



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 108779113 B

(45) 授权公告日 2022.06.14

(21) 申请号 201780016187.6

(22) 申请日 2017.02.28

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 108779113 A

(43) 申请公布日 2018.11.09

(30) 优先权数据
2016-047058 2016.03.10 JP
2016-047059 2016.03.10 JP
2017-029313 2017.02.20 JP(85) PCT国际申请进入国家阶段日
2018.09.10(86) PCT国际申请的申请数据
PCT/JP2017/007923 2017.02.28(87) PCT国际申请的公布数据
W02017/154681 JA 2017.09.14(73) 专利权人 佳能株式会社
地址 日本东京(72) 发明人 井川悟史 山本润 山田宪司
田村哲也(74) 专利代理机构 中国贸促会专利商标事务所
有限公司 11038
专利代理师 刘强(51) Int.Cl.
C07D 471/04 (2006.01)
G02F 1/1516 (2019.01)(56) 对比文件
CN 1341232 A, 2002.03.20
EP 0431547 A2, 1991.06.12
GB 1507834 A, 1978.04.19
Stolar, Monika.《Synthesis and
Tunability of Highly Electron-Accepting,
N-Benzylated.《JOURNAL OF THE AMERICAN
CHEMICAL SOCIETY》.2015,第137卷(第9期),第
3366-3371页.

审查员 刘海清

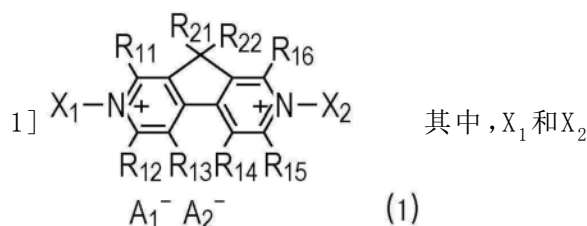
权利要求书3页 说明书35页 附图10页

(54) 发明名称

有机化合物、电致变色器件、电致变色装置、
光学过滤器、图像拾取装置、透镜单元和窗构件

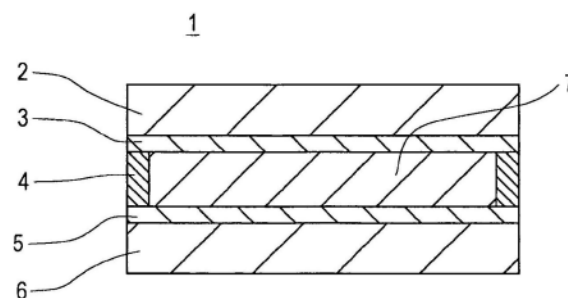
(57) 摘要

由以下通式(1)表示的有机化合物:[化学式



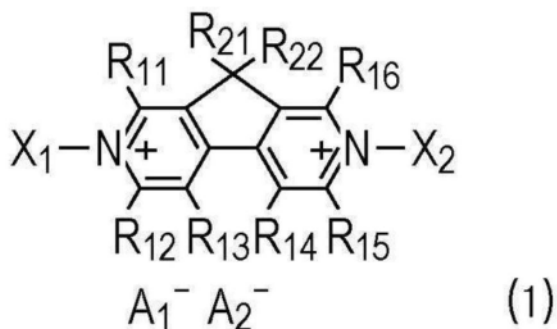
各自独立地选自具有或不具有取代基的烷基、具有或不具有取代基的芳基和具有或不具有取代基的芳烷基; R_{11} 至 R_{16} 各自独立地选自氢原子、具有或不具有取代基的烷基、具有或不具有取代基的烷氧基、具有或不具有取代基的芳基、具有或不具有取代基的杂环基、和卤素原子; R_{21} 和 R_{22} 各自独立地选自氢原子、具有或不具有取代基的烷

基、具有或不具有取代基的芳基、和具有或不具有取代基的芳烷基;且 A_1^- 和 A_2^- 各自独立地表示一价阴离子。



1. 一种由以下通式 (1) 表示的有机化合物:

[化学式1]



其中, X_1 和 X_2 各自独立地选自具有或不具有取代基的具有1至8个碳原子的烷基、苯基、和具有或不具有取代基的选自苄基的芳烷基;

R_{11} 至 R_{16} 各自为氢原子; R_{21} 和 R_{22} 各自独立地选自具有1至8个碳原子的烷基; 以及 A_1^- 和 A_2^- 各自独立地表示选自 PF_6^- 、 ClO_4^- 、 BF_4^- 、 AsF_6^- 、 SbF_6^- 、 $CF_3SO_3^-$ 、 $(CF_3SO_2)_2N^-$ 、 Br^- 、 Cl^- 和 I^- 的一价阴离子,

由 X_1 和 X_2 表示的烷基的取代基选自卤素原子,

由 X_1 和 X_2 表示的芳烷基的取代基选自具有1至8个碳原子的烷基和具有1至8个碳原子的烷氧基。

2. 根据权利要求1所述的有机化合物, 其中 A_1^- 和 A_2^- 表示相同的阴离子。

3. 一种电致变色器件, 包括一对电极和设置在所述一对电极之间的电致变色层, 其中, 所述电致变色层含有权利要求1至2中任一项所述的有机化合物。

4. 根据权利要求3所述的电致变色器件,

其中, 所述电致变色层含有不同于所述由通式 (1) 表示的有机化合物的第二有机化合物,

其中, 所述第二有机化合物是吩嗪化合物、二茂铁、茂金属化合物、苯二胺化合物、或吡啶化合物。

5. 根据权利要求3所述的电致变色器件, 其中所述电致变色层含有包含电解质和不同于所述由通式 (1) 表示的有机化合物的第二有机化合物的液体, 以及

其中, 所述第二有机化合物是吩嗪化合物、二茂铁、茂金属化合物、苯二胺化合物、或吡啶化合物,

其中所述电解质选自碱金属盐和碱土金属盐、季铵盐、和环状季铵盐。

6. 一种电致变色装置, 包括:

根据权利要求3所述的电致变色器件; 和

用于驱动所述电致变色器件的驱动机构。

7. 根据权利要求6所述的电致变色装置, 其中所述驱动机构是用于使用脉冲宽度调制来控制电致变色器件的透射率的机构。

8. 一种光学过滤器, 包括:

根据权利要求3至5中任一项所述的电致变色器件; 和

连接到所述电致变色器件的有源器件。

9. 根据权利要求8所述的光学过滤器,其中,所述有源器件被配置为驱动所述电致变色器件,以控制穿过所述电致变色器件的光量。

10. 一种透镜单元,包括:

根据权利要求8所述的光学过滤器;和
包括多个透镜的图像拾取光学系统。

11. 一种图像拾取装置,包括:

包括多个透镜的图像拾取光学系统;
根据权利要求8或9所述的光学过滤器;和
被配置为接收已经穿过所述光学过滤器的光的光接收器件。

12. 一种图像拾取装置,其上可附着包括多个透镜的图像拾取光学系统,所述图像拾取装置包括:

根据权利要求8或9所述的光学过滤器;和
被配置为接收已经穿过所述光学过滤器的光的光接收器件。

13. 一种窗构件,包括:

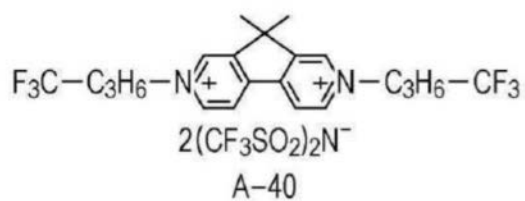
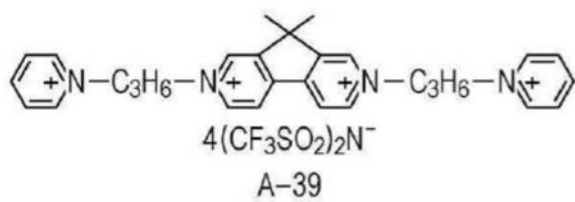
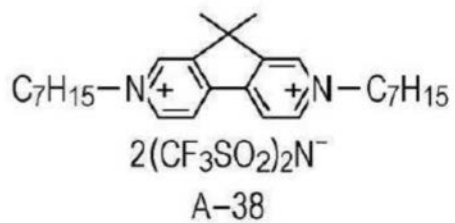
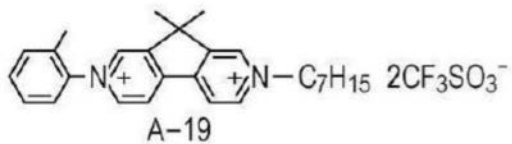
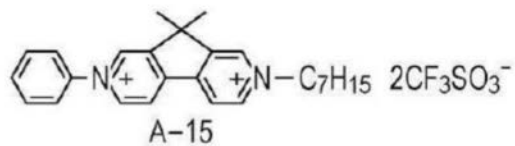
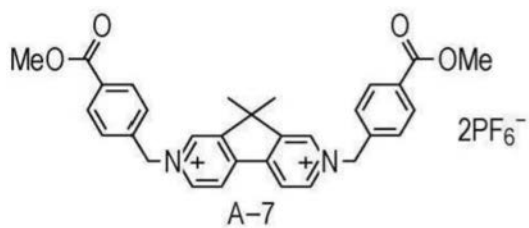
一对基板;

根据权利要求3至5中任一项所述的电致变色器件,所述电致变色器件被设置在所述一对基板之间;和

连接到所述电致变色器件的有源器件,

其中,所述电致变色器件被配置为控制穿过所述一对基板的光量。

14. 一种由下式A-7、A-15、A-19、A-38、A-39或A-40表示的有机化合物:



•

有机化合物、电致变色器件、电致变色装置、光学过滤器、图像拾取装置、透镜单元和窗构件

技术领域

[0001] 本发明涉及电致变色有机化合物、电致变色器件、电致变色装置、光学过滤器、图像拾取装置、透镜单元和窗构件。

背景技术

[0002] 电致变色现象 (EC现象) 是这样一种现象, 在电压施加时引起的可逆电化学反应 (氧化还原反应) 改变材料的光吸收范围, 因此材料着色或褪色。使用这种EC现象的电化学着色/褪色器件被称为电致变色器件 (EC器件), 并且有望应用作为具有改变光透射率的光控制器件。已知一种有机EC器件具有如下优点, 在该有机EC器件中, 呈现电致变色现象的电致变色 (EC) 低分子量有机材料在溶液状态下着色/褪色, 所述优点为: 在着色状态下具有足够对比度和在褪色状态下具有高透射率。

[0003] PTL 1公开了使用吩嗪衍生物作为阳极EC材料, 并且使用诸如紫罗碱衍生物的联吡啶衍生物作为阴极EC材料。PTL 1还公开了具有电致变色的联吡啶衍生物的结构实例。

[0004] PTL 2公开了以还原态着色的吡啶衍生物的有机化合物。PTL 2还公开了一种以青色、品红色或黄色着色的电致变色器件。

[0005] PTL 3公开了一种电致变色器件, 其包括以还原状态着色的各种紫罗碱衍生物。

[0006] 引文列表

[0007] 专利文件

[0008] PTL 1: 美国专利号5294376

[0009] PTL 2: 国际公布号2011/046222

[0010] PTL 3: PCT日文翻译专利公开号2001-519922

[0011] 发明概述

[0012] 技术问题

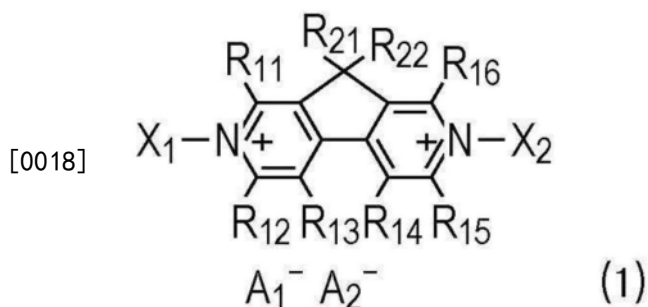
[0013] 当将这种EC器件应用于例如全色显示器和滤色器时, 需要防止由于操作环境引起的光吸收的波长选择性 (吸收光谱的形状) 的大的变化。然而, 在具有联吡啶结构 (诸如联吡啶衍生物) 的电致变色器件中, 联吡啶衍生物的吸收光谱根据驱动期间的环境温度而变化, 这有时改变EC器件的吸收光谱。

[0014] 鉴于上述情况, 本发明的目的是提供一种EC有机化合物或EC器件, 其中与相关技术相比, 可以减少在不同环境温度下着色状态下的吸收光谱中的变化。

[0015] 问题的解决方案

[0016] 根据本发明的一个方面的有机化合物由下面的通式 (1) 表示。

[0017] [化学式1]



[0019] 在通式(1)中, X_1 和 X_2 各自独立地选自具有或不具有取代基的烷基、具有或不具有取代基的芳基、和具有或不具有取代基的芳烷基。

[0020] R_{11} 至 R_{16} 各自独立地选自氢原子、具有或不具有取代基的烷基、具有或不具有取代基的烷氧基、具有或不具有取代基的芳基、具有或不具有取代基的杂环基、以及卤素原子。 R_{21} 和 R_{22} 各自独立地选自氢原子、具有或不具有取代基的烷基、具有或不具有取代基的芳基、和具有或不具有取代基的芳烷基;且 A_1^- 和 A_2^- 各自独立地表示一价阴离子。根据本发明另一方面的电致变色器件包括一对电极和电致变色层,所述电致变色层设置在一对电极之间并含有阳极化合物和阴极化合物,其中所述电致变色层含有联吡啶衍生物,且所述电致变色层在450nm以上且650nm以下的波长范围中满足式(1):

$$[0021] \quad 0.6 < f2(m)/f1(m) < 1.4 \quad (1)$$

[0022] 其中, $f1(m)$ 表示相对于在联吡啶衍生物呈现出自由基吸收(radical absorption)的波长下的吸光度,对在0℃的环境温度下在450nm以上且650nm以下的波长m下着色状态的电致变色层的吸光度进行归一化而获得的值,且 $f2(m)$ 表示相对于在联吡啶衍生物呈现出自由基吸收的波长下的吸光度,对在80℃的环境温度下在450nm以上且650nm以下的波长m下着色状态的电致变色层的吸光度进行归一化而获得的值。

[0023] 发明的有益效果

[0024] 与相关技术相比,在根据本发明的一个方面的有机化合物或电致变色器件中,可以减少在不同环境温度下的着色状态下的吸收光谱的变化。

[0025] 附图简要说明

[0026] [图1]图1示意性地示出了根据第一实施方案的电致变色器件的结构。

[0027] [图2]图2示意性地示出了根据第二实施方案的电致变色装置的构造。

[0028] [图3]图3示出了在不同环境温度下实施例17和比较例2中的电致变色器件的光谱。

[0029] [图4]图4示意性地示出了根据第四实施方案的图像拾取装置的结构实例。

[0030] [图5]图5示意性地示出了根据第五实施方案的窗构件的结构实例。

[0031] [图6]图6示出了在不同环境温度下实施例18中的电致变色器件的吸收光谱。

[0032] [图7]图7示出了实施例17和18中的电致变色器件的吸光度比。

[0033] [图8]图8示出了比较例2中的电致变色器件的吸光度比。

[0034] [图9]图9示出了实施例19的电致变色器件的吸光度比。

[0035] [图10]图10示出了着色状态和褪色状态的实施例化合物A-7的紫外-可见吸收光谱。

[0036] [图11]图11示出了在0℃和80℃下着色状态的实施例化合物A-7的紫外-可见吸收

光谱。

[0037] 图12示出了在0℃和80℃下着色状态的比较例化合物1的紫外-可见吸收光谱。

[0038] 图13示出了着色状态和褪色状态的实施例化合物A-15的紫外-可见吸收光谱。

[0039] 图14示出了着色状态和褪色状态的实施例化合物A-19的紫外-可见吸收光谱。

[0040] 图15示出了在0℃和80℃下着色状态的实施例化合物A-40的紫外-可见吸收光谱。

具体实施方式

[0041] 通常,电致变色器件(下文称作“EC器件”)优选具有即使在(例如,由来自包括EC器件的装置的热量产生或由季节性或区域因素导致的)环境温度改变时也不改变的吸收光谱。

[0042] 当使用诸如紫罗碱衍生物的联吡啶衍生物作为阴极EC材料时,认为联吡啶衍生物吸收变化的原因之一是通过由电极反应产生的联吡啶衍生物的自由基种(radical species)的缔合(association)而形成二聚体(缔合物(associate))。即,在联吡啶衍生物中,单体和缔合物的存在比例有时随环境温度而变化。自由基种的缔合物具有与自由基种的单体不同的电子态,由此具有不同的吸收光谱。因此,如果单体和缔合物的存在比例随环境温度而改变,则EC器件的吸收光谱改变。

[0043] 鉴于上述情况,在以下实施方案中,提供了即使环境温度改变也仅具有吸收光谱的小变化的EC化合物和EC器件。结果,可以提供一种EC器件,其能够在即使环境温度改变时减小吸收光谱的变化的同时进行灰度(gradation)控制,且可以提供一种包含该EC器件的EC装置、光学过滤器、图像拾取装置、透镜单元和窗构件。

[0044] (第一实施方案)

[0045] [EC器件]

[0046] 图1示意性地示出了根据这个实施方案的电致变色器件1(下文中称为“EC器件1”)的结构实例。根据这个实施方案的EC器件1包括基板2和6、一对电极3和5、和电致变色层7(下文中称为“EC层7”)。

[0047] 该对电极3和5设置在一对基板2和6之间。其上形成有用作电极3和5的电极膜的一对基板2和6彼此结合,其间设置有间隔物4,使得电极3和5彼此面对。EC器件1包括设置在由该对电极3和5以及间隔物4限定的间隙中的EC层7。根据该实施方案的EC器件1包括基板2和6、电极3和5、间隔物4、以及EC层7。EC器件包括至少一对电极和设置在这对电极之间的EC层,且不必须包括基板和间隔物。

[0048] 间隔物4设置在该对电极3和5之间,以便提供用于容纳包含含有EC有机化合物的溶液的EC层7的空间。间隔物4可以由诸如聚酰亚胺、聚四氟乙烯、氟橡胶或环氧树脂的材料制成。利用这些间隔物4,可以在电极3和5之间保持一定距离。

[0049] EC器件1可以具有由该对电极3和5以及间隔物4形成的液体注入口(未示出)。具有EC有机化合物的组合物从液体注入口注入。然后,用密封构件覆盖注入口,并用粘合剂等气

密密封。由此,可以生产器件。密封构件还具有将粘合剂与EC有机化合物分离的作用。密封构件的形状没有特别限制,但优选为锥形,诸如楔形。

[0050] 用于形成根据该实施方案的EC器件1的方法没有特别限制。例如,可以通过以下方法来形成EC器件1:通过例如真空注入法、大气注入法、或弯液面(meniscus)法,将预先制备的包含EC有机化合物的液体注入到在用作一对电极3和5的电极基板之间形成的间隙中,以形成EC层7。

[0051] EC层7包含至少一种阳极EC材料和至少一种阴极EC材料。通过在电极3和5之间施加电压,EC材料引起电化学反应。根据该实施方案的EC器件1是互补EC器件,在该互补EC器件中EC层7包含至少一种阳极EC材料和至少一种阴极EC材料。交互(mutual)EC器件不必须具有其中在EC层中包含至少一种阳极EC材料和至少一种阴极EC材料的结构,只要在阳极材料和阴极材料之间发生电子转移即可。例如,互补EC器件可以具有包括至少一种阴极EC材料和没有电致变色的阳极材料的结构,或者包括至少一种阳极EC材料和没有电致变色的阴极材料的结构。

[0052] 通常,当不施加电压时,有机EC材料处于中性态并且在可见光区域中不呈现出吸收。在这种褪色状态下,有机EC器件具有高光透射率。当在电极之间施加电压时,在有机EC材料中发生电化学反应,导致从中性态到氧化态(阳离子)或还原态(阴离子)的改变。有机EC材料在阳离子态或阴离子态下在可见光区域中呈现出吸收并经历着色。在这种着色状态下,有机EC器件具有低光透射率。还使用诸如紫罗碱衍生物的材料,其在初始状态下形成透明的双阳离子结构,并且通过单电子还原形成自由基种而着色。

[0053] 在下文中,将在EC器件1的光透射率被EC器件1的吸光度替代的同时进行讨论。透射率和吸光度具有 $-\text{LOG}(\text{透射率}) = (\text{吸光度})$ 的关系。每当透射率减半时,吸光度增加约0.3。

[0054] <<基板>>

[0055] 当EC器件1用作光控制器件时,优选在褪色状态中保持高透射率,以减小对光学系统的影响。因此,基板2和6优选是透明基板,该透明基板充分透射可见光并且通常由玻璃材料制成。可以适当地使用诸如Corning#7059或BK-7的光学玻璃基板。只要材料具有足够透明,也可以合适地使用诸如塑料或陶瓷的材料。在这个实施方案中,透明是指可见光透射率为90%以上。

