(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(51) 。Int. Cl. [7]
G02F 1/15

(11) 공개번호 특2001-0102154
(43) 공개일자 2001년11월15일

(21) 출원번호 10-2001-7010345
(22) 출원일자 2001년08월14일
번역문 제출일자 2001년08월14일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2000/00886
(86) 국제출원출원일자 2000년02월17일
(87) 국제공개번호 WO 2000/49454
(87) 국제공개일자 2000년08월24일

(81) 지정국 국내특허 : 중국, 대한민국, 미국,
EP 유럽특허: 독일, 프랑스, 영국,

(30) 우선권주장

JP-P-1999-0004 0012		
JP-P-1999-0028 7739		
JP-P-1999-0029 5147		
JP-P-1999-0037 1850	1999년02월18일	일본(JP)
JP-P-1999-0037 1931	1999년10월08일	일본(JP)
JP-P-1999-0037 2370	1999년10월18일	일본(JP)
JP-P-2000-0002 6811	1999년12월27일	일본(JP)
	1999년12월28일	일본(JP)
	2000년02월03일	일본(JP)

(71) 출원인 닛세끼미쯔비시 가부시키가이샤
오오자와 슈지로
일본국 도꾜도 미나도꾸 니시신바시 잇쪼메 3-12

(72) 발명자 니시키타니요시노리
일본가나가와켄231-0815요코하마시나카쿠치도리초8반지닛세끼미쯔비시가부시키가이샤 쥬오기쥬츠겐큐쇼
이카이게이조
일본가나가와켄231-0815요코하마시나카쿠치도리초8반지닛세끼미쯔비시가부시키가이샤 쥬오기쥬츠겐큐쇼
고바야시마사아키
일본가나가와켄231-0815요코하마시나카쿠치도리초8반지닛세끼미쯔비시가부시키가이샤 쥬오기쥬츠겐큐쇼
이마후쿠히로시
일본가나가와켄231-0815요코하마시나카쿠치도리초8반지닛세끼미쯔비시가부시키가이샤 쥬오기쥬츠겐큐쇼
미나미마사키
일본가나가와켄231-0815요코하마시나카쿠치도리초8반지닛세끼미쯔비시가부시키가이샤 쥬오기쥬츠겐큐쇼
구보다카야
일본가나가와켄231-0815요코하마시나카쿠치도리초8반지닛세끼미쯔비시가부시키가이샤 쥬오기쥬츠겐큐쇼

(74) 대리인 차윤근

심사청구 : 없음

(54) 전기착색 소자

요약

전기착색 소자는 두 전도성 기질(이들 중 적어도 하나는 투명) 사이에 이온 전도층을 포함한다. 이온 전도층은 음극성 전기착색 특징을 보이는 구조와 양극성 전기착색 특징을 보이는 구조를 모두 가지는, 유기 화합물을 함유한다.

색인어
전기착색 소자, 이온 전도성, 전기 전도성, 투명

명세서

기술분야

본 발명은 스마트(smart) 창과 같은 투과형 소자, 자동차용 눈부심방지 거울과 같은 반사형 소자, 디스플레이용 장식 거울과 같은 반사형 소자로 다양하게 광범위한 용도를 가지는 전기착색 소자에 관한 것이다.

배경기술

스마트 창과 같은 전기착색 소자용 색원체 층의 형성방법은 색원체 층의 필름이 투명한 전기 전도성 필름 상에 텅스텐 옥사이드(WO_3)와 같은 전기착색 활성 물질을 진공-증발함으로써 형성되는 방법을 기재하고 있는 일본 특허 공개 제 63-18336호로부터 공지되었다.

그러나, 이 방법은 생산비 증가를 초래하고 큰 표면적을 가지는 전기착색 소자의 생산을 위한 대규모 진공장치를 필요로 하는, 진공 조건하에서 수행되는 기술을 요한다. 추가로, 텅스텐 옥사이드의 사용은 청색만을 나타낼 수 있는 전기착색 소자를 생산한다는 문제점이 있다.

선행 관점에서, 본 발명의 목적은 저렴한 색원체 물질로 간단한 방법으로 생산될 수 있고 색조가 변할 수 있는 전기착색 소자의 제공이다.

발명의 상세한 설명

광범위한 연구 및 조사 후에, 하기의 구조를 가지는 전기착색 소자가 전술한 문제점을 해결할 수 있음이 밝혀졌다.

즉, 본 발명에 따른 전기착색 소자는 한 쌍의 전기 전도성 기질(이들 중 적어도 하나는 투명) 사이에 배열된 이온 전도층을 포함하는데, 이온 전도층은 음극성 전기착색 특징을 보이는 구조와 양극성 전기착색 특징을 보이는 구조를 모두 가지는 유기 화합물(하기에서 " 전기착색 활성 화합물 (A)" 또는 단순히 " 화합물 (A)" 로 언급)을 함유한다.

일반적으로, 전기착색 소자는 한 쌍의 전기 전도성 기질(이들 중 적어도 하나는 투명), 전기착색 활성 물질층 및 이온 전도층을 반드시 함유한다.

두 전기 전도성 기질은 통상의 것들과 유사하게 본 발명에 따른 전기착색 소자에 사용된다. 용어 " 전기 전도성 기질" 은 전극으로 작용하는 기질을 언급한다. 따라서, 본원에서 사용되는 전기 전도성 기질은 전기 전도성 물질로 제조된 것들 및 비-전기 전도성 기질의 일면 또는 양면 모두에 전기 전도층을 라미네이팅함으로써 수득되는 것들을 포함한다. 기질이 전기 전도성이든 그렇지 않든지에 상관없이, 이는 보통의 온도에서 바람직하게는 평활면을 가진다. 그러나, 표면은 평평하거나 굽을 수 있고 또한 응력하에서 변형될 수도 있다.

한 쌍의 전기 전도성 기질 중 적어도 하나는 투명하고 나머지 하나는 투명하거나 불투명할 수 있거나 광을 반사시킬 수 있는 반사형 전기 전도성 기질일 수 있다.

일반적으로, 이들 둘 모두가 투명한 전기 전도성 기질을 가지는 소자가 디스플레이 및 스마트 창용으로 적당하고, 반면 전기 전도성 투명 기질과 불투명 기질을 가지는 소자는 디스플레이용으로 적당하다. 투명한 전기 전도성 기질과 반사형 기질을 가지는 소자는 전기착색 거울용으로 적당하다.

투명 전기 전도성 기질은 투명 전극층을 투명 기질 상에 라미네이팅함으로써 생산될 수 있다. 본원에서 사용되는 용어 " 투명" 은 10 내지 100% 범위의 광투과율을 의미한다.

투명 기질의 물질은 특별히 한정되지는 않으므로, 유색 또는 무색 유리, 보강 유리 또는 유색 또는 무색 투명 수지일 수 있다. 이러한 수지의 특정 예는 폴리에틸렌 테레프탈레이트, 폴리에틸렌 나프탈레이트, 폴리아마이드, 폴리설폰, 폴리에테르 설폰, 폴리에테르 에테르케톤, 폴리페닐렌 설파이드, 폴리카보네이트, 폴리이미드, 폴리메틸 메타크릴레이트 및 폴리스티렌이다.

투명 전극층은 금, 은, 크롬, 구리 및 텅스텐의 금속 박막 또는 금속 옥사이드의 전기 전도성 박막으로 제조될 수 있다. 금속 옥사이드의 특정 예는 ITO(In_2O_3-SnO_2), 주석 옥사이드, 은 옥사이드, 아연 옥사이드 및 바나듐 옥사이드이다. 필름 두께는 통상적으로 10 내지 500 nm 범위, 바람직하게는 50 내지 300 nm의 범위내에 있다. 필름의 표면 저항은 통상적으로 0.5 내지 500 Ω/sq, 바람직하게는 1 내지 50 Ω/sq의 범위내에 있다. 전극을 형성하는 금속 및/또는 금속 옥사이드의 유형에 따라 투명 전극층의 적당한 형성방법이 이용될 수 있다. 투명 전극층은 진공 증발, 이온-도금, 증착 및 졸-겔 방법에 의해 형성될 수 있다.

산화-환원능 및 이중층 전기용량을 부여하고 전기 전도성을 증가시키기 위해, 불투명 전극 활성제가 투명 전극층의 표면에 부분적으로 적용될 수 있다. 전극 활성제는 구리, 은, 금, 백금, 철, 텅스텐, 티탄 및 리튬과 같은 금속, 폴리아닐린, 폴리티오펜, 폴리피롤 및 프탈로시아닌과 같은 산화-환원능을 가지는 유기 물질, 활성탄 및 흑연과 같은 탄소 물질, V_2O_5, MnO_2, NiO 및 Ir_2O_3와 같은 금속 옥사이드 및 이들의 혼합물일 수 있다.

투명 전극층 상에 전극 활성제의 형성시, 이의 투명성을 지나치게 손상시키지 않을 필요가 있다. 따라서, 불투명 전극 활성제는 활성탄 섬유, 흑연 및 아크릴 수지를 포함하는 조성물의 얇은 줄 또는 점을 투명 ITO 층 상에 형성하거나 V_2O_5, 아세틸렌 블랙 및 부틸 고무를 포함하는 조성물의 메쉬를 금 박막 상에 형성함으로써 전극에 적용될 수 있다.

불투명 전기 전도성 기질은 기질이 투명할 필요가 없다면 전술한 투명 전기 전도성 기질의 투명 기질을 다양한 플라스틱, 유리, 목재 및 석재와 같은 불투명 기질로 교체함으로써 생산될 수 있다.

본 발명을 위해 적당한 반사형 전기 전도성 기질은 (1) 반사성 전극층을 비-전기 전도성 투명 또는 불투명 기질 상에 라미네이팅함으로써 수득되는 라미네이트, (2) 투명 전극층을 비-전기 전도성 투명 기질의 일 표면 상에 및 반사층을 이의 타 표면 상에 라미네이팅함으로써 수득되는 라미네이트, (3) 반사층을 비-전기 전도성 투명 기질 상에 및 투명 전극층을 반사층 상에 라미네이팅함으로써 수득되는 라미네이트, (4) 투명 전극층을 기질로 사용되는 반사판 상에 라미네이팅함으로써 수득되는 라미네이트 및 (5) 자체가 광-반사층 및 전극층으로 작용하는 판상 기질이다.

용어 " 반사성 전극층" 은 거울 표면을 가지고 전극으로서의 성능수행에서 전기화학적으로 안정한 박막을 의미한다. 이러한 박막의 특정 예는 금, 백금, 텅스텐, 탄탈, 레늄, 오스뮴, 이리듐, 은, 니켈 또는 팔라듐의 금속 필름 및 백금-팔라듐, 백금-로듐 또는 스테인리스의 합금 필름이다. 진공 증발, 이온-도금 및 증착과 같은 이러한 박막의 적당한 형성방법이 이용될 수 있다.

반사형 전극층이 제공될 기질은 투명하거나 불투명할 수 있다. 따라서, 기질은 전술한 바와 같은 투명 기질 및 투명하지 않을 수 있는 플라스틱, 유리, 목재 및 석재일 수 있다.

용어 " 반사판" 또는 " 반사층" 은 은, 크롬, 알루미늄, 스테인리스, 니켈-크롬의 판상체 또는 이들의 박막일 수 있는 거울 표면 또는 박막을 가지는 기질을 의미한다.

전술한 반사성 전극층 자체가 견고하면, 기질은 필요하지 않을 수 있다.

전기 전도성 기질이 투명하든 그렇지 않든, 또는 광을 반사하든 그렇지 않든지에 상관없이, 벨트 또는 좁은 스트립 모양의 전극이 두 기질 중 하나 또는 두 기질 모두의 주변에 배열될 수 있다.

본 발명에 따른 전기착색 소자는 분자에 음극성 전기착색 특징을 보이는 구조와 양극성 전기착색 특징을 보이는 구조를 모두 가지는 화합물 (A)를 함유하는데, 전기착색 활성 물질로서, 화합물 (A)는 이온 전도층에 존재한다.

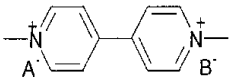
따라서, 통상적으로 양극, 음극 및 기준 전극이 제공된 전지를 측정하는 것처럼, 화합물 (A)가 존재하는 이온 전도층이 제공된 전지의 순환 전압전류를 측정하면, 모두 음극성 전기착색 특징을 보이는 구조로부터 유도된 환원 피크와 산화 피크 및 모두 양극성 전기착색 특징을 보이는 구조로부터 유도된 환원 피크와 산화 피크가 있음이 관찰되었다. 추가로, 전위 스윕(sweep) 영역에서, 가시광선 영역에서의 광학 밀도의 증가 및 감소가 역으로 관찰되었다. 순환 전압전류의 측정은 통상의 방법, 즉 일정전위기를 사용하는 일정한 전위의 방법으로 삼각 전위 스윕에 의해 수행되고, 스윕 영역은 용매 및 전극의 전위차 내에 있다. 광학 밀도의 측정을 위해 사용되는 광원은 특별히 한정되지는 않지만, 텅스텐 램프가 통상적으로 사용된다.

화합물 (A)에 함유되어 있는, 음극성 전기착색 성질을 보이는 구조와 양극성 전기착색 성질을 보이는 구조의 수는 바람직하게는 각각 분자당 1개 또는 2개이다. 한정하는 것은 아니지만, 전기착색 소자의 이온 전도층의 화합물 (A) 농도의 하한은 통상적으로 1 mM 이상, 바람직하게는 5 mM 이상, 더 바람직하게는 10 mM 이상이고, 상한은 100 mM 이하, 바람직하게는 50 mM 이하, 더 바람직하게는 40 mM 이하이다.

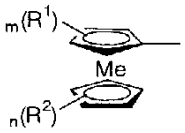
일반적으로, 전기착색 활성 물질의 음극성 전기착색 성질은 바이오로겐(viologen) 구조(비피리디늄 이온쌍 구조) 및 안트라퀴논 구조로부터 유도되고, 반면 양극성 전기착색 성질은 피라졸린, 메탈로센, 페닐렌디아민, 벤지딘, 페나진, 페녹사딘, 페노티아진 및 테트라티아풀발렌 구조로부터 유도된다.

본 발명에 사용되는 화합물 (A)는 바람직하게는 음극성 전기착색 특징을 보이는 구조로서 화학식 1로 표시되는 비피리디늄 이온-쌍 구조 및 양극성 전기착색 특징을 보이는 구조로서 화학식 2 또는 3으로 표시되는 메탈로센 구조를 가진다:

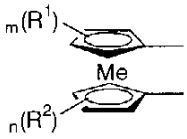
화학식 1



화학식 2



화학식 3



상기식에서,

A^- 및 B^- 는 각각 독립적으로 할로겐 음이온, ClO_4^-, BF_4^-, PF_6^-, AsF_6^-, SbF_6^-, $CHCOO^-$ 및 $CH_3(C_6H_4)SO_3^-$로 이루어진 그룹 중에서 선택된 쌍-음이온이고;

R^1 및 R^2는 각각 독립적으로, 탄소수 1 내지 10의 알킬, 알케닐 및 아릴 그룹으로 이루어진 그룹 중에서 선택된 탄화수소 그룹이며, R^1 또는 R^2가 아릴 그룹일 경우에는, 아릴 그룹이 사이클로펜타디에닐 환과 함께 축합 환을 형성할 수 있으며;

m은 $0 \leq m \leq 4$의 정수이며;

n은 $0 \leq n \leq 4$의 정수이며;

Me는 X 및 Y가 각각 독립적으로 수소, 할로겐 및 탄소수 1 내지 12의 알킬 그룹으로 이루어진 그룹 중에서 선택되는 Cr, Co, Fe, Mg, Ni, Os, Ru, V, X-HF-Y, X-Mo-Y, X-Nb-Y, X-Ti-Y, X-V-Y 또는 X-Zr-Y를 나타낸다.

화학식 2 및 3에서, R^1 및 R^2는 각각 독립적으로 탄소수 1 내지 10의 알킬, 알케닐 및 아릴 그룹으로 이루어진 그룹 중에서 선택된 탄화수소 그룹이다. 알킬 그룹의 예는 메틸, 에틸, i-프로필, n-프로필, n-부틸, t-부틸, n-펜틸, n-헥실 및 사이클로헥실 그룹이다. 아릴 그룹은 페닐 그룹으로 예시된다. 메틸, 에틸 및 프로필 그룹이 특히 바람직하다.

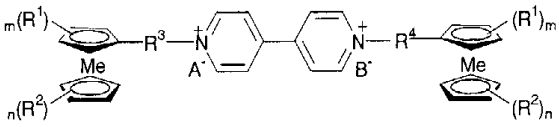
R^1 또는 R^2가 아릴 그룹인 경우에는, 아릴 그룹은 사이클로펜타디에닐 환과 결합함으로써 축합 환을 형성할 수 있고 R^1 또는 R^2는 메탈로센 구조에서 두 사이클로펜타디에닐 환을 가교결합하는 그룹일 수 있다.

"m"은 $0 \leq m \leq 4$의 정수이고, "n"은 $0 \leq n \leq 4$의 정수이다. m과 n은 모두 바람직하게는 0 또는 1, 특히 바람직하게는 0이다.

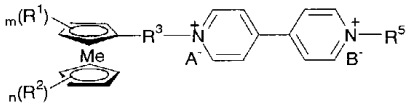
Me는 Cr, Co, Fe, Mg, Ni, Os, Ru, V, X-HF-Y, X-Mo-Y, X-Nb-Y, X-Ti-Y, X-V-Y 또는 X-Zr-Y를 나타내고 바람직하게는 Fe이다. 본원에서 언급되는 X 및 Y는 각각 독립적으로 수소, 할로겐 또는 탄소수 1 내지 12의 알킬 그룹이다.

본 발명을 위해 바람직한 화합물 (A)는 화학식 4 내지 7로 표시되는 메탈로센-비피리딘 유도체이다:

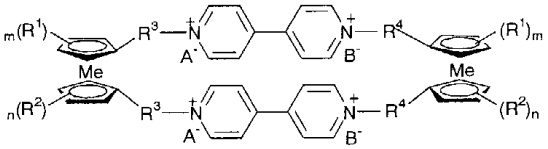
화학식 4



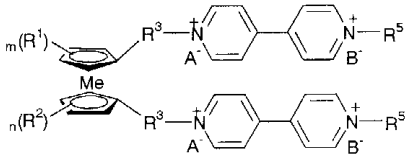
화학식 5



화학식 6



화학식 7



상기식에서,

R^1, R^2, m, n, Me, A^- 및 B^- 는 화학식 1 내지 3에서 정의한 바와 동일하고,

R^3 및 R^4 는 각각 독립적으로 탄소수 1 내지 20, 바람직하게는 1 내지 10의 탄화수소 잔기이며,

R^5 는 탄소수 1 내지 20, 바람직하게는 1 내지 10의 알킬, 사이클로알킬, 알케닐, 아릴 또는 아르알킬 그룹으로 이루어진 그룹 중에서 선택된 탄화수소 그룹, 탄소수 4 내지 20, 바람직하게는 4 내지 10의 헤테로사이클릭 그룹 및 탄화수소 그룹 또는 헤테로사이클릭 그룹의 수소 부분을 치환체 그룹으로 치환함으로써 수득되는 치환 탄화수소 또는 헤테로사이클릭 그룹이다.

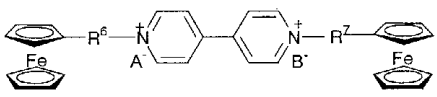
R^3 및 R^4 의 탄화수소 잔기의 예는 알킬렌 그룹과 같은 탄화수소 그룹 및 에스테르-결합 단위, 에테르-결합 단위, 아마이드-결합 단위, 티오에테르-결합 단위, 아민-결합 단위, 우레탄-결합 단위 또는 실릴-결합 단위를 탄화수소 그룹의 일부에 가지는 다양한 2가 그룹이다. 에스테르-결합 단위를 가지는 2가 그룹은 화학식 -R-COO-R- 또는 -R-OCO-R-로 표시되는 것들로 예시될 수 있고, 여기에서 R은 탄소수 1 내지 8의 알킬렌 그룹이다. 에스테르-결합 단위의 특정 예는 $-C_4H_8-COO-C_2H_4-$, $-C_4H_8-OCO-C_2H_4-$, $-C_4H_8-COO-C_4H_8-$ 및 $-C_4H_8-OCO-C_4H_8-$ 이다. 에테르-결합 단위를 가지는 2가 그룹은 화학식 -R-O-R-로 표시되는 것들로 예시되고, 여기에서 R은 탄소수 1 내지 10의 알킬렌 그룹이다. 에테르-결합 단위의 특정 예는 $-C_4H_8-O-C_2H_4-$ 및 $-C_4H_8-O-C_4H_8-$ 이다. 아마이드-결합 단위를 가지는 2가 그룹은 화학식 -R-CONH-R- 또는 -R-NHCO-R-로 표시되는 것들로 예시될 수 있고, 여기에서 R은 탄소수 1 내지 8의 알킬렌 그룹이다. 아마이드-결합 단위의 특정 예는 $-C_4H_8-CONH-C_2H_4-$, $-C_4H_8-NHCO-C_2H_4-$, $-C_4H_8-CONH-C_4H_8-$ 및 $-C_4H_8-NHCO-C_4H_8-$ 이다. 티오에테르-결합 단위를 가지는 2가 그룹은 화학식 -R-S-R-로 표시되는 것들일 수 있고, 여기에서 R은 탄소수 1 내지 10의 알킬렌 그룹이다. 티오에테르-결합 단위의 특정 예는 $-C_4H_8-S-C_2H_4-$ 및 $-C_4H_8-S-C_4H_8-$ 이다. 아민-결합 단위를 가지는 2가 그룹은 화학식 -R-NH-R- (여기에서, R은 탄소수 1 내지 10의 알킬렌 그룹이다) 및 화학식 -R-NH-Ph- (여기에서, R은 탄소수 1 내지 10의 알킬렌 그룹이고 Ph는 탄소수 1 내지 12의 아릴렌 그룹 또는 치환 아릴렌 그룹이다)으로 표시되는 것들로 예시될 수 있다. 아민-결합 단위의 특정 예는 $-C_4H_8-NH-C_2H_4-$ 및 $-C_4H_8-NH-C_4H_8-$ 이다. 우레탄-결합 단위를 가지는 2가 그룹은 화학식 -R-OCONH-R- 또는 -R-NHCOO-R-로 표시되는 것들로 예시될 수 있고, 여기에서 R은 탄소수 1 내지 8의 알킬렌 그룹이다. 우레탄-결합 단위의 특정 예는 $-C_4H_8-OCONH-C_2H_4-$, $-C_4H_8-NHCOO-C_2H_4-$, $-C_4H_8-OCONH-C_4H_8-$ 및 $-C_4H_8-NHCOO-C_4H_8-$ 이다. 실릴-결합 단위를 가지는 2가 그룹은 화학식 $-R-Si(R')_2-R-$ 로 표시되는 것들로 예시될 수 있고, 여기에서 R은 탄소수 1 내지 8의 알킬렌 그룹이고 R'는 메틸 또는 에틸이다. 실릴-결합 단위의 특정 예는 $-C_4H_8-Si(CH_3)_2-C_2H_4-$, $-C_4H_8-Si(CH_3)_2-C_4H_8-$, $-C_4H_8-Si(C_2H_5)_2-C_2H_4-$ 및 $-C_4H_8-Si(C_2H_5)_2-C_4H_8-$ 이다.

R^5 의 알킬 그룹의 예는 메틸, 에틸, i-프로필, n-프로필, n-부틸, t-부틸, n-펜틸, n-헥실 및 n-헵틸 그룹이다. 사이클로알킬의 예는 사이클로헥실 그룹이다. 아릴 그룹의 예는 페닐, 톨릴, 자일릴 및 나프틸이다. 알케닐 그룹의 예는 비닐 및 알릴 그룹이다. 아르알킬 그룹의 예는 벤질 및 페닐프로필 그룹이다. 헤테로사이클릭 방향족 그룹의 예는 2-피리딜, 4-피리딜, 2-피리미딜 및 이소퀴놀린 그룹이다.

R^5 가 치환 탄화수소 잔기 또는 헤테로사이클릭 그룹인 경우에, 치환체의 예는 탄소수 1 내지 10, 바람직하게는 1 내지 5의 알콕시, 알콕시카보닐 및 아실 그룹, 할로겐 및 시아노(-CN 그룹), 하이드록실, 니트로 및 아미노 그룹이다. 알콕시 그룹의 예는 메톡시 및 에톡시 그룹이다. 알콕시카보닐 그룹은 메톡시카보닐로 예시된다. 아실 그룹은 아세틸로 예시된다. 할로겐은 Cl 및 F로 예시된다. 치환 탄화수소 잔기는 메톡시페닐, 클로로페닐, 플루오로페닐, 메톡시클로로페닐, 시아노페닐, 아세틸페닐, 메톡시카보닐페닐 및 메톡시나프틸 그룹으로 예시된다.

화학식 4로 표시되는 메탈로센-비피리딘 유도체 중에서 바람직한 그룹은 화학식 8로 표시되는 페로센-비피리딘 유도체(a)이다.

화학식 8



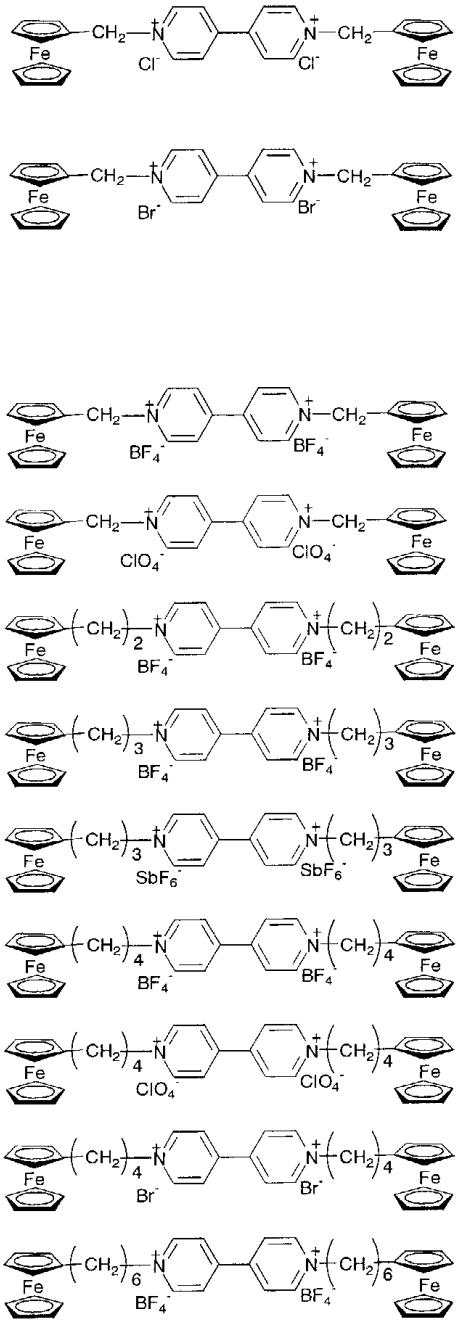
상기식에서,

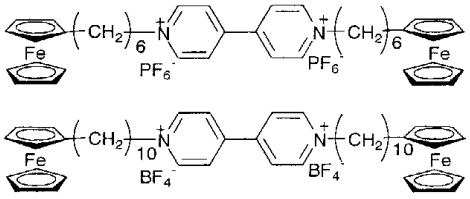
R^6 및 R^7 은 각각 독립적으로 탄소수 1 내지 20의 알킬렌 그룹이고,

A^- 및 B^- 는 화학식 1에서 정의된 바와 동일하다.

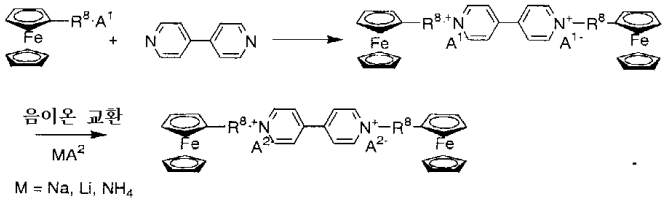
화학식 8에서 알킬렌 그룹은 바람직하게는 탄소수 1 내지 10이고 바람직하게는 직쇄이다. 알킬렌 그룹의 특정 예는 메틸렌, 에틸렌, 트리에틸렌, 테트라메틸렌 및 펜타메틸렌 그룹이다.

