

(12) 按照专利合作条约所公布的国际申请

(19) 世界知识产权组织
国际局

(43) 国际公布日
2015 年 6 月 11 日 (11.06.2015)



(10) 国际公布号
WO 2015/081737 A1

- (51) 国际专利分类号:
C08G 61/12 (2006.01) G02F 1/15 (2006.01)
C09K 9/02 (2006.01) H01B 1/12 (2006.01)
- (21) 国际申请号: PCT/CN2014/086066
- (22) 国际申请日: 2014 年 9 月 5 日 (05.09.2014)
- (25) 申请语言: 中文
- (26) 公布语言: 中文
- (30) 优先权:
201310658615.9 2013 年 12 月 6 日 (06.12.2013) CN
- (71) 申请人: 京东方科技集团股份有限公司 (BOE TECHNOLOGY GROUP CO., LTD.) [CN/CN]; 中国北京市朝阳区酒仙桥路 10 号, Beijing 100015 (CN)。中国科学技术大学 (UNIVERSITY OF SCIENCE AND TECHNOLOGY OF CHINA) [CN/CN]; 中国安徽省合肥市金寨路 96 号, Anhui 230026 (CN)。
- (72) 发明人: 徐春叶 (XU, Chunye); 中国北京市经济技术开发区地泽路 9 号, Beijing 100176 (CN)。米赛 (MI, Sai); 中国北京市经济技术开发区地泽路 9 号, Beijing 100176 (CN)。郑建明 (ZHENG, Jianming); 中国北京市经济技术开发区地泽路 9 号, Beijing 100176 (CN)。

(74) 代理人: 北京市柳沈律师事务所 (LIU, SHEN & ASSOCIATES); 中国北京市海淀区彩和坊路 10 号 1 号楼 10 层, Beijing 100080 (CN)。

(81) 指定国 (除另有指明, 要求每一种可提供的国家保护): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW。

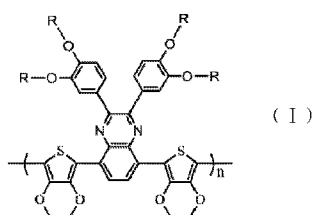
(84) 指定国 (除另有指明, 要求每一种可提供的地区保护): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 欧亚 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 欧洲 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG)。

本国际公布:

— 包括国际检索报告(条约第 21 条(3))。

(54) Title: GREEN POLYTHIOPHENE ELECTROCHROMIC MATERIAL, METHOD FOR PREPARING SAME, AND COMPONENT CONTAINING SAME

(54) 发明名称: 绿色聚噻吩类电致变色材料及其制备方法与含有该材料的组件



(57) Abstract: A novel soluble green polythiophene electrochromic material as represented by formula (I) is poly[2,3-di(3,4-dialkoxyphenyl)-5,8-di(3,4-ethylenedioxythiophenyl)quinoxaline], wherein n is an integer between 40-200, $R = C_mH_{2m+1}$, wherein m is an integer between 8-14.

(57) 摘要: 一种新型的如式 (I) 所示的可溶性绿色聚噻吩类电致变色材料, 为聚[2,3-二(3,4-二烷氧基苯基)-5,8-二(3,4-乙撑二氧噻吩基)喹喔啉], 其中, n 为 40-200 之间的整数, $R = C_mH_{2m+1}$, 其中 m 为 8~14 之间的整数。

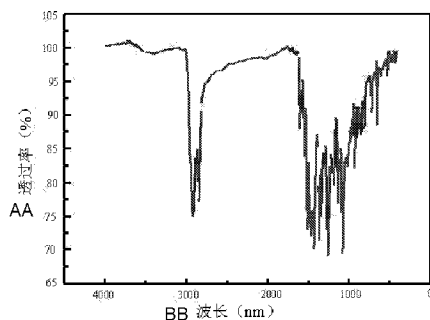


图 2 / FIG. 2

AA Transmittance (%)
BB Wavelength (nm)

WO 2015/081737 A1

绿色聚噻吩类电致变色材料 及其制备方法与含有该材料的组件

技术领域

- 5 本发明实施例涉及一种可溶性绿色聚噻吩类电致变色材料及其制备方法
与含有该材料的组件。

背景技术

- 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
10 电致变色材料相比，聚合物电致变色材料优势在于较好的着色效率；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。

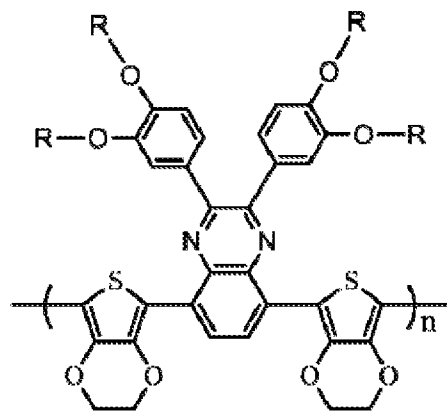
- 导电聚合物主链的刚性常使聚噻吩具有不溶及不熔的特性，传统方法采
用电化学聚合于电极表面形成聚合物薄膜。但是电化学聚合难以进行大面积
15 电致变色器件制备。近年来研究工作者们通过化学修饰方法为聚噻吩类衍生
物引入不同形式的侧链基团，以减弱聚合物分子链间的相互作用，使聚合物
获得在有机溶剂中的溶解性，从而实现了聚噻吩类电致变色材料的可喷涂操
作。

- 三基色中，各国科学家对蓝色和红色聚噻吩类电致变色材料的研发成功
20 较早，而第一种绿色聚噻吩类电致变色材料直到 2004 年才由 Wudl 等合成成
功。但是具有可溶于有机溶剂且可喷涂成膜能力的绿色聚噻吩类电致变色材
料的种类较少，已有的绿色聚噻吩类电致变色材料普遍透过率差值较低，循
环寿命短。

- 国内关于绿色聚噻吩类化合物电致变色材料及其相关制备方法和应用的
25 研究鲜有报道。有鉴于此，特提出本发明。

发明内容

本发明实施方式提供一种如式 (I) 所示的绿色聚噻吩类电致变色材料，
为聚[2,3-二(3,4-二烷氧基苯基)-5,8-二(3,4-乙撑二氧噻吩基)喹喔啉]，



(I)

其中， n 为 40-200 之间的整数， $R=C_mH_{2m+1}$ ，其中 m 为 8~14 之间的整数。

5 本发明实施方式还提供一种上述聚合物的制备方法，包括：

步骤 1：使邻苯二酚与烷基链长在 8~14 碳原子之间的烷基溴在氢氧化钾作用下发生反应，得到 1,2-二烷氧基苯，为化合物 1；

步骤 2：使化合物 1 和草酰氯在无水氯化铝的作用下发生亲电取代反应，得到 1,2-二(3,4-二烷氧基苯基)-1,2-二酮，为化合物 2；

10 步骤 3：使 2,1,3-苯并噻二唑与溴素发生卤代反应，得到 4,7-二溴-2,1,3-苯并噻二唑，为化合物 3；

步骤 4：使化合物 3 与硼氢化钠发生还原反应，得到 3,6-二溴邻苯二胺，为化合物 4；

15 步骤 5：使化合物 2 和化合物 4 在对甲苯磺酸催化下反应，得到 2,3-二(3,4-二烷氧基苯基)-5,8-二溴代喹喔啉，为化合物 5；

步骤 6：使 3,4-乙撑二氧噻吩与正丁基锂和三丁基氯化锡反应，得到 2-三丁基锡-3,4-乙撑二氧噻吩，为化合物 6；

20 步骤 7：使化合物 5 和化合物 6 在双三苯基膦二氯化钨或醋酸钨催化下发生 stille 偶联反应，得到 2,3-二(3,4-二烷氧基苯基)-5,8-二(3,4-乙撑二氧噻吩基)喹喔啉，为化合物 7；

步骤 8：使化合物 7 在三氯化铁催化氧化的条件下发生聚合反应，得到聚[2,3-二(3,4-二烷氧基苯基)-5,8-二(3,4-乙撑二氧噻吩基)喹喔啉]，为化合物 8。

本发明实施方式提供了所述绿色聚噻吩类电致变色材料在制造电致变色

装置中的应用。

本发明实施方式还提供含有上述绿色聚噻吩类电致变色材料聚[2,3-(3,4-二烷氧基苯基)]-5,8-二(3,4-乙撑二氧噻吩基)喹喔啉]的组件。

5 附图说明

为了更清楚地说明本发明实施例或现有技术中的技术方案，下面将对实施例或现有技术描述中所需要使用的附图作简单地介绍。显而易见地，下面描述中的附图仅仅是本发明的一些实施例，对于本领域普通技术人员来讲，在不付出创造性劳动性的前提下，还可以根据这些附图获得其他的附图。

10 图 1 为按照本发明实施例 1 制备的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；

图 2 为按照本发明实施例 1 制备的聚合物的傅里叶变换红外谱图；

图 3 为按照本发明实施例 1 制备的单体的核磁氢谱图，图中纵坐标代表峰强度，横坐标代表化学位移；

15 图 4 为按照本发明实施例 1 制备的单体的核磁碳谱图，图中纵坐标代表峰强度，横坐标代表化学位移；

图 5 为按照本发明实施例 10 制备的聚合物薄膜的循环伏安曲线图，图中纵坐标代表电流大小，横坐标代表所加电压；

20 图 6 为按照本发明实施例 10 制备的聚合物薄膜的多电位阶跃曲线图，图中纵坐标代表电流大小，横坐标代表时间；

图 7 为按照本发明实施例 10 制备的聚合物薄膜的着色态和消色态的透过率示意图，图中纵坐标代表透过率，横坐标代表波长；

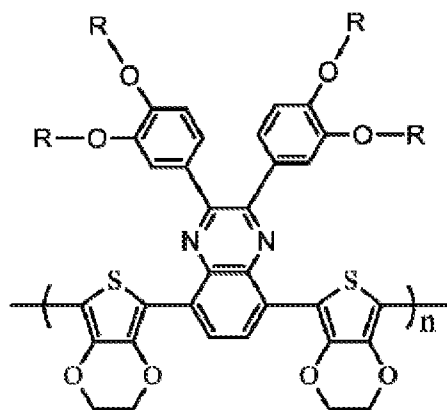
25 图 8 为按照本发明实施例 10 制备的聚合物薄膜的着色态和消色态的透过率差示意图，图中纵坐标代表透过率，横坐标代表波长，此曲线纵坐标的数值由消色态透过率减去着色态透过率得到。

