

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

C07D 409/04 (2006.01)

G02B 5/23 (2006.01)



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 02821664.4

[45] 授权公告日 2007 年 1 月 24 日

[11] 授权公告号 CN 1296371C

[22] 申请日 2002.8.13 [21] 申请号 02821664.4

[30] 优先权

[32] 2001.9.4 [33] US [31] 09/945,897

[86] 国际申请 PCT/US2002/025669 2002.8.13

[87] 国际公布 WO2003/020718 英 2003.3.13

[85] 进入国家阶段日期 2004.4.29

[73] 专利权人 埃西勒国际通用光学公司

地址 法国沙朗通

[72] 发明人 W·赵 E·M·卡里拉

[56] 参考文献

CN1125985A 1996.7.3 G02B 5/23

US 6036890 2000.3.14 G02B5/23

US 5952515 1999.9.14 C07D 311/92

审查员 穆森昌

[74] 专利代理机构 上海新高专利商标代理有限公司

代理人 楼仙英

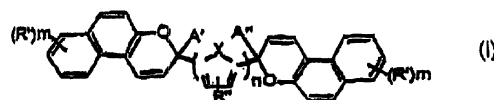
权利要求书 2 页 说明书 18 页

[54] 发明名称

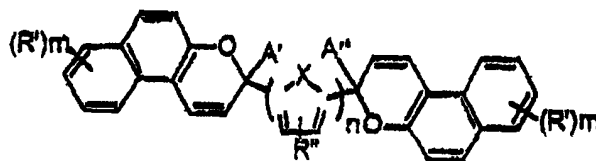
光致变色双萘并吡喃化合物

[57] 摘要

本发明提供式(I)的光致变色双萘并吡喃化合物以及其制备和使用方法。本发明的双萘并吡喃化合物因紫外光源激发而显示出各种各样的颜色即从桃红色到紫色到蓝灰色。另外,本发明的双萘并吡喃化合物表现出宽显色能力、快速反应和良好的抗疲劳性,所述快速反应既与因激发引起的颜色变化有关,又与回复到原先颜色有关。



1. 一种化合物，所述化合物具有以下结构式：



5 X 为硫；

R'、R''相同或不同，且各自独立为氢、硝基、氰基、氟代、氯代、溴代、吡咯烷基、哌啶子基、吗啉基、苯基、苄基、(C₁-C₄)烷基或(C₁-C₄)烷氧基；

A'、A''相同或不同，且各自独立为：

10 (C₁-C₄)直链或支链烷基、(C₃-C₆)环烷基；

未取代的苯基、单取代或双取代的苯基，所述取代基为硝基、氨基、酰基、氰基、甲氧基、乙氧基、甲氧基乙氧基、氟代、氯代、乙烯基、烯丙基、甲氧羰基、乙氧羰基、(C₁-C₄)烷基、二(C₁-C₄)烷基氨基、哌嗪基、哌啶子基、芳基哌啶子基、吗啉基、吡咯烷基、吡丙啶基、丙烯酰氧基、甲基丙烯酰氧基、苯基乙炔基、苯基乙烯基中的一种或多种；

未取代的呋喃基、噻吩基或吡咯基，或者被一个取代基即(C₁-C₄)烷基或苯基单取代的呋喃基、噻吩基或吡咯基；

n 为 1-4 的整数；且

20 m 独立为 0-2 的整数。

2. 权利要求 1 的化合物，所述化合物选自：

5,5'-双[3-(对甲氧苯基)-[3H]-萘并[2,1-b]吡喃-3-基]-2,2'-联噻吩；

5,5'-双[3-(对甲基苯基)-[3H]-萘并[2,1-b]吡喃-3-基]-2,2'-联噻吩；

5,5'-双[3-(对氟苯基)-[3H]-萘并[2,1-b]吡喃-3-基]-2,2'-联噻吩；

25 5,5'-双[3-(邻氟苯基)-[3H]-萘并[2,1-b]吡喃-3-基]-2,2'-联噻吩；

5,5'''-双[3-(对甲氧苯基)-[3H]-萘并[2,1-b]吡喃-3-

基]-[2,2',5',2'',5'',2''']-四联噻吩;

5,5'''- 双 [3-(萘 -2- 基)-[3H]- 萘 并 [2,1-b] 吡 喃 -3-基]-[2,2',5',2'',5'',2''']-四联噻吩; 或

5,5'''- 双 [3-(邻 氟 苯 基)-[3H]- 萘 并 [2,1-b] 吡 喃 -3-
5 基]-[2,2',5',2'',5'',2''']-四联噻吩。

光致变色双萘并吡喃化合物

5

发明领域

本发明涉及光致变色萘并吡喃化合物。更具体地讲，本发明提供光致变色双萘并吡喃化合物以及其制备和使用方法。

发明背景

10

已知几种类型的、供应用之用的光致变色化合物，在所述应用方面，由太阳光引起的可逆颜色变化或变暗是所希望的。这些应用包括例如镜片、防护用的太阳镜、滤色镜、照相机的光学系统、装饰物品、窗户等等。

15

然而，已知的化合物是有缺点的，因为它们既不显示出高的光密度、又不表现出一旦除去激发光源而快速回复到其原先颜色的能力。因此，需要对紫外线(“UV”)照射作出快速反应、具有高着色能力和长寿命的新型化合物。

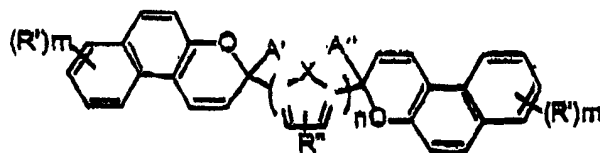
发明详述和优选的实施方案

20

本发明提供因紫外光源激发而显示出各种各样颜色即从桃红色到紫色到蓝灰色的、且如果停止照射则恢复原先颜色的双萘并吡喃化合物。本发明的双萘并吡喃化合物表现出宽显色能力、快速显色反应和良好的抗疲劳性。

