

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 200480002210.9

[51] Int. Cl.

C09K 9/02 (2006.01)

G02F 1/15 (2006.01)

C07D 213/22 (2006.01)

C07D 401/14 (2006.01)

[43] 公开日 2006年2月22日

[11] 公开号 CN 1738884A

[22] 申请日 2004.1.30

[21] 申请号 200480002210.9

[30] 优先权

[32] 2003.1.31 [33] EP [31] 03394012.3

[86] 国际申请 PCT/IE2004/000015 2004.1.30

[87] 国际公布 WO2004/067673 英 2004.8.12

[85] 进入国家阶段日期 2005.7.14

[71] 申请人 内拉有限公司

地址 爱尔兰都柏林

[72] 发明人 戴维·科尔 S·N·拉奥

尼尔·斯托比 马克·金塞拉

[74] 专利代理机构 北京市柳沈律师事务所

代理人 张平元 赵仁临

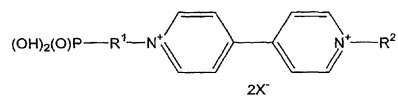
权利要求书 5 页 说明书 18 页

[54] 发明名称

电致变色化合物

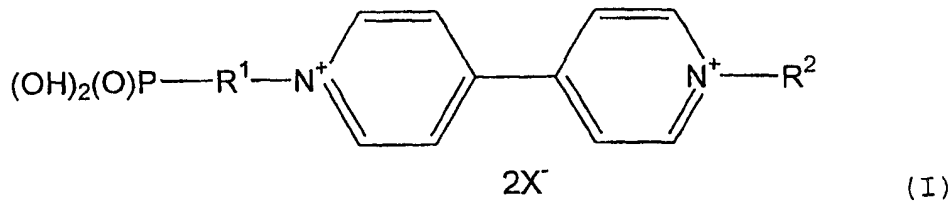
[57] 摘要

本发明涉及通式 I 的电致变色化合物。这些化合物可以用在电致变色装置中，特别是用在包括纳米结构膜的电致变色装置中。



(I)

1. 一种通式 I 的化合物:



5

式中

R^1 为 $-(CH_2)_m-$, 其中 m 为 0 或 1~10 的整数; 或者具有至多 14 个碳原子的芳基或杂芳基; 或者支链烷基或链烯基, 或环烷基, 其均具有至多 10 个碳原子;

芳基, 杂芳基, 支链烷基, 支链烯基或环烷基基团任选通过 $-(CH_2)_n-$ 连接键连接到 $-P(O)(OH)_2$ 基团上, 式中 n 为 0 或 1~10 的整数;

所述芳基、杂芳基、支链烷基、支链烯基或环烷基基团也可以任选地被一个或多个相同或不同的下列取代基取代: 低级烷基, 低级链烯基, 苯基-低级烷基, 二苯基-低级烷基, 苯基, 苯氧基, 低级烷酰氧基, 卤素, 氨基, 氰基, 硝基, 低级烷基氨基, 二低级烷基氨基, 苯氨基, 低级烷酰氨基, 苯甲酰氨基, 低级烷基磺酰氨基, 苯磺酰氨基, 低级烷酰基, 苯甲酰基, 羧基, 低级烷氧基羰基, 氨基甲酰基, N-低级烷基氨基甲酰基, N,N-二低级烷基氨基甲酰基, 脲基, N-低级烷基脲基, 低级烷基磺酰基, 苯基磺酰基, 被羟基、低级烷氧基、氨基、低级烷基氨基、二低级烷基氨基、卤素、羧基或低级烷氧基羰基取代的低级烷基, 被羟基、低级烷氧基、氨基、低级烷基氨基、二低级烷基氨基、卤素、羧基或低级烷氧基羰基取代的低级烷氧基, C_3 ~ C_7 烷氧基, 和/或二价的亚甲二氧基; 其中单独提及的或于组合基团(如苯甲酰基, 苯氨基等)中的所有苯基均可被低级烷基、低级烷氧基、卤素、羟基和/或硝基取代或未取代;

R^2 为 R^3R^4 , 这里

R^3 为 $-(CH_2)_p-$, 式中 p 为 0 或 1~10 的整数; 及

R^4 为 $-P(O)(OH)_2$; 或者具有至多 14 个碳原子的芳基或杂芳基; 或者支

链烷基或链烯基，或环烷基，其均具有至多 10 个碳原子，其中所述芳基、杂芳基、支链烷基、支链烯基或环烷基基团均可被一个或多个在 R^1 的定义中给出的取代基取代或未取代；及

X^- 为电荷平衡离子；

- 5 条件是，当 R^2 为 $-(CH_2)_2-P(O)(OH)_2$ 时， R^1 不能为 $-(CH_2)_m-$ ，式中 m 为 2 或 3；当 R^2 为苯基时， R^1 不能为 $-(CH_2)_m-$ ，式中 m 为 2。

2. 根据权利要求 1 的化合物，其中

R^1 为 $-(CH_2)_m-$ ，式中 m 为 1、2 或 3；或苯基，其通过苯环对位的 $-(CH_2)_n-$ 连接到 $-P(O)(OH)_2$ 基团上，这里 n 为 1 或 2；

- 10 R^2 为 R^3R^4 ，式中 R^3 为 $-(CH_2)_p-$ ， p 为 0、1、2 或 3， R^4 为未取代的苯基或萘基，或者被 C_{1-4} 烷基、卤素、氰基、硝基、苯氧基或苯甲酰基一取代、二取代或三取代的苯基或萘基；

X^- 为 Cl^- ， Br^- ， ClO_4^- ， PF_6^- ， BF_4^- ， $C_2F_6NO_4S_2^-$ 或 $CF_3SO_3^-$ ，特别是 Cl^- 或 PF_6^- 。

- 15 3. 根据权利要求 1 的化合物，其中

R^1 为苯基，其通过苯环对位的 $-(CH_2)_n-$ 连接到 $-P(O)(OH)_2$ 基团上，这里 n 为 1 或 2；

R^2 为 R^3R^4 ，式中 R^3 为 $-(CH_2)_p-$ ， p 为 0、1、2 或 3， R^4 为 $-P(O)(OH)_2$ ；
及

- 20 X^- 为 Cl^- ， Br^- ， ClO_4^- ， PF_6^- ， BF_4^- ， $C_2F_6NO_4S_2^-$ 或 $CF_3SO_3^-$ ，特别是 Cl^- 或 PF_6^- 。

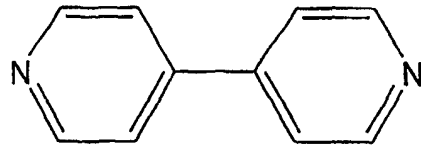
4. 根据权利要求 1 的化合物，该化合物选自：

- (1) 1-膦酰基乙基-1'-(3-丙基苯基)-4,4'-联吡啶鎓二氯化物；
 (2) 1-膦酰基乙基-1'-(3-丙基苯基)-4,4'-联吡啶鎓双六氟磷酸盐；
 25 (3) 1-膦酰基乙基-1'-(2,4,6-三甲基苯基)-4,4'-联吡啶鎓二氯化物；
 (4) 1-膦酰基乙基-1'-(2,4,6-三甲基苯基)-4,4'-联吡啶鎓双六氟磷酸盐；
 (5) 1-膦酰基乙基-1'-(萘基)-4,4'-联吡啶鎓二氯化物；
 (6) 1-膦酰基乙基-1'-(4-氰基萘基)-4,4'-联吡啶鎓二氯化物；
 (7) 1-膦酰基乙基-1'-(4-甲基苯基)-4,4'-联吡啶鎓二氯化物；
 30 (8) 1-膦酰基乙基-1'-(4-氰基苯基)-4,4'-联吡啶鎓二氯化物；
 (9) 1-膦酰基乙基-1'-(4-氟苯基)-4,4'-联吡啶鎓二氯化物；

