



(10) **DE 10 2012 201 673 A1** 2013.08.08

(12)

Offenlegungsschrift

(21) Aktenzeichen: **10 2012 201 673.2**

(22) Anmeldetag: **06.02.2012**

(43) Offenlegungstag: **08.08.2013**

(51) Int Cl.: **C09K 9/02 (2012.01)**
G02F 1/15 (2013.01)

(71) Anmelder:
Siemens Aktiengesellschaft, 80333, München, DE

(72) Erfinder:
Kanitz, Andreas, 91315, Höchstadt, DE; Maleika, Marek, 90766, Fürth, DE; Roth, Wolfgang, 91080, Uttenreuth, DE

(56) Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht
gezogene Druckschriften:

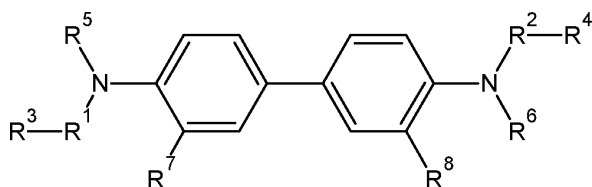
DE 10 2009 023 309 A1

Prüfungsantrag gemäß § 44 PatG ist gestellt.

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

(54) Bezeichnung: **Elektrochrome Redoxmaterialien**

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft ein anodisches elektrochromes Redoxmaterial, welches nach Eielektronenredoxreaktion eine gelbe Farbe zeigt und folgende Struktur besitzt:



wobei R^1 und R^2 unabhängig voneinander eine Alkyleneinheit $-(CH_2)_n-$ mit $n = 1$ bis 6 Kohlenstoffatomen, bevorzugt vier Kohlenstoffatomen darstellen;

R^3 und R^4 unabhängig voneinander ausgewählt sind aus der Gruppe Sulfonsäure, Phosphorsäure, Carbonsäure, Borsäure, bevorzugt Sulfonsäure ($= -SO_3H$ oder $-SO_3^-$);

R^5 und R^6 unabhängig voneinander ausgewählt sind aus Aryl, alkyliertes Aryl, bevorzugt Mesityl oder p-Tolyl, oder jeweils R^5 und R^7 und/oder R^6 und R^8 eine 1,3-Propylenverbrückung bilden (ansonsten sind R^6 und $R^8 = H$); sowie ein elektrochromes Bauteil enthaltend dieses Redoxmaterial.

Beschreibung

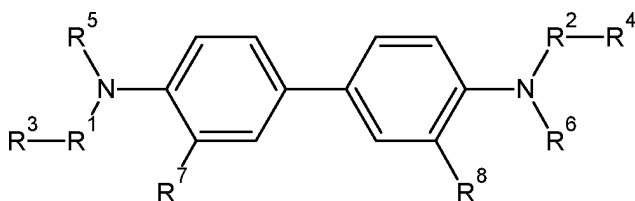
[0001] Die Erfindung betrifft elektrochrome Redoxmaterialien sowie deren Anwendung in organisch basierten elektrochromen Bauteilen.

[0002] Elektrochrome Displays auf Basis organischer Materialien umfassen im Normalfall eine aktive elektrochrome Schicht, die sich im Falle eines Displays zwischen senkrecht zueinander angeordneten Elektroden befindet. Wesentliche Bestandteile der aktiven Schicht sind ein Redox-System und ein elektrochromer Farbstoff. Ein derartiges System ist u.a. aus der DE 10 2009 023 309 A1 bekannt.

[0003] Es stellt sich die Aufgabe, weitere elektrochrome Redoxmaterialien zu finden, insbesondere elektrochrome Redoxmaterialien, welche in einem Spektralbereich absorbieren, in dem keine oder nur wenige Materialien bekannt sind. Diese Materialien sollten die Eigenschaft haben, im Zuge einer Einelektronenredoxreaktion (d.h. im radikal-anionischen oder radikal-kationischen Zustand) die Farbe zu wechseln, um somit als elektrochrome Redoxmaterialien direkt wirksam zu sein.

[0004] Gelöst wird diese Aufgabe durch ein Material gemäß Anspruch 1 der vorliegenden Erfindung.

[0005] Demgemäß wird ein elektrochromes Redoxmaterial der folgenden Struktur vorgeschlagen:



wobei

R^1 und R^2 unabhängig voneinander eine Alkyleneinheit $-(CH_2)_n-$ mit $n = 1$ bis 6 Kohlenstoffatomen, bevorzugt vier Kohlenstoffatomen darstellen;

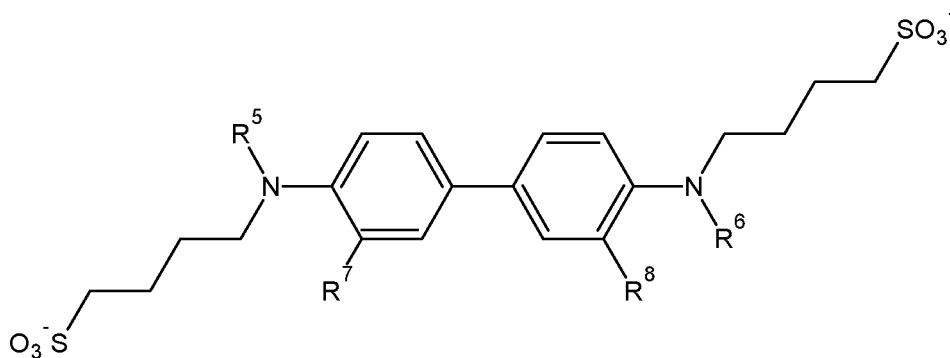
R^3 und R^4 unabhängig voneinander ausgewählt sind aus der Gruppe Sulfonsäure, Phosphorsäure, Carbonsäure, Borsäure, bevorzugt Sulfonsäure ($= -SO_3H$ oder $-SO_3^-$);

R^5 und R^6 unabhängig voneinander ausgewählt sind aus Aryl, alkyliertes Aryl, bevorzugt Mesityl oder p-Tolyl, oder jeweils R^5 und R^7 und/oder R^6 und R^8 eine 1,3-Propylenverbrückung bilden (ansonsten sind R^6 und $R^8 = H$).

[0006] Überraschend hat sich herausgestellt, dass diese Materialien als elektrochrome Redoxmaterialien geeignet sind. Insbesondere weisen diese Materialien oftmals einen oder mehrere der folgenden Vorteile auf

- Die Materialien sind im nicht-radikalischen (d.h. im „nicht geschalteten“) Zustand farblos, jedoch im radikalischen Zustand nach einer Einelektronenreaktion mit einem Elektron (d.h. nach „Schalten“ des elektrochromen Bauteils) gelb.
- Die Materialien sind sowohl im „nicht-geschalteten“ wie im „geschalteten“ Zustand geladen und somit ortsstabil im elektrischen Feld fixierbar.
- Die Materialien sind über einen längeren Zeitraum stabil, dies gilt für das dianionische (farblose Salz) wie für das gelb-farbige radikal-anionische Salz.
- Die Materialien sind auf einfachem Wege synthetisch herstellbar.
- Das notwendige Kation der Materialien kann beliebig sein, vorteilhaft kann jedoch das Kation die reduktive (Gegenspieler)-Komponente bilden.

[0007] Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung hat das elektrochrome Redoxmaterial die folgende Struktur:



wobei R^5 bis R^8 wie oben definiert sind.

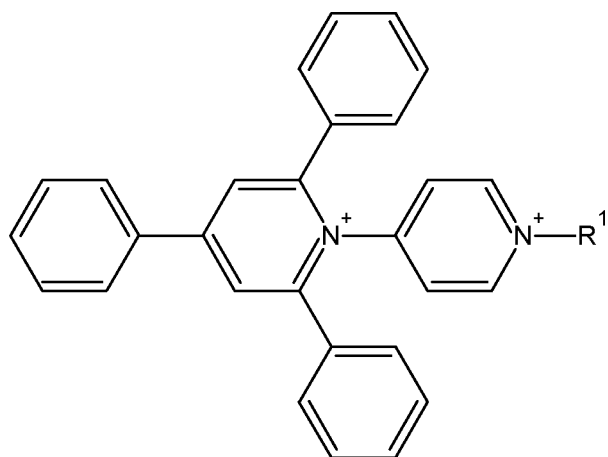
[0008] Die folgende Erfindung bezieht sich außerdem auf ein elektrochromes Bauteil enthaltend das erfindungsgemäße elektrochrome Redoxmaterial.

[0009] Unter einem „elektrochromen Bauteil“ wird insbesondere eine Vorrichtung verstanden, welche ein Redox-System enthält und so ausgestaltet ist, dass durch Anlegen eines elektrischen Feldes ein Austausch von Elektronen zwischen den Redoxkomponenten stattfindet, wobei eine Farbänderung herbeigeführt wird.

[0010] Bevorzugt ist oder umfasst das elektrochrome Bauteil ein Display bzw. bildet seinerseits einen Teil eines Displays, dessen Bilderzeugung vorteilhaft grundsätzlich absorptiv erfolgt.

