

文章编号:1673-9981(2010)04-0321-04

## 新型有机电致变色材料的制备及其性能

刘平<sup>1</sup>, 赵学全<sup>1</sup>, 关丽<sup>1,2</sup>, 梁禄生<sup>1</sup>, 陈土华<sup>1</sup>, 童真<sup>1</sup>, 邓文基<sup>3</sup>

(1. 华南理工大学材料科学研究所, 广东 广州 510640; 2. 广东药学院药科学院, 广东 广州 510006;  
3. 华南理工大学物理系, 广东 广州 510640)

**摘要:**为了研究和开发新型有机电致变色材料及其器件,我们设计、合成了新型齐聚噻吩衍生物:2,3':4',2"-三噻吩(I3T),5,5'-二醛基-2,2':5',2":5",2'''-四噻吩(4T-2CHO)和2,5-(5'-氰基)噻吩基-3,4-噻吩基-噻吩(XT-2CN)。以这三种新型齐聚噻吩衍生物作为活性层,组装了有机电致变色器件,研究了其薄膜的电致变色性能。研究发现,在液体电解质中,当施加外加电压时,I3T薄膜的颜色能发生白色和天蓝色的可逆变化,4T-2CHO薄膜的颜色能发生橙黄色和微红色的可逆变化,XT-2CN薄膜的颜色能发生黄色和黄绿色的可逆变化。这些齐聚噻吩衍生物有望作为新型有机电致变色材料。

**关键词:**齐聚噻吩衍生物;电致变色;电致变色器件

**中图分类号:** O631

**文献标识码:** A

具有电致变色性能的材料称为电致变色材料。电致变色是指材料在紫外-可见光或近红外区域的光学属性(透射率、反射率或吸收率)在外加电场作用下产生稳定的可逆变化的现象,在外观上表现为颜色和透明度的可逆变化。电致变色材料及其器件在建筑节能玻璃<sup>[1-2]</sup>、汽车防眩后视镜<sup>[3]</sup>、汽车或飞机的调光玻璃<sup>[4-5]</sup>、静态显示<sup>[6-7]</sup>等领域展示了很大的应用前景。

电致变色材料按材料的物理化学性质可分为无机电致变色材料和有机电致变色材料两大类。根据材料着色性质的不同,还可以分为阴极着色材料和阳极着色材料。无机电致变色材料主要由过渡金属氧化物组成,随着离子价态的变化,颜色也发生变化<sup>[8]</sup>。但是无机电致变色材料的制造成本高,不易柔性加工,而且还不可降解。

有机电致变色材料由于具有分子结构可设计、颜色多样性、加工性能好、制造成本低等特点,受到越来越广泛的关注。笔者研究室先后设计、合成了一

系列新型齐聚噻吩衍生物<sup>[9]</sup>:5,5'-双氰基-2,2':5',2"-三噻吩(DCN3T)、5,5'-双氰基-2,2':5',2":5",2'''-四噻吩(DCN4T)、5,5'-二甲氧基-2,2':5',2":5",2'''-四噻吩(DMO4T)和4,4"-二羧酸-5,5"-二丙基-2,2':5',2"-三噻吩(BP3TDCOOH),研究发现,在液体电解质中,当施加一定电压时,这四种齐聚噻吩衍生物薄膜的颜色可以发生可逆的变化。从国内外研究报道来看,目前,用无机电致变色材料制成的电致变色器件已经部分商品化。与无机电致变色材料及其器件的研究相比,有机电致变色材料及其器件的研究尚处于起步阶段,因此,有机电致变色材料及其器件是一个重要的研究课题。在本论文中,我们以2,3':4',2"-三噻吩(I3T),5,5'-二醛基-2,2':5',2":5",2'''-四噻吩(4T-2CHO)和2,5-(5'-氰基)噻吩基-3,4-噻吩基-噻吩(XT-2CN)薄膜作为电致变色活性层(如图1所示),研究了这些新型齐聚噻吩衍生物薄膜的电致变色性能。

收稿日期:2010-10-16

\* 基金项目:国家自然科学基金项目(20774031,21074039);教育部博士点基金项目(20090172110011);广东省科技计划资助项目(2006A10702003,2009B090300025,2010A090100001)

