(12) **BẢN MÔ TẢ SÁNG CHẾ THUỘC BẰNG ĐỘC QUYỀN SÁNG CHẾ**

(19) **Cộng hòa xã hội chủ nghĩa Việt Nam (VN)**
CỤC SỞ HỮU TRÍ TUỆ

(11) **1-0022889**

(51)[7] **C07D 307/46**, 311/78, 333/78, 407/06, 409/06

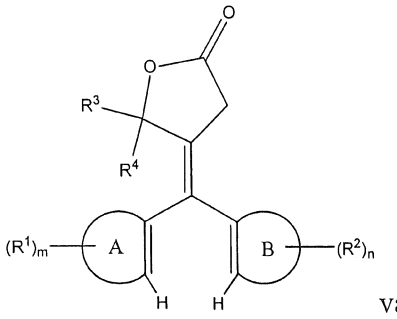
(13) **B**

(21) 1-2013-01807
(22) 08.12.2011
(86) PCT/US2011/063905 08.12.2011
(87) WO2012/082513 21.06.2012
(30) 61/459,675 16.12.2010 US
13/313,602 07.12.2011 US
(45) 27.01.2020 382
(43) 25.10.2013 307
(73) TRANSITIONS OPTICAL, INC. (US)
9251 Belcher Road, Pinellas Park, Florida 33782, United States of America
(72) HE, Meng (US), DABIDEEN, Darrin, R. (US), XU, Ruisong (US), KUMAR, Anil (US)
(74) Công ty Cổ phần Sở hữu công nghiệp INVESTIP (INVESTIP)

(54) HỢP CHẤT LACTON VÀ PHƯƠNG PHÁP ĐIỀU CHẾ HỢP CHẤT NÀY

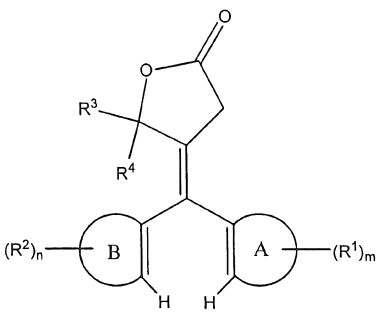
(57) Sáng chế đề cập đến hợp chất lacton có các công thức I và II sau, và phương pháp điều chế các hợp chất lacton này.

I



và

II



Sáng chế cũng đề cập đến phương pháp tạo ra các chất liệu khác từ các hợp chất lacton này, như các hợp chất indenol vòng ngưng tụ (ví dụ, naphtol ngưng tụ indeno), và các hợp chất indenopyran vòng ngưng tụ (ví dụ, naphtopyran ngưng tụ indeno).

Lĩnh vực kỹ thuật được đề cập

Sáng chế đề cập đến các hợp chất lacton, như các hợp chất lacton vòng ngưng tụ, phương pháp tạo ra các hợp chất lacton, và phương pháp tạo ra các chất liệu khác, như các hợp chất indenol vòng ngưng tụ và các hợp chất indenopyran vòng ngưng tụ, từ các hợp chất lacton.

Tình trạng kỹ thuật của sáng chế

Các hợp chất indenol vòng ngưng tụ, như các naphtol ngưng tụ indeno, có nhiều ứng dụng, như làm hợp chất trung gian trong tổng hợp các hợp chất và chất liệu đổi màu theo ánh sáng, như indenopyran vòng ngưng tụ, bao gồm naphtopyran ngưng tụ indeno. Các chất liệu đổi màu theo ánh sáng, như naphtopyran ngưng tụ indeno, khi phản ứng với các bước sóng nhất định của bức xạ điện từ (hoặc "bức xạ quang hóa"), thường trải qua tự chuyển hóa từ dạng hoặc trạng thái này sang dạng khác, với mỗi dạng có quang phổ hấp thụ đặc trưng hoặc riêng biệt của nó. Thông thường, khi tiếp xúc với bức xạ quang hóa, nhiều chất liệu đổi màu theo ánh sáng bị chuyển từ dạng đóng, tương ứng với trạng thái bất hoạt (hoặc mất màu, ví dụ, gần như không màu) của chất liệu đổi màu theo ánh sáng, sang dạng mở, tương ứng với trạng thái hoạt hóa (hoặc có màu) của chất liệu đổi màu theo ánh sáng. Khi không tiếp xúc với bức xạ quang hóa, chất liệu đổi màu theo ánh sáng này chuyển ngược lại từ trạng thái hoạt hóa (hoặc có màu), về trạng thái bất hoạt (hoặc mất màu). Các chế phẩm và vật dụng, như thấu kính đeo mắt, chứa chất liệu đổi màu theo ánh sáng hoặc có chất liệu đổi màu theo ánh sáng được sử dụng trong đó (ví dụ, ở dạng chế phẩm phủ đổi màu theo ánh sáng) thường thể hiện các trạng thái không màu (ví du, trong suốt) và có màu tương ứng với các trạng thái không màu và có màu của chất liệu đổi màu theo ánh sáng chứa hoặc được sử dụng trong đó.

Các chất liệu naphtol ngưng tụ indeno thường được điều chế bằng sơ đồ tổng hợp bao gồm phản ứng của benzophenon với dialkyl suxinat, mà thường gọi là đường phản ứng Stobbe. Khi các benzophenon không đối xứng được sử dụng, hỗn hợp của các chất liệu naphtol ngưng tụ indeno thường có được từ đường phản ứng Stobbe này.

Hỗn hợp các naphtol ngưng tụ indeno phải được tách riêng để phân lập naphtol ngưng tụ indeno mong muốn. Naphtol ngưng tụ indeno được phân lập sau đó có thể được sử dụng trong các phản ứng tiếp theo (ví dụ, trong việc tổng hợp naphtopyran ngưng tụ indeno đổi màu theo ánh sáng). Các bước tách và phân lập thường làm giảm đáng kể hiệu suất tương ứng với chất liệu naphtol ngưng tụ indeno mong muốn. Ngoài ra, đường phản ứng Stobbe có thể bao gồm hai bước đóng vòng riêng rẽ, thường được tiếng hành ở thời điểm riêng rẽ và trong các bình phản ứng riêng rẽ.

Một số chất liệu đổi màu theo ánh sáng, như naphtopyran ngưng tụ indeno đổi màu theo ánh sáng có thể đắt, và về mặt kinh tế, thường mong muốn giảm được chi phí liên quan đến việc tổng hợp các chất liệu này.

Tồn tại nhu cầu phát triển chất liệu mới, như các hợp chất trung gian, và các phương pháp mới sử dụng các chất liệu mới phát triển này, để tạo ra, ví dụ, các naphtol ngưng tụ indeno cad các chất liệu liên quan. Ngoài ra, tồn tại nhu cầu rằng các chất liệu mới phát triển này sẽ tạo được những cải tiến, như hiệu suất cao hơn, giảm số các bước tổng hợp, và giảm chi phí liên quan đến các phương pháp tổng hợp trước đây.

WO 00/14082 đề cập đến các dẫn xuất diaryl metyliden furan và việc sử dụng của chúng trong việc chữa bệnh, đặc biệt là làm các thuốc có các tính chất chống viêm, giảm đau và ngăn ngừa ung thư theo phương pháp hoá học.

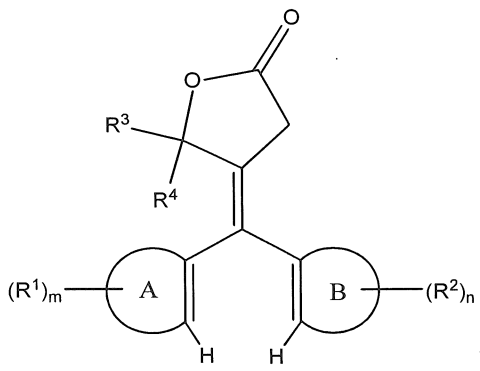
WO2010065393 (A1) bộc lộ hợp chất đổi màu theo ánh sáng có thể là pyran, oxazin, hoặc fulgide.

DE 199 02 771 mô tả các hợp chất spiroflorenopyran đổi màu theo ánh sáng.

Bản chất kỹ thuật của sáng chế

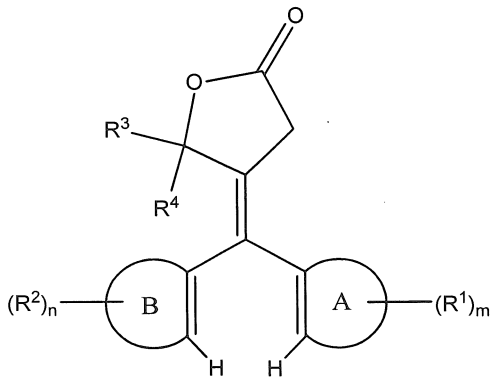
Mục đích của sáng chế là đề xuất hợp chất lacton được chọn từ các hợp chất lacton có ít nhất một trong số các hợp chất có công thức I và II sau:

I



và

II



Trong các hợp chất có công thức I và II, vòng-A và vòng-B độc lập được chọn từ aryl không được thế, aryl được thế, aryl vòng ngưng tụ không được thế, aryl vòng ngưng tụ được thế, heteroaryl không được thế, và heteroaryl được thế.

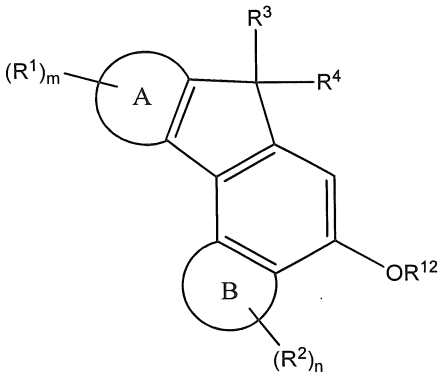
Trong hợp chất có công thức I và II, m và n độc lập được chọn từ 0 đến trị số tương ứng với số vị trí lần lượt trên Vòng-A và Vòng-B, mà nhóm R^1 hoặc nhóm R^2 có thể được liên kết vào. Thông thường, m và n độc lập là 0 đến 4. Các vị trí trên Vòng-A mà nhóm R^1 không được liên kết vào, có thể có các nhóm hydro liên kết vào đó. Tương tự, các vị trí trên Vòng-B mà nhóm R^2 không được liên kết vào, có thể có các nhóm hydro liên kết vào đó. Ngoài ra, R^1 đối với mỗi m, và R^2 đối với mỗi n, trong mỗi trường hợp độc lập được chọn từ: hydrocarbyl tùy ý được ngắt mạch bởi ít nhất một nhóm -O-, -S-, -C(O)-, -C(O)O-, -S(O)-, -SO_2-, -N(R_{11}')- trong đó R_{11}' được chọn từ nguyên tử hydro, hydrocarbyl hoặc hydrocarbyl được thế, và hỗn hợp của hai hoặc nhiều nhóm này; hydrocarbyl

được thế tùy ý được ngắt mạch bởi ít nhất một nhóm -O-, -S-, -C(O)-, -C(O)O-, -S(O)-, -SO_2-, -N(R_{11}')- trong đó R_{11}' được chọn từ nguyên tử hydro, hydrocarbyl hoặc hydrocarbyl được thế, và hỗn hợp của hai hoặc nhiều nhóm này; halogen; xyano; và -N(R_{11}')R_{12}', trong đó R_{11}' và R_{12}' độc lập được chọn từ nguyên tử hydro, hydrocarbyl hoặc hydrocarbyl được thế, hoặc R_{11}' và R_{12}' cùng nhau tạo thành cấu trúc vòng tùy ý bao gồm ít nhất một nguyên tử khác loại.

Các nhóm R^3 và R^4 của hợp chất có công thức I và II độc lập được chọn từ: hydro; hydrocarbyl tùy ý được ngắt mạch bởi ít nhất một nhóm -O-, -S-, -C(O)-, -C(O)O-, -S(O)-, -SO_2-, và -N(R_{11}')- trong đó R_{11}' được chọn từ nguyên tử hydro, hydrocarbyl hoặc hydrocarbyl được thế; và hydrocarbyl được thế tùy ý được ngắt mạch bởi ít nhất một nhóm -O-, -S-, -C(O)-, -C(O)O-, -S(O)-, -SO_2-, và -N(R_{11}')- trong đó R_{11}' được chọn từ nguyên tử hydro, hydrocarbyl hoặc hydrocarbyl được thế; hoặc R^3 và R^4 cùng nhau tạo thành cấu trúc vòng tùy ý bao gồm ít nhất một nguyên tử khác loại. Một hoặc nhiều R^1, R^2, R^3 và R^4 trong tưng trường hợp có thể độc lập là một hoặc nhiều tiền chất của các nhóm đó như được mô tả trên đây và sau đây trong, ví dụ, các hợp chất có công thức I và II.

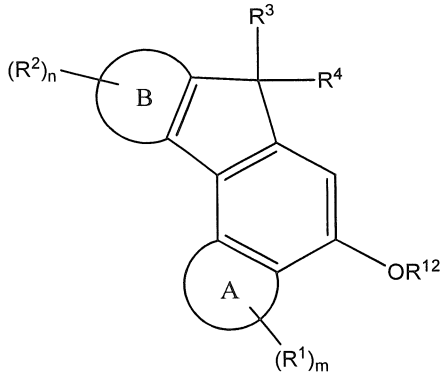
Sáng chế cũng đề xuất phương pháp điều chế hợp chất indenol vòng ngưng tụ có ít nhất một trong số các công thức III và III-2 sau:

III



và

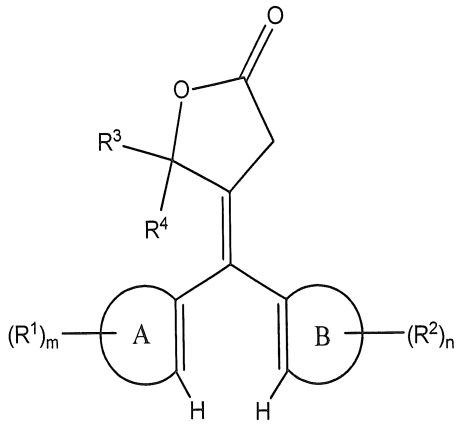
III-2



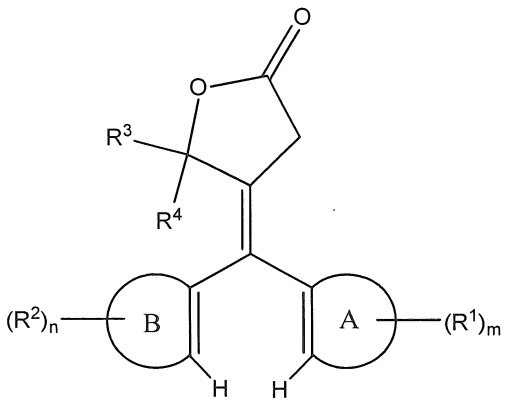
Trong các hợp chất có công thức III và III-2, Vòng-A, Vòng-B, m, n, R^1, R^2, R^3 và R^4 mỗi nhóm là như được mô tả trên đây với các hợp chất lacton có các công thức I và II. Theo cách khác, một hoặc nhiều R^1, R^2, R^3 và R^4 trong từng trường hợp có thể độc lập là một hoặc nhiều tiền chất của các nhóm đó như được mô tả trên đây và sau đây với, ví dụ, các công thức I và II. Nhóm R^{12} của các công thức III và III-2 được chọn từ nguyên tử hydro, -C(O)-R^{13} và -S(O)(O)R^{13}, trong đó R^{13} được chọn từ hydrocarbyl và halohydrocarbyl.

Phương pháp điều chế hợp chất indenol vòng ngưng tụ có các công thức III và III-2 bao gồm, bước chuyển hóa hợp chất lacton được chọn từ các hợp chất lacton có ít nhất một trong các công thức I và II, thành hợp chất trung gian axit bao gồm hợp chất trung gian axit có ít nhất một trong số các công thức IV và IV-2:

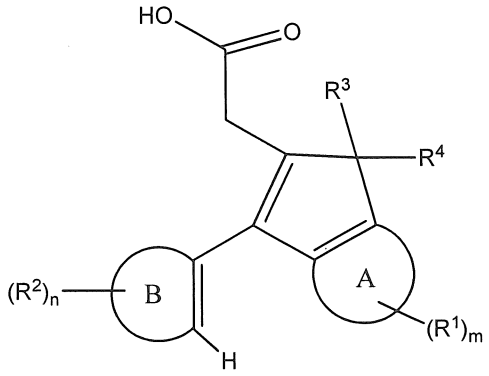
I



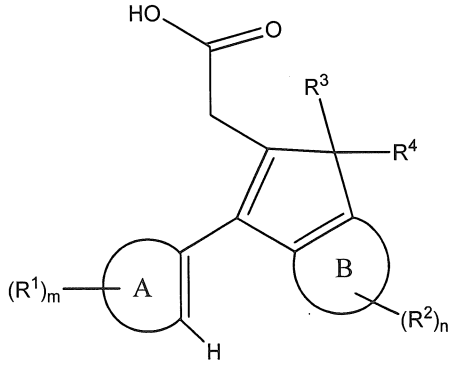
II



IV



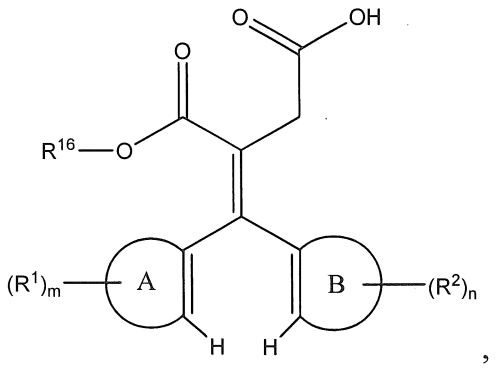
IV-2



Phương pháp điều chế hợp chất indenol vòng ngưng tụ có công thức III hoặc III-2, còn bao gồm bước chuyển hóa hợp chất trung gian axit có công thức IV hoặc IV-2 thành hợp chất vòng ngưng tụ indeno tương ứng có công thức III hoặc III-2.

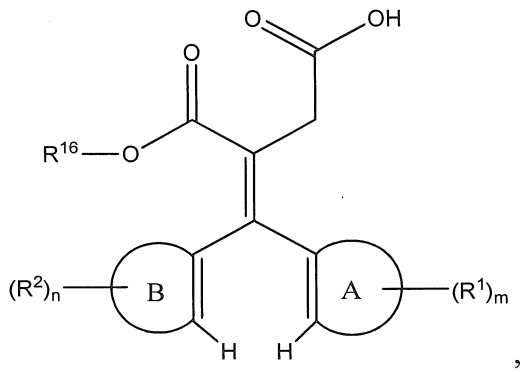
Sáng chế cũng đề xuất phương pháp điều chế hợp chất lacton có ít nhất một trong số các công thức I và II, như được mô tả trên đây. Phương pháp này bao gồm, bước cho este của axit có ít nhất một trong các công thức VI và VII phản ứng với ít nhất một trong số (i) chất khử hydrua kim loại, và/hoặc (ii) chất ái nhân có ít nhất một trong số các công thức VIII và IX, nhờ đó tạo ra hợp chất lacton. Các hợp chất có công thức VI, VII, VIII và IX là như sau:

VI



,

VII



,

VIII IX

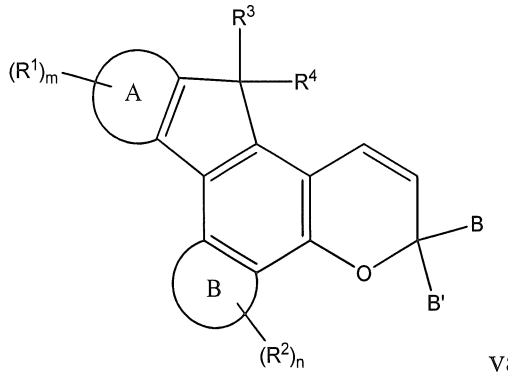
$R^{3'}M^1$ và $R^{4'}M^2$.

Trong các công thức VI, VII, VIII và IX: R^{16} được chọn từ hydrocarbyl và hydrocarbyl được thế; $R^{3'}$ là nhóm ái nhân của R^3 như được mô tả trong các hợp chất có công thức I và II; $R^{4'}$ là nhóm ái nhân của R^4 như được mô tả trong các hợp chất có công thức I và II; và M^1 và M^2 độc lập được chọn từ $Si(R^{18})_3$, trong đó mỗi R^{18} độc lập được chọn từ C_1-C_8 alkyl, hoặc M^1 và M^2 mỗi nhóm

độc lập là ion đối bao gồm kim loại được chọn từ Mg, Li, Mn, Cu, Zn, Al, Ti, Ln, và hỗn hợp của chúng.

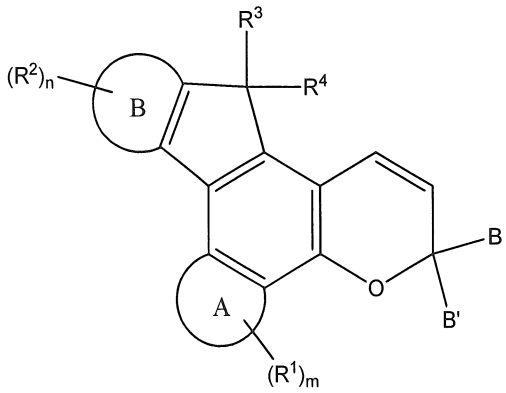
Sáng chế cũng đề xuất, phương pháp tạo ra các hợp chất indenopyran vòng ngưng tụ có các công thức X và X-2 sau:

X



và

X-2



Trong các công thức X và X-2, Vòng-A, Vòng-B, m, n, R^1, R^2, R^3 và R^4 mỗi nhóm là như được mô tả trên đây, ví dụ, đối với các hợp chất lacton có các công thức I và II. Theo cách khác, một hoặc nhiều R^1, R^2, R^3 và R^4 trong từng trường hợp có thể độc lập là một hoặc nhiều tiền chất của các nhóm đó như được mô tả trên đây và sau đây trong, ví dụ, các công thức I, II, III và III-2.

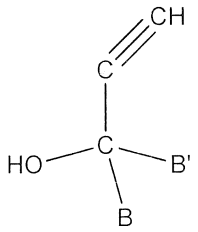
Các nhóm B và B' có công thức X và X-2 độc lập được chọn từ aryl không được thế, aryl được thế, heteroaryl không được thế, heteroaryl được thế, polyalkoxy, và polyalkoxy có nhóm trùng hợp được. Theo cách khác, B và B', của các công thức X và X-2, có thể cùng nhau tạo thành cấu trúc vòng được

chọn từ floren-9-yliden không được thế, floren-9-yliden được thế, vòng hydrocarbon đơn vòng xoắn no, vòng hydrocarbon hai vòng xoắn no, và vòng hydrocarbon ba vòng.

Phương pháp điều chế hợp chất indenopyran vòng ngưng tụ có các công thức X và X-2 bao gồm bước chuyển hóa hợp chất lacton được chọn từ các hợp chất lacton có ít nhất một trong số các công thức I và II, thành hợp chất trung gian axit bao gồm hợp chất trung gian axit có ít nhất một trong số các công thức IV và IV-2, như được mô tả trên đây. Phương pháp này còn bao gồm bước chuyển hóa hợp chất trung gian axit có công thức IV và/hoặc IV-2 thành hợp chất indenol vòng ngưng tụ tương ứng có công thức III và/hoặc III-2, như được mô tả trên đây.

Phương pháp điều chế hợp chất có công thức X hoặc X-2 còn bao gồm, bước cho hợp chất indenol vòng ngưng tụ có ít nhất một trong số các công thức III và III-2 phản ứng với rượu propargylic có công thức XI sau,

XI



Nhờ đó tạo ra hợp chất có các công thức X và/hoặc X-2. Các nhóm B và B' của rượu propargylic có công thức XI, được mô tả trên đây đối với hợp chất có công thức X hoặc X-2. Theo cách khác, một hoặc nhiều nhóm B và B' có công thức XI, trong từng trường hợp có thể độc lập là một hoặc nhiều tiền chất của các nhóm đó như được mô tả trên đây sau đây đối với, ví dụ, công thức X hoặc X-2.

Mô tả chi tiết sáng chế

Như được sử dụng trong bản mô tả và trong các yêu cầu bảo hộ, thuật ngữ "bức xạ quang hóa" chỉ bức xạ điện từ có khả năng chuyển chất liệu đổi màu theo ánh sáng từ dạng hoặc trạng thái này sang dạng hoặc trạng thái khác.

Như được sử dụng trong bản mô tả và trong các yêu cầu bảo hộ, thuật ngữ "đổi màu theo ánh sáng" chỉ việc có phổ hấp thụ đối với ít nhất bức xạ nhìn thấy thay đổi khi phản ứng với sự hấp thụ ít nhất bức xạ quang hóa. Hơn nữa, như được sử dụng trong bản mô tả thuật ngữ "chất liệu đổi màu theo ánh sáng" chỉ vật chất bất kỳ được làm thích ứng để thể hiện tính các chất đổi màu theo ánh sáng, tức là được làm thích ứng để có phổ hấp thụ đối với ít nhất bức xạ nhìn thấy thay đổi khi phản ứng với sự hấp thụ ít nhất bức xạ quang hóa, và bao gồm ít nhất một hợp chất đổi màu theo ánh sáng.

Như được sử dụng trong bản mô tả và trong các yêu cầu bảo hộ, các nhóm "mạch thẳng hoặc mạch nhánh", như alkyl mạch thẳng hoặc mạch nhánh, được hiểu là bao gồm: nhóm metylen hoặc nhóm metyl; các nhóm mạch thẳng, như các nhóm C_2-C_{20} alkyl mạch thẳng; và các nhóm được phân nhánh thích hợp, như các nhóm C_3-C_{20} mạch nhánh.

Như được sử dụng trong bản mô tả và trong các yêu cầu bảo hộ, thuật ngữ "halo" vá các thuật ngữ tương tự, như nhóm halo, halogen, và nhóm halogen chỉ F, Cl, Br và/hoặc I, như flo, clo, iodo, bromo và/hoặc iodo.

Trừ khi được quy định khác, tất cả các phạm vi hoặc tỷ lệ được bộc lộ trong bản mô tả được hiểu là bao gồm bất kỳ và tất cả các khoảng phụ và tỷ lệ phụ gộp vào trong đó. Ví dụ, khoảng hoặc tỷ lệ "từ 1 đến 10" được xem là bao gồm bất kỳ và tất cả các khoảng phụ nằm giữa (và bao gồm) trị số nhỏ nhất 1 và trí số lớn nhất 10; tức là, tất cả các khoảng phụ hoặc tỷ lệ phụ bắt đầu bằng trị số nhỏ nhất 1 hoặc lớn hơn hơn và kết thúc bằng trị số lớn nhất 10 hoặc nhỏ hơn, như, nhưng không chỉ giới hạn ở, từ 1 đến 6,1, từ 3,5 đến 7,8, và từ 5,5 đến 10.

Như được sử dụng trong bản mô tả và trong các yêu cầu bảo hộ, các mạo từ "một" bao gồm cả số nhiều được hạn chế một cách rõ ràng ở một.

Không như trong các ví dụ thực hiện, hoặc khi không được quy định khác, tất cả các số thể hiện số lượng của các thành phần, điều kiến phản ứng, v.v. dùng trong bản mô tả và các yêu cầu bảo hộ được hiểu trong mọi tình huống bằng thuật ngữ "khoảng"

Nhiều nhóm khác nhau của các hợp chất và hợp chất trung gian được mô tả trên đây và sau đây, ví dụ các nhóm R^1, R^2, R^3 và R^4 của các hợp chất lacton có các công thức I và II, trong từng trường hợp có thể độc lập được chọn từ hydrocarbyl và hydrocarbyl được thế.

Như được sử dụng trong bản mô tả và trong các yêu cầu bảo hộ thuật ngữ "hydrocarbyl" và các thuật ngữ tương tự, như "phần tử thế hydrocarbyl" và "nhóm hydrocarbyl" chỉ C_1-C_{20} alkyl mạch thẳng hoặc mạch nhánh (ví dụ, C_1-C_{10} alkyl mạch thẳng hoặc mạch nhánh); C_2-C_{20} alkenyl mạch thẳng hoặc mạch nhánh (ví dụ, C_2-C_{10} alkenyl mạch thẳng hoặc mạch nhánh); C_2-C_{20} alkynyl mạch thẳng hoặc mạch nhánh (ví dụ, C_2-C_{10} alkynyl mạch thẳng hoặc mạch nhánh); C_3-C_{12} xycloalkyl (ví dụ, C_3-C_{10} xycloalkyl); C_3-C_{12} heteroxycloalkyl (có ít nhất một nguyên tử khác loại trong vòng); C_5-C_{18} aryl (bao gồm các nhóm aryl nhiều vòng) (ví dụ, C_5-C_{10} aryl); C_5-C_{18} heteroaryl (có ít nhất một nguyên tử khác loại trong vòng thơm); và C_6-C_{24} aralkyl (ví dụ, C_6-C_{10} aralkyl).

Các nhóm alkyl đại diện bao gồm nhưng không chỉ giới hạn ở metyl, etyl, propyl, isopropyl, butyl, isobutyl, sec-butyl, tert-butyl, pentyl, neopentyl, hexyl, heptyl, octyl, nonyl và dexyl. Các nhóm alkenyl đại diện bao gồm nhưng không chỉ giới hạn ở vinyl, alyl và propenyl. Các nhóm alkynyl đại diện bao gồm nhưng không chỉ giới hạn ở etynyl, 1-propynyl, 2-propynyl, 1-butynyl, và 2-butynyl. Các nhóm xycloalkyl đại diện bao gồm nhưng không chỉ giới hạn ở xyclopropyl, xyclobutyl, xyclopentyl, xyclohexyl, và các phần tử thế xyclooctyl. Các nhóm heteroxycloalkyl đại diện bao gồm nhưng không chỉ giới hạn ở tetrahydrofuranyl, tetrahydropyranyl và piperidinyl. Các nhóm aryl đại diện bao gồm nhưng không chỉ giới hạn ở phenyl và naphtyl. Các nhóm heteroaryl đại diện bao gồm nhưng không chỉ giới hạn ở furanyl, pyranyl và pyridinyl. Các nhóm aralkyl đại diện bao gồm nhưng không chỉ giới hạn ở benzyl, và phenetyl.

Thuật ngữ "hydrocarbyl được thế" như được sử dụng trong bản mô tả và trong các yêu cầu bảo hộ chỉ nhóm hydrocarbyl trong đó ít nhất một hydro của nó được thế bằng nhóm không phải hydro, như, nhưng không chỉ giới hạn ở, các nhóm halo, các nhóm hydroxyl, các nhóm ete, các nhóm thiol, các nhóm thio

ete, các nhóm axit carboxylic, các nhóm este của axit carboxylic, các nhóm axit phosphoric, các nhóm este của axit phosphoric, các nhóm axit sulfonic, các nhóm este của axit sulfonic, các nhóm nitro, các nhóm xyano, các nhóm hydrocarbyl (ví dụ, alkyl, alkenyl, alkynyl, xycloalkyl, heteroxycloalkyl, aryl, heteroaryl, và các nhóm aralkyl), và các nhóm amin, như -N(R_{11}')(R_{12}') trong đó R_{11}' và R_{12}' độc lập được chọn từ nguyên tử hydro, hydrocarbyl và hydrocarbyl được thế, hoặc R_{11}' và R_{12}' cùng nhau tạo thành vòng tùy ý bao gồm ít nhất một nguyên tử khác loại (ví dụ, -O- và/hoặc -S-).