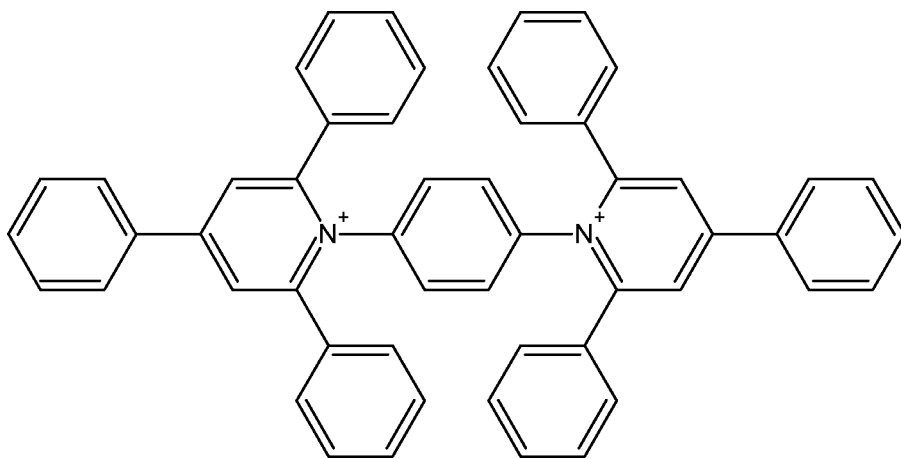
[0011] Bevorzugt wird das elektrochrome Redoxmaterial (anodisch) bei der Anode des elektrochromen Bauteils eingesetzt; die vorliegende Erfindung bezieht sich somit ebenfalls auf eine (anodische) Verwendung des erfindungsgemäßen elektrochromen Redoxmaterials bei der Anode von elektrochromen Bauteilen.

[0012] Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung umfasst das elektrochrome Bauteil außerdem eine Verbindung der folgenden Struktur:



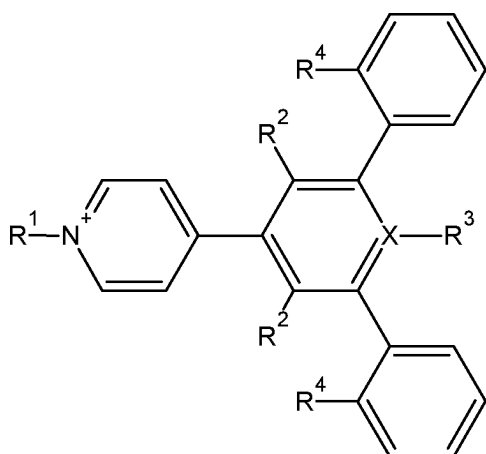
wobei R^1 eine Alkyleinheit mit bis zu 18, vorzugsweise 12 bis 18 Kohlenstoffatomen darstellt. Diese Materialien haben sich als vorteilhaft herausgestellt, da sie sowohl im nicht-radikalischen wie im radikalischen Zustand farblos sind und somit als „Gegenspieler“ zum erfindungsgemäßen elektrochromen Redoxmaterial fungieren können.

[0013] Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung umfasst das elektrochrome Bauteil eine Verbindung der folgenden Struktur:



[0014] Auch dieses Material ist sowohl im nicht-radikalischen wie im radikalischen Zustand farblos und kann als „Gegenspieler“ zum erfindungsgemäßen elektrochromen Redoxmaterial fungieren.

[0015] Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung umfasst das elektrochrome Bauteil zusätzlich ein elektrochromes Redoxmaterial der folgenden Struktur:



wobei $X = C$ oder N^+ ist;

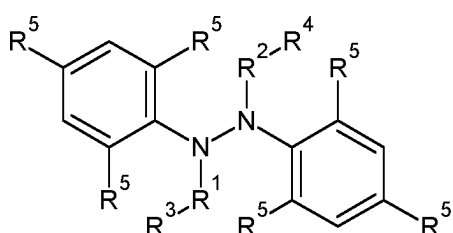
R^1 eine Alkylkette mit bis zu 10 Kohlenstoffen oder eine 2-Pyrimidylgruppierung ist;

R^2 entweder mit R^4 eine 1,2-Ethylenverbrückung bildet oder ein Phenylrest ist (in diesem Fall wäre eines oder beide $R^4 = H$);

R^3 einen 4-N-Alkylpyridiniumsubstituenten mit bis zu 10 Kohlenstoffen oder im Falle von $X = N^-$ alternativ eine Alkylkette mit bis zu 10 Kohlenstoffen oder einen 4-Tolylsubstituenten darstellt.

[0016] Es hat sich herausgestellt, dass dieses Material (ähnlich wie das erfindungsgemäße Material) zum Farbwechsel zwischen farblos („nicht geschaltet“) und gelb/gelborange („geschaltet“ nach einer Einelektronenreaktion) in der Lage ist. Dabei ist dieses Material (kathodisch) bei der Kathode von elektrochromen Bauteilen einsetzbar. Es sei darauf hingewiesen, dass dieses Material auch unabhängig vom erfindungsgemäßen Material von eigenständiger erfinderischer Bedeutung ist.

[0017] Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung umfasst das elektrochrome Bauteil zusätzlich ein Redoxmaterial der folgenden Struktur:



wobei

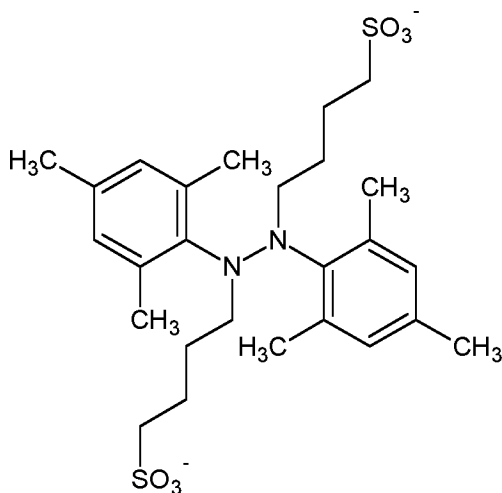
R^1 und R^2 unabhängig voneinander eine Alkyleneinheit $-(CH_2)_n-$ mit $n = 1$ bis 6 Kohlenstoffatomen, bevorzugt vier Kohlenstoffatomen darstellen;

R^3 und R^4 unabhängig voneinander ausgewählt sind aus der Gruppe Sulfonsäure, Phosphorsäure, Carbonsäure, Borsäure, bevorzugt Sulfonsäure ($= -SO_3H$ oder $-SO_3^-$);

sowie R^5 H oder Methyl darstellen.

[0018] Diese Materialien haben sich als vorteilhaft herausgestellt, da sie sowohl im nicht-radikalischen wie im radikalischen Zustand farblos sind und somit als „Gegenspieler“ zum erfindungsgemäßen elektrochromen Redoxmaterial fungieren können.

[0019] Bevorzugt ist R^1 und $R^2 =$ Butylen, sowie R^3 und $R^4 =$ Sulfonsäure und R^5 Methyl, d.h. Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung umfasst das elektrochrome Bauteil ein elektrochromes Redoxmaterial der folgenden Struktur:



[0020] Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung umfasst das elektrochrome Bauteil zusätzlich Ferrocen. Ferrocen ist ebenfalls als „Gegenspieler“ geeignet, da es Einelektronenreaktionen ohne störende Farbänderung (sehr geringe Farbintensität, Ige) eingeht.

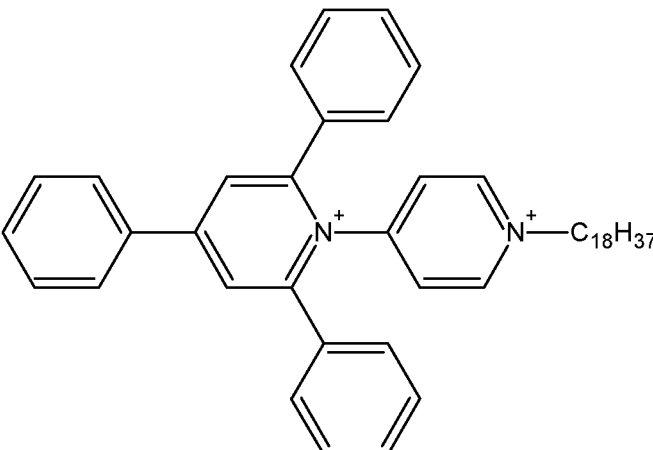
[0021] Die vorgenannten sowie die beanspruchten und in den Ausführungsbeispielen beschriebenen erfindungsgemäß zu verwendenden Bauteile unterliegen in ihrer Größe, Formgestaltung, Materialauswahl und technischen Konzeption keinen besonderen Ausnahmebedingungen, so dass die in dem Anwendungsgebiet bekannten Auswahlkriterien uneingeschränkt Anwendung finden können.

