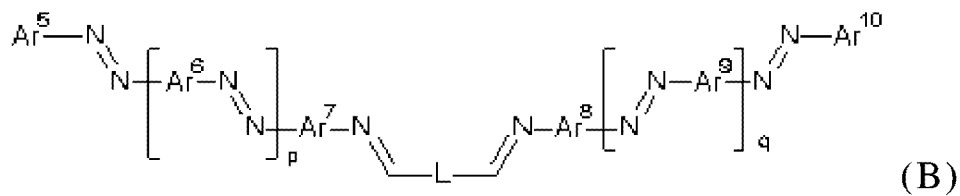
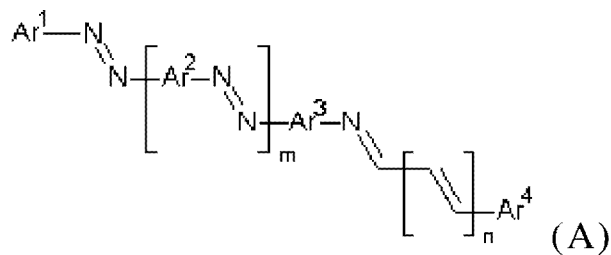
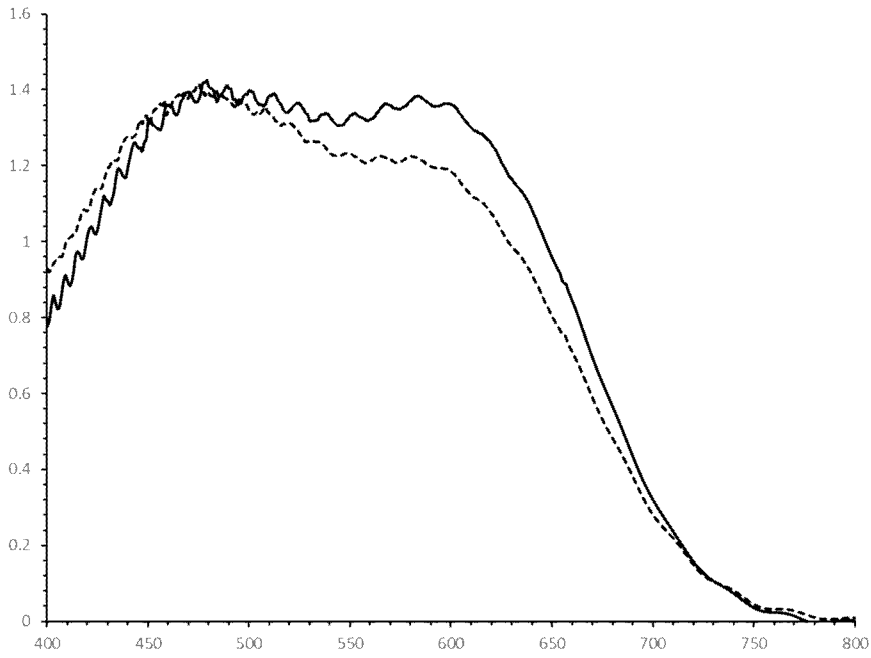


Dichroic azo-azomethine dyes of formula (A) or (B), wherein Ar<sup>1</sup> to Ar<sup>10</sup> are specific (hetero)aromatic moieties and L is a linking group, as defined in the present claims, a dichroic dye mixture comprising said azo-azomethine dyes and a process for preparing the dyes are provided. The dyes are well suited for combination with liquid crystal material for use, inter alia, in a light absorption anisotropic element, for example, in a switchable optical device or an optically anisotropic film.

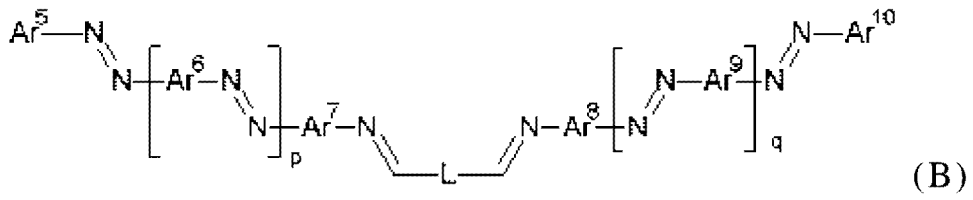
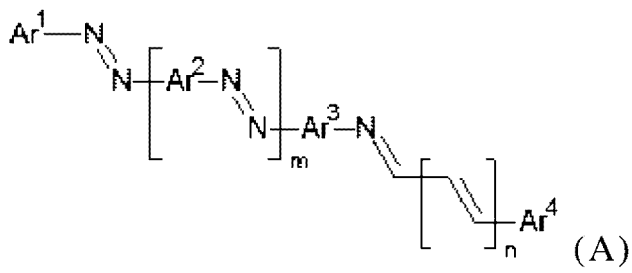


指定代表圖：



【圖1】

特徵化學式：





I874351

## 【發明摘要】

## 【中文發明名稱】

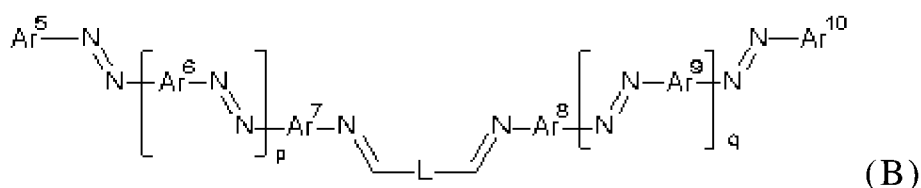
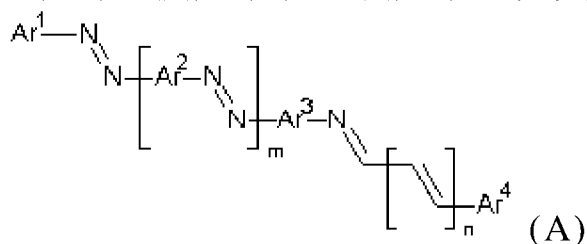
用於液晶組合物的二色性偶氮-甲亞胺染料

## 【英文發明名稱】

DICHROIC AZO-AZOMETHINE DYES FOR LIQUID CRYSTAL COMPOSITIONS

## 【中文】

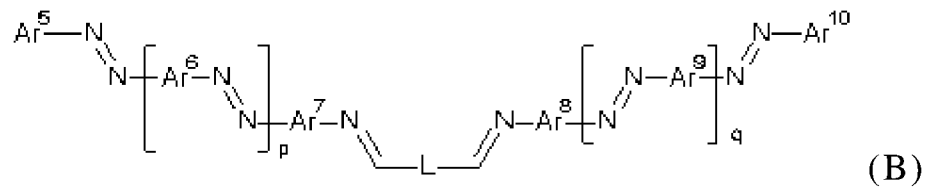
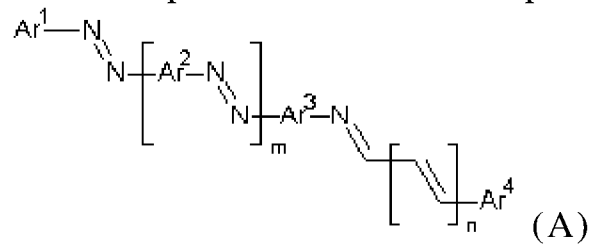
本發明提供式(A)或(B)之二色性偶氮-甲亞胺染料，其中Ar<sup>1</sup>至Ar<sup>10</sup>為特定(雜)芳族部分且L為連接基，如本發明技術方案中所定義，提供包含該等偶氮-甲亞胺染料之二色性染料混合物及製備該等染料之方法。該等染料極佳適於與液晶材料組合使用，尤其用於光吸收各向異性元件，例如，用於可切換光學裝置或光學各向異性膜。



## 【英文】

Dichroic azo-azomethine dyes of formula (A) or (B), wherein Ar<sup>1</sup> to Ar<sup>10</sup> are specific (hetero)aromatic moieties and L is a linking group, as defined in the present claims, a dichroic dye mixture comprising said azo-azomethine dyes and a process for preparing the dyes are provided. The dyes are well suited for combination with liquid crystal material for

use, *inter alia*, in a light absorption anisotropic element, for example, in a switchable optical device or an optically anisotropic film.



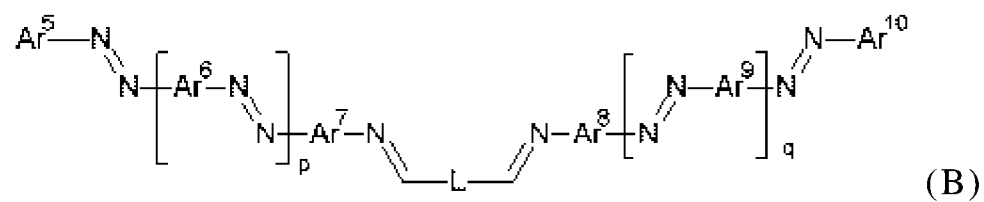
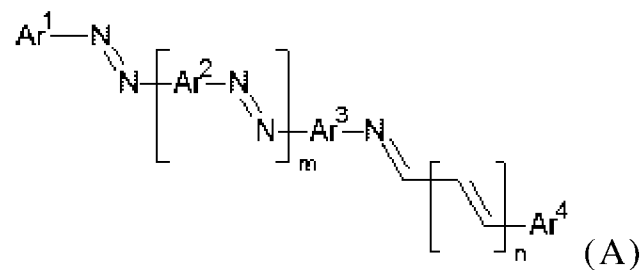
【指定代表圖】

圖1

【代表圖之符號簡單說明】

無

【特徵化學式】



## 【發明說明書】

### 【中文發明名稱】

用於液晶組合物的二色性偶氮-甲亞胺染料

### 【英文發明名稱】

DICHROIC AZO-AZOMETHINE DYES FOR LIQUID CRYSTAL COMPOSITIONS

### 【技術領域】

【0001】 本發明係關於偶氮-甲亞胺染料，包含該等偶氮-甲亞胺染料之二色性染料混合物，包含液晶材料及該等偶氮-甲亞胺染料之液晶組合物以及關於製備該等偶氮-甲亞胺染料之方法。此外，本發明係關於包含該等偶氮-甲亞胺染料之光吸收各向異性元件。該等偶氮-甲亞胺染料適宜作為可切換光學裝置中之光吸收各向異性元件之部分，例如，作為聚合物分散之液晶系統、逆向聚合物分散之液晶系統、聚合物網路液晶系統、智慧窗戶或裝飾元件之光快門、透射顯示器、或反射顯示器，或於光學各向異性膜中，例如，作為拉伸聚合物膜、可塗佈偏振器、阻滯器膜、安全特徵或用於商標保護之特徵。

### 【先前技術】

【0002】 偶氮化合物係許多技術領域之應用中受關注的。已知例如基於偶氮化合物之發色團適宜用作二色性染料。

【0003】 於本申請案之含義中，二色性染料為光吸收化合物，其中吸收性質係依賴於化合物相對於光之偏振方向之配向(定向)。二色性染料化合物通常具有伸長之形狀，即，該化合物於一個空間方向(縱向)較於其他兩個空間方向顯著更長。

【0004】 因此，二色性染料可用於可切換光學裝置之液晶混合物。

【0005】 在包含至少一種二色性染料之此等液晶混合物下，可藉由該染料控制光之吸收或發射(或二者)。可如何良好控制吸收之量度為液晶混合物中之染料之二色性比率(DR)。該二色性比率(DR)為平行於分子之定向軸偏振之光之吸收( $A_{\parallel}$ )相對於垂直於定向軸偏振之光之吸收( $A_{\perp}$ )的比率： $DR$  (二色性比率) =  $A_{\parallel}/A_{\perp}$ 。

【0006】 表示二色性程度之另一值為有序參數(S)，其經定義為
$$S = \frac{(A_{\parallel} - A_{\perp})}{(A_{\parallel} + 2A_{\perp})} = (DR - 1) / (DR + 2)$$
。有序參數針對完美有序為1及針對完美立方性體系為0。

【0007】 高二色性比率或有序參數允許實現高的吸收對比度，其於許多應用中係所需。

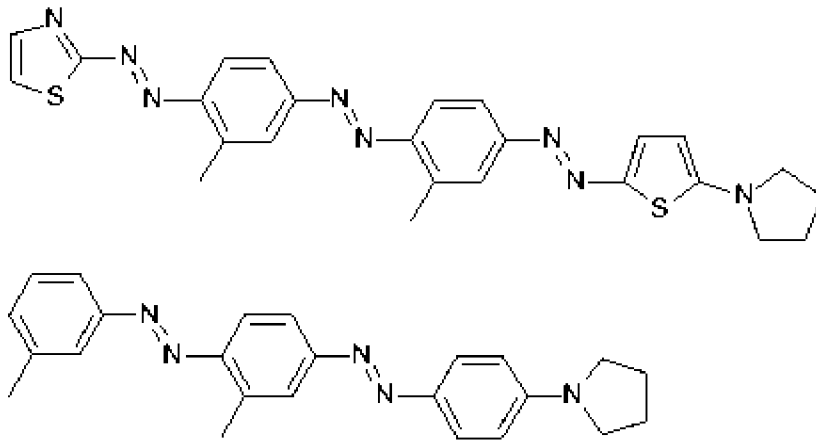
【0008】 為達成光吸收之良好控制，期望高的二色性比率。

【0009】 此外，期望二色性染料於液晶混合物中具有高的溶解度。染料之溶解度越高，光控制裝置之光學對比度越高。

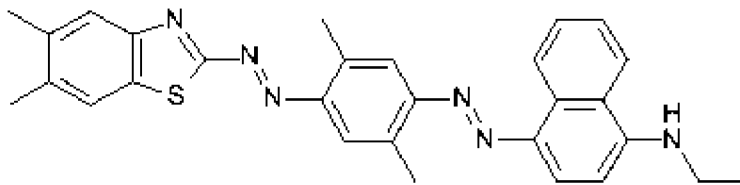
【0010】 此外，染料之高的光穩定性係所需。光穩定性允許裝置在高功率條件(諸如日光、鐳射或室內照明)下之長的壽命。

【0011】 因為其良好二色性比率，建議將偶氮化合物發色團作為液晶混合物中之染料。

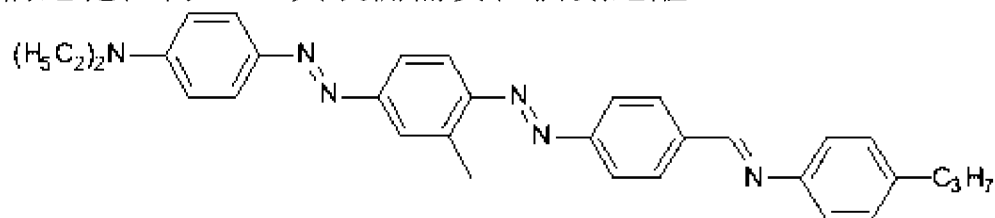
【0012】 WO 2011/157614 A1揭示藍色二色性聚偶氮染料及包含該藍色染料及另外至少一種紅色聚偶氮染料之黑色二色性染料組合物及其於顯示器技術中之用途。該組合物包含例如下列化合物：



【0013】 US 4,565,424 A係關於二色性染料及其與向列型液晶之客體-主體組合。該等二色性染料為不對稱分子，其具有聚(芳基偶氮)連接基、經二取代之芳基噻唑基取代基、及萘基、吡啶(perimidine)或久洛裡定(julolidine)取代基。於液晶裝置中使用二色性染料與具有約400與600 nm之間之最大吸收之另外熟知二色性染料提供顯示器，當電場各自係存在或不存在時，該等顯示器一般在中性黑色與透明狀態之間交替。根據 US 4,565,424 A之適宜染料之實例為具有下列結構之染料1：



【0014】 JP 2011-046904 A揭示含有至少一種通式(I)液晶二色性染料之二色性染料組合物： $Ar^1-N=N-Ar^2-L^1-Ar^3-L^2-Ar^4$  (I)，例如，具有下列結構之化合物A9，其製備需要含偶氮之醛：

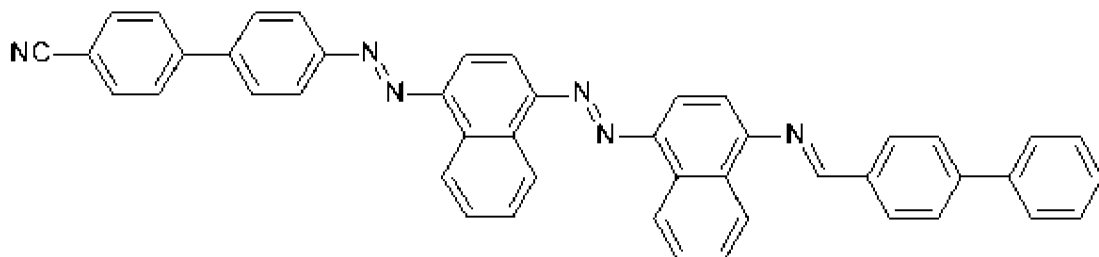


。該組合物

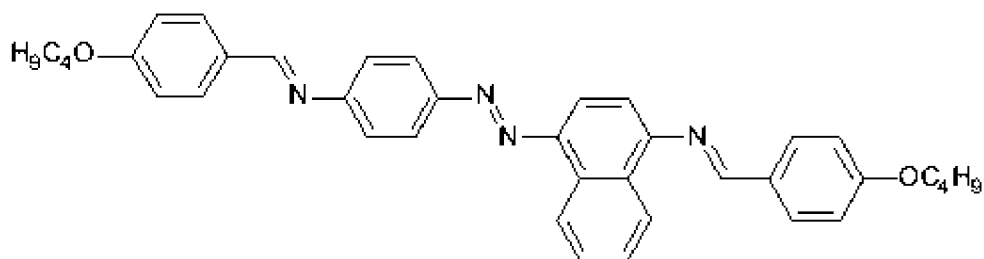
經描述為展示高的二色性比率及良好定向性質及適用於形成具有薄的膜厚度及高的偏振程度之偏振膜。該等膜可用於液晶顯示器裝置。

【0015】 JP S61-098768 A揭示用於液晶顯示器之黃色至紫色經苯并噁唑取代之二偶氮或偶氮-甲亞胺染料。JP S60-262858 A揭示經苯并三唑取代之偶氮染料。

【0016】 EP 0202341 A1揭示具有經對位取代之伸聯苯-偶氮-1,4-萘單元之特有特徵的二色性偶氮染料，其經描述為適用於液晶顯示器，例如，下式之化合物：



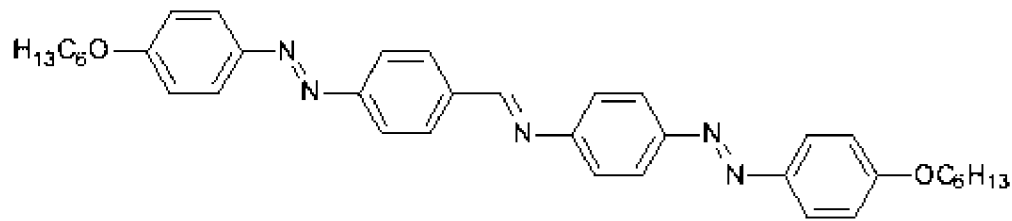
【0017】 於H. Seki等人，Mol. Cryst. Liq. Cryst., 1981，第66卷，第209至218頁中，研究使用客體-主體相互作用之液晶彩色顯示器裝置之光穩定性。將具有高二色性比率之各種甲亞胺-、二偶氮-及蒽醌-染料放入測試中，其中將聯苯混合物LIXON GR-41 (Chisso Corp.)用作主體。於H. Seki等人中提及一種甲亞胺染料：



【0018】 US 2015/0218455 A1揭示二色性染料混合物，其包含例如與藉由Seki等人所揭示相同之偶氮-甲亞胺染料，及基於胺基-蒽醌之兩種二色性染料。含於主體液晶組合物MLC-2039 (Merck)中之混合物經描述為具有420與680 nm之間之對光之均勻吸收及良好低溫儲存穩定性。

【0019】 US 2006/0147652 A1揭示經描述為展示良好溶解度及高二

色性比率之二色性染料，例如，下列結構之化合物，及含其於ZLI 1840 (Merck)中之二色性組合物：



**【0020】** 上文中所述之先前技術主要關注液晶「客體-主體」體系，其例如於顯示器裝置中採用。術語「主體」係指液晶材料，及術語「客體」係指可藉由主體配向以產生對比光吸收狀態之劑。

**【0021】** 如上文中所述，期望高的二色性比率以達成光吸收(或發射，或二者)之良好控制。此外，期望具有高的相容性，例如二色性染料於液晶混合物中之高的溶解度及良好持久性。

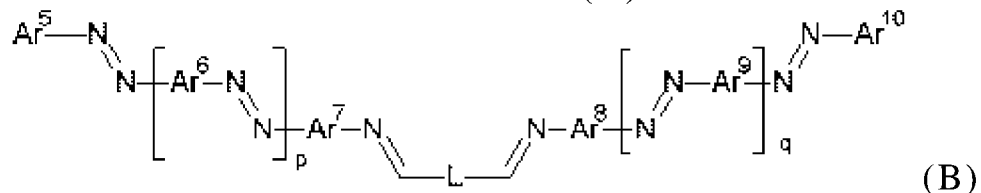
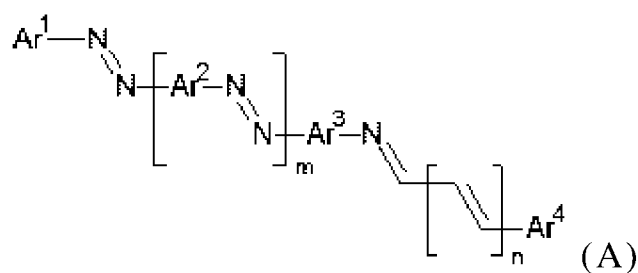
**【0022】** 為提供高的溶解度，具有長烷基或視情況經取代之苯基-環己基之染料係較佳的，因為此等基團積極影響溶解度。為提供足夠高的二色性比率，二色性染料通常具有伸長之形狀，具有類似於液晶材料之取代基，該液晶材料亦包含伸長之形狀。持續需要二色性染料以符合高溶解度及高二色性比率之要求。

**【0023】** 因此，本發明之目標為提供用於液晶組合物之容易獲得之二色性染料，其於液晶混合物中具有高的相容性，例如高的溶解度及良好持久性，如高的耐曬牢度，及同時高的二色性比率。

#### **【發明內容】**

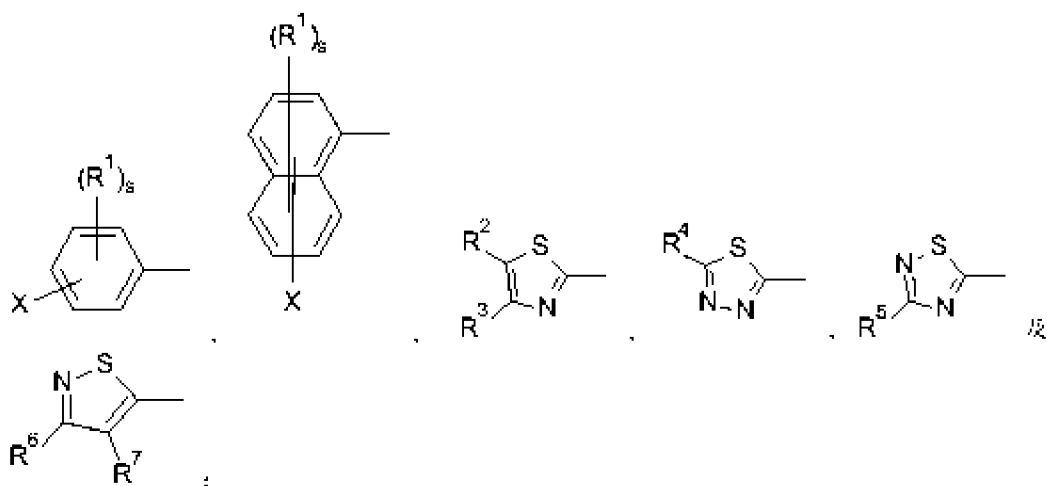
**【0024】** 現已發現特定偶氮-甲亞胺染料之特徵在於高的二色性比率以及於液晶混合物中之高的相容性，例如高的溶解度及良好持久性。

**【0025】** 因此，於第一態樣中，本發明係關於式(A)或(B)化合物

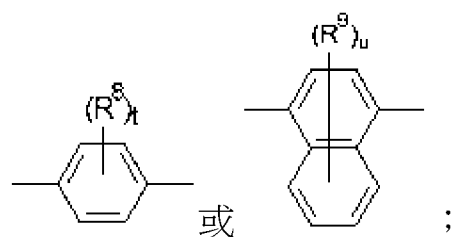


其中

$\text{Ar}^1$ 、 $\text{Ar}^5$ 及 $\text{Ar}^{10}$ 彼此獨立地為選自由以下組成之群之殘基：



$\text{Ar}^2$ 、 $\text{Ar}^3$ 、 $\text{Ar}^6$ 、 $\text{Ar}^7$ 、 $\text{Ar}^8$ 及 $\text{Ar}^9$ 彼此獨立地且每次出現時選自

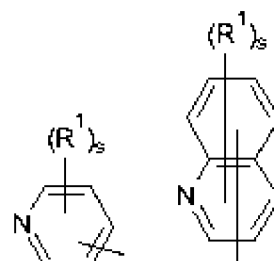


$\text{Ar}^4$ 為以下之殘基： $\text{Y}$ 、 $\text{Y}$ 、 $\text{Y}$ 、 $\text{C}_2\text{-C}_{10}$ -

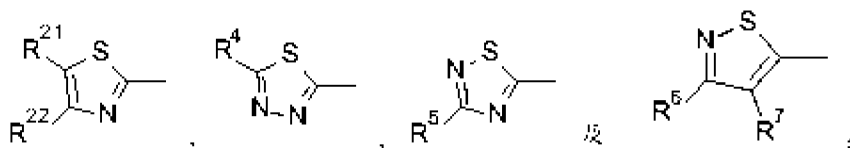
雜芳基、經 $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ -烷基、 $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ -烷氧基、 $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ -烷硫基、OH、鹵素、

$C_1$ - $C_4$ -鹵烷基、 $NR^{12}R^{13}$ 、 $CO_2R^{14}$ 、 $COR^{15}$ 、 $SO_2R^{16}$ 、 $NO_2$ 或 $CN$ 取代之  
 $C_2$ - $C_{10}$ -雜芳基；

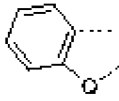
$X$ 為 $C_1$ - $C_6$ -鹵烷基、鹵素、 $CN$ 、 $COOR^{17}$ 、 $CONR^{18}R^{19}$ 、 $SO_2R^{20}$ 或雜  
芳基，



該雜芳基係選自由以下組成之群：



$Y$ 為 $H$ 、 $C_1$ - $C_{12}$ -烷基；經 $OH$ 或 $NH_2$ 取代及/或經 $NR^{23}$ 、 $O$ 或 $S$ 間雜之  
 $C_1$ - $C_{12}$ -烷基； $C_1$ - $C_{12}$ -鹵烷基、 $C_7$ - $C_{12}$ -芳烷基； $NR^{24}R^{25}$ 、鹵素、 $CN$ 、  
 $OH$ 、 $C_1$ - $C_{12}$ -烷氧基；經 $O$ 間雜之 $C_2$ - $C_{12}$ -烷氧基； $C_1$ - $C_{12}$ -烷硫基；  
 $COOR^{26}$ 、 $C_6$ - $C_{12}$ -芳基；經 $C_1$ - $C_{12}$ -烷基、 $C_1$ - $C_{12}$ -烷氧基、 $C_1$ - $C_{12}$ -烷硫  
基、 $CN$ 、鹵素、 $OH$ 或 $NR^{27}R^{28}$ 取代之 $C_6$ - $C_{12}$ -芳基； $C_2$ - $C_{10}$ -雜芳基，經  
 $C_1$ - $C_{12}$ -烷基、 $C_1$ - $C_{12}$ -烷氧基、 $C_1$ - $C_{12}$ -烷硫基、 $OH$ 、鹵素、 $CN$ 或  
 $NR^{29}R^{30}$ 取代之 $C_2$ - $C_{10}$ -雜芳基； $C_3$ - $C_{18}$ -環烷基，或經 $C_1$ - $C_{12}$ -鹵烷基、鹵  
素、 $CN$ 、 $OH$ 、 $C_1$ - $C_{12}$ -烷氧基、 $C_1$ - $C_{12}$ -烷硫基或 $NR^{31}R^{32}$ 取代及/或經一  
或多個 $O$ 間雜之 $C_3$ - $C_{18}$ -環烷基；

或 $Y$ 與一個相鄰 $H$ 一起形成基團  或含有一或兩個 $Q$ 之5至7員雜  
環，

$Q$ 為 $NR^{33}$ 、 $O$ 或 $S$ ；

該基團  或雜環未經取代或經 $C_1$ - $C_4$ 烷基取代；

$R^1$  為  $C_1$ - $C_{12}$ -烷基、 $C_1$ - $C_{12}$  鹵烷基、鹵素、CN、 $C_1$ - $C_{12}$ -烷氧基或經 O 間雜之  $C_2$ - $C_{12}$ -烷氧基；

$R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ 、 $R^6$ 、 $R^7$ 、 $R^{21}$  及  $R^{22}$  彼此獨立地且每次出現時選自 H、鹵素、 $OCF_3$ 、 $NO_2$ 、CN、甲酸基、 $COOR^{34}$ 、 $COR^{35}$ 、 $SO_2R^{36}$ 、 $CONR^{37}R^{38}$ 、 $C_1$ - $C_{12}$ -烷基；經鹵素或 CN 取代之  $C_1$ - $C_{12}$ -烷基； $C_1$ - $C_{12}$ -烷氧基；經 O 間雜之  $C_2$ - $C_{12}$ -烷氧基； $C_3$ - $C_{12}$ -環烷基；經鹵素或 CN 取代及/或經一或多個 O 間雜之  $C_3$ - $C_{12}$ -環烷基；苯基；或經鹵素、CN、 $C_1$ - $C_8$ -烷基或  $C_1$ - $C_8$ -鹵烷基取代之苯基；

或  $R^2$  與  $R^3$ ，或  $R^6$  與  $R^7$  一起為  $C_3$ - $C_4$ -伸烷基或形成苯并稠合環，該伸烷基或苯并稠合環未經取代或經  $C_1$ - $C_4$ -烷基、CN、 $C_1$ - $C_4$ -烷氧基、 $NO_2$ 、鹵素或  $SO_2R^{39}$  取代；

或  $R^{21}$  與  $R^{22}$  一起為  $C_3$ - $C_4$ -伸烷基，該伸烷基未經取代或經  $C_1$ - $C_4$ -烷基、CN、 $C_1$ - $C_4$ -烷氧基、 $NO_2$ 、鹵素或  $SO_2R^{40}$  取代；

$R^8$  及  $R^9$  彼此獨立地且每次出現時選自  $C_1$ - $C_4$ -烷基、 $C_1$ - $C_4$ -鹵烷基、鹵素、CN 或  $C_1$ - $C_4$ -烷氧基；

$R^{10}$  每次出現時係選自  $C_1$ - $C_{12}$ -烷基、 $C_1$ - $C_4$ -鹵烷基、 $C_1$ - $C_{12}$ -烷氧基、OH、鹵素或 CN；

$R^{11}$  每次出現時為  $C_1$ - $C_4$ -烷基；

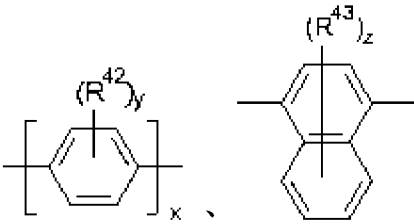
$R^{14}$ 、 $R^{15}$ 、 $R^{16}$ 、 $R^{17}$ 、 $R^{20}$ 、 $R^{26}$ 、 $R^{34}$ 、 $R^{35}$ 、 $R^{36}$ 、 $R^{39}$  及  $R^{40}$  彼此獨立地為  $C_1$ - $C_{12}$ -烷基；經 CN 或 OH 取代之  $C_1$ - $C_{12}$ -烷基； $C_1$ - $C_{12}$ -鹵烷基； $C_3$ - $C_{18}$ -環烷基，經  $C_1$ - $C_{12}$ -鹵烷基、CN、OH 或鹵素取代及/或經一或多個 O 間雜之  $C_3$ - $C_{12}$ -環烷基； $C_6$ - $C_{12}$ -芳基，經鹵素、CN、OH、 $C_1$ - $C_{12}$ -烷基或  $C_1$ - $C_{12}$ -鹵烷基取代之  $C_6$ - $C_{12}$ -芳基；伸苯基- $C_3$ - $C_{18}$ -環烷基；經鹵素、CN 或

OH取代之伸苯基-C<sub>3</sub>-C<sub>18</sub>-環烷基；C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub>-伸環烷基-苯基；或經C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-烷基、C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-鹵烷基、鹵素、CN或OH取代之C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub>-伸環烷基-苯基；

R<sup>12</sup>、R<sup>13</sup>、R<sup>18</sup>、R<sup>19</sup>、R<sup>24</sup>、R<sup>25</sup>、R<sup>27</sup>、R<sup>28</sup>、R<sup>29</sup>、R<sup>30</sup>、R<sup>31</sup>、R<sup>32</sup>、R<sup>37</sup>或R<sup>38</sup>彼此獨立地為H、C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-烷基；C<sub>3</sub>-C<sub>14</sub>-環烷基；C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub>-芳基；經鹵素、CN、OH、C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-烷基或C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-鹵烷基取代之C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub>-芳基；伸苯基-C<sub>3</sub>-C<sub>18</sub>-環烷基；經鹵素、CN或OH取代之伸苯基-C<sub>3</sub>-C<sub>18</sub>-環烷基；C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub>-伸環烷基-苯基；或經C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-烷基、C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-鹵烷基、鹵素、CN或OH取代之C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub>-伸環烷基-苯基；

或R<sup>12</sup>與R<sup>13</sup>、R<sup>18</sup>與R<sup>19</sup>、R<sup>24</sup>與R<sup>25</sup>、R<sup>27</sup>與R<sup>28</sup>、R<sup>29</sup>與R<sup>30</sup>、R<sup>31</sup>與R<sup>32</sup>、或R<sup>37</sup>與R<sup>38</sup>一起為C<sub>2</sub>-C<sub>12</sub>-伸烷基或經O、S及/或NR<sup>41</sup>間雜之C<sub>2</sub>-C<sub>12</sub>-伸烷基；

R<sup>23</sup>、R<sup>33</sup>及R<sup>41</sup>彼此獨立地為H、C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-烷基、C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub>-環烷基、苯基或經C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-烷基、F或CN取代之苯基；

L為單鍵或選自以下之基團：  

 、C<sub>4</sub>-C<sub>10</sub>-伸雜

芳基或經R<sup>44</sup>取代之C<sub>4</sub>-C<sub>10</sub>-伸雜芳基；

R<sup>42</sup>、R<sup>43</sup>及R<sup>44</sup>彼此獨立地且每次出現時選自C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-烷基、C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-鹵烷基、C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-烷氧基、鹵素、OH、CN或COOR<sup>45</sup>；

R<sup>45</sup>為C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-烷基；

m、n、p及q彼此獨立地為0或1，

限制條件為總和m+n≥1；

s、t、u、v、y及z彼此獨立地為0、1或2；

w為0、1、2、3或4；且

x為1或2。

【0026】於另一態樣中，本發明係關於一種製備如本文中所定義之式(A)或(B)化合物之方法。

【0027】於另一態樣中，本發明係關於二色性染料混合物，其包含如本文中所定義之一或多種式(A)或(B)化合物，及視情況其他二色性染料。

【0028】於另一態樣中，本發明係關於液晶組合物，其包含液晶材料及如本文中所定義之至少一種式(A)或(B)化合物，或如本文中所定義之二色性染料混合物。

【0029】於另一態樣中，本發明係關於光吸收各向異性元件，其包含如本文中所定義之式(A)或(B)化合物，或如本文中所定義之二色性染料混合物，或如本文中所定義之液晶組合物。

【0030】於另一態樣中，本發明係關於可切換光學裝置，其包含如本文中所定義之式(A)或(B)化合物，或如本文中所定義之二色性染料混合物，或如本文中所定義之液晶組合物。

【0031】於另一態樣中，本發明係關於光學各向異性膜，其包含如本文中所定義之至少一種式(A)或(B)化合物，或如本文中所定義之二色性染料混合物，或如本文中所定義之液晶組合物。

【0032】於另一態樣中，本發明係關於如本文中所定義之式(A)或(B)化合物，或如本文中所定義之二色性染料混合物，或如本文中所定義之液晶組合物於光吸收各向異性元件中作為光學可切換裝置或光學各向異性膜之組分之用途。

**【圖式簡單說明】**

**【0033】** 圖1為顯示實例36於LC單元中且於照射240小時後之可視範圍內之吸收光譜的圖(連續線：初始吸收光譜；短劃線：於240小時後)。

**【0034】** 圖2為顯示實例37於LC單元中且於照射240小時後之可視範圍內之吸收光譜的圖(連續線：初始吸收光譜；短劃線：於240小時後)。

**【0035】** 圖3為顯示實例38於LC單元中且於照射240小時後之可視範圍內之吸收光譜的圖(連續線：初始吸收光譜；短劃線：於240小時後)。

**【0036】** 圖4為顯示比較例1於LC單元中且於照射240小時後之可視範圍內之吸收光譜的圖(連續線：初始吸收光譜；短劃線：於240小時後)。

**【實施方式】**

**【0037】** 術語烷基、伸烷基、環烷基、鹵烷基、烷氧基、芳基、雜芳基、芳烷基、鹵素係此項技術中已知且若該等基團於下述特定實施例中未另有指定，則一般具有下列含義：

烷基(例如C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-烷基、C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-烷基、C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-烷基、C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-烷基、C<sub>5</sub>-C<sub>12</sub>-烷基、C<sub>2</sub>-C<sub>12</sub>-烷基)可係於直鏈或分支鏈的給定之碳原子限度內，在可能的情況下。實例為甲基(Me)、乙基(Et)、正丙基、異丙基、正丁基、第二丁基、異丁基、第三丁基、正戊基、2-戊基、3-戊基、2,2-二甲基丙基、正己基、1-甲基己基、正庚基、異庚基、1,1,3,3-四甲基丁基、1-甲基庚基、3-甲基庚基、正辛基、2-乙基己基、正壬基、正癸基、正十一

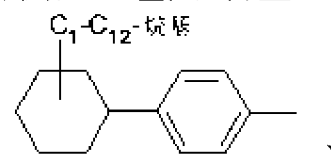
基、正十二基及上述正烷基之本質異構體。任何烷基部分可例如經F、CN及/或OH，較佳地F或CN取代。

