



# (12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102036992 A

(43) 申请公布日 2011. 04. 27

(21) 申请号 200980118143. X

(74) 专利代理机构 北京市中咨律师事务所  
11247

(22) 申请日 2009. 05. 18

代理人 刘金辉 林柏楠

(30) 优先权数据

08156466. 8 2008. 05. 19 EP

(51) Int. Cl.

C07D 487/22 (2006. 01)

(85) PCT申请进入国家阶段日

C07D 519/00 (2006. 01)

2010. 11. 19

C09B 47/067 (2006. 01)

(86) PCT申请的申请数据

PCT/EP2009/055961 2009. 05. 18

(87) PCT申请的公布数据

W02009/141288 DE 2009. 11. 26

(71) 申请人 巴斯夫欧洲公司

地址 德国路德维希港

(72) 发明人 T·格斯纳 R·森斯 S·艾伯特

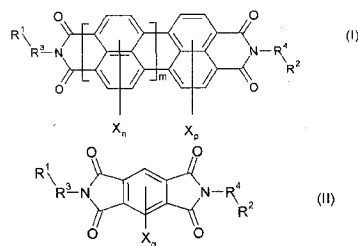
权利要求书 6 页 说明书 54 页

## (54) 发明名称

可转换的特殊效应物质

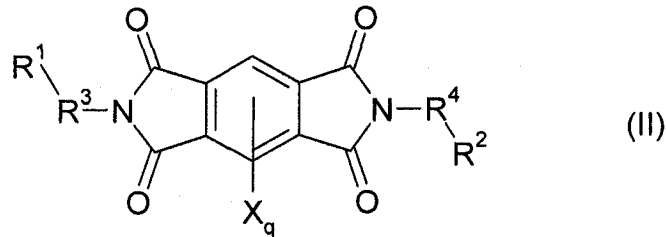
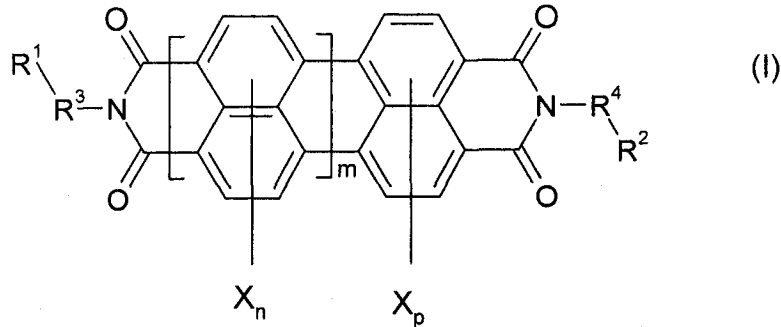
## (57) 摘要

本发明涉及一种通过一种或多种通式 (I) 和 (II) 的化合物改变电磁辐射的吸收的方法, 其中用波长为 300-750nm 的电磁辐射辐照这些化合物。本发明进一步涉及通式 (I) 或 (II) 的化合物在标记材料如纸张或矿物油中的用途以及通式 (I) 或 (II) 的化合物在引起颜色变化中的用途。本发明还涉及通式 (I) 或 (II) 的化合物在激光焊接、热控制、作为光敏引发剂、作为自由基清除剂或在检测氧中的用途。本发明涉及一种调节材料的电磁辐射吸收或透射的方法, 其中使一种或多种通式 (I) 或 (II) 的化合物与该材料接触并且用波长为 300-750nm 的电磁辐射辐照这些化合物。本发明最后涉及特定的通式 (I) 化合物。



CN 102036992 A

1. 一种借助一种或多种通式 (I) 和 (II) 的化合物改变电磁辐射的吸收的方法：

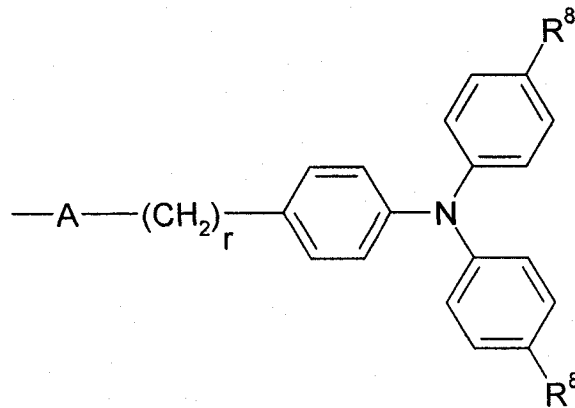


包括用波长为 300-750nm 的电磁辐射辐照这些化合物, 以及其中各符号和指数如下所定义：

$R^1$ 、 $R^2$  相同或不同且各自独立地为氨基、 $C_1$ - $C_8$  烷基氨基、二- $C_1$ - $C_8$  烷基氨基、芳基氨基、二芳基氨基、N-杂环基、三芳基氨基、羟基、 $C_1$ - $C_8$  烷氧基、芳氧基，

$R^3$ 、 $R^4$  相同或不同且各自独立地为单键、 $C_1$ - $C_8$  亚烷基、 $C_3$ - $C_6$  亚环烷基、亚芳基、 $C_8$ - $C_{14}$  苯基亚烷基，

X 相同或不同且各自独立地为  $C_1$ - $C_{20}$  烷氧基、 $C_1$ - $C_{20}$  烷硫基、芳氧基、芳硫基、卤素、氰基、 $CO_2R$ 、 $SO_3R$ 、 $SO_2R$  或如下基团：



其中

A 为 S、 $SO_2$ ，

r 为 2、3、4、5、6，

$R^8$  为  $C_1$ - $C_{20}$  烷基、 $C_1$ - $C_{20}$  烷氧基，和

若  $m = 1$ ，则不同 X 一起可以为硫代基团，

R 相同或不同且各自独立地为 H、 $C_1$ - $C_8$  烷基、芳基，

n、p 为 0、1、2、3 或 4，

m 为 0、1、2 或 3，

q 为 0、1 或 2，

以及其中取代基  $R$ 、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$  或  $R^4$  各自可以在任何位置被一个或多个杂原子间隔并且合适的话由 H 使价键饱和, 其中这些杂原子的数目不超过 4, 和 / 或可以在每种情况下在任何位置被  $NR^5R^6$ 、 $CONR^5R^6$ 、 $COOM$ 、 $COOR^5$ 、 $SO_3M$ 、 $SO_3R^5$  取代, 但不超过 5 次, 其中

$R^5$ 、 $R^6$  相同或不同且各自独立地为 H、 $C_1$ - $C_8$  烷基、芳基,

M 为 H、碱金属、 $NR^7_4$ ,

$R^7$  独立地为 H、 $C_1$ - $C_8$  烷基、CN、 $NO_2$ 、 $C_1$ - $C_{20}$  烷基、 $C_1$ - $C_{20}$  烷氧基、芳基、芳氧基、杂环、杂原子或卤素, 其中这些基团同样可以被所述基团取代不超过 2 次。

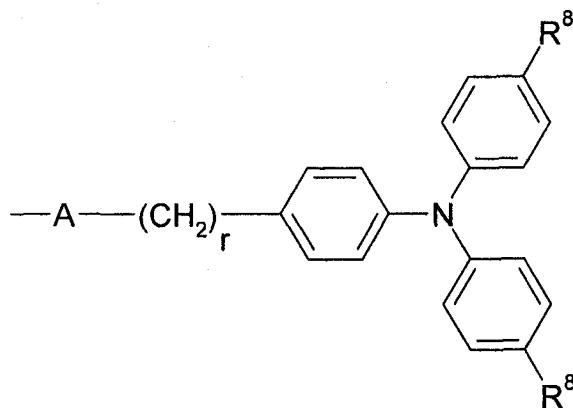
2. 根据权利要求 1 的方法, 其中各符号和指数如下所定义:

$R^1$ 、 $R^2$  相同或不同且各自独立地为氨基、 $C_1$ - $C_8$  烷基氨基、二- $C_1$ - $C_8$  烷基氨基、芳基氨基、二芳基氨基、N-杂环基、N,N-二芳基苯胺-4-基,

$R^3$ 、 $R^4$  相同或不同且各自独立地为单键、 $C_1$ - $C_8$  亚烷基,

X 相同或不同且各自独立地为  $C_1$ - $C_{20}$  烷氧基、芳氧基、卤素、氰基、

$SO_2R$  或如下基团:



其中

A 为 S、 $SO_2$ ,

r 为 2、3、4、5、6,

$R^8$  为  $C_1$ - $C_{20}$  烷基、 $C_1$ - $C_{20}$  烷氧基,

m 为 1 或 2,

并且其中取代基  $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$  和  $R^4$  各自可以在任何位置根据权利要求 1 被取代或被杂原子间隔,

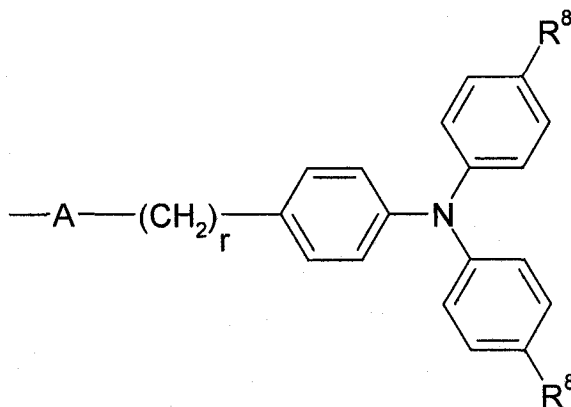
以及所有其他符号和指数如权利要求 1 所定义。

3. 根据权利要求 1 的方法, 其中各符号和指数如下所定义:

$R^1$ 、 $R^2$  均为氨基、 $C_1$ - $C_8$  烷基氨基、二- $C_1$ - $C_8$  烷基氨基、芳基氨基、二芳基氨基、N-杂环基、N,N-二芳基苯胺-4-基,

$R^3$ 、 $R^4$  相同或不同且各自独立地为单键、 $C_1$ - $C_8$  亚烷基,

X 相同或不同且各自独立地为卤素、氰基、芳氧基或如下基团:



其中

A 为 S、SO<sub>2</sub>,

r 为 2、3、4、5、6,

R<sup>8</sup> 为 C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> 烷基、C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> 烷氧基,

m 为 1 或 2,

并且其中取代基 R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup> 和 R<sup>4</sup> 各自可以在任何位置根据权利要求 1 被取代或被杂原子间隔,

以及所有其他符号和指数如权利要求 1 所定义。

4. 根据权利要求 1-3 中任一项的方法,其中用波长为 300-750nm 的电磁辐射辐照导致通式 (I) 或 (II) 的化合物的吸收光谱发生红移。

5. 根据权利要求 1-4 中任一项的方法,其中用波长为 300-750nm 的电磁辐射辐照导致由通式 (I) 或 (II) 的化合物产生肉眼可觉察的颜色变化。

6. 根据权利要求 1-4 中任一项的方法,其中用波长为 300-750nm 的电磁辐射辐照导致由通式 (I) 或 (II) 的化合物产生在 IR 中的吸收。

7. 根据权利要求 1 的通式 (I) 或 (II) 的化合物在标记材料中的用途。

8. 根据权利要求 7 的用途,用于标记纸张。

9. 根据权利要求 7 的用途,用于标记矿物油。

10. 根据权利要求 1 的通式 (I) 或 (II) 的化合物在引起颜色变化中的用途。

11. 根据权利要求 10 的用途,用于引起纸张的颜色变化或在纸张上引起颜色变化。

12. 根据权利要求 1 的通式 (I) 或 (II) 的化合物在激光焊接中的用途。

13. 根据权利要求 1 的通式 (I) 或 (II) 的化合物在热控制中的用途。

14. 根据权利要求 1 的通式 (I) 或 (II) 的化合物作为光敏引发剂的用途。

15. 根据权利要求 1 的通式 (I) 或 (II) 的化合物作为自由基清除剂的用途。

16. 根据权利要求 1 的通式 (I) 或 (II) 的化合物在检测氧中的用途。

17. 一种调节材料的电磁辐射吸收或透射的方法,包括使一种或多种根据权利要求 1 的通式 (I) 或 (II) 的化合物与该材料接触并且用波长为 300-750nm 的电磁辐射辐照这些化合物。

18. 根据权利要求 17 的方法,其中调节所述材料对 IR 辐射的吸收。

19. 根据权利要求 18 的方法,其中所述材料用于热控制或热绝缘。

20. 根据权利要求 17 的方法,其中调节所述材料对可见光的吸收。

21. 根据权利要求 20 的方法,其中所述材料用于亮度控制。

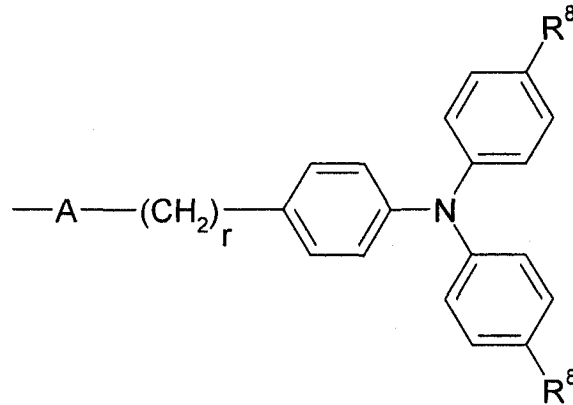
22. 根据权利要求 17-21 中任一项的方法,其中所述材料为窗。

23. 根据权利要求 1 的通式 (I) 化合物,其中:

$R^1$ 、 $R^2$  相同或不同且各自独立地为  $C_1$ - $C_8$  烷基氨基、二- $C_1$ - $C_8$  烷基氨基、芳基氨基、二芳基氨基、N-杂环基、三芳基氨基,

$R^3$ 、 $R^4$  相同或不同且各自独立地为  $C_1$ - $C_8$  亚烷基、亚芳基,

X 相同或不同且各自独立地为卤素、氰基或如下基团:



其中

A 为 S、 $SO_2$ ,

r 为 2、3、4、5、6,

$R^8$  为  $C_1$ - $C_{20}$  烷基、 $C_1$ - $C_{20}$  烷氧基,

n、p 为 0、1 或 2,

m 为 0 或 1,

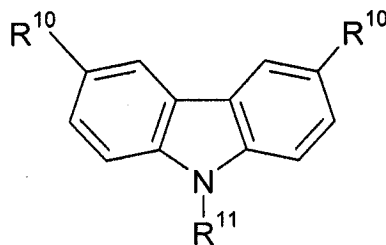
并且其中取代基  $R^1$ 、 $R^2$  各自可以在任何位置被  $C_1$ - $C_{20}$  烷基、 $C_1$ - $C_{20}$  烷氧基取代,但不超过 5 次。

24. 一种与根据权利要求 23 的化合物接触的材料。

25. 一种包含根据权利要求 1 的通式 (I) 或 (II) 的化合物的聚合物、涂层或玻璃。

26. 一种通式 (III) 的化合物:

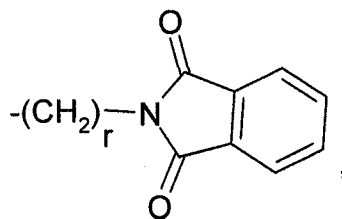
(III)



其中

$R^{10}$  为  $C_1$ - $C_{20}$  烷基、 $C_1$ - $C_{20}$  烷氧基,

$R^{11}$  为  $-(CH_2)_r-OH$ ,



$-(CH_2)_r-NH_2$ ,

$-(CH_2)_r-COOR^{22}$ ,

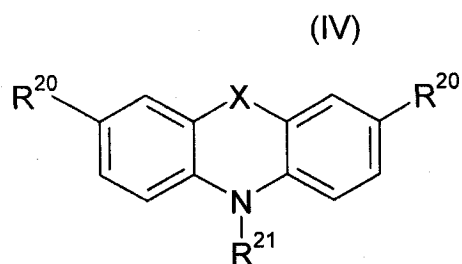
$-(CH_2)_r-NH_3^+Y^-$ ,

$-(CH_2)_r-SH$ ,

$R^{22}$  为  $C_1-C_{20}$  烷基,

其中  $r = 2, 3, 4, 5$  或  $6$  且  $Y^- =$  带一个负电荷的阴离子等价物。

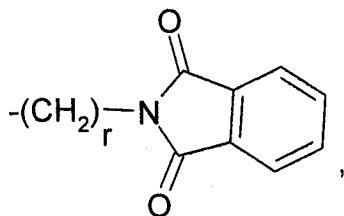
27. 一种通式 (IV) 的化合物:



其中

$R^{20}$  为  $C_1-C_{20}$  烷基、 $C_1-C_{20}$  烷氧基,

$R^{21}$  为  $H$ 、 $-(CH_2)_r-OH$ ,



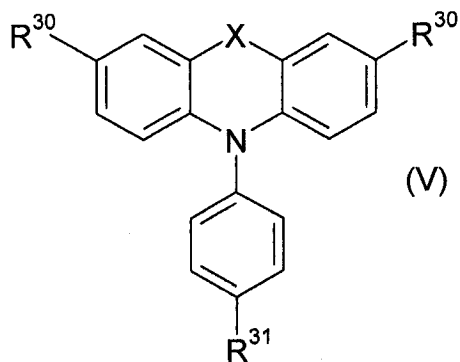
$-(CH_2)_r-NH_2$ ,

$-(CH_2)_r-NH_3^+Y^-$ ,

$-(CH_2)_r-SH$ ,

其中  $r = 2, 3, 4, 5$  或  $6$  且  $Y^- =$  带一个负电荷的阴离子等价物,  $X$  为  $2H, S$ 。

28. 一种通式 (V) 的化合物:



其中

$R^{30}$  为  $C_1-C_{20}$  烷基、 $C_1-C_{20}$  烷氧基，

$R^{31}$  为 H、CHO、 $CH_2CN$ 、 $CH=CH-CN$ 、 $CH=CH-COOR^{32}$ 、 $(CH_2)_r-NH_2$ 、 $(CH_2)_r-COOR^{32}$ 、 $NH_2$ 、 $NO_2$ 、卤素、 $(CH_2)_r-SH$ 、 $(CH_2)_r-NHCO-t-Bu$ ，其中  $r = 2, 3, 4, 5$  或  $6$ ，

X 为单键、2H、S，

$R^{32}$  为  $C_1-C_{20}$  烷基，

条件是  $R^{30}$  不为  $C_1-C_4$  烷基或  $C_1-C_4$  烷氧基以及同时  $R^{31}$  不为 H 或 CHO 且同时 X 不为 2H。

## 可转换的特殊效应物质

[0001] 本发明涉及通过选定的化合物改变电磁辐射的吸收的方法。本发明同样包括这些化合物在检测材料标记、引起颜色变化、激光焊接、热控制或提供自由基清除剂或光敏引发剂中的用途以及在检测氧中的用途。本发明进一步涉及调节材料的电磁辐射吸收或透射的方法。特殊的选定化合物和材料同样形成本发明主题的一部分。此外,包含选定的化合物的聚合物、涂层或玻璃同样形成本发明主题的一部分。

[0002] 本发明的其他实施方案可以由权利要求书、说明书和实施例得知。不言而喻的是上述本发明主题的特征和下面仍待描述的那些不仅可以用于在每种情况下规定的组合中,而且可以用于其他组合中而不背离本发明范围。优选和非常优选的尤其是其中所有特征分别具有优选和非常优选的定义的本发明实施方案。

[0003] 已知包含共价键合于酰亚胺氮上的给体基团如氨基 (Langhals 等, Chem. Eur. J. 1998, 4, 2110-2116 ;Mohr 等, Anal. Chem. 2000, 72, 1084-1087) 或苯胺基 (Zhang 等, J. Am. Chem. Soc. 2002, 124, 10640-10641) 的茈四甲酸单酰亚胺和二酰亚胺可以呈现光诱导的分子内电子转移且因此很少具有发荧光的倾向。给体基团的质子化或给体基团与金属离子的相互作用可能消除荧光的熄灭。因此,例如建议将该类化合物用作 pH- 或金属离子敏感性荧光传感器 (Sauer 等, Angew. Chem. 2003, 115, 1834-1835)。

[0004] 描述了使用 4- 吡啶 -9- 基丁烷 -1- 磺酸作为给体时在溶液中向 N,N' -二(2-二甲氨基乙基)-1,6,7,12-四氯茈-3,4,9,10-四甲酰亚胺(受体)的分子间电子转移,此时两个分子由于静电力而相互接近 (Bonnet 等, Synthetic Metals 156(2006)1292-1298)。

[0005] O' Neil 等 (Science 257(1992)63-65) 描述了在苯基上带有吡啶取代基的 N,N' -二苯基 -3,4,9,10-茈二(二甲酰亚胺)。吸收波长为 585nm 的激光脉冲之后,在 713nm 处观察到瞬时吸收并在 546nm 处观察到另一吸收。没有描述在红外区的吸收。瞬时吸收的寿命为数百皮秒。

[0006] 专利申请 DE 10 2006 011 269 A1、DE 10 2006 011 270 A1 和 DE 10 2006 011 271 A1 公开了可以通过还原茈染料 - 茈 -3,4 :9,10-四甲酰亚胺而得到的自由基阴离子。该自由基阴离子及其盐尤其用作着色剂。

[0007] 上述现有技术文献均没有公开分子对电磁辐射的吸收的长效且可控改变以及电磁辐射的激发。

[0008] 为了调节电磁辐射的吸收,例如材料的 IR 吸收,通常将在 IR 中吸收的化合物 (WO 02/077081) 加入材料中。根据应用或要求,这些化合物以不同浓度加入材料中。这赋予这些材料以永久 IR 吸收。然而,该 IR 吸收通常不可转换。

[0009] 为了对材料进行可见和不可见标记,通常使用在可见光谱区和 IR 中吸收或发荧光的物质 (WO 98/52950,WO 99/56125,WO 2007/099059)。然而,这些材料的标记是永久性的且不能在不除去标记物下简单地关闭和开启。

[0010] 因此,本发明的目的是提供其在可见或 IR 波长范围内的吸收不是永久性的而是可转换的化合物。本发明的另一目的是发现其可调节(可转换)吸收允许这些物质用作材料的标记物的物质。本发明的另一目的是提供能够调节材料对电磁辐射的吸收的简单方

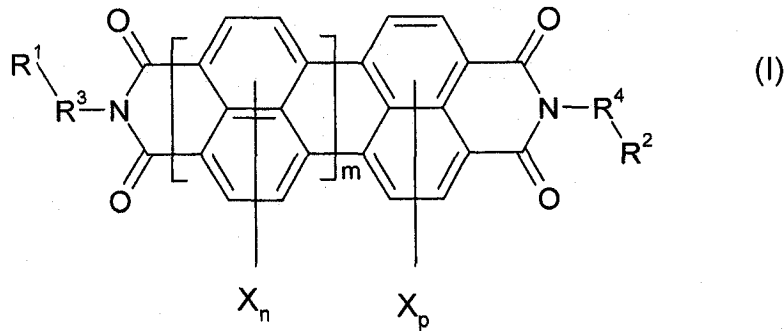


法。

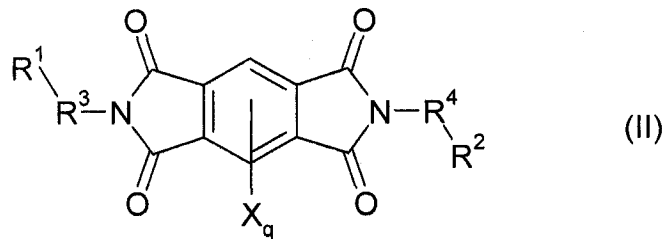
[0011] 正如从本发明的公开内容可见,这些和其他目的由借助如下所述化合物改变电磁辐射的吸收的本发明方法或包含如下所述化合物的材料的不同实施方案实现。

[0012] 本发明因此提供了一种借助一种或多种通式 (I) 和 (II) 的化合物改变电磁辐射的吸收的方法:

[0013]



[0014]



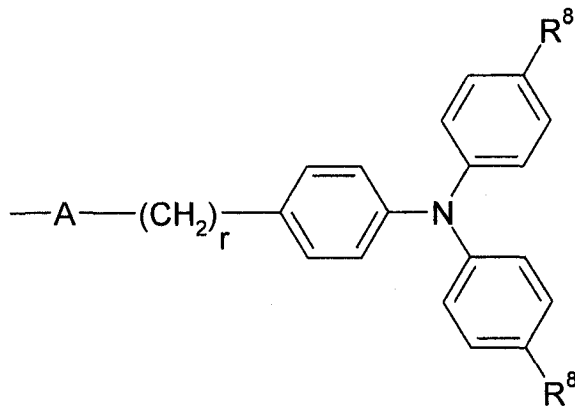
[0015] 其中用波长为 300-750nm 的电磁辐射辐照这些化合物且其中各符号和指数如下所定义:

[0016]  $R^1$ 、 $R^2$  相同或不同且各自独立地为氨基、 $C_1$ - $C_8$  烷基氨基、二- $C_1$ - $C_8$  烷基氨基、芳基氨基、二芳基氨基、N-杂环基、三芳基氨基、羟基、 $C_1$ - $C_8$  烷氧基、芳氧基,

[0017]  $R^3$ 、 $R^4$  相同或不同且各自独立地为单键、 $C_1$ - $C_8$  亚烷基、 $C_3$ - $C_6$  亚环烷基、亚芳基、 $C_8$ - $C_{14}$  苯基亚烷基,