Thuật ngữ "hydrocarbyl được thế" bao gồm các phần tử thế halohydrocarbyl (hoặc halo hydrocarbyl được thế). Thuật ngữ "halohydrocarbyl" như được sử dụng trong bản mô tả và trong các yêu cầu bảo hộ, và các thuật ngữ tương tự, như halo hydrocarbyl được thế, chỉ việc ít nhất một nguyên tử hydro của hydrocarbyl (ví dụ, của alkyl, alkenyl, alkynyl, xycloalkyl, heteroxycloalkyl, aryl, heteroaryl, hoặc các nhóm aralkyl) được thay thế bằng một nguyên tử halogen được chọn từ clo, brom, flo và iot. Bậc halogen hóa có thể thay đổi từ ít nhất một nguyên tử hydro được thay thế bằng một nguyên tử halogen (ví dụ, nhóm flometyl) đến halogen hóa hoàn toàn (perhalogen hóa) trong đó tất cả các nguyên tử hydro thay thế được trên nhóm hydrocarbyl được thay thế bằng nguyên tử halogen (ví dụ, triflometyl hoặc perflometyl). Tương tự, thuật ngữ "nhóm perhalohydrocarbyl" như được sử dụng trong bản mô tả và trong các yêu cầu bảo hộ chỉ nhóm hydrocarbyl trong đó tất cả các hydro thay thế được được thay thế bằng halogen. Ví dụ về các nhóm perhalohydrocarbyl bao gồm, nhưng không chỉ giới hạn ở, các nhóm phenyl được perhalogen hóa và các nhóm alkyl được perhalogen hóa.

Các nhóm hydrocarbyl và hydrocarbyl được thế mà từ đó nhiều nhóm và phần tử thế khác nhau, như R^1, R^2, R^3 và R^4, có thể được chọn từng nhóm một, trong từng trường hợp có thể độc lập và tùy ý được ngắt mạch bởi ít nhất một nhóm -O-, -S-, -C(O)-, -C(O)O-, -S(O)-, -SO_2-, -N(R_{11}')-. Như được sử dụng trong bản mô tả và trong các yêu cầu bảo hộ, được ngắt mạch bởi ít nhất một nhóm -O-, -S-, -C(O)-, -C(O)O-, -S(O)-, -SO_2-, -N(R_{11}')-, chỉ việc ít nhất một cacbon của, nhưng ít hơn tất cả các cacbon của, nhóm hydrocarbyl hoặc

nhóm hydrocarbyl được thế, trong từng trường hợp độc lập được thay thế bằng một trong số các nhóm liên kết hóa trị hai đã nêu. Các nhóm hydrocarbyl và hydrocarbyl được thế có thể bị ngắt bởi hai hoặc nhiều nhóm liên kết đã nêu trên đây, có thể là liền kề nhau hoặc tách riêng bởi một hoặc nhiều cacbon.

Như được sử dụng trong bản mô tả và trong các yêu cầu bảo hộ, các nhóm "mạch thẳng hoặc mạch nhánh" hoặc "mạch thẳng, mặch nhánh hoặc mạch vòng", như alkyl mạch thẳng hoặc mạch nhánh, hoặc alkyl mạch thẳng, mạch nhánh hoặc mạch vòng, trong bản mô tả này được hiểu là bao gồm nhóm metylen, các nhóm mạch thẳng, như các nhóm C_2-C_{25} alkyl mạch thẳng, các nhóm được phân nhánh thích hợp, như các nhóm C_3-C_{25} alkyl mạch nhánh, và các nhóm vòng thích hợp, như các nhóm C_3-C_{25} xycloalkyl (hoặc alkyl vòng).

Như được sử dụng trong bản mô tả và trong các yêu cầu bảo hộ, thuật ngữ "tiền chất" và các thuật ngữ có liên quan, như "các tiền chất" trong nhiều nhóm khác nhau, ví dụ, R^1, R^2, R^3, R^4, B và B', của các hợp chất và các hợp chất trung gian được mô tả trong bản mô tả này, ví dụ, các hợp chất vòng ngưng tụ có các công thức I và II, và các hợp chất indenol vòng ngưng tụ có các công thức III và III-2, chỉ nhóm có thể được chuyển hóa trong một hoặc nhiều bước đến nhóm cuối cùng hoặc nhóm mong muốn. Ví dụ, nhưng không giới hạn ở, tiền chất của nhóm hydroxyl (-OH) bao gồm, nhưng không giới hạn ở, nhóm este của axit carboxylic (-OC(O)R trong đó R là nguyên tử hydro hoặc hydrocarbyl được thế tùy ý; và tiền chất của nhóm este của axit carboxylic (-OC(O)R) bao gồm, nhưng không chỉ giới hạn ở, nhóm hydroxyl (-OH), có thể được cho phản ứng, ví dụ, với halogenua của axit carboxylic, như clorua của axit axetic (hoặc axetyl clorua).

Như được sử dụng trong bản mô tả và trong các yêu cầu bảo hộ, trừ khi được quy định khác, cách thể hiện từ trái sang phải các nhóm liên kết, như các nhóm liên kết hóa trị hai, bao gồm các hướng khác thích hợp như, các hướng từ phải sáng trái. Ví dụ, nhưng không giới hạn, cách thể hiện từ trái sang phải của nhóm liên kết hóa trị hai -C(O)O-, bao gồm cả cách thể hiện từ phải sang trái của nó, -O(O)C-.

Các nhóm và các phần tử thế của các hợp chất lacton (ví dụ, có các công thức I và II), các hợp chất indenol vòng ngưng tụ (ví dụ, có công thức III), các hợp chất indenopyran vòng ngưng tụ (ví dụ, có công thức X), và các hợp chất và các hợp chất trung gian được sử dụng trong việc tổng hợp chúng, được mô tả chi tiết dưới đây.

Các nhóm Vòng-A và Vòng-B của các hợp chất lacton có các công thức I và II, có thể độc lập được chọn từ aryl không được thế, aryl được thế, aryl vòng ngưng tụ không được thế, aryl vòng ngưng tụ được thế, heteroaryl không được thế, và heteroaryl được thế. Các phần tử thế của aryl được thế, aryl vòng ngưng tụ và các nhóm heteroaryl có thể độc lập được chọn từ các nhóm hydrocarbyl và các nhóm hydrocarbyl được thế, mà từng nhóm có thể tùy ý được ngắt mạch bởi ít nhất một nhóm -O-, -S-, -C(O)-, -C(O)O-, -S(O)-, -SO_2-, -N(R_{11}')-, như được mô tả trên đây. Ví dụ về các nhóm aryl mà từ đó Vòng-A và Vòng-B mỗi nhóm có thể độc lập được chọn bao gồm, nhưng không chỉ giới hạn ở, phenyl và biphenyl. Ví dụ về các nhóm aryl vòng ngưng tụ mà từ đó Vòng-A và Vòng-B mỗi nhóm có thể độc lập được chọn bao gồm, nhưng không chỉ giới hạn ở, các hydrocarbon thơm nhiều vòng, như naphtyl và anthraxenyl. Ví dụ về các nhóm heteroaryl mà từ đó Vòng-A và Vòng-B mỗi nhóm có thể độc lập được chọn bao gồm, nhưng không chỉ giới hạn ở, furanyl, pyranyl, indolyl, thienyl, benzothienyl, và pyridinyl.

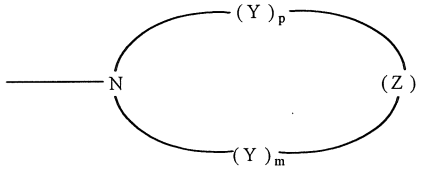
Theo một số phương án của sáng chế, R^1 đối với từng m, và R^2 đối với từng n, trong từng trường hợp độc lập được chọn từ: phần tử thế có thể phản ứng; phần tử thế tương thích; halogen được chọn từ iodo, bromo, flo và clo; C_1-C_{20} alkyl; C_3-C_{10} xycloalkyl; phenyl được thế hoặc không được thế; hoặc -O-R_{10}' hoặc -C(O)-R_{10}' hoặc -C(O)-OR_{10}', trong đó R_{10}' là nguyên tử hydro, C_1-C_{20} alkyl, phenyl(C_1-C_{20})alkyl, phenyl(C_1-C_{20})alkyl được thế mono(C_1-C_{20})alkyl, phenyl(C_1-C_{20})alkyl được thế mono(C_1-C_{20})alkoxy, (C_1-C_{20})alkoxy(C_2-C_{20})alkyl, C_3-C_{10} xycloalkyl, hoặc C_3-C_{10} xycloalkyl được thế mono(C_1-C_{20})alkyl. Các phần tử thế phenyl (tức là, các phần tử thế của phenyl được thế) có thể được chọn từ hydroxyl, halogen, carbonyl, C_1-C_{20} alkoxycarbonyl, xyano, halo(C_1-C_{20})alkyl, C_1-C_{20} alkyl hoặc C_1-C_{20} alkoxy.

Theo một số phương án tiếp theo, R^1 đối với mỗi m, và R^2 đối với mỗi n, trong từng trường hợp độc lập và cụ thể hơn được chọn từ: C_1-C_6 alkyl; C_3-C_7 xycloalkyl; phenyl được thế hoặc không được thế; -OR_{10}' hoặc -OC(=O)R_{10}', trong đó R_{10}' là nguyên tử hydro, C_1-C_6 alkyl, phenyl(C_1-C_3)alkyl, phenyl(C_1-C_3)alkyl được thế mono(C_1-C_6)alkyl, phenyl(C_1-C_3)alkyl được thế mono(C_1-C_6)alkoxy, (C_1-C_6)alkoxy(C_2-C_4)alkyl, C_3-C_7 xycloalkyl, hoặc C_3-C_7 xycloalkyl được thế mono(C_1-C_4)alkyl. Các phần tử thế phenyl (tức là, các phần tử thế của phenyl được thế) cụ thể hơn có thể được chọn từ hydroxyl, halogen, carbonyl, C_1-C_6 alkoxycarbonyl, xyano, halo(C_1-C_6)alkyl, C_1-C_6 alkyl hoặc C_1-C_6 alkoxy.

Các phương án khác hoặc ngoài các loại và ví dụ trên đây, R^1 đối với mỗi m, và R^2 đối với mỗi n, trong từng trường hợp có thể độc lập được chọn từ, -N(R_{11}')R_{12}', trong đó R_{11}' và R_{12}' mỗi nhóm độc lập là nguyên tử hydro, C_1-C_{20} alkyl, phenyl, naphtyl, furanyl, benzofuran-2-yl, benzofuran-3-yl, thienyl, benzothien-2-yl, benzothien-3-yl, dibenzofuranyl, dibenzothienyl, benzopyridyl, florenyl, C_1-C_{20} alkylaryl, C_3-C_{10} xycloalkyl, C_4-C_{20} bixycloalkyl, C_5-C_{20} trixycloalkyl hoặc C_1-C_{20} alkoxyalkyl, trong đó nhóm aryl đã nêu là phenyl hoặc naphtyl, hoặc R_{11}' và R_{12}' cùng với nguyên tử nitơ tạo ra vòng C_3-C_{20} hetero-bixycloalkyl ring hoặc vòng C_4-C_{20} hetero-trixycloalkyl.

Các phương án khác nữa hoặc ngoài các loại và ví dụ trên đây, R^1 đối với mỗi m, và R^2 đối với mỗi n, trong từng trường hợp có thể độc lập được chọn từ, vòng chứa nitơ có công thức XIIA sau,

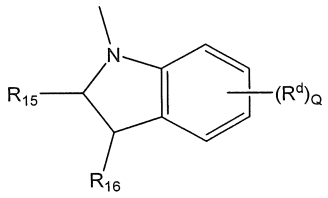
XIIA



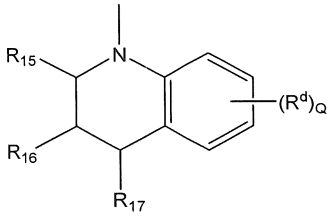
Trong phần tử thế vòng nitơ có công thức chung XIIA, mỗi -Y- độc lập được chọn cho mỗi lần xuất hiện từ -CH_2-, -CH(R_{13}')-, -C(R_{13}')$_2$-, -CH(aryl)-, -C(aryl)$_2$-, và -C(R_{13}')(aryl)-, và Z là -Y-, -O-, -S-, -S(O)-, -SO_2-, -NH-, -N(R_{13}')-, hoặc -N(aryl)-, trong đó mỗi R_{13}' độc lập là C_1-C_{20} alkyl (ví dụ, C_1-C_6 alkyl), mỗi aryl độc lập là phenyl hoặc naphtyl, m là số nguyên 1, 2 hoặc 3, và p là số nguyên 0, 1, 2, hoặc 3 và sao cho khi p là 0, Z là -Y-.

Ngoài ra hoặc theo cách khác, R^1 đối với mỗi m, và R^2 đối với mỗi n, trong từng trường hợp cũng có thể độc lập được chọn từ phần tử thế vòng chứa nitơ có công thức chung XIIB và/hoặc công thức chung XIIC:

XIIB



XIIC

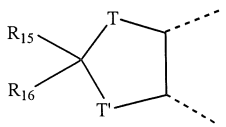


Đối với các phần tử thế vòng chứa nitơ có công thức chung XIIB và XIIC, R_{15}, R_{16}, và R_{17} mỗi nhóm độc lập là nguyên tử hydro, C_1-C_{20} alkyl (ví dụ, C_1-C_6 alkyl), phenyl, hoặc naphtyl, hoặc các nhóm R_{15} và R_{16} cùng nhau tạo thành vòng có từ 5 đến 8 nguyên tử cacbon và mỗi R^d độc lập với mỗi lần xuất hiện được chọn từ C_1-C_{20} alkyl (ví dụ, C_1-C_6 alkyl), C_1-C_{20} alkoxy (ví dụ, C_1-C_6 alkoxy), flo hoặc clo, và Q là số nguyên 0, 1, 2, hoặc 3.

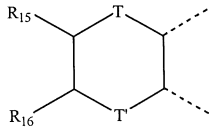
Theo cách khác nữa hoặc ngoài ra, R^1 đối với mỗi m, và R^2 đối với mỗi n, trong từng trường hợp cũng có thể độc lập được chọn từ, amin C_4-C_{18} xoắn hai vòng không được thế, được thế một lần hoặc được thế hai lần, hoặc amin C_4-C_{18} xắon ba vòng không được thế, được thế một lần hoặc được thế hai lần, trong đó các phần tử thế độc lập là aryl, C_1-C_{20} alkyl (ví dụ, C_1-C_6 alkyl), C_1-C_{20} alkoxy (ví dụ, C_1-C_6 alkoxy), hoặc phenyl(C_1-C_{20})alkyl (ví dụ, phenyl(C_1-C_6)alkyl).

Theo một số phương án của sáng chế, hai nhóm R^1 liền kề, và/hoặc hai nhóm R^2 liền kề, có thể cùng nhau tạo thành nhóm có công thức chung XIID hoặc công thức chung XIIE sau,

XIID



XIIE



Với các nhóm có công thức chung XIID và XIIE, T và T' độc lập là oxy hoặc nhóm -NR_{11}-, trong đó R_{11}, R_{15}, và R_{16} độc lập như được xác định và mô tả trên đây.

Các nhóm R^3 và R^4, theo một số phương án của sáng chế, mỗi nhóm có thể độc lập được chọn từ: phần tử thế có thể phản ứng; phần tử thế tương thích; hydro; hydroxy; C_1-C_{20} alkyl (ví dụ, C_1-C_6 alkyl); C_1-C_{20} haloalkyl (ví dụ, C_1-C_6 haloalkyl); C_3-C_{10} xycloalkyl (ví dụ, C_3-C_7 xycloalkyl); alyl; benzyl; hoặc benzyl được thế một lần. Các phần tử thế benzyl có thể được chọn từ halogen, C_1-C_{20} alkyl (ví dụ, C_1-C_6 alkyl) hoặc C_1-C_{20} alkoxy (ví dụ, C_1-C_6 alkoxy).

Các nhóm R^3 và R^4 theo một số phương án khác nữa của sáng chế, mỗi nhóm có thể độc lập được chọn từ, nhóm không được thế, được thế một lần hoặc được thế hai lần được chọn từ phenyl, naphtyl, phenanthryl, pyrenyl, quinolyl, isoquinolyl, benzofuranyl, thienyl, benzothienyl, dibenzofuranyl, dibenzothienyl, carbazolyl, hoặc indolyl. Các nhóm phần tử thế nhóm trong từng trường hợp có thể độc lập được chọn từ halogen, C_1-C_{20} alkyl (ví dụ, C_1-C_6 alkyl) hoặc C_1-C_{20} alkoxy (ví dụ, C_1-C_6 alkoxy).

Các nhóm R^3 và R^4 cũng có thể, theo một số phương án của sáng chế, mỗi nhóm độc lập được chọn từ phenyl được thế một lần, trong đó phenyl có phần tử thế tại vị trí para của nó, là nhóm liên kết, $-(CH_2)_t-$ hoặc $-O-(CH_2)_t-$, được nối với nhóm aryl là thành phần của chất liệu đổi màu theo ánh sáng (hoặc chất liệu đổi màu theo ánh sáng khác), như naphtopyran, naphtopyran ngưng tụ indeno, hoặc benzopyran, và t được chọn từ các số nguyên 1, 2, 3, 4, 5 hoặc 6.

Theo cách khác, các nhóm R^3 và R^4 mỗi nhóm có thể độc lập được chọn từ nhóm $-CH(R^{10})G$, trong đó R^{10} là nguyên tử hydro, C_1-C_{20} alkyl (ví dụ, C_1-C_6 alkyl) hoặc các nhóm phenyl hoặc naphtyl không được thế, được thế aryl một lần hoặc được thế aryl hai lần, và G là $-CH_2OR^{11}$, trong đó R^{11} là nguyên tử hydro, $-C(O)R^{10}$, C_1-C_{20} alkyl (ví dụ, C_1-C_6 alkyl), C_1-C_{20} alkoxy(C_1-C_{20})alkyl (ví dụ, C_1-C_3 alkoxy(C_1-C_6)alkyl), phenyl(C_1-C_{20})alkyl (ví dụ, phenyl(C_1-C_3)alkyl), phenyl(C_1-C_{20})alkyl được thế mono(C_1-C_{20})alkoxy (ví dụ, phenyl(C_1-C_3)alkyl được thế mono(C_1-C_6)alkoxy), hoặc hoặc các nhóm phenyl hoặc naphtyl không được thế, được thế aryl một lần hoặc được thế aryl hai lần. Các phần tử thế của nhóm phenyl và naphtyl mỗi nhóm có thể độc lập được chọn từ C_1-C_{20} alkyl (ví dụ, C_1-C_6 alkyl) hoặc C_1-C_{20} alkoxy (ví dụ, C_1-C_6 alkoxy).

Theo một số phương án tiếp theo của sáng chế, R^3 và R^4 có thể cùng nhau tạo thành phần tử thế xoắn được chọn từ vòng cacbon xoắn được thế hoặc không được thế chứa từ 3 đến 6 nguyên tử cacbon, dị vòng được thế hoặc không được thế chứa 1 hoặc 2 nguyên tử oxy và từ 3 đến 6 nguyên tử cacbon bao gồm nguyên tử cacbon xoắn. Vòng cacbon và dị vòng xoắn mỗi nhóm được xen kẽ bởi 0, 1 hoặc 2 vòng benzen. Các phần tử thế của vòng xoắn có thể được chọn từ nguyên tử hydro hoặc C_1-C_{20} alkyl (ví dụ, C_1-C_6 alkyl).

Theo một số phương án của sáng chế, R^1 đối với mỗi m, và R^2 đối với mỗi n, trong từng trường hợp độc lập được chọn từ phenyl không được thế, phenyl được thế, C_1-C_6 alkyl, C_3-C_7 xycloalkyl, C_1-C_8 haloalkyl, iodo, bromo, flo, clo, và -O-R_{10}'. Theo các phương án tiếp theo của sáng chế, R^3 và R^4 độc lập được chọn từ nguyên tử hydro, C_1-C_8 alkyl, C_1-C_8 haloalkyl, và C_3-C_7 xycloalkyl, hoặc R^3 và R^4 cùng nhau tạo thành phần tử thế xoắn được chọn từ vòng cacbon xoắn được thế hoặc không được thế chứa từ 3 đến 6 nguyên tử cacbon.

Theo một số phương án tiếp theo, R^1 đối với mỗi m, và R^2 đối với mỗi n, trong từng trường hợp có thể độc lập được chọn từ nhóm có công thức XIII sau,

XIII

$$-(S_1)_c\text{-}(Q_1-(S_2)_d)_{d'}\text{-}(Q_2-(S_3)_e)_{e'}\text{-}(Q_3-(S_4)_f)_{f'}-S_5-P$$

Trong nhóm có công thức XIII, Q_1, Q_2, và Q_3 độc lập được chọn từ, nhóm háo trị hai được chọn từ, nhóm thơm được thế hoặc không được thế, nhóm vòng béo được thế hoặc không được thế, nhóm dị vòng được thế hoặc không được thế, và hỗn hợp của chúng.

Các phần tử thế của các nhóm thơm được thế, các nhóm vòng béo được thế và các nhóm dị vòng được thế mà từ đó mỗi Q_1, Q_2, và Q_3 có thể được chọn, độc lập được chọn từ: nhóm P (như sẽ được mô tả chi tiết sau đây); các mesogen tinh thể lỏng; halogen; poly(C_1-C_{18} alkoxy); C_1-C_{18} alkoxycarbonyl; C_1-C_{18} alkylcarbonyl; C_1-C_{18} alkoxycarbonyloxy; aryloxycarbonyloxy; perflo(C_1-C_{18})alkoxy; perflo(C_1-C_{18})alkoxycarbonyl; perflo(C_1-C_{18})alkylcarbonyl; perflo(C_1-C_{18})alkylamino; di-(perflo(C_1-C_{18})alkyl)amino; perflo(C_1-

C_{18})alkylthio; C_1-C_{18} alkylthio; C_1-C_{18} axetyl; C_3-C_{10} xycloalkyl; C_3-C_{10} xycloalkoxy; hoặc nhóm C_1-C_{18} alkyl mạch thẳng hoặc mạch nhánh được thế một lần bằng xyano, halo, hoặc C_1-C_{18} alkoxy, hoặc được thế nhiều lần bằng halo.

Ngoài ra hoặc theo cách khác, các phần tử thế của các nhóm thơm được thế, các nhóm vòng béo được thế và các nhóm dị vòng được thế mà từ đó có thể chọn được từng Q_1, Q_2, và Q_3, còn có thể độc lập được chọn từ nhóm có một trong số các công thức XIIIA và XIIIB sau,

XIIIA	XIIIB
$-M(T)_{(t-1)}$	$-M(OT)_{(t-1)}$,

Trong các công thức XIIIA và XIIIB, M được chọn từ nhôm, antimon, tantan, titan, ziricon và silic, T được chọn từ các gốc chức hữu cơ, các gốc hydrocarbon chức hữu cơ, các gốc hydrocarbon béo và các gốc hydrocarbon thơm, và t là hóa trị của M.

Các mesogen tinh thể lỏng mà từ đó có thể độc lập chọn được từng Q_1, Q_2, và Q_3, bao gồm nhưng không chỉ giới hạn ở các mesogen tinh thể lỏng đã biết trong lĩnh vực này. Theo một số phương án, các mesogen tinh thể lỏng có thể được chọn từ các mesogen được mô tả trong Công bố đơn patent Mỹ số US 2009/0323011 A1, xem đoạn từ [0052] đến [0095] và Bảng 1, phần bộc lộ được kết hợp ở đây bằng cách viện dẫn.

Cũng trong công thức XIII, các chỉ số dưới c, d, e, và f độc lập được chọn từ số nguyên nằm trong khoảng từ 1 đến 20, bao gồm cả cận trên và cận dưới (ví dụ, từ 2 đến 15, hoặc từ 3 đến 10).

Các nhóm S_1, S_2, S_3, S_4, và S_5 của công thức XIII mỗi nhóm độc lập được chọn từ nhóm đệm. Nhóm đệm trong từng trường hợp có thể độc lập được chọn từ, $-(CH_2)_g-$, $-(CF_2)_h-$, $-Si(CH_2)_g-$, $-(Si(CH_3)_2O)_h-$, trong đó g độc lập được chọn đối với mỗi lần xuất hiện từ 1 đến 20, và h là số nguyên từ 1 đến 16, gồm cả các cận. Theo cách khác, hoặc ngoài ra, nhóm đệm có thể độc lập được chọn từ -N(Z)-, -C(Z)=C(Z)-, -C(Z)=N-, -C(Z')-C(Z')-, hoặc liên kết đơn, trong đó Z độc lập được chọn đối với mỗi lần xuất hiện từ hydro, C_1-C_{18} alkyl, C_3-C_{10} xycloalkyl và aryl, và Z' độc lập được chọn đối với mỗi lần xuất hiện từ C_1-C_{18} alkyl, C_3-C_{10} xycloalkyl và aryl. Theo cách khác nữa, hoặc ngoài ra, nhóm đệm

có thể độc lập được chọn từ -O-, -C(O)-, -C≡C-, -N=N-, -S-, -S(O)-, -S(O)(O)-, -(O)S(O)O-, -O(O)S(O)O-, hoặc gốc C_1-C_{24} alkylen mạch thẳng hoặc mạch nhánh, gốc C_1-C_{24} alkylen này không được thế, được thế một lần bằng xyano hoặc halo, hoặc được thế nhiều lần bằng halo.

Trong công thức XIII: khi hai nhóm đệm chứa các nguyên tử khác loại được liên kết với nhau, các nhóm đệm được liên kết sao cho các nguyên tử khác loại không trực tiếp được liên kết với nhau; mỗi liên kết giữa S_1 và Vòng-A và S_1 và Vòng-B không chứa hai nguyên tử khác loại liên kết với nhau; và liên kết giữa S_5 và P không chứa hai nguyên tử khác loại liên kết với nhau.

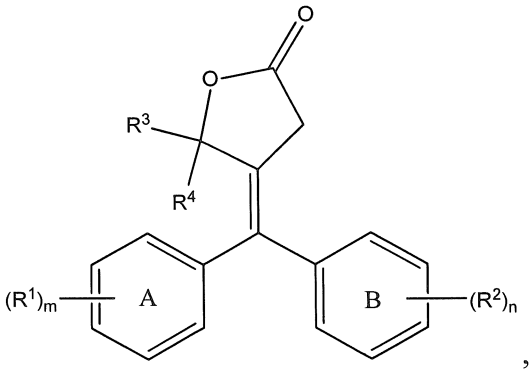
Nhóm P của công thức XIII được chọn từ, hydroxy, amino, C_2-C_{18} alkenyl, C_2-C_{18} alkynyl, azido, silyl, siloxy, silylhydrua, (tetrahydro-2H-pyran-2-yl)oxy, thio, isoxyanato, thioisoxyanato, acryloyloxy, metacryloyloxy, 2-(acryloyloxy)etylcarbamyl, 2-(metacryloyloxy)etylcarbamyl, aziridinyl, alyloxycarbonyloxy, epoxy, axit carboxylic, este carboxylic, acryloylamino, metacryloylamino, aminocarbonyl, C_1-C_{18} alkyl aminocarbonyl, aminocarbonyl(C_1-C_{18})alkyl, C_1-C_{18} alkyloxycarbonyloxy, halocarbonyl, hydro, aryl, hydroxy(C_1-C_{18})alkyl, C_1-C_{18} alkyl, C_1-C_{18} alkoxy, amino(C_1-C_{18})alkyl, C_1-C_{18} alkylamino, di-(C_1-C_{18})alkylamino, C_1-C_{18} alkyl(C_1-C_{18})alkoxy, C_1-C_{18} alkoxy(C_1-C_{18})alkoxy, nitro, poly(C_1-C_{18})alkyl ete, (C_1-C_{18})alkyl(C_1-C_{18})alkoxy(C_1-C_{18})alkyl, polyetylenoxy, polypropylenoxy, etylenyl, acryloyl, acryloyloxy(C_1-C_{18})alkyl, metacryloyl, metacryloyloxy(C_1-C_{18})alkyl, 2-cloacryloyl, 2-phenylacryloyl, acryloyloxyphenyl, 2-cloacryloylamino, 2-phenylacryloylaminocarbonyl, oxetanyl, glyxidyl, xyano, isoxyanato(C_1-C_{18})alkyl, este của axit itaconic, vinyl ete, vinyl este, dẫn xuất styren, các polyme tinh thể lỏng mạch chính và mạch bên, các dẫn xuất siloxan, các dẫn xuất etylenimin, các dẫn xuất của axit maleic, các dẫn xuất của axit fumaric, các dẫn xuất của axit xinamic không được thế, các dẫn xuất của axit xinamic được thế bằng ít nhất một nhóm metyl, metoxy, xyano và halogen, hoặc các nhóm hóa trị một hoặc hóa trị hai không đối xứng hoặc đối xứng được thế hoặc không được thế được chọn từ các gốc steroit, các gốc terpenoit, các gốc alkaloit và hỗn hợp của chúng. Các phần tử thế của các

nhóm mà từ đó có thể chọn được P độc lập được chọn từ C_1-C_{18} alkyl, C_1-C_{18} alkoxy, amino, C_3-C_{10} xycloalkyl, C_1-C_{18} alkyl(C_1-C_{18})alkoxy, flo(C_1-C_{18})alkyl, xyano, xyano(C_1-C_{18})alkyl, xyano(C_1-C_{18})alkoxy hoặc hỗn hợp của chúng. Theo một số phương án, P có thể là cấu trúc có từ 2 đến 4 nhóm có thể phản ứng. Theo các phương án tiếp theo, P có thể là tiền chất trùng hợp chuyển vị mở vòng được thế hoặc không được thế.

Trong công thức XIII, các chỉ số dưới d', e' và f' mỗi chỉ số độc lập được chọn từ 0, 1, 2, 3, và 4, sao cho tổng d' + e' + f' bằng ít nhất 1.

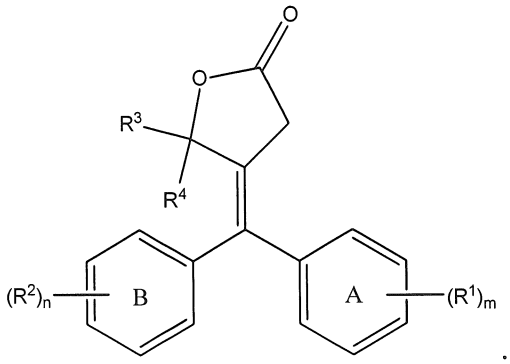
Vòng-A và Vòng-B của các hợp chất lacton có các công thức I và II, theo một số phương án, mỗi nhóm độc lập được chọn từ các nhóm aryl không được thế và được thế, như các nhóm phenyl không được thế và được thế. Theo một số phương án của sáng chế, hợp chất lacton được chọn từ các hợp chất lacton có ít nhất một trong số các công thức Ia và IIa sau:

Ia



, và

IIa

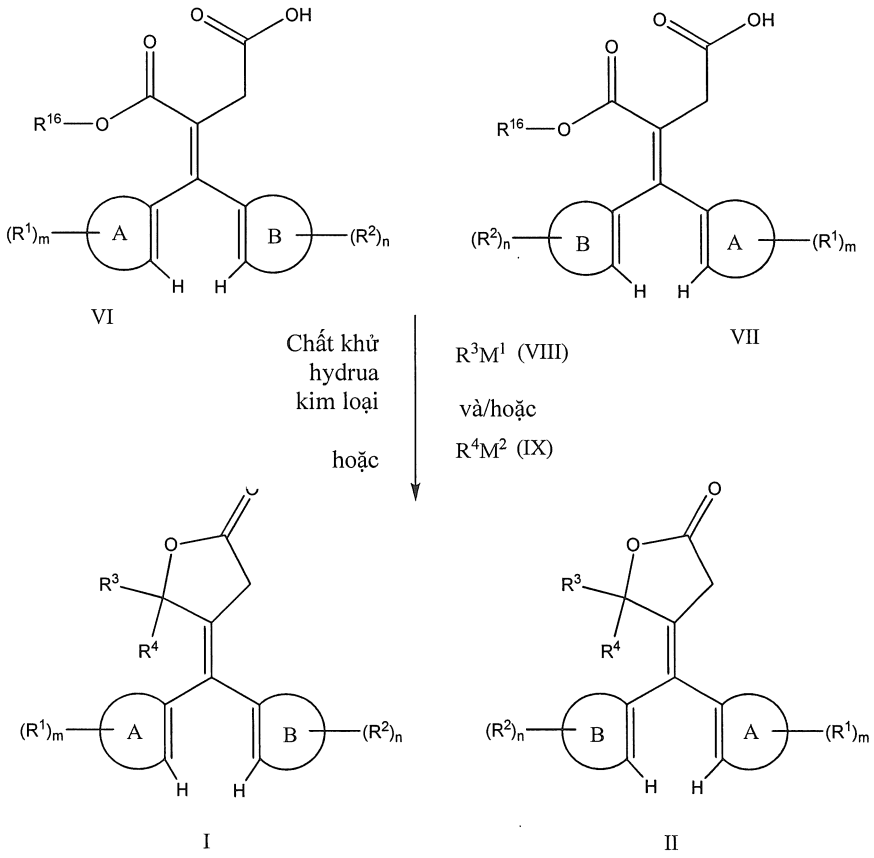


.

