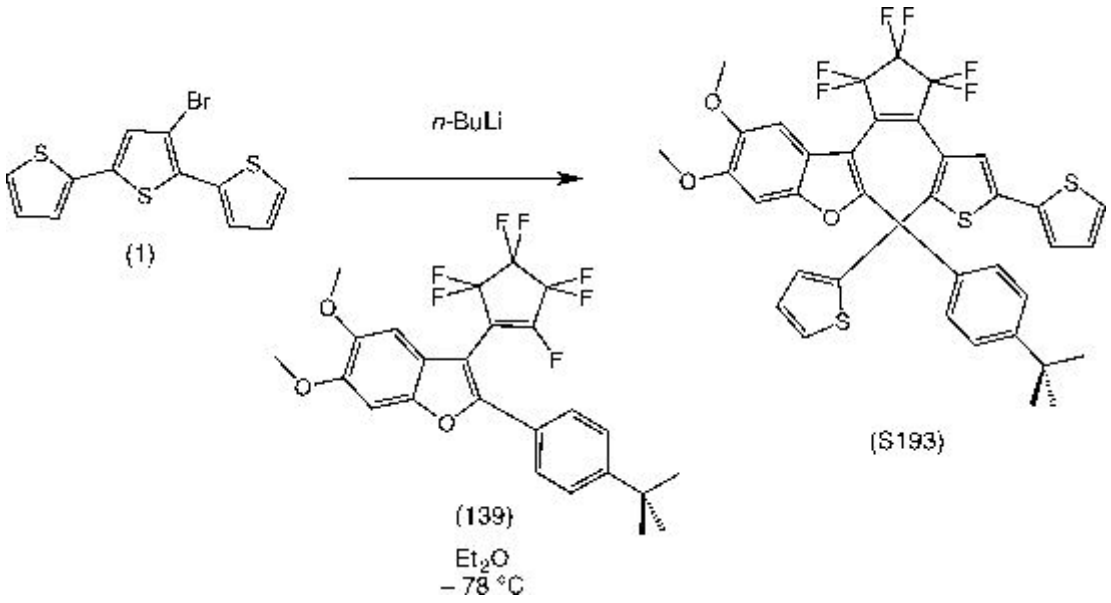
[0122] 经10分钟向在-78℃下的4-溴-5-(噻吩-2-基)-2,2'-联噻吩(2.000克,0.006摩尔)和2,6-二氯-2,6-二甲基庚烷(2.53克,0.013摩尔)在无水二氯甲烷(37.0毫升)中的搅拌溶液中加入三氯化铝(0.367克,0.003摩尔,3.000当量)。搅拌反应混合物并经3小时升温至-20℃,随后通过水(10毫升)淬灭。移除水层,并且将有机层在硫酸钠上干燥并真空浓缩。粗混合物使用己烷作为洗脱剂通过快速色谱法来提纯,随后在甲醇(150毫升)中研碎以获得黄色粉末形式的3-溴-2,5-双({4,4,8,8-四甲基-4H,5H,6H,7H,8H-环庚[b]噻吩-2-基})噻吩(2.42克,0.004摩尔,68.8%收率)。



[0123] 合成发色团

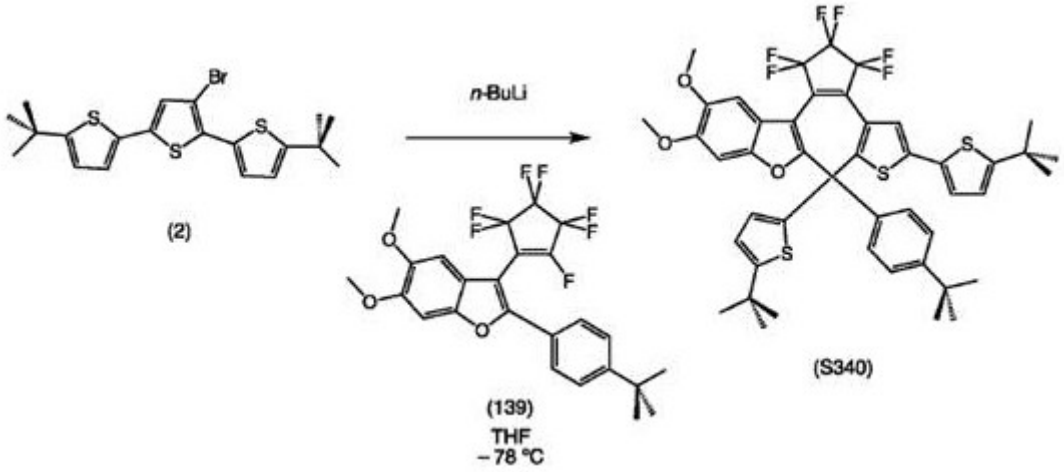
实施例10:制备发色团S193

将3'-溴-2,2':5',2''-三噻吩(10克,30.6毫摩尔)在无水二乙醚(100毫升)中的搅拌溶液冷却至-78℃。经30分钟逐滴加入正丁基锂(12.22毫升,2.5 M在己烷中,30.6毫摩尔)。混合物在-78℃下搅拌15分钟,并一次性向反应混合物中加入3-(2-([2,2':5',2''-三噻吩]-3'-基)-3,3,4,4,5,5-六氟环戊-1-烯-1-基)-2-(4-(叔丁基)苯基)-5,6-二甲氧基苯并呋喃(10.23克,20.37毫摩尔)在二乙醚(15毫升)中的溶液,移除冷却浴,并且将混合物升温至室温并搅拌2小时。加入甲醇(20毫升)以淬灭,随后在减压下浓缩。通过柱提纯(己烷/乙酸乙酯洗脱剂)获得产物3-(2-([2,2':5',2''-三噻吩]-3'-基)-3,3,4,4,5,5-六氟环戊-1-烯-1-基)-2-(4-(叔丁基)苯基)-5,6-二甲氧基苯并呋喃(7.04克,9.63毫摩尔,47.3%收率),并从沸腾的甲醇中再结晶。



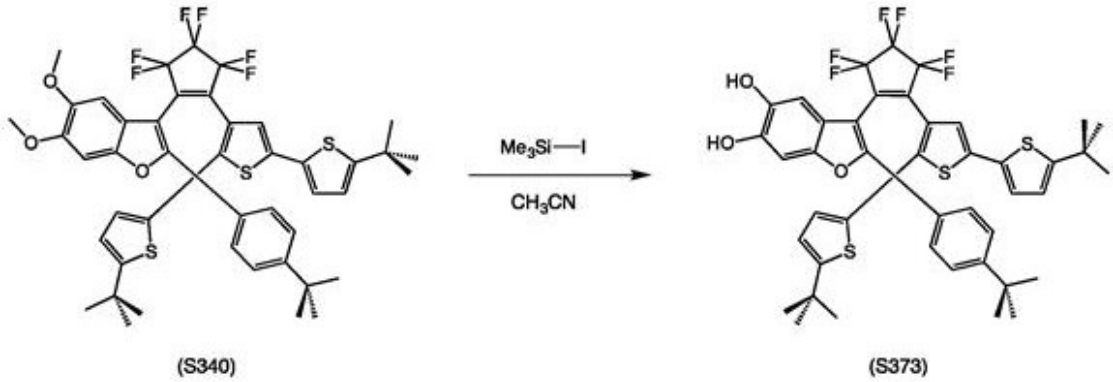
[0124] 实施例11:制备发色团S340

将3'-溴-5,5''-二叔丁基-2,2':5',2''-三噻吩(5克,11.38毫摩尔)在无水THF(32毫升)和DME(21毫升)中的搅拌溶液冷却至-78℃。经30分钟逐滴加入正丁基锂(4.55毫升,2.5 M在己烷中,11.38毫摩尔)。混合物在-78℃下搅拌15分钟,并一次性向反应混合物中加入2-(4-(叔丁基)苯基)-5,6-二甲氧基-3-(全氟环戊-1-烯-1-基)苯并呋喃(4.76克,9.48毫摩尔)在THF(10毫升)中的溶液,移除冷却浴,并且令混合物升温至室温并搅拌2小时。加入甲醇(20毫升)淬灭,随后在减压下浓缩。产物2-(4-(叔丁基)苯基)-3-(2-(5,5''-二叔丁基-[2,2':5',2''-三噻吩]-3'-基)-3,3,4,4,5,5-六氟环戊-1-烯-1-基)-5,6-二甲氧基苯并呋喃(4克,4.74毫摩尔,50.0%收率)通过柱提纯获得并从甲醇中沉淀。^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ 7.23 - 7.18 (m, 4 H), 6.94 (s, 1 H), 6.78 (d, *J* = 3.7 Hz, 1 H), 6.76 (s, 1 H), 6.70 (d, *J* = 3.5 Hz, 1 H), 6.57 (d, *J* = 3.5 Hz, 1 H), 6.35 (d, *J* = 3.7 Hz, 1 H), 6.28 (s, 1 H), 3.91 (s, 3 H), 3.89 (s, 3 H), 1.40 (s, 9 H), 1.13 (s, 9 H), 1.11 (s, 9 H)。



[0125] 实施例12:制备发色团S373

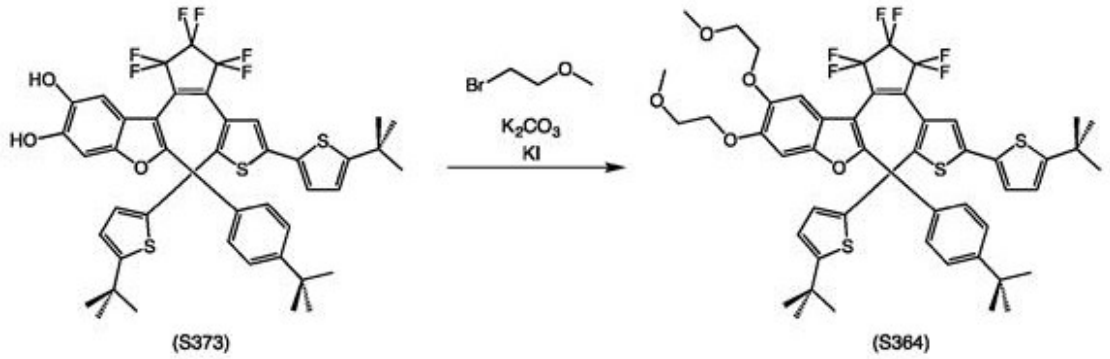
向2-(4-(叔丁基)苯基)-3-(2-(5,5''-二叔丁基-[2,2':5',2''-三噻吩]-3'-基)-3,3,4,4,5,5-六氟环戊-1-烯-1-基)-5,6-二甲氧基苯并呋喃(4.54克,22.68毫摩尔)在乙腈(10毫升)中的搅拌溶液中加入三甲基碘硅烷(3.82克,4.54毫摩尔)。将溶液加热至回流并搅拌16小时。反应混合物用水淬灭并用EtOAc(3×50毫升)萃取。有机层用硫代硫酸钠(饱和水溶液)洗涤,在硫酸镁上干燥并在减压下浓缩。产物2-(4-(叔丁基)苯基)-3-(2-(5,5''-二叔丁基-[2,2':5',2''-三噻吩]-3'-基)-3,3,4,4,5,5-六氟环戊-1-烯-1-基)苯并呋喃-5,6-二醇(3.5克,4.29毫摩尔,95%收率)通过柱色谱法提纯。



[0126] 实施例11:制备发色团S364

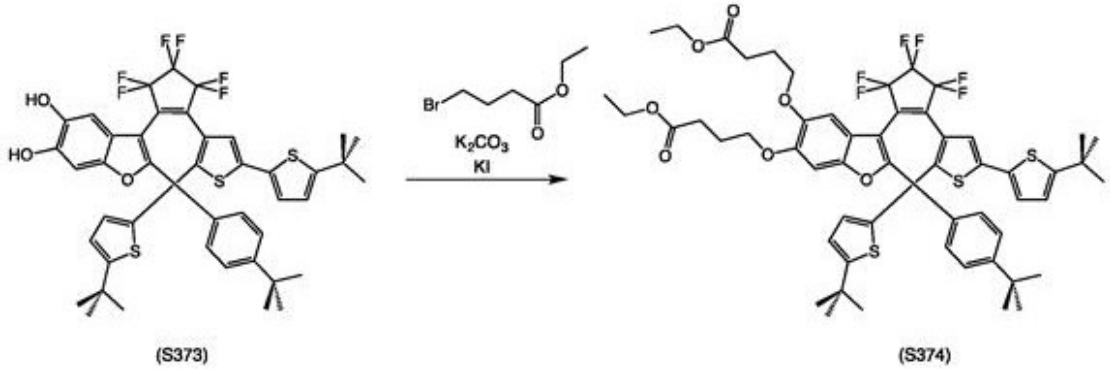
向2-(4-(叔丁基)苯基)-3-(2-(5,5''-二叔丁基-[2,2':5',2''-三噻吩]-3'-基)-3,3,4,4,5,5-六氟环戊-1-烯-1-基)苯并呋喃-5,6-二醇(3.85克,4.72毫摩尔)、碳酸钾(2.61克,18.90毫摩尔)和碘化钾(0.314克,1.890毫摩尔)在丙酮(40毫升)中的溶液中加入1-溴-2-甲氧基乙烷(1.066毫升,11.34毫摩尔)。反应混合物加热至回流并搅拌16小时。在冷却至室温后,混合物通过玻璃料过滤并将滤液在减压下浓缩。产物2-(4-(叔丁基)苯基)-3-(2-(5,5''-二叔丁基-[2,2':5',2''-三噻吩]-3'-基)-3,3,4,4,5,5-六氟环戊-1-烯-1-基)-5,6-双(2-甲氧基乙氧基)苯并呋喃(2.7克,2.90毫摩尔,61.4%收率)通过柱色谱法提纯并在甲醇中再结晶以获得黄色结晶固体。^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ 7.24 - 7.18 (m, 4 H), 6.97 (s, 1 H), 6.81 (s, 1 H), 6.77 (d, J = 3.7 Hz, 1 H), 6.68 (d, J = 3.7 Hz, 1 H), 6.51 (d, J = 3.5 Hz, 1 H), 6.36 - 6.30 (m, 2 H), 4.16 (t, J = 4.9 Hz, 2 H), 4.11 (t, J = 4.6 Hz, 2 H), 3.83 - 3.78 (m, 2 H), 3.75 (t, J =

4.8 Hz, 2 H), 3.48 (s, 3 H), 3.47 (s, 3 H), 1.39 (s, 9 H), 1.12 (s, 9 H), 1.11 (s, 9 H)。



[0127] 实施例14:制备发色团S374

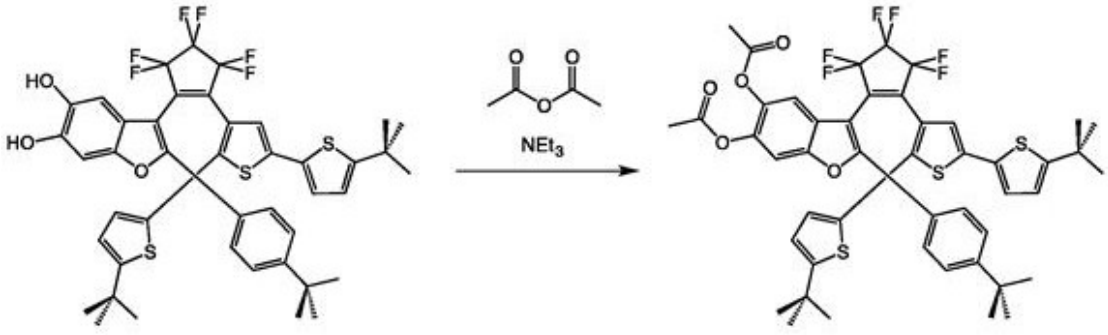
向2-(4-(叔丁基)苯基)-3-(2-(5,5''-二叔丁基-[2,2':5',2''-三噻吩]-3'-基)-3,3,4,4,5,5-六氟环戊-1-烯-1-基)苯并呋喃-5,6-二醇(2.4克,2.94毫摩尔)、碳酸钾(3.26克,23.56毫摩尔)和碘化钾(0.196克,1.178毫摩尔)在丙酮(25毫升)中的溶液中加入4-溴丁酸乙酯(3.37毫升,23.56毫摩尔)。混合物加热至回流72小时。在冷却至室温后,混合物通过玻璃料过滤并将滤液在减压下浓缩。产物二乙基4,4'-((2-(4-(叔丁基)苯基)-3-(2-(5,5''-二叔丁基-[2,2':5',2''-三噻吩]-3'-基)-3,3,4,4,5,5-六氟环戊-1-烯-1-基)苯并呋喃-5,6-二基)双(氧基))二丁酸酯(2.6374克,2.53毫摩尔,86%收率)通过柱色谱法提纯并在甲醇中再结晶以获得黄色结晶固体。^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ 7.25 – 7.20 (m, 2 H), 7.20 – 7.16 (m, 2 H), 6.91 (s, 1 H), 6.77 (d, J = 3.7 Hz, 1 H), 6.74 (s, 1 H), 6.68 (d, J = 3.7 Hz, 1 H), 6.52 (d, J = 3.7 Hz, 1 H), 6.31 – 6.29 (m, 2 H), 4.18 (qd, J = 7.2, 3.9 Hz, 4 H), 4.01 (dt, J = 19.4, 6.1 Hz, 4 H), 2.56 (td, J = 7.3, 2.5 Hz, 4 H), 2.15 (dquin, J = 13.7, 6.8, 6.8, 6.8, 6.8 Hz, 4 H), 1.38 (s, 9 H), 1.29 (td, J = 7.2, 2.8 Hz, 6 H), 1.10 (s, 9 H)。1.11 (s, 9 H)。