[0018] X 相同或不同且各自独立地为  $C_1$ - $C_{20}$  烷氧基、 $C_1$ - $C_{20}$  烷硫基、芳氧基、芳硫基、卤素、氰基、 $CO_2R$ 、 $SO_3R$ 、 $SO_2R$  或如下基团:

[0019]



[0020] 其中

[0021] A 为 S、 $SO_2$ ,

- [0022] r 为 2、3、4、5、6，
- [0023]  $R^8$  为  $C_1-C_{20}$  烷基、 $C_1-C_{20}$  烷氧基，和
- [0024] 若  $m = 1$ ，则不同 X 一起可以为硫代基团，
- [0025] R 相同或不同且各自独立地为 H、 $C_1-C_8$  烷基、芳基，
- [0026] n、p 为 0、1、2、3 或 4，
- [0027] m 为 0、1、2 或 3，
- [0028] q 为 0、1 或 2，
- [0029] 以及其中取代基 R、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$  或  $R^4$  各自可以在任何位置被一个或多个杂原子间隔并且合适的话由 H 使价键饱和，其中这些杂原子的数目不超过 4，优选不超过 3，甚至更优选不超过 2，尤其不超过 1，和 / 或可以在每种情况下在任何位置被  $NR^5R^6$ 、 $CONR^5R^6$ 、 $COOM$ 、 $COOR^5$ 、 $SO_3M$ 、 $SO_3R^5$  取代，但不超过 5 次，优选不超过 4 次，更优选不超过 3 次，其中  $R^5$ 、 $R^6$  相同或不同且各自独立地为 H、 $C_1-C_8$  烷基、芳基，
- [0030] M 为 H、碱金属、 $NR^7_4$ ，
- [0031]  $R^7$  独立地为 H、 $C_1-C_8$  烷基、CN、 $NO_2$ 、 $C_1-C_{20}$  烷基、 $C_1-C_{20}$  烷氧基、芳基、芳氧基、杂环、杂原子或卤素，其中这些基团同样可以被所述基团取代不超过 2 次，优选不超过 1 次。
- [0032] 在本发明上下文中， $C_a-C_b$  形式的术语表示具有特定碳原子数的化合物或取代基。碳原子数可以选自 a 至 b 的整个范围，包括 a 和 b；a 至少为 1 且 b 总是大于 a。化合物或取代基进一步由  $C_a-C_b-V$  形式的术语表示。这里 V 代表化合物类别或取代基类别，例如烷基化合物或烷基取代基。
- [0033] 在本发明上下文中，红外辐射（简称 IR 辐射）指光谱范围为可见光至更长波长微波的电磁波。这对应于波长范围为约 780nm-1mm。在短波 IR 辐射（从 760nm 开始）的情况下，通常称为近红外（NIR），而在约 5-25  $\mu m$  的波长下称为中红外（MIR）。极长波 IR 辐射（25  $\mu m$ -1mm）称为远红外（FIR）。红外辐射形成热辐射的一部分。
- [0034] 在本发明上下文中，可见光指光谱范围为约 380-780nm 的电磁波。
- [0035] 在本发明上下文中，在 IR 辐射的波长范围内吸收电磁辐射的物质也称为 IR 吸收剂。IR 吸收剂优选在 760-2000nm，非常优选 780-1500nm 的波长范围内具有吸收，且对 IR 辐射的消光系数为至少 1001/(cm\*mol)。对 IR 辐射的消光系数优选大于 10001/(cm\*mol)，非常优选大于  $10^4$ /(cm\*mol)。
- [0036] 在本发明上下文中，吸收可见光的物质也称为有色的。有色物质优选对可见光的消光系数为至少 1001/(cm\*mol)。对可见光的消光系数优选大于 10001/(cm\*mol)，非常优选大于  $10^4$ /(cm\*mol)。
- [0037] 卤素表示氟、氯、溴或碘，优选氟、氯或溴，更优选氯或溴。
- [0038] 具体而言，对不同取代基所述的集合性术语如下所定义：
- [0039]  $C_1-C_{20}$  烷基：具有至多 20 个碳原子的直链或支化烃基，例如  $C_1-C_{10}$  烷基或  $C_{11}-C_{20}$  烷基，优选  $C_1-C_8$  烷基，例如  $C_1-C_3$  烷基如甲基、乙基、丙基、异丙基，或  $C_4-C_6$  烷基，正丁基、仲丁基、叔丁基、1,1-二甲基乙基、戊基、2-甲基丁基、1,1-二甲基丙基、1,2-二甲基丙基、2,2-二甲基丙基、1-乙基丙基、己基、2-甲基戊基、3-甲基戊基、1,1-二甲基丁基、1,2-二甲基丁基、1,3-二甲基丁基、2,2-二甲基丁基、2,3-二甲基丁基、3,3-二甲基丁基、2-乙基丁基、1,1,2-三甲基丙基、1,2,2-三甲基丙基、1-乙基-1-甲基丙基、1-乙基-2-甲基丙基，

或  $C_7-C_8$  烷基如庚基、辛基、2-乙基己基、2,4,4-三甲基戊基、1,1,3,3-四甲基丁基。

[0040] 芳基:包含 6-14 个碳环成员的单环至三环芳族环体系,例如苯基、萘基或蒽基,优选单环至双环体系,更优选单环芳族环体系。

[0041] 芳氧基为经由氧原子(-O-)连接的单环至三环芳族环体系(如上所述),优选单环至双环体系,更优选单环芳族环体系。

[0042] 芳硫基为经由硫原子(-S-)连接的单环至三环芳族环体系(如上所述),优选单环至双环体系,更优选单环芳族环体系。

[0043]  $C_1-C_8$  亚烷基:具有 1-8 个碳原子的直链或支化烷基,例如  $C_1-C_8$  亚烷基,尤其是亚甲基、二亚甲基、三亚甲基、四亚甲基、五亚甲基或六亚甲基。

[0044]  $C_8-C_{14}$  苯基亚烷基:具有 8-14 个碳原子的直链或支化烷基,其中亚烷基链被亚苯基间隔或包含端亚苯基,优选  $C_9-C_{10}$  苯基亚烷基。

[0045] 杂环:包含氧、氮和 / 或硫原子和任选多个环的 5-12 员,优选 5-9 员,更优选 5-6 员环体系,如呋喃基、噻吩基、吡咯基、吡啶基、咪唑基、苯并噁唑基、间二氧杂环戊烯基、二噁烯基、苯并咪唑基、苯并噻唑基、二甲基吡啶基、甲基喹啉基、二甲基吡咯基、甲氧基呋喃基、二甲氧基吡啶基、二氟吡啶基、甲基噻吩基、异丙基噻吩基或叔丁基噻吩基。

[0046] N-杂环基:经由氮原子连接的杂环,优选吡咯烷基、哌啶子基、N'-烷基哌嗪基、吗啉基、吡咯基、咪唑基、呋唑基、吩噻嗪基,非常优选吡咯烷基、哌啶子基、吗啉基、呋唑基。

[0047]  $C_1-C_{20}$  烷氧基为经由氧原子(-O-)连接的具有 1-20 个碳原子的直链或支化烷基(如上所述),例如  $C_1-C_{10}$  烷氧基或  $C_{11}-C_{20}$  烷氧基,优选  $C_1-C_8$  烷氧基,尤其优选  $C_1-C_3$  烷氧基,例如甲氧基、乙氧基、丙氧基。

[0048]  $C_1-C_{20}$  烷硫基为经由硫原子(-S-)连接的具有 1-20 个碳原子的直链或支化烷基(如上所述),例如  $C_1-C_{10}$  烷硫基或  $C_{11}-C_{20}$  烷硫基,优选  $C_1-C_8$  烷硫基,尤其优选  $C_1-C_3$  烷硫基。

[0049] 杂原子优选为氧、氮、硫或磷。

[0050] 三芳基氨基优选为 N, N-二芳基苯胺-4-基。

[0051] 二- $C_1-C_8$  烷基氨基为具有两个烷基取代基的氨基,其中烷基取代基各自相互独立地可以具有 1-8 个碳原子。两个烷基取代基优选相同。

[0052] 为了进行本发明方法,当然同样可以通式 (I) 的化合物的混合物或通式 (II) 的化合物的混合物或通式 (I) 和 (II) 的化合物的混合物。

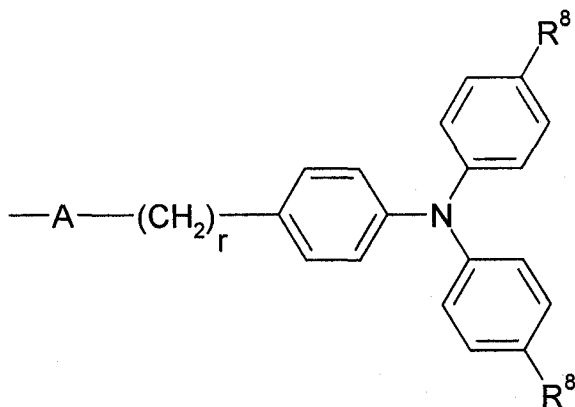
[0053] 通式 (I) 或 (II) 的符号优选各自如下所定义:

[0054]  $R^1$ 、 $R^2$  相同或不同且各自独立地为氨基、 $C_1-C_8$  烷基氨基、二- $C_1-C_8$  烷基氨基、芳基氨基、二芳基氨基、N, N-二芳基苯胺-4-基、呋唑基,

[0055]  $R^3$ 、 $R^4$  相同或不同且各自独立地为单键、 $C_1-C_8$  亚烷基,

[0056] X 相同或不同且各自独立地为  $C_1-C_{20}$  烷氧基、芳氧基、卤素、氰基、 $SO_2R$  或如下基团:

[0057]



[0058] 其中

[0059] A 为 S、SO<sub>2</sub>,

[0060] r 为 2、3、4、5、6,

[0061] R<sup>8</sup> 为 C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> 烷基、C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> 烷氧基,

[0062] m 为 1 或 2,

[0063] 其中取代基 R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup> 和 R<sup>4</sup> 各自可以在任何位置如上所述被取代或被杂原子间隔, 以及所有其他符号和指数各自如开头所定义。取代基 R<sup>1</sup> 和 R<sup>2</sup> 在这里更优选被 C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> 烷基或 C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> 烷氧基取代。

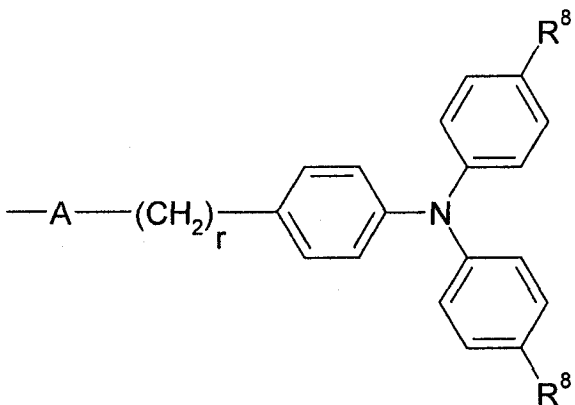
[0064] 更优选通式 (I) 或 (II) 的符号各自如下所定义:

[0065] R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup> 均为氨基、C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> 烷基氨基、二 -C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> 烷基氨基、芳基氨基、二芳基氨基、N- 二芳基苯胺 -4- 基、咪唑基,

[0066] R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup> 相同或不同且各自独立地为 C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> 亚烷基,

[0067] X 相同或不同且各自独立地为卤素、氰基、烷氧基或如下基团:

[0068]



[0069] 其中

[0070] A 为 S、SO<sub>2</sub>,

[0071] r 为 2、3、4、5、6,

[0072] R<sup>8</sup> 为 C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> 烷基、C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> 烷氧基,

[0073] n、p 为 0、1 或 2,

[0074] m 为 1 或 2,

[0075] 其中取代基 R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup> 和 R<sup>4</sup> 各自可以在任何位置如上所述被取代或被杂原子间隔,

以及所有其他符号和指数各自如开头所定义。取代基 R<sup>1</sup> 和 R<sup>2</sup> 在这里更优选被 C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> 烷基或 C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> 烷氧基取代。

[0076] 制备通式 (I) 或 (II) 的化合物的通用方法对本领域熟练技术人员而言是已知的, 例如由 F. Würthner, Chem. Commun. 2004, 第 1564-1579 页已知。例如, 通式 (I) 或 (II) 的化合物可以通过使茱二(二甲酸酐)或茱酰亚胺-二甲酸酐与胺在溶剂中在通常为 80-160°C 下反应而得到, 例如在与芳基胺反应的情况下加入路易斯酸如乙酸锌。

[0077] 根据本发明, 通过通式 (I) 或 (II) 的化合物的辐照改变电磁辐射的吸收用波长为 300-750nm 的电磁辐射进行。优选在 400-700nm 的波长范围内辐照。吸收改变的一种可能解释是辐照形成改变的化合物, 例如通式 (I) 或 (II) 的化合物的自由基阴离子。通过上述辐照由通式 (I) 或 (II) 的化合物形成的这些改变的化合物在本发明上下文中称为“通过辐照改变的化合物”或“具有改变的电磁辐射吸收的化合物”。

[0078] 辐照例如用白光源, 优选借助太阳辐射进行, 或同样优选用氙灯进行。辐照同样可以借助窄带电磁辐射, 优选借助激光或激光二极管进行。

[0079] 通式 (I) 或 (II) 的化合物或与这些化合物接触的材料例如取决于最终用途可以在重复间隔内辐照一次或连续辐照。除非进行连续辐照, 否则辐照时间通常为数毫秒至数小时。通常使用数秒至 1 小时的辐照时间。辐照强度通常不太重要; 仅须确保持续时间和强度实现对实际应用足够的吸收改变。更高的辐照强度通常缩短该目的所需的辐照时间。然而, 太高的辐照强度可能导致通式 (I) 或 (II) 的化合物的破坏。本领域熟练技术人员能够使用常规试验对特定化合物确定合适的辐照强度和时间的。

[0080] 由本发明方法引起的电磁辐射的吸收改变是指辐照使改变的化合物对在辐照之前不存在的电磁光谱区中的电磁辐射具有吸收带。吸收性能的这些改变优选引起可见的颜色变化。本发明方法优选产生吸收光谱的红移, 这意味着由辐照改变的化合物与辐照前的通式 (I) 或 (II) 的化合物相比能够吸收更大波长的电磁辐射。例如, 这优选导致由这些化合物产生肉眼可觉察的颜色位移, 更具体包括从无色到有色的效果。此外, 该辐照优选在事先不存在的 IR 范围内引起吸收, 这意味着由辐照改变的化合物是 IR 吸收剂。

[0081] 通式 (I) 或 (II) 的化合物在辐照一次之后通常显示改变的电磁辐射吸收, 取决于分子结构和 / 或环境效果在辐照之后持续数毫秒至数天。改变的吸收优选维持数秒至数小时。

[0082] 由辐照引起的吸收改变通常可能如上所述再次消失, 但通常维持数小时或数天。

[0083] 含氧气体, 尤其是空气的排除延长了在电磁辐射吸收中造成的改变的寿命。相反, 借助该效果可以检测氧的存在, 即辐照使得通式 (I) 或 (II) 的化合物可以作为氧探针或指示剂。在氧存在下, 在吸收中造成的改变的寿命通常显著缩短。寿命缩短的测定允许测定氧含量。因此, 本发明进一步提供了通式 (I) 或 (II) 的化合物在完成辐照时在检测氧中的用途。

[0084] 此外, 通式 (I) 或 (II) 的化合物在本发明的辐照之后可以用作自由基清除剂, 优点在于作为自由基清除剂的用途可以通过辐照以受控方式转换。

[0085] 此外, 通式 (I) 或 (II) 的化合物在本发明的辐照之后可以用作光敏引发剂, 例如用于聚合反应。

[0086] 上述本发明方法还可用于所有其可用的工业领域, 从而通过辐照通式 (I) 或 (II)

的化合物得到其对电磁辐射的吸收性能改变的化合物。该性能改变通常可以用作开关。与通式 (I) 或 (II) 的化合物接触的材料通常同样具有因该性能改变而赋予的新性能。与材料接触,更具体是加入该材料中的通式 (I) 或 (II) 的化合物的量取决于特定用途的细节且可以在宽范围内变化。

[0087] 在优选实施方案中,将通式 (I) 或 (II) 的化合物溶于溶剂中并辐照,以优选用作 IR 吸收剂或引起颜色变化。合适的溶剂例如包括有机溶剂,如甲苯、二甲苯、NMP、DMF、二甲基乙酰胺、吡啶、二氯甲烷、四氢呋喃和乙酸乙酯。优选使用 NMP、吡啶、DMF 或二甲基乙酰胺。应理解的是还可以使用溶剂混合物。

[0088] 通式 (I) 和 (II) 的化合物按照本发明作为 IR 吸收剂的适用性或提供颜色变化的寿命取决于该分子的特定结构且合适的话取决于与该化合物接触的材料种类。适用性的寿命通常在完成辐照之后在数毫秒至数小时内变化;适用性的寿命通常为数秒至数小时。

[0089] 当连续或在重复间隔内辐照通式 (I) 或 (II) 的化合物或与这些化合物接触的材料时,可以实现作为 IR 吸收剂的连续适用性或颜色变化的连续提供。

[0090] 本发明此外提供了一种调节,尤其是可转换地调节材料对电磁辐射的吸收的方法,包括使一种或多种通式 (I) 或 (II) 的化合物与该材料接触并用波长为 300-750nm 的电磁辐射辐照这些化合物。优选将通式 (I) 或 (II) 的化合物加入该材料中,即它们存在于该材料中,更具体的是呈均匀分布。通式 (I) 或 (II) 的化合物同样优选基本存在于材料表面,例如以包含通式 (I) 或 (II) 的化合物的层形式,更优选以涂层形式。

[0091] 通式 (I) 或 (II) 的化合物的量基于被辐照材料的表面积通常为  $0.001-6.0\text{g}/\text{m}^2$ 。优选使用  $0.03-3.0\text{g}/\text{m}^2$ ,更优选  $0.05-2.5\text{g}/\text{m}^2$ ,尤其是  $0.09-1.0\text{g}/\text{m}^2$ 。

[0092] 这些化合物通常基于该材料重量以  $0.02-10000\text{ppm}$  的量使用。这些化合物优选以  $1-5000\text{ppm}$ ,更优选  $2-3000\text{ppm}$ ,尤其是  $5-2000\text{ppm}$  的量使用。

[0093] 在本发明方法中,该材料优选为窗,例如玻璃窗或塑料窗。本发明方法可以用于所有类型的窗,例如建筑物、机动车、飞机或其他机器中的窗。

[0094] 借助本发明方法,优选在 IR 波长范围内调节材料对电磁辐射的吸收。

[0095] 通常而言,借助本发明调节材料的 IR 吸收的方法吸收至少 5%,优选至少 10%,更优选至少 20%,尤其至少 50% 的入射的 IR 辐射。在特殊实施方案中,吸收大于 80%,更具体大于 90% 的入射的 IR 辐射。

[0096] 在调节 IR 吸收的本发明方法的特殊实施方案中,通式 (I) 或 (II) 的化合物存在于窗表面处。太阳辐射如上所述辐照通式 (I) 或 (II) 的化合物,导致在窗表面处调节 IR 吸收。

[0097] 在本发明调节 IR 吸收的方法的另一特殊实施方案中,通式 (I) 或 (II) 的化合物以掺入窗材料中存在。太阳辐射如上所述辐照通式 (I) 或 (II) 的化合物,导致对窗的 IR 吸收的调节。

[0098] 额外优选借助本发明方法在可见光的波长范围内调节材料对电磁辐射的吸收。

[0099] 在调节可见光吸收的本发明方法的特殊实施方案中,通式 (I) 或 (II) 的化合物存在于窗表面处。太阳辐射如上所述辐照通式 (I) 或 (II) 的化合物,导致在窗表面处调节可见光的吸收。更具体而言,这导致窗的着色。

[0100] 在调节可见光吸收的本发明方法的另一特殊实施方案中,通式 (I) 或 (II) 的化合

物以掺入窗材料中存在。太阳辐射如上所述辐照通式 (I) 或 (II) 的化合物,导致在窗中调节可见光的吸收。更具体而言,这导致窗的着色。

[0101] 本发明此外提供了一种调节材料,尤其是窗对电磁辐射,优选在 IR 或可见光的波长范围内的电磁辐射的透射的方法,其中该材料与通式 (I) 或 (II) 的化合物接触。在上述辐照之后,这些化合物起吸收剂的作用,尤其是对 IR 辐射或可见光的吸收剂,并因此降低该材料对特定辐射的透射。

[0102] 更具体而言,可以调节太阳辐射的红外部分通过窗的透射,并因此可以延缓或降低太阳辐射对窗后房间的加热(热控制)。

[0103] 此外,本发明方法通过辐照改变的化合物因此可以用于热控制中或用于热绝缘。

[0104] 本发明因此提供了一种热控制或热绝缘方法,其中首先使材料与通式 (I) 或 (II) 的化合物接触。为了改变材料的 IR 吸收并因此进行热控制,通过上述本发明方法在该材料中提高在 IR 内的吸收。

[0105] 通式 (I) 或 (II) 的化合物优选以与窗,尤其是窗玻璃接触而存在。本发明方法调节通过窗的 IR 透射并因此能够对窗后的房间进行热控制。就此而言,窗除了建筑物中的窗以外当然还可以是汽车、飞机或具有驾驶仓的机器的窗。

[0106] 此外,优选可以调节窗对太阳辐射的可见部分的透射并因此可以在阳光入射时调节窗后房间的亮度(亮度控制)。

[0107] 此外,本发明化合物因此可以类似于如上所述将它们用于热控制的方式用于亮度控制。

[0108] 本发明此外提供了本发明方法在标记材料中的用途。优选使用将本发明方法用于检测纸张、矿物油、塑料或金属表面的标记。特别优选将通式 (I) 或 (II) 的化合物用作矿物油或纸张的标记物。非常优选标记纸张的用途,更具体为作为文件、证券或钞票的安全特征用途。

[0109] 作为矿物油的标记物的一个优点是矿物油本身通常在化合物 (I) 或 (II) 辐照之后改变的吸收的光谱区中没有吸收,并且甚至对超小量的标记物的检测获得优异的信噪比。这对借助本发明方法获得的 IR 吸收的改变尤其如此。

[0110] 通式 (I) 或 (II) 的化合物本身通常吸收可见光且因此也可以用于材料,尤其是纸张和塑料的染色。该染色可以在通过辐照改变的化合物的吸收光谱红移到 IR 区域的条件下通过本发明方法减少或除去。

[0111] 本发明进一步提供了一种标记材料的方法,其中使材料与通式 (I) 或 (II) 的化合物接触。为了检测该标记,通过本发明的上述方法在该材料中产生并检测吸收的改变。该检测通常目测(用肉眼)或借助(吸收)分光计进行。

[0112] 纸张的本发明标记例如通过将通式 (I) 和 / 或 (II) 的化合物施加于待标记的纸张表面而进行,例如通过喷雾、用包含式 (I) 或 (II) 化合物的溶液浸渍或滴施该溶液。更具体而言,通式 (I) 和 (II) 的化合物可以以与印刷油墨的混合物施加于纸张上。通式 (I) 和 (II) 的化合物的量可以根据应用在宽范围内变化。优选基于印刷油墨的量使用小于 10 重量%,非常优选小于 5 重量%的通式 (I) 或 (II) 的化合物。标记例如可以通过目测颜色变化或借助(吸收)分光计检测。

[0113] 按照本发明通过将通式 (I) 或 (II) 的化合物加入待标记的矿物油中标记矿物油。

通式 (I) 和 (II) 的化合物的量可以根据应用在宽范围内变化。优选基于矿物油的用量使用小于 5ppm, 非常优选小于 1ppm 的通式 (I) 或 (II) 的化合物。该标记的检测例如借助 (吸收) 分光计进行。

[0114] 此外, 本发明方法可以用于激光焊接中。

[0115] 因此, 本发明进一步提供了一种激光焊接材料的方法, 其中首先使该材料与通式 (I) 或 (II) 的化合物接触。为了焊接, 通过本发明的上述方法提高材料的 IR 吸收。

[0116] 材料, 尤其是塑料的焊接通过由加入的激光敏感性 IR 吸收剂在塑料中或塑料上吸收激光能量而进行, 这因吸收激光能量而导致材料局部加热。在例如两种材料的激光焊接中, 因在待焊接材料的焊接区域吸收激光能量而产生显著的加热, 从而使材料熔化并且两种材料相互融合。仅一种材料在该材料中或作为表面上的一层包含激光敏感性 IR 吸收剂通常就足够。激光焊接性取决于材料, 尤其是塑料的性质且取决于所用激光器的波长和辐射功率。例如, CO<sub>2</sub> 激光器、准分子激光器或 Nd:YAG 激光器可以用于本发明方法的激光焊接。

[0117] 通式 (I) 和 (II) 的化合物的总含量基于待焊接材料通常为 0.0001-1 重量%。该含量优选为 0.001-0.1 重量%。更具体而言, 在 0.001-0.1 重量% 的范围内塑料具有足够的焊接性。