[0056] 基板2和6优选地由具有较小应变的刚性材料制成。基板2和6更优选是具有较小柔性的基板。基板2和6通常具有几十微米到几毫米的厚度。

[0057] <<电极>>

[0058] 当将EC器件1用作光控制器件时,优选在褪色状态中保持高透射率,以减小对光学系统的影响。因此,电极对3和5优选为充分透射可见光的透明电极,更优选由在可见光区域具有高光透射率和高导电率的材料制成。用于电极3和5的材料的实例包括金属和金属氧化物(诸如铟锡氧化物合金(ITO)、氧化锡(NESA)、铟锌氧化物(IZO(注册商标))、氧化银、氧化钒、氧化钼、金、银、铂、铜、铟和铬);硅材料(诸如多晶硅和非晶硅);碳材料(诸如炭黑、石墨烯、石墨和玻璃碳)。

[0059] 电极3和5还适当地由其导电性通过掺杂处理等得到改善的导电聚合物(例如,聚苯胺、聚吡咯、聚噻吩、聚乙炔、聚(对亚苯基)、以及聚亚乙基二氧噻吩和聚苯乙烯磺酸的络

合物(PEDOT:PSS))制成。由于根据本实施方案的EC器件1优选在褪色状态下呈现出高透射率,所以,特别优选使用例如ITO、IZO、NESA、PEDOT:PSS或石墨烯。它们可以以各种形式使用,诸如块状和细颗粒。

[0060] 这些材料可以单独使用,也可以两种以上组合使用。在该实施方案中,电极对3和5都是透明电极。然而,例如,可以电极对3和5中只有一个是透明电极。可以根据应用适当地选择用于电极的材料。

[0061] 《EC层》

[0062] EC层7包含电解质、有机EC材料和溶剂,并且优选通过将电解质和有机EC材料(诸如低分子量有机材料)溶解在溶剂中而获得。

[0063] EC层7中包含的溶剂没有特别限制,只要电解质可以溶解在溶剂中,但优选是极性溶剂。溶剂的具体实例包括水和有机极性溶剂,诸如甲醇、乙醇、碳酸亚丙酯、碳酸亚乙酯、二甲基亚砷、二甲氧基乙烷、乙腈、 γ -丁内酯、 γ -戊内酯、环丁砜、二甲基甲酰胺、二甲氧基乙烷、四氢呋喃、乙腈、丙腈、二甲基乙酰胺、甲基吡咯烷酮和二氧戊环。

[0064] 电解质可以是任何离解成离子的盐,具有良好的溶解性,并含有阳离子或阴离子,所述阳离子或阴离子具有可以实现有机EC材料着色的程度的电子施主性质。电解质的实例包括各种无机离子盐,诸如碱金属盐和碱土金属盐、季铵盐、和环状季铵盐。电解质的具体实例包括Li、Na和K的碱金属盐(诸如 LiClO_4 、 LiSCN 、 LiBF_4 、 LiAsF_6 、 LiCF_3SO_3 、 LiPF_6 、 LiI 、 NaI 、 NaSCN 、 NaClO_4 、 NaBF_4 、 NaAsF_6 、 KSCN 、和 KCl) ;季铵盐(诸如 $(\text{CH}_3)_4\text{NBF}_4$ 、 $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NBF}_4$ 、 $(n\text{-C}_4\text{H}_9)_4\text{NBF}_4$ 、 $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NBr}$ 、 $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NClO}_4$ 、和 $(n\text{-C}_4\text{H}_9)_4\text{NClO}_4$) ;和环状季铵盐。将通常已知的结构(诸如 ClO_4^- 、 CF_3SO_3^- 、 BF_4^- 、 PF_6^- 、或 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$)用作阴离子种。也可以使用离子液体。这些电解质材料可以单独使用,也可以两种以上组合使用。

[0065] EC层7优选为液体或凝胶形式。EC层7适合以溶液的形式使用,但也可以以凝胶的形式使用。通过,例如,将诸如聚合物的胶凝剂添加到含有电解质和有机EC材料的溶液中的方法或将含有电解质和有机EC材料的溶液支撑在具有透明性和柔性的网状结构体(例如海绵)上的方法,来以凝胶形式使用EC层7。

[0066] 在将胶凝剂添加到含有电解质和有机EC材料的溶液中的情况下,胶凝剂不受特别限制。胶凝剂的实例包括聚丙烯腈、羧甲基纤维素、聚(氯乙烯)、聚(溴乙烯)、聚(环氧乙烷)、聚(环氧丙烷)、聚氨酯、聚丙烯酸酯、聚甲基丙烯酸酯、聚酰胺、聚丙烯酰胺、聚酯、聚偏二氯乙烯、和Nafion(注册商标)。如上所述,EC层7可以是例如粘性层或凝胶层。

[0067] 有机EC材料是可溶于溶剂中的材料,并且可以通过电化学反应着色和褪色。有机EC材料可以由后述通式(1)至(5)中的任一个表示的有机化合物或公知的氧化/还原着色有机EC材料。也可以组合使用多种材料。也就是说,根据该实施方案的EC器件1可以具有多种类型的EC材料。

[0068] 对于有机EC材料,可以使用通过还原反应着色的一种类型的阴极材料,或者可以使用多种类型的阴极材料。可以使用通过氧化反应着色的一种类型的阳极材料,或者可以使用多种类型的阳极材料。可选地,对于有机EC材料,可以组合使用一种类型的阳极材料和一种类型的阴极材料,或者可以组合使用多种类型的阳极材料和多种类型的阴极材料。这里的术语“多种类型”是指具有不同化学结构的多种类型的材料。术语“不同类型”是指不同的化学结构。根据该实施方案的EC器件1包含一种或多种类型的阴极材料。如上所述,可以

包含一种或多种类型的阳极材料。

[0069] 通过将EC有机化合物与另一具有不同颜色的着色材料组合,EC器件可以产生所需的颜色。其它着色有机化合物优选在400nm以上且800nm以下的波长范围内呈现出吸收,更优选在420nm以上且700nm以下的波长范围内呈现出吸收。通过将根据该实施方案的EC材料与多种其它EC材料组合,可以生产出通过在整个可见光区域中的光吸收而着色为黑色的EC器件。

[0070] 这里,阳极EC化合物是在失去电子时着色的化合物,阴极EC化合物是在接收电子时着色的化合物。

[0071] 有机EC材料的具体实例包括有机染料(诸如例如联吡啶衍生物、(例如紫罗碱衍生物)、苯乙烯基衍生物、茋烷(fluoran)衍生物、花青衍生物、蒽醌衍生物、和芳族胺衍生物);和有机金属配合物(诸如金属-联吡啶配合物和金属-酞菁配合物)。诸如紫罗碱衍生物的联吡啶衍生物可用作阴极材料,该阴极材料在伴有抗衡离子而稳定的双阳离子(dication)状态下是褪色的,且在通过单电子还原反应的阳离子状态下是着色的。

[0072] 以氧化态着色的阳极EC材料的实例包括噻吩衍生物;茂金属衍生物(诸如二茂铁、四叔丁基二茂铁和二茂钛);吩嗪衍生物(诸如5,10-二氢-5,10-二甲基吩嗪和5,10-二氢-5,10-二乙基吩嗪);芳香胺衍生物(诸如三苯胺衍生物、吩噻嗪衍生物和吩恶嗪衍生物);苯二胺衍生物(诸如吡咯衍生物和N,N',N,N'-四甲基-对苯二胺);和吡唑啉衍生物(诸如1-苯基-2-吡唑啉)。然而,根据该实施方案的EC器件1中使用的阳极EC材料不限于此。

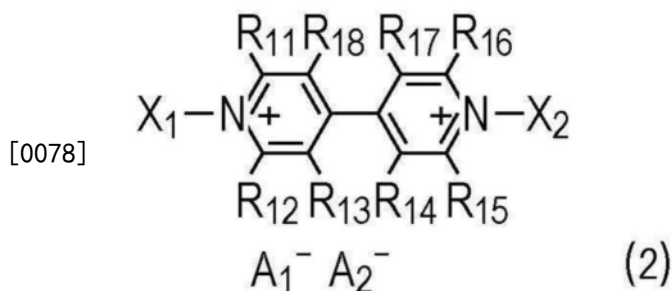
[0073] 以还原状态着色的阴极EC材料的实例包括联吡啶衍生物(诸如紫罗碱衍生物)、蒽醌衍生物、二茂铁鎓盐化合物和苯乙烯基衍生物。其中,EC器件1优选含有联吡啶衍生物作为阴极EC材料。

[0074] 以还原状态着色的化合物的具体实例包括紫罗碱化合物(诸如N,N'-二庚基联吡啶鎓二高氯酸盐、N,N'-二庚基联吡啶鎓二四氟硼酸盐、N,N'-二庚基联吡啶鎓二六氟磷酸盐、N,N'-二乙基联吡啶鎓二高氯酸盐、N,N'-二乙基联吡啶鎓二四氟硼酸盐、N,N'-二乙基联吡啶鎓二六氟磷酸盐、N,N'-二苄基联吡啶鎓二高氯酸盐、N,N'-二苄基联吡啶鎓二四氟硼酸盐、N,N'-二苄基联吡啶鎓二六氟磷酸盐、N,N'-二苄基联吡啶鎓二高氯酸盐、N,N'-二苄基联吡啶鎓二四氟硼酸盐、N,N'-二苄基联吡啶鎓二六氟磷酸盐);蒽醌类化合物(诸如2-乙基蒽醌、2-叔丁基蒽醌和八甲基蒽醌);二茂铁鎓盐化合物(诸如二茂铁鎓四氟硼酸盐和二茂铁鎓六氟磷酸盐);和苯乙烯基化合物。

[0075] 通过经公知的方法提取和分析EC层7中所含的化合物,可以确认该化合物是否包含在EC器件中。例如,通过色谱法进行提取,并通过NMR进行分析。当电致变色层是固体时,可以通过例如TOF-SIMS进行分析。

[0076] 以下,将描述可以减少由于环境温度差异引起的吸收光谱变化的EC有机化合物。可以减少由于环境温度差异引起的吸收光谱变化的EC有机化合物优选具有由以下通式(2)表示的结构。由以下通式(2)表示的有机化合物是紫罗碱衍生物,该紫罗碱化合物是联吡啶衍生物之一。

[0077] [化学式2]



[0079] 在通式(2)中, R_{11} 至 R_{18} 各自独立地选自氢原子、具有或不具有取代基的烷基、具有或不具有取代基的烷氧基、具有或不具有取代基的芳基、具有或不具有取代基的杂环基、卤素原子和P(O) R_{23} 。 R_{11} 至 R_{18} 的取代基可以形成稠环。 R_{11} 和 R_{18} 的取代基或者 R_{17} 和 R_{18} 的取代基形成稠环。如果 R_{18} 表示P(O) R_{23} ,则 R_{18} 与 R_{17} 键合以形成稠环。 R_{23} 表示具有或不具有取代基的芳基。

[0080] X_1 和 X_2 各自独立地选自具有或不具有取代基的烷基、具有或不具有取代基的芳基和具有或不具有取代基的芳烷基。 A_1^- 和 A_2^- 各自独立地表示一价阴离子。

[0081] 由 R_{11} 至 R_{18} 以及 X_1 和 X_2 表示的烷基优选具有1至8个碳原子,并且可以是直链、支链或环状基团。烷基中的氢原子可以被卤素原子、酯基或氰基取代。当氢原子被卤素原子取代时,优选为氟原子。可选地,烷基中的碳原子可以被酯基或氰基取代。

[0082] 烷基的具体实例包括甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、叔丁基、辛基、环己基和三氟甲基。烷基可具有末端吸附基团或吸附基团的酸酯基团,利用该末端吸附基团,烷基吸附在多孔电极上。吸附基团或吸附基团的酸酯基团的具体实例包括羧基、羧酸酯基、磺酸基、磺酸酯基、膦酸基、膦酸酯基和三烷氧基甲硅烷基。此外,烷基在其末端可以具有离子基团(诸如吡啶鎓或喹啉鎓),以改善在有机溶剂中的溶解性。

[0083] 由 R_{11} 至 R_{18} 表示的烷氧基优选具有1至8个碳原子,并且可以是直链、支链或环状基团。烷氧基的具体实例包括甲氧基、乙氧基、异丙氧基、叔丁氧基、辛氧基、环己氧基和三氟甲氧基。烷氧基中的氢原子可以被卤素原子取代。当氢原子被卤素原子取代时,优选为氟原子。

[0084] 由 R_{11} 至 R_{18} 、 X_1 和 X_2 以及 R_{23} 表示的芳基的实例包括苯基、联苯基、三联苯基、苄基、萘基、茱萸基、蒽基、菲基、蒽基、丁省基、戊省基、三亚苯基和茈萸基。

[0085] 当芳基具有取代基(诸如烷基或烷氧基)时,烷基或烷氧基可具有末端吸附基团或吸附基团的酸酯基团,利用该末端吸附基团,烷基或烷氧基吸附在多孔电极上。吸附基团或吸附基团的酸酯基团的具体实例包括羧基、羧酸酯基、磺酸基、磺酸酯基、膦酸基、膦酸酯基和三烷氧基甲硅烷基。此外,作为芳烷基的取代基的烷基或烷氧基在其末端可以具有离子基团(诸如吡啶鎓或喹啉鎓),以改善在有机溶剂中的溶解性。

[0086] 当芳基具有取代基时,该取代基可以是卤素原子、具有1-8个碳原子的烷基和具有1-8个碳原子的烷氧基中的至少一种。

[0087] 由 R_{11} 至 R_{18} 表示的且具有或不具有取代基的杂环基的实例包括噻吩基、吡咯基、吡啶基、噁唑基、噁二唑基、噻唑基、噻二唑基、三联噻吩基、喹啉基、异喹啉基和呋喃基。

[0088] 当杂环基团具有取代基时,该取代基可以是具有1至8个碳原子的烷基和具有1至8个碳原子的烷氧基中的至少一种。

[0089] 由 R_{11} 至 R_{18} 表示的卤素原子的实例包括氟、氯、溴和碘。

[0090] 由 X_1 和 X_2 表示的芳烷基的实例包括苄基和苯乙基。芳烷基可具有取代基(诸如具有1至8个碳原子的烷基或具有1至8个碳原子的烷氧基)。

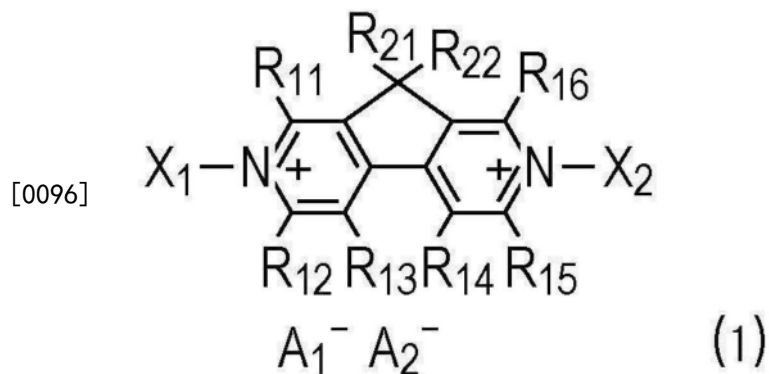
[0091] 当芳烷基具有取代基(诸如烷基或烷氧基)时,烷基或烷氧基可具有末端吸附基团或吸附基团的酸酯基团,利用该末端吸附基团,烷基或烷氧基吸附在多孔电极上。吸附基团或吸附基团的酸酯基团的具体实例包括羧基、羧酸酯基、磺酸基、磺酸酯基、膦酸基、膦酸酯基和三烷氧基甲硅烷基。此外,作为芳烷基的取代基的烷基或烷氧基在其末端可以具有离子基团(诸如吡啶鎓或喹啉鎓),以改善在有机溶剂中的溶解性。

[0092] A_1^- 和 A_2^- 可以相同或不同,并且选自诸如 PF_6^- 、 ClO_4^- 、 BF_4^- 、 AsF_6^- 、 SbF_6^- 、 $CF_3SO_3^-$ 和 $(CF_3SO_2)_2N^-$ 的阴离子以及诸如 Br^- 、 Cl^- 和 I^- 的卤素阴离子。 A_1^- 和 A_2^- 优选表示 PF_6^- 、 ClO_4^- 、 BF_4^- 、 $CF_3SO_3^-$ 或 $(CF_3SO_2)_2N^-$ 。 A_1^- 和 A_2^- 更优选表示相同的阴离子。

[0093] 具有高透明度的化合物

[0094] 由于根据该实施方案的有机化合物具有由通式(2)表示的结构,因此当溶解在溶剂中时获得的有机化合物包括由通式(1)表示的有机化合物。由通式(1)表示的有机化合物是通式(2)中 R_{17} 和 R_{18} 的取代基形成稠环的有机化合物。

[0095] [化学式3]



[0097] 在通式(1)中,与通式(2)中相同的取代基用相同的符号表示。在通式(1)中, R_{21} 和 R_{22} 各自独立地选自氢原子、具有或不具有取代基的烷基、具有或不具有取代基的芳基和具有或不具有取代基的芳烷基。

[0098] 由 X_1 、 X_2 、 R_{11} 至 R_{16} 、以及 R_{21} 和 R_{22} 表示的每个烷基优选具有1至8个碳原子,并且可以是直链、支链或环状基团。烷基中的氢原子可以被卤素原子,酯基或氰基取代。当氢原子被卤素原子取代时,优选为氟原子。可选地,烷基中的碳原子可以被酯基或氰基取代。

[0099] 烷基的具体实例包括甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、叔丁基、辛基、环己基和三氟甲基。

[0100] 烷基可具有末端吸附基团或吸附基团的酸酯基团,利用该末端吸附基团,烷基吸附在多孔电极上。吸附基团或吸附基团的酸酯基团的具体实例包括羧基、羧酸酯基、磺酸基、磺酸酯基、膦酸基、膦酸酯基和三烷氧基甲硅烷基。

[0101] 此外,烷基在其末端可以具有离子基团(诸如吡啶鎓或喹啉鎓),以改善在有机溶剂中的溶解性。

[0102] 由 X_1 、 X_2 、 R_{11} 至 R_{16} 、 R_{21} 和 R_{22} 表示且具有或不具有取代基的芳基的实例包括苯基、联苯基、三联苯基、苄基、萘基、荧蒽基、蒽基、菲基、芘基、丁省基、戊省基、三亚苯基(triphenylenyl)和茈基。

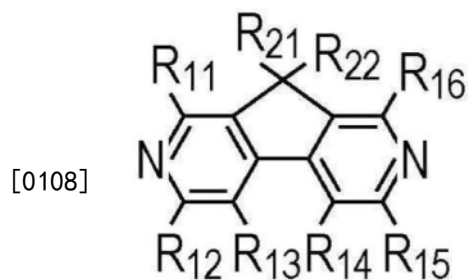
[0103] 当芳基具有取代基时,该取代基可以是卤素原子、具有1-8个碳原子的烷基和具有1-8个碳原子的烷氧基中的至少一种。当芳基具有诸如烷基或烷氧基的取代基时,烷基或烷氧基可具有末端吸附基团或吸附基团的酸酯基团,利用该末端吸附基团,烷基或烷氧基吸附在多孔电极上。吸附基团或吸附基团的酸酯基团的具体实例包括羧基、羧酸酯基、磺酸基、磺酸酯基、膦酸基、膦酸酯基和三烷氧基甲硅烷基。此外,作为芳烷基的取代基的烷基或烷氧基在其末端可以具有离子基团(诸如吡啶鎓或喹啉鎓),以改善在有机溶剂中的溶解性。

[0104] 由 X_1 、 X_2 、 R_{21} 和 R_{22} 表示并且具有或不具有取代基的芳烷基的实例包括苄基和苯乙基。芳烷基可具有取代基,诸如具有1至8个碳原子的烷基或具有1至8个碳原子的烷氧基。

[0105] 当芳烷基具有诸如烷基或烷氧基的取代基时,所述烷基或烷氧基可具有末端吸附基团或吸附基团的酸酯基团,利用该末端吸附基团,烷基或烷氧基吸附在多孔电极上。吸附基团或吸附基团的酸酯基团的具体实例包括羧基、羧酸酯基、磺酸基、磺酸酯基、膦酸基、膦酸酯基和三烷氧基甲硅烷基。此外,作为芳烷基的取代基的烷基或烷氧基在其末端可以具有离子基团(诸如吡啶鎓或喹啉鎓),以改善在有机溶剂中的溶解性。