在一个实施方案中，本发明提供一种化合物，所述化合物包括：

25



式(I)

其中 X 为硫或氧；

R'、R"可以相同或不同，且各自独立为氢、羟基、卤素、硝基、氰基、烯丙基、(C₁-C₂₀)直链或支链烷基、(C₃-C₂₀)环烷基、(C₁-C₂₀)烷氧基、(C₁-C₂₀)烷基乙炔基、苯基乙炔基、(C₁-C₂₀)链烯基、苯基乙烯基、卤代(C₁-C₂₀)烷基、卤代(C₃-C₂₀)环烷基、卤代(C₁-C₂₀)烷氧基、芳基、芳氧基或任选被(C₁-C₆)烷基或(C₁-C₆)烷氧基取代的杂芳基；芳基烷基或杂芳基烷基；具有5个或6个任选被(C₁-C₆)烷基或(C₁-C₆)烷氧基取代的原子的含氮杂环、-N(R₁)R₂、CON(R₁)R₂，其中R₁、R₂可以相同或不同，且各自独立为氢、(C₁-C₂₀)烷基、(C₃-C₂₀)环烷基和任选取代的苯基；-OCOR、-COOR或-COR，其中R代表氢、(C₁-C₂₀)烷基、(C₃-C₂₀)环烷基或芳基或者任选被(C₁-C₆)烷基或(C₁-C₆)烷氧基取代的杂芳基；

A' 、 A'' 可以相同或不同，且各自独立为

- 15
- (a) (C_1-C_{12}) 直链或支链烷基、 (C_3-C_{12}) 环烷基、芳基 (C_1-C_6) 烷基或杂芳基 (C_1-C_6) 烷基、 (C_1-C_6) 烷氧基 (C_1-C_6) 烷基、 (C_1-C_{12}) 烷氧基、卤代 (C_1-C_{12}) 烷基、 (C_1-C_{12}) 卤代烷氧基、 (C_1-C_{12}) 烷硫基；
- (b) 取代或未取代的芳基；
- (c) 取代或未取代的杂芳基；
- (d) 下式的基团：



其中 B 为氢、(C₁-C₁₂)烷基或者取代或未取代的芳基;

- (e) 未取代或单取代的吡唑基、吡啶基、咪唑基、吡唑啉基、咪唑啉基或吡啶基，所述取代基中的每一个为(C₁-C₆)烷基、(C₁-C₆)烷氧基、氟代、氯代或苯基；
- (f) 下式的基团：



其中 C 和 D 可以相同或不同，且各自独立为碳、氧、(C₁-

C_{12})烷基氮或 (C_1-C_{12}) 酰基氮;

R_3 和 R_4 各自为氢或 (C_1-C_{12}) 烷基; 且

其中所述苯基部分任选被 (C_1-C_{12}) 烷基、 (C_1-C_{12}) 烷氧基、

(C_2-C_{12}) 酰基、氟代或氯代取代;

5 n 为 1-8 的整数; 且

m 为 0-3 的整数。

“具有 5 个或 6 个原子的含氮杂环”包括但不限于吡咯烷基 (pyrrolidino)、哌啶子基、吗啉基等等。“卤素”或“卤代”是指氟、氯、溴或碘。最好用氟、氯或溴。“芳基”包括但不限于苯基或萘基。
10 “杂芳基”包括但不限于呋喃基、噻吩基、吡咯基、吲哚基、苯并呋喃基、苯并噻吩基、吡啶基、二苯并呋喃基、二苯并噻吩基和呋唑基。

“取代的芳基或杂芳基”包括但不限于被取代基单取代、双取代或三取代的芳基或杂芳基, 所述取代基即: 卤素、硝基、氨基、氰基、羟基、环氧基、乙烯基、烯丙基、羟基乙氧基、甲氧基乙氧基、羟基乙氧基乙氧基、甲氧基乙氧基乙氧基; (C_1-C_{12}) 烷基、 (C_1-C_{12}) 烷氧基、 (C_1-C_{12}) 烷基芳基、芳基、芳氧基、芳基 (C_1-C_{12}) 烷基、芳基 (C_1-C_{12}) 烷氧基、 (C_1-C_{12}) 烷氧基芳基、卤代 (C_1-C_{12}) 烷基、卤代芳基、 (C_3-C_{12}) 环烷基、环 (C_1-C_{12}) 烷氧基、芳氧基芳基、芳氧基 (C_1-C_{12}) 烷基、芳氧基
15 (C_1-C_{12}) 烷氧基、丙烯酰氧基(acryloxy)、甲基丙烯酰氧基(methacryloxy); 含氮杂环取代基例如 $N-(C_1-C_{12})$ 烷基哌嗪基(piperazino)、 N -芳基-哌嗪基(piperizino)、吖丙啉基(aziridino)、二氢吲哚基(indolino)、吡咯烷基(pyrrolidino)、吡咯啉基(pyrrolino)、哌啶子基、 (C_1-C_4) 烷基哌啶子基、二 (C_1-C_4) 烷基哌啶子基、4-哌啶子基哌啶子基、吗啉基、2,6-二 (C_1-C_4) 烷基吗啉基、硫代吗啉基、硫代吡咯烷基(thioazolidino)、四氢喹啉基、吡咯基; $-N(R_1)R_2$ 、 $CON(R_1)R_2$,
20 其中 R_1 和 R_2 相同或不同, 且各自独立为氢、 (C_1-C_{12}) 烷基、 (C_3-C_{12}) 环烷基、苯基、单取代或双取代的苯基; 或者-COR、-OCOR 或-COOR,

