



(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) 
1-0022890

(51)⁷ C07D 311/94, G03C 1/73

(13) B

-
- | | | | | | |
|------|--|------------|------------|---------------|------------|
| (21) | 1-2013-01814 | (22) | 15.12.2011 | | |
| (86) | PCT/US2011/065104 | 15.12.2011 | (87) | WO2012/082999 | 21.06.2012 |
| (30) | 61/459,634 | 16.12.2010 | US | | |
| | 13/325,285 | 14.12.2011 | US | | |
| (45) | 27.01.2020 | 382 | (43) | 25.11.2013 | 308 |
| (73) | TRANSITIONS OPTICAL, INC. (US)
9251 Belcher Road, Pinellas Park, Florida 33782, United States of America | | | | |
| (72) | HE, Meng (US), DABIDEEN, Darrin, R. (US), MONDAL, Sujit (US), DAI, Xiao-Man (US), XU, Ruisong (US), XIAO, Wenjing (US), TOMASULO, Massimiliano (US), YU, Huayun (US), CHOPRA, Anu (US), KUMAR, Anil (US) | | | | |
| (74) | Công ty Cổ phần Sở hữu công nghiệp INVESTIP (INVESTIP) | | | | |
-

(54) HỢP CHẤT, CHẾ PHẨM ĐỔI MÀU THEO ÁNH SÁNG VÀ VẬT DỤNG BAO GỒM HỢP CHẤT NÀY

(57) Sáng chế đề cập đến hợp chất bao gồm cấu trúc indeno[2',3':3,4]naphto [1,2-b] pyran. Hợp chất này có thể có ích đối với tính chất đổi màu theo ánh sáng của chúng, và được sử dụng trong chế phẩm đổi màu theo ánh sáng nhất định. Chế phẩm này còn có thể bao gồm chế phẩm đổi màu theo ánh sáng và/hoặc vật liệu khác. Ngoài ra, hợp chất và/hoặc chế phẩm này có thể thích hợp để sản xuất các vật dụng đổi màu theo ánh sáng nhất định.

Lĩnh vực kỹ thuật được đề cập

Sáng chế nói chung đề cập đến hợp chất đổi màu theo ánh sáng và thiết bị và vật dụng được chế tạo sử dụng hợp chất đổi màu theo ánh sáng này.

Tình trạng kỹ thuật của sáng chế

Hợp chất đổi màu theo ánh sáng thường có ít nhất hai trạng thái, trạng thái thứ nhất có phổ hấp thụ thứ nhất và trạng thái thứ hai có phổ hấp thụ thứ hai mà khác biệt với phổ hấp thụ thứ nhất, và có khả năng chuyển đổi giữa hai trạng thái để phản ứng với ít nhất một bức xạ quang hóa. Hơn nữa, hợp chất đổi màu theo ánh sáng thường có thể là thuận nghịch khi có nhiệt. Tức là, hợp chất đổi màu theo ánh sáng thường có khả năng chuyển đổi giữa trạng thái thứ nhất và trạng thái thứ hai để phản ứng với ít nhất một bức xạ quang hóa và trở lại trạng thái thứ nhất để phản ứng với năng lượng nhiệt. Như được sử dụng ở đây, “bức xạ quang hóa” nghĩa là bức xạ điện từ, như, nhưng không chỉ giới hạn ở, bức xạ tử ngoại và bức xạ khả kiến mà có khả năng gây ra phản ứng. Cụ thể hơn, hợp chất đổi màu theo ánh sáng thường có thể trải qua sự chuyển đổi để phản ứng với bức xạ quang hóa từ một chất đồng phân sang chất đồng phân khác, với mỗi chất đồng phân có phổ hấp thụ đặc trưng, và còn có thể trở lại chất đồng phân thứ nhất để phản ứng với năng lượng nhiệt (tức là, thuận nghịch do nhiệt). Ví dụ, hợp chất đổi màu theo ánh sáng thuận nghịch do nhiệt thông thường thường có khả năng chuyển đổi từ trạng thái thứ nhất, ví dụ “trạng thái trong suốt” sang trạng thái thứ hai, ví dụ “trạng thái có màu,” khi phản ứng với bức xạ quang hóa và trở lại trạng thái “trong suốt” khi phản ứng với năng lượng nhiệt.

US 2010/0014010 mô tả hợp chất bao gồm ít nhất một cấu trúc phụ mesogen và ít nhất một đoạn dài linh hoạt và phương pháp tổng hợp hợp chất này.

WO 97/48762 mô tả hợp chất naphthopyran được ngưng tụ indeno đổi màu theo ánh sáng có các phần tử thế nhất định ở vị trí 3 của vòng pyran.

WO2004/085568 đề cập đến các vật dụng đổi màu theo ánh sáng phụ thuộc vào nhiệt độ giảm bao gồm nền và ít nhất một vật liệu đổi màu theo ánh sáng được sử

dụng để thay đổi từ dạng không hoạt hóa sang dạng hoạt hóa. Tốt hơn là, hợp chất đổi màu theo ánh sáng là naphthopyran indeno.

WO 01/19813 mô tả naphthopyran đổi màu theo ánh sáng được ngưng tụ indeno có các phần tử thế cho điện tử từ vừa đến mạnh ở các vị trí 6 và 7 và tùy ý ở vị trí 8 và các phần tử thế cho electron từ yếu đến vừa ở vị trí 3.

DE 197 41 705 đề cập đến hợp chất naphthopyran có phần tử thế OY ở vị trí 13, trong đó Y được chọn từ hydrogen, C₁-C₆ alkyl, C₁-C₆ axyl, benzoyl không được thế, naphthoyl không được thế, benzoyl được thế một lần và naphthoyl được thế một lần trong đó các phần tử thế aryl đã nêu có thể là C₁-C₆ alkyl hoặc C₁-C₆ alkoxy.

EP 1 731 947 đề cập đến vật dụng quang đổi màu theo ánh sáng và phương pháp sản xuất vật dụng này, vật dụng này bao gồm lớp đổi màu theo ánh sáng chứa hợp chất đổi màu theo ánh sáng được phân tán trong nhựa. Các hợp chất đổi màu theo ánh sáng phù hợp là naphthopyran được ngưng tụ indeno.

WO 96/14596 bộc lộ naphthopyran được ngưng tụ indeno.

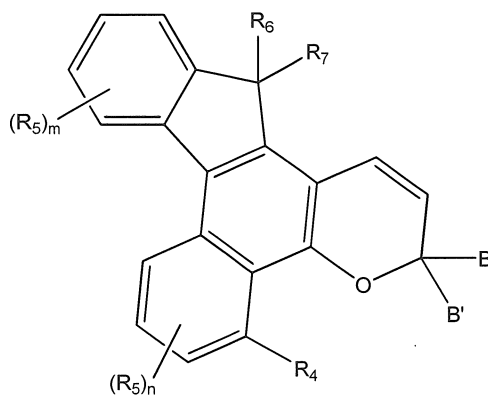
WO 01/70719 đề cập đến naphthopyran được hydroxyl hóa hoặc được carboxyl hóa, không kể những cái khác cũng đề cập đến naphthopyran được ngưng tụ indeno.

Có lợi nếu có thể tạo ra được hợp chất đổi màu theo ánh sáng, như, nhưng không chỉ giới hạn ở, hợp chất đổi màu theo ánh sáng thuận nghịch do nhiệt, mà có thể thể hiện tính chất đổi màu theo ánh sáng, hữu ích trong ít nhất một trạng thái, và có thể được sử dụng trong nhiều ứng dụng mang lại tính chất đổi màu theo ánh sáng.

Bản chất kỹ thuật của sáng chế

Mục đích của sáng chế nhằm đáp ứng các nhu cầu như được nêu trên đây.

Sáng chế đề xuất hợp chất có công thức III:



công thức III

trong đó:

R₄ được chọn từ hydroxy, halogen, alkyl tùy ý được thế, alkenyl tùy ý được thế, alkynyl tùy ý được thế, aryl tùy ý được thế, heteroaryl tùy ý được thế, alkoxy tùy ý được thế, xyano, nitro, alkoxycarbonyl, aminocarbonyl, carboxy, amino tùy ý được thế, carbamidyl, ureido, thioureido, silyl, -SH, siloxy, sulfanyl, và azido;

R₅, mỗi lần xuất hiện, độc lập được chọn từ nhóm đối xứng hoặc bất đối xứng được chọn từ formyl, alkylcarbonyl, alkoxycarbonyl, aminocarbonyl, arylcarbonyl, aryloxy carbonyl, aminocarbonyloxy, alkoxycarbonylamino, aryloxy carbonylamino, axit boric, este của axit boric, xycloalkoxycarbonylamino, heteroxycloalkyloxy carbonylamino, heteroaryloxy carbonylamino, alkyl tùy ý được thế, alkenyl tùy ý được thế, alkynyl tùy ý được thế, halogen, xycloalkyl tùy ý được thế, aryl tùy ý được thế, heteroaryl tùy ý được thế, alkoxy tùy ý được thế, heteroalkyl tùy ý được thế, heteroxycloalkyl tùy ý được thế, và amino tùy ý được thế;

m là số nguyên nằm trong khoảng từ 0 đến 4;

n là số nguyên nằm trong khoảng từ 0 đến 3;

mỗi R₆ và R₇ độc lập được chọn từ hydro, hydroxy và nhóm đối xứng hoặc bất đối xứng được chọn từ heteroalkyl tùy ý được thế, alkyl tùy ý được thế, alkenyl tùy ý được thế, alkynyl tùy ý được thế, aryl tùy ý được thế, heteroaryl tùy ý được thế, xycloalkyl tùy ý được thế, heteroxycloalkyl tùy ý được thế, halogen, amino tùy ý được thế, carboxy, alkylcarbonyl, alkoxycarbonyl, alkoxy tùy ý được thế, và aminocarbonyl, hoặc R₆ và R₇ có thể cùng với nguyên tử xen giữa bất kỳ để tạo ra nhóm được chọn từ oxo, xycloalkyl tùy ý được thế, và heteroxycloalkyl tùy ý được thế; và

mỗi B và B' độc lập được chọn từ hydro, halogen, và nhóm đối xứng hoặc bất đối xứng được chọn từ metaloxenyl, alkyl tùy ý được thế, alkenyl tùy ý được thế, alkynyl tùy ý được thế, heteroalkyl tùy ý được thế, alkoxy tùy ý được thế, aryl tùy ý được thế, heteroaryl tùy ý được thế, heteroxycloalkyl tùy ý được thế, và xycloalkyl tùy ý được thế, hoặc trong đó B và B' cùng với nguyên tử xen giữa bất kỳ để tạo ra nhóm được chọn từ xycloalkyl tùy ý được thế và heteroxycloalkyl tùy ý được thế.

Sáng chế cũng đề xuất chế phẩm đổi màu theo ánh sáng và vật dụng đổi màu theo ánh sáng bao gồm ít nhất một hợp chất có công thức III như được mô tả trên đây.

Mô tả chi tiết sáng chế

Như được sử dụng trong phần mô tả, các từ, cụm từ và ký hiệu sau thường nhằm có ý nghĩa như được chỉ ra dưới đây, trừ trường hợp mà ngữ cảnh mà chúng được sử dụng để chỉ rõ theo cách khác. Các thuật ngữ và chữ viết tắt sau đây có ý nghĩa được chỉ ra trong suốt bản mô tả:

Nét gạch ngang (“—”) mà không nằm giữa hai ký tự hoặc ký hiệu được sử dụng để chỉ điểm gắn cho nhóm thế. Ví dụ, —CONH₂ được gắn qua nguyên tử cacbon.

“Alkyl” đứng riêng rẽ hoặc là một phần của nhóm thế khác đề cập đến gốc hydrocarbon hóa trị một no, mạch nhánh hoặc mạch thẳng thu được bằng cách loại bỏ một nguyên tử hydro khỏi nguyên tử cacbon đơn của alkan gốc. Ví dụ về nhóm alkyl bao gồm, nhưng không chỉ giới hạn ở, methyl; ethyl; propyl như propan-1-yl, propan-2-yl; butyl như butan-1-yl, butan-2-yl, 2-methyl-propan-1-yl, 2-methyl-propan-2-yl.

“Axyl” đứng riêng rẽ hoặc là một phần của nhóm thế khác đề cập đến gốc —C(O)R³⁰ mà R³⁰ là hydro, alkyl, heteroalkyl, xycloalkyl, heteroxycloalkyl, xycloalkylalkyl, heteroxycloalkylalkyl, aryl, heteroaryl, arylalkyl, hoặc heteroarylalkyl mà có thể được thế, như được xác định ở đây. Ví dụ về nhóm axyl bao gồm, nhưng không chỉ giới hạn ở, formyl, axetyl, xyclohexylcacbonyl, xyclohexylmethylcacbonyl, benzoyl, benzylcacbonyl.

“Alkoxy” đứng riêng rẽ hoặc là một phần của nhóm thế khác đề cập đến gốc —OR³¹ mà R³¹ là alkyl, xycloalkyl, xycloalkylalkyl, aryl, hoặc arylalkyl mà có thể được thế, như được xác định ở đây. Theo một số phương án, nhóm alkoxy có từ 1 đến 18

nguyên tử cacbon. Ví dụ về nhóm alkoxy bao gồm, nhưng không chỉ giới hạn ở, metoxy, etoxy, propoxy, butoxy, xyclohexyloxy.

“Alkoxyacbonyl” đứng riêng rẽ hoặc là một phần của nhóm thế khác đề cập đến gốc $-C(O)OR^{31}$ mà R^{31} là alkyl, xycloalkyl, xycloalkylalkyl, aryl, hoặc arylalkyl mà có thể được thế, như được xác định ở đây.

“Amino” đề cập đến gốc $-NH_2$.

“Aminocacbonyl” đứng riêng rẽ hoặc là một phần của nhóm thế khác đề cập đến gốc có công thức $-NC(O)R^{60}$ mà mỗi R^{60} được chọn từ hydro, alkyl, alkyl được thế, alkoxy, alkoxy được thế, xycloalkyl, xycloalkyl được thế, heteroxycloalkyl, heteroxycloalkyl được thế, aryl, aryl được thế, heteroaryl, heteroaryl được thế, arylalkyl, arylalkyl được thế, heteroarylalkyl.

“Aryl” đứng riêng rẽ hoặc là một phần của nhóm thế khác đề cập đến gốc hydrocacbon thơm hóa trị một thu được bằng cách loại bỏ một nguyên tử hydro ra khỏi nguyên tử cacbon đơn của hệ vòng thơm gốc. Aryl là vòng thơm cacbon có 5 và 6 cạnh, ví dụ, benzen; hệ vòng hai vòng trong đó ít nhất một vòng là vòng cacbon và thơm, ví dụ, naphtalen, indan, và tetralin; và hệ vòng ba vòng trong đó ít nhất một vòng là vòng cacbon và thơm, ví dụ, floren. Aryl là hệ vòng nhiều vòng có ít nhất một vòng thơm cacbon được ngưng tụ với ít nhất một vòng thơm cacbon, vòng xycloalkyl, hoặc vòng heteroxycloalkyl. Ví dụ, aryl bao gồm vòng thơm cacbon có 5 và 6 cạnh được ngưng tụ với vòng heteroxycloalkyl có từ 5 đến 7 cạnh chứa một hoặc nhiều nguyên tử khác loại được chọn từ N, O, và S. Đối với hệ vòng hai vòng ngưng tụ này, trong đó chỉ một trong các vòng là vòng thơm cacbon, điểm gắn có thể là tại vòng thơm cacbon hoặc vòng heteroxycloalkyl. Ví dụ về nhóm aryl bao gồm, nhưng không chỉ giới hạn ở, nhóm thu được từ axeantrylen, axenaphtylen, axephenantrylen, antraxen, azulen, benzen, crysen, coronen, floranten, floren, hexaxen, hexaphen, hexalen, as-indaxen, s-indaxen, indan, inden, naphtalen, octaxen, octaphen, octalen, ovalen, penta-2,4-dien, pentaxen, pentalen, pentaphen, perylen, phenalen, phenantren, pixen, pleiaden, pyren, pyrantren, rubixen, triphenylen, trinaphtalen. Theo một số phương án, nhóm aryl có thể bao gồm từ 5 đến 20 nguyên tử cacbon, và theo một số phương án, từ 5 đến 12 nguyên tử cacbon. Tuy nhiên, Aryl không bao gồm hoặc bao gồm cả heteroaryl theo cách bất kỳ, được xác định riêng ở đây. Do đó, hệ vòng nhiều

vòng mà một hoặc nhiều vòng thom cacbon được ngưng tụ với vòng thom heteroxycloalkyl, là heteroaryl, không phải là aryl, như được xác định ở đây.

“Arylalkyl” đứng riêng rẽ hoặc là một phần của nhóm thế khác đề cập đến gốc alkyl không vòng mà một trong số nguyên tử hydro được liên kết với nguyên tử cacbon, thông thường nguyên tử cacbon cuối hoặc sp^3 , được được thế bằng nhóm aryl. Ví dụ về nhóm arylalkyl bao gồm, nhưng không chỉ giới hạn ở, benzyl, 2-phenyletan-1-yl, 2-phenylen-1-yl, naphthylmetyl, 2-naptyletan-1-yl, 2-naptyleten-1-yl, naphetobenzyl, 2-naphtophenyletan-1-yl. Trong trường hợp gốc alkyl cụ thể được đề cập, thuật ngữ arylalkanyl, arylalkenyl, hoặc arylalkynyl được sử dụng. Theo một số phương án, nhóm arylalkyl là C_{7-30} arylalkyl, ví dụ, gốc alkanyl, alkenyl, hoặc alkynyl của nhóm arylalkyl là C_{1-10} và gốc aryl là C_{6-20} , và theo một số phương án, nhóm arylalkyl là C_{7-20} arylalkyl, ví dụ, gốc alkanyl, alkenyl, hoặc alkynyl của nhóm arylalkyl là C_{1-8} và gốc aryl là C_{6-12} .

“Carboxamidyl” đứng riêng rẽ hoặc là một phần của nhóm thế khác đề cập đến gốc có công thức $-C(O)NR^{60}R^{61}$ mà mỗi R^{60} và R^{61} độc lập là hydro, alkyl, alkyl được thế, alkoxy, alkoxy được thế, xycloalkyl, xycloalkyl được thế, heteroxycloalkyl, heteroxycloalkyl được thế, aryl, aryl được thế, heteroaryl, heteroaryl được thế, arylalkyl, arylalkyl được thế, heteroarylalkyl, hoặc heteroarylalkyl được thế, hoặc R^{60} và R^{61} cùng với nguyên tử nitơ mà chúng được liên kết tạo ra heteroxycloalkyl, heteroxycloalkyl được thế, heteroaryl, hoặc vòng heteroaryl được thế.

“Xycloalkyl” đứng riêng rẽ hoặc là một phần của nhóm thế khác đề cập đến gốc alkyl vòng no. Ví dụ về nhóm xycloalkyl bao gồm, nhưng không chỉ giới hạn ở, nhóm thu được từ xyclopropan, xyclobutan, xyclopentan, xyclohexan. Theo một số phương án, nhóm xycloalkyl là C_{3-15} xycloalkyl, và theo một số phương án, C_{3-12} xycloalkyl hoặc C_{5-12} xycloalkyl.

“Xycloalkylalkyl” đứng riêng rẽ hoặc là một phần của nhóm thế khác đề cập đến gốc alkyl không vòng mà một trong số nguyên tử hydro được liên kết với nguyên tử cacbon, được được thế bằng nhóm xycloalkyl. Theo một số phương án, nhóm xycloalkylalkyl là C_{7-30} xycloalkylalkyl, ví dụ, alkyl của nhóm xycloalkylalkyl là C_{1-10} và gốc xycloalkyl là C_{6-20} , và theo một số phương án, nhóm xycloalkylalkyl là C_{7-20} xycloalkylalkyl, ví dụ, alkyl của nhóm xycloalkylalkyl là C_{1-8} và gốc xycloalkyl là C_{4-20} hoặc C_{6-12} .

“Halogen” đề cập đến nhóm flo, clo, bromo, hoặc iot.

“Heteroalkyl” đứng riêng rẽ hoặc là một phần của nhóm thế khác đề cập đến nhóm alkyl mà một hoặc nhiều nguyên tử cacbon (và nguyên tử hydro liên quan bất kỳ) độc lập được được thế bằng nhóm nguyên tử khác loại giống hoặc khác nhau. Theo một số phương án, nhóm heteroalkyl có từ 1 đến 8 nguyên tử cacbon. Ví dụ về nhóm nguyên tử khác loại bao gồm, nhưng không chỉ giới hạn ở, $-O-$, $-S-$, $-S-S-$, $-NR^{38}-$, $=N-N=$, $-N=N-$, $-N=N-NR^{39}R^{40}$, $-PR^{41}-$, $-P(O)_2-$, $-POR^{42}-$, $-O-P(O)_2-$, $-SO-$, $-SO_2-$, $-SnR^{43}R^{44}-$, trong đó R^{38} , R^{39} , R^{40} , R^{41} , R^{42} , R^{43} , và R^{44} độc lập là hydro, alkyl, alkyl được thế, aryl, aryl được thế, arylalkyl, arylalkyl được thế, xycloalkyl, xycloalkyl được thế, heteroxycloalkyl, heteroxycloalkyl được thế, heteroalkyl, heteroalkyl được thế, heteroaryl, heteroaryl được thế, heteroarylalkyl, hoặc heteroarylalkyl được thế. Trong trường hợp mức bão hòa cụ thể được dự định, thuật ngữ “heteroalkanyl,” “heteroalkenyl,” hoặc “heteroalkynyl” được sử dụng. Theo một số phương án, R^{38} , R^{39} , R^{40} , R^{41} , R^{42} , R^{43} , và R^{44} độc lập được chọn từ hydro và C_{1-3} alkyl.

“Heteroaryl” đứng riêng rẽ hoặc là một phần của nhóm thế khác đề cập đến gốc thơm dị vòng hóa trị một thu được bằng cách loại bỏ một nguyên tử hydro khỏi nguyên tử đơn của hệ vòng thơm dị vòng gốc. Heteroaryl là hệ vòng nhiều vòng có ít nhất một vòng thơm được ngưng tụ với ít nhất một vòng khác mà có thể là vòng thơm hoặc vòng không thơm mà ít nhất một nguyên tử vòng là nguyên tử khác loại. Heteroaryl là vòng thơm có từ 5 đến 12 cạnh, như vòng có một vòng có từ 5 đến 7 cạnh chứa một hoặc nhiều, ví dụ, từ 1 đến 4, hoặc theo một số phương án, từ 1 đến 3, nguyên tử khác loại được chọn từ N, O, và S, với nguyên tử vòng còn lại là cacbon; và vòng heteroxycloalkyl hai vòng chứa một hoặc nhiều, ví dụ, từ 1 đến 4, hoặc theo một số phương án, từ 1 đến 3, nguyên tử khác loại được chọn từ N, O, và S, với nguyên tử vòng còn lại là cacbon và trong đó ít nhất một nguyên tử khác loại ở trong vòng thơm. Ví dụ, heteroaryl bao gồm vòng thơm heteroxycloalkyl có từ 5 đến 7 cạnh được ngưng tụ với vòng xycloalkyl có từ 5 đến 7 cạnh. Đối với việc được ngưng tụ này, hệ vòng heteroaryl hai vòng trong đó chỉ một trong các vòng chứa một hoặc nhiều nguyên tử khác loại, điểm gắn có thể là tại vòng thơm dị vòng hoặc vòng xycloalkyl. Theo một số phương án, khi tổng số của nguyên tử N, S, và O trong nhóm heteroaryl vượt quá một, nguyên tử khác loại không liền kề nhau. Theo một số phương án, tổng

số nguyên tử N, S, và O trong nhóm heteroaryl không lớn hơn hai. Theo một số phương án, tổng số nguyên tử N, S, và O trong vòng thơm dị vòng không lớn hơn một. Heteroaryl không bao gồm hoặc bao gồm cả aryl như được xác định ở đây.

Ví dụ về nhóm heteroaryl bao gồm, nhưng không chỉ giới hạn ở, nhóm thu được từ acridin, arsinol, carbazol, β -carbolin, croman, croman, xinnolin, furan, imidazol, indazol, indol, indolin, indolizin, isobenzofuran, isocroman, isoindol, isoindolin, isoquinolin, isothiazol, isoxazol, naphthyridin, oxadiazol, oxazol, perimidin, phenantridin, phenanthrolin, phenazin, phtalazin, pteridin, purin, pyran, pyrazin, pyrazol, pyridazin, pyridin, pyrimidin, pyrol, pyrolizin, quinazolin, quinolin, quinolizin, quinoxalin, tetrazol, thiadiazol, thiazol, thiophen, triazol, xanten. Theo một số phương án, nhóm heteroaryl là heteroaryl có từ 5 đến 20 cạnh, và theo một số phương án, heteroaryl có từ 5 đến 12 cạnh hoặc heteroaryl có từ 5 đến 10 cạnh. Theo một số phương án, nhóm heteroaryl là nhóm thu được từ thiophen, pyrol, benzothiophen, benzofuran, indol, pyridin, quinolin, imidazol, oxazol, và pyrazin.

“Heteroarylalkyl” đứng riêng rẽ hoặc là một phần của nhóm thế khác đề cập đến gốc alkyl không vòng mà một trong số nguyên tử hydro được liên kết với nguyên tử cacbon, thông thường nguyên tử cacbon cuối hoặc sp^3 , được thế bằng nhóm heteroaryl. Trong trường hợp gốc alkyl cụ thể được đề cập, thuật ngữ heteroarylalkanyl, heteroarylalkenyl, hoặc heteroarylalkynyl được sử dụng. Theo một số phương án, nhóm heteroarylalkyl là heteroarylalkyl có từ 6 đến 30 cạnh, ví dụ, gốc alkanyl, alkenyl, hoặc alkynyl của heteroarylalkyl có từ 1 đến 10 cạnh và gốc heteroaryl là heteroaryl có từ 5 đến 20 cạnh, và theo một số phương án, heteroarylalkyl có từ 6 đến 20 cạnh, ví dụ, gốc alkanyl, alkenyl, hoặc alkynyl của heteroarylalkyl có từ 1 đến 8 cạnh và gốc heteroaryl là heteroaryl có từ 5 đến 12 cạnh.

“Heteroxycloalkyl” đứng riêng rẽ hoặc là một phần của nhóm thế khác đề cập đến gốc alkyl vòng no hoặc không no một phần mà một hoặc nhiều nguyên tử cacbon (và nguyên tử hydro liên quan bất kỳ) độc lập được thế bằng nguyên tử khác loại giống hoặc khác nhau. Ví dụ về nguyên tử khác loại để thay thế nguyên tử cacbon bao gồm, nhưng không chỉ giới hạn ở, N, P, O, S, Si. Trong trường hợp mức độ bão hòa được dự định, thuật ngữ “heteroxycloalkanyl” hoặc “heteroxycloalkenyl” được sử dụng. Ví dụ về nhóm heteroxycloalkyl bao gồm, nhưng không chỉ giới hạn ở, nhóm

thu được từ epoxit, azirin, thiiran, imidazolidin, morpholin, piperazin, piperidin, pyrazolidin, pyrrolidin, quinuclidin.

“Heteroxycloalkylalkyl” đứng riêng rẽ hoặc là một phần của nhóm thế khác đề cập đến gốc alkyl không vòng mà một trong số nguyên tử hydro được liên kết với nguyên tử cacbon, thông thường nguyên tử cacbon cuối hoặc sp^3 , được thế bằng nhóm heteroxycloalkyl. Trong trường hợp gốc alkyl cụ thể được đề cập, thuật ngữ heteroxycloalkylalkanyl, heteroxycloalkylalkenyl, hoặc heteroxycloalkylalkynyl được sử dụng. Theo một số phương án, nhóm heteroxycloalkylalkyl là heteroxycloalkylalkyl có từ 6 đến 30 cạnh, ví dụ, gốc alkanyl, alkenyl, hoặc alkynyl của heteroxycloalkylalkyl là từ 1 đến 10 cạnh và gốc heteroxycloalkyl là heteroxycloalkyl có từ 5 đến 20 cạnh, và theo một số phương án, heteroxycloalkylalkyl có từ 6 đến 20 cạnh, ví dụ, gốc alkanyl, alkenyl, hoặc alkynyl của heteroxycloalkylalkyl là từ 1 đến 8 cạnh và gốc heteroxycloalkyl là heteroxycloalkyl có từ 5 đến 12 cạnh.

“Hệ vòng thơm gốc” đề cập đến hệ vòng một vòng hoặc nhiều vòng không no có hệ điện tích được liên hợp π (pi). Được bao gồm trong định nghĩa của “hệ vòng thơm gốc” là hệ vòng được ngưng tụ mà một hoặc nhiều các vòng là vòng thơm và một hoặc nhiều các vòng là no hoặc không no, như, ví dụ, floren, indan, inden, phenalen. Ví dụ về hệ vòng thơm gốc bao gồm, nhưng không chỉ giới hạn ở, axeantrylen, axenaphtylen, axephenantrylen, antraxen, azulen, benzen, crysen, coronen, floranten, floren, hexaxen, hexaphen, hexalen, as-indaxen, s-indaxen, indan, inden, naphtalen, octaxen, octaphen, octalen, ovalen, penta-2,4-dien, pentaxen, pentalen, pentaphen, perylen, phenalen, phenantren, pixen, pleiaden, pyren, pyrantren, rubixen, triphenylen, trinaphtalen.

“Hệ vòng thơm dị vòng gốc” đề cập đến hệ vòng thơm gốc mà một hoặc nhiều nguyên tử cacbon (và nguyên tử hydro liên quan bất kỳ) độc lập được thế bằng nguyên tử khác loại giống hoặc khác nhau. Ví dụ về nguyên tử khác loại để thay thế nguyên tử cacbon bao gồm, nhưng không chỉ giới hạn ở, N, P, O, S, Si. Được bao gồm cụ thể trong định nghĩa của “hệ vòng thơm dị vòng gốc” là hệ vòng được ngưng tụ mà một hoặc nhiều các vòng là vòng thơm và một hoặc nhiều các vòng là no hoặc không no, như, ví dụ, arsindol, benzodioxan, benzofuran, croman, cromen, indol, indolin, xanten. Ví dụ về hệ vòng thơm dị vòng gốc bao gồm, nhưng không chỉ giới

hạn ở, arsindol, carbazol, β -carbolin, croman, cromen, xinnolin, furan, imidazol, indazol, indol, indolin, indolizin, isobenzofuran, isocromen, isoindol, isoindolin, isoquinolin, isothiazol, isoxazol, naphthyridin, oxadiazol, oxazol, perimidin, phenanthridin, phenanthrolin, phenazin, phtalazin, pteridin, purin, pyran, pyrazin, pyrazol, pyridazin, pyridin, pyrimidin, pyrol, pyrolizin, quinazolin, quinolin, quinolizin, quinoxalin, tetrazol, thiadiazol, thiazol, thiophen, triazol, xanten.

“Perhaloalkyl” là tập hợp của alkyl được thế trong đó mỗi nguyên tử hydro được thế bằng nguyên tử halogen giống hoặc khác nhau. Ví dụ về perhaloalkyl bao gồm, nhưng không chỉ giới hạn ở, $-\text{CF}_3$, $-\text{CF}_2\text{CF}_3$, và $-\text{C}(\text{CF}_3)_3$.

“Perhaloalkoxy” là tập hợp của alkoxy được thế trong đó mỗi nguyên tử hydro của R^{31} được thế bằng nguyên tử halogen giống hoặc khác nhau. Ví dụ về perhaloalkoxy bao gồm, nhưng không chỉ giới hạn ở, $-\text{OCF}_3$, $-\text{OCF}_2\text{CF}_3$, và $-\text{OC}(\text{CF}_3)_3$.

“Nhóm bảo vệ” đề cập đến nhóm nguyên tử mà khi được gắn với nhóm phản ứng trong mặt nạ phân tử, sẽ làm giảm hoặc ngăn chặn khả năng xảy ra phản ứng. Ví dụ về nhóm bảo vệ có thể được thấy trong tài liệu: Wuts and Greene, “Protective Groups in Organic Synthesis,” John Wiley & Sons, 4th ed. 2006; Harrison và đồng tác giả, “Compendium of Organic Synthesis Method,” tập 1-11, John Wiley & Sons 1971-2003; Larock “Comprehensive Organic Transformations,” John Wiley & Sons, 2nd ed. 2000; và Paquette, “Encyclopedia of Reagents for Organic Synthesis,” John Wiley & Sons, 11th ed. 2003. Ví dụ về nhóm bảo vệ amino bao gồm, nhưng không chỉ giới hạn ở, formyl, axetyl, trifloaxetyl, benzyl, benzyloxycarbonyl (CBZ), tert-butoxycarbonyl (Boc), trimetylsilyl (TMS), 2-trimetylsilyl-ethanesulfonyl (SES), nhóm trityl và trityl được thế, alyloxycarbonyl, 9-florenylmethyloxycarbonyl (FMOC), nitro-veratryloxycarbonyl (NVOC). Ví dụ về nhóm bảo vệ hydroxy bao gồm, nhưng không chỉ giới hạn ở, các nhóm mà nhóm hydroxy hoặc được acrylat hóa hoặc alkylat hóa như benzyl, và trityl ete cũng như alkyl ete, tetrahydroptyranyl ete, trialkylsilyl ete, và alyl ete.

“Silyl” đứng riêng rẽ hoặc là một phần của nhóm thế khác đề cập đến gốc có công thức $-\text{SiR}^{30}\text{R}^{31}\text{R}^{31}$ mà mỗi R^{30} , R^{31} , và R^{31} độc lập được chọn từ alkyl, alkoxyl, và phenyl mà mỗi chất có thể được thế, như được xác định ở đây.

