

公告本

DY06F339 (TW)

申請日期	90.11.20
案 號	90128655
類 別	207C321/24

A4
C4

588036

(以上各欄由本局填註)

發明專利說明書

一、發明 名稱	中 文	新穎硫醚衍生物，其製造方法及用途
	英 文	NOVEL THIOETHER DERIVATIVES, THEIR PRODUCTION AND USE
二、發明 創作人	姓 名	1. 三木秀樹 2. 中濱龍夫(中浜龍夫) 3. 橫山士吉 4. 益子信郎 HIDEKI MIKI TATSUO NAKAHAMA SHIYOSHI YOKOYAMA SHINRO MASHIKO
	國 籍	日本國
三、申請人	住、居所	1. 至 4. 地址同 日本國東京都小金井市貫井北町 4-2-1 獨立行政法人通信總合研究所內 c/o Communications Research Laboratory, Independent Administrative Institution 4-2-1, Nukui-Kitamachi, Koganei-shi, TOKYO, JAPAN
	姓 名 (名稱)	獨立行政法人通信總合研究所 COMMUNICATIONS RESEARCH LABORATORY, INDEPENDENT ADMINISTRATIVE INSTITUTION
三、申請人	國 籍	日本國
	住、居所 (事務所)	日本國東京都小金井市貫井北町 4-2-1 4-2-1, Nukui-Kitamachi, Koganei-shi, TOKYO, JAPAN
三、申請人	代 表 人 姓 名	飯田尚志 TAKASHI IIDA

裝

訂

線

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

(由本局填寫)

承辦人代碼：
大 類：
I P C 分類：

A6
B6

本案已向：
日本 國(地區)申請專利，申請日期： 案號： ，☒有 ☐無主張優先權
2000 年 11 月 24 日 特願 2000-358444 (主張優先權)

有關微生物已寄存於： ，寄存日期： ，寄存號碼：

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

訂 線

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

五、發明說明(1)

[技術範疇]

本發明係關於新穎硫醚衍生物、其製造方法及用途，特別係有關含硫之樹枝狀體(Dendrimer)及其合成中間體。

[先前技術]

樹枝狀體化合物係具有特異之高分子構造，可期望使用於廣泛之範疇。樹枝狀體化合物具有中心之核(Core)與規則端正之分枝單元(Unit)所重複構成之樹枝狀構造以及配置在最外層之表面官能基展開於三次元之特異化學結構，在例如奈米(Nano)科學、通信科學、電子材料科學、醫學、藥學、生物學、界面科學、材料科學等之範疇中，正多方面地研究(VCH 出版公司 1996 年發行之「樹枝狀分子」(Dendritic Molecules)，1998 年 6 月現代化學第 20 至 40 頁「樹枝狀體之分子設計」，「樹枝狀體之多彩機能」，高分子 47 卷 11 月號(1998 年)「樹枝狀體於非線形光學材料之應用」)。樹枝狀體科學從約 1990 年中後登場，研究數正不斷增加，可謂最新之科學。

再者，可提供例如醫藥及農業方面之利用(特開平 7-330631)、太陽電池、電子照相感光體方面之利用(特開平 11-40871)、電子材料方面之利用(特開平 11-171812)、液晶方面之利用(特開 2000-264965)、塗料、油墨方面之利用(特開平 11-140180)、螢光性樹脂板方面之利用(特開平 11-323324)、檢驗或定量方法方面之利用(特開平 11-218494)、生物感應調節劑方面之利用(特開平 8-510761)

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂
線

五、發明說明(2)

等各種產業上可利用之發明。

[本發明期望解決之課題]

本發明之課題，為提供具有優良機能之新穎樹枝狀體化合物以及其製造上所用之新穎合成中間體。

更具體而言，若接受光或電等能量，則存在於樹枝狀構造部分之電子立即流向電子不足之核心，可使得核心部分發光。因此，本發明之主要目的，為提供可做為電子材料(例如記憶開關)用途之新穎樹枝狀體化合物。

[解決本課題之方法]

針對上述課題，本發明人等專心研究之結果，成功的創造了本發明之含有硫原子之樹枝狀體化合物。

再者，本發明人等對本發明之樹枝狀體化合物，藉由於樹枝狀構造部分使用多數之硫原子，檢討非氧原子之 d-軌道電子之活用。因此，獲知由於硫原子之 d-軌道電子比氧原子之 d-軌道電子存在於離原子核較遠處，故自由電子較為活躍，光或電能從 d-軌道電子可輕易地傳遞至成為電子不足構造之核心，若於核心構造使用發光性化合物殘基，則藉由傳達之電子使核心部分發光，與氧原子比較，硫原子之樹枝狀構造及核心之極化性較大，因此，本發明之樹枝狀體化合物可做為電子材料(例如記憶開關)之用途等新知識。

再者，本發明人等亦理解含有硫原子之樹枝狀體化合物雖會因氧化引起劣化，但在樹枝狀構造之外側(核心之相反側)形成表面官能基，藉由配置立體龐大之取代基(以第

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明 (3)

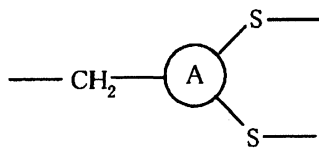
三丁基為較佳)，可使樹枝狀體化合物之耐久性增大，達到致高壽命化。

再者，本發明人等理解本發明之含有硫原子之樹枝狀體，係可從特定構造之新穎合成中間體，進行工業上有利之製造而得。

本發明人等獲得如此眾多之新見解，進而重複檢討，而完成本發明。

亦即，本發明係關於：

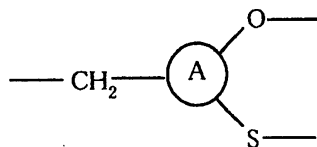
(1)一種樹枝狀體化合物，其特徵為含有下列必須之構成要素：核心與下式表示之單元 1：



[式中，環 A 表示純碳或含雜原子之六員環]

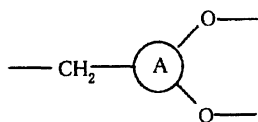
所形成之樹枝狀構造及表面官能基。

(2)一種樹枝狀體化合物，其特徵為由核心，與上述(1)記載之單元 1 與下式表示之單元 2：



[式中，環 A 表示純碳或含雜原子之六員環]

或/及下式表示之單元 3：



(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂 線

五、發明說明 (4)

[式中，環 A 表示純碳或含雜原子之六員環]

所形成之樹枝狀構造，以及表面官能基所構成。

(3)一種樹枝狀體化合物，其特徵為由核心與上述(1)記載之單元 1 所形成之部分樹枝狀構造，與上述(2)記載之單元 2 形成之部分樹枝狀構造及與上述(2)記載之單元 3 形成之部分樹枝狀構造中之 2 種以上部分樹枝狀構造之樹枝狀構造，及表面官能基所構成。

(4)如上述(1)或(2)記載之樹枝狀體化合物，其特徵為該樹枝狀構造之階層數為 2 至 10，且該樹枝狀構造為由上述(1)記載之單元 1 形成之階層，及上述(2)記載之單元 2 形成之階層，或/及上述(2)記載之單元 3 形成之階層所構成。

(5)如上述(1)至(4)記載之樹枝狀體化合物，其特徵為該單元 1、單元 2 及單元 3 之環 A，為苯環、嘧啶環或三吡啶環。

(6)如上述(1)至(5)記載之樹枝狀體化合物，其特徵為該表面官能基為可被取代之烷基、可被取代之芳烷基、烷氧基、烷羧基、或第四級銨基。

(7)如上述(6)記載之樹枝狀體化合物，其特徵為該表面官能基為第三丁基。

(8)如上述(1)至(7)記載之樹枝狀體化合物，其特徵為該核心為發色官能基。

(9)如上述(1)至(7)記載之樹枝狀體化合物，其特徵為該核心係從若丹明(Rhodamine)色素、喹啉、二萘嵌苯

(Perylene)、偶氮化合物、2,5-二羥基安息香酸甲酯、卟啉、4,4'-二羥基聯苯、1-(4,4',4''-三羥基苯基)乙烷及香豆素衍

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

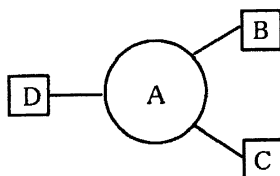
訂

線

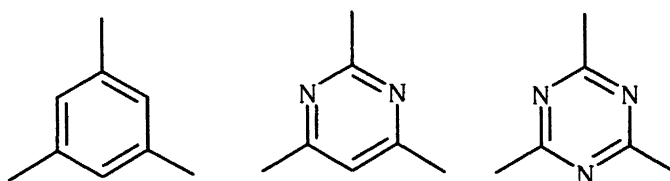
五、發明說明(5)

生物中選出之化合物之殘基。

(10)一種下式表示之硫化合物



[式中，環 A 為



表示之環，結合鍵延伸之位置上具有取代基 B、取代基 C 及取代基 D，上述環之結合鍵以外之位置亦可被取代，取代基 B 表示 $-S(O)_nR^1$ {式中，n 表示 0 至 2 之整數， R^1 表示取代基}，

取代基 C 表示 X^1R^2 {式中， X^1 表示中介基， R^2 表示取代基}，以及

取代基 D 表示經碳原子與環 A 結合之取代基]。

(11)如上述(10)記載之硫化合物，其中該 R^1 及 R^2 分別為相同或互異之鹼金屬、氫原子、可被取代之烷基、芳烷基、胺甲鹽基或硫代胺甲鹽基。

(12)如上述(10)或(11)記載之硫化合物，其中該 X^1 為亞甲基、二甲基亞甲基、氧原子、硫原子、亞砷或磺酸基。

(13)如上述(10)至(12)之任一項記載之硫化合物，其中該取代基 D 為氰基、甲鹽基或 X^2R^3 [式中， X^2 表示可被取代之亞甲基、羰基或硫羰基， R^3 表示可被保護之羥基、巰基或

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

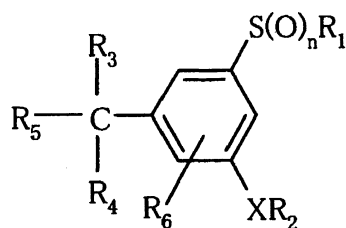
五、發明說明(6)

胺基(但是, X^2 為羰基且 R^3 為羥基之情況除外)]表示之基。

(14)3,5-二巰基苳醇、

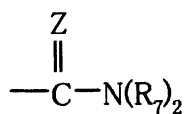
(15)3,5-二巰基苳硫醇、及

(16)一種下式表示之化合物或其鹽類：



[式中，

R_1 及 R_2 分別表示(1)鈉、鉀等鹼金屬，(2)氫原子，(3)可被氟原子、氯原子、溴原子、烷氧基或硫代烷氧基等取代之烷基，(4)可被上述取代基取代之苯基，或(5)可被上述取代基取代之芳烷基，(6)下式表示之二取代胺甲醯基或硫代胺甲醯基：



(其中, R_7 表示(1)可被氟原子、氯原子、溴原子等鹵素原子取代之烷基，(2)可被上述取代基取代之苯基，或(3)可被上述取代基取代之芳烷基，Z表示氧原子或硫原子)；

n 表示 0 至 2 之整數；

X 表示亞甲基、二甲亞甲基、氧原子、硫原子、亞砷或磺酸基；

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明 (7)

R_3 及 R_4 表示 (1) 氫原子，(2) 可被氟原子、氯原子及溴原子等鹵素原子取代之烷基，(3) 可被上述取代基取代之苯基，或 (4) 可被上述取代基取代之芳烷基，或者， R_3 及 R_4 亦可結合形成次甲基、酮基或硫酮基。而且，C、 R_3 、 R_4 及 R_5 亦可形成氰基，

R_5 表示 (1) 羥基，(2) 巰基，(3) 胺基，(4) 甲鹽基，(5) 可被氟原子、氯原子、溴原子等鹵素原子取代之烷基，(6) 可被上述取代基取代之烷氧基，或 (7) 可被上述取代基取代之硫代烷氧基，(8) 可被上述取代基取代之苯基，或 (9) 可被上述取代基取代之芳烷基；以及

R_6 意指氫、羥基、烷基、烷氧基、烷硫基、硝基、氰基、二甲胺基、或二乙胺基]。

[發明之實施形態]

本發明中用語之定義，如下列所示。

烷基可為直鏈或分枝狀，而以碳數 1 至 6 者為較佳。

烷氧基可為直鏈或分枝狀，而以碳數 1 至 6 者為較佳。

芳烷基為芳基與烷基結合之基，烷基與上述意義相同，芳基以碳數 5 至 12 者為較佳，而以碳數 6 至 8 為更佳。芳基可為雜芳環，而以由 1 至 3 個碳原子及 1 至 3 個氧、硫或/及氮原子形成者為較佳。

「可被取代」之取代基者，例如具有碳數 1 至 20 之烴基(舉例而言，以碳數 1 至 6 之烷基、碳數 5 至 12 之芳烷基等烴基為較佳)、碳數 1 至 6 之烷氧基、鹵素、羥基、巰基等。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

填寫

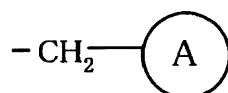
訂

線

五、發明說明(8)

再者，中介基者可例舉如直鏈或分枝狀而碳數 1 至 6 之伸烷基、-O-、-S-、-SO₂-、-SO-或含-O-、-S-、-SO₂-、-SO-而碳數為 1 至 6 之伸烷基。

表面官能基可為可被取代而碳數 1 至 20 之烴基，而以下式所表示者為較佳：



(式中，A 與上述定義相同)。A 以被例如 1 至 3 個上述烷基、1 至 3 個上述烷氧基或/及 1 至 3 個 CONH(CH₂)₂N⁺(CH₃)₃ 取代為較佳，而以被 1 至 3 個第三丁基取代為最佳。1 至 3 個中，以由 2 個取代基取代為較佳。

在本發明中，純碳或含雜原子之六員環，具體而言如苯環、吡啶環、三吡啶環、二吡啶環(例如嗒吡啶環、嘧啶環及吡嗪環等)。

表面官能基者，具體而言如第三丁基、CONH(CH₂)₂N⁺(CH₃)₃ 及甲氧基等烷氧基等，然而本發明中以第三丁基為最佳。

烷基可為直鏈或分枝狀，然而以碳數 C₁₋₄ 者為較佳。具體而言，如甲基、乙基、正丙基、異丙基或第三丁基等。

芳烷基者，如苄基及苯乙基等。烷氧基可為直鏈或分枝狀，然而以碳數 C₁₋₄ 者為較佳，具體而言，如甲氧基、乙氧基、異丙氧基或第三丁氧基等。

發色官能基者，可為公知之發色官能基，具體而言，例如從 D-丹明色素、喹啉啞、二萘嵌苯、偶氮化合物、2,5-

五、發明說明(9)

二羥基安息香酸甲酯、吡啶、4,4'-二羥基聯苯或 1-(4,4',4''-三羥基苯基)乙烷衍生之基為較佳。

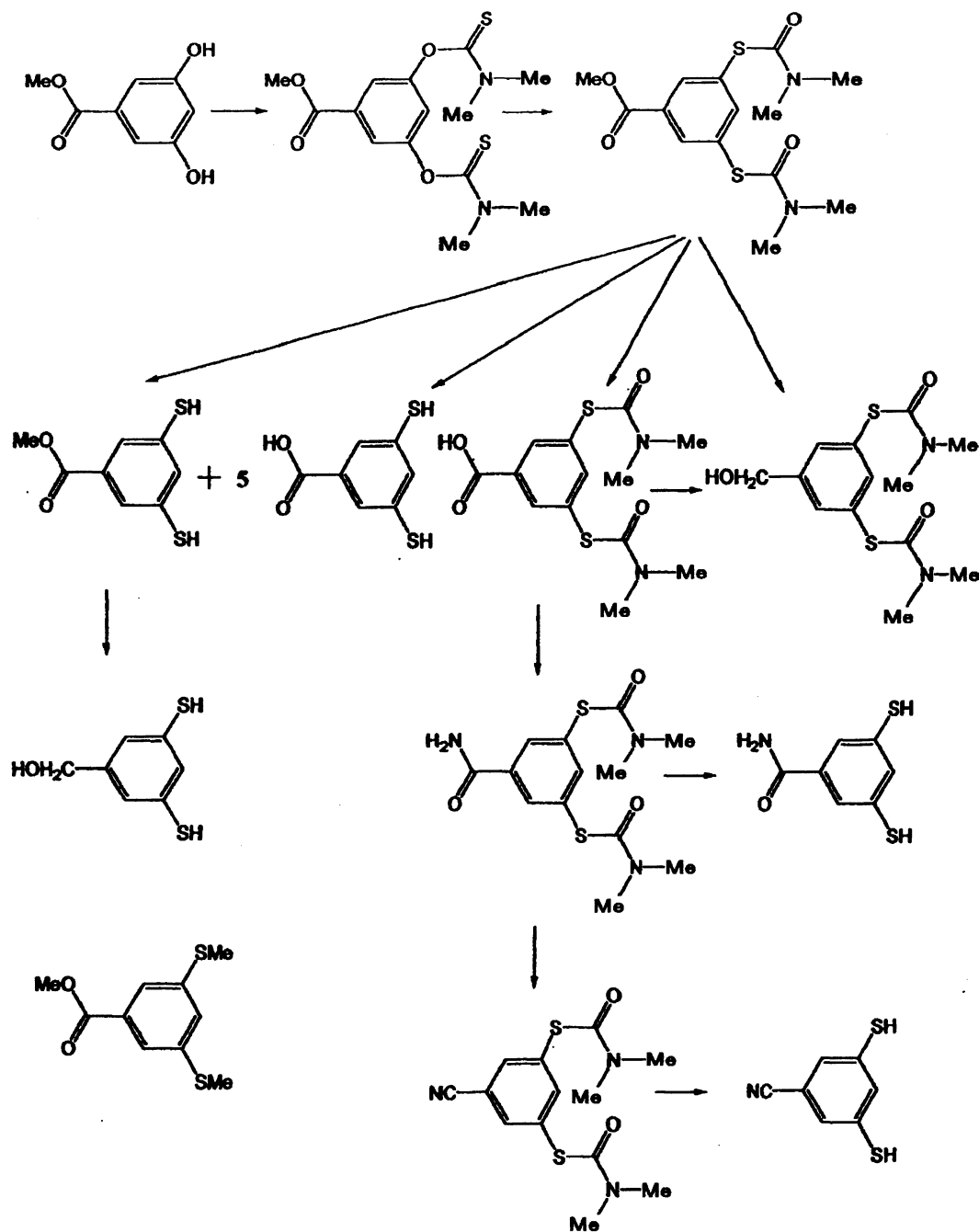
上述(10)至(14)記載之合成中間體雖為新穎化合物，然而依照本身公知之反應即可輕易地進行工業製造而得，其之一例如以下所示。

[實施例]

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂
線

五、發明說明 (10)



使用此種方式得到之合成中間體可製造樹枝狀體。本身公知之反應方法，舉例而言，從中心之核向外側之樹枝狀構造再朝向表面官能基進行化學合成之發散(Divergent)合成法，或從最外層之表面官能基向內側之樹枝狀構造再朝向中心核進行化學合成之收斂(Convergent)合成法均