화학식 8로 표시되는 페로센-비피리딘 유도체(a)의 특정 예는 하기와 같다:





화학식 8로 표시되는 페로센-비피리딘 유도체(a)는 하기의 반응식으로 표시되는 것처럼 통상의 방법에 따라 합성될 수 있다:

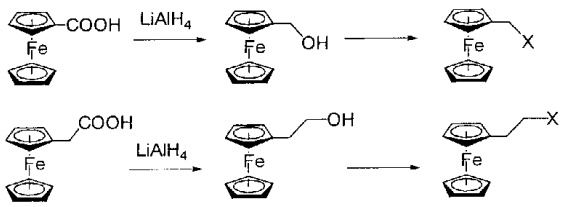


즉, 4,4'-비피리딘이 페로센의 사이클로펜타디에닐 그룹 중 하나에 결합한 알킬 그룹의 말단에 할로겐 또는 토실 그룹과 같은 제거 그룹을 가지는 과량의 페로센 유도체와 1차 반응한다. 반응은 실온 내지 환류온도, 바람직하게는 30℃ 내지 150℃ 범위의 반응 온도에서 1시간 내지 5일간, 바람직하게는 5시간 내지 3일간 디메틸포름아마이드(DMF) 및 디메틸설폭사이드(DMSO)와 같은 용매에서 수행되어, N,N'-비스페로세닐알킬-4,4'-비피리디늄염을 생성한다. 이 경우에, 페로센 유도체는 4,4-비피리딘의 2 몰당량 이상, 바람직하게는 2 내지 10 몰당량의 양으로 사용된다. 더욱 다량의 페로센 사용은 반응 시간을 단축시킬 수 있다. 반응 후에, 디에틸에테르 또는 톨루엔과 같은 불량한 용매가 침전시킬 반응 용액에 첨가된 다음, 여과되어, 목적하는 비피리디늄염이 수득된다. 반응 산물은 물 또는 메탄올로의 재결정화로 정제될 수 있다.

이렇게 수득된 비피리디늄염의 음이온-교환은 리튬염 또는 나트륨염의 포화 수용액을 비피리디늄염의 수용액에 첨가함으로써 수행될 수 있다.

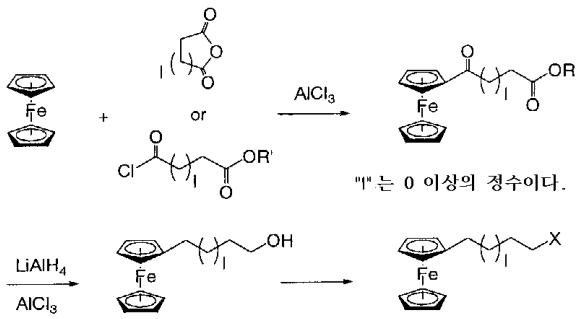
전술한 합성법에서 출발물질로 사용되는 페로센 유도체, 즉 페로센의 사이클로펜타디에닐 그룹 중 하나에 결합한 알킬 그룹의 말단에 할로겐 또는 토실 그룹과 같은 제거 그룹을 가지는 페로센 유도체는 하기의 방법으로 제조될 수 있다.

사이클로펜타디에닐 그룹에 결합한 알킬 그룹의 탄소수가 1 또는 2일 경우



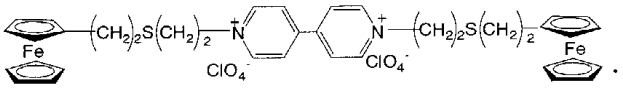
목적하는 페로센 유도체는 시판 페로센 카복실산을 수소화 리튬 알루미늄으로 환원시킴으로써 수득되는 알콜 화합물의 하이드록실 그룹을 통상의 방법으로 할로겐 또는 토실로 전환시킴으로써 수득될 수 있다.

사이클로펜타디에닐 그룹에 결합한 알킬 그룹의 탄소수가 3 이상일 경우



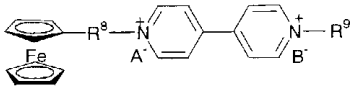
케토카복실산은 통상의 방법으로 알루미늄 촉매의 존재하에 페로센의 무수 디카복실산과의 Friedel-Crafts 반응을 수행함으로써 수득된다. 이어서, 케토카복실산은 수소화 리튬 알루미늄/알루미늄 클로라이드로 환원시킴으로써 알콜 화합물로 전환된다. 이 경우에, 에테르 및 THF와 같은 에테르계 용매를 사용하는 것이 바람직하다. 반응 온도는 바람직하게는 0℃ 내지 가열 환류온도의 범위내에 있다. 후자의 반응에서, 케토카복실산이 수소화 리튬 알루미늄 1 내지 5 몰당량을 사용하여 환원되는 경우에, 이의 말단에 하이드록실 그룹을 가지는 알콜 그룹은 수소화 리튬 알루미늄과 동일한 몰당량으로 알루미늄 클로라이드를 첨가함으로써 수득될 수 있다. 이렇게 수득된 알콜 화합물은 통상의 방법으로 할로겐 또는 토실로 전환되어 목적하는 페로센 유도체를 수득한다.

하기의 화학식으로 표시되는 메탈로센-비피리딘 유도체는 전술한 메탈로센-비피리딘 유도체(a)에는 포함되지 않지만 화학식 4로 표시되는 것들 중 하나이다:

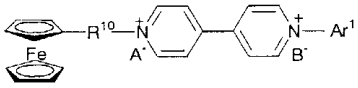


화학식 5로 표시된 것들 중 메탈로센-비피리딘 유도체의 일 바람직한 그룹은 화학식 9로 표시되는 페로센-비피리딘 유도체(b)이고; 또다른 바람직한 그룹은 화학식 10으로 표시되는 페로센-비피리딘 유도체(c)이며; 다른 바람직한 그룹은 화학식 11로 표시되는 페로센-비피리딘 유도체(d)이다:

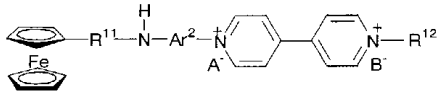
화학식 9



화학식 10



화학식 11



상기식에서,

R^8 은 탄소수 1 내지 20의 알킬렌 그룹이고,

R^9 는 탄소수 1 내지 10의 알킬 또는 알케닐, 탄소수 6 내지 18의 아릴 그룹, 아릴 그룹의 일부를 탄소수 1 내지 6의 알킬 또는 알콕시 그룹 또는 탄소수 6 내지 8의 아릴 그룹으로 치환함으로써 수득되는 치환 아릴 그룹 및 아르알킬 그룹으로 이루어진 그룹 중에서 선택되며,

A^- 및 B^- 는 화학식 1에 정의된 바와 동일하며,

R^{10} 은 탄소수 1 내지 20의 알킬렌 그룹이며,

Ar^1 은 피리딘, 피리미딘 및 이소퀴놀릴 그룹으로 이루어진 그룹 중에서 선택된 질소-함유 헤테로사이클릭 그룹 또는 이들 일부가 탄소수 1 내지 5의 알킬 및/또는 알콕시 그룹에 의해 치환된 이러한 헤테로사이클릭 그룹이며,

R^{11} 은 탄소수 1 내지 20의 알킬렌 그룹이며,

R^{12} 는 탄소수 1 내지 20의 알킬, 알케닐, 아릴 및 아르알킬 그룹으로 이루어진 그룹 중에서 선택되며,

Ar^2 는 탄소수 6 내지 20의 2가 방향족 탄화수소 그룹이다.

화학식 11에서, R^{11} 의 알킬렌 그룹은 바람직하게는 탄소수 1 내지 10이고 특히 바람직하게는 메틸렌, 트리메틸렌, 테트라메틸렌 및 펜타메틸렌 그룹이다.

R^{12} 가 알킬 그룹이면, 이는 바람직하게는 탄소수 1 내지 10이다. 특정 예는 메틸, 에틸, 프로필, 펜틸, 헵틸 및 옥틸 그룹이다.

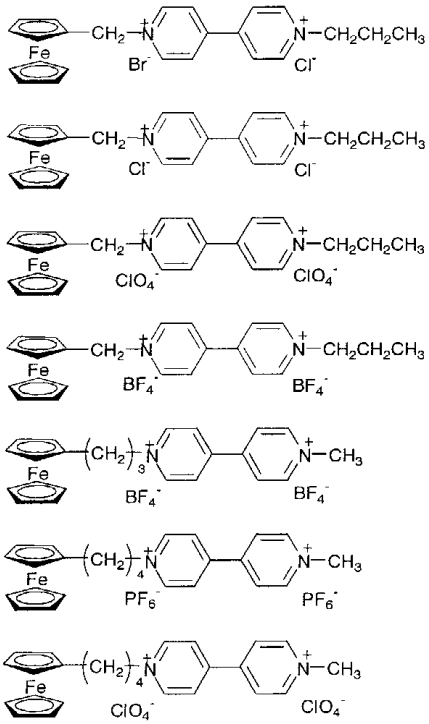
R^{12} 가 알케닐 그룹이면, 이의 탄소수는 2 내지 20, 바람직하게는 2 내지 10이다. 특정 예는 알릴 및 비닐 그룹이다.

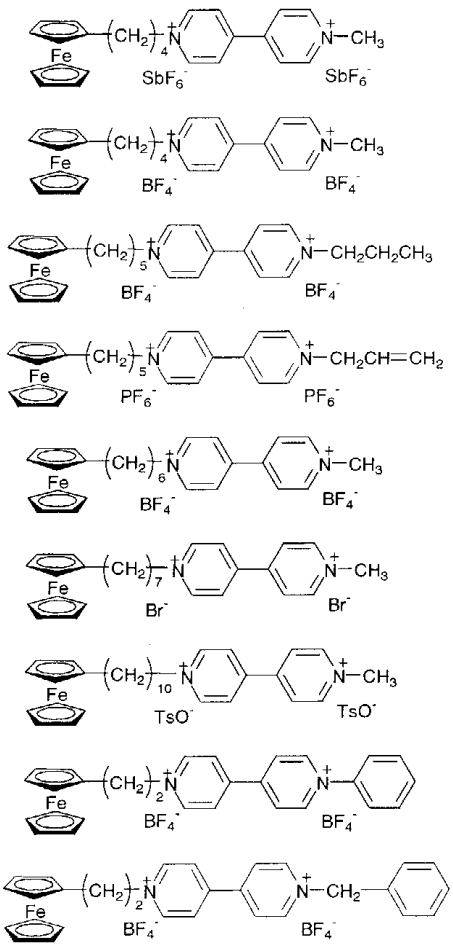
R^{12} 가 아릴 그룹이면, 이의 탄소수는 6 내지 20, 바람직하게는 6 내지 12이다. 특정 예는 페닐 및 톨릴 그룹이다.

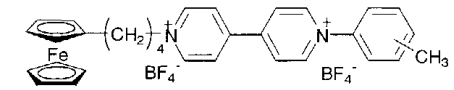
R^{12} 가 아르알킬 그룹이면, 이의 탄소수는 7 내지 20, 바람직하게는 7 내지 12이다. 특정 예는 벤질, 페네틸 및 페닐프로필 그룹이다.

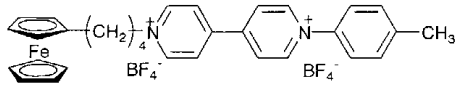
화학식 12에서, Ar^2 는 2가 방향족 탄화수소 그룹이고 이의 탄소수는 6 내지 20, 바람직하게는 6 내지 12이다. 2가 방향족 탄화수소 그룹의 특정 예는 페닐렌, 비페닐렌 및 나프틸렌 그룹과 같은 아릴렌 그룹이다. 방향족 탄화수소 그룹은 치환체를 가질 수 있다. 치환체의 예는 탄소수 1 내지 15, 바람직하게는 1 내지 6의 알킬 또는 알케닐 그룹, 탄소수 6 내지 12, 바람직하게는 6 내지 8의 아릴, 시아노 그룹, 니트로 그룹, 하이드록실 그룹, 탄소수 1 내지 15, 바람직하게는 1 내지 6의 알콕시 그룹 및 아미노 그룹이다. 알킬 그룹이 바람직하다.

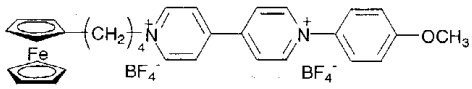
화학식 9로 표시되는 페로센-비피리딘 유도체(b)의 특정 예는 하기와 같다:

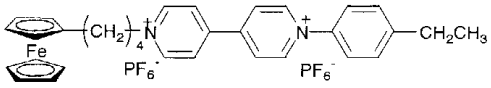


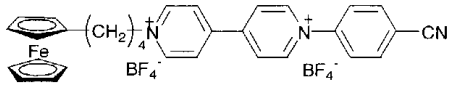


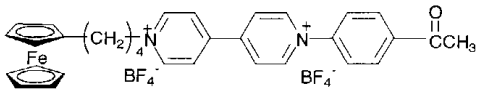


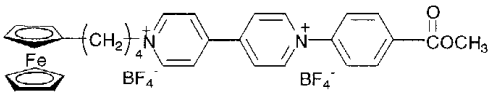


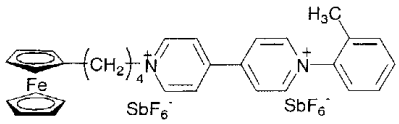


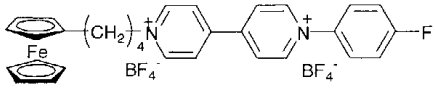


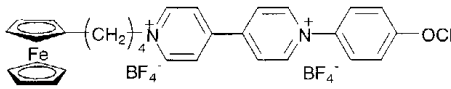


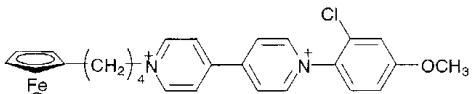


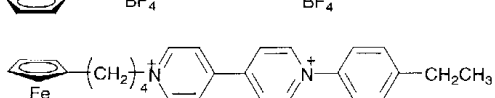


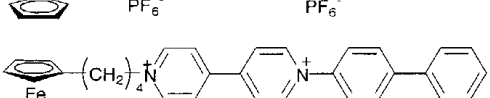


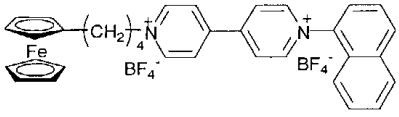


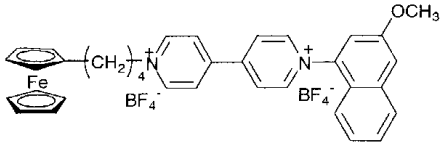


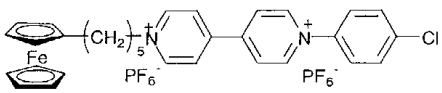


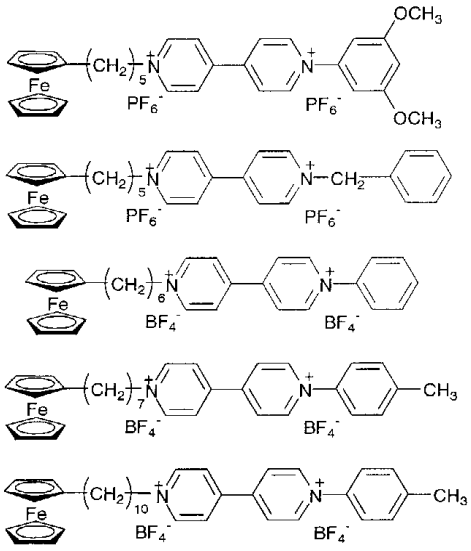




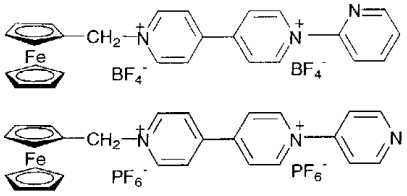


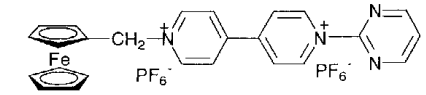


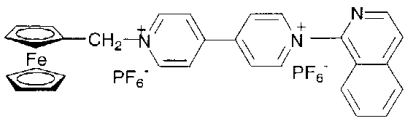


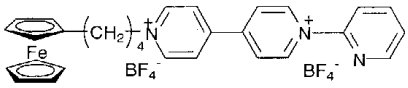


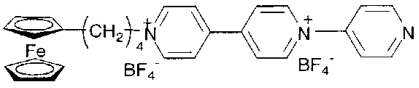
화학식 10으로 표시되는 페로센-비피리딘 유도체(c)의 특정 예는 하기와 같다:

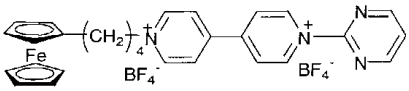


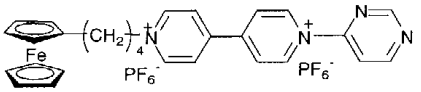


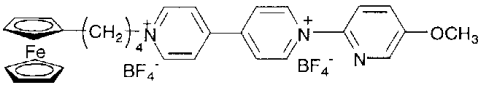


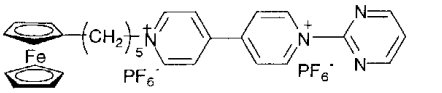


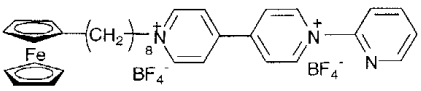


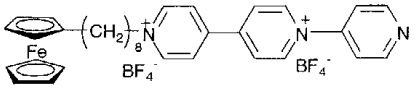


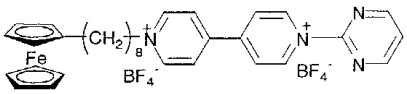


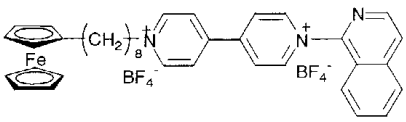




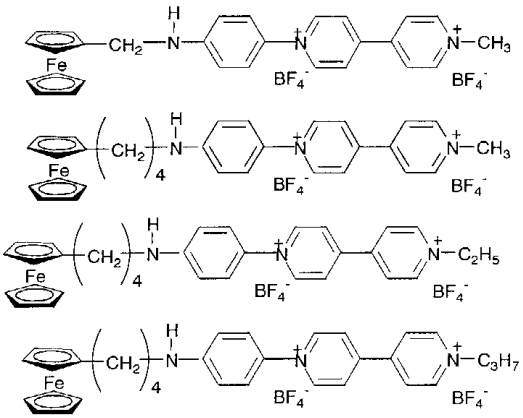


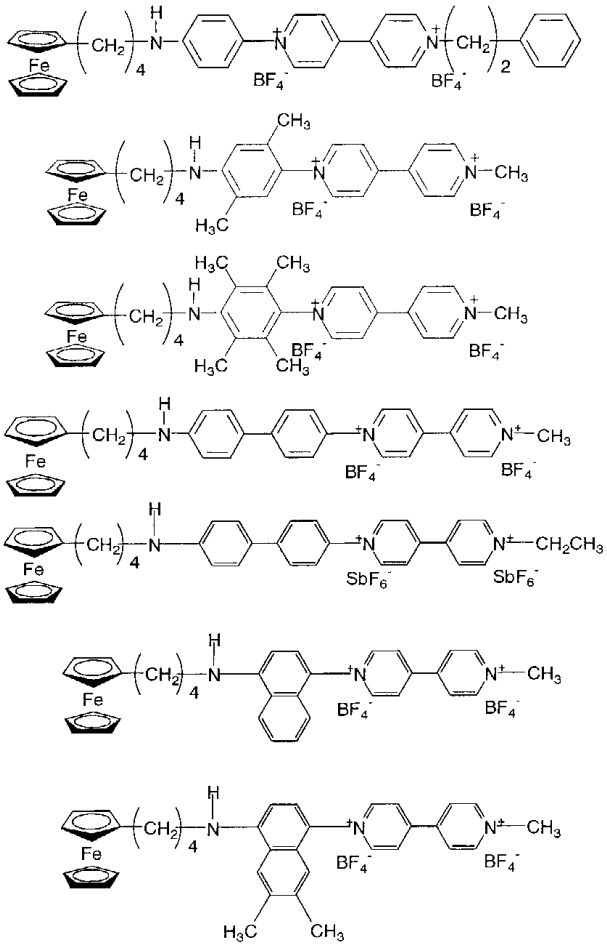


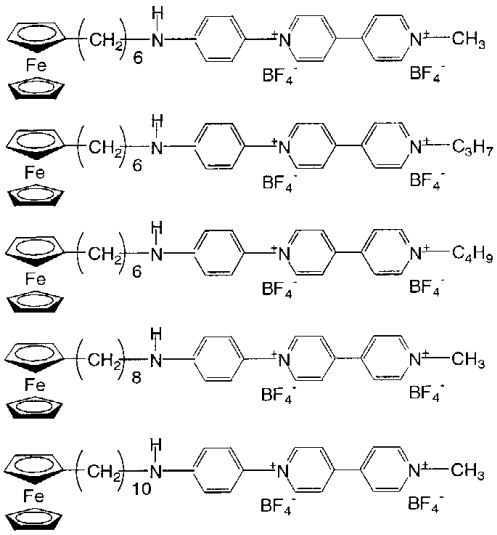




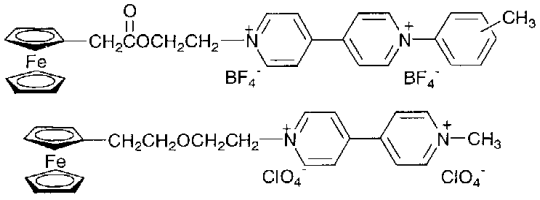
하기는 화학식 11로 표시되는 페로센-비피리딘 유도체(d)의 특정 예이다.

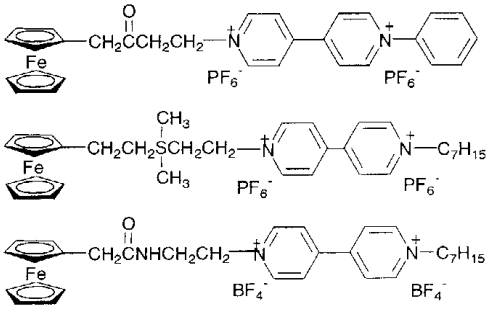






전술한 메탈로센-비피리딘 유도체(b) 내지 (d)에는 포함되지 않지만, 하기 또한 화학식 5로 표시되는 것들의 예이다 :

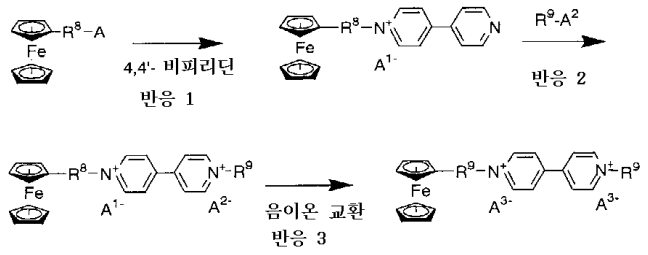




화학식(9) 내지 (11)의 유도체 (b) 내지 (d)는 하기에 설명된 것처럼 통상의 방법에 따라 합성될 수 있다.

페로센-비피리딘 유도체(b)의 생성

(1) R^9가 알킬, 알케닐 또는 아르알킬 그룹일 경우



상기의 반응식에서 보여진 것처럼, 4,4'-비피리딘이 페로센의 사이클로펜타디에닐 그룹 중 하나와 결합한 알킬 그룹의 말단에 할로겐 또는 토실과 같은 제거 그룹을 가지는 페로센 유도체 과량과 1차 반응한다(상기의 반응 1 참조). 반응은 톨루엔, 디에틸에테르 및 아세톤과 같은 용매에서, 0℃ 내지 150℃, 바람직하게는 실온 내지 100℃의 반응 온도에서 수행된다. 4,4'-비피리딘은 바람직하게는 페로센 유도체에 대해 과량으로 사용된다. 더 자세히 설명하면, 4,4'-비피리딘은 페로센 유도체의 1 내지 50몰당량, 바람직하게는 1.5 내지 20몰당량의 양으로 사용되어 이들이 1:1의 비로 반응하도록 한다. 4,4-피리디늄염, 즉 반응산물은 반응 용매에 침전된다. 침전물은 여과에 의해 회수될 수 있다.

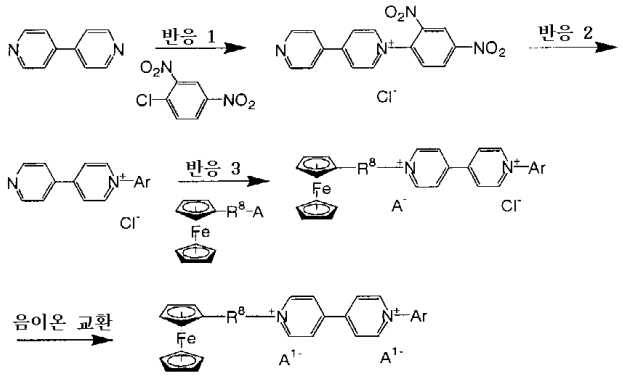
이어서, 4,4-피리디늄염은 할로겐화 알킬 그룹 및 토실 그룹과 같은 제거 그룹을 가지는 알칸과 반응하여 4-비피리디늄염을 수득한다(상기의 반응 2 참조). 디메틸 포름알데하이드(DMF) 및 디메틸설폭사이드(DMSO)와 같은 반응 용매가 이 반응에 사용된다. 반응 온도는 0℃ 내지 100℃, 바람직하게는 실온 내지 80℃의 범위내에 있다. 반응속도의 상승을 위해, 피리디늄염에 대해 할로겐화 알킬 과량을 사용하는 것이 바람직하다. 특히, 할로겐화 알킬은 피리디늄염의 1 내지 100몰당량, 바람직하게는 1.5 내지 20몰당량의 양으로 사용된다.

피리디늄염이 비피리디늄염으로 전환될 때, 알킬 그룹이 할로겐화 알킬을 사용하는 반응 시스템으로 도입된다. 알케닐 또는 아르알킬 그룹을 도입하고자 한다면, 알킬 그룹이 도입되는 조건과 동일한 조건하에서 할로겐화 알케닐 또는 아르알킬을 사용하여 반응을 수행함으로써 실행될 수 있다.

반응 후에, 디에틸에테르 또는 톨루엔과 같은 불량한 용매를 침전시킬 반응 용액에 첨가한 다음, 여과하여 목적하는 비피리디늄염을 수득한다. 반응산물은 물 또는 메탄올로 재결정화함으로써 정제될 수 있다.

이렇게 수득된 비피리디늄염의 쌍-음이온 교환은 리튬염, 나트륨염 및 암모늄염과 같은 화학식 1의 A^- 및 B^-에 상응하는 음이온의 포화 수용액을 사용하여 재결정화함으로써 용이하게 수행될 수 있다.

(2) R^9가 아릴 그룹 또는 치환 아릴 그룹일 경우



상기의 반응식에서 보여진 것처럼, 4,4-비피리딘과 디니트로클로로벤젠은 1:1의 몰비로 반응한다. 알콜, 테트라하이드로퓨란(THF) 및 DMF가 반응 용매로 사용될 수 있다. 디니트로클로로벤젠은 통상적으로 50℃ 내지 환류온도의 온도에서 2시간 내지 48시간 동안 반응을 수행함으로써 4,4'-비피리딘으로 도입된다(상기의 반응 1 참조).

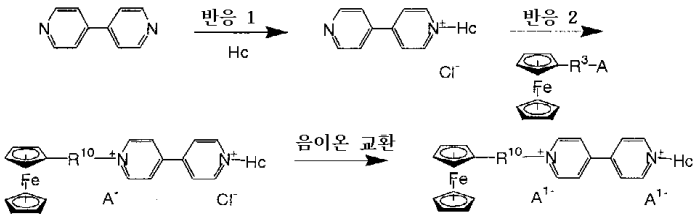
이어서, 의도하는 아릴 그룹(Ar)이 1당량 이상의 아닐린과 물 및 알콜과 같은 용매를 사용하여 환류온도에서 24시간 내지 48시간 동안 반응을 수행함으로써 도입될 수 있다(반응 2 참조).

