

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

H01L 31/0256 (2006.01)

H01L 31/04 (2006.01)



# [12] 发明专利说明书

专利号 ZL 01815661.4

[45] 授权公告日 2006年6月7日

[11] 授权公告号 CN 1258822C

[22] 申请日 2001.7.20 [21] 申请号 01815661.4

[30] 优先权

[32] 2000.7.21 [33] US [31] 09/621,797

[86] 国际申请 PCT/US2001/023010 2001.7.20

[87] 国际公布 WO2002/009196 英 2002.1.31

[85] 进入国家阶段日期 2003.3.14

[71] 专利权人 北卡罗莱纳州立大学

地址 美国北卡罗莱纳州罗利

[72] 发明人 J·S·林西

审查员 吴海涛

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 刘元金 马崇德

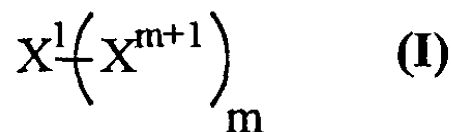
权利要求书5页 说明书68页 附图57页

[54] 发明名称

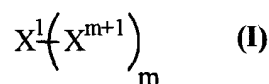
光捕获阵列

[57] 摘要

一种用于制造诸如太阳能电池之类的设备的光捕获阵列，包含：(a)包含第一电极的第一基材；和(b)一层电气连接到第一电极上的光捕获棒，每根光捕获棒包含式I的聚合物：见右式，其中m至少是1，并且可以从2、3或4到20或更多；X<sup>1</sup>是一个电荷分离基团(优选卟啉大环，它可以是双层夹心化合物的一种配体)，其激发态能量等于或低于X<sup>2</sup>的激发态能量；并且X<sup>2</sup>到X<sup>m+1</sup>是生色团(优选的还是卟啉大环)。



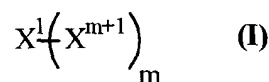
1. 一种光捕获阵列，包含：  
包含第一电极的第一基材；和  
一层电气连接到所述第一电极上的光捕获棒，每根所述光捕获棒
- 5 包含式 I 的聚合物：



其中：

- m 至少是 1；  
X<sup>1</sup> 是一个电荷分离基团，其激发态能量等于或低于 X<sup>2</sup> 的激发态能量；  
10 X<sup>2</sup> 到 X<sup>m+1</sup> 是生色团；并且  
至少 X<sup>1</sup> 到 X<sup>m+1</sup> 之一选自二氢卟吩类、细菌二氢卟吩类和异构细菌二氢卟吩类。

2. 一种光捕获阵列，包含：  
包含第一电极的第一基材；和  
15 一层电气连接到所述第一电极上的光捕获棒，每根所述光捕获棒  
包含式 I 的聚合物：

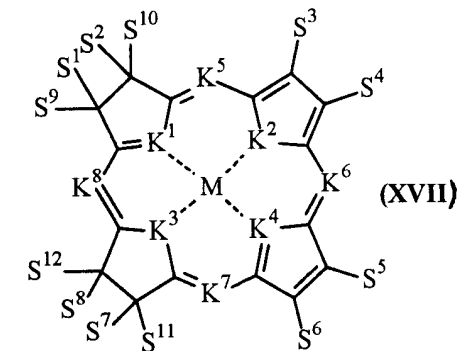
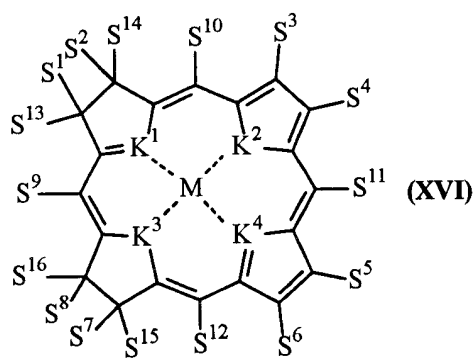
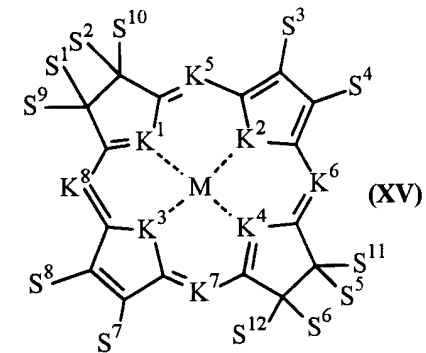
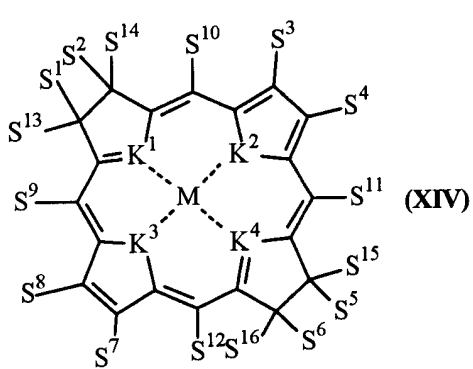
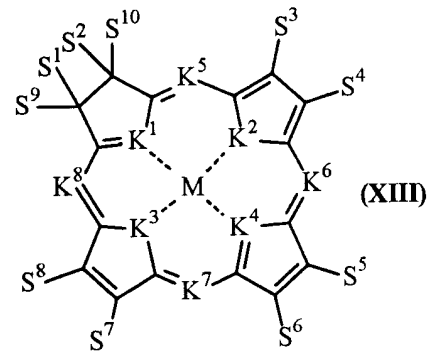
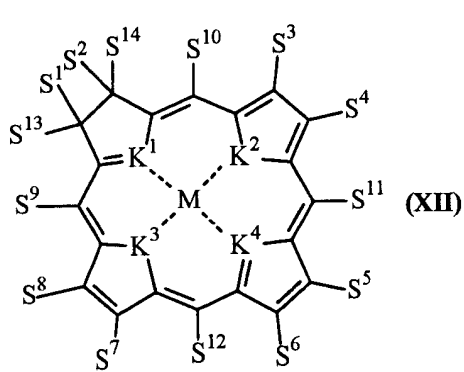
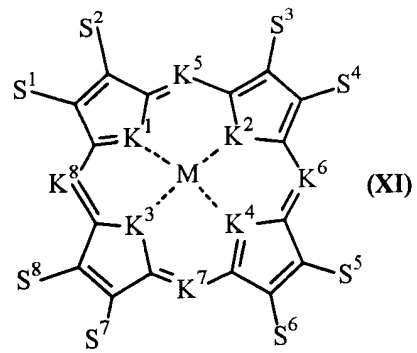
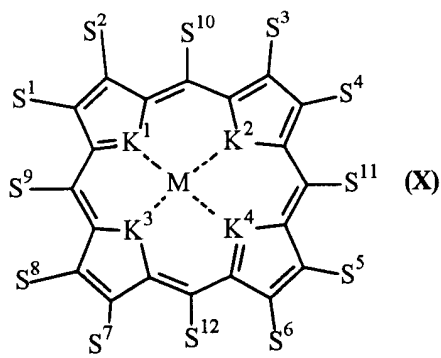


其中：

- m 至少是 1；  
20 X<sup>1</sup> 是一个电荷分离基团，其激发态能量等于或低于 X<sup>2</sup> 的激发态能量；  
X<sup>2</sup> 到 X<sup>m+1</sup> 是生色团；并且  
选择 X<sup>1</sup> 到 X<sup>m+1</sup> 使得，当电子或空穴从 X<sup>1</sup> 注入到所述第一电极时，相应的空穴或电子从 X<sup>1</sup> 迁移到至少 X<sup>2</sup>。

3. 根据权利要求 1 或 2 的光捕获阵列，其中选择 X<sup>1</sup> 到 X<sup>m+1</sup> 使得，当  
25 电子从 X<sup>1</sup> 注入到所述第一电极时，相应的空穴从 X<sup>1</sup> 迁移到至少 X<sup>2</sup>。

4. 根据权利要求1或2的光捕获阵列,其中至少 $X^1$ 到 $X^{m+1}$ 之一选自二氢卟吩类、细菌二氢卟吩类和异构细菌二氢卟吩类。
5. 根据权利要求1或2的光捕获阵列,其中 $X^1$ 包含一种卟啉大环。
6. 根据权利要求1或2的光捕获阵列,其中 $X^1$ 包含一种双层夹心化合物。
7. 根据权利要求1或2的光捕获阵列,其中 $X^2$ 到 $X^{m+1}$ 包含卟啉大环。
8. 根据权利要求1或2的光捕获阵列,其中 $X^1$ 到 $X^{m+1}$ 包含卟啉大环。
9. 根据权利要求1或2的光捕获阵列,其中 $m$ 介于2-20。
10. 根据权利要求1或2的光捕获阵列,其中至少 $X^2$ 到 $X^{m+1}$ 之一包含一种中间连接的卟啉大环。
11. 根据权利要求1或2的光捕获阵列,其中至少 $X^2$ 到 $X^{m+1}$ 之一包含一种反式中间连接的卟啉大环。
12. 根据权利要求1或2的光捕获阵列,其中 $X^2$ 到 $X^{m+1}$ 由中间连接的卟啉大环组成。
15. 13. 根据权利要求1或2的光捕获阵列,其中 $X^2$ 到 $X^{m+1}$ 由反式中间连接的卟啉大环组成。
14. 根据权利要求1或2的光捕获阵列,其中至少 $X^2$ 到 $X^{m+1}$ 之一包含一种 $\beta$ -连接的卟啉大环。
15. 根据权利要求1或2的光捕获阵列,其中至少 $X^2$ 到 $X^{m+1}$ 之一包含一种反式 $\beta$ -连接的卟啉大环。
20. 16. 根据权利要求1或2的光捕获阵列,其中 $X^2$ 到 $X^{m+1}$ 由 $\beta$ -连接的卟啉大环组成。
17. 根据权利要求1或2的光捕获阵列,其中 $X^2$ 到 $X^{m+1}$ 由反式 $\beta$ -连接的卟啉大环组成。
25. 18. 根据权利要求1或2的光捕获阵列,其中 $X^1$ 到 $X^{m+1}$ 分别独立地包含一种选自下列的卟啉大环:式X、式XI、式XII、式XIII、式XIV、式XV、式XVI和式XVII:



其中：

M选自 Zn、Mg、Pt、Pd、Sn 和 Al，或者没有 M；

$K^1$ 、 $K^2$ 、 $K^3$ 、 $K^4$ 、 $K^5$ 、 $K^6$ 、 $K^7$  和  $K^8$  独立地选自 N、O、S、Se、Te 和 CH；

$S^1$ 、 $S^2$ 、 $S^3$ 、 $S^4$ 、 $S^5$ 、 $S^6$ 、 $S^7$ 、 $S^8$ 、 $S^9$ 、 $S^{10}$ 、 $S^{11}$ 、 $S^{12}$ 、 $S^{13}$  和  $S^{16}$  分别  
5 独立地选自 H、芳基、苯基、环烷基、烷基、卤素、烷氧基、硫代烷基、全氟烷基、全氟芳基、吡啶基、氰基、硫氰基、硝基、氨基、烷基氨基、酰基、磺基、磺酰基、酰亚氨基、酰氨基和氨基甲酰基；

并且其中每一对  $S^1$  和  $S^2$ 、 $S^3$  和  $S^4$ 、 $S^5$  和  $S^6$ 、 $S^7$  和  $S^8$  可以独立地形成一个环状芳烃，该环状芳烃可以依次未取代或取代一次或多次，取  
10 代基选自 H、芳基、苯基、环烷基、烷基、卤素、烷氧基、硫代烷基、全氟烷基、全氟芳基、吡啶基、氰基、硫氰基、硝基、氨基、烷基氨基、酰基、磺基、磺酰基、酰亚氨基、酰氨基和氨基甲酰基；

并且其中  $S^1$  到  $S^{16}$  可以包含一个共价连接到相邻卟啉大环  $X^1$  到  $X^{n+1}$  上的连接基团或共价连接到所述第一电极上的连接基团。

15 19. 根据权利要求 18 的光捕获阵列，其中至少  $X^2$  到  $X^{n+1}$  之一包含一种中间连接的卟啉大环。

20. 根据权利要求 18 的光捕获阵列，其中至少  $X^2$  到  $X^{n+1}$  之一包含一种反式中间连接的卟啉大环。

20 21. 根据权利要求 18 的光捕获阵列，其中  $X^2$  到  $X^{n+1}$  由中间连接的卟啉大环组成。

22. 根据权利要求 18 的光捕获阵列，其中  $X^2$  到  $X^{n+1}$  由反式中间连接的卟啉大环组成。

23. 根据权利要求 18 的光捕获阵列，其中至少  $X^2$  到  $X^{n+1}$  之一包含一种  $\beta$ -连接的卟啉大环。

25 24. 根据权利要求 18 的光捕获阵列，其中至少  $X^2$  到  $X^{n+1}$  之一包含一种反式  $\beta$ -连接的卟啉大环。

25. 根据权利要求 18 的光捕获阵列，其中  $X^2$  到  $X^{n+1}$  由  $\beta$ -连接的卟啉大环组成。

30 26. 根据权利要求 18 的光捕获阵列，其中  $X^2$  到  $X^{n+1}$  由反式  $\beta$ -连接的卟啉大环组成。

27. 根据权利要求 1 或 2 的光捕获阵列，其中所述光捕获棒取向为

垂直于所述第一电极。

28. 根据权利要求1或2的光捕获阵列，其中所述基材是刚性的。

29. 根据权利要求1或2的光捕获阵列，其中所述基材是柔性的。

30. 根据权利要求1或2的光捕获阵列，其中所述基材是透明的。

5 31. 根据权利要求1或2的光捕获阵列，其中所述基材是不透明的。

32. 根据权利要求1或2的光捕获阵列，其中所述基材是反射性的。

33. 根据权利要求1或2的光捕获阵列，其中所述基材的形状基本上是平面。

10 34. 根据权利要求1或2的光捕获阵列，其中所述电极包含一种金属导体。

35. 根据权利要求1或2的光捕获阵列，其中所述电极包含一种非金属导体。

36. 根据权利要求1或2的光捕获阵列，其中所述光捕获棒是激发态能量的内部整流器。

15 37. 根据权利要求1或2的光捕获阵列，其中所述光捕获棒是空穴的内部整流器。

38. 根据权利要求1或2的光捕获阵列，其中所述光捕获棒的长度不大于500纳米。

20 39. 根据权利要求1或2的光捕获阵列，其中：  
m至少是2；并且

所述光捕获棒是激发态能量的内部整流器。

40. 根据权利要求1或2的光捕获阵列，其中：

所述光捕获棒化学键合在所述电极上。

41. 根据权利要求1或2的光捕获阵列，其中：

25 所述光捕获棒取向为垂直于所述第一电极。

42. 根据权利要求1或2的光捕获阵列，其中：

每种所述光捕获棒都包含一种式I的非平面盘形主链聚合物。

## 光捕获阵列

本发明是在政府支持下完成的，即能源部的基金编号 DE-FG02-  
5 96ER14632 和国家健康学会的基金编号 GM36238。政府对该项发明享有一定权力。

发明领域

本发明涉及太阳能电池，具体地说涉及再生太阳能电池，以及这些太阳能电池中使用的光捕获阵列。

10 发明背景

用于将日光转化为电能的分子途径具有悠久的历史，早在 1887 年于维也纳已经报道了可测量的“光电效应” (Moser, J. Montash. Chem. 1887, 8, 373)。在二十世纪七十年代已经很详细地探索了相当有前景的设计方案 (Gerischer, H. Photochem. Photobiol. 1972, 16, 243; 15 Gerischer, H. Pure Appl. Chem. 1980, 52, 2649; Gerischer, H.; Willig, F. Top. Curr. Chem. 1976, 61, 31)。两种常用的方法示于图 1，这两种方法都结合了可以选择性吸收日光的分子，称之为光敏化剂或简单地称之为感光剂，它们共价连接在导电电极上。感光剂的光吸收建立激发态  $S^*$ ，将电子注入电极并随后氧化溶液中的活性种。右侧描述了一个简化的光电合成电池。该电池同时产生电能和化学产物。20 在过去几个世纪中已经设计了许多分子途径以所示方式操作来达到将水分解为氢气和氧气的目的。左侧表示的是一个将光转化为电力而没有净化学体的再生电池。在所示的再生太阳能电池中，在光电阳极上进行的氧化反应在暗阴极上逆转。

25 这些太阳能电池设计方案的主要困难在于平坦表面上的分子感光剂单层不能吸收大量的入射可见光。结果即使电子迁移的量子产额在被吸收的光子的基础上较高，但由于光吸收较少，太阳能转化效率仍然较低。早期的研究者意识到了这个问题并且试图通过利用较厚的感光剂膜来解决该问题。由于较厚的感光剂膜中分子间的激发态猝灭降  
30 低了电子注入电极中的产额，采用较厚吸收层的策略并不成功。

所谓的有机太阳能电池提供了一类较厚的感光剂膜 (Tang, C. W. 和 Albrecht, A. C. J. Chem. Phys. 1975, 63, 953-961)。其中通常由酞菁染料、二萘嵌苯、二氢卟吩、卟啉或其混合物组成的厚 0.01-5  $\mu\text{m}$  的膜沉积在一个电极表面上并用于所示的湿太阳能电池中, 或者作为  
5 固态器件, 其中一种第二金属沉积在有机膜的顶面。该有机层被认为是具有 n-或 p-型光电导性的小的能带隙半导体, 并且所提出的光-电能量转化机理涉及膜中颜料间的激发能量向其中进行界面电子迁移的电极表面传递。但是提出的这些机理步骤的重要性尚不清楚。由颜料间的矢量能量传递导致的效率提高并未得到令人信服的证明。此外,  
10 报道的激发扩散长度相对于光的穿透深度而言较短。因此大部分光被吸收在能量不能转化到半导体表面上的区域。由于杂质或结合有溶剂, 激发子还容易猝灭, 导致再生能力和制造中还存在很大挑战。现有技术的有机太阳能电池是多层有机“异质连接”膜或掺杂有机层, 在低辐照下产生约 2%量子效率, 但是由于辐照方式只有一个太阳, 效率会大幅度下降 (Forrest, S. R 等, J. Appl. Phys. 1989, 183, 307; Schon, J. H. 等, Nature 2000, 403, 408)。  
15

另一类基于分子的太阳能电池是所谓的光电效应电池, 它是二十世纪四十年代到五十年代的标志性分子水平的太阳能转化设备 (Albery, W. J. Acc. Chem. Res. 1982, 15, 142)。这些电池与上述讨论的那些  
20 些电池的区别在于激发的感光剂不经历界面电子迁移。这些电池通常含有植入允许离子迁移和电荷迁移的膜内的感光剂; 该膜与两个金属暗电极物理分离并且光产生氧化还原等价物。几何排列方式排除了从生色团到电极或从电极的直接激发态电子迁移。更具体地说, 发生了分子间的电荷分离并且还原和氧化了扩散到电极的等价物, 其中在电  
25 极上进行热界面电子迁移。可以通过膜中进行的光驱动的电子迁移产生跨膜能斯特电势。在光电合成的原电池中还可以形成化学燃料。多年来这种常用于电极的染料敏化的策略已经被用于许多惯用方面, 但是绝对效率仍然非常低。Albery 推断在水性再生光化学电池中, 理论上的效率可以达到约 13%。但是到目前为止实际中所达到的效率通常小  
30 于 2%。

在 1991 年, Gratzel 和 O'Regan 报道了一个突破性进展 (O'Regan,

B等, J. Phys. Chem. 1990, 94, 8720; O'Regan, B和 Grätzel, M. Nature 1991, 353, 737)。通过用一种厚的多孔胶体半导体膜替代平面电极, 用于结合感光剂的表面面积增加了 1000 倍以上。Gratzel 和 O'Regan 证明涂以半导体颗粒的单层感光剂会导致基本上吸收所有的入射光, 并且在再生太阳能电池中, 入射的光子-电子能量转化效率在光的单个波长处一致。此外, 在 1.5 气团 (air-mass) 照明条件下整体效率可以达到约 5%; 现在该效率已经证实上升到 10.69% (Gratzel, M. "Future Generation Photovoltaic Technologies" McConnell, R. D.; AIP Conference Proceedings 404, 1997, 119 页)。这些 "Gratzel" 太阳能电池已经在欧洲小范围地投入到市场中并且已经商品化。

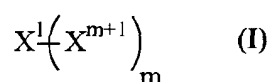
这些高表面积胶体半导体膜 (Gratzel 电池) 尽管实现了高效率的吸收, 但是仍然具有下列严重的缺点。(1) 对于高效率而言需要液体连接 (因为高度不规则的表面结构使得固态导电层的沉积基本上不可能)。(2) 胶体半导体膜需要高温退火步骤以减少内部电阻。这样的高温就使得可以使用的导体基材类型受到严格限制。例如, 不能使用在所需退火温度以下会熔融的聚合物基材。(3) 与通过厚半导体膜传输电荷相关的严重损失。这些损失不会大量减少光电流, 但是对电压输出有很大影响, 并由此大大降低电能 (Hagfeldt, A.; Grätzel, M. Chem. Rev. 1995, 95, 49)。因此, 仍然需要新的分子途径以构造太阳能电池。

## 20 发明概述

因此本发明提供, 特别是提供一种用于生产太阳能电池的光捕获阵列。该光捕获阵列包含:

(a) 包含第一电极的第一基材; 和

(b) 一层电气连接到第一电极上的光捕获棒, 每根光捕获棒包含式 I 的聚合物:



其中:

m 至少是 1, 并且可以是 2、3 或 4 到 20 或更多;

X<sup>1</sup> 是一个电荷分离基团, 其激发态能量等于或低于 X<sup>2</sup> 的激发态能量;

并且

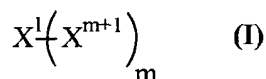
$X^2$  到  $X^{m+1}$  是生色团。

在本文式 I 的光捕获棒中,  $X^1$  优选包含一个卟啉大环, 它可以是双层夹心化合物的形式。此外,  $X^2$  到  $X^{m+1}$  也优选包含卟啉大环。

- 5 在本文式 I 的光捕获棒的一个优选实施方案中,  $X^1$  到  $X^{m+1}$  中至少有一个(如两个、三个、多个、多半或全部)选自二氢卟吩类、细菌二氢卟吩类和异构细菌二氢卟吩类。

如上所述光捕获阵列的一个特别实施方案为空穴在相反方向的运动提供了沿部分或全部光捕获棒长度的激发态能量, 并且包含:

- 10 (a) 包含第一电极的第一基材; 和  
(b) 一层电气连接到第一电极上的光捕获棒, 每根光捕获棒包含式 I 的聚合物:



其中:

- 15  $m$  至少是 1 (通常是 2、3 或 4 到 20 或更多);  
 $X^1$  是一个电荷分离基团, 其激发态能量等于或低于  $X^2$  的激发态能量;  
 $X^2$  到  $X^{m+1}$  是生色团; 并且

选择  $X^1$  到  $X^{m+1}$  使得, 当电子或空穴从  $X^1$  注入到第一电极时, 相应的空穴或电子从  $X^1$  迁移到至少  $X^2$ , 并且任选地到  $X^3$ 、 $X^4$ , 并且一直到  $X^{m+1}$ 。

- 20 在一个目前优选的实施方案中, 选择  $X^1$  到  $X^{m+1}$  使得, 当电子从  $X^1$  注入到第一电极时, 相应的空穴从  $X^1$  迁移到至少  $X^2$ , 并任选地到  $X^{m+1}$ 。

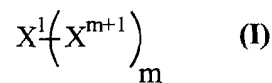
- 25 该光捕获阵列提供了强烈的光吸收, 并且将所得激发态传递到该分子阵列内的指定位置。光捕获阵列有许多应用, 光捕获阵列可以用作低量光检测系统的元件, 特别是在所采集的光的波长需要控制时。光捕获阵列可以用作光电设备中的输入元件, 并用作基于分子的信号系统中的输入单元和能量中继系统。后者的一种用途包括用于基于分子的荧光传感器。基于分子的传感器采用一系列连接到经历激发态能量转移的分子骨架上的探针基团(它们结合分析物)。单个分析物结合在任何一种探针基团上会产生一种络合物, 该络合物可以使沿着骨架自由迁移的激发态(即激发子)猝灭。

猝灭现象导致从分子骨架的荧光减少。由于仅仅一个结合的分析物就可以导致猝灭现象，所以与探针基团和荧光基团的比例为 1:1 的情况相比，灵敏度相当高。以前这些基于分子的荧光传感器已经在分子骨架中采用了紫外或近紫外吸收生色团。本文所述的光捕获阵列理想地适合作为用于一类

5 基于分子的新型荧光传感器的元件，该传感器在可见光和近红外区域内有强烈的吸收(并发荧光)。

本文所述光捕获阵列的一个特殊用途是用于太阳能电池。如本文所述的一种太阳能电池通常包含：

- (a) 包含第一电极的第一基材；
- 10 (b) 包含第二电极的第二基材，其中第一和第二基材的位置使得在它们之间形成一个空间，并且 (i) 第一基材和第一电极，以及 (ii) 第二基材和第二电极中的至少一种组合是透明的；
- (c) 一层电气连接到第一电极上的光捕获棒，每根光捕获棒包含式 I 的聚合物：



15

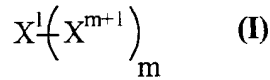
其中：

- $m$  至少是 1 (通常是 2、3 或 4 到 20 或更多)；
- $X^1$  是一个电荷分离基团，其激发态能量等于或低于  $X^2$  的激发态能量；
- $X^2$  到  $X^{m+1}$  是生色团；并且
- 20  $X^1$  电气连接到第一电极；该太阳能电池还包含：
- (d) 在第一和第二基材之间的空间中的一种电解质。一种流动电荷载体可以任选地包括在该电解质中。

在前述的一个特定实施方案中(本文中有时称之为“设计方案 II”)，该太阳能电池包含：

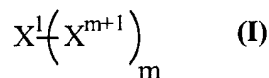
- 25 (a) 包含第一电极的第一基材；
- (b) 包含第二电极的第二基材，其中第一和第二基材的位置使得在它们之间形成一个空间，并且 (i) 第一基材和第一电极，以及 (ii) 第二基材和第二电极中的至少一种组合是透明的；
- (c) 一层电气连接到第一电极上的光捕获棒，每根光捕获棒包含

式 I 的聚合物:



其中:

- 5  $m$  至少是 1 (通常是 2、3 或 4 到 20 或更多);  
 $X^1$  是一个电荷分离基团, 其激发态能量等于或低于  $X^2$  的激发态能量;  
 $X^2$  到  $X^{m+1}$  是生色团;  
 $X^1$  电气连接到第一电极; 并且  
 选择  $X^1$  到  $X^{m+1}$  使得, 当电子或空穴从  $X^1$  注入到第一电极时, 相应的  
 10 空穴或电子从  $X^1$  迁移到至少  $X^2$  (并且任选地到  $X^3$ 、 $X^4$ , 并且在某些情况下  
 一直到  $X^{m+1}$ ); 该太阳能电池 还包含:  
 (d) 在第一和第二基材之间的空间中的一种电解质; 并且  
 (e) 任选地, 但是优选该电解质中包含一种流动电荷载体。在一个  
 目前优选的实施方案中, 选择  $X^1$  到  $X^{m+1}$  使得, 当电子从  $X^1$  注入到第一电极  
 15 时, 相应的空穴从  $X^1$  迁移到  $X^2$  并直到  $X^{m+1}$ 。  
 如上所述太阳能电池的另一个特定实施方案 (本文中有时称之为  
 “设计方案 III”) 包含:  
 (a) 包含第一电极的第一基材;  
 (b) 包含第二电极的第二基材, 其中第一和第二基材的位置使得  
 20 在它们之间形成一个空间, 并且 (i) 第一基材和第一电极, 以及 (ii) 第  
 二基材和第二电极中的至少一种组合是透明的;  
 (c) 一层电气连接到第一电极上的光捕获棒, 每根光捕获棒包含  
 式 I 的聚合物:



25 其中:

- $m$  至少是 1 (通常是 2、3 或 4 到 20 或更多);  
 $X^1$  是一个电荷分离基团, 其激发态能量等于或低于  $X^2$  的激发态能量;

$X^2$  到  $X^{m+1}$  是生色团;

$X^1$  电气连接到第一电极; 并且

$X^{m+1}$  电气连接到第二电极; 该太阳能电池还包含:

- (d) 在第一和第二基材之间的空间中的一种电解质。同样, 可以选择  $X^1$  到  $X^{m+1}$  使得, 当电子或空穴 (优选电子) 从  $X^1$  注入到第一电极时, 相应的空穴或电子从  $X^1$  迁移到  $X^2$ , 或任选地到  $X^3$  或  $X^4$  或一直到  $X^{m+1}$ 。

由如上所述具有电气连接回路 (通常是电阻负载) 的太阳能电池组成的各种不同电气设备可以用本发明的太阳能电池来生产, 下面将作更详细的讨论。

- 10 参考下面的附图更加详细地解释了本发明, 附图说明如下:

#### 附图简述

图 1. 光电能量转化的两种常用分子途径的图表。

图 2. 线形生色团阵列 (光捕获棒) 的通用图表。

- 图 3. 沿着光捕获棒的能量迁移和在电子注入后流动电荷载体用来再生电荷分离单元 (设计方案 I)。

图 4. 在相反方向上的能量迁移和空穴跃迁 (设计方案 II)。

图 5. 在相反方向上的能量迁移和空穴跃迁, 其中光捕获棒夹在两个电极之间 (设计方案 III)。

图 6. 可以用作感光剂的双层夹心分子。

- 20 图 7. n-型半导体被感光剂 S 敏化的机理。其中  $E_{CB}$  和  $E_{VB}$  分别是半导体导带和价带顶边。 $E_f$  是半导体的费米能级。 $E^\circ(S^{+/0})$  和  $E^\circ(S^{+/*})$  分别是基态和激发态的形式还原电势。还显示了感光剂供体和受体能级的杰里歇尔 (Gerischer) 分布。

- 图 8. 简单代表了  $TiO_2$  被感光剂 S 敏化的机理。感光剂的光激发形成激发态  $S^*$ , 它将电子注射注入半导体, 速率常数为  $k_{inj}$ 。氧化后的感光剂  $S^+$  随后被外部电子供体 (例如碘化物) 再生, 速率常数为  $k_{red}$ 。 $V_{oc}$  是开路光电压, 它代表可以在恒定照明情况下从电池获取的最大吉布斯 (Gibbs) 自由能。与电能生产竞争的是电荷复合  $k_{cr}$ , 它可以在 (从半导体) 到氧化后的感光剂或氧化后的流动电荷载体产物 (例如三碘化物) 中产生。

- 30 图 9. 一种设计功能类似于图 8 所述的再生太阳能电池, 不同之

处在于固态空穴导体代替了碘化物/三碘化物氧化还原活性电解质。

图 10. 可以装配成生色团阵列的构件的例子。

图 11. 用于制备线形生色团阵列的合成途径。

图 12. 用于制备生色团阵列的卟啉二聚体构件的合理合成途径。

5 图 13. 使用铃木 (Suzuki) 偶联剂来制备对-亚苯基连接的含卟啉阵列的固相合成。

图 14. 使用铃木 (Suzuki) 偶联剂来制备对-亚苯基连接的含二氢卟吩阵列的固相合成。

图 15. 用于铃木 (Suzuki) 聚合的双官能团构件。

10 图 16. 用于铃木 (Suzuki) 聚合的双官能团卟啉构件的合理合成途径。

图 17. 用羧基连接方式固相合成中间、中间连接含卟啉阵列。

图 18. 用乙炔连接方式固相合成中间、中间连接含卟啉阵列。

图 19. 将中间、中间连接阵列连接到锆双层夹心分子。

15 图 20. 在生色团阵列中能量迁移但没有空穴迁移的例子。

图 21. 在生色团阵列中能量迁移和相反方向上的空穴迁移的例子。

图 22. 在生色团阵列中能量迁移和相反方向上的空穴迁移级联的例子。空穴迁移发生在该阵列的指定区域。

20 图 23. 使用铃木 (Suzuki) 偶联剂用乙炔连接方式来制备对-亚苯基连接的含二氢卟吩阵列的固相合成的另一个例子。

图 24. 将对-亚苯基连接的含二氢卟吩阵列连接到锆双层夹心分子。

图 25. 在生色团阵列中可逆能量迁移和不可逆空穴迁移的例子。

25 图 26. 一种二苯基乙炔连接的含细菌二氢卟吩阵列。

图 27. 在两个中间位置具有取代基 (官能化方式) 的二氢卟吩构件, 但没有一个在 $\beta$ 位置。

图 28. 在具有  $a_{2u}$  最高被占用分子轨道的卟啉中 (其电子密度主要在中间位置, 而在 $\beta$ 位置上较少), 连接体位于中间而不是 $\beta$ 位置时观察到较快的速率 (2.5-10 倍)。

30 图 29. 四个不同的二氢卟吩构件, 和表示 IUPAC-IUB 环标记 A-D

的二氢卟吩命名。

图 30. 在游离碱二氢卟吩和金属二氢卟吩中长波长吸收能带的跃迁偶极子瞬间取向。

5 图 31. 在结合到共价连接的阵列中时二氢卟吩构件的成对相互作用。

图 32. 二氢卟吩的最高被占用分子轨道是一个  $a_2$  轨道，它将电子密度置于每个中间和未还原 $\beta$ 位点上。

图 33 表示具有两种 $\beta$ 取代基的反式二氢卟吩构件的合成。

图 34A. 合成新的 $\beta$ -取代的东边的二氢卟吩合成物。

10 图 34B. 合成新的 $\beta$ -取代的东边的二氢卟吩合成物，扩展路线示于图 34A。

图 35 表示合成新的 $\beta$ -取代的西边的二氢卟吩构件。

图 36. 通过上述这种相同的合成策略可以得到的其它二氢卟吩构件，并且它们基本上具有相同的物理性能。

15 图 37. 通过扩展用于制备带有相邻（顺式）中间取代的二氢卟吩的路线来合成反式中间取代的二氢卟吩构件(III 类型)。

图 38. 反式中间取代的二氢卟吩构件(III 类型)的第二合成路线。

图 39. 可以上述合成方式得到的各种中间取代的二氢卟吩构件。

20 图 40. 天线状络合物和用于从天线流出的激发能产生空穴和电子的反应中心之间的关系。

图 41. 吸收光并且经历了有效的分子内能量迁移的光捕获阵列。

25 图 42. 设计了一种新方法以将氧化等价物从电荷分离单元移走。能量沿着光捕获阵列向电荷分离单元流动，同时氧化等价物(空穴)以相反方向从电荷分离单元流出到天线中随后电子迁移反应可以发生的位点。

