



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 115947711 B

(45) 授权公告日 2024.06.11

(21) 申请号 202211357622.0

C07D 471/04 (2006.01)

(22) 申请日 2022.11.01

C09K 11/00 (2006.01)

(65) 同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 115947711 A

(56) 对比文件

CN 111978953 A, 2020.11.24

CN 114539208 A, 2022.05.27

(43) 申请公布日 2023.04.11

US 6406667 B1, 2002.06.18

(73) 专利权人 上海泰辉生物科技有限公司

WO 2020252760 A1, 2020.12.24

地址 200000 上海市闵行区光华路598号2

CN 11147434 A, 2020.07.31

幢3、4层

CN 114675026 A, 2022.06.28

(72) 发明人 刘嘉 李彦忠

CN 111303860 A, 2020.06.19

(74) 专利代理机构 北京商专润文专利代理事务

所(普通合伙) 11317

专利代理师 孙天沐

Xu, Ming.Lanthanide-containing persistent luminescence materials with superbright red afterglow and excellent solution processability.Science China: Chemistry.2021,第64卷(第12期),2125-2133.

审查员 王颖

(51) Int.Cl.

C07D 319/12 (2006.01)

C07D 327/06 (2006.01)

权利要求书2页 说明书18页

(54) 发明名称

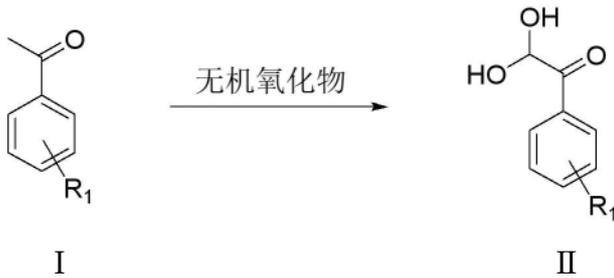
一种光化学缓存剂及其合成方法

(57) 摘要

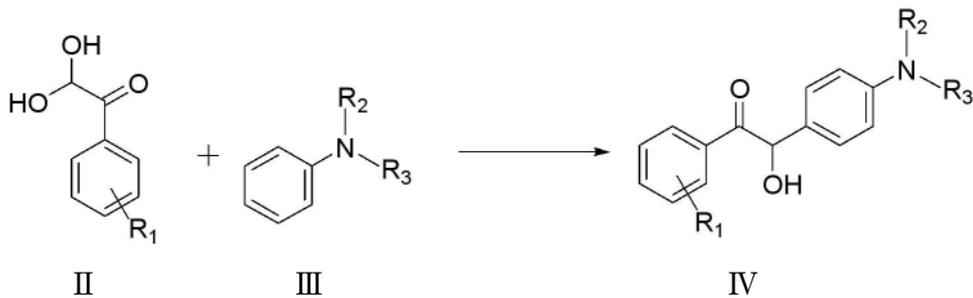
本发明属于光化学长余辉材料技术领域,涉及一种光化学缓存剂及其合成方法。该合成方法包括氧化、取代、成环等步骤,通过筛选以苯乙酮衍生物和苯胺衍生物作为原料,并配合其他工艺参数的优化,可按需设计合成多种化学分子结构的光化学缓存剂,且原料廉价易得,合成工艺高效简单,后处理简便,生产成本低,有利于光化学长余辉材料的应用推广。

1. 一种光化学缓存剂的合成方法,其特征在于,包括以下步骤:

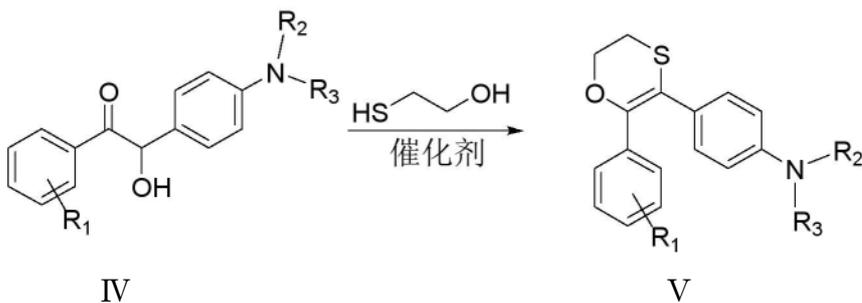
(1) 苯乙酮衍生物I与无机氧化物进行氧化反应,得到化合物II,



(2) 化合物II与苯胺衍生物III进行取代反应,得到化合物IV,

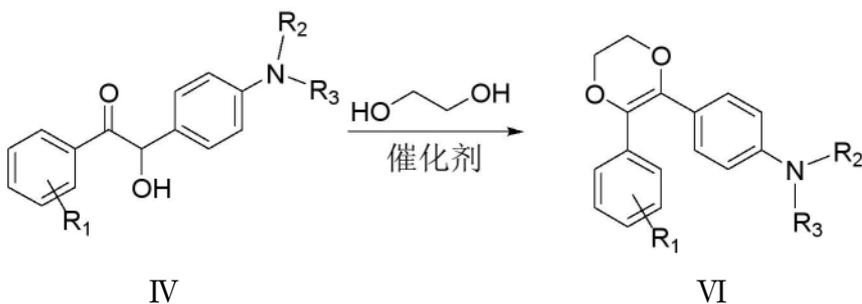


(3) ①在催化剂的存在下,化合物IV与巯基乙醇发生成环反应,得到目标化合物V,



或

②在催化剂的存在下,化合物IV与乙二醇发生成环反应,得到目标化合物VI,



其中,

R₁为氢、硝基、氰基、卤素、叔丁基、C1-C12卤代烷基、C3-C10环烷基、C2-C10烯基、C1-C20的烷基苯、乙烯基苯基、N-甲苯基甲基丙烯酰胺或1,10-邻菲咯啉;

R₂和R₃各自独立地为氢、C1-C12烷基、苯基或苯乙基;

所述无机氧化物为二氧化硒;

所述催化剂为三甲基氯硅烷。

2. 根据权利要求1所述的合成方法,其特征在于,
所述卤素为氯、氟、溴或碘;
所述卤代烷基为氟代烷基或溴代烷基。
3. 根据权利要求1所述的合成方法,其特征在于,
 R_1 为溴、三氟甲基、叔丁基、环己基、苯基、乙烯基、乙烯基苯基、十九烷苯基、N-甲苯基甲基丙烯酰胺或1,10-邻菲咯啉;
 R_2 和 R_3 分别为甲基、乙基、丁基、十二烷基、苯基或苯乙基。
4. 根据权利要求1所述的合成方法,其特征在于,
所述步骤(1)在二恶烷水溶液中进行;
所述二恶烷与水的体积比为20-40:1;
所述氧化反应的温度为80-120°C,反应时间为4-6 h。
5. 根据权利要求1所述的合成方法,其特征在于,
所述步骤(1)还包括纯化化合物II粗品的第一后处理过程;
所述第一后处理过程具体为过滤反应液,真空除溶剂,加水搅拌直至固体出现,然后过滤,在石油醚中打浆过滤得到化合物II。
6. 根据权利要求1所述的合成方法,其特征在于,
所述步骤(2)在溶剂中进行;
所述溶剂为苯或甲苯;
所述取代反应在回流条件下进行,反应时间为16-24 h。
7. 根据权利要求1所述的合成方法,其特征在于,
所述步骤(2)还包括纯化化合物IV粗品的第二后处理过程;
所述第二后处理过程具体为反应液通过真空除溶剂,进行柱层析纯化,采用体积比为2-6:1的石油醚/二氯甲烷混合溶剂洗脱,得到化合物IV。
8. 根据权利要求1所述的合成方法,其特征在于,
所述步骤(3)在惰性气体保护下进行;
所述步骤(3)在溶剂中进行;
所述溶剂为苯或甲苯;
所述成环反应在回流条件下进行,反应时间为3-8 h。
9. 根据权利要求1所述的合成方法,其特征在于,
所述步骤(3)还包括纯化化合物V或VI粗品的第三后处理过程;
所述第三后处理过程具体为反应液通过真空除溶剂,进行柱层析纯化,采用体积比为2-5:1的石油醚/乙酸乙酯混合溶剂洗脱,得到目标化合物V或VI。

一种光化学缓存剂及其合成方法

技术领域

[0001] 本发明属于光化学长余辉材料领域,具体涉及一种光化学缓存剂及其合成方法。

背景技术

[0002] 长余辉发光材料是一类特殊的发光材料,其在激发光源去除后仍可持续长时间的发光,通常其具有大于100ms的发光寿命。近几十年来,余辉材料受到了越来越多的关注,因其具有良好的性能,长余辉发光材料在弱光照明、显示装饰、安全标识、应急指示、生物医学、生命科学、环境工程等领域具有重要的应用价值。

