

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5936350号
(P5936350)

(45) 発行日 平成28年6月22日 (2016. 6. 22)

(24) 登録日 平成28年5月20日 (2016. 5. 20)

(51) Int. Cl.

F I

C O 7 D 277/24 (2006. 01)

C O 7 D 277/24 C S P

C O 7 D 333/16 (2006. 01)

C O 7 D 333/16

C O 7 D 495/04 (2006. 01)

C O 7 D 495/04 I O I

C O 9 K 9/02 (2006. 01)

C O 9 K 9/02 A

G O 2 B 5/23 (2006. 01)

G O 2 B 5/23

請求項の数 13 (全 32 頁)

(21) 出願番号 特願2011-286778 (P2011-286778)
 (22) 出願日 平成23年12月27日 (2011. 12. 27)
 (65) 公開番号 特開2013-133329 (P2013-133329A)
 (43) 公開日 平成25年7月8日 (2013. 7. 8)
 審査請求日 平成26年12月24日 (2014. 12. 24)

(73) 特許権者 000001007
 キヤノン株式会社
 東京都大田区下丸子3丁目30番2号
 (74) 代理人 100126240
 弁理士 阿部 琢磨
 (74) 代理人 100124442
 弁理士 黒岩 創吾
 (72) 発明者 山田 憲司
 東京都大田区下丸子3丁目30番2号キヤ
 ノン株式会社内
 (72) 発明者 岡田 伸二郎
 東京都大田区下丸子3丁目30番2号キヤ
 ノン株式会社内

審査官 安藤 倫世

最終頁に続く

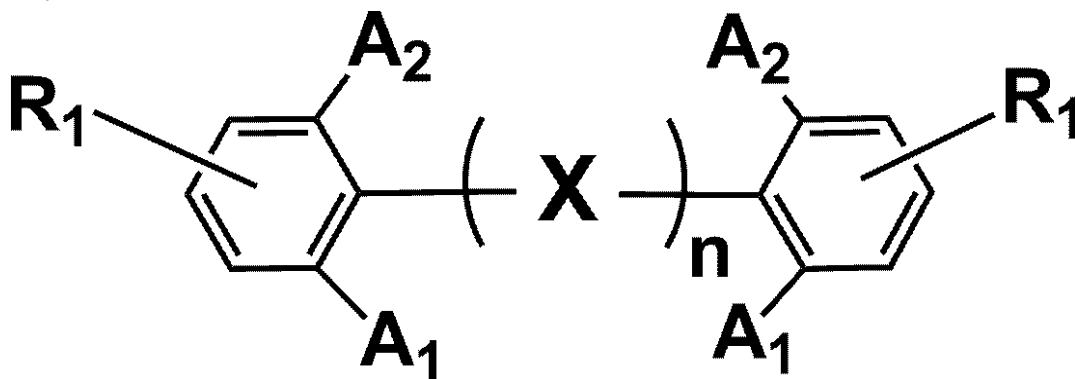
(54) 【発明の名称】 新規有機化合物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

下記一般式 [1] で表わされることを特徴とする有機化合物。

【化 1】



[1]

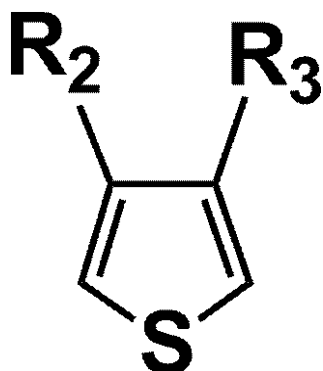
式中、A 1 および A 2 は、炭素原子数 1 以上 2 0 以下のアルキル基、炭素原子数 1 以上 2 0 以下のアルコキシ基、置換基を有してもよいアリール基からそれぞれ独立に選ばれる。

R 1 は水素原子、ハロゲン原子、炭素原子数 1 以上 2 0 以下のアルキル基、炭素原子数

1以上20以下のアルコキシ基、炭素原子数1以上20以下のアルキルエステル基、置換基を有していてもよいアリール基、置換基を有していてもよいアミノ基、またはシアノ基を表す。前記アリール基は炭素原子数1以上4以下のアルキル基を置換基として有していてもよい。nは3で表わされる整数である。

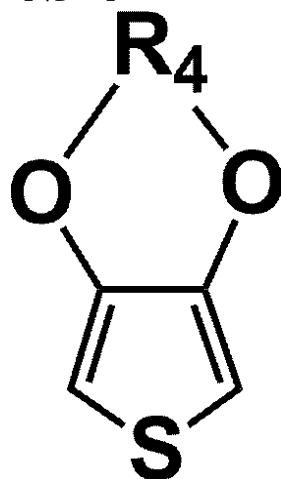
Xは下記一般式〔2〕乃至〔4〕のいずれかの構造であり、 Xは下記構造よりそれぞれ独立に選ばれる。

【化2】



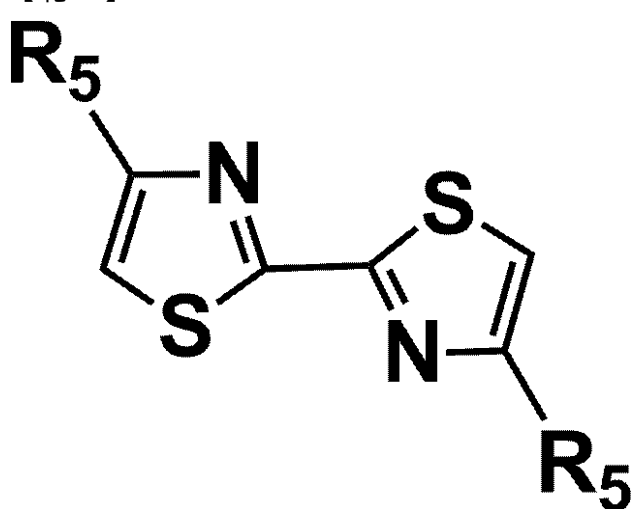
〔2〕

【化3】



〔3〕

【化4】



10

20

30

40

50

[4]

式中、R₂、R₃、およびR₅は水素原子、ハロゲン原子、炭素原子数1以上20以下のアルキル基、炭素原子数1以上20以下のアルコキシ基、置換基を有していてもよいアリール基、炭素原子数1以上20以下アルキルエステル基、置換基を有していてもよいアミノ基、またはシアノ基からそれぞれ独立に選ばれる。R₄は、炭素原子数1以上20以下アルキレン基である。

【請求項2】

前記A₁および前記A₂の少なくともいずれか一方は炭素原子数1以上20以下のアルコキシ基であることを特徴とする請求項1に記載の有機化合物。

【請求項3】

前記A₁および前記A₂の少なくともいずれか一方はメトキシ基またはイソプロポキシ基であることを特徴とする請求項2に記載の有機化合物。

【請求項4】

前記Xは、一般式[3]の構造を有することを特徴とする請求項1乃至3のいずれか一項に記載の有機化合物。

【請求項5】

前記Xは、一般式[2]で表わされる構造をさらに有することを特徴とする請求項4に記載の有機化合物。

【請求項6】

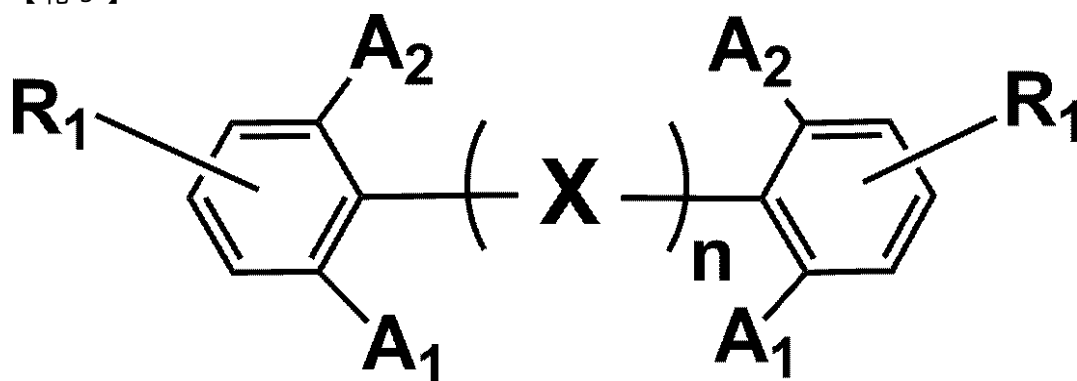
前記Xで表わされる構造の中心が一般式[3]で表わされる構造であることを特徴とする請求項1乃至5のいずれか一項に記載の有機化合物。

【請求項7】

一対の電極と前記一対の電極の間に配置されているエレクトロクロミック層および電解質を有するエレクトロクロミック素子であって、

前記エレクトロクロミック層は、下記一般式[1]で表わされる有機化合物を有することを特徴とするエレクトロクロミック素子。

【化5】



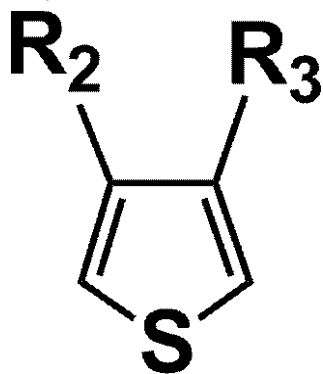
[1]

式中、A₁およびA₂は、炭素原子数1以上20以下のアルキル基、炭素原子数1以上20以下のアルコキシ基、置換基を有していてもよいアリール基からそれぞれ独立に選ばれる。

R₁は水素原子、ハロゲン原子、炭素原子数1以上20以下のアルキル基、炭素原子数1以上20以下のアルコキシ基、炭素原子数1以上20以下のアルキルエステル基、置換基を有していてもよいアリール基、置換基を有していてもよいアミノ基、またはシアノ基を表す。前記アリール基は炭素原子数1以上4以下のアルキル基を置換基として有していてもよい。nは1乃至3の整数である。

Xは下記一般式[2]乃至[4]のいずれかの構造であり、Xは下記構造よりそれぞれ独立に選ばれる。

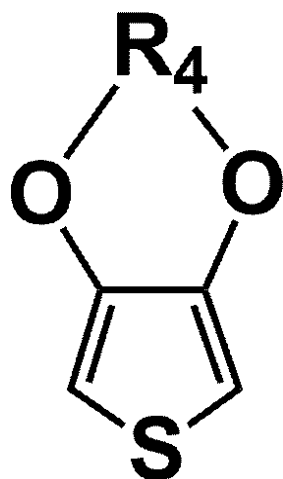
【化 6】



10

[2]

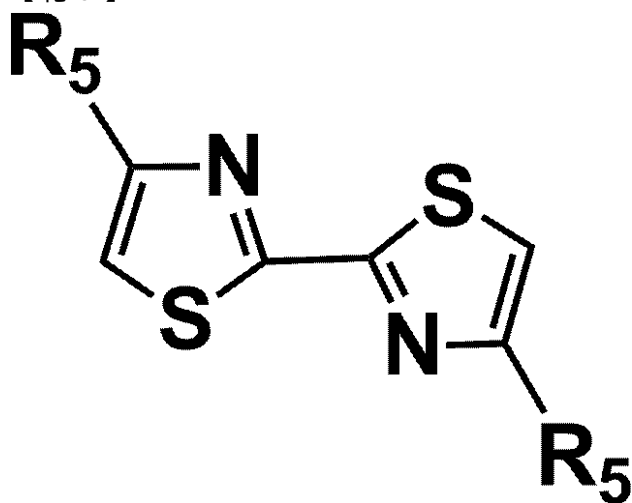
【化 7】



20

[3]

【化 8】



30

40

[4]

式中、 R_2 、 R_3 、および R_5 は水素原子、ハロゲン原子、炭素原子数 1 以上 20 以下のアルキル基、炭素原子数 1 以上 20 以下のアルコキシ基、置換基を有していてもよいアリール基、炭素原子数 1 以上 20 以下アルキルエステル基、置換基を有していてもよいアミノ基、またはシアノ基からそれぞれ独立に選ばれる。 R_4 は、炭素原子数 1 以上 20 以下アルキレン基である。

