

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



# [12] 发明专利说明书

专利号 ZL 01814047.5

[51] Int. Cl.

C07D 471/06 (2006.01)

C09K 19/34 (2006.01)

C07D 221/00 (2006.01)

C07D 211/00 (2006.01)

[45] 授权公告日 2006年2月1日

[11] 授权公告号 CN 1239503C

[22] 申请日 2001.7.24 [21] 申请号 01814047.5

[30] 优先权

[32] 2000.8.11 [33] DE [31] 10039232.6

[86] 国际申请 PCT/EP2001/008524 2001.7.24

[87] 国际公布 WO2002/014318 德 2002.2.21

[85] 进入国家阶段日期 2003.2.11

[71] 专利权人 巴斯福股份公司

地址 德国路德维希港

[72] 发明人 F·维特内尔 C·塔拉克

审查员 李亚林

[74] 专利代理机构 北京市中咨律师事务所

代理人 林柏楠 刘金辉

权利要求书 6 页 说明书 14 页

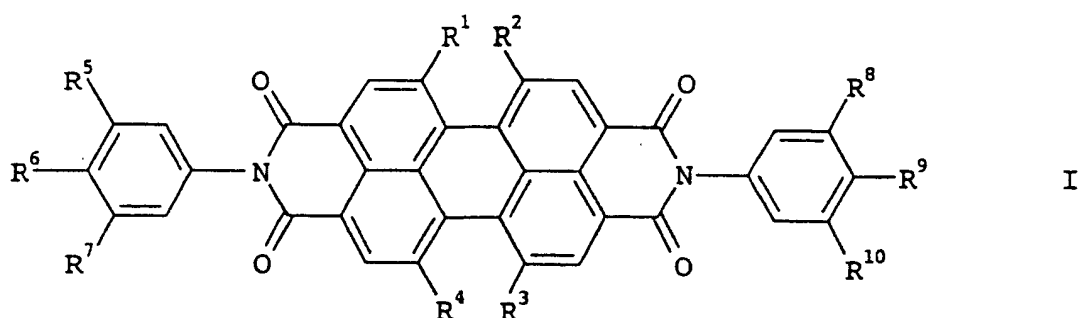
[54] 发明名称

液晶茈-3,4:9,10-四羧酸二酰亚胺

[57] 摘要

本发明涉及通式(I)的3,4:9,10-茈四羧酸二酰亚胺,其中R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>和R<sup>4</sup>独立地是H、Cl、Br,取代或未取代的芳氧基、芳硫基、芳基氨基、杂芳氧基或杂芳硫基;R<sup>5</sup>、R<sup>6</sup>、R<sup>7</sup>、R<sup>8</sup>、R<sup>9</sup>和R<sup>10</sup>独立地是H或长链烷基、烷氧基或烷硫基,其烷基链在每种情况下含有至多4个双键,而这些残基中的至少四个不是氢。本发明还涉及上述化合物的制备及其作为在电子、光电和光应用中的液晶材料,用于大分子有机材料和无机材料的着色而作为荧光染料和作为激光染料,以及作为太阳能收集器和电致发光应用中的有机材料的用途。

## 1. 通式 I 的茚-3,4:9,10-四羧酸二酰亚胺,



其中

$R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$  和  $R^4$  独立地是氢、氯、溴或苯氧基，其可以被以下取代基中的至多三个所取代： $C_1$ - $C_{20}$ -烷基，其碳链可以被一个或多个选自 -O-、-S-、- $NR^{11}$ -、-CO- 和 - $SO_2$ - 的结构部分间隔和/或可以被一个或多个选自以下的取代基所取代：- $COOR^{11}$ -、- $SO_3R^{11}$ -、羟基、氰基、 $C_1$ - $C_6$ -烷氧基、 $C_5$ - $C_8$ -环烷基和含氮原子和可另外含有其它杂原子的 5-7 元杂环基团； $C_1$ - $C_6$ -烷氧基；氰基；羟基；卤素；硝基、- $COOR^{11}$  或 - $SO_3R^{11}$ ； $R^{11}$  是氢或  $C_1$ - $C_6$ -烷基，

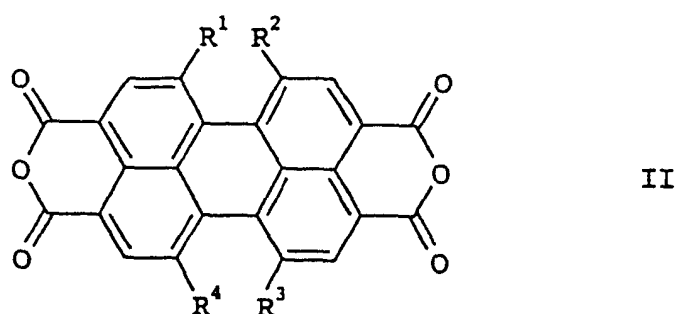
$R^5$ 、 $R^6$ 、 $R^7$ 、 $R^8$ 、 $R^9$  和  $R^{10}$  独立地是  $C_8$ - $C_{20}$ -烷基、 $C_8$ - $C_{20}$ -烷氧基或  $C_8$ - $C_{20}$ -烷硫基，其碳链在每种情况下含有至多 4 个双键，前提是这些基团中的至少四个不是氢。

## 2. 权利要求 1 的通式 I 的茚-3,4:9,10-四羧酸二酰亚胺，其中

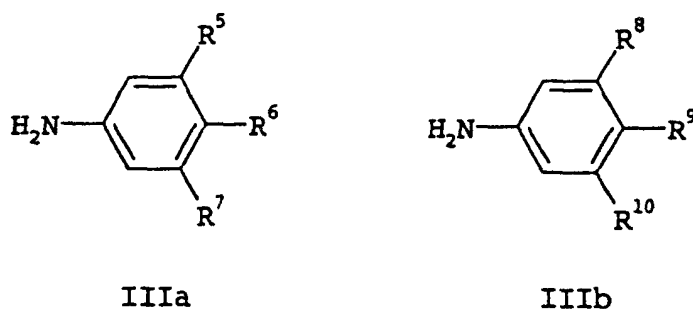
$R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$  和  $R^4$  独立地是氢或苯氧基，其可以被  $C_1$ - $C_8$ -烷基单取代；

$R^5$ 、 $R^6$ 、 $R^7$ 、 $R^8$ 、 $R^9$  和  $R^{10}$  独立地是  $C_{10}$ - $C_{14}$ -烷基。