[0003] 近年来,人们通过引入光化学反应开发了光化学长余辉材料。因独特的发光过程,受到科研工作者的青睐。一般光化学长余辉材料包含吸光剂、发光剂、光化学缓存剂等组分,其中光化学缓存剂是光化学长余辉材料的核心组分。光化学缓存剂的功能主要是光化学能量的转化,与主要功能位发光的发光剂不同,缓存剂分子本身不发光或发光很弱,其分子结构中一般不包含直接能发光的基团或共轭结构。其协助参与光化学反应,在发光剂和吸光剂之间构建能量交换和存储的桥梁,在光化学反应中经过加成、重排或断键的反应步骤,激活在能级间跃迁的能量提取过程。

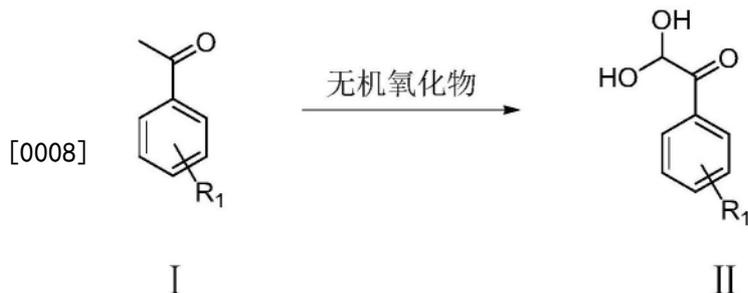
[0004] 光化学缓存剂一般是含有烯属双键的化合物,其能够与光化学反应中产生的活性氧物质发生反应,且反应产物会自发地发生裂解并产生处于激发态的新物质。目前,有关光化学缓存剂的合成方法鲜有报道,国内也没有形成完备的产品供应链,制备光化学长余辉材料时只能从国外采购昂贵的光化学缓存剂成品,又因为其设计、生产及运输过程均颇耗时,每次只能订购少量几种缓存剂成品,所以整个制备过程的成本居高不下,且所使用缓存剂成品的种类有限,不利于长余辉材料在众多不同领域内的研发、应用,因此,急需开发一种能便利制备多样化光化学缓存剂的合成方法,以降低光化学长余辉材料的制备、研发及使用成本,进而拓展其应用领域。

发明内容

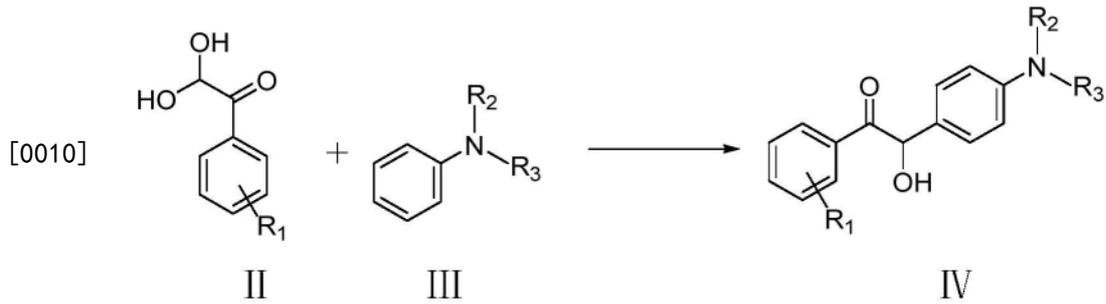
[0005] 为克服上述缺陷,本发明提供一种光化学缓存剂及其合成方法。

[0006] 一方面,本发明提供一种光化学缓存剂的合成方法,其包括以下步骤:

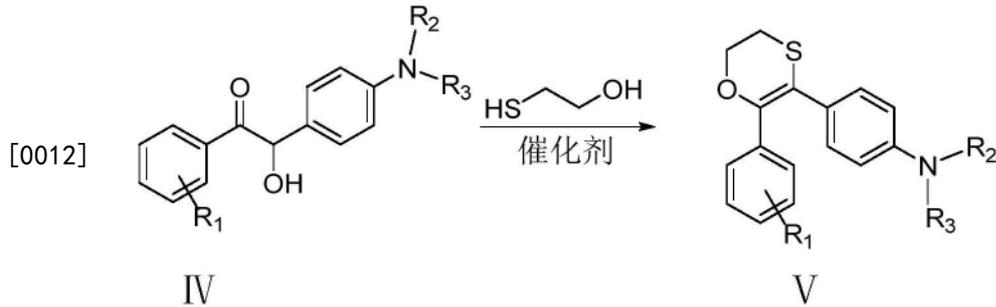
[0007] (1) 苯乙酮衍生物I与无机氧化物进行氧化反应,得到化合物II,



[0009] (2) 化合物II与苯胺衍生物III进行取代反应,得到化合物IV,



[0011] (3) ①在催化剂的存在下,化合物IV与巯基乙醇发生成环反应,得到目标化合物V,



[0013] 或者,②在催化剂的存在下,化合物IV与乙二醇发生成环反应,得到目标化合物VI,



[0015] 其中,

[0016] R_1 为氢、硝基、氰基、羟基、酰基、磺酸基、卤素、C1-C24卤代烷基、C3-C10环烷基、C2-C20烯基、C6-C20芳基或C1-C15并具有N、O或S的杂芳基,或者它们的组合;

[0017] R_2 和 R_3 各自独立地为氢、C1-C24烷基、C6-C20芳基或C1-C15并具有N、O或S的杂芳基,或者它们的组合。

[0018] 在本发明中,卤素为氯、氟、溴或碘,卤代烷基为直连、支化或环状的饱和的脂肪卤代烃基,卤代烷基包括单卤代烷基和多卤代烷基。

[0019] 在某些实施方案中,卤代烷基的碳原子数为1-12。

[0020] 在某些实施方案中,卤代烷基的碳原子数为1-6。

[0021] 在某些实施方案中,卤代烷基为氟代烷基或溴代烷基。

[0022] 在本发明中,环烷基为饱和或不饱和非芳香环基团。

[0023] 在某些实施方案中,环烷基的碳原子数为3-6。

[0024] 在本发明中,烯基为具有至少一个双键的直链或支链烃,烯基包括取代烯基或未取代烯基,取代烯基包括烯芳基或芳烯基。

[0025] 在某些实施方案中,烯基的碳原子数为2-10。

[0026] 在本发明中,芳基为具有单环、多环或多稠环的芳香族碳环基团,芳基包括未取代芳基和取代芳基,取代芳基上的取代基为硝基、氰基、羟基、酰基、磺酸基、卤素、烷基或它们的组合。

[0027] 在某些实施方案中,芳基的碳原子数为6-14。

[0028] 在本发明中,杂芳基为包含1-4个选自N、O或S杂原子的单环或多环的基团,杂芳基包括未取代杂芳基和取代杂芳基,取代杂芳基上的取代基为硝基、氰基、羟基、酰基、磺酸基、卤素、烷基、芳基或它们的组合。