其中 R 为氢、(C₁-C₁₂)烷基、(C₃-C₁₂)环烷基、卤代(C₁-C₆)烷基、未取代或单取代或双取代的苯基、未取代或单取代或双取代的萘基、未取代或单取代或双取代的呋喃基或噻吩基, 以及它们的组合。

在一个优选的实施方案中, 本发明提供式 I 的化合物, 其中:

5 X 为硫或氧;

R'、R''相同或不同, 且各自独立为氢、硝基、氰基、烯丙基、氟代、氯代、溴代、三氟甲基、三氯甲基、吡咯烷基(pyrrolidino)、哌啶子基、吗啉基、苯基、苄基; (C₁-C₆)直链或支链烷基、(C₁-C₆)烷氧基或者-OCOR 或-COOR, 其中 R 为氢、(C₁-C₆)烷基、(C₃-C₆)环烷基;

10 A'、A''相同或不同, 且各自独立为:

(a) (C₁-C₆)直链或支链烷基、(C₃-C₆)环烷基、芳基(C₁-C₄)烷基或杂芳基(C₁-C₄)烷基、(C₁-C₆)烷氧基(C₁-C₆)烷基;

(b) 未取代、单取代或双取代的芳基, 所述芳基选自苯基或萘基; 最好是间位、对位或这两种位置取代的;

15 (c) 未取代或单取代的杂芳基, 所述杂芳基为呋喃基、噻吩基、吡咯基、吡啶基、苯并呋喃基、苯并噻吩基、吡啶基、二苯并呋喃基、二苯并噻吩基或呋喃基; 所述取代基为硝基、氨基、氰基、羟基、环氧基、羟基乙氧基、甲氧基乙氧基、羟基乙氧基乙氧基、甲氧基乙氧基乙氧基; 氟代、氯代、溴代、碘代、乙烯基、烯丙基、三氟甲基、苯基、(C₁-C₆)烷基、(C₁-C₆)烷氧基、(C₃-C₆)环烷基、环(C₁-C₆)烷氧基、(C₁-C₆)烷基氨基、二(C₁-C₆)烷基氨基、二芳基氨基、苯基乙炔基或苯基乙烯基; 含氮杂环取代基, 例如 N(C₁-C₆)烷基哌嗪基、N-芳基-哌嗪基、吡丙啉基、二氢吡啶基、吡咯烷基、吡咯啉基、哌啶子基、(C₁-C₄)烷基哌啶子基、二(C₁-C₄)烷基哌啶子基、4-哌啶子基哌啶子基、吗啉基、2,6-二(C₁-C₄)烷基吗啉基、硫代吗啉基、硫代吡咯烷基(thioazolidino)、四氢喹啉基或吡咯基; N(R₁)R₂、CON(R₁)R₂, 其中 R₁、R₂ 相同或不同, 且各自独立为氢、(C₁-

20

25

C_6)烷基、 (C_3-C_6) 环烷基、苯基或者-COR、-OCOR 或-COOR,

其中 R 为氢、 (C_1-C_6) 烷基、 (C_3-C_6) 环烷基或苯基;

n 为 1-6 的整数; 且

m 为 0-2 的整数。

5 在更优选的一个实施方案中, 本发明提供式 I 的化合物, 其中:

X 为硫;

R'、R''相同或不同, 且各自独立为氢、硝基、氰基、氟代、氯代、溴代、吡咯烷基、哌啶子基、吗啉基、苯基、苄基、 (C_1-C_4) 烷基或 (C_1-C_4) 烷氧基;

10 A'、A''相同或不同, 且各自独立为:

(C_1-C_4) 直链或支链烷基、 (C_3-C_6) 环烷基;

未取代的苯基、被取代基单取代或双取代的苯基, 最好是间位、对位或这两种位置取代的, 所述取代基即硝基、氨基、酰基、氰基、甲氧基、乙氧基、甲氧基乙氧基、氟代、氯代、乙烯基、烯丙基、甲氧羰基、乙氧羰基、 (C_1-C_4) 烷基、二 (C_1-C_4) 烷基氨基、哌嗪基、哌啶子基、芳基哌啶子基、吗啉基、吡咯烷基、吡丙啶基、丙烯酰氧基、甲基丙烯酰氧基、苯基乙炔基、苯基乙烯基中的一种或多种;

15 未取代的杂芳基、被取代基即 (C_1-C_4) 烷基或苯基单取代的杂芳基, 例如呋喃基、噻吩基、吡咯基;

20 n 为 1-4 的整数; 且

m 独立为 0-2 的整数。

在一个更优选的实施方案中, 本发明的化合物是:

5,5'-双[3-(对甲氧苯基)-[3H]-萘并[2,1-b]吡喃-3-基]-2,2'-联噻吩;

25 5,5'-双[3-(对甲基苯基)-[3H]-萘并[2,1-b]吡喃-3-基]-2,2'-联噻吩;

5,5'-双[3-(对氟苯基)-[3H]-萘并[2,1-b]吡喃-3-基]-2,2'-联噻吩;

5,5'-双[3-(邻氟苯基)-[3H]-萘并[2,1-b]吡喃-3-基]-2,2'-联噻吩;

5,5'''-双[3-(对甲氧苯基)-[3H]-萘并[2,1-b]吡喃-3-基]-[2,2',5',2'',5'',2''']-

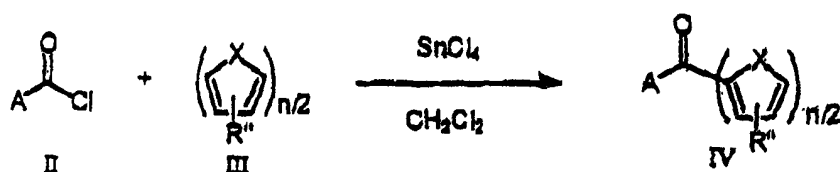
四联噻吩;