[0106] 由通式(1)表示的有机化合物的生产方法没有特别限制。例如,可通过以下方法生产该有机化合物。在 X_1 和 X_2 表示烷基或芳烷基的情况下,可以通过使由通式(6)表示的有机化合物和卤化物在特定溶剂中反应,然后在特定溶剂中与含有所需阴离子的盐进行阴离子交换反应,来生产由通式(1)表示的化合物。在 X_1 和 X_2 表示芳基的情况下,首先,通过与2,4-二硝基苯基卤化物的反应合成2,4-二硝基苯基-2,7'-二氮杂芴鎓(diazafluorenum)。然后,进行与芳胺的反应,且与含有阴离子的盐在特定溶剂中进行阴离子交换反应,以得到由通式(1)表示的化合物。通过选择溶剂和反应温度,可以使仅一侧的亚胺反应。通过重复进行反应,可以将不同的取代基引入两个亚胺中。

[0107] [化学式4]



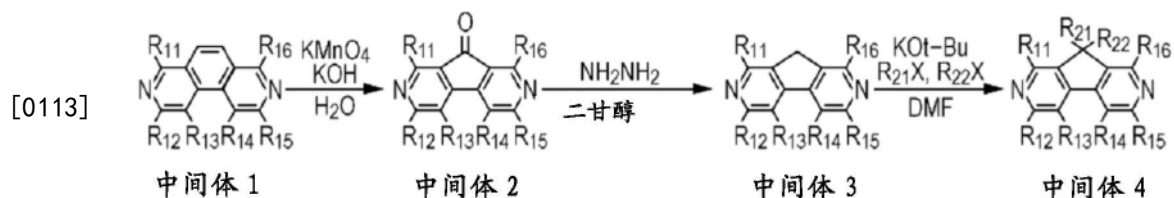
(6)

[0109] 由上述通式(6)表示的有机化合物的生产方法没有特别限制。例如,该有机化合物可通过以下方法来生产。

[0110] 在合成路线中, R_{11} 至 R_{16} 以及 R_{21} 和 R_{22} 表示与通式(1)中相同的取代基, X 表示卤素原子。

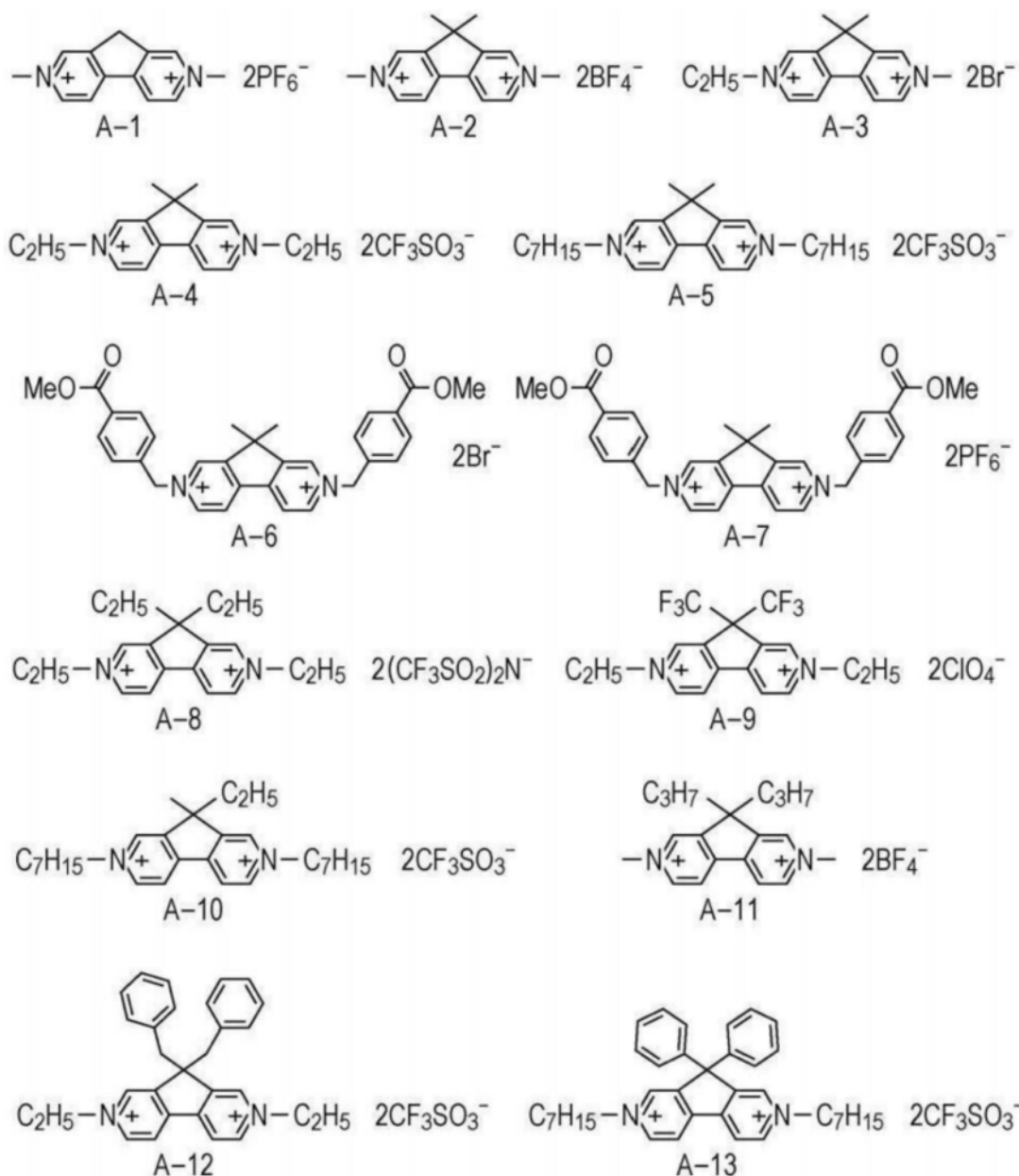
[0111] 中间体1可以参考Angew.Chem.Int.Ed.2007,46,198来合成。

[0112] [化学式5]

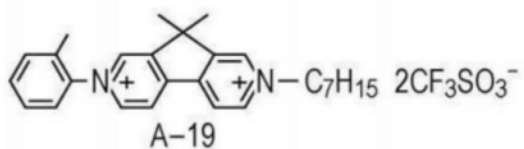
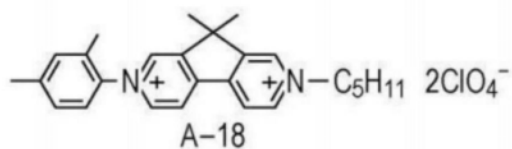
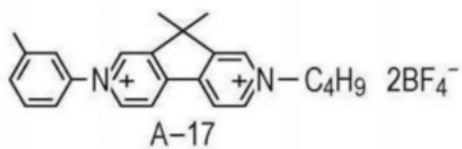
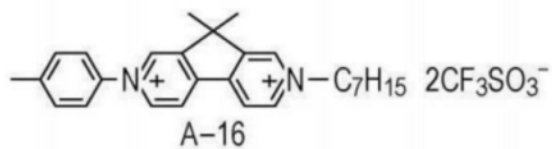
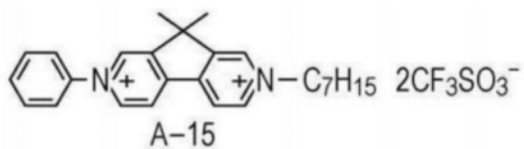
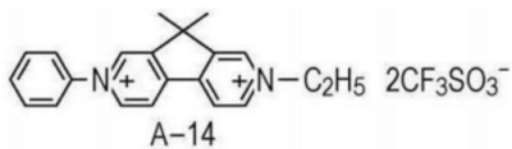


[0114] 由通式(1)表示的有机化合物的具体结构式将在下面通过实例示出。值得注意的是,根据该实施方案的化合物不限于此。

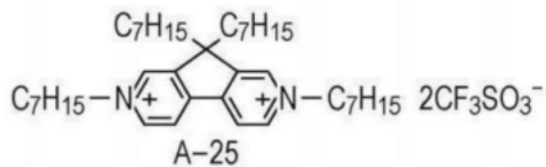
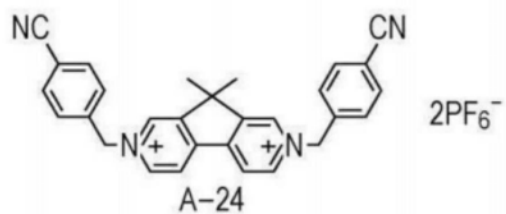
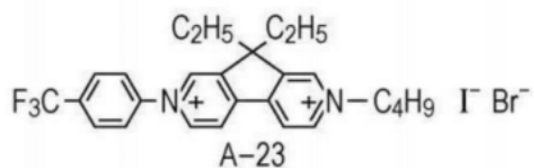
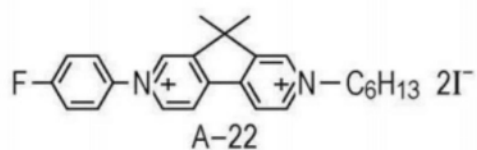
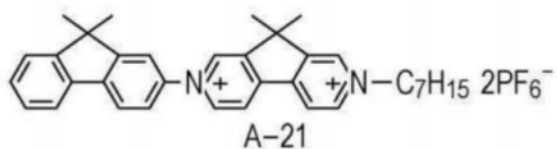
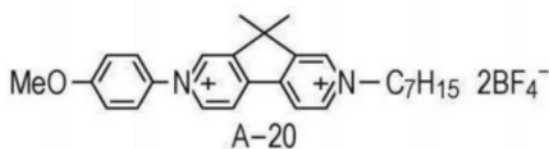
[0115] [化学式6]



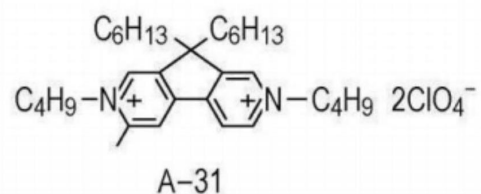
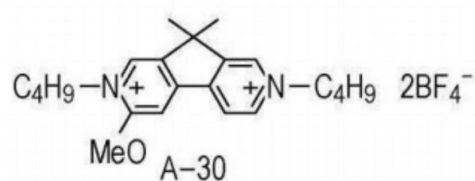
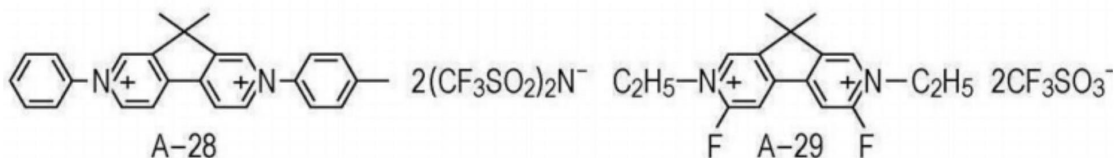
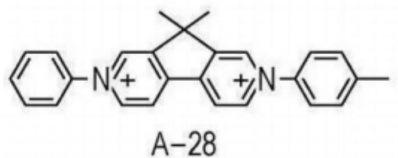
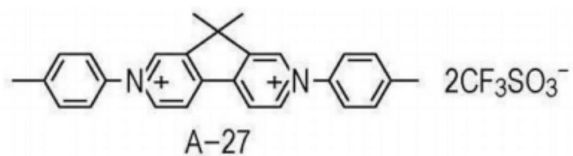
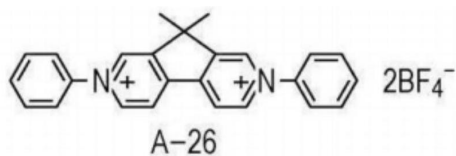
[0117] [化学式7]



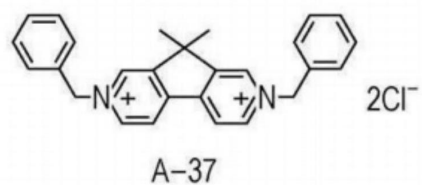
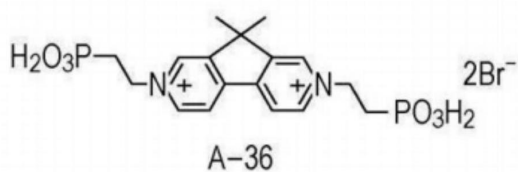
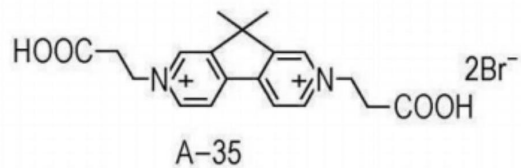
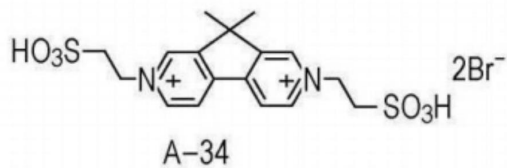
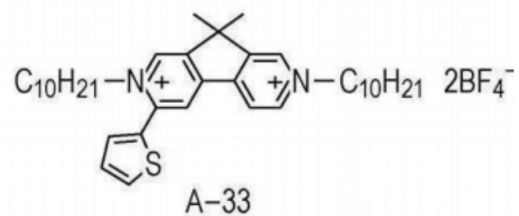
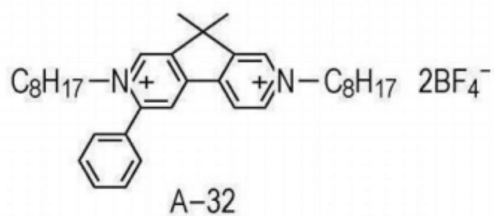
[0118]



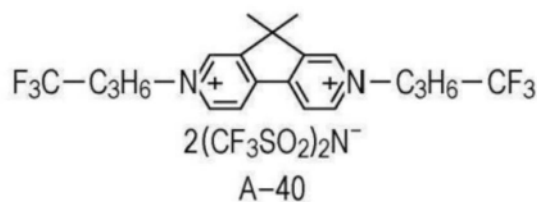
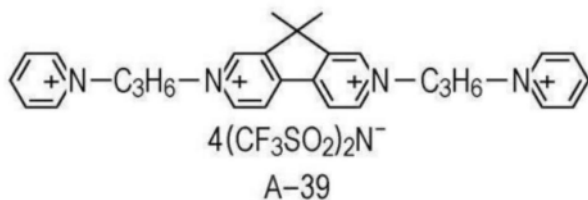
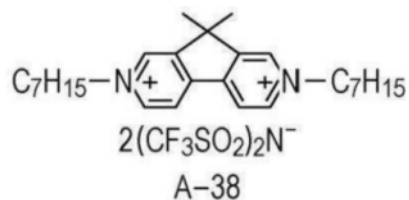
[0119] [化学式8]



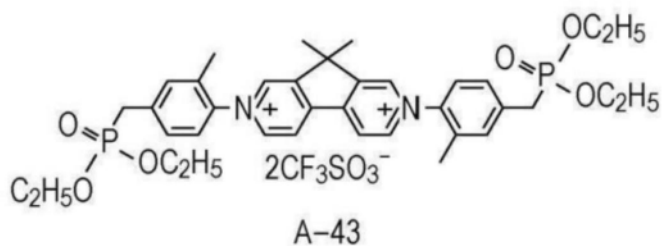
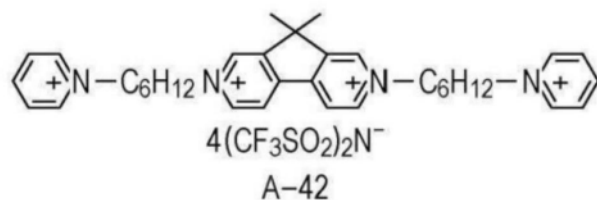
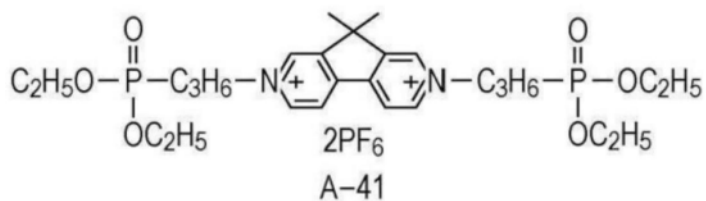
[0120]



[0121] [化学式9]

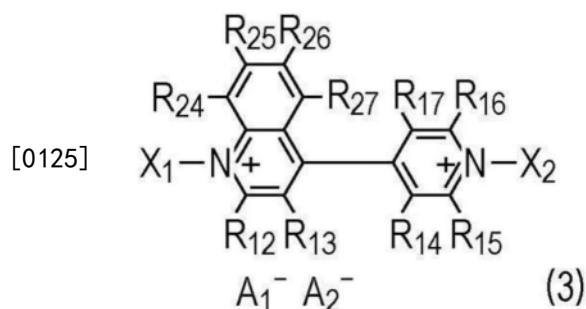


[0122]



[0123] 由通式(2)表示的有机化合物包括由通式(3)表示的有机化合物。由通式(3)表示的有机化合物是通式(2)中 R_{11} 和 R_{18} 的取代基形成稠环的有机化合物。

[0124] [化学式10]



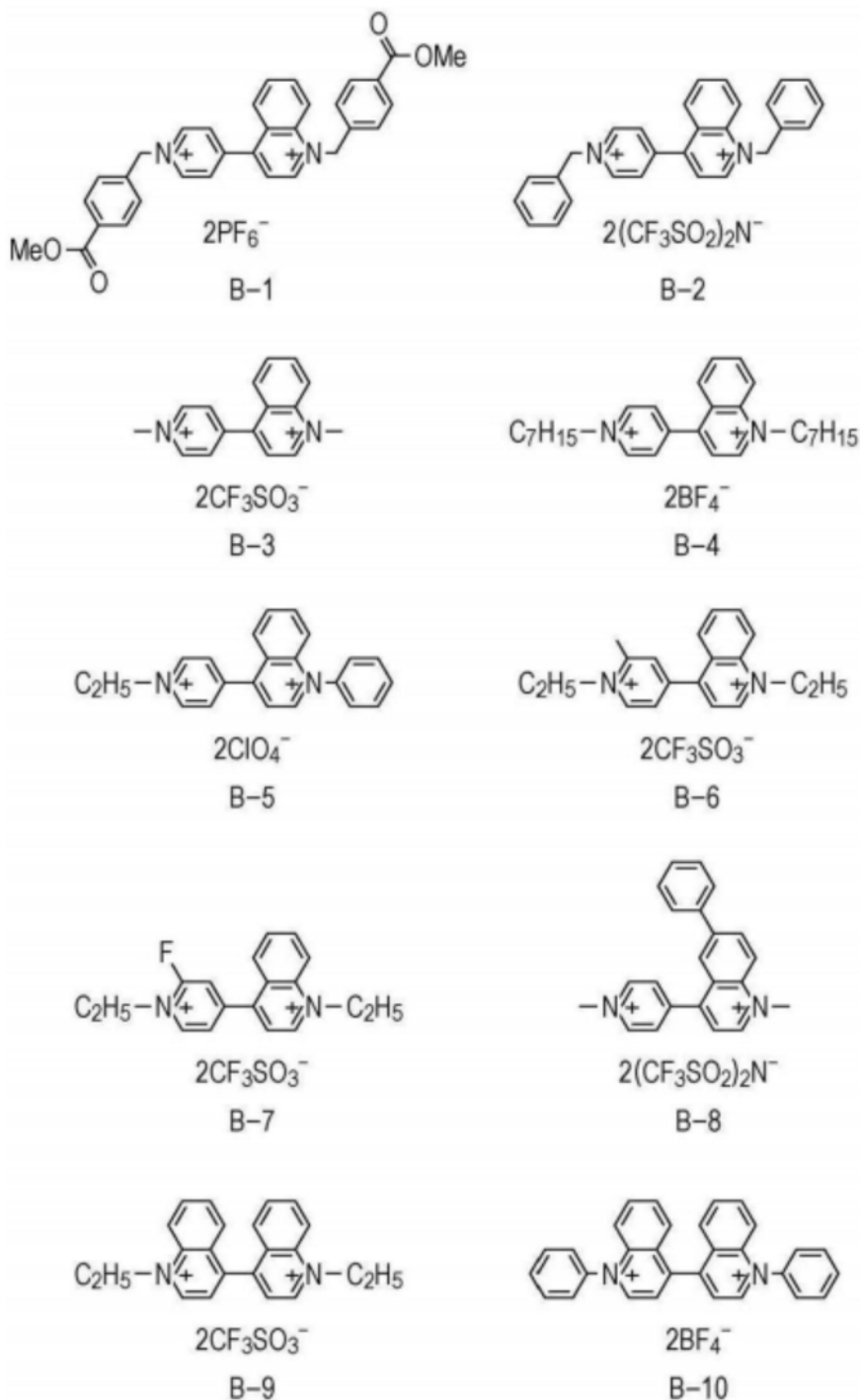
[0126] 在此,在通式(3)中,与通式(2)中相同的取代基用相同的符号表示。在通式(3)中, R_{24} 至 R_{27} 各自独立地选自与 R_{11} 至 R_{18} 中相同的取代基。值得注意的是, R_{16} 和 R_{17} 的取代基可以形成稠环。

