



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本

(11)證書號數：TW I717368 B

(45)公告日：中華民國 110 (2021) 年 02 月 01 日

(21)申請案號：105121641

(22)申請日：中華民國 105 (2016) 年 07 月 07 日

(51)Int. Cl. : C07D487/04 (2006.01)

C09B57/00 (2006.01)

G02F1/13 (2006.01)

H01L51/00 (2006.01)

(30)優先權：2015/07/10 歐洲專利局

15002069.1

(71)申請人：德商馬克專利公司 (德國) MERCK PATENT GMBH (DE)

德國

(72)發明人：克區 皮爾 KIRSCH, PEER (DE)；貝克 蘇珊 BECK, SUSANN (DE)；強吉 麥克 JUNGE, MICHAEL (DE)；帕渥 俄索拉 PATWAL, URSULA (DE)；費雪 米拉 FISCHER, MILA (DE)

(74)代理人：陳長文

(56)參考文獻：

Gang Qian et al., "Near-Infrared Thermochromic Diazapentalene Dyes", Adv. Mater., Vol.24, No.12, February 2012, pages 1582-1588.
 Gang Qian et al., "Family of Diazapentalene Chromophores and Narrow-Band-Gap Polymers: Synthesis, Halochromism, Halofluorism, and Visible-Near Infrared Photodetectivity", Chem. Mater., Vol.24, June 2012, pages 2364-2372.

審查人員：王嘉薇

申請專利範圍項數：11 項 圖式數：0 共 32 頁

(54)名稱

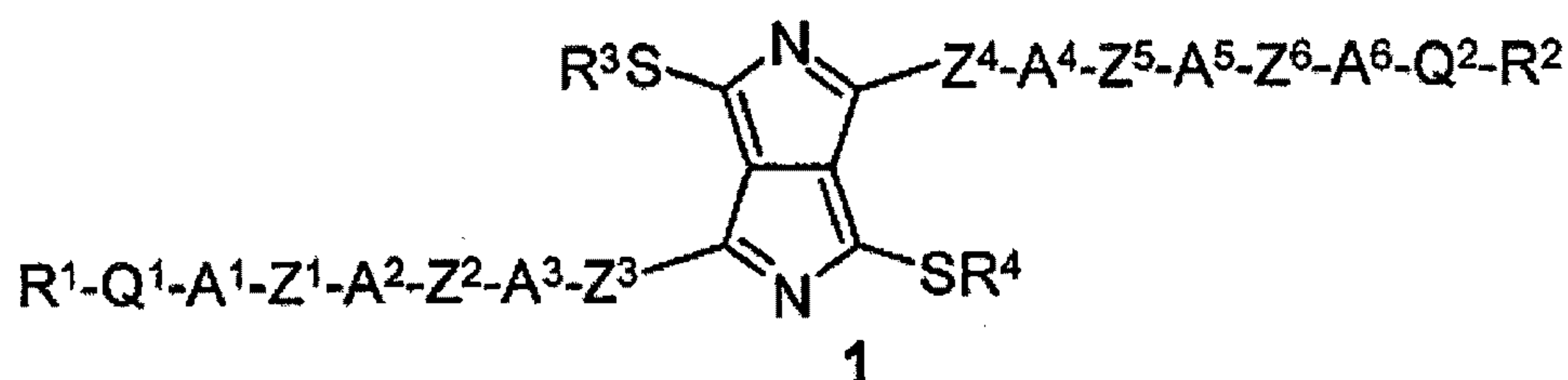
二硫烷基吡咯并吡咯化物及其作為染料之用途

(57)摘要

本發明提供具有二向色性之新穎二硫吡咯并吡咯衍生物，其在液晶主體之溶液中具有極高光穩定性。

Novel dithiopyrrolopyrrole derivatives having dichroic properties which have very high photostability in solution in a liquid-crystalline host are proposed.

特徵化學式：



I717368

發明摘要

※ 申請案號：

※ 申請日：

※IPC 分類：

【發明名稱】

二硫烷基吡咯并吡咯化物及其作為染料之用途

DITHIOALKYLPYRROLOPYRROLES AND THE USE THEREOF
AS DYES

【中文】

本發明提供具有二向色性之新穎二硫吡咯并吡咯衍生物，其在液晶主體之溶液中具有極高光穩定性。

【英文】

Novel dithiopyrrolopyrrole derivatives having dichroic properties which have very high photostability in solution in a liquid-crystalline host are proposed.

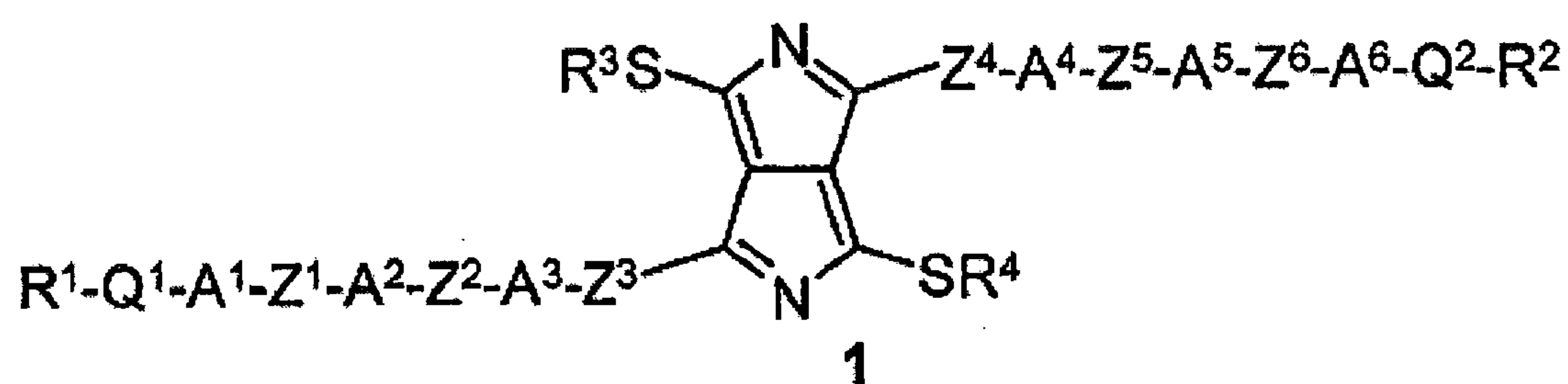
【代表圖】

【本案指定代表圖】：無

【本代表圖之符號簡單說明】：

無

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：



發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動)

【發明名稱】

二硫烷基吡咯并吡咯化物及其作為染料之用途

DITHIOALKYLPYRROLOPYRROLES AND THE USE THEREOF
AS DYES

【技術領域】

本發明屬於有機染料化學領域，且係關於基於二硫烷基吡咯并吡咯化物之新穎二向色染料，其製備方法及其用途。

【先前技術】

在用於調節光進入房間之裝置領域中，藉以可獲得耐用且高性能裝置之技術解決方案受到關注。

用於此等裝置之一種有利方法使用切換層，其包含至少一種液晶化合物與至少一種二向色染料組合之混合物。藉由施加電壓，此等切換層中可達成染料分子之空間配向之變化，從而使其吸收性發生變化，且因此透過該切換層之透射性發生變化。相應裝置述於例如WO 2009/141295中。

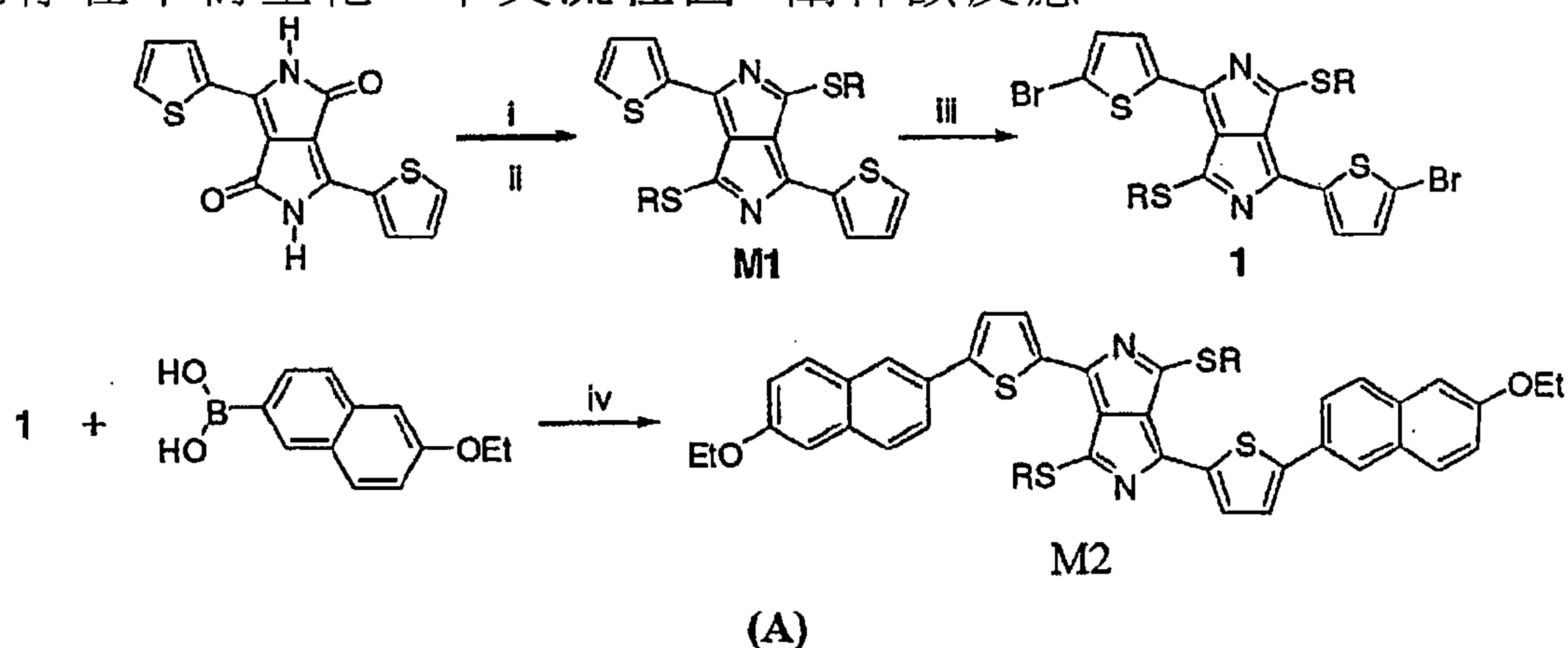
已描述將所謂的蔡嵌苯(rylene)染料，具體言之芘(perylene)及聯三芘(terrylene)衍生物用於該等裝置中，例如在WO 2009 141295 A1及WO 2013 004677 A1 (UNIV EINDHOVEN)中，但其穩定性不滿足用於窗戶中的極端要求。

苯并噻二唑及二酮吡咯并吡咯衍生物亦已知為此等染料之構築嵌段。然而，此等化合物更適合用於覆蓋紅色和黃色空間。具有足夠光穩定性及強二向色性之藍色及綠色染料通常係基於蔡嵌苯結構，此對於其在液晶混合物中之溶解度而言成問題。

就此而言，參考來自先前技術之以下公開案：具有二酮吡咯并吡咯主鏈之化合物已經為人所知一段時間。**EP 0094911 A1 (CIBA)**描述可以如何高效地製備含芳基之二酮吡咯并吡咯化合物。

此外，已知使用此類化合物作為螢光標記及作為有機半導體及相應半導體裝置之組分(**WO 2004 090046 A1, BASF**)。

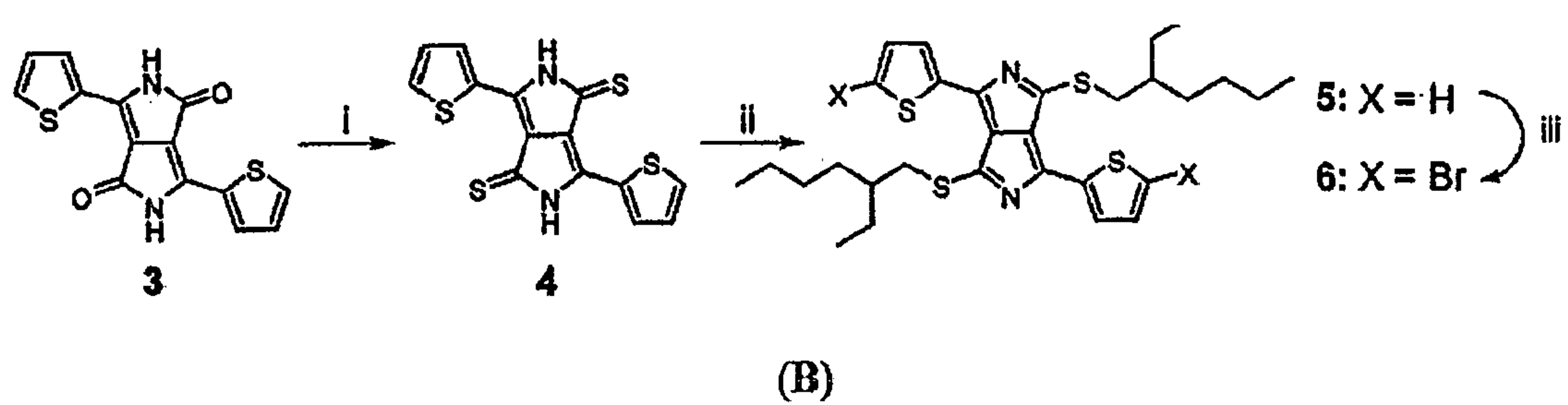
由 G. Qian 及 Z. Wang 所著并發表在 **Adv. Mater. 24**，第 1582 至 1588 頁 (2012) 中之標題為「*Near-IR thermochromic diazapentalene dyes*」之論文揭示熱變色染料，其考慮用於例如極廣用途，從塗料及紡織物到濾光器及生物感測器。該等物質自二噻吩吡咯并吡咯二酮開始製備，二噻吩吡咯并吡咯二酮先後用勞氏 (Lawesson's) 試劑及溴化劑處理。然後所得二硫吡咯并吡咯二硫酮可以利用硼酸衍生物在鈰錯合物之存在下衍生化。下文流程圖 A 闡釋該反應：



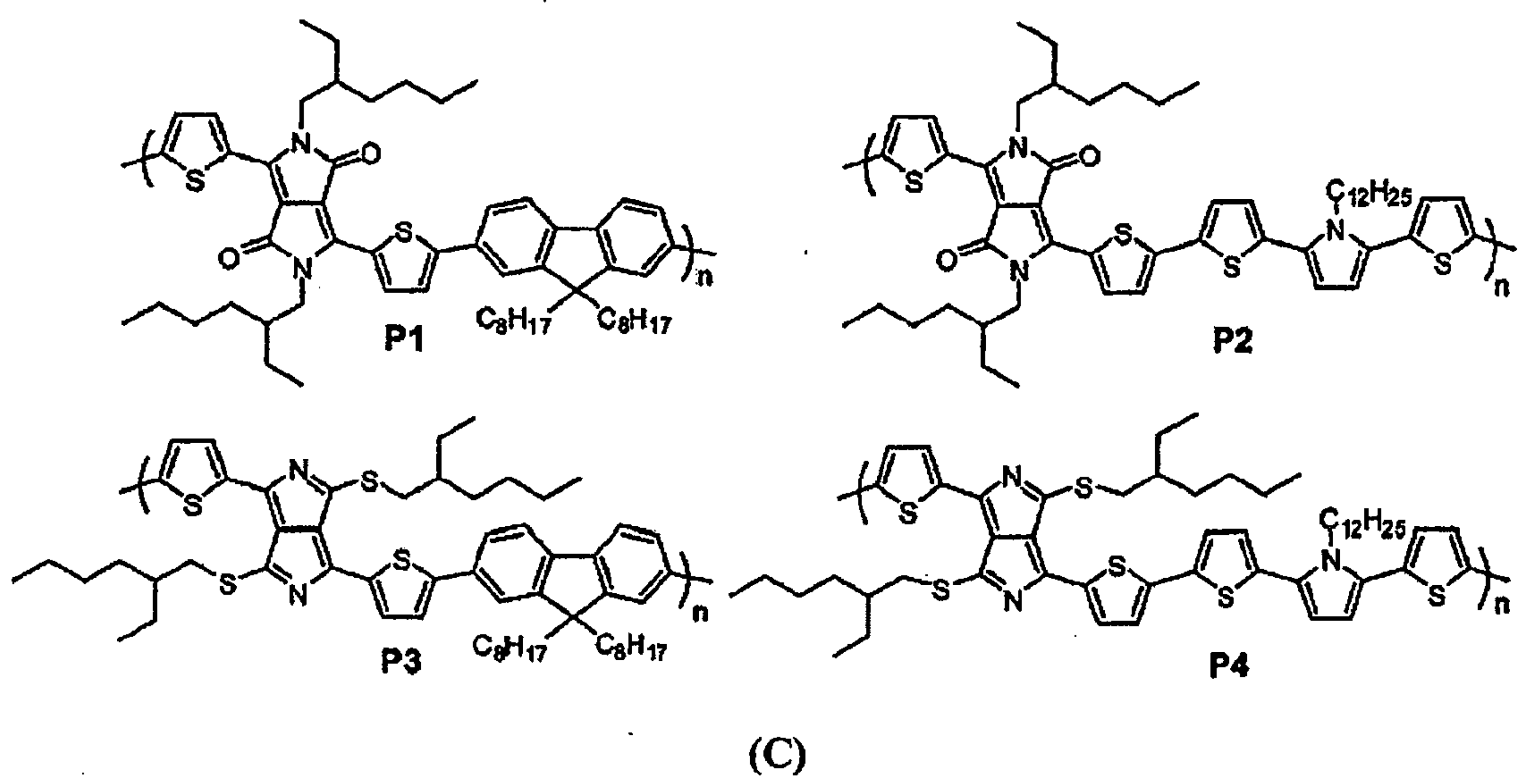
在衍生化作用係藉由引入經乙氧基取代之萘基基團進行之情形下，此處唯一具體揭示之物質係物質 M2。相同物質亦有相同作者描述在 **Chem. Mater. 24**，第 2364 至 2372 頁 (2012) 中。