3. 一种制备权利要求 1 或 2 的通式 I 的茚-3,4:9,10-四羧酸二酰亚胺的方法，包括使通式 II 的茚-3,4:9,10-四羧酸二酐



与通式 III 的相同或不同的伯胺



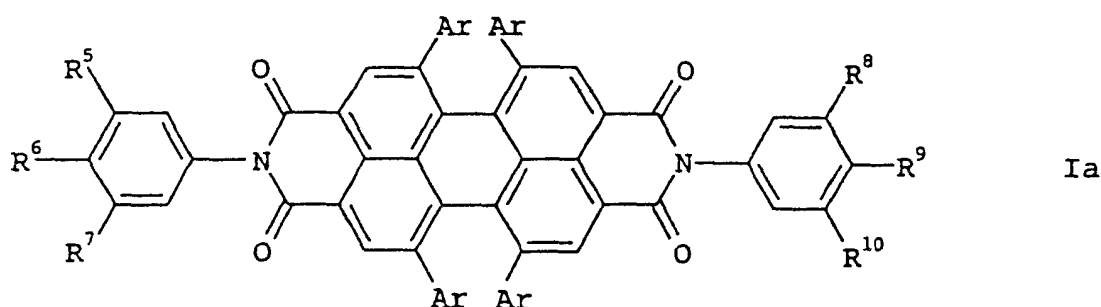
其中

$R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$  和  $R^4$  独立地是氢、氯、溴或苯氧基，其可以被以下取代基中的至多三个所取代： $C_1$ - $C_{20}$ -烷基，其碳链可以被一个或多个选自-O-、-S-、-NR<sup>11</sup>-、-CO-和-SO<sub>2</sub>-的结构部分间隔和/或可以被一个或多个选自以下的取代基所取代：-COOR<sup>11</sup>、-SO<sub>3</sub>R<sup>11</sup>、羟基、氰基、 $C_1$ - $C_6$ -烷氧基、 $C_5$ - $C_8$ -环烷基和含氮原子和可另外含有其它杂原子的 5-7 元杂环基团； $C_1$ - $C_6$ -烷氧基；氰基；羟基；卤素；硝基、-COOR<sup>11</sup> 或-SO<sub>3</sub>R<sup>11</sup>； $R^{11}$  是氢或  $C_1$ - $C_6$ -烷基，

$R^5$ 、 $R^6$ 、 $R^7$ 、 $R^8$ 、 $R^9$  和  $R^{10}$  独立地是  $C_8$ - $C_{20}$ -烷基、 $C_8$ - $C_{20}$ -烷氧基或  $C_8$ - $C_{20}$ -烷硫基，其碳链在每种情况下含有至多 4 个双键，前提是这些基团中的至少四个不是氢；

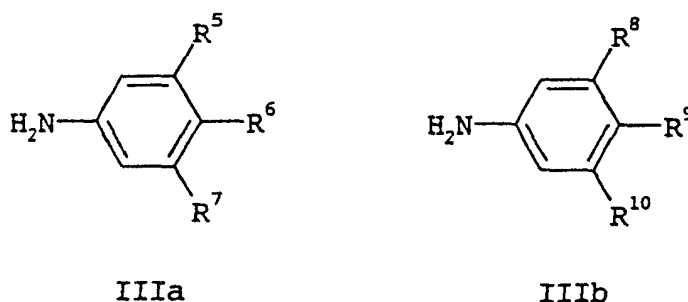
在极性非质子溶剂和酰亚胺化催化剂的存在下反应。

4. 一种制备通式 Ia 的茱-3,4:9,10-四羧酸二酰亚胺的方法，



其中 Ar 是苯氧基，其可以被以下取代基中的至多三个所取代：C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-烷基，其碳链可以被一个或多个选自-O-、-S-、-NR<sup>11</sup>-、-CO-和-SO<sub>2</sub>-的结构部分间隔和/或可以被一个或多个选自以下的取代基所取代：-COOR<sup>11</sup>、-SO<sub>3</sub>R<sup>11</sup>、羟基、氰基、C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-烷氧基、C<sub>5</sub>-C<sub>8</sub>-环烷基和含氮原子和可另外含有其它杂原子的 5-7 元杂环基团；C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-烷氧基；氰基；羟基；卤素；硝基、-COOR<sup>11</sup> 或-SO<sub>3</sub>R<sup>11</sup>；R<sup>11</sup> 是氢或 C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-烷基，

该方法包括使 1,6,7,12-四氯花-3,4:9,10-四羧酸二酐与通式 III 的相同或不同的伯胺



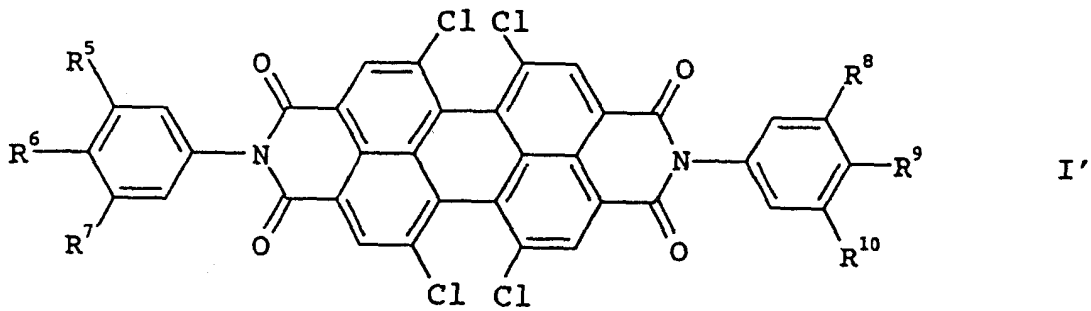
其中

R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup> 和 R<sup>4</sup> 独立地是氢、氯、溴或苯氧基，其可以被以下取代基中的至多三个所取代：C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-烷基，其碳链可以被一个或多个选自-O-、-S-、-NR<sup>11</sup>-、-CO-和-SO<sub>2</sub>-的结构部分间隔和/或可以被一个或多个选自以下的取代基所取代：-COOR<sup>11</sup>、-SO<sub>3</sub>R<sup>11</sup>、羟基、氰基、C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-烷氧基、C<sub>5</sub>-C<sub>8</sub>-环烷基和含氮原子和可另外含有其它杂原子的 5-7 元杂环基团；C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-烷氧基；氰基；羟基；卤素；硝基、-COOR<sup>11</sup> 或-SO<sub>3</sub>R<sup>11</sup>；R<sup>11</sup> 是氢或 C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-烷基，

R<sup>5</sup>、R<sup>6</sup>、R<sup>7</sup>、R<sup>8</sup>、R<sup>9</sup> 和 R<sup>10</sup> 独立地是 C<sub>8</sub>-C<sub>20</sub>-烷基、C<sub>8</sub>-C<sub>20</sub>-烷氧基或 C<sub>8</sub>-C<sub>20</sub>-

