

含三苯胺基团的菲咯啉铁(II)配合物电致变色材料的合成及性质

邢洁妮 束敏 汪文源 张蕤* 刘建*

(南京林业大学化学工程学院, 江苏省林业资源高效加工利用协同创新中心,
江苏省生物质能源与材料重点实验室, 南京 210037)

摘要: 以4-甲酰基三苯胺和1,10-菲咯啉-5,6-二酮为原料,经过缩合、甲基化等反应合成了配体*N*-甲基-2-(4-二苯胺基苯基)咪唑并[4,5-*f*] [1,10]-菲咯啉(TPAPhen),再与Fe²⁺配位得到配合物[Fe(TPAPhen)₃](BF₄)₂,最后经过电化学聚合在ITO玻璃表面制备了新型电致变色材料poly-Fe(TPAPhen)₃。在外加电压作用下,poly-Fe(TPAPhen)₃聚合物薄膜表现出多种颜色变化和良好的电致变色性能,尤其是在721 nm处的光学对比度高达86%,着色效率高达971 cm²·C⁻¹,并且表现出较快的响应速度(着色时间:2.6 s,褪色时间:5.3 s)。

关键词: 铁(II)配合物;电致变色材料;三苯胺;菲咯啉

中图分类号: O614.81⁺1 文献标识码: A 文章编号: 1001-4861(2021)10-1847-06

DOI:10.11862/CJIC.2021.212

Synthesis and Properties of Electrochromic Material Based on Phenanthroline Fe(II) Complex with Triphenylamine Moiety

XING Jie-Ni SHU Min WANG Wen-Yuan ZHANG Rui* LIU Jian*

(Jiangsu Co-Innovation Center of Efficient Processing and Utilization of Forest Resources, Jiangsu Key Laboratory of Biomass Energy and Materials, College of Chemical Engineering, Nanjing Forestry University, Nanjing 210037, China)

Abstract: A Fe(II) complex [Fe(TPAPhen)₃](BF₄)₂ was prepared by coordination reaction between Fe²⁺ ion and the ligand *N*-(4-(1-methyl-1*H*-imidazo[4,5-*f*] [1,10]phenanthroline-2-yl)phenyl)-*N*-phenylbenzenamine (TPAPhen), which was synthesized from the starting materials including 4-(diphenylamino)benzaldehyde and 1,10-phenanthroline-5,6-dione through condensation reaction and methylation. Then the electrochromic material poly-Fe(TPAPhen)₃ was deposited on the ITO glass by electropolymerization of [Fe(TPAPhen)₃](BF₄)₂. Poly-Fe(TPAPhen)₃ exhibited multi-color change and good electrochromic performance under external voltage. Especially, a high optical contrast of 86% was achieved at 721 nm with a fast switch speed (coloration time: 2.6 s, bleaching time: 5.3 s) and high coloration efficiency of 971 cm²·C⁻¹.

Keywords: Fe(II) complex; electrochromic materials; triphenylamine; phenanthroline

0 引言

电致变色是指材料为响应外部电刺激而改变其光学性质的现象,通过在不同的氧化还原状态之间进行切换,可以在可见光或近红外区域的不同部

分产生新的吸收带,在智能窗户、节能建筑、无眩反光镜及智能显示等诸多领域具有广泛应用^[1-3]。金属配合物兼具有机材料和无机材料的优点,其颜色可通过改变金属离子类型和配体结构来调控^[4-8]。尤其是变价金属配合物具有良好的氧化还原性质

收稿日期:2021-06-09。收修改稿日期:2021-07-22。

江苏省生物质能源与材料重点实验室开放课题资助(No.JSBEM202014)和江苏省自然科学基金(No.BK20191385)资助。

*通信联系人。E-mail:liu.jian@njfu.edu.cn, zhangrui@njfu.edu.cn

和丰富的电子跃迁,具有高的光学对比度、快速的响应时间等优异的电致变色性能,是一类优异的电致变色材料^[9-11]。例如,铁(II)配位聚合物被广泛应用于电致变色器件中^[12-13]。然而,铁离子从+2价到+3价的价态转变往往只能产生单一的颜色变化,尤其是难以实现全光谱吸收,限制了它的应用前景^[14-15]。

