



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 107849048 B

(45) 授权公告日 2021.05.25

(21) 申请号 201680040828.7

(22) 申请日 2016.06.20

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 107849048 A

(43) 申请公布日 2018.03.27

(30) 优先权数据
15002069.1 2015.07.10 EP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日
2018.01.10

(86) PCT国际申请的申请数据
PCT/EP2016/001048 2016.06.20

(87) PCT国际申请的公布数据
W02017/008880 DE 2017.01.19

(73) 专利权人 默克专利股份有限公司
地址 德国达姆施塔特

(72) 发明人 P·克施 S·贝克 M·荣格
U·帕特瓦尔 M·菲舍

(74) 专利代理机构 中国贸促会专利商标事务所
有限公司 11038

代理人 殷骏

(51) Int.Cl.
C07D 487/04 (2006.01)
C09D 17/00 (2006.01)
C08K 5/3415 (2006.01)
G02B 5/22 (2006.01)

(56) 对比文件

CN 104011147 A, 2014.08.27

CN 1328091 A, 2001.12.26

WO 2014033582 A2, 2014.03.06

WO 2014187529 A1, 2014.11.27

CN 102989350 A, 2013.03.27

CN 1806028 A, 2006.07.19

CN 103890643 A, 2014.06.25

Gang Qian et al..Family of

Diazapentalene Chromophores and Narrow-
Band-Gap Polymers: Synthesis,

Halochromism, Halofluorism, and Visible-
Near Infrared Photodetectivity.《Chemistry
of Materials》.2012,第24卷(第12期),第2364-
2371页.

Gang Qian et al..Near-Infrared
Thermochromic Diazapentalene Dyes.
《Advanced Materials》.2012,第24卷(第12期),
第1583页Scheme 1.

Gang Qian et al..Synthesis and study
of low-bandgap polymers containing the
diazapentalene and diketopyrrolopyrrole
chromophores for potential use in solar
cells and near-infrared photodetectors.
《Journal of Materials Chemistry》.2012,第
22卷(第25期),第12868页左栏Scheme 1.

审查员 董静楠

权利要求书2页 说明书21页

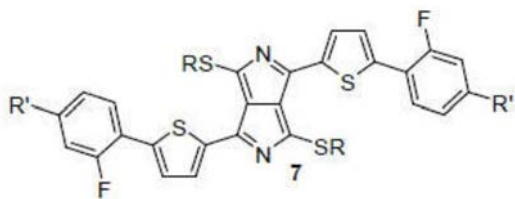
(54) 发明名称

二硫代烷基吡咯并吡咯及其作为染料的应用

(57) 摘要

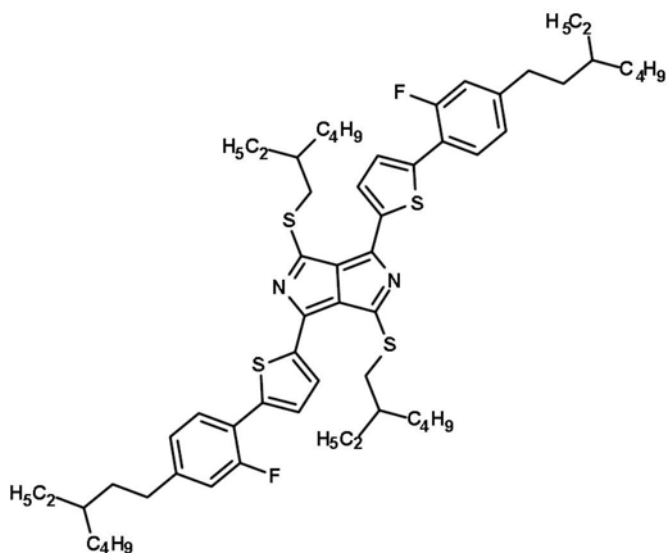
本发明涉及具有二色性质的新二硫代吡咯
并吡咯衍生物,其在液晶主体中溶解状态下具有
非常高的耐光性。

1. 式 (7) 的二硫代吡咯并吡咯衍生物



其中R和R'彼此独立地是线性或分支的、任选卤代的、具有1至20个碳原子的烷基。

2. 根据权利要求1的二硫代吡咯并吡咯衍生物,其特征在于,其是



3. 混合物,其包含

- (a) 至少一种如权利要求1所示的式 (7) 的二硫代吡咯并吡咯衍生物,和
- (b1) 至少一种液晶化合物,和/或
- (b2) 至少一种手性掺杂剂,和/或
- (b3) 至少一种稳定剂,和/或
- (b4) 至少一种同样是二色性的但不同于式 (7) 的染料。

4. 根据权利要求1或2的二硫代吡咯并吡咯衍生物在用于调节入室光线的装置中的用途。

5. 用于调节入室光线的装置,其具有包含根据权利要求1或2的二硫代吡咯并吡咯衍生物。

6. 根据权利要求5的装置,其特征在于包含以下层顺序:

基层;

导电性透明层;

取向层;

具有包含式 (7) 二硫代吡咯并吡咯衍生物的切换层;

取向层;

导电性透明层;

基层。

7. 包含根据权利要求5或6的装置的窗户。
8. 根据权利要求1或2的二硫代吡咯并吡咯衍生物用作为电子部件中的半导体或敏化剂的用途。
9. 根据权利要求8的用途,其特征在於所述部件选自由太阳能电池、二极管和晶体管形成的类别。
10. 根据权利要求1或2的二硫代吡咯并吡咯衍生物用于将聚合物染色的用途。
11. 根据权利要求1或2的二硫代吡咯并吡咯衍生物在“宾主”LCD应用中的用途。

二硫代烷基吡咯并吡咯及其作为染料的用途

发明领域

[0001] 本发明属于有机染料化学领域并涉及基于二硫代烷基吡咯并吡咯的新型二色性染料、其制备方法以及其用途。

现有技术

[0002] 在调节入室光线的装置领域中,关注的是能获得具有可持续且高效的装置的技术方案。

[0003] 这种装置的一种有利设计是使用包含由至少一种液晶化合物与至少一种二色性染料组合的混合物的切换层。通过施加电压,可在这种切换层的情况下实现染料分子的空间取向的变化,通过该切换层起到改变其吸收并由此改变透射的作用。相应的装置例如描述于W0 2009/141295。

[0004] 所谓的蔡嵌苯染料(Rylen-Farbstoffe)特别是二蔡嵌苯衍生物和三蔡嵌苯衍生物(Terrylenderivate)在所述装置中的使用已有描述,例如在W0 2009 141295 A1和W0 2013 004677 A1 (UNIV EINDHOVEN)中,然而其稳定性远不能满足所述应用的极端要求。

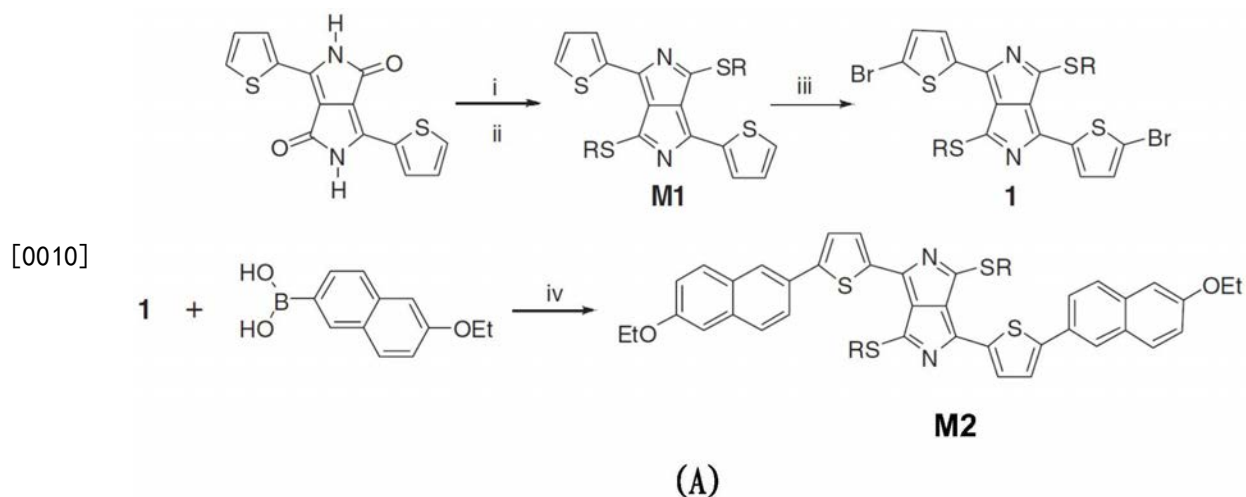
[0005] 苯并噻二唑和吡咯并吡咯二酮衍生物作为这种染料的基础也是已知的,然而这些化合物更适用于覆盖红色和黄色色区。具有足够耐光性和强二色性蓝色和绿色染料通常基于蔡嵌苯-结构,其鉴于在液晶混合物中的可溶性是有问题的。

[0006] 与此相关,参考现有技术中的以下文献:

[0007] 具有吡咯并吡咯二酮骨架的化合物已久为人知。在EP 0094911 A1 (CIBA)中描述了如何能有效制备具有芳基基团作为取代基的吡咯并吡咯二酮化合物。