50

【請求項 8】

前記エレクトロクロミック層が、溶液層であることを特徴とする請求項 7 に記載のエレクトロクロミック素子。

【請求項 9】

前記 n が 3 であり、

前記 X は、一般式 [3] の構造を有することを特徴とする請求項 7 または 8 に記載の有機化合物。

【請求項 10】

前記 X は、一般式 [2] で表わされる構造をさらに有することを特徴とする請求項 9 に記載の有機化合物。

10

【請求項 11】

前記 X で表わされる構造の中心が一般式 [3] で表わされる構造であることを特徴とする請求項 7 乃至 10 のいずれか一項に記載のエレクトロクロミック素子。

【請求項 12】

請求項 7 乃至 11 のいずれか一項に記載のエレクトロクロミック素子と、前記エレクトロクロミック素子に接続されているトランジスタとを有することを特徴とする光学フィルタ。

【請求項 13】

請求項 9 に記載の光学フィルタと、撮像素子と、を有することを特徴とする撮像装置。

【発明の詳細な説明】

20

【技術分野】

【0001】

本発明は、エレクトロクロミック性の新規有機化合物に関する。

【背景技術】

【0002】

電気化学的な酸化還元反応により、物質の光学吸収の性質（呈色状態や光透過度）が変化するエレクトロクロミック（以下「EC」と省略する場合がある。）材料としては種々の材料が報告されている。

【0003】

無機 EC 材料としては、 WO_3 等の金属酸化物を用いるものが知られているが、成膜方法が蒸着などに限られ大面積化に課題があった。

30

【0004】

有機 EC 材料としては、特許文献 1 に記載の導電性高分子を用いた EC 素子や、特許文献 2 に記載のピオロゲン等の有機低分子を用いた EC 素子などが知られている。

【0005】

特許文献 1 の導電性高分子は、モノマーの電解重合により EC 層を電極上に直接形成できる。EC 層を形成するこれら導電性高分子としてはポリチオフェン、ポリアニリン、ポリピロール等が知られている。

【0006】

これら導電性高分子を電気化学的に酸化または電気化学的に還元した場合、主鎖の共役鎖長が変わるので、最高被占有分子軌道（HOMO）の電子状態が変化する。その結果、導電性高分子に吸収される波長が変化する。

40

【0007】

これら導電性高分子は、電氣的に中性状態において、可視光領域の光を吸収するため着色している。酸化されることで、導電性高分子に吸収される波長が長波長側へシフトする。

【0008】

赤外領域側へシフトした場合、可視光領域に吸収を有さなくなるので、EC 素子は消色する。

【0009】

50

一方、特許文献 2 のピオロゲン系化合物による E C 材料は、消色状態ではジカチオンが溶液に溶解しており、還元反応によりピオロゲンがラジカルカチオンとなり、電極上に析出し着色する。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0010】

【特許文献 1】特開昭 56 - 67881 号公報

【特許文献 2】特開昭 51 - 146253 号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

10

【0011】

特許文献 1 では不安定なラジカルカチオンを分子内で非局在化することで安定性を高めている。しかし、その安定性は十分ではない。酸化還元反応を繰り返した場合、材料が劣化するので E C 素子の性能が低下するという課題がある。

【0012】

またこの導電性高分子は、電気的中性の状態において可視光を吸収する。すなわち、電気的中性の状態において着色している。そのため消色するための電気化学反応が不十分な部分がある場合は、消え残りが生じ、高い透明性を得ることが困難である。

【0013】

また、特許文献 2 のピオロゲン系 E C 性有機化合物は、析出と溶解とを繰り返すため劣化現象が起こる。

20

【0014】

これら劣化現象は不可逆な結晶化や重合による不溶化に起因すると考えられる。この劣化により消色しているべき状態においても透明にならない“消え残り”が生ずる。

【0015】

さらにピオロゲン系 E C 性有機化合物は、還元時に不安定なラジカルカチオンが生成する。しかし、そのラジカルカチオンを安定化させるメカニズムを分子内に有していないため、ラジカルカチオンの安定性が低い。そのため、素子の耐久性が低かった。

【0016】

そこで、本発明は、消色しようとした場合には高い透明性を有し、耐久性が高い E C 性有機化合物を提供することを目的とする。

30

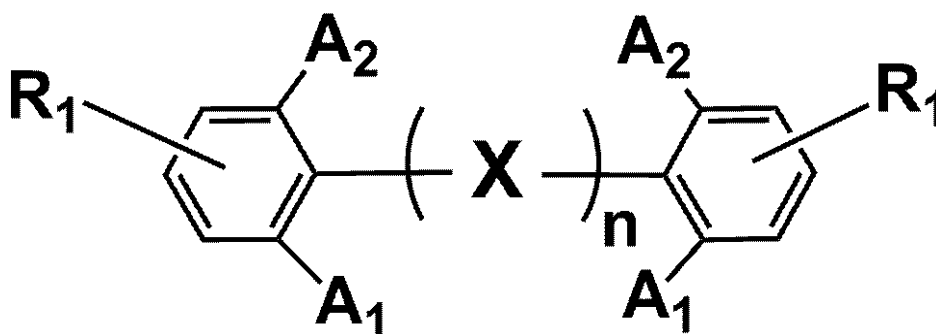
【課題を解決するための手段】

【0017】

上記の課題を解決する有機化合物は、下記一般式 [1] で示されることを特徴とする。

【0018】

【化 1】



40

[1]

【0019】

式中、A 1 および A 2 は、炭素原子数 1 以上 20 以下のアルキル基、炭素原子数 1 以上 20 以下のアルコキシ基、置換基を有していてもよいアリール基からそれぞれ独立に選ば

50

れる。

【 0 0 2 1 】

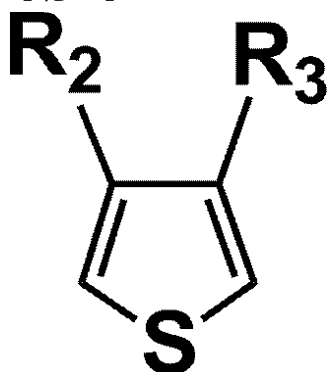
R 1 は水素原子、ハロゲン原子、炭素原子数 1 以上 2 0 以下のアルキル基、炭素原子数 1 以上 2 0 以下のアルコキシ基、炭素原子数 1 以上 2 0 以下のアルキルエステル基、置換基を有していてもよいアリール基、置換基を有していてもよいアミノ基、またはシアノ基のいずれかである。複数の R 1 は同じであっても異なってもよい。

【 0 0 2 2 】

前記アリール基は炭素原子数 1 以上 4 以下のアルキル基を置換基として有していてもよい。n は 1 から 3 で表わされる整数である。X は下記一般式 [2] 乃至 [4] のいずれかの構造であり、n が 2 または 3 の場合、X は下記構造よりそれぞれ独立に選ばれる。

【 0 0 2 3 】

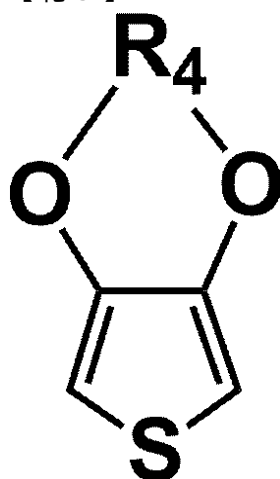
【 化 2 】



[2]

【 0 0 2 4 】

【 化 3 】



[3]

【 0 0 2 5 】

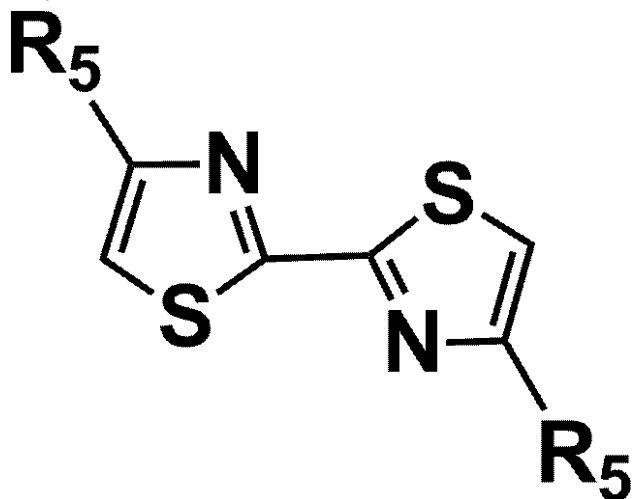
10

20

30

40

【化 4】



10

[4]

【 0 0 2 6 】

式中、R 2、R 3、および R 5 はそれぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、炭素原子数 1 以上 2 0 以下のアルキル基、炭素原子数 1 以上 2 0 以下のアルコキシ基、置換基を有していてもよいアリール基、炭素原子数 1 以上 2 0 以下アルキルエステル基、置換基を有していても良いアミノ基、またはシアノ基からそれぞれ独立に選ばれる。R 4 は、炭素原子数 1 以上 2 0 以下のアルキレン基である。

20

【発明の効果】

【 0 0 2 7 】

本発明によれば、酸化還元繰り返し時の安定性を有し、かつ消色時に可視光領域に光吸収を持たない高い透明性を有するエレクトロクロミック性の有機化合物を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【 0 0 2 8 】

【図 1】本発明に係る有機化合物の一例を分子モデルで示す図である。

30

【図 2】実施例 7 における例示化合物 A - 1 1 のエレクトロクロミック特性を有する紫外可視吸収スペクトルを示す図である。

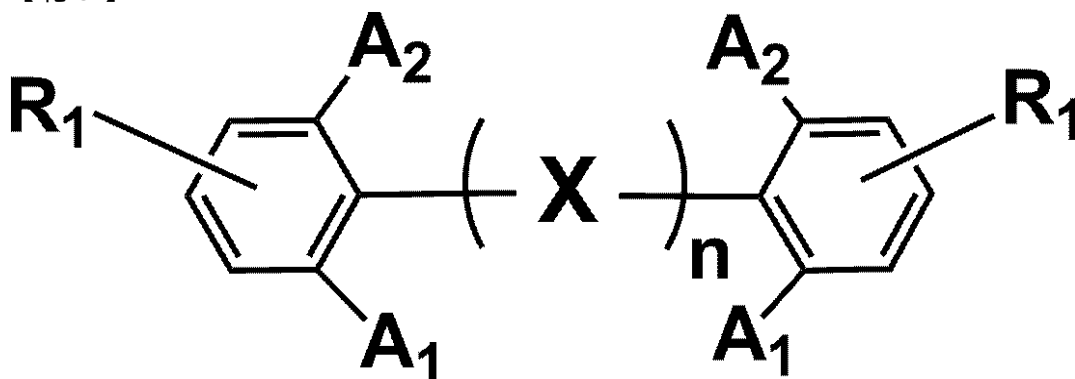
【発明を実施するための形態】

【 0 0 2 9 】

本発明は、下記一般式 [1] で示される有機化合物である。

【 0 0 3 0 】

【化 5】



40

[1]

【 0 0 3 1 】

式中、A 1 および A 2 は、炭素原子数 1 以上 2 0 以下のアルキル基、炭素原子数 1 以上

50

20以下のアルコキシ基、置換基を有していてもよいアリール基からそれぞれ独立に選ばれる。

【0033】

R1は水素原子、ハロゲン原子、炭素原子数1以上20以下のアルキル基、炭素原子数1以上20以下のアルコキシ基、炭素原子数1以上20以下のアルキルエステル基、置換基を有していてもよいアリール基、置換基を有していてもよいアミノ基、またはシアノ基を表す。前記アリール基は炭素原子数1以上4以下のアルキル基を置換基として有していてもよい。nは1から3で表わされる整数である。Xは下記一般式[2]および[4]のいずれかの構造であり、nが2または3の場合、Xは下記構造よりそれぞれ独立に選ばれる。

