



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102439092 B

(45) 授权公告日 2014. 10. 08

(21) 申请号 201080022143. 2

(22) 申请日 2010. 05. 21

(30) 优先权数据

2009-124522 2009. 05. 22 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2011. 11. 21

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2010/058662 2010. 05. 21

(87) PCT国际申请的公布数据

W02010/134607 JA 2010. 11. 25

(73) 专利权人 松下电器产业株式会社

地址 日本大阪府门真市

专利权人 学校法人早稻田大学

(72) 发明人 神户伸吾 关口隆史 西出宏之

铃鹿理生 山木健之 小柳津研一

加藤文昭

(74) 专利代理机构 北京集佳知识产权代理有限公司

公司 11227

代理人 金世煜 苗堃

(51) Int. Cl.

C09B 69/00 (2006. 01)

C09B 47/00 (2006. 01)

(续)

(56) 对比文件

JP 2008201912 A, 2008. 09. 04,

JP 2007262263 A, 2007. 10. 11,

Yutaka Amao 等. Photoinduced hydrogen

production with the system containing water-soluble viologen-linked porphyrins and hydrogenase. 《Journal of Molecular Catalysis B:Enzymatic》. 2002, 第 17 卷 (第 1 期),

Michal Lahav 等. Photoelectrochemistry with integrated photosensitizer-electron acceptor and Au-nanoparticle arrays. 《Journal of the American Chemical Society》. 2000, 第 122 卷 (第 46 期),

Margaret H. Rakowsky 等. Time-Domain Electron Paramagnetic Resonance as a Probe of Electron-Electron Spin-Spin Interaction in Spin-Labeled Low-Spin Iron Porphyrins. 《Journal of the American Chemical Society》. 1995, 第 117 卷 (第 7 期),

Jian-Ying Huang 等. TEMPO-linked metalloporphyrins as efficient catalysts for selective oxidation of alcohols and sulfides. 《Tetrahedron Letters》. 2006, 第 47 卷 (第 32 期),

Kundalika M. More 等. Determination of T1 and T2 by Simulation of EPR Power Saturation Curves and Saturated Spectra. Application to Spin-Labeled Iron Porphyrins. 《Journal of Magnetic Resonance》. 1984, 第 60 卷 (第 1 期), (续)

审查员 张春祥

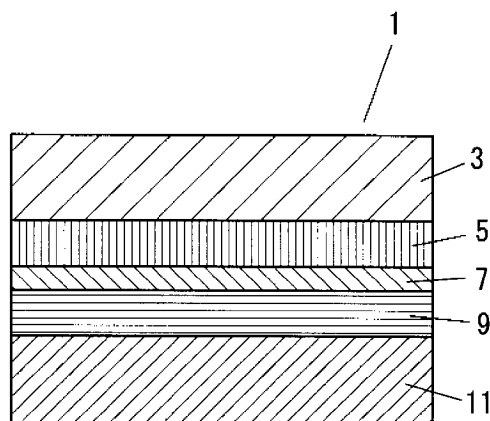
权利要求书2页 说明书32页 附图23页

(54) 发明名称

光吸收材料和光电转换元件

(57) 摘要

本发明提供通过应用于光电转换元件而能发挥高光电转换效率的光吸收材料。本发明的光吸收材料具有下述式 (1) 表示的结构。X-Y ... (1) X 表示光吸收部位, Y 表示在氧化状态和还原状态中的至少一种状态下为自由基且能重复氧化还原的自由基部位。



[转续页]

[接上页]

(51) Int. Cl.

C09B 57/00 (2006.01)

C09B 57/10 (2006.01)

H01G 9/20 (2006.01)

H01M 14/00 (2006.01)

(56) 对比文件

Yukie Mori 等. Spin Effects on Decay Dynamics of Charge-Separated States Generated by Photoinduced Electron Transfer in Zinc Porphyrin-Naphthalenediimide Dyads. 《The Journal of Physical Chemistry A》. 2002, 第 106 卷 (第 18 期),

Margaret H. Rakowsky 等. Determination of High-Spin Iron(III)-Nitroxyl Distances in Spin-Labeled Porphyrins by Time-Resolved EPR. 《Journal of Magnetic Resonance》. 1998, 第 131 卷 (第 1 期),

Victor Martinez-Junza 等. Conformational and photophysical studies on porphyrin-containing donor-bridge-acceptor compounds. Charge separation in micellar

nanoreactors. 《Physical Chemistry Chemical Physics》. 2005, 第 7 卷 (第 24 期),

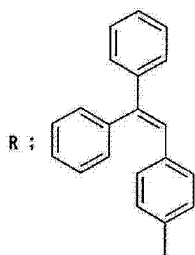
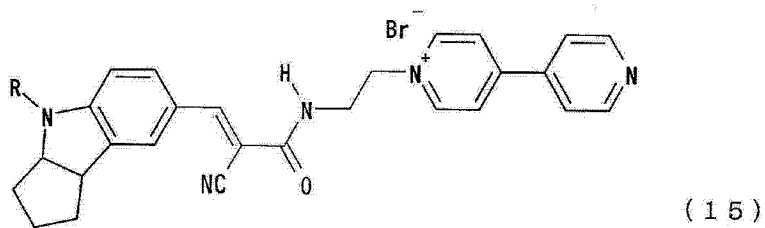
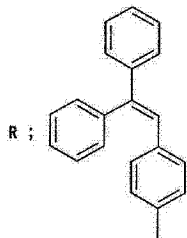
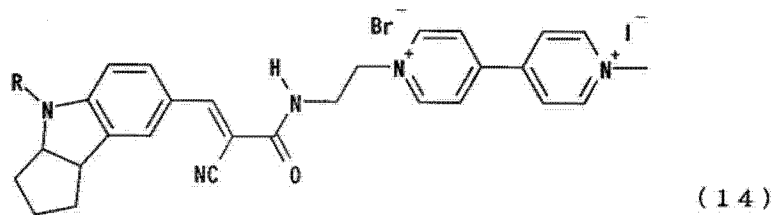
PETER P. LEVIN 等. Effects of linking chain length and magnetic field on the kinetics of photoprocesses in covalently bonded porphyrin-viologen dyads. 《Molecular Physics》. 2002, 第 100 卷 (第 9 期),

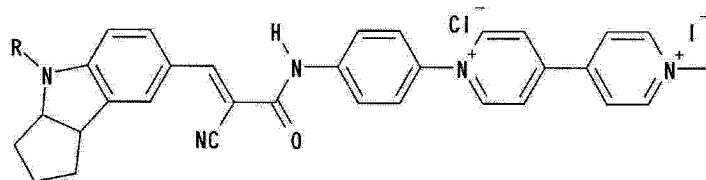
Kundalika M. More 等. Metal-Nitroxyl Interactions. 29. EPR Studies of Spin-Labeled Copper Complexes in Frozen Solution. 《Journal of Magnetic Resonance》. 1983, 第 52 卷 (第 3 期),

秦 誠二等. 高分子に配位結合させたヘミソ錯体の運動性. 《高分子論文集》. 1980, 第 37 卷 (第 10 期),

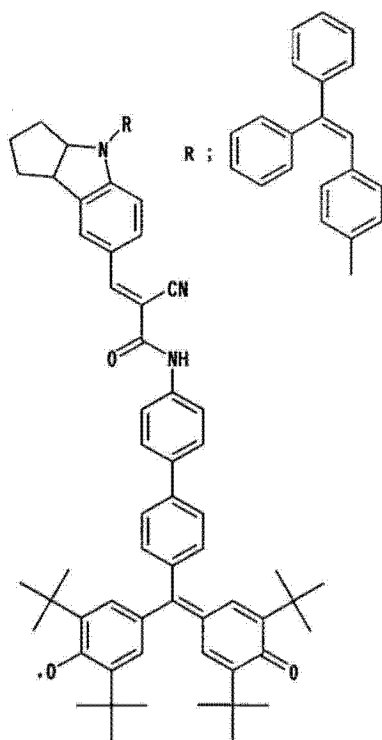
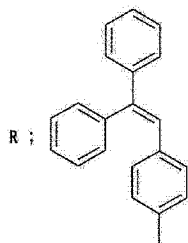
Nicholas J. Head 等. Synthesis and photophysical studies of a porphyrin-viologen dyad covalently linked by a flexible seven-atom chain. 《Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry》. 2000, 第 133 卷 (第 1 期),

1. 一种光吸收材料,其具有式(14)、(15)、(16)或(17)所示的结构:





(1 6)



(1 7)

2. 一种光电转换元件,其具备权利要求 1 所述的光吸收材料、电子输送层、和空穴输送层。

光吸收材料和光电转换元件

技术领域

[0001] 本发明涉及适用于太阳能电池等光电转换元件的光吸收材料以及具备该光吸收材料的光电转换元件。

背景技术

[0002] 太阳能电池等光电转换元件作为绿色能源而非常受期待, pn 接合型硅系太阳能电池已经实用化。但是, 为了制造硅系太阳能电池需要高纯度的原材料, 另外, 在制造硅系太阳能电池时需要 1000℃ 左右的高温工艺、真空工艺。因此, 光电转换元件制造成本的降低是很大的课题。

[0003] 在这种状况下, 近年来, 集中关注由固液界面产生的电位梯度而发生电荷分离的湿式太阳能电池。对于湿式太阳能电池, 高纯度的原材料的必要性、高能工艺的必要性低于硅系太阳能电池。

[0004] 尤其是近年, 广泛进行与具备担载有吸收光的增感色素的半导体电极的、所谓的色素增感太阳能电池相关的研究。对于色素增感太阳能电池, 增感色素吸收较半导体电极的带隙为长波长的可见光, 由此生成的光激发电子被注入到半导体电极中, 从而提高光电转换效率。

[0005] 以往的色素增感太阳能电池中, 仅单层担载于半导体电极表面的增感色素向半导体电极注入电子。对此, 如特许第 2664194 号公报所述, **Grätzel** 等提出了通过使用多孔的氧化钛电极作为半导体电极, 使增感色素担载于该氧化钛电极上, 从而显著增大增感色素与氧化钛电极间的界面面积。多孔的氧化钛电极通过溶胶·凝胶法来制造。该氧化钛电极的孔隙率约为 50% 左右, 具有实际表面积非常大的纳米多孔性结构。例如, 如果该氧化钛电极的厚度为 8 μm, 则氧化钛电极的粗糙度系数 (实际表面积与投影面积的比例) 达到约 720。该氧化钛电极的增感色素担载量以几何学计算时达到 $1.2 \times 10^{-7} \text{ mol/cm}^2$, 实际上在最大吸收波长可吸收入射光的约 98%。

[0006] 这个也被称为 **Grätzel** 电池的新型色素增感太阳能电池的重要特征是: 通过上述氧化钛电极的多孔化从而飞跃性地增大了增感色素的担载量, 而且开发出太阳光的吸收效率高且电子注入半导体的速度很快的增感色素。

[0007] **Grätzel** 等开发出双 (联吡啶) Ru(II) 配合物作为用于色素增感太阳能电池的增感色素。该 Ru 配合物具有顺式 -X₂ 双 (2, 2'-联吡啶 -4, 4'-二羧酸) Ru(II) 的结构。X 是 Cl⁻、CN⁻、SCN⁻。对于这些增感色素, 进行了与荧光吸收、可见光吸收、电化学反应以及光氧化还原行为相关的系统性研究。在这些增感色素中, 顺式 -(二异氰酸酯)-双 (2, 2'-联吡啶 -4, 4'-二羧酸) Ru(II) 显示出作为用于色素增感太阳能电池的增感色素具有格外优异的性能。

[0008] 该增感色素的可见光吸收是基于从金属向配位体的电荷移动迁移。通过增感色素中的配位体羧基与氧化钛电极表面的 Ti 离子直接配位, 从而在增感色素和氧化钛电极之间产生紧密的电子的接触。通过该电子的接触, 从而电子从增感色素向氧化钛导带的注入

以 1 皮秒以下的极快速度发生、增感色素对注入到该氧化钛导带中的电子的再捕获以微秒级的速度发生。该速度差是产生光激发电子移动的方向性、以极高效率产生电荷分离的原因。这样,这就是与通过 pn 接合面的电位梯度而产生电荷分离的 pn 接合型太阳能电池的区别,是**Grätzel** 电池的本质特征。

[0009] 在色素增感型的光电转换元件中,使用 Ru 配合物、部花青等作为增感色素(参照专利文献 1)。

[0010] 现有技术文献

[0011] 专利文献

[0012] 专利文献 1:特许第 4080288 号公报

发明内容

[0013] 但是,色素增感型的光电转换元件的性能不及以往的硅太阳能电池,是不充分的。作为其原因,可举出因光照射而分离的电荷的复合。即,可举出氧化钛电极中的光激发电子与增感色素反应、或该光激发电子与应当还原增感色素的电荷输送层中的空穴反应,因而电荷无法被取出到外部。对于上述 Ru 配合物、部花青色素,在其化学结构内存在起到给出电子的功能的供体部位、起到接受电子的作用的受体部位,虽然通过使用这些色素抑制了电荷的复合,但是不充分。

[0014] 本发明鉴于上述问题而完成,目的在于提供通过应用于光电转换元件而能发挥高光电转换效率的光吸收材料以及具备该光吸收材料的光电转换元件。

[0015] 本发明的光吸收材料具有下述式 (1) 表示的结构。

[0016] $X-Y \cdots (1)$

[0017] X 表示光吸收部位, Y 表示在氧化状态或还原状态中的至少一种状态下为自由基且能重复氧化还原的自由基部位。

[0018] 在本发明中,所述式 (1) 中的 Y 可以是 X 的电子供体。

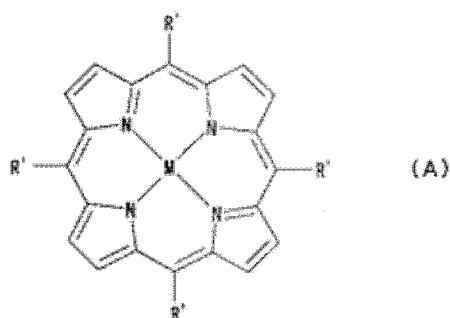
[0019] 在本发明中,所述式 (1) 中的 Y 可以是硝基氧自由基。

[0020] 在本发明中,所述式 (1) 中的 Y 可以是 X 的电子受体。

[0021] 在本发明中,所述式 (1) 中的 Y 可包含联吡啶**铕**基、具有取代基的联吡啶**铕**基、加尔万氧基自由基和具有取代基的加尔万氧基自由基中的任一种。

[0022] 在本发明中,所述式 (1) 中的 X 可具有下述通式 (A) ~ (C) 中任一通式表示的结构。

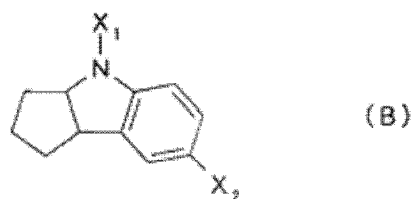
[0023]



[0024] R, 各自独立是氢、羧基、磺酰基、苯基、羧基苯基、磺基苯基或吡啶**铕**基且至少一个

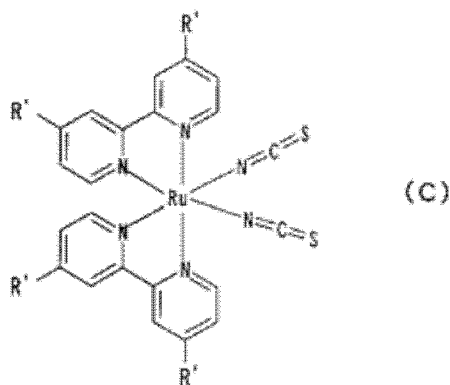
R' 与 Y 替换。M 是金属原子。

[0025]



[0026] X_1 、 X_2 各自独立是含有烷基、烯基、芳烷基、芳基、杂环中的至少一种的基团，各自可以具有取代基。在 X_1 、 X_2 的任一个上结合自由基部位 Y。

[0027]



[0028] 通式 (C) 中，R' 各自独立是氢、羧基、磺酰基、苯基、羧基苯基、磺基苯基或吡啶鎓基且至少一个 R' 与 Y 替换。

[0029] 本发明的光电转换元件具备所述光吸收材料、电子输送层、和空穴输送层。

[0030] 根据本发明，可得到通过应用于光电转换元件而能发挥高光电转换效率的光吸收材料以及具备该光吸收材料的光电转换元件。

附图说明

[0031] [图 1] 是表示本发明的一个实施方式的光电转换元件的截面图。

[0032] [图 2] (a) 和 (b) 是表示所述实施方式的动作的简图。

[0033] [图 3] 是表示以往的光电转换元件的动作的简图。

[0034] [图 4] 是表示结构式 (6) 所示光吸收材料的制造工序的说明图。

[0035] [图 5] 是表示结构式 (6) 所示光吸收材料的制造工序的说明图。

[0036] [图 6] 是表示结构式 (6) 所示光吸收材料的制造工序的说明图。

[0037] [图 7] 是表示结构式 (6) 所示光吸收材料的制造工序的说明图。

[0038] [图 8] 是表示结构式 (6) 所示光吸收材料的制造工序的说明图。

[0039] [图 9] 是表示结构式 (6) 所示光吸收材料的制造工序的说明图。

[0040] [图 10] 是表示结构式 (7) 所示光吸收材料的制造工序的说明图。

[0041] [图 11] 是表示结构式 (7) 所示光吸收材料的制造工序的说明图。

[0042] [图 12] 是表示结构式 (7) 所示光吸收材料的制造工序的说明图。

[0043] [图 13] 是表示结构式 (7) 所示光吸收材料的制造工序的说明图。

[0044] [图 14] 是表示结构式 (7) 所示光吸收材料的制造工序的说明图。

[0045] [图 15] 是表示结构式 (7) 所示光吸收材料的制造工序的说明图。

- [0046] [图 16] 是表示结构式 (8) 所示光吸收材料的制造工序的说明图。
[0047] [图 17] 是表示结构式 (8) 所示光吸收材料的制造工序的说明图。
[0048] [图 18] 是表示结构式 (8) 所示光吸收材料的制造工序的说明图。
[0049] [图 19] 是表示结构式 (8) 所示光吸收材料的制造工序的说明图。
[0050] [图 20] 是表示结构式 (8) 所示光吸收材料的制造工序的说明图。
[0051] [图 21] 是表示结构式 (8) 所示光吸收材料的制造工序的说明图。
[0052] [图 22] 是表示结构式 (8) 所示光吸收材料的制造工序的说明图。
[0053] [图 23] 是表示结构式 (8) 所示光吸收材料的制造工序的说明图。

具体实施方式

[0054] 本实施方式的光吸收材料具有下述式 (1) 的结构。通过该光吸收材料,可赋予光电转换元件优异的光电转换功能。

[0055] $X-Y \cdots (1)$

[0056] X 表示通过吸收光而激发产生激发电子的部位 (以下,称为光吸收部位),Y 表示在氧化状态或还原状态中的至少一种状态下为自由基且能重复氧化还原的部位 (以下,称为自由基部位)。该光吸收材料具有在有机色素上结合有在光化学性或电化学性的氧化反应或还原反应中的至少一个过程中生成自由基的部位的这样的结构。

[0057] 自由基部位 Y 是光吸收部位 X 的电子供体,或者是光吸收部位 X 的电子受体。

[0058] 在具有式 (1) 所示结构的光吸收材料中,自由基部位 Y 促进光吸收材料的光电转换过程中发生的光吸收部位 X 的氧化或还原反应。若光吸收部位 X 吸收光而激发,则电荷在自由基部位 Y 与光吸收部位 X 之间移动、光吸收部 X 被还原或氧化的同时自由基部位 Y 被氧化或还原。即,当自由基部位 Y 是光吸收部位 X 的电子供体时,若光吸收部位 X 吸收光而激发,则电荷在自由基部位 Y 与光吸收部位 X 之间移动、光吸收部 X 被还原的同时自由基部位 Y 被氧化。接着,空穴从被氧化的自由基部位 Y 向电荷输送层等移动从而自由基部位 Y 被还原,同时,电子从被还原的光吸收部位 X 向电子输送层等移动从而光吸收部位 X 被氧化。当自由基部位 Y 是光吸收部位 X 的电子受体时,若光吸收部位 X 吸收光而激发,则电荷在自由基部位 Y 与光吸收部位 X 之间移动、光吸收部 X 被氧化的同时自由基部位 Y 被还原。接着,空穴从被氧化的光吸收部位 X 向电荷输送层等移动从而光吸收部位 X 被还原,同时,电子从被还原的自由基部位 Y 向电子输送层等移动从而自由基部位 Y 被氧化。这样,在光吸收材料中发生高速的电荷分离。发生该高速的氧化还原反应的原因是:光吸收部位 X 与自由基部位 Y 结合,而且自由基部位 Y 中的自由基状态的电子参与。当在光吸收部位 X 不结合自由基部位 Y 时或不存在稳定的自由基部位 Y 时,光吸收部位 X 的氧化还原反应变慢。该现象可如下确认:通过使用脉冲激光的分光测定等来研究光吸收部位 X 的氧化状态或还原状态的吸光度的时间变化。

[0059] 自由基部位 Y 不仅是产生自由基的活性部位,而且是可形成稳定的自由基的部位。关于自由基部位 Y 为自由基的状态下的、该自由基的稳定性和自由基量的基准,优选平衡状态下光吸收材料的每 1 分子的自旋浓度为 1 以上的状态持续 1 秒以上。此时,在连续地照射光的条件下,可发生稳定的氧化还原反应。被氧化或被还原的自由基部位 Y 利用空穴输送层或电子输送层等而返回到初始状态。应予说明,优选每 1 分子光吸收材料的自旋

浓度的上限是 10000,但不限于此。

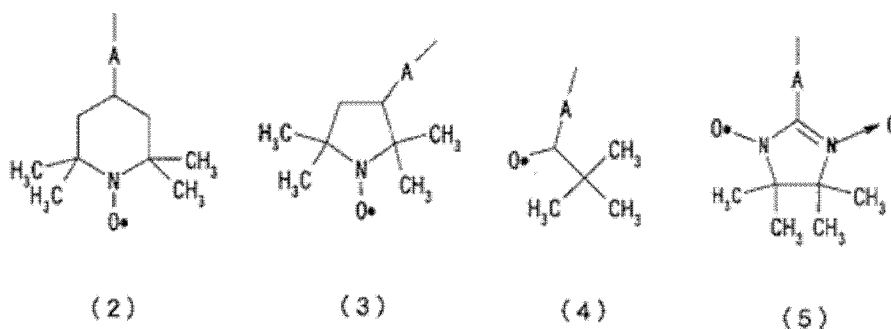
[0060] 通常,1 个光吸收部位 X 吸收光而产生的激发电子或空穴向 1 个自由基部位 Y 移动,该自由基部位 Y 被还原或氧化。但是,对于光吸收材料是具有低聚物结构或聚合物结构的等分子量较大的材料、且光吸收材料的每 1 分子的自旋浓度为 2 以上的情况而言,电子或空穴可以通过自电子交换反应而从经上述过程被还原或被氧化的自由基部位 Y 向相同分子中的另外的自由基部位 Y 移动。这就是被称为所谓的电荷跳跃输送的现象,如果自旋浓度是如上所述的浓度,则电荷高效移动。通过该作用,光激发后立刻促进在光吸收部位 X 生成的激发电子和空穴的分离,进一步抑制了电荷的复合,结果提高了光电转换元件的输出特性。应予说明,自由基的自旋浓度可由电子自旋共振装置定量。

[0061] 对成为光吸收部位 X 的电子供体的自由基部位 Y 进行说明。此时,当光吸收部位 X 进行光激发时,通过空穴从光吸收部位 X 向自由基部位 Y 迅速地移动,从而发生快速的电荷分离。

[0062] 作为能成为光吸收部位 X 的电子供体的自由基部位 Y 的化学结构,可举出特许第 3687736 号公报、特开 2003-100360 号公报所记载的自由基结构。成为光吸收部位 X 的电子供体的自由基部位 Y 特别优选具有硝基氧自由基 ($-N-O\cdot$)。此时,光激发的光吸收部位 X 利用自由基部位 Y 被更高速地还原。

[0063] 作为具有硝基氧自由基 ($-N-O\cdot$) 的自由基部位 Y 的结构的具体例,可举出下述结构式 (2) ~ (5) 表示的结构。式 (2) ~ (5) 中的 A 表示后述的介于自由基部位 Y 与光吸收部位之间的结合部位,也可以不存在 A。

[0064]

