

(12) 按照专利合作条约所公布的国际申请

(19) 世界知识产权组织
国际局

(43) 国际公布日
2018 年 5 月 31 日 (31.05.2018)



(10) 国际公布号
WO 2018/095369 A1

(51) 国际专利分类号:

C07C 43/164 (2006.01) **C08F 14/18** (2006.01)

C07C 41/24 (2006.01) **C08F 16/26** (2006.01)

C08F 12/06 (2006.01)

(21) 国际申请号: PCT/CN2017/112635

(22) 国际申请日: 2017 年 11 月 23 日 (23.11.2017)

(25) 申请语言: 中文

(26) 公布语言: 中文

(30) 优先权:

201611061759.6 2016 年 11 月 24 日 (24.11.2016) CN

(71) 申请人: 广东东阳光药业有限公司
(SUNSHINE LAKE PHARMA CO., LTD.) [CN/CN];
中国广东省东莞市松山湖科技产业园区,
Guangdong 523000 (CN)。

(72) 发明人: 曹立(CAO, Li); 中国广东省东莞市长安
镇上沙振安路 368 号东阳光科技园, Guangdong
523871 (CN)。 康小林(KANG, Xiaolin); 中国广
东省东莞市长安镇上沙振安路 368 号东阳光
科技园, Guangdong 523871 (CN)。 李德珊(LI,
Deshan); 中国广东省东莞市长安镇上沙振
安路 368 号东阳光科技园, Guangdong 523871
(CN)。 黄芳芳(HUANG, Fangfang); 中国广东
省东莞市长安镇上沙振安路 368 号东阳光
科技园, Guangdong 523871 (CN)。

(81) 指定国(除另有指明, 要求每一种可提供的国家
保护): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG,
BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU,
CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB,
GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS,

JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK,
LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX,
MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL,
PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL,
SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG,
US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW。

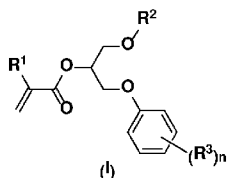
(84) 指定国(除另有指明, 要求每一种可提供的地区
保护): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ,
NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 欧亚 (AM,
AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 欧洲 (AL, AT, BE, BG,
CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU,
IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT,
RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR),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

本国际公布:

— 包括国际检索报告(条约第 21 条(3))。

(54) Title: MONOMER, POLYMER, METHOD FOR PREPARATION THEREOF AND USE THEREOF

(54) 发明名称: 单体、聚合物、制备方法及其用途



(57) Abstract: The present invention provides a monomer, polymer, method for preparation thereof and use thereof. The monomer has a structure as represented by formula (I), wherein R^1 , R^2 , R^3 , and n have the meanings described in the description. The polymer containing said monomer has a higher refractive index, and its mechanical properties are excellent; the polymer prepared using the monomer of the present invention has a high refractive index, good transmittance, and excellent mechanical properties, and is particularly suitable for preparing eye medical devices, and satisfies the requirements for preparing a slim and collapsible intraocular lens.

(57) 摘要: 本发明提出了单体、聚合物、制备方法及其用途。该单体具有如式(I)所示的结构, 其中 R^1 、 R^2 、 R^3 以及 n 分别具有如说明书中所描述的含义。含有该单体的聚合物具有较高的折光率, 且力学性能优良, 使用本发明所述单体制备的聚合物折光率高、透过率好、力学性质优良, 特别适合用于制备眼部医疗器件, 能够满足制备纤薄、可折叠人工晶体的要求。



WO 2018/095369 A1

单体、聚合物、制备方法及其用途

技术领域

本发明涉及眼部医疗器件领域，具体地，涉及应用于可折叠人工晶体的单体、聚合物、制备方法及其用途。

背景技术

眼部医疗器件，例如人工晶体、隐形眼镜、人工角膜、角膜内环或角膜内透镜等，是能植入眼内的人造材料或透镜，主要用于取代因白内障等疾病而变浑浊的人眼中的天然晶体，或者用于通过佩戴、屈光手术等手段以纠正人眼的视力。上述眼部医疗器件通常是由一个圆形光学部和周边支撑物组成。其中，光学部是由透明的高分子材料制成的。由软性聚合物制成的人工晶体，也经常被称作可折叠人工晶体，其可以在折叠或卷曲后通过一个较小的手术切口植入眼内，可折叠人工晶体进入眼睛后能自动展开。目前的人工晶体多为可折叠人工晶体，目前用于制备可折叠人工晶体的软性材料多为聚（甲基）丙烯酸酯聚合物。

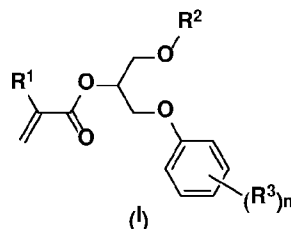
然而，目前用于制备眼部医疗器件的聚合物、单体以及其制备方法仍有待改进。

发明内容

本申请是基于发明人对以下事实和问题的发现和认识而做出的：

目前的可折叠人工晶体，普遍存在难以通过目前的手术技术所能够实现的小尺寸切口进行植入的问题。具体的，随着白内障手术技术的发展，在不考虑植入的眼部医疗器件（如人工晶体）的尺寸的条件下，已经可以做到通过较小的切口实现手术。然而目前的眼部医疗器件，则难以实现在保证其器件性能不受影响的条件下，折叠至上述手术切口可以实现的尺寸。因此，诸如可折叠人工晶体等眼部医疗器件在一定程度上妨碍了小切口手术的实施。发明人经过深入研究以及大量实验发现，这主要是由于目前用于制备眼部医疗器件聚合物的折光率以及力学性能难以满足需求而导致的。对于可折叠人工晶体，如需在能够折叠至较小尺寸的前提下保证其光学性能，则要求制备人工晶体的材料同时具有较好的折光率以及力学性能：当用于制备眼部医疗器件的聚合物的折光率不够高时，则需要通过增加眼部医疗器件的厚度来满足器件对于光学性能的要求，反之，如要求眼部医疗器件具有足够纤薄的厚度，则用于制备该器件的聚合物需要具有足够高的折光率；此外，由于可折叠人工晶体需要在进入眼睛后自动展开，因此需要制备人工晶体的聚合物在具有足够的抗冲击性能，保证人工晶体在使用过程中不会折断的同时，又需要具有适当的弹性，使周边支撑物能够支持光学部稳定在人眼内不发生移动，且不会由于展开过程过于剧烈而对人眼造成损伤。

本发明旨在至少一定程度上解决以上相关技术中的技术问题之一。为此，本发明提出一种单体。该单体的结构如式（I）所示：



其中，

R^1 为氢或甲基；

R^2 为烷基；

R^3 分别独立地为 $-L-M$ ，其中 L 为一个键、亚烷基、 $-O-$ 、 $-NR-$ 、 $-C(=O)-$ 、 $-C(=O)-NR-$ 、 $-S(=O)_2-$ 或 $-S(=O)_2-NR-$ ，M 为氢、烷基、卤素、氰基、羟基、硝基、醛基、卤代烷基、烷氧基、烷硫基、烷基氨基、烯基、炔基、芳基、芳基烷基或芳氧基；各 R 独立地为氢、羟基、 C_{1-6} 烷基、 C_{2-6} 烯基、 C_{2-6} 炔基、 C_{1-6} 烷氧基、 C_{6-10} 芳基或 C_{6-10} 芳基 C_{1-6} 烷基；和

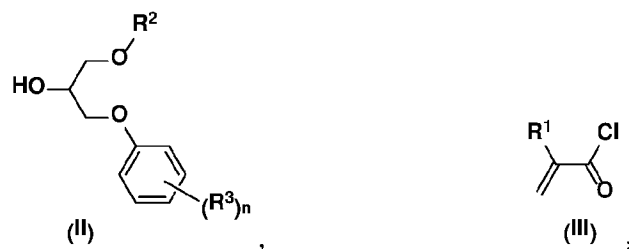
n 为 0、1、2、3、4 或 5。

含有该单体的聚合物具有较高的折光率，且力学性能优良，使用本发明所述单体制备的聚合物折光率高、透过率好、力学性质优良，特别适合用于制备眼部医疗器件，能够满足制备纤薄、可折叠人工晶体的要求。

本发明提出的单体以及聚合物的折光率不低于 1.53，在可见光 400 nm - 800 nm 范围内，光谱透过率不低于 80%。

本发明提出的聚合物具有较高的拉伸强度、适当的弹性模量以及较大的断裂伸长率，采用本发明提出的聚合物制备的可折叠人工晶体，既不会由于张开过于剧烈而损伤人眼，也不会由于力学性能不佳而影响使用效果。

本发明还提出制备所述单体的方法，该方法包括使式 (II) 所示化合物与式 (III) 所示化合物发生缩合反应：



式 (II) 所述化合物是由式 (IV) 所示化合物与式 (V) 所示化合物发生取代反应得到的，



其中，n、 R^1 、 R^2 和 R^3 具有如本发明所述的定义； R^4 为 $-Cl$ 、 $-Br$ 、 $-OTs$ 或 $-OMs$ 。该方法操作简单、收率高，特别适合工业放大生产。

本发明还提出一种聚合物。构成所述聚合物的单体包括前面所述的单体。包含本发明所述单体的聚合物折光率高、透过率好、力学性质优良，特别适合用于制备眼部医疗器件。

本发明还提出前面所述聚合物在制备眼部医疗器件中的用途。利用上述聚合物制备眼部医疗器件时，能够在较小的厚度下实现较为理想的器件性能，有利于实现利用较小的手术切口实现眼部医疗器件的植入。

最后，本发明还提出一种制备前面所述的聚合物的方法。该方法包括：对原料混合物进行梯度式加热处理，以便获得所述聚合物，其中，所述原料混合物含有本发明所述的单体，以及任选地选自式 (VI) 所示的化合物、交联剂、引发剂以及紫外吸收剂的至少之一。

附图说明

图 1 显示了根据本发明聚合物 A-1 的光谱透过率测试图；
图 2 显示了根据本发明聚合物 A-2 的光谱透过率测试图；
图 3 显示了根据本发明聚合物 A-3 的光谱透过率测试图；
图 4 显示了根据本发明聚合物 A-4 的光谱透过率测试图；
图 5 显示了根据本发明聚合物 A-5 的光谱透过率测试图；
图 6 显示了根据本发明聚合物 A-6 的光谱透过率测试图；
图 7 显示了根据本发明聚合物 A-7 的光谱透过率测试图；
图 8 显示了根据本发明聚合物 A-8 的光谱透过率测试图；
图 9 显示了根据本发明聚合物 A-9 的光谱透过率测试图；
图 10 显示了根据本发明聚合物 A-10 的光谱透过率测试图；
图 11 显示了根据本发明聚合物 A-11 的光谱透过率测试图；
图 12 显示了根据本发明聚合物 A-12 的光谱透过率测试图；
图 13 显示了根据本发明聚合物 A-13 的光谱透过率测试图；
图 14 显示了根据本发明聚合物 A-14 的光谱透过率测试图；
图 15 显示了根据本发明聚合物 A-15 的光谱透过率测试图；
图 16 显示了根据本发明聚合物 A-16 的光谱透过率测试图；
图 17 显示了根据本发明聚合物 A-17 的光谱透过率测试图；
图 18 显示了根据本发明聚合物 A-18 的光谱透过率测试图；
图 19 显示了根据本发明聚合物 A-19 的光谱透过率测试图；
图 20 显示了根据本发明聚合物 A-20 的光谱透过率测试图；
图 21 显示了根据本发明聚合物 A-21 的光谱透过率测试图；
图 22 显示了根据本发明聚合物 A-22 的光谱透过率测试图；
图 23 显示了根据本发明聚合物 A-23 的光谱透过率测试图；
图 24 显示了根据本发明聚合物 A-24 的光谱透过率测试图；
图 25 显示了根据本发明聚合物 A-25 的光谱透过率测试图；
图 26 显示了根据本发明聚合物 A-26 的光谱透过率测试图；
图 27 显示了根据本发明聚合物 A-27 的光谱透过率测试图；
图 28 显示了根据本发明聚合物 A-28 的光谱透过率测试图；
图 29 显示了根据本发明聚合物 A-29 的光谱透过率测试图；
图 30 显示了根据本发明聚合物 A-30 的光谱透过率测试图；
图 31 显示了根据本发明聚合物 A-31 的光谱透过率测试图；
图 32 显示了根据本发明聚合物 A-32 的光谱透过率测试图；
图 33 显示了根据本发明聚合物 A-33 的光谱透过率测试图；以及
图 34 显示了根据本发明聚合物 A-34 的光谱透过率测试图。

本发明的详细说明

术语定义

下面详细描述本发明的实施例，所述实施例的示例在附图中示出。下面通过参考附图描述的实施例

是示例性的，旨在用于解释本发明，而不能理解为对本发明的限制。除非另外说明，本发明所使用的所有科技术语具有与本发明所属领域技术人员的通常理解相同的含义。本发明涉及的所有专利和公开出版物通过引用方式整体并入本发明。

术语“包含”或“包括”为开放式表达，即包括本发明所指明的内容，但并不排除其他方面的内容。

在本发明中，无论是否使用“大约”或“约”等字眼，所有在此公开了的数字均为近似值。每一个数字的数值有可能出现 10% 以下的差异或者本领域人员认为的合理的差异，如 1%、2%、3%、4% 或 5% 的差异。

术语“折光率”，是指光在真空中的传播速度与光在该介质中的传播速度之比率。材料的折射率越高，使入射光发生折射的能力越强。同等光焦度的透镜，使用折射率越高的材料，透镜越薄。

在本发明中，术语“任选”或“任选地”是指随后描述的事件或情形可以但不一定出现，并且该描述包括其中所述事件或情形出现的情况以及其中它不出现的情况。例如，“任选取代的苯基”是指苯基可不被任何取代基所取代，或被烷基、卤素、硝基、氰基、醛基、氨基、烷氧基、卤代烷基、卤代烷氧基等取代基所取代。

在本说明书的各部分，本发明公开化合物的取代基按照基团种类或范围公开。特别指出，本发明包括这些基团种类和范围的各个成员的每一个独立的次级组合。例如，术语“C₁-C₆ 烷基”特别指独立公开的甲基、乙基、C₃ 烷基、C₄ 烷基、C₅ 烷基和 C₆ 烷基。

术语“烷基”或“烷基基团”，表示饱和的直链或支链烃基基团。在一实施方案中，烷基基团含有 1-20 个碳原子；在另一实施方案中，烷基基团含有 1-12 个碳原子；在另一实施方案中，烷基基团含有 1-8 个碳原子；在又一实施方案中，烷基基团含有 1-6 个碳原子；还在一实施方案中，烷基基团含有 1-3 个碳原子。烷基基团的实例包含，但并不限于，甲基 (Me、-CH₃)，乙基 (Et、-CH₂CH₃)，正丙基 (*n*-Pr、-CH₂CH₂CH₃)，异丙基 (*i*-Pr、-CH(CH₃)₂)，正丁基 (*n*-Bu、-CH₂CH₂CH₂CH₃)，异丁基 (*i*-Bu、-CH₂CH(CH₃)₂)，仲丁基 (*s*-Bu、-CH(CH₃)CH₂CH₃)，叔丁基 (*t*-Bu、-C(CH₃)₃)，正戊基 (-CH₂CH₂CH₂CH₂CH₃)，2-戊基 (-CH(CH₃)CH₂CH₂CH₃)，3-戊基 (-CH(CH₂CH₃)₂)，2-甲基-2-丁基 (-C(CH₃)₂CH₂CH₃)，3-甲基-2-丁基 (-CH(CH₃)CH(CH₃)₂)，3-甲基-1-丁基 (-CH₂CH₂CH(CH₃)₂)，2-甲基-1-丁基 (-CH₂CH(CH₃)CH₂CH₃)，正己基 (-CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₃)，2-己基 (-CH(CH₃)CH₂CH₂CH₂CH₃)，3-己基 (-CH(CH₂CH₃)(CH₂CH₂CH₃))，2-甲基-2-戊基 (-C(CH₃)₂CH₂CH₂CH₃)，3-甲基-2-戊基 (-CH(CH₃)CH(CH₃)CH₂CH₃)，4-甲基-2-戊基 (-CH(CH₃)CH₂CH(CH₃)₂)，3-甲基-3-戊基 (-C(CH₃)(CH₂CH₃)₂)，2-甲基-3-戊基 (-CH(CH₂CH₃)CH(CH₃)₂)，2,3-二甲基-2-丁基 (-C(CH₃)₂CH(CH₃)₂)，3,3-二甲基-2-丁基 (-CH(CH₃)C(CH₃)₃)，正庚基，正辛基，等等。

术语“亚烷基”表示从饱和的直链或支链烃中去掉两个氢原子所得到的饱和的二价烃基基团。在一实施方案中，亚烷基基团含有 1-12 个碳原子。在另一实施方案中，亚烷基基团含有 1-6 个碳原子；在另一实施方案中，亚烷基基团含有 1-4 个碳原子；在又一实施方案中，亚烷基基团含有 1-3 个碳原子；还在一实施方案中，亚烷基基团含有 1-2 个碳原子。非限制性的实例包括亚甲基 (-CH₂-)，亚乙基 (-CH₂CH₂-)，亚异丙基 (-CH(CH₃)CH₂-) 等等。

术语“烯基”表示至少有一个碳-碳 sp² 双键的直链或支链烃基，其包括“cis”和“trans”的定位，或者“E”和“Z”的定位。在一实施方案中，烯基基团包含 2-20 个碳原子；在另一实施方案中，烯基基团包含 2-12 个碳原子；在又一实施方案中，烯基基团包含 2-8 个碳原子；还在一实施方案中，烯基基团包含 2-6 个碳原子。烯基基团的实例包括，但并不限于，乙烯基 (-CH=CH₂)、烯丙基 (-CH₂CH=CH₂) 等等。

术语“炔基”表示至少有一个碳-碳 sp 三键的直链或支链烃基。在一实施方案中，炔基基团包含 2-20 个碳原子；在另一实施方案中，炔基基团包含 2-12 个碳原子；在又一实施方案中，炔基基团包含 2-8 个

碳原子；还在一实施方案中，炔基基团含有 2-6 个碳原子。炔基基团的实例包括，但并不限于，乙炔基 ($-\text{C}\equiv\text{CH}$)、炔丙基 ($-\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CH}$)、1-丙炔基 ($-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_3$) 等等。

术语“烷氧基”表示烷基基团通过氧原子与分子其余部分相连，其中烷基基团具有如本发明所述的含义。除非另外详细说明，所述烷氧基基团含有 1-12 个碳原子。在一实施方案中，烷氧基基团含有 1-6 个碳原子；在另一实施方案中，烷氧基基团含有 1-4 个碳原子；在又一实施方案中，烷氧基基团含有 1-3 个碳原子。所述烷氧基基团任选地被一个或多个本发明描述的取代基所取代。烷氧基基团的实例包括，但并不限于，甲氧基 (MeO 、 $-\text{OCH}_3$)，乙氧基 (EtO 、 $-\text{OCH}_2\text{CH}_3$)，1-丙氧基 ($n\text{-PrO}$ 、 n -丙氧基、 $-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$)，2-丙氧基 ($i\text{-PrO}$ 、 i -丙氧基、 $-\text{OCH}(\text{CH}_3)_2$) 等等。

术语“烷硫基”是指 C_{1-6} 直链或支链的烷基通过硫原子与分子其余部分相连。在一实施方案中，烷硫基是较低级的 C_{1-4} 烷硫基，这样的实例包括，但并不限于甲硫基 ($\text{CH}_3\text{S}-$)。所述烷硫基基团任选地被一个或多个本发明所描述的取代基所取代。

术语“烷氨基”或“烷基氨基”包括“ N -烷基氨基”和“ N,N -二烷基氨基”，其中氨基基团分别独立地被一个或两个烷基基团所取代，其中烷基基团具有如本发明所述的含义。在一实施方案中，烷基氨基是一个或两个 C_{1-6} 烷基连接到氮原子上的较低级的烷基氨基基团。在另一实施方案中，烷基氨基是 C_{1-4} 的较低级的烷基氨基基团。合适的烷基氨基基团可以是单烷基氨基或二烷基氨基，这样的实例包括，但并不限于， N -甲基， N -乙基， N,N -二甲基， N,N -二乙基等等。所述烷氨基基团任选地被一个或多个本发明所描述的取代基所取代。

术语“卤素”和“卤代”是指氟 (F)、氯 (Cl)、溴 (Br) 或碘 (I)。

术语“卤代烷基”，“卤代烯基”或“卤代烷氧基”表示烷基、烯基或烷氧基基团分别被一个或多个卤素原子所取代，其中烷基、烯基和烷氧基基团具有本发明所述的含义，这样的实例包含，但并不限于，二氟甲基、三氟甲基、三氟甲氧基、2,2,2-三氟乙氧基、2,2,3,3-四氟丙氧基，等等。所述卤代烷基、卤代烯基或卤代烷氧基基团任选地被一个或多个本发明所描述的取代基所取代。

术语“烷氧基烷基”表示烷基基团被一个或多个烷氧基基团所取代，其中烷基基团和烷氧基基团具有如本发明所述的含义，这样的实例包括，但并不限于，甲氧基甲基，甲氧基乙基，乙氧基甲基，乙氧基乙基等。

术语“烷氨基烷基”表示烷基基团被一个或多个烷氨基基团所取代，其中烷基基团和烷氨基基团具有如本发明所述的含义。

术语“烷硫基烷基”表示烷基基团被一个或多个烷硫基基团所取代，其中烷基基团和烷硫基基团具有如本发明所述的含义。

术语“芳基”表示含有 6-14 个环原子，或 6-12 个环原子，或 6-10 个环原子的单环、双环和三环的碳环体系，其中，至少一个环体系是芳香族的，其中每一个环体系包含 3-7 个原子组成的环，且有一个或多个附着点与分子的其余部分相连。芳基基团的实例可以包括苯基、萘基和蒽基。当芳基可以任选取代时，取代的基团可以为氟、氯、溴、碘、氰基、叠氮基、硝基、氨基、羟基、巯基、烷基、烷氧基、烷硫基、烯基、炔基、碳环基、杂环基、芳基或杂芳基。

术语“芳基烷基”表示烷基基团被一个或多个芳基基团所取代；其中烷基基团和芳基基团具有如本发明所述的含义，芳基烷基的实例包括，但不限于，苄基，苯乙基等等。

术语“芳氧基”或“芳基氧基”是指任选取代的芳基，如本发明所定义的，连接到氧原子上，并且由氧原子与分子其余部分相连，其中芳基基团具有如本发明所述的含义。芳氧基的实例包括，但不限于，苯氧基，卤代苯氧基，氰基取代的苯氧基，羟基取代的苯氧基，等等。

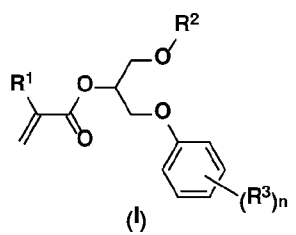
术语“芳氧基烷基”是指烷基基团被一个或多个芳氧基基团取代；其中芳氧基和烷基基团具有如本发

明所述的含义。芳氧基烷基的实例包括，但不限于，苯氧基甲基，氟代苯氧基甲基（如(2-氟苯氧基)甲基、(3-氟苯氧基)甲基或(4-氟苯氧基)甲基），氯代苯氧基甲基，等等。

术语“芳基烷氧基”表示烷氧基基团被一个或多个芳基基团所取代；其中烷氧基基团和芳基基团具有如本发明所述的含义。芳基烷氧基的实例包括，但不限于，苄氧基，氟代苄氧基，氯代苄氧基，氰基取代的苄氧基，甲磺酰基取代的苄氧基，苯基乙氧基，等等。