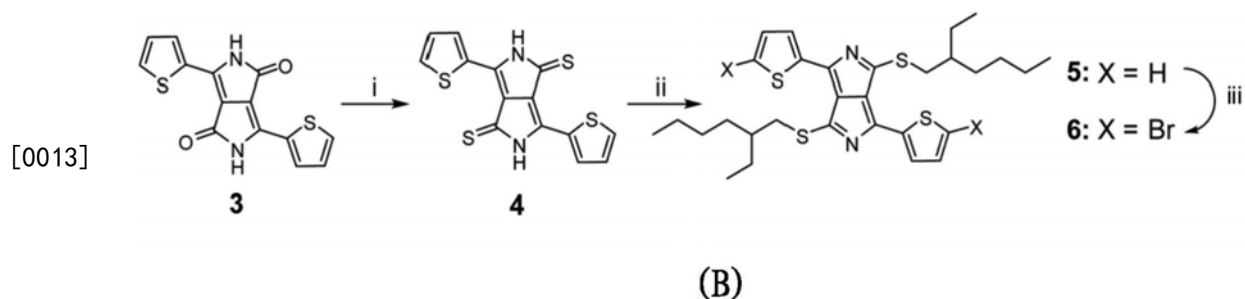
[0008] 此外,这类化合物作为荧光标记和作为有机半导体的成分和相应的半导体装置的用途是已知的(W0 2004 090046 A1, BASF)。

[0009] 在G.Qian和Z.Wang的标题为“近红外热致变色二氮并环戊二烯染料”的论文(出版于Adv.Mater.24,1582-1588页(2012))中,公开了热致变色染料,其例如被考虑用于从颜料和纺织品到滤光器和生物感应器的不同用途。该物质的制备起始于二噻吩吡咯并吡咯二酮,其首先用Lawesson-反应剂并随后用溴化剂处理。所述就此获得的二硫代吡咯并吡咯二硫酮可随后用硼酸衍生物在钪络合物的存在下衍生化。所述反应在下列示图A中阐明:

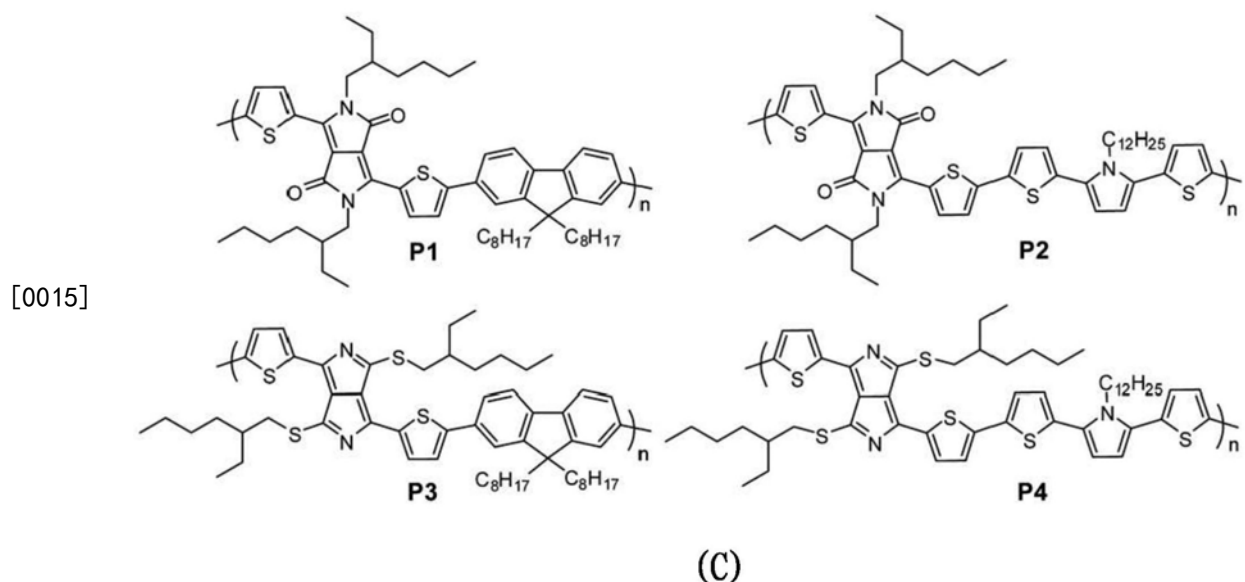


[0011] 其中仅物质M2被具体公开,其通过引入羟乙基取代的萘基团进行衍生化。同一物质也被同一作者在Chem.Mater.24,pp.2364-2372 (2012) 中描述。

[0012] 由同一作者同样描述了二硫代吡咯并吡咯衍生物,其进行下列示图B:



[0014] 用(5)和(6)标示的结构在此用作为制备聚合载色体的中间体,如下列示图C所示:

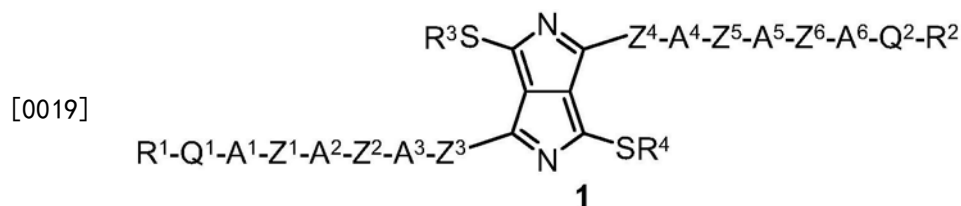


[0016] 鉴于二色性染料在用于调节入室光线的装置中的用途,持续存在改良需求,特别是在溶液的光稳定性、长时间稳定性和吸收的高程度各向异性方面。

[0017] 本发明的任务因此在于提供具有二色性质的新染料,其超越现有技术的物质并特别是表征为改善的耐光性和高可溶性。

发明内容

[0018] 本发明的第一主题涉及式 (1) 的二硫代吡咯并吡咯衍生物



[0020] 其中

[0021] R^1, R^2, R^3 和 R^4 , 彼此独立地是线性或分支的、任选卤代的、具有 1 至 20 个碳原子的烷基, 或卤素;

[0022] Q^1 和 Q^2 各自表示单键或彼此独立地是 O, OCF_2, CF_2, CF_2CF_2 或 CO ;

[0023] A^1, A^2, A^3 和 A^4 各自表示单键或彼此独立地是下组基团: 亚苯基、吡啶、嘧啶、哒嗪、亚萘基、噻吩、硒吩和噻唑,

[0024] 附带条件是

[0025] (i) 至少 A^3 和 A^4 表示芳族环结构和

[0026] (ii) 所述芳族环结构任选地被卤素取代; 和

[0027] Z^1, Z^2, Z^3 ,

[0028] Z^4, Z^5 和 Z^6 各自表示单键或彼此独立地是选自下组的基团: $C \equiv C, CH=CH, CF=CF, CF=CH, CH_2CH_2, CF_2-CF_2$ 和 CF_2O ,

[0029] 附带条件是

[0030] (iii) 至少 Z^3 和 Z^4 表示单键或 π -共轭基团。

[0031] 出乎意料地发现, 式 (1) 的物质完全满足所述要求特征。特别是所述物质溶液在液晶主体中显示极好的耐光性, 其特别是普遍明显优越于萘嵌苯衍生物和个别明显优越于花酰亚胺。同时其显示高度二色性和很高的可溶性。

[0032] 在本发明的范围内, 具有 1 至 20C 原子的烷基优选被理解为下组基团: 甲基, 乙基, n-丙基, i-丙基, n-丁基, i-丁基, s-丁基, t-丁基, 2-甲基丁基, n-戊基, s-戊基, 环戊基, 新戊基, n-己基, 环己基, 新己基, n-庚基, 环庚基, n-辛基, 环辛基, 2-乙基己基, 三氟甲基, 五氟乙基, 2,2,2-三氟乙基, 乙烯基, 丙烯基, 丁烯基, 戊烯基, 环戊烯基, 己烯基, 环己烯基, 庚烯基, 环庚烯基, 辛烯基, 环辛烯基, 乙炔基, 丙炔基, 丁炔基, 戊炔基, 己炔基或辛炔基。

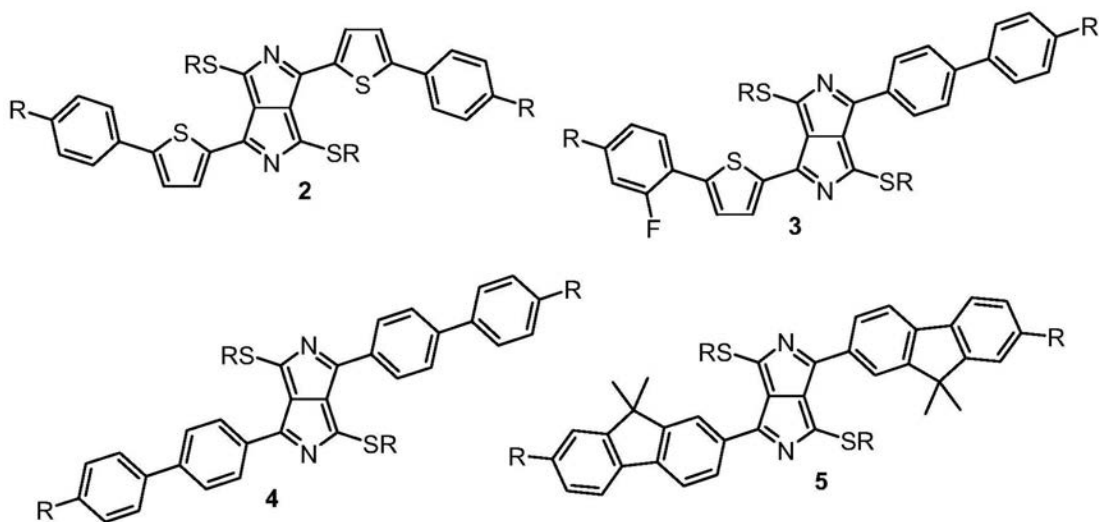
[0033] 从其效能角度, 在本发明的意义中式 (1) 的这种衍生物是优选的, 其中