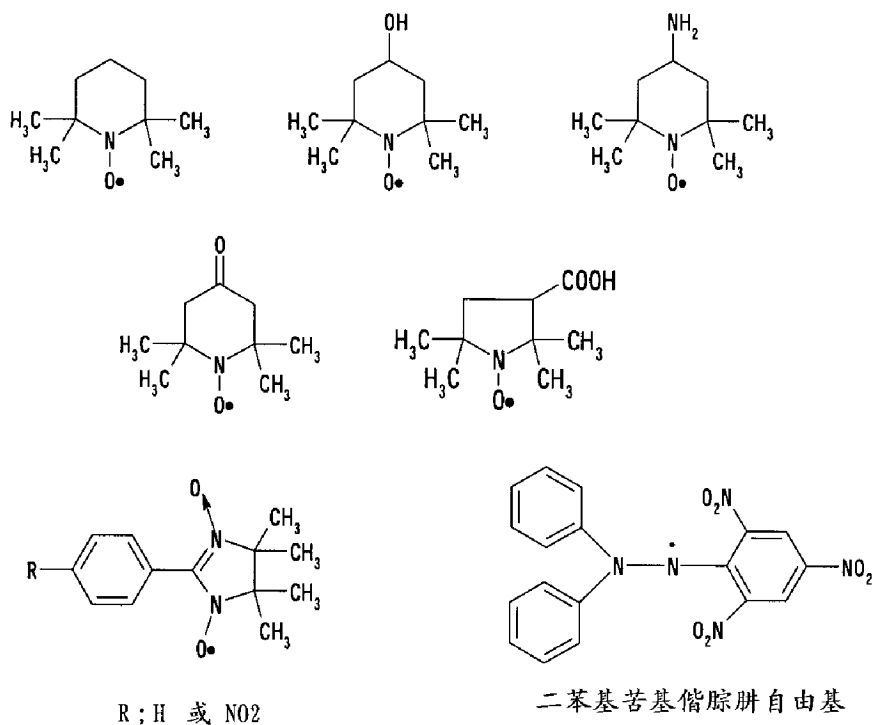


[0065] 另外,自由基部位 Y 可以含有偕胺肟自由基。此时,光激发的光吸收部位 X 利用自由基部位 Y 被更高速地还原。

[0066] 能成为上述光吸收部位 X 的电子供体的自由基部位 Y 例如来自于下述 [化 5][化 6] 表示的化合物。

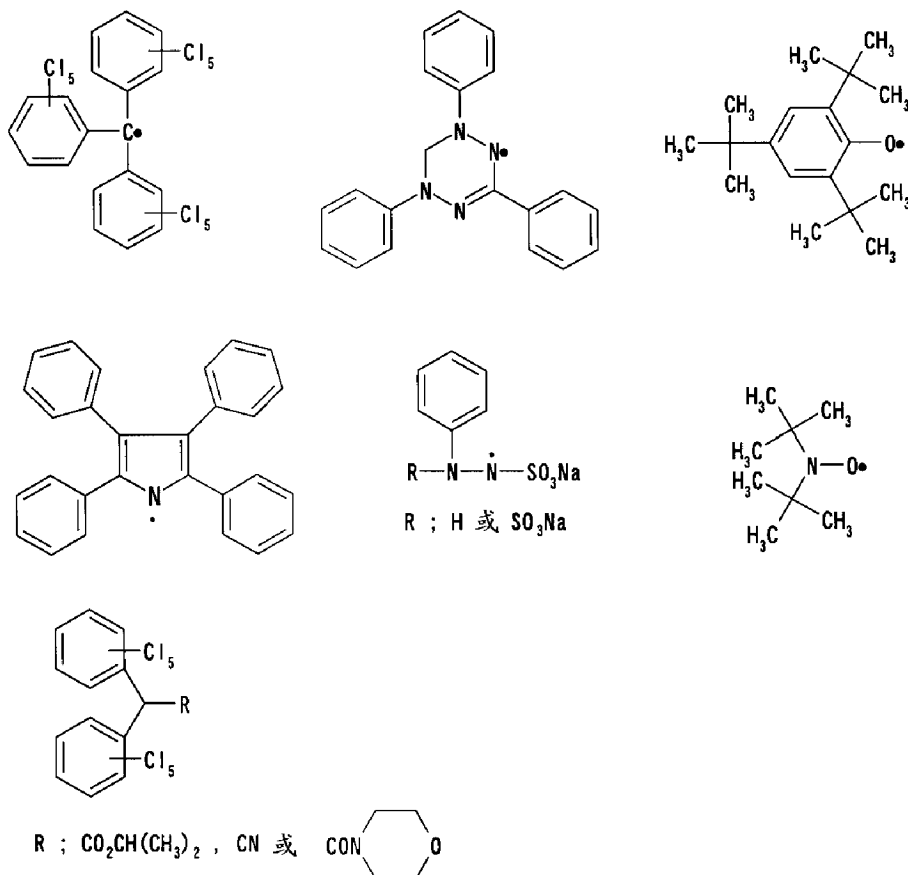
[0067] [化 5]

[0068]



[0069] [化 6]

[0070]



[0071] 当能成为光吸收部位 X 的电子供体的自由基部位 Y 在基态是自由基时,需要热力学地稳定化、或反应动力学地稳定化。前者例如可通过共振效果来达成稳定化,后者例如可通过四甲基结构等的立体效果来达成稳定化。

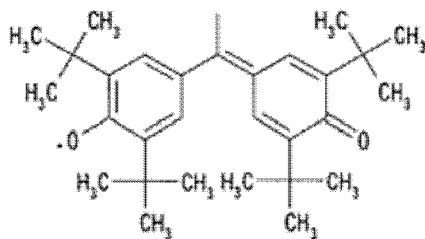
[0072] 对成为光吸收部位 X 的电子受体的自由基部位 Y 进行说明。此时,若光吸收部位

X 进行光激发,则通过电子从光吸收部位 X 向自由基部位 Y 迅速地移动,从而发生快速的电荷分离。

[0073] 优选能成为光吸收部位 X 的电子受体的自由基部位 Y 包含联吡啶鎓基、具有取代基的联吡啶鎓基、加尔万氧基自由基和具有取代基的加尔万氧基自由基中的任一种。特别优选该自由基部位 Y 具备下述 [化 7] 表示的结构或下述 [化 8] 表示的结构作为其化学结构的至少一部分。

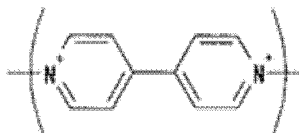
[0074] [化 7]

[0075]



[0076] [化 8]

[0077]

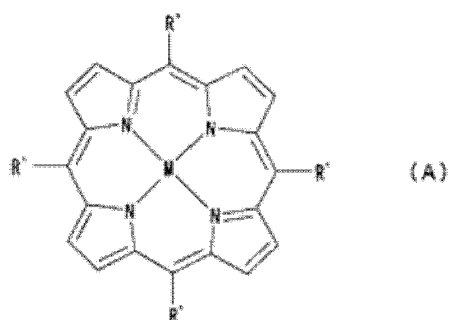


[0078] 作为光吸收部位 X 的化学结构,可举出图书《最新太阳能电池总览》(情报技术协会)或《FPD・DSSC・光存储和功能色素的最新技术和材料开发》((株)NTS)等中记载的 $[\text{Ru}(4,4'\text{-二羧基-2,2'\text{-联吡啶)}_2\text{-(NCS)}_2]$ 等钌金属配合物(Ru 金属配合物)、卟啉金属配合物等配合物;作为缔合性色素的二氢吡啶系、香豆素系、部花青系、斯夸鎓(スクアジニウム)系等有机色素;酞菁系、二噁嗪系、偶氮系(可溶性偶氮系・不溶性偶氮系)、士林系、喹吡啶酮(キクナドリン)系等染料;硫化镉、硫化铅、硫化银等硫化物半导体等的半导体超微粒等。当光吸收部位 X 具有色素的分子结构时,如果该光吸收部位 X 具有所谓的供体・受体型的分子结构,则因为光激发时电荷在光吸收部位 X 内发生分离,所以有效地提高了光电转换元件的开环电压、短路电流。

[0079] 当光吸收部位 X 具有缔合性色素的化学结构时,可得到特性(发光效率)比以往使用钌配合物的情况优异 5 倍左右的光电转换元件。另外,例如当光吸收部位 X 具备特许第 4080288 号公报所公开的色素的结构时,具备光吸收材料的光电转换元件可期待光照射时抑制自由基副反应的效果(光稳定化效果)。

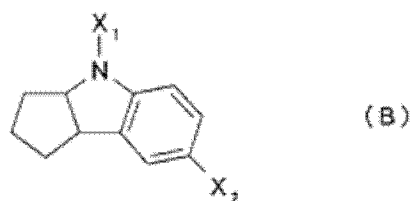
[0080] 光吸收部位 X 特别优选具有下述通式(A)~(C)中任一个表示的结构。当光吸收部位 X 具备这些结构时,由于光吸收部位 X 高效地吸收光、进行光激发,因而光吸收部位 X 和自由基 Y 的氧化还原反应迅速地进行。

[0081]



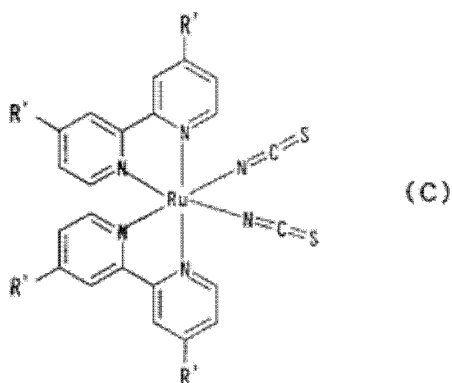
[0082] 通式 (A) 中, R' 是氢、羧基、磺酰基、苯基、羧基苯基、磺基苯基、或吡啶鎓基且至少一个 R' 与 Y 替换。M 表示金属原子。为了结构式 (A) 表示的结构稳定化, 优选 M 是 Zn 等过渡金属原子。

[0083]



[0084] X_1 、 X_2 各自独立是含有烷基、烯基、芳烷基、芳基、杂环中的至少一种的基团, 各自可以具有取代基。在 X_1 、 X_2 任一个上结合自由基部位 Y。

[0085]

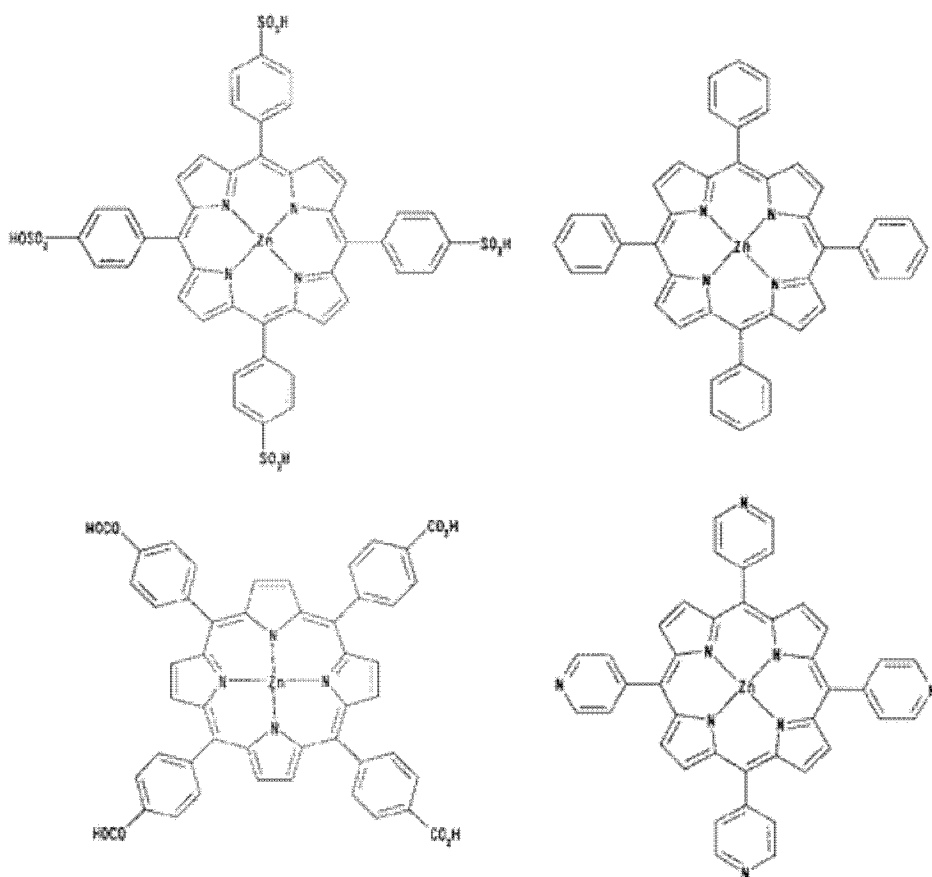


[0086] 通式 (C) 中, R' 是氢、羧基、磺酰基、苯基、羧基苯基、磺基苯基、或吡啶鎓基且至少一个 R' 与 Y 替换。

[0087] 具有通式 (A) 所示结构的光吸收部位 X 例如来自于下述 [化 12] 表示的化合物。

[0088] [化 12]

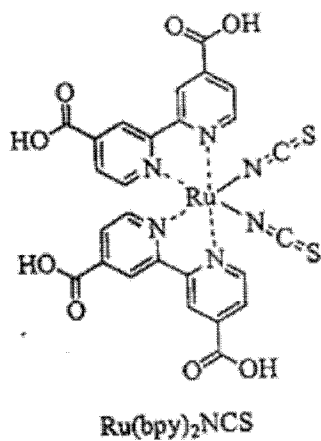
[0089]



[0090] 具有通式 (C) 所示结构的光吸收部位 X 例如来自于下述 [化 13] 表示的化合物。

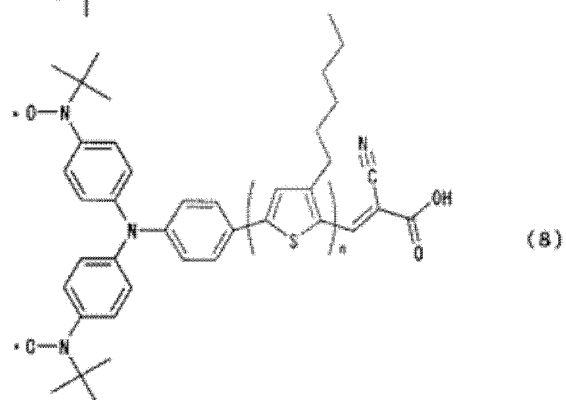
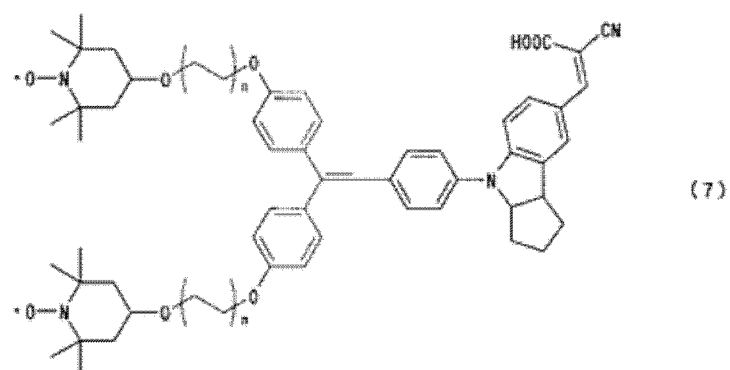
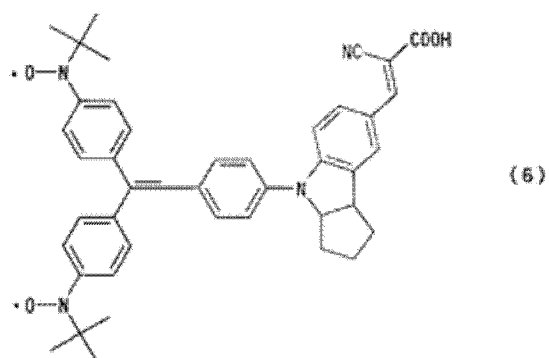
[0091] [化 13]

[0092]



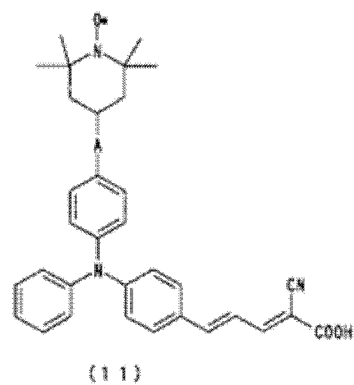
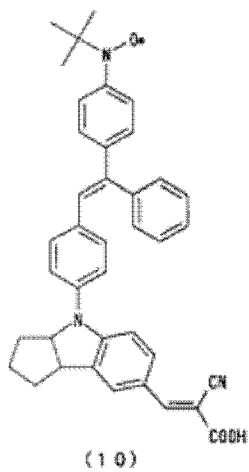
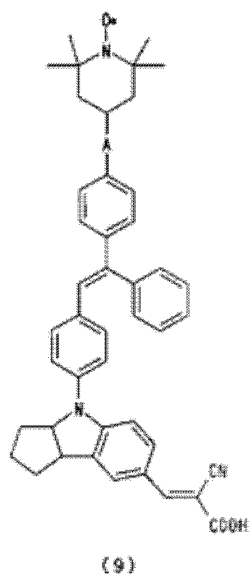
[0093] 将具备成为光吸收部位 X 的电子供体的自由基部位 Y 的光吸收材料的结构例示于下述结构式 (6) ~ (13)。

[0094]

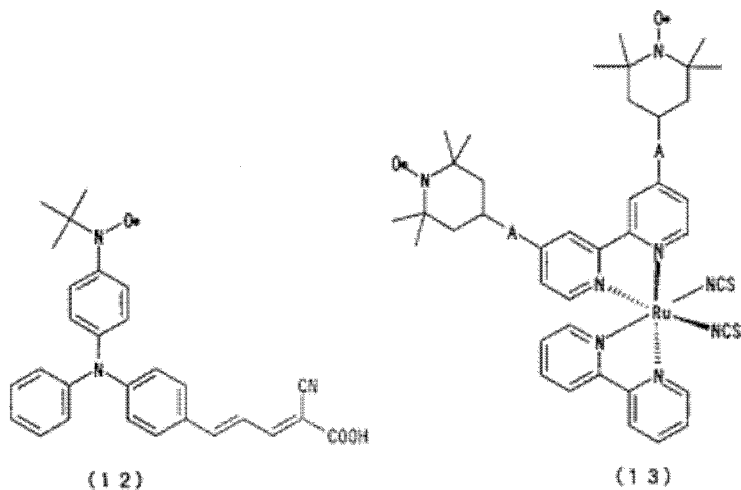


[0095] 式 (7) 中, n 是 0 ~ 10 的整数。式 (8) 中, n 是 1 ~ 20 的整数。

[0096]

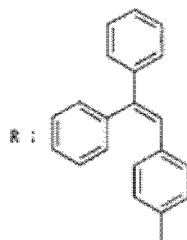
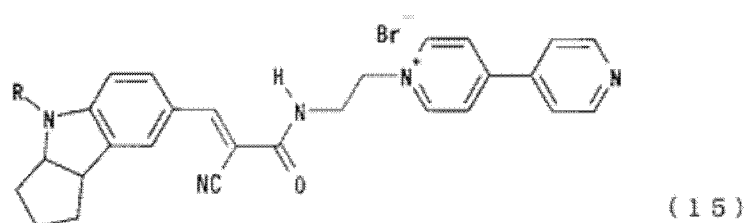
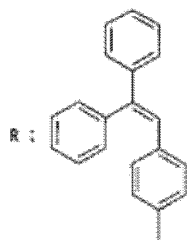
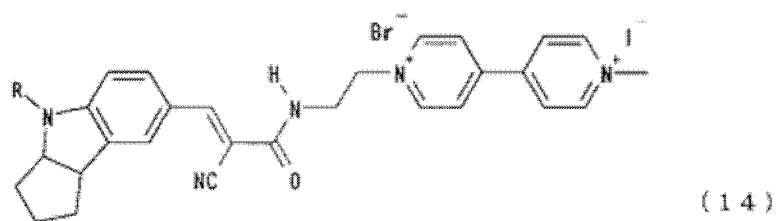


[0097]

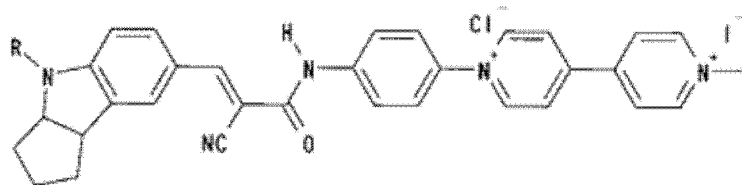


[0098] 将具备成为光吸收部位 X 的电子受体的自由基部位 Y 的光吸收材料的结构例示于下述结构式 (14) ~ (18)。

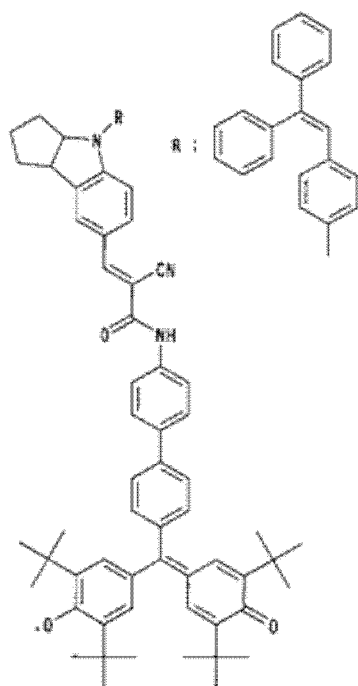
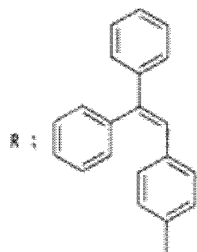
[0099]



[0100]

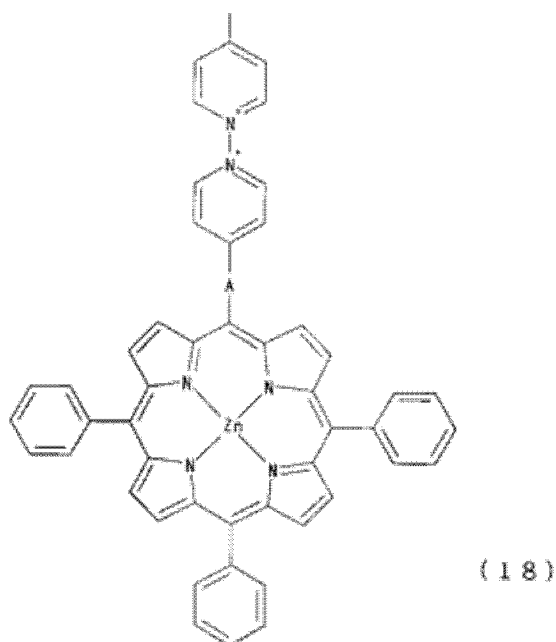


(1 6)



(1 7)

[0101]



[0102] 对于光吸收材料,当光吸收部位X中的 π 电子共轭结构扩展到自由基部位Y的不成对电子时,因为吸收波长的范围变大,所以光吸收材料的光吸收效率提高,光电转换元件的短路电流进一步提高。

[0103] 光吸收材料可以具有介于自由基部位Y和光吸收部位X之间的结合部位A。结合部位A是非必须的,光吸收部位X和自由基部位Y也可以直接键合。

[0104] 作为结合部位A,可举出各种2价的基团,例如优选包括亚甲基、亚乙基、丙烷-1,3-二烯基、乙叉基、丙烷-2,2-二基、链烷二基、苯亚甲基、亚丙基、亚异丙基、亚丁基、亚叔丁基、亚辛基、2-乙基亚己基、2-甲氧基亚乙基、亚苄基、三氟亚甲基、氰基亚甲基、乙氧基羰基亚甲基、丙氧基亚乙基、3-(1-辛基吡啶鎓-4-基)亚丙基、3-(1-丁基-3-甲基吡啶鎓-4-基)亚丙基等的可取代、可以是直链状、可以是支链状的二价饱和烃类基团;亚乙烯基、丙烯-1,3-二基、1-丁烯-1,4-二基等的二价的不饱和烃类基团;环己烷二基、环己烯二基、环己二烯二基、亚苯基、亚萘基、亚联苯基等二价的环烃类的基团;草酰基、丙二酰基、丁二酰基、戊二酰基、己二酰基、链烷二酰基、癸二酰基、富马酰基、马来酰基、邻苯二甲酰基、间苯二甲酰基、对苯二甲酰基等酮基、二价酰基;氧、氧亚甲基氧、氧羰基等醚基;酯类;硫烷二基、对氨基苯磺酰基、磺酰基等含硫基团;亚氨基、次氨基、亚肼基、偶氮基、连氮基、重氮亚氨基、亚胺基、酰胺基等含氮基团;硅烷二基、乙硅烷-1,2-二基等含硅基团;以上基团的末端发生取代的基团;以上基团复合而成的基团等。

[0105] 当光吸收部位X是有机材料时,如果光吸收材料具有光吸收部位X与自由基部位Y进行 π 共轭的结构,则从光吸收材料的光吸收区域向长波长侧移动的观点出发是优选的。