이 과정 후에, 반응 2에서 수득되는 비피리딘 유도체를 페로센의 사이클로펜타디에닐 그룹 중 하나에 결합한 알킬 그룹의 말단에 할로겐 또는 토실 그룹과 같은 제거 그룹을 가지는 페로센 유도체와 반응시킨다. 페로센 유도체는 바람직하게는 과량으로 사용된다. 반응 온도는 실온 내지 150℃, 바람직하게는 40℃ 내지 100℃의 범위내에 있다. 특히, 반응은 10시간 내지 7일간 비피리딘 유도체의 1 내지 20몰당량, 바람직하게는 1.1 내지 5몰당량의 양으로 페로센 유도체를 사용하여 수행되어 페로센 유도체를 비피리딘 유도체로 도입한다(상기의 반응 3 참조).

반응 후에, 디에틸에테르 및 톨루엔과 같은 불량 용매를 침전시킬 반응 용액에 첨가한 다음, 여과하여 목적하는 산물을 수득한다. 반응산물은 물 또는 메탄올로 재결정화함으로써 정제될 수 있다.

쌍-음이온 교환은 비피리디늄염의 물-, DMF- 또는 DMSO- 용액을 과량의 리튬염, 나트륨염 또는 암모늄염의 포화 수용액에 실온에서 첨가함으로써 수행될 수 있다. 목적하는 산물은 침전물을 여과하여 회수함으로써 수득될 수 있다. 정제는 물 또는 메탄올을 사용하는 재결정화에 의해 수행될 수 있다.

페로센-비피리딘 유도체(c)의 생성



상기의 반응식에서 보여지는 것처럼, 4,4'-비피리딘과 클로로피리딘 및 클로로피리미딘과 같은 질소-함유 헤테로사이클릭 방향족 화합물(Hc)은 1:1의 몰비로 반응한다. 이 경우에, 알콜, THF 또는 DMF가 반응 용매로 사용될 수 있다. 반응은 통상적으로 50℃ 내지 환류온도의 온도에서 2시간 내지 48시간 동안 수행되어 치환체로서 질소-함유 헤테로사이클릭 그룹이 4,4'-비피리딘에 도입된다(반응식 1 참조).

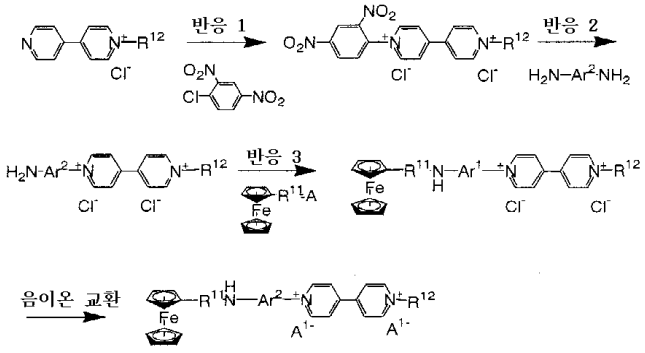
이어서, 이렇게 수득된 비피리딘 유도체를 알킬 그룹의 말단에 할로겐 및 토실과 같은 제거 그룹을 가지는 페로센 유도체와 알콜, THF 또는 DMF의 용액에서 반응시켜 페로센 유도체를 비피리딘 유도체에 도입한다(상기의 반응 2 참조). 반응 온도는 실온 내지 150℃, 바람직하게는 40℃ 내지 100℃의 범위내에 있다. 반응 2에서, 페로센 유도체는 바람직하게는 4,4-비피리딘 유도체에 대해 과량으로 사용된다. 특히, 페로센 유도체는 4,4-비피리딘 유도체의 1 내지 20 몰당량, 바람직하게는 1.1 내지 5 몰당량의 양으로 페로센 유도체를 사용하여 10시간 내지 7일의 반응 시간 동안 도입될 수 있다.

반응 후에, 디에틸에테르 및 톨루엔과 같은 불량 용매를 반응 용액에 첨가한 다음, 침전물을 여과하여 목적하는 산물을 수득한다. 반응산물은 물 또는 메탄올로의 재결정화에 의해 정제될 수 있다.

쌍-음이온 교환은 과량의 리튬염, 나트륨염 또는 암모늄염의 포화 수용액에 비피리디늄염의 물-, DMF- 또는 DMSO- 용액을 실온에서 첨가함으로써 수행될 수 있다. 목적하는 산물은 침전물을 여과하여 회수함으로써 수득될 수 있다. 정제는 물 또는 메탄올을 사용하는 재결정화에 의해 수행될 수 있다.

페로센-비피리딘 유도체(c)를 생성하는 전술한 예에서, 반응 1 및 반응 2의 순서는 역전될 수 있다. 이러한 경우에, 반응은 바람직하게는 질소 대기하 실온 내지 60℃의 온도에서 수행되어 페로센 부분의 산화를 억제한다.

페로센-비피리딘 유도체(d)의 생성



상기의 반응식에서 보여지는 것처럼, 질소-치환 4,4'-비피리딘염과 디니트로클로로벤젠이 반응하여 디니트로페닐을 도입한다(상기의 반응 1 참조). 일반적으로, 이들 화합물은 1:1의 몰비로 반응하지만, 바람직하게는 과량의 디니트로클로로벤젠이 사용되어 반응을 촉진한다. 알콜, THF 또는 DMF가 반응 용매로 사용된다. 반응은 50℃ 내지 환류온도의 온도에서 2시간 내지 48시간 동안 수행된다.

반응 2에서, 아닐린 유도체, 즉 페닐렌디아민, 벤지딘 및 나프탈렌디아민과 같은 두 개의 1급 아미노 그룹을 가지는 방향족 화합물이 10 내지 72시간 동안 수용액에서 가열-환류된 비피리딘 유도체의 1 몰당량 이상의 양으로 사용되어, 아미노 그룹을 가지는 방향족 치환체를 비피리딘 유도체에 도입한다.

반응 후에, 물을 진공-농축으로 제거한다. 이렇게 수득되는 농축물을 알콜에 농축시키고 에테르에서 재침전시켜 목적하는 산물을 수득한다.

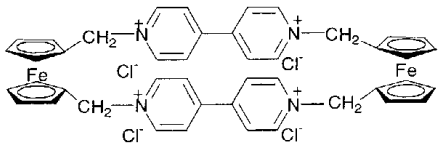
페로센 유도체는 알킬 그룹의 말단에 할로겐 및 토실과 같은 제거 그룹을 가지는 페로센 유도체와 반응 2에서 수득된 산물을 물, 알콜, THF 또는 DMF의 용액에서 반응시킴으로써 도입된다(반응 3 참조). 이 반응에서, NaOH $_3$, NaHCO $_3$, NaOH 또는 KCO $_3$가 사용될 수 있다. 반응은 실온 내지 150℃, 바람직하게는 40℃ 내지 100℃의 온도에서 수행된다. 페로센 유도체 대 4,4'-비피리딘 유도체의 전하비는 바람직하게는 1:1이다. 페로센 유도체의 도입은 1시간 내지 4일 후에 완료된다.

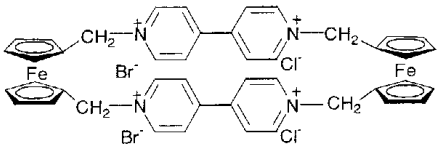
반응 후에 물이 사용되었다면, 이는 진공 농축한 다음, 메탄올 및 DMF에 용해시켜 불량 용매로서 디에틸에테르 또는 톨루엔을 첨가함으로써 제거된다. 침전물을 여과하여 목적하는 산물을 수득한다. 산물은 물 또는 메탄올로의 재결정화에 의해 정제될 수 있다.

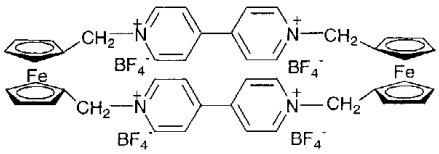
쌍-음이온 교환은 비피리디늄염의 물-, DMF- 또는 DMSO- 용액을 과량의 리튬염, 나트륨염 또는 암모늄염의 포화 수용액에 실온에서 첨가함으로써 수행될 수 있다. 목적하는 산물은 침전물을 여과하여 회수함으로써 수득될 수 있다. 정제는 물 또는 메탄올을 사용하는 재결정화에 의해 수행될 수 있다.

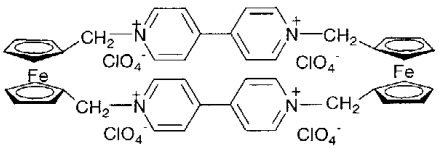
페로센 유도체 (b) 내지 (d)의 전술한 생성방법에서, 출발물질 중 하나로 사용되는 페로센 유도체, 즉 사이클로펜타디에닐 그룹 중 하나에 결합한 알킬 그룹의 말단에 할로겐 또는 토실 그룹과 같은 제거 그룹을 가지는 페로센 유도체의 제조방법에 대한 설명은 생략되었는데, 그 이유는 이 설명은 유도체 (a)에 대해서 설명되었기 때문이다.

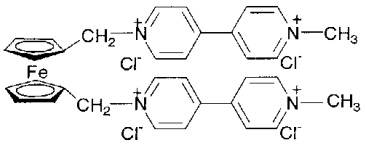
화학식 6 또는 4로 표시되는 페로센-비피리딘 유도체의 특정 예는 하기와 같다:

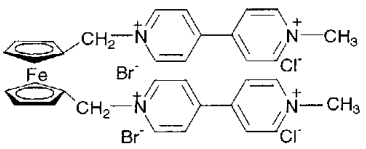


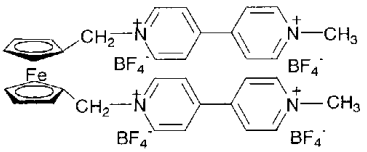


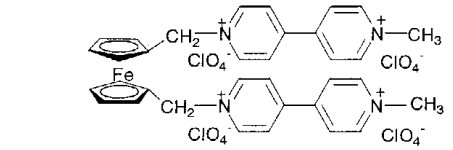


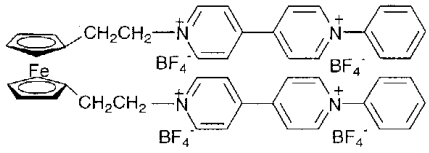


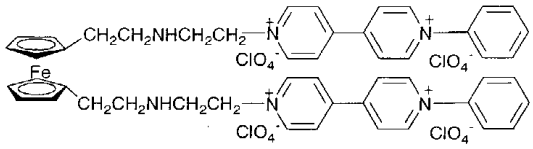












이어서, 본 발명의 화합물 (A)를 함유하는 이온 전도층이 설명될 것이다.

일반적으로, 전기착색 소자내 이온 전도층은 1×10^{-7} S/cm의 이온 전도성을 가지고, 전술한 전기착색 활성 물질을 착색, 탈색 및 변색시키도록 작용한다. 이러한 이온 전도층은 액체-, 겔화 액체- 또는 고체- 형 이온 전도성 물질을 사용하여 형성될 수 있다. 고체형 이온 전도성 물질이 바람직하게는 실용적인 용도로 고체형 전기착색 소자를 생산할 수 있도록 사용된다.

액체형 이온 전도성 물질

액체형 이온 전도성 물질은 염, 산 및 알칼리와 같은 지지 전해질을 용매에 용해시킴으로써 제조된다.

적당한 용매는 전지 및 배터리에 일반적으로 사용되는 것들의 유형이다. 이러한 용매의 특정 예는 물, 아세트산 무수물, 메탄올, 에탄올, 테트라하이드로퓨란, 프로필렌 카보네이트, 니트로메탄, 아세토니트릴, 디메틸포름아마이드, 디메틸설폭사이드, 헥사메틸포사마이드, 에틸렌 카보네이트, 디메톡시에탄, γ-부티로락톤, γ-발레로락톤, 설포란, 디메톡시에탄, 프로피온니트릴, 글루타로니트릴, 아디포니트릴, 메톡시아세토니트릴, 디메틸아세토아마이드, 메틸피롤리디논, 디메틸설폭사이드, 디옥솔란, 트리메틸포스페이트 및 폴리에틸렌 글리콜이다. 프로필렌 카보네이트, 에틸렌 카보네이트, 디메틸설폭사이드, 디메톡시에탄, 아세토니트릴, γ-부티로락톤, 설포란, 디옥솔란, 디메틸포름아마이드, 디메톡시에탄, 테트라하이드로퓨란, 아디포니트릴, 메톡시아세토니트릴, 디메틸아세토아마이드, 메틸피롤리디논, 디메틸설폭사이드, 디옥솔란, 트리메틸포스페이트 및 폴리에틸렌 글리콜이 바람직하다. 용매는 단독으로 또는 배합하여 사용될 수 있다.

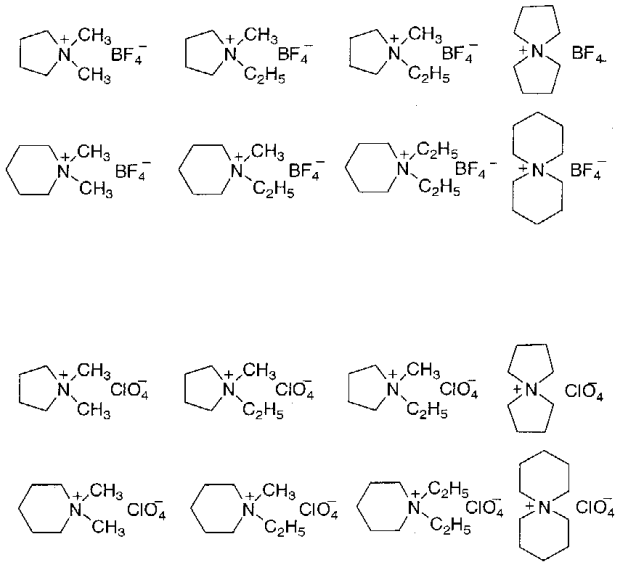
한정하는 것은 아니지만, 용매는 이온 전도층의 20 중량% 이상, 바람직하게는 50 중량% 이상, 더 바람직하게는 70 중량%의 양으로 사용된다. 상한은 98 중량%, 바람직하게는 95 중량%, 더 바람직하게는 90 중량%이다.

적당한 지지 전해질은 전기화학 또는 배터리 분야에서 일반적으로 사용되는 염, 산 및 알칼리이다.

염은 알칼리 금속염 및 알칼리 토금속염과 같은 무기 이온염, 4급 암모늄염, 사이클릭 4급 암모늄염 및 4급 포스포늄염일 수 있다.

이러한 염의 특정 예는 $LiClO_4$, LiSCN, $LiBF_4$, $LiAsF_6$, $LiCF_3SO_3$, $LiPF_6$, LiI, NaI, NaSCN, $NaClO_4$, $NaBF_4$, $NaAsF_6$, KSCN 및 KCl과 같은 알칼리 금속염, $(CH_3)_4NBF_4$, $(C_2H_5)_4NBF_4$, $(n-C_4H_9)_4NBF_4$, $(C_2H_5)_4NBR$, $(C_2H_5)_4NClO_4$ 및 $(n-C_4H_9)_4NClO_4$, $(C_2H_5)_3CH_3NBF_4$, $(C_2H_5)_3CH_3NClO_4$, $(C_2H_5)_2(CH_3)_2NBF_4$, $(C_2H_5)_2(CH_3)ClO_4$, $(C_2H_5)(CH_3)_3BF_4$, $(C_2H_5)(CH_3)_3ClO_4$ 및 하기 화학식으로 표시되는 것들과 같은 4급 암모늄염 및 $(CH_3)_4PBF_4$, $(C_2H_5)_4PBF_4$, $(C_3H_7)_4PBF_4$ 및 $(C_4H_9)_4PBF_4$와 같은 포스포늄염과 이들의 혼합물이다:

화학식



산은 특별히 한정되지는 않는다. 적당한 산은 무기산 및 유기산, 더 자세히 설명하면 황산, 염산, 인산, 설폰산 및 카복실산이다.

알칼리는 특별히 한정되지는 않는다. 적당한 알칼리는 나트륨 하이드록사이드, 칼륨 하이드록사이드 및 리튬 하이드록사이드이다.

이온 전도층에 사용되지 않을 경우를 포함하여 지지 전해질의 양은 임의로 선택된다. 일반적으로, 지지 전해질은 20 M 이하, 바람직하게는 10 M 이하, 더 바람직하게는 5 M 이하의 상한 및 0.01 M 이상, 바람직하게는 0.05 M 이상, 더 바람직하게는 0.1 M 이상의 하한으로 이온 전도층에 존재한다.

겔화 액체 이온 전도성 물질

용어 " 겔화 액체 이온 전도성 물질" 은 전술한 액체형 이온 전도성 물질을 증점하거나 겔화함으로써 수득되는 물질을 의미한다. 겔화 액체 이온 전도성 물질은 중합체 또는 겔화제를 액체형 이온 전도성 물질과 블렌딩함으로써 제조된다.

중합체는 특별히 한정되지는 않는다. 적당한 중합체는 폴리아크릴로니트릴, 카복시메틸 셀룰로스, 폴리비닐 클로라이드, 폴리에틸렌 옥사이드, 폴리우레탄, 폴리아크릴레이트, 폴리메타크릴레이트, 폴리아마이드, 폴리아크릴릭아마이드, 셀룰로스, 폴리에스테르, 폴리프로필렌 옥사이드 및 나피온(nafion)이다.

겔화제는 특별히 한정되지는 않는다. 적당한 겔화제는 옥시에틸렌 메타크릴레이트, 옥시에틸렌 아크릴레이트, 우레탄아크릴레이트, 아크릴릭아마이드 및 아가-아가이다.

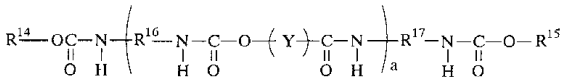
고체형 이온 전도성 물질

용어 " 고체형 이온 전도성 물질" 은 실온에서 고체이고 이온 전도성을 가지는 물질을 의미한다. 이러한 물질은 폴리에틸렌옥사이드, 옥시에틸렌메타크릴레이트의 중합체, 나피온, 폴리스티렌 설포네이트, Li_3N, Na-β-Al_2O_3 및 $Sn(HPO_4)_2$、H_2O로 예시된다. 이들 외에, 지지 전해질을 옥시알킬렌(메타)아크릴레이트계 화합물 또는 우레탄 아크릴레이트계 화합물을 중합함으로써 수득되는 중합체 화합물에 분산시킴으로써 수득되는 중합체 고체 전해질이 사용될 수 있다.

본 발명에 의해 권장되는 중합체 고체 전해질의 제 1 예는 전술한 유기 극성 용매 및 임의로 사용되는 지지 전해질을 함유하는 조성물을 고형화시킴으로써 수득되는 것들 및 하기의 화학식 12로 표시되는 우레탄아크릴레이트이다.

본원에서 사용되는 용어 " 경화" 는 혼합물내 중합가능한 단량체가 중합 또는 가교결합의 진행으로 경화되어 전체 혼합물이 실온에서 유동하지 않는 상태를 의미한다. 이렇게 경화된 조성물은 종종 네트워크 형태의 기본 구조를 가진다(3차원 네트워크 구조).

화학식 12



상기식에서,

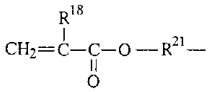
R^{14} 및 R^{15} 는 각각 독립적으로 화학식 13, 14 및 15로 표시되는 것들 중에서 선택된 그룹이고,

R^{16} 및 R^{17} 은 각각 독립적으로 탄소수 1 내지 20, 바람직하게는 2 내지 12의 2가 탄화수소 그룹이며,

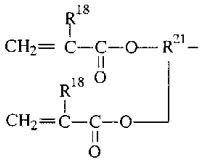
Y는 폴리에테르 단위, 폴리에스테르 단위, 폴리카보네이트 단위 또는 이들의 혼합 단위이며,

a는 1 내지 100, 바람직하게는 1 내지 50, 더 바람직하게는 1 내지 20의 정수이다:

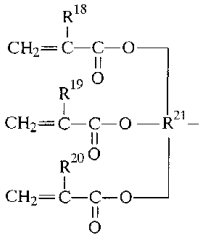
화학식 13



화학식 14

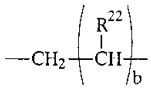


화학식 15



화학식 13, 14 및 15에서, R^{18}, R^{19} 및 R^{20} 은 각각 독립적으로 수소 또는 탄소수 1 내지 3의 알킬 그룹이고 R^{21} 은 탄소수 1 내지 20, 바람직하게는 2 내지 8의 2가 내지 4가 유기 잔기이다. 유기 잔기의 특정 예는 알킬톨릴 그룹, 알킬 테트라톨릴 그룹 및 화학식 16으로 표시되는 알킬렌 그룹과 같은 탄화수소 잔기이다.

화학식 16



상기식에서,

R^{22} 는 탄소수 1 내지 3의 알킬 그룹 또는 수소이고,

b는 0 내지 6의 정수이며,

b가 2 이상이면, R^{22} 의 그룹은 동일하거나 상이할 수 있다.

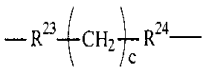
화학식 16에서 수소 원자는 탄소수 1 내지 6, 바람직하게는 1 내지 3의 알콕시 그룹 및 탄소수 6 내지 12의 아릴옥시 그룹과 같은 산소-함유 탄화수소 그룹에 의해 부분 치환될 수 있다.

R^{21} 의 유기 잔기의 특정 예는 메틸렌, 테트라메틸렌, 1-메틸-에틸렌, 1,2,3-프로판토리일 및 네오펜탄토리일이다.

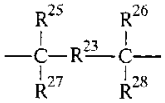
화학식 12에서 R^{16} 및 R^{17} 의 2가 탄화수소 그룹은 지방족 탄화수소 그룹, 방향족 탄화수소 그룹 및 지환족 탄화수소 그룹으로 예시될 수 있다. 지방족 탄화수소 그룹은 상기의 화학식 16으로 표시되는 알킬렌 그룹일 수 있다.

2가 방향족 및 지환족 탄화수소 그룹은 화학식 17, 18 및 19로 표시되는 탄화수소 그룹으로 예시될 수 있다:

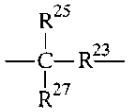
화학식 17



화학식 18

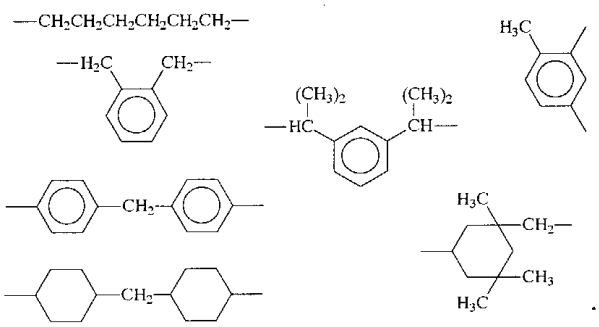


화학식 19



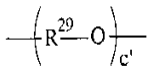
화학식 17 내지 19에서, R^{23} 및 R^{24} 는 각각 독립적으로 페닐렌 그룹, 치환 페닐렌 그룹(알킬-치환 페닐렌 그룹), 사이클로알킬렌 그룹 및 치환 사이클로알킬렌 그룹(알킬-치환 사이클로알킬렌 그룹)이고, R^{25}, R^{26}, R^{27} 및 R^{28} 은 각각 독립적으로 수소 또는 탄소수 1 내지 3의 알킬 그룹이며, c는 1 내지 5의 정수이다.

화학식 12에서 R^{16} 및 R^{17} 의 특정 예는 하기의 2가 그룹이다:

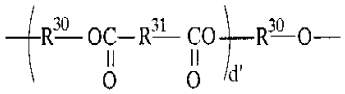


화학식 12에서, Y는 폴리에테르 단위, 폴리에스테르 단위, 폴리카보네이트 단위 또는 이들의 혼합 단위를 나타낸다. 이들 단위는 각각 화학식 a, b, c 및 d로 표시된다.

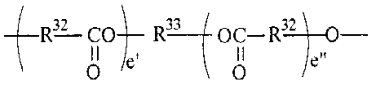
화학식 a



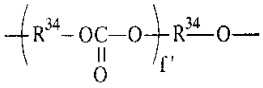
화학식 b



화학식 c



화학식 d



화학식 a 내지 d에서, R^{29}, R^{30}, R^{31}, R^{32}, R^{33} 및 R^{34} 는 각각 독립적으로 탄소수 1 내지 20, 바람직하게는 2 내지 12의 2가 탄화수소 그룹이다. 탄화수소 잔기는 바람직하게는 직쇄 또는 측쇄 알킬렌 그룹이다. 더 자세히 설명하면, R^{31} 은 바람직하게는 메틸렌, 에틸렌, 트리메틸렌, 테트라메틸렌, 펜타메틸렌, 헥사메틸렌 및 프로필렌 그룹이다. R^{29}, R^{30}, R^{32}, R^{33} 및 R^{34} 의 특정 예는 에틸렌 및 프로필렌 그룹이다. c'는 2 내지 300, 바람직하게는 10 내지 200의 정수이다. d'는 1 내지 300, 바람직하게는 2 내지 200의 정수이다. e'는 1 내지 200, 바람직하게는 2 내지 100의 정수이다. e''는 1 내지 200, 바람직하게는 2 내지 200의 정수이다. f'는 1 내지 300, 바람직하게는 10 내지 200의 정수이다.

화학식 a 내지 d에서, 단위는 각각 동일하거나 상이할 수 있다. 달리 설명하면, R^{29} 내지 R^{34} 의 각 그룹이 복수 개 존재하면, R^{29} 내지 R^{34} 의 각 그룹은 동일하거나 상이할 수 있다.

화학식 12의 폴리우레탄 단량체는 2,500 내지 30,000, 바람직하게는 3,000 내지 20,000 범위의 분자-평균 분자량을 가지고, 분자당 바람직하게는 2 내지 6개, 더 바람직하게는 2 내지 4개의 작용기를 가진다. 화학식 12의 폴리우레탄 단량체는 적당한 통상의 방법으로 제조될 수 있다.

화학식 12의 우레탄아크릴레이트를 함유하는 중합체 고체 전해질은 우레탄아크릴레이트, 용매 및 액체형 이온 전도성 물질에 대해 설명한 지지 전해질을 혼합하여 전구체 조성물을 수득하고 조성물을 고형화함으로써 제조된다. 용매의 양은 우레탄아크릴레이트 100 중량부당 100 내지 1,200 중량부, 바람직하게는 200 내지 900 중량부 범위에서 선택된다. 너무 적은 양의 용매는 불충분한 이온 전도성을 초래하고, 반면 너무 많은 양의 용매는 감소한 기계적 강도를 초래할 것이다. 지지 전해질은 특별히 한정되지는 않고 이는 첨가되지 않을 수도 있다. 상한은 통상적으로 용매량의 30 중량% 이하, 바람직하게는 20 중량% 이하이고, 반면 하한은 0.1 중량% 이상, 바람직하게는 1 중량% 이상이다.

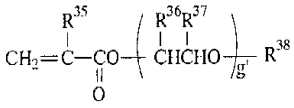
필요에 따라, 가교결합제 또는 중합 개시제가 우레탄아크릴레이트를 함유하는 중합체 고체 전해질에 첨가될 수 있다.

본 발명에 의해 권장되는 중합체 고체 물질의 두 번째 예는 용매, 첨가되지 않을 수도 있는 지지 전해질, 아크릴로일- 또는 메타크릴레이트- 개질된 폴리알킬렌 옥사이드(모두 하기에서는 " 개질된 폴리알킬렌 옥사이드" 로 언급)를 포함하는 조성물을 고형화함으로써 수득되는 것들이다.

개질된 폴리알킬렌 옥사이드는 일작용성-, 이작용성- 및 다작용성- 개질된 폴리알킬렌 옥사이드를 포함한다. 이러한 개질된 폴리알킬렌 옥사이드는 개별적으로 또는 배합하여 사용될 수 있다. 이작용성 및/또는 다작용성과 배합하여 필수 성분으로 일작용성 개질된 폴리알킬렌 옥사이드를 사용하는 것이 바람직하다. 이작용성과 혼합된 일작용성 개질된 폴리알킬렌 옥사이드를 사용하는 것이 특히 바람직하다. 혼합비는 임의로 선택된다. 이작용성- 및/또는 다작용성- 개질된 폴리알킬렌 옥사이드는 일작용성 폴리알킬렌 옥사이드 100 중량부의 0.1 내지 20 중량부, 바람직하게는 0.5 내지 10 중량부의 총량으로 사용된다.