[0034] (i) R^1, R^2, R^3 和 R^4 彼此独立地是具有 6 至 12 个碳原子的分支的烷基基团; 和/或

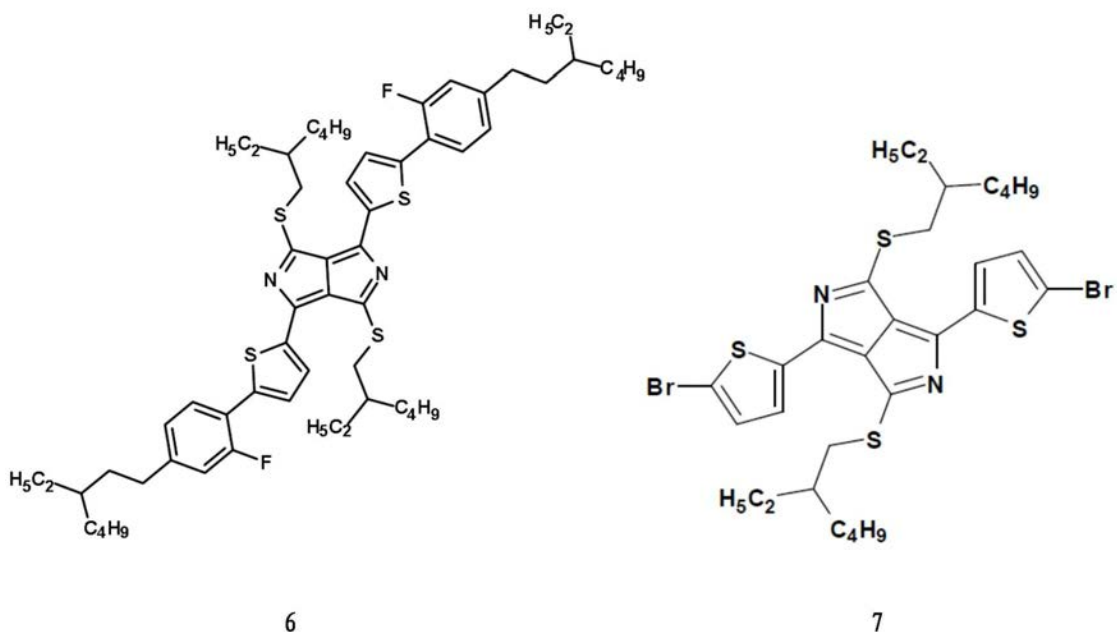
[0035] (ii) 存在 3、4 或 5 个芳族环结构; 和/或

[0036] (iii) 所述芳族环结构被氟取代。

[0037] 特别优选的结构是, 其在低于约 200°C 的温度下具有介晶相。这种物质特别是包括以下化合物 2, 3, 4, 5, 6 和 7:



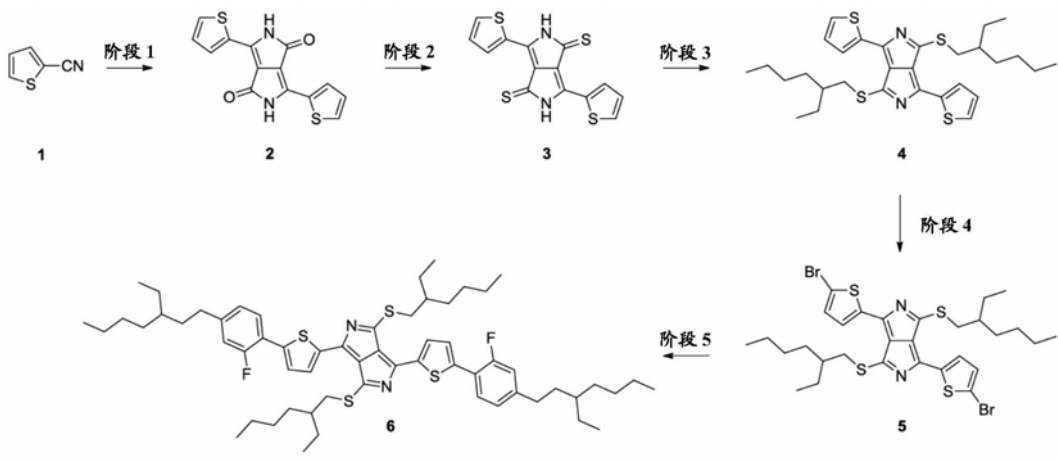
[0038]



[0039] 附带条件是所述R具有上述指定的含义。

[0040] 制备方法

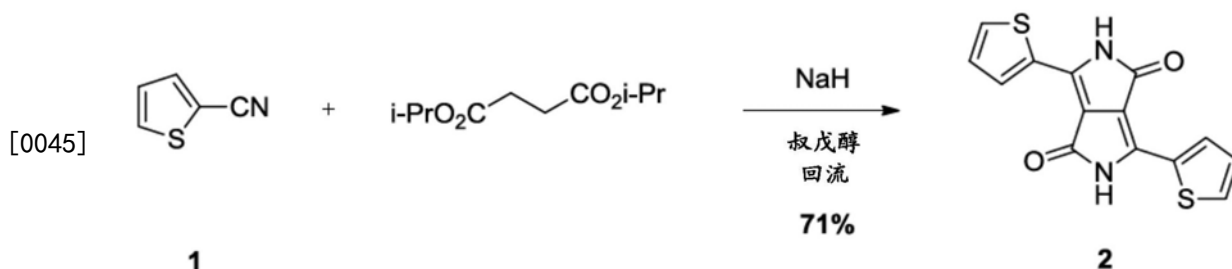
[0041] 所述二硫代吡咯并吡咯衍生物的制备一般可通过下列示图D描述:



[0043] 合成顺序基本上是现有技术已知的。参考F.Closs和R.Gompper的文章,标题为“2,

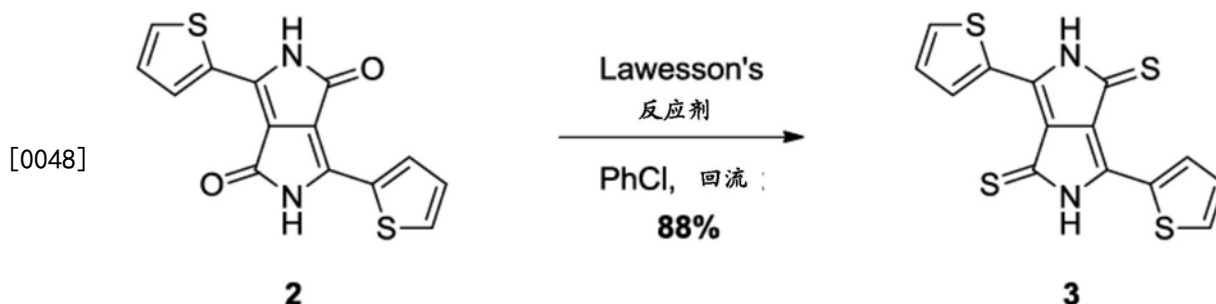
5-二氮杂并环戊二烯”，Angew.Chem.99 (6) ,564-567页(1987)和在文端引述的G.Quian等人的论文。反应步骤在下文中用具体实施例进一步阐明。

[0044] 合成顺序的第一步可通过2-噻吩甲腈与琥珀酸二甲酯的反应在氢化钠的存在下进行且叔-戊醇作为溶剂。



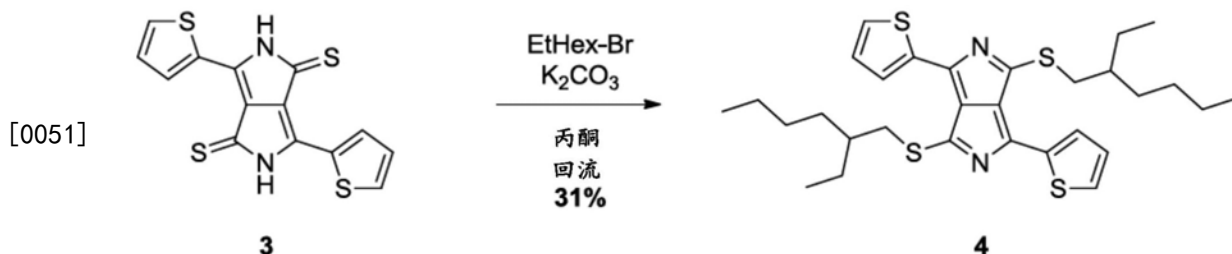
[0046] 然而优选使用分支的底物如琥珀酸二异丙酯,因为用其可实现高产率。

[0047] 第二步是硫化反应,



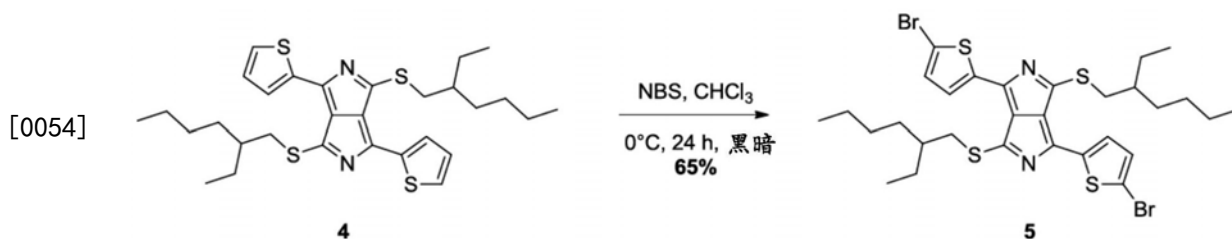
[0049] 为此使用现有技术已知的Lawesson反应剂。

[0050] 对于作为第三步的S-烷基化使用相应的烷基溴化物,



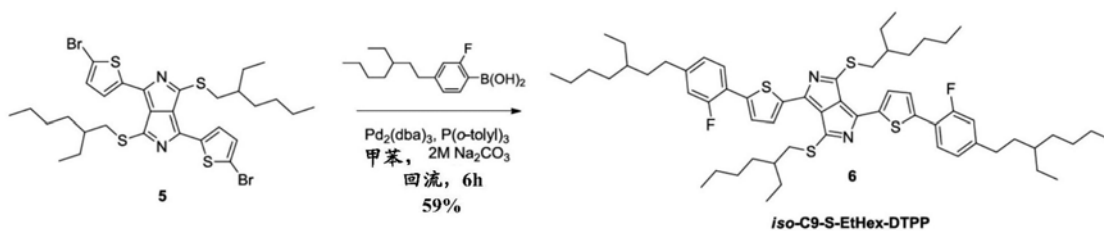
[0052] 其中作为适宜的溶剂例如考虑丙酮。反应产物可例如借助于硅胶从过量的烷基化剂中脱离并随后从庚烷中结晶。