[0127] 由通式(3)表示的有机化合物的生产方法没有特别限制。例如,该有机化合物可通过以下方法来生产。在通式(3)中 X_1 和 X_2 表示烷基或芳烷基的情况下,可以通过使相应的二亚胺衍生物(2,7-二氮杂茚、4-吡啶基-(4-喹啉)、或4,4'-联喹啉)与卤化物在特定溶剂中反应,且随后在在特定溶剂中与含有所需阴离子的盐进行阴离子交换反应,来生产该有机化合物。

[0128] 在 X_1 和 X_2 表示芳基的情况下,通过与2,4-二硝基苯基卤化物的反应来合成2,4-二硝基苯基-基-二亚胺(2,4-dinitrophenyl-yl-diimine)衍生物。然后,进行与芳胺的反应,并在特定溶剂中与含有阴离子的盐进行阴离子交换反应。通过选择溶剂和反应温度,可以使仅一侧的亚胺反应。通过重复进行该反应,可以将不同的取代基引入两个亚胺中。

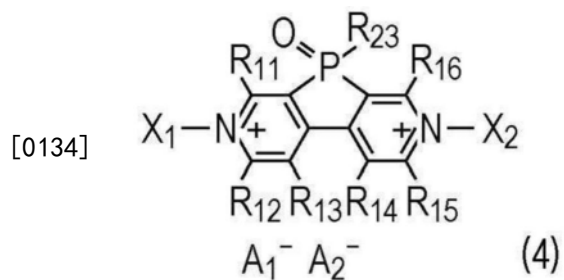
[0129] 由通式(3)表示的有机化合物的具体结构式将在下面通过实例示出。值得注意的是,根据该实施方案的化合物不限于此。

[0130] [化学式11]



[0132] 由通式(2)表示的有机化合物包括由通式(4)表示的有机化合物。由通式(4)表示的有机化合物是通式(2)中 R_{17} 和 R_{18} 的取代基形成稠环的有机化合物。具体地,表示P(O) R_{23} 的 R_{18} 与 R_{17} 键合形成稠环。

[0133] [化学式12]

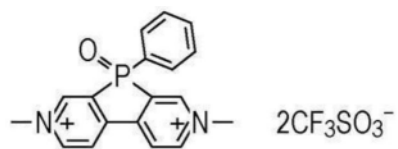


[0135] 在此,在通式(4)中,与通式(2)中相同的取代基用相同的符号表示。

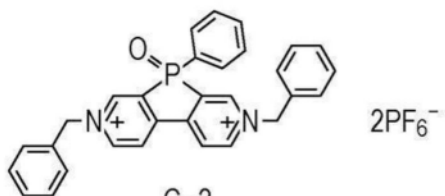
[0136] 由通式(4)表示的有机化合物的生产方法没有特别限制。例如,可以参考非专利文件诸如Angew.Chem.Int.Ed.2011,50,7948或J.Am.Chem.Soc.2015,137,3366来合成有机化合物。

[0137] 由通式(4)表示的有机化合物的具体结构式将在下面通过实例示出。值得注意的是,根据该实施方案的化合物不限于此。

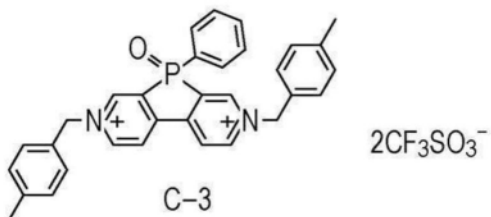
[0138] [化学式13]



C-1

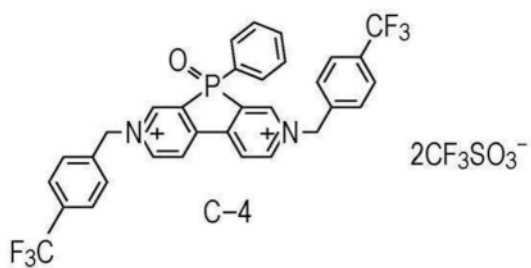


C-2

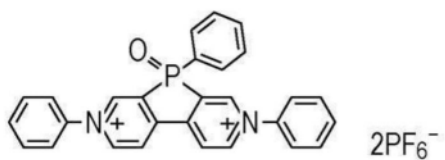


C-3

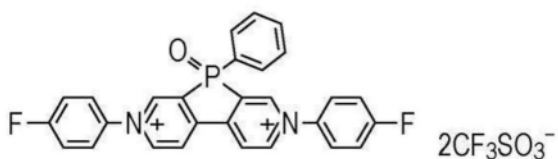
[0139]



C-4



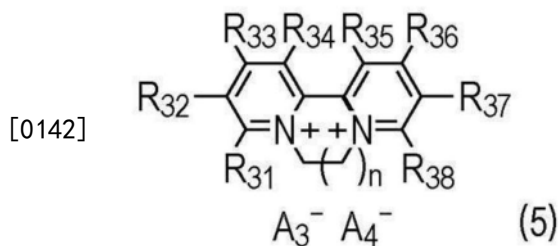
C-5



C-6

[0140] 除了由通式(2)表示并具有4,4'-联吡啶骨架的有机化合物之外,例如,可以包含由通式(5)表示并具有2,2'-联吡啶骨架的有机化合物作为阴极EC材料。

[0141] [化学式14]



[0143] 通式(5)中, R_{31} 至 R_{38} 各自独立地表示氢原子、具有或不具有取代基的烷基、或具有或不具有取代基的芳基; R_{31} 至 R_{38} 的取代基可以形成稠环; n 表示1或2的整数;且 A_3^- 和 A_4^- 各自独立地表示一价阴离子。

[0144] 由 R_{31} 至 R_{38} 表示并且具有或不具有取代基的烷基优选具有1至8个碳原子,并且可以是直链、支链或环状基团。氢原子可以被氟原子取代。可选地,烷基中的碳原子可以被酯基或氰基取代。

[0145] 烷基的具体实例包括甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、叔丁基、辛基、环己基和三氟甲基。烷基可以具有末端吸附基团,利用该末端吸附基团,烷基可以吸附在多孔电极上。吸附基团的具体实例包括羧基、磺酸基、膦酸基、磷酸基和三烷氧基甲硅烷基。

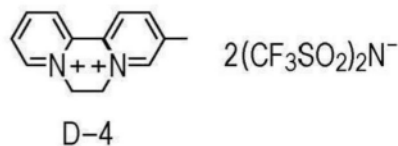
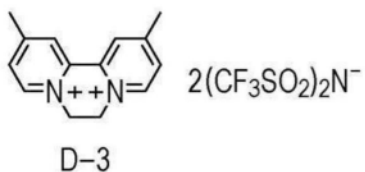
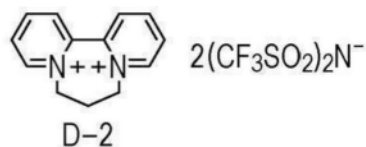
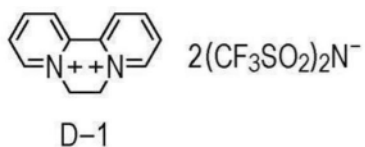
[0146] 由 R_{31} 至 R_{38} 表示的并且具有或不具有取代基的芳基的实例包括苯基、联苯基、三联苯基、茚基、萘基、蒽基、蒽基、菲基、芘基、丁省基、戊省基、三亚苯基和花基。当芳基具有取代基时,取代基可以是卤素原子、具有1-8个碳原子的烷基和具有1-8个碳原子的烷氧基中的至少一种。

[0147] A_3^- 和 A_4^- 可以相同或不同,并且选自诸如 PF_6^- 、 ClO_4^- 、 BF_4^- 、 AsF_6^- 、 SbF_6^- 、 $CF_3SO_3^-$ 和 $(CF_3SO_2)_2N^-$ 的阴离子和诸如 Br^- 、 Cl^- 和 I^- 的卤素阴离子。 A_3^- 和 A_4^- 优选表示 PF_6^- 、 ClO_4^- 、 BF_4^- 、 $CF_3SO_3^-$ 或 $(CF_3SO_2)_2N^-$ 。 A_3^- 和 A_4^- 更优选表示相同的阴离子。

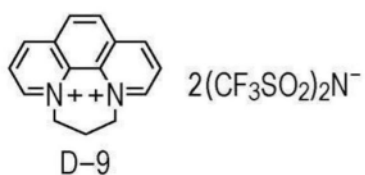
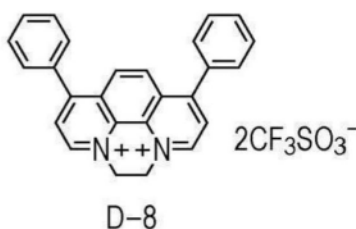
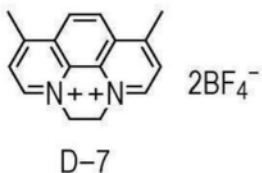
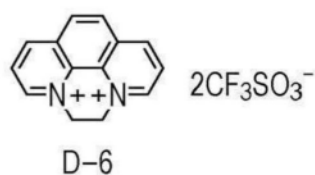
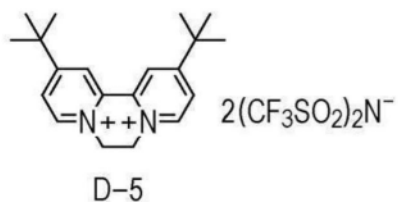
[0148] 由通式(5)表示的有机化合物的生产方法没有特别限制。例如,可以通过使2,2'-联吡啶衍生物或1,10-菲咯啉衍生物与二溴乙烷或二溴丙烷反应,然后在特定溶剂中与含有所需阴离子盐进行阴离子交换反应,来生产该有机化合物。

[0149] 由通式(5)表示的有机化合物的具体结构式将在下面通过实例示出。值得注意的是,根据该实施方案的化合物不限于此。

[0150] [化学式15]



[0151]



[0152] 当EC层7包含除由通式(1)至(5)表示的任何一种有机化合物之外的另一种EC有机化合物时,其它EC有机化合物优选为吩嗪化合物、二茂铁化合物、茂金属化合物、苯二胺化合物或吡啶啉化合物。可以进一步包含由通式(1)至(5)表示的根据该实施方案的有机化合物作为其它EC有机化合物。

[0153] [光谱特性]

[0154] 根据该实施方案的EC器件1在450nm以上且650nm以下的波长范围内满足式(1)并且优选满足式(2)。

[0155] 这里,吸光度 $f_1(m)$ 是通过相对于在联吡啶衍生物呈现出自由基吸收的波长 n 处的吸光度、对在 0°C 的环境温度下在450nm以上且650nm以下的任何波长 m 处着色状态的EC层7的吸光度进行归一化而获得的值。吸光度 $f_2(m)$ 是通过相对于波长 n 处的吸光度、对在 80°C 的环境温度下波长 m 处着色状态的EC层7的吸光度进行归一化而获得的值。吸光度 $f_1(m)$ 和 $f_2(m)$ 各自可以是通过相对于波长 n 处的吸光度、对由于EC器件1的驱动而着色的EC层7的吸收光谱进行归一化,而获得的光谱中的任何波长 m 处的值。吸光度 $f_1(m)$ 和 $f_2(m)$ 各自也可以是通过相对于波长 n 处的吸光度、对任何波长 m 处的吸光度进行归一化而获得的值。

[0156] $0.6 < f_2(m) / f_1(m) < 1.4$ (1)

[0157] $0.8 < f_2(m) / f_1(m) < 1.2$ (2)

[0158] 吸光度比 $f_2(m) / f_1(m)$ 是指在不同环境温度下EC层7的吸光度中的差异。当吸光度比 $f_2(m) / f_1(m)$ 为1时,无论环境温度如何,强度比都是恒定的。吸光度比 $f_2(m) / f_1(m)$ 与1的偏差增加了由于环境温度引起的EC器件的吸收光谱形状的变化。

[0159] 在本说明书中,“环境温度”通常是指EC器件自身的温度。更具体地,“环境温度”是指在吸收光谱测量期间EC器件的基板表面的温度,该温度用热电偶或热辐射计测量。吸光度 $f_1(m)$ 和 $f_2(m)$ 分别是环境温度为0℃和80℃时获得的吸光度。可选地,“环境温度”是指EC器件在温度控制室(例如恒温烘箱)中放置足够长时间并因此EC器件的温度达到平衡状态的温度。吸光度 $f_1(m)$ 和 $f_2(m)$ 分别是环境温度为0℃和80℃时获得的吸光度。

[0160] 满足式(1)的根据该实施方案的EC器件1仅具有由于环境温度引起的着色状态下的吸收光谱小的变化。因此,与相关技术相比,可以减小由于驱动EC器件1的环境温度所引起的吸收光谱中的变化。

[0161] 足够的是,所生产的EC器件1具有满足式(1)并且优选满足式(2)的温度特性。然而,期望的是,将满足式(1)并且优选满足式(2)的有机化合物用于EC层7。

[0162] 由通式(1)至(5)表示的根据该实施方案的有机化合物是以还原态着色的EC化合物。该EC化合物仅具有由于操作温度(即环境温度)引起的EC化合物的着色状态下颜色的小的变化。换句话说,即使温度改变,根据该实施方案的有机化合物在还原状态下在该处透射率降低的波长没有变化或只有很小的变化。

[0163] 可以相信的是,由于温度变化引起的自由基吸收的波长的变化是由自由基分子的缔合导致的。也就是说,可以相信的是,自由基分子的芳族位点的 π - π 堆积显著地贡献于这种变化。如果材料形成缔合物,则单体的吸收和缔合物的吸收叠加在吸收光谱中。由于形成缔合物的难易取决于温度,因此单体吸收和缔合物吸收的比随环境温度而变化。

[0164] 作为本发明人进行的研究的结果,他们发现即使环境温度变化,由通式(1)至(5)表示的联吡啶衍生物也不容易形成缔合物,因此相对容易保持单体形式。在由通式(2)表示的有机化合物中,相邻的取代基(诸如 R_{11} 和 R_{18} 、或者 R_{17} 和 R_{18})彼此键合形成稠环,这种结构有助于抑制联吡啶衍生物的缔合物的形成。

[0165] 换句话说,由于由通式(1)至(5)表示的有机化合物具有比联吡啶和已知的紫罗碱衍生物更低的分子对称性,因此认为与相关技术相比抑制了缔合的发生。具体地,例如,在由通式(1)表示的联吡啶衍生物中,取代基 R_{21} 和 R_{22} 相对于自由基分子的芳族位点在垂直方向上突出,因此认为缔合的发生被进一步抑制。由此,取代基 R_{21} 和 R_{22} 更优选表示烷基、芳基或芳烷基。

[0166] 在本说明书中,短语“仅具有在着色状态下颜色的小的变化”期望是满足式(1)或式(2)的状态。此外,以还原状态着色的有机化合物的最大吸收波长期望在0℃和80℃下不变化。如果最大波长不变,则自由基吸收的颜色变化小。但是,如果观察到另一个最大波长或最大波长偏移,则自由基吸收的颜色变化大。

[0167] 在根据该实施方案的EC器件1中,如上所述,与相关技术相比,通过使用仅具有由于环境温度变化引起的吸收光谱的小的变化的有机化合物作为EC化合物,可以减少由于驱动EC器件的环境温度变化所引起的EC器件吸收光谱的变化。也就是说,根据EC器件1,可以减少由于环境温度的变化引起的着色状态下的吸收光谱的变化,这可以减少当EC器件1被

驱动时的颜色变化。换句话说,根据EC器件1,可以提供其温度依赖性小的EC器件。

[0168] (第二实施方案)

[0169] 图2示意性地示出了根据该实施方案的电致变色装置20(下文中称为“EC装置20”)的构造的实例。根据该实施方案的EC装置20包括根据第一实施方案的EC器件1和用于驱动EC器件1的驱动机构。

[0170] 驱动机构是用于使用脉冲宽度调制来控制EC器件1的透射率的机构,并且包括驱动电源8、电阻开关9和控制器10。驱动机构被配置为保持EC器件的透射率而不改变脉冲电压波形的峰值,并通过改变相对于脉冲电压波形的单个周期的所施加电压的持续时间的比例(占空比),控制EC器件1的透射率。

[0171] 驱动电源8被配置为向EC器件1施加引起EC材料的电化学反应所需的电压(驱动电压V1)。当如根据该实施方案的EC器件1的情况、EC层7包含多种EC材料时,由于EC材料之间的氧化还原电位的差异或EC材料之间的摩尔吸收系数的差异,吸收光谱有时会变化。因此,驱动电压V1优选地是恒定的。在驱动电源8中的施加电压的起始和施加的电压的保持是响应于来自控制器10的信号而进行的。在该实施方案中,施加恒定电压,同时控制EC器件1的光透射率。

[0172] 电阻开关9被配置为在包括驱动电源8和EC器件1的闭合电路中串联地可互换地连接电阻R1或电阻R2,其中,电阻R2具有比电阻R1更高的电阻。电阻R1的电阻优选至少小于器件闭合电路中的最高阻抗,优选为 $10\ \Omega$ 以下。电阻R2的电阻优选大于器件闭合电路中的最高阻抗,优选为 $1\text{M}\ \Omega$ 以上。电阻R2可以是空气。在这种情况下,闭合电路严格意义上是开路。然而,当将空气视为电阻R2时,该电路可以被认为是闭合电路。

[0173] 控制器10被配置为将开关信号传输到电阻开关9,以控制电阻R1和电阻R2的转换。当连接电阻R1时,在EC器件中发生着色反应。当连接电阻R2时,EC器件中不发生着色反应。当连接电阻R2时,EC材料经历自褪色。这种自褪色现象的发生是由于,例如,通过着色反应生成的EC材料的自由基种的不稳定性,自由基种扩散到具有不同电位的对电极中,以及溶液中阳极材料的自由基种和阴极材料的自由基种的碰撞。

[0174] 当着色量和自褪色量平衡时,保持吸光度。当在不改变占空比的情况下由驱动电源以恒定电压驱动有机EC器件时,吸收的变化经由瞬态进行饱和,并且保持饱和吸光度。为了降低吸光度,将占空比设定为小于即刻之前的占空比的占空比就足够了。为了增加吸光度,将占空比设定为大于即刻之前的占空比的占空比就足够了。这里,当一个控制信号周期长时,可以在视觉上观察到吸光度的增加或减少。因此,一个周期优选为100毫秒以下,更优选为10毫秒以下。

[0175] 上述驱动方法仅是一个实施方案。例如,可以适当采用改变电压的峰值的方法、在连接电阻R2时施加擦除电压的方法、或者当连接电阻R时引起短路的方法。

[0176] 根据该实施方案的EC装置20包括满足式(1)或式(2)的根据第一实施方案的EC器件1。因此,在根据该实施方案的EC装置20中,与相关技术相比,可以减小由于驱动EC装置20的环境温度的变化引起的吸收光谱的变化。即,可以提供其温度依赖性低的EC装置。

[0177] (第三实施方案)

[0178] 在该实施方案中,将根据第一实施方案的EC器件1用作光学过滤器。根据该实施方案的光学过滤器包括根据第一实施方案的EC器件1。根据该实施方案的光学过滤器优选包

括用于驱动EC器件的驱动机构。例如,根据第二实施方案的EC装置可以用作光学过滤器,并且可以进一步包括外围器件。

[0179] 根据该实施方案的光学过滤器还包括连接到EC器件的有源器件。有源器件被配置为驱动EC器件1,以控制通过EC器件1的光量。有源器件的实例包括晶体管和MIM器件。晶体管可以包括在有源区中的氧化物半导体(诸如InGaZnO)。有源器件可以直接连接到EC器件1,或者可以经由另一器件间接连接到EC器件1。

[0180] 光学过滤器可以用于诸如照相机的图像拾取装置。当将光学过滤器用于图像拾取装置时,光学过滤器可以设置在图像拾取装置的主体或透镜单元上。以下,将描述使用光学过滤器作为中性密度(neutral density,ND)滤光器的情况。

[0181] 中性密度滤光器经受黑色吸收(black absorption),因此在整个可见光区域需要平坦的吸收。有机EC材料在可见光区域呈现出吸收峰。为了使用有机EC材料实现黑色吸收,优选设计吸收,使得通过混合多种具有不同可见光区域中的吸收区域的材料,在可见光区域中实现平坦吸收,并且作为各EC材料吸收的总和的结果,实现黑色吸收。将有机EC材料的混合物的吸收光谱表达为材料的吸收光谱的总和。因此,通过选择具有适当波长范围的多种材料并控制材料的浓度,可以实现黑色吸收。