[0118] 通式 (I) 和 (II) 的化合物可以借助本领域熟练技术人员已知的方法, 例如通过挤出而掺入基本上所有塑料中, 尤其是为了赋予它们以激光焊接性。典型的塑料是其中塑料基质基于如下的那些: 聚(甲基)丙烯酸酯、聚酰胺、聚氨酯、聚烯烃、苯乙烯聚合物和苯乙烯共聚物、聚碳酸酯、聚硅氧烷、聚酰亚胺、聚砜、聚醚砜、聚酮、聚醚酮、PEEK、聚苯硫醚、聚酯(如 PET、PEN、PBT)、聚氧化乙烯、聚氨酯、聚烯烃、环烯烃共聚物或氟化聚合物(如 PVDF、EFEP、PTFE)。同样可能的是掺入包括上述塑料作为组分的共混物中或衍生于这些类别且已经通过随后的反应改变的聚合物中。这些材料广泛已知且可市购。

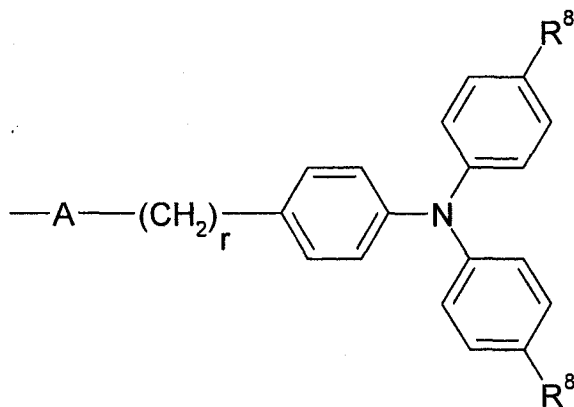
[0119] 本发明进一步提供了如开头所述的通式 (I) 的新型特殊化合物, 其中

[0120] R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup> 相同或不同且各自独立地为 C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> 烷基氨基、二-C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> 烷基氨基、芳基氨基、二芳基氨基、三芳基氨基、咪唑基,

[0121] R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup> 相同或不同且各自独立地为 C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> 亚烷基、亚芳基,

[0122] X 相同或不同且各自独立地为卤素、氰基或如下基团:

[0123]



[0124] 其中

[0125] A 为 S、SO<sub>2</sub>,



[0126]  $r$  为 2、3、4、5、6,

[0127]  $R^8$  为  $C_1-C_{20}$  烷基、 $C_1-C_{20}$  烷氧基,

[0128]  $n$ 、 $p$  为 0、1 或 2,

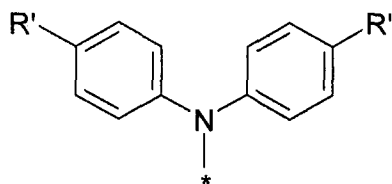
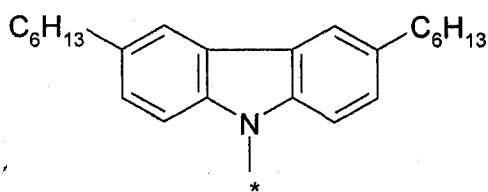
[0129]  $m$  为 0 或 1,

[0130] 并且其中取代基  $R^1$ 、 $R^2$  各自可以在任何位置被  $C_1-C_{20}$  烷基、 $C_1-C_{20}$  烷氧基取代,但不超过 5 次,以及借助波长为 300nm-750nm 的电磁辐射辐照而由这些化合物得到且已经通过辐照改变的化合物。

[0131] 优选如开头所述的通式 (I) 的特殊化合物,其中

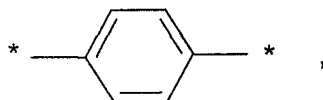
[0132]  $R^1$ 、 $R^2$  相同或不同且各自独立地为  $*-N(CH_3)_2$ ,

[0133]



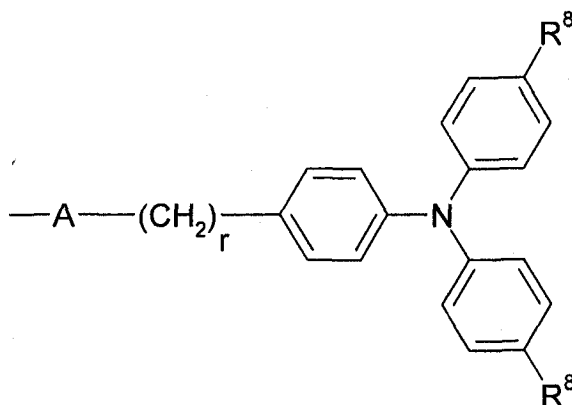
[0134]  $R^3$ 、 $R^4$  相同或不同且各自独立地为  $*-CH_2-CH_2-*$ 、 $*-CH_2-CH_2-CH_2-*$ 、

[0135]



[0136]  $X$  相同或不同且各自独立地为卤素、氰基或如下基团:

[0137]



[0138] 其中

[0139]  $A$  为  $S$ 、 $SO_2$ ,

[0140]  $r$  为 2、3、4、5、6,

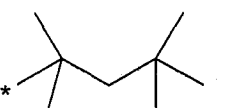
[0141]  $R^8$  为  $C_1-C_{20}$  烷基、 $C_1-C_{20}$  烷氧基,

[0142] n、p 各自为 0、1 或 2，

[0143] m 为 0 或 1，

[0144] R' 为 H、C<sub>6</sub>-C<sub>8</sub> 烷基、C<sub>6</sub>-C<sub>8</sub> 烷氧基，

[0145] 并且其中“\*”表示化学键的连接位置，以及借助波长为 300nm-750nm 的电磁辐射

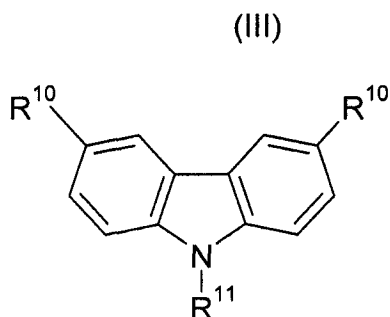
辐照而由这些化合物得到且已经通过辐照改变的化合物。R' 优选为 H 或 

[0146] 非常优选取代基 R<sup>1</sup> = R<sup>2</sup> 且 R<sup>3</sup> = R<sup>4</sup>，以及所有取代基 X 相互相同。

[0147] 非常特别优选的如开头所述的通式 (I) 的本发明新型特殊化合物与用于制备它们的本发明新型中间体一起在实施例中说明。

[0148] 本发明进一步提供了可以用于制备通式 (I) 和 (II) 的化合物的通式 (III)、(IV) 和 (V) 的新型中间体：

[0149]

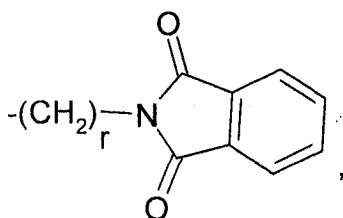


[0150] 其中

[0151] R<sup>10</sup> 为 C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> 烷基、C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> 烷氧基，

[0152] R<sup>11</sup> 为 -(CH<sub>2</sub>)<sub>r</sub>-OH，

[0153]



[0154] -(CH<sub>2</sub>)<sub>r</sub>-NH<sub>2</sub>，

[0155] -(CH<sub>2</sub>)<sub>r</sub>-COOR<sup>22</sup>，

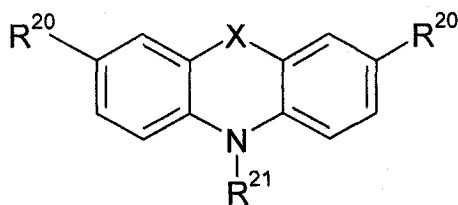
[0156] -(CH<sub>2</sub>)<sub>r</sub>-NH<sub>3</sub><sup>+</sup>Y<sup>-</sup>

[0157] -(CH<sub>2</sub>)<sub>r</sub>-SH，

[0158] 其中 r = 2、3、4、5 或 6 且 Y<sup>-</sup> = 作为抗衡离子的带一个负电荷的阴离子等价物，例如 Cl<sup>-</sup>、Br<sup>-</sup>、1/2SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>，优选卤离子；R<sup>22</sup> 为 C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> 烷基，优选甲基或乙基。

[0159]

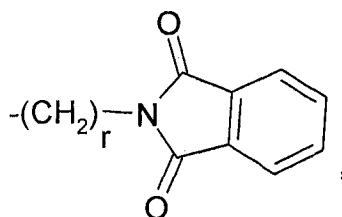
(IV)



[0160] 其中

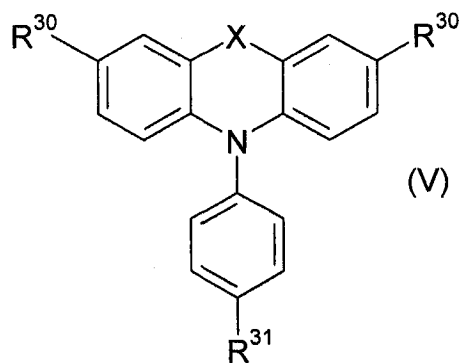
[0161]  $R^{20}$  为  $C_1-C_{20}$  烷基、 $C_1-C_{20}$  烷氧基，[0162]  $R^{21}$  为 H、 $-(CH_2)_r-OH$ ，

[0163]

[0164]  $-(CH_2)_r-NH_2$ ，[0165]  $-(CH_2)_r-NH_3^+Y^-$ ，[0166]  $-(CH_2)_r-SH$ ，[0167] 其中  $r = 2, 3, 4, 5$  或  $6$  且  $Y^-$  为作为抗衡离子的带一个负电荷的阴离子等价物，例如  $Cl^-$ 、 $Br^-$ 、 $1/2SO_4^{2-}$ ，优选卤离子，

[0168] X 为 2H、S；

[0169]



(V)

[0170] 其中

[0171]  $R^{30}$  为  $C_1-C_{20}$  烷基、 $C_1-C_{20}$  烷氧基，[0172]  $R^{31}$  为 H、CHO、 $CH_2CN$ 、 $CH=CH-CN$ 、 $CH=CH-COOR^{32}$ 、 $(CH_2)_r-NH_2$ 、 $(CH_2)_r-COOR^{32}$ 、 $NH_2$ 、 $NO_2$ 、卤素、 $(CH_2)_r-SH$ 、 $(CH_2)_r-NHCO-t-Bu$ ，其中  $r = 2, 3, 4, 5$  或  $6$ ，

[0173] X 为单键、2H、S，

[0174]  $R^{32}$  为  $C_1-C_{20}$  烷基，[0175] 条件是  $R^{30}$  不为  $C_1-C_4$  烷基或  $C_1-C_4$  烷氧基以及同时  $R^{31}$  不为 H 或 CHO 且同时 X 不为 2H。

[0176] 在上式中，2H 是指各自单独连接于式 (IV) 或 (V) 中的两个环的两个单独氢原子。

[0177] 本发明进一步提供了与上述通式 (I) 的新型特殊化合物接触，尤其是包含它们的

材料,例如玻璃、塑料、织物或金属。

[0178] 可以使用使材料与本领域熟练技术人员已知用于特定材料的其他添加剂接触的方法。在纸张的情况下,例如这些方法为用染料整体染色或施加印刷油墨。在塑料的情况下,可以使用涂敷塑料的方法或例如借助挤出机对塑料整体染色的方法。在这里还可以使用将物质旋涂或汽相淀积于材料上的技术。

[0179] 此外,可以首先将通式 (I) 和 (II) 的化合物溶于溶剂中,使材料与该溶液接触,然后除去该溶剂,例如通过干燥方法除去。

[0180] 因此,本发明进一步提供了包含通式 (I) 或 (II) 的化合物的聚合物、涂层或玻璃。

[0181] 本发明允许将化合物用于其中在光谱的 IR 或可见光区中的所需吸收不是永久性的而是可转换的应用中。此外,本发明提供了材料的可靠标记方法。本发明同样提供了能够调节材料对电磁辐射的吸收的简单方法。

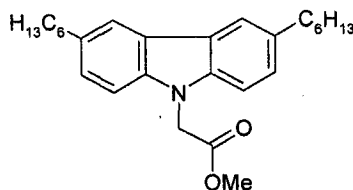
[0182] 下列实施例用于说明而不限制本发明。

## 实施例

[0183] 实施例 1:制备 N,N'-二[2-(3,6-二己基-N-咪唑基)乙基]茈四甲酰亚胺

[0184] a) N-甲氧羰基甲基-3,6-二正己基咪唑

[0185]



[0186] α) 在氮气下将 10.07g (30.0mmol) 3,6-二正己基咪唑 (根据 J. J. Piet 等, Chem. Phys. Lett. 289 (1998) 13-18 制备) 在 50ml 无水二甲基甲酰胺中的溶液与 11.2g (81.0mmol) 碳酸钾混合并加热到 50°C。在搅拌 45 分钟之后,在 1 小时内滴加 14.19g (90.0mmol) 97% 溴乙酸甲酯。然后将反应混合物在 50°C 下搅拌 24 小时。将反应混合物倾入 300ml 水并用 300ml 二甲苯萃取。取出水相并通过振摇萃取 3 次,每次使用 200ml 二甲苯。将合并的有机相用水洗涤 2 次 (每次 200ml) 并用饱和氯化钠溶液洗涤 1 次,在硫酸钠上干燥,然后浓缩至干。得到 13.72g 粗产物,将其在硅胶 (60Å, 60-200 μm) 上以甲苯 / 正庚烷 (2 : 1) 作为洗脱剂提纯。得到 8.03g (理论值的 66%) 浅黄色油。

[0187] <sup>1</sup>H NMR 分析:

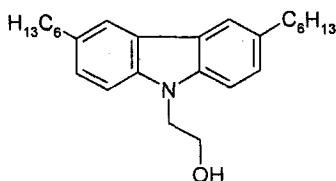
[0188] <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400MHz): δ = 7.88 (s; 2H, 芳族 H), 7.27 (d; 2H, 芳族 H), 7.20 (d; 2H, 芳族 H), 4.96 (s; 2H, N-CH<sub>2</sub>-), 3.69 (s; 3H, O-CH<sub>3</sub>), 2.77 (t; 4H, Ph-CH<sub>2</sub>-), 1.69 (mc; 4H, -CH<sub>2</sub>-), 1.25-1.42 (m; 12H, -CH<sub>2</sub>-), 0.88ppm (t; 6H, -CH<sub>3</sub>)

[0189] β) 将 3.00g (8.94mmol) 3,6-二正己基咪唑和 1.55g (9.84mmol) 97% 溴乙酸甲酯在 40ml 甲基异丁基酮中的溶液与 7.15g 50% NaOH 和 0.14g Aliquat 175 一起在室温下搅拌 30 分钟。然后将反应溶液与 70ml 水混合。取出水相,通过振摇用 30ml 甲基异丁基酮萃取,然后用 20ml 乙酸乙酯萃取。将合并的有机相洗涤 2 次,每次使用 50ml 饱和氯化钠溶液,在硫酸镁上干燥并浓缩至干。得到 3.6g (理论值的 94%) 黄色油。

[0190] 根据 <sup>1</sup>H NMR, 该化合物与实施例 1aα) 相同。

[0191] b) N-(2-羟基乙基)-3,6-二正己基咔唑

[0192]



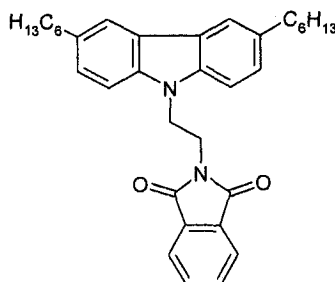
[0193] 在氩气下在 15 分钟内向 0.88g (22.4mmol) 97% 氢化铝锂在 30ml 四氢呋喃 (THF) 中的冷却到 0°C 的悬浮液中滴加 8.00g (19.6mmol) N-甲氧羰基甲基-3,6-二正己基咔唑在 30ml THF 中的溶液, 在此期间温度保持为 0-5°C。将反应混合物温热至室温并再搅拌 30 分钟。在滴加 20ml 水/THF 之后, 将该溶液在室温下搅拌 15 分钟, 然后与 2ml 10% NaOH 混合, 沉淀出固体, 将该固体滤除。将滤液与 200ml 乙醚/水 (1:1) 混合。取出水相并通过振荡萃取 2 次, 每次使用 100ml 乙醚。将合并的有机相用水洗涤 2 次 (每次 100ml) 至中性并用 100ml 饱和氯化钠溶液洗涤, 在硫酸钠上干燥并浓缩至干。得到 7.5g (理论值的 100%) 无色固体。

[0194] <sup>1</sup>H NMR 分析:

[0195] <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400MHz): δ = 7.87 (s; 2H, 芳族 H), 7.33 (d; 2H, 芳族 H), 7.25 (d; 2H, 芳族 H), 4.41 (t; 2H, N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-), 4.00 (t; 2H, N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-), 2.77 (t; 4H, Ph-CH<sub>2</sub>-), 1.70 (mc; 4H, -CH<sub>2</sub>-), 1.23-1.42 (m; 12H, -CH<sub>2</sub>-), 0.83ppm (t; 6H, -CH<sub>3</sub>)

[0196] c) N-[2-(N-邻苯二甲酰亚胺基)乙基]-3,6-二正己基咔唑

[0197]



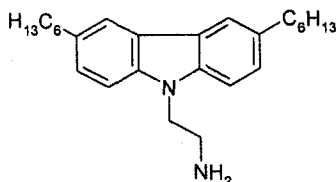
[0198] 在氮气和室温下向 7.50g (19.8mmol) N-(2-羟基乙基)-3,6-二正己基咔唑、3.14g (21.3mmol) 邻苯二甲酰亚胺和 5.29g (20.0mmol) 99% 三苯基磷在 200ml THF 中的溶液中滴加 3.94g (22.1mmol) 98% 偶氮二甲酸二乙酯 (DEAD) (放热)。在室温下搅拌 27 小时后, 将反应混合物浓缩至干, 然后与冰冷甲醇混合。吸滤固体。得到 8.93g (理论值的 89%) 黄色固体, 其在 118-119°C 下熔融。

[0199] <sup>1</sup>H NMR 分析:

[0200] <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400MHz): δ = 7.84 (s; 2H, 芳族 H), 7.79 (mc; 2H, 芳族 H), 7.69 (mc; 2H, 芳族 H), 7.39 (d; 2H, 芳族 H), 7.23 (d; 2H, 芳族 H), 4.52 (t; 2H, N-CH<sub>2</sub>-), 4.08 (t; 2H, N-CH<sub>2</sub>-), 2.75 (t; 4H, Ph-CH<sub>2</sub>-), 1.67 (mc; 4H, -CH<sub>2</sub>-), 1.23-1.42 (m; 12H, -CH<sub>2</sub>-), 0.88ppm (t; 6H, -CH<sub>3</sub>)

[0201] d) N-(2-氨基乙基)-3,6-二正己基咔唑

[0202]



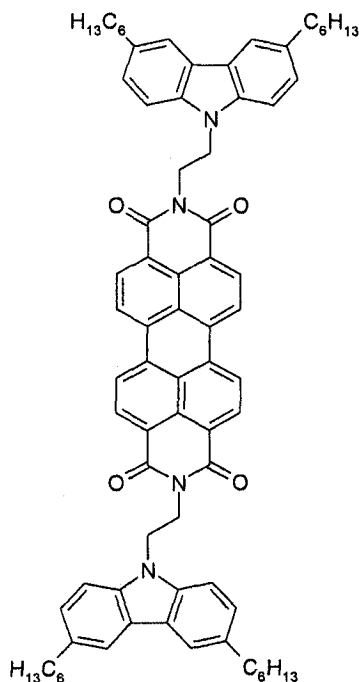
[0203] 将 8.90g (17.5mmol) N-[2-(N-邻苯二甲酰亚胺基)乙基]-3,6-二正己基咪唑在 150ml THF 和 150ml 乙醇中的溶液与 1.79g (35.0mmol) 98% 一水合肼混合, 然后将该混合物加热至沸腾并在回流下保持 20 小时。在加入 80ml 水之后, 浓缩反应混合物, 然后与各自为 160ml 的水和乙醚混合并使用 20% NaOH 调节 pH 至 13.6。取出水相并用乙醚萃取两次, 每次使用 150ml。将合并的有机相洗涤 2 次, 每次使用 150ml 水, 并在硫酸钠上干燥。在浓缩滤液之后, 分离出 5.25g (理论值的 79%) 黄棕色油, 其在放置一会儿后结晶并在 56°C 下熔融。

[0204]  $^1\text{H}$  NMR 分析:

[0205]  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 400MHz):  $\delta = 7.88$  (s; 2H, 芳族 H), 7.33 (d; 2H, 芳族 H), 7.26 (d; 2H, 芳族 H), 4.34 (t; 2H, N- $\text{CH}_2$ -), 3.19 (t; 2H,  $-\text{CH}_2$ - $\text{NH}_2$ ), 2.77 (t; 4H, Ph- $\text{CH}_2$ -), 1.70 (mc; 4H,  $-\text{CH}_2$ -), 1.23-1.43 (m; 12H,  $-\text{CH}_2$ -), 0.88ppm (t; 6H,  $-\text{CH}_3$ )

[0206] e) N, N' - 二 [2-(3,6-二己基-N-咪唑基)乙基] 茚四甲酰亚胺

[0207]



[0208] 将 2.00g (5.10mmol) 茚四甲酸二酐和 4.05g (10.7mmol) N-(2-氨基乙基)-3,6-二正己基咪唑在 120°C 下于 100ml N-甲基-吡咯烷酮 (NMP) 中搅拌 6 小时。冷却至室温后, 加入 100ml 甲醇。吸滤沉淀的固体并干燥 (5.53g)。粗产物在 270ml 氯苯中再结晶。吸滤固体, 用氯苯和戊烷洗涤并干燥。得到熔点为 314-315°C 的 4.65g (理论值的 82%) 红色微晶。

[0209] UV/Vis (氟仿):  $\lambda_{\text{max}} (\epsilon) = 526\text{nm} (84730)$

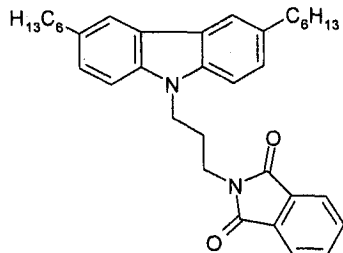
[0210]  $\text{C}_{76}\text{H}_{80}\text{N}_4\text{O}_4$  (M = 1113.49g/mol): 计算值: C 81.98 H 7.24 N 5.03 O 5.75

[0211] 实测值: C 81.8 H 7.2 N 4.9 O 5.7

[0212] 实施例 2:制备 N,N' -二 [3-(3,6-二正己基 -N- 咪唑基) 丙基] 茚四甲酰亚胺

[0213] a)N-[3-(N- 邻苯二甲酰亚胺基) 丙基]-3,6-二正己基咪唑

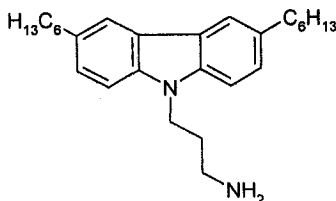
[0214]



[0215] 在 15 分钟内向 1.28g (32.0mmol) 在矿物油中的 60% 氢化钠在 25ml 无水 THF 中的悬浮液中滴加 6.71g (20.0mmol) 3,6-二正己基咪唑在 25ml 无水 THF 中的溶液。在 15 分钟内滴加 8.76g (32.0mmol) 98% N-(3-溴丙基) 邻苯二甲酰亚胺在 25ml 无水 THF 中的溶液之后, 将反应混合物加热到沸腾并在回流下保持 21 小时。冷却至室温后, 滴加 10ml THF/水 (1 : 1), 以破坏过量氢化钠。将反应混合物与 300ml 水和 50ml 饱和氯化钠溶液混合, 并用 300ml 二甲苯萃取。取出水相并通过振摇萃取 2 次, 每次使用 200ml 二甲苯。将合并的有机相用水洗涤 2 次 (每次使用 200ml) 并用 200ml 饱和氯化钠溶液洗涤 1 次, 在硫酸钠上干燥, 并在过滤之后浓缩至干。粗产物 (12.46g 黄色油) 在硅胶 (60Å, 60-200 μm) 上以正庚烷/乙酸乙酯 (10 : 1) 作为洗脱剂提纯。得到 7.52g (理论值的 72%) 深黄色油。

[0216] b)N-(3-氨基丙基)-3,6-二正己基咪唑

[0217]



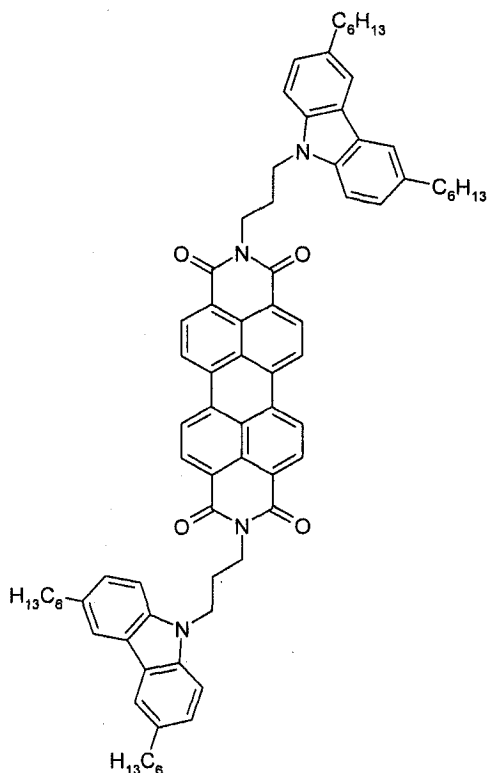
[0218] 将 6.91g (13.2mmol) N-[3-(N-邻苯二甲酰亚胺基) 丙基]-3,6-二正己基咪唑在 100ml THF 和 100ml 乙醇中的溶液与 1.35g (26.4mmol) 98% 一水合肼混合, 然后加热到沸腾并在回流下保持 20.5 小时。加入 120ml 水之后, 浓缩反应混合物, 然后与 120ml 水和 100ml 乙醚混合并用 20% NaOH 调节至 pH 13.5。取出水相并用乙醚萃取 2 次, 每次使用 120ml。将合并的有机相用水洗涤 2 次, 每次使用 100ml, 并在硫酸钠上干燥。浓缩滤液之后分离出 4.24g (理论值的 82%) 浅黄色油, 其在一会儿之后结晶。

