



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200480031402.2

[45] 授权公告日 2008 年 8 月 6 日

[11] 授权公告号 CN 100409094C

[22] 申请日 2004. 12. 22

[21] 申请号 200480031402. 2

[30] 优先权

[32] 2003. 12. 22 [33] KR [31] 10-2003-0094546

[86] 国际申请 PCT/KR2004/003392 2004. 12. 22

[87] 国际公布 WO2005/062110 英 2005. 7. 7

[85] 进入国家阶段日期 2006. 4. 24

[73] 专利权人 LG 化学株式会社

地址 韩国首尔

[72] 发明人 权元钟 张基硕 金相浩 崔信政
朴真荣 林泳姬

[56] 参考文献

US2003039020A1 2003. 2. 27

US5668663A 1997. 9. 16

US6639709B2 2003. 10. 28

US5985184A 1999. 11. 16

Molecular Suppression of the Pimerization of Viologens (. 4, 4'- Bipyridinium Derivatives) Attached to Nanocrystalline Titanium Dioxide Thin - Film Electrodes. Michael Felderhoff, Susanne Hein-en, Ngongo Molisho, Simona Webersinn, and Lorenz Walder. Helvetica Chimica Acta, Vol. 83 No. 1. 2000

审查员 周庆成

[74] 专利代理机构 北京金信立方知识产权代理有限公司

代理人 南 霆 朱 梅

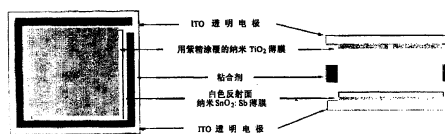
权利要求书 10 页 说明书 24 页 附图 1 页

[54] 发明名称

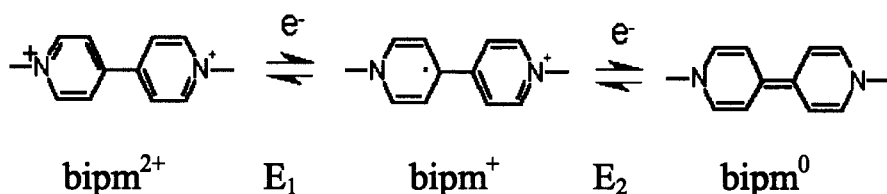
具有提高寿命的电致变色材料

[57] 摘要

本发明公开了一种作为具有改善稳定性和寿命的电致变色材料的紫精衍生物一种包含该紫精衍生物的金属氧化物电极, 和使用该紫精衍生物作为电致变色材料的电致变色器件。该紫精衍生物包括能够增加 E_1 (第一氧化还原反应电位) 和 E_2 (第二氧化还原反应电位) 之间的电位差 ΔE 的适当的调节基团。当 ΔE 增加时, 处于第二还原态的紫精分子的摩尔分数降低。因而, 可以降低在施加的电势下处于不可逆还原态中存在的紫精分子的摩尔分数, 从而增加电致变色材料和电致变色器件的寿命。



1、一种电致变色材料，其包含具有调节基团的紫精化合物，该调节基团连于具有如下图所示的三个氧化态 bipm^{2+} 、 bipm^+ 和 bipm^0 的 4,4'-联吡啶鎓，调节基团能够增加 E1 和 E2 之间的电势差 ΔE ：



其中 E_1 和 E_2 各为氧化还原电位。

2、根据权利要求 1 的电致变色材料，其特征在于，所述调节基团为阳离子调节基团。

3、根据权利要求 1 的电致变色材料，其特征在于，所述调节基团为附加氧化还原耦联功能调节基团，该调节基团能够与联吡啶鎓环电性地形成氧化还原耦。

4、根据权利要求 1 的电致变色材料，其特征在于，调节基团能够将 ΔE 增加 0.04V 或更多。

5、根据权利要求 1 的电致变色材料，其特征在于，该紫精化合物还包括补偿离子，该补偿离子为 Cl^- 、 Br^- 、 BF_4^- 、 PF_6^- 、 ClO_4^- 或 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$ 。

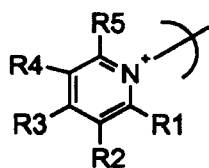
6、根据权利要求 1 的电致变色材料，其特征在于，该调节基团不通过任何连接基直接连接于 4,4'-联吡啶鎓，或通过连接基连接于 4,4'-联吡啶鎓。

7、根据权利要求 1 的电致变色材料，其特征在于，能够结合到金属氧化物电极上的结合基团进一步与 4,4'-联吡啶鎓连接，该结合基团

不通过任何连接基直接与 4,4'-联吡啶鎓连接, 或通过连接基与联吡啶鎓连接。

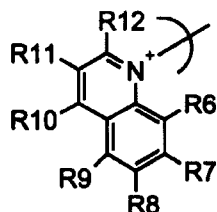
8、根据权利要求 1 的电致变色材料, 其特征在于, 调节基选自自由下面通式 2~5 表示的功能基团的组:

[通式 2]



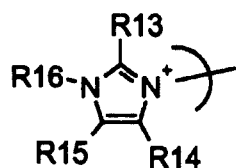
其中各个 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 和 R^5 独立地或同时地表示 H、C1~C6 烷基基团、OH、 OR^{97} 、CN、 NO_2 、COOH、 CO_2R^{97} 、 $CONH_2$ 、 $CONR^{98}_2$ 或 NR^{98}_2 ; 和各个 R^{97} 和 R^{98} 表示 C1~C6 烷基基团;

[通式 3]



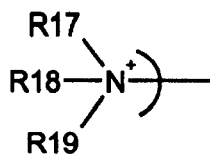
其中各个 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 、 R^{10} 、 R^{11} 和 R^{12} 独立地或同时地表示 H、C1~C6 烷基基团、OH、 OR^{97} 、CN、 NO_2 、COOH、 CO_2R^{97} 、 $CONH_2$ 、 $CONR^{98}_2$ 或 NR^{98}_2 ; 和各个 R^{97} 和 R^{98} 表示 C1~C6 烷基基团;

[通式 4]



其中各个 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} 和 R^{16} 独立地或同时地表示 H 或 C1 ~ C6 烷基基团;

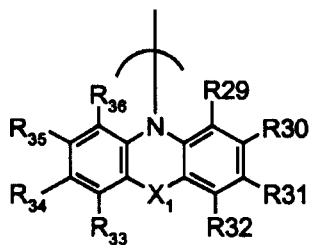
[通式 5]



其中各个 R^{17} 、 R^{18} 和 R^{19} 独立地或同时地表示 H 或 C1 ~ C12 烷基基团。

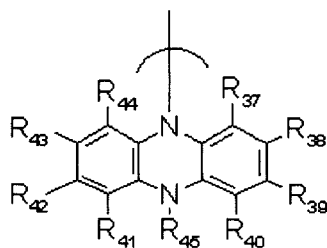
9、根据权利要求 1 的电致变色材料，其特征在于，调节基团选自由下面通式 7 ~ 16 表示的功能基团的组：

[通式 7]



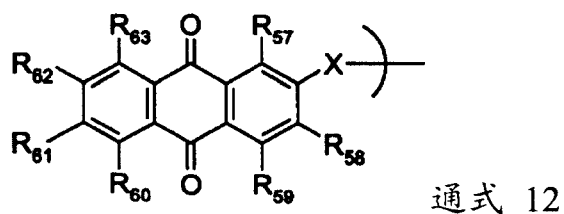
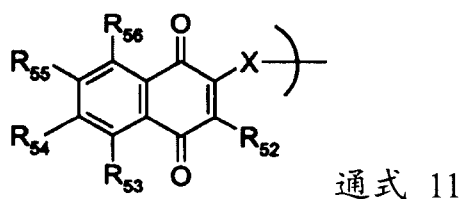
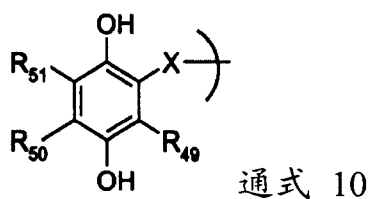
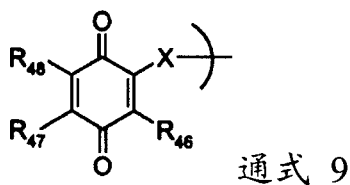
其中 X_1 表示 S、O 或 Se; 各个 R^{29} ~ R^{36} 独立地或同时地表示 H、C1 ~ C6 烷基基团、OH、 OR^{97} 、CN、 NO_2 、COOH、 CO_2R^{97} 、 $CONH_2$ 、 $CONR^{98}_2$ 或 NR^{98}_2 ; 和各个 R^{97} 和 R^{98} 表示 C1 ~ C6 烷基基团;

