

# Electrochemical Polymerization and Its Electrochromic Properties of Polymers Containing 3-Pyridinyl-2,5-Dithiathophene in the Main Chain

Patigul Aisan<sup>1</sup>, Abdulkaiyum Abdurashid<sup>2</sup>, Tunsagul Awut<sup>2\*</sup>

<sup>1</sup>Key Laboratory of Petroleum and Gas Fine Chemicals, Educational Ministry of China, School of Chemistry and Chemical Engineering, Xinjiang University, Urumqi Xinjiang

<sup>2</sup>Key Laboratory of Functional Polymers, Xinjiang University, Urumqi Xinjiang  
Email: \*tunsagul2010@sohu.com

Received: Jun. 5<sup>th</sup>, 2019; accepted: Jun. 19<sup>th</sup>, 2019; published: Jun. 26<sup>th</sup>, 2019

---

## Abstract

The poly[3-pyridyl-2,5-bis-octyl thiophene]film (P1) and the copolymers of poly[3-pyridyl-2,5-bis-octyl thiophene-co-alt-3, 4-ethylenedioxythiophene] P2 (1:1), P3 (1:3) and P4 (3:1) films were obtained by electrochemical polymerization in equal proportions with the pure monomer of 3-pyridyl-2,5-bis-octyl thiophene (M3) and 3,4-ethylenedioxythiophene (EDOT) (M3:EDOT = 6:0/1:1/1:3/3:1, c/c, (mmol/L)) in a solvent of dichloromethane:acetonitrile (V:V = 1:19) with tetrabutylammonium hexafluorophosphate (TBAPF<sub>6</sub>) as a supporting electrolyte, respectively. The M3 was characterized by <sup>1</sup>H-NMR, FT-IR and the optical properties of the polymers P1, P2, P3 and P4 films were observed by UV-Vis. Then the optical energy gap values of the homopolymer (P1) film and the three copolymers (P2, P3, P4) films according to UV-Vis and cyclic voltammetry (CV) were 2.05 eV, 2.02 eV, 1.89 eV and 2.06 eV, and the electrochemical energy gap values were 3.56 eV, 3.39 eV, 3.77 eV, and 3.22 eV, respectively. The polymers of P1, P2, P3, and P4 films had p-type doping and n-type doping behavior. Spectroelectrochemical analysis showed that the polymer films showed electrochromic conversion of P1, P3, and P4 from dark brown (reduced) to light gray (oxidized) (P4 was light yellowish brown) except that P2 exhibited (dark purple). The polymer P2 has a good electrochromic behavior and its optical contrast at 440 nm is 42.9%, the response time is 1.1 s.

## Keywords

Pyridyl Thiophene, Electropolymerization, Spectroelectrochemistry, Electrochromic Performance

---

\*通讯作者。

# 主链含3-吡啶基-2,5-二噻基噻吩的电化学聚合及其电致变色性能研究

帕提古丽·艾散<sup>1</sup>, 阿布都克尤木·阿布都热西提<sup>2</sup>, 吐尼莎古丽·阿吾提<sup>2\*</sup>

<sup>1</sup>新疆大学化学化工学院, 石油天然气教育部重点实验室, 新疆 乌鲁木齐

<sup>2</sup>新疆大学功能高分子重点实验室, 新疆 乌鲁木齐

Email: tunsagul2010@sohu.com

收稿日期: 2019年6月5日; 录用日期: 2019年6月19日; 发布日期: 2019年6月26日

## 摘要

本文以四丁基六氟磷酸铵(TBAPF<sub>6</sub>)为支持电解质, 在二氯甲烷:乙腈(V:V = 1:19)溶剂中对单体3-吡啶基-2,5-二噻基噻吩(M3)进行电化学聚合获得了聚(2,5-二噻基-3-吡啶基噻吩)均聚物薄膜(P1), 并且分别以纯单体(M3)与3,4-乙撑二氧噻吩(EDOT)单体按照以(M3:EDOT = 1:1/1:3/3:1, c/c, (mmol/L))为比例通过电化学聚合制备了聚(2,5-二噻基-3-吡啶基噻吩-3,4-乙撑二氧噻吩) P2 (1:1)、P3 (1:3)和P4 (3:1)等共聚物薄膜。使用核磁共振氢谱(<sup>1</sup>H-NMR)和傅里叶变换红外光谱(FT-IR)对单体M3进行了表征测试以及利用紫外-可见光谱(UV-Vis)对聚合物P1、P2、P3、P4薄膜的光学性能进行了研究。根据(UV-Vis)和(CV)分析所得的均聚物P1和共聚物P2、P3和P4的薄膜光学能隙依次为2.05 eV、2.02 eV、1.89 eV和2.06 eV, 电化学能隙分别为3.56 eV、3.39 eV、3.77 eV和3.22 eV。电化学均聚物P1薄膜和共轭聚合物P2、P3、P4薄膜均具有p-型掺杂和n-型掺杂行为。聚合物薄膜除了P2表现出(深紫灰色)以外P1、P3、P4由深棕色(还原)到浅灰色(氧化)(而P4为浅黄棕色)的电致变色转换。P2在440 nm处的光学对比度为42.9%, 响应时间为1.1 s, 具有良好的电致变色性能。

## 关键词

吡啶基噻吩, 电聚合, 光谱电化学, 电致变色性能

Copyright © 2019 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

## 1. 引言

过去20年中, 因为噻吩及其衍生物在环境中的稳定性、高导电性以及易于形成独立的、高强度的薄膜性等显著的特点而引起了人们广泛的关注[1] [2] [3] [4] [5]。为了使共轭聚合物实现高效率性, 需要拓宽其光谱吸收的范围和提高空穴迁移率[6]。因为有些共轭聚合物在高电位下, 其材料在沉积过程中会发生过度氧化导致聚合物膜难溶和难处理[7] [8], 有文献记载, 噻吩类的电化学聚合性良好, 在多联噻吩的电化学聚合电位较低, 避免了过度氧化现象的发生[3]。低氧化电位化合物可在电化学聚合过程中产生高质量的聚合物薄膜[9]。为了提高聚合物薄膜的n-型掺杂态的稳定性需要在聚合物主链中加入给体-受体(D-A)性的EDOT共聚单体, 使降低聚合物薄膜的氧化电位[10]。主链含缺电子芳环的聚3,4-乙撑二氧噻

吩(EDOT)和聚噻吩类共轭聚合物已被报道[11] [12], 但是侧链含缺电子芳环的噻吩类共轭聚合物的研究尚未报道或报道极少[13], 需要更进一步研究并设计结构规整和共轭程度高的噻吩类聚合物, 发现其潜在的应用价值[14]。

基于以上思路本文报道了用 Stille 交叉偶联反应合成 D-A-D 共单体 3-吡啶基-2,5-二噻基噻吩(M3)。纯单体 M3 在 0.1 M 四丁基六氟磷酸铵( $\text{Bu}_4\text{PNF}_6$ )作为电解质的混合溶液中进行(混合溶液为乙腈:二氯甲烷 = 19:1 V:V)电聚合法获得均聚物以及 M3 和 3,4-乙撑二氧噻吩(EDOT)按比例(M3:EDOT = 3:1, 1:1, 1:3 c/c (mmol/L))进行共聚得到聚合物薄膜 P1、P2、P3、P4, 并且研究聚合物薄膜的光、电性能和电致变色敏感性变化。所得的这类聚合物薄膜在双掺杂电致变色器件设计中具有很大的吸引力。

## 2. 实验部分

### 2.1. 主要试剂与测试仪器

3-溴吡啶: (99%), 上海毕得医药科技有限公司; 三丁基锡基噻吩, 阿达玛斯试剂有限公司; 3-噻吩硼酸: 98%, 麦克林; 3,4-乙撑二氧噻吩, Alfa Aesar; 乙腈(ACN)和二氯甲烷(DCM): 分析纯, 使用通过除氧和除水处理;

核磁共振测试( $^1\text{H-NMR}$ ): 采用美国 Varian 公司(Inova-400 MHz 型核磁共振波谱仪) (内标为  $\text{Me}_4\text{Si}$ , 溶剂为 DMSO); 红外光谱分析: 采用 KBr 压片, 使用德国 BRUKER 公司(EQUINOX-55 型红外光谱仪), 扫描波数范围为  $400\text{ cm}^{-1}\sim 4000\text{ cm}^{-1}$ ; 紫外-可见吸收光谱分析(UV-Vis): 日本岛津, UV-1800 分光光度计; 循环伏安分析(CV): 上海辰华公司 CHI660C 电化学工作站, (0.1 mol/L  $\text{Bu}_4\text{NPF}_6$  的乙腈溶液作为电解质, ITO 玻璃为工作电极, 甘汞电极(SCE)为参比电极, 铂电极为辅助电极),  $\text{N}_2$  保护, 扫描范围为  $-2\sim 2\text{ V}$ , 扫描速度为  $50\text{ mV/s}$ 。

### 2.2. 单体的合成

#### 2.2.1. 3-吡啶基噻吩(M1)的合成

在室温,  $\text{N}_2$  气保护下, 于 100 mL 三口瓶中先加入 12.15 g (94.95 mmol)3-硼酸噻吩, 10 g (63.29 mmol) 3-溴吡啶, 150 mL 的无水 THF, 搅拌, 后将 13.1 g 无水( $\text{K}_2\text{CO}_3$ )和 33 mL 蒸馏水加入该反应体系里, 抽真空后, 将 2.74 g 自制的四(三苯基膦)钯[ $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$ ]催化剂倒入到上述反应体系中,  $90^\circ\text{C}$ 时反应 20 h 以上。反应结束后, 液冷却至室温, 放入碎冰里, 二氯甲烷和水萃取, 无水  $\text{MgSO}_4$  干燥, 用柱层析分离纯化(乙酸乙酯:石油醚 = 1:4 V:V)。浓缩, 得 9.6 g 白色产品(略带黄色), 产率为 94%。FT-IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3079, 3025, 1568, 1476, 1430, 1325, 867, 778, 697;  $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz, DMSO):  $\delta$  (ppm): 8.925 (Py-H, 1H), 8.492 (Py-H, 1H), 8.119 (Py-H, 1H), 8.033 (Th-H, 1H), 7.702 (Py-H, 1H), 7.647 (Th-H, 1H), 7.435 (Th-H, 1H)。

#### 2.2.2. 2,5-二溴-3-吡啶基噻吩的(M2)的合成

在  $\text{N}_2$  气保护和冰浴条件下, 称取 3-吡啶基噻吩(M1) (3.5 g, 21.73 mmol)加入到盛有 40 mL ( $\text{CHCl}_3:\text{CH}_2\text{COOH} = 1:1$ )混合溶液的 150 mL 的双口瓶中, 电磁搅拌, 抽真空后, 将 N-溴代丁二酰亚胺(8.12 g, 45.61 mmol)分批加入到上述反应体系里, 反应 4~6 h。反应液置于碎冰中, 用( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ )溶液中和, 二氯甲烷和水洗涤, ( $\text{MgSO}_4$ )干燥, 用硅胶柱层析分离纯化(乙酸乙酯:石油醚 = 1:3.5 V:V), 得 2.26 g 白色固体。FT-IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3086, 3029, 1572, 1483, 1426, 1322, 983, 882, 805, 701;  $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz, DMSO):  $\delta$  (ppm): 8.732 (Py-H, 1 H),  $\delta$  8.567 (Py-H, 1 H),  $\delta$  7.960 (Py-H, 1 H),  $\delta$  7.495 (Py-H, 1 H),  $\delta$  7.474 (Th-H, 1 H)。

#### 2.2.3. 3-吡啶基-2,5-二噻基噻吩(M3)的合成

在  $\text{N}_2$  气保护下, 称取 2,5-二溴-3-吡啶基噻吩(M2) (3.92 g, 12.37 mmol)和三丁锡基噻吩(11.80 g, 31.54

mmol)加入到盛有 90 mL 甲苯溶液的 250 mL 的双口瓶中, 搅拌条件下, 抽真空后, 将二(三苯基膦)二氯化钯(1.32 g, 1.88 mmol)分批加入到上述反应体系里, 在反应温度 110°C~120°C 范围内回流反应 14 h。最终产物通过柱层析硅胶分离纯化(乙酸乙酯:石油醚 = 3:5 V:V), 得深棕色液体。FT-IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3071, 3036, 2952, 2921, 1572, 1483, 1422, 1229, 1079, 1048, 898, 840, 713, 624;  $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz, DMSO):  $\delta$  (ppm): 8.891 (Py-H, 1H),  $\delta$  8.874~8.866 (Py-H, 1H),  $\delta$  7.839~7.819 (Py-H, 1H),  $\delta$  7.458 (Py-H, 1H),  $\delta$  7.432~7.420 (Th-H, 1H),  $\delta$  7.182~7.150 (Th-H, 1H),  $\delta$  7.152~7.111 (Th-H, 2H),  $\delta$  7.067~7.045 (Th-H, 2H)。

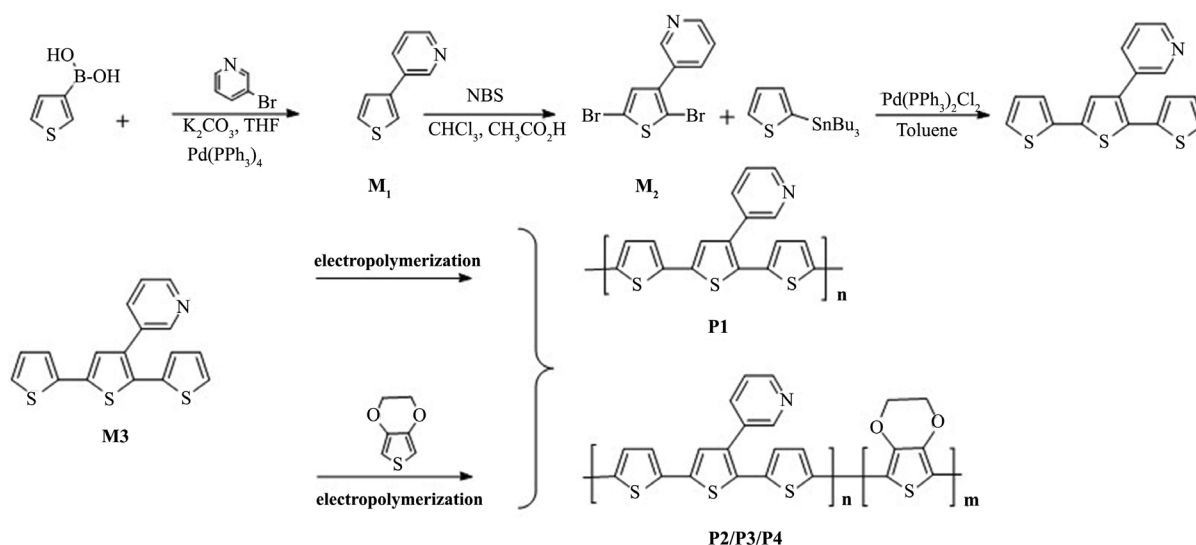
## 2.3. 聚合物的合成

### 2.3.1. 聚[2,5-二噻基-3-吡啶基噻吩]的薄膜(P1)的制备

P1 聚合物薄膜在 CH166C 电化学三电极系统中, 以工作电极由 ITO 玻璃制成, 铂电极用作对电极, 饱和甘汞电极用作参比电极来, 在室温下 DCM:ACN (V:V = 1:19)作为溶剂, 四丁基铵六氟磷酸盐(TBAPF<sub>6</sub>)作为支持电解质, 单体浓度(6 mM), 在-0.5~1.25 v 电位区间内, 扫速为 20 mV/s 下, 通过 30 次扫描使用电化学法聚合获得了 ITO 上堆积的聚合物膜记为 P1 (6:0), 并依次用乙腈、丙酮冲洗数次。

### 2.3.2. 聚合[2,5-二噻基-3-吡啶基噻吩-3,4-乙撑二氧噻吩]薄膜(P2, P3, P4)的制备

按照与 2.3.1 相同的制备条件和方法, 以单体 M3 与 EDOT 的物质的量比分别为 1:1、1:3、3:1 共聚获得三种类型的聚合物薄膜, 分别记为 P2(1:1)、P3 (1:3)、P4 (3:1) (图 1)。



**Figure 1.** Synthesis routes of target monomers and polymers

**图 1.** 目标单体和目标聚合的合成路线

## 3. 结果分析与讨论

### 3.1. 单体的红外光谱与核磁共振氢谱分析

图 2 为单体(M1, M2, M3)的红外光谱图。由图 2 可见, M1 的噻吩环和吡啶环上的-CH-峰分别在 3079  $\text{cm}^{-1}$ , 3025  $\text{cm}^{-1}$  处出现, 而在 1568  $\text{cm}^{-1}$ , 1476  $\text{cm}^{-1}$  处的峰是 C=C 的伸缩振动峰, 在 1430  $\text{cm}^{-1}$  处的是 -C=N- 的伸缩振动峰, 其他 M2 中分别在 3086  $\text{cm}^{-1}$ , 3029  $\text{cm}^{-1}$ , 1572  $\text{cm}^{-1}$ , 1483  $\text{cm}^{-1}$ , 1426  $\text{cm}^{-1}$ , 1322  $\text{cm}^{-1}$  处分别出现了 -CH-, C=C 和 -C=N- 的伸缩振动峰以及在 983  $\text{cm}^{-1}$  处的是 C-Br 峰。根据单体 M6 的红外光谱图数据可见, 吡啶环上 C=CH 的拉伸振动峰分别为 3071  $\text{cm}^{-1}$  和 3036  $\text{cm}^{-1}$ , 而在 1572  $\text{cm}^{-1}$ , 1483  $\text{cm}^{-1}$ , 1422  $\text{cm}^{-1}$

处的化学位移是 C=C-C 和 C=N 的伸缩振动峰值, 在 898~624  $\text{cm}^{-1}$  处也出现了噻吩环 C-H 上的振动吸收峰[15]。因此可以判断单体合成正确。

图 3 为单体 M1、M2 和 M3 在氘代氯仿(DMSO)中的  $^1\text{H-NMR}$  谱。从图 3 可见, 单体 M2 中有两种不同的氢, 其中噻吩环单元上的氢信号处于化学位移在  $\delta$  (ppm) 8.732, 8.567, 7.960, 7.495 处出现; 在  $\delta = 7.474$  处是吡啶环上的一个氢的信号; 对 M3 谱图中分析可以看出, M3 中有三种不同环境的氢, 苯环上

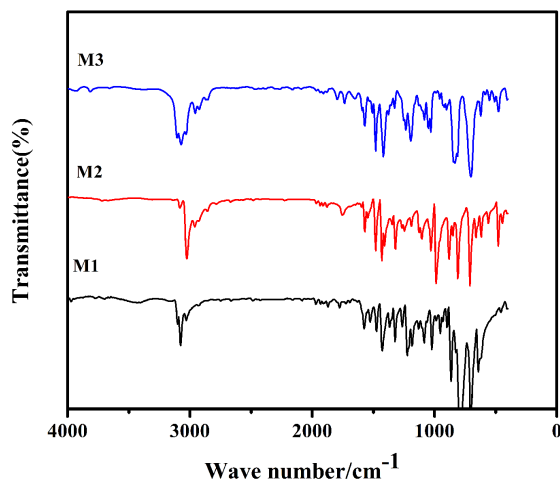


Figure 2. FT-IR spectra of monomers (M1, M2, M3)

图 2. 单体的红外光谱图(M1, M2, M3)

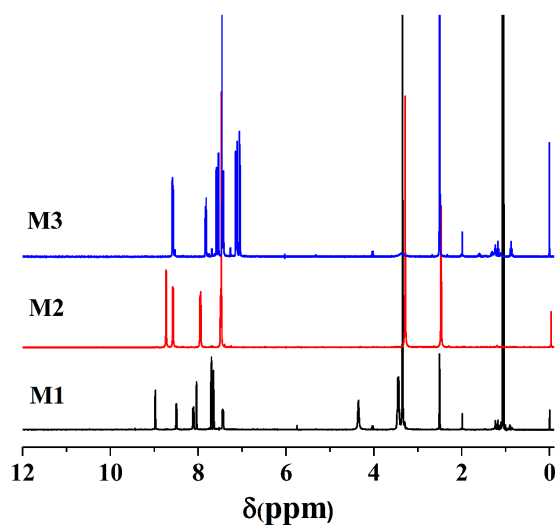


Figure 3.  $^1\text{H-NMR}$  spectrum of monomers (M1, M2, M3)

图 3. 单体的核磁共振氢谱图(M1, M2, M3)

的氢在  $\delta = 6.99$  (s, 2H) 出现吸收峰而在  $\delta$ : 3.98 (t, 4H), 3.34 (s, 2H), 1.80~1.26 (m, 24H) 和 0.88 (t, 6H) 处出现的吸收峰分别在烷氧基链接亚甲基- $\text{OCH}_2$ -、在乙炔基- $\text{CH}_3$  和辛烷基链- $\text{CH}_2$ -和烷基末端- $\text{CH}_3$ -上的吸收峰。综合红外光谱图和核磁共振氢谱图结果分析可知, 中间单体和目标单体已成功的合成。

### 3.2. 聚合物的紫外-可见光谱分析

图 4 为目标单体 M3 和聚合物 P1、P2、P3、P4 薄膜在氯仿溶液中和薄膜状态下的紫外 - 可见(UV-Vis)

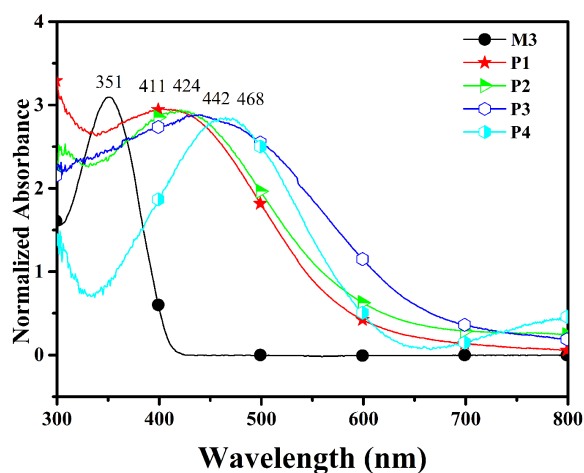
吸收光谱图, 由其紫外吸收所得相关的光谱数据汇总在表 1 中。从图 4 中可以得出, 单体 M3 和聚合物 P1, P2, P3, P4 分别在 351 nm, 411 nm, 424 nm, 442 nm 和 468 nm 处。与单体 M3 相比, 聚合物薄膜 P4 的紫外-可见最大吸收波长红移约 117 nm, 表明聚合物主链中缺电子吡啶环单元与一定比例的高活性和高稳定性的 3,4-乙撑二氧噻吩(EDOT)单元共处共平面, 并实现了较好的电荷移动, 使聚合物共轭程度增加[9]。P4 与其他聚合物薄膜相比, P4 的紫外-可见吸收出现明显出红移的现象, 其是由于分子主链结构是平面结构的芳香噻吩环组成和侧链吸电子能力的吡啶环组成, 随着 EDOT 比例的提高, 增加了聚合物共轭程度, 使得紫外吸收红移[12]。

**Table 1.** Electrochemical data of polymers (P1, P2, P3, P4)

**表 1.** 聚合物薄膜(P1, P2, P3, P4)的电化学数据

Polymers	$E_{ox}^a$ (V)	$E_{red}^a$ (V)	HOMO <sup>b</sup> (eV)	LUMO <sup>b</sup> (eV)	$E_g^{el}$ (eV) <sup>c</sup>	$E_g^{opt}$ (eV) <sup>d</sup>
P1	1.74	-1.82	-6.54	-2.98	3.56	2.05
P2	1.60	-1.79	-6.40	-3.01	3.39	2.02
P3	1.96	-1.81	-6.76	-2.99	3.37	1.89
P4	1.61	-1.61	-6.41	-3.19	3.22	2.06

<sup>a</sup> $E_{ox}$  and  $E_{red}$  were onset potential of reduction and oxidation, respectively. <sup>b</sup>HOMO and LUMO were calculated from the empirical formula HOMO =  $-(E_{ox} + 4.8)$ , LUMO =  $-(E_{red} + 4.8)$ . <sup>c</sup>Electrochemical band gap ( $E_g^{el}$ ) were estimated using  $E_g^{el} = E_{ox} - E_{red}$ . <sup>d</sup>Optical band gap energies ( $E_g^{opt}$ ) were calculated from the onset edge absorption wavelength in film state. (based on the empirical formula  $E_g^{opt} = 1240/\lambda$ ).



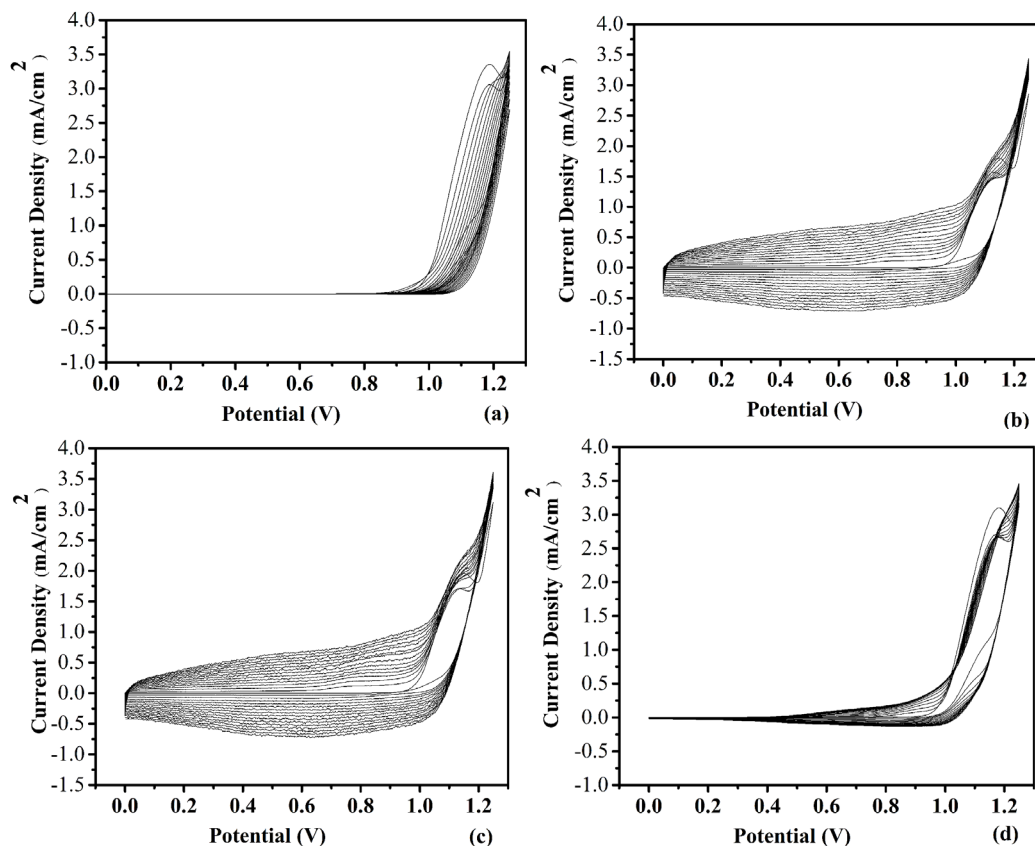
**Figure 4.** UV-vis spectra of monomer (M3) and polymers (P1, P2, P3, P4) in  $CHCl_3$

**图 4.** 单体(M3)和聚合物(P1, P2, P3, P4)在溶液状态下的紫外-可见光谱图

通过均聚物和共聚物薄膜(P1, P2, P3, P4)紫外-可见光谱的起峰位置(分别为 603 nm, 612 nm, 653 nm, 600 nm)来计算出 P1、P2、P3、P4 的光学带隙, 且其光学带隙依次分别为 2.05 eV, 2.02 eV, 1.89 eV, 2.06 eV。

### 3.3. 聚合物电化学行为分析

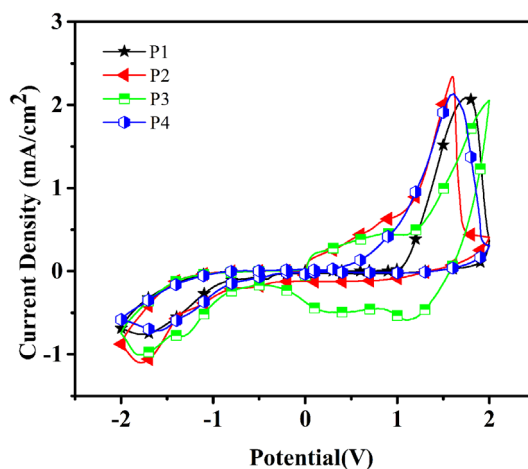
将(ACN/DCM = V:V = 19:1)作为溶剂, TBAPF<sub>6</sub> 作为电解质, 聚合物 P1、P2 和 P4 薄膜以扫描电位为 -0.5~1.45 V 而 P3 以扫描电位 -1.0~1.45 V 的情况下, 通过电化学聚合获得目标聚合物薄膜, 结果参见图 5。从图中获得的数据表明, 四种比例的聚合物都出现氧化还原峰, 并且其中 P4 具有比较低的能带隙, 表示通过适当比例加入给电子基团 EDOT 与电子吸引基团吡啶环联系起来使得共轭结构硬化, 以改善平面性和减少键长交替。表明该单体主链含的噻吩环平面环提供更广泛的共轭条件[12]。



**Figure 5.** Repeated potential scan electrochemical polymerization of (a) P1, (b) P2, (c) P3 and (d) P4 at 20 mV/s in ACN/DCM (19:1, v:v) solution containing 0.1 M TBAPF<sub>6</sub> on ITO electrode

**图 5.** 在 20 mV/s 下, 0.1 M TBAPF<sub>6</sub> 的 ACN/DCM (19:1, v:v) 溶液中, 在 ITO 玻璃上对纯单体 M6 与不同浓度的 EDOT 进行循环伏安电化学聚合: (a) P1, (b) P2, (c) P3 和 (d) P4

**图 6** 是聚合物 P1、P2、P3、P4 薄膜在含 0.1 M 的 TBAPF<sub>6</sub> 的纯乙腈溶液中的 CV 图, 其在三电极体系下与 2.3.1 同, 正负电压扫描范围为 -2~2 V (扫描速率为 50 mVs<sup>-1</sup>)。根据均聚物 P1 薄膜的循环伏安图



**Figure 6.** Cyclic voltammograms of the polymer films of P1, P2, P3, P4 in 0.1 M TBAPF<sub>6</sub> of ACN solution at scan rate of 50 mV/s

**图 6.** 聚合物薄膜 P1, P2, P3, P4 在 0.1 mol/L Bu<sub>4</sub>NPF<sub>6</sub>ACN 中的循环伏安曲线图

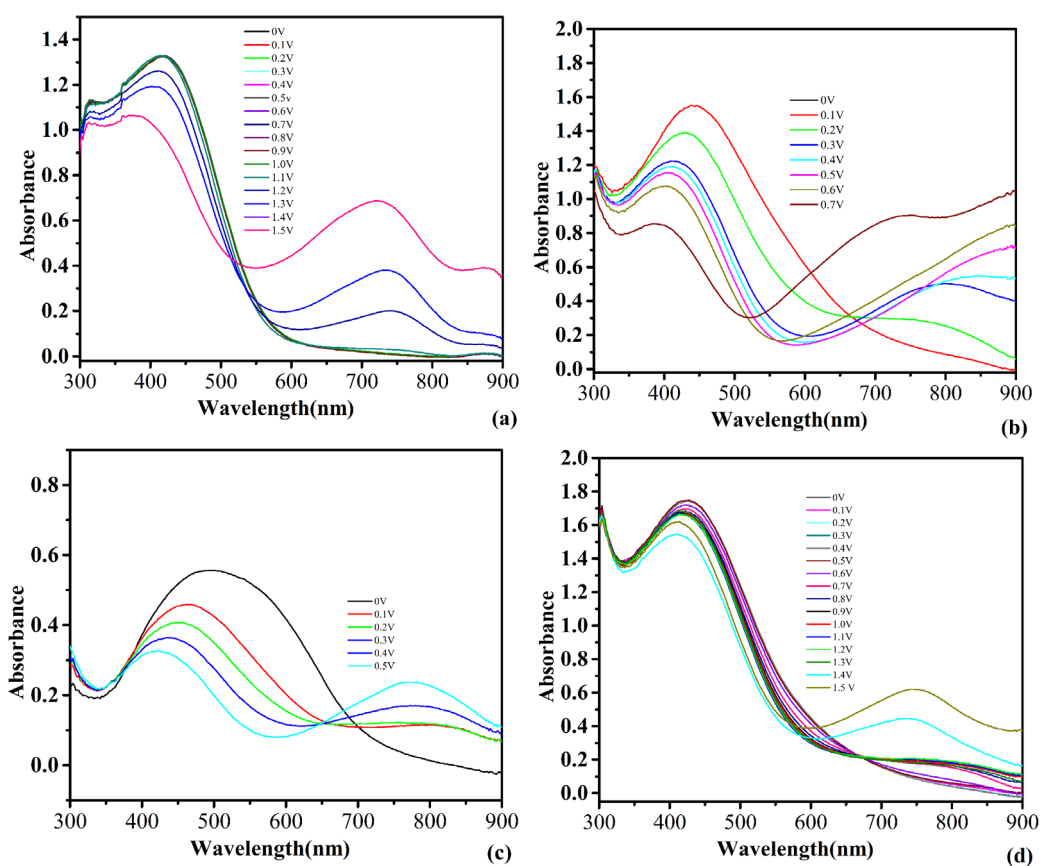
可知, 在 1.74 V 处的是有一个氧化波, 而其在 -1.82 V 处出现的是还原波。同理均聚物 P2、P3、P4 的氧化掺杂峰分别为 1.60 V、1.96 V、1.61 V 而其还原掺杂峰 -1.79 V、-1.81 V、-1.61 V。P3 与 P1、P2 和 P4 具有较大的氧化掺杂峰和去掺杂峰。并且 P3 在阴极电位处具有两对峰, 分别在 -0.48 V 和 -0.56 V。可能是因为聚合物单元中的 3,4-乙撑二氧噻吩(EDOT)和吡啶环单元分别参与阴极反应[12]。

通过 n-掺杂和 p-掺杂循环伏安曲线获得数据, 参考文献方法[16]计算出聚合物薄膜的 HOMO 能级和 LUMO 能级, 还有根据该图数据可知其电化学能隙和长波长处的起始吸收波长处聚合物薄膜的一系列光学能隙, 并将所有相关数据都汇总在表 1 中。

### 3.4. 光谱电化学分析

通过改变共聚物组成中 EDOT 与单体 M3 的含量, 并且分析了所获得的聚合物 P1、P2、P3、P4 薄膜的电致变色性能。

使用 UV-2450 紫外-可见光谱仪与 CHI660 电化学工作站联用, 通过三电极系统(0.1 mol/L TBAPF<sub>6</sub> 乙腈作为溶剂电解质溶液) P1、P4 同样在 0~1.5 V 条件下测试, 而 P2 在 0~0.8 V 和 P3 在 0~0.5 V 范围内获得的光谱电化学的变化。ITO 上聚合物膜的光谱电化学如图 7 所示, 所有的紫外吸收光谱都与其刚性共轭骨架一致。从吸收边带, 可以计算出聚合物膜 P1、P2、P3、P4 在 ACN 中的带隙( $OPT = 1240/\lambda$ )分别为 2.05 eV、2.02 eV、1.89 eV 和 2.06 eV。



**Figure 7.** Electronic absorption spectra of P1 (a), P2 (b), P3 (c) and P4 (d) on ITO in 0.1 M TBAPF<sub>6</sub> of ACN solution at various applied potentials between 0 and 1.5 V for P1, P4 and between 0 and 0.7 V for P2 and P3 is between 0 and 0.4 V

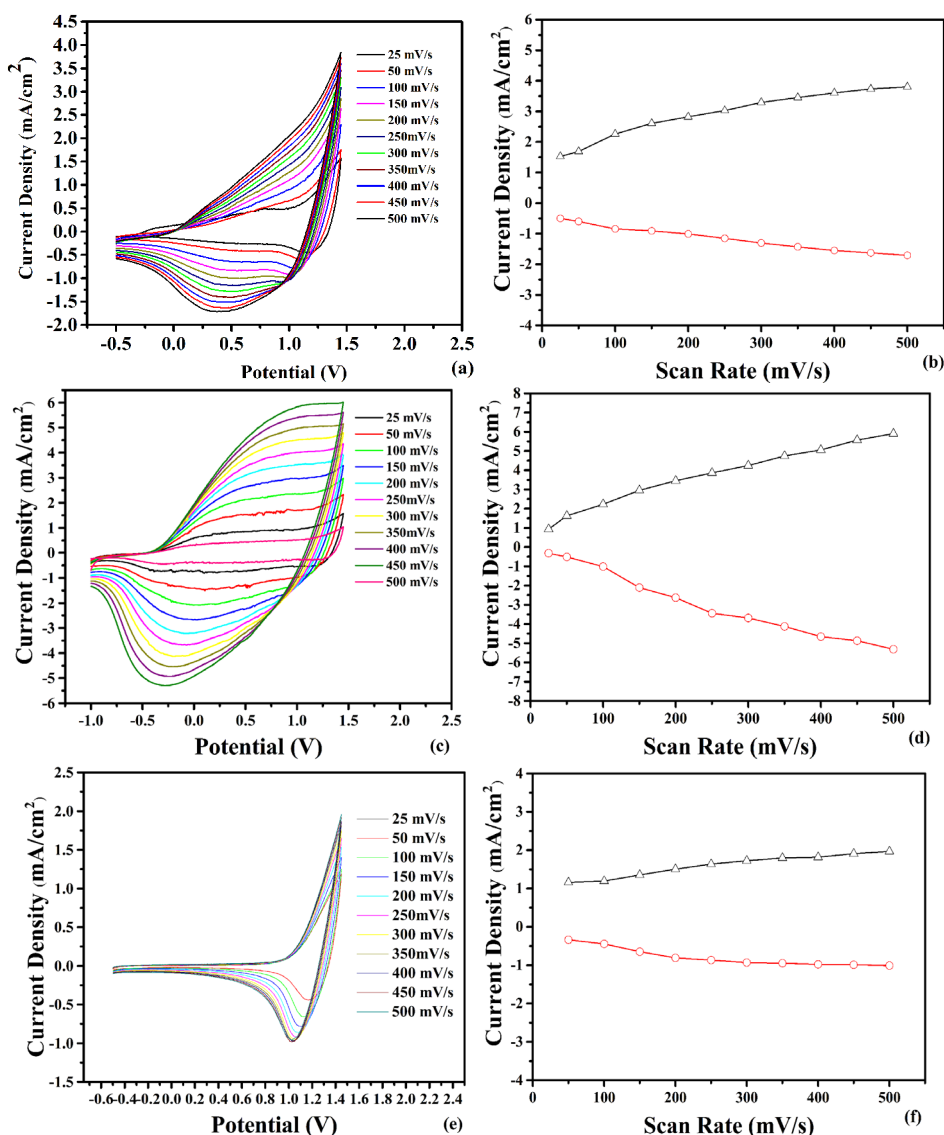
**图 7.** 修饰 ITO 玻璃上的聚合物薄膜 P1 (a)、P2 (b)、P3 (c)和 P4 (d)在 0.1 MTBAPF<sub>6</sub>/ACN 溶液中, 在不同电压下: P1 和 P4 在 0 V~1.5 V, P2 在 0 V~0.7 V 和 P3 在 0 V~0.4 V 范围的紫外吸收光谱图



表 1 显示了聚合物薄膜的电化学和光学数据。一般说来, 聚合物 P1、P2、P3、P4 薄膜的  $\pi$ - $\pi$  共轭吸收带随着应用电位的增加而减小, 同时均在 650~850 nm 范围内形成新的吸收带, 这表明电荷载流子的形成以及属于聚合物薄膜的双极子带[17] [18]。在这个电化学过程中, 其颜色在中性状态下, P1、P2、P3、P4 分别为显深棕色, 深紫灰色, 深棕色, 深棕色, 而在掺杂状态下分为浅灰色, 浅灰色, 浅灰色, 浅黄棕色。

### 3.5. 聚合物薄膜的扫描速度依赖性分析

图 8 是在  $25\sim 500\text{ mV}^{-1}$  的条件下分别测得的聚合物 P2、P3、P4 薄膜在不同扫速和电流密度下的依赖



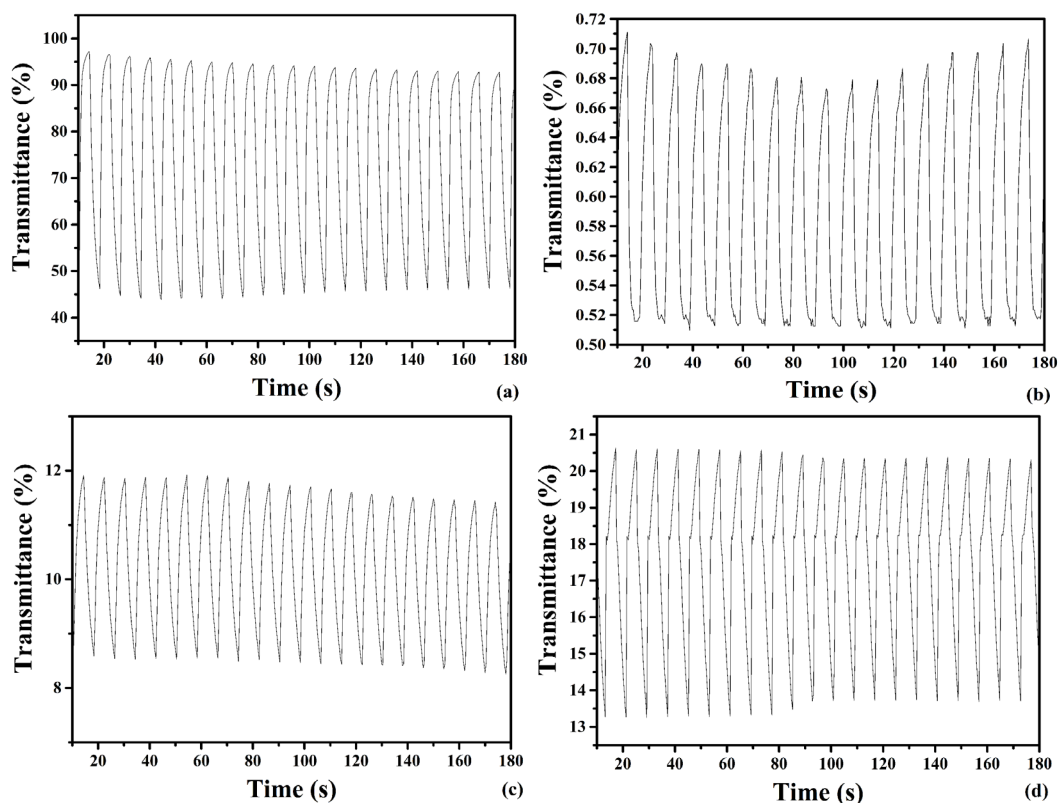
**Figure 8.** Scanning rates of dependence of (a) P2, (c) P3 and (e) P4 in monomer free ACN/DCM (19/1) solution with 0.1M TBAPF<sub>6</sub> at scan rates of 25, 50, 100, 150, 200, 250, 300, 350, 400, 450 and 500 mV/s. Relationship between anodic (O) and cathodic (Δ) current peaks as a function of scan rate for (b) P2, (d) P3 and, (f) P4 films

**图 8.** (a) P2, (c) P3, (e) P4 在 0.1 MTBAPF<sub>6</sub> 的乙腈 (ACN): 二氯甲烷 (DCM) 溶液中, 扫速为 25, 50, 100, 150, 200, 250, 300, 350, 400, 450, 500 mV/s 时, 聚合物薄膜的扫描速度依赖性; (b) P2, (d) P3, (f) P4 阳极 (O) 和阴极 (Δ) 电流密度峰与不同扫描速率变化的关系图

性曲线,从图可以看到,电流响应随扫描速率的增加而均匀增加,均表现出良好的电活性,从图谱分析得聚合物薄膜具有一定的扫描速度依赖性。沉积在 ITO 玻璃上的薄膜,在 ACN 中存在两个不同的还原峰和氧化峰。按照图 8 中的信息,(a)-(f)表示峰值电流密度和扫描速率之间的线性关系,共聚物膜的扫描速率随扫描速率的增加而线性增加。这种现象观归因于非扩散限制氧化还原过程和在电极上形成良好粘附的电活性聚合物膜的原因[19]。

### 3.6. 聚合物薄膜的电致变色响应时间及对比度分析

通过对聚合物薄膜进行电致变色响应时间测试来确定其变色灵敏度。其中达到 90%的对比度( $\Delta T\%$ )变化所需要的时间就是响应时间,本测试过程的仪器与 3.5 相同,仪器采用紫外-可见(UV-vis)光谱仪器,设定方法:动力学测试方法,电化学工作站,方法:计时电流法,P1、P3、P4 的时间都设置为 4 s 而 P2 的时间设为 3 s。图 8 是对制备出来的目标聚合物薄膜 P1、P4 的电压分别为在 0 V(中性态)~1.5 V(完全氧化态),而 P2 的电压分在 0 V(中性态)~0.7 V(完全氧化态),P3 的电压在 0 V(中性态)~0.5 V(完全氧化态)时,聚合物薄膜 P1 (a)、P2 (b)、P3 (c)、P4 (d)的透光率-时间曲线图。从图中数据可知,三种聚合物薄膜(P1、P3 和 P4): 波长(P1) 730 nm, (P3) 778 nm, (P4) 747 nm,光学对比度: 20%, 另一种共聚物(P2): 波长 440 nm, 光学对比度: 42.9%。颜色透射率达到稳定态状态(一般 90%)时,聚合物薄膜 P1、P3、P4 的响应时间均为 1.7 s 而 P2 的响应时间为 1.1 s。P2 的光学对比度相比其他文献报道的含 EDOT 与噻吩环的共聚物薄膜(431 nm,  $\Delta T = 28\%$ ), 含吡啶环与 EDOT 的聚合物薄膜(391 nm,  $\Delta T = 26\%$ )的光学对比度高[20] [21] (图 9)。



**Figure 9.** Optical transmitting changes for P1 (a), P4 (d) at 730 nm and 747 nm (0 V - 1.5 V); P2 (b) at 440 nm (0 V - 0.7 V) and P3 (c) at 778 nm (0 V - 0.5 V) 0.1 MTBAPF<sub>6</sub> in ACN solution was used for electrolyte from 0v to 0.5 v with a residence of 4 s (P1, P3, P4) and (P2) with 5 s

**图 9.** 在 0.1 M TBAPF<sub>6</sub> 的乙腈电解质溶液中的透光率的变化图:P1 (a), P4 (d)在 730 nm 和 747 nm 处(4 s), 0 V~1.5 V, 而 P2 (b)在 440 nm (5 s), 0 V~0.7 V; P3 (c)在 778 nm 处, 0 V~0.5 V

## 4. 结论

本文通过 Stille 偶联反应合成了一种新型单体, 含有吡啶基三噻吩的 M3, 单体 M3 与 EDOT 的比例为 6:0、1:1、1:3、3:1 通过电化学聚合得四种类型聚合物薄膜, 分别记为 P1 (6:0)、P2 (1:1)、P3 (1:3)、P4 (3:1), 并通过 UV-Vis 与 CV 图计算它们的光学能隙分别为 2.05 eV、2.02 eV、1.89 eV 和 2.06 eV, 电化学能隙分别为 3.56 eV、3.39 eV、3.77 eV 和 3.22 eV。聚合物薄膜具有较好的 p-型和 n-型掺杂行为。其光谱电化学分析可知, 聚合物薄膜除了 P2(显示深紫灰色)以外其他薄膜 P1、P3、P4 表现出由深棕色(还原)到浅灰色(氧化) (其中, P4 的氧化为浅黄棕色)的电致变色转换。根据实验紫外可见分光光度计测量聚合物 P2 薄膜的透光率(%T)显示, 共聚物 P2 在 440 nm 处的光学对比度为 42.9%, 响应时间为 1.1 s, 并且具有良好的电致变色性能, 所得的这类材料在电子和光电器件中具有很高的潜在应用性。

## 基金项目

感谢国家自然科学基金(Nos. 21164011), 新疆大学博士启动基金(Nos. BS150233)对本工作的支持。

## 参考文献

- [1] Waltman, R.J., Bargon, J. and Diaz, A.F. (1983) Electrochemical Studies of Some Conducting Polythiophene Films. *The Journal of Physical Chemistry*, **8**, 1459-1463. <https://doi.org/10.1021/j100231a035>
- [2] Pouwer, K.L., Vries, T.R., Havinga, E.E., Meijer, E.W. and Wynberg, H. (1988) Poly-1,4-diketones Obtained by the Stetter Reaction: A New Route to Conducting Heterocyclic Polymers. *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, **21**, 1432. <https://doi.org/10.1039/c39880001432>
- [3] Roncali, J., Garreau, R. and Lemaire, M. (1990) Electrosynthesis of Conducting Poly-Pseudo-Crown Ethers from Substituted Thiophenes. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **278**, 373-378. [https://doi.org/10.1016/0022-0728\(90\)85147-W](https://doi.org/10.1016/0022-0728(90)85147-W)
- [4] Lee, K. and Sotzing, G.A. (2001) Poly(thieno[3,4-b]thiophene) a New Stable Low Band Gap Conducting Polymer. *Macromolecules*, **34**, 5746-5747. <https://doi.org/10.1021/ma0106245>
- [5] Kumar, S.R.C. (1998) Advances in Conductive Polymers. *European Polymer Journal*, **34**, 1053-1060. [https://doi.org/10.1016/S0014-3057\(97\)00204-8](https://doi.org/10.1016/S0014-3057(97)00204-8)
- [6] Li, Y. and Zou, Y. (2010) Conjugated Polymer Photovoltaic Materials with Broad Absorption Band and High Charge Carrier Mobility. *Advanced Materials*, **20**, 2952-2958. <https://doi.org/10.1002/adma.200800606>
- [7] Groenendaal, L., Zotti, G., Aubert, P.H., Waybright, S.M. and Reynolds, J.R. (2010) Electrochemistry of poly(3,4-alkylenedioxythiophene) Derivatives. *Advanced Materials*, **15**, 855-879. <https://doi.org/10.1002/adma.200300376>
- [8] Rousseau, T., Cravino, A., Bura, T., Ulrich, G., Ziessel, R. and Roncali, J. (2009) Bodipy Derivatives as Donor Materials for Bulk Heterojunction Solar Cells. *Chemical Communications*, **13**, 1673. <https://doi.org/10.1039/b822770e>
- [9] Chen, H., Lu, Y., Ong, T.T. and Ng, S.C. (2009) Synthesis, Characterization, and Properties of Regioregular Conjugated Polymers Containing Quaterthiophene and an Acceptor Repeating Units. *Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry*, **47**, 2163-2171. <https://doi.org/10.1002/pola.23313>
- [10] Hong, K.H., Oh, K.W. and Kang, T.J. (2010) Preparation and Properties of Electrically Conducting Textiles by *in Situ* Polymerization of poly(3,4-ethylenedioxythiophene). *Journal of Applied Polymer Science*, **97**, 1326-1332. <https://doi.org/10.1002/app.21835>
- [11] Abdiryim, T., Jamal, R., Zhao, C., Awut, T. and Nurulla, I. (2010) Structure and Properties of Solid-State Synthesized Poly(3',4'-ethylenedioxy-2,2':5',2'-terthiophene). *Synthetic Metals*, **160**, 325-332. <https://doi.org/10.1016/j.synthmet.2009.10.033>
- [12] Roncali, J., Blanchard, P. and Frere, P. (2005) 3,4-ethylenedioxythiophene(edot) as a Versatile Building Block for Advanced Functional Pi-Conjugated Systems. *Journal of Materials Chemistry*, **15**, 1589-1610. <https://doi.org/10.1039/B415481A>
- [13] Shuai, D., Ahmat, A., Ruxangul, J., Ling, X., Ziping, Z. and Tursun, A. (2018) An Electrochemical Sensor of Poly(edot-pyridine-edot)/Graphitic Carbon Nitride Composite for Simultaneous Detection of cd<sup>2+</sup> and pb<sup>2+</sup>. *Materials*, **11**, 702. <https://doi.org/10.3390/ma11050702>
- [14] Gunbas, G. and Toppare, L. (2012) Electrochromic Conjugated Polyheterocycles and Derivatives-Highlights from the Last Decade towards Realization of Long Lived Aspirations. *Chemical Communications*, **48**, 1083-1101.

<https://doi.org/10.1039/C1CC14992J>

- [15] Abdurashid, A., Ahat, B., Mirzehmet, A., Awut, T. and Nurulla, I. (2016) New Soluble  $\pi$ -Conjugated Polymers Containing 2-Diisopropylamino-1,3,5-Triazine Unit: Synthesis, Characterization and Optical Properties. *Journal of Polymer Research*, **23**, 92. <https://doi.org/10.1007/s10965-016-0929-1>
- [16] Baran, D., Balan, A., Celebi, S., Meana Esteban, B., Neugebauer, H., Sariciftci, N.S., *et al.* (2010) Processable Multi-purpose Conjugated Polymer for Electrochromic and Photovoltaic Applications. *Chemistry of Materials*, **22**, 2978-2987. <https://doi.org/10.1021/cm100372t>
- [17] Beaujuge, P.M. and Reynolds, J.R. (2010) Color Control in  $\pi$ -Conjugated Organic Polymers for Use in Electrochromic Devices. *Chemical Reviews*, **110**, 268-320. <https://doi.org/10.1021/cr900129a>
- [18] 张国兵. 低能带隙、低 HOMO 能级的给/受体聚合物太阳能电池材料的设计、合成及光伏性能[D]: [硕士学位论文]. 上海: 上海交通大学, 2011.
- [19] Heinze, J. (2010) Cyclic Voltammetry—"Electrochemical Spectroscopy". *New Analytical Methods (25). Angewandte Chemie International Edition*, **23**, 831-847. <https://doi.org/10.1002/anie.198408313>
- [20] Ming, S., Zhen, S., Lin, K., Zhao, L., Xu, J. and Lu, B. (2015) Thiadiazolo[3,4-*tr*, *c*]*r*, *r*pyridine as an Acceptor toward Fast-Switching Green Donor-Acceptor-Type Electrochromic Polymer with Low Bandgap. *ACS Applied Materials and Interfaces*, **7**, 11089-11098. <https://doi.org/10.1021/acsami.5b01188>
- [21] Jian, N., Gu, H., Zhang, S., Liu, H., Qu, K., Chen, S., *et al.* (2018) Synthesis and Electrochromic Performances of Donor-Acceptor-Type Polymers from Chalcogenodiazolo [3,4-*c*]pyridine and Alkyl Prodots. *Electrochimica Acta*, **266**, 263-275. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2018.01.099>

#### 知网检索的两种方式:

1. 打开知网页面 <http://kns.cnki.net/kns/brief/result.aspx?dbPrefix=WWJD>  
下拉列表框选择: [ISSN], 输入期刊 ISSN: 2160-7613, 即可查询
2. 打开知网首页 <http://cnki.net/>  
左侧“国际文献总库”进入, 输入文章标题, 即可查询

投稿请点击: <http://www.hanspub.org/Submission.aspx>

期刊邮箱: [ms@hanspub.org](mailto:ms@hanspub.org)