本发明的详细内容

在本发明的一个方面，本发明提出了一种单体。根据本发明的实施例，该单体的结构如式(I)所示：



其中， R^1 为氢或甲基； R^2 为烷基； n 为0、1、2、3、4或者5， R^3 分别独立地为—L—M，其中L为一个键、亚烷基、-O-、-NR-、-C(=O)-、-C(=O)NR-、-S(=O)₂-或-S(=O)₂N-，M为氢、烷基、卤素、羟基、氰基、硝基、醛基、卤代烷基、烷氧基、烷硫基、烷氨基、烯基、炔基、芳基、芳基烷基或芳氧基；各R独立地为氢、羟基、C₁₋₆烷基、C₂₋₆烯基、C₂₋₆炔基、C₁₋₆烷氧基、C₆₋₁₀芳基或C₆₋₁₀芳基C₁₋₆烷基；也即是说，当 n 大于1时，该单体中的多个 R^3 可以相同，也可以不相同。

在本发明的一实施方案中，上述 R^2 可以为C₁₋₆烷基；在本发明的另一实施方案中，上述 R^2 可以为甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基或异丁基。

在本发明的一实施方案中，上述L可以为一个键、亚烷基、-O-、-NR-、-C(=O)-、-C(=O)NR-、-S(=O)₂-或-S(=O)₂N-；在本发明的另一实施方案中，上述L可以为一个键、C₁₋₈亚烷基或-O-；在本发明的另一实施方案中，上述L可以为一个键、C₁₋₄亚烷基或-O-；在本发明的又一实施方案中，上述L可以为一个键、亚甲基、亚乙基、亚丙基或-O-。

在本发明的一实施方案中，上述M可以为氢、氟、氯、溴、碘、羟基、氰基、硝基、醛基、C₁₋₆烷基、C₁₋₆卤代烷基、C₁₋₆烷氧基、C₁₋₆烷硫基、C₁₋₆烷氨基、C₂₋₆烯基、C₂₋₆炔基、C₆₋₁₀芳基、C₆₋₁₀芳基C₁₋₆烷基或C₆₋₁₂芳氧基；在本发明的一实施方案中，上述M可以为氢、氟、氯、溴、碘、C₁₋₆烷基、C₁₋₆卤代烷基、C₁₋₆烷氧基或C₆₋₁₀芳基；在本发明的另一实施方案中，上述M可以为氢、C₁₋₄烷基、C₁₋₄卤代烷基、C₁₋₄烷氧基或C₆₋₁₀芳基；在本发明的又一实施方案中，上述M可以为氢、甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、三氟甲基、三氟乙基、甲氧基、乙氧基、丙氧基、丁氧基、苯基。

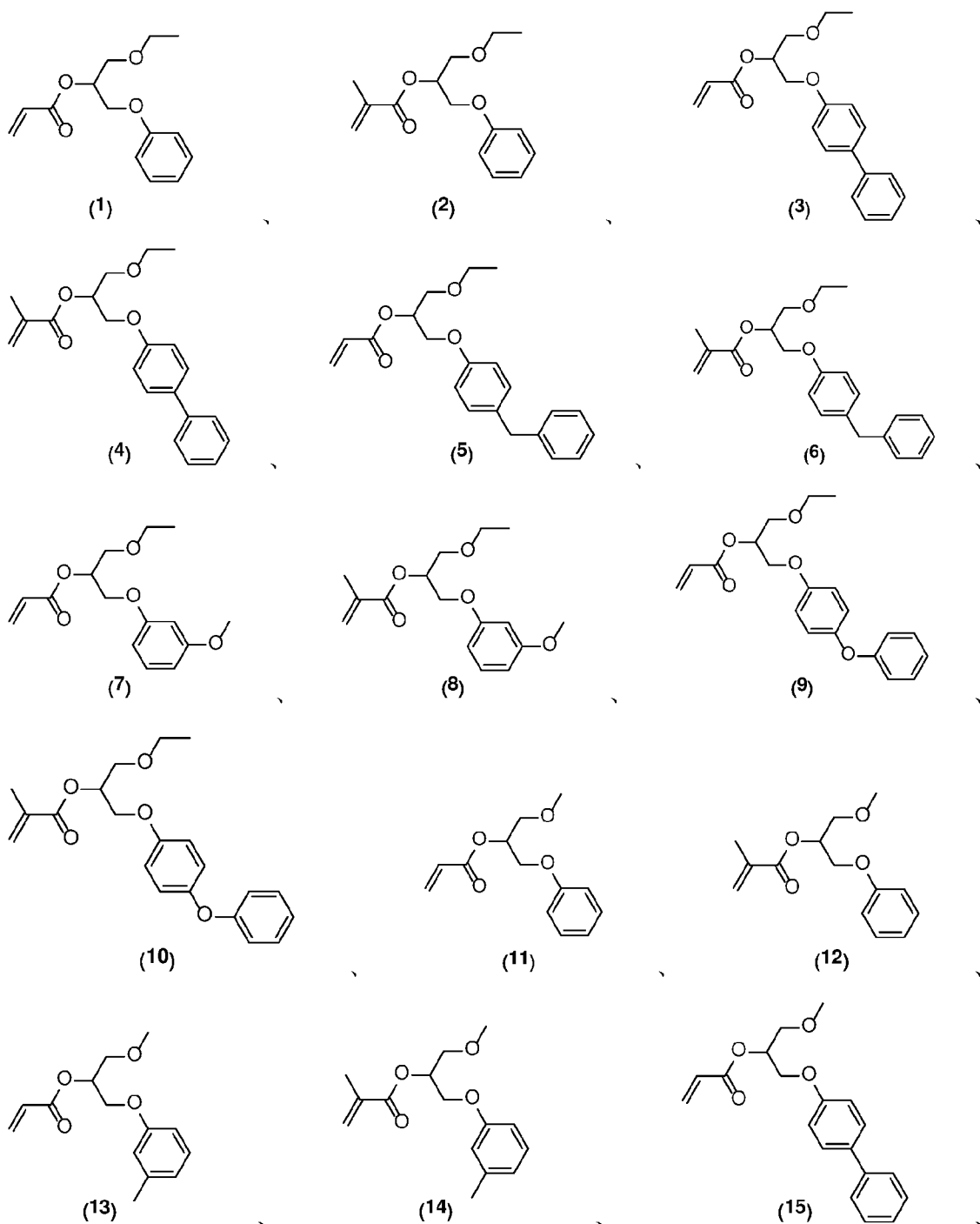
在本发明的一实施方案中， R^3 分别独立地为氢、氟、氯、溴、碘、氰基、羟基、硝基、醛基、-NR^aR^b、-C(=O)R^c、-S(=O)₂R^c、-C(=O)NR^aR^b、-S(=O)₂NR^aR^b、C₁₋₆烷基、C₁₋₆烷氧基、C₁₋₆烷硫基、卤代C₁₋₆烷基、卤代C₁₋₆烷氧基、C₁₋₆烷氧基C₁₋₆烷基、C₁₋₆烷氨基C₁₋₆烷基、C₁₋₆烷硫基C₁₋₆烷基、C₂₋₆烯基、C₂₋₆炔基、C₆₋₁₂芳基、C₆₋₁₂芳基C₁₋₆烷基、C₆₋₁₂芳氧基、C₆₋₁₂芳氧基C₁₋₆烷基或C₆₋₁₂芳基C₁₋₆烷氧基；和各R^a、R^b和R^c独立地为氢、羟基、C₁₋₆烷基、C₂₋₆烯基、C₂₋₆炔基、C₁₋₆烷氧基、C₆₋₁₀芳基或C₆₋₁₀芳基C₁₋₆烷基。

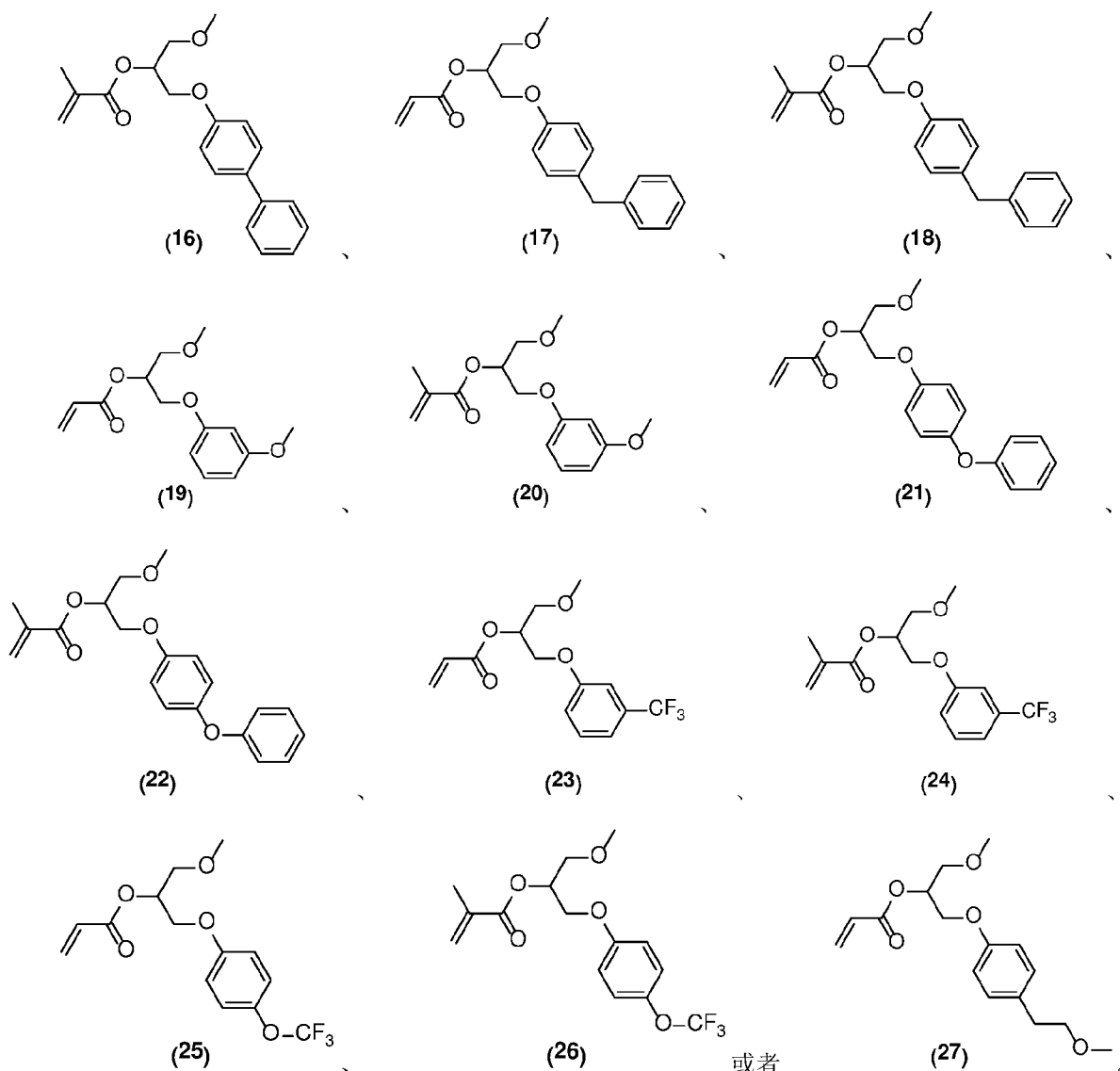
优选地， R^3 分别独立地为氢、氟、氯、溴、氰基、羟基、硝基、醛基、-NH₂、-N(CH₃)₂、-C(=O)CH₃、-C(=O)OH、-C(=O)OCH₃、-CONH₂、-CON(CH₃)₂、甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、

叔丁基、甲氧基、乙氧基、正丙氧基、异丙氧基、正丁氧基、异丁氧基、三氟甲基、三氟甲氧基、三氟乙基、三氟乙氧基、甲氧基甲基、甲氧基乙基、甲氧基丙基、乙氧基甲基、乙氧基乙基、乙氧基丙基、苯基、苄基、苯乙基、苯丙基、苯氧基、苯氧基甲基、苯氧基乙基、苄氧基、苯基乙氧基。

在本发明的另一实施方案中， R^1 可以为氢或甲基，同时 R^2 可以为甲基或乙基； R^3 分别独立地为氢、甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、甲氧基、乙氧基、三氟甲基、三氟乙基、三氟甲氧基、三氟乙氧基、甲氧基甲基、甲氧基乙基、甲氧基丙基、苯基、苯氧基或苄基。

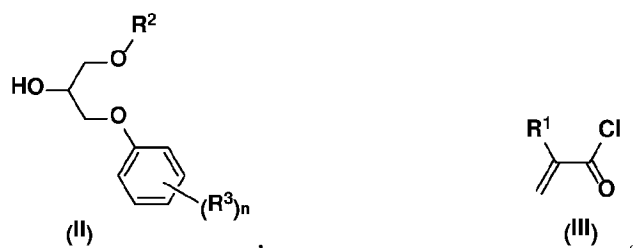
具体地，本发明所述的单体可以是：





上述单体在用于制备聚合物时,可以使获得的聚合物具有较好的力学性能,并且兼具较高的折光率,能够满足制备纤薄型可折叠人工晶体等眼部医疗器件的需求。根据本发明的单体具有不低于 1.53 的折光率,在可见光 400 nm - 800 nm 范围内,光谱透过率不低于 80%。

在本发明的另一方面,本发明提出了一种制备本发明式 (I) 所示单体的方法。该方法操作简单、收率高,特别适合工业放大生产。该方法是通过使下式所示的两种化合物发生缩合反应而获得该聚合物的:



其中, n 、 R^1 、 R^2 以及 R^3 具有本发明前面所述的定义,在此不再赘述。

在本发明的一实施方案中,上述缩合反应是在非质子性溶剂中进行的。上述非质子性溶剂包括二氯甲烷、三氯甲烷、四氯化碳、1,2-二氯乙烷、1,1-二氯乙烷、1,1,1-三氯乙烷、氯苯、二氯苯、戊烷、正

己烷、甲基环己烷、1,1-二乙氧基丙烷、1,1-二甲氧基甲烷、2,2-二甲氧基丙烷、1,2,3,4-四氢化萘、十氢化萘、苯、甲苯、二甲苯、异丙基苯、乙醚、甲基叔丁基醚、四氢呋喃、1,4-二氧六环、乙二醇双乙醚、乙二醇双丁醚、乙酸乙酯以及乙酸丁酯的至少之一。

在本发明的另一实施方案中，上述缩合反应是非质子性溶剂以及碱的存在下进行的。上述碱可以包括三乙胺、二异丙基乙基胺、二乙基胺、吡啶、N,N-二甲基-吡啶、三乙烯二胺、四甲基乙二胺、N-甲基吗啉、1,8-二氮杂二环十一碳-7-烯、碳酸钠、碳酸氢钠、碳酸钾、碳酸氢钾、碳酸铯、氢氧化钠、氢氧化钾以及氢氧化钙的至少之一。

进一步地，式(II)中所示的化合物可以通过以下反应而获得：使式(IV)所示化合物与式(V)所示化合物发生取代反应。



其中，n、R²和R³具有本发明前面所述的定义，在此不再赘述；R⁴可以为-Cl、-Br、-OTs（对甲苯磺酰基）或-OMs（甲基磺酰基）。

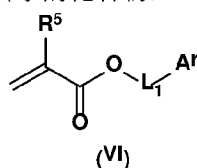
在本发明的一实施方案中，上述取代反应是在质子性溶剂中进行的。例如，质子性溶剂可以包括乙醇、异丙醇、正丁醇、N,N-二甲基甲酰胺、二甲亚砜、丙酮、甲乙酮以及二氧六环的至少之一。

在本发明的另一实施方案中，上述取代反应在质子性溶剂以及无机碱的存在下进行的。无机碱可以包括碳酸钠、碳酸氢钠、碳酸钾、碳酸氢钾、碳酸铯、氢氧化钠、氢氧化钾以及氢氧化钙的至少之一。

在本发明的另一方面，本发明提出了一种聚合物。构成该聚合物的单体中，包括至少一种本发明前面所述的单体。由此，该聚合物具有折射率高、力学性能优良、适于制备眼部医疗器件等优点的至少之一。

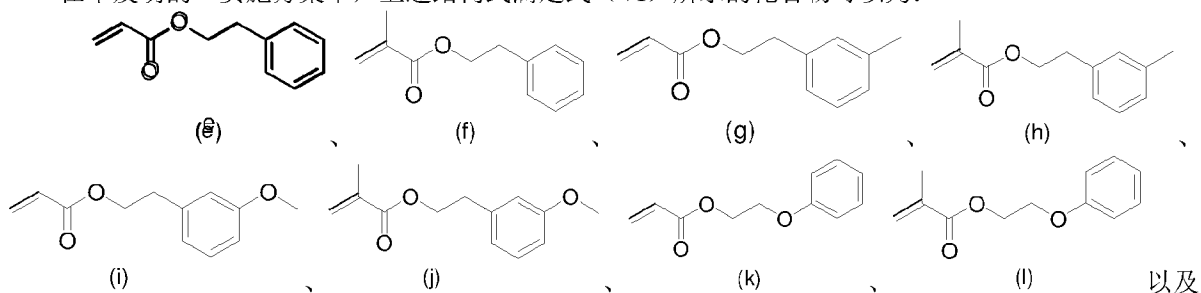
在本发明的一实施方案中，构成上述聚合物的单体中，包括一种本发明上述的单体。在本发明的另一实施方案中，构成上述聚合物的单体中可以包括两种以及两种以上前面所述的单体。

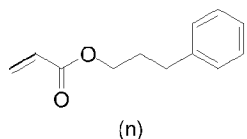
在本发明的另一实施方案中，构成上述聚合物的单体不限于本发明前面所提出的单体。例如，构成上述聚合物的单体中还可以包括如式(VI)所示的化合物：



其中，R⁵为H或甲基；L₁为一个键、-(CH₂)₆-O-或C₁₆亚烷基；Ar为任选被1、2、3、4或5个取代基所取代的苯基，其中取代基为氟、氯、溴、碘、氰基、叠氮基、硝基、氨基、羟基、巯基、烷氨基、烷氧基、烷硫基、烷基、卤代烷基、烯基、炔基、或芳基。

在本发明的一实施方案中，上述结构式满足式(VI)所示的化合物可以为：





为了进一步提高该聚合物的性能，形成上述聚合物的原料中还可以进一步包括交联剂、引发剂以及紫外吸收剂的至少之一。

在本发明的一实施方案中，交联剂可以包括乙二醇二甲基丙烯酸酯、二甘醇二甲基丙烯酸酯、聚乙二醇二甲基丙烯酸酯、1,3-丙二醇二甲基丙烯酸酯、1,6-己二醇二甲基丙烯酸酯、1,3-丁二醇二甲基丙烯酸酯、1,4-丁二醇二甲基丙烯酸酯、1,4-丁二醇二丙烯酸酯、三羟甲基丙烷三甲基丙烯酸酯、1,5-二(甲基丙烯酰氧基)-2,2,3,3,4,4-六氟己烷、1,6-二(丙烯酰氧基)-2,2,3,3,4,4,5,5-八氟己烷以及季戊四醇四丙烯酸的至少之一。上述交联剂可以起到较好的交联各单体的作用，从而可以进一步提高该聚合物的性能。在一实施方案中，基于合成聚合物所用单体的总重量，交联剂的用量可以为 2~7 重量%。当交联剂的用量在上述范围内时，可以获得较好的交联反应效果，所得聚合物机械强度高，不易发生塑性变形。

在本发明的一实施方案中，引发剂可以包括过氧化苯甲酰、叔丁基过氧化氢、异丙苯基过氧化氢、双(4-叔丁基环己基)过氧化二碳酸酯、偶氮二异丁腈以及偶氮双(2,4-二甲基戊腈)的至少之一。在一实施方案中，基于合成聚合物所用单体的总重量，引发剂的用量可以为 0.1~5 重量%。

在本发明的一实施方案中，紫外吸收剂可以包括可共聚苯并三唑类化合物以及可共聚苯甲酮类化合物的至少之一。在本发明中，上述“可共聚苯并三唑类化合物”以及“可共聚苯甲酮类化合物”表示可与本发明上述单体（包括本发明前面所提出的单体，以及满足式 (VI) 所示的化合物）、引发剂以及交联剂的至少之一发生共聚的、含有相应基团（苯并三唑或者苯甲酮）的化合物。本领域技术人员可以根据实际情况，例如，根据眼部医疗器件对于聚合物的具体要求，在上述范围内选用适当的化合物作为紫外吸收剂。在一实施方案中，紫外吸收剂可以包括 2-(2'-羟基-3'-甲代烯丙基-5'-甲基苯基)苯并三唑、2-[3-(2H-苯并三唑-2-基)-4-羟基苯基]乙基 2-甲基丙烯酸酯、2-(2H-苯并三唑-2-基)-4-甲基-6-(2-丙烯基)苯酚、2-(5-氯-2H-苯并[d][1,2,3]三唑)-4-甲基-6-(2-烯丙基)苯酚、4-烯丙基-2-(5-氯-2H-苯并[d][1,2,3]三唑)-6-甲氧基苯酚、2-(5-氯-2H-1,2,3-苯并[d][1,2,3]三唑)-4-甲基-6-烯丙基苯酚、2-羟基-4-(甲基丙烯酰氧基)二苯甲酮以及 2-丙烯酸 2-(4-苯甲酰-3-羟基苯氧基)乙基酯的至少之一。在上述聚合物的原料中加入上述紫外线吸收剂，可以吸收大部分紫外线，防止眼睛视网膜暴露在紫外线下而受到伤害。加入上述紫外吸收剂的聚合物的紫外光透过率为 10% 的截止波长不低于 360nm，在小于此截止波长范围内材料的紫外透过率更低，在可见光透过率最大值不低于 80%，具有优秀的紫外光吸收能力和可见光透过能力。基于合成聚合物所用单体的总重量，紫外吸收剂的用量可以为 1~2 重量%。当紫外吸收剂的含量在上述范围内时，可以有效吸收大部分紫外线，同时不会对聚合物的折光率以及柔韧性造成负面影响。

综上所述，包括本发明前面提出的单体的聚合物具有折光率高、透过率好、力学性质优良等优点的至少之一，因此，利用该聚合物制备眼部医疗器件时，能够在较小的厚度下实现较为理想的器件性能，有利于实现利用较小的手术切口实现眼部医疗器件的植入。

上述聚合物的折光率不低于 1.53，较现有用于眼部医疗器件的聚合物的折光率具有较大的提高，从而可以显著降低利用该聚合物制备的眼部医疗器件的厚度以及性能。上述聚合物在可见光范围内，光谱透过率较高。该聚合物具有较高的拉伸强度、适当的弹性模量以及较大的断裂伸长率，采用本发明提出的聚合物制备的可折叠人工晶体，既不会由于张开过于剧烈而损伤人眼，也不会由于力学性能不佳而影响使用效果。

在本发明的又一方面，本发明提出了前面所述的聚合物在制备眼部医疗器件中的用途。上述聚合物折光率高，透过率好，力学性能优良，因此，利用该聚合物制备眼部医疗器件时，能够在较小的厚度下

实现较为理想的器件性能，有利于实现利用较小的手术切口实现眼部医疗器件的植入。

在本发明中，上述眼部医疗器件可以为人工晶体、眼内透镜、接触透镜、角膜修正物、角膜内透镜、角膜嵌入物、角膜环或青光眼滤光装置等。由此，可以进一步提高上述眼部医疗器件的使用效果。