图 43. 图 42 的设计方案有两个重要分支。(1) 在电荷分离单元中只需要两个进入通道：一个用于发射电子，另一个用于流入激发能并流出氧化等价物(空穴)。

图 44 表示一个带有不同中间取代基的卟啉锌的线形阵列。

30 图 45 表示一个带有不同中间取代基的卟啉锌和卟啉镁的线形阵列。

图 46 表示一个带有不同中间取代基的金属二氢卟吩的线形阵列。

图 47 表示一个带有不同中间取代基的卟啉和二氢卟吩的线形阵列。

图 48 表示一个 $\beta$ -取代二氢卟吩和中间取代二氢卟吩的线形阵列。

5 图 49 表示一个卟啉、二氢卟吩和酞菁染料组分的线形阵列。

图 50 表示一个采用由多个等能颜料组成的域的缓冲线形阵列。

图 51 表示适用于制备光捕获棒低聚物的反应。

图 52. 在将要用作太阳能电池电极之一的表面上(例如 Au 或  $\text{TiO}_2$ )产生光捕获棒的原位聚合。

10 图 53 表示用先前已公开的技术合成中间取代的二氢卟吩。

图 54 表示合成 $\beta$ -取代的二氢卟吩东边(EH)的前体。

图 55 进一步表示合成 $\beta$ -取代的二氢卟吩东边的前体。

图 56 表示合成西边(WH)的 $\beta$ -取代的二氢卟吩。

图 57 表示合成 $\beta$ -取代的二氢卟吩。

15 图 58 表示合成反式 $\beta$ -取代的二氢卟吩。

#### 优选实施方案的详细描述

本文所述的太阳能电池必须使用线形生色团阵列(光捕获棒)来提供强烈的光吸收。此外,而且在需要时,本文所述的太阳能电池提供相反方向上的能量迁移和电荷迁移。因此该生色团阵列吸收光并且可以在激发态能量和基态空穴的流动中表现出内在分子能级的调整。

20 不希望限制本发明,但应该注意的是本文所述太阳能电池的某些潜在优点包括下列:薄(例如,棒的长度不大于 500 纳米或甚至 200 纳米)、重量轻、便携、柔软、效率高、固态(在一个实施方案中)、制作容易、并且分子设计合理。的确,可以预期本文所述的发明将会使得需要时在单个光波长处将入射的光子大量转化为电子,并且在太阳照射下整体效率>5%。

#### I. 定义

本文使用如下术语和短语:

25 本文所使用的基材优选是一种适用于结合一种或多种分子的固体材料(它可以是柔性或刚性的)。该基材可以由下述材料形成,包括但不限于玻璃、有机聚合物、塑料、硅、矿物质(例如石英)、半导体材料、陶瓷、金

- 属等。该基材可以呈任何适当的形状，包括平板、平面、弯曲、棒状等。该基材可以本身是导电的并且本身可以用作电极，或者电极可以通过任何适当的方式形成或连接到该基材上(例如，金层或导电氧化物层的沉积)。太阳能电池中的任何或全部基材都可以是透明的(即激发生色团的光的波长可透过基材和相应的电极，即使它们用肉眼观察是不透明的)。
- 5 在光捕获阵列中，基材和电极可以是任何适当的类型。相对于激发生色团的光的波长，基材之一可以是不透明的。基材之一可以是反射性的或涂以反射性涂层以使透过阵列或棒的光向阵列或棒反射回来。
- 10 术语“电极”是指能够将电荷传输到光捕获棒和/或从光捕获棒发出的任何介质(例如电子)。优选的电极是金属(例如金、铝)，非金属(例如导电氧化物、碳化物、硫化物、硒化物、碲化物、磷化物和砷化物如硫化镉、碲化镉、二硒化钨、砷化镓、磷化镓等)，以及导电有机分子。电极可以被制造成基本上是任意的二维或三维形状。
- 15 本文所使用的术语“导电氧化物”是指任何合适的导电氧化物，包括二元金属氧化物如氧化锡、氧化铟、氧化钛、氧化铜、和氧化锌，或三元金属氧化物如钛酸锶和钛酸钡。合适的导电氧化物的其它例子包括但不限于氧化铟锡、二氧化钛、氧化锡、氧化镓铟、氧化锌和氧化锌铟。金属氧化物半导体可以是纯的或掺杂的，含有微量物质以控制导电性。
- 20 本文所使用的术语“杂环配体”通常是指含有至少一个、优选多个杂原子(例如 N, O, S, Se, Te)的由碳原子组成的任何杂环分子，这些杂原子可以相同或不同，并且这些分子能够与另一种杂环配体(它们可以相同或不同)和金属形成夹心配位化合物。这些杂环配体通常是大环，特别是四吡咯衍生物如酞菁染料、卟啉和紫菜素。
- 25 术语“卟啉大环”是指卟啉或卟啉衍生物。这些衍生物包括含有邻位稠合、或邻位过氧稠合到卟啉核的额外环的卟啉，卟啉环中的一个或多个碳原子被另一种元素的原子代替的卟啉(骨架代替)，卟啉环中的氮原子被另一种元素的原子代替的衍生物(氮原子的骨架代替)，在卟啉的外周(中间
- 30  $\alpha$ 、 $\beta$ -)位或核原子上含有非氢取代基的衍生物，卟啉的一个或多个键饱和的衍生物(氢化卟啉，例如二氢卟吩、细菌二氢卟吩、异细菌二氢卟吩、

脱氢卟啉、corphins、pyrrocorphins 等), 通过一个或多个金属配位到一个或多个卟啉原子上而得到的衍生物(金属卟啉), 将一个或多个原子, 包括吡咯和吡咯次甲基单元插入到卟啉环中的衍生物(扩展卟啉), 从卟啉环中除去一个或多个基团的衍生物(收缩卟啉, 例如咕啉、corrole)以及前述衍生物的组合(例如酞菁染料、紫菜素、萘菁染料、亚酞菁染料和卟啉异构体)。优选卟啉大环包含至少一个五元环。

术语卟啉是指一种通常由四个吡咯环和四个氮原子一起组成的环状结构, 还有两个可以容易被各种金属原子取代的可代替的氢原子。一种典型的卟啉是氯化血红素。

10 “二氢卟吩”基本上类似于卟啉, 但与卟啉的不同之处在于含有一个部分饱和的吡咯环。二氢卟吩的碱性生色团、植物光合作用的绿色色素是二氢卟吩。

“细菌二氢卟吩”基本上类似于卟啉, 但与卟啉的不同之处在于含有两个部分饱和的非邻近(即反式)吡咯环。

15 “异细菌二氢卟吩”基本上类似于卟啉, 但与卟啉的不同之处在于含有两个部分饱和的邻近(即顺式)吡咯环。

术语“夹心配位化合物”或“夹心配位络合物”是指一种式  $L^nM^{n-1}$  的化合物, 其中每个 L 是一种杂环配体如卟啉大环, 每个 M 是一种金属, n 是 2 或更大, 最优选 2 或 3, 并且每个金属位于一对配体之间并连接到每个配体中的一个或多个杂原子上(并且通常是多个杂原子, 例如 2、3、4、5, 取决于金属的氧化态)。因此夹心配位化合物并非有机金属化合物如二茂铁(其中金属连接在碳原子上)。夹心配位化合物中的配体通常排列成堆叠取向(即通常是共平面取向并且彼此之间轴向排列, 尽管它们可以或不可以围绕该轴相对于彼此之间旋转)。例如参见 D. Ng  
20 和 J. Jiang, Chem. Soc. Rev. 26, 433-442 (1997)。夹心配位化合物可以是“均匀的”(其中所有的配体 L 都相同)或者是“不均匀的”(其中至少一个配体 L 与其中的其它配体不同)。

术语“双层夹心配位化合物”是指一种如上所述的夹心配位化合物, 其中 n 为 2, 因此具有式  $L^1-M^1-L^2$ , 其中每个  $L^1$  和  $L^2$  可以相同或  
30 不同, 例如参见 J. Jiang 等, J. Porphyrins Phthalocyanines 3, 322-328 (1999)。

术语“多卟啉阵列”是指离散数目的两个或多个共价连接的卟啉大环。多卟啉阵列可以是线形的、环状的、或支化的，但是在此优选线形的。本文的光捕获棒优选是多卟啉阵列。光捕获棒或多卟啉阵列可以是线形的(即所有的卟啉大环可以反式连接)，或者可以含有一个或多个弯曲键或“扭结”(例如通过在光捕获棒中包括一个或多个非线形连接体，或通过5 在光捕获棒中包括一个或多个顺式取代的卟啉大环)。一些卟啉大环可以进一步包括另外的配体，特别是卟啉大环，以形成如下进一步描述的夹心配位化合物。这些棒任选但优选基本上是垂直于第一和第二电极之一取向的，并且最优选垂直于两者。

10 "生色团"是指一种光吸收单元，它可以是分子内的一个单元或可以包含整个分子。通常生色团是一种共轭体系(交替的可以包括非结合电子的双键和单键，但是并不限制于交替的双键和单键，因为三键和单键、交替的三键/双键和单键的混合物也可以构成生色团。双键或三键可以单独构成生色团。杂原子可以包括在生色团内)。生色团的例子包括为卟啉颜料赋予颜色的环状 18 对电子共轭体系、视色素视黄醛中交替的双键和单键的线形体系、或丙酮中的羰基。

"电荷分离基团"和"电荷分离单元"是指分子体，它经历了激发(通过直接吸收或从另一种吸收物中迁移能量)将一个电子置换为相同分子的另一部分，或将一个电子转移到不同的分子、半导体、或金属上。20 "电荷分离基团"和"电荷分离单元"导致在置换或转移电子时储存了部分激发态能量。通常"电荷分离基团"和"电荷分离单元"位于从中接收激发态能量的光捕获阵列或光捕获棒的末端。"电荷分离基团"和"电荷分离单元"有利于或导致激发态能量转化为单独的电子和空穴或电子-空穴对。电子可以通过"电荷分离基团"或"电荷分离单元"注入半导体。25 "电荷分离基团"和"电荷分离单元"将电子从不同的分子或半导体中提取出来是可行的，从而在"电荷分离基团"和"电荷分离单元"上产生负电荷并在其它分子或半导体中产生空穴。细菌光合成的反应中心是"电荷分离基团"或"电荷分离单元"的一个主要例子。合成的卟啉-醌或卟啉-巴基球分子的作用还有吸收光并利用所得的能量来分离电荷

30 本文式中所用的术语“取代基”，特别是标记为 S 或 S<sup>n</sup> 的取代基(其中 n 是一个整数)，在一个优选实施方案中是指富电子或贫电子基团(亚单

元), 它可以用于调节目标化合物的氧化还原电势。优选的取代基包括, 但不限于 H、芳基、苯基、环烷基、烷基、卤素、烷氧基、硫代烷基、全氟烷基、全氟芳基、吡啶基、氰基、氰硫基、硝基、氨基、烷基氨基、酰基、磺基、磺酰基、酰胺基、和氨基甲酰基。在优选的实施方案中, 取代的芳基连接到吡啶或吡啶大环上, 并且芳基上的取代基选自芳基、苯基、环烷基、烷基、卤素、烷氧基、硫代烷基、全氟烷基、全氟芳基、吡啶基、氰基、氰硫基、硝基、氨基、烷基氨基、酰基、磺基、磺酰基、酰氨基和氨基甲酰基。另外的的取代基包括, 但不限于 4-氯苯基、4-三氟甲基苯基和 4-甲氧基苯基。优选的取代基所提供的氧化还原电势范围是小于约 5 伏, 10 优选小于约 2 伏, 更优选小于约 1 伏。

术语“芳基”是指分子具有环结构特征的化合物, 如苯、萘、菲、蒽等 (即或者是 6 碳环苯或者是其它芳香族衍生物的缩合 6 碳环)。例如一种芳基可以是苯基 ( $C_6H_5$ ) 或萘基 ( $C_{10}H_7$ )。应该认识到芳基即使起取代基的作用, 它本身也可以再有另外的取代基 (例如在本文的许多结构式中的  $S^n$  取代基)。

术语“烷基”是指可以通过从结构式中去掉一个氢而衍生自烷烃的石蜡烃基团。例子是甲基 ( $CH_3-$ )、乙基 ( $C_2H_5-$ )、丙基 ( $CH_3CH_2CH_2-$ )、异丙基 ( $(CH_3)_2CH-$ )。

术语“卤素”是指周期表中第 VIIA 族电负性元素之一 (氟、氯、溴、碘、20 砷)。

术语“全氟烷基”是指每个氢原子都被氟原子所代替的烷基。

术语“全氟芳基”是指每个氢原子都被氟原子所代替的芳基。

术语“吡啶基”是指一个 CR 单元被氮原子所代替的芳基。

术语“磺基”是指一种组成为  $RS(O)-$  的基团, 其中 R 是一些烷基、芳基、25 环烷基、全氟烷基或全氟芳基。例子包括但不限于甲基磺基、苯基磺基等。

术语“磺酰基”是指一种组成为  $RSO_2-$  的基团, 其中 R 是一些烷基、芳基、环烷基、全氟烷基或全氟芳基。例子包括但不限于甲磺酰基、苯磺酰基、对甲苯磺酰基等。

术语“氨基甲酰基”是指组成为  $R^1(R^2)NC(O)-$  的基团, 其中  $R^1$  和  $R^2$  是 H 30 或一些烷基、芳基、环烷基、全氟烷基或全氟芳基。例子包括但不限于 N-乙基氨基甲酰基、N,N-二甲基氨基甲酰基等。

术语“酰氨基”是指组成为  $R^1\text{CON}(R^2)-$  的基团，其中  $R^1$  和  $R^2$  是 H 或一些烷基、芳基、环烷基、全氟烷基或全氟芳基。例子包括但不限于乙酰氨基、N-乙基苯甲酰氨基等。

5 术语“酰基”是指一种有机酸基团，其中羧基中的 -OH 被一些其它取代基 (RCO-) 代替。例子包括但不限于乙酰基、苯甲酰基等。

在优选的实施方案中，当一种金属标记为“M”或“M<sup>n</sup>”时（其中 n 是一个整数），应该认识到该金属可能与反离子有关。

10 连接体是一种用来连接两个不同分子、分子的两个亚单元、或将分子连接到基材上的分子。当所有分子都是共价连接时，它们形成单个分子单元。

术语“电连接”当用于光捕获棒和电极、或生色团、电荷分离基团和电极时，是指基团或分子与连接基团或电极之间的联系，以使电子从存储介质/分子中移动到电极上或从电极移动到分子中，并且从而改变存储分子的氧化状态。电连接可以包括存储介质/分子和电极之间的直接共价键合，15 间接共价键合（例如通过一种连接体），存储介质/分子和电极之间的直接或间接离子键合，或其它结合方式（例如疏水结合）。此外，可以不需要实际的结合并且光捕获棒可以简单地与电极表面接触。电极和光捕获棒之间也可以不必有任何接触，其中电极与光捕获棒的距离足够接近，以在介质/分子和电极之间形成电子隧道。

20 “激发态能量”是指吸收光后以亚稳定状态储存在生色团中的能量（或能量从吸收物中迁移）。对于激发的单线态（三线态），“激发态能量”的量级由最短波长荧光带（磷光）的能量来估计。“激发态能量”的量级大于或等于在电荷分离后分离的电子和空穴的能量。

25 用来实施本发明的电解质可以是水性或非水性电解质，包括聚合物电解质。电解质可以包含或由固体组成，其中后一种情况可以在第一和第二基材之间的空间中不使用液体来生产太阳能电池。电解质由一种能提高载体介质导电性的物质组成或包含该物质。最常用的电解质是盐或离子化合物。例子包括水中的氯化钠（食盐）、碘化锂、或溴化钾；乙腈或二氯甲烷中的四丁基六氟磷酸铵或四乙基高氯酸铵；或30 凝胶中的一种离子聚合物。

“流动电荷载体”是指一种离子、分子、或其它能够在太阳能电池

中两个电极之间传递电荷(电子或空穴)的物质。例子包括水中的醌、熔融盐、和聚合物凝胶中的碘化物,如聚丙烯腈。流动电荷载体的例子包括但不限于碘化物、溴化物、四甲基-1,4-亚苯基二胺、四苯基-1,4-亚苯基二胺、对苯醌、 $C_{60}$ 、 $C_{70}$ 、并五苯、四硫富瓦烯和甲基 viologen。

## 5 II. 含有光捕获棒的太阳能电池

### A. 简介

开发具有高吸收系数的超薄太阳能电池涉及到使用作为光捕获(LH)棒的线形生色团阵列。线形生色团阵列的通用设计见图2所示。颜料(即含有生色团的分子)通过连接体共价连接以形成线形结构。感光剂或电荷分离单元(CSU)位于阵列的一端,CSU还通过连接体和标记为Y的官能团连接到电极上。在光捕获棒的远端是一个标记为Z的封端基团。该封端基团可以由简单的烷基或芳基取代基组成,或者可以包含一个连接体以连接到表面或反电极上。在通过连接基团Y将线形LH/CSU分子连接到电极上时,棒将以垂直方式程度不同地取向。这样一来,线形棒状结构使得颜料形成多层堆叠,其中棒中的每种颜料通过连接体L与同一棒中的相邻颜料保持隔开。棒之间的堆叠图案和距离由颜料中的取代基控制。通常称之为“生色团阵列”,这是一个与线形光捕获棒互换使用的术语(这两个术语指出以受控方式有效地吸收光和汇集能量(及空穴)的连接颜料的线形结构)。注意术语感光剂或电荷分离单元是互换使用的;后者强调将电子注入半导体的光激发剂(感光剂)可以由多种单元组成(例如,卟啉-二氢卟吩,二氢卟吩-醌,细菌二氢卟吩-巴基球)。

下文中描述了生色团阵列的三种不同设计方案。在所有的设计方案中暗示了阵列将捕获大部分入射太阳能辐射。在平板电极表面上采用单层分子感光剂的策略一直以来都有缺陷,因为只能吸收少部分的入射太阳光。所述发明形成了一种新的分子途径的概念,其中在一个电极表面上将构造一种预制的生色团阵列。通过垂直于电极表面组装该阵列,单层覆盖将导致明显增加的光吸收。例如酞菁染料的消光系数在红色可见光部分(600-700nm,取决于金属化状态)通常约为 $250,000\text{ M}^{-1}\text{ cm}^{-1}$ 。在平板表面上的这种单层酞菁染料对应于约 $10^{-10}\text{ mol/cm}^2$ ,并且将吸收约5.6%的入射光。具有附加吸收(即由于聚集和/或电子相互

作用而没有新的吸收带)的 20 个酞菁染料在空间上排列以占据相同表面区域的阵列将吸收 68% 的入射光。如果酞菁染料的数目增加到 40, 或者电极的表面粗糙系数为 2, 则将吸收 90% 的入射光。许多电极表面本身较粗糙, 以至于单层 20-生色团阵列(即每个阵列由 20 个生色团组成)将导致基本上定量的光吸收。当表面粗糙系数约为 1000 时该投射非常有利, 基本上有效地捕获了光, 如目前 Gratzel-型电池所采用的。

在设计方案 I 中, LH/CSU 棒通过连接基团 Y 连接到一个电极上(图 3)。该电池包括流动(即扩散)电荷载体。通常包含 5-20 个颜料的线形 LH 棒可以吸收光。激发能通过空间和/或通过键合机理在棒中的颜料之间迁移, 导致能量到达 CSU(见图 3 第 2 步)。激发的 CSU 随后将电子注入电极的导带(步骤 4)。所得空穴留在 CSU 并且不能迁移到 LH 棒中, 因为 CSU 的氧化电势低于 LH 棒中邻近颜料的氧化电势。在接近氧化 CSU 处的流动电荷载体的扩散导致电子/空穴迁移, 使 CSU 再生并且在流动电荷载体上留下空穴。随后空穴通过流动电荷载体的扩散和/或随后在流动电荷载体之间的空穴迁移过程移动, 直至在 LH 棒的远端到达反电极(靠近 Z; 未示出)。

在设计方案 II 中, LH/CSU 棒通过连接基团 Y 连接到一个电极上(图 4)。该电池包括流动(即扩散)电荷载体。所有的特征与设计方案 I 中的类似, 除了在 CSU 中形成的空穴(当电子注入电极中时)可以迁移到线形 LH 棒。这会有两个后果: (1) 电荷分离状态的寿命增加, 相应地减少了在 CSU-电极界面上的电荷复合过程。(2) 流动电荷载体可以在远离电极表面的位置接近空穴。远离表面的位置预计会更容易接近, 从而有利于空穴传递和迁移到反电极(通过扩散)。

在设计方案 III 中, LH/CSU 棒通过连接基团 Y 连接到一个电极上(图 5)。每根棒的相反端连接在反电极上。在电池中不存在流动(即扩散)电荷载体(尽管可以存在电解质)。光的吸收、颜料间的能量迁移、以及 CSU 中的电子迁移与设计方案 I 和 II 中的那些过程一样发生。但是, CSU 中因电子注入电极而产生的空穴通过 LH 棒中颜料间的空穴跃迁迁移, 然后迁移到反电极中。该设计方案有许多分支, (1) 电池中不存在扩散电荷载体。(2) 在 CSU 中只需要两条不同的进入通道; 其中之一

用于将电子迁移到电极上，而另一条由 LH 棒提供的通道用于将激发能迁移进和将所得空穴迁移出。相反设计方案 I 在 CSU 中需要三条进入通道，其中之一用于将能量向内迁移，另一条用于将电子向外迁移，还有一条用于流动电荷载体以接近空穴。在设计方案 III 中没有流动电荷载体会产生固态太阳能电池。

在光捕获现象的先前研究中，已经建立了由卟啉和酞菁染料组成的星形阵列 (Li, J.; Lindsey, J. S. *J. Org. Chem.* 1999, 64, 9101-9108; Li, J 等, *J. Org. Chem.* 1999, 64, 9090-9100; Li, F. 等, *J. Mater. Chem.* 1997, 7, 1245-1262), 围绕卟啉的一簇硼-联吡啶染料 (Li, F. 等, *J. Am. Chem. Soc.* 1998, 120, 10001-10017), 和一种四个卟啉与一个硼-联吡啶的线形阵列 (Wagner, R. W.; Lindsey, J. S. *J. Am. Chem. Soc.* 1994, 116, 9759-9760), 和环形阵列 (Li, J. 等, *J. Am. Chem. Soc.* 1999, 121, 8927-8940)。还研究了金属化卟啉中不同金属对调节能量迁移速度的影响 (Hascoat, P. 等, *Inorg. Chem.* 1999, 38, 4849-4853)。此外还研究了不同连接体对能量迁移速度的影响 (Hsiao, J.-S. 等, *J. Am. Chem. Soc.* 1996, 118, 11181-11193; Yang, S. I. 等, *J. Phys. Chem.* 1998, 102, 9426-9436), 轨道组成 (Strachan, J. P. 等, *J. Am. Chem. Soc.* 1997, 119, 11191-11201), 并且已经表征了连接体在卟啉颜料中的位置 (Yang, S. I. 等, *J. Am. Chem. Soc.* 1999, 121, 4008-4018)。还已经模拟了线形生色团阵列中的能量迁移以评价各种分子结构设计方案的性能 (Van Patten, P. G. 等, *J. Phys. Chem. B* 1998, 102, 4209-4216)。这些合成的光捕获分子在可见光区域内吸收强烈，并且进行高效的能量传递。作为这些研究中的一部分，氧化络合物性能的检测显示在各组分之间快速的空穴跃迁 (Seth, J. 等, *J. Am. Chem. Soc.* 1994, 116, 10578-10592; Seth, J. 等, *J. Am. Chem. Soc.* 1996, 118, 11194-11207)。这些特征支持本发明所描述的线形生色阵列设计方案，但是在现有技术的基础上本发明的设计方案并非显而易见的。制备光捕获阵列的合成方法对于本领域内的技术人员而言足以制备出在此所述的分子。具体而言，有多种方法来制备卟啉构件：(a) Lindsey, J. S. 等, *Tetrahedron* 1994, 50, 8941-8968, (b) Lindsey, J. S. 卟啉手册; Kadish, K. M.; Smith, K.

M.; Guillard, R. 编辑; Academic Press, San Diego, CA 2000, 1 卷, 45-118 页; Cho, W.-S. 等, J. Org. Chem. 1999, 64, 7890-7901; Wagner, R. W. 等, J. Am. Chem. Soc. 1996, 118, 11166-11180; Balasubramanian, T.; Lindsey, J. S. Tetrahedron 1999, 55, 6771-6784), 二氢卟吩  
5 构件 (Strachan, J. P. 等, J. Org. Chem. 2000, 65, 3160-3172), 酞菁染料 (Yang, S. I. 等, J. Mater. Chem. 2000, 10, 283-297; Tomoda, H. 等, Chem. Lett. 1980, 1277-1280; Tomoda, H. 等, Chem. Lett. 1983, 313-316), 和有关生色团 (Wagner, R. W.; Lindsey, J. S. Pure Appl. Chem. 1996, 68, 1373-1380)。还已经建立了将含有生色团 (即颜料)  
10 的构件结合到线形阵列中的方法 (Wagner, R. W. 等, J. Org. Chem. 1995, 60, 5266-5273; DiMugno, S. G. 等, J. Org. Chem. 1993, 58, 5983-5993; Wagner, R. W. 等, Chem. Mater. 1999, 11, 2974-2983), 包括但不限于 Pd-介导的偶联方法。已经合成了由光捕获阵列和电荷分离单元组成的更精密结构, 它表现出非常高的效率 (Kuciauskas, D. 等., J. Am.  
15 Chem. Soc. 1999, 121, 8604-8614)。

### B. 组分

光捕获颜料的主要条件是在可见光区域有强烈的吸收、激发态能量的窄分布 (表现为尖的吸收和荧光带)、足够的激发单线态寿命以进行能量传递 (通常是几纳秒)、以及和提高线形结构的合成构件的相容  
20 性。线形 LH 棒中所选用的颜料来自卟啉族 (四吡咯大环)。例子包括卟啉、二氢卟吩、细菌二氢卟吩、四氮杂卟啉 (紫菜素)、酞菁染料、萘菁染料和这些化合物的衍生物。卟啉颜料可以补充以附加的颜料, 如二萘嵌苯、番茄红素、氧杂蒽、和二吡咯亚甲基 (dipyrromethene) 族中的成分。这些颜料的吸收光谱对本领域技术人员而言是众所周知的,  
25 并且可以参阅许多参考文献 (Du, H. 等, Photochem. Photobiol. 1998, 68, 141-142)。

连接颜料的连接体的重要条件如下: (1) 支持快速的激发态能量传递过程 (通过键合和/或通过空间); (2) 在某些情况下支持基态空穴跃迁过程 (设计方案 II 和 III); 和 (3) 与提高线形颜料排列结构的合成构件具有相容性。选择用来连接线形 LH 棒中颜料的连接体包括 4, 4'-二  
30 苯基乙炔、4, 4'-二苯基丁二炔、4, 4'-联苯、1, 4-亚苯基、4, 4'-芪、

1,4-二环辛烷、4,4'-偶氮苯、4,4'-亚苄基苯胺、4,4''-三联苯和没有连接体(即直接的 C-C 键)。已经表明 p,p'-二苯基乙炔和 p-亚苯基连接体可以支持卟啉分子之间的快速激发态能量传递和基态空穴跃迁过程。

- 5 电荷分离单元(CSU)的一个重要条件是激发态能量等于或低于 LH 阵列中邻近颜料的激发态能量(换句话说,在波长等于或长于 LH 阵列中颜料的波长处进行光吸收)。对于基于半导体的太阳能电池,激发态还原电势必须大于导带边缘。此外对于 CSU 的条件是经历快速的激发态电子迁移,具有足够的能量将电子注入电极的导带,并且提供稳定的
- 10 的自由基阳离子。选择用作 CSU 的分子还来自卟啉族,包括卟啉、二氢卟吩、细菌二氢卟吩、四氮杂卟啉(紫菜素)、酞菁染料、萘菁染料和这些化合物的衍生物。一种特别优选的衍生物基团由双层夹心分子和中心金属如铈组成(Kim, K. 等, *Inorg. Chem.* 1991, 30, 2652-2656; Girolami, G. S. 等, *Inorg. Chem.* 1994, 33, 626-627; Girolami, G. S. 等, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1996, 35, 1223-1225; Collman, J. P. 等, *Inorg. Chem.* 1997, 36, 5603-5608)。双层夹心分子的例子见图 6。这种双层结构可以由四吡咯大环族中的任何配体形成。
- 15

在卟啉族中,一种给定卟啉的电化学电势可以在相当大的范围内调整,方法是引入取出电子或释放电子的取代基(Yang, S. I. 等, *J. Porphyrins Phthalocyanines* 1999, 3, 117-147)。这些取代基的例子包括芳基、苯基、环烷基、烷基、卤素、烷氧基、硫代烷基、全氟烷基、全氟芳基、吡啶基、氰基、氰硫基、硝基、氨基、N-烷基氨基、酰基、磺基、磺酰基、酰亚氨基、酰氨基和氨基甲酰基。也可以采用不同的中心金属来用单体卟啉改变电化学电势(Fuhrhop, J.-H.;

20

Mauzerall, D. J. *Am. Chem. Soc.* 1969, 91, 4174-4181)。许多金属可以引入到卟啉中。具有光化学活性的金属包括 Zn, Mg, Al, Sn, Cd, Au, Pd 和 Pt。应该理解某些金属带有反离子。卟啉通常形成非常稳定的自由基阳离子(Felton, R. H. 卟啉; Dolphin, D 编辑; Academic Press: New York, 1978; V 卷, 53-126 页)。

- 30 将 CSU 连接到电极表面上的连接体提供了一种线形结构,支持通过空间和/或通过键合的电子迁移,并且含有一个适用于连接到电极上

的官能团。合适的官能团的例子包括酯、羧酸、硼酸、硫醇、苯酚、硅烷、羟基、磺酸、膦酸、烷基硫醇等。连接体可以由下列物质组成：4,4'-二苯基乙炔、4,4'-二苯基丁二炔、4,4'-联苯、1,4-亚苯基、4,4'-芪、1,4-二环辛烷、4,4'-偶氮苯、4,4'-亚苄基苯胺、4,4''-三联苯、5 1,3-苯基、3,4'-二苯基乙炔、3,4'-二苯基丁二炔、3,4'-联苯、3,4'-芪、3,4'-偶氮苯、3,4'-亚苄基苯胺、3,4''-三联苯等。

### C. 材料

对合成当组装在电极表面上时设计用来矢量传递能量和电荷的生色阵列进行创新将会允许导电材料用作太阳能转化设备中的基材。材10 料的多样性使得能够开发设计用于不同应用的太阳能电池，其中一些在上面已经描述过。希望以下描述的材料和太阳能转化机理(设计方案 I-III)可以产生改进的转化效率。

1. 半导体-生色阵列结合体 产生阳极光电流是最常用和有效的机理，通过它太阳能可以在半导体内被分子生色团所捕获(Gerischer, H. 15 Photochem. Photobiol. 1972, 16, 243; Gerischer, H. Pure Appl. Chem. 1980, 52, 2649; Gerischer, H.; Willig, F. Top. Curr. Chem. 1976, 61, 31)。半导体材料如  $TiO_2$  (金红石或锐钛矿)、 $ZnO$ 、 $SrTiO_3$ 、 $SnO_2$  和  $In_2O_3$  是热动力学稳定的并且可以加工成在可见光区域具有高透明性的薄膜、多晶基材、胶体颗粒薄膜或单晶。较大的能带隙 ( $> 3 eV$ ) 确20 保对于地表应用，半导体的直接激发将会最小化。此外，在弹性聚合基材上的材料如  $SnO_2$  是商品化的。

对于分子感光剂 S，普遍接受的 Gerischer-型机理图的图示说明见图 7。在此情况下表示激发态还原电势位于导带边缘之上，其量大于重组能量 [ $E^{\circ}(S^{+/\cdot}) - \lambda > E_{CB}$ ]。这种高能位置导致感光剂激发态供体25 水平和半导体导带连续能谱的重叠程度最大，反过来这会提高最大电子迁移速度，即非活化的界面电子迁移。注入电子的多余能量在电子热能化到导带边缘时通过晶格振动(振动量子)散逸。因此电子的注入是不可逆的，并且实际上从来没有观察到激发态的重聚。

希望注入电子的结局取决于半导体的偏压条件。如果注入是在半30 导体接近平带条件下进行的(图 7 中的 a)，则希望与氧化染料快速复合，因为没有电场区域来协助注入电子和氧化空穴之间的空间分离。如果

5 半导体处于损耗（放空）条件下，则注入电子借助于表面电场扫过本体并阻止了复合（图 7 中的 b）。因此，在光电流-电压测试中的初始电流可以看作是平带电势的粗略估计。处于放空条件下的分子半导体界面上的电荷分离状态的寿命提高使得感光剂通过外部电子供体得以再生，以应用于再生太阳能电池。

8. 基于 n-型半导体上的分子感光剂的再生太阳能电池简要地示于图 8。激发的感光剂  $S^*$  将一个电子注入半导体中，速率常数为  $k_{inj}$ 。该氧化染料分子从电解质中的供体（即流动电荷载体）接受一个电子，速率常数  $k_{red}$ 。图中所示的供体是碘化物。碘化物氧化产物在暗阴极上被还原。该净过程使得用比半导体能带隙能量更低的光产生电流，而没有产生净化学体。电荷可以复合到氧化的感光剂  $S^+$  上或氧化的供体物质上，速率常数  $k_{cr}$ 。所示供体是碘化物，它可以分散在水、有机溶剂、或聚合物凝胶中。此外，氧化还原活性电解质包括  $Br^-/Br_2$ 、醌/氢醌、和无机配位化合物。

15 可以使用固态电池，它是用“空穴”导体、p-型半导体、或可能是金属来代替氧化还原活性电解质。优先选用前两种替代物，空穴导体已知如 TPD (N,N-二苯基-N',N'-二(3-甲基苯基)-1,4-苯二胺) 或 OMeTAD [2,2',7,7'-四(N,N-二(对甲氧基苯基)胺)-9,9'-螺双芴 (Salbeck, J. 等, Synth. Met. 1997, 91, 209)。p-型半导体如已经  
20 采用的 CuNCS (O'Regan, B.; Schwartz, D.T. Chem. Mater. 1998, 10, 1501)。在这两种情况下，材料必须在热动力学上能够还原生色团阵列的一种氧化组分。有空穴导体的这样一种电池如何工作的一个例子示于图 9。

25 通过采用生色阵列而不是单层感光剂分子 S，效率将会有相当大的提高。例如，在设计方案 I 中感光剂 S 被共价连接在生色团刚性阵列上的 CSU 代替。整个阵列垂直延伸到电极表面。这种方法的优点在于电极表面上所占据的实际表面积与单层感光剂 S 的相同，但是光捕获效率显著增大。在所述太阳能电池中，入射光子转化为电流的效率 (IPCE) 是下列三项的乘积，见公式 1:

30

$$IPCE = LHE \times \Phi_{inj} \times \eta(1)$$

LHE 项表示光捕获效率，并且相当于 IUPAC 术语  $\alpha$  (吸收比)，它等于光被吸收的分数(即  $(1 - T)$ ，其中  $T$  是透射比)。  $\Phi_{inj}$  项是注入到电极中的界面电子的量子产额。  $\eta$  项是电子收集效率；即注入电子达到电流循环的分数。设计方案 I 中的生色团阵列将提高 LHE，而不降低其它项，并且因此而获得较高的太阳能转化率。