相同作者同樣描述二硫吡咯并吡咯衍生物，其遵循下文流程圖

B：



由(5)及(6)表示之結構充當用於製備聚合發色團的中間物，如下文流程圖C中所示：

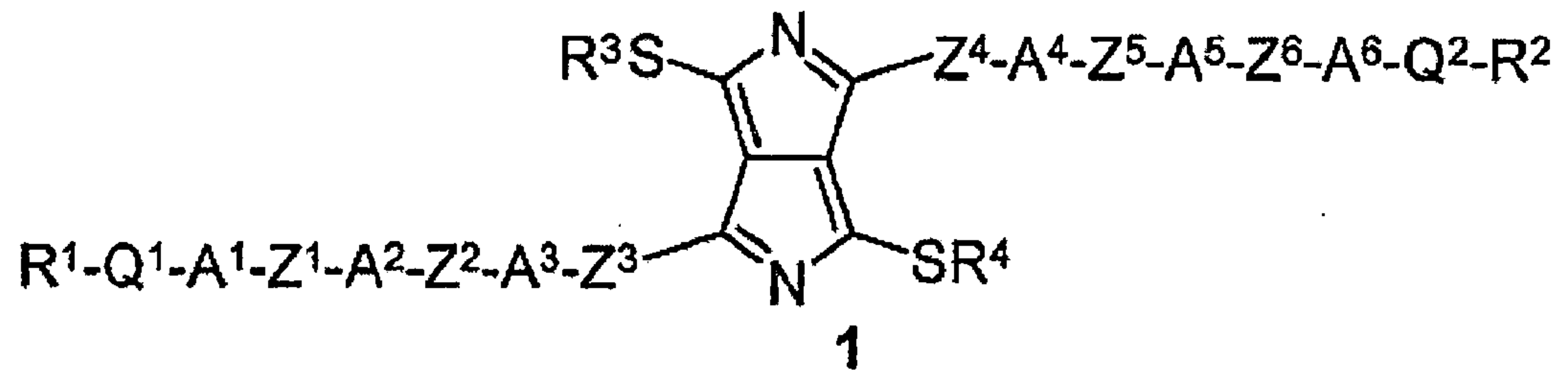


仍持續需要關於以下之改良：用於調節光進入房間之裝置中所使用之二向色染料，尤其就光穩定性、溶液之長期穩定性及高吸收各向異性度而言。

因此，本發明之目標係提供具有二向色性之新穎染料，其優於先前技術物質且尤其以改良之光穩定性及高溶解度區分其他。

【發明內容】

本發明首先係關於一種式(1)之二硫吡咯并吡咯衍生物：



其中

R^1 、 R^2 、 R^3 及 R^4 彼此獨立地表示具有1至20個碳原子之視情況經鹵素取代之直鏈或分支鏈烷基或鹵素；

Q^1 及 Q^2 各自表示單鍵或彼此獨立地表示O、 OCF_2 、 CF_2 、 CF_2CF_2 或CO；

A^1 、 A^2 、 A^3 及 A^4 各自表示單鍵或彼此獨立地表示由伸苯基、吡啶、嘧啶、噻吩、伸萘基、噻吩、硒吩及噻唑所形成之基團，

限制條件為

(i)至少 A^3 及 A^4 表示芳族環結構，且

(ii)該等芳族環結構視情況經鹵化物取代；且

Z^1 、 Z^2 、 Z^3 、 Z^4 、 Z^5 及 Z^6 各自表示單鍵或彼此獨立地表示選自由 $C\equiv C$ 、 $CH=CH$ 、 $CF=CF$ 、 $CF=CH$ 、 CH_2CH_2 、 CF_2-CF_2 及 CF_2O 所形成之群之基團，

限制條件為

(iii)至少 Z^3 及 Z^4 表示單鍵或 π -共軛基團。

出人意料地，已發現，式(1)之物質滿足在整體方面之要求特性。特定言之，液晶主體中以溶液之物質展現極端光穩定性，其尤其顯然優於一般萘嵌苯衍生物，且尤其優於茈二醯亞胺衍生物。同時，其展現高二向色性及極佳溶解性。

出於本發明之目的，具有1至20個C原子之烷基較佳意指基團甲基、乙基、正丙基、異丙基、正丁基、異丁基、第二丁基、第三丁基、2-甲基丁基、正戊基、第二戊基、環戊基、新戊基、正己基、環己基、新己基、正庚基、環庚基、正辛基、環辛基、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、環戊烯基、己烯基、環己烯基、庚烯基、環庚烯基、辛烯基、環辛烯基、乙炔基、丙炔基、丁炔基、戊炔基、己炔基或辛炔基。

就其能力而言，出於本發明之目的，較佳者係式(1)之衍生物，

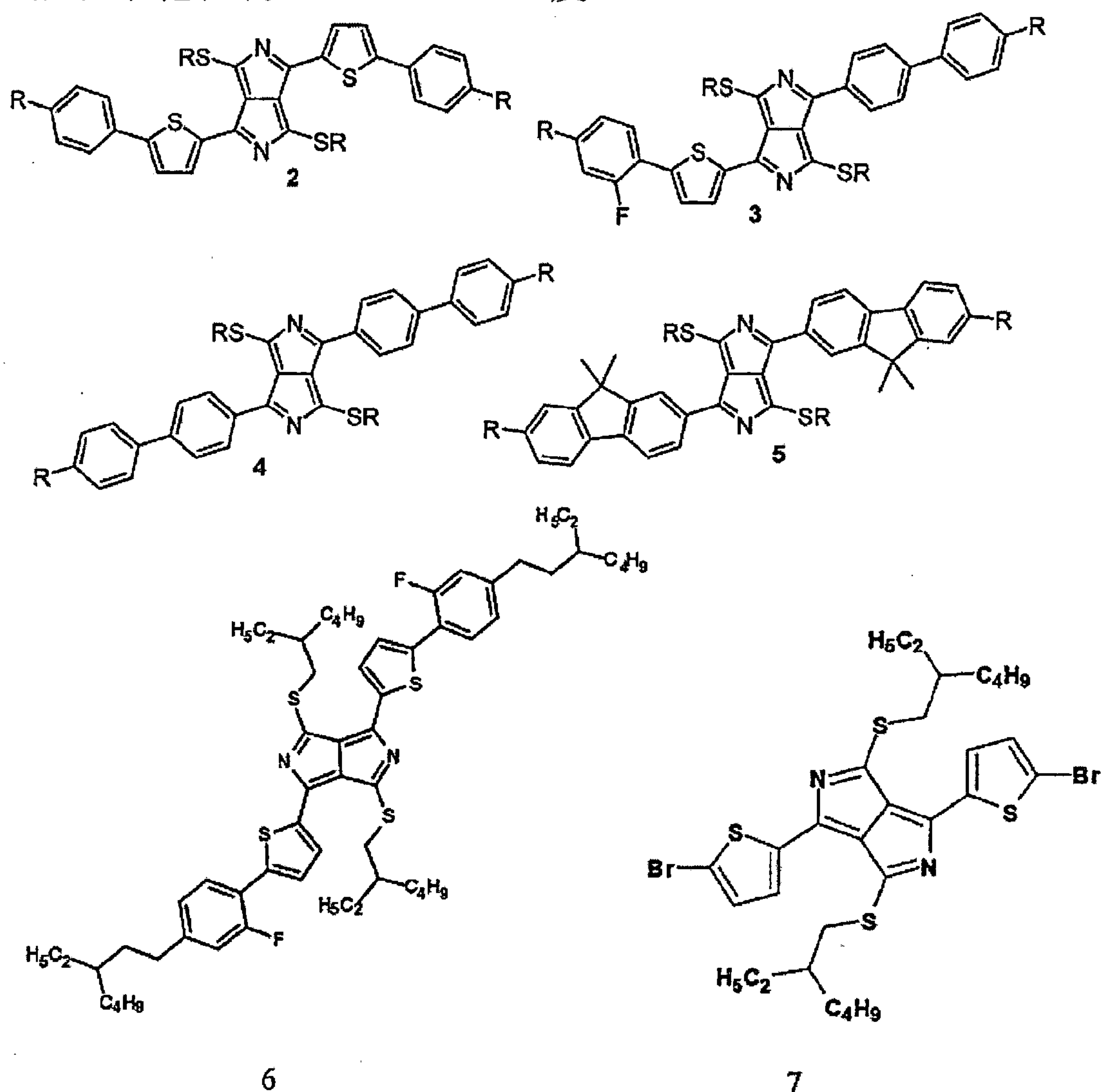
其中

(i) R^1 、 R^2 、 R^3 及 R^4 彼此獨立地表示具有6至12個碳原子之分支鏈烷基基團；及/或

(ii) 存在3、4或5個芳族環結構；及/或

(iii) 該等芳族環結構經氟化物取代。

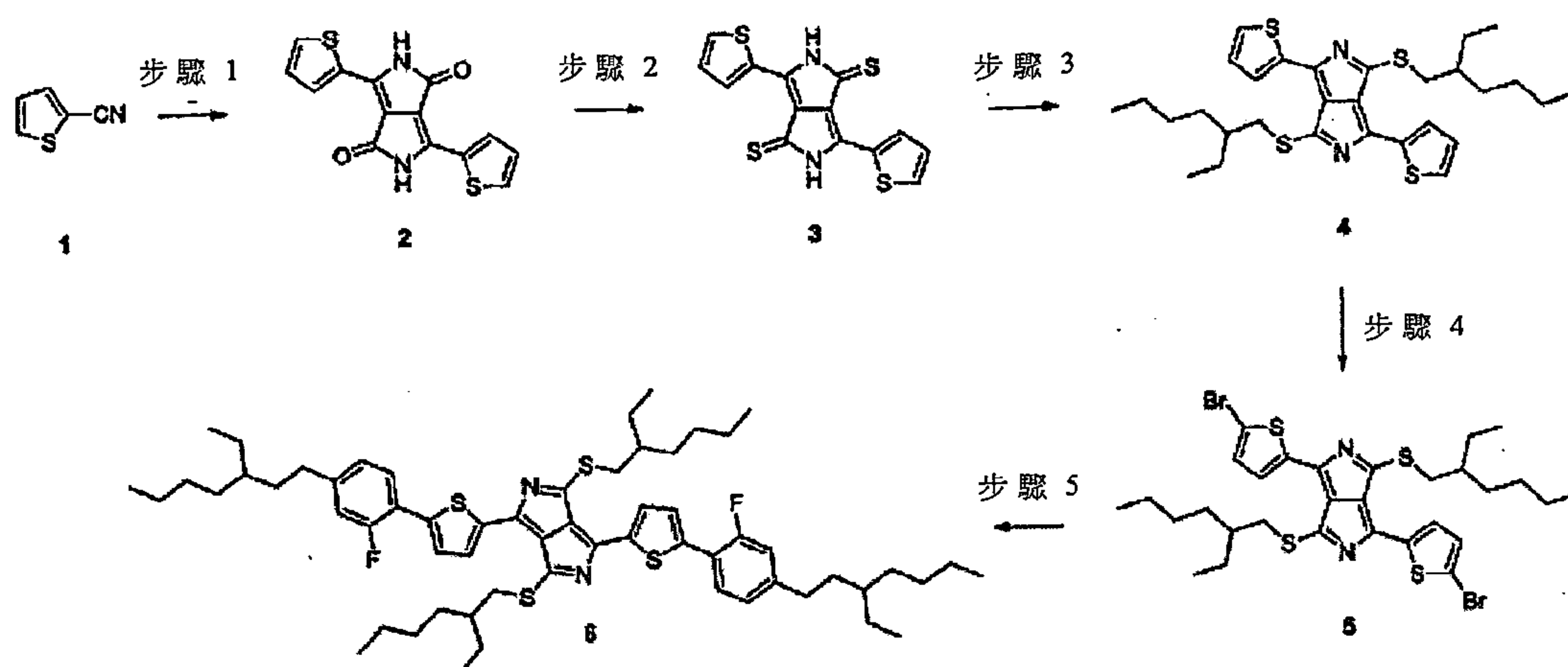
尤佳者係在低於約200°C之溫度下具有中間相之結構。此等物質尤其包括以下化合物2、3、4、5、6及7：



限制條件為基團R具有上文指示之含義。

【實施方式】

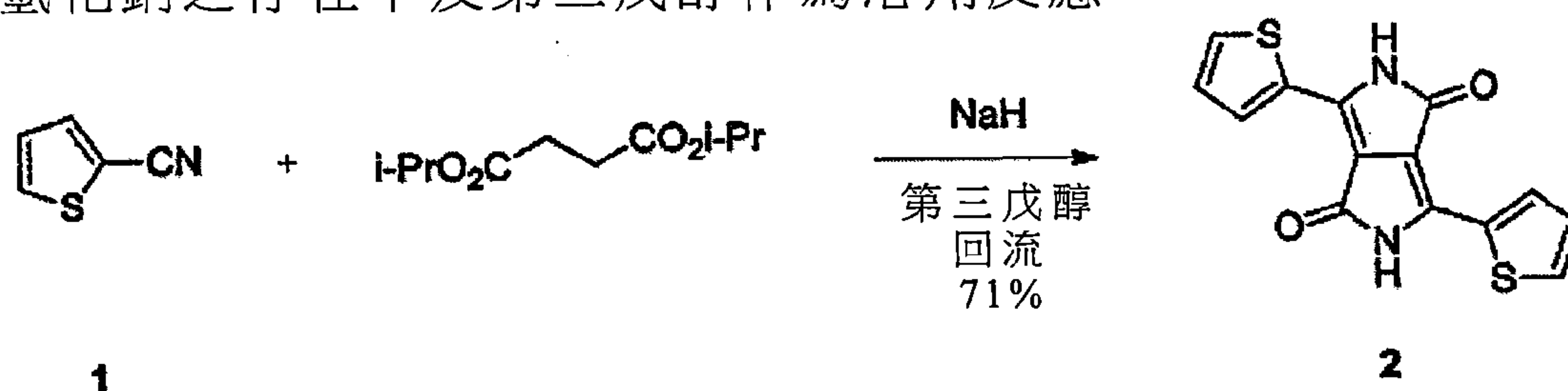
二硫吡咯并吡咯衍生物之製備通常可以由下文流程圖D描述：



(D)

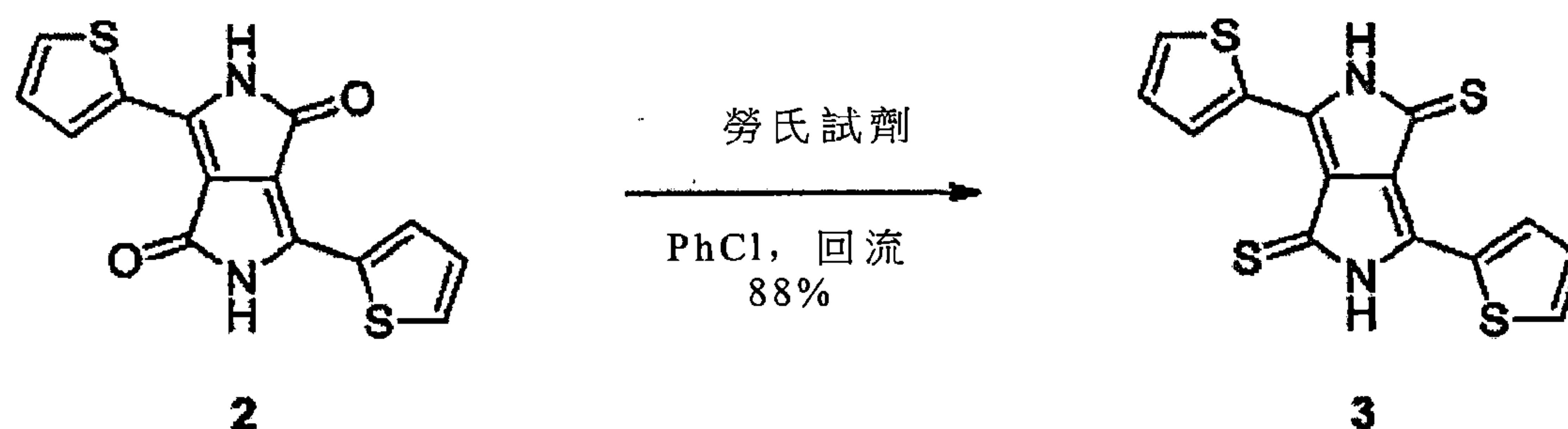
合成順序原則上自先前技術中已知。參考由 F. Closs 及 R. Gompper 所作，在 *Angew. Chem.* 99(6)，第 564 至 567 頁 (1987) 中之標題為「2,5-Diazapentalen」[2,5-Diazapentalene] 之文章及由 G. Quian 等人所作之論文，其引用在引言中。下文針對具體實例較詳細闡釋反應步驟：