[通式 8]



其中各个 $R^{37} \sim R^{45}$ 独立地或同时地表示 H、C1 ~ C6 烷基基团、OH、 OR^{97} 、CN、 NO_2 、COOH、 CO_2R^{97} 、 $CONH_2$ 、 $CONR^{98}_2$ 或 NR^{98}_2 ；和各个 R^{97} 和 R^{98} 表示 C1 ~ C6 烷基基团；

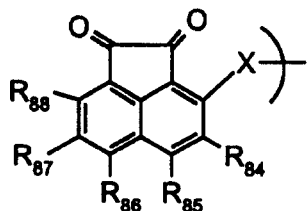
[通式 9 ~ 12]



其中各个 $R^{46} \sim R^{63}$ 独立地或同时地表示 H、C1 ~ C6 烷基基团、OH、 OR^{97} 、CN、 NO_2 、COOH、 CO_2R^{97} 、 $CONH_2$ 、 $CONR^{98}_2$ 或 NR^{98}_2 ；X 表

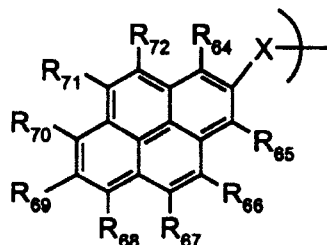
示 CH_2 、 O 、 S 、 NH 、 NR^{98} 或 CO_2 ；和各个 R^{97} 和 R^{98} 表示 C1 ~ C6 烷基基团；

[通式 13]



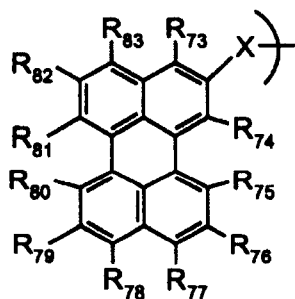
其中 X 表示 CH_2 、 O 、 S 、 NH 、 NR^{98} 或 CO_2 ；各个 $\text{R}^{84} \sim \text{R}^{88}$ 独立地或同时地表示 H、C1 ~ C6 烷基基团、 OH 、 OR^{97} 、 CN 、 NO_2 、 COOH 、 CO_2R^{97} 、 CONH_2 、 CONR^{98}_2 或 NR^{98}_2 ；和各个 R^{97} 和 R^{98} 表示 C1 ~ C6 烷基基团；

[通式 14]



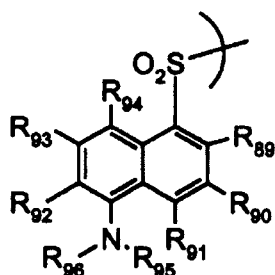
其中 X 表示 CH_2 、 O 、 S 、 NH 、 NR^{98} 或 CO_2 ；各个 $\text{R}^{64} \sim \text{R}^{72}$ 独立地或同时地表示 H、C1 ~ C6 烷基基团、 OH 、 OR^{97} 、 CN 、 NO_2 、 COOH 、 CO_2R^{97} 、 CONH_2 、 CONR^{98}_2 或 NR^{98}_2 ；和各个 R^{97} 和 R^{98} 表示 C1 ~ C6 烷基基团；

[通式 15]



其中 X 表示 CH₂、O、S、NH、NR⁹⁸ 或 CO₂，各个 R⁷³ ~ R⁸³ 独立地或同时地表示 H、C1 ~ C6 烷基基团、OH、OR⁹⁷、CN、NO₂、COOH、CO₂R⁹⁷、CONH₂、CONR⁹⁸₂ 或 NR⁹⁸₂；和各个 R⁹⁷ 和 R⁹⁸ 表示 C1 ~ C6 烷基基团；

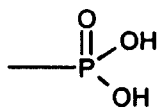
[通式 16]



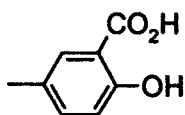
其中各个 R⁸⁹ ~ R⁹⁴ 独立地或同时地表示 H、C1 ~ C6 烷基基团、OH、OR⁹⁷、CN、NO₂、COOH、CO₂R⁹⁷、CONH₂、CONR⁹⁸₂ 或 NR⁹⁸₂；各个 R⁹⁵ 和 R⁹⁶ 独立地或同时地表示 H 或 C1 ~ C6 烷基基团；并且各个 R⁹⁷ 和 R⁹⁸ 表示 C1 ~ C6 烷基基团。

10、根据权利要求 7 的电致变色材料，其特征在于，结合基团选自下面通式 17 ~ 21 表示的功能基团的组：

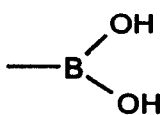
[化学式 17]



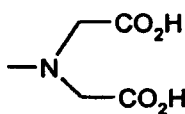
[化学式 18]



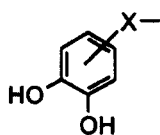
[化学式 19]



[化学式 20]



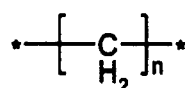
[通式 21]



其中 X 表示 O、NH、NR⁹⁸、S 或 CO，并且 R⁹⁸ 表示 C1 ~ C6 烷基基团。

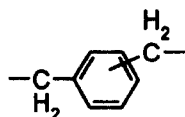
11、根据权利要求 6 的电致变色材料，其特征在于，连接基由选自以下面通式 22 ~ 25 的组的任意一个通式表示：

[化学式 22]

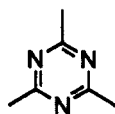


其中 n 为 1~4 之间的整数;

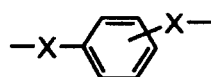
[化学式 23]



[化学式 24]



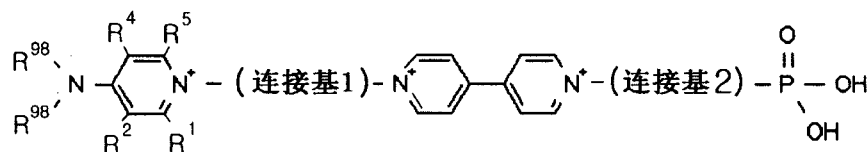
[通式 25]



其中 X 表示 O、NH、NR⁹⁸、S 或 CO，并且 R⁹⁸ 表示 C1~C6 烷基基团。

12、一种由下面通式 1 表示的化合物:

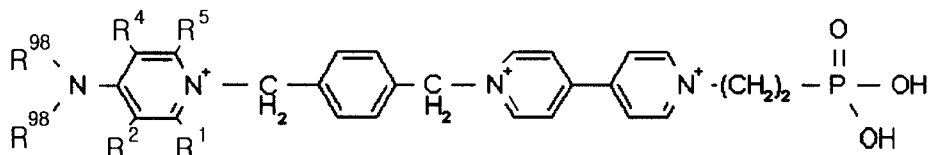
[通式 1]



其中，各个 R¹、R²、R⁴ 和 R⁵ 独立地或同时地表示 H、C1~C6 烷基基团、OH、OR⁹⁷、CN、NO₂、COOH、CO₂R⁹⁷、CONH₂、CONR⁹⁸₂ 或 NR⁹⁸₂; 各个 R⁹⁷ 和 R⁹⁸ 表示 C1~C6 烷基基团; 根据需要，连接基 1 和连接基 2 可以单独或同时存在。

13、根据权利要求 12 的化合物，其特征在于，化合物由下面的通式 1-1 表示：

[通式 1-1]



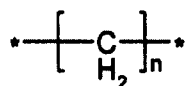
其中各个 R¹、R²、R⁴ 和 R⁵ 独立地或同时地表示 H、C1~C6 烷基基团、OH、OR⁹⁷、CN、NO₂、COOH、CO₂R⁹⁷、CONH₂、CONR⁹⁸₂ 或 NR⁹⁸₂；并且各个 R⁹⁷ 和 R⁹⁸ 表示 C1~C6 烷基基团。

14、一种由权利要求 1~3 中任意一项的电致变色材料涂覆的金属氧化物电极。

15、一种电致变色器件，包括安置于透明或半透明基板上的第一电极、第二电极和电解质，其特征在于，至少第一电极、第二电极和电解质之一包括权利要求 1~3 中任意一项的电致变色材料。

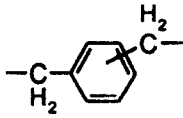
16、根据权利要求 7 的电致变色材料，其特征在于，连接基由选自以下面通式 22~25 的组的任意一个通式表示：

[化学式 22]

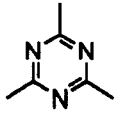


其中 n 为 1~4 之间的整数；

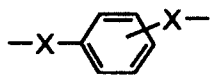
[化学式 23]