希望采用设计方案 II 来使半导体电极感光以提供比设计方案 I 更高的太阳能转化效率，因为“空穴”将会向阵列中的末端生色团转移并且远离 CSU 和半导体电极。空穴迁移将防止半导体内的电子与生色团阵列中的‘空穴’复合。此外，由于从电极表面将进一步发生再生步骤，希望减少与供体氧化产物的复合。这两种动力学上的改进将会增加公式 1 中的  $\eta$  (电子收集效率) 和较高的光电流。此外增加开路光电压  $V_{oc}$ 。在再生太阳能电池中，可以获得的最大吉布斯 (Gibbs) 自由能对应于半导体的费米能级和电解质的氧化还原电势  $V_{oc}$  之间的能量差。为了防止注入电子的复合，提高费米能级和  $V_{oc}$ ，其效果可以非常大。例如，在 Gratzel-型电池中，当损失大约 200 mV 的  $V_{oc}$  时，在氧化碘化物产物中的复合损失仅仅占光电流的纳安培级。因为能量是电流和电压的乘积，这表明很小的损失。

甚至还可以不使用氧化还原活性电解质、空穴导体、或 p-型半导体结合体，而是简单使用生色团阵列来将“空穴”直接传递到金属反电极上，如设计方案 III 所示。预计有关过程发生在上述“有机半导体”膜上，并且是高度优选的，因为介导空穴传输到反电极上通常会浪费势能。生色团阵列的激发态被金属化表面猝灭是一个预料之中的问题 (见下文)。但是由于通过透明的半导体来照射生色团阵列并且该阵列高度吸收光，在金属反电极附近产生的激发态极少。因此可以使用线形生色阵列来制造采用金属表面的高效电池。

2. 金属-生色团阵列。从建立在金属表面上的分子激发态  $S^*$ ，可以有两种激发态界面电子迁移过程发生：(a) 金属从  $S^*$  接受一个电子以形成  $S^+$ ；或 (b) 金属向  $S^*$  供给一个电子以形成  $S^-$ 。这两种过程的每一种都没有直接被观察到。这两种过程是竞争的，并且除非是有某些优先选择，否则没有净电荷通过界面。为了得到状态稳定的光电化学反

应，还必须消除产生基态产物的  $S^+$  (或  $S^-$ ) 的界面反电子迁移反应。从激发的感光剂向金属的能量传递在热动力学上也是可取的，并且符合 Forster 和 Dexter 机理。存在描述分子激发态的‘能量传递’被金属猝灭的理论预测和实验数据。但是这些研究涉及光致发光测量，并且涉及电子或能量传递的实际猝灭机理仍有疑问。不过竞争性的能量传递猝灭通常被用来解释在感光金属界面上测量的低光电流效率。但是还有许多预测金属电极上的感光产率偏低的原因 (Gerischer, H. Photochem. Photobiol. 1972, 16, 243; Gerischer, H. Pure Appl. Chem. 1980, 52, 2649; Gerischer, H.; Willig, F. Top. Curr. Chem. 1976, 61, 31)。

本文所述的生色团阵列被设计成将能量向光阳极传输而空穴远离光阳极 (设计方案 II 和设计方案 III)。这种内部调节使得电子优先注入到光照电极上，以及空穴远离电极迁移。在此情况下，可能不需要协助在半导体表面上发生电荷分离的耗散层，因为界面电荷注入和复合的相对速率将会提高有效的能量转化。尽管先前已经建议将界面电子迁移动力学进行控制作为一种实际的太阳能转化方案，但据报道效率非常低，光电流在纳安培量级 (Gregg, B. A.; Fox, M. A.; Bard, A. J. J. Phys. Chem. 1990, 94, 1586)。如果成功的话，使用金属将使得任何导电基材都能用于能量转化。各种“透明金属”即透明基材上的薄金属膜或网如 Au、Al 或 Pt 可以用于该用途。

#### D. 合成方法

可以使用两种不同的方法来制备线形 LH/CSU 棒。一种方法涉及分步合成，而另一种方法涉及聚合方法。这两种方法都采用带有至少一种且通常两种合成手段的颜料构件。

分步合成法的一个例子采用乙炔 (E) 和碘取代的颜料构件 (图 10)。钼介导连接碘取代的颜料和带有碘基团的双官能度颜料构件以及三甲基甲硅烷基保护的乙炔 (TMSE)，提供了共价连接的颜料二聚体 (图 11)。用四丁基氟化铵切断三甲基甲硅烷基保护的乙炔，从而进行第二钼介导的连接反应。以这种方式构建线形结构，从远端开始向近端进行。最终的反应涉及 CSU 组分的连接。CSU 构件带有连接到电极表面上所需的连接基团 Y。相同的方法还可以用来制备乙炔连接的多吡啶阵列，如

本文其它地方所述。

可以使用如本文其它地方所述的各种颜料构件。此外还可以使用多聚颜料构件。一个例子包括带有对碘苯基和对-[2-(三甲基甲硅烷基)乙炔基]苯基的卟啉二聚体。所得光捕获阵列由结合以 p, p'-二苯基乙炔基团的对亚苯基连接的卟啉二聚体组成。这种构件的二聚体可以图 12 所示的方法制备。

聚合方法示于图 13 中, 采用铃木 (Suzuki) 偶联法来连接颜料构件。带有羧基和硼酸酯基团的颜料构件连接到固相树脂中。现在可以使用许多树脂; 特别优选 Wang 树脂或类似树脂。Wang 树脂是一种交联的聚苯乙烯树脂, 它能够轻易地连接带有羧酸的化合物, 并且通过用有机溶剂中的温和酸处理进行脱除。采用双官能度颜料构件和封端单元的混合物进行铃木 (Suzuki) 偶联, 并且众所周知的一套条件是采用钯催化剂和配位体来提供高转化率和活性。此时双官能度颜料构件带有一个硼酸酯和一个碘基团, 同时封端单元只带有一个碘基团。该聚合反应在固相进行。线形棒的平均长度分布由双官能度颜料构件和封端单元的比例来控制; 通常采用的比例为 10:1 或更大。铃木 (Suzuki) 偶联后, 清洗固相树脂以除去未反应的起始材料和偶联副产物, 随后通过在标准条件下分离树脂得到所需的产物。用卟啉颜料和酸性分离条件, 将金属卟啉去金属化, 并且可以重新进行随后的金属化处理。低聚物的混合物随后通过排阻色谱分馏。注意所示的合成从 CSU 单元朝外向远端进行, 得到具有连接官能团 (此时是羧基) 以连接到电极上的线形 LH/CSU 棒。

用二氢卟吩构件可以进行相同的方法, 示于图 14。表示适用于铃木 (Suzuki) 偶联的其它颜料构件的名单见图 15。两个值得注意的例子包括二聚体颜料构件和带有两个硼-dipyrromethene 染料的单体卟啉。硼-dipyrromethene 染料在可见光谱的蓝-绿区域具有强烈吸收, 并且非常有效地将能量传递到共价连接的卟啉中。合成带有一个碘基团和一个硼酸酯衍生物的卟啉示于图 16。该路线采用已知方法来形成二吡咯甲烷, 选择性地在 1,9 位酰化二吡咯甲烷, 将所得二酮还原为二吡咯甲烷-二甲醇, 然后将二吡咯甲烷-二甲醇和二吡咯甲烷缩聚形成相应的卟啉 (Cho, W.-S. 等, J. Org. Chem. 1999, 64, 7890-7901)。

随后在孤立的自由中间位置进行碘化处理，得到适用于铃木 (Suzuki) 偶联的所需构件。

聚合反应并不限于铃木 (Suzuki) 偶联。中间、中间-偶联的一个例子示于图 17。带有一个游离 (未取代) 中间位置的卟啉连接到固相中，  
5 随后在卟啉混合物存在下处理到中间、中间-偶联条件 ( $\text{AgPF}_6$  或类似氧化剂)，以制造 LH 棒 (Osuka, A.; Shimidzu, H. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1997, 36, 135-137; Yoshida, N. 等, *Chem. Lett.* 1998, 55-56; Nakano, A 等, *Angew. Chem. Int. Ed.* 1998, 37, 3023-3027; Senge, M. O.; Feng, X. *Tetrahedron Lett.* 1999, 40, 4165-4168)。经过  
10 聚合反应的卟啉有两个游离中间位置，而用作封端物质的卟啉只有一个游离中间位置。中间、中间-偶联的低聚物强烈地分开并加宽索雷 (Soret) 带，这是实现整个太阳光谱吸收的一个重要特点。

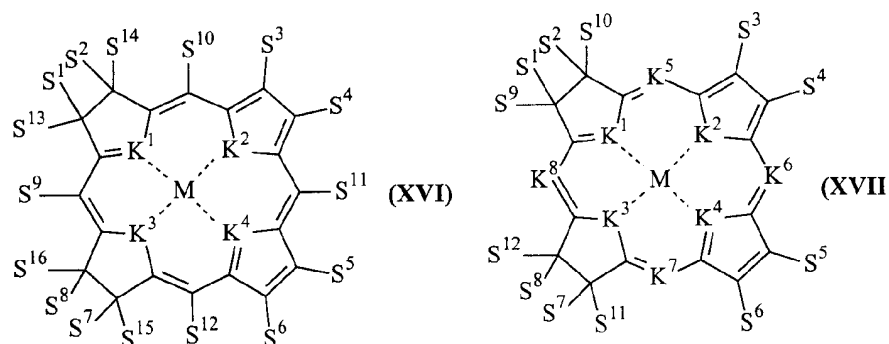
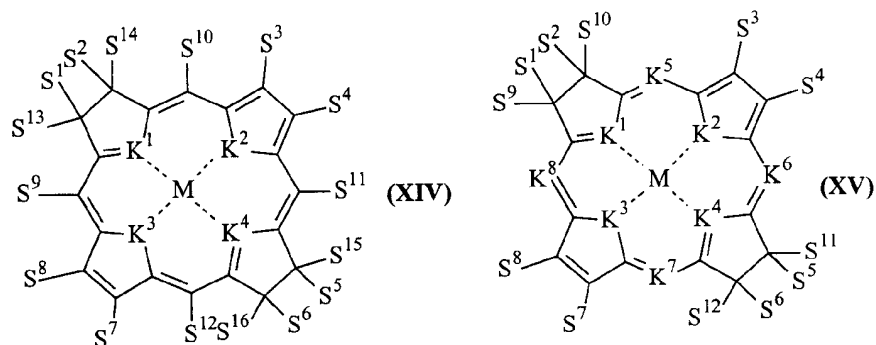
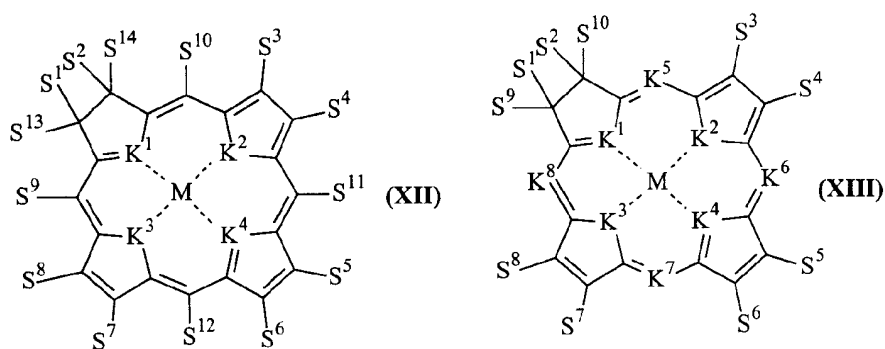
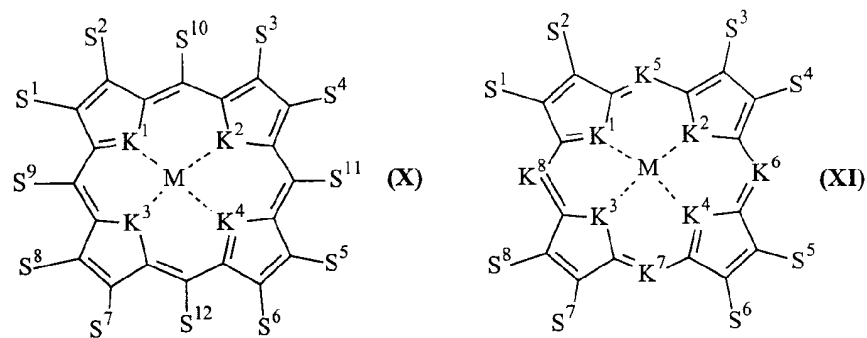
可以进行相同的聚合方法以得到在末端带有乙炔的中间、中间-连接的低聚物 (图 18)。采用新的连接体进行合成以将乙炔基-卟啉连接到  
15 固相中。在分离乙炔基取代的中间、中间-连接的低聚物之后，可以进行分步偶联反应以连接 CSU。说明卟啉铈-酞菁染料连接的一个例子示于图 19。此外，其它颜料可以在结合到 CSU 上之前通过分步偶联反应连接。选用的 CSU 分子包括二氢卟酚、细菌二氢卟酚、酞菁染料、萘菁染料、或铈双层夹心分子。相同的合成方法特别优选用于二氢卟酚-  
20 连接的低聚物 (下文中)。

这两种合成方法中的每种都有优点和缺点。分步法得到的低聚产物具有确定的长度，并且能够在确定的位点结合不同的颜料。但是分步法需要相当多的合成操作步骤，包括多次循环去保护和偶联，以得到所需的产物。聚合法可以迅速得到具有相当长度的线形低聚物。但是低聚物是多分散的，并且该合成方法不能控制不同颜料在阵列中的  
25 位置。这些特点导致两种方法具有不同的应用。

对于设计方案 I 和 II，其中在 LH 棒中始终采用相同的颜料，可以使用聚合法。对于设计方案 III，其中 LH/CSU 棒需要有确定和均匀的长度，以在电极和反电极之间定位，所以必须采用分步合成法。唯一的例外出现在尺寸分布可以影响所需的长度均匀性，如同可能出现在  
30 需要相当短的低聚物时，在此情况下可以采用聚合法。对于设计方案 I、

II 和 III，其中不同的颜料将结合到 LH 棒中，必须采用分步法。也可以采用聚合法和分步法的组合。

可以用作配体实施本发明的卟啉大环的具体例子包括下列式 X、式 XI、式 XII、式 XIII、式 XIV、式 XV、式 XVI 和式 XVII 的化合物(式 XII 到 XVII 代表不同的二氢卟吩，包括细菌二氢卟吩和异细菌二氢卟吩)。



其中：

M 是金属，如选自 Zn, Mg, Pt, Pd, Sn 和 Al 的金属，或者没有 M (在此情况下杂环原子  $K^1$  到  $K^4$  用 H 取代，H 的数目需满足中性化合价)；

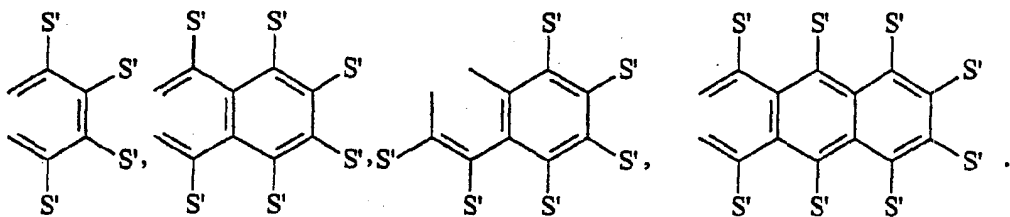
5  $K^1, K^2, K^3, K^4, K^5, K^6, K^7$  和  $K^8$  是杂原子，如独立地选自 N, O, S,

Se, Te 的杂原子和 CH;

$S^1, S^2, S^3, S^4, S^5, S^6, S^7, S^8, S^9, S^{10}, S^{11}, S^{12}, S^{13}, S^{14}, S^{15}$  和  $S^{16}$  是独立选择的取代基, 优选提供的氧化还原电势低于约 5、2 或甚至 1 伏。取代基  $S^1, S^2, S^3, S^4$  的例子包括但不限于 H、芳基、苯基、  
5 环烷基、烷基、卤素、烷氧基、硫代烷基、全氟烷基、全氟芳基、吡啶基、氰基、硫氰基、硝基、氨基、烷基氨基、酰基、磺基、磺酰基、酰亚氨基、酰氨基和氨基甲酰基。

此外, 每一对  $S^1$  和  $S^2, S^3$  和  $S^4, S^5$  和  $S^6, S^7$  和  $S^8$  可以独立地形成一个环状芳烃, 如苯、萘、或蒽, 它们可以依次取代或未取代一次或  
10 多次取代基, 取代基优选提供的氧化还原电势低于约 5、2 或甚至 1 伏。如 H、芳基、苯基、环烷基、烷基、卤素、烷氧基、硫代烷基、全氟烷基、全氟芳基、吡啶基、氰基、硫氰基、硝基、氨基、烷基氨基、酰基、磺基、磺酰基、酰亚氨基、酰氨基和氨基甲酰基。这些环状芳烃的例子包括但不限于:

15

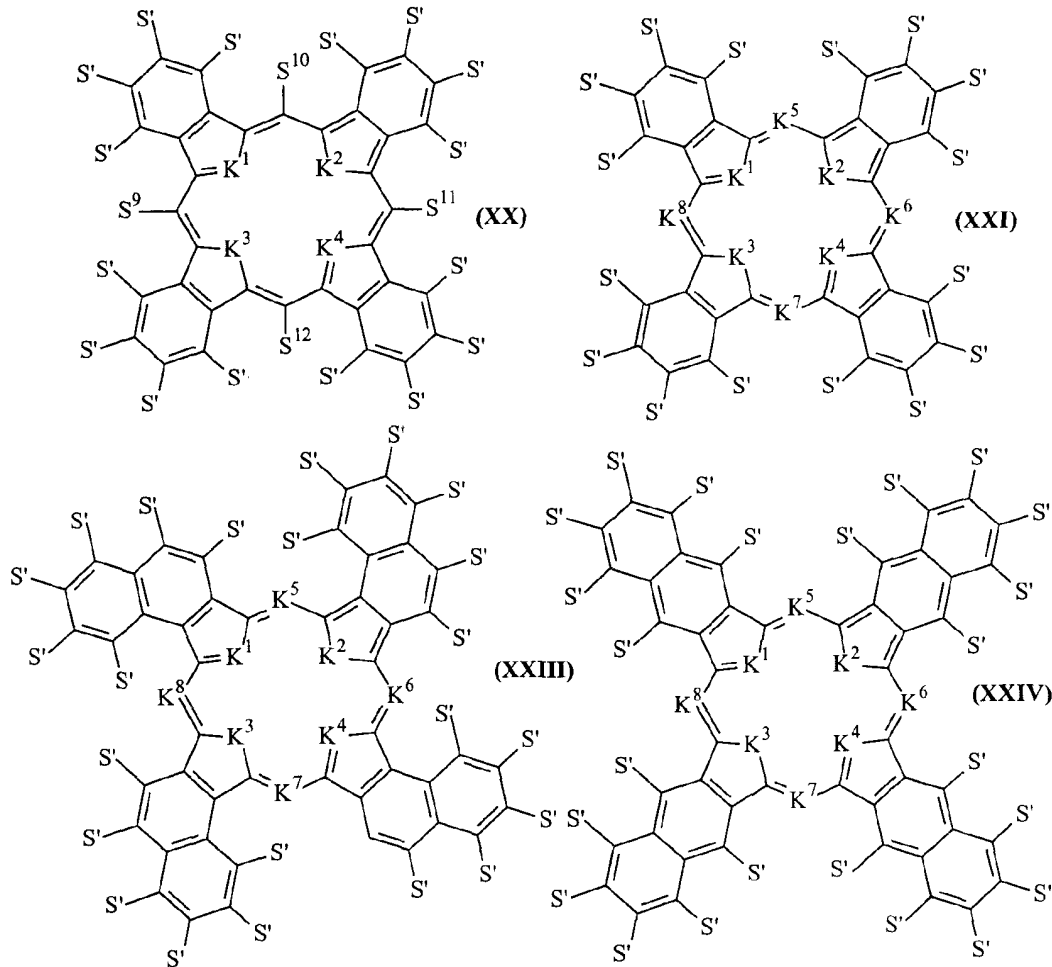


(应该理解这些环可以适当地共轭以保留稠合环的芳香性); 并且其中  
每个取代基  $S'$  是独立选择的, 并优选提供的氧化还原电势低于约 5、2  
20 或甚至 1 伏。这些取代基的例子包括但不限于 H、芳基、苯基、环烷基、烷基、卤素、烷氧基、硫代烷基、全氟烷基、全氟芳基、吡啶基、氰基、硫氰基、硝基、氨基、烷基氨基、酰基、磺基、磺酰基、酰亚氨基、酰氨基和氨基甲酰基。含有上述化合物的环状芳烃的具体例子由下式 XX-XXIV 表示。

此外,  $S^1$  到  $S^{16}$  可以包含一个共价连接到相邻卟啉大环  $X^1$  到  $X^{n+1}$  上  
25 的连接基团 (-Q-), 或共价连接到所述第一电极上的连接基团。在本发明的一个实施方案中, 每个卟啉大环上的连接基团反式取向; 在本发

明的另一个实施方案中，一个或多个卟啉大环含有彼此之间顺式取向的连接基团，以至于光捕获棒含有弯曲或扭结，或者连接体本身是非线形的或倾斜的。

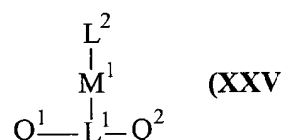
含有如上所述环状芳烃的卟啉大环的例子包括但不限于下式 XX、  
5 XXI、XXIII 和 XXIV 的卟啉大环：



其中每个取代基 S' 是独立选择的，并优选提供的氧化还原电势低于约 5、2 或甚至 1 伏。这些取代基的例子包括但不限于 H、芳基、苯基、  
10 环烷基、烷基、卤素、烷氧基、硫代烷基、全氟烷基、全氟芳基、吡啶基、氰基、硫氰基、硝基、氨基、烷基氨基、酰基、磺基、磺酰基、酰亚氨基、酰氨基和氨基甲酰基。此外为了将卟啉大环以上述方式连接到基材上，或连接到另一种化合物上如另一种卟啉大环，卟啉大环

必须含有至少一个取代基并且优选两个取代基  $S'$ ，它是连接体，特别是一种含有反应性基团的连接体(其中在配体上取代有多个连接体，连接体可以相同或独立选择)。这些连接体如下所述。

可以用来实施本发明的夹心配位化合物的具体例子是式 XXV(对于双  
5 层夹心化合物):



其中:

$M^1$  是稀土系列的一种金属，以及 Y, Zr, Hf 和 Bi, 和铜类系列的 Th 和 U (放射性元素如 Pm 通常不优选);

10  $L^1$  和  $L^2$  是独立选择的配体(例如卟啉大环); 以及

$Q^1$  和  $Q^2$  可以存在也可以不存在，并且当存在时是如上所述的独立选择的连接体(连接体优选包括被保护或不被保护的反应性基团，如硫基、硒基或碲基)。优选存在至少一个  $Q^1$  或  $Q^2$ 。

还优选的是每个配体 L 可以用单个的连接体 Q 取代，或者可以用  
15 连接体 Q 多重取代，下面将更加详细地解释。因此式 XXV 的分子可以通过至少一个  $Q^1$  或  $Q^2$  共价连接到电极或基材上。

每个配体 L 可以进一步被取代，而不背离上式 XI 化合物的范围。例如，并且下面将更加详细地解释，配体可以被共价结合到另一个卟啉大环上，结合到另一个夹心配位化合物的配体上等。

20 为了将卟啉大环(它可以是或不是夹心配位化合物的一个组分)以上述方式连接到基材上，或连接到另一种化合物如另一种卟啉大环上，卟啉大环中的至少一个配体必须含有至少一个且优选两个取代基  $S^1$  到  $S^n$  或  $S'$ ，它是连接体，特别是一种含有反应性基团的连接体(其中在配体上取代有多个连接体，连接体可以相同或独立选择)。这些连接体在  
25 本文中标记为 Y-Q-，其中: Q 是一种连接体，且 Y 是一种基材、可以共价连接到基材上的反应性位点或基团、或可以离子连接到基材上的反应性位点或基团。

Q 可以是线形连接体或倾斜连接体，线形连接体目前是优选的。倾斜连接体的例子包括，但不限于 4,3'-二苯基乙炔、4,3'-二苯基丁二炔、4,3'-联苯、1,3-亚苯基、4,3'-芪、4,3'-偶氮苯、4,3'-亚苄基苯胺和 4,3'-三联苯。线形连接体的例子包括，但不限于 4,4'-二苯基乙炔、4,4'-二苯基丁二炔、4,4'-联苯、1,4-亚苯基、4,4'-芪、1,4-二环辛烷、4,4'-偶氮苯、4,4'-亚苄基苯胺、4,4''-三联苯、3-巯基苯基、3-巯基甲基苯基、3-(2-巯基乙基)苯基、3-(3-巯基丙基)苯基、3-(2-(4-巯基苯基)乙炔基)苯基、3-羧基苯基、3-羧甲基苯基等。

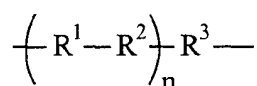
Y 可以是连接体上的保护或不保护反应位点或基团，如巯基、碲基或硒基。

因此，Y-Q-线形连接体的例子是：4-[2-巯基乙基]苯基、4-[3-巯基丙基]苯基、 $\omega$ -烷基硫醇  $\text{HS}(\text{CH}_2)_n-$ ，其中  $n = 1-20$ 、4-羧基苯基、4-羧甲基苯基、4-(2-羧乙基)苯基、 $\omega$ -烷基羧酸  $\text{HO}_2\text{C}(\text{CH}_2)_n-$ ，其中  $n = 1-20$ 、4-(2-(4-羧苯基)乙炔基)苯基、4-(2-(4-羧甲基苯基)乙炔基)苯基、4-(2-(4-(2-羧乙基)苯基)乙炔基)苯基、4-(2-(4-巯基苯基)乙炔基)苯基、4-巯基甲基苯基、4-碲氢基苯基、3-(2-(4-碲氢基苯基)乙炔基)苯基、4-碲氢基苯基和 4-(2-(4-碲氢基苯基)乙炔基)苯基。

Y-Q-倾斜连接体的例子是：3-(2-(4-巯基苯基)乙炔基)苯基、3-巯基甲基苯基、3-碲氢基苯基、3-(2-(4-碲氢基苯基)乙炔基)苯基、3-碲氢基苯基和 3-(2-(4-碲氢基苯基)乙炔基)苯基等。

其它合适的连接体包括，但不限于 2-(4-巯基苯基)乙炔基、2-(4-碲氢基苯基)乙炔基和 2-(4-碲氢基苯基)乙炔基。

因此，在光捕获棒中相邻卟啉大环之间的连接体，或卟啉大环和电极之间的连接体通常是那些允许在连接生色团之间(介导允许激发态能量传递和/或电子和/或空穴交换的生色团之间的电子传递)进行超交换的连接体。合适的连接体的例子通常可以由式-Q代表，其中 Q 可以是直接的共价键或下式的连接基团：



其中：

$n$  从 0 或 1 到 5 或 10;

$R^3$  可以存在或不存在 (当  $R^3$  不存在时代表直接的共价键, 且  $n$  是 0);

并且

$R^1$ ,  $R^2$  和  $R^3$  分别独立地选自乙烯、乙炔、芳基和杂芳基 (例如苯基, 以及下列化合物的衍生物: 吡啶、噻吩、吡咯、苯基等, 其中芳基和杂芳基可以是未取代的, 或用相同的上述关于卟啉大环的取代基取代一次或多

次)。在光捕获棒中关于各种生色团和电荷分离基团的连接体的几何形状可以改变。在一个实施方案中,  $X^2$  到  $X^{m+1}$  中的至少一个包含中间连接的卟啉大环。在另一个实施方案中,  $X^2$  到  $X^{m+1}$  中的至少一个包含反式中间连接的卟啉大环。在另一个实施方案中,  $X^2$  到  $X^{m+1}$  由中间连接的卟啉大环组成。在另一个实施方案中,  $X^2$  到  $X^{m+1}$  由反式中间连接的卟啉大环组成。在另一个实施方案中,  $X^2$  到  $X^{m+1}$  中的至少一个包含  $\beta$ -连接的卟啉大环。在另一个实施方案中,  $X^2$  到  $X^{m+1}$  中的至少一个包含反式  $\beta$ -连接的卟啉大环。在另一个实施方案中,  $X^2$  到  $X^{m+1}$  由  $\beta$ -连接的卟啉大环组成。在另一个实施方案中,  $X^2$  到  $X^{m+1}$  由反式  $\beta$ -连接的卟啉大环组成。

#### E. 设计例子

可以实现各种设计方案的具体分子的例子示于如下方案中。设计方案 I 的例子见图 20。卟啉锌构成 LH 棒, 卟啉镁组成 CSU。在卟啉锌之间能量传递是可逆的, 而向卟啉镁传递是不可逆的 (向下) (Hascoat, P. 等, *Inorg. Chem.* 1999, 38, 4849-4853)。在该设计方案中, 卟啉锌和卟啉镁含有相同的非连接中间取代基。在电荷分离过程中, 空穴存留在卟啉镁中。空穴不能迁移到卟啉锌, 因为卟啉镁位于比卟啉锌低的电势 (Wagner, R. W. 等, *J. Am. Chem. Soc.* 1996, 118, 3996-3997)。CSU 的氧化电势可以通过改变两个非连接的中间取代基的诱导效应来调节。并且通过改变卟啉锌中的非连接中间取代基, 空穴被再次强迫保留在卟啉镁中 (CSU)。

设计方案 II 的一个例子见图 21。该设计方案类似于图 19 所示, 但是在卟啉锌和卟啉镁中的非连接中间取代基不同。强烈的电子移除取代基位于卟啉镁中 (CSU), 而不在卟啉锌中。因此, 在将一个电子注入电极时, CSU 中的空穴迁移到 LH 阵列的卟啉锌中。空穴迁移是有利

的，因为卟啉锌位于比卟啉镁更低的电势。

设计方案 II 的另一个例子见图 22。此时线形 LH 棒由一系列二萘嵌苯组分和一系列卟啉锌组成，并且 CSU 由二氢卟吩锌组成。能量不可逆地从一系列二萘嵌苯流到卟啉锌，再到二氢卟吩锌。当电子注入电极时在 CSU 中建立的空穴迁移到电势较低的卟啉锌，但不能迁移到二萘嵌苯阵列中。该阵列采用类似于卟啉构件的带有乙炔和碘基团的二萘嵌苯构件合成。

描述设计方案 I 和 II 的另一个例子见图 23 和 24。此时在 LH 棒中采用  $\beta, \beta'$ -取代的二氢卟吩，并且双层卟啉-酞菁染料铱夹心分子用作 CSU。已知双层卟啉铱夹心分子具有光化学活性。合成方法包括铃木 (Suzuki) 偶联以形成对亚苯基连接的二氢卟吩 LH 棒，它采用一种连接体来将乙炔连接到固相。从固相分离并去保护之后，乙炔基取代的 LH 棒可以通过钯介导的乙炔化反应连接到双层铱上。双层铱可以由已知方法采用所需的反式取代卟啉获得。通过选择双层分子中卟啉和酞菁染料组分的取代基类型，可以按需要调节氧化电势。使用非电子释放取代基，氧化电势可以相当低，并且空穴(在电子注入电极时形成)留在 CSU 中(设计方案 I)。使用电子释放取代基(例如， $R = F$  或全氟烷基； $Ar^1 = Ar^2 =$  全氟烷基或五氟苯基)，氧化电势增加，而空穴迁移到 LH 棒中的二氢卟吩锌中(设计方案 II)。

设计方案 III 的一个例子示图 25。LH 棒用一系列金属二氢卟吩构成。连接到电极上的连接体是苯甲酸衍生物，并且连接到反电极上的连接体是硫代乙酸酯。这种 S-乙酰基保护的硫醇在暴露于强碱或与电活性表面如金接触时会去除 (Gryko, D. T. 等, *J. Org. Chem.* 1999, 64, 8635-8647)。LH 和 CSU 组分设计为有利于空穴从 CSU 向反电极上进行连接反应的远端迁移。

可以用于这些设计方案的另一种颜料是细菌二氢卟吩。类似于卟啉，细菌二氢卟吩在蓝光处有强烈吸收，但是在近红外和整个可见光区域也有强烈吸收(例如四苯基细菌二氢卟吩， $\epsilon_{378 \text{ nm}} = 160,000 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ 、 $\epsilon_{520 \text{ nm}} = 160,000 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ 、 $\epsilon_{740 \text{ nm}} = 130,000 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ) (Whitlock, H. W. 等, *J. Am. Chem. Soc.* 1969, 91, 7485)。由细菌二氢卟吩组成的线形 LH 棒的结构示于图 26。

#### F. 结构和内部整流的比较

设计方案 II 和 III 非常有利的一个特点是光捕获棒中的颜料顺序导致能量从吸收位点不可逆地流到 CSU。模拟表示这种能量梯度使得激发能到达能阱的量子效率大大提高(在此情况下是电荷分离单元) (Van Patten, P. G. 等, J. Phys. Chem. B 1998, 102, 4209-4216)。设计方案 III 的另一个特点是空穴(在 CSU 中形成)通过空穴跃迁从 CSU 不可逆地流动到反电极。适当地选择颜料以使能量和空穴以相反方向不可逆地在 LH 棒中流动。使能量和空穴以相反方向流动的线形棒可以理想地适合结合到本文所述的超薄太阳能电池中。

上述现象为这些设计方案提供了内部整流。内部整流可以包括 (i) 激发态能量或电子沿着部分或全部光捕获棒的长度不可逆流动, (ii) 空穴沿着部分或全部光捕获棒的长度不可逆流动, 或 (iii) 以上 (i) 和 (ii) 两种情况, 空穴和能量或电子以相反方向移动。

对于不可逆的能量迁移(能量或电子的内部整流), 光捕获棒应该构造成  $E^*(X^1) < E^*(X^2) < E^*(X^3) \dots < E^*(X^n)$ , 其中  $E^*(X^i)$  是  $i^{\text{th}}$  生色团组分 X 的激发态能量。

对于不可逆的空穴跃迁(空穴的内部整流), 光捕获棒应该构造成  $E_{1/2}(X^1) > E_{1/2}(X^2) > E_{1/2}(X^3) \dots > E_{1/2}(X^i)$ , 其中  $E_{1/2}$  是  $i^{\text{th}}$  生色团组分 X 的电化学中间点氧化电势。

尽管光捕获棒的生色团可以是等能的, 但还是优选提供上述内部整流。然而, 内部整流不需要沿着整个光捕获棒进行, 甚至也不需要靠近电荷分离单元。例如, 一个或多个等能生色团可以靠近电荷分离单元, 并且在光捕获棒的其它地方提供空穴和/或能量的内部整流, 如在中间或远端部分。因此术语由光捕获棒的激发态能量、空穴和/或电子的“内部整流”是指沿着所述光捕获棒的任何片段或部分进行的内部整流。

#### G. 制造太阳能电池

线形 LH/CSU 分子在电极上的沉积通过将电极和 LH/CSU 分子的溶液反应来进行, 接着洗涤以除去任何未结合的物质。可以进行均匀或非均匀沉积。即, 可以沉积均质分子或可以沉积 LH/CSU 分子的混合物。后者的一个优点是在 LH 阵列中含有不同组分的分子可以用来覆盖整个

太阳光谱。LH 阵列的各种类型包括但不限于下列：全二氢卟吩、细菌二氢卟吩、卟啉+酞菁染料、中间、中间连接的卟啉、二萘嵌苯+卟啉阵列。这些 LH 阵列类型的混合物可以用于太阳能电池以提供有效的太阳能覆盖。以这种方式，不必要每根 LH/CSU 棒都能完全覆盖太阳光谱。

5 光电类太阳能电池可以通过将电荷分离单元远离电极表面来制造。将电子迁移到阳极的驱动力和将空穴迁移到阴极的驱动力的结合会导致有效的能量转化。这种方法的一个潜在优点是光捕获和分子内电荷分离将在远离电极表面的地方进行，从而使激发态和电极的有害副反应最小化，如激发态猝灭。

### 10 III. 构成光捕获阵列的二氢卟吩构件

#### A. 简介

二氢卟吩与卟啉相比在用于太阳能收集和利用方面有三个优点。(1) 二氢卟吩在可见光区域的蓝光和红光区域都有强烈吸收(由于它们呈绿色)、有效地覆盖了大部分太阳光谱、而卟啉只在蓝光区域有强烈的吸收(由于它们呈红色)。(2) 二氢卟吩中长波长吸收的跃迁偶极矩沿着一个 N-N 轴被线形极化，使空间通过能量迁移和相邻颜料的定向性提高。相反，在金属卟啉中长波长吸收带的跃迁偶极矩位于大环平面内，沿着两个 N-N 轴有效地定位(平面振荡)，并且因此观察到能量迁移的定向性不好。(3) 二氢卟吩比卟啉更容易氧化，因此是更好的光化还原剂。

20 近来已经公开了提供新的一套二氢卟吩构件的合成路线(Strachan, J. P 等, J. Org. Chem. 2000, 118, 3160-3172)。二氢卟吩构件展现了典型的二氢卟吩吸收和荧光谱。二氢卟吩构件在两个中间位置上具有取代基(官能团)，并且在 $\beta$ 位置上没有取代基(图 27)。在多卟啉阵列中能量迁移的前述研究中，作出了与由共价连接的颜料组成的光捕获阵列中结合进颜料的设计方案密切相关的几种发现：(1) 能量迁移过程涉及空间通过(TS)和键合通过(TB)两种机理，并且观察到的能量迁移速率是两个过程的加合(Hsiao, J.-S.; 等, J. Am. Chem. Soc. 1996, 118, 11181-11193)。(2) TB 能量迁移的速率受能量供体、能量受体和连接供体与受体的连接体中分子轨道的性质影响(Strachan, J. P. 等, J. Am. Chem. Soc. 1997, 119, 11191-11201; Yang, S. I. 等, J. Am. Chem.