[0219] <sup>1</sup>H NMR 分析:

[0220] <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400MHz): δ = 7.85 (s; 2H, 芳族 H), 7.18-7.32 (m; 4H, 芳族 H), 4.29 (t; 2H, N-CH<sub>2</sub>-), 2.77 (t; 4H, Ph-CH<sub>2</sub>-), 2.67 (t; 2H, -CH<sub>2</sub>-NH<sub>2</sub>), 1.95 (q; 2H, -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-NH<sub>2</sub>), 1.70 (mc; 4H, -CH<sub>2</sub>-), 1.23-1.43 (m; 12H, -CH<sub>2</sub>-), 0.88ppm (t; 6H, -CH<sub>3</sub>)

[0221] c)N,N' -二 [3-(3,6-二正己基 -N- 咪唑基) 丙基] 茚四甲酰亚胺

[0222]



[0223] 在搅拌下将 4.20g(10.7mmol)N-(3-氨基丙基)-3,6-二正己基吡啶和 2.00g(5.10mmol) 酞四甲酸二酐在 50ml N-甲基吡咯烷酮 (NMP) 中加热到 120℃ 并在该温度下保持 8.5 小时。将反应混合物冷却至室温之后,加入 150ml 甲醇,沉淀出固体。将其吸滤,用甲醇洗涤两次并干燥。5.64g 粗产物借助快速层析在硅胶 (60Å, 60-200 μm) 上以二氯甲烷/正庚烷/丙酮 (10 : 3 : 1) 作为洗脱剂提纯。得到熔点为 218-220℃ 的 4.50g (理论值的 78%) 深红色固体。

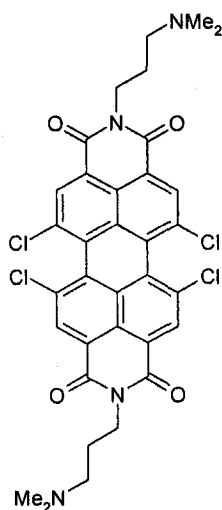
[0224] UV/Vis(二氯甲烷):  $\lambda_{\max}(\epsilon) = 524\text{nm}(73040)$

[0225]  $\text{C}_{78}\text{H}_{84}\text{N}_4\text{O}_4$  (M = 1141.56g/mol): 计算值: C 82.07 H 7.42 N 4.91 O 5.61

[0226] 实测值: C 82.0 H 7.4 N 4.8 O 5.8

[0227] 实施例 3: 制备 N, N' -二(3-二甲基氨基丙基)-1,6,7,12-四氯酞四甲酰亚胺

[0228]



[0229] 在搅拌和氮气下将 5.30g(10.0mmol)1,6,7,12-四氯酞四甲酸二酐和



2.45g(24.0mmol)N,N-二甲基-1,3-丙二胺在100ml NMP中加热到80℃,并在该温度下保持4小时。在将反应混合物冷却至室温后将其过滤。将残留物用甲醇洗涤并干燥。粗产物(3.21g)由邻二氯苯再结晶2次。得到1.09g(理论值的16%)橙色固体,其由246℃开始分解。

[0230] UV/Vis(二氯甲烷):  $\lambda_{\max}(\epsilon) = 518\text{nm}(39990)$

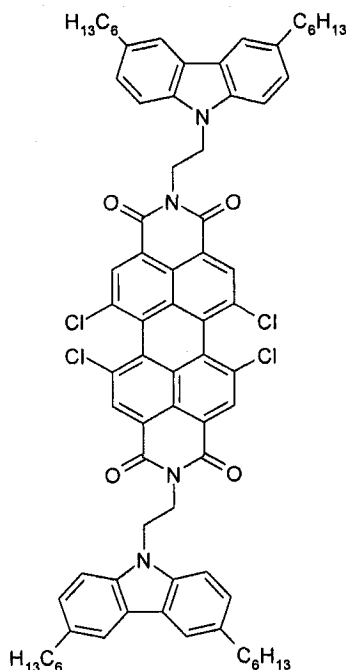
[0231]  $\text{C}_{34}\text{H}_{28}\text{Cl}_4\text{N}_4\text{O}_4$  (M = 698.44g/mol):

[0232] 计算值: C 58.47 H 4.04 Cl 20.30 N 8.02 O 9.16

[0233] 实测值: C 58.1 H 4.1 Cl 20.7 N 8.0

[0234] 实施例4:制备N,N'-二[2-(3,6-二己基-N-咪唑基)乙基]-1,6,7,12-四氯蒽四甲酰亚胺

[0235]



[0236] 对应于实施例1用2.00g(3.77mmol)1,6,7,12-四氯蒽四甲酸二酐进行制备。得到熔点为277℃的1.37g(理论值的29%)深棕红色固体。

[0237] UV/Vis(二氯甲烷):  $\lambda_{\max}(\epsilon) = 520\text{nm}(39620)$

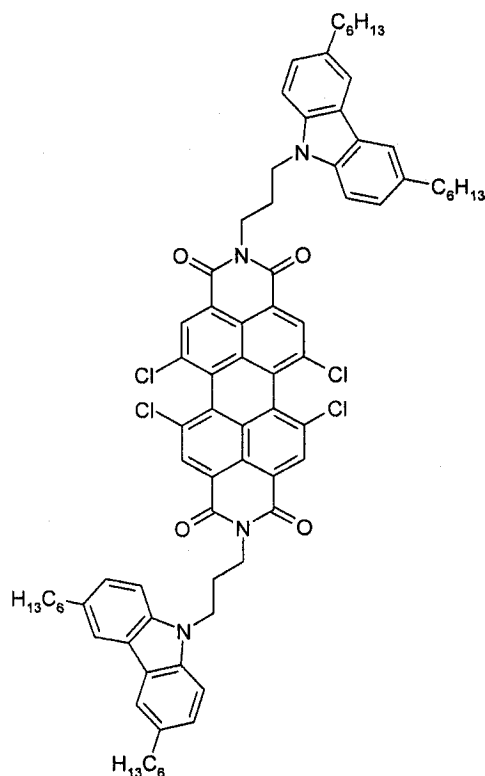
[0238]  $\text{C}_{76}\text{H}_{76}\text{Cl}_4\text{N}_4\text{O}_4$  (M = 1251.29g/mol):

[0239] 计算值: C 72.95 H 6.12 Cl 11.33 N 4.48 O 5.11

[0240] 实测值: C 73.3 H 6.3 Cl 11.4 N 3.8 O 4.9

[0241] 实施例5:制备N,N'-二[3-(3,6-二正己基-N-咪唑基)丙基]-1,6,7,12-四氯蒽四甲酰亚胺

[0242]



[0243] 对应于实施例 2 用 2.50g(4.72mmol)1,6,7,12-四氯酞四甲酸二酐进行制备。得到 2.54g(理论值的 56%)红棕色固体,其在 107℃下烧结在一起。UV/Vis(二氯甲烷):  
 $\lambda_{\max}(\epsilon) = 518\text{nm}(37610)$

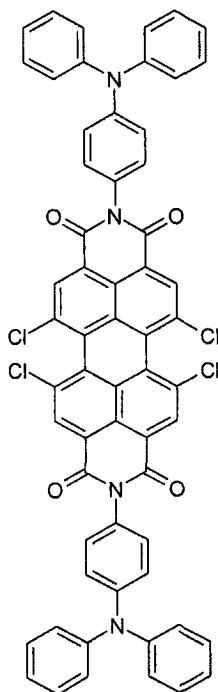
[0244]  $\text{C}_{78}\text{H}_{80}\text{Cl}_4\text{N}_4\text{O}_4$  (M = 1279.34g/mol) :

[0245] 计算值 :C 73.23 H 6.30 Cl 11.08 N 4.38 O 5.00

[0246] 实测值 :C 72.9 H 6.5 Cl 11.1 N 4.3 O 5.2

[0247] 实施例 6 :制备 N,N' -二 [4-(N,N-二苯基氨基)苯基]-1,6,7,12-四氯酞四甲酰亚胺

[0248]



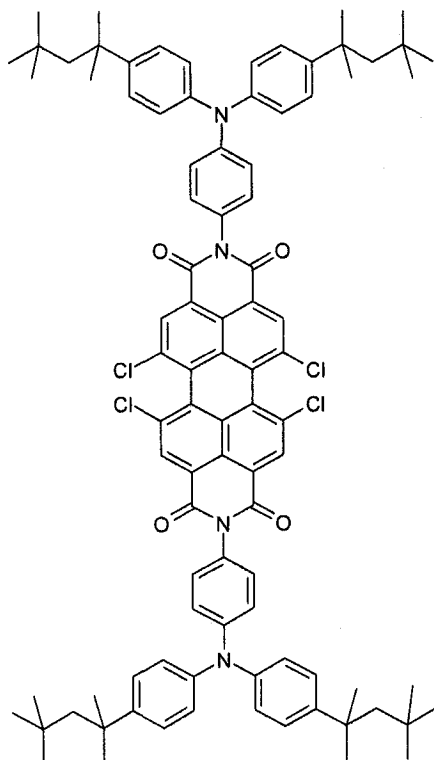
[0249] 将 3.18g(6.00mmol) 1,6,7,12-四氯蒽四甲酸二酐、3.90g(15.0mmol) N,N-二苯基对苯二胺和 0.15g(0.075mmol) 乙酸锌加入 60ml 氯苯中,将该混合物加热到沸腾并在回流下保持 8 小时。冷却至室温后,吸滤沉淀、用甲醇洗涤并干燥 (3.50g)。在加热下将粗产物溶于较大的量的氯苯中。将该溶液趁热过滤。将滤液浓缩并在室温下用乙醚保护。在冰箱中静置 3 天后,将结晶的固体吸滤、洗涤并干燥。得到 0.55g(理论值的 9%) 熔点 > 410℃ 的红棕色固体。

[0250] UV/Vis(二氯甲烷):  $\lambda_{\max} = 518\text{nm}$

[0251] MALDI-TOF-MS:  $m/e = 1012.3$  (计算值 1012.1)

[0252] 实施例 7: 制备 N, N' -二 {4-[N, N-二(1,1,3,3-四甲基丁基-4-苯基)氨基]苯基}-1,6,7,12-四氯蒽四甲酰亚胺

[0253]



[0254] 将 3.18g(6.00mmol)1,6,7,12-四氯花四甲酸二酐、7.27g(15.0mmol)N,N-二[4-(1,1,3,3-四甲基丁基)苯基]-对苯二胺和 0.15g(0.075mmol)乙酸锌加入 60ml 氯苯中,加热至沸腾并在回流下保持 5 小时。冷却至室温后,吸滤沉淀、用甲醇洗涤并干燥(8.05g)。粗产物通过层析在硅胶(**60Å**, 60-200 $\mu$ m)上以甲苯/正庚烷(3.5:1-2:1)提纯。得到熔点为 374-375 $^{\circ}$ C 的 2.05g(理论值的 54%)粉红色固体。

[0255] UV/Vis(二氯甲烷):  $\lambda_{\max}(\epsilon) = 520\text{nm}(48910)$

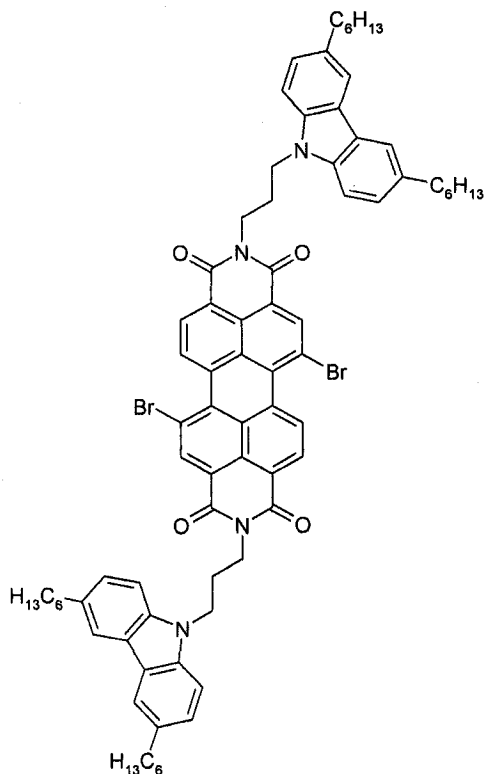
[0256]  $\text{C}_{92}\text{H}_{96}\text{Cl}_4\text{N}_4\text{O}_4$  ( $M = 1463.63\text{g/mol}$ ):

[0257] 计算值:C 75.45 H 6.47 Cl 9.79 N 3.87 O 4.42

[0258] 实测值:C 75.7 H 6.8 Cl 9.3 N 3.8

[0259] 实施例 8:制备 N,N'-二[3-(3,6-二正己基-N-咪唑基)丙基]-1,7-二溴花四甲酰亚胺

[0260]



[0261] 将 6.00g(10.9mmol) 二溴茈四甲酸二酐和 9.00g(22.9mmol)N-(3-氨基丙基)-3,6-二己基吡唑溶于 100ml 氯苯中。将该溶液加热到 80℃并在该温度下保持 5.5 小时。冷却至室温后,将该溶液浓缩至干,然后与 70ml 甲醇混合。在搅拌 3 小时后,吸滤固体,用甲醇洗涤并干燥 (13.0g)。粗产物在硅胶 ( $60\text{\AA}$ , 60-200  $\mu\text{m}$ ) 上以二氯甲烷作为洗脱剂提纯。得到 9.2g(理论值的 65%) 红色固体。根据  $^1\text{H}$  NMR, 该物质包含 18% 异构的 N, N' - 二 [3-(3,6-二正己基 -N- 吡唑基) 丙基] -1,6-二溴茈四甲酰亚胺。

[0262] UV/Vis(二氯甲烷):  $\lambda_{\text{max}}(\epsilon) = 526\text{nm}(48440)$

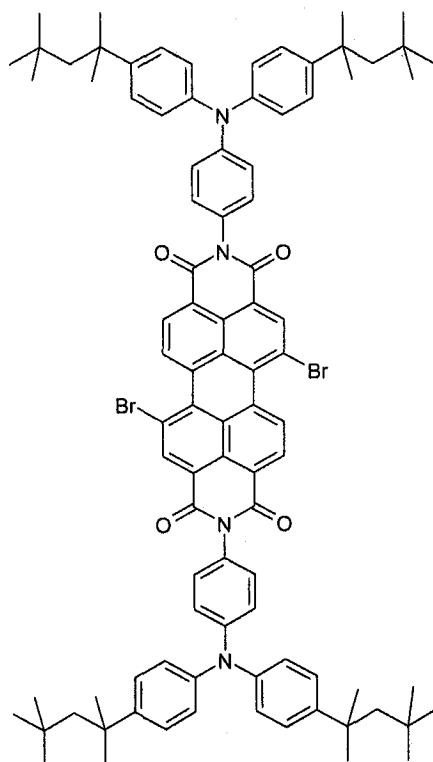
[0263]  $\text{C}_{78}\text{H}_{82}\text{Br}_2\text{N}_4\text{O}_4$  ( $M = 1299.36\text{g/mol}$ ):

[0264] 计算值: C 72.10 H 6.36 Br 12.30 N 4.31 O 4.93

[0265] 实测值: C 72.0 H 6.5 Br 12.4 N 4.3 O 5.0

[0266] 实施例 9: 制备 N, N' - 二 {4-[N, N-二 (1,1,3,3-四甲基丁基 -4- 苯基) 氨基] 苯基} -1,7-二溴茈四甲酰亚胺

[0267]



[0268] 对应于实施例 7 用 3.30g(6.0mmol) 二溴茈四甲酸二酐代替 1,6,7,12-四氯茈四甲酸二酐进行制备。得到 2.08g(理论值的 23%) 红棕色固体。根据  $^1\text{H NMR}$ , 该物质包含少量 1,6-二溴异构体。

[0269] UV/Vis(二氯甲烷):  $\lambda_{\max}(\epsilon) = 526\text{nm}(60510)$

[0270]  $\text{C}_{92}\text{H}_{98}\text{Br}_2\text{N}_4\text{O}_4$  ( $M = 1483.64\text{g/mol}$ ):

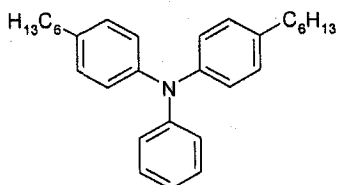
[0271] 计算值: C 74.48 H 6.66 Br 10.77 N 3.78 O 4.31

[0272] 实测值: C 74.5 H 6.8 Br 11.4 N 3.7 O 4.0

[0273] 实施例 10: 制备 N,N'-二{3-[4-(N,N-二正己基苯基氨基)苯基]丙基}-1,6,7,12-四氯茈四甲酰亚胺

[0274] a) N,N-(二-4-正己基苯基)苯胺

[0275]



[0276] 将 203g(0.845mol) 4-溴正己基苯(根据 M. P. Aldred 等, J. Mater. Chem. 2005, 15, 3208-3213 制备)、30.2g(0.325mol) 苯胺、105g(1.09mol) 叔丁醇钠、11g(0.012mol) 三(二亚苄基丙酮)二钪和 8.4g(0.015mol) 1,1'-二(二苯基膦基)二茂铁在 1000ml 甲苯中的混合物加热到 90°C 并在该温度下保持 16 小时。冷却至室温后,加入二氯甲烷。过滤该混合物。将滤液浓缩至干。将残余物溶于二氯甲烷中并通过层析在硅胶上以石油醚作为洗脱剂提纯。得到 120g(理论值的 90%) 三芳基胺。

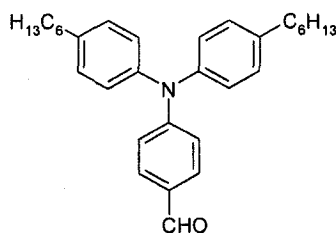
[0277]  $^1\text{H NMR}$  分析:

[0278]  $^1\text{H NMR}(400\text{MHz}, \text{CDCl}_3)$ :  $\delta = 7.20(\text{mc}, 2\text{H}, \text{芳族H}), 7.00(\text{mc}; 11\text{H}, \text{芳族H}), 2.55(\text{t};$

4H, Ph-CH<sub>2</sub>-), 1.60 (mc ; 4H, Ph-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-), 1.27-1.37 (m ; 12H, -CH<sub>2</sub>-), 0.83-0.91 ppm (t ; 6H, -CH<sub>3</sub>)。

[0279] b) 4-[N,N-(二-4-正己基苯基)氨基]苯甲醛

[0280]



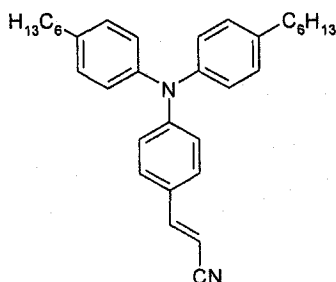
[0281] 在 0℃ 下向 234g (0.567mol) N,N-(二-4-正己基苯基)苯胺在 940ml DMF 中的溶液中滴加 181g (1.19mol) 磷酰氯。然后将反应混合物加热到 95℃ 并在该温度下搅拌 24 小时。将反应混合物倾入冰水中,用 NaOH 中和并用二氯甲烷萃取。取出有机相,用水洗涤并在硫酸钠上干燥。将浓缩至干后得到的粗产物通过在硅胶上层析而提纯。得到 170g (理论值的 67%) 所需醛。

[0282] <sup>1</sup>H NMR 分析:

[0283] <sup>1</sup>H NMR (400MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 9.77 (s ; 1H, CHO), 7.64 (mc ; 2H, 芳族 H), 7.14 (mc ; 4H, 芳族 H), 7.08 (mc ; 4H, 芳族 H), 6.94 (mc ; 2H, 芳族 H), 2.59 (t ; 4H, Ph-CH<sub>2</sub>-), 1.62 (m ; 4H, Ph-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-), 1.31-1.35 (m ; 12H, -CH<sub>2</sub>-), 0.89 ppm (t ; 6H, -CH<sub>3</sub>)。

[0284] c) 4-[N,N-(二-4-正己基苯基)氨基]肉桂腈

[0285]



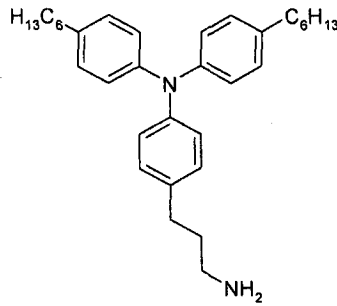
[0286] 在 -78℃ 和氮气下向 73.5g (0.415mol) 氰基甲烷膦酸二甲基酯在 2500ml 无水 THF 中的溶液中加入 170ml (2.5mol/l) 正丁基锂。在 -78℃ 下搅拌 2 小时后加入 170.6g (0.386mol) 4-[N,N-(二-4-正己基苯基)氨基]苯甲醛在 1200ml 无水 THF 中的溶液。然后在搅拌下在 3 小时内使反应混合物达到室温。加入 1000ml 水。将该混合物用乙酸乙酯萃取。将合并的有机相干燥、过滤并浓缩至干。粗产物通过在硅胶上层析而提纯。得到 172g (理论值的 96%) 所需腈。

[0287] <sup>1</sup>H NMR 分析:

[0288] <sup>1</sup>H NMR (400MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 7.22-7.25 (m ; 3H, 芳族 H, =CH-Ph), 7.09-7.11 (m ; 4H, 芳族 H), 7.02-7.04 (m ; 4H, 芳族 H), 6.91 (d ; 2H, 芳族 H), 5.62 (d ; 1H, NC-CH=), 2.57 (t ; 4H, Ph-CH<sub>2</sub>-), 1.59-1.62 (m ; 4H, Ph-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-), 1.32-1.36 (m ; 12H, -CH<sub>2</sub>-), 0.87 ppm (t ; 6H, -CH<sub>3</sub>)。

[0289] d) 4-(3-氨基丙基)-N,N-二-(4-正己基苯基)苯胺

[0290]



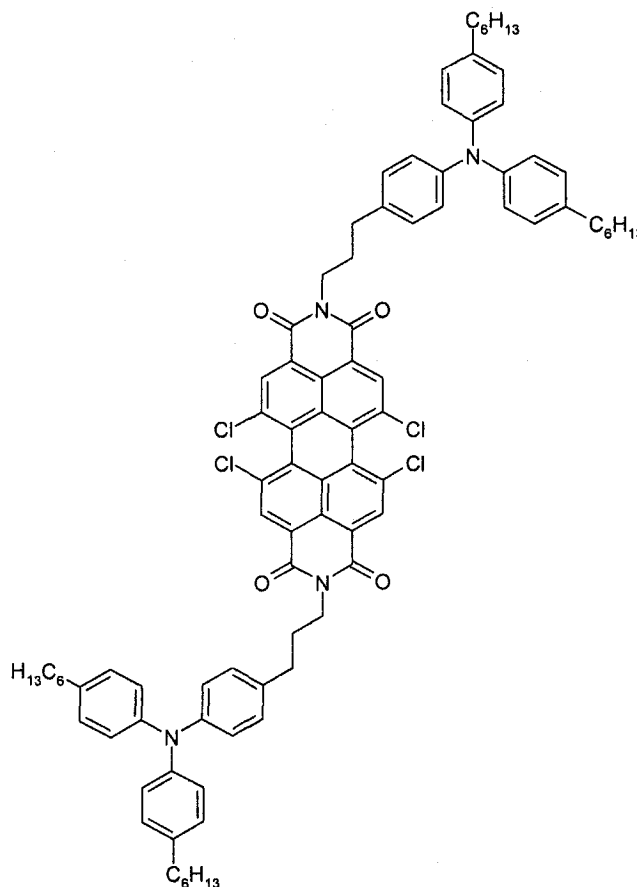
[0291] 将 47g (0.195mol) 4-[N,N-(二-4-正己基苯基)氨基]肉桂腈在 2000ml 正丙醇中的溶液加热到沸腾并在回流下保持 30 分钟。然后分批加入 120g (5.2mol) 钠。将反应混合物搅拌 1 小时,然后冷却至室温。加入 500ml 水。将反应混合物用乙酸乙酯萃取。将有机相干燥、过滤并浓缩至干。粗产物通过在硅胶上层析而提纯。得到 43.7g (理论值的 92%) 胺。

[0292]  $^1\text{H}$  NMR 分析:

[0293]  $^1\text{H}$  NMR (400MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 7.01-7.03$  (m; 6H, 芳族 H), 6.95-6.97 (m; 6H, 芳族 H), 2.74 (t; 2H,  $-\text{CH}_2-\text{NH}_2$ ), 2.59 (mc; 2H,  $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_2$ ), 2.53 (mc; 4H, Ph- $\text{CH}_2-$ ), 1.77 (mc; 2H,  $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_2$ ), 1.57-1.61 (m; 4H, Ph- $\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ ), 1.30-1.32 (m; 12H,  $-\text{CH}_2-$ ), 0.88ppm (t; 6H,  $-\text{CH}_3$ )。

[0294] e) N,N'-二{3-[4-(N,N-二正己基苯基氨基)苯基]丙基}-1,6,7,12-四氯花四甲酰亚胺

[0295]



[0296] 在氮气下将 1.06g (2.00mmol) 1,6,7,12-四氯花四甲酰亚胺和



1. 18g (5.40mmol) 4-(3-氨基丙基)-N,N'-二-(4-正己基苯基)苯胺在 80°C 下在 20ml 氯苯中搅拌 12 小时。在将反应混合物冷却至室温后,将其减压浓缩至干。如此得到的油通过使用二氯甲烷/正庚烷(5:1)在硅胶上层析而提纯。在除去溶剂之后得到熔点为 146°C 的 1.28g (理论值的 45%) 红棕色固体。

[0297] UV/Vis(二氯甲烷):  $\lambda_{\max}(\epsilon) = 518\text{nm}(42070)$

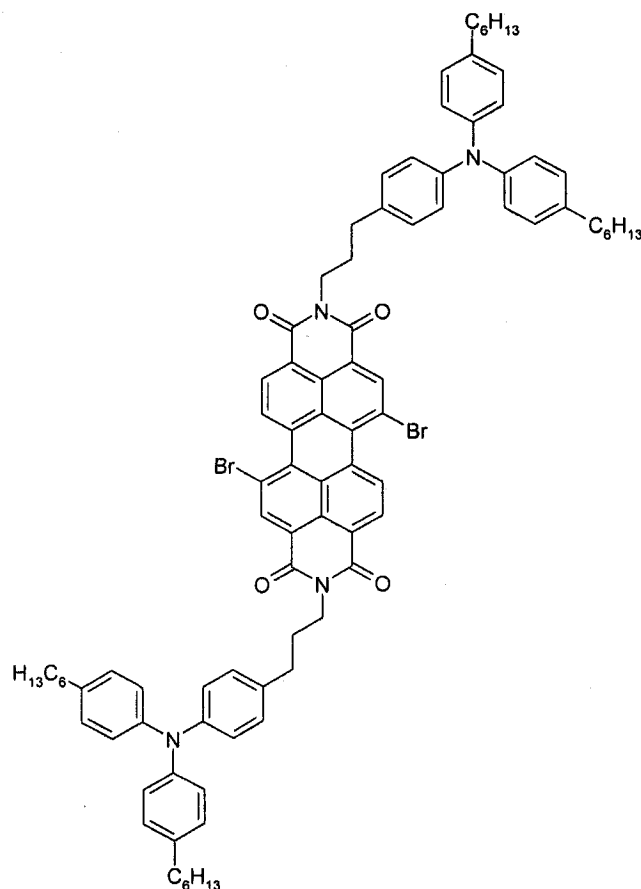
[0298]  $\text{C}_{90}\text{H}_{92}\text{Cl}_4\text{N}_4\text{O}_4$  ( $M = 1435.57\text{g/mol}$ ):

[0299] 计算值: C 75.30 H 6.46 Cl 9.88 N 3.90

[0300] 实测值: C 75.2 H 6.5 Cl 9.8 N 3.9

[0301] 实施例 11: 制备 N,N'-二{3-[4-(N,N'-二正己基苯基氨基)苯基]丙基}-1,7-二溴茈四甲酰亚胺

[0302]



[0303] 对应于实施例 10e 用 3.00g (5.45mmol) 二溴茈四甲酸二酐代替 1,6,7,12-四氯茈四甲酸二酐进行制备。得到 1.28g (理论值的 25%) 红棕色固体。

[0304] UV/Vis(二氯甲烷):  $\lambda_{\max}(\epsilon) = 524\text{nm}(50430)$

[0305]  $\text{C}_{90}\text{H}_{94}\text{Br}_2\text{N}_4\text{O}_4$  ( $M = 1455.59\text{g/mol}$ ):

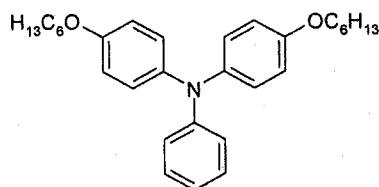
[0306] 计算值: C 74.27 H 6.51 Br 10.98 N 3.85 O 4.40

[0307] 实测值: C 74.8 H 6.9 Br 10.5 N 3.7 O 4.1

[0308] 实施例 12: 制备 N,N'-二{3-[4-(N,N'-二正己氧基苯基氨基)苯基]丙基}-1,7-二溴茈四甲酰亚胺

[0309] a) N,N'-二-(4-正己氧基苯基)苯胺

[0310]



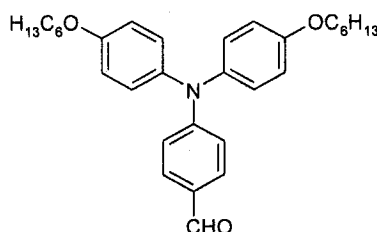
[0311] 对应于实施例 10a) 用 128g (0.50mol) 4-溴正己氧基苯 (根据 S. Sharma 等, Liquid Cryst. 2003, 30, 451-461 制备) 进行制备。得到 81g (理论值的 81%) 固体。

[0312]  $^1\text{H}$  NMR 分析:

[0313]  $^1\text{H}$  NMR (400MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 7.08$  (mc, 2H, 芳族 H), 6.95 (mc; 4H, 芳族 H), 6.85 (mc; 2H, 芳族 H), 6.75 (mc; 5H, 芳族 H), 3.85 (t; 4H,  $\text{O}-\text{CH}_2-$ ), 1.70 (mc; 4H,  $\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ ), 1.37 (mc; 4H,  $-\text{CH}_2-$ ), 1.27 (mc; 8H,  $-\text{CH}_2-$ ), 0.85ppm (t; 6H,  $-\text{CH}_3$ )。

[0314] b) 4-[N,N-(二-4-正己氧基苯基)氨基]苯甲醛

[0315]



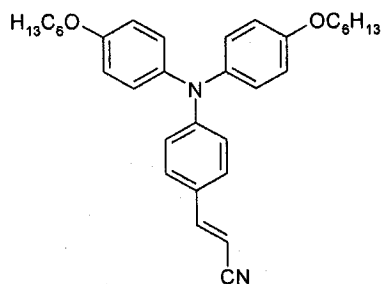
[0316] 对应于实施例 10b) 进行制备。使用 130g (0.29mol) N,N-(二-4-正己氧基苯基)苯胺得到 111g (理论值的 81%) 醛。

[0317]  $^1\text{H}$  NMR 分析:

[0318]  $^1\text{H}$  NMR (400MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 9.75$  (s; 1H, CHO), 7.62 (mc; 2H, 芳族 H), 7.11 (mc; 4H, 芳族 H), 6.86 (mc; 6H, 芳族 H), 3.95 (t; 4H,  $\text{O}-\text{CH}_2-$ ), 1.79 (mc; 4H,  $\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ ), 1.47 (mc; 4H,  $-\text{CH}_2-$ ), 1.35 (mc; 8H,  $-\text{CH}_2-$ ), 0.93ppm (t; 6H,  $-\text{CH}_3$ )。

[0319] c) 4-[N,N-(二-4-正己氧基苯基)氨基]肉桂腈

[0320]



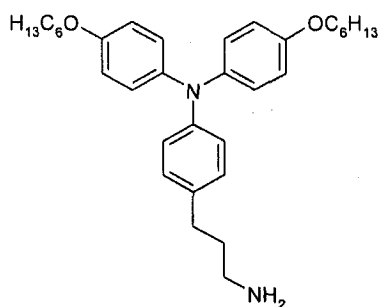
[0321] 对应于实施例 10c) 进行制备。使用 69g (0.145mol) 4-[N,N-(二-4-正己氧基苯基)氨基]苯甲醛得到 64g (理论值的 89%) 腈。

[0322]  $^1\text{H}$  NMR 分析:

[0323]  $^1\text{H}$  NMR (400MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 7.19-7.27$  (m; 3H, 芳族 H,  $=\text{CH}-\text{Ph}$ ), 7.07 (mc; 4H, 芳族 H), 6.80-6.86 (m; 6H, 芳族 H), 5.61 (d; 1H,  $\text{NC}-\text{CH}=\text{C}$ ), 2.57 (t; 4H,  $\text{Ph}-\text{CH}_2-$ ), 1.59-1.62 (m; 4H,  $\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ ), 1.32-1.36 (m; 12H,  $-\text{CH}_2-$ ), 0.87ppm (t; 6H,  $-\text{CH}_3$ )。

[0324] d) 4-(3-氨基丙基)-N,N-二-(4-正己氧基苯基)苯胺

[0325]



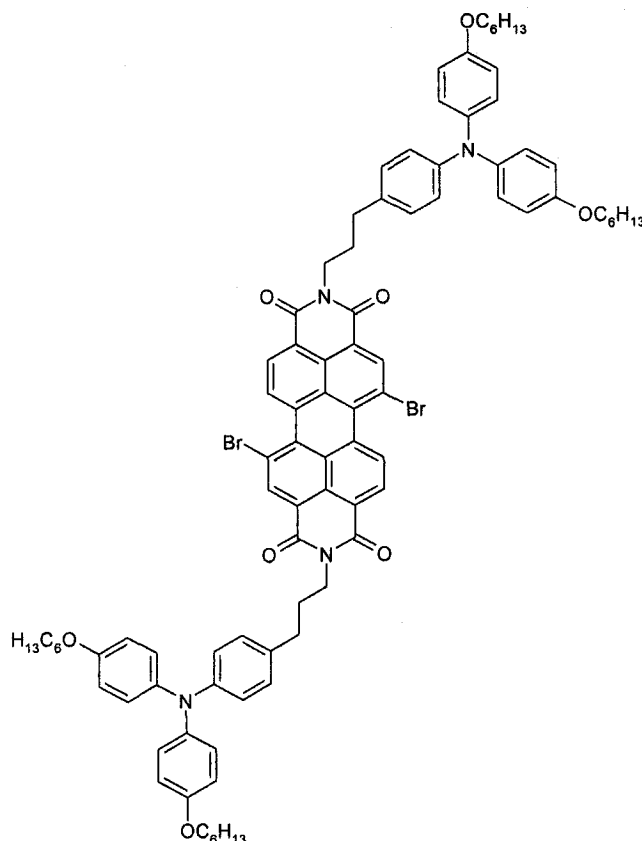
[0326] 对应于实施例 10d) 进行制备。使用 47g(0.195mol) 4-[N,N-(二-4-正己氧基苯基)氨基]肉桂腈得到 43.7g(理论值的 92%) 油状胺。

[0327]  $^1\text{H}$  NMR 分析:

[0328]  $^1\text{H}$  NMR(400MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 6.97-7.01(m;6H, 芳族 H), 6.85-6.88(m;2H, 芳族 H), 6.76-6.80(m;4H, 芳族 H), 3.91(t;4H,  $\text{O}-\text{CH}_2-$ ), 2.74(t;2H,  $-\text{CH}_2-\text{NH}_2$ ), 2.57(t;2H,  $-\text{CH}_2-\text{Ph}$ ), 1.72-1.79(m;6H,  $-\text{CH}_2-$ ), 1.55(mc;2H,  $-\text{CH}_2-$ ), 1.44(mc;4H,  $-\text{CH}_2-$ ), 1.35(mc;8H,  $-\text{CH}_2-$ ), 0.89ppm(t;6H,  $-\text{CH}_3$ )。

[0329] e) N,N'-二{3-[4-(N,N-二正己氧基苯基氨基)苯基]丙基}-1,7-二溴茚四甲酰亚胺

[0330]



[0331] 对应于实施例 10e) 用 3.00g(5.45mmol) 二溴茚四甲酸二酐进行制备。得到 3.68g(理论值的 44%) 红色微晶, 其在 84-85 $^{\circ}\text{C}$  下熔融。

[0332] UV/Vis(二氯甲烷):  $\lambda_{\text{max}}(\epsilon) = 524\text{nm}(52790)$

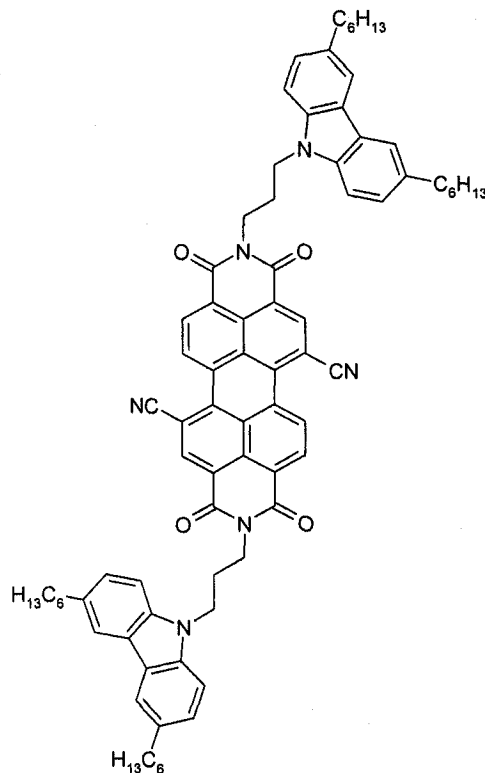
[0333]  $\text{C}_{90}\text{H}_{94}\text{Br}_2\text{N}_4\text{O}_8$  ( $M = 1519.58\text{g/mol}$ ):

[0334] 计算值 :C 71.14 H 6.24 Br 10.52 N 3.69 O 8.42

[0335] 实测值 :C 71.0 H 6.4 Br 10.8 N 3.8 O 8.6

[0336] 实施例 13 :制备 N,N' -二 [3-(3,6-二正己基 -N-咪唑基)丙基]-1,7-二氰基茱四甲酰亚胺

[0337]



[0338] a) 将 2.50g(1.92mmol)N,N' -二 [3-(3,6-二正己基 -N-咪唑基)丙基]-1,7-二溴茱四甲酰亚胺、0.28g(0.76mmol)六氰基高铁酸钾(II)、0.070g(0.385mmol)98%碘化铜和 0.48g(3.85mmol)1-丁基咪唑加入 25ml 1,3,5-三甲基苯中。将该悬浮液加热到沸腾并在回流下保持 6 小时。将反应混合物冷却到室温后,加入 80ml 甲醇。吸滤沉淀、用甲醇洗涤并干燥(2.6g)。将粗产物溶于 80ml 二氯甲烷中并通过在硅胶(60Å, 60-200 μm)上层析而提纯。得到 1.72g(理论值的 19%)黑色固体。

[0339] b) 将 1.50g(1.15mmol)N,N' -二 [3-(3,6-二正己基 -N-咪唑基)丙基]-1,7-二溴茱四甲酰亚胺在 15ml N-甲基吡咯烷酮中的溶液与 0.31g(3.5mmol)氰化铜混合并加热到 150℃。在该温度下搅拌 1 小时之后,将反应混合物冷却至室温。在加入 50ml 甲醇后简单搅拌反应混合物,然后过滤。将残余物用 8ml 饱和碳酸氢钠溶液淤浆化,吸滤,用水洗涤,然后用甲醇洗涤并干燥(1.3g)。将粗产物溶于 80ml 二氯甲烷并通过使用二氯甲烷/正庚烷(5:1)在氧化铝(中性,58Å)上层析而提纯。得到 0.65g(理论值的 47%)黑色固体,其在 242-244℃下熔融。根据 <sup>1</sup>H NMR,该物质包含 1,6-二氰基异构体作为副产物。

[0340] UV/Vis(二氯甲烷): λ<sub>max</sub>(ε) = 524nm(53700)

[0341] C<sub>80</sub>H<sub>82</sub>N<sub>6</sub>O<sub>4</sub>(M = 1191.58g/mol):

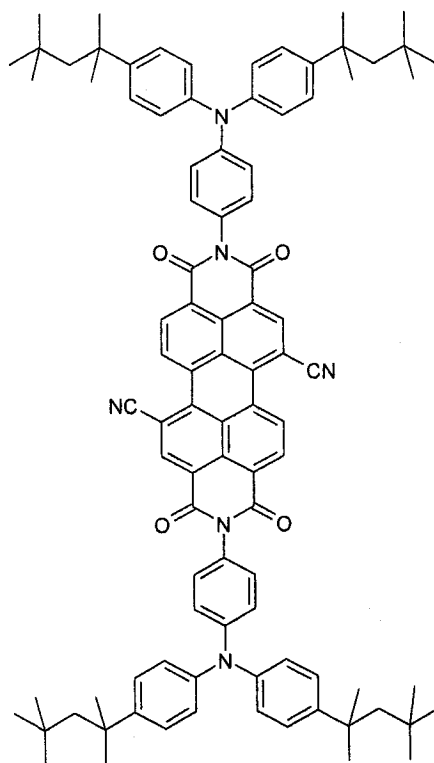
[0342] 计算值 :C 80.64 H 6.94 N 7.05

[0343] 实测值 :C 80.8 H 6.8 N 6.9

[0344] 实施例 14 :制备 N,N' -二 [4-(N,N-二叔辛基苯基氨基)苯基]-1,7-二氰基茱

## 四甲酰亚胺

[0345]



[0346] 对应于实施例 13b) 由 1.50g(1.01mmol)N, N' -二 {4-[N, N-二 (1,1,3,3-四甲基丁基-4-苯基)氨基]苯基}-1,7-二溴蒽四甲酰亚胺进行制备。在硝基乙烷中再结晶之后得到 0.38g(理论值的 27%)深红色微晶,其在 333-334℃下熔融。

[0347] UV/Vis(二氯甲烷):  $\lambda_{\max}(\epsilon) = 524\text{nm}(71050)$

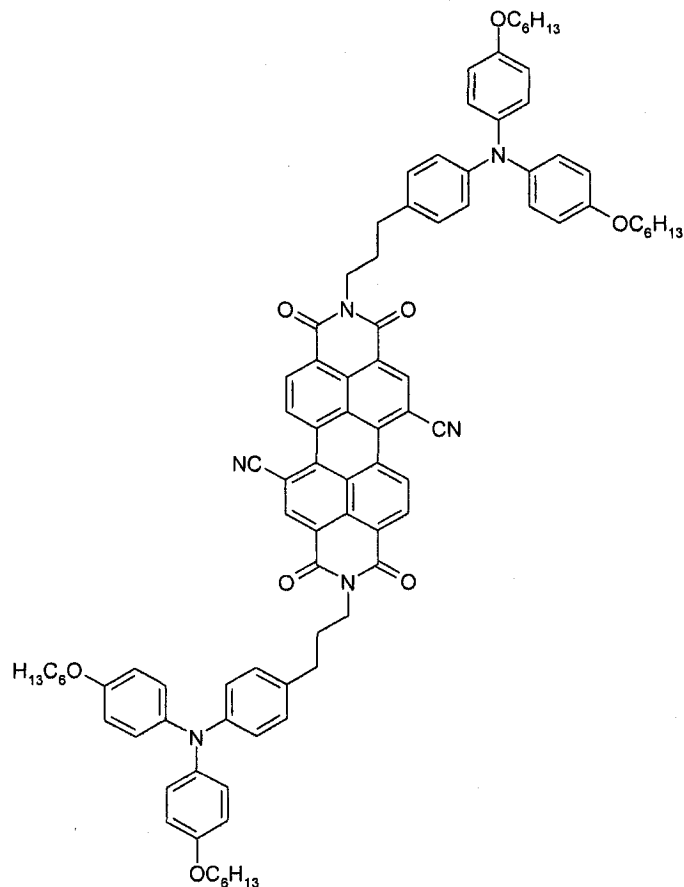
[0348]  $\text{C}_{94}\text{H}_{98}\text{N}_6\text{O}_4$  (M = 1375.87g/mol) :

[0349] 计算值 :C 82.06 H 7.18 N 6.11 O 4.65

[0350] 实测值 :C 81.4 H 7.2 N 5.9 O 4.7

[0351] 实施例 15 :制备 N, N' -二 {3-[4-(N, N-二正己氧基苯基氨基)苯基]-丙基}-1,7-二氰基蒽四甲酰亚胺

[0352]



[0353] 对应于实施例 13b) 由 2.00g(1.32mmol)N,N'-二{3-[4-(N,N-二正己氧基苯基氨基)苯基]丙基}-1,7-二溴萘四甲酰亚胺进行制备。得到 1.06g(理论值的 57%)深红色微晶,其在 207℃下熔融。

[0354] UV/Vis(二氯甲烷):  $\lambda_{\max}(\epsilon) = 524\text{nm}(60680)$

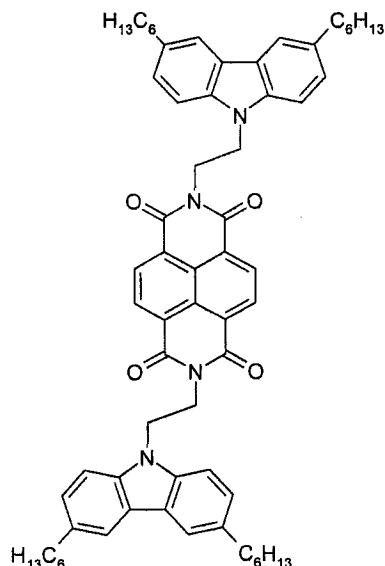
[0355]  $\text{C}_{92}\text{H}_{94}\text{N}_6\text{O}_8$ ( $M = 1411.81\text{g/mol}$ ):

[0356] 计算值:C 78.27 H 6.71 N 5.95 O 9.07

[0357] 实测值:C 78.3 H 7.0 N 5.8 O 9.0

[0358] 实施例 16:制备 N,N'-二[2-(3,6-二正己基-N-咪唑基)乙基]萘四甲酰亚胺

[0359]



[0360] 将 1.50g (5.31mmol) 95% 1,4,5,8-萘四甲酸二酐和 4.22g (11.2mmol) N-(2-氨基乙基)-3,6-二正己基咪唑 (见实施例 1d) 在 50ml NMP 中的溶液在 120℃ 下加热 2.5 小时。冷却至室温后将反应溶液与 100ml 甲醇混合。吸滤沉淀, 洗涤并干燥 (5.29g)。将粗产物在甲苯中再结晶。得到 4.41g (理论值的 84%) 棕色固体, 其在 252℃ 下熔融。

[0361] UV/Vis (二氯甲烷):  $\lambda_{\max}(\epsilon) = 378\text{nm}(30360)$

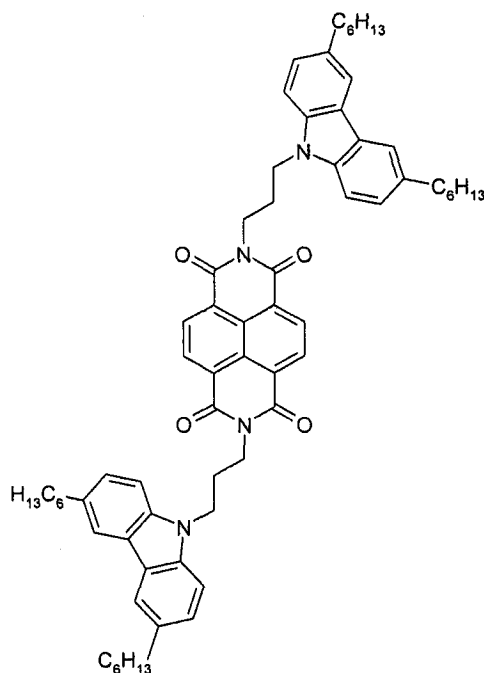
[0362]  $\text{C}_{66}\text{H}_{76}\text{N}_4\text{O}_4$  (M = 989.37g/mol):

[0363] 计算值: C 80.13 H 7.74 N 5.66 O 6.47

[0364] 实测值: C 80.2 H 7.6 N 5.7 O 6.4

[0365] 实施例 17: 制备 N,N'-二[3-(3,6-二正己基-N-咪唑基)丙基]萘四甲酰亚胺

[0366]



[0367] 对应于实施例 17 用 N-(3-氨基丙基)-3,6-二正己基咪唑进行制备。使用 1.50g (5.31mmol) 1,4,5,8-萘四甲酸二酐得到 4.53g (理论值的 80%) 浅紫色固体, 其在 176-178℃ 下熔融。