- (10) 1-膦酰基乙基-1'-(4-苯氧基苯基)-4,4'-联吡啶鎓二氯化物;
- (11) 1-膦酰基乙基-1'-(4-叔丁基苯基)-4,4'-联吡啶鎓二氯化物;
- (12) 1-膦酰基乙基-1'-(2,6-二甲基苯基)-4,4'-联吡啶鎓二氯化物;
- (13) 1-膦酰基乙基-1'-(3,5-二甲基苯基)-4,4'-联吡啶鎓二氯化物;
- 5 (14) 1-膦酰基乙基-1'-(4-二苯甲酮)-4,4'-联吡啶鎓二氯化物;
- (15) 1-膦酰基苄基-1'-(3-丙基苯基)-4,4'-联吡啶鎓二氯化物;
- (16) 1-膦酰基苄基-1'-(3-丙基苯基)-4,4'-联吡啶鎓双六氟磷酸盐;
- (17) 1-膦酰基苄基-1'-(膦酰基乙基)-4,4'-联吡啶鎓二氯化物;
- (18) 1-膦酰基苄基-1'-(2,4-二硝基苯基)-4,4'-联吡啶鎓二氯化物;
- 10 (19) 1-膦酰基苄基-1'-(2,4-二硝基苯基)-4,4'-联吡啶鎓双六氟磷酸盐;
- (20) 1-膦酰基苄基-1'-(4-苯氧基苯基)-4,4'-联吡啶鎓二氯化物;
- (21) 1-膦酰基苄基-1'-(4-苯氧基苯基)-4,4'-联吡啶鎓双六氟磷酸盐;
- (22) 1-膦酰基苄基-1'-(4-氟苯基)-4,4'-联吡啶鎓二氯化物;
- (23) 1-膦酰基苄基-1'-(4-甲基苯基)-4,4'-联吡啶鎓二氯化物;
- 15 (24) 1-膦酰基苄基-1'-(2,4,6-三甲基苯基)-4,4'-联吡啶鎓二氯化物;
- (25) 1-膦酰基苄基-1'-(苄基)-4,4'-联吡啶鎓二氯化物;
- (26) 1-膦酰基苄基-1'-(萘基)-4,4'-联吡啶鎓二氯化物;
- (27) 1-膦酰基苄基-1'-(苯基)-4,4'-联吡啶鎓二氯化物;
- (28) 1-膦酰基苄基-1'-(4-氰基苯基)-4,4'-联吡啶鎓二氯化物;
- 20 (29) 1-膦酰基苄基-1'-(4-二苯甲酮)-4,4'-联吡啶鎓二氯化物;
- (30) 1-膦酰基苄基-1'-(4-氰基萘基)-4,4'-联吡啶鎓二氯化物;
- (31) 1-膦酰基苄基-1'-(2,6-二甲基苯基)-4,4'-联吡啶鎓二氯化物;
- (32) 1-膦酰基苄基-1'-(3,5-二甲基苯基)-4,4'-联吡啶鎓二氯化物; 及
- (33) 1-膦酰基乙基-1'-(2,4,6-三甲基苯基)-4,4'-联吡啶鎓三氟甲磺酰亚
- 25 胺。

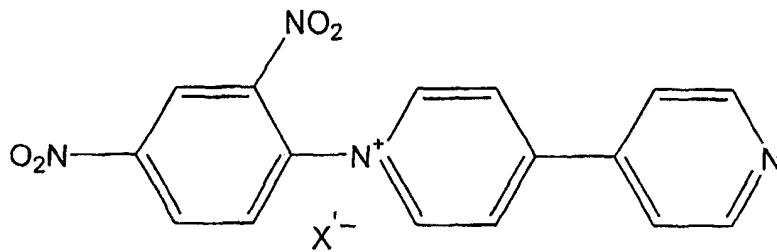
5. 一种制备权利要求 1 中给出并定义的通式 I 化合物的方法, 该方法包括:

(a) 使下面式 II 的联吡啶



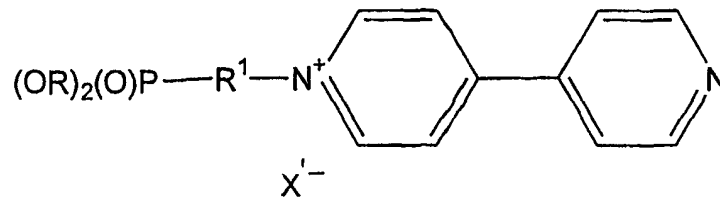
(II)

与 1-卤-2,4-二硝基苯适当地反应, 生成下面式 III 的化合物



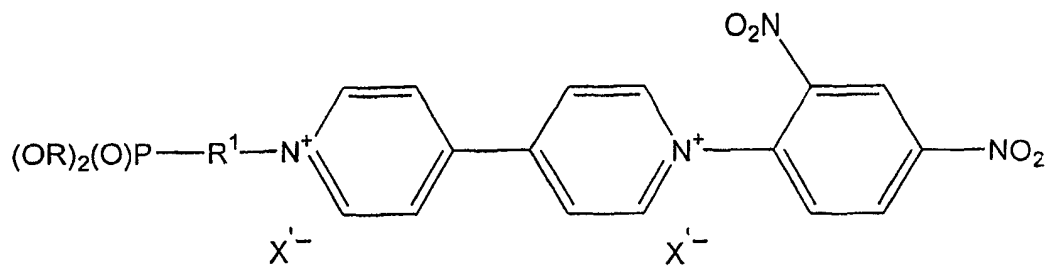
(III);

- 5 (b) 使式 II 或式 III 的化合物与式 $R^1-Y-P(O)(OR)_2$ 的磷酰化试剂反应, 生成下面式 IV 的化合物



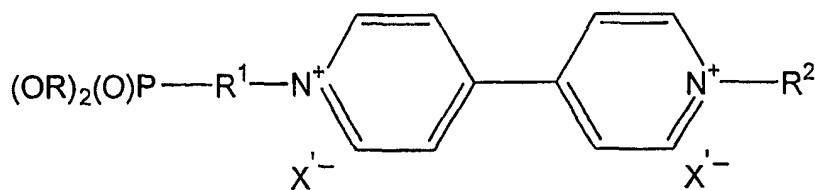
(IV);

- 10 (c) 使式 IV 的化合物与 1-卤-2,4-二硝基苯适当地反应, 生成下面式 V 的化合物



(V);

- (d) 使式 IV 或式 V 的化合物与式 R^2-Y 的化合物反应, 生成下面式 VI 的化合物



(VI);

- 15 (e) 水解式 VI 的化合物, 形成下面式 I 化合物,

电致变色化合物

5

技术领域

本发明涉及新的电致变色化合物。这些化合物可用于电致变色装置，如可根据用户需要而改变颜色的电动窗、显示器及其它光学装置。具体地，该化合物可以用于包括纳米结构膜的电致变色装置中。

10

背景技术

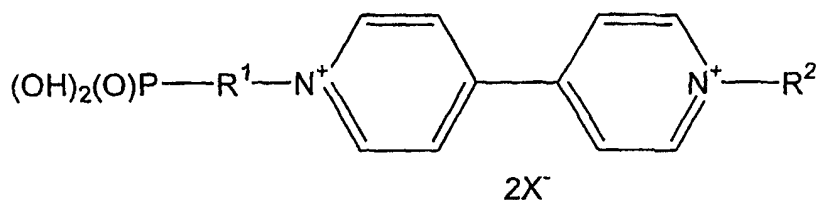
紫罗碱(Viologen)化合物，即具有联吡啶鎓基团并能够可逆地还原/显色的化合物，广泛地用在电致变色装置中。然而，在常规的紫罗碱-基系统中，由于紫罗碱的平行重叠，可能形成二聚物，从而妨碍电致变色装置中有效的脱色。

15

发明内容

本发明的目的在于避免或者最小化现有技术的缺点。

根据本发明，提供下面通式 I 的化合物



(I)

20

R^1 为 $-(\text{CH}_2)_m-$ ，式中 m 为 0 或 1~10 的整数；或者具有至多 14 个碳原子的芳基或杂芳基；或者支链烷基或链烯基，或环烷基，其均具有至多 10 个碳原子；所述芳基、杂芳基、支链烷基、支链烯基或环烷基基团通过 $-(\text{CH}_2)_n-$ 连接键任选地连接到 $-\text{P}(\text{O})(\text{OH})_2$ 基团上，式中 n 为 0 或 1~10 的整数；所述芳基、杂芳基、支链烷基、支链烯基或环烷基基团也可以任选被下面的一个或多个相同或不同的取代基取代：低级烷基、低级链烯基、苯基-低级烷基、二苯基-低级烷基、苯基、苯氧基、低级烷酰氧基、卤素、氨基、氰基、硝