在本发明的又一方面，本发明提出了制备前面所述的聚合物的方法。该方法通过对原料混合物进行梯度式加热处理，也即是梯度升温加热处理，获得前面描述的聚合物。其中，原料混合物中含有本发明前面所提出的单体。关于上述单体的具体类型，前面已经进行了详细的描述，在此不再赘述。为了进一步提高利用该方法制备的聚合物的性能，在原料混合物中，还可以进一步包括交联剂、引发剂以及紫外吸收剂的至少之一。该方法步骤操作简便、生产周期较短，且获得的聚合物具有较为理想的折光率。

在一实施方案中，上述梯度式加热处理可以包括：

第一反应阶段：

在第一反应阶段，将原料混合物加热至 40~70 摄氏度进行反应，反应时间可以为 1~24 小时。由此可以避免发生剧烈反应，使材料更加均匀。

第二反应阶段：

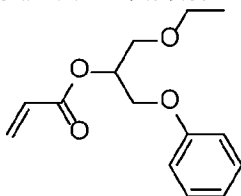
在第二反应阶段，将经过第一反应阶段的原料混合物加热至 80~120 摄氏度进行反应，反应时间可以为 1~24 小时。由此可以进一步提高反应原料的转化率，使材料性质更加稳定。

下面将结合实施例对本发明的方案进行解释。本领域技术人员将会理解，下面的实施例仅用于说明本发明，而不应视为限定本发明的范围。实施例中未注明具体技术或条件的，按照本领域内的文献所描述的技术或条件或者按照产品说明书进行。所用试剂或仪器未注明生产厂商者，均为可以通过市购获得的常规产品。

下面所描述的实施例，除非另有说明，所有的温度定为摄氏度。所使用的试剂均可以从市场上购得或者可以通过本发明所描述的方法制备而得。

单体的合成

实施例 1 丙烯酸 1-乙氧基-3-苯氧基-2-丙酯（化学式如下）的制备



(1) 制备 1-乙氧基-3-苯氧基-2-丙醇

向三口烧瓶中依次加入苯酚（14.0 g，14.9 mmol）、碳酸钾（28.0 g，20 mmol）和无水乙醇（200 mL），混合液回流搅拌 1 h 后，向其中缓慢滴加 1-氯-3-乙氧基-2-丙醇（13.9 g，10 mmol），并继续搅拌 24 h。将反应液冷却至室温，过滤，滤液经过旋蒸除去乙醇，粗品用二氯甲烷（200 mL）稀释，氢氧化钠水溶液洗涤（10%wt，80 mL x 3）。有机相用无水硫酸钠干燥，过滤后旋蒸除去溶剂，得到标题化合物为浅黄色液体（13 g，66%）。质谱以及核磁 H 谱测试数据如下：

LC-MS（ESI, pos. ion）m/z: 219 [M+Na]⁺;

¹H NMR（400 MHz, CDCl₃）δ（ppm）: 7.33-7.28 (m, 2H), 7.00-6.94 (m, 3H), 4.09-4.02 (m, 1H), 3.67-3.56 (m, 4H), 2.62 (s, 1H), 1.30-1.22 (t, 3H)。

(2) 制备丙烯酸 1-乙氧基-3-苯氧基-2-丙酯

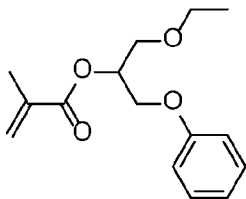
向单口烧瓶中依次加入 1-乙氧基-3-苯氧基-2-丙醇（5 g，25.5 mmol）、二异丙基乙胺（12.0 g，93.0 mmol）、4-二甲氨基吡啶（1.2g，10.0 mmol）和四氢呋喃（70 mL），充分溶解后，向其中缓慢滴加丙烯

酰氯 (10.0 g, 111.1 mmol), 并继续搅拌 24 h。将反应液过滤, 旋蒸除去四氢呋喃, 并用二氯甲烷 (200 mL) 溶解, 加入氢氧化钠水溶液 (5%wt, 80mL) 搅拌 0.5 h。分液后旋蒸除去溶剂, 产物通过柱层析 (n-Hexane/EtOAc (v/v) = 40/1), 得到标题化合物为无色黏稠液体 (2.5 g, 40%)。质谱以及核磁 ^1H 谱测试数据如下:

LC-MS (ESI, pos. ion) m/z: 273[M+Na] $^+$;

^1H NMR (400MHz, CDCl_3) δ (ppm): 7.32-7.28 (t, 2H), 7.00-6.94 (t, 3H), 6.49-6.46 (d, 1H), 6.22-6.171 (t, 1H), 5.89-5.87 (d, 1H), 5.42-5.39 (m, 1H), 4.26-4.18 (m, 2H), 3.76-3.75 (d, 2H), 3.61-3.54 (m, 2H), 1.24-1.20 (t, 3H)。

实施例 2 甲基丙烯酸 1-乙氧基-3-苯氧基-2-丙酯 (化学式如下) 的制备

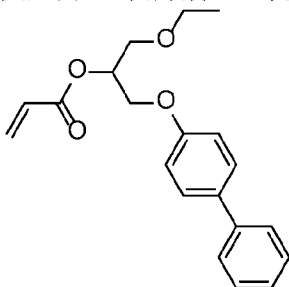


向单口烧瓶中依次加入 1-乙氧基-3-苯氧基-2-丙醇 (4.0 g, 20 mmol)、二异丙基乙胺 (5.6 g, 43.0 mmol)、4-二甲氨基吡啶 (0.3 g, 2.3 mmol) 和四氢呋喃 (70 mL), 充分溶解后, 向其中缓慢滴加甲基丙烯酸酰氯 (8.8 g, 84.6 mmol), 并继续搅拌 24 h。将反应液过滤, 旋蒸除去四氢呋喃, 并用二氯甲烷 (200 mL) 溶解, 加入氢氧化钠水溶液 (5%wt, 80 mL) 搅拌过夜。分液后旋蒸除去溶剂, 产物通过柱层析 (n-Hexane/EtOAc (v/v) = 40/1), 得到标题化合物为无色黏稠液体 (2.5 g, 63%)。质谱以及核磁 ^1H 谱测试数据如下:

LC-MS (ESI, pos. ion) m/z: 287 [M+Na] $^+$;

^1H NMR (400MHz, CDCl_3) δ (ppm): 7.32-7.28 (t, 2H), 7.00-6.94 (t, 3H), 6.17 (s, 1H), 5.61 (s, 1H), 5.40-5.35 (m, 1H), 4.26-4.18 (m, 2H), 3.76-3.75 (d, 2H), 3.61-3.54 (m, 2H), 1.98 (s, 3H), 1.24-1.20 (t, 3H)。

实施例 3 丙烯酸 1-乙氧基-3-(4-苯基苯)氧基-2-丙酯 (化学式如下) 的制备



(1) 制备 1-乙氧基-3-(4-苯基苯)氧基-2-丙醇

向三口烧瓶中依次加入 4-苯基苯酚 (25.8 g, 152.0 mmol)、碳酸钾 (21.0 g, 152.0 mmol) 和无水乙醇 (200 mL), 混合液回流搅拌 1 h 后, 向其中缓慢滴加 1-氯-3-乙氧基-2-丙醇 (14.0 g, 100.0 mmol), 并继续搅拌 24 h。将反应液冷却至室温, 过滤, 滤液经过旋蒸除去乙醇, 粗品用二氯甲烷 (200 mL) 稀释, 氢氧化钠水溶液洗涤 (5%wt, 80 mL x 3)。有机相用无水硫酸钠干燥 2 小时, 过滤后旋蒸除去溶剂, 得到标题化合物为白色固体 (26.1 g, 95%)。质谱以及核磁 ^1H 谱测试数据如下:

LC-MS (ESI, pos. ion) m/z: 295[M+H] $^+$;

^1H -NMR (400MHz, CDCl_3) δ (ppm): 7.58-7.54 (t, 4H), 7.46-7.42 (t, 2H), 7.35-7.28 (m, 1H), 7.03-7.01 (d, 2H), 4.23-4.18 (m, 1H), 4.13-4.07 (m, 2H), 3.69-3.58 (m, 4H), 2.61-2.60 (d, 1H), 1.27-1.24 (t, 3H)。

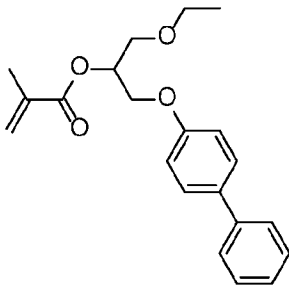
(2) 制备丙烯酸 1-乙氧基-3-(4-苯基苯)氧基-2-丙酯

向单口烧瓶中依次加入 1-(4-苯基苯)氧基-3-乙氧基-2-丙醇 (13.0 g, 47.8 mmol)、三乙胺 (9.7g, 95.6 mmol)、4-二甲氨基吡啶 (1.2g, 9.6mmol) 和四氢呋喃 (70 mL), 充分溶解后, 向其中缓慢滴加丙烯酰氯 (6.5g, 71.7mmol), 并继续搅拌 24 h。将反应液过滤, 旋蒸除去四氢呋喃, 并用二氯甲烷 (200 mL) 溶解, 加入氢氧化钠水溶液 (5%wt, 80mL) 搅拌 0.5 h。分液后旋蒸除去溶剂, 产物通过柱层析 (n-Hexane/EtOAc (v/v)= 100/1), 得到无色黏稠液体 (9.0g, 收率 57.8%)。质谱以及核磁 H 谱测试数据如下:

LC-MS (ESI, pos. ion) m/z: 349[M+Na]⁺;

¹H NMR (400MHz, CDCl₃) δ: 7.60-7.55(t,4H), 7.47-7.43(t,2H), 7.36-7.32(t,1H), 7.05-7.03(d,2H), 6.53-6.48(d,1H), 6.26-6.19(t,1H), 5.91-5.89(d,1H), 5.47-5.42(m,1H), 4.31-4.24(m,2H), 3.79-3.78(d,2H), 3.66-3.55(m,2H), 1.26-1.23(t,3H)。

实施例 4 甲基丙烯酸 1-乙氧基-3-(4-苯基苯)氧基-2-丙酯 (化学式如下) 的制备:

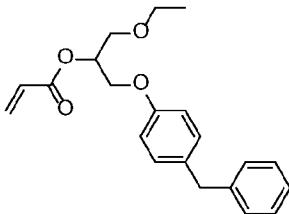


向单口烧瓶中依次加入 1-(4-苯基苯)氧基-3-乙氧基-2-丙醇 (13.0 g, 47.8 mmol)、三乙胺 (9.7g, 95.6 mmol)、4-二甲氨基吡啶 (1.2g, 9.6mmol) 和四氢呋喃 (70 mL), 充分溶解后, 向其中缓慢滴加丙烯酰氯 (6.5g, 71.7mmol), 并继续搅拌 24 h。将反应液过滤, 旋蒸除去四氢呋喃, 并用二氯甲烷 (200 mL) 溶解, 加入氢氧化钠水溶液 (5%wt, 80mL) 搅拌 0.5 h。分液后旋蒸除去溶剂, 产物通过柱层析 (n-Hexane/EtOAc (v/v)=100/1), 得到无色黏稠液体 (9.0g, 收率 57.8%)。质谱以及核磁 H 谱测试数据如下:

LC-MS (ESI, pos. ion) m/z: 363[M+Na]⁺;

¹H NMR (400MHz, CDCl₃) δ: 7.58-7.53(t,4H), 7.46-7.42(t,2H), 7.35-7.31(t,1H), 7.04-7.02(d,2H), 6.18(s,1H), 5.62(s,1H), 5.42-5.37(m,1H), 4.30-4.23(m,2H), 3.78-3.77(d,2H), 3.65-3.54(m,2H), 1.99(s,3H), 1.25-1.21(t,3H)。

实施例 5 丙烯酸 1-乙氧基-3-(4-苯基苯)氧基-2-丙酯 (化学式如下) 的制备:



(1) 制备 1-乙氧基-3-(4-苯基苯)氧基-2-丙醇

向三口烧瓶中依次加入 4-苯基苯酚 (15.0 g, 81.5 mmol)、碳酸钾 (14.2 g, 102.2 mmol) 和无水乙醇 (100 mL), 混合液回流搅拌 1 h 后, 向其中缓慢滴加 1-氯-3-乙氧基-2-丙醇 (8.1 g, 58.3 mmol), 并继续搅拌 24 h。将反应液冷却至室温, 过滤, 滤液经过旋蒸除去乙醇, 粗品用二氯甲烷 (200 mL) 稀释, 氢氧化钠水溶液洗涤 (5%wt, 80 mL x 6)。有机相用无水硫酸钠干燥, 过滤后旋蒸除去溶剂, 得到标题化合物为白色固体 (12 g, 收率 72%)。质谱以及核磁 H 谱测试数据如下:

LC-MS (ESI, pos. ion) m/z: 309 [M+Na]⁺;

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 7.62-7.28 (t, 2H), 7.23-7.18 (t, 3H), 7.13-7.11 (d, 2H), 6.88-6.86 (d, 2H), 4.19-4.14 (m, 1H), 4.05-3.99 (m, 2H), 3.95 (s, 2H), 3.66-3.54 (m, 4H), 1.26-1.22 (t, 3H)。

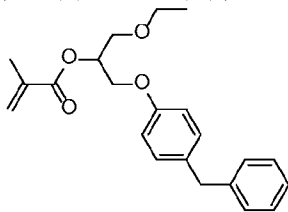
(2) 制备丙烯酸 1-乙氧基-3-(4-苄基苯)氧基-2-丙酯

向单口烧瓶中依次加入 1-乙氧基-3-(4-苄基苯)氧基-2-丙醇 (12.0 g, 16.5 mmol)、三乙胺 (7.5 g, 74.3 mmol)、4-二甲氨基吡啶 (1.1 g, 8.2 mmol) 和四氢呋喃 (70 mL)，充分溶解后，向其中缓慢滴加丙烯酰氯 (10.2 g, 113.3 mmol)，并继续搅拌 24 h。将反应液过滤，旋蒸除去四氢呋喃，并用二氯甲烷 (200 mL) 溶解，加入氢氧化钠水溶液 (5%wt, 80 mL) 搅拌 0.5 h。分液后旋蒸除去溶剂，产物通过柱层析 (n-Hexane/EtOAc (v/v) = 40/1)，得到无色黏稠液体 (6.4 g, 收率 45%)。质谱以及核磁 H 谱测试数据如下：

LC-MS (ESI, pos. ion) m/z: 363 $[\text{M}+\text{Na}]^+$;

^1H NMR (400MHz, CDCl_3) δ (ppm): 7.32-7.28 (t, 2H), 7.23-7.18 (t, 3H), 7.13-7.11 (d, 2H), 6.88-6.86 (d, 2H), 6.49-6.44 (t, 1H), 6.22-6.15 (t, 1H), 5.88-5.86 (t, 1H), 5.41-5.36 (m, 1H), 4.22-4.15 (m, 2H), 3.95 (s, 2H), 3.75-3.74 (m, 2H), 3.60-3.53 (m, 2H), 1.23-1.19 (t, 3H)。

实施例 6 甲基丙烯酸 1-乙氧基-3-(4-苄基苯)氧基-2-丙酯 (化学式如下) 的制备:

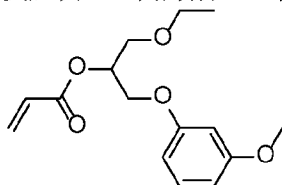


向单口烧瓶中依次加入 1-乙氧基-3-(4-苄基苯)氧基-2-丙醇 (12.3g, 43.0 mmol)、三乙胺 (9.2 g, 91.1 mmol)、4-二甲氨基吡啶 (0.5 g, 4.2 mmol) 和四氢呋喃 (70 mL)，充分溶解后，向其中缓慢滴加甲基丙烯酰氯 (6.5 g, 62.5 mmol)，并继续搅拌 24 h。将反应液过滤，旋蒸除去四氢呋喃，并用二氯甲烷 (200 mL) 溶解，加入氢氧化钠水溶液 (5%wt, 80mL) 搅拌 0.5 h。分液后旋蒸除去溶剂，产物通过柱层析 (n-Hexane/EtOAc (v/v) = 20/1)，得到无色黏稠液体 (8.3 g, 收率 54%)。质谱以及核磁 H 谱测试数据如下：

LC-MS (ESI, pos. ion) m/z: 377 $[\text{M}+\text{Na}]^+$;

^1H NMR (400MHz, CDCl_3) δ (ppm): 7.31-7.28 (t, 3H), 7.22-7.18 (m, 2H), 7.12-7.10 (d, 2H), 6.88-6.86 (d, 2H), 6.14 (s, 1H), 5.59 (s, 1H), 5.37-5.32 (m, 1H), 4.22-4.14 (m, 2H), 3.94 (s, 2H), 3.74-3.73 (d, 2H), 3.60-3.52 (m, 2H), 1.96 (s, 3H), 1.22-1.19 (t, 3H)。

实施例 7 丙烯酸 1-乙氧基-3-(3-甲氧基苯)氧基-2-丙酯 (化学式如下) 的制备:



(1) 制备 1-乙氧基-3-(3-甲氧基苯)氧基-2-丙醇

向三口烧瓶中依次加入 3-甲氧基苯酚 (18.9 g, 152.0 mmol)、碳酸钾 (14.0 g, 101.0 mmol) 和无水乙醇 (100 mL)，混合液回流搅拌 1 h 后，向其中缓慢滴加 1-氯-3-乙氧基-2-丙醇 (14.0 g, 100.0 mmol)，并继续搅拌 24 h。将反应液冷却至室温，过滤，滤液经过旋蒸除去乙醇，粗品用二氯甲烷 (200 mL) 稀释，氢氧化钠水溶液洗涤 (5%wt, 80 mL x 3)。有机相用无水硫酸钠干燥，过滤后旋蒸除去溶剂，得到标题化合物为白色固体 (18 g, 收率 79%)。质谱以及核磁 H 谱测试数据如下：

LC-MS (ESI, pos. ion) m/z: 249[M+Na]⁺;

¹H-NMR (400MHz, CDCl₃) δ (ppm): 7.22-7.18 (t, 1H), 6.56-6.51 (m, 3H), 4.19-4.16 (t, 1H), 4.04-4.01 (m, 2H), 3.81 (s, 3H), 3.66-3.56 (m, 4H), 2.61-2.60 (d, 1H), 1.26-1.21 (m, 3H)。

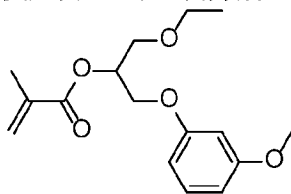
(2) 制备丙烯酸 1-乙氧基-3-(3-甲氧基苯)氧基-2-丙酯

向单口烧瓶中依次加入步骤 1-乙氧基-3-(3-甲氧基苯)氧基-2-丙醇 (8.8 g, 38.9 mmol)、三乙胺 (7.9 g, 77.8 mmol)、4-二甲氨基吡啶 (1.0 g, 8.1 mmol) 和四氢呋喃 (70 mL)，充分溶解后，向其中缓慢滴加丙烯酰氯 (5.3 g, 58.4 mmol)，并继续搅拌 24 h。将反应液过滤，旋蒸除去四氢呋喃，并用二氯甲烷 (200 mL) 溶解，加入氢氧化钠水溶液 (5%wt, 80 mL) 搅拌 0.5 h。分液后旋蒸除去溶剂，产物通过柱层析 (n-Hexane/EtOAc (v/v) = 40/1)，得到无色黏稠液体 (7g, 收率 62%)。质谱以及核磁 H 谱测试数据如下：

LC-MS (ESI, pos. ion) m/z: 303[M+Na]⁺;

¹H-NMR (400MHz, CDCl₃) δ (ppm): 7.21-7.17 (t, 1H), 6.55-6.45 (m, 4H), 6.23-6.16 (m, 1H), 5.89-5.86 (m, 1H), 5.40-5.38 (t, 1H), 4.23-4.15 (m, 2H), 3.81 (s, 3H), 3.75-3.73 (d, 2H), 3.61-3.52 (m, 2H), 1.23-1.20 (t, 3H)。

实施例 8 甲基丙烯酸 1-乙氧基-3-(3-甲氧基苯)氧基-2-丙酯 (化学式如下) 的制备:

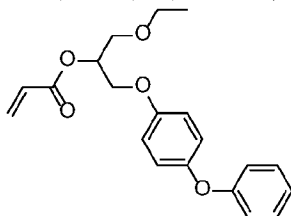


向单口烧瓶中依次加入 1-乙氧基-3-(3-甲氧基苯)氧基-2-丙醇 (8.1g, 35.4mmol)、三乙胺 (7.2 g, 70.8 mmol)、4-二甲氨基吡啶 (0.9 g, 7.2 mmol) 和四氢呋喃 (70 mL)，充分溶解后，向其中缓慢滴加甲基丙烯酰氯 (5.5 g, 53.1 mmol)，并继续搅拌 24 h。将反应液过滤，旋蒸除去四氢呋喃，并用二氯甲烷 (200 mL) 溶解，加入氢氧化钠水溶液 (5%wt, 80 mL) 搅拌 0.5 h。分液后旋蒸除去溶剂，产物通过柱层析 (n-Hexane/EtOAc (v/v) = 20/1)，得到无色黏稠液体 (7.4 g, 收率 71%)。质谱以及核磁 H 谱测试数据如下：

LC-MS (ESI, pos. ion) m/z: 317[M+Na]⁺;

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 7.21-7.17 (t, 1H), 6.55-6.51 (m, 3H), 6.16 (s, 1H), 5.61-5.60 (d, 1H), 5.37-5.35 (t, 1H), 4.23-4.16 (m, 2H), 3.81 (s, 3H), 3.75-3.73 (d, 2H), 3.60-3.53 (m, 2H), 1.97 (s, 3H), 1.23-1.19 (t, 3H)。

实施例 9 丙烯酸 1-乙氧基-3-(4-苯氧基苯)氧基-2-丙酯 (化学式如下) 的制备:



(1) 制备 1-乙氧基-3-(4-苯氧基苯)氧基-2-丙醇

向三口烧瓶中依次加入 4-苯氧基苯酚 (38.6 g, 210.9 mmol)、碳酸钾 (30.0 g, 217.3 mmol) 和无水乙醇 (100 mL)，混合液回流搅拌 1 h 后，向其中缓慢滴加 1-氯-3-乙氧基-2-丙醇 (13.2g, 95.0 mmol)，并继续搅拌 24 h。将反应液冷却至室温，过滤，滤液经过旋蒸除去乙醇，粗品用二氯甲烷 (200 mL) 稀释，氢氧化钠水溶液洗涤 (5%wt, 80 mL x 6)。有机相用无水硫酸钠干燥，过滤后旋蒸除去溶剂，得

到标题化合物为浅黄色液体 (23.5 g, 收率 81%)。质谱以及核磁 H 谱测试数据如下:

LC-MS (ESI, pos. ion) m/z: 311 [M+Na]⁺;

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 7.34-7.30 (t, 2H), 7.08-7.05 (t, 1H), 7.01-6.91 (m, 6H), 4.22-4.15 (m, 1H), 4.07-4.00 (m, 2H), 3.66-3.57 (m, 4H), 2.60-2.58 (d, 1H), 1.27-1.23 (t, 3H)。