5,5'''-双[3-(萘-2-基)-[3H]-萘并[2,1-b]吡喃-3-基]-[2,2',5',2'',5'',2''']-四联噻吩; 或

5,5'''-双[3-(邻氟苯基)-[3H]-萘并[2,1-b]吡喃-3-基]-[2,2',5',2'',5'',2''']-四联噻吩。

可以通过下文反应 A 至 D 中图解说明的过程, 来制备式 I 的化合物, 或者, 可按反应 E 图解说明的方法, 来制备式 I 的化合物。在反应 A 中, 由酰基氯生成相应的芳香酮, 且该反应可以是下面的弗瑞德-克来福特(Friedel-Crafts)反应:

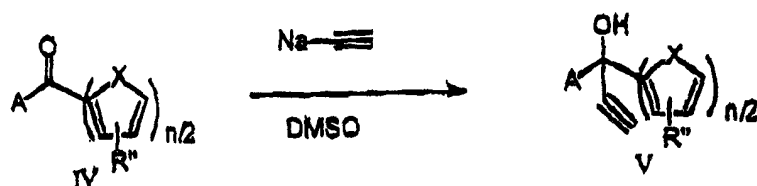
反应 A:



把由式 II 表示的酰基氯和由式 III 表示的杂环化合物溶于二氯甲烷中, 在有路易斯酸例如二氯化锡的情况下, 所述酰基氯与杂环化合物起反应, 而产生相应的、由式 IV 表示的取代了的芳香酮。取代基 A、R''、X 和 n 同上定义。在《弗瑞德-克来福特反应及相关反应》(Olah, George A., 3 "Friedel-Crafts and Related Reactions" Interscience Publishers (1964))中, 描述了弗瑞德-克来福特反应以及进行该反应的条件。

在反应 B 中, 使式 IV 的杂芳香酮在合适的溶剂例如无水四氢呋喃("THF")、二甲基亚砷("DMSO")等中与乙炔钠反应, 从而形成相应的、由图式 V 表示的炔丙醇。

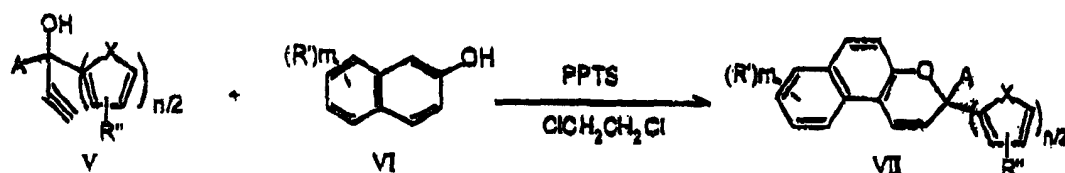
反应 B:



可以在室温下, 以 1-100 mmol 的规模进行该反应。

在反应 C 中, 可以在有催化量的酸例如对甲苯磺酸吡啶鎓(“PPTS”)的情况下, 使式 V 的炔丙醇与一种由式 VI 表示的萘酚偶联, 从而产生由图式 VII 表示的萘并吡喃。在 *Helv Chim. Acta*, 81 (7), 1293 (1998) 中, 描述了该反应以及进行该反应的条件。

反应 C:



10

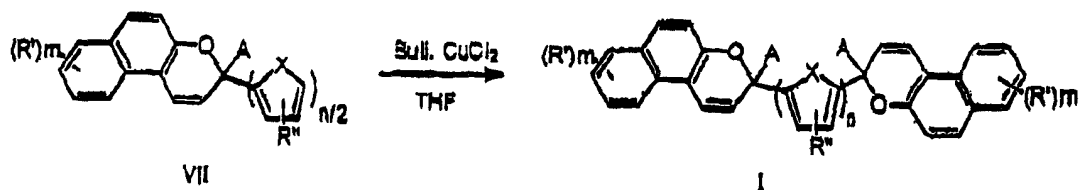
15

另一方面且优选的是, 可以用 3Å 的分子筛来进行反应 C。可以在存在非极性溶剂(优选苯、甲苯、二甲苯、氯仿、1,1-二氯乙烷、1,2-二氯乙烷、四氯化碳或其组合)的情况下进行该反应。更优选在甲苯或 1,2-二氯乙烷中进行该反应。反应温度可以为大约 50℃至大约 160℃, 优选大约 80℃至大约 140℃, 更优选大约 90℃至大约 120℃。反应时间可以为大约 1 小时至大约 3 天, 优选大约 2 小时至大约 2 天, 更优选大约 2 小时至大约 24 小时。反应物的优选比率是 1.1:1:0.5 至大约 1:1.1:0.05 (V:VI:PPTS)。