[0053] 随后进行溴化,



[0055] 其例如通过与N-溴代琥珀酰亚胺的反应进行。最后的步骤是Suzuki偶联反应,

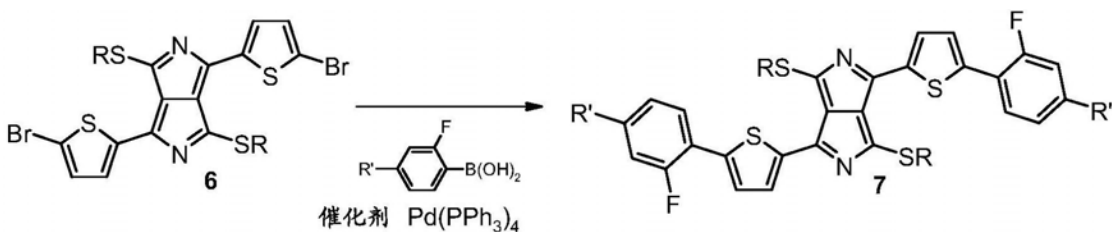
[0056]



[0057] 其中取代溴化物的基团经硼酸化合物进行。作为催化剂考虑优选基于钯或铂的过渡金属络合物,其包含作为配体的膦化物或亚磷酸盐酯。

[0058] 对于具体实施例,所述最后的步骤也可以通过示图E描述:

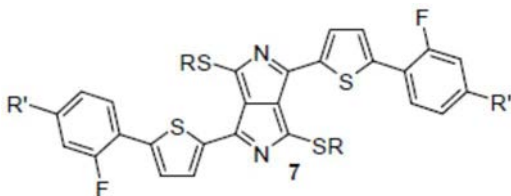
[0059]



(E)

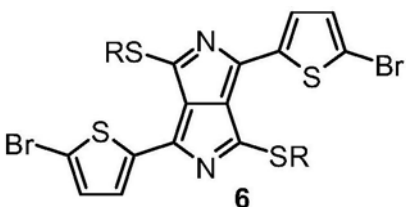
[0060] 相应地,本发明进一步的主题涉及用于制备式(7)二硫代吡咯并吡咯衍生物的方法,

[0061]



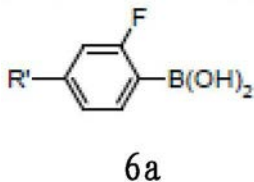
[0062] 其中将式(6)

[0063]



[0064] 在催化量的均相过渡金属络合物的存在下与式(6a)化合物反应,

[0065]



[0066] 其中R和R'彼此独立地是线性或分支的、任选卤代的、具有1至20个碳原子的烷基,或卤素。优选这两个基团是具有6至12个碳原子的分支的烷基并特别是2-乙基己基或2-乙基庚基。

[0067] 混合物

[0068] 根据本发明的二硫代吡咯并吡咯衍生物在本发明的进一步设计中可以是混合物的成分。

[0069] 液晶化合物。根据本发明的混合物包含特别是液晶化合物。优选包含3至25种不同的液晶化合物,优选8至18种、特别优选12至16种不同的液晶化合物。所述液晶化合物优选是化合物的主要组分。特别优选其总体在混合物中占90至99.99重量%,特别优选93至99.9重量%和完全特别优选95至99.8重量%。

[0070] 式(1)化合物在根据本发明的混合物中优选以溶液存在。优选通过液晶混合物的取向影响其取向。

[0071] 根据本发明的混合物优选呈液晶材料。进一步优选所述混合物是向热的液晶材料,但不是溶致液晶材料。根据本发明的混合物优选具有清亮点,特别优选具有从向列液晶态到各向同性状态的相过渡,在70℃至170℃、优选90℃至160℃、特别优选95℃至150℃和完全特别优选105℃至140℃的温度范围内。

[0072] 此外优选,根据本发明的混合物的介电各向异性大于3,特别优选大于7。但根据本发明的混合物的介电各向异性也可以是负值。在这种情况下,其优选具有-0.5至-10、特别优选-1至-8和完全特别优选-2至-6的值。

[0073] 根据本发明的混合物进一步优选具有光学各向异性(Δn)为0.01至0.3、特别优选为0.04至0.27。

[0074] 可以作为根据本发明的混合物的成分使用的液晶化合物可以根据本领域技术人员的普通技术知识任意地选择。

[0075] 优选根据本发明的混合物包含一种或多种具有腈基团的化合物作为液晶化合物。此外优选,根据本发明的混合物包含至少一种具有基于1,4-亚苯基和1,4-环亚己基的结构单元的化合物作为液晶化合物。特别优选的是,根据本发明的混合物包含至少一种具有2、3或4个,特别优选具有3或4个基于1,4-亚苯基和1,4-环亚己基的结构单元的化合物作为液晶化合物。

[0076] 手性掺杂剂。进一步优选,根据本发明的混合物包含一种或多种手性掺杂剂。在根据本发明的混合物中,手性掺杂剂优选以总浓度为0.01至3重量%、特别优选为0.05至1重量%使用。为了在装置中使用所述混合物的情况下获得高值的扭转,所述手性掺杂剂的总浓度也可选择高于3重量%,优选直至最多10重量%。

[0077] 根据一个可替代的、同样优选的实施形式,根据本发明的混合物不包含手性掺杂剂。

[0078] 稳定剂。进一步优选,根据本发明的混合物包含一种或多种稳定剂。所述稳定剂的总浓度优选介于所述混合物的0.00001和10重量%,特别优选0.0001和1重量%之间。

[0079] 染料化合物。根据本发明的混合物优选在至少一种式(1)的化合物和至少一种液晶化合物之外包含一种或多种具有不同于式(1)结构的染料化合物。特别优选包含一种、两种、三种或四种具有不同于式(1)结构的染料化合物,完全特别优选包含两种或三种具有不同于式(1)结构的染料化合物。这些染料化合物优选是二色性染料化合物。此外优选是荧光染料化合物。

[0080] 关于二色性的特性,其对式(1)化合物所描述的优选特性也适用于所述任选地其它具有不同于式(1)结构的染料化合物。

[0081] 根据本发明的混合物的染料化合物的吸收谱优选补充肉眼产生黑色印象的那些。根据本发明的混合物的染料混合物优选覆盖可见光谱的大部分。具体如何能制备肉眼呈黑

色或灰色的染料化合物的混合物,是本领域技术人员已知的并且例如在Manfred Richter的Einführung in die Farbmeterik(色几何学入门),第2版,1981,ISBN 3-11-008209-8,Verlag Walter de Gruyter & Co中有描述。

[0082] 染料化合物的混合物的色区调节在色几何学的范围内有描述。对此在考虑Lambert-Beer法则的情况下将单个染料的色谱计算为总色谱并且在相关光照下,例如就日光而言有光源D65,根据色几何学的规则转换为相应的色区和亮度值。白点的位置是通过各个光源,例如D65确定的并且在表中列出(例如上述文献)。通过改变不同染料化合物的比例可调节不同色区。

[0083] 根据本发明的混合物中所有染料化合物的比例,在至少一种式(1)化合物的影响下,优选总共为0.01至10重量%,特别优选0.1至7重量%和完全特别优选0.2至5重量%。

[0084] 所述具有不同于式(1)结构的染料化合物优选选自B.Bahadur,Liquid Crystals-Applications and Uses,Vol.3,1992,World Scientific Publishing,11.2.1节给出的染料分类,且特别优选选自其中表格列出的明确化合物。

[0085] 优选所述具有不同于式(1)结构的染料化合物选自偶氮化合物、蒽醌类、次甲基化合物(Methinverbindungen)、偶氮甲碱化合物(Azomethinverbindungen)、部花青化合物、萘醌类、四嗪、二萘嵌苯类(Perylenen)、三萘嵌苯类(Terrylenen)、四萘嵌苯类(Quaterrylenen)、高级萘嵌苯类(Rylenen)、苯并噻二唑类和吡咯亚甲基类(Pyromethenen)。其中特别优选二萘嵌苯类、三萘嵌苯类、苯并噻二唑类和偶氮染料。