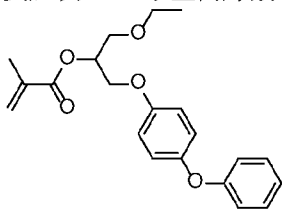
(2) 制备丙烯酸 1-乙氧基-3-(4-苯氧基苯)氧基-2-丙酯

向单口烧瓶中依次加入步骤(1)获得的 1-乙氧基-3-(4-苯氧基苯)氧基-2-丙醇 (39.0 g, 135.4 mmol)、三乙胺 (30.0 g, 297.0 mmol)、4-二甲氨基吡啶 (3.3 g, 27.0 mmol) 和四氢呋喃 (70 mL), 充分溶解后, 向其中缓慢滴加丙烯酰氯 (10.2 g, 113.3 mmol), 并继续搅拌 24 h。将反应液过滤, 旋蒸除去四氢呋喃, 并用二氯甲烷 (200 mL) 溶解, 加入氢氧化钠水溶液 (5%wt, 80 mL) 搅拌 0.5 h。分液后旋蒸除去溶剂, 产物通过柱层析 (n-Hexane/EtOAc (v/v) = 40/1), 得到无色黏稠液体 (33 g, 收率 71%)。质谱以及核磁 H 谱测试数据如下:

LC-MS (ESI, pos. ion) m/z: 365 [M+Na]⁺;

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 7.34-7.30 (t, 2H), 7.08-7.05 (t, 1H), 7.01-6.91 (m, 6H), 6.50-6.45 (t, 1H), 6.24-6.21 (t, 1H), 5.90-5.88 (t, 1H), 5.42-5.37 (m, 1H), 4.24-4.16 (m, 2H), 3.76-3.75 (m, 2H), 3.62-3.54 (m, 2H), 1.27-1.23 (t, 3H)。

实施例 10 甲基丙烯酸 1-乙氧基-3-(4-苯氧基苯)氧基-2-丙酯 (化学式如下) 的制备:

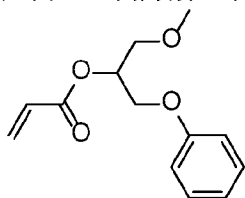


向单口烧瓶中依次加入 1-乙氧基-3-(4-苯氧基苯)氧基-2-丙醇 (12.0g, 41.7 mmol)、三乙胺 (10.7 g, 105.9 mmol)、4-二甲氨基吡啶 (1.3 g, 10.9 mmol) 和四氢呋喃 (70 mL), 充分溶解后, 向其中缓慢滴加甲基丙烯酰氯 (8.5 g, 81.7 mmol), 并继续搅拌 24 h。将反应液过滤, 旋蒸除去四氢呋喃, 并用二氯甲烷 (200 mL) 溶解, 加入氢氧化钠水溶液 (5%wt, 80 mL) 搅拌 0.5 h。分液后旋蒸除去溶剂, 产物通过柱层析 (n-Hexane/EtOAc (v/v) = 20/1), 得到无色黏稠液体 (10.8 g, 收率 68%)。质谱以及核磁 H 谱测试数据如下:

LC-MS (ESI, pos. ion) m/z: 379 [M+Na]⁺;

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 7.34-7.30 (t, 2H), 7.08-7.05 (t, 1H), 7.01-6.91 (m, 6H), 6.17 (s, 1H), 5.62 (s, 1H), 5.39-5.34 (m, 1H), 4.24-4.17 (m, 2H), 3.76-3.74 (m, 2H), 3.64-3.52 (m, 2H), 1.98 (s, 3H), 1.2,4-1.20 (t, 3H)。

实施例 11 丙烯酸 1-甲氧基-3-苯氧基-2-丙酯 (化学式如下) 的制备



(1) 制备 1-甲氧基-3-苯氧基-2-丙醇

向三口烧瓶中依次加入苯酚 (19.2 g, 204.3 mmol)、碳酸钾 (28 g, 20 mmol) 和无水乙醇 (200 mL), 混合液回流搅拌 1 h 后, 向其中缓慢滴加 1-氯-3-甲氧基-2-丙醇 (13.9 g, 10 mmol), 并继续搅拌 24 h。将反应液冷却至室温, 过滤, 滤液经过旋蒸除去乙醇, 粗品用二氯甲烷 (200 mL) 稀释, 氢氧化钠水溶

液洗涤 (5%wt, 80 mL x 3)。有机相用无水硫酸钠干燥, 过滤后旋蒸除去溶剂, 得到标题化合物为浅黄色液体 (12 g, 33%)。质谱以及核磁 H 谱测试数据如下:

LC-MS (ESI, pos. ion) m/z: 205 [M+Na]⁺;

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 7.33-7.29 (t, 2H), 7.00-6.99 (m, 3H), 4.22-4.16 (m, 1H), 4.08-4.01 (m, 2H), 3.63-3.55 (m, 2H), 3.44 (s, 3H), 2.63-2.62 (d, 1H)。

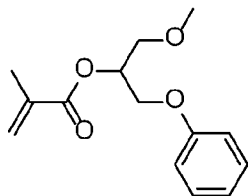
(2) 制备丙烯酸 1-甲氧基-3-苯氧基-2-丙酯

向单口烧瓶中依次加入 1-甲氧基-3-苯氧基-2-丙醇 (5.0 g, 25.5 mmol)、三乙胺 (12.0 g, 93.0 mmol)、4-二甲氨基吡啶 (1.2 g, 10 mmol) 和四氢呋喃 (70 mL), 充分溶解后, 向其中缓慢滴加丙烯酰氯 (10.0 g, 111.1 mmol), 并继续搅拌 24 h。将反应液过滤, 旋蒸除去四氢呋喃, 并用二氯甲烷 (200 mL) 溶解, 加入氢氧化钠水溶液 (5%wt, 80 mL) 搅拌 0.5 h。分液后旋蒸除去溶剂, 产物通过柱层析 (n-Hexane/EtOAc (v/v) = 40/1), 得到标题化合物为无色黏稠液体 (2.5 g, 40%)。质谱以及核磁 H 谱测试数据如下:

LC-MS (ESI, pos. ion) m/z: 259[M+Na]⁺;

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 7.32-7.28 (t, 2H), 7.00-6.94 (t, 3H), 6.49-6.46 (d, 1H), 6.22-6.17 (t, 1H), 5.89-5.87 (d, 1H), 5.42-5.39 (m, 1H), 4.26-4.18 (m, 2H), 3.76-3.75 (d, 2H), 3.61-3.54 (m, 2H), 1.24-1.20 (t, 3H)。

实施例 12 甲基丙烯酸 1-甲氧基-3-苯氧基-2-丙酯 (化学式如下) 的制备:

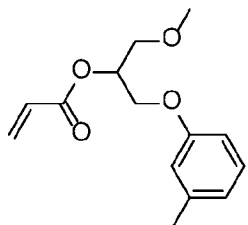


向单口烧瓶中依次加入 1-甲氧基-3-苯氧基-2-丙醇 (6.0 g, 32.2 mmol)、三乙胺 (7.2 g, 71.3 mmol)、4-二甲氨基吡啶 (0.8 g, 6.9 mmol) 和四氢呋喃 (70 mL), 充分溶解后, 向其中缓慢滴加甲基丙烯酰氯 (6.2 g, 59.6 mmol), 并继续搅拌 24 h。将反应液过滤, 旋蒸除去四氢呋喃, 并用二氯甲烷 (200 mL) 溶解, 加入氢氧化钠水溶液 (5%wt, 80 mL) 搅拌过夜。分液后旋蒸除去溶剂, 产物通过柱层析 (n-Hexane/EtOAc (v/v) = 40/1), 得到标题化合物为无色黏稠液体 (5.8 g, 70%)。质谱以及核磁 H 谱测试数据如下:

LC-MS (ESI, pos. ion) m/z: 273[M+Na]⁺;

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 7.33-7.29 (t, 2H), 7.00-6.95 (m, 3H), 6.18 (s, 1H), 5.62 (s, 1H), 5.43-5.37 (m, 1H), 4.22-4.21 (d, 2H), 3.74-3.73 (d, 2H), 3.42 (s, 3H), 1.98 (s, 3H)。

实施例 13 丙烯酸 1-甲氧基-3-(3-甲基苯)氧基-2-丙酯 (化学式如下) 的制备:



(1) 制备 1-甲氧基-3-(3-甲基苯)氧基-2-丙醇

向三口烧瓶中依次加入 3-甲基苯酚 (33.2 g, 307.4 mmol)、碳酸钾 (44 g, 316.5 mmol) 和无水乙醇 (200 mL), 混合液回流搅拌 1 h 后, 向其中缓慢滴加 1-氯-3-甲氧基-2-丙醇 (25.0 g, 200.0 mmol), 并继续搅拌 24 h。将反应液冷却至室温, 过滤, 滤液经过旋蒸除去乙醇, 粗品用二氯甲烷 (200 mL) 稀

释, 氢氧化钠水溶液洗涤 (5%wt, 80 mL x 3)。有机相用无水硫酸钠干燥, 过滤后旋蒸除去溶剂, 得到标题化合物为浅黄色液体 (33 g, 84%)。

LC-MS (ESI, pos. ion) m/z: 219 [M+Na]⁺;

¹H NMR (400MHz, CDCl₃) δ (ppm): 7.21-7.17 (t, 1H), 6.81-6.74 (m, 3H), 4.21-4.15 (m, 1H), 4.06-4.00 (m, 2H), 3.63-3.54 (m, 2H), 3.44 (s, 3H), 2.61-2.60 (d, 1H), 2.35 (s, 3H)。

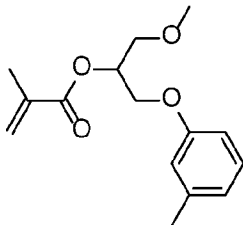
(2) 制备丙烯酸 1-甲氧基-3-(3-甲基苯)氧基-2-丙酯

向单口烧瓶中依次加入 1-甲氧基-3-(3-甲基苯)氧基-2-丙醇 (12.0g, 61.2 mmol)、三乙胺 (12.4 g, 122.8 mmol)、4-二甲氨基吡啶 (0.5g, 4.1 mmol) 和四氢呋喃 (70 mL), 充分溶解后, 向其中缓慢滴加丙烯酰氯 (11.0 g, 122.2 mmol), 并继续搅拌 24 h。将反应液过滤, 旋蒸除去四氢呋喃, 并用二氯甲烷 (200 mL) 溶解, 加入氢氧化钠水溶液 (5%wt, 80 mL) 搅拌 0.5 h。分液后旋蒸除去溶剂, 产物通过柱层析 (n-Hexane/EtOAc (v/v) = 40/1), 得到标题化合物为无色黏稠液体 (7 g, 46%)。质谱以及核磁 H 谱测试数据如下:

LC-MS (ESI, pos. ion) m/z: 273[M+Na]⁺;

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 7.20-7.16 (t, 1H), 6.81-6.76 (m, 3H), 6.46-6.45 (d, 1H), 6.23-6.20 (t, 1H), 5.89-5.87 (d, 1H), 5.43-5.38 (m, 1H), 4.22-4.15 (m, 2H), 3.73-3.72 (t, 2H), 3.42 (s, 3H), 2.35 (s, 3H)。

实施例 14 甲基丙烯酸 1-甲氧基-3-(3-甲基苯)氧基-2-丙酯 (化学式如下) 的制备:

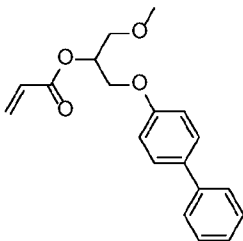


向单口烧瓶中依次加入 1-甲氧基-3-(3-甲基苯)氧基-2-丙醇 (11.2 g, 57.1 mmol)、三乙胺 (10.3 g, 102.0 mmol)、4-二甲氨基吡啶 (0.5 g, 4.1 mmol) 和四氢呋喃 (70 mL), 充分溶解后, 向其中缓慢滴加甲基丙烯酰氯 (9.6 g, 92.3 mmol), 并继续搅拌 24 h。将反应液过滤, 旋蒸除去四氢呋喃, 并用二氯甲烷 (200 mL) 溶解, 加入氢氧化钠水溶液 (5%wt, 80 mL) 搅拌过夜。分液后旋蒸除去溶剂, 产物通过柱层析 (n-Hexane/EtOAc (v/v) = 40/1), 得到标题化合物为无色黏稠液体 (12 g, 79%)。质谱以及核磁 H 谱测试数据如下:

LC-MS (ESI, pos. ion) m/z: 287[M+Na]⁺;

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 7.19-7.16 (t, 1H), 6.80-6.74 (m, 3H), 6.18 (s, 1H), 5.61 (s, 1H), 5.39-5.34 (m, 1H), 4.22-4.15 (m, 2H), 3.75-3.69 (t, 2H), 3.42 (s, 3H), 2.34 (s, 3H), 1.97 (s, 3H)。

实施例 15 丙烯酸 1-甲氧基-3-(4-苯基苯)氧基-2-丙酯 (化学式如下) 的制备:



(1) 制备 1-甲氧基-3-(4-苯基苯)氧基-2-丙醇

向三口烧瓶中依次加入 4-苯基苯酚 (50.2 g, 295.3 mmol)、碳酸钾 (42.6 g, 306.5 mmol) 和无水乙醇 (200 mL), 混合液回流搅拌 1 h 后, 向其中缓慢滴加 1-氯-3-甲氧基-2-丙醇 (25.0 g, 200.0 mmol),

并继续搅拌 24 h。将反应液冷却至室温，过滤，滤液经过旋蒸除去乙醇，粗品用二氯甲烷（200 mL）稀释，氢氧化钠水溶液洗涤（5%wt，80 mL x 3）。有机相用无水硫酸钠干燥，过滤后旋蒸除去溶剂，得到标题化合物为浅黄色液体（30 g，58%）。

LC-MS (ESI, pos. ion) m/z: 281 [M+Na]⁺;

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 7.58-7.53 (t, 4H), 7.46-7.42 (t, 2H), 7.34-7.31 (t, 1H), 7.03-7.01 (d, 2H), 4.25-4.19 (m, 1H), 4.12-4.06 (m, 2H), 3.65-3.57 (m, 2H), 3.45 (s, 3H), 2.62-2.61 (d, 1H)。

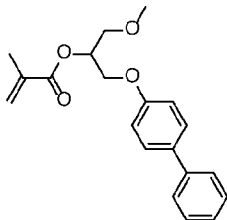
(2) 制备丙烯酸 1-甲氧基-3-(4-苯基苯)氧基-2-丙酯

向单口烧瓶中依次加入 1-(4-苯基苯)氧基-3-甲氧基-2-丙醇（15.0 g，58.1 mmol）、三乙胺（11.7 g，116.0 mmol）、4-二甲氨基吡啶（1.4g，11.7mmol）和四氢呋喃（70 mL），充分溶解后，向其中缓慢滴加丙烯酰氯（7.9g，87.2 mmol），并继续搅拌 24 h。将反应液过滤，旋蒸除去四氢呋喃，并用二氯甲烷（200 mL）溶解，加入氢氧化钠水溶液（5%wt，80mL）搅拌 0.5 h。分液后旋蒸除去溶剂，产物通过柱层析（n-Hexane/EtOAc (v/v)=100/1），得到无色黏稠液体（3.5g，收率 19.3%）。质谱以及核磁 H 谱测试数据如下：

LC-MS (ESI, pos. ion) m/z: 335 [M+Na]⁺;

¹H-NMR (400MHz, CDCl₃) δ (ppm): 7.58-7.54(t,4H), 7.46-7.42(t,2H), 7.35-7.31(t,1H), 7.03-7.01(d,2H), 6.52-6.47(d,1H), 6.25-6.18(t,1H), 5.91-5.89(d,1H), 5.46-5.42(m,1H), 4.29-4.22(m,2H), 3.75-3.74(d,2H), 3.44(s,3H)。

实施例 16 甲基丙烯酸 1-甲氧基-3-(4-苯基苯)氧基-2-丙酯（化学式如下）的制备：

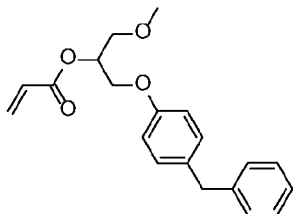


向单口烧瓶中依次加入 1-(4-苯基苯)氧基-3-甲氧基-2-丙醇（15.0 g，58.1 mmol）、三乙胺（11.8 g，117.0 mmol）、4-二甲氨基吡啶（1.5g，11.9mmol）和四氢呋喃（70 mL），充分溶解后，向其中缓慢滴加甲基丙烯酰氯（9.1g，87.5 mmol），并继续搅拌 24 h。将反应液过滤，旋蒸除去四氢呋喃，并用二氯甲烷（200 mL）溶解，加入氢氧化钠水溶液（5%wt，80mL）搅拌 0.5 h。分液后旋蒸除去溶剂，产物通过柱层析（n-Hexane/EtOAc (v/v)=100/1），得到无色黏稠液体（6.0g，收率 31.7%）。质谱以及核磁 H 谱测试数据如下：

LC-MS (ESI, pos. ion) m/z: 349[M+Na]⁺;

¹H-NMR (400MHz, CDCl₃) δ (ppm): 7.58-7.53(t,4H), 7.46-7.42(t,2H), 7.35-7.31(t,1H), 7.04-7.01(d,2H), 6.19(s,1H), 5.62(s,1H), 5.43-5.38(m,1H), 4.26-4.25(d,2H), 3.75-3.74(d,2H), 3.44(s,3H), 1.99(s,3H)。

实施例 17 丙烯酸 1-甲氧基-3-(4-苄基苯)氧基-2-丙酯（化学式如下）的制备：



(1) 制备 1-甲氧基-3-(4-苄基苯)氧基-2-丙醇

向三口烧瓶中依次加入 4-苄基苯酚（24.8 g，81.5 mmol）、碳酸钾（19.0 g，138.0 mmol）和无水乙

醇 (100 mL), 混合液回流搅拌 1 h 后, 向其中缓慢滴加 1-氯-3-甲氧基-2-丙醇 (11.2 g, 90.0 mmol), 并继续搅拌 24 h。将反应液冷却至室温, 过滤, 滤液经过旋蒸除去乙醇, 粗品用二氯甲烷 (200 mL) 稀释, 氢氧化钠水溶液洗涤 (5%wt, 80 mL x 6)。有机相用无水硫酸钠干燥, 过滤后旋蒸除去溶剂, 得到标题化合物为白色固体 (16.4 g, 收率 67%)。

LC-MS (ESI, pos. ion) m/z: 295[M+Na]⁺;

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 7.33-7.28 (m, 2H), 7.24-7.19 (m, 3H), 7.14-7.12 (d, 2H), 6.89-6.86 (d, 2H), 4.20-4.16 (m, 1H), 4.06-4.01 (m, 2H), 3.99-3.95 (d, 2H), 3.62-3.54 (m, 2H), 3.44-3.42 (d, 3H), 2.63-2.62 (d, 1H)。

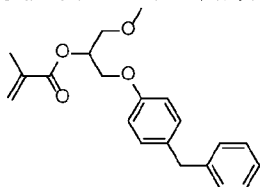
(2) 制备丙烯酸 1-甲氧基-3-(4-苄基苯)氧基-2-丙酯

向单口烧瓶中依次加入 1-甲氧基-3-(4-苄基苯)氧基-2-丙醇 (8.1 g, 26.9 mmol)、三乙胺 (6.0 g, 59.3 mmol)、4-二甲氨基吡啶 (0.8 g, 6.3 mmol) 和四氢呋喃 (70 mL), 充分溶解后, 向其中缓慢滴加丙烯酰氯 (4.0 g, 44.1 mmol), 并继续搅拌 24 h。将反应液过滤, 旋蒸除去四氢呋喃, 并用二氯甲烷 (200 mL) 溶解, 加入氢氧化钠水溶液 (5%wt, 80 mL) 搅拌 0.5 h。分液后旋蒸除去溶剂, 产物通过柱层析 (n-Hexane/EtOAc (v/v) = 40/1), 得到无色黏稠液体 (6.6 g, 收率 68.8%)。质谱以及核磁 H 谱测试数据如下:

LC-MS (ESI, pos. ion) m/z: 349[M+Na]⁺;

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 7.23-7.28 (t, 2H), 7.23-7.28 (m, 3H), 7.13-7.11 (d, 2H), 6.88-6.86 (d, 2H), 6.49-6.45 (m, 1H), 6.22-6.15 (m, 1H), 5.89-5.86 (m, 1H), 5.41-5.38 (t, 1H), 4.18-4.16 (m, 2H), 3.95 (s, 2H), 3.72-3.71 (d, 2H), 3.42 (s, 3H)。

实施例 18 甲基丙烯酸 1-甲氧基-3-(4-苄基苯)氧基-2-丙酯 (化学式如下) 的制备:

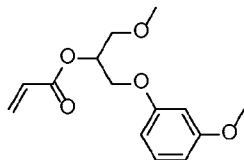


向单口烧瓶中依次加入 1-甲氧基-3-(4-苄基苯)氧基-2-丙醇 (8.0g, 29.4 mmol)、三乙胺 (6.0 g, 58.9 mmol)、4-二甲氨基吡啶 (0.8 g, 7.3 mmol) 和四氢呋喃 (70 mL), 充分溶解后, 向其中缓慢滴加甲基丙烯酰氯 (4.6 g, 44.1 mmol), 并继续搅拌 24 h。将反应液过滤, 旋蒸除去四氢呋喃, 并用二氯甲烷 (200 mL) 溶解, 加入氢氧化钠水溶液 (5%wt, 80 mL) 搅拌 0.5 h。分液后旋蒸除去溶剂, 产物通过柱层析 (n-Hexane/EtOAc (v/v) = 20/1), 得到无色黏稠液体 (7.9 g, 收率 79%)。质谱以及核磁 H 谱测试数据如下:

LC-MS (ESI, pos. ion) m/z: 363[M+Na]⁺;

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 7.32-7.19 (m, 5H), 7.13-7.11 (d, 2H), 6.89-6.86 (d, 2H), 6.16 (s, 1H), 5.60 (s, 1H), 5.39-5.34 (m, 1H), 4.20-4.17 (m, 2H), 3.95 (s, 2H), 3.73-3.71 (d, 2H), 3.43-3.42 (s, 3H), 1.97 (s, 3H)。

实施例 19 丙烯酸 1-甲氧基-3-(3-甲氧基苯)氧基-2-丙酯 (化学式如下) 的制备:



(1) 制备 1-甲氧基-3-(3-甲氧基苯)氧基-2-丙醇

向三口烧瓶中依次加入 3-甲氧基苯酚 (37.5g, 302.4 mmol)、碳酸钾 (51.2 g, 368.3 mmol) 和无水乙醇 (200 mL), 混合液回流搅拌 1 h 后, 向其中缓慢滴加 1-氯-3-甲氧基-2-丙醇 (25.0 g, 200.0 mmol), 并继续搅拌 24 h。将反应液冷却至室温, 过滤, 滤液经过旋蒸除去乙醇, 粗品用二氯甲烷 (200 mL) 稀释, 氢氧化钠水溶液洗涤 (5%wt, 80 mL x 3)。有机相用无水硫酸钠干燥, 过滤后旋蒸除去溶剂, 得到标题化合物为浅黄色液体 (33 g, 77%)。

LC-MS (ESI, pos. ion) m/z: 235 [M+Na]⁺;

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 7.22-7.18 (t, 1H), 6.56-6.51 (m, 3H), 4.22-4.15 (m, 1H), 4.06-4.02 (m, 2H), 3.99 (s, 3H), 3.62-3.54 (m, 2H), 3.44 (s, 3H), 2.62-2.61 (d, 1H)。