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

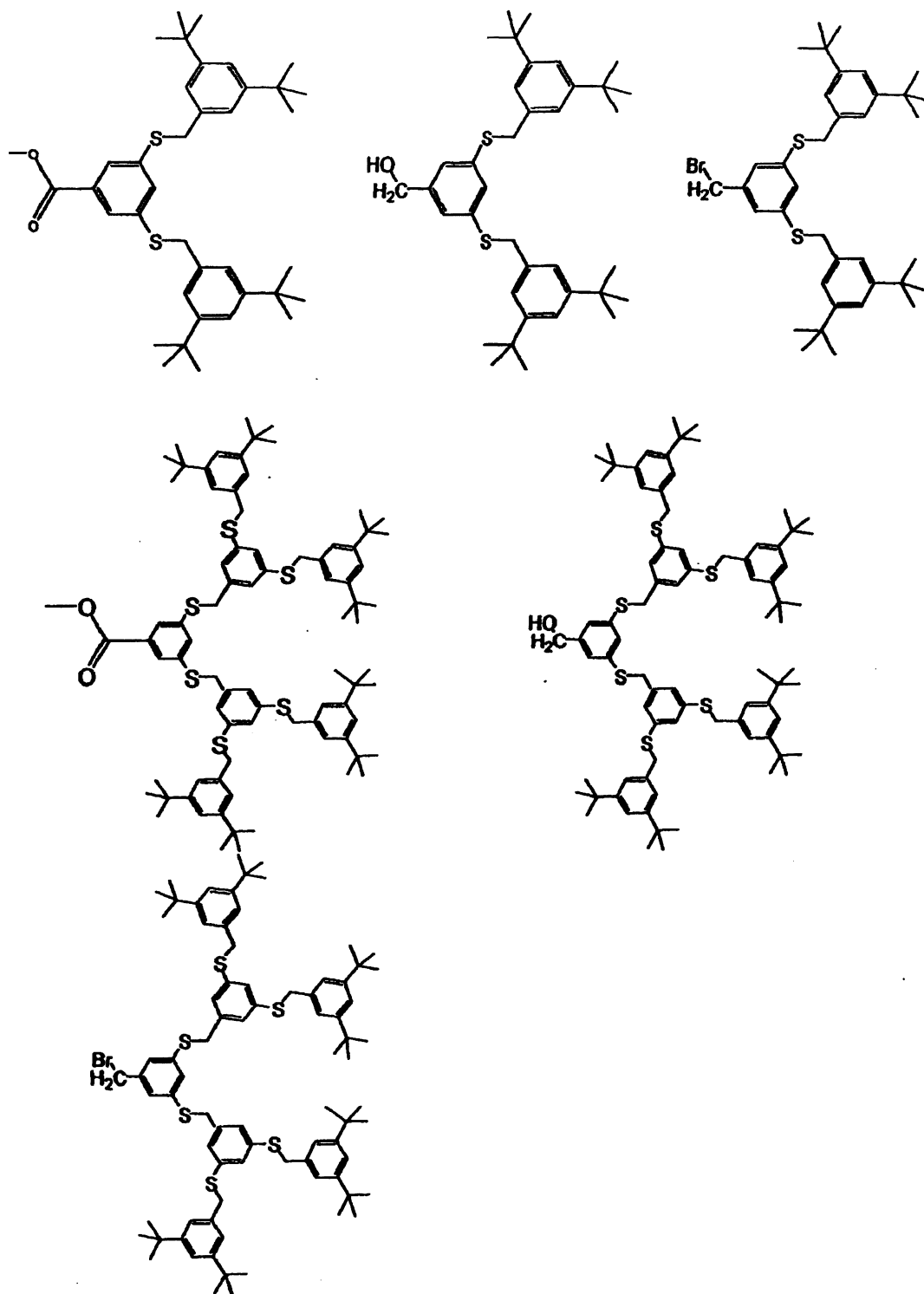
訂

線

五、發明說明 (11)

可。

依此種方式進行，可得到下列化合物及樹枝狀體。



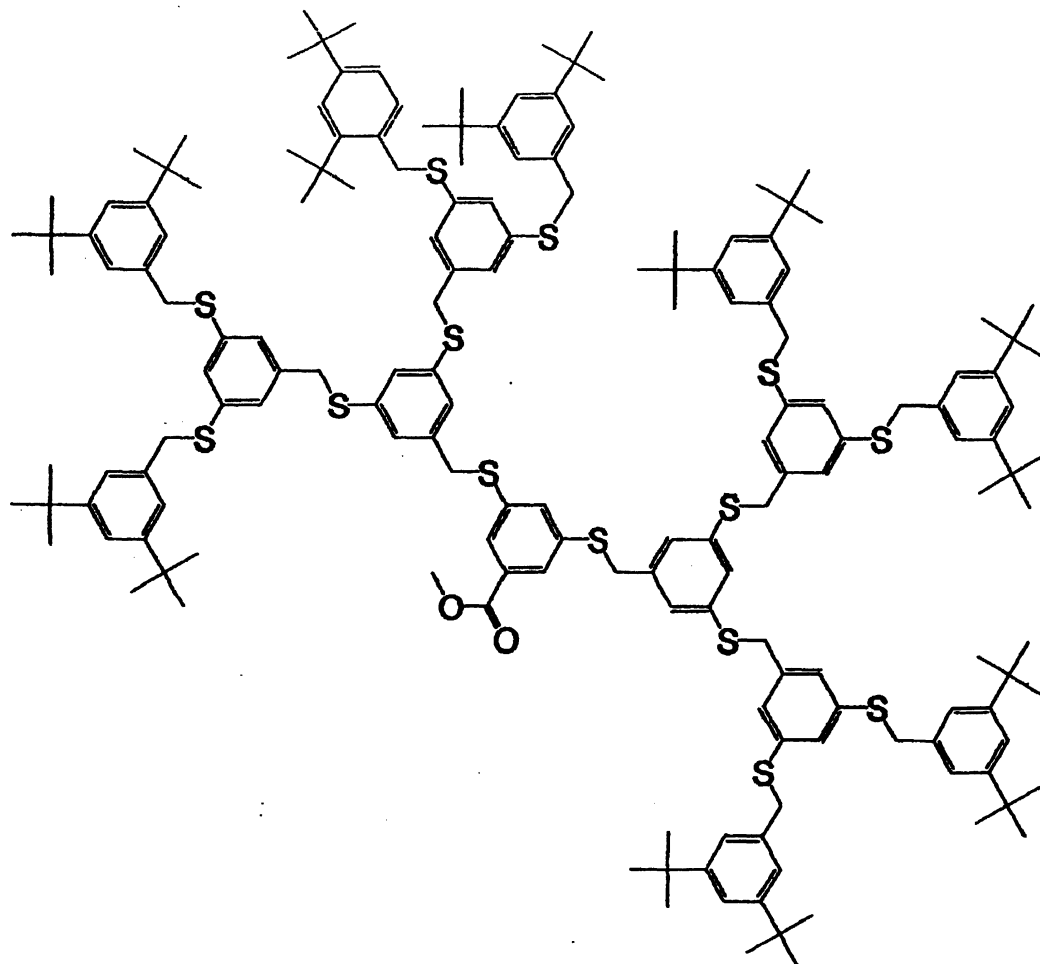
(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明 (12)

若進一步進行上述製造方法之反應，可得到例如比下列階層數更大之樹枝狀體化合物。

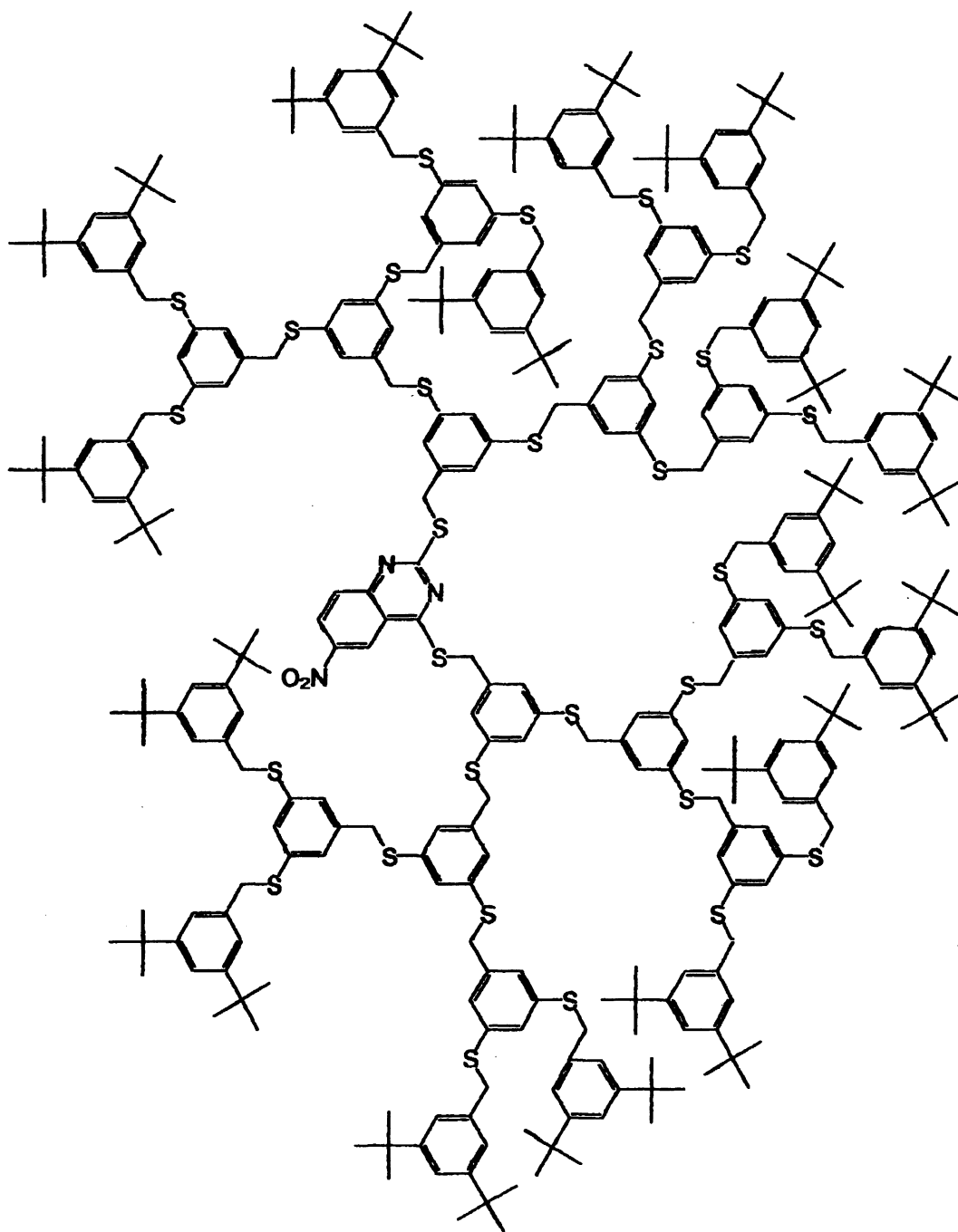


(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明 (13)



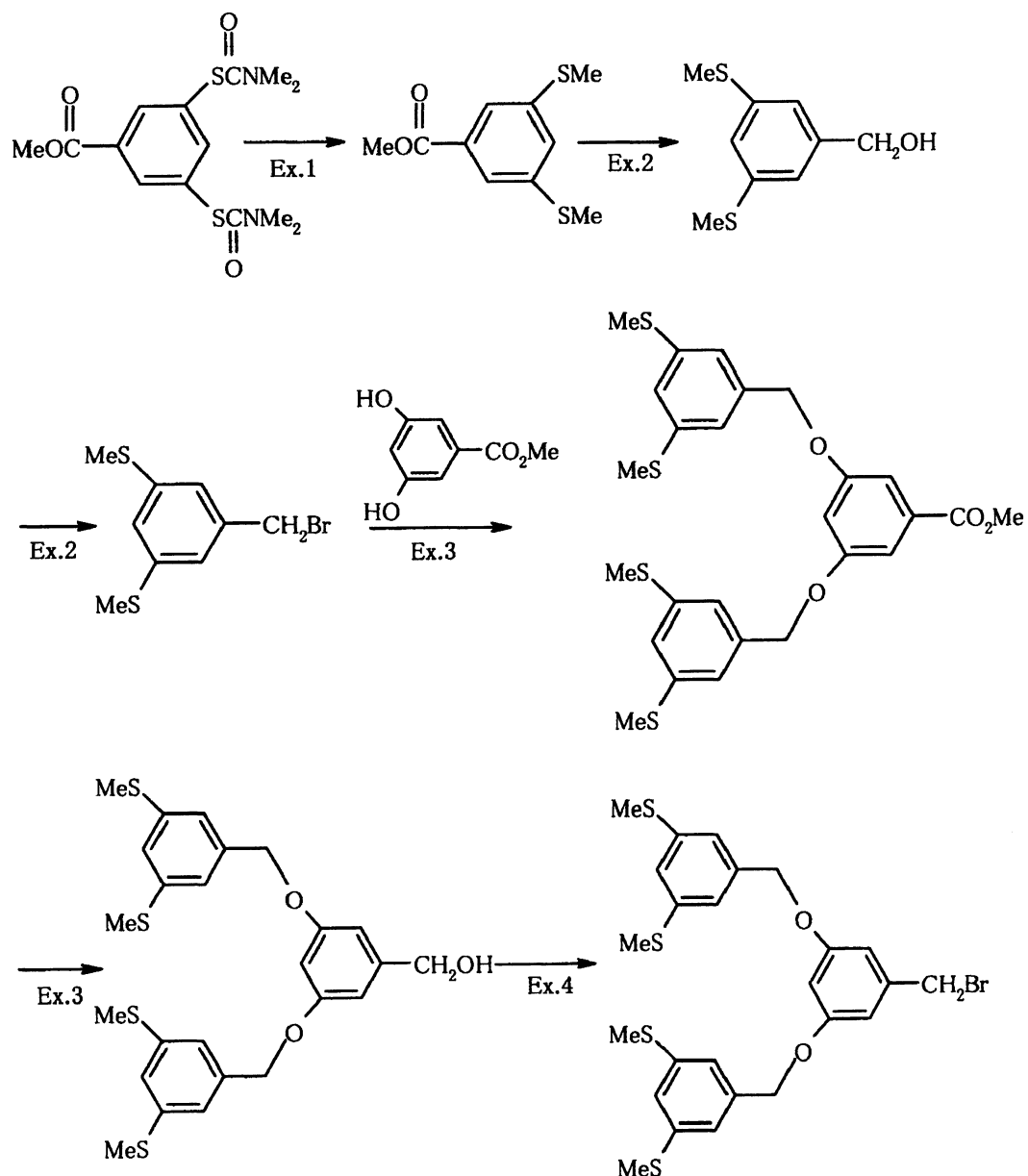
接者，雖使用實施例以說明本發明，然而不應解釋為本發明只侷限於該等實施例。有關實施例之反應如圖所示。Ex 表示實施例。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明 (14)

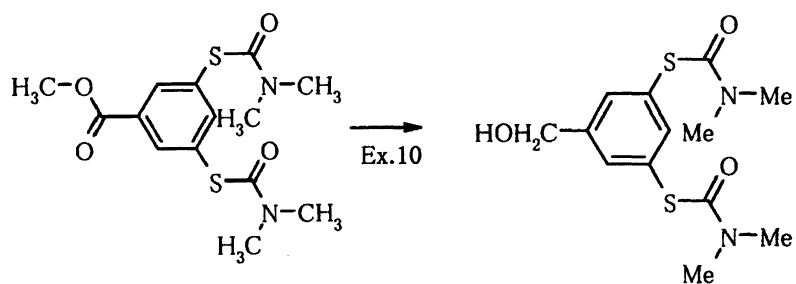
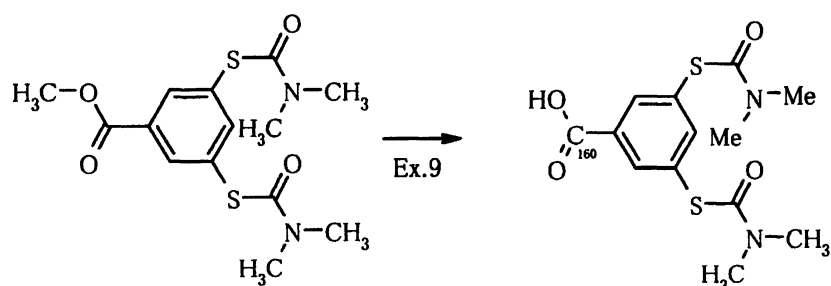
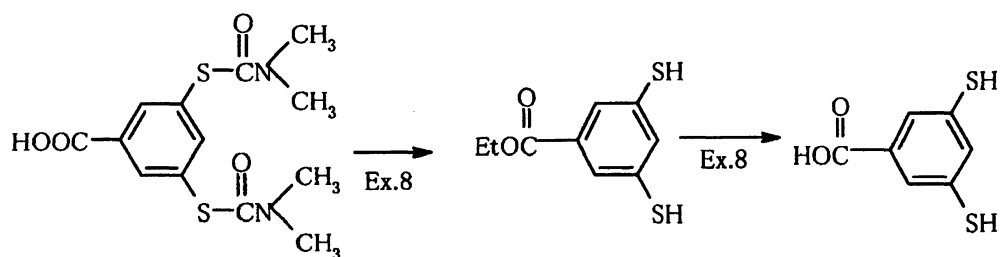
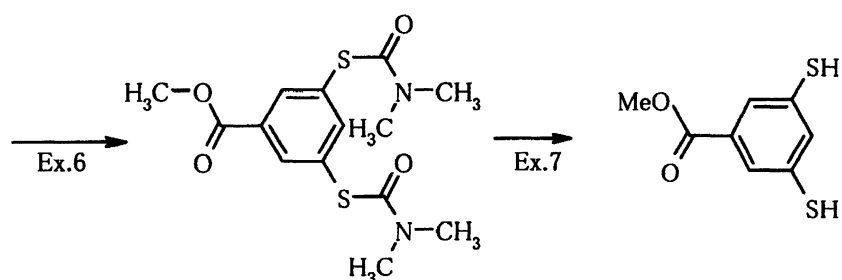
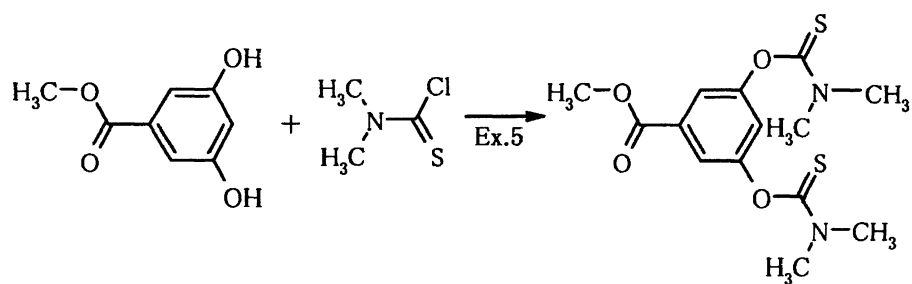


(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明 (15)