[0086] 所述染料属于技术人员一直都二色性染料类别,其文献中多次被描述。例如蒽醌染料被描述于EP 34832,EP 44893,EP 48583,EP 54217,EP 56492,EP 59036,GB 2065158,GB 2065695,GB 2081736,GB 2082196,GB 2094822,GB 2094825,JP-OS 55-123673,DE 3017877,DE 3040102,DE 3115147,DE 3115762,DE 3150803和DE 3201120,萘醌染料被描述于DE 3126108和DE 3202761,偶氮染料被描述于EP 43904,DE 3123519,WO 82/2054,GB 2079770,JP-A 56-57850,JP-A 56-104984,US 4308161,US 4308162,US 4340973,T.Uchida,C.Shishido,H.Seki和M.Wada:mol.Cryst.Liq.Cryst.39,39-52(1977)和H.Seki,C.Shishido,S.Yasui和T.Uchida:Jpn.J.Appl.Phys.21,191-192(1982),和萘嵌苯类被描述于EP 2166040,US 2011/0042651,EP 68427,EP 47027,EP 60895,DE 3110960和EP 698649。

[0087] 工业可应用性

[0088] 本发明进一步的主题涉及根据本发明的染料的工业可应用性,如下所描述:

[0089] 入射光的调节

[0090] 在第一个实施形式中,本发明包括根据式(1)的二硫代吡咯并吡咯衍生物在用于调节入室光线的装置中的用途。

[0091] 第二个实施形式是相同思路关联的用于调节入室光线的装置,其包含根据式(1)的二硫代吡咯并吡咯衍生物。

[0092] 根据本发明的装置优选适用于调节以从环境阳光进入室内形式的入射光。在此待调节的环境(外空间)入射光进入室内。在此所述室可以是任意的封闭于环境的房室,例如建筑物、车、或容器。所述装置可普遍用于任意的房室,特别是如果该房室与环境仅具有有限的空气交换和具有有限的透光面,可有以光能形式通过从外部的能量加载。特别相关的

是所述装置用于房室的用途,其通过透光面例如通过窗户面暴露于强烈的日光入射。

[0093] 在一个可选用途中,所述装置用于调节入眼光线,例如保护镜、面罩或太阳镜,其中所述装置在一种切换状态下保持很少的入眼光线,并在另一种切换状态下使入眼光线不那么多的减少。

[0094] 根据本发明的装置优选安置于较大面结构的开口处,其中所述面结构本身不透光或仅很少透光。并且其中所述开口处相对来说是更透光的。优选所述面结构是墙或是房室对外的另外一种界面。此外优选所述面结构覆盖至少相同大小的其中所述开口的面,特别优选至少两倍于所述开口的面积大小。在所述开口处安置根据本发明的装置。

[0095] 优选根据本发明的装置表征于具有至少 0.05m^2 的面积,优选至少 0.1m^2 的面积,特别优选至少 0.5m^2 的面积和完全特别优选至少 0.8m^2 的面积。

[0096] 根据本发明的装置是可切换的。在此所述切换理解为通过所述装置改变光线的透入。根据本发明的装置优选是电子可切换的。

[0097] 如果所述装置是电子可切换的,其优选包括两个或更多的电极,所述电极置于包含根据本发明的混合物的切换层的两侧。所述电极优选由ITO或薄的、优选透明的金属层和/或金属氧化物层构成,例如由银或FTO(氟掺杂的氧化锌)或可选的、技术人员对于该用途已知的材料构成。所述电极优选具有电连接。电压优选通过电池、蓄电池或通过外源供电来提供。

[0098] 在电子切换的情况下,切换过程通过施加电压使根据本发明的混合物的分子发生取向来进行。

[0099] 在优选的所述形式中,在此将所述装置通过施加电压从一种具有较高吸收性的状态,即较低的光透射性(不存在电压时呈现),转换为具有较低吸收性的状态,即较高的光透射性。优选在所述装置的层中的所述根据本发明的混合物在这两种状态中均是向列的。无电压的状态优选表征为所述混合物的分子和由此式(1)化合物的分子与切换层的面平行取向。这优选通过相应选择的取向层实现。电压下的状态优选表征为所述混合物的分子,且由此式(1)化合物的分子与切换层的面垂直取向。

[0100] 在上述实施形式的可替代的实施形式中,所述装置通过施加电压从具有较低吸收性的状态,即较高的光透射性(不存在电压时呈现),转换为具有较高吸收性的状态,即较低的光透射性。优选在所述装置的层中的所述根据本发明的混合物在这两种状态中均是向列的。无电压的状态优选表征为所述混合物的分子和由此式(1)化合物的分子与切换层的面垂直取向。这优选通过相应选择的取向层实现。电压下的状态优选表征为所述混合物的分子,且由此式(1)化合物的分子与切换层的面平行取向。

[0101] 根据本发明的优选实施形式,无外部供电可运行所述装置,其通过与所述装置连接的太阳能电池或将光能和/或热能转化为电能的其它装置提供为必要的能源。所述通过太阳能电池的能源提供可以是直接或间接的,即通过之间切换的电池或蓄电池或其他储存能源的单位进行。优选所述太阳能电池安置在所述装置的外面或者是所述装置的内部部件,例如在W0 2009141295A1中所公开的。优选在此特别是在散射光下特别高效的太阳能电池,以及透明电池。

[0102] 这种装置可表征为,具有以下层顺序,其中可附加存在其它层:

[0103] • 基层;

- [0104] • 导电性透明层;
- [0105] • 取向层;
- [0106] • 包含二硫代吡咯并吡咯衍生物的切换层;
- [0107] • 取向层;
- [0108] • 导电性透明层;
- [0109] • 基层。

[0110] 各层的优选实施形式在下文中介绍。

[0111] 所述根据本发明的装置包含一个或多个,特别优选两个取向层。所述取向层优选直接与包含根据本发明的混合物的层的两侧直接相接。

[0112] 作为根据本发明的装置中的取向层可任意地使用技术人员对此已知的层。优选是聚酰亚胺层,特别优选由摩擦聚酰亚胺构成。以特定的技术人员已知的方式摩擦的聚酰亚胺导致在摩擦方向上液晶介质分子的取向,如果所述分子平行于取向层(面取向)。在此优选,所述液晶介质的分子不完全平面于取向层,而是具有轻微的预倾角度。为了实现所述液晶介质混合物垂直取向于取向层表面(垂直配向)优选使用经特定方式处理的聚酰亚胺作为用于取向层的聚酰亚胺(用于很高预倾角的聚酰亚胺)。此外通过用偏振光的光照过程获得的聚合物可以作为取向层用于实现按照取向轴的液晶介质的混合物的取向使用(光取向)。

[0113] 此外优选的是,在根据本发明的装置中将包含根据本发明的混合物的层安置在两个基层之间或被这两个基层封闭。所述基层可例如由玻璃或聚合物优选透光性聚合物组成。

[0114] 优选的是,所述装置表征为,其不具有基于聚合物的偏光片,特别优选在固体材料相中的不存在偏光片并完全特别优选根本不包含偏光片。

[0115] 然而,根据一个可选的实施形式所述装置也可具有一个或多个偏光片。优选所述偏光片在这种情况下是线性偏光片。

[0116] 如果明确存在一个偏光片,其吸收方向优选垂直于切换层侧面上的根据本发明的装置的液晶介质化合物的取向轴,所述偏光片在所述切换层上。

[0117] 在根据本发明的装置中,既可以使用吸收性也可以使用反射性偏光片。优选使用薄光学膜形式的偏光片。可在根据本发明的装置中使用的反射性偏光片的实例是DRPF膜(扩散反射性偏光膜,3M)、DBEF膜(双亮度增强膜,3M)、DBR膜(层状聚合物分布布拉格反射镜,如描述于US 7,038,745和US 6,099,758)和APF膜(高级偏光膜,3M,参看Technical Digest SID 2006,45.1,US 2011/0043732和US 7023602)。此外,偏光片可基于线栅(WGP,线栅偏光片(wire-grid-polarisers)),其反射红外光。可在根据本发明的装置中使用的吸收性偏光片的实例是Itos XP38偏光膜和Nitto Denko GU-1220DUN偏光膜。可在根据本发明的装置中使用的圆形偏光片的实例是APNCP37-035-STD偏光片(美国偏光镜)。另外一个实例是偏光片CP42(ITOS)。

[0118] 此外,根据本发明的装置优选包含光导系统,其将光导向太阳能电池或将光能和/或热能转化为电能的其它装置,优选如WO 2009/141295中所描述的。所述光导系统采集并聚集落在所述装置上的光线。其优选采集并聚集在切换层中由荧光性二色性染料放射的光。所述光导系统与用于将光能转化为电能的装置接触,优选太阳能电池,从而将所采集的

光聚集到所述装置上。在本发明的优选实施形式中,将用于将光能转化为电能的装置安置在根据本发明的装置的边缘,其中与用于根据本发明的装置电子切换的媒介整合并电子连接。

[0119] 在一个优选的实施形式中,根据本发明的装置是窗户的部件,特比优选包含至少一个玻璃面的窗户,完全特别优选包含多层中空玻璃的窗户。

[0120] 在此,窗户理解为特别是在建筑物中的结构,其包括框架和至少一个被所述框架包绕的玻璃片。优选其包含隔热框架和两个或更多的玻璃片(多层中空玻璃)。

[0121] 根据优选的实施形式,所述根据本发明的装置直接安置在窗户的玻璃面上,特别优选在多层中空玻璃的两个玻璃片之间的中空腔室中。

[0122] 最后还要求与相同思路关联的窗户,其包含或具有如上所说明的装置。

[0123] 其它应用领域

[0124] 本发明的其它主题涉及式(1)的二硫代吡咯并吡咯衍生物的用途

[0125] (i) 作为在电子部件在那个的半导体或敏化剂(Sensibilisator),其中所述部件优选选自由太阳能电池、二极管和晶体管构成的类别。在此特别提及的是LED、OLED、LET和OLET,以及