“Siloxy” đứng riêng rẽ hoặc là một phần của nhóm thế khác đề cập đến gốc có công thức $-\text{OSiR}^{30}\text{R}^{31}\text{R}^{31}$ mà mỗi R^{30} , R^{31} , và R^{31} độc lập được chọn từ alkyl, alkoxy, và phenyl mà mỗi chất có thể được thế, như được xác định ở đây.

“Được thế” đề cập đến nhóm mà một hoặc nhiều nguyên tử hydro độc lập được thế bằng nhóm thế giống hoặc khác nhau. Ví dụ về nhóm thế bao gồm, nhưng không chỉ giới hạn ở, $-\text{R}^{64}$, $-\text{R}^{60}$, $-\text{O}^-$, $(-\text{OH})$, $=\text{O}$, $-\text{OR}^{60}$, $-\text{SR}^{60}$, $-\text{S}^-$, $=\text{S}$, $-\text{NR}^{60}\text{R}^{61}$, $=\text{NR}^{60}$, $-\text{CX}_3$, $-\text{CN}$, $-\text{CF}_3$, $-\text{OCN}$, $-\text{SCN}$, $-\text{NO}$, $-\text{NO}_2$, $=\text{N}_2$, $-\text{N}_3$, $-\text{S}(\text{O})_2\text{O}^-$, $-\text{S}(\text{O})_2\text{OH}$, $-\text{S}(\text{O})_2\text{R}^{60}$, $-\text{OS}(\text{O})_2\text{O}^-$, $-\text{OS}(\text{O})_2\text{R}^{60}$, $-\text{P}(\text{O})(\text{O}^-)_2$, $-\text{P}(\text{O})(\text{OR}^{60})(\text{O}^-)$, $-\text{OP}(\text{O})(\text{OR}^{60})(\text{OR}^{61})$, $-\text{C}(\text{O})\text{R}^{60}$, $-\text{C}(\text{S})\text{R}^{60}$, $-\text{C}(\text{O})\text{OR}^{60}$, $-\text{C}(\text{O})\text{NR}^{60}\text{R}^{61}$, $-\text{C}(\text{O})\text{O}^-$, $-\text{C}(\text{S})\text{OR}^{60}$, $-\text{NR}^{62}\text{C}(\text{O})\text{NR}^{60}\text{R}^{61}$, $-\text{NR}^{62}\text{C}(\text{S})\text{NR}^{60}\text{R}^{61}$, $-\text{NR}^{62}\text{C}(\text{NR}^{63})\text{NR}^{60}\text{R}^{61}$, $-\text{C}(\text{NR}^{62})\text{NR}^{60}\text{R}^{61}$, $-\text{S}(\text{O})_2$, $\text{NR}^{60}\text{R}^{61}$, $-\text{NR}^{63}\text{S}(\text{O})_2\text{R}^{60}$, $-\text{NR}^{63}\text{C}(\text{O})\text{R}^{60}$, và $-\text{S}(\text{O})\text{R}^{60}$ mà mỗi $-\text{R}^{64}$ độc lập là halogen; mỗi R^{60} và R^{61} độc lập là hydro, alkyl, alkyl được thế, alkoxy, alkoxy được thế, xycloalkyl, xycloalkyl được thế, heteroxycloalkyl, heteroxycloalkyl được thế, aryl, aryl được thế, heteroaryl, heteroaryl được thế, arylalkyl, arylalkyl được thế, heteroarylalkyl, hoặc heteroarylalkyl được thế, hoặc R^{60} và R^{61} cùng với nguyên tử nitơ mà chúng được liên kết tạo ra heteroxycloalkyl, heteroxycloalkyl được thế, heteroaryl, hoặc vòng heteroaryl được thế, và R^{62} và R^{63} độc lập là hydro, alkyl, alkyl được thế, aryl, aryl được thế, arylalkyl, arylalkyl được thế, xycloalkyl, xycloalkyl được thế, heteroxycloalkyl, heteroxycloalkyl được thế, heteroaryl, heteroaryl được thế, heteroarylalkyl, hoặc heteroarylalkyl được thế, hoặc R^{62} và R^{63} cùng với nguyên tử mà chúng được liên kết tạo ra một hoặc nhiều vòng heteroxycloalkyl, heteroxycloalkyl được thế, heteroaryl, hoặc heteroaryl được thế. Theo một số phương án, amin bậc ba hoặc nitơ vòng thom có thể được thế bằng một hoặc nhiều nguyên tử oxy để tạo ra oxit nitơ tương ứng.

“Sulfonat” đứng riêng rẽ hoặc là một phần của nhóm thế khác đề cập đến gốc lưu huỳnh có công thức $-\text{S}(\text{O})_2\text{O}^-$.

“Sulfonyl” đứng riêng rẽ hoặc là một phần của nhóm thế khác đề cập đến gốc lưu huỳnh có công thức $-\text{S}(\text{O})_2\text{R}^{60}$ mà R^{60} có thể được chọn từ hydro, alkyl, alkyl được thế, alkoxy, alkoxy được thế, xycloalkyl, xycloalkyl được thế, heteroxycloalkyl, heteroxycloalkyl được thế, aryl, aryl được thế, heteroaryl, heteroaryl được thế, arylalkyl, arylalkyl được thế, heteroarylalkyl, và heteroarylalkyl được thế.

Theo một số phương án, aryl được thế và heteroaryl được thế bao gồm một hoặc nhiều các nhóm thế sau: F, Cl, Br, C₁₋₃ alkyl, alkyl được thế, C₁₋₃ alkoxy, –S(O)₂NR⁵⁰R⁵¹, –NR⁵⁰R⁵¹, –CF₃, –OCF₃, –CN, –NR⁵⁰S(O)₂R⁵¹, –NR⁵⁰C(O)R⁵¹, C₅₋₁₀ aryl, C₅₋₁₀ aryl được thế, C₅₋₁₀ heteroaryl, C₅₋₁₀ heteroaryl được thế, –C(O)OR⁵⁰, –NO₂, –C(O)R⁵⁰, –C(O)NR⁵⁰R⁵¹, –OCHF₂, C₁₋₃ axyl, –SR⁵⁰, –S(O)₂OH, –S(O)₂R⁵⁰, –S(O)R⁵⁰, –C(S)R⁵⁰, –C(O)O[–], –C(S)OR⁵⁰, –NR⁵⁰C(O)NR⁵¹R⁵², –NR⁵⁰C(S)NR⁵¹R⁵², và –C(NR⁵⁰)NR⁵¹R⁵², C₃₋₈ xycloalkyl, và C₃₋₈ xycloalkyl được thế, trong đó R⁵⁰, R⁵¹, và R⁵² độc lập được chọn từ hydro và C₁-C₄ alkyl.

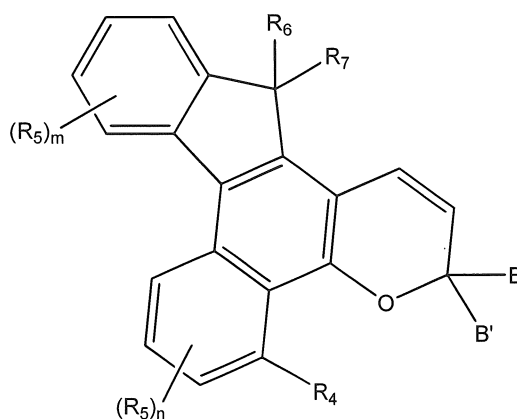
Tất cả khoảng số ở đây bao gồm tất cả các giá trị số và khoảng của tất cả các giá trị số nằm trong khoảng được trích dẫn của các giá trị số đó. Hơn nữa, trong khi các khoảng số và thông số đưa ra phạm vi rộng của các phần được đề cập liên quan là giá trị xấp xỉ như được mô tả trên đây, các giá trị số được đưa ra trong phần ví dụ được báo cáo chính xác nhất có thể. Tuy nhiên, nên được hiểu rằng các giá trị số này vốn đã chứa sai số cụ thể gây ra do thiết bị đo và/hoặc kỹ thuật đo.

Cụm từ “lớp phủ ít nhất một phần” nghĩa là lượng lớp phủ bao gồm từ một phần đến toàn bộ bề mặt của nền. Cụm từ “lớp phủ được lưu hóa ít nhất một phần” đề cập đến lớp phủ mà thành phần có thể lưu hóa hoặc có thể liên kết chéo được lưu hóa, được liên kết chéo và/hoặc được phản ứng ít nhất một phần. Trong phương án không giới hạn khác, mức độ của các thành phần được phản ứng, có thể biến đổi rộng, ví dụ, từ 5% đến 100% tất cả thành phần có thể lưu hóa, có thể liên kết chéo và/hoặc có thể phản ứng.

Cụm từ “lớp phủ hoặc màng chống mài mòn ít nhất một phần” đề cập đến lớp phủ hoặc màng mà có hệ số chống mài mòn Bayer ít nhất từ 1,3 đến 10,0 theo phương pháp thử nghiệm tiêu chuẩn ASTM F-735 đối với khả năng chống mài mòn của nhựa và lớp phủ trong sử dụng phương pháp cát dao động. Cụm từ “lớp phủ chống phản xạ ít nhất một phần” là lớp phủ mà cải thiện ít nhất một phần bản chất chống phản xạ của bề mặt mà nó được áp dụng bằng cách tăng phần trăm hệ số truyền của bề mặt không được phủ. Việc cải thiện phần trăm hệ số truyền có thể từ 1 đến 9 phần trăm trên bề mặt không được xử lý. Theo cách khác, phần trăm hệ số truyền của bề mặt được xử lý có thể nằm trong khoảng phần trăm lớn hơn bề mặt được xử lý đến 99,9.

Như được mô tả trên đây, hợp chất đổi màu theo ánh sáng thuận nghịch do nhiệt thông thường được điều chỉnh để chuyển từ trạng thái thứ nhất sang trạng thái

thứ hai để phản ứng với bức xạ quang hóa, và trở lại trạng thái thứ nhất để phản ứng với năng lượng nhiệt. Cụ thể hơn, hợp chất đổi màu theo ánh sáng nghịch đảo do nhiệt thường có khả năng chuyển từ một dạng đồng phân (ví dụ và không giới hạn, ở dạng đóng) sang dạng đồng phân khác (ví dụ và không giới hạn, ở dạng mở) để phản ứng với bức xạ quang hóa, và trở lại ở dạng đóng khi được tiếp xúc với năng lượng nhiệt. Như được đề cập trên đây, sáng chế đề cập đến hợp chất có công thức III:



Công thức III

Đề cập đến công thức III trên đây, R_4 được chọn từ hydroxy, halogen, alkyl tùy ý được thế, alkenyl tùy ý được thế, alkynyl tùy ý được thế, aryl tùy ý được thế, heteroaryl tùy ý được thế, alkoxy tùy ý được thế, xyano, nitro, alkoxycarbonyl, aminocarbonyl, carboxy, amino tùy ý được thế, carbamidyl, ureido, thioureido, silyl, -SH, siloxy, sulfanyl, và azido. Thông thường, R_4 được chọn từ clo, flo, bromo, metyl, etyl, phenyl, perfloalkoxy, và perfloalkyl. Theo phương án cụ thể, R_4 được chọn từ clo, flo, bromo, và triflometyl.

Ngoài ra, R_5 , mỗi lần xuất hiện, độc lập được chọn từ nhóm đối xứng hoặc bất đối xứng được chọn từ formyl, alkylcarbonyl, alkoxycarbonyl, aminocarbonyl, arylcarbonyl, aryloxy carbonyl, aminocarbonyloxy, alkoxycarbonylamino, aryloxy carbonylamino, axit boric, este của axit boric, xycloalkoxycarbonylamino, heteroxycloalkyloxy carbonylamino, heteroaryloxy carbonylamino, alkyl tùy ý được thế, alkenyl tùy ý được thế, alkynyl tùy ý được thế, halogen, xycloalkyl tùy ý được thế, aryl tùy ý được thế, heteroaryl tùy ý được thế, alkoxy tùy ý được thế, heteroalkyl tùy ý được thế, heteroxycloalkyl tùy ý được thế, và amino tùy ý được thế. Thông thường, R_5 , mỗi lần xuất hiện, độc lập được chọn từ alkylcarbonyl, alkoxycarbonyl, aminocarbonyl, alkyl tùy ý được thế, este của axit boric, halogen, xycloalkyl tùy ý

được thế, aryl tùy ý được thế, alkoxy tùy ý được thế, heteroxycloalkyl tùy ý được thế, và amino tùy ý được thế. Theo phương án cụ thể của sáng chế, R_5 mỗi lần xuất hiện độc lập được chọn từ metyl, etyl, bromo, clo, flo, metoxy, etoxy và CF_3 .

Hơn nữa, đề cập đến công thức III, m là số nguyên nằm trong khoảng từ 0 đến 4, như, nằm trong khoảng từ 0 đến 3, hoặc nằm trong khoảng từ 0 đến 2; và n là số nguyên nằm trong khoảng từ 0 đến 3, như, nằm trong khoảng từ 0 đến 2.

Ngoài ra, đề cập đến công thức III, mỗi R_6 và R_7 độc lập được chọn từ hydro, hydroxy và nhóm đối xứng hoặc bất đối xứng được chọn từ heteroalkyl tùy ý được thế, alkyl tùy ý được thế, alkenyl tùy ý được thế, alkynyl tùy ý được thế, aryl tùy ý được thế, heteroaryl tùy ý được thế, xycloalkyl tùy ý được thế, heteroxycloalkyl tùy ý được thế, halogen, amino tùy ý được thế, carboxy, alkylcacbonyl, alkoxycacbonyl, alkoxy tùy ý được thế, và aminocacbonyl, hoặc R_6 và R_7 có thể cùng với nguyên tử xen giữa bất kỳ để tạo ra nhóm được chọn từ oxo, xycloalkyl tùy ý được thế, và heteroxycloalkyl tùy ý được thế. Thông thường, mỗi R_6 và R_7 độc lập được chọn từ hydro, hydroxy, và nhóm bất đối xứng được chọn từ heteroalkyl tùy ý được thế, alkyl tùy ý được thế, aryl tùy ý được thế, xycloalkyl tùy ý được thế, halogen, carboxy, alkylcacbonyl, alkoxycacbonyl, alkoxy tùy ý được thế, và aminocacbonyl hoặc R_6 và R_7 có thể cùng với nguyên tử xen giữa bất kỳ để tạo ra nhóm được chọn từ oxo và xycloalkyl tùy ý được thế. Theo phương án cụ thể của sáng chế, mỗi R_6 và R_7 độc lập được chọn từ metyl, etyl, propyl và butyl.

Mỗi nhóm thế B và B' có công thức III độc lập được chọn từ hydro, halogen, và nhóm đối xứng hoặc bất đối xứng được chọn từ metaloxenyl, alkyl tùy ý được thế, alkenyl tùy ý được thế, alkynyl tùy ý được thế, heteroalkyl tùy ý được thế, alkoxy tùy ý được thế, aryl tùy ý được thế, heteroaryl tùy ý được thế, heteroxycloalkyl tùy ý được thế, và xycloalkyl tùy ý được thế, hoặc B và B' cùng với nguyên tử xen giữa bất kỳ để tạo ra nhóm được chọn từ xycloalkyl tùy ý được thế và heteroxycloalkyl tùy ý được thế. Thông thường, mỗi B và B' độc lập được chọn từ hydro, nhóm bất đối xứng được chọn từ alkyl tùy ý được thế, alkenyl tùy ý được thế, aryl tùy ý được thế, heteroaryl tùy ý được thế, và xycloalkyl tùy ý được thế, hoặc B và B' cùng với nguyên tử xen giữa bất kỳ để tạo ra nhóm được chọn từ xycloalkyl tùy ý được thế. Theo phương án cụ thể của sáng chế, mỗi B và B' độc lập được chọn từ phenyl được thế bằng một

hoặc nhiều nhóm độc lập được chọn từ aryl, heteroaryl, heteroxycloalkyl, alkyl, alkenyl, alkynyl, alkoxy, halogen, amino, alkylcarbonyl, carboxy, và alkoxy carbonyl.

Các ví dụ cụ thể của hợp chất theo sáng chế có thể bao gồm, nhưng không chỉ giới hạn ở, các hợp chất được chọn từ:

3,3-bis(4-metoxyphenyl)-5,7-dibromo-13,13-dimetyl-3H,13H-indeno[2',3':3,4]naphto[1,2-b]pyran;
 3,3-bis(4-metoxyphenyl)-5,7-diclo-13,13-dimetyl-3H,13H-indeno[2',3':3,4]naphto[1,2-b]pyran;
 3-(4-butoxyphenyl)-3-(4-metoxyphenyl)-5,7-dibromo-11-triflometyl-13,13-dimetyl-3H,13H-indeno[2',3':3,4]naphto[1,2-b]pyran;
 3-(4-flophenyl)-3-(4-(N-piperidinyl)phenyl) 5,7-diflo-10,12-dibromo-13,13-dimetyl-3H,13H-indeno[2',3':3,4]naphto[1,2-b]pyran;
 3,3-bis(4-metoxyphenyl)-5-clo-6-metoxy-7-hydroxy-10,12-di(triflometyl)-13,13-dimetyl-3H,13H-indeno[2',3':3,4]naphto[1,2-b]pyran;
 3-(4-butoxyphenyl)-3-phenyl-5-clo-6-metoxy-7-hydroxy-10,12-di(triflometyl)-13,13-dimetyl-3H,13H-indeno[2',3':3,4]naphto[1,2-b]pyran;
 3,3-bis(4-butoxyphenyl)-5-clo-6-metoxy-7-hydroxy-10,12-di(triflometyl)-13,13-dimetyl-3H,13H-indeno[2',3':3,4]naphto[1,2-b]pyran;
 3,3-bis(4-flophenyl)-5,7-di(triflometyl)-12-bromo-13,13-dimetyl-3H,13H-indeno[2',3':3,4]naphto[1,2-b]pyran;
 3,3-bis(4-flophenyl)-5,7-di(triflometyl)-10-bromo-13,13-dimetyl-3H,13H-indeno[2',3':3,4]naphto[1,2-b]pyran
 3-phenyl-3-(4-morpholinophenyl)-5,6,7-trimetoxo-13,13-dimetyl-3H,13H-indeno[2,1-f]naphto[1,2-b]pyran;
 3-phenyl-3-(4-morpholinophenyl)-5,6,7-trimetoxo-10,12-di(triflometyl)-13,13-dimetyl-3H,13H-indeno[2,1-f]naphto[1,2-b]pyran;
 3-(4-metoxyphenyl)-3-(4-morpholinophenyl)-5-metoxo-11-phenyl-13,13-dimetyl-3H,13H-indeno[2,1-f]naphto[1,2-b]pyran;
 3,3-bis-(4-metoxyphenyl)-5-metoxo-11-phenyl-13,13-dimetyl-3H,13H-indeno[2',3':3,4]naphto[1,2-b]pyran;
 3-(4-metoxyphenyl)-3-(4-morpholinophenyl)-5,6,7-trimetoxo-10,12-di(flo)-13,13-dimetyl-3H,13H-indeno[2,1-f]naphto[1,2-b]pyran;
 3-(4-metoxyphenyl)-3-(4-morpholinophenyl)-5,6,7-trimetoxo-11-phenyl-13,13-dietyl-3H,13H-indeno[2,1-f]naphto[1,2-b]pyran;
 3-(4-flophenyl)-3-phenyl-5,7-diflo-11-metoxo-13,13-dimetyl-3H,13H-indeno[2',3':3,4]naphto[1,2-b]pyran;

3-(4-metoxypheyl)-3-phenyl-5,7-diflo-11-metoxi-13,13-dimetyl-3H,13H-indeno[2',3':3,4]naphto[1,2-b]pyran;
 3-(4-butoxypheyl)-3-(4-metoxypheyl)-5,7-diflo-11-metoxi-13,13-dimetyl-3H,13H-indeno[2',3':3,4]naphto[1,2-b]pyran;
 3-phenyl-3-(4-metoxypheyl)-5-metoxi-7-flo-11-metoxi-13,13-dimetyl-3H,13H-indeno[2',3':3,4]naphto[1,2-b]pyran;
 3-phenyl-3-(4-metoxypheyl)-5,7-dimorpholino-11-metoxi 13,13-dimetyl-3H,13H-indeno[2',3':3,4]naphto[1,2-b]pyran;
 3-phenyl-3-(4-metoxypheyl)-5-morpholino-7-flo-11-metoxi-13,13-dimetyl-3H,13H-indeno[2',3':3,4]naphto[1,2-b]pyran;
 3-(4-butoxypheyl)-3-(4-metoxypheyl)-5-metoxi-7-flo-11-metoxi-13,13-dimetyl-3H,13H-indeno[2',3':3,4]naphto[1,2-b]pyran;
 3-(4-butoxypheyl)-3-(4-metoxypheyl)-5,7-diflo-11-hydroxi-13,13-dimetyl-3H,13H-indeno[2',3':3,4]naphto[1,2-b]pyran;
 3-(4-butoxypheyl)-3-(4-metoxypheyl)-5-metoxi-7-flo-11-(5-methythiophen-2-yl)-13,13-dimetyl-3H,13H-indeno[2',3':3,4]naphto[1,2-b]pyran;
 3-phenyl-3-(4-metoxypheyl)-5,7-diflo-11-hydroxi-13,13-dimetyl-3H,13H-indeno[2',3':3,4]naphto[1,2-b]pyran; và
 3-phenyl-3-(4-metoxypheyl)-5,7-diflo-11-phenyl-13,13-dimetyl-3H,13H-indeno[2',3':3,4]naphto[1,2-b]pyran.

Hợp chất bất kỳ được mô tả trên đây có thể hữu ích ở dạng riêng rẽ, ở dạng hỗn hợp, hoặc tổ hợp với các hợp chất, chế phẩm, và/hoặc vật liệu khác.

Phương pháp để thu được hợp chất mới được mô tả ở đây sẽ rõ ràng đối với chuyên gia trong lĩnh vực kỹ thuật này, quy trình phù hợp được mô tả, ví dụ, trong các sơ đồ phản ứng và ví dụ dưới đây, và trong tài liệu tham khảo được trích dẫn ở đây.

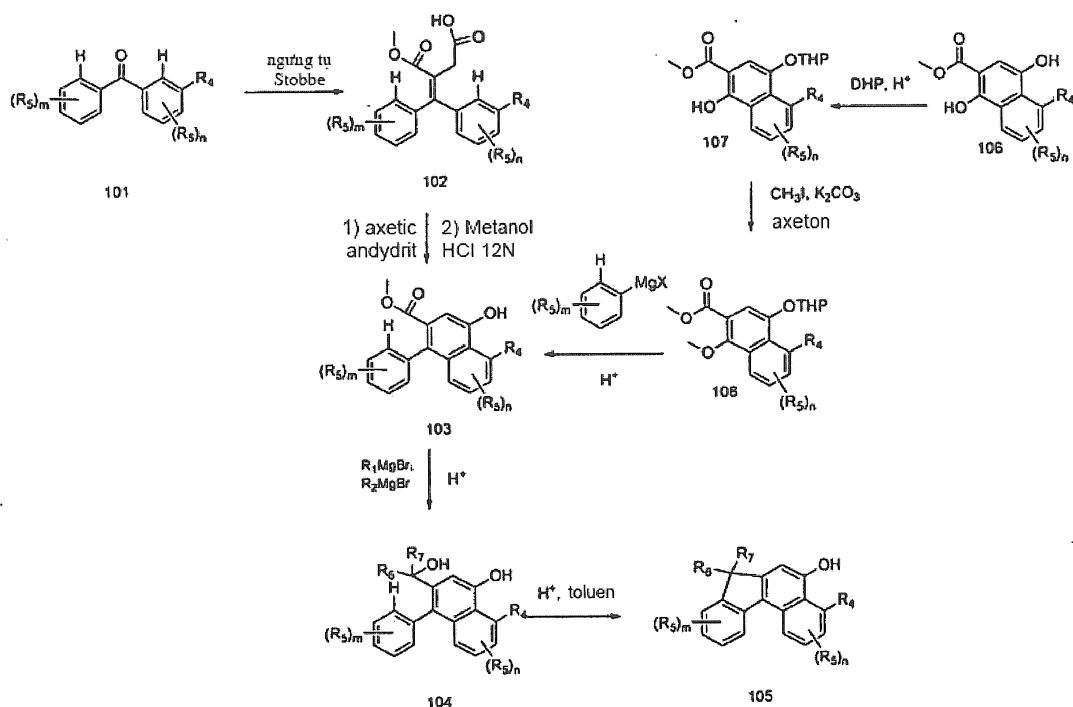
Trong các sơ đồ và ví dụ dưới đây, các chữ viết tắt sau có ý nghĩa như sau. Nếu chữ viết tắt không được định nghĩa, nó có ý nghĩa được chấp nhận thông thường.

Bi(OTf) ₃	=	bismut triflat
DHP	=	3,4-dihydro-2H-pyran
DCM	=	diclometan
DBSA	=	axit dodexylbenzensulfonic
DMF	=	N,N-dimetylformamit
DMSO	=	dimetylsulfoxit
EtMgBr	=	etyl magie bromua
Et ₂ O	=	dietylete
g	=	gam

h	=	giờ
HPLC	=	sắc ký lỏng hiệu năng cao
(iPr) ₂ NH	=	diisopropyl amin
HOAc	=	axit axetic
LDA	=	lithi diisopropylamit
M	=	mol (nồng độ phân tử gam)
MeLi	=	metyl lithi
mg	=	miligram
min	=	phút
mL	=	mililit
mmol	=	milimol
mM	=	milimol
NatOBu	=	natri <i>tert</i> -butoxit
N	=	đương lượng (tiêu chuẩn)
ng	=	nanogram
nm	=	nanomet
nM	=	nanomol
NMP	=	<i>N</i> -metyl pyrrolidon
NMR	=	cộng hưởng từ nhân
PPTS	=	pyridin <i>p</i> -toluensulfonat
pTSA	=	<i>axit p-toluensulfonic</i>
THF	=	tetrahyrdofuran
TLC	=	sắc ký lớp mỏng
t-BuOH	=	t-butanol
(Tf) ₂ O	=	anhydrit axit triflometansulfonic
μL	=	microlit
μM	=	micromol

Như được mô tả trong các sơ đồ dưới đây, hợp chất 105 là chất trung gian mà nhằm là cơ sở để điều chế thuốc nhuộm lưỡng sắc đổi màu theo ánh sáng được mô tả ở đây. Ví dụ, nó có thể được điều chế như được thể hiện trong các sơ đồ 1, 2, 3, 4 và 5. Khi được điều chế, chức năng hydroxy của hợp chất 105 có thể được sử dụng để tạo ra pyran như được quan sát trong sơ đồ 6.

Sơ đồ 1



Sơ đồ 1 thể hiện một phương pháp điều chế hợp chất 105. R_6 và R_7 có thể được chọn từ nhóm đối xứng hoặc bất đối xứng tùy ý được thể như heteroalkyl, alkyl, perfluoroalkyl, alkenyl, alkynyl, aryl, heteroaryl, xycloalkyl, và heteroxycloalkyl.

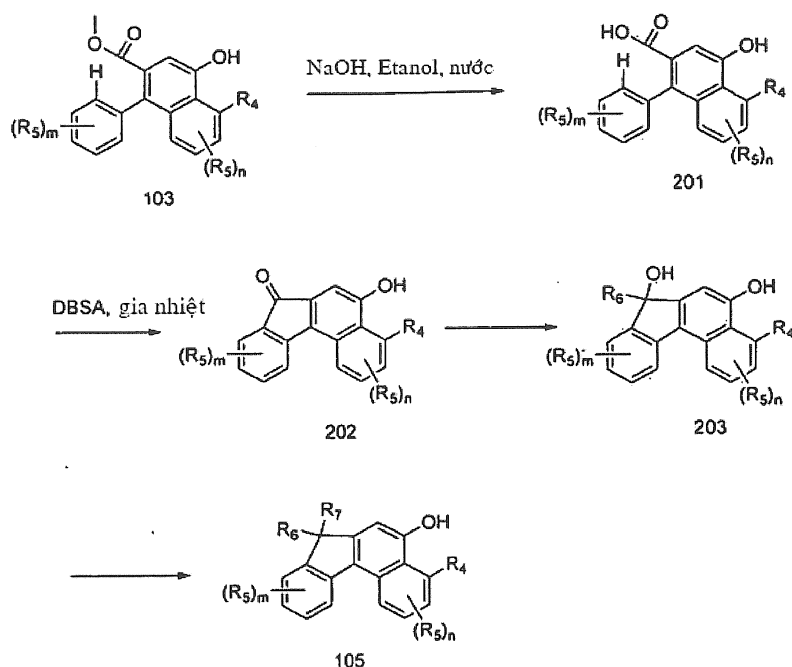
Aryl keton 101 có thể được mua hoặc điều chế được bằng phương pháp Friedel-Crafts hoặc phương pháp Grignard hoặc Cuprate đã được biết đến trong lĩnh vực kỹ thuật này. Ví dụ, xem công bố Friedel-Crafts and Related Reactions, George A. Olah, Interscience Publishers, 1964, tập 3, chương XXXI (Aromatic Ketone Synthesis); “Regioselective Friedel-Crafts Acylation of 1,2,3,4-Tetrahydroquinolin and Related Nitrogen Heterocycles: Effect on NH Protective Groups and Ring Size” của Ishihara, Yugi và đồng tác giả, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1, trang 3401 đến 3406, 1992; “Addition of Grignards Reagents to Aryl Axit Clorua: An efficient synthesis of aryl ketones” của Wang, Xiao-jun và đồng tác giả, Organic Letters, tập 7, số 25, 5593-5595, 2005, và tài liệu tham khảo được trích dẫn ở đây mà các phần được đề cập liên quan đến phương pháp tổng hợp nêu trên được kết hợp ở đây bằng cách tham chiếu. Phản ứng Stobbe của aryl keton 101 với dimethyl succinat có kali t-butoxit thu được sản phẩm được ngưng tụ của hợp chất 102 mà trải qua phản ứng đóng vòng trong anhydrit axetic, sau đó là metanol phân để tạo ra sản phẩm của hợp chất 103.

Hợp chất 103 cũng có thể được sản xuất từ phản ứng thế vòng thơm ái nhân qua trung gian este từ hợp chất 106 bằng các phương pháp được biết đến bởi người có hiểu biết trung bình trong lĩnh vực kỹ thuật này, ví dụ, như còn được mô tả trong Synthesis, January 1995, trang 41-43; The Journal of Chemistry Society Perkin

Transaction 1, 1995, trang 235-241 và bằng độc quyền sáng chế Mỹ số 7,557,208 B2, mà các phần được đề cập liên quan đến phương pháp tổng hợp này được kết hợp ở đây bằng cách tham chiếu.

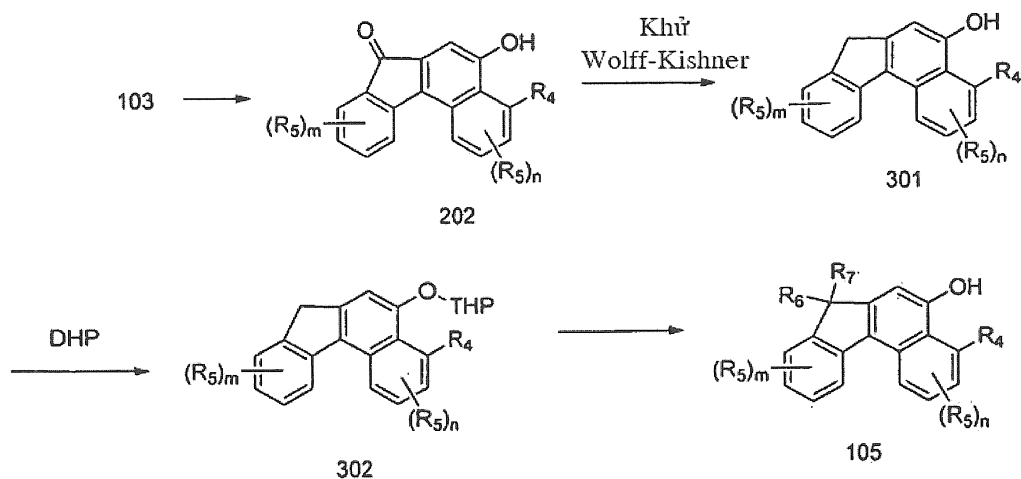
Khi được điều chế, hợp chất 103 có thể còn được chuyển hóa thành sản phẩm được ngưng tụ indeno của hợp chất 105 bằng nhiều cách thể khác nhau trên cầu liên kết cacbon qua nhiều bước phản ứng khác nhau mà có thể được thấy được trong bằng độc quyền sáng chế Mỹ 5,645,767; 5,869,658; 5,698,141; 5,723,072; 5,961,892; 6,113,814; 5,955,520; 6,555,028; 6,296,785; 6,555,028; 6,683,709; 6,660,727; 6,736,998; 7,008,568; 7,166,357; 7,262,295; 7,320,826 và 7,557,208, mà các phần được đề cập liên quan đến nhóm thế trên cầu liên kết cacbon được kết hợp ở đây bằng cách tham chiếu. Được thể hiện trong sơ đồ 1 minh họa hợp chất 103 phản ứng với thuốc thử Grignard, sau đó là phản ứng đóng vòng để tạo ra hợp chất 105.

Sơ đồ 2



Sơ đồ 2 minh họa phương pháp thứ hai để chuyển hóa hợp chất 103 thành hợp chất 105. Sau khi thủy phân hợp chất 103, sau đó là phản ứng đóng vòng, thu được hợp chất 202. Cacbonyl của hợp chất 202 có thể phản ứng với chất ái nhân, giống như thuốc thử Grignard, thuốc thử organo lithi, hoặc perfloalkyl trimethylsilan để tạo ra hợp chất 203. R_6 có thể được chọn từ nhóm đối xứng hoặc bất đối xứng tùy ý được thể như heteroalkyl, alkyl, perfloalkyl, alkenyl, alkynyl, aryl, heteroaryl, xycloalkyl và heteroxycloalkyl. Nhóm hydroxyl của hợp chất 203 có thể dễ dàng được chuyển hóa thành R_7 mà có thể được chọn từ halogen và nhóm đối xứng hoặc bất đối xứng tùy ý được thể như alkoxy, silanoxy, heteroaryloxy và aryloxy.