[0182] 通常,一种低分子量有机EC材料可以覆盖100nm至200nm的波长范围。为了覆盖380nm至750nm的整个可见光区域,优选使用至少三种有机EC材料。例如,优选使用三种以上阳极EC材料、三种以上阴极EC材料、或两种以上阳极EC材料和两种以上阴极EC材料作为有机EC材料。

[0183] 将描述使用根据该实施方案的光学过滤器作为中性密度(ND)滤光器的情况的驱动实例。通常,中性密度(ND)滤光器将光量控制为 $1/2^n$ (n:整数)。在 $1/2$ 的情况下,透射率从100%降低至50%。在 $1/4$ 的情况下,透射率从100%降低至25%。当透射率乘以 $1/2$ 时,根据 $-\text{LOG}(\text{透射率}) = (\text{吸光度})$ 的关系,吸光度的变化量为0.3。当透射率乘以 $1/4$ 时,吸光度的变化量为0.6。因此,例如,为了将光量从 $1/2$ 减少到 $1/64$,将吸光度的变化量以0.3的增量从0控制到1.8。

[0184] 当EC层为溶液形式时,着色量可能由于波动而改变。因此,可以提供用于测量光量的外部监视器,以进行更精确的控制。

[0185] 根据该实施方案的光学过滤器包括满足式(1)或式(2)的根据第一实施方案的EC器件1。因此,在根据本实施方案的光学过滤器中,与相关技术相比,可以减小由于驱动EC器件的环境温度变化所引起的吸收光谱的变化。即,可以提供其温度依赖性低的光学过滤器。

[0186] 此外,通过使用如本实施方案中的包括有机EC器件的光学过滤器作为光控制构件,可以用单个过滤器来适当地改变受控的光量,这有利地减少了部件的数量并节省了空间。

[0187] (第四实施方案)

[0188] 在本实施方案中,将参考图4(a)描述包括根据第一实施方案的EC器件1的图像拾取装置100。图4(a)示意性地示出了根据该实施方案的图像拾取装置100的结构实例。

[0189] 图像拾取装置100是包括透镜单元102和图像拾取单元103的图像拾取装置。根据该实施方案的图像拾取装置是,例如,数码相机或数字摄像机。包括在根据该实施方案的图像拾取装置中的光学过滤器可以紧接着设置在图像拾取元件的前面。短语“紧接着…在图

像拾取元件的前面”意味着在图像拾取元件和光学过滤器之间没有设置构件。当图像拾取装置包括透镜时,光学过滤器可以设置在透镜的外侧。短语“光学过滤器设置在透镜的外侧”意味着设置光学过滤器,使得透镜设置在光学过滤器和图像拾取元件之间。当图像拾取装置包括多个透镜时,光学过滤器可以设置在多个透镜之间。

[0190] 透镜单元102是后聚焦变焦透镜,并且在光圈之后进行聚焦。透镜单元102包括光学过滤器101和包括多个透镜或透镜组的图像拾取光学系统。光学过滤器101是根据第三实施方案的光学过滤器。可以设置光学过滤器101,使得已经穿过光学过滤器101的光穿过图像拾取光学系统,或者使得已经穿过图像拾取光学系统的光穿过光学过滤器。光学过滤器101可以相对于透镜设置在图像拾取元件侧,或者相对于透镜设置在物体侧。透镜单元102经由安装构件(未示出)可拆卸地连接到图像拾取单元103。

[0191] 透镜单元102包括光学过滤器101和四个透镜组,所述四个透镜组由从对象(物体)依序设置的具有正折射能力的第一透镜组104、具有负折射能力的第二透镜组105、具有正折射能力的第三透镜组106和具有正折射能力的第四透镜组107构成。改变第二透镜组105和第三透镜组106之间的距离以改变放大率。第四透镜组107的一部分的移动使对象聚焦。透镜单元102包括,例如,第二透镜组105和第三透镜组106之间的孔径光阑108,以及第三透镜组106和第四透镜组107之间的光学过滤器101。穿过透镜单元102的光穿过每个透镜组104至107、孔径光阑108和光学过滤器101。可以通过使用孔径光阑108和光学过滤器101来控制光量。

[0192] 图像拾取单元103包括玻璃块(glass block) 109和光接收元件(图像拾取元件) 110。

[0193] 玻璃块109是诸如低通滤波器、相移片或滤色器的玻璃块。

[0194] 光接收元件110是被配置为接收已经穿过透镜单元102的光的感测部分,并且可以是诸如CCD或CMOS的图像拾取元件。光接收元件110可以是光传感器,诸如光电二极管。可任选地使用被配置为获取和输出关于光的强度或波长的信息的元件。

[0195] 在该实施方案中,光学过滤器101设置在透镜单元102中的第三透镜组106和第四透镜组107之间,但是图像拾取装置100不限于该结构。例如,光学过滤器101可以设置在孔径光阑108的前面(在对象侧上)或后面(在图像拾取单元103侧上)。可选地,光学过滤器101可以设置在第一至第四透镜组104至107中的任何一个的前面或后面,或者可以设置在透镜组之间。当光学过滤器101设置在会聚位置时,可以减小光学过滤器101的面积。

[0196] 透镜单元102的结构也不限于以上结构。例如,代替后聚焦系统,可以采用在光圈之前进行聚焦的内聚焦系统或其它系统。可以任选地选择诸如鱼眼透镜或显微透镜的特殊透镜来代替变焦透镜。

[0197] 此外,在该实施方案中,根据第三实施方案的光学过滤器101的EC器件1和驱动器器件设置在透镜单元102内。然而,根据该实施方案的图像拾取装置100不限于此。光学过滤器101的EC器件1可以存在于透镜单元内,并且EC器件的驱动器器件可以设置在透镜单元102外,即设置在图像拾取单元103中。当驱动器器件设置在透镜单元102外时,透镜单元102内的EC器件1和透镜单元102外的驱动机构通过布线彼此连接,以控制驱动。

[0198] 在图像拾取装置100的上述结构中,光学过滤器101设置在透镜单元102内,但是不限于此。如图4(b)所示,图像拾取单元103可以包括光学过滤器101。在图4(b)中,光学过滤

器101紧接着设置在光接收器件110的前面。可以采用除上述结构外的任何其它结构,只要光学过滤器101设置在图像拾取单元103内的适当位置,并且设置光接收器件110,以接收已经穿过光学过滤器101的光。光学过滤器101可以设置在除光接收器件110和玻璃块109之间的位置之外的位置。

[0199] 当光学过滤器101结合在图像拾取单元103中时,连接到图像拾取单元103的透镜单元102本身不必包括光学过滤器101。因此,可以使用已知的透镜单元,来提供能够控制光的图像拾取装置。

[0200] 根据该实施方案的图像拾取装置100可应用于具有光量控制和光接收器件的组合的产品。产品的实例包括照相机、数码相机、摄像机、数字摄像机以及其中包括图像拾取装置的产品(诸如蜂窝电话、智能电话、PC和平板电脑)。

[0201] 根据该实施方案的图像拾取装置100包括光学过滤器,该光学过滤器包括满足式(1)或式(2)的根据第一实施方案的EC器件1。因此,在根据该实施方案的图像拾取装置100中,与相关技术相比,可以减小由于驱动EC器件的环境温度变化所引起的吸收光谱变化。也就是说,可以提供其温度依赖性低的图像拾取装置。

[0202] 在根据该实施方案的图像拾取装置100中,通过使用光学过滤器101作为光控制构件,可以利用单个过滤器适当地改变受控的光量,这有利地减少了部件的数量并节省了空间。

[0203] (第五实施方案)

[0204] 在本实施方案中,将参照图5描述使用根据第一实施方案的EC器件1的窗构件111。图5(a)是示出根据该实施方案窗构件111的透视图,图5(b)是沿图5(a)中的X-X'线的剖视图。

[0205] 根据该实施方案的窗构件111是光控制窗。窗构件111包括EC器件1、夹着EC器件1的透明片113、以及以一体化的方式围绕整体的框架112。

[0206] 窗构件111优选包括用于驱动EC器件的驱动机构(未示出)。例如,可以使用根据第一实施方案的EC装置作为窗构件。在窗构件111中,EC器件1和驱动机构可以设置在框架112内。可选地,驱动机构可以设置在框架112的外部,并通过布线连接到框架112内的EC器件1。

[0207] 透明片113可以由任何具有高光透射率的材料制成。考虑到用作窗户,优选使用玻璃材料。在根据该实施方案的窗构件111中,EC器件1是独立于透明片113的构件。然而,例如,EC器件1的基板2和6可以被视为透明片113。

[0208] 框架112由任何材料制成,并且覆盖EC器件1的至少一部分。

[0209] 使用根据本实施方案的窗构件111的光控制窗户可以应用于例如控制在白天进入房间的太阳光量。除了控制太阳光量之外,该光控制窗户可以应用于控制热量,因此也可以用于控制房间的亮度和温度。该光控制窗户还可以用作用于隔绝从室外到房间的视野的屏蔽窗。除了用于建筑物的玻璃窗之外,窗构件111还可以应用于诸如汽车、火车、飞机和轮船的交通工具的窗户,时钟和蜂窝电话的显示表面的滤光器、以及用于车辆的后视镜等。

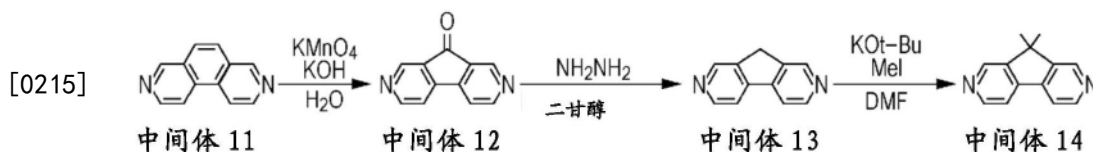
[0210] 根据该实施方案的窗构件111包括满足式(1)或式(2)的根据第一实施方案的EC器件1。因此,在根据该实施方案的窗构件111中,与相关技术相比,可以减小由于驱动EC器件的环境温度变化所引起的吸收光谱的变化。即,可以提供其温度依赖性低的窗构件。

[0211] 实施例

[0212] (实施例1)

[0213] [实施例化合物A-6的合成]

[0214] [化学式16]



[0216] 将参考Angew.Chem.Int.Ed.2007,46,198合成的中间体11 (13g,72mmol)、氢氧化钾 (85%) (13.6g,240mmol) 和蒸馏水 (100mL) 加入反应容器中,并在90℃的浴温下加热。另外,将蒸馏水 (250mL) 和高锰酸钾 (34g,215mmol) 加入反应容器中,并加热至90℃,以制备红紫色溶液。在约5分钟内使用管子 (cannular) 将溶液滴加到预先制备的溶液中。将所得混合物在相同温度下搅拌加热1小时。然后,滤出在约60℃的内部温度下沉淀出的固体。用氯仿萃取滤液,合并有机层,依次用水和饱和盐水溶液洗涤,干燥并浓缩,得到棕色粉末。对棕色粉末进行柱纯化 (洗脱液:氯仿/甲醇=20/1),以获得黄色固体中间体12 (1.2g,收率9%)。

[0217] 将中间体12 (1.2g,6.6mmol)、二甘醇 (12mL) 和一水合肼 (8.2g,163mmol) 加入反应容器中,并在100℃下搅拌加热12小时。在将得到的暗红色悬浮液冷却后,向悬浮液中加入水。用二氯甲烷萃取悬浮液,合并有机层,依次用水和饱和盐水溶液洗涤,用无水硫酸钠干燥,浓缩,以得到暗黄色固体。对暗黄色固体进行柱纯化 (洗脱液:乙酸乙酯/甲醇=10/1),以得到黄褐色固体中间体13 (0.7g,收率79%)。

[0218] 将中间体13 (0.7g,4mmol) 和N,N-二甲基甲酰胺 (5mL) 加入反应容器中,并在冰浴中冷却至5℃。将叔丁醇钾 (1g,9mmol) 加入到所得溶液中,并在相同温度下搅拌30分钟。然后,向其中滴加在N,N-二甲基甲酰胺 (5mL) 中稀释的碘甲烷 (1.4g,10mmol)。在将混合物在相同温度下搅拌30分钟后,移去冷却浴,将混合物在室温下搅拌3小时。将红棕色悬浮液加入到饱和碳酸氢钠溶液中,并用乙酸乙酯萃取,合并有机层,依次用水和饱和盐水溶液洗涤,用无水硫酸钠干燥,浓缩,以得到暗黄色固体。对暗黄色固体进行柱纯化 (洗脱液:乙酸乙酯/甲醇=10/1),以得到米色固体中间体14 (0.2g,收率21%)。

[0219] 将中间体14 (98mg,0.5mmol)、4-(溴甲基)苯甲酸甲酯 (252mg,1.1mmol) 和10ml乙腈加入反应容器中,并搅拌8小时,同时在加热下回流。反应完成后,过滤沉淀的晶体并用乙腈洗涤,以得到295mg (收率:90%) 实施例化合物A-6。

[0220] 通过NMR测试确定这个化合物的结构。

[0221] ^1H NMR (D_2O ,500MHz) σ (ppm):9.53 (s,2H),9.16 (d,2H),8.79 (d,2H),8.14 (d,4H),7.63 (d,4H),6.07 (s,4H),3.97 (s,6H),1.77 (s,6H)

[0222] (实施例2)

[0223] [实施例化合物A-7的合成]

[0224] 将实施例化合物A-6 (200mg,0.3mmol) 溶解在水中。向其中滴加通过溶解500mg六氟磷酸钾所制备的水溶液,并在室温下搅拌3小时。过滤沉淀的晶体,依次用异丙醇和乙醚洗涤,以得到235mg (收率:98%) 实施例化合物A-7。

[0225] 通过NMR测试确定这个化合物的结构。

[0226] ^1H NMR (CD_3CN ,500MHz) σ (ppm):9.18 (s,2H),8.89 (d,2H),8.64 (d,2H),8.10 (d,

4H), 7.61 (d, 4H), 5.88 (s, 4H), 3.89 (s, 6H), 1.71 (s, 6H)

[0227] (实施例3)

[0228] [实施例化合物A-7的特性评价]

[0229] 在该实施例中,生产使用实施例化合物A-7的EC器件,并进行实施例化合物A-7的特性评价。该实施例中的EC器件的结构与以上实施方案中的EC器件1的结构相同,并且EC层7中所含的EC介质包含实施例化合物A-7。将用作电解质的四丁基高氯酸铵以0.1M的浓度溶解在碳酸亚丙酯中,然后将实施例2中的实施例化合物A-7以40.0mM的浓度溶解于其中,以获得EC介质。

[0230] 使用具有透明导电膜(透明电极膜)的玻璃基板作为具有电极3和5的基板2和6。在具有透明导电膜(ITO)的一对玻璃基板的四个端部中形成绝缘层(SiO_2)。在具有透明电极膜的一对玻璃基板之间放置用作规定基板之间距离的间隔物的PET膜(由Teijin DuPont Films Japan Limited制造,Melindex(注册商标)S,厚度为125 μm)。然后,使用环氧粘合剂结合并密封玻璃基板和PET膜,同时留下用于EC介质的注入口。因此,生产具有注入口的空单元。

[0231] 随后,通过真空注入方法,经注入口注入通过以上方法获得的EC介质。然后,用环氧粘合剂密封注入口,以生产EC器件。

[0232] 刚生产后的EC器件在整个可见光区域具有约80%的透射率,其显示出高透明度。

[0233] 当向该EC器件施加3.0V的电压时,观察到源自实施例化合物A-7的还原种的吸收($\lambda_{\text{max}}=397\text{nm}, 623\text{nm}$),并且该EC器件着色为紫色。当进一步施加-0.5V的电压时,EC器件褪色。该EC器件可以在着色状态和褪色状态之间可逆变化。图10示出了在该实施例中生产的器件的紫外-可见吸收光谱(下文称为“吸收光谱”)。光源是由Ocean Optics, Inc.制造的DH-2000S氘卤素光源。

[0234] (实施例4)

[0235] [实施例化合物A-7的温度特性评价]

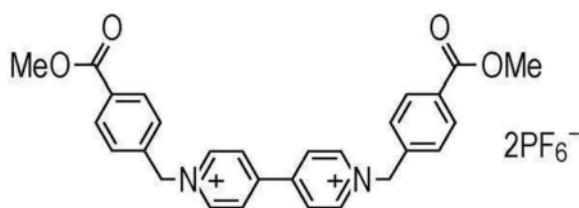
[0236] 对于实施例3中生产的EC器件,在0℃和80℃的环境温度下测量处于自由基着色状态的吸收光谱。将获得的吸收光谱在观察到在80℃下的吸收峰的623nm处归一化。图11示出了结果。在0℃和80℃下的吸收光谱的形状仅具有小的变化。也就是说,在不同温度下着色状态下的颜色变化是小的,这表明在该EC器件中不容易发生由于环境温度引起的颜色变化。

[0237] (比较例1)

[0238] 为了比较,除了使用比较化合物1代替实施例化合物A-7之外,以与实施例3中相同的方式生产EC器件。对于所生产的EC器件,在0℃和80℃的环境温度下测量处于自由基着色状态的吸收光谱。

[0239] [化学式17]

[0240]



[0241] 比较化合物1

[0242] 将获得的吸收光谱在观察到在80℃下的吸收峰的606nm处归一化。图12示出了结果。0℃和80℃下的吸收光谱的形状是显著不同的。也就是说,在不同环境温度下的着色状态的颜色变化是大的,这表明由于环境温度引起的颜色变化。

[0243] (实施例5)

[0244] [实施例化合物A-5的合成]

[0245] 通过以下方法合成实例化合物A-5。

[0246] [化学式18]



[0248] 将中间体14 (98mg, 0.5mmol)、1-溴庚烷 (268mg, 1.5mmol) 和10ml N,N-二甲基甲酰胺加入到反应容器中,并在氮气流中在100℃下搅拌8小时。反应完成后,过滤所得沉淀物,并用乙酸乙酯洗涤,以得到浅绿色粉末。将得到的浅绿色粉末溶解在水中。向其中滴加通过溶解800mg三氟甲磺酸钠所制备的水溶液,并在室温下搅拌3小时。过滤沉淀的晶体,依次用异丙醇和乙醚洗涤,得到270mg (收率:78%) 实施例化合物A-5。

[0249] 通过NMR测试确定这个化合物的结构。

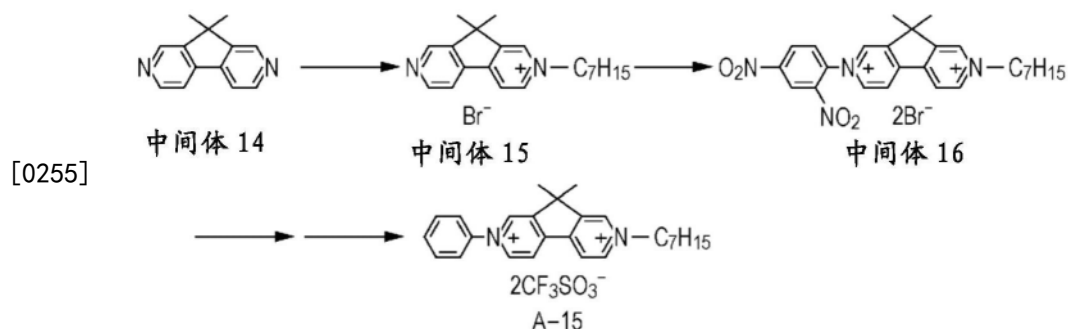
[0250] ^1H NMR (CD_3CN , 500MHz) σ (ppm) : 9.09 (s, 2H) , 8.85 (d, 2H) , 8.63 (d, 2H) , 4.62 (t, 4H) , 2.06 (m, 4H) , 1.75 (s, 6H) , 1.46-1.26 (m, 16H) , 0.90 (t, 6H)

[0251] (实施例6)

[0252] [实施例化合物A-15的合成]

[0253] 通过以下方法合成实施例化合物A-15。

[0254] [化学式19]



[0256] 将中间体14 (963mg, 4.91mmol)、1-溴庚烷 (895mg, 5mmol) 和10ml乙腈加入反应容器中,并在氮气流中在80℃下搅拌18小时。反应完成后,过滤所得沉淀物,用乙腈洗涤,然后进行柱纯化(洗脱液:二氯甲烷/甲醇=20/1),得到中间体15 (1.32g, 收率71%)。

[0257] 将中间体15 (1.32g, 3.54mmol)、2,4-二硝基溴苯 (1.30g, 5.26mmol) 和10ml 2-丙醇装入反应容器中,并在氮气流中在80℃下搅拌18小时。反应完成后,过滤所得沉淀物,并用2-丙醇洗涤,以得到中间体16 (1.56g, 收率72%)。