25

基、低级烷基氨基、二低级烷基氨基、苯氨基、低级烷酰氨基、苯甲酰氨基；低级烷基磺酰氨基、苯磺酰氨基、低级烷酰基、苯甲酰基、羧基、低级烷氧基羰基、氨基甲酰基、N-低级烷基氨基甲酰基、N,N-二低级烷基氨基甲酰基、脲基、N-低级烷基脲基、低级烷基磺酰基；苯基磺酰基；由羟基、低级烷氧基、氨基、低级烷基氨基、二低级烷基氨基、卤素、羧基或低级烷氧基羰基取代的低级烷基；由羟基、低级烷氧基、氨基、低级烷基氨基、二低级烷基氨基、卤素、羧基或低级烷氧基羰基取代的低级烷氧基；C₃~C₇烷氧基；和/或二价的亚甲二氧基；所述苯基本身或组合基团(如苯甲酰基、苯氨基等)中的苯基，均可能由低级烷基、低级烷氧基、卤素、羟基和/或硝基未取代或取代；及

R²为R³R⁴，式中

R³为-(CH₂)_p-，p为0或1~10的整数；及

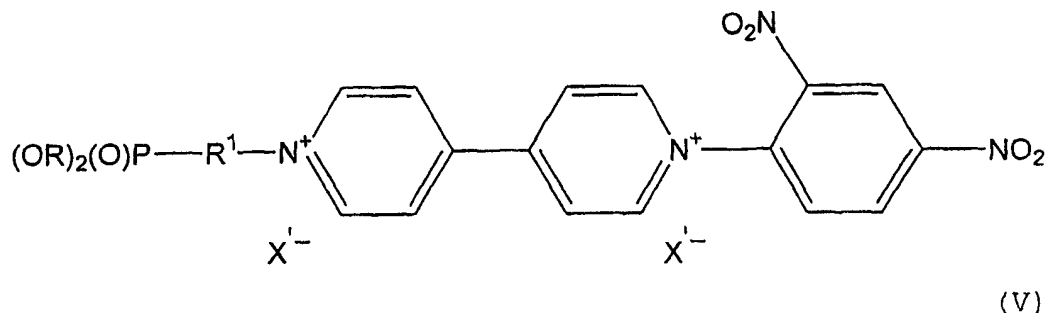
R⁴为-P(O)(OH)₂；或者具有至多14个的碳原子的芳基或杂芳基；或者支链烷基或链烯基，或环烷基，其均具有至多10个碳原子，所述芳基、杂芳基、支链烷基、支链烯基或环烷基基团可被一个或多个在R¹的定义中给出的取代基未取代或取代；及

X⁻为电荷平衡离子；

条件是，当R²为-(CH₂)₂-P(O)(OH)₂时，R¹不能为-(CH₂)_m-，其中m为2或3；当R²为苯基时，R¹不能为-(CH₂)_m-，其中m为2。

20 本发明还提供式I化合物的制备方法，包括所述化合物的电致变色装置，及它们在电致变色装置的制备中的应用。

本发明还提供中间化合物，其可用于制备式I的化合物，所述中间化合物具有如下通式V



25 式中，R¹如在式I中所定义的，只是排除了上述的条件，每个R为相同或不同的成酯基团，每个X⁻独立地为卤素。式V的化合物具有电致变色性质，并可以用在电致变色装置中。

在本发明的范围内，这里所使用的通式具有下面的含义。

术语“低级”是指如此定义的基团优选具有至多 7 个碳原子，特别至多 4 个碳原子。

低级烷基本身或组合基团如低级烷氧基等中的低级烷基的实例包括正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、仲丁基、叔丁基、正戊基、异戊基、新戊基、正己基、异己基或正庚基，优选乙基，特别是甲基。

卤素取代的低级烷基优选为三氟甲基。

低级烷酰基本身或组合基团如低级烷酰氧基等中的低级烷酰基的实例包括甲酰基、乙酰基、丙酰基、正丁酰基、新戊酰基或戊酰基。

10 卤素优选为氯或氟，但也可以为溴或碘。

苯基磺酰氨基是指基团-NHSO₂C₆H₅，低级烷基磺酰基是指-SO₂-低级烷基。

脲基和低级烷基脲基分别表示基团-NH-CONH₂ 和-NH-CONHAlk(3-烷基脲基)或-NAlk-CONH₂(1-烷基脲基)，式中 Alk 为低级烷基。

15 在被羟基、环氧基、低级烷氧基、氨基、低级烷基氨基、二低级烷基氨基或卤素取代的低级烷氧基基团中，所述取代基通常被至少两个碳原子与低级烷氧基中的氧基分隔开。

适宜的芳基包括蒽基，菲基，苯基和萘基。优选苯基和萘基。

20 杂芳基可以具有至多 4 个相同或不同的选自 O、N 和 S 的杂原子。适宜的杂芳基包括苯并呋喃基、吡咯基、咪唑基、吡唑基、异噻唑基、异噁唑基、吡啶基、吡嗪基、嘧啶基、哒嗪基、吲哚基(indoliziny)、吲唑基、嘌呤基、喹啉基、萘啶基、喹啉基或吩噻嗪基。

25 在优选的式 I 的化合物中，R¹为-(CH₂)_m-，这里 m 为 1、2 或 3；或者苯基，该苯基通过苯环对位的-(CH₂)_n-连接到-P(O)(OH)₂基团上，其中 n 为 1 或 2；R²为 R³R⁴，其中 R³为-(CH₂)_p-，这里 p 为 0、1、2 或 3，R⁴为未取代的苯基或萘基，或者被 C₁₋₄烷基、卤素、氰基、硝基、苯氧基或苯甲酰基一取代、二取代或三取代的苯基或萘基；X⁻为 Cl⁻、Br⁻、ClO₄⁻、PF₆⁻、BF₄⁻、C₂F₆NO₄S₂⁻或 CF₃SO₃⁻，特别是为 Cl⁻或 PF₆⁻。

30 此外，在优选的式 I 的化合物中，R¹为苯基，该苯基通过苯环对位的-(CH₂)_n-连接到-P(O)(OH)₂基团上，这里 n 为 1 或 2；R²为 R³R⁴，其中 R³为-(CH₂)_p-，式中 p 为 0、1、2 或 3，R⁴为-P(O)(OH)₂；X⁻为 Cl⁻、Br⁻、ClO₄⁻、

PF_6^- 、 BF_4^- 、 $\text{C}_2\text{F}_6\text{NO}_4\text{S}_2^-$ 或 CF_3SO_3^- ，特别是为 Cl^- 或 PF_6^- 。

特别优选下面的式 I 化合物：

- (1) 1-膦酰基乙基-1'-(3-丙基苯基)-4,4'-联吡啶鎓二氯化物；
- (2) 1-膦酰基乙基-1'-(3-丙基苯基)-4,4'-联吡啶鎓双六氟磷酸盐；
- 5 (3) 1-膦酰基乙基-1'-(2,4,6-三甲基苯基)-4,4'-联吡啶鎓二氯化物；
- (4) 1-膦酰基乙基-1'-(2,4,6-三甲基苯基)-4,4'-联吡啶鎓双六氟磷酸盐；
- (5) 1-膦酰基乙基-1'-(萘基)-4,4'-联吡啶鎓二氯化物；
- (6) 1-膦酰基乙基-1'-(4-氟基萘基)-4,4'-联吡啶鎓二氯化物；
- (7) 1-膦酰基乙基-1'-(4-甲基苯基)-4,4'-联吡啶鎓二氯化物；
- 10 (8) 1-膦酰基乙基-1'-(4-氟基苯基)-4,4'-联吡啶鎓二氯化物；
- (9) 1-膦酰基乙基-1'-(4-氟苯基)-4,4'-联吡啶鎓二氯化物；
- (10) 1-膦酰基乙基-1'-(4-苯氧基苯基)-4,4'-联吡啶鎓二氯化物；
- (11) 1-膦酰基乙基-1'-(4-叔丁基苯基)-4,4'-联吡啶鎓二氯化物；
- (12) 1-膦酰基乙基-1'-(2,6-二甲基苯基)-4,4'-联吡啶鎓二氯化物；
- 15 (13) 1-膦酰基乙基-1'-(3,5-二甲基苯基)-4,4'-联吡啶鎓二氯化物；
- (14) 1-膦酰基乙基-1'-(4-二苯甲酮)-4,4'-联吡啶鎓二氯化物；
- (15) 1-膦酰基苄基-1'-(3-丙基苯基)-4,4'-联吡啶鎓二氯化物；
- (16) 1-膦酰基苄基-1'-(3-丙基苯基)-4,4'-联吡啶鎓双六氟磷酸盐；
- (17) 1-膦酰基苄基-1'-(膦酰基乙基)-4,4'-联吡啶鎓二氯化物；
- 20 (18) 1-膦酰基苄基-1'-(2,4-二硝基苯基)-4,4'-联吡啶鎓二氯化物；
- (19) 1-膦酰基苄基-1'-(2,4-二硝基苯基)-4,4'-联吡啶鎓双六氟磷酸盐；
- (20) 1-膦酰基苄基-1'-(4-苯氧基苯基)-4,4'-联吡啶鎓二氯化物；
- (21) 1-膦酰基苄基-1'-(4-苯氧基苯基)-4,4'-联吡啶鎓双六氟磷酸盐；
- (22) 1-膦酰基苄基-1'-(4-氟苯基)-4,4'-联吡啶鎓二氯化物；
- 25 (23) 1-膦酰基苄基-1'-(4-甲基苯基)-4,4'-联吡啶鎓二氯化物；
- (24) 1-膦酰基苄基-1'-(2,4,6-三甲基苯基)-4,4'-联吡啶鎓二氯化物；
- (25) 1-膦酰基苄基-1'-苄基-4,4'-联吡啶鎓二氯化物；
- (26) 1-膦酰基苄基-1'-萘基-4,4'-联吡啶鎓二氯化物；
- (27) 1-膦酰基苄基-1'-苯基-4,4'-联吡啶鎓二氯化物；
- 30 (28) 1-膦酰基苄基-1'-(4-氟基苯基)-4,4'-联吡啶鎓二氯化物；
- (29) 1-膦酰基苄基-1'-(4-二苯甲酮)-4,4'-联吡啶鎓二氯化物；