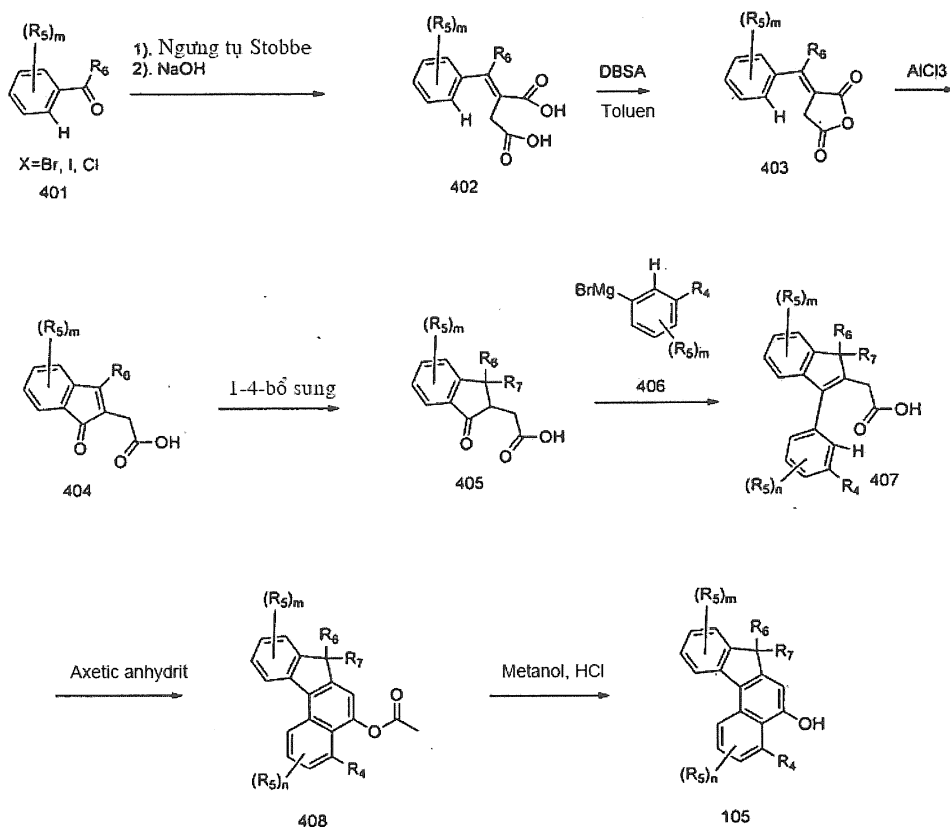
Sơ đồ 3



Sơ đồ 3 minh họa phương pháp thứ ba để chuyển hóa hợp chất 103 thành hợp chất 105. Hợp chất 202 từ sơ đồ 2 có thể được khử thành 301 bằng cách sử dụng quy trình khử Wolff-Kishner hoặc cách biến đổi của chính nó. Ví dụ có thể được thấy trong tài liệu: “Practical procedures for the preparation of N-tert-butylidimethylilylhydrozones and their use in modified Wolff-Kishners reductions and in synthesis of vinyl halides and gem-dihalides” của Myers, Andrew. G. và đồng tác giả, 126, 5436-5445, 2004 và tài liệu tham chiếu ở đây mà các phần được đề cập liên quan đến quy trình khử Wolff-Kishner được kết hợp ở đây bằng cách viện dẫn. Sau khi bảo vệ hydroxy, hợp chất 302 có cacbon-gem rất ái nhân một lần khử proton hóa bằng bazơ giống như LDA hoặc thuốc thử metyl Grignard. Nhờ người có hiểu biết trung bình trong lĩnh vực kỹ thuật này, hợp chất được khử proton 302 có thể được chuyển hóa thành R_6 và R_7 bằng cách cho nó phản ứng với chất ái điện tử như alkyl halogenua, cacbon dioxit, axit clorua, nitril và dẫn xuất cloformat. Do đó, hợp chất 105 có thể được điều chế bằng R_6 và R_7 được chọn từ hydro, nhóm đối xứng hoặc bất đối xứng tùy ý được thể được chọn từ heteroalkyl, alkyl, xycloalkyl, carboxy, alkylcacbonyl, alkoxyccabonyl, alkylcacbonyl, alkoxyccabonyl, aminocacbonyl, arylcacbonyl, aryloxyccabonyl, hoặc R_6 và R_7 có thể cùng với nguyên tử xen giữa bất kỳ để tạo ra nhóm được chọn từ oxo, xycloalkyl tùy ý được thể, và heteroxycloalkyl tùy ý được thể.

Sơ đồ 4 và 5 tóm tắt hai phương pháp mới để điều chế hợp chất 105 mà được cho là chưa được mô tả trước đây.

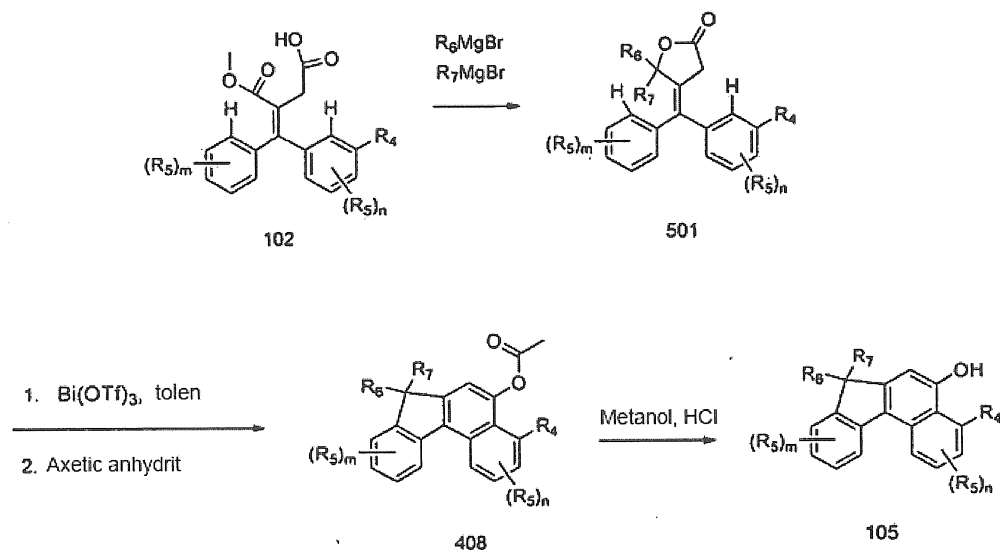
Sơ đồ 4



Sơ đồ 4 bắt đầu từ aryl keton 401. R₆ có thể được chọn từ hydro, nhóm đối xứng hoặc bất đối xứng tùy ý được thể như heteroalkyl, alkyl, perfluoroalkyl, alkenyl, alkynyl, aryl, heteroaryl, xycloalkyl và heteroxycloalkyl.

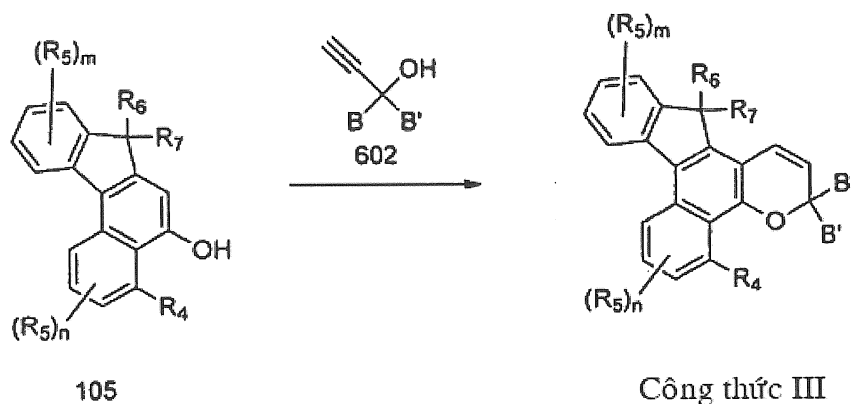
Sau phản ứng Stobbe với dimetyl succinat, hợp chất 402 được chuyển hóa thành anhydrit 403. Anhydrit này có thể được chuyển hóa thành axit indenon 404 với việc sử dụng nhôm clorua. Phản ứng cộng ở vị trí 1,4 có thể được thực hiện có sử dụng chất ái nhân như thuốc thử hữu cơ kim loại, amin, rượu và thiol. Phản ứng tạo ra axit indano 405. R₇ có thể được chọn từ hydro, nhóm đối xứng hoặc bất đối xứng tùy ý được thể như heteroalkyl, alkyl, alkenyl, alkynyl, aryl, heteroaryl, xycloalkyl, heteroxycloalkyl, amino, alkoxy, và thiol. Hợp chất 405 có thể phản ứng với thuốc thử Grignard 406 để tạo ra hợp chất 407 sau khi tăng tính axit. Hợp chất 407 trải qua phản ứng đóng vòng trong anhydrit axetic, sau đó là metanol phân để tạo ra sản phẩm 408 mà có thể được chuyển hóa thành hợp chất 105 bằng cách thủy phân.

Sơ đồ 5



Sơ đồ 5 bắt đầu từ sản phẩm Stobbe 102 mà phản ứng với thuốc thử Grignard để tạo ra hợp chất 501. R_6 và R_7 có thể được chọn từ nhóm đối xứng hoặc bất đối xứng tùy ý được thể như heteroalkyl, alkyl, perfloalkyl, alkenyl, alkynyl, aryl, heteroaryl, xycloalkyl và heteroxycloalkyl. Sau khi xử lý với bismut triflat trong toluen và sau đó là anhydrit axetic, hai phản ứng đóng vòng theo thứ tự xuất hiện trong cùng bình phản ứng. Phản ứng hiệu quả tạo ra hợp chất 408 mà có thể được chuyển hóa thành hợp chất 105.

Sơ đồ 6

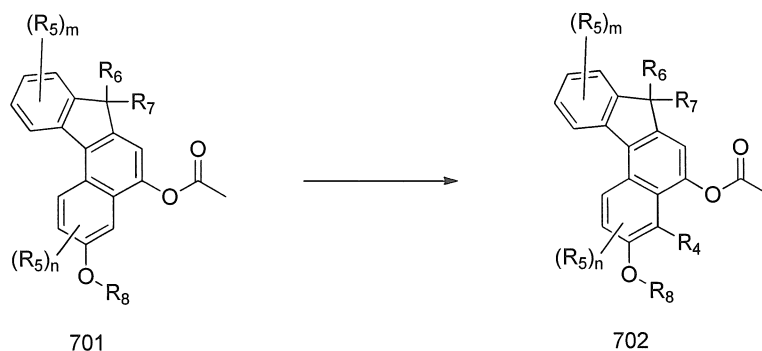


Sơ đồ 6 minh họa phương pháp chuyển hóa hợp chất 105 thành hợp chất có công thức III. Vòng pyran có công thức III được tạo ra bằng cách kết hợp với rượu propargyl 602. Mỗi B và B' độc lập có thể được chọn từ hydro, halogen, và nhóm đối xứng hoặc bất đối xứng tùy ý được thể như metaloxenyl, alkyl hoặc perfloalkyl, alkenyl, alkynyl, heteroalkyl, alkoxy, perfloalkoxy, aryl, heteroaryl, heteroxycloalkyl, và xycloalkyl, hoặc trong đó B và B' cùng với nguyên tử xen giữa bất kỳ để tạo ra nhóm như xycloalkyl tùy ý được thể và heteroxycloalkyl tùy ý được thể.

Trong tất cả các sơ đồ từ 1 đến 6, R_4 được thiết lập trước khi tạo ra naphтол. Sơ đồ 7 và sơ đồ 8 dưới đây thể hiện R_4 cũng có thể được thiết lập trong giai đoạn naphтол hoặc sau khi hợp chất đổi màu theo ánh sáng được điều chế.

Trong sơ đồ 7, việc bắt đầu naphтол axetat 701 có thể được điều chế bằng cách sử dụng sơ đồ 1 đến sơ đồ 5 có R_4 là hydro có alkoxy ortho tạo ra nó. R_8 là alkyl.

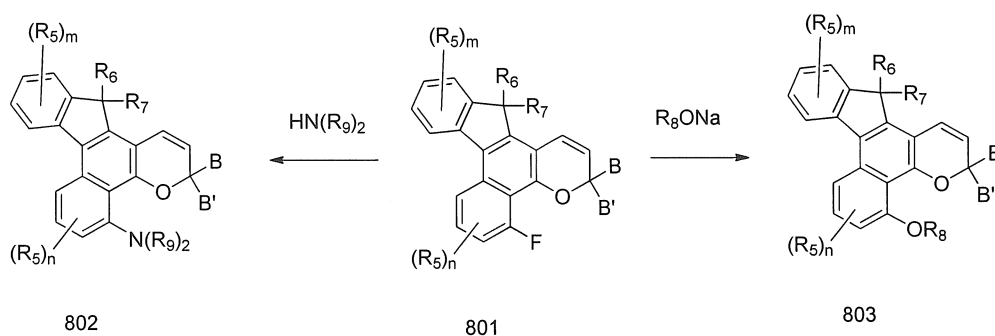
Sơ đồ 7



Khi 701 được xử lý bằng chất ái điện tử giống như N-bromosuccinimit hoặc N-closuccinimit, R_4 được thể trên 702 là brom hoặc clo. Ví dụ 5 đến 7 được điều chế bằng cách sử dụng phương pháp này.

Trong sơ đồ 8, thuốc nhuộm đổi màu theo ánh sáng 801 có thể được điều chế bằng cách sử dụng sơ đồ 1 đến sơ đồ 6. Flo ở vị trí 5 có thể được thế bằng R_4 là alkylamin hoặc alkoxit ái nhân để thu được 802 và 803, trong đó R_8 và R_9 là alkyl. Ví dụ 19 đến 22 và 24 được điều chế theo cách này.

Sơ đồ 8



Hợp chất được mô tả ở đây có thể hữu ích làm vật liệu đổi màu theo ánh sáng, như hợp chất đổi màu theo ánh sáng và/hoặc chế phẩm thuận nghịch do nhiệt theo nhiều phương án không giới hạn khác nhau được bộc lộ ở đây. Hợp chất này có thể hữu ích trong nhiều ứng dụng để thu được sự đổi màu theo ánh sáng và, trong trường hợp có thể ứng dụng, tính chất đổi màu theo ánh sáng-lưỡng sắc.

Chế phẩm đổi màu theo ánh sáng theo sáng chế có thể bao gồm ít nhất một trong số hợp chất được mô tả ở đây, và tùy ý ít nhất một hợp chất đổi màu theo ánh sáng khác.

Chế phẩm đổi màu theo ánh sáng có thể được chọn từ nhiều vật liệu khác nhau. Ví dụ về vật liệu này có thể được chọn từ:

- (a) hợp chất đổi màu theo ánh sáng đơn;
- (b) hỗn hợp gồm hợp chất đổi màu theo ánh sáng;
- (c) vật liệu bao gồm ít nhất một hợp chất đổi màu theo ánh sáng như nhựa polyme hoặc dung dịch hữu cơ monome;
- (d) vật liệu như monome hoặc polyme mà ít nhất một hợp chất đổi màu theo ánh sáng được liên kết hóa học;
- (e) vật liệu (c) hoặc (d) còn bao gồm lớp phủ để ngăn chặn một cách đáng kể sự tiếp xúc của ít nhất một hợp chất đổi màu theo ánh sáng với vật liệu bên ngoài;
- (f) polyme đổi màu theo ánh sáng; hoặc
- (g) hỗn hợp của chúng.

Sáng chế còn đề xuất vật dụng đổi màu theo ánh sáng bao gồm vật liệu hữu cơ và hợp chất/chế phẩm đổi màu theo ánh sáng theo sáng chế được liên kết với ít nhất một phần của vật liệu chủ hữu cơ. Như được sử dụng ở đây, thuật ngữ “được liên kết” nghĩa là tiếp xúc trực tiếp với đối tượng hoặc tiếp xúc gián tiếp với đối tượng qua một hoặc nhiều cấu trúc hoặc vật liệu khác, ít nhất một trong số chúng được tiếp xúc trực tiếp với đối tượng. Hơn nữa, hợp chất đổi màu theo ánh sáng có thể được liên kết với ít nhất một phần của chất chủ bằng cách kết hợp vào vật liệu chủ hoặc bằng cách phủ lên trên vật liệu chủ, ví dụ, là phần của lớp phủ hoặc lớp. Ngoài hợp chất đổi màu theo ánh sáng, chế phẩm đổi màu theo ánh sáng còn có thể bao gồm ít nhất một chất phụ gia được chọn từ thuốc nhuộm, chất thúc đẩy quá trình liên kết, chất chống oxy hóa, chất phụ gia tăng cường động học, chất khơi mào quang hóa, chất khơi mào nhiệt, chất ức chế polyme hóa, dung môi, chất làm ổn định ánh sáng, ví dụ, chất hấp thụ ánh sáng tử ngoại và chất làm ổn định amin cản trở không gian, chất làm ổn định nhiệt, chất giải phóng khuôn, chất kiểm soát lưu biến, chất làm bằng, chất loại bỏ gốc tự do, chất gel hóa và chất thúc đẩy sự kết dính.

Ví dụ không giới hạn về vật liệu chủ hữu cơ mà có thể được sử dụng kết hợp với nhiều phương án không giới hạn khác nhau được bộc lộ ở đây bao gồm vật liệu tinh thể lỏng và vật liệu polyme.

Ví dụ về vật liệu polyme thích hợp bao gồm homopolyme và copolyme, được điều chế từ monome và hỗn hợp gồm monome được mô tả trong bằng độc quyền sáng chế Mỹ

số 5,962,617 và trong bằng độc quyền sáng chế Mỹ số 5,658,501 từ cột 15, dòng 28 đến cột 16, dòng 17, trong đó các phần được đề cập liên quan đến vật liệu polyme này trong các bằng độc quyền sáng chế Mỹ này được kết hợp cụ thể ở đây bằng cách tham chiếu, vật liệu oligome, vật liệu monome hoặc hỗn hợp hoặc tổ hợp của chúng. Vật liệu polyme có thể là vật liệu polyme dẻo nhiệt hoặc rắn nhiệt, có thể là trong suốt hoặc trong về mặt quang học, và có thể có chỉ số khúc xạ bất kỳ được yêu cầu. Ví dụ không giới hạn về monome và polyme được bộc lộ này bao gồm: polyol (alyl carbonat) monome, ví dụ, alyl diglycol carbonat như dietylen glycol bis(alyl carbonat), mà monome được bán dưới nhãn hiệu CR-39 bởi PPG Industries, Inc.; polyure-polyuretan(polyure-uretan) polyme mà được điều chế, ví dụ, bằng phản ứng của tiền polyme polyuretan và chất lưu hóa diamine, chế phẩm đối với một polyme như vậy được bán dưới nhãn hiệu TRIVEX bởi PPG Industries, Inc.; carbonat monome được kết thúc bằng polyol(met)acryloyl; dietylen glycol dimetacrylat monome; phenol metacrylat monome được etoxylat hóa; diisopropenyl benzen monome; trimetylol propan triacrylat monome được etoxylat hóa; etylen glycol bismetacrylat monome; poly(etylen glycol) bismetacrylat monome; uretan acrylat monome; poly (bisphenol A dimetacrylat được etoxylat hóa); poly(vinyl axetat); poly(rượu vinylic); poly(vinyl clorua); poly(vinyliden clorua); polyetylen; polypropylen; polyuretan; polytiouretan; polycarbonat dẻo nhiệt, như nhựa được liên kết carbonat thu được từ bisphenol A và phosgen, một vật liệu như vậy được bán dưới nhãn hiệu LEXAN; polyeste, như vật liệu được bán dưới nhãn hiệu MYLAR; poly(etylen terephthalat); polyvinyl butyral; poly(metyl metacrylat), như vật liệu được bán dưới nhãn hiệu PLEXIGLAS, và polyme được điều chế bằng cách phản ứng isoxyanat đa chức với polythiol hoặc monome polyepisulfua, hoặc được homopolyme hóa hoặc kết hợp và/hoặc được terpolyme hóa với polythiol, polyisoxyanat, polyisothioxyanat và tùy ý monome được etylen hóa không no hoặc vinyl monome chứa vòng thơm được halogen hóa. Cũng được xem xét là copolyme của monome này và dạng pha trộn của polyme và copolyme được mô tả với các polyme khác, ví dụ, để tạo ra copolyme khối hoặc sản phẩm có mạng lưới đan xen. Vật liệu polyme cũng có thể là vật liệu tự liên kết.

Polyme có thể là copolyme khối hoặc không khối. Copolyme khối này có thể bao gồm khối cứng và khối mềm. Hơn nữa, polyme có thể là copolyme không khối (tức là, copolyme không có khối lớn của gốc monome cụ thể), như copolyme ngẫu nhiên,

copolyme thay thế, copolyme tuần hoàn, và copolyme thống kê. Sáng chế cũng nhằm bao gồm copolyme của nhiều hơn hai loại gốc monome.

Vật liệu chủ hữu cơ có thể được chọn từ polyacrylat, polymetacrylat, poly(C₁-C₁₂)alkyl metacrylat, polyoxy(alkylen metacrylat), poly(phenol metacrylat được alkoxyat hóa), xenluloza axetat, xenluloza triaxetat, xenluloza axetat propionat, xenluloza axetat butyrat, poly(vinyl axetat), poly(rượu vinylic), poly(vinyl clorua), poly(vinyliden clorua), poly(vinylpyrrolidon), poly((met)acrylamit), poly(dimetyl acrylamit), poly(hydroxyetyl metacrylat), poly((met) axit acrylic), polycarbonat dẻo nhiệt, polyeste, polyuretan, polythiouretan, poly(etylen terephthalat), polystyren, poly(alpha metyltyren), copoly(styren-metylmetacrylat), copoly(styren-acrylonitril), polyvinylbutyral và polyme của các thành phần của nhóm bao gồm monome polyol(alyl carbonat), monome acrylat đơn chức, monome metacrylat đơn chức, monome acrylat đa chức, monome metacrylat đa chức, monome dietylen glycol dimetacrylat, monome diisopropenyl benzen, monome rượu polyhydric được alkoxyat hóa và monome dialylden pentaerythritol.

Ngoài ra, vật liệu chủ hữu cơ có thể là homopolyme hoặc copolyme của monome được chọn từ acrylat, metacrylat, metyl metacrylat, etylen glycol bis metacrylat, bisphenol A dimetacrylat được etoxyat hóa, vinyl axetat, vinylbutyral, uretan, thiouretan, dietylen glycol bis(alyl carbonat), dietylen glycol dimetacrylat, diisopropenyl benzen, và trimetylol propan triacrylat được etoxyat hóa. Vật liệu polyme của chúng nhiều nhất thường bao gồm vật liệu tinh thể lỏng, vật liệu tự liên kết, polycarbonat, polyamit, polyimit, poly(met)acrylat, alken đa vòng, polyuretan, poly(urea)uretan, polythiouretan, polythio(urea)uretan, polyol(alyl carbonat), xenluloza axetat, xenluloza diaxetat, xenluloza triaxetat, xenluloza axetat propionat, xenluloza axetat butyrat, polyalken, polyalkylen-vinyl axetat, poly (vinylaxetat), poly(rượu vinylic), poly(vinyl clorua), poly(vinylformal), poly(vinylaxetal), poly(vinyliden clorua), poly(etylen terephthalat), polyeste, polysulfon, polyolefin, copolyme của chúng, và/hoặc hỗn hợp của chúng.

Hơn nữa, vật liệu chủ hữu cơ có thể tạo ra chi tiết quang học hoặc một phần của chúng. Ví dụ không giới hạn về chi tiết quang học bao gồm bộ phận dùng trong nhãn khoa, bộ phận hiển thị, cửa sổ, và gương. Như được sử dụng ở đây, thuật ngữ “quang học” nghĩa là gắn liền hoặc liên quan đến ánh sáng và/hoặc sự quan sát. Ví dụ, mặc dù không giới hạn ở đây, theo nhiều phương án không giới hạn khác nhau, thành phần hoặc

thiết bị quang học có thể được chọn từ thành phần và thiết bị nhãn khoa, thành phần và thiết bị hiển thị, cửa sổ, gương, vật liệu bao gói như giấy bọc, và thành phần và thiết bị tế bào tinh thể lỏng hoạt tính và thụ động.

Như được sử dụng ở đây, thuật ngữ “nhãn khoa” nghĩa là gắn liền hoặc liên quan đến mắt và sự quan sát. Ví dụ không giới hạn về bộ phận dùng trong nhãn khoa bao gồm kính hiệu chỉnh và kính không hiệu chỉnh, bao gồm kính đơn điểm nhìn đa điểm nhìn, mà có thể là hoặc kính đa điểm nhìn phân đoạn hoặc không phân đoạn (như, nhưng không chỉ giới hạn ở, kính hai tiêu cự, kính ba tiêu cự và kính tăng tầm nhìn của mắt), cũng như các thành phần khác được sử dụng để hiệu chỉnh, bảo vệ, hoặc tăng cường (bên ngoài hoặc ngược lại) sự quan sát, bao gồm không giới hạn, kính áp tròng, kính nội thị, kính lúp, và kính bảo vệ hoặc kính che mắt. Như được sử dụng ở đây, thuật ngữ “hiển thị” nghĩa là sự thể hiện thông tin có thể đọc được bằng máy hoặc có thể nhìn thấy ở dạng từ ngữ, số, ký hiệu, thiết kế hoặc hình vẽ. Ví dụ không giới hạn về thành phần và thiết bị hiển thị bao gồm màn chiếu, màn hình, và thành phần an toàn, bao gồm không giới hạn, bộ phận đánh dấu an toàn và bộ phận đánh dấu xác thực. Như được sử dụng ở đây, thuật ngữ “cửa sổ” nghĩa là khoảng hở phù hợp để cho phép sự truyền bức xạ qua. Ví dụ không giới hạn về cửa sổ bao gồm kính ảnh trong máy bay và ô tô, kính lọc, màn chắn, và bộ phận chuyển quang học. Như được sử dụng ở đây, thuật ngữ “gương” nghĩa là bề mặt mà phản xạ phần lớn ánh sáng tới.

Ví dụ, vật liệu chủ hữu cơ có thể là bộ phận dùng trong nhãn khoa, và cụ thể hơn là, kính mắt.

Hơn nữa, người ta xem xét rằng hợp chất đổi màu theo ánh sáng được bộc lộ ở đây có thể được sử dụng riêng rẽ hoặc kết hợp với ít nhất một hợp chất hữu cơ đổi màu theo ánh sáng bổ sung khác có ít nhất một giá trị tối đa sự hấp thụ được hoạt hóa nằm trong khoảng 300nm đến 1000nm, bao gồm (hoặc chất chứa cùng loại). Ví dụ, hợp chất đổi màu theo ánh sáng được bộc lộ ở đây có thể được kết hợp với ít nhất một hợp chất đổi màu theo ánh sáng hữu cơ thông thường khác sao cho tổ hợp của hợp chất đổi màu theo ánh sáng, khi được hoạt hóa, thể hiện màu sắc mong muốn. Ví dụ không giới hạn về hợp chất đổi màu theo ánh sáng hữu cơ thông thường phù hợp bao gồm pyran, oxazin, fulgit và fulgimit được mô tả sau đây.

Ví dụ không giới hạn về pyran đổi màu theo ánh sáng bổ sung thuận nghịch do nhiệt bao gồm benzopyran, naphthopyran, ví dụ, naphto[1,2-b]pyran, naphto[2,1-b]pyran,

naphtopyran được ngưng tụ indeno, như được mô tả trong bằng độc quyền sáng chế Mỹ số 5,645,767, và naphtopyran được ngưng tụ dị vòng, như được bộc lộ trong bằng độc quyền sáng chế Mỹ số 5,723,072, 5,698,141, 6,153,126, và 6,022,497, mà được kết hợp ở đây bằng cách tham chiếu các phần được đề cập liên quan đến naphtopyran ; spiro-9-floreno[1,2-b]pyran; phenantropyran; quinopyran; floanthenopyran; spiropyran, ví dụ, spiro(benzindolin)naphtopyran, spiro(indolin)benzopyran, spiro(indolin)naphtopyran, spiro(indolin)quinopyran và spiro indolin)pyran. Ví dụ cụ thể hơn về naphtopyran và chất đổi màu theo ánh sáng hữu cơ bổ sung được mô tả trong bằng độc quyền sáng chế Mỹ số 5,658,501, mà các phần được đề cập được kết hợp ở đây bằng cách tham chiếu. Spiro(indolin)pyran cũng được mô tả trong tài liệu, *Techniques in Chemistry*, tập III, "Photochromism", chương 3, Glenn Hour. Brown, Editor, John Wiley và Sons, Inc., New York, 1971, mà các phần được đề cập được kết hợp ở đây bằng cách tham chiếu.

Ví dụ không giới hạn về oxazin đổi màu theo ánh sáng bổ sung thuận nghịch do nhiệt bao gồm benzoxazin, naphtoxazin, và spiro-oxazin, ví dụ, spiro(indolin)naphtoxazin, spiro(indolin)pyridobenzoxazin, spiro(benzindolin)pyridobenzoxazin, spiro(benzindolin)naphtoxazin, spiro(indolin)benzoxazin, spiro(indolin)floranthenoxazin, và spiro(indolin)quinoxazin.

Ví dụ không giới hạn về fulgit đổi màu theo ánh sáng bổ sung thuận nghịch do nhiệt bao gồm: fulgimit, và 3-furyl và 3-thienyl fulgit và fulgimit mà được bộc lộ trong bằng độc quyền sáng chế Mỹ số 4,931,220 (trong đó các phần được bộc lộ liên quan đến fulgimit được kết hợp cụ thể ở đây bằng cách tham chiếu) và hỗn hợp/hợp chất của vật liệu đổi màu theo ánh sáng bất kỳ được nêu trên đây.

Ví dụ, cho rằng hợp chất đổi màu theo ánh sáng được bộc lộ ở đây có thể được sử dụng riêng rẽ hoặc kết hợp với hợp chất đổi màu theo ánh sáng hữu cơ thông thường khác (như được mô tả trên đây), với lượng hoặc tỷ lệ đến mức mà vật liệu chủ hữu cơ mà hợp chất đổi màu theo ánh sáng được kết hợp, hoặc trên vật liệu chủ hữu cơ được áp dụng, có thể thể hiện một màu hoặc các màu mong muốn, hoặc trong trạng thái được hoạt hóa hoặc trạng thái "bị mất màu". Do đó, lượng hợp chất đổi màu theo ánh sáng được sử dụng không phải là cụ thể miễn sao lượng đủ để tạo ra hiệu quả đổi màu theo ánh sáng mong muốn. Như được sử dụng ở đây, thuật ngữ "lượng đổi màu theo ánh sáng" đề cập đến lượng hợp chất đổi màu theo ánh sáng cần thiết để tạo ra hiệu quả đổi màu theo ánh sáng mong muốn.

Sáng chế cũng đề xuất vật dụng đổi màu theo ánh sáng bao gồm nền, và lớp phủ ít nhất một phần của chế phẩm phủ có lượng đổi màu theo ánh sáng của hợp chất đổi màu theo ánh sáng theo sáng chế được liên kết với ít nhất một phần của ít nhất một bề mặt của chúng của nền. Hơn nữa, mặc dù không giới hạn ở đây, ít nhất một phần của lớp phủ ít nhất một phần có thể được đặc lại ít nhất một phần. Như được sử dụng ở đây, thuật ngữ “đặt lại” nghĩa là điều chỉnh theo hướng mong muốn.

Ví dụ, theo phương án không giới hạn nêu trên, chế phẩm phủ có thể được chọn từ, không giới hạn, chế phẩm phủ polyme, sơn, và mực. Hơn nữa, ngoài hợp chất đổi màu theo ánh sáng được bộc lộ ở đây, chế phẩm phủ theo nhiều phương án không giới hạn khác nhau còn có thể bao gồm ít nhất một hợp chất đổi màu theo ánh sáng hữu cơ thông thường khác có ít nhất một giá trị tối đa sự hấp thụ được hoạt hóa nằm trong khoảng từ 300nm đến 1000 nm, bao gồm.

Ví dụ không giới hạn về nền phù hợp mà chế phẩm phủ bao gồm lượng đổi màu theo ánh sáng của hợp chất đổi màu theo ánh sáng có thể được áp dụng bao gồm thủy tinh, khối xây, vải dệt, gốm, kim loại, gỗ, giấy và vật liệu hữu cơ polyme. Các ví dụ không giới hạn về vật liệu hữu cơ polyme phù hợp được nêu trên.

Sáng chế còn đề xuất chi tiết quang học bao gồm nền và lớp phủ ít nhất một phần bao gồm ít nhất một hợp chất đổi màu theo ánh sáng theo sáng chế được liên kết với ít nhất một phần của nền. Ví dụ không giới hạn về chi tiết quang học bao gồm, bộ phận dùng trong nhãn khoa, bộ phận hiển thị, cửa sổ, và gương. Ví dụ, bộ phận dùng trong nhãn khoa có thể là bộ phận dùng trong nhãn khoa, và nền có thể là nền nhãn khoa được chọn từ kính hiệu chỉnh và kính không hiệu chỉnh, kính tạo ra từng phần, và kính không số.

Mặc dù không giới hạn ở đây, chi tiết quang học có thể bao gồm lượng bất kỳ của hợp chất đổi màu theo ánh sáng cần thiết để đạt được tính chất quang học mong muốn, như nhưng không chỉ giới hạn ở, tính chất đổi màu theo ánh sáng và tính chất lưỡng sắc.