[0368] UV/Vis(二氯甲烷):  $\lambda_{\max}(\epsilon) = 380\text{nm}(26510)$

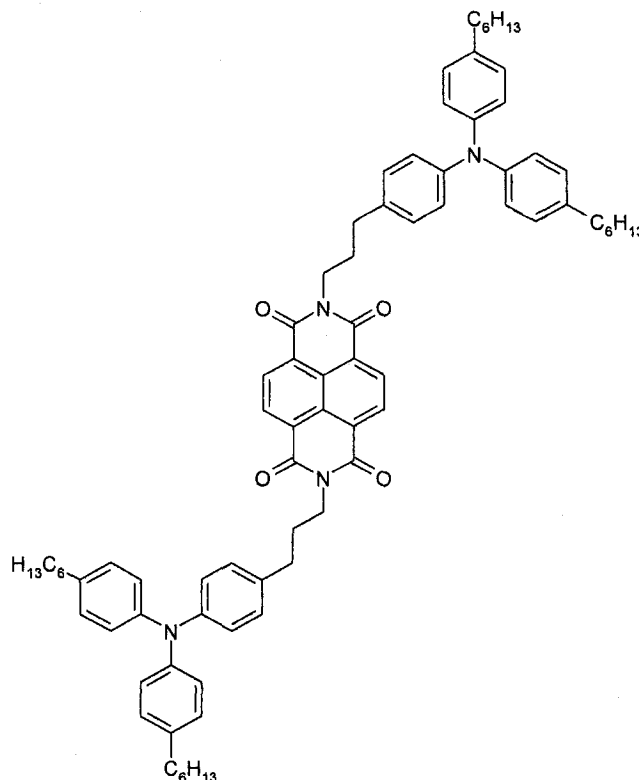
[0369]  $\text{C}_{68}\text{H}_{80}\text{N}_4\text{O}_4$  ( $M = 1017.42\text{g/mol}$ ):

[0370] 计算值: C 80.28 H 7.93 N 5.51 O 6.29

[0371] 实测值: C 80.4 H 7.9 N 5.5 O 6.4

[0372] 实施例 18: 制备 N,N'-二{3-[4-(N,N-二正己基苯基氨基)苯基]丙基}萘四甲酰亚胺

[0373]



[0374] 将 1.58g(5.59mmol)95% 1,4,5,8-萘四甲酸二酐和 5.53g(11.8mmol)4-(3-氨基丙基)-N,N-二(4-正己基苯基)苯胺(见实施例 10d)在 50ml 甲苯中的溶液在 80℃下加热 5 小时。冷却至室温后,将反应混合物浓缩至干(深蓝色油)。粗产物通过使用二氯甲烷/正庚烷(4:1)作为洗脱剂在硅胶(60Å, 60-200 μm)上层析而提纯。得到 5.15g(理论值的 75%)蓝色树脂状固体,其在 50-54℃下熔融。

[0375] UV/Vis(二氯甲烷):  $\lambda_{\max}(\epsilon) = 380\text{nm}(28280)$

[0376]  $\text{C}_{80}\text{H}_{92}\text{N}_4\text{O}_4$  ( $M = 1173.65\text{g/mol}$ ):

[0377] 计算值: C 81.87 H 7.90 N 4.77 O 5.45

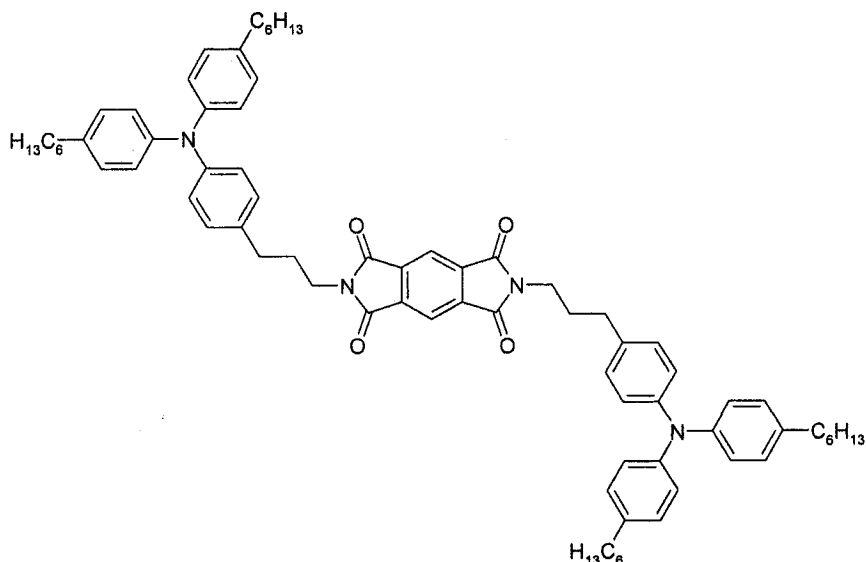
[0378] 实测值: C 81.8 H 8.0 N 4.7 O 5.5

[0379] 由正己烷结晶出蓝色针状物,其在 104-105℃下熔融。该物质的  $^1\text{H}$  NMR 光谱与蓝色树脂状固体相同。

[0380] 实施例 19: 制备 N,N'-二{3-[4-(N,N-二正己基苯基氨基)苯基]丙基}-1,2,4,5-苯四甲酸二酰亚胺

[0381]





[0382] 在氮气下将 3.00g(13.8mmol)1,2,4,5-苯四甲酸酐和 13.59g(28.88mmol)4-(3-氨基丙基)-N,N'-二(4-正己基苯基)苯胺(见实施例 10d)在 50ml 甲苯中的溶液在 100℃下搅拌 6 小时。冷却至室温后,将反应混合物减压浓缩成褐色油。该油通过使用二氯甲烷/甲醇(20:1)作为洗脱剂在硅胶(60Å, 60-200 μm)上层析而提纯。通过由硝基乙烷再结晶而进行进一步提纯。得到 8.98g(理论值的 58%)浅紫色固体,其在 112℃下熔融。

[0383] UV/Vis(二氯甲烷):  $\lambda_{\max}(\epsilon) = 304\text{nm}(55925)$

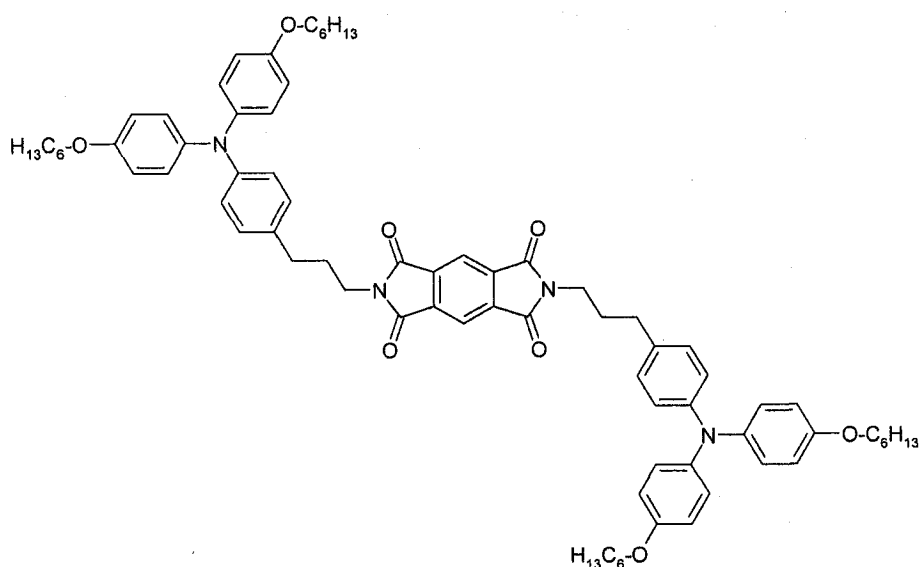
[0384]  $\text{C}_{76}\text{H}_{90}\text{N}_4\text{O}_4$ ( $M = 1133.59\text{g/mol}$ ):

[0385] 计算值:C 81.24 H 8.07 N 4.99 O 5.70

[0386] 实测值:C 81.2 H 8.2 N 5.0 O 5.8

[0387] 实施例 20:制备 N,N'-二{3-[4-(N,N'-二正己氧基苯基氨基)苯基]丙基}-1,2,4,5-苯四甲酸二酰亚胺

[0388]



[0389] 对应于实施例 19 用 3.00g(13.8mmol)1,2,4,5-苯四甲酸酐和

14.52g(28.9mmol)4-(3-氨基丙基)-N,N-二-(4-正己氧基苯基)苯胺进行制备。得到9.86g(理论值的60%)粉红色针状物,其在135℃下熔融。

[0390] UV/Vis(二氯甲烷):  $\lambda_{\max}(\epsilon) = 302\text{nm}(51670)$

[0391]  $\text{C}_{76}\text{H}_{90}\text{N}_4\text{O}_8$  (M = 1187.59g/mol) :

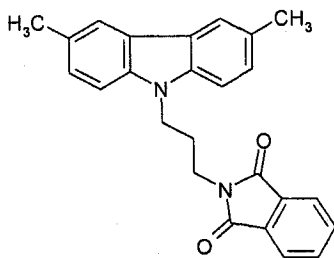
[0392] 计算值 :C 76.87 H 7.64 N 4.72 O 10.78

[0393] 实测值 :C 76.9 H 7.6 N 4.7 O 10.7

[0394] 实施例 21 :制备氯化 3-(3,6-二甲基-N-咪唑基)丙基铵

[0395] a)N-[3-(N-邻苯二甲酰亚胺基)丙基]-3,6-二甲基咪唑

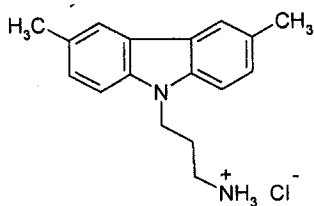
[0396]



[0397] 对应于实施例 2a) 进行制备。使用 9.76g(50.0mmol)3,6-二甲基咪唑制备 18.32g(理论值的96%)黄色微晶,其在134-135℃下熔融。

[0398] b) 氯化 3-(3,6-二甲基-N-咪唑基)丙基铵

[0399]



[0400] 向 15.00g(39.2mmol)N-[3-(N-邻苯二甲酰亚胺基)丙基]-3,6-二甲基咪唑在各自为 250ml 的 THF 和乙醇中的溶液中加入 3.93g(78.4mmol)98%一水合肼。将该溶液加热到沸腾并在回流下保持 20 小时,沉淀出固体。冷却至室温后,加入 600ml 水。在除去有机溶剂之后,加入 400ml 乙醚并使用 62ml 20% NaOH 将该混合物调节到 pH 13.5。取出水相并用乙醚萃取 2 次,每次使用 150ml。将合并的有机相在硫酸钠上干燥,过滤并浓缩成油状物,将其溶于 100ml 二氯甲烷中,然后与 15ml 浓 HCl 混合,沉淀出固体。将其吸滤,用二氯甲烷和正戊烷洗涤并干燥。得到 7.08(理论值的63%)无色晶体,其在 247℃下熔融。

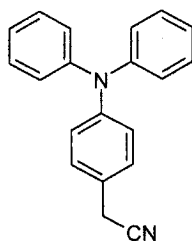
[0401]  $^1\text{H}$  NMR 分析:

[0402]  $^1\text{H}$  NMR( $\text{D}_6$ -DMSO, 400MHz) :  $\delta = 8.12(\text{s}; 3\text{H}), 7.90(\text{s}; 2\text{H}), 7.55(\text{d}; 2\text{H}), 7.27(\text{d}; 2\text{H}), 4.48(\text{t}; 2\text{H}), 2.79(\text{t}; 2\text{H}), 2.07\text{ppm}(\text{q}; 2\text{H})$

[0403] 实施例 22 :制备 N-[2-(4-二苯基氨基苯基)乙基]新戊酰胺

[0404] a)4-(N,N-二苯基氨基)苯基乙腈

[0405]



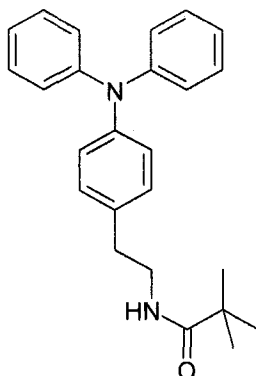
[0406] 在 $-30^{\circ}\text{C}$ 和氮气下将68.3g(0.35mol) (对甲苯磺酰基) 甲基异氰化物 (TOSMIC) 在300ml 二甲氧基乙烷中的溶液滴加到78g(0.70mol) 叔丁醇钾在300ml 二甲氧基乙烷中的搅拌悬浮液中。在将该溶液冷却到 $-55^{\circ}\text{C}$ 之后,滴加92g(0.34mol) 4-(N,N-二苯基氨基) 苯甲醛在100ml 二甲氧基乙烷中的溶液。在 $-55^{\circ}\text{C}$ 下搅拌1小时后,加入甲醇。将反应溶液加热到沸腾并在回流下保持30分钟。在溶液浓缩至干之后,将残余物溶于600ml 水和30ml 乙酸中。将该水溶液用二氯甲烷萃取。将合并的有机相用饱和碳酸钠溶液洗涤,在硫酸镁上干燥并浓缩至干。得到75g(理论值的79%) 所需腈。

[0407]  $^1\text{H}$  NMR 分析:

[0408]  $^1\text{H}$  NMR( $\text{CDCl}_3$ ,400MHz):  $\delta = 7.26(\text{mc};5\text{H}, \text{芳族 H}), 7.11(\text{mc};2\text{H}, \text{芳族 H}), 7.01(\text{mc};7\text{H}, \text{芳族 H}), 3.68\text{ppm}(\text{s};2\text{H}, \text{Ph}-\text{CH}_2-\text{CN})$

[0409] b)N-[2-(4-二苯基氨基苯基) 乙基] 新戊酰胺

[0410]



[0411] 在搅拌下向150g(0.528mol) 4-(N,N-二苯基氨基) 苯基乙腈在500ml 无水甲醇中的冷却到 $0^{\circ}\text{C}$ 的溶液中加入153g(0.70mol) 焦碳酸二叔丁基酯和1.25g(53mmol) 氯化镍。在2小时内分批加入136.8g(3.70mol) 硼氢化钠。在搅拌30分钟之后减压除去溶剂。将红色残余物溶于乙酸乙酯中并通过振摇用饱和碳酸氢钠溶液萃取。取出有机相,在硫酸镁上干燥,过滤并浓缩至干。得到100g(理论值的49%) 被保护胺。

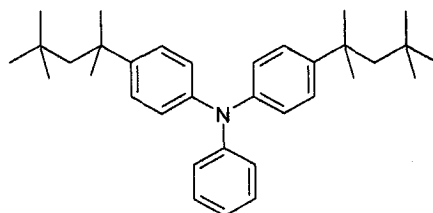
[0412]  $^1\text{H}$  NMR 分析:

[0413]  $^1\text{H}$  NMR( $\text{CDCl}_3$ ,400MHz):  $\delta = 7.17(\text{mc};4\text{H}, \text{芳族 H}), 6.99(\text{mc};6\text{H}, \text{芳族 H}), 6.90(\text{mc};4\text{H}, \text{芳族 H}), 3.29(\text{m};2\text{H}), 2.66(\text{m};2\text{H}), 1.35(\text{s};9\text{H}, -\text{CH}_3)$

[0414] 实施例23:制备4-(3-氨基丙基)-N,N-二(4-叔辛基苯基) 苯胺

[0415] a)N,N-(二-4-叔辛基苯基) 苯胺

[0416]



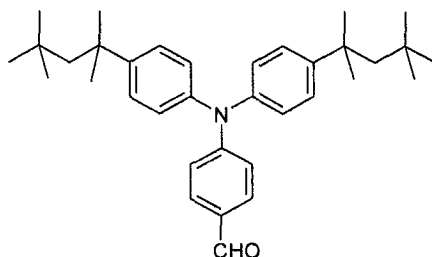
[0417] 在搅拌下将 198.6g(0.505mol)4,4'-二叔辛基苯基胺、102.5g(0.653mol)、100g(1.04mol)叔丁醇钠、10g(0.011mol)三(二亚苄基丙酮)二钨和 10g(0.018mol)1,1'-二(二苯基膦基)二茂铁在 1600ml 甲苯中的混合物在 90℃下加热 16 小时。冷却至室温后,加入二氯甲烷。过滤该溶液并减压浓缩至干。将残余物溶于二氯甲烷并通过使用石油醚作为洗脱剂在硅胶上层析而提纯。得到 210g(理论值的 88%)所需三芳基胺。

[0418] <sup>1</sup>H NMR 分析:

[0419] <sup>1</sup>H NMR(CDCl<sub>3</sub>,400MHz): δ = 7.22(mc;6H,芳族H),7.03(mc;2H,芳族H),6.98(mc;4H,芳族H),6.95(mc;1H,芳族H),1.71(s;4H,-CH<sub>2</sub>-),1.36(s;12H,Ph-C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-),0.76ppm(s;18H,-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)

[0420] b)4-[N,N-(二-4-叔辛基苯基)氨基]苯甲醛

[0421]



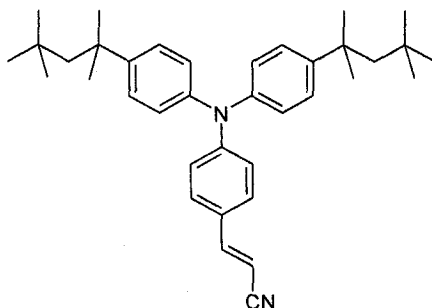
[0422] 对应于实施例 10b) 进行制备。使用 290g(0.618mol)N,N-(二-4-叔辛基苯基)苯胺得到 250g(理论值的 83%)醛。

[0423] <sup>1</sup>H NMR 分析:

[0424] <sup>1</sup>H NMR(CDCl<sub>3</sub>,400MHz): δ = 9.78(s;1H,-CHO),7.65(d;2H,芳族H),7.33(d;4H,芳族H),7.06(d;4H,芳族H),6.95(d;2H,芳族H),1.73(s;4H,-CH<sub>2</sub>-),1.36(s;12H,Ph-C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-),0.75ppm(s;18H,-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)

[0425] c)4-[N,N-(二-4-叔辛基苯基)氨基]肉桂腈

[0426]



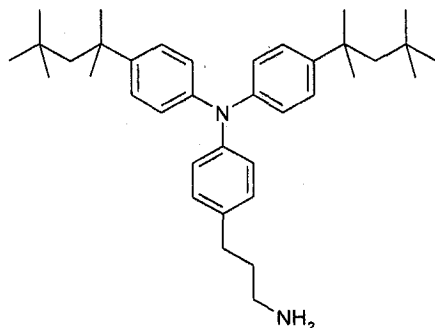
[0427] 对应于实施例 10c) 进行制备。使用 52.7g(0.298mol)4-[N,N-(二-4-叔辛基苯基)氨基]苯甲醛得到 140g(理论值的 96%)腈。

[0428] <sup>1</sup>H NMR 分析:

[0429]  $^1\text{H}$  NMR( $\text{CDCl}_3$ , 400MHz) :  $\delta = 7.23-7.31$  (m ; 7H, 芳族 H,  $-\text{CH} = \text{CH}-\text{CN}$ ),  $7.03$  (mc ; 4H, 芳族 H),  $6.93$  (mc ; 2H, 芳族 H),  $5.64$  (d ; 1H,  $-\text{CH} = \text{CH}-\text{CN}$ ),  $1.73$  (s ; 4H,  $-\text{CH}_2-$ ),  $1.36$  (s ; 12H,  $\text{Ph}-\text{C}(\text{CH}_3)_2$ ),  $0.75$  ppm (s ; 18H,  $-\text{C}(\text{CH}_3)_3$ )

[0430] d) 4-(3-氨基丙基)-N,N-二(4-叔辛基苯基)苯胺

[0431]



[0432] 对应于实施例 10d) 进行制备。使用 130g (0.250mol) 4-[N,N-(二-4-叔辛基苯基)氨基]肉桂腈得到 93g (理论值的 70%) 胺。

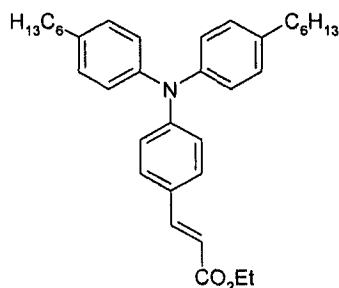
[0433]  $^1\text{H}$  NMR 分析:

[0434]  $^1\text{H}$  NMR( $\text{CDCl}_3$ , 400MHz) :  $\delta = 7.20$  (mc ; 4H, 芳族 H),  $7.03$  (mc ; 2H, 芳族 H),  $6.95$  (mc ; 6H, 芳族 H),  $2.77$  (t ; 2H,  $-\text{CH}_2-\text{NH}_2$ ),  $2.60$  (t ; 2H,  $\text{Ph}-\text{CH}_2-$ ),  $2.02$  (s, 宽 ; 2H,  $-\text{NH}_2$ ),  $1.75-1.83$  (m ; 2H,  $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ ),  $1.69$  (s ; 4H,  $-\text{CH}_2-$ ),  $1.34$  (s ; 12H,  $\text{Ph}-\text{C}(\text{CH}_3)_2$ ),  $0.75$  ppm (s ; 18H,  $-\text{C}(\text{CH}_3)_3$ )

[0435] 实施例 24 : 制备 3-[N,N-(二-4-己基苯基)-4-苯胺基]丙硫醇

[0436] a) 4-[N,N-(二-4-己基苯基)氨基]肉桂酸乙酯

[0437]

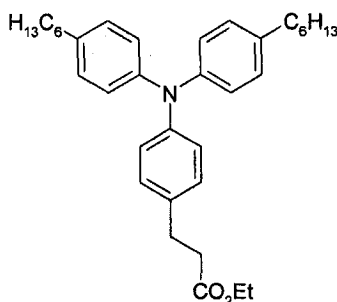


[0438] 在  $-78^\circ\text{C}$  和氮气下向 46.5g (0.207mol) 二乙氧基磷酰基乙酸二乙基酯在 2500ml 无水 THF 中的溶液中加入 85ml (2.5mol/l) 正丁基锂。在  $-78^\circ\text{C}$  下搅拌 2 小时后加入 85.0g (0.193mol) 4-[N,N-(二-4-正己基苯基)氨基]苯甲醛在 800ml 无水 THF 中的溶液。然后在搅拌的同时在 3 小时内使反应混合物达到室温。加入 800ml 水。将该混合物用乙酸乙酯萃取。将合并的有机相干燥, 过滤并浓缩至干。粗产物通过在硅胶上层析而提纯。得到 80g (理论值的 81%) 所需肉桂酸酯。

[0439]  $^1\text{H}$  NMR (400MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) :  $\delta = 7.53$  (mc, 1H),  $7.26$  (mc, 1H),  $7.26$  (mc, 2H),  $6.95-7.03$  (m, 8H),  $6.86$  (m, 2H),  $6.16-6.20$  (m, 1H),  $4.12-4.20$  (m, 2H),  $2.48-2.52$  (t, 4H),  $1.50-1.57$  (m, 4H),  $1.19-1.30$  (m, 15H),  $0.83$  ppm (t, 6H)。

[0440] b) 3-[N,N-(二-4-己基苯基)-4-苯胺基]丙酸乙酯

[0441]

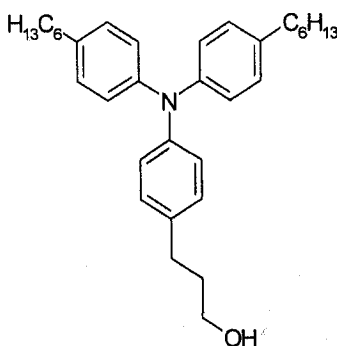


[0442] 在 18g 钨催化剂（在活性炭上为 10 重量%）存在下将 82g(0.16mol)4-[N,N-(二-4-己基苯基)氨基]肉桂酸乙酯在 400ml 四氢呋喃中的溶液在氢气气氛中于室温下搅拌。24 小时后将反应混合物滤过硅藻土层以除去催化剂。浓缩滤液至干得到 78g(理论值的 95%) 该酯。

[0443]  $^1\text{H}$  NMR(400MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 6.88-7.00(\text{m}, 12\text{H}), 4.04-4.09(\text{m}, 2\text{H}), 2.79-2.83(\text{m}, 2\text{H}), 2.45-2.55(\text{m}, 6\text{H}), 1.49-1.56(\text{m}, 4\text{H}), 1.15-1.29(\text{m}, 15\text{H}), 0.83\text{ppm}(\text{mc}, 6\text{H})$ 。

[0444] c) 3-[N,N-(二-4-己基苯基)-4-苯胺基]丙醇

[0445]

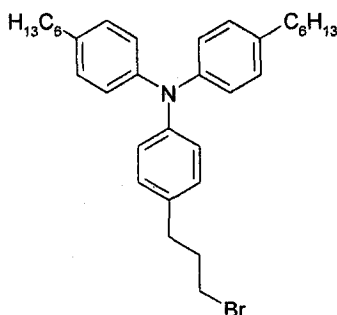


[0446] 在室温和氮气下向 10.5g(0.276mol) 氢化铝锂在 1000ml 四氢呋喃中的溶液中加入 70.8g(0.138mol) 3-[N,N-(二-4-己基苯基)-4-苯胺基]丙酸乙酯。在加料结束后将该溶液加热到 60℃ 并在该温度下搅拌 24 小时。冷却至室温后,加入水,直到不再发现氢气。在过滤并用硫酸钠干燥之后,将该溶液浓缩至干。得到 61g(理论值的 93%) 所需醇。

[0447]  $^1\text{H}$  NMR(400MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 6.88-7.01(\text{m}, 12\text{H}), 3.60-3.69(\text{m}, 4\text{H}), 5.58-5.60(\text{t}, 2\text{H}), 2.57-2.61(\text{t}, 2\text{H}), 2.51-2.55(\text{t}, 4\text{H}), 1.76-1.85(\text{m}, 4\text{H}), 1.42-1.56(\text{m}, 4\text{H}), 1.15-1.29(\text{m}, 15\text{H}), 0.82-0.84\text{ppm}(\text{t}, 6\text{H})$ 。

[0448] d) 4-(3-溴丙基)-N,N-(二-4-己基苯基)苯胺

[0449]