20

在反应 D 中, 在合适的溶剂例如无水 THF 中, 先用丁基锂、然后用氯化铜处理式 VII 的萘并吡喃, 从而产生由式 I 表示的同型偶联产物。

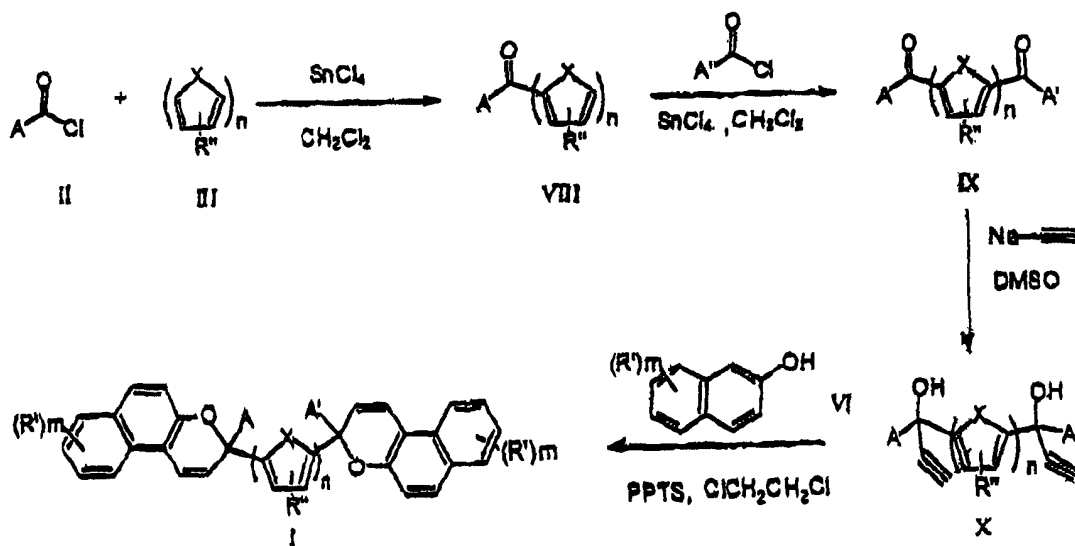
反应 D:



可以在大约-78℃和环境温度之间进行该反应达约 5 小时至大约 48 小时。所述反应物最好以大约 1:1.1:1.1 至大约 1:1.5:2 (VII:BuLi:CuCl₂)的比率使用。

另一方面，可以按反应 E 所显示的过程，来制备本发明的双萘并吡喃化合物。在反应 E 中，通过式 III 杂环化合物的弗瑞德-克来福特反应，可产生式 IX 的双-杂芳香酮。当用乙炔钠处理时，可产生所希望式 IV 的双-炔丙醇。在有催化量的酸例如对甲苯磺酸吡啶鎓 (“PPTS”)的情况下，使式 X 的双-炔丙醇与式 VI 的萘酚偶联，从而产生所希望的双萘并吡喃化合物。

反应 E:



可以单独地使用本发明的双萘并吡喃化合物，或者可将其作为与式 I 的其它化合物的混合物使用。另外，可以以与其它类型的已知光致变色化合物的混合物的形式，来使用本发明的化合物；所述已知光致变色化合物包括但不限于萘并吡喃、螺噁嗪、与一种或多种非

光致变色染料的混合物或它们的组合。另外，可以向这些混合物中添加一种或多种稳定剂例如抗氧化剂、一种或多种 UV 吸收剂例如 2-羟基苯基苯并三唑或 2-羟基苯基三嗪酮、一种或多种抗自由基剂例如 5-乙氧基苯并咪唑或它们的组合，以改善光致变色性能。

5 本发明化合物的一个特有的优点是：与相应的式 VII 光致变色萘并吡喃相比，活性式 I 双萘并吡喃化合物的有色形式吸收光谱通常显示出较高的光密度或吸光度、以及较长的寿命。在溶液中，本发明的化合物是浅桃红色或黄色。当用 UV 照射源例如日光照射或来自汞灯或氙灯的光激发时，本发明双萘并吡喃化合物的溶液则快速发生
10 从桃红色到紫色到蓝灰色的强烈显色作用，颜色则随化合物的结构而变。式 I 的双萘并吡喃对 UV 照射的反应比反应 C 所示的、由图式 VII 表示的萘并吡喃的反应快得多。

 也提供取决于双萘并吡喃化合物结构的、从 3 秒到 300 秒的各种各样的褪色。当褪色慢或长于 100 秒时，式 I 的双萘并吡喃化合物由
15 于双萘并吡喃中的两个光致变色官能团完全打开而显示出高的着色能力。为了获得褪色慢的化合物，在 3-苯基的邻位连接一个氟取代基。对于包括但不限于窗户的某些用途，缓慢褪色是所希望的。

 当褪色快或少于 60 秒时，本发明的双萘并吡喃化合物提供比相应的、由式 VII 表示的光致变色萘并吡喃高的光密度和更长的寿命。
20 可通过在 3-苯基的对位任选地连接一个取代基且在邻位不取代，而达到快速的褪色。合适的取代基包括但不限于氟代、甲氧基、甲基、乙基、苯基、吡啶基或吗啉基。快速褪色可用于包括但不限于柔性焦距透镜组在内的各种各样的装置中。

 可以把单独的本发明双萘并吡喃化合物、其混合物或本发明这些
25 双萘并吡喃化合物与其它类型的已知光致变色化合物的混合物掺入到一种能被应用于或引入到基质材料里的组合物中。所述组合物可以包括墨水组合物或镀膜组合物。所述光致变色双萘并吡喃化合物可以存在于有机溶剂中，或者可存在于有机聚合物基质中。

如果使用溶剂，则该溶剂可以是能够溶解所述光致变色物质的任何溶剂。合适的溶剂包括但不限于苯、甲苯、甲基·乙基酮、丙酮、乙醇、甲醇、丙醇、异丙醇、四氢呋喃、二噁烷、乙酸乙酯、乙二醇、二甲苯、环己烷、N-甲基吡咯烷酮(pyrrolidinone)等等，以及它们的混合物。当在氯仿中溶解时，与相应的由式 VII 表示的茚并吡喃前体相比，本发明的化合物具有大得多的摩尔消光系数(ϵ)，因而能阻挡更多的 UV 照射。