[化学式 24]



[通式 25]



其中 X 表示 O、NH、NR⁹⁸、S 或 CO，并且 R⁹⁸ 表示 C1 ~ C6 烷基基团。

具有提高寿命的电致变色材料

技术领域

本发明涉及作为具有改善的稳定性和寿命的电致变色材料的紫精(viologen)衍生物, 包含该衍生物的金属氧化物电极, 以及使用该紫精衍生物作为电致变色材料的电致变色器件。

背景技术

通常, 所谓的“电致变色”是一种根据施加的电场的电势引起颜色变化的现象。电致变色的利用实现了制备光电转换器件, 例如电致变色器件、信息记忆装置和太阳能电池。典型的电致变色材料包括例如三氧化钨(WO_3)、氧化镍(NiO)和二氧化钛(TiO_2)的无机金属氧化物, 以及有机电致变色材料, 其包括联吡啶鎓(紫精)衍生物、例如蒽醌的醌衍生物和例如吩噻嗪的吡嗪衍生物。

尽管电致变色在1961年已为人所知, 由于其缺点, 例如难以实现多种色彩、显色/退色速度慢、难以完成完全退色, 以及由于其差的稳定性在重复显色/退色循环中电致变色材料易于损坏的缺点, 电致变色器件的实际应用和商业大规模生产受到限制。

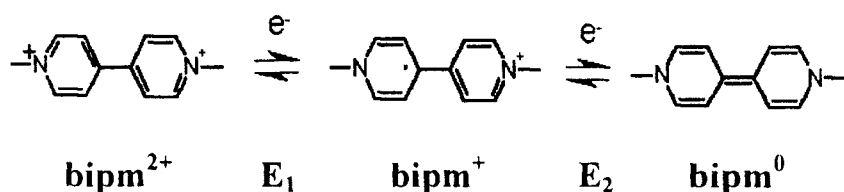
美国专利第5,441,827号(Graetzel等)公开了一种具有高的电极表面积、高浓度的电活化材料、高效率和快响应速度的器件, 例如光电池、光致变色器件或电致变色器件、通过在由烧结金属氧化物纳米颗粒得到的纳米孔金属氧化物薄膜电极的表面上涂覆作为单层的电活性

有机材料而制备的器件。这种器件基本上解决了现有技术中的电致变色器件所面临的问题。

PCT 国际公开第 WO 98/35267 号(Fitzmaurice 等)公开了能够在室温下重复显色/退色循环 10,000 次或更多的电致变色器件, 该器件是上述金属氧化物薄膜类电致变色器件的更具体的例子。但是, 为了商业化电致变色器件并拓展电致变色器件的应用, 电致变色器件的寿命应增加到 100,000 或更多次循环。

发明内容

紫精化合物为包含 4,4'-联吡啶鎓的化合物, 并且具有三个氧化态, 即, bipm^{2+} 、 bipm^+ 和 bipm^0 , 如下图所示:

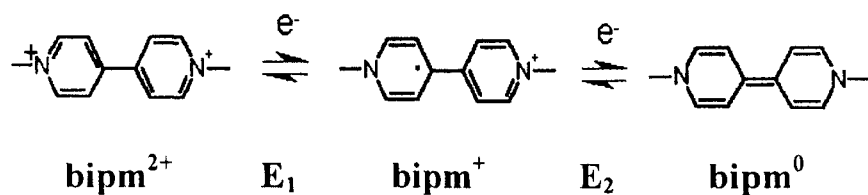


特别是, $\text{bipm}^{2+} \leftrightarrow \text{bipm}^+$ 的氧化还原反应在氧化还原电位 E_1 下发生并且是可逆的。虽然 $\text{bipm}^+ \leftrightarrow \text{bipm}^0$ 的氧化还原反应在氧化还原电位 E_2 下发生, 但其常常是不可逆的。 bipm^0 是化学不稳定的因而倾向于与分子氧或其它溶剂分子反应以转变为具有不同化学结构的分子, 因此失去其作为电致变色材料的功能。联吡啶鎓离子的氧化还原反应轮流发生在 E_1 和 E_2 。但是半波电势 E_1 和 E_2 仅为氧化速率变为等于还原速率以达到动态平衡态时的电压值。此外, 氧化还原反应不仅发生在半波电势, 而且在其它任何电势连续发生, 并且各 bipm^{2+} 、 bipm^+ 和 bipm^0 以不同的摩尔分数出现。根据电势的化学物种的分布遵循玻尔兹曼分布。因而, 本发明人尝试通过增加 E_1 和 E_2 之间的电势差 ΔE 从而降低

在半波电势的 bipm^0 的摩尔分数。我们认为在半波电势 E_1 的 bipm^0 物种的摩尔分数的降低可能会引起电致变色器件寿命的提高，因为 bipm^0 的状态是化学不稳定的并且具有强烈的不可逆氧化还原反应倾向。

在这些情形下，我们向紫精衍生物中引入各种调节基团以提高 ΔE 。结果，我们发现基于该紫精衍生物的电致变色材料和表现出更高的光学密度并具有改善的寿命的电致变色器件。

根据本发明的一个技术方案，提供了包含具有连接于 4,4'-联吡啶鎓的调节基团的紫精化合物的电致变色材料，其中 4,4'-联吡啶鎓具有三种氧化态，即， bipm^{2+} 、 bipm^+ 和 bipm^0 ，由下图表示，调节基团能够提高 E_1 和 E_2 之间的电势差 ΔE ：



其中各 E_1 和 E_2 表示氧化还原电势。

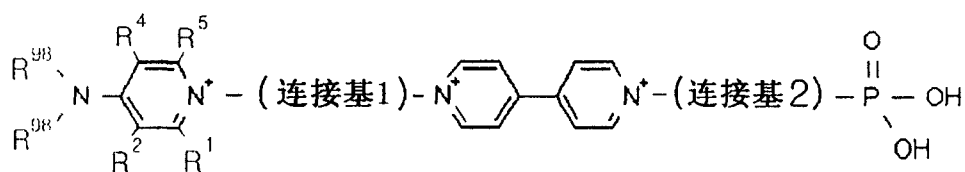
根据本发明的另一技术方案，提供了包含具有连接于 4,4'-联吡啶鎓的带正电的阳离子调节基团的紫精化合物的电致变色材料。

根据本发明的再一技术方案，提供了包含具有连接于 4,4'-联吡啶鎓的氧化还原电对调节基团的紫精化合物的电致变色材料，氧化还原电对调节基团能够与联吡啶鎓环电性地形成氧化还原电对。

根据本发明的再一技术方案，提供了用上述电致变色材料涂覆的金属氧化物电极和包括该电致变色材料的电致变色器件。

根据本发明的再一技术方案，本发明提供了由下面通式 1 表示的化合物：

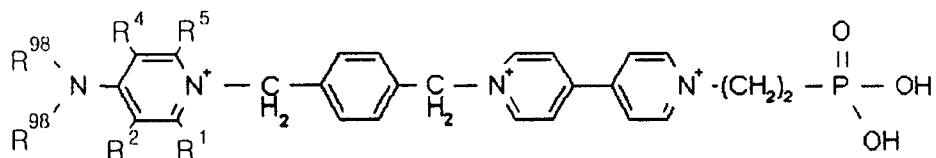
[通式 1]



其中，各个 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 和 R^5 独立地或同时地表示 H、C1~C6 烷基、OH、 OR^{97} 、CN、 NO_2 、COOH、 CO_2R^{97} 、 $CONH_2$ 、 $CONR^{98}_2$ 或 NR^{98}_2 (优选，各个 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 和 R^5 表示 H)；各个 R^{97} 和 R^{98} 表示 C1~C6 烷基基团、优选为 C1~C2 烷基基团；如果需要，连接基 1 和连接基 2 可以单独或同时存在。

由通式 1 表示的化合物的典型的例子包括由下面通式 1-1 表示的化合物：

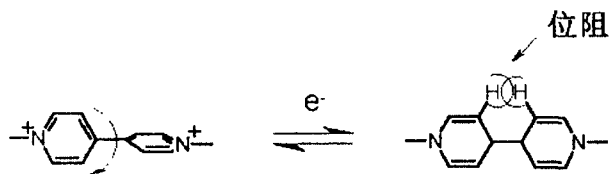
[通式 1-1]



其中，各 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 和 R^5 独立地或同时地表示 H、C1~C6 烷基、OH、 OR^{97} 、CN、 NO_2 、COOH、 CO_2R^{97} 、 $CONH_2$ 、 $CONR^{98}_2$ 或 NR^{98}_2 (优选，各个 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 和 R^5 表示 H)；并且各个 R^{97} 和 R^{98} 表示 C1~C6 烷基基团、优选为 C1~C2 烷基基团。