具体实施方式

本公开涉及一种新型的可溶性绿色聚噻吩类电致变色材料，其色彩可以在绿色和透明之间转化。该聚合物材料能够溶于极性有机溶剂，因此可通过
30 溶液旋涂或者喷涂于 ITO 玻璃表面而形成薄膜。所述薄膜具有驱动电压低，

响应时间快, 氧化态透明且透过率高等特点, 其可用于电致变色窗、后视镜、变色显示器等装置。

本发明实施方式提供一种如式 (I) 所示的绿色聚噻吩类电致变色材料, 聚[2,3-二(3,4-二烷氧基苯基)-5,8-二(3,4-乙撑二氧噻吩基)喹喔啉],



(I)

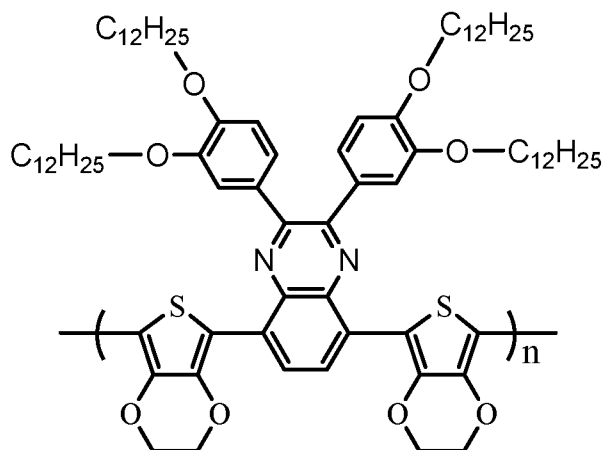
其中, n 为 40-200 之间的整数, $R=C_mH_{2m+1}$, 其中 m 为 8~14 之间的整数。

优选地, m 为 10-12 之间的整数。

以 $m=8$ 为例, 所得聚合物称为聚[2,3-二(3,4-二辛氧基苯基)-5,8-二(3,4-乙撑二氧噻吩基)喹喔啉]。

本发明实施方式所述的聚合物数均分子量范围为 20000 至 100000 左右, 优选的数均分子量范围为 50000~70000。

例如, 当 $m=12$ 时, 所述材料为如式 (II) 所示的聚[2,3-二(3,4-二(十二烷氧基)苯基)-5,8-二(3,4-乙撑二氧噻吩基)喹喔啉]



(II)

其中, n 为 40-200 之间的整数。

上述聚合物具有理想的理化性能, 其颜色可以在绿色和透明之间转化, 循环寿命大于一万次。其可以喷涂在 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 (3s 以内), 着色态和消色态的透过率差较大 (达 50%), 因此, 该聚合物可用于电致变色窗、后视镜、变色显示器等器件。

本发明实施方式还提供了上述绿色聚噻吩类电致变色材料的制备方法, 所述制备方法包括如下步骤:

步骤 1: 使邻苯二酚与烷基链长在 8~14 碳原子之间的烷基溴在氢氧化钾作用下发生反应, 得到 1,2-二烷氧基苯, 为化合物 1;

步骤 2: 使 1,2-二烷氧基苯和草酰氯在无水氯化铝的作用下发生亲电取代反应, 得到 1,2-二(3,4-二烷氧基苯基)-1,2-二酮, 为化合物 2;

步骤 3: 使 2,1,3-苯并噻二唑与溴素发生卤代反应, 得到 4,7-二溴-2,1,3-苯并噻二唑, 为化合物 3;

步骤 4: 使化合物 3 与硼氢化钠发生还原反应, 得到 3,6-二溴邻苯二胺, 为化合物 4;

步骤 5: 使化合物 2 和化合物 4 在对甲苯磺酸催化下反应, 得到 2,3-二(3,4-二烷氧基苯基)-5,8-二溴代喹喔啉, 为化合物 5;

步骤 6: 使 3,4-乙撑二氧噻吩与正丁基锂和三丁基氯化锡反应, 得到 2-三丁基锡-3,4-乙撑二氧噻吩, 为化合物 6;

步骤 7: 使化合物 5 和化合物 6 在双三苯基膦二氯化钯或者醋酸钯催化下发生 stille 偶联反应, 得到 2,3-二(3,4-二烷氧基苯基)-5,8-二(3,4-乙撑二氧噻吩基)喹喔啉, 为化合物 7;

步骤 8: 使化合物 7 在三氯化铁催化氧化的条件下发生聚合反应, 得到聚[2,3-二(3,4-二烷氧基苯基)-5,8-二(3,4-乙撑二氧噻吩基)喹喔啉], 为化合物 8。

其中, 所述步骤 1 中邻苯二酚与烷基溴的用量比以摩尔计为 1:2~1:4、优选 1:3, 反应溶剂为乙醇, 反应温度为 60~80℃, 优选 60℃, 反应时间为 4~10 小时, 优选 10 小时。在该条件下该反应具有节省原料, 提高反应收率的优点。

步骤 2 中化合物 1 和无水氯化铝的用量比以摩尔计为 1:1~1:1.2、优选

1:1.1; 化合物 1 和草酰氯的用量比以摩尔计为 1:0.5~1:0.6、优选 1:0.6, 反应溶剂为二硫化碳, 反应温度为 0℃, 反应时间为 18~24 小时, 优选 24 小时。在该条件下进行反应可以提高反应收率。

5 步骤 3 中 2,1,3-苯并噻二唑和溴素的用量比以摩尔计为 1:2~1:4、优选 1:3, 反应溶剂为氢溴酸的水溶液(质量浓度 14%), 反应温度为 80~100℃, 优选 80℃, 反应时间为 8~12 小时, 优选 12 小时。在该条件下进行反应可以提高反应收率。

步骤 4 中化合物 3 和硼氢化钠的用量比以摩尔计为 1:5~1:10、优选 1:10; 反应溶剂为乙醇, 反应温度为室温。在该条件下进行反应可以提高反应收率。

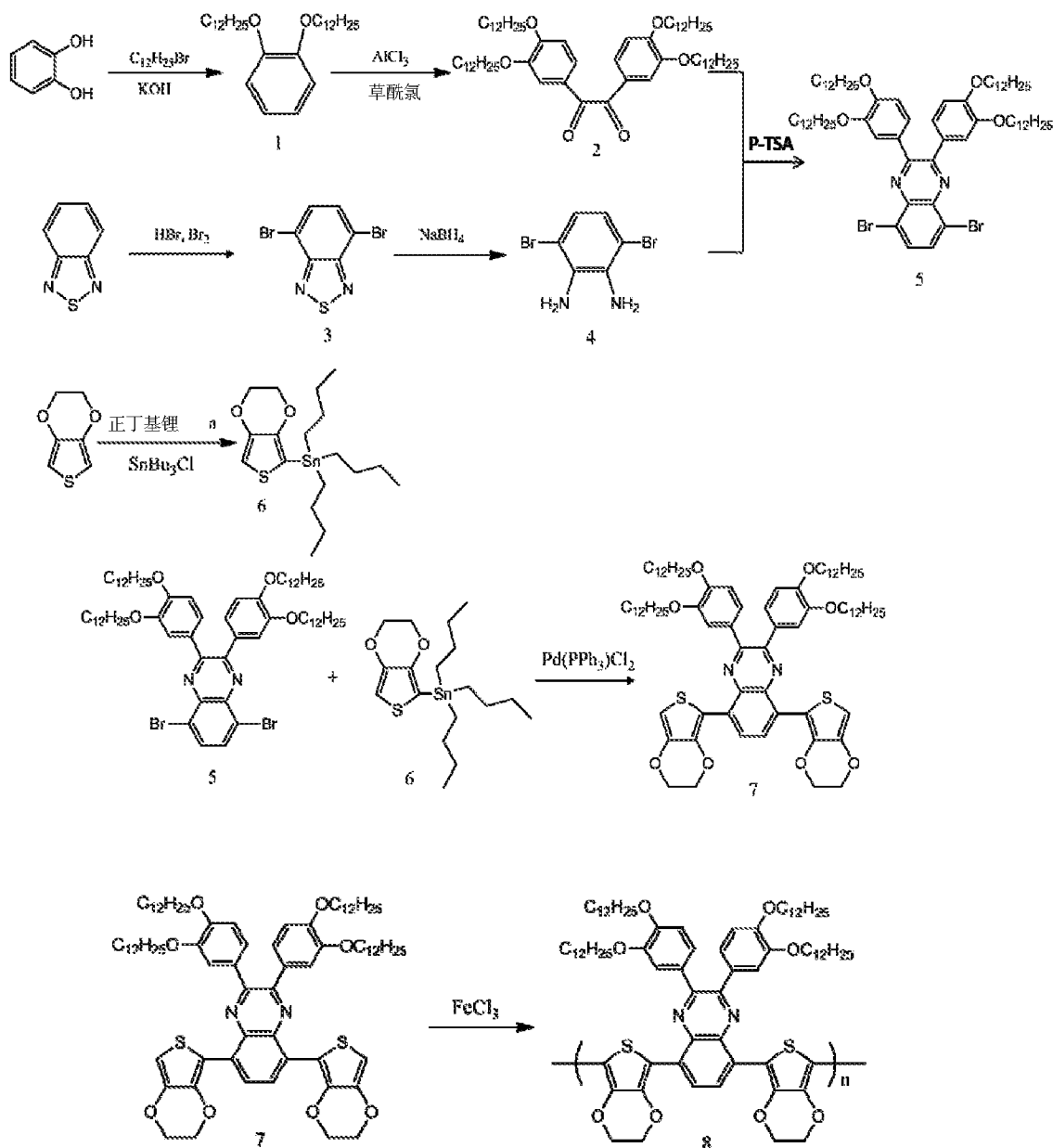
10 步骤 5 中化合物 2 和化合物 4 的用量比以摩尔计为 1:1~1:1.2、优选 1:1; 催化剂为对甲苯磺酸, 催化剂的物质的量为化合物 4 的 5%~10%, 优选 10%。反应溶剂为三氯甲烷或者乙醇, 优选三氯甲烷。反应温度为 60~80℃, 优选 80℃。反应时间为 10~12 小时, 优选 12 小时。在该条件下进行反应可以节省原料, 提高反应收率。

15 步骤 6 中 3,4-乙撑二氧噻吩和正丁基锂的用量比以摩尔计为 1:1~1:1.2, 优选 1:1.2。反应条件为-78℃搅拌 0.5~1 小时, 优选 1 小时。3,4-乙撑二氧噻吩和三丁基氯化锡的用量比以摩尔计为 1:1~1:1.2, 优选 1:1.2。反应条件为室温反应 16~24 小时, 优选 24 小时。在该条件下进行反应可以提高反应收率。

20 步骤 7 中化合物 5 和化合物 6 的用量比以摩尔计为 1:2~1:2.5, 优选 1:2.5。反应溶剂为无水四氢呋喃, 催化剂为双三苯基膦二氯化钨或醋酸钨, 优选双三苯基膦二氯化钨, 催化剂的物质的量为化合物 5 的 5%~10%, 优选 8%。反应温度为 70~100℃, 优选 80℃, 反应时间为 24~48 小时, 优选 48 小时。在该条件下进行反应可以提高反应收率。

25 步骤 8 中化合物 7 和三氯化铁的用量比以摩尔计为 1:3~1:5, 优选 1:5。反应条件为室温搅拌, 反应时间为 24~48 小时, 优选 48 小时。在该条件下进行反应可以提高反应收率, 增加聚合度。

上述制备方法设计合理, 其中每一步的收率都达到理想水平, 且终产物纯度高达 99%以上。作为本发明的一种示例性实施方式, 所述制备方法如下:



(1) 将邻苯二酚 (55g, 0.5mol)、氢氧化钾 (84.2g, 1.5mol)、200ml 乙醇和十二烷基溴 (375g, 1.5mol) 加入圆底烧瓶中, 装上冷凝管, 于 $60^{\circ}C$ 下反应 10h。加水溶解反应物再用乙醚萃取, 经无水硫酸钠干燥后, 过层析柱得白色絮状固体, 为化合物 1, 收率 80%。

(2) 取化合物 1 (8.92g, 20mmol)、氯化铝 (2.93g, 22mmol) 和 50ml 二硫化碳加入圆底烧瓶中。将草酰氯 (1.52g, 12mmol) 溶于 10ml 二硫化碳中, 于 $0^{\circ}C$ 逐滴加入烧瓶中, 剧烈搅拌 24h。减压旋蒸浓缩反应物。加入去离子水, 再用二氯甲烷萃取溶液。有机相经无水硫酸镁干燥后减压旋蒸浓缩, 过层析柱得白色固体, 为化合物 2, 收率 70%。

(3) 将 2,1,3-苯并噻二唑 (10g, 73.4mmol) 和 150ml 氢溴酸 (14%水溶液) 加入圆底烧瓶中。再逐滴加入 Br₂ (35.2g, 220.3mmol) 和氢溴酸 (100ml) 的混合溶液, 加热至 80℃ 回流 12h, 冷却至室温。向反应物中加入过量的硫代硫酸钠以去除过量的溴素。所得粗制物再水洗若干次, 得到的固体用乙醚洗涤一次。蒸干溶剂, 得到化合物 3, 收率 85%。

(4) 将化合物 3 (5g, 17mmol) 和 170ml 乙醇加入圆底烧瓶中。于 0℃ 向其中逐份加入硼氢化钠 (6.4g, 170mmol)。加完后, 于室温搅拌 20h。然后加入适量去离子水, 用乙醚萃取。有机相经无水硫酸镁干燥后过层析柱得灰白色片状固体, 为化合物 4, 收率 90%。

(5) 将化合物 2 (7.2g, 7.6mmol)、化合物 4 (2.0g, 7.6mmol)、对甲苯磺酸 (0.15g, 0.76mmol) 和 80ml 乙醇加入圆底烧瓶中于 80℃ 回流 12 小时。过滤反应, 保留沉淀, 并用乙醇清洗数次。粗制物过层析柱得淡黄色固体, 为化合物 5, 收率 83%。

(6) 将 3,4-乙撑二氧噻吩 (0.77g, 5.4mmol) 溶解于 30ml 无水四氢呋喃中, 降温至 -78℃。将 2.7ml 浓度为 2.4M 的正丁基锂的正己烷溶液在 2h 中匀速加入反应体系, 之后搅拌 1h, 再注入三丁基氯化锡 (2.1g, 6.5 mmol) 搅拌 0.5h。将体系置于室温, 搅拌 24h。旋干溶剂得黄色油状液体, 为化合物 6, 收率 80%。

(7) 取化合物 5 (1.77g, 1mmol)、化合物 6 (1.1g, 2.5mmol) 加入圆底烧瓶中, 加入 20ml 无水 THF 和 0.056g 双三苯基膦二氯化钨催化剂。将反应混合物加热到 80℃, 反应 48h。旋干溶剂, 过层析柱得到橙红色固体, 为电致变色材料单体, 即化合物 7, 收率 70%。

(8) 取化合物 7 (0.94g, 0.723mmol) 加入 100ml 三氯甲烷中, 并逐滴加入三氯化铁 (0.58g, 3.615mmol) 的硝基甲烷溶液, 于室温搅拌 48h。将反应得到的混合溶液加入 800ml 甲醇中, 过滤保留沉淀。将沉淀溶解于三氯甲烷中再加入过量的水合肼搅拌 8h。分液取有机相再次加入 800ml 甲醇, 过滤。将滤得沉淀用甲醇清洗若干次, 得到聚合物电致变色材料, 即化合物 8, 收率 86%。

此外, 上述反应历程图中, 所涉及的特定化合物下方 1-8 的标记仅代表其为本发明制备方法中所述化合物 1-8 中的一种优选实施方式, 二者并非唯

一对应关系，此处仅为方便理解做出类型标记，并不影响本发明对保护范围的主张及具体技术方案的限定。

本发明实施方式还提供所述绿色聚噻吩类电致变色材料在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。

此外，本发明实施方式还提供含有上述绿色聚噻吩类电致变色材料（即聚[2,3-二(3,4-二烷氧基苯基)-5,8-二(3,4-乙撑二氧噻吩基)喹喔啉]）的组件。

本发明实施方式中所述的组件例如为电致变色薄膜，该电致变色薄膜具有驱动电压低（氧化还原电位分别为 0.6V 和 0.25V），响应时间快（以电流从最高到零所需时间的 95% 为响应时间，着色和褪色分别需要 2.0s 和 2.5s。），色彩纯正（在可见光区选择性透过 500~600nm 波长范围内的绿光），氧化态透明且透过率高（在 590nm 处，透过率达到 71%，在 650nm 和 462nm 处透过率差分别达到了 53% 和 48%）等特点。

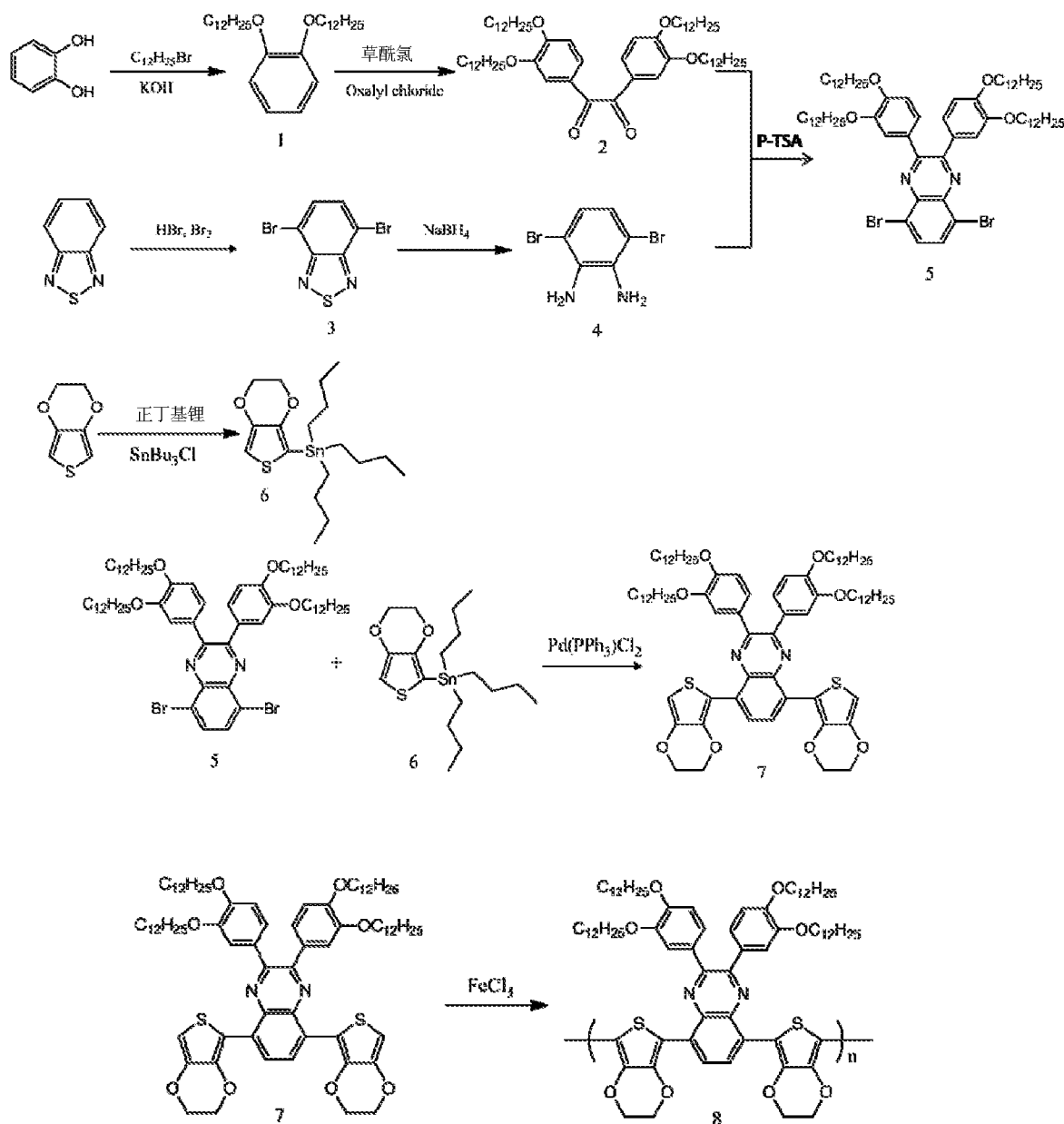
本发明实施方式所述的电致变色薄膜可以采用现有技术公开的任一种成膜方法制备得到。例如，均匀的电致变色薄膜如下形成：将化合物 8（聚[2,3-二(3,4-二烷氧基苯基)-5,8-二(3,4-乙撑二氧噻吩基)喹喔啉]）溶解于三氯甲烷中配制成 2~3mg/ml 的溶液，使用美工喷笔将所得溶液直接喷涂于 ITO 玻璃的表面。与传统的电镀成膜相比，喷涂成膜简便易行，更适合大面积薄膜的制备。

采用上述技术方案，本公开提供了一种新型绿色聚噻吩类电致变色材料、其制备方法及其应用。所述材料在三氯甲烷中具有良好的溶解性，可以直接喷涂在 ITO 玻璃表面成膜。所述材料特点为驱动电压低（ $\pm 1V$ 以内），响应时间较快，着色态和消色态的透过率差较大（达 50%），色彩纯正。其可用于电致变色窗、后视镜、变色显示器等。

以下通过具体实施例对本发明的公开内容作进一步详细介绍。所述实施例仅仅是描述性的，并非限定本发明的范围。

实施例 1

本实施例所述制备方法的具体合成路线如下：



(1) 将邻苯二酚 (55g, 0.5mol)、氢氧化钾 (84.2g, 1.5mol)、200ml 乙醇和十二烷基溴 (375g, 1.5mol) 加入圆底烧瓶中, 装上冷凝管, 于 60℃ 下反应 10h。加水溶解反应物再用乙醚萃取, 经无水硫酸钠干燥后, 过层析柱得白色絮状固体, 为化合物 1, 收率 80%, 纯度 95%。

(2) 取化合物 1 (8.92g, 20mmol)、氯化铝 (2.93g, 22mmol) 和 50ml 二硫化碳加入圆底烧瓶中。将草酰氯 (1.52g, 12mmol) 溶于 10ml 二硫化碳中, 于 0℃ 逐滴加入烧瓶中, 剧烈搅拌 24h。减压旋蒸浓缩反应物。加入去离子水, 再用二氯甲烷萃取溶液。有机相经无水硫酸镁干燥后减压旋蒸浓缩,

过层析柱得白色固体，为化合物 2，收率 70%，纯度 95%。

5 (3) 将 2,1,3-苯并噻二唑 (10g, 73.4mmol) 和 150ml 氢溴酸 (14%) 加入圆底烧瓶中。再逐滴加入 Br₂ (35.2g, 220.3mmol) 和氢溴酸 (100ml) 的混合溶液，加热至 80℃回流 12h，冷却至室温。向反应物中加入过量的硫代硫酸钠以去除过量的溴素。所得粗制物再水洗若干次，得到的固体用乙醚洗涤一次。蒸干溶剂，得到化合物 3，收率 85%，纯度 95%。

10 (4) 将化合物 3 (5g, 17mmol) 和 170ml 乙醇加入圆底烧瓶中，于 0℃向其中逐份加入硼氢化钠 (6.4g, 170mmol)。加完后，于室温搅拌 20h。然后加入适量去离子水，用乙醚萃取。有机相经无水硫酸镁干燥后过层析柱得灰白色片状固体，为化合物 4，收率 90%，纯度 95%。

(5) 将化合物 2 (7.2g, 7.6mmol)、化合物 4 (2.0g, 7.6mmol)、对甲苯磺酸 (0.15g, 0.76mmol) 和 80ml 乙醇加入圆底烧瓶中于 80℃回流 12 小时。过滤反应，保留沉淀，并用乙醇清洗数次。粗制物过层析柱得淡黄色固体，为化合物 5，收率 83%，纯度 95%。

15 (6) 将 3,4-乙撑二氧噻吩(0.77g, 5.4mmol)溶解于 30ml 无水四氢呋喃中，降温至-78℃。将 2.7ml 浓度为 2.4M 的正丁基锂的正己烷溶液在 2h 中匀速加入反应体系，之后搅拌 1h，再注入三丁基氯化锡 (2.1g, 6.5mmol) 搅拌 0.5h。将体系置于室温，搅拌 24h。旋干溶剂得黄色油状液体，为化合物 6，收率 80%，纯度 95%。

20 (7) 取化合物 5 (1.77g, 1mmol)、化合物 6 (1.1g, 2.5mmol) 加入圆底烧瓶中，加入 20ml 无水 THF 和 0.056g 双三苯基膦二氯化钯催化剂。将反应混合物加热到 80℃，反应 48h。旋干溶剂，过层析柱得到橙红色固体，为电致变色材料单体，即化合物 7，收率 70%，纯度 95%。

25 (8) 取化合物 7 (0.94g, 0.723mmol) 加入 100ml 三氯甲烷中，并逐滴加入三氯化铁 (0.58g, 3.615mmol) 的硝基甲烷溶液，于室温搅拌 48h。将反应得到的混合溶液加入 800ml 甲醇中，过滤保留沉淀。将沉淀溶解于三氯甲烷中再加入过量的水合肼搅拌 8h。分液取有机相再次加入 800ml 甲醇，过滤。将滤得沉淀用甲醇清洗若干次，得到聚合物电致变色材料，即化合物 8，收率 86%，纯度 99%。

30 本实施例所得聚合物的数均分子量为 58000。

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，纵坐标代表透过率。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；
5 650~1000nm 处的峰是 C-H 键的面外变形振动峰。

本实施例所得聚合物的傅里叶变换红外谱图见图 2。在图 2 中，噻吩环上 2,5 位的 C-H 伸缩振动峰（图 1 中 3105nm 处的小尖峰）消失，说明单体在噻吩的 2,5 位发生了聚合。

本实施例所得单体的核磁氢谱见图 3。图中纵坐标代表峰强度，横坐标代表化学位移。在该谱图中， $\delta=8.58$ 处的峰对应喹喔啉 6,7 位上的氢原子； $\delta=6.50$ 处的峰对应噻吩环 5 位的氢原子； $\delta=7.47$ 处的峰对应苯环 2 位上的氢原子； $\delta=7.26$ 处的峰对应苯环 6 位上的氢原子； $\delta=6.82$ 处的峰对应苯环 5 位上的氢原子； $\delta=4.39$ 处的峰对应与噻吩环相连的六元环上靠近喹喔啉一侧亚甲基上的氢原子； $\delta=4.9$ 处的峰对应与噻吩环相连的六元环上远离喹喔啉
10 一侧亚甲基上的氢原子； $\delta=4.9$ 处的峰对应与苯环 4 位相连的烷氧基上最靠近氧原子的亚甲基上的氢原子； $\delta=3.93$ 处的峰对应与苯环 3 位相连的烷氧基上最靠近氧原子的亚甲基上的氢原子； $\delta=3.93$ 处的峰对应烷基链末端甲基上的氢原子； $\delta=1.0\sim 2.0$ 处的峰对应烷基链上中间部分的亚甲基上的氢原子。

本实施例所得单体的核磁碳谱见图 4。图中纵坐标代表峰强度，横坐标代表化学位移。在该谱图中， $\delta=127.6$ 处的峰对应喹喔啉 6,7 位的碳原子； $\delta=140.2$ 处的峰对应喹喔啉 5,8 位的碳原子； $\delta=149.9$ 处的峰对应喹喔啉上 5,8 位碳原子和氮原子之间的碳原子（此处碳原子在系统命名法中无编号）； $\delta=150.3$ 处的峰对应喹喔啉上 2,3 位的碳原子； $\delta=123.6$ 处的峰对应苯环 1 位的碳原子； $\delta=113.5$ 处的峰对应苯环 2 位的碳原子； $\delta=141.3$ 处的峰对应苯环 3
25 位的碳原子； $\delta=148.8$ 处的峰对应苯环 4 位的碳原子； $\delta=112.9$ 处的峰对应苯环 5 位的碳原子； $\delta=102.6$ 处的峰对应苯环 6 位的碳原子； $\delta=128.4$ 处的峰对应噻吩环 2 位的碳原子； $\delta=116.1$ 处的峰对应噻吩环 5 位的碳原子； $\delta=127.6$ 处的峰对应噻吩环 3 位的碳原子； $\delta=136.7$ 处的峰对应噻吩环 4 位的碳原子； $\delta=64.3$ 处的峰对应与噻吩环相连的六元环上靠近喹喔啉一侧的碳原
30 子； $\delta=64.9$ 处的峰对应与噻吩环相连的六元环上远离喹喔啉一侧的碳原子；

$\delta=69.2$ 处的峰对应与苯环 4 位相连的烷氧基上最靠近氧原子碳原子; $\delta=69.1$ 处的峰对应与苯环 3 位相连的烷氧基上最靠近氧原子碳原子; $\delta=13.9\sim31.9$ 处的峰对应烷基上的其他碳原子。

在本实施例合成路线中终产物收率(这里指从邻苯二酚到化合物 8 的 5 步反应产率的乘积)约为 28%, 纯度为 95%。

实施例 2

该实施例与实施例 1 制备步骤相同, 只是在步骤(1)中使用溴代辛烷代替十二烷基溴。所得终产物为聚[2,3-二(3,4-二辛氧基苯基)-5,8-二(3,4-乙撑二氧噻吩基)喹喔啉]。步骤 1 收率 80%, 纯度 95%。喷涂所得的聚合物薄膜在 10 可见光区透过率可达 72%, 在 650nm 和 462nm 处透过率差分别达到了 52% 和 49%。所得聚合物溶解性稍差, 需要较长的时间才能完全溶解于三氯甲烷中。

本实施例所得聚合物的数均分子量为 56000。

实施例 3

15 该实施例与实施例 1 制备步骤相同, 只是在步骤(1)使用溴代壬烷代替十二烷基溴。所得终产物为聚[2,3-二(3,4-二壬氧基苯基)-5,8-二(3,4-乙撑二氧噻吩基)喹喔啉]。步骤 1 收率 80%, 纯度 95%。喷涂所得的聚合物薄膜在可见光区透过率可达 68%, 在 650nm 和 462nm 处透过率差分别达到了 47%和 46%。所得聚合物溶解性稍差, 需要较长的时间才能完全溶解于三氯甲烷中。

20 本实施例所得聚合物的数均分子量为 58000。

实施例 4

该实施例与实施例 1 制备步骤相同, 只是在步骤(1)使用溴代癸烷代替十二烷基溴。所得终产物为聚[2,3-二(3,4-二癸氧基苯基)-5,8-二(3,4-乙撑二氧噻吩基)喹喔啉]。步骤 1 收率 80%, 纯度 95%。喷涂所得的聚合物薄膜在 25 可见光区透过率可达 70%, 在 650nm 和 462nm 处透过率差分别达到了 51%和 47%。所得聚合物溶解性稍差, 需要较长的时间才能完全溶解于三氯甲烷中。

本实施例所得聚合物的数均分子量为 60000。

实施例 5

30 该实施例与实施例 1 制备步骤相同, 只是在步骤(1)使用溴代十一烷代替十二烷基溴。所得终产物为聚[2,3-二(3,4-二(十一烷氧基)苯基)-5,8-二(3,4-

乙撑二氧噻吩基)喹喔啉]。步骤 1 收率 80%，纯度 95%。喷涂所得的聚合物薄膜在可见光区透过率可达 67%，在 650nm 和 462nm 处透过率差分别达到了 47%和 46%。

本实施例所得聚合物的数均分子量为 61000。

5 实施例 6

该实施例与实施例 1 制备步骤相同，只是在步骤 (1) 使用溴代十三烷代替十二烷基溴。所得终产物为聚[2,3-二(3,4-二(十三烷氧基)苯基)-5,8-二(3,4-乙撑二氧噻吩基)喹喔啉]。步骤 1 收率 80%，纯度 95%。喷涂所得的聚合物薄膜在可见光区透过率可达 65%，在 650nm 和 462nm 处透过率差分别达到了 45%和 43%。

本实施例所得聚合物的数均分子量为 61000。

实施例 7

该实施例与实施例 1 制备步骤相同，只是在步骤 (1) 使用溴代十四烷代替十二烷基溴。所得终产物为聚[2,3-二(3,4-二(十四烷氧基)苯基)-5,8-二(3,4-乙撑二氧噻吩基)喹喔啉]。步骤 1 收率 80%，纯度 95%。喷涂所得的聚合物薄膜在可见光区透过率可达 63%，在 650nm 和 462nm 处透过率差分别达到了 43%和 45%。

本实施例所得聚合物的数均分子量为 62000。

实施例 8

20 本实施例所述制备方法的具体合成步骤如下：

(1) 将邻苯二酚 (55g, 0.5mol)、氢氧化钾 (84.2g, 1.5mol)、200ml 乙醇和十二烷基溴 (375g, 1.5mol) 加入圆底烧瓶中，装上冷凝管，于 80℃ 下反应 10h。加水溶解反应物再用乙醚萃取，经无水硫酸钠干燥后，过层析柱得白色絮状固体，为化合物 1，收 67%，纯度 95%。

25 (2) 取化合物 1 (8.92g, 20mmol)、氯化铝 (2.93g, 22mmol) 和 50ml 二硫化碳加入圆底烧瓶中。将草酰氯 (1.52g, 12mmol) 溶于 10ml 二硫化碳中，于 0℃ 逐滴加入烧瓶中，剧烈搅拌 18h。减压旋蒸浓缩反应物。加入去离子水，再用二氯甲烷萃取溶液。有机相经无水硫酸镁干燥后减压旋蒸浓缩，过层析柱得白色固体，为化合物 2，收率 62%，纯度 95%。

30 (3) 将 2,1,3-苯并噻二唑 (10g, 73.4mmol) 和 150ml 氢溴酸 (14%)

加入圆底烧瓶中。再逐滴加入 Br₂ (35.2g, 220.3mmol) 和氢溴酸 (100ml) 的混合溶液, 加热至 100℃回流 12h, 冷却至室温。向反应物中加入过量的硫代硫酸钠以去除过量的溴素。所得粗制物再水洗若干次, 得到的固体用乙醚洗涤一次。蒸干溶剂, 得到化合物 3, 收率 72%, 纯度 95%。

5 (4) 将化合物 3 (5g, 17mmol) 和 170ml 乙醇加入圆底烧瓶中, 于 0℃向其中逐份加入硼氢化钠 (6.4g, 170mmol)。加完后, 于室温搅拌 20h。然后加入适量去离子水, 用乙醚萃取。有机相经无水硫酸镁干燥后过层析柱得灰白色片状固体, 为化合物 4, 收率 90%, 纯度 95%。

10 (5) 将化合物 2 (7.2g, 7.6mmol)、化合物 4 (2.0g, 7.6mmol)、对甲苯磺酸 (0.07g, 0.38mmol) 和 80ml 乙醇加入圆底烧瓶中于 80℃回流 12 小时。过滤反应, 保留沉淀, 并用乙醇清洗数次。粗制物过层析柱得淡黄色固体, 为化合物 5, 收率 69%, 纯度 95%。

15 (6) 将 3,4-乙撑二氧噻吩(0.77g, 5.4mmol)溶解于 30ml 无水四氢呋喃中, 降温至-78℃。将 2.7ml 浓度为 2.4M 的正丁基锂的正己烷溶液在 2h 中匀速加入反应体系, 之后搅拌 0.5h, 再注入三丁基氯化锡 (2.1g, 6.5mmol) 搅拌 0.5h。将体系置于室温, 搅拌 16h。旋干溶剂得黄色油状液体, 为化合物 6, 收率 53%, 纯度 95%。

20 (7) 取化合物 5 (1.77g, 1mmol)、化合物 6 (1.1g, 2.5mmol) 加入圆底烧瓶中, 加入 20ml 无水 THF 和 0.056g 醋酸钨催化剂。将反应混合物加热到 80℃反应 48h。旋干溶剂, 过层析柱得到橙红色固体, 为电致变色材料单体, 即化合物 7, 收率 63%, 纯度 95%。

25 (8) 取化合物 7 (0.94g, 0.723mmol) 加入 100ml 三氯甲烷中, 并逐滴加入三氯化铁 (0.35g, 2.169mmol) 的硝基甲烷溶液, 于室温搅拌 48h。将反应得到的混合溶液加入 800ml 甲醇中, 过滤保留沉淀。将沉淀溶解于三氯甲烷中再加入过量的水合肼搅拌 8h, 分液取有机相再次加入 800ml 甲醇, 过滤。将滤得沉淀用甲醇清洗若干次, 得到聚合物电致变色材料, 即化合物 8, 收率 56%, 纯度 99%。

本实施例所得聚合物的数均分子量为 45000。

实施例 9

30 本实施例所述制备方法的具体合成步骤如下:

(1) 将邻苯二酚 (55g, 0.5mol)、氢氧化钾 (84.2g, 1.5mol)、200ml 乙醇和十二烷基溴 (375g, 1.5mol) 加入圆底烧瓶中, 装上冷凝管, 于 60℃ 下反应 4h。加水溶解反应物再用乙醚萃取, 经无水硫酸钠干燥后, 过层析柱得白色絮状固体, 为化合物 1, 收 48%, 纯度 95%。

5 (2) 取化合物 1 (8.92g, 20mmol)、氯化铝 (2.93g, 22mmol) 和 50ml 二硫化碳加入圆底烧瓶中。将草酰氯 (1.52g, 12mmol) 溶于 10ml 二硫化碳中, 于 0℃ 逐滴加入烧瓶中, 剧烈搅拌 24h。减压旋蒸浓缩反应物。加入去离子水, 再用二氯甲烷萃取溶液。有机相经无水硫酸镁干燥后减压旋蒸浓缩, 过层析柱得白色固体, 为化合物 2, 收率 70%, 纯度 95%。

10 (3) 将 2,1,3-苯并噻二唑 (10g, 73.4mmol) 和 150ml 氢溴酸 (14%) 加入圆底烧瓶中。再逐滴加入 Br₂ (35.2g, 220.3mmol) 和氢溴酸 (100ml) 的混合溶液, 加热至 100℃ 回流 8h, 冷却至室温。向反应物中加入过量的硫代硫酸钠以去除过量的溴素。所得粗制物水洗若干次, 得到的固体用乙醚洗涤一次。蒸干溶剂, 得到化合物 3, 收率 79%, 纯度 95%。

15 (4) 将化合物 3 (5g, 17mmol) 和 170ml 乙醇加入圆底烧瓶中, 于 0℃ 向其中逐份加入硼氢化钠 (6.4g, 170mmol)。加完后, 于室温搅拌 20h。然后加入适量去离子水, 用乙醚萃取。有机相经无水硫酸镁干燥后过层析柱得灰白色片状固体, 为化合物 4, 收率 90%, 纯度 95%。

20 (5) 将化合物 2 (7.2g, 7.6mmol)、化合物 4 (2.0g, 7.6mmol)、对甲苯磺酸 (0.15g, 0.76mmol) 和 80ml 乙醇加入圆底烧瓶中于 60℃ 回流 12 小时。过滤反应, 保留沉淀, 并用乙醇清洗数次。粗制物过层析柱得淡黄色固体, 为化合物 5, 收率 70%, 纯度 95%。

25 (6) 将 3,4-乙撑二氧噻吩 (0.77g, 5.4mmol) 溶解于 30ml 无水四氢呋喃中, 降温至 -78℃。将 2.7ml 浓度为 2.4M 的正丁基锂的正己烷溶液在 2h 中匀速加入反应体系, 之后搅拌 1h, 再注入三丁基氯化锡 (2.1g, 6.5mmol) 搅拌 0.5h。将体系置于室温, 搅拌 16h。旋干溶剂得黄色油状液体, 为化合物 6, 收率 63%, 纯度 95%。

30 (7) 取化合物 5 (1.77g, 1mmol)、化合物 6 (1.1g, 2.5mmol) 加入圆底烧瓶中, 加入 20ml 无水 THF 和 0.056g 双三苯基膦二氯化钯催化剂。将反应混合物加热到 80℃, 反应 24h。旋干溶剂, 过层析柱得到橙红色固体, 为

电致变色材料单体，即化合物 7，收率 62%，纯度 95%。

(8) 取化合物 7 (0.94g, 0.723mmol) 加入 100ml 三氯甲烷中，并逐滴加入三氯化铁 (0.58g, 3.615mmol) 的硝基甲烷溶液，于室温搅拌 24h。将反应得到的混合溶液加入 800ml 甲醇中，过滤保留沉淀。将沉淀溶解于三氯
5 甲烷中再加入过量的水合肼搅拌 8h。分液取有机相再次加入 800ml 甲醇，过滤。将滤得沉淀用甲醇清洗若干次，得到聚合物电致变色材料，即化合物 8，收率 56%，纯度 99%。

本实施例所得聚合物的数均分子量为 40000。

实施例 10 绿色电致变色组件及（电致变色薄膜）其制备

10 配制实施例 1 所得聚[2,3-二(3,4-二(十三烷氧基)苯基)-5,8-二(3,4-乙撑二氧噻吩基)喹喔啉]的三氯甲烷溶液，浓度为 3mg/ml。使用美工喷笔将溶液均匀地喷涂在 ITO 玻璃上得到均匀的绿色薄膜。

本实施例所得绿色电致变色材料具有优良性能参数。例如，其着色和褪色分别需要 2.0s 和 2.5s。该薄膜具有高透明态，在可见光区透过率可达
15 71%，在 650nm 和 462nm 处透过率差分别达到了 53%和 48%。

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。

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 0.6V 和
20 0.25V。

本实施例所述聚合物薄膜的多电位阶跃曲线见图 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 95%为响应时间，该薄膜的着色和褪色分别需要 2.0s 和 2.5s。

本实施例所述聚合物薄膜着色态和消色态的透过率-波长曲线见图 7，图
25 中纵坐标代表透过率，横坐标代表波长。根据聚合物薄膜的消色态的透过率曲线，可以观察到，在 590nm 处，透过率达到 71%。所述聚合物薄膜在可见光区选择性透过 500~600nm 波长范围内的光，即绿光。在图中可直观看出在很大一段波长范围内对比度大于 5。

本实施例所述聚合物薄膜着色态和消色态的透过率差-波长曲线见图 8，
30 图中纵坐标代表透过率，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。由该图可以看到，在 650nm 和 462nm 处透过率差分别达到了 53%和 48%。

实施例 11 绿色电致变色组件（电致变色薄膜）及其制备

5 配制实施例 1 所得聚[2,3-二(3,4-二(十二烷氧基)苯基)-5,8-二(3,4-乙撑二氧噻吩基)喹喔啉]的二氯甲烷溶液，浓度为 2mg/ml。聚合物很难溶解，溶液颜色过淡。

实施例 12 绿色电致变色组件及（电致变色薄膜）其制备

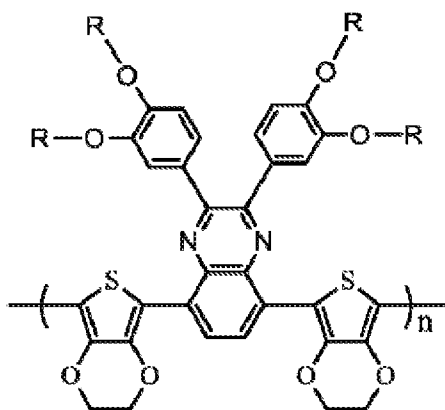
10 配制实施例 1 所得聚[2,3-二(3,4-二(十二烷氧基)苯基)-5,8-二(3,4-乙撑二氧噻吩基)喹喔啉]的三氯甲烷溶液，浓度为 5mg/ml。溶液浓度过大，喷涂过程中难以得到厚度均匀的薄膜。

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做出的各种变化和改进，均属于本发明的保护范围。

15 本申请要求于 2013 年 12 月 6 日递交的中国专利申请第 201310658615.9 号的优先权，在此全文引用上述中国专利申请公开的内容以作为本申请的一部分。

权利要求书

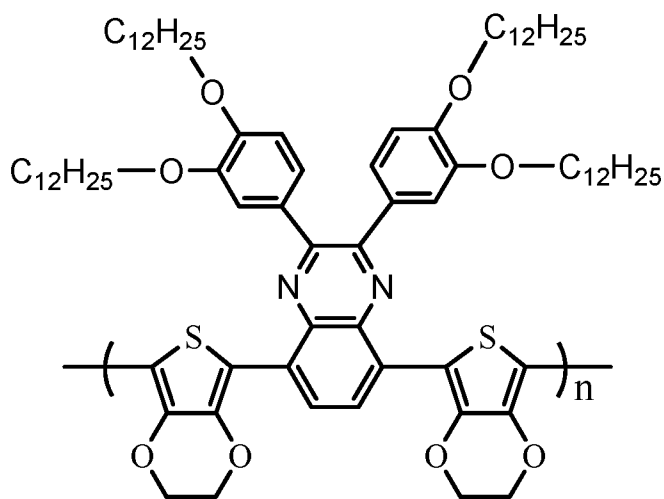
1、一种如式(I)所示的绿色聚噻吩类电致变色材料, 为聚[2,3-二(3,4-二烷氧基苯基)-5,8-二(3,4-乙撑二氧噻吩基)喹喔啉],



(I)

其中 n 为 40-200 之间的整数, $R=C_mH_{2m+1}$, 其中 m 为 8~14 之间的整数。

2、如权利要求 1 所述的绿色聚噻吩类电致变色材料, 其中, 所述材料为如式(II)所示的聚[2,3-二(3,4-二(十二烷氧基)苯基)-5,8-二(3,4-乙撑二氧噻吩基)喹喔啉]



(II)

其中 n 为 40-200 之间的整数。

3、如权利要求 1 或 2 所述的绿色聚噻吩类电致变色材料的制备方法, 包括:

步骤 1: 使邻苯二酚与烷基链长在 8~14 个碳原子之间的烷基溴在氢氧化

钾作用下发生反应，得到 1,2-二烷氧基苯，为化合物 1；

步骤 2: 将化合物 1 和草酰氯在无水氯化铝的作用下发生亲电取代反应，得到 1,2-二(3,4-二烷氧基苯基)-1,2-二酮，为化合物 2；

5 步骤 3: 将 2,1,3-苯并噻二唑与溴素发生卤代反应，得到 4,7-二溴-2,1,3-苯并噻二唑，为化合物 3；

步骤 4: 使化合物 3 与硼氢化钠发生还原反应，得到 3,6-二溴邻苯二胺，为化合物 4；

步骤 5: 将化合物 2 和化合物 4 在对甲苯磺酸催化下反应，得到 2,3-二(3,4-二烷氧基苯基)-5,8-二溴代喹喔啉，为化合物 5；

10 步骤 6: 将 3,4-乙撑二氧噻吩与正丁基锂和三丁基氯化锡反应，得到 2-三丁基锡-3,4-乙撑二氧噻吩，为化合物 6；

步骤 7: 将化合物 5 和化合物 6 在双三苯基膦二氯化钯或者醋酸钯的催化下发生 stille 偶联反应，得到 2,3-二(3,4-二烷氧基苯基)-5,8-二(3,4-乙撑二氧噻吩基)喹喔啉，为化合物 7；和

15 步骤 8: 将化合物 7 在三氯化铁催化氧化的条件下发生聚合反应，得到通式 I 所示化合物聚[2,3-二(3,4-二烷氧基苯基)-5,8-二(3,4-乙撑二氧噻吩基)喹喔啉]。

4、如权利要求 3 所述的制备方法，其中，所述步骤 1 中邻苯二酚与烷基溴的用量比以摩尔计为 1:2~1:4，反应溶剂为乙醇，反应温度为 60~80℃，反应时间为 4~10 小时。

5、如权利要求 3 所述的制备方法，其中，所述步骤 2 中化合物 1 和无水氯化铝的用量比以摩尔计为 1:1~1:1.2、化合物 1 和草酰氯的用量比以摩尔计为 1:0.5~1:0.6，反应溶剂为二硫化碳，反应温度为 0℃，反应时间为 18~24 小时。

25 6、如权利要求 3 所述的制备方法，其中，所述步骤 3 中 2,1,3-苯并噻二唑和溴素的用量比以摩尔计为 1:2~1:4，反应溶剂为质量浓度为 14% 的氢溴酸的水溶液，反应温度为 80~100℃，反应时间为 8~12 小时。

7、如权利要求 3 所述的制备方法，其中，所述步骤 4 中化合物 3 和硼氢化钠的用量比以摩尔计为 1:5~1:10，反应溶剂为乙醇，反应温度为室温。

30 8、如权利要求 3 所述的制备方法，其中，所述步骤 5 中化合物 2 和化合

物 4 的用量比以摩尔计为 1:1~1:1.2, 催化剂为对甲苯磺酸, 反应溶剂为三氯甲烷或者乙醇, 催化剂的物质的量为化合物 4 的 5%~10%, 反应温度为 60~80℃, 反应时间为 10~12 小时。

5 9、如权利要求 3 所述的制备方法, 其中, 所述步骤 6 中 3,4-乙撑二氧噻吩和正丁基锂的用量比以摩尔计为 1:1~1:1.2, 反应条件为-78℃搅拌 0.5~1 小时; 3,4-乙撑二氧噻吩和三丁基氯化锡的用量比以摩尔计为 1:1~1:1.2, 反应条件为室温反应 16~24 小时。

10 10、如权利要求 3 所述的制备方法, 其中, 所述步骤 7 中化合物 5 和化合物 6 的用量比以摩尔计为 1:2~1:2.5, 反应溶剂为无水四氢呋喃, 催化剂为双三苯基膦二氯化钯或醋酸钯, 催化剂的物质的量为化合物 5 的 5%~10%, 反应温度为 70~100℃, 反应时间为 24~48 小时。

11、如权利要求 3 所述的制备方法, 其中, 所述步骤 8 中化合物 7 和三氯化铁的用量比以摩尔计为 1:3~1:5, 反应条件为室温搅拌, 反应时间为 24~48 小时。

15 12、如权利要求 1 所述的绿色聚噻吩类电致变色材料在制造电致变色装置中的应用。

13、含有权利要求 1 或 2 所述的绿色聚噻吩类电致变色材料的组件。

14、如权利要求 13 所述的组件, 其中, 所述组件为电致变色薄膜。

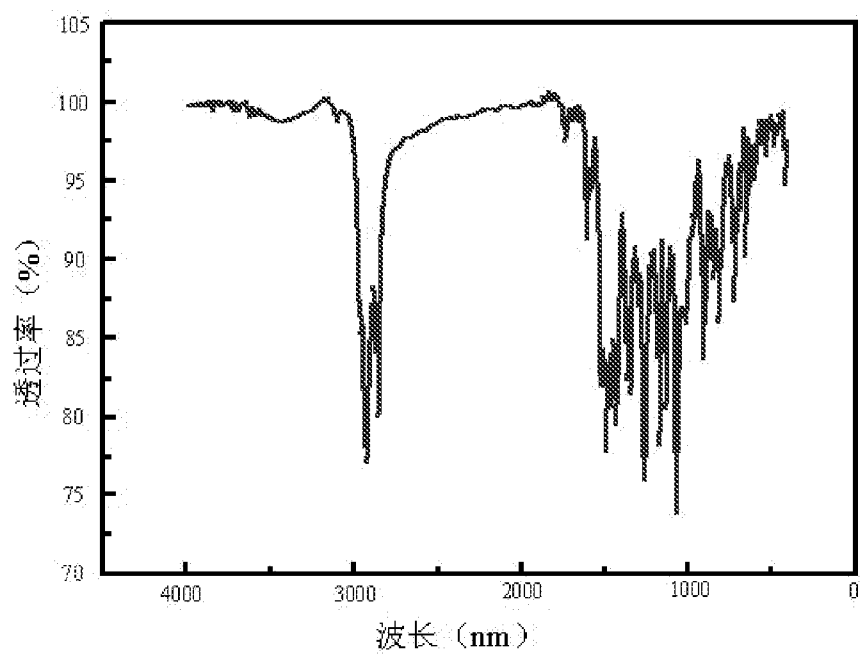


图 1

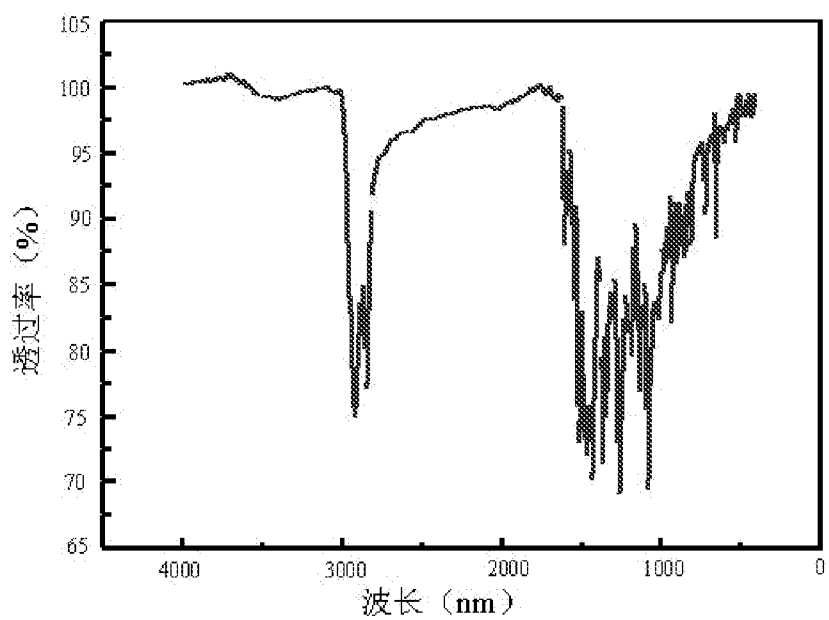


图 2

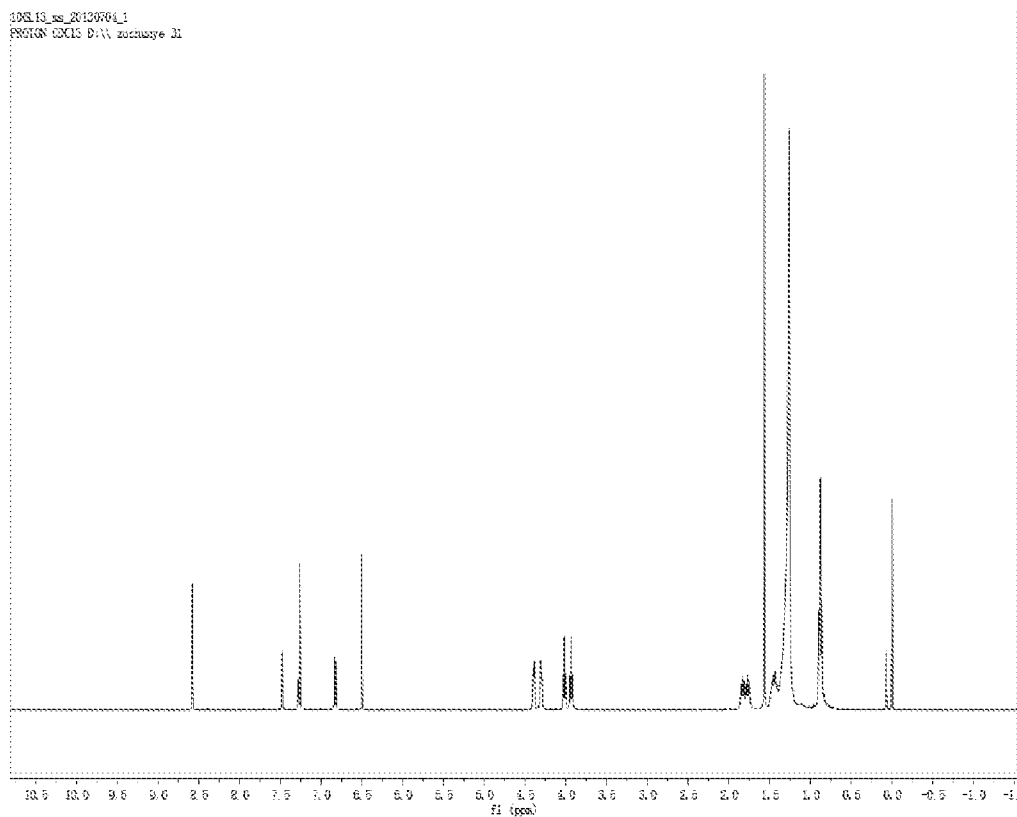


图 3

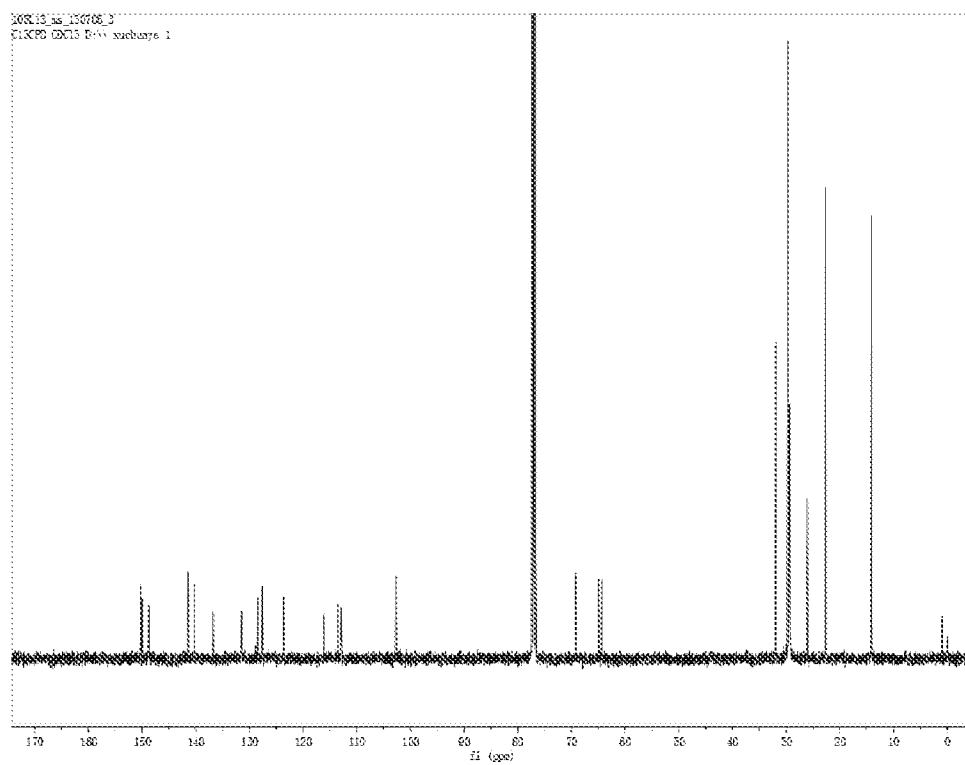


图 4

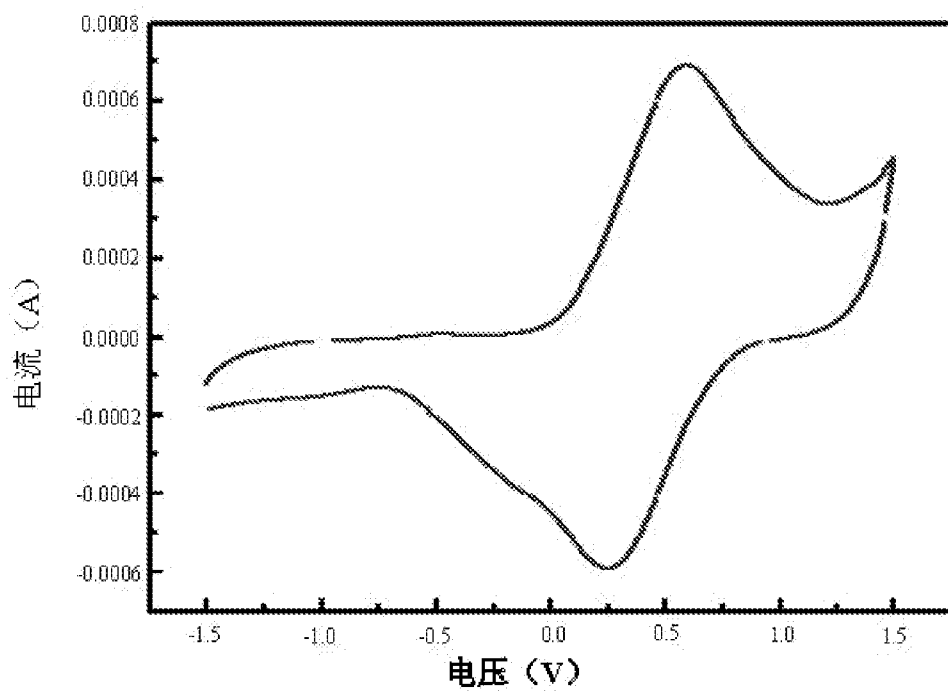


图 5

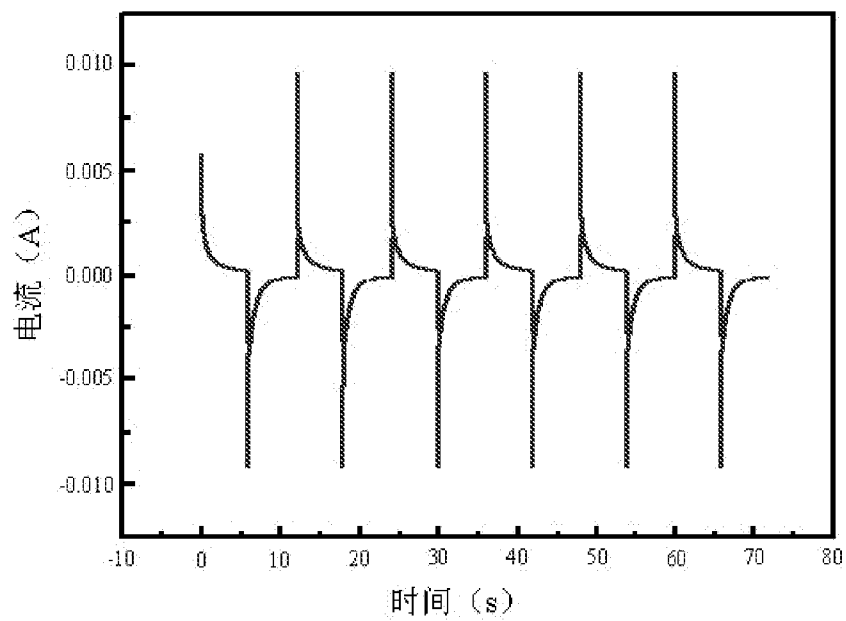


图 6

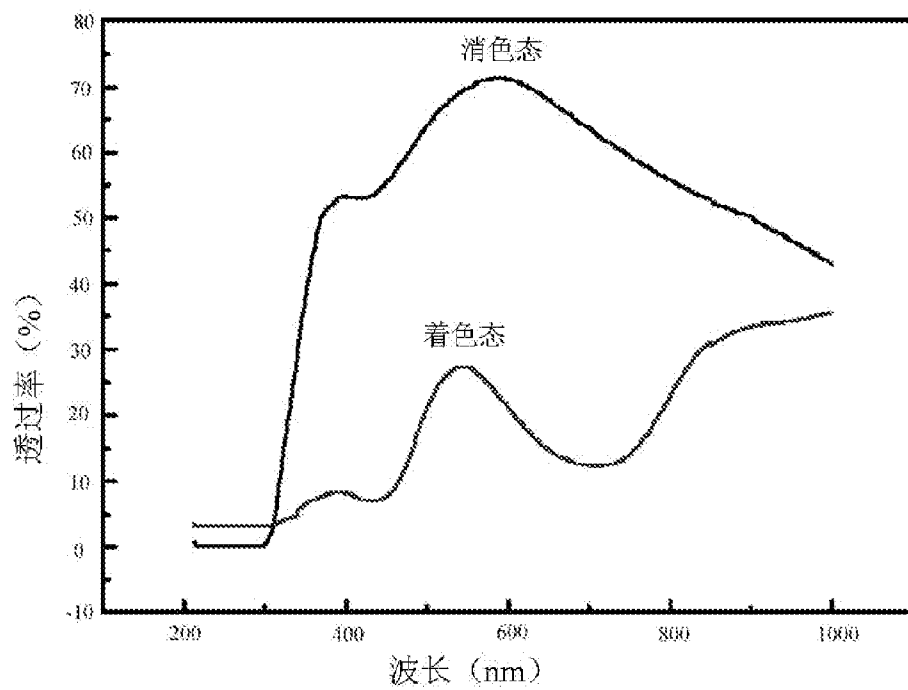


图 7

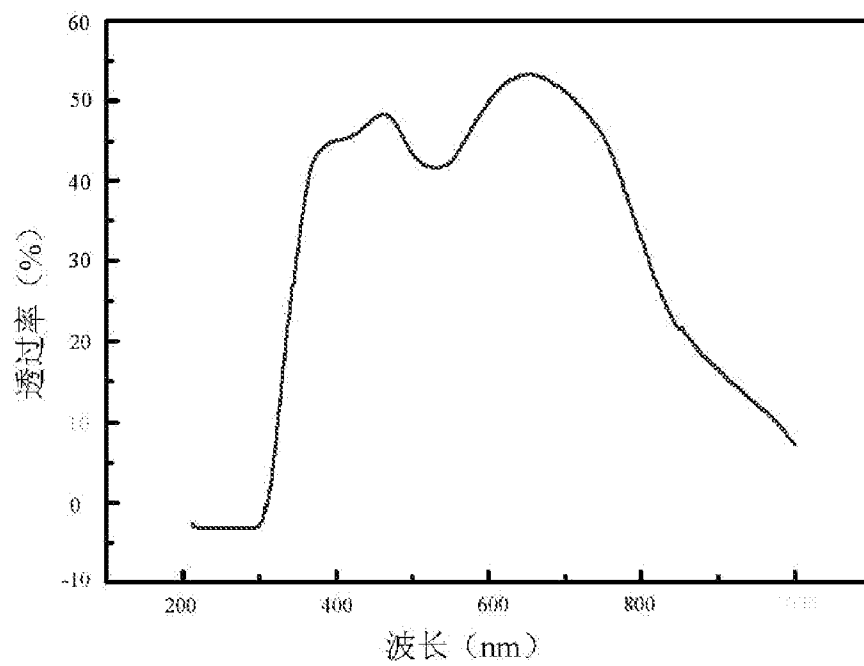


图 8

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2014/086066

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08G 61/12 (2006.01) i; C09K 9/02 (2006.01) i; G02F 1/15 (2006.01) i; H01B 1/12 (2006.01) i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

G08G 61/-; C09K 9/-; G02F 1/-; H01B 1/-

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CNKI; CNABS; VEN; STN: BOE, thiophene, green, +thieno+, +quinoxaline, electrochromic

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
PX	CN 103772664 A (BOE TECHNOLOGY GROUP CO., LTD. et al.), 07 May 2014 (07.05.2014), claims 1-14	1-14
PX	CN 103450226 A (NANJING YOUSIBEITE PHOTOELECTRIC MATERIAL CO., LTD.), 18 December 2013 (18.12.2013), embodiment 1	1-14
X	WO 2009126118 A1 (TOPPARE, L.K. et al.), 15 October 2009 (15.10.2009), claims 1-17, description, page 5, line 5 to page 12, line 25, and figure 1	1-14
X	BARAN, D. et al., "A Green Neutral State Donor-Acceptor Copolymer for Organic Solar Cells", POLYM. CHEM., vol. 1, no. 8, 02 July 2010 (02.07.2010), pages 1245-1251, main body, sections B and C	1-14

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search 02 December 2014 (02.12.2014)	Date of mailing of the international search report 17 December 2014 (17.12.2014)
Name and mailing address of the ISA/CN: State Intellectual Property Office of the P. R. China No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao Haidian District, Beijing 100088, China Facsimile No.: (86-10) 62019451	Authorized officer WANG, Dongtao Telephone No.: (86-10) 62084413

International application No.
PCT/CN2014/086066

Form PCT/ISA/210 (patent family annex) (July 2009)

国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2014/086066

A. 主题的分类

C08G 61/12(2006.01)i; C09K 9/02(2006.01)i; G02F 1/15(2006.01)i; H01B 1/12(2006.01)i

按照国际专利分类(IPC)或者同时按照国家分类和IPC两种分类

B. 检索领域

检索的最低限度文献(标明分类系统和分类号)

G08G 61/-; C09K 9/-; G02F 1/-; H01B 1/-

包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献

在国际检索时查阅的电子数据库(数据库的名称, 和使用的检索词(如使用))

CNKI;CNABS;VEN;STN:京东方, 绿, 噻吩, 噻喔琳, 电致变色, green, +thieno+, +quinoxaline, electrochromic

C. 相关文件

类 型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求
PX	CN 103772664 A (京东方科技集团股份有限公司等) 2014年 5月 07日 (2014 - 05 - 07) 权利要求1-14	1-14
PX	CN 103450226 A (南京友斯贝特光电材料有限公司) 2013年 12月 18日 (2013 - 12 - 18) 实施例1	1-14
X	WO 2009126118 A1 (TOPPARE LEVENT KAMIL等) 2009年 10月 15日 (2009 - 10 - 15) 权利要求1-17, 说明书第5页第5行至第12页第25行和附图1	1-14
X	Derya Baran等. "A green neutral state donor - acceptor copolymer for organic solar cells" Polym. chem., 第第1卷卷, 第第8期期, 2010年 7月 02日 (2010 - 07 - 02), 第1245-1251页, 正文B和C部分	1-14

☐ 其余文件在C栏的续页中列出。☒ 见同族专利附件。

* 引用文件的具体类型:

“A” 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件

“E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利

“L” 可能对优先权要求构成怀疑的文件, 或为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件 (如具体说明的)

“O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件

“P” 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件

“T” 在申请日或优先权日之后公布, 与申请不相抵触, 但为了理解发明之理论或原理的在后文件

“X” 特别相关的文件, 单独考虑该文件, 认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性

“Y” 特别相关的文件, 当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时, 要求保护的发明不具有创造性

“&” 同族专利的文件

国际检索实际完成的日期

2014年 12月 02日

国际检索报告邮寄日期

2014年 12月 17日

ISA/CN的名称和邮寄地址

中华人民共和国国家知识产权局(ISA/CN)
北京市海淀区蓟门桥西土城路6号
100088 中国

授权官员

王东涛

传真号 (86-10)62019451

电话号码 (86-10)62084413

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号
PCT/CN2014/086066

检索报告引用的专利文件			公布日 (年/月/日)	同族专利			公布日 (年/月/日)
CN	103772664	A	2014年 5月 07日	无			
CN	103450226	A	2013年 12月 18日	无			
WO	2009126118	A1	2009年 10月 15日	TR	201008266	T2	2010年 12月 21日

表 PCT/ISA/210 (同族专利附件) (2009年7月)