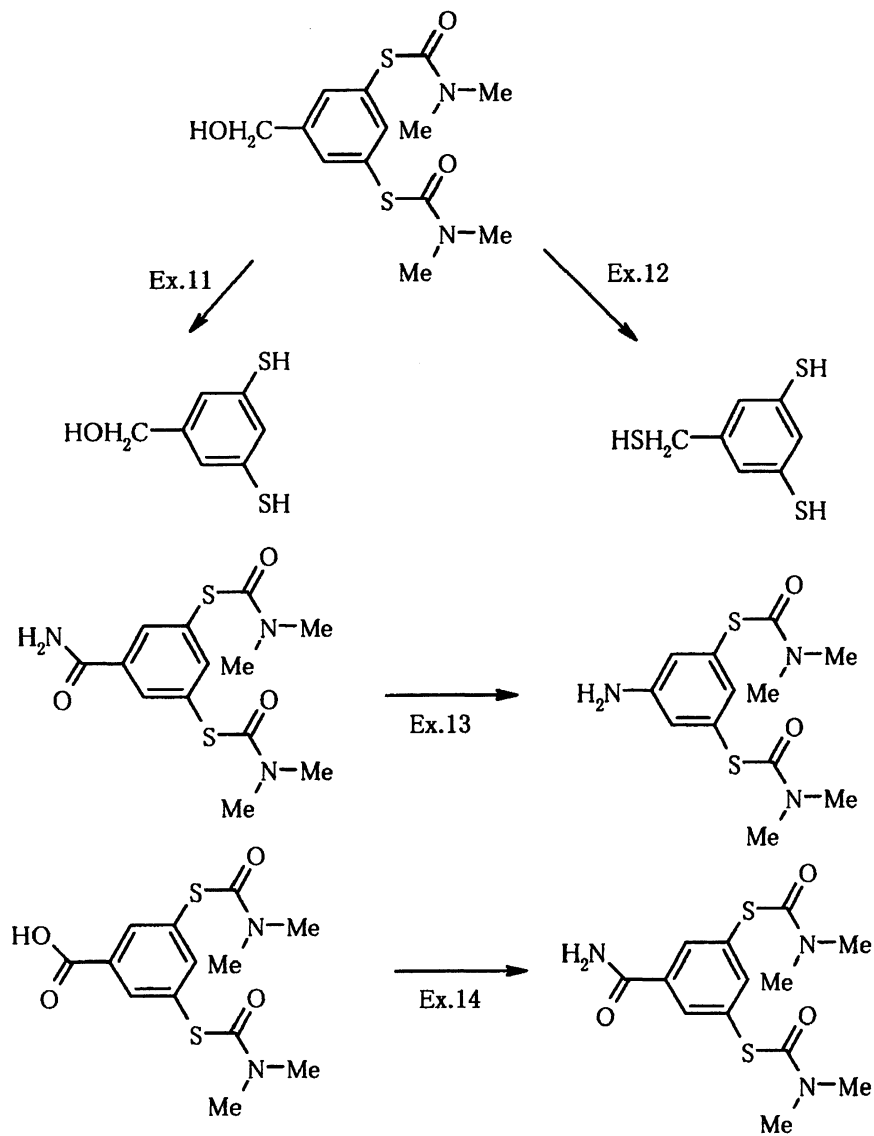


(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明 (16)

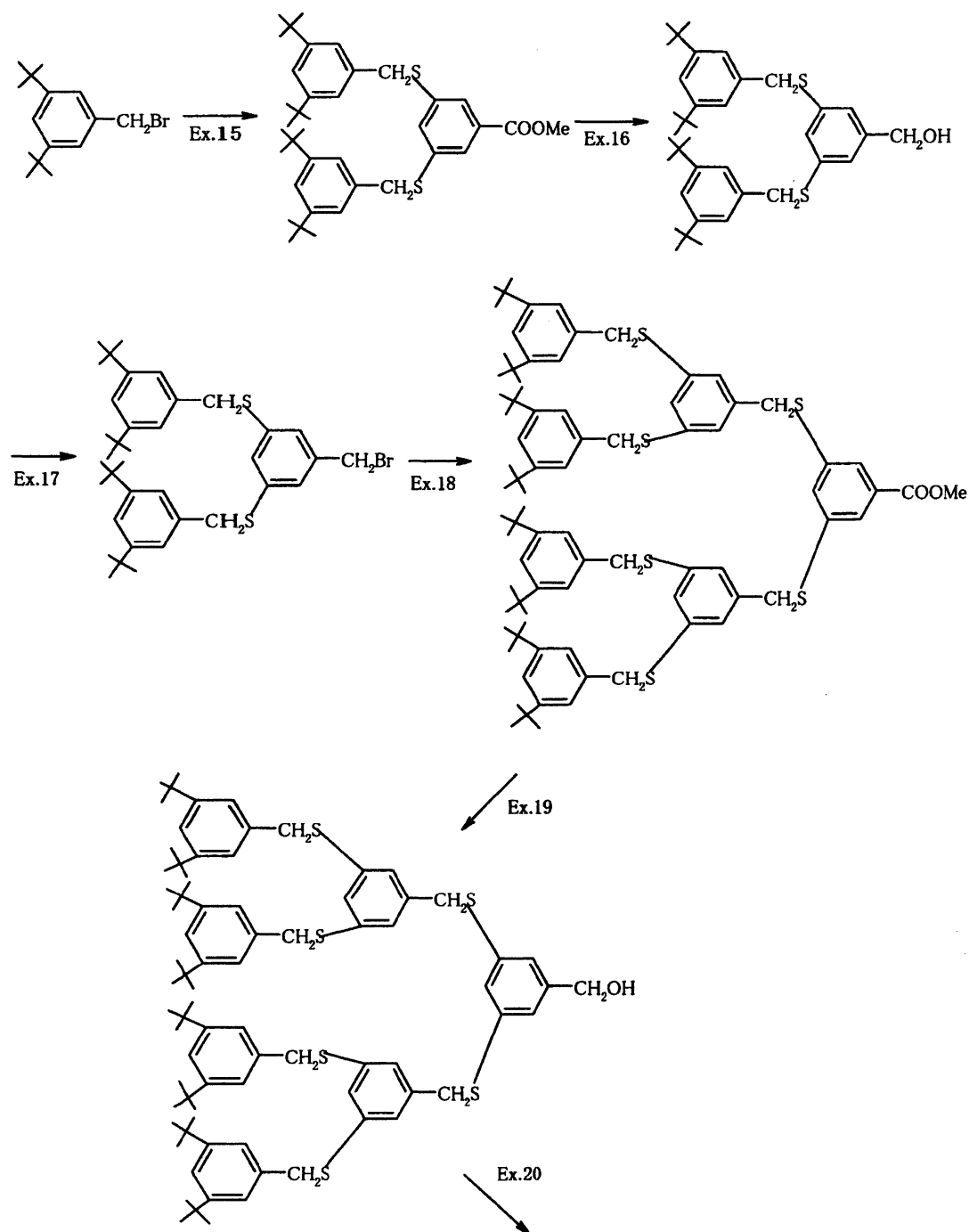


(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂
線

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

五、發明說明 (17)

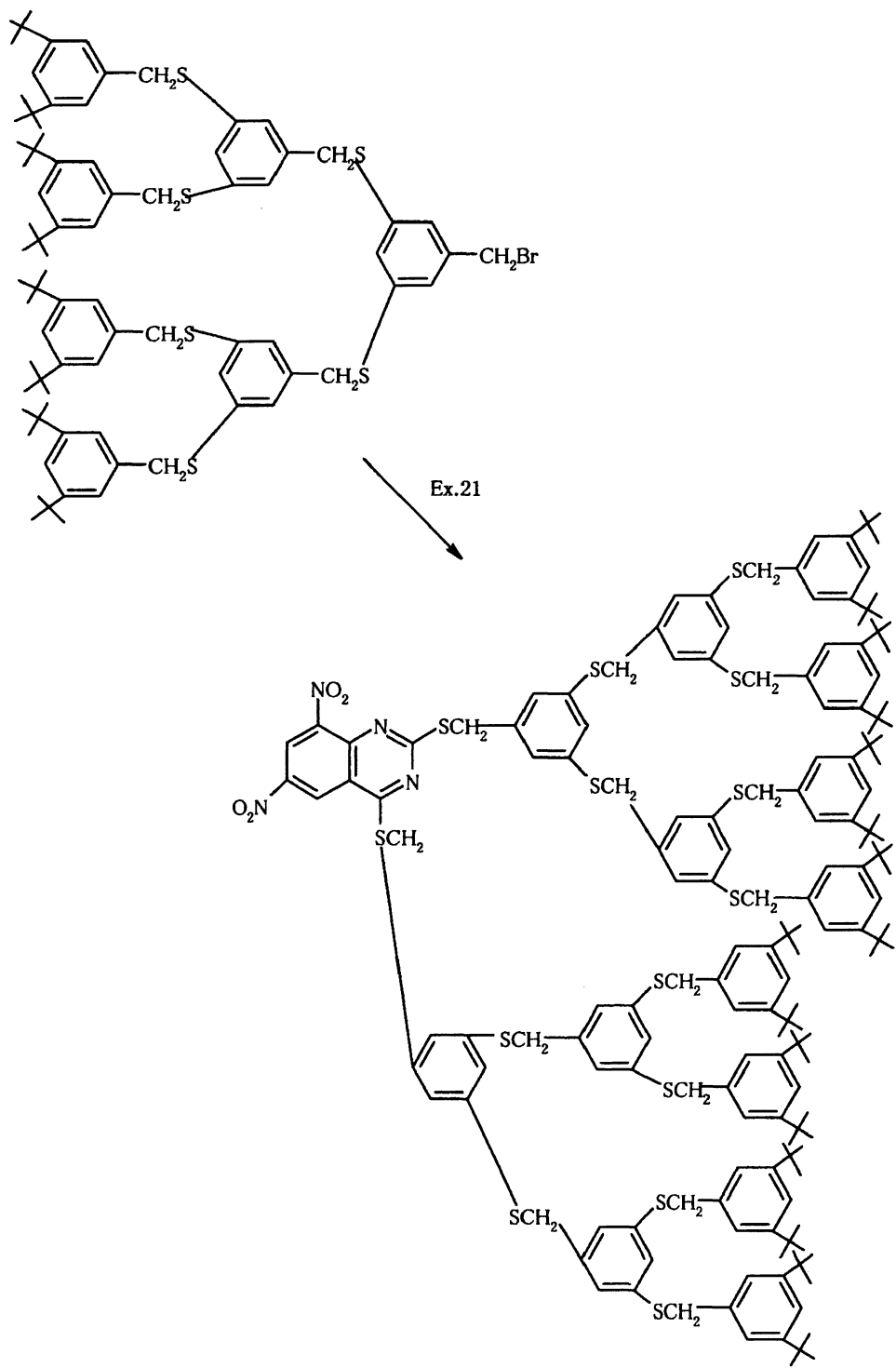


(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂
線

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

五、發明說明 (18)

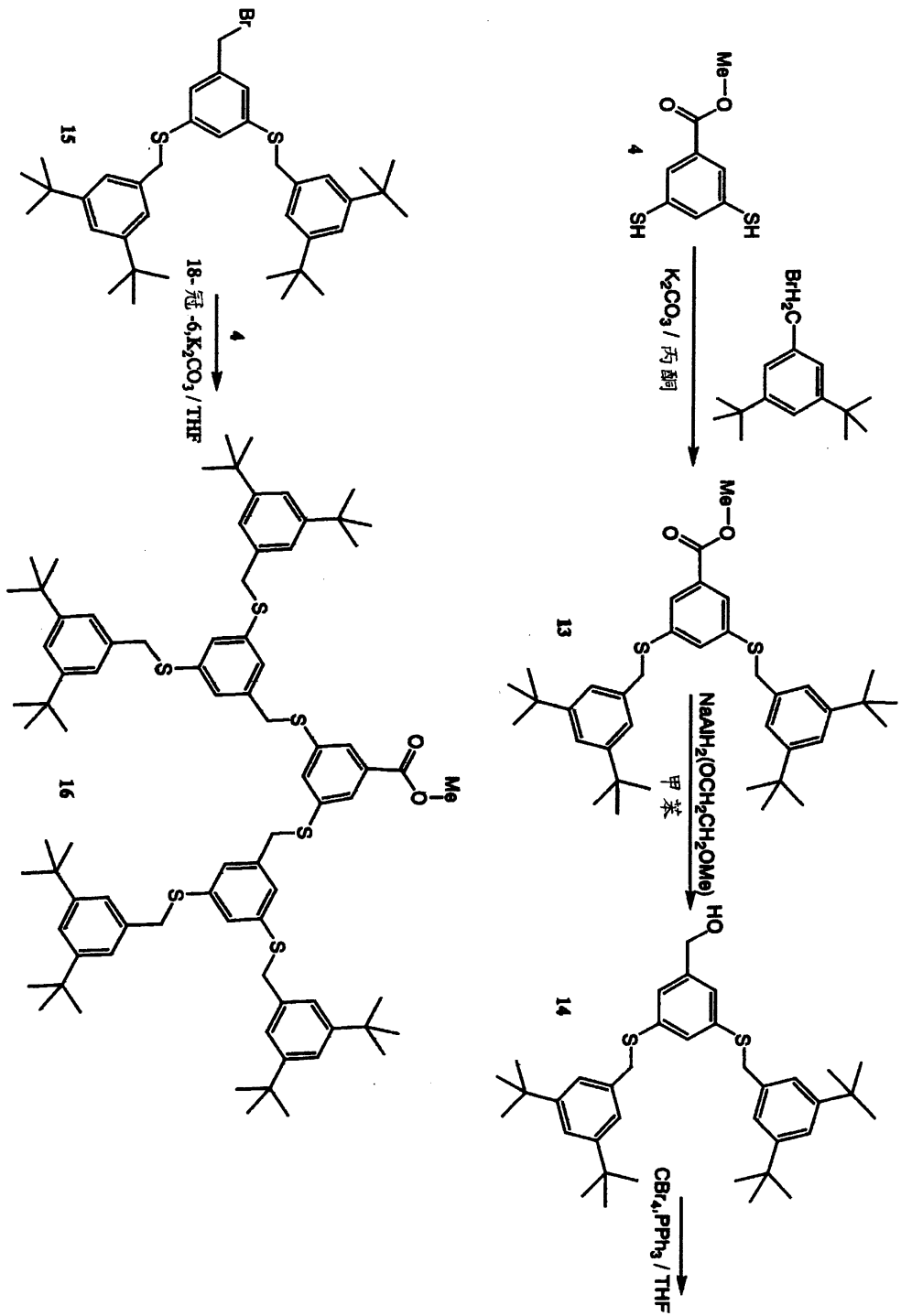


以與上述同樣之方式製造下述化合物。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂
線

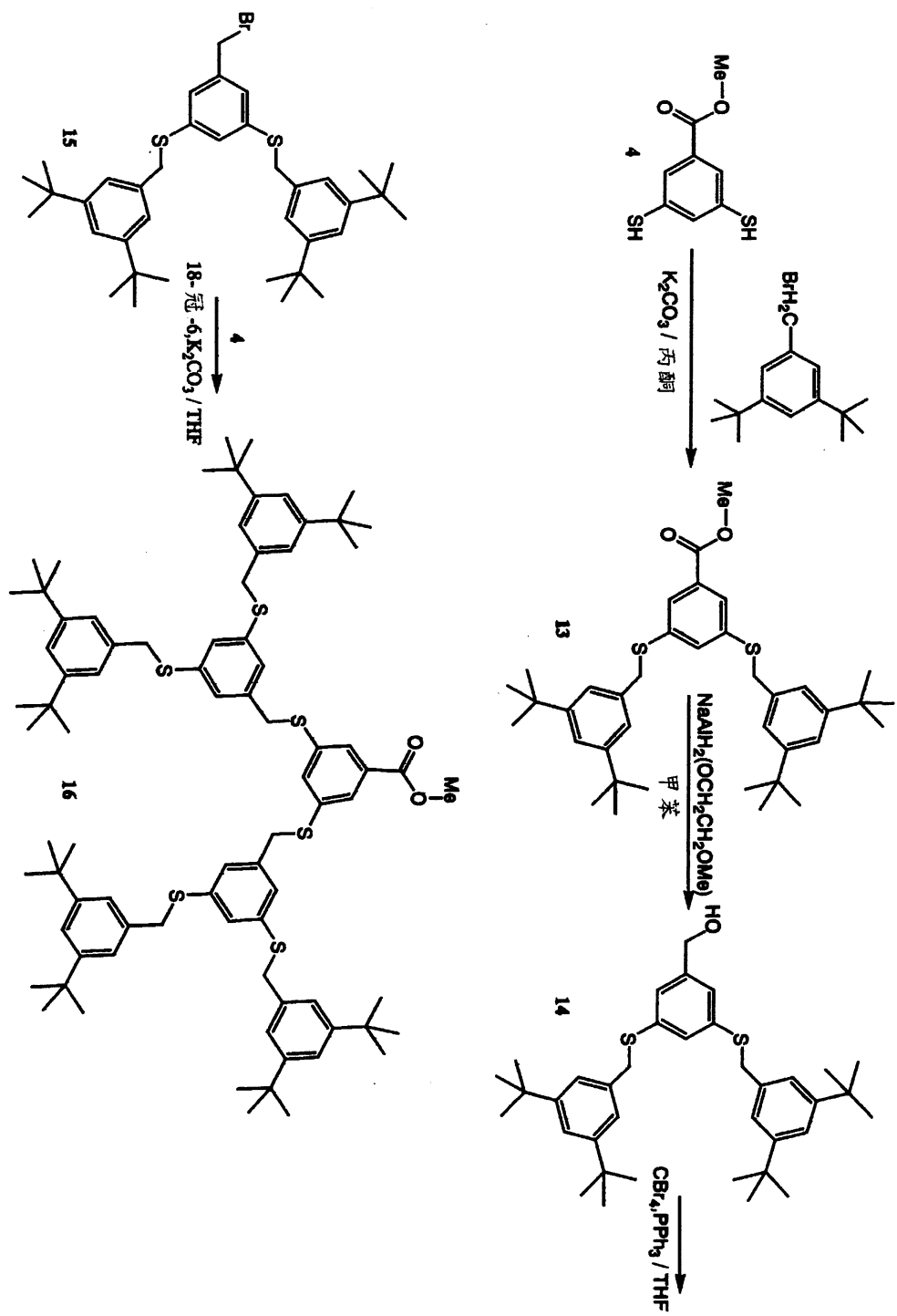
五、發明說明 (20)