[0126] (ii) 用于聚合物的染色,例如聚合物膜,其特别是可以在汽车制造中使用

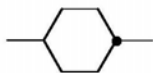
[0127] (iii) 在“宾主”LCD应用中。

[0128] 对于本发明和以下实施例,液晶化合物的结构通过首字母缩略词给出,其中在化学式中的转换根据下表A至C进行。所有基团 C_nH_{2n+1} 、 C_mH_{2m+1} 和 C_lH_{2l+1} 或 C_nH_{2n} 、 C_mH_{2m} 和 C_lH_{2l} 是分别具有n、m或l个碳原子的直链烷基基团或烷烯基基团。在表A中,编码了化合物核心环单元,在表B中列出了桥接部分和在表C中列出了分子左侧或右侧末端的符号的含义。所述首字母缩略词由具有任选连接基团的环单元的编码、最后第一连字符和左侧末端基团的编码、以及第二连字符和右侧末端基团的编码组成。

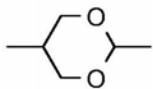
[0129] 表A:环单元

[0130]

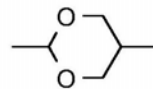
C



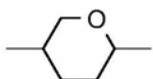
D



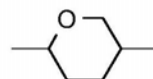
DI



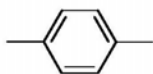
A



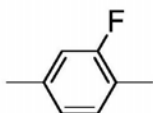
AI



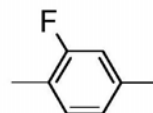
P



G

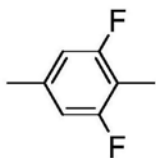


GI

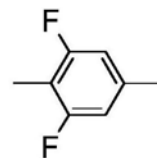


[0131]

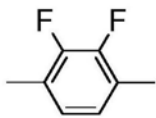
U



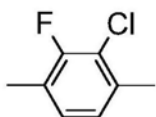
UI



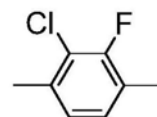
Y



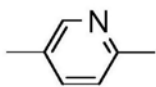
P (F, C1)



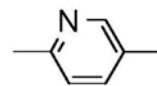
P (C1, F)



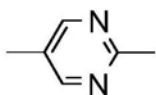
N



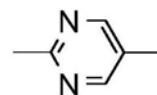
NI



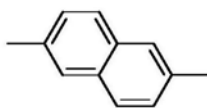
M



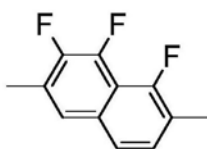
MI



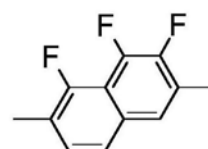
np



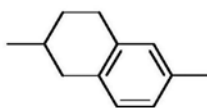
n3f



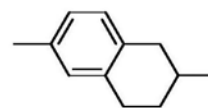
n3f I



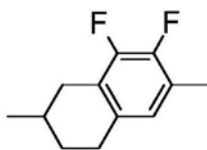
th



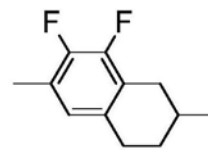
thI

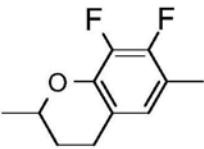
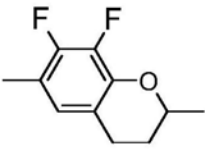
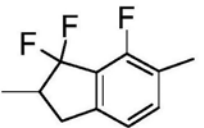
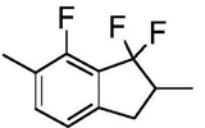
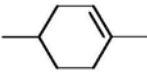
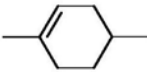
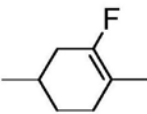
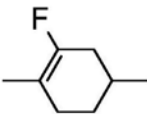


tH2f



tH2f I



[0132]	o2f		o2f I	
	dh			
	K		KI	
	L		LI	
	F		FI	

[0133] 表B:桥接单元

[0134]	E	-CH ₂ -CH ₂ -		
	V	-CH=CH-		
	T	-C≡C-		
	W	-CF ₂ -CF ₂ -		
	B	-CF=CF-		
	Z	-CO-O-	ZI	-O-CO-
	X	-CF=CH-	XI	-CH=CF-
	O	-CH ₂ -O-	OI	-O-CH ₂ -
	Q	-CF ₂ -O-	QI	-O-CF ₂ -

[0135] 表C:端基团

左侧单独或组合存在		右侧单独或组合存在	
-n-	$C_nH_{2n+1}-$	-n	$-C_nH_{2n+1}$
-n0-	$C_nH_{2n+1}-O-$	-n0	$-O-C_nH_{2n+1}$
-V-	$CH_2=CH-$	-V	$-CH=CH_2$
-nV-	$C_nH_{2n+1}-CH=CH-$	-nV	$-C_nH_{2n}-CH=CH_2$
-Vn-	$CH_2=CH-C_nH_{2n}-$	-Vn	$-CH=CH-C_nH_{2n+1}$
-nVm-	$C_nH_{2n+1}-CH=CH-C_mH_{2m}-$	-nVm	$-C_nH_{2n}-CH=CH-C_mH_{2m+1}$
-N-	$N\equiv C-$	-N	$-C\equiv N$
-S-	$S=C=N-$	-S	$-N=C=S$
-F-	F-	-F	-F
-CL-	Cl-	-CL	-Cl
-M-	CFH_2-	-M	$-CFH_2$
-D-	CF_2H-	-D	$-CF_2H$
-T-	CF_3-	-T	$-CF_3$
-M0-	CFH_2O-	-OM	$-OCFH_2$
-D0-	CF_2HO-	-OD	$-OCF_2H$
-T0-	CF_3O-	-OT	$-OCF_3$
-A-	$H-C\equiv C-$	-A	$-C\equiv C-H$
-nA-	$C_nH_{2n+1}-C\equiv C-$	-An	$-C\equiv C-C_nH_{2n+1}$
-NA-	$N\equiv C-C\equiv C-$	-AN	$-C\equiv C-C\equiv N$
左侧仅以组合形式		右侧仅以组合形式	
-...n...-	$-C_nH_{2n}-$	-...n...	$-C_nH_{2n}-$
-...M...-	$-CFH-$	-...M...	$-CFH-$
-...D...-	$-CF_2-$	-...D...	$-CF_2-$
-...V...-	$-CH=CH-$	-...V...	$-CH=CH-$
-...Z...-	$-CO-O-$	-...Z...	$-CO-O-$
-...ZI...-	$-O-CO-$	-...ZI...	$-O-CO-$
-...K...-	$-CO-$	-...K...	$-CO-$
-...W...-	$-CF=CF-$	-...W...	$-CF=CF-$

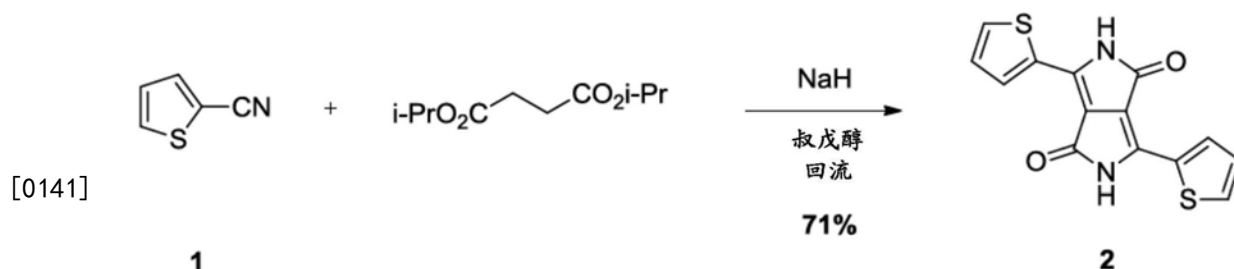
[0137] 其中n和m分别是整数且所示三点“...”是出自该表中的其它缩写的占位符。

实施例

[0138] 制备实施例H1

[0139] 制备3,6-二(噻吩-2-基)吡咯并[3,4-c]吡咯-1,4(2H,5H)-二酮(DKPP) (2)

[0140] 根据以下反应图示(I)进行前体(2)的制备:



(I)

[0142] 24.5g (0.610mol) 的60%氢化钠混悬液在氮气下以大约10份加入670g的2-甲基-2-丁醇并在此允许出现泡沫。将浑浊的溶液随即加热到60℃,其中产生黄色溶液,向其中加入一份66.7g (0.610mol) 的2-噻吩甲腈(1);就此获得棕色分散液。将温度升高到100℃,其中所述混悬液是清澈且棕色的溶液。经一小时时间长度将该溶液逐滴混入49.4g (0.244mol) 的琥珀酸二异丙酯,其中将所述溶液小心地加热至回流。就此产生的紫色溶液随后维持另外14小时的回流并且随后冷却到室温。所述反应起始物随后缓慢搅拌导入3L的甲醇中并混入160ml冰醋酸,搅拌另外2小时并过滤析出的固体。将滤饼用3L水洗涤,直至滤液无色并用1L的0.P. IMS再冲洗一次。随后将滤饼过夜在80℃下高真空干燥,其中获得相应于理论值71%产率的52g的DKPP (2)。

[0143] HPLC-评价:99.8% (280nm), 99.7% (530nm);

