



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102007198 B

(45) 授权公告日 2014. 11. 26

(21) 申请号 200980113782. 7

(22) 申请日 2009. 03. 05

(30) 优先权数据

61/034, 906 2008. 03. 07 US

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2010. 10. 19

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/US2009/036163 2009. 03. 05

(87) PCT国际申请的公布数据

W02009/114385 EN 2009. 09. 17

(73) 专利权人 日东电工株式会社

地址 日本大阪

(72) 发明人 汪双喜 姜忠成 山本道治

(74) 专利代理机构 北京英赛嘉华知识产权代理

有限责任公司 11204

代理人 王达佐 阴亮

(51) Int. Cl.

G02B 5/30 (2006. 01)

(56) 对比文件

JP 特开 2006-98927 A, 2006. 04. 13, 说明书

第 34-43 段, 权利要求 1-7.

Yuriy Zakrevskyy et al.. Alignment of a Perylene-Based Ionic Self-Assembly Complex in Thermotropic and Lyotropic Liquid-Crystalline Phases. 《Advanced Functional Materials》. 2004, 第 14 卷 (第 9 期), 835-841.

审查员 李燕芳

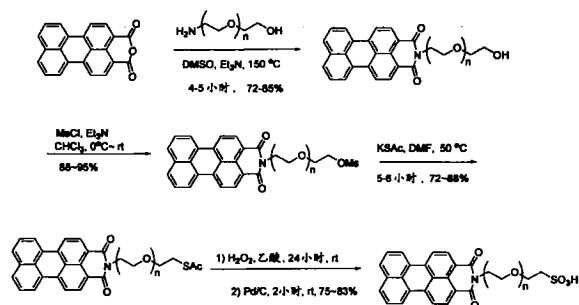
权利要求书4页 说明书18页 附图3页

(54) 发明名称

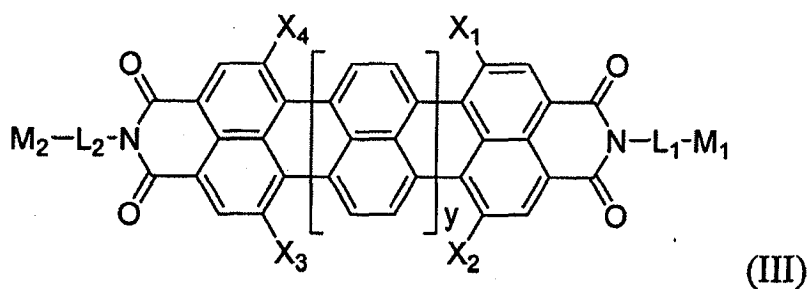
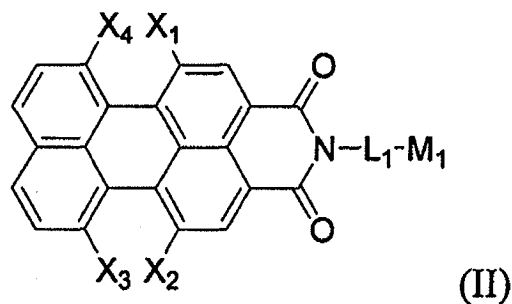
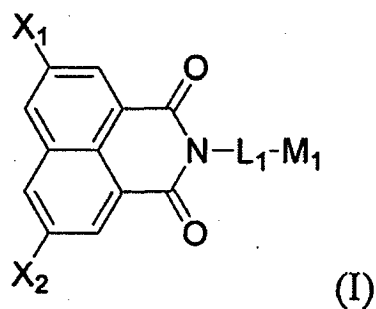
溶致发色团化合物、液晶体系和光学各向异性膜

(57) 摘要

本发明描述了包含萘酰亚胺衍生物、茚-3, 4-二羧基酰亚胺衍生物或茚四羧基二酰亚胺衍生物的溶致发色团化合物。化合物能够用于形成具有高品质光学性质的液晶体系。所得液晶体系易于涂覆在基底上以获得在各种领域中应用的光学各向同性或各向异性, 至少部分结晶的膜。



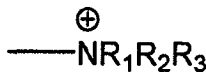
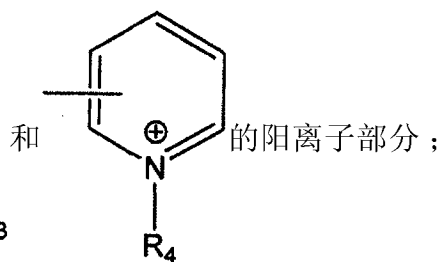
1. 溶致发色团化合物,其具有结构通式 (I)、结构通式 (II) 或结构通式 (III):



其中 L_1 和 L_2 各自独立地表示亲水连接基团;

M_1 和 M_2 各自独立地表示酸性基团或其盐;或者各自独立地选择 M_1 和 M_2 以便包含选

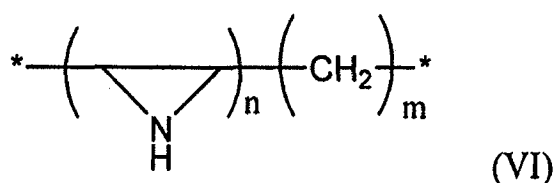
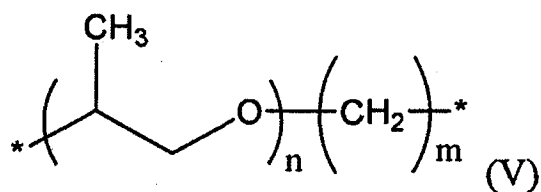
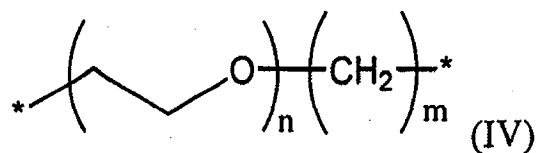
自 $-\text{SO}_3^-$ 和 $-\text{CO}_2^-$ 的阴离子部分或选自



其中 R_1 、 R_2 、 R_3 和 R_4 各自独立地选自氢、任选取代的 C_1 至 C_6 烷基、任选取代的 C_2 至 C_6 烯基、任选取代的 C_2 至 C_6 炔基、任选取代的 C_3 至 C_8 环烷基、任选取代的芳基或任选取代的芳烷基;

X_1 、 X_2 、 X_3 和 X_4 各自独立地选自 $-\text{H}$ 、 $-\text{NHCH}_3$ 、吡咯烷基或卤素;并且 y 为 0 至 4 的整数。

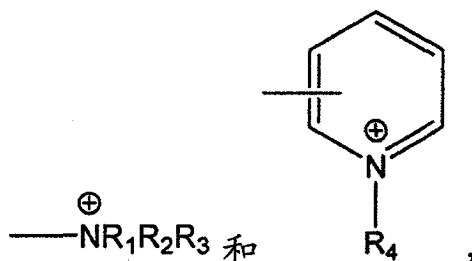
2. 如权利要求 1 所述的化合物,其中 L_1 和 L_2 各自独立地选自具有通式 (IV) 的连接基团、具有通式 (V) 的连接基团和具有通式 (VI) 的连接基团:



其中每个 n 独立地选自 1 至 9 的整数并且每个 m 独立地选自 0 至 6 的整数。

3. 如权利要求 1 至 2 中任一权利要求所述的化合物, 其中各自独立地选择 M_1 和 M_2 以便包含阴离子部分, 所述阴离子部分独立地选自 ---SO_3^- 和 ---CO_2^- 。

4. 如权利要求 1 至 2 中任一权利要求所述的化合物, 其中各自独立地选择 M_1 和 M_2 以便包含阳离子部分, 所述阳离子部分选自:



其中 R_1 、 R_2 、 R_3 和 R_4 各自独立地选自氢、任选取代的 C_1 至 C_6 烷基、任选取代的 C_2 至 C_6 烯基、任选取代的 C_2 至 C_6 炔基、任选取代的 C_3 至 C_8 环烷基、任选取代的芳基或任选取代的芳烷基。

5. 如权利要求 4 所述的化合物, 其中 R_1 、 R_2 、 R_3 和 R_4 各自独立地选自氢、甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、仲丁基、叔丁基和环己基。

6. 如权利要求 1 所述的化合物, 其中每个 M_1 和 M_2 还包含反荷离子。

7. 如权利要求 6 所述的化合物, 其中所述反荷离子独立地选自 H^+ 、 NH_4^+ 、 $\text{NH}(\text{Et})_3^+$ 、 K^+ 、 Li^+ 、 Na^+ 、 Cs^+ 、 Ca^{++} 、 Sr^{++} 、 Mg^{++} 、 Ba^{++} 、 Co^{++} 、 Mn^{++} 、 Zn^{++} 、 Cu^{++} 、 Pb^{++} 、 Fe^{++} 、 Ni^{++} 、 Al^{3+} 、 Ce^{3+} 和 La^{3+} 。

8. 如权利要求 6 所述的化合物, 其中所述反荷离子独立地选自 CO_2CF_3^- 、 CH_3SO_3^- 、 Cl^- 、 Br^- 和 I^- 。

9. 如权利要求 1 所述的化合物, 其中所述酸性基团或其盐包含氮。

10. 如权利要求 6 所述的化合物, 其中一个或多个反荷离子由至少两个分子共享。

11. 如权利要求 2 所述的化合物, 其中 X_1 、 X_2 、 X_3 和 X_4 各自为 ---H , y 选自 0 至 2, n 为 1

至 4 的整数,并且 m 为 1 至 3 的整数。

12. 如权利要求 1 所述的化合物,其形成为 $\pi-\pi$ 堆积。

13. 溶致液晶体系,其包含至少一种权利要求 1 至 12 中任一权利要求所述的溶致发色团化合物。

14. 如权利要求 13 所述的溶致液晶体系,其中所述溶致液晶体系是基于水的。

15. 如权利要求 13 至 14 中任一权利要求所述的溶致液晶体系,其中所述溶致液晶体系包含水和可与水混溶的有机溶剂的混合物。

16. 如权利要求 13 所述的溶致液晶体系,其中所述溶致液晶体系中的溶致发色团化合物的浓度为所述溶致液晶体系的 5% 重量比至 50% 重量比。

17. 如权利要求 13 所述的溶致液晶体系,其还包含一种或多种表面活性剂,所述表面活性剂的量高达所述溶致液晶体系的 5% 重量比。

18. 如权利要求 13 所述的溶致液晶体系,其还包含一种或多种增塑剂,所述增塑剂的量高达所述溶致液晶体系的 5% 重量比。

19. 如权利要求 13 所述的溶致液晶体系,其包含两种或两种以上的结构通式 (I)、(II) 和 / 或 (III) 的溶致发色团化合物的组合,其中基于发色团化合物的总量,通式 (I) 的化合物的量为 0% 重量比至 99% 重量比,基于发色团化合物的总量,通式 (II) 的化合物的量为 0% 重量比至 99% 重量比,以及基于发色团化合物的总量,通式 (III) 的化合物的量为 0% 重量比至 99% 重量比,前提是在溶致液晶体系中通式 (I)、(II) 和 / 或 (III) 的化合物的总量占有所有发色团化合物总重量的至少 50%。

20. 如权利要求 13 所述的溶致液晶体系,其还包含至少一种水溶性的有机染料或有机化合物,配置所述有机染料或有机化合物以参与液晶的形成。

21. 如权利要求 13 所述的溶致液晶体系,其中溶致液晶体系包含溶致液晶中间相。

22. 光学各向异性膜,其包含至少一种权利要求 1 至 12 中任一权利要求所述的溶致发色团化合物。

23. 如权利要求 22 所述的光学各向异性膜,其中通过将包含至少一种溶致发色团化合物的溶致液晶体系沉积在基底上来形成所述膜。

24. 如权利要求 22 至 23 中任一权利要求所述的光学各向异性膜,其中所述膜为至少部分结晶的。

25. 如权利要求 22 至 23 中任一权利要求所述的光学各向异性膜,其还包含至少一种水溶性的有机染料。

26. 如权利要求 22 至 23 中任一权利要求所述的光学各向异性膜,其中所述膜为偏振膜。

27. 如权利要求 22 至 23 中任一权利要求所述的光学各向异性膜,其中所述膜为相位延迟膜。

28. 液晶显示器,其包括至少一种 E 型偏振器,其中所述至少一种 E 型偏振器包含至少一种权利要求 22 至 27 中任一权利要求所述的光学各向异性膜和基底。

29. 形成光学各向异性膜的方法,其包括:

将权利要求 13 至 20 中任一权利要求所述的溶致液晶体系涂覆于基底上,其中所述溶致液晶体系包含多个液晶中间相;以及

将所述多个液晶中间相取向。

30. 如权利要求 29 所述的方法,其还包括将至少一种权利要求 1 至 12 中任一权利要求所述的溶致发色团化合物与水或水和有机溶剂的混合物混合来形成所述溶致液晶体系。

31. 如权利要求 29 至 30 中任一权利要求所述的方法,其还包括将所述溶致液晶体系在所述基底上干燥。

32. 如权利要求 29 至 30 中任一权利要求所述的方法,其中将所述多个液晶中间相取向包括在一个方向上铺展所述溶致液晶中间相。

溶致发色团化合物、液晶体系和光学各向异性膜

[0001] 相关申请的交叉引用

[0002] 本申请要求于 2008 年 3 月 7 日提交的题为“基于溶致液晶的各向异性膜及其制备方法”的第 61/034,906 号美国临时专利申请的优先权。

[0003] 发明背景

发明领域

[0004] 本发明总体涉及有机化学和光学各向异性涂料领域。更具体地,本发明涉及溶致发色团化合物、包含一种或多种溶致发色团化合物的溶致液晶体系和光学各向同性或各向异性膜。

[0005] 相关领域描述

[0006] 光学元件日益以具有特定、精确可控性质的新材料为基础。在现代视景系统中重要的元件为具有联合光学特性和其它特性的光学各向异性膜,其能够被优化以适于特殊设备的要求,这是由于每一设备通常具有其自身的一套要求。

[0007] 已经将各种聚合材料用于制备光学各向异性膜。基于这样的材料的膜用有机染料或碘通过单轴拉伸和改性可以获得各向异性的光学性质。在许多应用中,基底聚合物为聚乙烯醇(PVA)。在 monograph Liquid Crystals: Applications and Uses (液晶专论:应用和用途), B. Bahadur (ed.), World Scientific, Singapore-N. Y. (1990), Vol. 1, p. 101 中更详细地描述了这样的膜。然而,基于 PVA 的膜的低热稳定性限制了它们的应用。因此对于合成具有改善特性的光学各向异性膜的新材料及方法的开发是非常有利。特别地,非常期望得到具有诸如高耐热性、便于合成和均匀性的性质的膜。

[0008] 在制备具有改善的光学和工作特性的光学各向异性膜中,有机二色性染料非常重要。通过将包含染料超分子的液晶(LC)水溶性染料溶液的层涂覆在基底表面上,随后蒸发掉溶剂可以获得基于这些化合物的膜。所得 LC 膜能够以多种方式获得各向异性的性质。例如在第 2,553,961 号美国专利中所述的,通过下层基底表面的初步机械有序化能够获得各向异性的性质。或者,例如在第 WO 94/28073 号 PCT 公开中所述的,通过随后对在基底上的 LC 涂层施加外部机械的、电磁的或其它的取向力能够获得各向异性的性质。

[0009] 近十五年来,已经更广泛地进行了 LC 染料应用以及相关体系性质的研究。目前通过在液晶显示器(LCD)和上釉中的工业应用,已经很大推动了对这些现象的研究。染料超分子可以形成溶致液晶(LLC)相,其中染料分子排入通常为柱状的超分子配合物中,其为中间相的基础结构单元。柱中染料分子的高度有序化使得这样的中间相用于获得特征在于强二色性的取向的膜。

[0010] 形成超分子 LC 中间相的染料分子通常包含赋予染料水溶性的外围基团。例如在 J. Lydon, Chromonics, Handbook of Liquid Crystals (液晶手册) (Wiley—VCH, Weinheim, 1998), Vol. 2B, 第 981 页至第 1007 页中所述的,通过具体结构、相图、光学性质和溶解能力来表征有机染料的中间相。

[0011] 以前的研究还集中在热致 LC 化合物上。虽然通过机械力可以使热致 LC 化合物取

向为各向异性的膜,但当机械力为不连续的力时,这样的取向会消失。相比之下,甚至当机械力被应用并随后除去时,LLC 相通常保持它们的二色性取向。

[0012] LLC 相的这样的性质导致了对 LLC 材料逐渐的关注,并促进了基于有机染料的膜的制备方法的开发。目前的改进已经涉及膜的应用条件和新 LLC 体系的识别。特别地,例如第 W0 94/28073 号公开的 PCT 公开中所述的,通过将改性剂、稳定剂、表面活性剂和其它添加剂引入已知染料中可获得用于合成光学各向异性膜的新的 LLC 组合物。

[0013] 目前,对于具有高光学各向异性的膜存在日益增长的需求,所述高光学各向异性的特征在于在各种波长范围的改善的选择性。非常期望得到发生在红外 (IR) 至紫外 (UV) 的宽光谱范围中的不同位置的最大吸收的膜。已经开发了能够形成具有这些特性的 LLC 膜的一些化合物。然而,已知形成稳定溶致中间相的染料数目仍然较少。

[0014] 包含基于茚四羧酸 (PTCA) 的化合物的二硫衍生有机染料为能够形成稳定 LLC 相的重要水溶性的二色性染料。在第 W0 94/28073 号 PCT 公开和第 7,025,900 及 7,160,485 号美国专利中描述了在制备光学各向异性膜中应用的 PTCA 类。通常,PTCA 衍生物的特征在于优异的化学、热及光化学稳定性。

[0015] 为了改善茚染料在有机溶剂中的溶解性,已经将各种取代基引入分子中。这样的取代基的实例包括如 Cormier 等,Phys. Chem. 101(51),11004 至 11006(1997) 中所述的乙氧基和如 Quante 等,Chem. Mater. 6(2),495 至 500(1997) 中所述的苯氧基。如 Iverson 等,Langmuir 18(9),3510 至 5316(2002) 中所述的通过氨基取代和如第 W0 94/28073 号 PCT 公开和第 7,025,900 号美国专利中所述的通过磺基取代也可以增加茚染料的溶解性。通过羧基取代也可以获得增加的溶解性。在第 5,739,296 号美国专利、第 7,160,485 号美国专利、第 2006-098927 号日本专利申请和第 2006/0272546 号美国专利申请公开中已经公开了在制备基于其它 PTCA 磺基衍生物的偏振器膜中所使用的各种染料组合物(也被称为“油墨”)。

[0016] 可以在玻璃、塑料或其它基底材料上形成光学各向异性膜。显示出高质量光学特性的膜,例如二色性比接近约 25 至 30 的那些膜可以被用作偏振器,这描述在 Bobrov 等,Environmental and Optical Testing of Optiva Thin Crystal Film® Polarizers(光学薄晶体膜®偏振器的环境及光学测试),Proceedings of the 10th SID Symposium “Advanced display technologies,”(第十届 SID 讨论会会议记录“先进的显示技术,”)(Minsk, Republic of Belarus, Sep. 18-21, 2001),第 23 页至第 30 页中。在第 W0 02/063,660 号 PCT 公开中描述了包括具有高结晶度的膜的制备方法。上述 PTCA 衍生物能够形成 LLC 相,并且用作偏振器的使用 LLC 体系获得的各向异性膜具有优异的光学特性并显示出良好性能。

[0017] 生产各向异性膜的一项缺点在于难以获得重现性好的样品。目前,膜涂覆技术一般要求诸如反应物浓度、膜形成温度等被仔细地选择并严格地保持的工艺参数。然而,即使准确地遵守膜形成中使用的所有处理条件,仍能够出现涂层状态的无规局部变化。这可以在除去溶剂期间由于非均匀微观和宏观结晶过程而引起取向误差区域和微缺陷的形成。此外,LLC 体系的制备带来涂覆的涂层的不均匀厚度的风险,这也降低了膜参数的重现性。

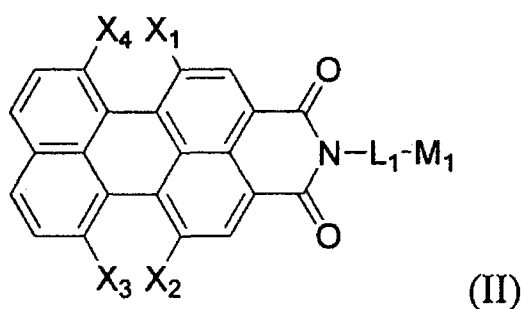
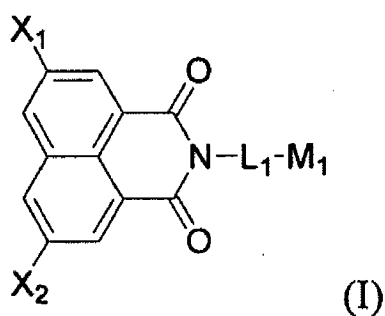
[0018] 因此,期望开发能够提供具有良好光学特性的重现性好的 LLC 膜和体系的不同化合物和/或膜涂覆/形成的不同方法。以上引用的每一参考文献通过引用整体并入本文,

其特别用于描述光学化合物、LLC 体系和设备应用的制备方法的目的是。

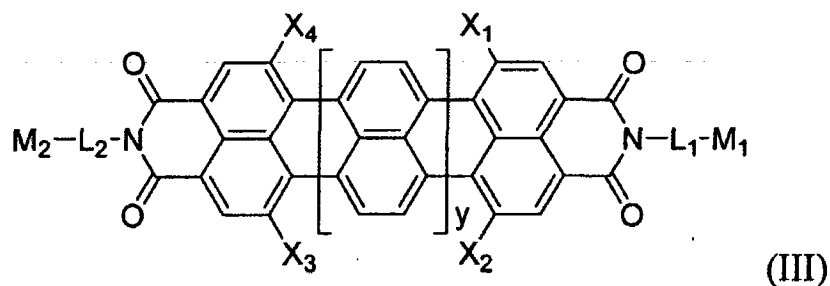
[0019] 发明概述

[0020] 实施方案提供溶致发色团化合物。在实施方案中,溶致发色团化合物包含萘酰亚胺衍生物。在实施方案中,溶致发色团化合物包含蒽-3,4-二羧基酰亚胺衍生物。在实施方案中,溶致发色团化合物包含蒽四羧基二酰亚胺衍生物。在实施方案中,溶致发色团化合物为具有结构通式 (I) 的化合物,具有结构通式 (II) 的化合物或具有结构通式 (III) 的化合物:

[0021]



[0022]



[0023] 其中 L_1 和 L_2 各自独立地表示亲水连接基团; M_1 和 M_2 各自独立地表示酸性基团、碱性基团或其盐; X_1 、 X_2 、 X_3 和 X_4 各自独立地选自 $-H$ 、 $-NHCH_3$ 、吡咯烷基或卤素; 并且 y 为 0 至约 4 的整数。

[0024] 在光学设备和用于制备这样的设备的体系中能够使用本文所述的溶致发色团化合物。实施方案提供包含至少一种如上所述的溶致发色团化合物的溶致液晶体系。在实施方案中,溶致液晶体系包含溶剂,例如水或与有机溶剂混合的水。在制备各向异性或各向同性的光学膜中能够使用本文所述化合物。另一实施方案提供包含至少一种如上所述的溶致发色团化合物的光学各向异性膜。通过将本文所述溶致液晶体系涂覆于基底上能够形成该膜。在制备液晶显示设备中能够使用本文所述膜。在实施方案中,膜具有大于或等于约 20 的二色性比。在实施方案中,膜具有大于或等于约 25 的二色性比。在实施方案中,膜具有