烷硫基，其碳链在每种情况下含有至多 4 个双键，前提是这些基团中的至少四个不是氢；

在极性非质子溶剂和酰亚胺化催化剂的存在下反应，并使所得的通式 I' 的 1,6,7,12-四氯苝-3,4:9,10-四羧酸二酰亚胺



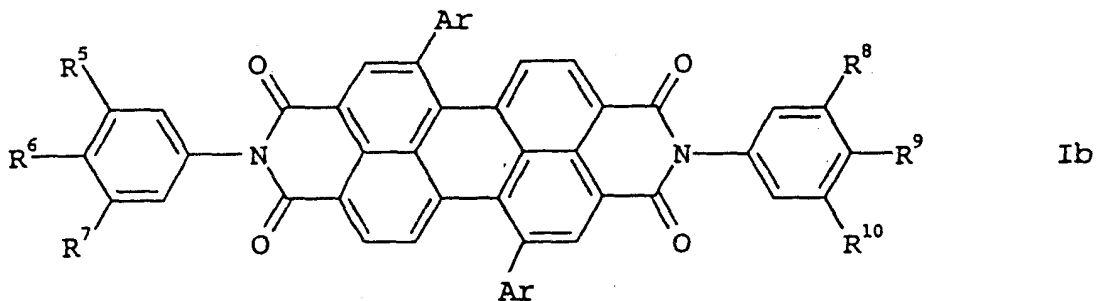
与通式 IV 的芳族醇或硫代醇

H-Ar

IV

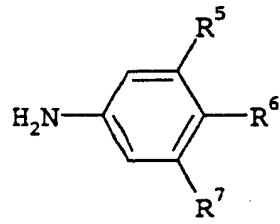
在惰性非质子溶剂和非亲核性或仅仅微亲核性的碱存在下反应。

#### 5. 一种制备通式 Ib 的苝-3,4:9,10-四羧酸二酰亚胺的方法

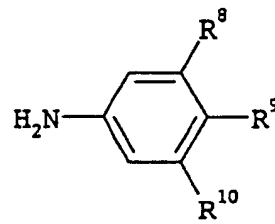


其中 Ar 是苯氧基，其可以被以下取代基中的至多三个所取代：C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-烷基，其碳链可以被一个或多个选自 -O-、-S-、-NR<sup>11</sup>-、-CO- 和 -SO<sub>2</sub>- 的结构部分间隔和/或可以被一个或多个选自以下的取代基所取代：-COOR<sup>11</sup>、-SO<sub>3</sub>R<sup>11</sup>、羟基、氰基、C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-烷氧基、C<sub>5</sub>-C<sub>8</sub>-环烷基和含氮原子和可另外含有其它杂原子的 5-7 元杂环基团；C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-烷氧基；氰基；羟基；卤素；硝基、-COOR<sup>11</sup> 或 -SO<sub>3</sub>R<sup>11</sup>；R<sup>11</sup> 是氢或 C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-烷基，

该方法包括使 1,7-二溴苝-3,4:9,10-四羧酸二酐与通式 III 的相同或不同的伯胺



IIIa



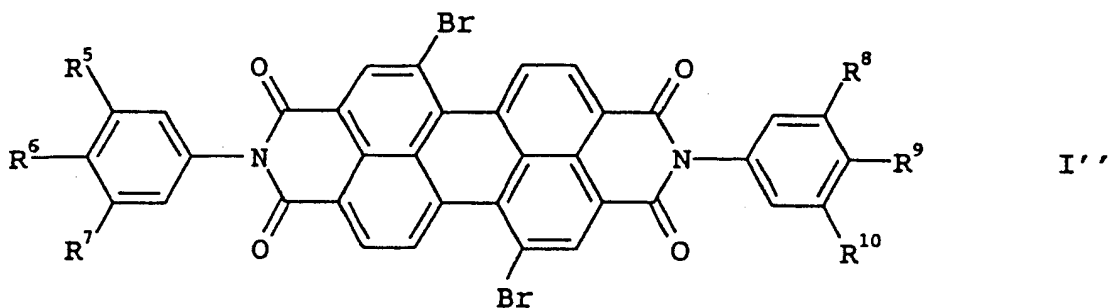
IIIb

其中

$R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$  和  $R^4$  独立地是氢、氯、溴或苯氧基，其可以被以下取代基中的至多三个所取代： $C_1$ - $C_{20}$ -烷基，其碳链可以被一个或多个选自-O-、-S-、- $NR^{11}$ -、-CO-和- $SO_2$ -的结构部分间隔和/或可以被一个或多个选自以下的取代基所取代： $-COOR^{11}$ 、 $-SO_3R^{11}$ 、羟基、氰基、 $C_1$ - $C_6$ -烷氧基、 $C_5$ - $C_8$ -环烷基和含氮原子和可另外含有其它杂原子的 5-7 元杂环基团； $C_1$ - $C_6$ -烷氧基；氰基；羟基；卤素；硝基、 $-COOR^{11}$  或  $-SO_3R^{11}$ ； $R^{11}$  是氢或  $C_1$ - $C_6$ -烷基，

$R^5$ 、 $R^6$ 、 $R^7$ 、 $R^8$ 、 $R^9$  和  $R^{10}$  独立地是  $C_8$ - $C_{20}$ -烷基、 $C_8$ - $C_{20}$ -烷氧基或  $C_8$ - $C_{20}$ -烷硫基，其碳链在每种情况下含有至多 4 个双键，前提是这些基团中的至少四个不是氢；

在极性非质子溶剂和酰亚胺化催化剂的存在下反应，并使所得的通式 I'' 的 1,7-二溴花-3,4:9,10-四羧酸二酰亚胺



与通式 IV 的芳族醇或硫代醇

H-Ar

IV

在惰性非质子溶剂和非亲核性或仅仅微亲核性的碱存在下反应。

6. 权利要求 1 或 2 的通式 I 的花-3,4:9,10-四羧酸二酰亚胺作为在电子、

光电和光应用中的液晶材料的用途。

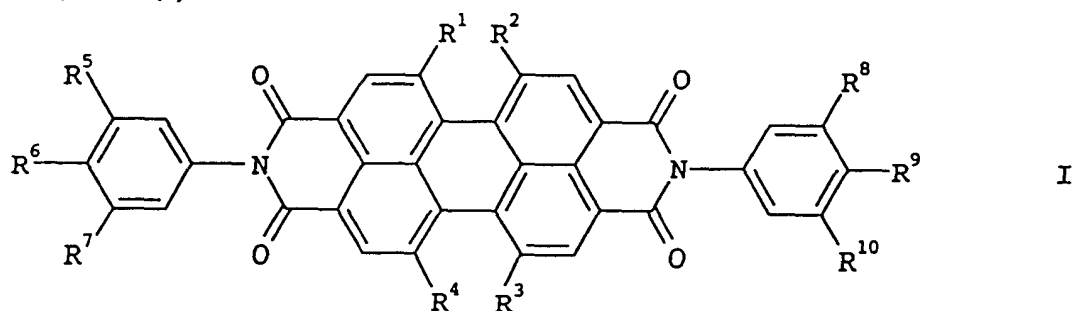
7. 权利要求 1 或 2 的通式 I 的茚-3,4:9,10-四羧酸二酰亚胺用于着色大分子有机材料和无机材料而作为荧光染料和作为激光染料的用途。

8. 权利要求 1 或 2 的通式 I 的茚-3,4:9,10-四羧酸二酰亚胺作为太阳能收集器和电致发光应用中的有机材料的用途。

## 液晶花-3,4:9,10-四羧酸二酰亚胺

## 描述

本发明涉及新的通式 I 的花-3,4:9,10-四羧酸二酰亚胺（下文中简称为花基二酰亚胺）



其中

$R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$  和  $R^4$  独立地是氢、氯、溴或取代或未取代的芳氧基、芳硫基、芳基氨基、杂芳氧基或杂芳硫基；

$R^5$ 、 $R^6$ 、 $R^7$ 、 $R^8$ 、 $R^9$  和  $R^{10}$  独立地是氢或长链烷基、烷氧基或烷硫基，其碳链在每种情况下含有至多 4 个双键，前提是这些基团中的至少四个不是氢。

本发明还涉及这些花基二酰亚胺的制备及其作为在电子、光电和光应用中的液晶材料，用于大分子有机材料和无机材料的着色而作为荧光染料和作为激光染料，以及作为太阳能收集器和电致发光应用中的有机材料的用途。

有许多这样的技术应用，例如电荷转移材料应用，其中所用的材料必须不仅具有适宜的分子性能例如颜色和发射性能，而且具有超分子级性能，后者通常通过在晶体中分子的关系来确定。

功能分子的特别有趣的排列在液晶相中获得，这在颜料级固体的应用中有显著的优势。例如，在液晶相中分子的迁移性使得有可能制备均匀厚

度的膜和通过基质诱导的宏观级膜。当在生产过程中需要低粘度时，膜还可以通过将温度升高到熔点以上来制备。另一方面，通过附带可热交联或光化学交联的基团也可以获得在宽范围温度内稳定的晶序。

