



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 103666445 A

(43) 申请公布日 2014. 03. 26

(21) 申请号 201310695498. 3

(22) 申请日 2013. 12. 17

(71) 申请人 京东方科技集团股份有限公司

地址 100015 北京市朝阳区酒仙桥路 10 号

申请人 中国科学技术大学

(72) 发明人 徐春叶 米赛 郑建明

(74) 专利代理机构 北京路浩知识产权代理有限公司 11002

代理人 李迪

(51) Int. Cl.

C09K 9/02 (2006. 01)

C07D 495/04 (2006. 01)

G02F 1/15 (2006. 01)

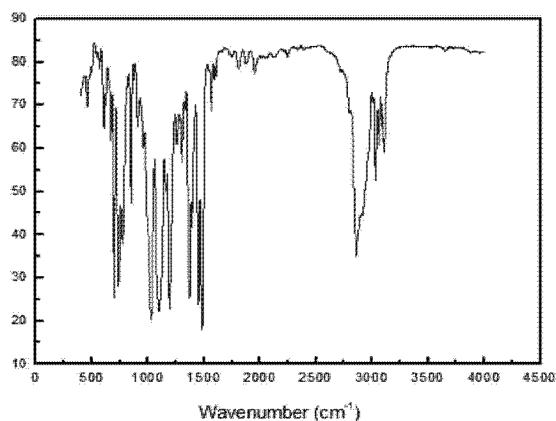
权利要求书2页 说明书10页 附图4页

(54) 发明名称

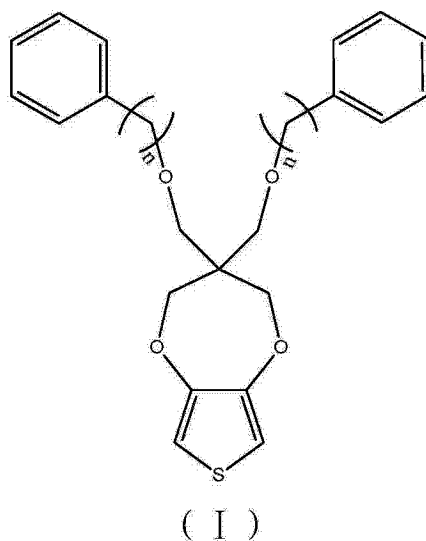
一种蓝色电致变色材料及其制备方法与组件

(57) 摘要

本发明涉及一类蓝色噻吩类聚合物电致变色材料,所述材料为 3,4- (2,2- 二(2- 氧代 -3- 苯基丙基)) 丙撑二氧噻吩,3,4- (2,2- 二(2- 氧代 -3- 苯基丁基)) 丙撑二氧噻吩和 3,4- (2,2- 二(2- 氧代 -3- 苯基戊基)) 丙撑二氧噻吩,其色彩可以在蓝色和透明之间转化,可以电聚合在 ITO 玻璃表面成膜,其特点为驱动电压低 ($\pm 1V$ 以内),响应时间较快,着色态和消色态的透过率差较大 (达 77. 5%),可用于电致变色窗,后视镜,变色显示器等装置,具有广阔的应用前景。

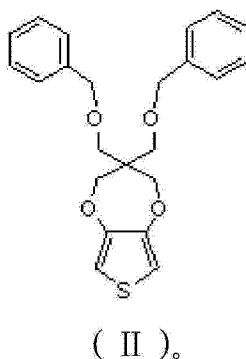


1. 一种如式 I 所示的蓝色噻吩电致变色材料,



其中, n 为 1、2 或 3。

2. 如权利要求 1 所述的蓝色噻吩电致变色材料, 其特征在于, 所述材料为如式 II 所示的 3,4-(2,2-二(2-氧代-3-苯基丙基))丙撑二氧噻吩:



3. 权利要求 1 或 2 所述蓝色噻吩电致变色材料的制备方法, 包括:

步骤 1: 将噻吩与溴素在加热条件下发生卤代反应得到四溴噻吩;

步骤 2: 四溴噻吩和锌粉在乙酸的作用下发生还原反应得到 3,4-二溴噻吩;

步骤 3: 3,4-二溴噻吩与甲醇钠在催化剂作用下发生醚化反应得 3,4-二甲氧基噻吩;

步骤 4: 3,4-二甲氧基噻吩与二溴新戊二醇在催化剂的催化作用下发生醚交换反应得 3,4-(2,2-二溴甲基)丙撑二氧噻吩;

步骤 5: 3,4-(2,2-二溴甲基)丙撑二氧噻吩分别与苯甲醇、苯乙醇及苯丙醇在 NaH 的存在下加热发生醚化反应, 分别得到 3,4-(2,2-二(2-氧代-3-苯基丙基))丙撑二氧噻吩、3,4-(2,2-二(2-氧代-3-苯基丁基))丙撑二氧噻吩和 3,4-(2,2-二(2-氧代-3-苯基戊基))丙撑二氧噻吩。

4. 根据权利要求 3 所述的方法, 其特征在于: 所述步骤 1 中噻吩与溴素的用量比为 1:4 ~ 1:6, 反应溶剂为三氯甲烷或二氯甲烷、反应温度为 60 ~ 80℃, 反应时间为 24 ~ 48h。

5. 根据权利要求 3 所述的方法, 其特征在于: 所述步骤 2 中四溴噻吩和锌粉的用量比为 1:5 ~ 1:8、反应溶剂为乙酸水溶液, 其中乙酸和水的比例为 2:1 ~ 3:1、反应条件为室温反应 12 ~ 24h。

6. 根据权利要求3所述的方法,其特征在于:所述步骤3中3,4-二溴噻吩与甲醇钠的用量比为1:3~1:5,催化剂为CuI,反应溶剂为甲醇,催化剂的用量为3,4-二溴噻吩的物质的量的10%~25%,反应温度为60~80℃,反应时间为48~72h。

7. 根据权利要求3所述的方法,其特征在于:所述步骤4中3,4-二甲氧基噻吩与二溴新戊二醇的用量比为1:1.5~1:3,催化剂为对甲苯磺酸,反应溶剂为三氯甲烷或甲苯,催化剂的用量为3,4-二甲氧基噻吩的物质的量的10%~15%,反应温度为100~130℃,反应时间为18~24h。

8. 根据权利要求3所述的方法,其特征在于:所述步骤5中3,4-(2,2-二溴甲基)丙撑二氧噻吩与苯甲醇、苯乙醇或苯丙醇的用量比为1:2~1:4,3,4-(2,2-二溴甲基)丙撑二氧噻吩与NaH的用量比为1:4~1:8;反应溶剂为无水DMF,反应条件为90~95℃下反应16~24h。