[0128] 实施例15:制备发色团S367

向在0℃下的2-(4-(叔丁基)苯基)-3-(2-(5,5''-二叔丁基-[2,2':5',2''-三噻吩]-3'-基)-3,3,4,4,5,5-六氟环戊-1-烯-1-基)苯并呋喃-5,6-二醇(3.4921克,4.28毫摩尔)和三乙胺(1.59毫升,11.4毫摩尔)在二氯甲烷(30毫升)中的溶液中逐滴加入乙酸酐(1.08毫升,11.4毫摩尔)。将溶液升温至室温并搅拌16小时。混合物用盐酸水溶液(10毫升)

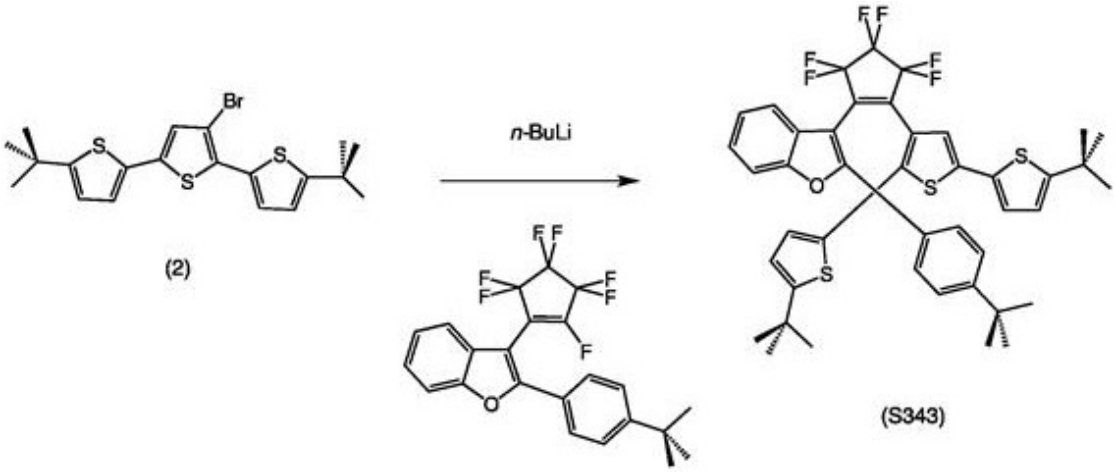
淬灭并用二氯甲烷萃取。有机相在硫酸钠上干燥并在减压下浓缩。产物2-(4-(叔丁基)苯基)-3-(2-(5,5''-二叔丁基-[2,2':5',2''-三噻吩]-3'-基)-3,3,4,4,5,5-六氟环戊-1-烯-1-基)苯并呋喃-5,6-二基二乙酸酯(3.5克,3.89毫摩尔,91%收率)通过柱色谱法(己烷/乙酸乙酯)提纯并在甲醇中再结晶。^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ 7.29 (s, 1 H), 7.26 - 7.24 (m, 2 H), 7.24 - 7.18 (m, 2 H), 7.08 (s, 1 H), 6.76 (d, J = 3.7 Hz, 1 H), 6.68 (d, J = 3.7 Hz, 1 H), 6.38 - 6.32 (m, 1 H), 6.32 - 6.29 (m, 1 H), 6.20 (s, 1 H), 2.32 (s, 3 H), 2.31 (s, 3 H), 1.38 (s, 9 H), 1.22 (s, 9 H), 1.10 (s, 9 H)。



(S373) (S367)

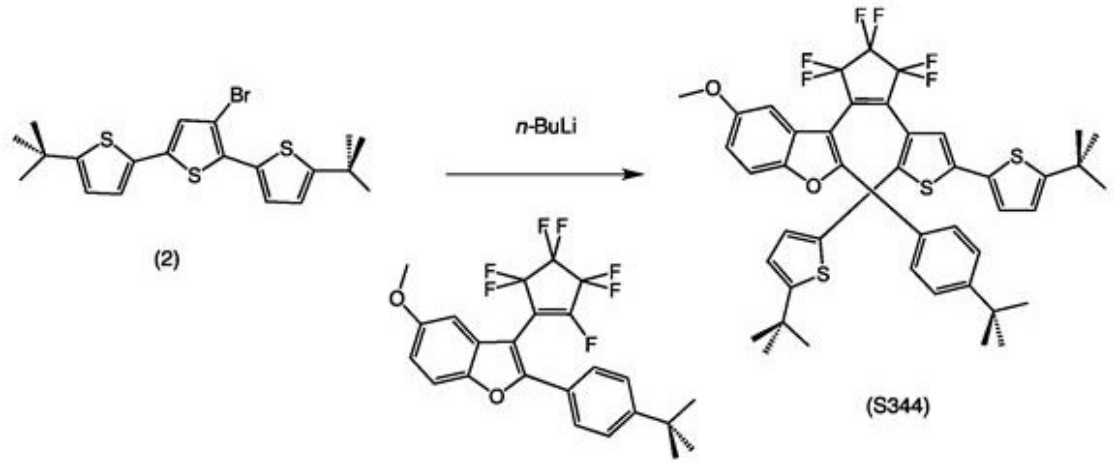
[0129] 实施例16:制备发色团S343

将3'-溴-5,5''-二叔丁基-2,2':5',2''-三噻吩(4.6克,10.5毫摩尔)在无水THF(30毫升)中的搅拌溶液冷却至-78℃。经30分钟逐滴加入正丁基锂(4.39毫升,2.5 M在己烷中,10.99毫摩尔)。溶液在-78℃下搅拌10分钟。一次性加入2-(4-(叔丁基)苯基)-3-(全氟环戊-1-烯-1-基)苯并呋喃(4.86克,10.99毫摩尔),移除冷却浴,并令混合物升温至室温并搅拌3小时。加入甲醇(20毫升)淬灭,随后在减压下浓缩。产物2-(4-(叔丁基)苯基)-3-(2-(5,5''-二叔丁基-[2,2':5',2''-三噻吩]-3'-基)-3,3,4,4,5,5-六氟环戊-1-烯-1-基)苯并呋喃(5.01克,6.40毫摩尔,61.2%收率)通过柱提纯(己烷/乙酸乙酯洗脱剂)获得,并从甲醇中沉淀以获得深橙色晶体。^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ 7.41 - 7.37 (m, 1 H), 7.35 (d, J = 7.8 Hz, 1 H), 7.26 (s, 4 H), 7.24 - 7.20 (m, 1 H), 7.16 - 7.09 (m, 1 H), 6.77 (d, J = 3.7 Hz, 1 H), 6.70 (d, J = 3.5 Hz, 1 H), 6.41 (d, J = 3.7 Hz, 1 H), 6.23 - 6.20 (m, 1 H), 6.19 (d, J = 3.7 Hz, 1 H), 1.40 (s, 9 H), 1.16 (s, 9 H), 1.12 (s, 9 H)。



[0130] 实施例17:制备发色团S344

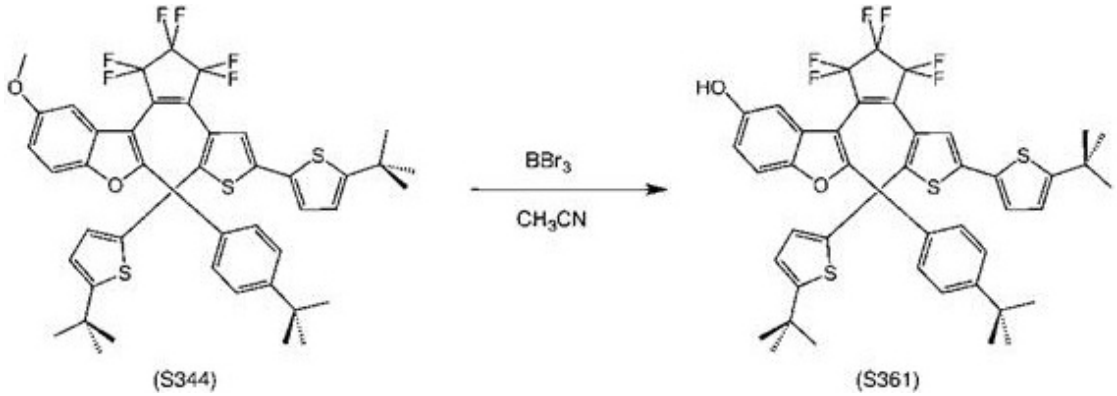
将3'-溴-5,5''-二叔丁基-2,2':5',2''-三噻吩(16.37克,37.3毫摩尔)在无水THF(200毫升)中的搅拌溶液冷却至-78℃。经30分钟逐滴加入正丁基锂(15.21毫升,37.3毫摩尔)。溶液在-78℃下搅拌10分钟。一次性加入在THF(60毫升)中的2-(4-(叔丁基)苯基)-5-甲氧基-3-(全氟环戊-1-烯-1-基)苯并呋喃(14.6669克,31.0毫摩尔),移除冷却浴,并令混合物升温至室温并搅拌3小时。加入甲醇(20毫升)淬灭,随后在减压下浓缩。产物2-(4-(叔丁基)苯基)-3-(2-(5,5''-二叔丁基-[2,2':5',2''-三噻吩]-3'-基)-3,3,4,4,5,5-六氟环戊-1-烯-1-基)-5-甲氧基苯并呋喃(13.1克,16.11毫摩尔,51.9%收率)通过柱色谱法提纯(己烷/乙酸乙酯洗脱剂),并在甲醇中沉淀。^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ 7.26 - 7.21 (m, 5 H), 6.82 (d, *J* = 2.5 Hz, 1 H), 6.81 - 6.78 (m, 2 H), 6.76 (d, *J* = 3.7 Hz, 1 H), 6.69 (d, *J* = 3.7 Hz, 1 H), 6.50 (d, *J* = 3.7 Hz, 1 H), 6.29 (d, *J* = 3.7 Hz, 1 H), 6.22 (s, 1 H), 3.81 (s, 3 H), 1.39 (s, 9 H), 1.13 (s, 9 H), 1.10 (s, 9 H)。



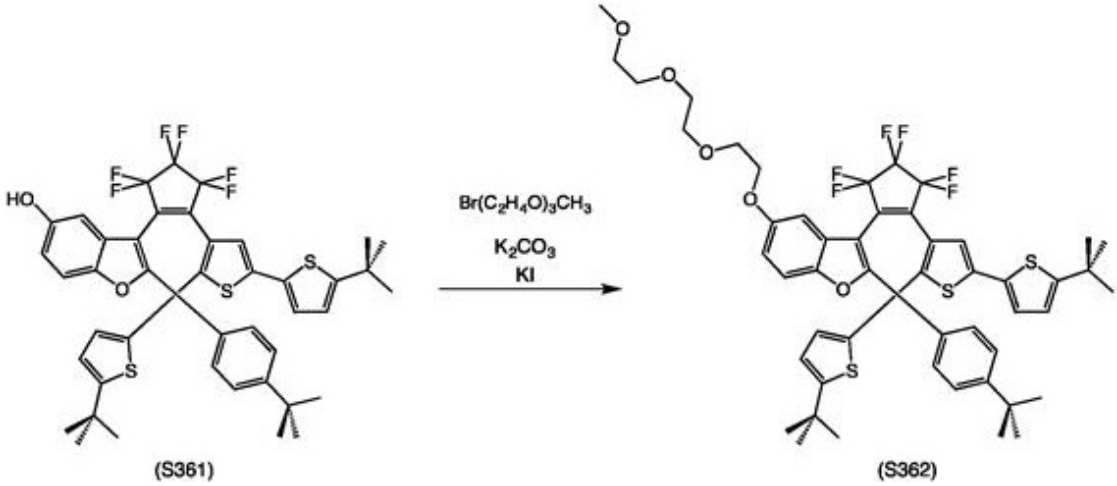
[0131] 实施例18:制备发色团S362

将2-(4-(叔丁基)苯基)-3-(2-(5,5''-二叔丁基-[2,2':5',2''-三噻吩]-3'-基)-3,3,4,4,5,5-六氟环戊-1-烯-1-基)-5-甲氧基苯并呋喃(2.00克,2.460毫摩尔)在二氯甲烷(20毫升)中的搅拌溶液冷却至0℃。加入三溴化硼(1.23克,4.92毫摩尔),并且将混合物在0℃下搅拌2小时,升温至室温并搅拌16小时。加入水(10毫升),将相分离,并将水相

用二氯甲烷萃取。有机萃取物在硫酸镁上干燥并在减压下浓缩。产物2-(4-(叔丁基)苯基)-3-(2-(5,5''-二叔丁基-[2,2':5',2''-三噻吩]-3'-基)-3,3,4,4,5,5-六氟环戊-1-烯-1-基)苯并呋喃-5-醇(1.7克,2.01毫摩尔,86%收率)不经进一步提纯使用。



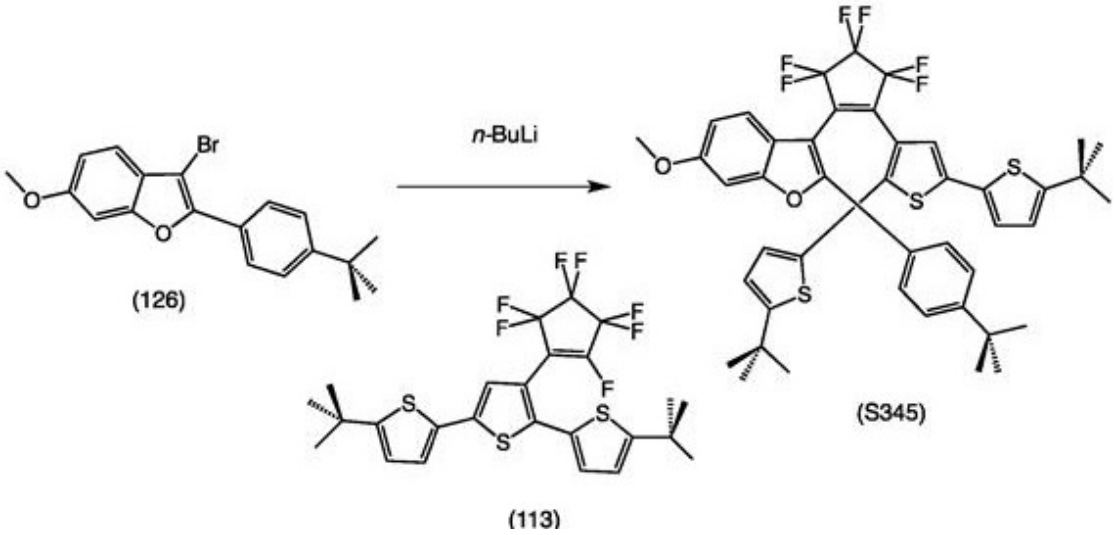
[0132] 向2-(4-(叔丁基)苯基)-3-(2-(5,5''-二叔丁基-[2,2':5',2''-三噻吩]-3'-基)-3,3,4,4,5,5-六氟环戊-1-烯-1-基)苯并呋喃-5-醇(3.4克,4.26毫摩尔)、碳酸钾(1.176克,8.51毫摩尔)和碘化钾(0.141克,0.851毫摩尔)在丙酮(100毫升)中的溶液中加入4-甲基苯磺酸2-(2-(2-乙氧基乙氧基)乙氧基)乙基酯(2.97克,8.94毫摩尔)。混合物加热至回流16小时。在冷却至室温后,混合物通过玻璃料过滤并将滤液在减压下浓缩。产物(2-(4-(叔丁基)苯基)-3-(2-(5,5''-二叔丁基-[2,2':5',2''-三噻吩]-3'-基)-3,3,4,4,5,5-六氟环戊-1-烯-1-基)-5-(2-(2-(2-乙氧基乙氧基)乙氧基)乙氧基)苯并呋喃(2.8克,2.92毫摩尔,68.6%收率)通过柱色谱法提纯(己烷/乙酸乙酯洗脱剂)并在甲醇中再结晶。^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ 7.22 (d, J = 3.3 Hz, 4 H), 6.85 (d, J = 2.7 Hz, 1 H), 6.82 (d, J = 2.5 Hz, 1 H), 6.78 (d, J = 2.3 Hz, 1 H), 6.76 (d, J = 3.7 Hz, 1 H), 6.68 (d, J = 3.5 Hz, 1 H), 6.48 (d, J = 3.7 Hz, 1 H), 6.28 (d, J = 3.7 Hz, 1 H), 6.24 (s, 1 H), 4.10 (t, J = 5.0 Hz, 2 H), 3.90 - 3.84 (m, 2 H), 3.80 - 3.75 (m, 2 H), 3.74 - 3.67 (m, 4 H), 3.60 - 3.56 (m, 2 H), 3.40 (s, 3 H), 1.38 (s, 9 H), 1.13 (s, 9 H), 1.10 (s, 9 H)。