일작용성 개질된 폴리알킬렌 옥사이드는 화학식 20으로 표시된다.

화학식 20



상기식에서,

R^{35} , R^{36} , R^{37} 및 R^{38} 은 각각 수소 및 탄소수 1 내지 5의 알킬 그룹이고,

g'는 1 이상의 정수이다.

화학식 20에서, 동일하거나 상이할 수 있는 R^{35} , R^{36} , R^{37} 및 R^{38} 의 알킬 그룹의 예는 메틸, 에틸, i-프로필, n-프로필, n-부틸, t-부틸 및 n-펜틸을 포함한다. R^{35} , R^{36} 및 R^{37} 이 수소 및 메틸 그룹인 것이 바람직하다. R^{38} 이 수소 및 메틸과 에틸 그룹인 것이 바람직하다.

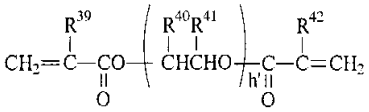
화학식 20에서, g'는 1 이상의 정수이고 통상적으로 $1 \leq g' \leq 100$, 바람직하게는 $2 \leq g' \leq 50$, 더 바람직하게는 $2 \leq g' \leq 30$의 범위내에 있다.

화학식 20 화합물의 특정 예는 메톡시폴리에틸렌 글리콜 메타크릴레이트, 메톡시폴리프로필렌 글리콜 메타크릴레이트, 에톡시폴리에틸렌 글리콜 메타크릴레이트, 에톡시폴리프로필렌 글리콜 메타크릴레이트, 메톡시폴리에틸렌 글리콜 아크릴레이트, 메톡시폴리프로필렌 글리콜 아크릴레이트, 에톡시폴리에틸렌 글리콜 아크릴레이트, 에톡시폴리프로필렌 글리콜 아크릴레이트 및 이들의 혼합물과 같은, 옥시알킬렌 단위 1 내지 100개, 바람직하게는 2 내지 50개, 더 바람직하게는 2 내지 20개를 가지는 것들이다. 이들 중에서, 메톡시폴리에틸렌 글리콜 메타크릴레이트 및 메톡시폴리에틸렌 글리콜 아크릴레이트가 바람직하다.

g'가 2 이상이면, 일작용성 개질된 폴리알킬렌 옥사이드는 상이한 옥시알킬렌 단위, 즉 교대-, 블록- 또는 랜덤- 중합될 수 있고 옥시에틸렌 단위 1 내지 50개, 바람직하게는 1 내지 20개 및 옥시프로필렌 단위 1 내지 50개, 바람직하게는 1 내지 20개를 가지는 공중합된 옥시알킬렌 단위를 가지는 것들일 수 있다. 이러한 공중합체의 특정 예는 메톡시폴리(에틸렌ㆍ프로필렌)글리콜 메타크릴레이트, 에톡시폴리(에틸렌ㆍ프로필렌)글리콜 메타크릴레이트, 메톡시폴리(에틸렌ㆍ프로필렌)글리콜 아크릴레이트, 에톡시폴리(에틸렌ㆍ프로필렌)글리콜 아크릴레이트 및 이들의 혼합물이다.

이작용성 개질된 폴리알킬렌 옥사이드는 화학식 21로 표시된다.

화학식 21



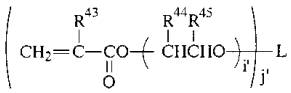
상기식에서,

R^{39} , R^{40} , R^{41} 및 R^{42} 는 각각 독립적으로 수소 또는 탄소수 1 내지 5의 알킬 그룹이고,

h'는 1 이상의 정수이다.

3개 이상의 작용기를 가지는 다작용성 개질된 폴리알킬렌 옥사이드는 화학식 22로 표시된다.

화학식 22



상기식에서,

R^{43} , R^{44} 및 R^{45} 는 각각 독립적으로 수소 또는 탄소수 1 내지 5의 알킬 그룹이고,

i'는 1 이상의 정수이며,

j'는 2 내지 4의 정수이며,

L은 " J'" 로 표시되는 원자가의 연결 그룹이다.

화학식 21에서, R^{39} , R^{40} , R^{41} 및 R^{42} 는 각각 독립적으로 수소 또는 탄소수 1 내지 5의 알킬 그룹이다. 알킬 그룹의 특정 예는 메틸, 에틸, i-프로필, n-프로필, n-부틸, t-부틸 및 n-펜틸 그룹이다. R^{39} 가 수소 또는 메틸 그룹이고, R^{40} 이 수소 또는 메틸 그룹이며, R^{41} 이 수소 또는 메틸 그룹이며, R^{42} 가 수소, 메틸 또는 에틸 그룹인 것이 바람직하다.

화학식 21에서 "h'" 는 1 이상의 정수이고 통상적으로 $1 \leq h' \leq 100$, 바람직하게는 $2 \leq h' \leq 50$, 더 바람직하게는 $2 \leq h' \leq 30$의 범위내에 있다. 이러한 화합물의 특정 예는 폴리에틸렌 글리콜 디메타크릴레이트, 폴리프로필렌 글리콜 디메타크릴레이트, 폴리에틸렌 글리콜 메타크릴레이트, 폴리프로필렌 글리콜 디메타크릴레이트 및 이들의 혼합물과 같은, 옥시알킬렌 단위 1 내지 100개, 바람직하게는 2 내지 50개, 더 바람직하게는 2 내지 20개를 가지는 것들이다.

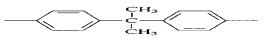
h'가 2 이상이면, 이작용성 개질된 폴리알킬렌 옥사이드는 상이한 옥시알킬렌 단위, 즉 교대-, 블록- 또는 랜덤- 중합될 수 있고 옥시에틸렌 단위 1 내지 50개, 바람직하게는 1 내지 20개 및 옥시프로필렌 단위 1 내지 50개, 바람직하게는 1 내지 20개를 가지는 공중합된 옥시알킬렌 단위를 가지는 것들일 수 있다. 이러한 공중합체의 특정 예는 폴리(에틸렌、프로필렌)글리콜 디메타크릴레이트, 폴리(에틸렌、프로필렌)글리콜 디아크릴레이트 및 이들의 혼합물이다.

화학식 22에서 R^{43} , R^{44} 및 R^{45} 는 각각 독립적으로 수소 또는 탄소수 1 내지 5의 알킬 그룹이다. 알킬 그룹의 특정 예는 메틸, 에틸, i-프로필, n-프로필, n-부틸, t-부틸 및 n-펜틸 그룹이다. R^{43} , R^{44} 및 R^{45} 는 각각 바람직하게는 수소 또는 메틸 그룹이다.

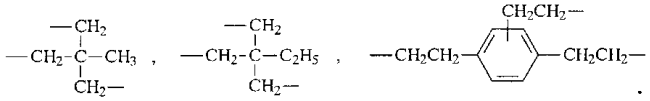
화학식 22에서, i'는 1 이상의 정수이고 통상적으로 $1 \leq i' \leq 100$, 바람직하게는 $2 \leq i' \leq 50$, 더 바람직하게는 $2 \leq i' \leq 30$의 범위내에 있다.

"j'" 는 연결 그룹 "L" 의 수를 의미하고 $2 \leq j' \leq 4$의 정수이다.

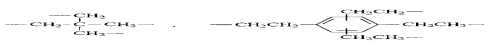
연결 그룹 "L" 은 탄소수 1 내지 30, 바람직하게는 1 내지 20의 2가, 3가 또는 4가 탄화수소 그룹이다. 2가 탄화수소 그룹은 알킬렌, 아릴렌, 아릴알킬렌 및 알킬아릴렌 그룹과 기본 구조로 이들 그룹을 가지는 탄화수소 그룹일 수 있다. 2가 탄화수소 그룹의 특정 예는 메틸렌 그룹, 에틸렌 그룹 및 화학식



으로 표시되는 그룹이다. 3가 탄화수소 그룹은 알킬트릴, 아릴트릴, 아릴알킬트릴, 알킬아릴트릴 및 기본 구조로 이들 그룹을 가지는 탄화수소 그룹일 수 있다. 3가 탄화수소 그룹의 특정 예는 화학식



으로 표시되는 것들이다. 4가 탄화수소 그룹은 알킬테트라아릴, 아릴테트라아릴, 아릴알킬테트라아릴 및 알킬아릴테트라아릴 그룹 및 기본 구조로 이들 그룹을 가지는 탄화수소 그룹일 수 있다. 4가 탄화수소 그룹의 특정 예는 화학식



으로 표시되는 것들이다.

화합물의 특정 예는 트리메틸올프로판트리(폴리에틸렌 글리콜 아크릴레이트), 트리메틸올프로판트리(폴리에틸렌 글리콜 메타아크릴레이트), 트리메틸올프로판트리(폴리프로필렌 글리콜 아크릴레이트), 트리메틸올프로판트리(폴리프로필렌 글리콜 메타아크릴레이트), 테트라메틸올메탄테트라(폴리에틸렌 글리콜 아크릴레이트), 테트라메틸올메탄테트라(폴리에틸렌 글리콜 메타아크릴레이트), 테트라메틸올메탄테트라(폴리프로필렌 글리콜 아크릴레이트), 테트라메틸올메탄테트라(폴리프로필렌 글리콜 메타아크릴레이트), 2,2-비스[4-(아크릴옥시폴리에톡시)페닐]프로판, 2,2-비스[4-(메타아크릴옥시폴리에톡시)페닐]프로판, 2,2-비스[4-(아크릴옥시폴리이소프로폭시)페닐]프로판, 2,2-비스[4-(메타아크릴옥시폴리이소프로폭시)페닐]프로판 및 이들의 혼합물과 같은, 옥시알킬렌 단위 1 내지 100개, 바람직하게는 2 내지 50개, 더 바람직하게는 1 내지 20개를 가지는 것들이다.

화학식 22에서 i'가 2 이상이면, 화합물은 서로 상이한 옥시알킬렌 단위, 즉 교대-, 블록- 또는 랜덤- 공중합으로 생성되는 공중합 옥시알킬렌 단위를 가지는 것들일 수 있다. 이러한 화합물의 특정 예는 트리메틸올프로판트리(폴리(에틸렌、프로필렌)글리콜 아크릴레이트), 트리메틸올프로판트리(폴리(에틸렌、프로필렌)글리콜 메타아크릴레이트), 테트라메틸올메탄테트라(폴리(에틸렌、프로필렌)글리콜 아크릴레이트), 테트라메틸올메탄테트라(폴리(에틸렌、프로필렌)글리콜 아크릴레이트) 및 이들의 혼합물과 같은, 옥시에틸렌 단위 1 내지 50개, 바람직하게는 1 내지 20개와 옥시프로필렌 단위 1 내지 50개, 바람직하게는 1 내지 20개를 가지는 것들이다.

화학식 21의 이작용성 개질된 폴리알킬렌옥사이드와 화학식 22의 다작용성 개질된 폴리알킬렌옥사이드가 함께 사용될 수 있다. 이러한 화합물이 함께 사용되면, 이들 화합물의 중량비는 0.01/99.9-99.9/0.01, 바람직하게는 1/99-99/1, 더 바람직하게는 20/80-80/20의 범위내에 있다.

전술한 개질된 폴리알킬렌 옥사이드를 함유하는 중합체 고체 전해질은 개질된 폴리알킬렌 옥사이드, 용매 및 액체형 이온 전도성 물질에 대해 설명한 지지 전해질을 혼합하여 전구체 조성물을 수득하고 조성물을 고형화함으로써 제조된다. 용매의 양은 개질된 폴리알킬렌 옥사이드 총량마다 50 내지 800 중량%, 바람직하게는 100 내지 500 중량%의 범위에서 선택된다. 지지 전해질의 양은 특별히 한정되지는 않고 이는 첨가되지 않을 수도 있다. 상한은 통상적으로 용매량의 30 중량% 이하, 바람직하게는 20 중량%이고, 반면 하한은 0.1 중량% 이상, 바람직하게는 1 중량% 이상이다.

필요에 따라, 가교결합제 또는 중합 개시제가 개질된 폴리알킬렌 옥사이드를 함유하는 중합체 고체 전해질에 첨가될 수 있다.

중합체 전해질에 첨가될 수 있는 가교결합제는 2개 이상의 작용기를 가지는 아크릴레이트계 가교결합제이다. 특정 예는 에틸렌 글리콜 디메타크릴레이트, 디에틸렌 글리콜 디메타크릴레이트, 테트라에틸렌 글리콜 디메타크릴레이트, 에틸렌 글리콜 디아크릴레이트, 디에틸렌 글리콜 디아크릴레이트, 트리에틸렌 글리콜 디아크릴레이트, 폴리에틸렌 글리콜 디메타크릴레이트, 폴리에틸렌 글리콜 디아크릴레이트, 네오펜틸 글리콜 디아크릴레이트, 1,6-헥산디올 디아크릴레이트, 트리메틸올프로판 트리메타크릴레이트, 트리메틸올프로판 트리아크릴레이트, 테트라메틸올메탄 테트라크릴레이트 및 테트라메틸올메탄 테트라메타크릴레이트이다. 이들은 단독으로 또는 배합하여 사용될 수 있다.

가교결합제의 양은 중합체 고체 전해질에 함유되어 있는 중합체 우레탄아크릴레이트 또는 개질된 폴리알킬렌 옥사이드 100 몰%의 0.01 몰% 이상, 바람직하게는 0.1 몰% 이상이다. 상한은 10 몰%, 바람직하게는 5 몰%이다.

중합체 고체 전해질에 첨가될 수 있는 중합 개시제는 광-중합 개시제 또는 열-중합 개시제이다.

광-중합 개시제의 종류는 특별히 한정되지는 않는다. 따라서, 광-중합 개시제는 벤조인-, 아세토페논-, 벤질케탈-또는 아실포스핀 옥사이드계인 통상의 것들일 수 있다. 이러한 광-중합 개시제의 특정 예는 아세토페논, 벤조페논, 4-메톡시벤조페논, 벤조일 메틸 에테르, 2,2-디메톡시-2-페닐디메톡시-2-페닐아세토페논, 2-메틸벤조일, 2-하이드록시-2-메틸-1-페닐-1-온, 1-(4-이소프로필페닐)-2-하이드록시-2-메틸프로판-1-온, 트리페닐포스핀, 2-클로로티옥산톤, 2-하이드록시-2-메틸-1-페닐프로판-1-온, 1-하이드록시사이클로헥실페닐케톤, 2,2-디메톡시-2-페닐아세토페논, 2-메틸-(4-(메틸티오)페닐)-2-모폴리노-1-프로파논, 2-벤질-2-디메틸아미노-1-(4-모폴리노페닐)-부탄-1-온, 1-(4-(2-하이드록시에톡시)페닐)-2-하이드록시-2-메틸-1-온, 디에톡시아세토페논 및 2,4,6-트리메틸벤조일디페닐포스핀 옥사이드이다. 이들은 단독으로 또는 배합하여 사용될 수 있다.

적당한 열-중합 개시제는 퍼옥사이드 개시제 또는 아조계 개시제와 같은 알려진 개시제 중에서 선택될 수 있다. 이러한 퍼옥사이드 개시제의 특정 예는 벤조일 퍼옥사이드, 메틸에틸 퍼옥사이드, t-부틸퍼옥시피발레이트 및 디이소프로필퍼옥시카보네이트이다. 이러한 아조계 개시제의 특정 예는 2,2'-아조비스(2-이소부티로니트릴), 2,2'-아조비스이소부티로니트릴, 2,2'-아조비스(2,4-디메틸발러로니트릴) 및 1,1'-아조비스(사이클로헥산-1-카보니트릴)이다. 이들은 단독으로 또는 배합하여 사용될 수 있다.

중합 개시제의 양은 중합체 고체 전해질에 함유되어 있는 중합체 우레탄아크릴레이트 또는 개질된 폴리알킬렌 옥사이드 100 중량부의 0.1 중량부 이상, 바람직하게는 0.5 중량부 이상이다. 상한은 10 중량부, 바람직하게는 5 중량부 이하이다.

중합체 고체 전해질은 중합체 우레탄아크릴레이트 또는 개질된 알킬렌 옥사이드를 광- 또는 열- 경화시킴으로써 고형화된다.

광-경화는 원자외선, 자외선 또는 가시 광선을 광-중합 개시제를 함유하는 중합체 고체 전해질에 조사함으로써 진행된다. 적당한 광원은 고전압 수은 램프, 형광 램프 및 크세논 램프이다. 한정되는 것은 아니지만, 광중합은 100 mJ/㎠ 이상, 바람직하게는 1,000 J/㎠ 이상의 광을 조사함으로써 수행된다. 상한은 50,000 mJ/㎠, 바람직하게는 20,000 mJ/㎠이다.

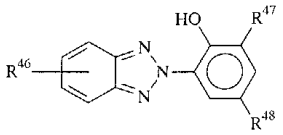
열경화는 열-중합 개시제를 함유하는 중합체 고체 전해질을 0℃ 이상, 바람직하게는 20℃ 이상의 온도에서 가열함으로써 진행된다. 가열 온도는 130℃ 이하, 바람직하게는 80℃ 이하이다. 경화는 통상적으로 30분, 바람직하게는 1시간 내지 100시간, 바람직하게는 40시간 동안 계속된다.

전술한 바와 같이, 본 발명의 이온 전도층은 전술한 화합물 (A)를 함유하지만, 이의 생산방법과 형태는 특별히 한정되지는 않는다. 예를 들면, 액체형 이온 전도성 물질은 화합물 (A)를 전도성 물질에 적당하게 분산함으로써 제조될 수 있다. 겔화형 액체 이온 전도성 물질은 화합물 (A)와 이의 전구체 단계에서 혼합되어 화합물이 물질에 적당하게 분산되거나 용해되도록 함으로써 제조될 수 있다. 고체형 이온 전도성 물질은 화합물 (A)를 미리 비고형화 단계에서 고체 전해질과 혼합한 다음, 혼합물을 고형화하여, 화합물이 물질에 적당하게 분산되거나 용해되도록 함으로써 제조될 수 있다. 이와 달리, 중합체 고체 전해질의 경우에, 화합물 (A)는 비고형화 상태에서 고체 전해질, 즉 전술한 중합체 고체 전해질 전구체 조성물과 혼합되고 경화되어 생성 물질은 그 안에 적당하게 분산되거나 용해된 화합물을 가진다.

이온 전도성 물질이 액체든, 겔화 액체든 또는 고체든지에 상관없이, 본 발명의 화합물 (A)를 함유하는 이온 전도층은 바람직하게는 자외선 흡수제를 함유한다. 이러한 자외선 흡수제는 벤조트리아졸-, 벤조페논-, 트리아진-, 살리실레이트-, 시아노아크릴레이트- 및 옥살산 아닐라이드계 화합물일 수 있다. 이들 중에서, 벤조트리아졸- 및 벤조페논계 화합물이 바람직하다.

벤조트리아졸계 화합물은 화학식 23으로 표시되는 화합물로 예시된다.

화학식 23

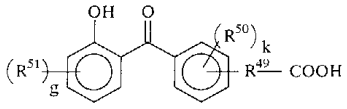


화학식 23에서, R^{46} 은 수소, 할로겐 또는 탄소수 1 내지 10, 바람직하게는 1 내지 6의 알킬 그룹이다. 할로겐의 특정 예는 불소, 염소, 브롬 및 요오드이다. 알킬 그룹의 특정 예는 메틸, 에틸, 프로필, i-프로필, 부틸, t-부틸 및 사이클로헥실 그룹이다. R^{46} 이 수소 및 염소인 것이 바람직하다. R^{46} 은 통상적으로 벤조트리아졸 환의 4- 또는 5- 위치에서 치환되지만 할로겐 원자 및 알킬 그룹은 통상적으로 5- 위치에 위치한다. R^{47} 은 수소 또는 탄소수 1 내지 10, 바람직하게는 1 내지 6의 탄화수소 그룹이다. 탄화수소 그룹의 예는 메틸, 에틸, 프로필, i-프로필, 부틸, t-부틸, t-아밀, 사이클로헥실 및 1,1-디메틸벤질 그룹이다. t-부틸, t-아밀 및 1,1,-디메틸벤질 그룹이 특히 바람직하다. R^{48} 은 탄소수 2 내지 10, 바람직하게는 2 내지 4의 카복실-치환 알킬(-R-COOH) 또는 카복실-치환 알킬리덴 그룹이다. 알킬쇄 부분(-R-)은 메틸렌, 에틸렌, 트리메틸렌 및 프로필렌 그룹일 수 있다. 알킬리덴은 에틸리덴 및 프로필리덴 그룹일 수 있다. R^{48} 은 t-부틸, t-아밀 및 1,1,3,3-테트라메틸부틸 그룹과 같은 알킬 그룹, 프로피온산 옥틸 에스테르와 같은 알카노산 알킬 에스테르 및 1,1-디메틸벤질 그룹과 같은 아릴알킬 그룹일 수 있다.

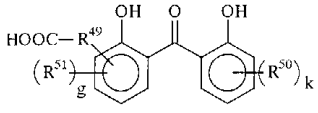
이러한 벤조트리아졸계 화합물의 특정 예는 3-(5-클로로-2H-벤조트리아졸-2-일)-5-(1,1-디메틸에틸)-4-하이드록시-벤젠 프로파노산, 3-(2H-벤조트리아졸-2-일)-5-(1,1-디메틸에틸)-4-하이드록시-벤젠 에타노산, 3-(2H-벤조트리아졸-2-일)-4-하이드록시벤젠 에타노산, 3-(5-메틸-2H-벤조트리아졸-2-일)-5-(1-메틸에틸)-4-하이드록시벤젠 프로파노산, 이소-옥틸-3-(3-(2H-벤조트리아졸-2-일)-5-t-부틸-4-하이드록시페닐프로피오네이트, 메틸-3-[3-t-부틸-5-(2H-벤조트리아졸-2-일)-4-하이드록시페닐]프로피오네이트, 2-(5'-메틸-2'-하이드록시페닐)벤조트리아졸, 2-[2'-하이드록시-3',5'-비스(α,α-디메틸벤질)페닐]-2H-벤조트리아졸, 2-(2'-하이드록시-5'-t-부틸페닐)벤조트리아졸, 2-(3',5'-디-t-부틸-2'-하이드록시페닐)벤조트리아졸, 2-(2'-하이드록시-5'-t-옥틸페닐)벤조트리아졸, 2-(3'-도데실-5'-메틸-2'-하이드록시페닐)벤조트리아졸, 2-(2'-하이드록시-3',5'-디-t-아밀-페닐)-2H-벤조트리아졸, 2-(2'-하이드록시-3'-(3",4",5",6"-테트라하이드로프탈이미드메틸)-5-메틸페닐)벤조트리아졸, 2-(3'-t-부틸-5'-메틸-2'-하이드록시페닐)-5-클로로벤조트리아졸, 2-(3',5'-디-t-부틸-2'-하이드록시페닐)-5-클로로벤조트리아졸, 2-[2-하이드록시-3,5-디(1,1-디메틸벤질)페닐]-2H-벤조트리아졸, 2-[2-하이드록시-3-디메틸벤질-5-(1,1,3,3-테트라메틸부틸)페닐]-2H-벤조트리아졸, 3-(5-클로로-2H-벤조트리아졸-2-일)-5-t-부틸-4-하이드록시페닐 프로파노산 옥틸 에스테르 및 3-(5-클로로-2H-벤조트리아졸-2-일)-5-t-부틸-4-하이드록시페닐-n-프로판올이다. 이들 중에서, 3-(5-클로로-2H-벤조트리아졸-2-일)-5-t-부틸-4-하이드록시페닐프로파노산 옥틸 에스테르 및 3-(5-클로로-2H-벤조트리아졸-2-일)-5-t-부틸-4-하이드록시페닐-n-프로판올이 특히 바람직하다.

벤조페논계 화합물은 화학식 24, 25, 26 및 27로 표시되는 화합물로 예시된다.

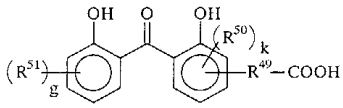
화학식 24



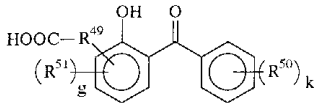
화학식 25



화학식 26



화학식 27



화학식 24-27에서, R^{49}는 공유결합을 나타내거나 메틸렌, 에틸렌 또는 프로필렌 그룹이다. R^{50} 및 R^{51}은 동일하거나 상이할 수 있고 각각 독립적으로 하이드록실 그룹 또는 탄소수 1 내지 10, 바람직하게는 1 내지 6의 알킬 또는 알콕시 그룹이다. -R^{49}-COOH 그룹은 이들 화학식에는 존재할 수 없다. "g" 및 "k"는 각각 $0 \leq g \leq 3$ 및 $0 \leq k \leq 3$의 정수를 의미한다. 알킬 그룹의 특정 예는 메틸, 에틸, 프로필, i-프로필, 부틸, t-부틸 및 사이클로헥실 그룹이다. 알콕시 그룹의 특정 예는 메톡시, 에톡시, 프로폭시, i-프로폭시 및 부톡시 그룹이다.

벤조페논계 화합물의 특정 예는 2-하이드록시-4-메톡시벤조페논-5-카복실산, 2,2'-디하이드록시-4-메톡시벤조페논-5-카복실산, 4-(2-하이드록시벤조일)-3-하이드록시벤젠 프로파노산, 2,4-디하이드록시벤조페논, 2-하이드록시-4-메톡시벤조페논, 2-하이드록시-4-메톡시벤조페논-5-설폰산, 2-하이드록시-4-n-옥톡시벤조페논, 2-하이드록시-4-도데실옥시벤조페논, 2,2'-디하이드록시-4-메톡시벤조페논, 2,2'-디하이드록시-4,4'-메톡시벤조페논, 2,2',4,4'-테트라하이드록시벤조페논, 2-하이드록시-4-메톡시-2'-카복시벤조페논 및 2-하이드록시-4-메톡시-5-설폰벤조페논이고, 이들 중에서 2,2',4,4'-테트라하이드록시벤조페논이 바람직하다.

트리아진계 화합물의 예는 2-(4,6-디페닐-1,3,5-트리아진-2-일)-5-[(헥실)옥시]-페놀, 2-[4-[(2-하이드록시-3-도데실옥시프로필)옥시]-2-하이드록시페닐]-4,6-비스(2,4-디메틸페닐)-1,3,5-트리아진 및 2-[4-[(2-하이드록시-3-트리데실옥시프로필)옥시]-2-하이드록시페닐]-4,6-비스(2,4-디메틸페닐)-1,3,5-트리아진이다.

살리실레이트계 화합물의 예는 페닐살리실레이트, p-t-부틸페닐살리실레이트 및 p-옥틸페닐살리실레이트이다.

시아노아크릴레이트계 화합물의 예는 2-에틸헥실-2-시아노-3,3'-디페닐아크릴레이트 및 에틸-2-시아노-3,3'-디페닐아크릴레이트이다.

옥살산 아닐라이드계 화합물의 예는 2-에톡시-2'-에틸-옥살산 비스아닐라이드이다.

이온 전도층이 종류에 상관없이, 자외선 흡수제를 함유하는 경우에, 흡수제 양의 하한은 0.1 중량% 이상, 바람직하게는 1 중량%이고, 반면 상한은 20 중량% 이상, 바람직하게는 10 중량% 이상이다.

본 발명의 전기착색 소자는 임의의 적당한 방법으로 생산될 수 있다. 예를 들면, 이온 전도성 물질이 액체형 또는 겔화 액체형일 경우에, 본 발명의 전기착색 소자는 분산된 화합물 (A)를 가지는 이온 전도성 물질을 서로 마주 보도록 배치되어 있고 실링 주변 에지를 가지는 두 전기 전도성 기질 사이의 공간에 진공 주입 또는 대기압 주입 또는 메니스커스

방법으로 주입한 다음, 주변 에지를 실링함으로써 생산될 수 있다. 이와 달리, 이온 전도성 물질의 유형에 따라, 본 발명의 전기착색 소자는 화합물 (A)를 함유하는 이온 전도층을 두 전기 전도성 기질 중 하나 상에 형성한 다음, 그 위에 나머지 기질을 적재함으로써 생산될 수 있다. 추가로 이와 달리, 전기착색 소자는 필름으로 형성된 화합물 (A)를 함유하는 이온 전도성 물질을 사용하여 라미네이팅 유리를 생산하는 것처럼 생산될 수 있다.