Soc. 1999, 121, 4008-4018)。特别是在连接体连接到供体和受体中前沿分子轨道具有高电子密度的位点上时（相对于低电子密度的位点），发生更广泛的电子传递（和更快的迁移速率）。具体来说，在具有一个  $a_{2u}$  最高占据轨道(HOMO)（其电子密度主要在中间位置，而在 $\beta$ 位置上较少）的卟啉中，连接体在中间位置时要比在 $\beta$ 位置时观察到更快的速率（2.5-10倍）（图28）。相反在具有一个  $a_{1u}$  最高占据轨道(HOMO)（其电子密度主要在 $\beta$ 位置，而在中间位置很少）的卟啉中，连接体在 $\beta$ 位置时要比在中间位置时观察到更快的速率。这种速率差异是由线形多颜料阵列中的每个颜料-到-颜料能量迁移步骤引起的，明显对整体速率和能量迁移产率有很大影响（Van Patten, P. G 等, J. Phys. Chem. B 1998, 102, 4209-4216）。

影响 TS 能量迁移(Forster 机理)的因素是众所周知的。两个决定性因素是激发态供体的振子强度(反映最低能量跃迁的辐射速率)和基态受体的振子强度(反映最低能量跃迁的摩尔吸光系数)。二氢卟吩是用于 TS 能量跃迁的理想材料，因为它们在长波长吸收带的振子强度高，特别是与卟啉相比，因为卟啉在红光区域的振子强度弱(即弱吸收)。另一个决定性因素涉及供体和受体各自的跃迁偶极矩的取向。在 Forster TS 能量跃迁中的取向度( $\kappa^2$ )取值为 0 (正交)、1 (平行但不共线)和 4(共线)，取决于跃迁偶极矩的矢量取向。最有效的能量跃迁发生在分子排列为供体和受体跃迁偶极矩是共线时，而最无效的能量跃迁发生在正交取向时（Van Patten, P. G. 等, J. Phys. Chem. B 1998, 102, 4209-4216）。

可以概括对含二氢卟吩阵列的能量迁移性质的预测。在二苯基乙炔连接的多卟啉阵列（中间连接， $a_{2u}$  最高占据轨道(HOMO)），发现能量从卟啉锌向游离碱卟啉迁移的观察速率为  $(24\text{ps})^{-1}$ ，对 TS 迁移的贡献为  $(720\text{ps})^{-1}$ ，而对 TB 迁移的贡献为  $(25\text{ps})^{-1}$ 。二氢卟吩与卟啉相比，辐射速率常数增长了大约 4 倍，摩尔吸收率的增长  $>10$  倍。考虑到二氢卟吩以理想的几何形状用相同的中间二苯基乙炔连接体结合而用于 Forster 迁移，取向度( $\kappa^2$ )将最高到大约 2，而卟啉为 1.125。净结果就是与卟啉相比，使用二氢卟吩的 TS 能量迁移速率预计增长最高大约 100 倍。

使用二氢卟吩的 TB 能量迁移速率难以估计，但是应该在使用卟啉所观察到的范围内，其范围介于  $(25 \text{ ps})^{-1}$  到  $(360 \text{ ps})^{-1}$ ，取决于连接体连接位点上的轨道密度。二氢卟吩的 TS 迁移应该比卟啉的快 40 到 100 倍（即介于  $(18 \text{ ps})^{-1}$  到大约  $(7 \text{ ps})^{-1}$ ）。因此预计二氢卟吩到二氢卟吩的能量迁移速率应该在大约  $(10 \text{ ps})^{-1}$  到大约  $(20 \text{ ps})^{-1}$  的范围内。

在从二苯基乙炔连接的多卟啉阵列向对亚苯基连接的阵列移动中，观察到的能量迁移速率从  $(24 \text{ ps})^{-1}$  增加到  $(2 \text{ ps})^{-1}$ 。在向对亚苯基连接体连接的二氢卟吩移动时，较短的距离应该会导致速率的 TS 分布增加大约 100 倍。在这种情况下，TS 速率比 TB 速率占优势。因此，在对亚苯基连接的阵列中，对于中间和  $\beta$  取代的二氢卟吩，从二氢卟吩到二氢卟吩的能量迁移速率预计将会是亚皮秒级。

这些粗略的计算表明在多二氢卟吩阵列中预计二氢卟吩将会有观察能量迁移过程中较大的 TS 部分。二氢卟吩比卟啉具有较快的能量迁移速率，以及二氢卟吩比卟啉具有较宽的光谱特性（即蓝光和红光吸收），使得构造含二氢卟吩光捕获阵列更有利。需要寻求中间取代的二氢卟吩构件和  $\beta$  取代的二氢卟吩构件。

### B. 分子设计方案

在此提出了二氢卟吩构件设计为使得含二氢卟吩光捕获阵列具有更有效的能量迁移。目的是 (1) 制备具有两种官能团的二氢卟吩，使得该二氢卟吩可以容易地结合到线形阵列中，(2) 二氢卟吩构件设计为具有最高可能性的取向度数值得以用于 TS 能量迁移，和 (3) 进行适当的连接以实现最大范围的 TB 能量迁移过程。在二氢卟吩中什么是连接连接体的最佳位点？四个可能的反式取代的二氢卟吩示于图 29。示出两个  $\beta, \beta'$ -取代的二氢卟吩，如同是每个带有两个中间取代基的两个二氢卟吩。为评价该二氢卟吩构件，必须考虑的是 (1) 任何取代基的空间效应，(2) 长波长跃迁的跃迁偶极矩取向，和 (3) 前沿分子轨道的构成。

检查图 29 中的四个二氢卟吩构件表明二氢卟吩 IV 中有空间位阻，这是由于环 D 中中间取代基使偕甲基偏转的相互作用造成的。其它三个二氢卟吩 I-III 没有这种空间相互作用，因此在此方面优于 IV。

在二氢卟吩中远红外跃迁的跃迁偶极矩沿着垂直于还原环的 N-N 轴被极化（环 D），横切于环 A 和 C 而非环 B 和 D（图 30）。评价示于图

29 中的四个可能的反式二氢卟吩需要考虑在共价连接的阵列中结合时所得到的几何形状。成对的相互作用示于图 31, 其中二苯基乙炔连接体用来连接二氢卟吩(还可以使用的其它连接体包括对亚苯基)。对于中间连接的二氢卟吩,  $\kappa^2$  取限定值 0.25 到 2.25, 取决于取向。假设在激发态寿命期间自由转动(动力学平均化), 则  $\kappa^2$  的平均值为 1.125。注意自由转动预计是在圆柱对称的乙炔周围, 而转动速率可能不足以在几纳秒的激发态寿命期间导致所有分子尝试所有构造。因此, 那些取向特征是  $\kappa^2$  值为 0 或接近 0 的分子将不会使有效的 TS 能量迁移提高。 $\beta, \beta'$ -取代的二氢卟吩的  $\kappa^2$  值限定在大约 1.6, 并且无论围绕乙炔连接体的二面角为多少, 该数值都保持在  $>1$ 。(注意在此情况下当围绕乙炔连接体旋转时中心到中心的距离会有轻微的改变)。因此,  $\beta, \beta'$ -取代的二氢卟吩比中间取代的二氢卟吩使跃迁偶极矩与取代轴(多二氢卟吩阵列的线形轴)的共线性更好。综合看来, 对于 TS 能量迁移, 二氢卟吩构件 I 和 II 稍微比 III 和 IV 更好。

15 二氢卟吩的最高占据分子轨道是一个  $a_2$  轨道, 它将电子密度分布于每个中间和  $\beta$  位点上(图 32)。因此, 难以估计连接体的中间和  $\beta$  连接位点哪一个更有利于有效的 TB 能量迁移。由于缺乏这方面的知识,  $\beta$ -取代的二氢卟吩和中间取代的二氢卟吩据信作用相同。无论如何, 由于环的间隔距离变得相当短, 对于观察速率的贡献, TS 机理将占主导地位, 而 TB 机理将变得相对次要。中间取代的反式二氢卟吩的主要缺点在于, 由于部分饱和环的空间位阻, 大环可能会有扰乱作用。反式结构可以通过环 A 和 C 的连接实现。对用于 TB 能量迁移的示于方案 4 中的四个可能的反式二氢卟吩进行比较, 可以看出中间取代的二氢卟吩(III、IV)次于  $\beta, \beta'$ -取代的二氢卟吩(I、II)。

25 总的来说, 二氢卟吩构件 I、II 和 III 可用于构造光捕获阵列。从合成的观点来看, 二氢卟吩构件 I 比 II 更加容易实现。注意以前制备的二氢卟吩构件套可以提供典型的二氢卟吩吸收性质, 但是不适宜于制备在两个邻近(顺式)中间位置而非两个反式中间或  $\beta$  位置上含有合成基团的线形阵列(图 27)。相反, 二氢卟吩 I 和 II 是合成光捕获阵列的理想组分, 并且应该使得迁移速率更快。

30 C. 合成

合成 $\beta$ -取代的二氢吡酚构件(I型)遵循以前已经建立的用于制备中间取代的二氢吡酚的通用路线,如上所讨论。在该路线中,一个东半部分和一个西半部分进行缩合,然后氧化环合以制备二氢吡酚。这里使用相同的方法,只是有一个新的东半部分和一个新的西半部分,每个都带有一个 $\beta$ 取代基(图33)。

合成新的 $\beta$ -取代的东半部分示于图34A和34B。建立在现有工作基础上的合成方法是开发了一种合成 $\beta$ -取代的吡啉构件的路线(Balasubramanian, T.; Lindsey, J. S. *Tetrahedron* 1999, 55, 6771-6784),描述于下面的实施例1。

合成新的 $\beta$ -取代的西半部分示于图35。该路线开始于用在东半部分的相同临界中间体2-甲酰基-3-芳基吡咯(图34A)。随后按照用于制备未取代的西半部分的相同顺序来制备西半部分。后一路线还未经检验。

示于图33的二氢吡酚构件带有一个4-(TMS-乙炔基)苯基和一个4-碘代苯基。该特定构件应该能够合成线形结构的二苯基乙炔连接的含二氢吡酚阵列。通过相同合成策略可以得到其它二氢吡酚构件,并且具有相同的物理性质,如图36所示。

以两种方式可以合成中间取代的二氢吡酚构件(III型)。一条路线涉及扩展近来建立的用于制备带有相邻(顺式)中间取代二氢吡酚的二氢吡酚的路线(图27)(Strachan, J. P. 等, *J. Org. Chem.* 2000, 118, 3160)。用NBS处理顺式中间取代的二氢吡酚(DiMugno, S. G. 等, *J. Org. Chem.* 1993, 58, 5983-5993)预计会得到选择性的溴化作用,如图37所示。此外采用碘和 $\text{AgPF}_6$ 可以进行碘化(Nakano, A. 等, *Tetrahedron Lett.* 1998, 39, 9489-9492)。Woodward证实使环D偏转的两个次甲基位置对于亲电试剂是高度活性的(Woodward, R. B.; Skaric, V. *J. Am. Chem. Soc.* 1961, 83, 4676-4678)。环A和D之间的位置被偕甲基取代基空间阻碍,这应该足以在环D和C之间的次甲基位置上产生反应选择性。随后Pd-介导的交叉偶联(DiMugno, S. G. 等, *J. Org. Chem.* 1993, 58, 5983-5993)得到反式取代的( $\text{Ar}^2$ ,  $\text{Ar}^3$ )二氢吡酚构件。

合成反式中间取代二氢吡酚构件(III型)的第二条路线示于图38。制备一种新的西半部分,它带有连接到部分饱和环上的取代基,指定

为相应的中间取代基。

以这种方式可以得到各种中间取代的二氢卟吩构件，并且可以用于结合到合成的光捕获阵列中，示于图 39。注意用作芳基单元 (Ar) 的取代基可以用来调节电化学电势，用于溶解性目的，或控制光捕获阵列以自组装结构堆叠。

对于所有的二氢卟吩构件，可以使用各种金属，如果该金属符合提供光化学活性激发态的要求。这些金属的优选实施方案是 Zn, Mg, Pd, Sn 和 Al。也可以采用游离碱二氢卟吩 (M=H, H)。在采用的合成方法中，二氢卟吩形成反应会产生二氢卟吩锌，它容易用温和酸去金属化而得到游离碱二氢卟吩。所需金属二氢卟吩可以随后通过众所周知的金属化反应制备。

#### IV. 在光捕获阵列中激发态能量和基态空穴以相反方向的流动

##### A. 简介

太阳光的强度并不高，因此面临的一个主要挑战是开发有效利用太阳光作为能量来源的方法。采用光合成有机体的策略是用多颜料天线络合物来吸收太阳光，并随后在颜料之间漏过所得到的激发态能量，以使激发态到达一个反应中心 (即一个电荷分离单元)。在反应中心中发生电荷分离反应，得到还原的等价物 (电子) 和氧化的等价物 (空穴)。在植物中，还原和氧化等价物最终分别被用来还原二氧化碳 (形成碳水化合物) 并氧化水 (释放氧气)。因此，电子同时从反应中心流出和向反应中心流入 (填充由电荷分离产生的空穴)。因此反应中心必须具有三个通道；一个通道用于激发态能量从天线流出，一个通道用于电荷分离后电子的发出，和一个通道用于电荷分离后输入电子以使反应中心再生 (图 40)。注意电子的向内流动和空穴的向外迁移是对等过程，并且这些术语是同义使用的。

在尺寸方面，天线络合物使反应中心缩小。当叶绿素分子包含在天线络合物和反应中心两者之中时，叶绿素本体位于天线络合物中。例如，通常约六个叶绿素 (或叶绿素衍生物) 留在细菌光合成反应中心中，然而最多可以有几百个叶绿素存在于天线络合物中。天线络合物起收集太阳光的作用，并且反应中心通过稳定化的电荷分离状态的中间性将激发态能量转化到化学燃料中。

在反应中心中产生稳定的分离电荷涉及一系列电子受体之间的一系列电子迁移步骤。每一步骤中电子迁移的整体反转(即,复合)速率变小。三个步骤之后初始向前步骤的速率( $k_f$ )和复合速率( $k_{\text{recomb}}$ )的差值给定为  $k_f/k_{\text{recomb}}$  约为  $10^6$ 。一系列快速向前的迁移和流动反转迁移使得电子和空穴在长距离快速而有效的分离。

已经进行了大量工作以努力开发出合成天线分子和合成电荷分离单元(即反应中心的等价物)。通常目前所制备的天线由 10 个或更少的颜料组成(Li, J.; Lindsey, J. S. *J. Org. Chem.* 1999, 64, 9101-9108)。已经构造了其它分子来提供连接到电荷分离单元(CSU)的小天线(Kuciauskas, D. 等, *J. Am. Chem. Soc.* 1999, 121, 8604-8614)。已经证实这些分子可以进行有效的光捕获(即光吸收和能量迁移)以及有效的电荷分离。已经对大部分合成天线、CSU 和天线-CSU 集成体系进行了研究。这些研究可以提供深入的机理和性能,但是很少涉及将光捕获天线和 CSU 的集合组织起来的问题,而这方面的工作必须进行以构造利用太阳光的任何实用体系。

已经设计并合成了吸收光而且进行有效的分子内能量迁移的光捕获阵列。这些分子的例子见图 41。采用二苯基乙炔连接体,从卟啉锌到游离碱卟啉的能量迁移速率是  $(24 \text{ ps})^{-1}$ 。采用对亚苯基连接体,从卟啉锌到游离碱卟啉的能量迁移速率是  $(2 \text{ ps})^{-1}$ 。为了探测连接体在介导卟啉之间激发态能量迁移的作用,检测了这些多卟啉阵列的电化学性能。在结合到阵列中时保持了单个颜料的电化学电势。但是用 EPR 分析发现在多卟啉阵列中产生的空穴发生离位。在流体溶液形式的阵列中卟啉之间的空穴跃迁速率快于 EPR 技术所能分析的范围,意味着速率  $>10^7 \text{ s}^{-1}$  (Seth, J. 等, *J. Am. Chem. Soc.* 1994, 116, 10578-10592; Seth, J. 等, *J. Am. Chem. Soc.* 1996, 118, 11194-11207)。这些研究表明在多卟啉阵列中存在明显的基态电子相互作用并且该相互作用必须通过连接卟啉的连接体来介导。总的来说,该多卟啉阵列具有所需的光吸收和激发态能量迁移特征,这对于有效的光捕获是必须的,并且此外在形成氧化络合物时还具有意料不到的特征,即基态空穴跃迁过程容易。

## B. 线形阵列的设计方案

设计太阳能电池中的挑战之一涉及将各种组分集成，包括天线、CSU和用于电子流出和流入 CSU 的通道。在此提出了一种将氧化等价物从电荷分离单元移出的新方法。本质上是将天线设计为使得能量沿着光捕获阵列流向电荷分离单元，同时氧化等价物(空穴)以相反方向从 CSU 流向天线中随后可以进行电子迁移反应的位点(图 42)。该设计方案具有两个明显的分支(1)在 CSU 中只需要两条进入通道：一条用于电子的发出，另一条中激发能量流入和氧化等价物(空穴)流出(图 43)。存在两条通道而不是三条易于使 3 维堆叠限制光捕获天线围绕 CSU 的组织。(2)空穴迁移出电荷分离单元导致电荷分离状态的稳定化。已经探索的大部分使合成体系中电荷分离状态稳定化的方法集中于使用一系列电子受体以将电子远离空穴。相反的方法(本文所述)采用了一系列空穴受体来将空穴远离电子，从而得到稳定的电荷分离状态。

卟啉分子是该设计方案的中心。卟啉强烈地吸收光，并且在氧化时得到稳定的自由基阳离子。卟啉的一个特有特征是连接到卟啉上的电子移除或电子释放取代基性质的变化会导致卟啉的电化学电势发生相应的变化，但是不会显著改变卟啉的吸收光谱(Seth, J.; Palaniappan, V.; Wagner, R. W.; Johnson, T. E.; Lindsey, J. S.; Bocian, D. F. *J. Am. Chem. Soc.* 1996, 118, 11194-11207)。因此卟啉的电化学电势可以调节而不改变在能量迁移中起作用的能级。取代基的差别使得最高占据轨道(HOMO)和最低未占轨道(LUMO)两者的能级偏移，分别导致氧化和还原电势的变化。吸收光谱取决于最高占据轨道(HOMO)和最低未占轨道(LUMO)能量之间的差别；如果最高占据轨道(HOMO)和最低未占轨道(LUMO)两者的偏移相同，则在最高占据轨道(HOMO)-最低未占轨道(LUMO)带隙中没有观察到差别，因此吸收光谱保持不变。调节氧化电势而不影响吸收光谱的能力使得空穴迁移级联的设计方案成为可能，同时保持阵列的能量迁移性能。选择具有不同吸收光谱的颜料，结合电化学调节作用的结构变化，使得能量和空穴以相反方向流动。

下列例子表明了激发态能量和基态空穴的相反流动。能级图表示在图 44-49 中。

(1) 一种带有不同中间取代基的卟啉锌线形阵列(图 44)。四个卟

啉基本上具有相同的吸收光谱，因此能量迁移发生在四个等能卟啉之间。能量迁移在四个卟啉之间可逆地进行。电化学电势以级联形式排列，最高的电势接近于 CSU 而最低的电势远离 CSU。因此空穴迁移不可逆地进行以从高电势移动到低电势。

5           (2) 一种带有不同中间取代基的卟啉锌和卟啉镁线形阵列(图 45)。卟啉镁在比卟啉锌较长的波长处进行吸收(约长 5-10 nm)，并且比卟啉锌更容易氧化(即电势较低)(Li, F 等, *J. Mater. Chem.* 1997, 7, 1245-1262; Hascoat, P. 等, *Inorg. Chem.* 1999, 38, 4849-4853)。在朝向 CSU 的 Zn、Zn、Mg、Mg 顺序导致两个等能卟啉锌之间可逆的能量迁移、从卟啉锌到卟啉镁的不可逆能量迁移，和两个等能卟啉镁之间可逆的能量迁移。尽管卟啉镁比卟啉锌更容易氧化(具有相同的取代基)，但是在卟啉镁上设置强烈的电子移除取代基和在卟啉锌上设置强烈的电子释放取代基导致氧化电势的排序逆转(Yang, S. I. 等, *J. 卟啉酞菁染料* 1999, 3, 117-147)。对于示于图 45 中的卟啉线形阵列，  
10 这些取代基的排列导致从接近 CSU 的高电势向远离 CSU 的低电势级联。因此，该体系使得部分级联用于能量迁移以及逐步级联用于相反方向上的空穴迁移。

          (3) 一种带有不同中间取代基的金属二氢卟酚线形阵列(图 46)。二氢卟酚在蓝光和红光区域都有强烈的吸收，有效地覆盖了大部分太阳光谱。二氢卟酚是卟啉族的成员(即环四吡咯)。与卟啉一样，二氢卟酚的电化学电势以合理而且可预测的方式通过存在电子移除或电子释放取代基而变化。但是吸收光谱基本上不受取代基诱导效应的影响。因此，在线形阵列中二氢卟酚的排列导致等能颜料之间可逆的能量迁移，而空穴迁移以远离 CSU 的方式不可逆地进行。

25           (4) 一种带有不同中间取代基的卟啉和二氢卟酚线形阵列(图 47)。金属卟啉的长波长吸收带比相应的金属二氢卟酚(以及引起的激发单线态能量)落在较短的波长处(较高的能量)。另一方面，二氢卟酚比相应的金属卟啉更容易氧化(较低的电势)。能量级联和空穴级联可以如图 47 所示建立。强烈的电子移除取代基用于二氢卟酚和强烈的电子释放取代基用于卟啉，使得二氢卟酚比卟啉向更高的电势偏移。可逆的能量  
30 迁移发生在卟啉对之间，不可逆的迁移发生在从卟啉向二氢卟酚的过

程中，并且可逆的迁移发生在二氢卟吩对之间。可逆的空穴迁移发生在二氢卟吩对之间，接着是从二氢卟吩到卟啉的不可逆空穴迁移，然后再次从卟啉到卟啉。

5 (5) 一种 $\beta$ -取代的二氢卟吩和中间取代的二氢卟吩线形阵列(图 48)。现在使用的 $\beta$ -取代的二氢卟吩不带有用来调节电化学电势的第三取代基，中间取代的二氢卟吩也一样。 $\beta$ -取代的二氢卟吩仍然可以如图 48 所示结合。该排列提供可逆的能量迁移和空穴迁移级联过程。注意二氢卟吩可以用指向或远离 CSU 的部分饱和环排列；图 48 所示的不同取向并不意味着性能的差别。

10 (6) 一种卟啉、二氢卟吩和酞菁染料组分的线形阵列(图 49)。酞菁染料的特征在于红光区域内特别强烈的吸收( $\epsilon$ 约为  $250,000 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ )和高氧化电势(Li, J. 等, *J. Org. Chem.* 1999, 64, 9090-9100; Yang, S. I. 等, *J. Mater. Chem.* 2000, 10, 283)。示于图 49 的阵列表明从卟啉锌到卟啉镁到二氢卟吩再到酞菁染料逐渐的能量级联。空穴迁移过程以相反方向进行，采用中间取代基调节二氢卟吩镁和卟啉锌。

### C. 其它组成

卟啉族包括各种颜料，其中许多可以用在线形结构中以相反方向进行能量和空穴迁移。值得注意的成员包括四氮杂卟啉、杂原子改性卟啉(例如  $\text{N}_3\text{O}$ -或  $\text{N}_3\text{S}$ -代替标准的  $\text{N}_4$ -卟啉)(Cho, W.-S. 等, *J. Org. Chem.* 1999, 64, 7890-7901)、corrole 以及各种扩展和收缩的卟啉(Van Patten, P. G. 等, *J. Phys. Chem. B* 1998, 102, 4209-4216)。

通常有许多取代基可以用于调节电化学电势，包括各种芳基和烷基。特别优选卤代芳基用于微调电化学电势。

25 示于图 44-49 的阵列都采用二苯基乙炔或对亚苯基连接体。对于卟啉而言，从二苯基乙炔连接体到对亚苯基连接体的能量迁移速率增加大约 10 倍(约  $(2 \text{ ps})^{-1}$ )<sup>5</sup>，对于二氢卟吩而言增加大约 100 倍(亚皮秒)。尽管优选这些连接体，但是其它连接体也可以使用。

### D. 其它设计方案

30 快速能量迁移过程(即用对亚苯基连接的二氢卟吩或卟啉)对于光捕获阵列的设计方案有重要影响。模拟能量迁移速率对能量迁移到位于线形阵列末端的能阱的量子产额产生的影响表明下述结果(Van

Patten, P. G. 等, *J. Phys. Chem. B* 1998, 102, 4209-4216): 由于等能颜料间的可逆迁移, 量子产额随颜料数目下降非常快。但是量子产额还对迁移速率非常敏感。增长的速率, 甚至对于等能颜料间的可逆迁移, 使量子产额随颜料数目增加而下降的趋势减缓。当速率为  
5 几皮秒到亚皮秒范围内时, 等能颜料数目合理的线形阵列(例如最多 20)应该提供可接受的激发态到达能阱(即 CSU)的量子产额。相反如果迁移速率低(数十皮秒), 则在适当排列的线形阵列中仅通过采用能量级联(即不可逆的能量迁移步骤)就可以得到高量子产额。总的来说, 如果迁移速率非常快, 则由若干相同的(等能)颜料组成的线形阵列将提供  
10 有效的能量迁移。

采用多种等能颜料的阵列的一个例子示于图 50。该阵列结合了与图 49 中所用相同的卟啉锌、卟啉镁和二氢卟吩锌颜料。连接体是对亚苯基基团。该结构采用了一套  $n$ -卟啉锌, 随后是一套  $n$ -卟啉镁, 然后是一套二氢卟吩锌。能量和空穴迁移可逆地发生在给定套的组分之间,  
15 但是迁移不可逆地(向下)发生在套之间。颜料的这种排列类似于一种瀑布结构。该设计方案表明向下的能量迁移步骤不必要发生在每种颜料中以实现能量从光吸收位点向 CSU 的有效迁移。

对于快速的能量迁移, 理想的选择是采用对亚苯基连接体和卟啉(具有  $a_{2u}$  最高占据轨道(HOMO)和在中间位置上的连接体)(Yang, S. I.  
20 等, *J. Am. Chem. Soc.* 1999, 121, 4008-4018)和/或二氢卟吩(具有在中间或 $\beta$ 位置上的连接体)。对于快速的空穴跃迁, 连接体应该连接到颜料中最高占据轨道(HOMO)具有大量电子密度的位点上。尽管能量迁移可以通过 TS 和/或 TB 机理进行, 但基态空穴跃迁只能通过 TB 机理进行(至少对于观察到的快速率而言)。影响 TB 能量迁移的因素类  
25 似于影响基态空穴跃迁的因素。因此, 具有快速 TB 能量迁移的那些阵列也应该提供快速的空穴跃迁。对于有效的空穴跃迁, 向下的空穴跃迁步骤也不必要发生在每种颜料中以实现从 CSU 向远离光捕获天线的位点的有效迁移。

尽管在这些设计方案中激发态能量和基态空穴形成在相同的阵列  
30 中, 但是在给定的快速动力学能量迁移和日常太阳光低通量的情况下, 同时存在激发态和空穴的可能性非常小。因此, 预计很少会发生激发

态被基态空穴猝灭

#### V. 在电活化表面上原位合成光捕获聚合物

可以通过几种不同类型的反应来合成颜料构件(BB)的低聚物或光捕获棒。一个常见的问题是用来将颜料构件连接到二价结构中的反应还会建立连接体,该连接体提供两种颜料之间的电子传递。因此需要采用限定更加严格的反应而不是有机化学中相关类型的所有反应。合成颜料构件聚合阵列的方法包括但不限于采用下述类型的反应(图51):

- 单体颜料构件的格拉塞(Glaser)(或 Eglinton)偶联反应(产生丁二炔连接体)
- 两种不同颜料构件的 Cadiot-Chodkiewicz 偶联反应(产生连接嵌段共聚物的丁二炔连接体)
- 两种不同颜料构件的苏诺加苏罗(Sonogashira)偶联反应(产生连接嵌段共聚物的乙炔连接体)
- 两种不同颜料构件的黑克(Heck)或维蒂希(Wittig)反应(产生连接嵌段共聚物的亚烷基连接体)
- 两种不同颜料构件的铃木(Suzuki)偶联反应(产生连接嵌段共聚物的亚苯基或联苯基连接体)
- 带有取代基如两个或多个噻吩基团的颜料构件的聚合反应(产生低聚噻吩连接体)或带有两个或多个吡咯基团(产生聚吡咯连接体)。

可以采用逐步法或聚合法来合成这些低聚物。这两种方法通常都需要连接在颜料构件中的两个反应基团以制备一种其中颜料构件是聚合物主链主要组分的聚合物(此外一种不太优选的设计方案产生侧链聚合物,其中颜料构件通过键合连接到聚合物主链上)。逐步合成方法通常需要采用保护基团来封闭一个反应位点,然后是一个涉及偶联的反应循环,随后去保护。在聚合方法中,不采用保护基团并且聚合物采用一步法制备。

聚合反应可以在溶液中进行,或者可以用从表面生长聚合物的方法进行。聚合反应可以如下进行:以固体支持物如在固相多肽或 DNA 合成中的支持物开始,然后去除,纯化,进一步纯化以用于具体应用。用连接在电活化表面上的初生聚合物进行的聚合反应会原位产生所需

的光捕获材料。后一种方法特别优选，因为不需要对聚合物进行处理。避免对聚合物进行处理使得合成的化合物不会在大部分溶剂中溶解，从而操作方便(溶解、纯化、加工)。

5 聚合物可以合成为由相同或不同的单元组成，如嵌段共聚物或无规共聚物的形式。此外，可以进行聚合反应以形成其中不同颜料构件的组成是梯度形式的线形阵列。后一种方法提供了建立能量级联的可能性，以使激发态能量的流动和/或基态空穴的相反流动以系统方式沿着阵列的长度方向如本申请其它地方所述进行。

10 以下描述在电活化表面如金或  $\text{TiO}_2$  上原位合成级联聚合物：一种可聚合的单元(颜料构件或连接体)连接到表面上(对于 Au，采用硫醇连接基团作为  $Y^1$ ；对于  $\text{TiO}_2$ ，采用羧酸连接基团作为  $Y^2$ )。加入第一颜料构件( $\text{BB}^1$ )和偶联剂以进行聚合反应(例如 Glaser 偶联)。随后洗涤表面以除去偶联剂(在 Glaser 偶联的情况下是铜试剂)以及任何未反应的  $\text{BB}^1$ 。然后加入第二颜料构件( $\text{BB}^2$ )，接着是偶联剂并继续进行聚合反应。  
15 再次进行相同的洗涤步骤并随后加入第三颜料构件( $\text{BB}^3$ )，接着是偶联剂并继续进行聚合反应。该方法的重复使得颜料构件线形阵列的系统结构具有不同的能级以使激发态能量和基态空穴流动。最后连接的单体带有一个单反应位点(J-L-(BB)-L-Y)，并且连接基团 Y 用于后续偶联到相反表面上。表面固定化聚合物的表征采用吸收光谱术、红外光谱术、反射光谱术和飞行质谱的激光解吸时间。

25 在图示例子中(见图 52)，对于 Au 表面，采用硫醇连接基团(X)，在金上建立了自组装单层。这种自组装单层对于硫醇衍生卟啉是已知的(Gryko, D. T. 等, J. Org. Chem. 1999, 64, 8635-8647)。对于由  $\text{TiO}_2$  组成的其它表面，采用羧酸连接基团作为(Y)。可聚合基团可以是上述各种命名反应中采用的任何类型(格拉塞(Glaser)、苏诺加苏罗(Sonogashira)、Cadiot-Chodkiewicz、黑克(Heck)、维蒂希(Wittig)、铃木(铃木(Suzuki))等)。最终的聚合产物由线形阵列中的各种颜料构件 [ $(\text{BB}^i)_n$ ] 区域组成。

#### VI. 本发明太阳能电池的应用

30 本发明的太阳能电池可以用于各种不同的电子器件中。这些器件通常包含如上所述的太阳能电池，和一个电气连接到所述太阳能电池

的电路(例如电阻负载),例如电路第一电气连接到太阳能电池的一个电极上,且电路第二电气连接到太阳能电池的另一个电极上。太阳能电池可以向电路提供单电源,可以提供附加电源,可以使电池充电等。许多不同的电子器件可以使用本发明的太阳能电池,包括但不限于无线电装置、电视、计算机(如 PC)、处理器、计算器、电话、无线通讯装置如寻呼机、手表、紧急定位装置、电动工具、临时供电机、发电机、灯和其它照明设备、监视器、探测器、辐射探测器、成像设备、光耦合设备等。