作者简介:刘平(1962—),男,陕西西安人,教授,博士。

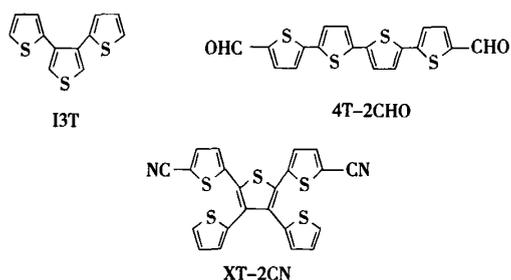


图1 I3T, 4T-2CHO 和 XT-2CN 的分子结构

## 1 实验部分

### 1.1 原料与试剂

所用溶剂采用通常的方法纯化和干燥. 2-溴噻吩, 3,4-二溴噻吩和金属镁片为 Alfa Aesar 公司产品. 镍催化剂, N-氯磺酰异氰酸酯, 三氯氧磷和高氯酸四丁基铵均为 Aldrich 公司产品, 直接使用. 2,2':5',2'':5'',2'''-四噻吩(4T)和 2,3,4,5-四噻吩基噻吩(XT)为本实验室自行合成<sup>[10]</sup>.

### 1.2 测定仪器

采用美国热电公司的 Helios-型光谱仪测定紫外光谱.

## 2 结果与讨论

### 2.1 齐聚噻吩衍生物的合成

#### 2.1.1 I3T 的合成

在  $N_2$  保护下, 于三口烧瓶中加入金属镁片, 再加入新蒸的 THF, 并用滴液漏斗缓慢加入经 THF 稀释的 2-溴噻吩, 连续搅拌反应 6 h 至镁片基本消失, 得到格氏试剂, 产物呈灰色粘稠状; 将此格氏试剂滴加到 3,4-二溴噻吩和镍催化剂的 THF 溶液中, 反应 24 h. 产物经蒸馏水水解、甲苯萃取和无水  $Na_2SO_4$  干燥后, 用硅胶柱分离提纯得到白色晶体即为目标产物. MS (EI)  $m/z$ : 248 ( $M^+$ );  $^1H$  NMR ( $CDCl_3$ , 400 MHz): 7.32 (s, 2H, ArH), 7.20 (d, 2H, ArH), 6.94 (t, 2H, ArH), 6.87 (d, 2H, ArH).

#### 2.1.2 4T-2CHO 的合成

在  $N_2$  保护下, 在三口瓶中加入适量的 DMF, 磁力搅拌下用注射器缓慢加入  $POCl_3$ , 反应 1 h; 加入

适量 DMF 溶解的 4T 至反应瓶, 75  $^{\circ}C$  反应 8 h. 把反应产物缓慢加入到盛有水的烧杯中, 充分水解后用三氯甲烷萃取、分液. 有机层溶液用无水  $Na_2SO_4$  除水后减压蒸馏除去溶剂, 用硅胶柱分离提纯得到深红色固体即为目标产物. MS (EI)  $m/z$ : 387 ( $M^+$ );  $^1H$  NMR ( $DMSO-d_6$ , 400 MHz): 9.88 (s, 2H, COH), 8.00 (d, 2H, ArH), 7.61 (d, 2H, ArH), 7.57 (d, 2H, ArH), 7.49 (d, 2H, ArH).

#### 2.1.3 XT-2CN 的合成

于三口烧瓶中加入一定量的 XT 和二氯甲烷, 在  $N_2$  保护下从滴液漏斗中缓慢加入一定量 N-氯磺酰异氰酸酯, 搅拌反应 6 h, 加入 DMF 再反应 1 h. 产物经蒸馏水水解、二氯甲烷萃取和无水  $Na_2SO_4$  干燥后, 用硅胶柱分离提纯得到黄色粉末即为目标产物. MS (EI)  $m/z$ : 462 ( $M^+$ );  $^1H$  NMR ( $CDCl_3$ , 400 MHz): 7.46 (d, 2H, ArH), 7.41 (d, 2H, ArH), 7.13 (d, 2H, ArH), 7.02 (t, 2H, ArH), 6.92 (d, 2H, ArH).