大于或等于约 30 的二色性比。

[0025] 以下更详细地描述这些或其它实施方案。

[0026] 附图简述

[0027] 图 1 为显示提供合成茈二羧基酰亚胺的磺基衍生物方法的一实施方案的合成流程图。

[0028] 图 2 为显示提供合成茈四羧基二酰亚胺的磺基衍生物方法的一实施方案的合成流程图。

[0029] 图 3 为显示提供合成茈四羧基二酰亚胺的吡啶鎓衍生物方法的一实施方案的合成流程图。

[0030] 优选实施方案详述

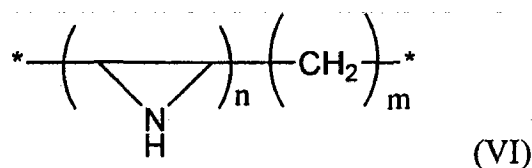
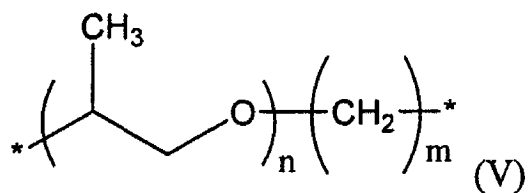
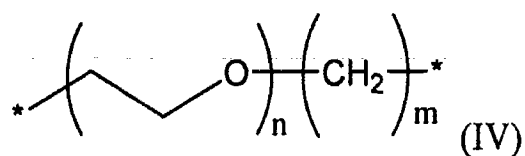
[0031] 本文描述的是能够形成稳定液晶的溶致发色团化合物和合成这样的化合物的方法。本文所述溶致发色团化合物通常被称为发色团。本文还提供了包含溶剂和本文所述的一种或多种溶致发色团化合物的 LLC 体系。本文还提供了基于这些体系和化合物的各向同性、各向异性或至少部分结晶的膜以及用于制备这样的膜的方法。本文所述实施方案的膜具有优异的光学性质和工作特性。

[0032] 使用能够形成 LLC 体系的二色性染料,可以获得具有高光学各向异性度的膜。可以在玻璃、塑料或其它基底材料上形成光学各向异性的膜。因为它们显示出高质量光学特性并具有诸如为约 25 至约 130 的大于 25 的二色性比,因此这些膜可以被用作偏振器。这样的膜显示出 E 型偏振器的性质,其与超分子配合物光学吸收的特性有关,并且在吸收不明显的光谱区域起延迟器(即移相器)的作用。这些各向异性膜的相延迟性质与它们的双折射有关,所述双折射即 LLC 体系在基底上的涂覆方向和垂直方向上测定的折射率的差异。由基于强(优选为耐光)染料分子的 LLC 体系形成的优选 LLC 膜的特征在于高热稳定性和良好的抗褪色(fading)性。

[0033] 本文所述实施方案的这些和其它优势能够通过溶致发色团化合物来实现,所述溶致发色团化合物包含上述具有结构通式(I)的茈二甲酰亚胺衍生物、具有结构通式(II)的茈-3,4-二羧基酰亚胺衍生物或具有结构通式(III)的茈四羧基二酰亚胺衍生物。

[0034] 能够独立地选择通式(I)、(II)和(III)中的每一个亲水连接基团 L_1 和 L_2 。 L_1 和 L_2 能够相同或不同。本文所述的“亲水连接基团”为具有一定长度和组成的连接基团,所述连接基团有效的使与它们连接的化合物充分地溶解,从而使化合物能够在诸如水的合适溶剂中与反荷离子反应。然而,在添加反荷离子之前,亲水连接基团不必使化合物完全溶解于所选溶剂中。然而,亲水连接基团一旦与反荷离子形成盐,则将当使化合物溶解在溶剂中。在实施方案中,化合物至少部分地溶于水中。在实施方案中,化合物溶于水。优选地,通式(I)、(II)和(III)中的 L_1 和 L_2 各自独立地选自具有通式(IV)的聚乙二醇连接基团、具有通式(V)的聚丙二醇连接基团和具有通式(VI)的聚乙烯亚胺连接基团:

[0035]



[0036] 其中通式 (IV)、(V) 和 (VI) 中的每个 n 独立地选自 1 至约 9 的整数并且每个 m 独立地选自 0 至约 6 的整数。在实施方案中,通式 (IV)、(V) 和 (VI) 中的每个 n 选自 1 至约 8 的整数。在实施方案中,通式 (IV)、(V) 和 (VI) 中的每个 n 选自 1 至约 4 的整数。在实施方案中,通式 (IV)、(V) 和 (VI) 中的每个 n 选自 2 至约 5 的整数。在实施方案中,通式 (IV)、(V) 和 (VI) 中的每个 n 选自 3 至约 6 的整数。随着 n 增加,亲水连接基团的亲水性质也增加。

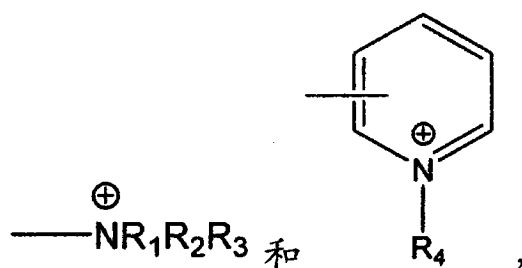
[0037] 通式 (I)、(II) 和 (III) 中的 M_1 和 M_2 各自独立地表示酸性基团、碱性基团或其盐。 M_1 和 M_2 能够相同或不同。在实施方案中,酸性基团、碱性基团或其盐包含氮。在实施方案中,酸性基团、碱性基团或其盐包含硫。在其中发色团化合物的 M_1 和 / 或 M_2 包含酸性基团的实施方案中,能够通过将发色团化合物与合适的碱混合使酸性基团转化为盐。在其中发色团化合物的 M_1 和 / 或 M_2 包含碱性基团的实施方案中,能够通过将发色团化合物与合适的酸混合使碱性基团转化为盐。在本文公开的指导下,本领域的技术人员能够确定诸如从与酸或碱反应形成的反荷离子的选择。能够选择每个 M_1 和 M_2 以形成盐,所述盐使化合物溶于水或与另一有机溶剂混合的水。例如,酸性或碱性基团转化成盐能够增加化合物的溶解性。因此,能够通过选择亲水连接基团例如选择亲水连接基团的亲水部分的长度及 M_1 和 / 或 M_2 盐基团来控制化合物的溶解性。

[0038] 在实施方案中,各自独立地选择 M_1 和 M_2 以便包含阴离子部分,所述阴离子部分独立地选自 ---SO_3^- 和 ---CO_2^- 。与化合物共价连接的 M_1 和 M_2 的阴离子部分能够与一个或多个反荷离子结合。在实施方案中,每个 M_1 和 M_2 还包含一个或多个反荷离子。在实施方案中,反荷离子独立地选自 H^+ 、 NH_4^+ 、 K^+ 、 Li^+ 、 Na^+ 、 Cs^+ 、 Ca^{++} 、 Sr^{++} 、 Mg^{++} 、 Ba^{++} 、 Co^{++} 、 Mn^{++} 、 Zn^{++} 、 Cu^{++} 、 Pb^{++} 、 Fe^{++} 、 Ni^{++} 、 Al^{3+} 、 Ce^{3+} 、 La^{3+} 或质子化的有机胺,或者类似的反荷离子。合适的质子化的有机胺的实例包括 $\text{NH}(\text{Et})_3^+$ 、 $\text{NH}_2(\text{Et})_2^+$ 、 $\text{NH}_3(\text{Et})^+$ 、 $\text{NH}(\text{Me})_3^+$ 、 $\text{NH}_2(\text{Me})_2^+$ 、 $\text{NH}_3(\text{Me})^+$ 、 $\text{H}_3\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OH}^+$ 和 $\text{H}_2\text{NCH}_2(\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH})^+$ 。在实施方案中,反荷离子独立地选自 NH_4^+ 和 $\text{NH}(\text{Et})_3^+$ 。反荷离子的数目能够变化,并且如果反荷离子与多于一个的分子相联系,则其可以为分数。在实施方案中,一个或多个反荷离子由至少两个分子共享。

[0039] 在实施方案中,各自独立地选择 M_1 和 M_2 以便包含阳离子部分,所述阳离子部分独

立地选自：

[0040]



[0041] 其中 R_1 、 R_2 、 R_3 和 R_4 各自独立地选自氢、任选取代的 C_1 至 C_6 烷基、任选取代的 C_2 至 C_6 烯基、任选取代的 C_2 至 C_6 炔基、任选取代的 C_3 至 C_8 环烷基、任选取代的芳基或任选取代的芳烷基。能够选择合适的反荷离子。在实施方案中，反荷离子独立地选自 CO_2CF_3^- 、 CH_3SO_3^- 、 Cl^- 、 Br^- 和 I^- 。在实施方案中，反荷离子为 CH_3SO_3^- 。反荷离子的数目能够变化，并且如果反荷离子与多于一个的分子相联系，则其可以为分数。在实施方案中，一个或多个反荷离子由至少两个分子共享。

[0042] 如上所述的 R_1 、 R_2 、 R_3 和 R_4 中的每个烷基、烯基、炔基、环烷基或芳基能够被一个或多个取代基“任选取代”。当取代时，取代基为一个或多个基团，所述基团单独地并独立地选自烷基、烯基、炔基、环烷基、环烯基、环炔基、芳基、杂芳基、杂脂环基、芳烷基、杂芳烷基、（杂脂环基）烷基、羟基、被保护的羟基、烷氧基、芳氧基、酰基、酯、巯基、烷硫基、芳硫基、氰基、卤素、羰基、硫代羰基、O-氨基甲酰基、N-氨基甲酰基、O-硫代氨基甲酰基、N-硫代氨基甲酰基、C-酰氨基、N-酰氨基、S-磺酰氨基、N-磺酰氨基、C-羧基、被保护的 C-羧基、O-羧基、异氰酸根 (isocyanato)、氰硫基、异氰硫基、硝基、甲硅烷基、烃硫基、亚磺酰基、磺酰基、卤代烷基、卤代烷氧基、三卤代甲磺酰基、三卤代甲磺酰氨基及包括单取代和双取代氨基的氨基、以及其被保护的衍生物。取代基的非限制性实例包括甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、异丙基、甲氧化物、乙氧化物、丙氧化物、异丙氧化物、丁氧化物、戊氧化物和苯基。

[0043] R_1 、 R_2 、 R_3 和 R_4 中的烷基、烯基和炔基能够为直链或支链基团。为烷基的 R_1 、 R_2 、 R_3 和 R_4 的某些实例包括甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、仲丁基和叔丁基。另外， R_1 、 R_2 、 R_3 和 R_4 能够为各种环烷基。例如，环烷基能够包括环戊基、环己基或环庚基。可用的芳基的某些实例包括苯基、甲苯基、萘基、菲基和蒽基。可用的芳烷基的某些实例包括苄基、苯乙基、萘基甲基、菲基甲基和蒽基甲基。优选地， R_1 、 R_2 、 R_3 和 R_4 独立地选自氢、甲基、乙基、正丙基、异丙基、丁基、叔丁基和环己基。

[0044] 通式 (I)、(II) 和 (III) 中的 X_1 、 X_2 、 X_3 和 X_4 各自独立地选自 $-\text{H}$ 、 $-\text{NHCH}_3$ 、吡咯烷基或卤素。在实施方案中，卤素能够选自氟、氯、碘或溴。在实施方案中，各自选择 X_1 、 X_2 、 X_3 和 X_4 为氢。在实施方案中，选择通式 (I) 中的 X_1 和 X_2 为不同的取代基。在实施方案中，选择通式 (I)、(II) 和 (III) 中的 X_1 、 X_2 、 X_3 和 X_4 的至少一个与其它取代基不同。

[0045] 在实施方案中，选择通式 (I)、(II) 和 (III) 中的 y 为 0 至 4 的整数。随着 y 增加，化合物的芳香特性也增加。例如随着芳香性增加，化合物的吸收峰能够被移至更长的波长。这形成在各种可见光颜色的吸收峰。增加芳香性还能够降低化合物的溶解性。在实施方案中，选择 y 为 0 至约 2 的整数。选择通式 (IV)、(V) 和 (VI) 中的 m 以控制亲水连接基团的亲水部分和酸性基团、碱性基团或其盐之间的距离。在实施方案中，选择 m 为 1 至约 3

的整数。

[0046] 在实施方案中,本文所述化合物形成为 $\pi-\pi$ 堆积。存在于化合物中的芳香基团能够形成二维 $\pi-\pi$ 堆积。

[0047] 本文所述的“LLC 体系”为包含溶剂和本文所述的一种或多种溶致发色团化合物的溶液。在实施方案中, LLC 体系包括 LLC 中间相。当 LLC 体系中溶致发色团化合物的浓度处于或高于体系中液晶形成的临界浓度时,形成 LLC 中间相。本文所述的化合物能够被成形以吸收可见光谱范围内的光,并且其还能够被成形以形成具有比热致液晶更高稳定性的 LLC 体系。这些稳定的 LLC 体系可以用于形成具有高度的重现性、最佳的光学特性的各向异性、各向同性和 / 或至少部分结晶的膜。使用包含本文所述的溶致发色团化合物的 LLC 体系的实施方案,能够实现除去溶剂时形成具有更佳均匀性和更少微缺陷的膜。