고체 이온 전도성 물질, 특히 우레탄아크릴레이트 또는 개질된 알킬렌 옥사이드를 함유하는 중합체 고체 전해질을 사용하는 경우에, 본 발명의 전기착색 소자는 화합물 (A)를 함유하는 비고형화 중합체 고체 전해질 전구체를 서로 마주 보도록 배치되어 있고 실링 주변 에지를 가지는 두 전기 전도성 기질 사이의 공간에 진공 주입 또는 대기압 주입 또는 메니스커스 방법으로 주입하고 주입구를 실링한 후에 적당한 수단으로 전해질을 경화시킴으로써 제조될 수 있다.

본 발명에 따른 전기착색 소자의 이온 전도층은 실온에서 통상적으로 1×10^{-7} S/cm 이상, 바람직하게는 1×10^{-6} S/cm 이상, 더 바람직하게는 1×10^{-5} S/cm 이상의 이온 전도성을 가진다. 이온 전도층의 두께는 통상적으로 1 ㎛, 바람직하게는 10 ㎛ 내지 3 mm, 바람직하게는 1 mm이다.

본 발명의 전기착색 소자의 기본 구조는 도면을 참조로 설명될 것이다.

도 3에 도시된 전기착색 소자는 화합물 (A)가 분산되어, 투명 기질(1) 및 그 위에 라미네이팅된 투명 전극층(2)을 가지는 투명 전기 전도성 물질과 투명 또는 불투명 기질(5) 및 투명, 불투명 또는 반사 전극층(4)을 가지는 전기 전도성 기질 사이에 샌드위칭된 이온 전도층(3)을 가진다.

도 4는 화합물 (A)가 분산되어, 투명 전극층이 서로를 향하도록 서로 마주 보고 배열되어 있는 각 투명 기질(1)의 일 표면 상에 형성된 투명 전극층(2)을 각각 가지는 두 투명 전기 전도성 기질 사이의 적당하게 제공된 공간에 샌드위칭된 이온 전도층(3)을 가지는 디스플레이 또는 스마트 창의 구조를 도시한다.

도 5는 화합물 (A)가 분산되어, 투명 기질(1)의 일 표면 상에 투명 전극층(2)을 가지는 투명 전기 전도성 기질과 투명 기질(1)의 일 표면 상에 투명 전극층(2) 및 이의 타 표면에 반사층(7)을 가지는 반사성 전기 전도성 기질 사이의 적당하게 제공된 공간에 샌드위칭된 이온 전도층(3)을 가지는 전기착색 거울의 구조를 도시한다.

도 3 내지 5에 도시된 전기착색 소자는 임의의 적당한 방법으로 생산될 수 있다. 예를 들면, 도 3에 도시된 소자의 경우에, 라미네이트 A는 투명 전극층(2)을 투명 기질(1) 상에 전술한 방법으로 형성하고 이의 일 주변 에지 상에 벨트 또는 좁은 스트립 모양의 전극(8)을 추가로 제공함으로써 제조된다. 이와는 별개로, 라미네이트 B는 투명, 불투명 또는 반사 전극층(4)을 기질(5) 상에 형성하고 이의 일 주변 에지 상에 벨트 또는 좁은 스트립 모양의 전극(8)을 추가로 제공함으로써 제조된다. 주입구를 지니는 속이 빈 셀은 라미네이트 A 및 B를 1 내지 1,000 ㎛의 공간을 두고 서로 마주 보도록 배치한 다음 주입구를 위한 부분을 제외하고 실링제(6)로 주변 에지를 실링함으로써 형성된다. 이온 전도층(3)이 이온 전도성 물질을 전술한 방법으로 셀에 주입한 다음 물질을 경화시킴으로써 형성되어, 전기착색 소자를 생산한다.

스페이서가 라미네이트 A와 B를 서로 마주 보도록 둘 때 이들 사이의 공간을 일정하게 유지하기 위해 사용될 수 있다. 스페이서는 유리 또는 중합체로 형성된 비드 또는 시트의 형태일 수 있다. 스페이서는 비드 또는 시트를 서로 마주 보고 있는 기질 사이의 공간에 삽입함으로써 또는 수지와 같은 절연 물질로 형성된 돌출부를 전기 전도성 기질의 전극 상에 형성함으로써 제공될 수 있다.

이와 달리, 라미네이트 A'는 전술한 방법으로 투명 전극층(2), 벨트 또는 좁은 스트립 모양의 전극(8) 및 이온 전도층(3)을 이 순서대로 투명 기질 상에 형성함으로써 제조된다. 이와는 별개로, 라미네이트 B'는 전술한 방법으로 기질(5) 상에 투명, 불투명 또는 반사 전극층(4)을 기질(5) 상에 전극층(4) 및 벨트 또는 좁은 스트립 모양의 전극(8)을 형성함으로써 제조된다. 라미네이트 A' 및 B'는 이온 전도층이 투명, 불투명 또는 반사 전극층과 접촉하도록 1 내지 1,000 ㎛의 공간을 두고 마주 보고 배치된다. 이어서 전기착색 소자는 실링제(6)로 라미네이트의 주변 에지를 실링함으로써

생산된다.

도 4에 도시된 스마트 창의 경우에, 두 투명 전기 전도성 기질은 투명 전극층(2)을 투명 기질(1)의 일 표면 상에 형성함으로써 제조된다. 이 후에, 스마트 창은 도 3에 도시된 소자에 대해 설명한 것처럼 동일한 과정에 따라 생산된다. 전기착색 거울은 투명 기질(1) 상에 투명 전극층(2) 및 벨트 또는 좁은 스트립 모양의 전극을 형성함으로써 제조된 투명 전기 전도성 기질 및 투명 기질(1)의 일 표면 상에 투명 전극층과 벨트 또는 좁은 스트립 모양의 전극을 타 표면 상에 반사층(7)을 형성함으로써 제조된 반사 전기전도성 기질을 형성한 후에, 도 3에 도시된 소자에 대해 설명한 것처럼 동일한 과정에 따라 생산될 수 있다.

도면에 도시되지는 않았지만, 전극층 및 벨트 또는 좁은 스트립 모양의 전극은 전압을 전기착색 소자에 적용하기 위해 납 와이어로 연결되어 있다. 납 와이어는 직접적으로 또는 클립-유사 수단(전극층 또는 벨트 또는 좁은 스트립 모양의 전극과 접촉하도록 전도성 기질을 샌드위칭하는 금속과 같은 고-전도성 부재)을 통해 전극층 및 벨트 또는 좁은 스트립 모양의 전극에 연결될 수 있다. 클립-유사 수단의 크기는 특별히 한정되지는 않는다. 클립-유사 수단 길이의 상한은 일반적으로 기질의 임의의 측의 길이이다.

도 3 내지 5는 본 발명의 전기착색 소자 구조의 통상의 예를 도시한다. 필요에 따라, 자외선을 반사하거나 흡수하기 위한 자외선 차폐층이 첨가될 수 있다. 전기착색 거울은 거울층 전체 또는 각 층의 표면을 보호하기 위한 오버코트층을 추가로 가질 수 있다. 자외선 차폐층은 투명 기질(1)의 외면 또는 투명 전극 표면에 배열될 수 있다. 오버코트층은 투명 기질(1)의 외면 또는 반사층(7)에 배열될 수 있다.

본 발명의 전기착색 소자는 디스플레이 소자, 스마트 창, 자동차용 눈부심방지 거울 및 출입문에 부착된 장식용 거울과 같은 전기착색 거울의 생산을 위해 적당하게 사용될 수 있다. 추가로, 본 발명의 전기착색 소자는 기본적인 특징 및 착색 및 탈색의 반응에 있어서도 우수하다. 전기착색 소자는 통상의 소자보다 낮은 압력으로 작동하는 능력을 특징으로 한다.

본 발명의 전기착색 소자가 디스플레이 소자로 사용되면, 역, 공항, 지하 쇼핑몰, 사무실 건물, 학교, 병원, 은행, 상점(바닥 방향, 가격 표시 및 티켓 예약 상태의 표시) 및 다른 공공시설에서 정보를 디스플레이하기 위해 사용된다. 이는 또한 대규모 전자서적, 게임기, 전자시계 및 전자달력과 같은 장비의 모뉴멘트 및 디스플레이 수단으로도 사용될 수 있다.

이들 경우에, 단색 디스플레이는 단일 착색 소자를 사용하여 가능하다. 색 배열은 또한 상이한 색의 소자를 배열함으로써 가능하다. 색 디스플레이는 또한 색 필터 및 광원 사이에 소자를 배열하고 셔터로서 착색 및 탈색 기능을 사용함으로써 가능하다.

도면의 간단한 설명

도 1은 합성법 1로 수득되는 페로센-비피리딘 유도체의 NMR 스펙트럼이다.

도 2는 합성법 2로 수득되는 페로센-비피리딘 유도체의 NMR 스펙트럼이다.

도 3은 본 발명의 전기착색 소자의 단면이다.

도 4는 본 발명의 전기착색 스마트 창의 단면이다.

도 5는 본 발명의 전기착색 거울의 단면이다.

도 6은 본 발명의 전기착색 패널의 비-디스플레잉 상태를 도시하는 평면도이다.

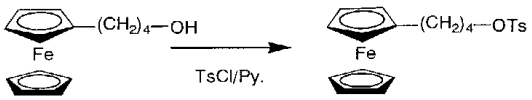
도 7은 본 발명의 전기착색 패널의 디스플레잉 상태를 도시하는 평면도이다.

실시예

본 발명은 이제 하기의 실시예를 참조로 설명될 것이다. 실시예를 제공하기 전에, 본 발명에 사용된 페로센-비피리딘 유도체의 합성 실시예가 제공되었다. 이들 실시예는 본 발명을 제한하지 않는다.

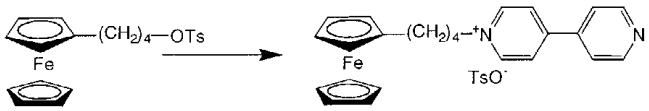
합성법 1

1-(4-페로세닐부틸)-1'-메틸-4,4'-비피리디늄 비스(테트라플루오로보레이트)의 합성

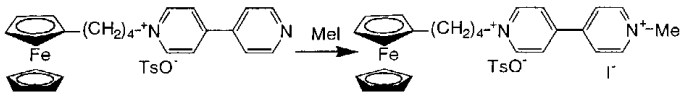


페로세닐부탄올 7.9 g(30.8 mmol)을 피리딘 200 ㎖에 용해시키고 토실클로라이드 8.6 g(45.1 mmol)을 얼음으로 냉각시키면서 서서히 첨가한 다음 7시간 동안 교반한다.

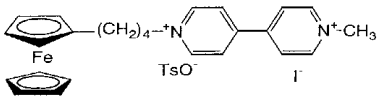
반응 후에, 혼합물을 물로 식히고 클로로포름으로 추출한다. 이 후에, 유기층을 묽은 염산, $NaHCO_3$의 포화 수용액 및 물로 세척한 다음 건조시키고, 여과하며 진공농축한다. 생성 잔사를 실리카 겔 컬럼(200 g, 헥산/에틸에테르 = 6/1)에서 정제하여 4-페로세닐부틸토실레이트 8.6 g(20.9 mmol, 수율 68%)을 수득한다.



이렇게 수득된 토실레이트 4.5 g(10.9 mmol) 및 4,4'-비피리딘 17.0 g(0.11 mol)을 톨루엔에 용해시키고 60℃의 온도에서 4일간 교반한다. 이렇게 형성된 침전물을 톨루엔 및 이소프로판올(IPA)로 세척하여 1-(4-페로세닐부틸)-4-(4'-피리딜)-피리디늄 토실레이트, 즉 모노피리디늄염 5.0 g(8.78 mmol, 수율 81%)을 수득한다.



모노피리디늄염 5.0 g(8.78 mol)을 DMF 100 ㎖에 용해시키고 메틸 아이오딘 8.2 ㎖(0.132 mol)를 첨가한다. 혼합물을 실온에서 15시간 동안 교반한 후에, 반응 용액을 에테르 300 ㎖에 붓는다. 침전물을 여과하고 건조시켜 하기 화학식으로 표시되는 1-(4-페로세닐부틸)-1'-메틸-4,4'-비피리디늄 토실레이트 아이오다이드 6.0 g(8.43 mmol, 수율 96%)을 수득한다:

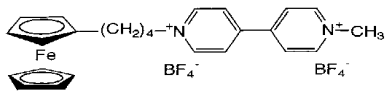


^{1}H NMR 스펙트럼(ppm)

9.38, 8.71(m, 8H), 7.49, 7.11(m, 4H), 4.65(t, 2H), 4.45(s, 3H), 4.10, 4.05(s, 9H), 2.35(t, 2H), 2.31(s, 3H), 2.05(m, 2H), 1.53(m, 2H)

상기에서 수득된 1-(4-페로세닐부틸)-1'-메틸-4,4'-비피리디늄 토실레이트 아이오다이드 6.0 g(8.43 mmol)을 물 100 ㎖에 가열함으로써 용해시키고 $NaBF_4$의 포화 수용액 15 ㎖를 첨가한다. 침전물을 여과하고 물로 재결정화하여 본 발명의 화합물 (A)에 상응하는 페로센-비피리딘 유도체 4.3 g(7.34 mmol, 수율 87%)을 수득한다.

하기는 페로센-비피리딘 유도체, 즉 1-(4-페로세닐부틸)-1'-메틸-4,4'-비피리디늄 비스(테트라플루오로보레이트)의 화학식, 원소 분석 결과 및 NMR 스펙트럼이다.



원소 분석

계산치: C:51.24, H:4.82, N:4.78

실측치: C:51.15, H:4.78, N:4.60

^{1}H NMR 스펙트럼

9.40, 8.73(m, 8H), 4.68(t, 2H), 4.45(s, 3H), 4.10, 4.05(s, 9H), 2.35(t, 2H), 2.00(m, 2H), 1.51(m, 2H)

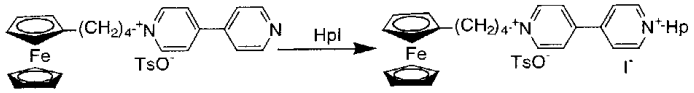
^{13}C NMR 스펙트럼

148.57, 148.17, 146.60, 145.73, 126.54, 126.04, 88.04, 68.28, 67.75, 66.91, 60.78, 48.01, 30.68, 28.31, 26.93

페로센-비피리딘 유도체의 NMR 스펙트럼은 도 1에 나타나 있다.

합성법 2

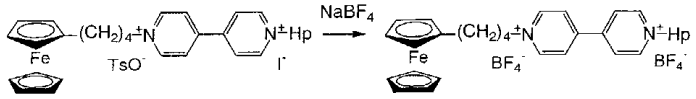
1-(4-페로세닐부틸)-1'-헵틸-4,4'-비피리디늄 비스(테트라플루오로보레이트)의 합성



상기에서 수득된 모노피리디늄염 2.8 g(4.9 mmol)을 DMF 40 ㎖에 용해시키고 헵틸 아이오딘 8 ㎖(0.049 mol)를 첨가한다. 혼합물을 60℃의 온도에서 3시간 동안 교반한 후에, 반응 용액을 에테르 200 ㎖에 붓는다. 침전물을 여과하고 건조시켜 1-(4-페로세닐부틸)-1'-헵틸-4,4'-비피리디늄토실레이트 아이오다이드, 즉 비피리디늄염 2.0 g(2.8 mmol, 수율 57%)을 수득한다.

^{1}H NMR 스펙트럼(ppm)

9.37, 8.77(m, 8H), 7.49, 7.11(m, 4H), 4.69(t, 4H), 4.10, 4.05(s, 9H), 2.37(t, 2H), 2.31(s, 3H), 1.99(m, 2H), 1.52(m, 2H), 1.27(m, 8H), 0.87(t, 3H)



이렇게 수득된 비피리디늄염 2.2 g(2.7 mmol)을 물/MeOH의 혼합 용액 15 ㎖에 가열함으로써 용해시키고, $NaBF_4$의 포화 수용액 5 ㎖를 첨가한다. 침전물을 여과하고 물로 재결정화하여 본 발명의 신규 화합물인 페로센-비피리딘 유도체 1.7 g(2.5 mmol, 수율 93%)을 수득한다.

원소 분석

계산치: C:55.66, H:6.02, N:4.18

실측치: C:55.49, H,5.96, N:4.28

^{1}H NMR 스펙트럼(ppm)

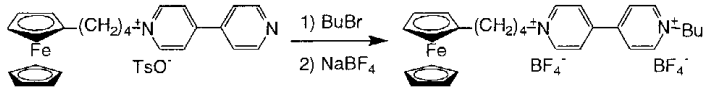
9.37, 8.77(m, 8H), 4.69(t, 2H), 4.10, 4.05(s, 9H), 2.37(t, 2H), 1.99(m, 2H), 1.52(m, 2H), 1.27(m, 8H), 0.87(t, 3H)

^{13}C NMR 스펙트럼(ppm)

148.60, 145.69, 126.60, 126.55, 88.04, 68.27, 67.74, 66.99, 60.92, 60.80, 30.97, 30.68, 28.31, 28.01, 26.93, 25.35, 21.92, 13.86

합성법 3

1-(4-페로세닐부틸)-1'-헵틸-4,4'-비피리디늄 비스(테트라플루오로보레이트)의 합성



헵틸 아이오딘 대신 벤질브로마이드를 사용하는 것을 제외하고는 합성법 2의 과정에 따라서 비피리디늄염을 수득한다. 음이온 교환을 합성법 2처럼 수행하여 2-단계 반응으로 페로센-비피리딘을 46%의 수율로 수득한다.

원소 분석

계산치: C:56.24, H,4.87, N:4.23

실측치: C:56.17, H:4.76, N,4.41

^{1}H NMR 스펙트럼(ppm)

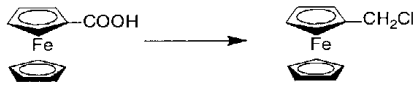
9.36, 8.78(m, 8H), 7.52-7.05(m, 5H), 6.01(s, 3H), 4.62(t, 2H), 4.10, 4.05(s, 9H), 2.38(t, 2H), 2.02(m, 2H), 1.51(m, 2H)

^{13}C NMR 스펙트럼(ppm)

148.62, 148.21, 146.51, 145.23, 142.52, 129.01, 128.50, 128.21, 126.54, 126.04, 88.00, 68.18, 67.65, 66.94, 62.98, 48.33, 30.52, 28.33, 26.95

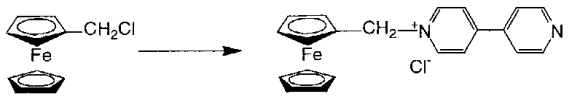
합성법 4

1-(페로세닐메틸)-1'-메틸-4,4'-비피리디늄 비스(테트라플루오로보레이트)의 합성



수소화 리튬 알루미늄 2.5 g(63.3 mmol)을 에테르 50 g에 용해시키고 페로세닐 카복실산 10.8 g(46.9 mmol)이 용해된 에테르 용액 100 ㎖를 서서히 첨가한 다음, 실온에서 교반한다. 반응 후에, 혼합물을 물로 식히고 클로로포름으로 추출한다. 이 후에, 유기층을 묽은 염산 및 $NaHCO_3$의 포화 수용액으로 세척한 다음, 건조시키고 여과하며 진공-농축하여 알콜 화합물을 수득한다.

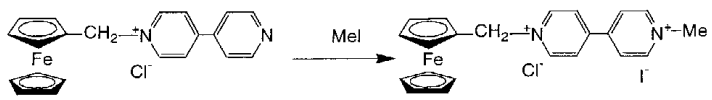
생성 알콜 화합물을 에테르 100 ㎖에 용해시키고 나트륨 클로라이드 5.0 g을 첨가한 다음, 수소 클로라이드를 질소 대기하에서 블로잉한다. 반응 후에, 침전물을 여과하고 진공-농축하여 클로로메틸 페로센을 수득한다.



클로로메틸 페로센 및 4,4'-비피리딘 70.0 g(0.45 mol)을 톨루엔에 용해시키고 24시간 동안 교반한다. 이렇게 형성된 침전물을 여과하고 톨루엔 및 IPA로 세척하여 모노피리디늄염 7.8 g(20.2 mmol, 수율 43%)을 수득한다.

^{1}H NMR 스펙트럼(ppm)

9.09, 8.81, 8.45, 7.92(m, 8H), 5.86(s, 2H), 4.72, 4.63, 4.51(s, 9H)



상기에서 수득된 모노피리디늄염 7.8 g(20.2 mmol)을 DMF 100 ㎖에 용해시키고 메틸 아이오딘 12.2 ㎖(0.20 mol)를 첨가한다. 혼합물을 실온에서 15시간 동안 교반한다. 반응 후에, 반응 용액을 에테르 300 ㎖에 붓는다. 침전물을 여과하고 건조시켜 비피리디늄염 10.0 g(18.8 mmol, 수율 94%)을 수득한다.

^{1}H NMR 스펙트럼

9.15, 8.74(m, 8H), 5.71(s, 2H), 4.81(s, 3H), 4.66, 4.53, 4.49(s, 9H)

상기에서 수득된 비피리디늄염 10.0 g(18.8 mmol)을 물 100 ㎖에 가열함으로써 용해시키고, $NaBF_4$의 포화 수용액 15 ㎖를 첨가한다. 침전물을 여과하고 물로 재결정화하여 본 발명의 페로센-비피리딘 유도체 6.2 g(11.4 mmol, 수율 61%)을 수득한다.

원소 분석

계산치: C:48.58, H:4.08, N:5.15

실측치: C:48.30, H:4.28, N:5.11

^{1}H NMR 스펙트럼(ppm)

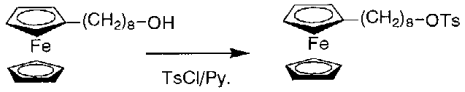
9.17, 8.72(m, 8H), 5.67(s, 2H), 4.76(s, 3H), 4.65, 4.51, 4.46(s, 9H)

^{13}C NMR 스펙트럼(ppm)

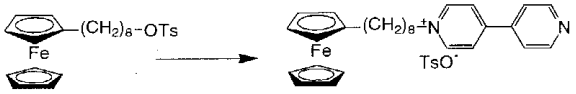
151.23, 146.26, 145.97, 127.8, 126.5, 78.5, 71.10, 70.62, 70.2, 62.5, 49.21

합성법 5

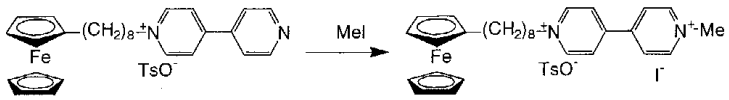
1-(8-페로세닐옥틸)-1'-메틸-4,4'-비피리디늄 비스(테트라플루오로보레이트)의 합성



페로세닐옥탄올 5.1 g(16.2 mmol)을 피리딘 150 ㎖에 용해시키고 토실클로라이드 4.7 g(24.7 mmol)을 얼음으로 냉각시키면서 서서히 첨가한 다음, 하루 종일 교반한다. 반응 후에, 혼합물을 물로 식히고 클로로포름으로 추출한다. 이후에, 유기층을 묽은 염산 및 $NaHCO_3$의 포화 수용액으로 세척한 다음 건조시키고, 여과하며 진공-농축한다. 생성 잔사를 실리카 겔 컬럼(200 g, 헥산/에틸에테르 = 6/1)에서 정제하여 토실 화합물 4.9 g(10.5 mmol, 수율 65%)을 수득한다.



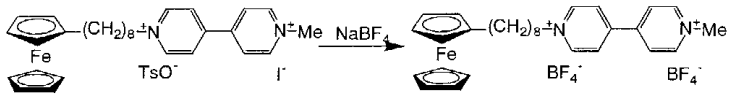
토실 화합물 4.9 g(10.5 mmol) 및 4,4'-비피리딘 17.0 g(0.11 mol)을 톨루엔에 용해시키고 가열한 다음 4일간 60 ℃에서 교반한다. 이렇게 형성된 침전물을 여과하고 톨루엔 및 IPA로 세척하여 모노피리디늄염 4.2 g(6.72 mmol, 수율 64%)을 수득한다.



상기에서 수득된 모노피리디늄염 4.2 g(6.72 mmol)을 DMF 100 ㎖에 용해시키고, 메틸 아이오딘 8.0 ㎖(0.128 mol)를 첨가한다. 혼합물을 실온에서 하루종일 교반한다. 반응 용액을 에테르 300 ㎖에 붓는다. 침전물을 여과하고 건조시켜 목적하는 비피리디늄염 4.0 g(5.22 mmol, 수율 78%)을 수득한다.

^{1}H NMR 스펙트럼(ppm)

9.42, 8.81(m, 8H), 7.40, 7.15(m, 4H), 4.73(t, 2H), 4.52(s, 3H), 4.11, 4.05(s, 9H), 2.32(s, 3H), 2.12(t, 2H), 1.81-1.10(m, 12H)



생성된 비피리디늄염 4.0 g(5.22 mmol)을 물 100 ㎖에 가열함으로써 용해시키고, $NaBF_4$의 포화 수용액 15 ㎖를 첨가한다. 침전물을 여과하고 물로 재결정화하여 본 발명의 페로센-비피리딘 유도체 3.1 g(4.83 mmol, 수율 93%)을 수득한다.

원소 분석

계산치: C:54.25, H:5.65, N:4.36

실측치: C:53.99, H:5.47, N:4.46

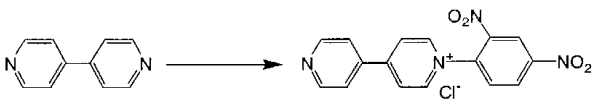
^{1}H NMR 스펙트럼(ppm)

9.42, 8.81(m, 8H), 4.73(t, 2H), 4.52(s, 3H), 4.11, 4.05(s, 9H), 2.12(t, 2H), 1.82-1.10(m, 12H)

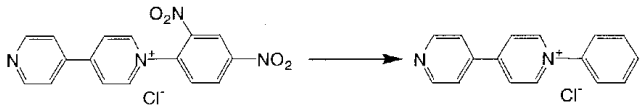
^{13}C NMR 스펙트럼(ppm)

150.21, 148.53, 145.10, 126.62, 126.50, 87.34, 68.22, 67.70, 67.02, 60.51, 47.21, 30.84, 28.52, 28.33, 28.21, 28.15, 27.42, 25.35

합성법 6



4,4'-비피리딜 50 g(0.32 mol) 및 2,4-디니트로클로로벤젠 65 g(0.32 mol)을 에탄올 300 ㎖에 용해시키고 24시간 동안 가열-환류시킨다. 반응 후에, 반응 용액을 에테르 1.5 리터에 붓는다. 침전물을 회수하여 N-(2,4-디니트로페닐)-비피리디늄염 70 g(0.19 mol)을 수득한다.



N-(2,4-디니트로페닐)-비피리디늄염 40 g(0.11 mol) 및 아닐린 21 g(0.22 mol)을 물 300 ㎖에 용해시키고 2일간 가열-환류시킨다. 반응 후에, 진공-농축에 의해 수득된 잔사를 에테르에 용해시키고 다시 첨전시켜 목적하는 N-페닐-피리디늄염 29 g(0.15 mol)을 수득한다.