迄今为止，花基二酰亚胺已经成为下列液晶化合物的基础：

Chem. Mater. 10, 1309 - 1319 (1998)描述了在酰亚胺的氮原子上衍生的花基二酰亚胺，其中低聚亚乙基氧取代基作为内消旋配合基团。但是，这些基团倾向于吸收大气湿度，使得液晶相的薄膜特别不是形态稳定的。

Angew. Chem. 110, 1463 - 1467 (1998) 涉及液晶晕苯二酰亚胺，但是仅仅在 150℃以上形成柱状液晶相，只能通过不方便的方法从花衍生物制备。

EP-A-422 535描述了在侧链被花基二酰亚胺单元部分官能化的液晶聚合物；即，不是固有的液晶低分子量染料。

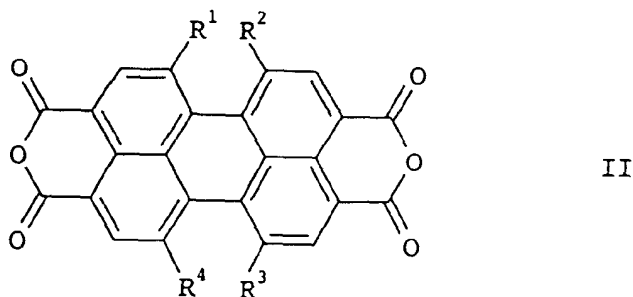
WO-A-97/22607 和 94/25504 描述了在花结构中被 1,7-二取代或 1,6,7,12-四取代的花基二酰亚胺，但与式 I 的花基二酰亚胺相比不仅在酰亚胺的氮原子上的取代基不同，而且不是液晶。

本发明的目的是提供具有有利应用性能的进一步的液晶染料。

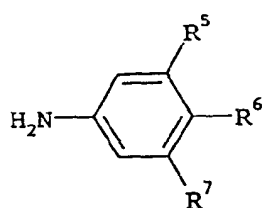
我们已经发现该目的可以通过在开始时定义的式 I 的花基二酰亚胺来实现。

在从属权项中描述了优选的式 I 的花基二酰亚胺。

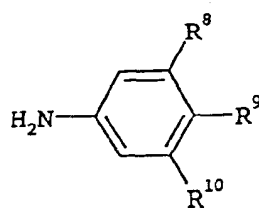
本发明还涉及一种制备这些花基二酰亚胺的方法，包括使通式 II 的花-3,4:9,10-四羧酸二酐



与通式 III 的相同或不同的伯胺在极性非质子溶剂和酰亚胺化催化剂的存在下反应。

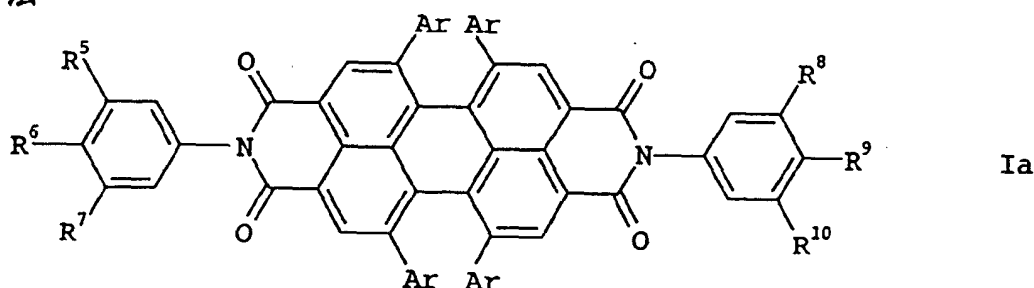


IIIa



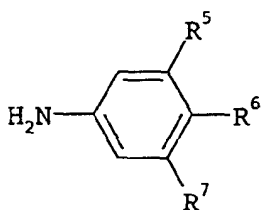
IIIb

本发明进一步提供一种制备通式 Ia 的 1,6,7,12-四氯苝-3,4:9,10-四羧酸二酰亚胺的方法

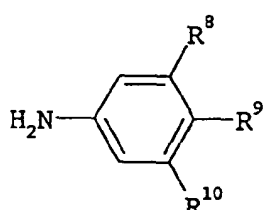


Ia

其中 Ar 是取代或未取代的芳氧基、芳硫基、杂芳氧基或杂芳硫基，该方法包括使 1,6,7,12-四氯苝-3,4:9,10-四羧酸二酐 (IIa) 与通式 III 的相同或不同的伯胺

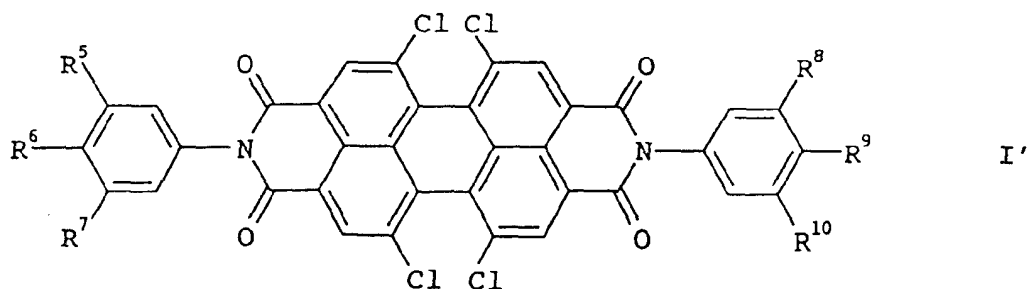


IIIa



IIIb

在极性非质子溶剂和酰亚胺化催化剂的存在下反应，并使所得的通式 I' 的 1,6,7,12-四氯苝-3,4:9,10-四羧酸二酰亚胺



I'

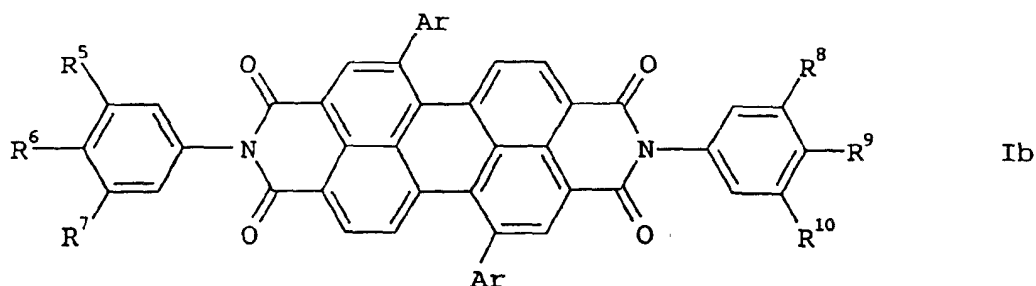
与通式 IV 的芳族醇或硫代醇

H-Ar

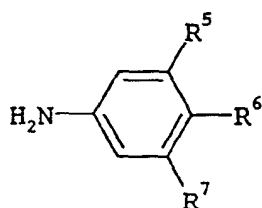
IV

在惰性非质子溶剂和非亲核性或仅仅微亲核性的碱存在下反应。

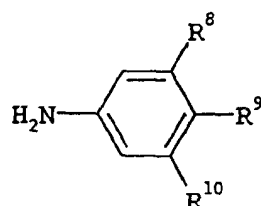
本发明进一步提供一种制备通式 Ib 的茚-3,4:9,10-四羧酸二酰亚胺的方法