[0048] 用本文所述的化合物形成的 LLC 体系的实施方案还具有在大范围浓度、温度和 pH 范围内增加的稳定性。因此,该体系和化合物简化了各向异性膜形成的方法,并且允许使用用于制备膜层的多种技术。用重现性高的参数容易制备膜。本文所述的有机化合物的实施方案显示出改善的水溶性。非常期望通过包含发色团化合物的膜的实施方案显示出增加的光学各向异性。不受理论的限制,发明人相信某些实施方案显示出的高度光学各向异性是通过诸如两个或两个以上的分子之间的氢键和阳离子-阴离子相互作用的非共价键获得的。

[0049] 能够在大范围的 pH 下形成 LLC 体系。例如,本领域技术人员能够调整 M_1 和 M_2 的酸性、碱性或盐特性来影响在各种 pH 溶液中的溶解性。在实施方案中, M_1 和 / 或 M_2 包含酸性基团,根据化合物的浓度,化合物在溶液中的 pH 值为约 1 至约 6。在实施方案中, M_1 和 / 或 M_2 包含碱性基团,根据化合物的浓度,化合物在溶液中的 pH 为约 8 至约 12。

[0050] 使酸性或碱性基团转化为它们的盐形式也能够用于调节化合物的溶解性。例如,通过选择合适的反荷离子能够进一步控制水中的溶解性。另外,其中诸如 Li^+ 的某些反荷离子能够改善化合物的二色性比。

[0051] 通过本文公开的指导,利用用于合成类似溶致有机结构的通常使用的技术,本领域技术人员能够合成本文所述化合物。例如,如图 1 和 2 所示,在氩气保护下,使用无水三甲胺作为碱和二甲基亚砜 (DMSO) 作为溶剂,将可控量的花二羧基单酐或花四羧基二酐与氨基-聚环氧乙烷-乙醇 $[NH_2-(CH_2CH_2O)_n-CH_2CH_2OH]$ 在 $150^\circ C$ 下反应 4 小时至 5 小时。 $0^\circ C$ 下,在三乙胺的存在下,将所得产物在无水二氯甲烷中进一步与甲基磺酰氯反应,随后在 DMF 中与硫代乙酸钾反应 5 小时至 6 小时。通过在乙酸中用过氧化氢最终氧化深红色产物以形成最终的染料,水溶性的磺化花-3,4-二羧基酰亚胺或花四羧基二酰亚胺衍生物,根据氨基-聚环氧乙烷-乙醇中的 n ,该染料具有可变聚环氧乙烷长度的侧链。制备花四羧基二酰亚胺吡啶衍生物的方法显示在图 3 中。系统组织的偏光显微分析表明在约 5% wt 至约 30% wt 的染料浓度下,在室温下能够形成稳定的溶致中间相。因此,在足够窄的染料浓度和温度的范围内观察到向列相。各向同性相及它们边界的存在以及两相转变区域可以在该系统中容易地确定。

[0052] 具有结构通式 (I)、(II) 或 (III) 的化合物既能够单独形成稳定的 LLC 体系,又能够在混合物中形成稳定的 LLC 体系。通式 (I)、(II) 和 (III) 的化合物的各种组合能够用于制备 LLC 体系和膜。此外,这些化合物的每一个能够与其它已知溶致化合物混合。

[0053] 在实施方案中,具有结构通式(I)、(II)和/或(III)的化合物与能够形成 LLC 相的其它二色性染料组合形成 LLC 体系。在实施方案中,具有结构通式(I)、(II)和/或(III)的化合物与其它物质组合,该其它物质通常在可见范围内不吸收(无色)或弱吸收并能够形成 LLC 体系。例如通过将化合物与诸如水的溶剂混合能够形成 LLC 体系。除去溶剂后,该 LLC 体系能够形成具有可重现的高光学特性的各向异性、各向同性和/或至少部分结晶的膜。在第 6,563,640 号美国专利中更详细地描述了用于形成稳定 LLC 体系及所得到的各向异性、各向同性和/或至少部分结晶的光学膜的方法和系统,该公开以引用的方式并入本文,特别地用于描述光学膜及其制备方法。

[0054] 如本文所述的水溶液中的溶致发色团化合物通常在约 400nm 至约 780nm 波长区间内显示出最大光学吸收。在实施方案中,水溶液中的发色团化合物在约 450nm 至约 700nm 波长区间内显示最大光学吸收。当使用本文所述化合物时,能够控制在 LLC 体系中形成的分子聚集体的亲水-疏水平衡。例如,通过改变 y(以产生四苧或更高级别的苧)能够调整通式(III)中发色团苧的核心结构以增加疏水性。此外,能够增加具有通式(IV)的聚乙二醇连接基团、具有通式(V)的聚丙二醇连接基团和/或具有通式(VI)的聚乙烯亚胺连接基团的长度以调整亲水性。当与溶剂混合时,通过改变这些参数中任何一个或者两个,本领域技术人员能够改变,化合物的溶解性和溶液粘度。另外,本领域技术人员也能够调节吸收波长并制备覆盖全部或部分全色波长光谱的发色团化合物。

[0055] 本文所述溶致发色团化合物的实施方案能够用于形成稳定的溶致液晶体系。在本文公开的指导下,本领域技术人员能够制备具有结构通式(I)、(II)或(III)的单独化合物以及这些化合物混合物的 LLC 体系。

[0056] 本文所述的一种或多种化合物能够与溶剂混合形成 LLC 体系,随后能够将所述 LLC 体系涂覆于基底表面并通过任何已知的方法取向,所述已知的方法诸例如在第 W0 94/28073 号和第 W0 00/25155 号 PCT 公开中所述的那些,所述公开以引用的方式并入本文。适合制备光学各向异性膜的基底类型可包括诸如玻璃、塑料、滤色片的透明/半透明基底和透明/半透明聚合片材以及半导体。在某些实施方案中,利用喷涂、浇注、印刷、涂布、浸渍或者通过匙舀、刮勺、柱杆或任何能够转移液晶系统的物体的转移将 LLC 体系涂覆于基底上。例如通过应用剪应力、重力或电磁场可以提供液晶期望的取向。在某些实施方案中,可使用涂抹器杆或合适的工具在表面施加压力来使 LLC 体系取向或排列。能够将约 25mm/s 至约 1m/s 的线速度施加在膜表面来使液晶中间相取向。成膜方法可以在室温下进行。在某些实施方案中,取向期间的相对湿度可以为约 55%至约 85%。在某些实施方案中,本文所述二酰亚胺提供一种简单的方式来排列分子,即仅需要用玻璃棒以最低限度机械的“铺展”于基材来定向 LLC 体系。在实施方案中,LLC 体系包含 LLC 中间相。在一实施方案中,通过在一个方向上铺展 LLC 体系使 LLC 体系取向。

[0057] 随后,从已取向的液晶溶液中除去溶剂能够形成厚度为约 0.1 μm 至约 2 μm 的光学各向异性的膜。在实施方案中,膜的厚度为约 0.2 μm 至约 1 μm 。在实施方案中,膜的厚度为约 0.3 μm 至约 0.5 μm 。在某些实施方案中,各向异性膜也可以为多晶膜。

[0058] 为了改善基底润湿并优化液晶体系的流变特性,例如通过添加增塑水溶性聚合物和/或阴离子或非离子表面活性剂来改性溶液。LLC 体系还可以包含一种或多种水溶性的低分子量的添加剂。能够方便地选择每种添加剂以便不破坏液晶系统的取向性质。水溶性

的低分子量添加剂的实例包括但不限于诸如 PVA 和聚乙二醇的增塑聚合物和诸如商品名称为 TRITON 的可商购的表面活性剂的阴离子或非离子表面活性剂,商品名称为 TRITON 的表面活性剂为具有亲水聚环氧乙烷基团和烃亲油基团或疏水基团的非离子表面活性剂。这些添加剂可以改善基底润湿并优化 LLC 体系的流变特性。优选地,选择所有添加剂以便不破坏 LLC 体系的取向性质。

[0059] 在由本文所述的 LLC 体系形成的膜的实施方案中,所述膜通常的特征在于约 10% 或更高的性能优势,例如不同批次、相同批次不同膜之间以及与其它膜相比的膜表面上的一种或多种性能参数的再现性增加。

[0060] 本文所述的化合物还可以用于获得各向同性膜。例如,可以将包含结构通式 (I)、(II) 或 (III) 的化合物和溶剂的 LLC 体系涂覆在基底上并不进行任何外部取向作用。这能够通过利用诸如喷涂、胶版印刷和丝网印刷的方法涂覆 LLC 体系来实现。溶剂的除去使基底覆盖了多晶膜,所述多晶膜具有各向同性光学特性的整体区域结构。

[0061] 溶致发色团化合物能够用于形成至少部分结晶膜和 / 或偏振膜和 / 或双折射膜。在光学各向同性或各向异性的偏振膜和 / 或相位延迟膜和 / 或双折射膜的制备中可以使用这些溶致发色团化合物。在实施方案中,用于形成光学各向同性或各向异性膜的 LLC 体系包含选自结构通式 (I)、(II) 和 (III) 中的至少两种化合物。在另一实施方案中,LLC 体系用于形成光学各向同性或各向异性膜,用于形成光学各向同性或各向异性膜的 LLC 体系包含至少两种具体的化合物,所述具体的化合物为通式 (I)、(II) 和 (III) 中的至少一种,其中两种具体的化合物包含用于 X_1 、 X_2 、 X_3 或 X_4 的至少两种不同的取代基。在某些实施方案中,LLC 体系可以包括可被称为“基于水的油墨组合物”的水性液晶溶液。

[0062] 在实施方案中,LLC 体系是基于水的。例如 LLC 体系能够包含具有结构通式 (I)、(II) 和 / 或 (III) 的公开的溶致发色团的一种或多种化合物和水。也能够使用其它溶剂。在实施方案中,LLC 体系包含水和可与水混溶的有机溶剂的混合物。在实施方案中,LLC 体系包含水和有机溶剂的混合物,所述有机溶剂选择性地与水以任何比例混合或者其特征在于与水的有限溶混性。可用的有机溶剂包括极性溶剂,例如二甲基亚砜 (DMSO)、二甲基甲酰胺 (DMF)、醇类 (例如甲醇或乙醇) 和 N- 甲基 -2- 吡咯烷酮 (NMP)。

[0063] 还可包括本领域技术人员已知的其它材料。在实施方案中,LLC 体系还包含一种或多种表面活性剂。在实施方案中,表面活性剂的量高达 LLC 体系重量的约 5%。在实施方案中,表面活性剂的量为 LLC 体系重量的约 0.1% 至约 1%。在实施方案中,LLC 体系还包含一种或多种增塑剂。在实施方案中,增塑剂的量高达 LLC 体系重量的约 5%。在实施方案中,增塑剂的量为 LLC 体系重量的约 0.1% 至约 1%。

[0064] 在本文所述的 LLC 体系中,溶致发色团化合物或溶致发色团化合物的混合物的浓度能够变化。在实施方案中,LLC 体系中的溶致发色团化合物的浓度为 LLC 体系重量的约 5% 至约 50%。在实施方案中,LLC 体系中的溶致发色团化合物的浓度为 LLC 体系重量的约 8% 至约 40%。在实施方案中,LLC 体系中溶致发色团化合物的浓度为 LLC 体系重量的约 10% 至约 30%。

[0065] 如下所述,LLC 体系中单独的溶致发色团化合物的浓度还能够根据膜所需的性质而变化。在实施方案中,LLC 体系包含两种或两种以上结构通式 (I)、(II) 和 / 或 (III) 的化合物的组合,其中基于发色团化合物的总量,通式 (I) 化合物的量为约 0% 重量比至约

99%重量比,基于发色团化合物的总量,通式(II)化合物的量为约0%重量比至约99%重量比,以及基于发色团化合物的总量,通式(III)化合物的量为约0%重量比至约99%重量比。任选地,通式(I)、(II)和/或(III)的化合物的总量能够占发色团化合物总重量的至少50%。任选地,通式(I)、(II)和/或(III)的化合物的总量能够占发色团化合物总重量的至少75%。任选地,通式(I)、(II)和/或(III)的化合物的总量能够占发色团化合物总重量的至少90%。任选地,通式(I)、(II)和/或(III)的化合物的总量能够占发色团化合物总重量的约100%。