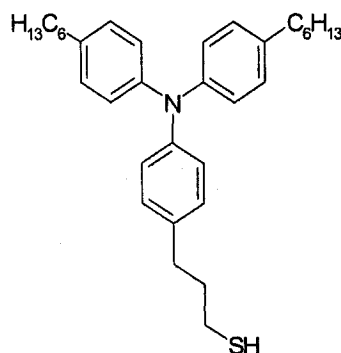
[0450] 将 60g(0.125mol) 3-[N,N-(二-4-己基苯基)-4-苯胺基]丙醇溶于 600ml

[0451] 40% HBr 中。将该溶液加热到 80℃ 并在该温度下搅拌 24 小时。冷却至室温后,将该溶液用二氯甲烷萃取。将合并的有机相在硫酸钠上干燥,过滤并浓缩至干。得到 62g (理论值的 94%) 该胺。

[0452]  $^1\text{H}$  NMR (400MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 6.88-7.01$  (m, 12H), 3.32-3.36 (t, 2H), 2.62-2.66 (t, 2H), 2.45-2.49 (t, 4H), 2.04-2.11 (m, 2H), 1.48-1.56 (m, 4H), 1.23-1.31 (m, 12H), 0.82-0.84ppm (m, 6H)。

[0453] e) 3-[N,N-(二-4-己基苯基)-4-苯胺基]丙硫醇

[0454]



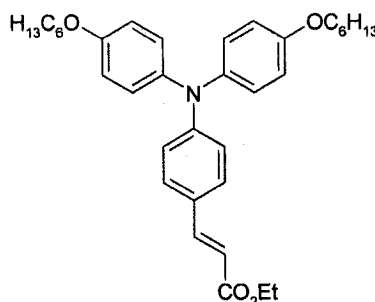
[0455] 将 53.3g (0.10mol) 4-(3-溴丙基)-N,N-(二-4-己基苯基)苯胺和 9.6g (0.10mol) 硫脲在 300ml 乙醇中的混合物加热到沸腾并回流 48 小时。在加入 50ml 40% NaOH 之后将反应混合物在 60℃ 下搅拌 4 小时。冷却之后用二氯甲烷萃取。将合并的有机相干燥,然后浓缩至干。得到 36.5g (理论值的 75%) 所需硫醇。

[0456]  $^1\text{H}$  NMR (400MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 6.91-7.01$  (m, 12H), 2.63-2.71 (m, 3H), 2.50-2.54 (m, 5H), 1.88-2.00 (m, 2H), 1.54-1.61 (m, 4H), 1.25-1.36 (m, 12H), 0.82-0.84ppm (m, 6H)。

[0457] 实施例 25: 制备 3-[N,N-(二-4-己氧基苯基)-4-苯胺基]丙硫醇

[0458] a) 4-[N,N-(二-4-己氧基苯基)氨基]肉桂酸乙酯

[0459]

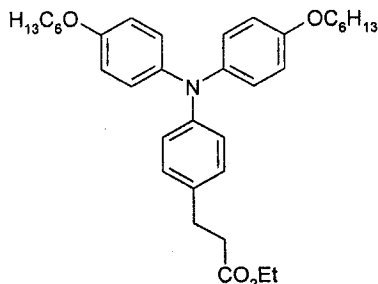


[0460] 对应于 4-[N,N-(二-4-己基苯基)氨基]肉桂酸乙酯 (实施例 24a) 的制备进行制备。使用 140g (0.296mol) 4-[N,N-(二-4-正己氧基苯基)氨基]苯甲醛 (实施例 12b) 得到 130g (理论值的 81%) 肉桂酸酯。

[0461]  $^1\text{H}$  NMR (400MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 7.59$  (mc, 1H), 7.30 (mc, 2H), 7.04-7.08 (m, 4H), 6.82-6.86 (m, 6H), 6.23 (mc, 1H), 4.21-4.26 (m, 2H), 3.93 (t, 4H), 1.74-1.81 (m, 4H), 1.30-1.50 (m, 15H), 0.93ppm (t, 6H)。

[0462] b) 3-[N,N-(二-4-己氧基苯基)-4-苯胺基]丙酸乙酯

[0463]

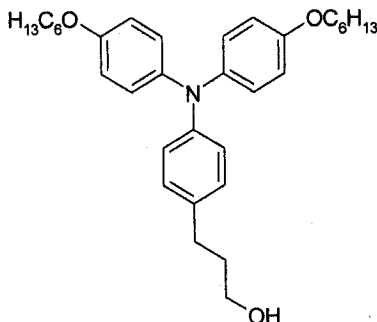


[0464] 对应于 3-[N, N-(二-4-己基苯基)-4-苯胺基]丙酸乙酯(实施例 24b)的制备进行制备。使用 182g(0.335mol)4-[N, N-(二-4-己氧基苯基)氨基]肉桂酸乙酯(实施例 25a)得到 178g(理论值的 97%)丙酸酯。

[0465]  $^1\text{H NMR}$ (400MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 6.78-7.01$  (m, 12H), 4.11-4.16 (m, 2H), 3.92 (t, 4H), 2.85-2.89 (m, 2H), 2.57-2.59 (m, 2H), 1.73-1.80 (m, 4H), 1.23-1.50 (m, 15H), 0.92ppm (t, 6H)。

[0466] c) 3-[N, N-(二-4-己氧基苯基)-4-苯胺基]丙醇

[0467]

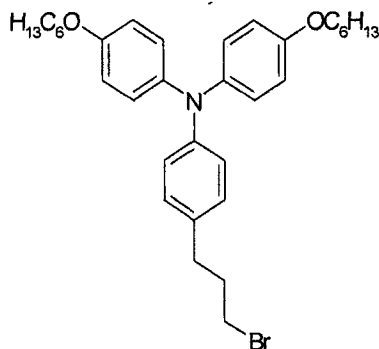


[0468] 对应于 3-[N, N-(二-4-己基苯基)-4-苯胺基]丙醇(实施例 24c)的制备进行制备。使用 178g(0.327mol)3-[N, N-(二-4-己氧基苯基)-4-苯胺基]丙酸乙酯(实施例 25b)得到 161g(理论值的 98%)该醇。

[0469]  $^1\text{H NMR}$ (400MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 7.01$  (mc, 6H), 6.87 (mc, 2H), 6.70 (mc, 4H), 3.92 (t, 4H), 3.67 (mc, 2H), 2.62 (mc, 2H), 1.88 (mc, 2H), 1.78 (mc, 4H), 1.46 (mc, 4H), 1.34 (mc, 8H), 0.90ppm (t, 6H)。

[0470] d) 4-(3-溴丙基)-N, N-(二-4-己氧基苯基)苯胺

[0471]



[0472] 对应于 4-(3-溴丙基)-N, N-(二-4-己基苯基)苯胺(实施例 24d)的制备进行制备。使用 60g(0.125mol)3-[N, N-(二-4-己氧基苯基)-4-苯胺基]丙醇(实施例 25c)

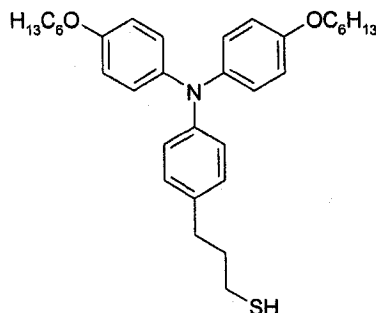


得到 62g (理论值的 94%) 该胺。

[0473]  $^1\text{H}$  NMR(400MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 7.01$  (mc, 6H), 6.89 (mc, 2H), 6.70 (mc, 4H), 3.93 (t, 4H), 3.42 (t, 2H), 2.70 (t, 2H), 2.16 (mc, 2H), 1.77 (mc, 4H), 1.47 (mc, 4H), 1.35 (mc, 8H), 0.92ppm (t, 6H)。

[0474] e) 3-[N,N-(二-4-己氧基苯基)-4-苯胺基]丙硫醇

[0475]



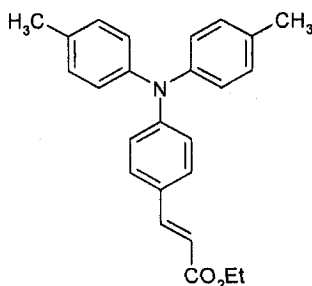
[0476] 对应于 3-[N,N-(二-4-己基苯基)-4-苯胺基]丙硫醇 (实施例 24e) 的制备进行制备。使用 164g (0.29mol) 4-(3-溴丙基)-N,N-(二-4-己氧基苯基)苯胺 (实施例 25d) 得到 102g (理论值的 68%) 该硫醇。

[0477]  $^1\text{H}$  NMR(400MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 7.02$  (mc, 6H), 6.88 (mc, 2H), 6.81 (mc, 4H), 3.92 (t, 4H), 2.67 (mc, 2H), 2.56 (mc, 2H), 1.90 (mc, 2H), 1.78 (mc, 4H), 1.47 (mc, 4H), 1.35 (mc, 8H), 0.92ppm (t, 6H)。

[0478] 实施例 26: 制备 4-(3-氨基丙基)-N,N-二-(4-甲苯基)苯胺

[0479] a) 4-[N,N-(二-4-甲苯基)氨基]肉桂酸乙酯

[0480]

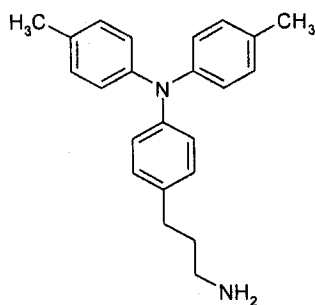


[0481] 对应于 4-[N,N-(二-4-正己基苯基)氨基]肉桂腈 (实施例 10c) 的制备进行制备。使用 104.3g (0.347mol) 4-[N,N-(二-4-甲苯基)氨基]苯甲醛得到 80g (71%) 肉桂酸酯。

[0482]  $^1\text{H}$  NMR(400MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 7.24$  (d, 1H), 7.21 (mc, 2H), 7.09 (mc, 4H), 7.01 (mc, 4H), 6.90 (mc, 2H), 5.61 (d, 1H), 2.32ppm (s, 6H)。

[0483] b) 4-(3-氨基丙基)-N,N-二-(4-甲苯基)苯胺

[0484]



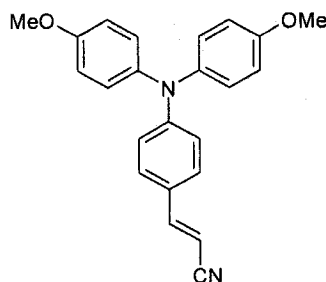
[0485] 对应于 4-(3-氨基丙基)-N,N-二-(4-正己基苯基)苯胺(实施例 10d)的制备进行制备。使用 100g(0.309mol)4-[N,N-(二-4-甲苯基)氨基]肉桂酸乙酯(实施例 26a)得到 78.7g(81%)该胺。

[0486]  $^1\text{H NMR}$ (400MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 7.01(\text{m}, 6\text{H}), 6.96(\text{m}, 6\text{H}), 2.92(\text{s}, 2\text{H}), 2.75(\text{t}, 2\text{H}), 2.58(\text{m}, 2\text{H}), 2.27(\text{s}, 6\text{H}), 1.79\text{ppm}(\text{m}, 2\text{H})$ 。

[0487] 实施例 27:制备 4-(3-氨基丙基)-N,N-二-(4-甲氧基苯基)苯胺

[0488] a)4-[N,N-(二-4-甲氧基苯基)氨基]肉桂腈

[0489]

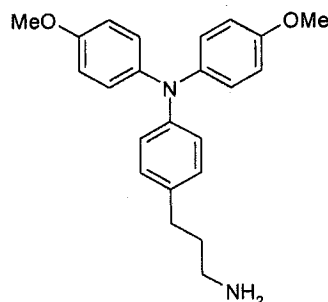


[0490] 对应于 4-[N,N-(二-4-正己基苯基)氨基]肉桂腈(实施例 10c)的制备进行制备。使用 170.6g(0.386mol)4-[N,N-(二-4-甲氧基苯基)氨基]苯甲醛得到 150g(84%)肉桂腈。

[0491]  $^1\text{H NMR}$ (400MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 7.20-7.25(\text{m}; 3\text{H}, \text{芳族 H}, =\text{CH-Ph}), 7.07-7.10(\text{m}; 4\text{H}, \text{芳族 H}), 6.87(\text{m}; 4\text{H}, \text{芳族 H}), 6.80-6.85(\text{m}; 2\text{H}, \text{芳族 H}), 5.60(\text{d}; 1\text{H}, \text{NC-CH} = ), 3.81\text{ppm}(\text{s}, 6\text{H}, -\text{OCH}_3)$ 。

[0492] b)4-(3-氨基丙基)-N,N-二-(4-甲氧基苯基)苯胺

[0493]



[0494] 对应于 4-(3-氨基丙基)-N,N-二-(4-正己基苯基)苯胺(实施例 10d)的制备进行制备。使用 70g(0.196mol)4-[N,N-(二-4-甲氧基苯基)氨基]肉桂腈(实施例 27a)得到 43.7g(60%)该胺。

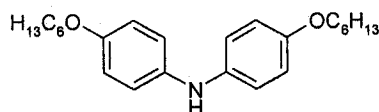
[0495]  $^1\text{H NMR}$ (400MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 6.95-7.00(\text{m}, 6\text{H}), 6.86(\text{m}, 2\text{H}), 6.75-6.84(\text{m}, 6\text{H}),$

3.76(s,6H),2.81(t,2H),2.6-2.8(宽,2H),2.58(mc,2H),1.84ppm(mc,2H)。

[0496] 实施例 28 :制备 N,N-(二-4-己氧基苯基)对苯二胺

[0497] a) 二-(4-己氧基苯基)胺

[0498]

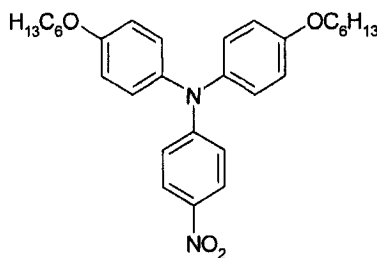


[0499] 将 118g(0.61mol)4-己氧基苯胺、130g(0.51mol)4-溴己氧基苯、146.9(1.52mol)叔丁醇钠、13.96g(0.015mol)三(二亚苺基丙酮)二钪和 8.46g(0.015mol)1,1'-二(二苺基膦基)二茂铁在 780ml 甲苯中的溶液在 90℃下加热 16 小时。冷却至室温后,将该溶液与二氯甲烷混合,然后过滤。滤液在减压下浓缩,溶于二氯甲烷中并使用石油醚作为洗脱剂在硅胶上层析。得到 120g(理论值的 64%)该胺。

[0500]  $^1\text{H NMR}$ (400MHz,  $\text{D}_6\text{-DMSO}$ ):  $\delta = 7.44(\text{s}, 1\text{H}), 6.86(\text{mc}, 4\text{H}), 6.76(\text{mc}, 4\text{H}), 3.83(\text{t}, 4\text{H}), 1.63(\text{mc}, 4\text{H}), 1.37(\text{mc}, 4\text{H}), 1.26(\text{mc}, 8\text{H}), 0.85\text{ppm}(\text{t}, 6\text{H})$ 。

[0501] b)N,N-(二-4-己氧基苯基)-4-硝基苯胺

[0502]

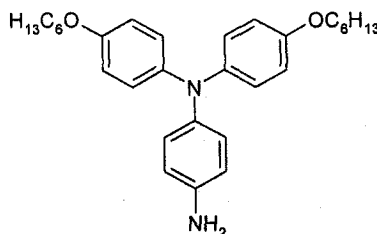


[0503] 在 0℃下向 177.7g(0.48mol)二(4-己氧基苯基)胺和 161.3g(1.44mol)叔丁醇钾在 1300ml 二甲基甲酰胺中的溶液中滴加 169.5g(1.20mol)1-氟-4-硝基苯。将反应混合物温热至室温并搅拌过夜。一旦在减压下除去溶剂,将残余物溶于二氯甲烷中并使用石油醚作为洗脱剂在硅胶上层析。得到 150g(理论值的 64%)该胺。

[0504]  $^1\text{H NMR}$ (400MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 7.91(\text{mc}, 2\text{H}), 7.04(\text{mc}, 4\text{H}), 6.82(\text{mc}, 4\text{H}), 6.70(\text{mc}, 2\text{H}), 3.88(\text{t}, 4\text{H}), 1.71(\text{mc}, 4\text{H}), 1.39(\text{mc}, 4\text{H}), 1.29(\text{mc}, 8\text{H}), 0.84\text{ppm}(\text{t}, 6\text{H})$ 。

[0505] c)N,N-(二-4-己氧基苯基)对苯二胺

[0506]



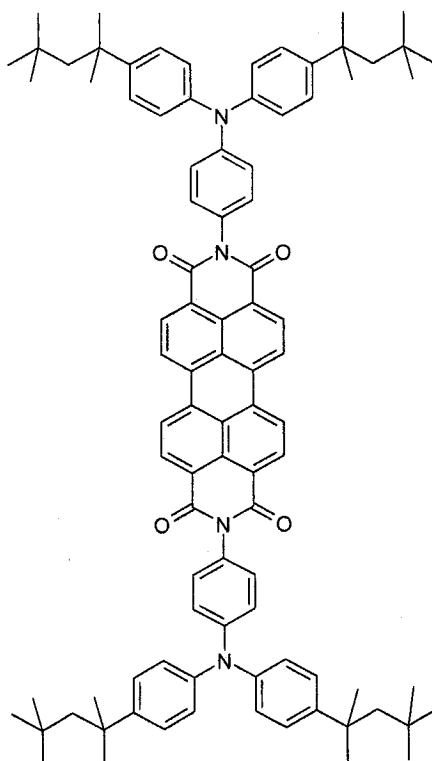
[0507] 向 150g(0.306mol)N,N-(二-4-己氧基苯基)-4-硝基苯胺在 750ml 四氢呋喃中的溶液中加入钪/碳(10 重量%)。将反应混合物在氢气气氛下搅拌过夜。然后减压除去溶剂。得到 130g(理论值的 92%)该胺。

[0508]  $^1\text{H NMR}$ (400MHz,  $\text{D}_6\text{-DMSO}$ ):  $\delta = 6.75(\text{mc}, 8\text{H}), 6.69(\text{mc}, 2\text{H}), 6.50(\text{mc}, 2\text{H}), 4.89(\text{s}, 2\text{H}), 3.85(\text{t}, 4\text{H}), 1.63-1.66(\text{m}, 4\text{H}), 1.34-1.39(\text{m}, 4\text{H}), 1.17-1.29(\text{m}, 8\text{H})$ ,

0.85ppm(t,6H)。

[0509] 实施例 29 :制备 N, N' - 二 [4-(N, N- 二叔辛基苯基氨基) 苯基] 茈二 (二甲酰亚胺)

[0510]



[0511] 将 1.18g (3.00mmol) 茈四甲酸二酐、3.64g (7.50mmol) N, N- 二 [4-(1,1,3,3- 四甲基丁基) 苯基] - 对苯二胺和 0.075g (0.038mmol) 乙酸锌加入 30ml N- 甲基吡咯烷酮中并在 140℃ 下加热 48 小时。冷却至室温后,加入 60ml 甲醇。吸滤沉淀,用甲醇和水洗涤并干燥 (3.87g)。粗产物通过使用甲苯 / 乙酸乙酯 (15 : 2) 在硅胶 (60Å, 60-200 μm) 上层析而提纯。然后将该物质在 150ml 叔戊醇中再结晶。得到 1.00g (理论值的 33%) 熔点为 364℃ 的固体。

[0512] UV/vis (二氯甲烷) :  $\lambda_{\max} (\epsilon) = 526\text{nm} (98190)$

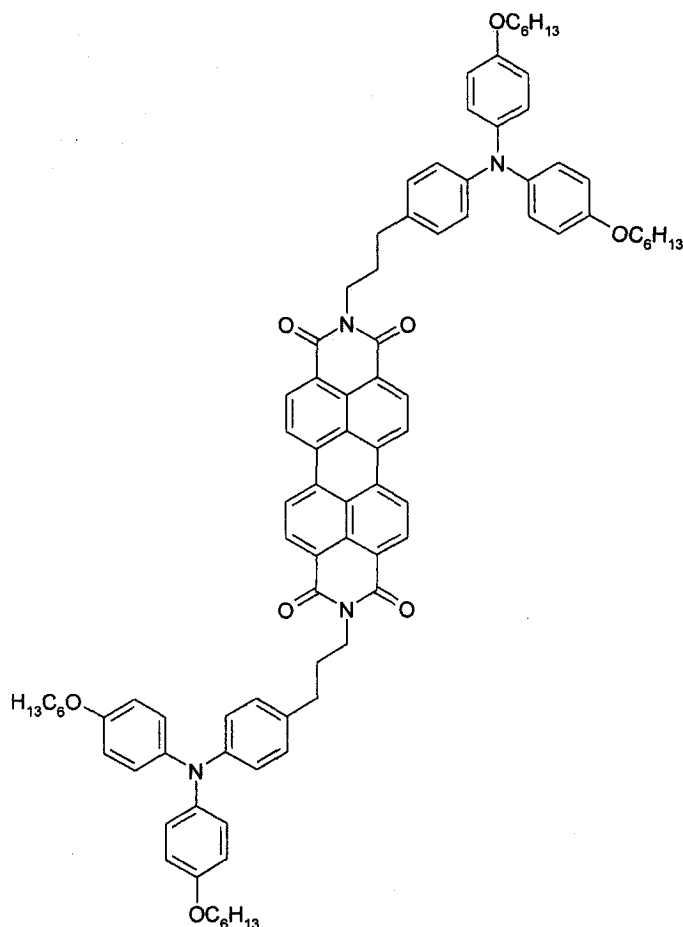
[0513]  $\text{C}_{92}\text{H}_{100}\text{N}_4\text{O}_4$  (M = 1325.65g/mol) :

[0514] 计算值 :C 83.34 H 7.60 N 4.23 O 4.83

[0515] 实测值 :C 82.8 H 7.8 N 4.2 O 5.2

[0516] 实施例 30 :制备 N, N' - 二 {3-[4-(N, N- 二正己氧基苯基氨基) 苯基] 丙基} 茈二 (二甲酰亚胺)

[0517]



[0518] 分别将 1.18g(3.00mmol) 茈四甲酸二酐和 3.17g(6.30mmol) 4-(3-氨基丙基)-N,N'-二(4-正己氧基苯基)苯胺悬浮和溶解于 30ml N-甲基吡咯烷酮中并在 120℃下加热 5 小时。冷却至室温后,加入 60ml 甲醇。吸滤沉淀,用甲醇和水洗涤并干燥(4.00g)。粗产物通过使用环己烷/乙酸乙酯/正丙醇(14:3:3)在硅胶(60Å, 60-200 μm)上层析而提纯。得到熔点为 221-223℃的 2.11g(理论值的 53%)深红色固体。

[0519] UV/vis(二氯甲烷):  $\lambda_{\max}(\epsilon) = 524\text{nm}(74930)$

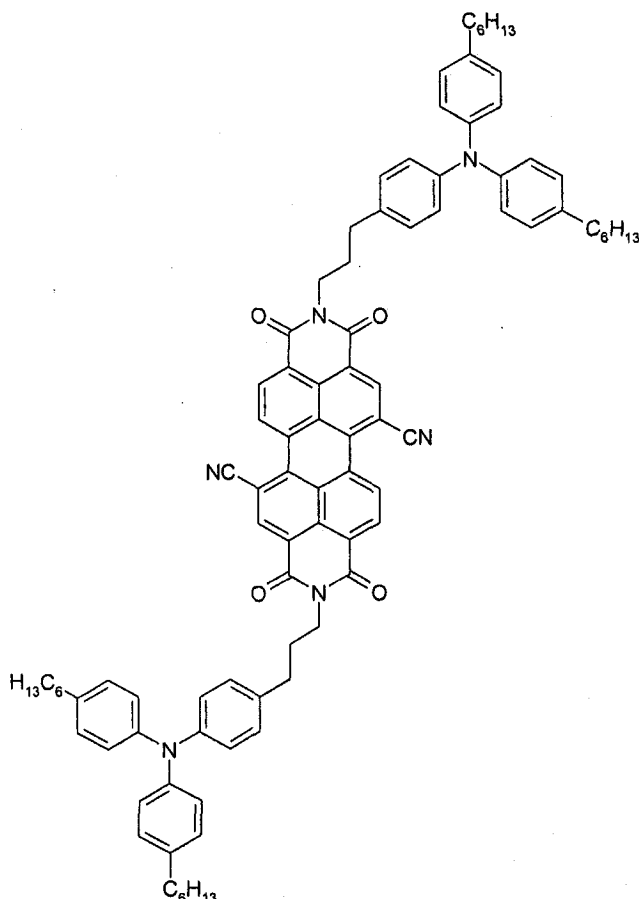
[0520]  $\text{C}_{90}\text{H}_{96}\text{N}_4\text{O}_8$  (M = 1361.79g/mol):

[0521] 计算值:C 79.38 H 7.11 N 4.11 O 9.40

[0522] 实测值:C 79.4 H 7.3 N 4.0 O 9.2

[0523] 实施例 31:制备 N,N'-二{3-[4-(N,N'-二正己基苯基氨基)苯基]丙基}-1,7-二氰基茈二(二甲酰亚胺)

[0524]