9. 根据权利要求8所述的方法,其特征在于:所述步骤5中3,4-(2,2-二溴甲基)丙撑二氧噻吩:苯甲醇、苯乙醇或苯丙醇:NaH的用量为1:2~4:4~8。

10. 权利要求1或2所述蓝色噻吩电致变色材料在制造电致变色装置中的应用。

11. 含有权利要求1或2所述蓝色噻吩电致变色材料的组件。

12. 根据权利要求11所述的组件,其特征在于:所述的组件为电致变色薄膜。

一种蓝色电致变色材料及其制备方法与组件

技术领域

[0001] 本发明涉及电致变色材料领域,特别涉及一种蓝色电致变色材料及其制备方法与组件。

背景技术

[0002] 电致变色材料是近年来材料科学研究的热点之一。与无机、有机小分子电致变色材料相比,聚合物电致变色材料优势在于较好的颜色效率;快速的电致变色响应;良好的化学稳定性;易于制备;较高的循环寿命;色彩记忆功能;颜色深浅可以调节等优势[1]。德国拜耳公司在1991年首先合成出了聚噻吩的衍生物聚乙撑二氧噻吩,即PEDOT,它是一种蓝色至透明的噻吩类电致变色聚合物。在此之后一系列的蓝色聚噻吩类电致变色聚合物被开发出来,但已有的蓝色聚噻吩类电致变色材料普遍具有透过率差的缺陷,并且没有研发出来能够大量生产蓝色聚噻吩类电致变色材料的方法,限制了其推广及应用。

[0003] 有鉴于此,特提出本发明。

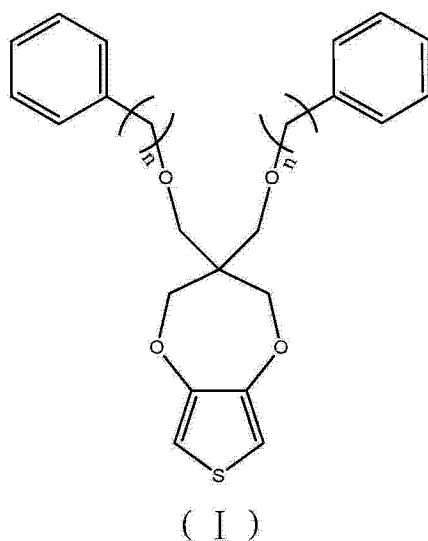
发明内容

[0004] 本发明的第一目的在于提供一种新型的蓝色电致变色材料,所述材料颜色可以在蓝色和透明之间转化,循环寿命大于五千次,可用于电致变色窗,后视镜,变色显示器等装置,可以电聚合在ITO玻璃表面成膜,其特点为驱动电压低($\pm 1V$ 以内),响应时间较快,着色态和消色态的透过率差较大(达77.5%)可用于电致变色窗、变色显示器等器件。

[0005] 为实现上述目的,本发明采用如下技术方案:

[0006] 一种如式I所示的蓝色噻吩电致变色材料,

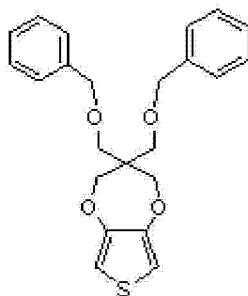
[0007]



[0008] 其中,n为1、2或3,对应化合物的中文名称分别为3,4-(2,2-二(2-氧代-3-苯基丙基))丙撑二氧噻吩,3,4-(2,2-二(2-氧代-3-苯基丁基))丙撑二氧噻吩,3,4-(2,2-二(2-氧代-3-苯基戊基))丙撑二氧噻吩。

[0009] 更优选的,所述 $n=1$,所述材料为如式 II 所示的 3,4-(2,2-二(2-氧代-3-苯基丙基))丙撑二氧噻吩:

[0010]



(II)

[0011] 上述化合物具有理想的理化性能,其颜色可以在蓝色和透明之间转化,循环寿命大于三千次,可用于电致变色窗,后视镜,变色显示器等装置,可以电聚合在 ITO 玻璃表面成膜,其特点为驱动电压低($\pm 1V$ 以内),响应时间较快,着色态和消色态的透过率差较大(达 77.5%) 可用于电致变色窗、变色显示器等器件。

[0012] 本发明的第二目的在于提供一种上述蓝色噻吩电致变色材料的制备方法,所述制备方法简单易行且收率高,进一步提高了蓝色噻吩电致变色材料的可推广性。

[0013] 为实现上述目的,本发明采用如下技术方案:

[0014] 步骤 1:将噻吩与溴素在加热条件下发生卤代反应得到四溴噻吩;

[0015] 步骤 2:四溴噻吩和锌粉在乙酸的作用下发生还原反应得到 3,4-二溴噻吩;

[0016] 步骤 3:3,4-二溴噻吩与甲醇钠在催化剂作用下发生醚化反应得 3,4-二甲氧基噻吩;

[0017] 步骤 4:3,4-二甲氧基噻吩与二溴新戊二醇在催化剂的催化作用下发生醚交换反应得 3,4-(2,2-二溴甲基)丙撑二氧噻吩;

[0018] 步骤 5:3,4-(2,2-二溴甲基)丙撑二氧噻吩分别与苯甲醇、苯乙醇及苯丙醇在 NaH 的存在下加热发生醚化反应,分别得到 3,4-(2,2-二(2-氧代-3-苯基丙基))丙撑二氧噻吩、3,4-(2,2-二(2-氧代-3-苯基丁基))丙撑二氧噻吩和 3,4-(2,2-二(2-氧代-3-苯基戊基))丙撑二氧噻吩。

[0019] 其中,步骤 1 中噻吩与溴素的用量比范围为 1:4 ~ 1:6,优选 1:5。反应溶剂可选氯仿或二氯甲烷,优选氯仿,反应温度为 60 ~ 80℃,优选 80℃。反应时间为 24 ~ 48h,优选 24 小时。

[0020] 步骤 2 中反应物四溴噻吩和锌粉的用量比为 1:5 ~ 1:8,优选 1:6,反应溶剂为乙酸水溶液,其中乙酸和水的比例为 2:1 ~ 3:1,优选 3:1,反应条件为室温反应 12 ~ 24h,优选 12h。

[0021] 步骤 3 中 3,4-二溴噻吩与甲醇钠的用量比为 1:3 ~ 1:5,优选 1:4,催化剂为 CuI、反应溶剂为甲醇,催化剂的用量为 3,4-二溴噻吩的物质的量的 10% ~ 25%,优选 25%,反应温度为 60 ~ 80℃,优选 80℃,反应时间为 48 ~ 72h,优选 72h。