Trong các công thức Ia và IIa, m, n, R^1, R^2, R^3 và R^4 là như được mô tả trên đây.

Hợp chất lacton có ít nhất một trong số các công thức I và II, theo một số phương án, có thể được tạo ra hoặc tạo thành bằng phương pháp bào gồm, bước cho este của axit có ít nhất một trong số các hợp chất có công thức VI và VII phản ứng với chất khử hydrua kim loại được xác định trong bản mô tả này bao gồm chất khử hydrua kim loại hữu cơ, hoặc chất ái nhân có ít nhất một trong số các công thức VIII và/hoặc IX, như được mô tả trên đây. Phản ứng tạo ra hợp chất lacton có thể được biểu diễn bằng Sơ đồ-1 sau.

Sơ đồ-1



Trong phương pháp có thể tạo ra hợp chất lacton theo sáng chế, ví dụ như được thể hiện bằng Sơ đồ-1, chất khử hydrua kim loại thường được sử dụng khi R^3 và R^4 mỗi nhóm là nguyên tử hydro. Chất khử hydrua kim loại có thể, theo một số phương án, được chọn từ natri borohydrua và lithi nhôm hydrua, hoặc chất khử hydrua kim loại hữu cơ. Chất khử hydrua kim loại hữu cơ có thể là một hoặc nhiều chất khử di(C_1-C_{20} alkyl) nhôm hydrua, như một hoặc nhiều

chất khử di(C_1-C_6 alkyl) nhôm hydrua, ví dụ, dietyl nhôm hydrua và diisobutyl nhôm hydrua.

Theo một số phương án của sáng chế, M^1 và M^2 của các công thức VIII và IX cũng bao gồm halogen, và có thể được biểu diễn bằng $(M^1X)^+$ và $(M^2X)^+$, trong đó X là halogen. Mỗi M^1 và M^2 của các công thức VIII và IX mỗi nhóm có thể được chọn từ $(MgX)^+$, trong đó X được chọn từ halogen, như Cl, Br và I (ví dụ, $(MgCl)^+$, $(MgBr)^+$ và $(MgI)^+$).

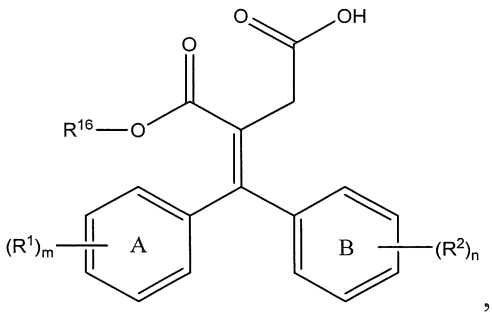
Theo một số phương án của sáng chế, các chất ái nhân có các công thức VIII và IX mỗi nhóm là chất phản ứng Grignard, và phản ứng được thể hiện bằng Sơ đồ-1 là phản ứng Grignard, được tiến hành trong các điều kiện phản ứng Grignard. Phản ứng được thể hiện bằng Sơ đồ-1 thường được tiến hành với sự có mặt của dung môi thích hợp, như tetrahydrofuran (THF), và trong các điều kiện áp suất môi trường (ví dụ, khoảng 1 atm), trong môi trường khí trơ (ví dụ, trong dòng khí nitơ thổi qua), ở nhiệt độ như từ -30°C đến 60°C, hoặc từ -20°C đến 45°C, hoặc từ -10°C đến 30°C, và tùy ý có hồi lưu.

Phản ứng của este axit có các công thức VI và/hoặc VII với chất ái nhân có các công thức VIII và/hoặc IX có thể, theo một số phương án, được tiến hành với sự có mặt của muối kim loại. Ví dụ về muối kim loại mà có thể có mặt bao gồm, nhưng không chỉ giới hạn ở, nhôm clorua ($AlCl_3$), thiếc clorua, kẽm clorua, bismut triflat, halogenua kim loại kiềm, halogenua kim loại kiềm khan, muối kim loại kiềm thổ, ví dụ, halogenua lantanoit, như lantan III clorua, và lantanoit triflat, và hỗn hợp của chúng. Ví dụ về các halogenua kim loại kiềm có thể có mặt bao gồm, nhưng không chỉ giới hạn ở, natri halogenua và/hoặc kali halogenua, như natri clorua (NaCl) và/hoặc kali clorua (KCl). Ví dụ về các halogenua kim loại kiềm mà có thể có mặt bao gồm, nhưng không chỉ giới hạn ở, canxi halogenua khan, lithi halogenua khan và/hoặc magie halogenua khan, như canxi clorua, lithi clorua và magie clorua. Muối kim loại thường có mặt với lượng từ 0,1% mol đến 600% mol, hoặc từ 1,0 đến 100% mol, hoặc từ 10 đến 50% mol, trên 100% mol vật liệu ban đầu. Tỷ lệ % mol định nghĩa trong bản mô tả này là tỷ lệ phần trăm của số mol muối kim loại trong một lit chất tan trên

tổng số mol trong một lít chất tan của este axit có các công thức VI và/hoặc VII và các chất ái nhân có các công thức VIII và IX trong Sơ đồ-1.

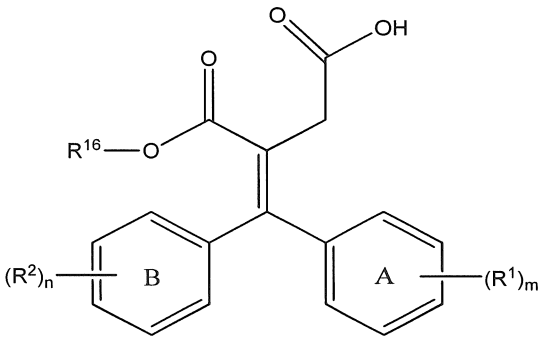
Khi phương pháp theo sáng chế bao gồm việc tạo ra các hợp chất lacton có các công thức Ia và/hoặc IIa, este axit được thể hiện bằng các công thức VIa và VIIa sau,

VIa



, và

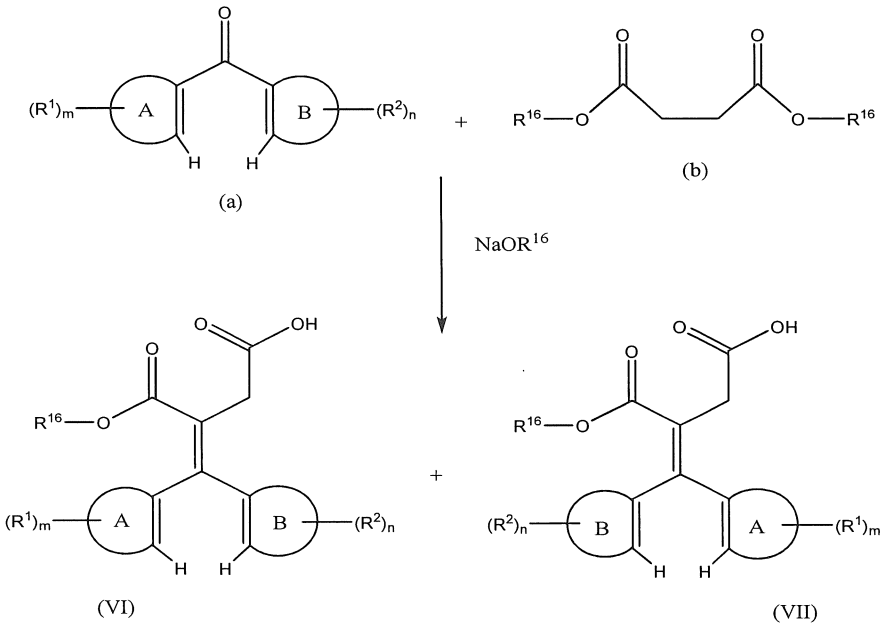
VIIa



.

Các este axit có các công thức VI và VII có thể được điều chế bằng các phương pháp thích hợp. Theo một số phương án của sáng chế, các este có các công thức VI và VII được điều chế bằng phản ứng giữa keton Vòng-A Vòng-B và dieste của axit suxinic, và được thể hiện trên Sơ đồ-2 sau.

Sơ đồ-2



Trong Sơ đồ-2, keton Vòng-A Vòng-B (a) được cho phản ứng với dieste của axit suxinic (b), trong đó mỗi R^{16} là như được mô tả trên đây (ví dụ, mỗi R^{16} có thể là etyl), với sự có mặt của bazơ mạnh, như alcoxit kim loại kiềm, như $NaOR^{16}$ (ví dụ, natri etoxit). Phản ứng theo Sơ đồ-2 được tiến hành trong các điều kiện thích hợp, như trong điều kiện hồi lưu ở nhiệt độ điểm sôi của dung môi, trong môi trường khí trơ, và với sự có mặt của dung môi thích hợp, như tetrahydrofuran hoặc toluen. Việc tiến hành phản ứng được mô tả chi tiết trong các Ví dụ.

Sáng chế cũng đề xuất phương pháp điều chế hợp chất indenol vòng ngưng tụ có ít nhất một trong số các công thức III và III-2, như được mô tả trên đây. Như đã thảo luận trên đây, phương pháp này bao gồm bước chuyển hóa hợp chất lacton được chọn từ các hợp chất lacton có ít nhất một trong số các công thức I và II, thành hợp chất trung gian bao gồm hợp chất trung gian axit có ít nhất một trong số các công thức IV và IV-2, mỗi công thức như được mô tả trên đây. Bước chuyển hóa của hợp chất lacton thường được tiến hành với sự có mặt của một hoặc nhiều muối kim loại bao gồm muối kim loại hữu cơ. Theo một số phương án, muối kim loại được chọn từ:

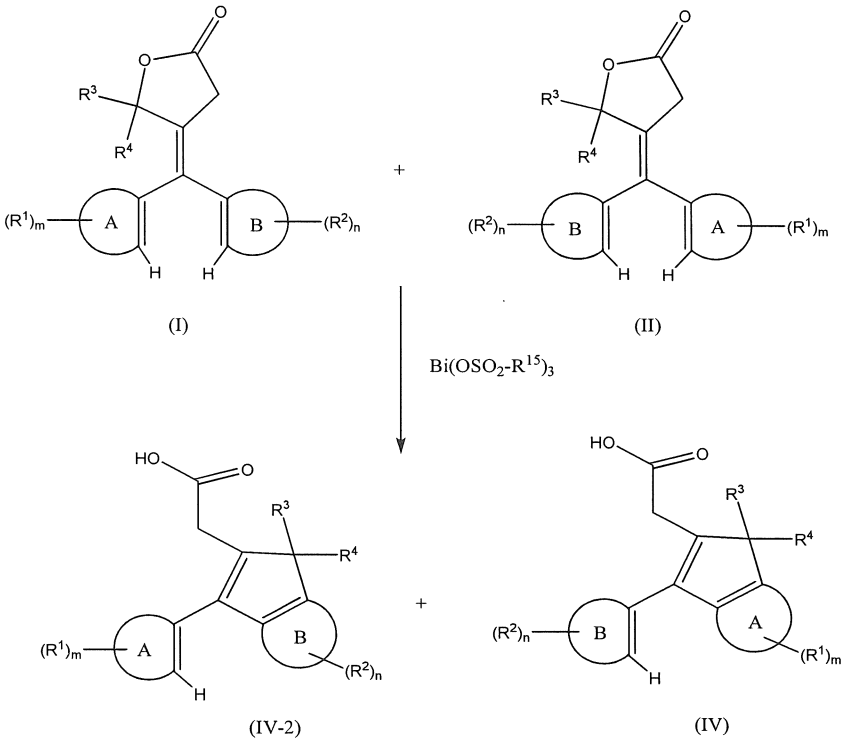
(i) $Bi^{(3+)}(^{-}O\text{-}SO_2\text{-}R^{15})_3$, trong đó R^{15} được chọn từ hydrocarbyl và halohydrocarbyl (ví dụ, perhalohydrocarbyl); và/hoặc (ii) BiX_3, trong đó mỗi X độc lập được chọn từ halogen (ví dụ, F, Cl và Br). Nhóm R^{15} của muối kim loại hữu cơ, theo một số phương án, được chọn từ nhóm perhalohydrocarbyl, như nhóm perhalo(C_1-C_{20})alkyl, bao gồm, ví dụ, các nhóm perflo(C_1-C_6)alkyl, như $-CF_3$, $-C_2F_5$, và $-C_3F_7$. Muối kim loại thường có mặt với lượng, ví dụ, từ 0,001% mol đến 50% mol hoặc từ 0,01 đến 30% mol, hoặc từ 0,1 đến 20% mol, trên 100% mol chất liệu ban đầu. Trong bước chuyển hóa các lacton có công thức I và/hoặc II thành hợp chất trung gian có công thức IV và/hoặc IV-2, tỷ lệ % mol được xác định trong bản mô tả này là tỷ lệ phần trăm số mol muối kim loại trong một lít chất tan trên tổng số mol trong một lit chất tan của lacton có các công thức I và/hoặc II.

Bước chuyển hóa hợp chất lacton có công thức I hoặc II thành hợp chất trung gian axit, ví dụ, với sự có mặt của muối kim loại, dẫn đến sự tạo thành hợp chất trung gian axit có công thức IV và/hoặc công thức IV-2. Tùy thuộc vào các yếu tố, bao gồm nhưng không chỉ giới hạn ở, các yếu tố mà có mặt các hợp chất lacton, và sự khác biệt trong ảnh hưởng không gian và/hoặc mức độ giàu electron giữa Vòng-A và Vòng-B của (các) hợp chất lacton được thảo luận sau đây, việc chuyển hóa có thể dẫn đến sự tạo thành hợp chất trung gian axit gồm nhiều (ví dụ, chủ yếu là) hợp chất trung gian axit có công thức IV hoặc IV-2, hoặc hỗn hợp hoặc hỗn hợp các hợp chất trung gian axit có công thức IV và công thức IV-2.

Cần lưu ý rằng việc chuyển hóa hợp chất lacton trong hỗn hợp của công thức I và II, có thể dẫn đến việc tạo ra hợp chất trung gian axit gồm chủ yêu là, hoặc chỉ gồm, hợp chất trung gian axit có công thức IV hoặc công thức IV-2, hoặc hỗn hợp hai hợp chất trung gian axit này.

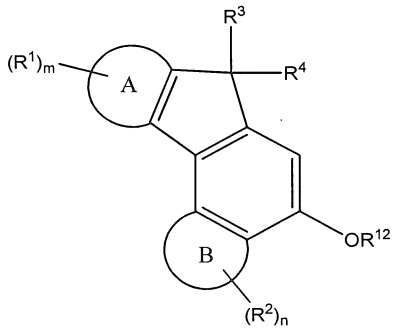
Tương tự, việc chuyển hóa các hợp chất lacton có cả các công thức I và II, có thể dẫn đến việt tạo ra hỗn hợp hoặc hỗn hợp hợp chất trung gian axit, như được thể hiện trên Sơ đồ-3 sau.

Sơ đồ-3

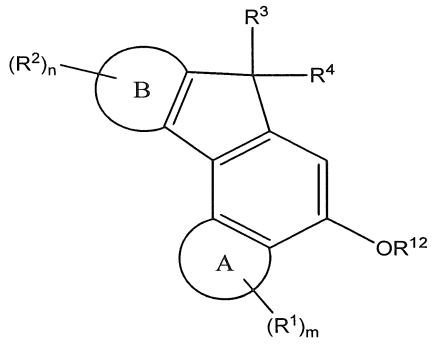


Trong Sơ đồ-3, hỗn hợp hoặc hỗn hợp các hợp chất trung gian axit IV và IV-2 được mô tả là được tạo ra. Theo một số phương án, từng hợp chất trung gian axit IV và IV-2 có thể được phân lập, và một hoặc cả hai hợp chất trung gian axit được phân lập có thể được chuyển hóa tiếp thành dạng hợp chất vòng ngưng tụ indeno có liên quan. Ví dụ, việc tiếp tục chuyển hóa hợp chất trung gian axit có công thức IV, dẫn đến sự tạo thành hợp chất có công thức III; và, tương tự, việc chuyển hóa hợp chất trung gian axit có công thức IV-2 dẫn đến sự tạo thành hợp chất có công thức III-2.

III



III-2



Theo một số phương án của sáng chế, các hợp chất trung gian axit IV và IV-2 không được tách riêng hoặc phân lập, và việc chuyển hóa chúng tiếp theo dẫn đến sự tạo thành hỗn hợp hoặc hỗn hợp các hợp chất có các công thức III và III-2. Hỗn hợp hợp chất có các công thức III và III-2 tùy ý có thể được tách hoặc phân lập khỏi nhau, ví dụ, trước khi các phản ứng tiếp theo được thực hiện bằng chúng (ví dụ, việc tạo ra hợp chất pyran vòng ngưng tụ indeno).

Theo sáng chế, việc chuyển hóa hỗn hợp các hợp chất lacton có các công thức I và II, có thể dẫn đến sự tạo thành nhiều (tức là, lương lớn) một trong số các hợp chất trung gian axit so với các chất khác, ví dụ, nhiều hợp chất trung gian axit có công thức IV hơn so với hợp chất trung gian axit có công thức IV-2. Ví dụ, việc chuyển hóa có thể dẫn đến sự tạo thành ít nhất 50% mol, hoặc ít nhất 60% mol, hoặc ít nhất 70% mol, hoặc ít nhất 75% mol, hoặc ít nhất 80% mol hợp chất trung gian axit có công thức IV, trên tổng số mol hợp chất trung gian axit có công thức IV và hợp chất trung gian axit có công thức IV-2. Hợp chất trung gian axit có công thức IV có thể được tạo ra với lượng nhỏ hơn hoặc bằng 100% mol, hoặc nhỏ hơn hoặc bằng 95% mol, hoặc nhỏ hơn hoặc bằng 90% mol, trên tổng số mol hợp chất trung gian axit có công thức IV và hợp chất trung gian axit có công thức IV-2. Lượng hợp chất trung gian axit có công thức IV được tạo ra có thể thay đổi trong hỗn hợp bất kỳ giữa cận trên và cận dưới, bao gồm cả các trị số được nêu, ví dụ, từ 50 đến 100% mol, hoặc từ 60 đến 95% mol, hoặc từ 70 đến 90% mol hợp chất trung gian axit có công thức IV, trên tổng số mol hợp chất trung gian axit có công thức IV và hợp chất trung gian axit

có công thức IV-2. Theo cùng cách, việc tạo ra nhiều hợp chất trung gian axit có công thức IV-2 hơn so với hợp chất trung gian axit có công thức IV có thể xảy ra.

Có thể Thực hiện việc chuyển hóa hợp chất lacton bao gồm hỗn hợp các hợp chất lacton có các công thức I và II, để dẫn đến sự tạo thành lượng một trong hai hợp chất trung gian axit có công thức IV và Formula IV-2 nhiều hơn, ví dụ, dựa trên sự khác biệt trong ảnh hưởng không gian và/hoặc độ giàu electron giữa Vòng-A và Vòng-B của (các) hợp chất lacton. Việc chuyển hóa có chọn lọc cũng có thể được thực hiện với sự có mặt của muối kim loại được chọn, ví dụ, từ $Bi^{(3+)}(^{-}O\text{-}SO_2\text{-}R^{15})_3$, và/hoặc BiX_3, mỗi chất như được mô tả trên đây.

Như được sử dụng trong bản mô tả và trong các yêu cầu bảo hộ, thuật ngữ "ảnh hưởng không gian" chỉ và có liên quan đến ảnh hưởng lớn hơn của cấu hình không gian của một vòng so với vòng kia, ví dụ, Vòng-A của hợp chất lacton so với Vòng-B của hợp chất lacton, tùy thuộc vào tỷ lệ, bản chất, và phạm vi của phản ứng. Ví dụ, kích cỡ và hình dạng của các nguyên tử và phân tử, hình học của các góc liên kết và sự có mặt của các phần tử thế có ảnh hưởng đến quá trình phản ứng, như chuyên gia trong lĩnh vực này đã biết. Hợp chất lacton có phần tử thế flo ở vị trí 2 của Vòng-B, như trong các Ví dụ 3 và 6, dương như góp phần vào sự cản trở không gian đối với Vòng-B làm cho nó ít có hơn trong phản ứng, dẫn đến sự tạo thành nhiều sản phẩm có công thức IV hơn.

Như được sử dụng trong bản mô tả và trong các yêu cầu bảo hộ thuật ngữ "độ giàu electron" chỉ và có liên quan đến loại, số và vị trí các nhóm cho electron và/hoặc các nhóm hút electron được gắn vào Vòng-A (nhóm hoặc các nhóm R^1) và Vòng-B (nhóm hoặc các nhóm R^2) khi Vòng-A và Vòng-B là như nhau. Độ giàu electron có thể đo được bằng trị số Hammett Sigma liên quan đến độ mạnh tương đối của các nhóm cho hoặc hút electron. Trị số Hammett σ là phép đo tương đối của ảnh hưởng điện tử của phần tử thế ở vị trí para (σ_p) hoặc meta (σ_m) của vòng phenyl so với ảnh hưởng điện tử của hydro được thế ở vị trí para hoặc meta. Thông thường với các phần tử thế thơm nói chung, trị số Hammett σ âm là chỉ thị của nhóm hoặc phần tử thế có ảnh hưởng cho electron

trên hệ electron pi (tức là, nhóm cho electron) và trị số Hammett σ dương là chỉ thị của nhóm hoặc phần tử thế có ảnh hưởng hút electron trên hệ electron pi (tức là, nhóm hút electron).

Ảnh hưởng của độ giàu electron trên độ chọn lọc của phản ứng, không bị giới hạn bởi lý thuyết, được cho là như sau: Độ chọn lọc nhỏ hơn khi có sự khác biệt nhỏ hơn giữa các trị số Hammett (σ_p) hoặc (σ_m) của các nhóm hút hoặc cho electron trên Vòng-A và Vòng-B của lacton và độ chọn lọc lớn hơn khi có sự khác biệt lớn hơn giữa các trị số này. Độ chọn lọc của phản ứng thiên về phía Vòng-A hoặc Vòng-B được thế bởi ít nhóm hút electron hoặc nhiều nhóm cho electron hơn tạo ra hợp chất trung gian axit tương ứng có công thức IV hoặc IV-2.

Trong Ví dụ 1, Vòng-A và Vòng-B đều là vòng benzen. Vòng-A có phép thế 3,5-dibromo. Trị số Hammett (σ_p) của 5-bromo là 0,23. Vòng-B có phần tử thế 4-triflometyl. Trị số Hammett (σ_m) của 4-triflometyl là 0,43. Bất kể đồng phân nào của hợp chất có công thức I hoặc công thức II được sử dụng làm chất liệu ban đầu, việc tạo ra sản phẩm có công thức IV được ưu tiên vì Vòng-B có độ giàu electron nhỏ hơn so với Vòng-A. Trong Ví dụ 5, Vòng-A và Vòng-B đều là benzen. Vòng-A có phần tử thế 4-metoxy. Trí số Hammett (σ_m) của 4-metoxy là 0,12. Vòng-B có phép thế 3,5-diclo. Trị số Hammett (σ_p) của 5-clo là 0,23. Việc tạo thành sản phẩm có công thức IV được ưu tiên vì Vòng-A giàu electron hơn Vòng-B.

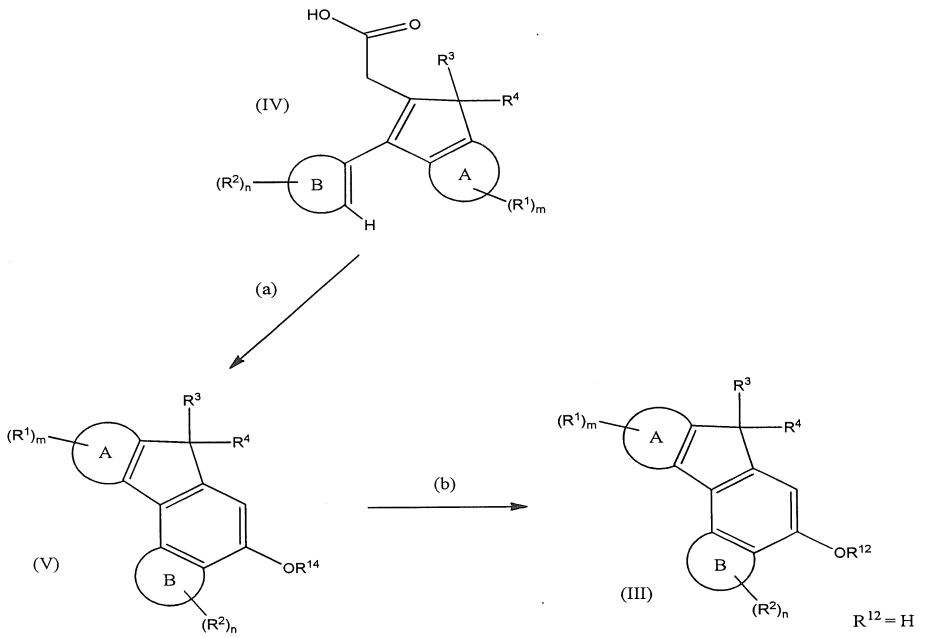
KHI Vòng-A và Vòng-B khác nhau, "độ giàu electron" không chỉ liên quan đến phần tử thế gắn vào vòng, mà còn liên quan đến các tính chất điện tử của vòng. Trong Ví dụ 7, Vòng-A là vòng thiophen trong khi đó Vòng-B là vòng benzen với phần tử thế 4-flo. Cặp electron độc thân trên nguyên tử lưu huỳnh của vòng thiophen ảnh hưởng đến phản ứng xảy ra tại Vòng-A để tạo ra sản phẩm có công thức IV được ưu tiên.

Danh sách dạng bảng của các hằng số σ_p và σ_m đối với nhiều phần tử thế khác nhau có thể xem trong tài liệu Exploring QSAR, Hydrophobic, Electronic, và Steric Constants, C. Hansch, A. Leo, và D. Hoekman, Eds., được xuất bản bởi The American Chemical Society, Washington, D.C., 1995, được

kết hợp ở đây bằng cách viện dẫn. Ví dụ về các chất cho electron bao gồm, nhưng không chỉ giới hạn ở, amino, monoalkylamino, dialkylamino, morpholino, etoxy, metoxy, p-aminophenyl, metyl, phenyl, và tolyl. Ví dụ về các nhóm hút electron bao gồm, nhưng không chỉ giới hạn ở, halogen, perfloalkyl và perfloalkoxy.

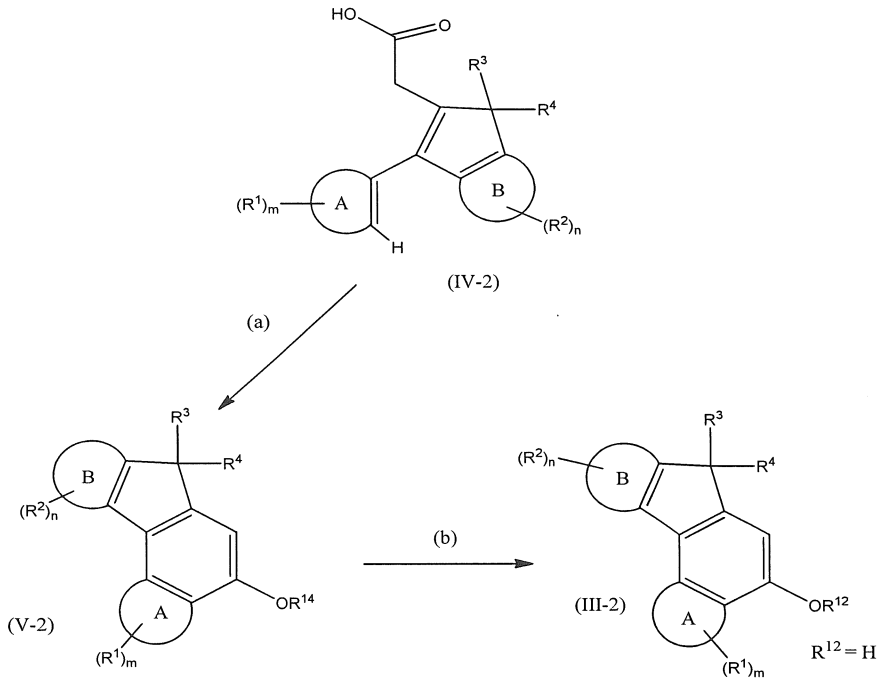
Ngoài ra, việc chuyển hóa hợp chất trung gian axit, ví dụ, có công thức IV hoặc công thức IV-2, thành hợp chất có công thức III hoặc công thức III-2, trong đó R^{12} là nguyên tử hydro, có thể được tiến hành theo hai bước. Bước đầu là tạo ra este của hợp chất trung gian có công thức V hoặc công thức V-2, mà sau đó phản ứng với axit proton để tạo ra hợp chất tương ứng có công thức III hoặc công thức III-2 trong đó R^{12} là nguyên tử hydro, như được thể hiện trên Sơ đồ-4 và Sơ đồ-4-2 sau.

Sơ đồ-4



Trong Sơ đồ-4, nhóm R^{14} của hợp chất trung gian este vòng ngưng tụ indeno có công thức V được chọn từ -C(O)-R^{13} và -S(O)(O)R^{13}, trong đó R^{13} trong từng trường hợp độc lập được chọn từ hydrocarbyl (ví dụ, C_1-C_{10} alkyl) và halohydrocarbyl (ví dụ, C_1-C_{10} perhaloalkyl).

Sơ đồ-4-2



Trong Sơ đồ-4-2, nhóm R^{14} của hợp chất trung gian có công thức V-2 được chọn từ -C(O)-R^{13} và -S(O)(O)R^{13}, trong đó R^{13} trong từng trường hợp độc lập được chọn từ hydrocarbyl (ví dụ, C_1-C_{10} alkyl) và halohydrocarbyl (ví dụ, C_1-C_{10} perhaloalkyl).