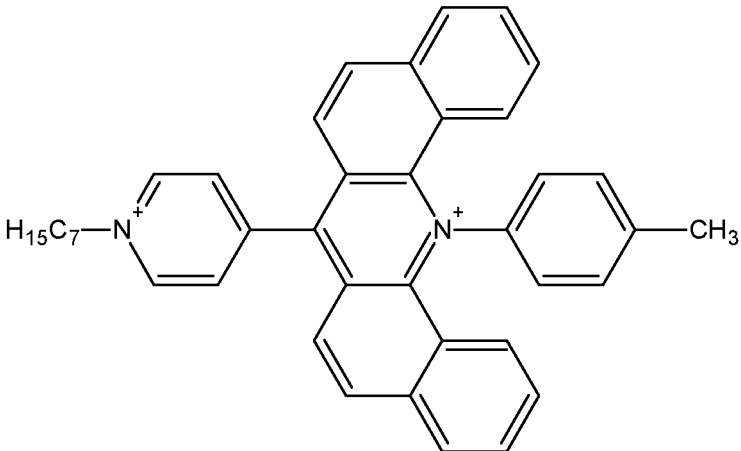
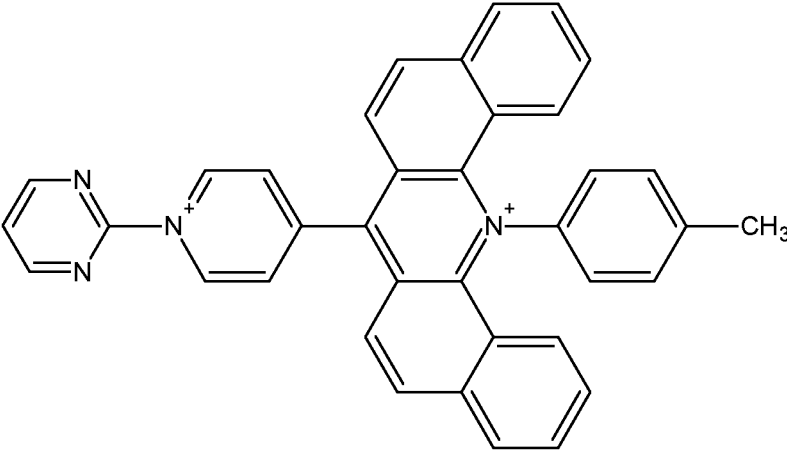
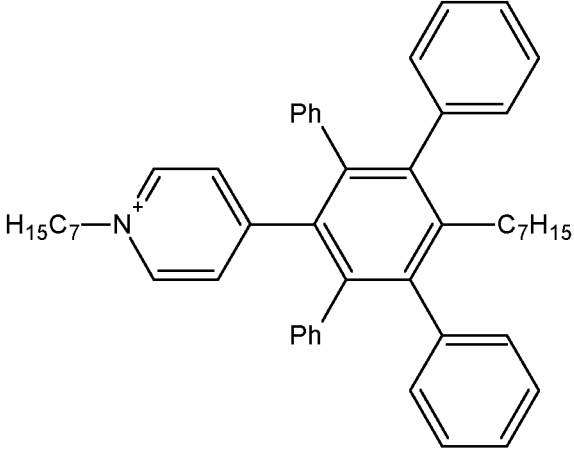
[0022] Weitere Einzelheiten, Merkmale und Vorteile des Gegenstandes der Erfindung ergeben sich aus den Unteransprüchen sowie aus der nachfolgenden Beschreibung der zugehörigen Beispiele.

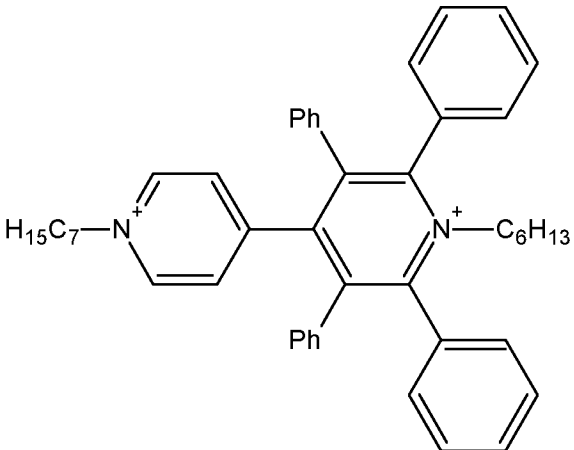
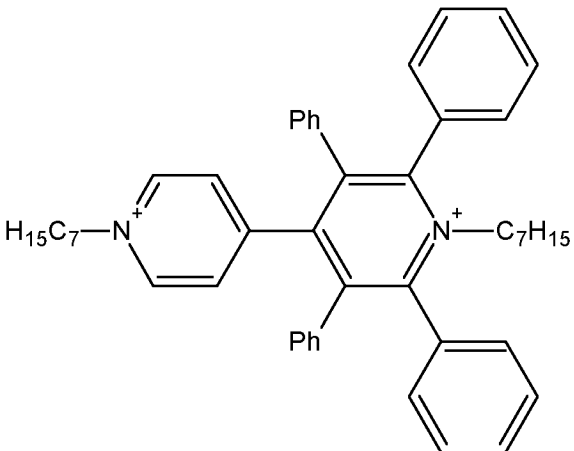
[0023] Im Folgenden werden die nachfolgend aufgeführten Moleküle verwendet, die mit Abkürzungen bezeichnet sind:

Bezeichnung	Struktur
A1	
A2	
A3	

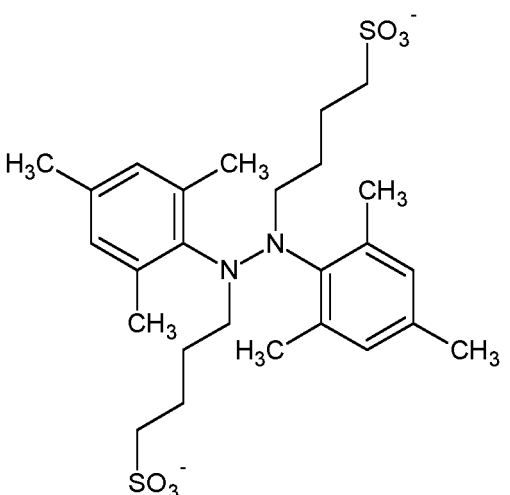
[0024] Redoxmaterialien, die als „Gegenspieler“ zu den anodischen Elektrochromen fungieren:

Bezeichnung	Struktur
GA1	 <chem>[N+]1=C(C2=CC=CC=C2)C(=CC=C1C3=CC=CC=C3)C4=CC=CC(=C4)N(C5=CC=CC=C5)CCCCCCCCCCCCCCCC</chem>

Bezeichnung	Struktur
K1	 <chem>CCCCCN+([c1ccc(cc1)-c2c3ccccc3cc2N+]([c4ccccc4])C)c5ccccc5</chem>
K2	 <chem>Cc1ccc(cc1)[N+]2=Cc3ccccc3cc2=Cc4ccccc4N2c5ccc(cc5)c6ccncc6</chem>
K3	 <chem>CCCCCN+([c1ccc(cc1)-c2cc(ccc2N+]([c3ccccc3])C)c4ccccc4)C5=CC(=C(C=C5)C6=CC=CC=C6)C7=CC=CC=C7</chem>

K4	
K5	

[0025] Redoxmaterialien, die als „Gegenspieler“ zu den kathodischen Elektrochromen fungieren:

Bezeichnung	Struktur
GK1	

GK2	Ferrocen
-----	----------

Synthesen:

Synthese von A1, ausgehend von N,N'-Dimesityl-benzidin:

Darstellung von N,N'-Dimesityl-benzidin:

[0026] In einer Glove-Box werden unter Inertbedingungen in einem 500 ml Dreihalskolben 2 g (10,8 mmol) Benzidin und 4,32 g (21,8 mmol) Mesitylbromid in 100 ml Toluol vorgelegt. Unter Rückfluss und Zuhilfenahme einer Natrium-Umlaufapparatur wird der Ansatz über Nacht getrocknet. Am nächsten Tag wird die Umlaufapparatur abgestellt, Tris-(dibenzylidenacetone)-dipaladium(0) (0,1 mmol, 0,1 g) und Tri-tertbutylphosphin (0,65 mmol, 0,13 g) unter inerten Bedingungen in Toluol (5 ml) angerührt und zur Reaktionsmischung getropft. Nach 10 min werden 2,3 g (24 mmol) Natriumtertbutanolat addiert und der Ansatz über Nacht bei 150 °C Ölbadtemperatur gerührt. Die ausgefallenen anorganischen Bestandteile werden durch einen feinporigen Filter abfiltriert. Das Filtrat wird zweimal mit Wasser gewaschen und die organische Phase über Natriumsulfat getrocknet, abfiltriert und anschließend die Lösungsmittel am Rotationsverdampfer abdestilliert.

Das Rohprodukt wird aus Diethylether/Methanol umkristallisiert. Ausbeute: 2,2 g (48% d.Th.), weißer bis hellgelber Feststoff. Schmelzpunkt: 227–229 °C

Analytik:

ESI-Massenspektrum (M+H)⁺ = (C₃₀H₃₃N₂)⁺:

ber. m/z: 421,26 (100,0%), 422,27 (32,8%), 423,27 (5,2%) gef. [(M+H)⁺ = (C₃₀H₃₃N₂)⁺ + (M)⁺ = (C₃₀H₃₂N₂·⁺)]

Basispeak m/z: 421,2 (z = 1); Isotopenmuster m/z: 420,3 (77%), 421,2 (100%), 422,3 (27%), 423,2 (4%)

Darstellung von Dilithium-4,4'-[biphenyl-4,4'-diyl-bis-(mesitylimino)]-di-butan-1-sulfonat(A1)

[0027] In einer Glove-Box werden unter Schutzgasatmosphäre in einem 250 ml Dreihalskolben 2 g (4,7 mmol) der Verbindung 124 in 50 ml THF gelöst. Unter Rückfluss und Zuhilfenahme einer Natrium-Umlaufapparatur wird der Ansatz über Nacht getrocknet. Am nächsten Tag wird die Umlaufapparatur abgestellt und die Reaktionsmischung auf –50 °C abgekühlt. Bei dieser Temperatur werden unter Rühren 5,8 ml Phenyllithium (2-molare Lösung in Cyclohexan/Diethylether 70:30) im Verlauf einer halben Stunde zugetropft. Nach einer Nachrührphase von ca. 30 min bei gleicher Temperatur wird das Reaktionsgemisch auf Raumtemperatur gebracht. Nach Zugabe von 1,42 g (10,5 mmol) 1,4-Butansulton wird 24 Stunden unter Rückfluss erhitzt. Nach Beendigung des Rührens setzt sich ein großer Teil des entstandenen Produktes ab. Die Fällung wird durch Zugabe von ca. 100 ml Diethylether vervollständigt und der Kristallbrei kann abgesaugt werden. Der Filterkuchen wird zweimal mit wenig Aceton, Acetonitril und Diethylether gewaschen. Die Aufreinigung erfolgt durch Umfällung aus Methanol/Diethylether. Das gelbliche, kristalline Produkt wird abgesaugt, mit Diethylether gewaschen und im Vakuum bei Raumtemperatur getrocknet.