(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂 線

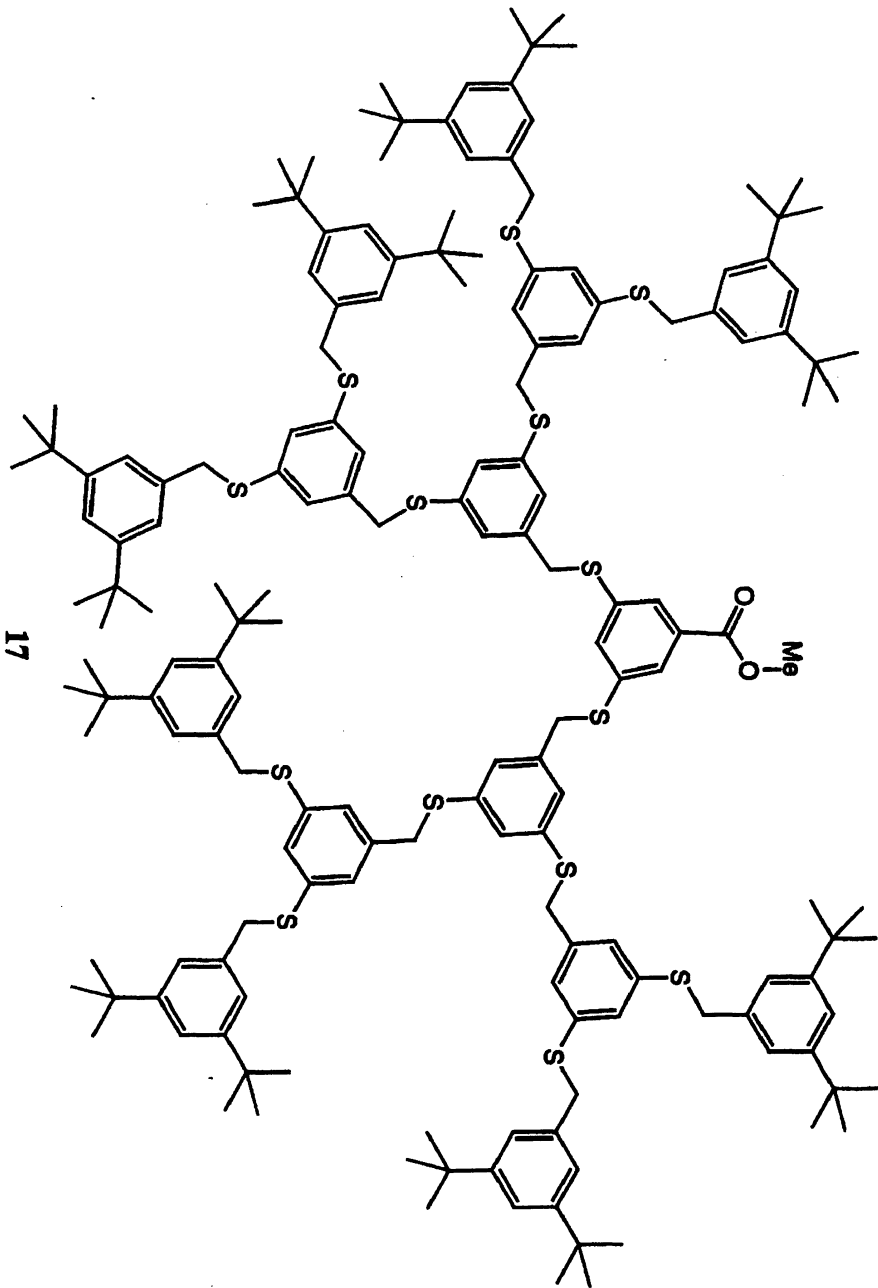
五、發明說明 (20)



(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂 線

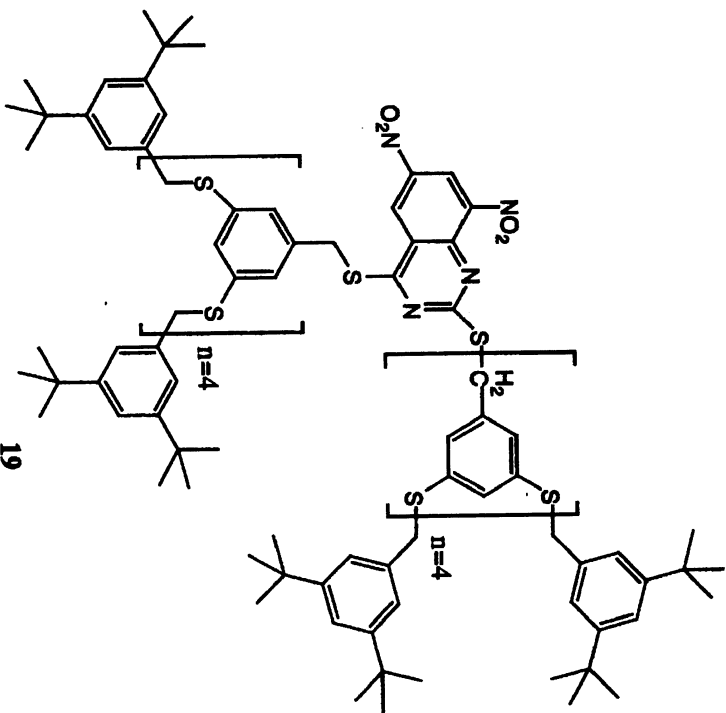
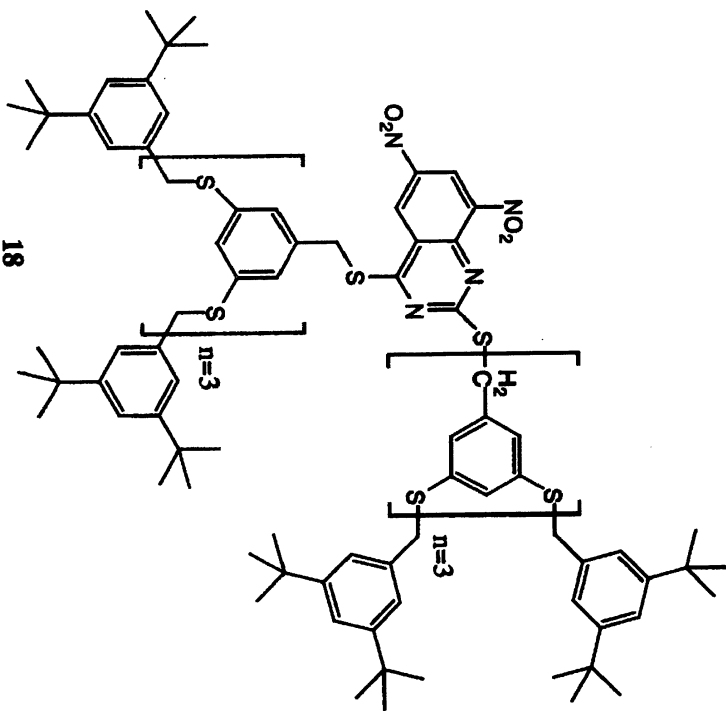
五、發明說明 (21)



(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂 線

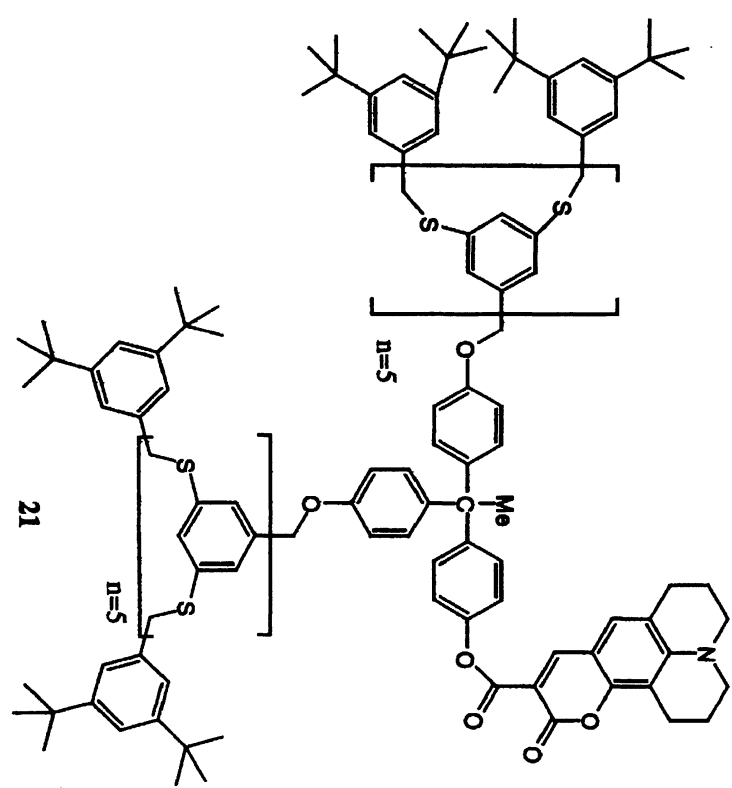
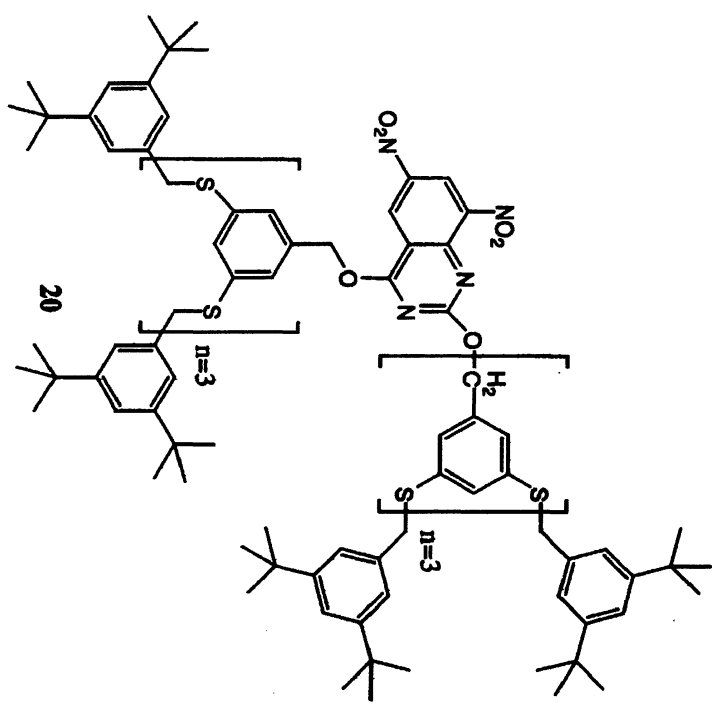
五、發明說明 (22)



(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂 線

五、發明說明 (23)

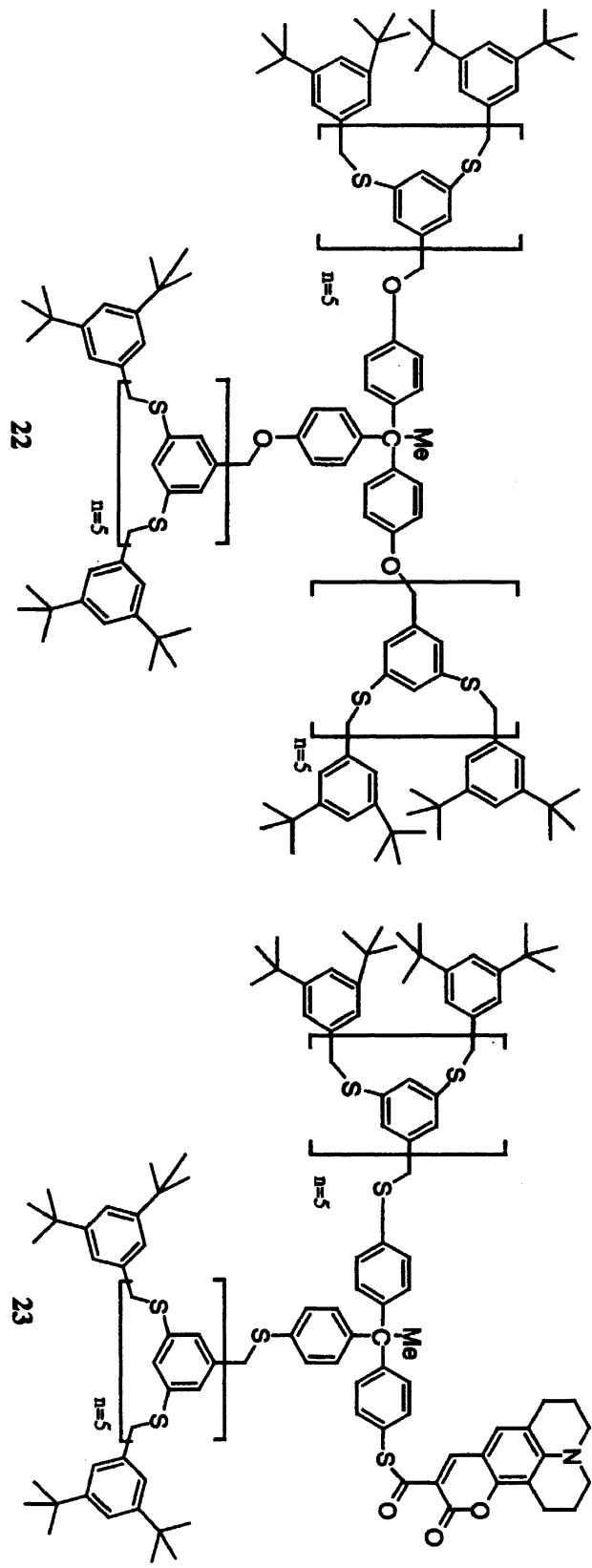


(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂
線

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

五、發明說明 (24)



(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂線

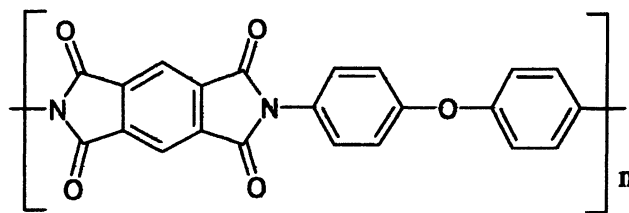
Chemical structure of compound 24, a poly(arylene ether sulfone) with a complex side chain. The main chain consists of a repeating unit with a central benzene ring and two sulfone groups, with a side chain containing a central carbon atom bonded to a methyl group, a phenyl ring, and a sulfone group. The side chain also includes a fluorene moiety and a quaternary ammonium salt group (NEt₂⁺ Cl⁻). The structure is labeled with "n=5" and "24".

在本發明中，所謂聚醯亞胺 LB 膜意指藉由郎格繆爾-

五、發明說明 (26)

布羅捷特法形成之聚醯亞胺單分子膜或其累積膜。本發明之單一電子隧道元件，可由該下部聚醯亞胺 LB 膜層 3 以 13 至 30 層之聚醯亞胺單分子膜累積而構成。

構成聚醯亞胺 LB 膜之聚醯亞胺，可使用各種具有聚醯亞胺構造者，然而在使用具有式 25 表示之重複單位之聚醯亞胺之情況，由於可控制單分子膜之厚度，故較佳。此種情況，聚醯亞胺 LB 膜層 3 之形成，係以聚醯亞胺前驅體之聚醯胺酸狀態下，進行單分子膜之累積後，藉由化學處理進行醯亞胺化為佳。



25

繼而，於下部聚醯亞胺 LB 膜層 3 上，形成插入有本發明樹枝狀體分子之聚醯亞胺 LB 膜之單分子層，做為中間電極層 4。此時，為了使本發明樹枝狀體分子做為中間電極之機能，於聚醯亞胺 LB 膜中，本發明樹枝狀體分子必須於適當之濃度(0.01 至 1%)下使用。

在中間電極層 4 之上，以同樣之方式形成上部聚醯亞胺 LB 膜層 5 與下部聚醯亞胺 LB 膜層 3。該上部聚醯亞胺 LB 膜層 5 係由 20 至 30 層聚醯亞胺單分子膜累積而構成。該上部聚醯亞胺 LB 膜層 5 之上，藉由積層上部電極 6，而得到本發明之單一電子隧道元件。該單一電子隧道元件形

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

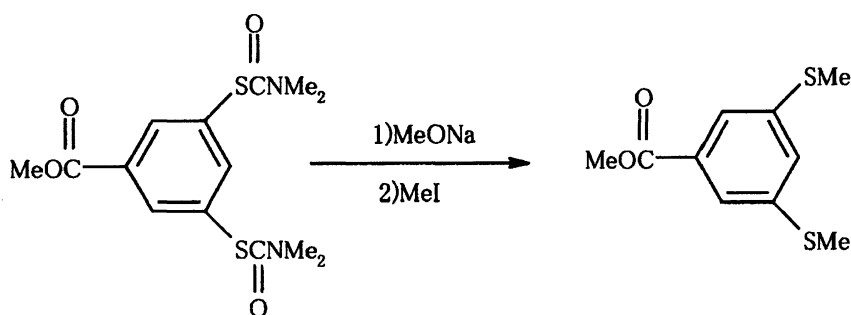
訂
線

五、發明說明 (27)

成電子隧道層，由於下部聚噻亞胺 LB 膜層 3、上部聚噻亞胺 LB 膜層 5 及中間電極層 4 完全係由聚噻亞胺 LB 膜所成之有機分子材料所構成，可呈現良好之單一電子隧道傳導特性。

實施例 1

3,5-二甲硫基苄酸甲酯之製造



將 3,5-貳-(二甲基胺甲噻基硫基)苄酸甲酯 20 公克，於無水甲醇 500 毫升中加熱溶解，以及在氮氣蒙氣中滴加甲醇鈉 30 公克。然後，將混合物加熱回流 1 小時使其反應後，稍微冷卻，再添加過量之甲基碘，將混合物加熱回流 3 小時使其反應，將於減壓下濃縮得到之殘餘物藉由層析法精製(使用氯仿溶析)，得到目標化合物。產量 10.5 公克 (79.3%)，熔點 46°C。

$^1\text{H-NMR}$ (δ ppm, CDCl_3 , TMS); 2.5 (6H, s), 3.9 (3H, s), 7.2 (1H, s), 7.6 (2H, s)

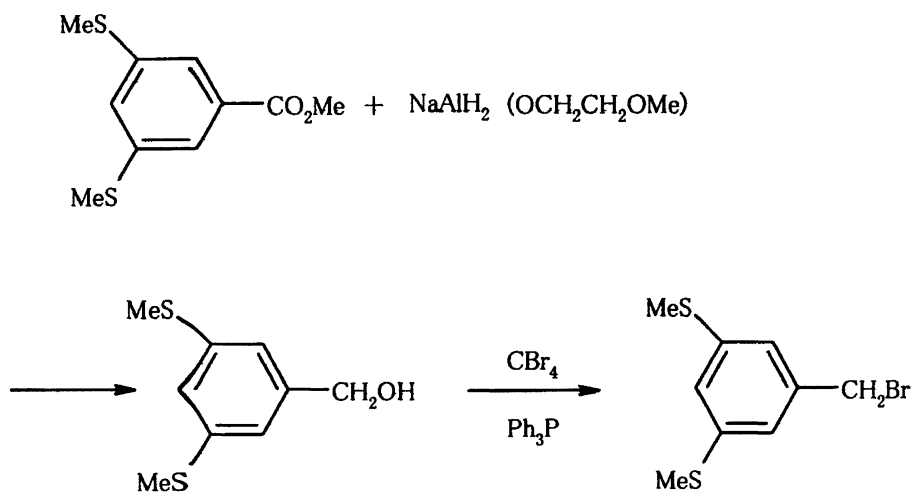
實施例 2

經由 3,5-二甲硫基苄醇製造 3,5-二甲硫基苄基溴化物

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂線

五、發明說明 (28)