10

【0034】

A1およびA2で表される炭素原子数が1以上20以下のアルキル基は、直鎖状でも分岐状でもよく、また環状でもよい。前記アルキル基の具体例としては、メチル基、エチル基、ノルマルプロピル基、イソプロピル基、ノルマルブチル基、ターシャリーブチル基、ペンチル基、オクチル基、ドデシル基、シクロヘキシル基、ビスシクロオクチル基、アダマンチル基等が挙げられる。

【0035】

さらに、アルキル基中の水素原子がフッ素原子に置換されていてもよく、例えば、トリフルオロメチル基等となってもよい。

【0036】

20

これらのアルキル基のうち、合成の容易性の観点から、メチル基、エチル基、イソプロピル基、またはターシャリーブチル基が好ましい。より好ましくは、メチル基またはエチル基またはイソプロピル基である。

【0037】

A1およびA2で表わされるアルコキシ基としては、例えば、メトキシ基、エトキシ基、イソプロポキシ基、n-ブトキシ基、tert-ブトキシ基、エチルヘキシルオキシ基、オクチルオキシ基、デシルオキシ基等とが挙げられる。

【0038】

A1およびA2で表されるアリール基として、フェニル基、ビフェニル基、ターフェニル基、フルオレニル基、ナフチル基、フルオランテニル基、アンスリル基、フェナンスリル基、ピレニル基、ペリレニル基等が挙げられる。合成容易性の観点から、好ましくは、フェニル基またはビフェニル基である。

30

【0039】

上記アリール基が有してもよい置換基として、ハロゲン原子、炭素原子数1以上4以下のアルキル基、炭素原子数1以上4以下のアルコキシ基、アリール基、アラルキル基、置換アミノ基、置換シリル基が挙げられる。

【0040】

これらアルキル基、アルコキシ基、アリール基の具体例は、上述したA1およびA2に導入される置換基であるアルキル基、アルコキシ基、アリール基の具体例と同様である。またアルキル基は、水素原子がフッ素原子に置換されていてもよい。

40

【0042】

R1で表される置換基として、アルキル基、アルコキシ基、アリール基は、上述したA1およびA2に導入される置換基であるアルキル基、アルコキシ基、アリール基の具体例と同様である。

【0043】

R1で表される炭素原子数1以上20以下のアルキルエステル基としては、メチルエステル基、エチルエステル基、n-プロピルエステル基、イソプロピルエステル基、n-ブチルエステル基、tert-ブチルエステル基、ペンチルエステル基、イソペンチルエステル基、tert-アミルエステル基、ヘキシルエステル基、ヘプチルエステル基、オクチルエステル基、エチルヘキシルエステル基、シクロペンチルエステル基、シクロヘキシ

50

ルエステル基等が挙げられる。

【 0 0 4 4 】

他に R 1 で表される置換基として、ジメチルアミノ基、ジフェニルアミノ基等の置換アミノ基、シアノ基が挙げられる。

【 0 0 4 5 】

これらの置換基のうち、電子供与性の置換基はコアのチオフェンまたはチアゾール部位の電子密度を高める効果がある。置換基の電子供与により酸化電位が低くなり、E C 素子とした際の駆動電圧を低くする効果、および酸化により生成するラジカルカチオンの安定性を高める効果がある。

【 0 0 4 6 】

10

そのため、R 1 で表される置換基としては、特にメチル基、エチル基、メトキシ基、イソプロポキシ基、ジメチルアミノ基が好ましい。これらの置換基は電子供与性が高いためである。

【 0 0 4 7 】

また、これらの R 1 で表される置換基のうち、アルコキシ基やアルキルエステル基等の極性置換基は、極性溶媒への溶解性を高めることができるため、エレクトロクロミック層および電解質層とともに溶液層である E C 素子に好適に用いられる。

【 0 0 4 8 】

これは、E C 材料を E C 層および電解質層に高濃度溶解することで、着色時の高コントラスト化が可能となるためである。この観点では、R 1 で表される置換基としては、特にメチルエステル基、イソプロピルエステル基、tert - ブチルエステル基、メトキシ基、イソプロポキシ基が好ましい。

20

【 0 0 4 9 】

本発明に係る有機化合物は、一般式 [1] で示される構造のように、X で示される光吸収部位となるコアのチオフェン骨格またはチアゾール骨格からなる構造（コア部位）と、前記コア骨格にオルト位に置換基を有するフェニル基を有する構造（ケージ部位）とから構成されている。

【 0 0 5 0 】

まず、ケージ部位を形成するオルト位に置換基を有するフェニル基の構造について説明する。

30

【 0 0 5 1 】

フェニル基はオルト位に置換基を有するのでコア部位と他の分子との接触を抑制することができる。

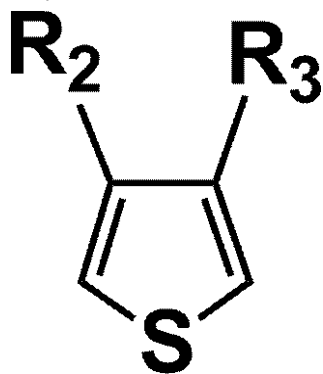
【 0 0 5 2 】

次にコア部位の骨格について説明する。一般式 [1] においてコア部位の骨格を表わす X は、下記一般式 [2] 乃至 [4] で示されるいずれかの構造である。n が 2 または 3 の場合、X は下記構造よりそれぞれ独立に選ばれる。一般式 [2] または [3] で表わされる構造はチオフェン骨格からなり、一般式 [4] で表わされる構造はチアゾール骨格からなる。

【 0 0 5 3 】

40

【化 6】

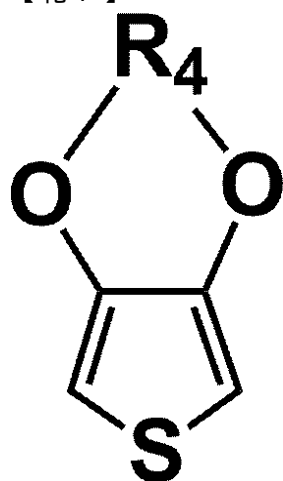


10

[2]

【 0 0 5 4 】

【化 7】

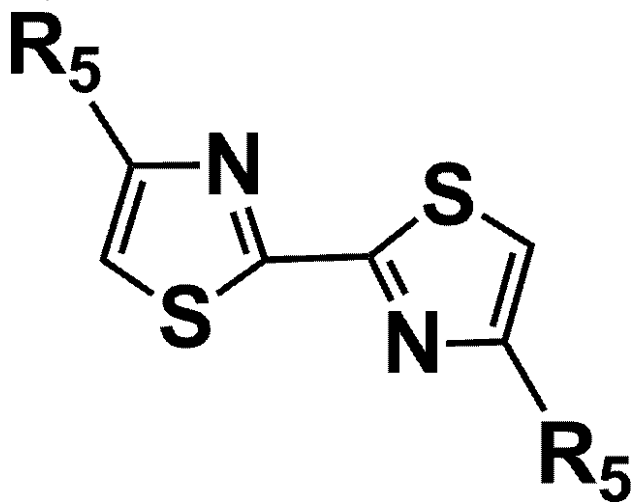


20

[3]

【 0 0 5 5 】

【化 8】



30

40

[4]

【 0 0 5 6 】

式中、 R_2 、 R_3 、および R_5 は水素原子、ハロゲン原子、炭素原子数 1 以上 20 以下のアルキル基、炭素原子数 1 以上 20 以下のアルコキシ基、置換基を有していてもよいア

50

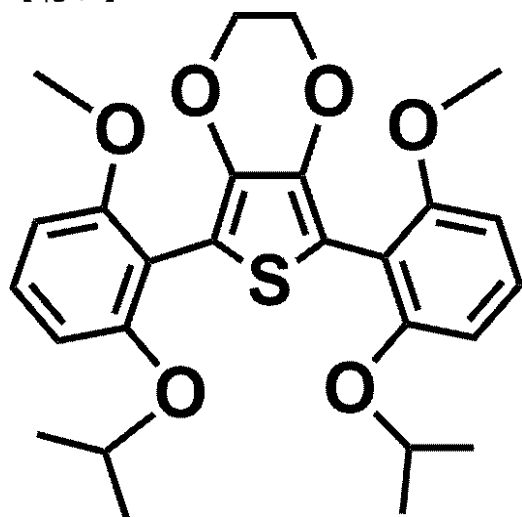
リール基、炭素原子数 1 以上 20 以下アルキルエステル基、置換基を有していても良いアミノ基、またはシアノ基からそれぞれ独立に選ばれる。R 4 は、炭素原子数 1 以上 20 以下アルキレン基である。

【0057】

図 1 は、本発明に係る有機化合物の一例を分子モデルで示した図である。図 1 に示される化合物の化学構造式を以下に示す。

【0058】

【化 9】



10

20

【0059】

図 1 は、本発明に係る有機化合物の中で A 1 または A 2 がイソプロポキシ基またはメトキシ基で、X が 3, 4 - エチレンジオキシチオフエンの場合の分子の立体構造を示している。

【0060】

尚、図 1 に示した立体構造は、電子状態計算ソフトウェアである Gaussian 03 * Revision D. 01 を用いて基底状態の構造最適化計算を行なったものである。その際、量子化学計算法として、密度汎関数法 (Density Functional Theory) を採用し、汎関数には B3LYP を用いた。基底関数は Gaussian 03, Revision D. 01 では 6-31G* を用いた。

30

* Gaussian 03, Revision D.01,

M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria,
M. A. Robb, J. R. Cheeseman, J. A. Montgomery, Jr., T. Vreven,
K. N. Kudin, J. C. Burant, J. M. Millam, S. S. Iyengar, J. Tomasi,
V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega,
G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota,
R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao,
H. Nakai, M. Klene, X. Li, J. E. Knox, H. P. Hratchian, J. B. Cross,
V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann,
O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski,
P. Y. Ayala, K. Morokuma, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg,
V. G. Zakrzewski, S. Dapprich, A. D. Daniels, M. C. Strain,
O. Farkas, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari,
J. B. Foresman, J. V. Ortiz, Q. Cui, A. G. Baboul, S. Clifford,
J. Cioslowski, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz,
I. Komaromi, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham,
C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill,
B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, C. Gonzalez, and J. A. Pople,

40

50

Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2004.

【 0 0 6 1 】

図 1 において、1 1 は 3 , 4 - エチレンジオキシチオフエン平面であり、1 2 はケージ部位となるイソプロポキシ基およびメトキシ基を有するフェニル基である。

【 0 0 6 2 】

コア部位である 3 , 4 - エチレンジオキシチオフエン平面は、ケージ部位である A 1 および A 2 を有するフェニル基によって、他分子との分子間接触が困難な構造となっている。

【 0 0 6 3 】

これは、X で表わされるコア部位の平面は、ケージ部位である A 1 および A 2 を有するフェニル基芳香環とほぼ垂直に交わる平面に存在する。

10

【 0 0 6 4 】

従って、A 1 および A 2 で示される嵩高い立体障害基が置換された芳香環により、ラジカルカチオンが主として生成するコア部位は包摂された分子形状となるため、他分子との接触が抑制される効果（ケージ効果）がある。この嵩高い立体障害基はメチル基以上の嵩高い構造を持つことが望ましい。

【 0 0 6 5 】

本発明に係る有機化合物のコア部位となる X で示される構造は、本発明に係る有機化合物における光吸収部位である。また、一般式 [1] において n で示されるチオフエン環またはチアゾール環の数は 1 から 3 であるため、導電性高分子と比較して 共役系が短い。

20

共役系が短いことは吸収光のエネルギーが高いことを示し、エネルギーが高い光はその波長が短い。

【 0 0 6 6 】

そのため、本発明に係る有機化合物は中性状態で紫外領域に光吸収を持ち、可視光領域に吸収を持たないので、高い透明性を示す。

【 0 0 6 7 】

また、酸化状態においては可視光領域に光吸収を有し着色状態となる。これに対して導電性高分子の場合は中性状態で可視光領域に光吸収を有するため、酸化状態においても、電気化学反応が不十分な部分には可視光領域に吸収帯を有する “ 消え残り ” が見られる。