Các ví dụ không giới hạn khác về nền mà thích hợp để sử dụng kết hợp với phương án không giới hạn nêu trên bao gồm nền không màu, nền màu, nền đổi màu theo ánh sáng, nền đổi màu theo ánh sáng màu, nền phân cực tuyến tính, nền phân cực tròn, nền phân cực dạng elip, nền phản chiếu, và đĩa sóng hoặc nền ức chế, ví dụ, đĩa sóng một phần tư và đĩa sóng một phần hai. Như được sử dụng ở đây, đề cập đến nền, thuật ngữ “không màu” nghĩa là nền mà cơ bản là không có chất phụ gia tạo màu (như, nhưng

không chỉ giới hạn ở, thuốc nhuộm thông thường) và có phổ hấp thụ đối với bức xạ khả kiến mà không thay đổi đáng kể để phản ứng với bức xạ quang hóa. Hơn nữa, liên quan đến nền, thuật ngữ màu” nghĩa là nền mà có chất phụ gia tạo màu (như, nhưng không chỉ giới hạn ở, thuốc nhuộm thông thường) và phổ hấp thụ đối với bức xạ khả kiến mà không thay đổi đáng kể để phản ứng với bức xạ quang hóa.

Như được sử dụng ở đây, thuật ngữ “phân cực tuyến tính” liên quan đến nền đề cập đến nền được làm thích ứng với bức xạ phân cực tuyến tính (tức là, duy trì dao động của vectơ điện tích của sóng ánh sáng theo một hướng). Như được sử dụng ở đây, thuật ngữ “phân cực tròn” liên quan đến nền đề cập đến nền được làm thích ứng với bức xạ phân cực tròn. Như được sử dụng ở đây, thuật ngữ “phân cực dạng elip” liên quan đến nền đề cập đến nền được làm thích ứng với bức xạ phân cực dạng elip. Như được sử dụng ở đây, thuật ngữ “đổi màu theo ánh sáng” liên quan đến nền đề cập đến nền có phổ hấp thụ đối với bức xạ khả kiến mà thay đổi để phản ứng với ít nhất bức xạ quang hóa và là thuận nghịch do nhiệt. Hơn nữa, như được sử dụng ở đây, liên quan đến nền, thuật ngữ “đổi màu theo ánh sáng màu” nghĩa là nền chứa chất phụ gia tạo màu cũng như hợp chất đổi màu theo ánh sáng, và có phổ hấp thụ đối với bức xạ khả kiến mà thay đổi để phản ứng với ít nhất bức xạ quang hóa và là thuận nghịch do nhiệt. Do đó, ví dụ, nền đổi màu theo ánh sáng màu có thể có đặc tính màu thứ nhất của chất tạo màu và đặc tính màu thứ hai của tổ hợp chất tạo màu và hợp chất đổi màu theo ánh sáng khi được tiếp xúc với bức xạ quang hóa.

Sáng chế cũng đề cập đến chi tiết quang học bao gồm nền và lớp phủ ít nhất một phần bao gồm ít nhất một hợp chất đổi màu theo ánh sáng theo sáng chế được liên kết với ít nhất một phần của nền. Như được mô tả trên đây, chi tiết quang học theo sáng chế có thể là bộ phận hiển thị, như, nhưng không chỉ giới hạn ở, màn chiếu, màn hình, và bộ phận bảo vệ. Ví dụ, chi tiết quang học có thể là bộ phận hiển thị bao gồm nền thứ nhất có bề mặt thứ nhất, nền thứ hai có bề mặt thứ hai, trong đó bề mặt thứ hai của nền thứ hai đối diện và cách từng phần từ bề mặt thứ nhất của nền thứ nhất sao cho xác định được khoảng cách; và vật liệu lỏng bao gồm ít nhất một hợp chất đổi màu theo ánh sáng theo sáng chế được đặt trong khoảng cách được xác định bằng bề mặt thứ nhất của nền thứ nhất và bề mặt thứ hai của nền thứ hai.

Nền thứ nhất và thứ hai có thể độc lập được chọn từ nền không màu, nền màu, nền đổi màu theo ánh sáng, nền đổi màu theo ánh sáng màu, nền phân cực tuyến tính, nền phân cực tròn, nền phân cực dạng elip và nền phản chiếu và nền ức chế.

Sáng chế cũng đề xuất bộ phận bảo vệ bao gồm nền và ít nhất một hợp chất đổi màu theo ánh sáng theo sáng chế được liên kết với ít nhất một phần của nền. Ví dụ không giới hạn về bộ phận bảo vệ bao gồm bộ phận đánh dấu bảo vệ và bộ phận đánh dấu xác thực mà được liên kết với ít nhất một phần của nền, như và không giới hạn: thẻ ra vào và giấy phép, ví dụ, vé, thẻ ra vào, chứng minh nhân dân hoặc thẻ thành viên, thẻ ghi nợ; văn kiện thương lượng và không thương lượng, ví dụ, hối phiếu, séc, trái phiếu, hóa đơn, giấy gửi tiền, cổ phiếu; các tài liệu chính phủ, ví dụ, tiền tệ, giấy phép, chứng minh nhân dân, thẻ lợi nhuận, thị thực, hộ chiếu, bằng cấp chính quy, văn bản pháp lý; các mặt hàng tiêu thụ, ví dụ, phần mềm, đĩa cứng ("CD"), đĩa hình kỹ thuật số ("DVD"), máy móc, mặt hàng điện tử, mặt hàng thể thao, xe ô tô; thẻ tín dụng; và thẻ ghi tên hàng hóa, nhãn hiệu và bao gói.

Mặc dù không bị giới hạn ở đây, bộ phận bảo vệ có thể được liên kết với ít nhất một phần của nền được chọn từ nền trong suốt và nền phản chiếu. Theo một cách khác, trong đó nền phản chiếu được yêu cầu, nếu nền không phản chiếu hoặc phản chiếu đủ đối với ứng dụng được dự định, trước tiên, vật liệu phản chiếu có thể được phản chiếu lên ít nhất một phần của nền trước khi bộ phận đánh dấu bảo vệ được áp dụng trên đó. Ví dụ, lớp phủ nhôm phản chiếu có thể được phủ lên ít nhất một phần của nền trước khi tạo ra bộ phận bảo vệ trên đó. Hơn nữa, bộ phận bảo vệ có thể được liên kết với ít nhất một phần của nền được chọn từ nền không màu, nền màu, nền đổi màu theo ánh sáng, nền đổi màu theo ánh sáng màu, phân cực tuyến tính, nền phân cực tròn, và nền phân cực dạng elip.

Hơn nữa, bộ phận bảo vệ nêu trên còn có thể bao gồm một hoặc nhiều các lớp phủ hoặc tấm khác để tạo ra bộ phận bảo vệ phản chiếu nhiều lớp có đặc tính phụ thuộc góc nhìn như được mô tả trong bằng độc quyền sáng chế Mỹ số 6,641,874, mà các phần được đề cập liên quan đến màng đa phản chiếu được kết hợp cụ thể ở đây bằng cách tham chiếu.

Vật dụng đổi màu theo ánh sáng và chi tiết quang học được mô tả trên đây có thể được tạo ra bằng các phương pháp được biết đến trong lĩnh vực kỹ thuật này. Mặc dù không giới hạn ở đây, cho rằng hợp chất đổi màu theo ánh sáng được bộc lộ ở đây có thể

được liên kết với nền hoặc chất chủ bằng cách kết hợp vào vật liệu chủ hoặc áp dụng trên chất chủ hoặc nền, như ở dạng lớp phủ.

Ví dụ, hợp chất đổi màu theo ánh sáng có thể được kết hợp vào vật liệu chủ hữu cơ bằng cách hòa tan hoặc phân tán hợp chất đổi màu theo ánh sáng trong vật liệu chủ, ví dụ, đúc nó vào vị trí bằng cách bổ sung hợp chất đổi màu theo ánh sáng vào vật liệu chủ monome trước khi polyme hóa, thẩm hợp chất đổi màu theo ánh sáng vào vật liệu chủ bằng cách nhúng vật liệu chủ trong dung dịch nóng chứa hợp chất đổi màu theo ánh sáng hoặc bằng cách truyền nhiệt. Như được sử dụng ở đây, thuật ngữ “nhúng” bao gồm việc thấm qua của riêng hợp chất đổi màu theo ánh sáng vào vật liệu chủ, dung môi hỗ trợ truyền hợp chất đổi màu theo ánh sáng vào polyme xốp, truyền pha bay hơi, và các phương pháp truyền khác.

Ngoài ra, hợp chất đổi màu theo ánh sáng được bộc lộ ở đây có thể được phủ lên vật liệu chủ hữu cơ hoặc nền như một phần của chế phẩm phủ (như được mô tả trên đây) hoặc tấm bao gồm hợp chất đổi màu theo ánh sáng. Như được sử dụng ở đây, thuật ngữ “lớp phủ” nghĩa là màng được đỡ thu được từ chế phẩm có thể chảy được mà có thể hoặc không thể có độ dày đồng đều. Như được sử dụng ở đây, thuật ngữ “tấm” nghĩa là màng được tạo ra trước, có độ dày thông thường đều nhau và có khả năng tự đỡ. Trong trường hợp này, chất hấp thụ ánh sáng tử ngoại có thể được trộn với vật liệu đổi màu theo ánh sáng trước khi bổ sung vào lớp phủ hoặc tấm hoặc chất hấp thụ này có thể được chồng lên, ví dụ, được chồng lên, là lớp phủ hoặc màng giữa vật dụng đổi màu theo ánh sáng và ánh sáng tới.

Phương pháp không giới hạn về việc phủ chế phẩm phủ chứa hợp chất đổi màu theo ánh sáng được bộc lộ ở đây bao gồm các phương pháp đã được biết đến trong lĩnh vực kỹ thuật này để phủ lớp phủ, như, phủ quay, phủ phun, phủ quay và phun, phủ màng chắn, phủ chảy, phủ nhúng, ép phun, đúc, phủ cuộn, phủ dây, và ép trên. Lớp phủ (mà có thể ở dạng chế phẩm phủ) bao gồm hợp chất đổi màu theo ánh sáng có thể được phủ lên khuôn và nền có thể là tạo ra ở trên lớp phủ (tức là, ép trên). Ngoài ra hoặc theo một cách khác, chế phẩm phủ mà không có hợp chất đổi màu theo ánh sáng trước tiên có thể được phủ lên nền hoặc vật liệu chủ hữu cơ bằng cách sử dụng kỹ thuật bất kỳ nêu trên và sau đó thẩm bằng hợp chất đổi màu theo ánh sáng như được mô tả trên đây.

Ví dụ không giới hạn về chế phẩm phủ chứa polyme tạo màng mà có thể bao gồm vật liệu đổi màu theo ánh sáng như sau: lớp phủ tinh thể lỏng lưỡng sắc/ đổi màu theo

ánh sáng, như các lớp phủ được mô tả trong bằng độc quyền sáng chế Mỹ số 7,256,921 từ cột 2, dòng 60 đến cột 94, dòng 23; lớp phủ polyuretan đổi màu theo ánh sáng, như các lớp phủ được mô tả trong bằng độc quyền sáng chế Mỹ số 6,187,444 từ cột 3, dòng 4 đến cột 12, dòng 15; lớp phủ nhựa aminoplast đổi màu theo ánh sáng, như các lớp phủ được mô tả trong bằng độc quyền sáng chế Mỹ số 6,432,544 từ cột 2, dòng 52 đến cột 14, dòng 5 và 6,506,488 từ cột 2, dòng 43 đến cột 12, dòng 23; lớp phủ polysiloxan đổi màu theo ánh sáng, như các lớp phủ được mô tả trong bằng độc quyền sáng chế Mỹ số 4,556,605 từ cột 2, dòng 15 đến cột 7, dòng 27; lớp phủ poly(met)acrylat đổi màu theo ánh sáng, như các lớp phủ được mô tả trong bằng độc quyền sáng chế Mỹ số 6,602,603 từ cột 3, dòng 15 đến cột 7, dòng 50, 6,150,430 từ cột 8, dòng 15-38, và 6,025,026 từ cột 8, dòng 66 đến cột 10, dòng 32; lớp phủ đổi màu theo ánh sáng polyanhydrit, như các lớp phủ được mô tả trong bằng độc quyền sáng chế Mỹ số 6,436,525 từ cột 2, dòng 52 đến cột 11, dòng 60; lớp phủ polyacrylamit đổi màu theo ánh sáng như các lớp phủ được mô tả trong bằng độc quyền sáng chế Mỹ số 6,060,001 từ cột 2, dòng 6 đến cột 5, dòng 40; lớp phủ nhựa epoxy đổi màu theo ánh sáng, như các lớp phủ được mô tả trong bằng độc quyền sáng chế Mỹ số 6,268,055 từ cột 2, dòng 63 đến cột 15, dòng 12; và lớp phủ đổi màu theo ánh sáng poly(urea-uretan), như các lớp phủ được mô tả trong bằng độc quyền sáng chế Mỹ số 6,531,076 từ cột 2, dòng 60 đến cột 10, dòng 49. Các phần được đề cập liên quan đến polyme tạo màng được kết hợp ở đây bằng cách tham chiếu.

Phương pháp không giới hạn của việc phủ lên tấm bao gồm hợp chất đổi màu theo ánh sáng được bộc lộ ở đây lên nền bao gồm, ví dụ, ít nhất một trong số: tấm polyme cán mỏng, dung hợp, đúc trong khuôn, và liên kết kết dính vào ít nhất một phần của nền. Như được sử dụng ở đây, đúc trong khuôn bao gồm nhiều kỹ thuật đúc khác nhau, như, nhưng không chỉ giới hạn ở: ép trên, trong đó tấm được đặt trong khuôn và nền được tạo ra (ví dụ, bằng cách đúc) trên ít nhất một phần của nền; và ép phun, trong đó nền được tạo ra xung quanh tấm. Hơn nữa, cho rằng hợp chất đổi màu theo ánh sáng có thể được phủ lên tấm là lớp phủ, được kết hợp vào tấm bằng cách thấm hoặc bằng các phương pháp thích hợp khác, trước khi áp dụng tấm lên nền hoặc sau đó.

Tấm polyme có thể bao gồm chế phẩm polyme của nhiều polyme khác nhau bất kỳ, bao gồm cả polyme rắn nhiệt và polyme dẻo nhiệt. Như được sử dụng ở đây, thuật ngữ “polyme” được dự định bao gồm cả polyme và oligome, cũng như cả homopolyme và copolyme. Polyme này có thể bao gồm, ví dụ, acrylic polyme, polyeste polyme,

polyuretan polyme, poly(urea)uretan polyme, polyamin polyme, polyepoxit polyme, polyamit polyme, polyete polyme, polysiloxan polyme, polysulfit polyme, copolyme của chúng, và hỗn hợp của chúng. Thông thường, các polyme này có thể là polyme bất kỳ của các loại này được thực hiện bằng phương pháp bất kỳ được biết đến bởi người có hiểu biết trung bình trong lĩnh vực kỹ thuật này.

Polyme được sử dụng để tạo ra tấm polyme cũng có thể bao gồm nhóm chức bao gồm, nhưng không chỉ giới hạn ở, nhóm axit carboxylic, nhóm amin, nhóm epoxit, nhóm hydroxyl, nhóm thiol, nhóm carbamat, nhóm amit, nhóm ure, nhóm isoxyanat (bao gồm nhóm isoxyanat khối) nhóm mercaptan, nhóm không no etylen, ví dụ, nhóm acrylat), nhóm vinyl và tổ hợp của chúng. Hỗn hợp thích hợp chứa nhựa tạo màng cũng có thể được sử dụng trong điều chế chế phẩm phủ. Nếu chế phẩm polyme mà tấm polyme được tạo ra bao gồm polyme chứa nhóm chức (như polyme chứa nhóm chức bất kỳ nêu trên), chế phẩm polyme còn có thể bao gồm vật liệu có nhóm chức phản ứng với các polyme này. Phản ứng có thể được tạo điều kiện thuận lợi, ví dụ, bằng kỹ thuật nhiệt, khơi mào quang học, oxi hóa, và/hoặc lưu hóa bức xạ. Người ta cũng xem xét hỗn hợp gồm polyme bất kỳ nêu trên.

Ví dụ không giới hạn khác về polyme thích hợp để sử dụng trong tạo hình tấm polyme theo sáng chế là copolyme khối dẻo nhiệt của polyalkyl(met)acrylat và polyamit được mô tả trong công bố đơn sáng chế Mỹ số 2004/0068071 A1 tại đoạn [0020] – [0042], các phần cụ thể được đề cập được kết hợp ở đây bằng cách tham chiếu; và bằng độc quyền sáng chế Mỹ số 6,096,375 từ cột 18, dòng 8 đến cột 19, dòng 5, các phần cụ thể được đề cập được kết hợp bằng cách tham chiếu ở đây.

Tấm polyme có thể bao gồm polyme nhựa đàn hồi, ví dụ polyme nhựa đàn hồi dẻo nhiệt. Như được sử dụng ở đây, “polyme nhựa đàn hồi” nghĩa là polyme mà có mức độ co giãn và đàn hồi cao đến mức mà có khả năng biến dạng hoặc kéo dài ra ít nhất một phần. Trong một số trường hợp, khi được kéo dài, phân tử của chất đàn hồi được liên kết và có thể thực hiện trên khía cạnh của sắp xếp tinh thể; và nhờ giải phóng, chất đàn hồi có thể, với một số phạm vi, trở lại trạng thái không được sắp xếp ban đầu. Đối với mục đích theo sáng chế, polyme nhựa đàn hồi có thể bao gồm polyme nhựa đàn hồi dẻo nhiệt và polyme rắn nhiệt tạo ra các polyme mà nằm trong phạm vi phần mô tả được đề cập trên đây đối với “polyme nhựa đàn hồi”.

Polyme nhựa đàn hồi có thể bao gồm nhiều chất đàn hồi khác nhau bất kỳ được chấp nhận trong lĩnh vực kỹ thuật này bao gồm, nhưng không chỉ giới hạn ở, copolyme của polyme bất kỳ nêu trên. Theo một phương án theo sáng chế, polyme nhựa đàn hồi có thể bao gồm copolyme khối có liên kết ete và/hoặc este trong mạch trực polyme. Ví dụ về copolyme khối thích hợp có thể bao gồm, nhưng không chỉ giới hạn ở, copolyme khối poly(amit-ete), copolyme khối poly(este-ete), copolyme khối poly(ete-uretan), copolyme khối poly(este-uretan), và/hoặc copolyme khối poly(ete-urea). Ví dụ cụ thể thích hợp về polyme nhựa đàn hồi này có thể bao gồm, nhưng không chỉ giới hạn ở, polyme đã được thương mại hóa dưới nhãn hiệu DESMOPAN® và TEXIN® của Bayer Material Science; ARNITEL® của Royal DSM; và PEBAX® của Atofina Chemicals hoặc Cordis Corporation.

Hơn nữa, như được mô tả trên đây, hợp chất đổi màu theo ánh sáng được bộc lộ ở đây có thể được kết hợp hoặc sử dụng riêng rẽ, hoặc kết hợp với ít nhất một hợp chất đổi màu theo ánh sáng hữu cơ thông thường khác, mà cũng có thể được áp dụng hoặc kết hợp vào vật liệu chủ và nền như được mô tả trên đây. Lớp phủ bổ sung có thể được phủ lên vật dụng đổi màu theo ánh sáng bao gồm lớp phủ đổi màu theo ánh sáng khác, lớp phủ chống phản xạ, lớp phủ phân cực tuyến tính, lớp phủ chuyển tiếp, lớp phủ lót, lớp phủ kết dính, gương lớp phủ và lớp phủ bảo vệ bao gồm lớp phủ chống sương mù, lớp phủ ngăn oxy và lớp phủ hấp thụ ánh sáng tử ngoại.

Các phương án được mô tả ở đây còn được minh họa bằng các ví dụ không giới hạn dưới đây.

Ví dụ thực hiện sáng chế

Sáng chế đã được mô tả liên quan đến các nội dung chi tiết cụ thể trong các phương án cụ thể của chúng. Không được dự định các nội dung chi tiết này được xem là các giới hạn phạm vi của sáng chế ngoại trừ trong phạm vi mà chúng được bao gồm trong yêu cầu bảo hộ đi kèm.

Trong phần 1 của phần ví dụ, các quy trình tổng hợp được sử dụng để tạo ra vật liệu đổi màu theo ánh sáng theo nhiều phương án không giới hạn khác nhau được bộc lộ ở đây được nêu ra trong các ví dụ từ 1 đến 26 cũng như các ví dụ so sánh (CE) từ 1 đến 7. Phần 2 mô tả thử nghiệm sự thể hiện đổi màu theo ánh sáng và kết quả của các ví dụ từ 1 đến 22, 24 và 26 và CE từ 1 đến 7.

Phần 1 – Các quy trình tổng hợp

Ví dụ 1

Bước 1

Đặt magie (2g) trong bình cầu đáy tròn khô được trang bị phễu nhỏ giọt mà chứa hỗn hợp tribromobenzen (27,5g) và THF (200mL). Bỏ sung dung dịch (20mL) trong phễu nhỏ giọt vào bình. Một vài giọt dibromoetan cũng được bỏ sung vào bình và trong vài phút, các thành phần trong bình phản ứng bắt đầu sôi. Bỏ sung từng giọt phần còn lại của dung dịch trong phễu nhỏ giọt. Sử dụng từng đợt nước đá để làm lạnh hỗn hợp phản ứng. Sau khi bỏ sung, khuấy hỗn hợp tại nhiệt độ trong phòng trong hai giờ. Tại 0°C, bỏ sung bis[2-(N,N-dimethylamino)etyl]ete (14g) và khuấy trong 30 phút. Bỏ sung benzoyl clorua (12,3g) trong một phần và khuấy hỗn hợp trong 4 giờ tại 0°C. Bỏ sung nước (500mL) vào hỗn hợp. Sử dụng HCl 3N để điều chỉnh pH đến ~ 5. Bỏ sung etyl axetat vào hỗn hợp (500mL). Thu lớp hữu cơ thu được, rửa bằng nước, rửa bằng natri bicarbonat, làm khan trên magie sulfat và cô đặc. Tinh chế sản phẩm được tinh chế bằng cột nút silicagel bằng cách sử dụng 8/2; thể tích/thể tích của hexan/etyl axetat (EtOAc) là dung môi rửa giải. Dầu nhớt (8g) thu được là sản phẩm. NMR cho thấy sản phẩm có cấu trúc phù hợp với 3,5-dibromobenzophenon. Thực hiện nhiều lần cùng phản ứng để thu được đủ sản phẩm cho bước tiếp theo.

Bước 2

Bỏ sung sản phẩm thu được từ bước 1 (30g), dimetyl succinat (17g) và toluen (500mL) vào bình phản ứng được trang bị bộ phận khuấy cơ học, phễu bỏ sung chất rắn và lớp phủ chứa nitơ. Khuấy hỗn hợp tại nhiệt độ trong phòng đến khi chất rắn hòa tan. Bỏ sung Kali t-butoxit (11g) qua phễu bỏ sung chất rắn và khuấy hỗn hợp tại nhiệt độ trong phòng trong 2 giờ. Rót hỗn hợp phản ứng thu được vào 1L nước và thu lớp nước mà chứa sản phẩm. Chiết lớp toluen bằng 200mL nước. Rửa dung dịch chứa nước được tổ hợp bằng toluen. Bỏ sung HCl (3N) vào dung dịch chứa nước để điều chỉnh pH thành 5. Chiết hỗn hợp thu được bằng etyl axetat, làm khan trên magie sulfat, cô đặc và làm khô trong chân không. Chất rắn màu vàng sáng thu được là sản phẩm. Nó được sử dụng trực tiếp trong bước tiếp theo.

Bước 3

Trộn sản phẩm thu được từ bước 2 và anhydrit axetic (200mL) và hồi lưu trong bình phản ứng được trang bị bộ phận ngưng tụ. Sau hai giờ, loại bỏ anhydrit axetic bằng cách bay hơi chân không và sử dụng trực tiếp dầu được thu hồi trong bước tiếp theo.

Bước 4

Bổ sung metanol (200mL) và HCl (12N, 2mL) vào bình phản ứng chứa dầu thu được từ bước 3. Hồi lưu hỗn hợp trong hai giờ. Loại bỏ metanol bằng cách bay hơi chân không. Hòa tan dầu được thu hồi trong etyl axetat, rửa bằng nước bão hòa natri bicarbonat, làm khan trên magie sulfat, cô đặc đến khi tinh thể màu trắng bắt đầu tạo ra từ dung dịch nóng. Làm mát hỗn hợp xuống nhiệt độ trong phòng. Thu tinh thể màu trắng và làm khô (8,8g). Phổ cộng hưởng từ nhân proton (NMR) cho thấy sản phẩm có cấu trúc phù hợp với 2,4-dibromo-7,7-dimetyl-7H-benzo[c]florene-5-ol.

Bước 5

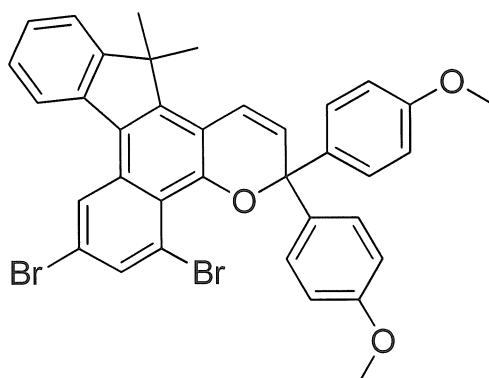
Hòa tan sản phẩm (8,8g) thu được từ bước 4 trong THF khan (200mL) trong bình cầu đáy tròn được làm khô trong lò được trang bị phễu nhỏ giọt và thanh khuấy từ. Khuấy hỗn hợp tại nhiệt độ trong phòng và bổ sung từng giọt dung dịch THF 1,4M của methyl magie bromua (43mL). Sau khi bổ sung, khuấy hỗn hợp tại nhiệt độ trong phòng trong khoảng 4 giờ. Sau đó rót hỗn hợp phản ứng vào 200mL nước đá và pH được điều chỉnh đến ~5 bằng cách sử dụng HCl (3N). Bổ sung etyl axetat (200mL) và phân tách lớp hữu cơ thu được, làm khan trên magie sulfat, cô đặc và làm khô trong chân không. Sử dụng trực tiếp chất rắn màu trắng được thu hồi trong bước tiếp theo.

Bước 6

Bổ sung sản phẩm thu được từ bước 5, bismut triflat (0,5g) và toluen (100mL) vào bình phản ứng được trang bị thanh khuấy từ. Hồi lưu hỗn hợp trong một giờ. Hỗn hợp phản ứng sau đó được sử dụng trực tiếp trong bước tiếp theo.

Bước 7

Chuyển một nửa lượng sản phẩm thu được từ bước 6 sang bình phản ứng khác. Bổ sung 1,1-bis(4-metoxypheyl)prop-2-yn-1-ol (2,7g) và một vài tinh thể của axit *p*-toluensulfonic vào bình. Khuấy hỗn hợp tại nhiệt độ trong phòng trong một giờ. Sản phẩm được tinh chế bằng cách sử dụng CombiFlash Rf của Teledyne ISCO, sau đó là tái kết tinh axeton. Tinh thể màu vàng thu được là sản phẩm (2,54g). Phép phân tích NMR cho thấy sản phẩm có cấu trúc phù hợp với 3,3-bis(4-metoxypheyl)-5,7-dibromo-13,13-dimetyl-3H,13H-indeno[2',3':3,4]naphto[1,2-b]pyran có công thức minh họa sau:



Ví dụ 2

Bước 1

Đặt magie (5,38g) và THF (50mL) trong bình khô được trang bị phễu nhỏ giọt mà chứa hỗn hợp gồm 1-bromo-3,5-diclobenzen (50g) và THF (300mL). bổ sung dung dịch trong phễu nhỏ giọt (30mL) vào bình. Một vài giọt dibromoetan cũng được bổ sung và sau vài phút, các thành phần trong bình phản ứng bắt đầu sôi. Bổ sung từng giọt phần còn lại của dung dịch trong phễu nhỏ giọt. Sử dụng từng đợt nước đá để làm mát hỗn hợp phản ứng. Sau khi bổ sung, khuấy hỗn hợp tại nhiệt độ trong phòng trong hai giờ. Sau đó bổ sung benzonitril (22,82g) vào hỗn hợp phản ứng và hồi lưu hỗn hợp thu được trong 2 ngày. Bổ sung HCl 3N (300mL). Khuấy hỗn hợp trong 4 giờ và sau đó chiết bằng cách sử dụng etyl axetat. Thu lớp hữu cơ thu bằng phễu phân tách và sau đó cô đặc. Dầu được thu hồi (49g) được sử dụng trong bước tiếp theo mà không cần tinh chế nữa.

Bước 2

Bổ sung sản phẩm thu được từ bước 1 (47g), dimetyl succinat (36g) và toluen (500mL) vào bình phản ứng được trang bị bộ phận khuấy cơ học, phễu bổ sung chất rắn và lớp phủ chứa nitor. Khuấy hỗn hợp tại nhiệt độ trong phòng đến khi chất rắn hòa tan. Bổ sung chất rắn kali t-butoxit (23,1g) qua phễu bổ sung chất rắn và khuấy hỗn hợp tại nhiệt độ trong phòng trong 4 giờ. Rót hỗn hợp phản ứng thu vào 1L nước và thu lớp nước thu được mà chứa sản phẩm. Chiết lớp toluen được thu hồi bằng 200mL nước. Rửa dung dịch chứa nước được tổ hợp bằng toluen. Bổ sung HCl (3N) vào dung dịch chứa nước thu được để điều chỉnh pH thành 5. Chiết hỗn hợp thu được bằng etyl axetat, làm khan trên magie sulfat, cô đặc và làm khô trong chân không. Dầu thu được là sản phẩm. Nó được sử dụng trực tiếp trong bước tiếp theo.

Bước 3

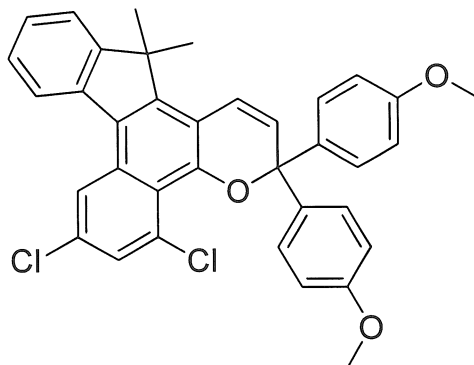
Trộn sản phẩm thu được từ bước 2 và anhydrit axetic (200mL) và hồi lưu trong bình phản ứng được trang bị bộ phận ngưng tụ. Sau một giờ, loại bỏ anhydrit axetic bằng cách bay hơi chân không và dầu thu được sử dụng trực tiếp trong bước tiếp theo.

Bước 4

Bổ sung metanol (500mL) và HCl (12N, 1mL) vào bình phản ứng chứa sản phẩm thu được từ bước 3. Hồi lưu hỗn hợp trong hai giờ. Loại bỏ metanol bằng cách bay hơi chân không. Hòa tan dầu được thu hồi trong metylen clorua, rửa bằng nước bão hòa natri bicarbonat, làm khan trên magie sulfat, cô đặc và làm khô trong điều kiện chân không. Dầu trong (48g) thu được. Sử dụng etyl axetat/hexan (1/9) để kết tinh hóa sản phẩm. Tinh thể màu trắng (12g) thu được là sản phẩm. NMR cho thấy sản phẩm có cấu trúc phù hợp với 2,4-diclo-7,7-dimetyl-7H-benzo[c]florene-5-ol.

Bước 5

Các quy trình từ bước 5 đến 7 của ví dụ 1 được tuân theo ngoại trừ 2,4-diclo-7,7-dimetyl-7H-benzo[c]florene-5-ol được sử dụng thay cho 2,4-dibromo-7,7-dimetyl-7H-benzo[c]florene-5-ol. Tinh thể màu không trắng thu được là sản phẩm. Phép phân tích NMR cho thấy sản phẩm có cấu trúc phù hợp với 3,3-bis(4-metoxypheyl)-5,7-diclo-13,13-dimetyl-3H,13H-indeno[2',3':3,4]naphto[1,2-b]pyran có công thức minh họa sau:



Ví dụ 3

Bước 1

Bình cầu đáy tròn dung tích 2L chứa tribromobenzen (100g) và thanh khuấy từ được làm khan trong bình chân không tại 80°C trong 4 giờ. Bổ sung THF khan (500mL) và khuấy hỗn hợp thu được. Sau khi chất rắn hòa tan, sử dụng bồn đá bão hòa NaCl có sử dụng NaCl (1Kg) và đá (2,45Kg). Bổ sung từng giọt isopropyl magie clorua 3M (160mL) tại tốc độ mà việc giữ nhiệt độ phản ứng được kiểm soát xuống ~ 0°C trong khoảng từ 30 phút đến 1 giờ. Khuấy hỗn hợp trong nửa giờ tại cùng nhiệt độ. Sau khi hạ thấp nhiệt độ xuống -20°C, bổ sung từ từ bis[2-(N,N-dimetylamino)etyl]ete (61g) trong 5 phút. Một lượng lớn chất kết tủa được tạo ra. Khuấy huyền phù đặc trong 20 phút và bổ sung hỗn

hợp gồm 4-triflormetylbenzoyl clorua (73g) và THF (100mL) trong 5 phút. Khuấy hỗn hợp qua đêm và bổ sung từ từ nước (100mL) để làm dừng phản ứng. Sử dụng HCl 3N để điều chỉnh pH thành 2. Thu lớp hữu cơ thu được bằng cách sử dụng phễu phân tách, rửa bằng 5% NaOH/nước và NaCl/nước, làm khô và cô đặc. Bổ sung metanol (300mL) vào dầu được thu hồi, tạo ra kết tinh và thu tinh thể màu trắng bằng cách lọc. NMR thể hiện tinh thể màu trắng được thu hồi (87g) có cấu trúc phù hợp với 3,5-dibromo-4'-triflormetylbenzophenon.