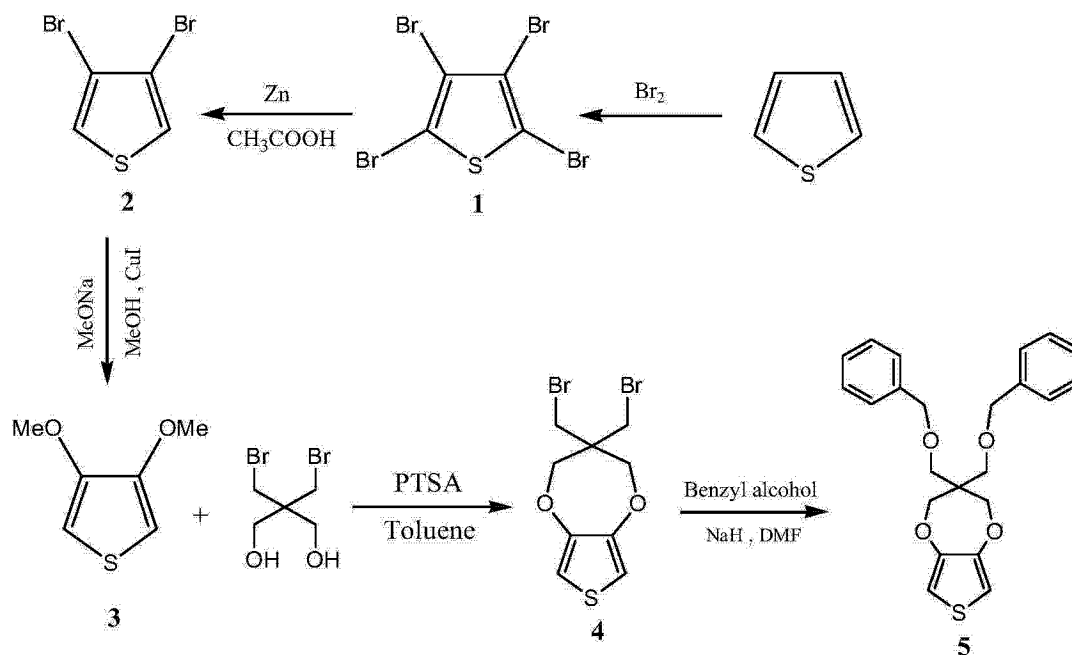
[0022] 步骤 4 中 3,4-二甲氧基噻吩与二溴新戊二醇的用量比为 1:1.5 ~ 1:3,优选 1:2,催化剂为对甲苯磺酸,反应溶剂为三氯甲烷或甲苯,优选甲苯,催化剂的用量为 3,4-二甲

氧基噻吩的物质的量的 10% ~ 15%, 优选 15%, 反应温度为 100 ~ 130℃, 优选 120℃, 反应时间为 18 ~ 24h, 优选 24h。

[0023] 所述步骤 5 中 3,4-(2,2-二溴甲基)丙撑二氧噻吩与苯甲醇、苯乙醇或苯丙醇的用量比为 1:2 ~ 1:4, 3,4-(2,2-二溴甲基)丙撑二氧噻吩与 NaH 的用量比为 1:4 ~ 1:8; 优选噻吩衍生物 3,4-(2,2-二溴甲基)丙撑二氧噻吩:苯甲醇、苯乙醇或苯丙醇:NaH 的用量为 1:2 ~ 4:4 ~ 8, 优选为 1:4:6 (上述用量比均为摩尔比)。反应溶剂为无水 DMF, 反应条件为 90 ~ 95℃下, 优选 95℃, 反应 16 ~ 24h, 优选 24h。

[0024] 作为本发明的一种最佳实施方式, 优选所述制备方法如下:

[0025]



[0026] 具体即:

[0027] 步骤 1: 将溴素 (60g, 375mmol) 滴加至噻吩 (6.3g, 75mmol) 的氯仿 (20ml) 溶液中并搅拌, 80℃下回流 24 小时。将混合物倒入 NaOH 溶液中搅拌除掉多余的溴素, 水洗反应物若干次得到白色固体, 为四溴噻吩 (化合物 1), 收率 80%。

[0028] 步骤 2: 将四溴噻吩 (20g, 50mmol) 加入乙酸 (60ml) 和水 (20ml) 的混合溶液中, 然后分批次加入锌粉 (19.6g, 300mmol)。混合物在室温搅拌 12h。过滤多余的锌粉, 旋转蒸发除去多余的乙酸和水, 通过柱层分析得到无色液体, 为 3,4-二溴噻吩 (化合物 2), 收率 73%。

[0029] 步骤 3: 将 3,4-二溴噻吩 (10g, 41.2mmol) 加入 50ml 的甲醇-甲醇钠溶液中搅拌, 然后快速加入 (0.6g, 16mmol) CuI, 80℃下回流 72h。混合物冷却至室温, 加入饱和食盐水, 用乙酸乙酯萃取若干次, 用无水硫酸钠干燥, 除去溶剂, 粗产物过分离柱得到油状液体, 为 3,4-二甲氧基噻吩 (化合物 3), 收率 60%。

[0030] 步骤 4: 将 3,4-二甲氧基噻吩 (5g, 34mmol), 二溴新戊二醇 (18g, 68mmol), 对甲基苯磺酸 (0.87g, 5.1mmol) 和 400ml 甲苯加入上方连接索氏提取器的烧瓶中。在 120℃下反应 24h, 然后冷却至室温, 水洗若干次, 无水硫酸钠干燥, 旋转蒸发除去溶剂, 粗产物过分离柱得到油状液体, 冷凝变固体结晶状物质, 为 3,4-(2,2-二溴甲基)丙撑二氧噻吩 (化合物 4), 收率为 75%。

[0031] 步骤5:将 50mlDMF,NaH (0.28g, 7mmol), 苯甲醇(0.5g, 4.6mmol)加入烧瓶中加热搅拌,将化合物 4(0.4g, 1.16mmol) 加入热的反应物中,加热搅拌 24 小时。混合物冷却至室温,加入饱和食盐水,用乙醚萃取若干次,水洗有机层,无水硫酸钠干燥,旋蒸除去溶剂,粗产物过分离柱得到无色透明油状液体,为终产物 3,4- (2,2- 二(2- 氧代 -3- 苯基丙基))丙撑二氧噻吩(化合物 5),收率 60%。

[0032] 本发明的第三目的在于保护所述蓝色噻吩电致变色材料在用于制造电致变色装置中的应用。其中,所述的电致变色装置包括但不限于电致变色窗,后视镜,变色显示器等。

[0033] 此外,本发明进一步要求保护含有上述蓝色噻吩电致变色材料(即 3,4- (2,2- 二(2- 氧代 -3- 苯基丙基))丙撑二氧噻吩)的组件。

[0034] 本发明所述的组件优选为电致变色薄膜,该电致变色薄膜具有驱动电压低,响应时间短,氧化态透明且透过率高等优点。聚合物的氧化还原电位在 $\pm 0.5V$ 之间,着色和褪色的响应时间均在 2s 以内,薄膜具有高透明态,在可见光区透过率可达 60% 至 80%,在 560nm 至 600nm 处,透过率差达到最大,为 60% 至 78%。

[0035] 本发明所述电致变色薄膜可以采用现有技术公开的任一种成膜方法制备得到,本发明优选成膜方法如下:

[0036] 配制 3,4- (2,2- 二(2- 氧代 -3- 苯基丙基))丙撑二氧噻吩单体浓度为 0.01M,高氯酸锂 0.1M 的碳酸丙二醇酯溶液,以 ITO 玻璃为工作电极,铂丝为对电极,银丝为参比电极,通过循环伏安法使单体聚合在 ITO 玻璃的表面形成电致变色薄膜。

[0037] 采用上述技术方案,本发明得到了一种新型蓝色电致变色材料及其制备方法与应用。该材料可以电聚合在 ITO 玻璃表面成膜,其特点为驱动电压低($\pm 1V$ 以内),响应时间较快,着色态和消色态的透过率差较大(达 77.5%),可用于电致变色窗,后视镜,变色显示器等。

附图说明

[0038] 图 1 为单体的傅里叶变换红外谱图,图中纵坐标代表红外光的透过率,横坐标代表波长;

[0039] 图 2 为单体的核磁氢谱,图中纵坐标代表峰强度,横坐标代表化学位移;