合成順序之第一步驟可以如下進行：使 2-噻吩-甲腈與琥珀酸二甲酯在氫化鈉之存在下及第三戊醇作為溶劑反應。



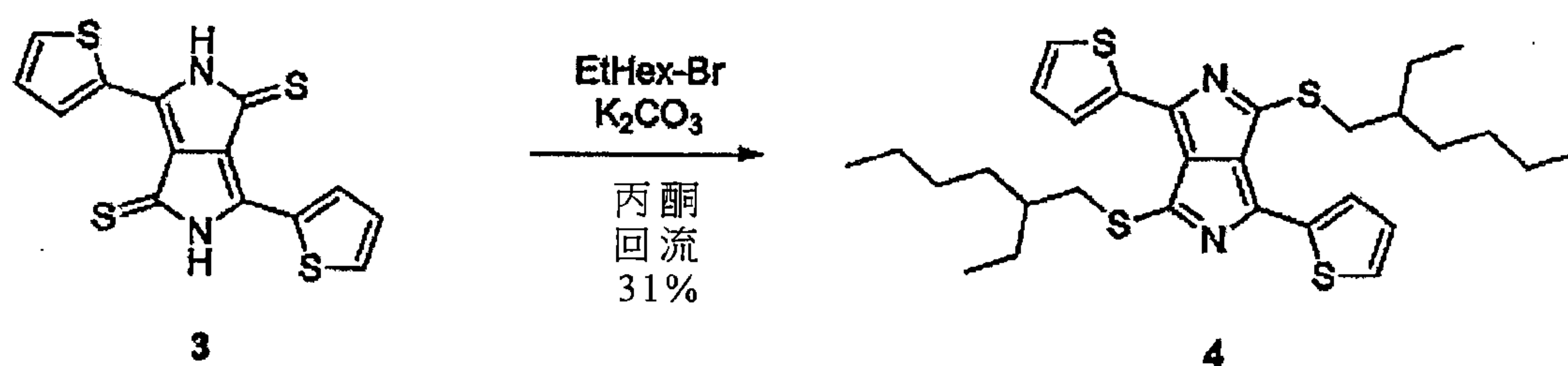
然而，較佳使用分支鏈底物，諸如例如琥珀酸二異丙酯，因為藉此可達成較高產率。

第二步驟表示硫化作用，



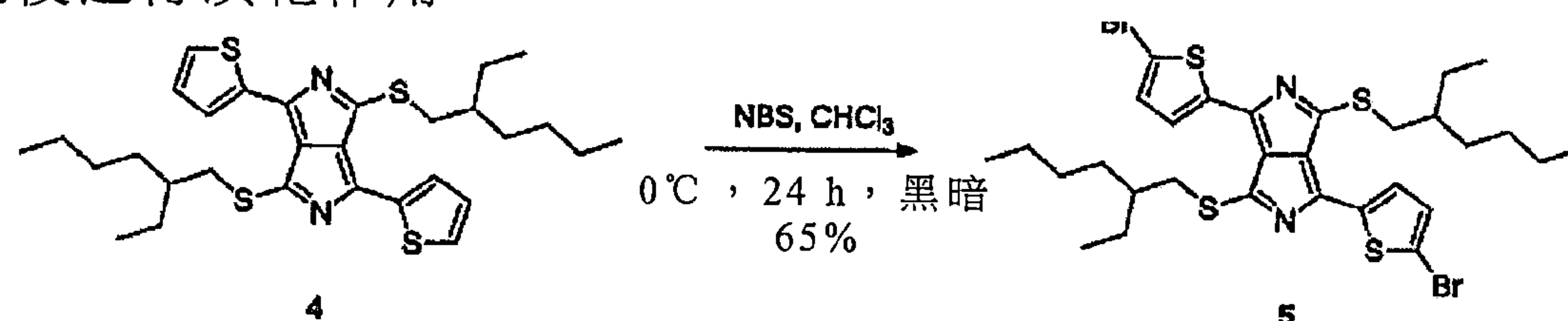
其中使用自先前技術中已知之勞氏試劑。

對於S-烷基化作用，其代表第三步驟，使用相應烷基溴化物，

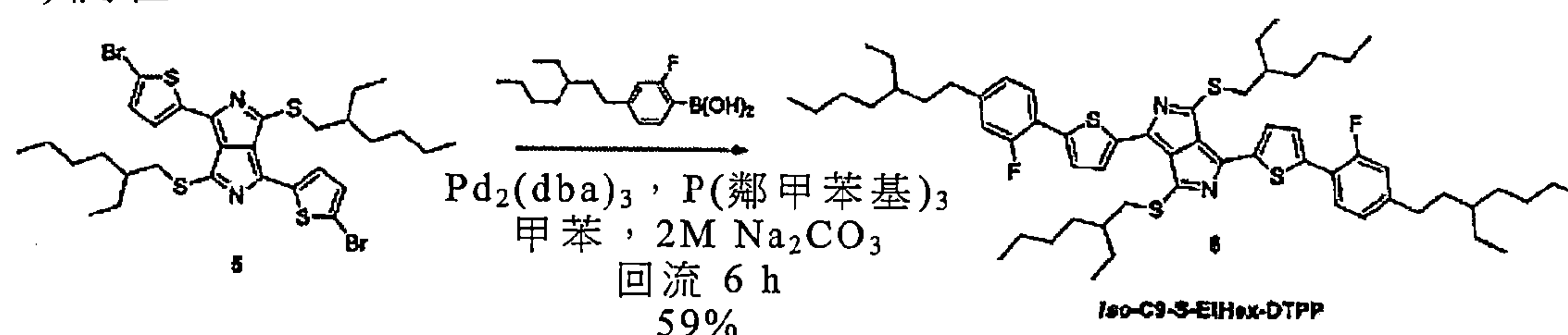


其中考慮將(例如)丙酮作為適宜溶劑。例如，反應產物可藉助矽膠而免於過量烷化劑，然後從庚烷再結晶。

隨後進行溴化作用，

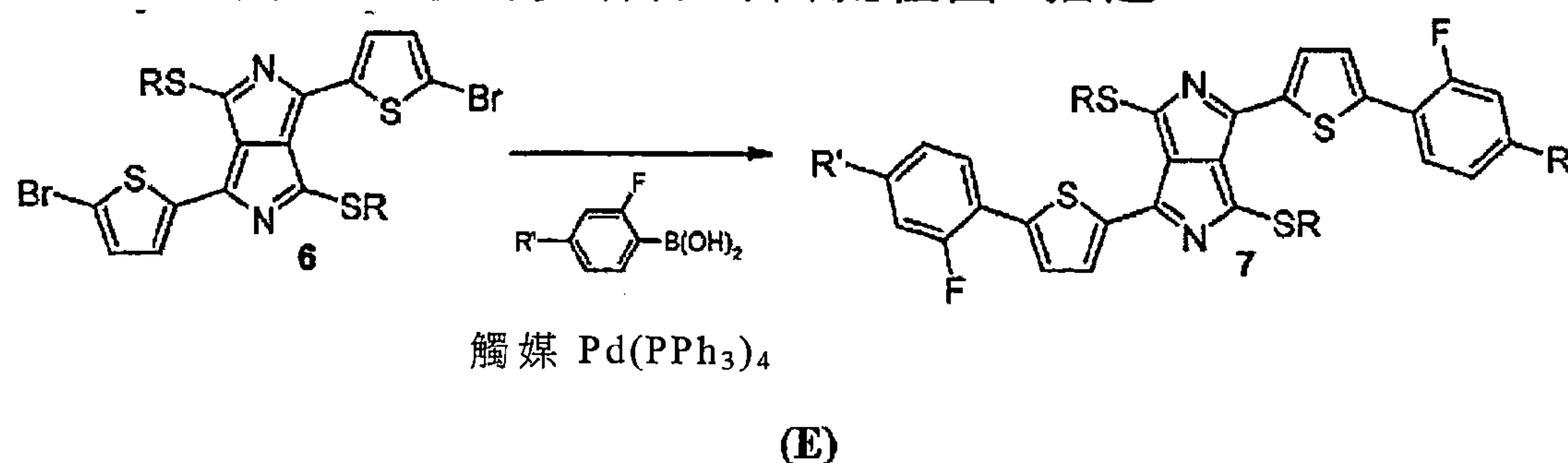


其例如藉由與N-溴琥珀醯亞胺反應進行。最終方法步驟係鈴木(Suzuki)偶合，



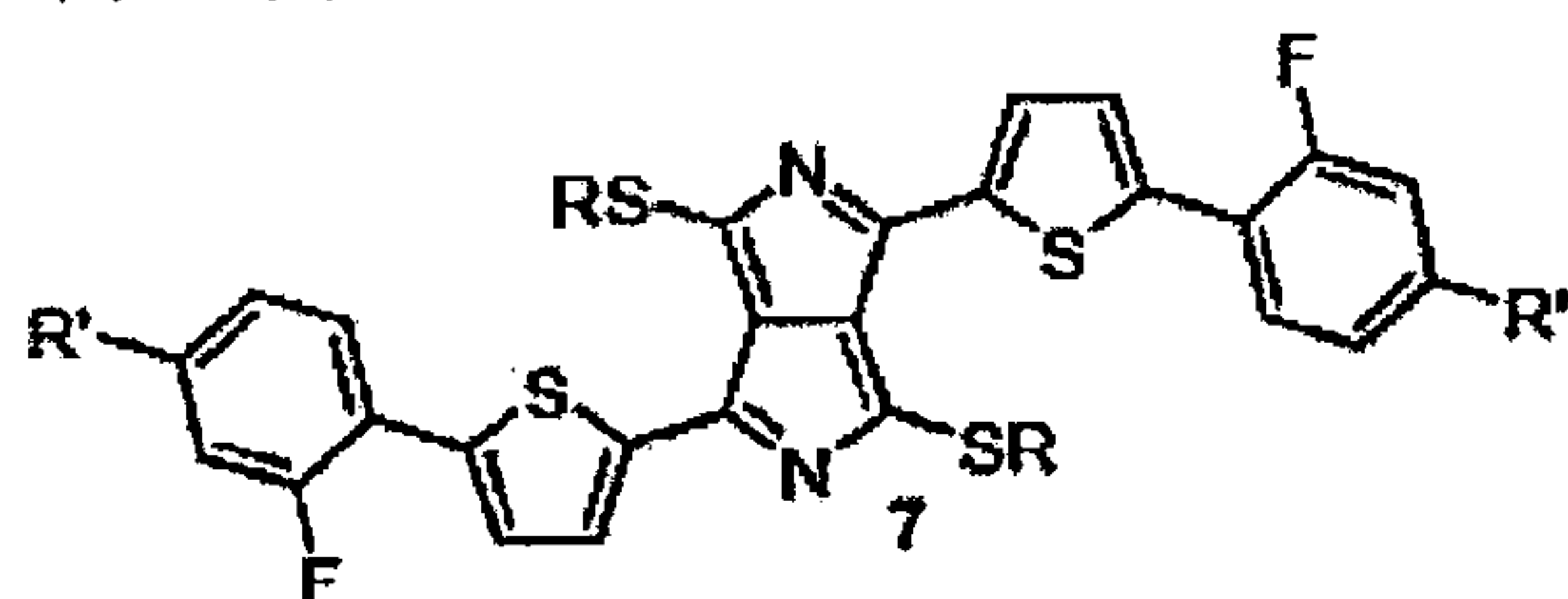
其中置換溴離子之基團係經由硼酸化合物引入。適宜觸媒係過渡金屬錯合物，較佳基於鈀或鉑，其包含膦或亞磷酸根作為配位體。

對於具體實例，最終步驟亦可由流程圖E描述：

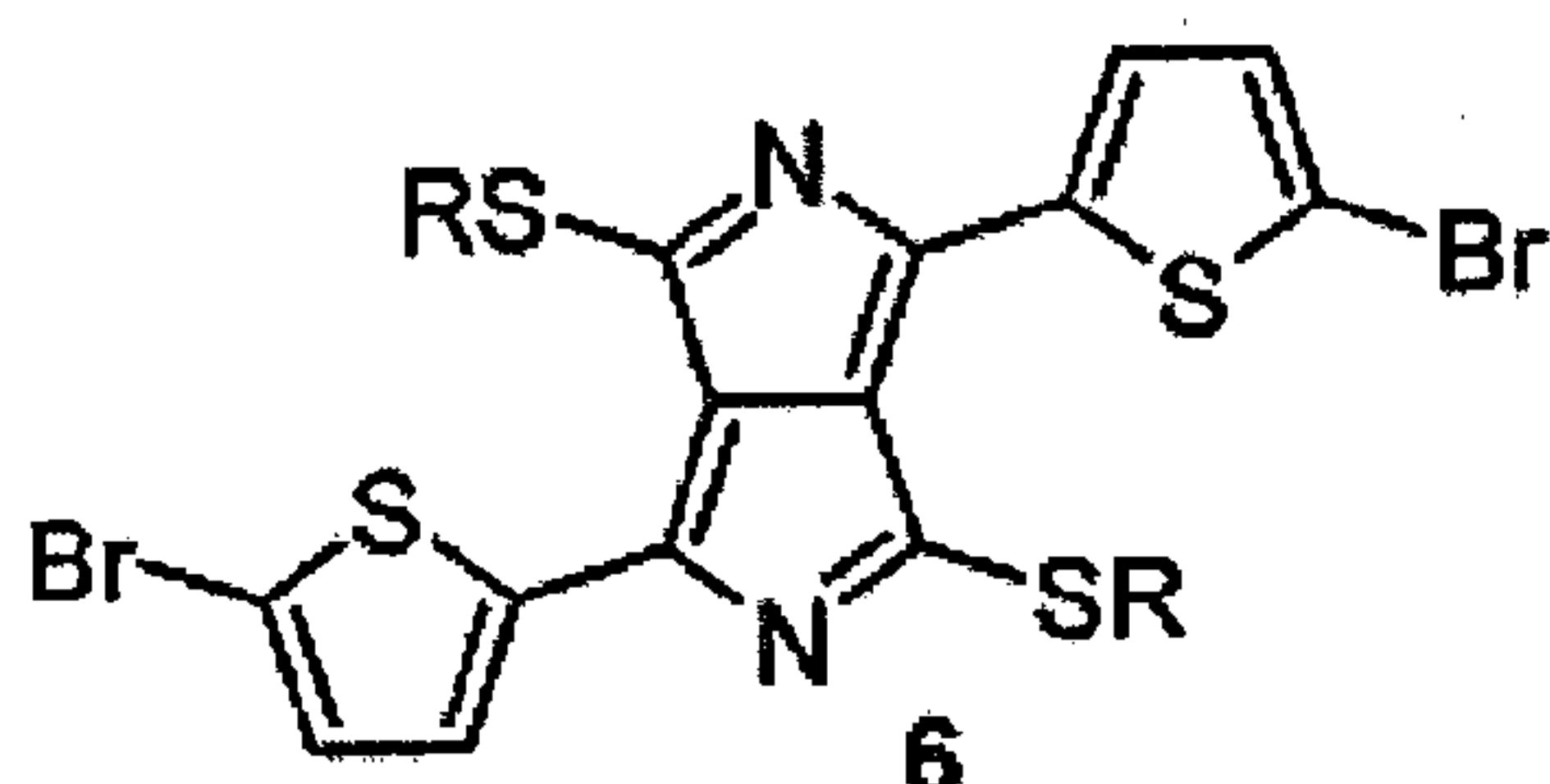


相應地，本發明此外係關於一種用於製備式(7)之二硫吡咯并吡

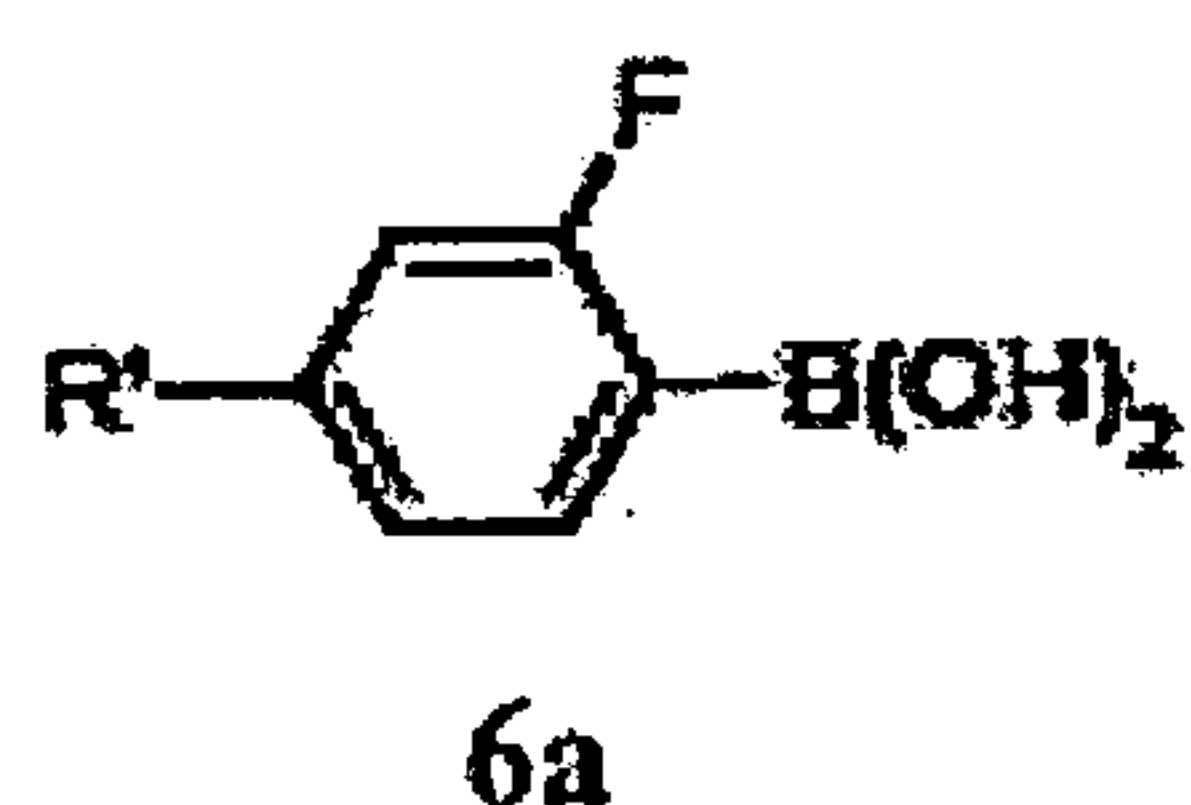
咯衍生物之方法，



其中使式(6)化合物



與化合物(6a)在催化量之均相過渡金屬錯合物之存在下反應，



其中R及R'彼此獨立地表示具有1至20個碳原子之視情況經鹵素取代之直鏈或分支鏈烷基或鹵素。較佳地，兩個基團均表示具有6至12個碳原子之分支鏈烷基，且特定言之表示2-乙基己基或2-乙基庚基。