Bước 2

Đặt sản phẩm thu được trong bước 1 (75g), dimetyl este succinic (32,2g) và toluen (800mL) vào trong bình đáy tròn có ba cổ dung tích 5L được trang bị bộ phận khuấy cơ học. Bổ sung từng mẻ kali t-butoxit (22,6g) trong nửa giờ. Quan sát sự tạo ra nhiệt và một lượng lớn chất kết tủa. Sau hai giờ, bổ sung nước (500mL) và điều chỉnh pH của hỗn hợp trắng đục thu được thành ~2 bằng cách sử dụng HCl 3N. Sau khi khuấy tại nhiệt độ trong phòng trong 10 phút, thu lớp hữu cơ thu được bằng cách sử dụng phễu phân tách, rửa bằng NaCl/HCl, làm khan trên MgSO₄. Sau khi cô, bổ sung hexan vào sản phẩm và thu tinh thể màu trắng tạo ra bằng cách lọc. NMR cho thấy sản phẩm thu được (62 gam) có cấu trúc phù hợp với axit (E)-4-(3,5-dibromophenyl)-3-(metoxycarbonyl)-4-(4-(triflormetyl)phenyl)but-3-enoic.

Bước 3

Nghiên lantan khan (III) clorua (100g) thành bột mịn và sau đó trộn với lithi clorua (52g) và THF khan (1 lít) trong bình đáy tròn có ba cổ dung tích 5l được trang bị bộ phận khuấy cơ học và phễu nhỏ giọt. Hồi lưu hỗn hợp trong vài giờ đến khi chất rắn hòa tan. Hòa tan sản phẩm thu được từ bước 2 (106g) trong hỗn hợp. Sau đó làm mát hỗn hợp xuống -15°C. Đặt dung dịch metyl magie clorua 3M (238mL) trong phễu nhỏ giọt. Bổ sung từ từ 30% thứ nhất của Grignard vào hỗn hợp. Quan sát sự tạo ra các bóng khí. Sau khi nhiệt độ giảm trở lại -15°C, bổ sung phần còn lại của thuốc thử Grignard vào hỗn hợp trong 2 phút. Sau 30 phút, bổ sung từ từ nước (1L) vào hỗn hợp và pH được điều chỉnh thành 4 bằng cách sử dụng axit axetic. Hỗn hợp trở thành trong suốt với sự tạo ra của hai lớp. Lớp nước được gạn. Rửa lớp hữu cơ bằng NaCl/nước bốn lần và sau đó cô đặc để làm khô. Thu được chất rắn màu vàng nhạt sáng. Tái hòa tan chất rắn trong toluen, lọc qua cột nút silicagel bằng cách sử dụng toluen làm dung môi rửa giải. Cô đặc dung dịch trong thu được để tạo ra sản phẩm rắn màu trắng mà được sử dụng trong bước tiếp

theo mà không cần tinh chế nữa. Mẫu được tái kết tinh từ metanol và phổ NMR cho thấy tinh thể được tinh chế có cấu trúc phù hợp với (E)-4-((3,5-dibromophenyl)(4-(triflometyl)phenyl)metylen)-5,5-dimetyldihydrofuran-2 (3H)-on.

Bước 4

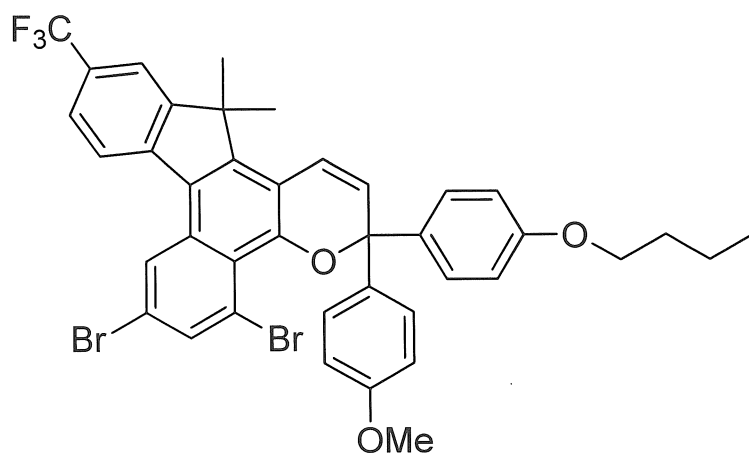
Bổ sung tất cả sản phẩm thu được từ bước 3, toluen (500mL), bismut triflat (20g) và axit axetic (0,24g) vào bình phản ứng và khuấy tại hồi lưu trong 1 giờ. Sau khi làm mát phản ứng xuống nhiệt độ trong phòng, bổ sung anhydrit axetic (100mL). Gia nhiệt hỗn hợp đến hồi lưu lần nữa. Sau một giờ, làm mát hỗn hợp xuống nhiệt độ trong phòng và lọc qua cột nút silicagel bằng cách sử dụng toluen làm dung môi rửa giải. Cô đặc dung dịch trong suốt thu được để làm khô. Bổ sung axeton (50mL) vào chất rắn thu được và thu được huyền phù đặc. Bổ sung metanol (250mL) vào hỗn hợp huyền phù đặc. Làm mát hỗn hợp và tinh thể màu trắng tạo ra và được thu để thu được (58g) sau khi làm khô. NMR cho thấy sản phẩm có cấu trúc phù hợp với 8,10-dibromo-7,7-dimetyl-3-(triflometyl)-7H-benzo[c]florene-5-yl axetat mà là loại chất đồng phân không mong muốn đối với ví dụ này. Chất đồng phân mong muốn ở trong dịch cái. Cô đặc dịch cái thành dầu và sử dụng trực tiếp trong bước tiếp theo.

Bước 5

Bổ sung metanol (200mL) và HCl (12 N, 2mL) vào bình phản ứng chứa tất cả sản phẩm thu được từ bước 4. Hồi lưu hỗn hợp trong hai giờ. Loại bỏ metanol bằng cách bay hơi chân không. Tinh chế dầu được thu hồi bằng cột nút silicagel, sau đó là tái kết tinh trong hexan. Thu tinh thể màu trắng và làm khô (7,2g). NMR cho thấy sản phẩm có cấu trúc phù hợp với 2,4-dibromo-7,7-dimetyl-9-(triflometyl)-7H-benzo[c]florene-5-ol.

Bước 6

Bổ sung 1-(4-butoxyphenyl)-1-(4-metoxyphephenyl)prop-2-yn-1-ol (3,72g) và axit 4-dodexylbenzensulfonic (0,33g) vào dung dịch cloform (100mL) của sản phẩm thu được từ bước 5, (4,86g). Gia nhiệt dung dịch đến hồi lưu trong 3 giờ. Cô đặc hỗn hợp phản ứng dưới áp suất được làm giảm để thu được phần dầu còn lại. Tinh chế phần cặn bằng phép sắc ký cột bằng cách sử dụng hỗn hợp hexan toluen 4:1 làm dung môi rửa giải. Thu gom và cô đặc phân đoạn chứa vật liệu mong muốn thành bột màu tía (5,4g) mà được hóa rắn. Phép phân tích NMR cho chất rắn màu tía cho thấy cấu trúc phù hợp với 3-(4-butoxyphenyl)-3-(4-metoxyphephenyl)-5,7-dibromo-11-triflometyl-13,13-dimetyl-3H,13H-indeno[2',3':3,4]naphto[1,2-b]pyran có công thức minh họa sau:



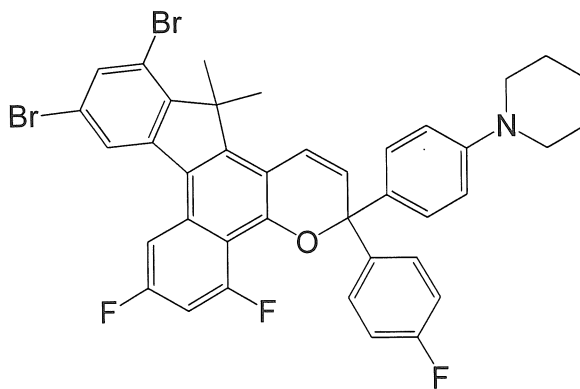
Ví dụ 4

Bước 1

Các quy trình từ bước 1 đến bước 5 của ví dụ 3 được tuân theo ngoại trừ trong bước 1, 3,5-diflobenzoyl clorua được sử dụng thay cho 4-triflometylbenzoyl clorua; trong bước 4, hỗn hợp gồm sản phẩm được sử dụng trực tiếp trong bước 5; và trong bước 5, tái kết tinh 8,10-dibromo-2,4-diflo-7,7-dimetyl-7H-benzo[c]florene-5-ol mong muốn bằng cách sử dụng etyl axetat là dung môi. NMR cho thấy sản phẩm có cấu trúc phù hợp với 8,10-dibromo-2,4-diflo-7,7-dimetyl-7H-benzo[c]florene-5-ol.

Bước 2

Quy trình từ bước 6 của ví dụ 3 được tuân theo ngoại trừ sản phẩm thu được từ bước 1 nêu trên được sử dụng thay cho 2,4-dibromo-7,7-dimetyl-9-(triflometyl)-7H-benzo[c]florene-5-ol; và 1-(4-flophenyl)-1-(4-(N-piperidinyl)phenyl)prop-2-yn-1-ol được sử dụng thay cho 1-(4-metoxiphenyl)-1-(4-butoxyphenyl)prop-2-yn-1-ol. NMR cho thấy sản phẩm có cấu trúc phù hợp với 3-(4-flophenyl)-3-(4-(N-piperidinyl)phenyl) 5,7-diflo-10,12-dibromo-13,13-dimetyl-3H,13H-indeno[2',3':3,4]naphto[1,2-b]pyran có công thức minh họa sau:



Ví dụ 5

Bước 1

Bổ sung magie (Mg) chuyển hóa (13,5g, 0,55 mol) vào bình đáy tròn được lắp bộ phận ngưng tụ và thanh khuấy từ và giữ dưới môi trường khí N₂. Bổ sung 4-Bromo-1,2-dimethoxybenzen [100g (66,3mL), 0,46 mol] vào THF (200mL); bổ sung một phần (30mL) của dung dịch này vào Mg chuyển hóa. Sau đó bổ sung dibromoetan (DBE, 1mL) và đặt bình vào bồn đá để kiểm soát nhiệt độ. Bổ sung từng giọt phần còn lại của dung dịch của 4-bromo-1,2-dimethoxybenzen vào hỗn hợp phản ứng. Sau khi Mg chuyển hóa hòa tan, màu dung dịch trở thành vàng sáng. Để hỗn hợp phản ứng dày hơn, bổ sung thêm THF (100mL). Sau đó, bổ sung từng giọt 2,2'-oxybis(N,N-dimethyletanamin) [82g (98mL), 0,51 mol] có khuấy tại 0°C. Khuấy hỗn hợp trong ~10 phút. Làm loãng 3,5-Bis(trifluoromethyl)benzoyl clorua [141g (92,4mL), 0,51 mol] bằng THF (200mL) và bổ sung từng giọt có khuấy tại 0°C và chất rắn màu trắng tạo ra. Sau khi khuấy qua đêm, bổ sung hỗn hợp phản ứng vào nước đá (1,5L) với 10% trọng lượng NaCl, khuấy trong 15-20 phút. và sau đó axit hóa để pH ~4 bằng cách sử dụng HCl. Chiết hỗn hợp thu được bằng ethyl axetat (EtOAc, 1L) và đi qua MgSO₄ khan và lớp silic oxit, sử dụng EtOAc làm dung môi rửa giải. Làm bay hơi dung môi và vật liệu dính dày màu sẫm thu được (157g) chứa (3,5-bis(trifluoromethyl)phenyl)(3,4-dimethoxyphenyl)metanon được sử dụng cho bước tiếp theo.

Bước 2

Bổ sung sản phẩm thu được từ bước 1 (157g) và dimethyl succinat (80g, 73mL) vào bình đáy tròn dưới N₂ mà được lắp bộ phận khuấy cơ học trên đầu. Bổ sung tetrahydrofuran (1L). Bổ sung kali t-butoxit (52g) trong 0,5-1 giờ để kiểm soát nhiệt độ của hỗn hợp phản ứng, mà được giữ tại 15-20°C trong bồn nước đá. Sau 2 giờ khuấy, bổ sung hỗn hợp phản ứng vào nước đá với 10% trọng lượng NaCl. Khuấy toàn bộ hỗn hợp trong 15-20 phút. Phân tách lớp hữu cơ phía trên và axit hóa lớp nước để pH ~4 bằng cách sử dụng HCl và sau đó chiết bằng EtOAc và đi qua lớp MgSO₄ khan. Làm bay hơi dung môi và vật liệu dính dày màu sẫm thu được (197g) chứa axit 4-(3,5-bis(trifluoromethyl)phenyl)-4-(3,4-dimethoxyphenyl)-3-(methoxycarbonyl)but-3-enoic (hỗn hợp gồm *E* và *Z*) được sử dụng cho bước tiếp theo.

Bước 3

Bổ sung sản phẩm thu được từ bước 2 (197g, 0,4 mol) và anhydrit axetic [270g (250mL), 2,64 mol] vào bình phản ứng chứa CH₂Cl₂ (1L). Bổ sung bismut triflat (18,2g,

0,028 mol) và khuấy hỗn hợp phản ứng tại nhiệt độ trong phòng trong ½ giờ. Dung dịch thu được là dung dịch được lọc và dung môi bay hơi để thu được sản phẩm dính màu sẫm. Lọc rửa Iso-propanol (0,5L) của vật liệu dính tạo ra sản phẩm kết tinh màu không trắng. Tách sản phẩm và làm khô trong điều kiện chân không (135g, 0,26 mol). Phép phân tích NMR cho thấy sản phẩm có cấu trúc phù hợp với methyl 4-axetoxy-1-(3,5-bis(triflometyl)phenyl)-6,7-dimetoxy-2-naphtoat.

Bước 4

Hòa tan sản phẩm thu được từ bước 3 (135g) trong THF (1L) và bổ sung từng giọt methylmagie clorua (MeMgCl) [525mL (22% trọng lượng trong THF), 1,56 mol] có khuấy dưới môi trường N₂. Khuấy hỗn hợp phản ứng tại nhiệt độ trong phòng trong ~3 giờ và bổ sung vào nước đá (1,5L) với 10% trọng lượng NaCl. Khuấy toàn bộ hỗn hợp trong ~15 phút, axit hóa để pH ~3 bằng cách sử dụng HCl và chiết bằng EtOAc (1L). Phân tách lớp hữu cơ thu được và rửa bằng dung dịch NaHCO₃ (0,5L) và đi qua lớp MgSO₄ khan. Làm bay hơi dung môi và đông rắn vật liệu dính dày màu sẫm thu được bằng cách sử dụng lớp rửa MeOH. Phép phân tích NMR cho thấy sản phẩm (101g) có cấu trúc phù hợp với 4-(3,5-bis(triflometyl)phenyl)-6,7-dimetoxy-3-(prop-1-en-2-yl)naphtalen-1-ol.

Bước 5

Bổ sung sản phẩm thu được từ bước 4 (180g) và bismut triflat (13,12g) vào xylen (1,8L) trong bình đáy tròn được trang bị bộ phận ngưng tụ. Hồi lưu hỗn hợp phản ứng có khuấy dưới N₂ qua đêm. Lọc hỗn hợp thu được, dung môi bay hơi và đi qua cột nút silicagel bằng cách sử dụng hỗn hợp EtOAc:Hexan = 1:3 làm dung môi rửa giải. Tách sản phẩm (105g) sau khi rửa hexan. Phép phân tích NMR cho thấy sản phẩm có cấu trúc phù hợp với 2,3-dimetoxy-7,7-dimetyl-8,10-bis (triflometyl)-7H-benzo[c]florene-5-ol.

Bước 6

Bổ sung methylmagie bromua 1,4(M) trong toluen/THF (75/25) (860mL) và 2,6-dimethylpiperidin (40,8 g (50mL)) vào bình đáy tròn dưới N₂. Bổ sung thêm THF để tỷ lệ toluen /THF = 1/1,2 (thể tích/thể tích) trong hỗn hợp được duy trì tại 35°C. Bổ sung sản phẩm thu được từ bước 5 (108g) trong một vài phần vào trong điều kiện có khuấy. Hồi lưu hỗn hợp phản ứng qua đêm, bổ sung vào nước đá với 10% trọng lượng NaCl và tạo ra chất kết tủa. Sau khi axit hóa bằng HCl 1(N), chất kết tủa hòa tan tại pH~6 và tạo ra dầu màu nâu sáng. Chiết hỗn hợp bằng EtOAc. Phân tách lớp hữu cơ thu được và rửa bằng

dung dịch NaHCO_3 , đi qua lớp MgSO_4 khan, làm khan, và đóng rắn vật liệu dính dày màu sẫm thu được bằng cách sử dụng lớp rửa hexan. Phép phân tích NMR cho thấy sản phẩm (64g) có cấu trúc phù hợp với 3-metoxi-7,7-dimetyl-8,10-bis(triflometyl)-7H-benzo[c]florene-2,5-diol.

Bước 7

Bổ sung sản phẩm thu được từ bước 6 (50g; 0,11 mol) vào bình phản ứng chứa CH_2Cl_2 (0,5L) dưới áp suất nitơ có khuấy. Bổ sung pyridin (22g; 0,28 mol) vào hỗn hợp phản ứng và làm mát hỗn hợp phản ứng thu được bằng cách sử dụng bồn nước đá. Bổ sung từ từ axetyl clorua (19g; 0,24 mol) vào hỗn hợp phản ứng và nhiệt độ phản ứng thành nhiệt độ trong phòng. Sau 15 phút, làm bay hơi dung môi và rửa vật liệu thu được bằng MeOH, làm khô trong bình chân không và sử dụng cho bước tiếp theo. Phép phân tích NMR cho thấy sản phẩm (55g) có cấu trúc phù hợp với 3-metoxi-7,7-dimetyl-8,10-bis(triflometyl)-7H-benzo[c]florene-2,5-diyl diacetat.

Bước 8

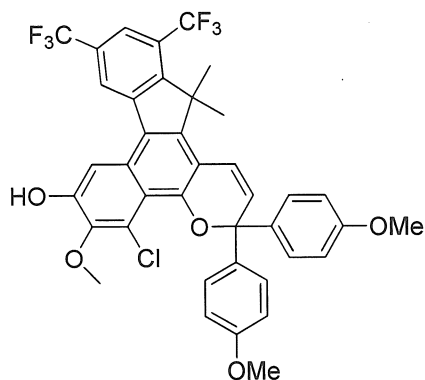
Hòa tan sản phẩm thu được từ bước 7 (25g; 0,05 mol) vào N,N-dimetylformamit (250mL), và bổ sung N-closuccinimit (8,01g; 0,06 mol) vào hỗn hợp phản ứng. Làm ấm hỗn hợp phản ứng đến khoảng 80°C và khuấy. Sau 30 phút, bổ sung hỗn hợp phản ứng vào nước đá lạnh, và chiết bằng EtOAc. Phân tách lớp hữu cơ thu được, làm khan trên MgSO_4 khan và lọc. Làm khan phần dịch lọc và rửa vật liệu thu được bằng MeOH để thu được chất rắn (22,4g). Phép phân tích NMR cho thấy sản phẩm có cấu trúc phù hợp với 4-clo-3-metoxi-7,7-dimetyl-8,10-bis(triflometyl)-7H-benzo[c]florene-2,5-diyl diacetat.

Bước 9

Bổ sung sản phẩm thu được từ bước 8 (21g; 0,037 mol) vào THF khan (200mL) dưới nitơ có khuấy trong bình phản ứng và làm mát bằng cách sử dụng bồn nước đá. Bổ sung từ từ MeMgCl (dung dịch 3M trong THF) (37mL; 0,112 mol) bằng cách sử dụng bơm. Sau khi hoàn thành phản ứng, bổ sung hỗn hợp vào nước lạnh, axit hóa bằng HCL để pH ~ 4 , và chiết bằng EtOAc. Thu phần hữu cơ và làm khan trên MgSO_4 khan và làm bay hơi dung môi. Chất rắn màu vàng hơi xanh lục sáng (11,9g) chứa 4-clo-3-metoxi-7,7-dimetyl-8,10-bis(triflometyl)-7H-benzo[c]florene-2,5-diol tạo ra bằng cách sử dụng hexan là dung môi và được sử dụng trực tiếp trong bước tiếp theo.

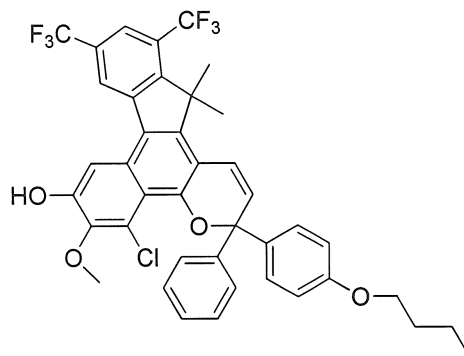
Bước 10

Bổ sung sản phẩm thu được từ bước 9 (3,3g; 7,0 mmol) vào CH_2Cl_2 (100mL) dưới nitơ trong bình phản ứng. Bổ sung pyridinium p-toluensulfonat (0,44g; 1,75 mmol) và triisopropylorthoformat (2,7g; 14 mmol) vào hỗn hợp phản ứng có khuấy. Gia nhiệt hỗn hợp phản ứng đến $\sim 30^\circ\text{C}$ và bổ sung từ từ 1,1-bis(4-metoxypheyl)prop-2-yn-1-ol (1,9 g; 7 mmol) trong CH_2Cl_2 (20mL) vào hỗn hợp phản ứng có khuấy. Màu dung dịch màu sắc chuyển sang sẫm màu và được hồi lưu trong ~ 2 giờ. và bổ sung thêm dung dịch 1,1-bis(4-metoxypheyl)prop-2-yn-1-ol (0,5g; 1,8 mmol) trong CH_2Cl_2 (10mL) và hồi lưu trong một giờ khác. Sau khi làm mát xuống nhiệt độ trong phòng, đưa hỗn hợp phản ứng qua cột nút silicagel bằng cách sử dụng CH_2Cl_2 (100mL) làm dung môi rửa giải. Sau đó làm bay hơi dung môi và thực hiện cột chưng cất nhanh bằng cách sử dụng CH_2Cl_2 :Hexan (1:1) làm dung môi rửa giải. Tách sản phẩm (2,5g) qua chất kết tủa từ MeOH. Phép phân tích NMR cho thấy sản phẩm có cấu trúc phù hợp với 3,3-bis(4-metoxypheyl)-5-clo-6-metox-7-hydroxy-10,12-di(triflometyl)-13,13-dimetyl-3H,13H-indeno[2',3':3,4]naphto[1,2-b]pyran thể hiện trong công thức minh họa sau:



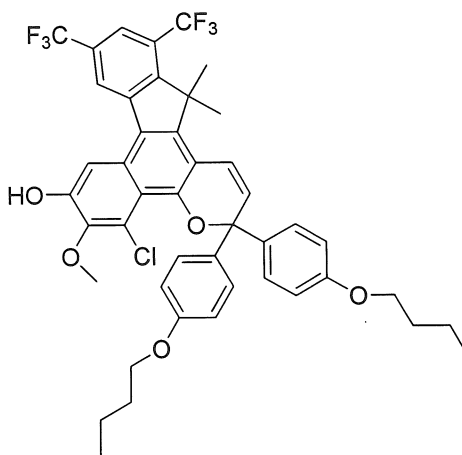
Ví dụ 6

Quy trình của ví dụ 5 được tuân theo ngoại trừ trong bước 10 1-(4-butoxyphenyl)-1-phenylprop-2-yn-1-ol được sử dụng thay cho 1,1-bis(4-metoxypheyl)prop-2-yn-1-ol để tạo ra sản phẩm. Phép phân tích NMR cho thấy sản phẩm có cấu trúc phù hợp với 3-(4-butoxyphenyl)-3-phenyl-5-clo-6-metox-7-hydroxy-10,12-di(triflometyl)-13,13-dimetyl-3H,13H-indeno[2',3':3,4]naphto[1,2-b]pyran được thể hiện trong công thức minh họa sau:



Ví dụ 7

Quy trình của ví dụ 5 được tuân theo ngoại trừ trong bước 10, 1,1-bis(4-butoxyphenyl)prop-2-yn-1-ol được sử dụng thay cho 1,1-bis(4-methoxyphenyl)prop-2-yn-1-ol để tạo ra sản phẩm. Phép phân tích NMR cho thấy sản phẩm có cấu trúc phù hợp với 3,3-bis(4-butoxyphenyl)-5-clo-6-methoxy-7-hydroxy-10,12-di (triflometyl)-13,13-dimetyl-3H,13H-indeno[2',3':3,4]naphto[1,2-b]pyran được thể hiện trong công thức minh họa sau:



Ví dụ 8

Bước 1

Đặt magie (3,5g) và THF (20mL) trong bình khô được trang bị phễu nhỏ giọt mà chứa hỗn hợp gồm 1-bromo-3,5-bis(triflometyl)benzen (35g) và THF (~100mL). Bổ sung một phần của dung dịch trong phễu nhỏ giọt (10mL) vào bình. Một vài giọt dibromoetan cũng được bổ sung vào bình và sau vài phút, các thành phần của bình phản ứng bắt đầu sôi. Bổ sung từng giọt phần còn lại của dung dịch trong phễu nhỏ giọt. Sử dụng từng đợt nước đá để làm mát hỗn hợp phản ứng. Sau khi bổ sung, khuấy hỗn hợp tại nhiệt độ trong phòng trong hai giờ. Tại 0°C, bổ sung dung dịch chứa bis[2-(N,N-dimethylamino)etyl]ete (25mL) trong THF (250mL), khuấy trong 15 phút và bổ sung dung dịch 3-bromobenzoyl clorua (25g) trong THF (50mL) trong một phần. Khuấy hỗn hợp thu được trong 3 giờ tại 0-10°C, và tắt bằng amoni clorua có nước. Sau khi chiết hỗn hợp bằng EtOAc, làm khô

phần chiết trên MgSO_4 và cô đặc. Phần còn lại là dầu. Tinh chế sản phẩm bằng cách sử dụng cột nút silicagel sử dụng EtOAc làm dung môi rửa giải. Chất dạng dầu nhớt (41,1g) thu được là sản phẩm. NMR cho thấy sản phẩm có cấu trúc phù hợp với (3,5-bis(triflometyl)phenyl) (3-bromophenyl)metanon.

Bước 2

Bổ sung sản phẩm thu được từ bước 1 (41g), dimetyl succinat (21g) và THF (500mL) vào bình phản ứng được trang bị bộ phận khuấy cơ học, phễu bổ sung chất rắn và lớp phủ chứa nitơ. Khuấy hỗn hợp tại nhiệt độ trong phòng đến khi chất rắn hòa tan. Bổ sung chất rắn kali t-butoxit (15g) qua phễu bổ sung chất rắn và khuấy hỗn hợp tại 0°C . Sau khi bổ sung, cho phép làm ấm hỗn hợp đến nhiệt độ trong phòng và khuấy trong 4 giờ. Rót hỗn hợp phản ứng thu được vào 200mL nước. Bổ sung etyl axetat và phân tách lớp hữu cơ thu được. Thu lớp nước mà chứa sản phẩm. Chiết lớp hữu cơ bằng 200mL nước. Bổ sung HCl (2N) vào dung dịch chứa nước được tổ hợp để điều chỉnh pH thành 5. Chiết hỗn hợp thu được bằng etyl axetat, làm khan trên magie sulfat, cô đặc và làm khô trong chân không. Vật liệu có độ nhớt cao thu được là sản phẩm. Sản phẩm này được sử dụng trực tiếp trong bước tiếp theo.

Bước 3

Bổ sung dung dịch chứa metylmagie bromua (24g) trong toluen (140mL) vào bình phản ứng được trang bị bộ phận ngưng tụ chứa dung dịch của sản phẩm thu được từ bước 2 (23g) trong THF (133mL). Hồi lưu hỗn hợp trong 4 giờ và sau đó bổ sung 50mL nước. Trung hòa hỗn hợp bằng cách sử dụng HCl 2N, chiết bằng etyl axetat, rửa bằng nước, cô đặc để thu được dầu (7,1g) mà được sử dụng trực tiếp trong bước tiếp theo.

Bước 4

Bổ sung bismut (III) triflometansulfonat ($\text{Bi}(\text{CF}_3\text{OSO}_2)_3$) (0,5g) vào bình phản ứng chứa sản phẩm thu được từ bước 3 (7,0g) trong Xylen (70mL). Sau khi TLC thể hiện rằng phản ứng đã hoàn thành và làm mát nó xuống nhiệt độ trong phòng, bổ sung anhydrit axetic (5,8g) có trộn và hồi lưu hỗn hợp phản ứng trong bình phản ứng được trang bị bộ phận ngưng tụ trong một giờ. Sau khi làm mát xuống nhiệt độ trong phòng, loại bỏ anhydrit axetic bằng cách bay hơi chân không và dầu thu được sử dụng trực tiếp trong bước tiếp theo.

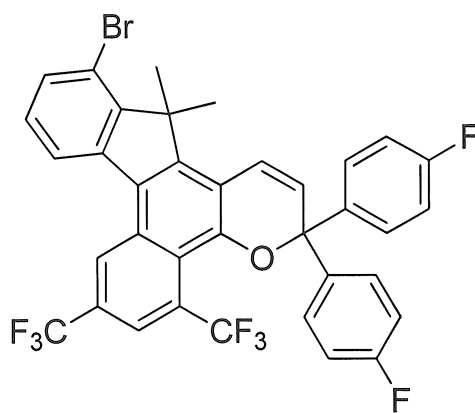
Bước 5

Bổ sung metanol (50mL) và HCl (12N, 1mL) vào bình phản ứng chứa sản phẩm thu được từ bước 4 (6,1g). Hồi lưu hỗn hợp trong hai giờ. Loại bỏ metanol bằng cách bay hơi chân không. Hòa tan phần còn lại trong một lượng nhỏ metylen clorua, và bổ sung 40mL hexan. Sau khi loại bỏ metylen clorua, cho phép làm mát huyền phù đặc xuống

hiệt độ trong phòng. Thu chất rắn (2,1g) và tinh chế bằng CombiFlash® Rf của Teledyne ISCO để tách thành hai chất rắn, sản phẩm thứ nhất có khối lượng 295mg và sản phẩm thứ hai có khối lượng 197mg.

Bước 6

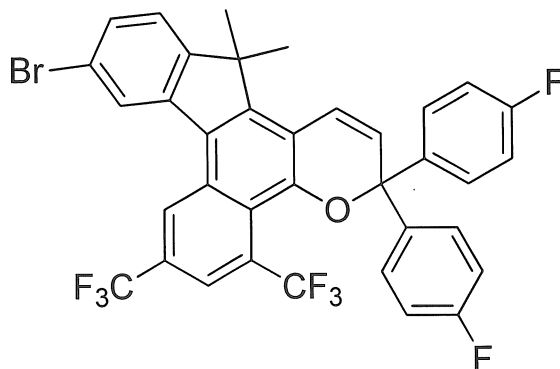
Bổ sung 1,1-bis(4-flophenyl)prop-2-yn-1-ol 1 (150mg) và một vài tinh thể của axit *p*-toluensulfonic vào bình phản ứng chứa sản phẩm thứ nhất (295mg) từ bước 5. Khuấy hỗn hợp tại nhiệt độ trong phòng trong một giờ. Sản phẩm được tinh chế bằng cách sử dụng CombiFlash® Rf của Teledyne ISCO, sau đó là tái kết tinh từ metanol. Tinh thể thu được là sản phẩm (295mg). Phép phân tích NMR cho thấy sản phẩm có cấu trúc phù hợp với 3,3-bis(4-flophenyl)-5,7-di(triflometyl)-12-bromo-13,13-dimetyl-3H,13H-indeno[2',3':3,4]naphto[1,2-b]pyran có công thức minh họa sau:



Ví dụ 9

Bước 1

Quy trình từ bước 6 của ví dụ 8 được tuân theo ngoại trừ sản phẩm thứ hai (197mg) của bước 5 của ví dụ 8 được sử dụng thay cho sản phẩm thứ nhất. Tinh thể thu được là sản phẩm. Phép phân tích NMR cho thấy sản phẩm có cấu trúc phù hợp với 3,3-bis(4-flophenyl)-5,7-di(triflometyl)-10-bromo-13,13-dimetyl-3H,13H-indeno[2',3':3,4]naphto[1,2-b]pyran có công thức minh họa sau:



Ví dụ 10

Bước 1

Bổ sung dung dịch chứa phenylmagie bromua/dietyl ete (3M, 100mL) vào bình phản ứng hai cổ 2L được trang bị phễu bổ sung và bộ phận khuấy từ trong bồn đá. Bổ sung từ từ tetrametyl etylen diamin (58mL)/THF (100ml) vào bình. Khuấy hỗn hợp trong 1 giờ. Nhỏ giọt 3,4,5-Trimethoxybenzoyl clorua (69g)/THF (200mL) vào bình trong 30 phút. Loại bỏ bồn làm mát 1 giờ sau khi bổ sung. Khuấy hỗn hợp thu được tại nhiệt độ trong phòng qua đêm. Rót hỗn hợp đục vàng thu được vào nước đá (1L). Bổ sung từ từ HCl được cô đặc (37%, 200mL) vào hỗn hợp. Chiết hỗn hợp thu được bằng etyl axetat hai lần (400 + 200mL). Thu gom lớp phía trên, rửa bằng nước và nước muối. Tổ hợp dung dịch hữu cơ và làm khan trên Na_2SO_4 . Tách một phần etyl axetat và bổ sung hexan vào dung dịch được cô đặc. Sản phẩm rắn chứa 3,4,5-trimethoxybenzophenon kết tủa và được thu hồi bằng bộ phận lọc (74g).