三苯胺及其衍生物是良好的电子供体和空穴传输材料,已广泛应用于有机光电子器件^[16-17]。三苯胺单元具有优良的供电子性质、易于氧化性和空穴传输能力,通常很容易被氧化从而形成稳定的阳离子,并同时伴随着明显的颜色变化,因此在电致变色领域展示出独特的优势^[18-19]。此外,三苯胺基团可以作为电子给体与缺电子的受体通过共轭链相连制备存在分子内电荷转移跃迁的D-A型化合物,并且可以通过共轭程度和结构的调控调节其颜色的变化^[20]。此外,三苯胺类电致变色材料在氧化还原过程中表现出较高的光学对比度,这提高了该类材料的应用潜力^[21]。

我们将通过将具有聚合活性的三苯胺基团引入到菲咯啉铁配合物中,制备了一种新型的铁(II)配合物 $[\text{Fe}(\text{TPAphen})_3](\text{BF}_4)_2$,进一步采用电化学聚合的方法将其沉积在ITO导电玻璃上得到poly- $\text{Fe}(\text{TPAphen})_3$ 薄膜,并对这一薄膜的电致变色性质进行了研究。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

实验中所用到的药品、试剂及溶剂均为分析纯,未经任何处理直接使用。柱层析采用300~400目的硅胶。ITO导电玻璃依次在丙酮、乙醇和去离子水中超声清洗10 min,氮气流吹干,放入洁净干燥的培养皿中,置于紫外臭氧清洗机中继续清洗20 min,取出备用。核磁表征采用美国布鲁克公司生产的Bruker DRX-600核磁共振仪,元素分析测试采用PE 2400 II元素分析仪,紫外可见吸收光谱测试采用日本岛津公司生产的SHIMADZU UV-3600紫外可见分光光度计。所有电化学测试均在CHI 760E电化学工作站(上海辰华仪器有限公司)上完成,采用三电极电解槽体系,所有测试均在室温环境下进行。