混合物

在本發明之另一實施例中，本發明二硫吡咯并吡咯衍生物亦可為混合物之組分。

液晶化合物。本發明化合物尤其包含液晶化合物。其較佳包含3至25種不同液晶化合物，較佳8至18種，尤佳12至16種不同液晶化合物。液晶化合物較佳代表混合物之主要組分。其尤佳總共以90至99.99重量%，尤佳93至99.9重量%及極尤佳95至99.8重量%之比例存在於混合物中。

式(1)化合物較佳以溶液形式存在於本發明之混合物中。其配向

較佳受到液晶化合物之配向之影響。

本發明混合物較佳係液晶材料。該等混合物此外較佳係熱致型液晶材料，而非溶致型液晶材料。本發明混合物較佳具有介於70℃至170℃，較佳90℃至160℃，尤佳95℃至150℃及極尤佳105℃至140℃溫度範圍內之澄清點，尤佳自向列型液晶狀態相變為各向同性狀態。

此外，本發明混合物之介電各向異性較佳大於3，尤佳大於7。然而，本發明混合物之介電各向異性亦可為負。在此情形下，其較佳具有-0.5至-10，尤佳-1至-8及極尤佳-2至-6之值。

本發明混合物此外較佳具有0.01至0.3，尤佳0.04至0.27之光學各向異性(Δn)。

可用作本發明混合物之組分之液晶化合物可視需要根據熟習此項技術者之一般專業知識選擇。

本發明混合物較佳包含一或多種含腈基之化合物作為液晶化合物。此外，本發明混合物較佳包含至少一種含基於1,4-伸苯基及1,4-伸環己基之結構元件之化合物作為液晶化合物。本發明混合物尤佳包含至少一種含2、3或4個，尤佳3或4個基於1,4-伸苯基及1,4-伸環己基之結構元件之化合物作為液晶化合物。

對掌性摻雜劑。本發明混合物此外較佳包含一或多種對掌性摻雜劑。對掌性摻雜劑較佳以0.01至3重量%，尤佳0.05至1重量%之總濃度用於本發明混合物中。為了在裝置中使用混合物時得到高扭轉值，亦可選擇對掌性摻雜劑之總濃度高於3重量%，較佳至多10重量%之最大值。

根據一同樣較佳之替代性實施例，本發明混合物不包含對掌性摻雜劑。

穩定劑。本發明混合物此外較佳包含一或多種穩定劑。穩定劑之總濃度較佳在混合物之0.00001與10重量%之間，尤佳在0.0001與1

重量%之間。

染料化合物。除至少一種式(1)化合物及至少一種液晶化合物以外，本發明混合物較佳包含一或多種具有不同於式(1)之結構之染料化合物。其尤佳包含一種、兩種、三種或四種具有不同於式(1)之結構之染料化合物，極尤佳包含兩種或三種具有不同於式(1)之結構之染料化合物。此等染料化合物較佳為二向色染料化合物。其此外較佳為螢光染料化合物。

關於二向色性，針對式(1)化合物描述之較佳性質亦視為具有不同於式(1)之結構之可選其他染料化合物之較佳性質。

本發明混合物之染料化合物之吸收光譜較佳彼此互補，互補方式使得對眼睛產生黑色印象。本發明混合物之染料化合物較佳涵蓋可見光譜之大部分。依其可以製備對眼睛出現為黑色或灰色之染料化合物之混合物之確切方式為熟習此項技術者所已知，且描述在(例如)Manfred Richter, Einführung in die Farbmeterik [Introduction to Colorimetry], 第2版, 1981, ISBN 3-11-008209-8, Verlag Walter de Gruyter & Co.中。

染料化合物之混合物之顏色位置的設置描述在比色法之內文中。為此，個別染料之光譜係如下計算：考慮蘭坡-比爾(Lambert-Beer)二氏定律以提供總體光譜，並根據比色規則，在相關照度(例如針對日光之發光體D65)下轉化為相應顏色位置及亮度值。藉由各別發光體(例如D65)測定白點之位置，並列在表中(例如，以上參考文獻)。可以藉由改變各種染料化合物之比例設置不同顏色位置。

所有染料化合物在包括至少一種式(1)化合物之本發明混合物中之比例較佳總共為0.01至10重量%，尤佳0.1至7重量%及極尤佳0.2至5重量%。

具有不同於式(1)之結構之染料化合物較佳選自在B. Bahadur,

Liquid Crystals - Applications and Uses, 第3卷, 1992, World Scientific Publishing, 節11.2.1中指示之染料類別, 且尤佳選自其中呈現之表格中所列之明確化合物。

具有不同於式(I)之結構之染料化合物較佳選自偶氮化合物、蔥醌、次甲基化合物、偶氮次甲基化合物、部花青化合物、蔡醌、四嗪、茈、聯三茈、聯四茈(quaterrylene)、更高級蔡嵌苯、苯并噻二唑及吡咯甲川。其中, 尤佳者為茈、聯三茈、苯并噻二唑及偶氮染料。

該等染料屬於熟習此項技術者已知之二向色染料類別, 其在文獻中已描述多次。因此, 例如, 蔥醌染料係描述在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-A 55-123673、DE 3017877、DE 3040102、DE 3115147、DE 3115762、DE 3150803及DE 3201120中, 蔡醌染料係描述在DE 3126108及DE 3202761中, 偶氮染料係描述在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及 M. Wada: mol. Cryst. Liq. Cryst. 39, 39-52 (1977) 及H. Seki、C. Shishido、S. Yasui及T. Uchida:Jpn. J. Appl. Phys. 21, 191-192 (1982) 中, 且蔡嵌苯係描述在EP 2166040、US 2011/0042651、EP 68427、EP 47027、EP 60895、DE 3110960及EP 698649中。

工業應用之敏感性

本發明此外係關於本發明染料之工業應用之敏感性, 如下文所述:

調節光進入

在第一實施例中, 本發明包括式(1)之二硫吡咯并吡咯衍生物在

用於調節光進入房間之裝置中之用途。

第二實施例係以相同聯想關於一種用於調節光進入房間之裝置，其包含式(1)之二硫吡咯并吡咯衍生物。

本發明裝置較佳適合用於調節以由太陽發射之光之形式的光從環境進入房間。此處待調節之光進入係從環境(外部空間)進入房間。此處之房間可為實質上與環境隔絕之任何期望房間，例如建築物、車輛或容器。該裝置通常可用於任何期望房間，尤其若其與環境僅具有有限空氣交換，且具有透光定界區域，透過該區域可以發生從外界輸入以光能形式之能量。該裝置之用途尤其與透過透光區域(例如透過窗戶區域)暴露至強日曬之房間相關。

在替代性用途中，將該裝置用於調節眼睛上之光入射，例如在護目鏡、帽舌或墨鏡中，其中該裝置在一種切換狀態中使眼睛上之光入射較少，並在另一切換狀態中使光入射減少到更低水平。

本發明裝置較佳配置於相對大的二維結構之開口中，其中該二維結構本身不允許光進入，或僅在淺程度上允許光進入，且其中開口相對而言在更大程度上透射光。該二維結構較佳係牆或房間與外界之另一定界限。此外，較佳地，該二維結構覆蓋與其中配置本發明裝置之開口至少同樣大的區域，尤佳覆蓋其至少兩倍大的區域。

本發明裝置之特徵較佳在於其具有至少 0.05 m^2 ，較佳至少 0.1 m^2 ，尤佳至少 0.5 m^2 及極尤佳至少 0.8 m^2 之面積。

本發明裝置係可切換的。此處之切換意指透過該裝置之光通道之變化。本發明裝置較佳係電可切換的。

若該裝置係電可切換的，其較佳包括兩個或更多個電極，其安裝在包含本發明混合物之切換層之兩側上。電極較佳由ITO或較佳透明薄金屬及/或金屬氧化物層，例如銀或FTO(摻雜氟之氧化錫)或者熟習此項技術者已知用於此用途之替代性材料組成。電極較佳設有電連

接。電壓較佳由電池、可充電電池或外部電源提供。

在電切換之情形下，切換操作透過施加電壓使本發明混合物之分子配向進行。

在一較佳實施例中，該裝置藉由施加電壓從具有高吸收(亦即低透光率)之狀態(無電壓時存在)轉化為具有較低吸收(亦即較高透光率)之狀態。該裝置之層中之本發明混合物較佳在兩種狀態下為向列型。無電壓狀態之特徵較佳在於混合物之分子，且因此式(1)化合物之分子平行於切換層平面配向。此較佳係藉由相應選擇之配向層達成。電壓下狀態之特徵較佳在於混合物之分子，且因此式(1)化合物之分子係垂直於切換層平面。

在上文提及之實施例之一替代性實施例中，該裝置藉由施加電壓從具有低吸收(亦即高透光率)之狀態(無電壓時存在)轉化為具有較高吸收(亦即較低透光率)之狀態。該裝置之層中之本發明混合物較佳在兩種狀態下為向列型。無電壓狀態之特徵較佳在於混合物之分子，且因此式(1)化合物之分子垂直於切換層平面配向。此較佳係藉由相應選擇之配向層達成。電壓下狀態之特徵較佳在於混合物之分子，且因此式(1)化合物之分子係平行於切換層平面。

根據本發明之一較佳實施例，該裝置可以在無外部電源下，藉助連接至該裝置之太陽能電池或用於將光及/或熱能轉化為電能之另一裝置提供所需能量來操作。可以直接或間接藉助太陽能電池提供能量，亦即經由其間連接之電池或可充電電池或用於儲存能量之其他單元。太陽能電池較佳安裝在該裝置外部或為該裝置之內部組件，如例如 **WO 2009/141295 A1** 中所揭示。特定言之，此處較佳為在漫射光之情形下尤其有效之太陽能電池，及透明太陽能電池。

此類裝置可由具有以下層順序而區分，其中可以額外存在其他層：

- 基板層；
- 透明導電層；
- 配向層；
- 含二硫吡咯并吡咯衍生物之切換層；
- 配向層；
- 透明導電層；
- 基板層。

下文描述個別層之較佳實施例。

本發明裝置較佳包含一個或多個，尤佳兩個配向層。配向層較佳與含本發明混合物之層之兩側直接相鄰。

用於本發明裝置中之配向層可以係熟習此項技術者已知用於此目的之任何期望層。較佳為聚醯亞胺層，尤佳為含經摩擦聚醯亞胺之層。以熟習此項技術者已知之某些方式摩擦之聚醯亞胺導致液晶介質之分子在摩擦方向上配向，若該等分子平行於配向層(平面配向)。此處，液晶介質之分子較佳在配向層上並非完全平面，而是具有微小預傾斜角。爲了達成液晶介質化合物對配向層表面之垂直(vertical)配向(垂直(homeotropic)配向)，以某種方式經處理之聚醯亞胺較佳用作配向層之材料(針對極高預傾斜角之聚醯亞胺)。此外，藉由曝露至偏振光過程所得之聚合物可以用作配向層，以達成液晶介質之化合物按照配向軸配向(光配向)。

在本發明裝置中，此外含本發明混合物之層較佳配置在兩個基板層之間或藉此被封閉。基板層可以由例如玻璃或聚合物，較佳透光聚合物組成。

該裝置之特徵較佳在於其不含基於聚合物之偏振器，且尤佳不含在固體材料相中之偏振器且極尤佳根本不含偏振器。

然而，按照一替代性實施例，該裝置亦可包含一個或多個偏振

器。在此情形下，偏振器較佳係線性偏振器。

若恰好存在一個偏振器，其吸收方向較佳垂直於本發明裝置在切換層之其上定位偏振器之側面上的液晶介質之化合物之定向軸。

在本發明裝置中，可以使用吸收及反射偏振器。較佳使用呈薄光學膜形式之偏振器。可用於本發明裝置中之反射偏振器之實例係DRPF(漫射反射偏振器薄膜，3M)、DBEF(雙重增亮膜，3M)、DBR(層化聚合物分佈式布拉格(Bragg)反射器，如US 7,038,745及US 6,099,758中所描述)及APF膜(高級偏振器膜，3M，參見Technical Digest SID 2006, 45.1, US 2011/0043732及US 7023602)。此外，可採用基於線柵之偏振器(WGP，線柵偏振器)，其反射紅外光。可用於本發明裝置中之吸收偏振器之實例係Itos XP38偏振器膜及Nitto Denko GU-1220DUN偏振器膜。按照本發明可使用之環形偏振器之一實例係APNCP37-035-STD偏振器(American Polarizers)。另一實例係CP42偏振器(ITOS)。

本發明裝置此外較佳包括將光轉運至太陽能電池之光波導系統或用於將光能及/或熱能轉化為電能之另一裝置，較佳如WO 2009/141295中所述。該光波導系統收集並聚集撞擊該裝置之光。其較佳收集並聚集由切換層中之螢光二向色染料所發射之光。該光波導系統與用於將光能轉化為電能之裝置(較佳係太陽能電池)接觸，以便所收集的光以聚集形式撞擊該裝置。在本發明之一較佳實施例中，該用於將光能轉化為電能之裝置係安裝在該裝置之邊緣處，整合於該裝置中，並電連接至用於本發明裝置之電切換之構件。

在一較佳實施例中，本發明裝置係窗戶，尤佳係含至少一個玻璃表面之窗戶，極尤佳係含多片絕緣玻璃之窗戶之組成部分。

此處之玻璃尤其意指建築物中之結構，其包括一個框架及由此框架圍繞之至少一個玻璃片。其較佳包括絕熱框架及兩個或更多個玻

璃片(多片絕緣玻璃)。

根據一較佳實施例，將本發明裝置直接施加至窗戶之玻璃表面，尤佳施加在多片絕緣玻璃之兩個玻璃片之間之空隙。

最後，在相同聯想中，主張包含或具有如上所述之裝置之窗戶。

其他應用領域

本發明此外係關於一種式(1)之二硫吡咯并吡咯衍生物之用途，

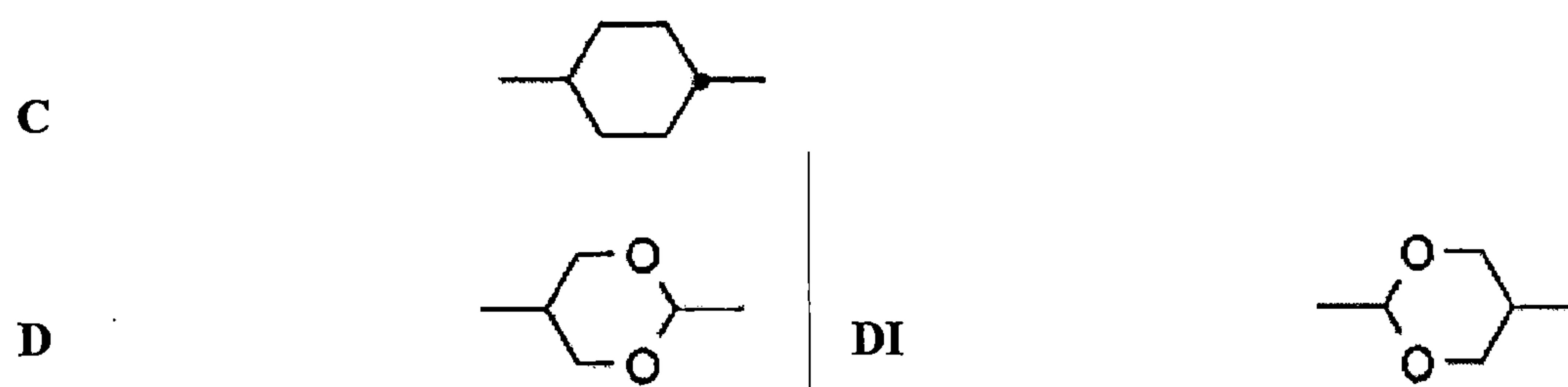
(i)作為電子組件中之半導體或敏化劑，其中此等組件較佳選自太陽能電池、二極體及電晶體所形成之群。此處可以具體提及LED、OLED、LET及OLET，及