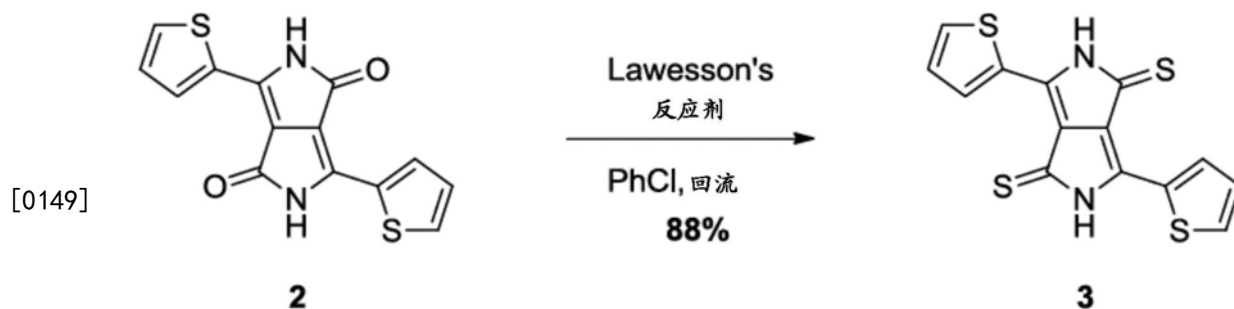
[0144] 元素分析($C_{14}H_8N_2O_2S_2$):理论上C:55.99%;H:2.68%;N:9.33%-实际C:55.73%;H:2.61%;N:9.17%。

[0145] 所述产物可归类为分析性纯。

[0146] 制备实施例H2

[0147] 制备3,6-二(噻吩-2-基)吡咯并[3,4-c]吡咯-1,4(2H,5H)-二硫酮(DTPP) (3)

[0148] 根据以下反应图示(II)进行前体(3)的制备:



(II)

[0150] 将源自制备实施例H1的51.0g (0.17mol) 的前体(2)和137g (0.34mol) 的Lawesson反应剂在氮气下加入3L烧瓶中并混入2L氯苯。所述混合物在惰性气体下于回流下加热12小时,其中混悬的固体的颜色从红色经紫色变化成黑色。将所述混合物冷却至室温,过滤且将

滤饼用500ml甲醇洗涤。随即将残余物再次混悬于2L甲醇中并且在45至50℃下搅拌一小时，在热的状态下过滤。将滤饼首先用1L甲醇然而用1L丙酮洗涤并过夜在干燥器中干燥。以黑色粉末形式获得55.0g的DTPP (3)，相应于理论值97%的产率。

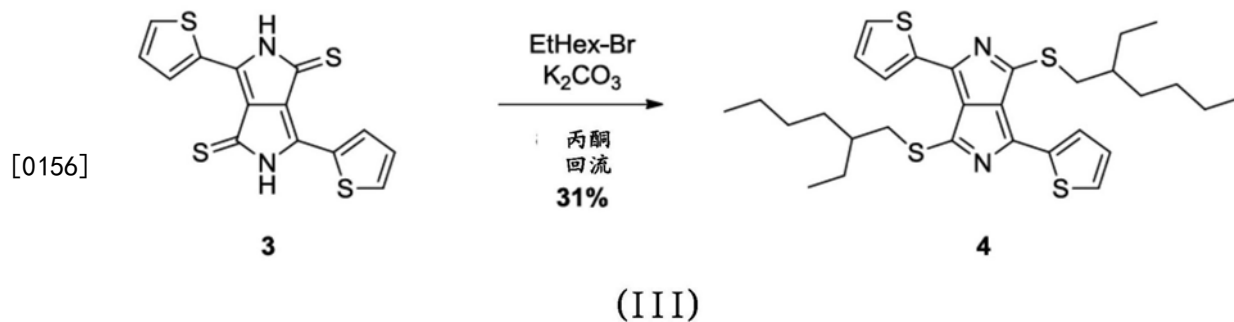
[0151] HPLC-评价:94.8% (330nm) ;97.5% (625nm)

[0152] 元素分析 ($C_{14}H_8N_2O_2S_4$):理论上N:8.43%-实际N:7.57%.

[0153] 制备实施例H3

[0154] 制备3,6-二(噻吩-2-基)吡咯并[3,4-c]吡咯-[二-S-EtHex-DTTP] (4)

[0155] 根据以下反应图示 (III) 进行前体 (4) 的制备:



[0157] 将源自制备实施例H2的53.2g (0.144mol) 的前体 (3)、88.3g (0.64mol) 的碳酸钾和92.6g (0.48mol) 的2-乙基己基溴在氮气下加入5L烧瓶中，混入3.2L丙酮并维持24小时回流。冷却到室温后分离无机盐并将滤液蒸发至干，其中获得黑色固体。将其溶于200ml的二氯甲烷并在温热下混入1L庚烷。在旋转蒸发器中将二氯甲烷在70℃下蒸馏除去。将留存的溶液加载到用庚烷润湿的硅胶床上(40-63 μ , 1kg, 19 cm Ø)。该床用3:1的庚烷与二氯甲烷的混合物洗脱，其中获得5x3个级份；如果洗脱液开始有颜色结束该过程。最纯的级份2和3被合并并且蒸发至干燥，其中获得48.3g的黑色残余物，相应于理论值的54%。将所述残余物再次混悬于100ml二氯甲烷中并在40℃下另外混入500ml庚烷。随后将二氯甲烷再次用旋转蒸发器于70℃下分离且将留存的溶液过滤到50ml热庚烷中。将庚烷蒸馏除去，就此留存500ml溶液，过夜放置。在这段时间内析出的晶体被滤出并且在过滤器上首先用两个30ml份的冷庚烷(-20℃)然后用两个30ml份的乙腈洗涤。在干燥后以28.0g的量相应于理论值的31%获得呈黑紫色晶体的前体 (4)。

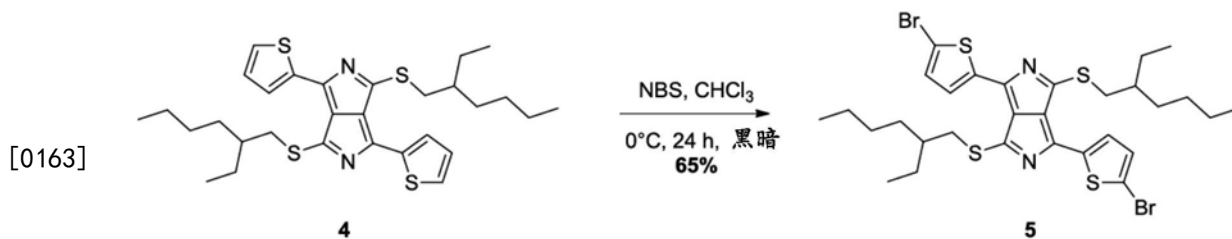
[0158] HPLC-评价:99.3% (330nm) ;100% (550nm) ;98.5% (625nm)

[0159] $^1\text{H-NMR}$: (CDCl_3 , 500MHz) δ 0.85 (6H, t, J 7.0), 0.92 (6H, t, J 7.5), 1.20-1.55 (16H, m), 1.76 (2H, m), 3.47 (4H, m), 7.20 (2H, m), 7.56 (2H, br. s), 8.03 (2H, br. s).

[0160] 制备实施例H4

[0161] 制备3,6-二(噻吩-2-基)吡咯并[3,4-c]吡咯-[二-Br-二-S-EtHex-DTTP] (5)

[0162] 根据以下反应图示 (IV) 进行前体 (5) 的制备:



[0164] 将源自制备实施例H3的27.9g (50mmol)的前体(4)溶解于1.4L的氯仿中并在冰浴中冷却到-5℃。该烧瓶用铝箔遮蔽以避光,随后将该混合物经一小时时长以10份混入总共19.1g (107mmol)的N-溴代琥珀酰亚胺。随后将该混合物经48小时在环境温度下搅拌。随后将其在真空中浓缩至其体积的一半,就此析出固体。其通过加热至60℃在此带入溶液并随后混入700ml甲醇,经此其再度析出。进一步将该混合物再次浓缩到其体积的一半,混入700ml甲醇,快速加热到60℃5分钟并热过滤。残余物在过滤器上用4份300ml甲醇洗涤,直至起初棕色的滤液变无色为止。在干燥后以23.4g的量相应于理论值的65%获得呈黑色粉末的前体(5)。

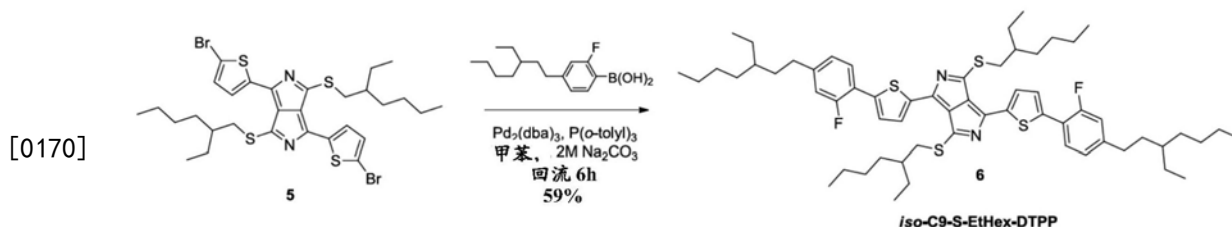
[0165] HPLC-评价:99.4% (330nm);100% (550nm);99.7% (625nm)