【 0 0 6 8 】

30

これに対して、本発明に係る有機化合物は、電気化学反応が不十分あった場合でも可視光領域に吸収帯を有さないため、高い透明性を維持できる。

【 0 0 6 9 】

しかし、導電性高分子に比べ、 共役系が短い本発明の化合物におけるコア部位 X のラジカルカチオンの安定性は十分ではない。

【 0 0 7 0 】

そこで、本発明に係る化合物はチオフエン骨格またはチアゾール骨格からなるコア部位に、オルト位に置換基を有するフェニル基を設けた。

【 0 0 7 1 】

置換基を有する嵩高いフェニル基を設けることで、ラジカルカチオンを生成するコア部位を上記オルト位に置換基を有するフェニル基が立体障害により保護する効果を有する。

40

【 0 0 7 2 】

ラジカルカチオンの不安定性は、ラジカルの高い反応性によるラジカル同士の再結合や、ラジカルによる他分子の水素引き抜き等に起因する。つまり、ラジカルと他分子との接触によりラジカルが反応することに起因する。

【 0 0 7 3 】

そのため、コア部位と結合するオルト位に置換を有するフェニル基による立体障害の効果がラジカルカチオンの安定性を高める効果は高い。その理由は、立体障害基が他分子との接触を抑制するためである。

【 0 0 7 4 】

50

さらに、この立体障害性基 A 1 および A 2 を持つフェニル基（ケージ部位）の構造は、酸化着色部位（コア部位）を他のエレクトロクロミック材料分子や不純物などとして存在する他の基質による攻撃から守る役割を持つ。コア部位を包摂するような分子形状がより望ましい。従って、フェニル基に設ける置換基はより嵩高いことが望ましい。

【0075】

一方、化合物の極性溶媒への溶解性を高めるためには、立体障害性基 A 1 および A 2 はアルコキシ基等の極性置換基を用いることが望ましいため、立体障害基として用いるものはメトキシ基以上の嵩高いものが特に好ましい。

【0076】

本実施形態に係るケージ部位は、コア部位との分子共役を有さない部位である。分子共役を有するか否かがコア部位とケージ部位との境界である。

10

【0077】

ただし、実際の分子においては熱運動による揺らぎや量子化学的な揺らぎがあるので分子軌道は完全には断絶しないが、本実施形態においては共鳴が小さい場合は、分子共役を有しないとみなすこととする。

【0078】

コア部位とケージ部位との共鳴は小さいほど好ましいので、コア部位とケージ部位との電子軌道は、90°に近い角度で交わることが好ましい。

【0079】

さらにこのケージ効果においては、酸化電位の低いコア部位に対して、酸化電位がコア部位より相対的に高く、酸化されにくいケージ部位が設けられた構造がより望ましい。

20

【0080】

このような構成においては酸化時のラジカルカチオンをコア部位に局在化させるため、ケージ部位の遮蔽構造により分子外部からの攻撃を受けにくく、ラジカルカチオン状態の安定性を大幅に改善できると考えられる。

【0081】

また、コア部位の電子密度を上げることでコア部位に生成したラジカルカチオンを安定化させることができるので、ケージ部位のフェニル基の置換基 A 1 および A 2 としては電子供与性の置換基がより望ましい。電子供与性が高く立体障害性が高い置換基としてはイソプロポキシ基、tert-ブトキシ基、エチルヘキシルオキシ基などが特に望ましい。

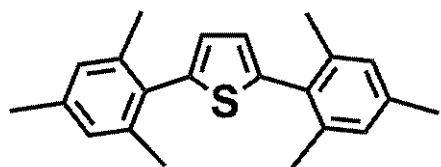
30

【0082】

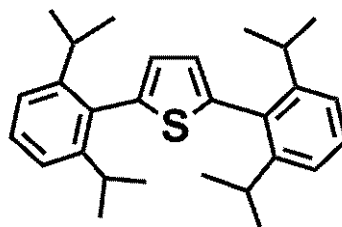
以下に本発明に係る化合物の具体的な構造式を例示する。但し、本発明に係る化合物はこれらに限定されるものではない。