將二氫貳(2-甲氧乙氧基)鋁酸鈉(甲苯中 70%，50 公克，0.17 莫耳)在氮氣氣流下溶解於無水四氫呋喃中，於其中於 5 至 10℃ 滴入 3,5-二甲硫基苄酸甲酯 22.8 公克之四氫呋喃 100 毫升溶液。然後，將混合物在同溫度下攪拌 6 小時。將其加至 50 毫升之濃鹽酸與冰水 1 公升之混合物中，用氯仿 1 公升萃取。萃取液用氯仿做為展開液，藉由層析法精製。將溶出液於減壓下濃縮至乾，將得到之殘餘物用石油醚洗淨，得到 3,5-二甲硫基苄醇，將該物溶解於無水 THF 300 毫升中。進而添加 CBr₄ 35 公克，在 10℃ 以下攪拌，同時添加 PPh₃ 27 公克。一旦反應液成為淡黃色透明液，會慢慢地析出白色結晶(PPh₃→0)。在 20 至 25℃ 反應 3 小時後，除去白色結晶，將濃縮之殘餘物藉由管柱層析法(以 CH₂Cl₂：己烷=1：1 溶析)精製，得到 3,5-二甲硫基苄基溴化物。產量 21.6 公克(82%)，熔點 76 至 77℃。THF 係表示四氫呋喃(說明書之其他地方亦相同)。

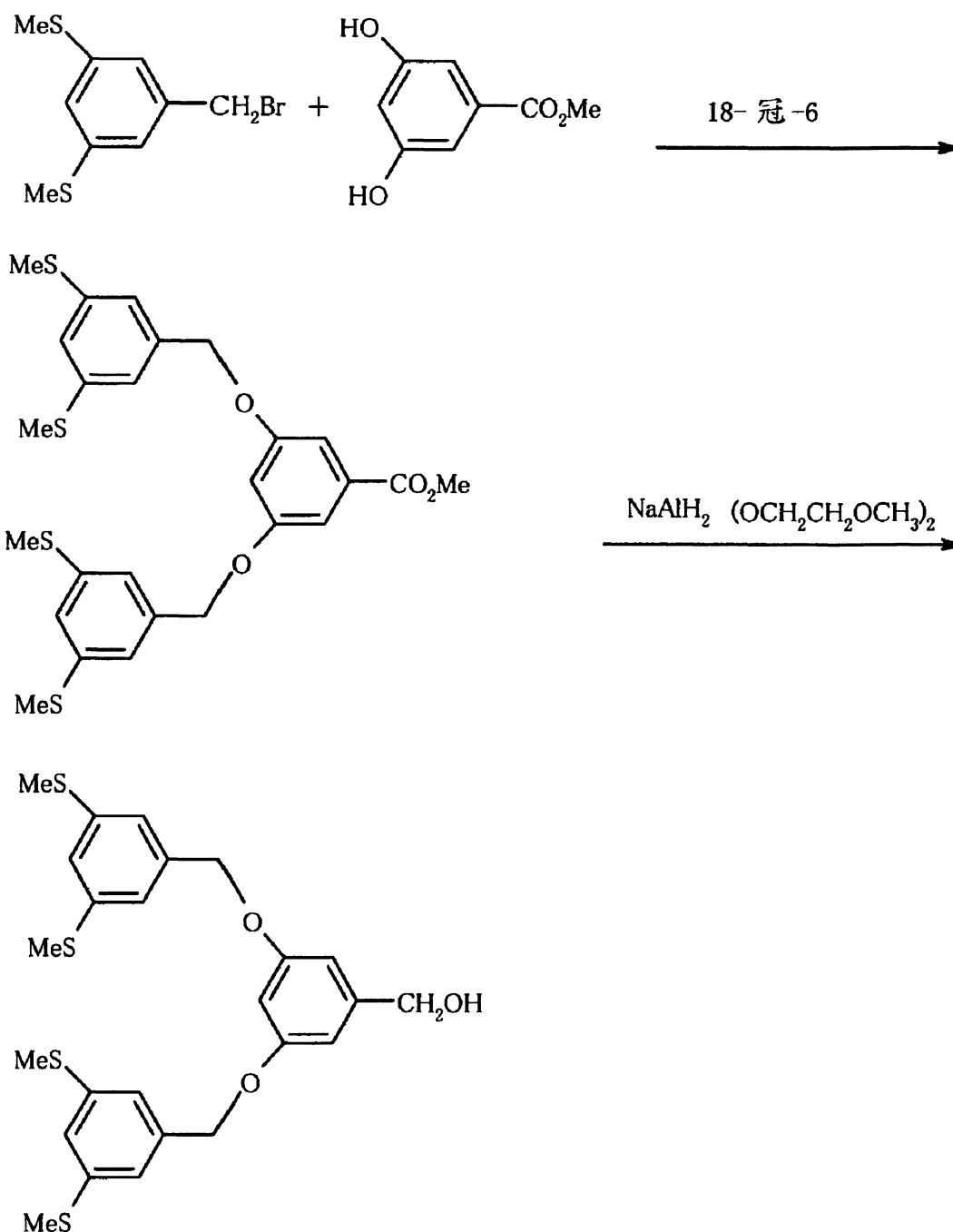
實施例 3

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂 線

五、發明說明 (29)

經由 3,5-貳-(3,5-二甲硫基苄氧基)苄酸甲酯製造 3,5-貳-(3,5-二甲硫基苄氧基)苄醇



將 3,5-二甲硫基苄基溴化物 21.0 公克(0.080 莫耳)、3,5-二羥基苄酸甲酯 6.7 公克(0.040 莫耳)、碳酸鉀 28.0 公克(0.20 莫耳)及 18-冠-6 2.1 公克(0.0080 莫耳)添加於無

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明 (30)

水丙酮 500 毫升中，在氮氣蒙氣中加熱回流 15 小時使其反應。從反應液中除去不溶物，將濾液於減壓下濃縮至乾。萃取液用氯仿做為展開液藉由層析法精製。將殘餘物於減壓下濃縮，得到 3,5-貳-(3,5-二甲硫基苳氧基)苳酸甲酯。收量 21.0 公克(98.9%)，熔點 121 至 122°C。

$^1\text{H-NMR}$ (δ ppm, CDCl_3 , TMS) ; 2.4(12H, s), 3.8(3H, s), 4.9(4H, s), 6.3~7.2(9H, m)

於二氫貳(2-甲氧乙氧基)鋁酸鈉(甲苯中 70%，22.7 公克，0.078 莫耳)中，在氮氣氣流中及 5 至 10°C 下，以 30 分鐘時間滴入 3,5-貳-(3,5-二甲硫基苳氧基)苳酸甲酯 21.0 公克溶於 180 毫升四氫呋喃之溶液。然後，將反應混合物攪拌 5 小時，並倒入 2 公升稀鹽酸中。用氯仿 1 公升萃取。將萃取液於減壓下濃縮至乾，殘餘物以氯仿做為展開溶媒，藉由管柱層析法精製，得到 3,5-貳-(3,5-二甲硫基苳氧基)苳醇。產量 17.5 公克(85.6%)。

$^1\text{H-NMR}$ (δ ppm, CDCl_3 , TMS) ; 2.4(12H, s), 4.6(2H, s), 4.9(4H, s), 6.5~7.0(9H, m)

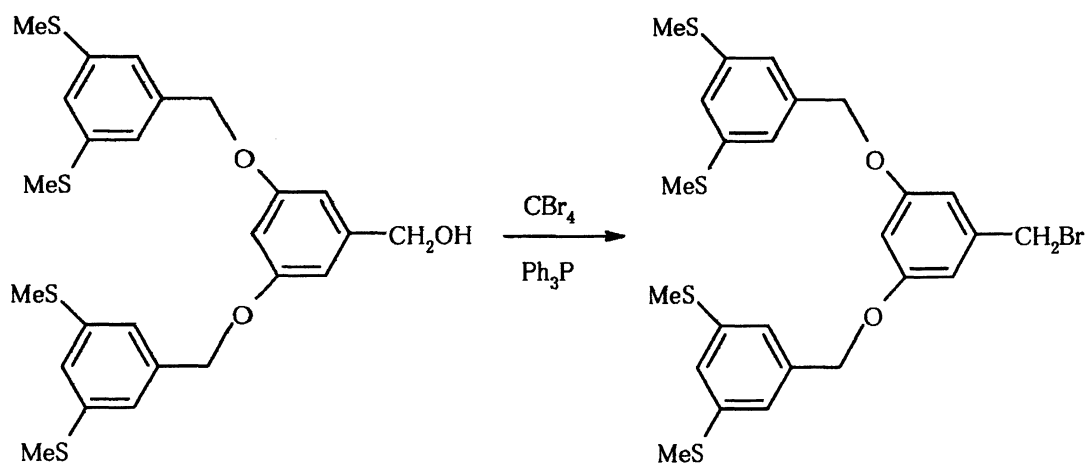
實施例 4

3,5-貳-(3,5-二甲硫基苳氧基)苳基溴化物之製造

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂
線

五、發明說明 (31)

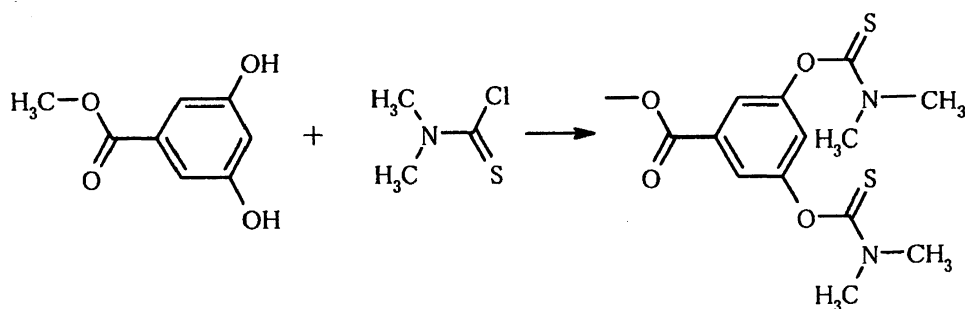


將 3,5-貳-(3,5-二甲硫基苄氧基)苄醇 17.0 公克(0.033 莫耳)及四溴化碳 14.2 公克(0.043 莫耳)溶於四氫呋喃 100 毫升中，然後在 1.0 至 10℃ 下，逐次添加少許三苯膦 11.3 公克(0.043 莫耳)。然後，將反應液保持於上述溫度，同時攪拌 7 小時。將其倒入冰水 300 毫升中用氯仿萃取。將萃取液藉由層析法精製，得到 7.0 公克之 3,5-貳-(3,5-二甲硫基苄氧基)苄基溴化物。

$^1\text{H-NMR}$ (δ ppm, CDCl_3 , TMS) ; 2.4(12H, s), 4.4(2H, s), 4.9(4H, s), 6.5 ~7.1(9H, m)

實施例 5

3,5-貳-二甲基硫代胺甲醯氧基苄酸甲酯之製造



(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂
線

五、發明說明 (32)

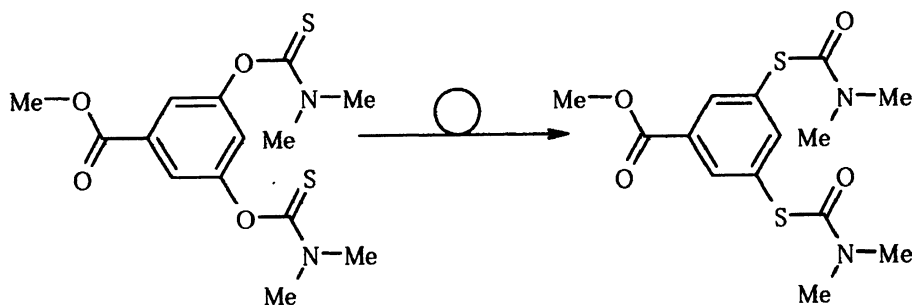
將 3,5-二羥基苄酸甲酯(168.2 公克, 1.000 莫耳)、二甲基硫代胺甲鹽基氯化物(280.4 公克, 2.20 莫耳, 純度 97%)、碳酸鉀(300 公克, 2.17 莫耳)及丙酮(3000 毫升)加入附有攪拌機之 5 公升圓底燒瓶中。將反應混合物於攪拌下在 40 至 50°C 反應 24 小時。將反應混合物減壓濃縮除去丙酮, 藉由過量水冷卻, 得到為無色結晶之 3,5-貳-二甲基硫代胺甲鹽基氧基苄酸甲酯, 將其從乙醇中再結晶, 得到 297.5 公克(產率 87%)之針狀結晶。熔點 132 至 133°C。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3); 3.34(6H, s, Me x 2), 3.44(6H, s, Me x 2), 3.90(3H, s, Me), 7.05-7.09(1H, m, ph-H), 7.64-7.67(2H, s, ph-H)

Me 表示 CH_3 , 以及 ph 表示苯基(以上及以下之本說明書中所述均相同)。

實施例 6

3,5-貳-二甲基胺甲鹽基硫基苄酸甲酯之製造



將 3,5-貳-二甲基硫代胺甲鹽基氧基苄酸甲酯(297.0 公克, 0.867 莫耳)於 210 至 213°C 及攪拌下添加至 1,3-咪唑啉酮(1000 毫升)。在加熱回流條件下進行 3 小時反應。於其中添加乙酸乙酯(1000 毫升), 以 5% 冷氫氧化鈉水溶液(300 毫升)及飽和食鹽水(300 毫升)洗淨, 以及用硫酸鎂乾

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂
線

五、發明說明 (33)

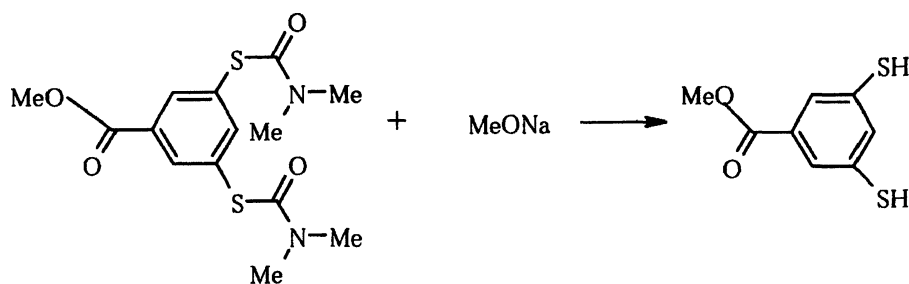
燥。

餾去乙酸乙酯後，將殘餘物從甲苯(500 毫升)中再結晶，得到無色針狀結晶之 3,5-貳-二甲基胺甲醯硫基苳酸甲酯。219 公克(產率 74%)。熔點 128 至 130°C。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3); 3.05 (12H, s, Me x 4), 3.90 (3H, s, Me), 7.82 (1H, S, ph-H), 8.17 (2H, s, ph-H)

實施例 7

3,5-二巰基苳酸甲酯之製造



將 3,5-貳-二甲基胺甲醯硫基苳酸甲酯(34.2 公克，0.100 莫耳)與 43 公克甲醇鈉之甲醇溶液(0.223 莫耳)及甲醇(150 毫升)之混合物於 22 至 25°C 下反應。以 500 毫升之冰水冷卻，將反應混合物用濃鹽酸中和，得到無色結晶。將其用甲醇精製，得到為無色粉末之 3,5-二巰基苳酸甲酯 12.5 公克(產率 62.5%)。熔點 61 至 62°C。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3); 3.51 (2H, s, SH x 4), 3.87 (3H, s, Me), 7.30 (1H, t, J=0.1 Hz, ph-H), 8.67 (2H, d, J=0.1 Hz, ph-H)

實施例 8

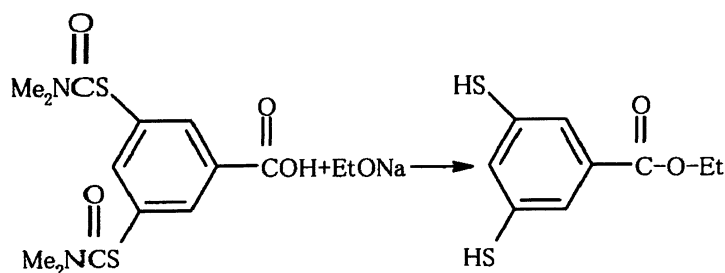
3,5-二巰基苳酸乙酯之製造

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明 (34)



(Et 意指 乙基，以下相同。)

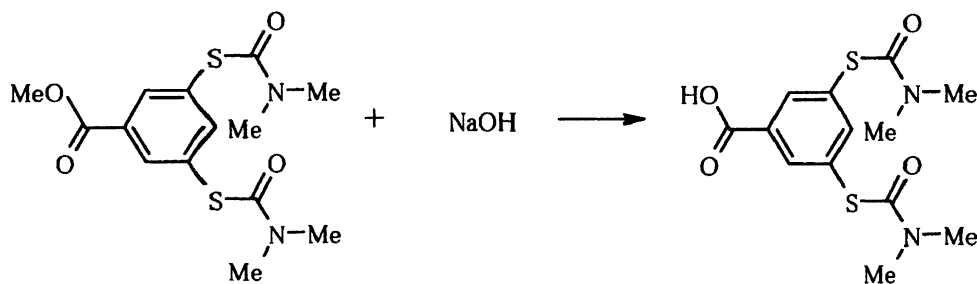
依照常法之酯化反應進行上述之反應，製造 3,5-二巰基苄酸乙酯。熔點 49 至 51°C。

¹H-NMR(CDCl₃); 1.36(3H, t, J=0.02 Hz, Me), 3.51(2H, s, SH x 2), 4.33(2H, q, CH₂), 7.31(1H, s, ph-H), 7.68(2H, s, ph-H)

再者，上述化合物之游離羧酸 3,5-二巰基安息香酸，係依照 Boiko, V.N.; Shchupak, G.M.; Yagupol'skii, L.M. Zh. Org. Khim. (1985), 21(7), 1470-1477 中記載之製造方法製造。

實施例 9

3,5-二-二甲基胺甲硫基安息香酸之製造



將 3,5-二-二甲基胺甲硫基苄酸甲酯(3.42 公克，10 毫莫耳)及 5% 氫氧化鈉水溶液(10 毫升，12.5 毫莫耳)於 22 至 25°C 及攪拌下反應 3 小時。將反應混合物於 50 毫升冰水中冷卻，用乙酸乙酯(300 毫升×3)萃取，用硫酸鎂乾燥。

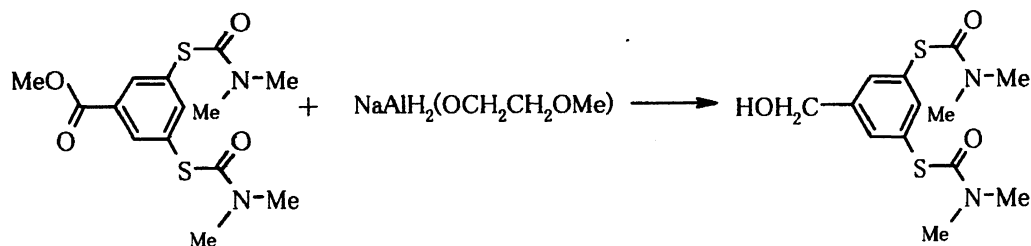
五、發明說明 (35)