[0040] 图 3 为单体的核磁碳谱,图中纵坐标代表峰强度,横坐标代表化学位移;

[0041] 图 4 为单体的循环伏安曲线,图中纵坐标代表电流大小,横坐标代表所加电压;

[0042] 图 5 为聚合物薄膜的循环伏安曲线,图中纵坐标代表电流大小,横坐标代表所加电压;

[0043] 图 6 为聚合物的多电位间跃曲线,图中纵坐标代表电流大小,横坐标代表时间;

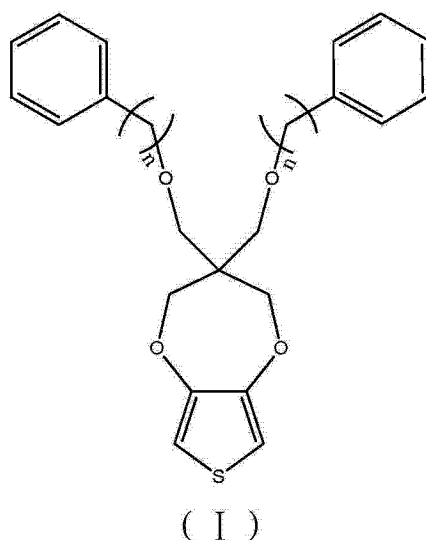
[0044] 图 7 为着色态和消色态的透过率,图中纵坐标代表透过率,横坐标代表波长;

[0045] 图 8 为着色态和消色态的透过率差示意图,图中纵坐标代表红外光的透过率,横坐标代表波长,此曲线由消色态透过率减去着色态透过率得到。

具体实施方式

[0046] 本发明请求保护如式 I 所示的蓝色噻吩电致变色材料,

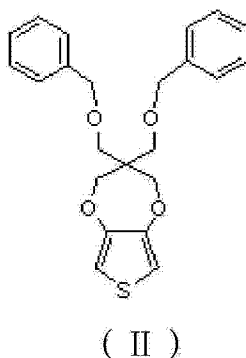
[0047]



[0048] 其中, n 为 1、2 或 3, 对应化合物的中文名称分别为 3,4-(2,2-二(2-氧代-3-苯基丙基))丙撑二氧噻吩, 3,4-(2,2-二(2-氧代-3-苯基丁基))丙撑二氧噻吩, 3,4-(2,2-二(2-氧代-3-苯基戊基))丙撑二氧噻吩。

[0049] 更优选的, 所述 $n=1$, 所述材料为如式 II 所示的 3,4-(2,2-二(2-氧代-3-苯基丙基))丙撑二氧噻吩:

[0050]



[0051] 上述化合物具有理想的理化性能, 其颜色可以在蓝色和透明之间转化, 循环寿命大于三千次, 可用于电致变色窗, 后视镜, 变色显示器等装置, 可以电聚合在 ITO 玻璃表面成膜, 其特点为驱动电压低 ($\pm 1V$ 以内), 响应时间较快, 着色态和消色态的透过率差较大 (达 77.5%) 可用于电致变色窗、变色显示器等器件。

[0052] 本发明还提供了上述蓝色噻吩电致变色材料的制备方法, 所述制备方法包括如下步骤:

[0053] 步骤 1: 将噻吩与溴素在加热条件下发生卤代反应得到四溴噻吩;

[0054] 步骤 2: 四溴噻吩和锌粉在乙酸的作用下发生还原反应得到 3,4-二溴噻吩;

[0055] 步骤 3: 3,4-二溴噻吩与甲醇钠在催化剂作用下发生醚化反应得 3,4-二甲氧基噻吩;

[0056] 步骤 4: 3,4-二甲氧基噻吩与二溴新戊二醇在催化剂的催化作用下发生醚交换反应得 3,4-(2,2-二溴甲基)丙撑二氧噻吩;

[0057] 步骤 5: 3,4-(2,2-二溴甲基)丙撑二氧噻吩分别与苯甲醇、苯乙醇及苯丙醇在 NaH 的存在下加热发生醚化反应, 分别得到 3,4-(2,2-二(2-氧代-3-苯基丙基))丙撑二氧噻吩

吩、3,4-(2,2-二(2-氧代-3-苯基丁基))丙撑二氧噻吩和 3,4-(2,2-二(2-氧代-3-苯基戊基))丙撑二氧噻吩。

[0058] 其中,步骤 1 中噻吩与溴素的用量比范围为 1:4 ~ 1:6,优选 1:5。反应溶剂可选氯仿、二氯甲烷,优选氯仿,反应温度为 60 ~ 80℃,优选 80℃。反应时间为 24 ~ 48h,优选 24 小时。在该条件下,该步骤在保证合成产率的情况下具有节省原料,减少反应时间的优点。

[0059] 步骤 2 中反应物四溴噻吩和锌粉的用量比为 1:5 ~ 1:8,优选 1:6,反应溶剂为乙酸水溶液,其中乙酸和水的比例为 2:1 ~ 3:1,优选 3:1,反应条件为室温反应 12 ~ 24h,优选 12h。在该条件下,能够实现 3,4-二溴噻吩的最大收率。

[0060] 步骤 3 中 3,4-二溴噻吩与甲醇钠的用量比为 1:3 ~ 1:5,优选 1:4,催化剂为 CuI、反应溶剂为甲醇,催化剂的用量为 3,4-二溴噻吩的物质的量的 10% ~ 25%,优选 25%,反应温度为 60 ~ 80℃,优选 80℃,反应时间为 48 ~ 72h,优选 72h。在该条件下,该步骤可以有效保证反应的充分进行,提高产率。

[0061] 步骤 4 中 3,4-二甲氧基噻吩与二溴新戊二醇的用量比为 1:1.5 ~ 1:3,优选 1:2,催化剂为对甲苯磺酸,反应溶剂为三氯甲烷或甲苯,优选甲苯,催化剂的用量为 3,4-二甲氧基噻吩的物质的量的 10% ~ 15%,优选 15%,反应温度为 100 ~ 130℃,优选 120℃,反应时间为 18 ~ 24h,优选 24h。在该条件下,该步骤在不增加反应时间的情况下具有节省原料,保证较高产率的优点。

[0062] 所述步骤 5 中 3,4-(2,2-二溴甲基)丙撑二氧噻吩与苯甲醇、苯乙醇或苯丙醇的用量比为 1:2 ~ 1:4,3,4-(2,2-二溴甲基)丙撑二氧噻吩与 NaH 的用量比为 1:4 ~ 1:8,三者物质的量比例(噻吩衍生物:醇:NaH)优选 1:4:6;反应溶剂为无水 DMF,反应条件为 90 ~ 95℃下,优选 95℃,反应 16 ~ 24h,优选 24h。在该条件下,该步骤可以保证反应充分地进行,提高产率。