(ii)用於給聚合物著色，例如聚合物膜，其尤其可用於車輛製造中，

(iii)用於「客體-主體」LCD應用中。

對於本發明及在以下實例中，液晶化合物之結構由首字母縮寫詞指示，其中根據下表A至C轉化為化學式。所有基團 C_nH_{2n+1} 、 C_mH_{2m+1} 及 C_lH_{2l+1} 或 C_nH_{2n} 、 C_mH_{2m} 及 C_lH_{2l} 分別係分別具有n、m或l個C原子之直鏈烷基或伸烷基。化合物核之環成員編碼在表A中，橋接成員列在表B中，且分子之左手端基或右手端基之符號之含義列在表C中。該等首字母縮寫詞由針對具有可選連接基團之環成員的編碼，接著第一連字號及針對左手端基之編碼、及第二連字號及右手端基之編碼構成。

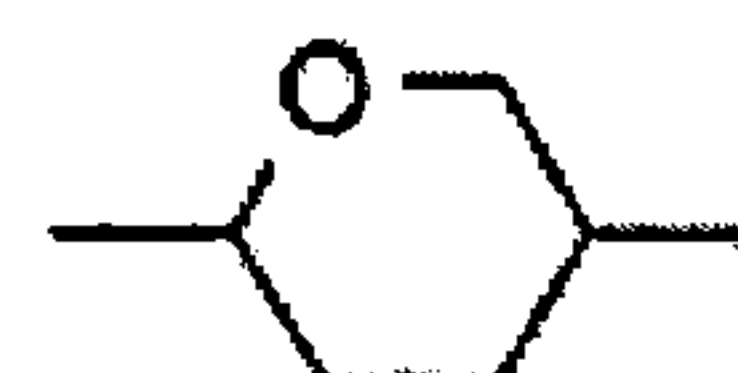
表A：環成員



A



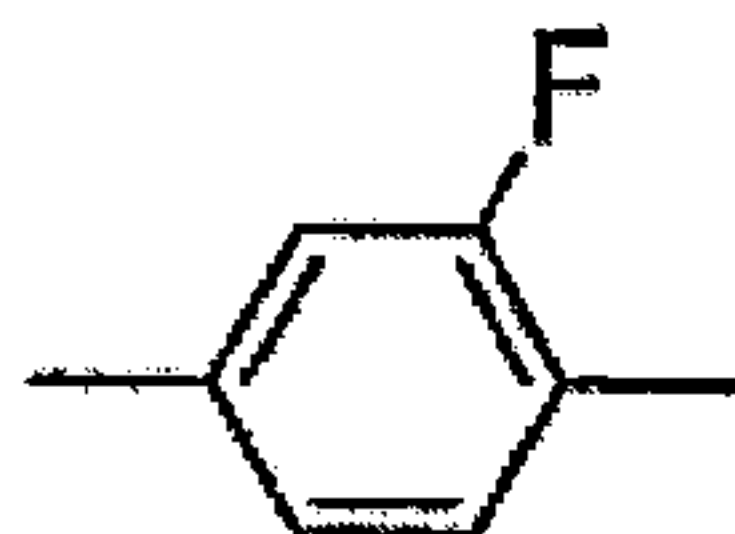
AI



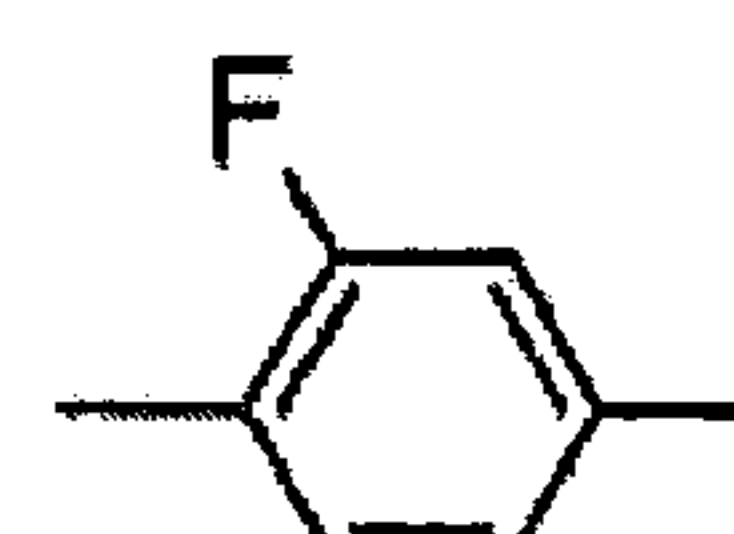
P



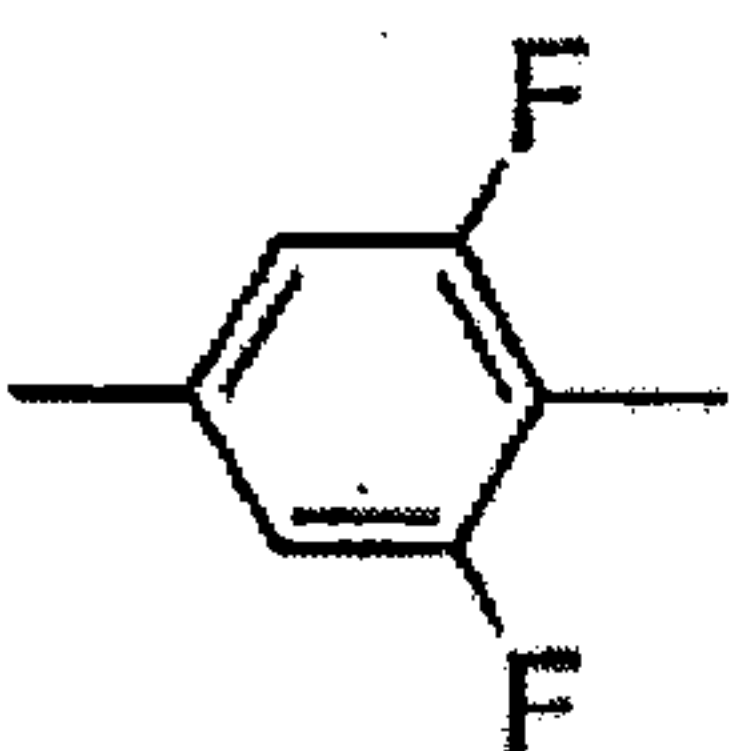
G



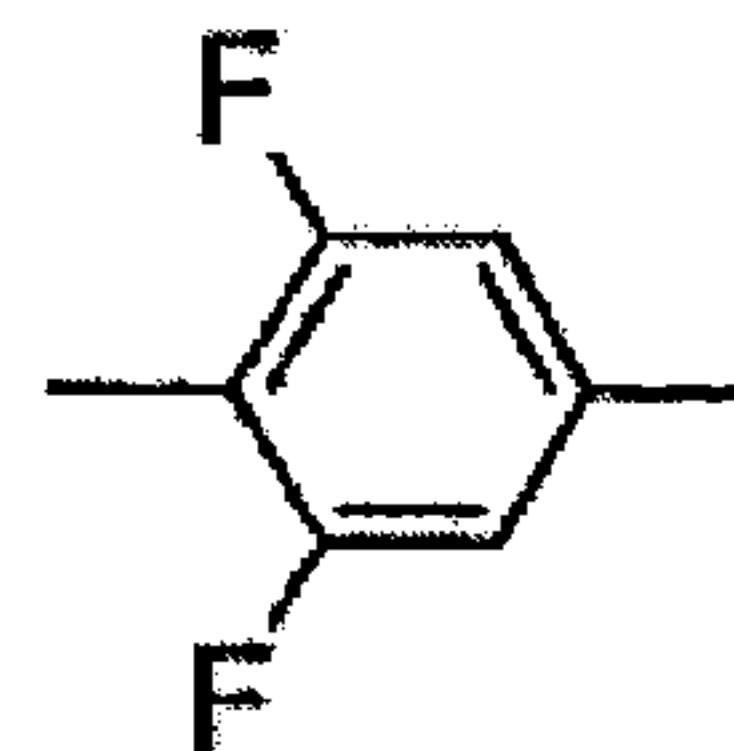
GI



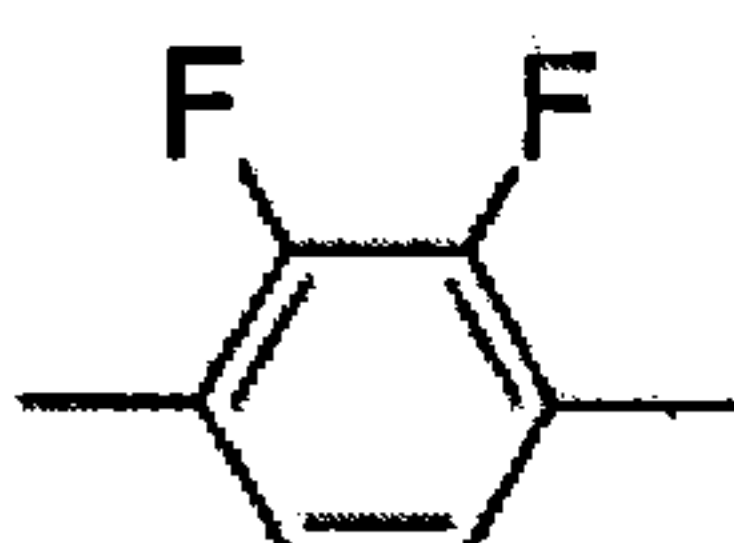
U



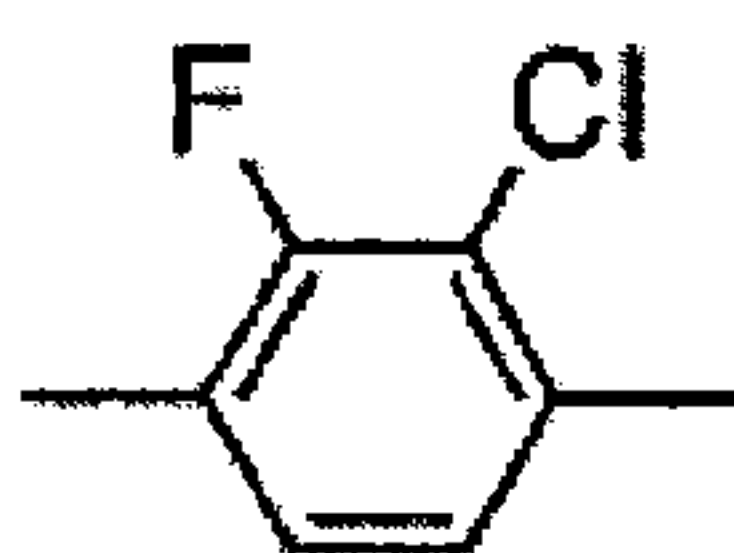
UI



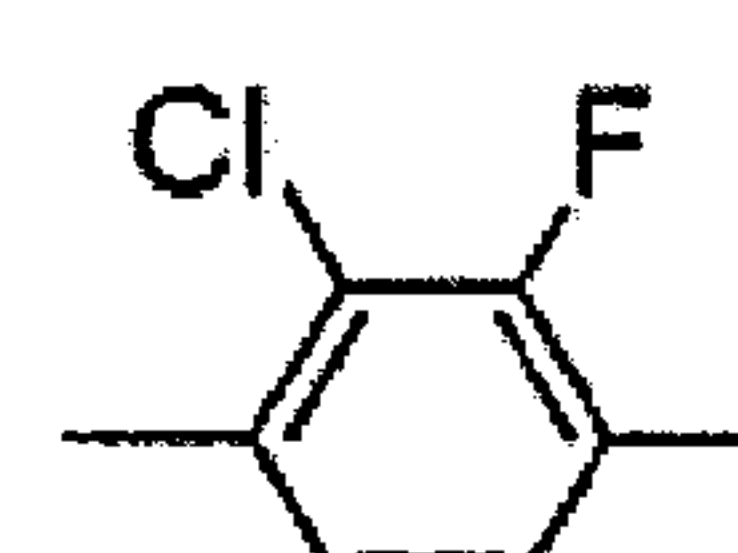
Y



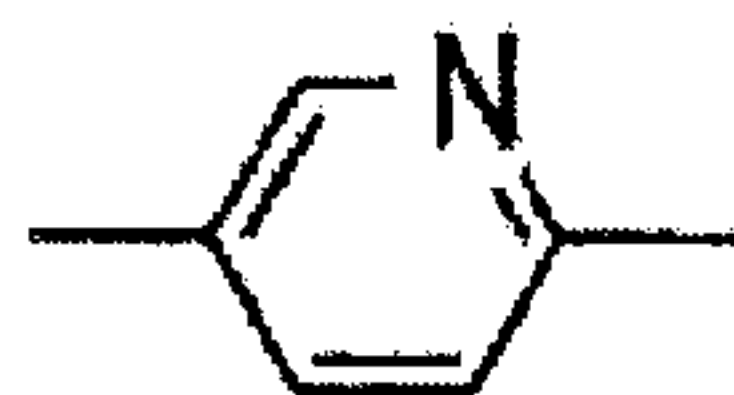
P(F,Cl)



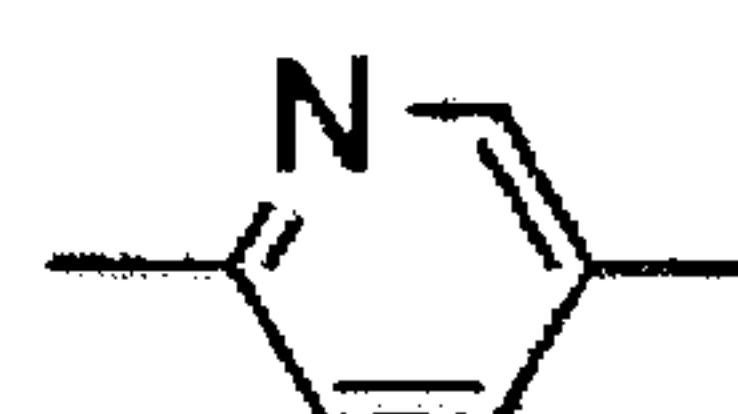
P(Cl,F)