下文中将详细描述本发明。

紫精化合物具有如下图所示的其中两个吡啶鎓环彼此相连的结构:



bipm^{2+} (正交结构)

bipm^+ , bipm^0 (平面结构)

当紫精化合物以 bipm^{2+} 态出现时, 两个吡啶鎓环彼此正交并且其之间没有共振结构。因此, bipm^{2+} 态是非常稳定、无色且透明的状态。但是, 当 bipm^{2+} 接受一个电子被还原为 bipm^+ 态时, 两个吡啶鎓环旋转而出现在同一个平面内并且由于两个吡啶鎓环之间发生的共振, 电荷被移位, 因而产生深色。在 bipm^0 态中, 两个吡啶鎓环形成完全的平面结构并且在 3,3'-氢原子之间产生位阻, 因而使分子不稳定。在该状态中, 例如溶剂分子的其它分子可能造成环的碳原子上的加成消去反应。因此, 紫精化合物可以转变为完全不同类型的分子或者可以在热或光存在下发生开环从而分解为完全不同的分子, 这种转变是不可逆的。得到的化合物不再具有电致变色活性。此外, 当紫精分子具有平面结构时, 由于派-派(π - π)相互作用, 可能发生芳香族-芳香族层叠现象。因此, 相邻紫精分子在其中聚集。具有平面结构的各 bipm^+ 和 bipm^0 态本来就是高能态。高能态分子的聚集可能造成自淬灭现象和包括聚合反应的副反应, 随后电致变色材料的不可逆转变造成电致变色器件寿命的缩短。

由于在紫精衍生物中这种破坏和不可逆变化大部分发生在 bipm^0 态中，必须在驱动电压使 bipm^0 所占的摩尔分数最小化，以得到具有更长寿命的电致变色紫精衍生物。

为了达到此目的，根据本发明的技术要点，提供一种在其末端具有调节基团的联吡啶鎓离子，该调节基团适合于稳定 bipm^+ 态并且防止 bipm^+ 转变为 bipm^0 。该调节基团可以增加 E_1 (发生向 bipm^+ 转变的电化学电势) 和 E_2 (发生向 bipm^0 转变的电化学电势) 之间的电势差 ΔE 。

调节基团优选将 ΔE 提高 0.04V 或更多。

各种化学物种的相对摩尔分数遵循玻尔兹曼分布，其中各化学物种的数量直接与用于氧化还原反应的电流成比例。更具体地，用于各电势的氧化还原反应的电流由下面的公式决定(见, Allen J. Bard 和 Larry R. Faulkner, "Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications", John Wiley & Sons, 1980, Chap. 6):

$$I = nFAC_0^*(\pi D_0 \sigma)^{1/2} \chi(\sigma t)$$

其中，

I 为在给定的施加电势下氧化还原反应引起的最大电流；

n 为根据氧化还原反应失去或得到的电子的数目；

F 为法拉第常数；

C_0 为溶液中氧化/还原物种的浓度；

D_0 为扩散系数，和

$\chi(\sigma t)$ 由可逆电荷转移产生的电流函数。

特别是, $(\pi)^{1/2}\chi(\sigma t)$ 为与施加电势和半波电势之间的电势差成指数关系的函数。更具体地, 只要施加电势从 $E_{1/2}$ (半波电势) 值变化 20mV, 函数 $(\pi)^{1/2}\chi(\sigma t)$ 以约 1/2 的比例降低。换句话说, 只要 ΔE 增加 20mV (0.02V), 施加电压的 bipm^0 的摩尔分数以 1/2 的比例降低。因而, 当 ΔE 变化 40mV 或更多时, bipm^0 的摩尔分数减小为初始值的 1/4 或更小, 因此可以观察到电致变色器件寿命的显著增加。

根据本发明, 能够增加 ΔE 的调节基团包括: (1) 阳离子功能基团; 和 (2) 能够与联吡啶鎓环电性地形成氧化还原耦合的附加氧化还原电对的功能基团。

发生氧化还原反应的电势由在给定电场下各氧化态的能级决定。

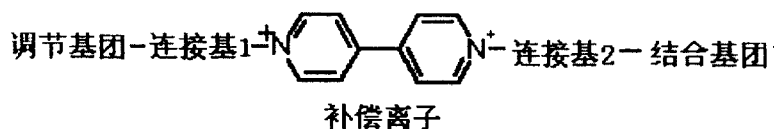
阳离子调节基团增加在整个分子内的正电荷密度并且改变在各个氧化态的联吡啶鎓环的电荷密度, 从而改变了各个氧化态的能级。由于在各氧化态的能级的变化伴随着还原电势的变化, 因而可以控制 ΔE 。另外, 由于在具有相同电荷的分子之间的排斥力效应, 由阳离子调节基团增加的阳离子性能能够降低相邻紫精分子的聚集。进而, 该增加的阳离子性能可以抑制自淬灭现象和包括聚合反应的副反应。结果, 其可以增加紫精衍生物的使用寿命。

同时, 当调节基团为能够与联吡啶鎓环电性地形成氧化还原电对的附加氧化还原耦合功能基团时, 调节基团的氧化还原态的变化会影响整个分子的电荷分布并且改变联吡啶鎓环的氧化还原电势。因而, 其可以增加电致变色紫精衍生物的使用寿命。

该调节基团可以无需任何连接基直接与紫精衍生物连接, 或者可以通过连接基 (连接基 1) 与紫精衍生物相结合。

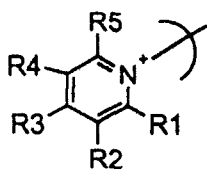
另外，当其被涂覆于用于电致变色器件的金属氧化物电极时，根据本发明的紫精衍生物可进一步包括能够结合金属氧化物电极的结合基团以充分显示其功能。以与调节基团相同的方式，该结合基团可以无需任何连接基而直接与紫精衍生物相连，或者可以通过连接基(连接基 2)与紫精衍生物相连。

因而，根据本发明的一个优选实施例，提供了作为电致变色材料的紫精衍生物，紫精衍生物为[调节基团]-[连接基 1]-[联吡啶鎓(bipm)]-[连接基 2]-[结合基团]，如下式所示：



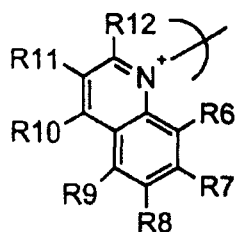
可在本发明中使用的阳离子调节基团包括：由下式 2 表示的取代吡啶鎓衍生物、由下式 3 表示的取代的喹啉鎓衍生物、由下式 4 表示的取代的咪唑衍生物和由下式 5 表示的四烷基铵衍生物。

[通式 2]



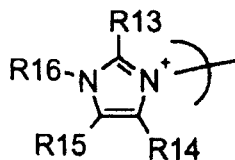
其中各个 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 和 R^5 独立地或同时地表示 H、C1 ~ C6 烷基基团、OH、OR⁹⁷、CN、NO₂、COOH、CO₂R⁹⁷、CONH₂、CONR⁹⁸₂ 或 NR⁹⁸₂(优选，各个 R^1 、 R^2 、 R^4 和 R^5 表示 H，并且 R^3 表示 N(CH₃)₂ 或 OR⁹⁷)；和各个 R⁹⁷ 和 R⁹⁸ 表示 C1 ~ C6 烷基基团、优选为 C1 ~ C2 烷基基团。

[通式 3]



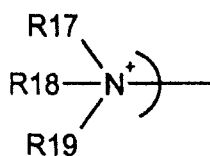
其中各个 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 、 R^{10} 、 R^{11} 和 R^{12} 独立地或同时地表示 H、C1 ~ C6 烷基基团、OH、 OR^{97} 、CN、 NO_2 、COOH、 CO_2R^{97} 、 $CONH_2$ 、 $CONR^{98}$ 或 NR^{98}_2 (优选各个 R^6 、 R^7 、 R^9 、 R^{10} 、 R^{11} 和 R^{12} 表示 H, 并且 R^8 表示 $N(CH_3)_2$ 或 OR^{97}); 和各个 R^{97} 和 R^{98} 表示 C1 ~ C6 烷基基团、优选为 C1 ~ C2 烷基基团。

[通式 4]



其中各个 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} 和 R^{16} 独立地或同时地表示 H 或 C1 ~ C6 烷基基团 (优选, 各个 R^{13} 、 R^{15} 和 R^{16} 表示 H, 并且 R^{14} 表示 C1 ~ C6 烷基基团)。