[0066] 在实施方案中,基于发色团化合物的总量,LLC体系中通式(I)化合物的量为约1%重量比至约100%重量比。在实施方案中,基于发色团化合物的总量,LLC体系中通式(I)化合物的量为约5%重量比至约95%重量比。在实施方案中,基于发色团化合物的总量,LLC体系中通式(I)化合物的量为约10%重量比至约90%重量比。在实施方案中,基于发色团化合物的总量,LLC体系中通式(I)化合物的量为约20%重量比至约80%重量比。在实施方案中,基于发色团化合物的总量,LLC体系中通式(I)化合物的量为约1%重量比至约50%重量比。在实施方案中,基于发色团化合物的总量,LLC体系中通式(I)化合物的量为约50%重量比至约99%重量比。

[0067] 在实施方案中,基于发色团化合物的总量,LLC体系中通式(II)化合物的量为约1%重量比至约100%重量比。在实施方案中,基于发色团化合物的总量,LLC体系中通式(II)化合物的量为约5%重量比至约95%重量比。在实施方案中,基于发色团化合物的总量,LLC体系中通式(II)化合物的量为约10%重量比至约90%重量比。在实施方案中,基于发色团化合物的总量,LLC体系中通式(II)化合物的量为约20%重量比至约80%重量比。在实施方案中,基于发色团化合物的总量,LLC体系中通式(II)化合物的量为约1%重量比至约50%重量比。在实施方案中,基于发色团化合物的总量,LLC体系中通式(II)化合物的量为约50%重量比至约99%重量比。

[0068] 在实施方案中,基于发色团化合物的总量,LLC体系中通式(III)化合物的量为约1%重量比至约100%重量比。在实施方案中,基于发色团化合物的总量,LLC体系中通式(III)化合物的量为约5%重量比至约95%重量比。在实施方案中,基于发色团化合物的总量,LLC体系中通式(III)化合物的量为约10%重量比至约90%重量比。在实施方案中,基于发色团化合物的总量,LLC体系中通式(III)化合物的量为约20%重量比至约80%重量比。在实施方案中,基于发色团化合物的总量,LLC体系中通式(III)化合物的量为约1%重量比至约50%重量比。在实施方案中,基于发色团化合物的总量,LLC体系中通式(III)化合物的量为约50%重量比至约99%重量比。

[0069] 在实施方案中,溶致液晶体系包含通式(I)、(II)或(III)的第一化合物,其中基于LLC体系的总质量,第一化合物的浓度为约0%质量比至约50%质量比,并且通式(I)、(II)或(III)的第二化合物与第一化合物不同,其中基于LLC体系的总质量,第二化合物的浓度为约0%质量比至约50%质量比,其中基于LLC体系的总质量,第一化合物和第二化合物的总量高达约50%质量比。

[0070] 在实施方案中,LLC体系还包含至少一种水溶性有机染料或至少一种基本上无色的有机化合物。在实施方案中,配置有机染料或基本上无色的有机化合物以参与液晶的形成。所得膜还能够包含有机染料或其它有机化合物。

[0071] 通过将本文所述 LLC 体系涂覆于基底上, 任选随后进行取向, 然后干燥, 可以获得本发明的光学各向异性膜。以下详细描述示例性实例, 所述示例性实例描述溶致发色团化合物的合成, 形成包含该化合物的 LLC 体系, 然后使用 LLC 体系形成有机膜。

[0072] 在实施方案中, 通过将包含至少一种溶致发色团化合物的 LLC 体系沉积于基底上来形成光学各向异性膜。在实施方案中, 膜为至少部分结晶。在实施方案中, 膜还包含至少一种水溶性有机染料。在实施方案中, 膜为偏振膜。在实施方案中, 膜为相位延迟膜。

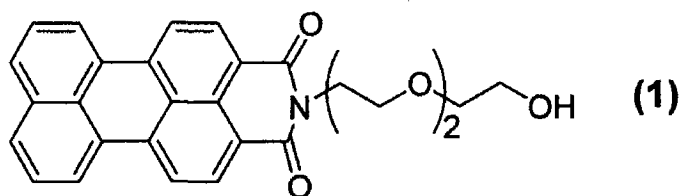
[0073] 另一实施方案提供包含至少一种 E 型偏振器的液晶显示器。在实施方案中, 至少一种 E 型偏振器包含至少一种本文所述的光学各向异性膜和基底。实施方案提供二色性光偏振元件, 所述二色性光偏振元件包含基底和至少一种本文所述的 LLC 膜。在某些实施方案中, 二色性光偏振元件为 E- 型偏振器。一实施方案提供包含至少一种 E 型偏振器膜的液晶主动式显示器, 其中 E- 型偏振器膜包含至少一种本文所述的 LLC 膜。常规 LC 显示器通常使用 O- 型膜, 并且当从偏离正常的角度直接观察 LC 显示器时, 对比度会显著地降低。相反, 包含至少一种 E 型偏振器膜的 LC 显示器可以提供宽视角, 而对比度基本上没有降低。此外, 在优选实施方案中, 与制备 O- 型偏振器的常规方法相比, 能够更容易进行制备包含本文所述 LLC 膜的 E 型偏振器的方法。这也能够简化并降低 LC 设备的成本。在第 7, 015, 990 号美国专利中更详细描述了包含 E 型偏振器的 LC 显示器的设计和组件, 该专利也以引用的方式整体并入本文, 并特别用于描述这样的设计和组件的目的。

[0074] 另一实施方案提供形成光学各向异性膜的方法。在实施方案中, 形成光学各向异性膜的方法包括将本文所述的 LLC 体系涂覆于基底上, 其中 LLC 体系包含多个 LLC 中间相, 并将多个 LLC 中间相取向。在实施方案中, 方法还包括通过将至少一种本文所述的发色团化合物与水或水和有机溶剂的混合物混合来形成 LLC 体系。在实施方案中, 方法包括将基底上的 LLC 体系干燥。在实施方案中, 多个 LLC 中间相的取向包括在一个方向上铺展 LLC 中间相。

实施例

[0075] 实施例 1 : 合成

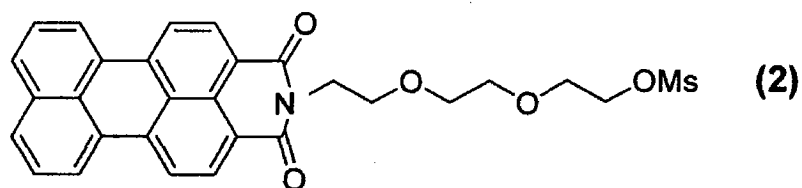
[0076]



[0077] 步骤 I-1 : 在 250mL 烧瓶中, 在氩气下, 将 2-[2-(2-氨基乙氧基)乙氧基]乙醇 (1.64g, 11mmol)、茚二羧基单酐 (1.6g, 5mmol) 和无水三甲胺 (20mL) 在 40mL 无水 DMSO 中混合。于 150℃ 将反应混合物 (密封的) 搅拌过夜 (10 小时至 14 小时) 后, 将反应溶液冷却至 80℃ 并倒入在 900mL 的 10% HCl (aq) 中。于室温下将所得溶液再搅拌 4 小时。通过过滤将沉淀物收集, 用水 (100mL × 3) 洗涤并在真空中于 60℃ 干燥 4 小时。获得为暗红色固体的化合物 N-(2-(2-(2-羟基乙氧基)乙氧基)乙基)茚二羧基酰亚胺 (1) (1.94g, 84% %), 其纯度足以用于下一步合成。如果需要, 通过由 $CHCl_3/MeOH$ (12 : 1/v : v) 洗脱的硅胶色

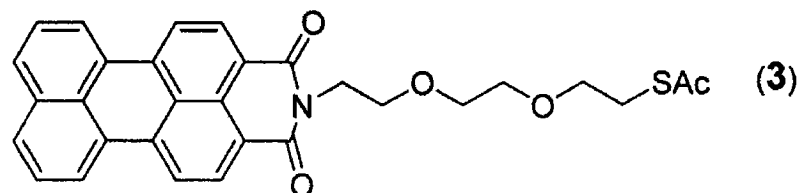
谱能够进一步纯化产物 ($R_f = 0.51$)。

[0078]



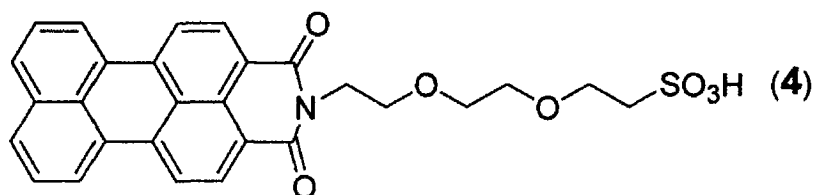
[0079] 步骤 I-2: 在 Ar 下, 向 N-(2-(2-(2-羟基乙氧基)乙氧基)乙基)茱二羧基酰亚胺 (1) (1.8g, 3.97mmol) 的 100mL 无水 CHCl_3 溶液中搅拌加入无水三乙胺 (2.3mL, 1.68g, 16.67mmol)。当溶液冷却至 0°C 后, 在 Ar 下, 利用注射器缓慢地添加甲基磺酰氯 (1.3mL, 1.91g, 16.67mmol)。于室温下连续搅拌过夜, 随后加入 100mL 的 CHCl_3 。用 NaHCO_3 (5% w/w, $2 \times 200\text{mL}$)、 H_2O ($2 \times 10\text{mL}$) 和盐水 (100mL) 洗涤混合物。将有机相用 MgSO_4 干燥, 过滤并通过旋转蒸发仪蒸发。获得为暗红色固体的化合物 N-(2-(2-(2-甲基磺酰基乙氧基)乙氧基)乙基)茱二羧基酰亚胺 (2) (1.94g, 92%)。如果需要, 通过由 $\text{CHCl}_3/\text{MeOH}$ (15 : 1/v : v) 洗脱的硅胶色谱能够进一步纯化产物 ($R_f = 0.52$)。

[0080]



[0081] 步骤 I-3: 在 50°C 下, 将 N-(2-(2-(2-甲基磺酰基乙氧基)乙氧基)乙基)茱二羧基酰亚胺 (2) (1.8g, 3.39mmol) 与硫代乙酸钾 (KSAc) (0.5g, 4.38mmol) 的混合物在 25mL 无水 DMF 中搅拌 24 小时, 在此期间, 用铝箔包裹反应烧瓶。将反应混合物倒入水 (250mL) 中并用 CHCl_3 ($3 \times 300\text{mL}$) 萃取。将组合的有机相用水 (100mL)、 NaHCO_3 (aq) (5% w/w, 10mL) 和盐水 (100mL) 洗涤。将有机相用 MgSO_4 干燥, 过滤并通过旋转蒸发仪蒸发。用硅胶柱 ($\text{CHCl}_3/\text{MeOH} = 15 : 1/v : v$) 纯化所得的残余物以生成为黑色固体的 N-(2-(2-(2-硫代乙酰基乙氧基)乙氧基)乙基)茱二羧基酰亚胺 (3) (1.42g, 82%) ($R_f = 0.62$)。

[0082]

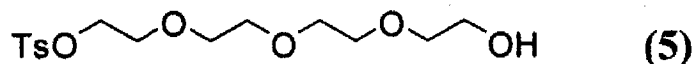


[0083] 步骤 I-4: 将 H_2O_2 (30%, w/w, 6mL) 与乙酸 (20mL) 的混合物加入至 N-(2-(2-(2-硫代乙酰基乙氧基)乙氧基)乙基)茱二羧基酰亚胺 (3) (1.4g, 2.74mmol) 的 15mL 乙酸溶液中。搅拌 24 小时后, 加入 10% Pd/C (40mg) 以破坏过量的过氧化氢。将反应混合物过滤, 浓缩并在 70°C 下与甲苯 ($2 \times 20\text{mL}$) 和醚 ($2 \times 20\text{mL}$) 减压共蒸发 (例如在旋转蒸发仪中) 以获得磺酸衍生物 (4)。通过从水 / 异丙醇中重结晶进一步纯化化合物 (4) 以获得纯化的化合物 (4)。获得为暗红色固体的磺酸衍生物 (4) (1.02g, 72%)。

[0084] 步骤 II-a-1: 对甲苯磺酸 2-[2-[2-(2-羟基乙氧基)乙氧基]乙氧基]乙酯的合

成：

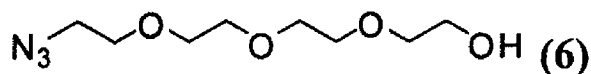
[0085]