Ausbeute: 1,7 g (51% d.Th.), gelbliche Kristalle

Schmelzpunkt: 295–305 °C

Analytik:

ESI-Massenspektrum M₂[–] = (C₃₈H₄₆N₂O₆S₂)₂[–]:

ber. m/z: 345,14 (100,0%), 345,64 (43,7%), 346,14 (11,3%), 346,15(8,5%), 346,64 (3,9%), 346,65 (1,8%)

gef. Basispeak m/z: 345,4 (z = 2); Isotopenmuster m/z: 345,4 (100%), 345,8 (17%), 346,3 (15%), 346,9 (2%)

A2:

wird in Analogie zu A1 dargestellt, anstelle von Mesitylbromid wird 4-Bromtoluol verwendet.

Darstellung von A3, ausgehend von 3,3',4,4'-Tetrahydro-2H,2'H-1,1'-bichinolin:

Darstellung von 3,3',4,4'-Tetrahydro-2H,2'H-1,1'-bichinolin (A31)

[0028] In einem 2 l Kolben werden 50 g (0,37 mol) Tetrahydrochinolin in 900 ml Aceton gelöst. Unter Eiskühlung und Rühren werden portionsweise 20 g (0,13 mol) fein pulverisiertes Kaliumpermanganat zugegeben. Nach 2 Stunden werden 10 ml Ethanol zugegeben und der Ansatz weitere 10 min gerührt. Anschließend wird der entstandene Braunstein abgesaugt und mit Aceton gewaschen. Das Filtrat wird über Natriumsulfat getrocknet, das Trocknungsmittel abfiltriert und die Lösungsmittel am Rotationsverdampfer abdestilliert. Der Rückstand wird aus 96%igem Ethanol umkristallisiert.

Ausbeute: 15,6 g (32% d.Th.), farblose Kristalle

Schmelzpunkt: 140–141 °C

(Literatur: Schmelzpunkt: 141–142 °C, Ausbeute: 40%)

Analytik:

ESI-Massenspektrum (M+H)⁺ = (C₁₈H₂₁N₂)⁺:

ber. m/z: 265,17 (100,0%), 266,17 (20,2%), 267,18 (1,8%)

gef. Basispeak m/z: 265,2 (z = 1); Isotopenmuster m/z: 265,2 (100%), 266,2 (20%), 267,1 (5%)

Elementaranalyse:

ber.: C 81,78; H 7,63; N 10,60

gef.: C 81,05; H 7,66; N 10,30

1,1',2,2',3,3',4,4'-Octahydro-6,6'-bichinolin A32

In einem 1 l Kolben werden 9,8 g (37 mmol) Hydrazin-Derivat A31 in ca. 350 ml Diethylether gelöst. Zu dieser Lösung werden 150 ml 2-molare Salzsäure getropft und die Reaktionsmischung bei Raumtemperatur 12 Stunden gerührt. Nach dieser Zeit fällt das Dihydrochlorid des Diamins A32 als rötliche Kristalle, die abgesaugt, mit verd. Salzsäure und Diethylether gewaschen und aus verd. Salzsäure umkristallisiert werden. Unmittelbar vor Einsatz wird aus dem Dihydrochlorid die freie Base hergestellt. Dazu wird das Salz in Wasser gelöst und mit 2 Äquiv. mol Natriumcarbonatlösung versetzt. Der ausgefallene Niederschlag wird abgesaugt, mit Wasser gewaschen, aus Ethanol/Wasser umkristallisiert und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 4,5 g (46% d.Th.), farblose Nadeln

Schmelzpunkt: 127–128 °C

(Literatur: Schmelzpunkt: 128–129 °C, Ausbeute: 92%)

Analytik:

ESI-Massenspektrum (M+H)⁺ = (C₁₈H₂₁N₂)⁺:ber. m/z: 265,17 (100,0%), 266,17 (20,2%), 267,18 (1,8%) gef. [(M+H)⁺ = (C₁₈H₂₁N₂)⁺ + (M)⁺ = (C₁₈H₂₀N₂)⁺]

Basispeak m/z: 265,2 (z = 1); Isotopenmuster m/z: 264,3 (25%), 265,2 (100%), 266,2 (20%), 267,3 (3%)

Betain:

4,4'-(3,3',4,4'-Tetrahydro-6,6'-bichinolinium-1,1'-(2H,2'H)-diyl)-di-(butan-1-sulfonat) A33

[0029] Das Benzidin-derivat A32 (1 g, 4 mmol) wird in einem 50 ml Kolben mit 5,52 g (40 mmol) 1,4-Butansulton vorgelegt. Der Ansatz wird unter Rühren eine Stunde bei 100 °C und anschließend drei Stunden bei 130–140 °C erhitzt. Nach Abkühlen werden 250 ml Methanol zugeben und das Reaktionsgemisch so lange erwärmt, bis sich alles löst (ca. 20 min, Rückfluss). Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wird das Produkt durch Zugabe von Diethylether ausgefällt. Der Feststoff wird abgesaugt und zweimal mit je 100 ml Diethylether gewaschen. Die Aufreinigung erfolgt durch Umfällung aus Acetonitril mit Diethylether.

Ausbeute: 1,62 g (74% d.Th.), brauner Feststoff

Schmelzpunkt: 270–280 °C

Analytik:

ESI-Massenspektrum (M-H)⁻ = (C₂₆H₃₅N₂O₆S₂)⁻:

ber. m/z: 535,19

gef. Basispeak m/z: 535,5 (z = 1)

Darstellung von Bis-triethylammonium-4,4'-(3,3',4,4'-tetrahydro-6,6'-bichinolin-1,1'-(2H,2'H)-diyl)-di-(butan-1-sulfonat) (A3)

[0030] In einem 50 ml Kolben mit Magnetrührer wird 1 g (1,8 mmol) Betain A33 in 15 ml Methanol und 0,57 g (5,5 mmol) Triethylamin gelöst. Die Reaktionsmischung wird so lange bei Raumtemperatur gerührt, bis sich alles gelöst hat. Danach werden ca. 20 ml Diethylether zugegeben und weitere 10 min gerührt. Nach dieser Zeit wird der Magnetrührer ausgeschaltet und der Ansatz für eine Stunde ruhen gelassen. Die gebildete ölige Phase wird von der oberen etherischen Phase durch Extraktion abgetrennt und viermal mit jeweils 20 ml Diethylether ausgeschüttelt. Die Aufreinigung erfolgt durch zweimalige Umfällung aus Acetonitril mit Diethylether. Anschließend wird das Produkt im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 1,04 g (70% d.Th.), gelbbraune, ionische Flüssigkeit

Analytik:

ESI-Massenspektrum M₂⁻ = (C₂₆H₃₄N₂O₆S₂)₂⁻:

ber. m/z: 267,10 (100,0%), 267,60 (30,3%), 268,09 (9,1%), 268,10 (5,8%), 268,59 (2,7%)

gef. Basispeak m/z: 267,3 (z = 2); Isotopenmuster m/z: 267,3 (100%), 267,8 (13%), 268,3 (5%)

Darstellung von K1, ausgehend von 2,2'-(Pyridin-4-yl-methylen)-bis-(3,4-dihydro-naphthalen-1(2H)-on)

Darstellung von 2,2'-(Pyridin-4-yl-methylen)-bis-(3,4-dihydro-naphthalen-1(2H)-on) K11

[0031] In einer Porzellan-Reibschale werden 20 g (0,13 mol) frisch destilliertes α -Tetralon zusammen mit 7,12 g (0,066 mol) 4-Pyridincarbaldehyd vorgelegt. Bei ständigem Rühren mit Hilfe eines Pistills werden zu dieser Mischung portionsweise 5,4 g (0,13 mol) Natriumhydroxid zugegeben. Nach wenigen Minuten verfestigt sich die Reaktionsmischung und kann als Pulver aus der Reibschale herausgenommen werden. Die Vervollständigung der Umsetzung wird in SpeedMixer bei 2600 U/min durchgeführt. Das Pulver wird in heißem Methanol suspendiert, mit 7,7 ml (0,13 mol) Eisessig versetzt, 10 min gerührt und abgesaugt. Der Filterkuchen wird zweimal mit Methanol gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 0,84 g (90%), gelbliches, amorphes Pulver

Schmelzpunkt: 177–183 °C

4-(5,6,8,9-Tetrahydro-dibenzo[c,h]xanthen-14-ium-7-yl)-pyridin-1-ium-tetrafluoroborat K12

[0032] In einem 250 ml Dreihalskolben mit Rückflusskühler, Tropftrichter und Magnetührer werden 5 g (13,1 mmol) 1,5-Diketon K11 zusammen mit 3 g (14,4 mmol) Benzalacetophenon in 10 ml Eisessig gelöst. Unter Rühren werden 16,5 ml (131 mmol) Bortrifluorid-Diethyletherat langsam zugetropft. Die Reaktionsmischung wird 3 Stunden unter Rückfluss erhitzt. Nach der Abkühlung auf Raumtemperatur fällt aus der rötlichen Lösung ein orangefarbener Niederschlag aus, der abgesaugt werden kann. Er wird je einmal mit kaltem Acetonitril, Acetonitril/Diethylether und reinem Diethylether gewaschen und im Vakuum bei Raumtemperatur getrocknet.