Bước 2

Bổ sung sản phẩm thu được từ bước 1 (74g), kali t-butoxit (69g) và toluen (900mL) vào bình phản ứng ba cổ dung tích 2L được trang bị bộ phận khuấy cơ học dưới lớp phủ chứa nitơ. Bổ sung dimetyl succinat (70g) trong toluen (100mL) vào bình qua phễu bổ sung và khuấy hỗn hợp thu được tại nhiệt độ trong phòng trong 20 giờ. Rót hỗn hợp phản ứng vào 600mL nước. Thu lớp nước phía dưới mà chứa sản phẩm. Bổ sung HCl (12N, 50mL) vào dung dịch chứa nước và dầu vàng chất kết tủa. Chiết hỗn hợp thu được bằng etyl axetat (800mL). Thu gom lớp hữu cơ phía trên, rửa bằng nước và nước muối, sau đó làm khan trên natri sulfat, cô đặc và làm khô trong chân không. Chất dạng dầu trong suốt có màu vàng (112g) thu được là sản phẩm. Phép nghiên cứu phổ khối cho thấy trọng lượng phân tử mong muốn là 368. Sản phẩm được sử dụng trong bước tiếp theo mà không cần tinh chế nữa.

Bước 3

Hòa tan sản phẩm thu được từ bước 2 (112g) trong anhydrit axetic (150mL) trong bình phản ứng một cổ 1L được trang bị bộ phận ngưng tụ. Gia nhiệt hỗn hợp dưới điều kiện hồi lưu trong 15 giờ. Loại bỏ anhydrit axetic bằng cách bay hơi chân không và 152 gam dầu thu được là sản phẩm. Nó được sử dụng trong bước tiếp theo mà không cần tinh chế thêm.

Bước 4

Bổ sung metanol (500mL) và HCl (12N, 5mL) vào bình phản ứng 1L chứa 150 gam sản phẩm thu được từ bước 3. Gia nhiệt hỗn hợp dưới điều kiện hồi lưu trong 5 giờ. Loại bỏ metanol bằng cách bay hơi chân không. Tinh chế phần dầu còn lại bằng phép sắc

ký để thu được 107 gam sản phẩm dầu. Làm khô sản phẩm rắn (70g) mà kết tủa từ hỗn hợp dầu. Phép nghiên cứu phổ khối cho thấy trọng lượng phân tử mong muốn là 368.

Bước 5

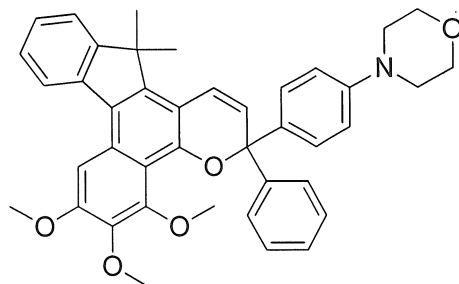
Hòa tan sản phẩm (35g) từ bước 4 trong 500mL tetrahydrofuran khan (THF) trong trong bình cầu đáy tròn được làm khô trong lò được trang bị phễu bổ sung và thanh khuấy từ. Bình được đặt trong bồn đá, và bổ sung từng giọt metyl magie clorua trong dung dịch THF (3M, 180mL). Sau khi bổ sung, gia nhiệt hỗn hợp trong điều kiện hồi lưu trong 2 giờ. Làm mát hỗn hợp phản ứng xuống nhiệt độ trong phòng và rót vào 400mL nước đá. Axit hóa hỗn hợp bằng HCl (12N, 70mL). Chiết hỗn hợp thu được bằng etyl axetat hai lần (400 +200mL). Thu gom lớp hữu cơ phía trên, kết hợp, làm khan trên natri sulfat, cô đặc và làm khô trong chân không. Sản phẩm (35g dầu) được sử dụng trong bước tiếp theo mà không cần tinh chế nữa.

Bước 6

Bổ sung sản phẩm thu được từ bước 5 (35g) và xylen (80mL) vào bình phản ứng 500mL được trang bị nắp Dean-Stark, bộ phận ngưng nước và thanh khuấy từ. Bổ sung bismut (III) triflometansulfonat (0,1g) và gia nhiệt hỗn hợp thu được trong điều kiện hồi lưu trong 4 giờ. Cô đặc hỗn hợp phản ứng và lọc phần còn lại qua nút silicagel sử dụng etyl axetat và hexan làm dung môi rửa giải. Sản phẩm (30g) thu được là dầu màu không vàng. Sản phẩm được sử dụng trong bước tiếp theo mà không cần tinh chế nữa.

Bước 7

Hòa tan sản phẩm thu được từ bước 6 (5g) và axit dodexyl benzen sulfonic (1 giọt) trong CHCl_3 (50mL) trong bình phản ứng 250mL. Bổ sung 1-phenyl-1'-(4-morpholinophenyl)prop-2-yn-1-ol (4,5g) vào bình. Gia nhiệt hỗn hợp trong điều kiện hồi lưu trong 2 giờ. Tinh chế hỗn hợp phản ứng bằng phép sắc ký. hai sản phẩm rắn được tách. Phép phân tích NMR cho thấy sản phẩm mong muốn có cấu trúc phù hợp với 3-phenyl-3-(4-morpholinophenyl)-5,6,7-trimethoxy-13,13-dimethyl-3H,13H-indeno[2,1-f]naphtho[1,2-b]pyran có công thức minh họa sau:



Ví dụ 11

Bước 1

Bổ sung tetrametylen diamin (47mL)/dung dịch THF khan (50mL) vào bình có một cổ có 3,5-bistriflometylphenyl magie bromua (76g, được làm từ situ) trong THF khan (200mL)/dietyl ete (100mL) được đặt trong bồn đá trong 15 phút. Khuấy hỗn hợp phản ứng trong 30 phút. Bổ sung dung dịch 3, 4, 5-trimethoxy benzoyl clorua (55g)/THF khan (150mL) vào bình trong 10 phút. Loại bỏ bồn đá sau khi hoàn thành việc bổ sung. Khuấy qua đêm hỗn hợp thu được tại nhiệt độ trong phòng. Rót hỗn hợp màu nâu thu được vào nước đá (400mL). Bổ sung từ từ HCl được cô đặc (37%, 50mL) vào hỗn hợp. Chiết hỗn hợp thu được bằng etyl axetat hai lần (400 + 200mL). Thu gom lớp phía trên, rửa bằng nước muối (150mL), và làm khan trên Na_2SO_4 và dung môi tách trong điều kiện chân không. Lọc phần còn lại qua nút silicagel ngăn bằng cách sử dụng etyl axetat và hexan làm dung môi rửa giải. Sản phẩm rắn màu không vàng (80g) chứa 3,5-bistriflometyl-3',4',5'-trimethoxybenzophenon thu được phân đoạn chính.

Bước 2

Hòa tan sản phẩm thu được từ bước 1 (80g) và kali t-butoxit (26g) trong THF khan (400mL) trong bình phản ứng ba cổ 1L được trang bị bộ phận khuấy cơ học dưới lớp phủ chứa nitơ. Bổ sung từ từ dimetyl succinat (34mL) vào bình qua phễu bổ sung. Khuấy hỗn hợp thu được tại nhiệt độ trong phòng trong 20 giờ và rót hỗn hợp phản ứng vào 400mL nước. Thu lớp nước phía dưới mà chứa sản phẩm. Bổ sung HCl (12N, 60mL) vào dung dịch chứa nước và dầu vàng kết tủa. Chiết hỗn hợp thu được bằng etyl axetat hai lần (250 + 250mL). Rửa lớp hữu cơ phía trên bằng nước muối, sau đó làm khan trên natri sulfat, cô đặc và làm khô trong chân không. Chất dạng dầu trong suốt có màu vàng (80g) thu được là sản phẩm. Sản phẩm được sử dụng trong bước tiếp theo mà không cần tinh chế nữa.

Bước 3

Hòa tan sản phẩm thu được từ bước 2 (80g) trong anhydrit axetic (200mL) trong bình phản ứng một cổ 1L được trang bị bộ phận ngưng tụ. Gia nhiệt hỗn hợp trong điều kiện hồi lưu trong 5 giờ. Loại bỏ anhydrit axetic bằng cách bay hơi chân không. Lọc sản phẩm qua nút silicagel ngăn bằng cách sử dụng etyl axetat và hexan làm dung môi rửa giải. Ngưng tụ phân đoạn chính thành sản phẩm dầu (85g). Nó được sử dụng trong bước tiếp theo mà không cần tinh chế nữa.

Bước 4

Bổ sung metanol (400mL) và HCl (12N, 10mL) vào bình có một cổ 1L chứa sản phẩm thu được từ bước 3. Gia nhiệt hỗn hợp trong điều kiện hồi lưu trong 5 giờ. Loại bỏ

metanol bằng cách bay hơi chân không. Lọc sản phẩm qua nút silicagel ngăn sử dụng etyl axetat và hexan làm dung môi rửa giải. Ngưng tụ phân đoạn chính để thu được sản phẩm dầu (70g). Nó được sử dụng trong bước tiếp theo mà không cần tinh chế nữa.

Bước 5

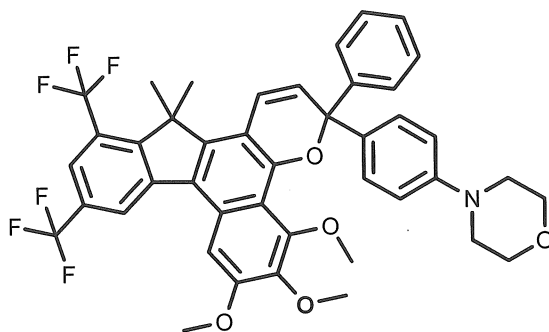
Bổ sung sản phẩm (70g) từ bước 4 trong 200mL THF khan vào trong bình cầu đáy tròn được làm khô trong lò 2L được trang bị phễu bổ sung và thanh khuấy từ. Đặt bình trong bồn đá. Bổ sung từng giọt dung dịch metyl magie clorua (3M) trong THF (230mL) vào bình. Loại bỏ bồn đá sau khi bổ sung. Gia nhiệt hỗn hợp trong điều kiện hồi lưu trong 1 giờ. Làm mát hỗn hợp phản ứng xuống nhiệt độ trong phòng và rót vào nước đá (1L). Axit hóa hỗn hợp bằng HCl (12N, 70mL). Chiết hỗn hợp thu được bằng etyl axetat trong hai lần (300 + 200mL). Kết hợp lớp hữu cơ phía trên, rửa bằng nước muối, làm khan trên natri sulfat, cô đặc và làm khô trong chân không. Sản phẩm (65g dầu) được sử dụng trong bước tiếp theo mà không cần tinh chế nữa.

Bước 6

Bổ sung sản phẩm thu được từ bước 5 (65g) và xylene (200mL) vào bình phản ứng 500mL được trang bị nắp Dean-Stark, bộ phận ngưng nước và thanh khuấy từ. Bổ sung bismut triflometyl sulfonamat (0,9g) và gia nhiệt hỗn hợp thu được trong điều kiện hồi lưu trong 20 giờ. Hỗn hợp phản ứng được cô đặc và phần còn lại được lọc qua nút silicagel sử dụng etyl axetat và hexan làm dung môi rửa giải. Sản phẩm (30g) thu được là chất dầu màu không vàng. Sản phẩm được sử dụng trong bước tiếp theo mà không cần tinh chế thêm.

Bước 7

Hòa tan sản phẩm thu được từ bước 6 (8g), bismut triflometyl sulfonamat (0,4g) và trimetylorthoformat (5mL) trong dicloetan ($\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$) (30mL) trong bình phản ứng 250mL. Bổ sung 1-phenyl-1'-(4-morpholinophenyl)prop-2-yn-1-ol (5g) vào bình. Gia nhiệt hỗn hợp trong điều kiện hồi lưu trong 20 giờ. Tinh chế hỗn hợp phản ứng bằng phép sắc ký silicagel bằng cách sử dụng hỗn hợp etyl axetat/hexan). Sản phẩm rắn (2g) thu được từ phân đoạn chính. Phép phân tích NMR cho thấy sản phẩm có cấu trúc phù hợp với 3-phenyl-3-(4-morpholinophenyl)-5,6,7-trimetoxy-10,12-di(triflometyl)-13,13-dimetyl-3H,13H-indeno[2,1-f]naphto[1,2-b]pyran có công thức minh họa sau:



Ví dụ 12

Bước 1

Trong bình cầu đáy tròn được làm khô trong lò được đặt trong môi trường nitơ, khuấy 3-anisoyl clorua (195g) và biphenyl (190g) trong diclometan (1,4L). Đặt bình trong bồn đá và bổ sung nhôm clorua khan (172g) một vài phần vào bình, mỗi phần cách nhau 10 phút. Sau khi việc bổ sung nhôm clorua hoàn thành, gia nhiệt hỗn hợp phản ứng đến hồi lưu trong 2 giờ. Sau khi làm mát xuống nhiệt độ trong phòng, rót từ từ hỗn hợp phản ứng vào cốc chứa 10% dung dịch chứa nước của axit clohydric (1,5L) và đá trong khi khuấy mạnh. Sử dụng phễu phân tách để tách lớp hữu cơ và lớp nước. Sau đó, rửa lớp hữu cơ được thu hồi bằng nước được khử ion ba lần bằng 1 lít mỗi lần, sau đây được ký hiệu là (3 x 1L), làm khan trên natri sulfat và cô đặc bằng cách bay hơi quay. Tinh thể tạo ra trong khi khuấy qua đêm và thu bằng bộ phân lọc chân không. Sau đó, tiến hành tái kết tinh bằng cách hòa tan tinh thể trong dung dịch 10% metanol/ 90% diclometan và sau đó loại bỏ gần hết dung môi bằng cách bay hơi quay. Tinh thể tạo ra trong khi khuấy qua đêm và thu bằng cách lọc chân không thu được 153g [1,1'-biphenyl]-4-yl (3-metoxyphenyl)metanon.

Bước 2

Trong bình cầu đáy tròn được làm khô trong lò được đặt trong môi trường nitơ, khuấy sản phẩm thu được từ bước 1 (153g) và kali *tert*-butoxit (95,3g) trong toluen (1850mL) bằng cách sử dụng bộ phận khuấy cơ học. Bổ sung từ từ dimetyl succinat (120mL) qua phễu bổ sung trong khoảng thời gian 1 giờ vào bình. Sau đó, gia nhiệt hỗn hợp phản ứng đến 40°C trong 2 giờ. Làm mát hỗn hợp xuống nhiệt độ trong phòng và sau đó rót từ từ vào cốc chứa nước được khử ion (2L) và đá trong khi khuấy mạnh. Bổ sung từ từ axit clohydric được cô đặc vào hỗn hợp trong khi khuấy đến khi đạt pH 1. Sử dụng phễu phân tách để tách lớp hữu cơ và lớp nước. Chiết lớp nước bằng etyl axetat (2 x 1L). Kết hợp lớp hữu cơ, rửa bằng nước được khử ion (2 x 1L), làm khan trên magie sulfat và cô đặc bằng cách bay hơi quay để thu được dầu màu hổ phách chứa hỗn hợp gồm axit (E

và Z) 4-([1,1'-biphenyl]-4-yl)-3-metoxycacbonyl-4- (3-metoxyphenyl)but-3-enoic (260g) mà được sử dụng trực tiếp trong phản ứng tiếp theo.

Bước 3

Khuấy sản phẩm thu được từ bước 2 (214g) trong bình chứa anhydrit axetic (856mL). Gia nhiệt hỗn hợp phản ứng đến hồi lưu trong 3 giờ. Sau khi làm mát xuống nhiệt độ trong phòng, sau đó, loại bỏ theo thứ tự anhydrit axetic qua việc bay hơi quay. Tách dầu màu nâu đỏ sẫm (300g) mà chứa hỗn hợp 3 chất đồng phân: metyl 1-([1,1'-biphenyl]-4-yl)-4-axetoxy-7-metoxy-2-naphtoat và metyl 1-([1,1'-biphenyl]-4-yl)-4-axetoxy-5-metoxy-2-naphtoat và metyl-4-axetoxy-1-(3-metoxyphenyl)-6-phenyl-2-naphtoat, và được sử dụng trong trực tiếp trong phản ứng tiếp theo.

Bước 4

Bổ sung sản phẩm thu được từ bước 3 vào bình cầu đáy tròn được làm khô trong lò được đặt trong môi trường nitơ và khuấy trong metanol (1100mL). Bổ sung axit clohydric được cô đặc (20mL) vào bình. Gia nhiệt hỗn hợp phản ứng đến hồi lưu trong 4 giờ và sau đó làm mát xuống nhiệt độ trong phòng. Sau đó, cô đặc từng phần bằng cách bay hơi quay, làm loãng bằng metylen clorua (1,5L), rửa bằng nước được khử ion (2 x 1L), sau đó là dung dịch nước bão hòa natri bicarbonat (750mL), làm khan trên natri sulfat và cô đặc bằng cách bay hơi quay. Tách đôi phần còn lại thu được và đo sắc kí mỗi phần trên silicagel (1100g) rửa tách bằng dung dịch 25% etyl axetat / 75% hexan. Trước tiên, kết hợp phân đoạn chứa chất đồng phân mà được tách rửa và cô đặc bằng cách bay hơi quay. Sản phẩm thu được có khối lượng 23g. Phép phân tích NMR cho thấy sản phẩm có cấu trúc phù hợp với 1- ([1,1'-biphenyl]-4-yl)-4-hydroxy-5-metoxy-2-naphtoat.

Bước 5

Trong bình cầu đáy tròn được làm khô trong lò được đặt trong môi trường nitơ, khuấy sản phẩm thu được từ bước 4 (23g) trong tetrahydrofuran khan (230mL). Đặt bình trong bồn đá, và bổ sung từ từ từng giọt dung dịch metylmagie clorua 3,0M trong tetrahydrofuran khan (120mL) vào bình bằng cách sử dụng phễu bổ sung trong 45 phút. Gia nhiệt hỗn hợp phản ứng đến hồi lưu trong 2 giờ và sau đó làm mát xuống nhiệt độ trong phòng. Sau đó, nó được rót từ từ vào cốc chứa dung dịch chứa nước bão hòa của amoni clorua (600mL) và đá trong khi khuấy. Sử dụng phễu phân tách để tách lớp nước và lớp hữu cơ. Chiết lớp nước được thu hồi bằng etyl axetat (2 x 250mL). Kết hợp lớp hữu cơ thu được và rửa bằng dung dịch nước bão hòa natri bicarbonat (600mL), làm khan trên natri sulfat và cô đặc bằng cách bay hơi quay để thu được chất rắn. Chất rắn được tạo bột nhão trong lượng tối thiểu metyl *tert*-butyl ete và được thu gom bằng cách lọc trong

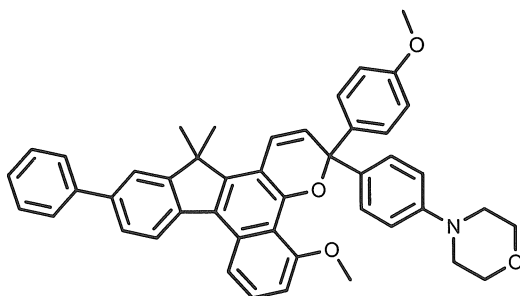
chân không thu được 20g 4-([1,1'-biphenyl]-4-yl)-3-(2-hydroxypropan-2-yl)-8-metoxynaphthalen-1-ol.

Bước 6

Trong bình cầu đáy tròn được làm khô trong lò được đặt trong môi trường nitơ và được trang bị nắp Dean-Stark, Khuấy sản phẩm thu được từ bước 5 (20g) trong xylen (300mL). Bổ sung axit *p*-toluensulfonic (990mg) vào bình. Gia nhiệt hỗn hợp phản ứng đến hồi lưu trong 3 giờ và sau đó làm mát xuống nhiệt độ trong phòng. Chuyển hỗn hợp sang phễu phân tách và rửa bằng dung dịch nước bão hòa natri bicarbonat (300mL), làm khan trên natri sulfat và sau đó cô đặc bằng cách bay hơi quay để thu được chất rắn. Chất rắn được tạo bột nhão trong lượng tối thiểu metyl *tert*-butyl ete và thu bằng cách lọc chân không thu được 12g 4-metoxy-7,7-dimetyl-9-phenyl-7H-benzo[C]florene-5-ol.

Bước 7

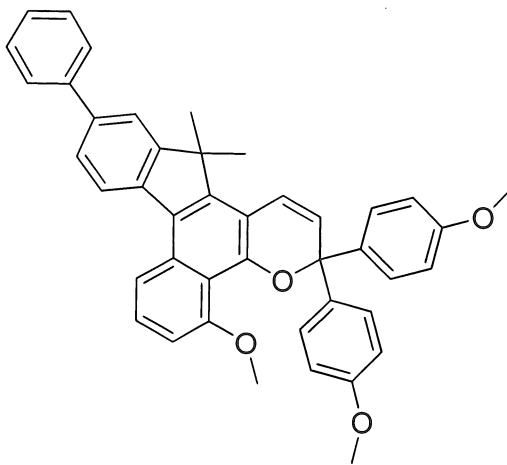
Hòa tan sản phẩm thu được từ bước 6 (0,5g), axit dodexylbenzen sulfonic (0,1g) và 1-(4-metoxyphenyl)-1-(4-morpholinophenyl)prop-2-yn-1-ol (0,9g) trong xylen (10mL) trong bình phản ứng 50mL. Gia nhiệt hỗn hợp trong điều kiện hồi lưu trong 2 giờ. Tinh chế hỗn hợp phản ứng bằng phép sắc ký silicagel sử dụng hỗn hợp gồm etyl axetat/hexan làm dung môi rửa giải. Tái kết tinh sản phẩm rắn màu trắng (100mg) từ phân đoạn chính. Phép phân tích NMR cho thấy sản phẩm có cấu trúc phù hợp với 3-(4-metoxyphenyl)-3-(4-morpholinophenyl)-5-metoxy-11-phenyl-13,13-dimetyl-3H,13H-indeno[2,1-f]naphtho[1,2-b]pyran có công thức minh họa sau:



Ví dụ 13

Quy trình của bước 1-6 của ví dụ 12 được tuân theo ngoại trừ trong bước 7, bổ sung sản phẩm thu được từ bước 6 (5g) của ví dụ 12 có khuấy vào bình cầu đáy tròn được làm khô trong lò được đặt trong môi trường nitơ chứa 1,2-dicloetan (60mL). Bổ sung trimethylorthoformat (4,4g) và pyridinium *p*-toluen sulfonat (1,03g) vào bình. Sau đó, gia nhiệt hỗn hợp phản ứng đến hồi lưu. Bổ sung rất từ từ từng giọt 1,1-Bis-(4-metoxyphenyl)-2-propyn-1-ol, (4,8g) hòa tan trong 1,2-dicloetan (40mL) vào hỗn hợp phản ứng bằng cách sử dụng phễu bổ sung trong 2 giờ. Sau khi hoàn thành bổ sung, hòa tan 1,1-bis-(4-metoxyphenyl)-2-propyn-1-ol bổ sung (4,8g) trong 1,2-dicloetan (40mL),

xả vào phễu bổ sung và bổ sung từ từ từng giọt vào hỗn hợp phản ứng trong 2 giờ. Làm mát hỗn hợp phản ứng xuống nhiệt độ trong phòng, truyền sang phễu phân tách, rửa bằng dung dịch nước bão hòa natri bicarbonat (100mL), làm khan trên natri sulfat và cô đặc bằng cách bay hơi quay. Tinh chế phần còn lại thu được bằng phép sắc ký cột trên silicagel (400g), rửa tách bằng dung dịch 20% etyl axetat / 80% hexan. Phân đoạn chứa sản phẩm được tổ hợp và cô đặc bằng cách bay hơi quay. Hòa tan phần còn lại trong diethyl ete và sau đó theo thứ tự xuất hiện sự kết tinh hóa. Tinh thể được thu bằng cách lọc chân không và có khối lượng 0,9 gam. Phép phân tích NMR cho thấy sản phẩm có cấu trúc phù hợp với 3,3-bis-(4-metoxypheyl)-5-metoxy-11-phenyl-13,13-dimetyl-3H,13H-indeno[2',3':3,4]naphto[1,2-b]pyran được thể hiện trong công thức minh họa sau:



Ví dụ 14

Bước 1

Bổ sung tetrametyletylen diamin (36mL)/dung dịch THF khan (50mL) vào bình có một cổ có 3,5-bisiflophenyl magie bromua (45g, được làm bằng *situ*) trong diethyl ete khan (300mL) được đặt trong bồn đá, trong 10 phút. Khuấy hỗn hợp phản ứng trong 30 phút. Bổ sung 3, 4, 5-Trimetoxibenzoyl clorua (43g) trong dung dịch THF khan (150mL) vào bình trong 10 phút. Loại bỏ bồn đá sau khi hoàn thành việc bổ sung. Khuấy hỗn hợp thu được tại nhiệt độ trong phòng trong 1 giờ. Rót hỗn hợp màu nâu thu được vào nước đá (300mL). Bổ sung từ từ HCl được cô đặc (12N, 50mL) vào hỗn hợp. Thu gom lớp phía trên, rửa bằng nước muối (150mL), và làm khan trên Na₂SO₄. Tách dung môi trong điều kiện chân không. Tái kết tinh sản phẩm rắn màu không vàng (40g) chứa 3,5-bisflo-3',4',5'-trimetoxibenzophenon từ sản phẩm ban đầu.

Bước 2

Hòa tan sản phẩm thu được từ bước 1 (40g) và kali t-butoxit (20g) trong toluen khan (150mL) trong bình phản ứng ba cổ 1L được trang bị bộ phận khuấy cơ học dưới

lớp phủ chứa nito. Bỏ sung từ từ dimetyl succinat (21mL) vào bình qua phễu bỏ sung. Khuấy hỗn hợp thu được tại nhiệt độ trong phòng trong 1 giờ và rót vào nước (200mL). Thu lớp nước phía dưới mà chứa sản phẩm. Bỏ sung HCl (12N, 50mL) vào dung dịch chứa nước. Dầu vàng kết tủa. Chiết hỗn hợp thu được bằng etyl axetat (300mL). Thu gom lớp hữu cơ phía trên, làm khan trên natri sulfat và cô đặc (54g). Sử dụng sản phẩm dầu thủy tinh màu vàng thu được trong bước tiếp theo mà không cần tinh chế nữa.

Bước 3

Hòa tan sản phẩm thu được từ bước 2 (54g) trong anhydrit axetic (80mL) trong bình phản ứng một cổ 1L được trang bị bộ phận ngưng tụ. Gia nhiệt hỗn hợp trong điều kiện hồi lưu trong 16 giờ. Loại bỏ anhydrit axetic bằng cách bay hơi chân không. Hòa tan phần còn lại thu được trong metanol (300mL). Tái kết tinh sản phẩm rắn (28g). Phép phân tích NMR cho thấy sản phẩm mong muốn ở trong dịch cái. Lọc dịch cái qua nút silicagel ngăn sử dụng etyl axetat và hexan làm dung môi rửa giải. Ngưng tụ phân đoạn chính thành sản phẩm dầu (18g). Nó được sử dụng trong bước tiếp theo mà không cần tinh chế nữa.

Bước 4

Bỏ sung sản phẩm thu được từ bước 3 (18g) trong THF khan (50mL) vào bình cầu đáy tròn được làm khô trong lò 2L được trang bị phễu bỏ sung và thanh khuấy từ. Đặt bình trong bồn đá. Bỏ sung từng giọt dung dịch 3M của metyl magie clorua trong THF (100mL) vào bình. Loại bỏ bồn đá sau khi bỏ sung. Khuấy hỗn hợp tại nhiệt độ trong phòng trong 2 giờ. Rót hỗn hợp phản ứng vào nước đá (400mL). Axit hóa hỗn hợp bằng HCl (12N, 50mL). Chiết hỗn hợp thu được bằng etyl axetat hai lần (200 + 100mL). Thu gom lớp hữu cơ phía trên, kết hợp, rửa bằng nước muối (100mL), làm khan trên natri sulfat, cô đặc và làm khô trong chân không. Sản phẩm (25g dầu) được sử dụng trong bước tiếp theo mà không cần tinh chế nữa.

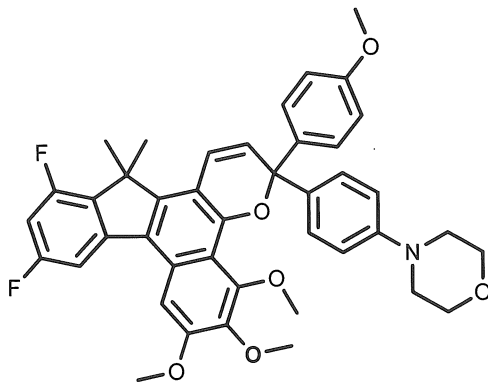
Bước 5

Bỏ sung sản phẩm thu được từ bước 4 (25g) và xylen (200mL) vào bình phản ứng 500mL được trang bị nắp Dean-Stark, bộ phận ngưng nước và thanh khuấy từ. Bỏ sung bismut triflometyl sulfonat (0,1g) và gia nhiệt hỗn hợp thu được trong điều kiện hồi lưu trong 3 giờ. Hỗn hợp phản ứng được cô đặc và phần còn lại được lọc qua nút silicagel sử dụng etyl axetat và hexan làm dung môi rửa giải. Sản phẩm (20g) thu được là dầu không vàng. Sản phẩm được sử dụng trong bước tiếp theo mà không cần tinh chế nữa.

Bước 6

Hòa tan sản phẩm thu được từ bước 5 (2g), axit dodecylbenzen sulfonic (0,1g) và 1-(4-metoxyphenyl)-1'-(4-morpholinophenyl)prop-2-yn-1-ol (1g) trong $\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$

(30mL) trong bình phản ứng 250mL. Gia nhiệt hỗn hợp trong điều kiện hồi lưu trong 1 giờ. Tinh chế hỗn hợp phản ứng bằng phép sắc ký silicagel sử dụng hỗn hợp etyl axetat/hexan làm dung môi rửa giải. Thu hồi sản phẩm rắn (2g) thu được từ phân đoạn chính. Phép phân tích NMR cho thấy sản phẩm có cấu trúc phù hợp với 3-(4-metoxyphenyl)-3-(4-morpholinophenyl)-5,6,7-trimethoxy-10,12-di (flo)-13,13-dimethyl-3H,13H-indeno[2,1-f]naphto[1,2-b]pyran có công thức minh họa sau:



Ví dụ 15

Bước 1

Bổ sung tetrametyletylen diamin (40mL)/dung dịch THF khan (50mL) vào bình có một cổ có [1,1'-biphenyl]-4-ylmagie bromua (54g, được làm từ *situ*) trong THF khan (250mL)/dietyl ete (300mL) được đặt trong bồn đá trong 10 phút. Khuấy hỗn hợp phản ứng trong 30 phút. Bổ sung dung dịch 3, 4, 5-Trimethoxybenzoyl clorua (48g)/THF khan (150mL) vào bình trong 30 phút. Loại bỏ bồn đá sau khi hoàn thành việc bổ sung. Gia nhiệt hỗn hợp thu được trong điều kiện hồi lưu trong 3 giờ. Rót hỗn hợp màu nâu thu được vào nước đá (300mL). Bổ sung từ từ HCl (12N, 50mL) vào hỗn hợp. Thu gom lớp phía trên, lọc, làm khan trên magie sulfat và tách dung môi trong điều kiện chân không. Sản phẩm (77g) chứa 4-phenyl-3',4',5'-trimethoxybenzophenon được sử dụng trong bước tiếp theo mà không cần tinh chế nữa.

Bước 2

Hòa tan sản phẩm thu được từ bước 1 (77g) và dimetyl succinat (21mL) trong toluen khan (1L) trong bình phản ứng ba cổ 2L được trang bị bộ phận khuấy cơ học dưới lớp phủ chứa nitơ. Bổ sung từ từ kali t-butoxit (27g) vào bình qua phễu bổ sung. Khuấy hỗn hợp thu được tại nhiệt độ trong phòng trong 2 giờ và rót vào nước (300mL). Thu lớp nước phía dưới mà chứa sản phẩm. Bổ sung HCl (12N, 100mL) vào dung dịch chứa nước. Chiết hỗn hợp thu được bằng etyl axetat (500mL). Thu gom lớp hữu cơ phía trên, lọc trên magie sulfat và cô đặc để tạo ra dầu trong màu vàng (60g). Sản phẩm được sử dụng trong bước tiếp theo mà không cần tinh chế nữa.

Bước 3

Hòa tan sản phẩm thu được từ bước 2 (60g) trong anhydrit axetic (200mL) trong bình phản ứng một cổ 1L được trang bị bộ phận ngưng tụ. Gia nhiệt hỗn hợp trong hồi lưu trong 8 giờ. Loại bỏ anhydrit axetic bằng cách bay hơi chân không. Lọc phần còn lại qua nút silicagel bằng cách sử dụng etyl axetat và hexan làm dung môi rửa giải. Thu một phân đoạn chính. Tái kết tinh sản phẩm rắn thứ nhất (25g) từ phần còn lại và tái kết tinh chất rắn thứ hai (25g) từ dịch cái. Phép phân tích NMR cho thấy rằng cấu trúc của chất rắn thứ hai phù hợp với 2,3,4-trimethoxy-9-phenyl-7,7-dimethyl-7H-benzo[c]florene-5-ol

Bước 4

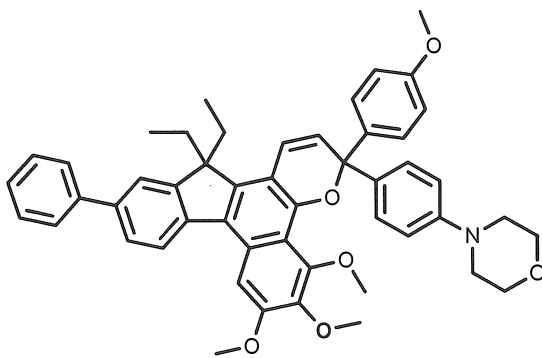
Bổ sung dung dịch THF 2M của etyl magie clorua (260mL) vào bình có một cổ dạng lò sấy được trang bị phễu bổ sung và thanh khuấy từ. Nhỏ giọt sản phẩm rắn thứ hai thu được từ bước 3 (25g) trong THF khan (350mL) vào bình trong 15 phút. Khuấy hỗn hợp tại nhiệt độ trong phòng trong 3 giờ. Rót hỗn hợp phản ứng vào nước đá (200mL) và axit hóa bằng HCl (12N, 50mL). Chiết hỗn hợp thu được bằng etyl axetat (200mL). Thu gom lớp hữu cơ phía trên, lọc trên magie sulfat, cô đặc và làm khô trong chân không. Sản phẩm (25g dầu) được sử dụng trong bước tiếp theo mà không cần tinh chế nữa.