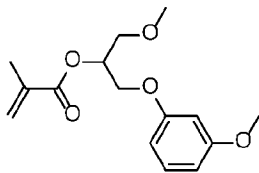
(2) 制备丙烯酸 1-甲氧基-3-(3-甲氧基苯)氧基-2-丙酯

向单口烧瓶中依次加入 1-甲氧基-3-(3-甲氧基苯)氧基-2-丙醇 (9.2g, 43.3 mmol)、三乙胺 (8.3 g, 82.2 mmol)、4-二甲氨基吡啶 (1.1g, 8.2 mmol) 和四氢呋喃 (70 mL), 充分溶解后, 向其中缓慢滴加 丙烯酸酐 (14.8 g, 164.4 mmol), 并继续搅拌 24 h。将反应液过滤, 旋蒸除去四氢呋喃, 并用二氯甲烷 (200 mL) 溶解, 加入氢氧化钠水溶液 (5%wt, 80 mL) 搅拌 0.5 h。分液后旋蒸除去溶剂, 产物通过柱层析 (n-Hexane/EtOAc (v/v) = 40/1), 得到标题化合物为无色黏稠液体 (4.5 g, 30%)。

LC-MS (ESI, pos. ion) m/z: 289[M+Na]⁺;

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 7.19-7.17 (t, 1H), 6.54-6.53 (t, 2H), 6.51-6.51 (d, 1H), 6.48-6.45 (d, 1H), 6.21-6.17 (t, 1H), 5.88-5.86 (d, 1H), 5.42-5.38 (m, 1H), 4.20-4.15 (m, 2H), 3.79-3.78 (s, 3H), 3.73-3.68 (m, 2H), 3.41-3.40 (d, 3H)。

实施例 20 甲基丙烯酸 1-甲氧基-3-(3-甲氧基苯)氧基-2-丙酯 (化学式如下) 的制备

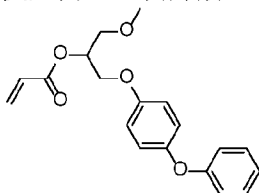


向单口烧瓶中依次加入 1-甲氧基-3-(3-甲氧基苯)氧基-2-丙醇 (9.5g, 44.8 mmol)、三乙胺 (8.3 g, 82.2 mmol)、4-二甲氨基吡啶 (1.2 g, 9.8 mmol) 和四氢呋喃 (70 mL), 充分溶解后, 向其中缓慢滴加 甲基丙烯酸酐 (7.1 g, 68.3 mmol), 并继续搅拌 24 h。将反应液过滤, 旋蒸除去四氢呋喃, 并用二氯甲烷 (200 mL) 溶解, 加入氢氧化钠水溶液 (5%wt, 80 mL) 搅拌过夜。分液后旋蒸除去溶剂, 产物通过柱层析 (n-Hexane/EtOAc (v/v) = 40/1), 得到标题化合物为无色黏稠液体 (8.3 g, 66%)。质谱以及核磁 H 谱测试数据如下:

LC-MS (ESI, pos. ion) m/z: 303[M+Na]⁺;

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 7.21-7.17 (t, 1H), 6.55-6.51 (m, 3H), 6.17 (s, 1H), 5.61 (s, 1H), 5.40-5.35 (m, 1H), 4.19-4.18 (d, 2H), 3.81 (s, 3H), 3.72-3.7 (d, 2H), 3.42 (s, 3H), 1.97 (s, 3H)。

实施例 21 丙烯酸 1-甲氧基-3-(4-苯氧基苯)氧基-2-丙酯 (化学式如下) 的制备:



(1) 制备 1-甲氧基-3-(4-苯氧基苯)氧基-2-丙醇

向三口烧瓶中依次加入 4-苯氧基苯酚 (28.1 g, 150.0 mmol)、碳酸钾 (14.2 g, 100.0 mmol) 和无水乙醇 (100 mL), 混合液回流搅拌 1 h 后, 向其中缓慢滴加 1-氯-3-甲氧基-2-丙醇 (12.8 g, 100.0 mmol),

并继续搅拌 24 h。将反应液冷却至室温，过滤，滤液经过旋蒸除去乙醇，粗品用二氯甲烷（200 mL）稀释，氢氧化钠水溶液洗涤（5%wt，80 mL x 6）。有机相用无水硫酸钠干燥，过滤后旋蒸除去溶剂，得到标题化合物为白色固体（16.7 g，收率 61%）。质谱以及核磁 ¹H 谱测试数据如下：

LC-MS (ESI, pos. ion) m/z: 297[M+Na]⁺;

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 7.34-7.28 (m, 2H), 7.09-7.05 (t, 1H), 7.01-6.91 (m, 6H), 4.21-4.17 (m, 1H), 4.04-4.01 (m, 2H), 3.64-3.55 (m, 2H), 3.45(s, 3H), 2.66-2.65 (d, 1H)。

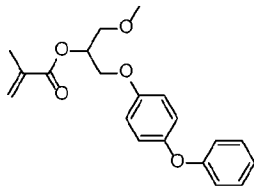
(2) 制备丙烯酸 1-甲氧基-3-(4-苯氧基苯)氧基-2-丙酯

向单口烧瓶中依次加入步骤(1)获得的 1-甲氧基-3-(4-苯氧基苯)氧基-2-丙醇（8.7 g，135.4 mmol）、三乙胺（6.4 g，297.0 mmol）、4-二甲氨基吡啶（0.8 g，6.5 mmol）和四氢呋喃（70 mL），充分溶解后，向其中缓慢滴加丙烯酰氯（4.3g，48.0 mmol），并继续搅拌 24 h。将反应液过滤，旋蒸除去四氢呋喃，并用二氯甲烷（200 mL）溶解，加入氢氧化钠水溶液（5%wt，80mL）搅拌 0.5 h。分液后旋蒸除去溶剂，产物通过柱层析（n-Hexane/EtOAc (v/v) = 40/1），得到无色黏稠液体（6.6 g，收率 64%）。质谱以及核磁 ¹H 谱测试数据如下：

LC-MS (ESI, pos. ion) m/z: 351 [M+Na]⁺;

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 7.34-7.28 (m, 2H), 7.09-7.07 (t, 1H), 7.0-6.91(m, 6H), 6.51-6.46 (d, 1H), 6.24-6.17 (m, 1H), 5.91-5.88 (m, 1H), 5.42-5.40 (t, 1H), 4.20-4.18 (m, 2H), 3.73-3.72 (m, 2H), 3.43 (s, 3H)。

实施例 22 甲基丙烯酸 1-甲氧基-3-(4-苯氧基苯)氧基-2-丙酯（化学式如下）的制备：

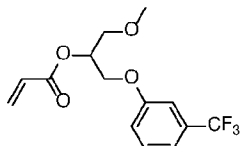


向单口烧瓶中依次加入 1-甲氧基-3-(4-苯氧基苯)氧基-2-丙醇（8.1 g，29.6mmol）、三乙胺（6.5 g，64.0 mmol）、4-二甲氨基吡啶（1.0 g，8.2 mmol）和四氢呋喃（70 mL），充分溶解后，向其中缓慢滴加甲基丙烯酰氯（4.6 g，44.6 mmol），并继续搅拌 24 h。将反应液过滤，旋蒸除去四氢呋喃，并用二氯甲烷（200 mL）溶解，加入氢氧化钠水溶液（5%wt，80 mL）搅拌 0.5 h。分液后旋蒸除去溶剂，产物通过柱层析（n-Hexane/EtOAc (v/v) = 20/1），得到无色黏稠液体（8.7 g，收率 87.9%）。质谱以及核磁 ¹H 谱测试数据如下：

LC-MS (ESI, pos. ion) m/z: 365[M+Na]⁺;

¹H-NMR (400MHz, CDCl₃) δ (ppm): 7.34-7.28 (m, 2H), 7.08-7.05 (t, 1H), 7.00-6.91 (m, 6H), 6.18 (s, 1H), 5.62 (s, 1H), 5.40-5.35 (m, 1H), 4.23-4.16 (m, 2H), 3.73-3.72 (d, 2H), 3.45-3.43 (s, 3H), 1.98-1.95 (d, 3H)。

实施例 54 丙烯酸 1-甲氧基-3-(3-三氟甲基苯)氧基-2-丙酯（化学式如下）的制备：



(1) 制备 1-甲氧基-3-(3-三氟甲基苯)氧基-2-丙醇

向三口烧瓶中依次加入 3-三氟甲基苯酚（22.5 g，138.9 mmol）、碳酸钾（12.8 g，92.6 mmol）和无水乙醇（200 mL），混合液回流搅拌 1 h 后，向其中缓慢滴加 1-氯-3-甲氧基-2-丙醇（11.5 g，92.6 mmol），并继续搅拌 24 h。将反应液冷却至室温，过滤，滤液经过旋蒸除去乙醇，粗品用二氯甲烷（200 mL）稀

释, 氢氧化钠水溶液洗涤 (5%wt, 80 mL x 3)。有机相用无水硫酸钠干燥, 过滤后旋蒸除去溶剂, 得到标题化合物为浅黄色液体 (15.5 g, 67%)。

LC-MS (ESI, pos. ion) m/z: 273 [M+Na]⁺;

¹H NMR (400MHz, CDCl₃) δ (ppm): 7.43-7.39 (t, 1H), 7.25-7.23 (d, 1H), 7.16(s, 1H), 7.13-7.10 (d, 1H), 4.24-4.17 (m, 1H), 4.11-4.04 (m, 2H), 3.63-3.56 (m, 2H), 3.44 (s, 3H), 2.63-2.62 (d, 1H)。

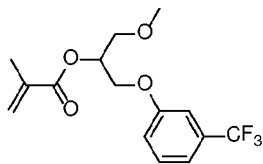
(2) 制备丙烯酸 1-甲氧基-3-(3-三氟甲基苯) 氧基-2-丙酯

向单口烧瓶中依次加入 1-甲氧基-3-(3-三氟甲基苯) 氧基-2-丙醇 (7.5 g, 28.2 mmol)、三乙胺 (6.1 g, 60.0 mmol)、4-二甲氨基吡啶 (0.7g, 6.0 mmol) 和四氢呋喃 (70 mL), 充分溶解后, 向其中缓慢滴加丙烯酰氯 (4.1 g, 45.0 mmol), 并继续搅拌 24 h。将反应液过滤, 旋蒸除去四氢呋喃, 并用二氯甲烷 (200 mL) 溶解, 加入氢氧化钠水溶液 (5%wt, 80 mL) 搅拌 0.5 h。分液后旋蒸除去溶剂, 产物通过柱层析 (n-Hexane/EtOAc (v/v) = 40/1), 得到标题化合物为无色黏稠液体 (5.7 g, 62.9%)。质谱以及核磁 H 谱测试数据如下:

LC-MS (ESI, pos. ion) m/z: 327[M+Na]⁺;

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 7.43-7.39 (t, 1H), 7.25-7.25 (d, 1H), 7.18(s, 1H), 7.12-7.10 (d, 1H), 6.50-6.46 (d, 1H), 6.22-6.15 (m, 1H), 5.91-5.88 (d, 1H), 5.44-5.39 (m, 1H), 4.28-4.21 (m, 2H), 3.72-3.71 (d, 2H), 3.48 (s, 3H)。

实施例 55 甲基丙烯酸 1-甲氧基-3-(3-三氟甲基苯) 氧基 2-丙酯 (化学式如下) 的制备:

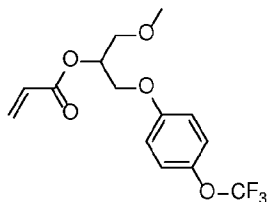


向单口烧瓶中依次加入 1-甲氧基-3-(3-三氟甲基苯) 氧基-2-丙醇 (7.5 g, 30.0 mmol)、三乙胺 (6.1 g, 60.0 mmol)、4-二甲氨基吡啶 (0.7 g, 60 mmol) 和四氢呋喃 (70 mL), 充分溶解后, 向其中缓慢滴加甲基丙烯酰氯 (4.7 g, 45.0 mmol), 并继续搅拌 24 h。将反应液过滤, 旋蒸除去四氢呋喃, 并用二氯甲烷 (200 mL) 溶解, 加入氢氧化钠水溶液 (5%wt, 80 mL) 搅拌过夜。分液后旋蒸除去溶剂, 产物通过柱层析 (n-Hexane/EtOAc (v/v) = 40/1), 得到标题化合物为无色黏稠液体 (5.1 g, 53.7%)。质谱以及核磁 H 谱测试数据如下:

LC-MS (ESI, pos. ion) m/z: 341[M+Na]⁺;

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 7.43-7.39 (t, 1H), 7.25-7.23 (d, 1H), 7.18(s, 1H), 7.13-7.11 (d, 1H), 6.16 (s, 1H), 5.62 (s, 1H), 5.41-5.36 (m, 1H), 4.28-4.21 (m, 2H), 3.72-3.71 (d, 2H), 3.43 (s, 3H), 1.97 (s, 3H)。

实施例 56 丙烯酸 1-甲氧基-3-(4-三氟甲氧基苯) 氧基-2-丙酯 (化学式如下) 的制备:



(1) 制备 1-甲氧基-3-(4-三氟甲氧基苯) 氧基-2-丙醇

向三口烧瓶中依次加入 4-三氟甲氧基苯酚 (32.4 g, 200.0 mmol)、碳酸钾 (18.4 g, 136.3 mmol) 和无水乙醇 (200 mL), 混合液回流搅拌 1 h 后, 向其中缓慢滴加 1-氯-3-甲氧基-2-丙醇 (16.5 g, 133.4 mmol), 并继续搅拌 24 h。将反应液冷却至室温, 过滤, 滤液经过旋蒸除去乙醇, 粗品用二氯甲烷 (200 mL) 稀

释, 氢氧化钠水溶液洗涤 (5%wt, 80 mL x 3)。有机相用无水硫酸钠干燥, 过滤后旋蒸除去溶剂, 得到标题化合物为浅黄色液体 (24.4 g, 73.3%)。

LC-MS (ESI, pos. ion) m/z: 289 [M+Na]⁺;

¹H NMR (400MHz, CDCl₃) δ (ppm): 7.17-7.15 (d, 2H), 6.94-6.92 (d, 2H), 4.22-4.15 (m, 1H), 4.04-4.00 (m, 2H), 3.62-3.54(m, 2H), 3.44 (s, 3H), 2.59-2.57 (d, 1H)。

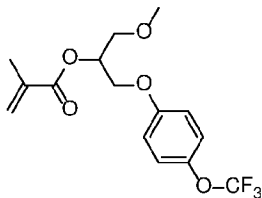
(2) 制备丙烯酸 1-甲氧基-3-(4-三氟甲氧基苯)氧基-2-丙酯

向单口烧瓶中依次加入 1-甲氧基-3-(4-三氟甲氧基苯)氧基-2-丙醇 (12.1 g, 48.4 mmol)、三乙胺 (9.9 g, 96.8 mmol)、4-二甲氨基吡啶 (1.2g, 9.7 mmol) 和四氢呋喃 (70 mL), 充分溶解后, 向其中缓慢滴加丙烯酰氯 (6.5 g, 72.6 mmol), 并继续搅拌 24 h。将反应液过滤, 旋蒸除去四氢呋喃, 并用二氯甲烷 (200 mL) 溶解, 加入氢氧化钠水溶液 (5%wt, 80 mL) 搅拌 0.5 h。分液后旋蒸除去溶剂, 产物通过柱层析 (n-Hexane/EtOAc (v/v) = 40/1), 得到标题化合物为无色黏稠液体 (8.0 g, 54.6%)。质谱以及核磁 H 谱测试数据如下:

LC-MS (ESI, pos. ion) m/z: 343[M+Na]⁺;

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 7.17-7.15 (d, 2H), 6.94-6.92 (d, 2H), 6.50-6.45 (d, 1H), 6.22-6.15 (m, 1H), 5.90-5.88 (d, 1H), 5.42-5.37 (m, 1H), 4.23-4.16 (m, 2H), 3.71-3.70 (d, 2H), 3.42 (s, 3H)。

实施例 57 甲基丙烯酸 1-甲氧基-3-(4-三氟甲氧基苯)氧基-2-丙酯 (化学式如下) 的制备:

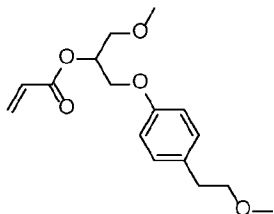


向单口烧瓶中依次加入 1-甲氧基-3-(4-三氟甲氧基苯)氧基-2-丙醇 (12.1 g, 48.4 mmol)、三乙胺 (9.8 g, 96.8 mmol)、4-二甲氨基吡啶 (1.2 g, 9.7 mmol) 和四氢呋喃 (70 mL), 充分溶解后, 向其中缓慢滴加甲基丙烯酰氯 (7.6 g, 72.6 mmol), 并继续搅拌 24 h。将反应液过滤, 旋蒸除去四氢呋喃, 并用二氯甲烷 (200 mL) 溶解, 加入氢氧化钠水溶液 (5%wt, 80 mL) 搅拌过夜。分液后旋蒸除去溶剂, 产物通过柱层析 (n-Hexane/EtOAc (v/v) = 40/1), 得到标题化合物为无色黏稠液体 (8.7 g, 56.7%)。质谱以及核磁 H 谱测试数据如下:

LC-MS (ESI, pos. ion) m/z: 357[M+Na]⁺;

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 7.17-7.14 (d, 2H), 6.94-6.92 (d, 2H), 6.15(s, 1H), 5.61 (s, 1H), 5.39-5.34 (m, 1H), 4.23-4.16 (m, 2H), 3.71-3.70 (d, 2H), 3.42 (s, 3H), 1.97 (s, 3H)。

实施例 58 丙烯酸 1-甲氧基-3-(4-(2-甲氧基乙基)苯)氧基-2-丙酯 (化学式如下) 的制备:



(1) 制备 1-甲氧基-3-(4-(2-甲氧基乙基)苯)氧基-2-丙醇

向三口烧瓶中依次加入 4-(2-甲氧基乙基)苯酚 (15.2 g, 100.0 mmol)、碳酸钾 (13.8 g, 100.0 mmol) 和无水乙醇 (200 mL), 混合液回流搅拌 1 h 后, 向其中缓慢滴加 1-氯-3-甲氧基-2-丙醇 (6.5 g, 50.0 mmol), 并继续搅拌 24 h。将反应液冷却至室温, 过滤, 滤液经过旋蒸除去乙醇, 粗品用二氯甲烷 (200 mL) 稀

释，氢氧化钠水溶液洗涤（5%wt，80 mL x 3）。有机相用无水硫酸钠干燥，过滤后旋蒸除去溶剂，得到标题化合物为浅黄色液体（11.9 g，99.4%）。

LC-MS（ESI, pos. ion）m/z: 263[M+Na]⁺;

¹H NMR（400MHz, CDCl₃）δ（ppm）: 7.16-7.14(d, 2H), 6.88-6.86 (d, 2H), 4.20-4.11 (m, 1H), 4.05-3.98 (m, 2H), 3.60-3.56(m, 4H), 3.43 (s, 3H), 3.37 (s, 3H), 2.86-2.83 (t, 2H)。

（2）制备丙烯酸 1-甲氧基-3-（4-（2-甲氧基乙基）苯）氧基-2-丙酯

向单口烧瓶中依次加入 1-甲氧基-3-（4-（2-甲氧基乙基）苯）氧基-2-丙醇（10.1 g，42.0 mmol）、三乙胺（8.7 g，86.5 mmol）、4-二甲氨基吡啶（1.0g，8.5 mmol）和四氢呋喃（70 mL），充分溶解后，向其中缓慢滴加丙烯酰氯（8.1 g，88.6 mmol），并继续搅拌 24 h。将反应液过滤，旋蒸除去四氢呋喃，并用二氯甲烷（200 mL）溶解，加入氢氧化钠水溶液（5%wt，80 mL）搅拌 0.5 h。分液后旋蒸除去溶剂，产物通过柱层析（n-Hexane/EtOAc (v/v) = 40/1），得到标题化合物为无色黏稠液体（8.0 g，68.8%）。质谱以及核磁 H 谱测试数据如下：

LC-MS（ESI, pos. ion）m/z: 317[M+Na]⁺;

¹H NMR（400 MHz, CDCl₃）δ（ppm）: 7.16-7.14(d, 2H), 6.88-6.86 (d, 2H), 6.49-6.44(t, 1H), 6.22-6.20(m, 1H), 5.89-5.86(t, 1H), 5.42-5.37 (m, 1H), 4.21-4.14(m, 2H), 3.72-3.71 (d, 2H), 3.59-3.56 (t, 2H), 3.41 (s, 3H), 3.36 (s, 3H), 2.86-2.82 (t, 2H)。

聚合物的制备

将下列实施例中的各组分，按照下列实施例中的用量比例混合均匀，得到原料混合物，然后转移到一个由两层玻璃夹一个聚四氟乙烯片组成的模具中，再将模具放入 65℃ 的烘箱内反应 3 小时，后烘箱升高温度至 100℃ 并继续保持 3 小时，得到透明具有弹性的聚合物，所得材料通过无水乙醇回流清洗除去残留的原料，60℃ 真空干燥 24 小时，即可获得以下聚合物。

实施例 23：制备聚合物 A-1

组分	组分含量 (g)
实施例 1 制备的化合物	0.6000
实施例 2 制备的化合物	0.4000
1,4-丁二醇二丙烯酸酯	0.0350
2-(2H-苯并三唑-2-基)-4-甲基-6-(2-丙烯基)苯酚	0.0150
双(4-叔丁基环己基)过氧化二碳酸酯	0.0100

实施例 24：制备聚合物 A-2

组分	组分含量 (g)
实施例 2 制备的化合物	0.7000
实施例 5 制备的化合物	0.3000
1,4-丁二醇二丙烯酸酯	0.0350
2-(2H-苯并三唑-2-基)-4-甲基-6-(2-丙烯基)苯酚	0.0150
双(4-叔丁基环己基)过氧化二碳酸酯	0.0100

实施例 25: 制备聚合物 A-3

组分	组分含量 (g)
实施例 1 制备的化合物	0.7000
实施例 10 制备的化合物	0.3000
1,4-丁二醇二丙烯酸酯	0.0350
2-(2H-苯并三唑-2-基)-4-甲基-6-(2-丙烯基)苯酚	0.0150
双(4-叔丁基环己基)过氧化二碳酸酯	0.0100

实施例 26: 制备聚合物 A-4

组分	组分含量 (g)
实施例 5 制备的化合物	0.7000
甲基丙烯酸 2-苯基乙酯	0.3000
乙二醇二丙烯酸酯	0.0350
2-(2H-苯并三唑-2-基)-4-甲基-6-(2-丙烯基)苯酚	0.0150
偶氮二异丁氰	0.0100

实施例 27: 制备聚合物 A-5

组分	组分含量 (g)
实施例 5 制备的化合物	0.5000
实施例 6 制备的化合物	0.5000
三羟甲基丙烷三丙烯酸酯	0.0500
2-(2H-苯并三唑-2-基)-4-甲基-6-(2-丙烯基)苯酚	0.0150
双(4-叔丁基环己基)过氧化二碳酸酯	0.0100

实施例 28: 制备聚合物 A-6

组分	组分含量 (g)
实施例 5 制备的化合物	0.6000
实施例 14 制备的化合物	0.4000
三羟甲基丙烷三丙烯酸酯	0.0500
2-(2H-苯并三唑-2-基)-4-甲基-6-(2-丙烯基)苯酚	0.0150
双(4-叔丁基环己基)过氧化二碳酸酯	0.0100

实施例 29: 制备聚合物 A-7

组分	组分含量 (g)
实施例 5 制备的化合物	0.6000
实施例 20 制备的化合物	0.4000
三羟甲基丙烷三丙烯酸酯	0.0500
2-(2H-苯并三唑-2-基)-4-甲基-6-(2-丙烯基)苯酚	0.0150
双(4-叔丁基环己基)过氧化二碳酸酯	0.0100