[0029] 在某些实施方案中,杂芳基的碳原子数为6-14,杂原子为氮。

[0030] 在本发明中,烷基为直链烃或支链烃。

[0031] 在某些实施方案中,烷基的碳原子数为1-12。

[0032] 在某些实施方案中,烷基的碳原子数为1-6。

[0033] 在某些实施方案中, R_1 为溴、三氟甲基、叔丁基、环己基、苯基、乙烯基、乙烯基苯基、十九烷苯基、N-甲苯基甲基丙烯酰胺或1,10-邻菲咯啉。

[0034] 在某些实施方案中, R_2 和 R_3 分别为甲基、乙基、丁基、十二烷基、苯基或苯乙基。

[0035] 在某些实施方案中,步骤(1)在二恶烷水溶液中进行。

[0036] 在某些实施方案中,二恶烷与水的体积比为20-40:1。

[0037] 在某些实施方案中,无机氧化物为二氧化硒。

[0038] 在某些实施方案中,氧化反应的温度为80-120°C,反应时间为4-6h。

[0039] 在某些实施方案中,步骤(1)还包括纯化化合物II粗品的第一后处理过程。

[0040] 在某些实施方案中,第一后处理过程具体为过滤反应液,真空除溶剂,加水搅拌直至固体出现,然后过滤,在石油醚中打浆过滤得到化合物II。

[0041] 在某些实施方案中,步骤(2)在溶剂中进行。

[0042] 在某些实施方案中,溶剂为苯或甲苯。

[0043] 在某些实施方案中,取代反应在回流条件下进行,反应时间为16-24h。

[0044] 在某些实施方案中,步骤(2)还包括纯化化合物IV粗品的第二后处理过程。

[0045] 在某些实施方案中,第二后处理过程具体为反应液通过真空除溶剂,进行柱层析纯化,采用体积比为2-6:1的石油醚/二氯甲烷混合溶剂洗脱,得到化合物IV。

[0046] 在某些实施方案中,步骤(3)在惰性气体保护下进行。

[0047] 在某些实施方案中,步骤(3)在溶剂中进行。

[0048] 在某些实施方案中,溶剂为苯或甲苯。

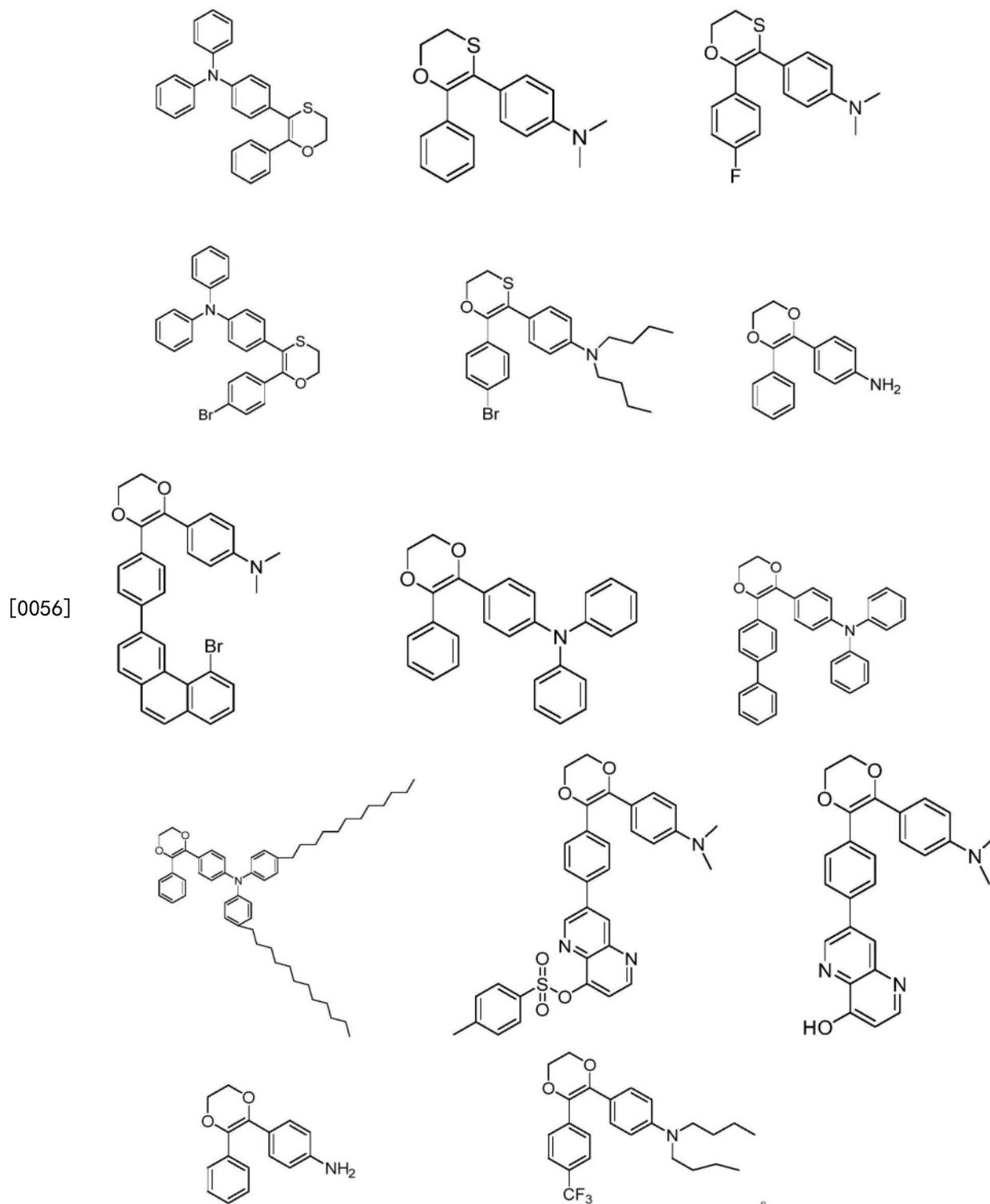
[0049] 在某些实施方案中,催化剂为三甲基氯硅烷。

[0050] 在某些实施方案中,成环反应在回流条件下进行,反应时间为3-8h。

[0051] 在某些实施方案中,步骤(3)还包括纯化化合物V或VI粗品的第三后处理过程。

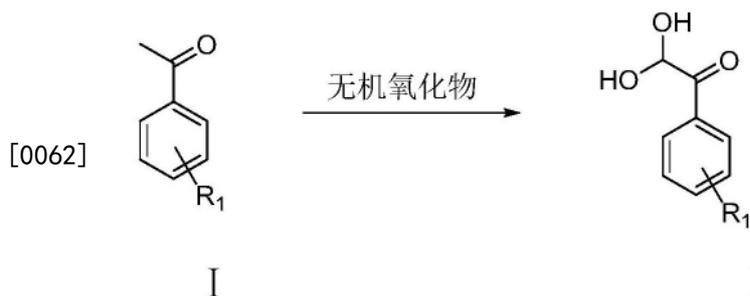
[0052] 在某些实施方案中,第三后处理过程具体为反应液通过真空除溶剂,进行柱层析纯化,采用体积比为2-5:1的石油醚/乙酸乙酯混合溶剂洗脱,得到目标化合物V或VI。

[0053] 另一方面,本发明提供一种光化学缓存剂,其由上述方法合成而成,该化学缓存剂为以下结构中的一种:

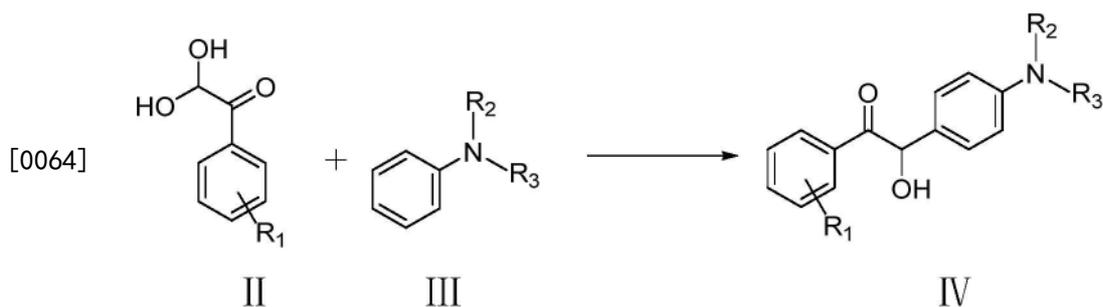


[0060] 本方案合成路线如下：

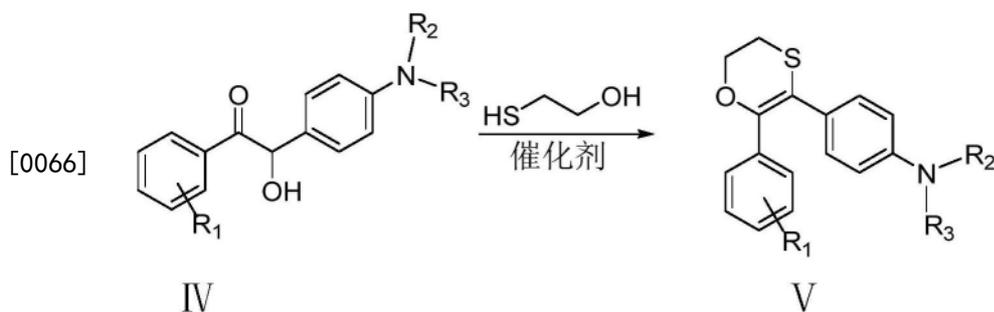
[0061] (1) 苯乙酮衍生物I与无机氧化物进行氧化反应,得到化合物II,



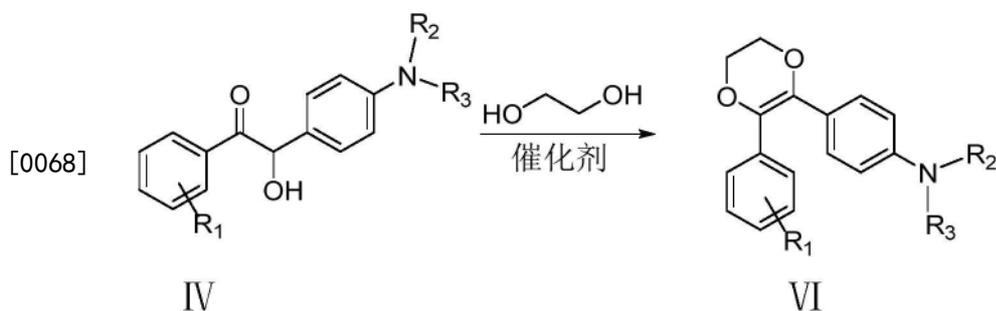
[0063] (2) 化合物II与苯胺衍生物III进行取代反应,得到化合物IV,