【0083】

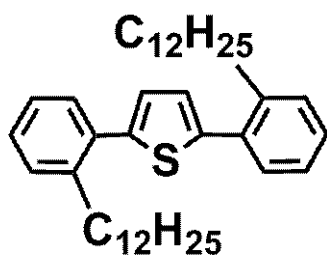
【化 1 0】



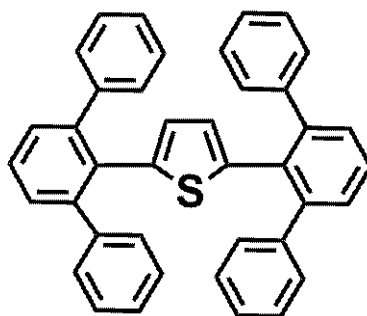
A-1



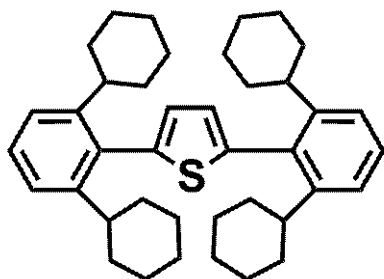
A-2



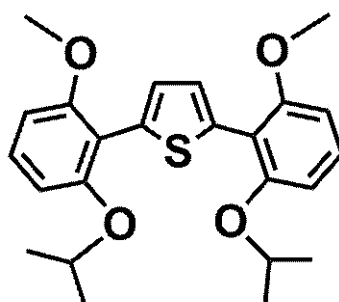
A-3



A-4



A-5



A-6

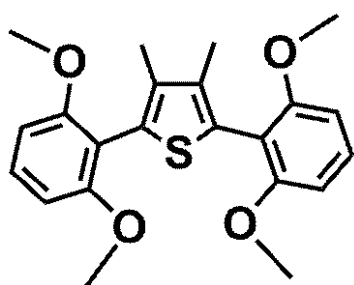
【 0 0 8 4 】

10

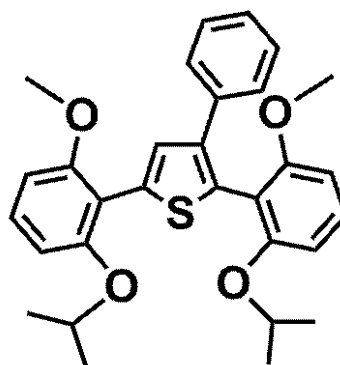
20

30

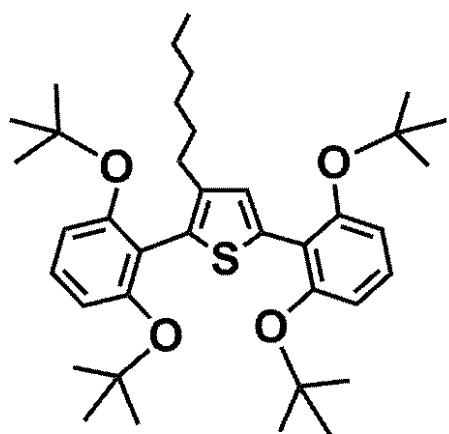
【化 1 1】



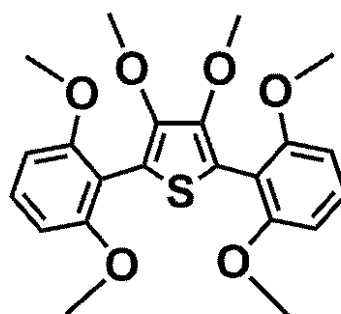
A-7



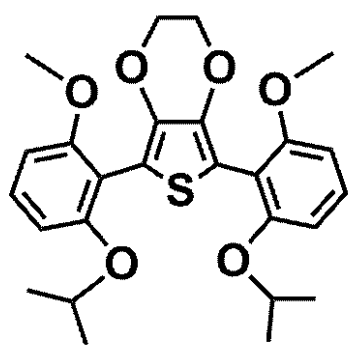
A-8



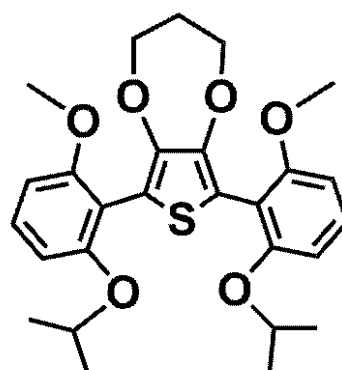
A-9



A-10



A-11



A-12

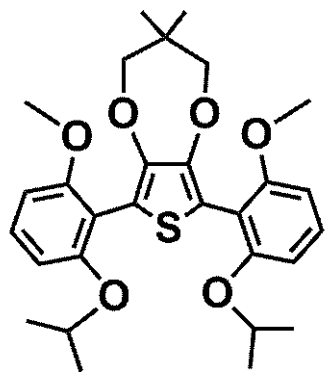
【 0 0 8 5 】

10

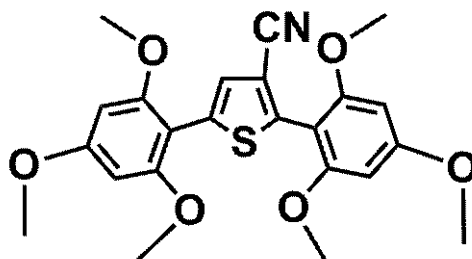
20

30

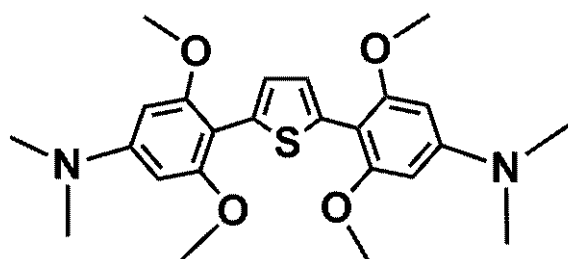
【化 1 2】



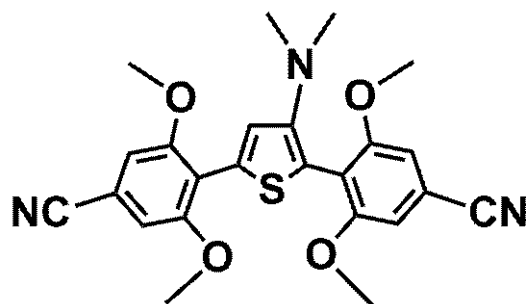
A-13



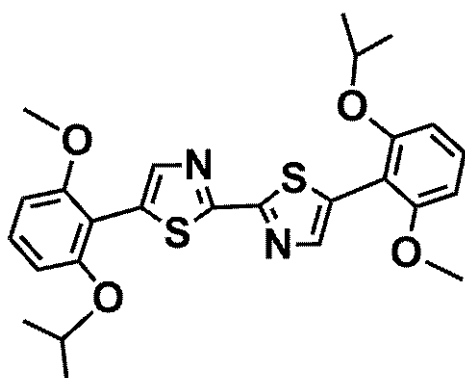
A-14



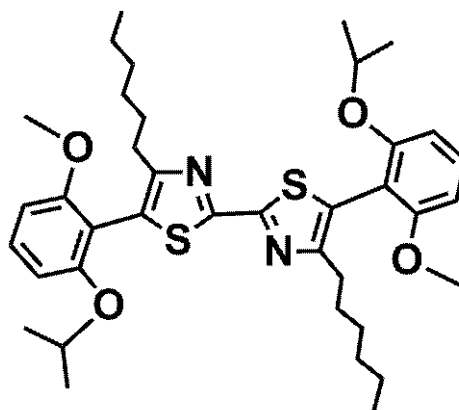
A-15



A-16



A-17



A-18

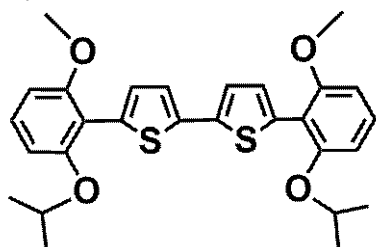
【 0 0 8 6 】

10

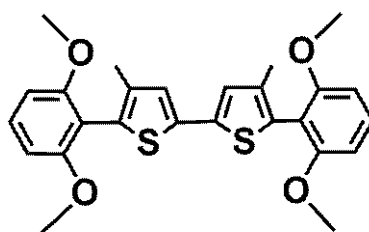
20

30

【化 1 3】

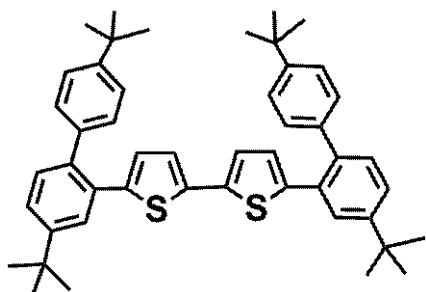


B-1

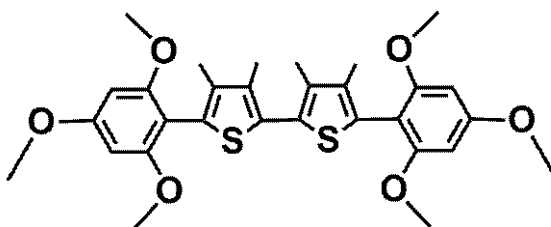


B-2

10

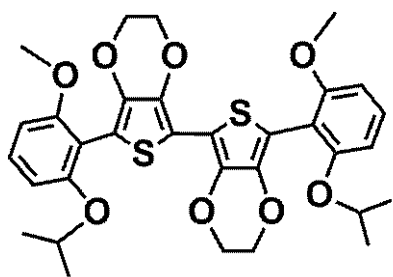


B-3

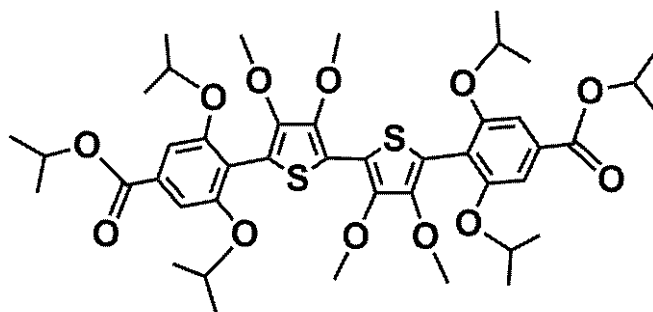


B-4

20



B-5

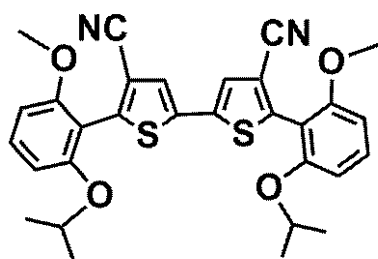
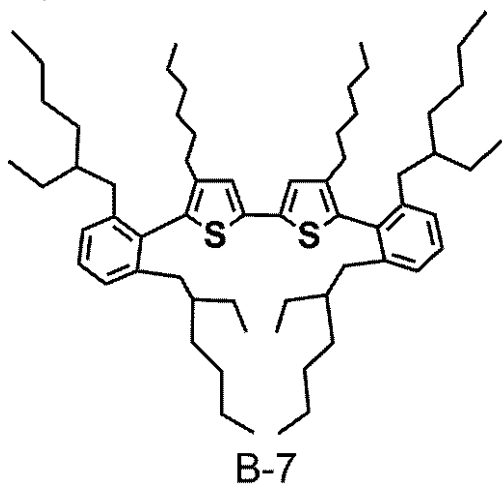


B-6

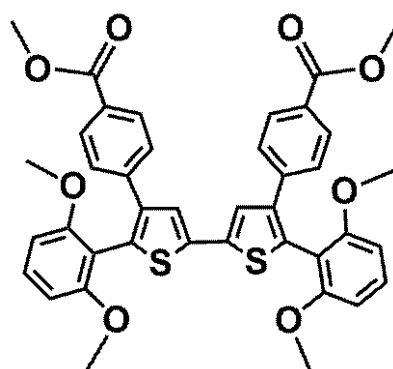
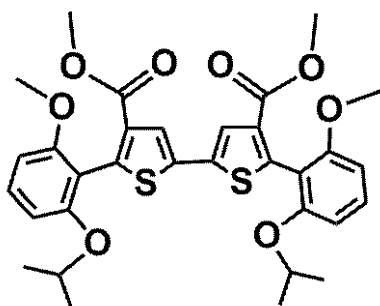
30

【 0 0 8 7 】

【化 1 4】



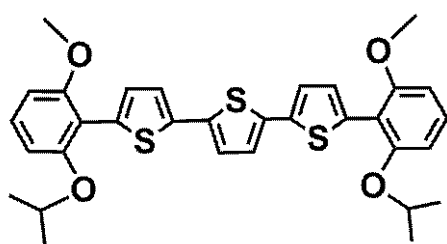
10



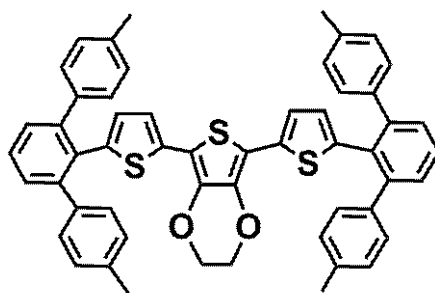
20

【 0 0 8 8 】

【化 1 5】

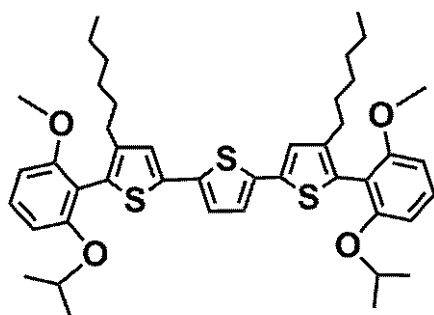


C-1

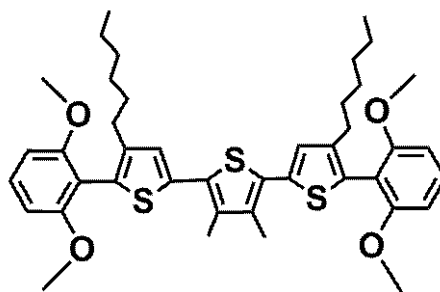


C-2

10

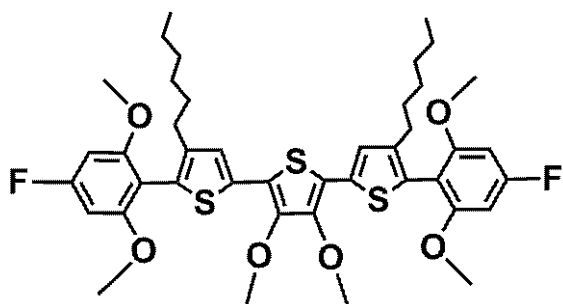


C-3

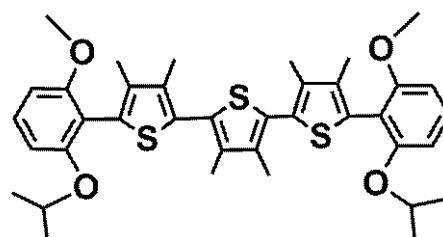


C-4

20



C-5

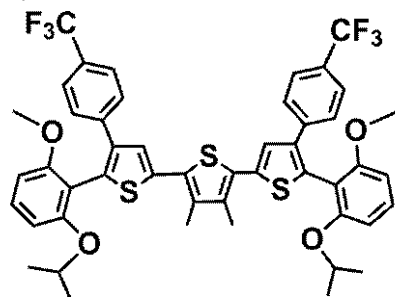


C-6

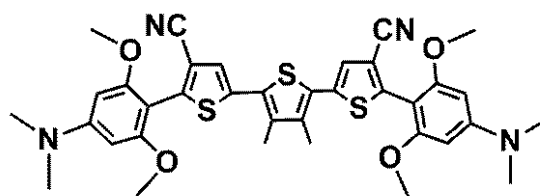
30

【 0 0 8 9 】

【化 1 6】

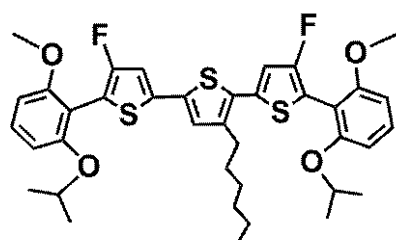


C-7

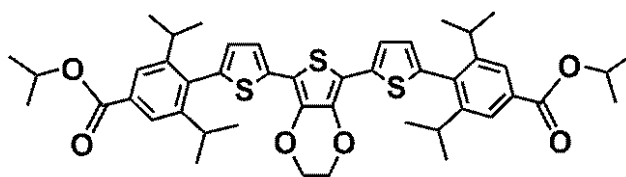


C-8

40



C-9



C-10

【 0 0 9 0 】

50

例示化合物のうちA群に示す化合物は、一般式〔1〕におけるnが1の化合物であり、B群に示す化合物はnが2の化合物、C群に示す化合物はnが3の化合物である。

【0091】

A1およびA2で示される構造は置換フェニル基のオルト位に存在するため、そのケージ効果によりコア部位であるチオフェン骨格やチアゾール骨格を立体障害で保護する骨格となっている。

【0092】

よって、これらの有機EC化合物では、酸化還元反応の繰り返しに対する耐久性が高い。

【0093】

本発明の有機化合物は、酸化還元反応の繰り返しに対して高い安定性を有し、かつ電気的中性の状態で消色するため、可視光領域に消え残りを生じない高い透明性を有することができる。

【0094】

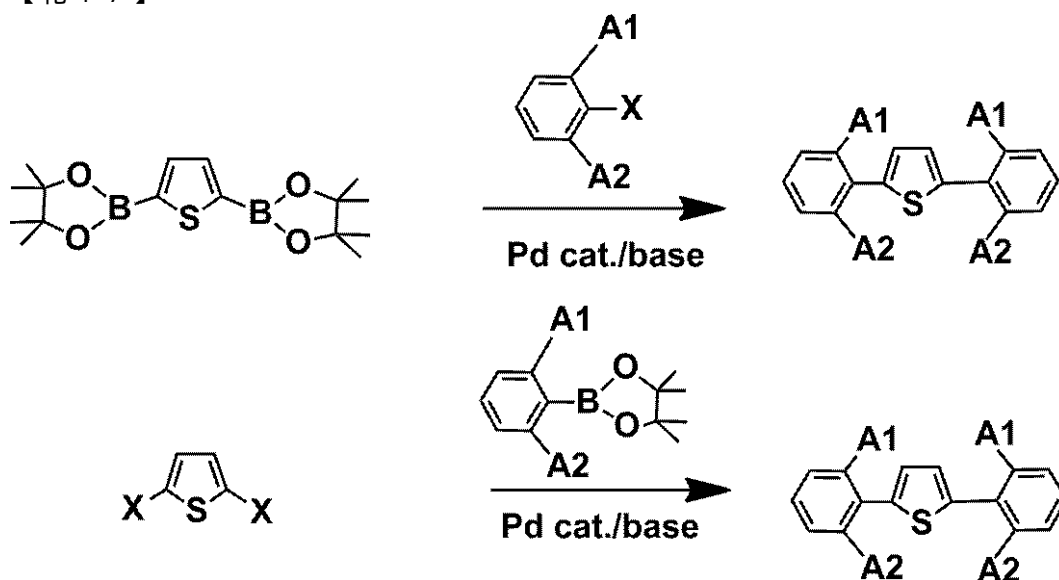
一般式〔1〕におけるnが2以上の場合、結合する位置は特に限定されないが、Xがチオフェン環の場合は、2位と5位とが結合することが好ましい。Xがチアゾールの場合は、2位と5位とが結合することが好ましい。

【0095】

本発明に係る化合物は、下記式〔3〕で示される反応を用いて合成できる。式中Xはハロゲン原子である。コア部位（チオフェンやチアゾール誘導体）のハロゲン体とオルト位に置換基を有するフェニル基のボロン酸もしくはボロン酸エステル化合物の組み合わせ、またはコア部位のボロン酸もしくはボロン酸エステル化合物とオルト位に置換基を有するフェニル基のハロゲン体との組み合わせで、Pd触媒によるカップリング反応で合成することができる。一例として、コア部位がチオフェンの場合の合成スキームを下記式〔3〕に示す。