- (30) 1-膦酰基苄基-1'-(4-氰基苄基)-4,4'-联吡啶鎓二氯化物;
 (31) 1-膦酰基苄基-1'-(2,6-二甲基苄基)-4,4'-联吡啶鎓二氯化物;
 (32) 1-膦酰基苄基-1'-(3,5-二甲基苄基)-4,4'-联吡啶鎓二氯化物; 及
 (33) 1-膦酰基乙基-1'-(2,4,6-三甲基苄基)-4,4'-联吡啶鎓三氟甲磺酰亚

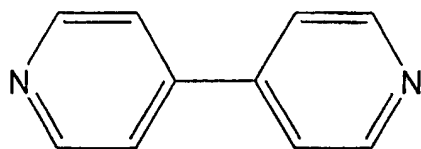
5 胺。

在优选的式 V 的化合物中, 每个 R 独立地为甲基或乙基; R^1 为 $-(CH_2)_m-$, 其中 m 为 1、2 或 3, 或者苄基, 该苄基通过苯环对位的 $-(CH_2)_n-$ 连接到 $-P(O)(OH)_2$ 基团上, 这里 n 为 1 或 2; 及每个 X'^- 均独立地为 Br 或 Cl^- 。

10 优选的式 V 的化合物为 1-苄基膦酸二乙酯-1'-(2,4-二硝基苄基)-4,4'-联吡啶鎓二氯化物。

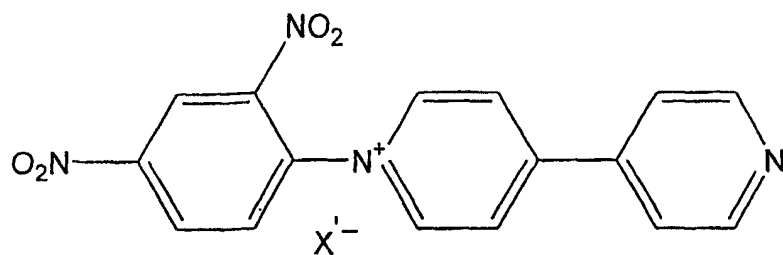
式 I 的化合物可以通过下列步骤制备:

(a) 使下面式 II 的联吡啶



(II)

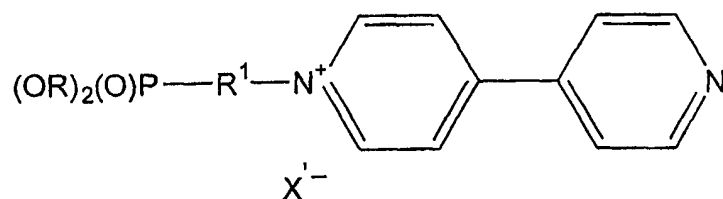
15 与 1-卤-2,4-二硝基苯适当地反应, 生成下面式 III 的化合物



(III);

(b) 使式 II 或式 III 的化合物与式 $R^1-Y-P(O)(OR)_2$ 所示的膦酰化试剂反应, 生成下面式 IV 的化合物

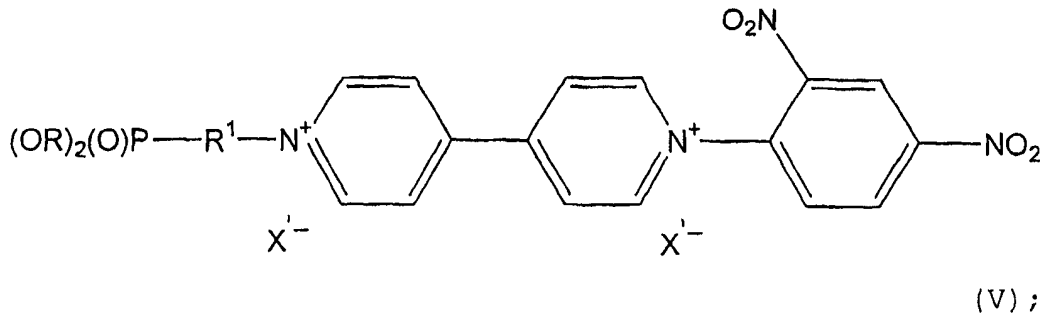
20



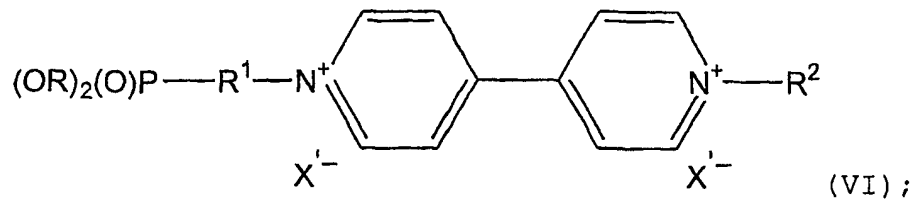
(IV);

(c) 使式 IV 的化合物与 1-卤-2,4-二硝基苯适当地反应, 生成下面式 V

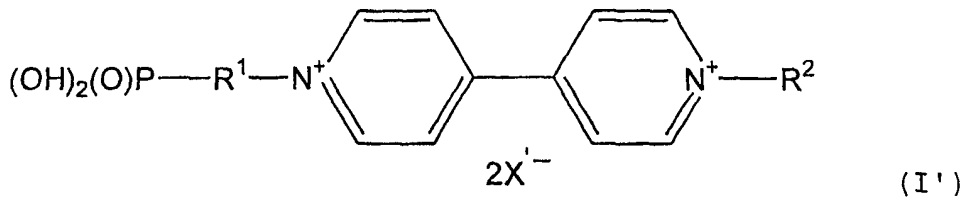
的化合物



(d) 使式 IV 或 V 的化合物与式 R^2-Y 的化合物反应，形成下面式 VI 的
5 化合物

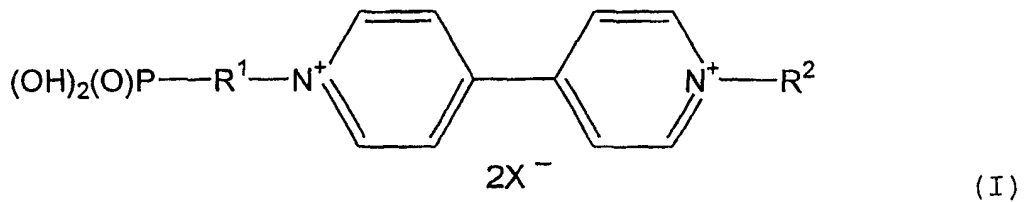


(e) 水解式 VI 的化合物，形成下面式 I' 的化合物，



及在需要的情况下，

(f) 将式 I' 的化合物转化成下面式 I 的化合物



其中，在上面的各式中，每个 R 为相同或不同的成酯基团；Y 为卤素或氨基； X' 为卤素，优选为 Br^- 或 Cl^- ； R^1 、 R^2 和 X^- 如的定义如上。