將反應混合物於減壓下濃縮，餾去乙酸乙酯後，得到無色結晶。將其從乙醇中精製，得到 2.86 公克(產率 87.2%)為無色針狀結晶之 3,5-貳-二甲基胺甲鹽硫基安息香酸。熔點 196 至 198°C (分解)。

$^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6); 2.96 (6H, s, Me x 2), 3.03 (6H, s, Me x 2), 7.82 (1H, s, ph-H), 7.88 (1H, s, ph-H), 8.10 (1H, s, ph-H), 10.5 (1H, br-s, OH)

實施例 10

3,5-貳-二甲基胺甲鹽硫基苳醇之製造



將溶於 20 毫升甲苯中之 3,5-貳-二甲基胺甲鹽硫基苳酸甲酯 (3.42 公克，10 毫莫耳) 於 15 至 30°C 添加至二氫貳 (2-甲氧乙氧基) 鋁酸鈉 (甲苯中 70%，8.7 公克，30.1 毫莫耳)，於攪拌及加熱回流條件下反應 3 小時。將反應混合物以含有 10 毫升濃硫酸之 50 毫升冰水冷卻，用乙酸乙酯 (30 毫升 x 3) 萃取，萃取液用硫酸鎂乾燥。將反應混合物於減壓下濃縮，餾去乙酸乙酯後，得到 2.54 公克之無色油狀物。將其以氯仿做為溶出溶媒藉由管柱層析法精製，得到為無色油狀物之 3,5-貳-二甲基胺甲鹽硫基苳醇 (1.21 公克，產率 38.5%)。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl $_3$); 2.90 (6H, s, Me x 2), 2.94 (6H, s, Me x 2), 4.67 (1H, s, OH), 4.50 (2H, s, CH $_2$), 7.38 (2H, s, ph-H), 7.44 (1H, s, ph-H)

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

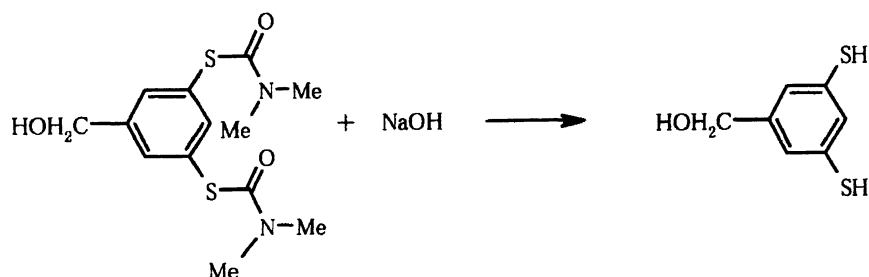
訂

線

五、發明說明 (36)

實施例 11

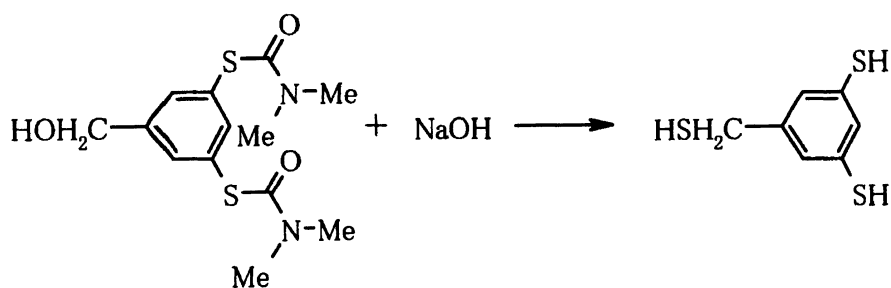
3,5-二巰基苳醇之製造



將 3,5-貳-二甲基胺甲醯硫基苳醇藉由使用氫氧化鈉之常法加水分解，得到 3,5-二巰基苳醇。

實施例 12

3,5-二巰基苳硫醇之製造



將 3,5-貳-二甲基胺甲醯硫基苳醇藉由使用氫氧化鈉之常法加水分解，得到 3,5-二巰基苳醇；將其與實施例 17 同樣方式溴化，得到 3,5-二巰基苳基溴化物；將其依照常法與硫化尿素反應後進行分解反應，得到 3,5-二巰基苳硫醇。

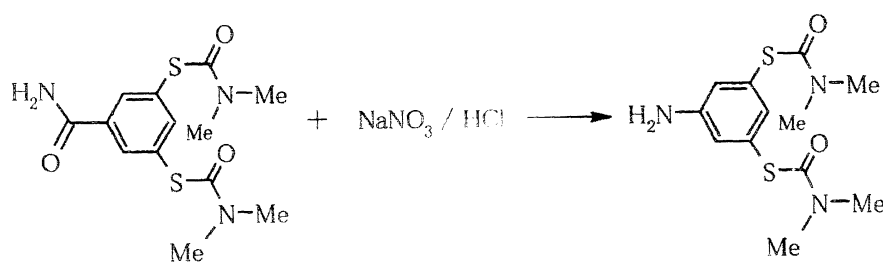
實施例 13

3,5-貳-二甲基胺甲醯硫基苯胺之製造

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂
線

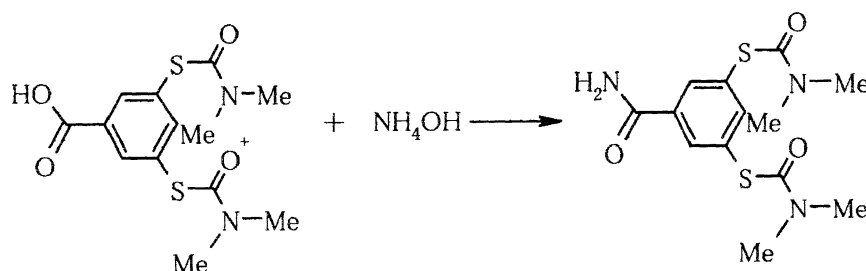
五、發明說明 (37)



依照常法將 3,5-貳-二甲基胺甲鹽硫基苄鹽胺與 NaNO_3/HCl 反應，得到 3,5-貳-二甲基胺甲鹽硫基苯胺。

實施例 11

3,5-貳-二甲基胺甲鹽硫基苄鹽胺之製造

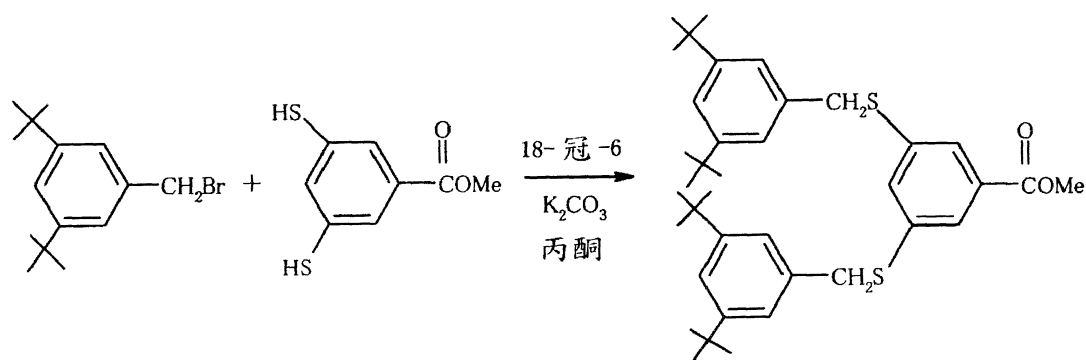


將 3,5-貳-二甲基胺甲鹽硫基安息香酸(3.28 公克，10 毫莫耳)及亞硫鹽氯(30 毫莫耳)加入 30 毫升之甲苯中。將混合物於加熱回流條件下反應 2 小時。除去過剩之亞硫鹽氯及甲苯後，將殘餘物注入氨-乙醇(10%，10 毫升)中，得到為無色結晶之 3,5-貳-二甲基胺甲鹽硫基苄鹽胺。熔點 264 至 265°C。

實施例 15

3,5-貳-(3,5-二-第三丁基苄硫基)苄酸甲酯之製造

五、發明說明 (38)



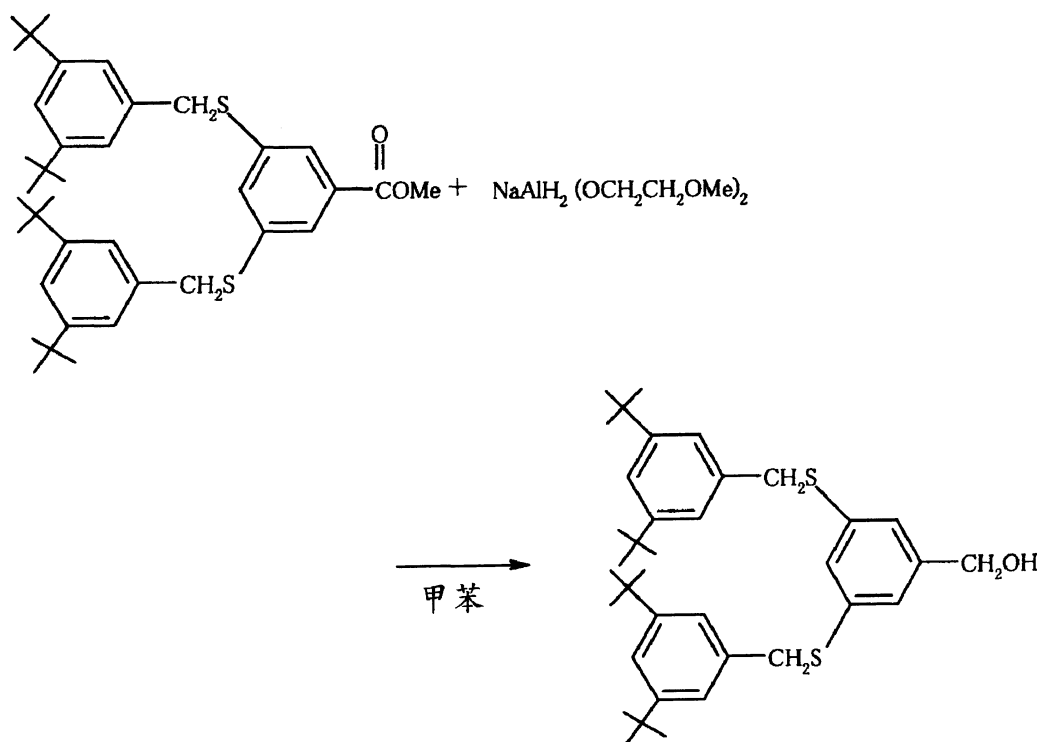
將 3,5-二巰基苄酸甲酯(20.0 公克, 100.0 毫莫耳)、3,5-二-第三丁基苄基溴化物(57.0 公克, 201.2 毫莫耳)、0.3 公克之 18-冠-6(和光純藥製)及碳酸鈣(28.0 公克, 202.6 毫莫耳)添加於丙酮 350 毫升中, 加熱回流 12 小時。反應終了後, 除去析出鹽, 再除去丙酮, 將殘餘物藉由管柱層析法精製(以正己烷: 二氯甲烷=1:1 溶析), 得到 53.0 公克為無色針狀結晶之 3,5-貳-(3,5-二-第三丁基苄硫基)苄酸甲酯。熔點 102 至 103°C。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3); 1.29(36H, S, tert-Bu-H), 3.70(3H, S, Me), 3.90(4H, S, SCH_2), 7.10(4H, S, ph-H), 7.29(3H, br-S, ph-H), 7.77(12H, S, ph-H)

實施例 16

3,5-貳-(3,5-二-第三丁基苄硫基)苄醇之製造

五、發明說明 (39)



將 3,5-貳-(3,5-二-第三丁基苄硫基)苄酸甲酯(52.0 公克, 86.0 毫莫耳)溶於甲苯 300 毫升中並保持於 35°C 以下, 同時將二氫貳(2-甲氧乙氧基)鋁酸鈉之 70% 甲苯溶液(52 公克, 180.0 毫莫耳)滴入, 在相同條件下攪拌 2 小時。反應終了後, 將反應液注入冷 10% 鹽酸溶液 500 毫升中, 經 10 分鐘攪拌後分離甲苯層, 以無水硫酸鎂脫水。濃縮甲苯層後, 藉由管柱層析法精製(以二氯甲烷溶析), 得到為無色黏稠性物質之 3,5-貳-(3,5-二-第三丁基苄硫基)苄醇 4.96 公克。

$^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)$; 1.42(36H, s, tert-Bu-H), 4.18(4H, s, S-CH₂), 4.67(2H, s, CH₂O), 7.23-7.26(7H, m, ph-H), 7.42(2H, s, ph-H)

實施例 17

3,5-貳-(3,5-二-第三丁基苄硫基)苄基溴化物之製造

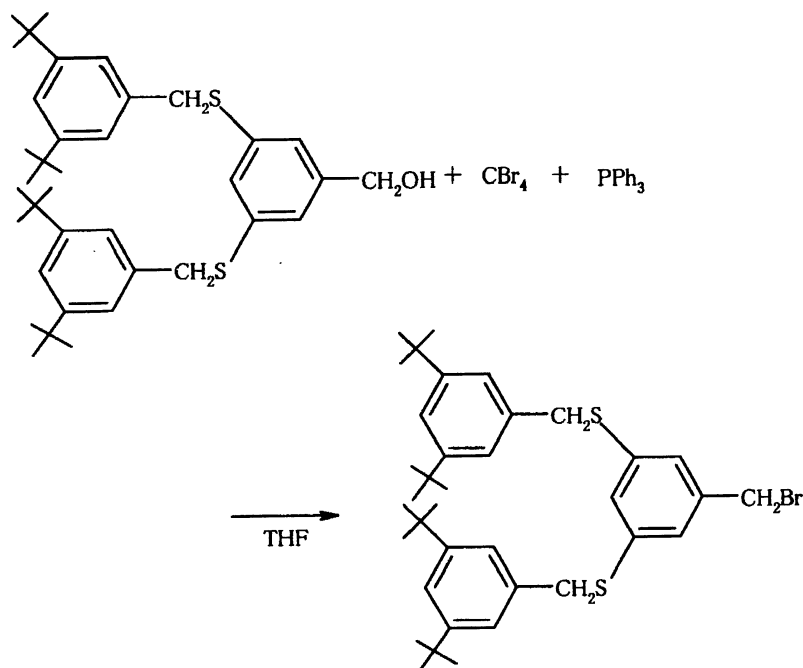
(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

填寫

訂

線

五、發明說明 (40)



將 3,5-貳-(3,5-二-第三丁基苄硫基)苄醇(49.0 公克，84.9 毫莫耳)及四溴化碳(28.2 公克，85.0 毫莫耳)溶於 THF (四氫呋喃)300 毫升中，在 10°C 以下將三苯膦(23.5 公克，89.6 毫莫耳)邊攪拌邊添加。反應液一旦成為透明液，則慢慢地析出無色結晶。然後，將反應液於 25 至 30°C 攪拌一夜，濾去析出之結晶且濃縮。將殘餘物藉由管柱層析法精製(以正己烷：二氯甲烷=1：1 溶析)，得到為無色黏稠物質之 3,5-貳-(3,5-二-第三丁基苄硫基)苄基溴化物 34.8 公克。

$^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)$; 1.43(36H, S, tert-Bu-H), 4.18(4H, S, SCH_2), 4.44(2H, S, CH_2Br), 7.23-7.25(7H, m, ph-H), 7.43(2H, S, ph-H)

實施例 18

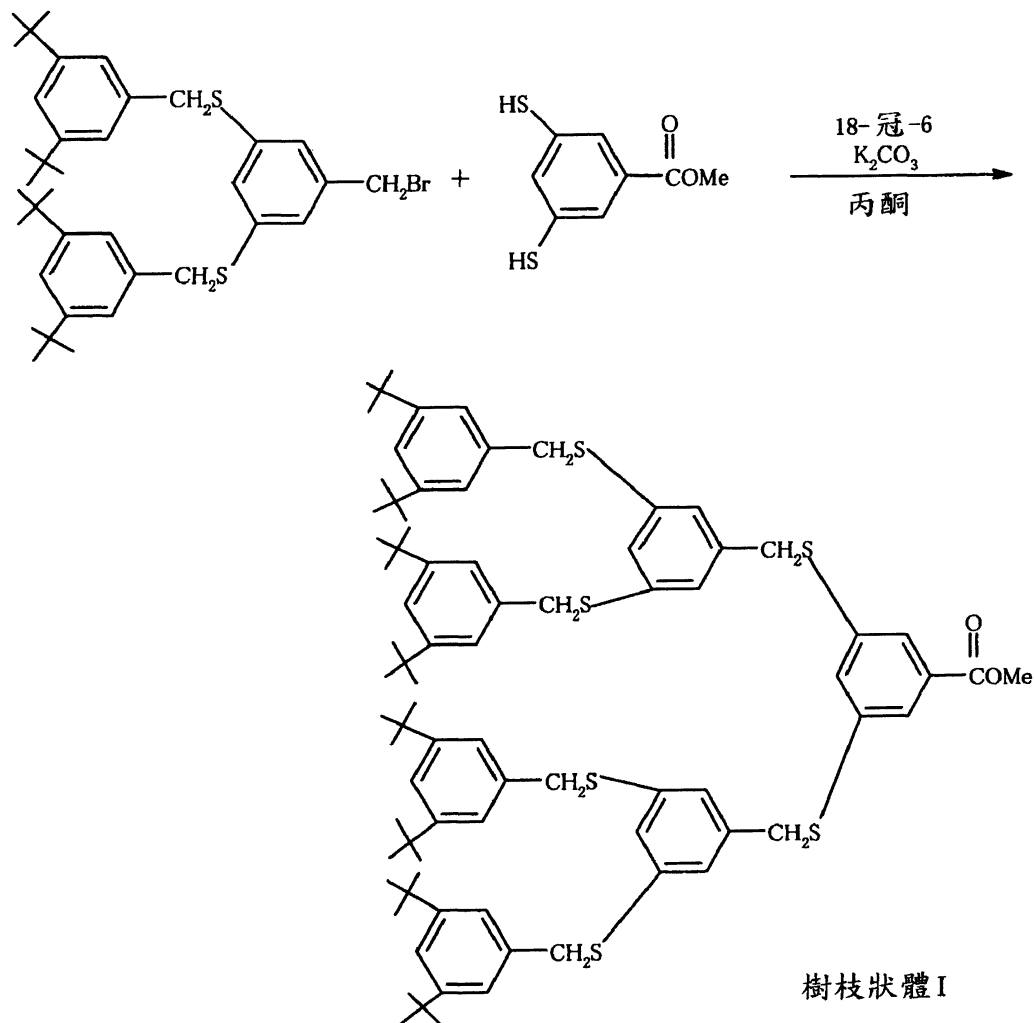
樹枝狀體 I 之製造

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明 (41)



使用 3,5-貳-(3,5-二-第三丁基苄硫基)苄基溴化物
(34.0 公克, 53.1 毫莫耳), 藉由與實施例 15 同樣之方法,
得到 21.0 公克目標化合物之樹枝狀體 I(無色黏稠物質)。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3); 1.28(72H, S, tert-Bu-H), 3.76(3H, S, Me), 3.89(12H, S, SCH_2), 7.10(12H, S, ph-H), 7.30(7H, S, ph-H), 7.78(2H, S, ph-H)