实施例 30：制备聚合物 A-8

组分	组分含量 (g)
实施例 6 制备的化合物	0.4000
丙烯酸 2-苯基乙酯	0.6000
三羟甲基丙烷三丙烯酸酯	0.0500
2-(2H-苯并三唑-2-基)-4-甲基-6-(2-丙烯基)苯酚	0.0150
双(4-叔丁基环己基)过氧化二碳酸酯	0.0100

实施例 31：制备聚合物 A-9

组分	组分含量 (g)
实施例 6 制备的化合物	0.3000
实施例 13 制备的化合物	0.7000
三羟甲基丙烷三丙烯酸酯	0.0500
2-(2H-苯并三唑-2-基)-4-甲基-6-(2-丙烯基)苯酚	0.0150
双(4-叔丁基环己基)过氧化二碳酸酯	0.0100

实施例 32：制备聚合物 A-10

组分	组分含量 (g)
实施例 6 制备的化合物	0.3000
实施例 19 制备的化合物	0.7000
三羟甲基丙烷三丙烯酸酯	0.0500
2-(2H-苯并三唑-2-基)-4-甲基-6-(2-丙烯基)苯酚	0.0150
双(4-叔丁基环己基)过氧化二碳酸酯	0.0100

实施例 33：制备聚合物 A-11

组分	组分含量 (g)
实施例 7 制备的化合物	1.0000
1,4-丁二醇二丙烯酸酯	0.0350
双(4-叔丁基环己基)过氧化二碳酸酯	0.0100

实施例 34：制备聚合物 A-12

组分	组分含量 (g)
实施例 7 制备的化合物	0.6000
甲基丙烯酸 2-苯基乙酯	0.4000
三羟甲基丙烷三丙烯酸酯	0.0500
2-(2H-苯并三唑-2-基)-4-甲基-6-(2-丙烯基)苯酚	0.0150
双(4-叔丁基环己基)过氧化二碳酸酯	0.0100

实施例 35: 制备聚合物 A-13

组分	组分含量 (g)
实施例 7 制备的化合物	0.3500
实施例 8 制备的化合物	0.6500
乙二醇二丙烯酸酯	0.0500
2-(2H-苯并三唑-2-基)-4-甲基-6-(2-丙烯基)苯酚	0.0150
偶氮二异丁氰	0.0100

实施例 36: 制备聚合物 A-14

组分	组分含量 (g)
实施例 8 制备的化合物	0.5000
丙烯酸 2-苯基乙酯	0.5000
三羟甲基丙烷三丙烯酸酯	0.0500
2-(2H-苯并三唑-2-基)-4-甲基-6-(2-丙烯基)苯酚	0.0150
双(4-叔丁基环己基)过氧化二碳酸酯	0.0100

实施例 37: 制备聚合物 A-15

组分	组分含量 (g)
实施例 9 制备的化合物	0.9000
丙烯酸 2-苯基乙酯	0.1000
1,4-丁二醇二丙烯酸酯	0.0350
2-(2H-苯并三唑-2-基)-4-甲基-6-(2-丙烯基)苯酚	0.0150
双(4-叔丁基环己基)过氧化二碳酸酯	0.0200

实施例 38: 制备聚合物 A-16

组分	组分含量 (g)
实施例 10 制备的化合物	0.3000
丙烯酸 2-苯基乙酯	0.7000
1,4-丁二醇二丙烯酸酯	0.0350
2-(2H-苯并三唑-2-基)-4-甲基-6-(2-丙烯基)苯酚	0.0150
双(4-叔丁基环己基)过氧化二碳酸酯	0.0100

实施例 39: 制备聚合物 A-17

组分	组分含量 (g)
实施例 11 制备的化合物	1.0000
1,4-丁二醇二丙烯酸酯	0.0350
双(4-叔丁基环己基)过氧化二碳酸酯	0.0100

实施例 40: 制备聚合物 A-18

组分	组分含量 (g)
实施例 11 制备的化合物	0.9000
丙烯酸 2-苯基乙酯	0.1000
1,4-丁二醇二丙烯酸酯	0.0350
2-(2H-苯并三唑-2-基)-4-甲基-6-(2-丙烯基)苯酚	0.0150
双(4-叔丁基环己基)过氧化二碳酸酯	0.0200

实施例 41: 制备聚合物 A-19

组分	组分含量 (g)
实施例 12 制备的化合物	0.2700
丙烯酸 2-苯基乙酯	0.7300
1,4-丁二醇二丙烯酸酯	0.0350
2-(2H-苯并三唑-2-基)-4-甲基-6-(2-丙烯基)苯酚	0.0150
双(4-叔丁基环己基)过氧化二碳酸酯	0.0200

实施例 42: 制备聚合物 A-20

组分	组分含量 (g)
实施例 13 制备的化合物	1.000
1,4-丁二醇二丙烯酸酯	0.0350
双(4-叔丁基环己基)过氧化二碳酸酯	0.0100

实施例 43: 制备聚合物 A-21

组分	组分含量 (g)
实施例 13 制备的化合物	0.7000
甲基丙烯酸 2-苯基乙酯	0.3000
三羟甲基丙烷三丙烯酸酯	0.0500
2-(2H-苯并三唑-2-基)-4-甲基-6-(2-丙烯基)苯酚	0.0150
双(4-叔丁基环己基)过氧化二碳酸酯	0.0100

实施例 44: 制备聚合物 A-22

组分	组分含量 (g)
实施例 13 制备的化合物	0.7000
实施例 14 制备的化合物	0.3000
三羟甲基丙烷三丙烯酸酯	0.0500
2-(2H-苯并三唑-2-基)-4-甲基-6-(2-丙烯基)苯酚	0.0150
双(4-叔丁基环己基)过氧化二碳酸酯	0.0100

实施例 45: 制备聚合物 A-23

组分	组分含量 (g)
实施例 14 制备的化合物	0.4000
丙烯酸 2-苯基乙酯	0.6000
三羟甲基丙烷三丙烯酸酯	0.0500
2-(2H-苯并三唑-2-基)-4-甲基-6-(2-丙烯基)苯酚	0.0150
双(4-叔丁基环己基)过氧化二碳酸酯	0.0100

实施例 46: 制备聚合物 A-24

组分	组分含量 (g)
实施例 17 制备的化合物	1.0000
1,4-丁二醇二丙烯酸酯	0.0350
双(4-叔丁基环己基)过氧化二碳酸酯	0.0100

实施例 47: 制备聚合物 A-25

组分	组分含量 (g)
实施例 17 制备的化合物	0.7500
丙烯酸 2-苯基乙酯	0.2500
1,4-丁二醇二丙烯酸酯	0.0500
2-(2H-苯并三唑-2-基)-4-甲基-6-(2-丙烯基)苯酚	0.0150
双(4-叔丁基环己基)过氧化二碳酸酯	0.0200

实施例 48: 制备聚合物 A-26

组分	组分含量 (g)
实施例 18 制备的化合物	0.2000
丙烯酸 2-苯基乙酯	0.8000
1,4-丁二醇二丙烯酸酯	0.0500
2-(2H-苯并三唑-2-基)-4-甲基-6-(2-丙烯基)苯酚	0.0150
双(4-叔丁基环己基)过氧化二碳酸酯	0.0200

实施例 49: 制备聚合物 A-27

组分	组分含量 (g)
实施例 19 制备的化合物	1.0000
1,4-丁二醇二丙烯酸酯	0.0350
双(4-叔丁基环己基)过氧化二碳酸酯	0.0100

实施例 50: 聚合物 A-28

组分	组分含量 (g)
----	----------

实施例 19 制备的化合物	0.8000
甲基丙烯酸 2-苯基乙酯	0.2000
三羟甲基丙烷三丙烯酸酯	0.0500
2-(2H-苯并三唑-2-基)-4-甲基-6-(2-丙烯基)苯酚	0.0150
双(4-叔丁基环己基)过氧化二碳酸酯	0.0100

实施例 51: 制备聚合物 A-29

组分	组分含量 (g)
实施例 19 制备的化合物	0.8000
实施例 20 制备的化合物	0.2000
三羟甲基丙烷三丙烯酸酯	0.0500
2-(2H-苯并三唑-2-基)-4-甲基-6-(2-丙烯基)苯酚	0.0150
双(4-叔丁基环己基)过氧化二碳酸酯	0.0100

实施例 52: 制备聚合物 A-30

组分	组分含量 (g)
实施例 20 制备的化合物	0.4000
丙烯酸 2-苯基乙酯	0.6000
三羟甲基丙烷三丙烯酸酯	0.0500
2-(2H-苯并三唑-2-基)-4-甲基-6-(2-丙烯基)苯酚	0.0150
双(4-叔丁基环己基)过氧化二碳酸酯	0.0100

实施例 53: 制备聚合物 A-31

组分	组分含量 (g)
实施例 21 制备的化合物	0.3500
丙烯酸 2-苯基乙酯	0.6500
1,4-丁二醇二丙烯酸酯	0.0350
2-(2H-苯并三唑-2-基)-4-甲基-6-(2-丙烯基)苯酚	0.0150
双(4-叔丁基环己基)过氧化二碳酸酯	0.0100

实施例 59: 制备聚合物 A-32

组分	组分含量 (g)
实施例 54 制备的化合物	0.8000
实施例 16 制备的化合物	0.2000
1,4-丁二醇二丙烯酸酯	0.0350
2-(2H-苯并三唑-2-基)-4-甲基-6-(2-丙烯基)苯酚	0.0150
双(4-叔丁基环己基)过氧化二碳酸酯	0.0100

实施例 60: 制备聚合物 A-33

组分	组分含量 (g)
实施例 56 制备的化合物	0.8000

实施例 16 制备的化合物	0.2000
1,4-丁二醇二丙烯酸酯	0.0350
2-(2H-苯并三唑-2-基)-4-甲基-6-(2-丙烯基)苯酚	0.0150
双(4-叔丁基环己基)过氧化二碳酸酯	0.0100

实施例 61：制备聚合物 A-34

组分	组分含量 (g)
实施例 58 制备的化合物	0.3500
实施例 22 制备的化合物	0.6500
1,6-己二醇二丙烯酸酯	0.0350
2-(2H-苯并三唑-2-基)-4-甲基-6-(2-丙烯基)苯酚	0.0150
偶氮二异丁氰	0.0100

聚合物折光率的测定

按照以下条件，对上述实施例 23~53 和 59~61 获得的聚合物的折光率进行测试：在 20℃条件下，使用安东帕 DR-M2 折光仪测定材料在 589nm 光波长下的折光率。

测试结果如表 1 所示。由表中所列数据可以发现，下列聚合物的折光率都很高，基本上大于 1.53，非常适用于用来制备眼科医疗器件。

表 1：实施例 23~53 和 59~61 所得聚合物的折光率

聚合物编号	折光率
聚合物 A-1	1.5299
聚合物 A-2	1.5440
聚合物 A-3	1.5411
聚合物 A-4	1.5633
聚合物 A-5	1.5624
聚合物 A-6	1.5541
聚合物 A-7	1.5541
聚合物 A-8	1.5615
聚合物 A-9	1.5471
聚合物 A-10	1.5502
聚合物 A-11	1.5315
聚合物 A-12	1.5440
聚合物 A-13	1.5379
聚合物 A-14	1.5462
聚合物 A-15	1.5607
聚合物 A-16	1.5590
聚合物 A-17	1.5388

聚合物编号	折光率
聚合物 A-18	1.5433
聚合物 A-19	1.5556
聚合物 A-20	1.5355
聚合物 A-21	1.5456
聚合物 A-22	1.5385
聚合物 A-23	1.5499
聚合物 A-24	1.5704
聚合物 A-25	1.5677
聚合物 A-26	1.5626
聚合物 A-27	1.5413
聚合物 A-28	1.5468
聚合物 A-29	1.5440
聚合物 A-30	1.5533
聚合物 A-31	1.5624
聚合物 A-32	1.5382
聚合物 A-33	1.5397
聚合物 A-34	1.5472

聚合物光谱透过率的测定

按照以下条件，对上述实施例 23-53 和 59~61 获得的聚合物的光谱透过率进行测试：室温下，通过安捷伦 Cary60 紫外可见分光光度计测试材料在 200 nm-800 nm 光波范围内的光谱透过率。

测试结果表明，实施例 23-53 和 59~61 的聚合物在可见光范围内，光谱透过率的最大值均高于 80%。表 2 列出了聚合物 A-1~A-34 的紫外光透过截止波长（紫外区透过率为 1%处对应波长以及紫外区透过率为 10%处对应波长）和光谱透过率（最大值）。由表 2 可以看出，下列聚合物均具有较高的光谱透过率。并且，在紫外光区透过率为 10%对应的波长不低于 360nm，表明下列聚合物具有较好的紫外光拦截效果。

表 2：实施例 25~53 和 59~61 所得聚合物的光谱透过率

聚合物编号	紫外光透过截止波长（nm）		光谱透过率 （最大值）
	1%透过率	10%透过率	
聚合物 A-1	389	395	92%
聚合物 A-2	388	392	91%
聚合物 A-3	390	393	91%
聚合物 A-4	392	398	90%
聚合物 A-5	392	396	92%
聚合物 A-6	392	396	91%
聚合物 A-7	392	396	91%

聚合物编号	紫外光透过截止波长 (nm)		光谱透过率 (最大值)
	1%透过率	10%透过率	
聚合物 A-8	391	395	91%
聚合物 A-9	392	396	91%
聚合物 A-10	392	396	90%
聚合物 A-11	295	298	90%
聚合物 A-12	390	394	90%
聚合物 A-13	390	395	90%
聚合物 A-14	390	394	90%
聚合物 A-15	389	396	91%
聚合物 A-16	391	395	91%
聚合物 A-17	289	290	92%
聚合物 A-18	392	396	91%
聚合物 A-19	392	396	91%
聚合物 A-20	292	294	90%
聚合物 A-21	392	396	90%
聚合物 A-22	392	396	92%
聚合物 A-23	389	393	91%
聚合物 A-24	301	307	89%
聚合物 A-25	392	396	90%
聚合物 A-26	391	395	91%
聚合物 A-27	297	301	90%
聚合物 A-28	392	397	92%
聚合物 A-29	393	397	92%
聚合物 A-30	391	395	92%
聚合物 A-31	391	396	89%
聚合物 A-32	392	395	92%
聚合物 A-33	392	396	92%
聚合物 A-34	391	396	92%

聚合物力学性质的测定

拉伸测试：用裁刀将材料裁成预设的矩形试样（有效尺寸：宽 0.83300mm，厚 0.40000mm，长 14.00000mm），在室温 26℃，空气湿度 77%的条件下用 INSTRON 3367 型材料试验机测试，测试位移速率 500.00000mm/min。测试表明，下列聚合物均具有较为良好的力学性能，适于制备人工晶体。由于下列聚合物同时还具有较好的光谱透过率以及折光率，因此便于利用下列聚合物形成纤薄且光学性能良好

的可折叠人工晶体。

表 3: 实施例 23~53 和 59~61 所得聚合物的力学性质测试

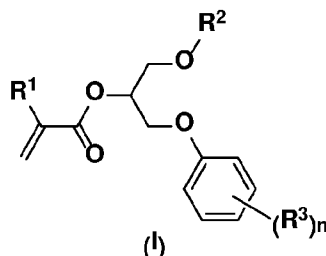
聚合物编号	拉伸强度(MPa)	断裂伸长率(%)	弹性模量(MPa)
聚合物 A-1	10.04	73.32	15.8046
聚合物 A-2	8.79	82.49	11.6138
聚合物 A-3	8.87	68.8	17.16716
聚合物 A-4	10.99	83.65	29.0687
聚合物 A-5	6.90	76.3	12.83947
聚合物 A-6	8.03	61.34	20.6429
聚合物 A-7	8.61	60.38	19.37559
聚合物 A-8	8.42	73.42	17.58814
聚合物 A-9	5.73	54.29	10.64846
聚合物 A-10	5.69	68.64	14.74738
聚合物 A-12	6.50	77.88	16.71942
聚合物 A-13	7.76	41.3	30.22717
聚合物 A-14	5.11	74.41	11.65524
聚合物 A-17	10.38	88.63	23.7015
聚合物 A-18	10.76	76.08	20.11333
聚合物 A-19	8.77	58.39	16.59514
聚合物 A-20	7.00	81.6	19.15054
聚合物 A-21	12.51	54.24	43.29495
聚合物 A-22	9.72	72.71	20.57469
聚合物 A-23	12.18	70.08	24.22184
聚合物 A-24	9.03	95.98	14.48699
聚合物 A-25	9.77	70.09	17.6174
聚合物 A-26	7.75	61.93	17.47411
聚合物 A-27	7.82	99.25	17.52005
聚合物 A-28	7.55	73.76	18.84236
聚合物 A-29	6.82	72.68	16.05403
聚合物 A-30	11.27	69.94	25.10842
聚合物 A-31	9.03	85.81	15.24632
聚合物 A-32	7.64	83.5	12.6215
聚合物 A-33	8.01	79.5	15.8156
聚合物 A-34	10.45	82.14	13.2617

在本说明书的描述中，参考术语“一实施方案”、“另一实施方案”、“示例”等的描述意指结合该实施例或示例描述的具体特征、结构、材料或者特点包含于本发明的至少一个实施例或示例中。在本说明书中，对上述术语的示意性表述不必须针对的是相同的实施例或示例。而且，描述的具体特征、结构、材料或者特点可以在任一个或多个实施例或示例中以合适的方式结合。此外，在不相互矛盾的情况下，本领域的技术人员可以将本说明书中描述的不同实施例或示例以及不同实施例或示例的特征进行结合和组合。

尽管上面已经示出和描述了本发明的实施方案以及实施例，可以理解的是，上述实施方案、实施例是示例性的，不能理解为对本发明的限制，本领域的普通技术人员在本发明的范围内可以对上述实施方案、实施例进行变化、修改、替换和变型。

权 利 要 求 书

1、一种单体，其特征在于，所述单体的结构如式 (I) 所示：



其中，

R¹ 为氢或甲基；

R² 为烷基；

R³ 分别独立地为—L—M，其中 L 为一个键、亚烷基、-O-、-NR-、-C(=O)-、-C(=O)-NR-、-S(=O)₂-或-S(=O)₂-NR-，M 为氢、烷基、卤素、氰基、羟基、硝基、醛基、卤代烷基、烷氧基、烷硫基、烷基、烯基、炔基、芳基、芳基烷基或芳氧基；各 R 独立地为氢、羟基、C₁₋₆ 烷基、C₂₋₆ 烯基、C₂₋₆ 炔基、C₁₋₆ 烷氧基、C₆₋₁₀ 芳基或 C₆₋₁₀ 芳基 C₁₋₆ 烷基；和

n 为 0、1、2、3、4 或 5。

2、根据权利要求 1 所述的单体，其特征在于，R² 为 C₁₋₆ 烷基。

3、根据权利要求 1 或 2 所述的单体，其特征在于，R² 为甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基或异丁基。

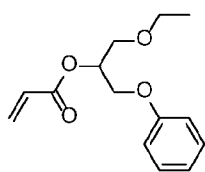
4、根据权利要求 1-3 任一项所述的单体，其特征在于，R³ 分别独立地为氢、氟、氯、溴、碘、氰基、羟基、硝基、醛基、-NR^aR^b、-C(=O)R^c、-S(=O)₂R^c、-C(=O)NR^aR^b、-S(=O)₂NR^aR^b、C₁₋₆ 烷基、C₁₋₆ 烷氧基、C₁₋₆ 烷硫基、卤代 C₁₋₆ 烷基、卤代 C₁₋₆ 烷氧基、C₁₋₆ 烷氧基 C₁₋₆ 烷基、C₁₋₆ 烷氨基 C₁₋₆ 烷基、C₁₋₆ 烷硫基 C₁₋₆ 烷基、C₂₋₆ 烯基、C₂₋₆ 炔基、C₆₋₁₂ 芳基、C₆₋₁₂ 芳基 C₁₋₆ 烷基、C₆₋₁₂ 芳氧基、C₆₋₁₂ 芳氧基 C₁₋₆ 烷基或 C₆₋₁₂ 芳基 C₁₋₆ 烷氧基；和

各 R^a、R^b 和 R^c 独立地为氢、羟基、C₁₋₆ 烷基、C₂₋₆ 烯基、C₂₋₆ 炔基、C₁₋₆ 烷氧基、C₆₋₁₀ 芳基或 C₆₋₁₀ 芳基 C₁₋₆ 烷基。

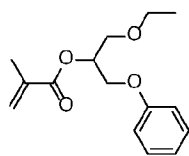
5、根据权利要求 1-4 任一项所述的单体，其特征在于，R³ 分别独立地为氢、氟、氯、溴、氰基、羟基、硝基、醛基、-NH₂、-N(CH₃)₂、-C(=O)CH₃、-C(=O)OH、-C(=O)OCH₃、-CONH₂、-CON(CH₃)₂、甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、叔丁基、甲氧基、乙氧基、正丙氧基、异丙氧基、正丁氧基、异丁氧基、三氟甲基、三氟甲氧基、三氟乙基、三氟乙氧基、甲氧基甲基、甲氧基乙基、甲氧基丙基、乙氧基甲基、乙氧基乙基、乙氧基丙基、苯基、苄基、苄乙基、苄丙基、苯氧基、苯氧基甲基、苯氧基乙基、苄氧基或苯基乙氧基。

6、根据权利要求 1-5 任一项所述的单体，其特征在于，所述 R¹ 为氢或甲基；所述 R² 为甲基或乙基；所述 R³ 分别独立地为氢、甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、甲氧基、乙氧基、三氟甲基、三氟乙基、三氟甲氧基、三氟乙氧基、甲氧基甲基、甲氧基乙基、甲氧基丙基、苯基、苯氧基或苄基，和 n 为 0 或 1。

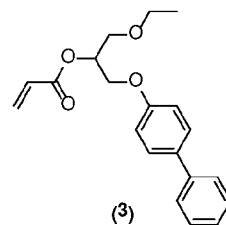
7、根据权利要求 1-6 任一项所述的单体，其特征在于，所述单体为：



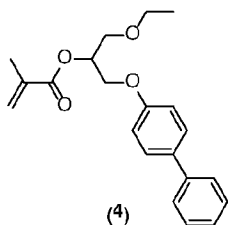
(1)



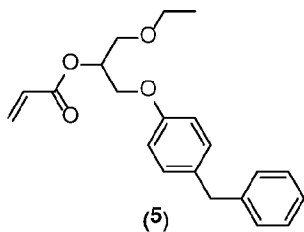
(2)



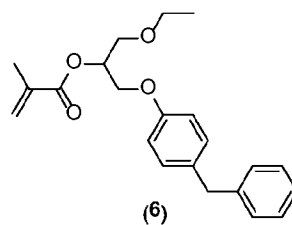
(3)



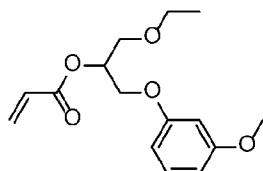
(4)



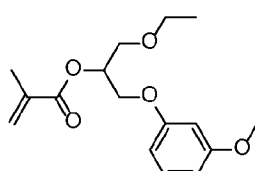
(5)



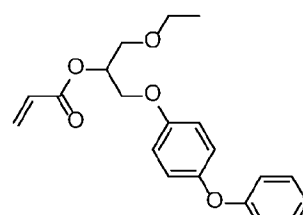
(6)



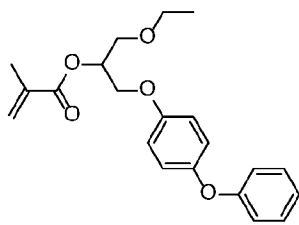
(7)