[0065] (3) ①在催化剂的存在下,化合物IV与巯基乙醇发生成环反应,得到目标化合物V,



[0067] 或者,②在催化剂的存在下,化合物IV与乙二醇发生成环反应,得到目标化合物VI,



[0069] 其中,

[0070] 无机氧化物为二氧化硒;

[0071] 催化剂为三甲基氯硅烷;

[0072] R_1 为氢、硝基、氰基、羟基、酰基、磺酸基、卤素、C1-C24卤代烷基、C3-C10环烷基、C2-C20烯基、C6-C20芳基或C1-C15并具有N、O或S的杂芳基,或者它们的组合;

[0073] 在本发明中, R_1 还可以为与初始原料苯乙酮上苯基稠合的C6-C20芳基或C1-C15杂芳基;

[0074] R_2 和 R_3 各自独立地为氢、C1-C24烷基、C6-C20芳基或C1-C15并具有N、O或S的杂芳基,或者它们的组合。

[0075] 在本发明中,除非特别指出,所用术语具有本领域技术人员公知的一般含义。

[0076] 术语“硝基”是指基团-NO₂。

[0077] 术语“氰基”是指基团-CN。

[0078] 术语“羟基”是指基团-OH。

[0079] 术语“酰基”是指基团-O=C-R。

[0080] 术语“磺酸基”是指基团-SO₃H。

[0081] 术语“卤素”或“卤代”是指所有卤素,即氯、氟、溴或碘。

[0082] 术语“卤代烷基”是指直连、支化或环状的饱和的脂肪卤代烃基,具有1-24个碳原子,在某些实施方案中,卤代烷基碳原子数为1-12,在某些实施方案中,卤代烷基碳原子数为1-6。卤代烷基包括单卤代烷基和多卤代烷基,在某些实施方案中,卤代烷基为氟代烷基或溴代烷基。

[0083] 术语“环烷基”是指完全饱和或不饱和非芳香环基团,具有3-10个碳原子,在某些实施方案中,环烷基为环己基。

[0084] 术语“烯基”是指具有至少一个双键的直链或支链烃,具有2-20个碳原子,在某些实施方案中,烯基的碳原子数为2-10,例如,烯基基团包括乙烯基(-CH=CH₂)、1-丙烯(或烯丙基,-CH₂CH=CH₂)、异亚丙基(-C(CH₃)=CH₂)等。烯基包括取代烯基或未取代烯基,取代烯基包括烯芳基或芳烯基,在某些实施方案中,取代烯基为乙烯基苯基。

[0085] 术语“芳基”是指具有单环、多环或多稠(稠合)环的芳香族碳环基团,具有6-20个碳原子,并具有1-5个环,尤其指单环和双环基团。在某些实施方案中,芳基的碳原子数为6-14。芳基包括未取代芳基和取代芳基,在某些实施方案中,未取代的芳基包括苯基、萘基和联苯基等。“取代芳基”是指芳基中的一个或多个位置被取代,尤其是1-3个取代基,可在任何位置上取代,取代芳基上的取代基为硝基、氰基、羟基、酰基、磺酸基、卤素、烷基或它们的组合。在某些实施方案中,取代芳基包括溴菲基、十二烷基苯基、十九烷基苯基等。其中,“烷基”如下文所定义并具有所指定的碳原子数。

[0086] 术语“杂芳基”是指包含1-4个杂原子芳香单环或多环基团,具有1-15个碳原子,其中杂原子为N、O或S。杂芳基包括未取代杂芳基和取代杂芳基,取代杂芳基上的取代基为硝基、氰基、羟基、酰基、磺酸基、卤素、烷基、芳基或它们的组合。

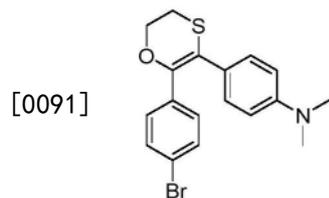
[0087] 术语“烷基”是指具有指定碳原子数的直链烃或支链烃,本发明的烷基碳原子数具体是指1-24,在某些实施方案中,烷基碳原子数为1-19,本发明的烷基包括但不限于甲基、乙基、正丁基、叔丁基、十二烷基、十九烷基等。本发明中,烷基还包括取代烷基。“取代烷基”是指烷基中的一个或多个位置被取代,尤其是1-4个取代基,可在任何位置上取代。例如“芳香基取代的乙基”是指乙基中的氢原子被一个或多个芳基取代,在某些实施方案中,取代烷基为苯乙基。

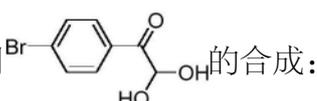
[0088] 此外,在本发明中,所列举的各个取代基定义中的选择基团可以相互组合而形成符合价键原则的新取代基,例如由甲基丙烯基、酰胺基与甲基苯基相互组合形成的N-甲基苯基

甲基丙烯酰胺也在相关取代基的定义中。

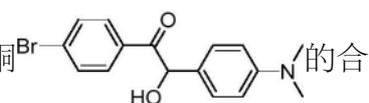
[0089] 实施例1

[0090] 4-(2-(4-溴苯基)-5,6-二氢-1,4-氧硫杂环己二烯基)-N,N-二甲基苯胺



[0092] (1) 1-(4-溴苯基)-2,2-二羟基乙酮  的合成:

[0093] 将4-溴苯乙酮 (20mmol, 1eq)、SeO₂ (30mmol, 1.5eq) 加入到含有二恶烷:水=30:1 (20mL) 的100mL单口瓶中, 100°C反应5h。过滤反应液, 真空除溶剂, 加水搅拌直至固体出现, 过滤, 在石油醚中打浆过滤得产品1-(4-溴苯基)-2,2-二羟基乙酮。

[0094] (2) 1-(4-溴苯基)-2-(4-(二甲氨基)苯基)-2-羟基乙酮  的合

成:

[0095] 将1-(4-溴苯基)-2,2-二羟基乙酮 (10mmol, 1eq)、N,N-正二甲基苯胺 (10mmol, 1eq) 加入到100mL的单口瓶中, 再加入苯 (15mL), 回流反应18h。真空除溶剂, 柱层析(石油醚/二氯甲烷=4:1) 纯化得到产品1-(4-溴苯基)-2-(4-(二甲氨基)苯基)-2-羟基乙酮。

[0096] (3) 4-(2-(4-溴苯基)-5,6-二氢-1,4-氧硫杂环己二烯基)-N,N-二甲基苯胺的合成:

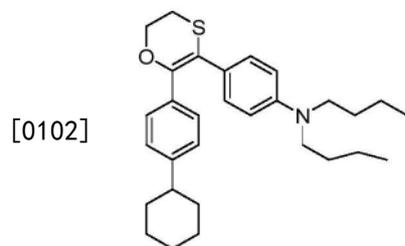
[0097] 将1-(4-溴苯基)-2-(4-(二甲氨基)苯基)-2-羟基乙酮 (2mmol)、巯基乙醇 (0.5mL)、甲苯 (5mL)、三甲基硅氯 (0.5mL) 加入到25mL的三口瓶中, 回流反应5h。真空除溶剂, 柱层析(石油醚/乙酸乙酯=4:1) 纯化得到目标化合物, 产率为58%。

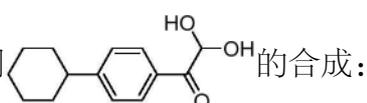
[0098] 结构表征如下:

[0099] ¹H NMR (400MHz, CDCl₃) δ7.32-7.23 (m, 2H), 7.14-7.01 (m, 4H), 6.59 (d, J=4.7Hz, 2H), 4.57-4.40 (m, 2H), 3.26-3.16 (m, 2H), 2.94 (s, 6H)。

[0100] 实施例2

[0101] N,N-二丁基-4-(2-(4-环己基苯基)-5,6-二氢-1,4-氧硫杂环己二烯基)苯胺:

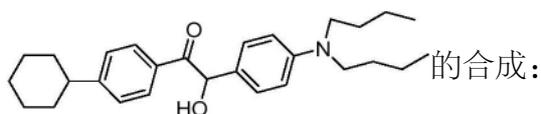


[0103] (1) 1-(4-环己基苯基)-2,2-二羟基乙酮  的合成:

[0104] 将4-环己基苯乙酮 (20mmol, 1eq)、SeO₂ (30mmol, 1.5eq) 加入到含有二恶烷:水=

40:1 (20mL) 的100mL单口瓶中, 80°C反应6h。过滤反应液, 真空除溶剂, 加水搅拌直至固体出现, 过滤, 在石油醚中打浆过滤得产品1-(4-环己基苯基)-2,2-二羟基乙酮。