[0063] 本发明同时保护所述蓝色噻吩电致变色材料在用于制造电致变色装置中的应用。其中,所述的电致变色装置包括但不限于电致变色窗,后视镜,变色显示器等。

[0064] 此外,本发明进一步要求保护含有上述蓝色噻吩电致变色材料(即 3,4-(2,2-二(2-氧代-3-苯基丙基))丙撑二氧噻吩)的组件。

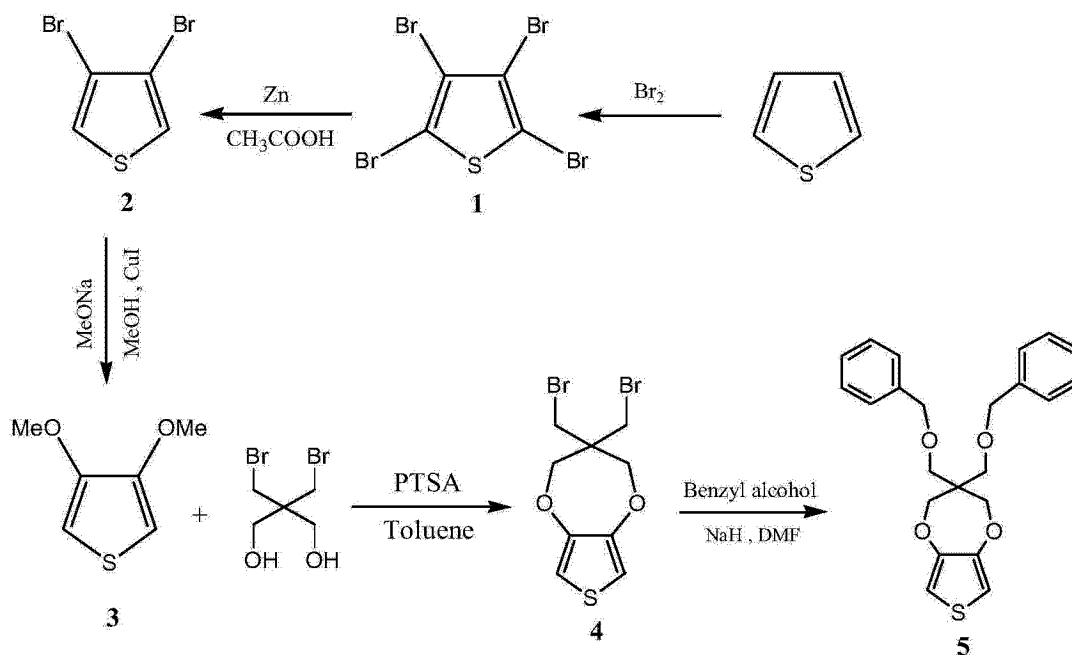
[0065] 本发明所述的组件优选为电致变色薄膜,该电致变色薄膜具有驱动电压低,响应时间短,氧化态透明且透过率高等优点。聚合物的氧化还原电位分别为 0.1V 和 -0.25V,着色和褪色的响应时间均为 1.7s,薄膜具有高透明态,在可见光区透过率可达 80%,在 580nm 处,透过率差达到最大,为 77.5%。

[0066] 以下将以具体实施方式的形式对本发明的技术方案作进一步详细介绍:

[0067] 实施例 1

[0068] 本实施例所述制备方法的具体合成路线如下:

[0069]



[0070] 具体即：

[0071] 步骤1：将溴素（60g, 375mmol）滴加至噻吩（6.3g, 75mmol）的氯仿（20ml）溶液中并搅拌，80℃下回流24小时。将混合物倒入NaOH溶液中搅拌除掉多余的溴素，水洗反应物若干次得到白色固体，为四溴噻吩（化合物1），收率80%，纯度95%。

[0072] 步骤2：将四溴噻吩（20g, 50mmol）加入乙酸（60ml）和水（20ml）的混合溶液中，然后分批次加入锌粉（19.6g, 300mmol）。混合物在室温搅拌12h。过滤多余的锌粉，旋转蒸发除去多余的乙酸和水，通过柱层分析得到无色液体，为3,4-二溴噻吩（化合物2），收率73%，纯度95%。

[0073] 步骤3：将3,4-二溴噻吩（10g, 41.2mmol）加入50ml的甲醇-甲醇钠溶液中搅拌，然后快速加入（0.6g, 16mmol）CuI，80℃下回流72h。混合物冷却至室温，加入饱和食盐水，用乙酸乙酯萃取若干次，用无水硫酸钠干燥，除去溶剂，粗产物过分离柱得到油状液体，为3,4-二甲氧基噻吩（化合物3），收率60%，纯度95%。

[0074] 步骤4：将3,4-二甲氧基噻吩（5g, 34mmol），二溴新戊二醇（18g, 68mmol），对甲基苯磺酸（0.87g, 5.1mmol）和400ml甲苯加入上方连接索氏提取器的烧瓶中。在120℃下反应24h，然后冷却至室温，水洗若干次，无水硫酸钠干燥，旋转蒸发除去溶剂，粗产物过分离柱得到油状液体，冷凝变固体结晶状物质，为3,4-（2,2-二溴甲基）丙撑二氧噻吩（化合物4），收率为75%，纯度95%。

[0075] 步骤5：将50mlDMF, NaH（0.28g, 7mmol），苯甲醇（0.5g, 4.6mmol）加入烧瓶中加热搅拌，将化合物4（0.4g, 1.16mmol）加入热的反应物中，加热搅拌24小时。混合物冷却至室温，加入饱和食盐水，用乙醚萃取若干次，水洗有机层，无水硫酸钠干燥，旋蒸除去溶剂，粗产物过分离柱得到无色透明油状液体，为终产物3,4-（2,2-二（2-氧代-3-苯基丙基））丙撑二氧噻吩（化合物5），收率60%，纯度95%。

[0076] 本实施例所得单体的傅里叶变换红外谱图见图1。图中横坐标代表波长，纵坐标代表透射率。3000nm以上的峰是噻吩环和苯环上C-H键的伸缩振动峰；2700～3000nm处的峰是饱和C-H键的伸缩振动峰；1400～1500nm处的峰是噻吩环和苯环的骨架振动峰；1000～

1300nm 处的峰是 C-O 键的伸缩振动峰。650 ~ 1000nm 处的峰是 C-H 键的面外变形振动峰。

[0077] 本实施例所得单体的核磁氢谱见图 2。图中纵坐标代表峰强度,横坐标代表化学位移。 $\delta = 6.43$ 处的峰对应噻吩环 2、5 位氢原子, $\delta = 4.06$ 处的峰对应与噻吩环相连的七元环上的氢原子, $\delta = 3.60$ 处的峰对应与七元环相连的亚甲基上的氢原子, $\delta = 4.5$ 处的峰对应与苯环相连的亚甲基上的氢原子, $\delta = 7.25 \sim 7.35$ 上的峰对应苯环上的氢原子。

[0078] 本实施例所得单体的核磁碳谱见图 3。图中纵坐标代表峰强度,横坐标代表化学位移。 $\delta = 105、150$ 处的峰对应噻吩环上的碳原子, $\delta = 73.6、47.8、73.5$ 处的峰分别对应七元环上的亚甲基,季碳原子,和与七元环相连的亚甲基上的碳原子; $\delta = 69.5$ 处的峰对应苯环所连的亚甲基上的碳原子, $\delta = 138、128、127.4、127.5$ 处的峰对应苯环上的碳原子。