其中 Ar 是取代或未取代的芳氧基、芳硫基、杂芳氧基或杂芳硫基，该方法包括使 1,7-二溴茚-3,4:9,10-四羧酸二酐 (IIb) 与通式 III 的相同或不同的伯胺

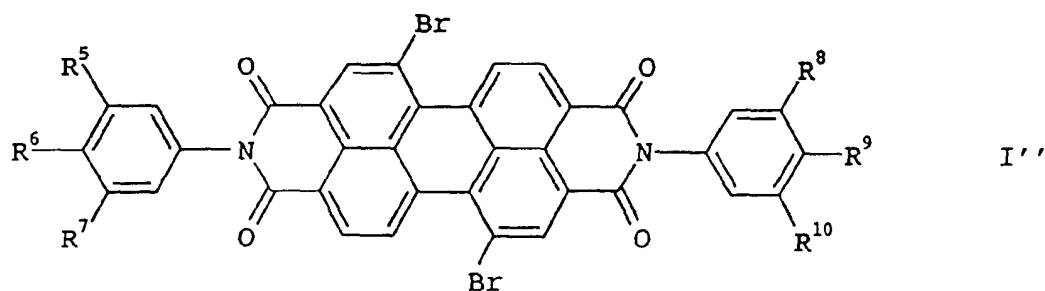


IIIa



IIIb

在极性非质子溶剂和酰亚胺化催化剂的存在下反应，并使所得的通式 I'' 的 1,7-二溴茚-3,4:9,10-四羧酸二酰亚胺



与通式 IV 的芳族醇或硫代醇

H-Ar

IV

在惰性非质子溶剂和非亲核性或仅仅微亲核性的碱存在下反应。

本发明进一步提供通式 I 的茚基二酰亚胺在电子、光电和光应用中作

为液晶材料，作为荧光染料和作为激光染料用于大分子有机材料和无机材料的着色，以及作为太阳能收集器和电致发光应用中的有机材料的用途。

现在将对式 I 中的变量进行更详细地描述。

非氢基团  $R^1$  至  $R^4$  的例子是氯、溴、苯氧基、苯硫基、苯基氨基、2-萘氧基、2-萘硫基，2-、3-和4-吡啶基氧基，2-、3-和4-吡啶基硫基，2-、4-和5-嘧啶基氧基，和2-、4-和5-嘧啶基硫基，其中氯和溴是优选的，苯氧基是特别优选的。

当茛结构被取代时，优选  $R^1$  至  $R^4$  基团的全部或其中两个（特别是1,7-取代）是与上述基团相同的那些。芳基和杂芳基可以各自带有至多3个、优选1或2个取代基。

这些取代基的例子是：

甲基，乙基，丙基，异丙基，丁基，异丁基，叔丁基，戊基，异戊基，新戊基，叔戊基，己基，2-甲基戊基，庚基，1-乙基戊基，辛基，2-乙基己基，异辛基，叔辛基，壬基，异壬基，癸基，异癸基，十一烷基，十二烷基，十三烷基，异十三烷基，十四烷基，十五烷基，十六烷基，十七烷基，十八烷基，十九烷基和二十烷基（上述表述异辛基、异壬基、异癸基和异十三烷基是从在羧基合成中获得的醇衍生的俗名），其中  $C_1$ - $C_8$ -烷基和特别是叔丁基是优选的；

2-甲氧基乙基，2-乙氧基乙基，2-丙氧基乙基，2-异丙氧基乙基，2-丁氧基乙基，2-和3-甲氧基丙基，2-和3-乙氧基丙基，2-和3-丙氧基丙基，2-和3-丁氧基丙基，2-和4-甲氧基丁基，2-和4-乙氧基丁基，2-和4-丙氧基丁基，3,6-二氧杂庚基，3,6-二氧杂辛基，4,8-二氧杂壬基，3,7-二氧杂辛基，3,7-二氧杂壬基，4,7-二氧杂辛基，4,7-二氧杂壬基，2-和4-丁氧基丁基，4,8-二氧杂癸基，3,6,9-三氧杂癸基，3,6,9-三氧杂十一烷基，3,6,9-三氧杂十二烷基，3,6,9,12-四氧杂十三烷基和3,6,9,12-四氧杂十四烷基；

2-甲基硫代乙基，2-乙基硫代乙基，2-丙基硫代乙基，2-异丙基硫代乙基，2-丁基硫代乙基，2-和3-甲基硫代丙基，2-和3-乙基硫代丙基，2-和3-丙基硫代丙基，2-和3-丁基硫代丙基，2-和4-甲基硫代丁基，2-和4-乙基硫代丁基，2-和4-丙基硫代丁基，3,6-二硫杂庚基，3,6-二硫杂辛基，4,8-二硫杂壬基，3,7-

二硫杂辛基, 3,7-二硫杂壬基, 4,7-二硫杂辛基, 4,7-二硫杂壬基, 2-和4-丁基硫代丁基, 4,8-二硫杂癸基, 3,6,9-三硫杂癸基, 3,6,9-三硫杂十一烷基, 3,6,9-三硫杂十二烷基, 3,6,9,12-四硫杂十三烷基和3,6,9,12-四硫杂十四烷基;

2-单甲基-和 2-单甲基氨基乙基, 2-二甲基氨基乙基, 2-和3-二甲基氨基丙基, 3-单异丙基氨基丙基, 2-和4-单丙基氨基丁基, 2-和4-二甲基氨基丁基, 6-甲基-3,6-二氮杂庚基, 3,6-二甲基-3,6-二氮杂庚基, 3,6-二氮杂辛基, 3,6-二甲基-3,6-二氮杂辛基, 9-甲基-3,6,9-三氮杂癸基, 3,6,9-三甲基-3,6,9-三氮杂十一烷基, 12-甲基-3,6,9,12-四氮杂十三烷基和3,6,9,12-四甲基-3,6,9,12-四氮杂十三烷基;

丙-2-醇-1-基, 丁-3-醇-1-基, 丁-3-醇-2-基和2-乙基戊-3-醇-1-基;

2-甲基磺酰基乙基, 2-乙基磺酰基乙基, 2-丙基磺酰基乙基, 2-异丙基磺酰基乙基, 2-丁基磺酰基乙基, 2-和3-甲基磺酰基丙基, 2-和3-乙基磺酰基丙基, 2-和3-丙基磺酰基丙基, 2-和3-丁基磺酰基丙基, 2-和4-甲基磺酰基丁基, 2-和4-乙基磺酰基丁基, 2-和4-丙基磺酰基丁基和4-丁基磺酰基丁基;

羧基甲基, 2-羧基乙基, 3-羧基丙基, 4-羧基丁基, 5-羧基戊基, 6-羧基己基, 8-羧基辛基, 10-羧基癸基, 12-羧基十二烷基和14-羧基十四烷基;

甲基羧基甲基, 乙基羧基甲基, 丙基羧基甲基, 丁基羧基甲基, 戊基羧基甲基, 己基羧基甲基, 甲基-2-羧基乙基, 乙基-2-羧基乙基, 丙基-2-羧基乙基, 丁基-2-羧基乙基, 戊基-2-羧基乙基, 己基-2-羧基乙基, 甲基-3-羧基丙基, 乙基-3-羧基丙基, 丙基-3-羧基丙基, 丁基-3-羧基丙基, 戊基-3-羧基丙基, 己基-3-羧基丙基, 甲基-4-羧基丁基, 甲基-5-羧基戊基, 甲基-6-羧基己基, 甲基-8-羧基辛基, 甲基-10-羧基癸基, 甲基-12-羧基十二烷基和甲基-14-羧基十四烷基;

