

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200580004762.8

[51] Int. Cl.

C07D 209/80 (2006.01)

C07D 307/77 (2006.01)

C07D 333/50 (2006.01)

C09B 57/00 (2006.01)

[45] 授权公告日 2009年10月14日

[11] 授权公告号 CN 100548982C

[22] 申请日 2005.2.10

[21] 申请号 200580004762.8

[30] 优先权

[32] 2004.2.13 [33] JP [31] 036803/2004

[86] 国际申请 PCT/JP2005/002026 2005.2.10

[87] 国际公布 WO2005/078024 日 2005.8.25

[85] 进入国家阶段日期 2006.8.11

[73] 专利权人 国立大学法人高知大学

地址 日本高知县

[72] 发明人 吉田胜平 大山阳介

[56] 参考文献

JP2004-263178A 2004.9.24

审查员 曲在丹

[74] 专利代理机构 北京集佳知识产权代理有限公司

代理人 苗堃 刘继富

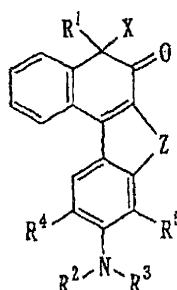
权利要求书2页 说明书27页

[54] 发明名称

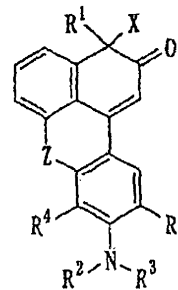
杂多环化合物及色素

[57] 摘要

本发明的杂多环化合物用通式(1)或通式(2)表示,上述式中, R¹表示直链或支链状的 C₁ ~ C₁₀ 烷基等; R²和 R³可以相同也可以不同,表示直链或支链状的 C₁ ~ C₁₀ 烷基等; R⁴和 R⁵表示氢原子; X 表示 -OH 等; X' 表示直链或支链状的 C₁ ~ C₁₀ 烷基等。 Z 表示 -O- 等。本发明的杂多环化合物具有适当的光吸收波长和荧光波长,而且发光强度高,可以作为在耐热性、耐光性、溶解性、在抗蚀剂材料中的分散性、固体发光性等各种性能方面优异的色素适用于各种用途中。

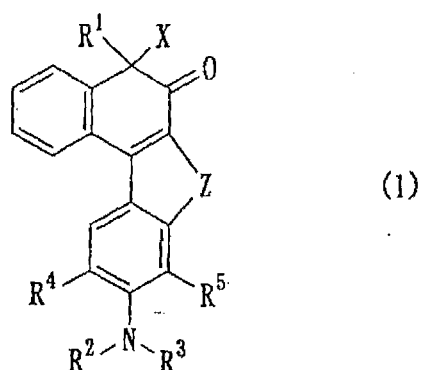


(1)



(2)

1、用通式(1)表示的杂多环化合物



在通式(1)中, R^1 表示直链或支链状的 $C_1 \sim C_{10}$ 烷基、或者被 1~2 个直链或支链状 $C_1 \sim C_6$ 烷基取代或未取代的苯基;

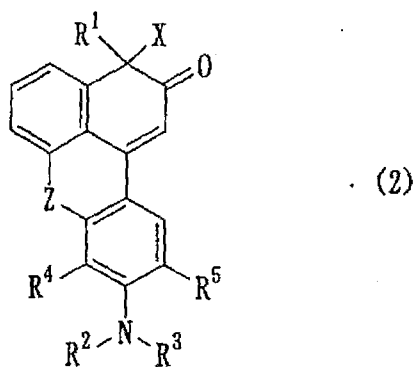
R^2 和 R^3 可以相同也可以不同, 表示直链或支链状的 $C_1 \sim C_{10}$ 烷基;

R^4 和 R^5 表示氢原子;

X 表示直链或支链状的 $C_1 \sim C_{10}$ 烷基、羟基或者 $-OCOR^6$ 基团, 其中 R^6 表示氢原子或者直链或支链状的 $C_1 \sim C_6$ 烷基;

Z 表示 -O- 或 -NH-。

2、用通式(2)表示的杂多环化合物,



通式(2)中, R^1 表示直链或支链状的 $C_1 \sim C_{10}$ 烷基、或者被 1~2 个直链或支链状 $C_1 \sim C_6$ 烷基取代或未取代的苯基;

R^2 和 R^3 可以相同也可以不同, 表示直链或支链状的 $C_1 \sim C_{10}$ 烷基;

R^4 和 R^5 表示氢原子;

X 表示直链或支链状的 $C_1 \sim C_{10}$ 烷基或者羟基;

Z表示-O-。

3、色素，其含有权利要求1~2中的任一项所述的杂多环化合物。

4、颜料或染料，其含有权利要求1~2中的任一项所述的杂多环化合物。

杂多环化合物及色素

技术领域

本发明涉及杂多环化合物及色素。

背景技术

以往，色素作为染料或颜料被利用，但随着电子学技术的进步，不断被用于电子照相材料、磁记录材料、光记录材料等各种领域中。因此，对色素所要求的性能变得多样，人们希望开发出具有适用于各种用途的物性及功能的色素。

对于荧光色素而言，人们希望其发光强度高、具有适当的光吸收波长及发光波长。进而，人们希望荧光色素不仅在溶液状态即使在固体状态也发光（以下将该性质称为“固体发光性”）、在耐热性、耐光性、溶解性、在抗蚀剂材料中的分散性等各方面优异。

发明内容

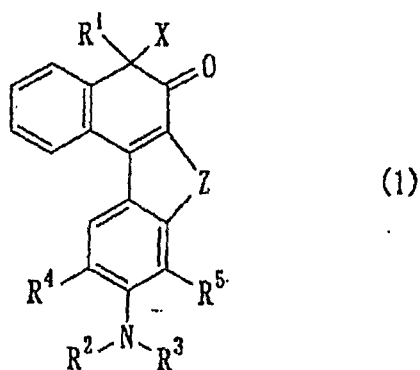
本发明的课题是提供具有适当的光吸收波长及发光波长，高的发光强度，在耐热性、耐光性、溶解性、在抗蚀剂材料中的分散性、固体发光性等各方面优异，可以适合用作荧光色素的新型化合物。

为解决上述课题，本发明人等反复精心研究，结果成功地合成了用下述通式（1）和通式（2）表示的杂多环化合物。而且发现：这些杂多环化合物能够形成具有适当的光吸收波长和发光波长、进而发光强度高、在耐热性、耐光性、溶解性、在抗蚀剂材料中的分散性、固体发光性等各方面优异的所希望的荧光色素。基于所述发现，完成了本发明。

本发明提供下述 1~8 所述的杂多环化合物、色素及颜料或染料。

1. 用通式（1）表示的杂多环化合物，

[化学式 1]



通式 (1) 中, R^1 表示直链或支链状的 $C_1 \sim C_{10}$ 烷基、取代或无取代的 $C_5 \sim C_{10}$ 环烷基或者取代或无取代的苯基。

R^2 和 R^3 可以相同也可以不同, 表示直链或支链状的 $C_1 \sim C_{10}$ 烷基、取代或无取代的 $C_5 \sim C_{10}$ 环烷基或者取代或无取代的苯基。此外, 该 R^2 和 R^3 也可以与它们所结合的氮原子一起相互结合而形成杂环。

R^4 和 R^5 表示氢原子。

R^2 和 R^4 以及 R^3 和 R^5 可以分别结合而形成直链或支链状的 $C_2 \sim C_7$ 亚烷基。

X 表示氢原子、直链或支链状的 $C_1 \sim C_{10}$ 烷基、取代或无取代的 $C_5 \sim C_{10}$ 环烷基、取代或无取代的苯基、卤素原子、 $-OCOR^6$ 基团、 $-OR^6$ 基团、 $-SR^6$ 基团或者 $-NR^6R^7$ 基团。

R^6 和 R^7 可以相同也可以不同, 表示氢原子、直链或支链状的 $C_1 \sim C_6$ 烷基或者取代或无取代的 $C_5 \sim C_{10}$ 环烷基。

Z 表示二价的基团。

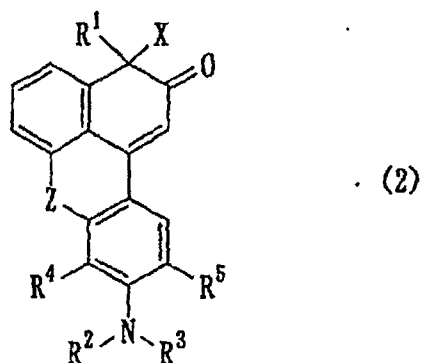
2. 如上述 1 所述的杂多环化合物, 通式 (1) 中的 R^1 是直链或支链状的 $C_1 \sim C_{10}$ 烷基或者取代或无取代的苯基, R^2 和 R^3 是直链或支链状的 $C_1 \sim C_{10}$ 烷基, R^4 和 R^5 是氢原子, X 是氢原子、直链或支链状的 $C_1 \sim C_{10}$ 烷基、羟基或 $-OCOR^6$ 基团 (R^6 是氢原子或者直链或支链状的 $C_1 \sim C_6$ 烷基), Z 是 $-O-$ 、 $-S-$ 或 $-NR^6-$ (R^6 是氢原子或者直链或支链状的 $C_1 \sim C_6$ 烷基)。