[通式 5]

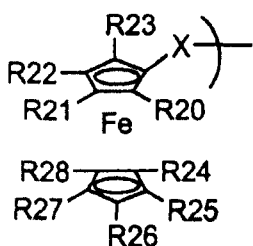


其中各个 R^{17} 、 R^{18} 和 R^{19} 独立地或同时地表示 H 或 C1 ~ C12 烷基基团，优选为 C1 ~ C4 烷基基团。

可用于本发明的氧化还原电对功能基团包括：由下式 6 表示的二茂铁衍生物；由下式 7 和 8 表示的吡嗪衍生物，包括吩噻嗪、吩恶嗪和吩嗪；由下式 9 ~ 13 表示的醌衍生物，包括苯醌、氢醌、萘醌、蒽醌和二氢蒽醌(通式 13)；和多环芳香族化合物，包括由下式 14 表示的嵌二萘、由下式 15 表示的二萘嵌苯和由下式 16 表示的旦塞(dancyl)。

[通式 6]

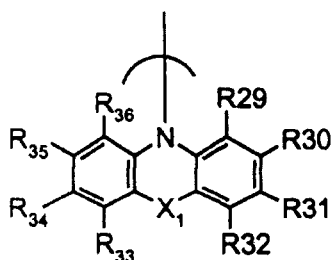
取代的二茂铁调节基团



其中各个 R^{20} ~ R^{28} 独立地或同时地表示 H 或 C1 ~ C6 烷基基团(优选，所有的 R^{20} ~ R^{28} 同时表示 H 或甲基)；X 表示 CH_2 、O、S、NH、 NR^{98} 或 CO_2 ；和 R^{98} 表示 C1 ~ C6 烷基基团、优选为 C1 ~ C2 烷基基团。

[通式 7]

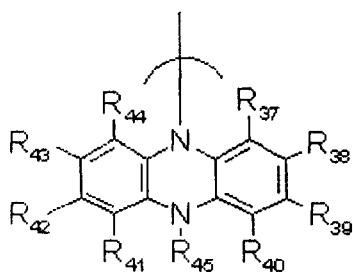
取代的吡嗪调节基团



其中 X 表示 S、O 或 Se; 各个 $R^{29} \sim R^{36}$ 独立地或同时地表示 H、C1 ~ C6 烷基基团、OH、 OR^{97} 、CN、 NO_2 、COOH、 CO_2R^{97} 、 $CONH_2$ 、 $CONR^{98}_2$ 或 NR^{98}_2 (优选, 各 R^{29} 、 R^{30} 、 R^{32} 、 R^{33} 、 R^{35} 和 R^{36} 表示 H, 并且各 R^{31} 和 R^{34} 表示 Br、 NR^{98}_2 或 OR^{97}); 和各 R^{97} 和 R^{98} 表示 C1 ~ C6 烷基基团、优选为 C1 ~ C2 烷基基团。

[通式 8]

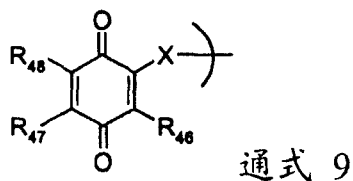
取代的吡嗪调节基团

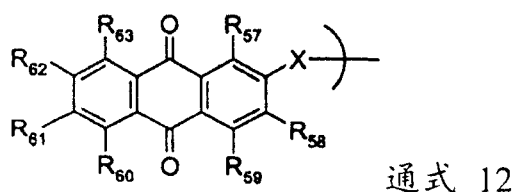
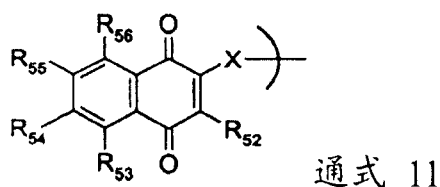
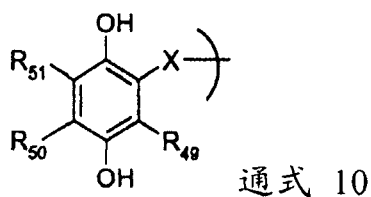


其中各个 $R^{37} \sim R^{45}$ 独立地或同时地表示 H、C1 ~ C6 烷基基团、OH、 OR^{97} 、CN、 NO_2 、COOH、 CO_2R^{97} 、 $CONH_2$ 、 $CONR^{98}_2$ 或 NR^{98}_2 (优选, 各个 R^{37} 、 R^{40} 、 R^{41} 和 R^{44} 表示 H, 各个 R^{38} 、 R^{39} 、 R^{42} 和 R^{43} 表示 Br、 NR^{98}_2 或 OR^{97} , 和 R^{45} 表示 C1 ~ C6 烷基基团); 和各个 R^{97} 和 R^{98} 表示 C1 ~ C6 烷基基团、优选为 C1 ~ C2 烷基基团。

[通式 9 ~ 12]

取代的醌调节基团

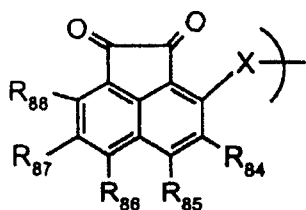




其中各个 $R^{46} \sim R^{63}$ 独立地或同时地表示 H、C1 ~ C6 烷基基团、OH、 OR^{97} 、CN、 NO_2 、COOH、 CO_2R^{97} 、 $CONH_2$ 、 $CONR^{98}_2$ 或 NR^{98}_2 (优选, 所有的 $R^{46} \sim R^{63}$ 同时表示 H); X 表示 CH_2 、O、S、NH、 NR^{98} 或 CO_2 (在蒽醌的情况下, 其中 X 的位置可以为蒽的 a 位和 b 位); 和各个 R^{97} 和 R^{98} 表示 C1 ~ C6 烷基基团、优选为 C1 ~ C2 烷基基团。

[通式 13]

取代的二氢萘醌调节基团

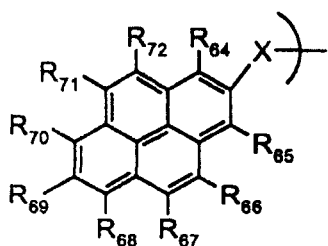


其中 X 表示 CH_2 、O、S、NH、 NR^{98} 或 CO_2 ; 各个 $R^{84} \sim R^{88}$ 独立地或同时地表示 H、C1 ~ C6 烷基基团、OH、 OR^{97} 、CN、 NO_2 、COOH、 CO_2R^{97} 、 $CONH_2$ 、 $CONR^{98}_2$ 或 NR^{98}_2 (优选, 所有的 $R^{84} \sim R^{88}$ 同时表示

H); 和各个 R^{97} 和 R^{98} 表示 C1 ~ C6 烷基基团、优选为 C1 ~ C2 烷基基团。

[通式 14]

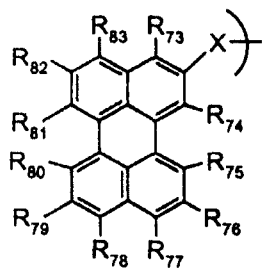
取代的嵌二萜调节基团



其中 X 表示 CH_2 、O、S、NH、 NR^{98} 或 CO_2 ; 各个 $R^{64} \sim R^{72}$ 独立地或同时地表示 H、C1 ~ C6 烷基基团、OH、 OR^{97} 、CN、 NO_2 、 COOH 、 CO_2R^{97} 、 CONH_2 、 CONR^{98}_2 或 NR^{98}_2 (优选, 所有的 $R^{64} \sim R^{72}$ 同时表示 H); 和各个 R^{97} 和 R^{98} 表示 C1 ~ C6 烷基基团、优选为 C1 ~ C2 烷基基团。

[通式 15]

取代的二萜嵌苯调节基团

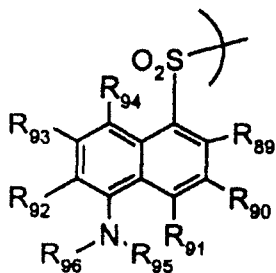


其中 X 表示 CH_2 、O、S、NH、 NR^{98} 或 CO_2 ; 各个 $R^{73} \sim R^{83}$ 独立地或同时地表示 H、C1 ~ C6 烷基基团、OH、 OR^{97} 、CN、 NO_2 、 COOH 、 CO_2R^{97} 、 CONH_2 、 CONR^{98}_2 或 NR^{98}_2 (优选, 所有的 $R^{73} \sim R^{83}$ 同时表示

H); 和各个 R^{97} 和 R^{98} 表示 C1 ~ C6 烷基基团、优选为 C1 ~ C2 烷基基团。

[通式 16]