磺基甲基, 2-磺基乙基, 3-磺基丙基, 4-磺基丁基, 5-磺基戊基, 6-磺基己基, 8-磺基辛基, 10-磺基癸基, 12-磺基十二烷基和14-磺基十四烷基;

甲基磺基甲基, 乙基磺基甲基, 丙基磺基甲基, 丁基磺基甲基, 戊基磺基甲基, 己基磺基甲基, 甲基-2-磺基乙基, 乙基-2-磺基乙基, 丙基-2-磺基乙基, 丁基-2-磺基乙基, 戊基-2-磺基乙基, 己基-2-磺基乙基, 甲基-3-磺基丙基, 乙基-3-磺基丙基, 丙基-3-磺基丙基, 丁基-3-磺基丙基, 戊基-3-磺基

丙基, 己基-3-磺基丙基, 甲基-4-磺基丁基, 甲基-5-磺基戊基, 甲基-6-磺基己基, 甲基-8-磺基辛基, 甲基-10-磺基癸基, 甲基-12-磺基十二烷基和甲基-14-磺基十四烷基;

2-羟基乙基, 2-和3-羟基丙基, 1-羟基丙-2-基, 2-和4-羟基丁基, 1-羟基丁-2-基和8-羟基-4-氧杂辛基;

2-氰基乙基, 3-氰基丙基, 2-甲基-3-乙基-3-氰基丙基, 7-氰基-7-乙基庚基和4-甲基-7-甲基-7-氰基庚基;

甲氧基, 乙氧基, 丙氧基, 异丙氧基, 丁氧基, 异丁氧基, 仲丁氧基, 叔丁氧基, 戊氧基, 异戊氧基, 新戊氧基, 叔戊氧基, 己氧基和2-甲基戊氧基;

环戊基, 环己基, 环庚基, 环辛基, 吗啉基, 吡咯烷基和哌啶基。

特别优选的取代的芳基  $R^1$  至  $R^4$  的例子是 4-和 3-叔丁基苯氧基, 4-环己基苯氧基, 4-丙氧基苯氧基, 4-丁氧基苯氧基, 4-己氧基苯氧基和 1,1,3,3-四甲基丁基苯氧基。

在酰亚胺的氮原子上取代到苯基上的基团  $R^5$  至  $R^{10}$  中的至少四个不是氢, 优选两个苯基各自带有两个非氢取代基。3,5-和 3,4-二取代都是可能的。但是, 优选所有  $R^5$  至  $R^{10}$  基团都不是氢。它们可以相同或不同。但是, 优选位于任何一个苯基上的基团至少是相同的。特别优选式 I 的花基二酰亚胺, 其中两个苯基带有相同的取代基。

基团  $R^5$  至  $R^{10}$  的烷基链可以是直链或支链的, 通常具有 8-20 个、优选 10-14 个碳原子。

除了上述烷基以外, 例如以下烷氧基和烷硫基基团也可以适用作基团  $R^5$  至  $R^{10}$ :

辛氧基, 2-乙基己氧基, 异辛基氧基, 壬氧基, 异壬基氧基, 癸氧基, 异癸氧基, 十一烷氧基, 十二烷氧基, 十三烷氧基, 十四烷氧基, 十五烷氧基, 十六烷氧基, 十七烷氧基, 十八烷氧基, 十九烷氧基和二十烷氧基;

辛基硫基, 2-乙基己硫基, 异辛基硫基, 壬基硫基, 异壬基硫基, 癸硫基, 异癸硫基, 十一烷硫基, 十二烷硫基, 十三烷硫基, 十四烷硫基, 十五烷硫基, 十六烷硫基, 十七烷硫基, 十八烷硫基, 十九烷硫基和二十烷硫

基。

另外，基团  $R^5$  至  $R^{10}$  的烷基链可以含有 1-4 个、特别是三个双键。在这些不饱和基团中，特别是衍生自天然存在的萜烯和萜醇以及衍生自不饱和和脂肪酸的醇的那些基团是适宜的。特别适宜的链烯氧基例如通过香叶醇、橙花醇、里哪醇和香茅醇以及油酸、亚油酸和亚麻酸的醇形成。

在酰亚胺的氮原子上特别优选的苯基取代基的例子是 3,4,5-三(十二烷氧基)苯基, 3,4,5-三(癸氧基)苯基, 3,5-和 3,4-二(十二烷氧基)苯基。

本发明的式 I 茛菪基二酰亚胺有利地通过本发明方法相似地制备，其中使取代或未取代的式 II 茛菪-3,4:9,10-四羧酸二酐与相同或不同的式 III 的伯胺在极性非质子溶剂和酰亚胺化催化剂存在下反应。

有用的极性非质子溶剂特别包括非质子氮杂环化合物，例如吡啶、咪啶、咪唑、喹啉、异喹啉、2-甲基喹啉、N-甲基哌啶、N-甲基哌啶酮和 N-甲基吡咯烷酮；羧酰胺，例如二甲基甲酰胺和二甲基乙酰胺；以及四烷基脲，例如四甲基脲，其中喹啉是特别优选的。

溶剂的量本身并不重要。对于每克茛菪-3,4:9,10-四羧酸二酐 (II) 而言，可以使用 5-120 克的溶剂。

有用的酰亚胺化催化剂特别包括有机和无机酸与金属例如锌、铁、铜和镁的路易斯酸性盐，以及这些金属的氧化物，例如乙酸锌、丙酸锌、氧化锌、乙酸铁 (II)、氯化铁 (III)、硫酸铁 (II)、乙酸铜 (II)、氧化铜 (II) 和氧化镁，其中乙酸锌是特别优选的。应该理解的是也可以使用所述催化剂的混合物。金属催化剂的优选量在基于 (II) 的约 20-100 摩尔 % 范围内。

还可以使用酸本身作为酰亚胺化催化剂，例如有机酸，特别是  $C_1$ - $C_3$ -羧酸，例如甲酸、乙酸和丙酸；以及无机酸，例如磷酸，各自优选是高度浓缩的形式。这些酸在这里用作溶剂或助溶剂，所以通常过量使用。

伯胺 (III) 与茛菪-3,4:9,10-四羧酸二酐 (II) 之间的摩尔比通常在约 2:1 至 4:1 的范围内，优选约 2.2:1 至 3:1。

反应温度通常为 60-250 °C，优选 100-230 °C，特别优选 160-200 °C。

建议在保护气氛（优选氩气或氮气）下进行反应。

在本发明方法的情况下通常不是必须使用超级大气压力。

反应通常在 1-4 小时内结束。

有利的工艺如下：

先加入茱-3,4:9,10-四羧酸二酐 (II)、溶剂和催化剂，然后在室温下在搅拌的同时加入胺 (III)，用氩气吹扫该装置约 10 分钟，将搅拌的混合物加热到反应温度，并在该温度下保持约 2-3 小时。在冷却到室温之后，过滤出反应产物并用水洗涤，然后用脂族醇例如甲醇洗涤。