[0086] 在氩气下,在 0℃ 将四(乙二醇)(40mL,22mmol)加入至对甲苯磺酰氯(44g,24mmol)和二甲氨基吡啶(DMAP)(36g,26mmol)的 150mL 无水二氯甲烷溶液中。然后将反应混合物在 0℃ 下搅拌 2 小时,随后在氩气下于室温连续搅拌过夜。使用 UV 线、磷钼酸溶液(10% PMA 的 EtOH 溶液)或碘通过薄层色谱(TLC)完成产物的检测。过滤除去沉淀物后,将溶液减压蒸发。通过用 EtOAc/己烷(80 : 20 至 100 : 0/v : v)洗脱的硅胶柱上的色谱来纯化残余物,并获得为无色油的化合物(5)(35g,45%收率)。R_f = 0.2(EtOAc)。

[0087] 步骤 II-a-2 :2-[2-[2-(2-叠氮乙氧基)乙氧基]乙氧基]乙醇的合成：

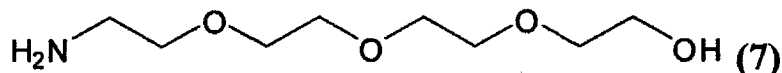
[0088]



[0089] 将对-甲苯磺酸 2-[2-[2-(2-羟基乙氧基)乙氧基]乙氧基]乙酯(5)(6 克,17.2mmol)和叠氮化钠(1.7 克,26.2mmol)的 50mL 无水 MeCN 溶液回流 36 小时。回到室温后,加入 50mL 的水并用 CH₂Cl₂ 萃取混合物。使用硫酸溶液(25mL 浓硫酸、12.6g 钼酸铵、0.57g 铈和 225mL 去离子水)或碘在 TLC 上完成产物的检测。然后在用 EtOAc 洗脱的硅胶柱上将有机相进行色谱分析。获得为无色油(3.3g,88%)的化合物(6)。R_f = 0.5(EtOAc)。

[0090] 步骤 II-a-3 :2-[2-[2-(2-氨基乙氧基)乙氧基]乙氧基]乙醇的合成：

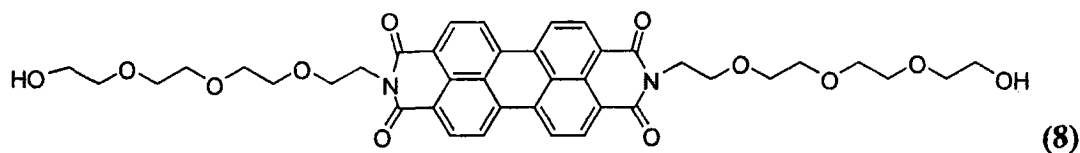
[0091]



[0092] 将叠氮产物 2-[2-[2-(2-叠氮乙氧基)乙氧基]乙氧基]乙醇(6)(4.2g,19.2mmol)、三苯基膦(5.76g,22mmol)和水(539mg,29.5mmol)与 20mL THF 混合。当溶液于室温下搅拌 4 小时后,通过旋转蒸发仪除去溶剂并在用 CHCl₃/MeOH/Et₃N(3 : 3 : 1)洗脱的硅胶柱上纯化残余物。获得为无色油(3.3g,89%的收率)的化合物(7)。

[0093] 步骤 II-a-4 :双-N,N-(2-(2-(2-(2-羟基乙氧基)乙氧基)乙氧基)乙基)茱四羧基二酰亚胺的合成：

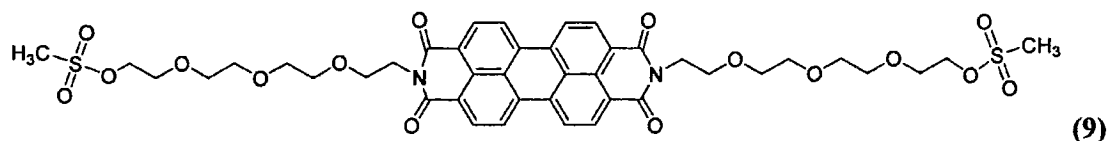
[0094]



[0095] 在 250mL 烧瓶中,在氩气下,将 2-[2-[2-(2-氨基乙氧基)乙氧基]乙氧基]乙醇(7)(2.6g,13.5mmol)、茱四羧基二酐(2.2g,5.6mmol)和无水三甲胺(25mL)在 50mL 无水 DMSO 中混合。将反应混合物(密封的)在 150℃ 下搅拌过夜(10 小时至 14 小时)后,将反应溶液冷却至 80℃ 并倒入在 900mL 的 10% HCl(aq)中。在室温下将所得溶液再搅拌 4 小时。通过过滤将沉淀物收集,用水(100mL×3)洗涤并在 60℃ 下真空干燥 4 小时。获得为暗红色固体的化合物(8)(4g,96%),其纯度足以用于下一步合成。如果需要,通过由 CHCl₃/MeOH(10 : 1/v : v)洗脱的硅胶色谱能够进一步纯化产物(R_f = 0.45)。

[0096] 步骤 II-a-5: 双-N, N-(2-(2-(2-(2- 甲基磺酰基乙氧基) 乙氧基) 乙氧基) 乙基) 茱四羧基二酰亚胺的合成:

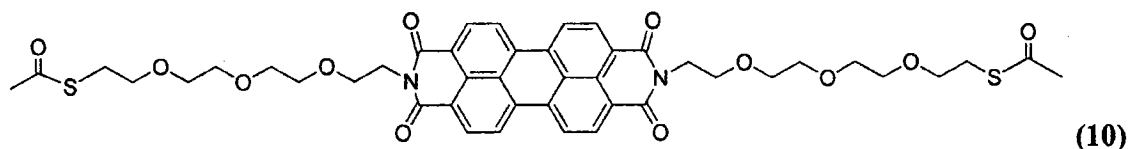
[0097]



[0098] 在 Ar 下, 向双-N, N-(2-(2-(2-(2- 羟基乙氧基) 乙氧基) 乙氧基)- 乙基) 茱四羧基二酰亚胺 (8) (4.2g, 5.66mmol) 的 150mL 无水 CHCl_3 溶液中搅拌加入无水三乙胺 (2.3mL, 1.68g, 16.67mmol)。将溶液冷却至 0°C 后, 在 Ar 下用注射器缓慢加入甲基磺酰氯 (1.3mL, 1.91g, 16.67mmol)。室温下连续搅拌过夜, 随后加入 200mL 的 CHCl_3 。用 NaHCO_3 (5% w/w, $2 \times 200\text{mL}$)、 H_2O ($2 \times 10\text{mL}$) 和盐水 (100mL) 洗涤混合物。将有机相用 MgSO_4 干燥, 过滤并通过旋转蒸发仪蒸发。获得为暗红色固体的化合物 (9) (4.8g, 94%)。如果需要, 通过由 $\text{CHCl}_3/\text{MeOH}$ (10 : 1/v : v) 洗脱的硅胶色谱能够进一步纯化产物 ($R_f = 0.55$)。

[0099] 步骤 II-a-6: 双-N, N-(2-(2-(2-(2- 硫代乙酰基乙氧基) 乙氧基) 乙氧基) 乙基) 茱四羧基二酰亚胺的合成:

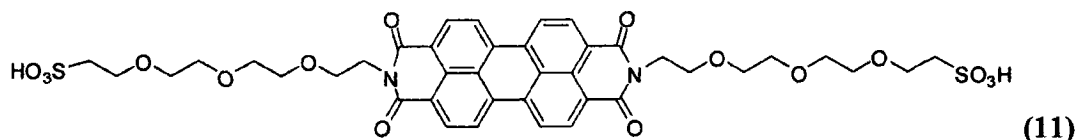
[0100]



[0101] 在 50°C 下, 将双-N, N-(2-(2-(2-(2- 甲基磺酰基乙氧基) 乙氧基) 乙氧基) 乙基) 茱四羧基二酰亚胺 (9) (1.5g, 1.67mmol) 与硫代乙酸钾 (KSAc) (0.5g, 4.38mmol) 的混合物在 25mL 无水 DMF 中搅拌 24 小时, 在此期间, 用铝箔包裹反应烧瓶。将反应混合物倒入水 (250mL) 中并用 CHCl_3 ($3 \times 300\text{mL}$) 萃取。将组合的有机相用水 (100mL)、 NaHCO_3 (aq) (5% w/w, 10mL) 和盐水 (100mL) 洗涤。将有机相用 MgSO_4 干燥, 过滤并通过旋转蒸发蒸发。通过硅胶柱 ($\text{CHCl}_3/\text{MeOH} = 10 : 1/v : v$) 纯化所得残余物以生成黑色固体的 (10) (1.21g, 84%) ($R_f = 0.68$)。

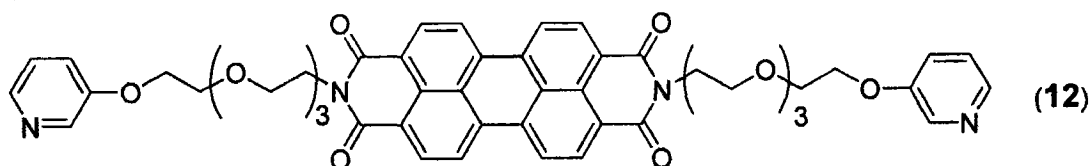
[0102] 步骤 II-a-7。双-N, N-(2-(2-(2-(2- 磺酸乙氧基) 乙氧基) 乙基) 茱四羧基二酰亚胺的合成:

[0103]



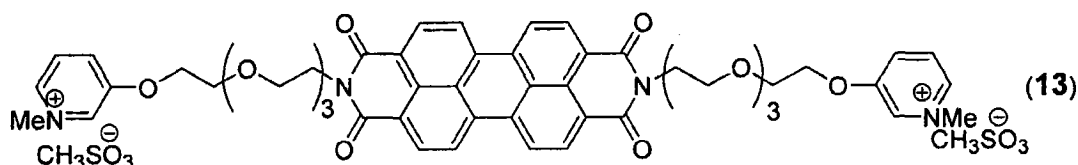
[0104] 将 H_2O_2 (30%, w/w, 5mL) 和乙酸 (25mL) 的混合物加入至双-N, N-(2-(2-(2-(2- 硫代乙酰基乙氧基) 乙氧基) 乙氧基) 乙基) 茱四羧基二酰亚胺 (10) (1.2g, 1.4mmol) 的 15mL 乙酸溶液中。搅拌 24 小时后, 加入 10% Pd/C (50mg) 以与过量的过氧化氢反应。将反应混合物过滤、浓缩并在 70°C 下与甲苯 ($2 \times 20\text{mL}$) 和醚 ($2 \times 20\text{mL}$) 减压共蒸发 (例如在旋转蒸发仪中) 以获得磺酸 (11)。通过从水 / 异丙醇中重结晶纯化化合物 (11) 以获得纯化的化合物 (11)。获得为暗红色固体的磺酸化合物 (11) (910mg, 74%)。

[0105]



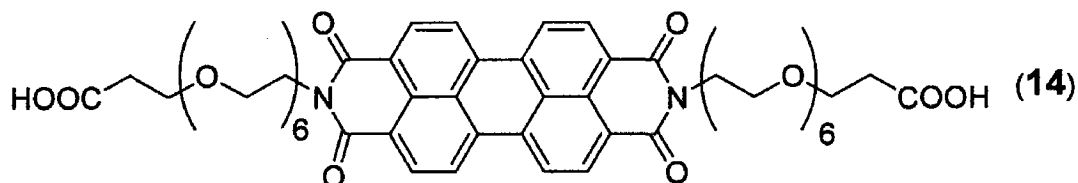
[0106] 步骤 II-b-1。将双-N,N-(2-(2-(2-(2-甲基磺酰基乙氧基)乙氧基)乙氧基)乙基)花四羧基二酰亚胺 (1.8g, 2mmol) 加入至 3-羟基吡啶 (570mg, 6mmol) 和 K_2CO_3 (1.38, 100mmol) 的 20mL 无水 DMF 溶液中。在氩气下将所得混合物搅拌加热至 80℃ 保持 5 小时。冷却至室温后,用 200mL 的 $CHCl_3$ 和 150mL 的水处理反应混合物。将有机相收集并用无水 Na_2SO_4 干燥。通过旋转蒸发除去有机溶剂以获得双-N,N-(2-(2-(2-(3-吡啶基氧基乙氧基)乙氧基)乙氧基)乙基)花四羧基二酰亚胺 (12) 的粗产物。通过使用 $CHCl_3$ /MeOH (12 : 1/v : v) 的色谱来纯化产物以提供纯净的 (12) (1.52, 85%)。