[0106] 对于光电转换元件具备电子输送层或空穴输送层的情况,当光吸收材料与电子输送层和空穴输送层中的至少一方结合时,电荷的移动效率进一步提高。光吸收材料与电子输送层或空穴输送层的结合样式没有特别限制,当由氧化物半导体形成的电子输送层与光吸收材料结合时,从增强与电子输送层的结合力的观点出发,例如可使用具有羧基、磺基、膦酰基(ホスホン基)等基团的光吸收材料。通过这些基团与电子输送层结合,从而光吸收材料与电子输送层牢固地结合。当由有机半导体形成的电子输送层与光吸收材料结合

时,例如可使用具有对有机半导体吸附性高的官能团或与有机半导体生成化学键的官能团等的光吸收材料。

[0107] 具备成为光吸收部位 X 的电子供体的自由基部 Y 的光吸收材料,例如如下所示地制造。应予说明,在图 4 ~ 22 中,“o. n.”表示“onenight”(一晚),“r. t.”表示“room temperature”(室温)。

[0108] 上述结构式 (6) 表示的光吸收材料通过 [化 22]、[化 23] 和图 4 ~ 9 表示的工序进行制造。

[0109] 首先,如图 4 所示,在 -78°C 将结构式 (6)-1 表示的化合物和二乙基醚(ether) 搅拌混合,向其中加入叔丁基锂后,在 -78°C 搅拌混合 2 小时,接着在室温搅拌混合 1 小时。在这样得到的混合物中加入 2- 甲基 -2- 亚硝基丙烷后,在 -78°C 搅拌混合 2 小时,接着,在室温搅拌混合 10 小时,由此可得到结构式 (6)-2 表示的化合物(收率 40 ~ 50%)。

[0110] 然后,如图 5 所示,通过在室温将结构式 (6)-2 表示的化合物、N,N- 二甲基甲酰胺(DMF)、咪唑和叔丁基二甲基氯硅烷搅拌混合 10 小时,从而得到结构式 (6)-3 表示的化合物(收率 80 ~ 90%)。

[0111] 然后,如图 6 所示,在 -78°C 搅拌混合结构式 (6)-3 表示的化合物和四氢呋喃后,加入结构式 (6)-a 表示的化合物,在 -78°C 搅拌混合 2 小时,接着在室温搅拌混合 10 小时。在由此得到的混合物中,顺次加入一氯胺的饱和溶液、二乙基醚和四氢呋喃、以及 10% 盐酸水溶液,在室温搅拌混合 10 分钟,由此得到结构式 (6)-4 表示的化合物(收率 50-60%)。

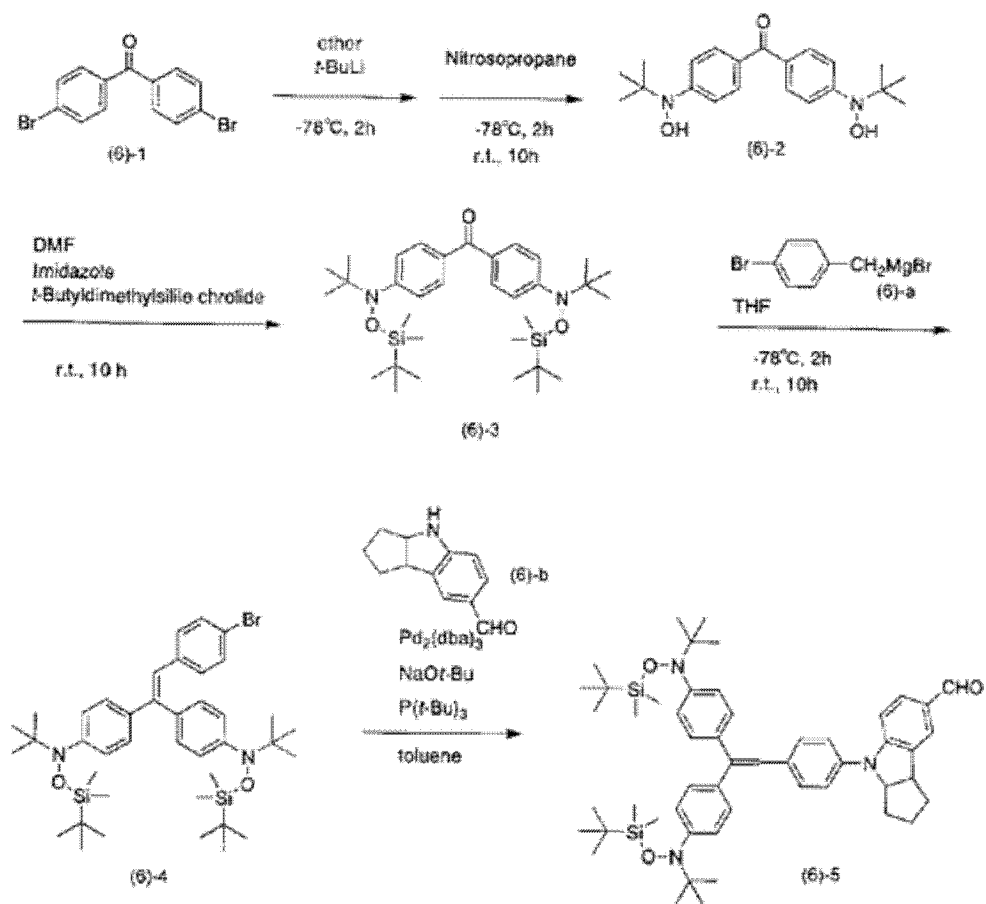
[0112] 然后,如图 7 所示,将结构式 (6)-4 表示的化合物、结构式 (6)-b 表示的化合物、三(二亚苄基丙酮)二钯(0)、叔丁醇钠、三叔丁基膦和甲苯混合,回流一晚,由此得到结构式 (6)-5 表示的化合物(收率 50-60%)。

[0113] 然后,如图 8 所示,将结构式 (6)-5 表示的化合物、结构式 (6)-c 表示的化合物、乙酸铵和乙酸混合,回流 3 小时,由此得到结构式 (6)-6 表示的化合物(收率 80 ~ 90%)。

[0114] 然后,如图 9 所示,在氩气环境下于室温将结构式 (6)-6 表示的化合物、四正丁基氟化铵(TBAF) 和四氢呋喃搅拌混合 5 小时后,加入氧化银,进一步在氩气环境下于室温搅拌混合 2 小时。由此,可得到结构式 (6) 表示的化合物(收率 95 ~ 100%)。

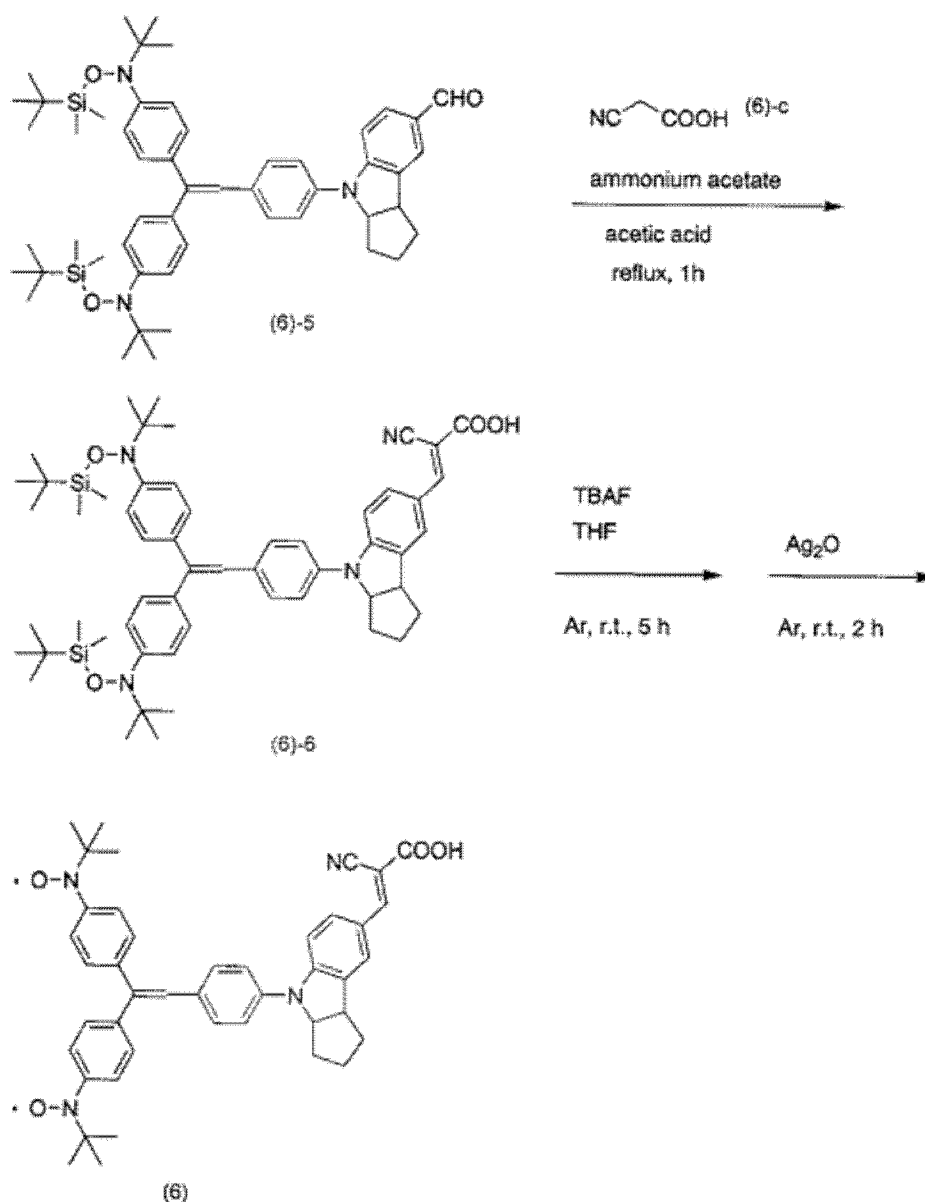
[0115] [化 22]

[0116]



[0117] [化 23]

[0118]



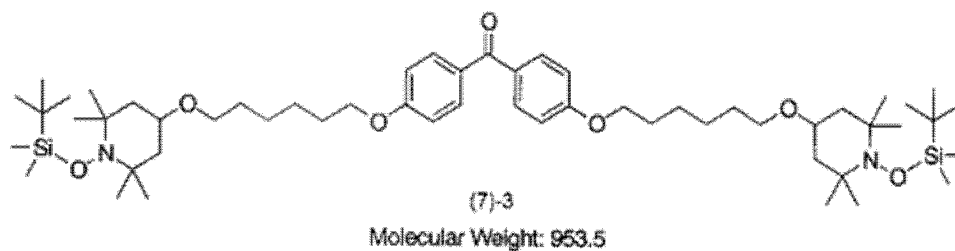
[0119] 上述结构式 (7) 表示的光吸收材料可通过 [化 28]、[化 29] 和图 10 ~ 15 表示的工序进行制造。

[0120] 首先,如图 10 所示,将结构式 (7)-1 表示的化合物、结构式 (7)-a 表示的化合物、碳酸钾和丙酮混合,回流一晚,由此得到结构式 (7)-2 表示的化合物(收率 95 ~ 100%)。

[0121] 然后,如图 11 所示,将结构式 (7)-2 表示的化合物、结构式 (7)-b 表示的化合物、氢氧化钠和丙酮混合,回流一晚,由此得到下述结构式 (7)-3 表示的化合物(收率 95 ~ 100%)。

[0122] [化 24]

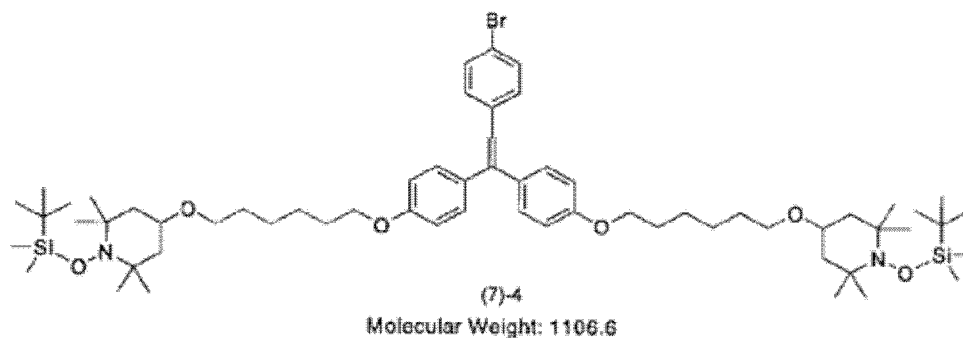
[0123]



[0124] 然后,如图 12 所示,在 -78°C 将结构式 (7)-3 表示的化合物和四氢呋喃搅拌混合。在这样得到的混合物中加入结构式 (7)-c 表示的化合物,在 -78°C 混合 2 小时,接着在室温搅拌混合 10 小时。在该混合物中进一步顺次加入一氯胺的饱和溶液、二乙基醚和四氢呋喃、10% 盐酸水溶液,在室温搅拌混合 10 分钟,由此,得到下述结构式 (7)-4 表示的化合物 (收率 50 ~ 60%)。

[0125] [化 25]

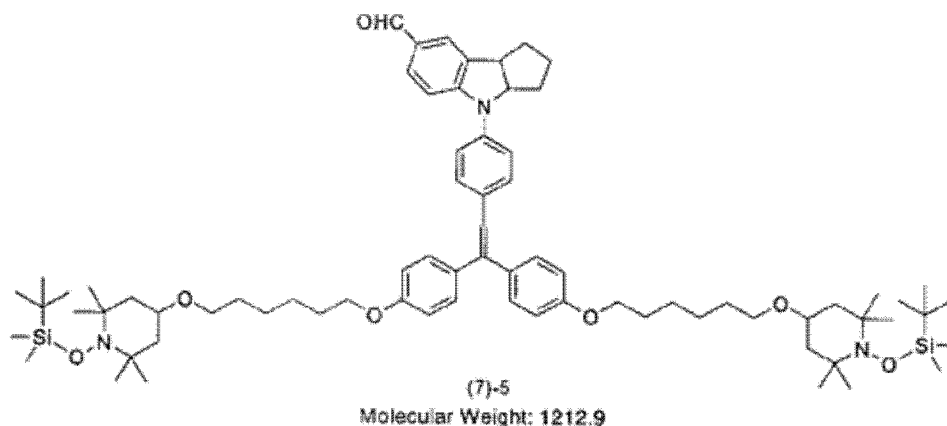
[0126]



[0127] 然后,如图 13 所示,将结构式 (7)-4 表示的化合物、结构式 (7)-d 表示的化合物、三(二亚苄基丙酮)二钯(0)、叔丁醇钠、三叔丁基膦和甲苯混合,回流一晚,由此,得到下述结构式 (7)-5 表示的化合物 (收率 50-60%)。

[0128] [化 26]

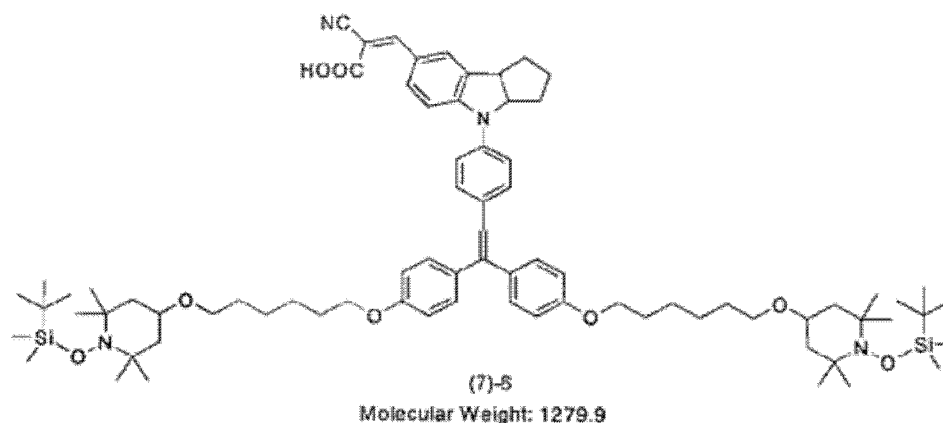
[0129]



[0130] 然后,如图 14 所示,将结构式 (7)-5 表示的化合物、结构式 (7)-e 表示的化合物、乙酸铵和乙酸混合,回流 3 小时,由此,得到下述结构式 (7)-6 表示的化合物。

[0131] [化 27]

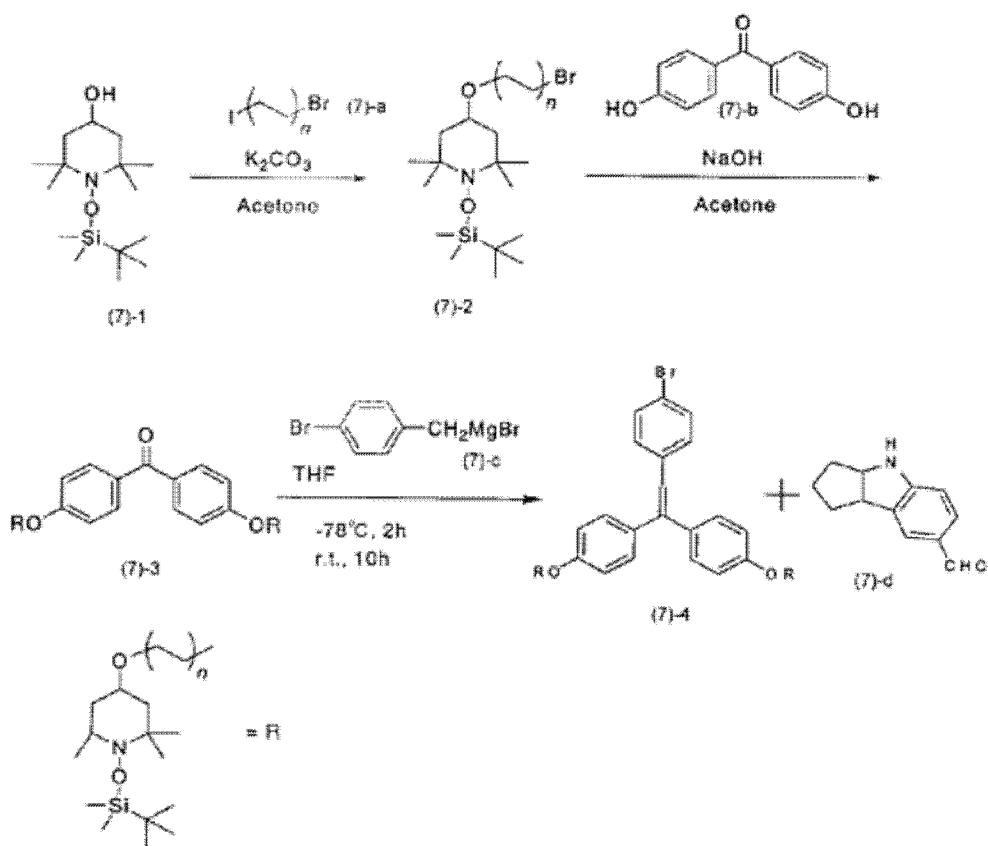
[0132]



[0133] 然后,如图 15 所示,在氩气环境下于室温将结构式 (7)-6 表示的四正丁基氟化铵和四氢呋喃搅拌混合 5 小时。在这样得到的混合物中进一步加入氧化银后,在氩气环境下于室温搅拌混合 2 小时。由此,得到结构式 (7) 表示的化合物 (收率 95 ~ 100%)。

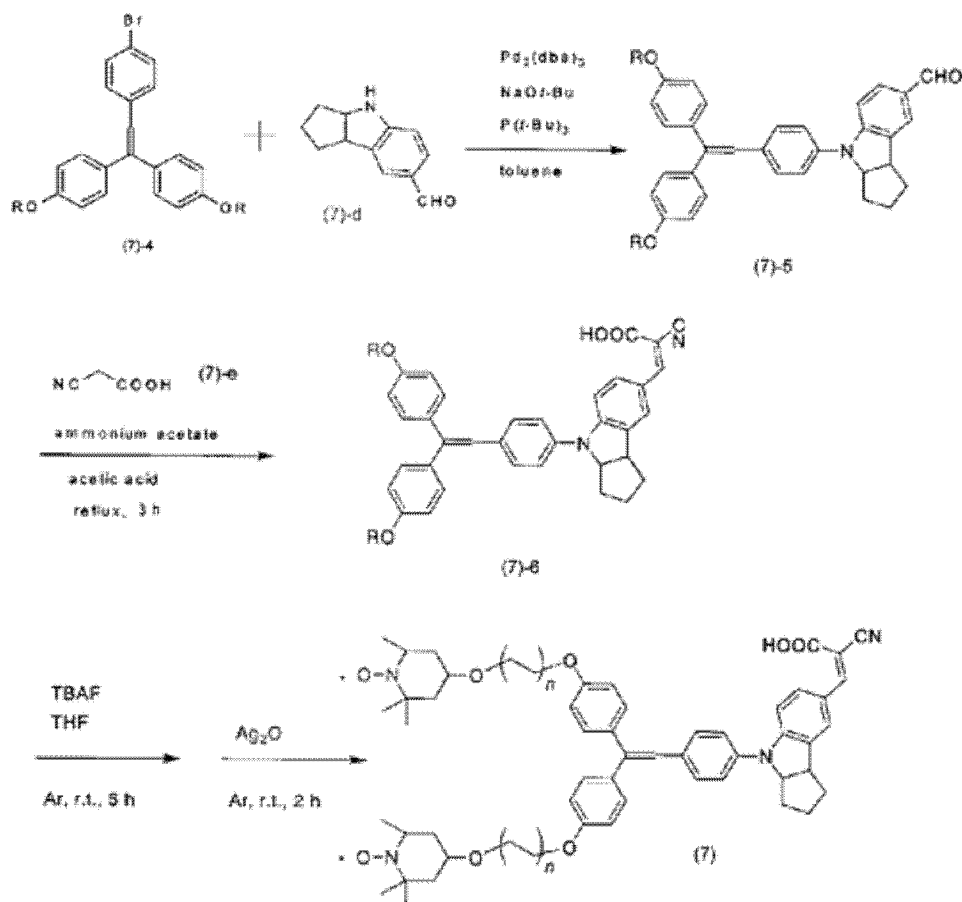
[0134] [化 28]

[0135]



[0136] [化 29]

[0137]



[0138] 结构式 (8) 表示的光吸收材料可通过 [化 30] ~ [化 33] 和图 16 ~ 23 表示的工序进行制造。

[0139] 首先,如图 16 所示,在 -78°C 将结构式 (8)-1 表示的化合物和二乙基醚 (ether) 搅拌混合。在这样得到的混合物中加入叔丁基锂,在 -78°C 搅拌混合 2 小时,接着,在室温搅拌混合 1 小时。接着,向该混合物中加入 2-甲基-2-亚硝基丙烷,在 -78°C 搅拌混合 2 小时,接着,在室温搅拌混合 1 小时,由此,得到结构式 (8)-2 表示的化合物 (收率 40 ~ 50%)。

[0140] 然后,如图 17 所示,在室温将结构式 (8)-2 表示的化合物、N,N-二甲基甲酰胺、咪唑和叔丁基二甲基氯硅烷搅拌混合 10 小时,由此得到结构式 (8)-3 表示的化合物 (收率 80 ~ 90%)。

[0141] 然后,如图 18 所示,将结构式 (8)-3 表示的化合物、甲苯、叔丁醇钠、碘化铜和哌啶搅拌混合,进一步在氩气环境下回流 5 小时,由此,得到结构式 (8)-A 表示的化合物 (收率 50 ~ 60%)。

[0142] 如图 19 所示,在室温将结构式 (8)-4 表示的化合物、四氯化碳和 N-溴代丁二酰亚胺搅拌混合 5 小时,由此,得到结构式 (8)-5 表示的化合物 (收率 50 ~ 60%)。

[0143] 然后,如图 20 所示,在 -78°C 将结构式 (8)-5 表示的化合物和二甲基醚搅拌混合。在这样得到的混合物中加入叔丁基锂后,在 -78°C 搅拌混合 2 小时,接着,在室温搅拌混合 1 小时。接着,向该混合物中加入硼酸三异丙酯,在 -78°C 搅拌混合 2 小时,接着,在室温搅拌混合 10 小时,由此得到结构式 (8)-B 表示的化合物 (收率 40 ~ 50%)。

[0144] 如 [化 32] 和图 21 所示,将结构式 (8)-A 表示的化合物、结构式 (8)-B 表示的化合物、甲苯、叔丁醇钠和四(三苯基膦)钯混合,在氩气环境下回流一晚,由此得到结构式