[0133] 实施例19:制备发色团S345

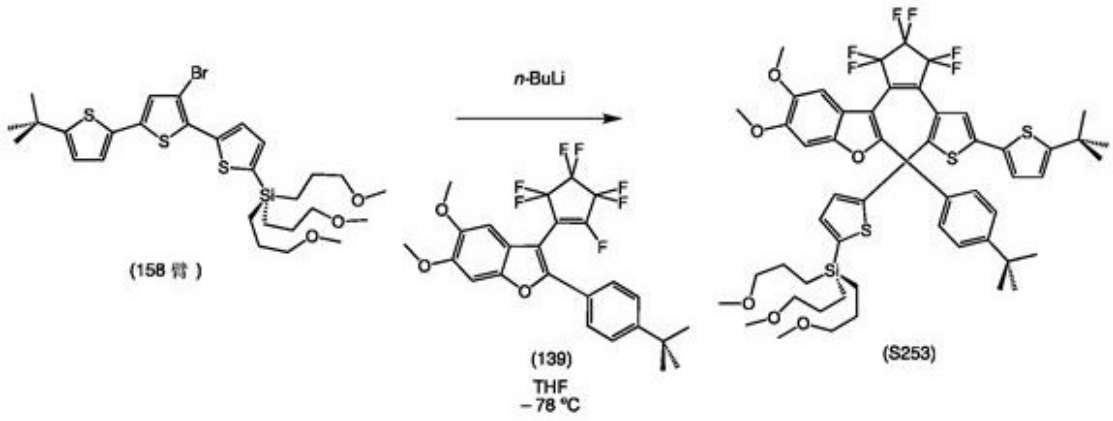
将3-溴-2-(4-(叔丁基)苯基)-6-甲氧基苯并呋喃(1.000克,2.78毫摩尔)在无水THF(10毫升)和无水1,2-二甲氧基醚(10毫升)中的搅拌溶液冷却至-78℃。经30分钟逐滴加

入正丁基锂(1.169毫升,2.5 M在己烷中,2.92毫摩尔)。溶液在-78℃下搅拌20分钟。一次性加入在THF(10毫升)中的5,5''-二叔丁基-3'-(全氟环戊-1-烯-1-基)-2,2':5',2''-三噻吩(2.307克,4.18毫摩尔),溶液升温至-35℃并搅拌3小时。加入甲醇(20毫升)淬灭并随后在减压下浓缩。产物2-(4-(叔丁基)苯基)-3-(2-(5,5''-二叔丁基-[2,2':5',2''-三噻吩]-3'-基)-3,3,4,4,5,5-六氟环戊-1-烯-1-基)-5-甲氧基苯并呋喃(0.835克,1.027毫摩尔,36.9%收率)通过柱色谱法提纯(己烷/乙酸乙酯洗脱剂)并从甲醇中沉淀。^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ 7.25 - 7.15 (m, 4 H), 6.89 (d, *J* = 2.2 Hz, 1 H), 6.77 - 6.71 (m, 2 H), 6.67 (d, *J* = 3.7 Hz, 1 H), 6.43 (d, *J* = 3.5 Hz, 1 H), 6.24 (d, *J* = 3.7 Hz, 1 H), 6.21 (s, 1 H), 3.82 (s, 3 H), 1.37 (s, 9 H), 1.15 (s, 9 H), 1.09 (s, 9 H)。



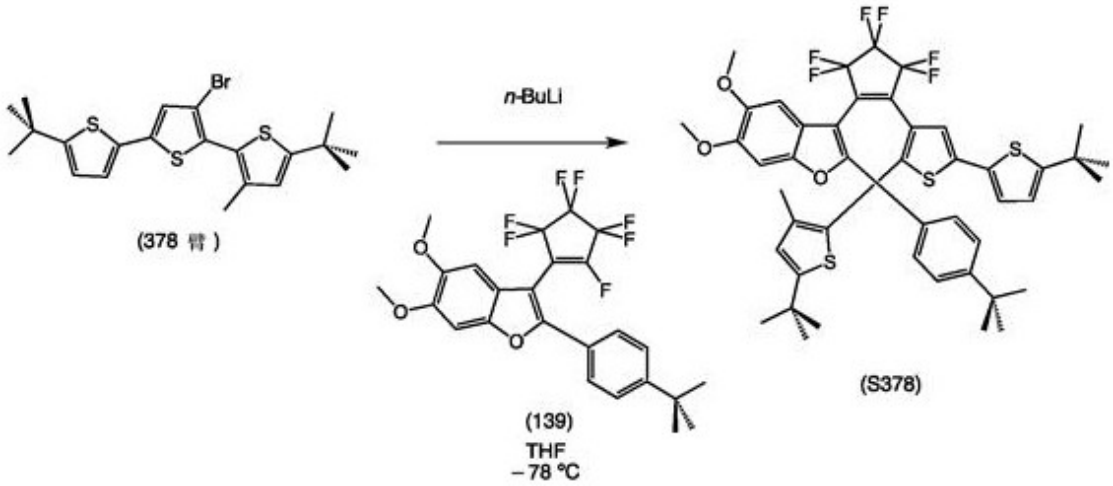
[0134] 实施例20:制备发色团S253

将(3'-溴-5''-(叔丁基)-[2,2':5',2''-三噻吩]-5-基)三(3-甲氧基丙基)硅烷(31.5克,50.0毫摩尔)在无水THF(300毫升)中的搅拌溶液冷却至-78℃。经30分钟逐滴加入正丁基锂(22.01毫升,2.5 M在己烷中,55.0毫摩尔)。溶液在-78℃下搅拌10分钟。一次性加入2-(4-(叔丁基)苯基)-5,6-二甲氧基-3-(全氟环戊-1-烯-1-基)苯并呋喃(32.7克,65.0毫摩尔),移除冷却浴,并且令混合物升温至室温并搅拌3小时。加入甲醇(20毫升)淬灭,随后在减压下浓缩。产物(5''-(叔丁基)-3'-(2-(2-(4-(叔丁基)苯基)-5,6-二甲氧基苯并呋喃-3-基)-3,3,4,4,5,5-六氟环戊-1-烯-1-基)-[2,2':5',2''-三噻吩]-5-基)三(3-甲氧基丙基)硅烷(30.9克,29.9毫摩尔,59.8%收率)通过柱提纯(二氯甲烷/乙酸乙酯洗脱剂)来获得,并从甲醇中再结晶以获得深橙色晶体。^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ 7.26 - 7.18 (m, 4 H), 6.92 (s, 1 H), 6.81 (d, *J* = 3.3 Hz, 1 H), 6.78 (d, *J* = 3.7 Hz, 1 H), 6.76 (d, *J* = 3.5 Hz, 1 H), 6.71 - 6.67 (m, 2 H), 6.32 (s, 1 H), 3.90 (s, 3 H), 3.84 (s, 3 H), 3.38 - 3.31 (m, 15 H), 1.59 - 1.49 (m, 6 H), 1.39 (s, 9 H), 1.12 (s, 9 H), 0.69 - 0.61 (m, 6 H)。



[0135] 实施例21:制备发色团S378

将3'-溴-5,5''-二叔丁基-3-甲基-2,2':5',2''-三噻吩(3.2克,7.06毫摩尔)在无水THF(45毫升)中的搅拌溶液冷却至-78℃。经30分钟逐滴加入正丁基锂(3.10毫升,2.5M在己烷中,7.76毫摩尔)。混合物在-78℃下搅拌15分钟,并一次性向反应混合物中加入3-(2-([2,2':5',2''-三噻吩]-3'-基)-3,3,4,4,5,5-六氟环戊-1-烯-1-基)-2-(4-(叔丁基)苯基)-5,6-二甲氧基苯并呋喃(4.61克,9.17毫摩尔)在THF(10毫升)中的溶液,移除冷却浴,并且令混合物升温至室温并搅拌2小时。加入甲醇(20毫升)淬灭随后在减压下浓缩。产物2-(4-(叔丁基)苯基)-3-(2-(5,5''-二叔丁基-3-甲基-[2,2':5',2''-三噻吩]-3'-基)-3,3,4,4,5,5-六氟环戊-1-烯-1-基)-5,6-二甲氧基苯并呋喃(1.246克,1.454毫摩尔,20.60%收率)通过柱提纯(己烷/乙酸乙酯洗脱剂)来获得,并从甲醇中沉淀。^{1}H NMR (400 MHz, $(CD_3)_2CO$) δ 7.40 - 7.32 (m, 2 H), 7.28 - 7.21 (m, 2 H), 7.18 (s, 1 H), 6.99 (d, J = 3.7 Hz, 1 H), 6.84 (d, J = 3.7 Hz, 1 H), 6.73 (s, 1 H), 6.61 (s, 1 H), 6.28 (s, 1 H), 3.89 (s, 3 H), 3.81 (s, 3 H), 1.92 (s, 3 H), 1.40 (s, 9 H), 1.14 (s, 9 H), 1.11 (s, 9 H)。

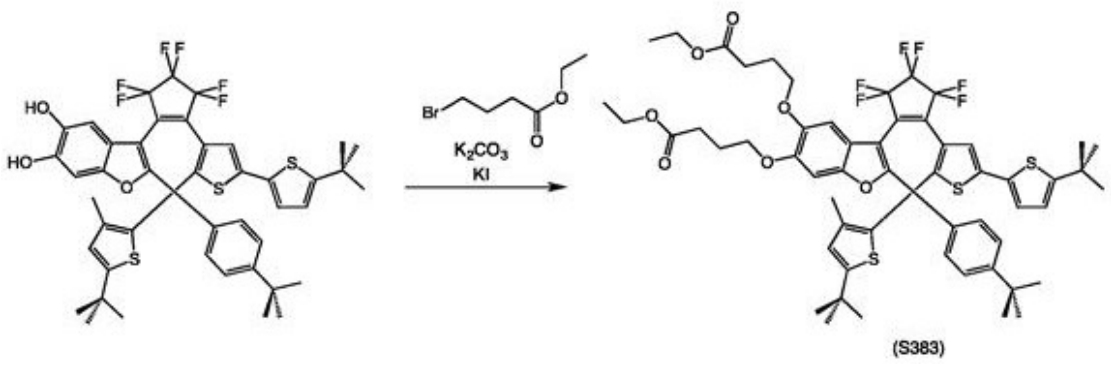


[0136] 实施例22:制备发色团S383

向2-(4-(叔丁基)苯基)-3-(2-(5,5''-二叔丁基-3-甲基-[2,2':5',2''-三噻吩]-3'-基)-3,3,4,4,5,5-六氟环戊-1-烯-1-基)-5,6-二甲氧基苯并呋喃(1.1克,1.283毫摩尔)(S378)在乙腈(10毫升)中的搅拌溶液中加入三甲基碘硅烷(0.913毫升,6.42毫摩尔)。反应混合物加热至回流并搅拌16小时。加入水(100毫升),并将混合物用乙酸乙酯(3×

200毫升)萃取。合并的有机萃取物用硫代硫酸钠的饱和溶液(100毫升)处理,分离并在硫酸镁上干燥。粗材料真空浓缩。产物2-(4-(叔丁基)苯基)-3-(2-(5,5''-二叔丁基-3-甲基-[2,2':5',2''-三噻吩]-3'-基)-3,3,4,4,5,5-六氟环戊-1-烯-1-基)苯并呋喃-5,6-二醇(0.901克,1.087毫摩尔,85%收率)通过柱色谱法提纯(己烷/乙酸乙酯洗脱剂)并以黄色/绿色固体形式分离。

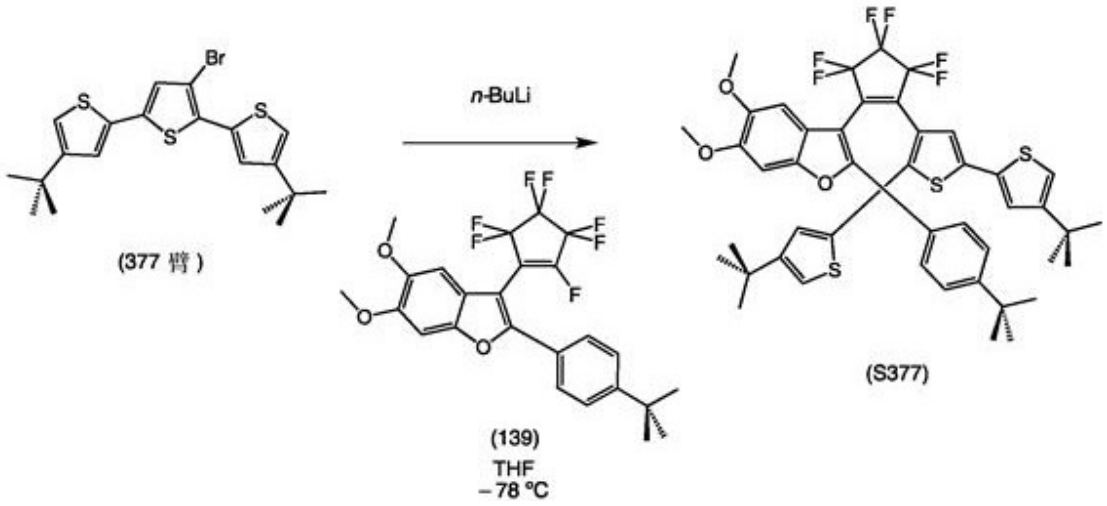
[0137] 向2-(4-(叔丁基)苯基)-3-(2-(5,5''-二叔丁基-3-甲基-[2,2':5',2''-三噻吩]-3'-基)-3,3,4,4,5,5-六氟环戊-1-烯-1-基)苯并呋喃-5,6-二醇(0.9克,1.086毫摩尔)、碳酸钾(1.200克,8.69毫摩尔)和碘化钾(0.144克,0.869毫摩尔)在丙酮(10毫升)中的溶液中加入4-溴丁酸乙酯(1.243毫升,8.69毫摩尔)。反应混合物加热至回流并搅拌16小时。在冷却至室温后,混合物通过玻璃料过滤并将滤液在减压下浓缩。产物二乙基4,4'-((2-(4-(叔丁基)苯基)-3-(2-(5,5''-二叔丁基-3-甲基-[2,2':5',2''-三噻吩]-3'-基)-3,3,4,4,5,5-六氟环戊-1-烯-1-基)苯并呋喃-5,6-二基)双(氧基))二丁酸酯(0.73克,0.690毫摩尔,63.6%收率)通过柱色谱法提纯(己烷/乙酸乙酯洗脱剂)并在甲醇中再结晶以获得黄色结晶固体。^{1}H NMR (400 MHz, $(CD_3)_2CO$) δ 7.40 - 7.32 (m, 2 H), 7.27 - 7.20 (m, 2 H), 7.19 (s, 1 H), 7.02 (d, *J* = 3.7 Hz, 1 H), 6.84 (d, *J* = 3.7 Hz, 1 H), 6.73 (s, 1 H), 6.69 (s, 1 H), 6.28 (s, 1 H), 4.22 - 4.09 (m, 4 H), 3.87 - 4.09 (m, 4 H), 2.58 (t, *J* = 7.3 Hz, 2 H), 2.56 - 2.45 (m, 2 H), 2.19 - 2.09 (m, 2 H), 1.91 (s, 3 H), 1.40 (s, 9 H), 1.24 (td, *J* = 7.1, 2.5 Hz, 6 H), 1.16 (s, 9 H), 1.12 (s, 9 H)。