### 2.2 齐聚噻吩衍生物的电致变色性能

#### 2.2.1 电致变色测试装置

电致变色性能的测试是通过如图 2 所示的装置来完成的. 该装置由铂电极、电解质、齐聚噻吩衍生物膜、ITO 玻璃电极四部分组成. 其中, 电解质为高氯酸四正丁基铵盐的乙醇溶液, 齐聚噻吩衍生物膜是用真空镀膜仪将其蒸镀到 ITO 玻璃片上的.

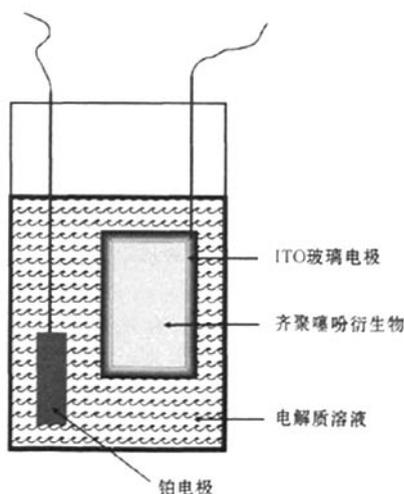


图2 电致变色测试装置示意图

### 2.2.2 电致变色膜的性能

将覆盖有齐聚噻吩衍生物薄膜的 ITO 玻璃浸入到  $0.1 \text{ mol/dm}^3$  的高氯酸四正丁基铵乙醇溶液的支持电解质中,以 ITO 玻璃和铂线作为电极,考察

齐聚噻吩衍生物薄膜的电致变色性能。

图 3 为齐聚噻吩衍生物薄膜在外加电压作用下发生电致变色前后的紫外-可见吸收光谱。

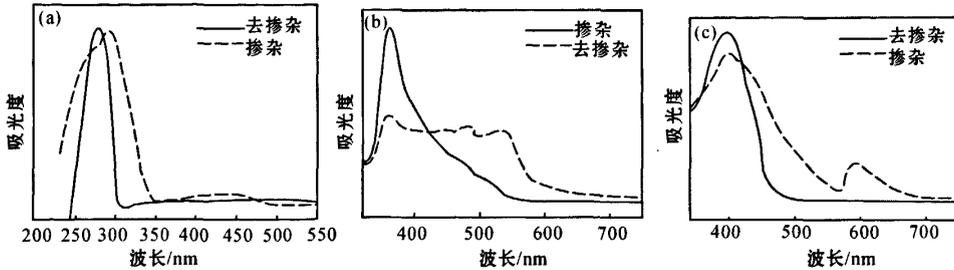


图 3 齐聚噻吩衍生物薄膜电致变色前后的紫外-可见吸收光谱

(a) I3T; (b) 4T-2CHO; (c) XT-2CN

当在 ITO 电极和铂线电极之间施加 +2.1 V (掺杂) 的电压时, I3T 薄膜的颜色由白色变为天蓝色; 当外加电压为 -2.1 V (去掺杂) 时, I3T 薄膜的颜色发生可逆的变化, 由天蓝色变回白色. 当外加 +2.1 V 电压时, I3T 薄膜颜色发生变化后, 其吸收光谱在 440 nm 处出现了新的吸收峰; 当外加 -2.1 V 电压时, 440 nm 处的吸收峰消失; 当外加电压为 +2.5 V 时, 4T-2CHO 薄膜的颜色由本身的橙黄色变为微红色, 当外加电压为 -2.5 V 时, 4T-2CHO 薄膜又由微红色变回橙黄色. 当外加 +2.5 V 电压时, 4T-2CHO 薄膜颜色发生变化后, 其吸收光谱在 481 nm 和 539 nm 处均出现了新的吸收峰; 当外加反向 -2.5 V 电压时, 481 nm 和 539 nm 处的吸收峰消失; 当外加电压为 +2.8 V 时, XT-2CN 膜的颜色由本身的黄色变为黄绿色, 当外加电压为 -2.8 V 时, XT-2CN 膜又由黄绿色变回了黄色. 当外加 +2.8 V 电压时, XT-2CN 膜颜色发生变化后, 其吸收光谱在 592 nm 处出现了新的吸收峰, 当外加 -2.8 V 电压时, 592 nm 处的吸收峰消失. 电致变色前后紫外-可见吸收光谱的变化说明了 I3T, 4T-2CHO 和 XT-2CN 薄膜具有电致变色的可逆性.