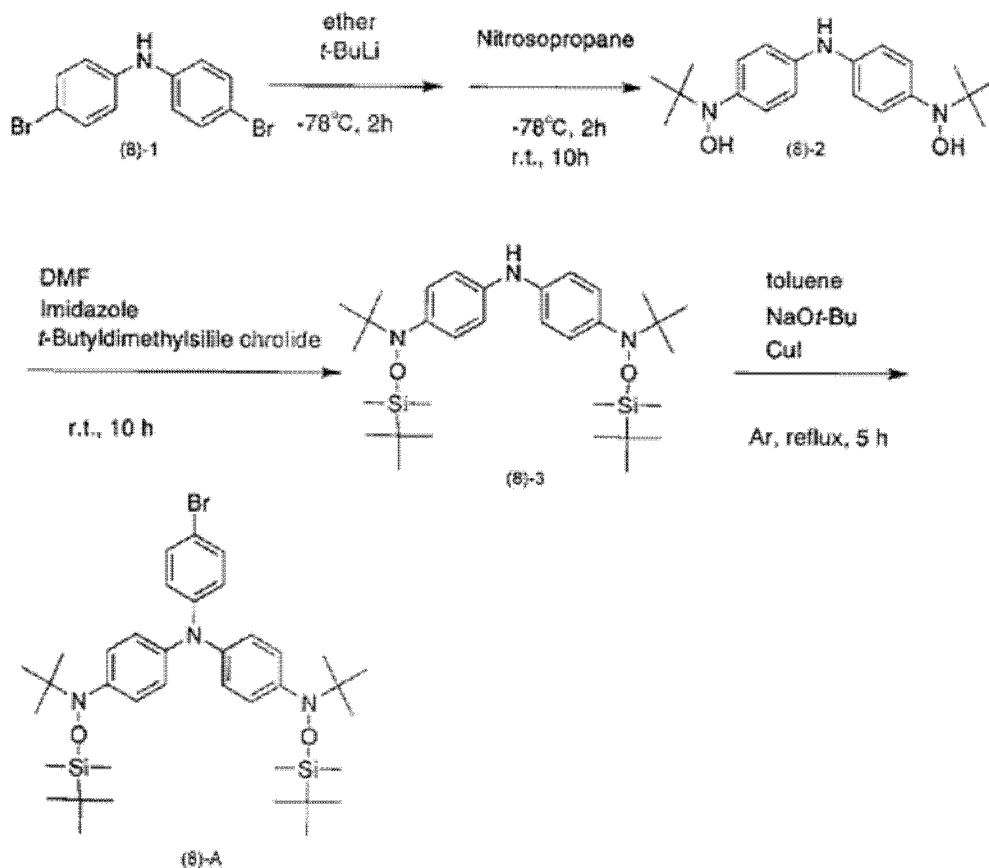
(8)-C 表示的化合物。

[0145] 然后,如图 22 所示,将结构式 (8)-C 表示的化合物、2- 氰基乙酸、乙腈 (AN)、哌啶和四 (三苯基膦) 钯混合,在氩气环境下回流 5 小时,由此得到结构式 (8)-D 表示的化合物 (收率 80 ~ 90%)。

[0146] 然后,如图 23 所示,在氩气环境下于室温将结构式 (8)-D 表示的化合物、四正丁基氟化铵和四氢呋喃搅拌混合 5 小时。在这样得到的混合物中加入氧化银,在氩气环境下于室温搅拌混合 2 小时。由此,得到结构式 (8) 表示的化合物 (收率 95 ~ 100%)。

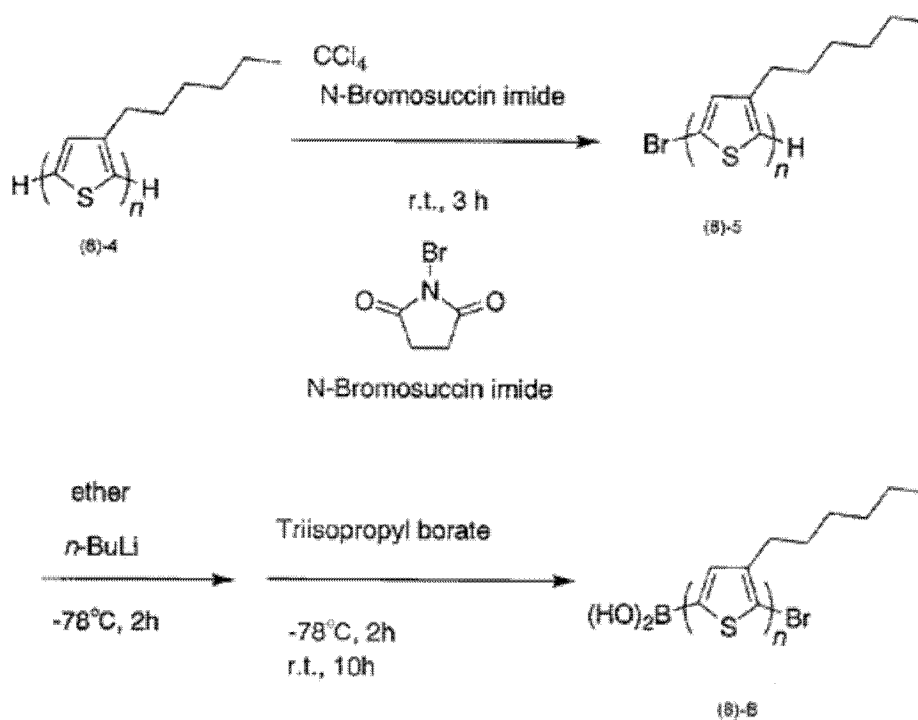
[0147] [化 30]

[0148]



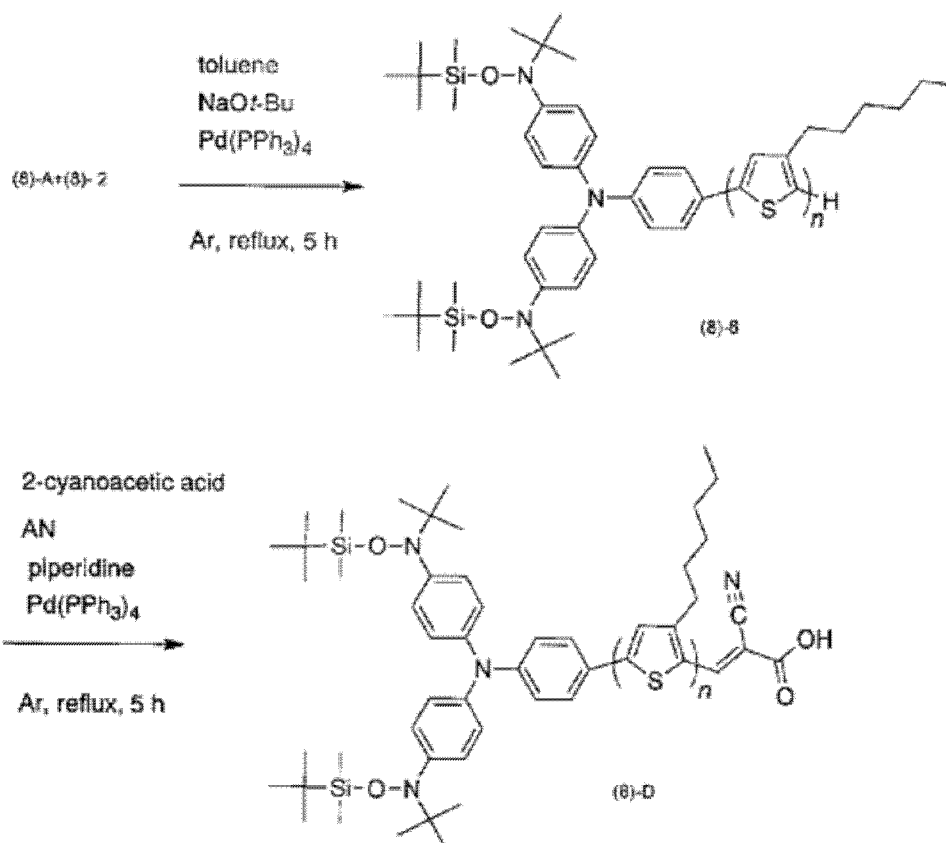
[0149] [化 31]

[0150]



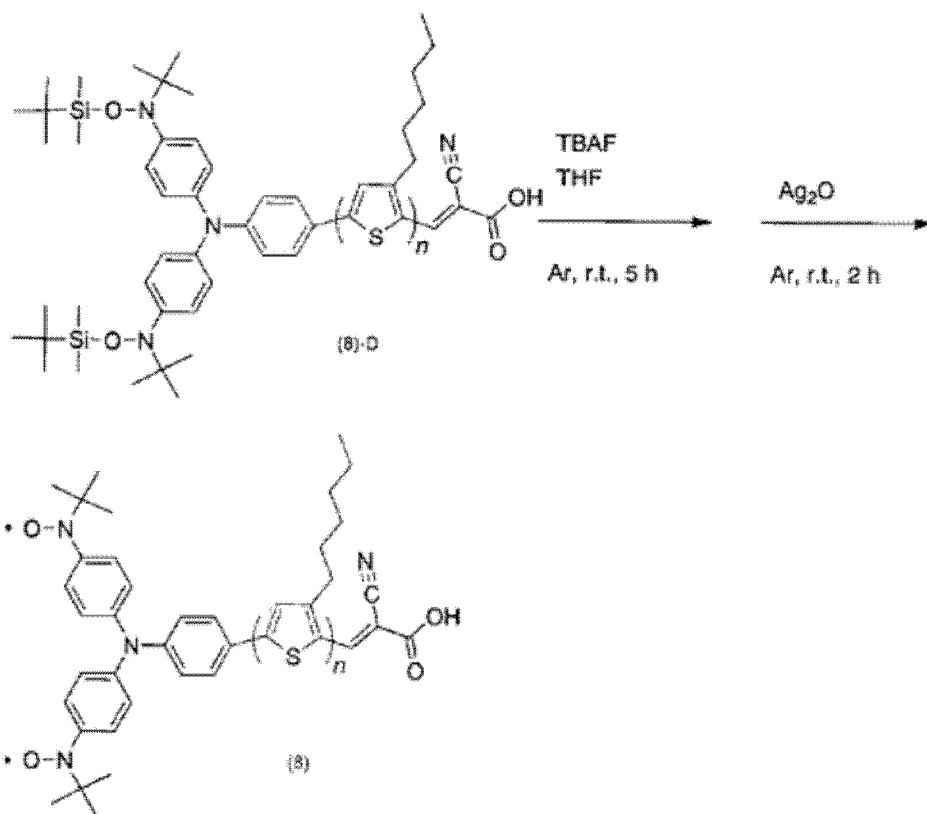
[0151] [化 32]

[0152]



[0153] [化 33]

[0154]



[0155] 结构式 (11) 表示的化合物,例如通过采用“Journal of Morecular Catalysis A : Chemical”1995 年 101 卷 P45 页记载的方法将以“Chemistry Letters”2007 年 36 卷 6 号 712 页记载的方法制造的被称为量子点的微粒结合在稳定自由基上来进行制造。

[0156] 具备成为光吸收部位 X 的电子受体的自由基部 Y 的光吸收材料,例如如下所示地制造。

[0157] 结构式 (14) 表示的光吸收材料,例如可通过下述 [化 34] 表示的化学反应进行制造。

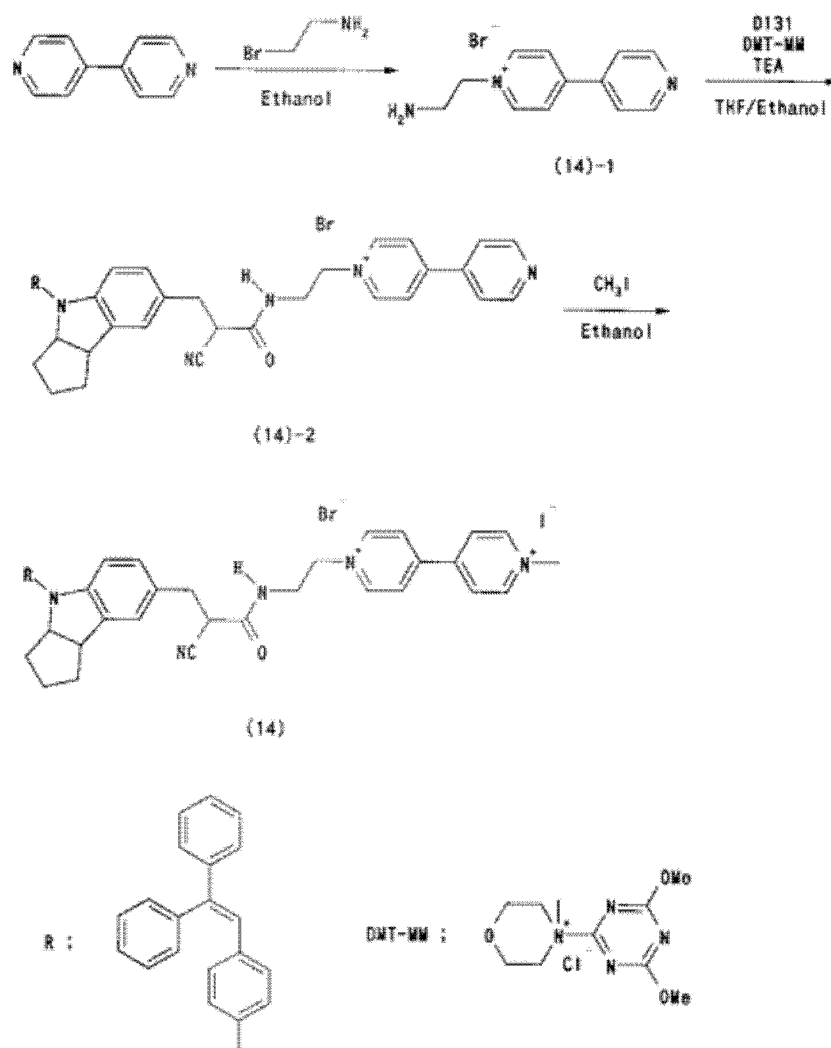
[0158] 在该反应中,首先,在乙醇中加入 4,4'-联吡啶,再加入 2-溴乙胺,在 70℃ 将这样得到的溶液搅拌混合一夜,由此,得到结构式 (14)-1 表示的化合物的黄色固体 (收率 59%)。

[0159] 然后,在四氢呋喃 (THF)/乙醇混合溶剂中加入结构式 (14)-1 表示的化合物和 D131 色素,再加入酯缩合剂 (4-(4,6-二甲氧基-1,3,5-三嗪-2-基)-4-甲基吗啉盐酸盐, DMT-MM) 和碱 (三乙胺, TEA)。在室温将这样得到的溶液放置一小时,则生成结构式 (14)-2 表示的化合物 (收率 70%)。

[0160] 然后,在乙醇中加入结构式 (14)-2 表示的化合物,再加入过量碘代甲烷。在 60℃ 将这样得到的溶液放置一夜后,用水清洗,进而在二乙基醚中使生成物再次沉淀。由此,得到结构式 (14) 表示的光吸收材料的红褐色固体 (收率 65%)。该结构式 (14) 表示的光吸收材料可溶于氯仿、乙腈、甲醇,不溶于水。结构式 (14) 表示的光吸收材料可通过 $^1\text{H-NMR}$ 和 FAB-Mass 鉴定。

[0161] [化 34]

[0162]

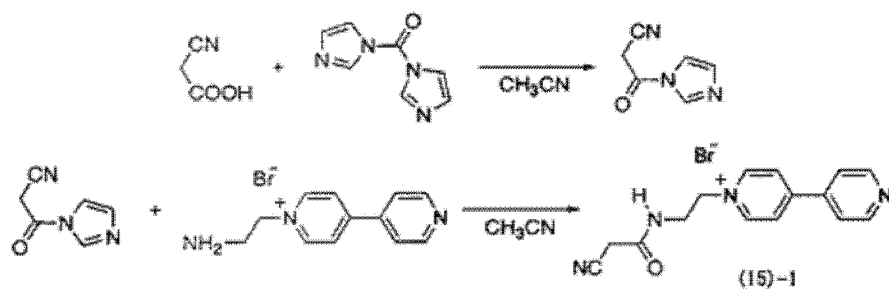


[0163] 结构式 (15) 表示的光吸收材料可通过下述 [化 35] 表示的化学反应进行制造。

[0164] 在该反应中,在乙腈中溶解氰基乙酸,再加入 1-羰基二咪唑从而活化羧基。进而向其中加入由 [化 30] 表示的反应合成的结构式 (14)-1 表示的紫罗碱衍生物来构建酰胺键,得到结构式 (15)-1 表示的化合物。结构式 (15)-1 表示的化合物的生成可通过 FAB-Mass 确认。在乙醇中加入该结构式 (15)-1 表示的化合物,再加入碱和 D131 色素,由此结构式 (15)-1 表示的化合物与 D131 色素缩合,得到结构式 (15) 表示的光吸收材料。

[0165] [化 35]

[0166]



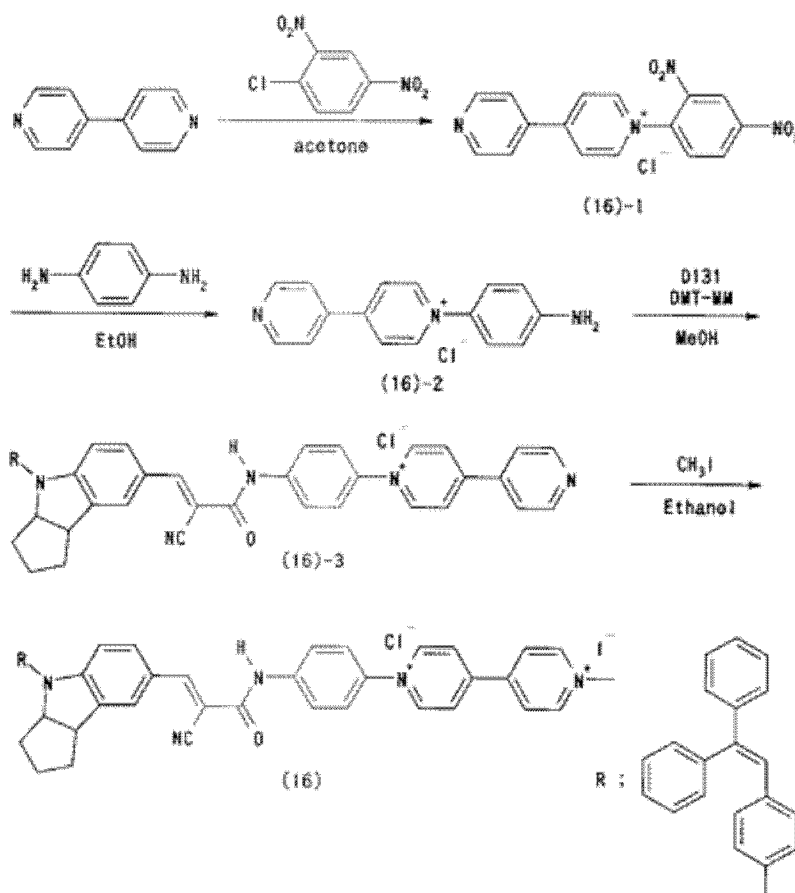
[0167] 结构式 (16) 表示的光吸收材料可通过下述 [化 36] 表示的化学反应进行制造。

[0168] 首先,在丙酮中加入 4,4'-联吡啶和 1-氯-2,4-二硝基苯,将这样得到的溶液沸点回流 12 小时,从而得到沉淀物。用己烷清洗该沉淀物,进而进行真空干燥,从而得到结构式

(16)-1 表示的化合物的灰色粉末 (收率 79%)。在乙醇中加入该结构式 (16)-1 表示的化合物和 1,4- 苯二胺,在氮气环境下将这样得到的溶液沸点回流 12 小时。接着,从该溶液中除去溶剂,用丙酮清洗这样得到的残渣,接着进行真空干燥,由此得到结构式 (16)-2 表示的化合物的褐色粉末 (收率 92%)。在甲醇中加入该结构式 (16)-2 表示的化合物,向这样得到的溶液中再加入缩合剂 (DMT-MM) 和碱 (三乙胺 (TEA))。将该溶液在室温放置一小时,则得到结构式 (16)-3 表示的化合物 (收率 92%)。在乙醇中加入结构式 (16)-3 表示的化合物,在这样得到的溶液中再加入过量的碘代甲烷。在 60℃ 加热该溶液一夜后,用水清洗,进而在二乙基醚中使生成物再次沉淀。由此,得到结构式 (16) 表示的光吸收材料的红褐色固体 (收率 65%)。

[0169] [化 36]

[0170]



[0171] 结构式 (17) 表示的光吸收材料可通过下述 [化 37] 表示的化学反应进行制造。

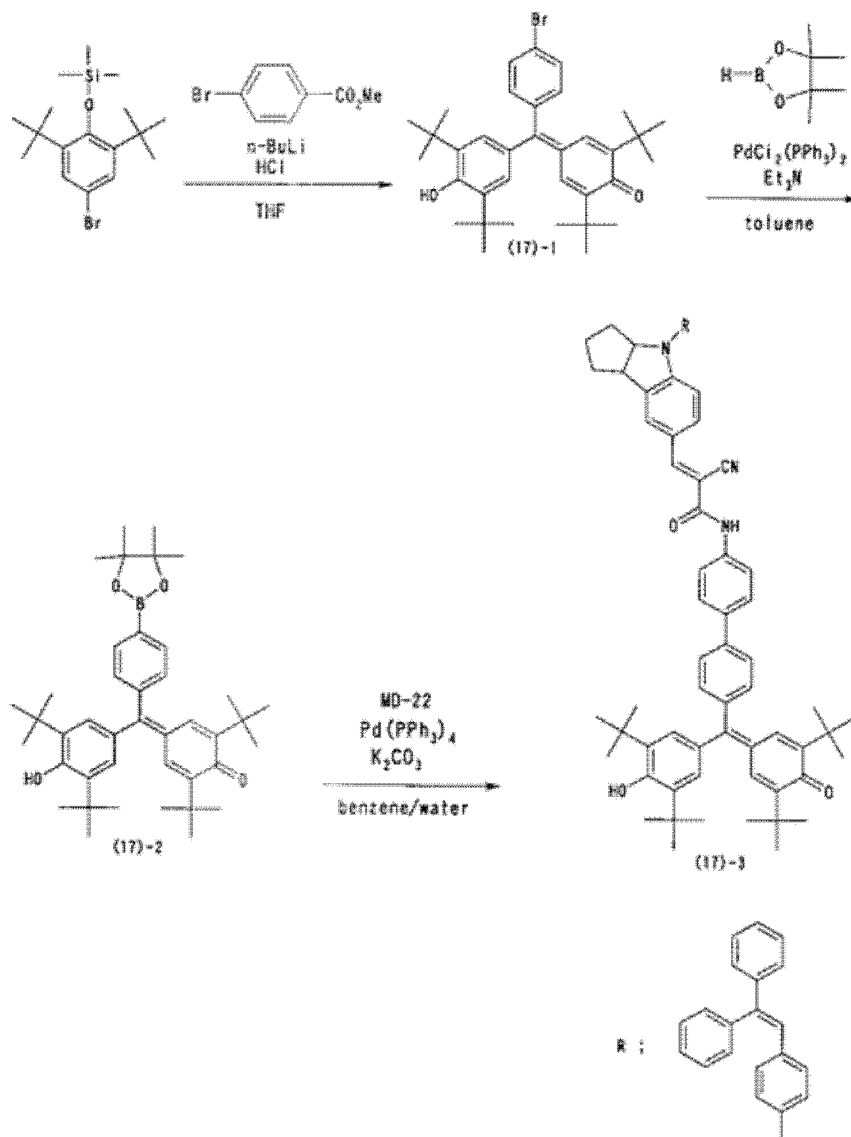
[0172] 通过 4-(甲氧基羰基) 苯基硼酸的锂化所致的偶联反应,生成结构式 (17)-1 表示的化合物。接着,在结构式 (17)-1 表示的化合物中加入 $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ 、三乙胺、4,4,5,5- 四甲基 -1,3,2- 二氧杂环戊硼烷,在惰性环境下于甲苯中在 80℃ 将这样得到的混合物搅拌 5 小时。接着,通过该混合物的分液和 HPLC 精制,得到结构式 (17)-2 表示的化合物的橙色粉末。在苯 / 水混合溶剂中加入该结构式 (17)-2 表示的化合物和 MD-22,在这样得到的溶液中再加入 $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ 和 K_2CO_3 ,在 50℃ 放置该溶液 12 小时,则进行反应 (铃木偶联)。接着,通过该溶液的分液和 HPLC 精制,得到结构式 (17)-3 表示的化合物的红橙色粉末。