[0138] 实施例23:制备发色团S377

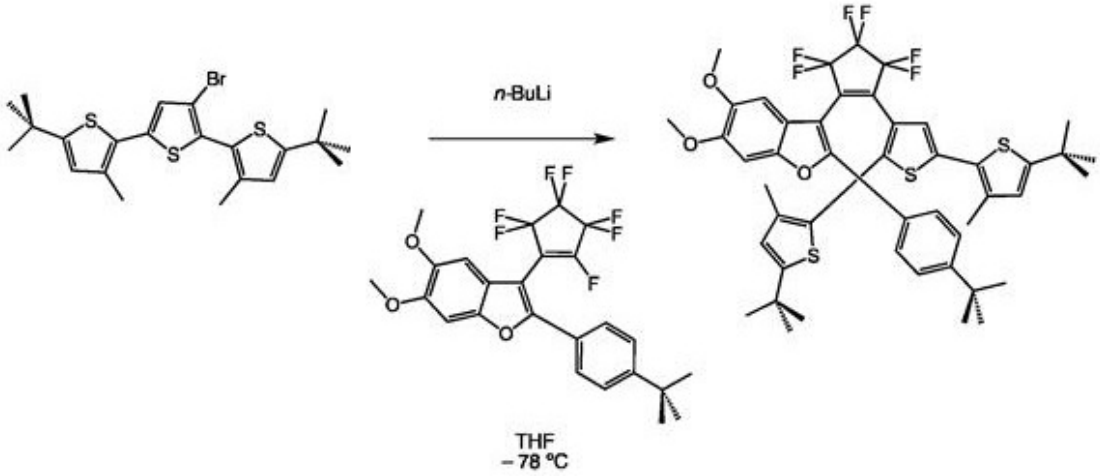
向在-78℃下的3'-溴-4,4''-二叔丁基-2,2':5',2''-三噻吩(20.00克,45.5毫摩尔)在无水THF(200毫升)中的搅拌溶液中经30分钟逐滴加入正丁基锂(18.20毫升,2.5 M在己烷中,45.5毫摩尔)。溶液在-78℃下搅拌附加的20分钟,并一次性加入2-(4-(叔丁基)苯基)-5,6-二甲氧基-3-(全氟环戊-1-烯-1-基)苯并呋喃在THF(50毫升)中的溶液。移除冷却浴,混合物经30分钟升温至室温并搅拌附加的2小时。加入甲醇(20毫升)以淬灭残留的锂化(lithiate),并将混合物在减压下浓缩。产物2-(4-(叔丁基)苯基)-3-(2-(4,4''-二叔丁基-[2,2':5',2''-三噻吩]-3'-基)-3,3,4,4,5,5-六氟环戊-1-烯-1-基)-5,6-二甲氧基苯并呋喃(14.1克,16.73毫摩尔,55.1%收率)通过柱色谱法提纯(己烷/乙酸乙酯洗脱剂)并从甲醇中沉淀以获得黄色固体。^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ 7.26 - 7.22 (m, 2 H), 7.22 - 7.18 (m, 2 H), 6.93 (d, *J* = 1.6 Hz, 1 H), 6.91 (s, 1 H), 6.84 (d, *J* = 1.6 Hz, 1 H), 6.76 (s, 1 H), 6.56 - 6.53 (m, 2 H), 6.24 (s, 1 H), 3.90 (s, 3 H),

3.88 (s, 3 H), 1.30 (s, 9 H), 1.09 (s, 9 H), 1.08 (s, 9 H)。



[0139] 实施例24:制备发色团S379

将3'-溴-5,5''-二叔丁基-3,3''-二甲基-2,2':5',2''-三噻吩(10.9639克,23.45毫摩尔)在无水THF(110毫升)中的搅拌溶液冷却至-78℃。经30分钟逐滴加入正丁基锂(9.57毫升,2.5 M在已烷中,23.45毫摩尔)。混合物在-78℃下搅拌15分钟,并一次性向反应混合物中加入3-(2-([2,2':5',2''-三噻吩]-3'-基)-3,3,4,4,5,5-六氟环戊-1-烯-1-基)-2-(4-(叔丁基)苯基)-5,6-二甲氧基苯并呋喃(9.82克,19.54毫摩尔)在THF(10毫升)中的溶液,移除冷却浴,并且令混合物升温至室温并搅拌2小时。加入甲醇(20毫升)淬灭,随后在减压下浓缩。产物2-(4-(叔丁基)苯基)-3-(2-(5,5''-二叔丁基-3,3''-二甲基-[2,2':5',2''-三噻吩]-3'-基)-3,3,4,4,5,5-六氟环戊-1-烯-1-基)-5,6-二甲氧基苯并呋喃(7.1克,8.15毫摩尔,41.7%收率)通过柱提纯(已烷/乙酸乙酯洗脱剂)来获得,并从甲醇中沉淀。

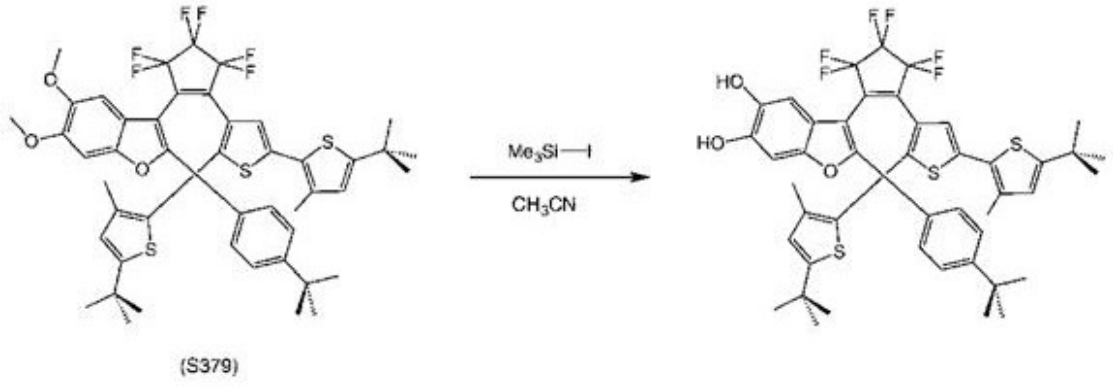


[0140] 实施例25:制备发色团S384

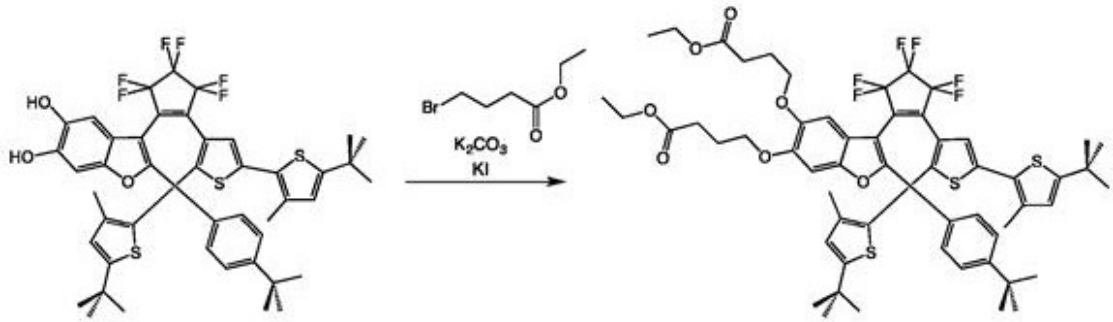
向2-(4-(叔丁基)苯基)-3-(2-(5,5''-二叔丁基-3,3''-二甲基-[2,2':5',2''-三噻吩]-3'-基)-3,3,4,4,5,5-六氟环戊-1-烯-1-基)-5,6-二甲氧基苯并呋喃(5.4578克,6.27毫摩尔)(S379)在乙腈(32毫升)中的搅拌溶液中加入三甲基碘硅烷(4.46毫升,31.3毫摩尔)。反应混合物加热至回流并搅拌16小时。加入水(100毫升),并将混合物用乙酸乙酯(3×200毫升)萃取。合并的有机萃取物用硫代硫酸钠饱和溶液(100毫升)处理,分离并在硫酸

镁上干燥。粗材料真空浓缩。产物2-(4-(叔丁基)苯基)-3-(2-(5,5''-二叔丁基-3,3''-二甲基-[2,2':5',2''-三噻吩]-3'-基)-3,3,4,4,5,5-六氟环戊-1-烯-1-基)苯并呋喃-5,6-二醇(4.25克,5.04毫摩尔,80%收率)通过柱色谱法提纯(己烷/乙酸乙酯洗脱剂)并以黄色/绿色固体形式分离。

[0141] 向2-(4-(叔丁基)苯基)-3-(2-(5,5''-二叔丁基-3,3''-二甲基-[2,2':5',2''-三噻吩]-3'-基)-3,3,4,4,5,5-六氟环戊-1-烯-1-基)苯并呋喃-5,6-二醇(4.2455克,5.04毫摩尔)、碳酸钾(5.57克,40.3毫摩尔)和碘化钾(0.334克,2.014毫摩尔)在丙酮(45毫升)中的溶液中加入4-溴丁酸乙酯(5.77毫升,40.3毫摩尔)。反应混合物加热至回流并搅拌16小时。在冷却至室温后,混合物通过玻璃料过滤并将滤液在减压下浓缩。产物二乙基4,4'-((2-(4-(叔丁基)苯基)-3-(2-(5,5''-二叔丁基-3,3''-二甲基-[2,2':5',2''-三噻吩]-3'-基)-3,3,4,4,5,5-六氟环戊-1-烯-1-基)苯并呋喃-5,6-二基)双(氧基))二丁酸酯(4.210克,3.93毫摩尔,78%收率)通过柱色谱法提纯(己烷/乙酸乙酯洗脱剂)并在甲醇中再结晶以获得黄色结晶固体。^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ 7.26 - 7.23 (m, 2 H), 7.22 - 7.17 (m, 2 H), 6.95 (s, 1 H), 6.68 (s, 1 H), 6.56 (s, 1 H), 6.45 (s, 1 H), 6.11 (s, 1H), 4.18 (qd, *J* = 7.2, 1.0 Hz, 4 H), 4.05 (t, *J* = 6.2 Hz, 2 H), 3.96 (d, *J* = 16.2 Hz, 2 H), 2.56 (dt, *J* = 14.4, 7.4 Hz, 4 H), 2.24 (s, 3 H), 2.22 - 2.07 (m, 4 H), 1.86 (s, 3 H), 1.37 (s, 9 H), 1.29 (t, *J* = 7.1 Hz, 3 H), 1.29 (t, *J* = 7.1 Hz, 3 H), 1.11 (s, 9 H), 1.11 (s, 9H)。



(S379)

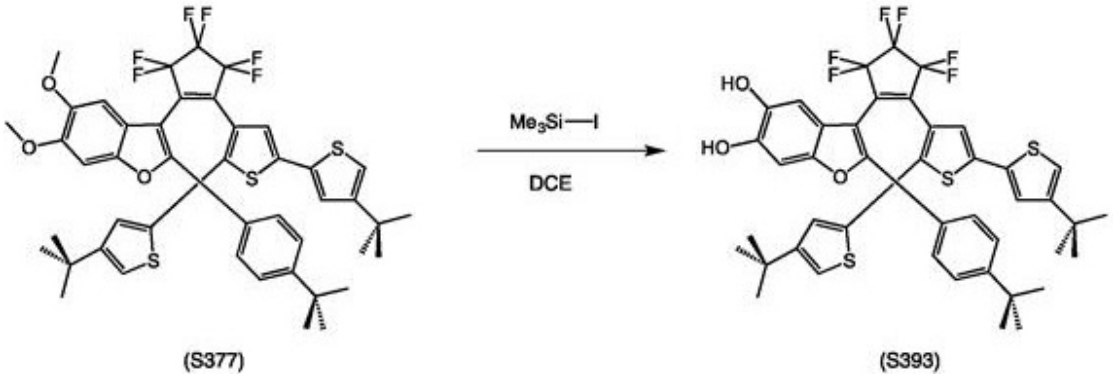


(S384)

[0142] 实施例26:制备发色团S393

向2-(4-(叔丁基)苯基)-3-(2-(4,5''-二叔丁基-[2,2':5',2''-三噻吩]-3'-基)-3,3,4,4,5,5-六氟环戊-1-烯-1-基)-5,6-二甲氧基苯并呋喃(13.77克,16.33毫摩尔)在1,2-二氯乙烷(100毫升)中的搅拌溶液中加入三甲基碘硅烷(11.62毫升,82毫摩尔)。反

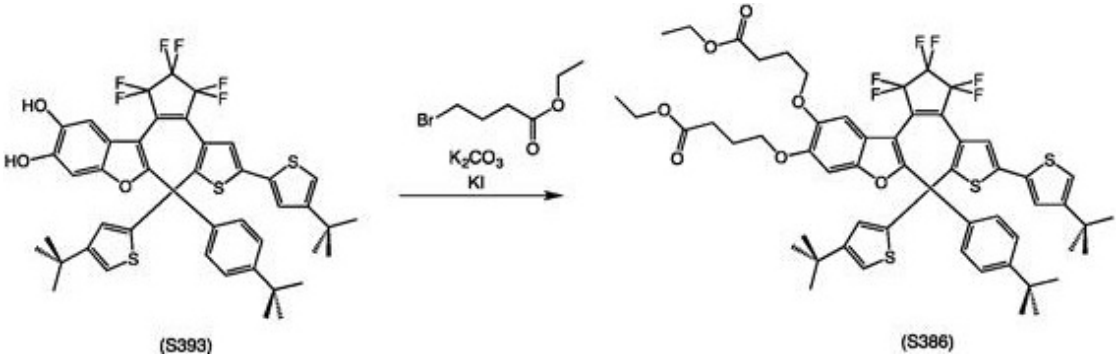
应混合物加热至回流并搅拌16小时。加入水(100毫升),并且将混合物用乙酸乙酯(3×200毫升)萃取。合并的有机萃取物(extracted)用硫代硫酸钠的饱和溶液(100毫升)处理,分离并在硫酸镁上干燥。粗材料真空浓缩。产物2-(4-(叔丁基)苯基)-3-(2-(4,5''-二叔丁基-[2,2':5',2''-三噻吩]-3'-基)-3,3,4,4,5,5-六氟环戊-1-烯-1-基)苯并呋喃-5,6-二醇(12.2克,14.97毫摩尔,92%收率)通过柱色谱法提纯(己烷/乙酸乙酯洗脱剂)并以黄色/绿色固体形式分离。



(S377) (S393)

[0143] 实施例27:制备发色团S386

向2-(4-(叔丁基)苯基)-3-(2-(4,4''-二叔丁基-[2,2':5',2''-三噻吩]-3'-基)-3,3,4,4,5,5-六氟环戊-1-烯-1-基)苯并呋喃-5,6-二醇(1.600克,1.963毫摩尔)、碳酸钾(2.171克,15.71毫摩尔)和碘化钾(0.261克,1.571毫摩尔)在丙酮(13毫升)中的溶液中加入4-溴丁酸乙酯(2.248毫升,15.71毫摩尔)。反应混合物加热至回流并搅拌16小时。在冷却至室温后,混合物通过玻璃料过滤,并将滤液在减压下浓缩。产物二乙基4,4'-((2-(4-(叔丁基)苯基)-3-(2-(4,4''-二叔丁基-[2,2':5',2''-三噻吩]-3'-基)-3,3,4,4,5,5-六氟环戊-1-烯-1-基)苯并呋喃-5,6-二基)双(氧基))二丁酸酯(1.5克,1.438毫摩尔,73.2%收率)通过柱色谱法提纯(己烷/乙酸乙酯洗脱剂)并 在甲醇中再结晶以获得黄色结晶固体。^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ 7.21 (q, J = 8.6 Hz, 4 H), 6.93 (d, J = 1.6 Hz, 1 H), 6.91 (s, 1 H), 6.83 (d, J = 1.4 Hz, 1 H), 6.75 (s, 1 H), 6.54 (s, 2 H), 6.26 (s, 1 H), 4.18 (qd, J = 7.2, 4.7 Hz, 4 H), 4.04 (t, J = 6.2 Hz, 2 H), 3.99 (t, J = 6.2 Hz, 2 H), 2.57 (t, J = 7.2 Hz, 4 H), 2.15 (dquin, J = 14.2, 6.8, 6.8, 6.8, 6.8 Hz, 4 H), 1.33 - 1.24 (m, 15 H), 1.09 (s, 9 H), 1.08 (s, 9 H)。