下列实施例用来具体说明本发明,但并不构成对本发明的限制。

## 10 实施例

### 合理地合成 $\beta$ -取代的二氢吡酚构件

在这些实施例中,进行了 $\beta$ -取代的二氢吡酚构件的合成。已经构造了两个新的东半部分,其中每个都带有一个 $\beta$ 取代基和一个(未偏离)中间取代基,并已经制备了一个新的西半部分,它带有一个 $\beta$ 取代基。

15 已经使用这些新的前体来与前面的西半部分(1)结合以生成三个新的二氢吡酚,每个都带有一个 $\beta$ 和一个中间取代基。还已经制备了带有一个中间取代基和在 2 与 12 位上具有取代基的二氢吡酚。到目前为止还未得到这种构件,与先前公开的中间取代二氢吡酚结合(合成路线见图 53)应该会对许多基础研究产生影响,包括研究在各种基于二氢吡酚的结构中连接体连接位点对电子传递的影响。

## 20 结果和讨论

合成东半部分(EH):合成 $\beta$ -取代的 EH 以与先前合成 $\beta$ -取代的二吡咯甲烷相同的方法开始(Balasubramanian, T.; Lindsey, J.S. *Tetrahedron* 1999, 55, 6771-6784),但是有许多明显的改进(图 54)。

25 碘代苯基取代的吡咯(3)易于由 4-碘代苯甲醛、丙二酸单乙酯、和甲苯磺酰基甲基异氰酸酯制备。乙氧羰基通过用乙二醇中的 NaOH 在 160° C 处理而除去,得到 3-(4-碘代苯基)吡咯(4)(产率为 91%,褐色晶体)。值得注意的是该单步脱羧基反应优于在类似吡咯化合物上进行两步转化反应(Pavri, N. R.; Trudell, M. L. *J. Org. Chem.* 1997, 62, 2649-2651)。

30 4 的 Vilsmeier-Haack 甲酰基化反应产生两种区域异构体的混合物(比例约 6:1),用  $^1\text{H}$  NMR 谱可以容易地将它们区分开来(见

实验部分)。主要异构体是所需化合物(5)而且通过重结晶得到纯化合物形式(产率62%)。用BOC基团保护吡咯中的氮(Tietze, L. F.; Kettschau, G.; Heitmann, K. *Synthesis* 1996, 851-857)以一定产率得到吡咯6。通过用LiBH<sub>4</sub>在低温处理还原为醇7(较长的反应时间或较高的温度会导致过度还原并且使化合物2-甲基-3-(4-碘代苯基)吡咯去保护)。用过量吡咯在酸性条件下处理7得到β-取代的、单保护的二吡咯甲烷8(产率68%)。过量吡咯是必须的,以使三吡咯甲烷的形成最小化,同时吡咯上的氮原子的保护是必须的,以有利于该反应,避免自缩合并且有利于随后的选择性单酰化。这一系列方法使β-取代的二吡咯甲烷成为一种单独的区域异构体,相反在早期的方法中得到的是两种区域异构体的混合物(Balasubramanian, T.; Lindsey, J. S. *Tetrahedron* 1999, 55, 6771-6784)。

已经开发的酰化5-取代的二吡咯甲烷的方法包括形成吡咯格氏试剂,随后用一种酰氯处理(Lee, C.-H.; Li, F.; Iwamoto, K.; Dadok, J.; Bothner-By, A. A.; Lindsey, J. S. *Tetrahedron* 1995, 51, 11645-11672)。在此情况下,保留N-保护的二吡咯甲烷以在未保护的吡咯单元的α位置进行选择性的单酰化。用THF中的2.5当量EtMgBr处理8,随后用对甲苯酰氯处理以使二吡咯甲烷9单酰化(产率66%) (图54)。但是在甲苯中的类似反应生成单酰化产物的混合物、去保护的化合物和一些不确定的杂质。对照实验包括用稍微过量的EtMgBr在0 °C于THF中处理8一小时,以及常用的后处理步骤,以一定的产率得到起始原料,由此表明BOC基团对酰化条件是稳定的。在标准条件下除去BOC基团(Hasan, I.等, *J. Org. Chem.* 1981, 46, 157-164),得到10。用NBS(1当量)在THF中于-78 °C下亲电溴化10,随后进行先前的方法(过量NBS会产生相当大量的二溴化合物),得到11。

第二β-取代的二吡咯甲烷通过碘代苯基取代的10和三甲基甲硅烷基乙炔的Sonogashira偶联反应制备(Sonogashira, K.等, *Tetrahedron Lett.* 1975, 4467-4470)。按照这种方法以一定的产率得到三甲基甲硅烷基乙炔基二吡咯甲烷12(图55)。在-78 °C 12与NBS的反应得到相应的溴化二吡咯甲烷13(产率91%)。

采用相同的BOC保护二吡咯甲烷8制备在不同β位点带有取代基的

二吡咯甲烷也可以通过调换产生 10 的酰化和去保护的顺序来进行。因此，用 NaOMe/MeOH 使 8 去保护得到 $\beta$ -取代的二吡咯甲烷 14 (图 55)。近来提出的一种使中间取代的二吡咯甲烷选择性单酰化的方法是采用 EtMgBr 和 S-吡啶基取代的 benzothioate (Rao, P. D.; Dhanalekshmi, S.; Littler, B. J.; Lindsey, J. S. *J. Org. Chem.* 已接收)。这种单酰化方法用于 14 会产生两种区域异构体的混合物 (10, 16)。通过改变各种实验条件来尝试得到作为主产物的 16 并不成功。两种区域异构体的分离是困难的，并且需要使用扩展闪蒸柱色谱。以 25%的产率得到次要异构体 16。用 1 当量 NBS 在 THF 于 $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  下处理 16 得到 17 (产率 87%，黄色固体)。所有的 $\beta$ -取代 1-溴二吡咯甲烷 (11, 13, 17) 有些不稳定，但是在氩气中  $0\text{ }^{\circ}\text{C}$  下储存若干星期后仍然保持完整。

合成 $\beta$ -取代的西半部分：已经开发了合成没有任何 $\beta$ -取代基而只有偕二甲基基团的西半部分 (1) 的方法 (Strachan, J. P. 等, *J. Org. Chem.* 2000, 65, 3160-3172)。多克当量的吡咯羧醛 5 提供了方便的起点来合成在 $\beta$ 位置上带有合成官能团的新的西半部分。 $\beta$ -取代的西半部分与 $\beta$ -取代的东半部分结合将合成带有两个位于大环相对侧的 $\beta$ 取代基的二氢吡啶构件。将用于从 2-甲酰基吡咯得到 2-(2-硝基乙烯基)吡咯的反应条件 (Strachan, J. P.; O'Shea, D. F.; Balasubramanian, T.; Lindsey, J. S. *J. Org. Chem.* 2000, 65, 3160-3172) 用在 5 的反应中导致原材料的大量回收。在有限的研究之后，发现用 KOAc 和稍微过量的甲基胺盐酸盐在作为溶剂的硝基甲烷中 (而不是甲醇) 于室温下处理 5 两小时 (而不是 16 小时) 会产生所需的丁间醇醛缩合产物 18 (产率 89%) (图 56)。值得注意的是较长的反应时间会导致在 18 的硝基乙烯基上形成硝基甲烷的 Michael 加成产物，形成 2-(1,3-二硝基-2-丙基)-3-(4-碘代苯基)吡咯 (产率大约 30%)。NaBH<sub>4</sub> 还原 18 得到 19，它与异丙叉丙酮在 CsF 存在下于  $80\text{ }^{\circ}\text{C}$  进行 Michael 加成反应得到硝基己酮产物 20，即 $\beta$ -取代的西半部分的前体。尽管与形成 $\beta$ -未取代的配对物 (1 的前体) 相比 Michael 加成反应更快，但是产率却略有下降 (42% 比 65%)。用 NaOMe 处理 20，然后用 TiCl<sub>3</sub> 缓冲溶液处理，得到 $\beta$ -取代的西半部分 21 (产率 45-50%，淡绿色固体)。 $\beta$ -取代的西半部分的产率和稳定性大于未取代的同系物 (21 的熔点 =  $141-142\text{ }^{\circ}\text{C}$ ；而 1 是一种

油)。

形成二氢卟吩：以前合成二氢卟吩包括(1) 通过将东半部分前体中的羰基还原形成溴代二吡咯甲烷-单卡必醇(2-OH, 东半部分)，(2) 酸催化东半部分和西半部分(1)的缩合得到二氢次甲基胆色素-a, 和(3) 氧化金属介导的环合反应得到二氢卟吩(Strachan, J. P.; O'Shea, D. F.; Balasubramanian, T.; Lindsey, J. S. *J. Org. Chem.* 2000, 65, 3160-3172)。所有这三个步骤依次进行。这里采用相同的方法，只是后处理条件不同，因为 $\beta$ -取代的东半部分前体(11, 13, 17) 和相应的 $\beta$ -取代的东半部分的性质不稳定。在典型的反应中，11 用  $\text{NaBH}_4$  在 THF/MeOH (4: 1) 于室温在氩气下处理。在原材料消失后(TLC 分析)，反应混合物进行后处理并且卡必醇 11-OH 用 1.2 当量西半部分 1 在室温下于含有 TFA 的  $\text{CH}_3\text{CN}$  中处理。25-30 分钟后，通过在  $\text{NaHCO}_3$  水溶液中猝灭反应混合物并在  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  中进行后处理而得到二氢次甲基胆色素-a。加入无水甲苯和每种都是 15 摩尔当量的  $\text{AgIO}_3$ 、 $\text{Zn}(\text{OAc})_2$  和吡啶，混合物加热到  $80\text{ }^\circ\text{C}$  约 2.5 小时，反应混合物从红色缓慢变为绿色，表示形成二氢卟吩。通过一叠硅石过滤反应混合物，随后采用柱色谱，得到二氢卟吩 Zn-22 (纯度>90%)。用  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ /己烷沉淀得到纯的二氢卟吩(Zn-22) (产率 18%) (图 57)。类似地处理东半部分 13-OH 和 1，得到二氢卟吩锌 Zn-23(产率 22%)。在位置 8 带有 $\beta$ 取代基的东半部分(17) 与 1 类似地反应，得到二氢卟吩锌 Zn-24。

二氢卟吩 Zn22-24 每种都带有一个 $\beta$ 取代基。为了制备带有两个 $\beta$ 取代基的二氢卟吩，13-OH 和西半部分 21 进行反应以得到二氢卟吩锌 Zn-25 (产率 24%) (图 58)。该二氢卟吩在大环相对侧的 $\beta$ 位置上含有一个碘代苯基和一个乙炔基苯基。以反式取向带有碘代苯基和乙炔基苯基的卟啉已经用于逐步合成线形多卟啉阵列(Wagner, R. W.; Lindsey, J. S. *J. Am. Chem. Soc.* 1994, 116, 9759-9760; Wagner, R. W.; Ciringh, Y.; Clausen, P. C.; Lindsey, J. S. *Chem. Mater.* 1999, 11, 2974-2983; Lindsey, J. S. 等, *Tetrahedron* 1994, 50, 8941-8968)。用 Zn-25 应该可以得到类似的线形多二氢卟吩阵列。

在这些二氢卟吩形成反应中每种只得到一种二氢卟吩产物，表明在反应过程中没有不规则性。该方法相当普通，并且用三种 $\beta$ -取代的

东半部分(11-OH, 13-OH, 17-OH)和 $\beta$ -取代的西半部分(21)得到的产率为18-24%，大大超过用中间取代的东半部分(2-OH)和西半部分(1)所得到的大约10%。

5 将二氢卟吩锌去金属化得到相应的游离碱二氢卟吩，方法是用 TFA 在  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  中处理。在大多数情况下，粗产物的纯度已经足够分析使用，而在其它情况下，游离碱二氢卟吩用短硅胶柱色谱进一步纯化。

二氢卟吩的光谱性质： $^1\text{H}$  NMR 谱：关于二氢卟吩的 NMR 谱信息已经从天然存在的二氢卟吩中得到了许多，天然存在的二氢卟吩在大部分 $\beta$ 位置上带有烷基。 $\beta$ -取代的游离碱二氢卟吩(22-25)和二氢卟吩锌(Zn-22 - Zn-25)的 $^1\text{H}$  NMR 谱易于标识，并且证实预计的取代基位置。  
10 在 22 中，两个 NH 质子表现为宽峰，位于 $\delta$  -2.15 和 -1.85 ppm，并且一个低磁场信号表现为中间取代的质子之一(表示为 C-10)，位于 $\delta$  9.84 ppm。还原的环表现为位于 $\delta$  2.07 ppm 的单线态(偕二甲基)和位于 $\delta$  4.64 ppm 的另一个单线态(环  $\text{CH}_2$ )，在中间取代的二氢卟吩中同样可以观察到。  
15 其它特征包括位于 $\delta$  8.85 ppm 的 AB 四重峰(环 A 的 $\beta$ -吡咯质子)，位于 $\delta$  8.64 和 8.90 ppm 的两个二重峰(环 B 的 $\beta$ -吡咯质子)和位于 $\delta$  8.91 (2H)和 8.99 ppm(在 C-15 和 C-20 的两个中间质子，和一个环 C 的 $\beta$ -吡咯质子)的单线态。对于 $\beta$ -取代的 Zn-22，明显的变化是缺少对应于 NH 质子的信号，以及偕二甲基轻微的高磁场偏移( $\delta$  2.01 ppm)，环亚甲基质子( $\delta$  4.48 ppm)和所有中间及 $\beta$ -吡咯质子。在游离碱二氢卟吩 23 和二氢卟吩锌 Zn-23 中也观察到类似的倾向。  
20

二氢卟吩 24 的 $^1\text{H}$  NMR 光谱稍有不同，因为在分子周边取代基位置有差别。除了两个 NH 质子的不同化学位移之外，其它特征包括位于  
25  $\delta$  8.64 ppm 的单线态(环 B 的 $\beta$ -吡咯质子)和位于 $\delta$  9.17 ppm 作为二重峰的低磁场信号(环 C 的 $\beta$ -吡咯质子之一)。二氢卟吩 25 的 $^1\text{H}$  NMR 光谱更简单。环 B 的 $\beta$ -吡咯质子表现为位于 $\delta$  8.62 和 8.88 的两个二重峰，并且没有在二氢卟吩 22-24 中对应于环 A 的 $\beta$ -吡咯质子的 AB 四重峰。剩下的中间质子和 $\beta$ -吡咯质子共振成为 5 个单线态。Zn-25 表示一种类似的方式，只是中间和 $\beta$  质子导致峰有轻微的高磁场偏移。  
30

该系列二氢卟吩的一个明显特征是环 B 的 $\beta$ -吡咯质子与其它吡咯质子相比表现出轻微的高磁场偏移。这表明环 B 的 $\beta$ -吡咯双键不完全

参与二氢卟吩大环的  $18\pi$  电子环流。

吸收光谱。 每种游离碱二氢卟吩 (22-25) 都表现出强烈的索雷 (Soret) 谱带和一个强  $Q_y$  特征谱带。在每种情况下索雷 (Soret) 谱带都表现出强度明显的短波长肩, 导致对于 22-25 的半峰宽范围是 32-35 纳  
5 米。对于以前的中间取代的游离碱二氢卟吩也观察到类似的光谱特征。当取代基从位置 8 (24) 移动到 12 (22, 23) 到 2 和 12 (25) 时, 索雷 (Soret) 谱带轻微地向红光偏移。在  $Q_y$  最大吸收值和吸收强度上产生明显差别, 取决于二氢卟吩的取代位点。 $Q_y$  最大吸收值范围是 637 到 655 nm, 并且平行于索雷 (Soret) 谱带的向红偏移。此外, 伴随着向红偏移观察到  
10  $Q_y$  谱带的吸收增强效应。尽管难以准确测定摩尔吸收系数, 特别是对于处理小样品, 但是  $Q_y$  和索雷 (Soret) 谱带的比例提供了谱带强度变化的相对度量。索雷 (Soret) /  $Q_y$  谱带比例从 4.3 (24) 降低到 2.5 (25)。这些数据列于表 1 中。值得注意的是在位置 12 上含有一个碘代苯基或乙炔基苯基的二氢卟吩表现出几乎相同的吸收光谱。相比之下, 中间  
15 取代的游离碱二氢卟吩在 411-414nm 和 640-644nm 处表现出吸收最大值。

每种二氢卟吩锌 (Zn-22 - Zn25) 都表现出强烈的索雷 (Soret) 谱带和一个强  $Q_y$  特征谱带。在每种情况下索雷 (Soret) 谱带都是尖锐的 (半峰宽 18-21 nm), 只有一个非常微弱的短波长肩。当取代基位置从 8  
20 (Zn-24) 到 12 (Zn-22, Zn-23) 到 2 和 12 (Zn-25) 时,  $Q_y$  谱带从 606nm 到 628nm 进行向红偏移。还观察到伴随着  $Q_y$  谱带强度的增加。这些结果列于表 1 中。在检测的所有二氢卟吩中, 索雷 (Soret) 谱带的向红偏移伴随着更加显著的  $Q_y$  谱带的向红偏移。在该倾向中的唯一偏差出现在比较 Zn-24 和 Zn-22 (或 Zn-23) 时。前者具有最短波长的  $Q_y$  谱带 (606  
25 nm), 但索雷 (Soret) 谱带在 415nm, 相比之下后者的在 615nm 和 411nm。而中间取代的二氢卟吩锌在 412nm 和 608nm 处表现出吸收最大值。

荧光光谱和产额: 类似于中间取代的二氢卟吩, 游离碱二氢卟吩 22-24 在 640nm 处表现出特征尖荧光谱带和在 660 - 720nm 区域内较微弱的发射。后者在大约 680 和 710nm 处表现出两个可辨别的最大值。  
30 游离碱二氢卟吩 25 的发射光谱偏移到 660nm 和 726nm。二氢卟吩锌 Zn-22 和 Zn-23 均在大约 620nm 处表现出尖锐的荧光谱带, 和在 676nm 处的

微弱谱带，而 Zn-24 的发射出现在 609 和 661nm。Zn-25 的发射光谱更加向红偏移，在游离碱 25 (635 和 691nm) 中也观察到同样的现象。对那些无碘代苯基取代基的二氢卟吩测定荧光量子产额 (由于重原子效应表现出产额下降)。游离碱二氢卟吩 23 的荧光量子产额为 0.25，而 Zn-23 的 5 为 0.11。这些数值与其它天然存在或合成的二氢卟吩符合。

结论：如上所述二氢卟吩的合成提供了下列特点：(1) 控制还原环的定位，(2) 通过使用偕二甲基基团锁定二氢卟吩氢化程度，(3) 在大环周围的设定位点上定位合成基团，和 (4) 由此得到的单二氢卟吩产物便于纯化。在二氢卟吩周围的确定位置上结合取代基 (2, 5, 8, 10 或 10 12) 创造了许多机会。利用取代基的不同位置， $Q_y$  吸收谱带可以在 637-655nm 范围内调节 (游离碱二氢卟吩) 和 606-628nm 范围 (二氢卟吩锌)，使得覆盖更大的光谱。在位置 2 和 12 上带有合成基团的二氢卟吩 (25) 应该会将二氢卟吩构件结合成线形结构。使用在确定位置上带有不同取代基的一系列合成二氢卟吩应该有利于系统研究取代基效应并拓宽 15 含有二氢卟吩的模型体系的范围。

### 实验部分

总则： $^1\text{H}$  和  $^{13}\text{C}$  NMR 光谱 (300 MHz) 在  $\text{CDCl}_3$  中获得，除非另有说明。吸收光谱 (Cary 3, 0.25nm 数据间隔) 和荧光光谱 (Spex FluoroMax, 1 nm 数据间隔) 按照常规方法得到。二氢卟吩以纯净形式用激光解吸质谱分析 (LD-MS)，没有基质 (Fenyó, D. 等, *J. 卟啉酞菁染料* 1997, 1, 93-99; Srinivasan, N. 等, *J. 卟啉酞菁染料* 1999, 3, 283-291)。吡咯在大气压力下由  $\text{CaH}_2$  蒸馏，未校正熔点。对碘代苯甲醛购自 Karl Industries 公司。其它所有试剂和原材料均购自 Aldrich 公司。光谱参数包括摩尔吸收系数和荧光量子产额 ( $\Phi_f$ )，按照已有方法测定 25 (Strachan, J. P. 等, *J. Org. Chem.* 2000, 65, 3160-3172)。

色谱术。制备色谱采用硅胶 (Baker) 或氧化铝 (Fisher A540, 80-200 目)，洗脱溶剂基于己烷和乙酸乙酯或  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  的混合物。

溶剂。THF 从苯甲酮羰基钠中按照需要蒸馏。 $\text{CH}_3\text{CN}$  (Fisher 号码 A. C. S.) 从  $\text{CaH}_2$  蒸馏并储存在粉末分子筛中。硝基甲烷储存在  $\text{CaCl}_2$  30 中。 $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  从  $\text{CaH}_2$  蒸馏。无水甲醇如下所制备：镁屑 (5 g) 和碘 (0.5 g) 与 75mL 甲醇加热直至碘消失并且所有的镁转化为甲醇盐。加入最多 1 L

甲醇并加热到回流，在收集前最少加热 2 小时。其它溶剂使用标准试剂。

化合物 1 (Strachan, J. P. 等, J. Org. Chem. 2000, 65, 3160-3172) 和 3 (Balasubramanian, T.; Lindsey, J. S. Tetrahedron 5 1999, 55, 6771-6784) 按照文献方法制备。

3-(4-碘代苯基)吡咯 (4). 按照下列方法 (Balasubramanian, T.; Lindsey, J. S. Tetrahedron 1999, 55, 6771-6784), 3-乙氧羰基-4-(4-碘代苯基)吡咯 (7.20 g, 21.1 mmol) 和乙二醇 (55 mL) 的混合物在 100 mL 的 Claisen 烧瓶中用氩气吹 10 min, 然后加入粉末 NaOH (2.2 g, 55 10 mmol)。烧瓶置于 120 °C 的油浴中, 然后油浴温度上升到 160 °C。2.5 h 后, 烧瓶冷却到室温并用 10% NaCl 水溶液处理 (100 mL)。水层用 CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 萃取, 收集有机层, 用 10% NaCl 水溶液洗涤, 干燥 (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), 浓缩, 在乙醇中重结晶, 得到淡褐色晶体 (5.18 g, 91%)。熔点 164-165 °C; <sup>1</sup>H NMR δ 6.51 (m, 1H), 6.83 (m, 1H), 7.08 (s, 1H), 7.27 (d, J = 8.7 15 Hz, 2H), 7.63 (d, J = 8.7 Hz, 2H); <sup>13</sup>C NMR δ 89.9, 106.3, 114.7, 119.1, 123.8, 127.0, 135.2, 137.5; EI-MS 测试值 268.9702, 计算值 268.9702。分析计算值 C<sub>10</sub>H<sub>8</sub>IN: C, 44.6; H, 3.0; N, 5.2。实测值: C, 44.7; H, 3.0; N, 5.1。始于 4-碘代苯甲醛 (35 g)、丙二酸单乙酯和 TosMIC 的合成以线形递增进行, 得到 21.5 g 的 4。

2-甲酰基-3-(4-碘代苯基)吡咯 (5). 4 (5.15 g, 19.1 mmol) 在 DMF (6.1 mL) 和 CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (140 mL) 中的溶液在氩气下冷却到 0 °C, 然后滴加 POCl<sub>3</sub> (2.11 mL, 22.6 mmol)。1 h 后, 烧瓶加热到室温并且搅拌过夜。在 0 °C 用 2.5 M NaOH (100 mL) 猝灭该反应。混合物倾倒入水中 (500 mL), 用 CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 萃取, 合并后的有机层用水、盐水洗涤, 干燥 25 (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), 真空除去溶剂。<sup>1</sup>H NMR 光谱表明两种区域异构体的比例为大约 6:1。次要异构体在 δ 7.21 和 7.39 ppm 表现出信号, 相比之下主要异构体在 δ 6.42 和 7.14 表现出信号。最低磁场信号 (7.39 ppm) 标记为邻近甲酰基的质子, 发生在 2-甲酰基-4-芳基取代的吡咯上。由乙酸乙酯重结晶得到一种橙色固体, 对应于主要的醛 (2.25 g)。浓缩母液并用闪蒸柱色谱纯化 [硅胶, 己烷/乙酸乙酯 (3:1)]。第一馏分对应于 30 主要的醛 (1.25 g)。目标化合物的总产率为 3.50 g (62%): 熔点 153-154

°C;  $^1\text{H NMR}$   $\delta$  6.42 (m, 1H), 7.14 (m, 1H), 7.22 (m, 2H), 7.76 (m 2H), 9.59 (s, 1H), 10.72 (br, 1H);  $^{13}\text{C NMR}$   $\delta$  93.5, 104.3, 111.4, 125.8, 128.6, 130.8, 133.1, 137.8, 179.4; FAB-MS 测试值 296.9663, 计算值 296.9651; 分析计算值  $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{INO}$ : C, 44.5; H, 2.7; N, 4.7. 实测值: C, 44.4; H, 2.7; N, 4.6.

N-叔丁氧羰基-2-甲酰基-3-(4-碘代苯基)吡咯 (6). 按照标准方法 (Tietze, L. F.; Kettschau, G.; Heitmann, K. *Synthesis* 1996, 851-857), 样品 NaH (70 mg, 1.75 mmol, 分散于矿物油中 60%) 在一个圆底烧瓶中氩气下用无水戊烷洗涤两次 (约 5 mL)。加入无水 THF (14 mL), 随后加入 5 (400 mg, 1.35 mmol)。在室温搅拌 30 min 后, 加入 (BOC)<sub>2</sub>O (325 mg, 1.5 mmol) 并继续搅拌 2 h。反应用 50%  $\text{NH}_4\text{Cl}$  水溶液猝灭 (50 mL)。混合物用乙醚萃取, 合并后的有机层用盐水洗涤, 干燥 ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ), 过滤 [硅胶, 己烷/乙酸乙酯 (4:1)], 得到一种粘性油 (535 mg)。 $^1\text{H NMR}$   $\delta$  1.64 (s, 9H), 6.33 (d,  $J = 3.0$  Hz, 1H), 7.30 (d,  $J = 8.1$  Hz, 2H), 7.46 (d,  $J = 3.0$  Hz, 1H), 7.72 (d,  $J = 8.1$  Hz, 2H), 10.22 (s, 1H);  $^{13}\text{C NMR}$   $\delta$  27.7, 85.8, 94.2, 113.2, 126.7, 128.5, 131.3, 132.8, 137.0, 137.4, 148.3, 181.6; FAB-MS 测试值 397.0176, 计算值 397.0175 ( $\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{INO}_3$ )。

N-叔丁氧羰基-2-羟基甲基-3-(4-碘代苯基)吡咯 (7). 6 (400 mg, 1.0 mmol) 在无水 THF (12 mL) 中的溶液在氩气下冷却到 -20 到 -25 °C, 分批加入  $\text{LiBH}_4$  (55 mg, 2.5 mmol)。反应用 TLC 监测 (硅胶, 己烷/乙酸乙酯 (4:1)), 当检测不到原材料时 (20-25 min), 反应用冷水猝灭 (30 mL)。水层用  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  萃取, 并干燥有机层 ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ), 浓缩, 并用闪蒸柱色谱纯化 [硅胶, 己烷/含有 1%  $\text{Et}_3\text{N}$  的乙酸乙酯 (3:1)], 得到一种胶状物 (330 mg, 82%)。 $^1\text{H NMR}$   $\delta$  1.62 (s, 9H), 3.61 (br, 1H), 4.66 (d,  $J = 7.2$  Hz, 2H), 6.25 (d,  $J = 3.6$  Hz, 1H), 7.18 (d,  $J = 8.1$  Hz, 2H), 7.22 (d,  $J = 3.6$  Hz, 1H), 7.71 (d,  $J = 8.1$  Hz, 2H);  $^{13}\text{C NMR}$   $\delta$  27.8, 55.3, 84.7, 92.4, 111.2, 121.3, 127.9, 130.0, 130.4, 134.1, 137.5, 149.8; FAB-MS 测试值 399.0336, 计算值 399.0331 ( $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{INO}_3$ )。

3-(4-碘代苯基)-10-N-(叔丁氧羰基)二吡咯甲烷 (8). 7 (1.2 g,

3.0 mmol)和吡咯(3.36 mL, 48 mmol)在1,4-二氧杂环己烷(36 mL)中的溶液于室温用10%的HCl水溶液处理(6.0 mL)。反应用TLC监测(硅胶, 己烷/乙酸乙酯(4:1))。4 h后, 加入NaHCO<sub>3</sub>水溶液(50 mL)和水(50 mL), 混合物用CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>萃取。合并后的有机层用水、盐水洗涤, 干燥(Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), 浓缩, 并用闪蒸柱色谱纯化[硅胶, 己烷/乙酸乙酯(4:1)]。分离出少量非极性产物(未表征)。得到的所需产物是一种淡棕色固体(920 mg, 产率68%): 熔点128-129 °C; <sup>1</sup>H NMR δ 1.57 (s, 9H), 4.18 (s, 2H), 5.87 (br, 1H), 6.10 (m, 1H), 6.22 (d, J = 3.0 Hz, 1H), 6.64 (m, 1H), 7.16 (d, J = 8.0 Hz, 2H), 7.24 (d, J = 3.6 Hz, 1H), 7.71 (d, J = 8.0 Hz, 2H), 8.78 (br, 1H); <sup>13</sup>C NMR δ 24.6, 27.8, 84.3, 92.1, 105.8, 107.9, 111.6, 116.3, 121.0, 126.8, 128.5, 130.4, 130.8, 135.0, 137.4, 150.0; FAB-MS 测试值 448.0659, 计算值 448.0648; 分析计算值 C<sub>20</sub>H<sub>21</sub>IN<sub>2</sub>O<sub>2</sub>: C, 53.6; H, 4.7; N, 6.3. 实测值: C, 54.1; H, 4.9; N, 5.9。

3-(4-碘代苯基)-9-(4-甲基苯甲酰基)-10-N-(叔丁氧羰基)二吡咯甲烷 (9). 8 (448 mg, 1.0 mmol)在无水THF(15 mL)中的溶液在氩气下于0 °C用EtMgBr(在THF中1 M, 2.5 mL, 2.5 mmol)缓慢处理。混合物在0 °C搅拌30分钟, 随后缓慢加入对甲苯酰氯(200 μL, 1.5 mmol)并继续在0 °C搅拌1 h。反应用NH<sub>4</sub>Cl水溶液猝灭并且用CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>萃取。合并后的有机层用水、盐水洗涤, 干燥(Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), 浓缩, 并用闪蒸柱色谱纯化产物[硅胶, 己烷/乙酸乙酯(4:1)]。得到的产物是一种灰白色固体(375 mg, 66%): 熔点120-121 °C; (由于可能有旋转异构体, 所以<sup>1</sup>H NMR和<sup>13</sup>C NMR并不特别清楚) <sup>1</sup>H NMR δ 1.56 (s, 9H), 2.42 (s, 3H), 4.29 (s, 2H), 5.95 (m, 1H), 6.26 (m, 1H), 6.76 (m, 1H), 7.09 (m, 2H), 7.16 (m, 1H), 7.25 (m, 2H), 7.31 (m, 1H), 7.71 (d, 8.7 Hz, 2H), 7.77 (d, J = 8.1 Hz, 2H), 9.95 (br, 1H); <sup>13</sup>C NMR δ 25.2, 27.8, 31.7, 84.8, 92.3, 109.3, 111.5, 119.6, 121.5, 125.8, 126.3, 128.9, 129.0, 130.2, 130.6, 134.7, 135.8, 137.5, 138.6, 142.0, 149.7, 183.8; 分析计算值 C<sub>28</sub>H<sub>27</sub>IN<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: C, 59.4; H, 4.8; N, 5.0. 实测值: C, 59.4; H, 4.6; N, 5.1。

3-(4-碘代苯基)-9-(4-甲基苯甲酰基)二吡咯甲烷 (10). 按照标

准方法将 BOC-保护的吡咯去保护 (Hasan, I. 等, *J. Org. Chem.* 1981, 46, 157-164), 9 (328 mg, 0.58 mmol) 在无水 THF (4 mL) 中的溶液在氩气下于室温用甲醇 NaOMe 处理 (0.7 mL, 将 200mg NaOMe 溶解在 1.0 mL 甲醇中制备)。20-25 min 后, 反应用己烷和水的混合物猝灭 (20 mL, 1:1) 并用乙酸乙酯萃取。合并后的有机层用水、盐水洗涤, 干燥 ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ), 并用闪蒸柱色谱纯化 [硅胶, 己烷/乙酸乙酯 (3:1)], 得到一种淡褐色固体 (216 mg, 80%): 熔点 185-186 °C;  $^1\text{H}$  NMR  $\delta$  2.43 (s, 3H), 4.17 (s, 2H), 6.15 (m, 1H), 6.56 (m, 1H), 6.85 (m, 1H), 7.17 (m, 2H), 7.28 (m, 2H), 7.69 (m, 2H), 7.77 (d,  $J = 7.8$  Hz, 2H), 9.43 (br, 1H), 10.88 (br, 1H);  $^{13}\text{C}$  NMR  $\delta$  21.6, 25.2, 90.6, 108.6, 110.3, 117.4, 121.1, 122.3, 123.9, 129.0, 129.1, 130.0, 130.7, 135.5, 136.2, 137.4, 139.4, 142.6, 185.2; FAB-MS 测试值 466.0561, 计算值 466.0542; 分析计算值  $\text{C}_{23}\text{H}_{19}\text{IN}_2\text{O}$ : C, 59.2; H, 4.1; N, 6.0. 实测值: C, 59.3; H, 4.2; N, 5.9.

15 1-溴-3-(4-碘代苯基)-9-(4-甲基苯甲酰基)二吡咯甲烷 (11). 按照以前的方法 (Strachan, J. P. 等, *J. Org. Chem.* 2000, 65, 3160-3172), 10 (120 mg, 0.26 mmol) 溶解在无水 THF (6 mL) 中在氩气下并冷却到 -78 °C。加入重结晶 NBS (46 mg, 0.26 mmol) 并且反应混合物搅拌 1 h (-78 °C), 然后用己烷和水的混合物猝灭 (20 mL, 1:1) 并升温到 0 °C。水相部分用试剂纯乙醚萃取, 合并后的有机层用  $\text{K}_2\text{CO}_3$  干燥。溶剂在室温下真空蒸发。用闪蒸柱色谱纯化 [硅胶, 己烷/乙醚 (2:1)], 得到一种黄色固体 (120 mg, 85%)。溴代二吡咯甲烷不稳定, 但是可以在 0 °C 储存几个星期。熔点 160 °C (分解);  $^1\text{H}$  NMR  $\delta$  2.44 (s, 3H), 4.09 (s, 2H), 6.12 (d,  $J = 3.0$  Hz, 1H), 6.16 (m, 1H), 6.89 (m, 1H), 7.14 (d,  $J = 7.8$  Hz, 2H), 7.30 (d,  $J = 7.8$  Hz, 2H), 7.71 (d,  $J = 8.1$  Hz, 2H), 7.80 (d,  $J = 8.1$  Hz, 2H), 10.33 (br, 1H), 11.59 (br, 1H);  $^{13}\text{C}$  NMR  $\delta$  21.6, 24.9, 91.1, 97.9, 110.2, 110.5, 122.8, 123.5, 125.4, 129.2, 130.2, 130.0, 130.8, 135.2, 135.4, 137.5, 139.9, 142.8, 186.1; FAB-MS 测试值 543.9642, 计算值 543.9647; 分析计算值  $\text{C}_{23}\text{H}_{18}\text{BrIN}_2\text{O}$ : C, 50.7; H, 3.3; N, 5.1. 实测值: C, 51.3; H, 3.5; N, 5.2.