当需要其中 R^1 为除 $-(CH_2)_m-$ 之外的基团的式 I 化合物时，只需进行上述
20 方法的步骤(a)；当式 I 化合物中的 R^2 为除 $-(CH_2)_p-P(O)(OH)_2$ 之外的基团时，
只需进行步骤(c)。用于步骤(a)和(c)中的 1-卤-2,4-二硝基苯优选为 1-氯-2,4-

二硝基苯。

用于步骤(b)的磷酰化试剂优选为卤烷基磷酸二烷酯, 如溴乙基磷酸二乙酯; 和 4-氨基芳基或取代芳基磷酸二烷酯, 如 4-氨基苄基磷酸二乙酯或 4-氨基萘基磷酸二乙酯。

- 5 适用于步骤(d)的式 R^2-Y 的试剂, 包括卤烷基苯如溴丙基苯, 及苯胺或取代的苯胺。

反应步骤(a)-(d)通常在回流温度下, 于适宜的溶剂中进行。优选的溶剂包括甲苯、乙腈和乙醇。

水解步骤(e)一般在盐酸或氢溴酸溶液中进行。

- 10 当需要其中 X' 为除 Br^- 或 Cl^- 之外的基团的式 I 化合物时, 需要进行步骤 (f)。 X' 到 X 的转化, 通过式 I' 化合物与所需平衡离子的盐在水溶液中的反应来进行。 X' 到 X 的转化, 可以使发色团在更宽范围溶剂中具有更大的稳定性和更大的溶解度, 导致更低浓度的溶液在电致变色装置中的应用, 随之降低成本。

- 15 式 I 的化合物提高电致变色装置, 特别是包括纳米结构膜的变色装置的性能。式 I 的化合物能够提供多样的颜色, 并增强绿色的稳定性, 这在以前从未实现过。

具体实施方式

- 20 在下面的实施例中, 举例说明本发明。

实施例 1

1-磷酰基乙基-1'-(3-丙基苯基)-4,4'-联吡啶鎓二氯化物(化合物 1)的合成

(i) 1-乙基磷酸二乙酯-4,4'-联吡啶鎓溴化物的合成

- 25 在 1L 圆底烧瓶中, 将 4,4'-联吡啶(100g, 0.64 摩尔)和溴乙基磷酸二乙酯(157g, 0.64 摩尔)在甲苯(500 ml)中回流, 直到形成单阳离子盐的固体沉淀。将该沉淀热过滤。将滤液再次回流, 并重复该过程, 直到不再有固体形成。得到产量为 95g 的单阳离子盐。

(ii) 1-乙基磷酸二乙酯-1'-(3-丙基苯基)-4,4'-联吡啶鎓二溴化物的合成

- 30 向在乙腈(60 ml)中的 1-溴-3-苯基丙烷(0.075 摩尔)中, 加入 1-乙基磷酸二乙酯-4,4'-联吡啶鎓溴化物(0.005 摩尔), 并在搅拌下回流 24 小时。将所得

的沉淀过滤，用热乙腈洗涤并在真空下干燥，得到 1-乙基膦酸二乙酯-1'-(3-丙基苯基)-4,4'-联吡啶鎓二溴化物。

(iii) 1-膦酰基乙基-1'-(3-丙基苯基)-4,4'-联吡啶鎓二氯化物的合成

向 50%盐酸溶液(60 ml)中，加入 1-乙基膦酸二乙酯-1'-(3-丙基苯基)-4,4'-
5 联吡啶鎓二溴化物，并使其在搅拌下回流 24 小时。在真空下除去溶剂，并
通过添加乙醇使化合物结晶，过滤并真空干燥，得到 1-膦酰基乙基-1'-(3-丙
基苯基)-4,4'-联吡啶鎓二氯化物。该化合物在还原状态下为紫色。

$^1\text{H NMR}$ (CD_3CN): δ 2.33~2.46(m, 4H), 2.81~2.83(m, 2H), 4.6~4.71(d, 2H), 4.74~4.93(m, 2H), 7.23~7.37(m, 5H), 8.44~9.3(m, 8H)。

10

实施例 2

1-膦酰基乙基-1'-(3-丙基苯基)-4,4'-联吡啶鎓双六氟磷酸盐(化合物 2)的
合成

将六氟磷酸铵(5g)于水(20 ml)中的溶液，加到在实施例 1 中制备的 1-膦
15 酰基乙基-1'-(3-丙基苯基)-4,4'-联吡啶鎓二氯化物(2g)于水(20 ml)中的冷溶液
中。立即形成 1-膦酰基乙基-1'-(2,4,6-三甲基苯基)-4,4'-联吡啶鎓双六氟磷酸
盐的沉淀(3g)，将其过滤，用冷水洗涤并干燥。

实施例 3

20 1-膦酰基乙基-1'-(2,4,6-三甲基苯基)-4,4'-联吡啶鎓二氯化物(化合物 3)的
合成

(i) 1-(乙基膦酸二乙酯)-4,4'-联吡啶鎓溴化物的合成

在 1L 圆底烧瓶中，将在甲苯(500 ml)中的 4,4'-联吡啶(100g, 0.64 摩尔)
和溴乙基膦酸二乙酯(157g, 0.64 摩尔)回流，直到形成单阳离子盐的固体沉
25 淀。将沉淀热过滤。再次回流滤液，并重复该过程，直到不再有固体形成。
得到产量为 95g 的单阳离子盐。

(ii) 1-乙基膦酸二乙酯-1'-(2,4-二硝基苯基)-4,4'-联吡啶鎓一溴化物一氯
化物的合成

在 1L 圆底烧瓶中，向乙腈(400 ml)中加入 1-乙基膦酸二乙酯-4,4'-联吡
30 啶鎓一溴化物(50g, 0.12 摩尔)，并回流 30 分钟。将清液轻轻倒入 1L 圆底烧
瓶，加入 2,4-二硝基氯苯(150g, 0.74 摩尔)并回流 18 小时。将形成的沉淀过

滤并用热乙腈蒸煮(digest), 过滤并在真空下干燥, 得到 50g 的 1-乙基膦酸二乙酯-1'-(2,4-二硝基苯基)-4,4'-联吡啶鎓一溴化物一氯化物。

(iii) 1-乙基膦酸二乙酯-1'-(2,4,6-三甲基苯基)-4,4'-联吡啶鎓一溴化物一氯化物的合成

5 将 1-乙基膦酸二乙酯-1'-(2,4-二硝基苯基)-4,4'-联吡啶鎓一溴化物一氯化物(0.005 摩尔)加入到在乙醇(60 ml)中的 2,4,6-三甲基苯胺(0.075 摩尔)中, 并回流搅拌 24 小时。在真空下除去乙醇并加入水(80 ml)。搅拌并过滤悬浮液。用木炭使滤液脱色, 并在真空下除去水。在乙腈中蒸煮所得到的产物, 将其过滤并真空干燥, 从而得到化合物。

10 (iv) 1-膦酰基乙基-1'-(2,4,6-三甲基苯基)-4,4'-联吡啶鎓二氯化物的合成

将 1-乙基膦酸二乙酯-1'-(2,4,6-三甲基苯基)-4,4'-联吡啶鎓一溴化物一氯化物加入到 50%盐酸溶液(60 ml)中, 并回流 24 小时。在真空下除去溶剂, 通过添加乙醇使化合物结晶, 过滤并真空干燥, 得到二氯化物膦酸衍生物。该化合物在还原状态下为蓝色。

15 $^1\text{H NMR}$ (D_2O): δ 1.91(s, 6H), 2.24(s, 3H), 2.28~2.37(m, 2H), 4.76~4.85(m, 2H), 7.09(s, 2H), 8.46~9.1(m, 8H)。

实施例 4

20 1-膦酰基乙基-1'-(2,4,6-三甲基苯基)-4,4'-联吡啶鎓双六氟磷酸盐(化合物 4)的合成

将六氟磷酸铵(4.3g)在水中(20 ml)的溶液加入到在实施例 3 中制备的 1-膦酰基乙基-1'-(2,4,6-三甲基苯基)-4,4'-联吡啶鎓二氯化物(2g)在水中(20 ml)的溶液中。立即形成 1-膦酰基乙基-1'-(2,4,6-三甲基苯基)-4,4'-联吡啶鎓双六氟磷酸盐(2.5g)沉淀, 并过滤和干燥。