Ausbeute: 6,11 g (87%), orangefarbenes, intensiv fluoreszierendes, kristallines Salz, Schmelzpunkt: 287–91 °C

Analytik:

ESI-Massenspektrum, Methanoladdukt ($M_2 + MeO^-$) $^+$ = (C₂₇H₂₄NO₂) $^+$:

ber. m/z: 394,18 (100,0%), 395,18 (29,6%), 396,18 (4,2%)

gef. Basispeak m/z: 394,2 (z = 1); Isotopenmuster m/z: 394,2 (100%), 395,2 (26%), 396,2 (5%)

7-(Pyridin-4-yl)-14-(p-tolyl)-5,6,8,9-tetrahydrodibenzo[c,h]acridin-14-ium-tetrafluoroborat K13.

[0033] In einem 50 ml Dreihalskolben mit Rückflusskühler, Tropftrichter und Magnetührer werden 2 g (3,72 mmol) des Pyrylium-Salzes K12 zusammen mit 0,4 g (3,73 mmol) p-Toluidin in 10 ml Pyridin gelöst. Zu der Reaktionsmischung werden unter Rühren 0,51 ml (3,72 mmol) Triethylamin zugetropft.

[0034] Die Lösung wird solange am Rückfluss erhitzt, bis kein Pyrylium-Salz K12 mehr mittels Dünnschichtchromatographie (DC: RP-18, Laufmittel: 5%iges Mg(ClO₄)₂ in Acetonitril) nachweisbar ist. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur fällt aus der Lösung ein Niederschlag aus, der abgesaugt, mit Pyridin, Pyridin/Diethylether und reinem Diethylether gewaschen und im Vakuum bei Raumtemperatur getrocknet wird. Eine Umkristallisation kann aus Methanol/Diethylether erfolgen.

Ausbeute: 1,6 g (79%), gelbliches, intensiv fluoreszierendes, kristallines Salz, Schmelzpunkt: 300–302 °C

Analytik:

ESI-Massenspektrum, M $^+$ = (C₃₃H₂₇NO₂) $^+$:

ber. m/z: 451,22 (100,0%), 452,22 (36,0%), 453,22 (6,4%)

gef. Basispeak m/z: 451,3 (z = 1); Isotopenmuster m/z: 451,3 (100%), 452,3 (35%), 453,3 (5%)

7-(1-Heptylpyridinium-4-yl)-14-(p-tolyl)-5,6,8,9-tetrahydrodibenzo[c,h]acridin-14-ium-bromid, tetrafluoroborat (K1-Mischsalz)

[0035] Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Alkylierung mit Heptylbromid:

In einem 100 ml Kolben mit Rückflusskühler und Magnetührer werden 2 mmol des jeweiligen Bipyridinium-Salzes in ca. 50 ml Acetonitril gelöst und mit 3,14 ml Heptylbromid (20 mmol, 10 Äquiv.) versetzt. Die Lösung wird am Rückfluss solange erhitzt, bis kein Edukt mehr mittels Dünnschichtchromatographie (DC: RP-18, Laufmittel: 5%iges Mg(ClO₄)₂ in Acetonitril) nachweisbar ist. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur beginnen in manchen Fällen die Produkte spontan zu kristallisieren. Durch Zugabe von etwas Diethylether wird die Fällung vervollständigt und das Produkt kann abgesaugt werden. Es wird zweimal aus Acetonitril durch Diethyletherzugabe umgefällt, abgesaugt und mit Diethylether gewaschen. Das Produkt wird im Vakuum getrocknet. Die Aufreinigung erfolgte durch Umfällung aus Acetonitril mit Diethylether.

Ausbeute: 1,14 g (80% d.Th.), bräunliches, amorphes Pulver Schmelzpunkt: 190–195 °C

Darstellung von 7-(1-Heptylpyridinium-4-yl)-14-(p-tolyl)-5,6,8,9-tetrahydro-dibenzo[c,h]acridin-14-iumhexafluorophosphat (K1-2PF6)

[0036] Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Umsalzung mit Ammoniumhexafluorophosphat:

In einem 100 ml Kolben wird 1 mmol des jeweiligen 1'-Heptyl-1-aryl-bipyridinium-Salzes in Methanol gelöst. Die Lösung wird mit 2 mmol gesättigter, wässriger NH₄PF₆-Lösung versetzt. Die Reaktionsmischung wird auf 60 °C erhitzt und so viel Wasser zugetropft, bis ein Niederschlag gebildet wird. Das Methanol wird am Rotationsverdampfer entfernt. Die ausgefallenen Kristalle werden abgesaugt und mit kaltem Wasser gewaschen. Das Rohprodukt wird in Wasser suspendiert und bei 70 °C so viel Methanol zugetropft, bis der Niederschlag vollständig gelöst ist. Beim Abkühlen fällt das Produkt aus und kann abgesaugt werden. Der Filterkuchen wird zweimal mit kaltem Wasser gewaschen und bei Raumtemperatur im Vakuum oder im Gefriertrockner getrocknet.

Ausbeute: 0,68 g (81% d.Th.), gelbe, sandartige Kristalle

Schmelzpunkt: 280–281 °C

Analytik:

ESI-Massenspektrum M₂⁺ = (C₄₀H₄₂N₂)₂⁺:

ber. m/z: 275,16 (100.0%), 275,67 (43.7%), 276,17 (9.7%)

gef. Basispeak m/z: 275,2 (z = 2); Isotopenmuster m/z: 275,2 (100%), 275,7 (45%), 276,2 (10%)

K₂:

7-(1-(Pyrimidin-2-yl)-pyridin-1-ium-4-yl)-14-(p-tolyl)-5,6,8,9-tetrahydro-dibenzo[c,h]acridin-14-ium-bromid, tetrafluoroborat (K₂-Mischsalz)

[0037] Allgemeine Arbeitsvorschrift für die Umsetzung von 1-Aryl-2,6-diphenyl-[4,4'-bipyridin]-1,1'-dium-Salzen mit 2-Brompyrimidin:

In einem 100 ml Kolben mit Rückflusskühler und Magnetrührer werden 2 mmol des jeweiligen 1-Aryl-2,6-diphenyl-[4,4'-bipyridin]-1-ium-Salzes zusammen mit 0,95g (6 mmol, 3 Äquiv.) 2-Brompyrimidin in ca. 10 ml DMF gelöst. Die Lösung wird ca. 5 Stunden bei 140 °C erhitzt. Der Verlauf der Reaktion kann mittels Dünnschichtchromatographie überprüft werden (DC: RP-18, Laufmittel: 5%iges Mg(ClO₄)₂ in Acetonitril). Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wird die Reaktionslösung mit ca. 40 ml Aceton versetzt und weitere 10 min gerührt. In manchen Fällen beginnen die Produkte spontan zu kristallisieren. Durch Zugabe von etwas Diethylether wird die Fällung vervollständigt und das Produkt kann abgesaugt werden. Der Filterkuchen wird mit kaltem Aceton und Diethylether gewaschen. Das Produkt kann durch Umfällung aus Methanol mit Diethylether gereinigt werden. Die Trocknung wird im Vakuum bei Raumtemperatur durchgeführt.

[0038] Es bildet sich ein schlecht kristallisierender, brauner, amorpher Niederschlag, der jeweils einmal aus Aceton-/Diethylether, Methanol/Diethylether und Acetonitril-/Diethylether umgefällt wird. Der Rückstand wird bis zum Trocknen am Rotationsverdampfer eingeeengt und ohne weitere Aufreinigung im nächsten Schritt direkt zum Bishexafluorophosphat K₂-2PF₆ umgesalzen.

7-(1-(Pyrimidin-2-yl)-pyridin-1-ium-4-yl)-14-(p-tolyl)-5,6,8,9-tetrahydro-dibenzo[c,h]acridin-14-ium-hexafluorophosphat (K₂-2PF₆)

[0039] Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Umsalzung mit Ammoniumhexafluorophosphat:

In einem 100 ml Kolben wird 1 mmol des jeweiligen 1'-(Pyrimidin-2-yl)-1-aryl-2,6-diphenyl-[4,4'-bipyridin]-1,1'-dium-Salzes in Methanol gelöst. Die Lösung wird mit 2 mmol gesättigter, wässriger NH₄PF₆-Lösung versetzt. Die Reaktionsmischung wird auf 60 °C erhitzt und so viel Wasser zugetropft, bis ein Niederschlag gebildet wird. Das Methanol wird am Rotationsverdampfer entfernt. Die ausgefallenen Kristalle werden abgesaugt und mit kaltem Wasser gewaschen. Das Rohprodukt wird in Wasser suspendiert und bei 70 °C so viel Methanol zugetropft, bis der Niederschlag vollständig gelöst ist. Beim Abkühlen fällt das Produkt aus und kann abgesaugt werden. Der Filterkuchen wird zweimal mit kaltem Wasser gewaschen und bei Raumtemperatur im Vakuum oder im Gefriertrockner getrocknet.