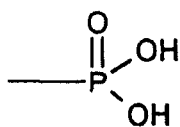
取代的旦塞(dancyl)调节基团



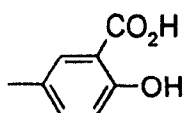
其中各个 $R^{89} \sim R^{94}$ 独立地或同时地表示 H、C1 ~ C6 烷基基团、OH、 OR^{97} 、CN、 NO_2 、COOH、 CO_2R^{97} 、 $CONH_2$ 、 $CONR^{98}_2$ 或 NR^{98}_2 (优选所有的 $R^{89} \sim R^{94}$ 同时表示 H); 各个 R^{95} 和 R^{96} 独立地或同时地表示 H 或 C1 ~ C6 烷基基团、优选为 C1 ~ C2 烷基基团; 并且各个 R^{97} 和 R^{98} 表示 C1 ~ C6 烷基基团、优选为 C1 ~ C2 烷基基团。

可用于本发明的结合基团包括: 由下式 17 表示的磷酸、由下式 18 表示的水杨酸、由下式 19 表示的硼酸、由下式 20 表示的亚氨基二乙酸和由下式 21 表示的邻二羟基芳基(邻苯二酚):

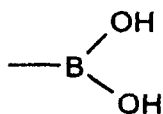
[化学式 17]



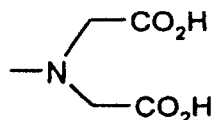
[化学式 18]



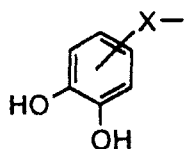
[化学式 19]



[化学式 20]



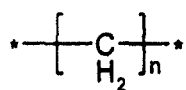
[化学式 21]



其中 X 可以为 O、NH、NR⁹⁸、S 或 CO，并且 NR⁹⁸ 表示 C1~C6 烷基基团，优选为 C1~C2 烷基基团。

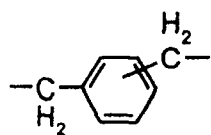
如上所述，调节基团或结合基团无需任何连接基而直接与联吡啶鎓环连接，或通过连接基连接联吡啶鎓环。当使用连接基时，连接基(连接基 1，连接基 2)可以为由下式 22 表示的 C1~C4 烷基链、由下式 23 表示的二甲苯(-CH₂-Ar-CH₂-)、由下式 24 表示的 1,3,5-三吡嗪(C₃N₃)，或由下式 25 表示的取代芳香族环。当连接基为芳香族连接基时，连接点可以在邻、间、对位。

[化学式 22]

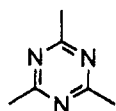


其中 n 为 1~4 之间的整数。

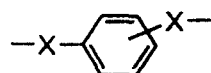
[化学式 23]



[化学式 24]



[通式 25]



其中 X 可以为 O、NH、NR⁹⁸、S 或 CO，并且 NR⁹⁸ 表示 C1 ~ C6 烷基基团，优选为 C1 ~ C2 烷基基团。

根据本发明的紫精衍生物的补偿离子可以包括 Cl⁻、Br⁻、BF₄⁻、PF₆⁻、ClO₄⁻ 和 (CF₃SO₂)₂N⁻。

通常，根据本发明的电致变色材料可以如下制备：4,4'-联吡啶与一当量的结合基团反应以得到由在其一端具有结合基团的联吡啶形成的单元，即，联吡啶鎓-(连接基)-结合基团单元。结合基团可以用酯或缩酮保护基团等保护。为了完成连接，根据连接基的种类，可以使用包括亲核取代反应、酯化反应、加成消去反应和金属催化反应的各种反应。当使用加成消去反应或金属催化反应时，可以无需任何连接基而实现连接。接下来，调节基团无需任何连接基直接或者通过使用连接基连接于保留在所得到的联吡啶鎓-(连接基)-结合基团单元中的吡啶环上，以形成调节基团-联吡啶鎓-结合基团的分子。然后，如果需要，解

除对结合基团的保护以活化分子。通过这样做，可以得到能够与电极结合的具有调节基团的电致变色材料。

根据本发明的电致变色器件包括：置于透明或半透明基板上的第一电极、第二电极和电解质，其中第一电极、第二电极和电解质之一包括根据本发明的电致变色材料。

除了根据本发明的电致变色材料所使用的方法(见美国专利第5,441,827号和PCT国际出版物第WO 98/35267号)，电极和电致变色器件可以由本领域技术人员共知的常规方法制备。

下文中，将描述根据本发明的电致变色材料的制备方法的优选实施例。

如下制备用于本发明的纳米孔金属氧化物电极：具有2~200nm平均粒径的纳米结晶金属氧化物颗粒与有机粘合剂一起被分散在有机溶剂中以形成浆糊。可以使用的金属氧化物包括：选自包括钛、锆、钪、铬、钼、钨、钒、铌、钽、银、锌、镉、铁(Fe^{2+} 和 Fe^{3+})、镍及其钙钛矿的组的金属氧化物。优选，金属氧化物为 TiO_2 、 WO_3 、 MoO_3 、 ZnO 、 SnO_2 、掺杂铟的氧化锡或掺杂铟的氧化锌。有机粘合剂具有在数千至数百万之间的分子量。有机粘合剂的具体例子包括烷基纤维素、葡聚糖、PMMA(聚(甲基丙烯酸甲酯))和聚乙二醇。可以使用的有机溶剂包括甲醇、乙醇、异丙醇、二甲基乙二醇二甲醚、丙二醇丙醚、丙二醇单甲醚乙酸酯和萘品醇。通过使用例如筛网印刷(screen printing)、丝网印刷(stencil printing)、旋涂或刮刀的涂覆方法将浆糊涂覆在导电电极的表面上。导电电极可以为涂覆在玻璃表面上的ITO或FTO薄膜电极，或例如金、银、铝、铜、铬、铬/银合金或银/钯合金的金属电极。然后，

得到的[金属氧化物纳米颗粒-有机粘合剂/导电电极]的组合物在高温烧结以烧掉有机粘合剂并因此形成纳米孔，同时金属氧化物纳米颗粒彼此连接形成多孔金属氧化物电极。然后，通过使用自组装方法，根据本发明的电致变色材料被涂覆在得到的[纳米孔金属氧化物电极/导电电极]的系统上，从而提供用于电致变色器件的工作电极。

可以使用的反电极包括如上所述得到的纳米孔金属氧化物电极、涂覆在玻璃表面上的ITO或FTO薄膜电极、或例如金、银、铝、铜、铬、铬/银合金或银/钯合金的金属电极。白色反射板可以任意地被插入工作电极和反电极之间。白色反射板可以通过在反电极的表面上涂覆具有尺寸在200nm至600nm之间的二氧化钛或二氧化硅纳米颗粒并且随后在200°C或更高的温度下烧结涂覆的电极而制得。

根据本发明的电致变色器件可以通过用粘合剂将上述制备的反电极与工作电极层叠、插入电极并密封器件而制备。可以使用的电解质包括含有溶解于溶剂中的锂盐或四烷基铵盐的液体电解质、离子液体、凝胶化锂盐电解质、凝胶化离子液体及其混合物。

附图说明

图1为表示由实施例1和对比实施例1和2得到的紫精衍生物的氧化还原电势变化的图表。

图2为表示包含了涂覆有实施例1得到的紫精衍生物的金属氧化物电极的电致变色器件的结构示意图。

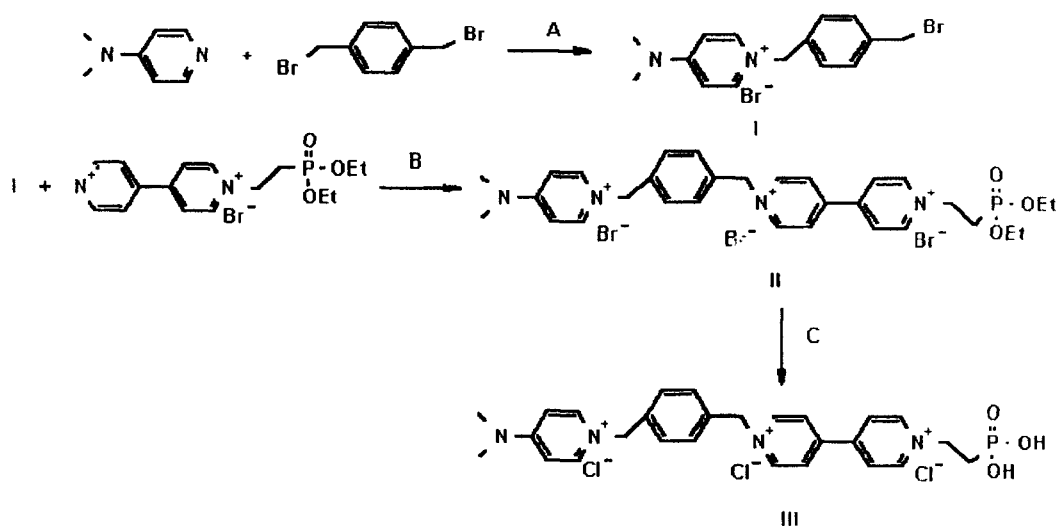
具体实施方式

本发明的优选实施例将被详细作为参考。可以理解下面的实施例仅是用于说明且本发明并不限于此。

实施例 1: 三氯 2-((α' (4'''-N,N-二甲基吡啶鎓)-4''- α -)-4,4'-联吡啶鎓)-乙基磷酸盐(PV-DMAP)