25 实施例 5-14

重复实施例 3 的过程, 所不同的是, 在步骤(iii)中的 2,4,6-三甲基苯胺由表 1 中所示的取代的苯胺代替。

表 1

实施例序号/ 化合物序号	化合物名称/在还 原状态下的颜色	取代的苯 胺	¹ H NMR
5	1-膦酰基乙基-1'-(萘 基)-4,4'-联吡啶鎓二氯 化物 (绿)	1-萘胺	(D ₂ O): δ2.6~2.8 (m, 2H), 4.8~4.95 (m, 2H), 7.2~9.3 (m, 15H)。
6	1-膦酰基乙基-1'-(4-氟 基萘基)-4,4'-联吡啶鎓 二氯化物 (绿)	4-氨基-1- 萘-腈	(D ₂ O): δ2.23~2.34 (m, 2H), 4.69~4.82 (m, 2H), 8.12~9.25 (m, 14H)
7	1-膦酰基乙基-1'-(4-甲 基苯基)-4,4'-联吡啶鎓 二氯化物 (绿)	4-甲基苯 胺	(D ₂ O): δ2.32 (s, 3H); 2.4~2.52 (m, 2H); 4.75 (m, 2H); 7.42 (d, 2H); 7.53 (d, 2H), 8.48~9.19 (m, 8H)。
8	1-膦酰基乙基-1'-(4-氟 基苯基)-4,4'-联吡啶鎓 二氯化物 (绿)	4-氟基苯 胺	(D ₂ O): δ2.3 (m, 2H), 4.8 (m, 2H), 7.8 (d, 2H), 8.16 (d, 2H), 8.4~9.2 (m, 8H)。
9	1-膦酰基乙基-1'-(4-氟 苯基)-4,4'-联吡啶鎓二 氯化物 (绿)	4-氟苯胺	(D ₂ O): δ2.33 (m, 2H), 4.81 (m, 2H), 7.35 (d, 2H), 7.71 (d, 2H), 8.58~9.22 (m, 8H)。
10	1-膦酰基乙基-1'-(4-苯 氧基苯基)-4,4'-联吡啶 鎓二氯化物 (黑)	4-苯氧基 苯胺	(CD ₃ CN, PF ₆): δ2.36 (m, 2H), 4.88 (m, 2H), 7.1~7.45 (m, 5H), 7.44~7.74 (m, 4H), 8.49~9.11 (m, 8H)。
11	1-膦酰基乙基-1'-(4-叔 丁基苯基)-4,4'-联吡啶 鎓二氯化物 (绿)	4-叔丁基 苯胺	(D ₂ O): δ1.29 (s, 9H), 2.31 (m, 2H), 4.78 (m, 2H), 7.60 (d, 2H), 7.68 (d, 2H), 8.56~9.2 (m, 8H)。
12	1-膦酰基乙基-1'-(2,6-二 甲基苯基)-4,4'-联吡啶 鎓二氯化物(蓝)	2,6-二甲 基苯胺	(D ₂ O): δ2.03 (s, 6H), 2.4~2.51 (m, 2H), 4.88~4.98 (m, 2H), 7.4~7.6 (m, 3H), 8.6~9.2 (m, 8H)。
13	1-膦酰基乙基-1'-(3,5-二 甲基苯基)-4,4'-联吡啶 鎓二氯化物 (绿)	3,5-二甲 基苯胺	(D ₂ O): δ2.30 (s, 6H), 2.35~2.43 (m, 2H), 4.8 (m, 2H), 7.28 (s, 2H), 7.30 (s, 1H), 8.4~9.16 (m, 8H)。
14	1-膦酰基乙基-1'-(4-二 苯甲酮)-4,4'-联吡啶鎓 二氯化物 (绿)	4-氨基二 苯甲酮	(D ₂ O): δ, 2.32 (m, 2H), 4.8 (m, 2H), 7.4~8.2 (m, 9H), 8.40~9.33 (m, 8H)。

实施例 15

1-膦酰基苄基-1'-(3-丙基苯基)-4,4'-联吡啶鎓氯化物(化合物 15)的合成

5 (i) 1-(2,4-二硝基苯基)-4,4'-联吡啶鎓氯化物的合成

在 250 ml 烧瓶中, 将 4,4'-联吡啶(10g, 0.065 摩尔)和氯-2,4-二硝基苯(13g, 0.065 摩尔)在乙醇(150 ml)中回流 15 小时, 并让其冷却。在真空下除去乙醇, 加入丙酮(200 ml)并搅拌混合物。在真空下过滤并干燥悬浮液, 得到 1-(2,4-二硝基苯基)-4,4'-联吡啶鎓氯化物(17.5g)。

(ii) 1-苄基膦酸二乙酯-1'-联吡啶鎓氯化物的合成

在 250 ml 烧瓶中, 将 1-(2,4-二硝基苯基)-4,4'-联吡啶鎓氯化物(7.3g, 0.02 摩尔)和 4-氨基苄基膦酸二乙酯(5.5g, 0.022 摩尔)在乙醇(150 ml)中回流 6 小时, 并让其冷却。在真空下除去乙醇, 加入水(200 ml)并让其搅拌。过滤沉淀, 用木炭使滤液脱色。在真空下除去水, 得到粗的 1-苄基膦酸二乙酯-4,4'-联吡啶鎓氯化物(8g)。

(iii) 1-苄基膦酸二乙酯-1'-(3-丙基苯基)-4,4'-联吡啶鎓二氯化物的合成

在 250 ml 烧瓶中, 将 1-苄基膦酸二乙酯-4,4'-联吡啶鎓氯化物(5g, 0.0095 摩尔)加入到乙腈(100 ml)中并回流 30 分钟。将上清液轻轻倒入 250 ml 的烧瓶中, 加入 1-溴-3-苯基丙烷(3.8g, 0.018 摩尔)并回流 48 小时。将形成的沉淀过滤并用热乙腈蒸煮, 在真空下过滤并干燥, 得到 1-苄基膦酸二乙酯-1'-(3-丙基苯基)-4,4'-联吡啶鎓二氯化物(4g)。

(iv) 1-膦酰基苄基-1'-(3-丙基苯基)-4,4'-联吡啶鎓二氯化物的合成

在搅拌下, 将 1-苄基膦酸二乙酯-1'-(3-丙基苯基)-联吡啶鎓二氯化物(4g)加入到 50%盐酸溶液(60 ml)中, 并让其回流 24 小时。在真空下除去溶剂, 并通过添加乙醇使化合物结晶, 过滤并真空干燥, 得到 1-膦酰基苄基-1'-(3-丙基苯基)-4,4'-联吡啶鎓二氯化物(3.2g)。该化合物在还原状态下为绿色。

$^1\text{H NMR}$ (CD_3CN): δ 2.4(m, 4H), 2.8(m, 2H), 3.35(d, 2H), 4.8(m, 2H), 7.22(m, 5H), 8.6~9.4(m, 8H)。

20

实施例 16

1-膦酰基苄基-1'-(3-丙基苯基)-4,4'-联吡啶鎓双六氟磷酸盐(化合物 16)的合成

将六氟磷酸铵(4g)在水中(20 ml)的溶液, 加入到在实施例 15 制备的 1-膦酰基苄基-1'-(3-丙基苯基)-4,4'-联吡啶鎓二氯化物(2g)在水中(20 ml)的溶液中。立即形成 1-膦酰基苄基-1'-(3-丙基苯基)-4,4'-联吡啶鎓双六氟磷酸盐(2.2g)沉淀, 将其过滤并干燥。

实施例 17

1-膦酰基苄基-1'-(膦酰基乙基)-4,4'-联吡啶鎓二氯化物(化合物 17)的合成

30

(i) 1-(2,4 二硝基苯基)-4,4'-联吡啶鎓氯化物的合成

在 250 ml 烧瓶中, 将在乙醇(150 ml)中的 4,4'-联吡啶(10g, 0.065 摩尔)和氯-2,4-二硝基苯(13g, 0.065 摩尔)回流 15 小时, 并让其冷却。在真空下除去乙醇, 加入丙酮(200 ml)并搅拌混合物。在真空下过滤并干燥悬浮液, 得到 1-(2,4-二硝基苯基)-4,4'-联吡啶鎓氯化物(17.5g)。