[0258] 将中间体16 (808g, 1.30mmol)、苯胺 (145mg, 1.56mmol) 和25ml乙醇加入反应容器

中,并在氮气流中在80℃下搅拌12小时。反应完成后,真空除去乙醇,然后向其中加入乙酸乙酯以引起沉淀。进行过滤,将所得晶体溶于水中。向其中滴加通过溶解1g三氟甲磺酸钠所制备的水溶液,并在室温下搅拌3小时。过滤沉淀的晶体,用异丙醇重结晶,以得到741g (收率:85%) 实施例化合物A-15。

[0259] 通过NMR测试确定这个化合物的结构。

[0260] ^1H NMR (DMSO, 500MHz) σ (ppm) : 10.01 (s, 1H) , 9.76 (s, 1H) , 9.63 (d, 1H) , 9.37 (d, 1H) , 9.15 (d, 1H) , 9.09 (d, 1H) , 7.99 (m, 2H) , 7.83 (m, 3H) , 4.70 (t, 2H) , 2.04 (m, 2H) , 1.78 (s, 6H) , 1.46-1.26 (m, 8H) , 0.87 (t, 3H)

[0261] (实施例7)

[0262] [实施例化合物A-15的特性评价]

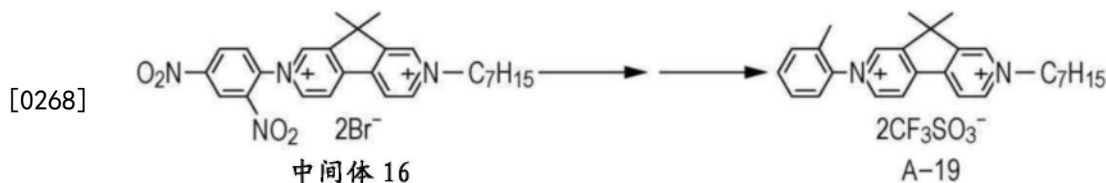
[0263] 除了使用实施例化合物A-15代替实施例3中的实施例化合物A-7之外,以与实施例3中相同的方式制造器件。当对该实施例中的器件施加3.0V的电压时,观察到源自实施例化合物A-15的还原种的吸收($\lambda_{\text{max}}=408\text{nm}, 621\text{nm}$),并且EC器件着色为紫色。当进一步施加-0.5V的电压时,EC器件褪色,这表明了着色状态和褪色状态之间的可逆变化。图13示出了着色光谱。

[0264] (实施例8)

[0265] [实施例化合物A-19的合成]

[0266] 通过以下方法合成实例化合物A-19。

[0267] [化学式20]



[0269] 将中间体16 (734g, 1.20mmol)、邻甲苯胺 (154mg, 1.44mmol) 和25ml乙醇加入反应容器中,并在氮气流中在80℃下搅拌12小时。反应完成后,真空除去乙醇,然后向其中加入乙酸乙酯以引起沉淀。进行过滤,将所得晶体溶于水中。向其中滴加通过溶解1g三氟甲磺酸钠所制备的水溶液,并在室温下搅拌3小时。过滤沉淀的晶体,用异丙醇重结晶,以得到667g (收率:83%) 实施例化合物A-19。

[0270] 通过NMR测试确定这个化合物的结构。

[0271] ^1H NMR (DMSO, 500MHz) σ (ppm) : 9.92 (s, 1H) , 9.78 (s, 1H) , 9.49 (d, 1H) , 9.38 (d, 1H) , 9.18 (d, 1H) , 9.10 (d, 1H) , 7.55-7.80 (m, 5H) , 4.72 (t, 2H) , 2.22 (s, 3H) , 2.04 (m, 2H) , 1.76 (s, 6H) , 1.46-1.26 (m, 8H) , 0.87 (t, 3H)

[0272] (实施例9)

[0273] [实施例化合物A-19的特性评价]

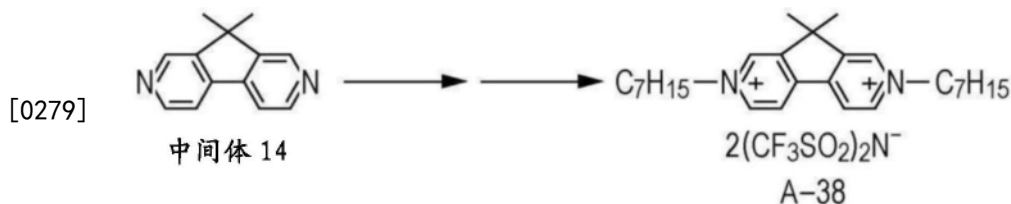
[0274] 除了使用实施例化合物A-19代替实施例3中的实施例化合物A-7之外,以与实施例3中相同的方式制造器件。当对该实施例中的器件施加3.0V的电压时,观察到源自实施例化合物A-19的还原种的吸收($\lambda_{\text{max}}=397\text{nm}, 617\text{nm}$),并且EC器件着色为紫色。当进一步施加-0.5V的电压时,EC器件褪色,这表明了着色状态和褪色状态之间的可逆变化。图14示出了着色光谱。

[0275] (实施例10)

[0276] [实施例化合物A-38的合成]

[0277] 通过以下方法合成实例化合物A-38。

[0278] [化学式21]



[0280] 将中间体14 (98mg, 0.5mmol)、1-溴庚烷 (268mg, 1.5mmol) 和10ml N,N-二甲基甲酰胺加入到反应容器中,并在氮气流中在100℃下搅拌8小时。反应完成后,过滤所得沉淀物,并用乙酸乙酯洗涤,以得到浅绿色粉末。将获得的浅绿色粉末溶解在水中。向其中滴加通过溶解1.5g双(三氟甲磺酰基)酰亚胺锂所制备的水溶液,并在室温下搅拌3小时。过滤沉淀的晶体,依次用异丙醇和乙醚洗涤,以得到382mg (收率:80%) 实施例化合物A-38。

[0281] 通过NMR测试确定这个化合物的结构。

[0282] ^1H NMR (CD_3CN , 500MHz) σ (ppm) : 9.09 (s, 2H) , 8.85 (d, 2H) , 8.63 (d, 2H) , 4.62 (t, 4H) , 2.06 (m, 4H) , 1.75 (s, 6H) , 1.46-1.26 (m, 16H) , 0.90 (t, 6H)

[0283] (实施例11)

[0284] [实施例化合物A-38的特性评价]

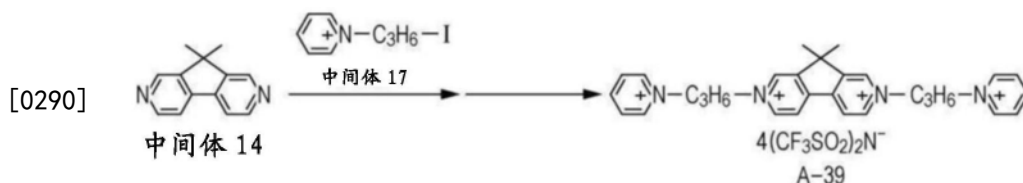
[0285] 除了使用实施例化合物A-38代替实施例3中的实施例化合物A-7之外,以与实施例3相同的方式制造器件。当对该实施例中的器件施加3.0V的电压时,观察到源自实施例化合物A-38的还原种的吸收 ($\lambda_{\text{max}}=394\text{nm}$, 621nm), 并且EC器件着色为紫色。当进一步施加-0.5V的电压时,EC器件褪色,这表明了着色状态和褪色状态之间的可逆变化。

[0286] (实施例12)

[0287] [实施例化合物A-39的合成]

[0288] 通过以下方法生产实施例化合物A-39。

[0289] [化学式22]



[0291] 将1,3-二碘丙烷 (1.84g, 4mmol) 和吡啶 (158mg, 2mmol) 加入到反应容器中,并在氮气流中在室温下搅拌12小时。反应完成后,过滤所得沉淀物,并用二异丙基醚洗涤,以得到446mg (收率:90%) 中间体17。

[0292] 将中间体14 (98mg, 0.5mmol)、中间体17 (372mg, 1.5mmol) 和10ml N,N-二甲基甲酰胺加入到反应容器中,并在氮气流中在100℃下搅拌8小时。反应完成后,将乙酸乙酯加入到反应溶液中。过滤所得沉淀物,并用乙酸乙酯洗涤,以得到粉末。将得到的粉末溶解在水中。向其中滴加通过溶解3g双(三氟甲磺酰基)酰亚胺锂所制备的水溶液,并在室温下搅拌3小时。过滤沉淀的晶体,并用乙醚洗涤,以得到631mg (收率:81%) 实施例化合物A-39。

[0293] 通过NMR测试确定这个化合物的结构。

[0294] ^1H NMR (DMSO, 500MHz) σ (ppm) : 9.48 (s, 2H) , 9.05 (d, 2H) , 8.84 (d, 4H) , 8.78 (d, 2H) , 8.39 (t, 2H) , 7.96 (t, 2H) , 4.58-4.48 (m, 8H) , 2.49 (m, 4H) , 1.46 (s, 6H)

[0295] (实施例13)

[0296] [实施例化合物A-39的温度特性评价]

[0297] 除了使用实施例化合物A-39代替实施例3中的实施例化合物A-7之外, 以与实施例3中相同的方式制造器件。当对该实施例中的器件施加3.0V的电压时, 观察到源自实施例化合物A-39的还原种的吸收 ($\lambda_{\text{max}} = 396\text{nm}, 622\text{nm}$), 并且EC器件着色为紫色。当进一步施加-0.5V的电压时, EC器件褪色, 这表明了着色状态和褪色状态之间的可逆变化。

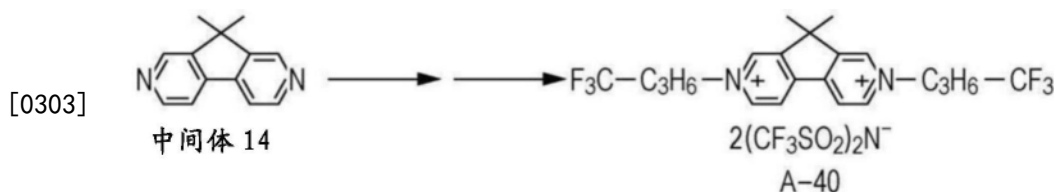
[0298] 对于该EC器件, 在0℃和80℃的环境温度下测量处于自由基着色状态的吸收光谱。将获得的吸收光谱在观察到在80℃下的吸收峰的622nm处归一化。图15示出了结果。在0℃和80℃下吸收光谱的形状仅具有小的变化。也就是说, 在不同温度下着色状态下的颜色变化是小的, 这表明在该EC器件中不容易发生由于环境温度引起的颜色变化。

[0299] (实施例14)

[0300] [实施例化合物A-40的合成]

[0301] 通过以下方法合成实例化合物A-40。

[0302] [化学式23]



[0304] 将中间体14 (294mg, 1.5mmol)、1,1,1-三氟-4-碘丁烷 (1.43g, 6mmol) 和10ml乙腈装入反应容器中, 并在氮气流中搅拌24小时, 同时在加热下回流。反应完成后, 将乙酸乙酯加入到反应溶液中。过滤所得沉淀物, 并用乙酸乙酯洗涤, 以得到粉末。将得到的粉末溶解在水中。向其中滴加通过溶解5g双(三氟甲磺酰基)酰亚胺锂所制备的水溶液, 并在室温下搅拌3小时。过滤沉淀的晶体, 依次用异丙醇和乙醚洗涤, 以得到930mg (收率: 63%) 实施例化合物A-40。

[0305] 通过NMR测试确定这个化合物的结构。

[0306] ^1H NMR (CD_3CN , 500MHz) σ (ppm) : 9.14 (s, 2H) , 8.89 (d, 2H) , 8.68 (d, 2H) , 4.71 (t, 4H) , 2.46-2.33 (m, 8H) , 1.78 (s, 6H)

[0307] (实施例15)

[0308] [实施例化合物A-40的特性评价]

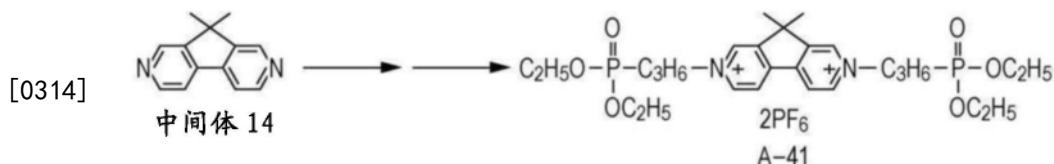
[0309] 除了使用实施例化合物A-40代替实施例3中的实施例化合物A-7之外, 以与实施例3中相同的方式制造器件。当对该实施例中的器件施加3.0V的电压时, 观察到源自实施例化合物A-40的还原种的吸收 ($\lambda_{\text{max}} = 395\text{nm}, 623\text{nm}$), 并且EC器件着色为紫色。当进一步施加-0.5V的电压时, EC器件褪色, 这表明了着色状态和褪色状态之间的可逆变化。

[0310] (实施例16)

[0311] [实施例化合物A-41的合成]

[0312] 通过以下方法合成实例化合物A-41。

[0313] [化学式24]



[0315] 将中间体14 (98mg, 0.5mmol)、(3-溴丙基) 膦酸二乙酯 (389mg, 1.5mmol) 和10ml N, N-二甲基甲酰胺加入反应容器中, 并在氮气流中在100℃下搅拌8小时。反应完成后, 将乙酸乙酯加入到反应溶液中。过滤所得沉淀物, 用乙酸乙酯洗涤, 以得到粉末。将得到的粉末溶解在水中。向其中滴加通过溶解1g六氟磷酸钾所制备的水溶液, 并在室温下搅拌3小时。过滤沉淀的晶体, 依次用异丙醇和乙醚洗涤, 以得到317mg (收率: 75%) 实施例化合物A-41。

[0316] 通过NMR测试确定这个化合物的结构。

[0317] ¹H NMR (CD₃CN, 500MHz) σ (ppm) : 9.14 (s, 2H) , 8.89 (d, 2H) , 8.65 (d, 2H) , 4.73 (t, 4H) , 4.06 (m, 8H) , 2.33 (m, 4H) , 1.90-1.78 (m, 4H) , 1.75 (s, 6H) , 1.29 (m, 12H)

[0318] (实施例17)

[0319] 在该实施例中, 将描述互补EC器件1的实施例, 该互补EC器件使用用作阴极材料并由通式 (2) 表示的有机化合物和阳极材料。

[0320] 该实施例中的EC器件1具有与图1所示相同的结构。将通过在由玻璃制成的基板2和6的各表面上形成由ITO制成的电极3和5而获得的两个ITO基板彼此结合, 它们之间设置有50μm间隔物4。EC层7设置在由基板2和6以及间隔物4限定的间隙中。

[0321] EC层7具有互补溶液结构, 该互补溶液结构包括用作阳极EC材料的5, 10-二甲基-5, 10-二氢吩嗪 (下文称为DMDHP) 和用作阴极EC材料的一种联吡啶衍生物。在此, 从单一材料的温度特性评价已经证实, DMDHP的吸收光谱的形状基本上不随环境温度而变化。

[0322] 在该实施例中, 使用实施例化合物A-7作为联吡啶衍生物, 并将一种阳极EC材料与一种阴极EC材料组合。将通过将DMDHP和实施例化合物A-7溶解在碳酸亚丙酯溶剂中所制备的溶液注入EC器件1。由于用作紫罗碱衍生物的实施例化合物A-7具有PF₆⁻作为抗衡离子, 因此不添加另一种材料作为电解质。DMDHP和联吡啶衍生物各自的浓度为100mM。

[0323] 在0℃、25℃、50℃和80℃的每个环境温度下, 驱动所生产的EC器件, 以使其状态从褪色状态改变为着色状态, 并且测量着色状态的吸收光谱。驱动电压为0.6V, 施加占空比为100%的直流电压。在驱动后5秒测量吸收光谱, 并将褪色状态处理为零基线。

[0324] 在EC器件1的评估中, 使用由Solartron制造的恒电位仪 (CellTest 1470E) 来施加驱动电压, 并且使用由Ocean Optics, Inc. 制造的分光仪 (USB2000-UV-VIS) 来测量光谱。以1扫描/秒来测量电压施加下EC材料的吸光度变化。将测量样品、电线和光纤电缆引入由Horiba Espec制造的环境测试室中。在0℃至80℃的受控温度范围内测量电学特性和吸收光谱。

[0325] 图3 (a) 示出了通过相对于联吡啶衍生物的自由基吸收峰, 对在每个环境温度下着色状态的吸收光谱归一化而获得的光谱。具体地, 图3 (a) 示出了与使用实施例化合物A-7作为联吡啶衍生物的EC器件1相关的光谱, 该光谱是通过相对于625nm波长处的吸收峰、对每个环境温度下着色状态的吸收光谱归一化而获得的。

[0326] 从图3 (a) 可以清楚地看出, 在使用实施例化合物A-7的EC器件1的情况下, 光谱在

每个环境温度下具有基本相同的形状。这些结果表明,实施例化合物A-7的单体和缔合物的比例不易随环境温度而变化。在图3(a)中,460nm处的吸收源自DMDHP,397nm处的吸收源自实施例化合物A-7的单体的 $n-\pi^*$ 跃迁,且625nm处的吸收源自化合物1的单体的 $\pi-\pi^*$ 跃迁。在含有实施例化合物A-7的EC器件1中,发现即使环境温度从0℃变至80℃,吸收强度比也不会显著变化。

[0327] 图7示出了关于含有实施例化合物A-7的EC器件1的吸光度比(f_2/f_1)。具体地,图7示出了通过将关于本实施例中的EC器件的光谱(f_2)除以的光谱(f_1)而获得的光谱,其中光谱(f_2)是通过对80℃的环境温度下每种化合物的吸收光谱进行归一化而获得,光谱(f_1)是通过对0℃的环境温度下每种化合物的吸收光谱进行归一化而获得。在图7中,与含有实施例化合物A-7的该实施例中的EC器件1相关的结果用实线表示。

[0328] 用于可见光区域的典型光学过滤器的有用波长范围是450nm至650nm。在图7中,该波长范围内的任意波长 m 处的比例 f_2/f_1 是光谱 f_2 中的波长 m 处的吸光度 $f_2(m)$ 与光谱 f_1 中波长 m 处的吸光度 $f_1(m)$ 的比(吸光度比) $f_2(m)/f_1(m)$ 。

[0329] 使用实施例化合物A-7的EC器件1在450nm至650nm波长范围内的任何波长处具有大于0.8且小于1.2的吸光度比 $f_2(m)/f_1(m)$,其满足式(1)。此外,使用实施例化合物A-7的EC器件1满足式(2)。含有满足式(1)的联吡啶衍生物的EC器件1仅具有由于环境温度引起的小的吸收光谱的变化。当使用满足式(1)的联吡啶衍生物作为EC材料时,可以减少由于环境温度的变化引起的EC器件的吸收光谱形状的变化。

[0330] 如上所述,根据该实施例中的EC器件1,与相关技术相比,可以减少由于驱动EC器件的环境温度变化所引起的EC器件吸收光谱的变化。也就是说,可以提供其温度依赖性低的EC器件。

[0331] (实施例18)

[0332] 在该实施例中,将描述使用由通式(2)表示的有机化合物的EC器件1的温度特性。具体地,在该实施例中,将使用实施例化合物B-1的EC器件和使用实施例化合物C-2的EC器件中的每一个的温度特性描述为使用由通式(2)表示的有机化合物的EC器件1的温度特性。

[0333] 在该实施例中的EC器件中,使用DMDHP作为阳极EC材料,使用实施例化合物B-1或实施例化合物C-2作为阴极材料。将DMDHP和每种联吡啶衍生物溶解在碳酸亚丙酯溶剂中,以具有100mM的浓度。除了用作阴极材料的联吡啶衍生物是实施例化合物B-1或C-2之外,通过与实施例17中的EC器件相同的方法来生产该实施例中的EC器件。

[0334] 对于该实施例中的EC器件,通过与实施例17中相同的方法在不同的环境温度下测量吸收光谱。

[0335] 图6示出了通过相对于联吡啶衍生物的自由基吸收峰,对在每个环境温度下驱动该实施例中的每个EC器件所获得的吸收光谱进行归一化而获得的光谱。图6(a)示出了与使用DMDHP和实施例化合物B-1的EC器件相关的光谱,该光谱相对于732nm波长处的自由基吸收峰归一化。图6(b)示出了与使用DMDHP和实施例化合物C-2的EC器件相关的光谱,该光谱相对于582nm波长处的自由基吸收峰归一化。

[0336] 从图6可以清楚地看到,在使用实施例化合物B-1或实施例化合物C-2的EC器件中,即使环境温度变化,吸收光谱的形状也不会显著变化。这些结果表明,如实施例17中,即使环境温度发生变化,实施例化合物B-1和实施例化合物C-2的单体和缔合物的比例也仅有小