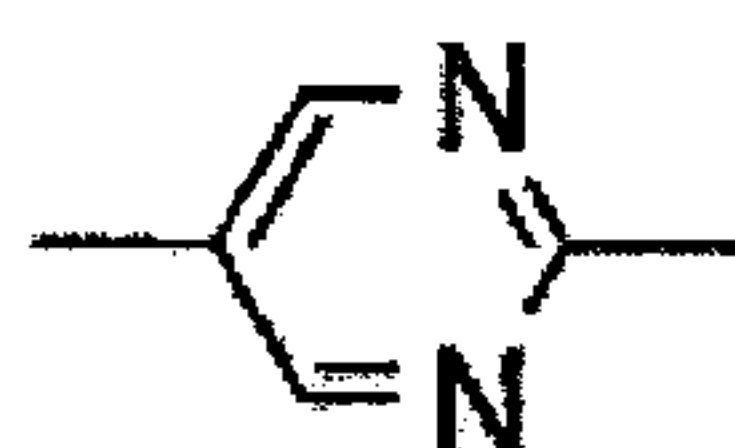
N



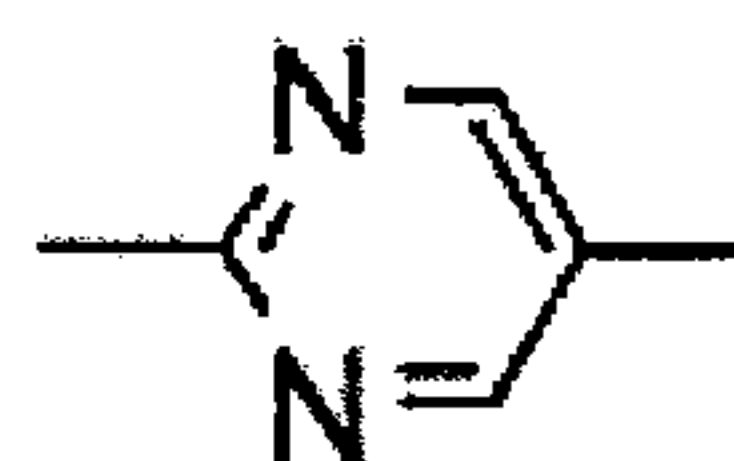
NI



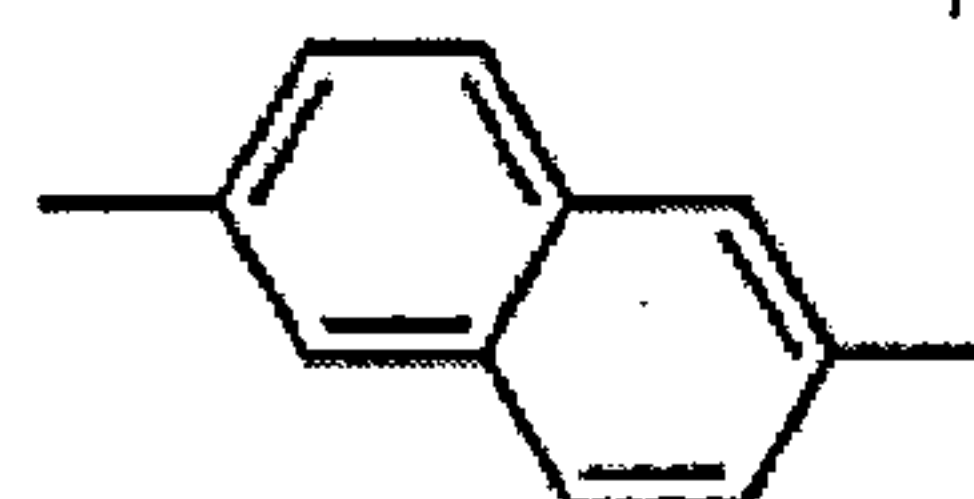
M



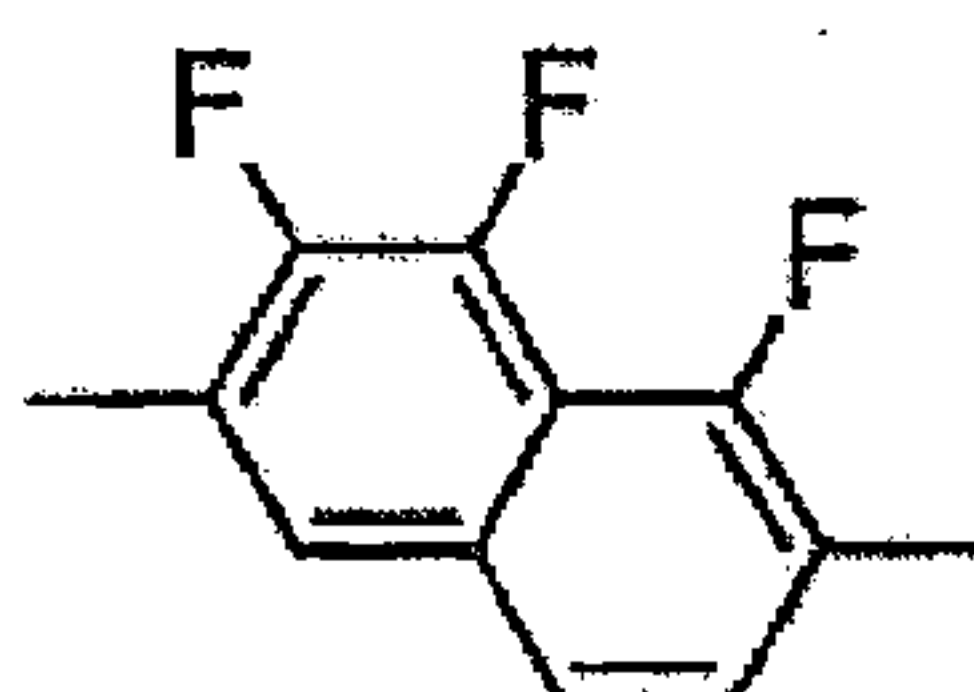
MI



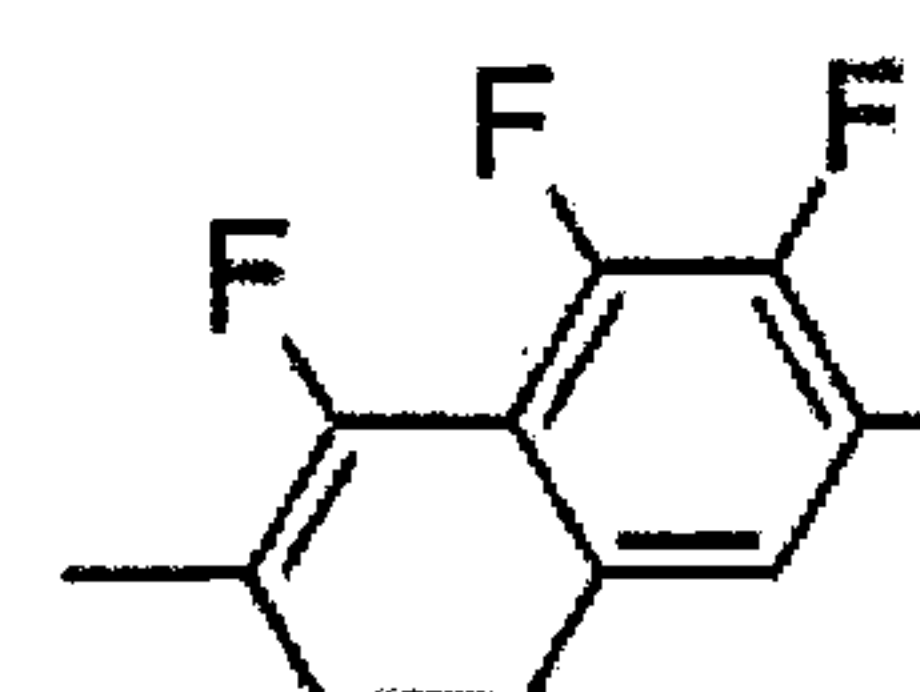
np

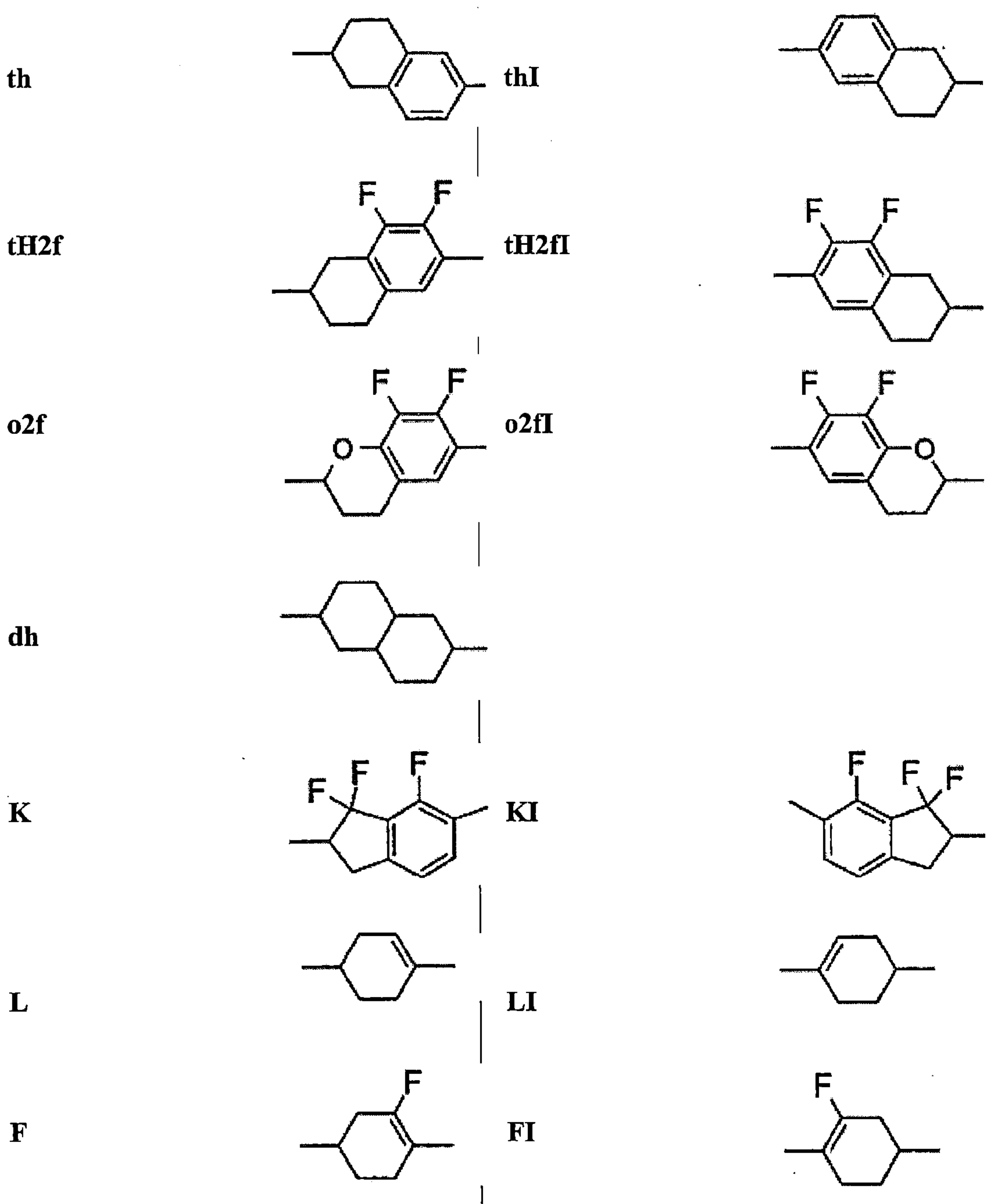


n3f



n3fI





表B：橋接成員

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 -

表C：端基

在左邊，獨立地或組合地表示		在右邊，單獨地或組合地表示	
-n-	C _n H _{2n+1} -	-n	-C _n H _{2n+1}
-nO-	C _n H _{2n+1} -O-	-nO	-O- C _n H _{2n+1}
-V-	CH ₂ =CH-	-V	-CH=CH ₂
-nV-	C _n H _{2n+1} -CH=CH-	-nV	-C _n H _{2n} -CH=CH ₂
-Vn-	CH ₂ =CH- C _n H _{2n} -	-Vn	-CH=CH-C _n H _{2n+1}
-nVm-	C _n H _{2n+1} -CH=CH-C _m H _{2m} -	-nVm	- C _n H _{2n} -CH=CH-C _m H _{2m+1}
-N-	N≡C-	-N	-C≡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 ₂ H-	-D	-CF ₂ H
-T-	CF ₃ -	-T	-CF ₃
-MO-	CFH ₂ O -	-OM	-OCFH ₂
-DO-	CF ₂ HO -	-OD	-OCF ₂ H
-TO-	CF ₃ O -	-OT	-OCF ₃
-A-	H-C≡C-	-A	-C≡C-H
-nA-	C _n H _{2n+1} -C≡C-	-An	-C≡C-C _n H _{2n+1}
-NA-	N≡C-C≡C-	-AN	-C≡C-C≡N
在左邊，僅組合		在右邊，僅組合	
....n...-	-C _n H _{2n} -	n...	-C _n H _{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-

其中n及m各自為整數，且三點「...」係此表中其他縮寫之預留位置。

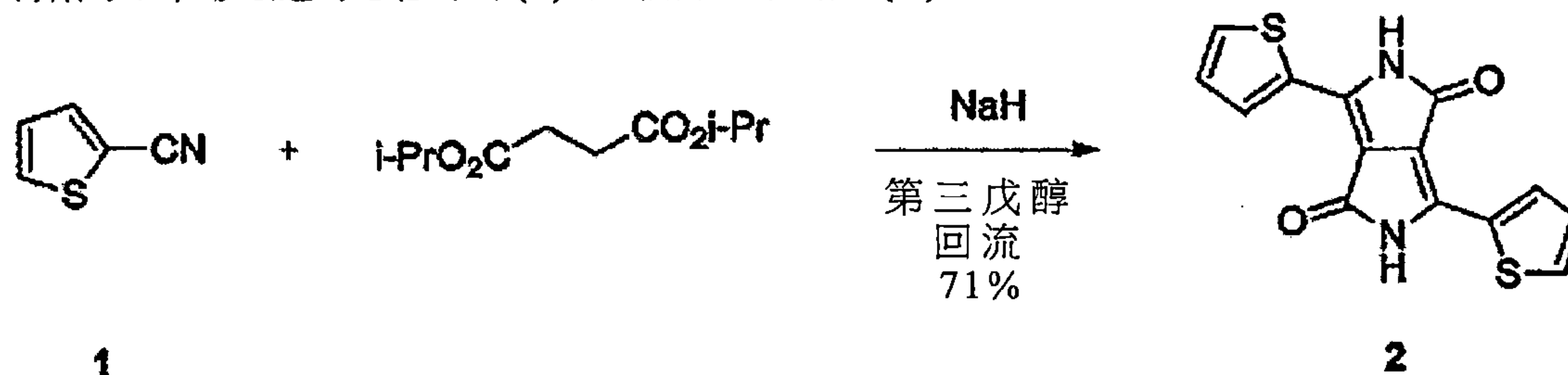
實例

製備實例H1

製備 3,6- 二 (噻吩 -2- 基) 吡咯 并 [3,4-*c*] 吡咯 -1,4(2*H*,5*H*)- 二 酮

(DKPP) (2)

按照以下反應流程圖(I)製備前驅體(2)：

**(I)**

在氮氣下，分約10份將24.5 g (0.610 mol) 60%氫化鈉懸浮液添加至670 g 2-甲基-2-丁醇，並允許該過程中形成之發泡體塌陷。隨後將混濁溶液溫熱至60℃，在此期間，形成黃色溶液，向其一次性添加66.7 g (0.610 mol) 2-噻吩甲腈(1)，得到褐色分散液。將溫度增加至100℃，在此期間，懸浮液變得澄清，得到褐色溶液。歷時一小時時間將49.4 g (0.244 mol)琥珀酸二異丙酯逐滴添加至溶液，在此期間，小心地將溶液加熱至回流。然後將所得紫色溶液維持在回流下，另持續14小時，然後冷卻至室溫。隨後將反應批料緩慢攪拌至3 l甲醇中，並添加160 ml冰乙酸，又攪拌該混合物2小時，並濾出沉澱固體。用3 l水清洗濾餅，直到濾液為無色，並再次用1 l O.P.IMS沖洗一次。隨後在80℃高真空中乾燥濾餅過夜，得到52 g DKPP (2)，相當於理論產率之71%。

HPLC評估：99.8% (280 nm)，99.7% (530 nm)；

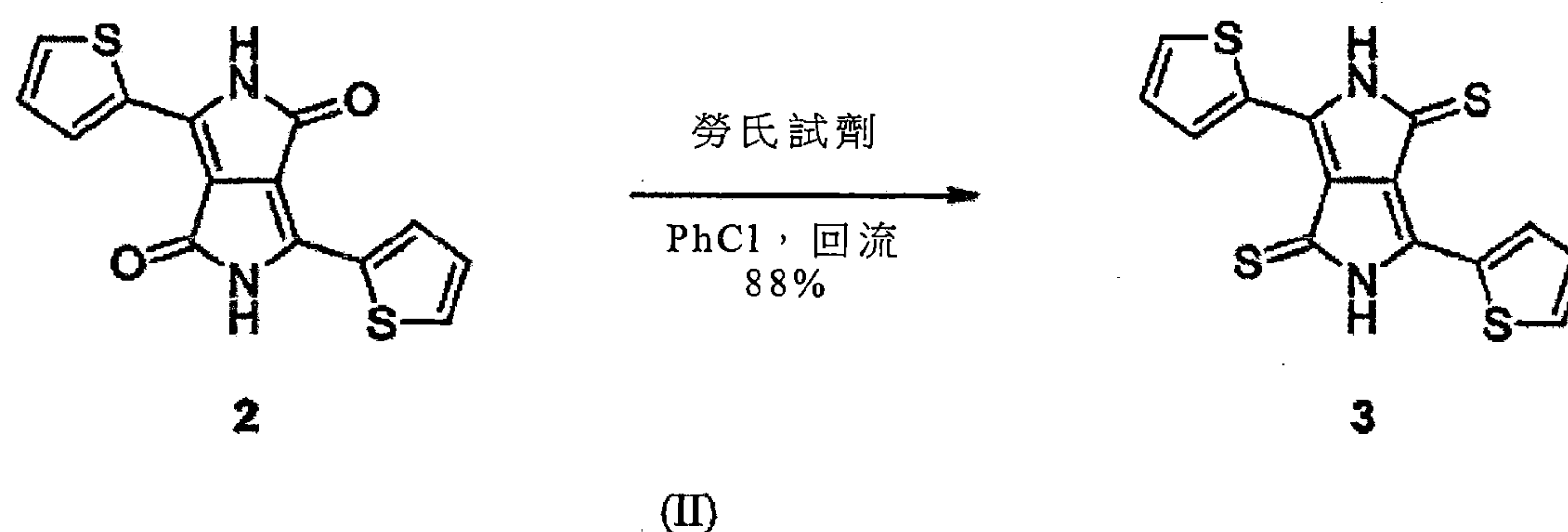
元素分析(C₁₄H₈N₂O₂S₂)：理論值C：55.99%；H：2.68%；N：9.33% -實測值C：55.73%；H：2.61%；N：9.17%。