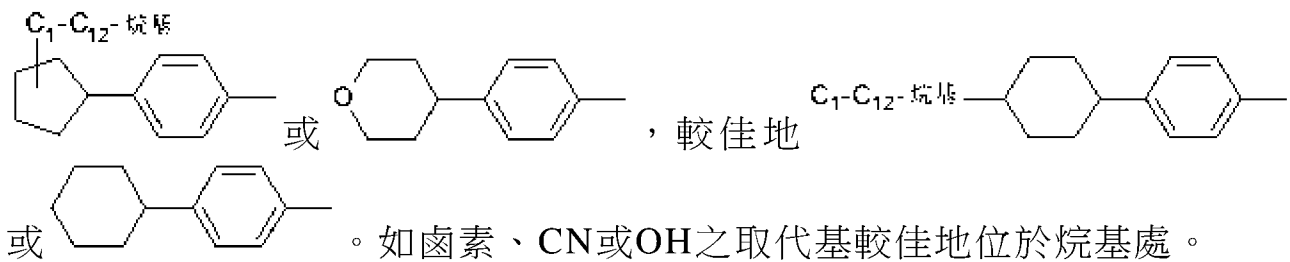
【0038】 超過1個，尤其超過2個碳原子之任何烷基、烷氧基或烷硫基部分或為另一部分之部分之此等烷基部分可經如O、S或NR'之雜官能基間雜，其中R'為例如H、C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-烷基、C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub>-環烷基或苯基。其可經此等雜官能基中之一或多者間雜，一般而言於各情況中一個基團被插入烷基或烷氧基部分之一個C-C-鍵中。若被間雜部分另外經取代，則該等取代基一般不在雜原子上。若類型-O-、-NR'-、-S-之兩個或更多個間雜基團出現於一個基團中，則其經常係相同。

【0039】 伸烷基(例如C<sub>3</sub>-C<sub>4</sub>-伸烷基、C<sub>2</sub>-C<sub>12</sub>-伸烷基)可衍生自以上所定義之烷基，藉由自該烷基之任何末端碳原子抽去一個H原子衍生而來。

【0040】 環烷基(例如C<sub>3</sub>-C<sub>18</sub>-環烷基、C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub>-環烷基、C<sub>5</sub>-C<sub>14</sub>-環烷基、C<sub>5</sub>-C<sub>6</sub>-環烷基)包含可未經取代或經烷基取代之環烷基。實例為環丙基、環丁基、環戊基、甲基環戊基、二甲基環戊基、環己基、甲基環己基、二甲基環己基、三甲基環己基、第三丁基環己基、丁基環己基、己基環己基、十二基環己基、環庚基、環辛基、環壬基、環癸基、環十二基或1,4-伸環己基-環己基。環己基及環戊基係較佳，更佳為環己基，視情況4-取代之C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-烷基、C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-烷基、C<sub>1</sub>-C<sub>7</sub>-烷基或C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>-烷基。環烷基，例如經一或多個O，較佳地一個O間雜之C<sub>3</sub>-C<sub>18</sub>-環烷基為例如四氫吡喃基。

【0041】 伸苯基 -C<sub>3</sub>-C<sub>18</sub>- 環烷基之實例為





**【0042】**  $C_3-C_{18}$ -伸環烷基-苯基之實例為 
 ，較佳地 
 。如烷基、鹵烷基、鹵素、CN或OH之取代基較佳地位於苯環處。

**【0043】** 鹵烷基(例如 $C_1-C_4$ -鹵烷基、 $C_1-C_6$ -鹵烷基、 $C_1-C_8$ -鹵烷基、 $C_1-C_{12}$ -鹵烷基)可於直鏈或分支鏈的給定之碳原子限度內，在可能的情況下。實例為上文中提及之烷基，其中其H原子經鹵素原子部分或完全取代。較佳鹵烷基為氟烷基，更佳為全氟基，最佳為 $CF_3$ 。

**【0044】** 烷氧基(例如 $C_1-C_4$ -烷氧基、 $C_1-C_8$ -烷氧基、 $C_1-C_{12}$ -烷氧基、 $C_2-C_{12}$ -烷氧基)為烷基-O。

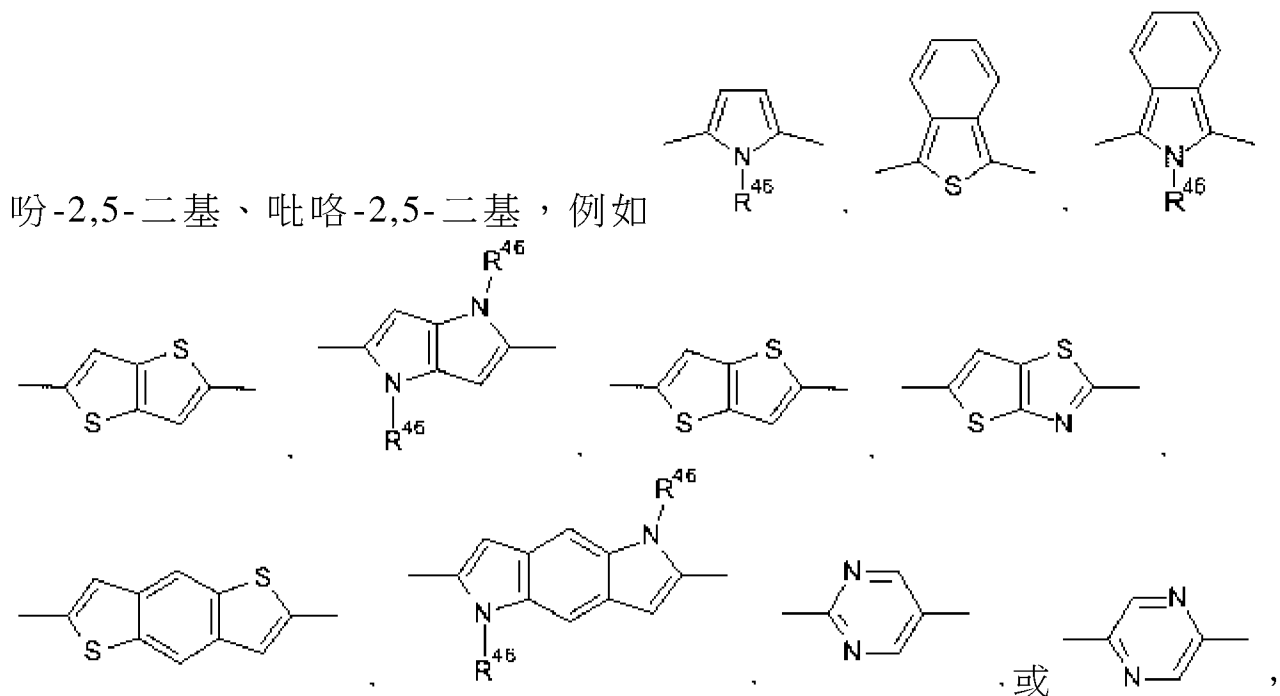
**【0045】** 烷硫基(例如 $C_1-C_4$ -烷硫基、 $C_1-C_{12}$ -烷硫基、 $C_2-C_{12}$ -烷硫基)為烷基-S。

**【0046】** 芳基(例如 $C_6-C_{10}$ -芳基或 $C_6-C_{12}$ -芳基)可於給定之碳原子限度內，苯基、1-萘基、2-萘基、聯苯基或二茂鐵基。該等芳基可未經取代或經取代。

**【0047】** 雜芳基(例如 $C_2-C_{10}$ -雜芳基、 $C_2-C_5$ -雜芳基)可為非縮合或縮合雜芳基，其通常含有O、S及/或N。實例為噻吩基、呋喃基、吡咯基、咪唑基、吡唑基、噻唑基、異噻唑基、噻二唑基、噁唑基、異噁唑基、吡啶基、三嗪基、嘧啶基、苯并[b]噻吩基、苯并呋喃基、聯吡啶、

異吲哚基、吲哚基、喹啉基(chinoly) 、異喹啉基、苯并噻唑基、苯并異噻唑基、苯并三唑基、苯并噁唑基、氮雜苯并-異噻唑基、噻吩并噻吩基或噻吩并[2,3-d]噻唑-基。該等雜芳基可未經取代或經取代。

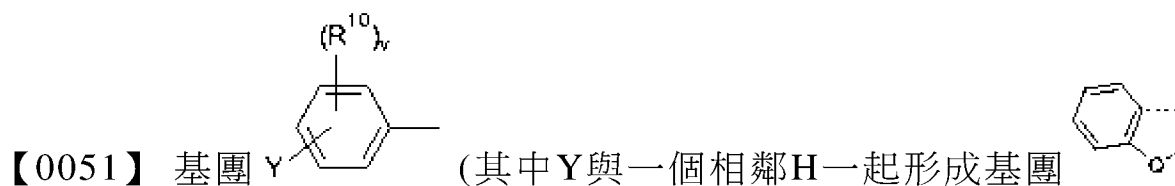
【0048】 伸雜芳基(例如C<sub>4</sub>-C<sub>10</sub>-伸雜芳基或C<sub>4</sub>-C<sub>6</sub>-伸雜芳基)可為噻

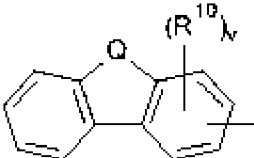
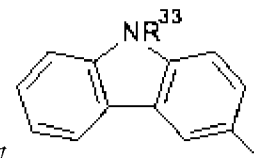


其中R<sup>46</sup>為H、C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-烷基、C<sub>5</sub>-C<sub>6</sub>-環烷基或苯基，較佳地H、甲基或乙基。

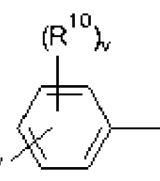
【0049】 芳烷基(例如C<sub>7</sub>-C<sub>12</sub>-芳烷基)可於給定之碳原子限度內，例如，苄基、2-苄基-2-丙基、β-苄基-乙基(苯乙基)、α,α-二甲基苄基、ω-苄基-丁基、ω,ω-二甲基-ω-苄基-丁基，其中脂族及芳族烴基二者可未經取代或經取代。較佳實例為苄基、苯乙基、α,α-二甲基苄基、ω-苄基-丁基、ω-苄基-十二基及ω-苄基-十八基。

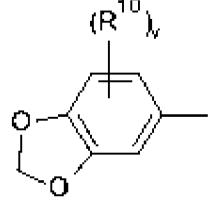
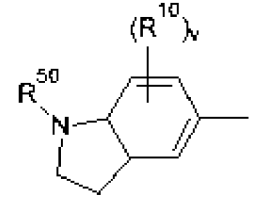
【0050】 鹵素(Hal)表示I、Br、Cl或F，較佳地F或Cl，更佳地F。

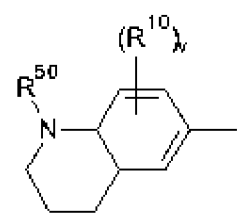


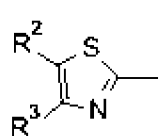
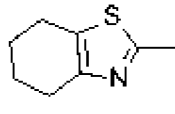
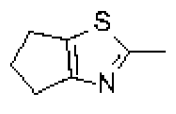
且Q為NR<sup>33</sup>、O或S)之實例可為 ，較佳地 。

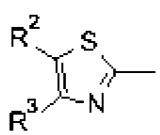
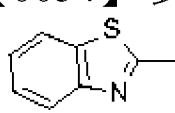
該等基團未經取代或經C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-烷基，較佳地經甲基或乙基取代。更佳為未經取代之基團。

【0052】基團 Y  (其中Y與一個相鄰H一起形成含有1或2個Q

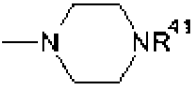
之5-至7-員雜環)之實例可為 、 或

，其中R<sup>50</sup>為H或C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-烷基，較佳地H、甲基或乙基。該等基團未經取代或經C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-烷基，較佳地甲基或乙基取代。更佳為未經取代之基團，且v為0。

【0053】式  之基團(其中R<sup>2</sup>與R<sup>3</sup>一起為C<sub>3</sub>-C<sub>4</sub>-伸烷基)之實例可為  或 。該等基團可未經取代或經取代。伸丁基係較佳。同樣適用於R<sup>6</sup>與R<sup>7</sup>及R<sup>21</sup>與R<sup>22</sup>。

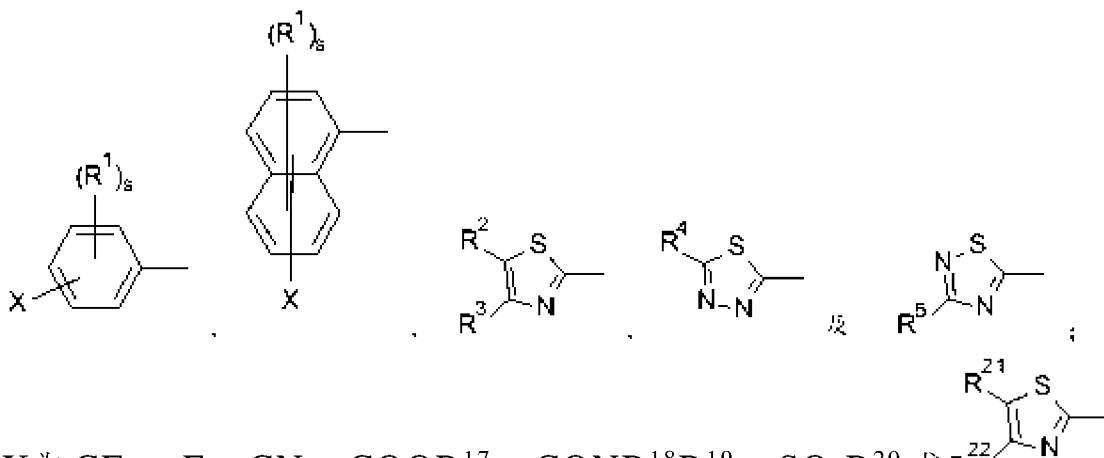
【0054】式  之基團(其中R<sup>2</sup>與R<sup>3</sup>一起形成苯并稠合環)之實例可為 ，其可未經取代或經取代。

【0055】例如由NR<sup>12</sup>NR<sup>13</sup>表示之胺基(其中R<sup>12</sup>與R<sup>13</sup>一起為C<sub>2</sub>-C<sub>12</sub>-

伸烷基或經O、S及/或NR<sup>41</sup>間雜之C<sub>2</sub>-C<sub>12</sub>-伸烷基) 為環胺，其中R<sup>12</sup>及R<sup>13</sup>因此與其所連接之氮原子一起形成包含2至12個環碳原子之脂族N-雜環殘基，其可視情況經烷基取代。實例為嗎啉基、硫代嗎啉基、哌啶基、吡咯啉基、或其經C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-烷基取代之變異體。

【0056】術語「經取代」意指「經...取代一或多次」，即，1至3次，在可能的情況下，較佳地1或2次，更佳地1次。若取代基於基團中出現超過一次，則其每次出現時可係不同。

【0057】較佳地，基團Ar<sup>1</sup>、Ar<sup>5</sup>及Ar<sup>10</sup>可為選自由以下組成之群之殘基：



X為CF<sub>3</sub>、F、CN、COOR<sup>17</sup>、CONR<sup>18</sup>R<sup>19</sup>、SO<sub>2</sub>R<sup>20</sup>或R<sup>22</sup>；其中

R<sup>1</sup>為C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-烷基、CF<sub>3</sub>、F、CN或C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-烷氧基；

R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>、R<sup>5</sup>、R<sup>21</sup>及R<sup>22</sup>彼此獨立地且每次出現時選自H、F、NO<sub>2</sub>、CN、COOR<sup>34</sup>、C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-烷基；經F或CN取代之C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-烷基；C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-烷氧基；C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub>-環烷基；經F或CN取代之C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub>-環烷基；苯基；或經F、CN、C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-烷基或CF<sub>3</sub>取代之苯基；

或R<sup>2</sup>與R<sup>3</sup>一起為伸正丁基或形成苯并稠合環，該伸正丁基或苯并稠合環未經取代或經CH<sub>3</sub>、C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>、CN、OCH<sub>3</sub>、OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>、NO<sub>2</sub>、F或SO<sub>2</sub>R<sup>39</sup>取

代；

或 $R^{21}$ 與 $R^{22}$ 一起為伸丁基，該伸丁基未經取代或經 $CH_3$ 、 $C_2H_5$ 、 $CN$ 、 $OCH_3$ 、 $OC_2H_5$ 、 $NO_2$ 、 $F$ 或 $SO_2R^{40}$ 取代；

$R^{17}$ 、 $R^{20}$ 、 $R^{34}$ 、 $R^{39}$ 及 $R^{40}$ 彼此獨立地為 $C_1$ - $C_8$ -烷基；經 $CN$ 取代之 $C_1$ - $C_8$ -烷基； $C_5$ - $C_{14}$ -環烷基，經 $CN$ 或 $F$ 取代之 $C_5$ - $C_{14}$ -環烷基；苯基，經 $F$ 、 $CN$ 、 $C_1$ - $C_8$ -烷基或 $CF_3$ 取代之苯基；伸苯基- $C_5$ - $C_{14}$ -環烷基；經 $F$ 或 $CN$ 取代之伸苯基- $C_5$ - $C_{14}$ -環烷基； $C_5$ - $C_{12}$ -伸環烷基-苯基；或經 $C_1$ - $C_8$ -烷基、 $CF_3$ 、 $F$ 或 $CN$ 取代之 $C_5$ - $C_{12}$ -伸環烷基-苯基；

$R^{18}$ 及 $R^{19}$ 為 $H$ 、 $C_1$ - $C_8$ -烷基； $C_5$ - $C_{14}$ -環烷基；苯基，經 $C_1$ - $C_8$ -烷基取代之苯基；伸苯基- $C_5$ - $C_{14}$ -環烷基； $C_5$ - $C_{12}$ -伸環烷基-苯基；或經 $C_1$ - $C_8$ -烷基取代之 $C_5$ - $C_{12}$ -伸環烷基-苯基；

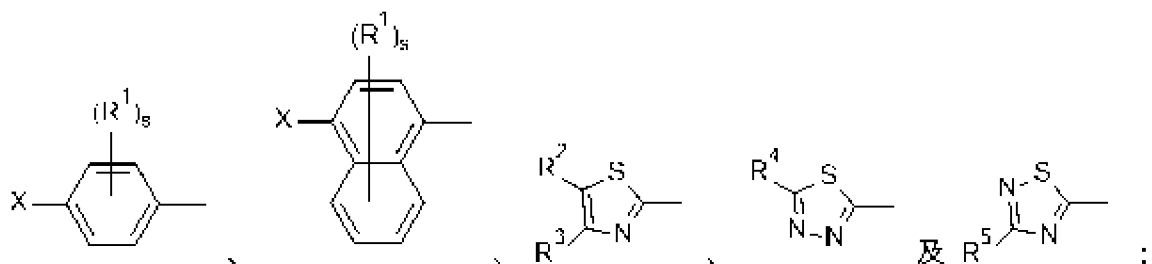
或 $R^{18}$ 與 $R^{19}$ 一起為 $C_3$ - $C_6$ -伸烷基或經 $O$ 、 $S$ 及/或 $NR^{41}$ 間雜之 $C_3$ - $C_6$ -伸烷基；

$R^{41}$ 為 $H$ 、 $C_1$ - $C_8$ -烷基、 $C_5$ - $C_6$ -環烷基或苯基；且

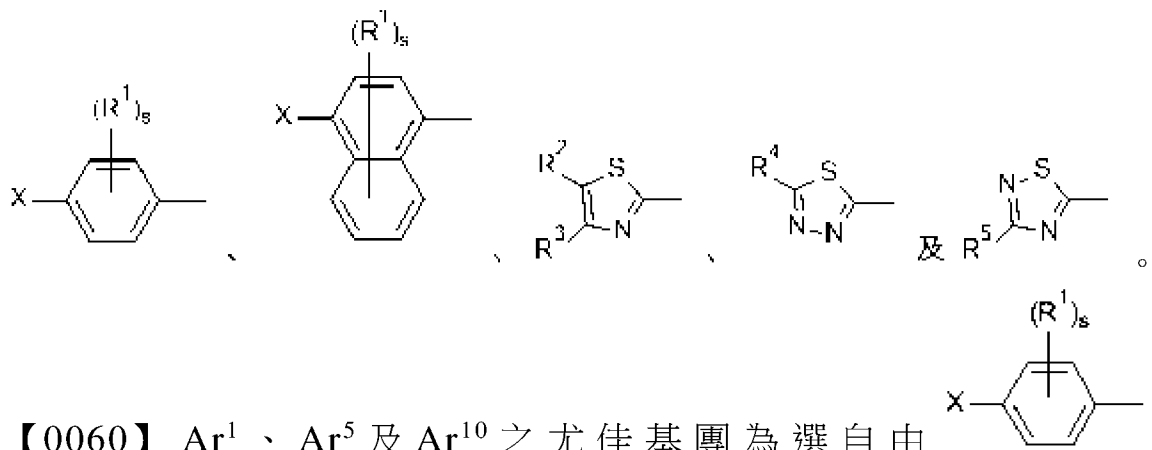
$s$ 為0、1或2。

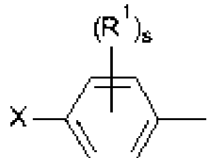
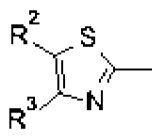
**【0058】** 取代基 $X$ 較佳地為經對位取代。

**【0059】**  $Ar^1$ 、 $Ar^5$ 及 $Ar^{10}$ 之更佳基團為選自由以下組成之群之殘基：



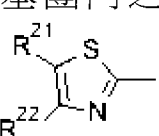
$Ar^1$ 、 $Ar^5$ 及 $Ar^{10}$ 之最佳基團為選自由以下組成之群之殘基：



【0060】  $Ar^1$ 、 $Ar^5$  及  $Ar^{10}$  之尤佳基團為選自由  及  組成之群之殘基。

【0061】 式(B)化合物中之基團  $Ar^5$  與  $Ar^{10}$  可係相同或可係不同。較佳地，基團  $Ar^5$  與  $Ar^{10}$  係相同。

【0062】 或者，較佳為式(B)化合物，其中  $Ar^5$  與  $Ar^{10}$  係不同。

【0063】  $Ar^1$ 、 $Ar^5$  及  $Ar^{10}$  之基團內之取代基 X 可為  $CF_3$ 、F、CN、 $COOR^{17}$ 、 $CONR^{18}R^{19}$ 、 $SO_2R^{20}$  或 ；其中

$R^{21}$  及  $R^{22}$  彼此獨立地且每次出現時選自 H、F、CN、 $COOR^{34}$ 、 $C_1$ - $C_8$ -烷基、環己基或苯基；

$R^{17}$ 、 $R^{20}$  及  $R^{34}$  彼此獨立地為  $C_1$ - $C_8$ -烷基； $C_5$ - $C_{14}$ -環烷基；苯基，經  $C_1$ - $C_8$ -烷基取代之苯基；伸苯基- $C_5$ - $C_{14}$ -環烷基或  $C_5$ - $C_{12}$ -伸環烷基-苯基；

$R^{18}$  及  $R^{19}$  彼此獨立地為 H、 $C_1$ - $C_8$ -烷基； $C_5$ - $C_{14}$ -環烷基；苯基；伸苯基- $C_5$ - $C_{14}$ -環烷基；或  $C_5$ - $C_{12}$ -伸環烷基-苯基；

或  $R^{18}$  與  $R^{19}$  一起為  $C_5$ - $C_6$ -伸烷基或經 O 或  $NR^{41}$  間雜之  $C_3$ - $C_6$ -伸烷基；

$R^{41}$  為 H、 $C_1$ - $C_4$ -烷基、 $C_5$ - $C_6$ -環烷基或苯基；且

$R^{21}$  及  $R^{22}$  彼此獨立地且每次出現時選自 H、F、CN、 $COOR^{34}$ 、 $C_1$ - $C_8$ -烷基、環己基或苯基。

【0064】更佳地，取代基X為 $\text{CF}_3$ 、F、CN、 $\text{COOR}^{17}$ 、

$\text{CONR}^{18}\text{R}^{19}$ 、 $\text{SO}_2\text{R}^{20}$ 或；其中

$\text{R}^{21}$ 及 $\text{R}^{22}$ 彼此獨立地且每次出現時選自H、F、CN、 $\text{CO}_2\text{R}^{34}$ 、 $\text{C}_1$ - $\text{C}_8$ -烷基或苯基；

$\text{R}^{17}$ 、 $\text{R}^{20}$ 及 $\text{R}^{34}$ 彼此獨立地為 $\text{C}_1$ - $\text{C}_5$ -烷基； $\text{C}_6$ - $\text{C}_{12}$ -環烷基；苯基，經 $\text{C}_1$ - $\text{C}_5$ -烷基取代之苯基；伸苯基- $\text{C}_6$ - $\text{C}_{12}$ -環烷基或 $\text{C}_6$ - $\text{C}_{12}$ -伸環烷基-苯基；

$\text{R}^{18}$ 及 $\text{R}^{19}$ 彼此獨立地為H、 $\text{C}_1$ - $\text{C}_8$ -烷基； $\text{C}_5$ - $\text{C}_{14}$ -環烷基；苯基；伸苯基- $\text{C}_5$ - $\text{C}_{12}$ -環烷基；或 $\text{C}_6$ - $\text{C}_{12}$ -伸環烷基-苯基；

或 $\text{R}^{18}$ 與 $\text{R}^{19}$ 一起為 $\text{C}_5$ - $\text{C}_6$ -伸烷基或經O或 $\text{NR}^{41}$ 間雜之 $\text{C}_3$ - $\text{C}_6$ -伸烷基；

$\text{R}^{41}$ 為H、 $\text{C}_1$ - $\text{C}_4$ -烷基、 $\text{C}_5$ - $\text{C}_6$ -環烷基或苯基；且

$\text{R}^{21}$ 及 $\text{R}^{22}$ 彼此獨立地且每次出現時選自H、F、CN、 $\text{COOR}^{34}$ 、 $\text{C}_1$ - $\text{C}_8$ -烷基、環己基或苯基。

【0065】最佳地，取代基X為 $\text{CF}_3$ 、F、CN或 $\text{COOR}^{17}$ ，其中

$\text{R}^{17}$ 為 $\text{C}_1$ - $\text{C}_5$ -烷基； $\text{C}_6$ - $\text{C}_{12}$ -環烷基；苯基，經 $\text{C}_1$ - $\text{C}_5$ -烷基取代之苯基；伸苯基- $\text{C}_6$ - $\text{C}_{12}$ -環烷基或 $\text{C}_6$ - $\text{C}_{12}$ -伸環烷基-苯基；尤其 $\text{C}_1$ - $\text{C}_5$ -烷基、 $\text{C}_6$ - $\text{C}_{12}$ -環烷基或苯基。

【0066】 $\text{Ar}^1$ 、 $\text{Ar}^5$ 及 $\text{Ar}^{10}$ 之基團內之取代基 $\text{R}^1$ 可為 $\text{C}_1$ - $\text{C}_4$ -烷基、 $\text{CF}_3$ 、F、CN或 $\text{C}_1$ - $\text{C}_4$ -烷氧基，較佳地 $\text{C}_1$ - $\text{C}_4$ -烷基、 $\text{CF}_3$ 、F或CN；更佳地 $\text{CH}_3$ 或F，及最佳地 $\text{CH}_3$ 。

【0067】尤佳為 $\text{Ar}^1$ 、 $\text{Ar}^5$ 及 $\text{Ar}^{10}$ 之基團，其中s為0。

【0068】較佳地， $\text{Ar}^1$ 、 $\text{Ar}^5$ 及 $\text{Ar}^{10}$ 之基團內之取代基 $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$ 、 $\text{R}^4$ 及 $\text{R}^5$ 彼此獨立地且每次出現時選自H、F、CN、 $\text{COOR}^{34}$ 、 $\text{C}_1$ - $\text{C}_8$ -烷基、環己基或苯基；

或 $R^2$ 與 $R^3$ 一起形成苯并稠合環，該苯并稠合環未經取代或經 $CH_3$ 、 $C_2H_5$ 或 $CN$ 取代；且

$R^{34}$ 為 $C_1$ - $C_8$ -烷基、 $C_5$ - $C_{14}$ -環烷基；苯基；經 $C_1$ - $C_8$ -烷基取代之苯基；伸苯基- $C_5$ - $C_{14}$ -環烷基；或 $C_5$ - $C_{12}$ -伸環烷基-苯基。

【0069】更佳地， $Ar^1$ 、 $Ar^5$ 及 $Ar^{10}$ 之基團內之取代基 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 及 $R^5$ 彼此獨立地且每次出現時選自 $H$ 、 $F$ 、 $CN$ 、 $CO_2R^{34}$ 、 $C_1$ - $C_8$ -烷基或苯基；

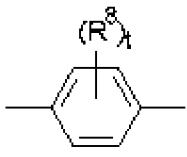
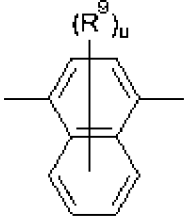
或 $R^2$ 與 $R^3$ 一起形成苯并稠合環，該苯并稠合環未經取代或經 $CH_3$ 、 $C_2H_5$ 或 $CN$ 取代；且

$R^{34}$ 為 $C_1$ - $C_5$ -烷基、 $C_6$ - $C_{12}$ -環烷基、苯基、經 $C_1$ - $C_5$ -烷基取代之苯基；伸苯基- $C_6$ - $C_{12}$ -環烷基；或 $C_6$ - $C_{12}$ -伸環烷基-苯基，較佳地未經取代。

【0070】尤其 $Ar^1$ 、 $Ar^5$ 及 $Ar^{10}$ 之基團內之 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 及 $R^5$ 彼此獨立地為 $H$ 、 $F$ 、 $C_1$ - $C_7$ -烷基或 $CF_3$ ；

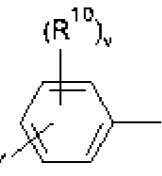
或 $R^2$ 與 $R^3$ 一起形成苯并稠合環，該苯并稠合環未經取代或經 $CH_3$ 、 $C_2H_5$ 或 $CN$ 取代，較佳地未經取代。

【0071】較佳地，該等基團 $Ar^2$ 、 $Ar^3$ 、 $Ar^6$ 、 $Ar^7$ 、 $Ar^8$ 及 $Ar^9$ 彼此獨立

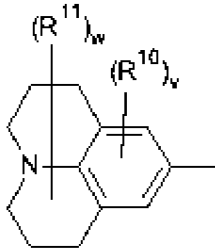
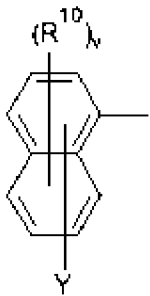
立地且每次出現時選自  或  ；其中

$R^8$ 及 $R^9$ 彼此獨立地且每次出現時為 $CH_3$ 、 $CF_3$ 、 $F$ 、 $CN$ 或 $OCH_3$ ；更佳地 $CH_3$ ；

$t$ 及 $u$ 彼此獨立地為0、1或2。

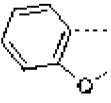


【0072】較佳地，基團  $Ar^4$  可為以下之殘基：



、 $C_2$ - $C_{10}$ -雜芳基、經  $C_1$ - $C_{12}$ -烷基、 $C_1$ - $C_{12}$ -烷氧基、 $C_1$ - $C_{12}$ -烷硫基、OH、鹵素、 $CF_3$ 、 $NR^{12}R^{13}$ 、 $CO_2R^{14}$ 、 $COR^{15}$ 、 $SO_2R^{16}$ 、 $NO_2$ 或CN取代之 $C_2$ - $C_{10}$ -雜芳基；

Y為H、 $C_1$ - $C_{12}$ -烷基；經OH或 $NH_2$ 取代及/或經 $NR^{23}$ 或O間雜之 $C_1$ - $C_{12}$ -烷基； $CF_3$ 、 $C_7$ - $C_{12}$ -芳烷基、 $NR^{24}R^{25}$ 、F、CN、OH、 $C_1$ - $C_{12}$ -烷氧基； $C_1$ - $C_{12}$ -烷硫基、 $COOR^{26}$ 、 $C_6$ - $C_{12}$ -芳基；經 $C_1$ - $C_{12}$ -烷基、 $C_1$ - $C_{12}$ -烷氧基、 $C_1$ - $C_{12}$ -烷硫基、CN、F、OH或 $NR^{27}R^{28}$ 取代之 $C_6$ - $C_{12}$ -芳基； $C_2$ - $C_{10}$ -雜芳基，經 $C_1$ - $C_{12}$ -烷基、 $C_1$ - $C_{12}$ -烷氧基、 $C_1$ - $C_{12}$ -烷硫基、OH、F、CN或 $NR^{29}R^{30}$ 取代之 $C_2$ - $C_{10}$ -雜芳基； $C_5$ - $C_{18}$ -環烷基，或經 $CF_3$ 、F、CN、OH、 $C_1$ - $C_{12}$ -烷氧基、 $C_1$ - $C_{12}$ -烷硫基或 $NR^{31}R^{32}$ 取代及/或經一或多個O間雜之 $C_5$ - $C_{18}$ -環烷基；

或Y與一個相鄰H一起形成基團  或含有Q之5至7員雜環，

Q為 $NR^{33}$ 、O或S；

該雜環未經取代或經 $CH_3$ 取代；

$R^{10}$ 每次出現時係選自 $C_1$ - $C_8$ -烷基、 $CF_3$ 、F、 $C_1$ - $C_8$ -烷氧基、OH或CN；

$R^{11}$ 每次出現時為 $CH_3$ 或 $C_2H_5$ ；

$R^{14}$ 、 $R^{15}$ 、 $R^{16}$ 及 $R^{26}$ 彼此獨立地為 $C_1$ - $C_8$ -烷基；經CN取代之 $C_1$ - $C_8$ -烷基； $C_5$ - $C_{14}$ -環烷基，經CN或F取代之 $C_5$ - $C_{14}$ -環烷基；苯基，經F、CN、 $C_1$ - $C_8$ -烷基或 $CF_3$ 取代之苯基；伸苯基- $C_5$ - $C_{14}$ -環烷基；經F或CN取代之伸苯基- $C_5$ - $C_{14}$ -環烷基； $C_5$ - $C_{12}$ -伸環烷基-苯基；或經 $C_1$ - $C_8$ -烷基、 $CF_3$ 、F或CN取代之 $C_5$ - $C_{12}$ -伸環烷基-苯基；

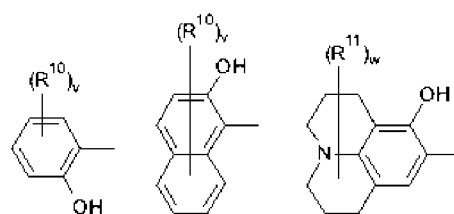
$R^{12}$ 、 $R^{13}$ 、 $R^{24}$ 、 $R^{25}$ 、 $R^{27}$ 、 $R^{28}$ 、 $R^{29}$ 、 $R^{30}$ 、 $R^{31}$ 及 $R^{32}$ 彼此獨立地為H、 $C_1$ - $C_8$ -烷基； $C_5$ - $C_{14}$ -環烷基；苯基，經 $C_1$ - $C_8$ -烷基取代之苯基；伸苯基- $C_5$ - $C_{14}$ -環烷基； $C_5$ - $C_{12}$ -伸環烷基-苯基；或經 $C_1$ - $C_8$ -烷基取代之 $C_5$ - $C_{12}$ -伸環烷基-苯基；

或 $R^{12}$ 與 $R^{13}$ 、 $R^{24}$ 與 $R^{25}$ 、 $R^{27}$ 與 $R^{28}$ 、 $R^{29}$ 與 $R^{30}$ 、或 $R^{31}$ 與 $R^{32}$ 一起為 $C_3$ - $C_6$ -伸烷基或經O、S及/或 $NR^{41}$ 間雜之 $C_3$ - $C_6$ -伸烷基；

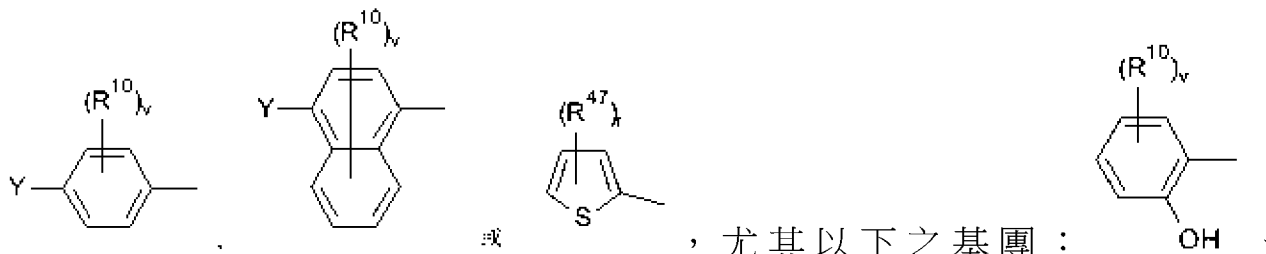
$R^{23}$ 、 $R^{33}$ 及 $R^{41}$ 彼此獨立地為H、 $C_1$ - $C_8$ -烷基、 $C_5$ - $C_6$ -環烷基或苯基；

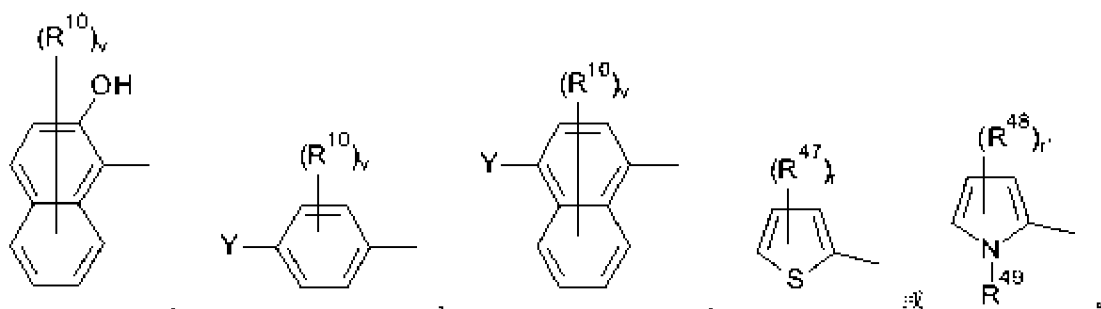
$v$ 為0、1或2；且

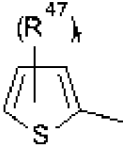

$w$ 為0、1、2、3或4。

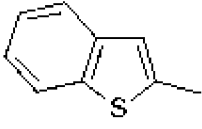


【0073】更佳基團 $Ar^4$ 為以下之殘基：





【0074】噻吩基  較佳地未經取代，為式  之基團

或式  之基團，其中

$R^{47}$  為  $C_1$ - $C_6$ -烷基、 $C_1$ - $C_6$ -烷氧基、 $NR^{12}R^{13}$ 、 $CO_2R^{14}$  或  $NO_2$ ；