3. 如上述 1 所述的杂多环化合物, 通式 (1) 中的 R^1 是直链或支链状的

$C_1 \sim C_6$ 烷基或者无取代的苯基, R^2 和 R^3 是直链或支链状的 $C_1 \sim C_6$ 烷基, R^4 和 R^5 是氢原子, X 是氢原子、直链或支链状的 $C_1 \sim C_6$ 烷基、羟基或 $-OCOR^6$ 基团 (R^6 是直链或支链状的 $C_1 \sim C_6$ 烷基), Z 是 $-O-$ 、 $-S-$ 或 $-NH-$ 。

4. 用通式 (2) 表示的杂多环化合物,

[化学式 2]



通式 (2) 中, R^1 表示直链或支链状的 $C_1 \sim C_{10}$ 烷基、取代或无取代的 $C_5 \sim C_{10}$ 环烷基或者取代或无取代的苯基。

R^2 和 R^3 可以相同也可以不同, 表示直链或支链状的 $C_1 \sim C_{10}$ 烷基、取代或无取代的 $C_5 \sim C_{10}$ 环烷基或者取代或无取代的苯基。此外, 该 R^2 和 R^3 也可以与它们所结合的氮原子一起相互结合而形成杂环。

R^4 和 R^5 表示氢原子。

R^2 和 R^4 以及 R^3 和 R^5 可以分别结合而形成直链或支链状的 $C_2 \sim C_7$ 亚烷基。

X 表示氢原子、直链或支链状的 $C_1 \sim C_{10}$ 烷基、取代或无取代的 $C_5 \sim C_{10}$ 环烷基、取代或无取代的苯基、卤素原子、 $-OR^6$ 基团、 $-OCOR^6$ 基团、 $-SR^6$ 基团或者 $-NR^6R^7$ 基团。

R^6 和 R^7 可以相同也可以不同, 表示氢原子、直链或支链状的 $C_1 \sim C_6$ 烷基或者取代或无取代的 $C_5 \sim C_{10}$ 环烷基。

Z 表示二价的基团。

5. 如上述 4 所述的杂多环化合物, 通式 (2) 中的 R^1 是直链或支链状的 $C_1 \sim C_{10}$ 烷基或者取代或无取代的苯基, R^2 和 R^3 是直链或支链状的 $C_1 \sim$

C_{10} 烷基, R^4 和 R^5 是氢原子, X 是氢原子、直链或支链状的 $C_1 \sim C_{10}$ 烷基、羟基或 $-OCOR^6$ 基团 (R^6 是氢原子或者直链或支链状的 $C_1 \sim C_6$ 烷基), Z 是 $-O-$ 、 $-S-$ 或 $-NR^6-$ (R^6 是氢原子或者直链或支链状的 $C_1 \sim C_6$ 烷基)。

6. 如上述 4 所述的杂多环化合物, 通式 (2) 中的 R^1 是直链或支链状的 $C_1 \sim C_6$ 烷基或者无取代的苯基, R^2 和 R^3 是直链或支链状的 $C_1 \sim C_6$ 烷基, R^4 和 R^5 是氢原子, X 是氢原子、直链或支链状的 $C_1 \sim C_6$ 烷基、羟基或 $-OCOR^6$ 基团 (R^6 是直链或支链状的 $C_1 \sim C_6$ 烷基), Z 是 $-O-$ 、 $-S-$ 或 $-NH-$ 。

7. 含有上述 1~6 中的任一项所述的杂多环化合物的色素。

8. 含有上述 1~6 中的任一项所述的杂多环化合物的颜料或染料。

杂多环化合物

在本说明书中, 上述通式 (1) 和通式 (2) 所示出的各种基团, 更具体而言, 分别如下。

作为用 R^1 、 R^2 、 R^3 及 X 表示的直链或支链状的 $C_1 \sim C_{10}$ 烷基, 例如, 可以举出甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、仲丁基、叔丁基、正戊基、新戊基、正己基、正辛基、2-乙基己基、正癸基等。该烷基优选为直链或支链状的 $C_1 \sim C_6$ 烷基, 更优选为直链或支链状的 $C_1 \sim C_4$ 烷基。

作为用 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^6 、 R^7 及 X 表示的 $C_5 \sim C_{10}$ 环烷基的取代基, 例如, 可以举出直链或支链状的 $C_1 \sim C_6$ 烷基等。在此, 直链或支链状 $C_1 \sim C_6$ 烷基, 可以例举出甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、仲丁基、叔丁基、正戊基、新戊基、正己基等。上述取代基可以在环烷基的环上取代至少 1 个、优选 1~2 个。另外, 环烷基环上的取代位置可以是 2 位、3 位及 4 位的任意位置。

作为用 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^6 、 R^7 及 X 表示的取代或无取代的 $C_5 \sim C_{10}$ 环烷基的具体例子, 例如, 可以举出环戊基、甲基环戊基、二甲基环戊基、乙基环戊基、正丁基环戊基、环己基、甲基环己基、二甲基环己基、乙基

环己基、正丁基环己基、环辛基、环癸基等。这些取代基包括位置异构体和立体异构体。

作为用 R^1 、 R^2 、 R^3 及 X 表示的苯基的取代基，例如，可以举出直链或支链状的 $C_1 \sim C_6$ 烷基、二 ($C_1 \sim C_6$ 烷基) 氨基等。在此，作为直链或支链状的 $C_1 \sim C_6$ 烷基，可以例举出甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、仲丁基、叔丁基、正戊基、新戊基、正己基等。作为二 ($C_1 \sim C_6$ 烷基) 氨基，例如，可以举出二甲基氨基、二乙基氨基、二 (正丙基) 氨基、二 (异丙基) 氨基、二 (正丁基) 氨基、二 (异丁基) 氨基、二 (正戊基) 氨基、二 (正己基) 氨基、甲基乙基氨基、甲基正丙基氨基、甲基正丁基氨基、乙基正丙基氨基、乙基正丁基氨基等。这些取代基可以在苯环上取代至少 1 个、优选 1~2 个。另外，苯环上的取代位置可以是 2 位、3 位及 4 位的任意位置，优选 4 位。

作为用 X 表示的取代或无取代的苯基的具体例子，例如，可以举出苯基、甲苯基、二甲苯基、2,4,6-三甲苯基、异丙苯基、乙基苯基、正丙基苯基、正丁基苯基、正己基苯基、正辛基苯基、二甲基氨基苯基、二乙基氨基苯基、二 (正丙基) 氨基苯基、二 (异丙基) 氨基苯基、二 (正丁基) 氨基苯基、二 (异丁基) 氨基苯基、二 (正戊基) 氨基苯基、二 (正己基) 氨基苯基等。这些取代基包括位置异构体和立体异构体。

作为 R^2 和 R^3 与它们结合的氮原子一起相互结合而形成的杂环，例如，可以举出哌啶环、吗啉环、吡咯环、哌嗪环等。

作为 R^2 和 R^4 以及 R^3 和 R^5 相互结合而形成的直链或支链状的 $C_2 \sim C_7$ 亚烷基，例如，可以举出亚乙基、甲基亚乙基、亚丙基、四亚甲基、甲基亚丙基、二甲基亚乙基、五亚甲基、六亚甲基、七亚甲基等。

用 X 表示的卤素原子是氟原子、氯原子、溴原子或碘原子。

作为用 R^6 和 R^7 表示的直链或支链状的 $C_1 \sim C_6$ 烷基，例如，可以举出甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、仲丁基、叔丁基、正戊基、新戊基、正己基等。

作为用 X 表示的-OCOR⁶基团,例如,可以举出甲酰氧基、乙酰氧基、乙基羰基氧基、正丙基羰基氧基、异丙基羰基氧基、正丁基羰基氧基、异丁基羰基氧基、仲丁基羰基氧基、叔丁基羰基氧基、正戊基羰基氧基、新戊基羰基氧基、正己基羰基氧基等。

作为用 X 表示的-OR⁶基团,例如,可以举出羟基、甲氧基、乙氧基、正丙氧基、异丙氧基、正丁氧基、异丁氧基、仲丁氧基、叔丁氧基、正戊氧基、新戊氧基、正己氧基、环戊氧基、环己氧基等。

作为用 X 表示的-SR⁶基团,例如,可以举出巯基、甲硫基、乙硫基、正丙硫基、异丙硫基、正丁硫基、异丁硫基、仲丁硫基、叔丁硫基、正戊硫基、新戊硫基、正己硫基、环戊硫基、环己硫基等。