[0107]



[0108] 步骤 II-b-2 : 将 3mL 的 CH_3SO_3Me (2.2g, 20mmol) 加入至双-N,N-(2-(2-(2-(3-吡啶基氧基乙氧基)乙氧基)乙氧基)乙基)花四羧基二酰亚胺 (12) (1.45g, 1.62mmol) 的 10mL $CHCl_3$ 溶液中。将混合物搅拌 24 小时后,将产物双-N,N-(2-(2-(2-(3-吡啶基氧基乙氧基)乙氧基)乙氧基)乙基)花四羧基二酰亚胺 (13) 沉淀,并用醚和甲醇洗涤沉淀物以获得纯净的 (13) (1.72g, 95%)。

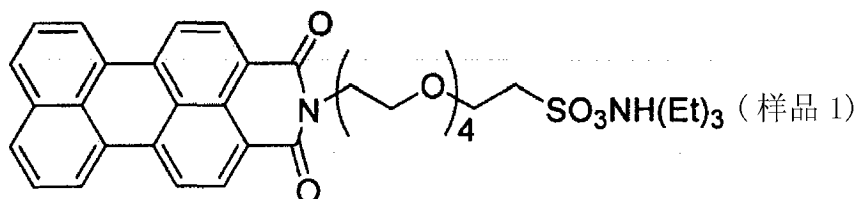
[0109]



[0110] 将花四羧基二酐 (1.96g, 5mmol) 和 3-[2-[2-[2-[2-[2-(2-氨基乙氧基)乙氧基]乙氧基]乙氧基]乙氧基]乙氧基]丙酸 (3.88g, 11mmol) 在 20mL 无水 DMSO 中混合。超声 10 分钟后,将混合物使用微波反应器在 160℃ 照射 40 分钟然后冷却至室温。真空蒸馏出溶剂。通过从 $CHCl_3$ /己烷中重结晶纯化残余物。如果需要,通过由 $CHCl_3$ /MeOH (4 : 1/v : v) 洗脱的硅胶色谱能够进一步纯化产物双-N,N-[2-[2-[2-[2-[2-(3-丙酸乙氧基)乙氧基]乙氧基]乙氧基]乙氧基]乙氧基]花四羧基二酰亚胺 (14) (4.3, 81%) (R_f = 0.55)。

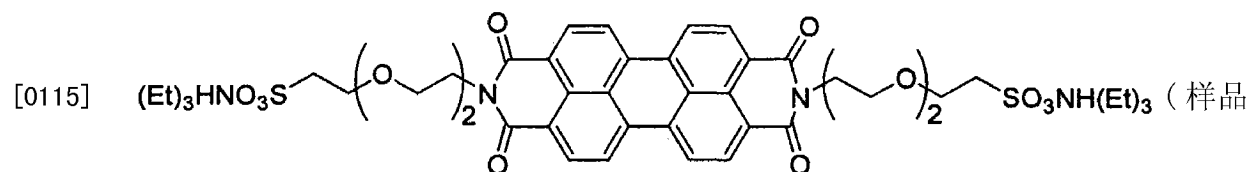
[0111] 实施例 2 : 二色性比的测定

[0112]



[0113] 通过在 0.85mL 的去离子水中溶解 150mg 的样品 1 来制备 15wt% 的样品 1 的去离子水溶液。在超声槽中用 1% 醇溶液洗涤标准载玻片 60 分钟随后用去离子水、异丙醇漂洗并在室温下干燥。用涂抹器杆（直径为 3/8 英寸，#2-1/2 线材尺寸，Paul N. Gardner Co. Inc.）以 25mm/s 的线速度将样品 1 溶液涂覆在载玻片上（2 英寸 × 3 英寸 × 1mm）。所得膜的厚度为约 0.2 微米。涂覆处理在室温（~ 20℃）和约 65% 的相对湿度下进行并在相同条件下将膜干燥。

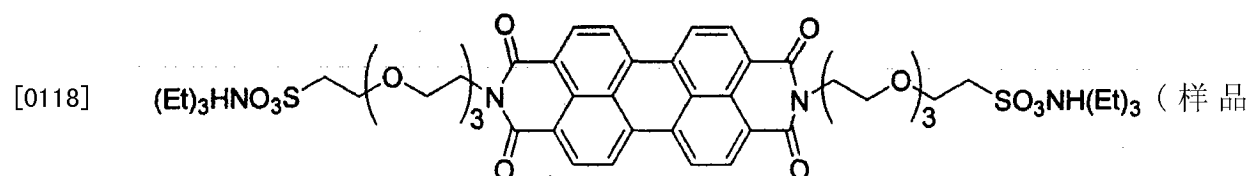
[0114] 通过使用沿着膜涂覆方向 (A_{par}) 和相对于膜涂覆方向的垂直方向 (A_{per}) 偏振的光束在 190nm 至 800nm 的波长范围内在 Perkin ElmerLamda Bio 40UV/Vis 光谱分光光度计上测定吸收光谱来表征膜。在相对于最大吸收的 $\lambda = 420\text{nm}$ 的波长下，二色性比 $K_d = \log(A_{\text{par}})/\log(A_{\text{per}})$ 等于约 3。



2)

[0116] 通过将 150mg 样品 2 溶解于 0.85mL 去离子水中制备 15wt% 的样品 2 的去离子水溶液。通过样品 1 所描述的相同技术将该溶液涂覆在标准载玻片上。所得膜的厚度为约 0.2 μm 。

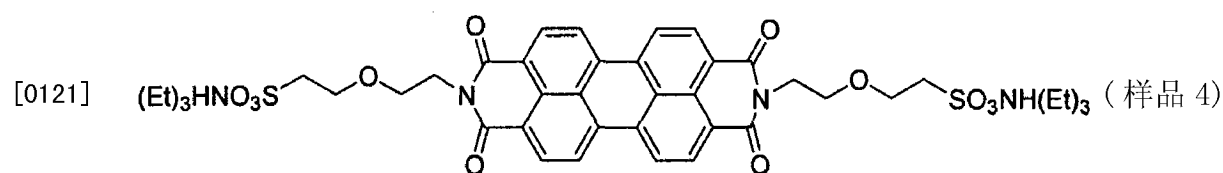
[0117] 通过使用沿着膜涂覆方向 (A_{par}) 和相对于膜涂覆方向的垂直方向 (A_{per}) 偏振的光束在 190nm 至 800nm 的波长范围内在 Perkin ElmerLamda Bio 40UV/Vis 光谱分光光度计上测定吸收光谱来表征膜。在相对于最大吸收的 $\lambda = 485\text{nm}$ 的波长下，二色性比 K_d 等于约 37。



3)

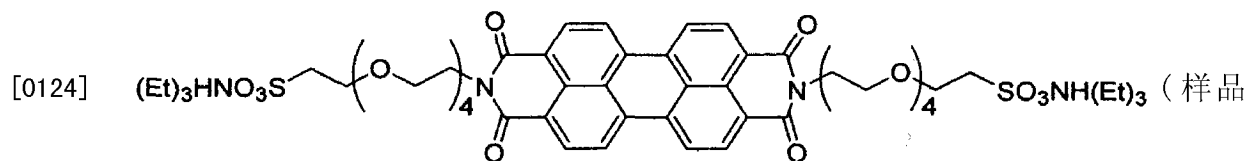
[0119] 通过将 150mg 样品 3 溶解于 0.85mL 去离子水中制备 15wt% 的样品 3 的去离子水溶液。通过样品 1 所描述的相同技术将该溶液涂覆在标准载玻片上。所得膜的厚度为约 0.2 μm 。

[0120] 通过使用沿着膜涂覆方向 (A_{par}) 和相对于膜涂覆方向的垂直方向 (A_{per}) 偏振的光束在 190nm 至 800nm 的波长范围内在分光光度计上测定吸收光谱来表征膜。在相对于最大吸收的 $\lambda = 485\text{nm}$ 的波长下，二色性比 K_d 等于约 11。



[0122] 通过将 150mg 样品 4 溶解于 0.85mL 去离子水中制备 15wt% 的样品 4 的去离子水溶液。通过样品 1 所描述的相同技术将该溶液涂覆在标准载玻片上。所得膜的厚度为约 0.2 μm 。

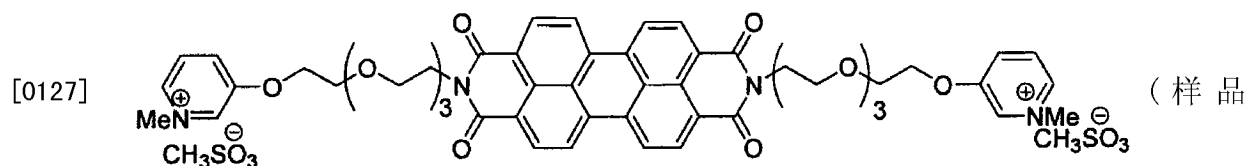
[0123] 通过使用沿着膜涂覆方向 (A_{par}) 和相对于膜涂覆方向的垂直方向 (A_{per}) 偏振的光束在 190nm 至 800nm 的波长范围内在分光光度计上测定吸收光谱来表征膜。在相对于最大吸收的 $\lambda = 485\text{nm}$ 的波长下, 二色性比 K_d 等于约 28。



5)

[0125] 通过将 150mg 样品 5 溶解于 0.85mL 去离子水中制备 15wt% 的样品 5 的去离子水溶液。通过样品 1 所描述的相同技术将该溶液涂覆在标准载玻片上。所得膜的厚度为约 $0.2\ \mu\text{m}$ 。

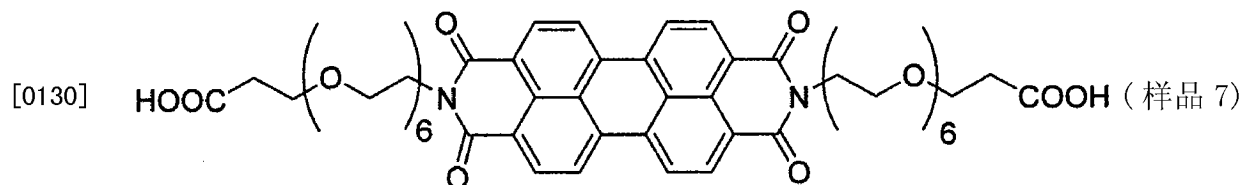
[0126] 通过使用沿着膜涂覆方向 (A_{par}) 和相对于膜涂覆方向的垂直方向 (A_{per}) 偏振的光束在 190nm 至 800nm 的波长范围内在分光光度计上测定吸收光谱来表征膜。在相对于最大吸收的 $\lambda = 485\text{nm}$ 的波长下, 二色性比 K_d 等于约 31。



6)

[0128] 通过将 150mg 样品 6 溶解于 0.85mL 去离子水中制备 15wt% 的样品 6 的去离子水溶液。通过样品 1 所描述的相同技术将该溶液涂覆在标准载玻片上。所得膜的厚度为约 $0.2\ \mu\text{m}$ 。

[0129] 通过使用沿着膜涂覆方向 (A_{par}) 和相对于膜涂覆方向的垂直方向 (A_{per}) 偏振的光束在 190nm 至 800nm 的波长范围内在分光光度计上测定吸收光谱来表征膜。在相对于最大吸收的 $\lambda = 485\text{nm}$ 的波长下, 二色性比 K_d 等于约 9。



[0131] 通过将 150mg 样品 7 溶解于 0.85mL 去离子水中制备 15wt% 的样品 7 的去离子水溶液。通过样品 1 所描述的相同技术将该溶液涂覆在标准载玻片上。所得膜的厚度为约 $0.2\ \mu\text{m}$ 。