和本发明化合物一起使用的基质材料可以是希望显示光致变色特性的任何材料。通常，所述基质材料将会是有机材料，且最好是透明或光学透明的有机材料。这样的材料包括但不限于聚合物、共聚物或其混合物。合适的基质材料包括但不限于聚(碳酸烯丙酯) (allyl carbonate)、聚环氧化物(polyepoxy)、聚丙烯酸酯类、聚乙烯、聚丙烯、聚氯乙烯、聚甲基丙烯酸酯、聚甲基丙烯酸(C_1 - C_{12})烷基酯、聚甲基丙烯酸氧化亚烷基酯(polyoxyalkylene methacrylates)、乙酸纤维素、三乙酸纤维素、乙酸丁酸纤维素、乙酰纤维素、聚(乙酸乙烯酯)、聚(乙烯醇)、聚氨酯、聚硫代氨基甲酸乙酯、聚硅氧烷、聚酰胺、聚苯乙烯，且共聚物包括但不限于丙烯酸酯、异丁烯酸酯、甲基丙烯酸甲酯、乙二醇双异丁烯酸酯、乙酸乙烯酯、乙烯基丁醛、氨基甲酸乙酯、硫代氨基甲酸乙酯、二甘醇双(碳酸烯丙酯)、二甲基丙烯酸二甘醇酯、二异丙烯基苯等以及它们的组合。

通常，采用任一方便的方法，使本发明的化合物掺入到基质材料中，所述方法包括但不限于溶解、分散、与基质材料的其它组分聚合、掺入到适用于有机基质材料的一个表面的涂料中或其组合。或者，可以使所述化合物掺入到基质材料的面层中。此外，可以用各种各样的方式例如喷涂、旋涂、展涂、帘流涂布、套管或浸涂，使所述化合物涂在基质材料上。

在那些一般使用光致变色有机物质的应用方面，例如光学透镜和平面镜、面罩、防护镜、照相机透镜、窗户、汽车的透明物、墨水(例

如含有供书写和印刷用的光致变色染料的液体或糊剂)、装饰物(例如塑料膜和塑料纸、纺织品及例如涂料的涂布组合物)以及安全证件(例如诸如护照、驾驶员的执照、钞票等之类的证件)上的核实标记方面,可以使用本发明的双萘并吡喃化合物及其混合物。本文限定的涂布组合物包括聚合的涂布组合物,所述聚合的涂布组合物由例如聚甲基丙烯酸酯、聚氨酯、聚环氧树脂和用来生产合成聚合物的其它树脂之材料制备。

所用的本发明双萘并吡喃化合物的量取决于所希望的变暗程度,条件是对肉眼来说,它是刚一激发就可感觉到的。此外,所用的具体量通常取决于用来掺入或涂光致变色物质的方法。通常,所涂的或掺入的光致变色物质越多,色光的强度越大,直到某一限度。尤其是,根据产生制品的物体总重量,以该重量的大约 0.001%至大约 20%的量,来使用光致变色物质。

用下面的实施例来说明本发明,而决不意味着用所述实施例来限制本发明的范围。许多修改和变化对于本领域技术人员而言将会是显而易见的。

实施例

实施例 1

步骤 1

在氮气中边搅拌边将氯化锡(IV)的二氯甲烷(100 ml)溶液滴加到冰冷却的噻吩(6.5 g, 77 mmol)和对甲氧基苯甲酰氯(13.6 g, 79.8 mmol)的二氯甲烷(50 ml)溶液中。加入后,将反应混合物再搅拌 10 分钟,然后在室温下搅拌 2.5 小时,倾至碎冰(200 g)上。分离有机层,并用二氯甲烷(15 ml)萃取水层。浓缩合并的有机溶液,以除去大部分溶剂。残余物经由硅胶管塞过滤,然后用二氯甲烷洗涤。除去溶剂而剩下一经放置就固化的棕色油状物。使其从二氯甲烷/己烷中重结晶出来,得到无色晶体。用活性炭使母液脱色,且使该母液从二氯甲

烷/己烷中重结晶出来，得到更多的晶体。总共得到 16.48 克产物 (98%)。核磁共振(“NMR”)谱显示，所得产物的结构与对甲氧苯基-噻吩-2-基-酮的一致。

5 步骤 2

在使乙炔气鼓泡的同时，在水浴冷却条件下，过搅拌边将悬浮于无水 DMSO (25 ml) 中的乙炔钠(1.37 g, 33.5 mmol)分批加入到对甲氧苯基-噻吩-2-基-酮(4.8 g, 22 mmol)中。加入后，将反应混合物在室温下搅拌 2 小时，然后将其倾至碎冰上，用 4 M 盐酸酸化，直到 pH 大约为 6 时为止。在用二氯甲烷(20 ml，然后 2×10 ml)萃取后，该混合物经无水硫酸钠干燥并过滤。蒸发溶剂，得到油状物，通过用己烷/二氯甲烷(2:1)作为洗脱剂，该油状物经中性氧化铝(活性 III)快速色谱纯化。用少量的活性炭来进行脱色，继之以除去溶剂，得到比较纯的为黄棕色油状物的 1-(4-甲氧苯基)-1-(噻吩-2-基)丙-2-炔-1-醇。

15

步骤 3

在有 PPTS (0.05 mmol) 的情况下，将来自步骤 2 的 1-(4-甲氧苯基)-1-(噻吩-2-基)丙-2-炔-1-醇(257 mg, 1.05 mmol)与 2-萘酚(144.2 mg, 1 mmol)和 3Å 分子筛一起在水 1,2-二氯乙烷(5 ml)中加热 2 小时。真空除去大部分溶剂，残余物通过一根用二氯甲烷洗涤的硅胶短柱过滤。在除去溶剂以及从二氯甲烷/己烷中重结晶出来之后，得到无色固体(340 mg)。NMR 显示，所得产物的结构与 3-对甲氧苯基-3-(噻吩-2-基)-[3H]-萘并[2,1-b]吡喃的一致。

20

将其用作下文描述的比较实施例 1。

25

步骤 4

在氮气中，将来自步骤 3 的 3-对甲氧苯基-3-(噻吩-2-基)-[3H]-萘并[2,1-b]吡喃(175 mg, 0.5 mmol)的无水 THF (4 ml)溶液在干冰-丙酮浴中冷却。边搅拌边滴加丁基锂(1.6 M, 0.5 ml)。将混合物搅拌 0.5 小