[0105] (2) 1-(4-环己基苯基)-2-(4-(二丁基氨基)苯基)-2-羟基乙酮



[0106] 将1-(4-环己基苯基)-2,2-二羟基乙酮(10mmol, 1eq)、N,N-正二丁基苯胺(10mmol, 1eq)加入到100mL的单口瓶中, 再加入苯(15mL), 回流反应24h。真空除溶剂, 柱层析(石油醚/二氯甲烷=3:1)纯化得到产品1-(4-环己基苯基)-2-(4-(二丁基氨基)苯基)-2-羟基乙酮。

[0107] (3) N,N-二丁基-4-(2-环己基苯基-5,6-二氢-1,4-氧硫杂环己二烯基)苯胺的合成:

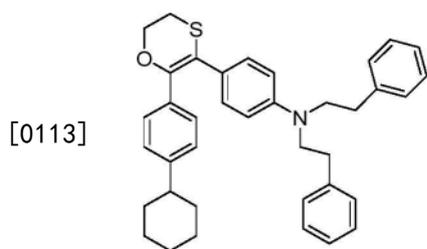
[0108] 在惰性气体保护下, 将1-(4-环己基苯基)-2-(4-(二丁基氨基)苯基)-2-羟基乙酮(2mmol)、巯基乙醇(0.5mL)、甲苯(5mL)、三甲基硅氯(0.5mL)加入到25mL的三口瓶中, 回流反应8h。真空除溶剂, 柱层析(石油醚/乙酸乙酯=3:1)纯化得到目标化合物, 产率为50%。

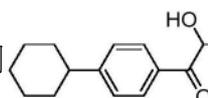
[0109] 结构表征如下:

[0110] $^1\text{H NMR}$ (400MHz, CDCl_3) δ 7.13 (d, $J=8.3\text{Hz}$, 2H), 7.08-7.02 (m, 2H), 6.98 (d, $J=8.3\text{Hz}$, 2H), 6.47 (d, $J=8.9\text{Hz}$, 2H), 4.56-4.43 (m, 2H), 3.32-3.15 (m, 6H), 2.42 (s, 1H), 1.82 (d, $J=7.3\text{Hz}$, 4H), 1.59-1.50 (m, 6H), 1.35 (dt, $J=15.2, 7.2\text{Hz}$, 8H), 0.96 (t, $J=7.3\text{Hz}$, 6H)。

[0111] 实施例3

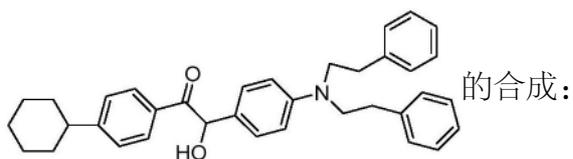
[0112] 4-(2-4-环己基苯基)-5,6-二氢-1,4-氧硫杂环己二烯基)-N,N-二苯乙基苯胺:



[0114] (1) 1-(4-环己基苯基)-2,2-二羟基乙酮 的合成:

[0115] 将4-(环己基)苯乙酮(20mmol, 1eq)、 SeO_2 (30mmol, 1.5eq)加入到含有二恶烷:水=30:1 (20mL) 的100mL单口瓶中, 100°C反应4h。过滤反应液, 真空除溶剂, 加水搅拌直至固体出现, 过滤, 在石油醚中打浆过滤得产品1-(4-环己基苯基)-2,2-二羟基乙酮。

[0116] (2) 1-(4-环己基苯基)-2-(4-(二苯乙基氨基)苯基)-2-羟基乙酮



[0117] 将1-(4-环己基苯基)-2,2-二羟基乙酮(10mmol, 1eq)、N,N-二苯乙基苯胺

(10mmol, 1eq) 加入到100mL的单口瓶中,再加入苯(15mL),回流反应24h。真空除溶剂,柱层析(石油醚/二氯甲烷=5:1)纯化得到产品1-(4-环己基苯基)-2-(4-(二苯乙基氨基)苯基)-2-羟基乙酮。

[0118] (3)4-(2-(4-环己基苯基)-5,6-二氢-1,4-氧硫杂环己二烯基)-N,N-二苯乙基苯胺的合成:

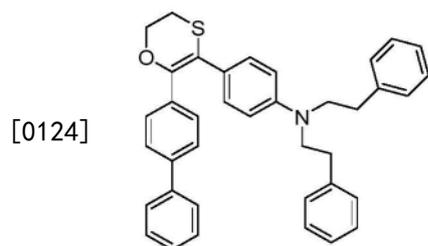
[0119] 将1-(4-环己基苯基)-2-(4-(二苯乙基氨基)苯基)-2-羟基乙酮(2mmol)、巯基乙醇(0.5mL)、甲苯(5mL)、三甲基硅氯(0.5mL)加入到25mL的三口瓶中,回流反应6h。真空除溶剂,柱层析(石油醚/乙酸乙酯=5:1)纯化得到目标化合物,产率为58%。

[0120] 结构表征如下:

[0121] $^1\text{H NMR}$ (400MHz, CDCl_3) δ 7.31 (m, $J=13.0, 5.5\text{Hz}$, 5H), 7.26-7.10 (m, 11H), 7.00 (d, $J=8.3\text{Hz}$, 2H), 6.62 (d, $J=8.8\text{Hz}$, 2H), 4.60-4.42 (m, 2H), 3.45 (dd, $J=15.0, 7.0\text{Hz}$, 4H), 3.29-3.21 (m, 2H), 2.89-2.73 (m, 4H), 2.42 (s, 1H), 1.87-1.77 (m, 4H), 1.58 (s, 4H), 1.35 (d, $J=7.1\text{Hz}$, 2H)。

[0122] 实施例4

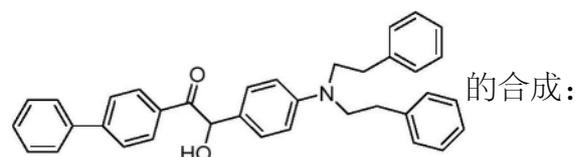
[0123] 4-(2-([1,1'-联苯]-4-基)-5,6-二氢-1,4-氧硫杂环己二烯基)-N,N-二苯乙基苯胺:



[0125] (1)1-([1,1'-联苯]-4-基)-2,2-二羟基乙酮 的合成:

[0126] 将4-联苯乙酮(20mmol, 1eq)、 SeO_2 (30mmol, 1.5eq) 加入到含有二恶烷:水=20:1 (20mL) 的100mL单口瓶中,110°C反应5h。过滤反应液,真空除溶剂,加水搅拌直至固体出现,过滤,在石油醚中打浆过滤得产品1-([1,1'-联苯]-4-基)-2,2-二羟基乙酮。

[0127] (2)1-([1,1'-联苯]-4-基)-2-(4-(二苯乙基氨基)苯基)-2-羟基乙酮



[0128] 将1-([1,1'-联苯]-4-基)-2,2-二羟基乙酮(10mmol, 1eq)、N,N-二苯乙基苯胺(10mmol, 1eq) 加入到100mL的单口瓶中,再加入苯(15mL),回流反应20h。真空除溶剂,柱层析(石油醚/二氯甲烷=6:1)纯化得到产品1-([1,1'-联苯]-4-基)-2-(4-(二苯乙基氨基)苯基)-2-羟基乙酮。

[0129] (3)4-(2-([1,1'-联苯]-4-基)-5,6-二氢-1,4-氧硫杂环己二烯基)-N,N-二苯乙基苯胺的合成:

[0130] 在惰性气体保护下,将1-([1,1'-联苯]-4-基)-2-(4-(二苯乙基氨基)苯基)-2-羟

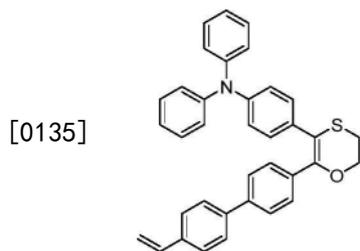
基乙酮(2mmol)、巯基乙醇(0.5mL)、甲苯(5mL)、三甲基硅氯(0.5mL)加入到25mL的三口瓶中,回流反应5h。真空除溶剂,柱层析(石油醚/乙酸乙酯=4:1)纯化得到目标化合物,产率为58%。

[0131] 结构表征如下:

[0132] $^1\text{H NMR}$ (400MHz, CDCl_3) δ 7.58 (t, $J=8.5\text{Hz}$, 2H), 7.42 (td, $J=12.0, 9.1\text{Hz}$, 4H), 7.37-7.27 (m, 8H), 7.21 (dd, $J=17.8, 10.5\text{Hz}$, 8H), 6.66 (t, $J=9.3\text{Hz}$, 2H), 4.57 (s, 2H), 3.68-3.38 (m, 4H), 3.29 (s, 2H), 2.84 (d, $J=5.9\text{Hz}$, 4H)。