$R^{14}$  為  $C_1$ - $C_8$ -烷基、 $C_5$ - $C_{14}$ -環烷基；苯基；經  $C_1$ - $C_8$ -烷基取代之苯基；伸苯基- $C_5$ - $C_{14}$ -環烷基；或  $C_5$ - $C_{12}$ -伸環烷基-苯基；

$R^{12}$  及  $R^{13}$  彼此獨立地為  $H$ 、 $C_1$ - $C_8$ -烷基、 $C_5$ - $C_{14}$ -環烷基、苯基；伸苯基- $C_5$ - $C_{14}$ -環烷基；或  $C_5$ - $C_{12}$ -伸環烷基-苯基；

或  $R^{12}$  與  $R^{13}$  一起為  $C_5$ - $C_6$ -伸烷基或經  $O$  或  $NR^{41}$  間雜之  $C_3$ - $C_6$ -伸烷基；

且

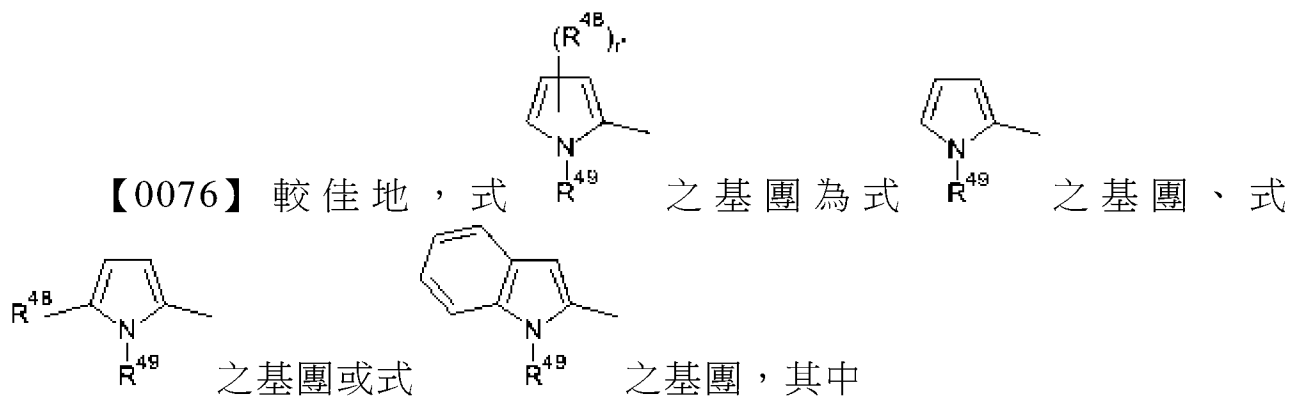
$R^{41}$  為  $H$ 、 $C_1$ - $C_4$ -烷基、 $C_5$ - $C_6$ -環烷基或苯基。

【0075】尤其，式  之基團未經取代或為式  之基團，其中

$R^{47}$  為  $C_1$ - $C_6$ -烷基、 $C_1$ - $C_6$ -烷氧基、 $NR^{12}R^{13}$  或  $NO_2$ ；

$R^{12}$  及  $R^{13}$  彼此獨立地為  $C_1$ - $C_6$ -烷基；

或  $R^{12}$  及  $R^{13}$  與  $N$  原子一起形成吡咯啉基環、哌啉基環、嗎啉基環或哌嗪基環或經  $C_1$ - $C_4$ -烷基取代之  $N$ -取代之哌嗪基環。



$R^{48}$  為  $C_1$ - $C_6$ -烷基、 $C_1$ - $C_6$ -烷氧基、 $NR^{12}R^{13}$ 、 $CO_2R^{14}$  或  $NO_2$ ；

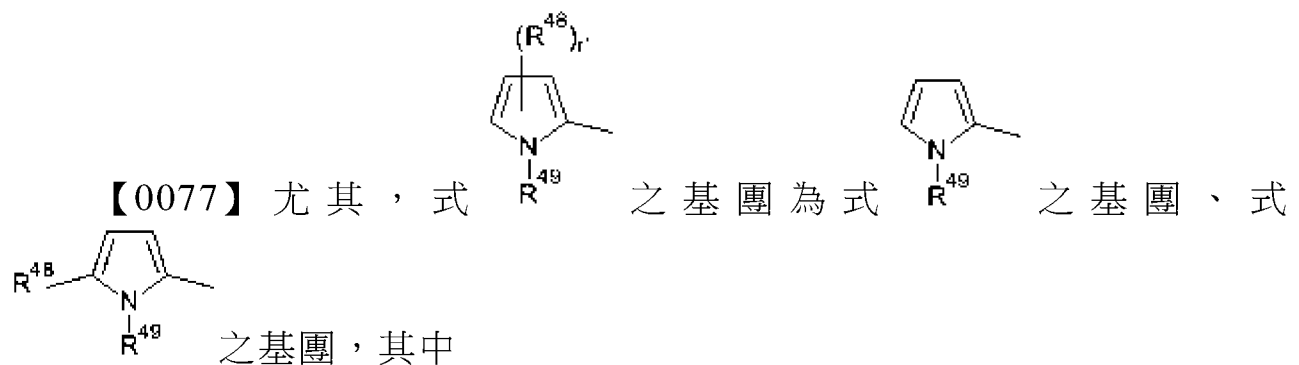
$R^{14}$  為  $C_1$ - $C_8$ -烷基、 $C_5$ - $C_{14}$ -環烷基；苯基；經  $C_1$ - $C_8$ -烷基取代之苯基；伸苯基- $C_5$ - $C_{14}$ -環烷基；或  $C_5$ - $C_{12}$ -伸環烷基-苯基；

$R^{12}$  及  $R^{13}$  彼此獨立地為  $H$ 、 $C_1$ - $C_8$ -烷基、 $C_5$ - $C_{14}$ -環烷基、苯基；伸苯基- $C_5$ - $C_{14}$ -環烷基；或  $C_5$ - $C_{12}$ -伸環烷基-苯基；

或  $R^{12}$  與  $R^{13}$  一起為  $C_5$ - $C_6$ -伸烷基或經  $O$  或  $NR^{41}$  間雜之  $C_3$ - $C_6$ -伸烷基；

且

$R^{41}$  及  $R^{49}$  為  $H$ 、 $C_1$ - $C_4$ -烷基、 $C_5$ - $C_6$ -環烷基或苯基。



$R^{48}$  係選自  $C_1$ - $C_6$ -烷基、 $C_1$ - $C_6$ -烷氧基、 $NR^{12}R^{13}$  或  $NO_2$ ；

$R^{12}$  及  $R^{13}$  彼此獨立地為  $C_1$ - $C_6$ -烷基；

或  $R^{12}$  及  $R^{13}$  與  $N$  原子一起形成吡咯啉基環、哌啉基環、嗎啉基環或哌嗪基環或經  $C_1$ - $C_4$ -烷基取代之  $N$ -取代之哌嗪基環；且

$R^{49}$  為  $H$  或  $C_1$ - $C_4$ -烷基。

【0078】基團 $Ar^4$ 內之取代基 $Y$ 可係選自 $H$ 、 $C_1-C_8$ -烷基； $CF_3$ 、 $NR^{24}R^{25}$ 、 $F$ 、 $CN$ 、 $OH$ 、 $C_1-C_8$ -烷氧基； $C_1-C_8$ -烷硫基； $COOR^{26}$ 、苯基；經 $C_1-C_8$ -烷基、 $C_1-C_8$ -烷氧基、 $C_1-C_8$ -烷硫基、 $F$ 、 $CN$ 或 $NR^{27}R^{28}$ 取代之苯基；或 $C_5-C_{14}$ -環烷基；

或 $Y$ 與一個相鄰 $H$ 一起形成基團  或含有 $Q$ 之5至7員雜環，

$Q$ 為 $NR^{33}$ 或 $O$ ；

該雜環基未經取代或經 $CH_3$ 取代；

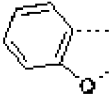
$R^{26}$ 為 $C_1-C_8$ -烷基、 $C_5-C_{14}$ -環烷基；苯基；經 $C_1-C_8$ -烷基取代之苯基；伸苯基- $C_5-C_{14}$ -環烷基；或 $C_5-C_{12}$ -伸環烷基-苯基；

$R^{24}$ 、 $R^{25}$ 、 $R^{27}$ 及 $R^{28}$ 彼此獨立地為 $H$ 、 $C_1-C_8$ -烷基、 $C_5-C_{14}$ -環烷基、苯基；伸苯基- $C_5-C_{14}$ -環烷基；或 $C_5-C_{12}$ -伸環烷基-苯基；

或 $R^{24}$ 與 $R^{25}$ ，或 $R^{27}$ 與 $R^{28}$ 一起為 $C_5-C_6$ -伸烷基或經 $O$ 或 $NR^{41}$ 間雜之 $C_3-C_6$ -伸烷基；且

$R^{33}$ 及 $R^{41}$ 彼此獨立地為 $H$ 、 $C_1-C_4$ -烷基、 $C_5-C_6$ -環烷基或苯基。

【0079】更佳地，取代基 $Y$ 為 $H$ 、 $C_1-C_8$ -烷基； $NR^{24}R^{25}$ 、 $F$ 、 $CN$ 、 $OH$ 、 $C_1-C_8$ -烷氧基； $C_1-C_8$ -烷硫基； $COOR^{26}$ 、苯基；經 $C_1-C_8$ -烷基、 $C_1-C_8$ -烷氧基、 $C_1-C_8$ -烷硫基或 $NR^{27}R^{28}$ 取代之苯基；或 $C_5-C_{14}$ -環烷基；

或 $Y$ 與一個相鄰 $H$ 一起形成基團  或含有 $Q$ 之5至6員雜環，

$Q$ 為 $NR^{33}$ 或 $O$ ；

該雜環基未經取代或經 $CH_3$ 取代；

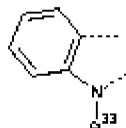
$R^{26}$ 為 $C_1-C_5$ -烷基、 $C_6-C_{12}$ -環烷基、苯基、經 $C_1-C_5$ -烷基取代之苯基；伸苯基- $C_6-C_{12}$ -環烷基；或 $C_6-C_{12}$ -伸環烷基-苯基；

$R^{24}$ 、 $R^{25}$ 、 $R^{27}$ 及 $R^{28}$ 彼此獨立地為H、 $C_1$ - $C_8$ -烷基、 $C_5$ - $C_{14}$ -環烷基、  
 苯基；伸苯基- $C_6$ - $C_{12}$ -環烷基；或 $C_6$ - $C_{12}$ -伸環烷基-苯基；

或 $R^{24}$ 與 $R^{25}$ ，或 $R^{27}$ 與 $R^{28}$ 一起為 $C_5$ - $C_6$ -伸烷基或經O或 $NR^{41}$ 間雜之  
 $C_3$ - $C_6$ -伸烷基；且

$R^{33}$ 及 $R^{41}$ 彼此獨立地為H、 $C_1$ - $C_4$ -烷基、 $C_5$ - $C_6$ -環烷基或苯基。

【0080】最佳地，取代基Y為H、 $C_1$ - $C_7$ -烷基；經OH或 $NH_2$ 取代之  
 $C_1$ - $C_7$ -烷基； $NR^{24}R^{25}$ 、F、CN、OH、 $C_1$ - $C_6$ -烷氧基； $COOR^{26}$ 、苯基；  
 經 $C_1$ - $C_7$ -烷基、 $C_1$ - $C_6$ -烷氧基或 $NR^{27}R^{28}$ 取代之苯基；或 $C_5$ - $C_6$ -環烷基；



或Y與一個相鄰H一起形成基團  或含有Q之5至6員雜環，

Q為 $NR^{33}$ 或O；

該雜環基未經取代或經 $CH_3$ 取代；

$R^{26}$ 為 $C_1$ - $C_5$ -烷基； $C_6$ - $C_{12}$ -環烷基；苯基，經 $C_1$ - $C_5$ -烷基取代之苯  
 基；伸苯基- $C_6$ - $C_{12}$ -環烷基或 $C_6$ - $C_{12}$ -伸環烷基-苯基；

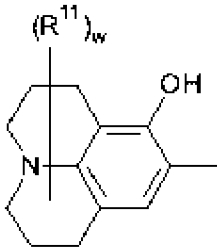
$R^{24}$ 、 $R^{25}$ 、 $R^{27}$ 及 $R^{28}$ 彼此獨立地為H或 $C_1$ - $C_5$ -烷基；

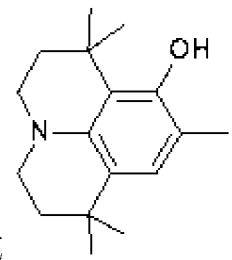
或 $R^{24}$ 與 $R^{25}$ ，或 $R^{27}$ 與 $R^{28}$ 一起為 $C_5$ - $C_6$ -伸烷基或經O或 $NR^{41}$ 間雜之  
 $C_5$ - $C_6$ -伸烷基；且

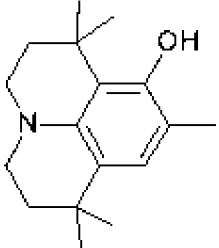
$R^{33}$ 及 $R^{41}$ 彼此獨立地為H或 $C_1$ - $C_4$ -烷基。

【0081】 $Ar^4$ 之基團內之取代基 $R^{10}$ 可係選自 $C_1$ - $C_8$ -烷基、 $CF_3$ 、F、  
 $C_1$ - $C_8$ -烷氧基、OH或CN，較佳地 $C_1$ - $C_7$ -烷基、 $CF_3$ 、F、Cl、Br、 $C_1$ - $C_6$ -  
 烷氧基、OH或CN。

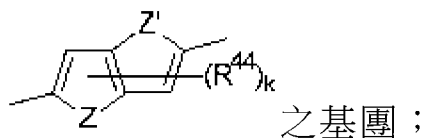
【0082】 $Ar^4$ 之基團內之取代基 $R^{11}$ 可係選自 $CH_3$ 或 $C_2H_5$ 。

【0083】較佳地，之基團未經取代或為式



之基團，更佳地為式之基團。

【0084】較佳地，基團L為單鍵或選自、或



$R^{42}$ 及 $R^{44}$ 彼此獨立地且每次出現時選自 $C_1$ - $C_4$ -烷基、 $CF_3$ 、 $C_1$ - $C_4$ -烷氧基、F、OH、CN或 $COOR^{45}$ ；

Z及Z'彼此獨立地為 $NR^{46}$ 、O或S；尤其S或 $NR^{46}$ ，特定言之S；

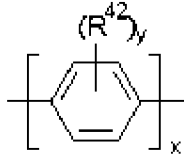
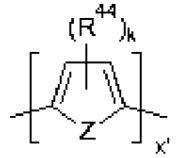
或兩個相鄰之 $R^{44}$ 基團形成苯并稠合環，該苯并稠合環未經取代或經 $R^{44}$ 取代；

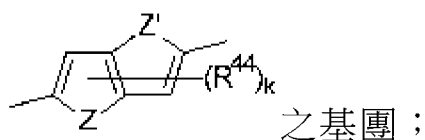
$R^{45}$ 為 $CH_3$ 或 $C_2H_5$ ；

$R^{46}$ 為H、 $C_1$ - $C_4$ -烷基、 $C_5$ - $C_6$ -環烷基或苯基；

k及y彼此獨立地為0、1或2；且

x及x'彼此獨立地為1或2。

【0085】更佳地，基團L為選自、或



$R^{42}$ 及 $R^{44}$ 彼此獨立地且每次出現時選自 $C_1-C_4$ -烷基、 $CF_3$ 、 $C_1-C_4$ -烷氧基、 $F$ 、 $OH$ 、 $CN$ 或 $COOR^{45}$ ；

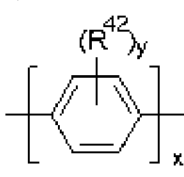
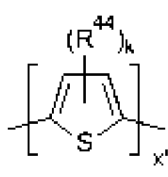
$Z$ 及 $Z'$ 彼此獨立地為 $S$ 或 $NR^{46}$ ；

$R^{45}$ 為 $CH_3$ 或 $C_2H_5$ ；

$R^{46}$ 為 $H$ 或 $C_1-C_4$ -烷基；

$k$ 及 $y$ 彼此獨立地為 $0$ 、 $1$ 或 $2$ ；且

$x$ 及 $x'$ 彼此獨立地為 $1$ 或 $2$ 。

【0086】 尤佳為選自  或  之基團，其中

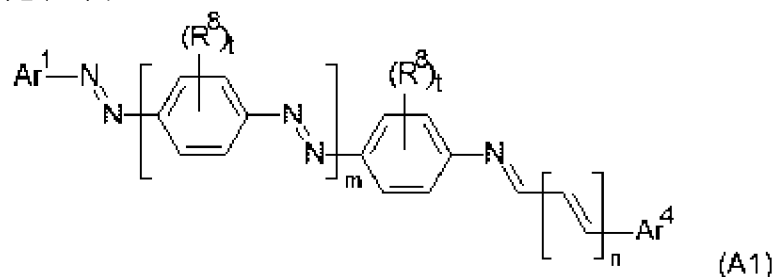
$R^{42}$ 及 $R^{44}$ 彼此獨立地且每次出現時選自 $CH_3$ 或 $OCH_3$ ；

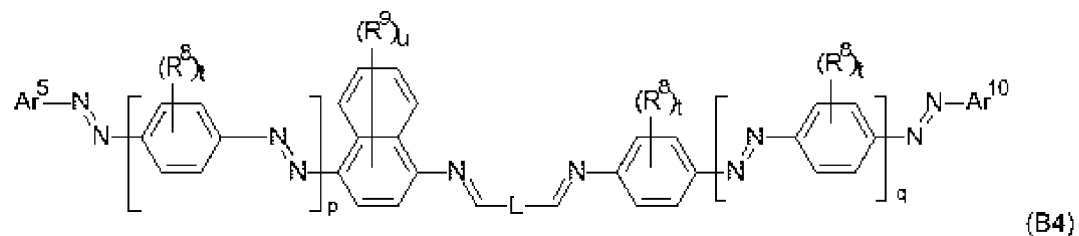
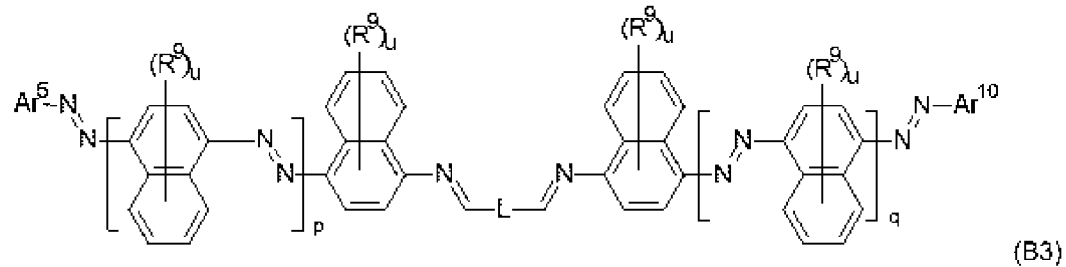
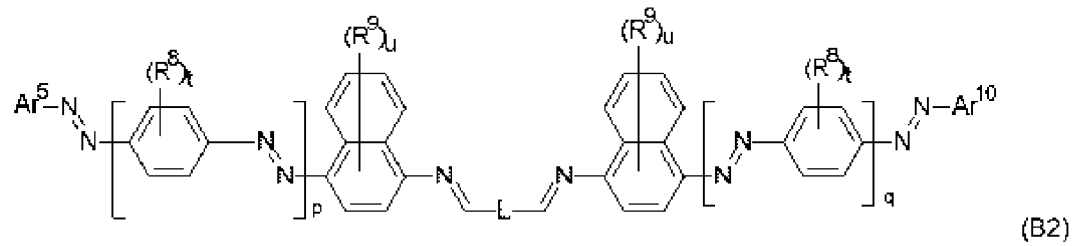
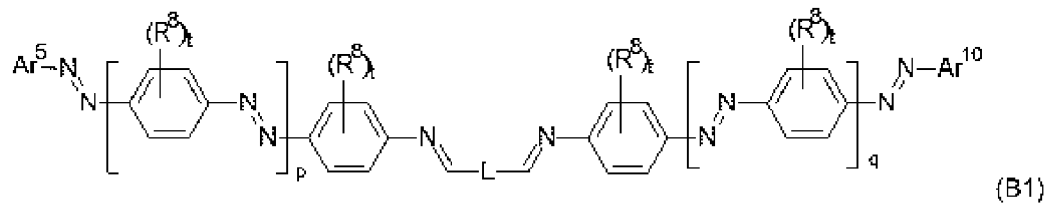
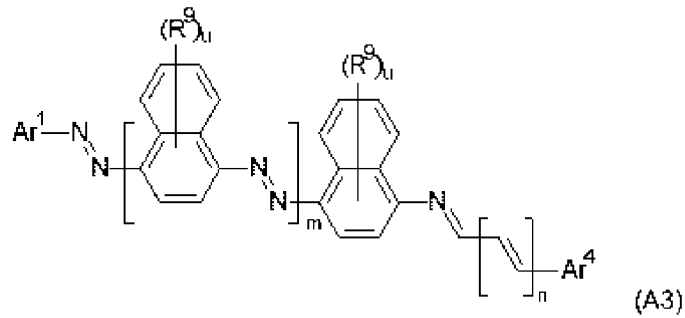
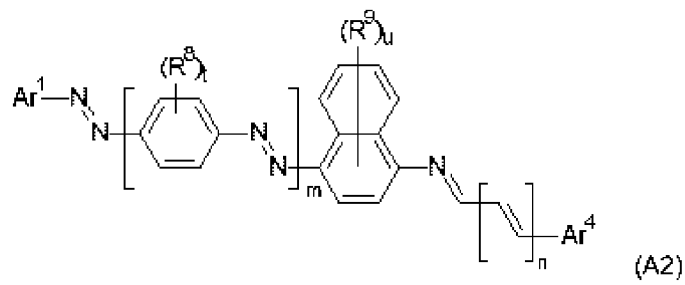
$k$ 及 $y$ 彼此獨立地為 $0$ 、 $1$ 或 $2$ ，特定言之 $0$ ；且

$x$ 及 $x'$ 為 $1$ 。

【0087】 式(A)及(B)化合物可包含作為基團 $Ar^2$ 、 $Ar^3$ 、 $Ar^6$ 、 $Ar^7$ 、 $Ar^8$ 及 $Ar^9$ 之伸苯基、伸萘基或伸苯基及伸萘基。

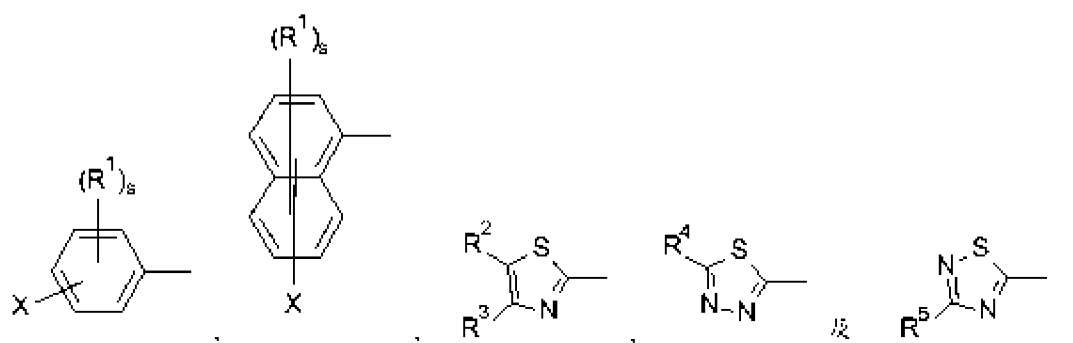
【0088】 因此，於較佳態樣中，本發明係關於一種具有下式中之二者之化合物：





其中

$\text{Ar}^1$ 、 $\text{Ar}^5$ 及 $\text{Ar}^{10}$ 彼此獨立地為選自由以下組成之群之殘基：



Ar<sup>4</sup>為以下之殘基：、C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>-

雜芳基、經C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-烷基、C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-烷氧基、C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-烷硫基、OH、鹵素、CF<sub>3</sub>、NR<sup>12</sup>R<sup>13</sup>、CO<sub>2</sub>R<sup>14</sup>、COR<sup>15</sup>、SO<sub>2</sub>R<sup>16</sup>、NO<sub>2</sub>或CN取代之C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>-雜芳基；

X為CF<sub>3</sub>、F、CN、COOR<sup>17</sup>、CONR<sup>18</sup>R<sup>19</sup>、SO<sub>2</sub>R<sup>20</sup>或R<sup>21</sup>R<sup>22</sup>；

Y為H、C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-烷基；經OH或NH<sub>2</sub>取代及/或經NR<sup>23</sup>或O間雜之C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-烷基；CF<sub>3</sub>、C<sub>7</sub>-C<sub>12</sub>-芳烷基、NR<sup>24</sup>R<sup>25</sup>、F、CN、OH、C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-烷氧基；C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-烷硫基、COOR<sup>26</sup>、C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub>-芳基；經C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-烷基、C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-烷氧基、C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-烷硫基、CN、F、OH或NR<sup>27</sup>R<sup>28</sup>取代之C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub>-芳基；C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>-雜芳基，經C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-烷基、C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-烷氧基、C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-烷硫基、OH、F、CN或NR<sup>29</sup>R<sup>30</sup>取代之C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>-雜芳基；C<sub>5</sub>-C<sub>18</sub>-環烷基，或經CF<sub>3</sub>、F、CN、OH、C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-烷氧基、C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-烷硫基或NR<sup>31</sup>R<sup>32</sup>取代及/或經一或多個O間雜之C<sub>5</sub>-C<sub>18</sub>-環烷基；

或Y與一個相鄰H一起形成基團或含有一或兩個Q之5至7員雜環，

Q為NR<sup>33</sup>、O或S；

該基團  或雜環未經取代或經CH<sub>3</sub>取代；

R<sup>1</sup>為C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-烷基、CF<sub>3</sub>、F、CN或C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-烷氧基；

R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>、R<sup>5</sup>、R<sup>21</sup>及R<sup>22</sup>彼此獨立地且每次出現時選自H、F、NO<sub>2</sub>、CN、COOR<sup>34</sup>、C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-烷基；經F或CN取代之C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-烷基；C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-烷氧基；C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub>-環烷基；經F或CN取代之C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub>-環烷基；苯基；或經F、CN、C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-烷基或CF<sub>3</sub>取代之苯基；

或R<sup>2</sup>與R<sup>3</sup>一起為伸正丁基或形成苯并稠合環，該伸正丁基或苯并稠合環未經取代或經CH<sub>3</sub>、C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>、CN、OCH<sub>3</sub>、OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>、NO<sub>2</sub>、F或SO<sub>2</sub>R<sup>39</sup>取代；

或R<sup>21</sup>與R<sup>22</sup>一起為伸丁基，該伸丁基未經取代或經CH<sub>3</sub>、C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>、CN、OCH<sub>3</sub>、OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>、NO<sub>2</sub>、F或SO<sub>2</sub>R<sup>40</sup>取代；

R<sup>8</sup>及R<sup>9</sup>彼此獨立地且每次出現時為CH<sub>3</sub>、CF<sub>3</sub>、F、CN或OCH<sub>3</sub>；

R<sup>10</sup>每次出現時係選自C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-烷基、CF<sub>3</sub>、F、C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-烷氧基、OH或CN；

R<sup>11</sup>每次出現時為CH<sub>3</sub>或C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>；

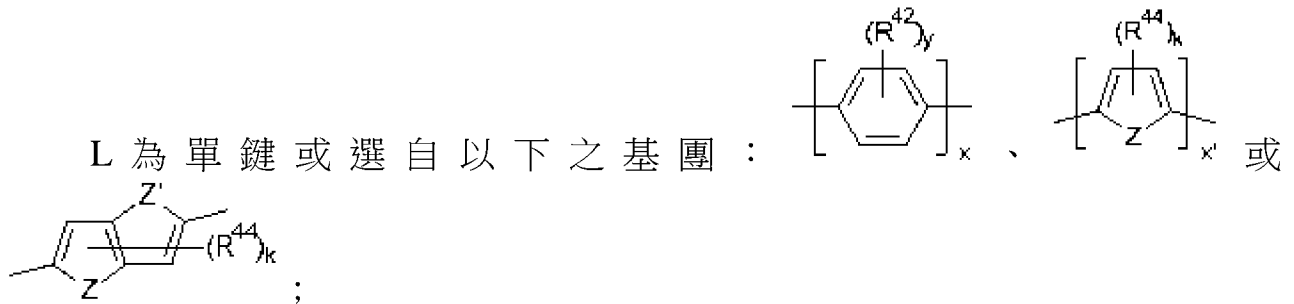
R<sup>14</sup>、R<sup>15</sup>、R<sup>16</sup>、R<sup>17</sup>、R<sup>20</sup>、R<sup>26</sup>、R<sup>34</sup>、R<sup>39</sup>及R<sup>40</sup>彼此獨立地為C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-烷基；經CN取代之C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-烷基；C<sub>5</sub>-C<sub>14</sub>-環烷基，經CN或F取代之C<sub>5</sub>-C<sub>14</sub>-環烷基；苯基，經F、CN、C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-烷基或CF<sub>3</sub>取代之苯基；伸苯基-C<sub>5</sub>-C<sub>14</sub>-環烷基；經F或CN取代之伸苯基-C<sub>5</sub>-C<sub>14</sub>-環烷基；C<sub>5</sub>-C<sub>12</sub>-伸環烷基-苯基；或經C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-烷基、CF<sub>3</sub>、F或CN取代之C<sub>5</sub>-C<sub>12</sub>-伸環烷基-苯基；

R<sup>12</sup>、R<sup>13</sup>、R<sup>18</sup>、R<sup>19</sup>、R<sup>24</sup>、R<sup>25</sup>、R<sup>27</sup>、R<sup>28</sup>、R<sup>29</sup>、R<sup>30</sup>、R<sup>31</sup>及R<sup>32</sup>彼此獨立地為H、C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-烷基；C<sub>5</sub>-C<sub>14</sub>-環烷基；苯基，經C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-烷基取代之

苯基；伸苯基-C<sub>5</sub>-C<sub>14</sub>-環烷基；C<sub>5</sub>-C<sub>12</sub>-伸環烷基-苯基；或經C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-烷基取代之C<sub>5</sub>-C<sub>12</sub>-伸環烷基-苯基；

或R<sup>12</sup>與R<sup>13</sup>、R<sup>18</sup>與R<sup>19</sup>、R<sup>24</sup>與R<sup>25</sup>、R<sup>27</sup>與R<sup>28</sup>、R<sup>29</sup>與R<sup>30</sup>、或R<sup>31</sup>與R<sup>32</sup>一起為C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-伸烷基或經O、S及/或NR<sup>41</sup>間雜之C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-伸烷基；

R<sup>23</sup>、R<sup>33</sup>及R<sup>41</sup>彼此獨立地為H、C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-烷基、C<sub>5</sub>-C<sub>6</sub>-環烷基或苯基；



R<sup>42</sup>及R<sup>44</sup>彼此獨立地且每次出現時選自C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-烷基、CF<sub>3</sub>、C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-烷氧基、F、OH、CN或COOR<sup>45</sup>；

Z及Z'彼此獨立地為NR<sup>46</sup>、O或S；

或兩個相鄰之R<sup>44</sup>基團形成苯并稠合環，該苯并稠合環未經取代或經R<sup>44</sup>取代；

R<sup>45</sup>為CH<sub>3</sub>或C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>；

R<sup>46</sup>為H、C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-烷基、C<sub>5</sub>-C<sub>6</sub>-環烷基或苯基；

m、n、p及q彼此獨立地為0或1，

限制條件為總和m+n ≥ 1；

k、s、t、u、v及y彼此獨立地為0、1或2；

w為0、1、2、3或4；且

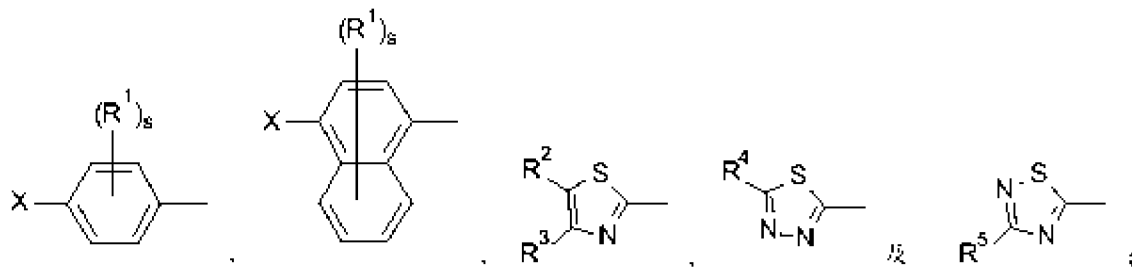
x及x'彼此獨立地為1或2。

【0089】 式(A1)、(A2)或(A3)化合物係較佳的，其中n為0且m為1。

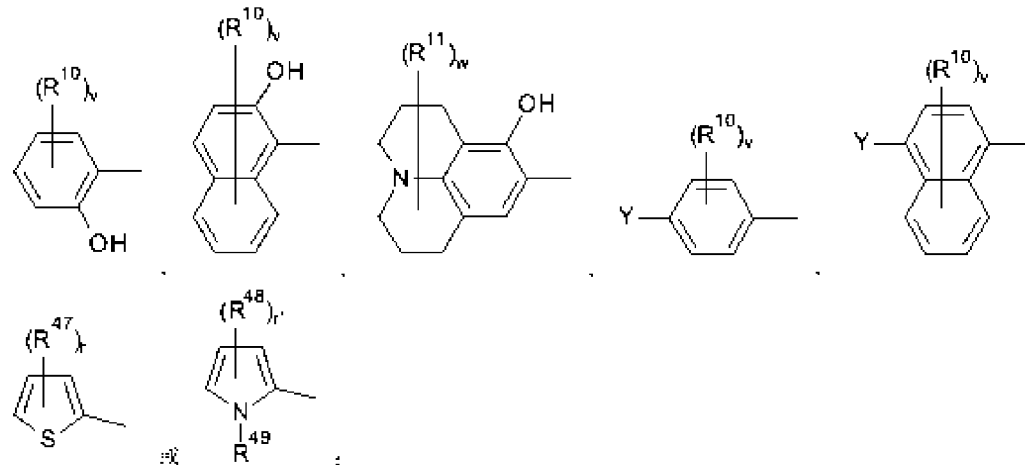
【0090】 基團 $Ar^1$ 、 $Ar^5$ 及 $Ar^{10}$ 可係選自各種芳族或雜芳族基團。較佳地，其係選自具有吸電子官能基之基團。

【0091】 因此，式(A)、(B)化合物或式(A1)、(A2)、(A3)、(B1)、(B2)、(B3)或(B4)化合物係較佳的，其中

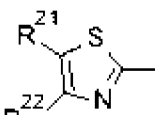
$Ar^1$ 、 $Ar^5$ 及 $Ar^{10}$ 彼此獨立地為選自由以下組成之群之殘基：



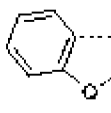
$Ar^4$ 為以下之殘基：



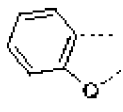
X為 $CF_3$ 、F、CN、 $COOR^{17}$ 、 $CONR^{18}R^{19}$ 、 $SO_2R^{20}$ 或 $R^{21}$ ；



Y為H、 $C_1$ - $C_8$ -烷基； $CF_3$ 、 $NR^{24}R^{25}$ 、F、CN、OH、 $C_1$ - $C_8$ -烷氧基； $C_1$ - $C_8$ -烷硫基； $COOR^{26}$ 、苯基；經 $C_1$ - $C_8$ -烷基、 $C_1$ - $C_8$ -烷氧基、 $C_1$ - $C_8$ -烷硫基、F、CN或 $NR^{27}R^{28}$ 取代之苯基；或 $C_5$ - $C_{14}$ -環烷基；

或Y與一個相鄰H一起形成基團  或含有一或兩個Q之5-至7-員雜環，

Q為 $NR^{33}$ 或O；

該基團  或雜環基未經取代或經CH<sub>3</sub>取代；

R<sup>1</sup>為CH<sub>3</sub>、CF<sub>3</sub>、F或CN；

R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>、R<sup>5</sup>、R<sup>21</sup>及R<sup>22</sup>彼此獨立地且每次出現時選自H、F、CN、COOR<sup>34</sup>、C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-烷基、環己基或苯基；

或R<sup>2</sup>與R<sup>3</sup>一起形成苯并稠合環，該苯并稠合環未經取代或經CH<sub>3</sub>、C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>或CN取代；

R<sup>10</sup>每次出現時係選自C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-烷基、CF<sub>3</sub>、F、C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-烷氧基、OH或CN；

R<sup>11</sup>每次出現時為CH<sub>3</sub>或C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>；

R<sup>14</sup>、R<sup>17</sup>、R<sup>20</sup>、R<sup>26</sup>及R<sup>34</sup>彼此獨立地為C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-烷基、C<sub>5</sub>-C<sub>14</sub>-環烷基；苯基；經C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-烷基取代之苯基；伸苯基-C<sub>5</sub>-C<sub>14</sub>-環烷基；或C<sub>5</sub>-C<sub>12</sub>-伸環烷基-苯基；

R<sup>12</sup>、R<sup>13</sup>、R<sup>18</sup>、R<sup>19</sup>、R<sup>24</sup>、R<sup>25</sup>、R<sup>27</sup>及R<sup>28</sup>彼此獨立地為H、C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-烷基、C<sub>5</sub>-C<sub>14</sub>-環烷基、苯基；伸苯基-C<sub>5</sub>-C<sub>14</sub>-環烷基；或C<sub>5</sub>-C<sub>12</sub>-伸環烷基-苯基；

或R<sup>12</sup>與R<sup>13</sup>、R<sup>18</sup>與R<sup>19</sup>、R<sup>24</sup>與R<sup>25</sup>、或R<sup>27</sup>與R<sup>28</sup>一起為C<sub>5</sub>-C<sub>6</sub>-伸烷基或經O或NR<sup>41</sup>間雜之C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-伸烷基；

R<sup>33</sup>、R<sup>41</sup>及R<sup>49</sup>彼此獨立地為H、C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-烷基、C<sub>5</sub>-C<sub>6</sub>-環烷基或苯基；