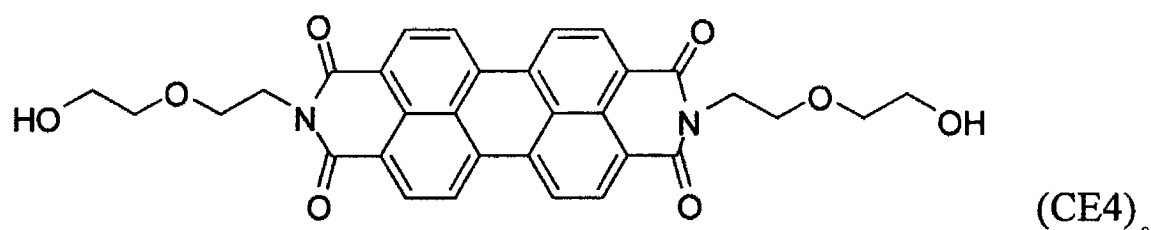
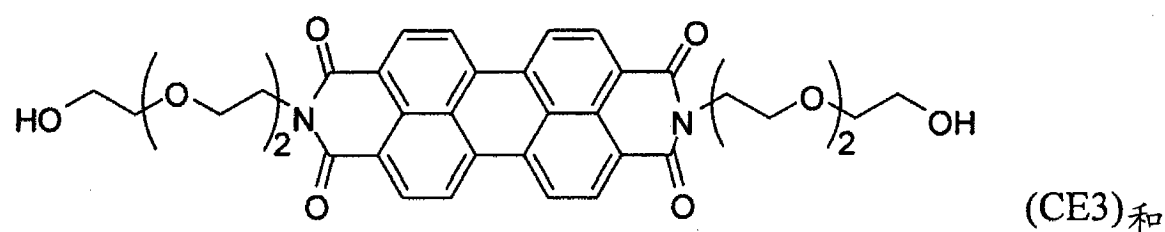
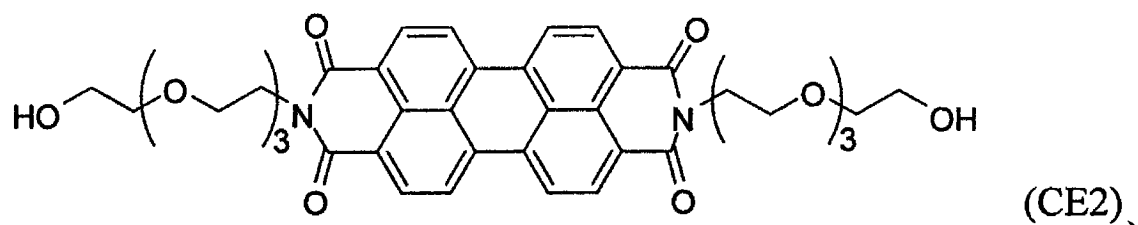
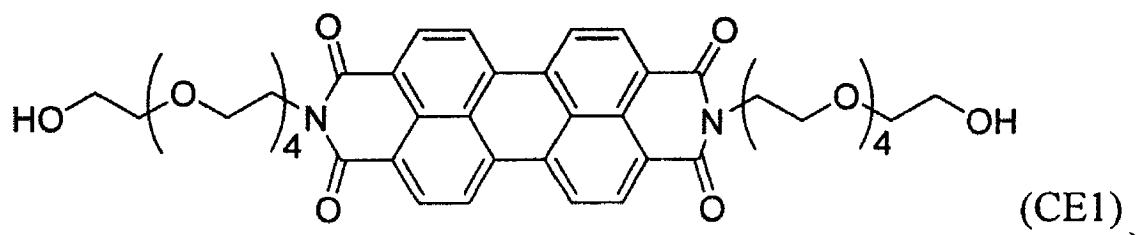
[0132] 通过使用沿着膜涂覆方向 (A_{par}) 和相对于膜涂覆方向的垂直的方向 (A_{per}) 偏振的光束在 190nm 至 800nm 的波长范围内在分光光度计上测定吸收光谱来表征膜。在相对于最大吸收的 $\lambda = 485\text{nm}$ 的波长下, 二色性比 K_d 等于约 7。

[0133] 比较例 1

[0134] 合成了某些在第 2006-098927 号日本专利申请中描述的化合物。

[0135] 比较化合物如下：

[0136]



[0137] 以上述方式测定这些化合物中每一个的溶解性和 K_d 。化合物 CE1 在水中的溶解性为约 10% 重量比并且 K_d 小于约 9。化合物 CE2 在水中的溶解性小于约 0.1% 重量比并且 K_d 小于约 9。化合物 CE3 和 CE4 中每一个在水中的溶解性小于约 0.1% 重量比并且 K_d 小于约 7。

[0138] 以上描述公开了一些优选实施方案的方法和材料。本发明在方法和材料上易于修改,并且在制作方法和设备上易于变化。从本公开的考虑或本文公开的发明的实践来说,这样的修改对于本领域技术人员是显而易见。因此,本发明并不旨在限制本文公开的具体实施方案,但其覆盖如包含在权利要求中的本发明实际范围和精神内所有的修改和替换。

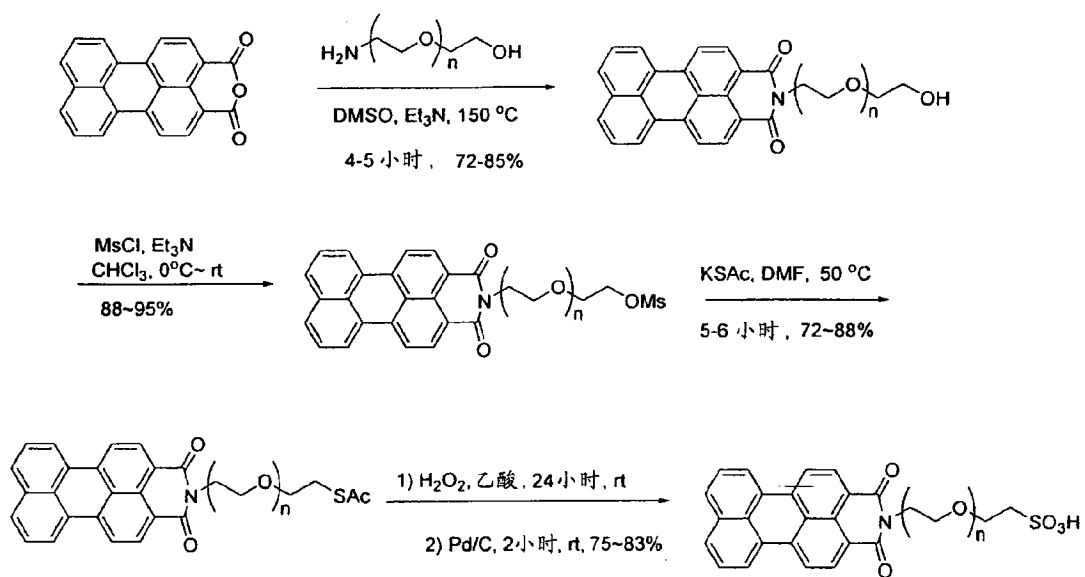


图 1

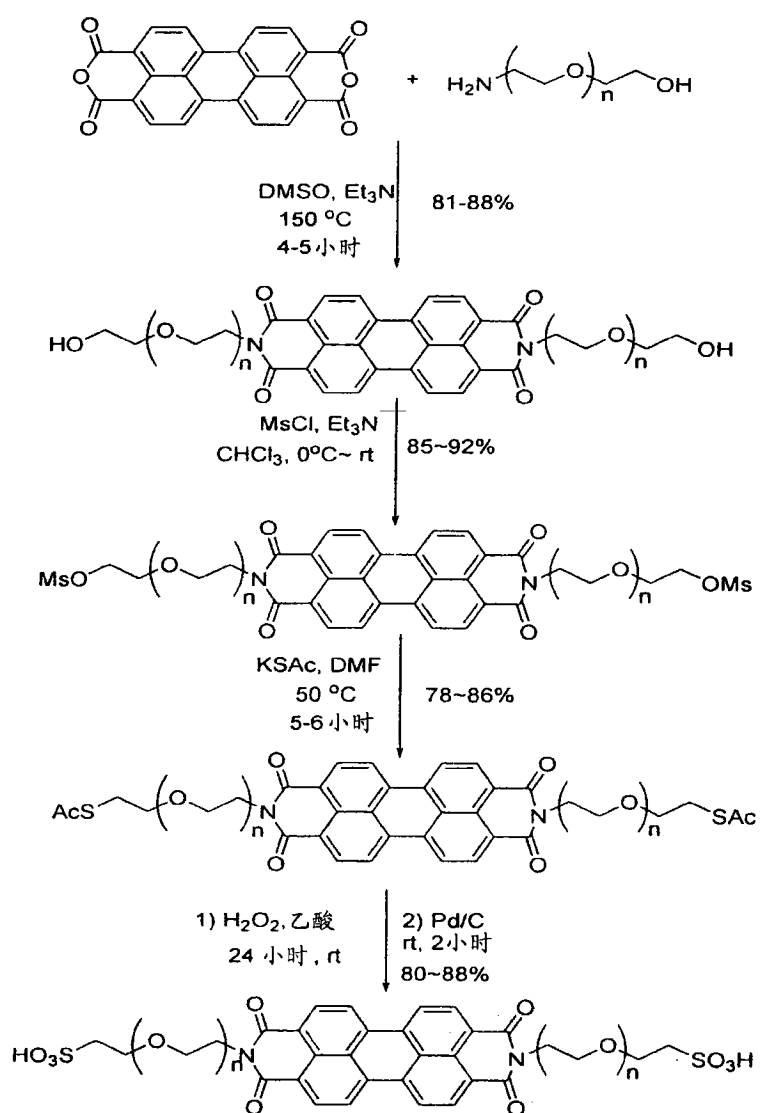


图 2

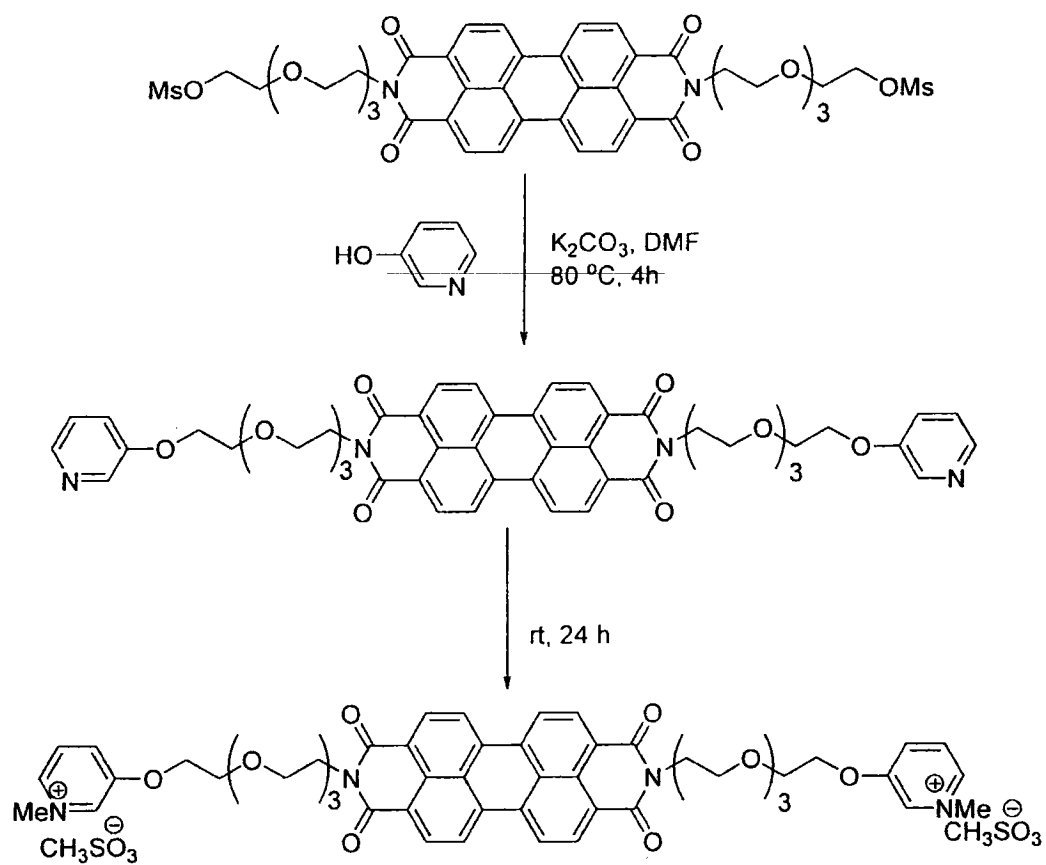


图 3