[0133] 实施例5

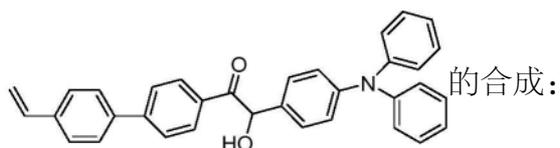
[0134] N,N-二苯基-4-(2-(4'-乙烯基-[1,1'-联苯]-4-基)-5,6-二氢-1,4-氧硫杂环己二烯基)苯胺:



[0136] (1) 1-(4'-乙烯基-[1,1'-联苯]-4-基)-2,2-二羟基乙酮 的合成:

[0137] 将4-乙烯基联苯乙酮(20mmol, 1eq)、 SeO_2 (30mmol, 1.5eq)加入到含有二恶烷:水=30:1(20mL)的100mL单口瓶中, 100°C 反应5h。过滤反应液,真空除溶剂,加水搅拌直至固体出现,过滤,在石油醚中打浆过滤得产品1-(4'-乙烯基-[1,1'-联苯]-4-基)-2,2-二羟基乙酮。

[0138] (2) 2-(4-(二苯基氨基)苯基)-2-羟基-1-(4'-乙烯基-[1,1'-联苯基]-4-基)乙酮



[0139] 将1-(4'-乙烯基-[1,1'-联苯]-4-基)-2,2-二羟基乙酮(10mmol, 1eq)、N,N-二苯基苯胺(10mmol, 1eq)加入到100mL的单口瓶中,再加入苯(5mL),回流反应20h。真空除溶剂,柱层析(石油醚/二氯甲烷=4:1)纯化得到产品2-(4-(二苯基氨基)苯基)-2-羟基-1-(4'-乙烯基-[1,1'-联苯基]-4-基)乙酮。

[0140] (3) N,N-二苯基-4-(2-(4'-乙烯基-[1,1'-联苯]-4-基)-5,6-二氢-1,4-氧硫杂环己二烯基)苯胺的合成:

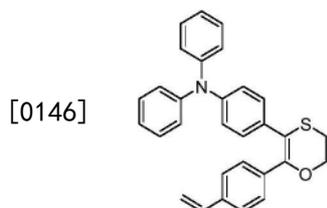
[0141] 在惰性气体保护下,将2-(4-(二苯基氨基)苯基)-2-羟基-1-(4'-乙烯基-[1,1'-联苯基]-4-基)乙酮(2mmol)、巯基乙醇(0.5mL)、甲苯(5mL)、三甲基硅氯(0.5mL)加入到25mL的三口瓶中,回流反应6h。真空除溶剂,柱层析(石油醚/乙酸乙酯=4:1)纯化得到目标化合物,产率为61%。

[0142] 结构表征如下:

[0143] ^1H NMR (400MHz, CDCl_3) δ 7.55 (d, $J=8.4\text{Hz}$, 2H), 7.49 (d, $J=8.2\text{Hz}$, 2H), 7.42 (d, $J=8.6\text{Hz}$, 2H), 7.28-7.22 (m, 6H), 7.14 (d, $J=8.8\text{Hz}$, 2H), 7.12-7.07 (m, 4H), 7.02 (t, $J=7.3\text{Hz}$, 2H), 6.92 (d, $J=8.6\text{Hz}$, 2H), 6.77 (dd, $J=17.6, 10.9\text{Hz}$, 1H), 5.81 (dd, $J=17.6, 0.8\text{Hz}$, 1H), 5.49-5.18 (m, 1H), 4.62-4.49 (m, 2H), 3.32-3.11 (m, 2H)。

[0144] 实施例6

[0145] N,N-二苯基-4-(2-乙烯基苯基-5,6-二氢-1,4-氧硫杂环己二烯基)苯胺:



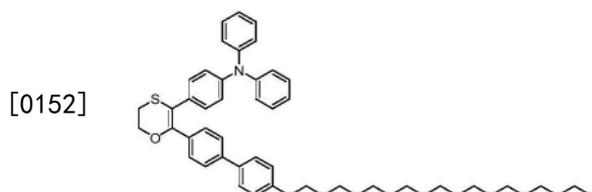
[0147] 合成方法同实施例5,用4-乙烯基苯乙酮替代实施例5中的4-乙烯基联苯乙酮,即得目标化合物,第三步产品收率为58%。

[0148] 结构表征如下:

[0149] ^1H NMR (400MHz, CDCl_3) δ 7.33-7.22 (m, 8H), 7.20-7.11 (m, 6H), 7.06 (dd, $J=10.5, 4.2\text{Hz}$, 2H), 7.00-6.94 (m, 2H), 6.80-6.64 (m, 1H), 5.78 (dd, $J=17.6, 0.8\text{Hz}$, 1H), 5.33-5.22 (m, 1H), 4.59-4.46 (m, 2H), 3.31-3.19 (m, 2H)。

[0150] 实施例7

[0151] 4-(2-(4'-十九烷基-[1,1'-联苯]-4-基)-5,6-二氢-1,4-氧硫杂环己二烯基)-N,N-二苯基苯胺:



[0153] 合成方法同实施例5,用4-十九烷基联苯乙酮替代实施例5中的4-乙烯基联苯乙酮,即得目标化合物,第三步产品收率为56%。

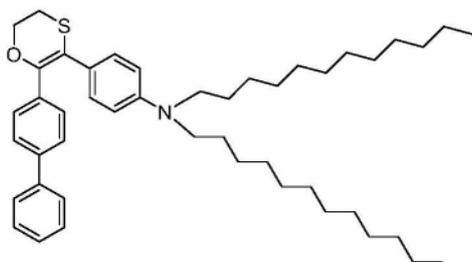
[0154] 结构表征如下:

[0155] ^1H NMR (400MHz, CDCl_3) δ 7.50 (d, $J=8.1\text{Hz}$, 2H), 7.41 (d, $J=8.4\text{Hz}$, 2H), 7.27-7.24 (m, 6H), 7.16-7.07 (m, 8H), 7.02 (t, $J=7.3\text{Hz}$, 2H), 6.93 (dd, $J=8.8, 2.1\text{Hz}$, 2H), 4.58-4.54 (m, 2H), 3.30-3.25 (m, 2H), 2.72-2.58 (m, 2H), 1.68-1.62 (m, 2H), 1.28 (s, 32H), 0.91 (t, $J=6.8\text{Hz}$, 3H)。

[0156] 实施例8

[0157] 4-(2-([1,1'-联苯]-4-基)-5,6-二氢-1,4-氧硫杂环己二烯基)-N,N-二十二烷基苯胺:

[0158]



[0159] 合成方法同实施例4,用N,N-正十二烷基苯胺替代实施例4中的N,N-二苯乙基苯胺,即得目标化合物,第三步产品收率为57%。

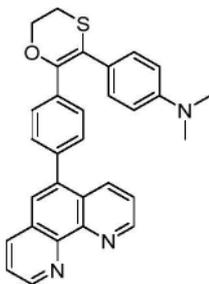
[0160] 结构表征如下:

[0161] $^1\text{H NMR}$ (400MHz, CDCl_3) δ 7.57 (dt, $J=3.1, 1.9\text{Hz}$, 2H), 7.45-7.38 (m, 4H), 7.35-7.31 (m, 1H), 7.31-7.29 (m, 2H), 7.14-7.06 (m, 2H), 6.50 (t, $J=5.9\text{Hz}$, 2H), 4.58-4.49 (m, 2H), 3.31-3.16 (m, 6H), 1.57 (d, $J=5.6\text{Hz}$, 4H), 1.30 (d, $J=10.4\text{Hz}$, 36H), 0.91 (t, $J=6.9\text{Hz}$, 6H)。

[0162] 实施例9

[0163] 4-(2-4-(1,10-邻菲咯啉-5-基)苯基-5,6-二氢-1,4-氧硫杂环己二烯基)-N,N-二甲基苯胺:

[0164]



[0165] 合成方法同实施例1,用4-(1,10-邻菲咯啉)苯乙酮替代实施例1中的4-溴苯乙酮,即得目标化合物,第三步产品收率为52%。

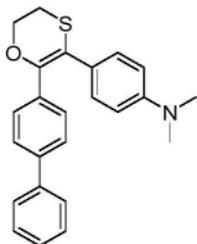
[0166] 结构表征如下:

[0167] $^1\text{H NMR}$ (400MHz, CDCl_3) δ 9.19 (d, $J=4.2\text{Hz}$, 2H), 8.33-8.14 (m, 2H), 7.70 (s, 1H), 7.63 (dt, $J=18.4, 9.2\text{Hz}$, 1H), 7.58-7.47 (m, 1H), 7.44-7.33 (m, 2H), 7.33-7.27 (m, 2H), 7.16 (dd, $J=22.4, 8.8\text{Hz}$, 2H), 6.64 (d, $J=8.7\text{Hz}$, 2H), 4.71-4.45 (m, 2H), 3.36-3.19 (m, 2H), 2.95 (s, 6H)。