^{1}H NMR 스펙트럼

9.55(2H), 8.91(2H), 8.81(2H), 7.98-7.94(2H), 7.78-7.76(3H)

원소 분석

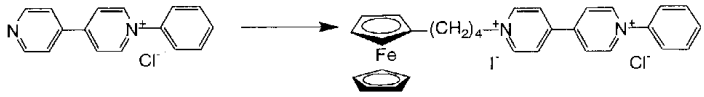
계산치: C:71.51, H:4.88, N:10.42

실측치: C:71.02, H:4.95, N:10.68

페로세닐부탄올 13.5 g(52.3 mmol) 및 나트륨 아이오딘 23.5 g(0.16 mol)을 아세토니트릴 200 ㎖에 용해시키고 트리메틸실릴클로라이드 20 ㎖(0.16 mol)를 서서히 첨가한 다음 5시간 동안 교반한다. 반응 후에, 혼합물을 에테르로 희석하고, 물로 식힌 다음, 에테르로 추출한다. 유기층을 물과 $Na_2S_2O_3$의 묽은 수용액으로 세척한 다음 건조시키고, 여과하며 진공-농축한다. 생성 잔사를 실리카 겔 컬럼(200 g, 헥산/에틸에테르 = 6/1)에서 정제하여 4-페로세닐부틸아이오다이드 10.6 g(28.8 mol, 수율 55%)을 수득한다.

^{1}H NMR 스펙트럼

4.05, 4.00(9H), 3.18(2H), 2.36(2H), 1.81(2H), 1.60(2H)



N-페닐-피리디늄염 5 g(18.6 mmol) 및 4-페로세닐부틸아이오다이드 6.8 g(18.6 mmol)을 에탄올 50 ㎖에 용해시키고 60℃의 온도에서 2일간 교반한다. 혼합물을 에테르에 붓는다. 침전물을 회수하고 메탄올/에탄올에서 추가로 침전시킴으로써 정제하여 비피리디늄염을 수득한다.

^{1}H NMR 스펙트럼

9.67(2H), 9.41(2H), 8.94-89(4H), 7.97, 7.81(5H), 4.74(2H), 4.11, 4.00(9H), 2.39(2H), 2.04(2H), 1.55(2H)

원소 분석

계산치: C:56.59, H:4.75, N:4.40

실측치: C:56.45, H:4.85, N:4.51

N-(4-페로세닐부틸)-N'-페닐-비피리디늄염의 염 교환

비피리디늄염 2 g(3.1 mmol)을 물에 용해시키고 $NaBF_4$의 포화 수용액을 첨가한다. 침전물을 회수하여 목적하는 비피리디늄염을 수득한다.

^1H NMR 스펙트럼

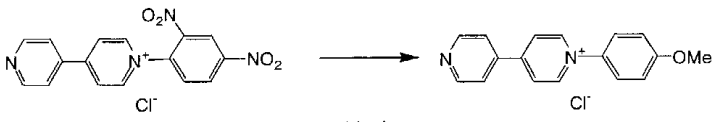
9.65(2H), 9.40(2H), 8.94-8.87(4H), 7.97-7.95, 7.83-7.79(5H), 4.73(2H), 4.13, 4.00(9H), 2.36(2H), 2.00(2H), 1.54(2H)

원소 분석

계산치: C:55.60, H:4.67, N:4.32

실측치: C:55.42, H:4.77, N:4.57

합성법 7



N-(2,4-디니트로페닐)-피리디늄염 30 g(84 mmol) 및 p-아니시딘 20 g(0.16 mol)을 물 300 ㎖에 용해시키고 2일간 가열-환류시킨다.

반응 후에, 혼합물을 진공-농축한다. 생성 잔사를 메탄올에 용해시키고 에탄올에서 추가로 침전시킴으로써 정제하여 목적하는 N-메톡시페닐-피리디늄염 21 g(71 mmol)을 수득한다.

^1H NMR 스펙트럼

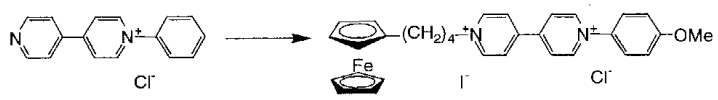
9.45(2H), 8.90(2H), 8.75(2H), 8.14(2H), 7.90(2H), 7.30(3H), 3.91(3H)

원소 분석

계산치: C:68.34, H:5.06, N:9.38

실측치: C:68.02, H:4.97, N:9.11

N-(4-페로세닐부틸)-N'-메톡시페닐-비피리디늄염의 합성



N-메톡시페닐-피리디늄염 5 g(16.7 mmol) 및 4-페로세닐부틸아이오다이드 6.1 g(16.6 mmol)을 에탄올 50 ㎖에 용해시키고 60℃의 온도에서 2일간 교반한다.

반응 후에, 혼합물을 에테르에 붓고, 침전물을 회수하여 메탄올/에탄올에서 다시 추가로 침전시킴으로써 정제한다.

^{1}H NMR 스펙트럼

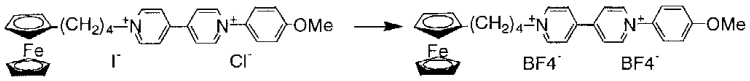
9.62(2H), 9.42(2H), 8.90(4H), 7.91, 7.32(4H), 4.74(2H), 4.11, 4.00(9H), 3.91(3H), 2.38(2H), 2.04(2H), 1.55(2H)

원소 분석

계산치: C:55.84, H:4.84, N:4.20

실측치: C:55.65, H:4.85, N:4.25

N-(4-페로세닐부틸)-N'-메톡시페닐-비피리디늄염의 염 교환



비피리디늄염 2 g(3.0 mmol)을 물에 용해시키고, $NaBF_4$의 포화 수용액을 첨가한다. 침전물을 회수하여 목적하는 비피리디늄염을 수득한다.

^{1}H NMR 스펙트럼

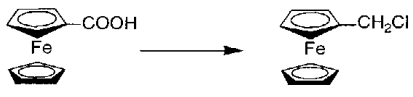
9.64(2H), 9.39(2H), 8.92(4H), 7.91, 7.31(4H), 4.72(2H), 4.14, 4.00(9H), 3.92(3H), 2.35(2H), 2.04(2H), 1.54(2H)

원소 분석

계산치: C:54.91, H:4.76, N:4.13

실측치: C:55.05. H:4.71, N:4.35

합성법 8



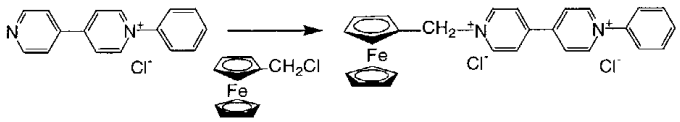
수소화 리튬 알루미늄 2.5 g(63.3 mmol)을 에테르 50 g에 용해시키고, 페로세닐 카복실산 10.8 g(46.9 mmol)이 용해된 에테르 용액 100 ㎖를 서서히 첨가한 다음, 실온에서 교반한다.

반응 후에, 혼합물을 물로 식히고 클로로포름으로 추출한다. 유기층을 묽은 염산, $NaHCO_3$의 포화 수용액 및 물로 세척한 다음 건조시키고, 여과하며 진공-농축시킴으로써 알콜 화합물을 수득하다.

생성된 알콜 화합물을 에테르 100 ㎖에 용해시키고 칼슘 클로라이드 5.0 g을 첨가한 다음, 질소 대기하에서 수소 클로라이드를 블로잉한다.

반응 후에, 반응 산물을 여과하고 진공-농축하여 목적하는 클로로메틸페로센을 수득한다.

N-(페로세닐메틸)-N'-페닐-비피리디늄염의 합성



이렇게 수득된 클로로메틸페로센 8.7 g(37 mmol) 및 N-페닐-피리디늄염 10 g(37 mmol)을 에탄올 50 ㎖에 용해시키고 실온에서 4일간 교반한다.

반응 후에, 혼합물을 에테르에 붓는다. 침전물을 회수하고 메탄올/에탄올에서 추가로 침전시킴으로써 정제한다.

^1H NMR 스펙트럼(ppm)

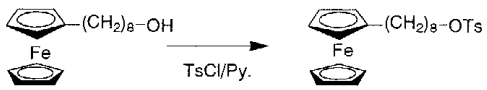
9.65(2H), 9.40(2H), 8.94-8.87(4H), 7.97-7.95, 7.83-7.79(5H), 5.82(s, 2H), 4.70, 4.68-4.45(s, 9H)

원소 분석

계산치: C:64.44, H:4.81, N:5.57

실측치: C:64.15, H:4.67, N:5.31

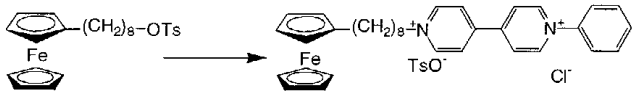
합성법 9



페로세닐옥탄올 5.1 g(16.2 mmol)을 피리딘 150 ㎖에 용해시키고, 토실클로라이드 4.7 g(24.7 mmol)을 얼음으로 냉각시키면서 서서히 첨가한다. 이 후에, 혼합물을 하루 종일 교반한다.

반응 후에, 혼합물을 물로 식히고 클로로포름으로 추출한다. 유기층을 묽은 염산, $NaHCO_3$의 포화 수용액 및 물로 세척하고, 건조시켜, 여과한 다음 진공-농축한다. 생성 잔사를 실리카 겔 컬럼(200 g, 헥산/에틸에테르 = 6/1)에서 정제하여 목적하는 토실 화합물 4.9 g(10.5 mmol, 수율 65%)을 수득한다.

N-(8-페로세닐옥틸)-N'-페닐-비피리디늄염의 합성



이렇게 수득된 토실 화합물 4.9 g(10.5 mmol) 및 N-페닐-피리디늄염 10 g(37 mmol)을 에탄올 50 ㎖에 용해시키고 60℃의 온도에서 4일간 교반한다.

반응 후에, 혼합물을 에테르에 붓는다. 침전물을 회수하고 메탄올/에탄올에서 추가로 침전시킴으로써 정제한다.

^{1}H NMR 스펙트럼

9.64(2H), 9.39(2H), 8.92(4H), 8.02-7.82(9H), 4.67(2H), 4.12, 3.98(9H), 2.35(2H), 2.24(3H), 2.10-1.42(12H)

원소 분석

계산치: C:66.80, H:6.15, N:3.80, S:4.35

실측치: C:66.67, H:6.07, N:3.92, S:3.98

N-(8-페로세닐옥틸)-N'-페닐-비피리디늄염의 염 교환

비피리디늄염 3 g(4.1 mmol)을 물에 용해시키고, $NaBF_4$의 포화 수용액을 첨가한다. 침전물을 회수하여 목적하는 비피리디늄염을 수득한다.

^{1}H NMR 스펙트럼

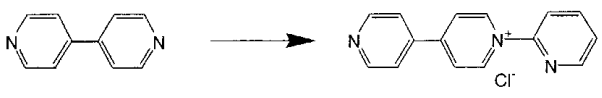
9.61(2H), 9.37(2H), 8.91(4H), 8.08-7.78(9H), 4.68(2H), 4.14, 4.00(9H), 2.33(2H), 2.21(3H), 2.12-1.54(12H)

원소 분석

계산치: C:58.00, H:5.44, N:3.98

실측치: C:58.05, H:5.27, N:3.89

합성법 10



4,4'-비피리딜 50 g(0.32 mol) 및 2-클로로피리딘 36 g(0.32 mol)을 에탄올 300 ㎖에 용해시키고 4일간 가열-환류시킨다. 이 후에, 반응 용액을 에테르 1.5 리터에 붓는다. 침전물을 회수하여 N-(2-피리딜)-비피리디늄염 54 g(0.20 mol)을 수득한다.

4-페로세닐부틸 아이오다이드의 합성

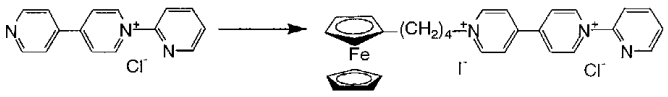
페로세닐부탄올 13.5 g(52.3 mmol) 및 나트륨 아이오딘 23.5 g(0.16 mol)을 아세토니트릴 200 ㎖에 용해시키고, 트리메틸실릴클로라이드 20 ㎖(0.16 mol)를 서서히 첨가한 다음 5시간 동안 교반한다. 반응 후에, 반응 용액을 에테르로 희석하고, 물로 식힌 다음 에테르로 추출한다. 유기층을 물과 $Na_2S_2O_3$의 묽은 수용액으로 차례로 세척하고 건조시키며, 여과한 다음 진공-농축한다.

생성 잔사를 실리카 겔 컬럼(200 g, 헥산/에틸에테르 = 6/1)에서 정제하여 목적하는 아이오딘 화합물 10.6 g(28.8 mol, 수율 55%)을 수득한다.

^{1}H NMR 스펙트럼

4.05, 4.00(9H), 3.18(2H), 2.36(2H), 1.81(2H), 1.60(2H)

N-4-(페로세닐부틸)-N'-2-피리딜-비피리디늄염의 합성



N-2-피리딜-비피리디늄염 5 g(18.5 mmol) 및 4-페로세닐부틸아이오다이드 10.0 g(27.2 mmol)을 에탄올 50 ㎖에 용해시키고 50℃의 온도에서 2일간 교반한다. 반응 용액을 에테르에 붓는다. 침전물을 회수하고 메탄올/에테르에서 추가로 침전시킴으로써 정제하여 비피리디늄염을 수득한다.

^{1}H NMR 스펙트럼

9.57(2H), 9.34(2H), 9.10-9.01(5H), 8.05-7.85(3H), 4.71(2H), 4.11, 4.00(9H), 2.31(2H), 2.00(2H), 1.52(2H)

원소 분석

계산치: C:54.61, H:4.58, N:6.59

실측치: C:54.48, H:4.75, N:6.51

N-(4-페로세닐부틸)-N'-2-피리딜-비피리디늄염의 염 교환

비피리디늄염 3 g(4.7 mmol)을 물에 용해시키고, $NaBF_4$의 포화 수용액을 첨가한다. 침전물을 회수하여 목적하는 비피리디늄염을 수득한다.

^1H NMR 스펙트럼

9.45(2H), 9.26(2H), 9.08-8.98(5H), 7.95-7.81(3H), 4.69(2H), 4.11, 4.00(9H), 2.31(2H), 2.00(2H), 1.55(2H)

원소 분석

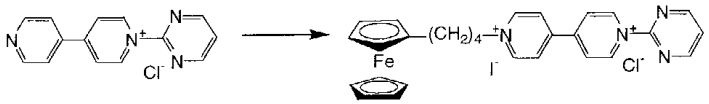
계산치: C:53.67, H:4.50, N:6.47

실측치: C:53.45, H:4.71, N:6.52

합성법 11

4,4'-비피리딜 50 g(0.32 mol) 및 2-클로로피리미딘 36 g(0.32 mol)을 에탄올 300 ㎖에 용해시키고 4일간 가열-환류시킨다. 이 후에, 반응 용액을 에테르 1.5 리터에 붓는다. 침전물을 회수하여 N-(2-피리미딜)-비피리디늄염 54 g(0.20 mol)을 수득한다.

N-4-(페로세닐부틸)-N'-2-피리미딜-비피리디늄염의 합성



N-2-피리미딜-피리디늄염 5 g(18.5 mmol) 및 4-페로세닐부틸아이오다이드 12.0 g(32.6 mmol)을 에탄올 50 ㎖에 용해시키고 50℃의 온도에서 2일간 교반한다. 이 후에, 반응 용액을 에테르에 붓는다. 침전물을 회수하고 메탄올/에테르에서 추가로 침전시킴으로써 정제하여 비피리디늄염을 수득한다.

^1H NMR 스펙트럼

9.64(2H), 9.31(2H), 9.10-9.02(6H), 7.82(1H), 4.72(2H), 4.13, 4.00(9H), 2.34(2H), 2.02(2H), 1.56(2H)

원소 분석

계산치: C:52.65, H:4.42, N:8.77

실측치: C:52.46, H:4.55, N:8.75

N-(4-페로세닐부틸)-N'-2-피리미딜-비피리디늄염의 염 교환

비피리디늄염 3 g(4.7 mmol)을 물에 용해시키고, $NaBF_4$의 포화 수용액을 첨가한다. 침전물을 회수하여 목적하는 비피리디늄염을 수득한다.

^1H NMR 스펙트럼

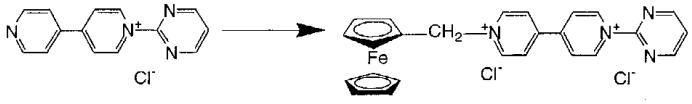
9.68(2H), 9.261(2H), 9.10-9.00(6H), 7.85(1H), 4.72(2H), 4.11, 4.00(9H), 2.31(2H), 2.02(2H), 1.56(2H)

원소 분석

계산치: C:51.74, H:4.34, N:8.62

실측치: C:51.67, H:4.17, N:8.52

합성법 12



N-2-피리미딜-비피리디늄염 5 g(18.5 mmol) 및 4-페로세닐메틸클로라이드 8.2 g(35.0 mmol)을 THF 50 ㎖에 용해시키고 50℃의 온도에서 2일간 교반한다. 이 후에, 반응 용액을 에테르에 붓는다. 침전물을 회수하고 메탄올/에탄올에서 추가로 침전시킴으로써 정제하여 비피리디늄염을 수득한다.

^1H NMR 스펙트럼

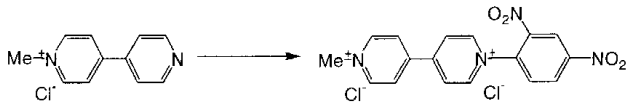
9.64(2H), 9.31(2H), 9.10-9.00(6H), 7.81(1H), 5.72(2H), 4.71, 4.50-4.40(9H)

원소 분석

계산치: C:59.43, H:4.39, N:11.09

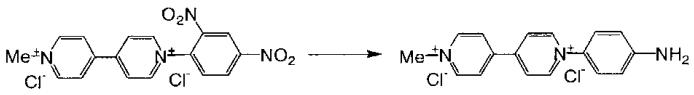
실측치: C:59.23, H:4.55, N:11.21

합성법 13



N-메틸비피리디늄염 50 g(0.24 mmol) 및 2,4-디니트로클로로벤젠 49 g(0.24 mmol)을 에탄올 500 ㎖에 용해시키고 24시간 동안 가열-환류시킨다. 반응 용액을 에테르 1.5 리터에 붓는다. 침전물을 회수하여 N-(2,4-디니트로페닐)-비피리디늄염 61 g(0.15 mol)을 수득한다.

N-아미노페닐-비피리디늄염의 합성



N-(2,4-디니트로페닐)-비피리디늄염 30 g(73 mmol) 및 페닐렌디아민 12 g(0.11 mol)을 물 300 ㎖에 용해시키고 2일간 가열-환류시킨다. 이 후에, 반응 용액을 진공-농축한다. 생성 잔사를 메탄올에 용해시키고 에테르에서 추가로 침전시킴으로써 정제하여 목적하는 N-아미노페닐-피리디늄염 16 g(48 mmol)을 수득한다.

^{1}H NMR 스펙트럼

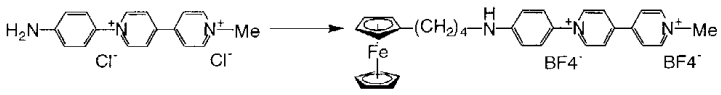
9.65(2H), 9.45(2H), 8.98(4H), 8.18-7.94(4H), 4.32(3H)

원소 분석

계산치: C:61.09, H:5.13, N:12.57

실측치: C:61.02, H:4.95, N:12.68

N-(4-페로세닐부틸)아미노페닐-N'-메틸-비피리디늄염의 합성



N-아미노페닐-피리디늄염 5 g(15 mmol), 4-페로세닐부틸아이오다이드 5.5 g(15 mmol) 및 Na_2CO_3를 에탄올 50 ㎖에 용해시키고 60℃의 온도에서 하루 종일 교반한다. 이 후에, 반응 용액을 에테르에 붓는다. 침전물을 회수하고 물에 가열시킴으로써 용해한 다음 $NaBF_4$를 첨가하여 침전물을 회수한다. 침전물을 메탄올/에탄올에서 추가로 침전시킴으로써 정제하여 목적하는 비피리디늄염을 수득한다.

^{1}H NMR 스펙트럼

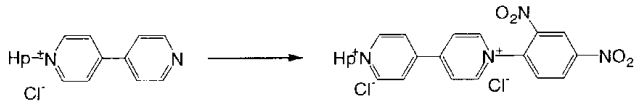
9.57(2H), 9.45(2H), 8.92-8.93(4H), 8.21-7.95(4H), 4.32(3H), 4.21, 4.07(9H), 3.21(2H), 2.45(2H), 2.00(2H), 1.51(2H)

원소 분석

계산치: C:54.99, H:4.91, N:6.21

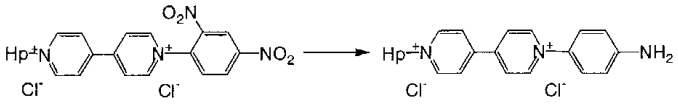
실측치: C:54.75, H:4.85, N:6.41

합성법 14



N-헵틸피리디늄염 50 g(0.17 mol) 및 2,4-디니트로클로로벤젠 35 g(0.17 mol)을 에탄올 400 ㎖에 용해시키고 24시간 동안 가열-환류시킨다. 반응 용액을 에테르 1.5 리터에 붓는다. 침전물을 회수하여 N-(2,4-디니트로페닐)-비피리디늄염 49 g(0.10 mol)을 수득한다.

N-아미노페닐-비피리디늄염의 합성



N-(2,4-디니트로페닐)-비피리디늄염 20 g(40 mmol) 및 페닐렌디아민 8.7 g(80 mmol)을 물 200 ㎖에 용해시키고 2일간 가열-환류시킨다. 이 후에, 반응 용액을 진공-농축한다. 생성 잔사를 메탄올에 용해시키고 에테르에서 추가로 침전시킴으로써 정제하여 목적하는 N-아미노페닐-피리디늄염 12.5 g(30 mmol)을 수득한다.

^{1}H NMR 스펙트럼

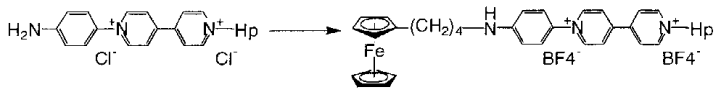
9.65(2H), 9.45(2H), 8.98(4H), 7.98-7.94(4H), 4.67(2H), 2.00(2H), 1.34(8H), 0.92(3H)

원소 분석

계산치: C:66.02, H:6.99, N:10.04

실측치: C:65.91, H:6.89, N:10.36

N-(4-페로세닐부틸)아미노페닐-N'-헵틸-비피리디늄염의 합성



N-아미노페닐-비피리디늄염 5 g(12 mmol), 4-페로세닐부틸아이오다이드 4.4 g(12 mmol) 및 Na_2CO_3를 에탄올 50 ㎖에 용해시키고 60℃의 온도에서 하루 종일 교반한다. 이 후에, 반응 용액을 에테르에 붓는다. 침전물을 회수하고 물에 가열시킴으로써 용해시킨 다음, $NaBF_4$를 첨가하여 침전물을 회수한다. 침전물을 메탄올/에테르에서 추가로 침전시킴으로써 정제하여 목적하는 비피리디늄염을 수득한다.

^{1}H NMR 스펙트럼

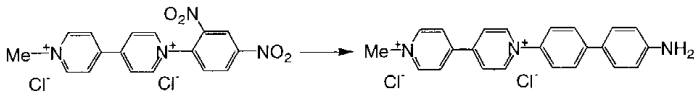
9.67(2H), 9.41(2H), 8.99-8.93(4H), 8.13-7.95(4H), 4.67(4H), 4.07, 4.00(9H), 3.25(2H), 2.34(2H), 2.00(4H), 1.51(2H), 1.32(8H), 0.95(3H)

원소 분석

계산치: C:58.38, H: 5.96, N:5.52

실측치: C:58.11, H:5.85, N:5.40

합성법 15



N-(2,4-디니트로페닐)-비피리디늄염 20 g(49 mmol) 및 벤지딘 18.0 g(0.1 mol)을 물 300 ㎖에 용해시키고 2일간 가열-환류시킨다. 반응 용액을 진공-농축한다. 생성 잔사를 메탄올에 용해시키고 에테르에서 추가로 침전시킴으로써 정제하여 목적하는 N-아미노비페닐-피리디늄염 12 g(30 mmol)을 수득한다.

^{1}H NMR 스펙트럼

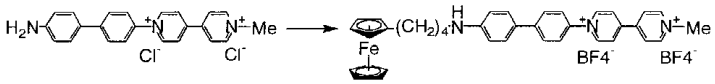
9.67(2H), 9.42(2H), 9.00-8.83(4H), 8.12-7.82(4H), 7.65-7.25(4H), 4.32(3H)

원소 분석

계산치: C:67.32, H:5.16, N:10.24

실측치: C:66.98, H:5.00, N:10.06

N-(4-페로세닐부틸)아미노비페닐-N'-메틸-비피리디늄염의 합성



N-아미노페닐-피리디늄염 10 g(24 mmol), 4-페로세닐부틸아이오다이드 8.8 g(24 mmol) 및 Na_2CO_3를 에탄올 50 ㎖에 용해시키고 60℃의 온도에서 하루 종일 교반한다. 반응 용액을 에테르에 붓는다. 침전물을 회수하고 물에 가열함으로써 용해시킨 다음, $NaBF_4$를 첨가하여 침전물을 회수한다. 침전물을 메탄올/에테르에서 추가로 침전시킴으로써 정제하여 목적하는 비피리디늄염을 수득한다.

^{1}H NMR 스펙트럼

9.57(2H), 9.54(2H), 8.90-8.87(4H), 8.21-7.85(4H), 7.54-7.34(4H), 4.35(3H), 4.12, 4.00(9H), 3.31(2H), 2.38(2H), 2.03(2H), 1.55(2H)

원소 분석

계산치: C:59.00, H:4.95, N:5.58

실측치: C:58.77, H:4.78, N:5.31

합성법 16

1,1'-비스(4-페로세닐부틸)-4,4'-비피리디늄 디아이오다이드의 합성

통상의 방법으로 4-페로세닐부탄올로부터 수득될 수 있는 4-페로세닐부틸아이오다이드 1.2 g(3.26 mmol) 및 4,4'-비피리딘 0.23 g(1.47 mmol)을 DMF 20 ㎖에 용해시키고 80℃의 온도에서 2일간 가열-환류시킨다.

반응 후에, 반응 용액을 냉각될 때까지 정치한 다음 에테르에 붓는다. 침전물을 여과하고 이소프로필알콜(IPA)로 세척한 다음 물로 재결정화하여 목적하는 비피리디늄염 0.9 g(1.01 mmol, 수율 69%)을 수득한다.

원소 분석

계산치: C:51.15, H:4.74, N:3.14

실측치: C:51.24, H:4.78, N:3.60

^{1}H NMR 스펙트럼(ppm)

9.21, 8.73(m, 8H), 4.64(t, 24), 4.10, 4.05(s, 18H), 2.31(t, 4H), 2.05(m, 4H), 1.56(m, 4H)

^{13}C NMR 스펙트럼(ppm)

148.17, 145.73, 126.04, 88.14, 68.18, 67.75, 66.87, 60.58, 30.52, 28.31, 26.94

합성법 17

1,1'-비스(4-페로세닐부틸)-4,4'-비피리디늄 비스(테트라플루오로보레이트)의 합성

합성법 16에 의해 수득된 비피리디늄염 0.5 g(0.56 mmol)을 물 10 ㎖에 용해시키고 $NaBF_4$의 포화 수용액 2 ㎖를 첨가한다.

침전물을 회수하고 물로 재결정화한 다음 목적하는 비피리디늄염을 수득한다.

원소 분석

계산치: C:56.20, H:5.21, N:3.45

실측치: C:56.05, H:5.05, N:3.51

^{1}H NMR 스펙트럼(ppm)

9.23, 8.71(m, 8H), 4.65(t, 24), 4.11, 4.05(s, 18H), 2.31(t, 4H), 2.00(m, 4H), 1.55(m, 4H)

^{13}C NMR 스펙트럼

148.15, 145.73, 126.21, 88.18, 68.20, 67.74, 66.88, 60.58, 30.51, 28.30, 26.90

합성법 18

1,1'-비스(8-페로세닐옥틸)-4,4'-비피리디늄 디아이오다이드의 합성

통상의 방법으로 8-페로세닐옥탄올로부터 수득될 수 있는 8-페로세닐옥틸아이오다이드 2.5 g(5.89 mmol) 및 4,4'-비피리딘 0.44 g(2.82 mmol)을 DMF 30 ㎖에 용해시키고 80℃의 온도에서 2일간 가열-환류시킨다.