的变化。换句话说,在每个实施例化合物B-1和C-2中,即使环境温度变化,也不容易形成缔合物,并且容易保持单体的形式。

[0337] 图7示出了关于包含实施例化合物B-1和C-2和实施例17中的实施例化合物A-7中的任一个的EC器件的吸光度比 (f_2/f_1)。具体地,图7示出了关于该实施例中的每个EC器件通过将光谱 (f_2) 除以光谱 (f_1) 而获得的光谱,其中光谱 (f_2) 是通过对80℃环境温度下每种化合物的吸收光谱归一化而获得的,光谱 (f_1) 是通过对0℃环境温度下每种化合物的吸收光谱归一化而获得的。

[0338] 在450nm至650nm的波长范围内的任何波长 m 处,每个EC器件具有大于0.8且小于1.2的吸光度比 $f_2(m)/f_1(m)$,其满足式(1)。每个EC器件也满足式(2)。当将满足式(1)的联吡啶衍生物用于EC器件时,可以减少由于环境温度的变化引起的EC器件的吸收光谱的形状的变化。

[0339] 根据该实施例中的EC器件,与相关技术相比,可以减少由于驱动EC器件的环境温度的变化所引起的EC器件吸收光谱的变化。也就是说,可以提供其温度依赖性低的EC器件。

[0340] 如该实施例中所述,具有由通式(2)表示的结构的联吡啶衍生物仅具有由于环境温度引起的小的吸收光谱的变化,因此适用于有机EC器件。

[0341] (实施例19)

[0342] 在该实施例中,将描述使用由通式(5)表示的有机化合物的EC器件1的温度特性。具体地,在该实施例中,将使用实施例化合物D-1的EC器件的温度特性描述为使用由通式(5)表示的有机化合物的EC器件1的温度特性。

[0343] 在该实施例的EC器件中,使用DMDHP作为阳极EC材料,使用实施例化合物D-1作为阴极材料。将DMDHP和联吡啶衍生物溶解在碳酸亚丙酯溶剂中,以具有100mM的浓度。除了用作阴极材料的联吡啶衍生物是实施例化合物D-1之外,通过与实施例17中的EC器件相同的方法来生产该实施例中的EC器件。

[0344] 对于该实施例中的EC器件,通过与实施例中相同的方法在不同的环境温度下测量吸收光谱。

[0345] 图9示出了关于使用实施例化合物D-1的EC器件的吸光度比 (f_2/f_1)。具体地,图9示出了关于该实施例中的EC器件将光谱 (f_2) 除以光谱 (f_1) 而获得的光谱,其中光谱 (f_2) 是通过对80℃环境温度下的吸收光谱归一化而获得的,光谱 (f_1) 是通过对0℃环境温度下的吸收光谱归一化而获得的。

[0346] 从图9中可以清楚地看出,在450nm至650nm波长范围内的任何波长 m 处,该实施例中的EC器件的吸光度比 $f_2(m)/f_1(m)$ 大于0.8且小于1.2,其满足式(1)和式(2)。当将满足式(1)的联吡啶衍生物用于EC层时,可以减少由于环境温度的变化引起的EC器件的吸收光谱形状的变化。

[0347] 根据该实施例中的EC器件,与相关技术相比,可以减少由于驱动EC器件的环境温度变化所引起的EC器件吸收光谱的变化。也就是说,可以提供其温度依赖性低的EC器件。

[0348] 如该实施例中所述,具有由通式(5)表示的结构的联吡啶衍生物仅具有由于环境温度引起的小的吸收光谱的变化,因此适用于有机EC器件。

[0349] (比较例2)

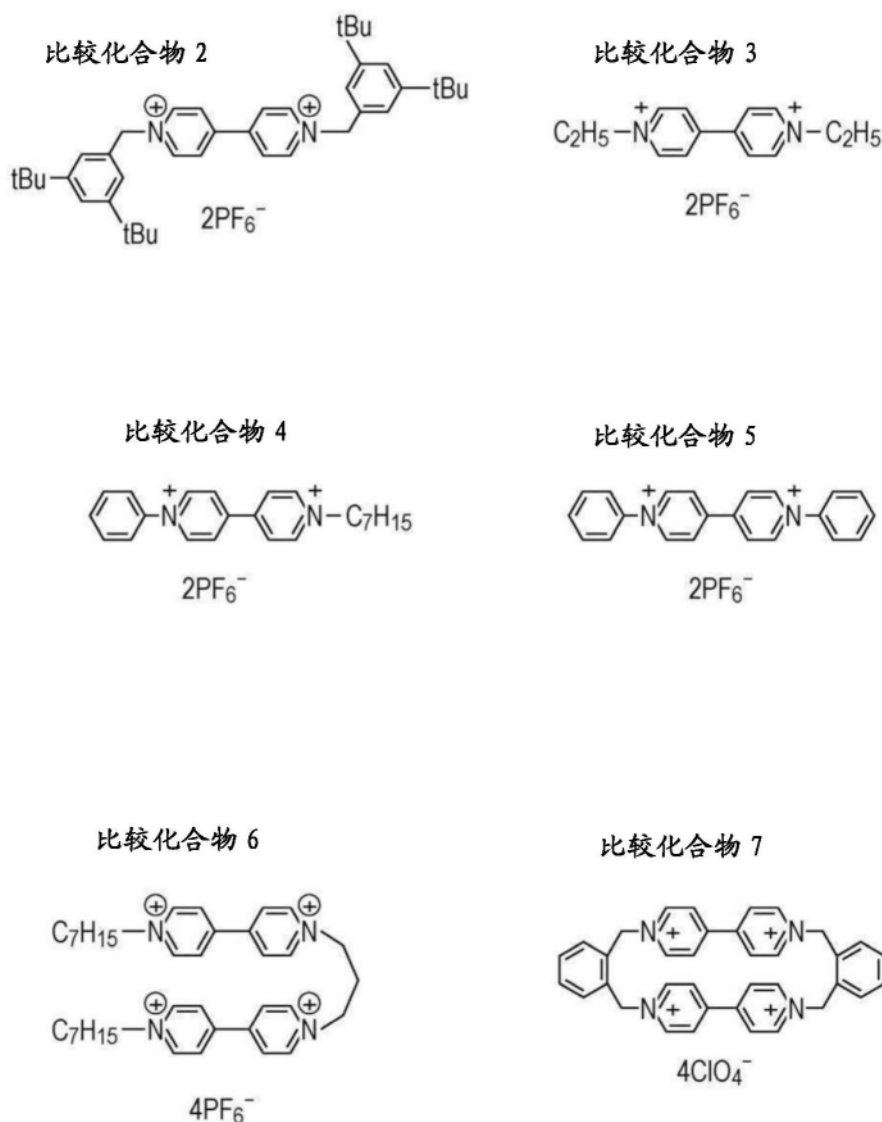
[0350] 在比较例2中,将描述使用不由通式(1)至(5)表示的比较化合物2至7作为EC材料

的EC器件。

[0351] 比较化合物6和7各自具有其中联吡啶衍生物通过取代基彼此键合的结构。比较化合物7具有由两个联吡啶衍生物构成的环结构。这种具有相互键合的联吡啶衍生物的化合物非常容易引起缔合,且即使在室温下,缔合物的吸光度也高于单体的吸光度。在这种材料中,随着温度升高,缔合物的吸光度趋于降低,且单体的吸光度趋于增加。这被认为是因为通过热分子振动损失了缔合状态。

[0352] 通过使用与实施例17中相同的结构和方法,使用比较化合物2至7来生产EC器件。除了比较化合物2至7用作联吡啶衍生物之外,使用比较化合物2至7的EC器件与实施例17至19中的EC器件1相同。

[0353] [化学式25]



[0354]

[0355] 图3(b)示出了通过相对于联吡啶衍生物的自由基吸收峰、对每个环境温度下着色状态的使用比较化合物2的EC器件的吸收光谱进行归一化所获得的光谱。具体地,图3(b)示出了与使用比较化合物2作为联吡啶衍生物的EC器件相关的光谱,该光谱是通过相对于606nm的波长处的吸收峰、对每个环境温度下着色状态的吸收光谱归一化而获得的。

[0356] 从图3(a)可以清楚地看出,在使用实施例化合物A-7的EC器件1的情况下,光谱在

每个环境温度下具有基本相同的形状。相反,从图3(b)可以清楚地看出,在使用比较化合物2的EC器件的情况下,吸收光谱在每个温度下具有不同的形状。这些结果表明,比较化合物2的单体和缔合物的比例随环境温度显著变化。

[0357] 比较化合物2的单体的吸收峰出现在399nm和606nm波长处,并且其它吸收峰出现在370nm和560nm的更短波长处。这些峰是由于比较化合物2的缔合物的形成而产生的。在电子状态方面,缔合物形式通常比单体形式更稳定,因此吸收波长迁移到更短波长(高能量)。也就是说,可以相信,单体的吸收波长399nm迁移到缔合物的吸收波长370nm,并且单体的吸收波长606nm迁移到缔合物的吸收波长560nm。

[0358] 图8示出了关于使用比较化合物2-7的EC器件通过将光谱(f2)除以光谱(f1)而获得值(f2/f1),其中光谱(f2)是通过对80℃环境温度下的吸收光谱归一化而获得的,光谱(f1)是通过对0℃环境温度下的吸收光谱归一化而获得的。

[0359] 在对于可见光区域中的典型光学过滤器而言有用的450nm至650nm波长范围内的任何波长m处,光谱f2中的吸光度f2(m)与光谱f1中的吸光度f1(m)的吸光度比例不满足式(1)。在图8中,甚至具有最小吸光度比的比较化合物在450nm至650nm的波长范围内也具有 $0.5 < f2(m)/f1(m) < 1.5$ 的相关表达式。

[0360] 如上所述,使用比较化合物2至7作为联吡啶衍生物的EC器件具有由于环境温度变化引起的大的吸收光谱的变化,并且不适合作为其温度依赖性低的EC器件。

[0361] 从与实施例17至19的比较可以清楚地看出,由环境温度引起的单体和缔合物的比例变化取决于联吡啶衍生物的结构。如上所述,作为本发明人进行的研究的结果,由通式(1)至(5)表示的有机化合物仅具有由于环境温度引起的单体和缔合物的存在比例中的小的变化,因此可以提供用于其温度依赖性低的EC器件。

[0362] 本发明不限于上述实施方案,并且在不脱离本发明的精神和范围的情况下可以进行各种改变和修改。因此,附上以下权利要求以公开本发明的范围。

[0363] 本申请要求于2016年3月10日提交的日本专利申请号2016-047058、于2016年3月10日提交的日本专利申请号2016-047059和于2017年2月20日提交的日本专利申请号2017-029313的权益,其全部通过引用结合于此。

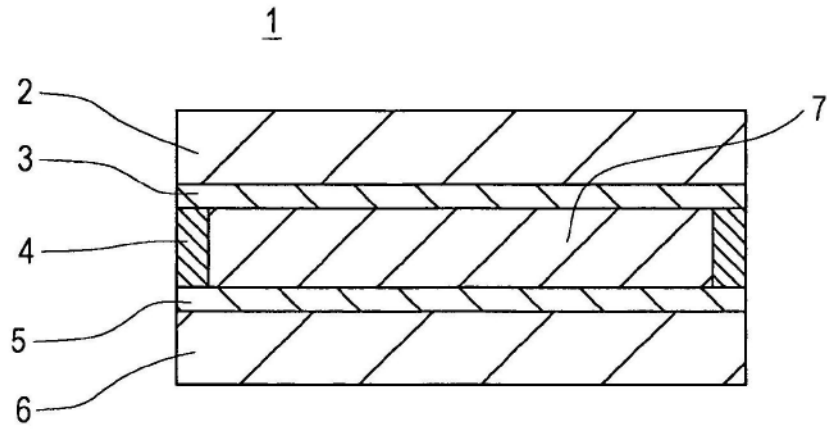


图1

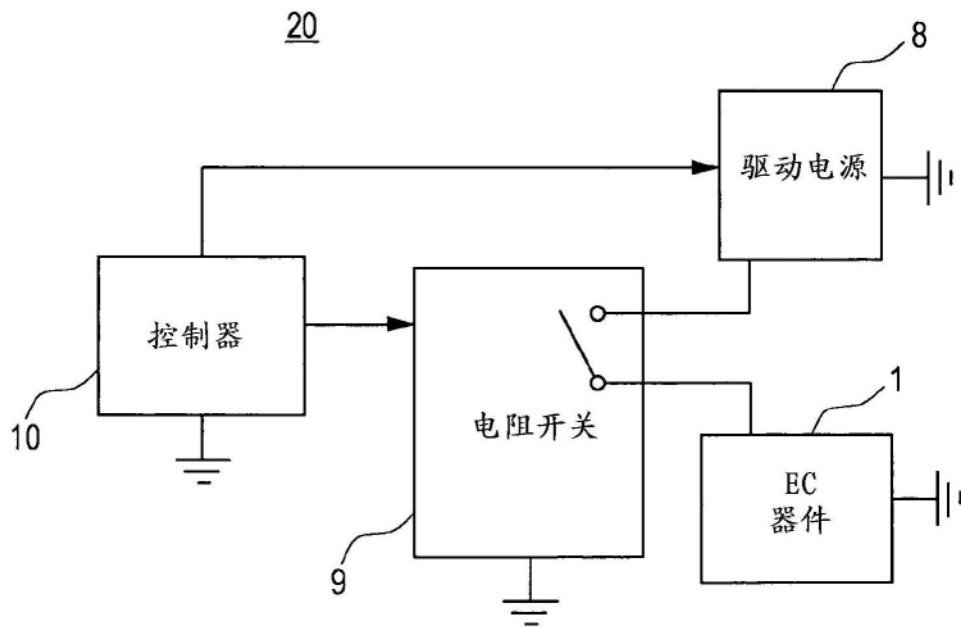
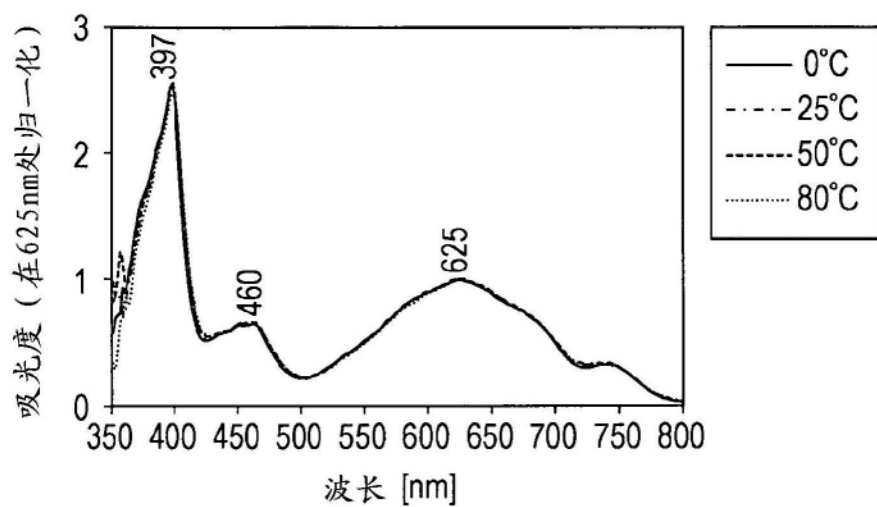


图2

(a)



(b)