[0079] 本实施例所得单体的循环伏安曲线见图 4,图中纵坐标代表电流大小,横坐标代表所加电压;此图说明单体的聚合电压在 2.4V 左右。

[0080] 本实施例所得蓝色电致变色材料的性能参数为聚合物的氧化还原电位分别为 0.1V 和 -0.25V,着色和褪色的响应时间均为 1.7s,薄膜具有高透明态,在可见光区透过率可达 80%,在 580nm 处,透过率差达到最大,为 77.5%,此合成路线终产物收率(这里指五步反应产率的乘积)约为 16%,纯度为 95%。

[0081] 实施例 2

[0082] 与实施例 1 相比,区别点仅在于使用苯乙醇代替苯甲醇实施步骤 5。所得终产物为 3,4- (2,2- 二(2- 氧代 -3- 苯基丁基)) 丙撑二氧噻吩。步骤 5 收率为 62%,纯度 95%。电化学聚合此终产物所得薄膜表现为着色态蓝色较浅,600nm 附近透过率为 30%,透过率差在可见光范围内最大为 50%。

[0083] 实施例 3

[0084] 与实施例 1 相比,区别点仅在于使用苯乙醇代替苯甲醇实施步骤 5。所得终产物为 3,4- (2,2- 二(2- 氧代 -3- 苯基戊基)) 丙撑二氧噻吩。步骤 5 收率为 60%,纯度 95%。电化学聚合此终产物所得薄膜表现为着色态蓝色较浅,600nm 附近透过率为 45%,透过率差在可见光范围内最大为 35%。

[0085] 实施例 4

[0086] 与实施例 1 相比,区别点仅在于:

[0087] 步骤 1 中噻吩与溴素的用量比为 1:5,反应溶剂为氯仿,反应温度为 80℃,反应时间为 24 小时,收率 80%,纯度 95%。

[0088] 步骤 2 中反应物四溴噻吩和锌粉的用量比为 1:6,反应溶剂为乙酸水溶液,其中乙酸和水的比例为 3:1,反应条件为室温反应 12h,收率 73%,纯度 95%。

[0089] 步骤 3 中 3,4- 二溴噻吩与甲醇钠的用量比为 1:4,催化剂为 CuI,反应溶剂为甲醇,催化剂的用量为 3,4- 二溴噻吩的物质的量的 25%,反应温度为 80℃,反应时间为 72h,收率 60%,纯度 95%。

[0090] 步骤 4 中 3,4- 二甲氧基噻吩与二溴新戊二醇的用量比为 1:2,催化剂为对甲苯磺酸,反应溶剂为甲苯,催化剂的用量为 3,4- 二甲氧基噻吩的物质的量的 15%,反应温度为 120℃,反应时间为 24h,收率为 75%,纯度 95%。

[0091] 步骤 5 中 3,4- (2,2- 二溴甲基) 丙撑二氧噻吩与苯甲醇、苯乙醇或苯丙醇,以及 NaH 的用量比为 1:4:6;反应溶剂为无水 DMF,反应条件为 95℃下反应 24h,收率 60%,纯度

95%。

[0092] 本实施例所得终产物收率(这里指五步反应产率的乘积)约为 16%,纯度为 95%。

[0093] 实施例 5

[0094] 与实施例 1 相比,区别点仅在于:

[0095] 步骤 1 中噻吩与溴素的用量比为 1:4。反应溶剂为二氯甲烷,,反应温度为 60℃。反应时间为 24 小时,收率 70%,纯度 95%。

[0096] 步骤 2 中反应物四溴噻吩和锌粉的用量比为 1:5,反应溶剂为乙酸水溶液,其中乙酸和水的比例为 2:1,反应条件为室温反应 12h,收率 67%,纯度 95%。

[0097] 步骤 3 中 3,4-二溴噻吩与甲醇钠的用量比为 1:3,催化剂为 CuI,反应溶剂为甲醇,催化剂的用量为 3,4-二溴噻吩的物质的量的 10%,反应温度为 60℃,反应时间为 48h,收率 45%,纯度 95%。

[0098] 步骤 4 中 3,4-二甲氧基噻吩与二溴新戊二醇的用量比为 1:1.5,催化剂为对甲苯磺酸,反应溶剂为三氯甲烷,催化剂的用量为 3,4-二甲氧基噻吩的物质的量的 10%,反应温度为 100,反应时间为 18h,收率为 70%,纯度 95%。

[0099] 步骤 5 中 3,4-(2,2-二溴甲基)丙撑二氧噻吩与苯甲醇、苯乙醇或苯丙醇,以及 NaH 的用量比为 1:2:4;反应溶剂为无水 DMF,反应条件为 90℃下反应 24h,收率 56%,纯度 95%。

[0100] 本实施例所得终产物收率(这里指五步反应产率的乘积)约为 9%,纯度为 95%。

[0101] 实施例 6

[0102] 与实施例 1 相比,区别点仅在于:

[0103] 步骤 1 中噻吩与溴素的用量比为 1:6。反应溶剂为氯仿,反应温度为 70℃。反应时间为 48h,收率 80%,纯度 95%。

[0104] 步骤 2 中反应物四溴噻吩和锌粉的用量比为 1:8,反应溶剂为乙酸水溶液,其中乙酸和水的比例为 3:1,反应条件为室温反应 24h,收率 73%,纯度 95%。

[0105] 步骤 3 中 3,4-二溴噻吩与甲醇钠的用量比为 1:5,催化剂为 CuI,反应溶剂为甲醇,催化剂的用量为 3,4-二溴噻吩的物质的量的 20%,反应温度为 70℃,反应时间为 56h,收率 56%,纯度 95%。

[0106] 步骤 4 中 3,4-二甲氧基噻吩与二溴新戊二醇的用量比为 1:3,催化剂为对甲苯磺酸,反应溶剂为三氯甲烷,催化剂的用量为 3,4-二甲氧基噻吩的物质的量的 12%,反应温度为 130℃,反应时间为 20h,收率为 75%,纯度 95%。

[0107] 步骤 5 中 3,4-(2,2-二溴甲基)丙撑二氧噻吩与苯甲醇、苯乙醇或苯丙醇,以及 NaH 的用量比为 1:4:8;反应溶剂为无水 DMF,反应条件为 95℃下反应 20h,收率 60%,纯度 95%。

[0108] 本实施例所得终产物收率(这里指五步反应产率的乘积)约为 16%,纯度为 95%。

[0109] 实施例 7 蓝色电致变色组件及其制备(电致变色薄膜)

[0110] 配制实施例 1 所得 3,4-(2,2-二(2-氧代-3-苯基丙基))丙撑二氧噻吩单体浓度为 0.01M,高氯酸锂 0.1M 的碳酸丙二醇酯溶液,以 ITO 玻璃为工作电极,铂丝为对电极,银丝为参比电极,通过循环伏安法使单体聚合在 ITO 玻璃的表面形成电致变色薄膜。

[0111] 本实施例所得蓝色电致变色材料的性能参数:聚合物的氧化还原电位分别为

0.1V 和 -0.25V,着色和褪色的响应时间均为 1.7s,薄膜具有高透明态,在可见光区透过率可达 80%,在 580nm 处,透过率差达到最大,为 77.5%。

[0112] 所述的电致变色薄膜可采用现有技术公开的常用技术手段制备而成,优选采用本实施例记载的制备方法。

[0113] 本实施例所述聚合物薄膜的循环伏安曲线见图 5,图中纵坐标代表电流大小,横坐标代表所加电压;此图说明聚合物的氧化还原电位分别为 0.1V 和 -0.25V;