3-[4-(三甲基甲硅烷基乙炔基)苯基]-9-(4-甲基苯甲酰基)二吡咯  
甲烷 (12). 样品 10 (279 mg, 0.599 mmol)、 $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$  (42 mg, 0.046  
mmol)、 $\text{Ph}_3\text{As}$  (113 mg, 0.369 mmol)和  $\text{CuI}$  (9 mg, 0.047 mmol)加入  
到一个 25mL Schlenk 烧瓶中。烧瓶抽真空并用氩气吹三次。随后加入  
5 脱气无水 THF/ $\text{Et}_3\text{N}$  (6 mL, 1:1), 接着加入三甲基甲硅烷基乙炔 (127  $\mu\text{L}$ ,  
0.90 mmol)。密封烧瓶, 浸入油浴 (37  $^\circ\text{C}$ ) 中, 混合物搅拌过夜。然后  
加入  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (20 mL), 混合物通过硅藻土过滤, 用  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  洗涤几次, 浓  
缩, 残余物用闪蒸柱色谱纯化[硅胶, 己烷/乙酸乙酯 (3:1)], 得到一  
种黄色固体 (262 mg): 熔点 126–127  $^\circ\text{C}$ ;  $^1\text{H}$  NMR  $\delta$  0.26 (s, 9H), 2.43  
10 (s, 3H), 4.19 (s, 2H), 6.16 (m, 1H), 6.28 (m, 1H), 6.55 (m, 1H),  
6.85 (m, 1H), 7.28 (d,  $J = 8.7$  Hz, 2H), 7.38 (d,  $J = 8.1$  Hz, 2H),  
7.49 (d,  $J = 8.7$  Hz, 2H), 7.77 (d,  $J = 8.1$  Hz, 2H), 9.51 (br, 1H),  
10.96 (br, 1H);  $^{13}\text{C}$  NMR  $\delta$  0.0, 21.5, 25.3, 105.4, 108.6, 110.3,  
117.4, 119.9, 121.5, 122.3, 124.1, 127.6, 129.0, 129.1, 130.7,  
15 132.0, 135.5, 137.0, 139.5, 142.6, 185.2; FAB-MS 测试值 436.1972,  
计算值 436.1971; 分析计算值  $\text{C}_{28}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{OSi}$ : C, 77.0; H, 6.5; N, 6.4.  
实测值: C, 76.3; H, 6.3; N, 6.3.

1-溴-3-[4-(三甲基甲硅烷基乙炔基)苯基]-9-(4-甲基苯甲酰基)  
二吡咯甲烷 (13). 按照合成 11 的方法, 用 NBS (60 mg, 0.34 mmol)  
20 处理 12 (150 mg, 0.34 mmol), 得到一种淡黄色固体 (160 mg, 91%): 熔  
点 140  $^\circ\text{C}$  (分解);  $^1\text{H}$  NMR  $\delta$  0.26 (s, 9H), 2.44 (s, 3H), 4.12 (s,  
2H), 6.17 (m, 2H), 6.89 (m, 1H), 7.31 (m, 4H), 7.50 (d,  $J = 9.0$   
Hz, 2H), 7.80 (d,  $J = 8.1$  Hz, 2H), 10.16 (br, 1H), 11.42 (br, 1H);  
 $^{13}\text{C}$  NMR  $\delta$  0.0, 21.5, 25.0, 94.1, 97.9, 105.2, 110.3, 110.5, 120.4,  
25 123.3, 125.5, 127.7, 129.2, 130.7, 132.1, 135.4, 135.9, 139.7,  
142.8, 185.9; FAB-MS 测试值 514.1079, 计算值 514.1076; 分析计  
算值  $\text{C}_{28}\text{H}_{27}\text{BrN}_2\text{OSi}$ : C, 65.2; H, 5.3; N, 5.4. 实测值: C, 65.1; H,  
5.2; N, 5.3.

3-(4-碘代苯基)二吡咯甲烷 (14). 按照用来制备 10 的去保护方  
30 法, 样品 8 (225 mg, 0.50 mmol) 在无水的 THF (4 mL) 中于氩气室温下  
用甲醇 NaOMe 处理 (0.6 mL, 将 200 mg NaOMe 溶解在 1.0 mL 甲醇中制

备)。15 min 后, 反应用己烷和水的混合物猝灭(14 mL, 1:1), 用乙酸乙酯萃取, 合并后的有机层用水、盐水洗涤, 用  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  干燥。残余物通过过滤柱, 得到一种浅褐色固体(160 mg, 92%)。分析数据见文献(Balasubramanian, T.; Lindsey, J. S. *Tetrahedron* 1999, 55, 5 6771-6784)。

3-(4-碘代苯基)-1-(4-甲基苯甲酰基)二吡咯甲烷 (16). 按照常用的未保护二吡咯甲烷单酰化步骤(Rao, P. D. 等, *J. Org. Chem.* 2000, 65, 1084-1092.),  $\text{EtMgBr}$  (在 THF 中的 1M 溶液, 2.2 mL, 2.2 mmol) 加入到 14 (385 mg, 1.1 mmol) 在无水 THF (14 mL) 的溶液中。搅拌 10 min 后, 烧瓶冷却到  $-78\text{ }^\circ\text{C}$ , 缓慢加入吡啶基硫代酸酯 15 (255 mg, 1.1 mmol) 在无水 THF (3 mL) 中的溶液。几分钟后移去冷却浴, 继续搅拌 1 h, 随后混合物用饱和  $\text{NH}_4\text{Cl}$  水溶液和水猝灭, 然后用  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  萃取。合并后的有机层用水、盐水洗涤, 干燥( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ), 浓缩。形成的两种区域异构体用两个连续的闪蒸柱色谱纯化[硅胶, 己烷/乙酸乙酯 (3:1)], 得到次要异构体 16 (130 mg, 25%) 和主要异构体 10 (270 mg, 53%)。16 的数据是: 熔点  $190\text{ }^\circ\text{C}$  (分解);  $^1\text{H NMR}$   $\delta$  2.43 (s, 3H), 4.15 (s, 2H), 6.05 (m, 1H), 6.13 (m, 1H), 6.58 (m, 1H), 6.94 (m, 1H), 7.19 (d,  $J = 8.7\text{ Hz}$ , 2H), 7.28 (d,  $J = 8.1\text{ Hz}$ , 2H), 7.73 (d,  $J = 8.7\text{ Hz}$ , 2H), 7.78 (d,  $J = 8.1\text{ Hz}$ , 2H), 9.17 (br, 1H), 10.83 (br, 1H);  $^{13}\text{C}$  NMR  $\delta$  21.6, 25.2, 91.8, 106.8, 108.3, 117.8, 121.1, 124.3, 127.2, 129.1, 129.2, 129.7, 130.2, 134.6, 135.4, 136.3, 137.6, 142.9, 185.4; FAB-MS 测试值 466.0573, 计算值 466.0542; 分析计算值  $\text{C}_{23}\text{H}_{19}\text{IN}_2\text{O}$ : C, 59.2; H, 4.1; N, 6.0. 实测值: C, 59.1; H, 4.2; N, 5.8。

25 9-溴-3-(4-碘代苯基)-1-(4-甲基苯甲酰基)二吡咯甲烷 (17). 按照合成 11 的方法, 用 NBS (72 mg, 0.405 mmol) 处理 16 (186 mg, 0.400 mmol), 得到一种淡黄色固体(189 mg, 87%): 熔点  $140\text{ }^\circ\text{C}$  (分解);  $^1\text{H NMR}$   $\delta$  2.43 (s, 3H), 4.08 (s, 2H), 5.94 (m, 1H), 6.00 (m, 1H), 6.96 (d,  $J = 2.1\text{ Hz}$ , 1H), 7.18 (d,  $J = 8.7\text{ Hz}$ , 2H), 7.29 (d,  $J = 8.1\text{ Hz}$ , 2H), 7.74 (d,  $J = 8.7\text{ Hz}$ , 2H), 7.80 (d,  $J = 8.1\text{ Hz}$ , 2H), 9.80 (br, 1H), 11.53 (br, 1H);  $^{13}\text{C NMR}$  在  $\text{CDCl}_3$  中进行, 但是化合物在

长时间数据采集过程中分解。FAB-MS 测试值 543.9628, 计算值 543.9647; 分析计算值  $C_{23}H_{19}IN_2O$ : C, 50.7; H, 3.3; N, 5.1. 实测值: C, 51.2; H, 3.4; N, 5.0。

2-(2-反式硝基乙烯基)-3-(4-碘代苯基)吡咯 (18). 5 (1.485 g, 5.00 mmol)、KOAc (492 mg, 5.01 mmol)、甲基胺-盐酸盐 (402 mg, 5.95 mmol) 和硝基甲烷 (45 mL) 的混合物在氩气下于室温搅拌。混合物缓慢变成橙色, 得到一种橘红色沉淀物。反应用 TLC 监测, 搅拌 2 h 之后, TLC 显示出现新的成分, 并且 5 消失(较长的反应时间(10 h)导致形成 Michael 加成产物 2-(1,3-二硝基-2-丙基)-3-(4-碘代苯基)吡咯, 产率约 30%)。反应用盐水猝灭, 然后用乙酸乙酯萃取, 干燥有机层 ( $Na_2SO_4$ ) 并浓缩。残余物用热乙酸乙酯处理并过滤, 随后浓缩并溶解在热  $CH_2Cl_2$  中, 接着加入冷己烷沉淀, 得到一种橙色固体 (1.52 g, 89%): 熔点 217-218 °C (分解);  $^1H$  NMR (丙酮- $d_6$ )  $\delta$  6.56 (d,  $J = 2.1$  Hz, 1H), 7.32 (d,  $J = 8.2$  Hz, 2H), 7.35 (m, 1H), 7.81 (d,  $J = 13.5$  Hz, 1H), 7.90 (d,  $J = 8.3$  Hz, 2H), 7.99 (d,  $J = 13.4$  Hz, 1H);  $^{13}C$  NMR (丙酮- $d_6$ )  $\delta$  93.4, 112.5, 121.3, 127.1, 127.2, 128.4, 131.8, 132.8, 135.4, 138.9; FAB-MS 测试值 339.9720, 计算值 339.9709. 分析计算值  $C_{12}H_9IN_2O_2$ : C, 42.4; H, 2.7; N, 8.2. 实测值: C, 41.8; H, 2.6; N, 7.9;  $\lambda_{abs}$  (甲苯) 395 nm。

20 2-(2-硝基乙基)-3-(4-碘代苯基)吡咯 (19). 按照  $\beta$ -未取代吡咯的方法 (Strachan, J. P. 等, J. Org. Chem. 2000, 65, 3160-3172), 样品 18 (1.36 g, 4.00 mmol) 在氩气下于 0 °C 溶解在无水 THF/MeOH (40 mL, 9:1) 中。分批加入  $NaBH_4$  (605 mg, 16.00 mmol) 并继续在 0 °C 搅拌 1h。随后混合物在室温搅拌 2h。反应混合物用乙酸中和 ( $pH = 7$ ), 25 然后加入水 (50 mL), 混合物用乙酸乙酯萃取。合并后的有机层用水、盐水洗涤, 干燥 ( $Na_2SO_4$ ), 浓缩, 并且通过短柱色谱纯化 [硅胶, 己烷/乙酸乙酯 (3:1)], 得到一种淡灰色固体 (1.2 g, 88%): 熔点 88-89 °C;  $^1H$  NMR  $\delta$  3.41 (t,  $J = 6.6$  Hz, 2H), 4.52 (t,  $J = 6.6$  Hz, 2H), 6.26 (s, 1H), 6.74 (s, 1H), 7.07 (d,  $J = 8.1$  Hz, 2H), 7.69 (d,  $J = 8.1$  30 Hz, 2H), 8.33 (br, 1H);  $^{13}C$  NMR  $\delta$  24.0, 75.0, 91.1, 109.3, 117.8, 122.1, 122.2, 129.8, 135.7, 137.7; FAB-MS 测试值 341.9877, 计

算值 341.9865; 分析计算值  $C_{12}H_{11}IN_2O_2$ : C, 42.1; H, 3.2; N, 8.2. 实测值: C, 42.3; H, 3.3; N, 8.1.

1- [3-(4-碘代苯基)吡咯-2-基]-2-硝基-3,3-二甲基-5-己酮 (20). 按照 $\beta$ -未取代吡咯的方法 (Strachan, J. P. 等, *J. Org. Chem.* 2000, 5 65, 3160-3172), 19 (1.03 g, 3.0 mmol)、CsF (2.28 g, 15.0 mmol) 和异丙叉丙酮 (1.72 mL, 15.0 mmol) 的混合物在无水乙腈 (22.5 mL) 中加热到 80 °C 进行 2.5 h 到 3 h, 其间混合物从无色转变为褐色, 然后是暗红色. TLC 分析证实没有原材料. 溶剂真空蒸发, 残余物用乙酸乙酯萃取, 并通过硅胶过滤, 采用乙酸乙酯作为洗脱剂. 溶剂真空蒸发, 10 产物用重量柱色谱纯化 [氧化铝, 己烷/乙酸乙酯 (2:1)], 随后由  $CH_2Cl_2$ /己烷重结晶, 得到褐色晶体 (550 mg, 42%): 熔点 124-125 °C;  $^1H$  NMR  $\delta$  1.08 (s, 3H), 1.19 (s, 3H), 2.11 (s, 3H), 2.37 (d,  $J = 17.4$  Hz, 1H), 2.56 (d,  $J = 17.4$  Hz, 1H), 3.15 (m, 1H), 3.39 (m, 1H), 5.20 (m, 1H), 6.21 (m, 1H), 6.68 (m, 1H), 7.10 (m, 2H), 7.70 (m, 15 2H), 8.22 (br, 1H);  $^{13}C$  NMR  $\delta$  23.9, 24.2, 24.8, 31.6, 36.8, 51.2, 91.1, 94.2, 109.1, 117.8, 122.2, 122.4, 130.1, 135.9, 137.5, 206.7; FAB-MS 测试值 440.0605, 计算值 440.0597; 分析计算值  $C_{18}H_{21}IN_2O_3$ : C, 49.1; H, 4.8; N, 6.4. 实测值: C, 49.1; H, 4.7; N, 6.3.

1,3,3-三甲基-7-(4-碘代苯基)-2,3-二氢 dipyrin (21). 按照 $\beta$ -未取代吡咯的方法 (Strachan, J. P. 等, *J. Org. Chem.* 2000, 65, 3160-3172), 20 (220 mg, 0.50 mmol) 在无水 THF (5.0 mL) 中的溶液在氩气下用 NaOMe 处理 (135 mg, 2.5 mmol), 混合物在室温搅拌 1 h (第一烧瓶). 在第二烧瓶中, 合并  $TiCl_3$  (8.6wt%  $TiCl_3$  于 28wt% 的 HCl 中, 3.8 mL, 2.5 mmol, 5.0 摩尔当量) 和  $H_2O$  (20 mL), 加入  $NH_4OAc$  (约 15g) 将 25 溶液缓冲到 pH6.0, 随后加入 THF (5 mL). 在第一烧瓶中形成的 20 的硝酸根阴离子通过套管转移到第二烧瓶中的缓冲  $TiCl_3$  溶液中. 向硝酸根阴离子烧瓶中加入另外的 THF (3 mL), 上清液也转移到缓冲  $TiCl_3$  溶液中. 得到的混合物在室温氩气下搅拌 6 h. 然后混合物用乙酸乙酯萃取, 合并后的有机层用饱和  $NaHCO_3$  水溶液、水、盐水洗涤, 然后干燥 30  $(MgSO_4)$ . 溶剂在室温于减压下除去. 粗产物通过短柱色谱纯化 [氧化铝, 己烷/乙酸乙酯 (2:1)], 得到一种淡绿色固体 (80-92 mg, 45-50%):

熔点 140–142 °C;  $^1\text{H NMR}$   $\delta$  1.18 (s, 6H), 2.22 (s, 3H), 2.52 (s, 2H), 5.89 (s, 1H), 6.26 (m, 1H), 6.85 (m, 1H), 7.19 (m, 2H), 7.69 (m, 2H), 11.09 (br, 1H);  $^{13}\text{C NMR}$   $\delta$  20.7, 29.1, 29.7, 41.2, 53.7, 90.3, 102.3, 108.6, 118.5, 122.2, 127.5, 130.4, 136.8, 137.4, 161.9, 177.2; FAB-MS 测试值 390.0595, 计算值 390.0593 ( $\text{C}_{18}\text{H}_{19}\text{IN}_2$ );  $\lambda_{\text{abs}}$  (甲苯) 352 nm.

形成二氢卟吩的通用方法: Zn(II)-17,18-二氢-18,18-二甲基-5-(4-甲基苯基)-12-(4-碘代苯基)卟啉 (Zn-22). 按照通用方法 (Strachan, J. P. 等, *J. Org. Chem.* 2000, 65, 3160–3172), 向 11 (110 mg, 0.20 mmol) 在 7.5 mL 无水 THF/MeOH (4:1) 的溶液中于室温下分批加入过量  $\text{NaBH}_4$  (100 mg, 2.6 mmol). 反应用 TLC 监测 [氧化铝, 己烷/乙酸乙酯 (3:1)], 完成后混合物用冷水猝灭 (约 10 mL), 随后用蒸馏的  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  萃取 (3x25 mL). 合并的有机层用盐水洗涤 (50 mL), 干燥 ( $\text{K}_2\text{CO}_3$ ) 2–3 min, 在室温下真空浓缩以得到卡必醇 11-OH (在约 1–2 mL 的  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  中). 西半部分 1 (45 mg, 0.24 mmol) 溶解在几毫升无水  $\text{CH}_3\text{CN}$  中并与 11-OH 合并, 随后加入另外的无水  $\text{CH}_3\text{CN}$  以使  $\text{CH}_3\text{CN}$  总量为 22 mL. 溶液在室温氩气下搅拌并加入 TFA (20  $\mu\text{L}$ , 0.26 mmol). 反应用 TLC 监测 [氧化铝, 己烷/乙酸乙酯 (3:1)], 25–30 min 后表明东半部分消失, 而在西半部分下出现亮点. 反应混合物用 10%  $\text{NaHCO}_3$  水溶液猝灭, 并用蒸馏的  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  萃取 (3x25 mL). 合并后的有机层用水、盐水洗涤, 干燥 ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ), 溶剂在室温于真空下除去. 残留物于氩气下溶解在 14 mL 无水甲苯中, 然后加入  $\text{AgIO}_3$  (848 mg, 3.0 mmol)、吡啶 (300  $\mu\text{L}$ , 3.0 mmol) 和  $\text{Zn}(\text{OAc})_2$  (550 mg, 3.0 mmol). 所得混合物加热到 80 °C 进行 2.5 h. 反应用 TLC 监测 [硅胶, 己烷/ $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , (1:1); 显示单个绿色点] 以及吸收光谱 (谱带在大约 410 nm 和大约 610 nm). 反应混合物从红色到绿色的颜色变化表示形成二氢卟吩. 反应混合物冷却到室温, 随后通过短柱色谱 (硅胶,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ). 浓缩主要的馏分, 并再次进行柱色谱纯化 [硅胶, 己烷/ $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (2:1, 然后 1:1)]. 得到的绿蓝色固体溶解在少量  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  中, 然后通过加入己烷来沉淀, 得到一种绿蓝色固体溶 (25 mg, 18%).  $^1\text{H NMR}$   $\delta$  2.01 (s, 6H), 2.67 (s, 3H), 4.48 (s, 2H), 7.50 (d,  $J = 7.2$  Hz, 2H), 7.91 (d,  $J = 7.2$  Hz, 2H), 7.95 (d,  $J = 8.1$  Hz, 2H), 8.09 (d,

$J = 8.1$  Hz, 2H), 8.51 (d,  $J = 4.2$  Hz, 1H), 8.67 (m, 5H), 8.78 (d,  $J = 4.2$  Hz, 1H), 9.56 (s, 1H); LD-MS 测试值 693.78; FAB-MS 测试值 694.0580, 计算值 694.0572 ( $C_{35}H_{27}IN_4Zn$ );  $\lambda_{abs}$  (甲苯)/nm 411 ( $\log \epsilon = 5.33$ ,  $fwhm = 18$  nm), 616 (4.76),  $\lambda_{em}$  619, 674 nm.

- 5 关于形成二氢卟吩的注意事项: (1) 将东半部分前体的羰基完全还原为相应的卡必醇有时需要另外的  $NaBH_4$ 。该还原反应必须在进行二氢卟吩形成反应之前结束。(2) 在东半部分的后处理过程中, 有机层在  $K_2CO_3$  中干燥(如果用  $Na_2SO_4$  或  $MgSO_4$  干燥卡必醇会迅速分解)。重要的是不能把东半部分溶液进行干燥, 因为干燥形式的东半部分相当不稳定。(3) 后
- 10 处理过程中的东半部分以及得到二氢次甲基胆色素-a 的浓缩溶液通常或者是黄色或者是淡红色的; 这些溶液会得到产率高的二氢卟吩。在某些情况下可以观察到更深的颜色, 但是在此情况下得到的二氢卟吩产率较低。

去金属化的通用条件. 17,18-二氢-18,18-二甲基-5-(4-甲基苯基)-12-(4-碘代苯基)卟啉 (22). 向 Zn-22 (10mg, 14.4  $\mu$ mol) 在无

15  $CH_2Cl_2$  (5 mL) 的溶液中加入 TFA (58  $\mu$ L, 0.75 mmol)。在室温搅拌 30 min 之后(用 TLC 和紫外-可见光光谱监测), 反应用 10%  $NaHCO_3$  水溶液 (20 mL) 猝灭, 用  $CH_2Cl_2$  萃取。合并后的有机层用水洗涤, 干燥 ( $Na_2SO_4$ ), 浓缩。用短柱色谱进一步纯化(如果必要) [硅胶, 己烷/ $CH_2Cl_2$  (1:1, 然后

20 1:2)], 得到一种绿色固体 (8.0 mg, 88%)。 $^1H$  NMR  $\delta$  -2.15 (br, 1H), -1.85 (br, 1H), 2.07 (s, 6H), 2.69 (s, 3H), 4.64 (s, 2H), 7.54 (d,  $J = 7.5$  Hz, 2H), 8.04 (m, 4H), 8.16 (d,  $J = 8.1$  Hz, 2H), 8.64 (d,  $J = 4.5$  Hz, 1H), 8.85 (AB 四重峰,  $J = 4.5$  Hz, 2H), 8.90 (m, 3H), 8.99 (s, 1H), 9.84 (s, 1H); LD-MS 测试值 633.88; FAB-MS 测试值

25 632.1434, 计算值 632.1437 ( $C_{35}H_{29}IN_4$ );  $\lambda_{abs}$  (甲苯)/nm 414 ( $\log \epsilon = 5.13$ ,  $fwhm = 34$  nm), 505 (4.12), 643 (4.65);  $\lambda_{em}$  646, 682 nm.

Zn(II)-17,18-二氢-18,18-二甲基-5-(4-甲基苯基)-12-[4-[2-(三甲基甲硅烷基)乙炔基]苯基]卟啉 (Zn-23). 按照形成二氢卟吩的通用方法, 13-OH [由 13 (130 mg, 0.25 mmol) 制备] 和 1 (57 mg, 0.30

30 mmol) 的反应得到一种蓝色固体 (36 mg, 22%)。  $^1H$  NMR  $\delta$  0.35 (s, 9H), 2.03 (s, 6H), 2.67 (s, 3H), 4.54 (s, 2H), 7.50 (d,  $J = 8.1$  Hz,

2H), 7.86 (d,  $J = 8.1$  Hz, 2H), 7.96 (d,  $J = 7.5$  Hz, 2H), 8.16 (d,  $J = 8.1$  Hz, 2H), 8.53 (d,  $J = 4.5$  Hz, 1H), 8.60 (s, 1H), 8.68 (m, 2H), 8.73 (d,  $J = 4.5$  Hz, 1H), 8.75 (s, 1H), 8.80 (d,  $J = 4.5$  Hz, 1H), 9.63 (s, 1H); LD-MS 测试值 665.74; FAB-MS 测试值 664.2007, 5 计算值 664.2001; ( $C_{40}H_{36}IN_4SiZn$ );  $\lambda_{abs}$  (甲苯)/nm 413 ( $\log \epsilon = 5.31$ ,  $fwhm = 21$  nm), 618 (4.77),  $\lambda_{em}$  622, 676 nm ( $\Phi_f = 0.11$ ).

17,18-二氢-18,18-二甲基-5-(4-甲基苯基)-12-{4-[2-(三甲基甲  
硅烷基)乙炔基]苯基}卟啉(23). 按照通用的去金属化方法, 样品 Zn-  
23 (10 mg, 15  $\mu$ mol) 得到一种绿色固体 (8.0 mg, 89%).  $^1H$  NMR  $\delta$  -2.15  
10 (br, 1H), -1.85 (br, 1H), 0.35 (s, 9H), 2.07 (s, 6H), 2.69 (s, 3H), 4.64 (s, 2H), 7.53 (d,  $J = 7.5$  Hz, 2H), 7.91 (d,  $J = 8.1$  Hz, 2H), 8.03 (d,  $J = 8.1$  Hz, 2H), 8.27 (d,  $J = 8.1$  Hz, 2H), 8.64 (d,  $J = 4.5$  Hz, 1H), 8.84 (AB 四重峰,  $J = 4.5$  Hz, 2H), 8.89 (m, 2H), 8.93 (s, 1H), 8.99 (s, 1H), 9.86 (s, 1H); LD-MS 测试值 604.31;  
15 FAB-MS 测试值 602.2880, 计算值 602.2866 ( $C_{40}H_{38}IN_4Si$ );  $\lambda_{abs}$  (甲苯)/nm 415 ( $\log \epsilon = 4.97$ ,  $fwhm = 36$  nm), 506 (3.96), 647 (4.49);  $\lambda_{em}$  648, 685, 715 nm ( $\Phi_f = 0.25$ ).

Zn(II)-17,18-二氢-18,18-二甲基-5-(4-甲基苯基)-8-(4-碘代苯基)卟啉 (Zn-24). 按照形成二氢卟啉的通用方法, 17-OH [由 17 (110 mg,  
20 0.20 mmol) 制备] 和 1 (45 mg, 0.24 mmol) 的反应得到一种蓝色固体 (30 mg, 24%).  $^1H$  NMR  $\delta$  2.03 (s, 6H), 2.67 (s, 3H), 4.51 (s, 2H), 7.50 (d,  $J = 8.1$  Hz, 2H), 7.86 (d,  $J = 8.1$  Hz, 2H), 7.97 (d,  $J = 8.1$  Hz, 2H), 8.02 (d,  $J = 8.1$  Hz, 2H), 8.54 (s, 1H), 8.60 (s, 1H), 8.69 (m, 4H), 8.97 (d,  $J = 4.2$  Hz, 1H), 9.61 (s, 1H); LD-MS 测试值 696.39; FAB-MS 测试值 694.0607, 计算值 694.0572 ( $C_{35}H_{27}IN_4Zn$ );  $\lambda_{abs}$  (甲苯)/nm 416 ( $\log \epsilon = 5.13$ ,  $fwhm = 18$  nm), 607 (4.49);  $\lambda_{em}$  609, 661 nm.

17,18-二氢-18,18-二甲基-5-(4-甲基苯基)-8-(4-碘代苯基)卟啉  
(24). 按照通用的去金属化方法, 样品 Zn-24 (10 mg, 14.4  $\mu$ mol) 得  
30 到一种绿色固体 (7.5 mg, 83%).  $^1H$  NMR  $\delta$  -2.20 (br, 1H), -1.96 (br, 1H), 2.07 (s, 6H), 2.68 (s, 3H), 4.63 (s, 2H), 7.53 (d,  $J = 8.1$

Hz, 2H), 7.86 (d,  $J = 8.7$  Hz, 2H), 8.03 (m, 4H), 8.64 (s, 1H), 8.85 (m, 3H), 8.91 (s, 1H), 8.99 (s, 1H), 9.17 (d,  $J = 4.5$  Hz, 1H), 9.83 (s, 1H); LD-MS 测试值 631.58; FAB-MS 测试值 632.1454, 计算值 632.1437 ( $C_{35}H_{29}IN_4$ );  $\lambda_{abs}$  (甲苯)/nm 410 ( $\log \epsilon = 5.11$ ,  $fwhm = 32$  nm), 504 (4.01), 638 (4.48);  $\lambda_{em}$  639, 679, 702 nm.

Zn(II)-17, 18-二氢-18, 18-二甲基-2-(4-碘代苯基)-5-(4-甲基苯基)-12-{4-[2-(三甲基甲硅烷基)乙炔基]苯基}卟啉 (Zn-25). 按照形成二氢卟啉的通用方法, 13-OH [由 13 (103 mg, 0.20 mmol) 制备] 和 21 (86 mg, 0.22 mmol) 的反应得到一种蓝色固体 (42 mg, 24%).  $^1H$  NMR  $\delta$  0.36 (s, 9H), 1.96 (s, 6H), 2.67 (s, 3H), 4.48 (s, 1H), 7.50 (d,  $J = 7.5$  Hz, 2H), 7.82 (d,  $J = 8.7$  Hz, 2H), 7.86 (d,  $J = 8.1$  Hz, 2H), 7.97 (d,  $J = 8.1$  Hz, 2H), 8.02 (d,  $J = 8.1$  Hz, 2H), 8.13 (d,  $J = 7.8$  Hz, 2H), 8.51 (d,  $J = 4.2$  Hz, 1H), 8.63 (s, 1H), 8.67 (s, 1H), 8.70 (s, 2H), 8.78 (d,  $J = 4.2$  Hz, 1H), 9.58 (s, 1H); LD-MS 866.34; FAB-MS 测试值 866.1257, 计算值 866.1280 ( $C_{46}H_{39}IN_4SiZn$ );  $\lambda_{abs}$  (甲苯)/nm 417 ( $\log \epsilon = 5.32$ ,  $fwhm = 21$  nm), 629 (4.90);  $\lambda_{em}$  635, 691 nm.

17, 18-二氢-18, 18-二甲基-2-(4-碘代苯基)-5-(4-甲基苯基)-12-{4-[2-(三甲基甲硅烷基)乙炔基]苯基}卟啉 (25). 按照通用的去金属化方法, 样品 Zn-25 (11.0 mg, 13.7  $\mu$ mol) 得到一种绿色固体 (8.0 mg, 78%).  $^1H$  NMR  $\delta$  -1.95 (br, 1H), -1.70 (br, 1H), 0.36 (s, 9H), 2.0 (s, 6H), 2.68 (s, 3H), 4.60 (s, 2H), 7.53 (d,  $J = 8.1$  Hz, 2H), 7.91 (d,  $J = 8.1$  Hz, 2H), 8.03 (d,  $J = 8.1$  Hz, 2H), 8.07 (d,  $J = 8.1$  Hz, 2H), 8.26 (d,  $J = 8.1$  Hz, 2H), 8.62 (d,  $J = 4.2$  Hz, 1H), 8.81 (s, 1H), 8.88 (d,  $J = 4.2$  Hz, 1H), 8.91 (s, 1H), 8.95 (s, 1H), 8.96 (s, 1H), 9.84 (s, 1H); LD-MS 804.02; FAB-MS 测试值 804.2157, 计算值 804.2145 ( $C_{46}H_{41}IN_4Si$ );  $\lambda_{abs}$  (甲苯)/nm 422 ( $\log \epsilon = 5.09$ ,  $fwhm = 34$  nm), 509 (4.08), 655 (4.68);  $\lambda_{em}$  660, 726 nm.