[0173] 在惰性环境下向二氯甲烷 (3ml、关东化学株式会社制) 中加入该结构式 (17)-3 表

示的化合物 3. 15mg, 在这样得到的溶液中滴加氢氧化钠饱和水溶液 (NaOH 含量 14. 4mg、关东化学株式会社制)。在室温下搅拌该溶液 30 分钟, 该溶液的颜色由橙色变为深蓝色。接着, 在该溶液中添加铁氰化钾 24mg (关东化学株式会社制) 后, 再搅拌 30 分钟时, 该溶液的颜色变为褐色。之后, 用二氯甲烷 / 水分液萃取该溶液, 由此得到结构式 (17) 表示的光吸收材料。

[0174] [化 37]

[0175]



[0176] 光吸收材料例如适合用于发光元件、太阳能电池等色素增感型等的光电转换元件。光电转换元件例如由用于输送空穴、电子等的电荷输送材料、导电基板等构成。

[0177] 图 1 是表示光电转换元件中的色素增感型太阳能电池 1 的一例的截面图。在该色素增感型太阳能电池 1 中, 在配置成相互对置的第一基板电极 3 和第二基板电极 11 之间, 层叠有由电子输送材料 5 形成的层 (电子输送层)、由光吸收材料 7 形成的层、和由电荷输送材料 9 形成的层 (空穴输送层)。

[0178] 第一基板电极 3 和第二基板电极 11 中的至少一方具有透光性。第一基板电极 3 和第二基板电极 11 具有将电荷取出到外部的导电性。具有透光性的基板电极可以透明也

可以不透明,但特别优选透明。第二基板电极 11 由金属箔形成时,优选第一基板电极 3 由具有透光性的材料形成。

[0179] 第一基板电极 3 可具备例如由玻璃、膜等形成的基材。此时,第一基板电极 3 具备例如层叠在基材上的导电层。导电层层叠在基材的与电子输送材料 5 相对的面上。导电层例如由铟等金属;碳;铟-锡复合氧化物、掺铟氧化锡、掺氟氧化锡等导电性的金属氧化物;上述化合物复合而成的复合物等形成。另外,第一基板电极 3 可具备由上述化合物形成的层和覆盖该层的由氧化硅、氧化锡、氧化钛、氧化锆、氧化铝等形成的层。第一基板电极 3 可采用蒸镀法、溅射法等干式工艺或浸渍法、喷雾热分解法、CVD 法等湿式工艺等而形成。

[0180] 当光穿过第二基板电极 11 而入射到光电转换元件内时,第一基板电极 3 可具备由钛、镍、锌、不锈钢等金属箔形成的膜。

[0181] 第二基板电极 11 起到作为光电转换元件的负极的功能。第二基板电极 11 例如仅由金属形成。第二基板电极 11 可以具备膜和层叠在该膜上的导电层。该导电层与由电荷输送材料 9 形成的层相接。

[0182] 第二基板电极 11 的导电层例如可由与第一基板电极 3 的导电层相同的材料形成。第二基板电极 11 的导电层例如由铂、金、银、铜、铝、铈、铟等金属;石墨、碳纳米管、担载铂的碳等碳材料;铟-锡复合氧化物、掺铟的氧化锡、掺氟的氧化锡等导电性的金属氧化物;聚乙烯二氧噻吩、聚吡咯、聚苯胺等导电性高分子等形成。当电荷输送材料 9 是电解质溶液时,特别优选第二基板电极 11 由铂、石墨、聚乙烯二氧噻吩等形成。

[0183] 第一基板电极 3 和第二基板电极 11 的表面电阻越低越好。优选第一基板电极 3 和第二基板电极 11 的表面电阻是 $200\ \Omega/\square$ 以下,更优选是 $50\ \Omega/\square$ 以下。对第一基板电极 3 和第二基板电极 11 的表面电阻的范围的下限没有特别限制,通常是 $0.1\ \Omega/\square$ 。

[0184] 第一基板电极 3 和第二基板电极 11 中至少一方的光透射率越高越好。优选光透射率高的基板电极的光透射率是 50% 以上,更优选是 80% 以上。

[0185] 优选第一基板电极 3 和第二基板电极 11 的导电层的厚度在 $0.1\sim 10\ \mu\text{m}$ 的范围内。如果在该范围内,则容易形成均匀厚度的导电层,进而维持导电层的高光透射性。

[0186] 电子输送材料 5 只要是将电子作为载流子的材料则没有特别限制。作为电子输送材料 5 所使用的半导体材料,可举出 Cd、Zn、In、Pb、Mo、W、Sb、Bi、Cu、Hg、Ti、Ag、Mn、Fe、V、Sn、Zr、Sr、Ga、Si、Cr 等金属元素的氧化物;SrTiO₃、CaTiO₃ 等具有钙钛矿结构的金属氧化物;CdS、ZnS、In₂S₃、PbS、Mo₂S₃、WS₂、Sb₂S₃、Bi₂S₃、ZnCdS₂、Cu₂S 等硫化物;CdSe、In₂Se₃、WSe₂、HgS、PbSe、CdTe 等金属硫族元素化物;GaAs、Si、Se、Cd₃P₂、Zn₂P₃、InP、AgBr、PbI₂、HgI₂、BiI₃ 等。

[0187] 电子输送材料 5 也可以是含有选自上述半导体材料中的至少一种以上的复合物。作为这种复合物,例如可举出 CdS/TiO₂、CdS/AgI、Ag₂S/AgI、CdS/ZnO、CdS/HgS、CdS/PbS、ZnO/ZnS、ZnO/ZnSe、CdS/HgS、CdS/CdSe、CdS/Te、CdSe/Te、ZnS/CdSe、ZnSe/CdSe、CdS/ZnS、TiO₂/Cd₃P₂、CdS/CdSe/CdZnS、CdS/HgS/CdS 等。

[0188] 电子输送材料 5 也可以是通过掺杂而能成为 n 型半导体的、聚噻吩或聚苯胺等导电性高分子、具有氧化还原侧链的氧化还原聚合物、C60 等。

[0189] 电子输送材料 5 也可以是特开 2008-280400 号公报所公开的、为 n 型半导体且显示稳定的氧化还原行为的聚自由基化合物。

[0190] 例如,当电子输送材料 5 是半导体材料时,从输出特性的观点出发,光吸收材料相对于光电转换元件投影面积的分子密度,与光吸收材料 7 的光吸收效率有关,优选 $1 \times 10^{-8} \sim 1 \times 10^{-6} \text{mol/cm}^2$ 范围内。当光吸收材料 7 的密度大于上述范围时,由于光吸收材料 7 的量相对于入射光过多,所以无作用的光吸收材料 7 的量增多。相反当光吸收材料 7 的密度小于上述范围时,光吸收材料 7 无法吸收充分量的光。其中,光电转换元件整体是具有透光性的、所谓的透视型(See-through Type)的元件时,也可以根据光电转换元件所优选的光透射率来降低光吸收材料 7 的密度、绝对量。另外,当由电子输送材料 5 形成的层是多孔且它的实际面积与投影面积的比例为 1 以上时,光电转换元件的光电转换效率特别地提高。由电子输送材料 5 形成的层的、实际面积与投影面积的比例的上限没有特别限制,优选是 100 万以下。

[0191] 作为电荷输送材料(空穴输送材料)9,可举出生成氧化还原对的物质。作为这种电荷输送材料 9,大多使用碘(I^-/I_3^+),但不限于此。

[0192] 例如电荷输送材料 9 也可以是特开 2003-100360 号公报所记载的、稳定地被氧化还原的自由基化合物。此时,特别当光吸收材料 7 的自由基部位 Y 是电子供体时,由于促进被氧化的自由基部位 Y 的还原反应、该被氧化的自由基部位 Y 迅速地被还原,因而优选。

[0193] 电荷输送材料 9 可以是电解质溶液。对于电荷输送材料 9,优选溶解电解质所使用的溶剂是能溶解氧化还原系构成物质的、离子传导性优异的化合物。溶剂可以是水性溶剂或有机溶剂,但为了氧化还原系构成物质在电解质溶液中更稳定,优选有机溶剂。作为有机溶剂,例如可举出碳酸二甲酯、碳酸二乙酯、碳酸甲基乙基酯、碳酸亚乙酯、碳酸亚丙酯等碳酸酯化合物;乙酸甲酯、丙酸甲酯、 γ -丁内酯等酯化合物;二乙基醚、1,2-二甲氧基乙烷、1,3-二氧戊环、四氢呋喃、2-甲基四氢呋喃等醚化合物;3-甲基-2-噁唑烷酮、2-甲基吡咯烷酮等杂环化合物;乙腈、甲氧基乙腈、丙腈等腈化合物;环丁砜、二甲基亚砜、二甲基甲酰胺等非质子性极性化合物等。这些溶剂可仅使用一种,或使用二种以上。作为有机溶剂,特别优选使用碳酸亚乙酯、碳酸亚丙酯等碳酸酯化合物; γ -丁内酯、3-甲基-2-噁唑烷酮、2-甲基吡咯烷酮等杂环化合物;乙腈、甲氧基乙腈、丙腈、3-甲氧基丙腈、戊腈等腈化合物;乙二醇、聚乙二醇、聚乙烯等多元醇化合物等。电荷输送材料 9 可以通过含有油凝胶系、聚偏氟乙烯系高分子化合物等高分子基质,液晶凝胶、氨基酸衍生物等低分子,二氧化硅粒子等无机粒子等,从而凝胶化。

[0194] 当电荷输送材料 9 含有挥发性成分时,密封电荷输送材料 9 是有效的。另外,如果通过掺杂而能形成 p 型半导体,则电荷输送材料 9 可以是聚噻吩或聚苯胺等导电性高分子、具有能容易地氧化还原的侧链的聚合物等。此时,由电荷输送材料 9 形成的层形成固体或凝胶状态所以可抑制漏液,因此可长时间高度地维持光电转换元件的光电转换效率。

[0195] 优选自由基部位 Y 的氧化还原电位、与空穴输送材料或电子输送材料的氧化还原电位被调整到电荷分离顺畅地进行。例如对于光吸收材料 7 的自由基部位 Y 是电子供体的情况,当空穴输送材料 9 的氧化还原电位低于自由基部位 Y 的氧化还原电位时,光吸收材料 7 的电荷分离更顺畅地进行。例如,自由基部位 Y 的结构是本说明书中所例示的结构时,通过在这些自由基部位 Y 导入官能团等来改变自由基部位 Y 的分子结构,从而较容易地达成这种电位的调整。

[0196] 对于这样构成的光电转换元件,在光吸收部位 X 吸收光而发生的光电转换过程

中,通过自由基部位 Y 促进光吸收部位 X 的氧化或还原反应、发生高速的电荷分离,而且抑制电荷的复合。因此光电转换元件的光电转换增高。

[0197] 即,对于自由基部位 Y 是光吸收部位 X 的电子供体的情况,如图 2(a) 所示,在光吸收部位 X 吸收光而发生的光电转换过程中,通过空穴从激发的光吸收部位 X 向自由基部位 Y 移动从而促进了光吸收部位 X 的还原反应。通过空穴向自由基部位 Y 移动从而该自由基部位 Y 被氧化。接着,自由基部位 Y 被还原的同时空穴从自由基部位 Y 向空穴输送层移动。另一方面,通过电子从被还原的光吸收部位 X 向电子输送层移动,从而光吸收部位 X 被氧化。由此,促进电荷分离的同时抑制了电荷的复合。对于自由基部位 Y 是光吸收部位 X 的电子受体的情况,如图 2(b) 所示,在光吸收部位 X 吸收光而发生的光电转换过程中,通过电子从激发的光吸收部位 X 向自由基部位 Y 移动从而促进了光吸收部位 X 的氧化反应。通过电子向自由基部位 Y 移动从而该自由基部位 Y 被还原。接着,自由基部位 Y 被氧化的同时电子从自由基部位 Y 向电子输送层移动。另一方面,通过空穴从被氧化的光吸收部位 X 向空穴输送层移动,从而光吸收部位 X 被还原。由此,促进电荷分离的同时抑制了电荷的复合。应予说明,图 3 表示以往的例子。

[0198] 另外,在光电转换元件内,当由于光或热的作用而产生恶性自由基 ($-C\cdot$ 、 $-O\cdot$ 等) 时,光吸收材料可发挥与 HALS(光稳定剂)同样的作用。此时,可消灭恶性自由基、抑制光吸收材料的劣化。因此,可提高光电转换元件的耐久性,可长期维持光电转换元件的高特性。

[0199] 实施例

[0200] 以下,利用实施例具体说明本发明。但是,本发明不受实施例限定。

[0201] (实施例 1 ~ 3)

[0202] < 光吸收材料的合成 >

[0203] ((6) 表示的光吸收材料的制造)

[0204] 如图 4 所示,在 -78°C 将结构式 (6)-1 表示的化合物 (30mmol (10.2g) 1eq) 和二乙基醚 (ether) (0.2M (150ml)) 搅拌混合,在得到的溶液中加入叔丁基锂 (0.27mol (170ml, $d = 1.6\text{M}$) 9eq) 并在 -78°C 搅拌混合 2 小时且在室温搅拌混合 1 小时,接着向该溶液中加入 2-甲基-2-亚硝基丙烷 (90mmol (7.84g) 3eq) 并在 -78°C 搅拌混合 2 小时且在室温搅拌混合 10 小时,得到结构式 (6)-2 表示的化合物 (收率 40 ~ 50%)。

[0205] 然后,如图 5 所示,在室温将结构式 (6)-2 表示的化合物 (10mmol (3.56g) 1eq)、DMF (0.7M (14.3ml))、咪唑 (30mmol (2.10g) 3eq) 和叔丁基二甲基氯硅烷 (12.5mol (1.88g) 1.25eq) 搅拌混合 10 小时,得到结构式 (6)-3 表示的化合物 (收率 80 ~ 90%)。

[0206] 然后,如图 6 所示,在 -78°C 将结构式 (6)-3 表示的化合物 (5mmol (2.92g) 1eq) 和四氢呋喃 (0.3M (16.7ml)) 搅拌混合,在得到的溶液中加入结构式 (6)-a 表示的化合物 (15mol (4.11g) 1.5eq) 并在 -78°C 搅拌混合 2 小时且在室温搅拌混合 10 小时,接着,在该溶液中加入饱和的一氯胺 (2ml) 和二乙基醚 (50ml)、四氢呋喃 (50ml)、10% 盐酸水溶液 (20ml) 并在室温搅拌混合 10 分钟,得到结构式 (6)-4 表示的化合物 (收率 50-60%)。

[0207] 然后,如图 7 所示,混合结构式 (6)-4 表示的化合物 (2mmol (1.48g) 1eq)、结构式 (6)-b 表示的化合物 (3mol (562mg) 1.5eq)、三(二亚苄基丙酮)二钯 (0) (0.02mol (18.0mg) 0.01eq)、叔丁醇钠 (3mol (288mg) 1.5eq)、叔丁基膦

(0.06mol (12mg) 0.03eq) 和 甲苯 (0.3M (6.7ml)), 将得到的溶液回流一晚, 得到结构式 (6)-5 表示的化合物 (收率 50-60%)。

[0208] 然后, 如图 8 所示, 混合结构式 (6)-5 表示的化合物 (1mmol (844mg) 1eq)、结构式 (6)-c 表示的化合物 (1.1mol (93.5mg) 1.1eq)、乙酸铵 (0.33mol (25.7mg) 0.33eq) 和 乙酸 (0.1M (10ml)), 将得到的溶液回流 1 小时, 得到结构式 (6)-6 表示的化合物 (收率 80 ~ 90%)。

[0209] 然后, 如图 9 所示, 在氩气环境下于室温将结构式 (6)-6 表示的化合物 (1mmol (911mg) 1eq)、TBAF (20mmol (5.23g) 20eq) 和 THF (50mM (20ml)) 搅拌混合 5 小时, 在得到的溶液中加入氧化银 (10mol (2.31g) 10eq) 并在氩气环境下于室温搅拌混合 2 小时。由此, 得到结构式 (6) 表示的化合物 (收率 95 ~ 100%)。

[0210] ((7) 表示的光吸收材料的制造)

[0211] 如图 10 所示, 混合结构式 (7)-1 表示的化合物 (0.1mol (28.8g) 1eq)、结构式 (7)-a 表示的化合物 (0.125mol (36.4g) 1.25eq)、碳酸钾 (0.15mol (20.7g) 1.5eq) 和 丙酮 (0.7M (142ml)), 将得到的溶液回流一晚, 由此, 得到结构式 (7)-2 表示的化合物 (收率 95 ~ 100%)。

[0212] 然后, 如图 11 所示, 混合结构式 (7)-2 表示的化合物 (0.1mol (45.1g) 1eq)、结构式 (7)-b 表示的化合物 (0.04mol (8.59g) 0.4eq)、氢氧化钠 (0.3mol (41.4g) 3eq) 和 丙酮 (0.7M (142ml)), 将得到的溶液回流一晚, 由此得到结构式 (7)-3 表示的化合物 (收率 95 ~ 100%)。

[0213] 然后, 如图 12 所示, 在 -78℃ 将结构式 (7)-3 表示的化合物 (5mmol (4.77g) 1eq) 和 四氢呋喃 (0.3M (16.7ml)) 搅拌混合, 在得到的溶液中进一步加入结构式 (7)-c 表示的化合物 (15mol (4.11g) 1.5eq) 并在 -78℃ 混合 2 小时, 接着在室温搅拌混合该溶液 10 小时, 进一步向该溶液中加入一氯胺的饱和溶液 (2ml) 和二乙基醚 (50ml)、四氢呋喃 (50ml)、10% 盐酸水溶液 (20ml) 并在室温搅拌混合 10 分钟, 由此得到结构式 (7)-4 表示的化合物 (收率 50 ~ 60%)。

[0214] 然后, 如图 13 所示, 混合结构式 (7)-4 表示的化合物 (2mmol (2.21g) 1eq)、结构式 (7)-d 表示的化合物 (3mol (562mg) 1.5eq)、三(二亚苄基丙酮)二钯 (0) (0.02mol (18.0mg) 0.01eq)、叔丁醇钠 (3mol (288mg) 1.5eq)、叔丁基膦 (0.06mol (12mg) 0.03eq) 和 甲苯 (0.3M (6.7ml)), 将得到的溶液回流一晚, 由此得到结构式 (7)-5 表示的化合物 (收率 50-60%)。

[0215] 然后, 如图 14 所示, 混合结构式 (7)-5 表示的化合物 (1mmol (1.21g) 1eq)、结构式 (7)-e 表示的化合物 (1.1mol (93.5mg) 1.1eq)、乙酸铵 (0.33mol (25.7mg) 0.33eq) 和 乙酸 (0.1M (10ml)), 将得到的溶液回流 3 小时, 由此得到结构式 (7)-6 表示的化合物。

[0216] 然后, 如图 15 所示, 在氩气环境下于室温将结构式 (7)-6 表示的化合物 (1mmol (1.28g) 1eq)、TBAF (20mmol (5.23g) 20eq) 和 THF (50mM (20ml)) 搅拌混合 5 小时后, 加入氧化银 (10mol (2.31g) 10eq) 并在氩气环境下于室温搅拌混合 2 小时。由此, 得到结构式 (7) 表示的化合物 (收率 95 ~ 100%)。

[0217] ((8) 表示的光吸收材料的制造)

[0218] 如图 16 所示, 在 -78℃ 将结构式 (8)-1 表示的化合物 (30mmol (9.81g) 1eq) 和

二乙基醚 (ether) 搅拌混合, 在得到的溶液中加入叔丁基锂 (0.27mol (170ml, $d = 1.6\text{M}$) 9eq) 并在 -78°C 搅拌混合 2 小时且在室温搅拌混合 1 小时, 接着, 在该溶液中加入 2- 甲基 -2- 亚硝基丙烷 (90mmol (7.84g) 3eq) 并在 -78°C 搅拌混合 2 小时, 接着, 在室温搅拌混合该溶液 1 小时, 由此得到结构式 (8)-2 表示的化合物 (收率 40 ~ 50%)。

[0219] 然后, 如图 17 所示, 在室温将结构式 (8)-2 表示的化合物 (10mmol (5.72g) 1eq)、DMF (0.7M (14.3ml))、咪唑 (30mmol (2.10g) 3eq) 和叔丁基二甲基氯硅烷 (12.5mol (1.88g) 1.25eq) 搅拌混合 10 小时, 由此得到结构式 (8)-3 表示的化合物 (收率 80 ~ 90%)。

[0220] 然后, 如图 18 所示, 将结构式 (8)-3 表示的化合物 (10mmol (5.72g) 1eq)、甲苯 (0.7M (14.3ml))、叔丁醇钠 (12.5mol (1.20g) 1.25eq)、碘化铜 (1mmol (0.19g) 0.1eq) 和哌啶 (1.0mol (85mg) 0.01eq) 搅拌混合, 在氩气环境下将得到的溶液回流 5 小时, 由此得到结构式 (8)-A 表示的化合物 (收率 50 ~ 60%)。

[0221] 另外, 如图 19 所示, 在室温将结构式 (8)-4 表示的化合物 (0.1mol (16.8g) 1eq)、四氯化碳 (1M (100ml)) 和 N- 溴代丁二酰亚胺 (0.1mol (17.8g) 1eq) 搅拌混合 3 小时, 由此得到结构式 (8)-5 表示的化合物 (收率 50 ~ 60%)。

[0222] 然后, 如图 20 所示, 在 -78°C 将结构式 (8)-5 表示的化合物 (50mmol (12.3g) 1eq) 和二甲基醚 (0.4M (125ml)) 搅拌混合, 在得到的溶液中加入叔丁基锂 (125mmol (80ml, $d = 1.6\text{M}$) 2.5eq) 并在 -78°C 搅拌混合 2 小时, 接着, 在室温将该溶液搅拌混合 1 小时, 接着, 向该溶液中加入硼酸三异丙酯 (75mmol (14.1g) 1.5eq) 并在 -78°C 搅拌混合 2 小时, 接着, 在室温将该溶液搅拌混合 10 小时, 由此得到结构式 (8)-B 表示的化合物 (收率 40 ~ 50%)。

[0223] 然后, 如 [化 32] 和图 21 所示, 混合结构式 (8)-A 表示的化合物 (2mmol (1.45g) 1eq)、结构式 (8)-B 表示的化合物 (3mmol (0.873g) 1.5eq)、甲苯 (0.3M (6.7ml))、叔丁醇钠 (3mol (288mg) 1.5eq) 和四 (三苯基膦) 钯, 在氩气环境下将得到的溶液回流一晚, 由此得到结构式 (8)-C 表示的化合物。

[0224] 然后, 如图 22 所示, 混合结构式 (8)-C 表示的化合物 (1mmol (0.814g) 1eq)、2- 氰基乙酸 (1.2mmol (0.102g) 1.2eq)、AN (0.3M (6.7ml))、哌啶 (0.03mmol (2.5mg) 0.03eq) 和四 (三苯基膦) 钯 (0.01mmol (12.6mg) 0.01eq), 在氩气环境下将得到的溶液回流 5 小时, 由此得到结构式 (8)-D 表示的化合物 (收率 80 ~ 90%)。

[0225] 然后, 如图 23 所示, 在氩气环境下于室温将结构式 (8)-D 表示的化合物 (1mmol (909mg) 1eq)、TBAF (20mmol (5.23g) 20eq) 和 THF (50mM (20ml)) 搅拌混合 5 小时, 在得到的溶液中加入氧化银 (10mol (2.31g) 10eq) 并在氩气环境下于室温搅拌混合 2 小时。由此, 得到结构式 (8) 表示的化合物 (收率 95 ~ 100%)。

[0226] < 光电转换元件 (色素增感型太阳能电池) 的制造 >

[0227] 使平均 1 次粒径为 20nm 的高纯度氧化钛粉末分散在乙基纤维素中, 由此得到丝网印刷用的浆料。

[0228] 在厚度 1mm 的导电性玻璃基板 (掺氟氧化锡、表面电阻 $100\Omega/\square$) 上, 利用溅射法形成厚度 10nm 的氧化钛膜, 由此制成第一基板电极。在该第一基板电极上涂布所述丝网印刷用的浆料后、进行干燥, 由此形成干燥皮膜。在空气中在 500°C 将该干燥皮膜煅烧 30 分钟。由此, 在第一基板电极上形成厚度 $1.5\mu\text{m}$ 的多孔氧化钛膜。

[0229] 在该多孔氧化钛膜上涂布浓度 $0.04\text{mol}/\text{dm}^3$ 的四氯化钛水溶液后,在 70°C 加热多孔氧化钛膜 30 分钟,接着,用蒸馏水清洗该多孔氧化钛膜后,风干。由此,在第一基板电极上形成电子输送层。

[0230] 分别制备含有结构式 (6) 表示的光吸收材料的二甲基甲酰胺溶液、含有结构式 (7) 表示的光吸收材料的二甲基甲酰胺溶液、以及含有结构式 (8) 表示的光吸收材料的二甲基甲酰胺溶液。使各溶液中的光吸收材料的浓度为 0.2mM 。

[0231] 将电子输送层与第一基板电极一起浸渍在含有上述光吸收材料的二甲基甲酰胺溶液中,以该状态将电子输送层与第一基板电极一起在室温于暗处下静置 24 小时。接着,用溶剂清洗该电子输送层。