[0114] 本实施例所述聚合物薄膜的多电位间跃曲线见图 6,图中纵坐标代表电流大小,横坐标代表时间;以电流从最高到零所需时间的 90% 为响应时间,着色和褪色分别需要 1.3s 和 1.4s (若以电流从最高到 0 所需时间的 95% 为响应时间,着色和褪色均为 1.7s)。

[0115] 本实施例所述聚合物薄膜的着色态和消色态的透过率示意图见图 7,图中纵坐标代表透过率,横坐标代表波长;红色曲线代表聚合物薄膜在消色态的透过率情况,蓝色曲线代表其在着色态的透过率情况;此图说明薄膜在消色态于 400nm 和 600nm 处透过率可达 80%,在 580nm 处,透过率差达到最大,为 77.5%。

[0116] 本实施例所述聚合物薄膜的着色态和消色态的透过率差示意图见图 8,图中纵坐标代表红外光的透过率,横坐标代表波长,此曲线由消色态透过率减去着色态透过率得到;此图说明在 580nm 处,透过率差达到最大,为 77.5%。

[0117] 实施例 8 蓝色电致变色组件及其制备(电致变色薄膜)

[0118] 配制实施例 2 所得 3,4- (2,2- 二(2- 氧代 -3- 苯基丁基)) 丙撑二氧噻吩单体浓度为 0.01M,高氯酸锂 0.1M 的碳酸丙二醇酯溶液,以 ITO 玻璃为工作电极,铂丝为对电极,银丝为参比电极,通过循环伏安法使单体聚合在 ITO 玻璃的表面形成电致变色薄膜。

[0119] 本实施例所得蓝色电致变色材料的薄膜具有高透明态,在 575nm 处,透过率差达到最大,仅为 35%。

[0120] 实施例 9 蓝色电致变色组件及其制备(电致变色薄膜)

[0121] 配制实施例 3 所得 3,4- (2,2- 二(2- 氧代 -3- 苯基戊基)) 丙撑二氧噻吩单体浓度为 0.01M,高氯酸锂 0.1M 的碳酸丙二醇酯溶液,以 ITO 玻璃为工作电极,铂丝为对电极,银丝为参比电极,通过循环伏安法使单体聚合在 ITO 玻璃的表面形成电致变色薄膜。

[0122] 本实施例所得蓝色电致变色材料的薄膜具有高透明态,在 575nm 处,透过率差达到最大,仅为 20%。

[0123] 上述实施例中的实施方案可以进一步组合或者替换,且实施例仅仅是对本发明的优选实施例进行描述,并非对本发明的构思和范围进行限定,在不脱离本发明设计思想的前提下,本领域中专业技术人员对本发明的技术方案作出的各种变化和改进,均属于本发明的保护范围。