[0166] $^1\text{H-NMR}$: (CDCl_3 , 500MHz) δ 0.94 (6H, t, J 7.0), 0.98 (6H, t, J 7.5, 1H, m), 3.45 (2H, dd, J 6.5, J 13.5), 3.54 (2H, dd, J 6.0, J 13.5), 7.22 (2H, d, J 4.0), 7.81, d, J 4.0)。

[0167] 制备实施例H5

[0168] 制备1,4-bis-(5-(4-(3-乙基庚基)-2-氟苯基)噻吩-2-基)-3,6-双((2-乙基己基)硫代)吡咯并[3,4-c]吡咯(6)

[0169] 根据以下反应图示(V)进行产物(6)的制备:



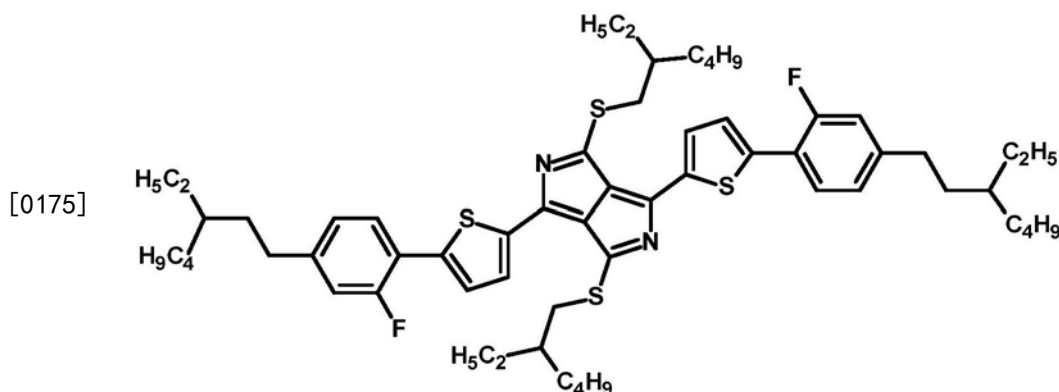
[0171] 将1.63g (6.12mmol)的(4-(3-乙基庚基)-2-氟苯基)硼酸和1.90g (2.66mmol)源自制备实施例H4的前体(5)预置于烧瓶中,混入70ml的甲苯12ml水并强烈搅拌。将所述混合物排气并三次置于氮气中,最后加入2.54g (24.9mmol)的碳酸钠、0.155g (0.377mmol)的三(o-甲苯)磷烷和0.086g (0.094mmol)的三(二亚苄基)二钯。该烧瓶具有回流冷却器,并且所述混合物在氮气下经6小时的时长进行回流,然后过夜冷却。在过滤后将该溶液导入分液漏斗并分离除去下水相。将有机相用硫酸钠干燥并随后浓缩直至干燥,就此获得绿黑色油状半固体物质。将该残余物收纳入最小量的50:50的二氯甲烷/庚烷混合物中并加载到相同溶剂包装的硅胶柱(40-63 μ , 200g, 5 cm $\varnothing$)。所述柱用洗脱剂洗脱并以50ml级份收取,直至洗脱液开始变绿。富含产物的级份2至4合并且去除溶剂,就此析出2.1g黑色固体,相应于79%的理论值。该固体在50ml的2-丁酮中结晶,滤去残余并在过滤器上用HPLC-纯丙酮洗涤,然而在干燥箱中于40℃脱离残余的溶剂。以1.56g的量相应于理论值的59%获得呈古铜色微

晶的根据本发明的染料 (6)。

[0172] HPLC-评价: 99.0% (280nm); 99.5% (370nm); 99.4% (470nm), 99.5% (600nm), 99.4% (650nm)

[0173] UV-VIS (CDCl_3) λ_{max} 656nm (61,000, FWHM 105nm), 609 (46,500), 473 (30,000, FWHM 48nm), 370 (28,500)

[0174] $^1\text{H-NMR}$: (CDCl_3 , 500MHz) δ 0.86-0.95 (18H, m), 1.01 (6H, t, J 7.5), 1.20-1.65 (38H, m), 1.85 (2H, m), 2.61 (4H, m), 3.51 (2H, dd, J 6.5, J 13.0), 3.60 (2H, dd, J 6.0, J 13.0), 6.97-7.05 (4H, m), 7.59-7.66 (4H, m), 8.10 (2H, d, J 4.0).



[0176] 染料1

[0177] 基础混合物

[0178] 上文和下文

[0179] Δn 表示于 20°C 和 589 nm 测量的光学各向异性,
 n_e 表示于 20°C 和 589 nm 测量的非常折射率,
 n_o 表示于 20°C 和 589 nm 测量的寻常折射率,
 $\Delta \epsilon$ 表示于 20°C 和 1 kHz 的介电各向异性,

[0180] cl.p., T(N,I) 表示清亮点 [°C]。

[0181]

物理特性	物质	物质百分比 %
cl.p.: 114.5°C	CPG-3-F	5
	CPG-5-F	5
Δn : 0.1349	CPU-3-F	15
n_e : 1.6303	CPU-5-F	15
n_o : 1.4954	CP-3-N	16
	CP-5-N	16
$\Delta \epsilon$: 11.3	CCGU-3-F	7
	CGPC-3-3	4
	CGPC-5-3	4
	CGPC-5-5	4
	CCZPC-3-3	3
	CCZPC-3-4	3

	CCZPC-3-5	3
--	-----------	---

[0182] 混合实施例1:

[0183] 99.75%的基础混合物+0.25%的染料1

[0184] 所述染料于664nm显示各向异性为0.64。

[0185] 消光系数为:

波长		$1 / [\% * \text{cm}]$
664 nm	ϵ - 平行	1527
[0186] 664 nm	ϵ - 垂直	238
479 nm	ϵ - 平行	500
479 nm	ϵ - 垂直	254

[0187] 应用实施例1:

[0188] 下列组成的混合物被制备:

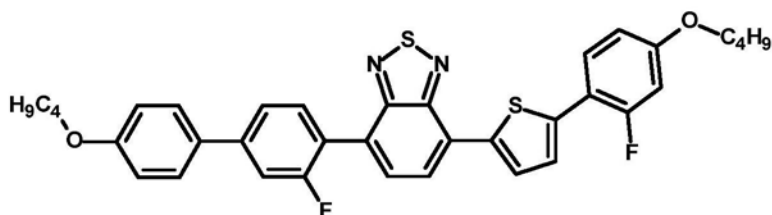
[0189] 99.15%的基础混合物,

[0190] 0.251%的染料1

[0191] 0.165%的染料2

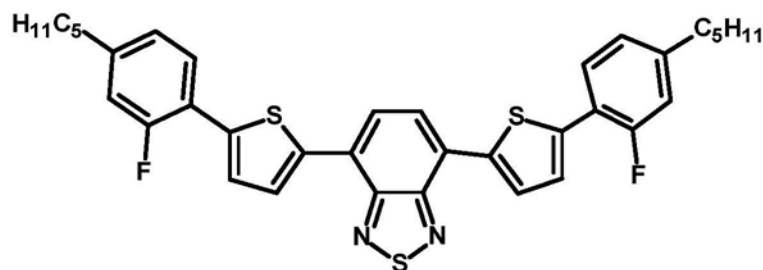
[0192] 0.236%的染料3

[0193] 0.198%的染料4



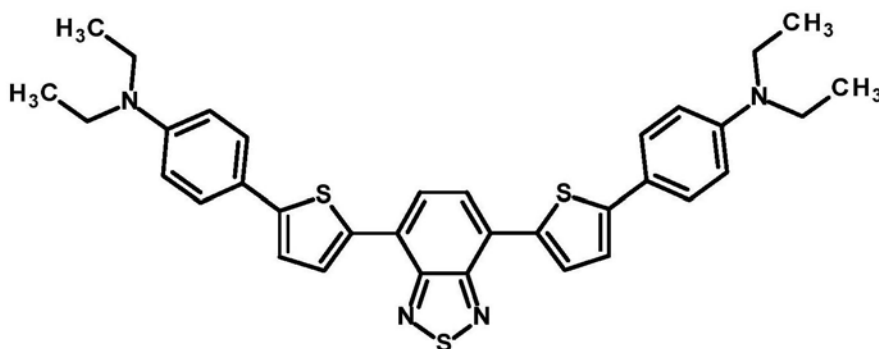
染料 2

[0194]



染料 3

[0195]



染料 4

[0196] 所述混合物在25微米厚90°扭曲的TN液晶盒中在黑暗状态下显示根据EN410的透光度为40%，并且在明亮状态下显示根据EN410的透光度为71.5%。

[0197] 黑暗状态下的色坐标是精确的中性灰： $x=0.3127$ 和 $y=0.3290$ (CIE 1931) 且标准光源D65。

[0198] 明亮状态下的色坐标是： $x=0.3167$ 和 $y=0.3379$ (CIE 1931) 且标准光源D65。

[0199] 应用实施例2：

[0200] 下列组成的混合物被制备：

[0201] 99.588%的基础混合物，

[0202] 0.178%的染料1

[0203] 0.048%的染料2

[0204] 0.162%的染料3

[0205] 0.024%的染料4

[0206] 所述混合物在一个由两个25微米厚90°扭曲的TN液晶盒系列构造中在黑暗状态下显示根据EN410的透光度为30%，并且在明亮状态下显示根据EN410的透光度为73%。

[0207] 黑暗状态下的色坐标是精确的中性灰： $x=0.3127$ 和 $y=0.3290$ (CIE 1931) 和标准光源D65。

[0208] 明亮状态下的色坐标是： $x=0.3207$ 和 $y=0.3472$ (CIE 1931) 和标准光源D65。