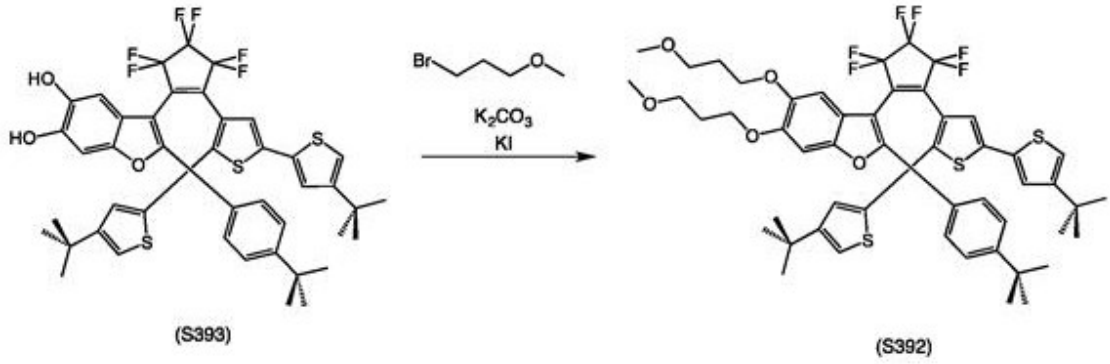


(S393) (S386)

[0144] 实施例28:制备发色团S392

向2-(4-(叔丁基)苯基)-3-(2-(4,5''-二叔丁基-[2,2':5',2''-三噻吩]-3'-

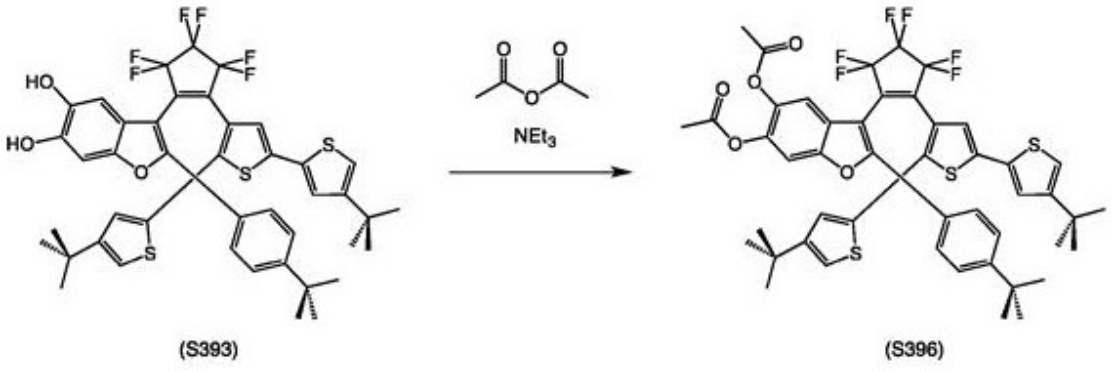
基)-3,3,4,4,5,5-六氟环戊-1-烯-1-基)苯并呋喃-5,6-二醇(2.000克,2.454毫摩尔)、碳酸钾(2.71克,19.63毫摩尔)和碘化钾(0.326克,1.963毫摩尔)在丙酮(16毫升)中的溶液中加入1-溴-3-甲氧基丙烷(3.00克,19.63毫摩尔)。反应混合物加热至回流并搅拌16小时。在冷却至室温后,混合物通过玻璃料过滤并将滤液在减压下浓缩。产物2-(4-(叔丁基)苯基)-3-(2-(4,5''-二叔丁基-[2,2':5',2''-三噻吩]-3'-基)-3,3,4,4,5,5-六氟环戊-1-烯-1-基)-5,6-双(3-甲氧基丙氧基)苯并呋喃(1.7克,1.772毫摩尔,72.2%收率)通过柱色谱法提纯(己烷/乙酸乙酯洗脱剂)并在甲醇中再结晶以获得黄色结晶固体。^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ 7.26 – 7.17 (m, 4 H), 6.97 – 6.91 (m, 2 H), 6.85 (d, *J* = 1.4 Hz, 1 H), 6.79 (s, 1 H), 6.57 (d, *J* = 2.9 Hz, 2 H), 6.27 (s, 1 H), 4.08 (m, *J* = 14.9, 6.1, 6.1 Hz, 4 H), 3.68 – 3.58 (m, 4 H), 3.41 (s, 3 H), 3.40 (s, 3 H), 2.17 – 2.04 (m, 4 H), 1.31 (s, 9 H), 1.10 (s, 18 H)。



(S393) (S392)

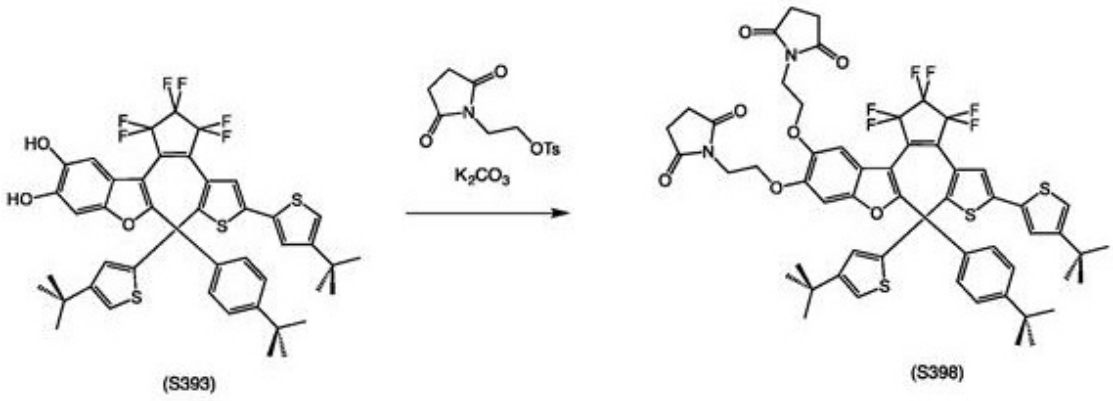
[0145] 实施例29:制备发色团S396

向在0℃下的2-(4-(叔丁基)苯基)-3-(2-(4,5''-二叔丁基-[2,2':5',2''-三噻吩]-3'-基)-3,3,4,4,5,5-六氟环戊-1-烯-1-基)苯并呋喃-5,6-二醇(2.000克,2.454毫摩尔)和三乙胺(1.821毫升,12.27毫摩尔)在二氯甲烷(13毫升)中的溶液中逐滴加入乙酸酐(1.08毫升,11.4毫摩尔)。溶液升温至室温并搅拌16小时。混合物用盐酸水溶液(10毫升)淬灭并用二氯甲烷萃取。有机相在硫酸钠上干燥并在减压下浓缩。产物2-(4-(叔丁基)苯基)-3-(2-(4,4''-二叔丁基-[2,2':5',2''-三噻吩]-3'-基)-3,3,4,4,5,5-六氟环戊-1-烯-1-基)苯并呋喃-5,6-二基二乙酸酯(0.80克,0.89毫摩尔,36.3%收率)通过柱色谱法提纯(己烷/乙酸乙酯洗脱剂)并在甲醇中再结晶以获得黄色结晶固体。^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ 7.26 – 7.19 (m, 4 H), 7.00 (s, 1 H), 6.93 (d, *J* = 1.6 Hz, 1 H), 6.84 (d, *J* = 1.6 Hz, 1 H), 6.65 (d, *J* = 1.6 Hz, 1 H), 6.59 (d, *J* = 1.6 Hz, 1 H), 6.19 (s, 1 H), 2.33 (s, 3 H), 2.32 (s, 3 H), 1.30 (s, 9 H), 1.18 (s, 9 H), 1.08 (s, 9 H)。



[0146] 实施例30:制备发色团S398

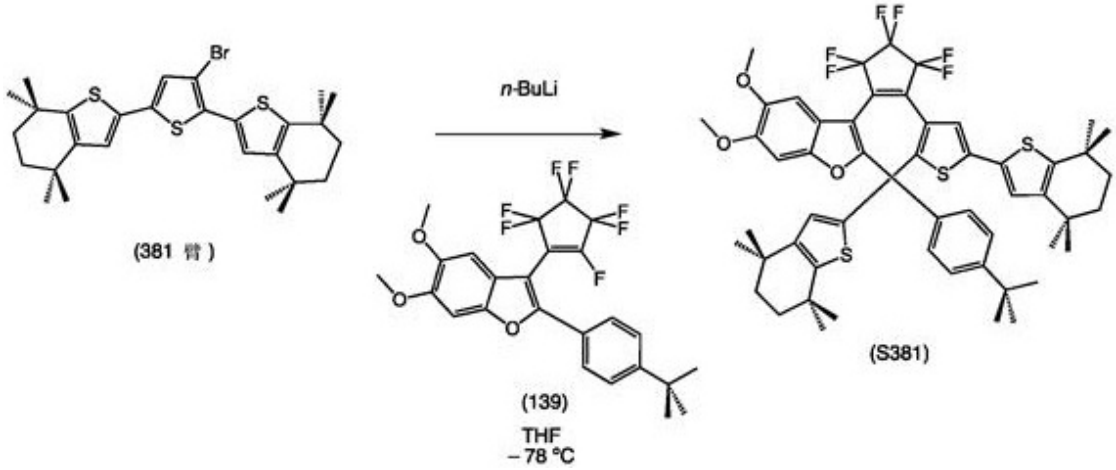
向2-(4-(叔丁基)苯基)-3-(2-(4,5''-二叔丁基-[2,2':5',2''-三噻吩]-3'-基)-3,3,4,4,5,5-六氟环戊-1-烯-1-基)苯并呋喃-5,6-二醇(7.50克,9.20毫摩尔)和碳酸钾(10.18克,74.00毫摩尔)在丙酮(60毫升)中的溶液中加入4-甲苯磺酸2-(2,5-二氧代吡咯烷-1-基)乙酯(21.60克,74.00毫摩尔)。反应混合物加热至回流并搅拌24小时。在冷却至室温后,混合物通过玻璃料过滤并将滤液在减压下浓缩。产物2-(4-(叔丁基)苯基)-3-(2-(4,5''-二叔丁基-[2,2':5',2''-三噻吩]-3'-基)-3,3,4,4,5,5-六氟环戊-1-烯-1-基)-5,6-双(3-甲氧基丙氧基)苯并呋喃(4.5克,4.22毫摩尔,46%收率)通过柱色谱法提纯(己烷/乙酸乙酯洗脱剂)并在甲醇中再结晶以获得黄色结晶固体。^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ 7.19 - 7.16 (m, 2 H) 7.24 - 7.20 (m, 2 H), 6.93 (d, *J* = 1.6 Hz, 1 H), 6.89 (s, 1 H), 6.83 (d, *J* = 1.6 Hz, 1 H), 6.72 (s, 1 H), 6.56 (d, *J* = 1.6 Hz, 1 H), 6.54 (d, *J* = 1.4 Hz, 1 H), 6.23 (s, 1 H), 4.18 - 4.13 (m, 2 H), 4.13 - 4.08 (m, 2 H), 3.96 (m, 4 H), 2.77 (s, 4 H), 2.77 (s, 4 H), 1.29 (s, 9 H), 1.08 (s, 9 H), 1.07 (s, 9 H)。



[0147] 实施例31:制备发色团S381

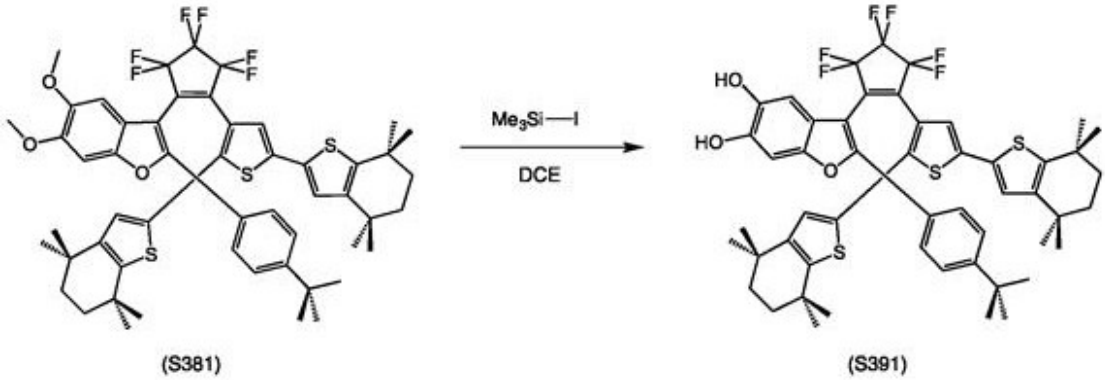
经20分钟向在-78℃下的2-[3-溴-5-(4,4,7,7-四甲基-4,5,6,7-四氢-1-苯并噻吩-2-基)噻吩-2-基]-4,4,7,7-四甲基-4,5,6,7-四氢-1-苯并噻吩) (35.765克,0.065摩尔)在无水THF(360毫升)中的搅拌溶液中逐滴加入正丁基锂(26.100毫升,2.5 M在己烷中,0.065摩尔)。溶液在-78℃下搅拌附加的20分钟,并一次性加入2-(4-(叔丁基)苯基)-5,6-二甲氧基-3-(全氟环戊-1-烯-1-基)苯并呋喃(23.530克,0.047摩尔)在THF(70毫升)中的溶液。移除冷却浴,混合物经30分钟升温至室温并搅拌附加的2小时。加入甲醇(20毫升)以淬灭残留的锂化,并且将混合物在减压下浓缩。产物3-{2-[2,5-双(4,4,7,7-四甲基-4,5,

6,7-四氢-1-苯并噻吩-2-基)噻吩-3-基]-3,3,4,4,5,5-六氟环戊-1-烯-1-基}-2-(4-叔丁基苯基)-5,6-二甲氧基-1-苯并噻吩)(35.500克,0.037摩尔,80.0%)通过柱提纯(己烷/乙酸乙酯洗脱剂)来获得,并从甲醇中沉淀。^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ 7.26 - 7.22 (m, 2 H), 7.22 - 7.12 (m, 2 H), 6.96 (s, 1 H), 6.94 (s, 1 H), 6.70 (s, 1 H), 6.42 (s, 1 H), 6.20 (s, 1 H), 3.90 (s, 3 H), 3.89 (s, 3 H), 1.82 - 1.61 (m, 4 H), 1.49 (d, *J* = 7.8 Hz, 4 H), 1.33 (s, 6 H), 1.23 (s, 6 H), 0.90 - 1.18 (m, 21 H)。