时，一次性加入无水氯化铜(220 mg, 1.63 mmol)。再继续搅拌 2 小时，然后慢慢地升温至室温并搅拌过夜。向该反应混合物中加入碎冰(10 g)。在用 4 M 盐酸酸化到 pH 大约为 1 之后，用二氯甲烷(25 ml，然后 2×10 ml)萃取混合物。合并的有机溶液经无水硫酸钠干燥。如果将任何固体悬浮于二氯甲烷中，则运用加热来溶解该固体，冷却至室温，然后干燥。接着，将其过滤并通过一根用二氯甲烷洗涤的硅胶短柱。在除去二氯甲烷直到总体积大约为 5 ml 之后，将该混合物加热至回流，然后冷却下来，并让其在室温下静置。将所得的固体过滤，然后用少量的二氯甲烷洗涤。收集固体，并通过用己烷/二氯甲烷(methylene) (1:1)的硅胶色谱纯化，然后从二氯甲烷/己烷中重结晶出来。得到 121 mg 的桃红色固体。NMR 谱显示，该产物的结构与 5,5'-双[3-(对甲氧苯基)-[3H]-萘并[2,1-b]吡喃-3-基]-2,2'-联噻吩的一致。

实施例 2

步骤 1

按照实施例 1 中的步骤 1 至步骤 3 的步骤，只是苯基中的取代基是甲基而不是甲氧基。NMR 显示，所得产物的结构与 3-对甲基苯基-3-(噻吩-2-基)-[3H]-萘并[2,1-b]吡喃的一致。

将其用作下文描述的比较实施例 2。

20

步骤 2

按照实施例 1 中的步骤 4 的步骤，只是用来自步骤 3 的 3-对甲基苯基-3-(噻吩-2-基)-[3H]-萘并[2,1-b]吡喃(177 mg, 0.5 mmol)代替 3-对甲氧苯基-3-(噻吩-2-基)-[3H]-萘并[2,1-b]吡喃。得到桃红色固体(136 mg)。NMR 谱显示，该产物的结构与 5,5'-双[3-(对甲基苯基)-[3H]-萘并[2,1-b]吡喃-3-基]-2,2'-联噻吩的一致。

25

实施例 3

步骤 1

按照实施例 1 中的步骤 1 至步骤 3 的步骤，只是苯基中的取代基是 4-氟而不是 4-甲氧基。NMR 显示，所得产物的结构与 3-对氟苯基-3-(噻吩-2-基)-[3H]-萘并[2,1-b]吡喃的一致。

将其用作下文描述的比较实施例 3。

步骤 2

按照实施例 1 中的步骤 4 的步骤，只是用来自步骤 3 的 3-对氟苯基-3-(噻吩-2-基)-[3H]-萘并[2,1-b]吡喃(180 mg, 0.5 mmol)代替 3-对甲氧苯基-3-(噻吩-2-基)-[3H]-萘并[2,1-b]吡喃。得到黄棕色固体(98 mg)。NMR 谱显示，该产物的结构与 5,5'-双[3-(对氟苯基)-[3H]-萘并[2,1-b]吡喃-3-基]-2,2'-联噻吩的一致。

实施例 4

步骤 1

按照实施例 1 中的步骤 1 至步骤 3 的步骤，只是苯基中的取代基是 2-氟而不是 4-甲氧基。NMR 显示，所得产物的结构与 3-邻氟苯基-3-(噻吩-2-基)-[3H]-萘并[2,1-b]吡喃的一致。

将其用作下文描述的比较实施例 4。

步骤 2

按照实施例 1 中的步骤 4 的步骤，只是用来自步骤 3 的 3-邻氟苯基-3-(噻吩-2-基)-[3H]-萘并[2,1-b]吡喃(180 mg, 0.5 mmol)代替 3-对甲氧苯基-3-(噻吩-2-基)-[3H]-萘并[2,1-b]吡喃。得到桃红色固体(130 mg)。NMR 谱显示，该产物的结构与 5,5'-双[3-(邻氟苯基)-[3H]-萘并[2,1-b]吡喃-3-基]-2,2'-联噻吩的一致。

实施例 5

步骤 1

在氮气中边搅拌边将氯化锡(IV)的二氯甲烷(100 ml)溶液滴加到冰冷却的并噻吩(2 g, 12 mmol)和对甲氧基苯甲酰氯(2.72 g, 16 mmol)的二氯甲烷(25 ml)溶液中。加入后, 将反应混合物再搅拌 10 分钟, 然后在室温下搅拌 2 小时, 将其倾至碎冰(100 g)上。分离有机层。用二氯甲烷(15 ml)萃取水层。浓缩合并的有机溶液, 以除去大部分溶剂。残余物经由硅胶管塞过滤, 然后用二氯甲烷/乙酸乙酯(10:1)洗涤。除去溶剂而剩下一经放置就结晶的油状物。使其从二氯甲烷/己烷中重结晶出来, 得到黄绿色晶体(4.06 g)。核磁共振(NMR)谱显示, 所得产物的结构与(2,2'-联噻吩-5-基)-对甲氧苯基酮的一致。

步骤 2

按照实施例 1 中的步骤 2 的步骤, 只是用(2,2'-联噻吩-5-基)-对甲氧苯基酮代替对甲氧苯基-噻吩-2-基-酮。得到黄棕色油状物。核磁共振(NMR)谱显示, 所得产物的结构与 1-(2,2'-联噻吩-5-基)-1-(4-甲氧苯基)丙-2-炔-1-醇的一致。