Ausbeute: 0,68 g (83% d.Th.), gelbliche Nadeln

Schmelzpunkt: 287–290 °C

Analytik:

ESI-Massenspektrum Methanoladdukt (M₂⁺·MeO-)⁺ = (C₃₈H₃₃N₄O)⁺:

ber. m/z: 561,27 (100.0%), 562,27 (41.5%), 563,27 (9.1%), 562,26 (1.5%), 564,28 (1.1%)

gef. Basispeak m/z: 561,3 (z = 1); Isotopenmuster m/z: 561,3 (100%), 562,3 (43%), 563,3 (9%), 564,3 (1%)

Darstellung von K3, ausgehend von 4,4'-(4',5'-Diphenyl-[1,1':2',1"-terphenyl]-3',6'-diyl)-dipyridin

[0040] 4,4'-(4',5'-Diphenyl-[1,1':2',1"-terphenyl]-3',6'-diyl)-dipyridin (K31):

In einem 250 ml Kolben mit Magnetrührer und aufgesetztem Kühler werden 10 mmol Pyrylium-Salz 35 in 40 ml Eisessig gelöst. Dazu werden 50 mmol Picolin gegeben und die Reaktionsmischung 3 Tage unter Rückfluss erhitzt. Nach Ablauf der Reaktion wird das gesamte Lösungsmittel am Rotationsverdampfer abdestilliert. Der Rückstand wird in Methanol gelöst, mit 40 mmol (4,05 g) Triethylamin versetzt und ca. 20 min gerührt. Das Lösungsmittel samt nicht umgesetztem Triethylamin wird erneut am Rotationsverdampfer abdestilliert. Der Rückstand wird in wenig Methanol gelöst und mit 150 ml Wasser versetzt. Das Methanol wird am Rotationsverdampfer abdestilliert. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wird die gesamte Lösung von dem gebildeten Niederschlag abdekantiert. Das Rohprodukt wird aus Ethanol/Wasser umkristallisiert.

Ausbeute: 4,5 g (84% d.Th.), farbloses, amorphes Pulver

Schmelzpunkt: >350 °C

Analytik:

ESI-Massenspektrum (M+H)⁺ = (C₄₀H₂₉N₂)⁺:

ber. m/z: 537,23 (100,0%), 538,24 (43,6%), 539,24 (9,3%), 540,24 (1,3%)

gef. Basispeak m/z: 537,3 (z = 1); Isotopenmuster m/z: 537,3 (100%), 538,3 (43%), 539,3 (10%), 540,2 (1%)

ESI-Massenspektrum (M+2H)²⁺ = (C₄₀H₃₀N₂)²⁺:

ber. m/z: 269,12 (100,0%), 269,62 (44,0%), 270,12 (9,3%), 270,62 (1,3%)

gef. Basispeak m/z: 269,2 (z = 2); Isotopenmuster m/z: 269,2 (100%), 269,6 (43%), 270,1 (9%), 270,6 (2%)

4,4'-(4',5'-Diphenyl-[1,1':2',1"-terphenyl]-3',6'-diyl)-bis-(1-heptylpyridinium)-tribromid K3

[0041] In einem 100 ml Kolben mit Magnetrührer und aufgesetztem Kühler werden 2 mmol (1,07 g) Bispyridinium-Salz 85 zusammen mit 20 mmol (3,58 g) Heptylbromid in 50 ml Acetonitril gelöst. Die Reaktionslösung wird solange am Rückfluss erhitzt (ca. 3 Tage), bis kein Edukt und monoalkyliertes Zwischenprodukt mehr mittels Dünnschichtchromatographie (DC: RP-18, Laufmittel: 5%iges Mg(ClO₄)₂ in Acetonitril) nachweisbar sind. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wird durch Zugabe von etwas Diethylether die Fällung eingeleitet und das Rohprodukt abgesaugt. Es wird aus Aceton durch Diethyletherzugabe umgefällt, abgesaugt, mit Diethylether gewaschen und im Vakuum bei Raumtemperatur getrocknet.

Ausbeute: 1,43 g (80% d.Th.), gelbliches, amorphes Pulver

Schmelzpunkt: 210–215 °C

Analytik:

ESI-Massenspektrum M₂⁺ = (C₅₄H₅₈N₂)²⁺:

ber. m/z: 367,23 (100,0%), 367,73 (59,1%), 368,23 (17,1%), 368,73 (3,3%)

gef. Basispeak m/z: 367,3 (z = 2); Isotopenmuster m/z: 367,3 (100%), 367,7 (61%), 368,2 (15%), 368,7 (5%)

Darstellung von K4, ausgehend von 1,2,4,5-Tetraphenyl-3-(pyridin-4-yl)-pentan-1,5-dion

Darstellung von 1,2,4,5-Tetraphenyl-3-(pyridin-4-yl)-pentan-1,5-dion K41

[0042] In einem 250 ml Zweihalskolben mit Rückflusskühler und Tropftrichter werden 2,68 g (25 mmol) 4-Pyridincarbaldehyd zusammen mit 9,8 g (50 mmol) Desoxybenzoin in Ethanol gelöst. Dazu wird eine ethanolische Lösung Natriumhydroxid (2,0 g, 50 mmol NaOH, gelöst in 50 ml Ethanol) bei Raumtemperatur getropft.

[0043] Der Ansatz wird 5 Stunden bei 50 °C erhitzt, dabei färbt sich die Lösung gelblich-rot. Nach Abkühlen auf 10 °C wird die Reaktionsmischung noch eine Stunde bei dieser Temperatur gerührt und der dabei erhaltene Niederschlag über einen Büchner-Trichter abgesaugt. Der Filterkuchen wird zuerst zweimal mit Ethanol (50 ml) und dann bis zum Neutralpunkt (pH = 7) mit Wasser gewaschen. Das Rohprodukt wird aus Ethanol/Wasser umkristallisiert.

Ausbeute: 7,7 g (64% d.Th.), farblose Nadeln,

Schmelzpunkt 226–228 °C

4-(2,3,5,6-Tetraphenylpyrylium-4-yl)-pyridin-1-ium-chlorid K42

[0044] In einem 250 ml Kolben mit Magnetrührer und aufgesetztem Kühler werden 4,9 g (1 mmol) des 1,5-Diketons K41 mit 8,5 g (4 mmol) PCI₅ in 150 ml Chlorbenzol gelöst. Die Reaktionsmischung wird 4 Stunden unter Rückfluss erhitzt. Während der Reaktion bildet sich ein gelber Niederschlag. Nach Reaktionsabschluss wird die Mischung abgekühlt und die Fällung durch Zugabe von 20 ml Diethylether vervollständigt. Nach Absaugen und Waschen mit Chlorbenzol und Diethylether wird das Rohprodukt durch Umfällung aus Acetonitril/Diethylether

gereinigt. Die Trocknung wird im Vakuum bei Raumtemperatur durchgeführt. Ausbeute: 4,9 g (90%), gelbes Pulver. Das in Acetonitril gelöste Produkt ist stark gelb fluoreszierend. Schmelzpunkt: 195–198 °C

1-Hexyl-2,3,5,6-tetraphenyl-[4,4'-bipyridin]-1-ium-chlorid K43

[0045] In einem 250 ml Zweihalskolben mit Rückflusskühler und Magnetprüher werden 0,01 mol (5,7 g) des Pyrylium-Salzes K42 zusammen mit 0,03 mol (2,75 ml) Hexylamin in 50 ml Pyridin gelöst. Die Reaktionsmischung wird ca. 3 Stunden am Rückfluss erhitzt. Der Verlauf der Reaktion kann mittels Dünnschichtchromatographie (DC: RP-18, Laufmittel: 5%iges Mg(ClO₄)₂ in Acetonitril) überwacht werden. Nach dem Reaktionsabschluss wird die Lösung auf Raumtemperatur abgekühlt und so viel Diethylether zugegeben, bis sich ein Niederschlag bildet.

[0046] Dieser wird abgesaugt, mehrmals mit Diethylether gewaschen und zweimal aus Methanol/Diethylether umgefällt. Das Produkt wird im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 2,0 g (35%), farbloses, blau fluoreszierendes, amorphes Pulver

Schmelzpunkt: 282–285 °C

Analytik:

ESI-Massenspektrum M⁺ = (C₄₀H₃₇N₂)⁺:

ber. m/z: 545,30 (100,0%), 546,30 (43,7%), 547,30 (9,4%), 548,31 (1,3%)

gef. Basispeak m/z: 545,3 (z = 1); Isotopenmuster m/z: 545,3 (100%), 546,2 (41%), 547,2 (7%), 548,2 (1%)

1'-Heptyl-1-hexyl-2,3,5,6-tetraphenyl-[4,4'-bipyridin]-1,1'-diium-bromid-chloride (K4-Mischsalz)

[0047] In einem 100 ml Zweihalskolben mit Rückflusskühler und Magnetprüher werden 0,001 mol (0,58 g) des Pyridinium-Salzes K43 in Acetonitril gelöst und mit 0,01 mol (1,6 ml) Hetyl bromid versetzt. Nach mind. zweitägigem Kochen am Rückfluss kann nach Abkühlen auf Raumtemperatur und durch Zugabe von Diethylether der entstandene Niederschlag über eine feinporige Glasfritte abgesaugt und mit Diethylether gewaschen werden. Das Produkt wird aus Methanol durch Diethyletherzugabe umgefällt, abgesaugt und mit Diethylether gewaschen.