R<sup>47</sup>及R<sup>48</sup>彼此獨立地且每次出現時選自C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-烷基、C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-烷氧基、C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-烷硫基、OH、F、CF<sub>3</sub>、NR<sup>12</sup>R<sup>13</sup>、CO<sub>2</sub>R<sup>14</sup>或NO<sub>2</sub>；

或兩個相鄰之R<sup>47</sup>或R<sup>48</sup>基團形成苯并稠合環，該苯并稠合環未經取代或經C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-烷基、C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-烷氧基、C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-烷硫基、OH、F、CF<sub>3</sub>、NR<sup>12</sup>R<sup>13</sup>、CO<sub>2</sub>R<sup>14</sup>或NO<sub>2</sub>取代；

$r$ 及 $r'$ 為0、1或2；

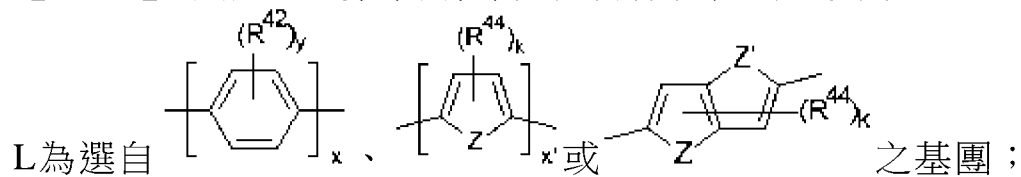
$s$ 為0或1；

$v$ 為0、1或2；且

$w$ 為0、2或4。

【0092】 二價基團L可為直接鍵、伸芳基或伸雜芳基，較佳地伸芳基或伸雜芳基。

【0093】 因此，式(A)或(B)化合物係較佳的，其中



$R^{42}$ 及 $R^{44}$ 彼此獨立地且每次出現時選自C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-烷基、CF<sub>3</sub>、C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-烷氧基、F、OH、CN或COOR<sup>45</sup>；

Z及Z'彼此獨立地為S或NR<sup>46</sup>；

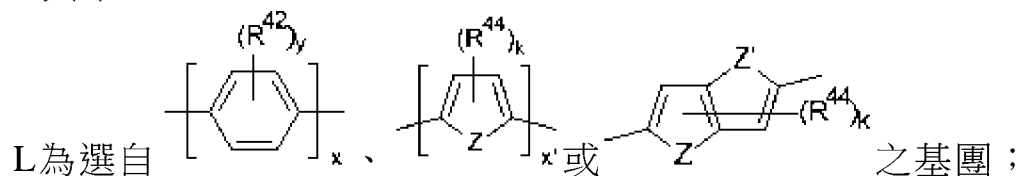
$R^{45}$ 為CH<sub>3</sub>或C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>；

$R^{46}$ 為H或C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-烷基；

$k$ 及 $y$ 彼此獨立地為0、1或2；且

$x$ 及 $x'$ 為1或2。

【0094】 更佳為式(A1)、(A2)、(A3)、(B1)、(B2)、(B3)或(B4)化合物，其中



$R^{42}$ 及 $R^{44}$ 彼此獨立地且每次出現時選自C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-烷基、CF<sub>3</sub>、C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-烷氧基、F、OH、CN或COOR<sup>45</sup>；

Z及Z'為S；

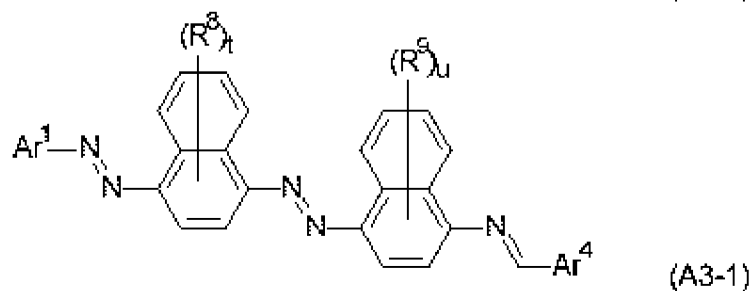
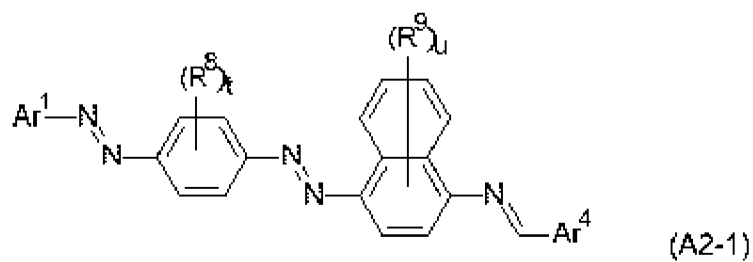
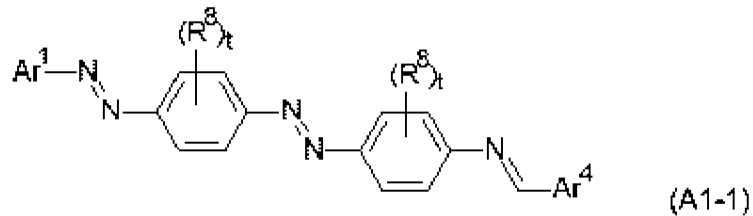
$R^{45}$  為  $CH_3$  或  $C_2H_5$  ；

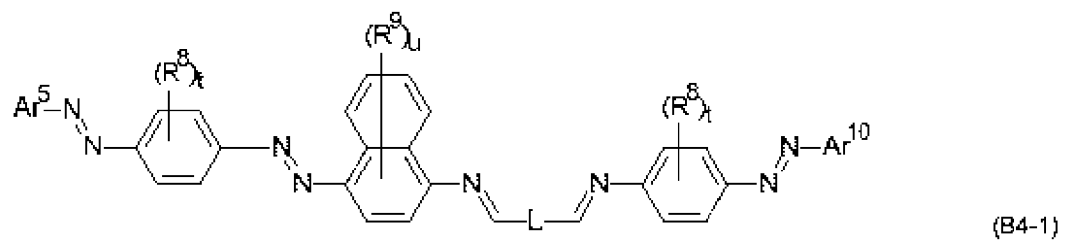
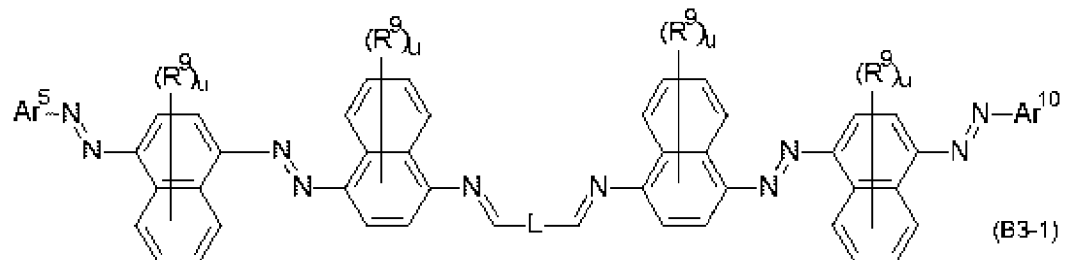
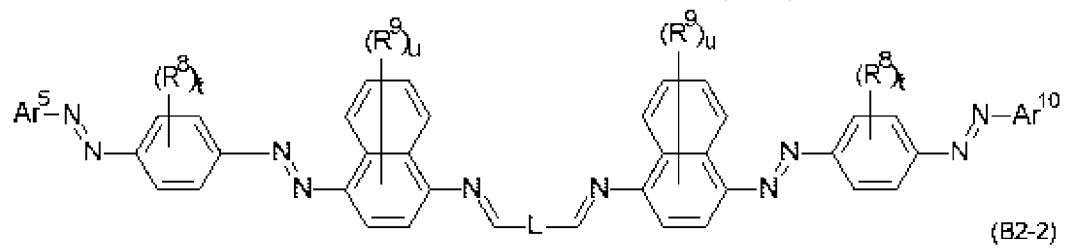
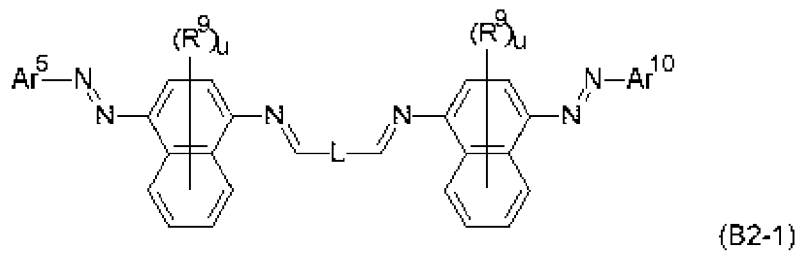
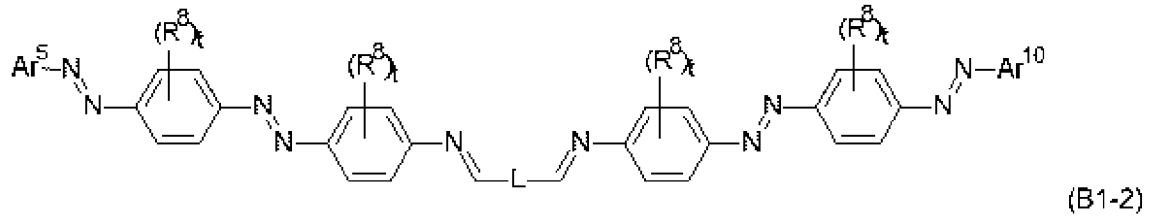
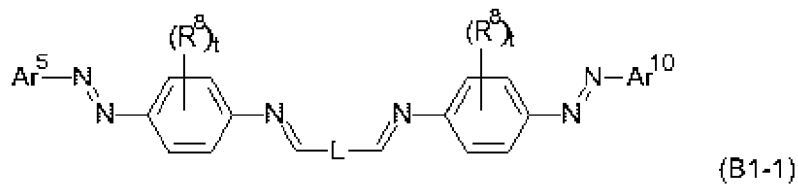
$k$  及  $y$  彼此獨立地為 0、1 或 2 ； 且

$x$  及  $x'$  為 1 或 2 。

【0095】 式(A1)、(A2)或(A3)化合物係較佳的，其中  $n$  為 0 且  $m$  為 1 。

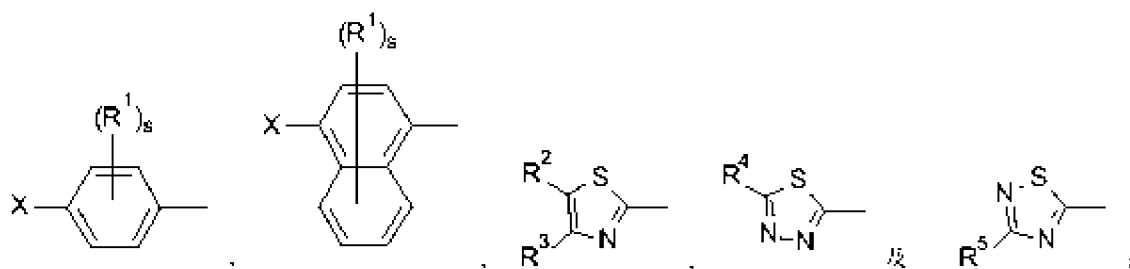
【0096】 因此，較佳之式(A)或(B)化合物為式(A1-1)、(A2-1)、(A3-1)、(B1-1)、(B1-2)、(B2-1)、(B2-2)、(B3-1)或(B4-1)化合物，其具有下式其中之一者：



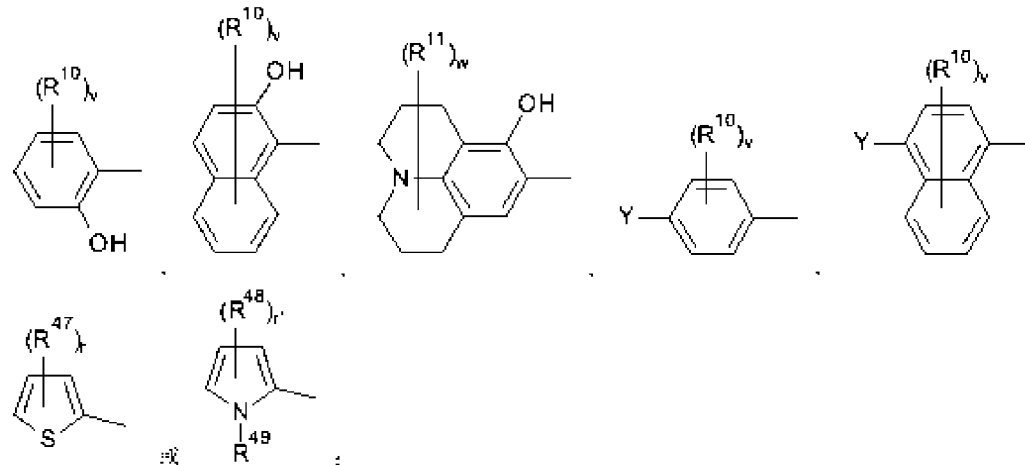


其中

$Ar^1$ 、 $Ar^5$ 及 $Ar^{10}$ 彼此獨立地為選自由以下組成之群之殘基：



Ar<sup>4</sup>為以下之殘基：



X為CF<sub>3</sub>、F、CN、COOR<sup>17</sup>、CONR<sup>18</sup>R<sup>19</sup>、SO<sub>2</sub>R<sup>20</sup>或；

Y為H、C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-烷基；NR<sup>24</sup>R<sup>25</sup>、F、CN、OH、C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-烷氧基；C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-烷硫基；COOR<sup>26</sup>、苯基；經C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-烷基、C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-烷氧基、C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-烷硫基或NR<sup>27</sup>R<sup>28</sup>取代之苯基；或C<sub>5</sub>-C<sub>14</sub>-環烷基；

或Y與一個相鄰H一起形成基團或含有一或兩個Q之5至6-員雜環，

Q為NR<sup>33</sup>或O；

該基團或雜環基未經取代或經CH<sub>3</sub>取代；

R<sup>1</sup>為CH<sub>3</sub>、CF<sub>3</sub>、F或CN；

R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>、R<sup>5</sup>、R<sup>21</sup>及R<sup>22</sup>彼此獨立地且每次出現時選自H、F、CN、CO<sub>2</sub>R<sup>34</sup>、C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-烷基或苯基；

或 $R^2$ 與 $R^3$ 一起形成苯并稠合環，該苯并稠合環未經取代或經 $CH_3$ 、 $C_2H_5$ 或 $CN$ 取代；

$R^8$ 及 $R^9$ 彼此獨立地且每次出現時為 $CH_3$ ；

$R^{10}$ 每次出現時係選自 $C_1$ - $C_8$ -烷基、 $CF_3$ 、 $F$ 、 $C_1$ - $C_8$ -烷氧基、 $OH$ 或 $CN$ ；

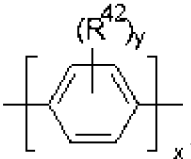
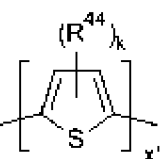
$R^{11}$ 每次出現時為 $CH_3$ 或 $C_2H_5$ ；

$R^{14}$ 、 $R^{17}$ 、 $R^{20}$ 、 $R^{26}$ 及 $R^{34}$ 彼此獨立地為 $C_1$ - $C_5$ -烷基、 $C_6$ - $C_{12}$ -環烷基、苯基、經 $C_1$ - $C_5$ -烷基取代之苯基；伸苯基- $C_6$ - $C_{12}$ -環烷基；或 $C_6$ - $C_{12}$ -伸環烷基-苯基；

$R^{12}$ 、 $R^{13}$ 、 $R^{18}$ 、 $R^{19}$ 、 $R^{24}$ 、 $R^{25}$ 、 $R^{27}$ 及 $R^{28}$ 彼此獨立地為 $H$ 、 $C_1$ - $C_8$ -烷基、 $C_5$ - $C_{14}$ -環烷基、苯基；伸苯基- $C_6$ - $C_{12}$ -環烷基；或 $C_6$ - $C_{12}$ -伸環烷基-苯基；

或 $R^{12}$ 與 $R^{13}$ 、 $R^{18}$ 與 $R^{19}$ 、 $R^{24}$ 與 $R^{25}$ 、或 $R^{27}$ 與 $R^{28}$ 一起為 $C_5$ - $C_6$ -伸烷基或經 $O$ 或 $NR^{41}$ 間雜之 $C_3$ - $C_6$ -伸烷基；

$R^{33}$ 、 $R^{41}$ 及 $R^{49}$ 彼此獨立地為 $H$ 、 $C_1$ - $C_4$ -烷基、 $C_5$ - $C_6$ -環烷基或苯基；

L為選自  或  之基團；

$R^{42}$ 及 $R^{44}$ 彼此獨立地且每次出現時選自 $CH_3$ 或 $OCH_3$ ；

$R^{47}$ 及 $R^{48}$ 彼此獨立地且每次出現時選自 $C_1$ - $C_6$ -烷基、 $C_1$ - $C_6$ -烷氧基、 $NR^{12}R^{13}$ 、 $CO_2R^{14}$ 或 $NO_2$ ；

$k$ 、 $t$ 、 $v$ 及 $y$ 彼此獨立地為0、1或2；

$x$ 及 $x'$ 為1；

$r$ 、 $r'$ 、 $s$ 及 $u$ 彼此獨立地為0或1；且

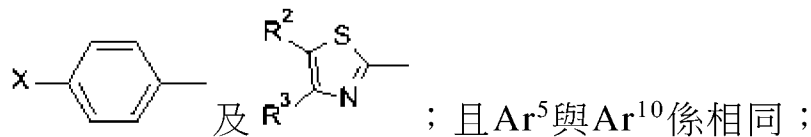
w為0、2或4。

【0097】 特定言之，式(A)或(B)化合物，較佳地式(A1)、(A2)、(A3)、(B1)、(B2)、(B3)或(B4)化合物，更佳地式(A1-1)、(A2-1)、(A3-1)、(B1-1)、(B1-2)、(B2-1)、(B2-2)、(B3-1)或(B4-1)化合物包含經對位取代之芳基或噻唑基作為Ar<sup>1</sup>、Ar<sup>5</sup>及Ar<sup>10</sup>。

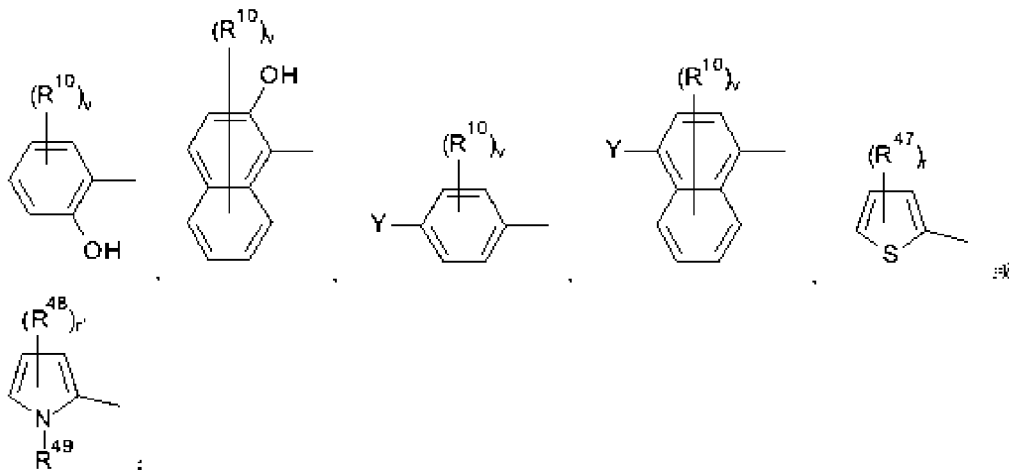
【0098】 尤佳為式(B1-1)、(B1-2)、(B2-1)、(B2-2)或(B3-1)化合物，其中Ar<sup>5</sup>與Ar<sup>10</sup>係相同。

【0099】 因此，式(A1-1)、(A2-1)、(A3-1)、(B1-1)、(B1-2)、(B2-1)、(B2-2)、(B3-1)或(B4-1)化合物係更佳，其中

Ar<sup>1</sup>、Ar<sup>5</sup>及Ar<sup>10</sup>彼此獨立地為選自由以下組成之群之殘基：



Ar<sup>4</sup>為以下之殘基：



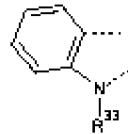
X為CF<sub>3</sub>、F、CN或COOR<sup>17</sup>；

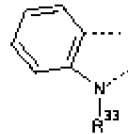
R<sup>2</sup>及R<sup>3</sup>彼此獨立地為H、F、C<sub>1</sub>-C<sub>7</sub>-烷基或CF<sub>3</sub>；

或R<sup>2</sup>與R<sup>3</sup>一起形成苯并稠合環，該苯并稠合環未經取代或經CH<sub>3</sub>、C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>或CN取代；

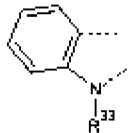
$R^{10}$  為  $C_1-C_7$ -烷基、 $CF_3$ 、 $F$ 、 $Cl$ 、 $Br$ 、 $C_1-C_6$ -烷氧基、 $OH$  或  $CN$ ；

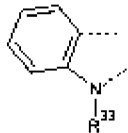
$Y$  為  $H$ 、 $C_1-C_7$ -烷基；經  $OH$  或  $NH_2$  取代之  $C_1-C_7$ -烷基； $NR^{24}R^{25}$ 、 $F$ 、 $CN$ 、 $OH$ 、 $C_1-C_6$ -烷氧基； $COOR^{26}$ 、苯基；經  $C_1-C_7$ -烷基、 $C_1-C_6$ -烷氧基或  $NR^{27}R^{28}$  取代之苯基；或  $C_5-C_6$ -環烷基；



或  $Y$  與一個相鄰  $H$  一起形成基團  或含有一或兩個  $Q$  之 5 至 6-員雜環，

$Q$  為  $NR^{33}$  或  $O$ ；



該基團  或雜環未經取代或經  $CH_3$  取代；



$R^{14}$ 、 $R^{17}$  及  $R^{26}$  彼此獨立地為  $C_1-C_5$ -烷基； $C_6-C_{12}$ -環烷基；苯基，經  $C_1-C_5$ -烷基取代之苯基；伸苯基- $C_6-C_{12}$ -環烷基或  $C_6-C_{12}$ -伸環烷基-苯基；

$R^{12}$ 、 $R^{13}$ 、 $R^{24}$ 、 $R^{25}$ 、 $R^{27}$  及  $R^{28}$  彼此獨立地為  $H$  或  $C_1-C_5$ -烷基；

或  $R^{12}$  與  $R^{13}$ 、 $R^{24}$  與  $R^{25}$ 、或  $R^{27}$  與  $R^{28}$  一起為  $C_5-C_6$ -伸烷基或經  $O$  或  $NR^{41}$  間雜之  $C_5-C_6$ -伸烷基；

$R^{33}$ 、 $R^{41}$  及  $R^{49}$  彼此獨立地為  $H$  或  $C_1-C_4$ -烷基；

$R^{47}$  及  $R^{48}$  彼此獨立地且每次出現時選自  $C_1-C_6$ -烷基、 $C_1-C_6$ -烷氧基、 $NR^{12}R^{13}$ 、 $CO_2R^{14}$  或  $NO_2$ ；

$L$  為選自  或  之基團；

$v$  為 0、1 或 2；且

$r$  及  $r'$  為 0 或 1。

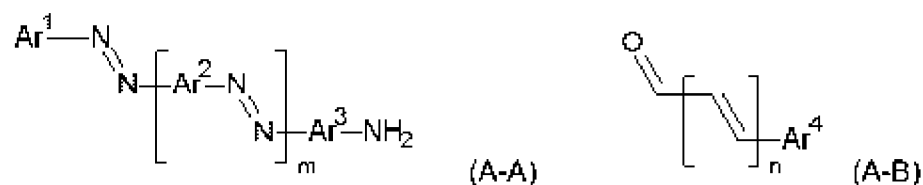
**【0100】** 根據本發明之式(A)及(B)化合物可藉由使經胺基取代之偶氮化合物與醛縮合來製備，及若所需，則以類似於已知方法，尤其偶氮染

料化學領域中之已知方法進一步純化。

【0101】 因此，於另一態樣中，本發明係關於一種製備如上文任何態樣中所定義之式(A)或(B)化合物之方法，

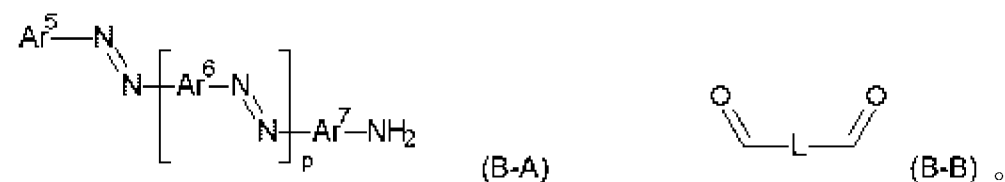
-在式(A)化合物之情況下-

藉由使式(A-A)之經胺基取代之偶氮化合物與式(A-B)之醛縮合：



-在式(B)化合物之情況下-

藉由使式(B-A)之經胺基取代之偶氮化合物與式(B-B)之二醛縮合：



【0102】 化合物(A-A)、(A-B)、(B-A)及(B-B)中之殘基及符號已於以上化合物(A)及(B)之定義中描述。

【0103】 適宜縮合條件係此項技術中已知，例如述於如Enamines - Synthesis, Structures and Reactions, publ. A.G. Cook, Marcel Dekker, New-York (1969)或P.W. Hickmott, Tetrahedron 38, 1975-2050; 3363-3446 (1982)之參考文本中。

【0104】 通常，使等莫耳量之式(A-A)及式(A-B)化合物在升高之溫度下，視情況在酸性催化下，於溶劑中反應以形成式(A)化合物。(A-B)之量可自等莫耳至過量變化以確保完全反應。式(B)化合物通常藉由使一當量之式(B-B)之二醛與兩當量之式(B-A)化合物反應來製備。

【0105】 溫度可係於40至180°C之範圍內，較佳地在70至160°C下。

適宜溶劑可為醇(如乙醇、正丙醇或丁醇)、允許共沸蒸餾水之溶劑(如甲苯、鄰二氯苯或二甲苯)或極性非質子溶劑(如N,N-二甲基甲醯胺)。適宜觸媒之實例為乙酸、對甲苯磺酸、甲磺酸或甲酸。在反應期間形成之水通常藉由水分離器，使用吸水劑(如適宜分子篩)或藉由共沸蒸餾消除。

**【0106】** 偶氮化合物(A-A)及(B-A)係市售及/或可如US 4,565,424 (參見例如第9至10欄)或WO 2011/157614 A1之實例部分中所述製備。此外，其可根據A.V. Ivashchenko之「Dichroic Dyes for Liquid Crystal Display」，CRC出版，1994中所述之方法製備。

**【0107】** 醛(A-B)及(B-B)係市售或如此項技術中已知製備。

**【0108】** 因此獲得之式(A)及(B)化合物可藉由熟習此項技術者已知之習知方法分離及純化。

**【0109】** 本發明之式(A)及(B)化合物之特徵在於高的二色性比率。較佳地，在室溫(即，25°C)下量測之式(A)或(B)之偶氮-甲亞胺染料於液晶材料MLC2132中之二色性比率(平行消光/垂直消光)係 $\geq 7.5$ ，較佳地 $\geq 8$ ，更佳地 $\geq 10$ ，其作為2%溶液(重量%)含於向列型液晶混合物MLC2132中之5  $\mu\text{m}$ 單元間隙之薄膜單元中，該液晶混合物MLC2132可自KGaA，德國購得。

**【0110】** 式(A)及(B)化合物進一步之特徵在於，於液晶材料中之良好溶解度。式(A)及(B)化合物於標準液晶混合物，例如於MLC2132中之溶解度(在室溫(即，25°C)下)較佳地為 $\geq 0.1$ 重量%，更佳地 $\geq 0.2$ 重量%，最佳地 $\geq 0.3$ 重量%，基於該液晶混合物之總量計。兩種或更多種式(A)及(B)化合物之混合物於液晶材料中可具有更高溶解度。

**【0111】** 式(A)或(B)化合物可用作單一二色性染料。

【0112】 式(A)或(B)化合物亦可用作包含式(A)及/或(B)化合物中之至少一者之混合物。因此，二色性染料混合物可包含至少一種式(A)化合物或可包含至少一種式(B)化合物或可包含至少一種式(A)化合物及至少一種式(B)化合物。

【0113】 視情況，該二色性染料混合物可包含其他二色性染料，其不同於式(A)或(B)化合物。

【0114】 因此，於另一態樣中，本發明係關於一種二色性染料混合物，其包含如本文任何態樣中所定義之一或多種式(A)或(B)化合物，及視情況可選之一或多種其他二色性染料。

【0115】 該二色性染料混合物通常含有一或多種式(A)及/或(B)化合物，較佳地1、2、3、4或5種式(A)及/或(B)化合物。該二色性染料混合物亦可含有不同於式(A)或(B)化合物之一或多種其他二色性染料，較佳地1、2、3、4或5種其他二色性染料。

【0116】 一般而言，二色性染料混合物係用於達成特定顏色。其他二色性染料可係選自任何已知二色性染料，例如二色性偶氮染料、二色性蔥醌染料、或不同於式(A)或(B)化合物之二色性甲亞胺染料。

【0117】 二色性染料混合物為特定色調之二色性染料混合物或黑色二色性染料混合物。

【0118】 較佳地，二色性染料混合物為特定色調之二色性染料混合物。

【0119】 或者，較佳地，二色性染料混合物為黑色二色性染料混合物。通常，需要至少兩種或三種染料以達成所需黑色，例如，藉由將黃色、藍色及紅色染料混合或將紫紅色、青色及黃色染料混合或將藍紫色、

藍綠色及橙色染料混合。例如，黑色二色性染料混合物可包含具有400至500 nm之最大吸收之黃色染料，具有500至580 nm之最大吸收之紫紅色染料及具有580至700 nm之最大吸收之青色染料。

**【0120】** 特定言之，該染料混合物包含式(A)及/或(B)化合物及藍色二色性染料，例如偶氮染料或蒽醌染料，較佳地偶氮染料。發現此二色性染料混合物可相較於基於偶氮染料之二色性染料混合物具有更佳光穩定性。

**【0121】** 一般而言，將式(A)或(B)化合物或二色性染料混合物與液晶材料(LC材料)混合，形成液晶組合物。

**【0122】** 通常，式(A)或(B)化合物或二色性染料混合物通常於LC材料中可溶，按照已知技術，諸如於溶劑，尤其具有高蒸氣壓力之溶劑(諸如低碳數烷基醚、烴或鹵代烴(諸如二氯甲烷))中形成一或多種染料之預溶液，將該預溶液與LC材料混合及在減壓及/或加熱下移除溶劑。一般而言，該LC材料係市售。染料於液晶材料中之應用、液晶材料之類型、液晶單元之組裝及測試方法為此項技術中已知。一些述於例如US-4565424(參見例如第13至18欄)中。

**【0123】** 式(A)及/或(B)化合物或本發明二色性染料混合物可以0.01至10重量%，較佳地0.05至7重量%，更佳地0.1至5重量%之量存在於液晶組合物中。

**【0124】** 因此，於另一態樣中，本發明係關於一種液晶組合物，其包含液晶材料及至少一種如本文任何態樣中所定義之式(A)及/或(B)化合物，或如上文任何態樣中所定義之二色性染料混合物。

**【0125】** 本發明液晶組合物中之LC材料通常包含單一化合物或複數

種不同化合物。

【0126】 通常，本發明液晶組合物之LC材料包含以具有伸長形狀之分子之形式之至少一種化合物，其於一個空間方向較兩個其他空間方向顯著更長。

【0127】 更佳地，本發明液晶組合物包含LC材料，該LC材料包含至少一種含有基於1,4-伸苯基及/或1,4-伸環己基之結構元件之化合物，較佳地2至20種化合物，更佳地2至18種，更佳地2、3、4、5、6、7、8、9、10、11、12、13、14、15或16種含有基於1,4-伸苯基及/或1,4-伸環己基之結構元件之化合物。

【0128】 可用作液晶組合物之LC材料之適宜化合物為此項技術中已知。適宜LC材料述於例如EP 1352943 A1、EP 3048159 A1或EP 2725083 A2中。其他適宜的為例如購自Merck KgaA，德國之以商標licristal®或licrivision®之液晶混合物。

【0129】 本發明之液晶組合物包含至少一種如上文任何態樣中所定義之式(A)或(B)化合物，及液晶材料。除了上述化合物外，於液晶組合物中可存在其他化合物，例如，溶劑、對掌性摻雜物、表面活性劑、穩定劑，如抗真菌或抗細菌劑或滅菌劑、抗收縮劑、非液晶可聚合單體、非液晶黏合劑聚合物、可聚合LC染料單體、光引發劑、UV光吸收劑或自由基清除劑。

【0130】 取決於最終用途，熟習此項技術者可選擇適宜LC材料。已知各種相，如近層列相或向列相以提供各向異性效應。

【0131】 本發明之式(A)及(B)化合物、二色性染料混合物或液晶組合物可用於各種應用，例如，作為客體-主體LC應用介質之客體，形成光

吸收各向異性元件。

【0132】 因此，於另一態樣中，本發明係關於一種光吸收各向異性元件，其包含如本文任何態樣中所定義之式(A)或(B)化合物，或如本文任何態樣中所定義之二色性染料混合物，或如本文任何態樣中所定義之液晶組合物。

【0133】 本文中所用之術語「光吸收各向異性元件」為含二色性染料之偏振元件，其在厚度方向之選自總共三個方向之任意兩個方向及該二色性染料層之內表面之任意兩個正交方向具有電磁性方面之各向異性。電磁性之實例包括光學性質(諸如吸收及反射)及電學性質(諸如阻抗及電容)。

【0134】 製造本發明之光吸收各向異性元件之方法通常包括

a)將本發明之式(A)或(B)化合物或二色性染料混合物溶解於LC材料中以形成包含LC組合物之液晶層的步驟，及

b)提供用於式(A)或(B)化合物或二色性染料混合物於該層中配向之裝置之步驟。

【0135】 例如，配向步驟可藉由電場或藉助定向層藉由拉伸、摩擦或暴露於偏振光中進行。

【0136】 因此，式(A)或(B)化合物或二色性染料混合物或液晶組合物可用於應用中，其中將式(A)或(B)化合物或二色性染料混合物固定於聚合物基質中，該聚合物基質通常由可聚合LC材料形成；或用於應用中，其為包含式(A)或(B)化合物或二色性染料混合物及LC材料之可切換光學裝置。

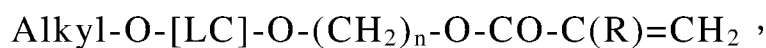
【0137】 於第一種情況中，式(A)或(B)化合物或二色性染料混合物

可用作用於靜電各向異性膜之光吸收各向異性元件之部分，該等膜通常基於具有各種應用之可聚合液晶材料。實例為拉伸聚合物膜、可塗佈偏振器、阻滯器膜、安全特徵(例如於鈔票、信用卡或身份證中)或用於商標保護之特徵及類似者。

**【0138】** 拉伸聚合物膜為其中該等聚合物全部以相同方向配向之膜。

**【0139】** 可塗佈偏振器為例如用於液晶顯示器(LCD)或有機發光二極體(OLED)之單元內偏振器或偏振膜。

**【0140】** 此等膜通常藉由使用可聚合LC材料而形成，例如在一端或兩端含有一或兩個烷基(氧基)丙烯酸酯基團之LC分子，諸如下式之化合物：



其中[LC]表示分子之液晶原部分，Alkyl為烷基，例如1至12個碳原子之烷基，R為H或甲基，n為1至12之整數。

**【0141】** 因此，於另一態樣中，本發明係關於一種光學各向異性膜，其包含如本文任何態樣中所定義之式(A)或(B)化合物，或如本文任何態樣中所定義之二色性染料混合物，或如本文任何態樣中所定義之液晶組合物。

**【0142】** 於一較佳態樣中，本發明係關於光學各向異性膜，該光學各向異性膜為拉伸聚合物膜、可塗佈偏振器、阻滯器膜、安全特徵或用於商標保護之特徵。

**【0143】** 或者，式(A)或(B)化合物或二色性染料混合物或液晶組合物可用於可切換光學裝置。

【0144】 因此，於另一態樣中，本發明係關於一種可切換光學裝置，其包含如本文任何態樣中所定義之式(A)或(B)化合物，或如本文任何態樣中所定義之二色性染料混合物，或如本文任何態樣中所定義之液晶組合物。較佳地，本發明係關於一種可切換光學裝置，其包含如本文任何態樣中所定義之式(A)或(B)化合物，或如本文任何態樣中所定義之二色性染料混合物。

【0145】 可切換光學裝置可為例如聚合物分散之液晶(PDLC)系統、逆向PDLC系統、聚合物網路液晶(PNLC)系統及類似者。可切換光學裝置亦可為智慧窗戶之光快門、透射顯示器或反射顯示器，較佳地使用黑色二色性染料混合物。可切換光學裝置亦可為用於裝飾之光快門、透射顯示器或反射顯示器，較佳地使用單一二色性染料或彩色二色性染料混合物。如本文中所用之彩色二色性染料混合物非黑色二色性染料混合物。反射顯示器可用於電子貨架標籤中。

【0146】 各自含有式(A)或(B)化合物之液晶組合物通常存在於可切換光學裝置之可切換層中。該液晶組合物可以純淨形式或以聚合物分散之液晶層之形式存在。

【0147】 用於分散根據本發明之液晶混合物之適宜聚合物為熟習此項技術者已知，例如，聚丙烯酸酯、聚甲基丙烯酸酯及相關共聚物，或聚胺基甲酸酯。

【0148】 可切換光學裝置之適宜結構為此項技術中已知，例如TN(扭轉向列型)可切換元件(例如，述於DE 3022818 A1中)、STN(超扭轉向列型)可切換元件(例如，述於EP 0260450 A1中)及VA(垂直配向之)可切換元件。

【0149】可切換光學裝置之其他適宜結構為液晶-聚合物複合體，如例如藉由M. Schadt等人，*Jpn. J. Appl. Phys.*, 34, 1995，第3240至3249頁或藉由Paul S. Drzaic, *Pure & Applied Chem.*, 68(7), 1996，第1435至1440頁所述之PDLC (聚合物分散之液晶)系統或逆向PDLC系統，或如例如藉由J. Sun、S.-T. Wu, *Polym. Phys.*, 52 (3), 2014，第183至192頁所述之PNLC (聚合物網路液晶)系統。