該產物可歸為分析上純的。

製備實例H2

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

按照以下反應流程圖(II)製備前驅體(3)：



在氮氣下，將51.0 g (0.17 mol)來自製備實例H1之前驅體(2)及137 g (0.34 mol)勞氏試劑引入3 l燒瓶中，並添加2 l氯苯。在惰性氣體下，在回流下加熱混合物12小時，在此期間，懸浮固體之顏色從紅色經紫色變為黑色。將混合物冷卻至室溫，過濾並用500 ml甲醇清洗濾餅。隨後將殘餘物重新懸浮於2 l甲醇中，並在45至50°C下攪拌一小時，並在熱狀態下過濾。先後用1 l甲醇及1 l丙酮清洗濾餅，然後在乾燥器中乾燥過夜，得到55.0 g呈黑色粉末形式之DTTP (3)，其相當於理論產率之97%。

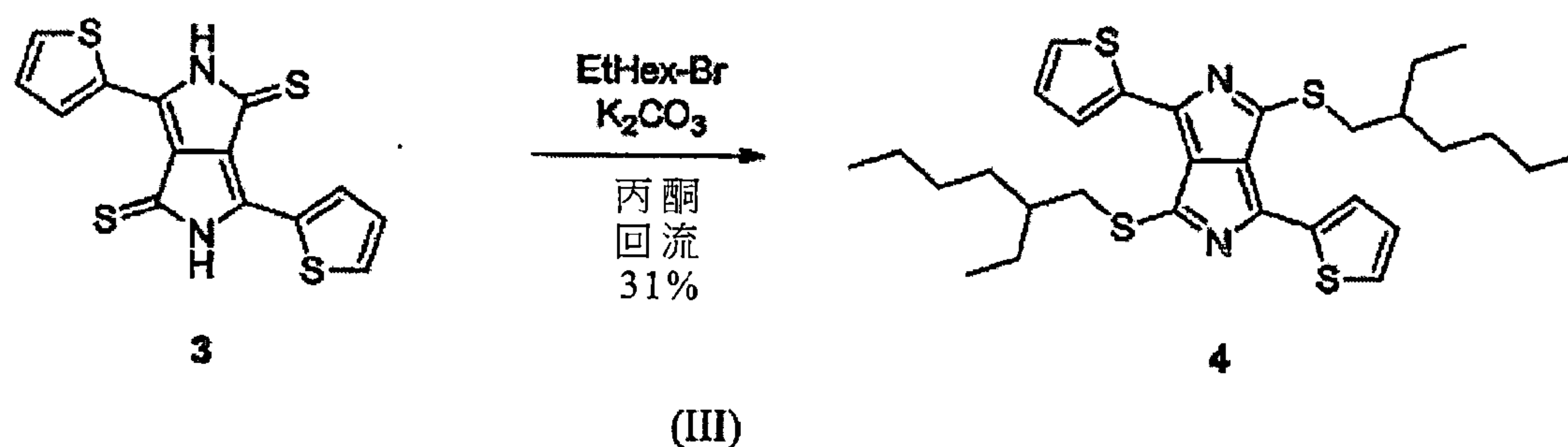
HPLC評估：94.8% (330 nm)；97.5% (625 nm)

元素分析(C₁₄H₈N₂O₂S₄)；理論值N：8.43% -實測值N：7.57%。

製備實例H3

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

按照以下反應流程圖(III)製備前驅體(4)：



在氮氣下，將53.2 g (0.144 mol)來自製備實例H2之前驅體(3)、88.3 g (0.64 mol)碳酸鉀及92.6 g (0.48 mol) 2-乙基己基溴引入5 l燒瓶

中，添加3.2 l丙酮，並將混合物維持在回流下24 h。冷卻至室溫後，分離除去無機鹽，並將濾液蒸發至乾燥，得到黑色固體。將其溶解於200 ml二氯甲烷中，並在高溫下添加1 l庚烷。在70℃旋轉蒸發器中蒸餾除去二氯甲烷。將剩餘的溶液轉移至經庚烷濕潤之矽膠床(40-63 μ , 1 kg, 19 cm Ø)上。用庚烷及二氯甲烷之3:1混合物溶離該床，得到5 x 3溶離份；當溶離液開始變色時終止該操作。合併最純淨之溶離份2及3，並蒸發至乾燥，得到48.3 g黑色殘餘物，相當於理論值之54%。將殘餘物重新懸浮於100 ml二氯甲烷中，並在40℃下添加另一份500 ml庚烷。隨後在70℃旋轉蒸發器中再次分離除去二氯甲烷，並過濾含於50 ml熱庚烷中之剩餘溶液。蒸餾除去庚烷，留下500 ml溶液，將其靜置過夜。濾出此時間中沉澱出之晶體，並在過濾器上先後用兩份30 ml冷庚烷(-20℃)及兩份30 ml乙腈清洗。乾燥得到呈黑紫色晶體之前驅體(4)，量為28.0 g，相當於理論值之31%。

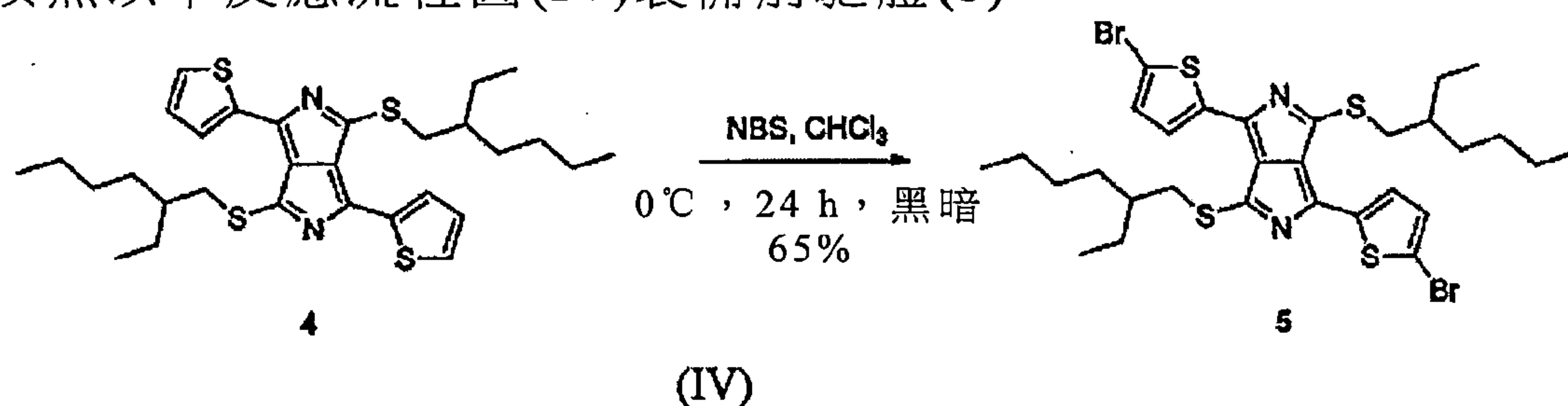
HPLC評估：99.3% (330 nm)；100% (550 nm)；98.5% (625 nm)

$^1\text{H-NMR}$ ：(CDCl_3 , 500 MHz) 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)。

製備實例H4

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

按照以下反應流程圖(IV)製備前驅體(5)：



將27.9 g (50 mmol)來自製備實例H3之前驅體(4)溶解於1.4 l氯

仿，並在冰浴中冷卻至 -5°C 。給燒瓶蓋上鋁箔，以排除光，然後歷時一小時時間分10份添加總共19.1 g (107 mmol) N-溴琥珀醯亞胺。隨後在環境溫度下攪拌混合物48小時。隨後在真空中將其濃縮至其體積之半，在此期間，固體沉積。藉由加熱至 60°C 使此固體再次溶解，然後添加700 ml 甲醇，導致其再次沉澱出來。然後再次將混合物濃縮至其體積之半，添加另一份700 ml 甲醇，迅速將混合物溫熱至 60°C 持續5分鐘，並在熱時過濾。在過濾器上用4份300 ml 甲醇清洗殘餘物，直至原本褐色之濾液變得無色。乾燥得到呈黑色粉末之前驅體(5)，量為23.4 g，相當於理論值之65%。

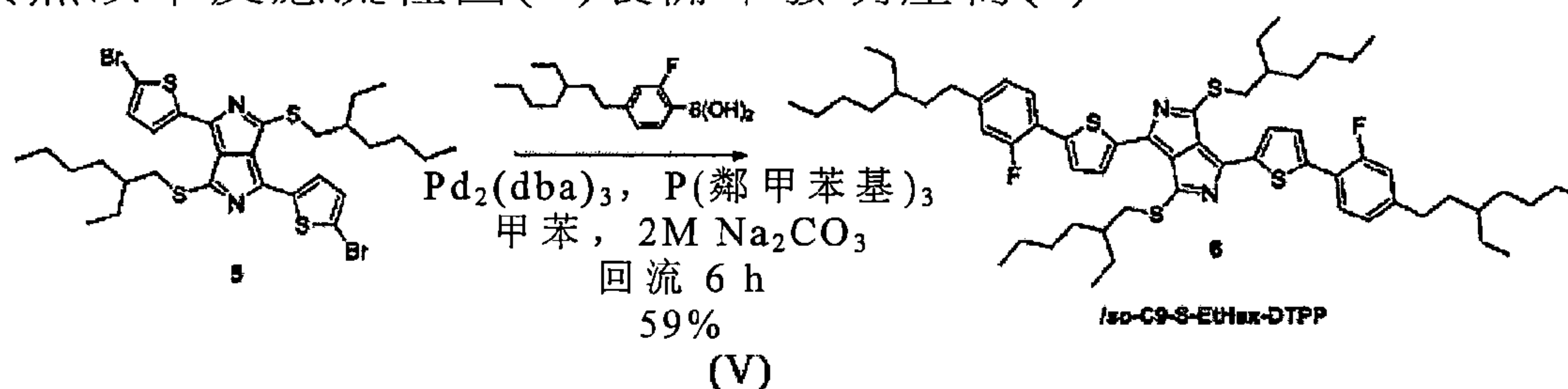
HPLC評估：99.4% (330 nm)；100% (550 nm)；99.7% (625 nm)

$^1\text{H-NMR}$ ：(CDCl_3 , 500 MHz) 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)。

製備實例H5

製備1,4-雙-(5-(4-(3-乙基庚基)-2-氟苯基)噻吩-2-基)-3,6-雙((2-乙基己基)硫基)吡咯并[3,4-c]吡咯(6)

按照以下反應流程圖(V)製備本發明產物(6)：



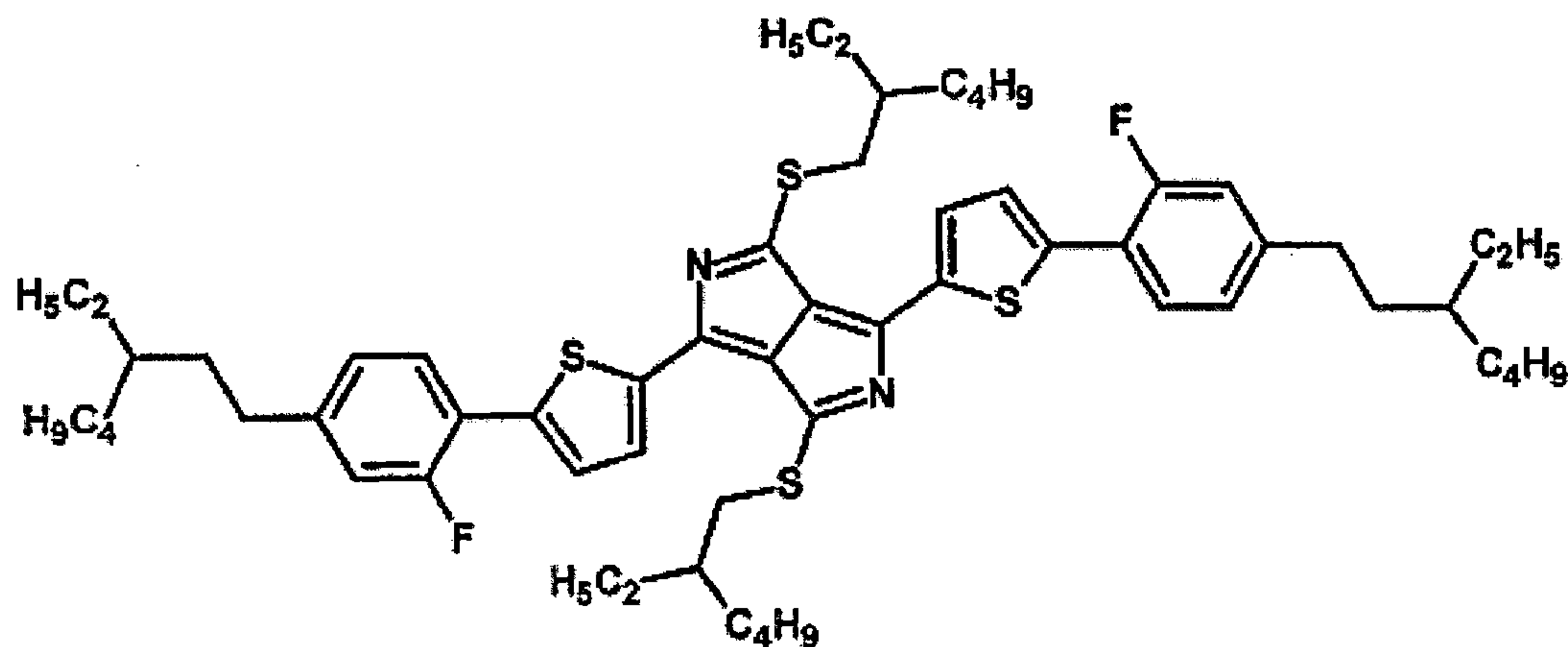
將1.63 g (6.12 mmol) (4-(3-乙基庚基)-2-氟苯基)硼酸及1.90 g (2.66 mmol)來自製備實例H4之前驅體(5)引入燒瓶，添加70 ml 甲苯及12 ml 水，並劇烈攪拌混合物。將混合物脫氣並置於氮氣下三次，然後添加2.54 g (24.9 mmol)碳酸鈉、0.155 g (0.377 mmol)參(鄰甲苯基)膦及0.086 g (0.094 mmol)參(二亞苄基)二鈣。該燒瓶設有回流冷凝

器，並歷時6小時時間將混合物保持在氮氣下回流，然後冷卻過夜。過濾後，將溶液轉移至分液漏斗，並分離出下部水相，並棄去。利用硫酸鈉乾燥有機相，然後蒸發至乾燥，得到綠色-黑色油狀半固體物質。將此殘餘物溶解於最少量二氯甲烷/庚烷之50:50混合物，並通過裝有相同溶劑之二氧化矽管柱(40-63 μ , 200 g, 5 cm Ø)。用溶離液溶離管柱，並移去50 ml溶離份，直至溶離液開始變成綠色。合併富產物溶離份2至4，並除去溶劑，得到2.1 g黑色固體，相當於理論值之79%。使該固體從50 ml 2-丁酮中再結晶，過濾出殘餘物，並在過濾器上用HPLC-純丙酮清洗，然後在40℃乾燥箱中移除殘餘溶劑，得到呈青銅色微晶體之本發明染料(6)，量為1.56 g，相當於理論值之59%。

HPLC評估：99.0% (280 nm); 99.5% (370 nm); 99.4% (470 nm), 99.5% (600 nm), 99.4% (650 nm)

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

$^1\text{H-NMR}$: (CDCl_3 , 500 MHz) δ 0.86-0.95 (18 H, m), 1.01 (6H, t, J 7.5), 1.20-1.65 (38 H, 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)。



染料1

基本混合物

在上下文中，

Δn 表示在20℃及589 nm下測得之光學各向異性，

n_e 表示在20℃及589 nm下測得之非尋常折射率，

n_o 表示在20℃及589 nm下測得之尋常折射率，

$\Delta \epsilon$ 表示在20℃及1 kHz下之介電各向異性，

cl.p., T(N,I)表示澄清點[℃]。

物理性質	物質	重量百分比%
cl.p. : 114.5℃	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

混合物實例1：

99.75%基本混合物+ 0.25%染料1

該染料在664 nm下展現0.64之各向異性度。

消光係數為：

波長		1 /[% * cm]
664 nm	$\epsilon_{\text{平行}}$	1527
664 nm	$\epsilon_{\text{垂直}}$	238
479 nm	$\epsilon_{\text{平行}}$	500
479 nm	$\epsilon_{\text{垂直}}$	254