Bước đầu chuyển hóa hoặc phá ứng theo bước (a) của Sơ đồ-4 và Sơ đồ 4-2, thông thường được tiến hành với sự có mặt của chất liệu được chọn từ halogenua của axit carboxylic, anhydrit của axit carboxylic, sulfonyl halogenua, sulfonyl anhydrit, và hỗn hợp của chúng. Halogenua của axit carboxylic, anhydrit của axit carboxylic, sulfonyl halogenua và/hoặc sulfonyl anhydrit thường có mặt với lượng mol bằng của hợp chất trung gian axit được thế có mặt, ví dụ, hợp chất trung gian axit có công thức IV. Các halogenua của axit carboxylic mà có tghể được sử dụng trong bước -(a), có thể được thể hiện bằng cấu trúc, R^c-C(O)-X, trong đó R^c được chọn từ hydrocarbyl hoặc hydrocarbyl được thế, và X được chọn từ halogen (ví dụ, Cl). Các sulfonyl halogenua mà có thể được sử dụng trong bước-(a), có thể được thể hiện bằng công thức,

R^d-S(O)(O)-X, trong đó R^d được chọn từ hydrocarbyl hoặc hydrocarbyl được thế, và X được chọn từ halogen (ví dụ, Cl). Các anhydrit của axit carboxylic mà có thể được sử dụng trong bước -(a), có thể được thể hiện bằng công thức, R^e-C(O)-O-C(O)-R^f, trong đó R^e và R^f độc lập được chọn từ nguyên tử hydro, hydrocarbyl, và hydrocarbyl được thế (ví dụ, halohydrocarbyl, như C_1-C_{10} perhaloalkyl, ví dụ, -CF_3). Các sulfonyl anhydrit mà có thể được sử dụng trong bước-(a), có thể được thể hiện bằng công thức R^g-S(O_2)-O-S(O_2)-R^h, trong đó R^g và R^h độc lập được chọn từ hydrocarbyl hoặc hydrocarbyl được thế.

Các hợp chất trung gian có công thức V và công thức V-2 được chuyển hóa thành các hợp chất tương ứng có công thức III và công thức III-2 (trong đó R^{12} là nguyên tử hydro) ở bước-(b) lần lượt của Sơ đồ-4 và Sơ đồ 4-2, bằng cách thủy phân với sự có mặt của axit hoặc bazơ proton. Axit proton có thể được chọn từ các hydro halogenua (HX, trong đó X là halogen) như HCl, axit sulfonic, axit phosphoric, và/hoặc axit carboxylic. Ví dụ về các axit sulfonic bao gồm, nhưng không chỉ giới hạn ở axit para-toluen sulfonic và axit dodexyl benzen sulfonic. Ví dụ về các axit phosphoric bao gồm, nhưng không chỉ giới hạn ở axit phosphoric. Ví dụ về các axit carboxylic bao gồm, nhưng không chỉ giới hạn ở axit oxalic và axit axetic. Bazơ có thể được chọn từ natri hydroxit và kali hydroxit.

Axit hoặc bazơ proton thường có măt với lượng dư so với lượng hợp chất trung gian có công thức, ví dụ, công thức V. Ví dụ, việc chuyển hóa ở bước -(b) có thể được tiến hành với sự có mặt của axit hydro halogenua đặc, như HCl đặc, bazơ, như natri hydroxit. Việc chuyển hóa ở bước-(b) thường được tiến hành với sự có mặt của dung môi (ví dụ, metanol hoặc hỗn hợp metanol/nước), trong các điều kiện hồi lưu, ví dụ ở nhiệt độ từ 20°C đến nhiệt độ hồi lưu của dung môi hoặc từ 25°C đến 90°C, hoặc từ 30°C đến 55°C, trong các điều kiện áp suất môi trường (ví dụ, khoảng 1 atm), và trong môi trường khí trơ, như trong dòng khí nitơ thổi qua.

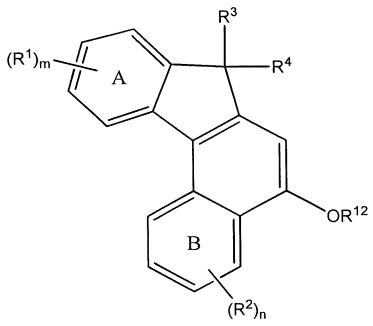
Việc chuyển hóa hợp chất trung gian axit, ví dụ, có công thức IV, thành hợp chất có công thức III (trong đó R^{12} là nguyên tử hydro) có thể, được tiến hành trong gần như một bước, với sự có mặt của axit proton. Axit proton có thể

được chọn từ các axit carboxylic, các axit sulfonic, các axit phosphoric, mỗi axit có thể được chọn từ các lại đó và các ví dụ như được mô tả trên đây.

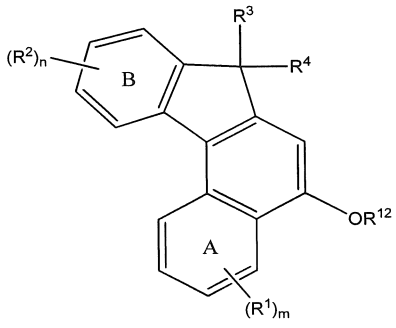
Trong phương pháp điều chế hợp chất có công thức III và công thức III-2, với các hợp chất và hợp chất trung gian được sử dụng và/hoặc tạo thành bằng phương pháp này, ví dụ về các hợp chất lacton có các công thức I và II, và các hợp chất trung gian axit có các công thức IV và IV-2, các nhóm và chỉ số dưới khác nhau có liên quan, như n, m, R^1, R^2, R^3 và R^4 độc lập như được mô tả trên đây. Theo một số phương án, ví dụ, R^1 đối với mỗi m, và R^2 đối với mỗi n, trong từng trường hợp độc lập được chọn từ C_1-C_6 alkyl, C_3-C_7 xycloalkyl, C_1-C_8 haloalkyl, flo, iodo, bromo, clo, và -O-R_{10}'. Theo các phương án tiếp theo, R^3 và R^4 độc lập được chọn từ nguyên tử hydro, C_1-C_8 alkyl, C_1-C_8 haloalkyl, và C_3-C_7 xycloalkyl, hoặc R^3 và R^4 cùng nhau tạo thành phần tử thế xoắn được chọn từ vòng cacbon xoắn không được thế hoặc được thế chứa từ 3 đến 6 nguyên tử cacbon.

Trong phương pháp điều chế hợp chất có công thức III và công thức III-2 theo một số phương án của sáng chế, Vòng-A và Vòng-B mỗi nhóm có thể là vòng phenyl. Ví dụ, hợp chất có công thức III, có thể được thể hiện bằng công thức IIIa sau, và hợp chất có công thức III-2 có thể được thể hiện bằng công thức III-2a sau,

IIIa



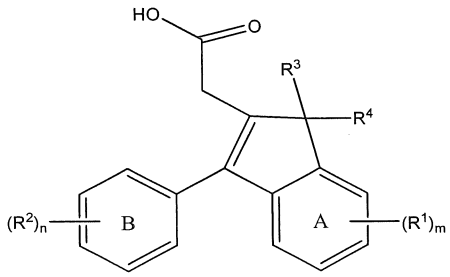
III-2a



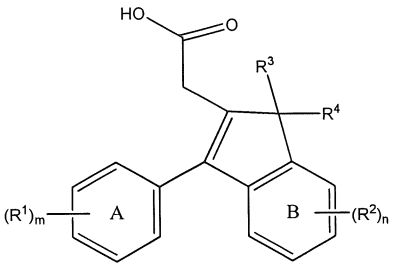
Theo các phương án của sáng chế trong đó hợp chất có công thức IIIa và/hoặc công thức III-2a, hợp chất lacton có các công thức Ia và IIa, như được

mô tả trên đây, và hợp chất trung gian axit có thể được thể hiện bằng công thức IVa và công thức IV-2a sau,

IVa

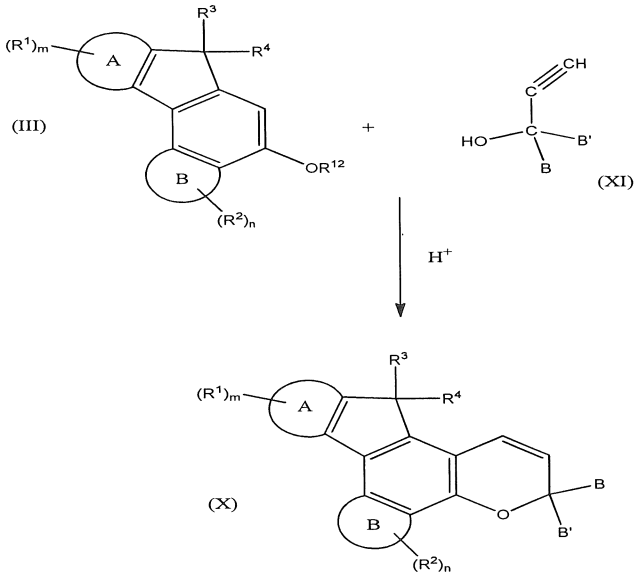


IV-2a



Sáng chế cũng đề xuất phương pháp điều chế hợp chất indenopyran vòng ngưng tụ có công thức X và công thức X-2, như được mô tả trên đây. Phương pháp này bao gồm bước chuyển hóa hợp chất lacton được chọn từ các hợp chất lacton có các công thức I và/hoặc II, thành hợp chất trung gian axit bao gồm hợp chất trung gian axit có công thức IV và công thức IV-2, theo một hoặc nhiều phương án như được mô tả trên đây. Hợp chất trung gian axit có công thức IV và công thức IV-2 được chuyển hóa thành hợp chất indenol vòng ngưng tụ có công thức III và công thức III-2, theo một hoặc nhiều phương án như được mô tả trên đây. Hợp chất indenol vòng ngưng tụ có công thức III, sau đó được cho phản ứng với rượu propargylic có công thức XI, như được mô tả trên đây. Phản ứng này được thể hiện bằng Sơ đồ-5 sau.

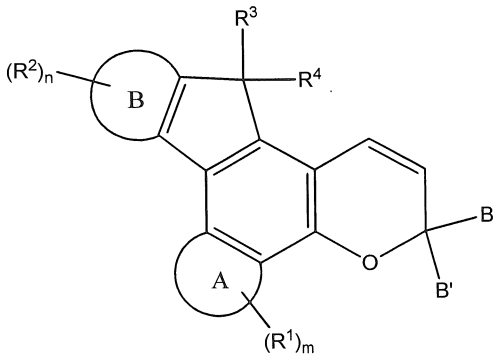
Sơ đồ-5



Trong Sơ đồ-5, hợp chất có công thức III được cho phản ứng hoặc kết hợp với rượu propargylic có công thức XI với sự có mặt của lượng xúc tác axit proton, như axit dodexyl benzen sulfonic (DBSA) hoặc axit para-toluen sulfonic (pTSA), trong dung môi thích hợp, như haloalkyl (ví dụ, triclometan), trong môi trường khí trơ (ví dụ, trong dòng khí nitơ thổi qua), và ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 0°C đến điểm sôi của dung môi, ví dụ, từ 0°C đến 55°C, hoặc từ 10°C đến 45°C, hoặc từ 20°C đến 25°C.

Phản ứng tương tự của hợp chất có công thức III-2 với rượu propargylic (XI) dẫn đến sự tạo thành hợp chất indenopyran vòng ngưng tụ có công thức X-2 sau:

X-2



Các chỉ số dưới và nhóm khác nhau, như m, n, R^1, R^2, R^3, R^4, B và B' có liên quan đến các công thức III, XI, X và X-2 là như được mô tả trên đây. Các nhóm B và B', ví dụ của công thức X, X-2 và XI, được mô tả chi tiết dưới đây. Cụ thể hơn, B và B' mỗi nhóm có thể độc lập được chọn từ: nhóm aryl được thế một lần bằng phần tử thế có thể phản ứng hoặc phần tử thế tương thích; phenyl được thế; aryl được thế; 9-julolindinyl được thế; nhóm dị vòng thơm được thế được chọn từ pyridyl, furanyl, benzofuran-2-yl, benzofuran-3-yl, thienyl, benzothien-2-yl, benzothien-3-yl, dibenzofuranyl, dibenzothienyl, carbazoyl, benzopyridyl, indolinyl, và florenyl. Các phần tử thế phenyl, aryl, 9-julolindinyl, hoặc dị vòng thơm được chọn từ: phần tử thế có khả năng phản ứng R; nhóm phenyl hoặc aryl không được thế, được thế một lần, được thế hai lần hoặc được thế ba lần; 9-julolidinyl; hoặc nhóm dị vòng thơm không được thế, được thế một lần hoặc được thế hai lần được chọn từ pyridyl, furanyl, benzofuran-2-yl, benzofuran-3-yl, thienyl, benzothien-2-yl, benzothien-3-yl, dibenzofuranyl, dibenzothienyl, carbazoyl, benzopyridyl, indolinyl, và florenyl.

Các phần tử thế phenyl, aryl và dị vòng thơm (tức là, các phần tử thế của các nhóm phenyl, aryl và dị vòng thơm được thế) của các nhóm B và B' mỗi nhóm có thể độc lập được chọn từ: hydroxyl, nhóm $-C(=O)R_{21}$, trong đó R_{21} là $-OR_{22}$, $-N(R_{23})R_{24}$, piperidino, hoặc morpholino, trong đó R_{22} là alyl, C_1-C_{20} alkyl, phenyl, phenyl được thế mono(C_1-C_{20})alkyl, phenyl được thế mono(C_1-C_{20})alkoxy, phenyl(C_1-C_{20})alkyl, phenyl(C_1-C_{20})alkyl được thế mono(C_1-C_{20})alkyl, phenyl(C_1-C_{20})alkyl được thế mono(C_1-C_{20})alkoxy, C_1-C_{20} alkoxy(C_2-C_{20})alkyl hoặc C_1-C_{20} haloalkyl, R_{23} và R_{24} mỗi nhóm độc lập là C_1-C_{20} alkyl, C_5-C_{10} xycloalkyl, phenyl hoặc phenyl được thế, các phần tử thế phenyl là C_1-C_{20} alkyl hoặc C_1-C_{20} alkoxy, và phần tử thế halo đã nêu là clo, iodo, bromo hoặc flo, aryl, mono(C_1-C_{20})alkoxyaryl, di(C_1-C_{20})alkoxyaryl, mono(C_1-C_{20})alkylaryl, di(C_1-C_{20})alkylaryl, haloaryl, C_3-C_{10} xycloalkylaryl, C_3-C_{10} xycloalkyl, C_3-C_{10} xycloalkyloxy, C_3-C_{10} xycloalkyloxy(C_1-C_{20})alkyl, C_3-C_{10} xycloalkyloxy(C_1-C_{20})alkoxy, aryl(C_1-C_{20})alkyl, aryl(C_1-C_{20})alkoxy, aryloxy, aryloxy(C_1-C_{20})alkyl, aryloxy(C_1-C_{20})alkoxy, mono- hoặc di(C_1-C_{20})alkylaryl(C_1-C_{20})alkyl, mono- hoặc

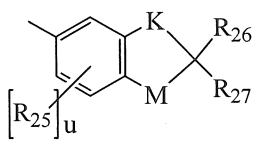
di-(C_1-C_{20})alkoxyaryl(C_1-C_{20})alkyl, mono- hoặc
di-(C_1-C_{20})alkylaryl(C_1-C_{20})alkoxy, mono- hoặc
di-(C_1-C_{20})alkoxyaryl(C_1-C_{20})alkoxy, amino, mono- hoặc
di-(C_1-C_{20})alkylamino, diarylamino, piperazino, *N*-(C_1-C_{20})alkylpiperazino, *N*-arylpiperazino, aziridino, indolino, piperidino, morpholino, thiomorpholino, tetrahydroquinolino, tetrahydroisoquinolino, pyrolidyl, C_1-C_{20} alkyl, C_1-C_{20} haloalkyl, C_1-C_{20} alkoxy, mono(C_1-C_{20})alkoxy(C_1-C_{20})alkyl, acryloxy, metacryloxy, hoặc halogen.

Các phần tử thế phenyl, aryl và dị vòng thơm (tức là, các phần tử thế của các nhóm phenyl, aryl và dị vòng thơm được thế) của các nhóm B và B' có thể, theo một số phương án, mỗi nhóm độc lập và cụ thể hơn được chọn từ: hydroxyl, nhóm -C(=O)R_{21}, trong đó R_{21} là -OR_{22}, -N(R_{23})R_{24}, piperidino, hoặc morpholino, trong đó R_{22} là alyl, C_1-C_6 alkyl, phenyl, mono(C_1-C_6)alkyl substituted phenyl, phenyl được thế mono(C_1-C_6)alkoxy, phenyl(C_1-C_3)alkyl, phenyl(C_1-C_3)alkyl được thế mono(C_1-C_6)alkyl, phenyl(C_1-C_3)alkyl được thế mono(C_1-C_6)alkoxy, C_1-C_6 alkoxy(C_2-C_4)alkyl hoặc C_1-C_6 haloalkyl, R_{23} và R_{24} mỗi nhóm độc lập là C_1-C_6 alkyl, C_5-C_7 xycloalkyl, phenyl hoặc phenyl được thế, các phần tử thế phenyl là C_1-C_6 alkyl hoặc C_1-C_6 alkoxy, và phần tử thế halo đã nêu substituent là clo, iodo, bromo hoặc flo, aryl, mono(C_1-C_{12})alkoxyaryl, di(C_1-C_{12})alkoxyaryl, mono(C_1-C_{12})alkylaryl, di(C_1-C_{12})alkylaryl, haloaryl, C_3-C_7 xycloalkylaryl, C_3-C_7 xycloalkyl, C_3-C_7 xycloalkyloxy, C_3-C_7 xycloalkyloxy-(C_1-C_{12})alkyl, C_3-C_7 xycloalkyloxy(C_1-C_{12})alkoxy, aryl(C_1-C_{12})alkyl, aryl(C_1-C_{12})alkoxy, aryloxy, aryloxy(C_1-C_{12})alkyl, aryloxy(C_1-C_{12})alkoxy, mono- hoặc di(C_1-C_{12})alkylaryl(C_1-C_{12})alkyl, mono- hoặc di-(C_1-C_{12})alkoxyaryl(C_1-C_{12})alkyl, mono- hoặc di-(C_1-C_{12})alkylaryl(C_1-C_{12})alkoxy, mono- hoặc di-(C_1-C_{12})alkoxyaryl(C_1-C_{12})alkoxy, amino, mono- hoặc di-(C_1-C_{12})alkylamino, diarylamino, piperazino, *N*-(C_1-C_{12})alkylpiperazino, *N*-arylpiperazino, aziridino, indolino, piperidino, morpholino, thiomorpholino, tetrahydroquinolino, tetrahydroisoquinolino, pyrolidyl, C_1-C_{12} alkyl, C_1-C_{12} haloalkyl, C_1-C_{12} alkoxy, mono(C_1-C_{12})alkoxy(C_1-C_{12})alkyl, acryloxy, metacryloxy, hoặc halogen.

Các nhóm B và B' mỗi nhóm cũng có thể độc lập là nhóm không được thế hoặc được thế một lần được chọn từ pyrazolyl, imidazolyl, pyrazolinyl, imidazolinyl, pyrolinyl, phenothiazinyl, phenoxazinyl, phenazinyl, và acridinyl, mỗi phần tử thế đã nêu là C_1-C_{20} alkyl (ví dụ, C_1-C_{12} alkyl), C_1-C_{20} alkoxy (ví dụ, C_1-C_{12} alkoxy), phenyl, hoặc halogen.

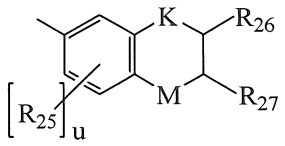
Ngoài ra, các nhóm B và B' mỗi nhóm có thể độc lập được chọn từ nhóm có công thức chung XIVA hoặc XIVB sau:

XIVA



và

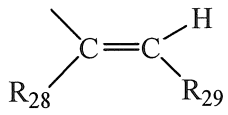
XIVB



Độc lập với mỗi công thức chung XIVA và XIVB, K là $-CH_2-$ hoặc -O-, và M là -O- hoặc nitơ được thế, với điều kiện nếu M là nitơ được thế, K là $-CH_2-$, các phần tử thế nitơ được thế là nguyên tử hydro, C_1-C_{20} alkyl, hoặc C_1-C_{20} axyl, mỗi R_{25} độc lập được chọn đối với mỗi lần xuất hiện từ C_1-C_{20} alkyl, C_1-C_{20} alkoxy, hydroxy, và halogen, R_{26} và R_{27} mỗi nhóm độc lập là nguyên tử hydro hoặc C_1-C_{20} alkyl, và u là số nguyên nằm trong khoảng từ 0 đến 2.

Mỗi nhóm B và B' có thể độc lập là nhóm có công thức chung XV sau:

XV



Với nhóm có công thức chung XV, R_{28} là nguyên tử hydro hoặc C_1-C_{12} alkyl, và R_{29} là nhóm không được thế, được thế một lần hoặc được thế hai lần được chọn từ naphtyl, phenyl, furanyl, và thienyl. Các phần tử thế của các naphtyl, phenyl, furanyl, và thienyl được thế một lần hoặc được thế hai lần, trong từng trường hợp độc lập được chọn từ C_1-C_{12} alkyl, C_1-C_{12} alkoxy, hoặc halogen.

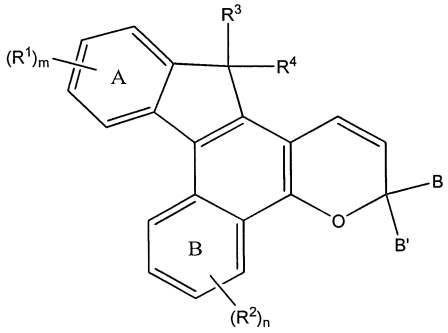
Các nhóm B và B' có thể cùng nhau tạo thành thành phần được chọn từ,

floren-9-yliden, floren-9-yliden được thế một lần, hoặc floren-9-yliden được thế hai lần. Các phần tử thế của floren-9-yliden được thế một lần, và floren-9-yliden được thế hai lần trong từng trường hợp có thể độc lập được chọn từ C_1-C_{20} alkyl (ví dụ, C_1-C_{12} alkyl), C_1-C_{20} alkoxy (ví dụ, C_1-C_{12} alkoxy), hoặc halogen.

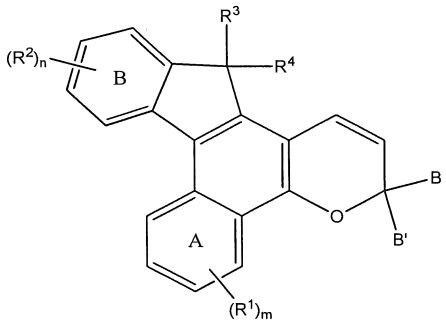
Theo một số phương án của sáng chế, và tiếp theo với pyran vòng ngưng tụ indeno có công thức X: R^1 đối với mỗi m, và R^2 đối với mỗi n, trong từng trường hợp độc lập được chọn từ C_1-C_6 alkyl, C_3-C_7 xycloalkyl, C_1-C_8 haloalkyl, flo, clo, iodo, bromo và -O-R_{10}'; R^3 và R^4 độc lập được chọn từ nguyên tử hydro, C_1-C_8 alkyl, C_1-C_8 haloalkyl, và C_3-C_7 xycloalkyl, hoặc cùng nhau tạo thành phần tử thế xoắn được chọn từ vòng cacbon xoắn được thế hoặc không được thế chứa từ 3 đến 6 nguyên tử cacbon; và B và B' độc lập được chọn từ aryl được thế bằng C_1-C_6 alkoxy, và aryl được thế bằng morpholino.

Vòng-A và Vòng-B mỗi nhóm có thể là vòng phenyl, theo một số phương án của sáng chế, trong đó indenopyran vòng ngưng tụ có công thức X có thể được thể hiện bằng công thức Xa sau, và indenopyran vòng ngưng tụ có công thức X-2 có thể được thể hiện bằng công thức X-2a sau:

Xa



X-2a



Theo một số phương án của sáng chế, B và B' mỗi nhóm có thể độc lập được chọn từ polyalkoxy, và polyalkoxy có nhóm trùng hợp được. Polyalkoxy và polyalkoxy có nhóm trùng hợp được mà từ đó có thể độc lập chọn được B và B' có thể có các công thức XXV và XXVI sau.

XXV

$$-Z[(OC_2H_4)_X\ (OC_3H_6)_y\ (OC_4H_8)_Z]Z'$$

XXVI

$-[(OC_2H_4)_x (OC_3H_6)_y (OC_4H_8)_z]Z'$

Với các công thức XXV và XXVI, -Z được chọn từ -C(O)- hoặc $-CH_2-$, Z' được chọn từ C_1-C_3 alkoxy hoặc nhóm trùng hợp được. Như được sử dụng trong bản mô tả và trong các yêu cầu bảo hộ, thuật ngữ "nhóm trùng hợp được" chỉ nhóm chức bất kỳ có khả năng tham gia vào phản ứng trùng hợp.

Theo một số phương án, việc trùng hợp naphtopyran ngưng tụ indeno trùng hợp được có thể xảy ra theo cơ chế được mô tả trong định nghĩa "trùng hợp" trong tài liệu *Hawley's Condensed Chemical Dictionary*, Thirteenth Edition, 1997, John Wiley & Sons, trang 901-902. Các cơ chế này bao gồm: bằng cách "bổ sung" trong đó các gốc tự do là các chất khơi mào phản ứng với liên kết đôi không no etylen của monome bằng cách bổ sung vào đó ở một phía cùng lúc tạo ra electron tự do mới ở phía còn lại; bằng cách "ngưng tụ," bao gồm tách ra một thành phần, các phân tử nước, bởi hai monome phản ứng; và bằng cách gọi là "kết hợp oxi hóa."

Ví dụ về các nhóm trùng hợp được bao gồm, nhưng không chỉ giới hạn ở, hydroxy, thiol, các nhóm isoxyanat, các nhóm oxiran (ví dụ, oxiranylmetyl), các nhóm không no etylen trùng hợp gốc được, các nhóm alyl, (met)acryloxy, và 2-(metacryloxy)etylcarbamyl. Khi có hai 2 hoặc nhiều nhóm trùng hợp được trên naphtopyran, chúng có thể giống nhau hoặc khác nhau.

Theo một số phương án và với các công thức XXV và XXVI: nhóm $-(OC_2H_4)_x-$, có thể là poly(etylen oxit); nhóm $-(OC_3H_6)_y-$, có thể là poly(propylen oxit); và nhóm $-(OC_4H_8)_z-$, có thể là poly(butylen oxit). Khi được sử dụng kết hợp, các nhóm poly(etylen oxit), poly(propylen oxit) và poly(butylen oxit) của công thức XXV và XXVI có thể theo trật tự ngẫu nhiên hoặc khối trong gốc polyalkoxy. Các chữ cái chỉ số dưới x, y và z của XXV và XXVI mỗi chữ độc lập là một số nằm trong khoảng từ 0 đến 50, và tổng của x, y và z nằm trong khoảng từ 2 đến 50. Tổng của x, y và z có thể là số bất kỳ nằm trong khoảng từ 2 đến 50 (ví dụ, 2, 3, 4 ... 50). Tổng này cũng có thể thay đổi từ số nhỏ hơn bất kỳ đến số lớn hơn bất kỳ trong khoảng từ 2 đến 50 (ví dụ, từ 6

đến 50, từ 31 đến 50). Các số cho x, y, và z là các giá trị trung bình và có thể là số thập phân (ví dụ, 9,5).

Như đã thảo luận trên đây, một số nhóm của các hợp chất và các hợp chất trung gian khác nhau được mô tả trong bản mô tả này, như từng nhóm R^1, R^2, R^3, R^4, B và B', có thể độc lập được chọn từ hoặc bao gồm ít nhất một phần tử thế có khả năng phản ứng và/hoặc phần tử thế tương thích. Nếu các hợp chất và/hoặc các hợp chất trung gian khác nhau được mô tả trên đây, như hợp chất vòng ngưng tụ indeno có công thức III, và/hoặc hợp chất pyran vòng ngưng tụ indeno có công thức X, bao gồm nhiều phần tử thế có khả năng phản ứng và/hoặc nhiều phần tử thế tương thích, mỗi phần tử thế có khả năng phản ứng và mỗi phần tử thế tương thích có thể độc lập được chọn.

Phần tử thế có khả năng phản ứng và phần tử thế tương thích mỗi nhóm có thể độc lập trong từng trường hợp có một trong số các công thức:

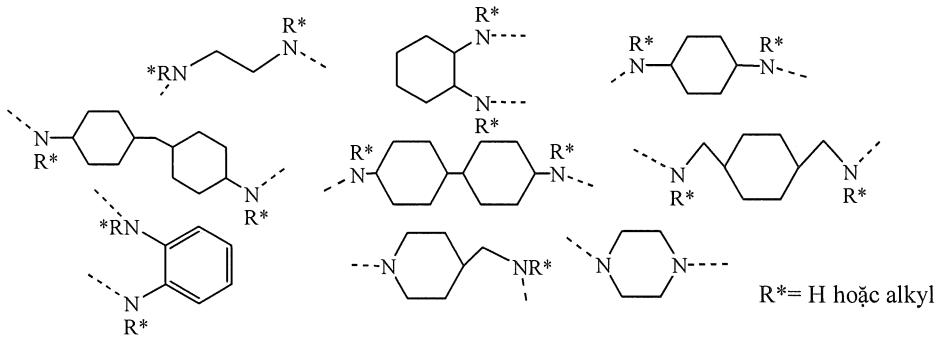
-A'-D-E-G-J (XVI);	-G-E-G-J (XIX);	-D-E-G-J (XXII);
-A'-D-J (XVII);	-D-G-J (XX);	-D-J (XXIII);
-A'-G-J (XVIII);	-G-J (XXI); và	-A'-J (XXIV).

Đối với các công thức từ (XVI) đến (XXIV), ví dụ không hạn chế về các nhóm -A'- theo các phương án không hạn chế khác nhau được bộc lộ trong bản mô tả này bao gồm -O-, -C(=O)-, $-CH_2-$, -OC(=O)- và -NHC(=O)-, với điều kiện nếu -A'- là -O-, -A'- tạo ra ít nhất một liên kết -J.

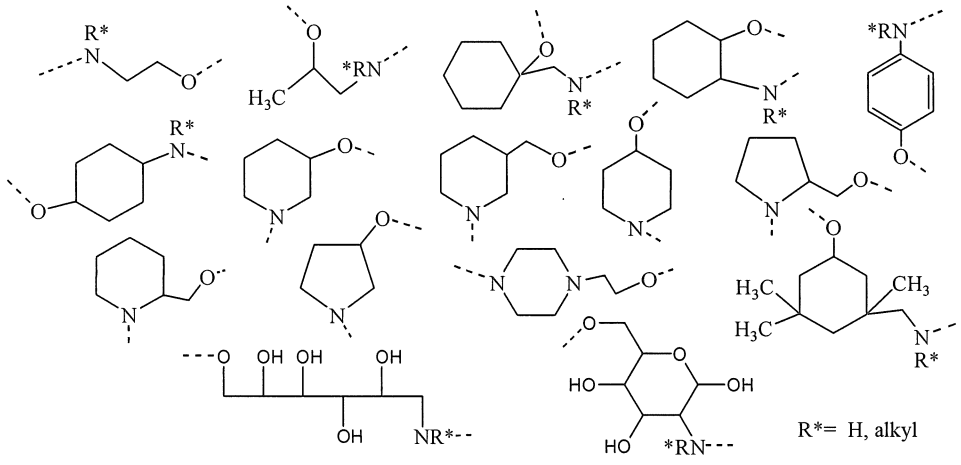
Ví dụ không hạn chế về các nhóm -D- theo các phương án không giới hạn khác nhau bao gồm gốc diamin hoặc dẫn xuất của nó, trong đó nitơ amin đầu tiên của gốc diamin này có thể tạo ra liên kết với -A'-, hoặc phần tử thế hoặc vị trí sẵn có trên hợp chất (như naphtol ngưng tụ indeno hoặc naphtopyran ngưng tụ indeno), và nitơ amin thứ hai của gốc diamin có thể tạo ra liên kết với -E-, -G- hoặc -J; và gốc rượu amino hoặc dẫn xuất của nó, trong đó nitơ amin đầu tiên của gốc rượu amino này có thể tạo ra liên kết với -A'-, hoặc phần tử thế hoặc vị trí sẵn có trên hợp chất (như naphtol ngưng tụ indeno hoặc naphtopyran ngưng tụ indeno), và oxy rượu của gốc rượu amino có thể tạo ra liên kết với -E-, -G- hoặc -J. Theo cách khác, theo các phương án không giới hạn khác nhau được bộc lộ trong bản mô tả nitơ amit của gốc rượu amino có thể tạo ra liên kết

với -E-, -G- hoặc -J, và oxy rượu của gốc rượu amino có thể tạo liên kết với -A'-, hoặc phần tử thế hoặc vị trí sẵn có của hợp chất (như hợp chất vòng ngưng tụ indeno hoặc hợp chất pyran ngưng tụ indeno).