1.2 电致变色材料的合成

电致变色材料poly- $\text{Fe}(\text{TPAphen})_3$ 的合成路线如Scheme 1所示。

1.2.1 化合物1的制备

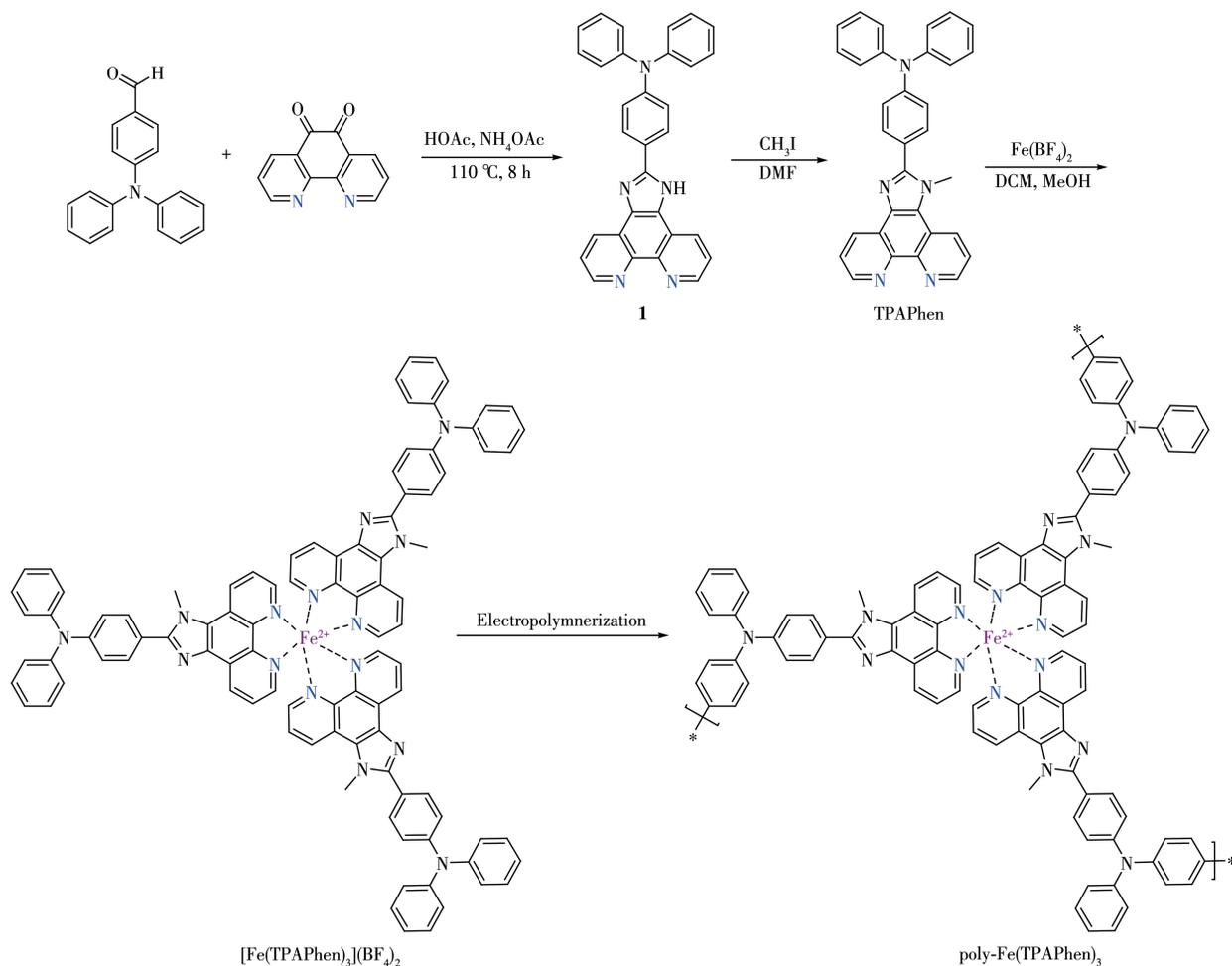
将1,10-邻二氮杂菲-5,6-二酮(627 mg, 3 mmol)、4-(二苯胺基)苯甲醛(814 mg, 3 mmol)和乙酸铵(3.68 g, 48 mmol)加入100 mL的两口烧瓶中,加入50 mL的乙酸溶液中并充分搅拌,将反应液温度升至110 °C并回流反应8 h,整个反应过程都在氮气保护下进行。反应结束后,冷却至室温,将反应液倒入200 mL冰水中,析出黄色固体,抽滤后滤渣经水洗并烘干。粗产物经柱层析分离提纯,洗脱剂为二氯甲烷/甲醇(50:1, V/V),最终得到黄色粉末1.05 g,产率为76%。¹H NMR(600 MHz, CDCl_3): δ 8.89(s, 2H), 8.74(s, 2H), 8.16(d, $J=8.4$ Hz, 2H), 7.28(s, 2H), 7.12(t, $J=7.8$ Hz, 4H), 6.93(m, 6H), 6.87(d, $J=8.4$ Hz, 2H)。¹³C NMR(150 MHz, CDCl_3): δ 152.49, 148.98, 147.228, 146.999, 143.717, 130.853, 129.348, 128.011, 124.936, 123.564, 123.158, 122.286。元素分析按 $\text{C}_{31}\text{H}_{21}\text{N}_5$ 计算的理论值(%): C 80.32, H 4.57, N 15.11; 实测值(%): C 80.39, H 4.65, N 15.01。