用途實例1：

製備一種具有以下組成之混合物：

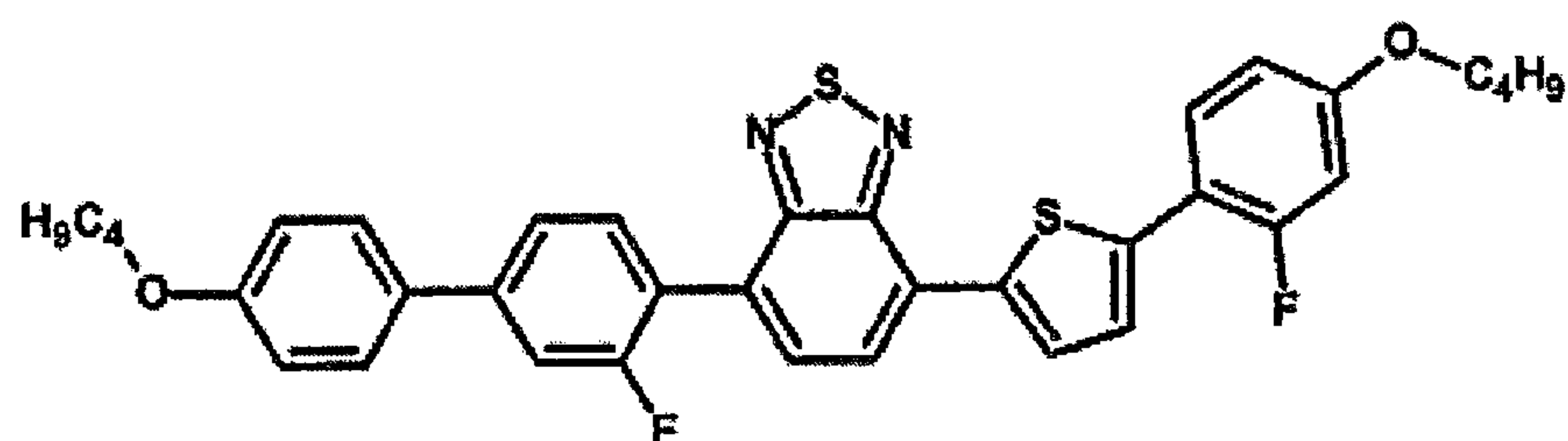
99.15%基本混合物，

0.251%染料1

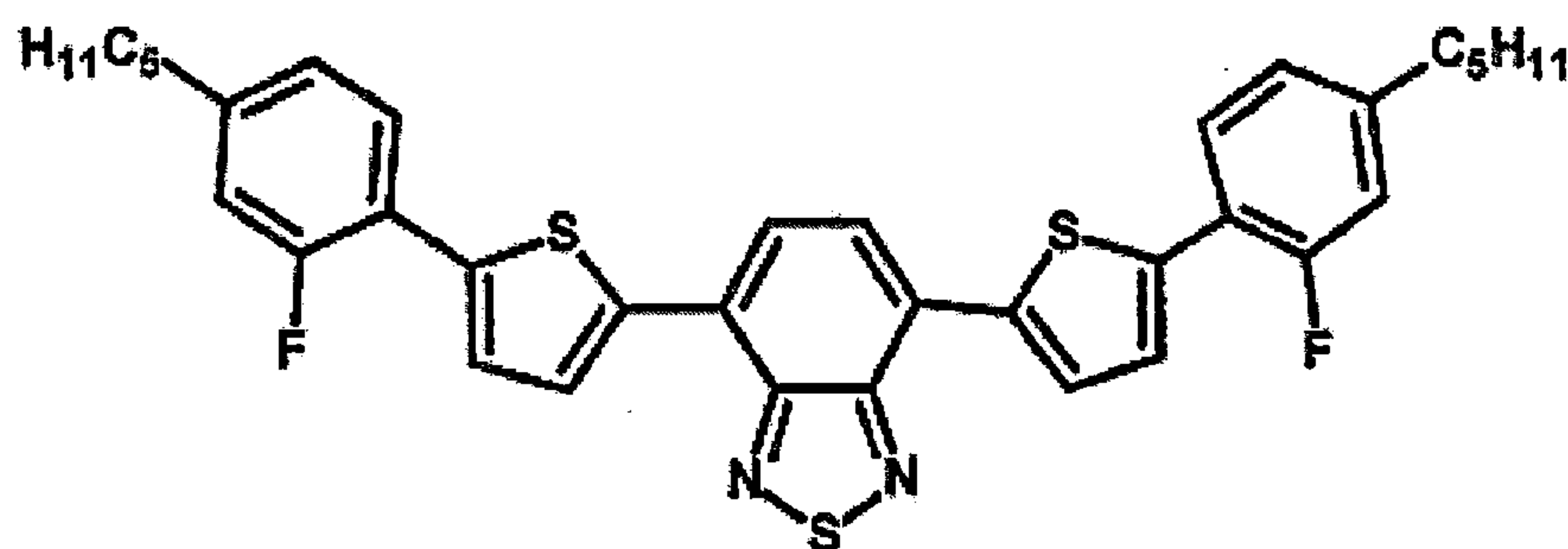
0.165%染料2

0.236%染料3

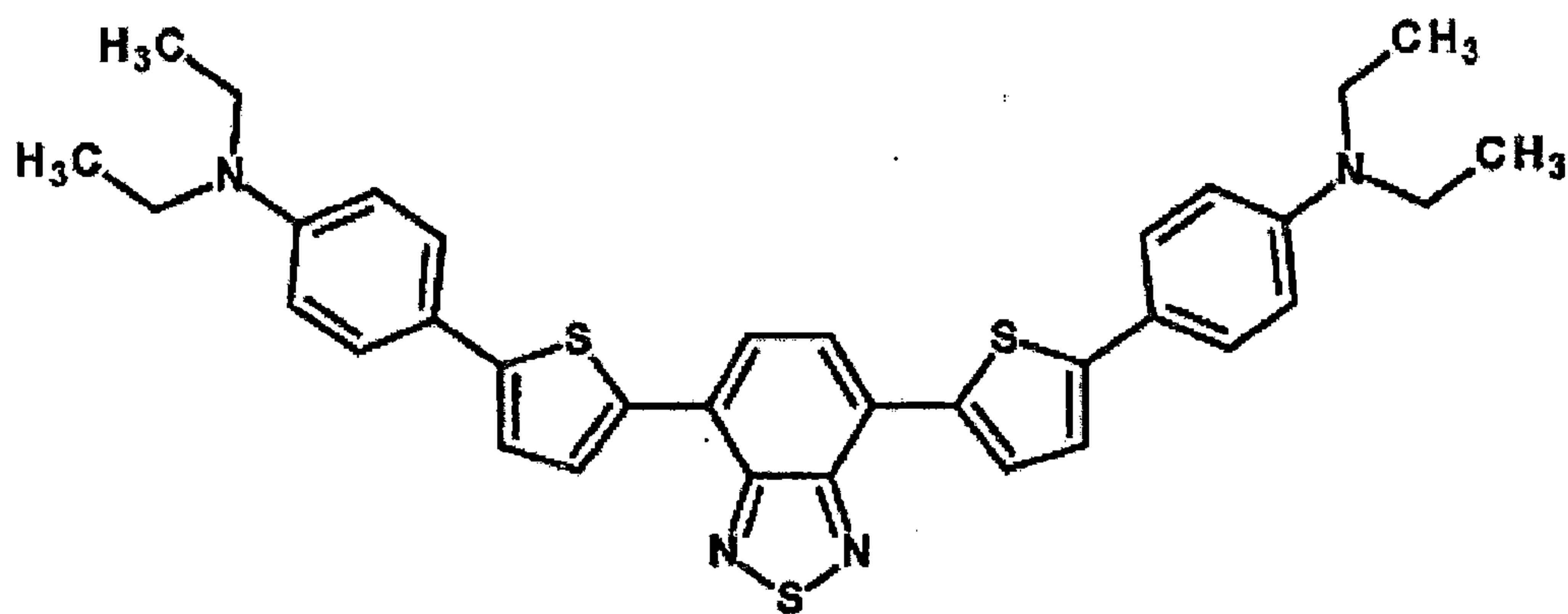
0.198%染料4。



染料2



染料3



染料4

在厚度為25微米之90°扭轉TN單元中，該混合物根據EN410在暗

態中展現40%之透光度，且根據EN410在亮態下展現71.5%之透光度。

暗態之色座標恰好係中性灰色： $x = 0.3127$ 且 $y = 0.3290$ (CIE 1931)及標準發光體D65。

亮態之色座標係： $x = 0.3167$ 且 $y = 0.3379$ (CIE 1931)及標準發光體D65。

用途實例2：

製備一種具有以下組成之混合物：

99.588%基本混合物，

0.178%染料1

0.048%染料2

0.162%染料3

0.024%染料4。

在包括兩個串聯之厚度為25微米之90°扭轉TN單元之裝配中，該混合物根據EN410在暗態中展現30%之透光度，且根據EN410在亮態下展現73%之透光度。

暗態之色座標恰好係中性灰色： $x = 0.3127$ 且 $y = 0.3290$ (CIE 1931)及標準發光體D65。

亮態之色座標係： $x = 0.3207$ 且 $y = 0.3472$ (CIE 1931)及標準發光體D65。

【圖式簡單說明】

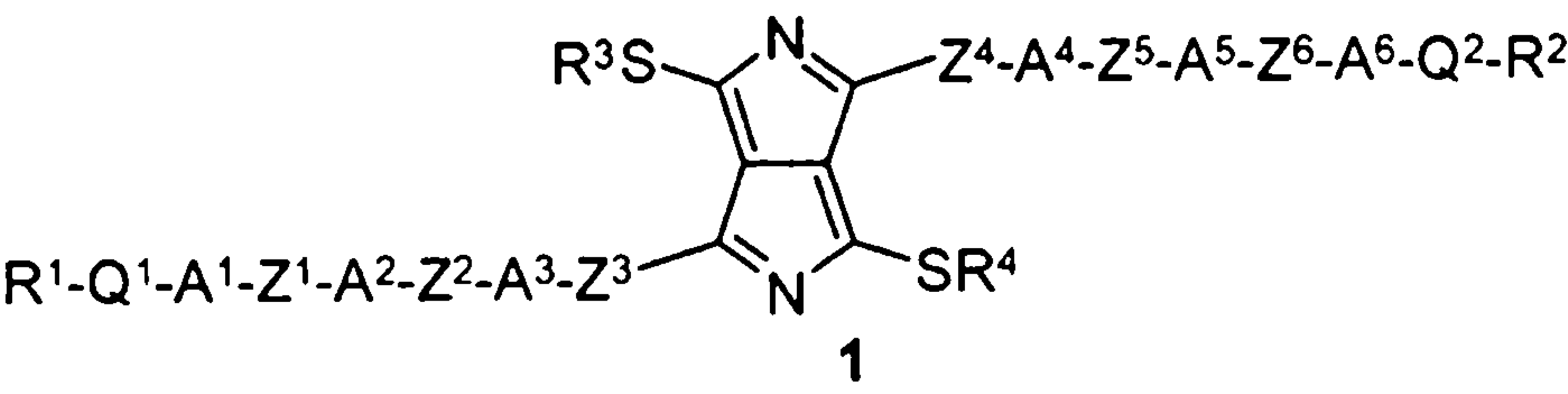
無

【符號說明】

無

申請專利範圍

1. 一種式(1)之二硫吡咯并吡咯衍生物



於 液 晶

混合物中的用途，

其中

R¹、R²、R³及R⁴彼此獨立地表示具有1至20個碳原子之視情況經鹵素取代之直鏈或分支鏈烷基；

Q¹及Q²各自表示單鍵或彼此獨立地表示O、OCF₂、CF₂、CF₂CF₂或CO；

A¹、A²、A³、A⁴、A⁵及A⁶各自表示單鍵或彼此獨立地表示選自伸苯基、吡啶、嘧啶、噻嗪、伸萘基、噻吩、硒吩及噻唑之芳族環結構，

限制條件為

(i)至少A³及A⁴必須表示如上所定義之該芳族環結構，且

(ii)該等芳族環結構視情況經鹵化物取代；且

Z¹、Z²、Z³、Z⁴、Z⁵及Z⁶各自表示單鍵或彼此獨立地表示選自由C≡C、CH=CH、CF=CF、CF=CH、CH₂CH₂、CF₂-CF₂及CF₂O所形成之群之基團，

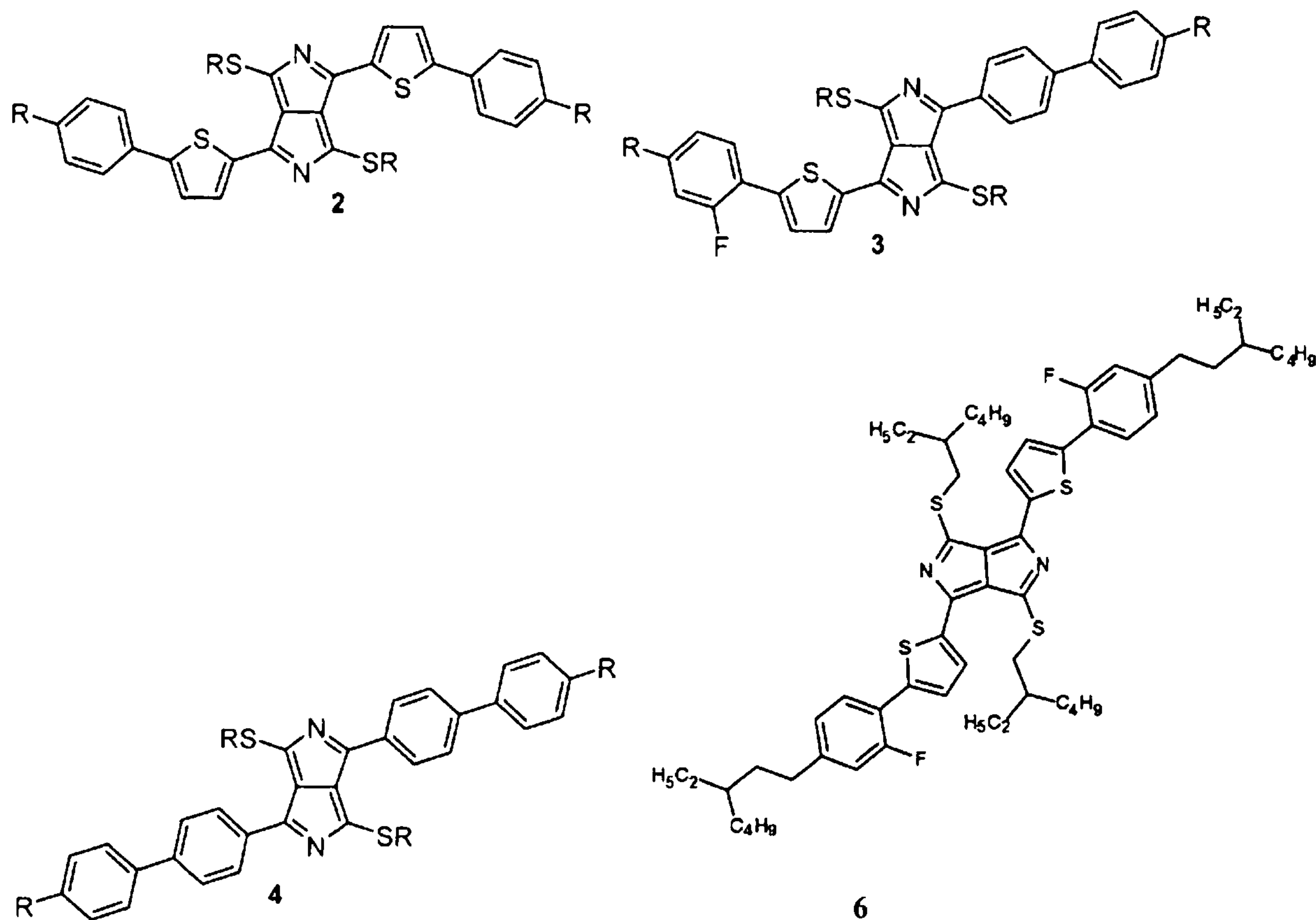
限制條件為

(iii)至少Z³及Z⁴表示單鍵或C≡C、CH=CH、CF=CF或CF=CH。

2. 如請求項1之用途，其中在式(1)中，R¹、R²、R³及R⁴彼此獨立地

表示具有 6 至 12 個碳原子之分支鏈烷基基團。

3. 如請求項 1 之用途，其中該式(1)之二硫吡咯并吡咯衍生物包含 3、4 或 5 個芳族環結構。
4. 如請求項 1 至 3 中任一項之用途，其中該等芳族環結構經氟化物取代。
5. 如請求項 1 至 3 中任一項之用途，其中該式(1)之二硫吡咯并吡咯衍生物在低於約 200°C 之溫度下具有中間相(mesophase)。
6. 如請求項 1 之用途，其中該式(1)之二硫吡咯并吡咯衍生物係選自化合物 2、3、4 及 6 之群：



限制條件為該等基團 R 彼此獨立地表示具有 1 至 20 個碳原子之視情況經鹵素取代之直鏈或分支鏈烷基。

7. 一種液晶混合物，其包含
 - (a) 至少一種如請求項 1 至 6 中任一項所定義之該式(1)之二硫吡咯并吡咯衍生物，及

(b1)至少一種液晶化合物及/或

(b2)至少一種對掌性摻雜劑及/或

(b3)至少一種穩定劑及/或

(b4)至少一種不同於式(1)之彼等之較佳同樣二向色染料。

8. 一種包含如請求項1至6中任一項所定義之該二硫吡咯并吡咯衍生物之液晶混合物在用於調節光進入房間之裝置中之用途。
9. 一種用於調節光進入房間之裝置，其包含含有如請求項1至6中任一項所定義之該二硫吡咯并吡咯衍生物之液晶混合物。
10. 如請求項9之裝置，其中其具有以下層順序，其中可以另外存在其他層：
 - 基板層；
 - 透明導電層；
 - 配向層；
 - 具有包含該二硫吡咯并吡咯衍生物之液晶混合物之切換層；
 - 配向層；
 - 透明導電層；
 - 基板層。
11. 一種窗戶，其包括如請求項9或10之裝置。