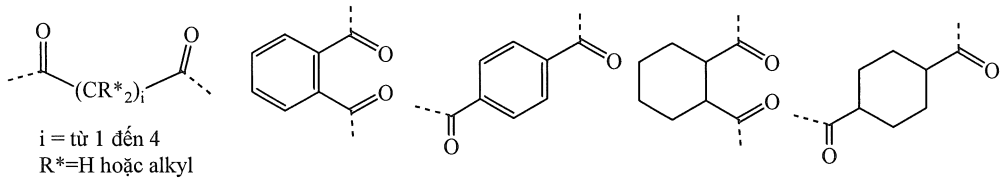
Ví dụ không hạn chế về các gốc diamin thích hợp -D- bao gồm gốc diamin béo, gốc diamin vòng béo, gốc diazaxycloalkan, gốc amin azaxyclo béo, gốc ete diazacrown, và gốc diamin thơm. Các ví dụ không giới hạn cụ thể về các gốc diamin mà có thể được sử dụng trong các phương án không giới hạn khác nhau bao gồm các gốc sau:



Ví dụ không hạn chế về các gốc rượu amino -D- bao gồm gốc rượu amino béo, gốc rượu amino vòng béo, gốc rượu azaxyclo béo, gốc rượu diazaxyclo béo và gốc rượu amin thơm. Ví dụ không giới hạn cụ thể về các gốc rượu amino có thể được sử dụng theo các phương án không giới hạn khác nhau được bộc lộ trong bản mô tả bao gồm:



Trong các công thức từ (XVI) đến (XXIV) trên đây, theo các phương án không giới hạn khác nhau được bộc lộ trong bản mô tả, -E- có thể là gốc axit dicarboxylic hoặc dẫn xuất của nó, trong đó nhóm carbonyl thứ nhất của gốc axit dicarboxylic có thể tạo liên kết với -G- hoặc -D-, và nhóm carbonyl thứ hai của gốc axit dicarboxylic có thể tạo liên kết với -G-. Ví dụ không hạn chế về các gốc axit dicarboxylic -E- thích hợp bao gồm gốc axit dicarboxylic béo, gốc axit dicarboxylic vòng béo và gốc axit dicarboxylic thơm. Ví dụ không hạn chế cụ thể về các gốc axit dicarboxylic có thể được sử dụng theo các phương án không giới hạn khác nhau được bộc lộ trong bản mô tả bao gồm các gốc sau:



Theo các phương án không giới hạn khác nhau được bộc lộ trong bản mô tả, -G- có thể là nhóm -[$(OC_2H_4)_x(OC_3H_6)_y(OC_4H_8)_z$]-O-, trong đó x, y và z mỗi trí số độc lập được chọn và nằm trong khoảng từ 0 đến 50, và tổng của x, y, và z nằm trong khoảng từ 1 đến 50; gốc rượu polyhydric hoặc dẫn xuất của nó, trong đó oxy rượu polyhydric thứ nhất của gốc rượu polyhydric có thể tạo liên kết với -A'-, -D-, -E-, hoặc phần tử thế hoặc vị trí sẵn có trên naphtopyran ngưng tụ indeno, và oxy rượu polyhydric thứ hai của rượu polyhydric này có thể tạo liên kết với -E- hoặc -J; hoặc hỗn hợp của chúng, trong đó oxy rượu polyhydric thứ nhất của gốc rượu polyhydric tạo liên kết với nhóm -[$(OC_2H_4)_x(OC_3H_6)_y(OC_4H_8)_z$]- (tức là, tạo ra nhóm -[$(OC_2H_4)_x(OC_3H_6)_y$ $(OC_4H_8)_z$]-O-), và oxy rượu polyhydric thứ hai tạo liên kết với -E- hoặc -J. Ví dụ không hạn chế về các gốc rượu polyhydric -G- thích hợp bao gồm gốc rượu polyhydric béo, gốc rượu polyhydric vòng béo và gốc rượu polyhydric thơm.

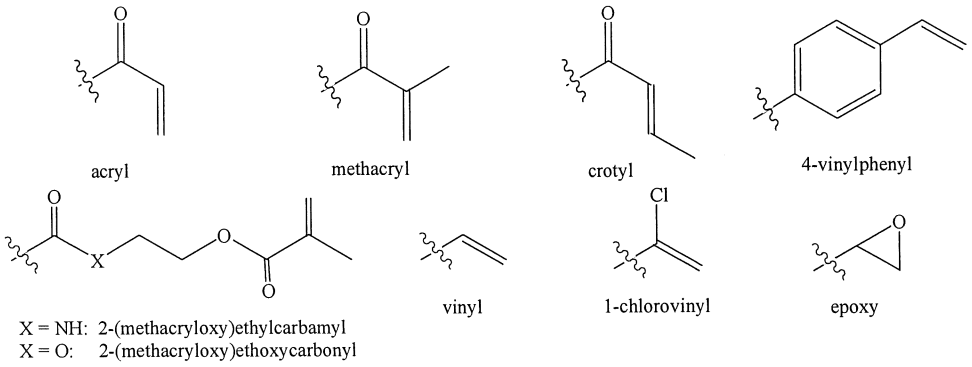
Cụ thể hơn, ví dụ minh họa không hạn chế về các rượu polyhydric mà từ đó có thể có các gốc rượu polyhydric -G- có thể được tạo ra theo các phương án không giới hạn khác nhau được bộc lộ trong bản mô tả bao gồm: (a) các rượu

polyhydric trọng lượng phân tử thấp có trọng lượng phân tử trung bình nhỏ hơn 500, như, nhưng không chỉ giới hạn ở, các rượu polyhydric được bộc lộ trong Patent Mỹ số 6555028 ở cột 4, dòng 48-50, và cột 4, dòng 55 đến cột 6, dòng 5, được kết hợp ở đây bằng cách viện dẫn; (b) các polyeste của rượu polyhydric, như, nhưng không chỉ giới hạn ở, các chất được nêu trên Patent Mỹ số 6555028 ở cột 5, dòng 7-33, được kết hợp ở đây bằng cách viện dẫn; (c) các polyete của rượu polyhydric, như nhưng không chỉ giới hạn ở các chất được nêu trong Patent Mỹ số 6555028 ở cột 5, dòng 34-50, được kết hợp ở đây bằng cách viện dẫn; (d) các rượu polyhydric chứa amit, như, nhưng không chỉ giới hạn ở, các chất được nêu trong Patent Mỹ số 6555028 ở cột 5, dòng 51-62, được kết hợp ở đây bằng cách viện dẫn; (e) các epoxy của rượu polyhydric, như, nhưng không chỉ giới hạn ở, các chất nêu trong Patent Mỹ số 6555028 ở cột 5 dòng 63 đến cột 6, dòng 3, được kết hợp ở đây bằng cách viện dẫn; (f) các rượu polyhydric polyvinyl, như, nhưng không chỉ giới hạn ở, các chất nêu trong Patent Mỹ số 6555028 ở cột 6, dòng 4-12, được kết hợp ở đây bằng cách viện dẫn; (g) các uretan của rượu polyhydric, như, nhưng không chỉ giới hạn ở, các chất nêu trong Patent Mỹ số 6555028 ở cột 6, dòng 13-43, được kết hợp ở đây bằng cách viện dẫn; (h) các polyacrylic của rượu polyhydric, như, nhưng không chỉ giới hạn ở các chất nêu trong Patent Mỹ số 6555028 ở cột 6, dòng 43 đến cột 7, dòng 40, được kết hợp ở đây bằng cách viện dẫn; (i) các polycarbonat của rượu polyhydric, như, nhưng không chỉ giới hạn ở, các chất nêu trong Patent Mỹ số 6555028 ở cột 7, dòng 41-55, được kết hợp ở đây bằng cách viện dẫn; và (j) hỗn hợp của các rượu polyhydric đó.

Trong công thức từ (XVI) đến (XXIV), theo các phương án không giới hạn khác nhau được bộc lộ trong bản mô tả, -J có thể là nhóm -K, trong đó -K là nhóm như, nhưng không chỉ giới hạn ở, $-CH_2COOH$, $-CH(CH_3)COOH$, $-C(O)(CH_2)_wCOOH$, $-C_6H_4SO_3H$, $-C_5H_{10}SO_3H$, $-C_4H_8SO_3H$, $-C_3H_6SO_3H$, $-C_2H_4SO_3H$ và $-SO_3H$, trong đó "w" nằm trong khoảng từ 1 đến 18. Theo các phương án không giới hạn khác, -J có thể là nguyên tử hydro mà tạo liên kết với oxy hoặc nitơ của nhóm liên kết để tạo ra gốc phản ứng như -OH hoặc -NH. Ví dụ, theo các phương án không giới hạn khác nhau được bộc lộ trong bản mô tả, -

J có thể là nguyên tử hydro, với điều kiện nếu -J là nguyên tử hydro, -J được liên kết với oxy của -D- hoặc -G-, hoặc nitơ của -D-.

Theo các phương án không giới hạn khác nữa, -J có thể là nhóm -L hoặc gốc của nó, trong đó -L có thể là nhóm phản ứng. Ví dụ, theo các phương án không giới hạn khác nhau được bộc lộ trong bản mô tả -L có thể là nhóm như, nhưng không chỉ giới hạn ở, acryl, metacryl, crotyl, 2-(metacryloxy)etylcarbamyl, 2-(metacryloxy)etoxycarbonyl, 4-vinylphenyl, vinyl, 1-clovinyl hoặc epoxy. Như được sử dụng trong bản mô tả, các thuật ngữ acryl, metacryl, crotyl, 2-(metacryloxy)etylcarbamyl, 2-(metacryloxy)etoxycarbonyl, 4-vinylphenyl, vinyl, 1-clovinyl, và epoxy chỉ các cấu trúc sau:



Như đã thảo luận trên đây, -G- có thể là gốc rượu polyhydric, được xác định ở đây bao gồm các carbohydrat chứa hydroxy, như các chất nêu trong Patent Mỹ số 6555028 ở cột 7, dòng 56 đến cột 8, dòng 17, được kết hợp ở đây bằng cách viện dẫn. Gốc rượu polyhydric có thể được tạo ra, ví dụ và không giới hạn trong bản mô tả này, bằng phản ứng của một hoặc nhiều nhóm hydroxyl của rượu polyhydric với tiền chất của -A'-, như axit carboxylic hoặc metylen halogenua, tiền chất của nhóm được polyalkoxyl hóa, như polyalkylen glycol, hoặc phần tử thế hydroxyl của naphtopyran ngưng tụ indeno. Rượu polyhydric có thể có dạng q-$(OH)_a$ và gốc của rượu polyhydric có thể có công thức -O-q-$(OH)_{a-1}$, trong đó q là khung hoặc mạch chính của hợp chất polyhydroxy và "a" ít nhất là 2.

Hơn nữa, như đã thảo luận trên đây, một hoặc nhiều oxy rượu polyhydric của -G- có thể tạo liên kết với -J (tức là, tạo ra nhóm -G-J). Ví dụ, dù

không giới hạn trong bản mô tả này, trong đó phần tử thế phản ứng và/hoặc tương thích bao gồm nhóm -G-J, nếu -G- là gốc rượu polyhydric và -J là nhóm -K chứa nhóm tận cùng carboxyl, -G-J có thể được tạo ra bằng phản ứng của một hoặc nhiều nhóm hydroxyl của rượu polyhydric để tạo ra nhóm -K (ví dụ, như được thảo luận đối với các phản ứng B và C ở cột 13, dòng 22 đến cột 16, dòng 15 của Patent Mỹ số 6555028, được kết hợp ở đây bằng cách viện dẫn) để tạo ra gốc rượu polyhydric được carboxyl hóa. Theo cách khác, nếu -J là nhóm -K chứa sulfo hoặc nhóm tận cùng sulfono, dù không giới hạn trong bản mô tả này, -G-J có thể được tạo ra bằng phản ứng ngưng tụ axit của một hoặc nhiều nhóm hydroxyl của rượu polyhydric lần lượt với $HOC_6H_4SO_3H$; $HOC_5H_{10}SO_3H$; $HOC_4H_8SO_3$ H; $HOC_3H_6SO_3H$; $HOC_2H_4SO_3H$; hoặc H_2SO_4. Hơn nữa, dù không giới hạn trong bản mô tả này, nếu -G- là gốc rượu polyhydric và -J là nhóm -L được chọn từ acryl, metacryl, 2-(metacryloxy)etylcarbamyl và epoxy, -L có thể được thêm vào bằng phản ứng ngưng tụ của gốc rượu polyhydric với acryloyl clorua, metacryloyl clorua, 2-isoxyanatoetyl metacrylat hoặc epiclohydrin.

Các hợp chất pyran vòng ngưng tụ indeno, như naphtopyran ngưng tụ indeno, được điều chế bằng phương pháp theo sáng chế, có thể được sử dụng để làm cho chế phẩm và/hoặc vận dụng đổi màu theo ánh sáng. Ví dụ về các vật dụng mà có thể được làm đổi màu theo ánh sáng bằng các hợp chất pyran vòng ngưng tụ indeno theo sáng chế bao gồm, nhưng không chỉ giới hạn ở, các phần tử quang học, màn hình, cửa sổ (hoặc kính chắn), gương, và các thành phần hoặc phần tử của tế bào tinh thể lỏng. Như được sử dụng trong bản mô tả thuật ngữ "quang học" chỉ việc gắn liền với hoặc có liên quan đến ánh sáng và/hoặc tầm nhìn. Ví dụ về các phần tử quang học mà có thể được làm đổi màu theo ánh sáng bao gồm, nhưng không giới hạn ở, các các phần tử liên quan đến mắt, phần tử hiển thị, cửa sổ, gương, và các phần tử tế bào tinh thể lỏng. Như được sử dụng trong bản mô tả thuật ngữ "liên quan đến mắt" chỉ việc gắn liền với hoặc có liên quan đến mắt và tầm nhìn. Ví dụ không hạn chế về các phần tử liên quan đến mắt bao gồm thấu kính hiệu chỉnh thấu kính không hiệu chỉnh, bao gồm thấu kính một tầm nhìn và nhiều tầm nhìn, mà có thể là thấu kính nhiều tầm

nhìn phân đoạn hoặc không phân đoạn (như, nhưng không chỉ giới hạn ở, thấu kính hai tiêu cự, thấu kính ba tiêu cự và thấu kính tăng dần), cũng ngư các phần tử khác được sử dụng để hiệu chỉnh, bảo vệ, hoặc tăng cường (thẩm mỹ hoặc những thứ khác) tầm nhìn, bao gồm nhưng không giới hạn ở, thấu kính phóng đại, thấu kính bảo vệ, tấm chắn nắng, kính bảo hộ, cũng như, các thấu kính dùng cho dụng cụ quang học (ví dụ, máy ảnh và kính viễn vọng). Như được sử dụng trong bản mô tả thuật ngữ "hiển thị" chỉ việc trình chiếu thấy được hoặc đọc được bằng máy thông tin dạng từ ngữ, số, biểu tượng, thiết kế hoặc hình vẽ. Ví dụ không hạn chế về phần tử hiển thị bao gồm màn chắn, màn hình, và các phần tử an ninh, như mặt nạ an ninh. Như được sử dụng trong bản mô tả thuật ngữ "cửa sổ" chỉ chỗ mở được tạo ra để cho phép bức xạ truyền qua đó. Ví dụ không hạn chế về cửa sổ bao gồm kính ô tô và máy bay, kính chắn gió, kính lọc, cửa chớp, và các bộ chuyển đổi quang học. Như được sử dụng trong bản mô tả thuật ngữ "gương" chỉ bề mặt mà có thể phản chiếu phần lớn ánh sáng tới. Như được sử dụng trong bản mô tả thuật ngữ "tế bào tinh thể lỏng" chỉ cấu trúc chứa vật liệu tinh thể lỏng có khả năng được sắp xếp theo trật tự. Ví dụ không hạn chế về phần tử tế bào tinh thể lỏng là màn hình hiển thị tinh thể lỏng.

Các vật đụng có thể được làm đổi màu theo ánh sáng bằng hợp chất pyran vòng ngưng tụ indeno theo sáng chế bằng các phương pháp bao gồm, nhưng không chỉ giới hạn ở, các phương pháp tẩm, các phương pháp đúc tại chỗ, các phương pháp phủ, các phương pháp phủ trong khuôn, phương pháp đúc bao ngoài nền tạo trước (over-mold), và phương pháp dát mỏng. Với phương pháp tẩm, hợp chất pyran vòng ngưng tụ indeno thường được khuếch tán cào chất liệu polyme của vật dụng được tạo hoặc lắp ghép trước, như nền hoặc lớp phủ hoặc màng được phủ trước. Việc tẩm có thể được thực hiện bằng cách nhúng chất liệu polyme của vật dụng được tạo hoặc lắp ghép trước trong dung dịch chứa hợp chất pyran vòng ngưng tụ indeno, có hoặc không gia nhiệt. Sau đó, dù không yêu cầu, hợp chất pyran vòng ngưng tụ indeno có thể được liên kết với chất liệu polyme (ví dụ, của nền hoặc lớp phủ).

Trong phương pháp đúc tại chỗ, hợp chất pyran vòng ngưng tụ indeno có thể được trộn với: chế phẩm polyme và/hoặc oligome dạng dung dịch hoặc

dạng nóng chảy; hoặc chế phẩm monome ở dạng lỏng, để tạo ra chế phẩm đổi màu theo ánh sáng đúc được. Chế phẩm đổi màu theo ánh sáng đúc được sau đó thường được đưa vào khoang của khuôn đúc (ví dụ, ví dụ khuôn đúc thấu kính). Sau đó, chế phẩm đổi màu theo ánh sáng được định hình (ví dụ, hóa rắn) trong khuôn để tạo ra vật dụng đổi màu theo ánh sáng.

Trong các vật dụng bao gồm nền, các hợp chất indenopyran vòng ngưng tụ theo sáng chế có thể được nối với ít nhất một phần của nền dưới dạng một phần của lớp phủ được nối với ít nhất một phần của nền. Nền có thể là nền polyme hoặc nền vô cơ (như, nhưng không chỉ giới hạn ở, nền kính). Hợp chất vòng ngưng tụ indenopyran theo sáng chế có thể được kết hợp vào ít nhất một phần của chế phẩm phủ trước khi sử dụng chế phẩm phủ trên nền. Theo cách khác, chế phẩm phủ có thể được sử dụng trên nền, ít nhất định hình từng phần, và sau đó hợp chất indenopyran vòng ngưng tụ theo sáng chế có thể được tẩm vào ít nhất một phần của lớp phủ. Như được sử dụng trong bản mô tả, thuật ngữ "định hình" và "việc định hình" bao gồm, nhưng không giới hạn ở, đóng rắn, polyme hóa, liên kết ngang, làm lạnh, và làm khô.

Các vật dụng đổi màu theo ánh sáng có thể được chế tạo bằng cách sử dụng các hợp chất indenopyran vòng ngưng tụ theo sáng chế bằng các phương pháp phủ trong khuôn đã biết (hoặc đúc trong khuôn). Trong các phương pháp phủ trong khuôn, chế phẩm phủ đổi màu theo ánh sáng bao gồm hợp chất indenopyran vòng ngưng tụ theo sáng chế, có thể là chế phẩm phủ lỏng hoặc chế phẩm phủ bột, được sử dụng trên ít nhất một phần của bề mặt trong của khuôn, và sau đó được định hình ít nhất từng phần. Sau đó, dung dịch polyme hoặc nóng chảy, hoặc dung dịch oligome hoặc monome hoặc hỗn hợp được đúc hoặc đổ khuôn trong khoang đúc và tiếp xúc với chế phẩm phủ đổi màu theo ánh sáng được phủ trước, và định hình ít nhất một phần. Sau đó, vật dụng đổi màu theo ánh sáng thu được được lấy ra khỏi khuôn. Ví dụ không hạn chế về các lớp phủ bột trong đó hợp chất pyran vòng ngưng tụ indeno theo các phương án không giới hạn khác nhau được bộc lộ trong bản mô tả có thể được sử dụng là như nêu trong Patent Mỹ số 6068797 ở cột 7, dòng 50 đến cột 19, dòng 42, được kết hợp ở đây bằng cách viện dẫn.

Các vật dụng đổi màu theo ánh sáng được chế tạo bằng cách sử dụng các hợp chất indenopyran vòng ngưng tụ theo sáng chế cũng có thể được tạo ra bằng các phương pháp đúc bao ngoài nền tạo trước đã biết. Các phương pháp đúc bao ngoài nền tạo trước thường bao gồm bước tạo nền trong khuôn, và sau đó tạo ra khoảng không bên trong giữa nền và bề mặt trong của khuôn, sau đó đưa chế phẩm phủ đổi màu theo ánh sáng vào đó (ví dụ, tiêm) và sau đó định hình (ví dụ, đóng rắn). Theo cách khác, phương pháp đúc bao ngoài nền tạo trước có thể bao gồm bước đưa nền đã được tạo trước vào khuôn, sao cho khoảng không bên trong được tạo ra giữa nền và mặt trong của khuôn, và sau đó đưa chế phẩm phủ đổi màu theo ánh sáng vào (ví dụ, tiêm vào) khoảng không bên trong này.

Các vật dụng đổi màu theo ánh sáng, được chế tạo bằng cách sử dụng các hợp chất indenopyran vòng ngưng tụ được chế tạo bằng các phương pháp theo sáng chế, cũng có thể được tạo ra bằng cách phương pháp dát mỏng đã biết. Trong các phương pháp dát mỏng, màng chứa các hợp chất indenopyran vòng ngưng tụ theo sáng chế có thể được gắn hoặc theo cách khác nối với một phần của nền, có hoặc không sử dụng chất kết dính và/hoặc nhiệt và áp suất. Sau đó, nếu muốn, nền thứ hai có thể được phủ lên nền thứ nhất và hai nền có thể được dát mỏng cùng nhau (ví dụ, bằng cách sử dụng nhiệt và áp suất) để tạo ra phần tử trong đó màng chứa hợp chất indenopyran vòng ngưng tụ được đặt giữa hai màng. Các phương pháp tạo màng chứa chất liệu đổi màu theo ánh sáng có thể bao gồm ví dụ và không giới hạn ở, phương pháp kết hợp chất liệu đổi màu theo ánh sáng với dung dịch polyme hoặc dung dịch oligome solution hoặc hỗn hợp, đúc hoặc ép đùn màng từ đó, và, nếu cần, định hình ít nhất một phần màng. Ngoài ra hoặc theo cách khác, màng có thể được tạo ra (có hoặc không có chất liệu đổi màu theo ánh sáng) và được tẩm chất liệu đổi màu theo ánh sáng.

Các hợp chất indenopyran vòng ngưng tụ được điều chế bằng các phương pháp theo sáng chế, có thể được sử dụng một mình hoặc kết hợp với chất liệu đổi màu theo ánh sáng khác. Loại chất liệu đổi màu theo ánh sáng mà có thể được sử dụng kết hợp (ví dụ, trong hỗn hợp) với các hợp chất indenopyran vòng ngưng tụ theo sáng chế bao gồm, nhưng không chỉ giới hạn ở:

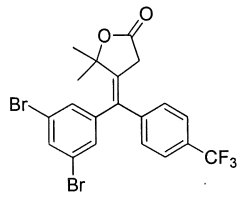
các (indolin)naphtoxazin xoắn và (indolin)benzoxazin xoắn, ví dụ như được mô tả trong các Patent Mỹ số 3562172, 3578602, 4215010, 4342668, 5405958, 4637698, 4931219, 4816584, 4880667, và 4818096; các benzopyran, ví dụ như được mô tả trong các patent Mỹ số 3567605, 4826977, 5066818, 4826977, 5066818, 5466398, 5384077, 5238931, và 5274132; các dithizonat cơ kim loại đổi màu theo ánh sáng, như, (arylazo)-thioformic arylhydrazidat, ví dụ, thủy ngân dithizonat được mô tả trong, ví dụ, Patent Mỹ số 3361706; và fulgit và fulgimit, ví dụ, 3-furyl và 3-thienyl fulgit và fulgimit được mô tả trong Patent Mỹ số 4931220 ở cột 20, dòng 5 đến cột 21, dòng 38.

Ví dụ thực hiện sáng chế

Ở phần 1 của các Ví dụ, quy trình tổng hợp được sử dụng để tạo ra các lacton theo Ví dụ 1-8, naphtol theo Ví dụ 7B và chất liệu đổi màu theo ánh sáng theo các Ví dụ từ 1A đến 6A. Phần 2 mô tả thử nghiệm đổi màu theo ánh sáng và kết quả của các hợp chất đổi màu theo ánh sáng theo Ví dụ 1A-6A.

Phần 1: Tổng hợp Lacton theo các Ví dụ 1-8, Naphtol theo Ví dụ 7B và hợp chất đổi màu theo ánh sáng theo các Ví dụ 1A-6A

Ví dụ 1



Bước 1

Bình phản ứng 2 L chứa tribromobenzen (100g) và thanh khuấy từ được làm khô trong lò chân không ở 80°C trong 4 giờ. Bổ sung THF khan (500mL). Hỗn hợp thu được được đặt trong bể nước đá bão hòa NaCl. 3M isopropyl magie clorua (160mL) được bổ sung từng giọt vào dung dịch ở tốc độ sao cho nhiệt độ bên trong được kiểm soát từ -20 đến 0°C. Việc bổ sung hoàn thành trong khoảng 30 phút đến 1 giờ. Hỗn hợp này được khuấy trong nửa giờ ở cùng nhiệt độ và bis[2-(N,N-dimetylamino)etyl]ete (61g) được bổ sung vào từ từ trong khoảng thời gian 5 phút và lượng lớn kết tủa được tạo ra. Hỗn hợp thu được được khuây trong 20 phút và hỗn hợp chứa 4-triflometylbenzoyl clorua (73g) và THF (100mL) được bổ sung vào trong

khoảng thời gian 5 phút. Hỗn hợp thu được được khuấy qua đêm. Nước (100mL) được bổ sung vào từ từ và độ pH được chỉnh đến 2 bằng dung dịch HCl 3N. Lớp hữu cơ thu được được gom bằng phễu riêng, rửa bằng 5% NaOH/nước và NaCl/nước, làm khô và cô đặc. Metanol (300mL) được bổ sung vào dầu được thu hồi và sản phẩm được kết tinh. Sản phẩm được gom bằng cách lọc chân không. NMR cho thấy rằng tinh thể màu trắng thu được (87g) có cấu trúc ổn định với 3,5-dibromo-4'-triflometylbenzophenon.

Bước 2

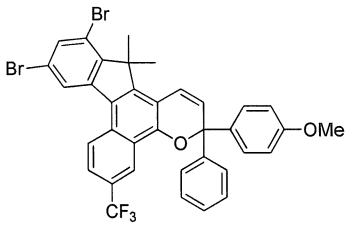
Hỗn hợp sản phẩm của Bước 1 (75g), este dimetyl của axit suxinic (32,2g) và toluen (800mL) được cho vào bình ba cổ dung tích 5L được trang bị bộ khuấy cơ khí. Kali t-butoxit (22,6g) được bổ sung từng mẻ trong khoảng thời gian 30 phút. Quan sát thấy phản ứng tỏa nhiệt và sự tạo thành lượng lớn chất kết tủa. Sau hai giờ, nước (500mL) được bổ sung vào. Độ pH của hỗn hợp này được điều chỉnh đến ~2 bằng cách sử dụng dung dịch axit HCl 3N. Sau khi khuấy ở nhiệt độ trong phòng trong 10 phút, lớp hữu cơ thu được thu gom, rửa bằng NaCl/nước, làm khô bằng $MgSO_4$. Sau khi cô đặc, hexan được bổ sung và các tinh thể màu trắng được tạo ra. Các tinh thế này được thu gom bằng cách lọc chân không. NMR cho thấy rằng sản phẩm thu được (62g) có cấu trúc thống nhất với axit (E)-4-(3,5-dibromophenyl)-3-(metoxycarbonyl)-4-(4-(triflometyl)phenyl)but-3-enoic. Bước này được lặp lại để tạo ra nhiều sản phẩm hơn cho bước kế tiếp.

Bước 3

Lantan (III) clorua khan rắn (100g) được nghiền thành bột rất mịn và sau đó trộn với lithi clorua (52g) và THF khan (1 L) trong bình ba cổ dung tích 5 lit được trang bị máy khuấy cơ học và phễu nhỏ giọt. Hỗn hợp này được hồi lưu trong vài giờ đến khi hòa tan. Sản phẩm của Bước 2 được hòa tan trong hỗn hợp này. Hỗn hợp này sau đó được làm mát đến -15°C. Dung dịch chứa 3M metyl magie clorua (238mL) được đặt trong phễu nhỏ giọt. 30% đầu tiên của Grignard được bổ sung từ từ vào hỗn hợp này. Quan sát thấy hiện tượng bọt khí và tăng nhiệt độ hỗn hợp. Sau khi nhiệt độ trở lại -15°C, phần còn lại của Grignard được bổ sung vào hỗn hợp này trong 2 phút. Sau 30 phút, nước (1 L) được bổ sung từ từ vào hỗn hợp này và độ pH được chỉnh đến axit bằng cách sử dụng axit axetic. Hỗn hợp này chuyển sang trong suốt và tạo

thành hai lớp. Lớp nước được tháo bỏ. Lớp hữu cơ thu hồi được được rửa bằng NaCl/nước bốn lần và sau đó cô đặc đến khô. Chất rắn màu vàng được thu hồi và hòa tan trong toluen. Dung dịch được lọc bằng cách sử dụng cột trám silica gel và dung dịch trong thu được được cô đặc đến khô. Thu được sản phẩm rắn màu trắng và sử dụng trong bước tiếp theo mà không cần tinh chế tiếp. Một phần của sản phẩm được kết tinh lại từ metanol và phép phân tích NMR cho thấy rằng các tinh thể được tinh chế có cấu trúc thống nhất với (E)-(beta-((3,5-dibromophenyl)(4-(triflometyl)phenyl)metylen))-gamma,gamma-dimetyl-gamma-butyrolacton. NMR cũng cho thấy rằng sản phẩm rắn màu trắng không được tinh chế có hỗn hợp đồng phân E/Z của beta-((3,5-dibromophenyl)(4-(triflometyl)phenyl)metylen)-gamma,gamma-dimetyl-gamma-butyrolacton.

Ví dụ 1A



Bước 1

Hỗn hợp sản phẩm từ Ví dụ 1, toluen (500mL), bismut triflat (20g) và axit axetic (0,24g) được khuấy ở trạng thái hồi lưu trong 1 giờ. Sau khi làm mát đến nhiệt độ trong phòng, anhydrit axetic (100mL) được bổ sung vào. Hỗn hợp này lại được đun nóng đến hồi lưu. Sau một giờ, hỗn hợp này được làm mát đến nhiệt độ trong phòng và lọc qua cột bịt silica gel và giải hấp bằng toluen. Dung dịch trong suốt thu được được cô đặc. Axeton (50mL) được bổ sung vào và thu được huyền phù. Bổ sung vào hỗn hợp huyền phù này metanol (250mL) và hỗn hợp này được làm mát trong bể nước đá. Các tinh thể màu trắng được thu gom và làm khô để tạo ra 58g sản phẩm. NMR cho thấy rằng sản phẩm có cấu trúc thống nhất với 8,10-dibromo-7,7-dimetyl-3-(triflometyl)-7H-benzo[c]floren-5-yl axetat.