[0232] 在导电性玻璃基板(日本板硝子制、掺氟 SnO_2 、表面电阻: $10\ \Omega/\square$) 的表面上通过氯铂酸的热还原形成铂膜,由此,得到第二基板电极。

[0233] 使第一基板电极和第二基板电极以在两者间配置有电子输送层的方式对置。在该第一基板电极和第二基板电极之间,按照除一边以外地包围电子输送层的方式配置密封材料(热熔融性粘结剂、Du Pont-Mitsui Polychemicals Co., Ltd. 制的商品名 Bynel)。在该状态下一边加热第一基板电极和第二基板电极一边加压,介由密封材料使两者贴合。

[0234] 在乙腈中,以 $0.01\text{mol}/\text{dm}^3$ 浓度溶解 2,2,6,6-四甲基哌啶-1-氧基、以 $0.1\text{mol}/\text{dm}^3$ 浓度溶解高氯酸锂、以 $0.025\text{mol}/\text{dm}^3$ 浓度溶解 N-甲基苯并咪唑,由此制成电解质溶液。在第一基板电极和第二基板电极之间,从没有被密封材料填充的间隙注入所述电解质电解液。接着,用紫外线固化树脂填充没有被密封材料填充的间隙。由此,得到受光面积为 1cm^2 的光电转换元件。

[0235] (比较例 1)

[0236] 不使用结构式 (6) ~ (8) 表示的光吸收材料、取而代之使用三菱制纸株式会社制的 D131 色素。除此以外,以与实施例 1 的情况相同的方法和条件制造光电转换元件。

[0237] (评价)

[0238] 测定对各实施例和比较例所得到的光电转换元件照射照度 200Lx 的光时的光电转换元件的电流-电位特性,导出最大输出功率 $P_{\text{max}}(\text{W}/\text{cm}^2)$ 。以比较例 1 的最大输出功率 P_{max} 作为 100 进行归一化,将其结果示于下述表 1。

[0239] [表 1]

[0240]

	光吸收材料	归一化特性
实施例 1	结构式 (6)	115
实施例 2	结构式 (7)	110
实施例 3	结构式 (8)	120
比较例	D131	100

[0241] (实施例 4)

[0242] 在厚度 1mm 的导电性玻璃基板(旭硝子株式会社制、表面电阻 $10\ \Omega/\square$) 上形成

掺氟 SnO_2 的层,由此得到第一基板电极。

[0243] 在 5ml 的 N,N-二甲基甲酰胺中加入结构式 (14) 表示的光吸收材料 10mg 并使其溶解,采用滴涂 (drop cast) 法将得到的溶液涂布在第一基板电极上,由此形成厚度 50nm 的光吸收材料膜。对该第一基板电极上的光吸收材料膜仅削去其外边缘部分。在第一基板电极上的、光吸收材料膜被部分地削去的位置,按照包围光吸收材料膜的残留部分的方式配置密封材料 (热熔融性粘结剂、Du Pont-Mitsui Polychemicals Co., Ltd. 制的商品名 Byne1)。进而,利用金刚石钻机,钻出贯穿第一基板电极和光吸收材料膜的中央部分的注入用孔。

[0244] 准备铂板作为第二基板电极。使该第二基板电极和第一基板电极以在两者间配置有光吸收材料膜的方式对置,用密封材料包围两者间的空间。接着,一边加热第一基板电极和第二基板电极一边加压,由此介由密封材料使两者贴合。

[0245] 在 1ml 的乙腈中,分别加入 0.1 摩尔的 2,2,6,6-四甲基哌啶-1-氧基 (TEMPO) 和 1.6 摩尔的 N-甲基苯并咪唑并使其溶解,制成电解质溶液。从注入用孔将该电解质溶液注入到第二基板电极和光吸收材料膜之间的空间后,用紫外线固化性树脂填充注入用孔。由此,得到光电转换元件。

[0246] 该光电转换元件在光照射下的开路电压是 480mV,遮蔽光时输出电压逐渐向 0mV 靠拢。另外,再次进行光照射时开环电压向 480mV 靠拢。该光应答行为重复稳定地呈现。

[0247] (实施例 5 ~ 7)

[0248] 代替结构式 (14) 表示的光吸收材料,实施例 5 中使用结构式 (15) 表示的光吸收材料、实施例 6 中使用结构式 (16) 表示的光吸收材料、实施例 7 中使用结构式 (17) 表示的光吸收材料。除此以外,以与实施例 4 相同的方法和条件,制成光电转换元件。

[0249] 与实施例 4 同样地测定该光电转换元件的开路电压,结果是实施例 5 为 430mV、实施例 6 为 410mV、实施例 7 为 380mV,各自与实施例 4 同样地呈现出重复稳定的光应答行为。

[0250] (比较例 2)

[0251] 在 5ml 的 N,N-二甲基甲酰胺中加入三菱制纸株式会社制的 D131 色素 5mg 和紫罗碱 5mg 并使其溶解,采用滴涂法将得到的溶液涂布在第一基板电极上,由此形成厚度 50nm 的膜。未形成像实施例 4 一样的光吸收材料膜。除此以外,以与实施例 4 相同的方法和条件,制成光电转换元件。

[0252] 该光电转换元件在光照射下的开路电压是 90mV,遮蔽光时输出电压逐渐向 0mV 靠拢。另外,再次进行光照射时开路电压向 90mV 靠拢。该光应答行为重复稳定地呈现。

[0253] (比较例 3)

[0254] 在 5ml 的 N,N-二甲基甲酰胺中,加入三菱制纸株式会社制的 D131 色素 5mg 和加万氧基 5mg 并使其溶解,采用滴涂法将得到的溶液涂布在第一基板电极上,由此形成厚度 50nm 的膜。未形成像实施例 4 一样的光吸收材料膜。除此以外,以与实施例 4 相同的方法和条件,制成光电转换元件。

[0255] 该光电转换元件在光照射下的开路电压是 40mV,遮蔽光时输出电压逐渐向 0mV 靠拢。另外,再次进行光照射时输出电压向 40mV 靠拢。该光应答行为重复稳定地呈现。

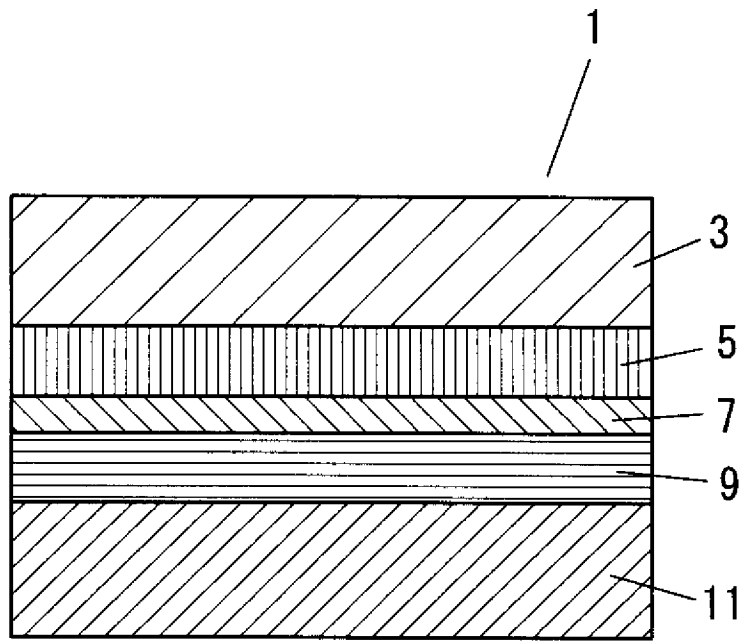


图 1

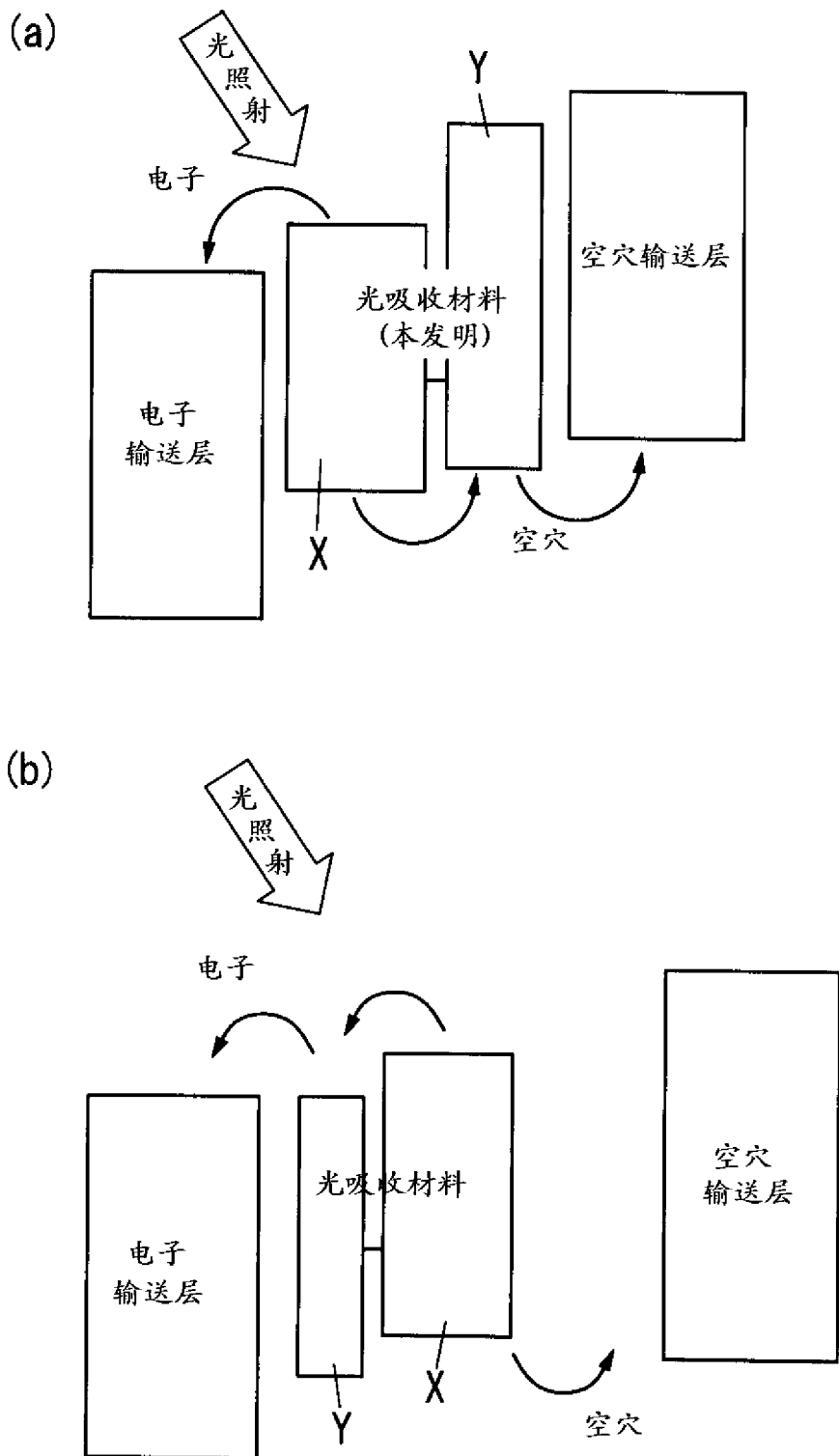


图 2

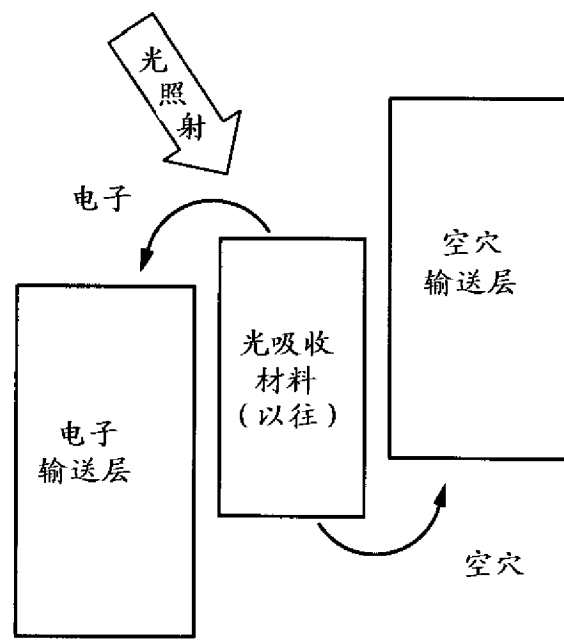


图 3

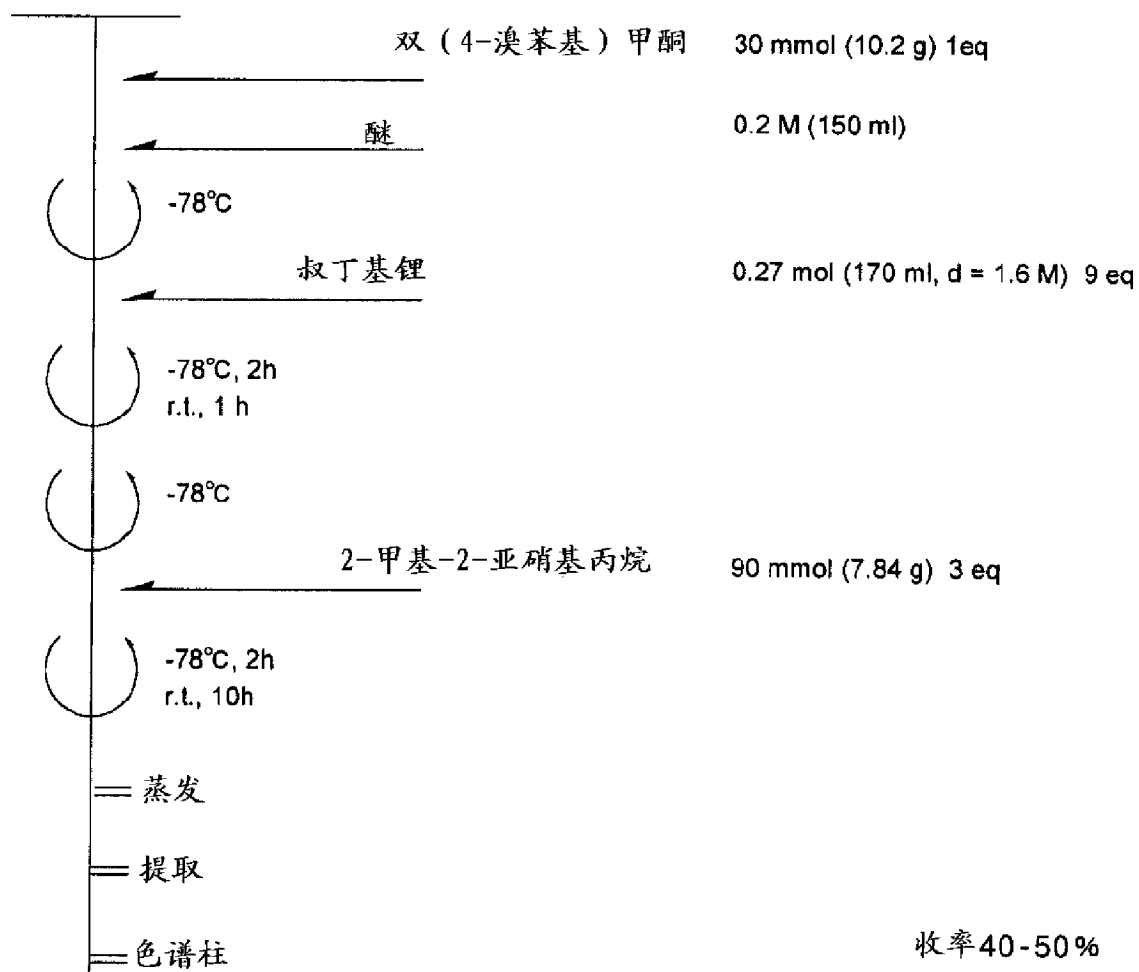
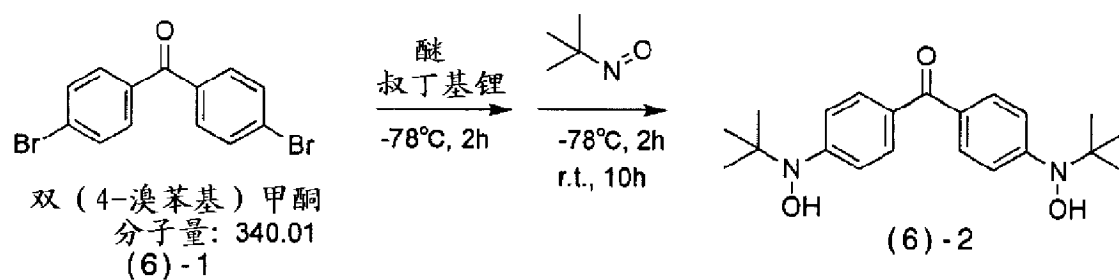
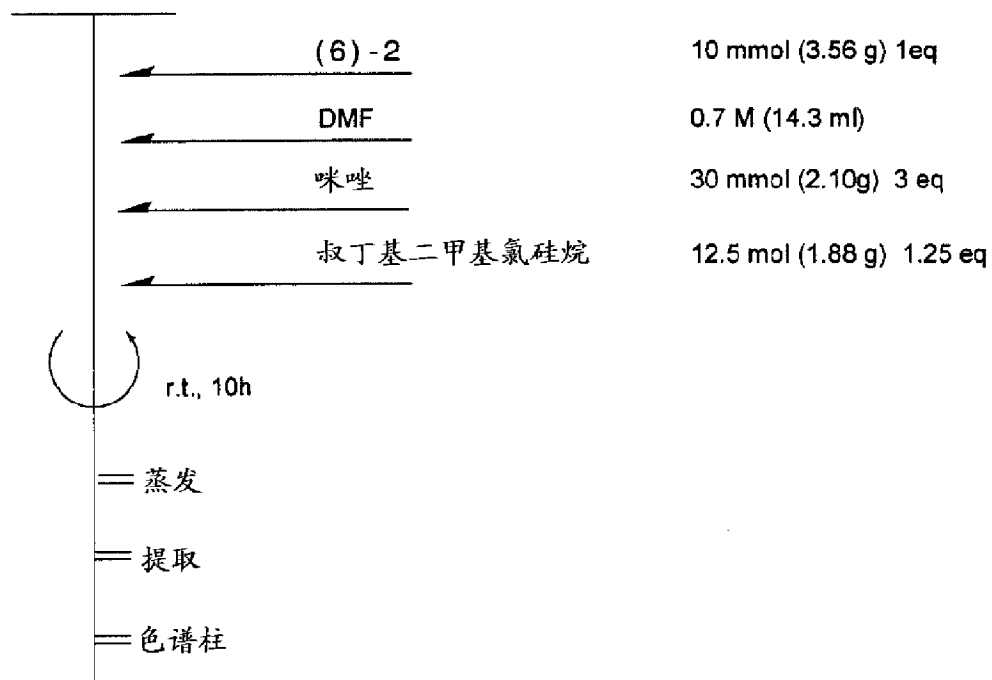
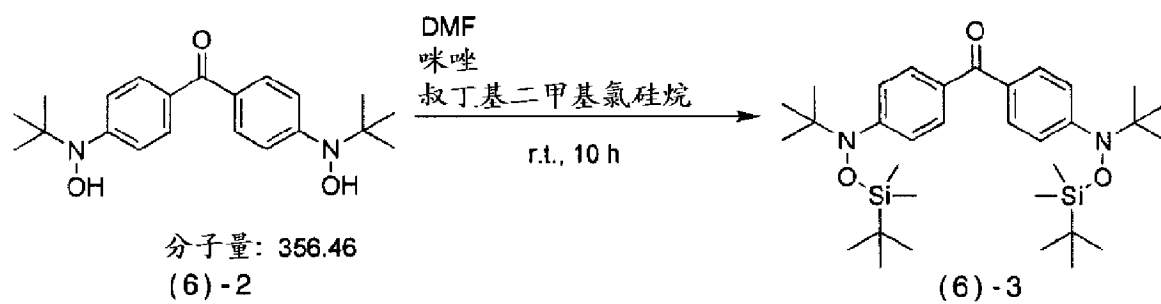


图 4



收率 80 - 90 %

图 5

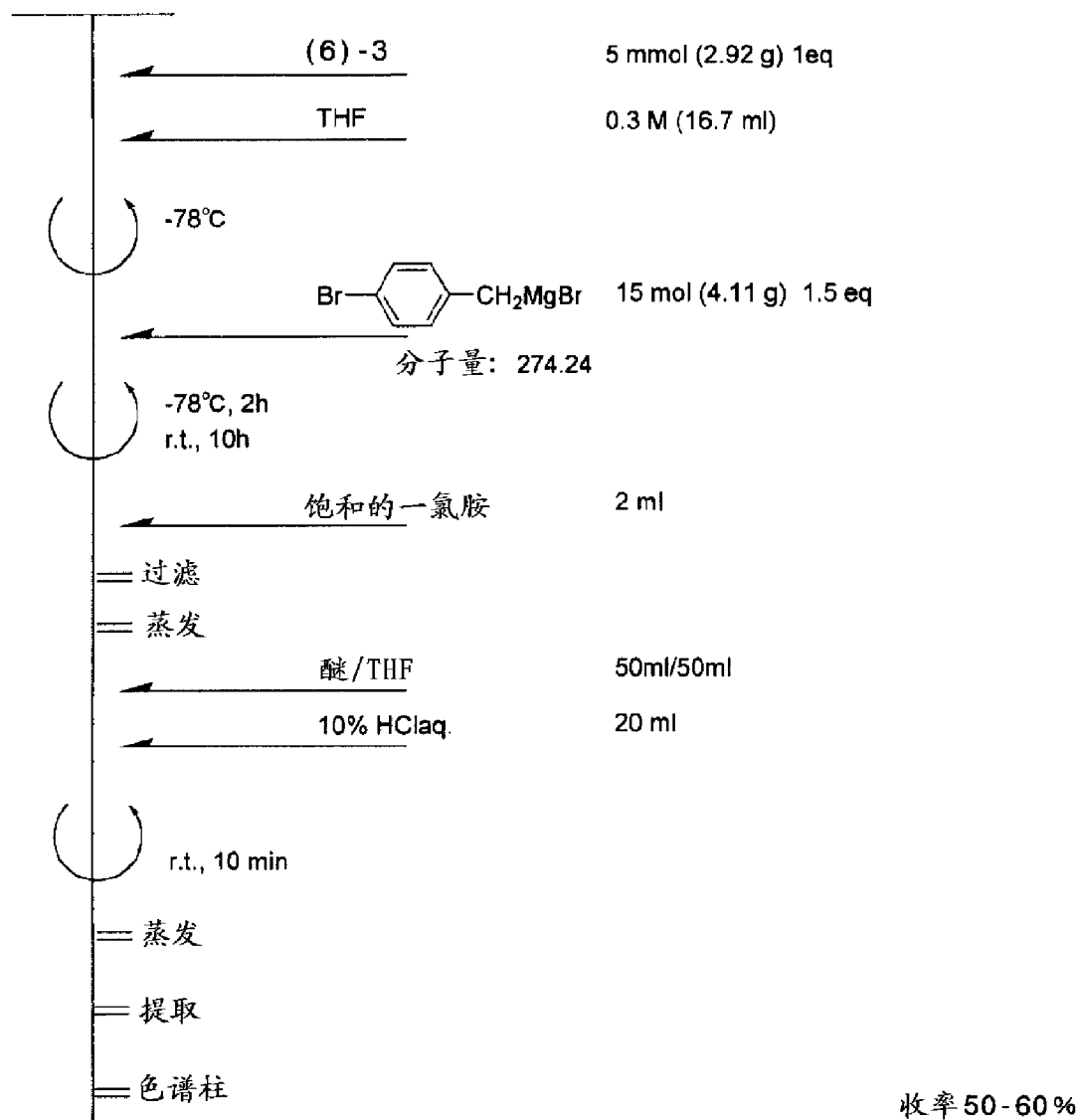
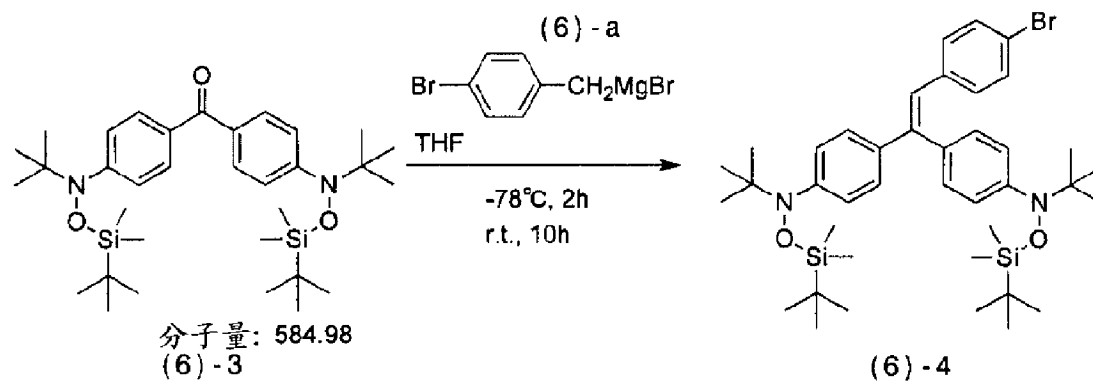
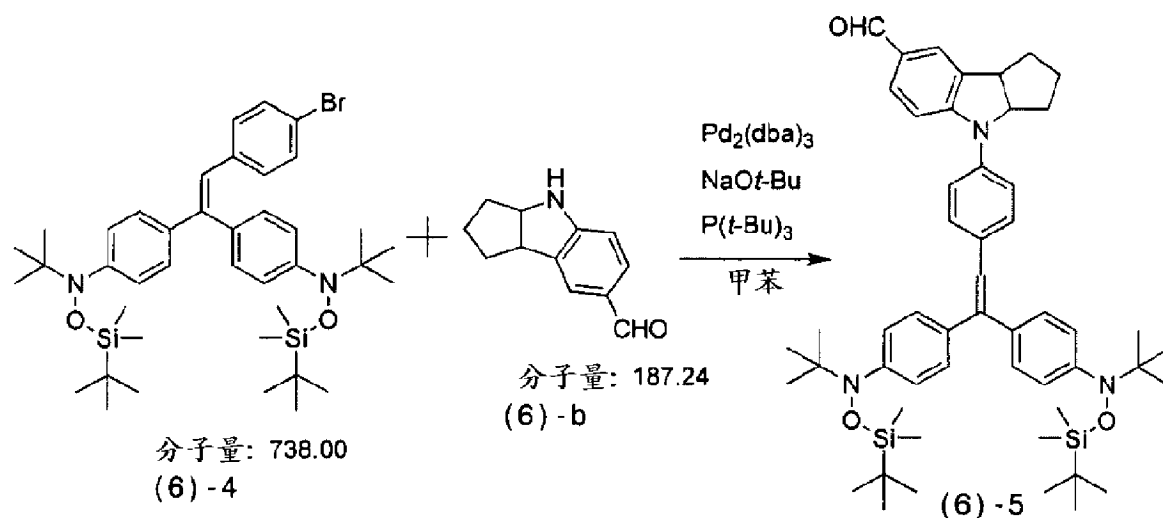