< PV-DMAP 的合成 >

[反应图式 1]



A: THF, 4°C, 2 hr

B: CH₃CN, 回流, 24 hr

C: 6 N HCl, 回流, 24 hr

溴化1-(4'-溴甲基-苯基)-4-二甲基氨基-吡啶鎓 (I):

在 4°C 下, 含有其中溶解了 1g 的 4-二甲基氨基吡啶的 30ml 的 THF 溶液被逐渐加入到含有其中溶解了 4.32g 的二溴-p-二甲苯的 100ml 的 THF 中, 并且混合物反应 2 小时以形成沉淀。过滤后, 沉淀在真空下干燥以得到 3.23g 的化合物(I)。

$^1\text{H-NMR}$ ($\text{DMSO-}d_6$; ppm): 8.43(2H), 7.48(2H), 7.39(2H), 7.06(2H), 5.42(2H), 4.70(2H), 3.18(6H); MS(LC): $m/z=305$ (M^+)

三溴化N-(膦酰基-2-乙基)-4''-二甲氨基-吡啶鎓-4,4'-联吡啶鎓
(II):

4.60g如上述制备的化合物(I)与4.00g溴化N-(二乙基膦酰基-2-乙基)-4,4'-联吡啶鎓被溶解于100ml的 CH_3CN 中, 并且反应混合物在回流下反应24小时。过滤后, 沉淀在真空下干燥以得到6.81g的化合物(II)。

$^1\text{H-NMR}$ (D_2O ; ppm): 9.22 (2H), 9.19(2H), 8.64(2H), 8.60(2H), 8.09(2H, d), 7.60(2H, d), 7.48(2H), 6.93(2H), 6.00(2H), 5.42(2H), 5.07(2H), 4.17(4H), 3.23(6H), 2.86(2H), 1.29(6H)。

三氯化 N-(膦酰基-2-乙基)-4''-二甲氨基-吡啶鎓-4,4'-联吡啶鎓
(III):

6.81g如上述制备的化合物(II)被溶解于50ml的6N HCl中, 并且在回流下反应24小时。蒸发溶剂后, 用 H_2O 、MeOH和THF进行重结晶以得到5.98g的化合物(III)。

$^1\text{H-NMR}$ (D_2O ; ppm): 9.23 (4H), 8.63(4H), 8.12(2H), 7.65(2H), 7.53(2H), 6.03(2H), 5.45(2H), 5.01(2H), 3.26(6H), 2.57(2H) MS(LC): $m/z=489$ (M^+)。

[试验实施例]

<紫精衍生物的氧化还原电势的测量>

通过循环伏安法测量溶液中化合物(III)的氧化还原电势。具体为, 通过使用玻璃碳电极作为工作电极、Pt电极作为反电极且Ag/AgCl作为参比电极, 在0.5M KCl溶液中测量循环电流-电压曲线。如在下表1

和图 1 中所示, 可以发现还原的第一阶段在 -0.520V (E_1 , 可逆)且还原的第二阶段在 -0.975V (E_2 , 不可逆)。

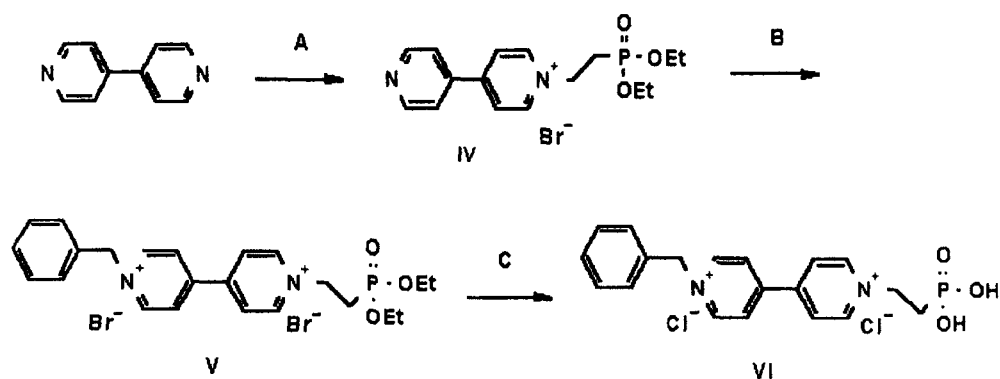
<包含涂覆了紫精衍生物的金属氧化物电极的电致变色器件的制备和寿命的测定>

$\text{Ti}(\text{O}-i\text{Pr})_4$ 经水解形成 TiO_2 纳米颗粒的溶胶分散。初始形成的纳米颗粒具有 7nm 的平均尺寸。在 200°C , 纳米颗粒经高压釜处理 12 小时以增加平均尺寸至 12nm。在减压下蒸馏溶剂以达到 160g/l 的浓度。然后基于 TiO_2 的重量, 40 wt% 的 Carbowax 20000 (具有 20,000 平均分子量的聚环氧乙烷)被加入溶液, 因而形成具有高粘度的白色二氧化钛溶胶浆液。通过筛网印刷方法将浆液涂覆在 ITO 透明电极上并且在 450°C 的高温下烧结涂覆的电极以提供作为工作电极的基于具有纳米孔的 TiO_2 透明电极。作为反电极, 以同样的方式形成掺杂锑的氧化锡(Sb -掺杂 SnO_2)电极。通过筛网印刷方法用金红石型 TiO_2 纳米颗粒进一步涂覆反电极表面并随后烧结以形成反射板。

如上述得到的透明工作电极被浸入 50ml 的 10mM 的化合物(III)的水溶液中 30 分钟, 随后用 50ml 乙醇洗涤两次。工作电极在室温下干燥 4 小时, 然后对工作电极进行热固化粘合, 从而与反电极结合为一体。含有 10mM 的 LiClO_4 的 γ -丁内酯溶液被作为电解质注入, 并且用紫外线固化使得到的器件密封。得到的电致变色器件(图 2)在 1.0V 发出深蓝紫色并且甚至在 500,000 次显色/退色循环后不显示减弱。

对比实施例 1: 二氯 2-(4-苯基-4',4'-联吡啶鎓)乙基磷酸盐(VI) (PVB)

[反应图式 2]



A: 二乙基-(2-溴乙基)磷酸

B: BzBr, CH₃CN, 回流, 6小时

C: 6 N HCl, 回流, 24小时

3.12g 的 4,4'-联吡啶与 5.10g 的二乙基-2-溴乙基磷酸酯混合, 并且混合物在室温下反应 12 小时。向其中加入 300ml 的冷二乙基醚, 随后再搅拌 1 小时并过滤沉淀。用 50ml 的二乙基醚洗涤沉淀三次并在真空下干燥以得到 6.21g 的化合物(IV)。

向溶解有 6.21g 化合物(IV)的 400ml 的 CH₃CN 中加入 3.70g 的苄基溴。接下来, 在 80℃ 回流下混合物被搅拌 6 小时。反应混合物冷却至室温并倒入 300ml 的冷二乙基醚中, 随后再搅拌 1 小时并且过滤沉淀。用 50ml 的 CH₃CN 洗涤沉淀三次并在真空下干燥以得到 7.44g 的化合物(V)

¹H-NMR (DMSO-*d*₆; ppm): 9.58 (2H), 9.45(2H), 8.83(4H), 7.65(2H), 7.46(3H), 5.99(2H), 4.91(2H), 4.02(4H), 2.76(2H), 1.21(6H)