Bước 5

Bổ sung sản phẩm thu được từ bước 4 (25g) và cumen (100mL) vào bình phản ứng 250mL được trang bị nắp Dean-Stark, bộ phận ngưng nước và thanh khuấy từ. Bổ sung pyridinium p-toluen sulfonat (2g) và gia nhiệt hỗn hợp thu được trong hồi lưu trong 3 giờ. Cô đặc hỗn hợp phản ứng và lọc phần còn lại qua nút silicagel bằng cách sử dụng etyl axetat và hexan làm dung môi rửa giải. Sản phẩm (20g) thu được là dầu màu không vàng. Sản phẩm được sử dụng trong bước tiếp theo mà không cần tinh chế nữa.

Bước 6

Hòa tan sản phẩm thu được từ bước 5 (3g), bismut (III) triflometansulfonat (0,1g) và 1-(4-methoxyphenyl)-1'-(4-morpholinophenyl)prop-2-yn-1-ol (2,5g) trong toluen (30mL) trong bình phản ứng 250mL. Gia nhiệt hỗn hợp đến 80°C trong 3 ngày. Tinh chế hỗn hợp phản ứng bằng sắc ký silicagel bằng cách sử dụng hỗn hợp gồm etyl axetat/hexan làm dung môi rửa giải. Tái kết tinh sản phẩm rắn (2g) từ phân đoạn chính được thu hồi. Phép phân tích NMR cho thấy sản phẩm có cấu trúc phù hợp với 3-(4-methoxyphenyl)-3-(4-morpholinophenyl)-5,6,7-trimethoxy-11-phenyl-13,13-diethyl-3H,13H-indeno[2,1-f]naphtho[1,2-b]pyran có công thức minh họa sau:



Ví dụ 16

Bước 1

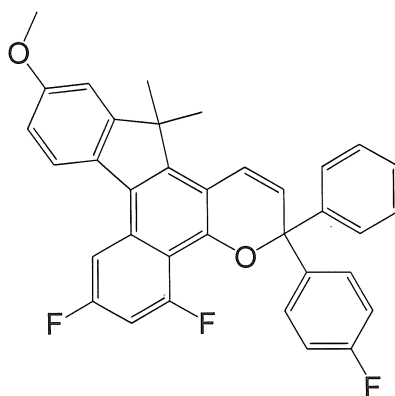
Quy trình từ bước 1 của ví dụ 1 được tuân theo ngoại trừ: 1-bromo-3,5-diflobenzen được sử dụng thay cho tribromobenzen và 4-metoxycarbonyl clorua được sử dụng thay cho benzoyl clorua để thu được sản phẩm có phổ khối tương ứng với cấu trúc 3,5-diflo-4'-metoxybenzophenon.

Bước 2

Các quy trình từ bước 2 đến bước 5 của ví dụ 3 được tuân theo ngoại trừ sản phẩm thu được từ bước 1 nêu trên được sử dụng thay cho 3,5-dibromo-4'-triflometylbenzophenon để thu được sản phẩm có phép phân tích NMR tương ứng với cấu trúc 2,4-diflo-9-metoxy-7,7-dimetyl-7H-benzo[c]florene-5-ol.

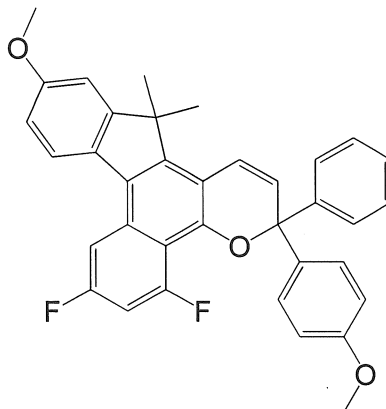
Bước 3

Quy trình từ bước 6 của ví dụ 3 được tuân theo ngoại trừ sản phẩm thu được từ bước 2 nêu trên được sử dụng thay cho 2,4-dibromo-7,7-dimetyl-9-(triflometyl)-7H-benzo[c]florene-5-ol và 1-(4-fluorophenyl)-1-phenyl-prop-2-yn-1-ol được sử dụng thay cho 1-(4-butoxyphenyl)-1-(4-metoxyphenyl)prop-2-yn-1-ol. Phép phân tích NMR cho thấy sản phẩm có cấu trúc phù hợp với 3-(4-fluorophenyl)-3-phenyl-5,7-diflo-11-metoxy-13,13-dimetyl-3H,13H-indeno[2',3':3,4]naphto[1,2-b]pyran có công thức minh họa sau:



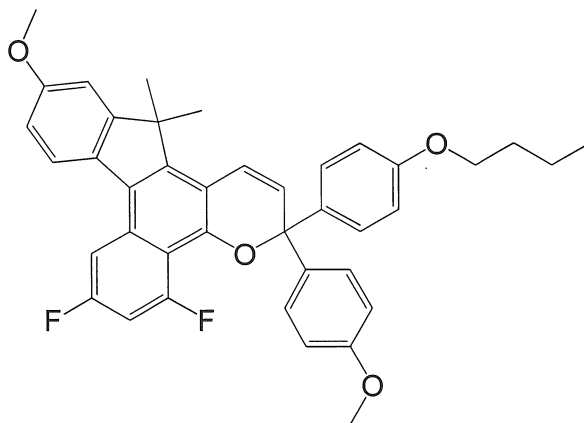
Ví dụ 17

Quy trình từ bước 3 của ví dụ 16 được tuân theo ngoại trừ 1-(4-butoxyphenyl)-1-(4-metoxyphephenyl)prop-2-yn-1-ol được sử dụng thay cho 1-(4-fluorophenyl)-1-phenyl-prop-2-yn-1-ol. Phép phân tích NMR cho thấy sản phẩm có cấu trúc phù hợp với 3-(4-metoxyphephenyl)-3-phenyl-5,7-diflo-11-metox-13,13-dimetyl-3H,13H-indeno[2',3':3,4]naphto[1,2-b]pyran có công thức minh họa sau:



Ví dụ 18

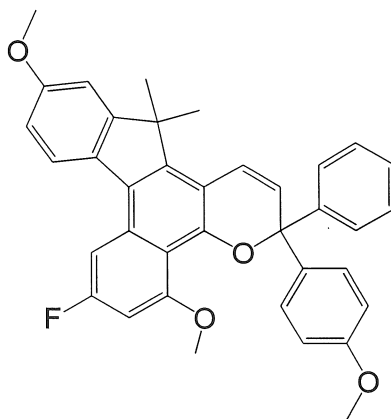
Quy trình từ bước 3 của ví dụ 16 được tuân theo ngoại trừ 1-(4-metoxyphephenyl)-1-phenyl-prop-2-yn-1-ol được sử dụng thay cho 1-(4-fluorophenyl)-1-phenyl-prop-2-yn-1-ol. Phép phân tích NMR cho thấy sản phẩm có cấu trúc phù hợp với 3-(4-butoxyphenyl)-3-(4-metoxyphephenyl)-5,7-diflo-11-metox-13,13-dimetyl-3H,13H-indeno[2',3':3,4]naphto[1,2-b]pyran như có công thức minh họa sau:



Ví dụ 19

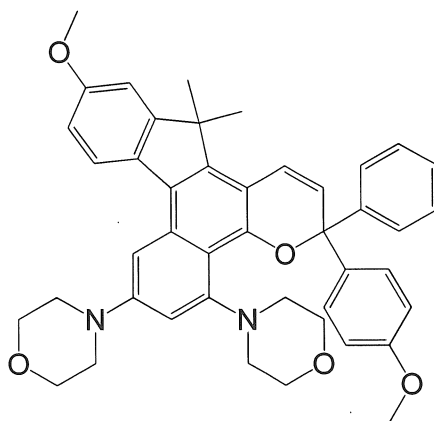
Bổ sung sản phẩm thu được từ ví dụ 17 (0,5g) được hòa tan trong THF (40mL) và 4mL natri metoxit 0,5M (NaOMe) trong MeOH. Sau khi hồi lưu trong 12 giờ, làm bay hơi dung môi và tinh chế phần còn lại bằng sắc kí cột bằng cách sử dụng hỗn hợp hexan metylen clorua 1:10 làm dung môi rửa giải. Gom và cô đặc phân đoạn chứa vật liệu mong muốn (0,3g). NMR và phép phân tích phổ khối của chất rắn cho thấy cấu trúc phù hợp

với 3-phenyl-3-(4-metoxypheyl)-5-metox-7-flo-11-metox-13,13-dimetyl-3H,13H-indeno[2',3':3,4]naphto[1,2-b]pyran có công thức minh họa sau:



Ví dụ 20

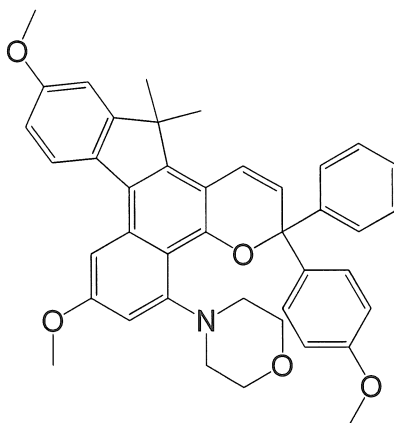
Trong bình khô, hòa tan morpholin (2,3mL) trong THF khan (4mL) và sau đó bổ sung từ từ *n*-BuLi bằng cách sử dụng bơm (thời gian bổ sung 0,5 phút). Sau 2 phút, hòa tan sản phẩm thu được từ ví dụ 17 (0,7g) trong THF khan (10mL) và bổ sung vào hỗn hợp phản ứng. Sau 5 phút, tắt phản ứng bằng NH₄Cl bão hòa (50mL) và chiết bằng etyl axetat. Tinh chế phần còn lại bằng sắc ký cột bằng cách sử dụng hỗn hợp metylen clorua etyl axetat 1:1 làm dung môi rửa giải. Gom và cô đặc phân đoạn chứa vật liệu mong muốn (0,5g). NMR và phép phân tích phổ khối của chất rắn cho thấy cấu trúc phù hợp với 3-phenyl-3-(4-metoxypheyl)-5,7-dimorpholino-11-metox 13,13-dimetyl-3H,13H-indeno[2',3':3,4]naphto[1,2-b]pyran có công thức minh họa sau:



Ví dụ 21

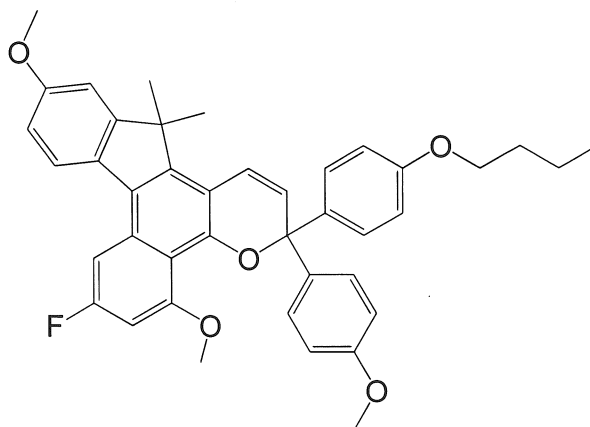
Trong bình làm khô, hòa tan morpholin (0,3mL) và sản phẩm thu được từ ví dụ 17 (0,25g) trong pyridin (4mL) và hỗn hợp gia nhiệt đến 80°C. Sau 3 giờ, tắt phản ứng bằng NH₄Cl bão hòa (10mL) và chiết bằng etyl axetat. Tinh chế phần còn lại bằng sắc ký cột bằng cách sử dụng metylen clorua làm dung môi rửa giải. Gom và cô đặc phân đoạn chứa vật liệu mong muốn (0,1g). NMR và phép phân tích phổ khối của chất rắn cho thấy cấu

trúc phù hợp với 3-phenyl-3-(4-metoxypheyl)-5-morpholino-7-flo-11-metox-13,13-dimetyl-3H,13H-indeno[2',3':3,4]naphto[1,2-b]pyran có công thức minh họa sau:



Ví dụ 22

Quy trình từ ví dụ 19 được tuân theo ngoại trừ sản phẩm thu được từ ví dụ 18 được sử dụng thay cho sản phẩm thu được từ ví dụ 17 để thu được sản phẩm rắn. Phép phân tích NMR cho thấy rằng cấu trúc phù hợp với 3-(4-butoxyphenyl)-3-(4-metoxypheyl)-5-metox-7-flo-11-metox-13,13-dimetyl-3H,13H-indeno[2',3':3,4]naphto[1,2-b]pyran có công thức minh họa sau:



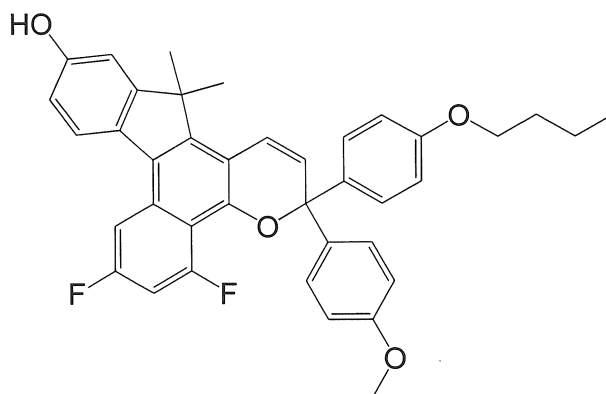
Ví dụ 23

Bước 1

Hòa tan sản phẩm (6g) từ bước 2 của ví dụ 16 trong metylen clorua (180mL) và làm mát dung dịch trong bồn đá. Bổ sung từng giọt dung dịch của bo tribromua (BBr₃) (8g) trong metylen clorua (40mL). Sau 3,5 giờ, rửa hỗn hợp phản ứng bằng nước (400mL) và lọc dung dịch hữu cơ được thu hồi qua nút silic. Sau khi làm bay hơi dung môi, thu sản phẩm (5,3g). Phép phân tích NMR cho biết cấu trúc phù hợp với 2,4-diflo-9-hydroxhy-7,7-dimetyl-7H-benzo[c]florene-5-ol.

Bước 2

Hòa tan sản phẩm thu được từ bước 1 nêu trên (1,7g) trong metylen clorua (50mL) và bổ sung 50mg axit *p*-toluensulfonic và khuấy. Hòa tan dung dịch 1-(4-metoxypheyl)-1-phenyl-prop-2-yn-1-ol (1,2g) trong metylen clorua (70mL) bổ sung từng giọt trong khoảng thời gian 3 giờ. Rửa hỗn hợp phản ứng bằng nước và làm bay hơi dung môi. Tinh chế sản phẩm bằng sắc ký cột sử dụng hỗn hợp hexan metylen clorua 1:1 làm dung môi rửa giải. Thu hai sản phẩm: sản phẩm phân cực thấp hơn (0,6g) và sản phẩm phân cực cao hơn (1,5g). Phép phân tích NMR của sản phẩm phân cực cao hơn cho thấy cấu trúc phù hợp với 3-(4-butoxyphenyl)-3-(4-metoxypheyl)-5,7-diflo-11-hydroxy-13,13-dimetyl-3H,13H-indeno[2',3':3,4]naphto[1,2-b]pyran có công thức minh họa sau:



Ví dụ 24

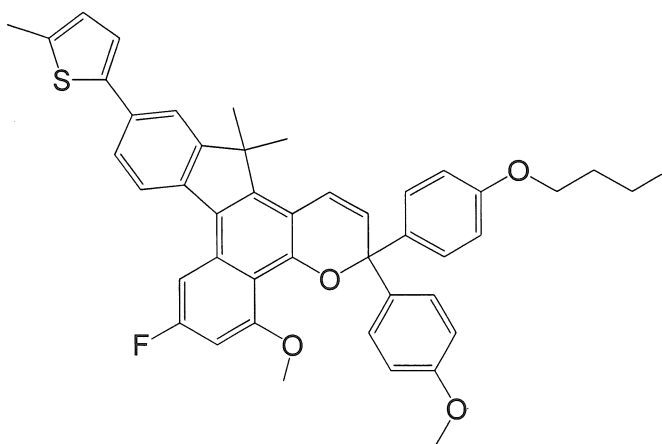
Bước 1

Hòa tan sản phẩm thu được từ ví dụ 22 (1,5g) và trietylamin (0,7mL) trong metylen clorua (40mL) và làm mát hỗn hợp trong bồn đá. Bổ sung triflic anhydrit (0,4mL) được hòa tan trong metylen clorua (10mL) trong khoảng thời gian 5 phút. Sau 5 phút, đưa hỗn hợp phản ứng qua nút silicagel và tách rửa sản phẩm bằng cách sử dụng metylen clorua. Hòa tan hợp chất được thu (1,5g) trong etanol (50mL) và toluen (50mL). Sau đó, hòa tan K₂CO₃ (2,8g) trong nước (50mL) và bổ sung este của 5-metylthiophen-2-axit boric pinacol (0,53mL). Tạo bột hỗn hợp bằng nitor trong 5 phút và sau đó bổ sung PdCl₂ 2PPh₃ (0,14g). Hồi lưu hỗn hợp trong 5 giờ và sau đó chiết bằng etyl axetat (150mL). Sau khi làm bay hơi dung môi, tinh chế phần còn lại bằng sắc ký cột sử dụng hỗn hợp hexan etyl axetat 6:1 làm dung môi rửa giải. Phép phân tích NMR cho thấy cấu trúc của sản phẩm (0,7g) phù hợp với 3-(4-butoxyphenyl)-3-(4-metoxypheyl)-5,7-diflo-11-(5-metythiophen-2-yl)-13,13-dimetyl- indeno[2',3':3,4]naphto[1,2-b]pyran.

Bước 2

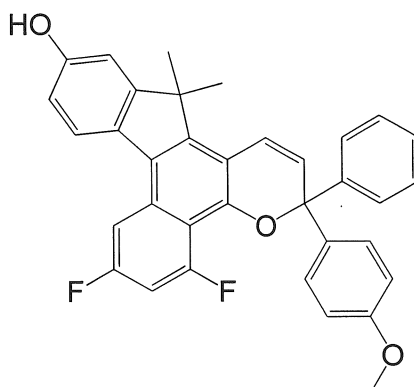
Quy trình nêu trong ví dụ 19 được tuân theo ngoại trừ sản phẩm thu được từ bước 1 nêu trên được sử dụng thay cho sản phẩm thu được từ ví dụ 17 để thu được chất rắn mà phép phân tích NMR cho thấy cấu trúc phù hợp với 3-(4-butoxyphenyl)-3-(4-

metoxyphenyl)-5-methoxy-7-flo-11-(5-methylthiophen-2-yl)-13,13-dimethyl-3H,13H-indeno[2',3':3,4]naphtho[1,2-b]pyran có công thức minh họa sau:



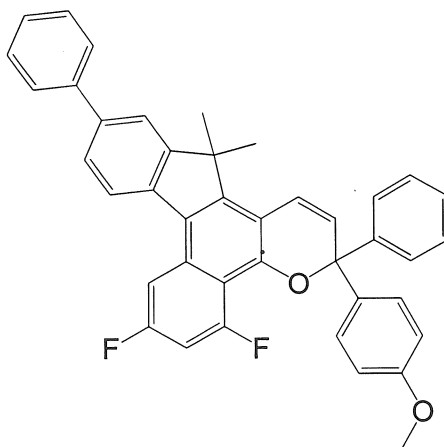
Ví dụ 25

Quy trình từ bước 2 của ví dụ 23 được tuân theo ngoại trừ 1-phenyl-1-(4-methoxyphenyl)prop-2-yn-1-ol được sử dụng thay cho 1-(4-butoxyphenyl)-1-(4-methoxyphenyl)prop-2-yn-1-ol. NMR của sản phẩm phân cực cao hơn cho thấy cấu trúc phù hợp với 3-phenyl-3-(4-methoxyphenyl)-5,7-difluoro-11-hydroxy-13,13-dimethyl-3H,13H-indeno[2',3':3,4]naphtho[1,2-b]pyran có công thức minh họa sau:



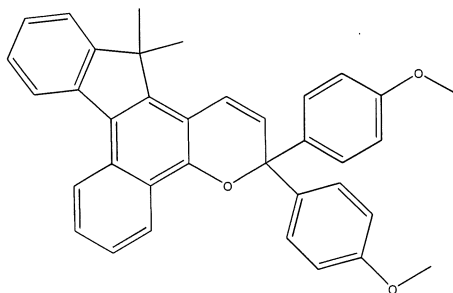
Ví dụ 26

Quy trình từ bước 1 của ví dụ 24 được tuân theo ngoại trừ sản phẩm thu được từ ví dụ 25 được sử dụng thay cho sản phẩm thu được từ ví dụ 24 và axit phenyl boric được sử dụng thay cho este của methylthiophen-2-axit boric pinacol để thu được sản phẩm rắn. Phép phân tích NMR của sản phẩm cho thấy cấu trúc phù hợp với 3-phenyl-3-(4-methoxyphenyl)-5,7-difluoro-11-phenyl-13,13-dimethyl-3H,13H-indeno[2',3':3,4]naphtho[1,2-b]pyran có công thức minh họa sau:



Ví dụ so sánh 1 (CE-1)

Điều chế CE-1 theo bản mô tả của bằng độc quyền sáng chế Mỹ số 5,645,767 mà các phần được đề cập được kết hợp ở đây bằng cách viện dẫn, và được báo cáo là 3,3-bis-(4-metoxypheyl)-13,13-dimetyl-3H,13H-indeno[2',3':3,4]naphto[1,2-b]pyran có công thức minh họa sau:



Ví dụ so sánh 2 (CE-2)

Bước 1

Hòa tan anhydrit maleic (36g) trong cumen (300mL) trong bình đáy tròn có ba cổ dung tích (500mL) được trang bị bộ phận ngưng tụ, sau đó là bổ sung tert-butyl peroxit (3-4mL). Gia nhiệt hỗn hợp thu được đến hồi lưu và duy trì hồi lưu qua đêm. Loại bỏ dung môi trong chân không để thu được dầu màu nâu đậm đặc (75g) chứa axit 2-(2-phenylpropan-2-yl)succinic mà được sử dụng cho bước tiếp theo mà không cần tinh chế.

Bước 2

Hòa tan sản phẩm thu được từ bước 1 (45g) trong xylen (500mL) trong bình đáy tròn có ba cổ dung tích 1L được trang bị nắp Dean-Stark và bộ phận ngưng tụ, sau đó là bổ sung axit dodexyl benzen sulphonic (5,9g). Gia nhiệt hỗn hợp thu được đến hồi lưu và duy trì hồi lưu qua đêm. Loại bỏ dung môi trong chân không để thu được dầu màu nâu dày (49g) mà được sử dụng cho bước tiếp theo mà không cần tinh chế.

Bước 3

Hòa tan 3-(2-Phenylpropan-2-yl)dihydrofuran-2,5-dion (29g) trong diclometan (300mL) trong bình đáy tròn có ba cổ dung tích 1L. Làm mát hỗn hợp thu được xuống 0-10°C. Bổ sung từ từ AlCl_3 khan (39g) vào hỗn hợp trong 30 phút. Sau ba giờ, tắt phản ứng bằng cách rót vào nước đá (200mL) và axit hóa bằng HCl (37%, 25g). Shiết sản phẩm bằng etyl axetat hai lần (2 x 100mL). Kết hợp lớp hữu cơ được thu hồi, làm khan trên MgSO_4 khan và cô đặc trong chân không để thu được sản phẩm (30g). Sản phẩm được tinh chế bằng sắc ký cột sử dụng làm dung môi rửa giải, hexan/ EtOAc , 3/1, thể tích/thể tích thu được 6g sản phẩm mong muốn. Phép phân tích NMR sản phẩm cho thấy cấu trúc phù hợp với axit 2- (1,1-dimetyl-3-oxo-2,3-dihydro-1H-inden-2-yl)axetic.

Bước 4

Sản phẩm thu được từ bước 3 (8g), được hòa tan trong THF khan (100mL) bình đáy tròn ba cổ 500mL trong nitơ. Làm mát hỗn hợp 0°C. Thuốc thử Grignard, 3-clophenyl magie bromua (dung dịch 1M trong dietyl ete, 200mL), bổ sung từ từ vào hỗn hợp tại 0-10°C. Hoàn thành bổ sung trong 20 phút và phản ứng được khuấy tại nhiệt độ trong phòng trong hai giờ. Gia tăng phản ứng bằng cách rót vào nước đá (500mL) và axit hóa bằng axit clohydric (37%, 25g). Gia nhiệt hỗn hợp đến 50-55°C và được khuấy tại nhiệt độ đó trong 1 giờ. Sản phẩm được chiết bằng EtOAc hai lần (2 x 100mL). Lớp hữu cơ được thu hồi được kết hợp, làm khan trên MgSO_4 khan và cô đặc trong chân không để thu được sản phẩm (23g) mà được sử dụng cho bước tiếp theo mà không cần tinh chế.

Bước 5

Sản phẩm thu được từ bước 4 (23g) được hòa tan trong anhydrit axetic (300mL) trong bình ba cổ 500ml được trang bị bộ phận ngưng tụ. Gia nhiệt hỗn hợp đến hồi lưu và giữ hồi lưu trong 8 giờ. Dung môi được tách loại để tạo ra dầu (21g) mà chứa 2-clo-7,7-dimetyl-7H-benzo[c]florene-5-yl axetat mà được sử dụng cho bước tiếp theo mà không cần tinh chế.

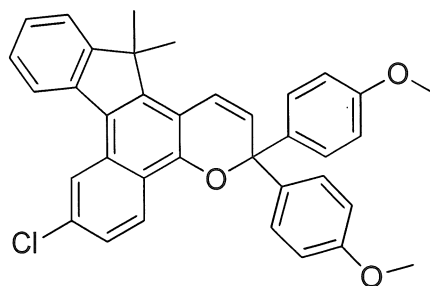
Bước 6

Sản phẩm thu được từ bước 5 (21g), được hòa tan trong metanol (100mL) trong bình ba cổ 250mL được trang bị bộ phận ngưng tụ, sau đó là bổ sung HCl (37%, 2mL). Gia nhiệt hỗn hợp đến hồi lưu và giữ hồi lưu trong một giờ. Dung môi được làm khô trong chân không để thu được sản phẩm (18g) chứa 2-clo-7,7-dimetyl-7H-benzo[c]florene-5-ol.

Bước 7

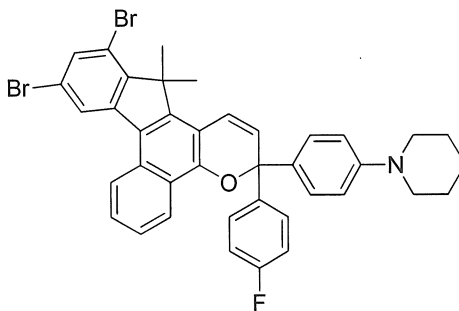
Sản phẩm thu được từ bước 6 (4,8g), được hòa tan trong diclometan (150mL) bình ba cổ 100ml đáy tròn, sau đó là bổ sung axit p-toluensulfonic monohydrat (0,4g). 1,1-Bis (4-metoxyphenyl)-2-propyn-1-ol (3,8g) được bổ sung vào hỗn hợp phản ứng từ từ.

Khuấy hỗn hợp tại nhiệt độ trong phòng. Sau khi một giờ, bổ sung thêm 1,1-bis (4-metoxypheyl)-2-propyn-1-ol, (0,4g) vào hỗn hợp phản ứng. Sau khi khuấy trong hai giờ, gia tăng phản ứng bằng cách bổ sung NaHCO_3 chứa nước bão hòa (100mL). Thu lớp hữu cơ thu được và làm khan trên MgSO_4 khan. Lớp hữu cơ cô đặc trong chân không để thu được sản phẩm (8,7g). Sản phẩm được tinh chế bằng sắc ký cột sử dụng silicagel và làm dung môi rửa giải, hỗn hợp gồm hexan/EtOAc, (v/v, 4/1) để thu được 2g sản phẩm. Tạo bột sản phẩm trong chân không và cạo bằng que trộn để tạo ra vật liệu rắn. Chất rắn được tạo bột nhão trong metanol (30mL), lọc và rửa bằng metanol (2 x 20mL) để tạo ra sản phẩm màu hơi xám (1,4g). Phép phân tích NMR của sản phẩm cho thấy cấu trúc phù hợp với 3,3-bis-(4-metoxypheyl)-7-clo-13,13-dimetyl-3H,13H-indeno[2',3':3,4]naphto[1,2-b]pyran có công thức minh họa sau:



Ví dụ so sánh 3 (CE-3)

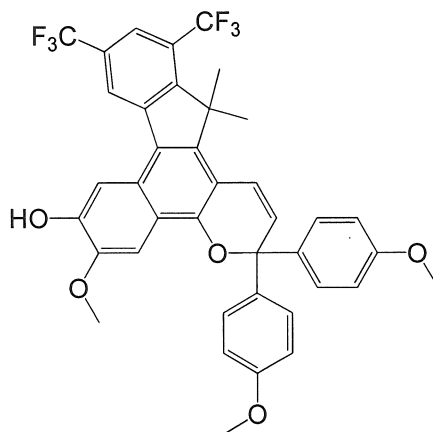
CE-3 được điều chế theo phần mô tả sau đây của ví dụ 8 trong công bố đơn Mỹ số 13/313178 nộp ngày 7 tháng 12, 2011, mà các phần được đề cập được kết hợp bằng cách tham chiếu ở đây, và được báo cáo là 3- (4-flophenyl)-3- (4- (piperidin-1-yl)phenyl)-10,12-dibromo-13,13-dimetyl-3H,13H-indeno[2',3':3,4]naphto[1,2-b]pyran có công thức minh họa sau:



Ví dụ so sánh 4 (CE-4)

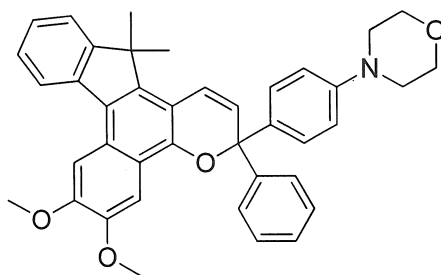
Quy trình của bước 7 của ví dụ 1 được tuân theo ngoại trừ sản phẩm thu được từ bước 6 của ví dụ 5 được sử dụng thay cho sản phẩm thu được từ bước 6 của ví dụ 1 và dung môi metylen clorua và metanol được sử dụng để tái kết tinh. Phép phân tích NMR cho thấy sản phẩm có cấu trúc phù hợp với 3,3-bis(4-metoxypheyl)-6-metox-7-

hydroxy-10,12-di(triflometyl)-13,13-dimetyl-3H,13H-indeno[2',3':3,4]naphto[1,2-b]pyran được thể hiện trong công thức minh họa sau:



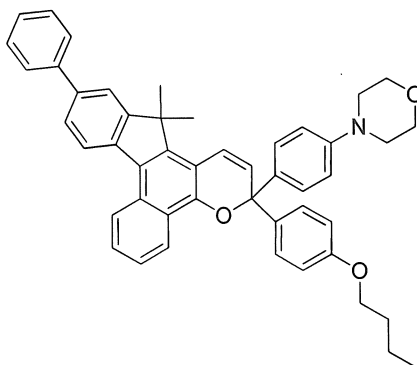
Ví dụ so sánh 5 (CE-5)

CE-5 được điều chế theo phần mô tả dưới đây nêu trong bằng độc quyền sáng chế Mỹ số 5,645,767, mà các phần được kết hợp vào đây bằng cách viện dẫn, và được báo cáo là 3-phenyl-3-(4-morpholinophenyl)-6,7-dimetoxy-13,13-dimetyl-3H,13H-indeno[2',3':3,4]naphto[1,2-b]pyran có công thức minh họa sau:



Ví dụ so sánh 6 (CE-6)

CE-6 được điều chế theo phần mô tả dưới đây nêu trong bằng công bố đơn sáng chế Mỹ số 2006/228,557A1, mà các phần được kết hợp vào đây bằng cách viện dẫn, và được báo cáo là 3-(4-butoxyphenyl)-3-(4-morpholinophenyl)-11-phenyl-13,13-dimetyl-3H,13H-indeno[2,1-f]naphto[1,2-b]pyran có công thức minh họa sau:



Ví dụ so sánh 7 (CE-7)

Bước 1

Bổ sung dung dịch anhydrit triflometansulfonic (7,2g, 26 mmol) trong CH_2Cl_2 (10mL) từng giọt tại 0 °C trong khoảng 15 phút vào bình phản ứng chứa dung dịch pyridin (13mL) của 7,7-dimetyl-7H-benzo[c]florein-5-ol (3,5 g, 13 mmol). Khuấy hỗn hợp phản ứng tại nhiệt độ trong phòng trong 2 giờ. Sau khi loại bỏ dung môi, phần còn lại được rót vào nước và được chiết bằng ete. Làm bay hơi phần chiết ete để thu được sản phẩm 5,28g.