30

表 1. 二氢卟啉的吸收光谱性质.<sup>a</sup>

二氢卟吩	$\lambda_{\max}$ (nm), 索雷 (Soret)	$\lambda_{\max}$ (nm), Q	索雷 (Soret)/Q 强度比
24	409	637	4.3
22	414	643	3.0
23	416	645	3.1
25	422	655	2.5
脱镁叶绿素 a <sup>b</sup>	408	667	2.1
脱镁叶绿素 b <sup>b</sup>	434	655	5.1
Zn-24	415	606	4.3
Zn-22	411	615	3.6
Zn-23	412	617	3.5
Zn-25	417	628	2.6
叶绿素 a <sup>b</sup>	430	662	1.3
叶绿素 b <sup>b</sup>	455	644	2.8

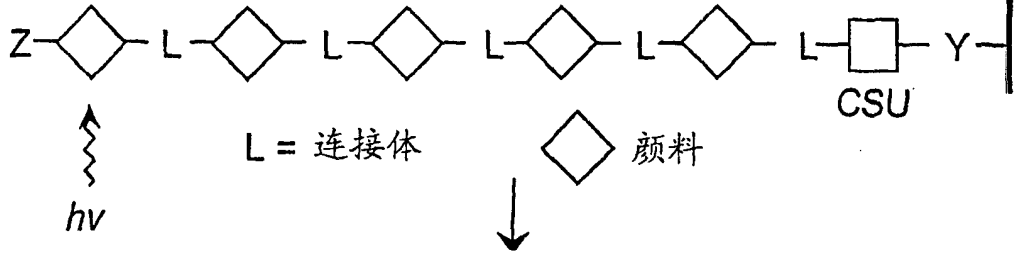
<sup>a</sup> 室温于甲苯中。<sup>b</sup> 乙醚中 (Smith, J.H.C.; Benitez, A. *Modern Methods of Plant Analysis*, Paech, K.; Tracey, M.V., 编辑; Springer-Verlag: Berlin 1955, Vol. IV, pp. 142-196)。

5 带有偕二甲基、没有偏转中间和 $\beta$ 取代基、并且可以用于模型系统的二氢卟吩的另一种方法包括三吡咯络合物和官能化以进一步反应的吡咯之间的反应 (Montforts, F.-P.; Kutzki, O. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2000, 39, 599-601; Abel 和 Montforts, F.-P. *Tetrahedron Lett.* 1997, 38, 1745-1748; Schmidt, W.; Montforts, F.-P. *Synlett* 1997, 903-904)。

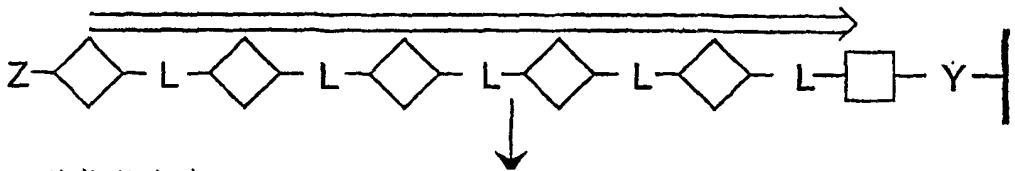
10 上述内容描述了本发明，但是并不构成对本发明的限制。本发明由权利要求书来确定，包括权利要求的等同物。



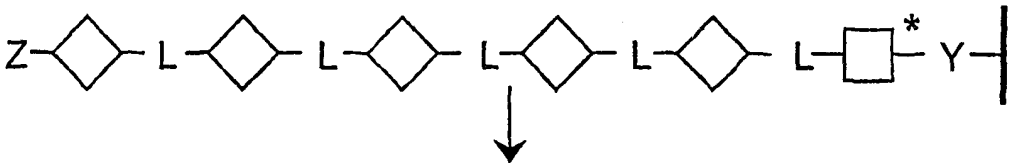
1. LH阵列中颜料之一的吸收  
(此处所表示的是远端颜料)



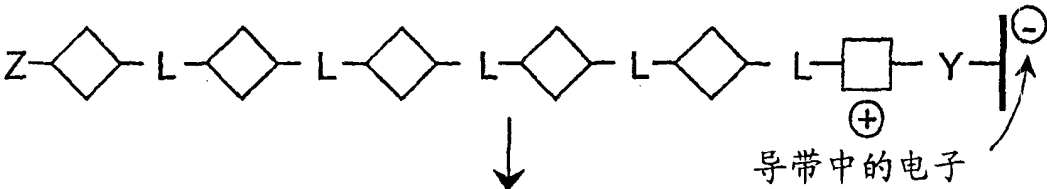
2. 能量从LH阵列中的颜料之间吸收位点向CSU迁移



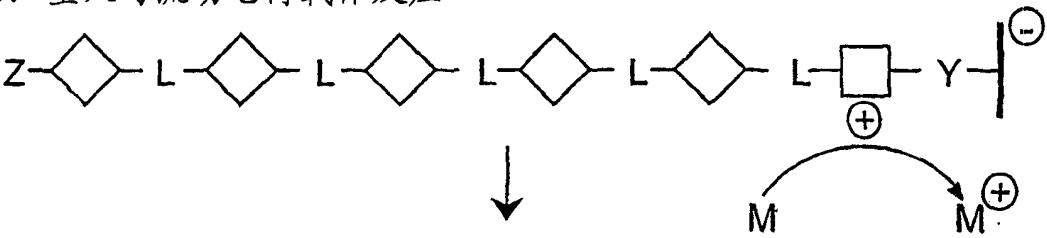
3. 形成激发态CSU



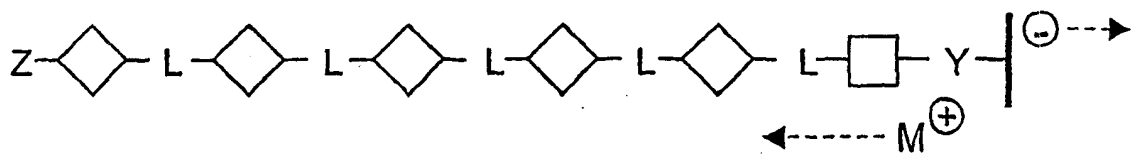
4. 在CSU中的电荷分离导致电子注入导带中



5. 空穴与流动电荷载体反应



6. 再生CSU并使流动电荷载体向其它电极传输电荷



设计方案I

图 3

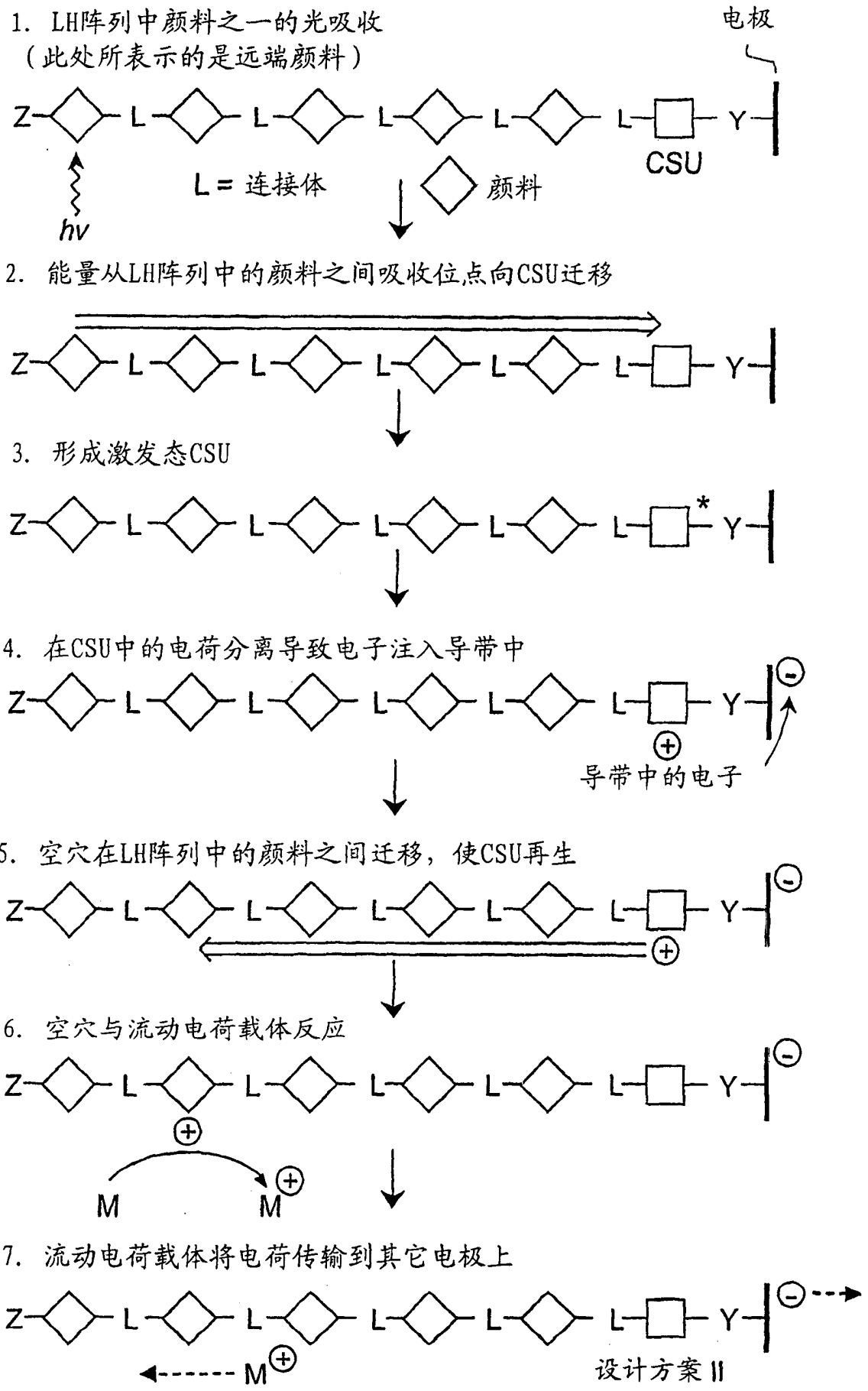
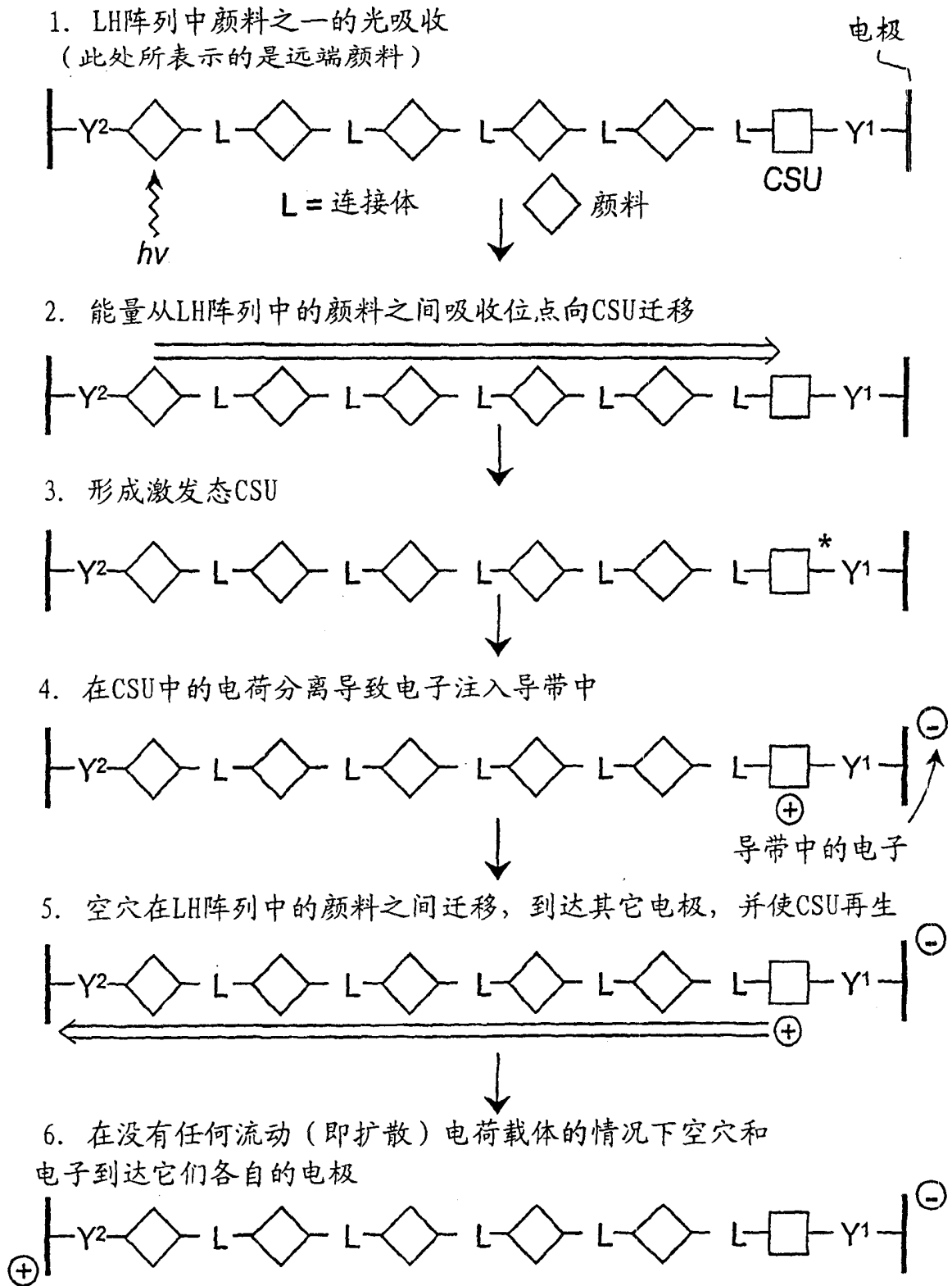
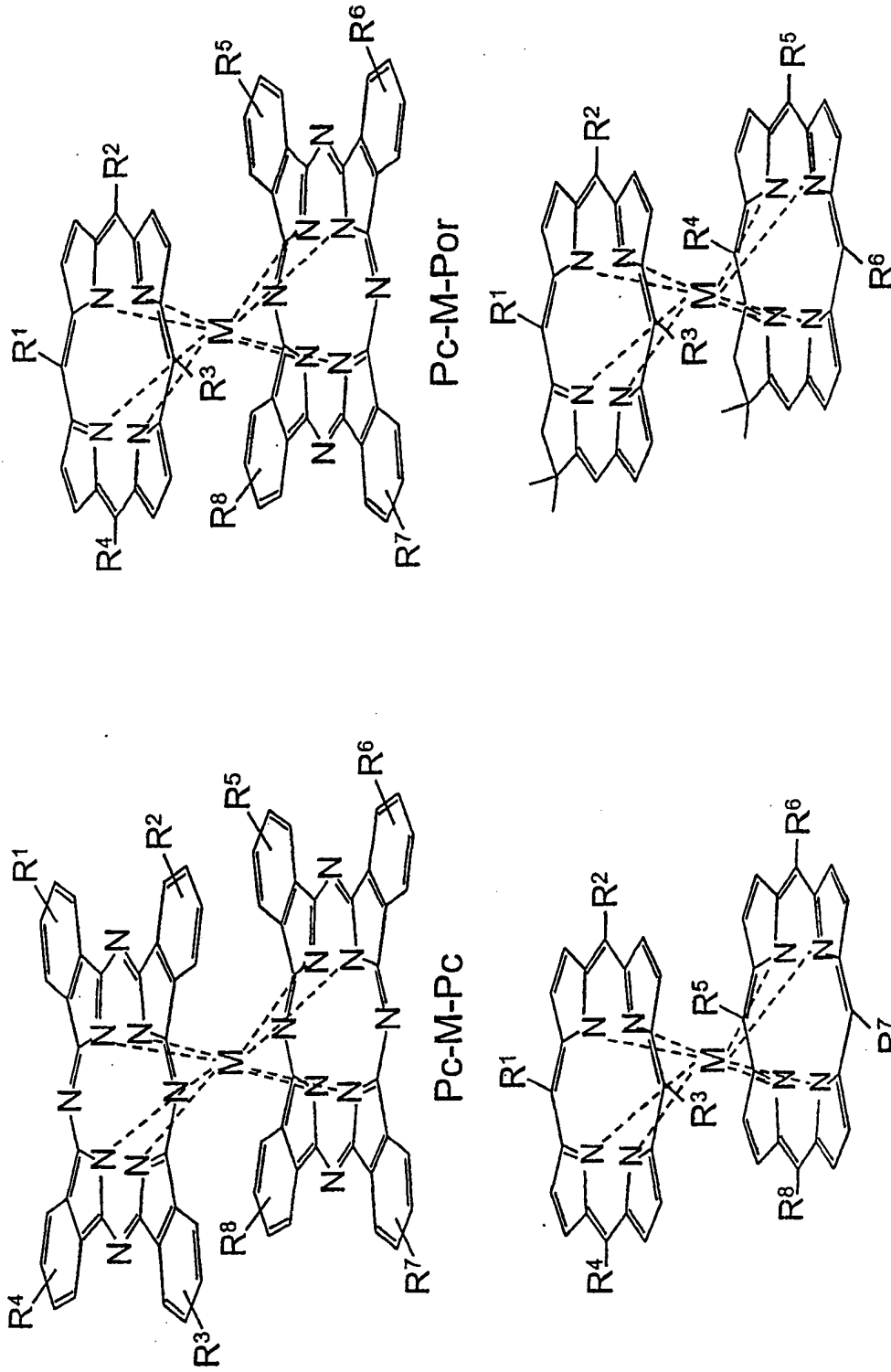


图 4



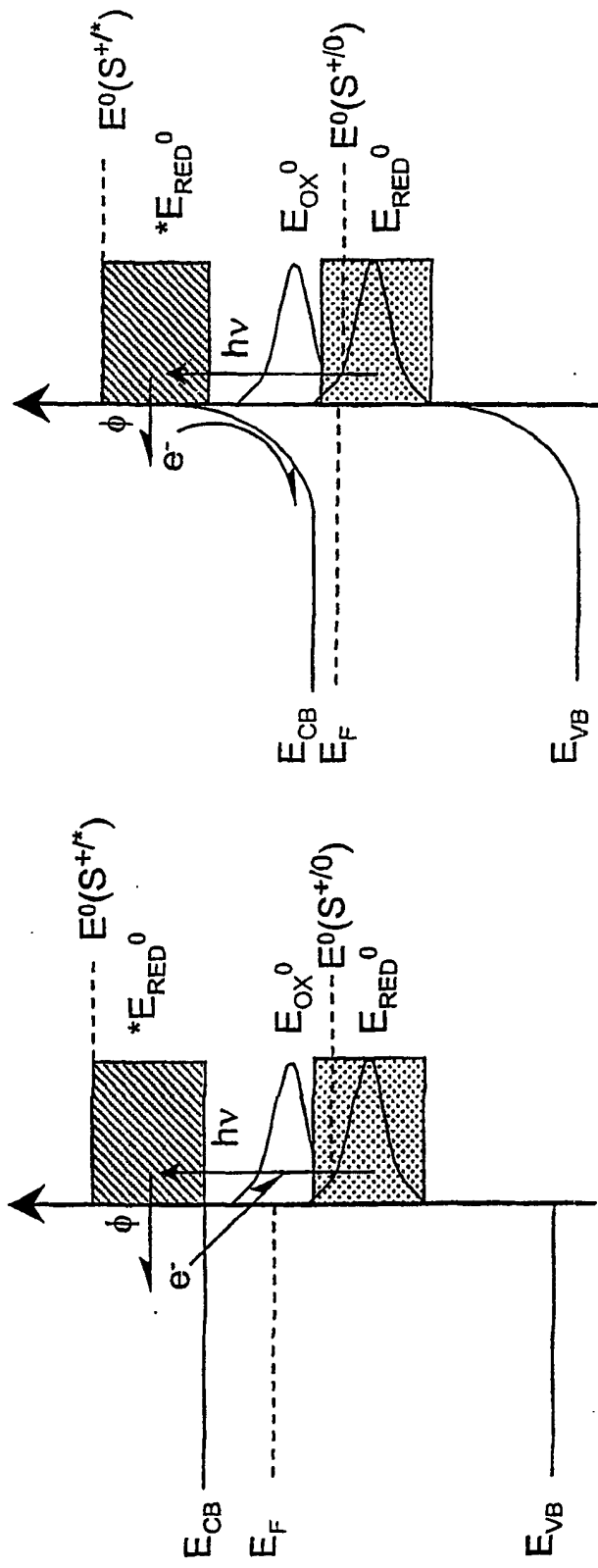
设计方案 III

图 5



二氢卟吩-M-二氢卟吩  
(可能有其它旋转异构体)

图 6



B. 弯曲带

A. 平带

图 7

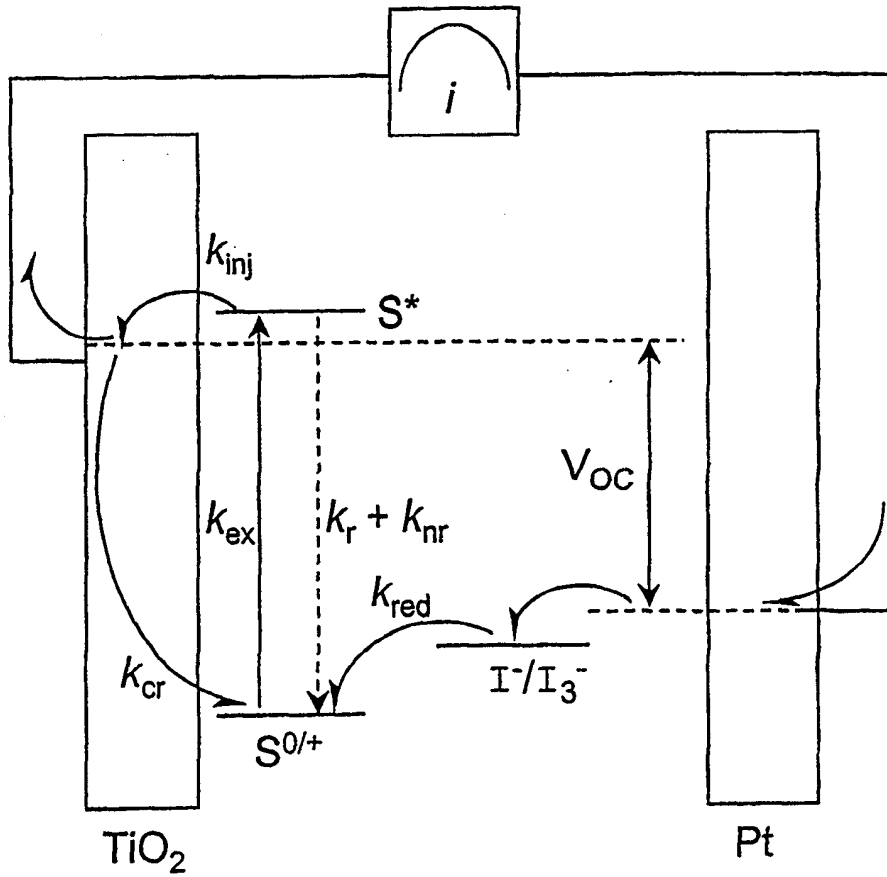


图 8

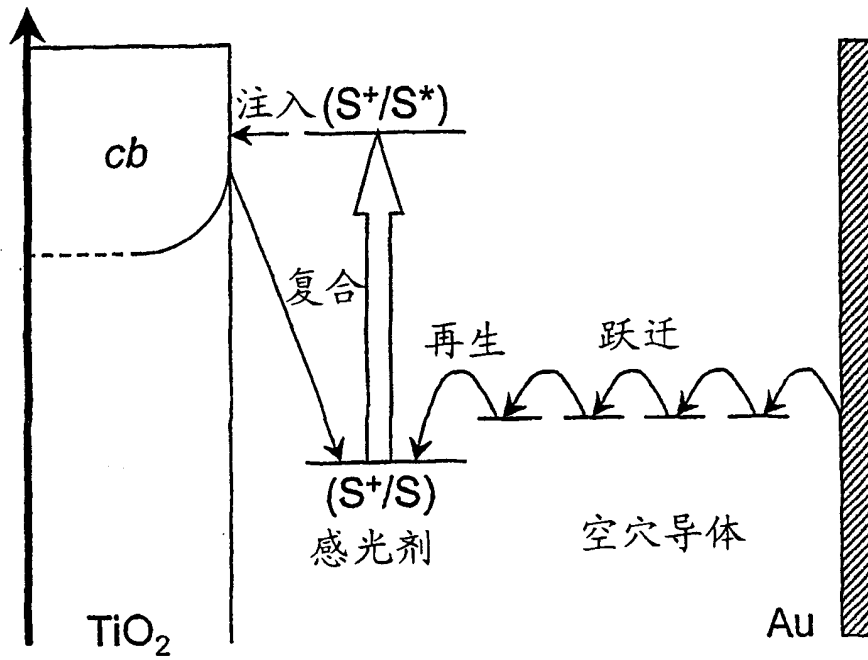


图 9

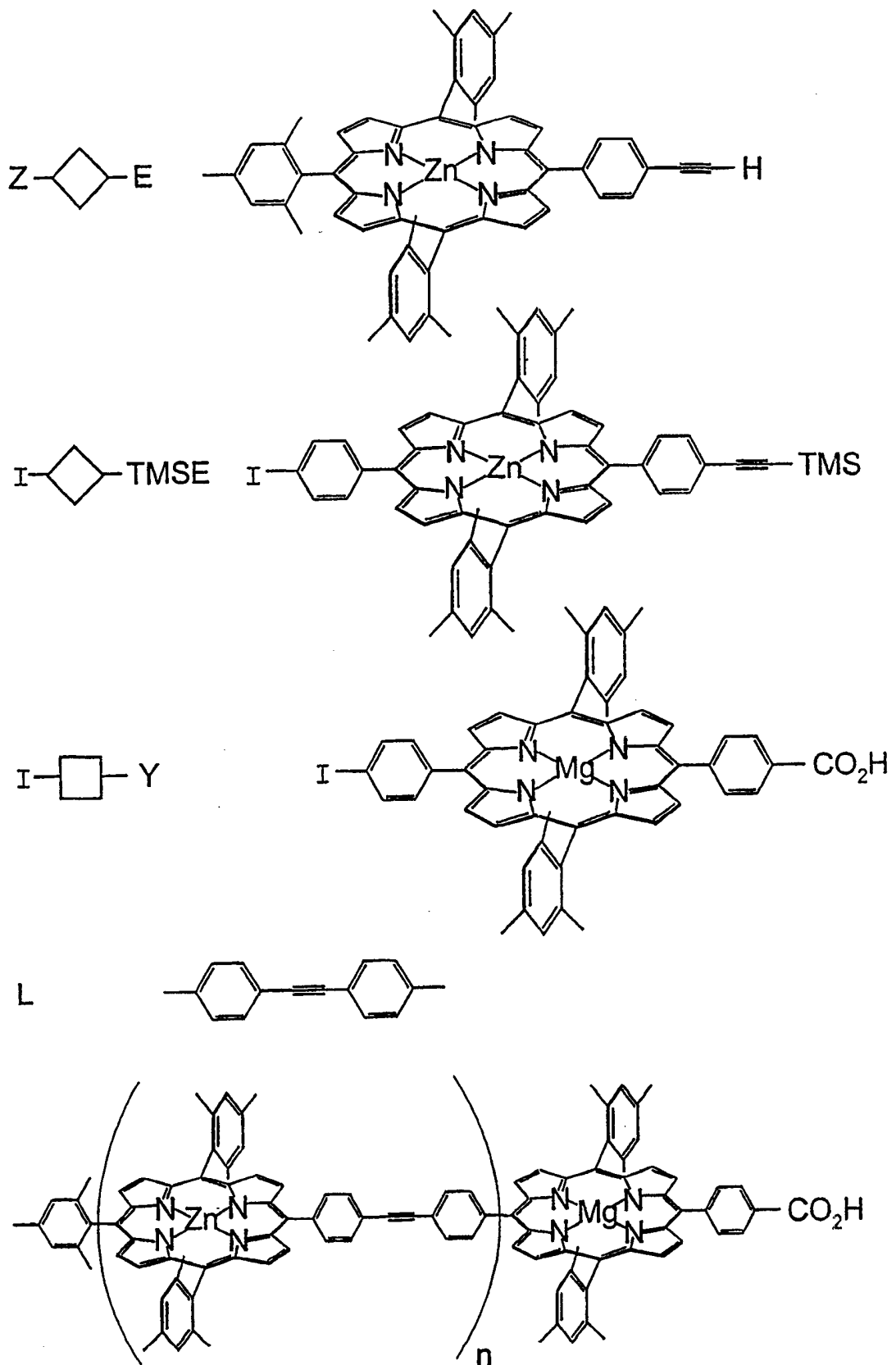
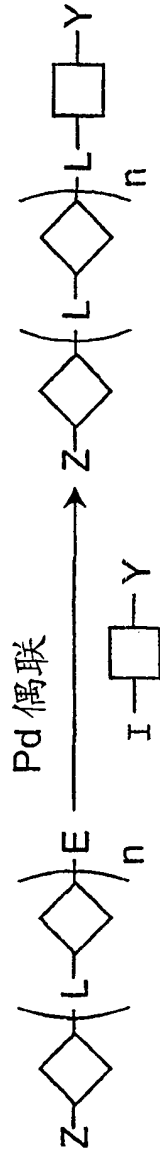
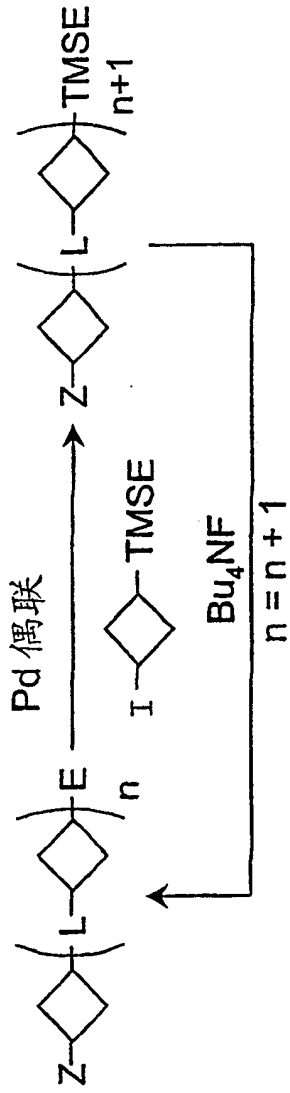
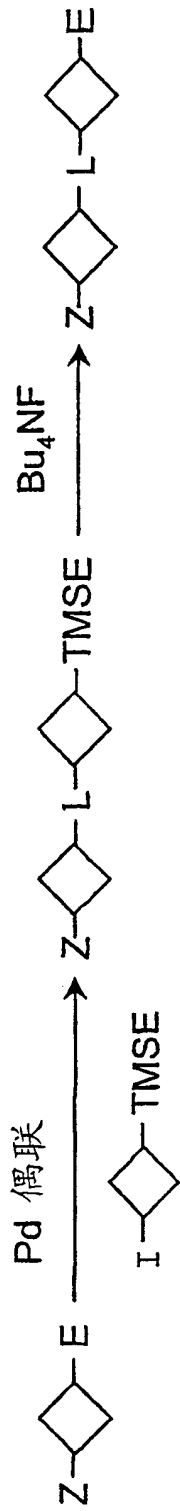


图 10



$\text{Z}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{E}$	$\text{I}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{TMSE}$	$\text{I}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{Y}$	$\text{L}$
带有一个游离乙炔的封端LH颜料	带有一个碘基和一个三甲基甲硅烷基保护的乙炔的LH颜料	带有一个碘基和一个基团X以连接到电极上的CSU	连接体