Ausbeute: 0,64 g (84%), farbloses, blau fluoreszierendes, amorphes Pulver, Schmelzpunkt: 230–231 °C

Analytik:

ESI-Massenspektrum M₂⁺ = (C₄₅H₃₆N₅O)₂⁺:

ber. m/z: 322,20 (100,0%), 322,71 (51,4%), 323,21 (13,0%), 323,71 (2,1%)

gef. Basispeak m/z: 322,2 (z = 1); Isotopenmuster m/z: 322,2 (100%), 322,6 (51%), 323,1 (13%), 323,6 (2%)

Darstellung von K5, ausgehend von 2',3',5',6'-Tetraphenyl-[4,1':4',4''-terpyridin]-1'-ium-chlorid

2',3',5',6'-Tetraphenyl-[4,1':4',4''-terpyridin]-1'-ium-chlorid K51

[0048] In einem 250 ml Zweihalskolben mit Rückflusskühler und Magnetprüher werden 0,01 mol (5,7 g) des Pyrylium-Salzes K42 zusammen mit 0,03 mol (2,8g) 4-Aminopyridin in 50 ml Pyridin gelöst. Die Reaktionsmischung wird ca. 5 Stunden am Rückfluss erhitzt. Der Verlauf der Reaktion kann mittels Dünnschichtchromatographie (DC: RP-18, Laufmittel: 5%iges Mg(ClO₄)₂ in Acetonitril) überwacht werden. Nach dem Reaktionsabschluss wird die Lösung auf Raumtemperatur abgekühlt und so viel Diethylether zugegeben, bis sich ein Niederschlag bildet. Dieser wird abgesaugt, mehrmals mit Diethylether gewaschen und dreimal aus Methanol/Diethylether umgefällt. Das Produkt wird im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 2,96 g (55%), farbloses, blau fluoreszierendes, amorphes Pulver

Schmelzpunkt: 170–175 °C

1,1''-Diheptyl-2',3',5',6'-tetraphenyl-[4,1':4',4''-terpyridin]-1,1',1''-perchlorat K5

[0049] In einem 100 ml Zweihalskolben mit Rückflusskühler und Magnetprüher werden 0,001 mol (0,57 g) des Pyridinium-Salzes K51

zusammen mit 0,01 mol (1,6 ml) Heptylbromid in Nitrobenzol gelöst. Nach mind. zwölfstündigem Erhitzen bei 120–140 °C wird die Lösung auf Raumtemperatur abgekühlt und mit so viel Diethylether versetzt, bis sich ein Niederschlag bildet. Das Lösungsmittel wird abdekantiert und verworfen. Der ölige Niederschlag wird zweimal aus Acetonitril /Diethylether umgefällt. Das erhaltene Rohprodukt K5-Mischsalz wird in Eisessig gelöst und mit Magnesiumperchloratlösung (0,002 mol, in 20 ml Eisessig gelöst) versetzt. In der Kälte fallen nach wenigen Minuten weiße Kristalle aus. Durch Zugabe von etwas Diethylether kann die Fällung vervollständigt und das

Produkt abgesaugt werden. Es wird aus Acetonitril durch Diethyletherzugabe umgefällt, abgesaugt, mit Diethylether gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 0,84 g (90%), bräunliche Kristalle

Schmelzpunkt: 277–80 °C

Analytik:

ESI-Massenspektrum Methanoladdukt ($M_2 + \text{MeO}^-$) $^+ = (\text{C}_{54}\text{H}_{61}\text{N}_3\text{O})^+$:

ber. m/z: 383,74 (100,0%), 384,24 (59,5%), 384,74 (17,4%), 385,24 (3,6%)

gef. Basispeak m/z: ($z = 1$); Isotopenmuster m/z: 383,8 (100%), 384,2 (50%), 384,7 (18%), 385,3 (3%)

Herstellung elektrochromer Formulierungen

[0050] Ausgehend von den oben angeführten Verbindungen wurden elektrochrome Formulierungen hergestellt:

Allgemeine Vorschrift zur Herstellung einer elektrochromen Formulierung mit kathodisch farbbildenden Elektrochromen

[0051] In einem 60ml Polypropylen-Mischbecher werden 0,001mol kathodisch farbbildendes Elektrochrom K mit 0,001 mol des anodischen Redox-Materials GK1 und 8,6 g Titandioxid 5 min mittels eines Speedmixers bei 2000 U/min vermischt. Anschließend wird das erhaltene Pulver 5 min mittels eines Speedmixers bei 2000 U/min in 3 g Diethylenglykol dispergiert, so dass eine pastöse Masse entsteht. Die Diethylenglykolmenge variiert bei den unterschiedlichen Materialien geringfügig und muss gegebenenfalls angepasst werden, damit ein stabiler, pastöser Zustand erreicht wird.

Allgemeine Vorschrift zur Herstellung einer elektrochromen Formulierung mit anodisch farbbildenden Elektrochromen

[0052] In einem 60ml Polypropylen-Mischbecher werden 0,001mol anodisch farbbildendes Elektrochrom A mit 0,001 mol Gegenspieler GA1 und 8,6 g Titandioxid 5 min mittels eines Speedmixers bei 2000U/min vermischt. Anschließend wird das erhaltene Pulver 5 min mittels eines Speedmixers bei 2000 U/min in 3 g Diethylenglykol dispergiert, so dass eine pastöse Masse entsteht.

[0053] Die Diethylenglykolmenge variiert bei den unterschiedlichen Materialien geringfügig und muss gegebenenfalls angepasst werden, damit ein stabiler, pastöser Zustand erreicht wird.

Allgemeine Vorschrift zur Herstellung einer elektrochromen Formulierung mit einem EC-System-Salz

[0054] In einem 60ml Polypropylen-Mischbecher werden 0,001 mol redoxaktives Elektrochrom A-GA1 bzw. K-GK1 mit 8,6 g Titandioxid 5 min mittels eines Speedmixers bei 2000 U/min vermischt. Anschließend wird das erhaltene Pulver 5 min mittels eines Speedmixers bei 2000 U/min in 3 g Diethylenglykol dispergiert, so dass eine pastöse Masse entsteht. Die Diethylenglykolmenge variiert bei den unterschiedlichen Materialien geringfügig und muss gegebenenfalls angepasst werden, damit ein stabiler, pastöser Zustand erreicht wird.

Herstellung einer elektrochromen Zelle:

[0055] Auf ein mit Aceton gereinigtes ITO-beschichtetes Substrat (4,0 cm × 2,5 cm große PET-Folie oder Glasplatte) (**Abb. 4.1** Schritt A) wird eine doppelseitig klebende Folie (HJ9150W Nitto Denko) in Form eines Kleberahmens angebracht (Schritt B). Der verwendete Klebefolie-Streifen soll mindestens 5mm breit sein, um eine ausreichende laterale Versiegelung zu garantieren. Die gesamte Fläche innerhalb des Rahmens (ca. 2,25 cm²) wird mittels Siebdruck oder Rakeln homogen mit der elektrochromen Paste gefüllt (Schritt C). Nachdem die aktive Schicht aufgetragen wurde, wird die Schutzfolie von dem Kleberahmen entfernt (Schritt D) und unter Vermeidung von Lufteinschlüssen das zweite ITO-beschichtete Substrat mit gleichmäßig schwachem Druck appliziert (Schritt E)

[0056] In der folgenden Tabelle I sind Lumineszenzdaten für einige Redoxpaare aufgeführt:

Tabelle I

Farbgeben des Ion	Gegenspieler	Eredox [V]	λ_{absmax} [nm]	L·a·b·system Weiss/gelb, orange	dE Farbabstand
A1	GA1	0,85	475	71,0; -2,7; 8,7 61,0; -3,5; 57,4	49,7
A2	GA1	0,80	470	-	-
A3	GA1	1,10	480	71,3; 2,0; 9,5 66,5; 6,2; 30,1	21,5
K1	GK1	1,17	478	80,0; -4,7; 4,7 77,4; 1,1; 22,2	18,6
K2	GK1	0,98	475	72,8; -4,0; 8,8 69,2; 0,9; 25,7	17,9
K3	GK1	1,05	402/574	76,8; -3,5; 7,8 68,4; -4,1; 20,1	14,9
K4	GK1	1,14	423/510	75,9; -1,9; 11,1 70,5; -0,4; 20,7	11,2
K5	GK1	1,60	411	72,2; -2,1; 8,9 67,4; 1,7; 21,3	13,8

[0057] Man sieht deutlich die vorteilhaften optischen Eigenschaften der erfindungsgemäßen Materialien.

[0058] Die einzelnen Kombinationen der Bestandteile und der Merkmale von den bereits erwähnten Ausführungen sind exemplarisch; der Austausch und die Substitution dieser Lehren mit anderen Lehren, die in dieser Druckschrift enthalten sind mit den zitierten Druckschriften werden ebenfalls ausdrücklich erwogen. Der Fachmann erkennt, dass Variationen, Modifikationen und andere Ausführungen, die hier beschrieben werden, ebenfalls auftreten können ohne von dem Erfindungsgedanken und dem Umfang der Erfindung abzuweichen.