1.2.2 配体TPAphen的制备

将化合物1(743 mg, 1.6 mmol)、碘甲烷(342 mg, 2.4 mmol)和氢化钠(77 mg, 3.2 mmol)加入50 mL的两口烧瓶中,加入30 mL无水 N,N -二甲基甲酰胺(DMF)并充分搅拌,室温下反应8 h,整个反应过程都在氮气保护下进行。反应结束后往反应液中加入大量水,用二氯甲烷萃取,有机相用无水硫酸钠干燥,减压浓缩,粗产物经柱层析分离提纯,洗脱剂为二氯甲烷/甲醇(50:1, V/V),最终得到淡黄色固体产物421 mg,产率为55%。¹H NMR(600 MHz, CDCl_3): δ 9.16(m, 2H), 9.06(m, 1H), 8.75(m, 1H), 7.70(q, $J=4.2$ Hz, 1H), 7.32(m, 3H), 4.14(s, 4H), 7.22(m, 2H), 7.19(d, $J=7.2$ Hz, 4H), 7.11(t, $J=7.2$ Hz, 2H), 4.32(s, 3H)。¹³C NMR(150 MHz, CDCl_3): δ 153.99, 149.46, 148.81, 147.64, 147.13, 144.71, 144.12, 136.28, 130.65, 130.36, 129.52, 127.85, 126.13, 125.23, 124.07, 123.87, 123.45, 122.42, 122.37, 122.35, 120.27, 35.88。元素分析按 $\text{C}_{32}\text{H}_{23}\text{N}_5$ 计算的理论值(%): C 80.48, H 4.85, N 14.66; 实测值(%): C 80.55, H 4.91, N 14.60。

1.2.3 铁配合物 $[\text{Fe}(\text{TPAphen})_3](\text{BF}_4)_2$ 的制备

将配体TPAphen(354 mg, 0.75 mmol)和 $\text{Fe}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (84 mg, 0.25 mmol)溶解在二氯甲烷(10 mL)和甲醇(10 mL)的混合溶剂中,在50 °C下搅拌48 h,整个反应过程都在氮气保护下进行。反应结束后,冷却至室温,将反应液旋转蒸发至干,旋蒸处理后得到

Scheme 1 Synthesis route of electrochromic material poly-Fe(TPAPhen)₃

的固体经干燥后再经柱层析分离提纯,洗脱剂为二氯甲烷/甲醇(80:1, V/V),最终得到深红色的目标产物 339 mg,产率为 92%。¹H NMR(600 MHz, CDCl₃): δ 9.13(m, 6H), 7.69(m, 16H), 7.32(m, 14H), 7.19(m, 18H), 7.11(t, *J*=10.8 Hz, 6H), 4.44(m, 9H)。¹³C NMR (150 MHz, CDCl₃): δ 156.28, 149.96, 147.69, 146.88, 136.96, 130.75, 129.59, 127.77, 126.02, 125.45, 124.17, 121.86, 121.06, 36.032, 29.712。元素分析按 C₉₆H₆₉B₂F₈FeN₁₅ 计算的理论值(%): C 69.37; H 4.18; N, 12.64; 实测值: C 69.30; H 4.23; N 12.59。

1.3 电致变色材料 poly-Fe(TPAPhen)₃ 薄膜的制备

电致变色材料 poly-Fe(TPAPhen)₃ 薄膜的制备采用电化学合成膜法。将铁配合物 [Fe(TPAPhen)₃](BF₄)₂ 溶解在二氯甲烷溶液中(浓度为 0.5 mmol·L⁻¹),加入适量的四丁基四氟硼酸铵作为电解质,其浓度为 0.1 mol·L⁻¹。整个电化学聚合过程均在三电极体系中进行:以 ITO 导电玻璃作为工作电极,铂丝作为对电极,Ag/AgCl 作为参比电极。采用循环伏安(CV)

法进行电化学聚合,控制扫描速率为 100 mV·s⁻¹,在室温氮气保护条件下进行电化学聚合过程,得到 poly-Fe(TPAPhen)₃ 聚合物电致变色薄膜,所得聚合物薄膜用二氯甲烷溶液冲洗,以洗去薄膜上附着的少量未聚合单体或低聚物,氮气吹干后在加热板上烘干备用。

2 结果与讨论

2.1 铁配合物 [Fe(TPAPhen)₃](BF₄)₂ 的电化学聚合

图 1 为铁配合物 [Fe(TPAPhen)₃](BF₄)₂ 在 0.1 mol·L⁻¹ Bu₄NBF₄/CH₂Cl₂ 电解质溶液中的 CV 聚合曲线。当施加 0.0~1.9 V 电压时,三苯胺基团逐渐发生电化学氧化聚合,随着循环次数的增加,单体聚合的氧化电位不断下降,氧化还原电流不断增加,表明单体发生了电化学氧化并形成了阳离子自由基,聚合在 ITO 表面的聚合物在不断增加。在外观上表现为 ITO 表面逐渐形成均匀致密的橘红色聚合物薄膜。所得聚合物电致变色薄膜的

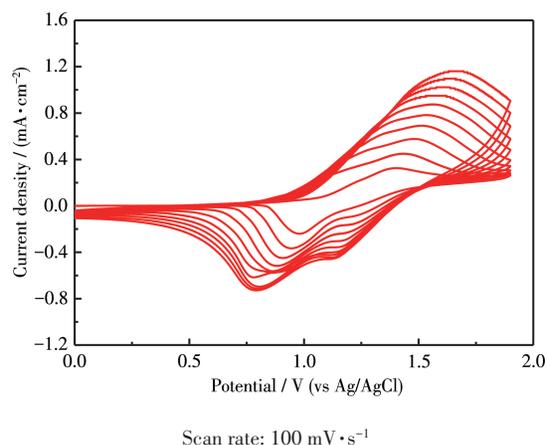


图1 配合物 $[\text{Fe}(\text{TPAPhen})_3](\text{BF}_4)_2$ 在二氯甲烷溶液中的电化学生成电势扫描曲线

Fig.1 Potential sweep curves for electropolymerization of complex $[\text{Fe}(\text{TPAPhen})_3](\text{BF}_4)_2$ in CH_2Cl_2 solution

有效面积约为 $0.8 \text{ cm} \times 3 \text{ cm}$ 。

2.2 poly-Fe(TPAPhen)₃ 聚合物薄膜的 CV 分析

我们通过 CV 法对 poly-Fe(TPAPhen)₃ 聚合物薄膜的电化学性质进行了测试分析,以表面沉积有 poly-Fe(TPAPhen)₃ 聚合物薄膜的 ITO 为工作电极,铂丝电极为对电极,Ag/AgCl 电极为参比电极。如图 2 所示,在扫描速率为 $10 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 的条件下, poly-Fe(TPAPhen)₃ 聚合物薄膜在 1.25 和 1.45 V 左右有 2 个明显的氧化峰,分别对应于聚合物中 $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$ 的氧化过程和三苯胺(TPA)基团失去一个电子形成阳离子自由基(TPA^+)的氧化过程。此外,在 1.04 和 1.29 V 处有 2 个明显的还原峰,对应于 Fe^{3+} 和三苯胺单阳离子自由基的还原过程。在扫描过程中, poly-Fe(TPAPhen)₃ 聚合物薄膜的颜色可由橘红色变为黑色再变为深蓝色。CV 分析结果表明, ITO 表面沉积的 poly-Fe(TPAPhen)₃ 聚合物薄膜具有良好的电化

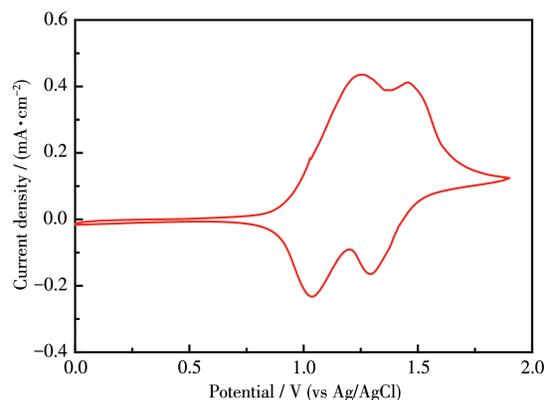


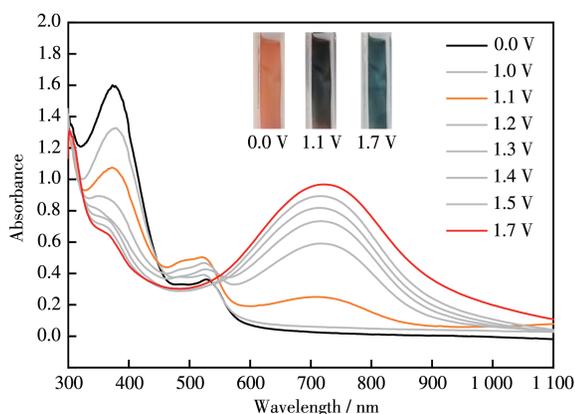
图2 poly-Fe(TPAPhen)₃ 聚合物薄膜的 CV 曲线

Fig.2 CV curve of poly-Fe(TPAPhen)₃ polymer thin film

活性,并具有优异的氧化还原可逆性。

2.3 poly-Fe(TPAPhen)₃ 聚合物薄膜的光谱电化学性质

为了研究在电压变化下电致变色聚合物薄膜 poly-Fe(TPAPhen)₃ 的光谱电化学性能,我们以沉积有电致变色薄膜材料的 ITO 导电玻璃为工作电极,铂丝电极为对电极, Ag/AgCl 电极为参比电极,以 Bu_4NBF_4 的二氯甲烷溶液为电解液(浓度为 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$),采用紫外可见分光光度计和电化学工作站 CHI 760E 联用,进行光谱电化学的测定。图 3 为基于 poly-Fe(TPAPhen)₃ 的电致变色聚合物薄膜在施加 0.0~1.7 V 电压下的紫外可见吸收光谱图(插图为对应的电致变色聚合物薄膜颜色变化的照片)。如图所示,在不施加电压的情况下, poly-Fe(TPAPhen)₃ 电致变色薄膜的最大吸收峰在 378 nm 处,这主要归属于配体 TPAPhen 分子内的 $\pi-\pi^*$ 跃迁。随着工作电压的逐渐升高, 528 nm 处的特征吸收峰逐渐升高,电致变色薄膜由橘红色(中性态)变为黑色(氧化态),当电压超过 1.1 V 后,该吸收峰又逐渐降低。相反地, 721 nm 处的特征吸收峰一直不断增强,电致变色薄膜由黑色逐渐变为深蓝色。当撤掉外加电压后则发生还原反应,此时电致变色薄膜的橘红色的原始态重新出现,说明这一电致变色过程具有可逆性。



Electrolyte: $0.1 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ TBABF}_4/\text{CH}_2\text{Cl}_2$

图3 沉积在 ITO 导电玻璃上的 poly-Fe(TPAPhen)₃ 聚合物薄膜在不同电压下的 UV-Vis 光谱

Fig.3 UV-Vis spectra of poly-Fe(TPAPhen)₃ polymer thin film on ITO glasses at various applied potentials

2.4 poly-Fe(TPAPhen)₃ 聚合物薄膜的电致变色动力学研究

为研究所制备的电致变色材料薄膜的光学对

比度、响应时间和稳定性,我们采用计时电流法,在一定的电压范围内分别记录了 poly-Fe(TPAPhen)₃ 电致变色薄膜在 528 和 721 nm 处的透过率随电压的变化曲线,以透过率达到最大值的 95% 所需时间作为响应时间,间隔时间设为 25 s。如图 4a 所示,表面沉积有 poly-Fe(TPAPhen)₃ 电致变色薄膜的 ITO 基板在 528 和 721 nm 处的光学对比度 ΔT 分别为 27% 和 86%。从图中可以看出, poly-Fe(TPAPhen)₃ 电致

变色薄膜在经过 15 圈的反复循环测试后,光学对比度的下降幅度为 6.4%,这进一步证明了其在电解质溶液中具有较好的稳定性。此外,我们采用多电位阶跃来研究 poly-Fe(TPAPhen)₃ 电致变色薄膜在电解质溶液中的着色时间和褪色时间(ΔT 发生 95% 变化所需的时间)。如图 4b 所示, poly-Fe(TPAPhen)₃ 电致变色薄膜的着色时间(t_c)和褪色时间(t_b)分别为 2.6 和 5.3 s。

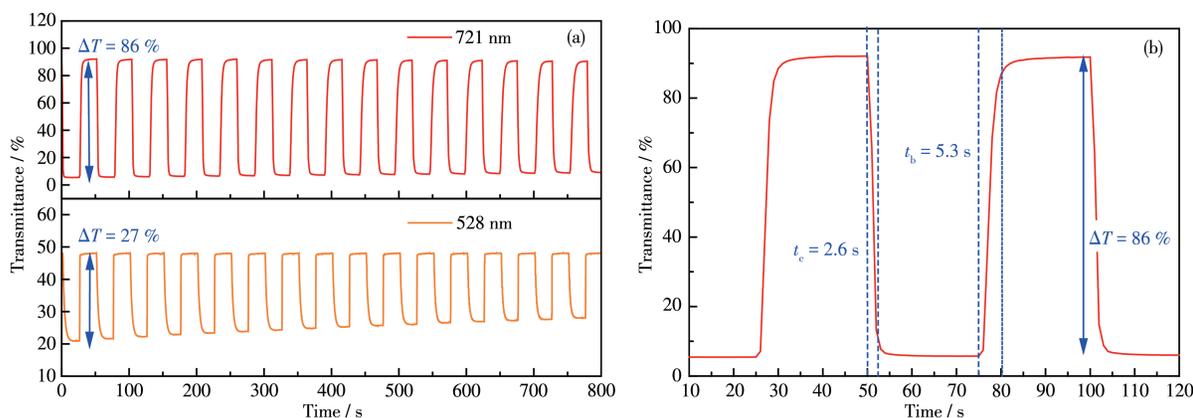


图 4 (a) poly-Fe(TPAPhen)₃ 聚合物薄膜分别于 528 和 721 nm 处的电致变色光学响应;
(b) poly-Fe(TPAPhen)₃ 聚合物薄膜在 721 nm 处的响应时间曲线

Fig.4 (a) Electrochromic switching response for poly-Fe(TPAPhen)₃ polymer thin film monitored at 528 and 721 nm, respectively;
(b) Response time curve of poly-Fe(TPAPhen)₃ polymer thin film recorded at 721 nm

2.5 poly-Fe(TPAPhen)₃ 聚合物薄膜的着色效率

着色效率(CE)是指单位电荷注入所引起的颜色变化的效率,可用于评价电致变色材料的能耗情况。从漂白态到着色态的变化过程中,吸光度变化值(ΔOD)与该阶段注入电荷(Q)的比值即为着色效率: $CE = \Delta OD / Q$ 。为计算 poly-Fe(TPAPhen)₃ 电致变色薄膜的着色效率,我们采用了计时电流法和紫外可见分光光度计联用来对其进行电化学表征,并同

时通过记录电流随时间的变化来获得充电/放电电量(Q),采用公式 1 计算 CE:

$$CE = \frac{\Delta OD}{Q} = \frac{\lg(T_b/T_c)}{Q} \quad (1)$$

其中 T_c 和 T_b 分别是在 721 nm 处的着色和褪色状态的光学透过率。由此可以计算得到 poly-Fe(TPAPhen)₃ 电致变色薄膜的着色效率为 $971 \text{ cm}^2 \cdot \text{C}^{-1}$ (图 5)。这一结果表明通过电化学聚合制备的 poly-Fe(TPAPhen)₃ 聚合物薄膜具有良好的电致变色性能。

3 结论

我们将三苯胺基团引入到菲咯啉铁配合物中,并通过电化学聚合成功制备了一种新型的铁(II)配合物类电致变色材料 poly-Fe(TPAPhen)₃ 聚合物薄膜。 poly-Fe(TPAPhen)₃ 聚合物薄膜具有良好的氧化还原可逆性和电化学稳定性。 poly-Fe(TPAPhen)₃ 聚合物薄膜随外加电压的变化,实现了从橙黄-黑色-蓝色的可逆转换。此外,该电致变色材料在 721 nm 处表现出高达 86% 的光学对比度、 $971 \text{ cm}^2 \cdot \text{C}^{-1}$ 的着

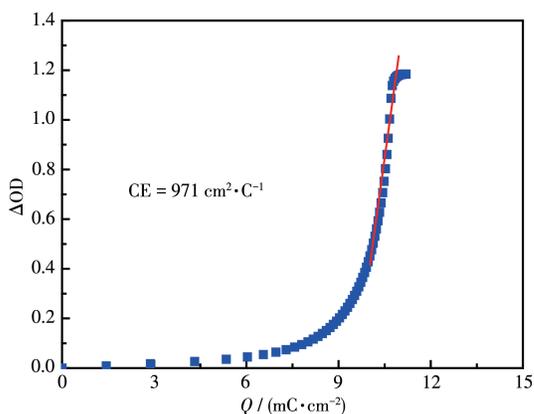


图 5 poly-Fe(TPAPhen)₃ 聚合物薄膜在 721 nm 处的 CE
Fig.5 CE of poly-Fe(TPAPhen)₃ polymer thin film at 721 nm

色效率和较快的响应速度,具有潜在的应用价值。

参考文献:

- [1] Bella F, Leftheriotis G, Griffini G, Syrokostas G, Turri S, Grätzel M, Gerbaldi C. *Adv. Funct. Mater.*, **2016**,**26**(7):1127-1137
- [2] Yu H T, Shao S, Yan L J, Meng H, He Y W, Yao C, Xu P P, Zhang X T, Hu W P, Huang W. *J. Mater. Chem. C*, **2016**,**4**(40):2269-2273
- [3] Kondo Y, Tanabe H, Kudo H, Nakano K, Otake T. *Materials*, **2011**,**4**(12):2171-2182
- [4] Hossain M D, Chakraborty C, Rana U, Mondal S, Holdt H J, Higuchi M. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2020**,**2**(11):4449-4454
- [5] Higuchi M. *J. Mater. Chem. C*, **2014**,**2**(44):9331-9341
- [6] Chakraborty C, Pandey R K, Rana U, Kanao M, Moriyama S, Higuchi M. *J. Mater. Chem. C*, **2016**,**4**(40):9428-9437
- [7] Xing G X, Tao J Y, Wang X Y, Li Z Z, Fang X Y, Guo Y X, Fu B, Xu H J. *Chin. J. Struct. Chem.*, **2019**,**38**(11):1902-1908
- [8] Song Y T, Tao J Y, Wang Y, Cai Z C, Fang X Y, Wang S F, Xu H J. *Inorg. Chim. Acta*, **2021**,**516**:120099
- [9] Bera M K, Chakraborty C, Rana U, Higuchi M. *Macromol. Rapid Commun.*, **2018**,**39**(22):1800415
- [10] Shankar S, Lahav M, Van Der Boom M E. *J. Am. Chem. Soc.*, **2015**,**137**(12):4050-4053
- [11] Hsiao L Y, Chang T H, Lu H C, Wang Y C, Lu Y A, Ho K C, Higuchi M. *J. Mater. Chem. C*, **2019**,**7**(25):7554-7562
- [12] Roy S, Chakraborty C. *J. Mater. Chem. C*, **2019**,**7**(10):2871-2879
- [13] Bera M K, Mori T, Yoshida T, Ariga K, Higuchi M. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2019**,**11**(12):11893-11903
- [14] Mondal S, Ninomiya Y, Yoshida T, Mori T, Bera M K, Ariga K, Higuchi M. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2020**,**12**(28):31896-31903
- [15] Wang Y C, Lu H C, Hsiao L Y, Lu Y A, Ho K C. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **2019**,**200**:109929
- [16] Cheng S H, Hsiao S H, Su T H, Liou G S. *Macromolecules*, **2005**,**38**(2):307-316
- [17] Yen H J, Liou G S. *Polym. Chem.*, **2018**,**9**(22):3001-3018
- [18] Kim K W, Lee J K, Tang X W, Lee Y, Yeo J, Moon H C, Lee S W, Kim S H. *Dyes Pigm.*, **2021**,**190**:109321
- [19] Fan Y Z, Chen C H, Liou G S. *Macromol. Rapid Commun.*, **2019**,**40**(13):1900118
- [20] Huang D C, Wu J T, Fan Y Z, Liou G S. *J. Mater. Chem. C*, **2017**,**5**(36):9370-9375
- [21] Kim S H, Ryu J H, Choi H J, Kim H S. *Dyes Pigm.*, **2005**,**64**(3):279-281