步骤 3

按照实施例 1 中的步骤 3 的步骤, 只是用 1-(2,2'-联噻吩-5-基)-1-(4-甲氧苯基)丙-2-炔-1-醇代替 1-(4-甲氧苯基)-1-(噻吩-2-基)丙-2-炔-1-醇。得到淡紫色固体。NMR 谱显示, 该产物的结构与 3-(2,2'-联噻吩-5-基)-3-(对甲氧苯基)-[3H]-萘并[2,1-b]吡喃的一致。

将其用作下文描述的比较实施例 5。

步骤 4

按照实施例 1 中的步骤 4 的步骤, 只是用 3-(2,2'-联噻吩-5-基)-3-(对甲氧苯基)-[3H]-萘并[2,1-b]吡喃(230 mg, 0.51 mmol)代替 3-对甲氧苯基-3-(噻吩-2-基)-[3H]-萘并[2,1-b]吡喃。得到黄绿色固体(191.6

mg)。NMR 谱显示, 所得产物的结构与 5,5'''-双[3-(对甲氧苯基)-[3H]-
萘并[2,1-b]吡喃-3-基]-[2,2',5',2'',5'',2''']-四联噻吩的一致。

实施例 6

5 步骤 1

按照实施例 5 中的步骤 1 的步骤, 只是用 2-萘甲酰氯(3.05 g, 16
mmol)代替对甲氧基苯甲酰氯。得到黄色固体(3.18 g)。NMR 显示,
所得产物的结构与(2,2'-联噻吩-5-基)-(萘-2-基)酮的一致。

10 步骤 2

按照实施例 1 中的步骤 2 的步骤, 只是用(2,2'-联噻吩-5-基)-(萘-
2-基)酮代替对甲氧基苯基-(噻吩-2-基)酮。得到黄棕色油状物。NMR 谱
显示, 所得产物的结构与 1-(2,2'-联噻吩-5-基)-1-(萘-2-基)丙-2-炔-1-
醇的一致。

15

步骤 3

按照实施例 1 中的步骤 3 的步骤, 只是用 1-(2,2'-联噻吩-5-基)-1-
(萘-2-基)丙-2-炔-1-醇代替 1-(4-甲氧苯基)-1-(噻吩-2-基)丙-2-炔-1-醇。
得到橙黄色固体。NMR 谱显示, 该产物的结构与 3-(2,2'-联噻吩-5-
基)-3-(萘-2-基)-[3H]-萘并[2,1-b]吡喃的一致。

20

将其用作下文描述的比较实施例 6。

步骤 4

按照实施例 1 中的步骤 4 的步骤, 只是用 3-(2,2'-联噻吩-5-基)-3-
(萘-2-基)-[3H]-萘并[2,1-b]吡喃(237 mg, 0.5 mmol)代替 3-对甲氧苯基-
3-(噻吩-2-基)-[3H]-萘并[2,1-b]吡喃。得到黄绿色固体(208 mg)。NMR
谱显示, 所得产物的结构与 5,5'''-双[(萘-2-基)-[3H]-萘并[2,1-b]吡喃-3-
基]-[2,2',5',2'',5'',2''']-四联噻吩的一致。

25

光致变色特性的分析

将实施例 1 至实施例 6 的萘并吡喃化合物溶于氯仿(5.0×10^{-5} mol/l)中,然后使其暴露于 366 nm 的 UV 照射达 4 分钟。用 Varian Cary 50 分光计记录 UV 光谱。在表 1 中给出了摩尔消光系数(ϵ)、最大吸收($\lambda_{\max}$)。

通过使光致变色体的溶液暴露于 UV 照射(来自 3W 紫外灯的 366 nm 紫外线)且以 1 小时的间隔监测光密度的变化,来进行疲劳测试。在测试前,用紫外线照射 1 小时而活化所述光致变色体的溶液。通过 UV 照射(366 nm) 150 秒来获得饱和光密度($\Delta OD@$ 饱和度)。

表 1

化合物实施例	$\lambda_{\max}/nm$ ($\epsilon/dm^3 mol^{-1} cm^{-1}$) ^a	$\lambda_{\max}/nm$ ^{**}
1	306sh (25700), 318 (32340), 334sh (27610)	534
2	306sh (25700), 318 (32340), 334sh (27610)	530
3	306 (25480), 318 (32620), 332sh (27400)	525
4	306sh (22490), 318 (30670), 336sh (25560)	520, 580
5	304 (16280), 318 (17450), 356sh (28360), 407 (40300)	560
6	306 (16660), 316 (17730), 356sh (28220), 410 (40760)	555
比较实施例 1	304 (5830), 318 (6990), 347 (4750), 359 (4490)	492
比较实施例 2	303 (5610), 318 (6930), 348 (4720), 359 (4420)	480
比较实施例 3	304 (5590), 317 (6860), 347 (4580), 358 (4330)	471
比较实施例 4	304 (5550), 317 (6720), 346 (4440), 357 (4260)	459
比较实施例 5	307sh (20350), 318 (22830)	525
比较实施例 6	307sh (21660), 318 (15510)	522

*封闭形式的最大吸收。

**开放形式的最大吸收。

表 1 的结果显示,与化合物 VII 相比,化合物 I 具有较高的摩尔消光系数,因而阻挡更多的紫外线。

表 2

化合物实施例*	$\Delta OD@$ 饱和度	$T_{1/2}$ (小时)**
3	0.70	14.6
比较实施例 3	0.58	6.5

*化合物 3 (5.0×10^{-5} mol/l)和比较实施例 3 (1.0×10^{-4} mol/l)的氯仿溶液。

5 **在用紫外辐射(366 nm)连续照射下光致变色体的寿命,所述寿命定义为直到光密度变化(ΔOD)下降到初始值的一半为止的时间。

表 2 的结果显示,与化合物 VII 相比,化合物 I 提供更强的暗度和长得多的寿命。