(19)中华人民共和国国家知识产权局

(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 105705586 B
(45)授权公告日 2018.10.02

(21)申请号 201480060548.3

(22)申请日 2014.10.01

(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 105705586 A

(43)申请公布日 2016.06.22

(30)优先权数据
MI2013A001621 2013.10.01 IT

(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2016.05.05

(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/IB2014/064982 2014.10.01

(87)PCT国际申请的公布数据
WO2015/049640 EN 2015.04.09

(73)专利权人 艾尼股份公司
地址 意大利罗马
专利权人 法国国家科学研究院

(72)发明人 P·比亚基尼 J·荣卡利
D·狄米特 P·勒里彻

(74)专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商标事务所 11038
代理人 李翼

(51)Int.Cl.
C07D 409/14(2006.01) (续)

(56)对比文件
WO 2013/009259 A1,2013.01.17,说明书第43、46、47、48、58、120、122页.

Barbara Vercelli et al..Self-assembled multilayers of CdSe nanocrystals and carboxylate-handled phenylene-based molecules: optical, electrochemical and photoconductive properties.《J. Mater. Chem.》.2011,第21卷第8645-8652页.

Therese Klingstedt et al.Synthesis of a library of oligothiophenes and their utilization as fluorescent ligands for spectral assignment of protein aggregates.《Org. Biomol. Chem.》.2011,第9卷第8356-8370页.

Koki Tanakay et al.Development and Photovoltaic Performance of Oligothiophene-sensitized TiO2 Solar Cells7F.《Chemistry Letters》.2006,第35卷(第6期),第592-593页.

Hong Meng et al.Novel Photoluminescent Polymers Containing Oligothiophene and m-Phenylene-1,3,4-oxadiazole Moieties: Synthesis and Spectroscopic and Electrochemical Studies.《J. Org. Chem.》.2000,第65卷第3894-3901页.

Eigo Miyazaki et al.Simple Oligothiophene-Based Dyes for Dye-Sensitized Solar Cells (DSSCs): Anchoring Group Effects on Molecular Properties and Solar Cell Performance.《Bull. Chem. Soc. Jpn.》.2011,第84卷(第5期),第459-465页.(续)

审查员 孙一

权利要求书1页 说明书24页

(54)发明名称

用于染料敏化太阳能电池的有机染料

(57)摘要

用于染料敏化太阳能电池(DSSC)的有机染料,其包含至少一个电子受体单元和至少一个π-共轭单元。所述有机染料特别可用于染料敏化光电转换元件,其又可用于染料敏化太阳能电池(DSSC)。

CN 105705586 B

[转续页]

[接上页]

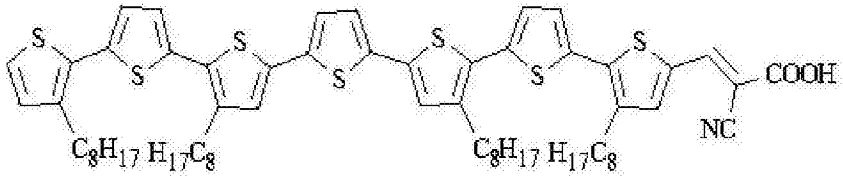
(51)Int.Cl.

C07D 409/00(2006.01)
C09B 23/10(2006.01)
C09B 57/00(2006.01)
H01L 51/00(2006.01)
C08G 61/12(2006.01)

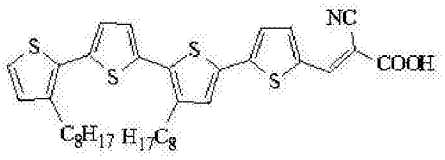
(56)对比文件

Delia J. Milliron et al..Electroactive surfactant designed to mediate electron transfer between CdSe nanocrystals and organic semiconductors.《Adv.Mater.》.2003,第15卷(第1期),第58-61页.

1.具有式(Ia)或式(Ib)的有机染料：



(Ia)



(Ib)。

2.包含至少一种根据权利要求1所述的具有式(Ia)或式(Ib)的有机染料的染料敏化光电转换元件，所述染料敏化光电转换元件负载在氧化物半导体颗粒上。

3.染料敏化太阳能电池，包含根据权利要求2的染料敏化光电转换元件。

用于染料敏化太阳能电池的有机染料

[0001] 本发明涉及用于染料敏化太阳能电池(DSSC)的有机染料。

[0002] 更特别地,本发明涉及包含至少一个电子受体单元和至少一个π-共轭单元的用于染料敏化太阳能电池(DSSC)的有机染料。

[0003] 所述有机染料特别可用于染料敏化光电转换元件,该元件又可用于染料敏化太阳能电池(DSSC)。

[0004] 因此,本发明的又一目的是包含上述有机染料的染料敏化光电转换元件,以及包含所述光电转换元件的染料敏化太阳能电池(DSSC)。

[0005] 已经由Gratzel等人在1991年开发了染料敏化太阳能电池(DSSC),并且染料敏化太阳能电池因其与现有的硅太阳能电池相比显著低的制造成本和高效率在近年来极受关注。

[0006] 染料敏化太阳能电池(DSSC)是主要包含能够吸收可见光以生成电子-空穴对的有机染料分子和用于传输生成的电子的过渡金属氧化物的光电化学太阳能电池。

[0007] 作为用于染料敏化太阳能电池(DSSC)的有机染料,已经广泛使用了显示出高光电转换效率的钌金属络合物。但是,钌金属络合物含有昂贵的钌金属,并通常需要仔细的合成和棘手的纯化步骤。

[0008] 近来,已经发现,在吸收效率、氧化还原稳定性和分子内电荷转移(CT)吸收方面显示出优异性质的无金属有机染料可以作为昂贵的钌金属络合物的替代品用于染料敏化太阳能电池(DSSC)。

[0009] 无金属有机染料通常包含通过π-共轭单元连接的电子给体单元-电子受体单元。对大多数无金属有机染料而言,芳基胺衍生物充当电子给体单元,氰基丙烯酸或绕丹宁残基充当电子受体单元,它们通过π-共轭单元如蛋氨酸(methanine)单元或噻吩链连接。

[0010] 关于所述无金属有机染料已经进行了许多研究。

[0011] 例如,Tan S.等人在论文"Novel Carboxylated Oligothiophenes as Sensitizers in Photoelectric Conversion Systems",Chemistry-A European Journal(2005),第11卷,第21期,第6272-6276页中公开了作为染料敏化太阳能电池(DSSC)中的光敏剂的具有不同噻吩单元的新型羧化低聚噻吩。据称,向噻吩分子中引入-COOH基团可以导致UV-可见吸收的红移,提高光捕获效率,并通过形成对基底表面的有效共价键来增强光诱导电荷传输。还据称,基于所述低聚噻吩的染料敏化太阳能电池(DSSC)具有优异的性能:特别地,当五噻吩二羧化酸用作敏化剂时,在100mW·cm^{-2}的照射下获得10.57mA·cm^{-2}的短路电流和3.36%的总光电转换效率(η)。

[0012] Tanaka K.等人在论文"Development and Photovoltaic Performance of Oligothiophene-sensitized TiO_2Solar Cells",Chemistry Letters(2006),第35卷,第6期,第592-593页中公开了使用各种低聚噻吩羧酸的新型染料敏化TiO_2太阳能电池。据称,所述太阳能电池显示出相对高的光伏性能,即0.41%至1.29%的光电转换效率(η),这极大依赖于低聚噻吩的链长度和羧酸基团的数量。

[0013] Mishra A.等人在综述"Metal-Free Organic Dyes for Dye-Sensitized Solar

Cells:From Structure:Property Relantionships to Design Rules",Angewandte Chemie(2009),第48卷,第2474-2499页中公开了用于染料敏化太阳能电池(DSSC)中的应用的无金属有机染料的分子设计和技术方面的最新进展。尤其注意了这种有机染料的设计原理和对各种电解质体系的影响。已经讨论了共敏化——一种扩展吸收范围的新兴技术——作为改善该装置的性能的方法。此外,还描述了用于光阴极的倒置(inverted)有机染料,其构成了生产叠层电池的相对新的途径。此外,就其在染料敏化太阳能电池(DSSC)中的性能而言,特别考虑了无金属有机染料的分子结构与物理性质之间的相关性。

[0014] Yang H.等人在论文"Organic Dyes Incorporating the Dithieno[3,2-b:2',3'-d]thiophene Moiety for Efficient Dye-Sensitized Solar Cells",Organic Letters(2010),第12卷,第1期,第16-19页中公开了掺入二噻吩并[3,2-b:2',3'-d]噻吩单元作为电子给体、低聚噻吩作为共轭间隔基和2-氰基丙烯酸作为电子受体的新型偶极化合物。这些非芳基胺类型无金属有机化合物据称成功地用作染料敏化太阳能电池(DSSC)的敏化剂:特别地,在AM 1.5G照射下,光电转换效率(η)为3.54%至5.15%。

[0015] Sahu D.等人在论文"Synthesis and applications of novel acceptor-donor-acceptor organic dyes with dithienopyrrole-and fluorene-cores for dye-sensitized solar cells",Tetrahedron(2011),第67卷,第2期,第303-311页中公开了包含芴或二噻吩并吡咯单元作为电子给体、低聚噻吩作为共轭间隔基和两个2-氰基丙烯酸基团作为电子受体的新型对称有机染料。据称,包含所述有机染料的染料敏化太阳能电池(DSSC),特别是在包括芴单元的染料的情况下,具有在100mW·cm^{-2}的照射下4.73%的光电转换效率(η)和在AM 1.5模拟太阳辐照度下大约76%的最大入射光子转换效率(IPCE)。

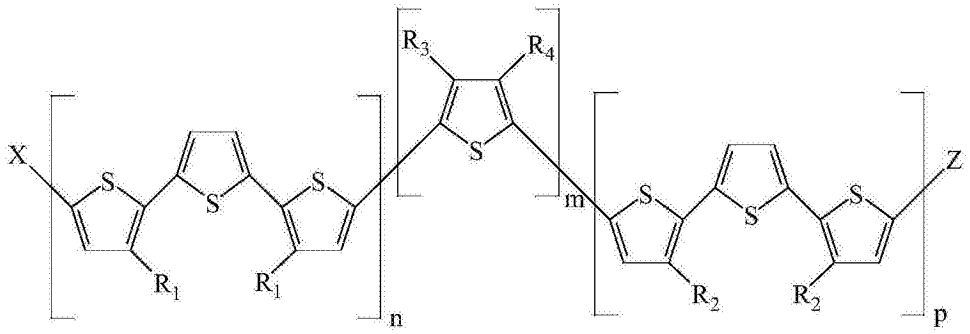
[0016] Warnan J.等人在论文"Application of Poly(3-hexylthiophene) Functionalized with an Anchoring Group in Dye-sensitized Solar Cells",Macromolecular Rapid Communication(2011),第32卷,DOI:10.1002/marc.201100214中公开了一系列三种用氰基乙酸(CA)或绕丹宁-3-乙酸锚定基团官能化的聚(3-己基噻吩),并合成和表征了所述聚(3-己基噻吩)。已经制造了二氧化钛(TiO_2)基染料敏化太阳能电池(DSSC)并测试了性能。据称,包含所述聚(3-己基噻吩)的染料敏化太阳能电池(DSSC)显示出在100mW·cm^{-2}的照射下3.02%的光电转换效率(η)和在AM1.5模拟太阳辐照度下大约50%的最大入射光子转换效率(IPCE)。

[0017] 但是,大多数已知的有机染料与钌金属络合物染料相比表现出低的光电转换效率(η)。因此,始终试图开发能够提供与现有有机染料相比具有改善的光电转换效率(η)的染料敏化太阳能电池(DSSC)的新型有机染料。

[0018] 申请人面临寻找能够提供具有改善的光电转换效率(η),即高于或等于7.5%的光电转换效率(η)的染料敏化太阳能电池(DSSC)的有机染料的问题。

[0019] 申请人已经找到了一种包含至少一个电子-受体基团和至少一个π-共轭单元的有机染料,其能够提供具有改善的光电转换效率(η),即高于或等于7.5%的光电转换效率(η)的染料敏化太阳能电池(DSSC)。此外,所述染料敏化太阳能电池(DSSC)还具有改善的Voc(开路光电压)、FF(填充因数)和Jsc(短路光电流密度)。

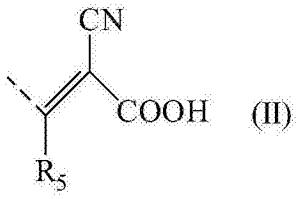
[0020] 本发明的一个目的因此涉及具有通式(I)的有机染料:

[0021] 

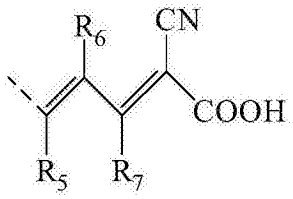
(I)

[0022] 其中：

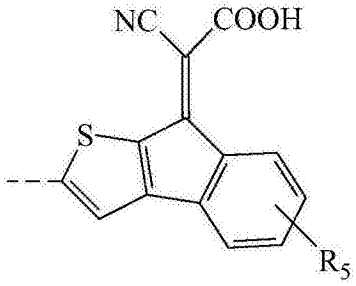
[0023] -X和Z，彼此相同或不同，代表氢原子；或选自：-COOH基团，具有式-PO(OH)$_2$或-PO(OH)(R)的膦酸基团，其中R代表直链或支链的C_1-C_{20}、优选C_2-C_8烷基，直链或支链的、饱和或不饱和的、任选含有杂原子的C_1-C_{20}、优选C_4-C_{12}烷基，任选取代的C_4-C_{12}、优选C_5-C_8环烷基，具有通式(II)、(III)、(IV)、(V)、(VI)、(VII)、(VIII)、(IX)、(X)的羧基氰基亚乙烯基：



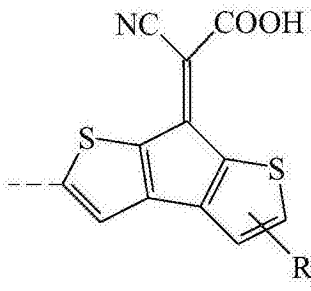
(II)



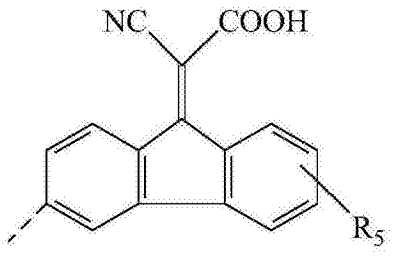
(III)

[0024] 

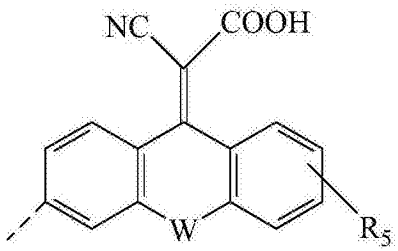
(IV)



(V)

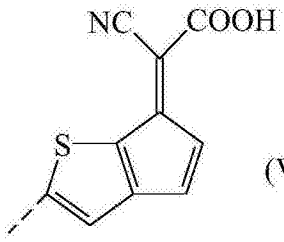


(VI)

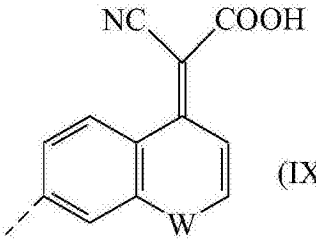


(VII)

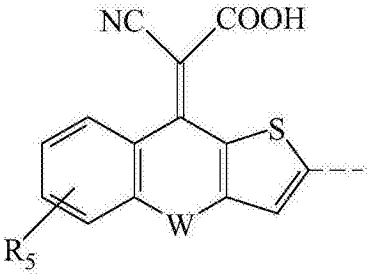
[0025]



(VIII)



(IX)



(X)

[0026] 其中R_5、R_6和R_7，彼此相同或不同，代表氢原子，或选自直链或支链的C_1-C_{20}、优选C_2-C_8烷基；W代表氧原子或硫原子；条件是X和Z的至少一个不为氢原子、烷基、或环烷基；

[0027] -R_1和R_2，彼此相同或不同，选自：直链或支链的、饱和或不饱和的、任选含有杂原子的C_1-C_{20}、优选C_4-C_{12}烷基，任选取代的C_4-C_{12}、优选C_5-C_8环烷基，任选取代的C_4-C_{11}、优选C_5-C_7杂环基团，三烷基-或三芳基-甲硅烷基；

[0028] -R_3和R_4，彼此相同或不同，代表氢原子；或选自：直链或支链的、饱和或不饱和的、任选含有杂原子的C_1-C_{20}、优选C_4-C_{12}烷基，任选取代的C_4-C_{12}、优选C_4-C_8环烷基，任选取代的C_6-C_{24}、优选C_6-C_{14}芳基，任选取代的杂芳基，任选取代的C_4-C_{11}、优选C_5-C_7杂环基团，任选取代的烷氧基或芳氧基，任选取代的硫代烷氧基或硫代芳氧基，三烷基-或三芳基-甲硅烷基，卤素原子如氟、氯、溴、碘，优选氟；

[0029] -或者，R_3和R_4可任选彼此键合以与它们键合至的其它原子一起形成饱和的、不饱和的或芳族的含有1至12个碳原子的环，任选被以下基团取代：直链或支链的、饱和或不饱和的、任选含有杂原子的C_1-C_{20}、优选C_2-C_8烷基，任选取代的C_6-C_{24}、优选C_6-C_{14}芳基，任选取代的杂芳基，任选取代的C_4-C_{12}、优选C_4-C_8环烷基，任选取代的C_4-C_{11}、优选C_5-C_7杂环基团，三烷基-或三芳基-甲硅烷基，任选取代的烷氧基或芳氧基，任选取代的硫代烷氧基或硫代芳氧基，卤素原子如氟、氯、溴、碘，优选氟，氰基，硝基；所述环任选含有其它杂原子如氧、硫、氮、硅、磷、硒、硼；

[0030] -n和p是0至3、优选0至2的整数；

[0031] -m是0至5、优选0至2的整数；

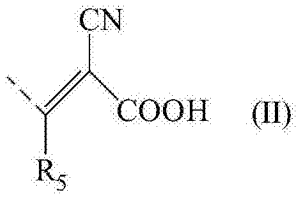
[0032] 条件是n和p的至少一个不同于0。

[0033] 对本说明书和以下权利要求书的目的而言，数值范围的定义总是包括端点，除非另行规定。

[0034] 对本说明书和以下权利要求书的目的而言，术语“包含”也包括术语“基本由……组成”或“由……组成”。

[0035] 按照本发明的一个优选实施方案，在所述通式(I)中：

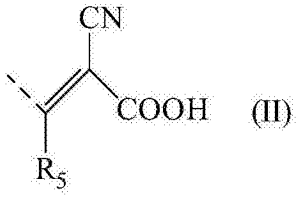
[0036] -X是氢原子，或具有通式(II)的羧基氰基亚乙烯基：

[0037] 

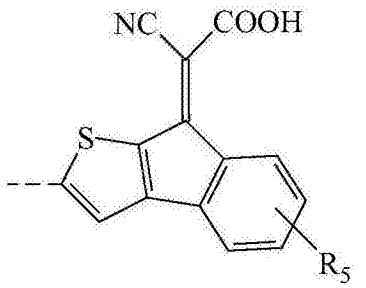
(II)

[0038] 其中R_5是氢原子；

[0039] -Z是具有通式(II)或(IV)的羧基氰基亚乙烯基：



(II)

[0040] 

(IV)

[0041] 其中R_5是氢原子；

[0042] -R_1和R_2，彼此相同，是正己基、正辛基、正癸基、正十二烷基，优选正辛基；

[0043] -R_3和R_4，彼此相同或不同，是氢原子或正己基、正辛基、正癸基、正十二烷基，优选氢原子或正辛基；或者，R_3和R_4彼此键合以与它们键合至的其它原子一起形成含有4个碳原子和2个氧原子的饱和环，优选地，它们形成1,4-二噁烷；

[0044] -n为1，m为1，p为0或1。

[0045] 术语“C_1-C_{20}烷基”指的是具有1至20个碳原子的饱和或不饱和的直链或支链烷基。C_1-C_{20}烷基的具体实例是：甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、叔丁基、正戊基、正己基、正庚基、正辛基、正癸基、正十二烷基、2-乙基庚基、2-乙基己基、2-丁烯基、2-戊烯基、2-乙基-3-己烯基、3-辛烯基、1-甲基-4-己烯基、2-丁基-3-己烯基。

[0046] 术语“任选含有杂原子的C_1-C_{20}烷基”指的是具有1至20个碳原子的直链或支链烷基，其中至少一个氢原子被选自以下的杂原子取代：卤素，如氟、氯、溴，优选氟；氮；硫；氧。任选含有杂原子的C_1-C_{20}烷基的具体实例是：氟甲基、二氟甲基、三氟甲基、三氯甲基、2,2,2-三氟乙基、2,2,2-三氯乙基、2,2,3,3-四氟丙基、2,2,3,3,3-五氟丙基、全氟戊基、全氟辛基、全氟癸基、氧甲基、硫代甲基、硫代乙基。

[0047] 术语“C_4-C_{12}环烷基”指的是具有4至12个碳原子的环烷基。所述环烷基可以任选被一个或多个基团取代，所述基团彼此相同或不同，选自：卤素原子；羟基；C_1-C_{12}烷基；C_1-C_{12}烷氧基；氰基；氨基；硝基。环烷基的具体实例是：环丙基、2,2-二氟环丙基、环丁基、环戊基、

环己基、甲基环己基、甲氧基环己基、氟代环己基、苯基环己基、十氢化萘、松香基(abiethyl)。

[0048] 术语“C_4-C_{11}杂环基团”指的是具有4至11个原子的环，饱和或不饱和，含有至少一个选自氮、氧、硫、硅、硒、磷的杂原子，任选与其它芳族或非芳族环稠合。所述杂环基团可以任选被一个或多个基团取代，所述基团彼此相同或不同，选自：卤素原子如氟、溴、氯，优选氟；羟基；C_1-C_{12}烷基；C_1-C_{12}烷氧基；氰基；氨基；硝基。杂环基团的具体实例是：吡咯烷、甲氧基吡咯烷、哌啶、氟代哌啶、甲基哌啶、二氢吡啶、哌嗪、吗啉、噻嗪、吲哚啉(induline)、苯基吲哚啉、2-酮基吖丁啶、二酮基哌嗪、四氢呋喃、四氢噻吩。

[0049] 术语“C_6-C_{24}芳基”指的是芳族碳环基团。所述芳基可以任选被一个或多个基团取代，所述基团彼此相同或不同，选自：卤素原子如氟、氯、溴，优选氟；羟基；C_1-C_{12}烷基；C_1-C_{12}烷氧基；氰基；氨基；硝基。芳基的具体实例是：苯基、甲基苯基、三甲基苯基、甲氧基苯基、羟基苯基、苯氧基苯基、氟苯基、五氟苯基、氯苯基、溴苯基、硝基苯基、二甲基氨基苯基、萘基、苯基萘基、菲、蒽。

[0050] 术语“杂芳基”指的是五或六原子的芳族杂环基团，也包括苯并稠合或杂双环，含有1至4个选自氮、氧、硫、硅、硒、磷的杂原子。所述杂芳基可以任选被一个或多个基团取代，所述基团彼此相同或不同，选自：卤素原子如氟、溴、氯，优选氟；羟基；C_1-C_{12}烷基；C_1-C_{12}烷氧基；氰基；氨基；硝基。杂芳基的具体实例是：吡啶、甲基吡啶、甲氧基吡啶、苯基吡啶、氟吡啶、嘧啶、哒嗪、吡嗪、三嗪、四嗪、喹啉、喹喔啉、喹唑啉、呋喃、噻吩、己基噻吩、溴噻吩、二溴噻吩、吡咯、噁唑、噻唑、异噁唑、异噻唑、噁二唑、噻二唑、吡唑、咪唑、三唑、四唑、吲哚、苯并呋喃、苯并噻吩、苯并噁唑、苯并噻唑、苯并噁二唑、苯并噻二唑、苯并吡唑、苯并咪唑、苯并三唑、三唑吡啶、三唑嘧啶、香豆素。

[0051] 术语“三烷基-或三芳基-甲硅烷基”指的是含有三个C_1-C_{12}烷基或三个C_6-C_{12}芳基的硅烷基团。三烷基-或三芳基-甲硅烷基的具体实例是：三甲基甲硅烷基、三乙基甲硅烷基、三己基甲硅烷基、三-十二烷基甲硅烷基、二甲基十二烷基甲硅烷基、三苯基甲硅烷基、甲基二苯基甲硅烷基、二甲基萘基甲硅烷基。

[0052] 术语“烷氧基或芳氧基”指的是具有连接到C_1-C_{12}烷基或C_6-C_{12}芳基上的氧原子的基团。烷氧基或芳氧基的具体实例是：甲氧基、乙氧基、丙氧基、丁氧基、异丁氧基、2-乙基己氧基、苯氧基、苄氧基、萘氧基。

[0053] 术语“硫代烷氧基或硫代芳氧基”指的是具有连接到C_1-C_{12}烷基或C_6-C_{12}芳基上的氧原子和硫原子的基团。硫代烷氧基或硫代芳氧基的具体实例是：硫代甲氧基、硫代乙氧基、硫代丙氧基、硫代丁氧基、硫代异丁氧基、2-乙基硫代己氧基、硫代苯氧基、硫代苄氧基。

[0054] 术语“环”指的是含有环的体系，所述环含有3至12个碳原子，任选含有选自氮、氧、硫、硅、硒、磷的杂原子。环的具体实例是：甲苯、苯甲腈、环庚三烯、环辛二烯、吡啶、噻二唑、吡咯、噻吩、硒吩、叔丁基吡啶、1,4-二噁烷。

[0055] 具有通式(I)的有机染料可以通过本领域已知的方法来制备，例如通过烷基溴噻吩的格氏试剂和α-α’-二溴-低聚噻吩的镍催化交叉偶联反应，如由Krömer J.等人在论文“Homologous series of regioregular alkylsubstituted oligothiophenes up to an 11-mer”，Tetrahedron(2001)，第57卷，第3785-3794页中所述；或通过噻吩基团的Vilsmaier-Heck甲酰化(formilation)，如由Roquet S.等人在论文“Triphenylamine-噻吩

基enevinylene Hybrid Systems with Internal Charge Transfer as Donor Materials for Heterojunction Solar Cells",Journal of American Chemical Society(2006),第128卷,第10期,第3459-3466页中所述;或通过甲酰基衍生物与氰基乙酸的反应,如由Mikroyannidis J.A.等人在论文"Triphenylamine-and benzo噻二唑-based dyes with multiple acceptors for application in dye-sensitized solar cells",Journal of Power Sources(2010),第195卷,第9期,第3002-3010页中所述。

[0056] 按照又一方面,本发明还涉及包含至少一种具有通式(I)的有机染料的染料敏化光电转换元件,所述染料敏化光电转换元件负载在氧化物半导体颗粒上。

[0057] 本发明的光电转换元件可以通过现有技术中制备用于染料敏化太阳能电池(DSSC)的染料敏化光电转换元件的方法来制备,除了使用具有通式(I)的有机染料。

[0058] 优选地,本发明的光电转换元件通过在基底上形成氧化物半导体薄膜并随后在该薄膜上负载具有通式(I)的有机染料来制备。

[0059] 该氧化物半导体薄膜在其上形成的基底优选具有导电表面,并且是市售的。优选地,所述基底可以例如选自:玻璃;透明聚合物,如聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚醚砜或其混合物。优选地,所述基底可以具有低于或等于1000Ω、更优选低于或等于100Ω的电导率。

[0060] 作为氧化物半导体颗粒,金属氧化物是优选的。优选地,所述氧化物半导体可以例如选自:二氧化钛、氧化锡、氧化锌、氧化钨、氧化锆、氧化镓、氧化铟、氧化钇、氧化铌、氧化钽、氧化钒或其混合物。更优选地,二氧化钛、氧化锡、氧化锌、氧化铌、氧化铟或其混合物也可以使用,二氧化钛、氧化锌或氧化锡或其混合物可以是甚至更优选的,并且二氧化钛可以是最优选的。

[0061] 该氧化物半导体粒子可以优选具有1纳米至500纳米、更优选1纳米至100纳米的平均直径,具有大直径的那些和具有小直径的那些可以混合,或以多层使用。

[0062] 该氧化物半导体薄膜可以通过不同的已知技术来制备,例如:通过喷涂氧化物半导体颗粒以便直接在基底上形成其薄膜;通过使用基底作为电极电沉积半导体颗粒薄膜;通过在基底上施加含有通过水解合适的前体如金属卤化物或金属醇盐获得的颗粒的半导体颗粒浆料或糊料("刮刀"技术)并干燥、固化或烧结。优选地,糊料可以施加在基底上,在这种情况下,可以通过本领域已知方法在分散介质中分散粒径为1纳米至200纳米的半导体氧化物颗粒来获得浆料。

[0063] 作为分散介质,能够分散半导体颗粒的那些介质可以没有限制地使用。优选地,所述分散介质可以例如选自:水;醇,如乙醇;酮,如丙酮、乙酰丙酮;烃,如己烷;或其混合物。水可是优选的,因为其最小化了浆料粘度的变化。任选地,可以使用分散稳定剂以稳定该氧化物半导体颗粒的分散。优选地,所述分散稳定剂可以例如选自:酸,如乙酸、盐酸、硝酸、丙烯酸;酮,如乙酰丙酮;二醇,如聚乙二醇;醇,如聚乙烯醇;或其混合物。

[0064] 浆料在其上施加的基底可以被烧结,烧结温度可以高于或等于100℃、优选高于或等于200℃。在任何情况下,烧结温度的上限可以是该基底的熔点或软化点,通常为900℃,优选600℃。烧结时间可以不受特殊限制,但是优选在4小时内。

[0065] 在基底上的薄膜的厚度可以为1微米至200微米,优选可以为1微米至50微米。该氧化物半导体薄膜可以经受二次处理。例如,该薄膜可以浸渍在与该半导体相同的金属的醇盐、氯化物、氮化物或硫化物的溶液中,并干燥或再烧结,由此改善该薄膜的性质。所述金属

醇盐可以例如选自：乙醇钛、异丙醇钛、叔丁醇钛、二正丁基二乙酰基锡或其混合物。优选地，可以使用所述金属醇盐的醇溶液。所述金属氯化物可以例如选自：四氯化钛、四氯化锡、氯化锌或其混合物。优选地，可以使用所述金属氯化物的水溶液。由此获得的氧化物半导体薄膜可以由氧化物半导体颗粒组成。

[0066] 在薄膜形式的氧化物半导体颗粒上负载有机染料的方法可以没有特殊限制，并且例如，具有在其上形成的氧化物半导体薄膜的基底可以浸渍在通过将具有通式(I)的有机染料溶解在能够溶解其的溶剂中获得的溶液中或浸渍在通过分散所述具有通式(I)的有机染料获得的分散液中。该溶液或该分散液的浓度可以适当地确定。浸渍温度可以为-60℃至100℃、优选0℃至50℃。更优选为室温(25℃)，浸渍时间可以为大约1分钟至48小时、优选1小时至26小时。用于溶解该有机染料的溶剂可以例如选自：甲醇、乙醇、乙腈、二氯甲烷、二甲亚砜、二甲基甲酰胺、丙酮、叔丁醇或其混合物。通常，该溶液的浓度可以为1×10^{-6}M至1M、优选为1×10^{-5}M至1×10^{-1}M。由此，可以获得包含在染料敏化薄膜上的氧化物半导体颗粒的染料敏化光电转换元件。

[0067] 任选地，具有通式(I)的有机染料可以与其它有机染料或金属络合物染料混合。可以混合的金属络合物染料可以包括，尽管并无特殊限制：钌络合物或其季盐、酞菁、卟啉；可以混合的其它有机染料可以包括无金属的酞菁、卟啉、花青、部花青、氧杂菁或三苯甲烷染料、次甲基染料如欧洲专利申请EP 1,311,001中描述的丙烯酸酯/盐染料，呫吨、偶氮、蒽醌、芘染料(如由Nazeeruddin M.K.在Journal of the American Chemical Society(1993)，第115卷，第6382-6390页中所述)。在两种或更多种类型的有机染料组合使用时，它们可以顺序吸收在半导体薄层中，或混合、溶解并吸收。

[0068] 为了防止有机染料在氧化物半导体薄层上聚集，任选地，具有通式(I)的有机染料可以与包合物混合：获得的混合物可以吸附在半导体薄层上。该包合物可以例如选自：胆酸，如脱氧胆酸、脱氢脱氧胆酸、鹅脱氧胆酸(kenodeoxycholic acid)、胆酸甲酯、胆酸钠；聚环氧乙烷；冠醚；环糊精；萼芳烃(calyxarenes)；聚环氧乙烷；或其混合物。

[0069] 在负载该有机染料后，半导体电极的表面可以用选自以下的化合物处理：胺化合物，如4-叔丁基吡啶；醇，如甲醇、乙醇、丁醇或其混合物；有机酸，如乙酸、丙酸或其混合物；或其混合物。例如，具有在其上形成的染料负载的半导体颗粒薄膜的基底可以浸渍在胺的乙醇溶液中。

[0070] 根据又一方面，本发明还涉及包含上述染料敏化光电转换元件的染料敏化太阳能电池(DSSC)。

[0071] 所述染料敏化太阳能电池(DSSC)可以通过使用现有技术的光电转换元件制备染料敏化太阳能电池(DSSC)的本领域已知方法来制备，除了使用包含其中负载具有通式(I)的有机染料的包含氧化物半导体颗粒的染料敏化光电转换元件。该染料敏化太阳能电池(DSSC)可以包含其中具有通式(I)的有机染料负载在氧化物半导体颗粒上的光电转换元件电极(负电极)，对电极(正电极)，氧化还原电解质，空穴传输材料或p型半导体。

[0072] 优选地，本发明的染料敏化太阳能电池(DSSC)可以通过以下方法制备：在透明导电基底上涂覆二氧化钛糊料；烧结涂覆的基底以形成二氧化钛薄膜；将具有在其上形成的二氧化钛薄膜的基底浸渍在具有通式(I)的有机染料溶解于其中的混合溶液中，以形成吸收染料的二氧化钛膜电极；提供具有在其上形成的对电极的第二透明导电基底；形成贯穿

该第二透明导电基底和对电极的孔;在对电极与吸收染料的二氧化钛膜电极之间放置热塑性聚合物膜并热压它们以粘接对电极和二氧化钛膜电极;通过所述孔向放置在对电极与二氧化钛膜电极之间的热塑性聚合物膜中注入电解质;并用合适的材料密封该孔,所述材料可以例如选自热塑性聚合物。

[0073] 该氧化还原电解质、空穴传输材料或p型半导体可以是液体、凝固形式(凝胶和凝胶相)、固体。该液体可以例如选自通过在溶剂中溶解氧化还原电解质、溶解盐、空穴传输材料或p型半导体获得的那些,以及室温溶解盐。凝固形式(凝胶和凝胶相)可以例如选自通过在聚合物基质或低分子量胶凝剂中包含氧化还原电解质、溶解盐、空穴传输材料或p型半导体所获得的那些。该固体可以例如选自氧化还原电解质、溶解盐、空穴传输材料或p型半导体。

[0074] 该空穴传输材料可以例如选自:胺衍生物;导电聚合物如聚乙炔、聚苯胺、聚噻吩;或盘状液晶相如三亚苯。该p型半导体可以例如选自CuI、CuSCN。作为对电极,具有导电性和对氧化还原电解质的还原具有催化功能的那些可以优选使用,例如,可以使用通过在玻璃或聚合物膜上沉积铂、碳、铑、钌或在其上施加导电颗粒所获得的那些。

[0075] 本发明的染料敏化太阳能电池(DSSC)中使用的氧化还原电解质可以包括包含卤素化合物的卤素还原电解质,所述卤素化合物包括作为抗衡离子的卤素离子和卤素分子;金属氧化还原电解质,如亚铁氰化物-亚铁氰化物或二茂铁-二茂铁离子;金属络合物如钴络合物;有机氧化还原电解质,如烷基硫代-烷基二硫化物,紫罗碱染料、氢醌-醌;卤素氧化还原电解质可以是优选的。作为卤素氧化还原电解质中包含的卤素分子,碘分子可以是优选的。作为包含卤素离子作为抗衡离子的卤素化合物,可以使用卤化金属盐如LiI、NaI、KI、CaI_2、MgI_2、CuI或卤素的有机铵盐,如四烷基碘化铵、碘化咪唑鎓、碘化吡啶鎓(pyridium),或者可以使用I_2。

[0076] 在氧化还原电解质为包含其的溶液的形式的情况下,可以使用电化学惰性的溶剂。例如,可以使用乙腈、碳酸亚丙酯、碳酸亚乙酯、3-甲氧基丙腈、甲氧基-乙腈、戊腈、乙二醇、丙二醇、二乙二醇、三乙二醇、丁内酯、二甲氧基乙烷、碳酸二甲酯、1,3-二氧戊环、甲酸甲酯、2-甲基四氢呋喃、3-甲氧基-噁唑烷-2-酮、环丁砜、四氢呋喃、水。乙腈、戊腈、碳酸亚丙酯、碳酸亚乙酯、3-甲氧基丙腈、乙二醇、3-甲氧基-噁唑烷-2-酮或丁内酯可以是优选的。所述溶剂可以单独或组合使用。

[0077] 作为凝胶相正极电解质,可以使用通过在低聚物或聚合物基质中包含电解质或电解质溶液、或在淀粉胶凝剂中包含电解质或电解质溶液所获得的那些。

[0078] 该氧化还原电解质的浓度可以优选为所述溶液总重量的0.01重量%至99重量%、更优选0.1重量%至30重量%。

[0079] 本发明的染料敏化太阳能电池(DSSC)可以通过在基底上安置其中该有机染料负载在氧化物半导体颗粒上的光电转换元件(负极)和与之相对的对电极(正极),并在二者之间填充含有氧化还原电解质的溶液来获得。

[0080] 下面将通过以下实施例进一步描述本发明,所述实施例仅为说明性目的给出,而不会对本发明造成任何限制。

实施例

[0081] 试剂和材料

[0082] 下面报道了在下列实施例中使用的试剂和材料，以及它们的制造商：

[0083] -N-溴代琥珀酰亚胺(Aldrich)：原样使用；

[0084] -2-溴-3-辛基-噻吩(Aldrich)：原样使用；

[0085] -二甲基甲酰胺(DMF)(Aldrich)：原样使用，或任选在镁(Mg)上脱水；

[0086] -二乙醚(Aldrich)：原样使用；

[0087] -碳酸氢钠($NaHCO_3$)(Aldrich)：原样使用，或以1M水溶液形式使用；

[0088] -硫酸钠(Aldrich)：原样使用；

[0089] -石油醚(Aldrich)：原样使用；

[0090] -二溴乙烷(Aldrich)：原样使用；

[0091] -无水二乙醚(Aldrich)：原样使用；

[0092] -镁屑(Aldrich)：原样使用；

[0093] -2,5-二溴噻吩(Aldrich)：原样使用；

[0094] -1,3-双(二苯基膦基)丙烷]二氯化镍(II)[Ni(dppp)Cl_2]：(Aldrich)：原样使用；

[0095] -盐酸(HCl)溶液2M(Aldrich)：原样使用，或用水稀释；

[0096] -硫酸镁(Aldrich)：原样使用；

[0097] -氯仿(Aldrich)：原样使用；

[0098] -乙酸(Aldrich)：原样使用；

[0099] -二氯甲烷(CH_2Cl_2)(Aldrich)：原样使用；

[0100] -1,2-二氯乙烷(Aldrich)：原样使用；

[0101] -四(三苯基膦)钯(0)[Pd(PPh_3)$_4$](Aldrich)：原样使用；

[0102] -无水甲苯(Aldrich)：原样使用；

[0103] -氧氯化磷(Aldrich)：原样使用；

[0104] -乙酸钠($C_2H_3NaO_2$)(Aldrich)：原样使用；

[0105] -氰基乙酸(Aldrich)：原样使用；

[0106] -乙酸铵(Aldrich)：原样使用；

[0107] -冰乙酸(Aldrich)：原样使用；

[0108] -氢氧化钠(NaOH)(Aldrich)：原样使用；

[0109] -乙醇(Carlo Erba)：原样使用；

[0110] -正丁基锂(2.5M在己烷中)(Aldrich)：原样使用；

[0111] -无水四氢呋喃(THF)(Aldrich)：原样使用；

[0112] -己烷(Carlo Erba)：原样使用；

[0113] -Celite®545(Aldrich)：原样使用；

[0114] -三丁基氯化锡(Aldrich)：原样使用；

[0115] -2-(3-噻吩基)苯甲酸(Aldrich)：原样使用；

[0116] -溴(Br_2)(Aldrich)：原样使用；

[0117] -三氯化铝($AlCl_3$)(Aldrich)：原样使用；

[0118] -二硫化碳(CS_2)(Aldrich)：原样使用；

[0119] -3-(3-噻吩基)丙烯酸(Aldrich)：原样使用；

[0120] -活性炭载钯(Pd-C)(10重量%的Pd)(Aldrich):原样使用;

[0121] -甲酸铵(Aldrich):原样使用;

[0122] -异丙醇(iPrOH)(Carlo Erba):原样使用;

[0123] -亚硫酰氯($SOCl_2$)(Aldrich):原样使用;

[0124] -3,4-亚乙二氧基噻吩(Aldrich):原样使用;

[0125] -四氯化钛(Aldrich):原样使用;

[0126] -N-甲基-N-丁基碘化咪唑鎓(Aldrich):原样使用;

[0127] -碘(Carlo Erba):原样使用;

[0128] -碘化锂(Aldrich):原样使用;

[0129] -硫氰酸胍(Aldrich):原样使用;

[0130] -叔丁基吡啶(Aldrich):原样使用;

[0131] -戊腈(Aldrich):原样使用;

[0132] -乙腈(Carlo Erba):原样使用;

[0133] -2,5-双(三丁基甲锡烷基)噻吩(Aldrich):原样使用;

[0134] -5-溴-2-噻吩甲醛(Aldrich):原样使用;

[0135] -氟化钠(Aldrich):原样使用。

[0136] 在下面的实施例中,使用下面报道的表征方法。

[0137] NMR谱

[0138] 已经用光谱仪NMR Bruker Avance 400实施了所得化合物的NMR光谱法。

[0139] 为此,将大约10毫克待检查的样品直接在用于测量的玻璃管上溶解在大约0.8毫升合适的氘化溶剂中。相对于设定为0ppm的四甲基硅烷信号对化学位移标度进行校准。

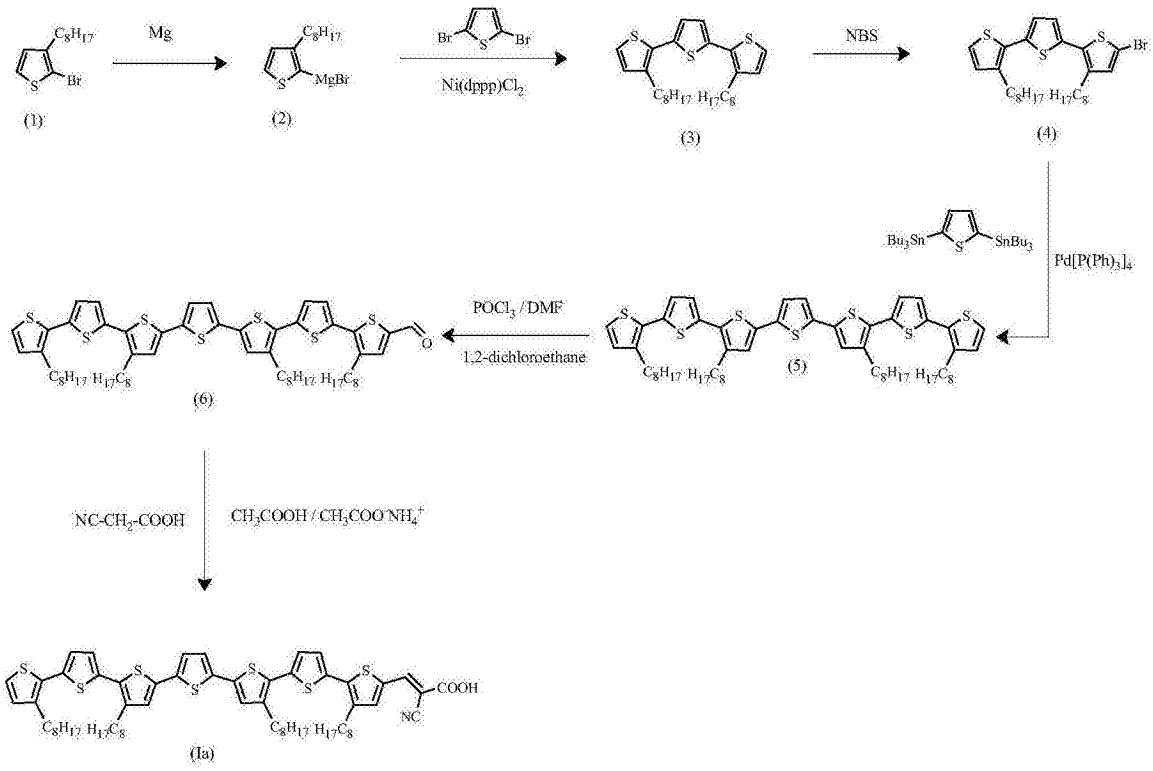
[0140] 质谱

[0141] 已经使用反向几何双聚焦光谱仪AT 95S DCI(“Desorption Chemical Ionization”)用异丁烷作为反应气以离子正模式进行所得化合物的质谱法。灯丝发射电流已经在0.1mA下用等于100eV的电子束能量和用保持在90℃的离子源温度来校准。

[0142] 实施例1

[0143] 合成具有式(Ia)的5-羧基氰基亚乙烯基-[3,3”,3””,3”””-四辛基]-2,2’:5’,2”:5”,2”’:5”’,5””:2””,2”””:5”””,2”””-七噻吩

[0144]



[0145] 合成具有式(2)的2-(3-辛基噻吩基)溴化镁

[0146] 在100毫升烧瓶中,将具有式(1)的2-溴-3-辛基噻吩(3.0克,10.89毫摩尔)和二溴乙烷(0.93毫升,10.89毫摩尔)在10毫升无水二乙醚中的溶液在氩气(Ar)气氛下逐滴添加到镁屑(Mg)(0.53克)在50毫升无水二乙醚中的悬浮液中,超声处理30分钟,并在溶剂回流温度下加热另外的90分钟:在通过过滤除去过量镁屑后,获得含有具有式(2)的2-(3-辛基噻吩基)溴化镁(格氏试剂)的溶液,并立即用于下面的偶联反应。

[0147] 合成具有式(3)的3,3"-二辛基-2,2':5',2"-三噻吩

[0148] 将如上所述获得的具有式(2)的2-(3-辛基噻吩基)溴化镁溶液在0℃下缓慢添加到含有2,5-二溴噻吩(0.4毫升,3.63毫摩尔)和1,3-双(二苯基膦基)丙烷]二氯化镍(II)[Ni(dppp)Cl_2](181毫克,0.4毫摩尔)在50毫升无水二乙醚中的溶液的100毫升烧瓶中。获得的反应混合物在溶剂回流温度下加热18小时,随后冷却至室温(25℃)并随后用碎冰和50毫升盐酸(HCl)溶液(2M)的混合物处理。随后,冷却的反应混合物用二乙醚(3×20毫升)萃取。将全部有机相(通过合并如上所述获得的有机相来获得)用水、1M碳酸氢钠($NaHCO_3$)水溶液、盐水、再次用水彻底洗涤,并随后在硫酸镁($MgSO_4$)上在室温(25℃)下干燥3小时。溶剂随后在减压下蒸发,获得的残余物通过色谱法在硅胶上用石油醚作为洗脱剂纯化,获得1.65克(97%产率)黄色液体形式的具有式(3)的3,3"-二辛基-2,2':5',2"-三噻吩,其通过^1H NMR(300MHz,$CDCl_3$)表征,获得以下光谱:7.18(d,2H),7.05(s,2H),6.94(d,2H),2.77(t,4H),1.65-1.59(m,4H),1.39-1.26(m,20H),0.87(t,6H)。

[0149] 合成具有式(4)的5-溴-3,3"-二辛基-2,2':5',2"-三噻吩

[0150] 在100毫升烧瓶中,在0℃下以小份将N-溴代琥珀酰亚胺(NBS)(0.3克,1.75毫摩尔)加入到如上所述获得的具有式(3)的3,3"-二辛基-2,2':5',2"-三噻吩(1.24克,2.62毫摩尔)在50毫升氯仿和乙酸(1:1)的混合物中的溶液中。获得的反应混合物在室温(25℃)下

加热并搅拌额外的3小时。随后，将该反应混合物倾入水中并用二氯甲烷萃取(CH_2Cl_2)(3×20毫升)。将全部有机相(通过合并如上所述获得的有机相来获得)用水、1M碳酸氢钠($NaHCO_3$)水溶液、盐水、再次用水彻底洗涤，并随后在硫酸钠(Na_2SO_4)上在室温(25℃)下干燥3小时。溶剂随后在减压下蒸发，获得的残余物通过色谱法在硅胶上用石油醚作为洗脱剂纯化，获得0.60克(63％产率)浅黄色油状的具有式(4)的5-溴-3,3”-二辛基-2,2’:5’,2”-三噻吩，其通过^{1}H NMR(300MHz,$CDCl_3$)表征，获得以下光谱：7.19(d,1H),7.04(d,1H),6.99(d,1H),6.94(d,1H),6.89(s,1H),2.78-2.68(m,4H),1.68-1.58(m,4H),1.35-1.24(m,20H),0.89-0.84(m,6H)。

[0151] 合成具有式(5)的3,3”,3””,3””””-四辛基-2,2’:5’,2”:5”,2”’:5”’,5””:2””,2””’:-5””’,-2””””-七噻吩

[0152] 在200毫升烧瓶中，将如上所述获得的具有式(4)的5-溴-3,3”-二辛基-2,2’:5’,2”-三噻吩(0.5克，0.9毫摩尔)、2,5-双(三丁基甲锡烷基)噻吩(0.27克，0.41毫摩尔)和四(三苯基膦)钯(0)[$Pd(PPh_3)_4$](100毫克，0.085毫摩尔)在100毫升无水甲苯中的的混合物在溶剂回流温度下加热整夜。随后，将该反应混合物冷却至室温(25℃)并在减压下蒸发溶剂。获得的残余物溶解在30毫升二氯甲烷(CH_2Cl_2)中，获得的溶液用1M碳酸氢钠($NaHCO_3$)水溶液(2×20毫升)、随后用水(3×20毫升)洗涤，并随后在硫酸镁($MgSO_4$)上在室温(25℃)下干燥3小时。溶剂随后在减压下蒸发，获得的残余物通过色谱法在硅胶上使用二氯甲烷(CH_2Cl_2)和石油醚的混合物(1:3)作为洗脱剂纯化，获得0.42克(47％产率)红色油状的具有式(5)的3,3”,3””,3””””-四辛基-2,2’:5’,2”:5”,2”’:5”’,5””:2””,2””’:5””’,2””””-七噻吩，其通过^{1}H NMR(300MHz,$CDCl_3$)表征，获得以下光谱：7.19(d,2H),7.08-7.04(m,6H)7.01(s,2H),6.95(d,2H),2.81-2.74(m,8H),1.73-1.60(m,8H),1.39-1.23(m,40),0.90-0.82(m,12H)。

[0153] 合成具有式(6)的5-甲酰基-3,3”,3””,3””””-四辛基-2,2’:5’,2”:5”,2”’:5”’,5””:-2””,2””’:5””’,2””””-七噻吩

[0154] 在100毫升烧瓶中，将干燥的二甲基甲酰胺(DMF)(0.04毫升，0.49毫摩尔)中的用氧氯化磷($POCl_3$)(0.05毫升，0.49毫摩尔)制备的Vilsmeier试剂在氩气(Ar)气氛下加入到如上所述获得的具有式(5)的3,3”,3””,3””””-四辛基-2,2’:5’,2”:5”,2”’:5”’,5””:2””,2””’:-5””’,2””””-七噻吩(0.36克，0.35毫摩尔)在20毫升1,2-二氯乙烷中的冷溶液(0℃)中。在70℃下搅拌20小时后，将获得的反应混合物冷却至室温(25℃)，用二氯甲烷(CH_2Cl_2)稀释，用乙酸钠($C_2H_3NaO_2$)溶液处理，随后在室温(25℃)下搅拌2小时，并随后用二氯甲烷(CH_2Cl_2)(3×20毫升)萃取。全部有机相(通过合并如上所述获得的有机相来获得)用1M碳酸氢钠($NaHCO_3$)水溶液(2×20毫升)、随后用水洗涤，并随后在硫酸镁($MgSO_4$)上在室温(25℃)下干燥3小时。溶剂随后在减压下蒸发，获得的残余物通过色谱法在硅胶上使用二氯甲烷(CH_2Cl_2)和石油醚的混合物(1:1)作为洗脱剂纯化，获得0.12克(34％产率)红色固体形式的具有式(6)的5-甲酰基-3,3”,3””,3””””-四辛基-2,2’:5’,2”:5”,2”’:5”’,5””:2””,2””’:5””’,2””””-七噻吩，其通过^{1}H NMR(300MHz,$CDCl_3$)表征，获得以下光谱：9.83(s,1H),7.59(s,1H),7.25(d,1H),7.19(d,1H),7.12(d,1H),7.08-7.05(m,3H),7.02-7.01(m,2H),6.95(d,1H),2.85-2.74(m,8H),1.70-1.58(m,8H),1.40-1.21(m,40),0.90-0.85(m,12H)。

[0155] 具有式(6)的所述化合物还通过^{13}C NMR(75MHz,$CDCl_3$)表征，获得以下光谱：

182.4,141.1,141.0,140.3,140.1,139.7,139.0,138.0,136.2,135.5,135.4,134.5,134.4,130.2,130.1,129.7,128.8,127.8,126.6,126.0,125.9,124.4,124.2,123.8,31.8,30.7,30.5,30.4,30.3,29.5,29.4,29.2,22.6,14.1。

[0156] 此外,具有式(6)的所述化合物还通过质谱表征:HRMS(ESI)获得:[M]:1052.4258(0.4ppm),$C_{61}H_{80}OS_7$计算值:1052.4254。

[0157] 合成具有式(Ia)的5-羧基氰基亚乙烯基-[3,3",3"",3""""-四辛基]-2,2':5',2":5",2"':5"',5"":-2"",2""':5"""',2""""-七噻吩

[0158] 在100毫升烧瓶中,将如上所述获得的具有式(6)的5-甲酰基-3,3",3"",3""""-四辛基-2,2':5',2":5",2"':-5"',5"":2"",2""':5"""',2""""-七噻吩(100毫克,0.09毫摩尔)与氰基乙酸(NC-CH_2-COOH)(40毫克,0.19毫摩尔)并与乙酸铵($CH_3COO^-NH_4^+$)(80毫克,0.47毫摩尔)在40毫升冰乙酸(CH_3COOH)中的溶液混合:获得的溶液在溶剂回流温度下加热12小时。获得的反应混合物缓慢冷却至室温(25℃),获得深色沉淀物,其通过过滤回收,用氢氧化钠的稀释水溶液并随后用水洗涤,获得黑色固体形式的具有式(Ia)的5-羧基氰基亚乙烯基-[3,3",3"",3""""-四辛基]-2,2':5',2":5",2"':5"',5"":2"",2""':5"""',2""""-七噻吩(70毫克,66%产率),其通过^1H NMR(300MHz,$CDCl_3$)表征,获得以下光谱:10.85(s,1H),8.30(s,1H)7.77(s,1H),7.14(d,1H),7.30(d,1H),7.25(d,1H),7.21-7.19(m,3H),7.17(s,1H),7.15(d,1H),7.11(d,1H)6.98(d,1H),2.84-2.74(m,8H),1.7-1.60(m,8H),1.14-1.12(m,40),0.90-0.85(m,12H)。

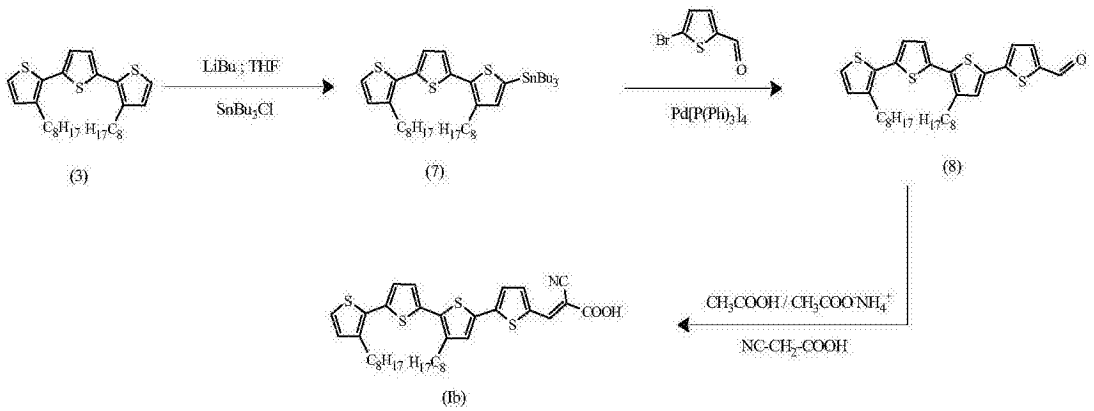
[0159] 具有式(Ia)的所述化合物还通过^{13}C NMR(75MHz,$CDCl_3$)表征,获得以下光谱:163.8,145.9,141.6,141.1,140.8,140.3,139.3,139.2,139.0,136.6,134.6,134.2,134.0,133.2,130.8,130.6,129.7,129.0,126.8,126.6,126.4,126.3,124.7,116.3,110.1,109.5,99.7,32.6,31.4,31.2,30.9,30.3,30.2,30.0,29.8,23.3,14.2。

[0160] 此外,具有式(Ia)的所述化合物还通过质谱表征:HRMS(ESI)获得:[M]:1119.4323(1.1ppm),$C_{64}H_{81}NO_2S_7$计算值:1119.4312。

[0161] 实施例2

[0162] 合成具有式(Ib)的5-羧基氰基亚乙烯基-4',3"'-二辛基-2,2':5',2":5",2"'-四噻吩

[0163]



[0164] 合成5-三丁基甲锡烷基-3,3"-二辛基-2,2':5',2"-三噻吩(7)

[0165] 在100毫升烧瓶中,将正丁基锂(LiBu)(0.51毫升,2.5M在已烷中,1.27毫摩尔)在0℃下在氩气(Ar)气氛下逐滴加入到含有溶解在40毫升干燥四氢呋喃(THF)中的如实施例1

中所述获得的具有式(3)的化合物(0.5克,1.06毫摩尔)的溶液中。获得的反应混合物在0℃下搅拌30分钟。随后,在0℃下逐滴加入三丁基氯化锡($SnBu_3Cl$)(0.33毫升,1.16毫摩尔),令获得的反应混合物缓慢升温至室温(25℃)。在用二乙醚(30毫升)稀释后,加入氟化钠(NaF)的饱和水溶液,获得的反应混合物在室温(25℃)下搅拌1小时。通过使用Celite® 545滤去获得的沉淀物,获得的滤液用饱和碳酸氢钠($NaHCO_3$)水溶液洗涤,随后用水洗涤,并随后在硫酸镁($MgSO_4$)上在室温(25℃)下干燥3小时。溶剂随后在减压下蒸发,获得具有式(7)的5-三丁基甲锡烷基-3,3”-二辛基-2,2’:5’,2”-三噻吩,其通过^1H NMR(300MHz,$CDCl_3$)表征,获得以下光谱:7.16(d,1H),7.04(s,2H),6.95(s,1H),6.95(d,1H),2.77(t,4H),1.67-1.54(m,10H),1.39-1.26(m,26H),1.13-1.08(m,6H),0.94-0.84(m,15H)。

[0166] 合成具有式(8)的5-甲酰基-4’,3”’-二辛基-2,2’:5’,2”:5”,2”’-四噻吩

[0167] 在50毫升烧瓶中,将5-溴-2-噻吩甲醛(0.03毫升,0.26毫摩尔)、如上所述获得的具有式(7)的5-三丁基甲锡烷基-3,3”-二辛基-2,2’:5’,2”-三噻吩(0.24克,0.31毫摩尔)和四(三苯基膦)钯(0)[$Pd(PPh_3)_4$](61毫克,0.052毫摩尔)在20毫升无水甲苯中的混合物在溶剂回流温度下加热20小时。将获得的反应混合物冷却至室温(25℃)并在减压下蒸发溶剂。获得的残余物溶解在30毫升二氯甲烷(CH_2Cl_2)中,有机相用1M碳酸氢钠($NaHCO_3$)水溶液(2×20毫升)、随后用水(3×20毫升)洗涤,并随后在硫酸镁($MgSO_4$)上在室温(25℃)下干燥3小时。溶剂随后在减压下蒸发,获得的残余物通过色谱法在硅胶上使用二氯甲烷和石油醚的混合物(1/1)作为洗脱剂纯化,获得0.25克(92%产率)黄色固体形式的具有式(8)的5-甲酰基-4’,3”’-二辛基-2,2’:5’,2”:5”,2”’-四噻吩,其通过^1H NMR(400MHz,$CDCl_3$)表征,获得以下光谱:9.85(s,1H),7.67(d,1H),7.23(d,1H),7.21(d,1H),7.20(s,1H),7.12(d,1H),7.08(d,1H),6.95(d,1H),2.78(t,4H),1.70-1.61(m,4H),1.39-1.26(m,20H),0.87(t,6H)。

[0168] 具有式(8)的所述化合物还通过^{13}C NMR(75MHz,$CDCl_3$)表征,获得以下光谱:182.3,146.8,141.4,140.6,139.9,137.3,136.9,134.8,133.3,132.6;130.1,130.0,129.0,126.4,126.0,123.9,31.8,30.6,30.4,29.5,29.4,29.3,29.2,22.6,14.0。

[0169] 此外,具有式(8)的所述化合物还通过质谱表征:MS MALDI和HRMS(ESI)获得:[M]:分别为582.2和582.2133(2.5ppm),$C_{33}H_{42}OS_4$的计算值:582.2119。

[0170] 合成具有式(Ib)的5-羧基氰基亚乙烯基-4’,3”’-二辛基-2,2’:5’,2”:5”,2”’-四噻吩

[0171] 在250毫升烧瓶中引入0.19克(2.47毫摩尔)如上所述获得的具有式(8)的5-甲酰基-4’,3”’-二辛基-2,2’:5’,2”:5”,2”’-四噻吩,并与氰基乙酸($NC-CH_2-COOH$)(71毫克,0.82毫摩尔)、乙酸铵($CH_3COO^-NH_4^+$)(0.19克,2.47毫摩尔)和100毫升冰乙酸(CH_3COOH)混合。该溶液在溶剂回流温度下加热12小时。在将该反应混合物缓慢冷却至室温(25℃)后,形成深色沉淀,将其通过过滤回收,用氢氧化钠的稀释水溶液和随后用水洗涤,获得140毫克(53%产率)黑色固体形式的具有式(Ib)的5-羧基氰基亚乙烯基-4’,3”’-二辛基-2,2’:5’,2”:5”,2”’-四噻吩,其通过^1H NMR(400MHz,$CDCl_3$)表征,获得以下光谱:8.28(s,2H),7.68(d,1H),7.23(d,1H),7.20(d,1H),7.12(d,1H),7.07(d,1H),6.95(d,1H),2.78(t,4H),1.68-1.60(m,4H),1.40-1.27(m,20H),0.87(t,6H)。

[0172] 具有式(Ib)的所述化合物还通过^{13}C NMR(75MHz,$CDCl_3$)表征,获得以下光谱:167.9,148.8,147.6,141.0,140.6,140.0,137.2,134.7,133.8,133.7,132.7,130.2,

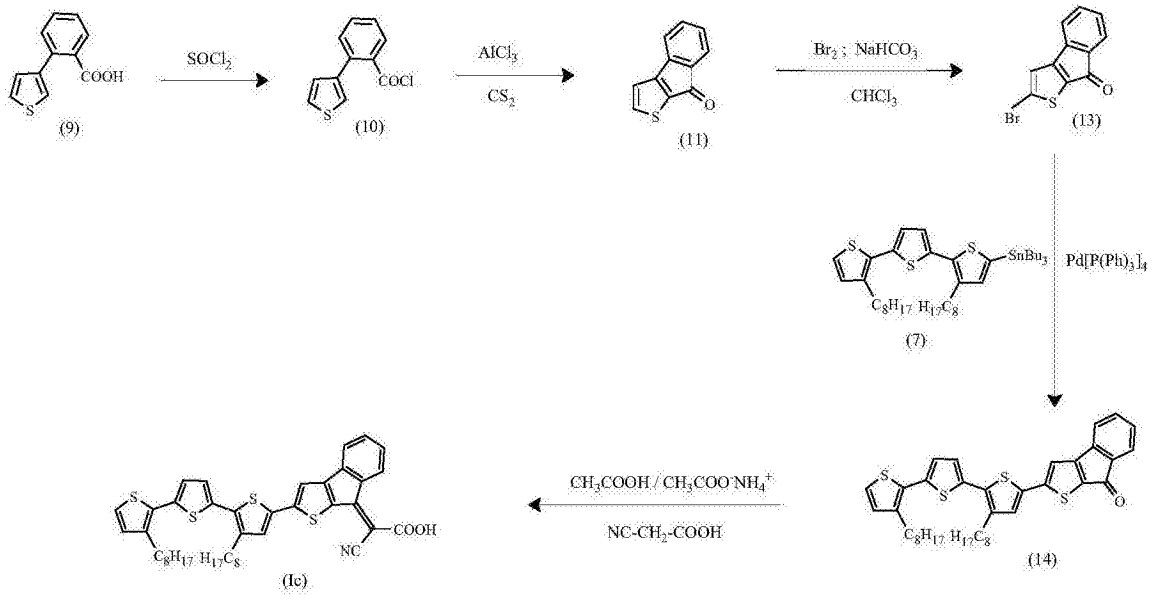
130.0,126.6,126.1,124.2,124.0,115.6,95.6,31.8,30.6,30.4,29.6,29.5,29.4,29.3,29.2,22.6,14.1。

[0173] 此外,具有式(8)的所述化合物还通过质谱表征:MS MALDI和HRMS(ESI)获得:[M]:分别为649.3和649.2159(2ppm),$C_{36}H_{43}NO_2S_4$的计算值:649.2177。

[0174] 实施例3

[0175] 合成具有式(Ic)的2-(3,3"-二辛基-[2,2':5',2"-三噻吩]-5-基)-8H-茚并[2,1-b]噻吩-8-羧基氰基亚乙烯基

[0176]



[0177] 合成具有式(11)的8H-茚并[2,1-b]噻吩-8-酮

[0178] 在50毫升烧瓶中,具有式(9)的2-(3-噻吩基)苯甲酸(2.14克,10.49毫摩尔)和亚硫酰氯($SOCl_2$)(3.7毫升,50.35毫摩尔)的混合物在45℃下在氩气(Ar)气氛下搅拌整夜。随后,在蒸发过量的亚硫酰氯($SOCl_2$)后,获得的棕色油状的具有式(10)的2-(3-噻吩基)苯甲酰氯立即用于以下反应。在氩气(Ar)气氛下,在搅拌下将具有式(10)的2-(3-噻吩基)苯甲酰氯在二硫化碳(CS_2)(30毫升)中的溶液通过滴液漏斗经5分钟逐滴加入到含有三氯化铝($AlCl_3$)(3.26克,24.13毫摩尔)在二硫化碳(CS_2)(40毫升)中的悬浮液的250毫升三颈圆底烧瓶中。获得的反应混合物在溶剂回流温度下加热6小时,随后冷却至室温(25℃)并随后用碎冰和50毫升盐酸(HCl)溶液(2M)的混合物处理。随后,冷却的反应混合物用二乙醚(2×40毫升)萃取。全部有机相(通过合并如上所述获得的有机相来获得)用氯化钠(NaCl)的饱和水溶液(3×20毫升)洗涤,并随后在硫酸镁($MgSO_4$)上在室温(25℃)下干燥3小时。溶剂随后在减压下蒸发,获得的残余物通过色谱法在硅胶上使用二氯甲烷(CH_2Cl_2)作为洗脱剂纯化,获得1.47克(76%产率)黄色固体形式的具有式(11)的8H-茚并[2,1-b]噻吩-8-酮,其通过^1H NMR(300MHz,$CDCl_3$)表征,获得以下光谱:7.74(d,1H),7.47(d,1H),7.33(m,1H);7.17(d,1H),7.16(m,1H,),7.12(d,1H)。

[0179] 合成具有式(13)的2-溴-8H-茚并[2,1-b]噻吩-8-酮

[0180] 在100毫升烧瓶中,将溴(Br_2)(0.54毫升,10.54毫摩尔)在0℃下逐滴添加到如上所述获得的具有式(11)的8H-茚并[2,1-b]噻吩-8-酮(1.40克,7.53毫摩尔)在30毫升氯仿

中的溶液中。获得的反应混合物在室温(25℃)下加热并搅拌额外的7小时。随后,将该反应混合物倾入水中并用二氯甲烷(CH_2Cl_2)萃取(3×30毫升)。全部有机相(通过合并如上所述获得的有机相来获得)用水、碳酸氢钠($NaHCO_3$)水溶液、盐水、再次用水彻底洗涤,并随后在硫酸镁($MgSO_4$)上在室温(25℃)下干燥3小时。溶剂随后在减压下蒸发,获得的残余物通过色谱法在硅胶上使用石油醚和二氯甲烷(CH_2Cl_2)的混合物(1:1)作为洗脱剂纯化,获得1.78克(90%产率)橙黄色粉末形式的具有式(13)的2-溴-8H-茚并[2,1-b]噻吩-8-酮,其通过^1H NMR(300MHz,$CDCl_3$)表征获得以下光谱:7.47(ddd,1H),7.34(td,1H),7.19(td,1H),7.17(s,1H);7.13(ddd,1H)。

[0181] 合成具有式(14)的2-(3,3"-二辛基-[2,2':5',2"-三噻吩]-5-基)-8H-茚并[2,1-b]噻吩-8-酮

[0182] 在100毫升烧瓶中,将如上所述获得的具有式(13)的2-溴-8H-茚并[2,1-b]噻吩-8-酮(0.21克,0.78毫摩尔)、如实施例2中所述获得的具有式(7)的5-三丁基甲锡烷基-3,3"-二辛基-2,2':5',2"-三噻吩(0.71克,0.94毫摩尔)和四(三苯基膦)钯(0)[$Pd(PPh_3)_4$](91毫克,0.077毫摩尔)在50毫升无水甲苯中的混合物在溶剂回流温度下加热20小时。随后,将该反应混合物冷却至室温(25℃)并在减压下蒸发溶剂。获得的残余物溶解在30毫升二氯甲烷(CH_2Cl_2)中,获得的溶液用1M碳酸氢钠($NaHCO_3$)水溶液(2×20毫升)、随后用水(2×20毫升)洗涤,并随后在硫酸镁($MgSO_4$)上在室温(25℃)下干燥3小时。溶剂随后在减压下蒸发,获得的残余物通过色谱法在硅胶上使用石油醚和二氯甲烷(CH_2Cl_2)的混合物(1:2)作为洗脱剂纯化,获得0.30克(60%产率)深橙色固体形式的具有式(14)的2-(3,3"-二辛基-[2,2':5',2"-三噻吩]-5-基)-8H-茚并[2,1-b]噻吩-8-酮,其通过^1H NMR(500MHz,$CDCl_3$)表征,获得以下光谱:7.48(d,1H),7.36(ddd,1H),7.21-7.16(m,5H),7.13(d,1H),7.08(d,1H),6.96(d,1H),2.78(t,4H),1.74-1.61(m,4H),1.40-1.27(m,20H),0.87(t,6H)。

[0183] 具有式(14)的所述化合物还通过^{13}C NMR(75MHz,$CDCl_3$)表征,获得以下光谱:185.2,159.1,151.5,140.7,140.0,139.2,137.8,136.9,134.8,133.9,133.6,133.4,132.4,130.1,130.0,128.5,128.4,126.4,126.1,124.0,123.7,119.5,115.8,31.8,30.7,30.5,29.5,29.4,29.3,29.2,22.6,14.0。

[0184] 此外,具有式(14)的所述化合物还通过质谱表征:MS MALDI和HRMS(ESI)获得:[M]:分别为656.4和656.2275(<1ppm),$C_{39}H_{44}OS_4$的计算值:656.2275

[0185] 合成具有式(Ic)2-(3,3"-二辛基-[2,2':5',2"-三噻吩]-5-基)-8H-茚并[2,1-b]噻吩-8-羧基氰基亚乙烯基

[0186] 在250毫升烧瓶中,将如上所述获得的具有式(14)的2-(3,3"-二辛基-[2,2':5',2"-三噻吩]-5-基)-8H-茚并[2,1-b]噻吩-8-酮(0.27克,0.41毫摩尔)与氰基乙酸(NC-CH_2-COOH)(71毫克,0.82毫摩尔)和与乙酸铵($CH_3COO^-NH_4^+$)(0.16克,2.46毫摩尔)在80毫升冰乙酸(CH_3COOH)中的溶液混合:获得的溶液在溶剂回流温度下加热72小时。将获得的反应混合物缓慢冷却至室温(25℃),获得深色沉淀物,其通过过滤回收,用氢氧化钠的稀释水溶液并随后用水洗涤,获得0.15克(50%产率)黑色固体形式的具有式(Ic)的2-(3,3"-二辛基-[2,2':5',2"-三噻吩]-5-基)-8H-茚并[2,1-b]噻吩-8-羧基氰基亚乙烯基,其通过^1H NMR(300MHz,THF-d_8)表征,获得以下光谱:8.50(d,1H),7.47-7.41(m,3H),7.36(ddd,1H)7.32(d,1H),7.24(ddd,1H),7.20(d,1H),7.13(d,1H),6.99(d,1H),2.86-2.79(m,4H),1.50-

1.62(m,4H),1.39-1.29(m,20H),0.88(t,6H)。

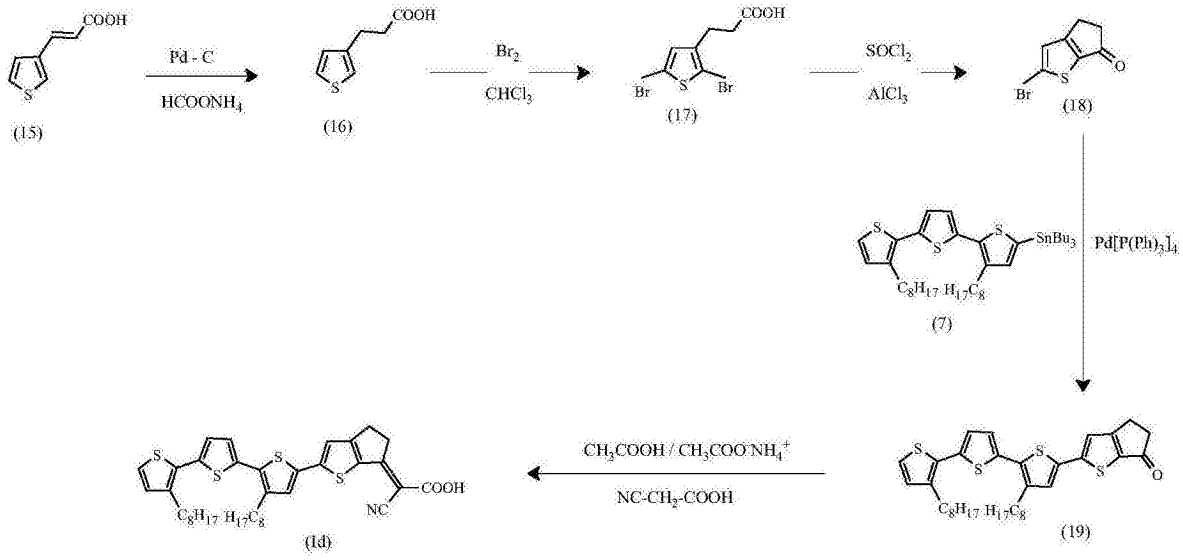
[0187] 具有式(Ic)的所述化合物还通过^{13}C NMR(75MHz,THF-d_8)表征,获得以下光谱:155.1,152.5,152.3,141.5,140.5,140.4,138.7,137.6,135.7,135.3,134.7,132.6,132.5,130.7,130.6,129.1,128.2,127.2,126.9,126.8,125.0,120.7,117.3,116.1,32.7,31.4,31.2,30.3,30.2,30.1,30.0,29.9,23.3,14.2。

[0188] 此外,具有式(Ic)的所述化合物还通过质谱表征:MS MALDI和HRMS(ESI)获得:[M]:分别为723.8和723.2333(<1ppm),$C_{42}H_{45}NO_2S_4$的计算值:723.2333。

[0189] 实施例4

[0190] 合成具有式(Id)的2-(3,3”-二辛基-[2,2’:5’,2”-三噻吩]-5-基)-4H-环戊[b]-噻吩-6(5H)-羧基氰基亚乙烯基

[0191]



[0192] 合成具有式(16)的3-(3-噻吩基)丙酸

[0193] 在100毫升烧瓶中,将1.52克活性炭载钯(Pd-C)(10重量%的Pd)和甲酸铵(3.23克,51.22毫摩尔)添加到具有式(15)的3-(3-噻吩基)丙烯酸(2.6克,17毫摩尔)在40毫升异丙醇(iPrOH)中的溶液中:获得的反应混合物在溶剂回流温度下加热6小时。随后,将该反应混合物冷却至室温(25℃),经Celite®545过滤并随后在减压下蒸发。获得的残余物溶解在50毫升二氯甲烷(CH_2Cl_2)中,获得的溶液用20毫升盐酸(HCl)溶液(0.1M)处理。获得的有机相用水洗涤(3×10毫升)并随后在减压下蒸发,获得2.3克(90%产率)无色固体形式的具有式(16)的3-(3-噻吩基)丙酸,其通过^1H NMR(300MHz,$CDCl_3$)表征获得以下光谱:7.28(dd,1H),7.01-6.99(m,1H),6.96(d,1H),2.89(t,2H),2.69(t,2H)。

[0194] 合成具有式(17)的3-(2,5-二溴噻吩-3-基)丙酸

[0195] 在100毫升烧瓶中,将溴(Br_2)(1.28毫升,0.02摩尔)在30毫升氯仿中的溶液在0℃下添加到1.9克(12.16摩尔)如上公开获得的具有式(16)的3-(3-噻吩基)丙酸在30毫升氯仿的溶液中。获得的反应混合物在室温(25℃)下加热,搅拌额外的2小时并随后倾入冰中。随后,冷却的反应混合物用二乙醚(2×40毫升)萃取。全部有机相(通过合并如上所述获得的有机相获得的)用氯化钠(NaCl)的饱和水溶液(3×20毫升)洗涤并随后在硫酸镁($MgSO_4$)上在室温(25℃)下干燥3小时。溶剂随后在减压下蒸发,在由己烷结晶后获得2.41克(64%

产率)无色固体形式的具有式(17)的3-(2,5-二溴噻吩-3-基)丙酸,其通过^{1}H NMR(300MHz,$CDCl_3$)表征,获得以下光谱:6.82(s,1H),2.86(t,2H),2.63(t,2H)。

[0196] 合成具有式(18)的2-溴-4,5-二氢环戊[b]噻吩-6-酮

[0197] 在50毫升烧瓶中,如上所述获得的具有式(17)的3-(2,5-二溴噻吩-3-基)丙酸(0.65克,2.07毫摩尔)用0.75毫升亚硫酰氯($SOCl_2$)处理,获得的反应混合物在溶剂回流温度下加热5分钟。随后,将反应混合物冷却至室温(25℃)并在减压下蒸发溶剂。获得的黄色油溶解在15毫升二氯甲烷(CH_2Cl_2)中:随后,加入三氯化铝($AlCl_3$)(0.82克,6.21毫摩尔),获得的反应混合物在溶剂回流温度下加热10分钟。随后,将获得的反应混合物冷却至室温(25℃)并随后用碎冰与20毫升盐酸(HCl)溶液(0.1M)的混合物处理。随后,冷却的反应混合物用氯仿(2×20毫升)萃取。全部有机相(通过合并如上所述获得的有机相来获得)用氢氧化钠(NaOH)的稀释水溶液、用盐酸(HCl)溶液(0.1M)(2×20毫升)、随后用水(4×20毫升)洗涤,并随后在硫酸镁($MgSO_4$)上在室温(25℃)下干燥3小时。溶剂随后在减压下蒸发,获得的残余物通过色谱法在硅胶上使用二氯甲烷(CH_2Cl_2)作为洗脱剂纯化,获得0.13克(32%产率)无色粉末形式的具有式(18)的2-溴-4,5-二氢环戊[b]噻吩-6-酮,其通过^{1}H NMR(300MHz,$CDCl_3$)表征,获得以下光谱:7.09(s,1H),3.03-3.00(m,2H),2.91-2.87(m,2H)。

[0198] 合成具有式(19)的2-(3,3"-二辛基-[2,2':5',2"-三噻吩]-5-基)-4H-环戊[b]-噻吩-6(5H)-酮

[0199] 在100毫升烧瓶中,将如上所述获得的具有式(18)的2-溴-4,5-二氢环戊[b]噻吩-6-酮(0.12克,0.53毫摩尔)、如实施例2中所述获得的具有式(7)的5-三丁基甲锡烷基-3,3"-二辛基-2,2':5',2"-三噻吩(0.40克,0.53毫摩尔)和四(三苯基膦)钯(0)[$Pd(PPh_3)_4$](0.062克,0.053毫摩尔)在30毫升无水甲苯中的混合物在溶剂回流温度下加热20小时。随后,将获得的反应混合物冷却至室温(25℃)并在减压下蒸发溶剂。获得的残余物溶解在40毫升二氯甲烷(CH_2Cl_2)中,获得的溶液用1M碳酸氢钠($NaHCO_3$)水溶液(2×10毫升)、随后用水(3×20毫升)洗涤,并随后在硫酸镁($MgSO_4$)上在室温(25℃)下干燥3小时。溶剂随后在减压下蒸发,获得的残余物通过色谱法在硅胶上使用二氯甲烷(CH_2Cl_2)和石油醚的混合物(2:1)作为洗脱剂纯化,获得0.20克(63%产率)橙色固体形式的具有式(19)的2-(3,3"-二辛基-[2,2':5',2"-三噻吩]-5-基)-4H-环戊[b]噻吩-6(5H)-酮,其通过^{1}H NMR(500MHz,$CDCl_3$)表征,获得以下光谱:7.20(d,1H),7.16(s,1H),7.11(d,1H),7.08(d,1H),6.95(d,2H),3.03-3.00(m,2H),2.96-2.93(m,2H),2.78(t,4H),1.70-1.59(m,4H),1.39-1.26(m,20H),0.87(t,6H)。

[0200] 具有式(19)的所述化合物还通过^{13}C NMR(75MHz,$CDCl_3$)表征,获得以下光谱:196.7,169.2,152.2,140.7,140.0,138.4,136.9,134.9,133.8,132.5,130.1,130.0,128.7,126.4,126.1,124.0,119.4,40.5,31.8,30.7,30.5,29.5,29.4,29.3,29.2,24.1,22.6,14.0。

[0201] 此外,具有式(19)的所述化合物还通过质谱表征:MS MALDI和HRMS(ESI)获得:[M]:分别为608.3和608.2277(3.2ppm),$C_{35}H_{44}OS_4$计算值:608.2275。

[0202] 合成具有式(Id)的2-(3,3"-二辛基-[2,2':5',2"-三噻吩]-5-基)-4H-环戊[b]-噻吩-6(5H)-羧基氰基亚乙烯基

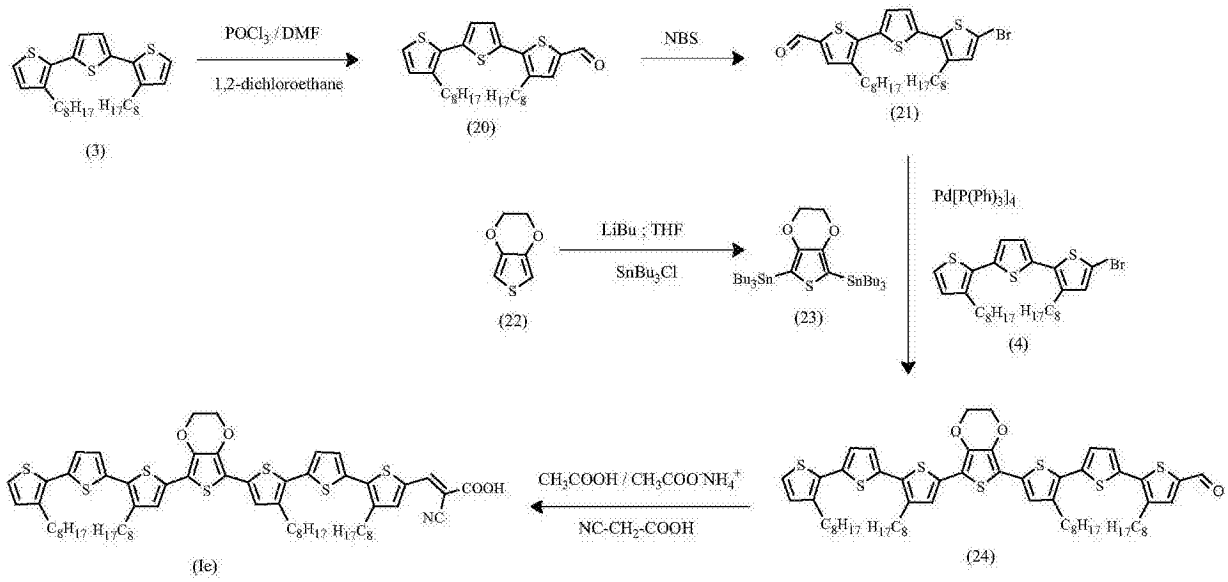
[0203] 在100毫升烧瓶中,将如上所述获得的具有式(19)的2-(3,3"-二辛基-[2,2':5',

2”-三噻吩]-5-基)-4H-环戊[b]噻吩-6(5H)-酮(0.18克,0.29毫摩尔)与氰基乙酸(NC-CH_2-COOH)(0.051克,0.59毫摩尔)和与乙酸铵($CH_3COO^-NH_4^+$)(0.14克,1.78毫摩尔)在80毫升冰乙酸(CH_3COOH)中的溶液混合:获得的溶液在溶剂回流温度下加热72小时。将获得的反应混合物缓慢冷却至室温(25℃),获得深色沉淀物,其通过过滤回收,用氢氧化钠的稀释水溶液并随后用水洗涤,获得0.035克(17%产率)黑色固体形式的具有式(Id)的2-(3,3”-二辛基-[2,2’:5’,2”-三噻吩]-5-基)-4H-环戊[b]噻吩-6(5H)-羧基-氰基亚乙烯基,其通过质谱法表征:MS MALDI和HRMS(ESI)获得:[M-CO_2]:分别为631.5和631.2444(1ppm),[$C_{38}H_{45}NO_2S_4$-CO_2]的计算值:631.2435。

[0204] 实施例5

[0205] 合成具有式(Ie)的5-羧基氰基亚乙烯基-[3,3”,3”’,3””’-四辛基]-3”’,4”’-亚乙二氧基-2,2’:5’,2”:5”,2”’:5”’,5””:2””,2””’:5””’,2””’-七-噻吩

[0206]



[0207] 合成具有式(20)的5-甲酰基-3,3”-二辛基-2,2’:5’,2”-三噻吩

[0208] 在100毫升烧瓶中,将在干燥二甲基甲酰胺(DMF)(3毫升)中用氧氯化磷($POCl_3$)(0.5毫升,5.3毫摩尔)制备的Vilsmeier试剂在氩气(Ar)气氛下加入到如实施例1中所述获得的具有式(3)的3,3”-二辛基-2,2’:5’,2”-三噻吩(0.36克,0.35毫摩尔)在50毫升1,2-二氯乙烷中的冷溶液(0℃)中。在70℃下搅拌24小时后,将获得的反应混合物冷却至室温(25℃),用二氯甲烷(CH_2Cl_2)稀释,用乙酸钠($C_2H_3NaO_2$)溶液处理,随后在室温(25℃)下搅拌2小时,随后用二氯甲烷(CH_2Cl_2)萃取(3×20毫升)。全部有机相(通过合并如上所述获得的有机相来获得)用水(2×20毫升)、随后用盐水(2×10毫升)洗涤,并随后在硫酸镁($MgSO_4$)上在室温(25℃)下干燥3小时。溶剂随后在减压下蒸发,获得的残余物通过色谱法在硅胶上使用二氯甲烷(CH_2Cl_2)和石油醚的混合物(1:1)作为洗脱剂纯化,获得1.58克(89%产率)的具有式(20)的5-甲酰基-3,3”-二辛基-2,2’:5’,2”-三噻吩,其通过^1H NMR(300MHz,$CDCl_3$)表征,获得以下光谱:9.83(s,1H),7.59(s,1H),7.27(dd,2H),7.10(d,1H),6.96(d,1H),2.85-2.75(m,4H),1.17-1.54(m,4H),1.14-1.26(m,20H),0.88-0.85(m,6H)。

[0209] 合成具有式(21)的5-甲酰基-5”-溴-3,3”-二辛基-2,2’:5’,2”-三噻吩

[0210] 在250毫升烧瓶中,在0℃下以小部分将N-溴代琥珀酰亚胺(NBS)(0.61克,3.44毫

摩尔)加入到如上所述获得的具有式(20)的5-甲酰基-3,3”-二辛基-2,2’:5’,2”-三噻吩(1.57克,3.13毫摩尔)在100毫升氯仿与乙酸的混合物(1:1)中的溶液中。该反应混合物在室温(25℃)下加热并搅拌额外的3小时。随后,将获得的反应混合物倾入水中并用二氯甲烷(CH_2Cl_2)萃取(4×20毫升)。全部有机相(通过合并如上所述获得的有机相来获得)用水、1M碳酸氢钠($NaHCO_3$)水溶液、盐水、再次用水彻底洗涤,并随后在硫酸钠(Na_2SO_4)上在室温(25℃)下干燥3小时。溶剂随后在减压下蒸发,获得的残余物通过色谱法在硅胶上用石油醚作为洗脱剂纯化,获得1.6克(89%产率)浅黄色油状的具有式(21)的5-甲酰基-5”-溴-3,3”-二辛基-2,2’:5’,2”-三噻吩,其通过^1H NMR(300MHz,$CDCl_3$)表征,获得以下光谱:9.83(s,1H),7.59(s,1H),7.23(d,1H),7.05(d,1H),6.91(s,1H),2.81(t,2H),2.71(t,2H),1.73-1.56(m,4H),1.14-1.26(m,20H),0.89-0.85(m,6H)。

[0211] 合成具有式(23)的2,5-双(三丁基甲锡烷基)-3,4-亚乙二氧基噻吩

[0212] 在100毫升烧瓶中,在氩气(Ar)气氛下在-20℃下将正丁基锂(LiBu)(5.8毫升,2.5M在己烷中,14.8毫摩尔)逐滴加入到含有溶解在30毫升干燥四氢呋喃(THF)中的具有式(22)的3,4-亚乙二氧基噻吩(1克,7.04毫摩尔)的溶液中。获得的反应混合物在-20℃下搅拌1小时。随后,逐滴加入三丁基氯化锡($SnBu_3Cl$)(4.2毫升,14.8毫摩尔),反应混合物在搅拌下在-20℃下保持30分钟:随后,令反应混合物缓慢升温至室温(25℃)。在用二乙醚(30毫升)稀释后,加入氟化钠(NaF)的饱和水溶液,反应混合物在室温(25℃)下搅拌1小时。使用Celite®545滤去获得的沉淀物,获得的滤液用饱和碳酸氢钠($NaHCO_3$)水溶液、随后用水洗涤,并随后在硫酸镁($MgSO_4$)上在室温(25℃)下干燥3小时。溶剂随后在减压下蒸发,获得具有式(23)的2,5-双(三丁基甲锡烷基)-3,4-亚乙二氧基噻吩,其通过^1H NMR(300MHz,$CDCl_3$)表征,获得以下光谱:4.11(s,4H),1.64-1.44(m,12H),1.38-1.26(m,12H),1.12-1.05(m,12H),0.94-0.86(m,18H)。

[0213] 合成具有式(24)的5-甲酰基-[3,3”,3””,3””’-四辛基]-3”’,4”’-亚乙二氧基-2,2’:5’,2”:5”,2”’:5”’,5””:2””,2””’:5””’,2””’-七噻吩

[0214] 在100毫升烧瓶中,将如实施例1中所述获得的具有式(4)的5-溴-3,3”-二辛基-2,2’:5’,2”-三噻吩(0.4克,0.8毫摩尔)、如上所述获得的具有式(21)的5-甲酰基-5”-溴-3,3”-二辛基-2,2’:5’,2”-三噻吩(0.5克,0.8毫摩尔)、如上所述获得的具有式(23)的2,5-双(三丁基甲锡烷基)-3,4-亚乙二氧基噻吩(0.49克,0.68毫摩尔)和四(三苯基膦)钯(0)[$Pd(PPh_3)_4$](0.10克,0.085毫摩尔)在50毫升无水甲苯中的混合物在溶剂回流温度下加热12小时。随后,将获得的反应混合物冷却至室温(25℃)并在减压下蒸发溶剂。获得的残余物溶解在50毫升二氯甲烷(CH_2Cl_2)中,获得的溶液用饱和碳酸氢钠($NaHCO_3$)水溶液(2×20毫升)、随后用水(3×10毫升)洗涤,并随后在硫酸镁($MgSO_4$)上在室温(25℃)下干燥3小时。溶剂随后在减压下蒸发,获得的残余物通过色谱法在硅胶上使用二氯甲烷(CH_2Cl_2)和石油醚的混合物(1:1)作为洗脱剂纯化,获得0.19克(20%产率)红色固体形式的具有式(24)的5-甲酰基-[3,3”,3””,3””’-四辛基]-3”’,4”’-亚乙二氧基-2,2’:5’,2”:5”,2”’:5”’,5””:2””,2””’:5””’,2””’-七噻吩,其通过^1H NMR(300MHz,$CDCl_3$)表征,获得以下光谱:9.83(s,1H),7.59(s,1H),7.24-7.20(m,2H),7.18(d,1H),7.12-7.04(m,4H),6.96-6.93(m,1H),4.42(s,4H),2.86-2.75(m,8H),1.73-1.60(m,8H),1.14-1.12(m,40),0.90-0.85(m,12H)。

[0215] 具有式(24)的所述化合物还通过^{13}C NMR(75MHz,$CDCl_3$)表征,获得以下光谱:

182.6,141.2,140.4,140.1,139.7,139.6,137.9,137.6,135.8,134.1,132.9,132.0,130.3,130.0,129.3,128.3,127.8,126.0,125.9,125.7,123.7,109.8,109.2,65.0,64.9,31.8,30.7,30.5,30.3,29.7,29.6,29.5,29.4,29.2,22.6,14.1。

[0216] 此外,具有式(24)的所述化合物还通过质谱表征:MS MALDI和HRMS(ESI)获得:[M]:分别为1110.4和1110.4408(0.1ppm),$C_{63}H_{82}O_3S_7$的计算值:1110.4309。

[0217] 合成具有式(Ie)的5-羧基氰基亚乙烯基-[3,3",3"",3"""-四辛基]-3"',4"'-亚乙二氧基-2,2':5',2":5",2"':5"',5"":2"",2""':5""',2"""-七噻吩

[0218] 在100毫升烧瓶中,将如上所述获得的具有式(24)的5-甲酰基-[3,3",3"",3"""-四辛基]-3"',4"'-亚乙二氧基-2,2':5',2":5",2"':5"',5"":2"",2""':5""',2"""-七噻吩(0.13克,0.12毫摩尔)与氰基乙酸(NC-CH_2-COOH)(0.02克,0.23毫摩尔)并与乙酸铵($CH_3COO^-NH_4^+$)(0.05克,0.58毫摩尔)在40毫升冰乙酸(CH_3COOH)中的溶液混合:获得的溶液在溶剂回流温度下加热12小时。将获得的反应混合物缓慢冷却至室温(25℃),获得深色沉淀物,其通过过滤回收,用氢氧化钠的稀释水溶液并随后用水洗涤,获得0.10克(73%产率)黑色固体形式的具有式(Ie)的5-羧基氰基亚乙烯基-[3,3",3"",3"""-四辛基]-3"',4"'-亚乙二氧基-2,2':5',2":5",2"':5"',5"":2"",2""':5""',2"""-七噻吩,其通过^1H NMR(300MHz,THF-d_8)表征,获得以下光谱:8.22(s,1H)7.62(s,1H),7.33(d,1H),7.18(d,2H),7.14(d,1H),7.08-7.04(m,4H),6.94(d,1H),4.43(s,4H),2.84-2.74(m,8H),1.7-1.60(m,8H),1.14-1.12(m,40),0.90-0.85(m,12H)。

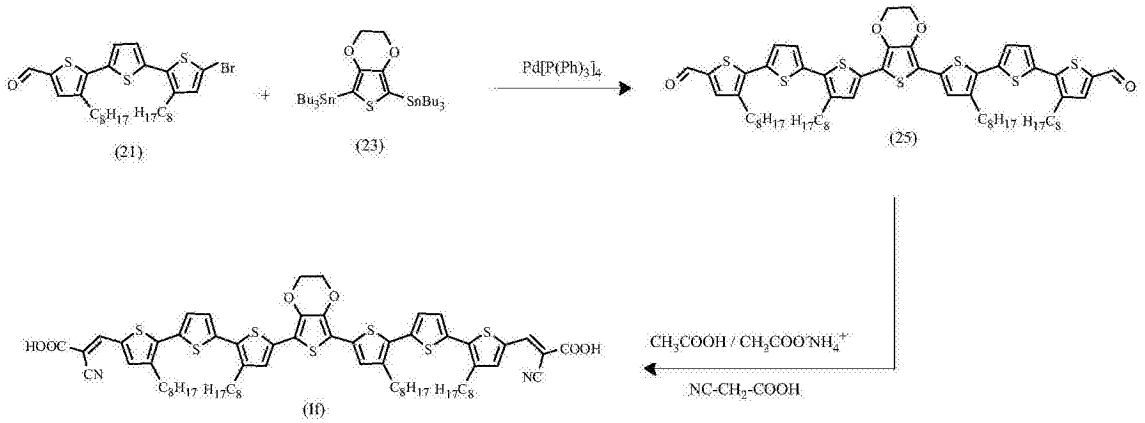
[0219] 具有式(Ie)的所述化合物还通过^{13}C NMR(75MHz,THF-d_8)表征,获得以下光谱:163.8,145.9,141.6,141.1,140.8,140.3,139.3,139.2,139.0,136.6,134.6,134.2,134.0,133.2,130.8,130.6,129.7,129.0,126.8,126.6,126.4,126.3,124.7,116.3,110.1,109.5,99.7,32.6,31.4,31.2,30.9,30.3,30.2,30.0,29.8,23.3,14.2。

[0220] 此外,具有式(Ie)的所述化合物还通过质谱表征:MS MALDI和HRMS(ESI)获得:[M]:分别为1177.4和1177.4358(0.1ppm),$C_{66}H_{83}NO_4S_7$的计算值:1177.4367。

[0221] 实施例6

[0222] 合成具有式(If)的5,5"""-二羧基氰基亚乙烯基-[3,3",3"",3"""-四辛基]-3"',4"'-亚乙二氧基-2,2':5',2":5",2"':5"',5"":2"",2""':5""',2"""-七噻吩

[0223]



[0224] 合成具有式(25)的5,5"""-二甲酰基-[3,3",3"",3"""-四辛基]-3"',4"'-亚乙二氧基-2,2':5',2":5",2"':5"',5"":2"",2""':5""',2"""-七噻吩

[0225] 在50毫升烧瓶中，将如实施例5中所述获得的具有式(23)的2,5-双(三丁基甲锡烷基)-3,4-亚乙二氧基噻吩(0.28克，0.39毫摩尔)、如实施例5中所述获得的具有式(21)的5-甲酰基-5”-溴-3,3”-二辛基-2,2’:5’,2”-三噻吩(0.50克，0.86毫摩尔)和四(三苯基膦)钯(0)[$Pd(PPh_3)_4$](0.10克，0.085毫摩尔)在20毫升无水甲苯中的混合物在溶剂回流温度下加热12小时。随后，将获得的反应混合物冷却至室温(25℃)并在减压下蒸发溶剂。获得的残余物溶解在30毫升二氯甲烷(CH_2Cl_2)中，获得的溶液用饱和碳酸氢钠($NaHCO_3$)水溶液(2×20毫升)、随后用水(4×10毫升)洗涤，并随后在硫酸镁($MgSO_4$)上在室温(25℃)下干燥3小时。溶剂随后在减压下蒸发，获得的残余物通过色谱法在硅胶上使用二氯甲烷(CH_2Cl_2)作为洗脱剂纯化，获得0.11克(44％产率)红色固体形式的具有式(25)的5,5””’-二甲酰基-[3,3”,3””,3””’-四辛基]-3”’,4”’-亚乙二氧基-2,2’:5’,2”:5”,2”’:5”’,5””:2””,2””’:5””’,2””’-七噻吩，其通过^1H NMR(300MHz,$CDCl_3$)表征，获得以下光谱：9.83(s,2H)，7.59(s,2H)，7.53(d,2H)，7.15-7.05(m,4H)，4.42(s,4H)，2.86-2.75(m,8H)，1.73-1.60(m,8H)，1.14-1.12(m,40)，0.90-0.85(m,12H)。

[0226] 具有式(25)的所述化合物还通过^{13}C NMR(75MHz,$CDCl_3$)表征，获得以下光谱：182.5,141.2,140.5,140.2,140.1,139.1,138.4,137.9,134.2,132.8,128.5,127.9,126.0,125.8,109.6,65.0,31.9,31.8,30.5,30.3,29.6,29.5,29.4,29.3,29.2,22.6,14.1。

[0227] 此外，具有式(25)的所述化合物还通过质谱表征：MS MALDI和HRMS(ESI)获得：[M]：分别为1138.3和1110.4254(0.1ppm)，$C_{64}H_{82}O_4S_7$的计算值：1138.4258。

[0228] 合成具有式(If)的5,5””’-二羧基氰基亚乙烯基-[3,3”,3””,3””’-四辛基]-3”’,4”’-亚乙二氧基-2,2’:5’,2”:5”,2”’:5”’,5””:2””,2””’:5””’,2””’-七噻吩

[0229] 在100毫升烧瓶中，将如上所述获得的具有式(25)的5,5””’-二甲酰基-[3,3”,3””,3””’-四辛基]-3”’,4”’-亚乙二氧基-2,2’:5’,2”:5”,2”’:5”’,5””:2””,2””’:5””’,2””’-七噻吩(0.11克，0.96毫摩尔)与氰基乙酸(NC-CH_2-COOH)(0.033克，0.38毫摩尔)和与乙酸铵($CH_3COO^-NH_4^+$)(0.062克，0.77毫摩尔)在30毫升冰乙酸(CH_3COOH)中的溶液混合：获得的溶液在溶剂回流温度下加热12小时。将获得的反应混合物缓慢冷却至室温(25℃)，获得深色沉淀物，其通过过滤回收，用氢氧化钠的稀释水溶液并随后用水洗涤，获得0.10克(82％产率)黑色固体形式的具有式(If)的5,5””’-二羧基氰基亚乙烯基-[3,3”,3””,3””’-四辛基]-3”’,4”’-亚乙二氧基-2,2’:5’,2”:5”,2”’:5”’,5””:2””,2””’:5””’,2””’-七噻吩，其通过^1H NMR(300MHz,THF-d_8)表征，获得以下光谱：8.29(s,2H)，7.76(s,2H)，7.40(d,2H)，7.22(d,2H)，7.15(s,2H)，4.44(s,4H)，2.92-2.81(m,8H)，1.72区域(8H，在THF信号下)，1.46-1.30(m,40)，0.91-0.86(m,12H)。

[0230] 具有式(If)的所述化合物还通过质谱表征：MS MALDI和HRMS(ESI)获得：[M]：分别为1272.4和1272.43998(2ppm)，$C_{70}H_{84}N_2O_6S_7$的计算值：1272.4374。

[0231] 实施例7

[0232] 制备染料敏化太阳能电池(DSSC)

[0233] 二氧化钛(TiO_2)电极通过如下步骤制备：在用水和乙醇预先清洗、在70℃下在新制备的四氯化钛($TiCl_4$)水溶液($4.5\times10^{-2}M$)中浸渍30分钟并最终用乙醇洗涤过的导电FTO玻璃(Hartford Glass Co.,TEC8，厚度2.3毫米，薄层电阻为6Ω/cm^2-9Ω/cm^2)上涂铺(“刮

刀”技术)含有20纳米大小的二氧化钛(TiO_2)颗粒的胶体糊料(TiO_2Paste DSL 18NR-T Dyesol)。

[0234] 在125℃下首次干燥15分钟后,在第一二氧化钛(TiO_2)层上涂铺(“刮刀”技术)含有>100纳米大小的二氧化钛(TiO_2)颗粒(Ti-Nanoxide R/SP-Solaronix)的反射散射层,并烧结直至500℃达30分钟。将所述二氧化钛(TiO_2)膜涂覆的玻璃冷却至室温(25℃),并再次在70℃下在新制备的四氯化钛($TiCl_4$)水溶液(4.5×10^{-2}M)中浸渍30分钟,最后用乙醇洗涤并在500℃下烧结30分钟,获得12微米的电极最终厚度。

[0235] 在烧结后,所述二氧化钛(TiO_2)膜涂覆的玻璃在大约80℃-100℃下冷却并立即在室温(25℃)下浸没到如实施例1中所述获得的具有式(Ia)的化合物的二氯甲烷(CH_2Cl_2)溶液(5×10^{-4}M)中24小时。染色的二氧化钛-玻璃用乙醇洗涤并在室温(25℃)下在氮气(N_2)流下干燥。

[0236] 50微米厚的Surlyn隔膜(TPS 065093-50Dyesol)用于密封如上所述获得的光阳极,对电极由镀铂FTO玻璃(Hartford Glass Co.,TEC8,厚度为2.3毫米,薄层电阻为6Ω/cm^2-9Ω/cm^2)构成,随后用电解质溶液充填该电池,所述电解质溶液具有下列组成:N-甲基-N-丁基碘化咪唑鎓(0.6M)、碘(0.04M)、碘化锂(LiI)(0.025M)、硫氰酸胍(0.05M)和叔丁基吡啶(0.28M),在戊腈和乙腈的15:85(v/v)混合物中。

[0237] 通过显微照相术计算的该电池的活性面积为0.1168cm^2。

[0238] 该电池的光伏性能用装配有300瓦氙灯光源的太阳模拟器(Abet2000)测量,用标准校准的Si太阳能电池(“VLSI Standard”SRC-1000-RTD-KGS)调节光强度,通过向该电池施加外部电压并用“Keithley 2602A”(3安培直流,10安培脉冲)数字源表测量生成的光电流,由此获得电流-电压特性。获得以下结果:

[0239] -Voc(开路光电压)=685mV;

[0240] -FF(填充因子)=65.5%;

[0241] -Jsc(短路光电流密度)=21.67mA/cm^2;

[0242] -η(光电转换效率)=9.72%。

[0243] 实施例8

[0244] 制备染料敏化太阳能电池(DSSC)

[0245] 采用与实施例3中所述相同的程序,通过使用如实施例2中所述获得的式(Ib)的有机染料,并使用具有下列组成的电解质溶液来制备染料敏化太阳能电池(DSSC):N-甲基-N-丁基碘化咪唑鎓(0.6M)、碘(0.04M)、碘化锂(LiI)(0.025M)、硫氰酸胍(0.05M)和叔丁基吡啶(0.28M),在戊腈和乙腈的15:85(v/v)混合物中。在此情况下,通过显微照相术计算的该电池的活性面积为0.0949cm^2。如实施例3中所述测量电池的光伏性能。获得以下结果:

[0246] -Voc(开路光电压)=663mV;

[0247] -FF(填充因子)=68.8%;

[0248] -Jsc(短路光电流密度)=16.89mA/cm^2;

[0249] -η(光电转换效率)=7.71%。