Bước 2

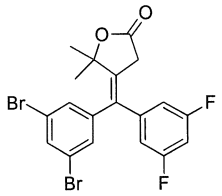
Bổ sung vào bình phản ứng chứa sản phẩm của Bước 1 (2,42g) metanol (20mL) và tetrahydrofuran (10mL). Axit clohydric (1mL) được bổ sung vào và dung dịch được đun nóng đến hồi lưu trong 4 giờ. Dung môi đwocj loại bỏ trong chân không và

phần cặn được tinh chế bằng cách cho qua van silica gel, bằng cách sử dụng hỗn hợp hexan/etyl axetat tỷ lệ 4:1 làm chất rửa giải. Các phân đoạn chứa chất liệu mong muốn được gộp lại và cô đặc để tạo ra chất rắn màu kem (1,63g). Phép phân tích NMR của chất rắn màu kem cho thấy cấu trúc thống nhất với 8,10-dibromo-7,7-dimetyl-3-(triflometyl)-7*H*-benzo[*c*]floren-5-ol.

Bước 3

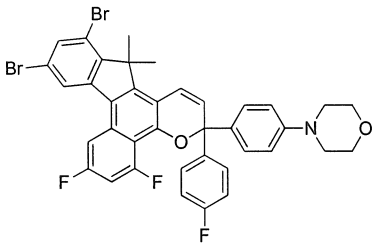
Bổ sung vào dung dịch dicloetan (100mL) chứa sản phẩm của Bước 2 1-(4-metoxyphenyl)-1-phenylprop-2-yn-1-ol (4g) và axit p-toluensulfonic (32 mg). Dung dịch được đun nóng đến hồi lưu trong 2 giờ. Hỗn hợp phản ứng được cô đặc dưới áp suất giảm. Sản phẩm được tinh chế bằng phương pháp tách bằng cột bịt silica gel tiếp theo là kết tinh lại từ axeton/metanol. Các tinh thể màu xám được thu gom bằng cách lọc chân không (7,6g). Phép phân tích NMR của sản phẩm cho thấy cấu trúc thống nhất với 3-(4-metoxyphenyl)-3-phenyl-10,12-dibromo-6-triflometyl-13,13-dimetyl-3*H*,13*H*-indeno[2′,3′:3,4]naphto[1,2-b]pyran.

Ví dụ 2



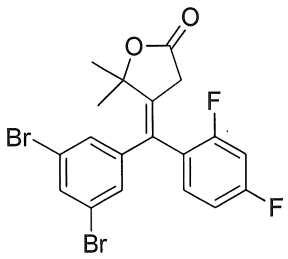
Quy trình từ Bước 1 đến Bước 3 của Ví dụ 1 được tuân theo trừ việc 3,5-diflobenzoyl clorua được sử dụng thay cho 4-triflometylbenzoyl clorua. Thu được các chất rắn màu trắng làm sản phẩm. NMR cho thấy rằng sản phẩm có cấu trúc thống nhất với hỗn hợp đồng phân E/Z của beta-((3,5-dibromophenyl)(3,5-diflophenyl)metylen)-gamma,gamma-dimetyl-gamma-butyrolacton.

Ví dụ 2A



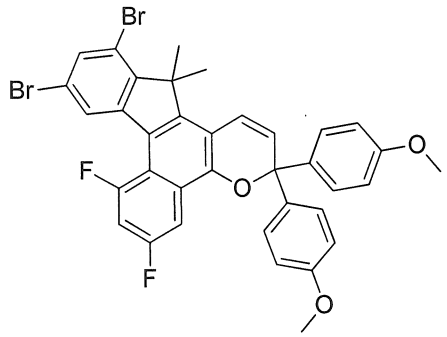
Quy trình từ Bước 1 đến Bước 3 của Ví dụ 1A đwocj tuân theo trừ việc: trong Bước 1, sản phẩm của Ví dụ 2 được sử dụng thay cho sản phẩm của Ví dụ 1; ở Bước 2, sản phẩm mong muốn 8,10-dibromo-2,4-diflo-7,7-dimetyl-7H-benzo[c]floren-5-ol được kết tinh lại bằng cách sử dụng etyl axetat làm dung môi; ở Bước 3, 1-(4-flophenyl)-1-(4-(N-morpholino)phenyl)prop-2-yn-1-ol được sử dụng thay cho 1-(4-metoxyphenyl)-1-phenylprop-2-yn-1-ol. NMR khẳng định rằng sản phẩm cuối có cấu trúc thống nhất với 3-(4-flophenyl)-3-(4-morpholinophenyl)-10,12-dibromo-5,7-diflo-13,13-dimetyl-3*H*,13*H*-indeno[2′,3′:3,4]naphto[1,2-b]pyran.

Ví dụ 3



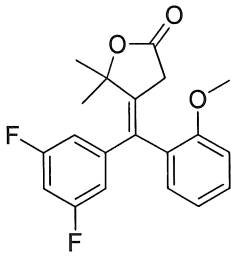
Quy trình từ Bước 1 đến Bước 3 của Ví dụ 1 được tuân theo trừ việc 2,4-diflobenzoyl clorua được sử dụng thay cho 4-triflometylbenzoyl clorua ở Bước 1. thu được các chất rắn màu trắng dưới dạng sản phẩm. NMR cho thấy rằng sản phẩm có cấu trúc thống nhất với hỗn hợp đồng phân E/Z của beta-((3,5-dibromophenyl)(2,4-diflophenyl)metylen)-gamma,gamma-dimetyl-gamma-butyrolacton.

Ví dụ 3A



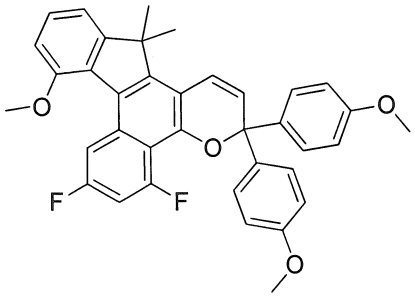
The quy trình từ Bước 1 đến Bước 3 của Ví dụ 1A được tuân theo trừ việc: ở Bước 1, sản phẩm của Ví dụ 3 được sử dụng thay cho sản phẩm của Ví dụ 1; ở Bước 3, 1,1-bis(4-metoxyphenyl)prop-2-yn-1-ol được sử dụng thay cho 1-(4-metoxyphenyl)-1-phenylprop-2-yn-1-ol. Phép phân tích NMR của các tinh thể màu trắng nhờ cho thấy cấu trúc thống nhất với 3,3-bis(4-metoxyphenyl)-10, 12-dibromo-6,8-difluoro-13,13-dimetyl-3*H*,13*H*-indeno[2′,3′:3,4]naphto[1,2-b]pyran.

Ví dụ 4



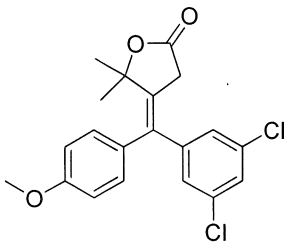
Quy trình từ Bước 1 đến Bước 3 của Ví dụ 1 được tuân theo trừ việc 3,5-diflobromobenzen và 2-metoxybenzoyl clorua được sử dụng thay cho tribromobenzen và 4-triflometylbenzoyl clorua ở Bước 1 và sản phẩm từ Bước 2 được tinh chế bằng phương pháp tách bằng cột. Thu được dầu màu vàng dưới dạng sản phẩm. NMR cho thấy rằng sản phẩm có cấu trúc thống nhất với hỗn hợp đồng phân E/Z của beta-((3,5-diflophenyl)(2-metoxyphenyl)metylen)-gamma,gamma-dimetyl-gamma-butyrolacton.

Ví dụ 4A



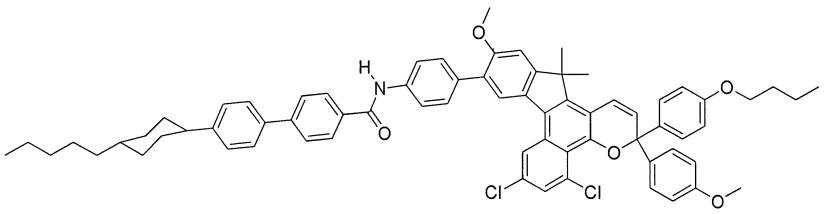
Theo quy trình từ Bước 1 đến Bước 3 của Ví dụ 1A được tuân theo trừ việc: ở Bước 1, sản phẩm của Ví dụ 4 được sử dụng thay cho sản phẩm của Ví dụ 1; cũng trong Bước 1 trước khi bổ sung anhydrit axetic, dung dịch toluen được rửa bằng nước, làm khô bằng magie và lọc qua bộ trợ lọc CELITE® để loại bỏ bismut triflat; ở Bước 3, 1,1-bis(4-metoxyphenyl)prop-2-yn-1-ol được sử dụng thay cho 1-(4-metoxyphenyl)-1-phenylprop-2-yn-1-ol. NMR khẳng định rằng sản phẩm dạng tinh thể trắng nhờ có cấu trúc thống nhất với 3,3-bis(4-metoxyphenyl)-9-metoxy-5,7-diflo-13,13-dimetyl-3*H*,13*H*-indeno[2′,3′:3,4]naphto[1,2-b]pyran.

Ví dụ 5



Quy trình từ Bước 1 đến Bước 3 của Ví dụ 1 được tuân theo trừ việc 3,5-diclobromobenzen và 4-metoxybenzoyl clorua được sử dụng thay cho tribromobenzen và 4-triflometylbenzoyl clorua ở Bước 1. Thu được chất rắn màu trắng dưới dạng sản phẩm. NMR cho thấy rằng sản phẩm có cấu trúc thống nhất với hỗn hợp đồng phân E/Z của beta-((3,5-diclophenyl)(4-metoxyphenyl)metylen)-gamma,gamma-dimetyl-gamma-butyrolacton.

Ví dụ 5A



Bước 1

Quy trình từ Bước 1 của Ví dụ 1A được tuân theo trừ việc sản phẩm của Ví dụ 5 được sử dụng thay cho sản phẩm của Ví dụ 1. Thu được chất rắn màu trắng nhờ dưới dạng sản phẩm. NMR cho thấy rằng sản phẩm có cấu trúc thống nhất với 2,4-dichloro-9-metoxy-7,7-dimetyl-7H-benzo[c]floren-5-yl axetat.

Bước 2

Hỗn hợp sản phẩm của Bước 1 (5g), N-bromosuxinimit (2,7g) và DMF (100mL) được khuấy trong bình phản ứng và đun nóng ở 90°C trong hai giờ. Hỗn hợp phản ứng được rót vào nước (400mL) và chiết bằng etyl axetat/THF tỷ lệ 1/1 (200mL). Lớp hữu cơ được thu gom, rửa bằng dung dịch nước natri bisulfit ba lần, làm khô và cô đặc. Bổ sung vào sản phẩm thô, metanol (100mL). Sau khi lọc, thu được chất rắn màu trắng nhờ (4,4g) dưới dạng sản phẩm. NMR cho thấy rằng sản phẩm có cấu trúc thống nhất với 10-bromo-2,4-dichloro-9-metoxy-7,7-dimetyl-7H-benzo[c]floren-5-yl axetat.

Bước 3

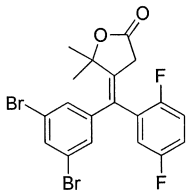
Hỗn hợp sản phẩm của Bước 2 (4,3g), 4'-(4-trans-pentylxyclohexyl)-N-(4-(4,4,5,5-tetrametyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)phenyl)-[1,1'-biphenyl]-4-carboxamit (4,94g), natri carbonat (4g), THF (200mL), nước (20mL) và tetrakis(triphenylphosphin)paladi(0) (1g) được cho vào bình phản ứng và loại khí bằng cách sục bong bóng nitơ qua hỗn hợp này trong 10 phút. Hỗn hợp này sau đó được đun nóng đến hồi lưu trong 17 giờ. Sau đó bổ sung vào hỗn hợp phản ứng, kali carbonat (5g) và etanol (50mL). Sau khi hồi lưu trong 8 giờ tiếp theo, THF (200mL) và nước bão hòa natri clorua (200mL) được bổ sung vào. Lớp hữu cơ thu được được thu gom, rửa bằng 100 ml HCl 1N ba lần, rửa bằng 100mL dung dịch nước natri sulfit 1N một lần, rửa bằng nước bão hòa natri clorua một lần, làm khô bằng magie sulfat và cô đặc. Phần cặn thu được được hòa tan trong toluen/THF tỷ lệ 10/1 (200mL) và sau đó cho qua cột bịt silica gel và giải hấp bằng toluen/THF tỷ lệ 10/1. Dung dịch

trong thu được được cô đặc và khuấy trong metanol trong nửa giờ. Chất rắn thu được được gom lại và làm khô. Thu được chất rắn màu trắng nhờ (7,5g) dưới dạng sản phẩm. NMR cho thấy rằng sản phẩm có cấu trúc thống nhất với N-(4-(2,4-diclo-5-hydroxy-9-metoxy-7,7-dimetyl-7H-benzo[c]floren-10-yl)phenyl)-4'-(4-trans-pentylxyclohexyl)-[1,1'-biphenyl]-4-carboxamit.

Bước 4

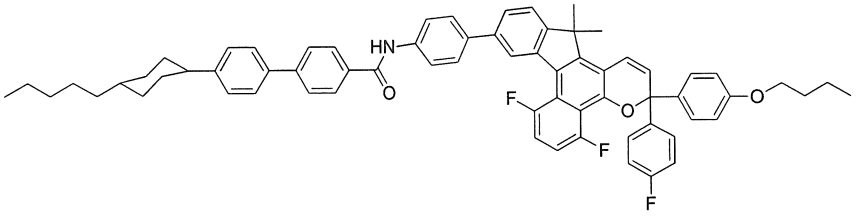
Sản phẩm của Bước 3 (3g), 1-(4-butoxyphenyl)-1-(4-metoxyphenyl)prop-2-yn-1-ol (1,8g), axit p-toluensulfonic (73 mg) và dicloetan (50mL) được cho vào bình phản ứng. Hỗn hợp này được khuấy và hồi lưu trong 4 giờ. Toàn bộ dung môi được loại bỏ. Sản phẩm được tinh chế bằng CombiFlash® Rf từ Teledyne ISCO. Thu được chất rắn màu đen (2g) dưới dạng sản phẩm. NMR cho thấy rằng cấu trúc thống nhất với 3-(4-butoxyphenyl)-3-(4-metoxyphenyl)-10-[4-(4-(4-(4-trans-pentylxyclohexyl)phenyl) benzamido)phenyl]-5,7-diclo-11-metoxy-13,13-dimetyl-3*H*,13*H*-indeno[2',3':3,4] naphto[1,2-b]pyran.

Ví dụ 6



Quy trình từ Bước 1 đến Bước 3 của Ví dụ 1 được tuân theo trừ việc 2,5-diflobenzoyl clorua được sử dụng thay cho 4-triflometylbenzoyl clorua ở Bước 1. Thu được chất rắn màu trắng dưới dạng sản phẩm. NMR cho thấy rằng sản phẩm có cấu trúc thống nhất với hỗn hợp đồng phân E/Z của beta-((3,5-dibromophenyl)(2,5-diflophenyl)metylen)-gamma,gamma-dimetyl-gamma-butyrolacton.

Ví dụ 6A



Bước 1

Sử dụng sản phẩm từ Ví dụ 6, quy trình từ Bước 1 của Ví dụ 1A được tuân theo. Thu được các tinh thể màu trắng dưới dạng sản phẩm. NMR cho thấy rằng sản phẩm có cấu trúc thống nhất với 8,10-dibromo-1,4-diflo-7,7-dimetyl-7H-benzo[c]floren-5-yl axetat.

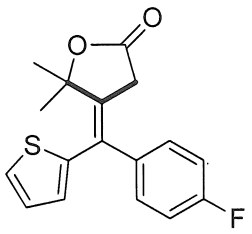
Bước 2

Bổ sung vào dung dịch được loại khí chứa toluen (40mL) và etanol (40mL), triphenylphosphin (0,32g) và paladi axetat (0,1g). Sản phẩm của Bước 1 (2,00g) và 4'-(4-trans-pentylxyclohexyl)-N-(4-(4,4,5,5-tetrametyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)phenyl)-[1,1'-biphenyl]-4-carboxamit (2,22g) được bổ sung vào và dung dịch được loại khí trong 10 phút. Kali carbonat (1,67g) được bổ sung vào và hỗn hợp thu được được đun nóng đến hồi lưu trong 6 giờ. Hỗn hợp phản ứng được làm mát đến nhiệt độ trong phòng và pha loãng bằng etyl axetat (200mL). Hỗn hợp này được lọc qua tầng trợ lọc CELITE® và dịch lọc được thu gom và cô đặc để tạo ra cặn. Phần cặn được tinh chế bằng phương pháp tách bằng cột silica gel bằng cách sử dụng toluen/etyl axetat tỷ lệ 19/1 làm chất rửa giải. Bổ sung toluen vào phần cặn màu kem thu được để kết tủa sản phẩm. Chất kết tủa thu được được thu gom bằng cách lọc chân không và làm khô để tạo ra chất rắn màu kem (0,6g).

Bước 3

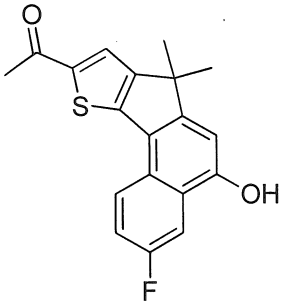
Quy trình từ Bước 3 của Ví dụ 1A được tuân theo trừ việc 1-(4-butoxyphenyl)-1-(4-flophenyl)prop-2-yn-1-ol và sản phẩm của Bước 2 được sử dụng thay cho 1-(4-metoxyphenyl)-1-phenylprop-2-yn-1-ol và sản phẩm của Bước 2 của Ví dụ 1A. Phép phân tích NMR của chất rắn thu được cho thấy cấu trúc thống nhất với 3-(4-butoxyphenyl)-3-(4-flophenyl)-10-[4-(4-(4-(4-trans-pentylxyclohexyl) phenyl)benzamido)phenyl]-5,8-diflo-13,13-dimetyl-3*H*,13*H*-indeno[2',3':3,4]naphto[1,2-b]pyran.

Ví dụ 7



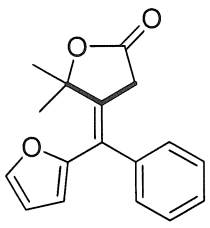
Quy trình từ Bước 2 đến Bước 3 của Ví dụ 1 được tuân theo trừ việc (4-flophenyl) (thien-2-yl) keton được sử dụng thay cho 3,5-dibromo-4'-triflometylbenzophenon ở Bước 2. Thu được dầu dưới dạng sản phẩm. NMR cho thấy rằng sản phẩm có cấu trúc thống nhất với hỗn hợp đồng phân E/Z của beta-((4-flophenyl)(thiophen-2-yl)metylen)-gamma,gamma-dimetyl-gamma-butyrolacton.

Ví dụ 7B



Sử dụng sản phẩm của Ví dụ 7, quy trình từ bước 1 và 2 của Ví dụ 1A được tuân theo. NMR cho thấy rằng sản phẩm rắn màu đen thu được có cấu trúc thống nhất với 1-(3-flo-5-hydroxy-7,7-dimetyl-7H-benzo[6,7]indeno[1,2-b]thiophen-9-yl)etanon.

Ví dụ 8



Quy trình từ Bước 2 đến Bước 3 của Ví dụ 1 được tuân theo trừ việc furan-2-yl(phenyl)metanon, được điều chế sau quy trình lý thuyết có sử dụng phản ứng Friedel-Crafts (Sarvari, M. H.; Sharghi, H. J. Org. Chem. 2004, 69, 6953-6956), được sử dụng thay cho 3,5-dibromo-4'-triflometylbenzophenon ở Bước 2. Thu được dầu dưới dạng sản phẩm. NMR cho thấy rằng sản phẩm có cấu trúc thống nhất với hỗn hợp đồng phân E/Z của beta-(phenyl(furan-2-yl)metylen)-gamma,gamma-dimetyl-gamma-butyrolacton.

Phần 2: Thử nghiệm tính năng đổi màu theo ánh sáng và Kết quả

Tính năng đổi màu theo ánh sáng của chất liệu đổi màu theo ánh sáng của các Ví dụ 1A-6A được thử nghiệm như sau. Lượng chất liệu đổi màu theo ánh sáng cần thử nghiệm, được tính toán để tạo ra dung dịch 10^{-3} M 1,5 x, được bổ sung vào bình chứa 50g hỗn hợp monome chứa 4 phần bisphenol A dimetacrylat được etoxy hóa (BPA 2EO DMA), 1 phần poly(etylen glycol) 600 dimetacrylat, và 0,033% trọng lượng 2,2'-azobis(2-metyl propionitril) (AIBN). Chất liệu đổi màu theo ánh sáng được hòa tan vào hỗn hợp monome bằng cách khuấy và đun nóng nhẹ nếu cần. Sau khi thu được dung dịch trong, dung dịch này được loại khí trong chân không trước khi rót vào khuôn tạo tấm phẳng có kích thước bên trong 2,2mm x 15,24cm (6 in) x 15,24cm (6 in). Khuôn được hàn kín và đặt trong dòng khí ngang, lò cài đặt được được đặt chương trình tăng nhiệt độ từ 40°C đến 95°C trong khoảng thời gian 5 giờ, giữ nhiệt độ ở 95°C trong 3 giờ và sau đó giảm nhiệt độ xuống 60°C trong khoảng thời gian 2 giờ. Sau khi khuôn được mở, tấm polyme được cắt bằng cách sử dụng dao chuyên dụng để khắc lên bề mặt và tách thành những mẫu thử nghiệm vuông 5,1 cm (2 in).

Các mẫu thử nghiệm vuông đổi màu theo ánh sáng được chuẩn bị như được mô tả trên đây được thử nghiệm đáp ứng đổi màu theo ánh sáng trên bệ quang học. trước khi thử nghiệm trên bệ quang học, các miếng vuông thử nghiệm đổi màu theo ánh sáng được phơi ra ánh sáng cực tím 365 nm trong khoảng 15 phút để làm cho chất liệu đổi màu theo ánh sáng chuyển từ dạng-trạng thái nền sang dạng-trạng thái hoạt hóa, và sau đó đặt trong lò 75°C trong khoảng 15 phút để cho phép chất liệu đổi màu theo ánh sáng chuyển ngược lại sang dạng-trạng thái nền. Những mẫu thử nghiệm

vuông này sau đó được làm mát đến nhiệt độ trong phòng, cho tiếp xúc với ánh sáng huỳnh quang trong ít nhất 2 giờ, và sau đó bọc kín (tức là, trong môi trường tối) trong ít nhất 2 giờ trước khi thử nghiệm trên bệ quang học được giữ ở 23°C (73°F).

Bệ quang học được lắp bộ lọc dải thông qua Schott 3mm KG-2, (các) bộ lọc mật độ trung tính và đèn hồ quang Newport Model# 67005 300-wat với nguồn điện Model# 69911 kết hợp với bộ đếm thời gian phơi kỹ thuật số Newport Model 689456 được sử dụng để điều khiển cường độ của tia xạ được sử dụng để hoạt hóa mẫu. Cửa trập điều khiển bằng máy tính tốc độ cao Uniblitz model# CS25S3ZM0 (với bộ điều khiển model# VMM-D3), thấu kính tụ quang bằng đá silic nóng chảy dùng để chuẩn trực tia của đèn hoạt hóa qua bể nước thủy tinh thạch anh đến khoang chứa mẫu.

Nguồn sáng dải rộng được tạo ra túy ý để kiểm tra số đo đáp ứng được định hướng xuyên qua mẫu sao cho góc giữa nguồn hoạt hóa và tia kiểm tra là 30 độ với mẫu được bố trí vuông góc với tia kiếm tra này. Nguồn sáng tia rộng thu được bằng cách góp và kết hợp ánh sáng được lọc riêng rẽ từ đèn halogen vonfram 100-Wat (được điều khiển bằng nguồn điện có hiệu điện thế không đổi Lambda UP60-14) với cáp quang sợi hai nhánh đầu chẻ để tăng cường độ ánh sáng bước sóng ngắn. sau khi đi qua mẫu, ánh sáng kiểm tra này được tập trung lại vào khối cầu hội tụ 5,1cm (2-in) và đi vào quang phổ kế Ocean Optics S2000 bằng cáp sợi quang học. Phần mềm độc quyền Ocean Optics SpectraSuite và PPG được sử dụng để đo đáp ứng và điều khiển việc vận hành bệ quang học.

$\lambda_{max\text{-}vis}$ là bước sóng trong phổ nhìn thấy mà ở đó xảy ra sự hấp thụ tối đa của dạng-trạng thái hoạt hóa của hợp chất đổi màu theo ánh sáng trong mẫu thử nghiệm vuông. Bước sóng $\lambda_{max\text{-}vis}$ được xác định bằng cách kiểm tra các mẫu thử nghiệm vuông đổi màu theo ánh sáng trong quang phổ kế Varian Cary 4000 UV-Visible.

Độ thay đổi của mật độ quang ở mức bão hòa đối với mỗi mẫu thử nghiệm được xác định bằng cách mở cửa trập từ đèn xenon và đo độ truyền qua sau khi cho chip thử nghiệm phơi ra bức xạ UVA 3W/m2 trong 30 phút. Độ thay đổi mật độ quang ở mức bão hòa được tính bằng công thức: $\Delta OD = \log (\%Tb/\%Ta)$, trong đó %Tb là tỷ lệ phần trăm truyền qua ở trạng thái mất màu, %Ta là tỷ lệ phần trăm truyền qua ở trạng thái hoạt hóa và đều ở bước sóng $\lambda_{max\text{-}vis}$ và phép logarit có cơ số 10. Chu kỳ bán mờ đầu tiên ("$T_{1/2}$") hoặc tốc độ mất màu là khoảng thời gian tính bằng giây để

độ hấp thụ của trạng thái hoạt hóa của chất liệu đổi màu theo ánh sáng trong mẫu thử nghiệm vuông đạt được một nửa ΔOD ở giá trị bão hòa ở nhiệt độ trong phòng (23°C), sau khi bỏ nguồn sáng hoạt hóa. Độ nhạy (ΔOD/phút) là số đo tốc độ tối đi của mẫu và được tính qua phương trình $\Delta OD_{sen} = \Delta OD_{5min} \times 12$.

Bảng 1 – Kết quả thử nghiệm tính năng đổi màu theo ánh sáng

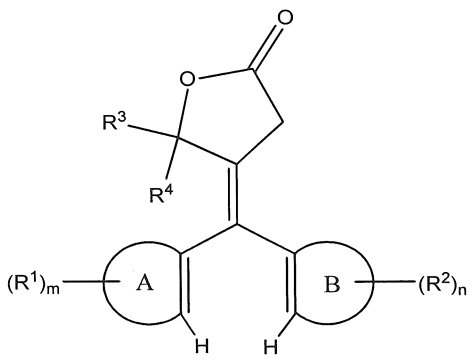
Ví dụ #	$\lambda_{max\text{-}vis}$ (nm)	Độ nhạy (ΔOD/phút)	ΔOD ở trạng thái bão hòa	T ½ (giây)
1A	554	0,39	0,22	28
2A	579	0,38	0,22	30
3A	562	0,28	0,10	14
4A	551	0,65	0,76	79
5A	580	0,77	0,7	82
6A	547	0,75	0,85	96

Sáng chế được mô tả có viện dẫn nhiều chi tiết cụ thể trong các phương án cụ thể của nó. Các chi tiết này không nên được xem là giới hạn phạm vi của sáng chế trừ khi chúng được bao gồm trong các yêu cầu bảo hộ kèm theo.

YÊU CẦU BẢO HỘ

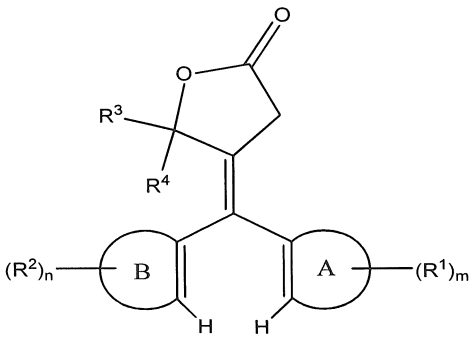
1. Hợp chất lacton được chọn từ các hợp chất lacton có ít nhất một trong số công thức I và công thức II sau:

I



và

II



trong đó vòng-A và vòng-B độc lập được chọn từ aryl và heteroaryl,

m và n độc lập được chọn từ 0 đến 4,

R^1 đối với mỗi m, và R^2 đối với mỗi n, trong từng trường hợp độc lập được chọn từ halogen được chọn từ từ flo, iodo, bromo và clo;

C_7-C_{20} alkyl;

C_3-C_{10} xycloalkyl;

phenyl được thế hoặc không được thế, các phần tử thế phenyl được chọn từ hydroxyl, halogen, carbonyl, C_1-C_{20} alkoxycarbonyl, xyano, halo(C_1-C_{20})alkyl, C_1-C_{20} alkyl hoặc C_1-C_{20} alkoxy;

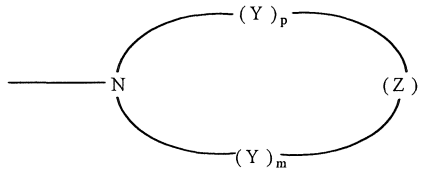
-O-R_{10}' hoặc -C(O)-R_{10}' hoặc -C(O)-OR_{10}', trong đó R_{10}' là nguyên tử hydro, C_1-C_{20} alkyl, phenyl(C_1-C_{20})alkyl, phenyl(C_1-C_{20})alkyl được thế mono(C_1-C_{20})alkyl,

phenyl(C_1-C_{20})alkyl được thế mono(C_1-C_{20})alkoxy, (C_1-C_{20})alkoxy(C_2-C_{20})alkyl, C_3-C_{10} xycloalkyl, hoặc C_3-C_{10} xycloalkyl được thế mono(C_1-C_{20})alkyl;

-N(R_{11}')R_{12}', trong đó R_{11}' và R_{12}' mỗi nhóm độc lập là nguyên tử hydro, C_1-C_{20} alkyl, phenyl, naphtyl, furanyl, benzofuran-2-yl, benzofuran-3-yl, thienyl, benzothien-2-yl, benzothien-3-yl, dibenzofuranyl, dibenzothienyl, benzopyridyl, florenyl, C_1-C_{20} alkylaryl, C_3-C_{10} xycloalkyl, C_4-C_{20} bixycloalkyl, C_5- C_{20} trixycloalkyl hoặc C_1- C_{20} alkoxyalkyl, trong đó nhóm aryl đã nêu là phenyl hoặc naphtyl, hoặc R_{11}' và R_{12}' cùng với nguyên tử nitơ tạo thành vòng C_3-C_{20} hetero-bixycloalkyl hoặc vòng C_4-C_{20} hetero-trixycloalkyl;

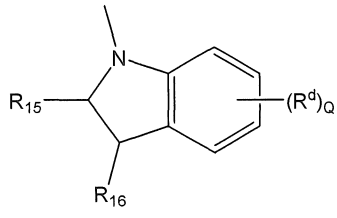
vòng chứa nitơ có công thức XIIA sau,

XIIA

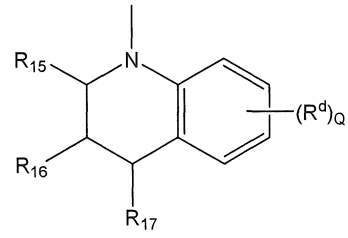


trong đó mỗi -Y- được lập được chọn đối với mỗi lần xuất hiện từ -CH_2-, -CH(R_{13}')-, -C(R_{13}')$_2$-, -CH(aryl)-, -C(aryl)$_2$-, và -C(R_{13}')(aryl)-, và Z là -Y-, -O-, -S-, -S(O)-, -SO_2-, -NH-, -N(R_{13}')-, hoặc -N(aryl)-, trong đó mỗi R_{13}' độc lập là C_1-C_{20} alkyl, mỗi aryl độc lập là phenyl hoặc naphtyl, m là số nguyên 1, 2 hoặc 3, và p là số nguyên 0, 1, 2, hoặc 3 và với điều kiện nếu p là 0, Z là -Y-; nhóm có một trong số các công thức XIIB hoặc XIIC sau,

XIIB



XIIC

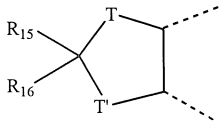


trong đó R_{15}, R_{16}, và R_{17} mỗi nhóm độc lập là nguyên tử hydro, C_1-C_{20} alkyl, phenyl, hoặc naphtyl, hoặc các nhóm R_{15} và R_{16} cùng nhau tạo thành vòng chứa từ 5 đến 8 nguyên tử cacbon và mỗi R^d độc lập đối với mỗi lần xuất hiện được chọn từ C_1-C_{20} alkyl, C_1-C_{20} alkoxy, flo hoặc clo, và Q là số nguyên 0, 1, 2, hoặc 3; và amin hai vòng xoắn C_4-C_{18} không được thế, được thế một lần và được thế hai lần hoặc amin ba

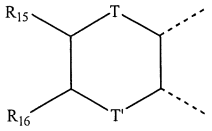
vòng xoắn C_4-C_{18} không được thế, được thế một lần và được thế hai lần, trong đó các phần tử thế đã nêu độc lập là aryl, C_1-C_{20} alkyl, C_1-C_{20} alkoxy, hoặc phenyl(C_1-C_{20})alkyl; hoặc

hai nhóm R^1 liền kề, hoặc hai nhóm R^2 liền kề, độc lập cùng nhau tạo thành nhóm có một trong số các công thức XIID và XIIE:

XIID



XIIE



trong đó T và T' độc lập là oxy hoặc nhóm -NR_{11}'-, trong đó R_{11}', R_{15}, và R_{16} như được xác định trên đây; và

R^3 và R^4 độc lập được chọn từ hydrocarbyl tùy ý được ngắt mạch bởi ít nhất một trong số các nhóm -O-, -S-, -C(O)-, -C(O)O-, -S(O)-, -SO_2-, và -N(R_{11}')- trong đó R_{11}' được chọn từ nguyên tử hydro, hydrocarbyl hoặc hydrocarbyl được thế; và hydrocarbyl được thế tùy ý được ngắt mạch bởi ít nhất một trong số các nhóm -O-, -S-, -C(O)-, -C(O)O-, -S(O)-, -SO_2-, và -N(R_{11}')- trong đó R_{11}' được chọn từ nguyên tử hydro, hydrocarbyl hoặc hydrocarbyl được thế; hoặc R^3 và R^4 cùng nhau tạo thành cấu trúc vòng tùy ý bao gồm ít nhất một nguyên tử khác loại.