5 (ii) 1-苄基磷酸二乙酯-4,4'-联吡啶鎓氯化物的合成

在 250 ml 烧瓶中, 将在乙醇(150 ml)中的 1-(2,4-二硝基苯基)-4,4'-联吡啶鎓氯化物(7.3g, 0.02 摩尔)和 4-氨基苄基磷酸二乙酯(5.5g, 0.022 摩尔)回流 6 小时, 并让其冷却。在真空下除去乙醇, 加入水(200 ml)并让其搅拌。过滤沉淀并用木炭使滤液脱色。在真空下除去水, 得到粗的 1-苄基磷酸二乙酯-4,4'-联吡啶鎓氯化物(8g)。

10

(iii) 1-苄基磷酸二乙酯-1'-乙基磷酸二乙酯-4,4'-联吡啶鎓二氯化物的合成

在 250 ml 烧瓶中, 将 1-苄基磷酸二乙酯-4,4'-联吡啶鎓氯化物(5g, 0.013 摩尔)加入到乙腈(100 ml)中, 并回流 30 分钟。将上清液轻轻倒入 250 ml 烧瓶中, 加入溴乙基磷酸二乙酯(6.3g, 0.026 摩尔)并回流 48 小时。将形成的沉淀过滤并用热乙腈蒸煮, 在真空下过滤并干燥, 得到 1-苄基磷酸二乙酯-1'-乙基磷酸二乙酯-4,4'-联吡啶鎓二氯化物(8g)。

15

(iv) 1-磷酸基苄基-1'-磷酸基乙基-4,4'-联吡啶鎓二氯化物的合成

将 1-苄基磷酸二乙酯-1'-乙基磷酸二乙酯-4,4'-联吡啶鎓二氯化物(5g)加入到 50%盐酸溶液(60 ml)中, 并在搅拌下让其回流 24 小时。在真空下除去溶剂, 并通过添加乙醇使化合物结晶, 过滤并真空干燥, 得到 1-磷酸基苄基-1'-磷酸基乙基-4,4'-联吡啶鎓二氯化物(3.6g)。该化合物在还原状态下为绿色。

20

$^1\text{H NMR}$ (D_2O): δ 2.4(m, 2H), 3.32(d, 2H), 4.85(m, 2H), 7.8(m, 4H), 8.6~9.2(m, 8H)。

25

实施例 18

1-磷酸基苄基-1'-(2,4-二硝基苯基)-4,4'-联吡啶鎓二氯化物(化合物 18)的合成

30

(i) 1-(2,4-二硝基苯基)-4,4'-联吡啶鎓氯化物的合成

在 250 ml 烧瓶中, 将在乙醇(150 ml)中的 4,4'-联吡啶(10g, 0.065 摩尔)

和氯-2,4-二硝基苯(13g, 0.065 摩尔)回流 15 小时, 并让其冷却。在真空下除去乙醇, 加入丙酮(200 ml)并搅拌混合物。在真空下过滤并干燥悬浮液, 得到 1-(2,4-二硝基苯基)-4,4'-联吡啶鎓氯化物(17.5g)。

(ii) 1-苄基膦酸二乙酯-4,4'-联吡啶鎓氯化物的合成

5 在 250 ml 烧瓶中, 将在乙醇(150 ml)中的 1-(2,4-二硝基苯基)-4,4'-联吡啶鎓氯化物(7.3g, 0.02 摩尔)和 4-氨基苄基膦酸二乙酯(5.5g, 0.022 摩尔)回流 6 小时, 并让其冷却。在真空下除去乙醇, 加入水(200 ml)并让其搅拌。过滤沉淀并用木炭使滤液脱色。在真空下除去水, 得到粗的 1-苄基膦酸二乙酯-4,4'-联吡啶鎓氯化物(8g)。

10 (iii) 1-苄基膦酸二乙酯-1'-(2,4-二硝基苯基)-联吡啶鎓二氯化物的合成

在 250 ml 烧瓶中, 将 1-苄基膦酸二乙酯-4,4'-联吡啶鎓氯化物(5g, 0.013 摩尔)加入到乙腈(100 ml)中, 并回流 30 分钟。将上清液轻轻倒入 250 ml 烧瓶中, 加入 2,4-二硝基氯苯(10g, 0.05 摩尔)并回流 48 小时。将形成的沉淀过滤并用热乙腈蒸煮, 在真空下过滤并干燥, 得到 1-苄基膦酸二乙酯-1'-(2,4-二硝基苯基)-4,4'-联吡啶鎓二氯化物(6g)。

$^1\text{H NMR (D}_2\text{O)}$: δ 1.15(6H), 3.42(2H), 4.02(4H), 7.57(1H), 7.71(1H), 8.18(1H), 8.78(4H), 9.31(4H)。

(iv) 1-膦酰基苄基-1'-(2,4-二硝基苯基)-4,4'-联吡啶鎓二氯化物的合成

20 将 1-苄基膦酸二乙酯-1'-(2,4-二硝基苯基)-4,4'-联吡啶鎓二氯化物(5g)加入到 50%盐酸溶液(60 ml)中, 并在搅拌下让其回流 24 小时。在真空下除去溶剂, 通过添加乙醇使化合物结晶, 过滤并真空干燥, 得到 1-膦酰基苄基-1'-(2,4-二硝基苯基)-4,4'-联吡啶鎓二氯化物(3.8g)。该化合物在还原状态下为绿色。

$^1\text{H NMR (D}_2\text{O)}$: δ 2.45(m, 2H), 4.85(m, 2H), 8.2(m, 2H), 8.45(d, 1H), 8.8~9.4(m, 8H)。

实施例 19

1-膦酰基苄基-1'-(2,4-二硝基苯基)-4,4'-联吡啶鎓双六氟磷酸盐(化合物 19)的合成

30 将六氟磷酸铵(4g)在水中(20 ml)的溶液, 加入到在实施例 18 制备的 1-膦酰基苄基-1'-(2,4-二硝基苯基)-4,4'-联吡啶鎓二氯化物(2g)在水中(20 ml)的溶液中。立即形成 1-膦酰基苄基-1'-(2,4-二硝基苯基)-4,4'-联吡啶鎓双六氟磷

酸盐(2.8g)沉淀，过滤并干燥。

实施例 20

5 1-膦酰基苄基-1'-(4-苯氧基苯基)-4,4'-联吡啶鎓二氯化物(化合物 20)的合成

(i) 1-(2,4-二硝基苯基)-4,4'-联吡啶鎓氯化物的合成

10 在 250 ml 烧瓶中，将在乙醇(150 ml)中的 4,4'-联吡啶(10g, 0.065 摩尔)和氯-2,4-二硝基苯(13g, 0.065 摩尔)回流 15 小时，并让其冷却。在真空下除去乙醇，加入丙酮(200 ml)并搅拌混合物。在真空下过滤并干燥悬浮液，得到 1-(2,4-二硝基苯基)-4,4'-联吡啶鎓氯化物(17.5g)。

(ii) 1-苄基膦酸二乙酯-4,4'-联吡啶鎓氯化物的合成

15 在 250 ml 烧瓶中，将在乙醇(150 ml)中的 1-(2,4-二硝基苯基)-4,4'-联吡啶鎓氯化物(7.3g, 0.02 摩尔)和 4-氨基苄基膦酸二乙酯(5.5g, 0.022 摩尔)回流 6 小时，并让其冷却。在真空下除去乙醇，加入水(200 ml)并让其搅拌。过滤沉淀，并用木炭使滤液脱色。在真空下除去水，得到粗的 1-苄基膦酸二乙酯-4,4'-联吡啶鎓氯化物(8g)。

(iii) 1-苄基膦酸二乙酯-1'-(2,4-二硝基苯基)-4,4'-联吡啶鎓二氯化物的合成

20 在 250 ml 烧瓶中，将 1-苄基膦酸二乙酯-4,4'-联吡啶鎓氯化物(5g, 0.013 摩尔)加入到乙腈(100 ml)中，并回流 30 分钟。将上清液轻轻倒入 250 ml 烧瓶中，加入 2,4-二硝基氯苯(10g, 0.05 摩尔)并回流 48 小时。将形成的沉淀过滤，并用热乙腈蒸煮，在真空下过滤并干燥，得到 1-苄基膦酸二乙酯-1'-(2,4-二硝基苯基)-4,4'-联吡啶鎓二氯化物(6g)。