【0096】

【化17】



〔5〕

【0097】

本発明に係るエレクトロクロミック材料は、公知のエレクトロクロミック素子構成として用いることができる。例えば、一对の電極と、前記一对の電極の間に配置されるエレクトロクロミック相および電解質層を設けることにより、エレクトロクロミック素子とすることができる。

【0098】

10

20

30

40

50

本発明に係る有機化合物を電極上に成膜し固体エレクトロクロミック相とすることも可能であり、また本発明に係る有機化合物を電解質溶液中に溶解させ溶液相として用いることも可能である。

【0099】

前記固体エレクトロクロミック相の場合、電極基板上に本発明に係る有機化合物を成膜する方法としては特に限定されないが、適当な溶媒に溶解させて公知の塗布法（例えば、スピンコーティング、ディッピング、キャスト法、LB法、インクジェット法等）や、真空蒸着、イオン化蒸着、スパッタリング、プラズマなどにより薄膜を形成することができる。

【0100】

前記溶液エレクトロクロミック相の場合は、本発明に係る有機化合物および支持電解質を適当な溶媒（例えば水や、エタノール、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ジメチルスルホキシド、 γ -ブチロラクトン、アセトニトリル等の有機極性溶媒）に溶解し、一対の電極基板間に注入し、素子とすることができる。

【0101】

本実施形態に係るEC素子の形成方法は特に限定されず、一対の電極基板の間に設けた間隙に、真空注入法、大気注入法、メニスカス法等によって予め調製したEC性有機化合物を有する液体を注入する方法を用いることができる。

【0102】

本実施形態に係るEC素子は、光学フィルタ、レンズユニット、撮像装置に用いることができる。

【0103】

本実施形態に係るEC素子は耐久性が高く、消色時の透明性が高く、および着消色の応答速度が速いため、カメラ等の撮像素子への入射光量の制御および入射波長分布特性の制御に好適に用いることができる。入射波長分布の制御は撮像時の色温度変換に有効である。

【0104】

すなわち、EC素子を撮像素子につながる撮像光学系の光路内に設けることにより、撮像素子が受光する光量もしくは入射波長分布特性を制御することができる。撮像光学系とはレンズ系ともいうことができる。撮像光学系は、複数のレンズを有するレンズユニット等が挙げられる。

【0105】

本実施形態に係るEC素子は、トランジスタと接続された場合、光学フィルタとして機能する。トランジスタとしては、例えば、TFTやMIM素子等が挙げられる。

【0106】

本実施形態に係る撮像装置は、撮像素子と光学フィルタを有する撮像光学系とを有する。撮像装置が有するEC素子は、撮像光学系の前であっても、撮像素子の直前であっても、配置される位置は問わない。

【0107】

EC素子が消色状態では高透明性を発揮できるので入射光に対して十分な透過光量が得られ、また着色状態では入射光を確実に遮光及び変調した光学的特性が得られる。また酸化還元繰り返し特性に優れるので、素子寿命が長い素子とすることができる。

【実施例】

【0108】

以下、実施例により本発明をさらに具体的に説明していくが、本発明はこれらに限定されるものではない。

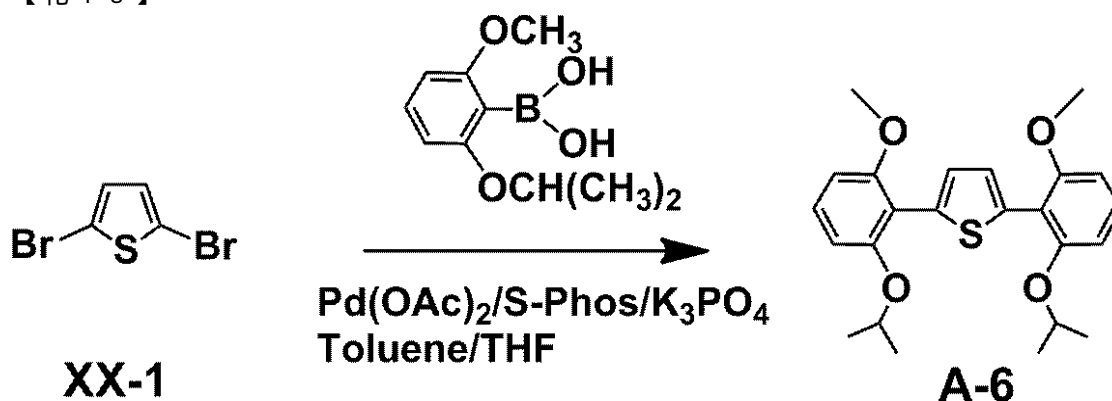
【0109】

[実施例1]

<例示化合物A-6の合成>

【0110】

【化 1 8】



【 0 1 1 1】

50 ml の反応容器で、XX-1 (2,5-ジブロモチオフェン) : 241.9 mg (1.0 mmol)、2-イソプロポキシ-6-メトキシフェニルボロン酸 : 753.1 mg (3.5 mmol) を、トルエン/テトラヒドロフラン (4 ml / 4 ml) 混合溶媒中で混合し、窒素で溶存酸素を除去した。次に $\text{Pd}(\text{OAc})_2$: 4.5 mg (0.02 mmol)、2-ジシクロヘキシルフォスフィノ-2',6'-ジメトキシビフェニル (S-Phos) : 20.53 mg (0.05 mmol) およびりん酸三カリウム : 1162.4 mg (5.05 mmol) を窒素雰囲気下添加し、110 °C にて加熱還流し 8 時間反応を行った。反応溶液を室温まで冷却後、減圧濃縮し、シリカゲルクロマトグラフィー (移動相 : ヘキサン/クロロホルム = 1 / 4) により分離精製し、白色固体粉末の A-6 を得た (362.8 mg、収率 86.3%)。

【 0 1 1 2】

マスペクトル (MS) 測定及び核磁気共鳴スペクトル (NMR) 測定の測定により、化合物 A-6 の構造確認を行った結果、分子量および NMR ピーク積分値の比がその構造と良く一致した。具体的には、マトリックス支援レーザー脱離イオン化法マスペクトル (MALDI-MS) 測定により、この化合物の M^+ である 412 を確認した。また NMR スペクトルの測定結果を以下に示す。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) (ppm) : 7.5 (s, 2H), 7.17 (t, 2H), 6.66 (d, 2H), 6.63 (d, 2H), 4.54 (sept, 2H), 3.48 (s, 6H), 1.32 (s, 12H)。

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3) (ppm) : 158.27, 156.32, 134.26, 128.23, 128.06, 115.18, 108.30, 104.70, 71.78, 56.24, 22.49。

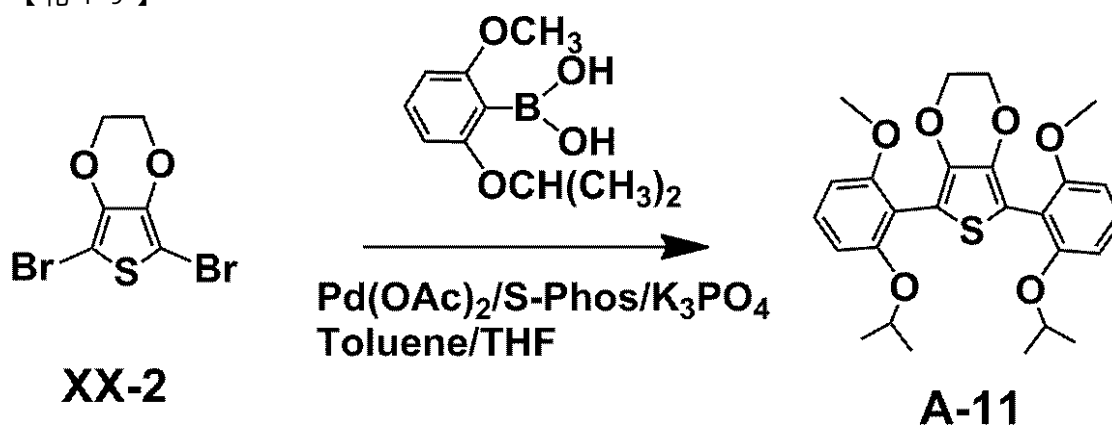
【 0 1 1 3】

[実施例 2]

< 例示化合物 A-11 の合成 >

【 0 1 1 4】

【化 1 9】



【0115】

50 ml の反応容器で、XX-2 (2, 5-ジブロモエチレンジオキシチオフェン) : 500 mg (1.67 mmol)、2-イソプロポキシ-6-メトキシフェニルボロン酸 : 1.05 g (5.0 mmol) を、トルエン/テトラヒドロフラン (10 ml / 5 ml) 混合溶媒中で混合し、窒素で溶存酸素を除去した。次に Pd(OAc)₂ : 19 mg (0.083 mmol)、2-ジシクロヘキシルフォスフィノ-2', 6'-ジメトキシビフェニル (S-Phos) : 89 mg (0.22 mmol) およびりん酸三カリウム : 1.92 g (8.35 mmol) を窒素雰囲気下添加し、110 °にて加熱還流し7時間反応を行った。反応溶液を室温まで冷却後、減圧濃縮し、シリカゲルクロマトグラフィー (移動相 : ヘキサン/酢酸エチル = 4/3) により分離精製し、白色固体粉末の A-11 を得た (420 mg、収率 54%)。

10

【0116】

実施例 1 と同様に NMR および MALDI-MS 測定により、この化合物の構造確認を行った。MALDI-MS 測定により、この化合物の M⁺ である 470 を確認した。また NMR スペクトルの測定結果を以下に示す。

¹H-NMR (CDCl₃) (ppm) : 7.21 (t, 2H), 6.63 (d, 2H), 6.60 (d, 2H), 4.41 (m, 2H), 4.20 (s, 4H), 3.81 (s, 6H), 1.25 (s, 6H), 1.24 (s, 6H)。

¹³C-NMR (CDCl₃) (ppm) : 159.01, 157.52, 138.10, 129.20, 112.07, 108.96, 108.36, 104.53, 71.80, 64.49, 56.06, 22.23。

20

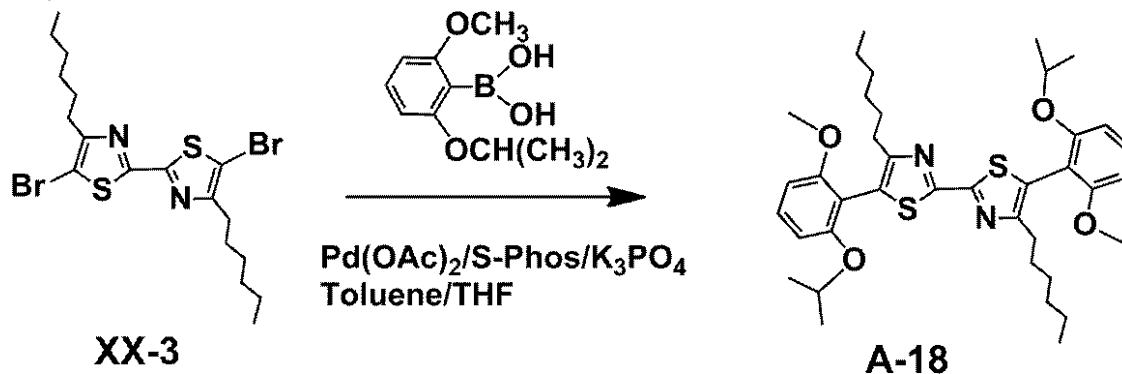
【0117】

[実施例 3]