[0148] 实施例32:制备发色团S391

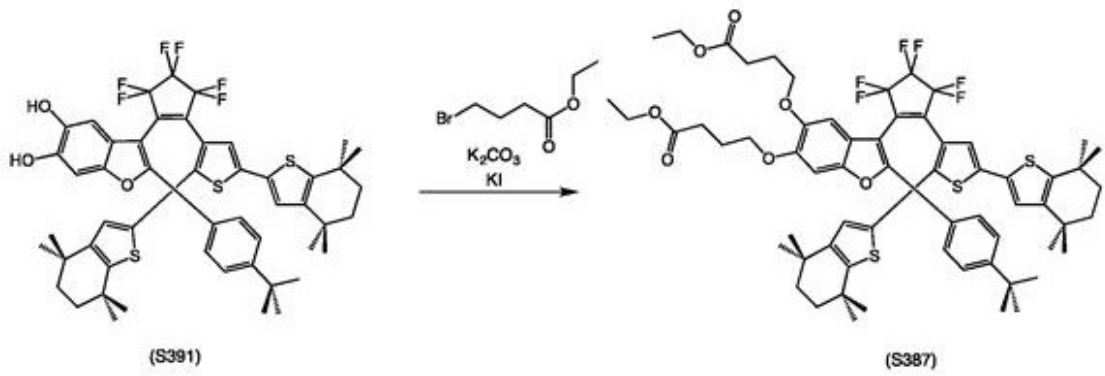
向3-{2-[2,5-双(4,4,7,7-四甲基-4,5,6,7-四氢-1-苯并噻吩-2-基)噻吩-3-基]-3,3,4,4,5,5-六氟环戊-1-烯-1-基}-2-(4-叔丁基苯基)-5,6-二甲氧基-1-苯并噻吩)(47.100克,0.050摩尔)在1,2-二氯乙烷(300毫升)中的搅拌溶液中加入三甲基碘硅烷(35.200毫升,0.248摩尔)。反应混合物加热至回流并搅拌16小时。加入水(100毫升),并将混合物用乙酸乙酯(3×200毫升)萃取。合并的有机萃取物用硫代硫酸钠饱和溶液(100毫升)处理,分离并在硫酸镁上干燥。粗材料真空浓缩。产物3-{2-[2,5-双(4,4,7,7-四甲基-4,5,6,7-四氢-1-苯并噻吩-2-基)噻吩-3-基]-3,3,4,4,5,5-六氟环戊-1-烯-1-基}-2-(4-叔丁基苯基)-1-苯并呋喃-5,6-二醇)(30.000克,0.032摩尔,65.6%)通过柱色谱法提纯(己烷/乙酸乙酯洗脱剂)并以黄色/绿色固体形式分离。



[0149] 实施例33:制备发色团S387

向3-{2-[2,5-双(4,4,7,7-四甲基-4,5,6,7-四氢-1-苯并噻吩-2-基)噻吩-3-基]-3,3,4,4,5,5-六氟环戊-1-烯-1-基}-2-(4-叔丁基苯基)-1-苯并呋喃-5,6-二醇)

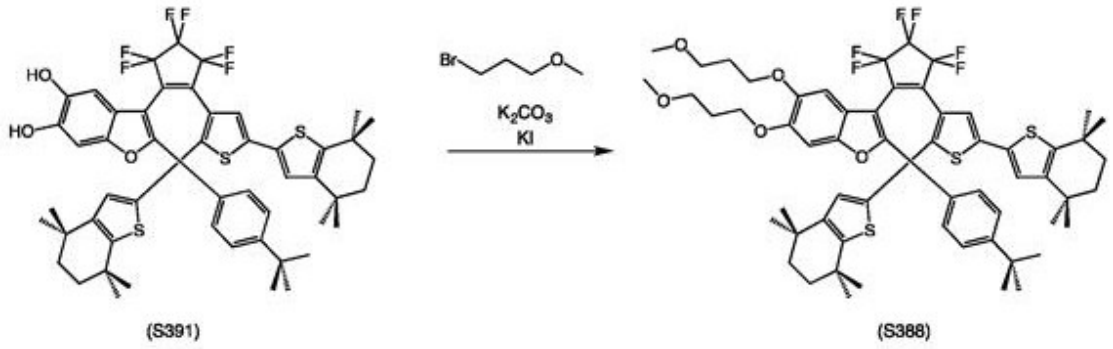
(15.000克,0.016摩尔)、碳酸钾(17.965克,0.130摩尔)和碘化钾(2.697克,0.016摩尔)在丙酮(160毫升)中的溶液中加入4-溴丁酸乙酯(18.600毫升,0.130摩尔)。反应混合物加热至回流并搅拌16小时。在冷却至室温后,混合物通过玻璃料过滤并将滤液在减压下浓缩。产物二乙基乙基4-[(3-{2-[2,5-双(4,4,7,7-四甲基-4,5,6,7-四氢-1-苯并噻吩-2-基)噻吩-3-基]-3,3,4,4,5,5-六氟环戊-1-烯-1-基}-2-(4-叔丁基苯基)-6-(4-乙氧基-4-氧代丁氧基)-1-苯并呋喃-5-基)氧基]丁酸酯)(10.800克,0.009摩尔,57.7%)通过柱色谱法提纯(己烷/乙酸乙酯洗脱剂)并在甲醇中再结晶以获得黄色结晶固体。^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ 7.24 – 7.20 (m, 2 H), 7.19 – 7.15 (m, 2 H), 6.91 (s, 1 H), 6.91 (s, 1 H), 6.68 (s, 1 H), 6.38 (s, 1 H), 6.17 (s, 1 H), 4.17 (q, J = 7.2 Hz, 4 H), 4.00 (t, J = 6.1 Hz, 4 H), 2.59 – 2.52 (m, 4 H), 2.21 – 2.04 (m, 4 H), 1.75 – 1.62 (m, 4 H), 1.55 – 1.44 (m, 4 H), 1.31 (s, 6 H), 1.28 (t, J = 7.1 Hz, 6 H), 1.21 (s, 6 H), 0.87 – 1.17 (m, 21 H)。



(S391) (S387)

[0150] 实施例34:制备发色团S388

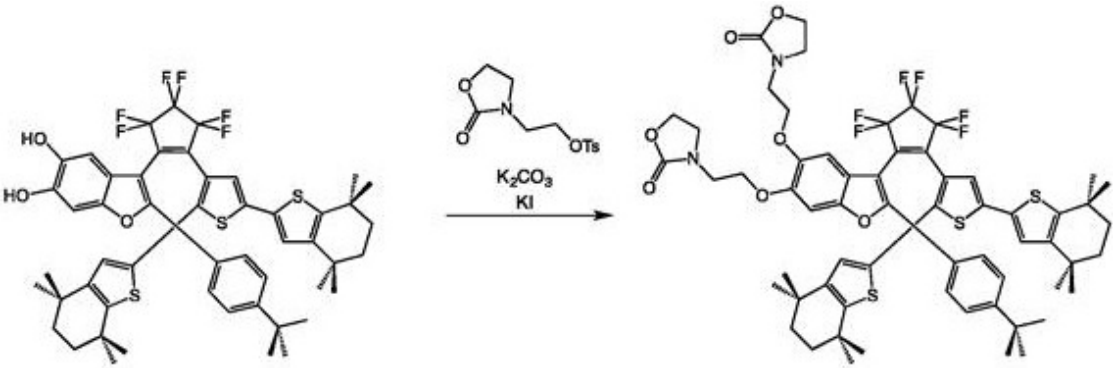
在3-{2-[2,5-双(4,4,7,7-四甲基-4,5,6,7-四氢-1-苯并噻吩-2-基)噻吩-3-基]-3,3,4,4,5,5-六氟环戊-1-烯-1-基}-2-(4-叔丁基苯基)-1-苯并呋喃-5,6-二醇)(5.00克,0.005摩尔)和碳酸钾(5.99克,0.043)在丙酮(40毫升)中的溶液中加入4-甲基苯磺酸3-甲氧基丙酯(12.4克,0.043摩尔)。反应混合物加热至回流并搅拌16小时。在冷却至室温后,混合物通过玻璃料过滤并将滤液在减压下浓缩。产物 3-(2-(2,5-双(4,4,7,7-四甲基-4,5,6,7-四氢苯并[b]噻吩-2-基)噻吩-3-基)-3,3,4,4,5,5-六氟环戊-1-烯-1-基)-2-(4-(叔丁基)苯基)-5,6-双(3-甲氧基丙氧基)苯并呋喃(5.5克,0.005摩尔,95.1%)通过柱色谱法提纯(己烷/乙酸乙酯洗脱剂)并在甲醇中再结晶以获得黄色结晶固体。^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ 7.24 – 7.19 (m, 2 H), 7.20 – 7.14 (m, 2 H), 6.93 (s, 1 H), 6.92 (s, 1 H), 6.68 (s, 1 H), 6.39 (s, 1 H), 6.16 (s, 1 H), 4.06 (td, J = 6.2, 3.5 Hz, 4 H), 3.63 – 3.57 (m, 4 H), 3.38 (s, 3 H), 3.37 (s, 3 H), 2.15 – 1.99 (m, 4 H), 1.75 – 1.60 (m, 4 H), 1.50 (m, 4 H), 1.31 (s, 6 H), 1.21 (s, 6 H), 0.83 – 1.17 (m, 21 H)。



(S391) (S388)

[0151] 实施例35:制备发色团S390

向3-{2-[2,5-双(4,4,7,7-四甲基-4,5,6,7-四氢-1-苯并噻吩-2-基)噻吩-3-基]-3,3,4,4,5,5-六氟环戊-1-烯-1-基}-2-(4-叔丁基苯基)-1-苯并呋喃-5,6-二醇)(18.0克,0.019摩尔)和碳酸钾(21.6克,0.16摩尔)在丙酮(150毫升)中的溶液中加入4-甲基苯磺酸2-(2-氧代噁唑烷-3-基)乙酯(44.5克,0.16摩尔)。反应混合物加热至回流并搅拌16小时。在冷却至室温后,混合物通过玻璃料过滤并将滤液在减压下浓缩。产物3,3'-(((3-(2-(2,5-双(4,4,7,7-四甲基-4,5,6,7-四氢苯并[b]噻吩-2-基)噻吩-3-基)-3,3,4,4,5,5-六氟环戊-1-烯-1-基)-2-(4-(叔丁基)苯基)苯并呋喃-5,6-二基)双(氧基))双(乙烷-2,1-二基))双(噁唑烷-2-酮)(8.1克,0.007摩尔)通过柱色谱法提纯(己烷/乙酸乙酯洗脱剂)并在甲醇/庚烷中再结晶以获得黄色结晶固体。^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ 7.25 - 7.21 (m, 2 H), 7.20 - 7.14 (m, 2 H), 6.92 (s, 1 H), 6.91 (s, 1 H), 6.69 (s, 1 H), 6.37 (s, 1 H), 6.18 (s, 1 H), 4.36 (q, J = 8.0 Hz, 4 H), 4.17 - 4.07 (m, 4 H), 3.85 (t, J = 7.5 Hz, 2 H), 3.73 (t, J = 7.7 Hz, 4 H), 3.66 (t, J = 5.0 Hz, 2 H), 1.69 (dd, J = 18.5, 8.2 Hz, 4 H), 1.53 - 1.43 (m, 4 H), 1.31 (s, 6 H), 1.21 (s, 6 H), 0.97 - 1.15 (m, 21 H)。

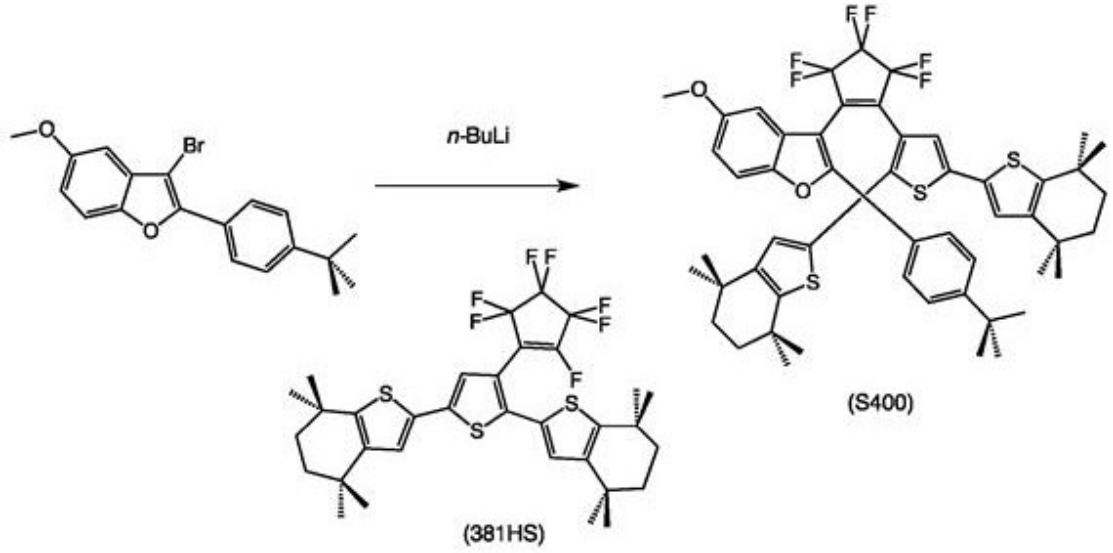


(S391) (S390)

[0152] 实施例36:制备发色团S400

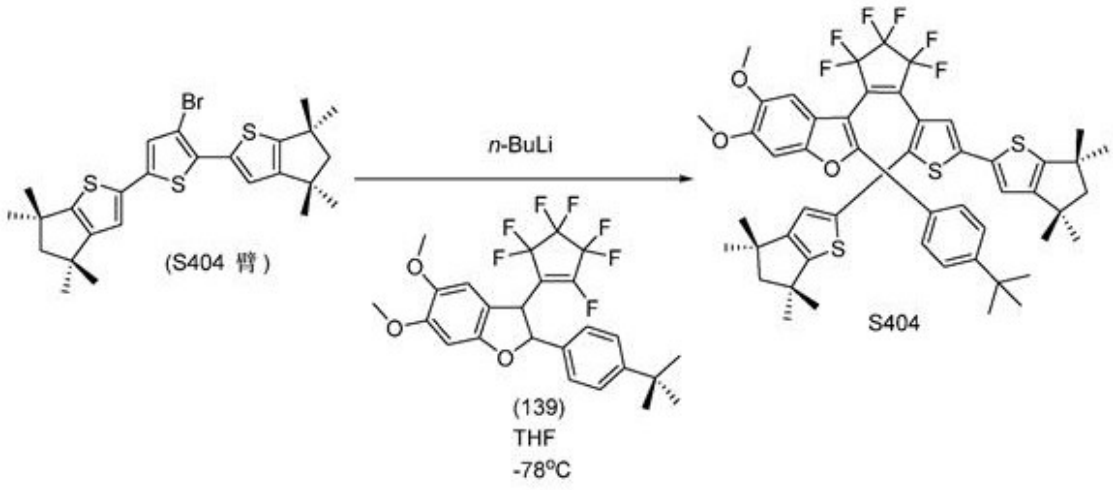
将3-溴-2-(4-(叔丁基)苯基)-5-甲氧基苯并呋喃(1.000克,2.78毫摩尔)在无水THF(25毫升)中的搅拌溶液冷却至-78℃。经30分钟逐滴加入正丁基锂(1.169毫升,2.5 M在己烷中,2.92毫摩尔)。溶液在-78℃下搅拌20分钟。一次性加入在THF(10毫升)中的2-[3'-(全氟环戊-1-烯-1-基)-5-(4,4,7,7-四甲基-4,5,6,7-四氢-1-苯并噻吩-2-基)噻吩-2-基]-4,4,7,7-四甲基-4,5,6,7-四氢-1-苯并噻吩)(1.84克,2.78毫摩尔),溶液升温至-35℃并搅拌3小时。加入甲醇(20毫升)淬灭,随后在减压下浓缩。产物2-(4-(叔丁基)苯基)-3-

(2-(5-(4,4,7,7-四甲基-4,5,6,7-四氢-1-苯并噻吩-2-基)噻吩-2-基]-4,4,7,7-四甲基-4,5,6,7-四氢-1-苯并噻吩))-3,3,4,4,5,5-六氟环戊-1-烯-1-基)-5-甲氧基苯并呋喃(0.092克,0.1毫摩尔,3.6%收率)通过柱色谱法提纯(己烷/乙酸乙酯洗脱剂)并从甲醇中沉淀。^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ 7.22 (q, J = 8.6 Hz, 4 H), 6.94 (d, J = 2.5 Hz, 1 H), 6.81 (dd, J = 8.8, 2.4 Hz, 1 H), 6.68 (s, 1 H), 6.41 (s, 1 H), 6.12 (s, 1 H), 3.82 (s, 3 H), 1.74 - 1.63 (m, 4 H), 1.48 (d, J = 5.3 Hz, 4 H), 1.31 (s, 6 H), 1.21 (s, 6 H), 0.81 - 1.15 (m, 21 H)。