【0150】可切換光學裝置可用於/用作窗戶(智慧窗戶)，例如於建築玻璃或天窗中，於顯示器中，可切換光學元件或具有可變透射之鏡子中。

【0151】於較佳實施例中，智能窗戶應可自透明切換至黑色或灰色及反之亦然。因此，將具有不同吸收帶之二色性染料混合以達成幾乎全光譜之可見光或大部分太陽光之吸收。

【0152】此等智慧窗戶可用於若干應用中，例如於建築、傢俱、汽車、火車、飛機及輪船中，以及於建築物正面、天窗、玻璃屋頂、樓梯踏板、玻璃橋、頂蓬、欄桿、汽車玻璃及火車玻璃、眼科透鏡、太陽鏡、運動眼鏡或3D-眼鏡中。

【0153】因此，於一較佳態樣中，本發明係關於一種可切換光學裝置，該可切換光學裝置為聚合物分散之液晶系統、逆向聚合物分散之液晶系統、聚合物網路液晶系統、智慧窗戶之光快門、透射顯示器、反射顯示器或用於裝飾之光快門。

【0154】式(A)或(B)化合物為基於偶氮-甲亞胺結構之二色性染料。其特徵在於足夠高的二色性比率以及於液晶組合物中之高的相容性，例如，高的溶解度及良好持久性，尤其高的耐曬牢度。其顯示極寬吸收光譜及高消光，從而導致需要更少量二色性染料。

【0155】此外，式(A)及(B)之偶氮-甲亞胺染料之特徵在於高純度、高的光穩定性及電阻率。其藉由使用醛作為結構單元(building block)輕易獲得，該等結構單元不需要偶氮單元。

【0156】含有本發明之二色性染料混合物之LC組合物，較佳地含有其他藍色二色性染料之黑色二色性染料混合物顯示良好持久性，如高的光穩定性。

【0157】因此，二色性染料極佳適用於光吸收各向異性元件之應用以及適用於智慧窗戶。

【0158】如上文中所提及之針對式(A)或(B)化合物給定之定義及較佳者適用於任何組合中以及適用於本發明之其他態樣之任何組合中。

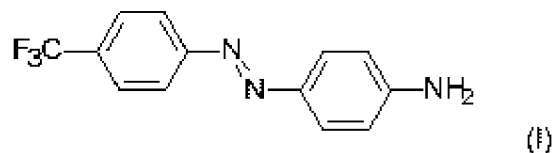
【0159】現將參考下列實例更詳細解釋本發明。此等實例不應解釋為限制。除非另有指定，否則「%」總是為重量% (wt%)。

#### 【0160】

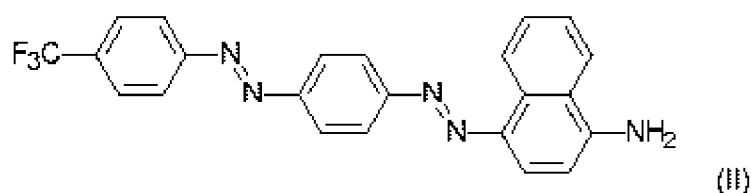
##### 實例

使用下列偶氮前驅體製備實例1至35。

【0161】式(I)之偶氮前驅體I：根據WO 2011/157614 A1之實例6a製備。

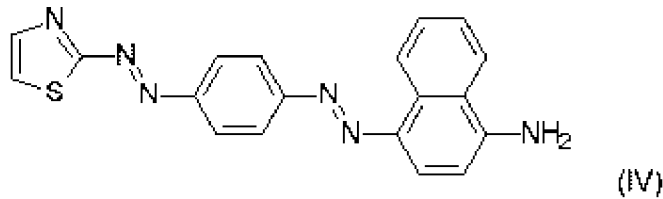


【0162】式(II)之偶氮前驅體II：根據WO 2011/157614 A1之實例6b製備



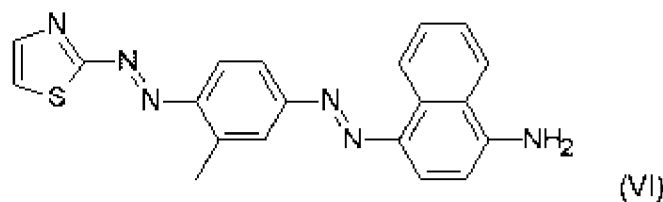
【0163】 式(IV)之偶氮前驅體IV：根據WO 2011/157614 A1之實例

4a製備



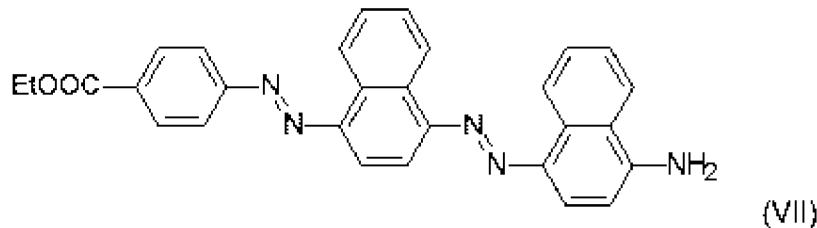
【0164】 式(VI)之偶氮前驅體VI：根據WO 2011/157614 A1之實例

3a製備



【0165】 式(VII)之偶氮前驅體VII：根據WO 2011/157614 A1之實

例9a製備

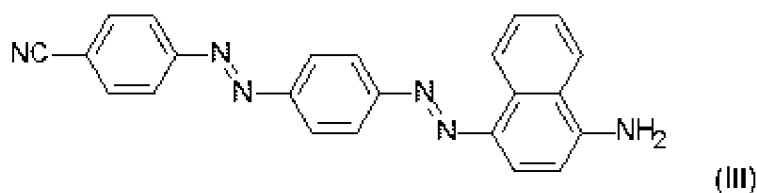


【0166】

合成實例1：偶氮前驅體III

將 1.1 g (5 mmol) 4-[(E)-(4-胺基苯基)偶氮]苄腈(如 Macromol. Chem. Phys. 2007, 第208頁中所述製備)溶解於25 ml N-甲基吡咯啉酮(NMP)中。將溶液冷卻至5至10°C, 接著逐滴添加1.54 g (48 mmol)亞硝酸基硫酸(40%)。將所得二偶氮溶液在10°C下攪拌1小時。將0.71 g (5 mmol) 1-萘胺溶解於25 ml甲醇中及冷卻至5°C, 接著以一份式添加二偶氮溶液。將所得混合物在5°C下攪拌1小時。於1小時後, 添加1.3 ml之1N氫氧化鈉溶液。將獲得之式(III)之暗紫色沉澱過濾掉並用水及甲醇洗滌。產

率1.35 g (72 %)。

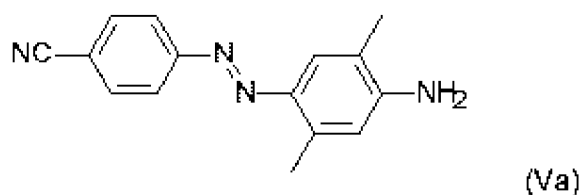


### 【0167】

#### 合成實例2：偶氮前驅體V

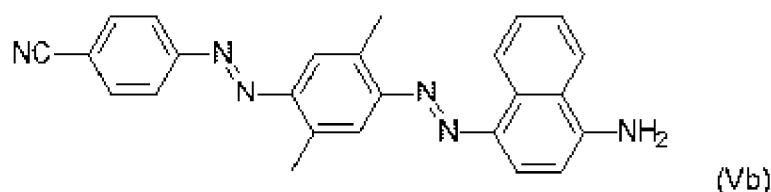
a)將36.0 g 4-胺基苄腈(0.30 mol)溶解於150 ml甲醇中，接著添加450 ml之2N HCl。將黃色溶液冷卻至5°C，接著在攪拌下在38分鐘期間緩慢添加76 ml之4N亞硝酸鈉水溶液。將所得懸浮液在5°C下攪拌3小時及然後緩慢添加至含於250 ml異丙醇中之36.4 g (0.30 mol) 2,5-二甲基苯胺之冷卻(5°C)溶液中，同時添加350 ml異丙醇。將所得混合物在緩慢上升溫度(5°C上至室溫(RT))下攪拌過夜。將紅紫色懸浮液過濾，將殘餘物分散於800 ml水中，及添加氫氧化鈉溶液(30%)直至pH上升至8至9。將混合物過濾，及將濾餅乾燥(50°C/200毫巴)以獲得式(Va)之橙色固體產物。產率58g (77%)。

### 【0168】



b)將30.5 g (0.12 mol)之步驟 a)之產物溶解於300 ml NMP中，將所得紅色溶液冷卻至-2°C，接著在-2°C下於25分鐘內添加38 g亞硝醯基硫酸及再攪拌90分鐘。在15分鐘期間將所得紅橙色懸浮液添加至含於100 ml NMP中之17 g (0.12 mol) 1-萘胺的經冷卻(5°C)溶液及100 ml之2N HCl中。將所得懸浮液藉由添加另外250 ml NMP稀釋及在緩慢上升溫度(5°C

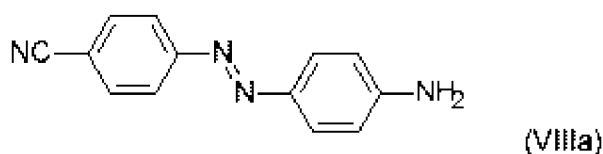
至室溫)下攪拌過夜。添加600 g冰，於攪拌1小時後，過濾掉沉澱，接著用濃鹽水洗滌。將殘餘物分散於1500 ml水中，將pH用30% NaOH水溶液調整至9至9.5。過濾沉澱及乾燥以獲得式(Vb)之偶氮前驅體V之暗紫色固體。產率28 g (58%)。



### 【0169】

#### 合成實例3：偶氮前驅體VIII

a)將12.0 g 4-胺基-氰基-苯(0.1 mol)分散於300 ml之1N HCl中及冷卻至5°C，接著在26分鐘期間緩慢添加26 ml之4N亞硝酸鈉水溶液，同時攪拌。將亮黃色分散液在5°C下攪拌2小時，藉由添加胺基磺酸破壞過量亞硝酸鹽。在5°C下在攪拌10分鐘下，將所得溶液緩慢添加至21.5 g 苯胺基-甲磺酸鹽(0.1 mol)含於水之溶液及25 g碳酸氫鈉中。將所得橙色懸浮液在5°C下攪拌2小時，在室溫下攪拌17小時及然後過濾。將沉澱分散於70°C下之1 L水中，接著添加100 ml之30% NaOH水溶液，同時將溫度上升至80°C。於30分鐘後，將懸浮液冷卻至40°C，過濾及將沉澱用水洗滌及乾燥(200毫巴/50°C)，以獲得式(VIIIa)之橙色產物。產率17.1 g (77%)。



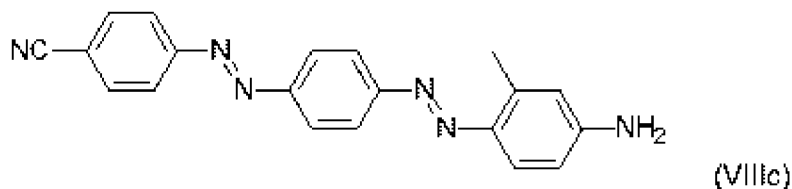
### 【0170】

b)將10.3 g式(VIIIa)化合物(46 mmol)溶解於270 ml四氫呋喃(THF)中。將橙色溶液冷卻至5°C，接著添加10 ml之50%四氟硼酸水溶液及8.5

ml第三丁基亞硝酸鹽(於1分鐘內)及在10至15°C下攪拌2小時。將所得懸浮液過濾，及將藍紫色殘餘物各用100 ml四丁基甲基醚洗滌兩次，以獲得對應四氟硼酸重氮鎊。

### 【0171】

c)將12.5 g乙酸鈉三水合物(92 mmol)及3.7 g間甲苯胺(35 mmol)溶解於150 ml甲醇中及冷卻至5°C。添加7.77 g (35 mmol, 1 eq)之步驟b)之產物，及將所得懸浮液在5°C下攪拌3小時。將懸浮液過濾，及將殘餘物用甲醇/水(1:1)洗滌及乾燥，以獲得7.6 g式(VIIIc)之偶氮前驅體VIII之棕色固體。



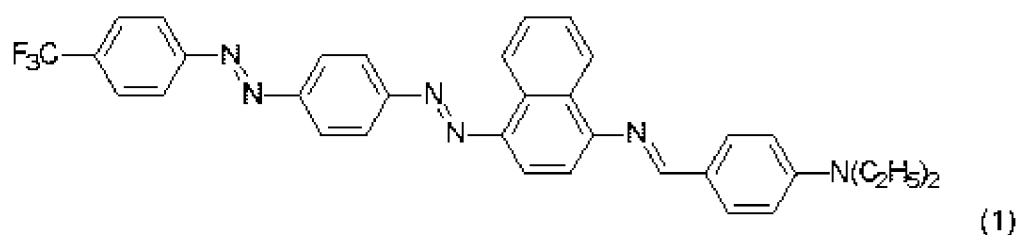
### 【0172】

#### 實例1

將4.19 g (10 mmol)偶氮前驅體II懸浮於29.7 ml正丙醇及2.1 ml乙酸之混合物中，接著添加5.32 g二乙胺基-苯甲醛(30 mmol)及13.34 g活性分子篩(Aldrich UOP 8-12型篩網，4Å)。將混合物回流48小時及然後冷卻至室溫。過濾掉固體及用10 ml正丙醇洗滌。將殘餘物懸浮於THF中以溶解產物，過濾掉固體及用THF洗滌。將濾液蒸發，於乾燥後獲得式(1)之暗紅色固體。產率1.15 g (20%)。

$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 1.28 (t,  $\text{CH}_3$ , 6H), 3.50 (q,  $\text{CH}_2$ , 4H), 6.79 (d, Ar-H, 2H), 7.16 (d, 芳基-H, 1H), 7.63 (m, 芳基-H, 2H), 7.74 (m, 芳基-H, 2H), 7.88 (dd, 芳基-H, 4H), 8.04 (d, 芳基-H, 1H), 8.09 (d, 芳基-H, 2H), 8.20 (m, 芳基-H, 4H), 8.45 (s,  $\text{N}=\underline{\text{C}}\text{H}$ , 1H),

8.51 (d, 芳基-H, 1H), 9.06 (d, 芳基-H, 1H)。

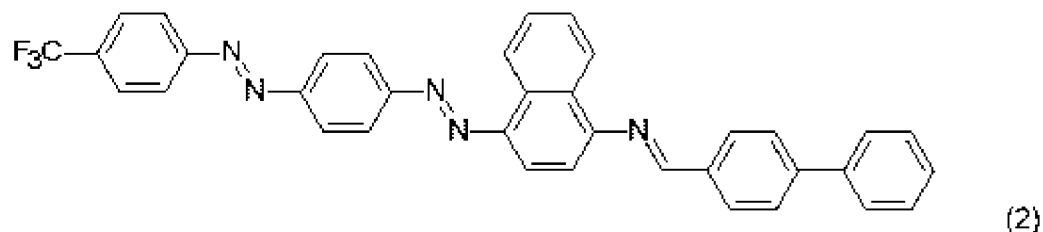


### 【0173】

#### 實例2

將2.21 g (5 mmol)偶氮前驅體II懸浮於15.6 ml正丙醇及1.1 ml乙酸之混合物中，接著添加2.82 g 4-聯苯乙醛(10 mmol)及7.02 g活性分子篩(4Å)。將混合物回流24小時及然後冷卻至室溫。過濾掉固體及用正丙醇洗滌。將殘餘物懸浮於THF中以溶解產物，過濾掉固體及用THF洗滌。將濾液蒸發，於乾燥產物(50°C, 200毫巴)後獲得式(2)之橙色固體。產率1.60 g (55%)。

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 7.21 (d, 芳基-H, 1H), 7.42-7.47 (m, 芳基-H, 1H), 7.53 (m, 芳基-H, 2H), 7.65-7.78 (m, 芳基-H, 4H), 7.83 (t, 芳基-H, 4H), 8.4 (d, 芳基-H, 1H), 8.10 (dd, 芳基-H, 2H), 8.15-8.26 (m, 芳基-H, 6H), 8.48 (d, 芳基-H, 1H), 8.67 (s, CH=N, 1H), 9.08 (d, 芳基-H, 1H)。



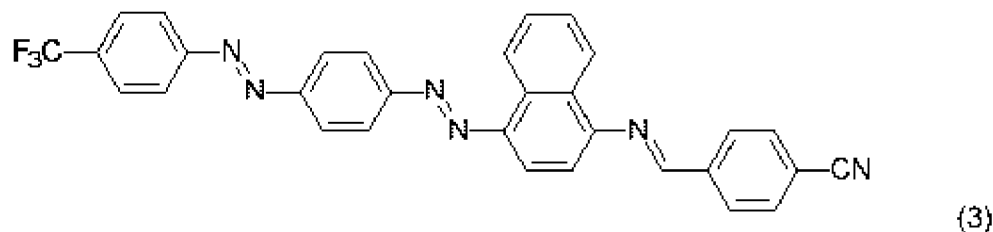
### 【0174】

#### 實例3

將4.19 g (10 mmol)偶氮前驅體II懸浮於31.2 ml正丙醇及2.2 ml乙酸

之混合物中，接著添加1.34 g 4-氰基苯甲醛(10 mmol)及14.04 g 活性分子篩(4Å)。將混合物回流48小時及然後冷卻至室溫。過濾掉固體及用正丙醇洗滌，將殘餘物懸浮於THF中以溶解產物，過濾掉固體及用THF洗滌。將濾液蒸發，於50°C及200毫巴下乾燥產物後獲得式(3)之橙色固體。產率3.12 g (59%)。

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) : δ = 7.22 (d, 芳基-H, 1H), 7.69 (m, 芳基-H, 1H), 7.79 (m, 芳基-H, 1H), 7.83-7.88 (m, 芳基-H, 4H), 8.02 (d, 芳基-H, 1H), 8.10 (d, 芳基-H, 2H), 8.17-8.27 (m, 芳基-H, 5H), 8.43 (d, 芳基-H, 1H), 8.68 (s, N=CH, 1H), 9.08 (d, 芳基-H, 1H)。



## 【0175】

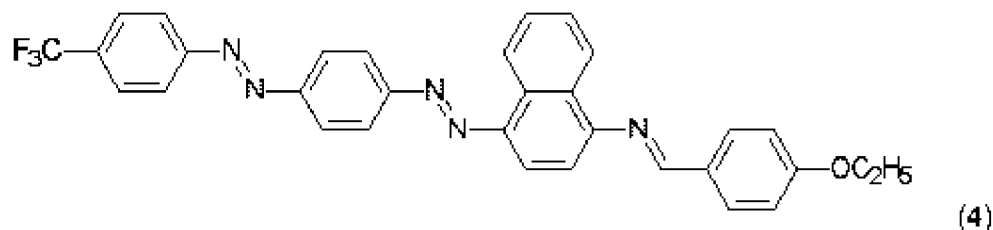
### 實例4

將1.23 g (2.14 mmol) 偶氮前驅體II溶解於25 ml 甲苯中，接著添加0.32 g (2.14 mmol) 4-乙氧基-苯甲醛及3 g 活性分子篩(4Å)。將所得混合物在N<sub>2</sub>下回流30小時。於冷卻至室溫後，將混合物過濾，及將殘餘物用20 ml 甲苯洗滌。將濾液蒸發，將殘餘物於30 ml 甲醇中攪拌及在58°C下攪拌30分鐘。將混合物趁熱過濾，及將殘餘物用30 ml 甲醇洗滌。將殘餘物懸浮於二氯甲烷中以溶解產物及過濾。將二氯甲烷濾液蒸發，於乾燥(80°C/ 125毫巴)後獲得式(4)之產物。

MALDI-TOF-MS (陽極模式) : 552.4

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) : δ = 1.51 (t, 3H, CH<sub>3</sub>), 4.18 (q, 2H,

CH<sub>2</sub>), 7.06 (d, 2H, 芳基-H), 7.17 (d, 1H, 芳基), 7.65 (m, 1H, 芳基-H), 7.76 (m, 1H, 芳基-H), 7.84 (d, 2H, 芳基-H), 8.02 (m, 3H, 芳基-H), 8.09 (m, 2H, 芳基-H), 8.17 (m, 2H, 芳基-H), 8.23 (m, 2H, 芳基-H), 8.46 (d, 1H, 芳基-H), 8.54 (s, 1H, CH=N), 9.06 (d, 1H, 芳基-H)。



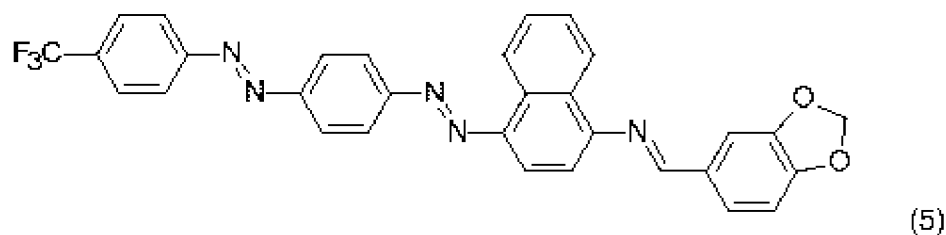
【0176】

### 實例5

將1.23 g (2.14 mmol)偶氮前驅體II溶解於25 ml甲苯中，接著添加0.32 g (2.14 mmol) 胡椒醛及1 g活性分子篩(4Å)。將紅色混合物在N<sub>2</sub>下回流30小時。於冷卻至室溫後，將混合物過濾及用80 ml甲苯洗滌。將濾液蒸發，及將殘餘物藉由急驟層析法使用庚烷/乙酸乙酯(5:1)作為溶離劑純化，於乾燥(95°C/ 125毫巴)後獲得式(5)之紅橙色固體。

MALDI-TOF-MS (陰極)：551.3

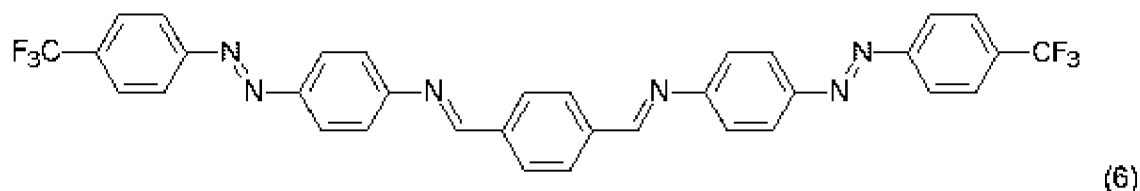
<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>)：δ = 6.10 (m, 2H, OCH<sub>2</sub>), 6.97及7.18 (d, 各為1H, 芳基-H), 7.40 (m, 1H, 芳基-H), 7.66 (m, 1H, 芳基-H), 7.76及7.84 (m, 各為2H, 芳基-H), 8.0-8.25 (m, 7H, 芳基-H), 8.46 (m, 1H, 芳基-H), 8.49 (s, 1H, CH=N), 9.08 (d, 1H, 芳基-H)。



## 【0177】

## 實例6

將1.50 g (5.7 mmol)偶氮前驅體I溶解於50 ml甲苯中，接著添加0.38 g (2.8 mmol) 對苯二甲醛及3 g活性分子篩(4Å)。將所得混合物在N<sub>2</sub>下加熱至110°C持續30小時。於冷卻至室溫後，將紅色混合物過濾，及將殘餘物用甲苯及乙酸乙酯洗滌。將含有分子篩之殘餘物於二氯甲烷中攪拌，過濾掉混合物及用二氯甲烷洗滌，及將合併之二氯甲烷濾液蒸發，於乾燥(95°C/125毫巴)後獲得式(6)之黑色固體。

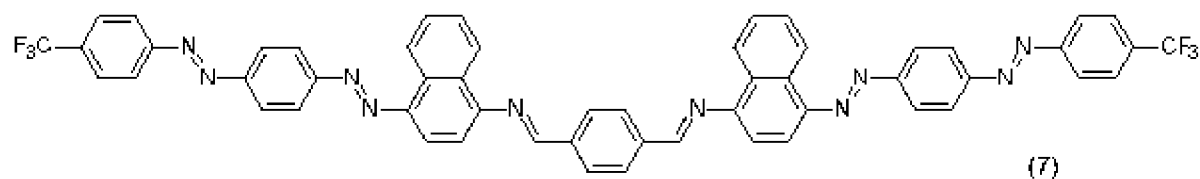


## 【0178】

## 實例7

將2.21 g (5 mmol)偶氮前驅體II懸浮於15.6 ml正丙醇及1.1 ml乙酸之混合物中，接著添加0.68 g對苯二甲醛(5 mmol)。將混合物回流48小時，冷卻至室溫及過濾。將沉澱用正丙醇及5 ml THF洗滌及乾燥(50°C/200毫巴)，獲得式(7)之橙紅色固體。產率1.29 g (55%)。

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 7.23 (d, 2H, 芳基-H), 7.69 (m, 2H, 芳基-H), 7.79 (m, 2H, 芳基-H), 7.85 (d, 4H, 芳基-H), 8.03 (d, 2H, 芳基-H), 8.09 (d, 8H, 芳基-H), 8.18 (d, 4H, 芳基-H), 8.24-8.28 (m, 8H, 芳基-H), 8.46 (d, 2H, 芳基-H), 8.72 (s, 2H, 芳基-H), 9.08 (d, 2H, 芳基-H), 10.17 (s, 2H, CH=N)。

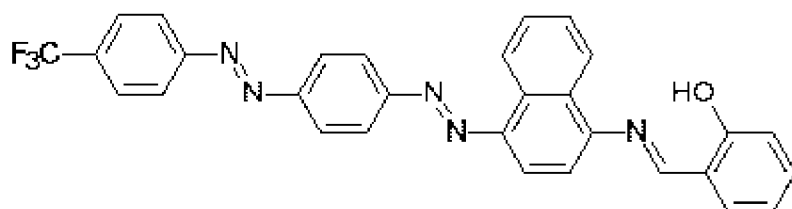


## 【0179】

## 實例8

將17.66 g (42 mmol)偶氮前驅體II懸浮於124.9 ml正丙醇及8.9 ml乙酸之混合物中，接著添加9.97 g水楊醛(80 mmol)及56.16 g活性分子篩(4Å)。將混合物回流24小時，添加另外4.98 g水楊醛(40mmol)，接著再回流24小時。將混合物冷卻至室溫，過濾掉固體及用10 ml正丙醇洗滌。將殘餘物懸浮於THF中，過濾掉固體及用THF洗滌。將濾液蒸發，於乾燥(50°C/ 200毫巴)後獲得式(8)之暗紅色固體。產率12.9 g (62%)。

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 7.05 (t, 芳基-H, 1H), 7.16 (d, 芳基-H, 1H), 7.33 (d, 芳基-H, 1H), 7.47-7.55 (m, 芳基-H, 2H), 7.68-7.74 (m, 芳基-H, 1H), 7.77-7.82 (m, 芳基-H, 1H), 7.85 (d, 芳基-H, 1H), 8.04 (d, 芳基-H, 1H), 8.10 (d, 芳基-H, 1H), 8.19 (d, 芳基-H, 2H), 8.26 (d, 芳基-H, 2H), 8.39 (d, 芳基-H, 1H), 8.80 (s, N=CH, 1H), 9.10 (d, 芳基-H, 1H), 13.14 (寬, OH, 1H)。



(8)

## 【0180】

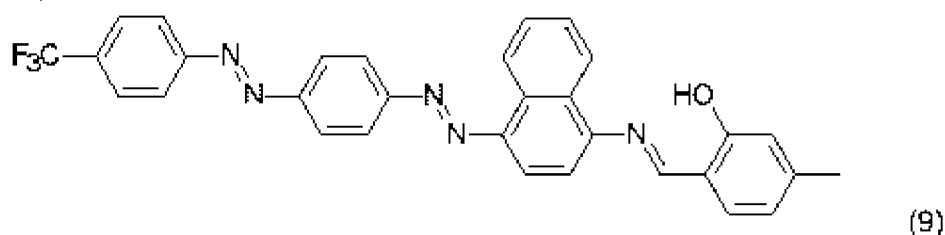
## 實例9

將0.50 g (1.19 mmol)偶氮前驅體II溶解於20 ml二甲基甲醯胺(DMF)中，接著添加0.14 g (1.02 mmol) 4-甲基-2-羥基-苯甲醛及3 g活性分子篩(4Å)。將紅色混合物在140°C下在N<sub>2</sub>下攪拌48小時。於藉由過濾分離分子篩後，藉由蒸餾移除溶劑至乾。將產物藉由急驟層析法在矽膠上使用庚烷

/乙酸乙酯(4:1)作為溶離劑純化，於乾燥(95°C/125毫巴)後獲得式(9)之紅棕色粉末。產率0.58 g (91%)。NMR光譜指示順式及反式亞胺之混合物。

MALDI-TOF-MS (陽極) : 538.4

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) : δ = 2.45 (s, 3H, Ar-CH<sub>3</sub>), 7.2-7.4 (m, 2H, 芳基-H), 7.68-7.82 (m, 2H, 芳基-H), 7.85 (d, 2H, 芳基-H), 8.0-8.4 (m, 8H, 芳基-H), 8.76及8.81 (2s, 1H, CH=N), 9.09 (m, 1H, 芳基-H)。



【0181】

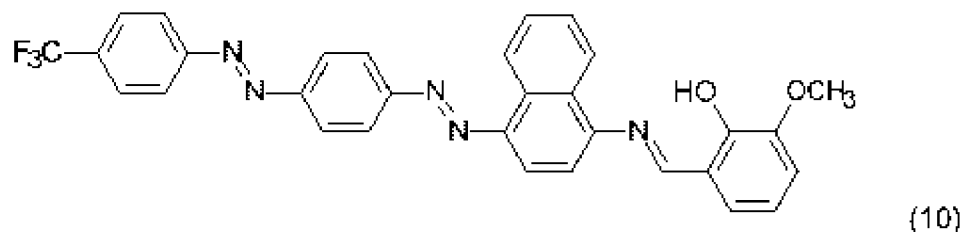
### 實例10

將0.25 g (0.6 mmol)偶氮前驅體II溶解於15 ml DMF中，接著添加0.09 g (0.6 mmol) 2-羥基-3-乙氧基-苯甲醛及1 g活性分子篩(4Å)。將紅色混合物在130°C下在N<sub>2</sub>下攪拌4小時。添加0.09 g (0.6 mmol) 2-羥基-3-乙氧基-苯甲醛。在130°C下繼續攪拌17小時。於藉由過濾分離分子篩後，藉由蒸餾移除溶劑至乾。將產物藉由急驟層析法在矽膠上使用庚烷/乙酸乙酯(4:1)作為溶離劑純化，於乾燥(95°C/ 125毫巴)後獲得式(10)之黑色固體。產率66 mg (20%)。

MALDI-TOF-MS (正極) 554.4

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) : δ = 4.03 (s, 3H, OCH<sub>3</sub>), 7.0 (m, 1H, 芳基-H), 7.12 (m, 1H, 芳基-H), 7.15 (m, 1H, 芳基-H), 7.38 (m, 1H, 芳基-H), 7.7 -7.9 (m, 4H, 芳基-H), 8.0-8.3 (m, 7H, 芳基-

H), 8.41 (m, 1H, 芳基-H), 8.82 (s, 1H, CH=N), 9.1 (m, 1H, 芳基-H), 13.67 (s, 1H, OH)。

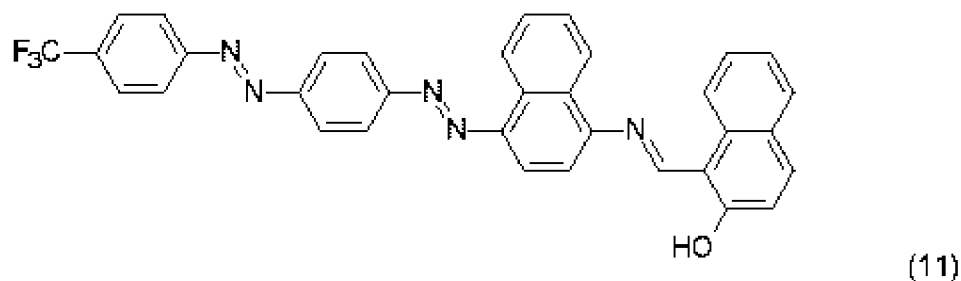


### 【0182】

#### 實例11

將4.98 g (10 mmol)偶氮前驅體II懸浮於35.3 ml正丙醇及2.5 ml乙酸之混合物中，接著添加3.51 g 2-羥基-1-萘醛(20 mmol)及15.84 g活性分子篩(4Å)。將混合物回流17小時及然後冷卻至室溫，過濾掉固體及用正丙醇洗滌。將殘餘物懸浮於THF中以溶解產物，過濾掉固體及用THF洗滌。將濾液蒸發，於乾燥(50°C/ 200毫巴)後產生0.66 g式(11)之黑色晶體。

$^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) :  $\delta$  = 7.26 ppm (d, 芳基-H, 1H), 7.44 (t, 芳基-H, 1H), 7.51 (d, 芳基-H, 1H), 7.59-7.64 (m, 芳基-H, 1H), 7.73-7.86 (m, 芳基-H, 6H), 7.95 (d, 芳基-H, 1H), 8.09 (d, 芳基-H, 1H), 8.11 (d, 芳基-H, 2H), 8.19 (m, 芳基-H, 2H), 8.24 (m, 芳基-H, 3H), 8.46 / 8.49 (2s, CH=N, 1H), 9.12 (m, 芳基-H, 1H), 9.63 (s, OH, 1H)。



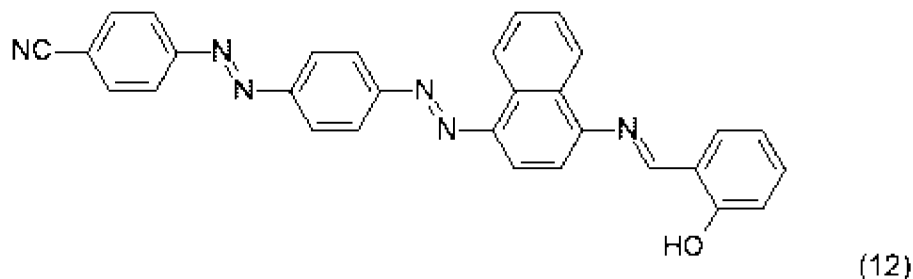
### 【0183】

#### 實例12

在攪拌下將0.65 g (17 mmol)偶氮前驅體III懸浮於20 ml無水DMF中，接著添加210 mg (17 mmol)水楊醛。將混合物加熱至120°C持續48小時。然後添加0.11 ml甲磺酸。將混合物過濾，將濾液蒸發，及將粗產物藉由層析法在矽膠上使用庚烷/乙醯基乙酸酯(自比率9:1至1:1之梯度)純化，於乾燥後獲得式(12)之黑色固體。產率15 mg (19%)。

MALDI-TOF-MS (陰極) 479.2

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) : δ = 7.0-8.4 (m, 17H, 芳基-H), 8.81 (s, 1H, CH=N), 9.1 (m, 1H, 芳基-H), 13.13 (s, 1H, OH)。



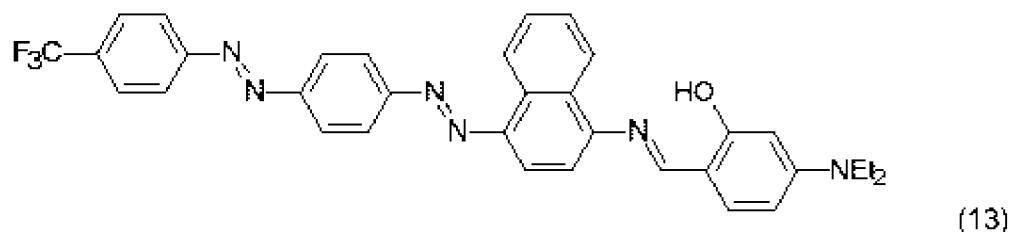
【0184】

### 實例13

將4.19 g (10 mmol)偶氮前驅體II懸浮於31.2 ml正丙醇及2.2 ml乙酸之混合物中，接著添加3.86 g 4-(二乙胺基)-水楊醛(20 mmol)及14.04 g分子篩(3Å)。將混合物回流24小時及然後冷卻至室溫。過濾掉固體及用10 ml正丙醇洗滌，將殘餘物懸浮於THF中以溶解產物，及藉由過濾移除固體。將濾液蒸發，於乾燥後獲得式(13)之黑色固體。產率4.57 g (77%)。

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) : δ = 1.28 (t, CH<sub>3</sub>; 6H), 3.48 (q, CH<sub>2</sub>, 4H), 6.33 (m, 芳基-H, 2H), 7.31 (s, 芳基-H, 1H), 7.67 (m, 芳基-H, 1H), 7.76 (m, 芳基-H, 1H), 7.85 (d, 芳基-H, 2H), 8.05 (d, 芳基-H, 2H), 8.10 (d, 芳基-H, 2H), 8.18 (m, 芳基-H, 2H), 8.24 (m, 芳基-H, 2H), 8.45 (d, 芳基-H, 1H), 8.61 (s, CH=N, 1H), 9.09 (d, 芳基-H,

1H), 13.74 (s, OH, 1H)。

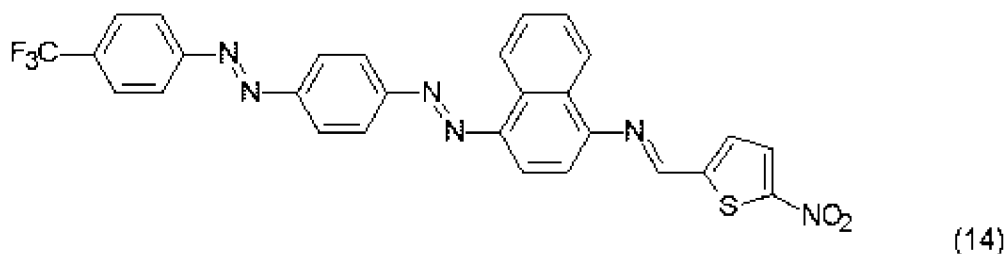


### 【0185】

#### 實例14

將2.21 g (5 mmol)偶氮前驅體II懸浮於15.6 ml正丙醇及1.1 ml乙酸之混合物中，接著添加1.65 g 5-硝基-2-硫代苯甲醛(10 mmol)及7.02 g活性分子篩(4Å)。將混合物回流24小時及然後冷卻至室溫，過濾掉固體及用正丙醇洗滌。將殘餘物懸浮於THF中以溶解產物，過濾掉固體及用THF洗滌。將濾液蒸發，於乾燥(50°C/200毫巴)後獲得式(14)之固體產物。產率1.85 g (66%)。

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 7.29 (d, 1H, 芳基-H), 7.52 (d, 芳基-H, 1H), 7.69-7.82 (m, 芳基-H, 2H), 7.85 (d, 芳基-H, 2H), 7.98-8.01 (m, 芳基-H, 2H), 8.09 (d, 芳基-H, 2H), 8.17-8.26 (m, 芳基-H, 4H), 8.47 (d, 芳基-H, 1H), 8.74 (s, CH=N, 1H), 9.06 (d, 芳基-H, 1H)。