< 例示化合物 A-18 の合成 >

【0118】

【化 20】



30

【0119】

50 ml の反応容器で、XX-3 : 559.5 mg (1.13 mmol)、2-イソプロポキシ-6-メトキシフェニルボロン酸 : 771.0 mg (3.67 mmol) を、トルエン/テトラヒドロフラン (6 ml / 4 ml) 混合溶媒中で混合し、窒素で溶存酸素を除去した。次に Pd(OAc)₂ : 6.7 mg (0.03 mmol)、2-ジシクロヘキシルフォスフィノ-2', 6'-ジメトキシビフェニル (S-Phos) : 21.3 mg (0.052 mmol) およびりん酸三カリウム : 1166.2 mg (5.06 mmol) を窒素雰囲気下添加し、110 °にて加熱還流し8時間反応を行った。反応溶液を室温まで冷却後、減圧濃縮し、シリカゲルクロマトグラフィー (移動相 : ヘキサン/酢酸エチル = 4/1) により分離精製し、白色固体粉末の A-18 を得た (545.8 mg、収率 72.5%)。

40

【0120】

実施例 1 と同様に NMR および MALDI-MS 測定により、この化合物の構造確認を行った。MALDI-MS 測定により、この化合物の M⁺ である 664 を確認した。また

50

NMRスペクトルの測定結果を以下に示す。

^1H -NMR (CDCl_3) (ppm): 7.3 (t, 2H), 6.62 (d, 2H), 6.58 (d, 2H), 4.48 (m, 2H), 3.75 (s, 6H), 2.51 (br, 4H), 1.64 (m, 4H), 1.56 (d, 12H)、1.29 - 1.13 (m, 20H)、0.81 (t, 6H)。

^{13}C -NMR (CDCl_3) (ppm): 160.89, 159.47, 157.61, 156.54, 130.33, 125.07, 110.58, 107.01, 103.68, 71.06, 56.06, 32.05, 30.36, 29.36, 29.28, 22.96, 22.43, 22.39, 14.46。

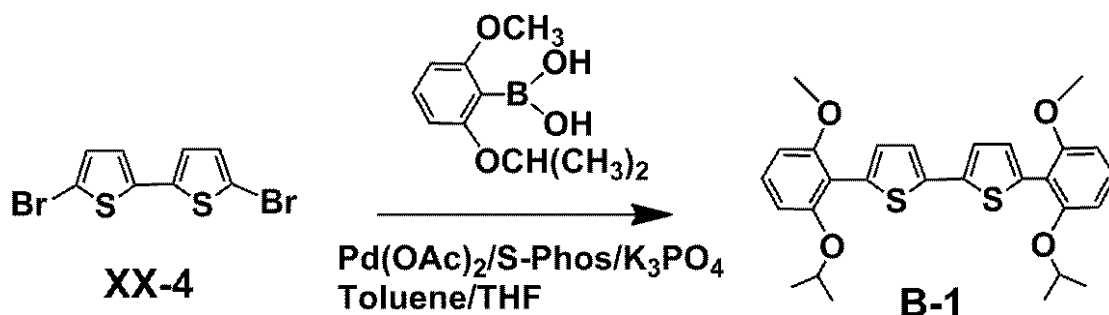
【0121】

[実施例4]

<例示化合物B-7の合成>

【0122】

【化21】



【0123】

50 mlの反応容器で、XX-4 (2,5-ジブロモビチオフェン): 326.3 mg (1.01 mmol)、2-イソプロポキシ-6-メトキシフェニルボロン酸: 749.8 mg (3.57 mmol)を、トルエン/テトラヒドロフラン(4 ml / 4 ml)混合溶媒中で混合し、窒素で溶存酸素を除去した。次にPd(OAc)₂: 5.9 mg (0.026 mmol)、2-ジシクロヘキシルフォスフィノ-2',6'-ジメトキシビフェニル(S-Phos): 21.4 mg (0.052 mmol)およびりん酸三カリウム: 1123.7 mg (4.88 mmol)を窒素雰囲気下添加し、110℃にて加熱還流し8時間反応を行った。反応溶液を室温まで冷却後、減圧濃縮し、シリカゲルクロマトグラフィー(移動相: ヘキサン/クロロホルム = 1/3)により分離精製し、白色固体粉末のB-1を得た(418.8 mg、収率84.1%)。

【0124】

実施例1と同様にNMRおよびMALDI-MS測定により、この化合物の構造確認を行った。MALDI-MS測定により、この化合物のM⁺である494を確認した。またNMRスペクトルの測定結果を以下に示す。

^1H -NMR (CDCl_3) (ppm): 7.48 (d, 2H), 7.18 (t, 2H), 7.17 (d, 2H), 6.65 (d, 2H), 6.62 (d, 2H), 4.58 (sept, 2H), 3.87 (s, 6H), 1.36 (s, 12H)。

^{13}C -NMR (CDCl_3) (ppm): 158.12, 156.14, 137.72, 133.35, 130.02, 128.42, 122.49, 114.24, 107.88, 104.54, 71.88, 56.27, 22.46。

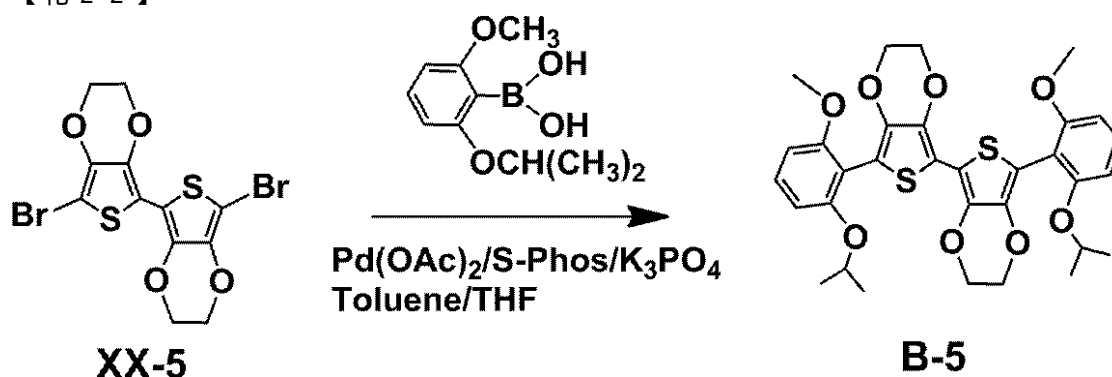
【0125】

[実施例5]

<例示化合物B-5の合成>

【0126】

【化 2 2】



10

【0127】

50 ml の反応容器で、XX-5 : 440.1 mg (1 mmol)、2-イソプロポキシシ-6-メトキシフェニルボロン酸 : 751.1 mg (3.58 mmol) を、トルエン/テトラヒドロフラン (4 ml / 4 ml) 混合溶媒中で混合し、窒素で溶存酸素を除去した。次に $\text{Pd}(\text{OAc})_2$: 5.1 mg (0.023 mmol)、2-ジシクロヘキシルフォスフィノ-2',6'-ジメトキシビフェニル (S-Phos) : 22.8 mg (0.056 mmol) およびりん酸三カリウム : 1193.1 mg (5.18 mmol) を窒素雰囲気下添加し、110 °C にて加熱還流し8時間反応を行った。反応溶液を室温まで冷却後、減圧濃縮し、シリカゲルクロマトグラフィー (移動相 : ヘキサン/酢酸エチル = 4/3) により分離精製し、白色固体粉末のB-5を得た (177.3 mg、収率29.03%)。

20

【0128】

実施例1と同様にNMRおよびMALDI-MS測定により、この化合物の構造確認を行った。MALDI-MS測定により、この化合物の M^+ である610を確認した。またNMRスペクトルの測定結果を以下に示す。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) (ppm) : 7.21 (t, 2H), 6.61 (d, 2H), 6.58 (d, 2H), 4.43 (sept, 2H), 4.14 (br, 8H), 3.79 (s, 6H), 1.24 (d, 12H)。

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3) (ppm) : 159.52, 157.85, 138.58, 136.46, 129.74, 111.49, 108.52, 107.11, 104.46, 71.66, 65.21, 64.84, 56.43, 22.54。

30

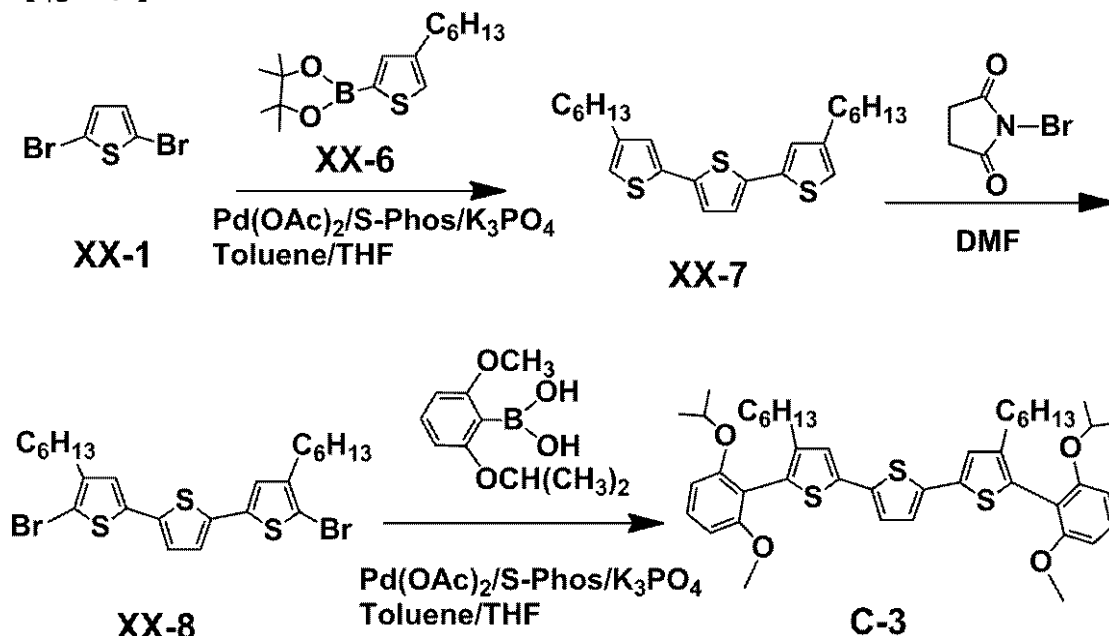
【0129】

[実施例 6]

< 例示化合物 C - 3 の合成 >

【0130】

【化 2 3】



10

【 0 1 3 1】

(1) 50 mL の反応容器で、XX-1 : 300 mg (1.24 mmol)、XX-6 : 1.10 g (3.72 mmol) をトルエン/テトラヒドロフラン (8 mL / 4 mL) 混合溶媒中で混合し、窒素で溶存酸素を除去した。次に Pd(OAc)₂ : 8.4 mg (0.037 mmol)、2-ジシクロヘキシルフォスフィノ-2',6'-ジメトキシビフェニル (S-Phos) : 40.7 mg (0.0992 mmol) およびりん酸三カリウム : 1.43 g (6.2 mmol) を窒素雰囲気下添加し、110 °にて加熱還流し7時間反応を行った。反応溶液を室温まで冷却後、減圧濃縮し、シリカゲルクロマトグラフィー (移動相 : ヘキサン) により分離精製し、無色粘調液体の XX-7 を得た (360 mg、収率 70%)。

20

【 0 1 3 2】

(2) 100 mL の反応容器で、(1) で得られた XX-7 : 355 mg (0.852 mmol) を DMF (N,N-ジメチルホルムアミド) 25 mL に溶解した。次いで、N-ブロモスクシンイミド : 333 mg (1.87 mmol) を加え、室温で8時間撹拌した。反応溶液に水を加え、クロロホルムで抽出・水洗後、減圧濃縮し、XX-8 を得た (470 mg、収率 96%)。

30

【 0 1 3 3】

(3) 50 mL の反応容器で、XX-8 : 470 mg (0.818 mmol)、2-イソプロポキシ-6-メトキシフェニルボロン酸 : 515 mg (2.45 mmol) をトルエン/テトラヒドロフラン (5 mL / 2.5 mL) 混合溶媒中で混合し、窒素で溶存酸素を除去した。次に Pd(OAc)₂ : 5.5 mg (0.0245 mmol)、2-ジシクロヘキシルフォスフィノ-2',6'-ジメトキシビフェニル (S-Phos) : 27 mg (0.065 mmol) およびりん酸三カリウム : 942 mg (4.09 mmol) を窒素雰囲気下添加し、加熱還流し7時間反応を行った。反応溶液を室温まで冷却後、減圧濃縮し、シリカゲルクロマトグラフィー (移動相 : ヘキサン/クロロホルム = 1/2) により分離精製し、淡黄色固体の C-3 を得た (520 mg、収率 85%)。

40

【 0 1 3 4】

実施例 1 と同様に NMR および MALDI-MS 測定により、この化合物の構造確認を行った。MALDI-MS 測定により、この化合物の M⁺ である 744 を確認した。また NMR スペクトルの測定結果を以下に示す。

¹H-NMR (CDCl₃) (ppm) : 7.27 (t, 2H), 7.06 (s, 2H), 7.01 (s, 2H), 6.62 (d, 2H), 6.59 (d, 2H), 4.43 (

50

m, 2H), 3.77 (s, 6H), 2.31 (t, 4H), 1.53 (m, 4H), 1.32 - 1.10 (m, 24H), 0.84 (t, 6H).
¹³C-NMR (CDCl₃) (ppm): 159.15, 157.53, 141.83, 136.37, 135.99, 129.51, 128.33, 124.36, 123.29, 112.85, 107.51, 103.63, 71.09, 55.86, 31.74, 29.97, 29.21, 29.11, 22.61, 22.13, 22.08, 14.13.