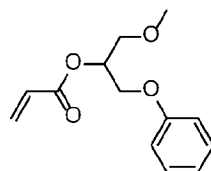
(8)



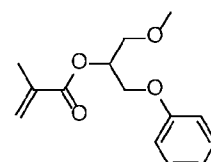
(9)



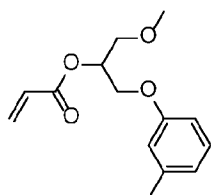
(10)



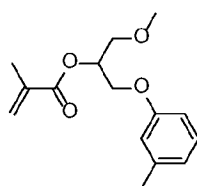
(11)



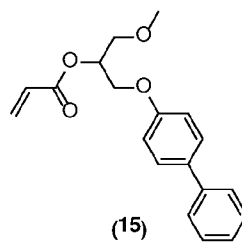
(12)



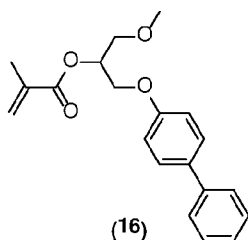
(13)



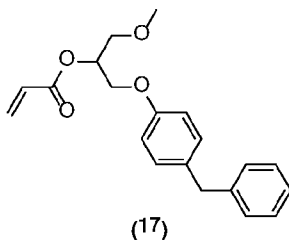
(14)



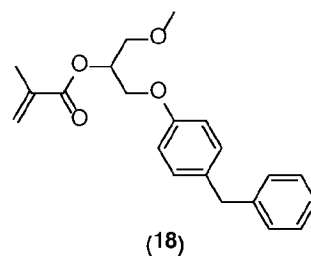
(15)



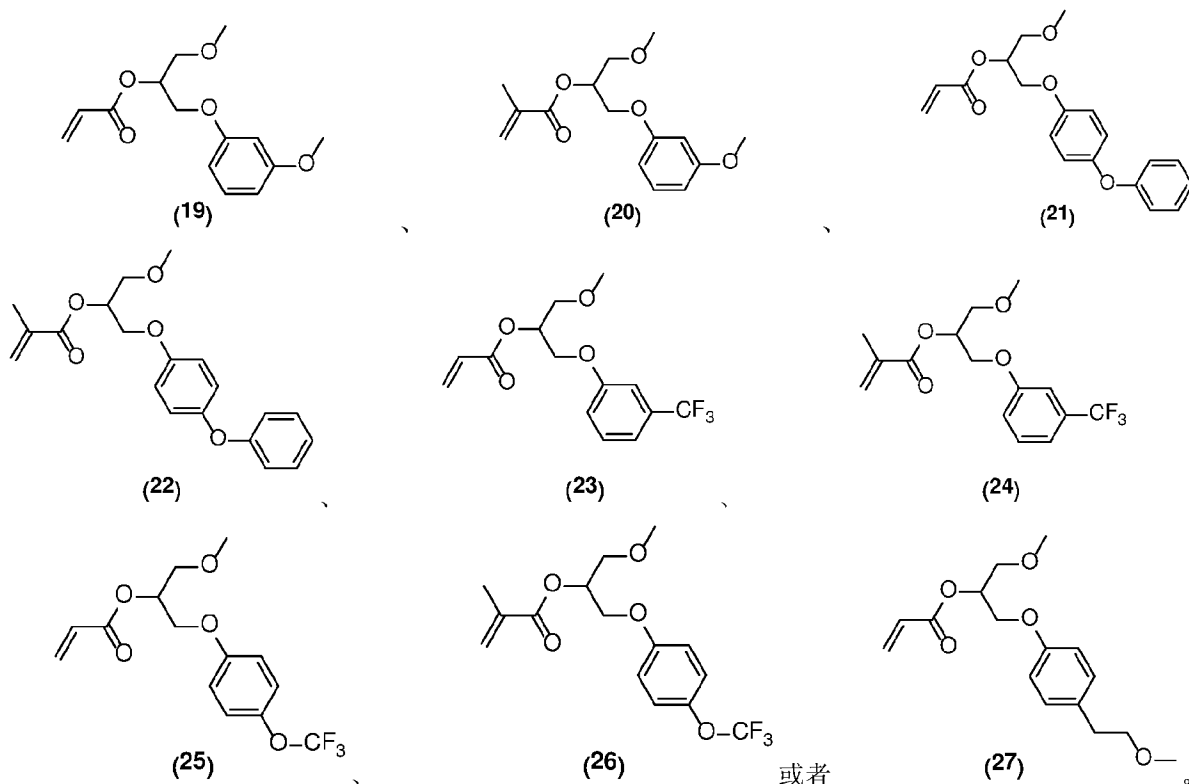
(16)



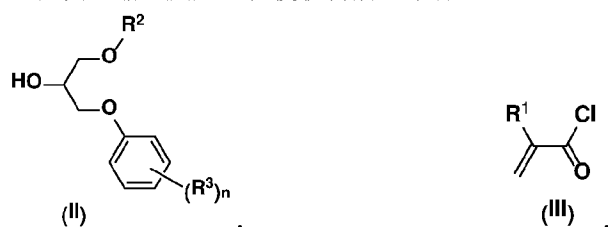
(17)



(18)



8、一种制备权利要求 1-7 任一项所述单体的方法，其特征在于，包括：使式 (II) 所示化合物与式 (III) 所示化合物发生缩合反应，以便获得所述单体：



其中， n 、 R^1 、 R^2 和 R^3 具有权利要求 1-7 任一项所述的定义。

9、根据权利要求 8 所述的方法，其特征在于，所述缩合反应在非质子性溶剂中进行。

10、根据权利要求 9 所述的方法，其特征在于，所述非质子性溶剂包括二氯甲烷、三氯甲烷、四氯化碳、1,2-二氯乙烷、1,1-二氯乙烷、1,1,1-三氯乙烷、氯苯、二氯苯、戊烷、正己烷、甲基环己烷、1,1-二乙氧基丙烷、1,1-二甲氧基甲烷、2,2-二甲氧基丙烷、1,2,3,4-四氢化萘、十氢化萘、苯、甲苯、二甲苯、异丙基苯、乙醚、甲基叔丁基醚、四氢呋喃、1,4-二氧六环、乙二醇双乙醚、乙二醇双丁醚、乙酸乙酯以及乙酸丁酯的至少之一。

11、根据权利要求 8-10 任一项所述的方法，其特征在于，所述缩合反应在碱的存在下进行。

12、根据权利要求 11 所述的方法，其特征在于，所述碱包括三乙胺、二异丙基乙基胺、二乙基胺、吡啶、N,N-二甲基-吡啶、三乙烯二胺、四甲基乙二胺、N-甲基吗啉、1,8-二氮杂二环十一碳-7-烯、碳酸钠、碳酸氢钠、碳酸钾、碳酸氢钾、碳酸铯、氢氧化钠、氢氧化钾以及氢氧化钙的至少之一。

13、根据权利要求 8-12 任一项所述的方法，其特征在于，式 (II) 所述化合物是由式 (IV) 所示化合物与式 (V) 所示化合物发生取代反应得到的，



其中, n 、 R^2 和 R^3 具有权利要求 1-7 任一项所述的定义; R^4 为 -Cl、-Br、-OTs 或 -OMs。

14、根据权利要求 13 所述的方法, 其特征在于, 所述取代反应在质子性溶剂中进行。

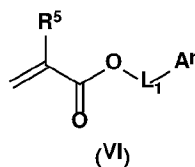
15、根据权利要求 14 所述的方法, 其特征在于, 所述质子性溶剂包括乙醇、异丙醇、正丁醇、N,N-二甲基甲酰胺、二甲亚砜、丙酮、甲乙酮以及二氧六环的至少之一。

16、根据权利要求 13 所述的方法, 其特征在于, 所述取代反应在无机碱的存在下进行。

17、根据权利要求 16 所述的方法, 其特征在于, 所述无机碱包括碳酸钠、碳酸氢钠、碳酸钾、碳酸氢钾、碳酸铯、氢氧化钠、氢氧化钾以及氢氧化钙的至少之一。

18、一种聚合物, 其特征在于, 构成所述聚合物的单体包括权利要求 1-7 任一项所述的单体。

19、根据权利要求 18 所述的聚合物, 其特征在于, 构成所述聚合物的单体进一步包括结构式满足式 (VI) 所示的化合物:



其中,

R^5 为 H 或甲基;

L_1 为一个键或 C_{1-6} 亚烷基;

Ar 为任选取代的苯基。

20、根据权利要求 18 或 19 所述的聚合物, 其特征在于, 构成所述聚合物的单体进一步包括交联剂、引发剂以及紫外吸收剂的至少之一。

21、根据权利要求 20 所述的聚合物, 其特征在于, 所述交联剂包括乙二醇二甲基丙烯酸酯、二甘醇二甲基丙烯酸酯、聚乙二醇二甲基丙烯酸酯、1,3-丙二醇二甲基丙烯酸酯、1,6-己二醇二甲基丙烯酸酯、1,3-丁二醇二甲基丙烯酸酯、1,4-丁二醇二甲基丙烯酸酯、1,4-丁二醇二丙烯酸酯、三羟甲基丙烷三甲基丙烯酸酯、1,5-二(甲基丙烯酰氧基)-2,2,3,3,4,4-六氟己烷、1,6-二(丙烯酰氧基)-2,2,3,3,4,4,5,5-八氟己烷以及季戊四醇四丙烯酸酯的至少之一;

任选地, 所述引发剂包括过氧化苯甲酰、叔丁基过氧化氢、异丙苯基过氧化氢、双(4-叔丁基环己基)过氧化二碳酸酯、偶氮二异丁腈以及偶氮双(2,4-二甲基戊腈)的至少之一; 以及

任选地, 所述紫外吸收剂包括可共聚苯并三唑类化合物以及可共聚苯甲酮类化合物的至少之一。

22、根据权利要求 18-21 任一项所述的聚合物, 其特征在于, 基于合成聚合物所用单体的总重量, 所述交联剂的用量为 2~7 重量%;

任选地, 基于合成聚合物所用单体的总重量, 所述引发剂的用量为 0.1~5 重量%; 以及

任选地, 基于合成聚合物所用单体的总重量, 所述紫外吸收剂的用量为 1~2 重量%。

23、权利要求 18-22 任一项所述聚合物在制备眼部医疗器件中的用途。

24、根据权利要求 23 所述的用途, 其特征在于, 所述眼部医疗器件为人工晶体、眼内透镜、接触透镜、角膜修正物、角膜内透镜、角膜嵌入物、角膜环或青光眼滤光装置。

25、一种制备权利要求 18-22 任一项所述聚合物的方法，其特征在于，包括：

对原料混合物进行梯度式加热处理，以便获得所述聚合物，
其中，所述原料混合物含有至少一种权利要求 1-7 任一项所述的单体，以及任选地选自式（VI）所示的化合物、交联剂、引发剂以及紫外吸收剂的至少之一。