[0525] 将 2.00g (1.37mmol) N,N' - 二 {3-[4-(N,N- 二正己基苯基氨基) 苯基] 丙基} -1,7- 二溴苊二 (二甲酰亚胺) 在 50ml N- 甲基吡咯烷酮中的溶液与 0.37g (4.1mmol) 氰化铜混合并加热到 150℃。在该温度下搅拌 2 小时后, 将反应混合物冷却至室温。在加入 50ml 甲醇之后, 将反应混合物简单搅拌, 然后过滤。将残余物用 30ml 甲醇洗涤, 然后用 10ml 饱和碳酸氢钠溶液淤浆化, 吸滤, 用水洗涤, 然后用甲醇洗涤并干燥 (1.81g)。将粗产物溶于二氯甲烷中, 施加于 10g 硅胶 (60Å, 60-200 μ m) 上并通过使用甲苯 - 乙酸乙酯在硅胶上层析而提纯。得到 1.69g 深红色树脂, 将其在回流温度下溶于 20ml 硝基乙烷中并在冷却过程中结晶出来。吸滤固体并由 100ml 甲基乙基酮再结晶。得到 0.71g (理论值的 38%) 深红色微晶, 其在 204-205℃ 下熔融。根据 <sup>1</sup>H NMR, 该物质包含 1,6- 二氰基异构体作为副产物。

[0526] UV/vis (二氯甲烷) :  $\lambda_{\max} (\epsilon) = 524\text{nm} (61700)$

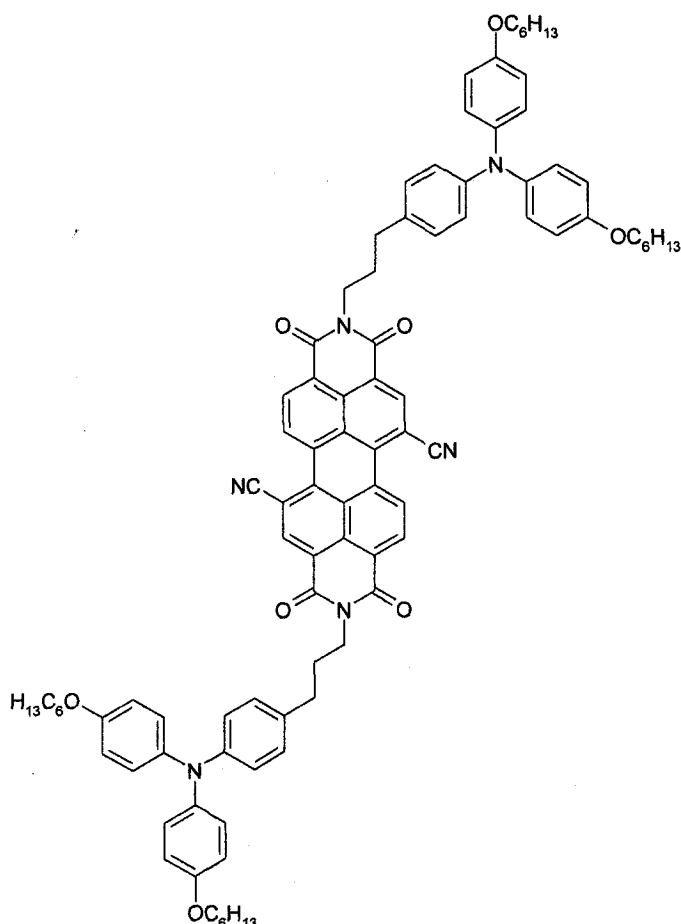
[0527]  $\text{C}_{92}\text{H}_{94}\text{N}_6\text{O}_4$  (M = 1347.81g/mol) :

[0528] 计算值 : C 81.99 H 7.03 N 6.24 O 4.75

[0529] 实测值 : C 81.9 H 6.9 N 6.1 O 4.8

[0530] 实施例 32 : 制备 N,N' - 二 {3-[4-(N,N- 二正己氧基苯基氨基) 苯基] 丙基} -1,7- 二氰基苊二 (二甲酰亚胺)

[0531]



[0532] 将 2.00g(1.32mmol)N, N' - 二 {3-[4-(N, N- 二正己氧基苯基氨基) 苯基] 丙基} -1,7- 二溴苊二 (二甲酰亚胺) 在 20ml N- 甲基吡咯烷酮中的溶液与 0.35g(4.0mmol) 氰化铜混合并加热到 150℃。在该温度下搅拌 2 小时后将反应混合物冷却至室温。在加入 50ml 甲醇之后, 将反应混合物简单搅拌, 然后过滤。将残余物用 20ml 饱和碳酸氢钠溶液淤浆化, 吸滤, 用水洗涤, 然后用甲醇洗涤并干燥 (1.78g)。使用 5 : 1 二氯甲烷 - 正庚烷将粗产物在氧化铝 (活化的, 中性, Brockmann Grade I, **58Å**) 上层析。预提纯的产物通过使用 6 : 1 : 0.1 甲苯 / 正庚烷 / 丙酮在硅胶 (**60Å**, 60-200 μm) 上层析而提纯。得到 1.06g (理论值的 57%) 深红色微晶, 其在 206-207℃ 下熔融。根据 <sup>1</sup>H NMR, 该物质包含 1, 6- 二氰基异构体作为副产物。

[0533] UV/vis (二氯甲烷) :  $\lambda_{\max}(\epsilon) = 524\text{nm}(60680)$

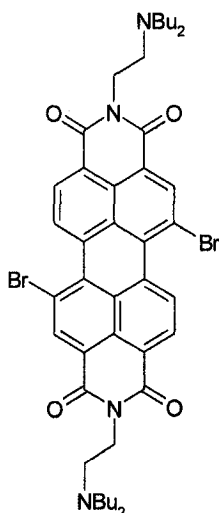
[0534]  $\text{C}_{92}\text{H}_{94}\text{N}_6\text{O}_8$  (M = 1411.81g/mol) :

[0535] 计算值 : C 78.27 H 6.71 N 5.95 O 9.07

[0536] 实测值 : C 78.3 H 7.0 N 5.8 O 9.0

[0537] 实施例 33 : 制备 N, N' - 二 (2- 二丁基氨基乙基) -1,7- 二溴苊 -3,4 :9,10- 二 (二甲酰亚胺)

[0538]



[0539] 将 3.60g (6.54mmol) 二溴茈-3,4:9,10-二(二甲酸酐)(约 80% 1,7-二溴和约 20% 1,6-二溴异构体)和 2.40g (13.9mmol) 2-二丁基氨基乙基胺在 60ml 氯苯中的悬浮液加热到 80℃并在该温度下搅拌 4 小时。冷却至室温后,吸滤固体,溶于 50ml 甲醇中并搅拌 3 小时。吸滤固体,用 30ml 甲醇洗涤并干燥。将粗产物 (4.98g) 在二甲基甲酰胺中再结晶。滤出沉淀,用甲醇洗涤并干燥。得到 4.55g (理论值的 81%) 红色粉末,其在 194℃下熔融。

[0540] UV/vis(二氯甲烷):  $\lambda_{\max}(\epsilon) = 524\text{nm}(49320)$

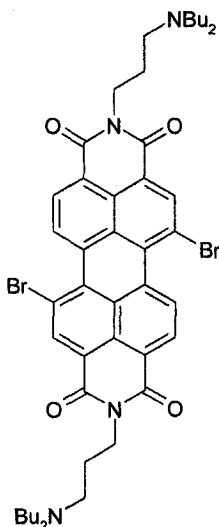
[0541]  $\text{C}_{44}\text{H}_{50}\text{Br}_2\text{N}_4\text{O}_4$  (M = 858.72g/mol):

[0542] 计算值:C 61.54 H 5.87 Br 18.61 N 6.52 O 7.45

[0543] 实测值:C 61.2 H 5.9 Br 18.6 N 6.5 O 7.8

[0544] 实施例 34:制备 N, N' -二(2-二丁基氨基丙基)-1,7-二溴茈-3,4:9,10-二(二甲酰亚胺)

[0545]



[0546] 将 3.50g (6.36mmol) 二溴茈-3,4:9,10-二(二甲酸酐)(约 80% 1,7-二溴异构体和约 20% 1,6-二溴异构体)和 2.49g (13.4mmol) 3-二丁基氨基丙基胺在 60ml 氯苯中的悬浮液加热到 80℃并在该温度下搅拌 5.5 小时。冷却至室温后,吸滤固体,溶于 40ml 甲醇中并搅拌 3 小时。吸滤固体,用 30ml 甲醇洗涤并干燥。将粗产物 (4.86g) 在二甲基甲酰胺中再结晶。滤出沉淀,用甲醇洗涤并干燥。得到 4.33g (理论值的 77%) 红色粉末,其在



179-180°C下熔融。

[0547] UV/vis(二氯甲烷):  $\lambda_{\max}(\epsilon) = 524\text{nm}(50250)$

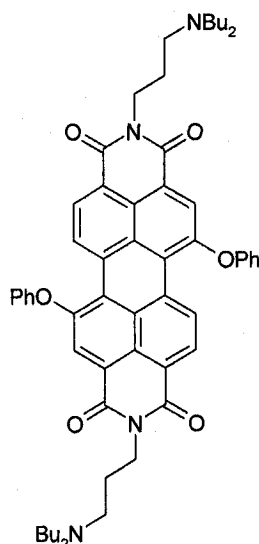
[0548]  $\text{C}_{46}\text{H}_{54}\text{Br}_2\text{N}_4\text{O}_4$  (M = 886.78g/mol):

[0549] 计算值: C 62.31 H 6.14 Br 18.02 N 6.32 O 7.22

[0550] 实测值: C 62.1 H 6.1 Br 18.1 N 6.3 O 7.4

[0551] 实施例 35: 制备 N,N'-二(2-二丁基氨基丙基)-1,7-二苯氧基芘-3,4:9,10-二(二甲酰亚胺)

[0552]



[0553] 将 2.00g (2.26mmol) N,N'-二(2-二丁基氨基丙基)-1,7-二溴芘-3,4:9,10-二(二甲酰亚胺)、0.43g (4.5mmol) 苯酚和 0.62g (4.5mmol) 碳酸钾在 40ml 1-甲基-2-吡咯烷酮中加热到 100-105°C 并在该温度下搅拌 6 小时。冷却之后加入 50ml 甲醇并将该混合物再搅拌 30 分钟。吸滤沉淀,用甲醇洗涤并干燥。粗产物 (1.84g) 通过使用 6:1:0.02 二氯甲烷-甲醇-丙酮在硅胶 ( $60\text{\AA}$ , 60-200  $\mu\text{m}$ ) 上层析而提纯。得到 1.34g (理论值的 65%) 深红色固体。

[0554] UV/vis(二氯甲烷):  $\lambda_{\max}(\epsilon) = 536\text{nm}(49160)$

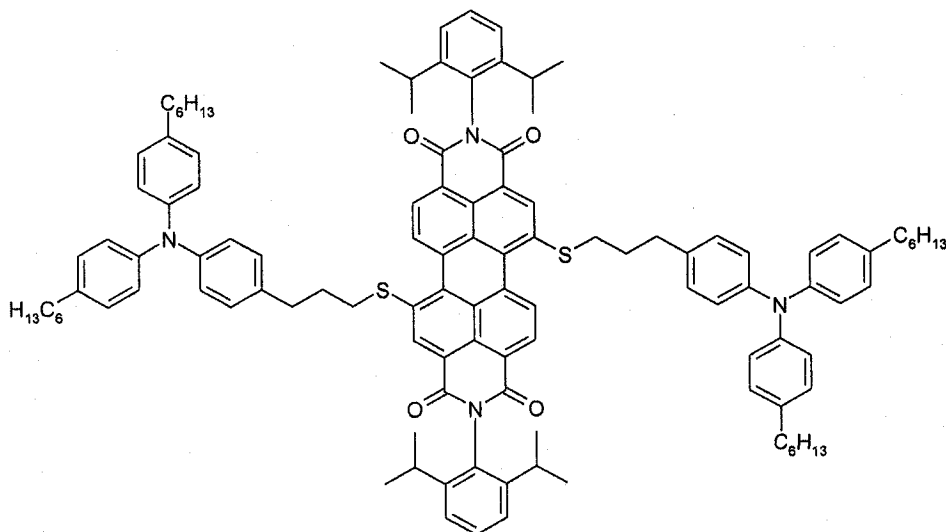
[0555]  $\text{C}_{58}\text{H}_{64}\text{N}_4\text{O}_6$  (M = 913.18g/mol):

[0556] 计算值: C 76.29 H 7.06 N 6.14 O 10.51

[0557] 实测值: C 75.7 H 7.1 N 6.3 O 10.9

[0558] 实施例 36: 制备 N,N'-二(2,6-二异丙基苯基)-1,7-二{3-[4-(二{4-正己基苯基}氨基)苯基]丙硫基}芘-3,4:9,10-二(二甲酰亚胺)

[0559]



[0560] 在 80℃ 下将 2.00g (2.30mmol) N, N' - 二 (2,6-二异丙基苯基)-1,7(6)-二溴苝-3,4:9,10-二 (二甲酰亚胺)、2.58g (5.30mmol) 3-[N, N-(二-4-己基苯基)-4-苯胺基] 丙硫醇和 0.74g (5.3mmol) 碳酸钾在 30ml N-甲基-2-吡咯烷酮中搅拌 7.5 小时。冷却至室温后加入 50ml 甲醇和水。滤出沉淀,用甲醇和水洗涤并干燥。粗产物 (2.95g) 通过在硅胶 ( $60\text{\AA}$ , 60-200  $\mu\text{m}$ ) 上层析而提纯。第一级分 (1.34g) 在 120ml 异丙醇中再结晶。得到 0.53g (理论值的 14%) 深红色微晶。

[0561] UV/vis (二氯甲烷) :  $\lambda_{\text{max}}(\epsilon) = 570\text{nm}(31460)$

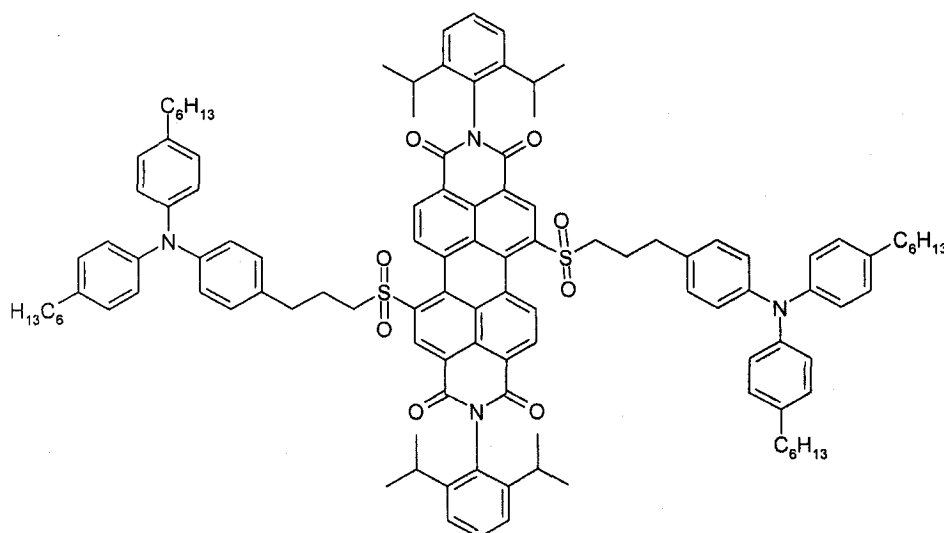
[0562]  $\text{C}_{114}\text{H}_{128}\text{N}_4\text{O}_4\text{S}_2$  (M = 1682.44g/mol) :

[0563] 计算值 :C 81.39 H 7.67 N 3.33 O 3.80 S 3.81

[0564] 实测值 :C 81.5 H 7.6 N 3.3 O 3.8 S 3.7

[0565] 实施例 37 :制备 N, N' - 二 (2,6-二异丙基苯基)-1,7-二 {3-[4-(二 {4-正己基苯基} 氨基) 苯基] 丙磺酰基} 苝-3,4:9,10-二 (二甲酰亚胺)

[0566]



[0567] 在 0℃ 下向 1.00g (0.59mmol) N, N' - 二 (2,6-二异丙基苯基)-1,7-二 {3-[4-(二 {4-正己基苯基} 氨基) 苯基] 丙硫基} 苝-3,4:9,10-二 (二甲酰亚胺) 在 20ml 二氯甲烷中的溶液中滴加 0.93g (4.2mmol) 77% 3-氯过苯甲酸。在 0℃ 下搅拌 1 小时后,将该溶液

温热至室温并再搅拌 16 小时。加入 0.18g (1.19mmol) 碘化钠之后,将该溶液在室温下搅拌 5 小时。将反应溶液与水混合。取出有机相,在硫酸镁上干燥并浓缩至干。粗产物 (1.67g) 通过使用 20 : 1 二氯甲烷 - 异丙醇在硅胶 ( $60\text{\AA}$ , 60-200  $\mu\text{m}$ ) 层析而提纯。得到 0.50g (理论值的 49%) 深红色固体。

[0568] UV/vis(二氯甲烷):  $\lambda_{\text{max}}(\epsilon) = 526\text{nm}(32320)$

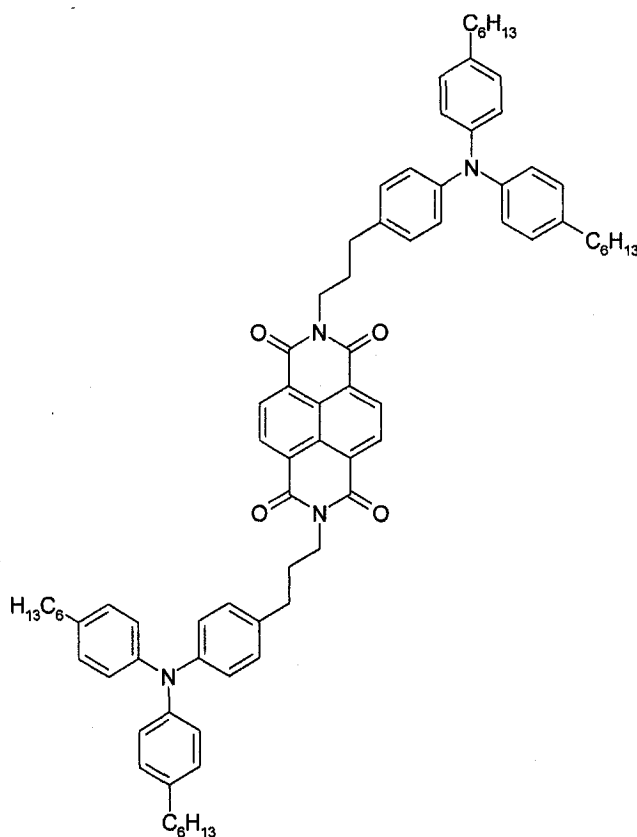
[0569]  $\text{C}_{114}\text{H}_{128}\text{N}_4\text{O}_8\text{S}_8$  ( $M = 1746.44\text{g/mol}$ ):

[0570] 计算值: C 78.40 H 7.39 N 3.21 O 7.33 S 3.67

[0571] 实测值: C 78.3 H 7.6 N 3.2 O 6.6 S 3.4

[0572] 实施例 38: 制备 N, N' - 二 {3-[4-(N, N-二正己氧基苯基氨基) 苯基] 丙基} 萘 -1,8 :4,5-二(二甲酰亚胺)

[0573]



[0574] 将 1.05g (3.73mmol) 95% 1,4,5,8-萘四甲酸二酐和 4.14g (7.83mmol) 4-(3-氨基丙基)-N,N-二-(4-正己氧基苯基)苯胺(见实施例 12d) 在 50ml 甲苯中的溶液在 80°C 下搅拌 10 小时。冷却到室温后,将反应混合物浓缩至干(绿蓝色油)。粗产物 (6.5g) 通过使用二氯甲烷 / 正庚烷 (5 : 1) 作为洗脱剂在硅胶 ( $60\text{\AA}$ , 60-200  $\mu\text{m}$ ) 上层析 2 次而提纯。得到 2.1g (理论值的 45%) 浅蓝色固体,其在 155°C 下熔融。

[0575] UV/vis(二氯甲烷):  $\lambda_{\text{max}}(\epsilon) = 380\text{nm}(29030)$

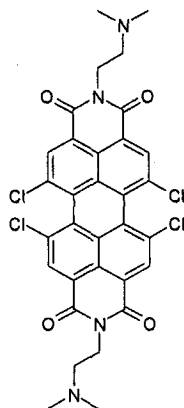
[0576]  $\text{C}_{80}\text{H}_{92}\text{N}_4\text{O}_6$  ( $M = 1237.65\text{g/mol}$ ):

[0577] 计算值: C 77.64 H 7.49 N 4.53 O 10.34

[0578] 实测值: C 77.7 H 7.4 N 4.6 O 10.7

[0579] 实施例 39(制备参见 Bonnet 等, Synthetic Metals 156(2006) 1292-1298):

[0580]



[0581] 将N,N' -二(3-二甲氨基乙基)-1,6,7,12-四氯萘四甲酰亚胺以  $2.97 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$  的浓度溶于NMP中。该化合物在NMP中的摩尔消光系数为36930(1/mol\*cm)。通过具有75瓦Xe灯的光导装置照射一部分该溶液,从而使该溶液的整个体积被光束覆盖。在照射的同时,使用透射模式的UV-VIS分光计测量光谱变化。

[0582] 在756nm处出现谱带,其强度在6秒的照射时间内增加2.7个消光单位。

[0583] 时间(秒) 在756nm下的增加

[0584] 0 0

[0585] 2 1.0555538

[0586] 4 2.7220225

[0587] 6 2.7336044

[0588] 实施例40:

[0589] 通过汽相淀积以130nm的层厚度将N,N' -二(3-二甲氨基乙基)-1,6,7,12-四氯萘四甲酰亚胺施加于玻璃上。通过具有75瓦Xe灯的光导装置照射该染料层。照射在765nm处产生谱带。

[0590] 时间(分钟) 765nm

[0591] 0 0

[0592] 2 0.0387932

[0593] 在照射过程中在765nm处产生的吸收在黑暗处储存15分钟后回归到起始值。

	黑暗储存 (分钟)	765nm
[0594]	0分钟, 黑暗	0.0387932
	5分钟, 黑暗	0.0186532
	10分钟, 黑暗	0.0106751
	15分钟, 黑暗	0.0065114

[0595] 实施例41:

[0596] 将N,N' -二[3-(3,6-二正己基-N-咪唑基)丙基]萘四甲酰亚胺以  $8.77 \times 10^{-4} \text{ mol/l}$  的浓度溶于NMP中。该化合物在NMP中的摩尔消光系数为74100(1/mol\*cm)。在具有75瓦Xe灯的1mm比色皿中照射一部分该溶液,从而使该溶液的整个体积被入射光束覆盖。在照射的同时使用透射模式的UV-VIS分光计测量通过Ulbricht球的光谱变化。

[0597] 在706nm处出现谱带,其在照射2分钟内升至无限照射时间情况下其值的>80%

并且在随后于黑暗处储存之后减半（回复）。

[0598]

照射:		在黑暗处储存:	
时间(分钟)	在 706nm 处增加	时间(分钟)	在 706nm 处回复
0	0	30	0.0250429
2	0.0499492		

[0599] 实施例 42:

[0600] 用 N, N' - 二 (3- 二甲氨基乙基) -1,6,7,12- 四氯苝四甲酰亚胺进行纸张染色:

[0601] 称重纸浆 (无木纤维素浆), 将对应于 1.7g 干质量的湿纸浆加入 65ml 水中并将该材料搅拌 10-15 分钟。将 0.1g N, N' - 二 (3- 二甲氨基乙基) -1,6,7,12- 四氯苝四甲酰亚胺溶于水和 2ml 乙酸中并配成 100ml。将 10ml 该溶液加入准备好的纸浆中并将该混合物用水配成 1 升。通过过滤器吸滤该混合物。从过滤器取出纸浆并在两张滤纸之间在 90°C 下干燥 5 分钟。

[0602] 通过 Y 光导装置用 75 瓦氙灯照射干燥的样品并在照射的同时用 UV-VIS 分光计测量所得 UV 吸收。

[0603] 在照射时在 768nm 处产生的吸收在黑暗处储存 30 分钟后消退 86% (基于 2 分钟照射后产生的值)。

	时间(分钟)	768nm	黑暗处储存 30 分钟后	768nm
[0604]	0	0		
	2	0.3915774		0.0538442

[0605] 实施例 43:

[0606] 在纸张上进行“滴落试验”并随后照射

[0607] 将 0.1g N, N' - 二 (3- 二甲氨基乙基) -1,6,7,12- 四氯苝四甲酰亚胺溶于水和 2ml 乙酸中并配成 100ml。用移液管吸取 2ml 溶液。将该溶液滴到一张纸上并在 90°C 下干燥。

[0608] 通过 Y 光导装置用 75 瓦氙灯照射干燥的样品并在照射的同时用 UV-VIS 分光计测量所得 UV 吸收。

[0609] 在照射时在 768nm 处产生的吸收在黑暗处储存 30 分钟后消退至起始值的约 11%。

[0610] 在 770nm 处的 E<sub>max</sub>

[0611] 开始照射 0

[0612] 照射 38 秒 0.4982

[0613] 在黑暗处 30 分钟 0.0526