【0135】

[実施例7]

<エレクトロクロミック特性>

実施例1から6に示した化合物をクロロホルムに溶解し、この溶液について紫外可視分光光度計(日本分光株式会社製V-560)を用いて中性状態(消色状態)における吸収スペクトルを測定した。また、酸化(着色)時の吸収スペクトルの測定は、作用電極に白金、対向電極に白金、参照電極に銀を用い、支持電解質としてのテトラブチルアンモニウム過塩素酸塩のジクロロメタン溶液(0.1mol/L)中に実施例の化合物を溶解(5.0×10⁻⁴mol/L)した溶液について、化合物の第一酸化電位以上で定電位酸化を行うことにより、その吸収スペクトル・透過率スペクトル変化を測定し、エレクトロクロミック特性の確認を行った。

【0136】

測定した吸収スペクトルにおける吸収強度が最大となる波長を表1に示す。また、上記溶液のサイクリックボルタンメトリ(CV)測定における、各化合物の第一酸化電位E_{1/2}(vs. Ag/Ag⁺)も併せて示した。

【0137】

【表1】

化合物番号	消色時λ _{max} (nm)	着色時λ _{max} (nm)	酸化電位E _{1/2} (V)
A-6	321.0	505.0	0.67
A-11	290.0	448.5	0.70
A-18	358.0	405.0	1.04
B-1	371.0	617.0	0.39
B-5	361.0	545.0	0.35
C-3	386.0	640.0	0.58

【0138】

また、これらの測定の代表例として、化合物A-11の中性および酸化状態の透過率スペクトルを図2に示した。

【0139】

いずれの化合物においても、中性においては吸収ピークが最大強度となるλ_{max}が紫外領域であり、可視光領域全体にわたって吸収を持たないので、透明な材料であることが示された。また、酸化により生成する着色種は、いずれも可視光領域にλ_{max}を示し、目視で着色していることが確認された。この酸化着色状態は、還元により再度無色透明に戻り、酸化還元に伴うエレクトロクロミック特性が確認された。

【0140】

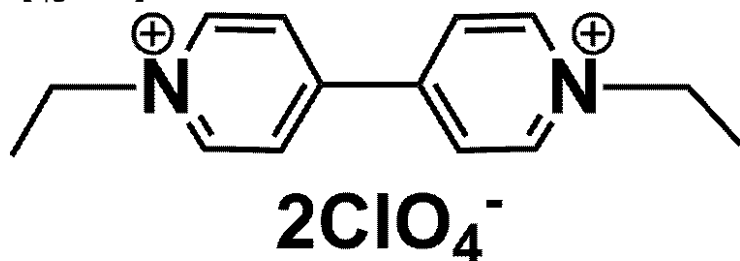
[実施例8および比較例1]

<酸化還元サイクルの耐久安定性>

本発明に係る有機EC化合物A-6、A-11、A-18、B-1、B-5、C-3および比較例として公知の化合物Ref-1の酸化還元サイクルに対する耐久安定性を評価した。比較例の化合物Ref-1は公知の還元着色性EC化合物(ジエチルピオロゲンジパークロレート)である。Ref-1の構造式を下記に示す。

【0141】

【化 2 4】



10

Ref-1

【0 1 4 2】

耐久性の測定は、作用電極にグラッシカーボン、対向電極に白金、参照電極に銀を用い、支持電解質としてのテトラブチルアンモニウム過塩素酸塩のジクロロメタン溶液（ 0.1 mol/L ）中、各化合物を溶解（ $1.0 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$ ）した溶液で行った。この溶液について、化合物の酸化電位以上の電位 / 10 秒間の定電位酸化と、 0 V （ vs. Ag/Ag^+ ） / 10 秒間の定電位還元からなる矩形波電位プログラムを 10000 回繰り返した。 10000 回の酸化還元サイクル前および後のサイクリックボルタメトリ（ CV ）測定における酸化ピーク電流量の変化が 20% 未満を、 20% 以上を \times とした。結果を表 2 に示す。

20

【0 1 4 3】

【表 2】

化合物番号	耐久性評価
A-6	○
A-11	○
A-18	○
B-1	○
B-5	○
C-3	○
Ref-1	×

30

【0 1 4 4】

比較例の化合物 Ref-1 においては、約 1600 回の酸化還元サイクルで酸化ピーク電流量が 20% 減少し劣化が示唆されたのに対して、本発明に係る実施例 1 ~ 6 の化合物においては、いずれも 10000 回の酸化還元サイクル後も酸化電流量の変化は 20% 未満であり、安定した酸化還元サイクルを示した。これら酸化還元サイクルの耐久安定性における本発明の有機化合物が優れている結果は、比較例の Ref-1 に比べ、本発明の化合物においてはケージ部位の嵩高い置換基が、酸化時に不安定なラジカルを生成するコア部位を立体的に保護していると考えられる。また、本発明の化合物においてはケージ部位のフェニル基に電子供与性のアルコキシ基が置換されていることにより、酸化時に電子不足となるコア部位（ラジカルカチオン）の副反応や劣化反応を抑制し、結果として耐久安定性が高められているためであると考えられる。

40

【0 1 4 5】

以上のように本発明に係る有機化合物は、中性で透明であり、酸化還元繰り返しに対する耐久性が高い材料であり、EC素子に用いた場合、消色時に可視光領域に光吸収を示さず高透明で、耐久性に優れた安定な特性を与えることができる。

【産業上の利用可能性】

【0 1 4 6】

本発明の有機化合物は、酸化還元繰り返し時の安定性を有し、かつ消色時にも可視光領域に光吸収を持たない高い透明性を有するので、EC素子、それを用いた光学フィルタ、

50

レンズユニットおよび撮像装置等に利用することができる。

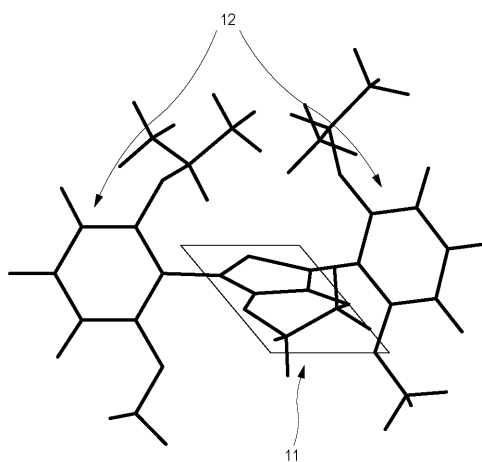
【符号の説明】

【 0 1 4 7 】

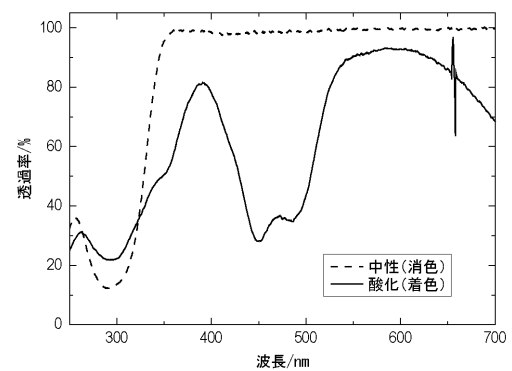
1 1 エチレンジオキシチオフエン平面

1 2 イソプロポキシ基およびメトキシ基が置換されたフェニル基

【図 1】



【図 2】



フロントページの続き

- (56)参考文献 特開2006-213904(JP, A)
国際公開第02/036588(WO, A1)
特開2009-197144(JP, A)
特開2009-260287(JP, A)
特開2007-241238(JP, A)
特開2006-154683(JP, A)
特開2005-292758(JP, A)
国際公開第2012/169093(WO, A1)
特許第5836815(JP, B2)
特開平09-077854(JP, A)
国際公開第2008/111332(WO, A1)
米国特許出願公開第2013/0079529(US, A1)
Journal of the American Chemical Society, 2008年, Vol.130, No.30, p.9734-9746, see page 9736, compounds PTP and PEP
Wuli Huaxue Xuebao, 2008年, Vol.24, No.1, p.37-40, see page 38, compound 4CH30-PTTP
Heterocycles, 2010年, Vol.80, No.2, p.1227-1238, see page 1228, compound 6
Macromolecular Rapid Communications, 2009年, Vol.30, No.24, p.2107-2111, see page 2109, compound 6
Tetrahedron Letters, 2007年, Vol.48, No.5, p.845-847, see page 846, compounds 2c and 3d
Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters, 2006年, Vol.16, No.5, p.1350-1352, see page 1351, compound 3a
Journal of Heterocyclic Chemistry, 2004年, Vol.41, No.5, p.755-759, see page 756, compound 10
Yamagata Daigaku Kiyo, Kogaku, 1999年, Vol.25, No.2, p.69-85, see page 73-74, compound 32
Organic Preparations and Procedures International, 1992年, Vol.24, No.6, p.690-2, see page 692, line 6
Roczniki Chemii, 1936年, Vol.16, p.470-8, see page 472, compound V
Bioorganic & Medicinal Chemistry, 2011年 6月16日, Vol.19, No.15, p.4552-4561, see page 4555, compound DB1867
European Journal of Organic Chemistry, 2011年 9月14日, Vol.2011, No.31, p.6326-6334, see page 6330, compound 9
Journal of Organic Chemistry, 2011年 8月15日, Vol.76, No.18, p.7316-7325, see page 7318, compound 5h
Journal of Organic Chemistry, 2010年, Vol.75, No.3, p.906-913, see page 908, compound 6
Chinese Chemical Letters, 2009年, Vol.20, No.8, p.927-930, see page 929, compounds 3g and 3h
Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao, 2007年, Vol.28, No.8, p.1586-1592, see page 82, compounds 3 and 5
Advanced Materials(Weinheim, Germany), 2003年, Vol.15, No.1, p.81-85, see page 82, compounds 3 and 5
Journal of Chemical Research, Synopses, 1986年, No.10, p.380, see page 380, compound 14
Australian Journal of Chemistry, 1979年, Vol.32, No.7, p.1531-50, see page 1532, compound 24

Angewandte Chemie, International Edition, 2011年11月15日, Vol.51, No.1, p.227-231, see page 229, compounds 3n-3p

Chemistry of Heterocyclic Compounds(New York)(Translation of Khimiya Geterotsiklicheskh Soedinenii), 2000年, Volume Date 1999, Vol.35, No.7, p.866-870

Electrochimica Acta, 2006年, Volume Date 2007, Vol.52, No.5, p.2158-2165

Chem. Rev., 1992, 1992年, Vol.92, No.4, p.711-738

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C07D 277/24

C07D 333/16

C07D 495/04

C09K 9/02

G02B 5/23

CAplus/REGISTRY(STN)