2. Hợp chất lacton theo điểm 1, trong đó:

vòng-A và vòng-B độc lập được chọn từ aryl không được thế và aryl được thế;

R^3 và R^4 độc lập được chọn từ:

(i) C_1-C_{20} alkyl, C_1-C_{20} haloalkyl, C_3-C_{10} xycloalkyl, alyl, benzyl, hoặc benzyl được thế một lần, các phần tử thế benzyl này được chọn từ halogen, C_1-C_{20} alkyl hoặc C_1-C_{20} alkoxy;

(ii) nhóm không được thế, được thế một lần, được thế hai lần hoặc được thế ba lần được chọn từ phenyl, naphtyl, phenanthryl, pyrenyl, quinolyl, isoquinolyl, benzofuranyl, thienyl, benzothienyl, dibenzofuranyl, dibenzothienyl, carbazolyl, hoặc indolyl, các phần tử thế nhóm này trong từng trường hợp độc lập được chọn từ halogen, C_1-C_{20} alkyl hoặc C_1-C_{20} alkoxy; hoặc

(iii) phenyl được thế một lần, phần tử thế ở vị trí para này là $-(CH_2)_t-$ hoặc $-O-(CH_2)_t-$, trong đó t là số nguyên 1, 2, 3, 4, 5 hoặc 6, phần tử thế này được nối với nhóm aryl là thành phần của chất liệu đổi màu theo ánh sáng;

(iv) nhóm $-CH(R^{10})G$, trong đó R^{10} là nguyên tử hydro, C_1-C_{20} alkyl hoặc các nhóm aryl không được thế, được thế một lần hoặc được thế hai lần, và G là $-CH_2OR^{11}$, trong đó R^{11} là nguyên tử hydro, $-C(O)R^{10}$, C_1-C_{20} alkyl, C_1-C_{20} alkoxy(C_1-C_{20})alkyl, phenyl(C_1-C_{20})alkyl, phenyl(C_1-C_{20})alkyl được thế mono(C_1-C_{20})alkoxy, hoặc các nhóm aryl không được thế, được thế một lần hoặc được thế hai lần; hoặc

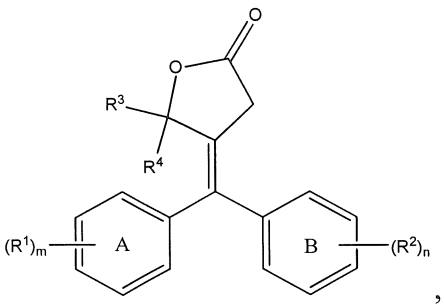
(v) R^3 và R^4 cùng nhau tạo thành phần tử thế xoắn được chọn từ vòng cacbon xoắn được thế hoặc không được thế chứa từ 3 đến 6 nguyên tử cacbon, dị vòng xoắn được thế hoặc không được thế chứa 1 hoặc 2 nguyên tử oxy và từ 3 đến 6 nguyên tử cacbon bao gồm nguyên tử cacbon xoắn, vòng cacbon xoắn và dị vòng xoắn được xen kẽ bởi 0, 1 hoặc 2 vòng benzen, các phần tử thế là nguyên tử hydro hoặc C_1-C_{20} alkyl.

3. Hợp chất lacton theo điểm 1, trong đó R^1 đối với mỗi m, và R^2 đối với mỗi n, trong từng trường hợp độc lập được chọn từ C_3-C_7 xycloalkyl, C_1-C_8 haloalkyl, flo, iodo, bromo, clo, và $-O-R_{10}$'.

4. Hợp chất lacton theo điểm 3, trong đó R^3 và R^4 độc lập được chọn từ C_1-C_8 alkyl, C_1-C_8 haloalkyl, và C_3-C_7 xycloalkyl, hoặc R^3 và R^4 cùng nhau tạo thành phần tử thế xoắn được chọn từ vòng cacbon được thế hoặc không được thế chứa từ 3 đến 6 nguyên tử cacbon.

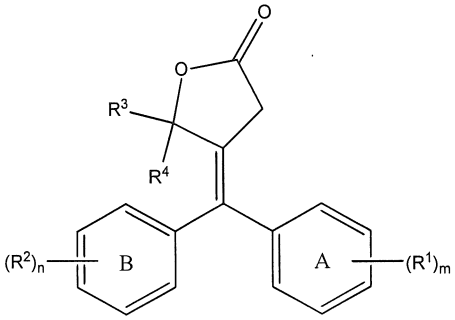
5. Hợp chất lacton theo điểm 1, trong đó hợp chất lacton này được chọn từ các hợp chất lacton có ít nhất một trong số các công thức Ia và IIa sau:

Ia



, và

IIa



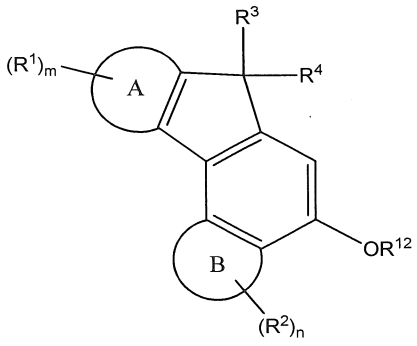
.

6. Hợp chất lacton theo điểm 1, trong đó vòng-A và vòng-B độc lập được chọn từ aryl vòng ngưng tụ.

7. Hợp chất lacton theo điểm 2, trong đó nhóm aryl trong (vi) được chọn từ phenyl hoặc naphtyl, mỗi phần tử thế của nhóm phenyl và naphtyl này là C_1-C_{20} alkyl hoặc C_1-C_{20} alkoxy.

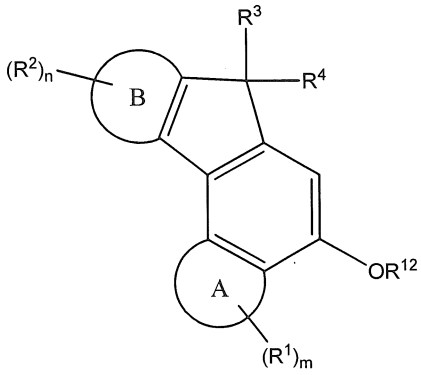
8. Phương pháp điều chế hợp chất indenol vòng ngưng tụ có ít nhất một trong số các công thức III và III-2:

III



và

III-2



trong đó vòng-A và vòng-B độc lập được chọn từ aryl và heteroaryl,

m và n độc lập được chọn từ 0 đến 4,

R^1 đối với mỗi m, và R^2 đối với mỗi n, trong từng trường hợp độc lập được chọn từ halogen được chọn từ từ flo, iodo, bromo và clo;

C_7-C_{20} alkyl;

C_3-C_{10} xycloalkyl;

phenyl được thế hoặc không được thế, các phần tử thế phenyl được chọn từ hydroxyl, halogen, carbonyl, C_1-C_{20} alkoxycarbonyl, xyano, halo(C_1-C_{20})alkyl, C_1-C_{20} alkyl hoặc C_1-C_{20} alkoxy;

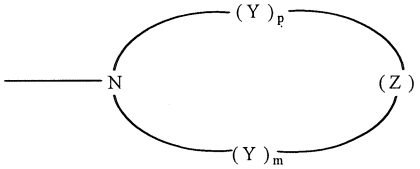
-O-R_{10}' hoặc -C(O)-R_{10}' hoặc -C(O)-OR_{10}', trong đó R_{10}' là nguyên tử hydro, C_1-C_{20} alkyl, phenyl(C_1-C_{20})alkyl, phenyl(C_1-C_{20})alkyl được thế mono(C_1-C_{20})alkyl, phenyl(C_1-C_{20})alkyl được thế mono(C_1-C_{20})alkoxy, (C_1-C_{20})alkoxy(C_2-C_{20})alkyl, C_3-C_{10} xycloalkyl, hoặc C_3-C_{10} xycloalkyl được thế mono(C_1-C_{20})alkyl;

-N(R_{11}')R_{12}', trong đó R_{11}' và R_{12}' mỗi nhóm độc lập là nguyên tử hydro, C_1-C_{20} alkyl, phenyl, naphtyl, furanyl, benzofuran-2-yl, benzofuran-3-yl, thienyl,

benzothien-2-yl, benzothien-3-yl, dibenzofuranyl, dibenzothienyl, benzopyridyl, florenyl, C_1-C_{20} alkylaryl, C_3-C_{10} xycloalkyl, C_4-C_{20} bixycloalkyl, C_5- C_{20} trixycloalkyl hoặc C_1- C_{20} alkoxyalkyl, trong đó nhóm aryl đã nêu là phenyl hoặc naphtyl, hoặc R_{11}' và R_{12}' cùng với nguyên tử nitơ tạo thành vòng C_3-C_{20} hetero-bixycloalkyl hoặc vòng C_4-C_{20} hetero-trixycloalkyl;

vòng chứa nitơ có công thức XIIA sau,

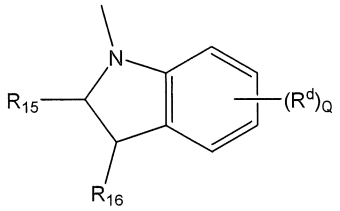
XIIA



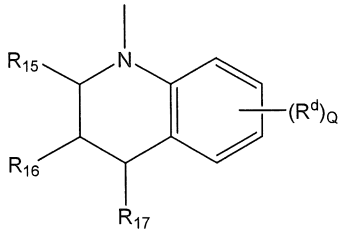
trong đó mỗi -Y- được lập được chọn đối với mỗi lần xuất hiện từ -CH_2-, -$CH(R_{13}')$-, -$C(R_{13}')_2$-, -CH(aryl)-, -$C(aryl)_2$-, và -$C(R_{13}')$(aryl)-, và Z là -Y-, -O-, -S-, -S(O)-, -SO_2-, -NH-, -$N(R_{13}')$-, hoặc -N(aryl)-, trong đó mỗi R_{13}' độc lập là C_1-C_{20} alkyl, mỗi aryl độc lập là phenyl hoặc naphtyl, m là số nguyên 1, 2 hoặc 3, và p là số nguyên 0, 1, 2, hoặc 3 và với điều kiện nếu p là 0, Z là -Y-;

nhóm có một trong số các công thức XIIB hoặc XIIC sau:

XIIB



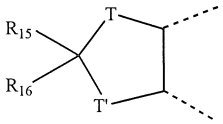
XIIC



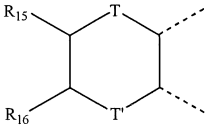
trong đó R_{15}, R_{16}, và R_{17} mỗi nhóm độc lập là nguyên tử hydro, C_1-C_{20} alkyl, phenyl, hoặc naphtyl, hoặc các nhóm R_{15} và R_{16} cùng nhau tạo thành vòng chứa từ 5 đến 8 nguyên tử cacbon và mỗi R^d độc lập đối với mỗi lần xuất hiện được chọn từ C_1-C_{20} alkyl, C_1-C_{20} alkoxy, flo hoặc clo, và Q là số nguyên 0, 1, 2, hoặc 3; và amin hai vòng xoắn C_4-C_{18} không được thế, được thế một lần và được thế hai lần hoặc amin ba vòng xoắn C_4-C_{18} không được thế, được thế một lần và được thế hai lần, trong đó các phần tử thế đã nêu độc lập là aryl, C_1-C_{20} alkyl, C_1-C_{20} alkoxy, hoặc phenyl(C_1-C_{20})alkyl; hoặc

hai nhóm R^1 liền kề, hoặc hai nhóm R^2 liền kề, độc lập cùng nhau tạo thành nhóm có một trong số các công thức XIID và XIIE:

XIID



XIIE



trong đó T và T' độc lập là oxy hoặc nhóm $-NR_{11}'-$, trong đó R_{11}', R_{15}, và R_{16} như được xác định trên đây; và

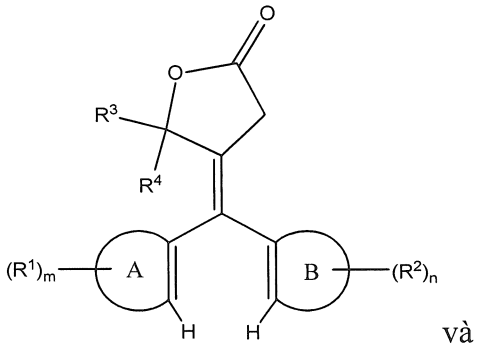
R^3 và R^4 độc lập được chọn từ hydrocarbyl tùy ý được ngắt mạch bởi ít nhất một trong số các nhóm -O-, -S-, -C(O)-, -C(O)O-, -S(O)-, $-SO_2-$, và $-N(R_{11}')-$ trong đó R_{11}' được chọn từ nguyên tử hydro, hydrocarbyl hoặc hydrocarbyl được thế; và hydrocarbyl được thế tùy ý được ngắt mạch bởi ít nhất một trong số các nhóm -O-, -S-, -C(O)-, -C(O)O-, -S(O)-, $-SO_2-$, và $-N(R_{11}')-$ trong đó R_{11}' được chọn từ nguyên tử hydro, hydrocarbyl hoặc hydrocarbyl được thế; hoặc R^3 và R^4 cùng nhau tạo thành cấu trúc vòng tùy ý bao gồm ít nhất một nguyên tử khác loại, và

R^{12} được chọn từ nguyên tử hydro, $-C(O)-R^{13}$ và $-S(O)(O)R^{13}$, trong đó R^{13} được chọn từ hydrocarbyl và halohydrocarbyl,

phương pháp này bao gồm bước:

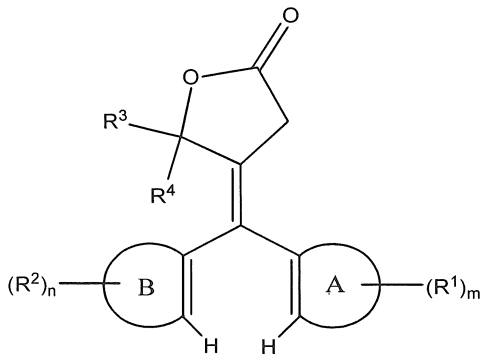
(a) chuyển hóa hợp chất lacton được chọn từ các hợp chất lacton có ít nhất một trong số các công thức I và II, thành hợp chất trung gian axit bao gồm hợp chất trung gian axit có ít nhất một trong số các công thức IV và IV-2:

I



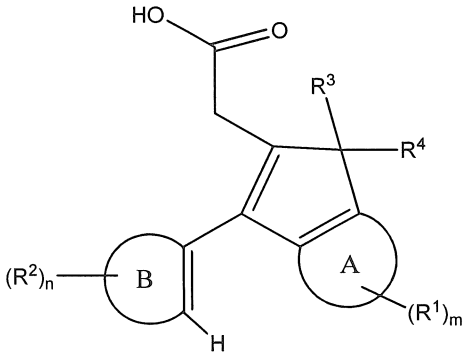
và

II



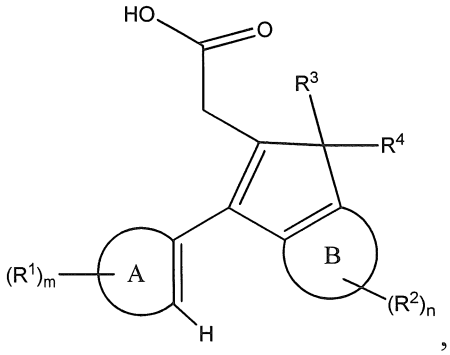
,

IV



và

IV-2



, và

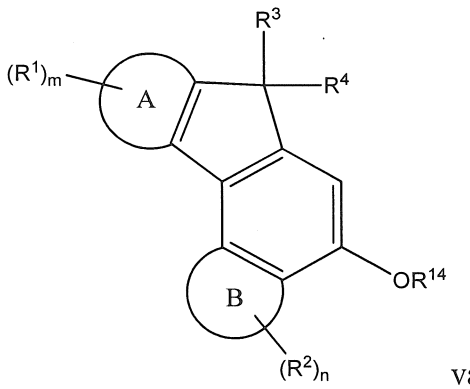
(b) chuyển hóa hợp chất trung gian axit có ít nhất một trong số các công thức IV và IV-2 này thành hợp chất indenol vòng ngưng tụ có ít nhất một trong số các công thức III và III-2.

9. Phương pháp theo điểm 8, trong đó vòng-A và vòng-B độc lập được chọn từ aryl vòng ngưng tụ.

10. Phương pháp theo điểm 8, trong đó việc chuyển hóa hợp chất lacton được tiến hành với sự có mặt của chất xúc tác được chọn từ một hoặc nhiều axit Lewis, và

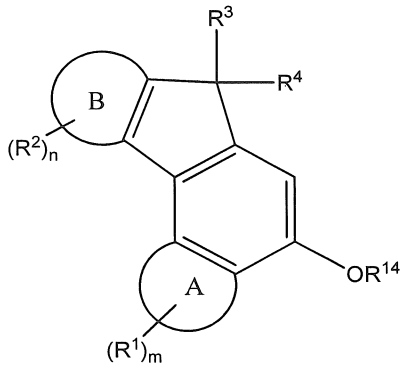
việc chuyển hóa hợp chất trung gian axit có ít nhất một trong số các công thức IV và IV-2 thành hợp chất có ít nhất một trong số các công thức III và III-2, được tiến hành với sự có mặt của chất liệu được chọn từ halogenua của axit carboxylic halogenua, anhyrit của axit carboxylic, sulfonyl halogenua, anhydrit của sulfonyl và hỗn hợp của chúng, bằng cách này tạo ra hợp chất trung gian có ít nhất một trong số các công thức V và V-2 sau:

V



và

V-2



trong đó R^{14} được chọn từ -C(O)-R^{13} và -S(O)(O)R^{13}, trong đó R^{13} được chọn từ hydrocarbyl và halohydrocarbyl,

tùy ý tiếp tục thủy phân hợp chất trung gian có ít nhất một trong số các công thức V và V-2 với sự có mặt của axit hoặc bazơ proton, nhờ đó tạo ra hợp chất

indenol vòng ngưng tụ có ít nhất một trong số các công thức III và III-2, trong đó R^{12} là nguyên tử hydro.

11. Phương pháp theo điểm 10, trong đó vòng-A của hợp chất lacton có độ giàu electron lớn hơn độ giàu electron của vòng-B của hợp chất lacton, và axit Lewis được chọn từ ít nhất một trong số $Bi^{(3+)}(^{-}O\text{-}SO_2\text{-}R^{15})_3$, trong đó R^{15} được chọn từ hydrocarbyl và halohydrocarbyl, và BiX_3, trong đó mỗi X độc lập được chọn từ halogen.

12. Phương pháp theo điểm 11, trong đó R^{15} là CF_3.

13. Phương pháp theo điểm 8, trong đó việc chuyển hóa hợp chất lacton được tiến hành với sự có mặt của chất xúc tác được chọn từ một hoặc nhiều axit Lewis, và

việc chuyển hóa hợp chất trung gian axit có công thức IV thành hợp chất indenol vòng ngưng tụ có công thức III, được tiến hành với sự có mặt của axit proton, trong đó R^{12} là nguyên tử hydro.

14. Phương pháp theo điểm 13, trong đó axit proton được chọn từ axit carboxylic, axit sulfonic, axit phosphoric, và hỗn hợp của chúng.

15. Phương pháp theo điểm 8, trong đó:

vòng-A và vòng-B độc lập được chọn từ aryl không được thế và aryl được thế;

R^3 và R^4 độc lập được chọn từ,

(i) C_1-C_{20} alkyl, C_1-C_{20} haloalkyl, C_3-C_{10} xycloalkyl, alyl, benzyl, hoặc benzyl được thế một lần, các phần tử thế benzyl này được chọn từ halogen, C_1-C_{20} alkyl hoặc C_1-C_{20} alkoxy;

(ii) nhóm không được thế, được thế một lần, được thế hai lần hoặc được thế ba lần được chọn từ phenyl, naphtyl, phenanthryl, pyrenyl, quinolyl, isoquinolyl, benzofuranyl, thienyl, benzothienyl, dibenzofuranyl, dibenzothienyl, carbazolyl, hoặc indolyl, các phần tử thế nhóm này trong từng trường hợp độc lập được chọn từ halogen, C_1-C_{20} alkyl hoặc C_1-C_{20} alkoxy; hoặc

(iii) phenyl được thế một lần, phần tử thế ở vị trí para này là $-(CH_2)_t-$ hoặc $-O-(CH_2)_t-$, trong đó t là số nguyên 1, 2, 3, 4, 5 hoặc 6, phần tử thế này được nối với nhóm aryl là thành phần của chất liệu đổi màu theo ánh sáng;

(iv) nhóm $-CH(R^{10})G$, trong đó R^{10} là nguyên tử hydro, C_1-C_{20} alkyl hoặc các nhóm aryl không được thế, được thế một lần hoặc được thế hai lần, và G là $-CH_2OR^{11}$, trong đó R^{11} là nguyên tử hydro, $-C(O)R^{10}$, C_1-C_{20} alkyl, C_1-C_{20} alkoxy(C_1-C_{20})alkyl, phenyl(C_1-C_{20})alkyl, phenyl(C_1-C_{20})alkyl được thế mono(C_1-C_{20})alkoxy, hoặc các nhóm aryl không được thế, được thế một lần hoặc được thế hai lần; hoặc

(v) R^3 và R^4 cùng nhau tạo thành phần tử thế xoắn được chọn từ vòng cacbon xoắn được thế hoặc không được thế chứa từ 3 đến 6 nguyên tử cacbon, dị vòng xoắn được thế hoặc không được thế chứa 1 hoặc 2 nguyên tử oxy và từ 3 đến 6 nguyên tử cacbon bao gồm nguyên tử cacbon xoắn, vòng cacbon xoắn và dị vòng xoắn được xen kẽ bởi 0, 1 hoặc 2 vòng benzen, các phần tử thế là nguyên tử hydro hoặc C_1-C_{20} alkyl.

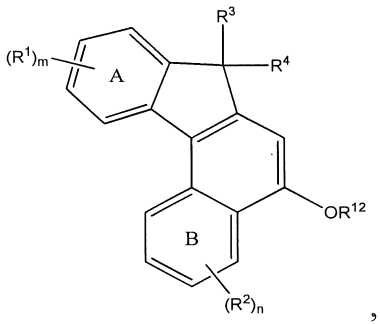
16. Phương pháp theo điểm 15, trong đó nhóm aryl trong (vi) được chọn từ phenyl hoặc naphtyl, mỗi phần tử thế của nhóm phenyl và naphtyl này là C_1-C_{20} alkyl hoặc C_1-C_{20} alkoxy.

17. Phương pháp theo điểm 15, trong đó R^1 đối với mỗi m, và R^2 đối với mỗi n, trong từng trường hợp độc lập được chọn từ C_3-C_7 xycloalkyl, C_1-C_8 haloalkyl, flo, iodo, brom, clo, và $-O-R_{10}$'.

18. Phương pháp theo điểm 17, trong đó R^3 và R^4 độc lập được chọn từ C_1-C_8 alkyl, C_1-C_8 haloalkyl, và C_3-C_7 xycloalkyl, hoặc R^3 và R^4 cùng nhau tạo thành phần tử thế xoắn được chọn từ vòng cacbon xoắn được thế hoặc không được thế chứa từ 3 đến 6 nguyên tử cacbon.

19. Phương pháp theo điểm 8, trong đó hợp chất indenol vòng ngưng tụ có công thức III được thể hiện bằng công thức IIIa sau:

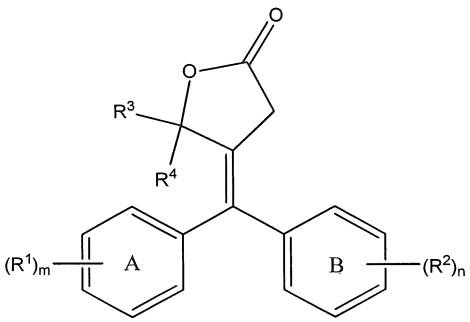
IIIa



,

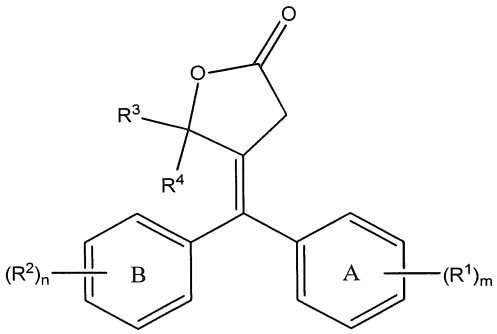
hợp chất lacton có ít nhất một trong số các công thức Ia và IIa sau:

Ia



, và

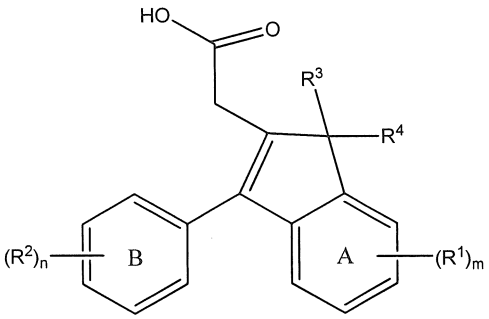
IIa



, và

hợp chất trung gian axit có công thức IV có công thức Iva sau:

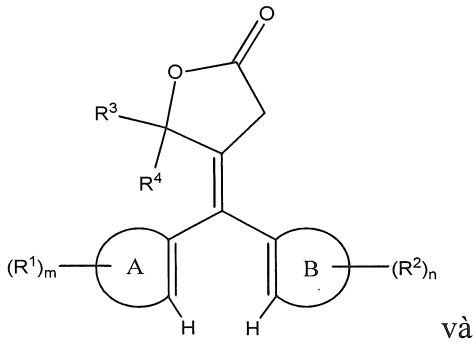
IVa



.