Bước 2

Bổ sung iodua monobromua (2,1g) trong axit axetic băng (8mL) vào bình phản ứng chứa dung dịch 3,37g của sản phẩm thu được từ bước 1 trong 15mL axit axetic đóng băng mà được giữ mát trong bồn nước đá. Cho phép phản ứng thực hiện trong một giờ mà loại bỏ hydro bromua nhiều nhất có thể khỏi bình bằng cách quạt gió nhẹ. Hỗn hợp được rót vào 2% trọng lượng dung dịch natri bisulfite (50mL). Dung dịch huyền phù đặc natri bicarbonat bão hòa sau đó được bổ sung và dung dịch được chiết bằng CH_2Cl_2 . Sản phẩm thu được sau khi loại bỏ dung môi và được sử dụng trực tiếp trong bước tiếp theo.

Bước 3

Bổ sung etanol (25mL) và NaOH (1,1g, 26 mmol) vào bình phản ứng chứa sản phẩm thu được từ bước 2. Hồi lưu hỗn hợp trong 6 giờ. Etanol được loại bỏ bằng cách bay hơi chân không và sau đó bổ sung huyền phù đặc natri bicarbonat bão hòa và chiết hỗn hợp thu được bằng etyl axetat. Sản phẩm được thu hồi (1,8g) chứa 7,7-dimetyl-9-bromo-7H-benzo[c]florein-5-ol và được sử dụng trực tiếp trong bước tiếp theo.

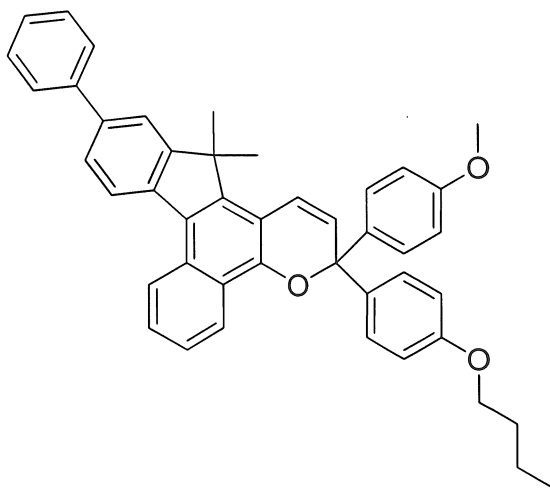
Bước 4

Sản phẩm thu được từ bước 3 (7,7g) và axit phenyl boric (3,5g) được bổ sung vào dung dịch chứa dimetoxietan (100mL) và nước (50mL) trong bình ba cổ 250mL đầy tròn, sau đó là bổ sung Na_2CO_3 (5,1g). Dung dịch thu được sủi bọt bằng nitơ trong 10 phút và sau đó chất xúc tác, tetrakis(triphenylphosphin) paladi (0,8g), được bổ sung vào hỗn hợp phản ứng. Hỗn hợp phản ứng thu được được gia nhiệt đến nhiệt độ hồi lưu trong môi trường nitơ. Theo dõi phản ứng bằng phép phân tích sắc ký lớp mỏng (TLC) đến khi kết thúc phản ứng; hỗn hợp phản ứng được làm mát xuống nhiệt độ trong phòng và được làm dừng bằng cách bổ sung nước (30mL). Độ pH của hỗn hợp phản ứng được điều chỉnh từ 5 đến 6 bằng cách bổ sung từ từ axit clohydric (37%, 9,5g). Sản phẩm được

chiết bằng etyl axetat (2 x 50mL). Lớp hữu cơ được thu hồi, tổ hợp, làm khô trên sulfat natri khan, và cô đặc bằng cách bay hơi quay để thu được sản phẩm (11g). Sản phẩm được tạo bột nhão trong hỗn hợp gồm hexan và etyl axetat (50mL, hexan/etyl axetat, v/v, 9/1). Lọc sản phẩm và rửa bằng hỗn hợp gồm hexan và etyl axetat (hexan/etyl axetat, v/v, 9/1) ba lần (3 x 20mL) để tạo ra chất rắn hơi vàng chứa 7,7-dimetyl-9-phenyl-7H-benzo[c]florene-5-ol (8g).

Bước 5

Sản phẩm thu được từ bước 4 (2,0g), được hòa tan trong diclometan (70mL) bình phản ứng ba cổ 250ml, sau đó là bổ sung axit p-toluensulfonic (0,3g). Sau đó 1-(4-metoxyphenyl)-1-(4-butoxyphenyl)-2-propyn-1-ol (1,6g) được bổ sung vào hỗn hợp phản ứng. Phản ứng được khuấy tại nhiệt độ trong phòng. Hai giờ sau đó, axit trifloaxetic (1mL) được bổ sung vào hỗn hợp phản ứng. Bổ sung thêm 1-(4-metoxyphenyl)-1-(4-butoxyphenyl)-2-propyn-1-ol (0,15g) vào hỗn hợp phản ứng. Hoàn thành phản ứng sau hai giờ nữa. Bổ sung NaHCO₃ chứa nước bão hòa (20mL) vào hỗn hợp phản ứng. Nó được khuấy trong 30 phút. Sản phẩm được chiết bằng diclometan (2 x 30mL). Kết hợp lớp hữu cơ được thu hồi, làm khan trên MgSO₄ khan, và cô đặc trong chân không để thu được sản phẩm (2,9g). Vật liệu này được tinh chế bằng sắc ký cột (silicagel, 85% hexan và 15% etyl axetat làm dung môi rửa giải). Các phân đoạn chứa sản phẩm được kết hợp, quay, và làm khô trong chân không để tạo ra chất rắn. Chất rắn sau đó được tạo bột nhão trong metanol (20mL). Lọc sản phẩm và rửa bằng metanol (3 x 15mL) để thu được sản phẩm (2,3g). Phổ NMR thể hiện cấu trúc phù hợp với 3-(4-metoxyphenyl)-3-(4-butoxyphenyl)-11-phenyl-13,13-dimetyl-3H,13H-indeno[2',3':3,4]naphto[1,2-b]pyran được thể hiện trong công thức minh họa sau:



Phần 2 – Thử nghiệm tính chất đổi màu theo ánh sáng

Phần 2A – Chuẩn bị mẫu thử hình vuông

Thử nghiệm được thực hiện với hợp chất được mô tả trong ví dụ 1-22, 24 và 26 và CE 1-7 theo cách sau. Lượng hợp chất được tính toán để thu được dung dịch $1,5 \times 10^{-3}$ mol bổ sung vào bình chứa 50 gam hỗn hợp monome gồm 4 phần bisphenol A dimetacrylat được etoxylat hóa (BPA 2EO DMA), 1 phần poly(etylen glycol) 600 dimetacrylat, và 0,033 phần trăm theo trọng lượng 2,2'-azobis(2-metyl propionitril) (AIBN). Mỗi hợp chất được hòa tan vào hỗn hợp monome bằng cách khuấy và gia nhiệt nhẹ, nếu cần thiết. Sau khi thu được dung dịch sáng, mẫu được khử khí trong lò chân không trong 5-10 phút tại 25 torr (133,322 Pa). Sử dụng bơm, mẫu được rót vào khuôn tấm phẳng có kích thước trong $2,2\text{mm} \pm 0,3\text{mm} \times 6\text{inch} (15,24\text{cm}) \times 6\text{inch} (15,24\text{cm})$. Khuôn được bịt kín và được đặt trong dòng khí nằm ngang, lò có thể đặt chương trình để nâng nhiệt độ từ 40°C đến 95°C trong 5 giờ, giữ nhiệt độ tại 95°C trong 3 giờ, giảm dần nhiệt độ xuống 60°C trong khoảng thời gian 2 giờ và sau đó giữ tại 60°C trong 16 giờ. Sau khi lưu hóa, khuôn được mở, và tấm polyme được cắt thành mẫu thử hình vuông 2inch (5,1cm) sử dụng cưa có lưỡi kim cương.

Phần 2B – Thử nghiệm phản ứng

Trước khi thử nghiệm phản ứng trên bàn thí nghiệm quang học, mẫu hình vuông thử nghiệm đổi màu theo ánh sáng từ Phần 2A được tiếp xúc với ánh sáng tử ngoại có bước sóng 365nm trong khoảng 15 phút để làm cho vật liệu đổi màu theo ánh sáng chuyển đổi từ dạng ở trạng thái cơ bản sang dạng ở trạng thái được hoạt hóa, và sau đó được đặt trong lò 75°C trong khoảng 15 phút để cho phép vật liệu đổi màu theo ánh sáng trở lại dạng ở trạng thái cơ bản. Mẫu thử nghiệm hình vuông sau đó được làm mát xuống nhiệt độ trong phòng, được tiếp xúc với ánh sáng huỳnh quang trong phòng trong ít nhất 2 giờ, và sau đó được che đậy (tức là, trong môi trường tối) trong ít nhất 2 giờ trước khi thử nghiệm trên bàn thí nghiệm quang học được duy trì tại $73^{\circ}\text{F} (23^{\circ}\text{C})$. Bàn thí nghiệm quang học được lắp bộ phận lọc ánh sáng đi qua Schott 3mm KG-2 band, bộ phận lọc mật độ trung tính và đèn hồ quang xenon 300 oát Newport Model# 67005 có nguồn công suất Model# 69911 kết hợp với thiết bị bấm giờ/ tiếp xúc kỹ thuật số Newport Model 689456 được sử dụng để kiểm soát cường độ của chùm bức xạ được sử dụng để kích hoạt mẫu. Uniblitz model# CS25S3ZM0 có bộ điều khiển model# VMM-D3) máy tính tốc độ

cao kiểm soát màn chắn, kính ngưng tụ silic được ngưng tụ để chuẩn trực chùm tia của chùm đèn hoạt hóa này qua khoang mẫu bồn nước thạch anh thủy tinh.

Tùy chỉnh thực hiện nguồn sáng băng thông rộng để giám sát phép đo phản ứng hướng qua mẫu đến mức mà góc giữa nguồn hoạt hóa và chùm giám sát là 30 độ với mẫu được đặt vuông góc với chùm giám sát này. Nguồn sáng chùm băng thông rộng thu được bằng cách thu và tổ hợp ánh sáng được lọc riêng rẽ từ đèn halogen vonfram 100 W (được điều khiển bằng nguồn công suất điện áp cố định Lambda UP60-14) có đầu chia, cáp quang học sợi tách đôi để tăng cường mật độ bước sóng ngắn. Sau khi đi qua mẫu, ánh sáng giám sát này được tái tập trung vào khối cầu hợp nhất 2inch và dẫn vào quang phổ kế Ocean Optics S2000 bằng cáp quang học sợi. Phần mềm độc quyền Ocean Optics SpectraSuite và PPG được sử dụng để đo phản ứng và kiểm soát vận hành bản thí nghiệm quang học.

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

Việc thay đổi mật độ quang học bảo hòa đối với mỗi mẫu thử nghiệm được xác định bằng cách mở màn chắn từ đèn xenon và đo hệ số truyền sau khi tiếp xúc mảnh thử nghiệm với bức xạ tử ngoại bước sóng A 3W/m² trong 30 phút. Việc thay đổi mật độ quang học bảo hòa được tính toán sử dụng công thức: $\Delta OD = \log (\%T_b/\%T_a)$, trong đó $\%T_b$ là phần trăm hệ số truyền trong trạng thái mất màu, $\%T_a$ là phần trăm hệ số truyền trong trạng thái được hoạt hóa ở cả $\lambda_{\text{max-vis}}$ và logarit M cơ bản là đến 10. Chu kỳ mất màu (" $T_{1/2}$ ") hoặc tỷ lệ mất màu là khoảng thời gian tính bằng giây đối với sự hấp thụ của dạng ở trạng thái được hoạt hóa của vật liệu đổi màu theo ánh sáng trong mẫu thử nghiệm hình vuông để đạt được một nửa ΔOD tại giá trị bảo hòa tại nhiệt độ trong phòng (23°C), sau khi loại bỏ của nguồn ánh sáng hoạt hóa. Mật độ ($\Delta OD/\text{Phút}$) là phép đo mẫu tối màu nhanh đến đâu và được tính toán bằng phương trình $\Delta OD_{\text{sen}} = \Delta OD_{5\text{min}} \times 12$.

Hợp chất của ví dụ 5 và 10 và ví dụ so sánh 4 và 5 thể hiện độ hấp thụ kép cao nhất trong phổ khả kiến (lamđã có thể nhìn thấy tối đa) trong vùng màu sắc riêng biệt trong mỗi lamđã có thể nhìn thấy tối đa, tương ứng với mật độ quang học ($\Delta OD/\text{Phút}$, và ΔOD bảo hòa) cũng như chu kỳ mất màu được lập bảng trong bảng 1 đối với hai nhóm (A và B) của sự hấp thụ cao nhất.

Các kết quả được liệt kê trong bảng I. Ví dụ so sánh 1 và 2 giống nhau ở cấu trúc và nên được so sánh với ví dụ 1 và 2. Ví dụ so sánh 3 tương tự về cấu trúc và nên được so sánh với ví dụ 4. Ví dụ so sánh 4 tương tự về cấu trúc và nên được so sánh với ví dụ 5. Ví dụ so sánh 5 tương tự về cấu trúc và nên được so sánh với ví dụ 10. Ví dụ so sánh 6 tương tự về cấu trúc và nên được so sánh với ví dụ 12. Ví dụ so sánh 7 tương tự về cấu trúc và nên được so sánh với ví dụ 13. Trong mỗi so sánh, hợp chất ví dụ biểu lộ tốc độ mất màu nhanh hơn bằng cách làm giảm số giây và/hoặc màu sắc tối hơn biểu lộ bằng cách làm tăng số mật độ và ΔOD tại giá trị bão hòa.

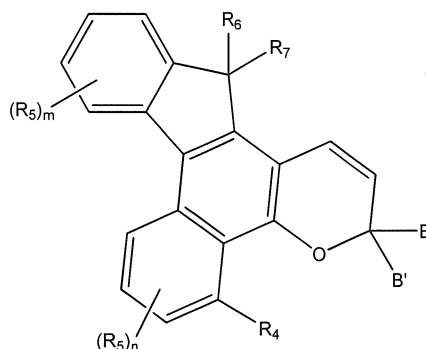
Bảng 1 Kết quả thể hiện sự đổi màu theo ánh sáng

Ví dụ số	$\lambda_{\text{max-vis}}$ (nm)	Mật độ (Δ OD/Phút)	Δ OD bão hòa	T $_{1/2}$ (giây)
1	563	0,69	0,53	46
2	559	0,77	0,61	50
3	560	0,54	0,26	22
4	603	0,33	0,18	28
5A	441	0,63	0,48	61
5B	532	0,83	0,67	62
6	519	0,78	0,97	135
7	533	0,79	0,69	64
8	527	0,50	0,18	14
9	526	0,44	0,17	15
10A	471	0,43	1,30	514
10B	558	0,68	2,23	429
11	561	0,68	0,80	96
12	571	0,91	2,06	459
13	546	0,99	2,16	608
14	566	0,52	0,65	92
15	572	0,67	0,97	175
16	546	0,61	1,42	498
17	558	0,74	1,42	275
18	572	0,71	0,93	105
19	542	0,70	2,05	1755
20	523	0,73	1,54	>2000
21	541	0,71	1,28	491
22	551	0,53	1,29	696
23	---	---	---	---
24	556	0,91	1,49	454
25	---	---	---	---
26	552	0,73	1,11	164
CE-1	558	0,67	0,86	121
CE-2	561	0,59	0,55	61
CE-3	608	0,41	0,29	37
CE-4A	457	0,45	0,46	60
CE-4B	572	0,26	0,28	60
CE-5A	484	0,40	1,24	471
CE-5B	594	0,38	1,16	470
CE-6	598	0,56	0,69	103
CE-7	572	0,62	0,83	134

Sáng chế được mô tả liên quan đến các nội dung chi tiết cụ thể của các phương án cụ thể của nó. Không được dự định các nội dung chi tiết này làm giới hạn phạm vi của sáng chế ngoại trừ trong phạm vi của yêu cầu bảo hộ đi kèm.

YÊU CẦU BẢO HỘ

1. Hợp chất có công thức III:



công thức III

trong đó:

R₄ được chọn từ hydroxy, halogen, alkyl tùy ý được thế, alkenyl tùy ý được thế, alkynyl tùy ý được thế, aryl tùy ý được thế, heteroaryl tùy ý được thế, alkoxy tùy ý được thế, xyano, nitro, alkoxycarbonyl, aminocarbonyl, carboxy, amino tùy ý được thế, carbamidyl, ureido, thioureido, silyl, -SH, siloxy, sulfanyl, và azido;

R₅, mỗi lần xuất hiện, độc lập được chọn từ nhóm đối xứng hoặc bất đối xứng được chọn từ formyl, alkylcarbonyl, alkoxycarbonyl, aminocarbonyl, arylcarbonyl, aryloxy carbonyl, aminocarbonyloxy, alkoxycarbonylamino, aryloxy carbonylamino, axit boric, este của axit boric, xycloalkoxycarbonylamino, heteroxycloalkyloxy carbonylamino, heteroaryloxy carbonylamino, alkyl tùy ý được thế, alkenyl tùy ý được thế, alkynyl tùy ý được thế, halogen, xycloalkyl tùy ý được thế, aryl tùy ý được thế, heteroaryl tùy ý được thế, alkoxy tùy ý được thế, heteroalkyl tùy ý được thế, heteroxycloalkyl tùy ý được thế, và amino tùy ý được thế;

m là số nguyên nằm trong khoảng từ 0 đến 4;

n là số nguyên nằm trong khoảng từ 0 đến 3;

mỗi R₆ và R₇ độc lập được chọn từ hydro, hydroxy và nhóm đối xứng hoặc bất đối xứng được chọn từ heteroalkyl tùy ý được thế, alkyl tùy ý được thế, alkenyl tùy ý được thế, alkynyl tùy ý được thế, aryl tùy ý được thế, heteroaryl tùy ý được thế, xycloalkyl tùy ý được thế, heteroxycloalkyl tùy ý được thế, halogen, amino tùy ý được thế, carboxy, alkylcarbonyl, alkoxycarbonyl, alkoxy tùy ý được thế, và aminocarbonyl, hoặc R₆ và R₇ có thể cùng với nguyên tử xen giữa bất kỳ để tạo ra nhóm được chọn từ oxo, xycloalkyl tùy ý được thế, và heteroxycloalkyl tùy ý được thế; và

mỗi B và B' độc lập được chọn từ hydro, halogen, và nhóm đối xứng hoặc bất đối xứng được chọn từ metaloxenyl, alkyl tùy ý được thế, alkenyl tùy ý được thế, alkynyl tùy ý được thế, heteroalkyl tùy ý được thế, alkoxy tùy ý được thế, aryl tùy ý được thế, heteroaryl tùy ý được thế, heteroxycloalkyl tùy ý được thế, và xycloalkyl tùy ý được thế, hoặc trong đó B và B' cùng với nguyên tử xen giữa bất kỳ để tạo ra nhóm được chọn từ xycloalkyl tùy ý được thế và heteroxycloalkyl tùy ý được thế.

2. Hợp chất theo điểm 1, trong đó R₄ được chọn từ clo, flo, bromo, metyl, etyl, phenyl, perfloalkoxy, và perfloalkyl,

R₅, mỗi lần xuất hiện, độc lập được chọn từ alkylcacbonyl, alkoxycacbonyl, aminocacbonyl, alkyl tùy ý được thế, este của axit boric, halogen, xycloalkyl tùy ý được thế, aryl tùy ý được thế, alkoxy tùy ý được thế, heteroxycloalkyl tùy ý được thế và amino tùy ý được thế;

mỗi m và n độc lập là số nguyên được chọn nằm trong khoảng từ 0 đến 2;

mỗi R₆ và R₇ độc lập được chọn từ hydro, hydroxy, và nhóm bất đối xứng được chọn từ heteroalkyl tùy ý được thế, alkyl tùy ý được thế, aryl tùy ý được thế, xycloalkyl tùy ý được thế, halogen, carboxy, alkylcacbonyl, alkoxycacbonyl, alkoxy tùy ý được thế, và aminocacbonyl hoặc R₆ và R₇ có thể cùng với nguyên tử xen giữa bất kỳ để tạo ra nhóm được chọn từ oxo và xycloalkyl tùy ý được thế; và

mỗi B và B' độc lập được chọn từ hydro, nhóm bất đối xứng được chọn từ alkyl tùy ý được thế, alkenyl tùy ý được thế, aryl tùy ý được thế, heteroaryl tùy ý được thế, và xycloalkyl tùy ý được thế, hoặc B và B' cùng với nguyên tử xen giữa bất kỳ để tạo ra nhóm được chọn từ xycloalkyl tùy ý được thế.

3. Hợp chất theo điểm 2, trong đó R₄ được chọn từ clo, flo, bromo, và triflometyl;

R₅, mỗi lần xuất hiện, độc lập được chọn từ metyl, etyl, bromo, clo, flo, metoxy, etoxy và CF₃;

mỗi R₆ và R₇ độc lập được chọn từ metyl, etyl, propyl và butyl; và

mỗi B và B' độc lập được chọn từ phenyl được thế bằng một hoặc nhiều nhóm độc lập được chọn từ aryl, heteroaryl, heteroxycloalkyl, alkyl, alkenyl, alkynyl, alkoxy, halogen, amino, alkylcacbonyl, carboxy, và alkoxycacbonyl.

4. Hợp chất theo điểm 1, trong đó hợp chất này được chọn từ:

3,3-bis(4-metoxyphenyl)-5,7-dibromo-13,13-dimetyl-3H,13H-indeno[2',3':3,4]naphto[1,2-b]pyran;

3,3-bis(4-metoxyphenyl)-5,7-diclo-13,13-dimetyl-3H,13H-indeno[2',3':3,4]naphto[1,2-b]pyran;

3-(4-butoxyphenyl)-3-(4-metoxyphenyl)-5,7-dibromo-11-triflometyl-13,13-dimetyl-3H,13H-indeno[2',3':3,4]naphto[1,2-b]pyran;

3-(4-flophenyl)-3-(4-(N-piperidiny)phenyl) 5,7-diflo-10,12-dibromo-13,13-dimetyl-3H,13H-indeno[2',3':3,4]naphto[1,2-b]pyran;

3,3-bis(4-metoxyphenyl)-5-clo-6-metoxy-7-hydroxy-10,12-di(triflometyl)-13,13-dimetyl-3H,13H-indeno[2',3':3,4]naphto[1,2-b]pyran;

3-(4-butoxyphenyl)-3-phenyl-5-clo-6-metoxy-7-hydroxy-10,12-di(triflometyl)-13,13-dimetyl-3H,13H-indeno[2',3':3,4]naphto[1,2-b]pyran;

3,3-bis(4-butoxyphenyl)-5-clo-6-metoxy-7-hydroxy-10,12-di(triflometyl)-13,13-dimetyl-3H,13H-indeno[2',3':3,4]naphto[1,2-b]pyran;

3,3-bis(4-flophenyl)-5,7-di(triflometyl)-12-bromo-13,13-dimetyl-3H,13H-indeno[2',3':3,4]naphto[1,2-b]pyran;

3,3-bis(4-flophenyl)-5,7-di(triflometyl)-10-bromo-13,13-dimetyl-3H,13H-indeno[2',3':3,4]naphto[1,2-b]pyran

3-phenyl-3-(4-morpholinophenyl)-5,6,7-trimetoxy-13,13-dimetyl-3H,13H-indeno[2,1-f]naphto[1,2-b]pyran;

3-phenyl-3-(4-morpholinophenyl)-5,6,7-trimetoxy-10,12-di(triflometyl)-13,13-dimetyl-3H,13H-indeno[2,1-f]naphto[1,2-b]pyran;

3-(4-metoxyphenyl)-3-(4-morpholinophenyl)-5-metoxy-11-phenyl-13,13-dimetyl-3H,13H-indeno[2,1-f]naphto[1,2-b]pyran;

3,3-bis-(4-metoxyphenyl)-5-metoxy-11-phenyl-13,13-dimetyl-3H,13H-indeno[2',3':3,4]naphto[1,2-b]pyran;

3-(4-metoxyphenyl)-3-(4-morpholinophenyl)-5,6,7-trimetoxy-10,12-di(flo)-13,13-dimetyl-3H,13H-indeno[2,1-f]naphto[1,2-b]pyran;

3-(4-metoxyphenyl)-3-(4-morpholinophenyl)-5,6,7-trimetoxy-11-phenyl-13,13-dietyl-3H,13H-indeno[2,1-f]naphto[1,2-b]pyran;

3-(4-flophenyl)-3-phenyl-5,7-diflo-11-metoxy-13,13-dimetyl-3H,13H-indeno[2',3':3,4]naphto[1,2-b]pyran;

3-(4-metoxyphenyl)-3-phenyl-5,7-diflo-11-metoxy-13,13-dimetyl-3H,13H-indeno[2',3':3,4]naphto[1,2-b]pyran;

3-(4-butoxyphenyl)-3-(4-metoxypheyl)-5,7-diflo-11-metox-13,13-dimetyl-3H,13H-indeno[2',3':3,4]naphto[1,2-b]pyran;

3-phenyl-3-(4-metoxypheyl)-5-metox-7-flo-11-metox-13,13-dimetyl-3H,13H-indeno[2',3':3,4]naphto[1,2-b]pyran;

3-phenyl-3-(4-metoxypheyl)-5,7-dimorpholino-11-metox 13,13-dimetyl-3H,13H-indeno[2',3':3,4]naphto[1,2-b]pyran;

3-phenyl-3-(4-metoxypheyl)-5-morpholino-7-flo-11-metox-13,13-dimetyl-3H,13H-indeno[2',3':3,4]naphto[1,2-b]pyran;

3-(4-butoxyphenyl)-3-(4-metoxypheyl)-5-metox-7-flo-11-metox-13,13-dimetyl-3H,13H-indeno[2',3':3,4]naphto[1,2-b]pyran;

3-(4-butoxyphenyl)-3-(4-metoxypheyl)-5,7-diflo-11-hydroxy-13,13-dimetyl-3H,13H-indeno[2',3':3,4]naphto[1,2-b]pyran;

3-(4-butoxyphenyl)-3-(4-metoxypheyl)-5-metox-7-flo-11-(5-methythiophen-2-yl)-13,13-dimetyl-3H,13H-indeno[2',3':3,4]naphto[1,2-b]pyran;

3-phenyl-3-(4-metoxypheyl)-5,7-diflo-11-hydroxy-13,13-dimetyl-3H,13H-indeno[2',3':3,4]naphto[1,2-b]pyran; và

3-phenyl-3-(4-metoxypheyl)-5,7-diflo-11-phenyl-13,13-dimetyl-3H,13H-indeno[2',3':3,4]naphto[1,2-b]pyran.

5. Chế phẩm đổi màu theo ánh sáng chứa hợp chất theo điểm 1 đổi màu theo ánh sáng và tùy ý ít nhất một hợp chất đổi màu theo ánh sáng khác, trong đó chế phẩm này bao gồm:

- (a) hợp chất đổi màu theo ánh sáng đơn;
- (b) hỗn hợp gồm các hợp chất đổi màu theo ánh sáng;
- (c) vật liệu bao gồm ít nhất một hợp chất đổi màu theo ánh sáng;
- (d) vật liệu mà ít nhất một hợp chất đổi màu theo ánh sáng được liên kết hóa học vào đó;
- (e) vật liệu (c) hoặc (d) còn bao gồm lớp phủ để ngăn chặn một cách đáng kể sự tiếp xúc của ít nhất một hợp chất đổi màu theo ánh sáng với vật liệu bên ngoài;
- (f) polyme đổi màu theo ánh sáng; hoặc
- (g) hỗn hợp của chúng.

6. Chế phẩm đổi màu theo ánh sáng bao gồm ít nhất một hợp chất theo điểm 1 đổi màu theo ánh sáng được kết hợp vào ít nhất một phần của vật liệu hữu cơ, vật liệu hữu cơ này là vật liệu polyme, vật liệu oligome, vật liệu monome hoặc hỗn hợp hoặc tổ hợp của chúng.

7. Chế phẩm đổi màu theo ánh sáng theo điểm 6, trong đó:

a) vật liệu polyme này bao gồm vật liệu tinh thể lỏng, vật liệu tự liên kết, polycarbonat, polyamit, polyimit, poly(met)acrylat, alken đa vòng, polyuretan, poly(urea)uretan, polythiouretan, polythio(urea)uretan, polyol(allyl carbonat), xenluloza axetat, xenluloza diaxetat, xenluloza triaxetat, xenluloza axetat propionat, xenluloza axetat butyrat, polyalken, polyalkylen-vinyl axetat, poly(vinylaxetat), poly(rượu vinylic), poly(vinyl clorua), poly(vinylformal), poly(vinylaxetal), poly(vinyliden clorua), poly(etylen terephtalat), polyester, polysulfon, polyolefin, copolyme của chúng, và/hoặc hỗn hợp của chúng; hoặc

b) chế phẩm đổi màu theo ánh sáng này còn bao gồm ít nhất một chất phụ gia được chọn từ thuốc nhuộm, chất thúc đẩy quá trình liên kết, chất chống oxy hóa, chất phụ gia tăng cường động học, chất khơi mào quang hóa, chất khơi mào nhiệt, chất ức chế polyme hóa, dung môi, chất làm ổn định ánh sáng, chất làm ổn định nhiệt, chất giải phóng khuôn, chất kiểm soát lưu biến, chất làm bằng, chất loại bỏ gốc tự do, chất gel hóa và chất thúc đẩy sự kết dính; hoặc

c) chế phẩm đổi màu theo ánh sáng này chứa hỗn hợp phủ chứa vật liệu tinh thể lỏng, vật liệu tự liên kết và vật liệu tạo màng.

8. Vật dụng đổi màu theo ánh sáng bao gồm nền và hợp chất theo điểm 1 đổi màu theo ánh sáng được liên kết với ít nhất một phần của nền.

9. Vật dụng đổi màu theo ánh sáng theo điểm 8, trong đó:

a) vật dụng đổi màu theo ánh sáng bao gồm chi tiết quang học, chi tiết quang học này là ít nhất một trong số chi tiết trong nhãn khoa, tốt hơn nếu bao gồm kính hiệu chỉnh, kính không hiệu chỉnh, kính áp tròng, kính nội thị, kính lúp, kính bảo vệ, hoặc kính che mặt, bộ phận hiển thị, cửa sổ, gương, vật liệu bao gói và chi tiết tế bào tinh thể lỏng chủ động hoặc thụ động; hoặc

b) nền bao gồm vật liệu polyme và vật liệu đổi màu theo ánh sáng được kết hợp vào ít nhất một phần của vật liệu polyme, trong đó tốt hơn nếu vật liệu đổi màu theo ánh sáng được trộn với ít nhất một phần của vật liệu polyme, được liên kết với ít nhất một phần của vật liệu polyme, và/hoặc thấm vào ít nhất một phần của vật liệu polyme; hoặc

c) vật dụng đổi màu theo ánh sáng bao gồm lớp phủ hoặc màng được liên kết với ít nhất một phần của nền, lớp phủ hoặc màng này bao gồm vật liệu đổi màu theo ánh sáng, trong

đó tốt hơn nếu nền này được tạo ra từ vật liệu hữu cơ, vật liệu vô cơ, hoặc hỗn hợp của chúng.

10. Vật dụng đổi màu theo ánh sáng theo điểm 8, trong đó vật dụng này còn bao gồm ít nhất một lớp phủ bổ sung ít nhất một phần được chọn từ lớp phủ đổi màu theo ánh sáng, lớp phủ chống phản xạ, lớp phủ phân cực tuyến tính, lớp phủ chuyển tiếp, lớp phủ lót, lớp phủ kết dính, lớp phủ phản xạ, lớp phủ chống sương mù, lớp phủ ngăn oxy, lớp phủ hấp thụ ánh sáng tử ngoại, và lớp phủ bảo vệ.

11. Vật dụng đổi màu theo ánh sáng bao gồm nền;
ít nhất một phần lớp phủ của một vật liệu liên kết;
ít nhất một lớp phủ bổ sung ít nhất một phần của vật liệu tinh thể lỏng; và
ít nhất một hợp chất theo điểm 1 đổi màu theo ánh sáng.

12. Vật dụng đổi màu theo ánh sáng theo điểm 10 còn bao gồm ít nhất một chất phụ gia được chọn từ thuốc nhuộm lưỡng sắc, thuốc nhuộm không lưỡng sắc, chất thúc đẩy quá trình liên kết, chất chống oxy hóa, chất phụ gia tăng cường động học, chất khơi mào quang hóa, chất khơi mào nhiệt, chất ức chế polyme hóa, dung môi, chất làm ổn định ánh sáng, chất làm ổn định nhiệt, chất giải phóng khuôn, chất kiểm soát lưu biến, chất làm bằng, chất loại bỏ gốc tự do, chất gel hóa và chất thúc đẩy sự kết dính.

13. Vật dụng đổi màu theo ánh sáng theo điểm 11, trong đó:

- a) nền được chọn từ thủy tinh, thạch anh, và vật liệu hữu cơ polyme; hoặc
- b) ít nhất một vật liệu liên kết bao gồm mạng lưới polyme có thể định hướng bằng cách tiếp xúc với ít nhất một trong số: từ trường, điện trường, bức xạ hồng ngoại phân cực tuyến tính, bức xạ tử ngoại phân cực tuyến tính, bức xạ khả kiến phân cực tuyến tính và lực cắt; hoặc
- c) vật liệu tinh thể lỏng này là polyme tinh thể lỏng.

14. Vật dụng đổi màu theo ánh sáng theo điểm 11, trong đó vật liệu này còn bao gồm ít nhất một lớp phủ lót, lớp phủ chuyển tiếp, lớp phủ bảo vệ hoặc hỗn hợp của chúng.

15. Vật dụng đổi màu theo ánh sáng theo điểm 14, trong đó:

- a) lớp phủ chuyển tiếp bao gồm polyme acrylat; hoặc
- b) lớp phủ bảo vệ bao gồm ít nhất một dẫn xuất silixan; hoặc
- c) ít nhất một lớp phủ lót bao gồm polyuretan.