(iv) 1-苄基膦酸二乙酯-1'-(4-苯氧基苯基)-4,4'-联吡啶鎓二氯化物的合成

25 将 1-苄基膦酸二乙酯-1'-(2,4-二硝基苯基)-联吡啶鎓二氯化物(3g, 0.005 摩尔)和 4-苯氧基苯胺(1g, 0.0055 摩尔)在乙醇(60 ml)中一起回流 24 小时。在真空下除去乙醇，并加入水(80 ml)。搅拌并过滤悬浮液。用木炭使滤液脱色并在真空下除去水。在乙腈中蒸煮粗的产品，过滤并真空干燥，得到 1-苄基膦酸二乙酯-1'-(4-苯氧基苯基)-4,4'-联吡啶鎓二氯化物(2g)。

(v) 1-膦酰基苄基-1'-(4-苯氧基苯基)-4,4'-联吡啶鎓二氯化物的合成

30 将 1-苄基膦酸二乙酯-1'-(4-苯氧基苯基)-联吡啶鎓二氯化物(2g)加入到

50%盐酸溶液(60 ml)中,并在搅拌下让其回流 24 小时。在真空下除去溶剂,通过添加乙醇使化合物结晶,过滤并真空干燥,得到 1-磷酸基苄基-1'-(4-苯氧基苯基)-4,4'-联吡啶鎓二氯化物(1.6g)。

$^1\text{H NMR}$ (D_2O , 二氯化物): δ 3.16(d, 2H), 6.95~7.8(m, 13H), 8.6~9.2(m, 8H)。

实施例 21

1-磷酸基苄基-1'-(4-苯氧基苯基)-4,4'-联吡啶鎓双六氟磷酸盐(化合物 21)的合成

10 将六氟磷酸铵(2g)在水中(20 ml)的溶液,加入到在实施例 20 制备的 1-磷酸基苄基-1'-(4-苯氧基苯基)-4,4'-联吡啶鎓二氯化物(1g)在水中(20 ml)的溶液中。立即形成沉淀 1-磷酸基苄基-1'-(4-苯氧基-苯基)-4,4'-联吡啶鎓双六氟磷酸盐(1.4g),过滤并干燥。

15 实施例 22-24

重复实施例 20 的生产过程,所不同的是,步骤(iv)中的 4-苯氧基苯胺由示于表 2 的取代的苯胺替代。

表 2

实施例序号/ 化合物序号	化合物名称/还原 状态下的颜色	取代的 苯胺	$^1\text{H NMR}$
22	1-磷酸基苄基-1'-(4-氟苯基)-4,4'-联吡啶鎓二氯化物 (绿)	4-氟苯胺	(D_2O , 二氯化物): δ 3.15 (d, 2H), 7.1~7.7 (m, 8H), 8.6~9.3 (m, 8H)。
23	1-磷酸基苄基-1'-(4-甲基苯基)-4,4'-联吡啶鎓二氯化物 (绿)	4-甲基苯胺	(D_2O , 二氯化物): δ 2.33 (s, 3H), 3.25 (d, 2H), 7.35~7.8 (m, 8H), 8.7~9.3 (m, 8H)
24	1-磷酸基苄基-1'-(2,4,6-三甲基苯基)-4,4'-联吡啶鎓二氯化物 (蓝)	2,4,6-三甲基苯胺	(D_2O , 二氯化物): δ 1.99 (s, 9H), 3.18 (d, 2H), 7.12 (s, 2H), 7.5~7.7 (dd, 4H), 8.6~9.3 (m, 8H)。

20

实施例 25

通过丝网印刷,用纳米结晶的二氧化钛(20mm×10mm)涂布涂有氟掺杂的二氧化锡(FTO, 15 欧姆每平方(per square))的玻璃基板(20mm×10mm)。在

空气中和 450°C 下，加热涂层 45 分钟，得到透明的纳米结构的二氧化钛膜。

将该膜在实施例 3 中制备的化合物 3，即 1-膦酰基乙基-1'-(2,4,6-三甲基苯基)-4,4'-联吡啶鎓二氯化物(0.001M)于去离子水中的溶液中浸渍 30 分钟。这样，生色团吸附在具有纳米结构的膜上。将该膜用乙醇冲洗 15 分钟，并
5 风干。利用所制备的膜作为阴极，组装电化学电池。使用银/氯化银电极作为参考电极，用铂丝作为反电极。将这三个电极浸入用氮净化的 0.2M 高氯酸锂于 γ -丁内酯中的电解质溶液中。

将所述电极连接到 Solartron1285 恒电位仪(potentostat),从+0.5 至-1.1V,以 50 mV/s 的扫描速率进行电压扫描。所吸附的化合物 3 的阴极还原，使装置发生蓝色变色。随着电压扫描的继续和化合物 3 的氧化，可以观察到化合物 3 的脱色。
10

根据上面的程序，制备并试验包括实施例 5~14 的化合物的电极，在还原状态下化合物的颜色均在表 1 中给出。

15 实施例 26

如实施例 25 制备包括实施例 3 和 17 的化合物的阴极。用环氧胶将这些电极密封于第二 FTO(15 欧姆/平方)涂布的玻璃基板，并加热 1 小时到 130°C，从而凝固胶。在真空下，用包含 γ -丁内酯中的二茂络铁(0.05M)和高氯酸锂(0.2M)的电解质溶液填充由此形成的电池，最后用 UV 可凝固胶将其密封。
20 对所得的电致变色装置施加-1.3V 的电压导致均匀的显色，在去除电压时，装置回到它们的透明状态。利用 Shimadzu UV2401PC 光谱仪，进行 UV\Vis 光谱测量，并记录在 550 nm 的透射率水平。

所得到的数据示于表 3 中，并表明装置均表现出良好的功能，因为在由透明向显色状态转化中透射率的大幅减少。
25

表 3

装置序号	实施例的化合物序号	透明状态的透射率	显色状态的透射率
1	3	72%	31%
2	17	75%	46%

实施例 27

如实施例 25 制备阴极，除了将膜浸入 1-膦酰基乙基-1'-(2,4,6-三甲基苯基)-4,4'联吡啶鎓二氯化物(在实施例 3 制备的化合物 3)和 1-膦酰基苄基-1'-(膦
30

酰基乙基)-4,4'-联吡啶鎓二氯化物(在实施例 17 制备的化合物 17)的两种紫罗碱的等摩尔的(0.001M)溶液中。根据实施例 26, 将阴极密封于第二基板, 填充并最后密封。对所得的电致变色装置施加-1.3V 的电压导致均匀的绿色/灰色显色, 当去除电压时, 装置回到它的透明状态。如在实施例 26 所述, 进行 UV/Vis 光谱测量。

可以观察到该装置起着与实施例 26 中的装置相似的功能。然而, 与仅具有一种紫罗碱的前面装置相比, 当使用两种紫罗碱(即绿色/灰色)时, 显色是不同的。

10

表 4

装置序号	实施例的化合物序号	透明状态的透射率	在显色状态的透射率
1	3+17	82%	25%

实施例 28

如在实施例 25 中, 制备包括实施例 3、7、9、10、11、13 和 17 的化合物的阴极。阳极由相应的第二 FTO 基板(50mm×50mm)构成。通过丝网印刷, 用铟掺杂的二氧化锡(ATO)涂布这些基板, 并在 60°C 下加热 20~30 分钟。通过丝网印刷, 将包括二氧化硅-涂布的二氧化钛的白色反射极糊涂布到每个 ATO 层上, 在 450°C 下, 让双层均烧结 45 分钟。将每套两电极以夹层结构形状粘合到一起, 形成电池。用三氟甲磺酰亚胺化锂(10 mM)在 γ -丁内酯中的电解质溶液填充每个电池。密封所得的装置, 利用装备有积分球的 Ocean Optics SD2000 光谱仪进行初始反射率的测量。

每个装置在透明状态下的漫反射率为 36%。当对每个装置施加-1.3V 的电压时, 它显色并且在 550 nm 的反射率值降到大约 2.5%。透明状态反射率与显色状态反射率的比为称为对比率(CR)的量度。在每种情况下, 对比率为 $36/2.5=14.4$ 。

在约 70°C 的温度下, 通过使它们在显色和透明状态之间循环成千上万次, 试验上面制备的装置的稳定性。在循环之前和之后测量对比率, 以评定装置的退化水平。结果示于表 5 中。

30

表 5

装置序号	实施例的化合物序号	循环数	CR 前	CR 后
1	3	1000000	14.4	13
2	7	50000	14.4	14.4
3	9	50000	14.4	14.4
4	10	50000	14.4	14.4
5	11	50000	14.4	14
6	13	50000	14.4	14
7	17	200000	14.4	14.4

结果表明，即使在 1×10^6 次循环时，对比率的降低也是可以忽略的。