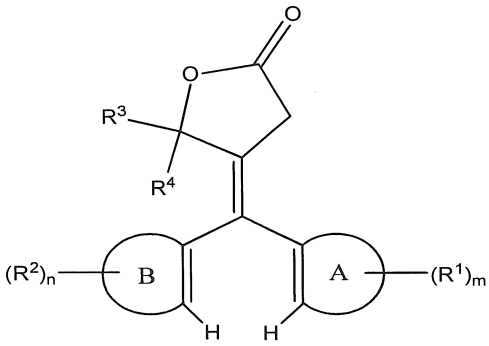
20. Phương pháp điều chế hợp chất chất lacton được chọn từ các hợp chất lacton có ít nhất một trong số các công thức I và II sau:

I



và

II



trong đó vòng-A và vòng-B độc lập được chọn từ aryl và heteroaryl,

m và n độc lập được chọn từ 0 đến 4,

R^1 đối với mỗi m, và R^2 đối với mỗi n, trong từng trường hợp độc lập được chọn từ halogen được chọn từ từ flo, iodo, bromo và clo;

C_1-C_{20} alkyl;

C_3-C_{10} xycloalkyl;

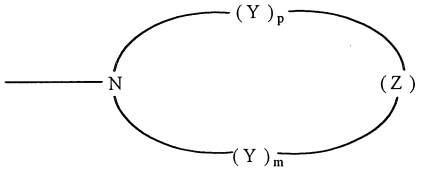
phenyl được thế hoặc không được thế, các phần tử thế phenyl được chọn từ hydroxyl, halogen, carbonyl, C_1-C_{20} alkoxycarbonyl, xyano, halo(C_1-C_{20})alkyl, C_1-C_{20} alkyl hoặc C_1-C_{20} alkoxy;

-O-R_{10}' hoặc -C(O)-R_{10}' hoặc -C(O)-OR_{10}', trong đó R_{10}' là nguyên tử hydro, C_1-C_{20} alkyl, phenyl(C_1-C_{20})alkyl, phenyl(C_1-C_{20})alkyl được thế mono(C_1-C_{20})alkyl, phenyl(C_1-C_{20})alkyl được thế mono(C_1-C_{20})alkoxy, (C_1-C_{20})alkoxy(C_2-C_{20})alkyl, C_3-C_{10} xycloalkyl, hoặc C_3-C_{10} xycloalkyl được thế mono(C_1-C_{20})alkyl;

-N(R_{11}')R_{12}', trong đó R_{11}' và R_{12}' mỗi nhóm độc lập là nguyên tử hydro, C_1-C_{20} alkyl, phenyl, naphtyl, furanyl, benzofuran-2-yl, benzofuran-3-yl, thienyl, benzothien-2-yl, benzothien-3-yl, dibenzofuranyl, dibenzothienyl, benzopyridyl, florenyl, C_1-C_{20} alkylaryl, C_3-C_{10} xycloalkyl, C_4-C_{20} bixycloalkyl, C_5- C_{20} trixycloalkyl hoặc C_1- C_{20} alkoxyalkyl, trong đó nhóm aryl đã nêu là phenyl hoặc naphtyl, hoặc R_{11}' và R_{12}' cùng với nguyên tử nitơ tạo thành vòng C_3-C_{20} hetero-bixycloalkyl hoặc vòng C_4-C_{20} hetero-trixycloalkyl;

vòng chứa nitơ có công thức XIIA sau:

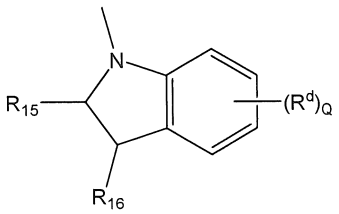
XIIA



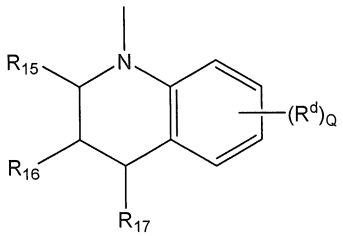
trong đó mỗi -Y- được lập được chọn đối với mỗi lần xuất hiện từ -CH_2-, -CH(R_{13}')-, -C(R_{13}')$_2$-, -CH(aryl)-, -C(aryl)$_2$-, và -C(R_{13}')(aryl)-, và Z là -Y-, -O-, -S-, -S(O)-, -SO_2-, -NH-, -N(R_{13}')-, hoặc -N(aryl)-, trong đó mỗi R_{13}' độc lập là C_1-C_{20} alkyl, mỗi aryl độc lập là phenyl hoặc naphtyl, m là số nguyên 1, 2 hoặc 3, và p là số nguyên 0, 1, 2, hoặc 3 và với điều kiện nếu p là 0, Z là -Y-;

nhóm có một trong số các công thức XIIB hoặc XIIC sau:

XIIB



XIIC

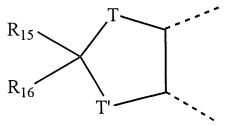


trong đó R_{15}, R_{16}, và R_{17} mỗi nhóm độc lập là nguyên tử hydro, C_1-C_{20} alkyl, phenyl, hoặc naphtyl, hoặc các nhóm R_{15} và R_{16} cùng nhau tạo thành vòng chứa từ 5 đến 8 nguyên tử cacbon và mỗi R^d độc lập đối với mỗi lần xuất hiện được chọn từ C_1-C_{20} alkyl, C_1-C_{20} alkoxy, flo hoặc clo, và Q là số nguyên 0, 1, 2, hoặc 3; và amin hai vòng xoắn C_4-C_{18} không được thế, được thế một lần và được thế hai lần hoặc amin ba vòng xoắn C_4-C_{18} không được thế, được thế một lần và được thế hai lần, trong đó các

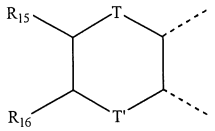
phần tử thế đã nêu độc lập là aryl, C_1-C_{20} alkyl, C_1-C_{20} alkoxy, hoặc phenyl(C_1-C_{20})alkyl; hoặc

hai nhóm R^1 liền kề, hoặc hai nhóm R^2 liền kề, độc lập cùng nhau tạo thành nhóm có một trong số các công thức XIID và XIIE:

XIID



XIIE

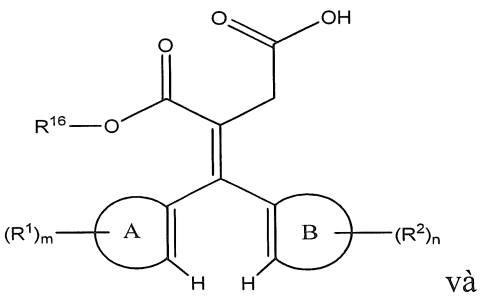


trong đó T và T' độc lập là oxy hoặc nhóm -NR_{11}'-, trong đó R_{11}', R_{15}, và R_{16} như được xác định trên đây; và

R^3 và R^4 độc lập được chọn từ hydrocarbyl tùy ý được ngắt mạch bởi ít nhất một trong số các nhóm -O-, -S-, -C(O)-, -C(O)O-, -S(O)-, -SO_2-, và -N(R_{11}')- trong đó R_{11}' được chọn từ nguyên tử hydro, hydrocarbyl hoặc hydrocarbyl được thế; và hydrocarbyl được thế tùy ý được ngắt mạch bởi ít nhất một trong số các nhóm -O-, -S-, -C(O)-, -C(O)O-, -S(O)-, -SO_2-, và -N(R_{11}')- trong đó R_{11}' được chọn từ nguyên tử hydro, hydrocarbyl hoặc hydrocarbyl được thế; hoặc R^3 và R^4 cùng nhau tạo thành cấu trúc vòng tùy ý bao gồm ít nhất một nguyên tử khác loại,

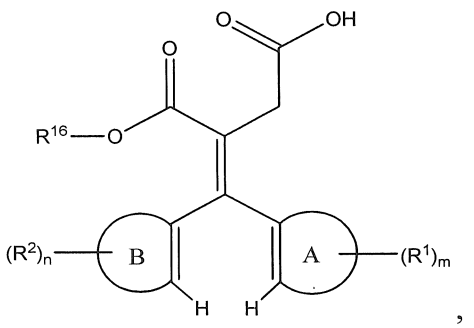
phương pháp này bao gồm, bước cho este của axit có ít nhất một trong số các công thức VI và VII phản ứng với ít nhất một trong số các chất khử hydrua kim loại, và chất ái nhân có ít nhất một trong số các công thức VIII và IX, bằng cách này tạo ra hợp chất lacton,

VI



và

VII



,

VIII IX

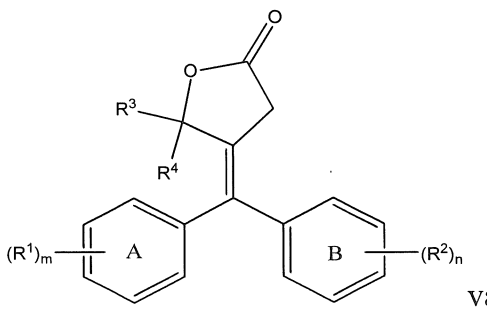
R^3M^1 và R^4M^2

trong đó R^{16} được chọn từ hydrocarbyl và hydrocarbyl được thế, m, n, R^1, R^2, vòng-A và vòng-B của công thức VI và công thức VII độc lập được mô tả trong công thức I và công thức II, R^3 là nhóm ái nhân R^3 được mô tả trong các công thức I và II, R^4 là nhóm ái nhân R^4 được mô tả trong các công thức I và II, và M^1 và M^2 độc lập được chọn từ $Si(R^{18})_3$, trong đó mỗi R^{18} độc lập được chọn từ C_1-C_8 alkyl, hoặc M^1 và M^2 mỗi nhóm độc lập là ion đối bao gồm kim loại được chọn từ Mg, Li, Mn, Cu, Zn, Al, Ti, Ln, và hỗn hợp của chúng.

21. Phương pháp theo điểm 20, trong đó vòng-A và vòng-B độc lập được chọn từ aryl vòng ngưng tụ.

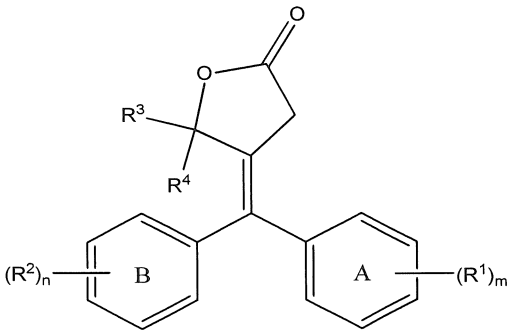
22. Phương pháp theo điểm 20, trong đó hợp chất lacton có ít nhất một trong số các công thức Ia và IIa sau:

Ia



và

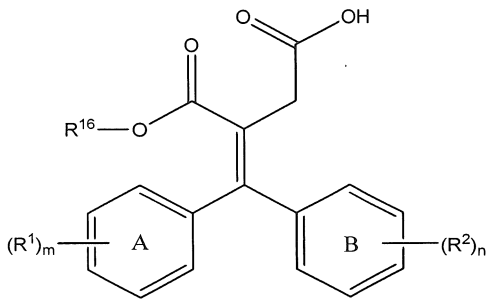
IIa



, và

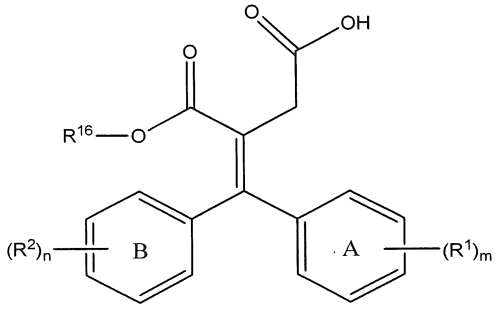
este của axit có ít nhất một trong số các công thức VIa và VIIa sau:

VIa



và

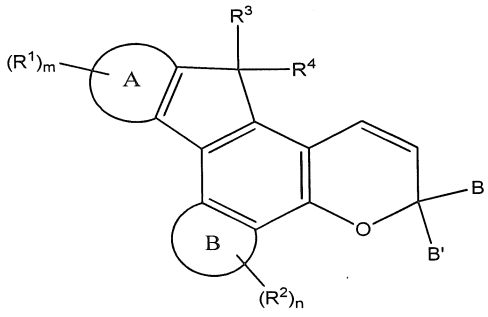
VIIa



.

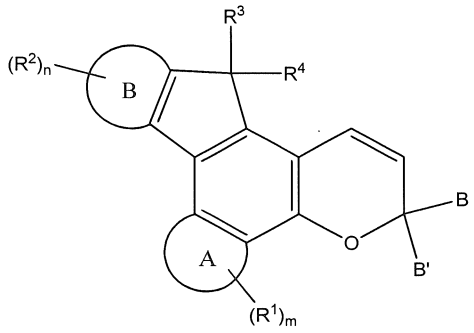
23. Phương pháp điều chế hợp chất indenopyran vòng ngưng tụ có ít nhất một trong số các công thức X và X-2 sau:

X



và

X-2



trong đó vòng-A và vòng-B độc lập được chọn từ aryl và heteroaryl,

m và n độc lập được chọn từ 0 đến 4,

R^1 đối với mỗi m, và R^2 đối với mỗi n, trong từng trường hợp độc lập được chọn từ halogen được chọn từ từ flo, iodo, bromo và clo;

C_1-C_{20} alkyl;

C_3-C_{10} xycloalkyl;

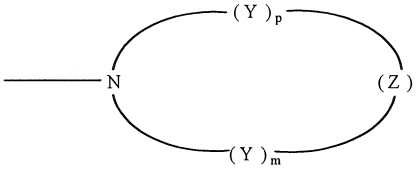
phenyl được thế hoặc không được thế, các phần tử thế phenyl được chọn từ hydroxyl, halogen, carbonyl, C_1-C_{20} alkoxycarbonyl, xyano, halo(C_1-C_{20})alkyl, C_1-C_{20} alkyl hoặc C_1-C_{20} alkoxy;

-O-R_{10}' hoặc -C(O)-R_{10}' hoặc -C(O)-OR_{10}', trong đó R_{10}' là nguyên tử hydro, C_1-C_{20} alkyl, phenyl(C_1-C_{20})alkyl, phenyl(C_1-C_{20})alkyl được thế mono(C_1-C_{20})alkyl, phenyl(C_1-C_{20})alkyl được thế mono(C_1-C_{20})alkoxy, (C_1-C_{20})alkoxy(C_2-C_{20})alkyl, C_3-C_{10} xycloalkyl, hoặc C_3-C_{10} xycloalkyl được thế mono(C_1-C_{20})alkyl;

-N(R_{11}')R_{12}', trong đó R_{11}' và R_{12}' mỗi nhóm độc lập là nguyên tử hydro, C_1-C_{20} alkyl, phenyl, naphtyl, furanyl, benzofuran-2-yl, benzofuran-3-yl, thienyl, benzothien-2-yl, benzothien-3-yl, dibenzofuranyl, dibenzothienyl, benzopyridyl, florenyl, C_1-C_{20} alkylaryl, C_3-C_{10} xycloalkyl, C_4-C_{20} bixycloalkyl, C_5- C_{20} trixycloalkyl hoặc C_1- C_{20} alkoxyalkyl, trong đó nhóm aryl đã nêu là phenyl hoặc naphtyl, hoặc R_{11}' và R_{12}' cùng với nguyên tử nitơ tạo thành vòng C_3-C_{20} hetero-bixycloalkyl hoặc vòng C_4-C_{20} hetero-trixycloalkyl;

vòng chứa nitơ có công thức XIIA sau:

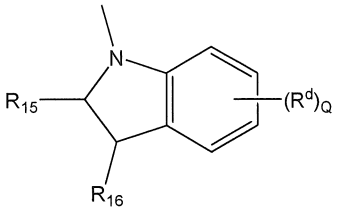
XIIA



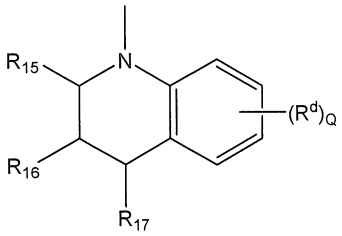
trong đó mỗi -Y- được lập được chọn đối với mỗi lần xuất hiện từ $-CH_2-$, $-CH(R_{13}')-$, $-C(R_{13}')_2-$, -CH(aryl)-, $-C(aryl)_2-$, và $-C(R_{13}')(aryl)-$, và Z là -Y-, -O-, -S-, -S(O)-, $-SO_2-$, -NH-, $-N(R_{13}')-$, hoặc -N(aryl)-, trong đó mỗi R_{13}' độc lập là C_1-C_{20} alkyl, mỗi aryl độc lập là phenyl hoặc naphtyl, m là số nguyên 1, 2 hoặc 3, và p là số nguyên 0, 1, 2, hoặc 3 và với điều kiện nếu p là 0, Z là -Y-;

nhóm có một trong số các công thức XIIB hoặc XIIC sau:

XIIB



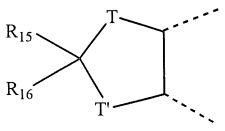
XIIC



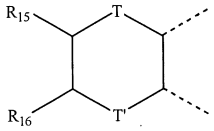
trong đó R_{15}, R_{16}, và R_{17} mỗi nhóm độc lập là nguyên tử hydro, C_1-C_{20} alkyl, phenyl, hoặc naphtyl, hoặc các nhóm R_{15} và R_{16} cùng nhau tạo thành vòng chứa từ 5 đến 8 nguyên tử cacbon và mỗi R^d độc lập đối với mỗi lần xuất hiện được chọn từ C_1-C_{20} alkyl, C_1-C_{20} alkoxy, flo hoặc clo, và Q là số nguyên 0, 1, 2, hoặc 3; và amin hai vòng xoắn C_4-C_{18} không được thế, được thế một lần và được thế hai lần hoặc amin ba vòng xoắn C_4-C_{18} không được thế, được thế một lần và được thế hai lần, trong đó các phần tử thế đã nêu độc lập là aryl, C_1-C_{20} alkyl, C_1-C_{20} alkoxy, hoặc phenyl(C_1-C_{20})alkyl; hoặc

hai nhóm R^1 liền kề, hoặc hai nhóm R^2 liền kề, độc lập cùng nhau tạo thành nhóm có một trong số các công thức XIID và XIIE:

XIID



XIIE



trong đó T và T' độc lập là oxy hoặc nhóm -NR_{11}'-, trong đó R_{11}', R_{15}, và R_{16} như được xác định trên đây; và

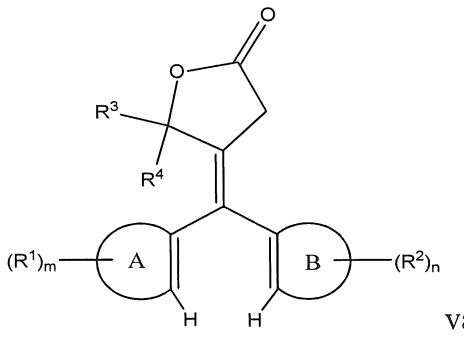
R^3 và R^4 độc lập được chọn từ nguyên tử hydrocarbyl tùy ý được ngắt mạch bởi ít nhất một trong số các nhóm -O-, -S-, -C(O)-, -C(O)O-, -S(O)-, -SO_2-, và -N(R_{11}')- trong đó R_{11}' được chọn từ nguyên tử hydro, hydrocarbyl hoặc hydrocarbyl được thế; và hydrocarbyl được thế tùy ý được ngắt mạch bởi ít nhất một trong số các nhóm -O-, -S-, -C(O)-, -C(O)O-, -S(O)-, -SO_2-, và -N(R_{11}')- trong đó R_{11}' được chọn từ nguyên tử hydro, hydrocarbyl hoặc hydrocarbyl được thế; hoặc R^3 và R^4 cùng nhau tạo thành cấu trúc vòng tùy ý bao gồm ít nhất một nguyên tử khác loại, và

B và B' độc lập được chọn từ aryl không được thế, aryl được thế, heteroaryl không được thế, heteroaryl được thế, polyalkoxy, và polyalkoxy có nhóm trùng hợp được, hoặc B và B' cùng nhau tạo thành cấu trúc vòng được chọn từ floren-9-yliden không được thế, floren-9-yliden được thế, vòng một vòng xoắn no, vòng hydrocarbon hai vòng xoắn no, và vòng hydrocarbon ba vòng xoắn no,

phương pháp này bao gồm bước:

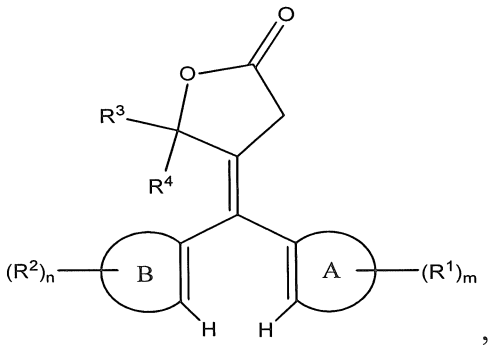
(a) chuyển hóa hợp chất lacton được chọn từ các hợp chất lacton có ít nhất một trong số các công thức I và II, thành hợp chất trung gian axit bao gồm hợp chất trung gian axit có ít nhất một trong số các công thức IV và IV-2:

I



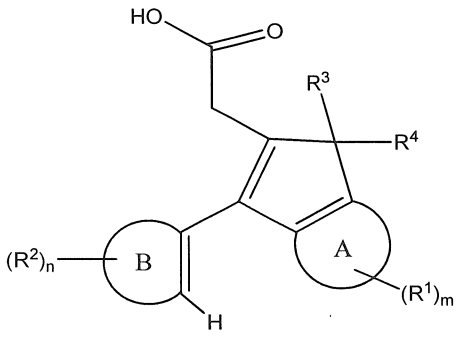
và

II



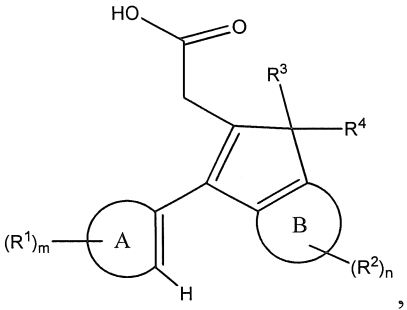
,

IV



và

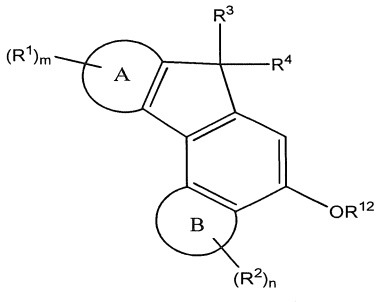
IV-2



,

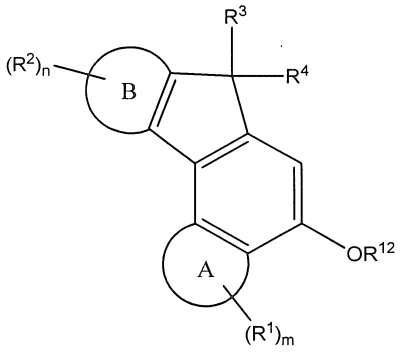
(b) chuyển hóa hợp chất trung gian axit có ít nhất một trong số các công thức IV và IV-2 thành hợp chất indenol vòng ngưng tụ có ít nhất một trong số các công thức III và III-2:

III



,và

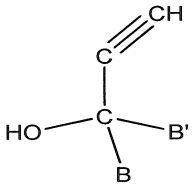
III-2



trong đó R^{12} được chọn từ nguyên tử hydro, -C(O)-R^{13} và -S(O)(O)R^{13}, trong đó R^{13} được chọn từ nguyên tử hydrocarbyl và halohydrocarbyl, và trong đó m, n, R^1, R^2, R^3, R^4, vòng-A và vòng-B của công thức III và công thức III-2 độc lập được mô tả trong công thức X và công thức X-2, và

(c) cho hợp chất indenol vòng ngưng tụ có ít nhất một trong số các công thức III và III-2 phản ứng với rượu propargylic có công thức XI,

XI



bằng cách này tạo ra hợp chất indenopyran vòng ngưng tụ có ít nhất một trong số các công thức X và X-2.

24. Phương pháp theo điểm 23, trong đó vòng-A và vòng-B độc lập được chọn từ aryl vòng ngưng tụ.

25. Phương pháp theo điểm 23, trong đó:

vòng-A và vòng-B độc lập được chọn từ aryl;

R^3 và R^4 độc lập được chọn từ,

(i) C_1-C_{20} alkyl, C_1-C_{20} haloalkyl, C_3-C_{10} xycloalkyl, alyl, benzyl, hoặc benzyl được thế một lần, các phần tử thế benzyl này được chọn từ halogen, C_1-C_{20} alkyl hoặc C_1-C_{20} alkoxy;

(ii) nhóm không được thế, được thế một lần, được thế hai lần hoặc được thế ba lần được chọn từ phenyl, naphtyl, phenanthryl, pyrenyl, quinolyl, isoquinolyl, benzofuranyl, thienyl, benzothienyl, dibenzofuranyl, dibenzothienyl, carbazolyl, hoặc indolyl, các phần tử thế nhóm này trong từng trường hợp độc lập được chọn từ halogen, C_1-C_{20} alkyl hoặc C_1-C_{20} alkoxy; hoặc

(iii) phenyl được thế một lần, phần tử thế ở vị trí para này là -$(CH_2)_t$- hoặc -O-$(CH_2)_t$-, trong đó t là số nguyên 1, 2, 3, 4, 5 hoặc 6, phần tử thế này được nối với nhóm aryl là thành phần của chất liệu đổi màu theo ánh sáng;

(iv) nhóm -CH(R^{10})G, trong đó R^{10} là nguyên tử hydro, C_1-C_{20} alkyl hoặc các nhóm aryl không được thế, được thế một lần hoặc được thế hai lần, và G là -CH_2OR^{11}, trong đó R^{11} là nguyên tử hydro, -C(O)R^{10}, C_1-C_{20} alkyl, C_1-C_{20} alkoxy(C_1-C_{20})alkyl, phenyl(C_1-C_{20})alkyl, phenyl(C_1-C_{20})alkyl được thế mono(C_1-C_{20})alkoxy, hoặc các nhóm aryl không được thế, được thế một lần hoặc được thế hai lần; hoặc

(v) R^3 và R^4 cùng nhau tạo thành phần tử thế xoắn được chọn từ vòng cacbon xoắn được thế hoặc không được thế chứa từ 3 đến 6 nguyên tử cacbon, dị vòng xoắn được thế hoặc không được thế chứa 1 hoặc 2 nguyên tử oxy và từ 3 đến 6 nguyên tử cacbon bao gồm nguyên tử cacbon xoắn, vòng cacbon xoắn và dị vòng xoắn được xen kẽ bởi 0, 1 hoặc 2 vòng benzen, các phần tử thế là nguyên tử hydro hoặc C_1-C_{20} alkyl; và

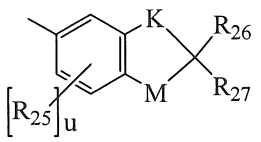
B và B' mỗi nhóm độc lập là:

phenyl được thế; aryl được thế; 9-julolindinyl được thế; nhóm dị vòng thơm được thế được chọn từ pyridyl, furanyl, benzofuran-2-yl, benzofuran-3-yl, thienyl, benzothien-2-yl, benzothien-3-yl, dibenzofuranyl, dibenzothienyl, carbazoyl, benzopyridyl, indolinyl, và florenyl, trong đó phenyl, aryl, 9-julolindinyl, hoặc dị vòng thơm là nhóm aryl không được thế, được thế một lần, được thế hai lần, hoặc được thế ba lần; 9-julolidinyl; hoặc nhóm dị vòng thơm không được thế, được thế một lần hoặc được thế hai lần được chọn từ pyridyl, furanyl, benzofuran-2-yl, benzofuran-3-yl, thienyl, benzothien-2-yl, benzothien-3-yl, dibenzofuranyl, dibenzothienyl, carbazoyl, benzopyridyl, indolinyl, và florenyl, trong đó mỗi aryl và dị vòng thơm độc lập là:

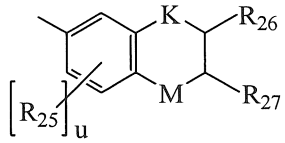
hydroxyl, nhóm -C(=O)R_{21}, trong đó R_{21} là -OR_{22}, -$N(R_{23})R_{24}$, piperidino, hoặc morpholino, trong đó R_{22} là alyl, C_1-C_{20} alkyl, phenyl, phenyl được thế mono(C_1-C_{20})alkyl, phenyl được thế mono(C_1-C_{20})alkoxy, phenyl(C_1-C_{20})alkyl, phenyl(C_1-C_{20})alkyl được thế mono(C_1-C_{20})alkyl, phenyl(C_1-C_{20})alkyl được thế mono(C_1-C_{20})alkoxy, C_1-C_{20} alkoxy(C_2-C_{20})alkyl hoặc C_1-C_{20} haloalkyl, R_{23} và R_{24} mỗi nhóm độc lập là C_1-C_{20} alkyl, C_5-C_{10} xycloalkyl, phenyl hoặc phenyl được thế, phần tử thế của phenyl là C_1-C_{20} alkyl hoặc C_1-C_{20} alkoxy, và phần tử thế halo là clo, iodo, bromo hoặc flo, aryl, mono(C_1-C_{20})alkoxyaryl, di(C_1-C_{20})alkoxyaryl, mono(C_1-C_{20})alkylaryl, di(C_1-C_{20})alkylaryl, haloaryl, C_3-C_{10} xycloalkylaryl, C_3-C_{10} xycloalkyl, C_3-C_{10} xycloalkyloxy, C_3-C_{10} xycloalkyloxy(C_1-C_{20})alkyl, C_3-C_{10} xycloalkyloxy(C_1-C_{20})alkoxy, aryl(C_1-C_{20})alkyl, aryl(C_1-C_{20})alkoxy, aryloxy, aryloxy(C_1-C_{20})alkyl, aryloxy(C_1-C_{20})alkoxy, mono- hoặc di(C_1-C_{20})alkylaryl(C_1-C_{20})alkyl, mono- hoặc di-(C_1-C_{20})alkoxyaryl(C_1-C_{20})alkyl, mono- hoặc di-(C_1-C_{20})alkylaryl(C_1-C_{20})alkoxy, mono- hoặc di-(C_1-C_{20})alkoxyaryl(C_1-C_{20})alkoxy, amino, mono- hoặc di-(C_1-C_{20})alkylamino, diarylamino, piperazino, *N*-(C_1-C_{20})alkylpiperazino, *N*-arylpiperazino, aziridino, indolino, piperidino, morpholino, thiomorpholino, tetrahydroquinolino, tetrahydroisoquinolino, pyrolidyl, C_1-C_{20} alkyl, C_1-C_{20} haloalkyl, C_1-C_{20} alkoxy, mono(C_1-C_{20})alkoxy(C_1-C_{20})alkyl, acryloxy, metacryloxy, hoặc halogen;

nhóm không được thế hoặc được thế một lần được chọn từ pyrazolyl, imidazolyl, pyrazolinyl, imidazolinyl, pyrolinyl, phenothiazinyl, phenoxazinyl, phenazinyl, và acridinyl, mỗi phần tử thế là C_1-C_{20} alkyl, C_1-C_{20} alkoxy, phenyl, hoặc halogen;

nhóm có một trong số các công thức:

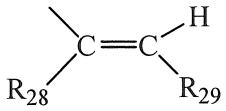


và



trong đó K là -CH_2- hoặc -O-, và M là -O- hoặc nitơ được thế, với điều kiện nếu M là nitơ được thế, K là -CH_2-, phần tử thế của nitơ được thế là nguyên tử hydro, C_1-C_{20} alkyl, hoặc C_1-C_{20} axyl, mỗi R_{25} độc lập được chọn đối với mỗi lần xuất hiện từ

C_1-C_{20} alkyl, C_1-C_{20} alkoxy, hydroxy, và halogen, R_{26} và R_{27} độc lập là nguyên tử hydro hoặc C_1-C_{20} alkyl, và u là số nguyên nằm trong khoảng từ 0 đến 2; hoặc nhóm có công thức:



trong đó R_{28} là nguyên tử hydro hoặc C_1-C_{20} alkyl, và R_{29} nhóm không được thế, được thế một lần hoặc được thế hai lần được chọn từ naphtyl, phenyl, furanyl, và thienyl, trong đó các phần tử thế là C_1-C_{20} alkyl, C_1-C_{20} alkoxy, hoặc halogen; hoặc

B và B' cùng nhau tạo thành một trong số các nhóm floren-9-yliden, floren-9-yliden được thế một lần hoặc được thế hai lần, mỗi phần tử thế của floren-9-yliden độc lập được chọn từ C_1-C_{20} alkyl, C_1-C_{20} alkoxy, và halogen.

26. Phương pháp theo điểm 25, trong đó nhóm aryl trong (vi) được chọn từ phenyl hoặc naphtyl, mỗi phần tử thế của nhóm phenyl và naphtyl này là C_1-C_{20} alkyl hoặc C_1-C_{20} alkoxy.

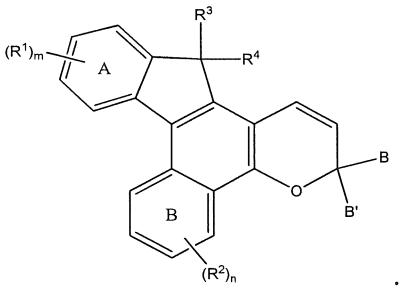
27. Phương pháp theo điểm 25, trong đó:

R^1 đối với mỗi m, và R^2 đối với mỗi n, trong từng trường hợp độc lập được chọn từ C_3-C_7 xycloalkyl, C_1-C_8 haloalkyl, flo, clo, và -O-R_{10}',

R^3 và R^4 độc lập được chọn từ C_1-C_8 alkyl, C_1-C_8 haloalkyl, và C_3-C_7 xycloalkyl, hoặc cùng nhau tạo thành phần tử thế xoắn được chọn từ vòng cacbon xoắn được thế hoặc không được thế chứa từ 3 đến 6 nguyên tử cacbon, và

B và B' độc lập được chọn từ aryl được thế bằng C_1-C_6 alkoxy, và aryl được thế bằng morpholino.

28. Phương pháp theo điểm 25, trong đó aryl là aryl được thế một lần, được thế hai lần hoặc được thế ba lần là phenyl.

29. Phương pháp theo điểm 23, trong đó hợp chất indenopyran vòng ngưng tụ có công thức Xa sau:

Xa