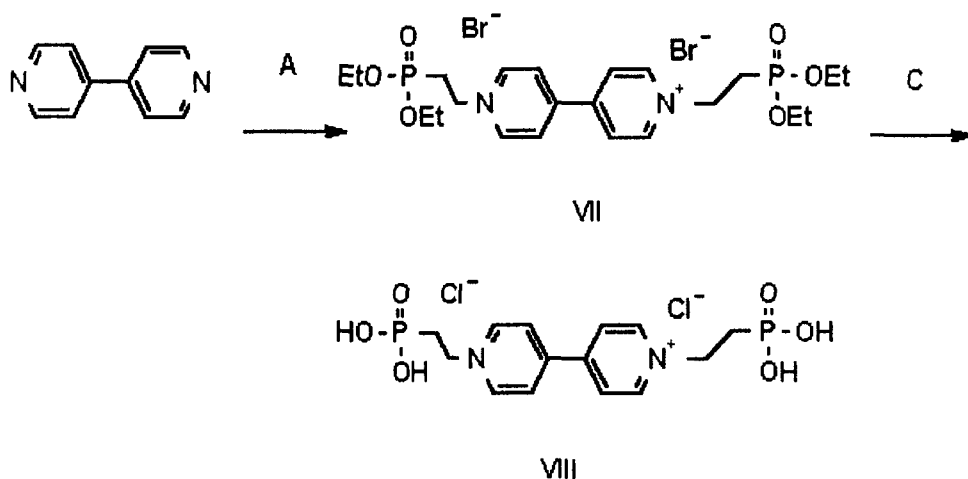
7.44g 的化合物(V)被溶于 150ml 的 6N HCl 中, 并在回流下反应 24 小时。蒸发溶剂后, 用 H₂O、MeOH 和 THF 进行重结晶以得到 5.27g 的化合物(VI)。

$^1\text{H-NMR}$ ($\text{DMSO-}d_6$; ppm): 9.59 (2H), 9.43(2H), 8.84(2H), 8.80(2H), 7.65(2H), 7.46(3H), 5.98(2H), 4.89(2H), 2.63(2H)

如表 1 和图 1 所示, 在实施例 1 相同的条件下, 化合物(VI)在 -0.586V (E_1 , 可逆)显示第一还原和在 -0.879V (E_2 , 不可逆)显示第二还原。除了使用化合物(VI)代替化合物(III)外, 以实施例 1 相同的方法制备了电致变色器件。得到的电致变色器件在 1.0V 显示强烈的蓝紫色并且在 10,000 次显色/退色循环后显示减弱。

对比实施例 2: 二氯 4,4'-联吡啶-二(二乙基磷酸)盐(VIII) (PVP)

[反应图式 3]



A: 2当量的二乙基-(2-溴乙基)膦酸

C: 6 N HCl, 回流, 24 hr

3.12g 的 4,4'-联吡啶与 10.1g 的二乙基-(2-溴乙基)膦酸酯混合, 并且混合物在室温下反应 12 小时。向其中加入 500ml 的冷的二乙醚, 随后再搅拌 1 小时并过滤沉淀。沉淀用 50ml 的二乙醚洗涤三次并在真空下干燥以得到 11.6g 的化合物(VII)。如上述得到的 11.6g 的化合物(VII)

溶解于 100ml 的 6N HCl 中，并在回流下反应 24 小时。蒸发溶剂后，用 H₂O、MeOH 和 THF 进行重结晶以得到 6.85g 的化合物(VIII)。

如表 1 和图 1 所示，当使用 Ag/AgCl 参比电极时，化合物(VIII)在 -0.630V(E₁, 可逆)表现第一还原并且在 -0.955V(E₂, 不可逆)表现第二还原。除了使用化合物(VIII)代替化合物(III)外，以实施例 1 相同的方式制备电致变色器件。得到的电致变色器件在 1.3V 发深蓝色并且在 10,000 次显色/退色循环后显示减弱。

[表 1]

	紫精衍生物	V ²⁺ → V ¹⁺ (E ₁)	V ¹⁺ → V ⁰ (E ₂)	电势差(ΔE)
实施例 1	PV-DMAP	-0.520	-0.975	0.455
对比实施例 1	PVB	-0.586	-0.879	0.293
对比实施例 2	PVP	-0.630	-0.955	0.325

工业应用性

由前述可以看出，根据本发明的紫精衍生物在其一个末端提供有能够增加 ΔE 的适当的调节基团。在 1.0V 的低驱动电压下，紫精衍生物可以增加电致变色器件的寿命 3~10 倍。另外，相对于常规的电致变色材料，根据本发明的电致变色材料表现出提高的光密度。

尽管结合现被认为是最实用和优选的实施例已描述了本发明，可以理解本发明并不限制于公开的实施例和附图。相反，其可以涵盖所附权利要求的实质和范围的各种修改和变化。

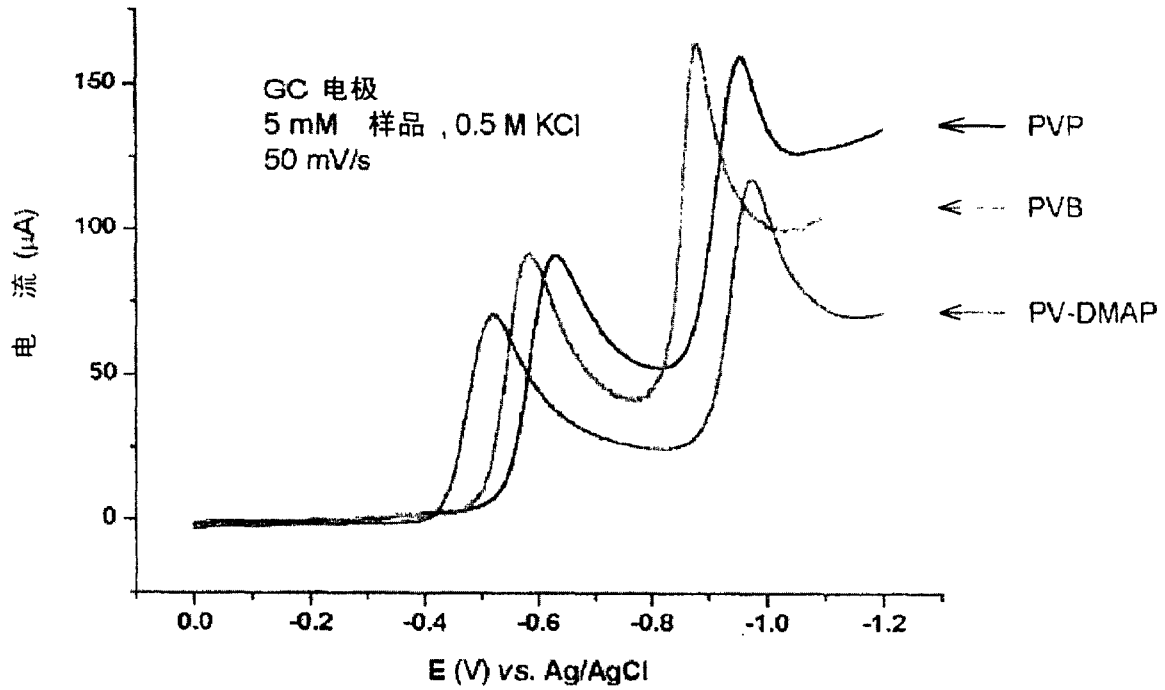


图 1

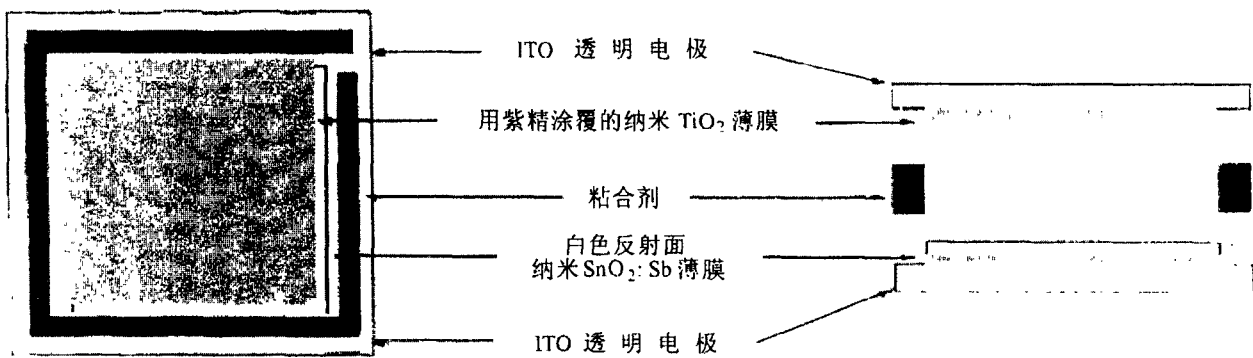


图 2