實施例 19

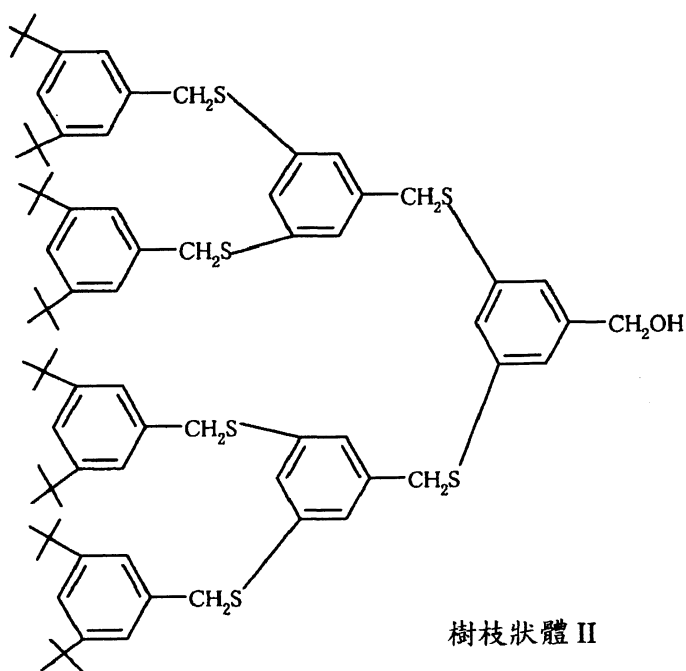
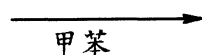
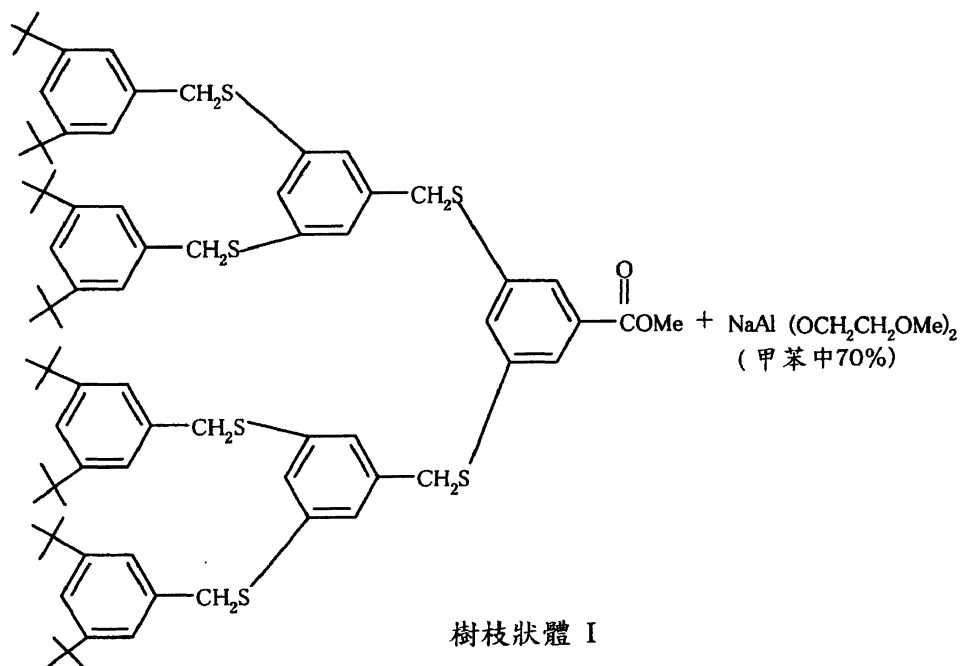
樹枝狀體 II 之製造

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明 (42)



使用樹枝狀體 I (20.0 公克，15.17 毫莫耳)，藉由與實施例 16 同樣之方法，得到 13.4 公克目標化合物之樹枝狀體 II(無色黏稠性物質)。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

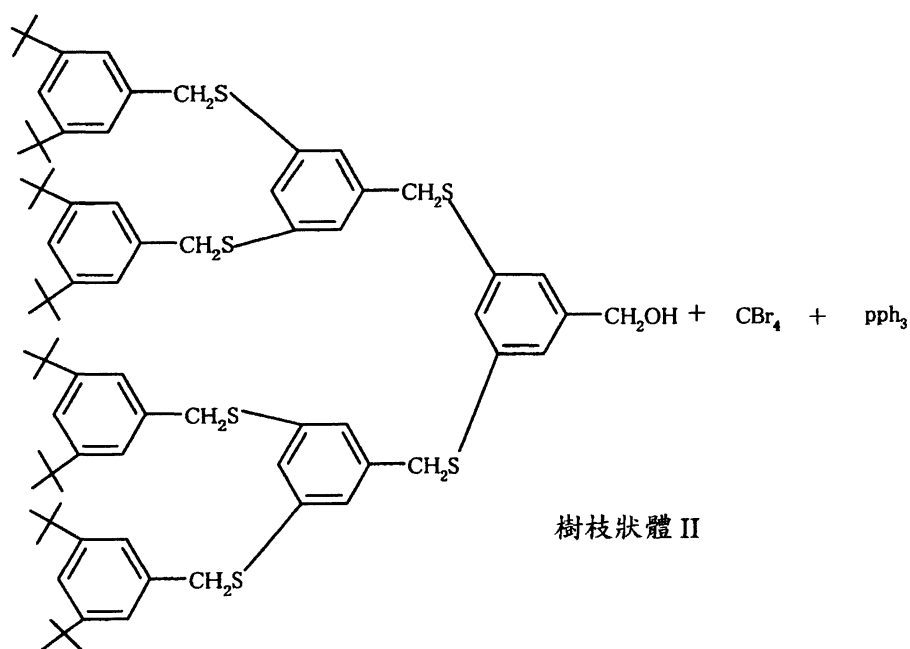
訂 線

五、發明說明 (43)

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3); 1.40 (72H, S, tert-Bu-H), 4.03 (12H, S, SCH_2), 4.68 (2H, S, CH_2O), 7.09-7.16 (12H, m, ph-H), 7.30 (7H, S, ph-H), 7.76 (2H, S, ph-H)

實施例 20

樹枝狀體 III 之製造



THF (四氫呋喃)

五、發明說明 (44)

使用樹枝狀體 II (13.0 公克, 10.0 毫莫耳), 藉由與實施例 17 同樣之方法, 得到 6.7 公克無色黏稠性物質之目標化合物樹枝狀體 III。

$^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)$; 1.40 (72H, S, tert-Bu-H), 4.02 (12H, S, SCH_2), 4.41 (2H, S, CH_2Br), 7.10-7.20 (12H, m, ph-H), 7.30 (7H, S, ph-H), 7.70 (2H, S, ph-H)

實施例 21

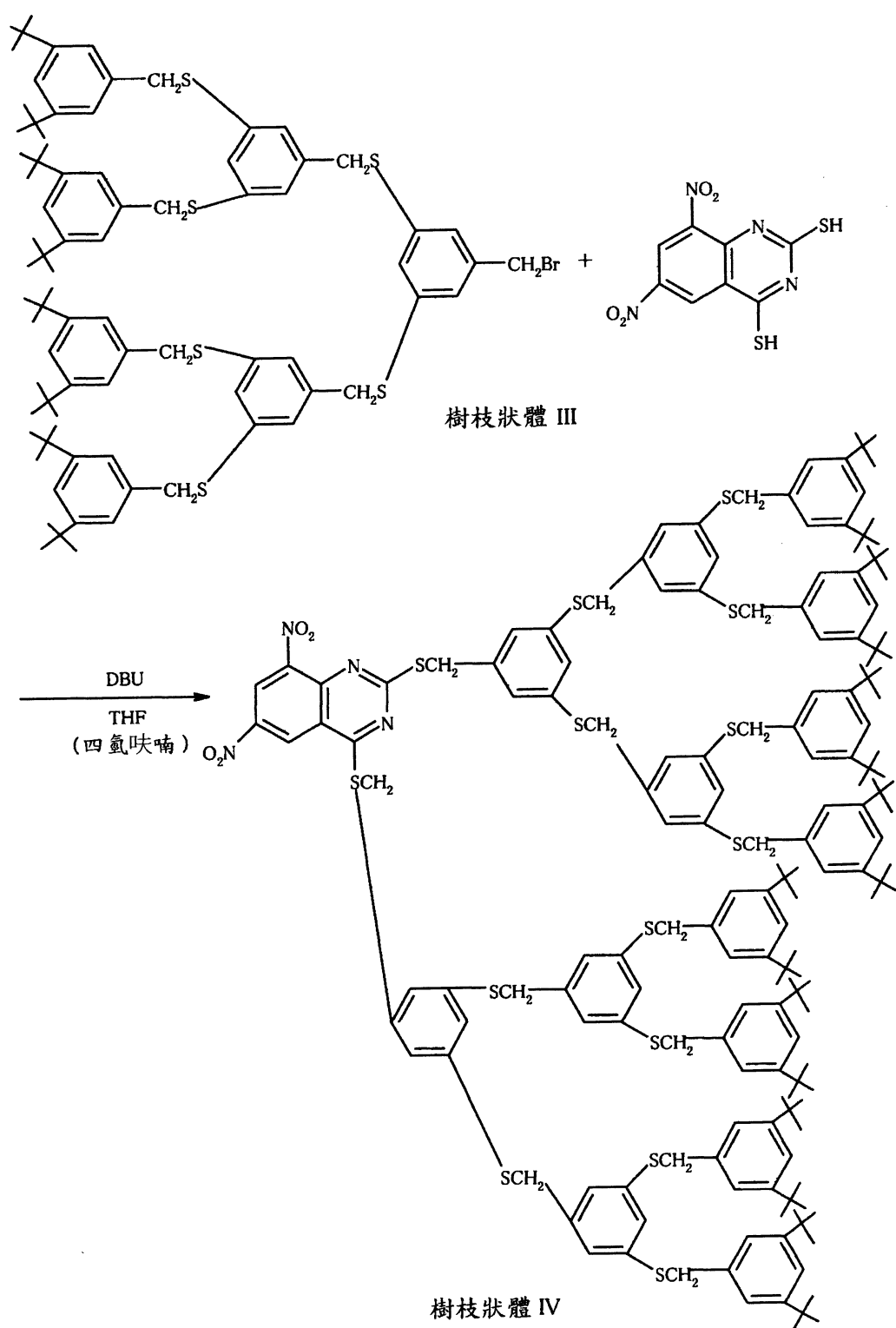
樹枝狀體 IV 之製造

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明 (45)



(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂
線

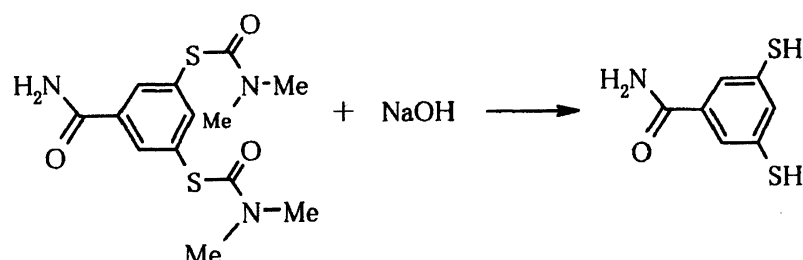
經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

五、發明說明 (46)

使用樹枝狀體 III，藉由與實施例 18 同樣之反應製造樹枝狀體 IV。亦即依照常法將樹枝狀體 III、6,8-二硝基-2,4-二巰基喹啉及 1,8-二氮雜雙環(5,4,0)十一碳-7-烯於四氫呋喃中反應，製造樹枝狀體 IV。

實施例 22

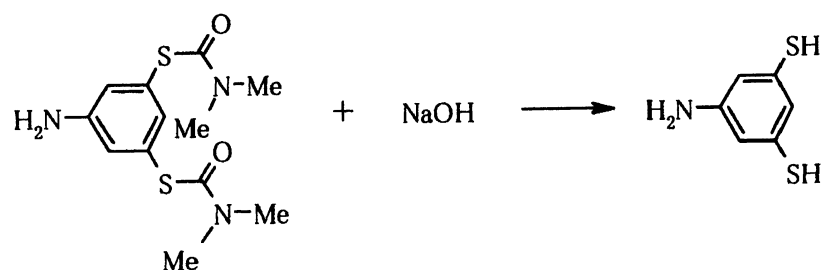
3,5-二巰基苄醯胺之製造



將 3,5-貳-二甲基胺甲醯硫基苄醯胺藉由常法使用氫氧化鈉予以加水分解，製造 3,5-二巰基苄醯胺。

實施例 23

3,5-二巰基苯胺之製造



將 3,5-貳-二甲基胺甲醯硫基苯胺藉由常法使用氫氧化鈉予以加水分解，製造 3,5-二巰基苯胺。

實施例 24

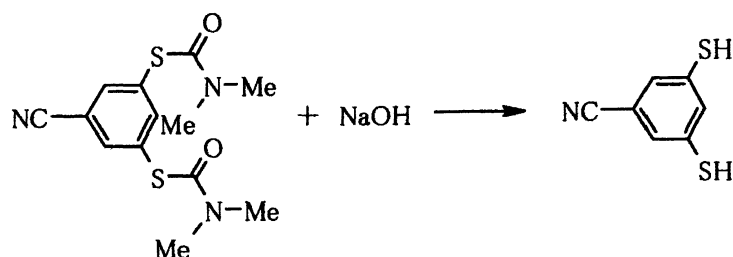
3,5-二巰基苯腈之製造

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

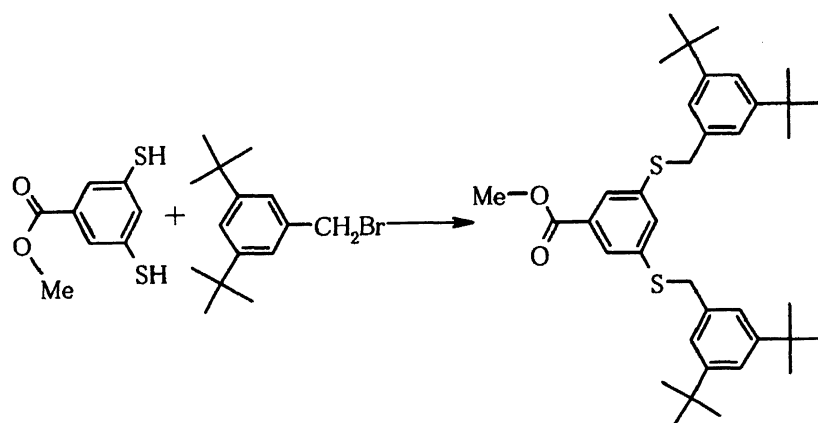
五、發明說明(47)



將 3,5-貳-二甲基胺甲硫基苯腈藉由常法使用氫氧化鈉水溶液予以加水分解，製造 3,5-二巰基苯腈。

實施例 25

3,5-貳-(3,5-二-第三丁基苄硫基)苄酸甲酯之製造



將 3,5-二巰基苄酸甲酯(20.0 公克, 100.0 毫莫耳)、3,5-二-第三丁基苄基溴化物(分子量 283.25, 57.0 公克, 201.2 毫莫耳)及碳酸鉀(分子量 138.21, 28.0 公克, 202.6 毫莫耳)添加於丙酮 350 毫升中，將混合物於加熱回流下反應 12 小時。除去丙酮及鹽類之後，將殘餘物以二氯甲烷做為展開溶媒，藉由管柱層析法精製，得到為針狀結晶之 3,5-貳-(3,5-二-第三丁基苄硫基)苄酸甲酯。

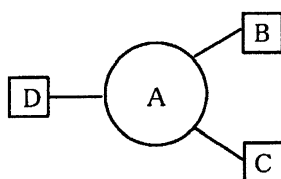
實施例 26

3-二甲基胺羧硫基-5-羥基苄酸甲酯之製造

四、中文發明摘要（發明之名稱：新穎硫醚衍生物，其製造方法及用途）

本發明提供一種受到光或電能刺激可立即感應發光，
例如可做為記憶開關機構材料用之新穎樹枝狀體
(Dendrimer)化合物。

一種樹枝狀體化合物，其特徵為含有下列必須之構成
要素為核心與下式：



[式中，環 A 表示純碳或含雜原子之六員環]

表示之單元 1 所成之樹枝狀構造以及表面官能基。

英文發明摘要（發明之名稱：

）

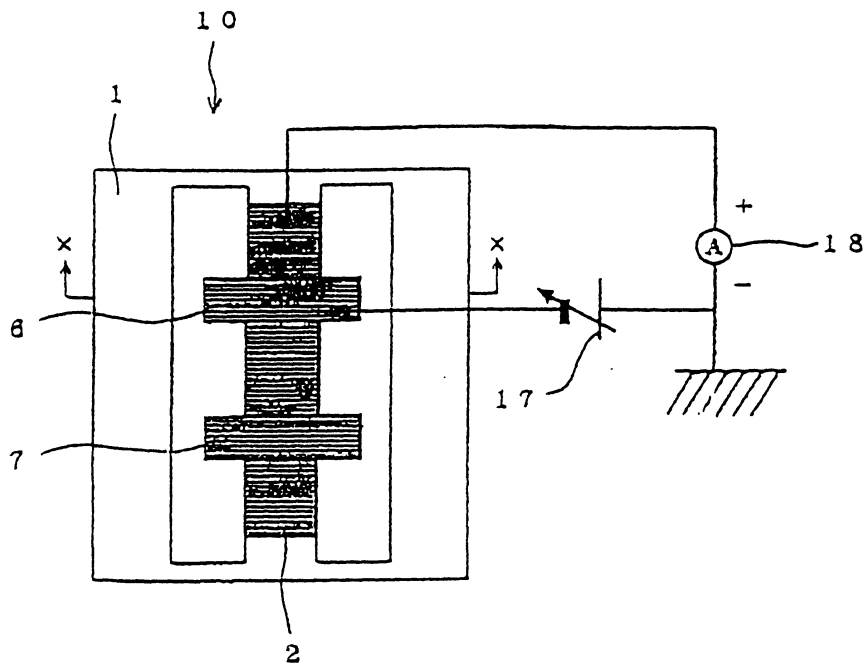
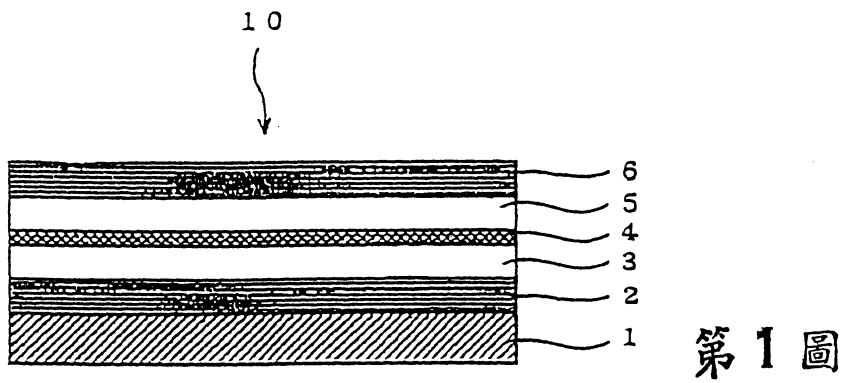
（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄）

裝

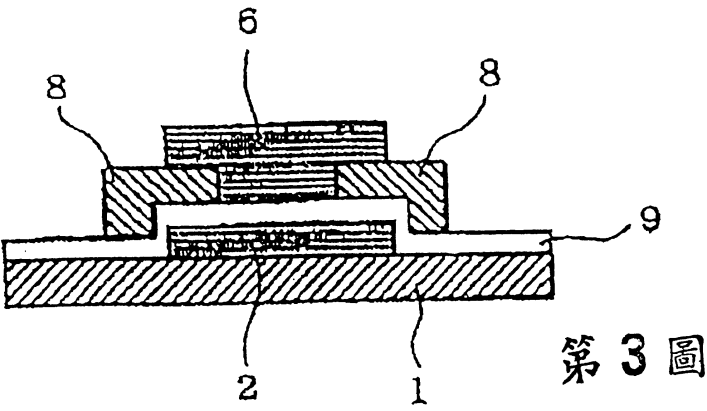
訂

線

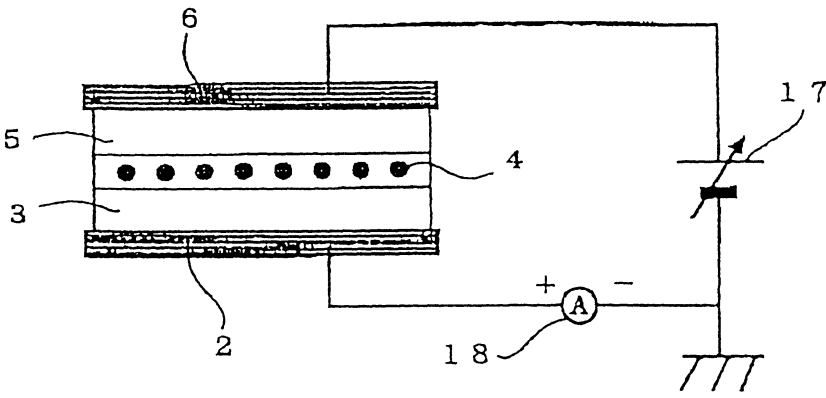
52



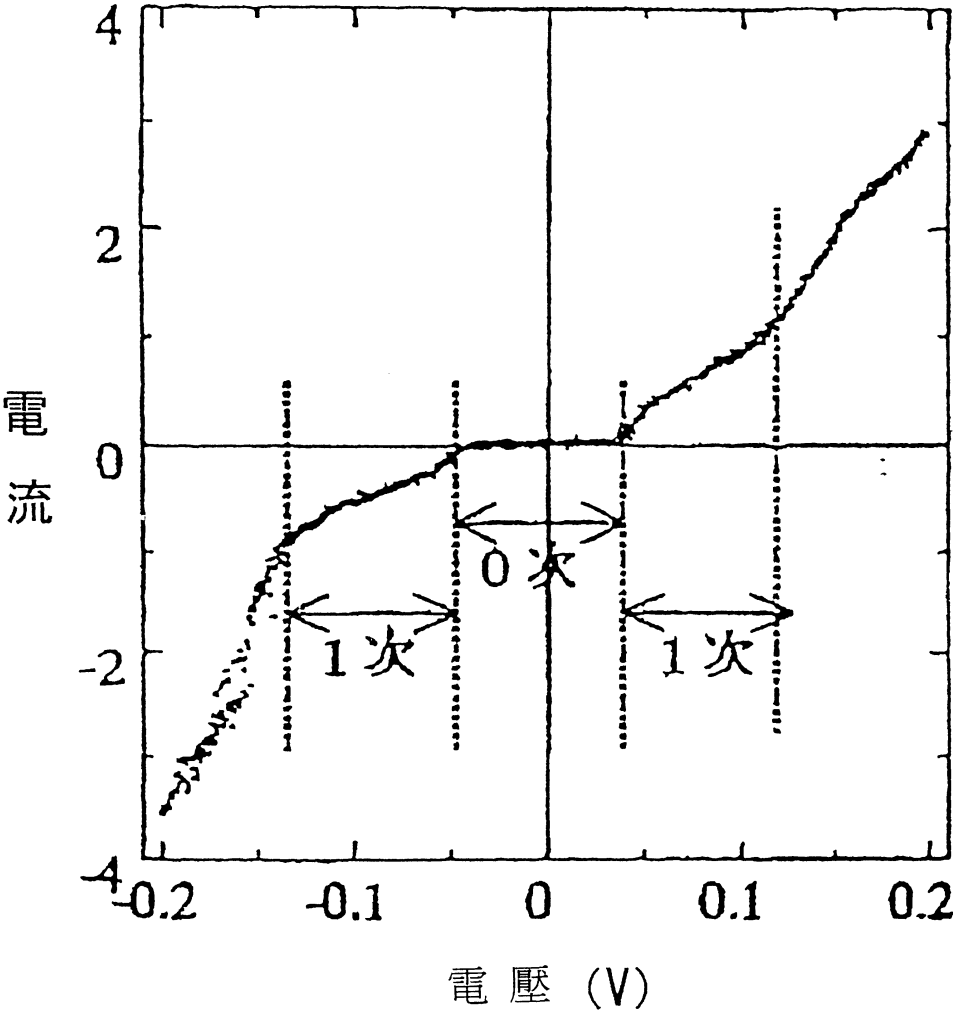
第 2 圖



第 3 圖

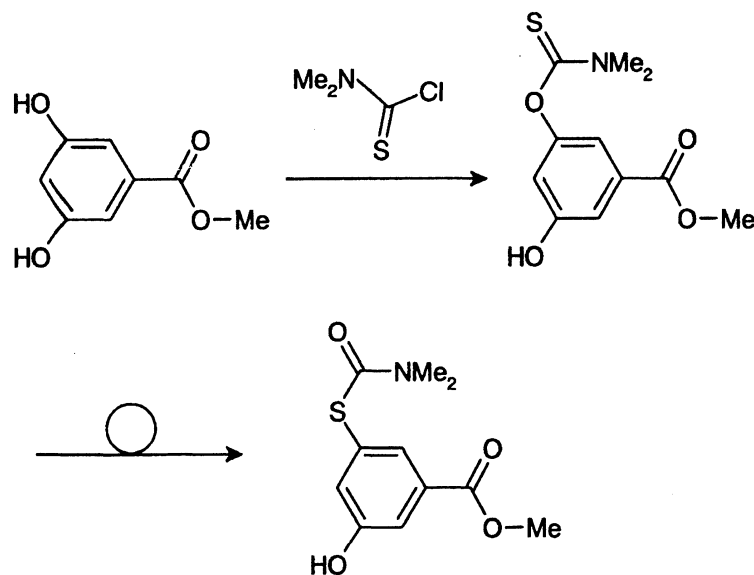


第 4 圖



第 5 圖

五、發明說明 (48)



依照實施例 5 及 6 之操作法，使用半量之二甲基硫代胺甲醯基氯化物，將 3-二甲基硫代胺甲醯基-5-羥基苄酸甲酯以自 3,5-二羥基苄酸甲酯為 26% 產率製造。熔點 135 至 138℃。

$^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)$; 3.00 & 3.05(6H, s & s, 2 x Me), 3.58(1H, br-s, OH), 3.84(3H, s, Me), 7.05, 7.47 & 7.78(3H, s, s & s, Ph-H)

實施例 27

第 2 圖至第 4 圖為本發明單一電子隧道元件一例之模式圖。第 2 圖為平面圖，第 3 圖為第 2 圖之 XY 線處之斷面圖，第 4 圖為將元件之接合部分擴大之概念圖。第 3 圖中之記號 9，表示下部聚醯亞胺 LB 膜層 3、中間電極層 4 及上部聚醯亞胺 LB 膜層 5 所形成之電子隧道層。

該單一電子隧道元件中，基板 1 上之下部電極 2，係藉由真空蒸鍍法形成膜厚 100 毫微米且無氧化膜形成之 Au 電極。再者，在下部電極 2 上，將具有上述式 25 所示

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (49)

聚合度之聚醯亞胺 LB 膜累積 25 層後，藉由化學處理使其醯亞胺化，形成下部聚醯亞胺 LB 膜層 3。

繼而，將上述式 25 表示之聚醯亞胺與上述式 24 表示之樹枝狀物以成為 500 : 1 之方式混合，與下部聚醯亞胺 LB 膜層 3 同樣地，形成由本發明之樹枝狀體分子插入聚醯亞胺 LB 膜之單分子層所形成之中間電極 4。從分子佔有面積之實驗可知，該中間電極 4 中約 $1\mu\text{m}$ 角之面積幅度上存在上述式 24 之化合物約 1000 個，而具有做為中間電極之有效機能。

在中間電極層 4 之上，與下部聚醯亞胺 LB 膜層 3 同樣之方式，將聚醯亞胺 LB 膜累積 30 層後，藉由化學處理使其醯亞胺化，形成上部聚醯亞胺 LB 膜層 5。

最後，於上部聚醯亞胺 LB 膜層 5 之上，以與下部電極 2 交叉之形式，使藉由真空蒸鍍產生膜厚 50 至 100nm 且無氧化膜形成之 Au 電極所構成之上部電極 6 形成上部預備電極 7，而得到單一電子隧道元件。在本實例中，上部預備電極 7 與上部電極 6 皆係為了比較本發明材料特性上之差異而預備性地形成者。

再者，上述上部電極 6 與上部預備電極 7 製成時，為防止從下部電極 2 邊緣之絕緣破壞，及下部聚醯亞胺 LB 膜層 3、中間電極層 4 及上部聚醯亞胺 LB 膜層 5 之缺陷引起之短路，積層形成將下部電極 2 邊緣包覆之邊緣被覆層 8。以此等操作，製成元件面積 $50 \times 100\mu\text{m}$ 角之單一電子隧道元件。

五、發明說明 (50)

利用本發明化合物所製成之單一電子隧道元件，由於下部電極 2 與上部電極 6 之電阻從數百 $M\Omega$ 至數十 $G\Omega$ ，係使用 2 端子法測定，於低溫恆溫器中一定溫度下，設定步級電壓 17，藉由電流計 18 測定電流。

絕對溫度 5.2K 中測定之 I-V 特性如第 5 圖所示。由此圖，雖為 5.2K 之極低溫，但為單一電子隧道元件特性之等間隔電壓步級明確地出現。根據單一電子隧道現象之步級電壓幅度，若中間電極 4 與下部電極 2 或上部電極 6 之容量為 C，電子電荷量為 e，則可知 e/C 成為一定之電壓幅度。根據第 5 圖，該電壓幅度即使第 0 次、第 1 次亦為約 100 mV，明顯地呈現單一電子隧道特性。

再者，本說明書中 % 表示重量%，溶媒比係以容量比表示。

[發明之效果]

本發明之樹枝狀體化合物，若受到光或電能引起之刺激立即感應發光，可做為例如記憶開關機構材料之用途。

[圖面之簡單說明]

第 1 圖表示本發明單一電子隧道元件各層構造之模式圖。

第 2 圖表示本發明單一電子隧道元件一個實例之平面圖。

第 3 圖為第 2 圖之 XX 線處之斷面圖。

第 4 圖為將第 2 圖元件之接合部分擴大之概念圖。

第 5 圖為本發明之單一電子隧道元件於 5.2K 呈現 I-V

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (51)

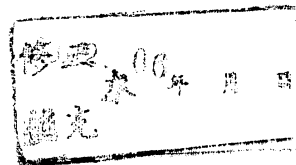
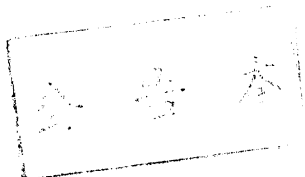
特性之圖形。

[符號之說明]

- | | | | |
|----|--------------|----|----------|
| 1 | 基板 | 2 | 下部電極 |
| 3 | 下部聚醯亞胺 LB 膜層 | 4 | 中間電極層 |
| 5 | 上部聚醯亞胺 LB 膜層 | 6 | 上部電極 |
| 7 | 上部預備電極 | 8 | 邊緣被覆層 |
| 9 | 電子隧道層 | 10 | 單一電子隧道元件 |
| 17 | 步級電壓 | 18 | 電流計 |

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝
訂
線

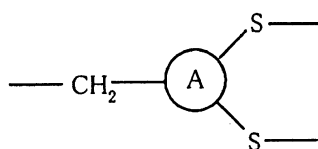


第 90128655 號專利申請案

申請專利範圍修正本

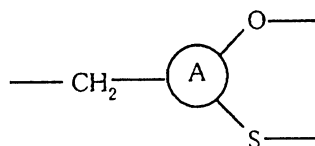
(93 年 2 月 6 日)

1. 一種樹枝狀體化合物，其特徵為含有下列必須之構成要素：核心與下式表示之單元 1：



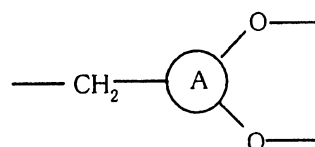
[式中，環 A 表示純碳或含雜原子之六員環]所形成之樹枝狀構造，以及表面官能基。

2. 一種樹枝狀體化合物，其特徵為由核心與申請專利範圍第 1 項之單元 1，下式表示之單元 2：



[式中，環 A 表示純碳或含雜原子之六員環]

或/及下式表示之單元 3：



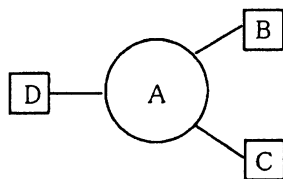
[式中，環 A 表示純碳或含雜原子之六員環]

形成之樹枝狀構造，以及表面官能基所構成。

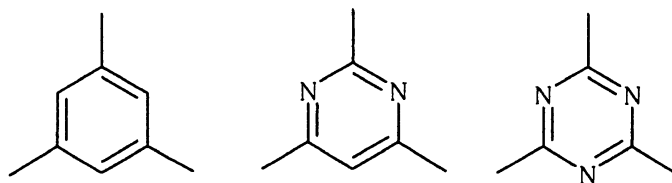
3. 一種樹枝狀體化合物，其特徵為由核心與具有申請專利範圍第 1 項之單元 1 形成之部分樹枝狀構造，申請專利

範圍第 2 項之單元 2 形成之部分樹枝狀構造及申請專利範圍第 2 項之單元 3 形成之部分樹枝狀構造中之 2 種以上部分樹枝狀構造之樹枝狀構造，以及表面官能基所形成。

4. 如申請專利範圍第 2 項之樹枝狀體化合物，其中該樹枝狀構造之階層數為 2 至 10，且該樹枝狀構造為由申請專利範圍第 1 項之單元 1 形成之階層，申請專利範圍第 2 項之單元 2 形成之階層，或/及申請專利範圍第 2 項之單元 3 形成之階層所構成。
5. 如申請專利範圍第 2 項之樹枝狀體化合物，其中之單元 1、單元 2 及單元 3 之環 A 為苯環、嘧啶環或三吡環。
6. 如申請專利範圍第 1 項之樹枝狀體化合物，其中之表面官能基為可被取代之烷基、可被取代之芳烷基、烷氧基、烷羧基或第四級銨基。
7. 如申請專利範圍第 6 項之樹枝狀體化合物，其特徵為該表面官能基為第三丁基。
8. 如申請專利範圍第 1 至 7 項中任一項之樹枝狀體化合物，其中之核心為發色官能基。
9. 如申請專利範圍第 1 至 7 項中任一項之樹枝狀體化合物，其中之核心係從若丹明色素、喹啉、二苯胺、偶氮化合物、2,5-二羥基安息香酸甲酯、卟啉、4,4'-二羥基聯苯、1-(4,4',4''-三羥基聯苯)乙烷及香豆素衍生物中選出之化合物之殘基。
10. 一種下式表示之硫化合物



[式中，環 A 為



所表示之環，結合鍵延伸之位置上具有取代基 B、取代基 C 及取代基 D，上述環之結合鍵以外之位置亦可被取代，

取代基 B 表示 $-S(O)_nR^1$ ，

{式中，n 表示 0 至 2 之整數， R^1 表示取代基}，

取代基 C 表示 X^1R^2 ，

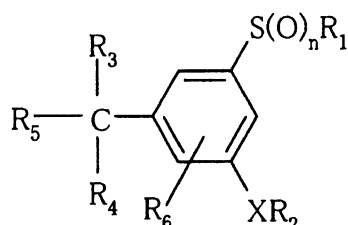
{式中， X^1 表示中介基， R^2 表示取代基}，以及

取代基 D 表示經由碳原子與環 A 結合之取代基]。

11. 如申請專利範圍第 10 項之硫化合物，其中該 R^1 及 R^2 分別為相同或互異之鹼金屬、氫原子、可被取代之烷基、芳烷基、胺甲鹽基或硫代胺甲鹽基。
12. 如申請專利範圍第 10 項之硫化合物，其中該 X^1 為亞甲基、二甲基亞甲基、氧原子、硫原子、亞砷基或磺酸基。
13. 如申請專利範圍第 10 至 12 項中任一項之硫化合物，其中該取代基 D 為氰基、甲鹽基或 X^2R^3 所表示之基 [式中， X^2 表示可被取代之亞甲基、羰基或硫羰基， R^3 表示可被保護之羥基、巰基或胺基 (但是， X^2 為羰基且 R^3

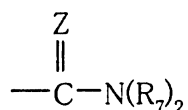
為羥基之情況除外)]。

14. 一種下式表示之化合物或其鹽類：



[式中，

R_1 及 R_2 分別表示(1)鈉、鉀等鹼金屬，(2)氫原子，(3)可被氟原子、氯原子、溴原子、烷氧基或硫烷氧基等取代之烷基，(4)可被上述取代基取代之苯基，或(5)可被上述取代基取代之芳烷基，(6)下式表示之二取代胺甲鹽基或硫胺甲鹽基：



(其中， R_7 表示(1)可被氟原子、氯原子、溴原子等鹵素原子取代之烷基，(2)可被上述取代基取代之苯基，或(3)可被上述取代基取代之芳烷基， Z 表示氧原子或硫原子)；

n 表示 0 至 2 之整數；

X 表示亞甲基、二甲基亞甲基、氧原子、硫原子、亞砷或磺酸基；

R_3 及 R_4 表示(1)氫原子，(2)可被氟原子、氯原子及溴原子等鹵素原子取代之烷基，(3)可被上述取代基取代之

苯基，或(4)可被上述取代基取代之芳烷基，或者， R_3 及 R_4 亦可結合，形成次甲基、酮基或硫酮基，而且，C、 R_3 、 R_4 及 R_5 亦可形成氰基；

R_5 表示(1)羥基，(2)巯基，(3)胺基，(4)甲醯基，(5)可被氟原子、氯原子、溴原子等鹵素原子取代之烷基，(6)可被上述取代基取代之烷氧基，或(7)可被上述取代基取代之硫代烷氧基，(8)可被上述取代基取代之苯基，或(9)可被上述取代基取代之芳烷基；

R_6 表示氫、羥基、烷基、烷氧基、烷硫基、硝基、氰基、二甲基胺基、或二乙基胺基]。