I3T, 4T-2CHO 和 XT-2CN 薄膜电致变色的现象可解释为: 当外加正电压时, 这是一个氧化掺杂的过程, I3T, 4T-2CHO 和 XT-2CN 失去电子, 变成阳离子自由基, 形成氧化掺杂态, 颜色发生了变化; 当外加负电压时, I3T, 4T-2CHO 和 XT-

2CN 阳离子自由基得到电子, 变成中性的分子, 形成去掺杂态, 表现为颜色变回为自身的颜色。

## 3 结论

设计、合成了新型齐聚噻吩衍生物: I3T, 4T-2CHO 和 XT-2CN, 以这三种新型齐聚噻吩衍生物作为活性层, 组装了有机电致变色器件, 研究了其薄膜的电致变色性能. 研究发现, I3T, 4T-2CHO 和 XT-2CN 薄膜均具有好的电致变色性能, 在外加电压作用下能发生稳定的可逆颜色变化. 这些齐聚噻吩衍生物有望作为新型机电致变色材料。

### 参考文献:

- [1] LAMPERT C M. Chromogenic smart materials[J]. Materials today. 2004, 3:28-35.
- [2] LAMPERT C M, Large-area smart glass and integrated photovoltaics[J]. Solar Energy Materials & Solar Cells, 2003, 76: 489-499.
- [3] 李玉玲. 后视镜里面的高科技[J]. 汽车与配件, 2008, 10: 26-29.
- [4] JELLE B P, HAGEN G, ODEGARD R. Transmission spectra of an electrochromic window based on polyaniline, tungsten oxide and a solid polymer electrolyte[J]. Electrochimica Acta, 1992, 37: 1377-1380.
- [5] AZENS A, HJELM A, BELLAC D Le, et al. Electrochromism of W-oxide-based thin films: Recent advances [J]. Solid State Ionics, 1996, 86: 943-948.

- [6] DAVID C. 商业化的电致变色显示技术[J]. 现代显示, 2005, 58: 40-43.
- [7] VLACHOPOULOS N, NISSFOLK J, MOLLER M, et. al. Electrochemical aspects of display technology based on nanostructured titanium dioxide with attached viologen chromophores[J]. *Electrochimica Acta*, 2008, 53: 4065-4071.
- [8] 陈光华, 邓金祥. 新型电子薄膜材料[M]. 北京: 化学工业出版社. 2003: 416.
- [9] LA M, LIU M M, LIU P, et al. Electrochromic properties based on oligothiophene derivatives[J]. *Chinese Journal of Chemistry*, 2008, 26: 1523-1526.
- [10] JIANG C Y, LIU P, DENG W J. Synthesis and photovoltaic properties of formyl end-capped oligothiophenes [J]. *Synthetic Communications*, 2009, 39: 2360-2369.

## Synthesis and electrochromic properties of novel oligothiophene derivatives

LIU Ping<sup>1</sup>, ZHAO Xue-quan<sup>1</sup>, GUAN Li<sup>1,2</sup>, LIANG Lu-sheng<sup>1</sup>, CHEN Tu-hua, TONG zhen<sup>1</sup>, DENG Wen-ji<sup>3</sup>  
(1. *Research Institute of Materials Science, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China*; 2. *Department of Pharmacy, Guangdong pharmaceutical college, Guangzhou 510006, China*; 3. *Department of Applied Physics, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China*)

**Abstract:** In order to develop novel electrochromic materials, 2, 3', 4', 2''-terthiophene (I3T), 5, 5'-biformyl-2, 2', 5', 2''; 5'', 2'''-quaterthiophene (4T-2CHO), and 2, 5-(5'-cyano)thienyl-3, 4-thienyl-thiophene (XT-2CN) were synthesized, and their electrochromic properties were studied. It was found that I3T, 4T-2CHO and XT-2CN as solid films showed reversible, clear color changes on electrochemical doping and dedoping. These oligothiophene derivatives constitute a new class of potential electrochromic materials.

**Key words:** oligothiophene derivative; electrochromic properties; doping; dedoping