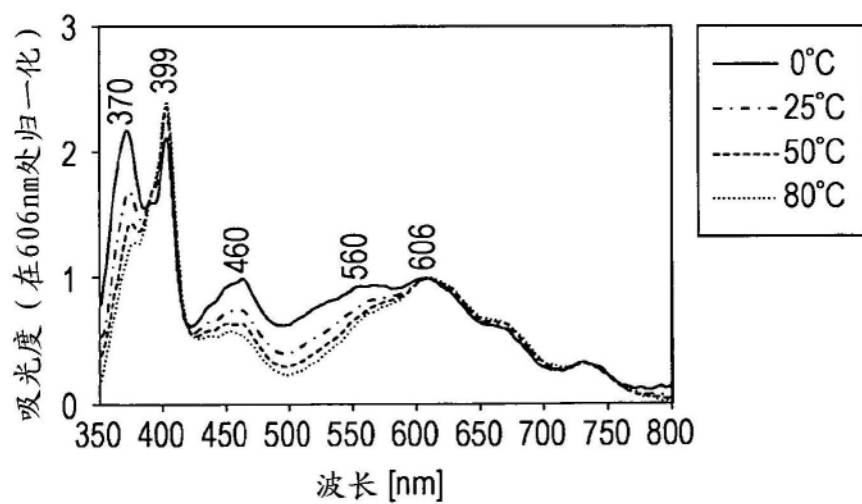


图3

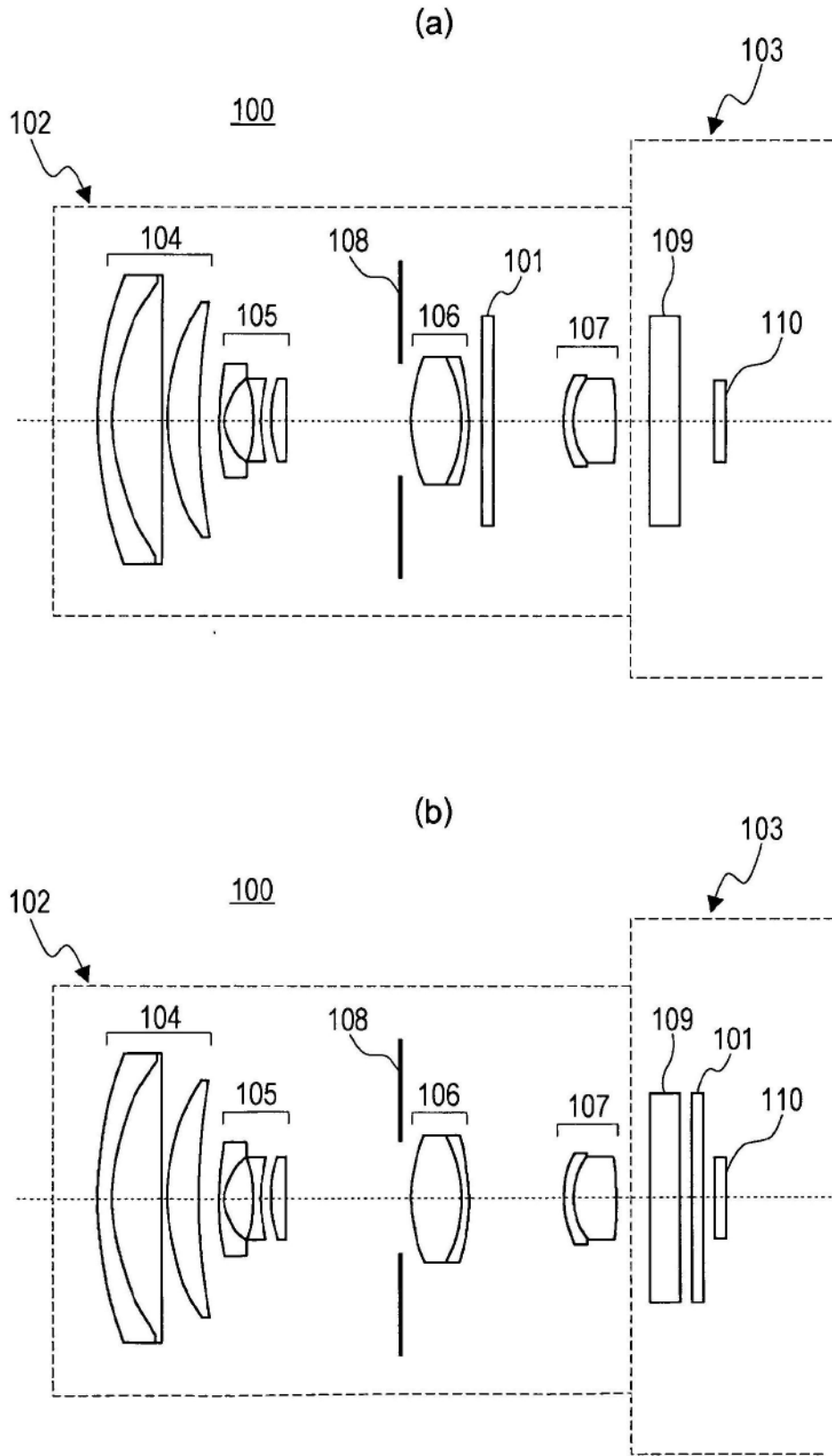


图4

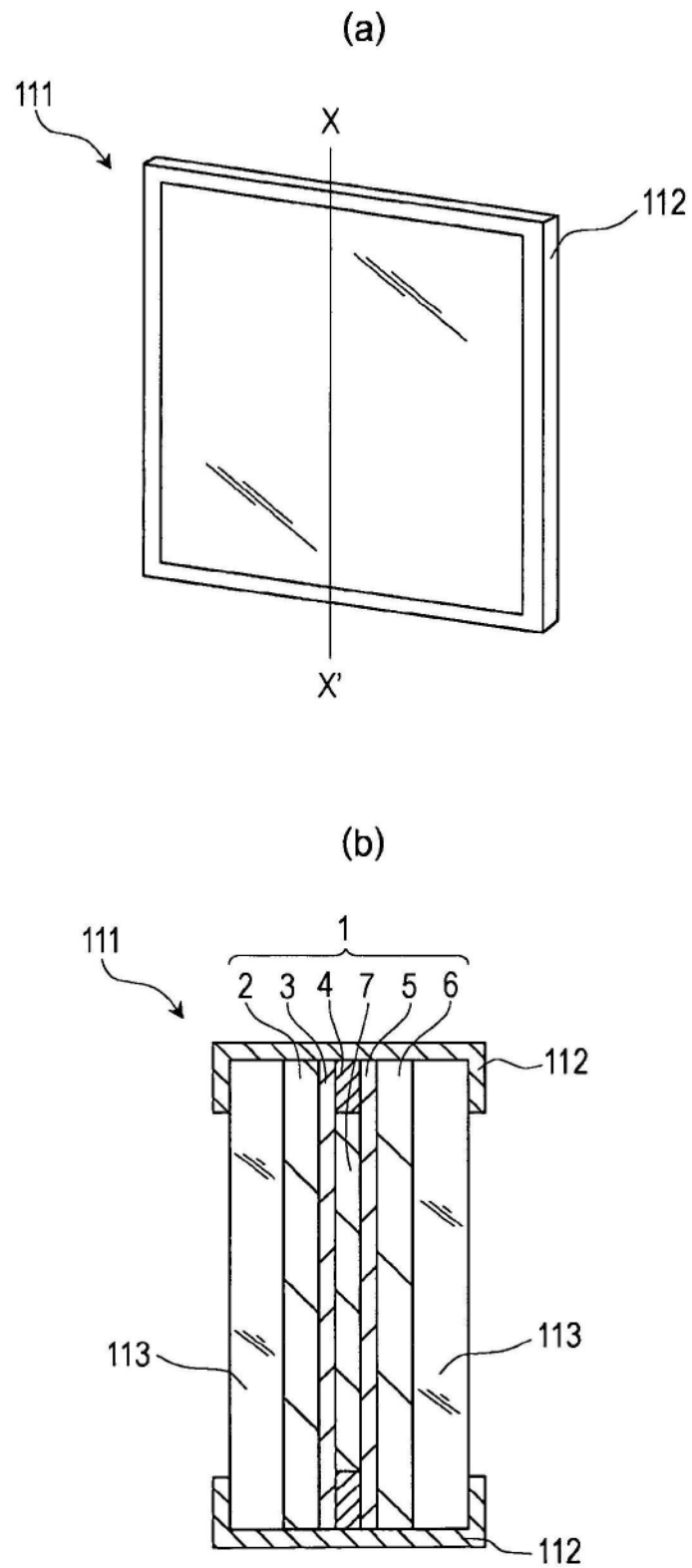


图5

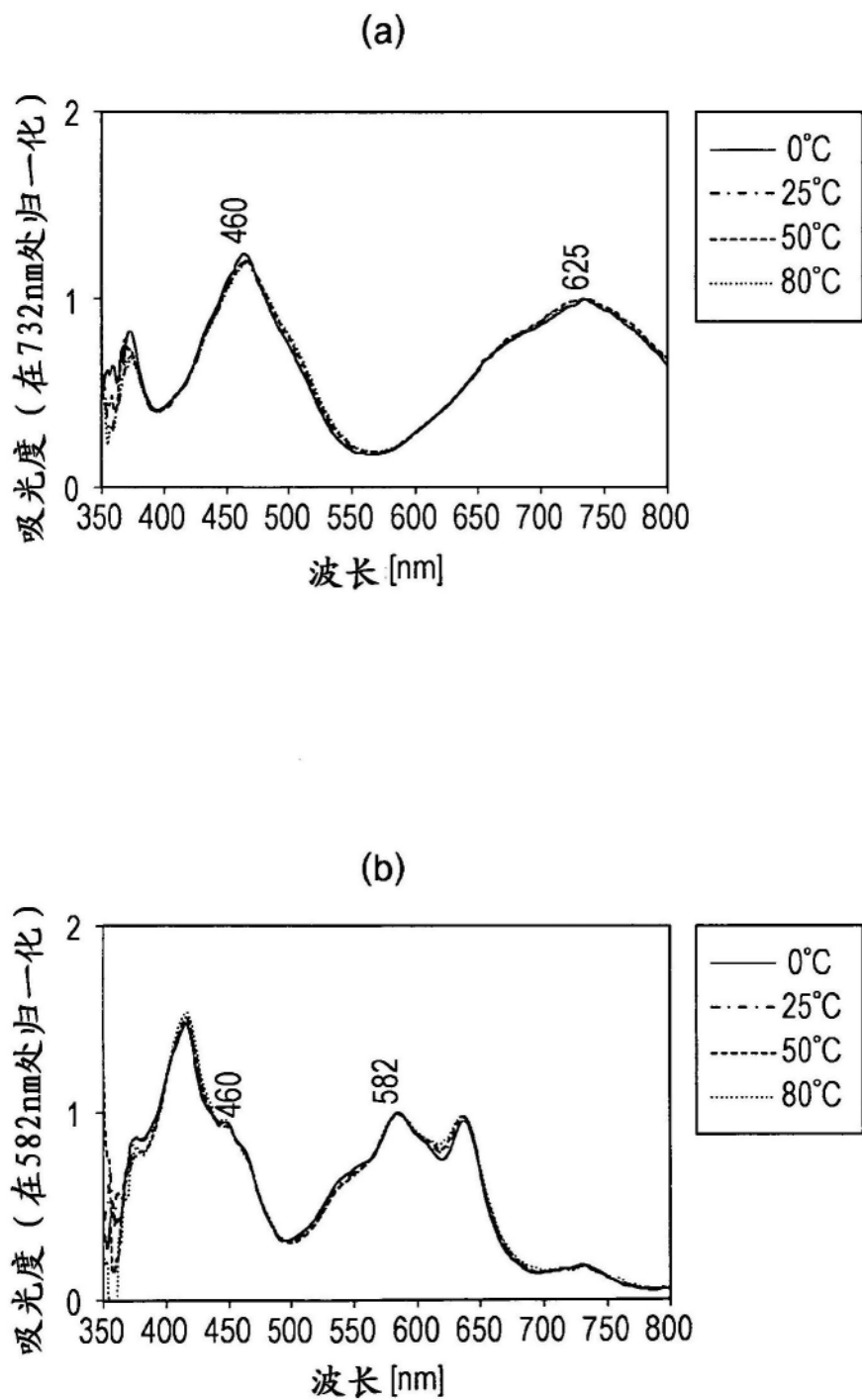


图6

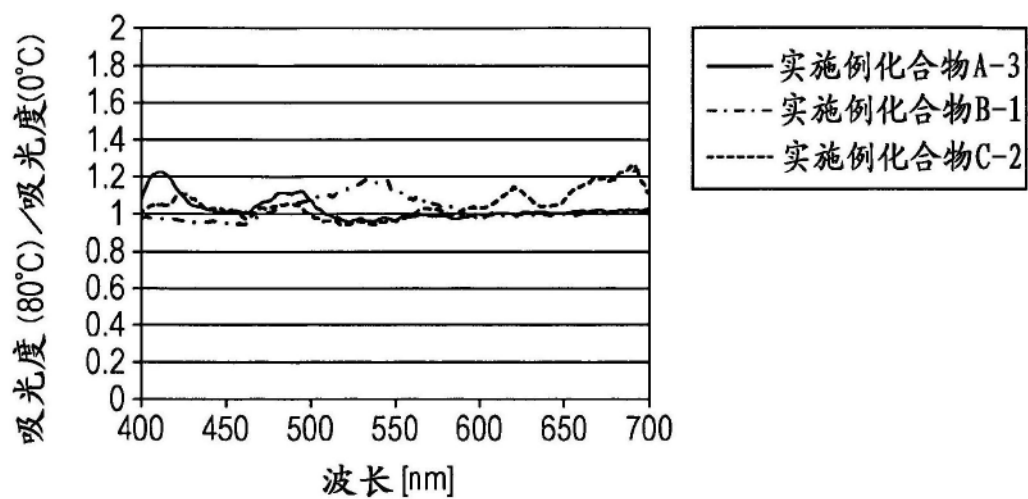


图7

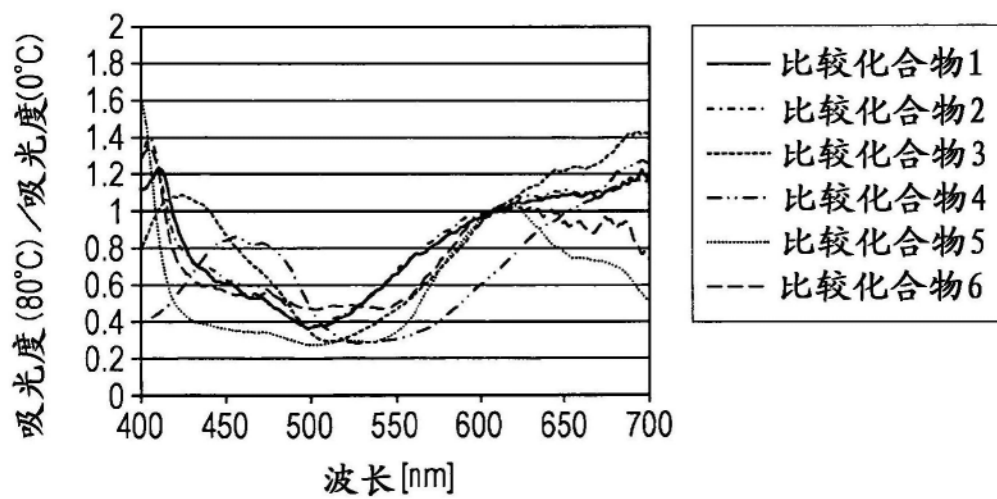


图8

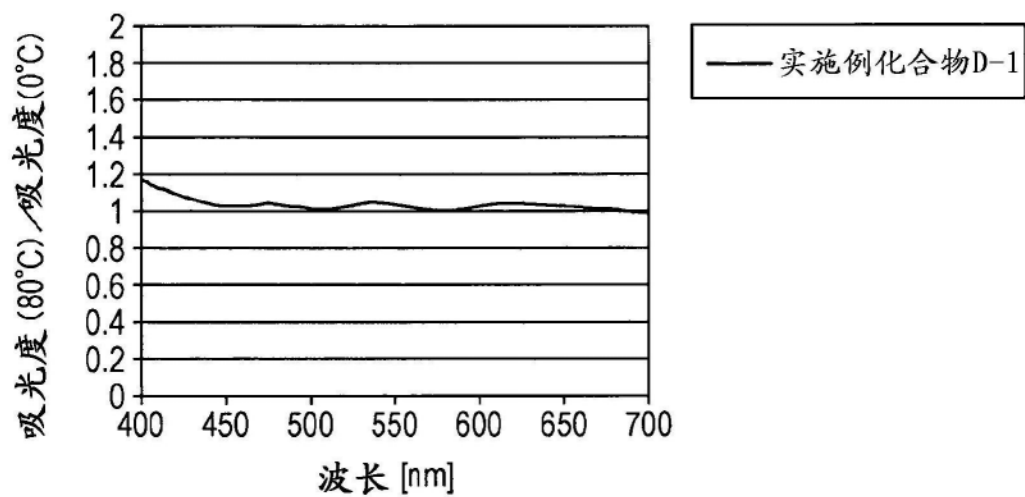


图9

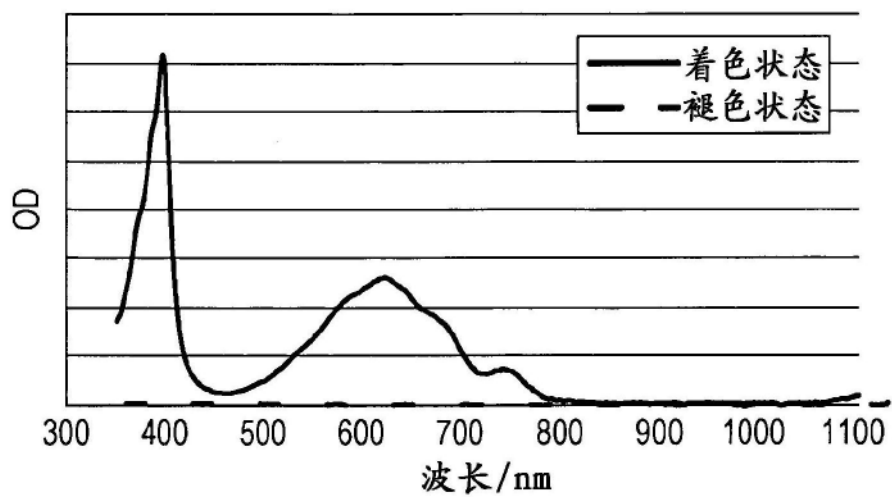


图10

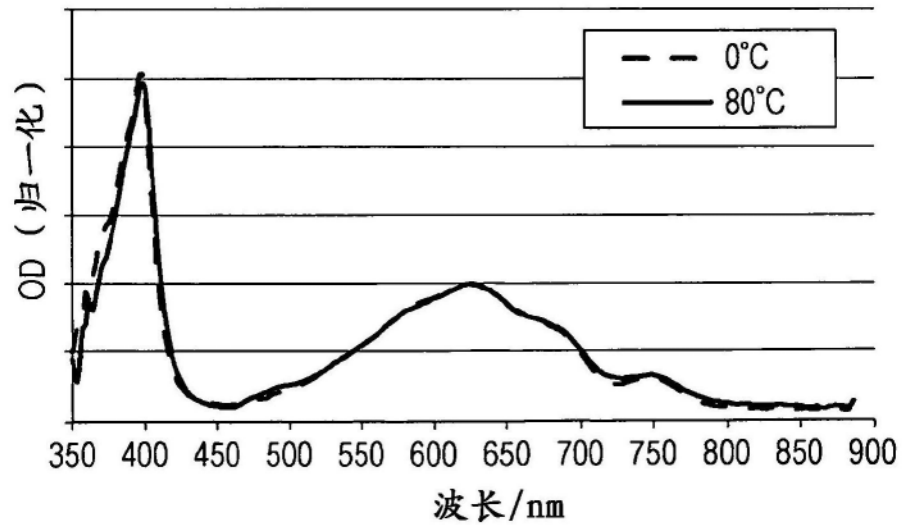


图11

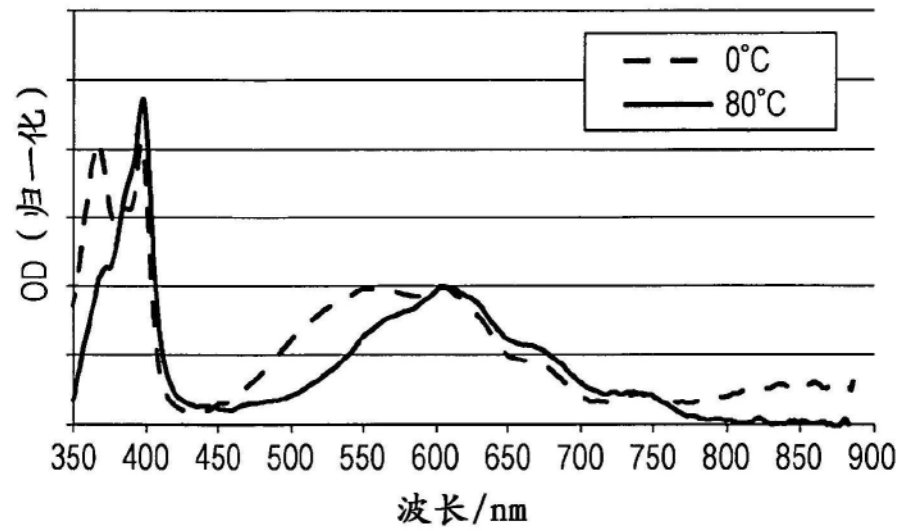


图12

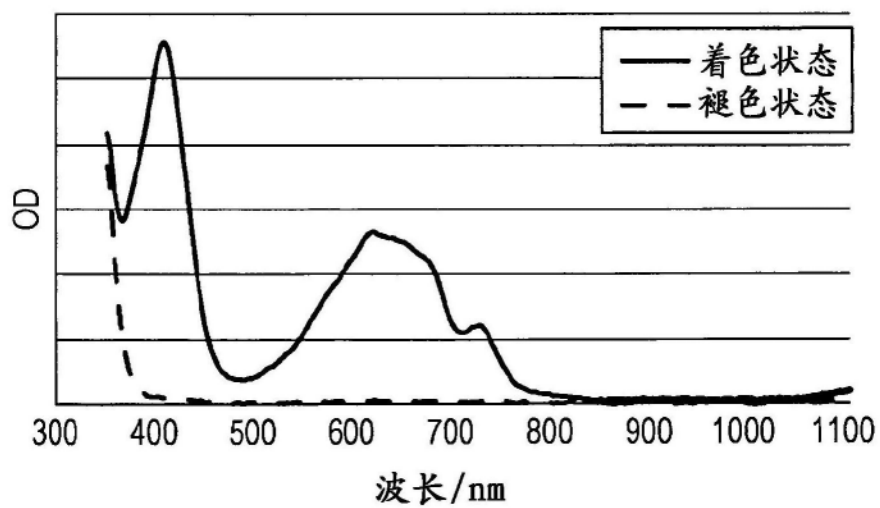


图13

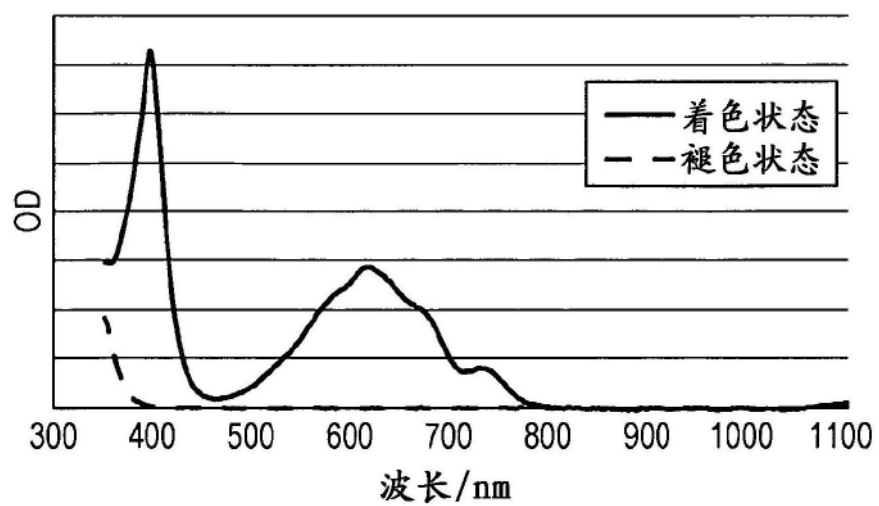


图14

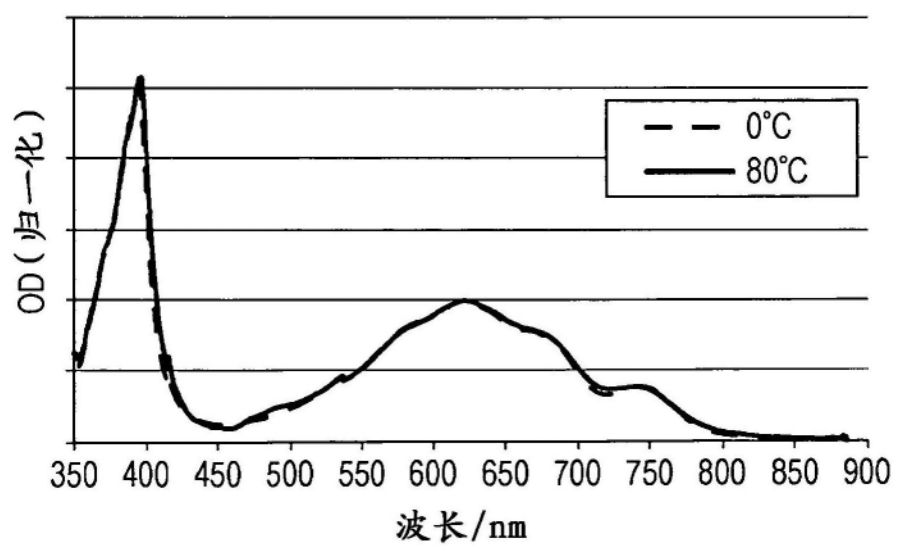


图15