该产物可以通过重结晶（例如，在有机溶剂例如二氯甲烷中溶解，并用脂族醇例如甲醇再沉淀）或通过柱色谱法（例如硅胶/二氯甲烷）来纯化。

当茱-3,4:9,10-四羧酸二酐 (II) 与两种不同的胺 (IIIa) 和 (IIIb) 反应时，该反应有利地分阶段进行，其中先使用约 0.8-1 摩尔/摩尔 (II) 的量的胺 (IIIa)，然后在形成单酰亚胺之后，加入约 1-2 摩尔/摩尔 (II) 的量的胺 (IIIb) 以形成二酰亚胺（参见 Adv.Mater.11, 754-758 (1999)）。

本发明方法有利地以高纯度（通常  $\geq 95\%$ ）和良好的产率（通常在 60-95% 范围内）提供式 I 的茱基二酰亚胺。

用作本发明制备方法中的原料的茱-3,4:9,10-四羧酸二酐 (II) 是本身已知的，或通过已知的方法由 1,6,7,12-四氯茱-3,4:9,10-四羧酸二酐 (IIa) 或 1,7-二溴茱-3,4:9,10-四羧酸二酐 (IIb) 制备（参见 WO-A-97/22607 和 EP-A-227 980）。

另一种制备式 Ia 和 Ib 的（杂）芳氧基和（杂）芳硫基取代的茱基二酰亚胺的方法是另一种本发明方法，包括在第一步中使 1,6,7,12-四氯茱-3,4:9,10-四羧酸二酐 (IIa) 或 1,7-二溴茱-3,4:9,10-四羧酸二酐 (IIb) 与式 III 的相同或不同的伯胺在极性非质子溶剂和酰亚胺化催化剂的存在下反应，然后进一步在第二步中使所得的式 I' 的 1,6,7,12-四氯茱-3,4:9,10-四羧酸二酰亚胺或式 I'' 的 1,7-二溴茱-3,4:9,10-四羧酸二酰亚胺与式 IV 的芳族（硫代）醇在惰性非质子溶剂和非亲核性或仅仅微亲核性的碱的存在下反应。

本发明制备方法的第一步可以与上述方法相似地进行。

该制备方法的第二步可以如 WO -A-97/22607 所述进行，通常使用特

别是氮杂环化合物作为惰性非质子溶剂，例如吡啶、嘧啶、喹啉、异喹啉、2-甲基喹啉和特别是 N-甲基吡咯烷酮作为惰性非质子反应介质。

溶剂的量本身并不重要。通常对于每克式 I' 或式 I'' 的茱基二酰亚胺而言，使用 10-50 克、优选 25-35 克的溶剂。

优选的碱包括碱金属氢氧化物，例如氢氧化钠和氢氧化钾，和特别是碱金属碳酸盐，例如碳酸钠和碳酸钾。

通常，对于每摩尔式 I' 或式 I'' 的茱基二酰亚胺而言，使用 2-3、优选 2.2-2.5 摩尔当量的碱。

芳族（硫代）醇（IV）与式 I' 或式 I'' 的茱基二酰亚胺之间的摩尔比通常在约 2:1 至 3:1 的范围内，优选约 2.0:1 至 2.2:1。

反应温度通常为 60-180℃，特别是 80-140℃。

再次建议使用保护气氛。

反应通常在 1-5 小时、特别是 1-2 小时内结束。

对于第二步有利的工序如下：

先加入式（I'）或式（I''）的茱基二酰亚胺、（硫代）醇（IV）和碱在溶剂中的搅拌的悬浮液，然后在反应温度下在保护气体中加热 1-2 小时。冷却到室温后，将反应混合物倒入约 3 倍体积的稀无机酸中，例如 5-10% 重量的盐酸，过滤出沉淀的反应产物并用水洗涤至中性，并减压干燥。

通常，如此得到的式 Ia 或式 Ib 的茱基二酰亚胺的纯度已经 >95%，从而不需要进一步纯化。但是，在希望进行额外纯化的情况下，这种额外的纯化可以与如以上描述的其它制备方法中所述进行。

本发明的式 I 的茱基二酰亚胺形成稳定的液晶相，所以可以用于各种用途，特别是电子、光电和光学应用，例如作为在荧光二极管和光电二极管、光电导体和晶体管中的电荷转移材料。它们还可以用作用于使大分子有机材料（例如聚烯烃）和无机材料着色的荧光染料，和作为激光染料。它们起码可以用作太阳能收集器和电致发光应用中的有机材料，例如用于显示器中。

## 实施例

## A) 本发明的茱基二酰亚胺的制备

## 实施例 1

N,N'-二(3,4,5-三(十二烷氧基)苯基)茱-3,4:9,10-四羧酸二酰亚胺:

将 0.12 克 (0.3 毫摩尔) 茱-3,4:9,10-四羧酸二酐、0.58 克 (0.9 毫摩尔) 3,4,5-三(十二烷氧基)苯胺、0.04 克 (0.2 毫摩尔) 乙酸锌和 12 毫升喹啉的混合物在 180℃ 下在氩气中加热 3 小时。

在冷却至室温后, 将反应混合物在搅拌下倒入 100 毫升的 1N 盐酸中。将所得的红色沉淀抽滤出来, 用水洗涤, 然后用甲醇洗涤。产物然后通过溶解在二氯甲烷中并用甲醇沉淀来纯化, 然后在中等真空下于 70℃ 干燥。

上述过程得到 0.44 克 99% 纯的产物, 这对应于 89% 的产率。

分析数据:

C<sub>108</sub>H<sub>162</sub>N<sub>2</sub>O<sub>10</sub> 的元素分析(1648.5) (%重量计算/obs.):

C: 78.69/78.50; H: 9.91/9.81; N: 1.70/1.62;

<sup>1</sup>H NMR (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 25℃, TMS): δ = 8.54 (d, 3J(H,H)=7.8 Hz, 4H; H<sub>2,5,8,11</sub>), 8.21 (d, 3J(H,H)=7.8 Hz, 4H; H<sub>1,6,7,12</sub>), 6.63 (s, 4H; ArH), 4.03 (t, 4H; OCH<sub>2</sub>), 3.86 (t, 8H; OCH<sub>2</sub>), 1.76 (m, 12H), 1.6-1.2 (m, 108H), 0.85 (m, 18H) ppm;

UV/Vis (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): λ<sub>max</sub> (ε) = 527 (89 600), 490 (59 500), 459 nm (22 300 mol<sup>-1</sup> dm<sup>3</sup> cm<sup>-1</sup>)。

## 实施例 2

N,N'-二(3,4,5-三(十二烷氧基)苯基)-1,7-二(4-叔丁基苯氧基)-茱-3,4:9,10-四羧酸二酰亚胺:

重复实施例 1, 只是使用 0.34 克 (0.5 毫摩尔) 的 1,7-二(4-叔丁基苯氧基)茱-3,4:9,10-四羧酸二酐和 0.97 克 (1.5 毫摩尔) 的 3,4,5-三(十二烷氧基)苯胺和 0.05 克 (0.3 毫摩尔) 的乙酸锌。

黑红色产物通过柱色谱在硅胶上用二氯甲烷纯化。

上述过程得到 0.58 克 99% 纯的产物, 这对应于 60% 的产率。

分析数据:

$C_{128}H_{186}N_2O_{12}$  的元素分析(1944.6) (%重量计算/obs.):

C: 79.05/79.00; H: 9.64/9.77; N: 1.44/1.49;

$^1H$  NMR (200 MHz,  $CDCl_3$ , 25 °C, TMS):  $\delta$  = 9.52 (d,  $3J(H,H)=8.4$  Hz, 2H; H6,12), 8.53 (d,  $3J(H,H)=8.4$  Hz, 2H; H5,11), 8.27 (s, 2H; H2,8), 7.47 (d,  $3J(H,H)=8.7$  Hz, 4H; H3'), 7.10 (d,  $3J(H,H)=8.7$  Hz, 4H; H2'), 6.52 (s, 4H; ArH), 4.00 (t, 4H;  $OCH_2$ ), 3.83 (t, 8H;  $OCH_2$ ), 1.74 (m, 12H), 1.6-1.2 (m, 108H), 1.36 (s, 18H; 叔丁基), 0.87 (m, 18H) ppm;

UV/Vis ( $CH_2Cl_2$ ):  $\lambda_{max}(\epsilon)$  = 546 (57 500), 511 (39 600), 402 nm (11 600  $mol^{-1} dm^3 cm^{-1}$ ).

### 实施例 3

N,N'-二(3,4,5-三(十二烷氧基)苯基)-1,6,7,12-四苯氧基苝-3,4:9,10-四羧酸二酰亚胺:

重复实施例 1, 只是使用 0.19 克 (0.25 毫摩尔) 的 1,6,7,12-四苯氧基苝-3,4:9,10-四羧酸二酐、0.48 克 (0.75 毫摩尔) 的 3,4,5-三(十二烷氧基)苯胺、0.04 克 (0.2 毫摩尔) 的乙酸锌和 10 毫升的喹啉。

紫色沉淀物通过与实施例 2 相似的方法纯化。

上述过程得到 0.35 克 99% 纯的产物, 这对应于 69% 的产率。

分析数据:

$C_{132}H_{178}N_2O_{14}$  的元素分析(2016.9) (%重量计算/obs.):

C: 78.61/78.40; H: 8.90/9.02; N: 1.39/1.40;

$^1H$  NMR (400 MHz,  $CDCl_3$ , 25 °C, TMS):  $\delta$  = 8.22 (s, 4H; H2,5,8,11), 7.25 (t,  $3J(H,H)=8.0$  Hz, 8H; H3'), 7.10 (t,  $3J(H,H)=7.4$  Hz, 4H; H4'), 6.95 (d,  $3J(H,H)=8.1$  Hz, 8H; H2'), 6.41 (s, 4H; ArH), 3.99 (t, 4H;  $OCH_2$ ), 3.89 (t, 8H;  $OCH_2$ ), 1.76 (m, 12H), 1.5-1.2 (m, 108H), 0.87 (m, 18H) ppm;

UV/Vis ( $CH_2Cl_2$ ):  $\lambda_{max}(\epsilon)$  = 574 (51 500), 535 (32 500), 445 nm (16 400) ( $mol^{-1} dm^3 cm^{-1}$ )

### 实施例 4

N,N'-二(3,4,5-三(十二烷氧基)苯基)-1,6,7,12-四(4-叔丁基苯氧基)萘-3,4:9,10-四羧酸二酰亚胺:

重复实施例 1, 只是使用 0.25 克 (0.25 毫摩尔) 的 1,6,7,12-四(4-叔丁基苯氧基)萘-3,4:9,10-四羧酸二酐、0.48 克 (0.75 毫摩尔) 的 3,4,5-三(十二烷氧基)苯胺、0.04 克 (0.2 毫摩尔) 的乙酸锌和 10 毫升的喹啉。

上述过程得到 0.52 克 98% 纯的产物, 这对应于 92% 的产率。

分析数据:

C<sub>148</sub>H<sub>210</sub>N<sub>2</sub>O<sub>14</sub> 的元素分析(2241.3) (%重量计算/obs.):

C: 79.31/78.91; H: 9.44/9.27; N: 1.25/1.27;

<sup>1</sup>H NMR (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 25 °C, TMS): δ = 8.23 (s, 4H; H<sub>2,5,8,11</sub>), 7.24 (d, 3J(H,H)=8.7 Hz, 8H; H<sub>3'</sub>), 6.86 (d, 3J(H,H)=8.7 Hz, 8H; H<sub>2'</sub>), 6.41 (s, 4H; ArH), 3.98 (t, 4H; OCH<sub>2</sub>), 3.89 (t, 8H; OCH<sub>2</sub>), 1.75 (m, 12H), 1.6-1.2 (m, 108H), 1.26 (s, 36H; 叔丁基), 0.87 (m, 18H) ppm;

UV/Vis (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): λ<sub>max</sub> (ε) = 580 (42 500), 542 (28 000), 452 nm (15 800 mol<sup>-1</sup> dm<sup>3</sup> cm<sup>-1</sup>).

## B) 制得的萘基二酰亚胺的性能研究

### 实施例 5

实施例 1 的萘基二酰亚胺的液晶性能的特征:

将化合物样品加热到 376 °C 的澄清点以上, 然后缓慢冷却。在偏振显微镜下, 使用十字偏振器, 用大的假同位素区域, 观察到球晶纹理型的柱状中间相的形成。尽管在低温下样品变成玻璃状, 但是在偏振显微镜下或通过 DSC (加热/冷却速率: 10 °C/分钟) 没有检测到进一步相转变。在重新加热时, 纹理保持不变直至澄清点, 且与加热速率无关。

冷却至室温的样品的宽角 X-射线衍射 (WAXS; Cu-Kα, Ni-过滤的) 图谱显示在 2θ = 3.14° 下的尖锐反射和在 2θ = 20° 下的扩散晕圈。对于取向的样品的附加衍射实验显示第一级反射的六方排列, 从而暗示无序的六方中间相 D<sub>hd</sub>, 其具有晶格常数 32.5 埃, 和 1 个分子/每个柱段。

### 实施例 6

实施例 4 的茱基二酰亚胺的液晶性能的特征:

将化合物样品加热到 346°C 的澄清点以上, 然后缓慢冷却。在偏振显微镜下, 使用十字偏振器, 用大的假同位素区域, 观察到球晶纹理型的柱状中间相的形成。尽管在低温下样品变成玻璃状, 但是在偏振显微镜下或通过 DSC (加热/冷却速率: 10°C/分钟) 没有检测到进一步相转变。在重新加热时, 纹理保持不变直至澄清点, 且与加热速率无关。

冷却至室温的样品的宽角 X-射线衍射 (WAXS; Cu-K $\alpha$ , Ni-过滤的) 图谱显示在  $2\theta = 3.57^\circ$  和  $2\theta = 6.12^\circ$  下的两个尖锐反射和在  $2\theta = 20^\circ$  下的扩散晕圈, 显示无序的六方中间相  $D_{hd}$ , 其具有晶格常数 28.7 埃, 和 1 个分子/每个柱段。

### 实施例 7

实施例 4 的茱基二酰亚胺的荧光性能的特征:

在二氯甲烷中观察到强荧光, 在 616nm 处有峰发射。对于  $8 \cdot 10^7$  摩尔溶液, 测定荧光量子收率为 21%。

在脂族溶剂例如甲基环己烷中, 在高浓度下, 不仅在吸收谱而且在发射谱中都观察到显著的聚集。最大吸收向长波方向位移 19nm, 最大发射向长波方向位移 40nm, 据信这是由于聚集的发色团的激发相互作用 (J-聚集)。但是, 观察到荧光强度几乎线性依赖于浓度。

在石英玻璃上沉积的化合物的膜的荧光谱几乎与浓溶液获得的那些相同, 相似地显示强荧光的红色。