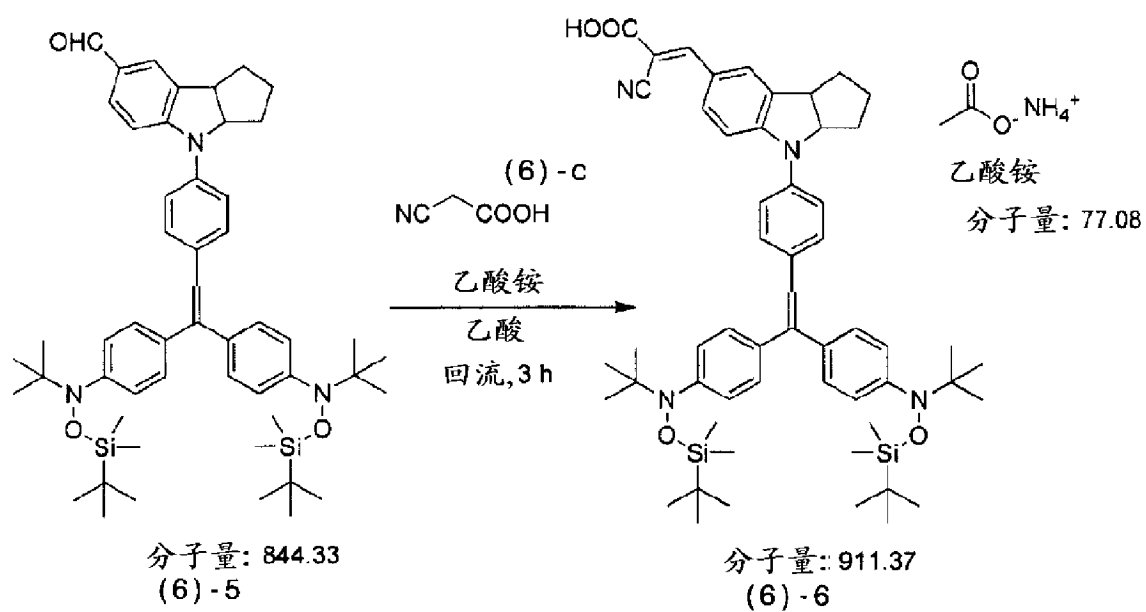
图 6



←	(6) - 4	2 mmol (1.48 g) 1eq
←	甲苯	0.3 M (6.7 ml)
←	$\text{Pd}_2(\text{dba})_3$	0.02 mol (18.0 mg) 0.01 eq
←	NaOt-Bu	3 mol (288 mg) 1.5 eq
←	$\text{P}(\text{t-Bu})_3$	0.06 mol (12 mg) 0.03 eq
←	1, 2, 3, 3a, 4, 8b-六氢环戊并[b]吡啶-7-甲醛	
←		3 mol (562 mg) 1.5 eq
⌢	回流, o.n.	
==	蒸发	
==	提取	
==	色谱柱	

收率 50-60%

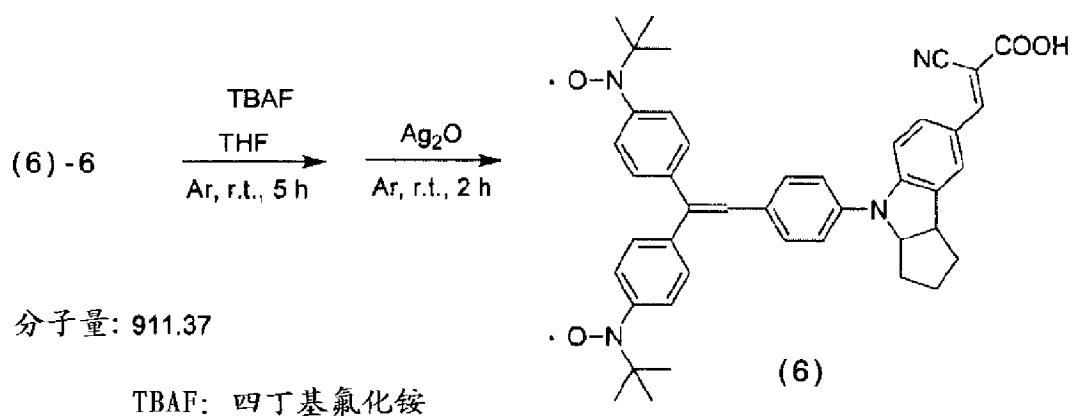
图 7



← (6)-5	1 mmol (844 mg) 1eq
← 乙酸	0.1 M (10 ml)
← 乙酸铵	0.33 mol (25.7 mg) 0.33 eq
← 2-氰基乙酸	1.1 mol (93.5 mg) 1.1 eq
回流, 3 h	
蒸发	
提取	
色谱柱	

收率80-90%

图 8



←	(6) -6	1 mmol (911 mg) 1eq
←	THF	50 mM (20 ml)
←	TBAF	20 mmol (5.23 g) 20 eq
⌈	r.t., 5h	
←	Ag ₂ O	10 mol (2.31 g) 10 eq
⌈	r.t., 2 h	
==	蒸发	
==	提取	
==	色谱柱	

收率 95 - 100 %

图 9

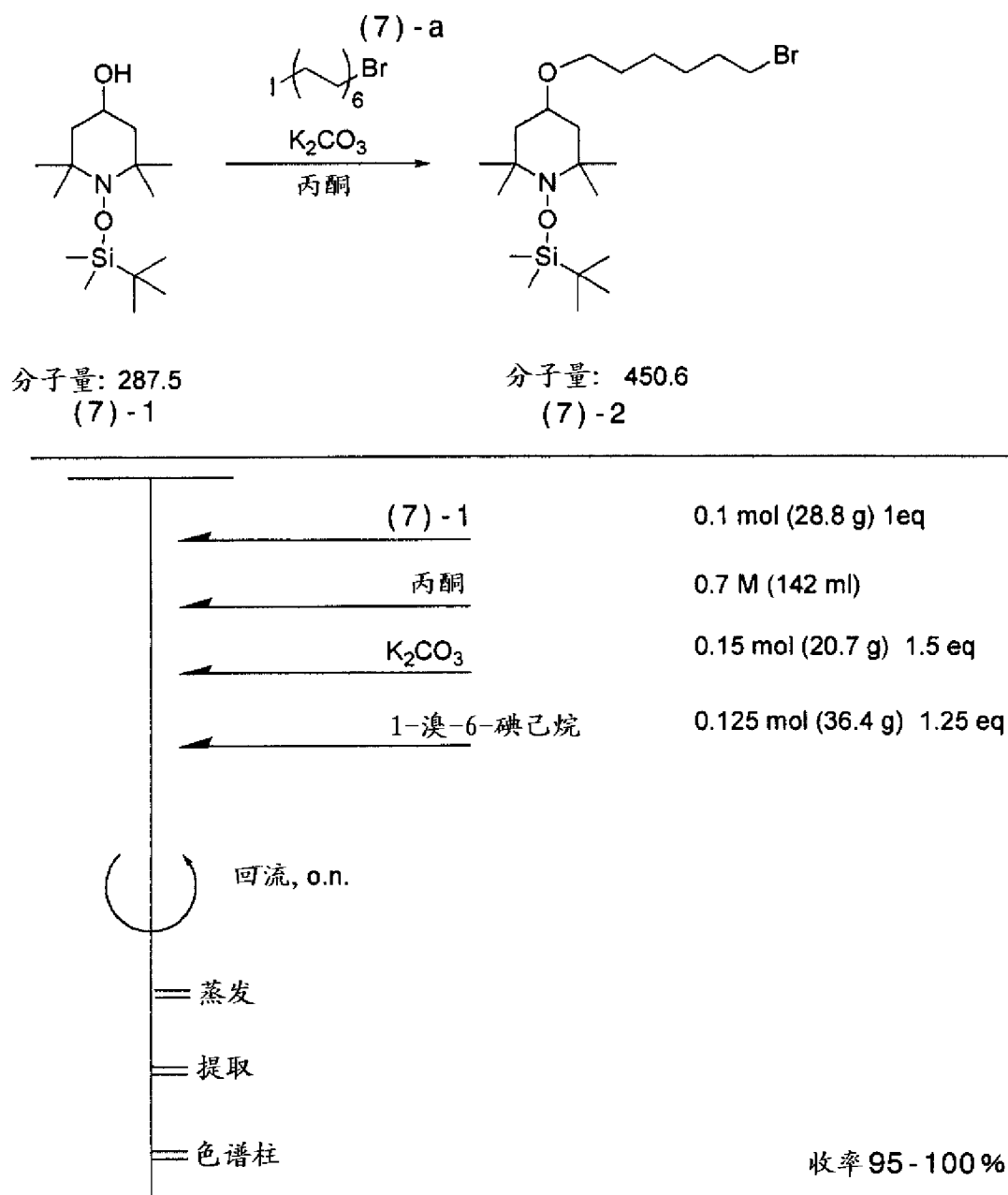
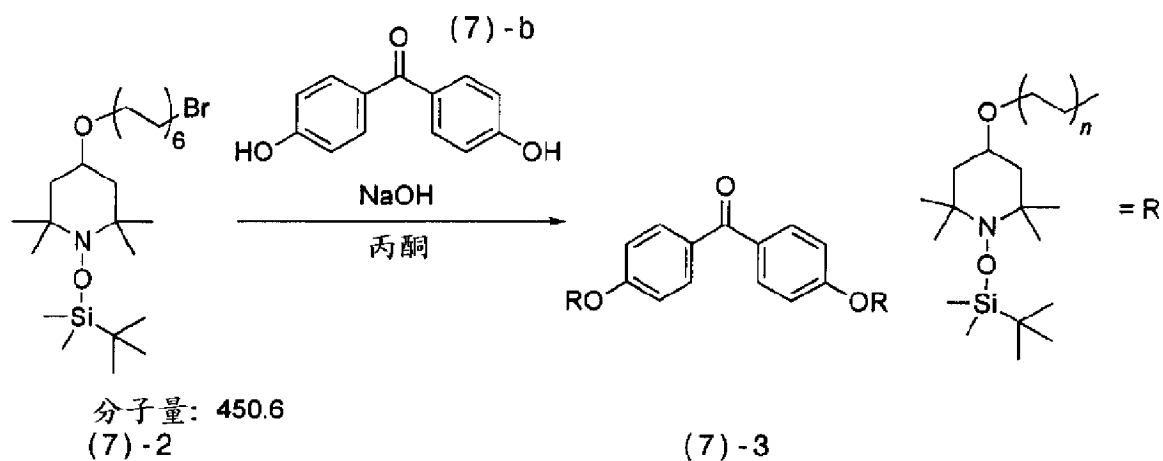


图 10



←	(7) - 2	0.1 mol (45.1 g) 1eq
←	丙酮	0.7 M (142 ml)
←	NaOH	0.3 mol (41.4 g) 3 eq
←	双(4-羟基苯基)甲酮	0.04 mol (8.59 g) 0.4 eq
⌢	回流, o.n.	
==	蒸发	
==	提取	
==	色谱柱	
		收率 95 - 100 %

图 11

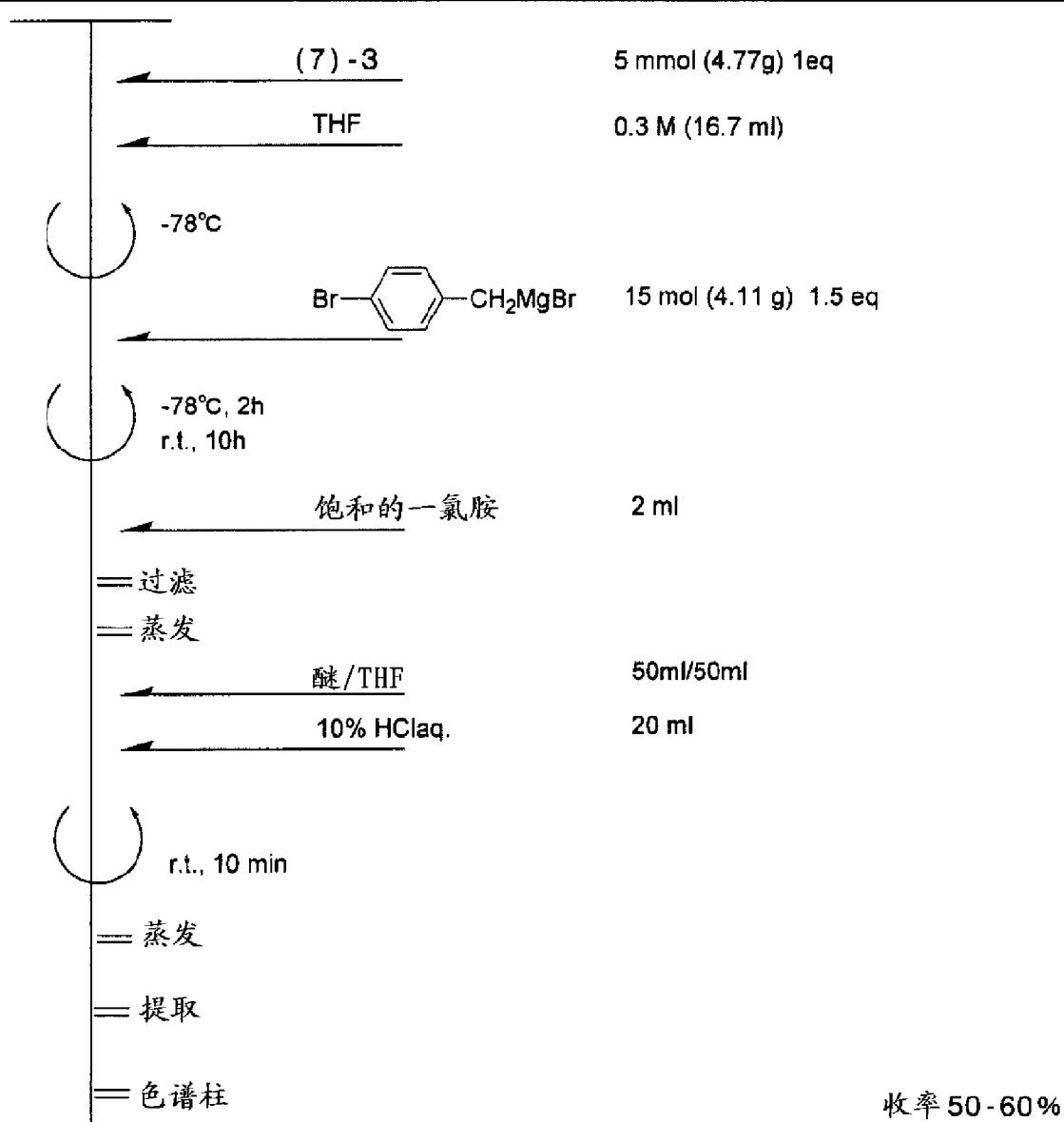
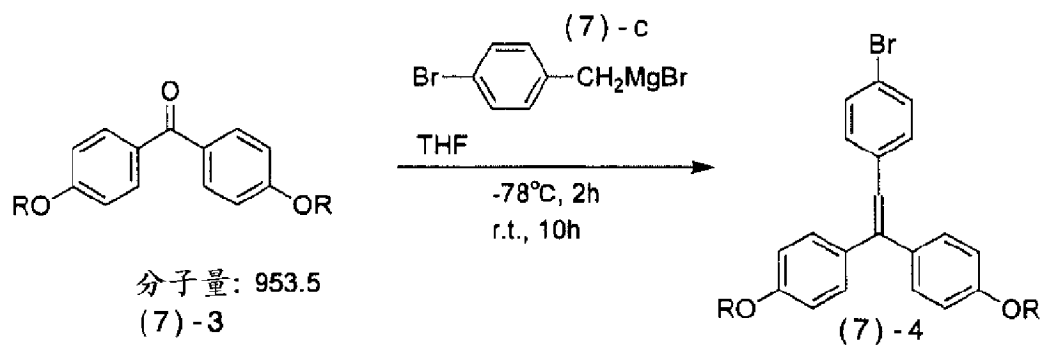
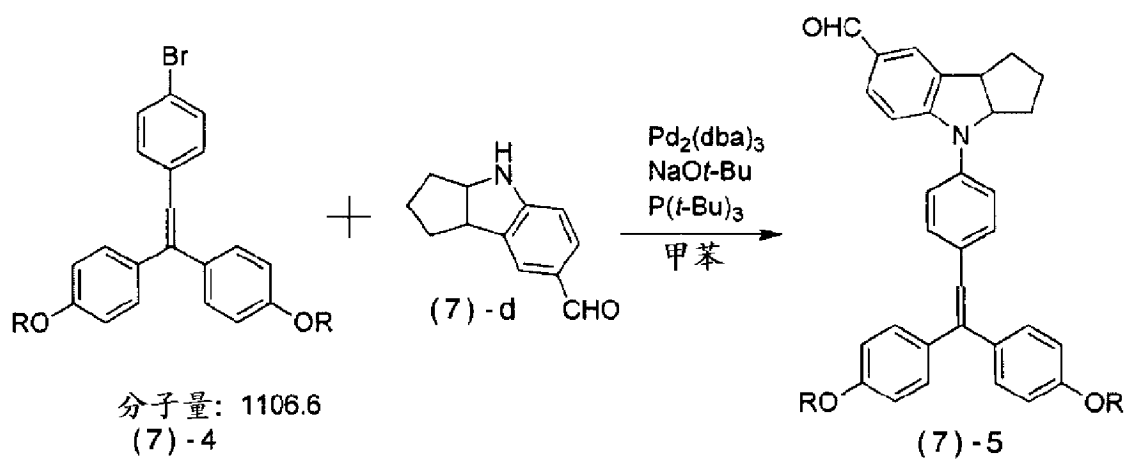


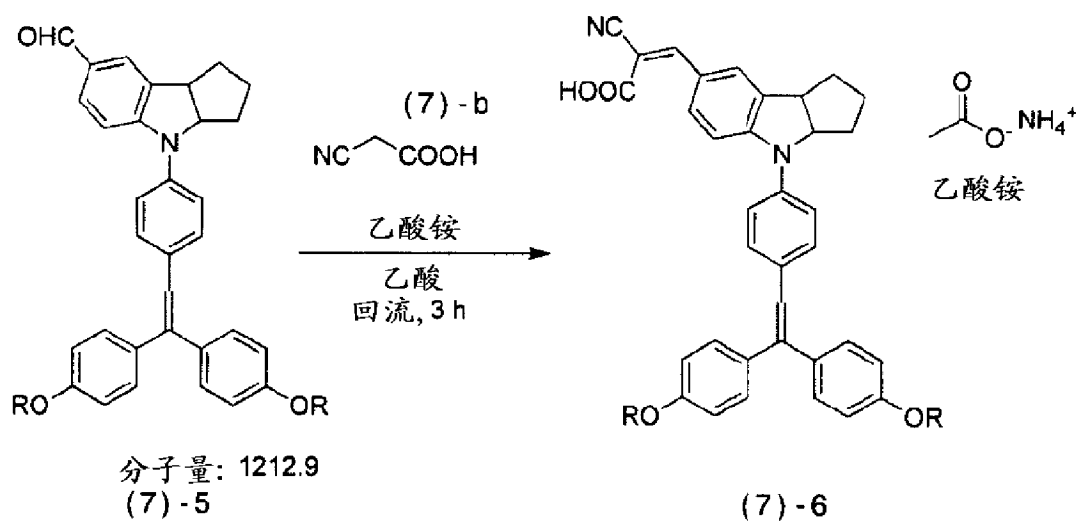
图 12



←	(7) - 4	2 mmol (2.21 g) 1eq
←	甲苯	0.3 M (6.7 ml)
←	$\text{Pd}_2(\text{dba})_3$	0.02 mol (18.0 mg) 0.01 eq
←	NaOt-Bu	3 mol (288 mg) 1.5 eq
←	$\text{P}(\text{t-Bu})_3$	0.06 mol (12 mg) 0.03 eq
←	1, 2, 3, 3a, 4, 8b-六氢环戊并[b]吲哚-7-甲醛	3 mol (562 mg) 1.5 eq
⌢	回流, o.n.	
==	蒸发	
==	提取	
==	色谱柱	

收率 50-60%

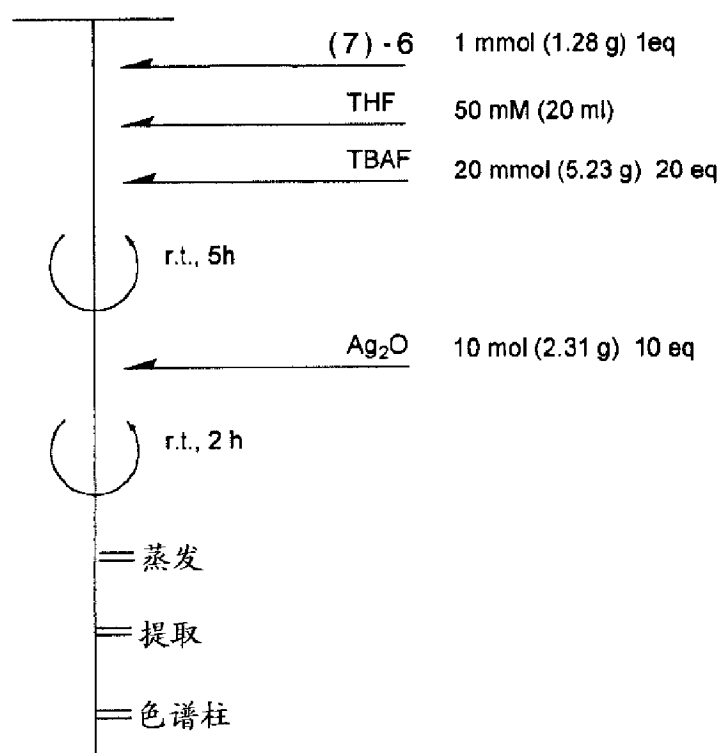
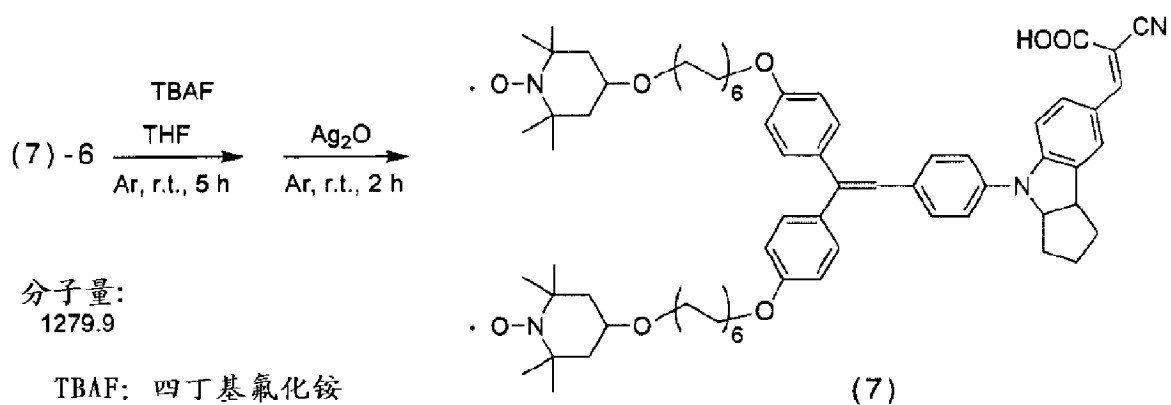
图 13