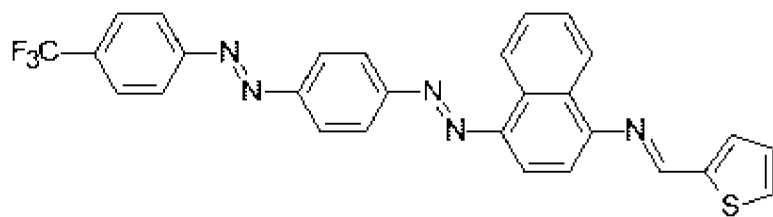
### 【0186】

#### 實例15

將2.21 g (5 mmol)偶氮前驅體II懸浮於15.6 ml正丙醇及1.1 ml乙酸

之混合物中，接著添加1.12 g 2-硫代苯甲醛(10 mmol)及7.02 g活性分子篩(4Å)。將混合物回流24小時及然後冷卻至室溫，過濾掉固體及用正丙醇洗滌。將殘餘物懸浮於THF中以溶解產物，過濾掉固體及用THF洗滌。將濾液蒸發，於乾燥(50°C/ 200毫巴)後獲得式(15)之紅色固體。產率1.92 g (75%)。

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) : δ = 7.21 (d, 芳基-H, 1H), 7.23 (t, 芳基-H, 1H), 7.62-7.70 (m, 芳基-H, 3H), 7.74-7.79 (m, 芳基-H, 1H), 7.85 (d, 芳基-H, 2H), 8.01 (d, 芳基-H, 2H), 8.16-8.25 (m, 芳基-H, 4H), 8.48 (d, 芳基-H, 1H), 8.75 (s, CH=N, 1H), 9.05 (d, 芳基-H, 1H)。



(15)

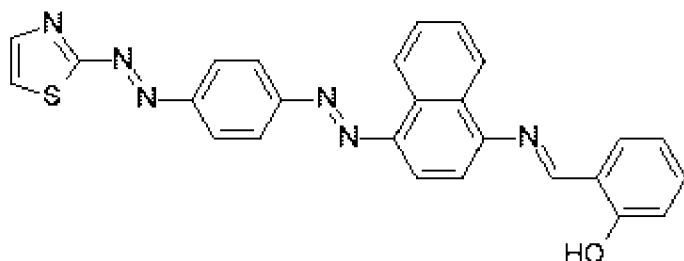
### 【0187】

#### 實例16

將3.99 g (10 mmol)偶氮前驅體IV懸浮於28.3 ml正丙醇及2.0 ml乙酸之混合物中，接著添加2.17 g水楊醛(20 mmol)及12.70 g活性分子篩(4Å)。將混合物回流17小時及然後冷卻至室溫，過濾掉固體及用正丙醇洗滌。將殘餘物懸浮於THF中以溶解產物，過濾掉固體及用THF洗滌。將濾液蒸發，於乾燥(50°C/200毫巴)後獲得式(16)之黑色固體。產率3.03 g (63%)。

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) : δ = 7.04 (dt, 芳基-H, 1H), 7.15 (d, 芳基-H, 1H), 7.33 (d, 芳基-H, 1H), 7.47-7.54 (m, 芳基-H, 3H),

7.68-7.82 (m, 芳基-H, 2H), 8.03 (d, 芳基-H, 1H), 8.13 (d, 芳基-H, 1H), 8.24 (s, 芳基-H, 3H), 8.37 (d, 芳基-H, 1H), 8.80 (s, 芳基-H, 1H), 9.08 (d, 芳基-H, 1H), 13.12 (s, CH=N, 1H)。



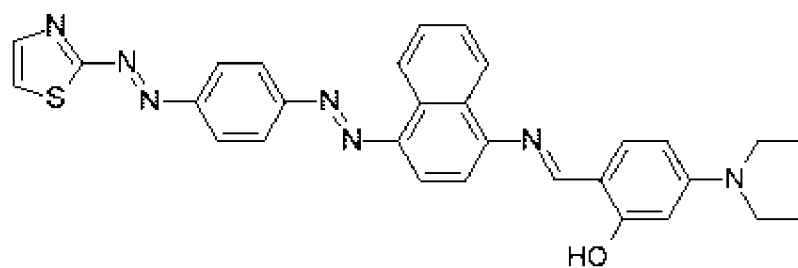
(16)

## 【0188】

## 實例17

將3.99 g (10 mmol)偶氮前驅體IV懸浮於28.3 ml正丙醇及2.0 ml乙酸之混合物中，接著添加3.94 g 4-二乙胺基-水楊醛(20 mmol)及12.70 g活性分子篩(4Å)。將混合物回流16小時及然後冷卻至室溫，過濾掉固體及用正丙醇洗滌。將殘餘物懸浮於THF中以溶解產物，過濾掉固體及用THF洗滌。將濾液蒸發，於乾燥(50°C/ 200毫巴)後獲得式(17)之黑色固體。產率3.46 g (65%)。

$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) :  $\delta$  = 1.27ppm (t,  $\text{CH}_3$ , 6H), 3.47 (q,  $\text{CH}_2$ , 4H), 6.29-6.36 (m, 芳基-H, 2H), 7.26-7.30 (m, 芳基-H, 2H), 7.49 (d, 芳基-H, 1H), 7.64-7.79 (m, 芳基-H, 2H), 8.04 (d, 芳基-H, 1H), 8.11 (d, 芳基-H, 1H), 8.23 (s, 芳基-H, 3H), 8.44 (dd, 芳基-H, 1H), 8.59 (s, 芳基-H, 1H), 9.07 (d, 芳基-H, 1H), 13.74 (s, CH=N, 1H)。



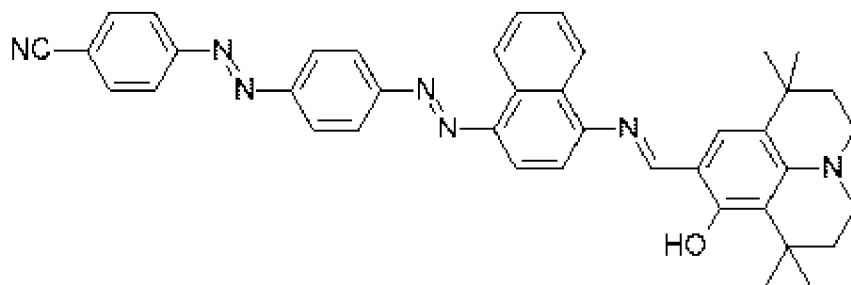
(17)

## 【0189】

## 實例18

在攪拌下，將0.42 g (10 mmol)偶氮前驅體III懸浮於20 ml甲苯中。向此懸浮液中添加280 mg (10 mmol) 8-羥基-1,1,7,7-四甲基久洛裡定-9-甲醛及180 mg對甲苯磺酸。將反應混合物加熱至120°C及在該溫度下攪拌48小時。將反應混合物冷卻至20°C。藉由過濾分離產物。將濾液在真空下蒸發至乾。將殘餘物溶解於20 ml二氯甲烷中，接著逐滴添加10 ml庚烷。過濾掉沉澱，及獲得式(18)之暗橙色油。

LC-MS : 674.3



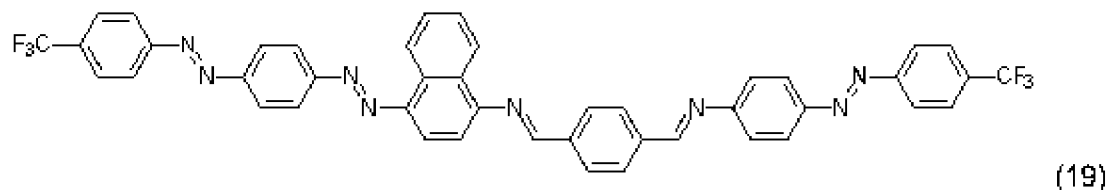
(18)

## 【0190】

## 實例19

將1.63 g (2.82 mmol)偶氮前驅體II及0.75 g (2.82 mmol)偶氮前驅體I懸浮於30 ml甲苯中，接著添加0.38 g (2.82 mmol)對苯二甲醛、0.05 g對甲苯磺酸。將混合物回流24小時，然後添加另外0.20 g偶氮前驅體II，及繼續再回流40小時。將混合物過濾，及將濾液蒸發。將殘餘物溶解於乙酸乙酯中，過濾，及將濾液蒸發。將殘餘物溶解於氯仿中，過濾及再次將

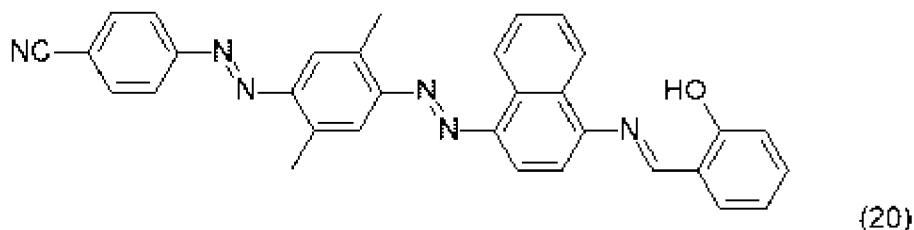
濾液蒸發，於乾燥(50°C/ 200毫巴)後產生1.50 g (58%)之混合物的橙色固體，該混合物主要含有式(19)之產物。



### 【0191】

#### 實例20

將4.26 g (10 mmol)偶氮前驅體V懸浮於30.1 ml正丙醇及2.2 ml乙酸之混合物中，接著添加2.49 g水楊醛(20 mmol)及13.54 g活性分子篩(4Å)。將混合物回流16小時及然後冷卻至室溫，過濾掉固體及用正丙醇洗滌。將殘餘物懸浮於THF中以溶解產物，過濾掉固體及用THF洗滌。將濾液蒸發，於乾燥(50°C/ 200毫巴)後產生0.47 g (10%)之式(20)之黑色固體。

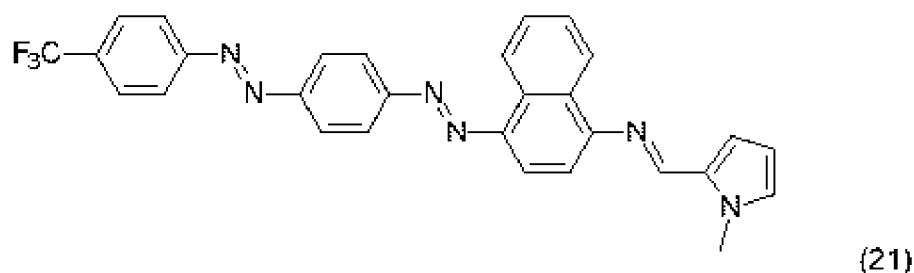


### 【0192】

#### 實例21

將4.98 g (10 mmol)偶氮前驅體II懸浮於35.3 ml正丙醇及2.5 ml乙酸之混合物中，接著添加2.23 g N-甲基-2-吡咯甲醛(20 mmol)及15.84 g活性分子篩(4Å)。將混合物回流36小時，添加另外1.1 g (10 mmol) N-甲基-2-吡咯甲醛，及繼續再回流20小時。於冷卻至室溫後，過濾掉固體及用正丙醇洗滌。將殘餘物懸浮於THF中以溶解產物，過濾掉固體及用THF洗滌。將濾液蒸發，於乾燥(50°C/200毫巴)後產生5.07 g式(21)之黑色固

體。

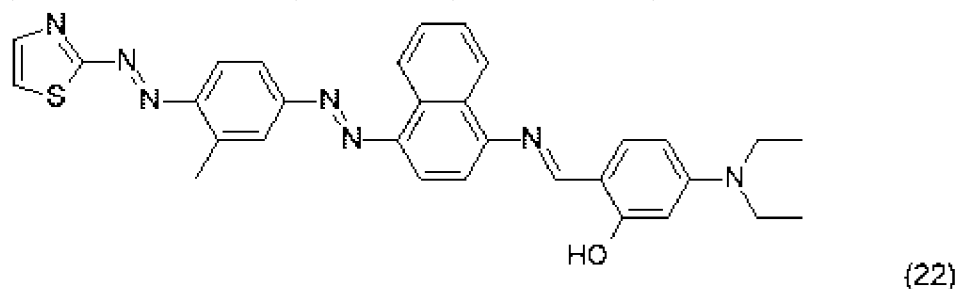


【0193】

實例22

將3.94 g (10 mmol)偶氮前驅體VI懸浮於27.9 ml正丙醇及2.0 ml乙酸之混合物中，接著添加3.94 g 4-二乙胺基-水楊醛(20 mmol)及12.53 g活性分子篩(4Å)。將混合物回流16小時及然後冷卻至室溫，過濾掉固體及用正丙醇洗滌。將殘餘物懸浮於THF中以溶解產物，過濾掉固體及用THF洗滌。將濾液蒸發，於乾燥(50°C/ 200毫巴)後產生1.87 g (34%)之式(22)之黑色固體。

$^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) :  $\delta$  = 1.27 (t,  $\text{CH}_3$ , 6H), 2.88 (s,  $\text{CH}_3$ , 3H), 3.48 (q,  $\text{CH}_2$ , 4H), 6.28-6.39 (m, 芳基-H, 2H), 7.27 (d, 芳基-H, 1H), 7.46 (d, 芳基-H, 1H), 7.64-7.69 (m, 芳基-H, 1H), 7.73-7.79 (m, 芳基-H, 1H), 7.90-8.04 (m, 芳基-H, 4H), 8.07 (d, 芳基-H, 1H), 8.10 (d, 芳基-H, 1H), 8.43 (dd, 芳基-H, 1H), 8.58 (s,  $\text{CH}=\text{N}$ , 1H), 9.07 (d, 芳基-H, 1H), 13.78 (br, OH, 1H)。

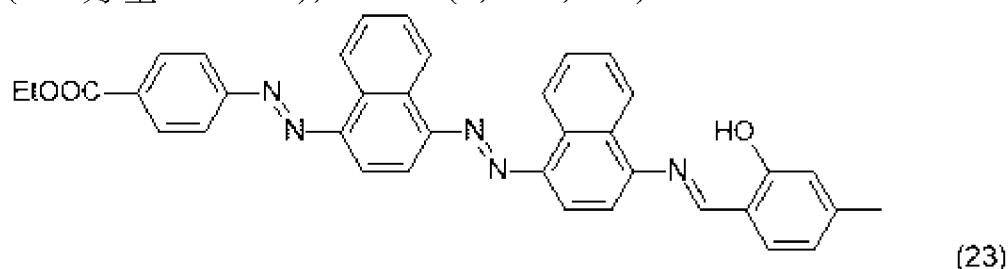


【0194】

**實例23**

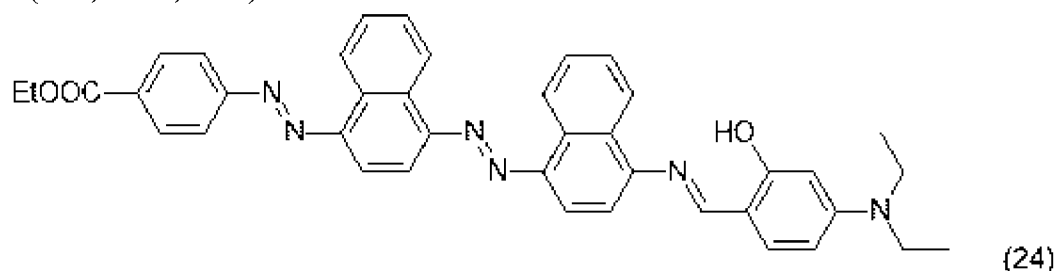
將1.00 g (2 mmol)偶氮前驅體VII懸浮於7.1 ml正丙醇及0.5 ml乙酸之混合物中，接著添加0.5 g水楊醛(4 mmol)及3.17 g活性分子篩(4Å)。將混合物回流16小時及然後冷卻至室溫，過濾掉固體及用正丙醇洗滌。將殘餘物懸浮於THF中以溶解產物，過濾掉固體及用THF洗滌。將濾液蒸發，於乾燥(50°C/ 200毫巴)後產生0.48 g (50%)之式(23)之黑色固體。

<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) : δ = 1.46 (t, CH<sub>3</sub>, 3H), 4.49 (q, CH<sub>2</sub>, 2H), 7.05 (t, 芳基-H, 1H), 7.16 (d, 芳基-H, 1H), 7.36 (d, 芳基-H, 1H), 7.48-7.56 (m, 芳基-H, 2H), 7.69-7.85 (m, 芳基-H, 4H), 8.03 (d, (Aryl-H, 1H), 8.12-8.17 (m, 芳基-H, 4H), 8.29 (d, 芳基-H, 2H), 8.40 (d, 芳基-H, 1H), 8.82 (s, CH=N, 1H), 9.08-9.11 (m, 芳基-H, 1H), 9.18 (d, 芳基-H, 2H), 13.16 (s, OH, 1H)。

**【0195】****實例24**

將1.00 g (2 mmol)偶氮前驅體VII懸浮於7.1 ml正丙醇及0.5 ml乙酸之混合物中，接著添加0.79 g 4-二乙胺基-水楊醛(4 mmol)及3.17 g活性分子篩(4Å)。將混合物回流16小時及然後冷卻至室溫，過濾掉固體及用正丙醇洗滌。將殘餘物懸浮於THF中以溶解產物，過濾掉固體及用THF洗滌。將濾液蒸發，於乾燥(50°C/ 200毫巴)後產生0.87 g (67%)之式(24)之黑色固體。

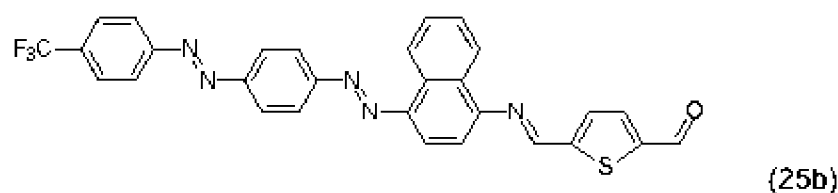
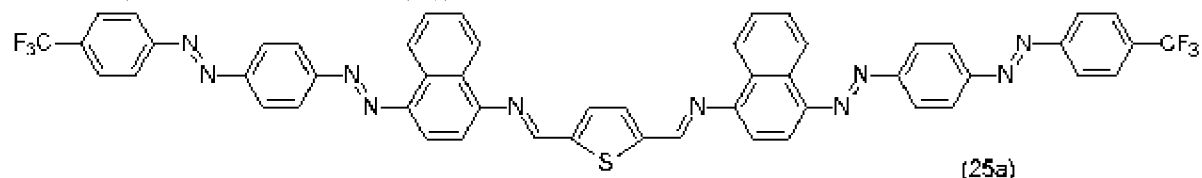
$^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) :  $\delta = 1.30$  (t,  $\text{CH}_3$ , 6H), 1.48 (t,  $\text{CH}_3$ , 3H), 3.49 (q,  $\text{CH}_2$ , 4H), 4.45 (q,  $\text{CH}_2$ , 2H), 6.31 (s, 芳基-H, 1H), 7.30 (t, 芳基-H, 1H), 7.65-7.70 (m, 芳基-H, 1H), 7.75-7.83 (m, 芳基-H, 3H), 8.02-8.17 (m, 芳基-H, 4H), 8.44 (d, 芳基-H, 1H), 8.59 (s,  $\text{CH}=\text{N}$ , 1H), 9.05-9.09 (m, 芳基-H, 1H), 9.14-9.20 (m, 芳基-H, 2H), 13.77 (br., OH, 1H)。



### 【0196】

#### 實例25

將4.41 g (10 mmol)偶氮前驅體II懸浮於31.2 ml正丙醇及2.2 ml乙酸之混合物中，接著添加1.42 g 2,5-硫代苯二甲醛(10 mmol)。將混合物回流16小時，然後添加另外2.20 g (5 mmol)偶氮前驅體II及將混合物再回流20小時。於冷卻至室溫後，過濾掉沉澱，用正丙醇洗滌及將殘餘物乾燥(50°C/ 200毫巴)，獲得6.27 g含有式(25a)及(25b)化合物之25:75%混合物之紅色晶體(藉由 $^1\text{H-NMR}$ 證實)。

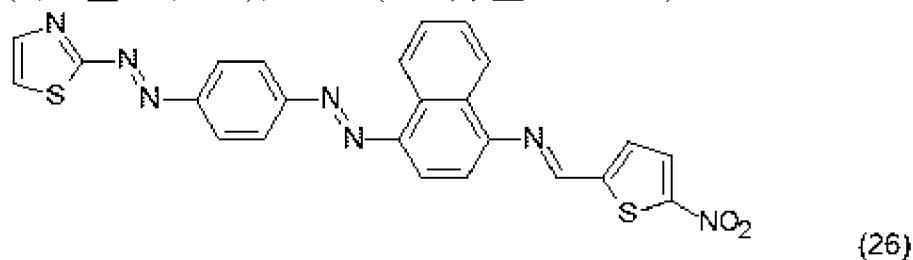


### 【0197】

**實例26**

將1.20 g (2 mmol)偶氮前驅體IV懸浮於8.5 ml正丙醇及0.6 ml乙酸之混合物中，接著添加0.99 g 5-硝基-2-硫代苯甲醛(6 mmol)及3.81 g活性分子篩(4Å)。將混合物回流16小時及然後冷卻至室溫，過濾掉固體及藉助Soxhlet萃取器利用正丙醇萃取。將殘餘物懸浮於THF中以溶解產物，過濾掉固體及用THF洗滌。將濾液蒸發，於乾燥(50°C/ 200毫巴)後產生0.20 g (13%)之式(26)之黑色固體。

<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) : δ = 7.52 (m, 芳基-H, 2H), 7.69-7.83 (m, 芳基-H, 2H), 8.00 (s, 芳基-H, 1H), 8.01 (d, 芳基-H, 1H), 8.13 (d, 芳基-H, 1H), 8.25 (s, 芳基-H, 4H), 8.47 (d, 芳基-H, 1H), 8.74 (s, CH=N, 1H), 9.06 (d, 芳基-H, 1H)。



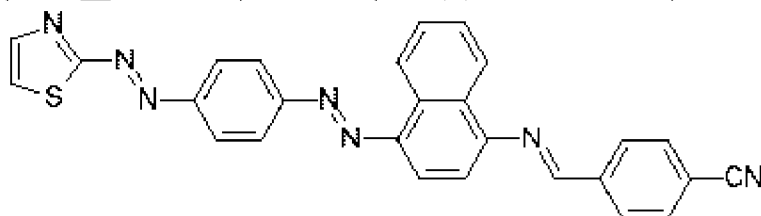
【0198】

**實例27**

將2.00 g (5 mmol)偶氮前驅體IV懸浮於14.1 ml正丙醇及1.0 ml乙酸之混合物中，接著添加1.34 g 5-氰基苯甲醛(10 mmol)及6.35 g活性分子篩(4Å)。將混合物回流16小時及然後冷卻至室溫。過濾掉固體及用正丙醇洗滌。將殘餘物懸浮於THF中以溶解產物，過濾掉固體及用THF洗滌。將濾液蒸發，於乾燥(50°C/ 200毫巴)後產生0.70 g (=29%)之式(27)之黑色固體。

<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) : δ = 7.22 (d, 芳基-H, 1H), 7.52 (d,

芳基-H, 1H), 7.66-7.71 (m, 芳基-H, 1H), 7.76-7.82 (m, 芳基-H, 1H), 7.87 (d, 芳基-H, 2H), 8.03 (d, 芳基-H, 1H), 8.13 (d, 芳基-H, 1H), 8.20 (d, 芳基-H, 2H), 8.25 (s, 芳基-H, 3H), 8.43 (d, 芳基-H, 1H), 8.68 (s, CH=N, 1H), 9.08 (d, 芳基-H, 1H)。



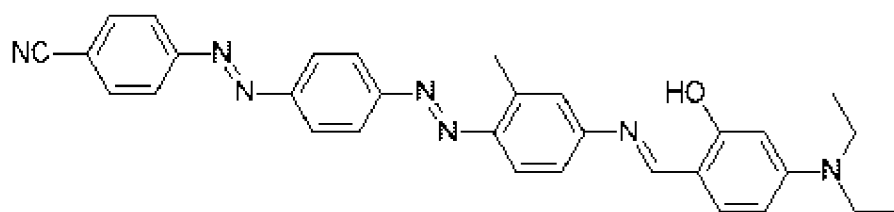
(27)

## 【0199】

## 實例28

將0.85 g (2.5 mmol)偶氮前驅體VIII懸浮於6.3 ml正丙醇及0.5 ml乙酸之混合物中，接著添加0.62 g 4-(二乙胺基)-水楊醛(3.2 mmol)及2.85 g 活性分子篩(4Å)。將混合物回流17小時及然後冷卻至室溫。過濾掉固體及用正丙醇洗滌。將殘餘物懸浮於THF中以溶解產物，過濾掉固體及用THF洗滌。將濾液蒸發，於乾燥(50°C/ 200毫巴)後產生0.58 g (45%)之式(28)之黑色晶體。

<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 1.25 (t, CH<sub>3</sub>, 6H), 2.83 (s, CH<sub>3</sub>, 3H), 3.44 (q, CH<sub>2</sub>, 4H), 6.23 (s, 芳基-H, 1H), 6.30 (d, 芳基-H, 1H), 7.16-7.25 (m, 芳基-H, 2H), 7.41 (d, 芳基-H, 1H), 7.82-7.88 (m, 芳基-H, 3H), 7.99-8.08 (m, 芳基-H, 4H), 8.12 (m, 芳基-H, 2H), 8.52 (s, CH=N, 1H), 13.5 (br, OH, 1H)。



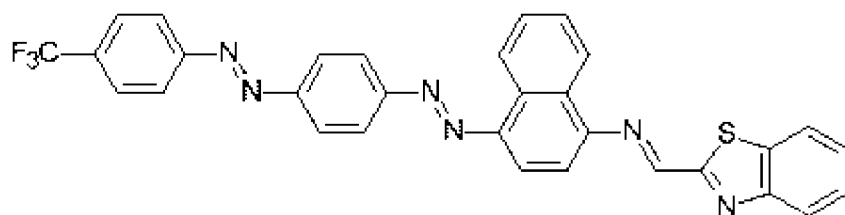
(28)

## 【0200】

## 實例29

將1.25 g (2.55 mmol)偶氮前驅體II懸浮於8.8 ml正丙醇及0.6 ml乙酸之混合物中，接著添加0.56 g 苯并噻唑-2-甲醛(5 mmol)及3.96 g 活性分子篩(4Å)。將混合物回流24小時及然後冷卻至室溫，過濾掉固體及用正丙醇洗滌。將殘餘物懸浮於THF中以溶解產物，過濾掉固體及用THF洗滌。將濾液蒸發，於乾燥(50°C/ 200毫巴)後產生1.04 g (81%)之式(29)之黑色晶體。

$^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) :  $\delta$  = 7.38 (d, 芳基-H, 1H), 7.54-7.64 (m, 芳基-H, 2H), 7.71-7.81 (m, 芳基-H, 2H), 7.85 (d, 芳基-H, 2H), 8.02-8.11 (m, 芳基-H, 4H), 8.17-8.27 (m, 芳基-H, 5H), 8.54 (d, 芳基-H, 1H), 9.00 (s,  $\text{CH}=\text{N}$ , 1H), 9.08 (d, 芳基-H, 1H)。



(29)

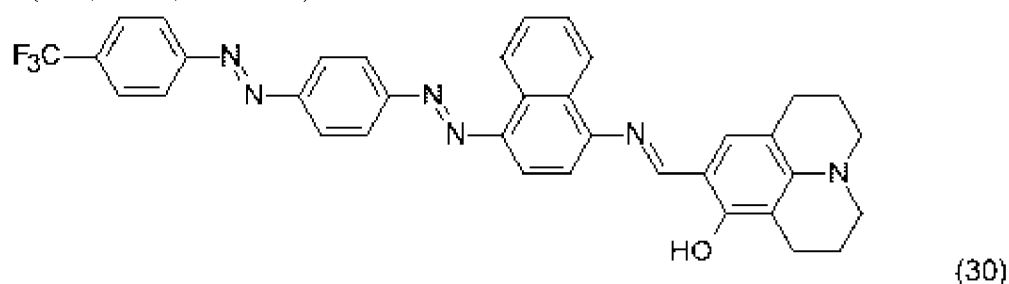
## 【0201】

## 實例30

將0.75 g (1.5 mmol)偶氮前驅體II懸浮於5.3 ml正丙醇及0.4 ml乙酸之混合物中，接著添加0.67 g 9-甲醯基-8-羥基久洛裡定(3 mmol)及2.38 g 活性分子篩(4Å)。將混合物回流16小時及然後冷卻至室溫，過濾掉固體及用正丙醇洗滌。將殘餘物懸浮於THF中以溶解產物，過濾掉固體及用THF洗滌。將濾液蒸發，於乾燥(50°C/ 200毫巴)後產生式(30)之黑色晶體。

$^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) :  $\delta$  = 1.93-2.08 (m,  $\text{CH}_2$ , 4H), 2.68-

2.78 (m, CH<sub>2</sub>, 3H), 2.85 (t, CH<sub>2</sub>, 1H), 3.27-3.34 (m, CH<sub>2</sub>, 4H), 6.87 (d, 芳基-H, 1H), 7.26 (d, 芳基-H, 1H), 7.66 (m, 芳基-H, 1H), 7.75 (m, 芳基-H, 1H), 7.84 (d, 芳基-H, 2H), 8.02-8.10 (m, 芳基-H, 3H), 8.15-8.24 (m, 芳基-H, 4H), 8.47 (d, 芳基-H, 1H), 8.53 (s, CH=N, 1H), 9.07 (d, 芳基-H, 1H), 9.40 (s, OH, 0.3H), 11.82 (s, OH, 0.25H), 13.39 (br., OH, 0.45H)。

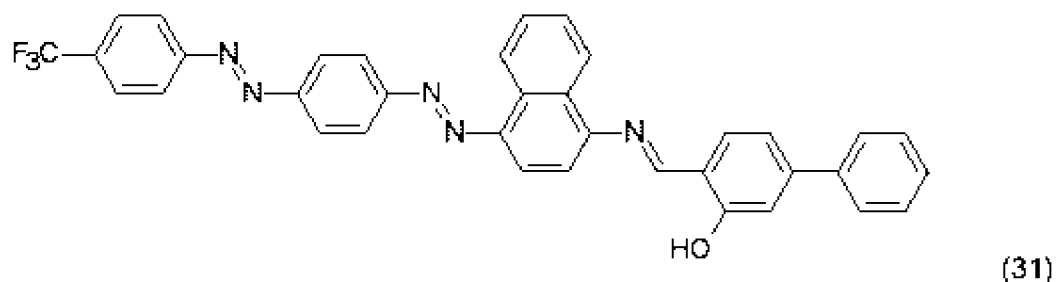


## 【0202】

### 實例31

將2.21 g (5 mmol)偶氮前驅體II懸浮於17.6 ml正丙醇及1.3 ml乙酸之混合物中，接著添加2.09 g 2-甲醯基-5-苯基-苯酚(10 mmol)及7.93 g活性分子篩(4Å)。將混合物回流40小時及然後冷卻至室溫。過濾掉固體及用正丙醇洗滌。將殘餘物懸浮於THF中以溶解產物，過濾掉固體及用THF洗滌。將濾液蒸發，於乾燥(50°C/ 200毫巴)後產生2.24 g (75%)之式(31)之黑色固體。

<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) : δ = 7.34-7.39 (m, 芳基-H, 2H), 7.45-7.61 (m, 芳基-H, 5H), 7.72 (m, 芳基-H, 3H), 7.78-7.86 (m, 芳基-H, 3H), 8.05 (d, 芳基-H, 1H), 8.10 (d, 芳基-H, 2H), 8.17-8.27 (m, 芳基-H, 4H), 8.41 (d, 芳基-H, 1H), 8.84 (s, CH=N, 1H), 9.10 (d, 芳基-H, 1H), 13.25 (br., OH, 1H)。

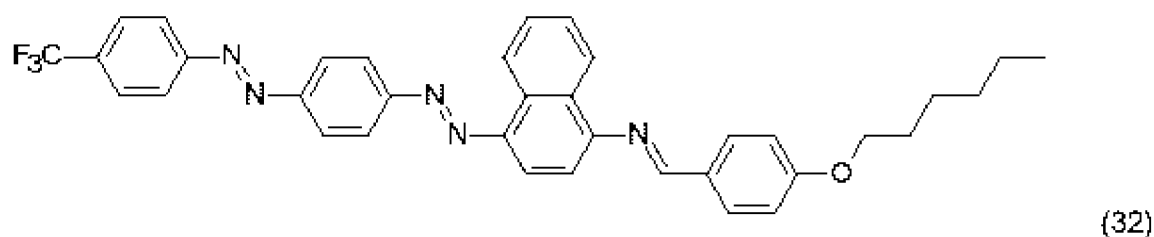


## 【0203】

## 實例32

將1.23 g (2.14 mmol)偶氮前驅體II懸浮於25 ml甲苯中，接著添加0.44 g (2.14mmol) 4-(己氧基)-苯甲醛及1.0 g活性分子篩(3Å)。將混合物回流24小時。將混合物過濾，及將濾液蒸發。將殘餘物溶解於二氯甲烷中，過濾及將濾液蒸發，於乾燥後產生式(32)之橙色固體。

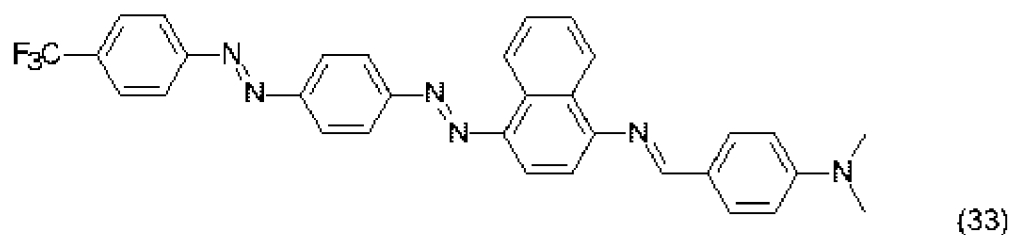
LC-MS (陽極) 584.1



## 【0204】

## 實例33

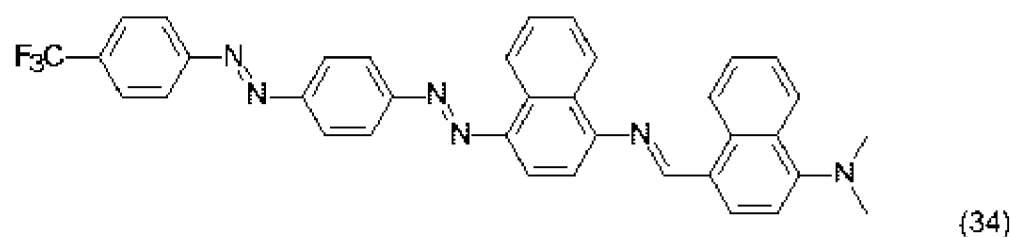
將1.23 g (2.14 mmol)偶氮前驅體II懸浮於25 ml甲苯中，接著添加0.32 g (2.14 mmol) 4-二甲胺基-苯甲醛及3.0 g活性分子篩(3Å)。將混合物回流30小時。將混合物過濾，及將濾液蒸發。將殘餘物於30 ml甲醇中混合及在58°C下攪拌30分鐘。將分散液熱過濾及用甲醇洗滌。將殘餘物溶解於二氯甲烷中，過濾及將濾液蒸發，於乾燥後產生式(33)之橙色固體。



## 【0205】

## 實例34

將0.42 g (1.0 mmol)偶氮前驅體II懸浮於20 ml甲苯中，接著添加0.21 g (1.0 mmol) 4-二甲胺基-1-萘醛、0.18 g對甲苯磺酸及3.0 g活性分子篩(4Å)。將混合物回流72小時。將混合物過濾，及將濾液蒸發。將殘餘物與20 ml庚烷-乙酸乙酯(8:2)之混合物混合及攪拌30分鐘。將分散液過濾，將濾液蒸發，於乾燥後產生式(34)之黑色固體。



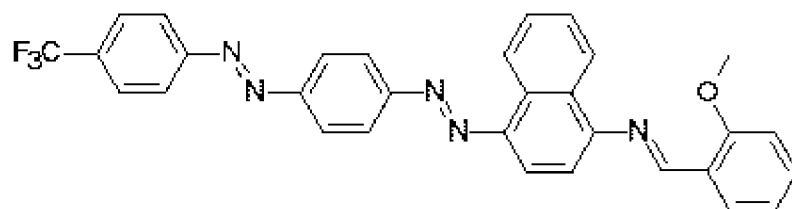
## 【0206】

## 實例35

將0.63 g (1.5 mmol)偶氮前驅體II懸浮於30 ml甲苯中，接著添加0.21 g (1.5 mmol) 2-甲氧基-苯甲醛及3.0 g活性分子篩(4Å)。將混合物回流72小時及過濾。將濾液蒸發。將殘餘物於30 ml甲醇中混合及在室溫下攪拌1小時。將分散液過濾及用甲醇洗滌，於乾燥(50°C/ 200毫巴)後產生式(35)之黑色固體。

$^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) :  $\delta$  = 3.97 ppm (s,  $\text{CH}_3$ , 3H), 7.05 (d, 芳基-H, 1H), 7.14-7.20 (m, 芳基-H, 2H), 7.55 (t, 芳基-H, 1H), 7.65 (t, 芳基-H, 1H), 7.75 (t, 芳基-H, 1H), 7.84 (d, 芳基-H, 2H), 8.03

(d, 芳基-H, 1H), 8.09 (d, 芳基-H, 2H), 8.18 (d, 芳基-H, 2H), 8.24, 芳基-H, 2H), 8.40 (dd, 芳基-H, 1H), 8.46 (d, 芳基-H, 1H), 9.07 (d, 芳基-H, 1H), 9.09 (s, CH=N, 1H)。



(35)

## 【0207】

## 於LC材料中之應用

**二色性比率：**於LC單元中於呈向列型液晶混合物之MLC-2132 (Merck KGaA)中量測染料之二色性比率，該等LC單元由玻璃板製成，具有反向平行經摩擦之定向層(聚醯亞胺)及以5 μm距離附接之透明導電層(ITO) (Linkam Scientific Instruments, UK)。

**【0208】** 將如指示之百分比之染料於約100 mg MLC-2132及2 ml二氯甲烷中混合。將混合物超音波處理10分鐘以確保全部溶解。於蒸發溶劑後，將殘餘混合物在加熱板(Präzitherm, 20至250°C, Harry Gestigkeit GmbH, Düsseldorf, 德國)上加熱至130°C，該溫度在液晶材料之澄清點以上。將LC單元在加熱板(Präzitherm, 20至250°C, Harry Gestigkeit GmbH, Düsseldorf, 德國)上加熱至230°C以確保使用之黏合劑全部交聯。於冷卻至130°C後，將該LC單元填充如上所述之經加熱之LC-染料混合物及隨後冷卻至室溫。