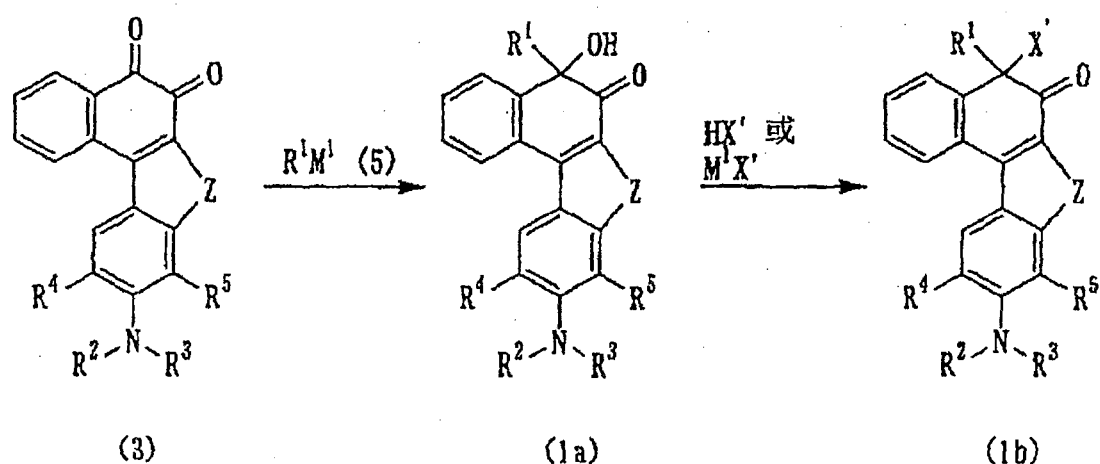
作为用 X 表示的-NR⁶R⁷基团,例如,可以举出氨基、甲基氨基、乙基氨基、正丙基氨基、异丙基氨基、正丁基氨基、异丁基氨基、叔丁基氨基、正戊基氨基、正己基氨基、二甲基氨基、二乙基氨基、甲基乙基氨基、二(正丙基)氨基、二(异丙基)氨基、二(正丁基)氨基、二(异丁基)氨基、二(叔丁基)氨基、二(正戊基)氨基、二(正己基)氨基、环戊基氨基、环己基氨基、二环戊基氨基、二环己基氨基、(甲基)(环己基)氨基等。

作为用 Z 表示的二价基团,例如,可以举出-O-、-S-、-Se-、-NR⁶- (R⁶与上述相同)等。作为-NR⁶-的具体例子,可以举出-NH-、-N(CH₃)-、-N(C₂H₅)-等。

本发明用通式(1)表示的杂多环化合物,例如,按下述反应式-1所示的方式进行制造。即,通过使以通式(5)所示的化合物与用通式(3)表示的杂多环化合物反应,制造用 X 示为羟基的通式(1)表示的杂多环化合物(以下将该化合物称为“化合物(1a)”)。此外,将化合物(1a)的羟基用各种取代基取代,由此制造用 X 示为除羟基以外的取代基的通式(1)表示的杂多环化合物(以下将该化合物称为“化合物(1b)”)。

[化学式 3]

反应式-1



反应式-1 中, R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 及 Z 与上述相同。 X' 与除羟基以外的上述 X 相同。 M^1 表示碱金属原子、碱土类金属原子等金属原子。

用通式 (3) 表示的杂多环化合物是新型化合物, 例如, 根据后述反应式-5 所示的方法进行制造。另一方面, 用通式 (5) 表示的化合物是容易获得的公知化合物。作为通式 (5) 中的 M^1 , 例如, 可以举出锂、钾、钠等碱金属原子。

用通式 (3) 表示的杂多环化合物和用通式 (5) 表示的化合物的反应, 例如, 在适当的溶剂中进行。作为溶剂, 可以广泛地使用不对反应带来不良影响的公知的溶剂, 例如, 可以举出四氢呋喃 (THF)、乙醚等醚类溶剂。用通式 (3) 表示的杂多环化合物和用通式 (5) 表示的化合物的使用比例, 通常相对于前者 1 摩尔可以使用后者 1~2 摩尔左右, 优选使用 1.2~1.5 摩尔左右。该反应即使在室温下和冷却下都可以进行。

从化合物 (1a) 到化合物 (1b) 的反应, 通过应用公知的取代反应而能够易于进行。

例如, X' 示为卤素原子的化合物 (1b), 在 THF 等溶剂中, 于适宜的温度下, 可以通过使化合物 (1a) 和氢卤酸反应而得到。

X' 示为直链或支链状的 $C_1 \sim C_{10}$ 烷基的化合物 (1b), 在 THF 等溶剂

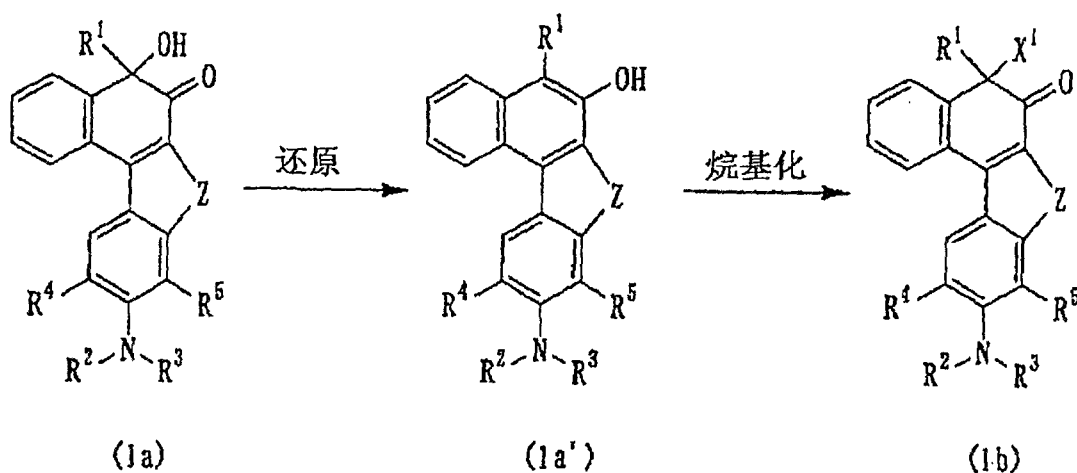
中，于适宜的温度下，可以通过使化合物(1a)和三氟化硼醚配位化合物反应，接着使所得反应生成物与N,N-二烷基苯胺或烷基锂试剂反应而得到。

X'示为-OCOR⁶基(R⁶与上述相同)的化合物，在脱氯化氢剂(例如碳酸钠等)的存在下，于THF等溶剂中，可以通过使化合物(1a)和用通式R⁶COOCl(R⁶与上述相同)表示的化合物反应而得到。

此外，如下述反应式-2所示，还原化合物(1a)，接着将所得化合物(1a')烷基化，由此可以制造X'示为直链或支链状的C₁~C₁₀烷基的化合物(1b)。

[化学式4]

反应式-2



反应式-2中，R¹、R²、R³、R⁴、R⁵及Z与上述相同。X'表示直链或支链状的C₁~C₁₀烷基。

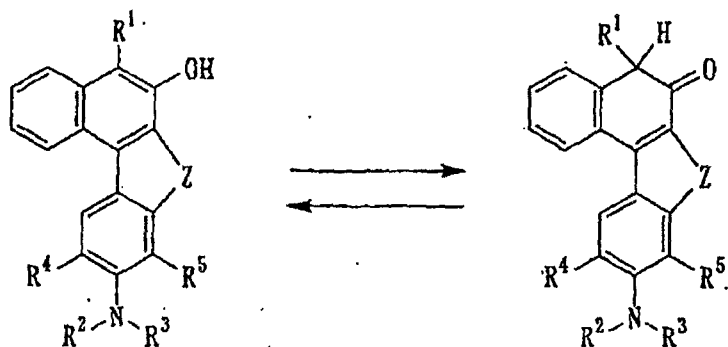
对于化合物(1a)的还原，可以广泛地应用使用还原剂的公知还原反应的反应条件。还原剂可以例举出钨-碳等。反应溶剂可以使用例如乙醇等醇。

接着进行的化合物(1a')的烷基化，在强碱存在的条件下，通过使化合物(1a')与烷基化剂反应来进行，强碱可以例举出叔丁氧基锂、叔丁氧基钠等。此外，烷基化剂可以使用例如氯甲烷、氯乙烷、氯正丙烷、氯

异丙烷、氯正丁烷、氯仲丁烷、氯叔丁烷、溴甲烷、溴乙烷、溴正丙烷、溴异丙烷、溴正丁烷、溴仲丁烷、溴叔丁烷等卤代烷烃。

如下所示，化合物(1a')可以具有互变异构性。

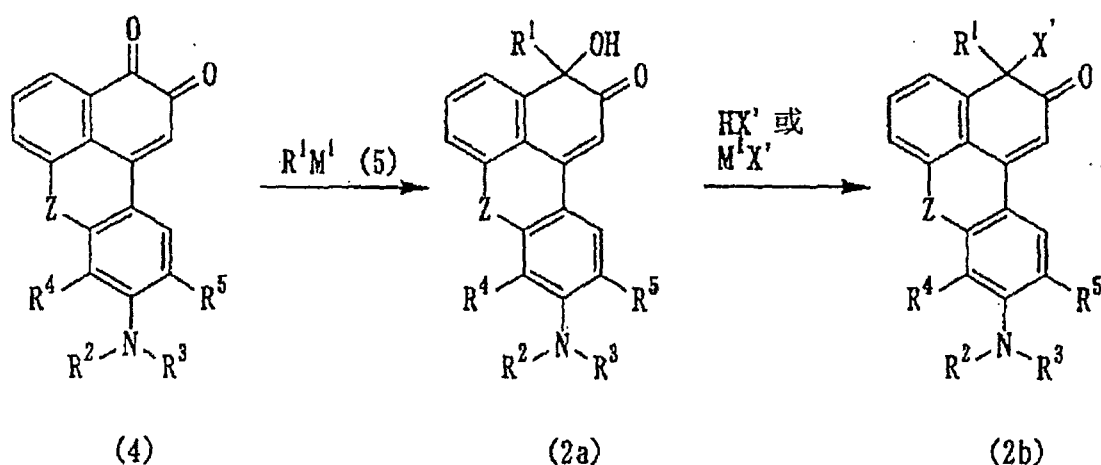
[化学式 5]