(7) - 5	1 mmol (1.21 g) 1eq
乙酸	0.1 M (10 ml)
乙酸铵	0.33 mol (25.7 mg) 0.33 eq
2-氰基乙酸	1.1 mol (93.5 mg) 1.1 eq
回流, 3 h	
蒸发	
提取	
色谱柱	

收率80-90%

图 14



收率 95-100 %

图 15

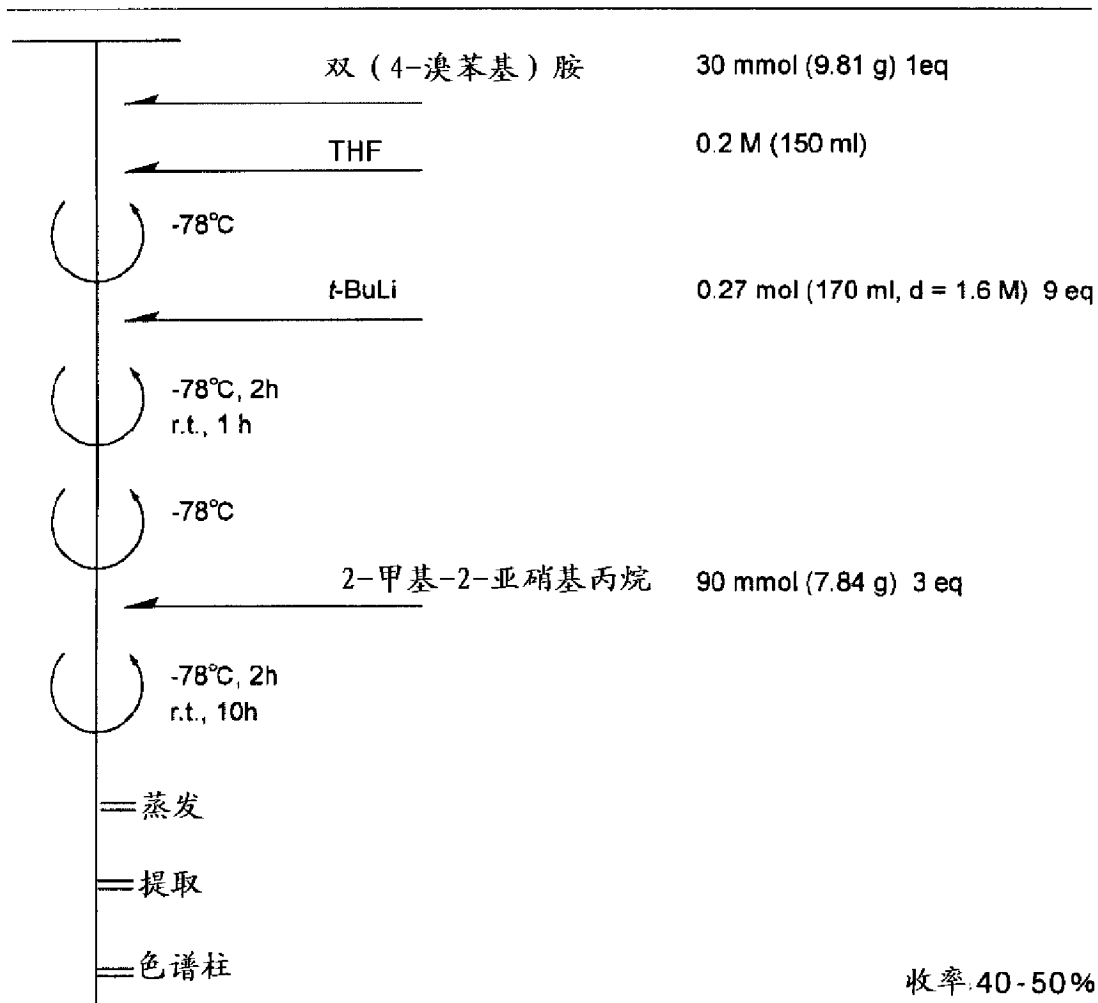
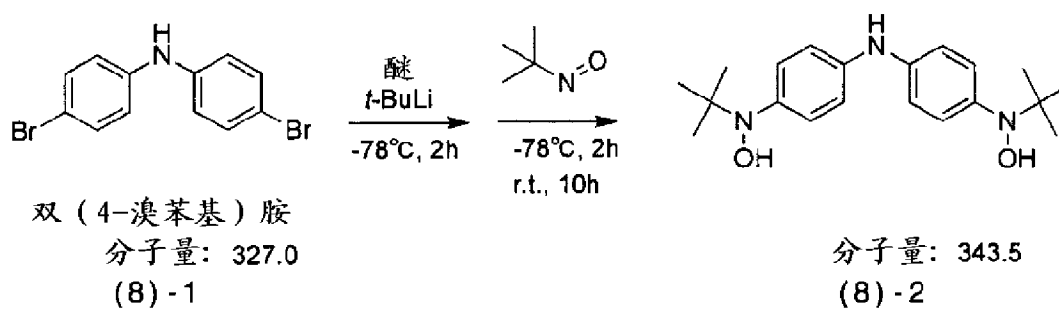
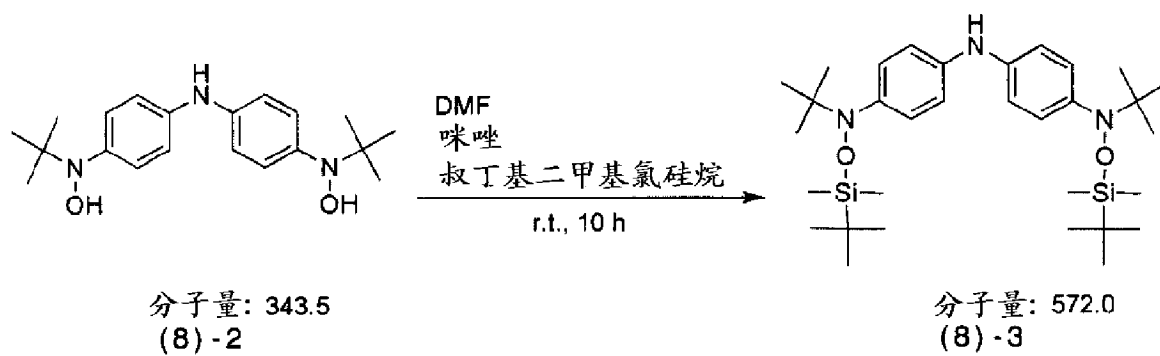
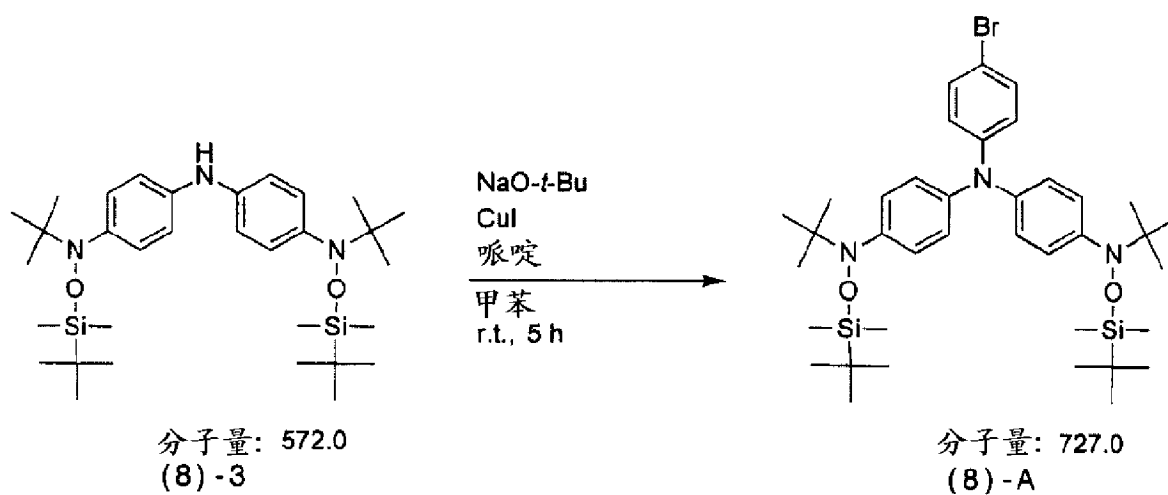


图 16



←	(8) - 2	10 mmol (5.72 g) 1eq
←	DMF	0.7 M (14.3 ml)
←	咪唑	30 mmol (2.10g) 3 eq
←	叔丁基二甲基氯硅烷	12.5 mol (1.88 g) 1.25 eq
⤵	r.t., 10h	
==	蒸发	
==	提取	
==	色谱柱	
		收率80-90%

图 17



← (8) - 3	10 mmol (5.72 g) 1eq
← 甲苯	0.7 M (14.3 ml)
← Cul	1 mmol (0.19 g) 0.1 eq
← NaO- <i>t</i> -Bu	12.5 mol (1.20 g) 1.25 eq
← 吡啶	1.0 mol (85 mg) 0.01 eq

 回流, 5 h

= 蒸发
 = 提取
 = 色谱柱

收率 50-60%

图 18

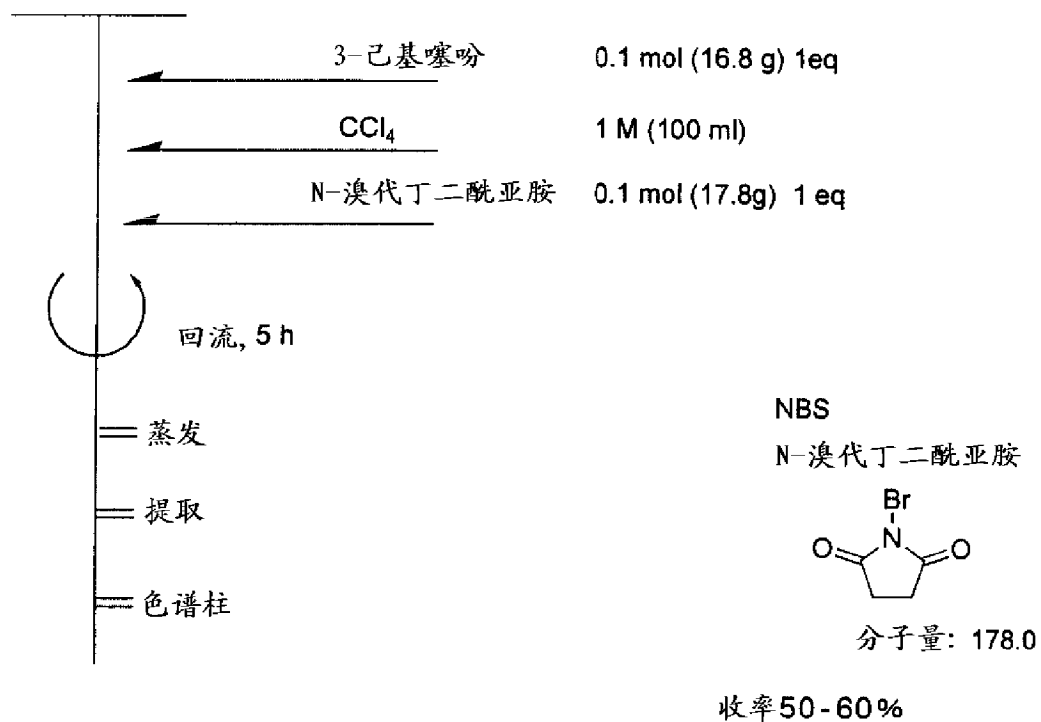
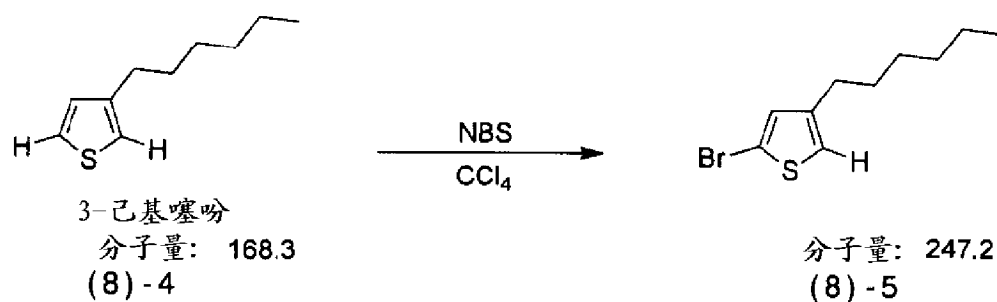


图 19

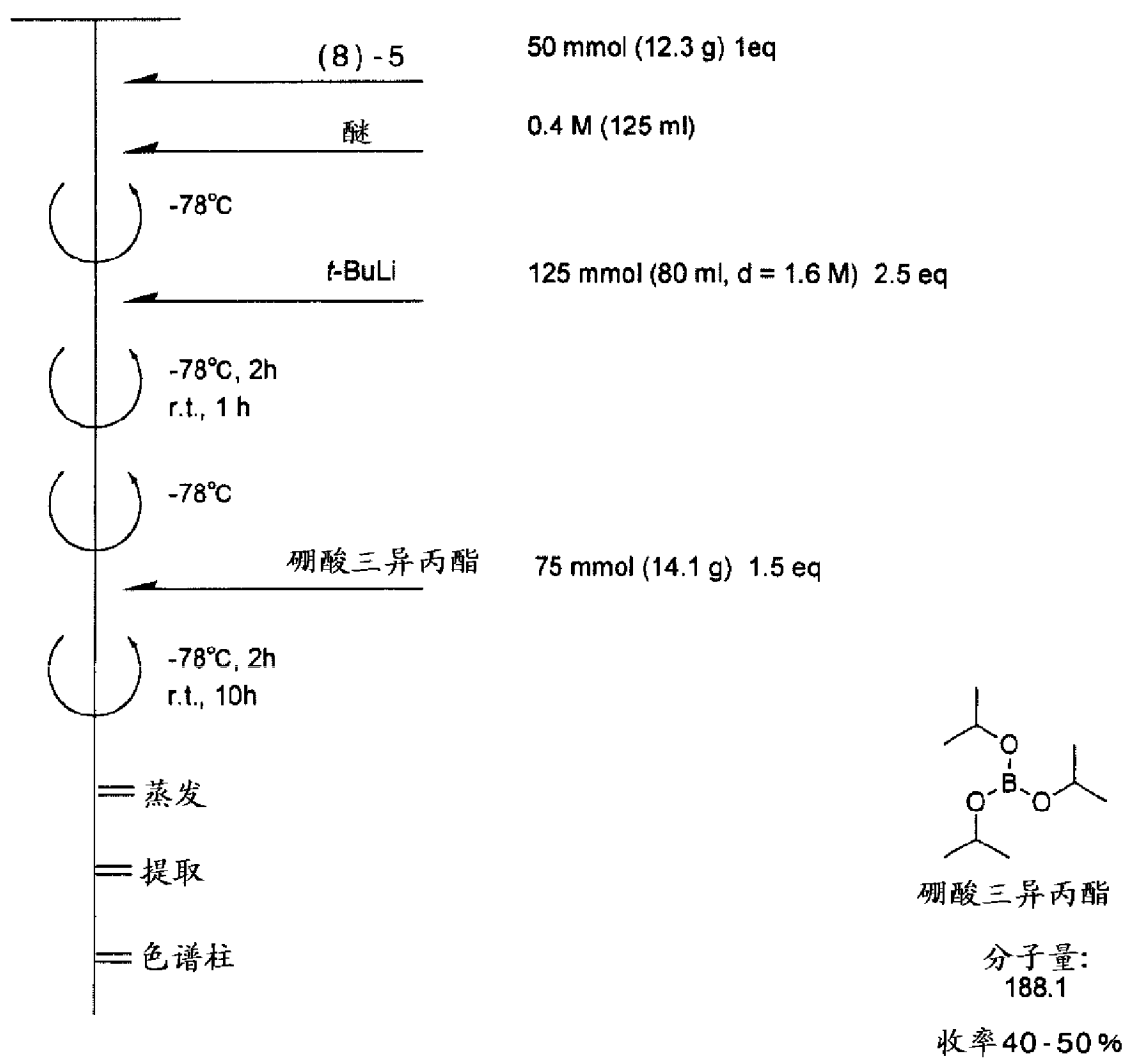
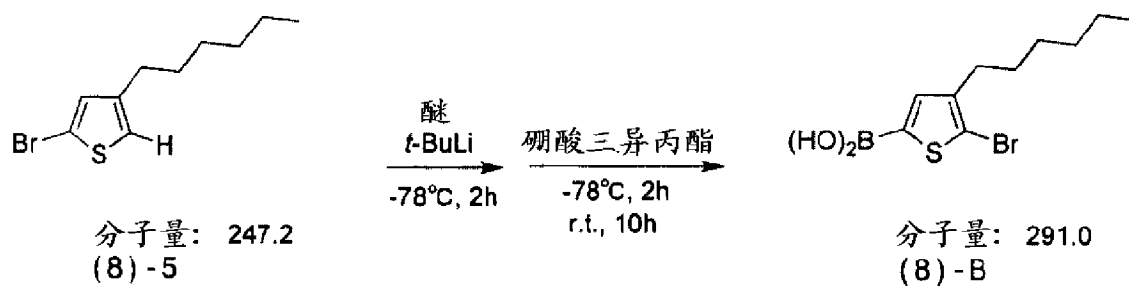
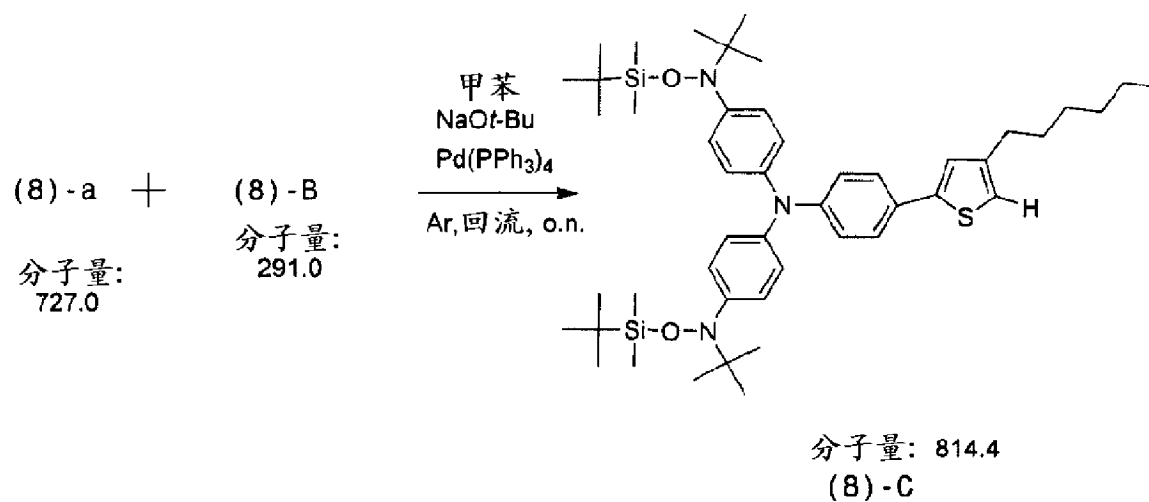


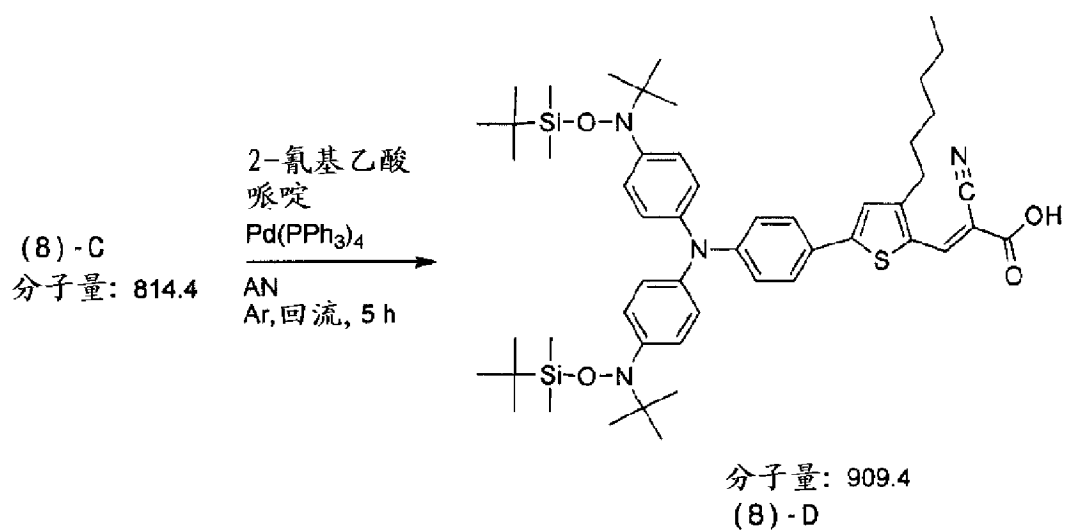
图 20



←	(8) - A	2 mmol (1.45 g) 1eq
←	(8) - B	3 mmol (0.873 g) 1.5 eq
←	甲苯	0.3 M (6.7 ml)
←	Pd(PPh ₃) ₄	0.02 mol (18.0 mg) 0.01 eq
←	NaOt-Bu	3 mol (288 mg) 1.5 eq
←	P(t-Bu) ₃	0.06 mol (12 mg) 0.03 eq
⌢	回流, o.n.	
==	蒸发	
==	提取	
==	色谱柱	

收率 50-60%

图 21



(8) - C	1 mmol (0.814 g) 1eq
2-氰基乙酸	1.2 mmol (0.102 g) 1.2 eq
AN	0.3 M (6.7 ml)
Pd ₂ (PPh ₃) ₄	0.01 mmol (12.6 mg) 0.01 eq
哌啶	0.03 mmol (2.5 mg) 0.03 eq

回流, 5 h, in Ar

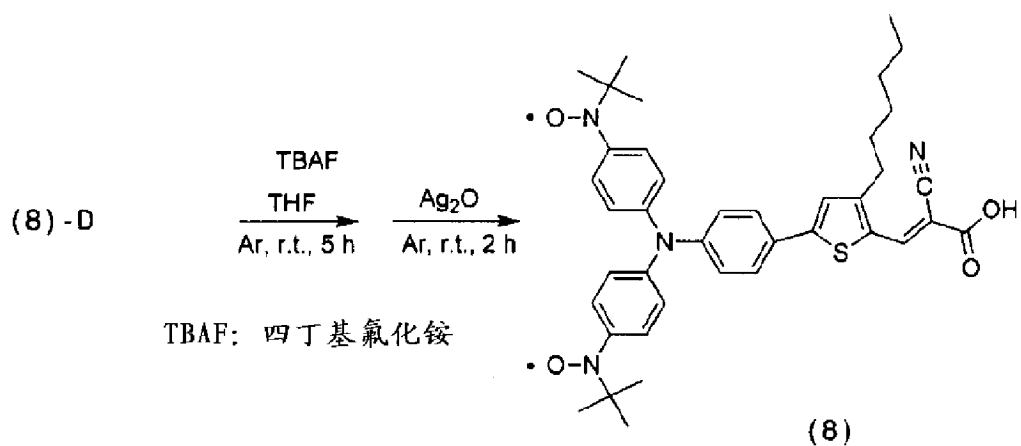
蒸发
提取
色谱柱

2-氰基乙酸
分子量: 85.1

哌啶
分子量: 85.1

分子量: 1262.0
收率 80-90%

图 22



←	(8) - D	1 mmol (909 mg) 1eq
←	THF	50 mM (20 ml)
←	TBAF	20 mmol (5.23 g) 20 eq
⌢ r.t., 5h		
←	Ag ₂ O	10 mol (2.31 g) 10 eq
⌢ r.t., 2 h		
==	蒸发	
==	提取	
==	色谱柱	

收率 95-100%

图 23