[0168] 实施例10

[0169] 4-(2-([1,1'-联苯]-4-基)-5,6-二氢-1,4-氧硫杂环己二烯基)-N,N-二甲基苯胺:

[0170]



[0171] 合成方法同实施例1,用4-联苯乙酮替代实施例1中的4-溴苯乙酮,即得目标化合

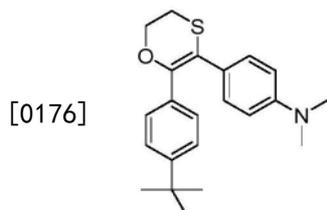
物,第三步产品收率为49%。

[0172] 结构表征如下:

[0173] $^1\text{H NMR}$ (400MHz, CDCl_3) δ 7.56 (d, $J=7.6\text{Hz}$, 2H), 7.52-7.35 (m, 4H), 7.34-7.30 (m, 1H), 7.28 (s, 2H), 7.13 (t, $J=15.9\text{Hz}$, 2H), 6.60 (d, $J=8.5\text{Hz}$, 2H), 4.61-4.46 (m, 2H), 3.33-3.19 (m, 2H), 3.07-2.76 (m, 6H)。

[0174] 实施例11

[0175] 4-(2-(4-叔丁基苯基)-5,6-二氢-1,4-氧硫杂环己二烯基)-N,N-二甲基苯胺:



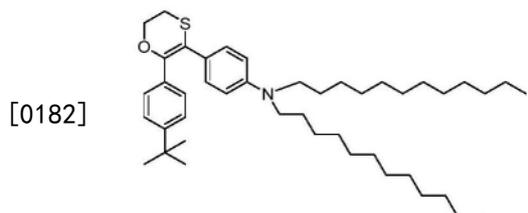
[0177] 合成方法同实施例1,用4-叔丁基苯乙酮替代实施例1中的4-溴苯乙酮,即得目标化合物,第三步产品收率为62%。

[0178] 结构表征如下:

[0179] $^1\text{H NMR}$ (400MHz, CDCl_3) δ 7.22-7.08 (m, 6H), 6.60 (d, $J=8.8\text{Hz}$, 2H), 4.58-4.43 (m, 2H), 3.28-3.17 (m, 2H), 2.94 (s, 6H), 1.26 (s, 9H)。

[0180] 实施例12

[0181] 4-(2-(4-叔丁基苯基)-5,6-二氢-1,4-氧硫杂环己二烯基)-N,N-十二烷基苯胺:



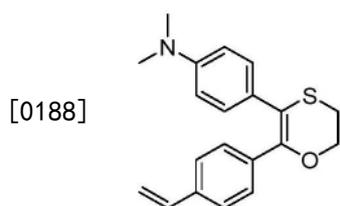
[0183] 合成方法同实施例11,用N,N-正十二烷基苯胺替代实施例11中的N,N-正甲基苯胺,即得目标化合物,第三步产品收率为53%。

[0184] 结构表征如下:

[0185] $^1\text{H NMR}$ (400MHz, CDCl_3) δ 7.28 (s, 1H), 7.19-7.12 (m, 8H), 7.24-6.93 (m, 12H), 7.10-7.05 (m, 4H), 6.48 (d, $J=8.9\text{Hz}$, 4H), 6.48 (d, $J=8.9\text{Hz}$, 4H), 4.50 (dd, $J=5.1, 3.8\text{Hz}$, 4H), 4.50 (dd, $J=5.1, 3.8\text{Hz}$, 4H), 3.28-3.15 (m, 12H), 3.31-3.16 (m, 12H), 1.57 (s, 9H), 1.57 (s, 8H), 1.45-1.30 (m, 23H), 1.35-1.27 (m, 71H), 1.30 (s, 16H), 1.28 (d, $J=7.7\text{Hz}$, 85H), 0.91 (t, $J=6.9\text{Hz}$, 12H), 0.91 (t, $J=6.9\text{Hz}$, 12H), 0.06-0.05 (m, 2H)。

[0186] 实施例13

[0187] N,N-二甲基-4-(2-(4-乙烯基苯基)-5,6-二氢-1,4-氧硫杂环己二烯基)苯胺:



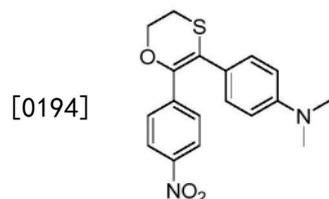
[0189] 合成方法同实施例1,用4-乙烯基苯乙酮替代实施例1中的4-溴苯乙酮,即得目标化合物,第三步产品收率为54%。

[0190] 结构表征如下:

[0191] $^1\text{H NMR}$ (400MHz, CDCl_3) δ 7.22-7.08 (m, 6H), 6.59 (d, $J=8.6\text{Hz}$, 2H), 5.69 (d, $J=17.6\text{Hz}$, 1H), 5.20 (d, $J=10.9\text{Hz}$, 1H), 4.55-4.47 (m, 2H), 3.27-3.20 (m, 2H), 2.94 (s, 6H)。

[0192] 实施例14

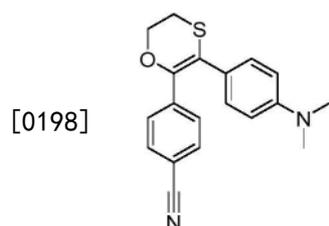
[0193] N,N-二甲基-4-(2-(4-硝基苯基)-5,6-二氢-1,4-氧硫杂环己二烯基)苯胺:



[0195] 合成方法同实施例1,用4-硝基苯乙酮替代实施例1中的4-溴苯乙酮,即得目标化合物,第三步产品收率为50%。

[0196] 实施例15

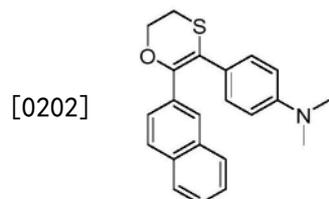
[0197] 4-(3-(4-(二甲基氨基)苯基)-5,6-二氢-1,4-氧硫杂环己二烯-2-基)苄腈:



[0199] 合成方法同实施例1,用4-氰基苯乙酮替代实施例1中的4-溴苯乙酮,即得目标化合物,第三步产品收率为62%。

[0200] 实施例16

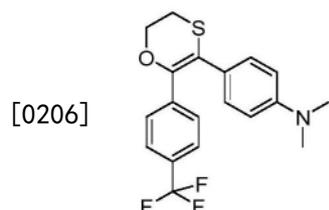
[0201] N,N-二甲基-4-(2-萘基)-5,6-二氢-1,4-氧硫杂环己二烯基)苯胺:



[0203] 合成方法同实施例1,用4-萘基乙酮替代实施例1中的4-溴苯乙酮,即得目标化合物,第三步产品收率为58%。

[0204] 实施例17

[0205] N,N-二甲基-4-(2-(4-三氟甲基)苯基)-5,6-二氢-1,4-氧硫杂环己二烯基)苯胺:



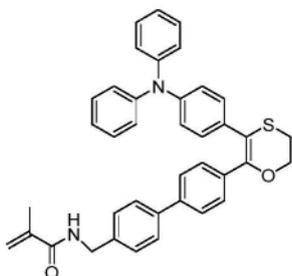
[0207] 合成方法同实施例1,用4-三氟甲基苯乙酮替代实施例1中的4-溴苯乙酮,即得目

标化合物,第三步产品收率为47%。

[0208] 实施例18

[0209] N-((4'-(3-(4-(二苯基氨基)苯基)-5,6-二氢-1,4-氧硫杂环己二烯-2-基)-[1,1'-联苯基]-4-基)甲基)甲基丙烯酰胺:

[0210]

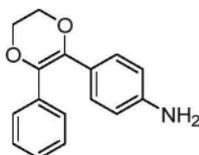


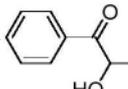
[0211] 合成方法同实施例5,用N-((4'-乙酰基-[1,1'-联苯]-4-基)甲基)甲基丙烯酰胺替代实施例5中的4-乙烯基联苯乙酮,即得目标化合物,第三步产品收率为52%。

[0212] 实施例19

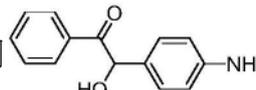
[0213] 4-(3-苯基-5,6-二氢-1,4-二恶英-2-基)苯胺:

[0214]



[0215] (1) 2,2-二羟基苯乙酮  的合成:

[0216] 将苯乙酮 (20mmol, 1eq)、SeO₂ (30mmol, 1.5eq) 加入到含有二恶烷:水=30:1 (20mL) 的100mL单口瓶中,100°C反应5h。过滤反应液,真空除溶剂,加水搅拌直至固体出现,过滤,在石油醚中打浆过滤得产品2,2-二羟基苯乙酮。