本发明用通式(2)表示的杂多环化合物，例如，可以如下述反应式-3所示地进行制造。即，使以通式(4)表示的杂多环化合物与用通式(5)表示的化合物反应，由此制造用X示为羟基的通式(2)表示的杂多环化合物(以下将该化合物称为“化合物(2a)”)。此外，通过用各种取代基取代化合物(2a)的羟基，由此制造用X示为除羟基以外的取代基的通式(2)表示的杂多环化合物(以下将该化合物称为“化合物(2b)”)。

[化学式 6]

反应式-3



反应式-3中，R¹、R²、R³、R⁴、R⁵、X'、Z及M¹与上述相同。

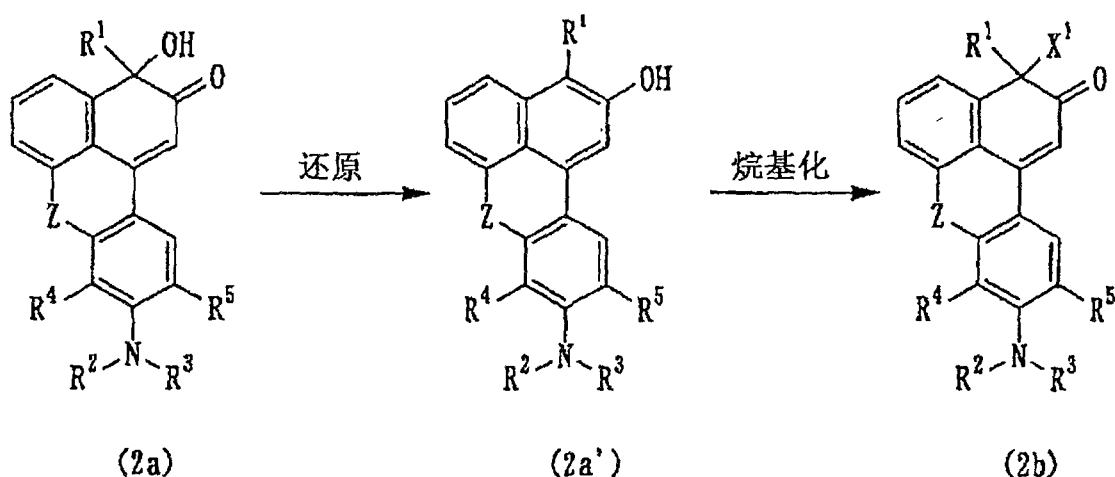
用通式(4)表示的杂多环化合物是新型化合物,例如,依照后述反应式-6所示的方法进行制造。

由用通式(4)表示的杂多环化合物得到化合物(2a)和化合物(2b)的反应,可以与上述由用通式(3)表示的杂多环化合物得到化合物(1a)和化合物(1b)的反应相同地进行。

此外,如下述反应式-4所示,还原化合物(2a),接着将所得化合物(2a')烷基化,由此可以制造X'示为直链或支链状的C₁~C₁₀烷基的化合物(2b)。

[化学式7]

反应式-4



反应式-4中, R¹、R²、R³、R⁴、R⁵、X¹及Z与上述相同。

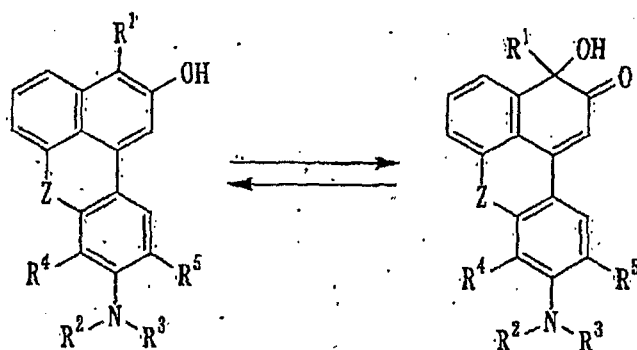
对于化合物(2a)的还原,可以广泛地应用使用还原剂的公知还原反应的反应条件。还原剂可以例举出钨-碳等。反应溶剂可以使用例如乙醇等醇。

接着进行的化合物(2a')的烷基化,在强碱存在的条件下,通过使化合物(2a')与烷基化剂反应来进行,强碱可以例举出叔丁氧基锂、叔丁氧基钠等。此外,烷基化剂可以例举出氯甲烷、氯乙烷、氯正丙烷、氯异丙烷、氯正丁烷、氯仲丁烷、氯叔丁烷、溴甲烷、溴乙烷、溴正丙烷、溴

异丙烷、溴正丁烷、溴仲丁烷、溴叔丁烷等卤代烷烃。

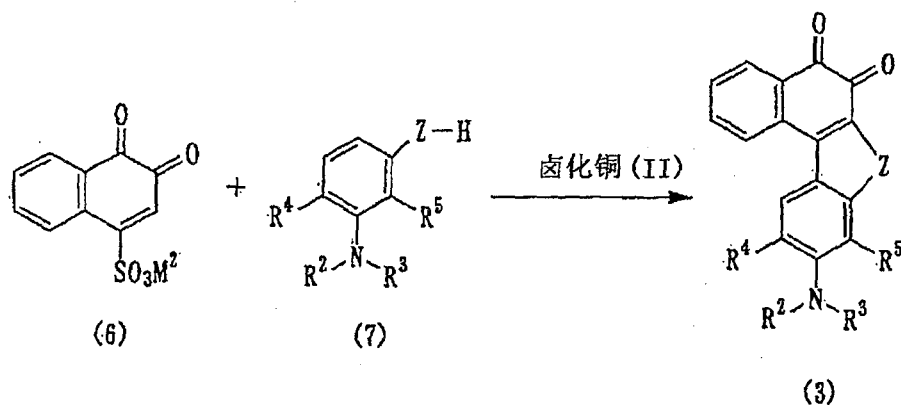
如下所示，化合物 (2a') 可以具有互变异构性。

[化学式 8]



[化学式 9]

反应式-5



反应式-5 中, R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 及 Z 与上述相同。 M^2 表示碱金属原子。

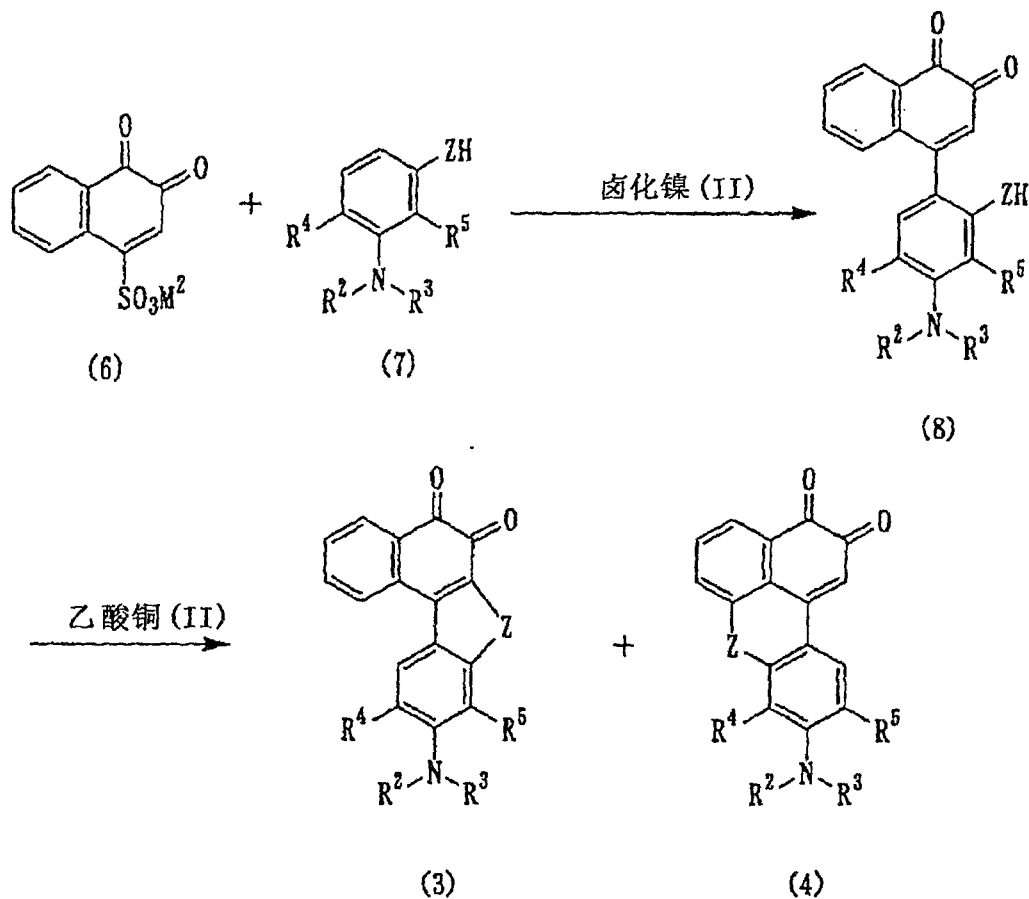
用通式 (3) 表示的杂多环化合物, 可以使公知的用通式 (6) 表示的磺酸盐和公知的用通式 (7) 表示的苯胺反应来进行制造。

用通式 (6) 表示的磺酸盐和用通式 (7) 表示的苯胺的反应, 例如, 在卤化铜存在的条件下, 于适当的溶剂中进行。溶剂可以广泛地使用不对反应带来不良影响的公知的溶剂, 可以例举出乙酸等有机酸、或者有机酸和水的混合溶剂。用通式 (6) 表示的磺酸盐和用通式 (7) 表示的苯胺的使用比例没有特别的限定, 通常相对于前者 1 摩尔, 可以使用后者 1~2 摩尔左右, 优选使用 1.2~1.5 摩尔左右。该反应在室温下及加热下都可以

进行，优选在室温下进行。

[化学式 10]

反应式-6



反应式-6中， R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 及 M^2 与上述相同。

用通式(4)表示的杂多环化合物，是通过使公知的用通式(6)表示的磺酸盐和公知的用通式(7)表示的苯胺反应，接着将所得通式(8)表示的化合物环化来进行制造的。另外，将通式(8)的化合物进行环化时，生成用通式(3)表示的杂多环化合物副产物。

用通式(6)表示的磺酸盐和用通式(7)表示的苯胺的反应，例如，在卤化镍(II)存在的条件下，于适当的溶剂中进行。溶剂可以广泛地使用不对反应带来不良影响的公知的溶剂，可以例举出二甲基甲酰胺(DMF)等。用通式(6)表示的磺酸盐和用通式(7)表示的苯胺的使用比例没有特别的限定，通常相对于前者1摩尔，可以使用后者1~2摩尔左右，优

选 1.2~1.5 摩尔左右。相对于用通式 (6) 表示的硫酸盐 1 摩尔, 通常使用卤化镍 0.9~1.1 摩尔左右。该反应在室温下及加热下都可以进行, 优选在 40~60°C 左右的加热条件下进行。

从通式 (8) 的化合物到化合物 (4) 的反应, 例如, 在乙酸铜 (II) 存在的条件下, 于适当的溶剂中进行。溶剂可以广泛地使用不对反应带来不良影响的公知的溶剂, 可以例举出二甲亚砷 (DMSO) 等。

相对于用通式 (8) 表示的化合物 1 摩尔, 通常使用乙酸铜 (II) 0.9~1.1 摩尔左右。该反应在室温下及加热下都可以进行, 优选在 90~110°C 左右的加热条件下进行。

利用在该领域内公知的分离和精制方法, 将在上述各反应式中生成的各个化合物从反应混合物中分离、精制。这样的分离和精制方法可以例举出提取、浓缩、过滤、柱色谱法等。

色素

本发明用通式 (1) 表示的杂多环化合物和用通式 (2) 表示的杂多环化合物具有如下所示的优异的特性。

- (1) 本发明化合物具有适当的光吸收波长和发光波长。
- (2) 本发明化合物可以由容易低价获得的化合物简易地制造。
- (3) 本发明化合物对各种溶剂的溶解性良好, 例如醇类溶剂、酮类溶剂、酯类溶剂、卤代烃类溶剂、脂肪烃类溶剂、芳烃类溶剂等有机溶剂。
- (4) 本发明化合物的发光效率高, 在耐热性、耐光性及在抗蚀剂材料中的分散性方面优异。
- (5) 本发明化合物不仅在溶液状态、即使在固体状态也具有强发光性 (荧光性)。
- (6) 通过改变取代基 X 的种类, 可以调整本发明化合物在固体状态中的荧光色 (蓝、绿及红), 或者调整对于溶剂的溶解性。

因此, 本发明提供含有选自用通式 (1) 表示的杂多环化合物和用通式 (2) 表示的杂多环化合物中的至少 1 种杂多环化合物的色素。

本发明用通式(1)表示的杂多环化合物和用通式(2)表示的杂多环化合物在色转换效率方面优异,优选用于色转换滤波器的制造中。

此外,本发明用通式(1)表示的杂多环化合物和用通式(2)表示的杂多环化合物可以用作:用于制造色素增感型太阳能电池的色素,热转印色素、喷墨用色素等复印材料,电子照相用调色剂等带电性色素、光学调制元件等非线形光学材料,有机太阳能电池等光电转换色素,电发光、色素激光等荧光性色素(色转换色素)、农园艺用薄膜用色素等波长转换材料。

进一步详细地说明,本发明用通式(1)表示的杂多环化合物和用通式(2)表示的杂多环化合物可以单独形成在固体状态下发光的荧光性有机色素,可以用作分散染料、热转印用色素等着色材料以及有机电致发光元件的发光材料等。

在本发明用通式(1)表示的杂多环化合物和用通式(2)表示的杂多环化合物中,有时具有包合物形成功能,通过在该化合物的空洞中掺入各种有机客体分子,由此可以形成包合配位化合物。通过形成包合配位化合物,可以进一步提高作为上述荧光性有机色素的各种功能(在固体状态下的发光性等)。

颜料或染料

本发明用通式(1)表示的杂多环化合物和用通式(2)表示的杂多环化合物以及它们的包合配位化合物,可以通过将它们分散或溶解在适当的溶剂中,来制成颜料或染料。

溶剂可以广泛地使用在颜料和染料领域中使用的公知的溶剂。

颜料用溶剂,具体可以示例出:正戊烷、正己烷、正庚烷等脂肪烃系溶剂,苯、甲苯、二甲苯、乙基苯等芳烃系溶剂,甲基异丁酮、环己酮等酮系溶剂,丙二醇单甲基醚、溶纤剂、乙基卡必醇等二元醇醚系溶剂,丙二醇单甲基醚乙酸乙酯、丁基溶纤剂乙酸乙酯、丁基卡必醇乙酸乙酯等乙酸酯系溶剂。染料用溶剂,可以示例出低分子量的通常的有机溶剂、二元

醇、二元醇醚系溶剂等。

颜料和染料中的本发明杂多环化合物的含有比例没有特别的限定，在颜料或染料中，通常为5~30重量%左右，优选为8~15重量%左右。

本发明的颜料或染料是依照在该领域中通常已知的方法来制造的。

本发明用通式(1)表示的杂多环化合物和用通式(2)表示的杂多环化合物以及它们的包合配位化合物，不用说可以作为染料或颜料使用，还可以作为荧光性有机色素用于各种用途中，例如各种显示机器中的荧光转换膜用、色素激光用、调光用、能量转换用、高密度光记录用、显示用、用于分子识别的荧光传感器用等。

上述荧光转换膜的具体用途，可以举出PDP(等离子体显示器)、ELD(电发光显示器)、LED(发光二极管)、VFD(荧光显示管)等。

本发明用通式(3)表示的杂多环化合物和用通式(4)表示的杂多环化合物可以作为如下材料使用：与用通式(1)和(2)表示的杂多环化合物相同，用于制造色素增感型太阳能电池的色素；热转印色素、喷墨用色素等复印材料；电子照相用调色剂等带电性色素、光学调制元件等非线形光学材料等。

具体实施方式

下面举出参考例和实施例，进一步说明本发明。

参考例 1

通式(3)的杂5员环化合物[Z=O、R²=R³=正丁基、R⁴=R⁵=H]的合成在乳钵中，装入1,2-萘醌-4-磺酸钠(1.0g、3.84×10⁻³摩尔)和CuCl₂(0.26g、1.92×10⁻³摩尔)，并使其溶解于少量的乙酸水溶液中。接着，向其中加入溶解有间(二丁基氨基)苯酚(0.85g、3.84×10⁻³摩尔)的少量乙酸水溶液，在乳钵中混合。放置数日使其反应之后，加入水过滤析出物，进行减压干燥。

用二氯甲烷提取出该析出物之后，浓缩提取液中的二氯甲烷，将残液

加到硅胶柱（展开溶剂：二氯甲烷/乙酸乙酯=6/1）上进行分离精制，由此得到通式（3）的杂5员环化合物[Z=O、R²=R³=正丁基、R⁴=R⁵=H]的紫色粉末状结晶 0.586g（收率 40.9%）。

熔点：149~153℃

¹H-NMR 谱（CDCl₃）δ ppm:

1.00(6H, t)、1.37-1.50(4H, m)、1.62-1.74(4H, m)、3.34(4H, t)、6.65(1H, s)、6.80(1H, dd)、7.43(1H, dt)、7.65(1H, dt)、7.88(1H, d)、7.93(1H, d)、8.11(1H, d)

IR 光谱（KBr）：1618cm⁻¹

光吸收特性 λ_{max}/nm(ε_{max}/dm³mol⁻¹cm⁻¹):

410 (7800)、533 (10800)。

参考例 2

通式（3）的杂5员环化合物[Z=NH、R²=R³=正丁基、R⁴=R⁵=H]的合成

将 1,2-萘醌-4-磺酸钠盐（2.60g、1.00×10⁻² 摩尔）、N,N-二丁基-3-氨基苯胺（2.20g、1.00×10⁻² 摩尔）及乙酸镍四水合物（2.49g、1.00×10⁻² 摩尔）溶解于乙酸水溶液（乙酸：水=4：1）40ml 中，在室温下（25℃）下搅拌 44 小时。用硅胶薄层色谱法（展开溶剂：二氯甲烷/乙酸乙酯=10/1）确认反应的进行，在硅胶薄层色谱上确认 N,N-二丁基-3-氨基苯胺的点的消失之后，使反应结束。

反应结束后，在反应溶液中加入水进行过滤，用二氯甲烷从滤出物中提取出生成物。浓缩二氯甲烷提取液，将残液加到硅胶柱（展开溶剂：正己烷/乙酸乙酯=2/1）上进行分离精制，由此得到通式（3）的杂5员环化合物[Z=NH、R²=R³=正丁基、R⁴=R⁵=H]的绿色结晶 0.295g（收率 7.9%）。

¹H-NMR 谱（DMSO-d₆）δ ppm:

0.92(6H, t)、1.31-1.36(4H, m)、1.53-1.56(4H, m)、3.35(4H, t)、6.39(1H, d)、6.81(1H, dd)、7.30(1H, t)、7.61(1H, t)、7.81(1H, t)、8.01(2H, m)

IR 光谱 (KBr): 3229、1604 cm^{-1}

光吸收特性 $\lambda_{\text{max}}/\text{nm}(\epsilon_{\text{max}}/\text{dm}^3\text{mol}^{-1}\text{cm}^{-1})$:

582 (6200)、453 (11100)、282 (36500)、271 (35700)。

参考例 3

通式 (4) 的杂 6 员环化合物[Z=O、 $\text{R}^2=\text{R}^3$ =正丁基、 $\text{R}^4=\text{R}^5$ =H]的合成

(1) 通式 (8) 的化合物[Z=O、 $\text{R}^2=\text{R}^3$ =正丁基、 $\text{R}^4=\text{R}^5$ =H]的制造

将 1,2-萘醌-4-磺酸钠 (1.0g、 3.84×10^{-3} 摩尔)、N,N-丁基-3-氨基苯酚 (1.28g、 4.01×10^{-3} 摩尔) 及 NiCl_2 (0.5g、 3.84×10^{-3} 摩尔) 溶解于 45ml 的 DMF 中, 在 50 $^{\circ}\text{C}$ 下加热搅拌 3 小时。反应结束后, 加入 300ml 的离子交换水, 过滤取出析出物。用二氯甲烷从滤出物中提取出生成物, 进行减压浓缩, 将残液加到硅胶柱 (展开溶剂: 二氯甲烷/乙酸乙酯=20/1) 上进行分离精制, 由此得到通式 (8) 的化合物[Z=O、 $\text{R}^2=\text{R}^3$ =正丁基、 $\text{R}^4=\text{R}^5$ =H] 的蓝色粉末状结晶 0.77g (收率 53.1%)。

熔点: 142~144 $^{\circ}\text{C}$

$^1\text{H-NMR}$ 谱 (CDCl_3) δ ppm:

0.98(6H, t)、1.24-1.43(4H, m)、1.58-1.66(4H, m)、3.31(4H, t)、5.37(1H, s)、6.23(1H, d)、6.33(1H, dd)、6.51(1H, s)、7.07(1H, d)、7.45(1H, dd)、7.49(1H, td)、7.59(1H, td)、8.15(1H, dd)

IR 光谱 (KBr): 1605、1694、3374 cm^{-1}

光吸收特性 $\lambda_{\text{max}}/\text{nm}(\epsilon_{\text{max}}/\text{dm}^3\text{mol}^{-1}\text{cm}^{-1})$:

504 (3860) 409 (4080)。

(2) 通式 (4) 的杂 6 员环化合物[Z=O、 $\text{R}^2=\text{R}^3$ =正丁基、 $\text{R}^4=\text{R}^5$ =H]的制造

将上述得到的通式 (8) 的化合物[Z=O、 $\text{R}^2=\text{R}^3$ =正丁基、 $\text{R}^4=\text{R}^5$ =H] (2.07g、5.49 毫摩尔) 及无水乙酸铜 (995mg、5.49 毫摩尔) 溶解于 60ml 的 DMSO 中, 在 100 $^{\circ}\text{C}$ 下加热搅拌 11 小时。反应结束后, 将反应物注入到 400ml 的蒸馏水中, 过滤取出析出物, 加到硅胶柱 (展开溶剂: 二氯甲

烷/乙酸乙酯=10/1) 上进行分离精制, 由此得到通式 (4) 的杂 6 员环化合物[Z=O、R²=R³=正丁基、R⁴=R⁵=H]的蓝色粉末状结晶 1.27g (收率 61.7%)。

另外, 此时还得到通式 (3) 的杂 5 员环化合物[Z=O、R²=R³=正丁基、R⁴=R⁵=H]的紫色粉末状结晶 0.22g (收率 10.4%)

通式 (4) 的杂 6 员环化合物[Z=O、R²=R³=正丁基、R⁴=R⁵=H]的物性
熔点: 132~133°C

¹H-NMR 谱 (CDCl₃) δ ppm:

0.97(6H, t)、1.34-1.43(4H, m)、1.57-1.65(4H, m)、3.34(4H, t)、6.20(1H, d)、6.50(1H, s)、6.58(1H, dd)、7.39(1H, dd)、7.49(1H, dd)、7.56(1H, d)、7.89(1H, d)

IR 光谱 (KBr): 1221、1594、1689cm⁻¹

光吸收特性 λ_{max}/nm(ε_{max}/dm³mol⁻¹cm⁻¹):

530 (12000) 437 (7900)。

实施例 1

通式(1)的杂 5 员环化合物[Z=O、R¹=甲基、X=OH、R²=R³=正丁基、R⁴=R⁵=H]的制造

在氩气气氛下, 将在参考例 1 中得到的通式 (3) 的杂 5 员环化合物[Z=O、R²=R³=正丁基、R⁴=R⁵=H] (2.0g、5.36×10⁻³ 摩尔) 溶解于 200ml 的无水 THF 中, 冷却到-108°C之后, 用注射器注入 2.0M 的甲基锂-乙醚溶液 (3.1ml、6.97×10⁻³ 摩尔), 在冷媒中搅拌 15 分钟, 然后在室温下搅拌 15 分钟。反应结束后, 加入饱和氯化铵水溶液进行淬灭, 减压除去溶剂。向残留物中加入水进行过滤, 用二氯甲烷从滤出物中提取出生成物。水洗二氯甲烷提取液之后, 进行减压浓缩, 将残液加到硅胶柱 (展开溶剂: 二氯甲烷/乙酸乙酯=10/1) 上进行分离精制, 由此得到通式 (1) 的杂 5 员环化合物[Z=O、R¹=甲基、X=OH、R²=R³=正丁基、R⁴=R⁵=H]的黄色结晶 1.37g (收率 65%)。

熔点: 150~153°C

$^1\text{H-NMR}$ 谱 (CDCl_3) δ ppm:

0.99(6H, t)、1.35–1.45(4H, m)、1.59–1.70(4H, m)、1.66(3H, s)、
3.36–3.40(4H, t)、3.71(1H, s)、6.73(1H, d)、6.83(1H, dd)、7.44(2H, td)、
7.80(1H, dd)、7.96(1H, d)、8.03(1H, dd)

IR 光谱 (KBr): 1644、3432 cm^{-1}

光吸收特性 $\lambda_{\text{max}}/\text{nm}(\epsilon_{\text{max}}/\text{dm}^3\text{mol}^{-1}\text{cm}^{-1})$:

334 (8200)、421 (21300)。

荧光特性 λ_{em} : 478nm。

实施例 2

通式 (1) 的杂 5 员环化合物 [$\text{Z}=\text{O}$ 、 R^1 =正丁基、 $\text{X}=\text{OH}$ 、 $\text{R}^2=\text{R}^3$ =正丁基、 $\text{R}^4=\text{R}^5=\text{H}$] 的制造

在氩气气氛下, 将在参考例 1 中得到的通式 (3) 的杂 5 员环化合物 [$\text{Z}=\text{O}$ 、 $\text{R}^2=\text{R}^3$ =正丁基、 $\text{R}^4=\text{R}^5=\text{H}$] (2.0g、 5.36×10^{-3} 摩尔) 溶解于 200ml 的无水 THF 中, 冷却到 -108°C 之后, 用注射器注入 1.6M 的丁基锂-乙醚溶液 (4.4ml、 6.97×10^{-3} 摩尔), 在冷媒中搅拌 15 分钟, 然后在室温下搅拌 15 分钟。反应结束后, 加入饱和氯化铵水溶液进行淬火, 减压除去溶剂。向残留物中加入水进行过滤, 用二氯甲烷从滤出物中提取出生成物。水洗二氯甲烷提取液之后, 进行减压浓缩, 将残液加到硅胶柱 (展开溶剂: 己烷/乙酸乙酯=5/2) 上进行分离精制, 由此得到通式 (1) 的杂 5 员环化合物 [$\text{Z}=\text{O}$ 、 R^1 =正丁基、 $\text{X}=\text{OH}$ 、 $\text{R}^2=\text{R}^3$ =正丁基、 $\text{R}^4=\text{R}^5=\text{H}$] 的黄色结晶 0.960g (收率 41%)。

熔点: $128 \sim 131^\circ\text{C}$

$^1\text{H-NMR}$ 谱 (CDCl_3) δ ppm:

0.74(3H, t)、0.99(6H, t)、1.08–1.18(2H, m)、1.35–1.54(4H, m)、
1.60–1.68(6H, m)、1.81–2.00(2H, m)、3.38(4H, t)、3.74(1H, s)、
6.73(1H, d)、6.83(1H, dd)、7.40–7.45(2H, m)、7.74(1H, dd)、7.96(1H, d)、8.02(1H, dd)

IR 光谱 (KBr): 1645、3406 cm^{-1}

光吸收特性 $\lambda_{\text{max}}/\text{nm}(\epsilon_{\text{max}}/\text{dm}^3\text{mol}^{-1}\text{cm}^{-1})$:

337 (6800)、423 (17800)。

荧光特性 λ_{em} : 477nm。

实施例 3

通式(1)的杂 5 员环化合物[Z=O、 R^1 =苯基、X=OH、 $\text{R}^2=\text{R}^3$ =正丁基、 $\text{R}^4=\text{R}^5$ =H]的制造

在氩气气氛下,将在参考例 1 中得到的通式(3)的杂 5 员环化合物[Z=O、 $\text{R}^2=\text{R}^3$ =正丁基、 $\text{R}^4=\text{R}^5$ =H] (1.0g、 2.68×10^{-3} 摩尔)溶解于 200ml 的无水 THF 中,冷却到 -108°C 之后,用注射器注入 1.8M 的苯基锂-乙醚溶液 (1.5ml、 2.68×10^{-3} 摩尔),在冷媒中搅拌 15 分钟,然后在室温下搅拌 15 分钟。反应结束后,加入饱和氯化铵水溶液进行淬灭,减压除去溶剂。向残留物中加入水进行过滤,用二氯甲烷从滤出物中提取出生成物。水洗二氯甲烷提取液之后,进行减压浓缩,将残液加到硅胶柱(展开溶剂:苯/丙酮=10/1)上进行分离精制。得到通式(1)的杂 5 员环化合物[Z=O、 R^1 =苯基、X=OH、 $\text{R}^2=\text{R}^3$ =正丁基、 $\text{R}^4=\text{R}^5$ =H]的橙黄色结晶 0.216g (收率 18%)。

熔点: $164 \sim 168^\circ\text{C}$

$^1\text{H-NMR}$ 谱 (CDCl_3) δ ppm:

0.98(6H, t)、1.30-1.60(8H, m)、3.37(4H, t)、4.53(1H, s)、6.68(1H, d)、6.86(1H, s)、7.17-7.22(3H, m)、7.34-7.38(2H, m)、7.39-7.47(2H, m)、7.61(1H, d)、8.00(1H, d)、8.08(1H, d)

IR 光谱 (KBr): 1652、3449 cm^{-1}

光吸收特性 $\lambda_{\text{max}}/\text{nm}(\epsilon_{\text{max}}/\text{dm}^3\text{mol}^{-1}\text{cm}^{-1})$:

341 (7700)、430 (21600)。

荧光特性 λ_{em} : 486nm。

实施例 4

通式(2)的杂6员环化合物[Z=O、R¹=甲基、X=OH、R²=R³=正丁基、R⁴=R⁵=H]的制造

在氩气气氛下,将在参考例3中得到的通式(4)的杂6员环化合物[Z=O、R²=R³=正丁基、R⁴=R⁵=H](1.0g、 2.66×10^{-3} 摩尔)溶解于200ml的无水THF中,冷却到-108℃之后,用注射器注入1.0M的甲基锂-乙醚溶液(3.1ml、 3.19×10^{-3} 摩尔),在冷媒中搅拌15分钟,然后在室温下搅拌15分钟。反应结束后,加入饱和氯化铵水溶液进行淬灭,减压除去溶剂。向残留物中加入水进行过滤,用二氯甲烷从滤出物中提取出生成物。水洗二氯甲烷提取液之后,进行减压浓缩,将残液加到硅胶柱(展开溶剂:己烷/乙酸乙酯=1/1)上进行分离精制,由此得到通式(2)的杂6员环化合物[Z=O、R¹=甲基、X=OH、R²=R³=正丁基、R⁴=R⁵=H]的黄色结晶0.53g(收率50.8%)。

熔点: 113~116℃

¹H-NMR谱(丙酮-d₆) δ ppm:

0.98(6H, t)、1.38-1.44(4H, m)、1.47(3H, s)、1.63-1.71(4H, m)、3.50(4H, t)、4.86(1H, s)、6.07(1H, d)、6.24(1H, s)、6.82(1H, dd)、7.22(1H, dd)、7.53(1H, dd)、7.59(1H, dd)、7.87(1H, dd)

IR光谱(KBr): 1254、1643、3432cm⁻¹

光吸收特性 λ_{max}/nm(ε_{max}/dm³mol⁻¹cm⁻¹):

418(31600)、438(31500)。

荧光特性 λ_{em}: 462nm。

实施例5

通式(2)的6员杂多环化合物[Z=O、R¹=正丁基、X=OH、R²=R³=正丁基、R⁴=R⁵=H]的制造

在氩气气氛下,将在参考例3中得到的通式(4)的杂6员环化合物[Z=O、R²=R³=正丁基、R⁴=R⁵=H](2.0g、 5.32×10^{-3} 摩尔)溶解于200ml的无水THF中,冷却到-108℃之后,用注射器注入1.6M的丁基锂-乙醚溶

液 (4.4ml、 6.97×10^{-3} 摩尔), 在冷媒中搅拌 15 分钟, 然后在室温下搅拌 15 分钟。反应结束后, 加入饱和氯化铵水溶液, 减压浓缩反应溶液。加入水进行过滤, 在滤出物中加入二氯甲烷, 提取出生成物。水洗后, 减压干燥二氯甲烷层, 然后加到硅胶柱 (展开溶剂: 二氯甲烷/乙酸乙酯=10/1) 上进行分离精制, 由此得到通式 (2) 的杂 6 员环化合物[Z=O、 R^1 =正丁基、 X =OH、 $R^2=R^3$ =正丁基、 $R^4=R^5$ =H]的黄色结晶 0.960g (收率 41.5%)。

熔点: 125~127°C

$^1\text{H-NMR}$ 谱 (丙酮- d_6) δ ppm:

0.77(3H, t)、0.98(6H, t)、1.08-1.29(4H, m)、1.38-1.48(4H, m)、1.63-1.80(6H, m)、3.49(4H, t)、4.44(1H, s)、6.24(1H, s)、6.51(1H, d)、6.82(1H, dd)、7.22(1H, dd)、7.49(1H, dd)、7.58(1H, t)、7.87(1H, d)

IR 光谱 (KBr): 1224、1643、3432 cm^{-1}

光吸收特性 $\lambda_{\text{max}}/\text{nm}(\epsilon_{\text{max}}/\text{dm}^3\text{mol}^{-1}\text{cm}^{-1})$:

420 (29700)、438 (29300)。

荧光特性 λ_{em} : 463nm。

实施例 6

通式(2)的杂 6 员环化合物[Z=O、 R^1 =苯基、 X =OH、 $R^2=R^3$ =正丁基、 $R^4=R^5$ =H]的制造

在氩气氛下, 将在参考例 3 中得到的通式 (4) 的杂 6 员环化合物[Z=O、 $R^2=R^3$ =正丁基、 $R^4=R^5$ =H] (2.0g 、 5.32×10^{-3} 摩尔) 溶解于 200ml 的无水 THF 中, 然后冷却到 -108°C 。在氩气氛下, 用注射器注入 0.94M 的苯基锂-乙醚溶液 (6.8ml 、 6.4×10^{-3} 摩尔), 在冷媒中搅拌 15 分钟, 然后在室温下搅拌 15 分钟。反应结束后, 加入饱和氯化铵水溶液进行淬灭, 减压除去溶剂。在残留物中加入水进行过滤, 用二氯甲烷从滤出物中提取出生成物。水洗二氯甲烷提取液之后, 进行减压浓缩, 将残液加到硅胶柱 (展开溶剂: 二氯甲烷/乙酸乙酯=10/1) 上进行分离精制, 由此得到通式

(2) 的杂 6 员环化合物[Z=O、R¹=苯基、X=OH、R²=R³=正丁基、R⁴=R⁵=H] 的红褐色结晶 0.33g (收率 13.7%)。

熔点: 175~177°C

¹H-NMR 谱 (丙酮-d₆) δ ppm:

0.99(6H, t)、1.40-1.49(4H, m)、1.65-1.73(4H, m)、3.52(4H, t)、5.33(1H, s)、6.24(1H, s)、6.56(1H, d)、6.85(1H, dd)、7.15-7.23(3H, m)、7.29(1H, dd)、7.34-7.37(2H, m)、7.42(1H, dd)、7.57(1H, dd)、7.89(1H, d)

IR 光谱 (KBr): 1222、1639、3429cm⁻¹

光吸收特性 λ_{max}/nm(ε_{max}/dm³mol⁻¹cm⁻¹):

426 (28500)、446 (31200)。

荧光特性 λ_{em}: 470nm。

实施例 7

通式 (1) 的杂 5 员环化合物[Z=NH、R¹=甲基、X=OH、R²=R³=正丁基、R⁴=R⁵=H]的制造

在氩气气氛下, 将在参考例 2 中得到的通式 (3) 的杂 5 员环化合物 [Z=NH、R²=R³=正丁基、R⁴=R⁵=H] (1.0g、2.68×10⁻³ 摩尔) 溶解于 200ml 的无水 THF 中, 冷却到-108°C 之后, 用注射器注入 1.0M 的甲基锂-乙醚溶液 (6.4ml、6.40×10⁻³ 摩尔), 在冷媒中搅拌 15 分钟, 然后在室温下搅拌 15 分钟。反应结束后, 加入饱和氯化铵水溶液进行淬灭, 减压除去溶剂。向残留物中加入水进行过滤, 用二氯甲烷从滤出物中提取出生成物。水洗二氯甲烷提取液之后, 进行浓缩, 将残液加到硅胶柱 (展开溶剂: 二氯甲烷/乙酸乙酯=2/1) 上进行分离精制, 由此得到通式 (1) 的杂 5 员环化合物 [Z=NH、R¹=甲基、X=OH、R²=R³=正丁基、R⁴=R⁵=H] 的黄色结晶 0.362g (收率 34.6%)。

熔点: 137~140°C

¹H-NMR 谱 (丙酮-d₆) δ ppm:

0.98(6H, t)、1.37-1.47(4H, m)、1.56(3H, s)、1.60-1.70(4H, m)、3.44(4H, t)、4.52(1H, s)、6.72(1H, dd)、6.90(1H, dd)、7.32(1H, t d)、7.40(1H, td)、7.76(1H, dd)、8.12(1H, d)、8.17(1H, d)、10.55(1H, s)

IR 光谱 (KBr): 1601、3251、3399 cm^{-1}

光吸收特性 $\lambda_{\text{max}}/\text{nm}(\epsilon_{\text{max}}/\text{dm}^3\text{mol}^{-1}\text{cm}^{-1})$:

426 (14000)、376 (13200)。

荧光特性 λ_{em} : 477nm。

实施例 8

通式 (1) 的杂 5 员环化合物[Z=O、 R^1 =正丁基、X=正丁基、 $\text{R}^2=\text{R}^3$ =正丁基、 $\text{R}^4=\text{R}^5$ =H]的制造

在氢气气氛下, 将在实施例 2 中得到的通式 (1) 的杂 5 员环化合物[Z=O、 R^1 =正丁基、X=OH、 $\text{R}^2=\text{R}^3$ =正丁基、 $\text{R}^4=\text{R}^5$ =H] (0.14g、 3.23×10^{-4} 摩尔) 和 10% 钨/碳 (20mg) 溶解于 10ml 的 THF-乙醇混合溶剂 (1: 1) 中, 在室温下搅拌 10 小时。反应结束后, 过滤反应溶液, 在减压下从滤液中除去溶剂, 由此得到通式 (1a') 的杂 5 员环化合物[Z=O、 R^1 =正丁基、 $\text{R}^2=\text{R}^3$ =正丁基、 $\text{R}^4=\text{R}^5$ =H]130mg (收率 97%)。

$^1\text{H-NMR}$ 谱 (丙酮- d_6) δ ppm:

0.87-1.00(9H, m)、1.29-1.53(12H, m)、3.15-3.43(6H, m)、6.92-7.09(3H, m)、7.21-7.29(2H, m)、7.35-7.44(1H, m)、7.58-7.64(1H, m)。

使上述得到的通式 (1a') 的杂 5 员环化合物[Z=O、 R^1 =正丁基、 $\text{R}^2=\text{R}^3$ =正丁基、 $\text{R}^4=\text{R}^5$ =H] (0.10g、 2.39×10^{-4} 摩尔) 溶解于碘正丁烷 10ml 中, 接着向该溶液中加入叔丁基锂 (0.06g、 7.50×10^{-4} 摩尔), 在 130°C 下搅拌 5 小时。反应结束后, 向反应溶液中加入二氯甲烷 20ml, 接着水洗该混合物, 进行浓缩, 将残液加到硅胶柱 (展开溶剂: 二氯甲烷) 上进行分离精制, 由此得到通式 (1) 的杂 5 员环化合物[Z=O、 R^1 =正丁基、X=正丁基、

$R^2=R^3$ =正丁基、 $R^4=R^5=H$ 的黄色结晶 0.028g (收率 24.8%)。

1H -NMR 谱 (丙酮- d_6) δ ppm:

0.66(6H, t)、0.80–0.94(4H, m)、0.99(6H, t)、1.03–1.12(4H, m)、1.33–1.49(4H, m)、1.62–1.72(4H, m)、1.91–1.99(2H, m)、2.18–2.26(2H, m)、3.50(4H, t)、6.83(1H, d)、7.00(1H, dd)、7.46–7.51(2H, m)、7.64(1H, dd)、8.19(1H, t)、8.25–8.27(1H, m)

IR 光谱 (KBr): $1725cm^{-1}$

光吸收特性 $\lambda_{max}/nm(\epsilon_{max}/dm^3 mol^{-1} cm^{-1})$:

335 (19100)、410 (12500)。

荧光特性 λ_{em} : 452nm。

实施例 9

通式 (2) 的杂 6 员环化合物 [$Z=O$ 、 R^1 =正丁基、 X =正丁基、 $R^2=R^3$ =正丁基、 $R^4=R^5=H$] 的制造

在氢气气氛下, 将在实施例 5 中得到的通式 (2) 的杂 6 员环化合物 [$Z=O$ 、 R^1 =正丁基、 $X=OH$ 、 $R^2=R^3$ =正丁基、 $R^4=R^5=H$] ($0.20g$ 、 4.61×10^{-4} 摩尔) 和 10% 钨/碳 ($60mg$) 溶解于 20ml 的 THF-乙醇混合溶剂 (1: 1) 中, 在室温下搅拌 10 小时。反应结束后, 过滤反应溶液, 在减压下从滤液中除去溶剂, 由此得到通式 (2a') 的杂 6 员环化合物 [$Z=O$ 、 R^1 =正丁基、 $R^2=R^3$ =正丁基、 $R^4=R^5=H$] $180mg$ (收率 92%)。

1H -NMR 谱 (丙酮- d_6) δ ppm:

0.95(3H, t)、1.12(6H, t)、1.08–1.29(6H, m)、1.38–1.48(6H, m)、2.63–2.94(2H, m)、3.32(4H, t)、6.41(1H, d)、6.48(1H, dd)、6.92(1H, dd)、7.08(1H, dd)、7.18–7.24(2H, m)、7.35(1H, dd)。

使上述得到的通式 (2a') 的杂 6 员环化合物 [$Z=O$ 、 R^1 =正丁基、 $R^2=R^3$ =正丁基、 $R^4=R^5=H$] ($0.10g$ 、 2.39×10^{-4} 摩尔) 溶解于碘正丁烷 10ml 中, 接着向该溶液中加入叔丁基锂 ($0.06g$ 、 7.50×10^{-4} 摩尔), 在 $130^\circ C$ 下搅拌 5 小时。反应结束后, 向反应溶液中加入二氯甲烷 20ml, 接着水洗该混合

物, 进行浓缩, 将残液加到硅胶柱(展开溶剂: 二氯甲烷)上进行分离精制, 由此得到通式(2)的杂6员环化合物[Z=O、R¹=正丁基、X=正丁基、R²=R³=正丁基、R⁴=R⁵=H]的黄色结晶 0.022g (收率 19.5%)。

¹H-NMR 谱 (丙酮-d₆) δ ppm:

0.56(6H, t)、0.60-0.67(4H, m)、0.85(6H, t)、0.91-1.02(4H, m)、1.25-1.32(4H, m)、1.49-1.55(4H, m)、1.63-1.69(2H, m)、2.00-2.08(2H, m)、3.35(4H, t)、6.20(1H, d)、6.34(1H, dd)、6.65(1H, d)、7.03(1H, d)、7.22(1H, d)、7.42-7.56(1H, m)、7.71(1H, d)

IR 光谱 (KBr): 1593cm⁻¹

光吸收特性 λ_{max}/nm(ε_{max}/dm³mol⁻¹cm⁻¹):

407 (28800)、427 (26800)。

荧光特性 λ_{em}: 448nm。

实施例 10

通式(1)的杂5员环化合物[Z=O、R¹=甲基、X=乙酰氧基、R²=R³=正丁基、R⁴=R⁵=H]的制造

将在实施例1中得到的通式(1)的杂5员环化合物[Z=O、R¹=甲基、X=OH、R²=R³=正丁基、R⁴=R⁵=H] (0.1g、2.55×10⁻⁴摩尔)和氯化乙酰 (0.06g、7.65×10⁻⁴摩尔)溶解于10ml的无水THF中, 然后加入碳酸钠 (0.081g、7.65×10⁻⁴摩尔), 在50℃下搅拌2天。

反应结束后, 向反应溶液中加入二氯甲烷20ml, 接着水洗该混合物, 进行浓缩, 将残液加到硅胶柱(展开溶剂: 二氯甲烷)上进行分离精制, 由此得到通式(1)的杂5员环化合物[Z=O、R¹=甲基、X=乙酰氧基、R²=R³=正丁基、R⁴=R⁵=H]的黄色结晶 0.077g (收率 70%)。

¹H-NMR 谱 (CDCl₃) δ ppm:

0.98(6H, t)、1.34-1.44(4H, m)、1.57(3H, s)、1.59-1.67(4H, m)、3.37(4H, m)、6.74(1H, d)、6.82(1H, dd)、7.37-7.50(3H, m)、7.96(1H, d)、8.07(1H, dd)

IR 光谱 (KBr): 1742、1619 cm^{-1}

光吸收特性 $\lambda_{\text{max}}/\text{nm}(\epsilon_{\text{max}}/\text{dm}^3\text{mol}^{-1}\text{cm}^{-1})$:

419 (17000)、332 (7600)。

荧光特性 λ_{em} : 480nm。