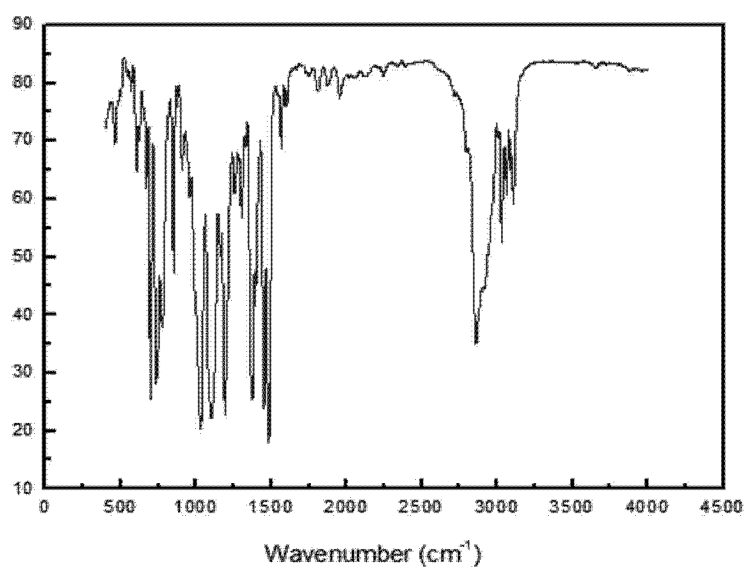


图 1

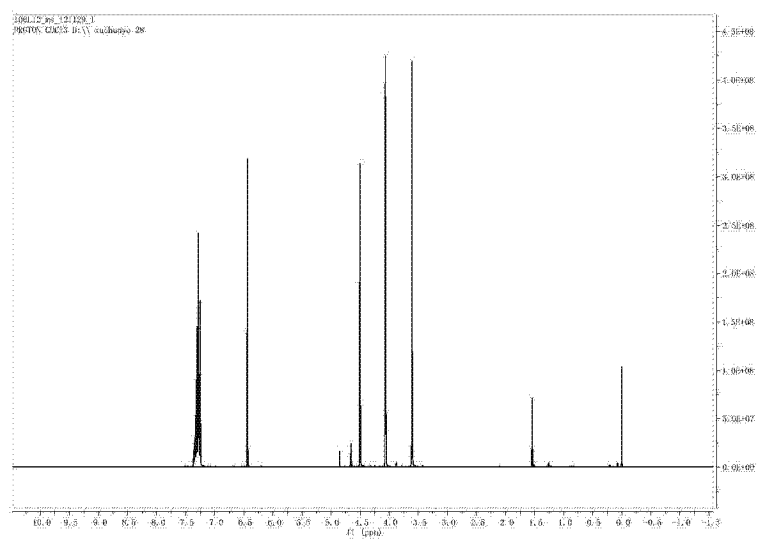


图 2

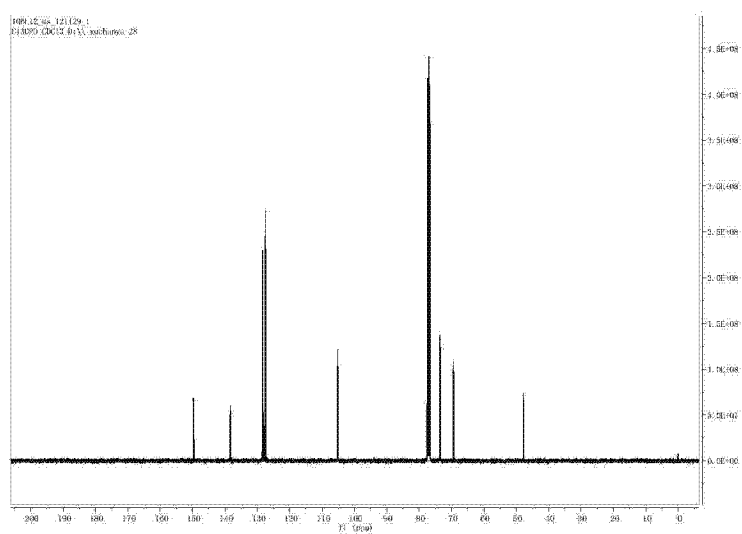


图 3

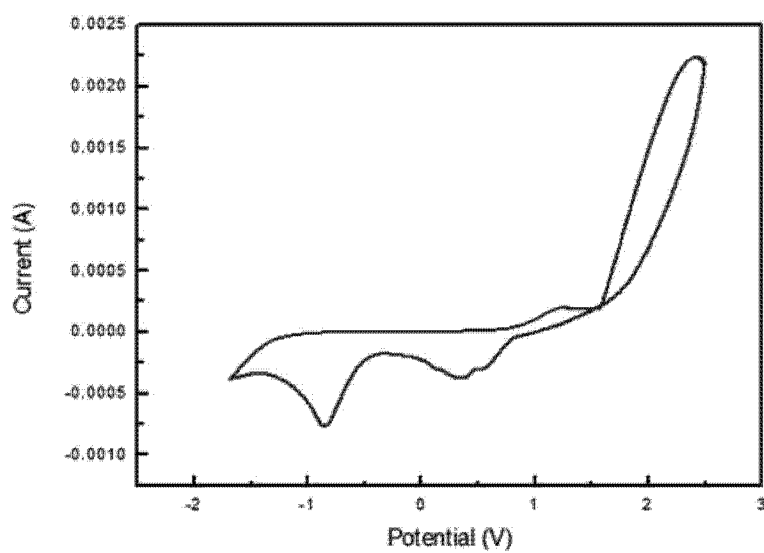


图 4

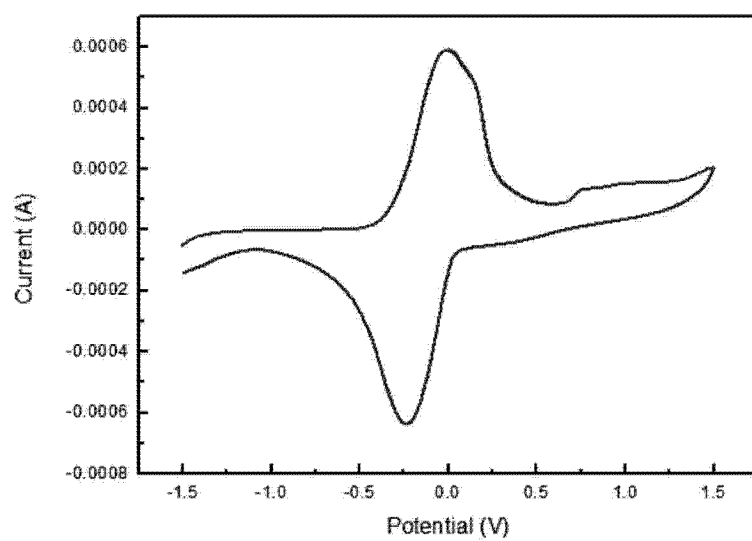


图 5

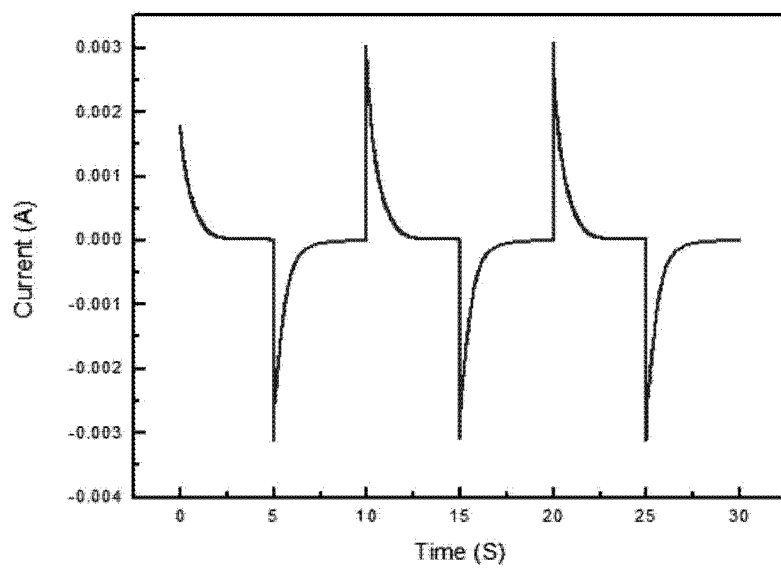


图 6

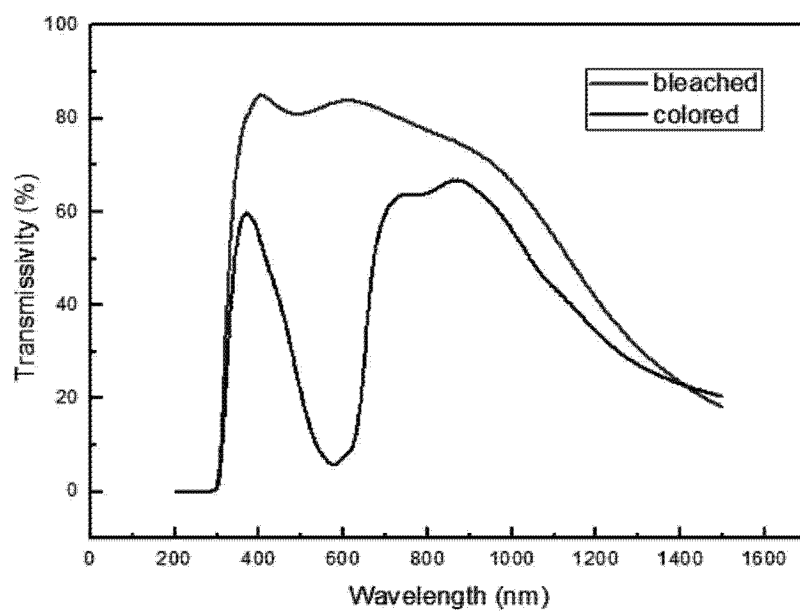


图 7

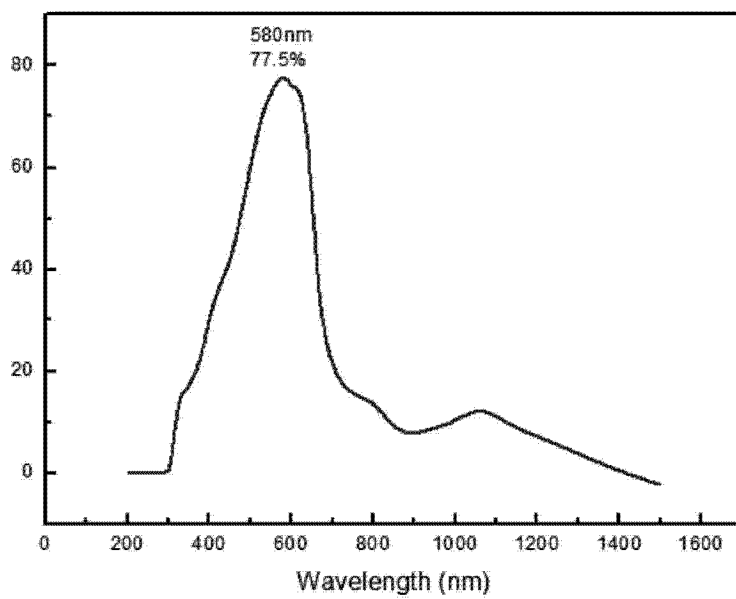


图 8