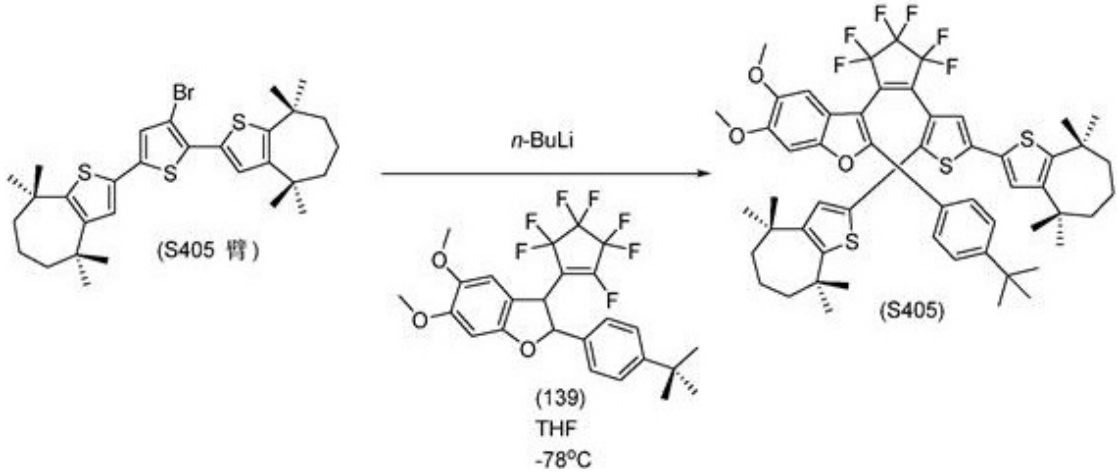
[0153] 实施例37:制备发色团S404

经5分钟向在-78℃下的3-溴-2,5-双({4,4,6,6-四甲基-4H,5H,6H-环戊[b]噻吩-2-基})噻吩(0.288克,0.555毫摩尔)在无水THF(3.0毫升)中的搅拌溶液中逐滴加入正丁基锂(2.5M在己烷中,0.22毫升,0.555毫摩尔)反应混合物在该温度下搅拌附加的20分钟。经5分钟向反应混合物中经由滴液漏斗加入2-[3'-(全氟环戊-1-烯-1-基)-5-(4,4,7,7-四甲基-4,5,6,7-四氢-1-苯并噻吩-2-基)噻吩-2-基]-4,4,7,7-四甲基-4,5,6,7-四氢-1-苯并噻吩)(0.200克,0.396毫摩尔)在无水THF(5毫升)中的溶液。移除冷却浴,并且将所得混合物经30分钟升温至室温并搅拌附加的2小时。加入甲醇(5毫升),并将混合物在真空中浓缩。所得残余物溶解在己烷(10毫升)中并用水(3×20毫升)洗涤。合并的有机萃取物在硫酸钠上干燥并真空浓缩。粗材料通过快速色谱法使用己烷:乙酸乙酯(95:5)(用于除去非极性材料)随后使用二氯甲烷:己烷(1:1)作为洗脱剂来提纯,以便在浓缩后获得绿色固体形式的S404(83毫克,0.090毫摩尔,22.7%)。^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ 7.17-7.26 (m, 4H), 6.89-6.96 (m, 2H)), 6.57 (s, 1H), 6.25 (s, 1H), 3.87 (s, 3H), 3.87 (s, 3H), 1.91 (s, 2H), 1.36 (s, 6H), 1.29 (s, 6H), 1.00 - 1.19 (m, 21H)。



[0154] 实施例38:制备发色团S405

经20分钟向在-78℃下的3-溴-2,5-双({4,4,8,8-四甲基-4H,5H,6H,7H,8H-环庚[b]噻吩-2-基})噻吩(1.541克,0.003摩尔)在无水THF(25.0毫升)中的搅拌溶液中逐滴加入正丁基锂(2.5 M在己烷中,1.1毫升,0.003摩尔)。反应混合物在该温度下搅拌附加的20分钟。经由滴液漏斗经5分钟向反应混合物中加入2-[3'-(全氟环戊-1-烯-1-基)-5-(4,4,7,7-四甲基-4,5,6,7-四氢-1-苯并噻吩-2-基)噻吩-2-基]-4,4,7,7-四甲基-4,5,6,7-四氢-1-苯并噻吩)(1.000克,0.002摩尔)在无水THF(16.7毫升)中的溶液。移除冷却浴,并且将所得混合物经30分钟升温至室温,并搅拌附加的2小时。加入甲醇(5毫升),并且将混合物在真空中浓缩。所得残余物溶解在己烷(50毫升)中并用水(3×200毫升)洗涤。合并的有机萃取物在硫酸钠上干燥并真空浓缩。粗材料使用己烷:乙酸乙酯(9:1)作为洗脱剂通过快速色谱法提纯,并从甲醇中沉淀以获得黄色粉末形式的S405(0.521克,0.001摩尔,26.8%)。^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ 7.14-7.25 (m, 4H), 6.95 (m, 2H), 6.81 (s, 1H), 6.51 (s, 1H), 6.21 (s, 1H), 3.91 (m, 6H), 1,85-1.92 (m, 2H), 1.68-1.79 (m, 6H), 1.42 (s, 6H), 1.31 (s, 6H), 1.11 - 1.22 (m, 12H), 1.08 (s, 9H)。



[0155] 尽管本文中公开了本发明的各种实施方案,根据本领域技术人员的普通一般知识,可在本发明的范围内进行许多改变和修改。此类修改包括对本发明任何方面的已知等同物的替代,以便以基本相同的方式获得相同的结果。数值范围涵盖限定范围的数值。本文中的词语"包含(comprising)"作为开放式术语使用,基本等同于短语"包括但不限于",并

且词语“包含(comprises)”具有相应的含义。除非上下文另行清楚的规定,本文中所用的单数形式“一个/种”、“一个/种”和“该”包括复数指示物。由此,例如提及“一个/种事物”包括超过一个/种此类事物。本文中引用参考文献不承认为此类参考文献是本发明的现有技术。本说明书中引用的任何一个或多个优先权文献和所有出版物(包括但不限于专利和专利申请)通过引用并入本文,如同每个单独的出版物具体且单独地指出通过引用并入本文并且如同在本文中完全阐述。本发明包括基本上如上文描述并参考实施例和附图的所有实施方案和变化。

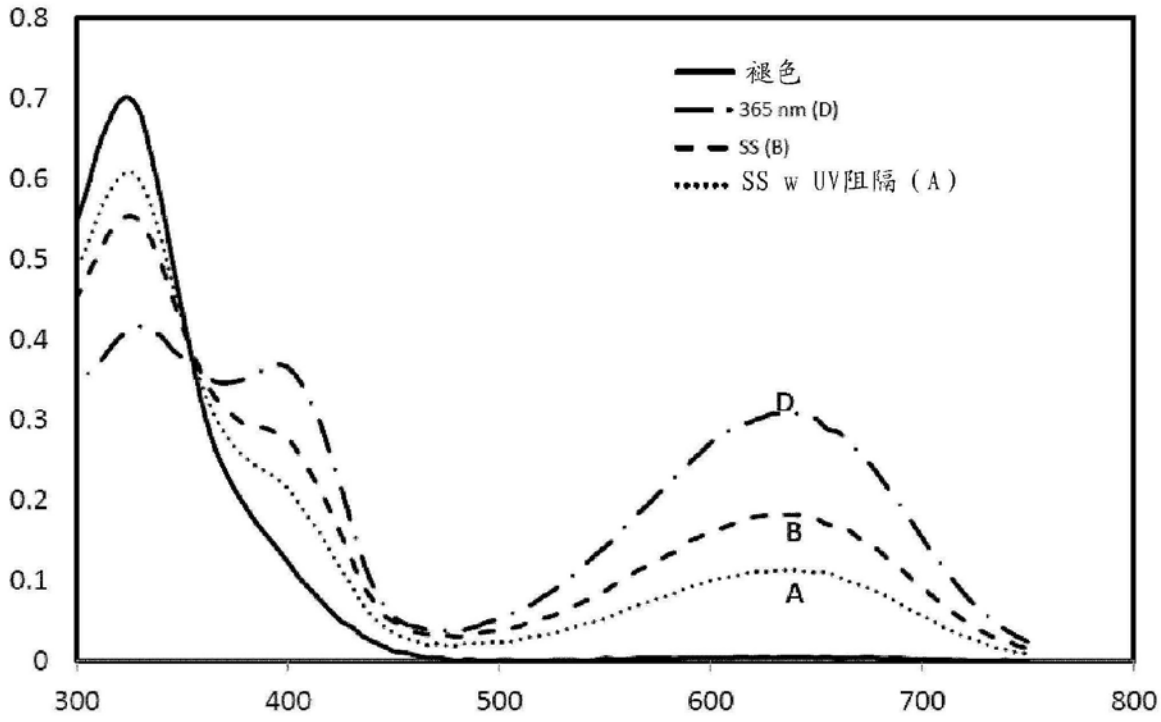

0.8
0.7
0.6
0.5
0.4
0.3
0.2
0.1
0
300
400
500
600
700
800
褪色
365 nm (D)
SS (B)
SS w UV阻隔 (A)
D
B
A

图 1

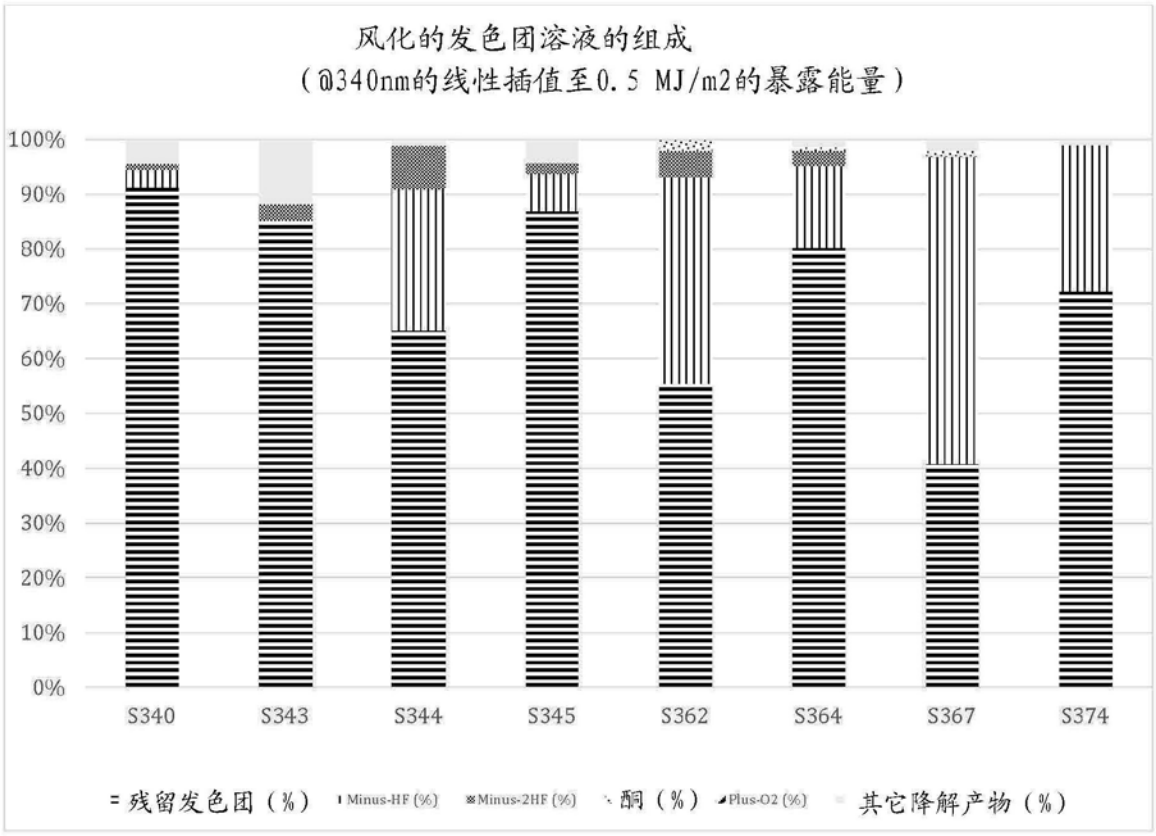

风化的发色团溶液的组成
(@340nm的线性插值至0.5 MJ/m2的暴露能量)
100%
90%
80%
70%
60%
50%
40%
30%
20%
10%
0%
S340
S343
S344
S345
S362
S364
S367
S374
残留发色团 (%)
Minus-HF (%)
Minus-2HF (%)
酮 (%)
Plus-O2 (%)
其它降解产物 (%)

图 2

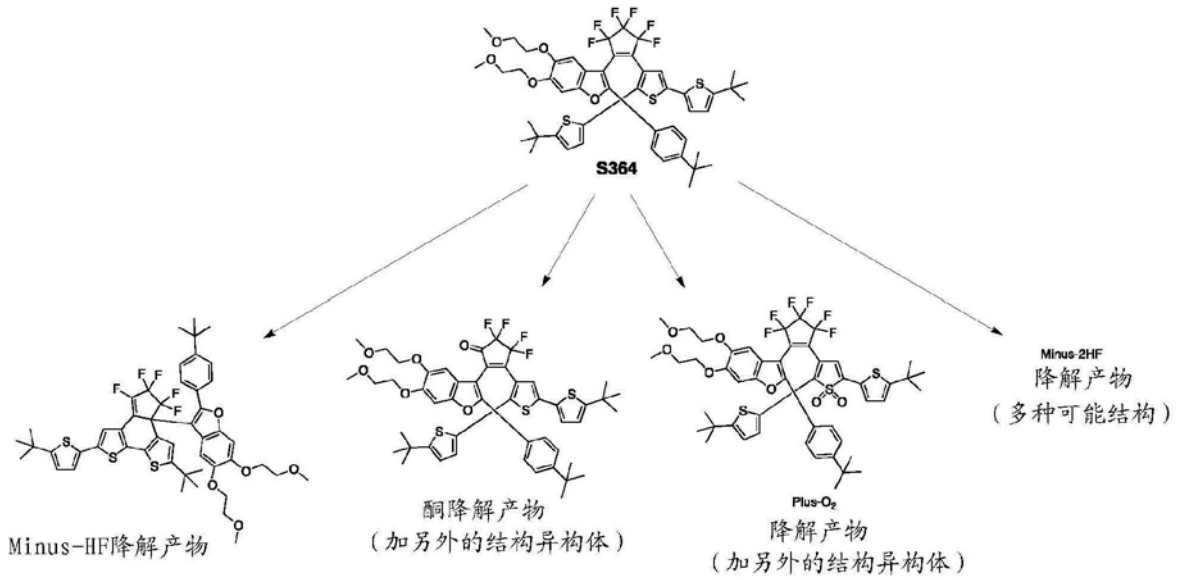

S364
Minus-HF降解产物
酮降解产物
（加另外的结构异构体）
Plus-O2
降解产物
（加另外的结构异构体）
Minus-2HF
降解产物
（多种可能结构）