[0059] Entsprechend ist die obengenannte Beschreibung beispielhaft und nicht als beschränkend anzusehen. Das in den Ansprüchen verwendete Wort umfassen schließt nicht andere Bestandteile oder Schritte aus. Der unbestimmte Artikel „ein“ schließt nicht die Bedeutung eines Plurals aus. Die bloße Tatsache, dass bestimmte Maße in gegenseitig verschiedenen Ansprüchen rezipiert werden, verdeutlicht nicht, dass eine Kombination von diesen Maßen nicht zum Vorteil benutzt werden kann. Der Umfang der Erfindung ist in den folgenden Ansprüchen definiert und den dazugehörigen Äquivalenten.

ZITATE ENTHALTEN IN DER BESCHREIBUNG

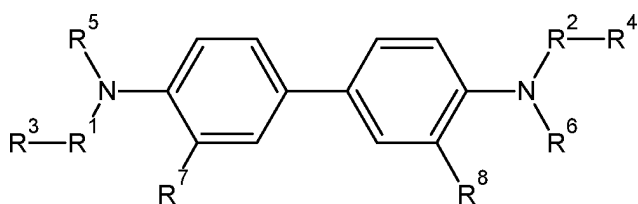
Diese Liste der vom Anmelder aufgeführten Dokumente wurde automatisiert erzeugt und ist ausschließlich zur besseren Information des Lesers aufgenommen. Die Liste ist nicht Bestandteil der deutschen Patent- bzw. Gebrauchsmusteranmeldung. Das DPMA übernimmt keinerlei Haftung für etwaige Fehler oder Auslassungen.

Zitierte Patentliteratur

- DE 102009023309 A1 [[0002](#)]

Patentansprüche

1. Elektrochromes Redoxmaterial der folgenden Struktur:

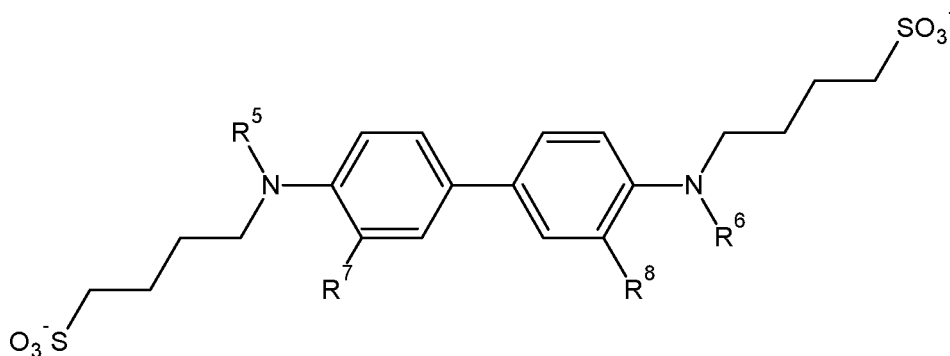


wobei

R^1 und R^2 unabhängig voneinander eine Alkyleneinheit $-(CH_2)_n-$ mit $n = 1$ bis 6 Kohlenstoffatomen darstellen;
 R^3 und R^4 unabhängig voneinander ausgewählt sind aus der Gruppe Sulfonsäure, Phosphorsäure, Carbon-säure, Borsäure;

R^5 und R^6 unabhängig voneinander ausgewählt sind aus Aryl, alkyliertes Aryl, oder jeweils R^5 und R^7 und/oder R^6 und R^8 eine 1,3-Propylenverbrückung bilden (ansonsten sind R^6 und $R^8 = H$).

2. Elektrochromes Redoxmaterial nach Anspruch 1 mit folgender Struktur:

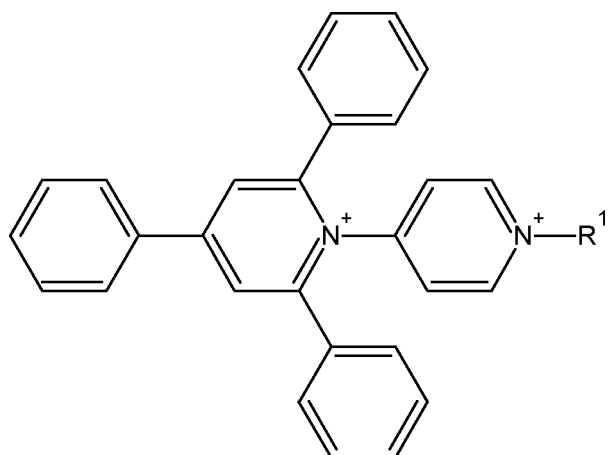


wobei R^5 bis R^8 wie in Anspruch 1 definiert sind.

3. Verwendung eines elektrochromen Redoxmaterials nach Anspruch 1 oder 2 bei Anoden in elektrochromen Bauteilen

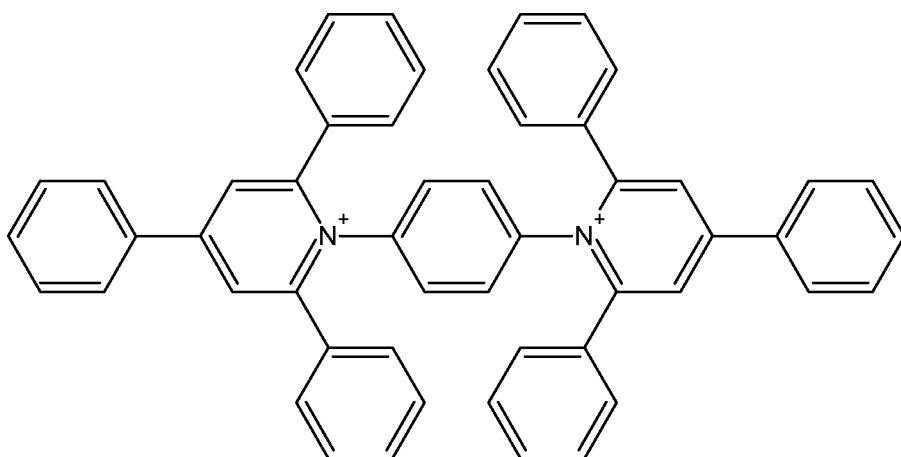
4. Elektrochromes Bauteil umfassend ein elektrochromes Redoxmaterial nach Anspruch 1 oder 2.

5. Elektrochromes Bauteil nach Anspruch 4, zusätzlich umfassend ein Redoxmaterial der folgenden Struktur:

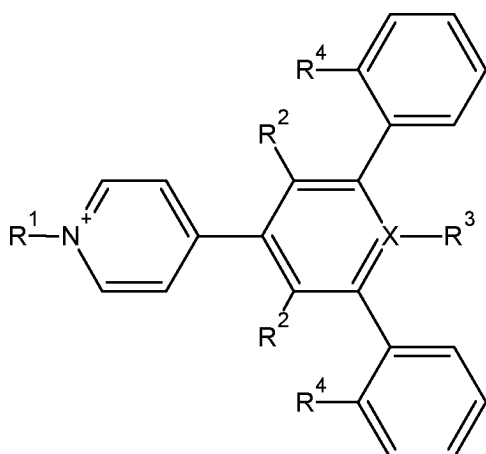


wobei R^1 eine Alkyleinheit mit bis zu 18, vorzugsweise 12 bis 18 Kohlenstoffen darstellt und/oder

6. Elektrochromes Bauteil nach Anspruch 4 oder 5, zusätzlich umfassend ein Redoxmaterial der folgenden Struktur



7. Elektrochromes Bauteil nach einem der Ansprüche 4 bis 6, zusätzlich umfassend ein elektrochromes Redoxmaterial der folgenden Struktur



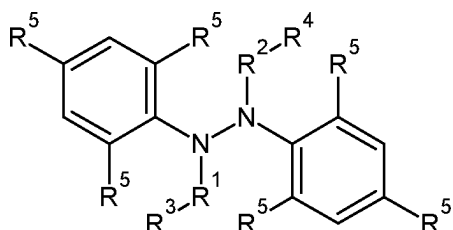
wobei $X = C$ oder N^+ ist;

R^1 eine Alkylkette mit bis zu 10 Kohlenstoffen oder eine 2-Pyrimidylgruppierung ist;

R^2 entweder mit R^4 eine 1,2-Ethylenverbrückung bildet oder ein Phenylrest ist (in diesem Fall wäre eines oder beide $R^4 = H$);

R^3 einen 4-N-Alkylpyridiniumsubstituenten mit bis zu 10 Kohlenstoffen oder im Falle von $X = N^+$ alternativ eine Alkylkette mit bis zu 10 Kohlenstoffen oder einen 4-Tolylsubstituenten darstellt.

8. Elektrochromes Bauteil nach einem der Ansprüche 4 bis 7, zusätzlich umfassend ein Redoxmaterial der folgenden Struktur



wobei

R^1 und R^2 unabhängig voneinander eine Alkyleneinheit $(CH_2)_n$ - mit $n = 1$ bis 6 Kohlenstoffatomen darstellen;

$-R^3$ und R^4 unabhängig voneinander ausgewählt sind aus der Gruppe Sulfonsäure, Phosphorsäure, Carbonsäure, Borsäure;

sowie R^5 H oder Methyl darstellen.

9. Elektrochromes Bauteil nach einem der Ansprüche 4 bis 8, wobei das elektrochrome Bauteil ein Display umfasst bzw. ein Teil eines Displays ist.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen