



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201329065 A1

(43)公開日：中華民國 102 (2013) 年 07 月 16 日

(21)申請案號：101100791

(22)申請日：中華民國 101 (2012) 年 01 月 09 日

(51)Int. Cl. : C07D401/04 (2006.01)

C07D409/14 (2006.01)

C07F15/00 (2006.01)

(71)申請人：國立清華大學(中華民國) NATIONAL TSING HUA UNIVERSITY (TW)

新竹市光復路 2 段 101 號

(72)發明人：季昀 CHI, YUN (TW)；徐健維 HSU, CHIEN WEI (TW)；何恕德 HO, SHU TE (TW)

(74)代理人：高玉駿；楊祺雄

申請實體審查：有 申請專利範圍項數：15 項 圖式數：2 共 57 頁

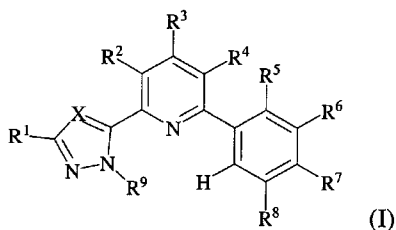
(54)名稱

2-苯基-6-唑基吡啶系配基及由其所形成的第八族過渡金屬錯合物

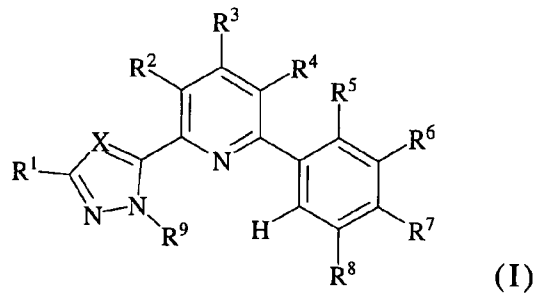
2-PHENYL-6-AZOLYLPIRIDINE-BASED CHELATE AND GROUP VIII TRANSITION METAL COMPLEXES MADE FROM SAID LIGAND

(57)摘要

一種 2-苯基-6-唑基吡啶系配基，是由下式(I)所示：



於式(I)中，該 X 表示 C-R<sup>10</sup> 或氮原子；該 R<sup>1</sup> ~ R<sup>8</sup> 及 R<sup>10</sup> 為相同或不同，且分別表示氫、鹵素、氟基、胺基、芳基、雜芳基、硫酸根、醋酸根、烷氧基、羰基、C<sub>1</sub> ~ C<sub>10</sub> 的鹵化烷基、C<sub>1</sub> ~ C<sub>12</sub> 的烷基、C<sub>2</sub> ~ C<sub>10</sub> 的烯基、C<sub>2</sub> ~ C<sub>10</sub> 的炔基、C<sub>3</sub> ~ C<sub>20</sub> 的環烷基、C<sub>3</sub> ~ C<sub>20</sub> 的環烯基、C<sub>1</sub> ~ C<sub>20</sub> 的雜環烷基、C<sub>1</sub> ~ C<sub>20</sub> 的雜環烯基或上述基團的組合；該 R<sup>9</sup> 表示氫或鹼金屬；條件是當 X 為碳時，R<sup>5</sup> 及 R<sup>7</sup> 不可同時為氟且 R<sup>6</sup> 及 R<sup>8</sup> 不可同時為氫，或 R<sup>6</sup> 及 R<sup>8</sup> 不可同時為氟且 R<sup>5</sup> 及 R<sup>7</sup> 不可同時為氫。本發明亦提供一種含有該配基的第八族過渡金屬錯合物供染料敏化太陽能電池使用。



於式(I)中，該 R<sup>1</sup>~R<sup>9</sup> 及 X 係如說明書與申請專利範圍中所定義者。

# 發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號： 101100791

※申請日： 101. 1. 09

※IPC 分類：

C07D 401/14 (2006.01)

409/14 (2006.01)

C07F 15/00 (2006.01)

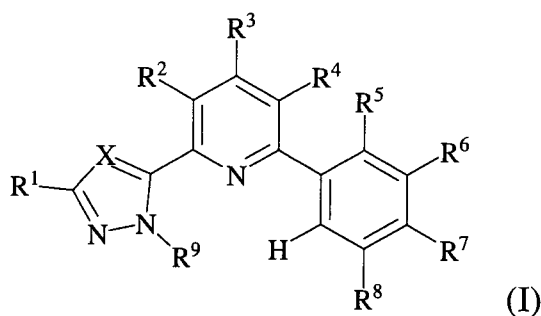
## 一、發明名稱：(中文/英文)

2-苯基-6-唑基吡啶系配基及由其所形成的第八族過渡金屬錯合物

2-PHENYL-6-AZOLYLPYRIDINE-BASED CHELATE  
AND GROUP VIII TRANSITION METAL COMPLEXES  
MADE FROM SAID LIGAND

## 二、中文發明摘要：

一種 2-苯基-6-唑基吡啶系配基，是由下式(I)所示：



於式(I)中，該 X 表示 C-R<sup>10</sup> 或氮原子；該 R<sup>1</sup>~R<sup>8</sup> 及 R<sup>10</sup> 為相同或不同，且分別表示氫、鹵素、氟基、胺基、芳基、雜芳基、硫酸根、醋酸根、烷氧基、羰基、C<sub>1</sub>~C<sub>10</sub> 的鹵化烷基、C<sub>1</sub>~C<sub>12</sub> 的烷基、C<sub>2</sub>~C<sub>10</sub> 的烯基、C<sub>2</sub>~C<sub>10</sub> 的炔基、C<sub>3</sub>~C<sub>20</sub> 的環烷基、C<sub>3</sub>~C<sub>20</sub> 的環烯基、C<sub>1</sub>~C<sub>20</sub> 的雜環烷基、C<sub>1</sub>~C<sub>20</sub> 的雜環烯基或上述基團的組合；該 R<sup>9</sup> 表示氫或鹼金屬；條件是當 X 為碳時，R<sup>5</sup> 及 R<sup>7</sup> 不可同時為氟且 R<sup>6</sup> 及 R<sup>8</sup> 不可同時為氫，或 R<sup>6</sup> 及 R<sup>8</sup> 不可同時為氟

且  $R^5$  及  $R^7$  不可同時為氫。本發明亦提供一種含有該配基的第八族過渡金屬錯合物供染料敏化太陽能電池使用。

### 三、英文發明摘要：

This invention provides a 2-phenyl-6-azolyipyridine-based ligand represented by the following structural formula (I). In the formula (I), X represents nitrogen or C- $R^{10}$ .  $R^1, R^2, R^3, R^4, R^5, R^6, R^7, R^8$  and  $R^{10}$  are the same or not, and independently represents hydrogen, halo, cyano, amino, aryl, heteroaryl, sulfate, -COOH, alkoxy, carbonyl,  $C_1 \sim C_{10}$  haloalkyl,  $C_1 \sim C_{12}$  alkyl,  $C_2 \sim C_{10}$  alkenyl,  $C_2 \sim C_{10}$  alkynyl,  $C_3 \sim C_{20}$  cycloalkyl,  $C_3 \sim C_{20}$  cycloalkenyl,  $C_1 \sim C_{20}$  heterocycloalkyl,  $C_1 \sim C_{20}$  heterocycloalkenyl or the combinations thereof.  $R^9$  represents hydrogen or alkali metal. It is with the proviso that  $R^5$  and  $R^7$  cannot simultaneously be fluorine and  $R^6$  and  $R^8$  cannot simultaneously be hydrogen, or  $R^6$  and  $R^8$  cannot simultaneously be fluorine and and  $R^5$  and  $R^7$  cannot simultaneously be hydrogen, particularly when X is carbon. The invention also provides group VIII transition metal complexes made from said 2-phenyl-6-azolyipyridine-based ligands for fabrication of dye sensitized solar cells and relevant applications.

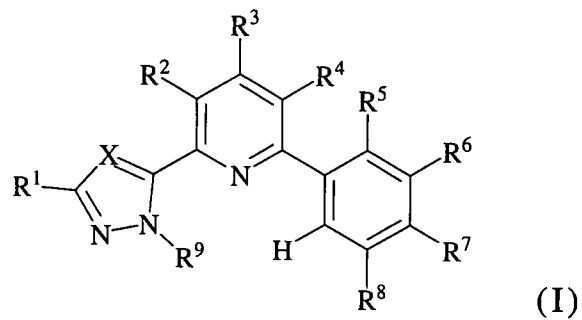
## 四、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：圖（ 無 ）。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

無

## 五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：



於式(I)中，該  $R^1 \sim R^9$  及 X 係如說明書與申請專利範圍中所定義者。

## 六、發明說明：

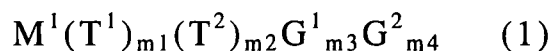
## 【發明所屬之技術領域】

本發明是有關於一種吡啶類化合物及含有該吡啶類化合物之金屬錯合物，特別是指一種 2-苯基-6-唑基吡啶系配基及一種含有該 2-苯基-6-唑基吡啶系配基之第八族過渡金屬錯合物。

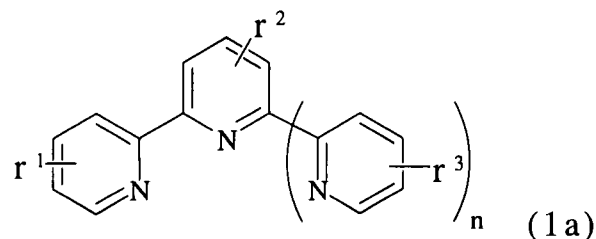
## 【先前技術】

隨著人類對能源的需求越來越多，加上太陽能因具有取之不盡、用之不竭的優勢而逐漸被重視，進而推動太陽能電池的應用發展。其中又以染料敏化太陽能電池(dye-sensitized solar cell，簡稱 DSSC)為最具有潛力的太陽能電池技術。DSSC 是利用染料吸收太陽能中的可見光及近紅外光並用以激發電子，同時使該激發電子有效地注入半導體電極的傳導帶上，進而產生光電流，故染料性質的優劣會直接影響 DSSC 的光電轉換效率。目前廣泛應用在太陽能電池之染料是以鈦錯合物為主要的研究對象。

TW200721559 揭示一種染料，具有如式(1)所示之第八族過渡金屬錯合物：



其中， $M^1$  表示第八族過渡金屬元素；每一個  $T^1$  和  $T^2$  係獨立地如分子式(1a)之配位基所組成之群組選出，



於式(1a)中， $n$  表示 0~1 之整數，且每一個  $r^1$ 、 $r^2$  及  $r^3$  係獨立地選自從下列所組成之群組： $-\text{COOH}$ 、 $-\text{PO}_3\text{H}$ 、 $-\text{SO}_3\text{H}$ 、 $-\text{CO}_2^-$ 、 $-\text{PO}_3^-$ 、 $-\text{SO}_3^-$ 、 $\text{C}_1\sim\text{C}_{20}$  經取代的烷基、 $\text{C}_1\sim\text{C}_{20}$  未經取代的烷基、 $\text{C}_6\sim\text{C}_{30}$  經取代的芳香基、 $\text{C}_6\sim\text{C}_{30}$  未經取代的烷基、 $\text{C}_6\sim\text{C}_{30}$  經取代的芳氧基、 $\text{C}_6\sim\text{C}_{30}$  未經取代的芳氧基、 $\text{C}_6\sim\text{C}_{30}$  經取代的亞芳基、 $\text{C}_6\sim\text{C}_{30}$  未經取代的亞芳基、 $\text{C}_1\sim\text{C}_{20}$  經取代的伸烷基、 $\text{C}_1\sim\text{C}_{20}$  未經取代的伸烷基、 $\text{C}_1\sim\text{C}_{20}$  經取代的烯氧基、 $\text{C}_1\sim\text{C}_{20}$  未經取代的烯氧基；

$G^1$  是選自於氫、 $\text{NO}_2$ 、 $\text{Cl}$ 、 $\text{Br}$ 、 $\text{I}$ 、 $\text{CN}$ 、 $\text{NCS}$ 、 $\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{NH}_3$ 、 $\text{Cl}^-$ 、 $\text{Br}^-$ 、 $\text{I}^-$ 、 $\text{CN}^-$ 、 $\text{NCS}^-$  和  $\text{PF}_6^-$  所組成之群組；

$G^2$  是選自由咪唑鎊陽離子、吡啶鎊陽離子、吡咯啶鎊陽離子及奎寧啶鎊(quinolidinium)陽離子；以及

每一個  $m_1$  和  $m_3$  是一個從 0 到 3 之整數； $m_2$  是一個從 1 到 3 之整數，且  $m_4$  是一個從 1 到 6 之整數。

然而，上述專利公開案之金屬錯合物在後續應用所獲得的光電轉換效率、可見光區域及近紅外光區域的吸收仍有待提升；同時，在此專利公開案之示範性具體實例中，該金屬錯合物因含有兩個配位鍵結強度較弱之硫氰酸根(NCS)配基，較不易有效且穩定地與鈦金屬螯合，更致使染料敏化太陽能電池於長期使用時，其光電轉換效率及使用壽命不佳。

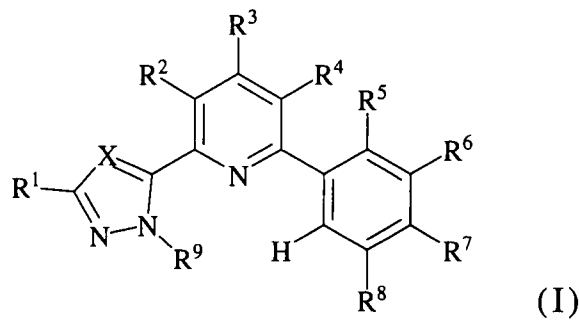
因此，發展一種新穎及具有較寬廣光吸收區域的吡啶類化合物及含有該吡啶類化合物之第八族過渡金屬錯合物

，以及讓含有此第八族過渡金屬錯合物的染料敏化太陽能電池於長期使用時，可具有較佳光電轉換效率及使用壽命，成為本技術領域學者努力研究的目標之一。

### 【發明內容】

因此，本發明之第一目的，即在提供一種新穎及具有較寬廣光吸收區域的 2-苯基-6-唑基吡啶系配基。

於是，本發明 2-苯基-6-唑基吡啶系配基，是由下式(I)所示：

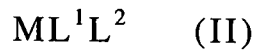


於式(I)中，該 X 表示 C-R<sup>10</sup> 或氮原子；該 R<sup>1</sup>~R<sup>8</sup> 及 R<sup>10</sup> 為相同或不同，且分別表示氫、鹵素、氰基、胺基、芳基、雜芳基、硫酸根、醋酸根、烷氧基、羰基、C<sub>1</sub>~C<sub>10</sub> 的鹵化烷基、C<sub>1</sub>~C<sub>12</sub> 的烷基、C<sub>2</sub>~C<sub>10</sub> 的烯基、C<sub>2</sub>~C<sub>10</sub> 的炔基、C<sub>3</sub>~C<sub>20</sub> 的環烷基、C<sub>3</sub>~C<sub>20</sub> 的環烯基、C<sub>1</sub>~C<sub>20</sub> 的雜環烷基、C<sub>1</sub>~C<sub>20</sub> 的雜環烯基或上述基團的組合；該 R<sup>9</sup> 表示氫或鹼金屬；條件是當 X 為碳時，R<sup>5</sup> 及 R<sup>7</sup> 不可同時為氟且 R<sup>6</sup> 及 R<sup>8</sup> 不可同時為氫，或 R<sup>6</sup> 及 R<sup>8</sup> 不可同時為氟且 R<sup>5</sup> 及 R<sup>7</sup> 不可同時為氫。

本發明之第二目的，即在提供一種在可見光區域及近紅外光區域具有較佳吸收的第八族過渡金屬錯合物，且於

後續應用於染料敏化太陽能電池上，可使該電池於長期使用時，具有較佳光電轉換效率及使用壽命。

於是，本發明第八族過渡金屬錯合物，是由下式(II)所示：

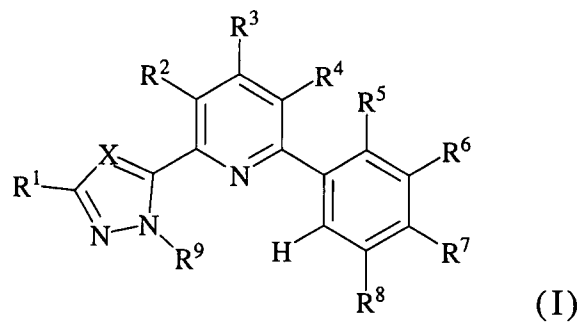


於式(II)中，M 表示鈦金屬或鐵金屬；L<sup>1</sup> 為一如上所述之 2-苯基-6-唑基吡啶系配基；L<sup>2</sup> 表示羧基雙吡啶系配基。

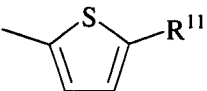
本發明之功效在於：藉由 2-苯基-6-唑基吡啶系配基的結構設計，使該配基能在可見光區域及近紅外光區域具有較佳吸收，且與金屬配位形成第八族過渡金屬錯合物後，能使該第八族過渡金屬錯合物的吸收光譜範圍與太陽光譜相匹配，藉以增強該第八族過渡金屬錯合物對可見光區域及近紅外光區域的吸收。再者，將該第八族過渡金屬錯合物後續應用於染料敏化太陽能電池中，能使該染料敏化太陽能電池有效地利用太陽能，於長期使用時，具有較佳光電轉換效率及使用壽命。

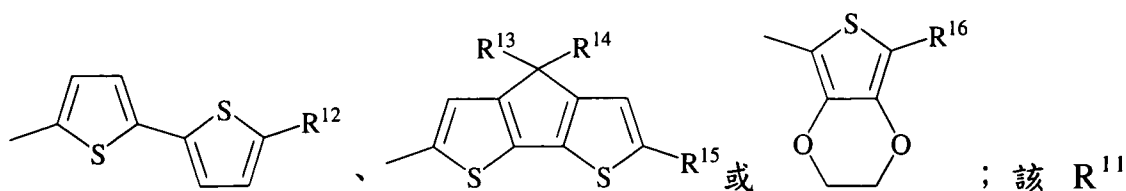
### 【實施方式】

本發明 2-苯基-6-唑基吡啶系配基，是由下式(I)所示：



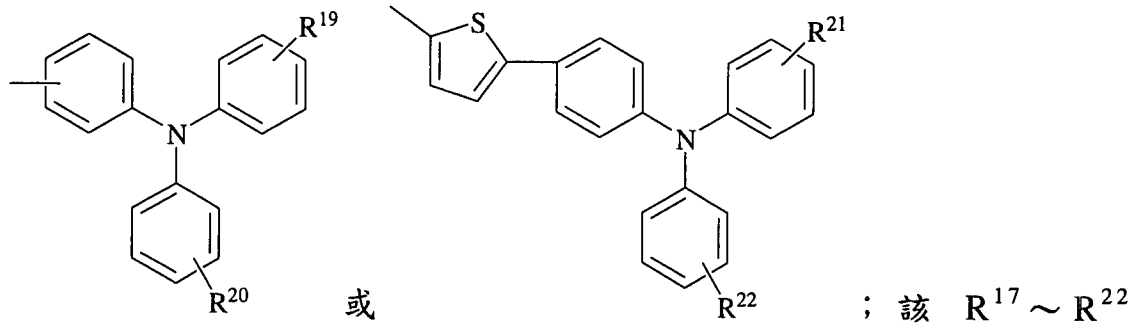
於式(I)中，該 X 表示 C-R<sup>10</sup> 或氮原子；該 R<sup>1</sup>~R<sup>8</sup> 及 R<sup>10</sup> 為相同或不同，且分別表示氫、鹵素、氰基、胺基、芳基、雜芳基、硫酸根、醋酸根、烷氧基、羰基、C<sub>1</sub>~C<sub>10</sub> 的鹵化烷基、C<sub>1</sub>~C<sub>12</sub> 的烷基、C<sub>2</sub>~C<sub>10</sub> 的烯基、C<sub>2</sub>~C<sub>10</sub> 的炔基、C<sub>3</sub>~C<sub>20</sub> 的環烷基、C<sub>3</sub>~C<sub>20</sub> 的環烯基、C<sub>1</sub>~C<sub>20</sub> 的雜環烷基、C<sub>1</sub>~C<sub>20</sub> 的雜環烯基或上述基團的組合；該 R<sup>9</sup> 表示氫或鹼金屬；條件是當 X 為碳時，R<sup>5</sup> 及 R<sup>7</sup> 不可同時為氟且 R<sup>6</sup> 及 R<sup>8</sup> 不可同時為氫，或 R<sup>6</sup> 及 R<sup>8</sup> 不可同時為氟且 R<sup>5</sup> 及 R<sup>7</sup> 不可同時為氫。

在 R<sup>1</sup>~R<sup>8</sup> 的界定中，該雜芳基是選自於 、

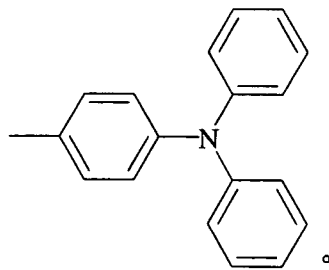


~R<sup>16</sup> 表示氫、鹵素、氰基、胺基、芳基、雜芳基、烷氧基、C<sub>1</sub>~C<sub>10</sub> 的鹵化烷基、C<sub>1</sub>~C<sub>12</sub> 的烷基、C<sub>2</sub>~C<sub>10</sub> 的烯基、C<sub>2</sub>~C<sub>10</sub> 的炔基、C<sub>3</sub>~C<sub>20</sub> 的環烷基、C<sub>3</sub>~C<sub>20</sub> 的環烯基、C<sub>1</sub>~C<sub>20</sub> 的雜環烷基、C<sub>1</sub>~C<sub>20</sub> 的雜環烯基，或上述基團的組合。

在 R<sup>1</sup>~R<sup>8</sup> 的界定中，該胺基是選自於 -NR<sup>17</sup>R<sup>18</sup>、



表示氫、鹵素、氰基、胺基、芳基、雜芳基、烷氧基、 $C_1 \sim C_{10}$  的鹵化烷基、 $C_1 \sim C_{12}$  的烷基、 $C_2 \sim C_{10}$  的烯基、 $C_2 \sim C_{10}$  的炔基、 $C_3 \sim C_{20}$  的環烷基、 $C_3 \sim C_{20}$  的環烯基、 $C_1 \sim C_{20}$  的雜環烷基、 $C_1 \sim C_{20}$  的雜環烯基，或上述基團的組合。較



佳地，該胺基表示

在  $R^1 \sim R^8$  的界定中，該烷氧基包含但不限於  $-OR^{23}$ ；該  $R^{23}$  表示氫、鹵素、氰基、胺基、芳基、雜芳基、烷氧基、 $C_1 \sim C_{10}$  的鹵化烷基、 $C_1 \sim C_{12}$  的烷基、 $C_2 \sim C_{10}$  的烯基、 $C_2 \sim C_{10}$  的炔基、 $C_3 \sim C_{20}$  的環烷基、 $C_3 \sim C_{20}$  的環烯基、 $C_1 \sim C_{20}$  的雜環烷基、 $C_1 \sim C_{20}$  的雜環烯基，或上述基團的組合。

較佳地，該 X 表示碳。

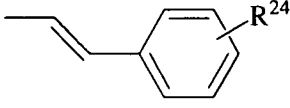
較佳地，該 X 表示氮。

較佳地，該  $R^1$  表示三氟甲基。

較佳地，該  $R^5 \sim R^8$  中任一者表示氟或三氟甲基。

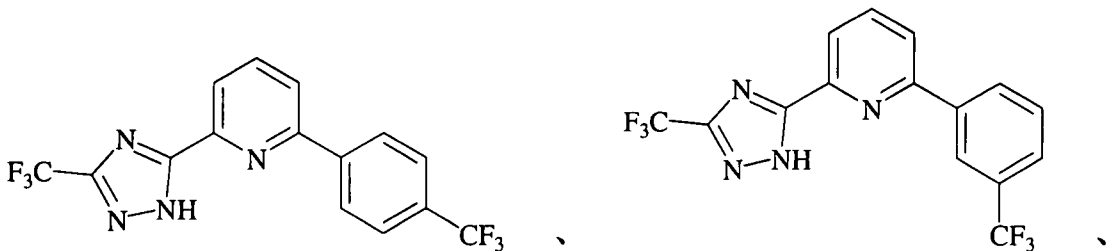
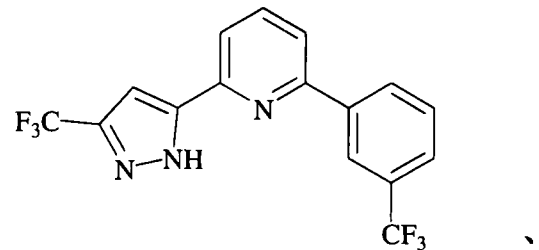
較佳地，該  $R^1$  表示三氟甲基，且該  $R^5 \sim R^8$  中任一者表示氟或三氟甲基。

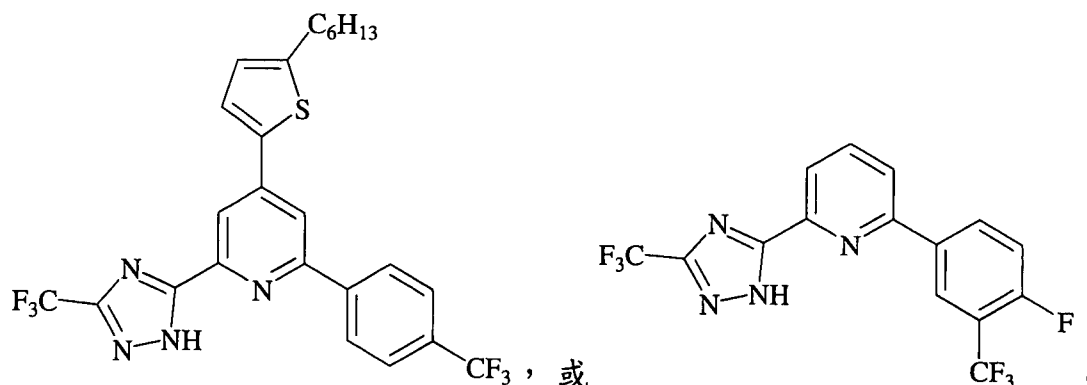
較佳地， $R^3$  表示氫、芳基、雜芳基、胺基、 $C_1 \sim C_{12}$  的

烷氧基或  ; 該  $R^{24}$  表示氫、鹵素、氟基、胺基、芳基、雜芳基、烷氧基、 $C_1 \sim C_{10}$  的鹵化烷基、 $C_1 \sim C_{12}$  的烷基、 $C_2 \sim C_{10}$  的烯基、 $C_2 \sim C_{10}$  的炔基、 $C_3 \sim C_{20}$  的環烷基、 $C_3 \sim C_{20}$  的環烯基、 $C_1 \sim C_{20}$  的雜環烷基、 $C_1 \sim C_{20}$  的雜環烯基，或上述基團的組合。

本發明 2-苯基-6-唑基吡啶系配基的具體實施例包

含 但 不 限 於





本發明配基因由苯環基團、唑系基團、吡啶基團所組成而具有不對稱性，且該特性可使金屬-配基電荷轉移 (metal-to-ligand charge transfer, 簡稱 MLCT) 效應的吸收峰彼此不互相重疊，繼而使得第八族過渡金屬錯合物的吸收區域更加寬廣，且透過配基上苯環的碳可形成碳陰離子，並與第八族過渡金屬鍵結，相較於以往使用之含氮配基形成的氮陰離子，該碳陰離子及其苯基因具有較高的電子密度，連帶地增加中心金屬的電子密度，因此可有效推高第八族過渡金屬  $T_{2g}$  的能階，縮小第八族過渡金屬錯合物的最高填滿分子軌域 (highest occupied molecular orbital, 簡稱 HOMO) 與最低填滿分子軌域 (lowest occupied molecular orbital, 簡稱 LOMO) 能階差，使得吸收光譜紅位移，以及透過苯環上的基團設計，可調整第八族過渡金屬錯合物的 HOMO 能階，使第八族過渡金屬錯合物的 HOMO 與 LOMO 的能階差距可依所需自由調整，繼而使該第八族過渡金屬錯合物對可見光區域及近紅外光區域具有更佳吸收。

此外，該 2-苯基-6-唑基吡啶系配基之唑基團上的氮數量多寡除可調整第八族過渡金屬錯合物的 HOMO 與

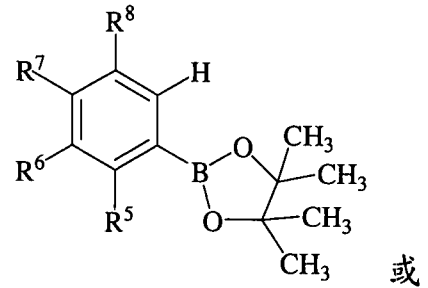
LUMO 能階差距，且於後續應用在染料敏化太陽能電池，可搭配該電池中電解液組份的氧化還原電位進行調整。一般錯合物的 HOMO 能階電位(相較於 NHE 電位數值)，需大於電解液組份的氧化還原電位，且經驗上其能階電位差至少 0.55V 以上，以使錯合物具有較佳的再生效率，舉例來說，當電解液的氧化還原電位為 0.35V(相對 NHE)，則錯合物的 HOMO 能階電位至少需大於 0.9V(相對 NHE)。本發明之具體實施例中第八族過渡金屬錯合物的 HOMO 能階電位為 0.92V 及 0.96V。

上述之 2-苯基-6-唑基吡啶系配基可依據各個取代基的變化，選用適當的反應物及反應條件進行製備，且反應製備方式可依據業界所熟知的技術進行變化。在以下說明書中，該反應物的取代基編號是依據式(I)之 2-苯基-6-唑基吡啶系配基中之相同界定範圍之取代基編號來表示。

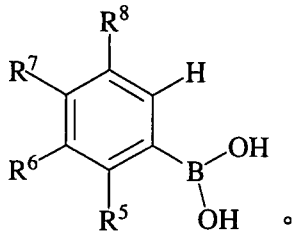
較佳地，製備 X 為碳的 2-苯基-6-唑基吡啶系配基的反應步驟包含：(1)將第一反應物與第二反應物於鹼性條件且觸媒存在下進行加熱及反應，形成一第一中間物，接著，(2)將第一中間物與三氟醋酸乙酯於鹼性鈉鹽存在下進行加熱及反應，形成一第二中間物，最後，(3)將該第二中間物與胍化合物反應，以製得本發明之 X 為碳的 2-苯基-6-唑基吡啶系配基。

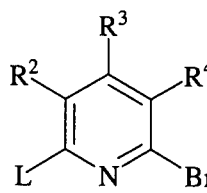
較佳地，製備 X 為氮的 2-苯基-6-唑基吡啶系配基的反應步驟包含：(1)將第一反應物與第二反應物於鹼性條件且觸媒存在下進行加熱及反應，形成一第一中間物，接

著，(2)將第一中間物與氯化銨於鹼性鈉鹽的存在下進行加熱及反應，形成一第二中間物，最後，(3)將該第二中間物、三氟醋酸乙酯與胼化合物反應，以製得本發明之 X 為氮的 2-苯基-6-唑基吡啶系配基。



該第一反應物是擇自於



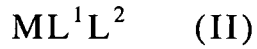
第二反應物表示 ，其中 L 表示  $-\text{CN}$ 、 $-\text{C}(=\text{O})-\text{CH}_3$

，或  $-\text{C}(=\text{O})-\text{CH}_2-\text{C}(=\text{O})-\text{CF}_3$ 。

該鹼性鈉鹽包含但不限於甲醇鈉或乙醇鈉。

較佳地，該觸媒是擇自於四(三苯基膦)鈀 [tetrakis(triphenylphosphine) palladium]、碘化亞銅(cuprous iodide)、雙(三苯基膦)二氯化鈀 [bis(triphenylphosphine) palladium(II) dichloride,  $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ ]、雙(三第三丁基膦)鈀 [bis(tri-tert-butylphosphine) palladium]，或此等之一組合等。較佳地，該觸媒是四(三苯基膦)鈀。

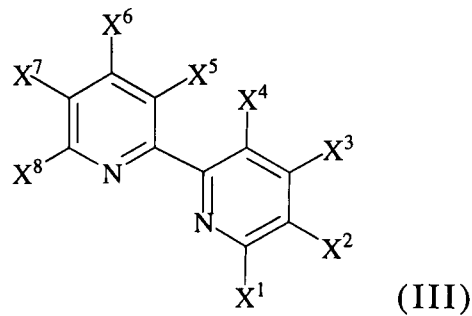
本發明第八族過渡金屬錯合物，是由下式(II)所示：



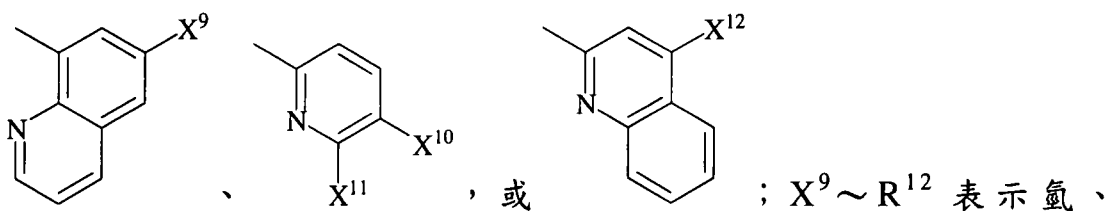
於式(II)中，M 表示鈦金屬或鐵金屬；L<sup>1</sup> 為一如上所述之 2-苯基-6-唑基吡啶系配基；L<sup>2</sup> 表示羧基雙吡啶系配基。

較佳地，該 M 表示鈦金屬。

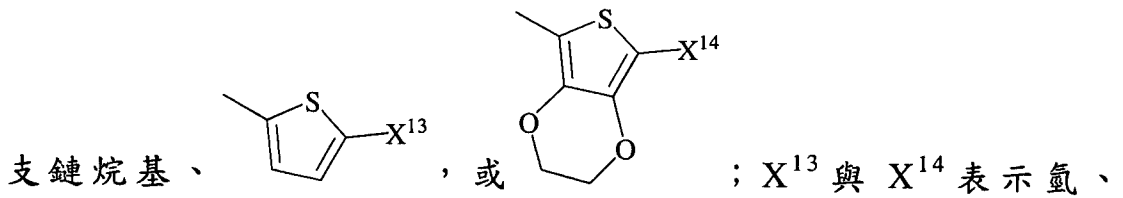
較佳地，該羧基雙吡啶系配基，是由下式(III)所示：



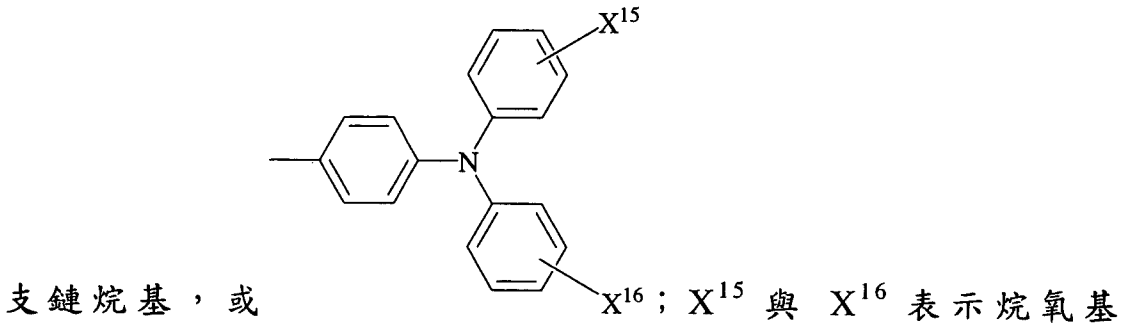
於式(III)中，該 X<sup>1</sup>~X<sup>7</sup> 為相同或不同，且分別表示氫、鹵素、三氟甲基、C<sub>1</sub>~C<sub>12</sub> 的直鏈烷基、C<sub>1</sub>~C<sub>12</sub> 的支鏈烷基、磷酸基、磷酸鹽、硼酸基、硼酸鹽、磺酸基、磺酸鹽，或-COOY，且條件是該 X<sup>1</sup>~X<sup>7</sup> 中至少一者表示-COOY；該 Y 表示氫、鹼金屬、C<sub>1</sub>~C<sub>12</sub> 的直鏈烷基、C<sub>1</sub>~C<sub>12</sub> 的支鏈烷基，或 N(C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>4</sub><sup>+</sup>；該 X<sup>8</sup> 表示



鹵素、三氟甲基、羧酸基、C<sub>1</sub>~C<sub>8</sub> 的直鏈烷基、C<sub>1</sub>~C<sub>8</sub> 的



鹵素、三氟甲基、羧酸基、C<sub>1</sub>~C<sub>8</sub> 的直鏈烷基、C<sub>1</sub>~C<sub>8</sub> 的



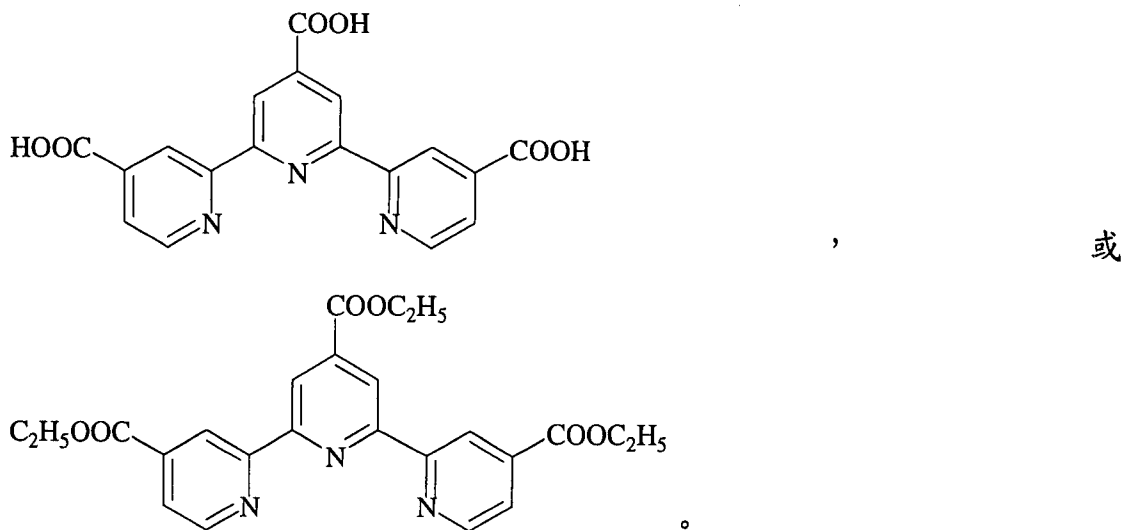
、烷硫基、C<sub>1</sub>~C<sub>8</sub> 的直鏈烷基，或 C<sub>1</sub>~C<sub>8</sub> 的支鏈烷基。

較佳地，該 X<sup>1</sup>~X<sup>7</sup> 中至少兩者表示 -COOY。

較佳地，該 X<sup>1</sup>~X<sup>7</sup> 中至少兩者表示羧酸基 [-COOH]。



本發明羧基雙吡啶系配基的具體實施例包含但不限於



本發明透過吡唑(pyrazole)或三唑(triazole)，及苯環的設計，使第八族過渡金屬錯合物的 HOMO 與 LOMO 的能階差距可自由調整，使該第八族過渡金屬錯合物在近紅外光區域具有更佳吸收；且苯環上的碳，相較於 N、O、S 或鹵素等，是不易鍵結於金屬上，但本發明仍採用以苯環做為配基的一部分，且確實可使該第八族過渡金屬錯合物對可見光區域及近紅外光區域具有更佳吸收，可提供業者不同選擇。

上述之第八族過渡金屬錯合物可依據各個配基的變化選用適當的反應物及反應條件進行製備，且反應製備方式可依據業界所熟知的技術進行變化。該反應的步驟包含：將上述之 2-苯基-6-唑基吡啶系配基與該金屬源混合，且於一觸媒存在下加熱進行反應，以製得本發明之第八族過渡金屬錯合物。較佳地，該金屬源是擇自於鈦源或鉻源。較佳地，該鈦源是擇自於 4,4',4''-乙基甲酸-三吡啶三氯化鈦 [(4,4',4''-ethoxycarbonyl-terpyridine)TiCl<sub>3</sub>]，或 4,4',4''-甲基甲酸-三吡啶三氯化鈦 [(4,4',4''-methoxycarbonyl-terpyridine)TiCl<sub>3</sub>]。較佳地，該鉻源是擇自於 4,4',4''-乙基甲酸-三吡啶三氯化鉻 [(4,4',4''-ethoxycarbonyl-terpyridine)CrCl<sub>3</sub>]，或等 4,4',4''-甲基甲酸-三吡啶三氯化鉻 [(4,4',4''-methoxycarbonyl-terpyridine)CrCl<sub>3</sub>]。較佳地，該觸媒是擇自於醋酸鉀或醋酸鈉。待第八族過渡金屬錯合物製作完成後，該配基上的酯官能團可藉由鹼類試劑的催化，水解為羧酸根(CO<sub>2</sub><sup>-</sup>)或羧

酸(COOH)基。較佳地，該鹼類試劑可為氫氧化鈉(NaOH)溶液或是氫氧化四丁基銨(TBAOH)溶液。

本發明染料敏化太陽能電池，包含：

一電解液組份；

一第一電極，設置在該電解液組份中，包括一透明導電基板及一設置於該透明導電基板之一表面上的多孔性薄膜，該多孔性薄膜吸附一如上所述之第八族過渡金屬錯合物；以及

一第二電極，間隔地與該第一電極排列並設置在該電解液組份中。

較佳地，該電解液組份為 2M 的 1,3-二甲基-碘化咪唑鎊(1,3-dimethylimidazolium iodide，簡稱 DMII)、0.1M 的硫氰酸胍(guanidinium thiocyanate)、0.05M 的碘化鋰(lithium iodide，簡稱 LiI)、0.03M 的碘(I<sub>2</sub>)及 0.5M 的第三丁基吡啶溶於乙腈(acetonitrile)及戊腈(valeronitrile)的混合溶液之中(容積比例 85:15)、0.1M 的四丁基六氟磷酸胺(tetrabutylammonium hexafluorophosphate，簡稱 TBAPF<sub>6</sub>)，或 2.0M 的 1,3-二甲基-碘化咪唑鎊、0.05 M 碘化鋰、0.03 M 碘、0.1M 硫氰酸胍，及 0.5 M 氮-丁基苯并咪唑溶液(N-butyl-1H-benzimidazole，簡稱 NBB，溶劑為 3-甲氧基丙腈)。

更佳地，該電解液組份為 2M 的 1,3-二甲基-碘化咪唑鎊(1,3-dimethylimidazolium iodide，簡稱 DMII)、0.1M 的硫氰酸胍(guanidinium thiocyanate)、0.05M 的碘化鋰(lithium

iodide，簡稱 LiI)、0.03M 的碘(I<sub>2</sub>)及 0.5M 的第三丁基吡啶溶於乙腈(acetonitrile)及戊腈(valeronitrile)的混合溶液之中(容積比例 85:15)。

較佳地，該多孔性薄膜的材質是擇自於二氧化鈦(以下簡稱 TiO<sub>2</sub>)、氧化鋅(zinc oxide)或氧化錫(tin oxide)等。較佳地，該透明導電基板的材質是擇自於具有撓曲性的聚合物或剛硬材料，其中，該具有撓曲性的聚合物包含但不限於聚乙烯、聚丙烯、聚醯亞胺、聚甲基丙烯酸甲酯、聚碳酸酯、聚對苯二甲酸乙二酯等；該剛硬材料包含但不限於玻璃。

該染料敏化太陽能電池的製作方式為本技術領域者所周知，故不再贅述。

值得說明的是，習知含有硫氰酸根配基(thiocyanate，簡稱 NCS)的第八族過渡金屬錯合物，易因該硫氰酸根配基的單配位鍵結穩定性較弱，在光與熱作用下較不易長期且穩定地與金屬螯合，故在電池運作條件下極易產生分解，亦使得相關染料敏化太陽能電池於長期使用下，其光電轉換效率不佳及使用壽命不佳。而本發明第八族過渡金屬錯合物不僅在可見光區域及近紅外光區域具有較佳吸收且具有高莫耳消光係數外，因該第八族過渡金屬錯合物並無硫氰酸根配基的存在，相較之下，該第八族過渡金屬錯合物可有效地增加染料敏化太陽能電池的效率及壽命，對於業界的的使用更具有重要的意義與可利用性，並提供業者不同選擇。

本發明將就以下實施例來作進一步說明，但應瞭解的是，該實施例僅為例示說明之用，而不應被解釋為本發明實施之限制。

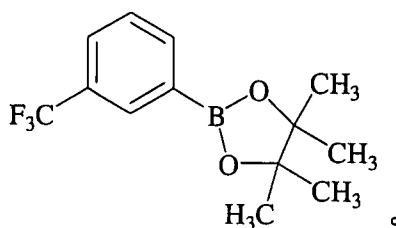
### < 實施例 >

#### [製備例 1]

將 5.00 克(22mmol)的 1-溴-3-(三氟甲基)苯置於 250 毫升反應瓶中，並抽灌氮氣三次，接著加入 100 毫升已除水的四氫呋喃(以下簡稱 THF)，且於 $-78^{\circ}\text{C}$ 下，緩慢加入 9.8 毫升(24mmol)的 2.5M 正丁基鋰己烷溶液(以下簡稱 n-BuLi)，並於該溫度下攪拌 30 分鐘，之後加入 5.0 毫升(24mmol)的 2-異丙氧基-4,4,5,5-四甲基-1,3,2-二氧雜環戊硼烷(2-isopropoxy-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolane)，升溫至室溫並於室溫下攪拌 12 小時。接著加水終止反應並將溶劑移除。之後加入二氯甲烷及水進行萃取，並收集二氯甲烷層，接著添加硫酸鎂進行除水。除水完成後，進行過濾並收集濾液，之後利用減壓蒸餾方式將二氯甲烷層進行濃縮，可得 5.21 克(19mmol)的無色油狀液體，產率為 86%。

該無色油狀液體的光譜分析： $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 298K)， $\delta$  (ppm)： 8.04 (s, 1H), 7.95 (d,  $J_{\text{HH}} = 7.6\text{Hz}$ , 1H), 7.68 (d,  $J_{\text{HH}} = 7.6\text{Hz}$ , 1H), 7.46 (t,  $J_{\text{HH}} = 7.6\text{Hz}$ , 1H),

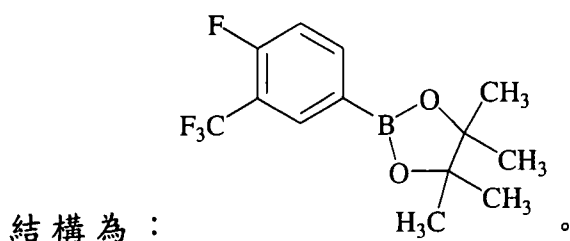
1.34 (s, 12H)。化學結構為：



## [製備例 2]

將 2.00 克(8.2mmol)的 4-溴-1-氟-2-(三氟甲基)苯置於 150 毫升反應瓶中，並抽灌氮氣三次，接著加入 50 毫升已除水的 THF，且於  $-78^{\circ}\text{C}$  下，緩慢加入 3.62 毫升(9.1mmol)的 n-BuLi，並於該溫度下攪拌 30 分鐘，之後加入 1.85 毫升(9.1mmol)的 2-異丙氧基-4,4,5,5-四甲基-1,3,2-二氧雜環戊硼烷，升溫至室溫並於室溫下攪拌 12 小時。接著加水終止反應並將溶劑移除。之後加入二氯甲烷及水進行萃取，並收集二氯甲烷層，接著添加硫酸鎂進行除水。除水完成後，進行過濾並收集濾液，之後利用減壓蒸餾方式將二氯甲烷層進行濃縮，可得 1.95 克(6.7mmol)的無色油狀液體，產率為 82%。

該無色油狀液體的光譜分析： $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 298K)， $\delta$  (ppm)： 8.03 (d,  $J_{\text{HF}} = 7.6\text{Hz}$ , 1H), 7.98 ~ 7.90 (m, 1H), 7.16 (t,  $J_{\text{HH}} = 9.2\text{Hz}$ , 1H), 1.35 (s, 12H)。化學

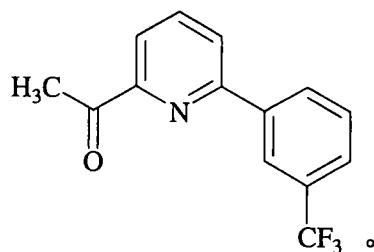


## [合成例 1] [2-苯基-6-唑基吡啶系配體的製備]

將 0.68 克(2.5mmol)的製備例 1、0.50 克(2.5mmol)的 6-乙酰基-2-溴吡啶(6-acetyl-2-bromopyridine)及 144 毫克(0.13mmol)的四(三苯基膦)鈀[以下簡稱  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ ]置於 100

毫升單頸瓶中，加入 25 毫升 THF，之後再加入碳酸鉀水溶液(0.69 克的碳酸鉀及 5 毫升的去離子水)。於氮氣下加熱迴流 16 小時。反應結束後降溫至室溫，並以減壓蒸餾方式將溶劑移除。之後加入二氯甲烷及水進行萃取，並收集二氯甲烷層，接著添加硫酸鎂進行除水。除水完成後，進行過濾並收集濾液，之後利用減壓蒸餾方式將二氯甲烷層進行濃縮，可得黃色粗產物。所獲黃色粗產物再以乙酸乙酯：己烷=1：8 作為沖提液進行管柱層析，可得 446 毫克(1.7mmol)的白色固體，產率：67%。

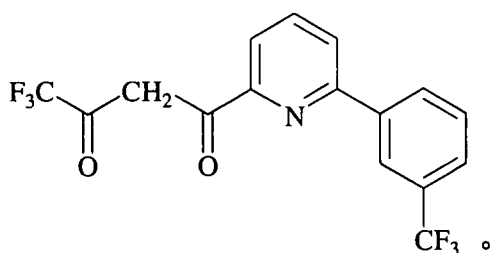
該白色固體的光譜分析： $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 298K),  $\delta$  (ppm): 8.34 (s, 1H), 8.27 (d,  $J_{\text{HH}} = 8.0\text{Hz}$ , 1H), 8.02 (dd,  $J_{\text{HH}} = 6.8\text{Hz}$ , 2.0Hz, 1H), 7.98 ~ 7.90 (m, 2H), 7.70 (d,  $J_{\text{HH}} = 8.0\text{Hz}$ , 1H), 7.63 (t,  $J_{\text{HH}} = 8.0\text{Hz}$ , 1H), 2.82 (s,



3H)。化學結構為：

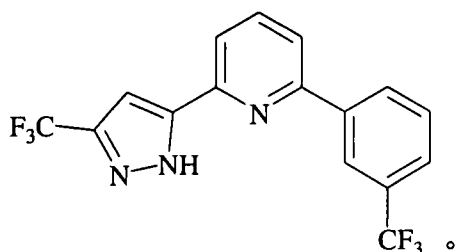
將 116 毫克(1.7mmol)的乙醇鈉置於 50 毫升的雙頸瓶中，加入 20 毫升已除水的 THF，並於  $0^\circ\text{C}$  下緩慢加入 300 毫克(1.1mmol)的上述白色固體，之後攪拌 20 分鐘，接著升溫至室溫，並於室溫下加入 0.20 毫升(1.7mmol)的三氟醋酸乙酯(ethyl trifluoroacetate)。升溫至  $80^\circ\text{C}$  下攪拌 4 小時進行反應，待反應結束，以 2N 氯化氫溶液滴至 pH 約為 4 左右並以減壓蒸餾方式將溶劑移除。之後加入乙酸乙酯及水進行萃取，並收集乙酸乙酯層，接著添加硫酸鎂進行除水。除

水完成後，進行過濾並收集濾液，之後利用減壓蒸餾方式將乙酸乙酯層進行濃縮，可得黃色固體。化學結構為：



將上述黃色固體置於 100 毫升的圓底瓶中，並加入 30 毫升的乙醇以及 0.33 毫升(6.4mmol)的肼(hydrazine)，之後加熱迴流 12 小時進行反應。反應結束後，利用減壓蒸餾方式移除溶劑，再以乙酸乙酯：己烷=1：3 作為沖提液進行管柱層析，之後經再結晶方式，可得 120 毫克(0.34mmol)的白色透明晶體，產率為 30%。

該白色透明晶體的光譜分析： $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 298K)， $\delta$  (ppm)： 8.25 (s, 1H), 8.20 (d,  $J_{\text{HH}} = 7.6\text{Hz}$ , 1H), 7.90 (d,  $J_{\text{HH}} = 7.6\text{Hz}$ , 1H), 7.75 (d,  $J_{\text{HH}} = 7.6\text{Hz}$ , 1H), 7.71 (d,  $J_{\text{HH}} = 8.0\text{Hz}$ , 1H), 7.67 ~ 7.58 (m, 2H), 6.99 (s, 1H)；MS(EI $^+$ )：m/z 357 (M) $^+$ 。化學結構為：

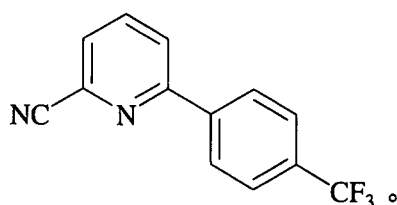


### [合成例 2]

將 424 毫克(2.3 mmol)的 2-溴-6-氰基吡啶(6-bromo-2-cyanopyridine)、440 毫克(2.3 mmol)的 4-三氟甲基苯硼酸[4-

(trifluoromethyl)phenylboronic acid]及 134 毫克(0.12mmol)的  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$  置於 100 毫升的單頸瓶中，加入 30 毫升 THF，之後再加入碳酸鉀水溶液(0.96 克的碳酸鉀及 7 毫升的去離子水)。於氮氣下加熱迴流 6 小時。反應結束後降溫至室溫，並以減壓蒸餾方式將溶劑移除。之後加入二氯甲烷及水進行萃取，並收集二氯甲烷層，接著添加硫酸鎂進行除水。除水完成後，進行過濾並收集濾液，之後利用減壓蒸餾方式將二氯甲烷層進行濃縮，可得黃色粗產物。所獲黃色粗產物再以乙酸乙酯：己烷=1：4 作為沖提液進行管柱層析，可得 460 毫克(1.9mmol)的白色固體，產率為 80%。

該白色固體的光譜分析： $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 298K),  $\delta$  (ppm): 8.14 (d,  $J_{\text{HH}} = 8.0\text{Hz}$ , 2H), 8.02 ~ 7.90 (m, 2H), 7.75 (d,  $J_{\text{HH}} = 8.0\text{Hz}$ , 2H), 7.68 (d,  $J_{\text{HH}} = 7.2\text{Hz}$ , 1H)

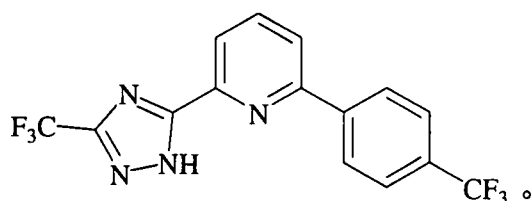


。化學結構為：

將 450 毫克(1.8 mmol)的上述白色固體及 9.8 毫克(0.18mmol)的甲醇鈉置於 50 毫升的單頸瓶，加入 15 毫升的甲醇，並於室溫下攪拌 12 小時進行反應。之後加入 107 毫克(2.0mmol)的氯化銨，並於氮氣下加熱迴流 4 小時。移除甲醇並加入 10 毫升的乙醇，接著於氮氣下再加熱迴流 30 分鐘。待反應後將溫度降至室溫，接著進行抽氣過濾，收集濾液並進行濃縮，可得 400 毫克(1.3mmol)的黃色固體，產率為 70%。

將 0.26 毫升 (1.5mmol) 的三氟醋酸乙酯與 0.10 毫升 (1.9mmol) 的水合肼 (hydrazine monohydrate,  $N_2H_4 \cdot H_2O$ ) 溶於 25 毫升的 THF 中，於氮氣下加熱迴流 1 小時。之後將溫度降至室溫，再加入 400 毫克 (1.3mmol) 的上述黃色固體以及 76 毫克 (1.9mmol) 的氫氧化鈉。於氮氣下加熱迴流 8 小時。待反應結束後，以減壓蒸餾方式將溶劑移除，接著用飽和碳酸氫鈉水溶液進行中和。之後加入 30 毫升的乙酸乙酯，並以水進行萃取，之後收集乙酸乙酯層，接著添加硫酸鎂進行除水。除水完成後，進行過濾並收集濾液，之後利用減壓蒸餾方式將乙酸乙酯層進行濃縮，可得黃色粗產物。所獲黃色粗產物再以乙酸乙酯：己烷=1：2 作為沖提液進行管柱層析，之後加入乙酸乙酯並經再結晶方式，可得 190 毫克 (0.53mmol) 的白色晶體，產率為 40%。

該白色晶體的光譜分析： $^1H$  NMR (400 MHz,  $CDCl_3$ , 298K),  $\delta$  (ppm): 12.0 (br, 1H), 8.23 (d,  $J_{HH} = 8.0Hz$ , 1H), 8.12 (d,  $J_{HH} = 8.0Hz$ , 2H), 8.01 (t,  $J_{HH} = 8.0Hz$ , 1H), 7.90 (d,  $J_{HH} = 8.0Hz$ , 1H), 7.77 (d,  $J_{HH} = 8.0Hz$ , 2H); MS(EI<sup>+</sup>): m/z 358 (M)<sup>+</sup>。化學結構為：

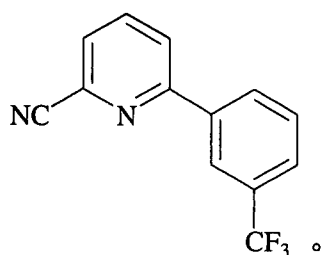


### [合成例 3]

將 0.50 克 (2.7mmol) 的 2-溴-6-氟基吡啶、0.89 克

(3.3mmol)的製備例 1 及 158 毫克(0.14mmol)的  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$  置於 100 毫升的單頸瓶中，加入 30 毫升的 THF，之後再加入碳酸鉀水溶液(0.94 克的碳酸鉀及 7 毫升的去離子水)。於氮氣下加熱迴流 4 小時。反應結束後降溫至室溫，並以減壓蒸餾方式將溶劑移除。之後加入二氯甲烷及水進行萃取，並收集二氯甲烷層，接著添加硫酸鎂進行除水。除水完成後，進行過濾並收集濾液，之後利用減壓蒸餾方式將二氯甲烷層進行濃縮，可得黃色固體。所獲黃色固體再以乙酸乙酯：己烷=1：4 作為沖提液進行管柱層析，可得 608 毫克(2.4mmol)的白色固體，產率為 90%。

該白色固體的光譜分析： $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 298K),  $\delta$  (ppm): 8.27 (s, 1H), 8.22 (d,  $J_{\text{HH}} = 8.0\text{Hz}$ , 1H), 8.02 ~ 7.90 (m, 2H), 7.76 ~ 7.59 (m, 3H)。化學結構為：

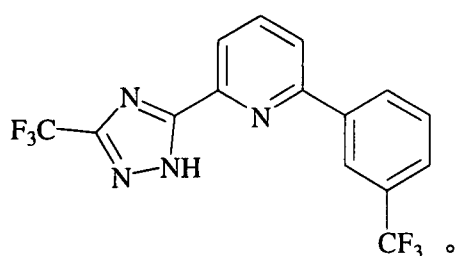


將 600 毫克(2.4mmol)的上述白色固體與 13.1 毫克(0.24mmol)的甲醇鈉置於 50 毫升的單頸瓶中，加入 15 毫升的甲醇，並於室溫下攪拌 12 小時進行反應。之後加入 142 毫克(2.7mmol)的氯化銨，並於氮氣下加熱迴流 4 小時，待反應後，以減壓蒸餾方式將甲醇移除。之後將溫度降至室溫，接著進行抽氣過濾，收集濾液並進行濃縮，可得 700 毫克(2.3mmol)的黃色固體，產率為 96%。

將 0.29 毫升(1.5mmol)的三氟醋酸乙酯與 0.12 毫升

(2.3mmol)的水合肼溶於 30 毫升的 THF 中，於氮氣下加熱迴流 1 小時。之後將溫度降至室溫，再加入 700 毫克(2.3mmol)的上述黃色固體以及 94 毫克(2.3mmol)的氫氧化鈉。於氮氣下加熱迴流 8 小時。待反應結束後，以減壓蒸餾方式將溶劑移除，接著用飽和碳酸氫鈉水溶液進行中和。之後加入 30 毫升的乙酸乙酯，並以水進行萃取，之後收集乙酸乙酯層，接著添加硫酸鎂進行除水。除水完成後，進行過濾並收集濾液，之後利用減壓蒸餾方式將乙酸乙酯層進行濃縮，再以乙酸乙酯：己烷=1：2 作為沖提液進行管柱層析，之後加入乙酸乙酯並經再結晶方式，可得 220 毫克(0.61mmol)的白色晶體，產率為 26%。

該白色晶體的光譜分析： $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 298K),  $\delta$  (ppm): 8.26 (s, 1H), 8.22 (d,  $J_{\text{HH}} = 7.6\text{Hz}$ , 1H), 8.18 (d,  $J_{\text{HH}} = 7.6\text{Hz}$ , 1H), 8.01 (t,  $J_{\text{HH}} = 7.6\text{Hz}$ , 1H), 7.89 (d,  $J_{\text{HH}} = 7.6\text{Hz}$ , 1H), 7.73 (d,  $J_{\text{HH}} = 7.6\text{Hz}$ , 1H), 7.63 (t,  $J_{\text{HH}} = 7.6\text{Hz}$ , 1H); MS(EI $^+$ ): m/z 358 (M) $^+$ 。化學結構為：

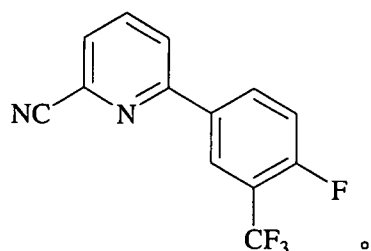


#### [合成例 4]

將 1.10 克(6.0mmol)的 2-溴-6-氟基吡啶、2 克(6.9mmol)的製備例 2 及 346 毫克(0.30mmol)的  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$  置於 100 毫升的單頸瓶中，加入 30 毫升的 THF，之後再加入碳酸鉀水

溶液(2.07 克的碳酸鉀及 7 毫升的去離子水)。於氮氣下加熱迴流 5 小時。反應結束後降溫至室溫，並以減壓蒸餾方式將溶劑移除。之後加入二氯甲烷及水進行萃取，並收集二氯甲烷層，接著添加硫酸鎂進行除水。除水完成後，進行過濾並收集濾液，之後利用減壓蒸餾方式將二氯甲烷層進行濃縮，可得黃色固體。所獲黃色固體再以乙酸乙酯：己烷=1：4 作為沖提液進行管柱層析，可得 983 毫克(3.7mmol)的白色固體，產率為 61%。

該白色固體的光譜分析： $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 298K),  $\delta$  (ppm): 8.30 ~ 8.21 (m, 2H), 7.96 ~ 7.91 (m, 2H), 7.70 ~ 7.63 (m, 1H), 7.33 (t,  $J_{\text{HF}} = 9.2\text{Hz}$ , 1H)。化學



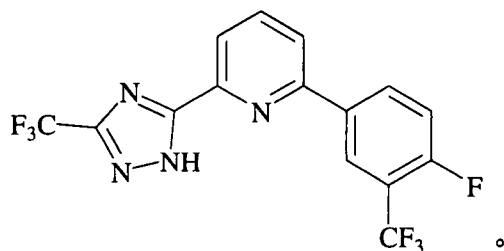
結構為：

將 703 毫克(2.6mmol)的上述白色固體與 14.3 毫克(0.26mmol)的甲醇鈉置於 50 毫升的單頸瓶中，加入 20 毫升的甲醇，並於室溫下攪拌 12 小時進行反應。之後加入 155 毫克(2.9mmol)的氯化銨，並於氮氣下加熱迴流 4 小時。待反應後，以減壓蒸餾方式將甲醇移除。之後將溫度降至室溫，接著進行抽氣過濾，收集濾液並進行濃縮，可得 820 毫克(2.6mmol)的黃色固體，產率為 97%。

將 0.315 毫升(1.9mmol)的三氟醋酸乙酯與 0.129 毫升(2.5mmol)的水合肼溶於 30 毫升的 THF 中，於氮氣下加熱迴流 1 小時。之後將溫度降至室溫，再加入 820 毫克

(2.6mmol)的上述黃色固體以及 106 毫克(2.6mmol)的氫氧化鈉。於氮氣下加熱迴流 8 小時。待反應結束後，以減壓蒸餾方式將溶劑移除，接著用飽和碳酸氫鈉水溶液進行中和。之後加入 30 毫升的乙酸乙酯，並以水進行萃取，之後收集乙酸乙酯層，接著添加硫酸鎂進行除水。除水完成後，進行過濾並收集濾液，之後利用減壓蒸餾方式將乙酸乙酯層進行濃縮，再以乙酸乙酯：己烷=1：3 作為沖提液進行管柱層析，之後加入乙酸乙酯並經再結晶方式，可得 583 毫克(1.5mmol)的白色晶體，產率為 59%。

該白色晶體的光譜分析： $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 298K),  $\delta$  (ppm): 12.1 (br, 1H), 8.26 (d,  $J_{\text{HF}} = 6.8\text{Hz}$ , 1H), 8.24 ~ 8.16 (m, 2H), 8.00 (t,  $J_{\text{HH}} = 8.0\text{Hz}$ , 1H), 7.85 (d,  $J_{\text{HH}} = 8.0\text{Hz}$ , 1H), 7.35 (t,  $J_{\text{HF}} = 9.2\text{Hz}$ , 1H); MS(EI $^+$ ): m/z 376



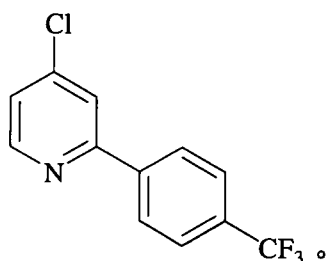
(M) $^+$ 。化學結構為：

#### [合成例 5]

將 1.61 克 (10.9mmol) 的 2,4-二氯吡啶、2.00 克 (10.9mmol) 的 4-三氟甲基苯硼酸及 0.38 克 (0.33mmol) 的  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$  置於 100 毫升單頸瓶中，加入 40 毫升的 THF，之後再加入碳酸鉀水溶液 (3.76 克的碳酸鉀及 10 毫升的去離子水)。氮氣下加熱迴流 9 小時。反應結束後降溫至室溫，並以減壓蒸餾方式將溶劑移除。之後加入二氯甲烷及水進

行萃取，並收集二氯甲烷層，接著添加硫酸鎂進行除水。除水完成後，進行過濾並收集濾液，之後利用減壓蒸餾方式將二氯甲烷層進行濃縮，可得橘色油狀物。所獲橘色油狀物再以乙酸乙酯作為沖提液進行管柱層析，可得 2.18 克 (8.4mmol) 的白色固體，產率為 78%。

該白色晶體的光譜分析： $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 298K),  $\delta$  (ppm): 8.60 (d,  $J_{\text{HH}} = 5.2\text{Hz}$ , 1H), 8.08 (d,  $J_{\text{HH}} = 8.0\text{Hz}$ , 2H), 7.77 ~ 7.70 (m, 3H), 7.30 (dd,  $J_{\text{HH}} = 5.2, 1.6\text{Hz}$ ,



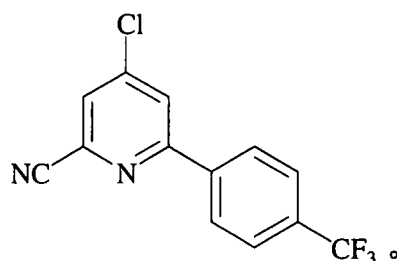
1H)。化學結構為：

將 2.15 克 (8.3mmol) 的上述白色固體置於 150 毫升單頸瓶中，並加入 10 毫升的醋酸，接著，於冰浴下慢慢加入 10 毫升且濃度為 30% 的過氧化氫，之後於  $80^\circ\text{C}$  下攪拌 24 小時。反應結束後，以氫氧化鈉水溶液中中和至  $\text{pH} = 7$ ，此時會有大量固體析出。過濾固體，並以水及醚清洗數次，接著，於真空下進行乾燥，即可得 1.83 克 (6.7mmol) 的白色產物，產率為 80%。

將 1.83 克 (6.7mmol) 的上述白色產物置於 100 毫升雙頸瓶中，抽灌氮氣三次，加入 50 毫升已除水的二氯甲烷，接著慢慢加入 0.62 毫升 (6.7mmol) 的二甲基胺基甲醯胺 (dimethylcarbonyl chloride) 和 0.90 毫升 (7.0mmol) 的三甲基氰矽烷 (trimethylsilyl cyanide)，並於室溫下攪拌 2 天，之後

加熱迴流 9 小時。反應結束後，於冰浴下慢慢加入 10% 的碳酸鉀水溶液並攪拌 15 分鐘。之後加入水進行萃取，並收集有機層，接著添加硫酸鎂於有機層中進行除水。除水完成後，進行過濾並收集濾液，之後利用減壓蒸餾方式移除溶劑，再以乙酸乙酯：己烷=1：6 作為沖提液進行管柱層析，可得 0.71 克(2.5mmol)的白色產物，產率為 91%。

該白色產物的光譜分析： $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 298K),  $\delta$  (ppm): 8.12 (d,  $J_{\text{HH}} = 8.0\text{Hz}$ , 2H), 7.96 (d,  $J_{\text{HH}} = 1.6\text{Hz}$ , 1H), 7.75 (d,  $J_{\text{HH}} = 8.0\text{Hz}$ , 2H), 7.67 (d,  $J_{\text{HH}} = 1.6\text{Hz}$ ,

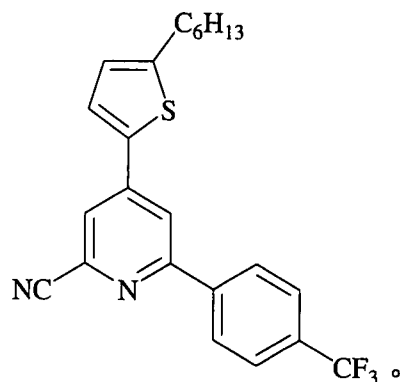


1H)。化學結構為：

將 698 毫克(2.5mmol)的上述白色產物置於 100 毫升雙頸瓶中，加入 872 毫克(3.0mmol)的 2-5(己基-2-噻吩)-4,4,5,5-四甲基-1,3,2-二氧雜環戊硼烷[2-(5-hexylthiophen-2-yl)-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolane]、143 毫克(0.12mmol)的  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$  及 30 毫升的 THF，之後再加入碳酸鉀水溶液(683 毫克的碳酸鉀及 6 毫升的去離子水)。反應結束後降溫至室溫，並以減壓蒸餾方式將溶劑移除。之後加入二氯甲烷及水進行萃取，並收集二氯甲烷層，接著添加硫酸鎂進行除水。除水完成後，進行過濾並收集濾液，之後利用減壓蒸餾方式將二氯甲烷層進行濃縮，可得橘色油狀物。所獲橘色油狀物再以乙酸乙酯：己烷=1：5 作為沖提

液進行管柱層析，可得 850 毫克(2.1mmol)的白色固體，產率為 83%。

該白色固體的光譜分析： $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 298K),  $\delta$  (ppm): 8.14 (d,  $J_{\text{HH}} = 8.0\text{Hz}$ , 2H), 7.98 (d,  $J_{\text{HH}} = 1.2\text{Hz}$ , 1H), 7.79 ~ 7.73 (m, 3H), 7.45 (d,  $J_{\text{HH}} = 3.6\text{Hz}$ , 1H), 6.86 (d,  $J_{\text{HH}} = 3.6\text{Hz}$ , 1H), 2.86 (t,  $J_{\text{HH}} = 7.6\text{Hz}$ , 2H), 1.71 (q,  $J_{\text{HH}} = 7.6\text{Hz}$ , 2H), 1.43 ~ 1.25 (m, 6H), 0.88 (t,  $J_{\text{HH}} = 6.8\text{Hz}$ ,

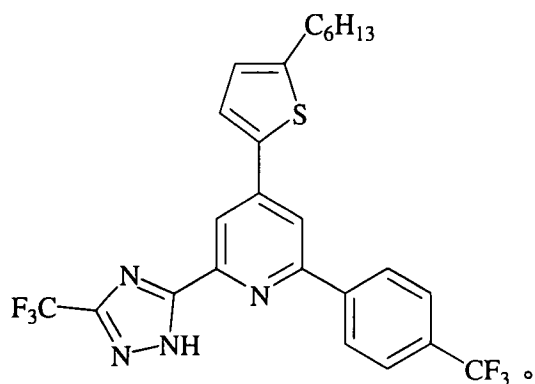


將 620 毫克(1.5mmol)的白色固體與 8.1 毫克(0.15mmol) 甲醇鈉置於 50 毫升單頸瓶中，並加入 30 毫升的甲醇，於室溫下攪拌 12 小時。之後，再加入 88 毫克(1.7mmol)的氯化銨，並於氮氣下加熱迴流 4 小時，待反應後，以減壓蒸餾方式將甲醇移除。之後將溫度降至室溫，接著進行抽氣過濾，收集濾液並進行濃縮，可得 609 毫克(1.3mmol)的黃色固體，產率為 87%。

將 0.18 毫升(1.1mmol)的三氟醋酸乙酯與 0.073 毫升(1.4mmol)的水合肼溶於 30 毫升的 THF 中，於氮氣下加熱迴流 1 小時。之後將溫度降至室溫，再加入 609 毫克

(1.3mmol)的上述黃色固體以及 60 毫克(1.5mmol)的氫氧化鈉。於氮氣下加熱迴流 8 小時。待反應結束後，以減壓蒸餾方式將溶劑移除，接著用飽和碳酸氫鈉水溶液進行中和。之後加入 30 毫升的乙酸乙酯，並用水進行萃取，並收集乙酸乙酯層，接著添加硫酸鎂進行除水。除水完成後，進行過濾並收集濾液，之後利用減壓蒸餾方式將乙酸乙酯層進行濃縮，再以乙酸乙酯：己烷=1：5 作為沖提液進行管柱層析，之後加入乙酸乙酯並經再結晶方式，可得 260 毫克(0.05mmol)的白色晶體，產率為 33%。

該白色晶體的光譜分析： $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 298K),  $\delta$  (ppm) : 12.24 (br, 1H), 8.32 (d,  $J_{\text{HH}} = 1.6\text{Hz}$ , 1H), 8.13 (d,  $J_{\text{HH}} = 8.0\text{Hz}$ , 2H), 7.90 (d,  $J_{\text{HH}} = 1.6\text{Hz}$ , 1H), 7.76 (d,  $J_{\text{HH}} = 8.0\text{Hz}$ , 2H), 7.53 (d,  $J_{\text{HH}} = 3.6\text{Hz}$ , 1H), 6.85 (d,  $J_{\text{HH}} = 3.6\text{Hz}$ , 1H), 2.86 (t,  $J_{\text{HH}} = 7.6\text{Hz}$ , 2H), 1.71 (q,  $J_{\text{HH}} = 7.6\text{Hz}$ , 2H), 1.50 ~ 1.25 (m, 6H), 0.90 (t,  $J_{\text{HH}} = 7.6\text{ Hz}$ , 3H)。MS ( $\text{EI}^+$ ) :  $m/z$  524 ( $\text{M}^+$ )。化學結構為：



## [鈳錯合物的製備]

## [實施例 1]

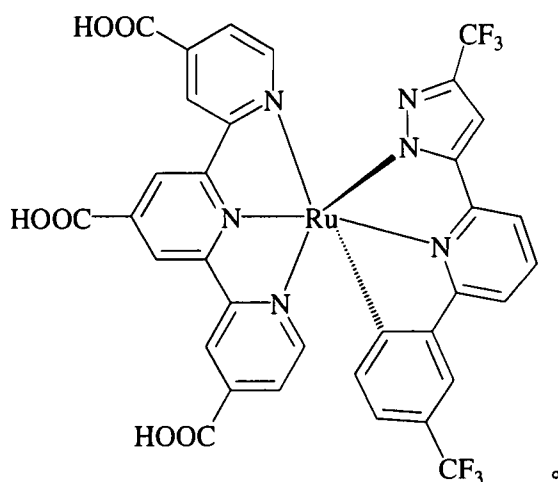
將 100 毫克(0.15mmol)的 4,4',4''-乙基甲酸-三吡啶三氯化鈳 [(4,4',4''-ethoxycarbonyl-terpyridine)RuCl<sub>3</sub>]、54.4 毫克(0.15mmol)的合成例 1 及 74.7 毫克(0.76 mmol)的醋酸鉀置於 50 毫升的單頸瓶中，加入 30 毫升的二甲苯，於氮氣下加熱迴流 20 小時。反應結束後降溫至室溫，並以減壓蒸餾方式將溶劑移除。再以乙酸乙酯：二氯甲烷=1：6 作為沖提液進行管柱層析，可得 115 毫克的咖啡色固體，產率為 83%。

該咖啡色固體的光譜分析：<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, d<sub>6</sub>-丙酮, 298K), δ (ppm): 9.40 (s, 2H), 9.00 (s, 2H), 8.26 (t, *J*<sub>HH</sub> = 5.6Hz, 1H), 8.21 ~ 8.13 (m, 2H), 8.00 (s, 1H), 7.83 (d, *J*<sub>HH</sub> = 5.6Hz, 2H), 7.61 (d, *J*<sub>HH</sub> = 5.6Hz, 2H), 7.30 (s, 1H), 6.58 (dd, *J*<sub>HH</sub> = 7.6Hz, 1.2Hz, 1H), 5.44 (d, *J*<sub>HH</sub> = 7.6Hz, 1H), 4.35 ~ 3.80 (m, 6H), 1.40 ~ 0.80 (m, 9H)。

將 82.0 毫克(0.090mmol)的上述咖啡色固體置於 50 毫升的單頸瓶中，加入 15 毫升的丙酮及 1 毫升的 1M 氫氧化鈉溶液。於氮氣下加熱迴流 2 小時，反應結束後降溫至室溫，並以減壓蒸餾方式將溶劑移除。之後加入 5 毫升的水，並以 2N 氯化氫溶液調整 pH 值約為 3~4，接著以去離子水、丙酮及二氯甲烷清洗數次，可得 63.0 毫克的棕黑色固體(以下簡稱鈳錯合物 A-1)，產率為 85%。

該鈦錯合物 A-1 的光譜分析： $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{d}_6$ -二甲基亞砜, 298K),  $\delta$  (ppm): 9.28 (s, 2H), 9.14 (s, 2H), 8.36 (d,  $J_{\text{HH}} = 7.2\text{Hz}$ , 1H), 8.22 ~ 8.05 (m, 3H), 7.66 (d,  $J_{\text{HH}} = 6.0\text{Hz}$ , 2H), 7.61 (d,  $J_{\text{HH}} = 6.0\text{Hz}$ , 2H), 7.28 (s, 1H), 6.61 (d,  $J_{\text{HH}} = 7.6\text{Hz}$ , 1H), 5.52 (d,  $J_{\text{HH}} = 7.6\text{Hz}$ , 1H);  $^{19}\text{F}$ - $\{^1\text{H}\}$  NMR (470 MHz,  $\text{d}_6$ -二甲基亞砜, 298K),  $\delta$  (ppm): -58.33 (s, 3F), -60.13 (s, 3F); MS(FAB,  $^{102}\text{Ru}$ ):  $m/z$  822 ( $\text{M}$ ) $^+$ ; 元素分析數據: C: 48.73%; N: 9.59%; H: 2.78%。

該鈦錯合物 A-1 的化學結構為：



### [實施例 2]

將 100 毫克 (0.15mmol) 的 4,4',4''-乙基甲酸-三吡啶三氯化鈦、54.4 毫克 (0.15mmol) 的合成例 2 及 74.7 毫克 (0.76 mmol) 的醋酸鉀置於 50 毫升的單頸瓶中，加入 25 毫升的二甲苯，於氮氣下加熱迴流 14 小時。反應結束後降溫至室溫，並以減壓蒸餾方式將溶劑移除。再以乙酸乙酯：二氯甲烷=1：4 作為沖提液進行管柱層析，可得 112 毫克的咖啡色

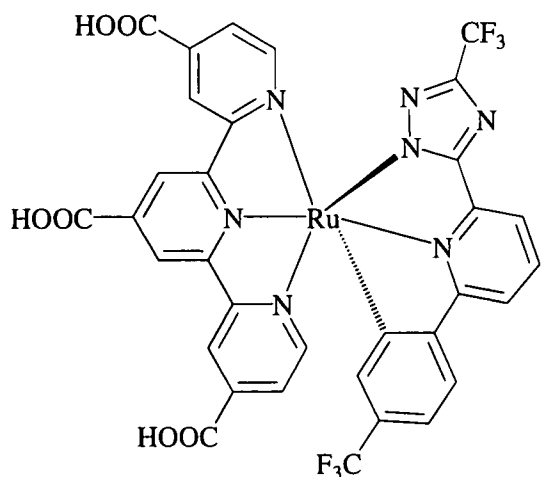
固體，產率為 81%。

該咖啡色固體的光譜分析： $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{d}_6$ -丙酮, 298K),  $\delta$  (ppm): 9.37 (s, 2H), 9.10 (s, 2H), 8.36 (dd,  $J_{\text{HH}} = 6.4\text{Hz}$ ,  $2.4\text{Hz}$ , 1H), 8.30 ~ 8.22 (m, 2H), 8.02 (d,  $J_{\text{HH}} = 8.4\text{Hz}$ , 1H), 7.83 (d,  $J_{\text{HH}} = 5.6\text{Hz}$ , 2H), 7.67 (dd,  $J_{\text{HH}} = 5.6\text{Hz}$ ,  $1.2\text{Hz}$ , 2H), 6.95 (d,  $J_{\text{HH}} = 7.6\text{Hz}$ , 1H), 5.72 (s, 1H), 4.45 ~ 4.21 (m, 6H), 1.40 ~ 1.20 (m, 9H)。

將 85.0 毫克(0.094mmol)的上述咖啡色固體置於 50 毫升的單頸瓶中，加入 15 毫升的丙酮及 1 毫升的 1M 氫氧化鈉溶液。於氮氣下加熱迴流 2 小時，反應結束後降溫至室溫，並以減壓蒸餾方式將溶劑移除。之後加入 5 毫升的水，並以 2N 氯化氫溶液調整 pH 值約為 3~4，接著以去離子水、丙酮及二氯甲烷清洗數次，可得 90.0 毫克的棕黑色固體(以下簡稱鈦錯合物 A-2)，產率為 81%。

該鈦錯合物 A-2 的光譜分析： $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{d}_6$ -二甲基亞砜, 298K),  $\delta$  (ppm): 9.40 (s, 2H), 9.16 (s, 2H), 8.42 (t,  $J_{\text{HH}} = 4.8\text{Hz}$ , 1H), 8.22 (d,  $J_{\text{HH}} = 4.8\text{Hz}$ , 2H), 8.06 (d,  $J_{\text{HH}} = 8.4\text{Hz}$ , 1H), 7.65 (d,  $J_{\text{HH}} = 5.6\text{Hz}$ , 2H), 7.61 (d,  $J_{\text{HH}} = 5.6\text{Hz}$ , 2H), 6.96 (d,  $J_{\text{HH}} = 5.6\text{Hz}$ , 1H), 5.60 (s, 1H); MS(FAB,  $^{102}\text{Ru}$ ):  $m/z$  823 ( $\text{M}$ ) $^+$ ;  $^{19}\text{F}$ - $\{^1\text{H}\}$  NMR (470 MHz,  $\text{d}_6$ -二甲基亞砜, 298K),  $\delta$  (ppm): -61.22 (s, 3F), -62.12 (s, 3F); 元素分析數據: C: 48.06%; N: 11.29%; H: 2.56%。

該鈦錯合物 A-2 的化學結構為：



### [實施例 3]

將 100 毫克(0.15mmol)的 4,4',4''-乙基甲酸-三吡啶三氯化鈦、54.4 毫克(0.15mmol)的合成例 3 及 74.7 毫克(0.76 mmol)的醋酸鉀置於 50 毫升的單頸瓶中，加入 25 毫升的二甲苯，於氮氣下加熱迴流 14 小時。反應結束後降溫至室溫，並以減壓蒸餾方式將溶劑移除。再以乙酸乙酯：二氯甲烷=1：5 作為沖提液進行管柱層析，可得 94.4 毫克的咖啡色固體，產率為 68%。

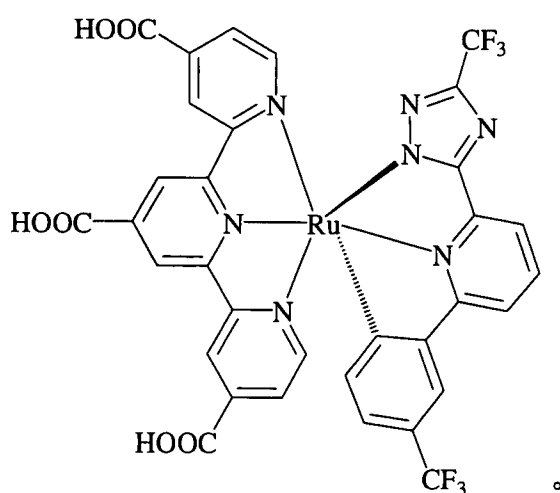
該咖啡色固體的光譜分析： $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{d}_6$ -丙酮, 298K),  $\delta$  (ppm): 9.32 (s, 2H), 9.00 (s, 2H), 8.43 (dd,  $J_{\text{HH}} = 7.6\text{Hz}, 1.6\text{Hz}, 1\text{H}$ ), 8.32 ~ 8.22 (m, 2H), 8.06 (s, 1H), 7.82 (d,  $J_{\text{HH}} = 5.6\text{Hz}, 2\text{H}$ ), 7.62 (d,  $J_{\text{HH}} = 4.4\text{Hz}, 2\text{H}$ ), 6.62 (d,  $J_{\text{HH}} = 8.0\text{Hz}, 1\text{H}$ ), 5.56 (d,  $J_{\text{HH}} = 8.0\text{ Hz}, 1\text{H}$ ), 4.38 ~ 4.00 (m, 6H), 1.32 ~ 1.02 (m, 9H)。

將 87.0 毫克(0.096mmol)的上述咖啡色固體置於 50 毫升的單頸瓶中，加入 15 毫升的丙酮及 1 毫升的 1M 氫氧化

鈉溶液。於氮氣下加熱迴流 2 小時，反應結束後降溫至室溫，並以減壓蒸餾方式將溶劑移除。之後加入 5 毫升的水，並以 2N 氯化氫溶液調整 pH 值約為 3~4，接著以去離子水、丙酮及二氯甲烷清洗數次，可得 69.4 毫克的棕黑色固體(以下簡稱鈱錯合物 A-3)，產率為 88%。

該鈱錯合物 A-3 的光譜分析： $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $d_6$ -二甲基亞砜, 298K),  $\delta$  (ppm): 9.38 (s, 2H), 9.14 (s, 2H), 8.51 (t,  $J_{\text{HH}} = 4.8\text{Hz}$ , 1H), 8.25 ~ 8.10 (m, 3H), 7.64 (d,  $J_{\text{HH}} = 6.0\text{Hz}$ , 2H), 7.61 (d,  $J_{\text{HH}} = 6.0\text{Hz}$ , 2H), 6.68 (d,  $J_{\text{HH}} = 7.6\text{Hz}$ , 1H), 5.59 (d,  $J_{\text{HH}} = 7.6\text{Hz}$ , 1H); MS (FAB,  $^{102}\text{Ru}$ ):  $m/z$  823 (M) $^+$ ;  $^{19}\text{F}$ - $\{^1\text{H}\}$  NMR (470 MHz,  $d_6$ -二甲基亞砜, 298K),  $\delta$  (ppm): -60.21 (s, 3F), -62.11 (s, 3F); 元素分析數據: C: 48.14%; N: 11.25%; H: 2.48%。

該鈱錯合物 A-3 的化學結構為：



#### [實施例 4]

將 120 毫克(0.18mmol)的 4,4',4''-乙基甲酸-三吡啶三氯化鈱、68.7 毫克(0.18mmol)的合成例 4 及 89.6 毫克(0.91

mmol)的醋酸鉀置於 50 毫升的單頸瓶中，加入 30 毫升的二甲苯，於氮氣下加熱迴流 12 小時。反應結束後降溫至室溫，並以減壓蒸餾方式將溶劑移除。再以乙酸乙酯：二氯甲烷=1：5 作為沖提液進行管柱層析，可得 115 毫克的咖啡色固體，產率為 68%。

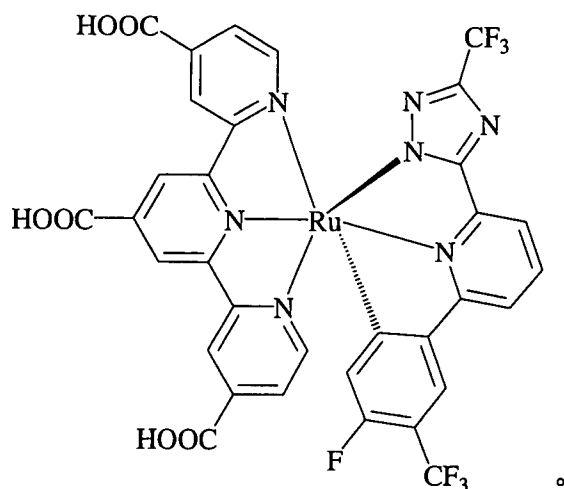
該咖啡色固體的光譜分析： $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $d_6$ -丙酮, 298K),  $\delta$  (ppm): 9.34 (s, 2H), 9.07 (s, 2H), 8.42 ~ 8.36 (m, 1H), 8.25 (d,  $J_{\text{HH}} = 5.2\text{Hz}$ , 2H), 8.10 (d,  $J_{\text{HF}} = 6.8\text{Hz}$ , 1H), 7.81 (d,  $J_{\text{HH}} = 5.8\text{Hz}$ , 2H), 7.67 (d,  $J_{\text{HH}} = 5.6\text{Hz}$ , 2H), 5.37 (d,  $J_{\text{HF}} = 11.2\text{Hz}$ , 1H), 4.40 ~ 4.20 (m, 6H), 1.35 ~ 1.25 (m, 9H)。

將 101 毫克(0.11mmol)的上述咖啡色固體置於 50 毫升的單頸瓶中，加入 15 毫升的丙酮及 1 毫升的 1M 氫氧化鈉溶液。於氮氣下加熱迴流 2 小時，反應結束後降溫至室溫，並以減壓蒸餾方式將溶劑移除。之後加入 5 毫升的水，並以 2N 氯化氫溶液調整 pH 值約為 3~4，接著以去離子水、丙酮及二氯甲烷清洗數次，可得 76.0 毫克的棕黑色固體(以下簡稱鈳錯合物 A-4)，產率為 83%。

該鈳錯合物 A-4 的光譜分析： $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $d_6$ -二甲基亞砜, 298K),  $\delta$  (ppm): 9.37 (s, 2H), 9.13 (s, 2H), 8.49 (t,  $J_{\text{HH}} = 4.6\text{Hz}$ , 1H), 8.22 ~ 8.15 (m, 3H), 7.66 (d,  $J_{\text{HH}} = 5.6\text{Hz}$ , 2H), 7.58 (d,  $J_{\text{HH}} = 6.0\text{Hz}$ , 2H), 5.36 (d,  $J_{\text{HF}} = 10.8\text{Hz}$ , 1H); MS (FAB,  $^{102}\text{Ru}$ ):  $m/z$  842 ( $\text{M}+1$ )<sup>+</sup>;  $^{19}\text{F}$ - $\{^1\text{H}\}$  NMR (470 MHz,  $d_6$ -二甲基亞砜, 298K),  $\delta$  (ppm): -59.07 (s, 3F),

-62.12 (s, 3F), -117.76 (s, 1F); 元素分析數據：C：46.08%；  
N：11.15%；H：2.33%。

該 鈦 錯 合 物 A-4 的 化 學 結 構 為：



#### [實施例 5]

將 120 毫克(0.18mmol)的 4,4',4''-乙基甲酸-三吡啶三氯化鈦、95.8 毫克(0.18mmol)的合成例 5 及 89.6 毫克(0.91 mmol)的醋酸鉀置於 50 毫升的單頸瓶中，加入 30 毫升的二甲苯，於氮氣下加熱迴流 12 小時。反應結束後降溫至室溫，並以減壓蒸餾方式將溶劑移除。再以乙酸乙酯：二氯甲烷=1：8 作為沖提液進行管柱層析，可得 113 毫克的咖啡色固體，產率為 58%。

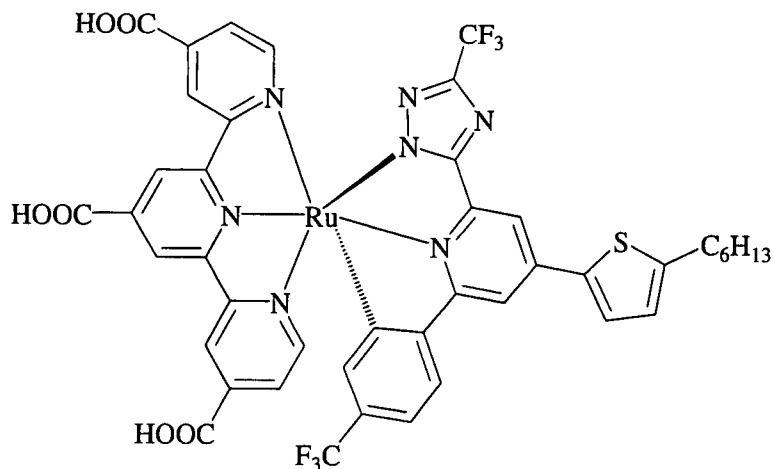
該咖啡色固體的光譜分析： $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 298K),  $\delta$ (ppm): 9.03 (s, 2H), 8.81 (s, 2H), 8.51 (s, 1H), 8.07 (s, 1H), 7.77 (d,  $J_{\text{HH}} = 8.0\text{Hz}$ , 1H), 7.68 (d,  $J_{\text{HH}} = 3.6\text{Hz}$ , 1H), 7.64 (d,  $J_{\text{HH}} = 6.0\text{Hz}$ , 2H), 7.59 (d,  $J_{\text{HH}} = 6.0\text{Hz}$ , 2H), 6.95 (d,  $J_{\text{HH}} = 3.6\text{Hz}$ , 1H), 6.91 (d,  $J_{\text{HH}} = 8.0\text{Hz}$ , 1H), 5.54 (s,

1H), 4.64 (q,  $J_{\text{HH}} = 7.2\text{Hz}$ , 2H), 4.40 (q,  $J_{\text{HH}} = 7.2\text{Hz}$ , 4H), 2.95 (t,  $J_{\text{HH}} = 7.6\text{Hz}$ , 2H), 1.78 (q,  $J_{\text{HH}} = 7.6\text{Hz}$ , 2H), 1.60 (t,  $J_{\text{HH}} = 7.2\text{Hz}$ , 3H), 1.50 ~ 1.30 (m, 12H), 0.92 (t,  $J_{\text{HH}} = 6.8\text{Hz}$ , 3H)。

將 101 毫克(0.11mmol)的上述咖啡色固體置於 50 毫升的單頸瓶中，加入 15 毫升的丙酮及 1 毫升的 1M 氫氧化鈉溶液。於氮氣下加熱迴流 2 小時，反應結束後降溫至室溫，並以減壓蒸餾方式將溶劑移除。之後加入 5 毫升的水，並以 2N 氯化氫溶液調整 pH 值約為 3~4，接著以去離子水、丙酮及二氯甲烷清洗數次，可得 94.0 毫克的棕黑色固體(以下簡稱鈱錯合物 A-5)，產率為 83%。

該鈱錯合物 A-5 的光譜分析： $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $d_6$ -二甲基亞砜, 298K),  $\delta$  (ppm): 9.36 (s, 2H), 9.11 (s, 2H), 8.61 (s, 1H), 8.29 (s, 1H), 8.25 (d,  $J_{\text{HH}} = 8.0\text{Hz}$ , 1H), 8.15 (d,  $J_{\text{HH}} = 3.6\text{Hz}$ , 1H), 7.69 (d,  $J_{\text{HH}} = 6.0\text{Hz}$ , 2H), 7.62 (d,  $J_{\text{HH}} = 6.0\text{Hz}$ , 2H), 7.10 (d,  $J_{\text{HH}} = 3.6\text{Hz}$ , 1H), 6.97 (d,  $J_{\text{HH}} = 8.0\text{Hz}$ , 1H), 5.61 (s, 1H), 2.95 (t,  $J_{\text{HH}} = 6.8\text{Hz}$ , 2H), 1.74 (q,  $J_{\text{HH}} = 6.8\text{Hz}$ , 2H), 1.48 ~ 1.25 (m, 6H), 0.89 (t,  $J_{\text{HH}} = 6.8\text{Hz}$ , 3H); MS (FAB,  $^{102}\text{Ru}$ ):  $m/z$  989 ( $\text{M}^+$ );  $^{19}\text{F}$ - $\{^1\text{H}\}$  NMR (470 MHz,  $d_6$ -二甲基亞砜, 298K),  $\delta$  (ppm): -61.20 (s, 3F), -62.07 (s, 3F); 元素分析數據: C: 46.47; N: 9.19; H: 3.75。

該鈱錯合物 A-5 的化學結構為：



### [比較例 1]

N749 為購自瑞士 Solaronix SA 公司，型號：Ruthenizer 620-1H3TBA。本發明進行各項檢測時，先以無水乙醇將其濃度調配至 0.3 mM，並加入 20 mM 的鵝去氧膽酸 (chenodeoxycholic acid，簡稱 CDCA)。

### 【檢測項目】

#### 1. 莫耳消光係數 (molar extinction coefficient) 量測：

將合成例 1~5 的 2-苯基-6-唑基吡啶系配基、實施例 1~5 的鈦錯合物及比較例 1 的 N749 以 DMF 進行溶解，並以紫外光 / 可見光光譜儀 (廠商：Hitachi Spectrophotometer，型號：U-3900) 測量莫耳消光係數值。

#### 2. 氧化還原電位量測：

將實施例 1~5 的鈦錯合物及比較例 1 的 N749 以二甲基甲醯胺 (dimethylformamide) 溶解並加上 0.1M 的 TBAPF<sub>6</sub> 的溶液，以電化學分析儀利用循環電位法 (廠商：CH Instrumewnts，型號：Electrochemical Analyzer

CHI621a)進行量測。且以  $\text{Fc}/\text{Fc}^+$  為內標準品， $\text{Ag}/\text{AgNO}_3$  為參考電極，Pt 為輔助電極，玻璃碳為工作電極，掃描速率為  $20 \text{ mVs}^{-1}$ 。且將  $\text{Fc}/\text{Fc}^+$  作為內標準品，所量得的數值再加上  $0.630\text{V}$  即可轉換成為 NHE 電位。該  $E_{0.0}$  是由溶液態的吸收與放光光譜之交點求得。

### 3. 光電轉換效率量測：

該染料敏化太陽能電池的製作方式為本技術領域者所周知，該實施例僅為例示說明之用，而不應被解釋為本發明實施之限制。

該染料敏化太陽能電池的製作將二氧化鈦奈米顆粒的漿料印刷至導電玻璃基板上，在高溫爐中燒結後，使其總厚度達到約 20 微米，接著，再浸泡於濃度 40 mM 的四氯化鈦水溶液，並置於  $75^\circ\text{C}$  的烘箱中 30 分鐘，之後以去離子水、乙醇先後潤洗，形成含有二氧化鈦的導電基板。使用 6 個含有二氧化鈦的導電基板分別置入於含有本發明實施例 1~5 及比較例 1 之鈦錯合物的溶液中，在室溫下浸泡 18 小時，取出後再以無水乙醇沖洗，形成 6 個第一電極。

取 6 個摻雜氟元素的氧化錫導電玻璃，分別滴上 10 微升的 50mM 的氯鉑酸溶液(溶劑為異丙醇)，並在  $450^\circ\text{C}$  下進行熱裂解反應 15 分鐘，以還原為鉑金屬，形成 6 個第二電極。

將第一電極與第二電極成對地以熱融高分子薄膜封裝，並將電解液組份從第二電極上預先鑽好的小孔洞注

入，之後再以熱融高分子薄膜與小片玻璃封住小孔洞，便完成 6 個染料敏化太陽能電池製作。該電解液組份為 0.1M 的 TBAPF<sub>6</sub> 的溶液。

將上述該等染料敏化太陽能電池分別以太陽光模擬器(150 W 氙氣燈，廠牌：Class A, Newport Oriel；型號：91159)照射，提供一符合 air mass (AM) 1.5Global 光譜且強度為 100mW/cm<sup>2</sup> 的模擬光。使用外接的數位電表(廠牌：Keithley；型號：2400)分別對該等染料敏化太陽能電池施一外加電壓，並同時記錄其電流，收集該等數據，即可繪製電壓與電流密度曲線圖。由此電壓電流曲線圖中，與橫軸交點為開路電壓(簡稱  $V_{OC}$ )，且與縱軸交點為短路電流(簡稱  $J_{SC}$ )，以及電壓電流密度乘積之最大值(簡稱  $P_{Max}$ )除以入射光強度，即可得到光電轉換效率。

#### 4. 太陽能電池長效穩定性量測：

利用【檢測項目】中第 3 項所述之染料敏化太陽能電池的方式製備染料敏化太陽能電池，其中，電解液組份替換為 2.0M 的 1,3-二甲基-碘化咪唑鎊、0.05 M 碘化鋰、0.03 M 碘、0.1 M 硫氰酸胍，及 0.5 M 氮-丁基苯并咪唑溶液。

將該等染料敏化太陽能電池分別覆蓋一可遮蔽紫外光之高分子薄膜，並置於太陽能電池長效測試設備中(廠牌：ATLAS GmbH；型號：Suntest CPS+)。接著使用太陽光模擬器連續照射，並於封閉環境中通入熱風，使環境溫度維持在 60°C，每經過 100 小時照射後，取出並量測其電

壓及電流數據，以及計算出光電轉換效率，直到照射時間達到 1,000 小時。

表 1

錯合物	實施例					比較例
	1	2	3	4	5	N749
$E_{ox}$ (V vs NHE)	0.84	0.92	0.92	0.96	0.92	0.88
$E_{0.0}$ (V vs NHE)	1.57	1.69	1.64	1.79	1.70	1.66
$E=E_{ox}-E_{0.0}$ (V)	-0.73	-0.77	-0.72	-0.83	-0.78	-0.78
短路電流( $J_{sc}$ ) ( $mA \cdot cm^{-2}$ )	11.93	18.09	17.00	17.62	16.26	17.33
開路電壓( $V_{oc}$ ) (V)	0.63	0.71	0.70	0.75	0.71	0.72
填充因子(FF)	0.633	0.682	0.687	0.684	0.679	0.701
光電轉換效率 ( $\eta$ ) (%)	4.76	8.76	8.18	9.04	7.84	8.75

由圖 1 的結果可知，本發明實施例 1~5 的鈦錯合物不僅近紅外光區域的吸收與 N749 染料相當外，於可見光區域的吸收及莫耳消光係數更優於 N749。

再者，由表 1 的數據結果可知，本發明實施例 2~5 之鈦錯合物的電學性質( $E_{ox}$  及  $E_{0.0}$ )不僅相當於 N749 染料，且該實施例 2~3 之鈦錯合物的光電轉換效率分別為 8.76% 及 8.18% 亦是相當於 N749 染料(8.75%)，而實施例 4 之鈦錯合物的光電轉換效率(9.04%)更是優於 N749 染料(8.75%)。

實施例 1 之鈦錯合物的電學性質相當於 N749，且光電轉換效率為 4.76%，雖然光電轉換效率不及 N749 染料，但因該等鈦錯合物並無硫氰酸根配位基的存在，相較之下，該等鈦錯合物可有效地增加染料敏化太陽能電池的壽命，

對於業界的使用更具有重要的意義與可利用性。

本發明實施例 2、3、4 及 5 的鈦錯合物因唑基團上的氮原子共有三個，且其  $E_{ox}$  皆大於 0.9V，表示本發明鈦錯合物可配合電解液組份的能階，以達到最佳再生效率。

由圖 2 的光電轉換效率的數據結果可知，測試 1,000 小時後，使用 N749 的染料敏化太陽能電池的光電轉換效率衰退幅度為 39%(由 7.25%降至 4.42%)；使用實施例 1 之鈦錯合物的染料敏化太陽能電池的光電轉換效率無衰退(保持在 5.05%左右)；使用實施例 2 之鈦錯合物的染料敏化太陽能電池的光電轉換效率衰退幅度為 2.7%(由 7.71%降至 7.5%)；使用實施例 3 之鈦錯合物的染料敏化太陽能電池的光電轉換效率衰退幅度為 5.7%(由 7.49%降至 7.06%)；使用實施例 4 之鈦錯合物的染料敏化太陽能電池的光電轉換效率衰退幅度為 3.9%(由 8.07%降至 7.76%)，因此，使用本發明鈦錯合物應用於染料敏化太陽能電池上，確實能讓使染料敏化太陽能電池於長期使用下，具有較佳光電轉換效率及較佳使用壽命。此外透過本發明的合成方法，可使該等鈦錯合物的產率達到六成以上，相較其他應用於染料敏化太陽能電池中低產率的鈦錯合物，本發明更能夠大量化製備及商業化應用。

綜上所述，藉由 2-苯基-6-唑基吡啶系配基的結構設計，使該配基能在可見光區域及近紅外光區域具有較佳吸收，且與金屬配位形成第八族過渡金屬錯合物後，能使該第八族過渡金屬錯合物的吸收光譜範圍與太陽光譜相匹

配，藉以增強該第八族過渡金屬錯合物對可見光區域及近紅外光區域的吸收。再者，將該第八族過渡金屬錯合物後續應用於染料敏化太陽能電池中，能使該染料敏化太陽能電池有效地利用太陽能，於長期使用時，具有較佳光電轉換效率及使用壽命，可提供業者不同選擇，故確實能達成本發明之目的。

惟以上所述者，僅為本發明之較佳實施例而已，當不能以此限定本發明實施之範圍，即大凡依本發明申請專利範圍及發明說明內容所作之簡單的等效變化與修飾，皆仍屬本發明專利涵蓋之範圍內。

#### 【圖式簡單說明】

圖 1 是一曲線圖，說明本發明較佳實施例之鈦錯合物的吸收光譜及比較例 1 的 N749 染料的吸收光譜；及

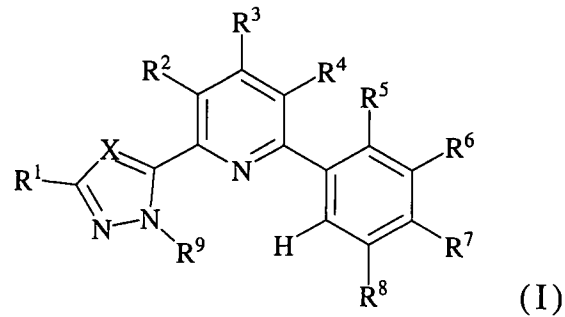
圖 2 是一曲線圖，說明本發明較佳實施例之鈦錯合物應用於染料敏化太陽能電池上，於長期使用下，該等染料敏化太陽能電池的光電轉換效率圖。

**【主要元件符號說明】**

無

## 七、申請專利範圍：

1. 一種 2-苯基-6-唑基吡啶系配基，是由下式(I)所示：



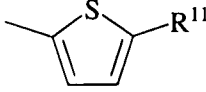
於式(I)中，該 X 表示 C-R<sup>10</sup> 或氮原子；該 R<sup>1</sup>~R<sup>8</sup> 及 R<sup>10</sup> 為相同或不同，且分別表示氫、鹵素、氰基、胺基、芳基、雜芳基、硫酸根、醋酸根、烷氧基、羰基、C<sub>1</sub>~C<sub>10</sub> 的鹵化烷基、C<sub>1</sub>~C<sub>12</sub> 的烷基、C<sub>2</sub>~C<sub>10</sub> 的烯基、C<sub>2</sub>~C<sub>10</sub> 的炔基、C<sub>3</sub>~C<sub>20</sub> 的環烷基、C<sub>3</sub>~C<sub>20</sub> 的環烯基、C<sub>1</sub>~C<sub>20</sub> 的雜環烷基、C<sub>1</sub>~C<sub>20</sub> 的雜環烯基，或上述基團的組合；該 R<sup>9</sup> 表示氫或鹼金屬；條件是當 X 為碳時，R<sup>5</sup> 及 R<sup>7</sup> 不可同時為氟且 R<sup>6</sup> 及 R<sup>8</sup> 不可同時為氫，或 R<sup>6</sup> 及 R<sup>8</sup> 不可同時為氟且 R<sup>5</sup> 及 R<sup>7</sup> 不可同時為氫。

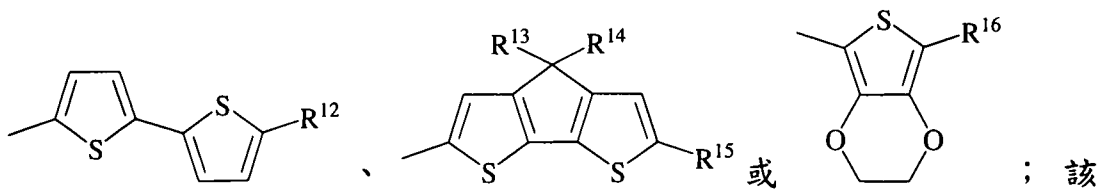
2. 依據申請專利範圍第 1 項所述之 2-苯基-6-唑基吡啶系配基，其中，該 X 表示碳。
3. 依據申請專利範圍第 1 項所述之 2-苯基-6-唑基吡啶系配基，其中，該 X 表示氮。
4. 依據申請專利範圍第 1 項所述之 2-苯基-6-唑基吡啶系配基，其中，該 R<sup>1</sup> 表示三氟甲基。
5. 依據申請專利範圍第 1 項所述之 2-苯基-6-唑基吡啶系配

基，其中，該  $R^5 \sim R^8$  中任一者表示氟或三氟甲基。

6. 依據申請專利範圍第 1 項所述之 2-苯基-6-噻基吡啶系配基，其中，該  $R^1$  表示三氟甲基，且該  $R^5 \sim R^8$  中任一者表示氟或三氟甲基。

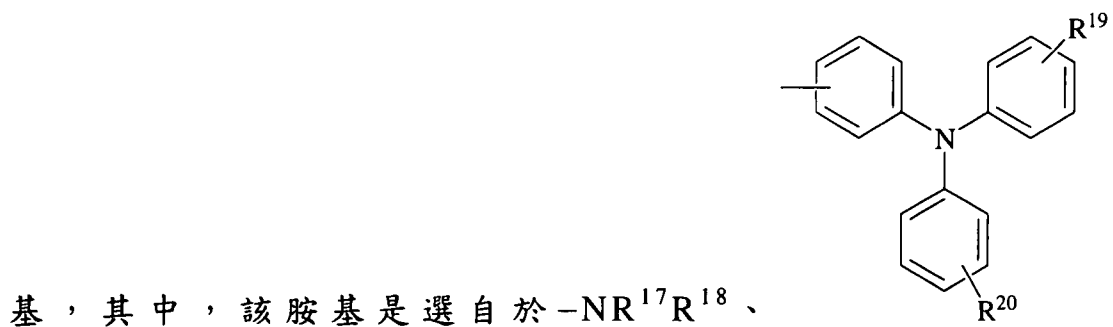
7. 依據申請專利範圍第 1 項所述之 2-苯基-6-噻基吡啶系配

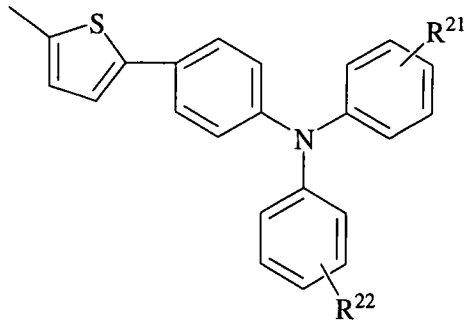
基，其中，該雜芳基是選自於 、

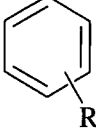


$R^{11} \sim R^{16}$  表示氫、鹵素、氰基、胺基、芳基、雜芳基、烷氧基、 $C_1 \sim C_{10}$  的鹵化烷基、 $C_1 \sim C_{12}$  的烷基、 $C_2 \sim C_{10}$  的烯基、 $C_2 \sim C_{10}$  的炔基、 $C_3 \sim C_{20}$  的環烷基、 $C_3 \sim C_{20}$  的環烯基、 $C_1 \sim C_{20}$  的雜環烷基、 $C_1 \sim C_{20}$  的雜環烯基，或上述基團的組合。

8. 依據申請專利範圍第 1 項所述之 2-苯基-6-噻基吡啶系配

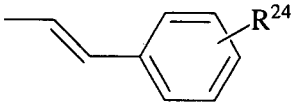




或  ; 該  $R^{17} \sim R^{22}$  表示氫、鹵素、  
 氰基、胺基、芳基、雜芳基、烷氧基、 $C_1 \sim C_{10}$  的鹵化烷基、 $C_1 \sim C_{12}$  的烷基、 $C_2 \sim C_{10}$  的烯基、 $C_2 \sim C_{10}$  的炔基、  
 $C_3 \sim C_{20}$  的環烷基、 $C_3 \sim C_{20}$  的環烯基、 $C_1 \sim C_{20}$  的雜環烷基、 $C_1 \sim C_{20}$  的雜環烯基，或上述基團的組合。

9. 依據申請專利範圍第 1 項所述之 2-苯基-6-唑基吡啶系配基，其中，該烷氧基表示  $-OR^{23}$ ；該  $R^{23}$  表示氫、鹵素、  
 氰基、胺基、芳基、雜芳基、烷氧基、 $C_1 \sim C_{10}$  的鹵化烷基、 $C_1 \sim C_{12}$  的烷基、 $C_2 \sim C_{10}$  的烯基、 $C_2 \sim C_{10}$  的炔基、  
 $C_3 \sim C_{20}$  的環烷基、 $C_3 \sim C_{20}$  的環烯基、 $C_1 \sim C_{20}$  的雜環烷基、 $C_1 \sim C_{20}$  的雜環烯基，或上述基團的組合。

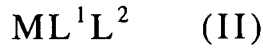
10. 依據申請專利範圍第 1 項所述之 2-苯基-6-唑基吡啶系配基，其中， $R^3$  表示氫、芳基、雜芳基、胺基、 $C_1 \sim C_{12}$

的烷氧基，或  ; 該  $R^{24}$  表示氫、鹵素、  
 基、胺基、芳基、雜芳基、烷氧基、 $C_1 \sim C_{10}$  的鹵化烷基

、 $C_1 \sim C_{12}$  的烷基、 $C_2 \sim C_{10}$  的烯基、 $C_2 \sim C_{10}$  的炔基、 $C_3 \sim C_{20}$  的環烷基、 $C_3 \sim C_{20}$  的環烯基、 $C_1 \sim C_{20}$  的雜環烷基

、 $C_1 \sim C_{20}$  的雜環烯基，或上述基團的組合。

11. 一種第八族過渡金屬錯合物，是由下式(II)所示：

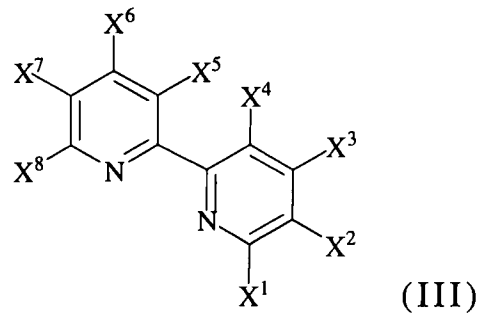


於式(II)中，M 表示鈦金屬或鐵金屬； $L^1$  為一如申請專利範圍第 1 至 10 項中任一項所述之 2-苯基-6-唑基吡啶系配基； $L^2$  表示羧基雙吡啶系配基。

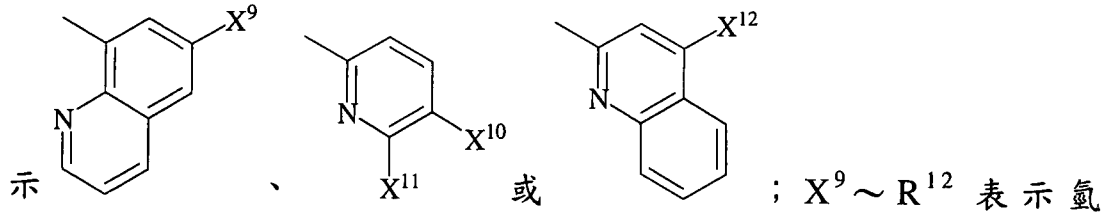
12. 依據申請專利範圍第 11 項所述之第八族過渡金屬錯合物，其中，該 M 表示鈦金屬。

13. 依據申請專利範圍第 11 項所述之第八族過渡金屬錯合物，其中，該 M 表示鐵金屬

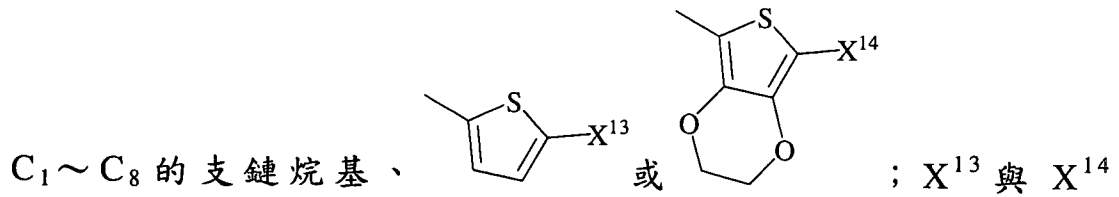
14. 依據申請專利範圍第 11 項所述之第八族過渡金屬錯合物，其中，該羧基雙吡啶系配基，是由下式(III)所示：



於式(III)中，該  $X^1 \sim X^7$  為相同或不同，且分別表示氫、鹵素、三氟甲基、 $C_1 \sim C_{12}$  的直鏈烷基、 $C_1 \sim C_{12}$  的支鏈烷基、磷酸基、磷酸鹽、硼酸基、硼酸鹽、磺酸基、磺酸鹽，或  $-COOY$ ，且條件是該  $X^1 \sim X^7$  中至少一者表示  $-COOY$ ；該 Y 表示氫、鹼金屬、 $C_1 \sim C_{12}$  的直鏈烷基、 $C_1 \sim C_{12}$  的支鏈烷基，或  $N(C_4H_9)_4^+$ ； $X^8$  表

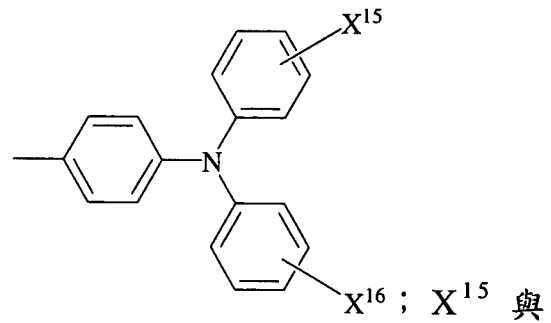


、鹵素原子、三氟甲基、羧酸基、 $C_1 \sim C_8$  的直鏈烷基、



表示氫、鹵素原子、三氟甲基、羧酸基、 $C_1 \sim C_8$  的直鏈

烷基、 $C_1 \sim C_8$  的支鏈烷基或



$X^{16}$  表示  $C_1 \sim C_8$  的直鏈烷基、 $C_1 \sim C_8$  的支鏈烷基、烷氧基或烷硫基。

15. 依據申請專利範圍第 14 項所述之第八族過渡金屬錯合物，其中，該  $X^1 \sim X^7$  中至少兩者表示  $-COOY$ 。

八、圖式：

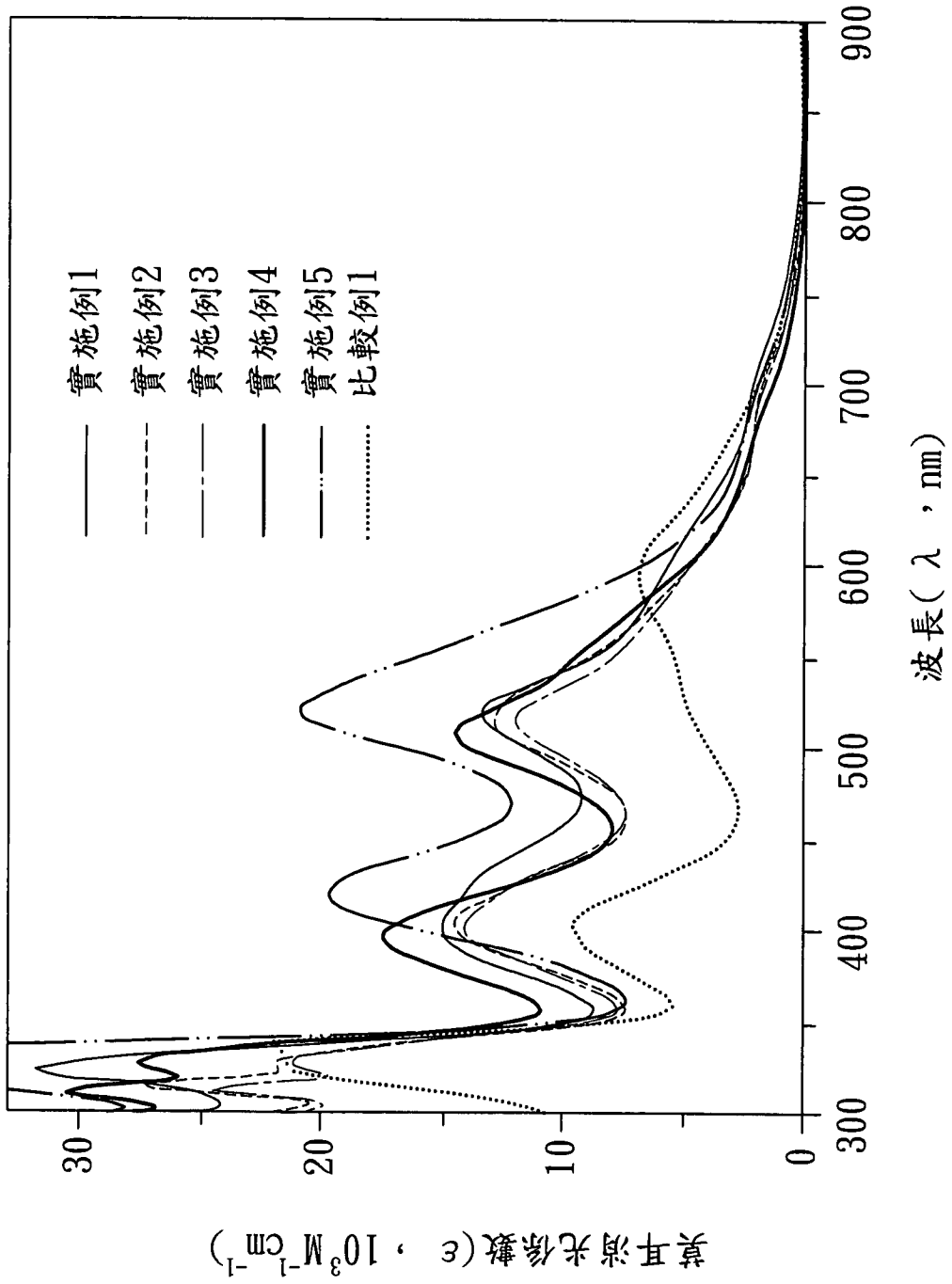


圖1

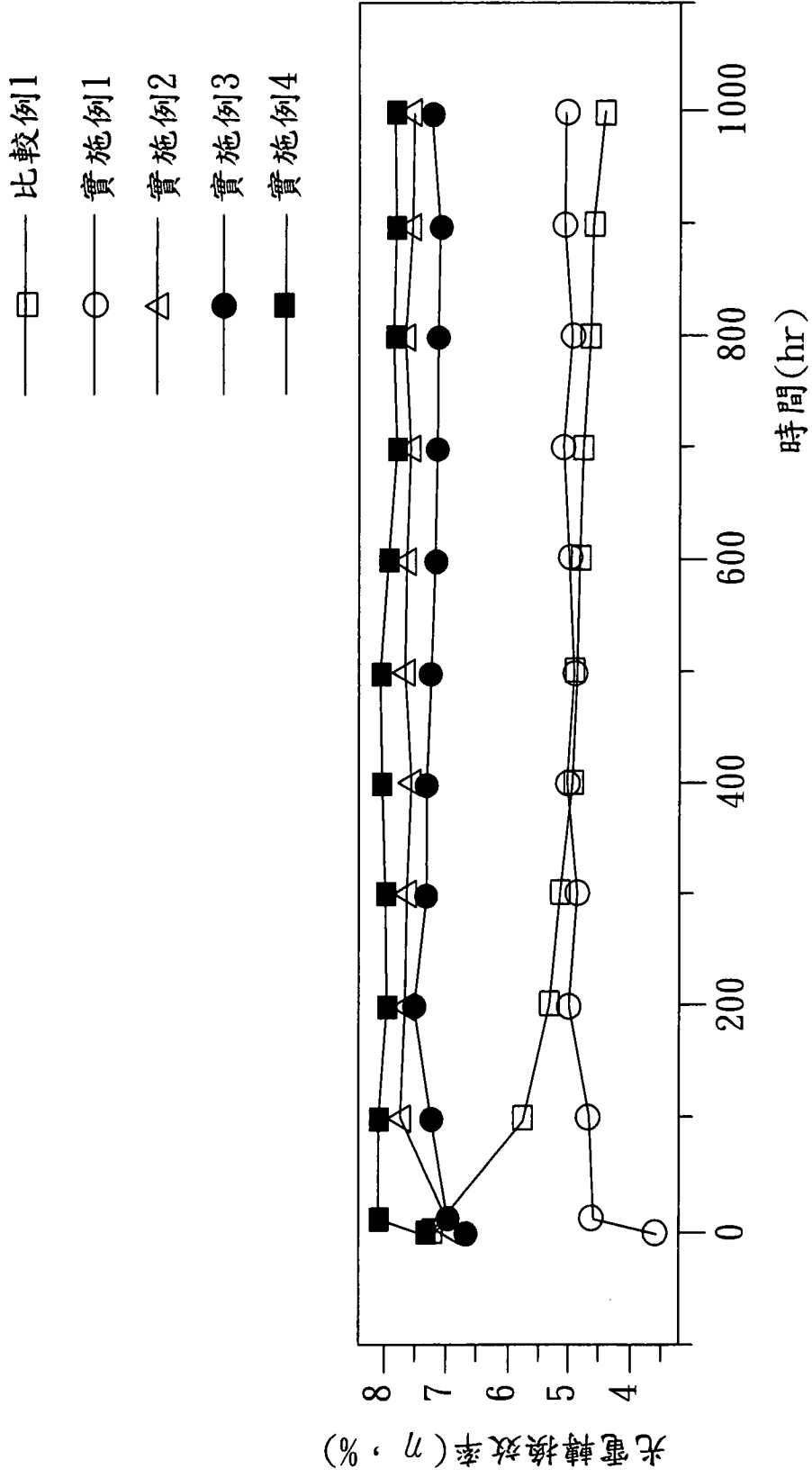


圖2