**【0209】** 使用附接有偏振器之Agilent 8453 UV可見光譜儀量測經填充之LC單元。進行兩種量測，一種利用平行於LC單元之偏振之偏振器，一種利用垂直於LC單元之偏振定向之偏振器。二色性比率藉由在垂

直狀態之最大吸光度下之平行( $A_{\parallel}$ )吸光度及垂直( $A_{\perp}$ )吸光度之比率計算：

$DR = A_{\parallel}/A_{\perp}$ 。表1中列出二色性比率。

**【0210】耐曬牢度：**針對耐曬牢度量測，將如上所述製得之經填充之LC單元使用Atlas太陽測試儀(Atlas Material Testing Technology GmbH，德國)重複照射40小時，該測試儀附接有UV截止濾波器，功率為 $450 \text{ W/m}^2$ 。於各40小時週期後量測染料之消光之褪色。染料之褪色持續時間經外推或內推至殘餘50%消光，其指示該染料-LC混合物展示殘餘50%消光所經歷之照射之持續時間。表1中列出褪色持續時間。可接受之褪色時間通常為160小時或更長。

表1

實例	濃度 重量%	最大吸收	最大吸光度	二色性比 率	耐曬牢度
1	2	517	1.02	13.6	190
2	2.1	463	1.34	14.9	400
3	1.9	460	0.74	16.8	210
4	3	474	1.93	12.8	530
5	3	469	1.31	15.1	560
7	0.2	476	0.12	12.0	
8	2	455	1.52	13.4	1290
9	3	462	1.37	13.5	600
10	3	456	1.54	14.4	480
11	2	482	0.96	12.0	860
13	2.1	524	1.55	15.5	370
14	2	485	1.01	11.2	500
15	2	464	1.08	9.8	
16	1.8	470	1.36	10.4	
17	1.9	551	1.71	12.1	
19	3	456	1.02	15.9	390
23	2	503	1.21	9.9	
25	2	488	1.55	15.5	
27	1.9	480	1.32	11.0	
28	2	482	0.91	11.4	
29	2	466	0.79	8.0	
30	2.2	553	0.59	11.8	
31	2.1	462	0.65	10.8	670
32	3	466	0.88	14.3	
33	3	504	1.44	10.1	
34	3	497	0.63	8.9	
35	3	475	0.88	8.1	

**【0211】****實例36至38**

針對單一化合物，如上文中所述製備含於液晶材料MLC-2132中之二色性染料之黑色混合物，不同之處在於根據以下列表使用各種量之單一化合物。以重量%提及該等量。

藍色三偶氮染料=實例6c，如WO 11/157614 A1中所述

紅色雙偶氮染料=實例10b，如WO 11/157614 A1中所述

黃色雙偶氮染料=實例31，如WO 11/157614 A1中所述

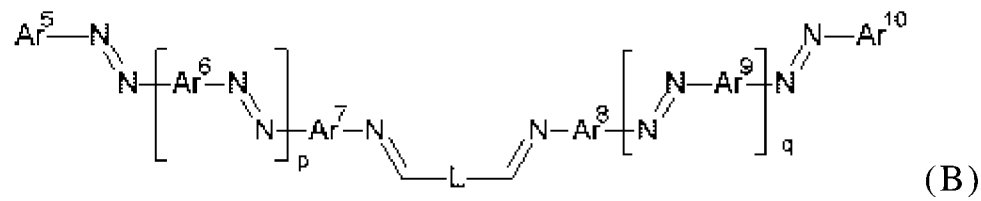
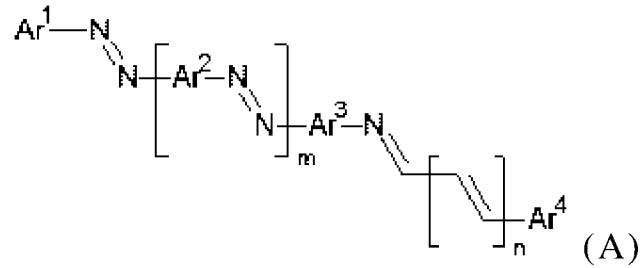
二色性染料	比較例1	實例36	實例37	實例38
藍色三偶氮染料	1.7	1.4	1.6	1.6
紅色雙偶氮染料	0.2	-	0.2	-
黃色雙偶氮染料	1.0	-	-	1.0
實例3	-	1.2	1.2	-
實例1	-	0.3	-	0.4

**【0212】** 圖1至3證實，當使用含有至少一種本發明甲亞胺染料之黑色二色性混合物時，與先前技術之二色性染料混合物(參見圖4)相比，可改善耐曬牢度。

## 【發明申請專利範圍】

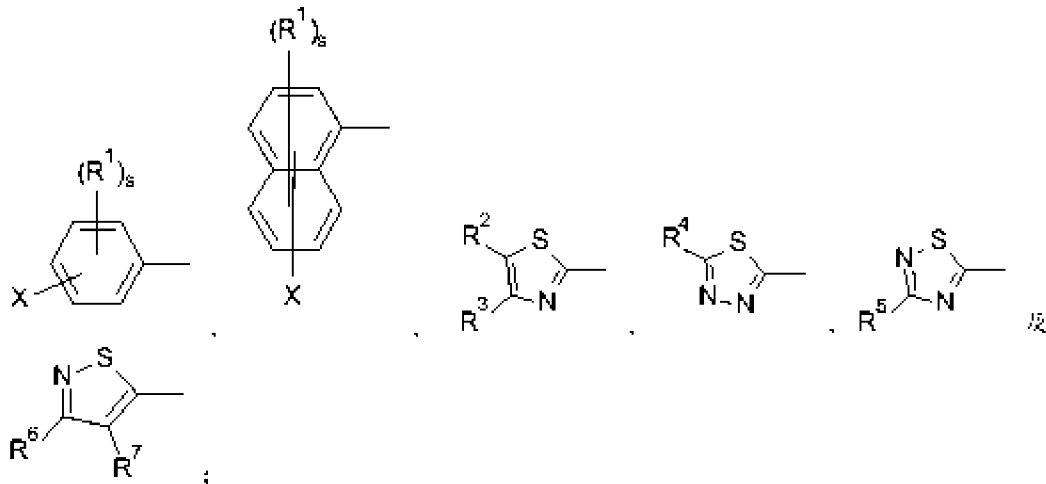
## 【請求項1】

一種化合物，其係選自由式(A)化合物及式(B)化合物所組成之群：

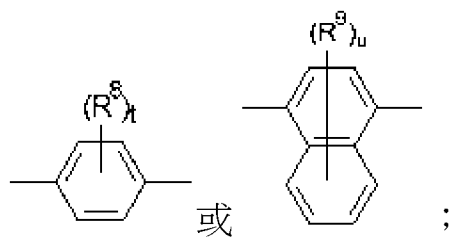


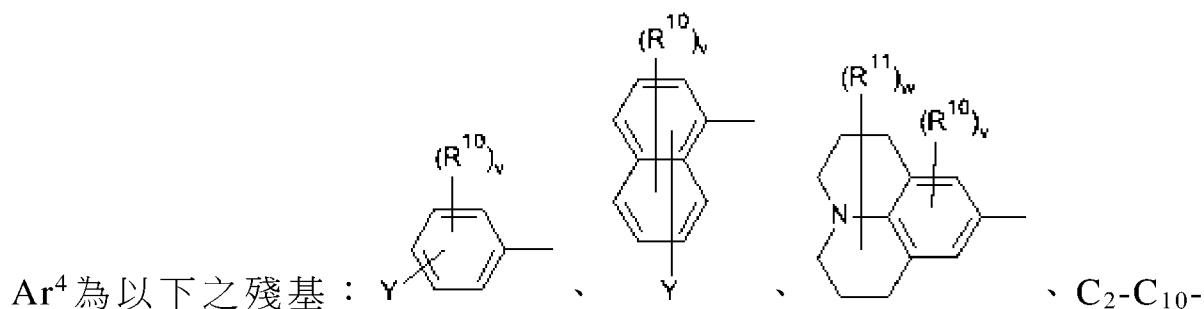
其中

$\text{Ar}^1$ 、 $\text{Ar}^5$ 及 $\text{Ar}^{10}$ 彼此獨立地為選自由以下組成之群之殘基：



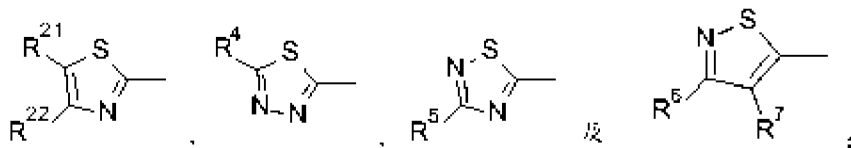
$\text{Ar}^2$ 、 $\text{Ar}^3$ 、 $\text{Ar}^6$ 、 $\text{Ar}^7$ 、 $\text{Ar}^8$ 及 $\text{Ar}^9$ 彼此獨立地且每次出現時選自



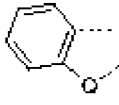


雜芳基、經C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-烷基、C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-烷氧基、C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-烷硫基、OH、鹵素、C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-鹵烷基、NR<sup>12</sup>R<sup>13</sup>、CO<sub>2</sub>R<sup>14</sup>、COR<sup>15</sup>、SO<sub>2</sub>R<sup>16</sup>、NO<sub>2</sub>或CN取代之C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>-雜芳基；

X為C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-鹵烷基、鹵素、CN、COOR<sup>17</sup>、CONR<sup>18</sup>R<sup>19</sup>、SO<sub>2</sub>R<sup>20</sup>或雜芳基，



Y為H、C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-烷基；經OH或NH<sub>2</sub>取代及/或經NR<sup>23</sup>、O或S間雜之C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-烷基；C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-鹵烷基、C<sub>7</sub>-C<sub>12</sub>-芳烷基；NR<sup>24</sup>R<sup>25</sup>、鹵素、CN、OH、C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-烷氧基；經O間雜之C<sub>2</sub>-C<sub>12</sub>-烷氧基；C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-烷硫基；COOR<sup>26</sup>、C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub>-芳基；經C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-烷基、C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-烷氧基、C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-烷硫基、CN、鹵素、OH或NR<sup>27</sup>R<sup>28</sup>取代之C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub>-芳基；C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>-雜芳基，經C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-烷基、C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-烷氧基、C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-烷硫基、OH、鹵素、CN或NR<sup>29</sup>R<sup>30</sup>取代之C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>-雜芳基；C<sub>3</sub>-C<sub>18</sub>-環烷基，或經C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-鹵烷基、鹵素、CN、OH、C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-烷氧基、C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-烷硫基或NR<sup>31</sup>R<sup>32</sup>取代及/或經一或多個O間雜之C<sub>3</sub>-C<sub>18</sub>-環烷基；

或 Y 與一個相鄰 H 一起形成基團  或含有一或兩個 Q 之 5 至 7 員雜環，

Q 為  $\text{NR}^{33}$ 、O 或 S；

該基團  或雜環未經取代或經  $\text{C}_1$ - $\text{C}_4$  烷基取代；

$\text{R}^1$  為  $\text{C}_1$ - $\text{C}_{12}$ -烷基、 $\text{C}_1$ - $\text{C}_{12}$  鹵烷基、鹵素、CN、 $\text{C}_1$ - $\text{C}_{12}$ -烷氧基或經 O 間雜之  $\text{C}_2$ - $\text{C}_{12}$ -烷氧基；

$\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$ 、 $\text{R}^4$ 、 $\text{R}^5$ 、 $\text{R}^6$ 、 $\text{R}^7$ 、 $\text{R}^{21}$  及  $\text{R}^{22}$  彼此獨立地且每次出現時選自 H、鹵素、 $\text{OCF}_3$ 、 $\text{NO}_2$ 、CN、甲酸基、 $\text{COOR}^{34}$ 、 $\text{COR}^{35}$ 、 $\text{SO}_2\text{R}^{36}$ 、 $\text{CONR}^{37}\text{R}^{38}$ 、 $\text{C}_1$ - $\text{C}_{12}$ -烷基；經鹵素或 CN 取代之  $\text{C}_1$ - $\text{C}_{12}$ -烷基； $\text{C}_1$ - $\text{C}_{12}$ -烷氧基；經 O 間雜之  $\text{C}_2$ - $\text{C}_{12}$ -烷氧基； $\text{C}_3$ - $\text{C}_{12}$ -環烷基；經鹵素或 CN 取代及/或經一或多個 O 間雜之  $\text{C}_3$ - $\text{C}_{12}$ -環烷基；苯基；或經鹵素、CN、 $\text{C}_1$ - $\text{C}_8$ -烷基或  $\text{C}_1$ - $\text{C}_8$ -鹵烷基取代之苯基；

或  $\text{R}^2$  與  $\text{R}^3$ ，或  $\text{R}^6$  與  $\text{R}^7$  一起為  $\text{C}_3$ - $\text{C}_4$ -伸烷基或形成苯并稠合環，該伸烷基或苯并稠合環未經取代或經  $\text{C}_1$ - $\text{C}_4$ -烷基、CN、 $\text{C}_1$ - $\text{C}_4$ -烷氧基、 $\text{NO}_2$ 、鹵素或  $\text{SO}_2\text{R}^{39}$  取代；

或  $\text{R}^{21}$  與  $\text{R}^{22}$  一起為  $\text{C}_3$ - $\text{C}_4$ -伸烷基，該伸烷基未經取代或經  $\text{C}_1$ - $\text{C}_4$ -烷基、CN、 $\text{C}_1$ - $\text{C}_4$ -烷氧基、 $\text{NO}_2$ 、鹵素或  $\text{SO}_2\text{R}^{40}$  取代；

$\text{R}^8$  及  $\text{R}^9$  彼此獨立地且每次出現時選自  $\text{C}_1$ - $\text{C}_4$ -烷基、 $\text{C}_1$ - $\text{C}_4$ -鹵烷基、鹵素、CN 或  $\text{C}_1$ - $\text{C}_4$ -烷氧基；

$\text{R}^{10}$  每次出現時係選自  $\text{C}_1$ - $\text{C}_{12}$ -烷基、 $\text{C}_1$ - $\text{C}_4$ -鹵烷基、 $\text{C}_1$ - $\text{C}_{12}$ -烷氧基、OH、鹵素或 CN；

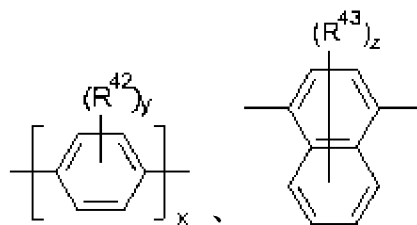
$\text{R}^{11}$  每次出現時為  $\text{C}_1$ - $\text{C}_4$ -烷基；

$R^{14}$ 、 $R^{15}$ 、 $R^{16}$ 、 $R^{17}$ 、 $R^{20}$ 、 $R^{26}$ 、 $R^{34}$ 、 $R^{35}$ 、 $R^{36}$ 、 $R^{39}$  及  $R^{40}$  彼此獨立地為  $C_1$ - $C_{12}$ -烷基；經 CN 或 OH 取代之  $C_1$ - $C_{12}$ -烷基； $C_1$ - $C_{12}$ -鹵烷基； $C_3$ - $C_{18}$ -環烷基，經  $C_1$ - $C_{12}$ -鹵烷基、CN、OH 或鹵素取代及/或經一或多個 O 間雜之  $C_3$ - $C_{12}$ -環烷基； $C_6$ - $C_{12}$ -芳基，經鹵素、CN、OH、 $C_1$ - $C_{12}$ -烷基或  $C_1$ - $C_{12}$ -鹵烷基取代之  $C_6$ - $C_{12}$ -芳基；伸苯基- $C_3$ - $C_{18}$ -環烷基；經鹵素、CN 或 OH 取代之伸苯基- $C_3$ - $C_{18}$ -環烷基； $C_3$ - $C_{12}$ -伸環烷基-苯基；或經  $C_1$ - $C_{12}$ -烷基、 $C_1$ - $C_{12}$ -鹵烷基、鹵素、CN 或 OH 取代之  $C_3$ - $C_{12}$ -伸環烷基-苯基；

$R^{12}$ 、 $R^{13}$ 、 $R^{18}$ 、 $R^{19}$ 、 $R^{24}$ 、 $R^{25}$ 、 $R^{27}$ 、 $R^{28}$ 、 $R^{29}$ 、 $R^{30}$ 、 $R^{31}$ 、 $R^{32}$ 、 $R^{37}$  或  $R^{38}$  彼此獨立地為 H、 $C_1$ - $C_{12}$ -烷基； $C_3$ - $C_{14}$ -環烷基； $C_6$ - $C_{12}$ -芳基；經鹵素、CN、OH、 $C_1$ - $C_{12}$ -烷基或  $C_1$ - $C_{12}$ -鹵烷基取代之  $C_6$ - $C_{12}$ -芳基；伸苯基- $C_3$ - $C_{18}$ -環烷基；經鹵素、CN 或 OH 取代之伸苯基- $C_3$ - $C_{18}$ -環烷基； $C_3$ - $C_{12}$ -伸環烷基-苯基；或經  $C_1$ - $C_{12}$ -烷基、 $C_1$ - $C_{12}$ -鹵烷基、鹵素、CN 或 OH 取代之  $C_3$ - $C_{12}$ -伸環烷基-苯基；

或  $R^{12}$  與  $R^{13}$ 、 $R^{18}$  與  $R^{19}$ 、 $R^{24}$  與  $R^{25}$ 、 $R^{27}$  與  $R^{28}$ 、 $R^{29}$  與  $R^{30}$ 、 $R^{31}$  與  $R^{32}$ 、或  $R^{37}$  與  $R^{38}$  一起為  $C_2$ - $C_{12}$ -伸烷基或經 O、S 及/或  $NR^{41}$  間雜之  $C_2$ - $C_{12}$ -伸烷基；

$R^{23}$ 、 $R^{33}$  及  $R^{41}$  彼此獨立地為 H、 $C_1$ - $C_{12}$ -烷基、 $C_3$ - $C_{12}$ -環烷基、苯基或經  $C_1$ - $C_6$ -烷基、F 或 CN 取代之苯基；



L 為單鍵或選自以下之基團： $[ ]_x$ 、 $(R^{43})_z$ 、 $C_4$ - $C_{10}$ -伸雜芳基或經  $R^{44}$  取代之  $C_4$ - $C_{10}$ -伸雜芳基；

$R^{42}$ 、 $R^{43}$  及  $R^{44}$  彼此獨立地且每次出現時選自  $C_1$ - $C_4$ -烷基、 $C_1$ - $C_4$ -鹵

烷基、C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-烷氧基、鹵素、OH、CN或COOR<sup>45</sup>；

R<sup>45</sup>為C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-烷基；

m、n、p及q彼此獨立地為0或1，

限制條件為總和m+n ≥ 1；

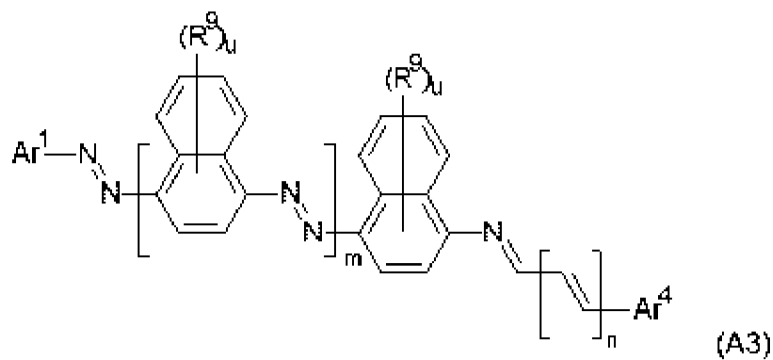
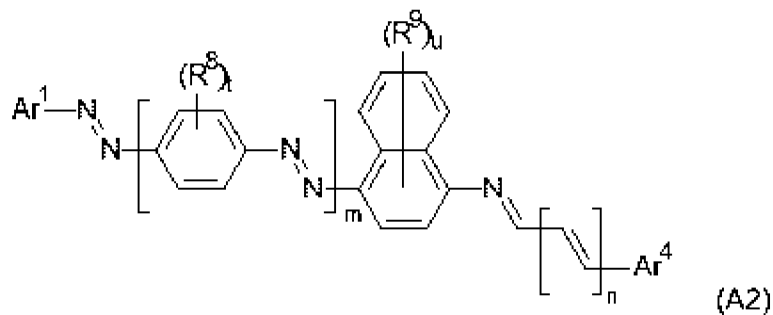
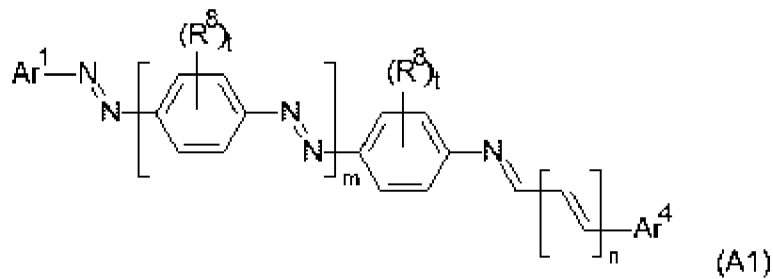
s、t、u、v、y及z彼此獨立地為0、1或2；

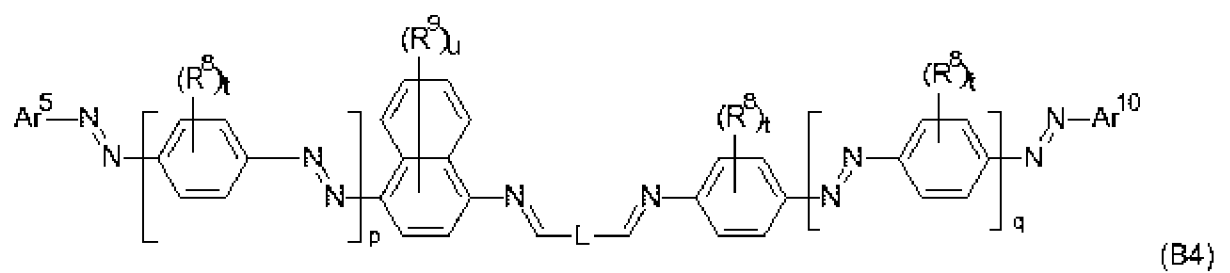
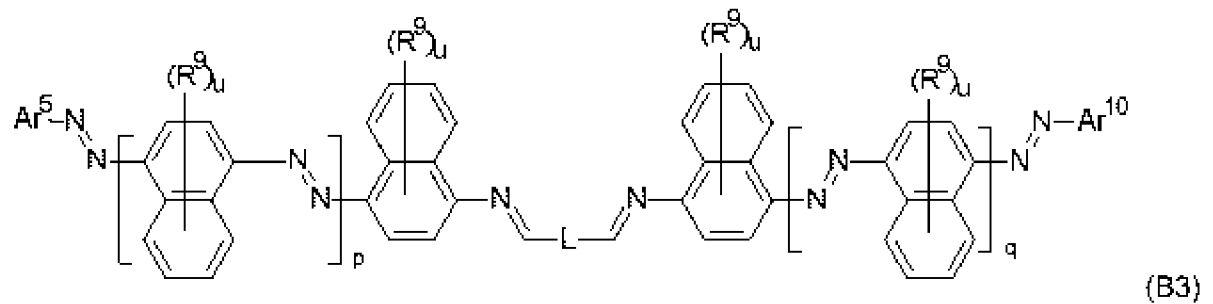
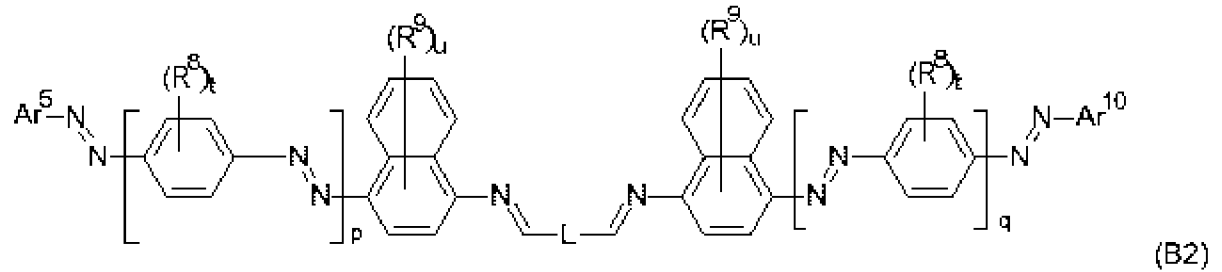
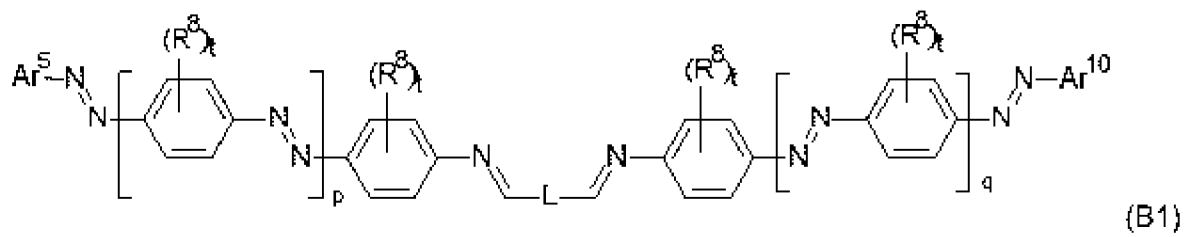
w為0、1、2、3或4；且

x為1或2。

【請求項2】

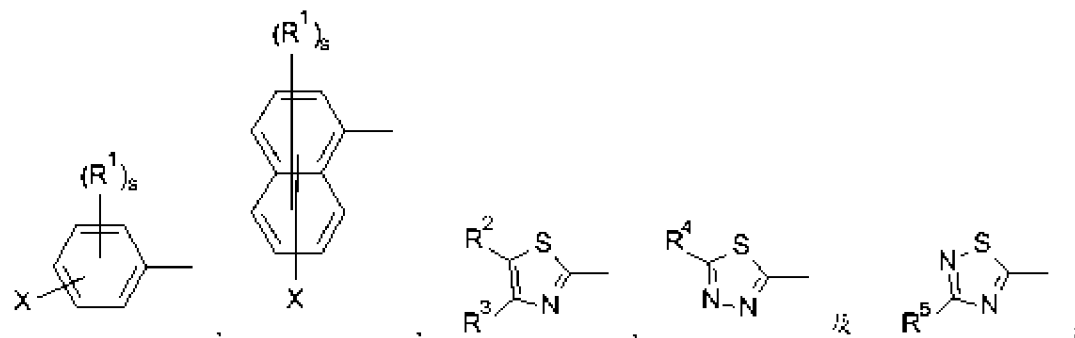
如請求項1之化合物，其具有下式中之一者：

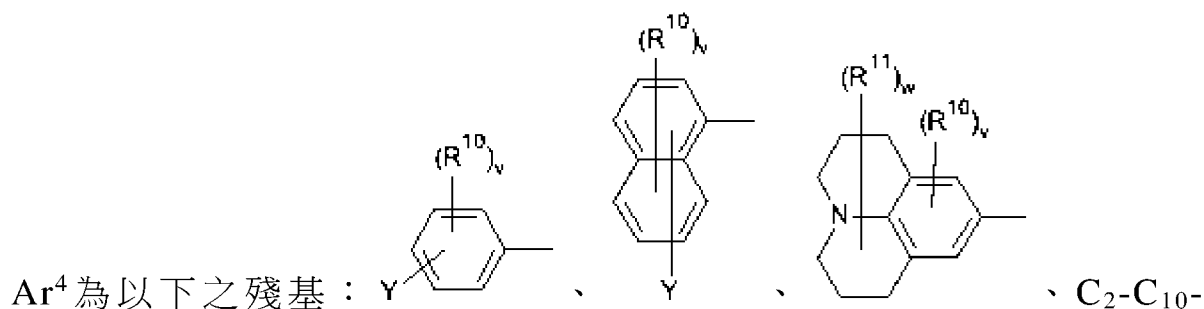




其中

Ar<sup>1</sup>、Ar<sup>5</sup>及Ar<sup>10</sup>彼此獨立地為選自由以下組成之群之殘基：

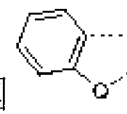




雜芳基、經C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-烷基、C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-烷氧基、C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-烷硫基、OH、鹵素、CF<sub>3</sub>、NR<sup>12</sup>R<sup>13</sup>、CO<sub>2</sub>R<sup>14</sup>、COR<sup>15</sup>、SO<sub>2</sub>R<sup>16</sup>、NO<sub>2</sub>或CN取代之C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>-雜芳基；



Y 為 H、C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-烷基；經 OH 或 NH<sub>2</sub> 取代及/或經 NR<sup>23</sup> 或 O 間雜之 C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-烷基；CF<sub>3</sub>、C<sub>7</sub>-C<sub>12</sub>-芳烷基、NR<sup>24</sup>R<sup>25</sup>、F、CN、OH、C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-烷氧基；C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-烷硫基、COOR<sup>26</sup>、C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub>-芳基；經 C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-烷基、C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-烷氧基、C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-烷硫基、CN、F、OH 或 NR<sup>27</sup>R<sup>28</sup> 取代之 C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub>-芳基；C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>-雜芳基，經 C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-烷基、C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-烷氧基、C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-烷硫基、OH、F、CN 或 NR<sup>29</sup>R<sup>30</sup> 取代之 C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>-雜芳基；C<sub>5</sub>-C<sub>18</sub>-環烷基，或經 CF<sub>3</sub>、F、CN、OH、C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-烷氧基、C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-烷硫基或 NR<sup>31</sup>R<sup>32</sup> 取代及/或經一或多個 O 間雜之 C<sub>5</sub>-C<sub>18</sub>-環烷基；

或 Y 與一個相鄰 H 一起形成基團  或含有一或兩個 Q 之 5 至 7 員雜環，

Q 為 NR<sup>33</sup>、O 或 S；

該基團  或雜環未經取代或經 CH<sub>3</sub> 取代；

R<sup>1</sup> 為 C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-烷基、CF<sub>3</sub>、F、CN 或 C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-烷氧基；

R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>、R<sup>5</sup>、R<sup>21</sup> 及 R<sup>22</sup> 彼此獨立地且每次出現時選自 H、F、

NO<sub>2</sub>、CN、COOR<sup>34</sup>、C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-烷基；經F或CN取代之C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-烷基；C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-烷氧基；C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub>-環烷基；經F或CN取代之C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub>-環烷基；苯基；或經F、CN、C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-烷基或CF<sub>3</sub>取代之苯基；

或R<sup>2</sup>與R<sup>3</sup>一起為伸正丁基或形成苯并稠合環，該伸正丁基或苯并稠合環未經取代或經CH<sub>3</sub>、C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>、CN、OCH<sub>3</sub>、OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>、NO<sub>2</sub>、F或SO<sub>2</sub>R<sup>39</sup>取代；

或R<sup>21</sup>與R<sup>22</sup>一起為伸丁基，該伸丁基未經取代或經CH<sub>3</sub>、C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>、CN、OCH<sub>3</sub>、OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>、NO<sub>2</sub>、F或SO<sub>2</sub>R<sup>40</sup>取代；

R<sup>8</sup>及R<sup>9</sup>彼此獨立地且每次出現時為CH<sub>3</sub>、CF<sub>3</sub>、F、CN或OCH<sub>3</sub>；

R<sup>10</sup>每次出現時係選自C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-烷基、CF<sub>3</sub>、F、C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-烷氧基、OH或CN；

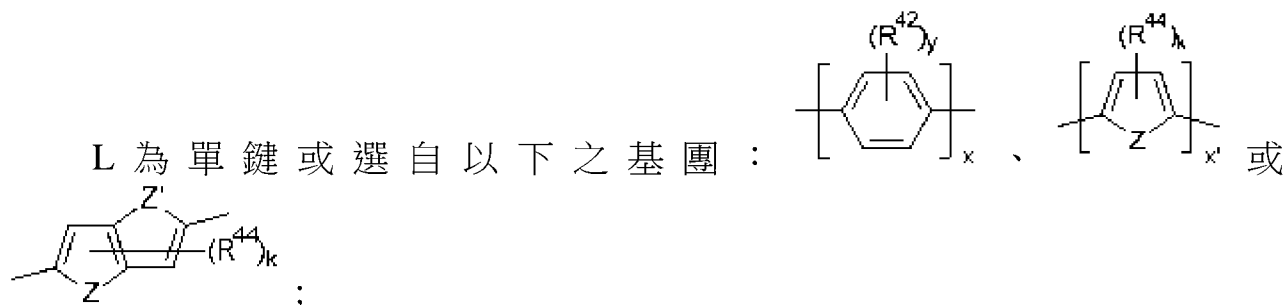
R<sup>11</sup>每次出現時為CH<sub>3</sub>或C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>；

R<sup>14</sup>、R<sup>15</sup>、R<sup>16</sup>、R<sup>17</sup>、R<sup>20</sup>、R<sup>26</sup>、R<sup>34</sup>、R<sup>39</sup>及R<sup>40</sup>彼此獨立地為C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-烷基；經CN取代之C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-烷基；C<sub>5</sub>-C<sub>14</sub>-環烷基，經CN或F取代之C<sub>5</sub>-C<sub>14</sub>-環烷基；苯基，經F、CN、C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-烷基或CF<sub>3</sub>取代之苯基；伸苯基-C<sub>5</sub>-C<sub>14</sub>-環烷基；經F或CN取代之伸苯基-C<sub>5</sub>-C<sub>14</sub>-環烷基；C<sub>5</sub>-C<sub>12</sub>-伸環烷基-苯基；或經C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-烷基、CF<sub>3</sub>、F或CN取代之C<sub>5</sub>-C<sub>12</sub>-伸環烷基-苯基；

R<sup>12</sup>、R<sup>13</sup>、R<sup>18</sup>、R<sup>19</sup>、R<sup>24</sup>、R<sup>25</sup>、R<sup>27</sup>、R<sup>28</sup>、R<sup>29</sup>、R<sup>30</sup>、R<sup>31</sup>及R<sup>32</sup>彼此獨立地為H、C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-烷基；C<sub>5</sub>-C<sub>14</sub>-環烷基；苯基，經C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-烷基取代之苯基；伸苯基-C<sub>5</sub>-C<sub>14</sub>-環烷基；C<sub>5</sub>-C<sub>12</sub>-伸環烷基-苯基；或經C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-烷基取代之C<sub>5</sub>-C<sub>12</sub>-伸環烷基-苯基；

或R<sup>12</sup>與R<sup>13</sup>、R<sup>18</sup>與R<sup>19</sup>、R<sup>24</sup>與R<sup>25</sup>、R<sup>27</sup>與R<sup>28</sup>、R<sup>29</sup>與R<sup>30</sup>、或R<sup>31</sup>與R<sup>32</sup>一起為C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-伸烷基或經O、S及/或NR<sup>41</sup>間雜之C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-伸烷基；

$R^{23}$ 、 $R^{33}$ 及 $R^{41}$ 彼此獨立地為H、 $C_1$ - $C_8$ -烷基、 $C_5$ - $C_6$ -環烷基或苯基；



$R^{42}$ 及 $R^{44}$ 彼此獨立地且每次出現時選自 $C_1$ - $C_4$ -烷基、 $CF_3$ 、 $C_1$ - $C_4$ -烷氧基、F、OH、CN或 $COOR^{45}$ ；

Z及Z'彼此獨立地為 $NR^{46}$ 、O或S；

或兩個相鄰之 $R^{44}$ 基團形成苯并稠合環，該苯并稠合環未經取代或經 $R^{44}$ 取代；

$R^{45}$ 為 $CH_3$ 或 $C_2H_5$ ；

$R^{46}$ 為H、 $C_1$ - $C_4$ -烷基、 $C_5$ - $C_6$ -環烷基或苯基；

m、n、p及q彼此獨立地為0或1，

限制條件為總和 $m+n \geq 1$ ；

k、s、t、u、v及y彼此獨立地為0、1或2；

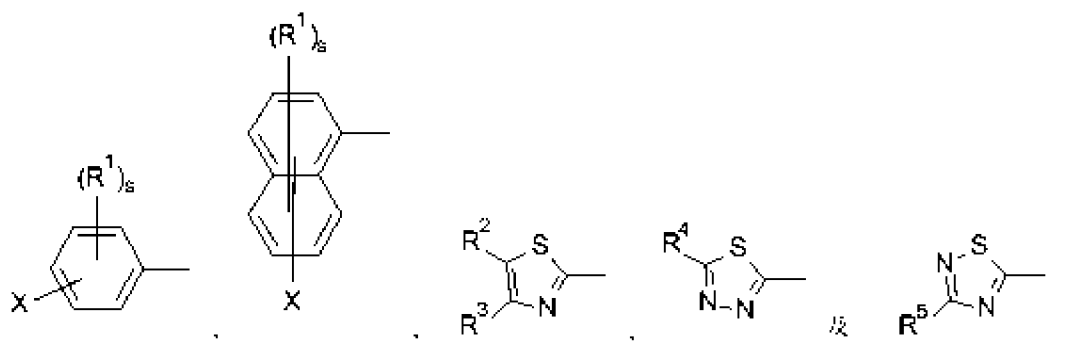
w為0、1、2、3或4；且

x及x'彼此獨立地為1或2。

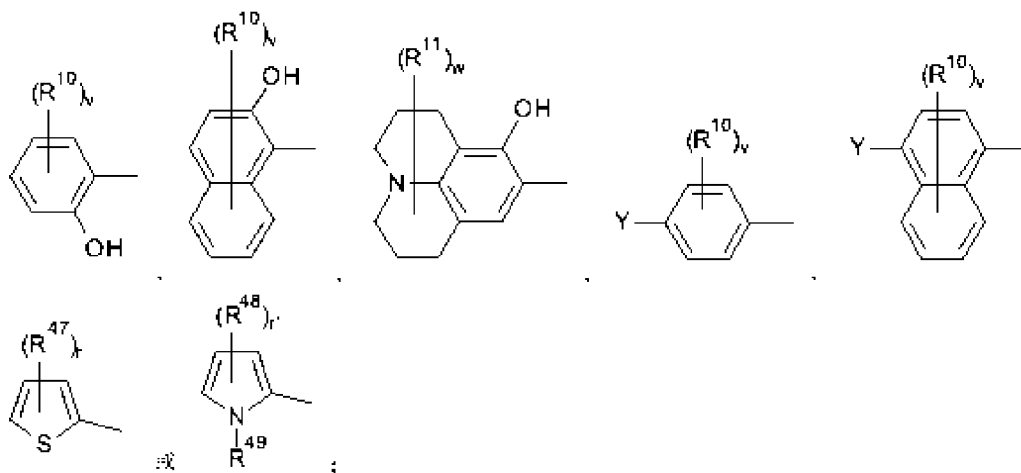
### 【請求項3】

如請求項1或2之化合物，其中

$Ar^1$ 、 $Ar^5$ 及 $Ar^{10}$ 彼此獨立地為選自由以下組成之群之殘基：



Ar<sup>4</sup>為以下之殘基：



X為CF<sub>3</sub>、F、CN、COOR<sup>17</sup>、CONR<sup>18</sup>R<sup>19</sup>、SO<sub>2</sub>R<sup>20</sup>或；