图 3

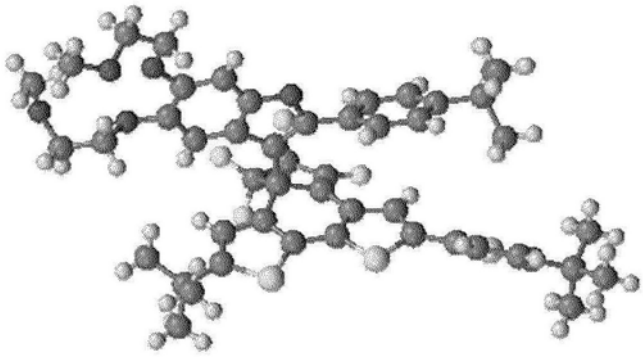


图 4

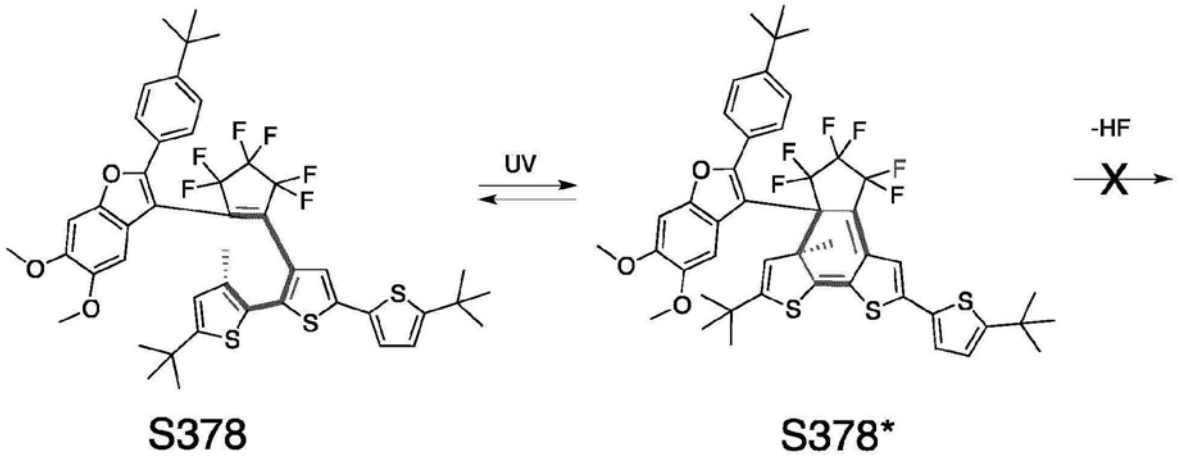

UV
-HF
S378
S378*

图 5

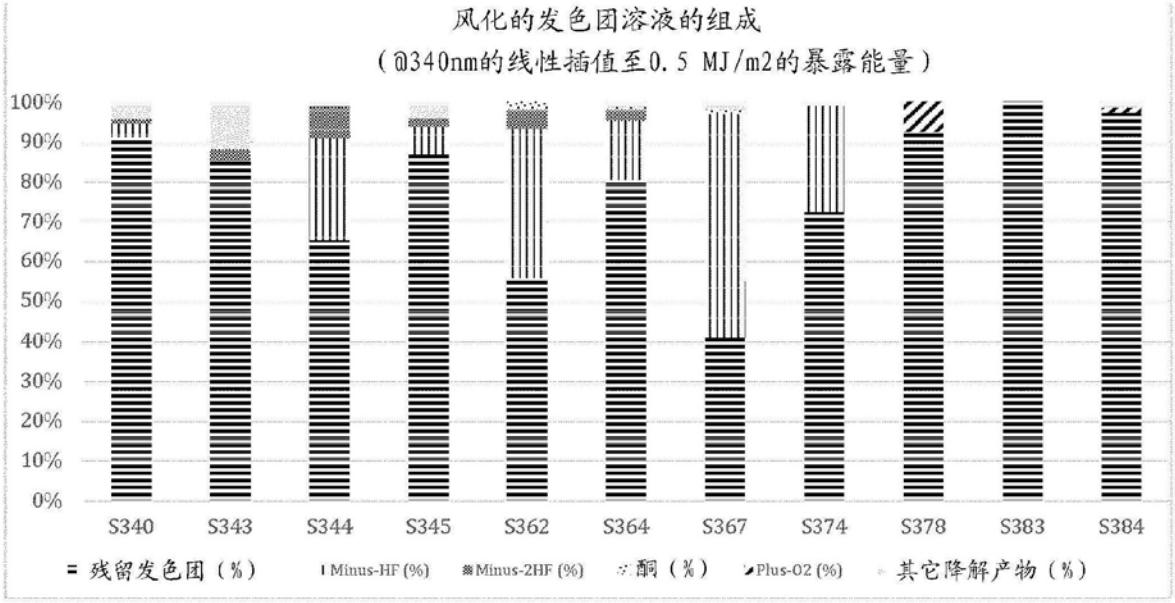

风化的发色团溶液的组成
（@340nm的线性插值至0.5 MJ/m2的暴露能量）
100%
90%
80%
70%
60%
50%
40%
30%
20%
10%
0%
S340
S343
S344
S345
S362
S364
S367
S374
S378
S383
S384
残留发色团（%）
Minus-HF (%)
Minus-2HF (%)
酮（%）
Plus-O2 (%)
其它降解产物（%）

图 6

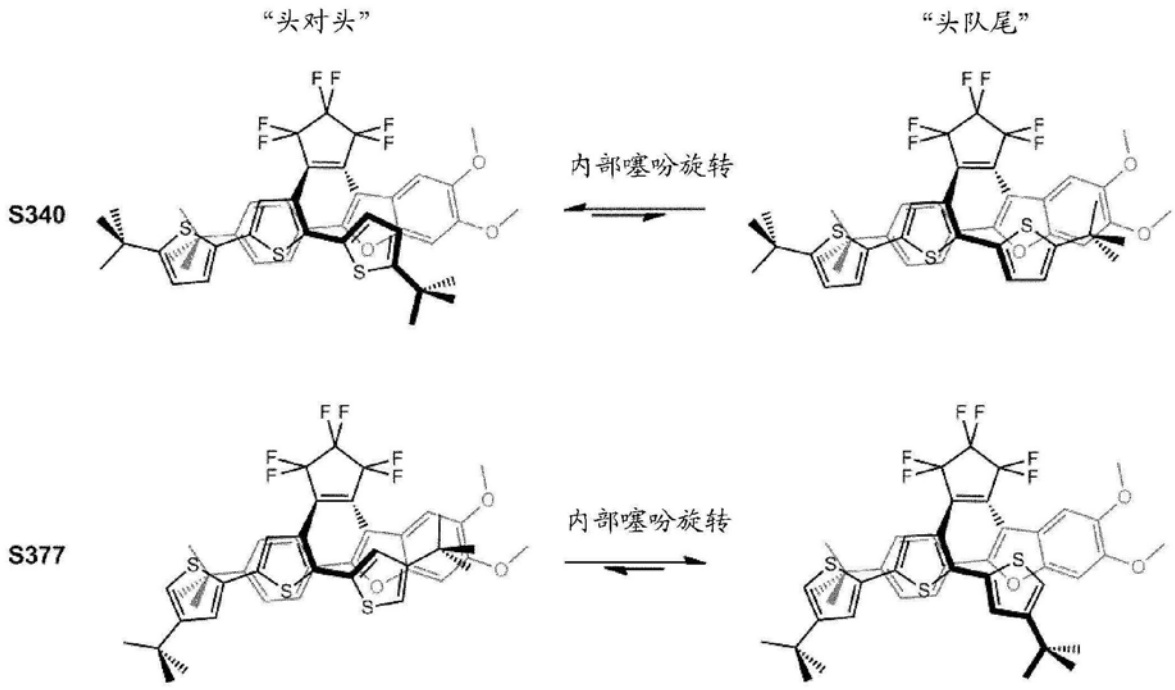

“头对头”
“头队尾”
S340
内部噻吩旋转
S377
内部噻吩旋转

图 7

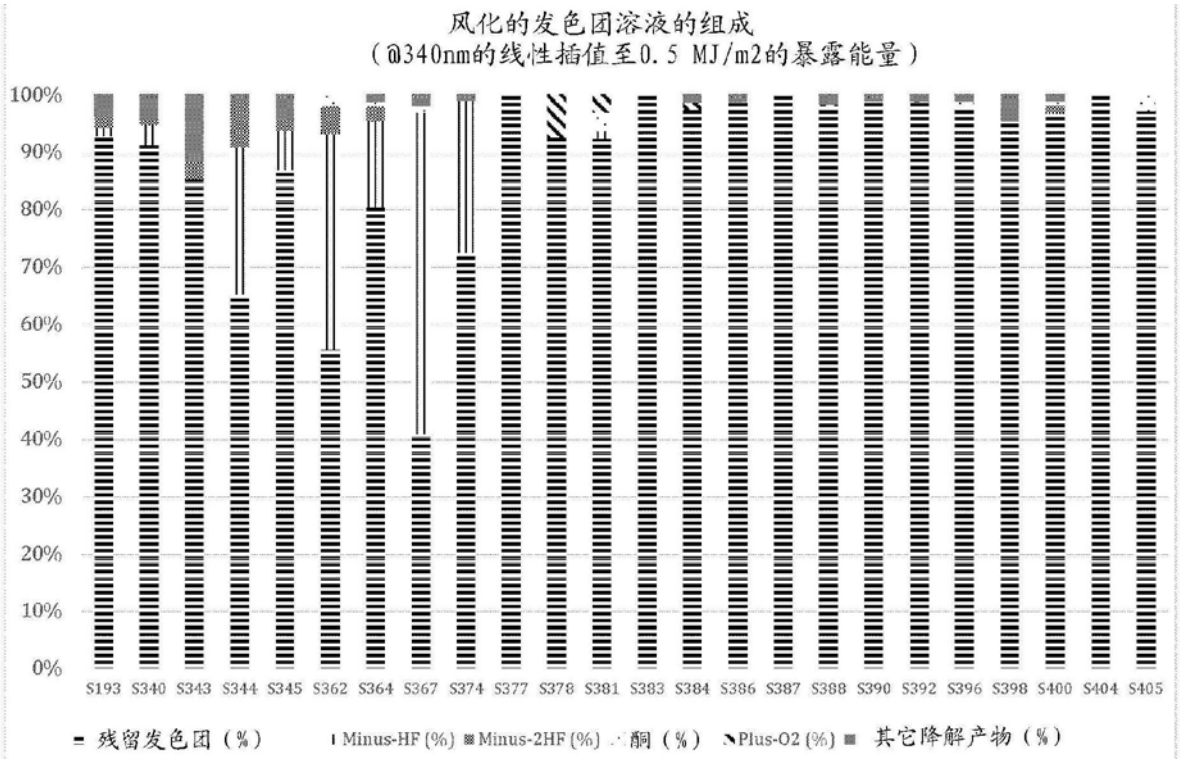

风化的发色团溶液的组成
(@340nm的线性插值至0.5 MJ/m2的暴露能量)
100%
90%
80%
70%
60%
50%
40%
30%
20%
10%
0%
S193 S340 S343 S344 S345 S362 S364 S367 S374 S377 S378 S381 S383 S384 S386 S387 S388 S390 S392 S396 S398 S400 S404 S405
残留发色团(%)
Minus-HF(%)
Minus-2HF(%)
酮(%)
Plus-O2(%)
其它降解产物(%)

图 8

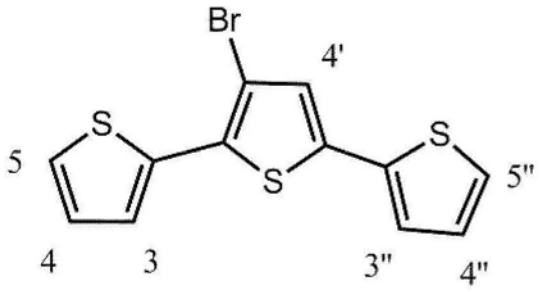

Br
4'
S
S
S
5
5"
4
3
3"
4"

图 9

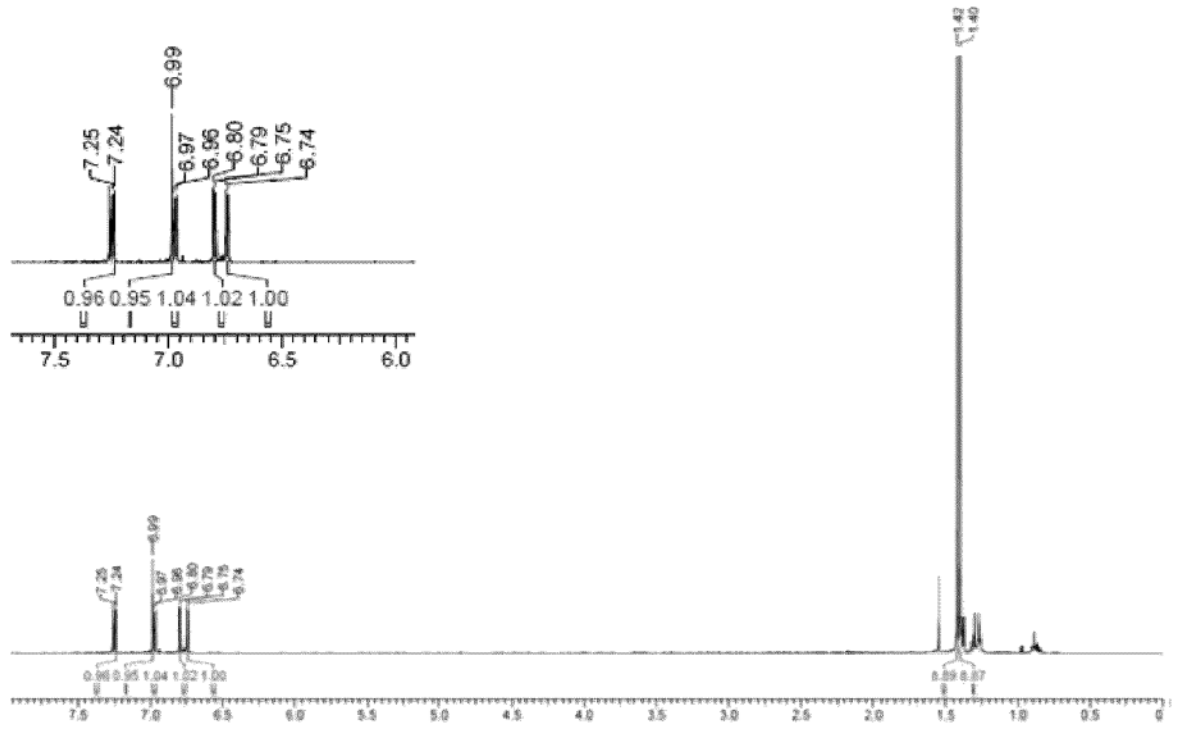

7.25
7.24
6.99
6.97
6.96
6.80
6.79
6.75
6.74
0.96 0.95 1.04 1.02 1.00
7.5
7.0
6.5
6.0
1.42
1.40

图 10

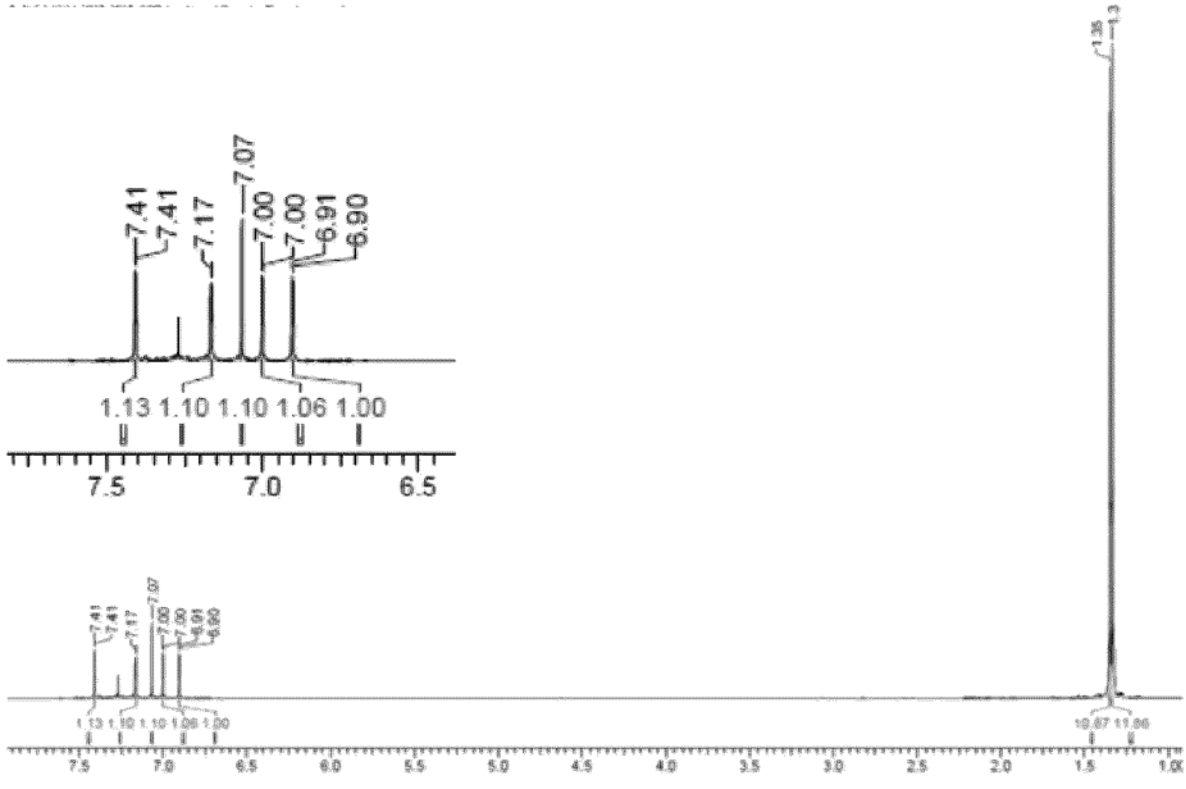

7.41
7.41
7.17
7.07
7.00
7.00
6.91
6.90
1.13 1.10 1.10 1.06 1.00
7.5
7.0
6.5
1.35
1.3

图 11