[0217] (2) 2-(4-氨基苯基)-2-羟基-1-苯乙酮  的合成:

[0218] 将2,2-二羟基苯乙酮 (10mmol, 1eq)、苯胺 (10mmol, 1eq) 加入到100mL的单口瓶中,再加入苯 (15mL),回流反应18h。真空除溶剂,柱层析(石油醚/二氯甲烷=4:1)纯化得到产品2-(4-氨基苯基)-2-羟基-1-苯乙酮。

[0219] (3) 4-(3-苯基-5,6-二氢-1,4-二恶英-2-基)苯胺的合成:

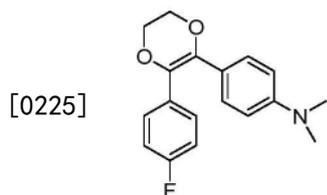
[0220] 将2-(4-氨基苯基)-2-羟基-1-苯乙酮 (2mmol)、乙二醇 (0.5mL)、甲苯 (5mL)、三甲基硅氯 (0.5mL) 加入到25mL的三口瓶中,回流反应6h。真空除溶剂,柱层析(石油醚/乙酸乙酯=4:1)纯化得到目标化合物,产率为58%。

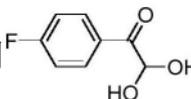
[0221] 结构表征如下:

[0222] ¹H NMR (400MHz, CDCl₃) δ7.32-7.23 (m, 2H), 7.14-7.01 (m, 5H), 6.59 (d, J=4.7Hz, 2H), 4.57-4.40 (m, 2H), 3.26-3.16 (m, 2H)。

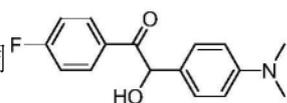
[0223] 实施例20

[0224] 4-(3-(4-氟苯基)-5,6-二氢-1,4-二恶英-2-基)-N,N-二甲基苯胺:



[0226] (1) 1-(4-氟苯基)-2,2-二羟基乙酮  的合成:

[0227] 将4-氟苯乙酮(20mmol, 1eq)、 SeO_2 (30mmol, 1.5eq) 加入到含有二恶烷:水=30:1(20mL)的100mL单口瓶中, 100°C反应5h。过滤反应液, 真空除溶剂, 加水搅拌直至固体出现, 过滤, 在石油醚中打浆过滤得产品1-(4-氟苯基)-2,2-二羟基乙酮。

[0228] (2) 1-(4-氟苯基)-2-(4-(二甲氨基)苯基)-2-羟基乙酮  的合成:

[0229] 将1-(4-氟苯基)-2,2-二羟基乙酮(10mmol, 1eq)、N,N-二甲基苯胺(10mmol, 1eq) 加入到100mL的单口瓶中, 再加入苯(15mL), 回流反应18h。真空除溶剂, 柱层析(石油醚/二氯甲烷=4:1)纯化得到产品1-(4-氟苯基)-2-(4-(二甲氨基)苯基)-2-羟基乙酮。

[0230] (3) 4-(3-(4-氟苯基)-5,6-二氢-1,4-二恶英-2-基)-N,N-二甲基苯胺的合成:

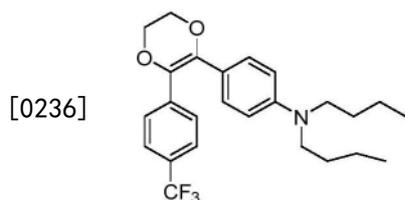
[0231] 在惰性气体保护下, 将1-(4-氟苯基)-2-(4-(二甲氨基)苯基)-2-羟基乙酮(2mmol)、乙二醇(0.5mL)、甲苯(5mL)、三甲基硅氯(0.5mL) 加入到25mL的三口瓶中, 回流反应8h。真空除溶剂, 柱层析(石油醚/乙酸乙酯=4:1)纯化得到目标化合物, 产率为58%。

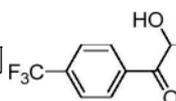
[0232] 结构表征如下:

[0233] $^1\text{H NMR}$ (400MHz, CDCl_3) δ 7.32-7.23 (m, 2H), 7.14-7.08 (m, 4H), 6.51 (d, $J=4.7\text{Hz}$, 2H), 4.57-4.40 (d, 2H), 3.26-3.13 (d, 2H), 2.95 (s, 6H)。

[0234] 实施例21

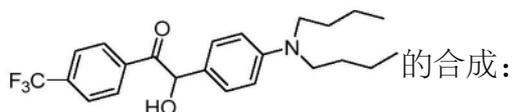
[0235] N,N-二丁基-4-(3-(4-(三氟甲基)苯基)-5,6-二氢-1,4-二恶英-2-基)苯胺:



[0237] (1) 1-(4-三氟甲基苯基)-2,2-二羟基乙酮  的合成:

[0238] 将4-三氟甲基苯乙酮(20mmol, 1eq)、 SeO_2 (30mmol, 1.5eq) 加入到含有二恶烷:水=40:1(20mL)的100mL单口瓶中, 90°C反应6h。过滤反应液, 真空除溶剂, 加水搅拌直至固体出现, 过滤, 在石油醚中打浆过滤得产品1-(4-三氟甲基苯基)-2,2-二羟基乙酮。

[0239] (2) 1-(4-三氟甲基苯基)-2-(4-(二丁基氨基)苯基)-2-羟基乙酮



[0240] 将1-(4--三氟甲基苯基)-2,2-二羟基乙酮(10mmol, 1eq)、N,N-正二丁基苯胺(10mmol, 1eq)加入到100mL的单口瓶中,再加入苯(15mL),回流反应20h。真空除溶剂,柱层析(石油醚/二氯甲烷=4:1)纯化得到产品1-(4--三氟甲基苯基)-2-(4-(二丁基氨基)苯基)-2-羟基乙酮。

[0241] (3)N,N-二丁基-4-(3-(4-(三氟甲基)苯基)-5,6-二氢-1,4-二恶英-2-基)苯胺的合成:

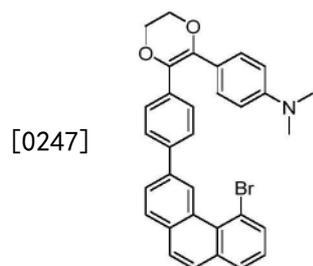
[0242] 在惰性气体保护下,将1-(4--三氟甲基苯基)-2-(4-(二丁基氨基)苯基)-2-羟基乙酮(2mmol)、乙二醇(0.5mL)、甲苯(5mL)、三甲基硅氯(0.5mL)加入到25mL的三口瓶中,回流反应6h。真空除溶剂,柱层析(石油醚/乙酸乙酯=4:1)纯化得到目标化合物,产率为59%。

[0243] 结构表征如下:

[0244] $^1\text{H NMR}$ (400MHz, CDCl_3) δ 7.13 (d, $J=8.3\text{Hz}$, 2H), 7.08-7.02 (m, 2H), 6.98 (d, $J=8.3\text{Hz}$, 2H), 6.47 (d, $J=8.9\text{Hz}$, 2H), 4.56-4.43 (m, 2H), 3.32-3.15 (m, 2H), 1.82 (d, $J=7.3\text{Hz}$, 4H), 1.35 (dt, $J=15.2, 7.2\text{Hz}$, 8H), 0.96 (t, $J=7.3\text{Hz}$, 6H)。

[0245] 实施例22

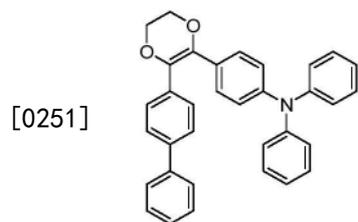
[0246] 4-(3-(4-(5-溴菲-3-基)苯基)-5,6-二氢-1,4-二恶英-2-基)-N,N-二甲基苯胺:



[0248] 合成方法同实施例20,用4-(5-溴菲-3-基)苯乙酮替代实施例20中的4-氟苯乙酮,即得目标化合物,第三步产品收率为54%。

[0249] 实施例23

[0250] 4-(3-([1,1'-联苯]-4-基)-5,6-二氢-1,4-二恶英-2-基)-N,N-二苯基苯胺:



[0252] 合成方法同实施例20,用联苯乙酮替代实施例20中的4-氟苯乙酮,N,N-二苯基苯胺替代实施例20中的N,N-二甲基苯胺,即得目标化合物,第三步产品收率为56%。

[0253] 综上所述:本发明提供的合成方法采用苯乙酮衍生物和苯胺衍生物作为原料,原料廉价易得,可按需设计合成多种分子结构的光化学缓存剂,且合成工艺高效简单,后处理简便,生产成本低,有利于光化学长余辉材料的应用推广。

[0254] 以上表述仅为本发明的优选方式,应当指出,对本领域的普通技术人员来说,在不脱离本发明创造构思的前提下,还可以做出若干变形和改进,这些也应视为发明的保护范围之内。