Y為H、C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-烷基；CF<sub>3</sub>、NR<sup>24</sup>R<sup>25</sup>、F、CN、OH、C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-烷氧基；C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-烷硫基；COOR<sup>26</sup>、苯基；經C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-烷基、C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-烷氧基、C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-烷硫基、F、CN或NR<sup>27</sup>R<sup>28</sup>取代之苯基；或C<sub>5</sub>-C<sub>14</sub>-環烷基；

或Y與一個相鄰H一起形成基團或含有一或兩個Q之5-至7-員雜環，

Q為NR<sup>33</sup>或O；

該基團或雜環基未經取代或經CH<sub>3</sub>取代；

R<sup>1</sup>為CH<sub>3</sub>、CF<sub>3</sub>、F或CN；

R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>、R<sup>5</sup>、R<sup>21</sup>及R<sup>22</sup>彼此獨立地且每次出現時選自H、F、

CN、COOR<sup>34</sup>、C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-烷基、環己基或苯基；

或R<sup>2</sup>與R<sup>3</sup>一起形成苯并稠合環，該苯并稠合環未經取代或經CH<sub>3</sub>、C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>或CN取代；

R<sup>10</sup>每次出現時係選自C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-烷基、CF<sub>3</sub>、F、C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-烷氧基、OH或CN；

R<sup>11</sup>每次出現時為CH<sub>3</sub>或C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>；

R<sup>14</sup>、R<sup>17</sup>、R<sup>20</sup>、R<sup>26</sup>及R<sup>34</sup>彼此獨立地為C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-烷基、C<sub>5</sub>-C<sub>14</sub>-環烷基；苯基；經C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-烷基取代之苯基；伸苯基-C<sub>5</sub>-C<sub>14</sub>-環烷基；或C<sub>5</sub>-C<sub>12</sub>-伸環烷基-苯基；

R<sup>12</sup>、R<sup>13</sup>、R<sup>18</sup>、R<sup>19</sup>、R<sup>24</sup>、R<sup>25</sup>、R<sup>27</sup>及R<sup>28</sup>彼此獨立地為H、C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-烷基、C<sub>5</sub>-C<sub>14</sub>-環烷基、苯基；伸苯基-C<sub>5</sub>-C<sub>14</sub>-環烷基；或C<sub>5</sub>-C<sub>12</sub>-伸環烷基-苯基；

或R<sup>12</sup>與R<sup>13</sup>、R<sup>18</sup>與R<sup>19</sup>、R<sup>24</sup>與R<sup>25</sup>、或R<sup>27</sup>與R<sup>28</sup>一起為C<sub>5</sub>-C<sub>6</sub>-伸烷基或經O或NR<sup>41</sup>間雜之C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-伸烷基；

R<sup>33</sup>、R<sup>41</sup>及R<sup>49</sup>彼此獨立地為H、C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-烷基、C<sub>5</sub>-C<sub>6</sub>-環烷基或苯基；

R<sup>47</sup>及R<sup>48</sup>彼此獨立地且每次出現時選自C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-烷基、C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-烷氧基、C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-烷硫基、OH、F、CF<sub>3</sub>、NR<sup>12</sup>R<sup>13</sup>、CO<sub>2</sub>R<sup>14</sup>或NO<sub>2</sub>；

或兩個相鄰之R<sup>47</sup>或R<sup>48</sup>基團形成苯并稠合環，該苯并稠合環未經取代或經C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-烷基、C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-烷氧基、C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-烷硫基、OH、F、CF<sub>3</sub>、NR<sup>12</sup>R<sup>13</sup>、CO<sub>2</sub>R<sup>14</sup>或NO<sub>2</sub>取代；

r及r'為0、1或2；

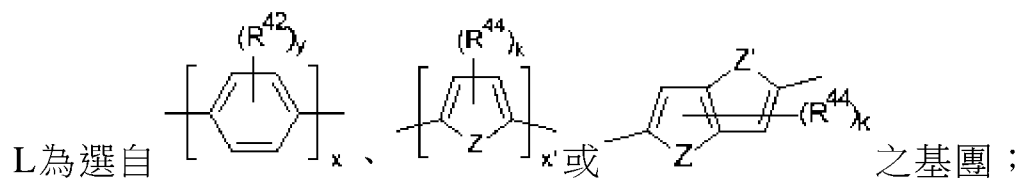
s為0或1；

v為0、1或2；且

w 為 0、2 或 4。

**【請求項4】**

如請求項1或2之化合物，其中



$R^{42}$  及  $R^{44}$  彼此獨立地且每次出現時選自  $C_1$ - $C_4$ -烷基、 $CF_3$ 、 $C_1$ - $C_4$ -烷氧基、F、OH、CN 或  $COOR^{45}$ ；

Z 及 Z' 彼此獨立地為 S 或  $NR^{46}$ ；

$R^{45}$  為  $CH_3$  或  $C_2H_5$ ；

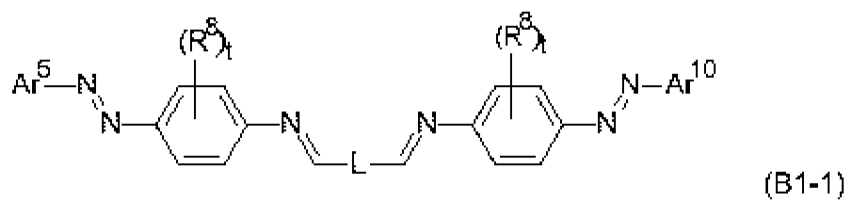
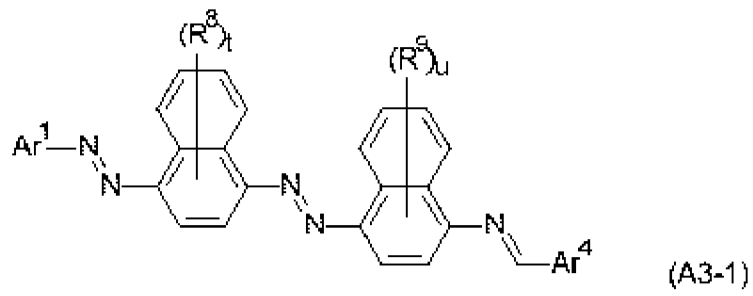
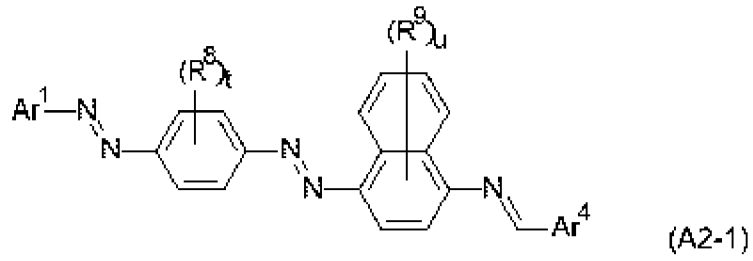
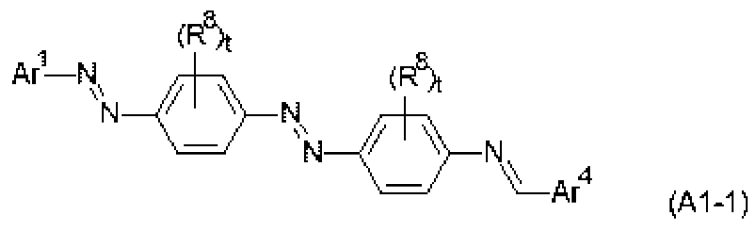
$R^{46}$  為 H 或  $C_1$ - $C_4$ -烷基；

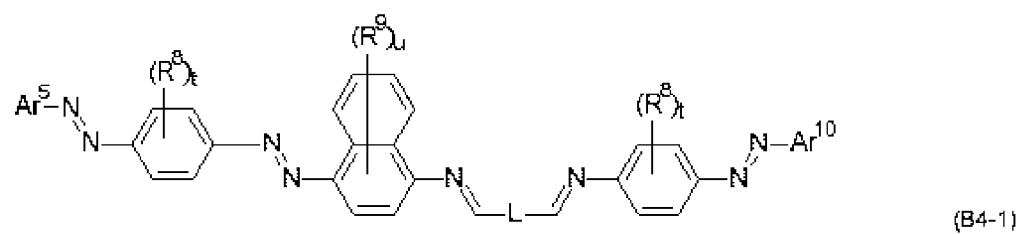
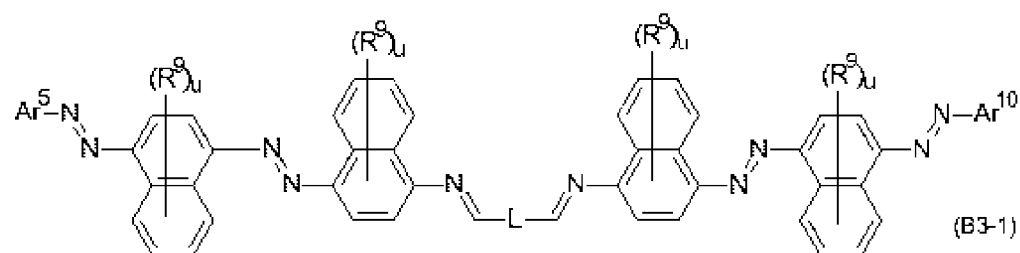
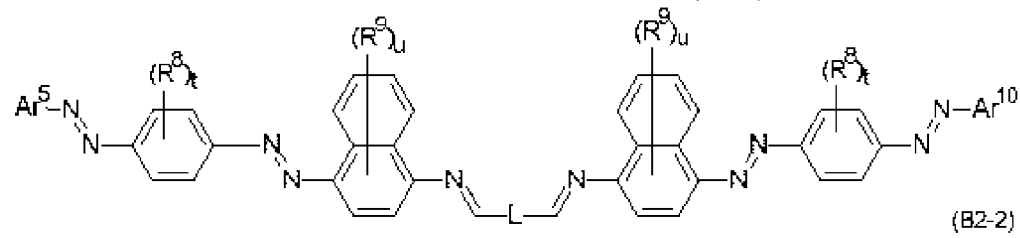
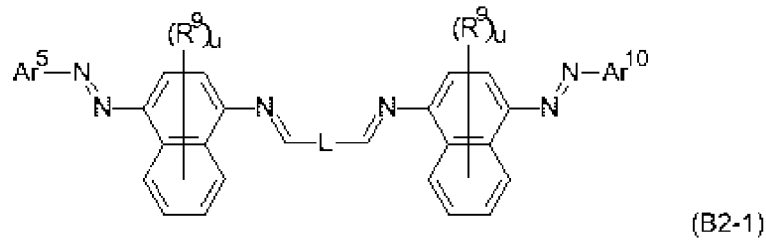
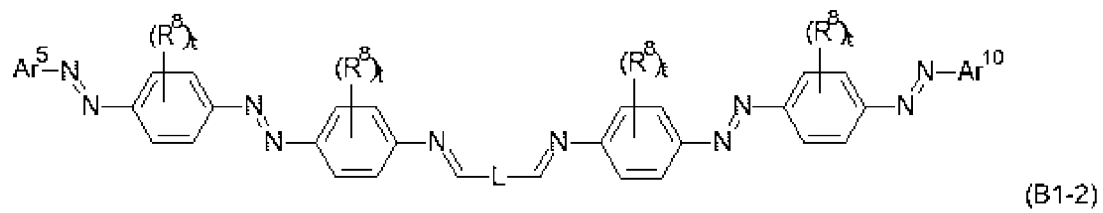
k 及 y 彼此獨立地為 0、1 或 2；且

x 及 x' 為 1 或 2。

**【請求項5】**

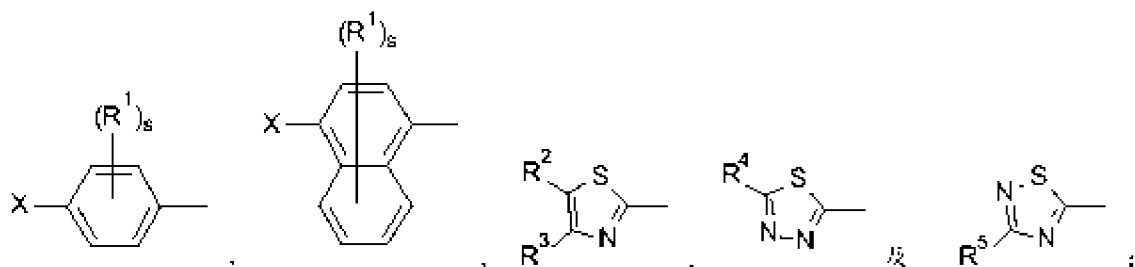
如請求項1或2之化合物，其具有下式其中之一者：



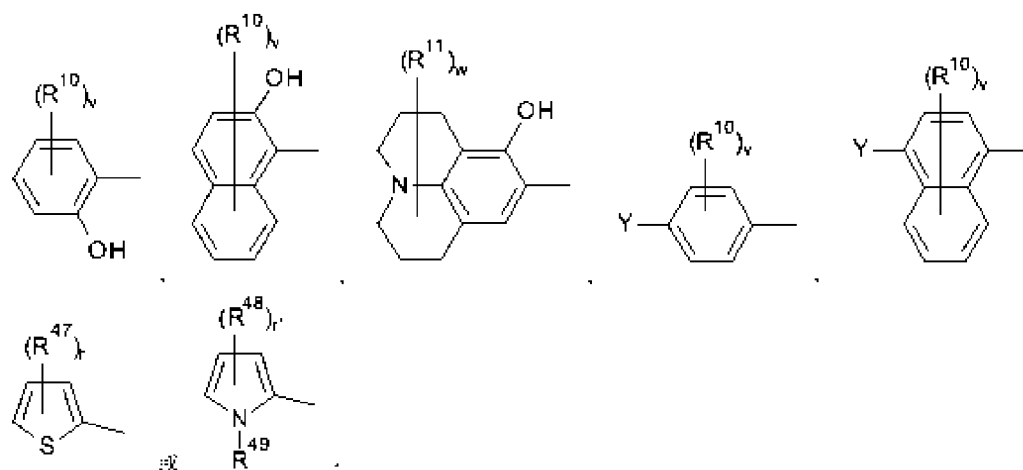


其中

$Ar^1$ 、 $Ar^5$ 及 $Ar^{10}$ 彼此獨立地為選自由以下組成之群之殘基：



$Ar^4$ 為以下之殘基：



X為 $\text{CF}_3$ 、F、CN、 $\text{COOR}^{17}$ 、 $\text{CONR}^{18}\text{R}^{19}$ 、 $\text{SO}_2\text{R}^{20}$ 或 $\text{R}^{21}$  ；

Y為H、 $\text{C}_1$ - $\text{C}_8$ -烷基； $\text{NR}^{24}\text{R}^{25}$ 、F、CN、OH、 $\text{C}_1$ - $\text{C}_8$ -烷氧基； $\text{C}_1$ - $\text{C}_8$ -烷硫基； $\text{COOR}^{26}$ 、苯基；經 $\text{C}_1$ - $\text{C}_8$ -烷基、 $\text{C}_1$ - $\text{C}_8$ -烷氧基、 $\text{C}_1$ - $\text{C}_8$ -烷硫基或 $\text{NR}^{27}\text{R}^{28}$ 取代之苯基；或 $\text{C}_5$ - $\text{C}_{14}$ -環烷基；

或Y與一個相鄰H一起形成基團 或含有一或兩個Q之5至6-員雜環，

Q為 $\text{NR}^{33}$ 或O；

該基團 或雜環基未經取代或經 $\text{CH}_3$ 取代；

$\text{R}^1$ 為 $\text{CH}_3$ 、 $\text{CF}_3$ 、F或CN；

$\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$ 、 $\text{R}^4$ 、 $\text{R}^5$ 、 $\text{R}^{21}$ 及 $\text{R}^{22}$ 彼此獨立地且每次出現時選自H、F、CN、 $\text{CO}_2\text{R}^{34}$ 、 $\text{C}_1$ - $\text{C}_8$ -烷基或苯基；

或 $\text{R}^2$ 與 $\text{R}^3$ 一起形成苯并稠合環，該苯并稠合環未經取代或經 $\text{CH}_3$ 、 $\text{C}_2\text{H}_5$ 或CN取代；

$\text{R}^8$ 及 $\text{R}^9$ 彼此獨立地且每次出現時為 $\text{CH}_3$ ；

$\text{R}^{10}$ 每次出現時係選自 $\text{C}_1$ - $\text{C}_8$ -烷基、 $\text{CF}_3$ 、F、 $\text{C}_1$ - $\text{C}_8$ -烷氧基、OH或CN；

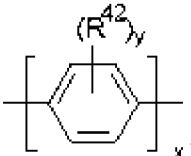
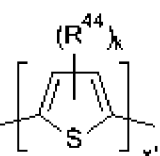
$R^{11}$ 每次出現時為 $CH_3$ 或 $C_2H_5$ ；

$R^{14}$ 、 $R^{17}$ 、 $R^{20}$ 、 $R^{26}$ 及 $R^{34}$ 彼此獨立地為 $C_1$ - $C_5$ -烷基、 $C_6$ - $C_{12}$ -環烷基、苯基、經 $C_1$ - $C_5$ -烷基取代之苯基；伸苯基- $C_6$ - $C_{12}$ -環烷基；或 $C_6$ - $C_{12}$ -伸環烷基-苯基；

$R^{12}$ 、 $R^{13}$ 、 $R^{18}$ 、 $R^{19}$ 、 $R^{24}$ 、 $R^{25}$ 、 $R^{27}$ 及 $R^{28}$ 彼此獨立地為 $H$ 、 $C_1$ - $C_8$ -烷基、 $C_5$ - $C_{14}$ -環烷基、苯基；伸苯基- $C_6$ - $C_{12}$ -環烷基；或 $C_6$ - $C_{12}$ -伸環烷基-苯基；

或 $R^{12}$ 與 $R^{13}$ 、 $R^{18}$ 與 $R^{19}$ 、 $R^{24}$ 與 $R^{25}$ 、或 $R^{27}$ 與 $R^{28}$ 一起為 $C_5$ - $C_6$ -伸烷基或經 $O$ 或 $NR^{41}$ 間雜之 $C_3$ - $C_6$ -伸烷基；

$R^{33}$ 、 $R^{41}$ 及 $R^{49}$ 彼此獨立地為 $H$ 、 $C_1$ - $C_4$ -烷基、 $C_5$ - $C_6$ -環烷基或苯基；

L為選自  或  之基團；

$R^{42}$ 及 $R^{44}$ 彼此獨立地且每次出現時選自 $CH_3$ 或 $OCH_3$ ；

$R^{47}$ 及 $R^{48}$ 彼此獨立地且每次出現時選自 $C_1$ - $C_6$ -烷基、 $C_1$ - $C_6$ -烷氧基、 $NR^{12}R^{13}$ 、 $CO_2R^{14}$ 或 $NO_2$ ；

$k$ 、 $t$ 、 $v$ 及 $y$ 彼此獨立地為0、1或2；

$x$ 及 $x'$ 為1；

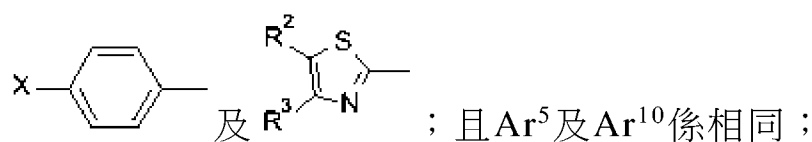
$r$ 、 $r'$ 、 $s$ 及 $u$ 彼此獨立地為0或1；且

$w$ 為0、2或4。

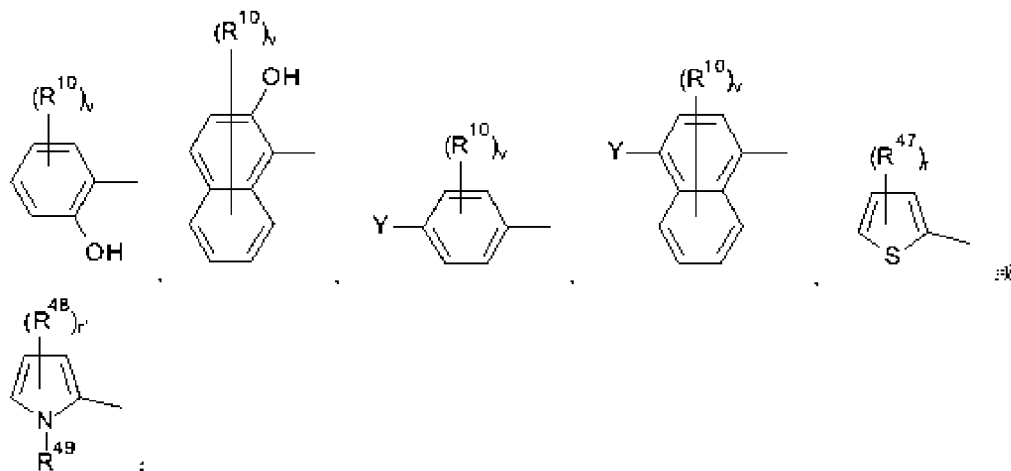
### 【請求項6】

如請求項1或2之化合物，其中

$Ar^1$ 、 $Ar^5$ 及 $Ar^{10}$ 彼此獨立地為選自由以下組成之群之殘基：



Ar<sup>4</sup> 為以下之殘基 :



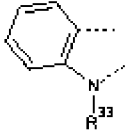
X 為 CF<sub>3</sub>、F、CN 或 COOR<sup>17</sup> ;

R<sup>2</sup> 及 R<sup>3</sup> 彼此獨立地為 H、F、C<sub>1</sub>-C<sub>7</sub>-烷基或 CF<sub>3</sub> ;

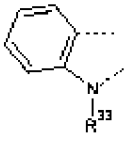
或 R<sup>2</sup> 與 R<sup>3</sup> 一起形成苯并稠合環，該苯并稠合環未經取代或經 CH<sub>3</sub>、C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> 或 CN 取代 ;

R<sup>10</sup> 為 C<sub>1</sub>-C<sub>7</sub>-烷基、CF<sub>3</sub>、F、Cl、Br、C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-烷氧基、OH 或 CN ;

Y 為 H、C<sub>1</sub>-C<sub>7</sub>-烷基 ; 經 OH 或 NH<sub>2</sub> 取代之 C<sub>1</sub>-C<sub>7</sub>-烷基 ; NR<sup>24</sup>R<sup>25</sup>、F、CN、OH、C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-烷氧基 ; COOR<sup>26</sup>、苯基 ; 經 C<sub>1</sub>-C<sub>7</sub>-烷基、C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-烷氧基或 NR<sup>27</sup>R<sup>28</sup> 取代之苯基 ; 或 C<sub>5</sub>-C<sub>6</sub>-環烷基 ;

或 Y 與一個相鄰 H 一起形成基團  或含有一或兩個 Q 之 5 至 6-員雜環，

Q 為 NR<sup>33</sup> 或 O ;

該基團  或雜環未經取代或經 CH<sub>3</sub> 取代 ;

R<sup>14</sup>、R<sup>17</sup> 及 R<sup>26</sup> 彼此獨立地為 C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>-烷基 ; C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub>-環烷基 ; 苯基，經

C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>-烷基取代之苯基；伸苯基-C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub>-環烷基或C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub>-伸環烷基-苯基；

R<sup>12</sup>、R<sup>13</sup>、R<sup>24</sup>、R<sup>25</sup>、R<sup>27</sup>及R<sup>28</sup>彼此獨立地為H或C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>-烷基；

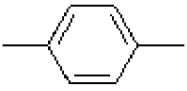

或R<sup>12</sup>與R<sup>13</sup>、R<sup>24</sup>與R<sup>25</sup>、或R<sup>27</sup>與R<sup>28</sup>一起為C<sub>5</sub>-C<sub>6</sub>-伸烷基或經O或

NR<sup>41</sup>間雜之C<sub>5</sub>-C<sub>6</sub>-伸烷基；

R<sup>33</sup>、R<sup>41</sup>及R<sup>49</sup>彼此獨立地為H或C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-烷基；

R<sup>47</sup>及R<sup>48</sup>彼此獨立地且每次出現時選自C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-烷基、C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-烷氧基、

NR<sup>12</sup>R<sup>13</sup>、CO<sub>2</sub>R<sup>14</sup>或NO<sub>2</sub>；

L為選自  或  之基團；

v為0、1或2；且

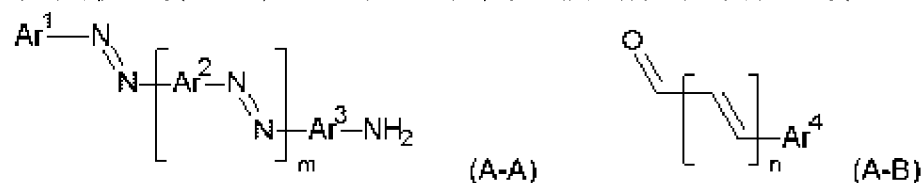
r及r'為0或1。

### 【請求項7】

一種製備如請求項1至6中任一項中所定義之式(A)或(B)化合物之方法，

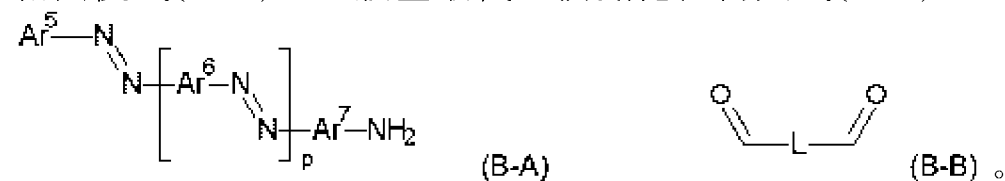
在式(A)化合物之情況下-

藉由使式(A-A)之經胺基取代之偶氮化合物與式(A-B)之醛縮合：



在式(B)化合物之情況下-

藉由使式(B-A)之經胺基取代之偶氮化合物與式(B-B)之二醛縮合：



### 【請求項8】

一種二色性染料混合物，其包含如請求項1至6中任一項中所定義之一或多種式(A)或(B)化合物，及視情況可選之一或多種其他二色性染料。

**【請求項9】**

如請求項8之二色性染料混合物，該混合物為黑色混合物。

**【請求項10】**

一種液晶組合物，其包含液晶材料及至少一種如請求項1至6中任一項中所定義之式(A)或(B)化合物，或如請求項8或9中所定義之二色性染料混合物。

**【請求項11】**

一種光吸收各向異性元件，其包含一或多種如請求項1至6中任一項中所定義之式(A)或(B)化合物，或如請求項8或9中所定義之二色性染料混合物，或如請求項10中所定義之液晶組合物。

**【請求項12】**

一種可切換光學裝置，其包含一或多種如請求項1至6中任一項中所定義之式(A)或(B)化合物，或如請求項8或9中所定義之二色性染料混合物，或如請求項10中所定義之液晶組合物。

**【請求項13】**

如請求項12之可切換光學裝置，該可切換光學裝置為聚合物分散之液晶系統、逆向聚合物分散之液晶系統、聚合物網路液晶系統、智慧窗戶之光快門、透射顯示器、反射顯示器或用於裝飾之光快門。

**【請求項14】**

一種光學各向異性膜，其包含一或多種如請求項1至6中任一項中所定義之式(A)或(B)化合物，或如請求項8或9中所定義之二色性染料混合

物，或如請求項10中所定義之液晶組合物。

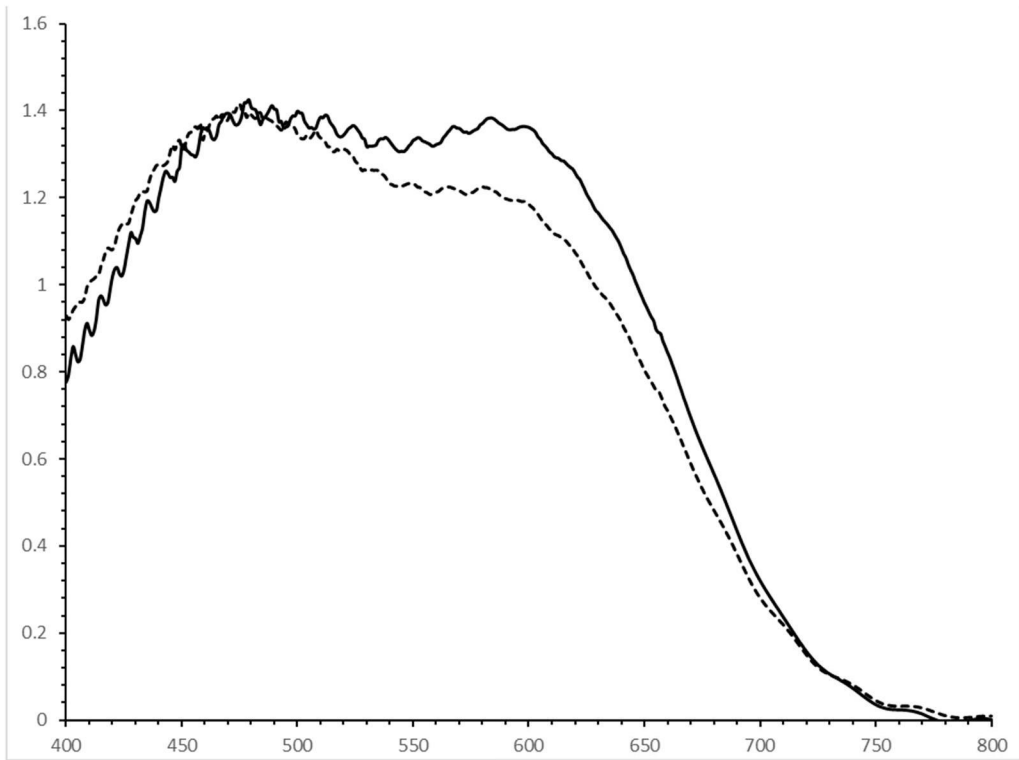
**【請求項15】**

如請求項14之光學各向異性膜，該光學各向異性膜為拉伸聚合物膜、可塗佈偏振器、阻滯器膜、安全特徵或用於商標保護之特徵。

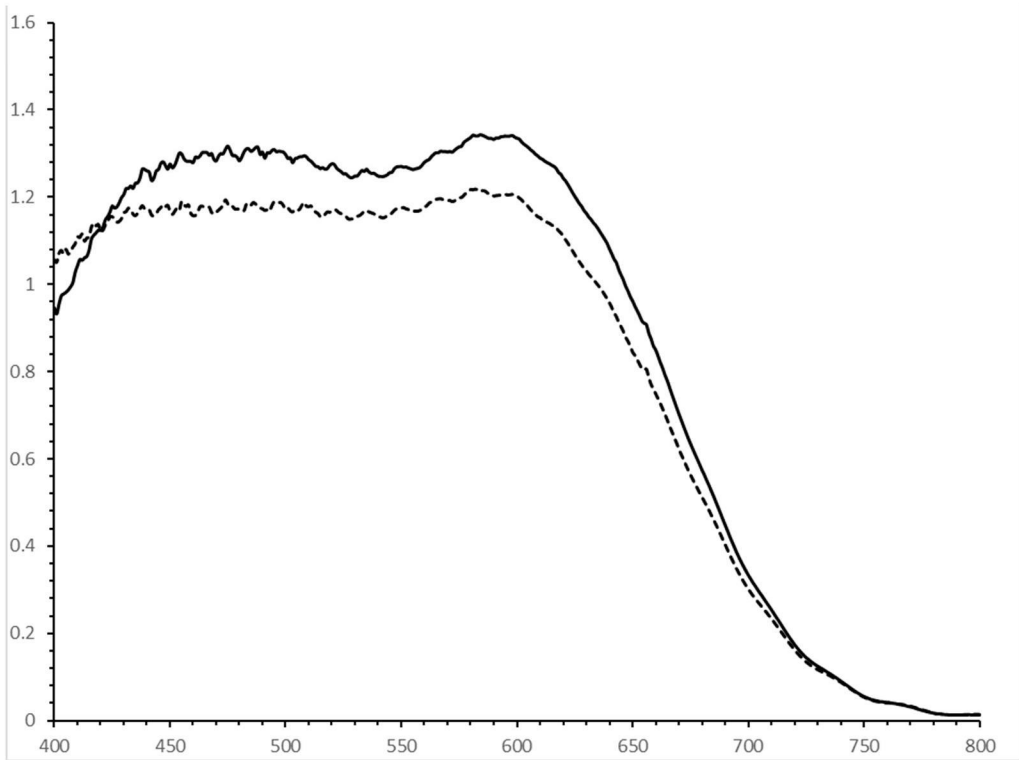
**【請求項16】**

一種如請求項1至6中任一項中所定義之式(A)或(B)化合物或如請求項8或9中所定義之二色性染料混合物或如請求項10中所定義之液晶組合物於光吸收各向異性元件中作為光學可切換裝置或光學各向異性膜之組分之用途。

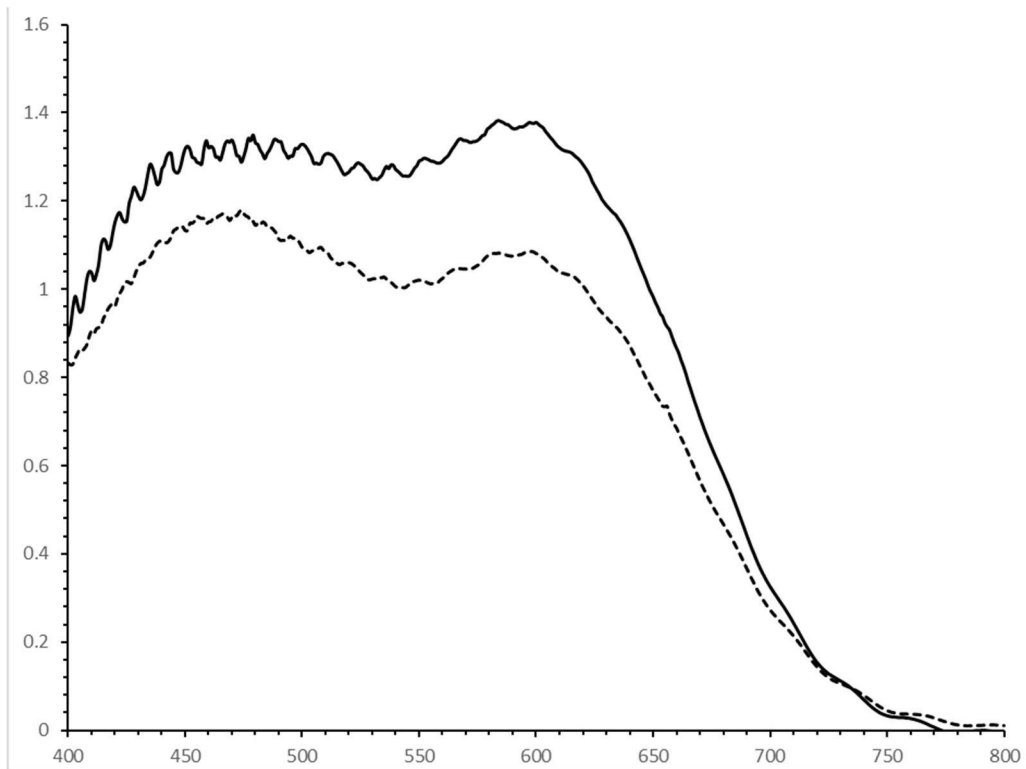
【發明圖式】



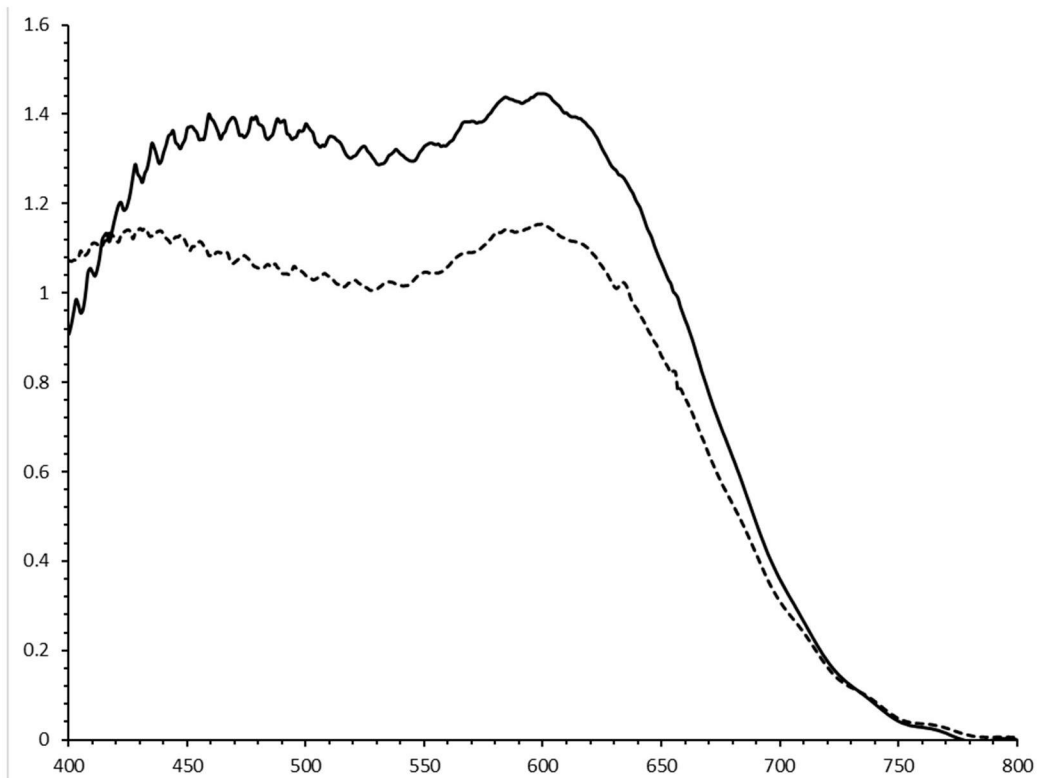
【圖1】



【圖2】



【圖3】



【圖4】