26、根据权利要求 25 所述的方法，其特征在于，所述梯度式加热处理包括：

第一反应阶段，所述第一反应阶段的温度为 40~70 摄氏度，反应时间 1~24 小时；以及

第二反应阶段，所述第二反应阶段的温度为 80~120 摄氏度，反应时间为 1~24 小时。

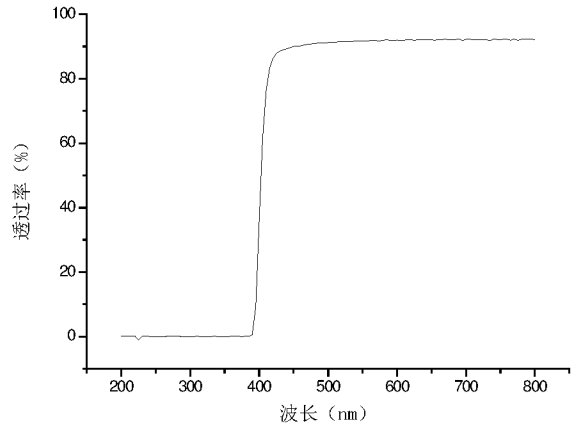


图 1

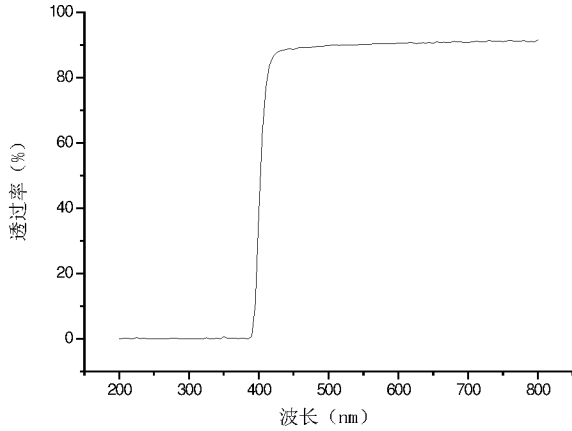


图 2

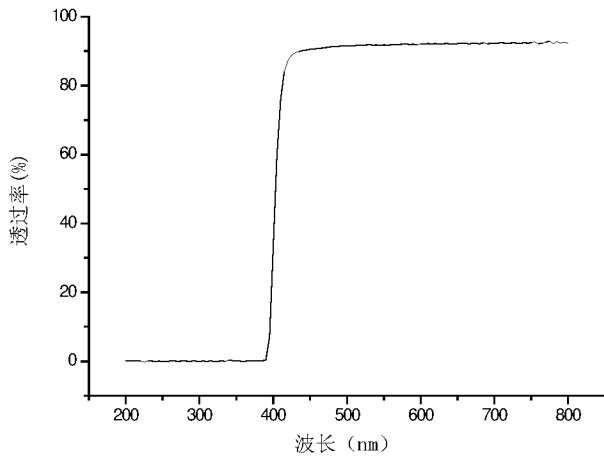


图 3

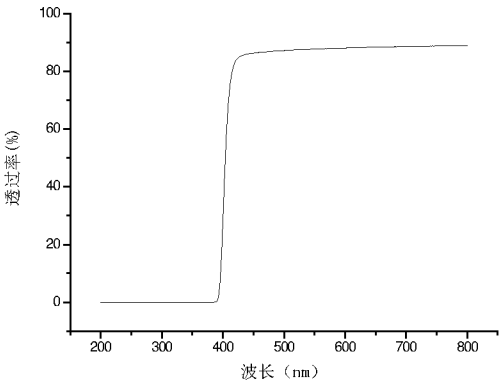


图 4

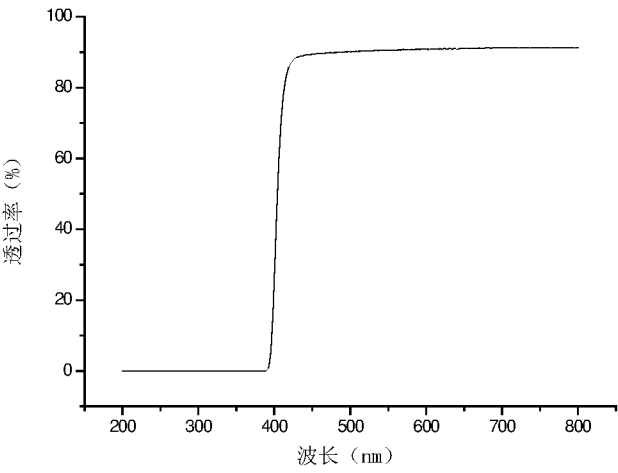


图 5

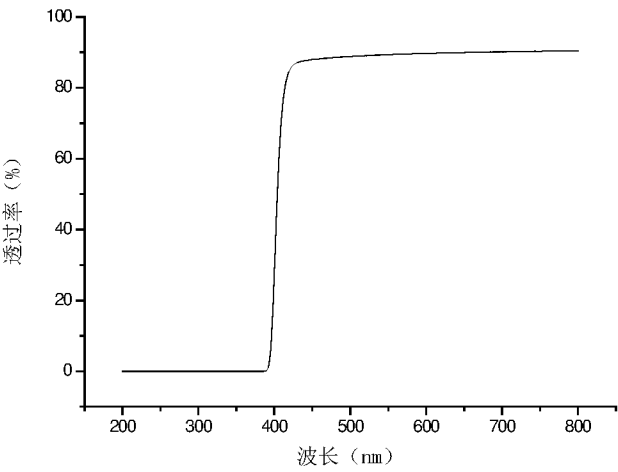


图 6

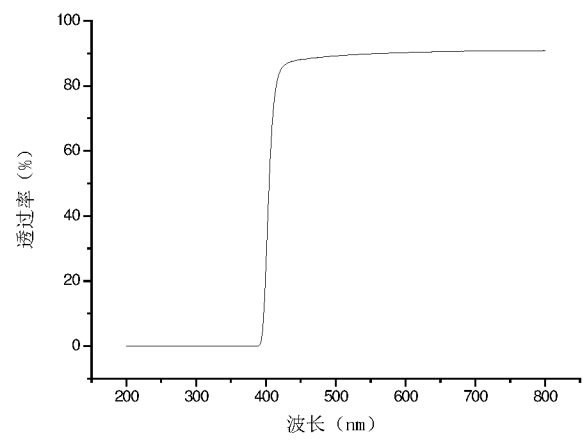


图 7

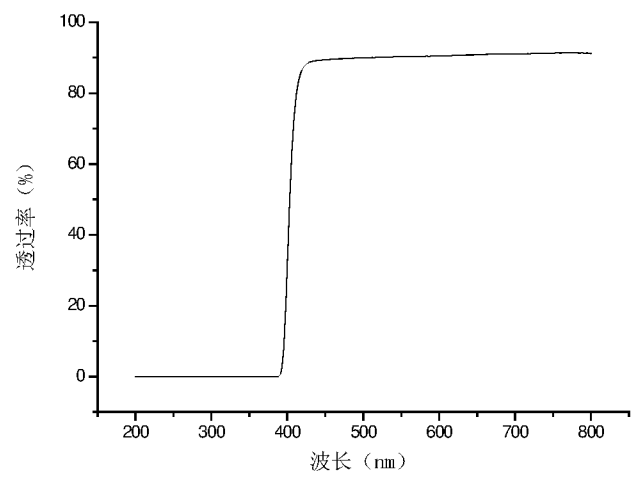


图 8

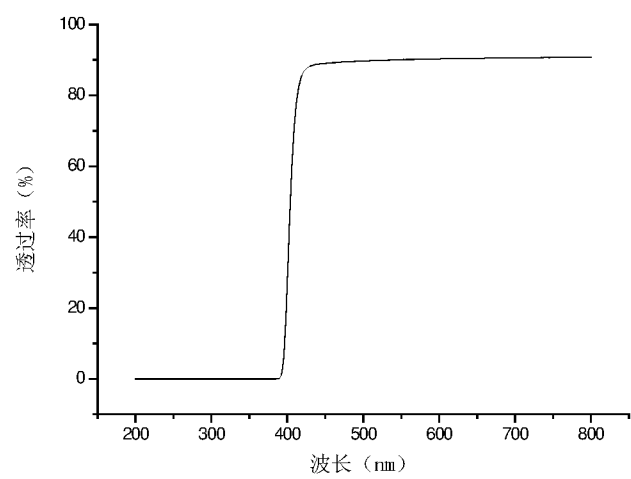


图 9

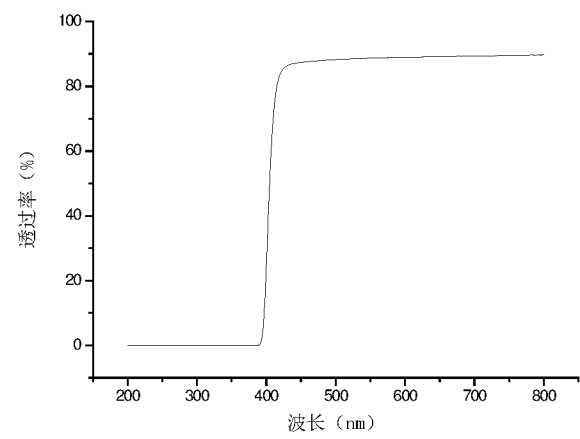


图 10

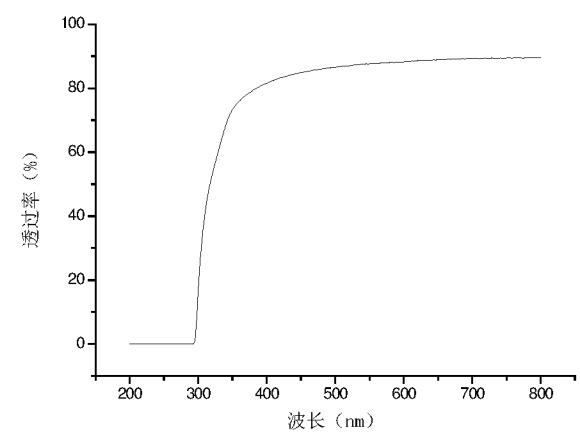


图 11

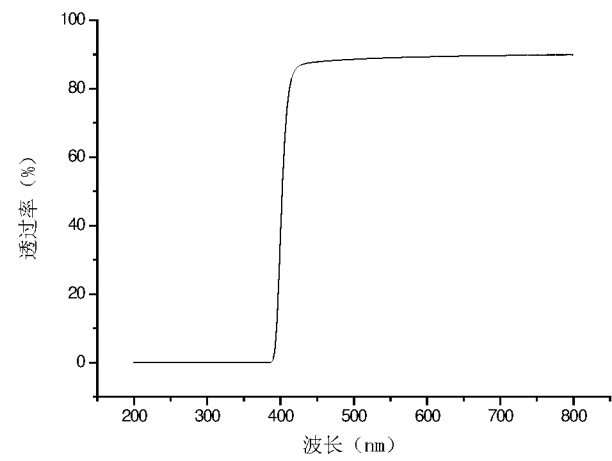


图 12

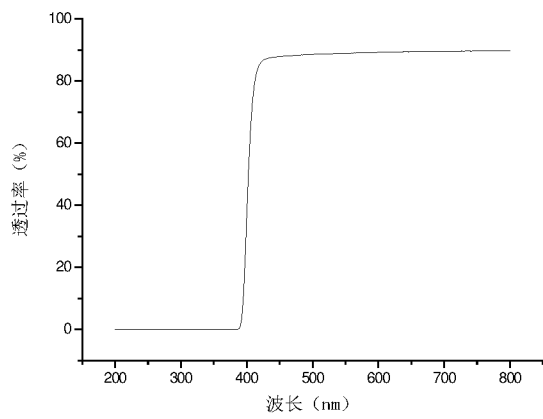


图 13

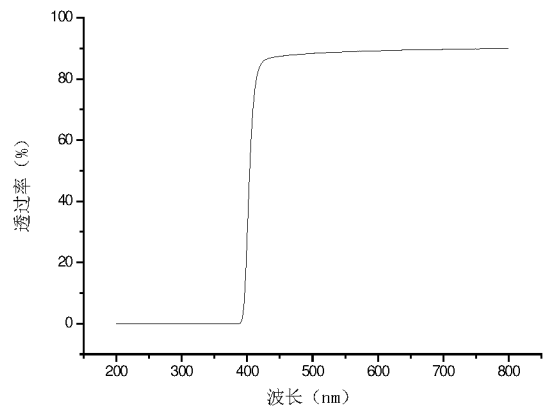


图 14

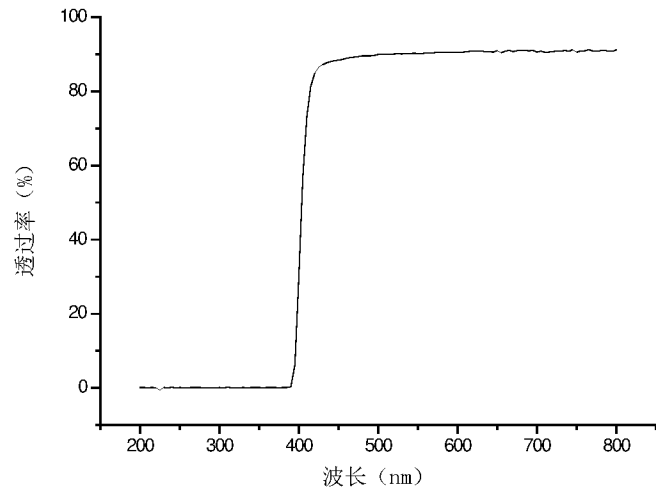


图 15

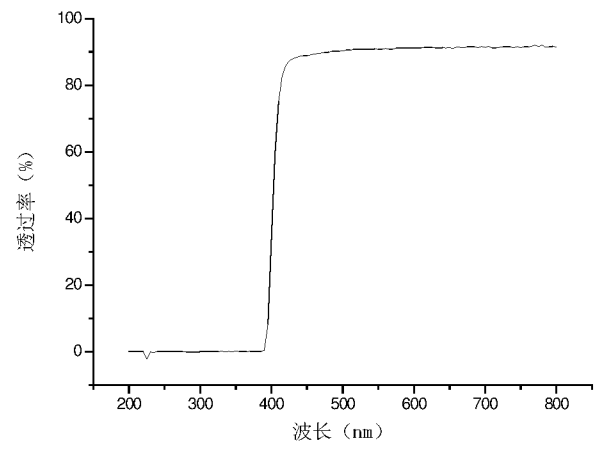


图 16

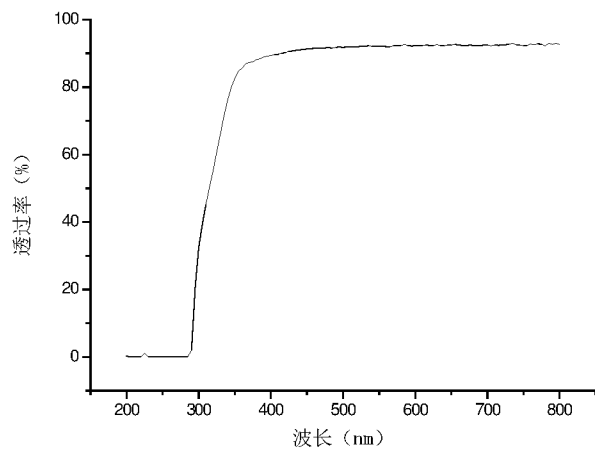


图 17

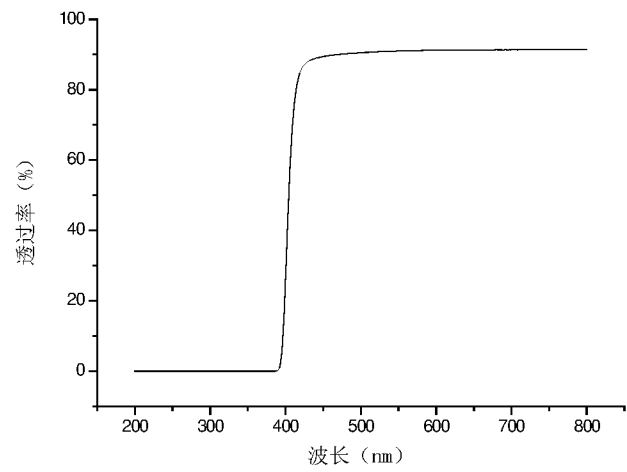


图 18

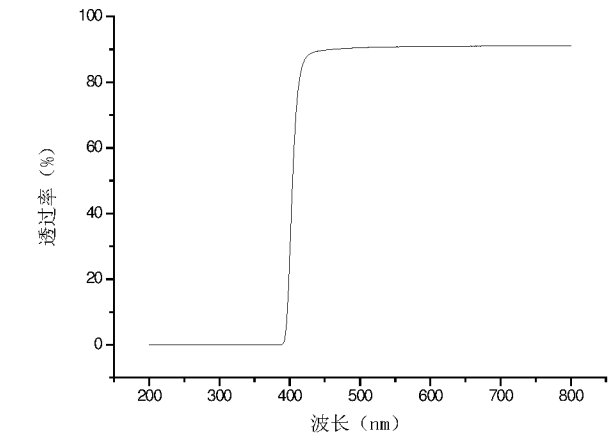


图 19

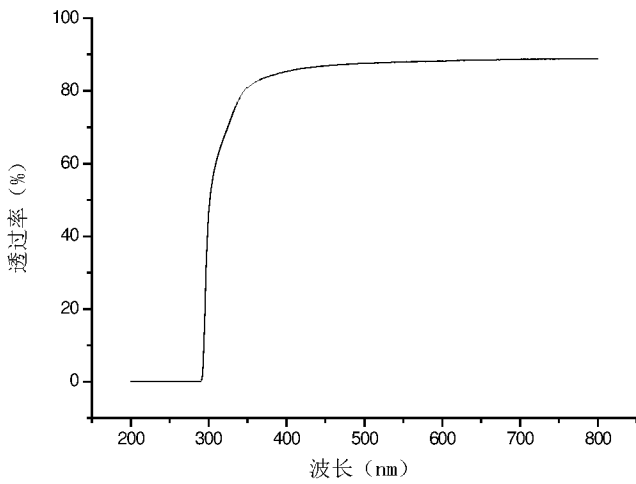


图 20

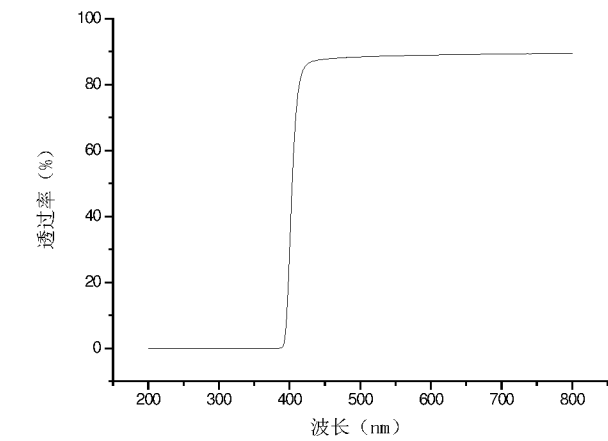


图 21

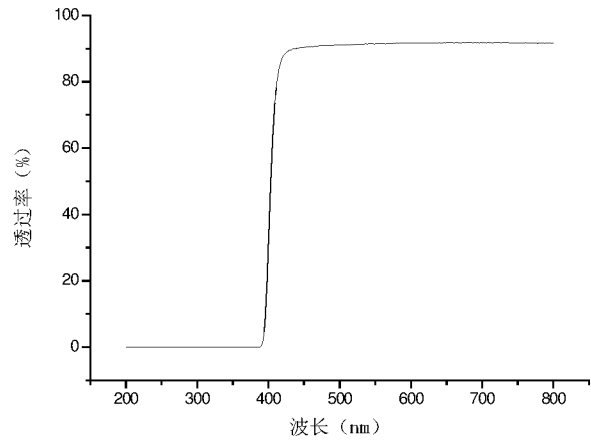


图 22

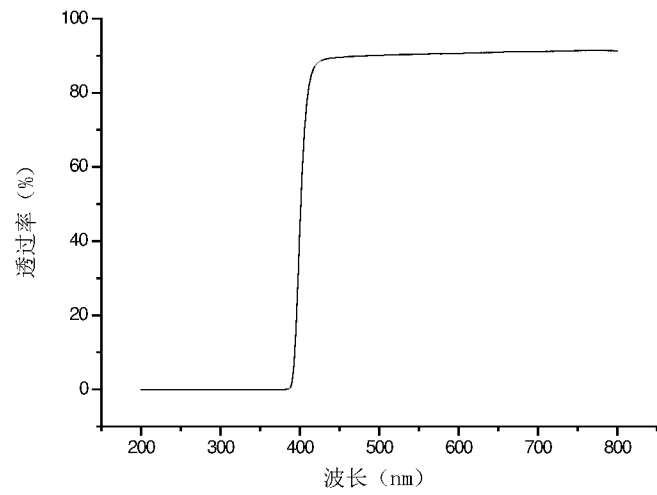


图 23

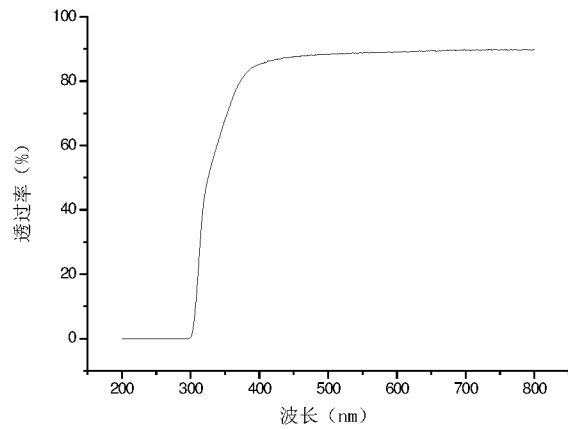


图 24

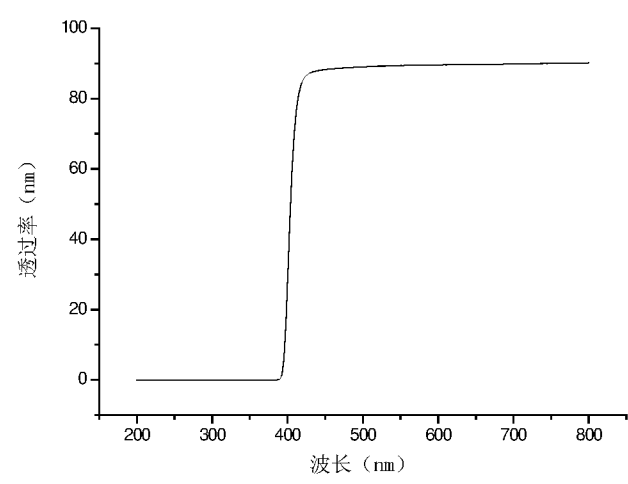


图 25

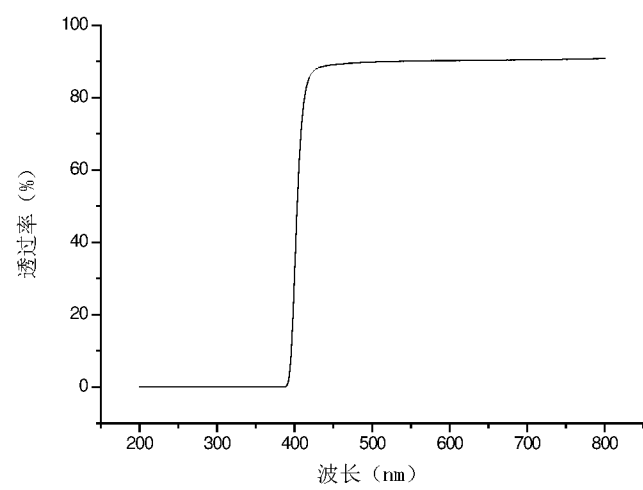


图 26

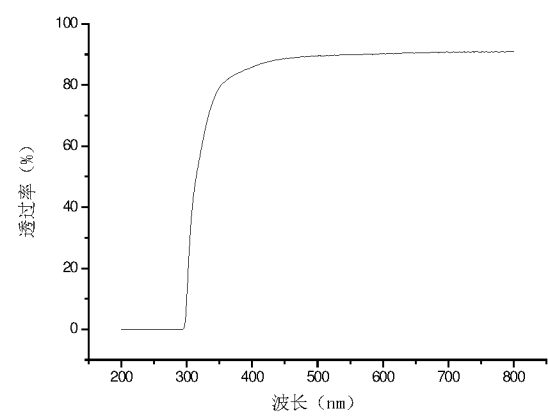


图 27

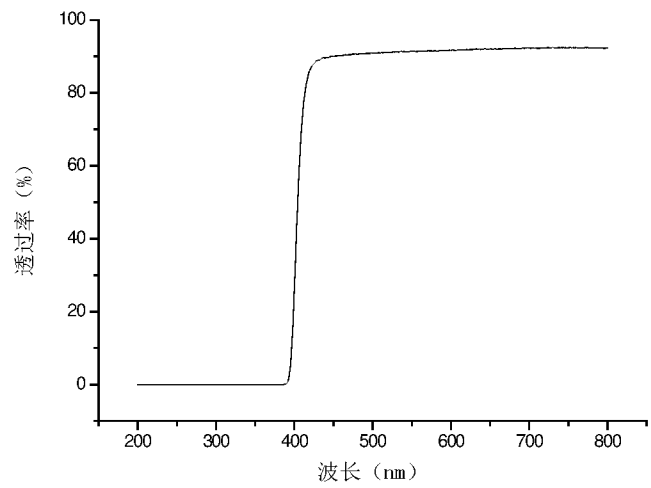


图 28

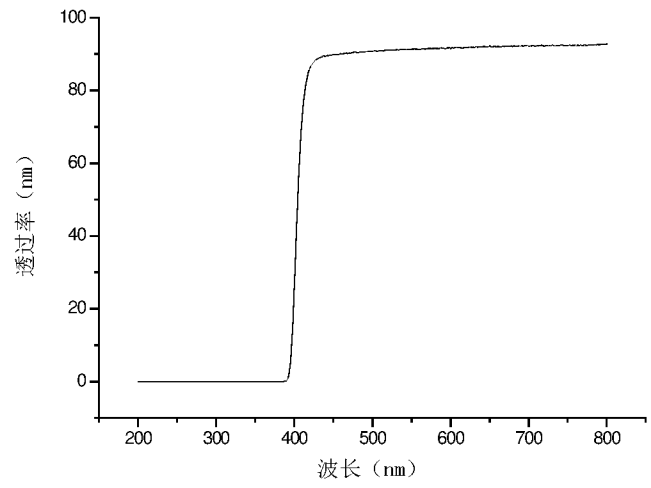


图 29

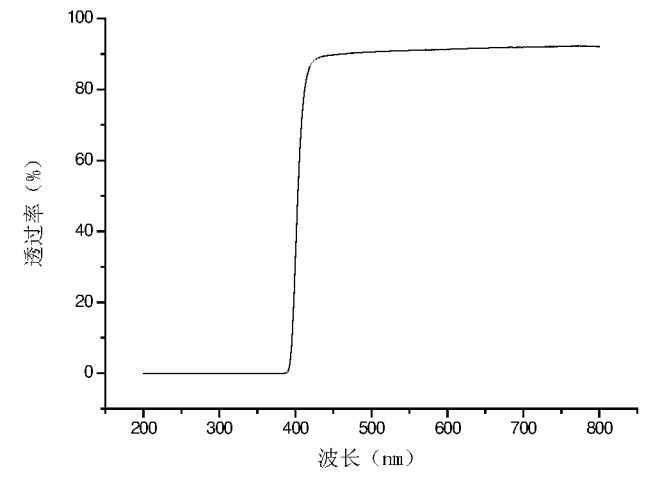


图 30

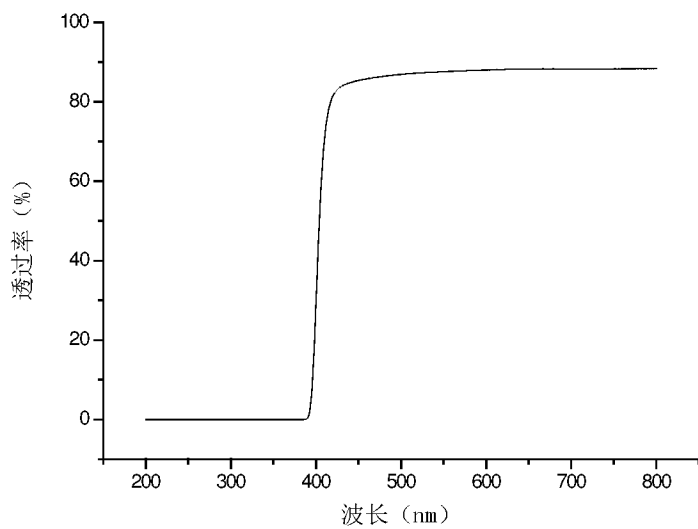


图 31

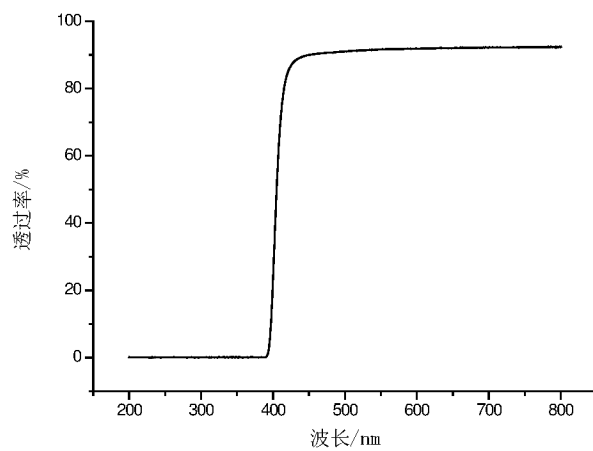


图 32

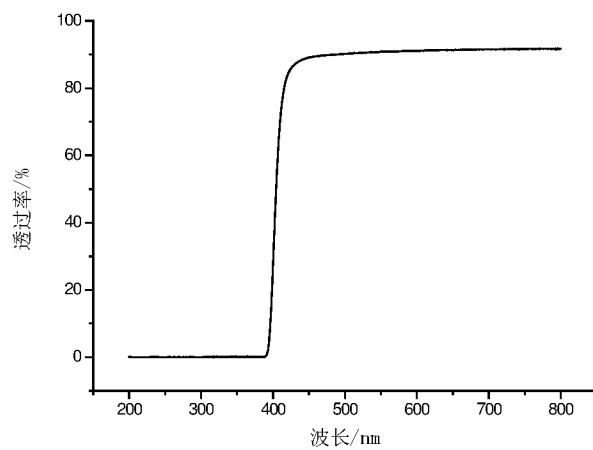


图 33

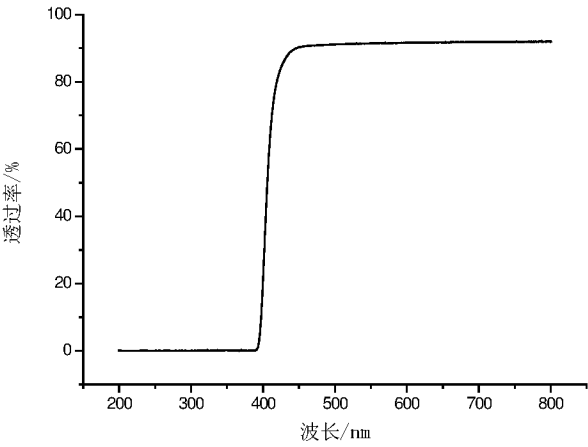


图 34

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/CN2017/112635

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C07C 43/164 (2006.01) i; C07C 41/24 (2006.01) i; C08F 12/06 (2006.01) i; C08F 14/18 (2006.01) i; C08F 16/26 (2006.01) i
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C07C 43; C07C 41; C08F 12; C08F 14; C08F 16

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

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

DWPI, CNABS, CNKI, REGISTRY, CAPLUS, 人工晶体, artificial w lens, structural search based on formula (I) of claim 1

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	CN 102812057 A (ASAHI GLASS CO., LTD.) 05 December 2012 (05.12.2012), description, embodiments 5, 6, 7, 11 and 12, and table1	1, 2, 8, 9, 11, 12, 18-22
A	CN 103298841 A (ROHM AND HAAS ELECTRONIC MATERIALS KOREA LTD.) 11 September 2013 (11.09.2013), claim 1, and description, paragraphs [0083] and [0088]	1-26

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date	“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	“&” document member of the same patent family
“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search 24 January 2018	Date of mailing of the international search report 13 February 2018
Name and mailing address of the ISA State Intellectual Property Office of the P. R. China No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao Haidian District, Beijing 100088, China Facsimile No. (86-10) 62019451	Authorized officer LUO, Ling Telephone No. (86-10) 62086354

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/CN2017/112635

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
CN 102812057 A	05 December 2012	EP 2554556 B1	02 September 2015
		US 2013005924 A1	03 January 2013
		KR 20130052547 A	22 May 2013
		WO 2011125892 A1	13 October 2011
		CN 102812057 B	10 December 2014
		EP 2554556 A1	06 February 2013
		JP WO2011125892 A1	11 July 2013
		JP 5633561 B2	03 December 2014
		EP 2554556 A4	15 October 2014
		US 8742159 B2	03 June 2014
CN 103298841 A	11 September 2013	TW 201237047 A	16 September 2012
		CN 103298841 B	04 February 2015
		KR 101267674 B1	24 May 2013
		KR 20120056938 A	05 June 2012
		WO 2012064074 A1	18 May 2012
		TW I537288 B	11 June 2016

国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2017/112635

A. 主题的分类

C07C 43/164(2006.01)i; C07C 41/24(2006.01)i; C08F 12/06(2006.01)i; C08F 14/18(2006.01)i; C08F 16/26(2006.01)i

按照国际专利分类(IPC)或者同时按照国家分类和IPC两种分类

B. 检索领域

检索的最低限度文献(标明分类系统和分类号)

C07C43;C07C41;C08F12;C08F14;C08F16

包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献

在国际检索时查阅的电子数据库(数据库的名称, 和使用的检索词(如使用))

DWPI, CNABS, CNKI, REGISTRY, CAPLUS, 人工晶体, artificial w lens, 基于权利要求1的式(I)进行结构式检索

C. 相关文件

类 型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求
X	CN 102812057 A (旭硝子株式会社) 2012年 12月 5日 (2012 - 12 - 05) 实施例5-6、7、11-12, 表1	1-2、8-9、 11-12、18-22
A	CN 103298841 A (罗门哈斯电子材料韩国有限公司) 2013年 9月 11日 (2013 - 09 - 11) 权利要求1, 说明书第0083、0088段	1-26

☐ 其余文件在C栏的续页中列出。☒ 见同族专利附件。

* 引用文件的具体类型:

“A” 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件

“E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利

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

“O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件

“P” 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件

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

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

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

“&” 同族专利的文件

国际检索实际完成的日期

2018年 1月 24日

国际检索报告邮寄日期

2018年 2月 13日

ISA/CN的名称和邮寄地址

中华人民共和国国家知识产权局(ISA/CN)
中国北京市海淀区蓟门桥西土城路6号 100088

受权官员

罗玲

传真号 (86-10)62019451

电话号码 (86-10)62086354

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2017/112635

检索报告引用的专利文件			公布日 (年/月/日)	同族专利			公布日 (年/月/日)
CN	102812057	A	2012年 12月 5日	EP	2554556	B1	2015年 9月 2日
				US	2013005924	A1	2013年 1月 3日
				KR	20130052547	A	2013年 5月 22日
				WO	2011125892	A1	2011年 10月 13日
				CN	102812057	B	2014年 12月 10日
				EP	2554556	A1	2013年 2月 6日
				JP	W02011125892	A1	2013年 7月 11日
				JP	5633561	B2	2014年 12月 3日
				EP	2554556	A4	2014年 10月 15日
				US	8742159	B2	2014年 6月 3日
CN	103298841	A	2013年 9月 11日	TW	201237047	A	2012年 9月 16日
				CN	103298841	B	2015年 2月 4日
				KR	101267674	B1	2013年 5月 24日
				KR	20120056938	A	2012年 6月 5日
				WO	2012064074	A1	2012年 5月 18日
				TW	I537288	B	2016年 6月 11日

表 PCT/ISA/210 (同族专利附件) (2009年7月)