반응 후에, 반응 용액을 냉각될 때까지 정치한 다음 에테르에 붓는다. 침전물을 여과하고 IPA로 세척한 다음, 물로 재결정화하여 목적하는 비피리디늄염 1.5 g(1.49 mmol, 수율 53%)을 수득한다.

원소 분석

계산치: C:55.00, H:5.82, N:2.79

실측치: C:55.03, H:5.76, N:2.51

^{1}H NMR 스펙트럼(ppm)

9.18, 8.72(m, 8H), 4.60(t, 4H), 4.10, 4.05(s, 18H), 2.35(t, 4H), 2.21-1.32(m, 24H)

^{13}C NMR 스펙트럼(ppm)

148.17, 145.73, 126.04, 88.14, 68.18, 67.75, 66.87, 60.58, 30.52, 28.31, 28.21, 28.05, 27.51, 27.20, 26.94

합성법 19

1,1'-비스(4-페로세닐부틸)-4,4'-비피리디늄 비스(테트라플루오로보레이트)의 합성

합성법 16에 의해 수득된 비피리디늄염 0.5 g(0.56 mmol)을 물 10 ㎖에 용해시키고 $NaBF_4$의 포화 수용액 2 ㎖를 첨가한다.

침전물을 회수한 다음 물로 재결정화하여 목적하는 비피리디늄염을 수득한다.

원소 분석

계산치: C:59.78, H:6.32, N:3.03

실측치: C:59.53, H:6.07, N:2.78

^{1}H NMR 스펙트럼

9.28, 8.66(m, 8H), 4.57(t, 4H), 4.10, 4.05(s, 18H), 2.40(t, 4H), 2.30-1.28(m, 24H)

^{13}C NMR 스펙트럼(ppm)

148.27, 145.68, 125.87, 88.05, 68.20, 67.77, 66.88, 60.58, 30.51, 28.30, 28.23, 28.05, 27.49, 27.18, 26.97

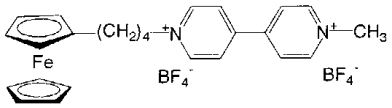
실시예 1

에폭시 실링제를 용액을 주입하기 위해 사용될 부분을 제외하고, ITO로 코팅된 투명 유리 기질의 주변 에지를 따라 선형으로 적용한다. 이 기질 상에, ITO로 코팅된 또다른 투명 유리 기질을 이들의 ITO 표면이 서로 마주 보도록 적재한 다음 에폭시 실링제를 가압함으로써 경화시켜 주입구를 지니는 속이 빈 셀을 생성한다.

또다른 한편, 혼합 용액을 SHIN NAKAMURA CHEMICAL CO. LTD.에 의해 M40GN이라는 상표로 제조되고 있는 메톡시폴리에틸렌 글리콜 모노메타크릴레이트(옥시에틸렌 단위수: 4) 1.0 g, SHIN NAKAMURA CHEMICAL CO. LTD.에 의해 9G라는 상표로 제조되고 있는 폴리에틸렌 글리콜 디메타크릴레이트(옥시에틸렌 단위수: 9) 0.02 g, γ-부티로락톤 4.0 g, 1-(4-이소프로필페닐)-2-하이드록시-2-메틸프로판-1-온 0.02 g 및 3-(5-메틸-2H-벤조

트리아졸-2-일)-5-(1-메틸에틸)-4-하이드록시벤젠 프로파노산 0.15 g을 혼합함으로써 제조한다. 혼합 용액에 리튬 테트라플루오로붕산 및 하기 화학식으로 표시되는 화합물을 각 화합물의 농도가 각각 1.0 M 및 30 mM이 되도록 첨가하여, 균질 용액을 수득한다.

화학식



균질 용액을 탈기한 다음 상기에서 수득된 셀에 주입구를 통해 주입한다.

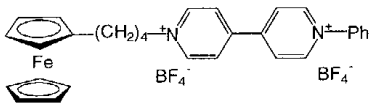
주입구를 에폭시 실링제로 실링한 후에, 셀내 용액을 셀의 양면 모두를 형광에 노출시킴으로써 경화시켜 전기착색 스마트 창을 수득한다.

조립시 스마트 창은 착색되지 않았고 약 80%의 투과율을 가졌다. 스마트 창은 전압의 적용에 신속하게 반응하고 우수한 전기착색 성질을 보였다. 스마트 창은 1.0 V의 전압 적용시 청색으로 착색되었고 633 nm 파장 광의 20% 투과율을 가졌다. 착색 및 탈색 작업은 매 10초마다 반복되었지만, 잔류 착색은 약 200시간의 경과 후에도 관찰되지 않았다.

실시예 2

혼합 용액을 SHIN NAKAMURA CHEMICAL CO, LTD.에 의해 M40GN이라는 상표로 제조되고 있는 메톡시폴리에틸렌 글리콜 모노메타크릴레이트(옥시에틸렌 단위수: 4) 1.0 g, SHIN NAKAMURA CHEMICAL CO. LTD.에 의해 9G라는 상표로 제조되고 있는 폴리에틸렌 글리콜 디메타크릴레이트(옥시에틸렌 단위수: 9) 0.02 g, 프로필렌 카보네이트 4.0 g, 1-(4-이소프로필페닐)-2-하이드록시-2-메틸프로판-1-온 0.02 g, 3-(5-메틸-2H-벤조트리아졸-2-일)-5-(1-메틸에틸)-4-하이드록시벤젠 프로파노산 0.15 g을 혼합함으로써 제조한다. 혼합 용액에 테트라플루오로붕산 테트라부틸암모늄염 및 하기 화학식으로 표시되는 화합물을 각 화합물의 농도가 각각 0.1 M 및 30 mM이 되도록 첨가하여, 균질 용액을 수득한다.

화학식



균질 용액을 탈기하고 실시예 1의 과정으로 제조된 셀에 주입구를 통해 주입한다.

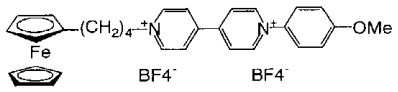
주입구를 에폭시 실링제로 실링한 후에, 셀내 용액을 셀의 양면을 모두 형광에 노출시킴으로써 경화시켜 전기착색 스마트 창을 수득한다.

조립시 스마트 창은 착색되지 않았고 약 80%의 투과율을 가졌다. 스마트 창은 전압의 적용에 신속하게 반응하고 청색-녹색으로 착색되는데, 즉 우수한 전기착색 성질을 보인다. 스마트 창은 1.0 V의 전압 적용시 청색-녹색으로 착색되었고 633 nm 파장 광의 25% 투과율을 가졌다. 착색 및 탈색 작업은 매 10초마다 반복되었지만, 잔류 착색은 약 1,000시간의 경과 후에도 관찰되지 않았다.

실시예 3

색원체 물질로서 하기 화학식으로 표시되는 화합물을 사용하는 것을 제외하고는 실시예 2의 과정에 따라 스마트 창을 제조한다.

화학식

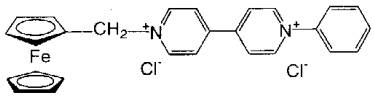


조립시 스마트 창은 착색되지 않았고 약 76%의 투과율을 가졌다. 스마트 창은 전압의 적용에 신속하게 반응하고 녹색으로 착색되는데, 즉 우수한 전기착색 성질을 보였다. 스마트 창은 1.0 V의 전압 적용시 청색-녹색으로 착색되었고 633 nm 파장 광의 22% 투과율을 가졌다. 착색 및 탈색 작업은 매 10초마다 반복되었지만, 잔류 착색은 약 1,000 시간이 경과하여도 관찰되지 않았다.

실시예 4

전기착색 거울을 색원체 물질로서 하기 화학식으로 표시되는 화합물을 사용하고 ITO-코팅된 기질 중 하나에 반사층을 제공하는 것을 제외하고는 실시예 2의 과정에 따라 제조한다.

화학식

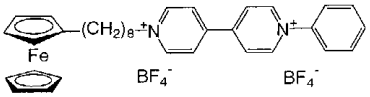


거울은 조립시 착색되지 않았고 약 70%의 투과율을 가졌다. 거울은 전압의 적용에 신속하게 반응하고 녹색으로 착색되는데, 즉 우수한 전기착색 성질을 보였다. 거울은 1.0 V의 전압 적용시 청색-녹색으로 착색되었고 633 nm 파장 광의 8% 투과율을 가졌다. 착색 및 탈색 작업은 매 10초마다 반복되었지만, 잔류 착색은 약 500시간의 경과 후에도 관찰되지 않았다.

실시예 5

스마트 창을 색원체 물질로서 하기 화학식으로 표시되는 화합물을 사용하는 것을 제외하고는 실시예 2의 과정에 따라 제조한다.

화학식



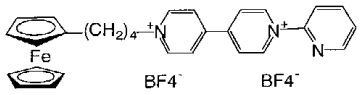
스마트 창은 조립시 착색되지 않았고 약 80%의 투과율을 보였다. 스마트 창은 전압의 적용에 신속하게 반응하고 녹색으로 착색되는데, 즉 우수한 전기착색 성질을 보였다. 스마트 창은 1.0 V의 전압 적용시 청색-녹색으로 착색되었고 633 nm 파장 광의 20% 투과율을 가졌다. 착색 및 탈색 작업은 매 10초마다 반복되었지만, 잔류 착색은 약 1,000시간의 경과 후에도 관찰되지 않았다.

실시예 6

에폭시 실링제를 용액을 주입하기 위해 사용될 부분을 제외하고, ITO로 코팅된 투명 유리 기질의 주변 에지를 따라 선형으로 적용한다. 이 기질 상에, ITO로 코팅된 또다른 투명 유리 기질을 이들의 ITO 표면이 서로 마주 보도록 적재한 다음 에폭시 실링제를 가압함으로써 경화시켜 주입구를 지니는 속이 빈 셀을 생성한다.

또다른 한편, 혼합 용액을 SHIN NAKAMURA CHEMICAL CO. LTD.에 의해 M40GN이라는 상표로 제조되고 있는 메톡시폴리에틸렌 글리콜 모노메타크릴레이트(옥시에틸렌 단위수: 4) 1.0 g, SHIN NAKAMURA CHEMICAL CO. LTD.에 의해 9G라는 상표로 제조되고 있는 폴리에틸렌 글리콜 디메타크릴레이트(옥시에틸렌 단위수: 9) 0.02 g, 프로필렌 카보네이트 4.0 g, 1-(4-이소프로필페닐)-2-하이드록시-2-메틸프로판-1-온 0.02 g 및 3-(5-메틸-2H-벤조트리아졸-2-일)-5-(1-메틸에틸)-4-하이드록시벤젠 프로파노산 0.15 g을 혼합함으로써 제조한다. 혼합 용액에 테트라플루오로붕산 테트라부틸암모늄염 및 하기 화학식으로 표시되는 화합물을 각 화합물의 농도가 각각 0.1 M 및 30 mM이 되도록 첨가하여, 균질 용액을 수득한다.

화학식



균질 용액을 탈기한 다음 상기에서 수득된 셀에 주입구를 통해 주입한다.

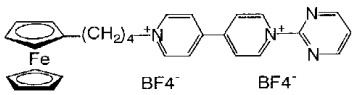
주입구를 에폭시 실링제로 실링한 후에, 셀내 용액을 셀의 양면을 모두 형광에 노출시킴으로써 경화시켜 전기착색 스마트 창을 수득한다.

스마트 창은 조립시 착색되지 않았고 약 80%의 투과율을 가졌다. 스마트 창은 전압의 적용에 신속하게 반응하고 청색-녹색으로 착색되는데, 즉 우수한 전기착색 성질을 보인다. 스마트 창은 1.0 V의 전압 적용시 청색-녹색으로 착색되었고 633 nm 파장 광의 20% 투과율을 가졌다. 착색 및 탈색 작업은 매 10초마다 반복되었지만, 잔류 착색은 약 500시간의 경과 후에도 관찰되지 않았다.

실시예 7

스마트 창을 색원체 물질로 하기 화학식으로 표시되는 화합물을 사용하는 것을 제외하고는 실시예 6의 과정에 따라 제조한다.

화학식

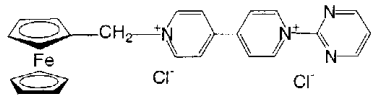


스마트 창은 조립시 착색되지 않았고, 약 75%의 투과율을 가졌다. 스마트 창은 전압의 적용에 신속하게 반응하고 청색-녹색으로 착색되는데, 즉 우수한 전기착색 성질을 보인다. 스마트 창은 1.0 V의 전압 적용시 청색-녹색으로 착색되었고 633 nm 파장 광의 25% 투과율을 가졌다. 착색 및 탈색 작업은 매 10초마다 반복되었지만, 잔류 착색은 약 500 시간의 경과 후에도 관찰되지 않았다.

실시예 8

스마트 창을 색원체 물질로 하기 화학식으로 표시되는 화합물을 사용하는 것을 제외하고는 실시예 6의 과정에 따라 제조한다.

화학식



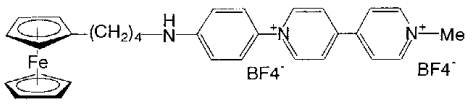
스마트 창은 조립시 착색되지 않았고, 약 75%의 투과율을 가졌다. 스마트 창은 전압의 적용에 신속하게 반응하고 청색-녹색으로 착색되는데, 즉 우수한 전기착색 성질을 보인다. 스마트 창은 1.0 V의 전압 적용시 청색-녹색으로 착색되었고 633 nm 파장 광의 29% 투과율을 가졌다. 착색 및 탈색 작업은 매 10초마다 반복되었지만, 잔류 착색은 약 200 시간의 경과 후에도 관찰되지 않았다.

실시예 9

에폭시 실링제를 용액을 주입하기 위해 사용될 부분을 제외하고, ITO로 코팅된 투명 유리 기질의 주변 에지를 따라 선형으로 적용한다. 이 기질 상에, ITO로 코팅된 또다른 투명 유리 기질을 이들의 ITO 표면이 서로 마주 보도록 적재한 다음 에폭시 실링제를 가압함으로써 경화시켜 주입구를 지니는 속이 빈 셀을 생성한다.

또다른 한편, 혼합 용액을 SHIN NAKAMURA CHEMICAL CO. LTD.에 의해 M40GN이라는 상표로 제조되고 있는 메톡시폴리에틸렌 글리콜 모노메타크릴레이트(옥시에틸렌 단위수: 4) 1.0 g, SHIN NAKAMURA CHEMICAL CO. LTD.에 의해 9G라는 상표로 제조되고 있는 폴리에틸렌 글리콜 디메타크릴레이트(옥시에틸렌 단위수: 9) 0.02 g, 프로필렌 카보네이트 4.0 g, 1-(4-이소프로필페닐)-2-하이드록시-2-메틸프로판-1-온 0.02 g 및 3-(5-메틸-2H-벤조트리아졸-2-일)-5-(1-메틸에틸)-4-하이드록시벤젠 프로파노산 0.15 g을 혼합함으로써 제조한다. 혼합 용액에 테트라플루오로붕산 테트라부틸암모늄염 및 하기 화학식으로 표시되는 화합물을 각 화합물의 농도가 각각 0.1 M 및 30 mM이 되도록 첨가하여, 균질 용액을 수득한다.

화학식



균질 용액을 탈기한 다음 상기에서 수득된 셀에 주입구를 통해 주입한다.

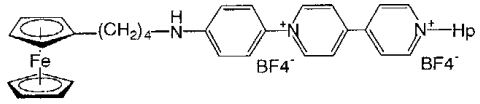
주입구를 에폭시 실링제로 실링한 후에, 셀내 용액을 셀의 양면을 모두 형광에 노출시킴으로써 경화시켜 전기착색 스마트 창을 수득한다.

스마트 창은 조립시 착색되지 않았고 약 80%의 투과율을 가졌다. 스마트 창은 전압의 적용에 신속하게 반응하고 청색-녹색으로 착색되는데, 즉 우수한 전기착색 성질을 보인다. 스마트 창은 1.0 V의 전압 적용시 청색-녹색으로 착색되었고 633 nm 파장 광의 25% 투과율을 가졌다. 착색 및 탈색 작업은 매 10초마다 반복되었지만, 잔류 착색은 약 200시간의 경과 후에도 관찰되지 않았다.

실시예 10

스마트 창을 색원체 물질로 하기 화학식으로 표시되는 화합물을 사용하는 것을 제외하고는 실시예 9의 과정에 따라 제조한다.

화학식

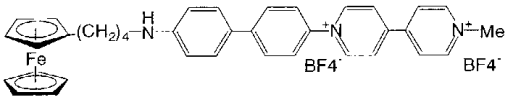


스마트 창은 조립시 착색되지 않았고, 약 75%의 투과율을 가졌다. 스마트 창은 전압의 적용에 신속하게 반응하고 청색-녹색으로 착색되는데, 즉 우수한 전기착색 성질을 보인다. 스마트 창은 1.0 V의 전압 적용시 청색-녹색으로 착색되었고 633 nm 파장 광의 25% 투과율을 가졌다. 착색 및 탈색 작업은 매 10초마다 반복되었지만, 잔류 착색은 약 200시간의 경과 후에도 관찰되지 않았다.

실시예 11

스마트 창을 색원체 물질로 하기 화학식으로 표시되는 화합물을 사용하는 것을 제외하고는 실시예 9의 과정에 따라 제조한다.

화학식



스마트 창은 조립시 착색되지 않았고, 약 75%의 투과율을 가졌다. 스마트 창은 전압의 적용에 신속하게 반응하고 청색-녹색으로 착색되는데, 즉 우수한 전기착색 성질을 보인다. 스마트 창은 1.0 V의 전압 적용시 청색-녹색으로 착색되었고 633 nm 파장 광의 25% 투과율을 가졌다. 착색 및 탈색 작업은 매 10초마다 반복되었지만, 잔류 착색은 약 200시간의 경과 후에도 관찰되지 않았다.

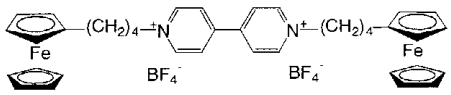
실시예 12

에폭시 실링제를 용액을 주입하기 위해 사용될 부분을 제외하고, ITO로 코팅된 투명 유리 기질의 주변 에지를 따라 선형으로 적용한다. 이 기질 상에, ITO로 코팅된 또다른 투명 유리 기질을 이들의 ITO 표면이 서로 마주 보도록 적재한 다음 에폭시 실링제를 가압함으로써 경화시켜 주입구를 지니는 속이 빈 셀을 생성한다.

또다른 한편, 혼합 용액을 SHIN NAKAMURA CHEMICAL CO. LTD.에 의해 M40GN이라는 상표로 제조되고 있는 메톡시폴리에틸렌 글리콜 모노메타크릴레이트(옥시에틸렌 단위수: 4) 1.0 g, SHIN NAKAMURA CHEMICAL CO. L

TD.에 의해 9G라는 상표로 제조되고 있는 폴리에틸렌 글리콜 디메타크릴레이트(옥시에틸렌 단위수: 9) 0.02 g, γ-부티로락톤 4.0 g, 1-(4-이소프로필페닐)-2-하이드록시-2-메틸프로판-1-온 0.02 g 및 3-(5-메틸-2H-벤조트리아졸-2-일)-5-(1-메틸에틸)-4-하이드록시벤젠 프로파노산 0.15 g을 혼합함으로써 제조한다. 혼합 용액에 리튬 테트라플루오로붕산 및 하기 화학식으로 표시되는 화합물을 각 화합물의 농도가 각각 0.1 M 및 15 mM이 되도록 첨가하여, 균질 용액을 수득한다.

화학식



균질 용액을 탈기한 다음 상기에서 수득된 셀에 주입구를 통해 주입한다.

주입구를 에폭시 실링제로 실링한 후에, 셀내 용액을 셀의 양면을 모두 형광에 노출시킴으로써 경화시켜 전기착색 스마트 창을 수득한다.

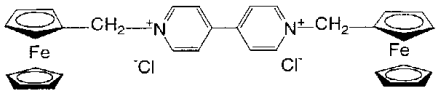
스마트 창은 조립시 착색되지 않았고 약 80%의 투과율을 가졌다. 스마트 창은 전압의 적용에 신속하게 반응하고 우수한 전기착색 성질을 보인다. 스마트 창은 1.0 V의 전압 적용시 청색으로 착색되었고 633 nm 파장 광의 35% 투과율을 가졌다. 착색 및 탈색 작업은 매 10초마다 반복되었지만, 잔류 착색은 약 200시간의 경과 후에도 관찰되지 않았다.

실시예 13

에폭시 실링제를 용액을 주입하기 위해 사용될 부분을 제외하고, ITO로 코팅된 투명 유리 기질의 주변 에지를 따라 선형으로 적용한다. 이 기질 상에, 동일한 크기의 ITO로 코팅된 또다른 투명 유리 기질을 약간 이동시켜 이들의 ITO 표면이 서로 마주 보도록 적재한 다음 에폭시 실링제를 가압함으로써 경화시켜 주입구를 지니는 속이 빈 셀을 생성한다.

또다른 한편, 혼합 용액을 SHIN NAKAMURA CHEMICAL CO. LTD.에 의해 M40GN이라는 상표로 제조되고 있는 메톡시폴리에틸렌 글리콜 모노메타크릴레이트(옥시에틸렌 단위수: 4) 1.0 g, SHIN NAKAMURA CHEMICAL CO. LTD.에 의해 9G라는 상표로 제조되고 있는 폴리에틸렌 글리콜 디메타크릴레이트(옥시에틸렌 단위수: 9) 0.02 g, γ-부티로락톤 4.0 g, 1-(4-이소프로필페닐)-2-하이드록시-2-메틸프로판-1-온 0.02 g 및 3-(5-메틸-2H-벤조트리아졸-2-일)-5-(1-메틸에틸)-4-하이드록시벤젠 프로파노산 0.15 g을 혼합함으로써 제조한다. 혼합 용액에 리튬 퍼클로레이트 및 하기 화학식으로 표시되는 화합물을 각 화합물의 농도가 각각 0.8 M 및 30 mM이 되도록 첨가하여, 균질 용액을 수득한다.

화학식



균질 용액을 탈기한 다음 상기에서 수득된 셀에 주입구를 통해 주입한다.

주입구를 에폭시 실링제로 실링한 후에, 셀내 용액을 셀의 양면을 모두 형광에 노출시킴으로써 경화시킨다. 벨트 또는 좁은 스트립 모양의 전극을 이동 부분에 납땜하여 전기착색 스마트 창을 수득한다.

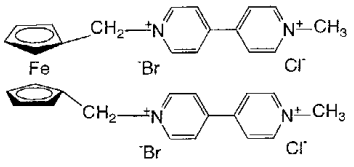
스마트 창은 조립시 착색되지 않았고 약 85%의 투과율을 가졌다. 스마트 창은 전압의 적용에 신속하게 반응하고 우수한 전기착색 성질을 보인다. 스마트 창은 1.1 V의 전압 적용시 착색되었고 633 nm 파장 광의 20% 투과율을 가졌다. 착색 및 탈색 작업은 매 10초마다 반복되었지만, 잔류 착색은 약 200시간의 경과 후에도 관찰되지 않았다.

실시예 14

에폭시 실링제를 용액을 주입하기 위해 사용될 부분을 제외하고, ITO로 코팅된 투명 유리 기질의 주변 에지를 따라 선형으로 적용한다. 이 기질 상에, ITO로 코팅된 또다른 투명 유리 기질을 이들의 ITO 표면이 서로 마주 보도록 적재한 다음 에폭시 실링제를 가압함으로써 경화시켜 주입구를 지니는 속이 빈 셀을 생성한다.

또다른 한편, 혼합 용액을 SHIN NAKAMURA CHEMICAL CO. LTD.에 의해 M40GN이라는 상표로 제조되고 있는 메톡시폴리에틸렌 글리콜 모노메타크릴레이트(옥시에틸렌 단위수: 4) 1.0 g, SHIN NAKAMURA CHEMICAL CO. LTD.에 의해 9G라는 상표로 제조되고 있는 폴리에틸렌 글리콜 디메타크릴레이트(옥시에틸렌 단위수: 9) 0.02 g, 프로필렌 카보네이트 4.0 g, 1-(4-이소프로필페닐)-2-하이드록시-2-메틸프로판-1-온 0.02 g 및 2-하이드록시-4-메톡시벤조페논 0.15 g을 혼합함으로써 제조한다. 혼합 용액에 리튬 퍼클로레이트 및 하기 화학식으로 표시되는 화합물을 각 화합물의 농도가 각각 0.8 M 및 30 mM이 되도록 첨가하여, 균질 용액을 수득한다.

화학식



균질 용액을 탈기한 다음 상기에서 수득된 셀에 주입구를 통해 주입한다.

주입구를 에폭시 실링제로 실링한 후에, 셀내 용액을 셀의 양면을 모두 형광에 노출시킴으로써 경화시켜 전기착색 스마트 창을 수득한다.

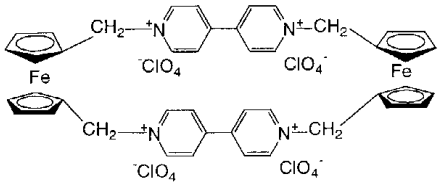
스마트 창은 조립시 착색되지 않았고 약 87%의 투과율을 가졌다. 스마트 창은 전압의 적용에 신속하게 반응하고 우수한 전기착색 성질을 보인다. 스마트 창은 1.1 V의 전압 적용시 청색-녹색으로 착색되었고 633 nm 파장 광의 25% 투과율을 가졌다. 착색 및 탈색 작업은 매 10초마다 반복되었지만, 잔류 착색은 약 200시간의 경과 후에도 관찰되지 않았다.

실시예 15

라미네이트를 기질 상에, 고 반사성 전극으로서 팔라듐의 박막을 형성함으로써 제조한다. 에폭시 실링제를 전해질 전구체 용액을 주입하기 위해 사용될 부분을 제외하고, 라미네이트의 팔라듐 필름층의 주변 에지를 따라 선형으로 적용한다. SnO_2로 코팅된 투명 유리 기질을 라미네이트 상에 SnO_2 표면과 팔라듐 필름층이 서로 마주 보도록 적재한 다음 에폭시 실링제를 가압함으로써 경화시켜 주입구를 지니는 속이 빈 셀을 형성한다.

또다른 한편, 혼합 용액을 SHIN NAKAMURA CHEMICAL CO. LTD.에 의해 M40GN이라는 상표로 제조되고 있는 메톡시폴리에틸렌 글리콜 모노메타크릴레이트(옥시에틸렌 단위수: 4) 1.0 g, SHIN NAKAMURA CHEMICAL CO. LTD.에 의해 9G라는 상표로 제조되고 있는 폴리에틸렌 글리콜 디메타크릴레이트(옥시에틸렌 단위수: 9) 0.02 g, 프로필렌 카보네이트 4.0 g, 2,4,6-트리메틸벤조일디페닐포스핀 옥사이드 0.02 g 및 3-(2H-벤조트리아졸-2-일)-5-(1,1-디메틸에틸)-4-하이드록시-벤젠 에타노산 0.15 g을 혼합함으로써 제조한다. 혼합 용액에 리튬 퍼클로레이트 및 하기 화학식으로 표시되는 화합물을 각 화합물의 농도가 각각 0.8 M 및 30 mM이 되도록 첨가하여, 균질 용액을 수득한다.

화학식



균질 용액을 탈기한 다음 상기에서 수득된 셀에 주입구를 통해 주입한다.

주입구를 에폭시 실링제로 실링한 후에, 셀내 용액을 셀의 양면을 모두 형광에 노출시킴으로써 경화시켜 전기착색 거울을 수득한다.

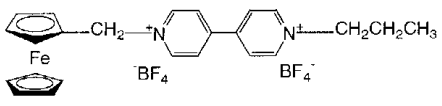
거울은 조립시 착색되지 않았고 약 70%의 반사율을 가졌다. 거울은 전압의 적용에 신속하게 반응하고 우수한 전기착색 성질을 보인다. 거울은 1.1 V의 전압 적용시 착색되었고 10%의 반사율을 가졌다. 착색 및 탈색 작업은 매 10초마다 반복되었지만, 잔류 착색은 약 200시간의 경과 후에도 관찰되지 않았다.

실시예 16

라미네이트를 기질 상에, 고 반사성 전극으로서 팔라듐의 박막을 형성함으로써 제조한다. 에폭시 실링제를 전해질 전구체 용액을 주입하기 위해 사용될 부분을 제외하고, 라미네이트의 팔라듐 필름층의 주변 에지를 따라 선형으로 적용한다. SnO_2로 코팅된 투명 유리 기질을 약간 이동시켜 라미네이트 상에 SnO_2 표면과 팔라듐 필름층이 서로 마주 보도록 적재한 다음 에폭시 실링제를 가압함으로써 경화시켜 주입구를 지니는 속이 빈 셀을 형성한다.

또다른 한편, 혼합 용액을 SHIN NAKAMURA CHEMICAL CO. LTD.에 의해 M40GN이라는 상표로 제조되고 있는 메톡시폴리에틸렌 글리콜 모노메타크릴레이트(옥시에틸렌 단위수: 4) 1.0 g, SHIN NAKAMURA CHEMICAL CO. LTD.에 의해 9G라는 상표로 제조되고 있는 폴리에틸렌 글리콜 디메타크릴레이트(옥시에틸렌 단위수: 9) 0.02 g, 프로필렌 카보네이트 4.0 g, 2,4,6-트리메틸벤조일디페닐포스핀 옥사이드 0.02 g 및 2-하이드록시-4-메톡시벤조페논-5-카복실산 0.15 g을 혼합함으로써 제조한다. 혼합 용액에 테트라플루오로붕산 및 하기 화학식으로 표시되는 화합물을 각 화합물의 농도가 각각 0.8 M 및 30 mM이 되도록 첨가하여, 균질 용액을 수득한다.

화학식



균질 용액을 탈기한 다음 상기에서 수득된 셀에 주입구를 통해 주입한다.

주입구를 에폭시 실링제로 실링한 후에, 셀내 용액을 셀의 양면을 모두 형광에 노출시킴으로써 경화시킨다. 벨트 또는 좁은 스트립 모양의 전극을 SnO_2 - 코팅된 기질의 SnO_2 표면의 이동 부분에 납땜하여 전기착색 거울을 수득한다.

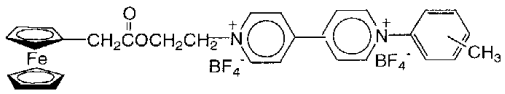
거울은 조립시 착색되지 않았고 약 70%의 반사율을 가졌다. 거울은 전압의 적용에 신속하게 반응하고 우수한 전기착색 성질을 보인다. 거울은 1.1 V의 전압 적용시 착색되었고 10%의 반사율을 가졌다. 착색 및 탈색 작업은 매 10초마다 반복되었지만, 잔류 착색은 약 200시간의 경과 후에도 관찰되지 않았다.

실시예 17

라미네이트를 기질 상에, 고 반사성 전극으로서 팔라듐의 박막을 형성함으로써 제조한다. 에폭시 실링제를 전해질 전구체 용액을 주입하기 위해 사용될 부분을 제외하고, 라미네이트의 팔라듐 필름층의 주변 에지를 따라 선형으로 적용한다. SnO_2 로 코팅된 투명 유리 기질을 라미네이트 상에 SnO_2 표면과 팔라듐 필름층이 서로 마주 보도록 적재한 다음 에폭시 실링제를 가압함으로써 경화시켜 주입구를 지니는 속이 빈 셀을 형성한다.

또다른 한편, 혼합 용액을 SHIN NAKAMURA CHEMICAL CO. LTD.에 의해 M40GN이라는 상표로 제조되고 있는 메톡시폴리에틸렌 글리콜 모노메타크릴레이트(옥시에틸렌 단위수: 4) 1.0 g, SHIN NAKAMURA CHEMICAL CO. LTD.에 의해 9G라는 상표로 제조되고 있는 폴리에틸렌 글리콜 디메타크릴레이트(옥시에틸렌 단위수: 9) 0.02 g, 프로필렌 카보네이트 4.0 g, 2,4,6-트리메틸벤조일디페닐포스핀 옥사이드 0.02 g 및 CIBA-GEIGY에 의해 TINUVIN P의 상표로 제조되고 있는 2-(5-메틸-2-하이드록시페닐)벤조트리아졸 0.03 g을 혼합함으로써 제조한다. 혼합 용액에 테트라플루오로붕산 트리메틸에틸암모늄 및 하기 화학식으로 표시되는 화합물을 각 화합물의 농도가 각각 0.5 M 및 30 mM이 되도록 첨가하여, 균질 용액을 수득한다.

화학식



균질 용액을 탈기한 다음 상기에서 수득된 셀에 주입구를 통해 주입한다.

주입구를 에폭시 실링제로 실링한 후에, 셀내 용액을 셀의 양면을 모두 형광에 노출시킴으로써 경화시켜 전기착색 거울을 수득한다.

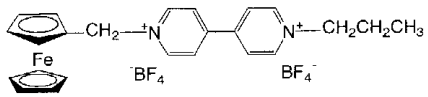
거울은 조립시 착색되지 않았고 약 70%의 반사율을 가졌다. 거울은 전압의 적용에 신속하게 반응하고 우수한 전기착색 성질을 보였다. 거울은 1.1 V의 전압 적용시 착색되었고 10%의 반사율을 가졌다. 착색 및 탈색 작업은 매 10초마다 반복되었지만, 잔류 착색은 약 200시간의 경과 후에도 관찰되지 않았다.

실시예 18

에폭시 실링제를 용액을 주입하기 위해 사용될 부분을 제외하고, ITO로 코팅된 4 cm ×4 cm 크기의 투명 유리 기질의 주변 에지를 따라 선형으로 적용한다. 이 기질 상에, ITO로 코팅된 동일한 크기의 또다른 투명 유리 기질을 약간 이동시키고 이들의 ITO 표면이 서로 마주 보도록 적재한 다음 에폭시 실링제를 가압함으로써 경화시켜 주입구를 지니는 속이 빈 셀을 생성한다.

또다른 한편, 혼합 용액을 SHIN NAKAMURA CHEMICAL CO. LTD.에 의해 M40GN이라는 상표로 제조되고 있는 메톡시폴리에틸렌 글리콜 모노메타크릴레이트(옥시에틸렌 단위수: 4) 1.0 g, SHIN NAKAMURA CHEMICAL CO. LTD.에 의해 9G라는 상표로 제조되고 있는 폴리에틸렌 글리콜 디메타크릴레이트(옥시에틸렌 단위수: 9) 0.02 g, γ-부티로락톤 4.0 g, 1-(4-이소프로필페닐)-2-하이드록시-2-메틸프로판-1-온 0.02 g 및 3-(5-메틸-2H-벤조트리아졸-2-일)-5-(1-메틸에틸)-4-하이드록시벤젠 프로파노산 0.15 g을 혼합함으로써 제조한다. 혼합 용액에 리튬 테트라플루오로붕산 및 하기 화학식으로 표시되는 화합물을 각 화합물의 농도가 각각 0.5 M 및 100 mM이 되도록 첨가하여, 균질 용액을 수득한다.

화학식



균질 용액을 탈기한 다음 상기에서 수득된 셀에 주입구를 통해 주입한다.

주입구를 에폭시 실링제로 실링한 후에, 셀내 용액을 셀의 양면을 모두 형광에 노출시킴으로써 경화시킨다. 전극층을 이동 부분에 납땜하여 전기착색 스마트 창을 수득한다.

스마트 창은 조립시 착색되지 않았고 약 85%의 투과율을 가졌다. 스마트 창은 전압의 적용에 신속하게 반응하고 우수한 전기착색 성질을 보인다. 스마트 창은 1.3 V의 전압 적용시 착색되었고 633 nm 파장 광의 약 5% 투과율을 가졌다. 착색 및 탈색 작업은 매 10초마다 반복되었지만, 잔류 착색은 약 200시간의 경과 후에도 관찰되지 않았다.

길이 5 ×너비 3의 소자를 총 15가 되도록 배열하고 각각을 온-오프를 조절하도록 전원에 연결하여, 숫자를 디스플레이할 수 있는 디스플레이 패널을 수득한다(도 6 및 7 참조).

(57) 청구의 범위

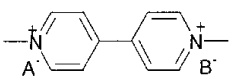
청구항 1.

두 전기 전도성 기질(이들 중 적어도 하나는 투명) 사이에 배치된 이온 전도층을 가지고, 이온 전도층이 음극성 전기착색 특징을 보이는 구조 및 양극성 전기착색 특징을 보이는 구조를 가지는 유기 화합물을 함유하는 전기착색 소자.

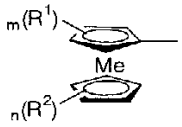
청구항 2.

제 1 항에 있어서, 음극성 전기착색 특징을 보이는 구조가 화학식 1로 표시되는 비피리디늄 이온-쌍 구조이고, 양극성 전기착색 특징을 보이는 구조가 화학식 2 또는 3으로 표시되는 메탈로센 구조인 전기착색 소자.

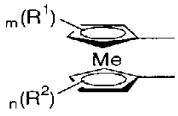
화학식 1



화학식 2



화학식 3



상기식에서,

A^- 및 B^- 는 각각 독립적으로 할로겐 음이온, ClO_4^-, BF_4^-, PF_6^-, AsF_6^-, SbF_6^-, $CHCOO^-$ 및 $CH_3(C_6H_4)SO_3^-$ 로 이루어진 그룹 중에서 선택된 쌍-음이온이고,

R^1 및 R^2 는 각각 독립적으로 탄소수 1 내지 10의 알킬, 알케닐 및 아릴 그룹으로 이루어진 그룹 중에서 선택된 탄화수소 그룹이며,

R^1 또는 R^2 가 아릴 그룹인 경우에, 아릴 그룹은 사이클로펜타디에닐 환과 함께 축합 환을 형성할 수 있으며,

m은 $0 \leq m \leq 4$의 정수이며,

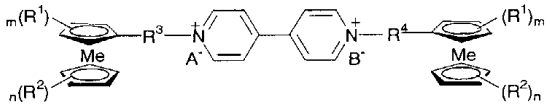
n은 $0 \leq n \leq 4$의 정수이며,

Me는 X 및 Y가 각각 독립적으로 수소, 할로겐 및 탄소수 1 내지 12의 알킬 그룹으로 이루어진 그룹 중에서 선택되는 Cr, Co, Fe, Mg, Ni, Os, Ru, V, X-HF-Y, X-Mo-Y, X-Nb-Y, X-Ti-Y, X-V-Y 또는 X-Zr-Y를 나타낸다.

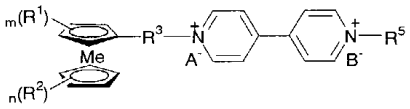
청구항 3.

제 1 항에 있어서, 유기 화합물이 화학식 4 내지 7 중 하나로 표시되는 메탈로센-비피리딘 유도체인 전기착색 소자.

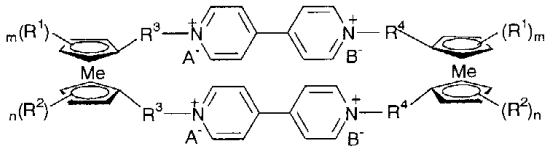
화학식 4



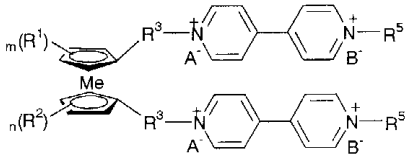
화학식 5



화학식 6



화학식 7



상기식에서,

R^1, R^2, m, n, Me, A^- 및 B^- 는 화학식 1 내지 3에서 정의된 바와 같고,

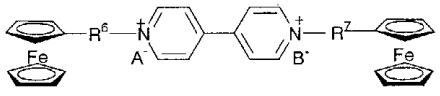
R^3 및 R^4 는 각각 독립적으로 탄소수 1 내지 20의 탄화수소 잔기이며,

R^5 는 탄소수 1 내지 20의 알킬, 사이클로알킬, 알케닐, 아릴 또는 아르알킬 그룹으로 이루어진 그룹 중에서 선택된 탄화수소 그룹, 탄소수 4 내지 20의 헤테로사이클릭 그룹 및 탄화수소 그룹 또는 헤테로사이클릭 그룹의 수소 부분을 치환체 그룹으로 치환함으로써 수득된 치환 탄화수소 또는 헤테로사이클릭 그룹이다.

청구항 4.

제 1 항에 있어서, 유기 화합물이 화학식 8로 표시되는 페로센-비피리딘 유도체인 전기착색 소자.

화학식 8



상기식에서,

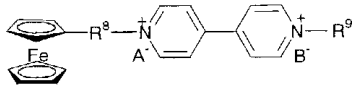
R^6 및 R^7 은 각각 독립적으로 탄소수 1 내지 20의 알킬렌 그룹이고,

A^- 및 B^- 는 화학식 1에서 정의된 바와 같다.

청구항 5.

제 1 항에 있어서, 유기 화합물이 화학식 9로 표시되는 페로센-비피리딘 유도체인 전기착색 소자.

화학식 9



상기식에서,

R^8 은 탄소수 1 내지 20의 알킬렌 그룹이고,

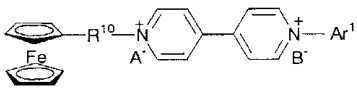
R^9 는 탄소수 1 내지 10의 알킬 또는 알케닐, 탄소수 6 내지 18의 아릴 그룹, 탄소수 1 내지 6의 알킬 또는 알콕시 그룹 또는 탄소수 6 내지 8의 아릴 그룹에 의해 아릴 그룹의 일부가 치환되어 수득된 치환 아릴 및 아르알킬 그룹으로 이루어진 그룹 중에서 선택되며,

A^- 및 B^- 는 화학식 1에서 정의된 바와 동일하다.

청구항 6.

제 1 항에 있어서, 유기 화합물이 화학식 10으로 표시되는 페로센-비피리딘 유도체인 전기착색 소자.

화학식 10



상기식에서,

R^{10} 은 탄소수 1 내지 20의 알킬렌 그룹이고,

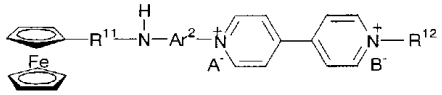
Ar^1 은 피리딘, 피리미딘 및 이소퀴놀릴 그룹으로 이루어진 그룹 중에서 선택된 질소-함유 헤테로 사이클릭 그룹 또는 질소-함유 헤테로사이클릭 그룹의 일부를 탄소수 1 내지 5의 알킬 및/또는 알콕시 그룹으로 치환함으로써 수득되는 그룹이며,

A^- 및 B^- 는 화학식 1에서 정의된 바와 같다.

청구항 7.

제 1 항에 있어서, 유기 화합물이 화학식 11로 표시되는 페로센-비피리딘 유도체인 전기착색 소자.

화학식 11



상기식에서,

R^{11} 은 탄소수 1 내지 20의 알킬렌 그룹이고,

R^{12} 는 탄소수 1 내지 20의 알킬, 알케닐, 아릴 및 아르알킬 그룹으로 이루어진 그룹 중에서 선택되며,

Ar^2 는 탄소수 6 내지 20의 2가 방향족 탄화수소 그룹이며,

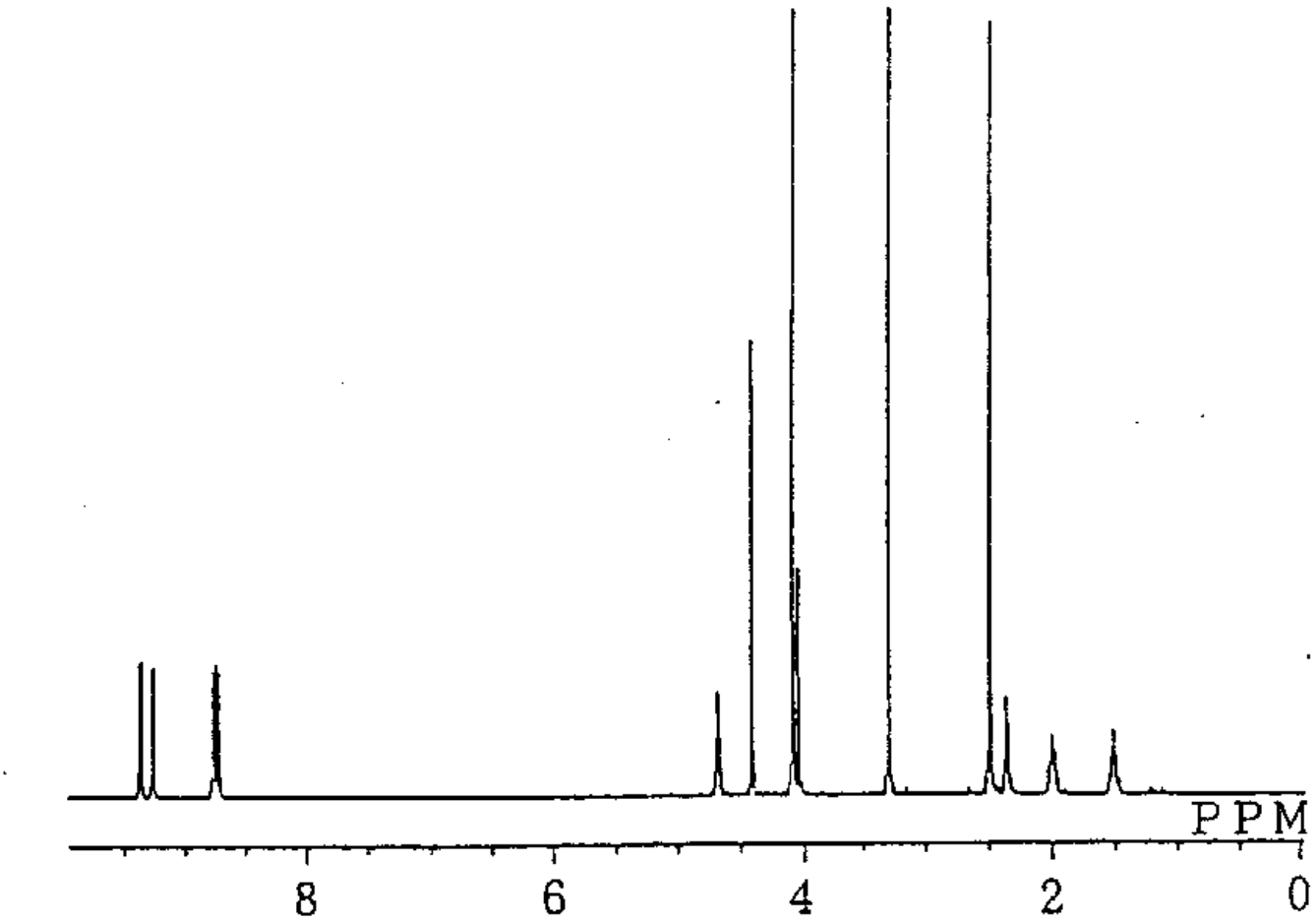
A^- 및 B^- 는 화학식 1에서 정의된 바와 동일하다.

청구항 8.

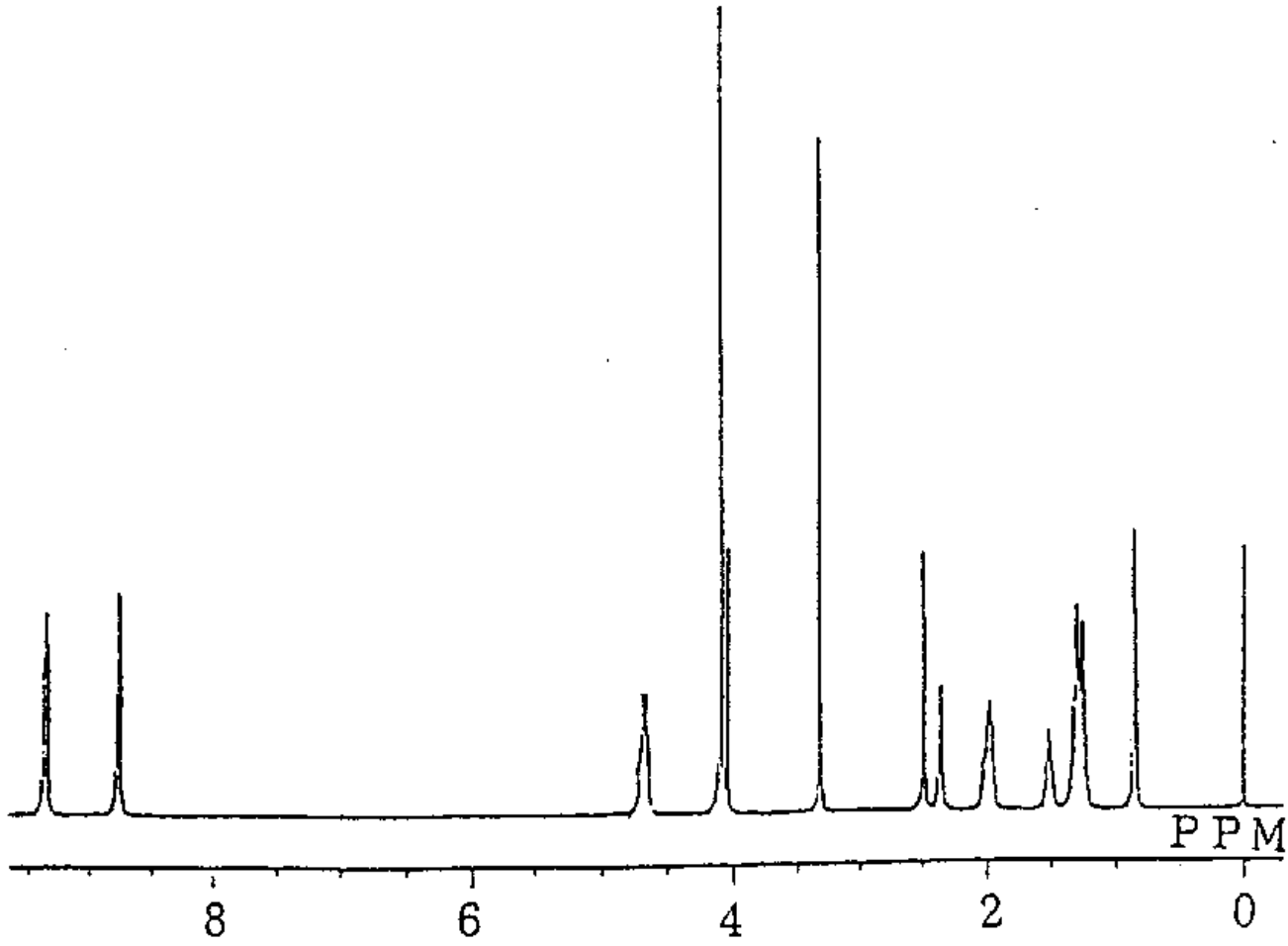
제 7 항에 있어서, 화학식 11의 Ar^2 가 아릴렌 또는 알킬아릴렌 그룹인 전기착색 소자.

도면

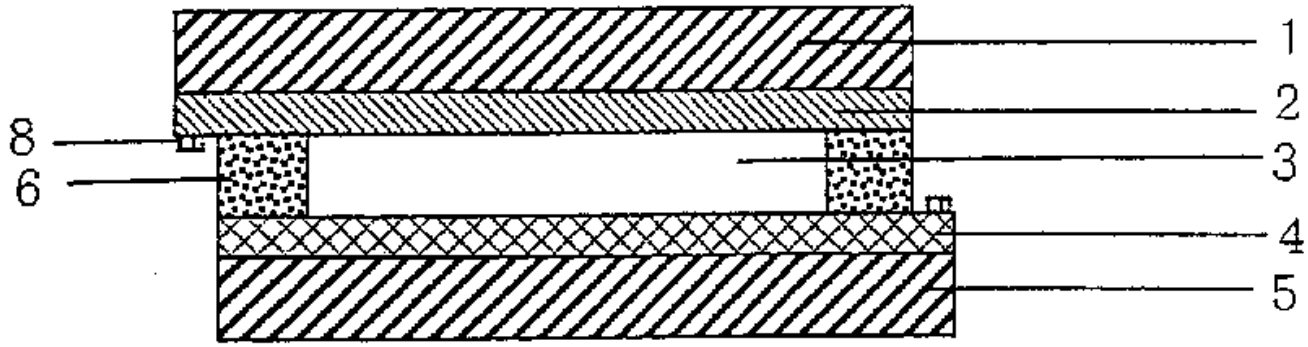
도면 1



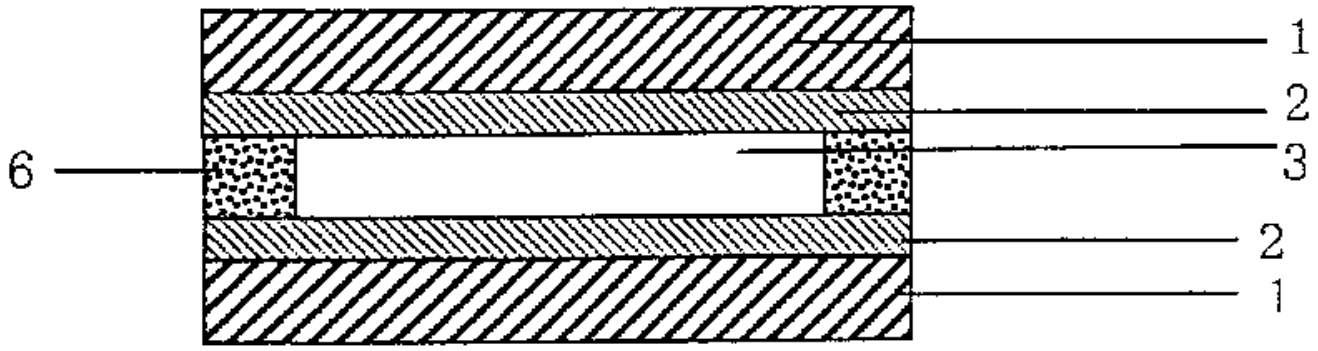
도면 2



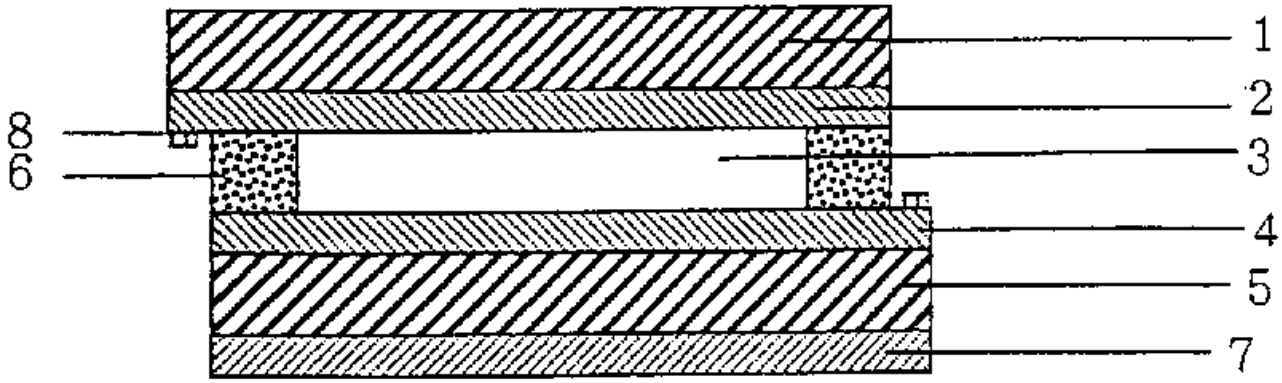
도면 3



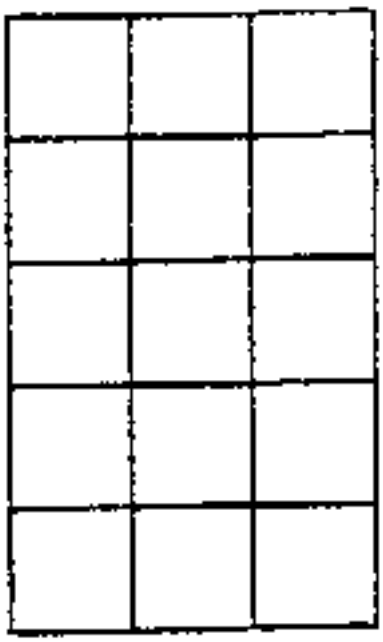
도면 4



도면 5



도면 6



도면 7