图 11



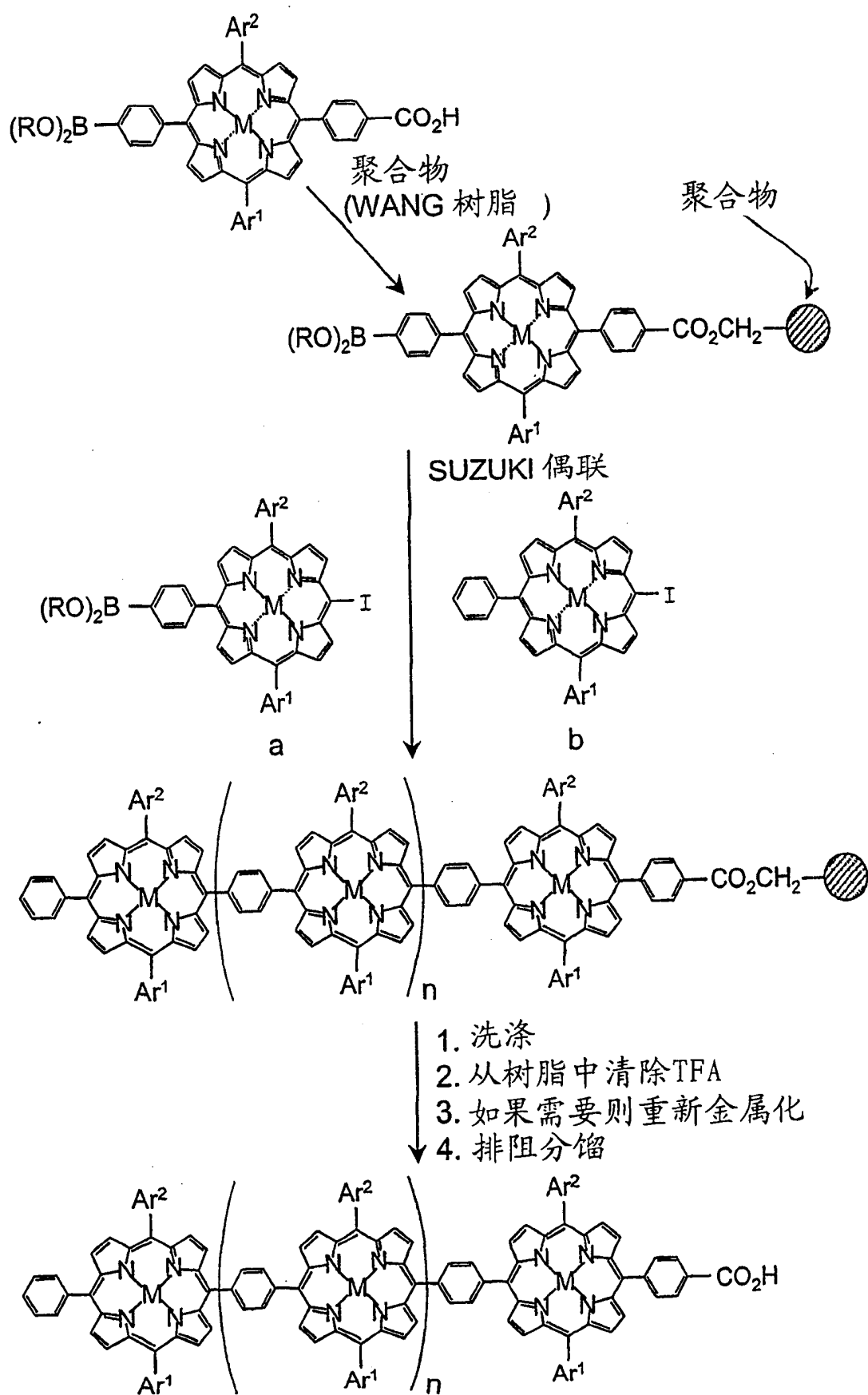


图 13

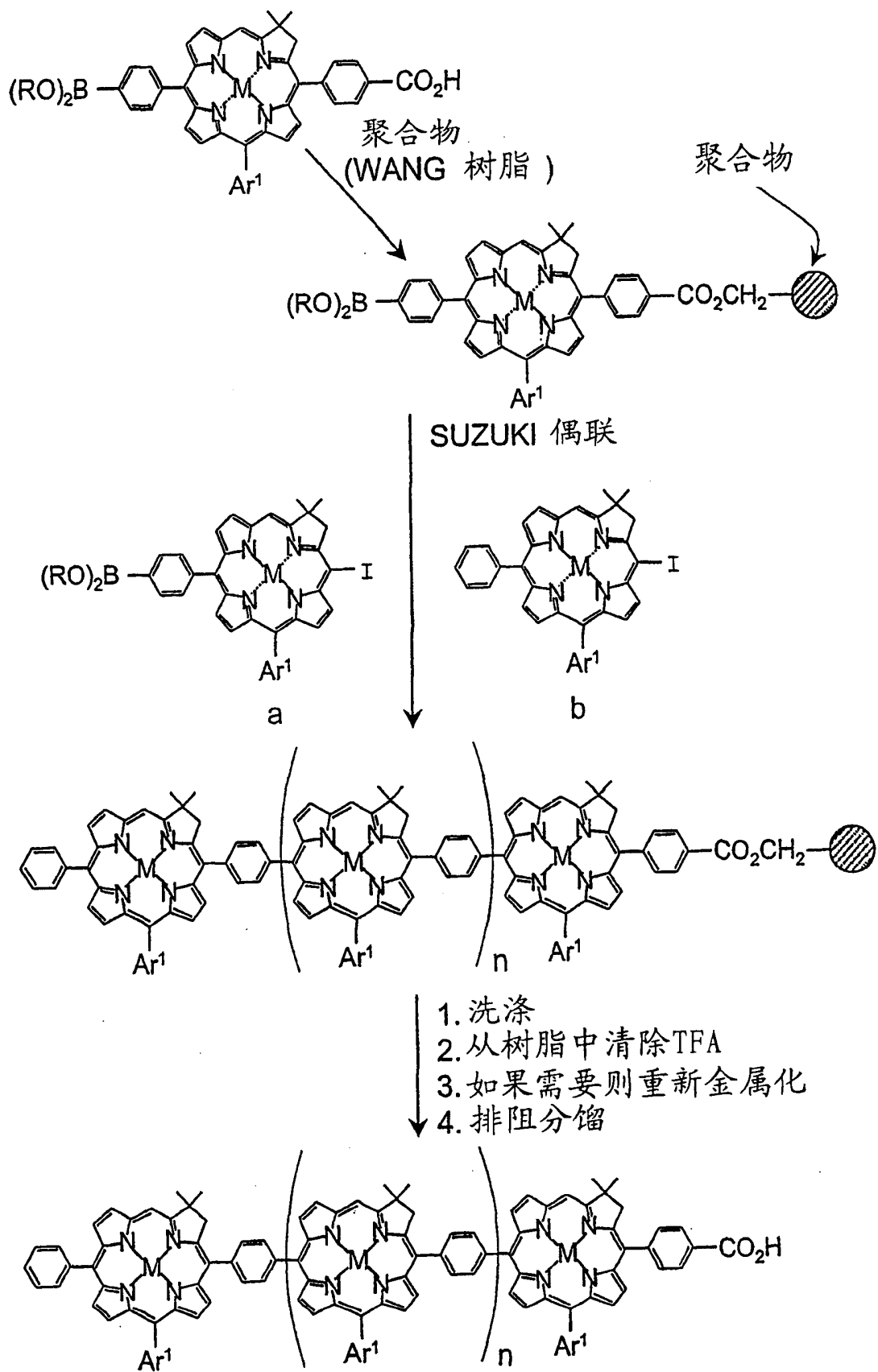


图 14

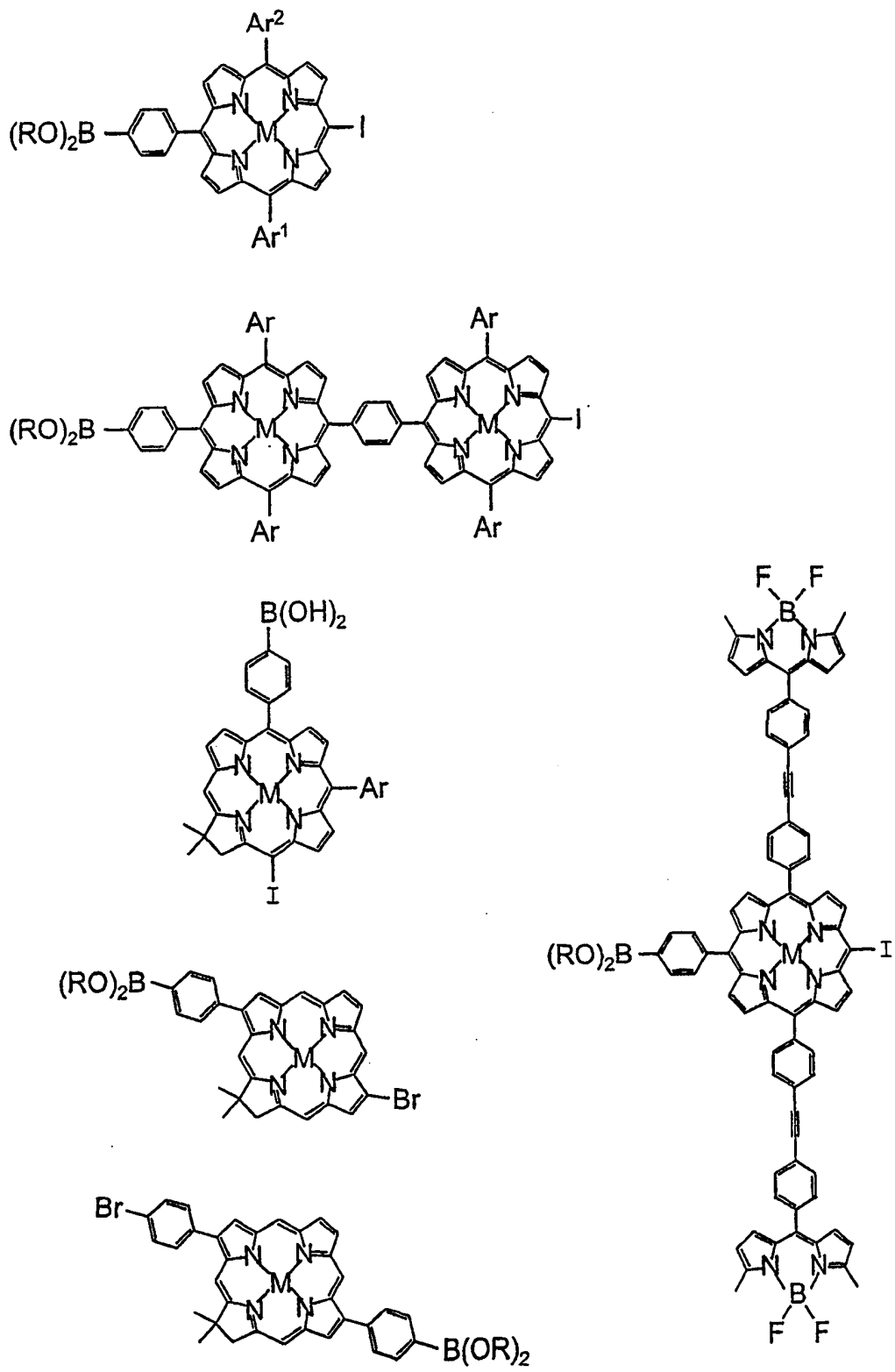


图 15

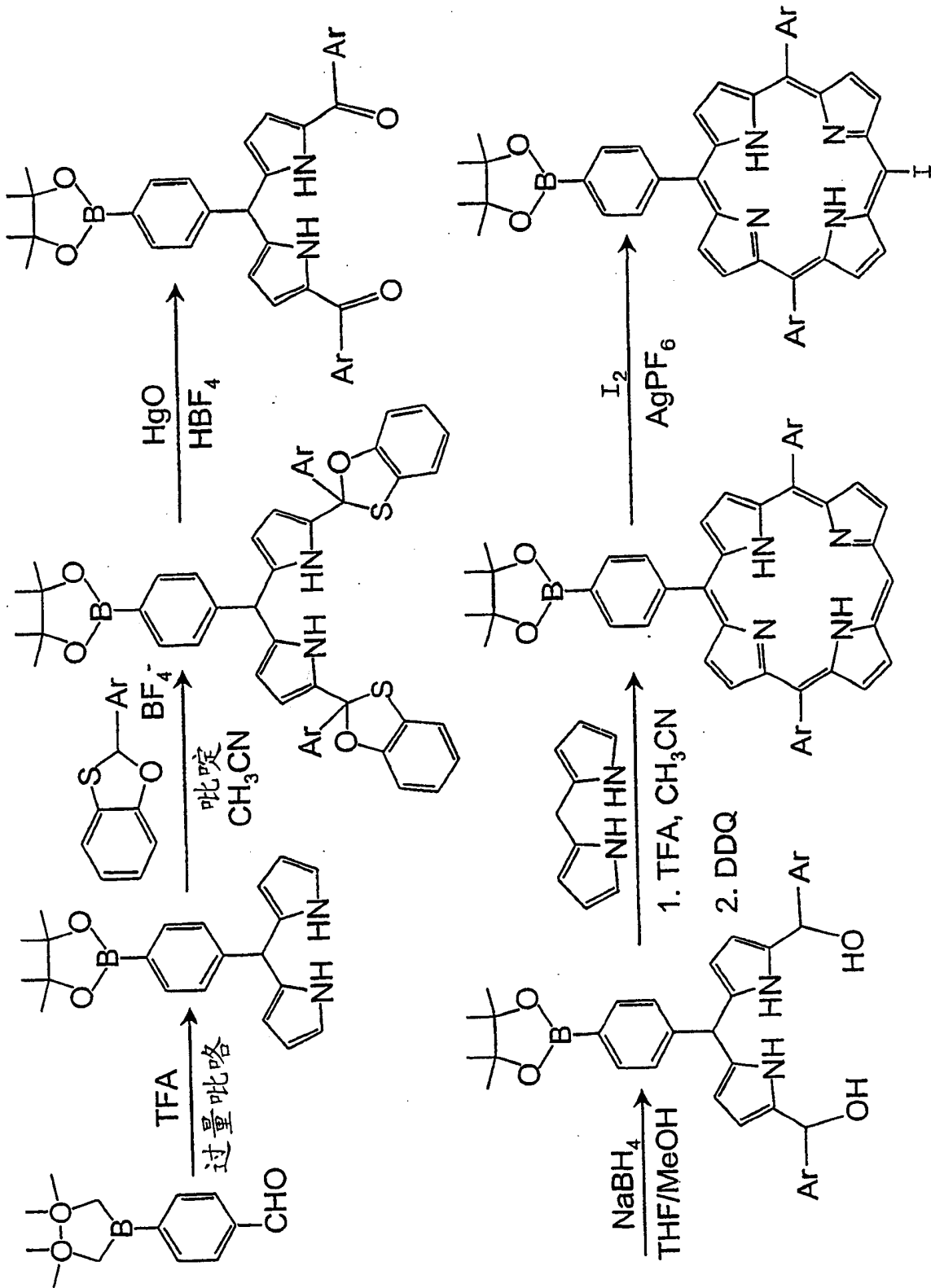


图 16

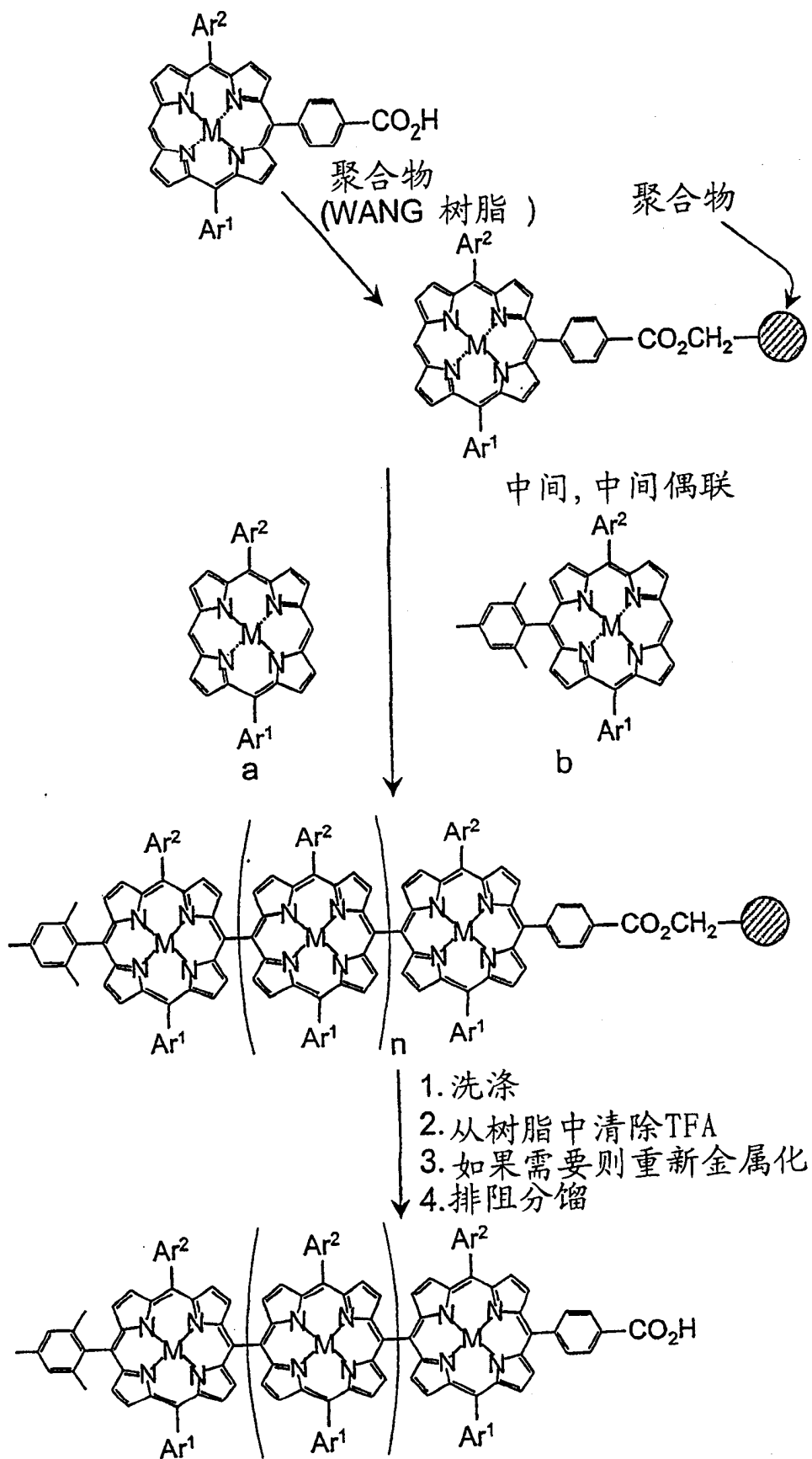


图 17

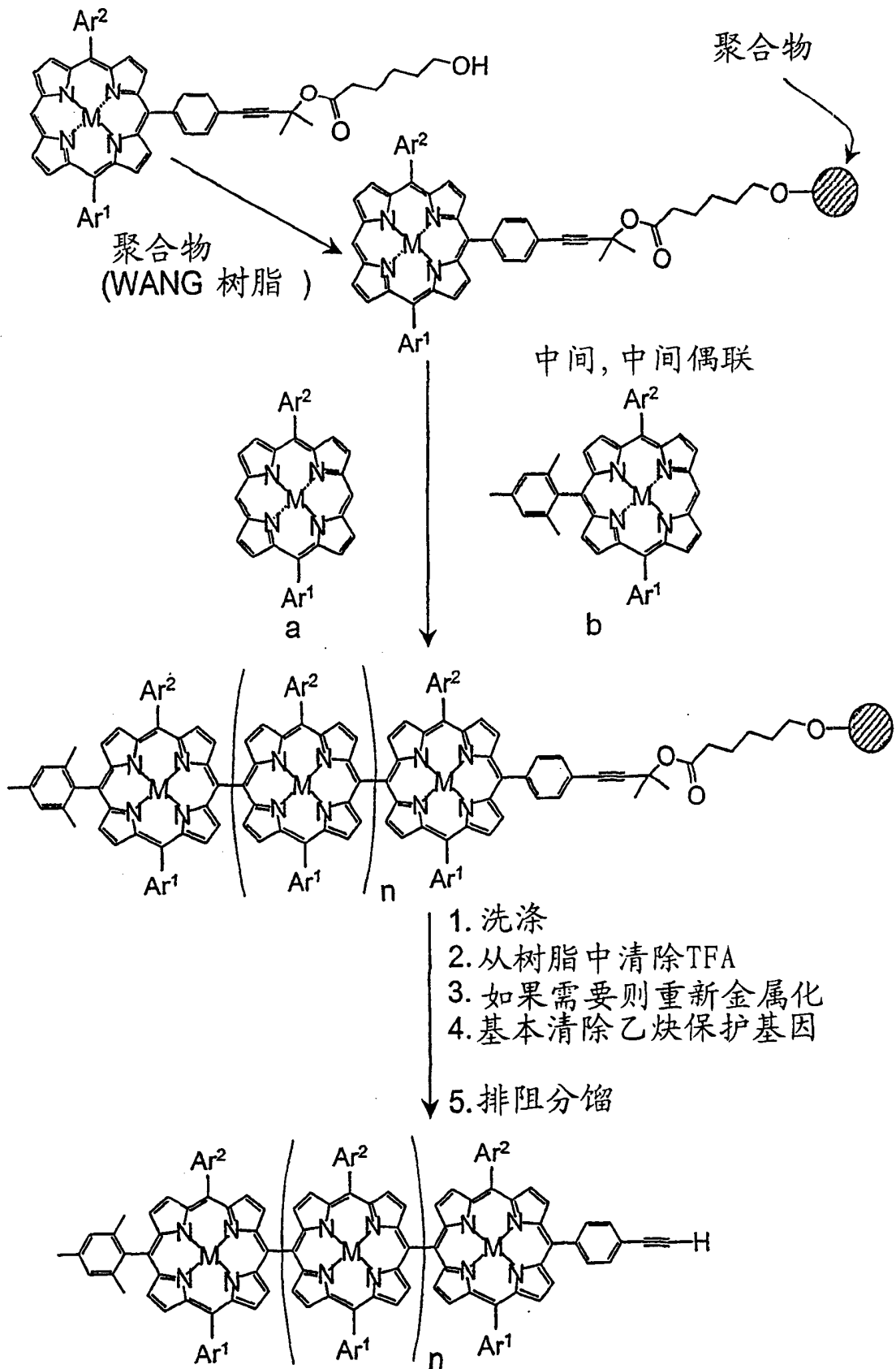


图 18

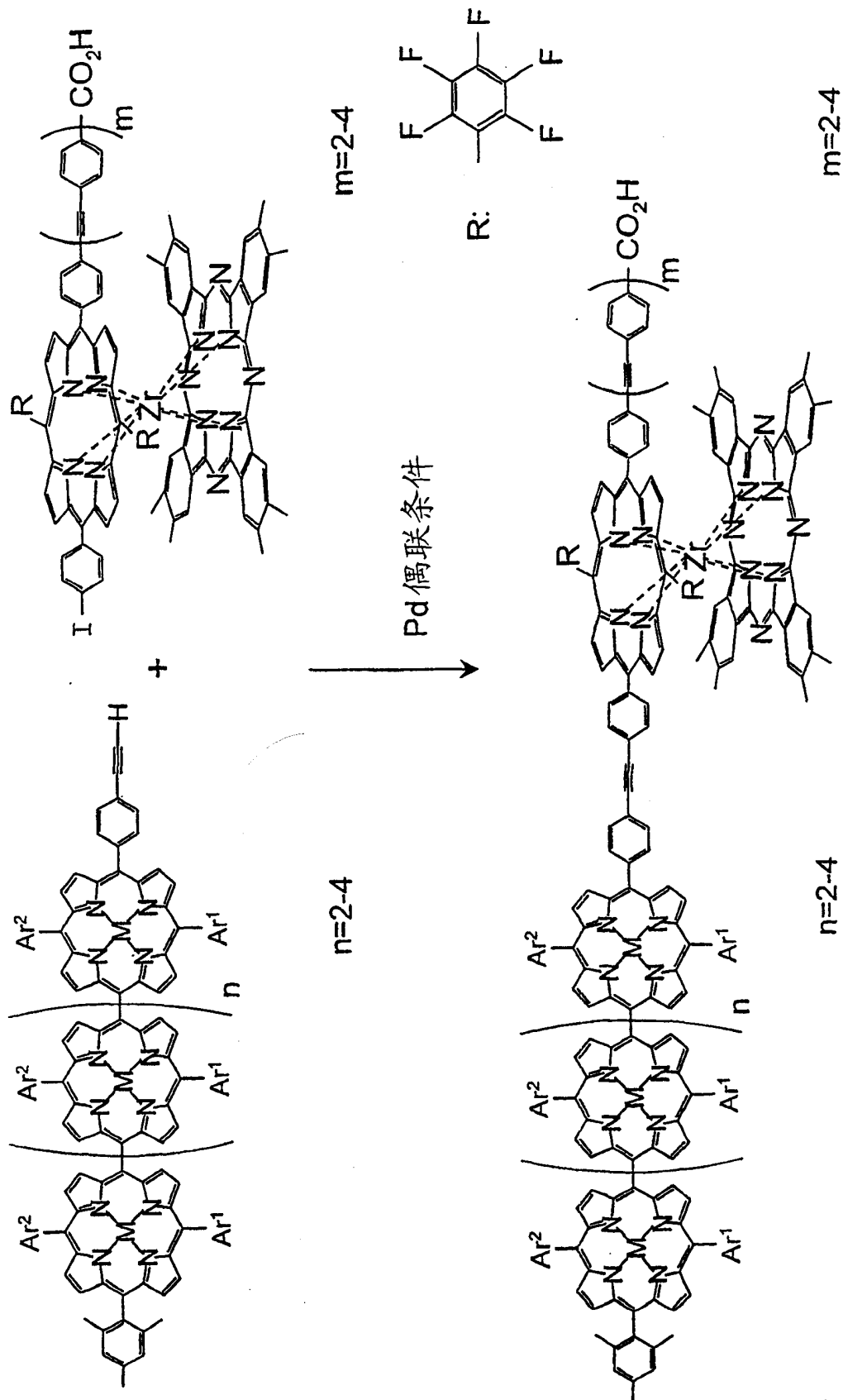


图 19

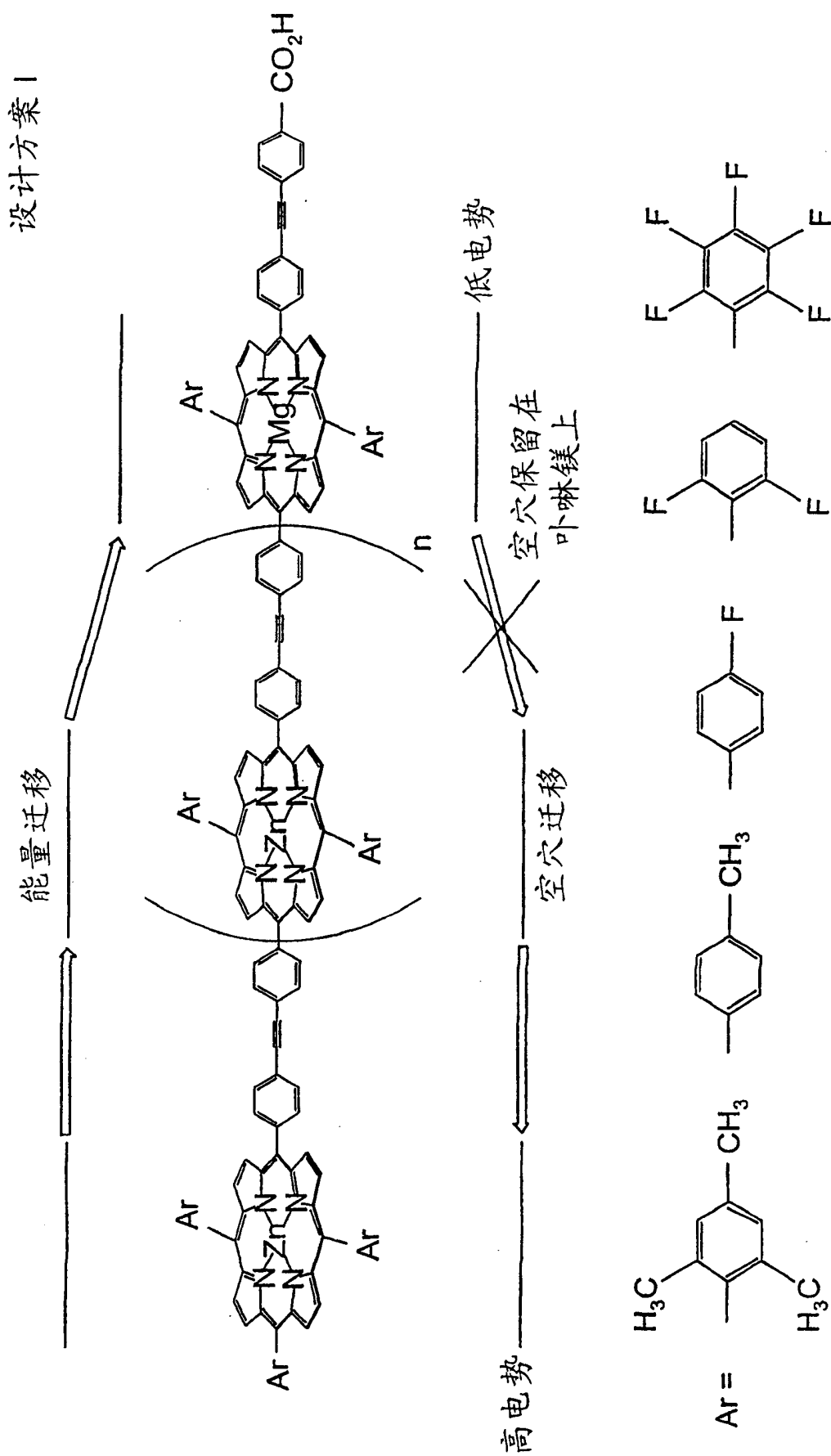


图 20

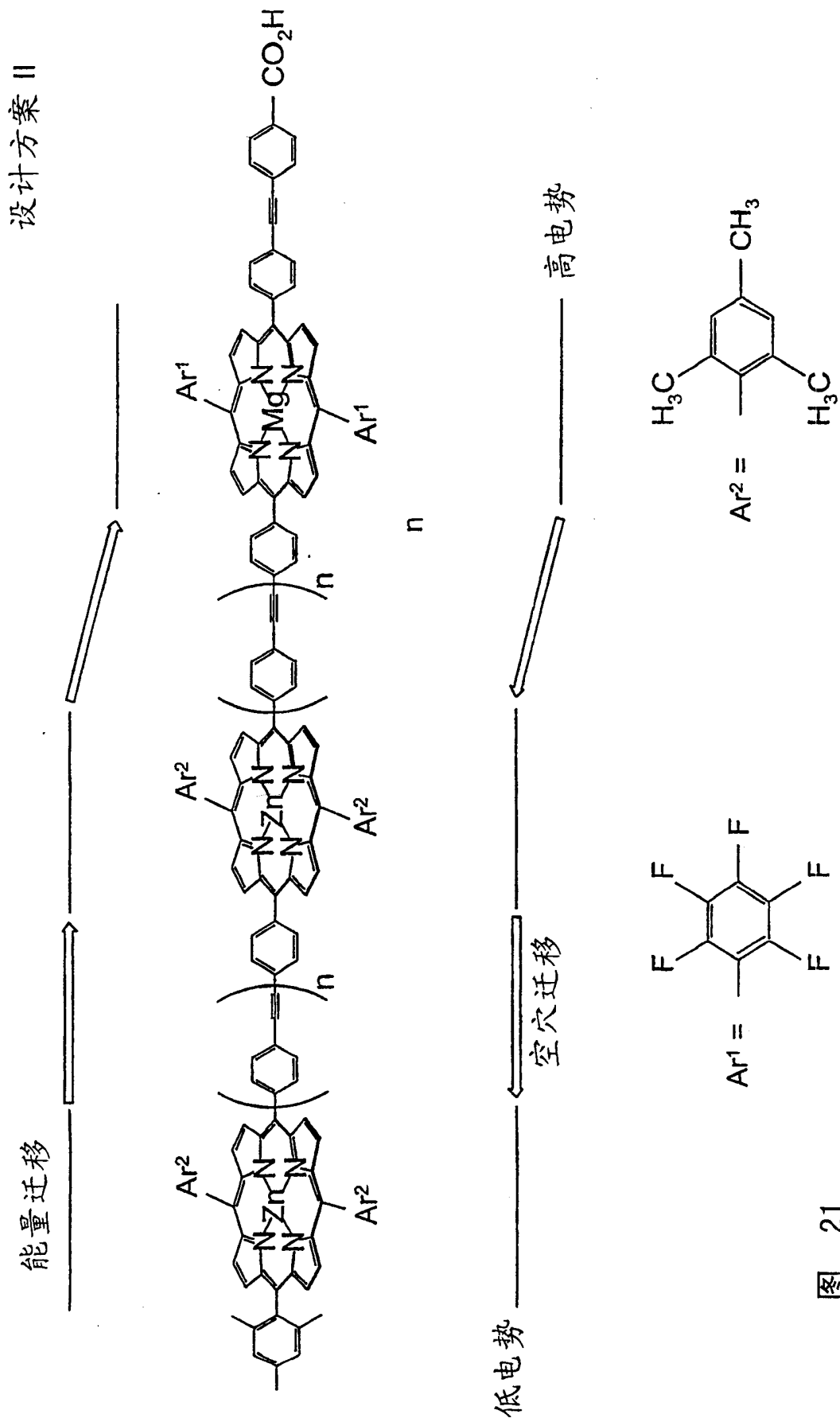


图 21

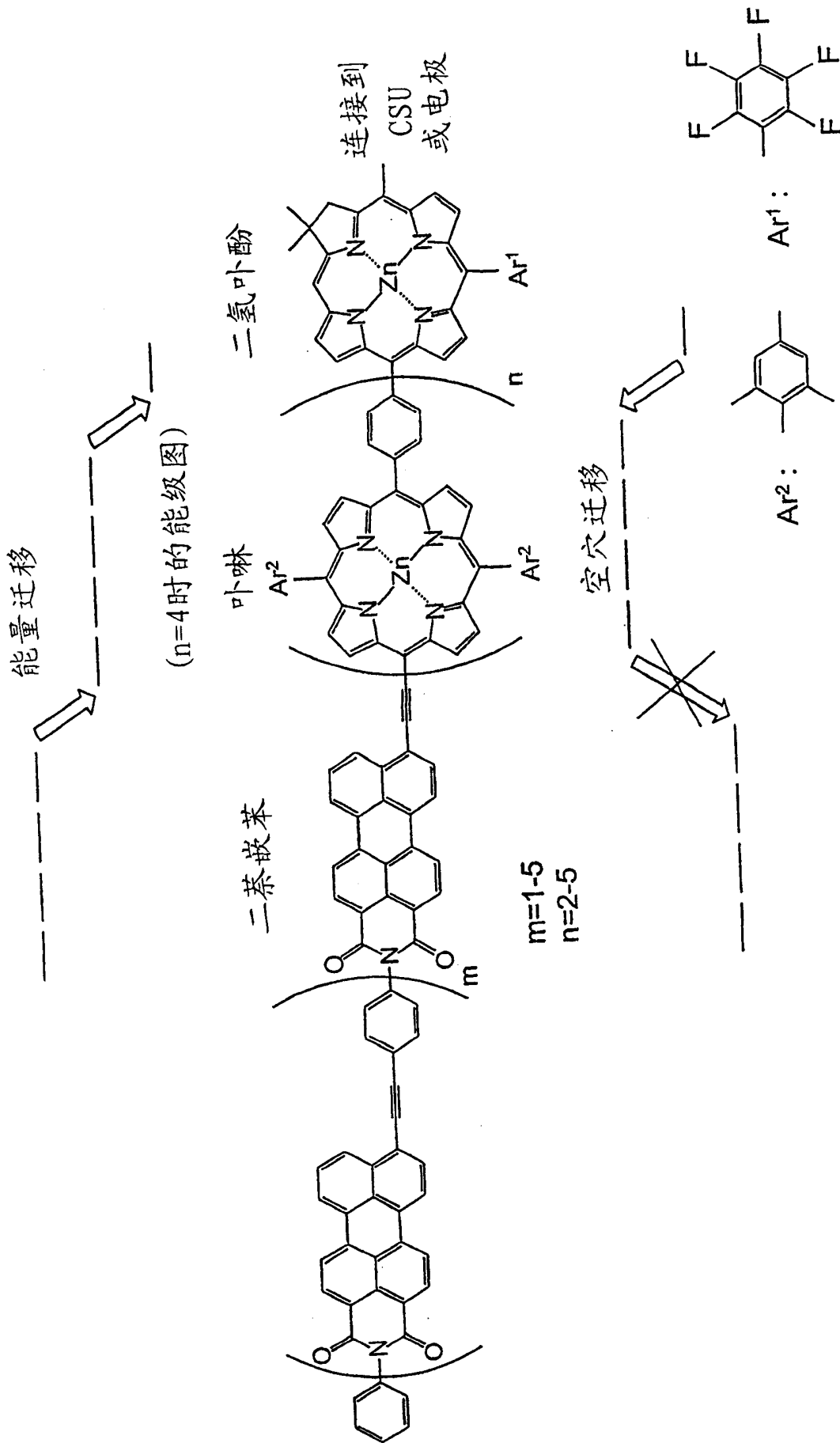


图 22

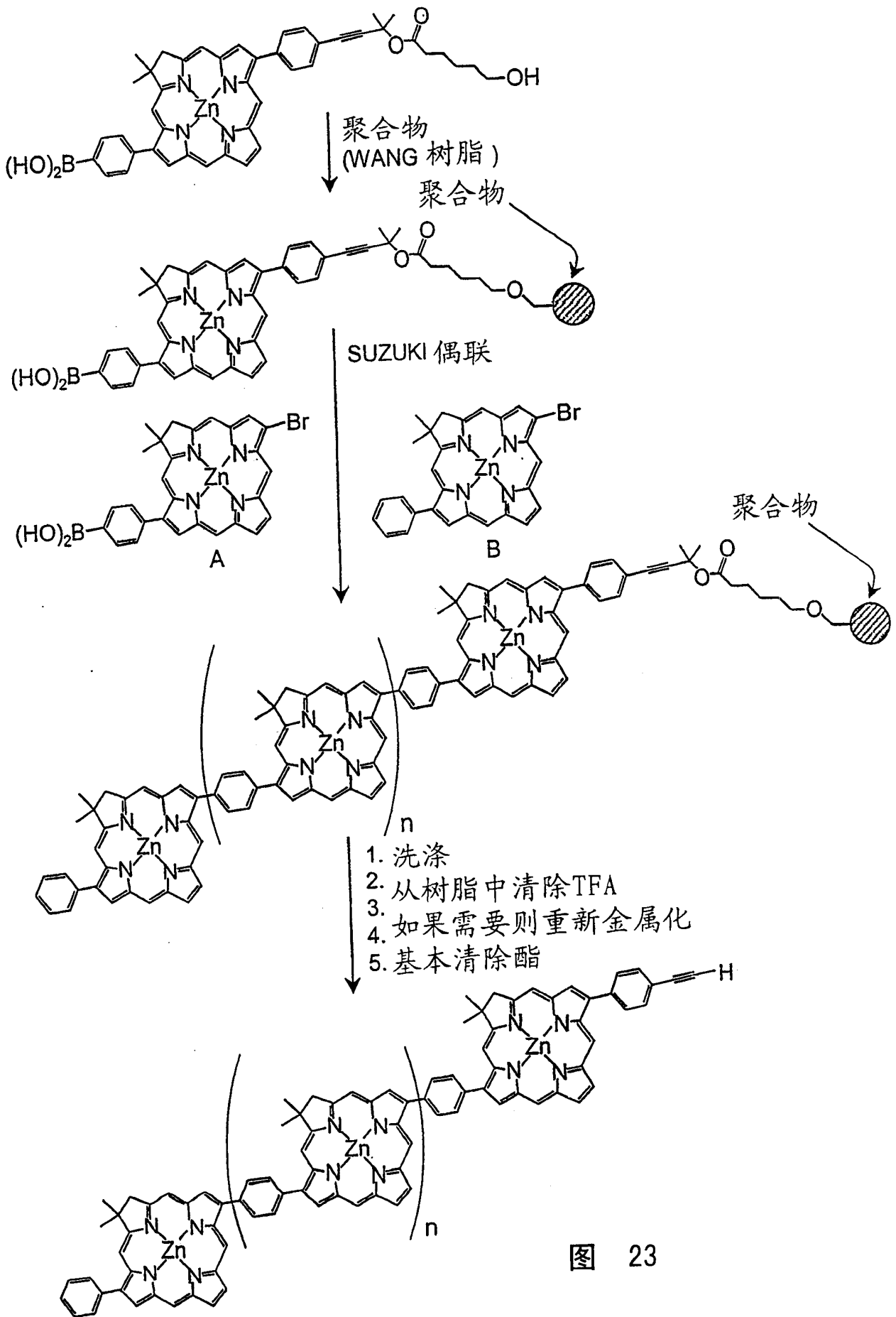


图 23

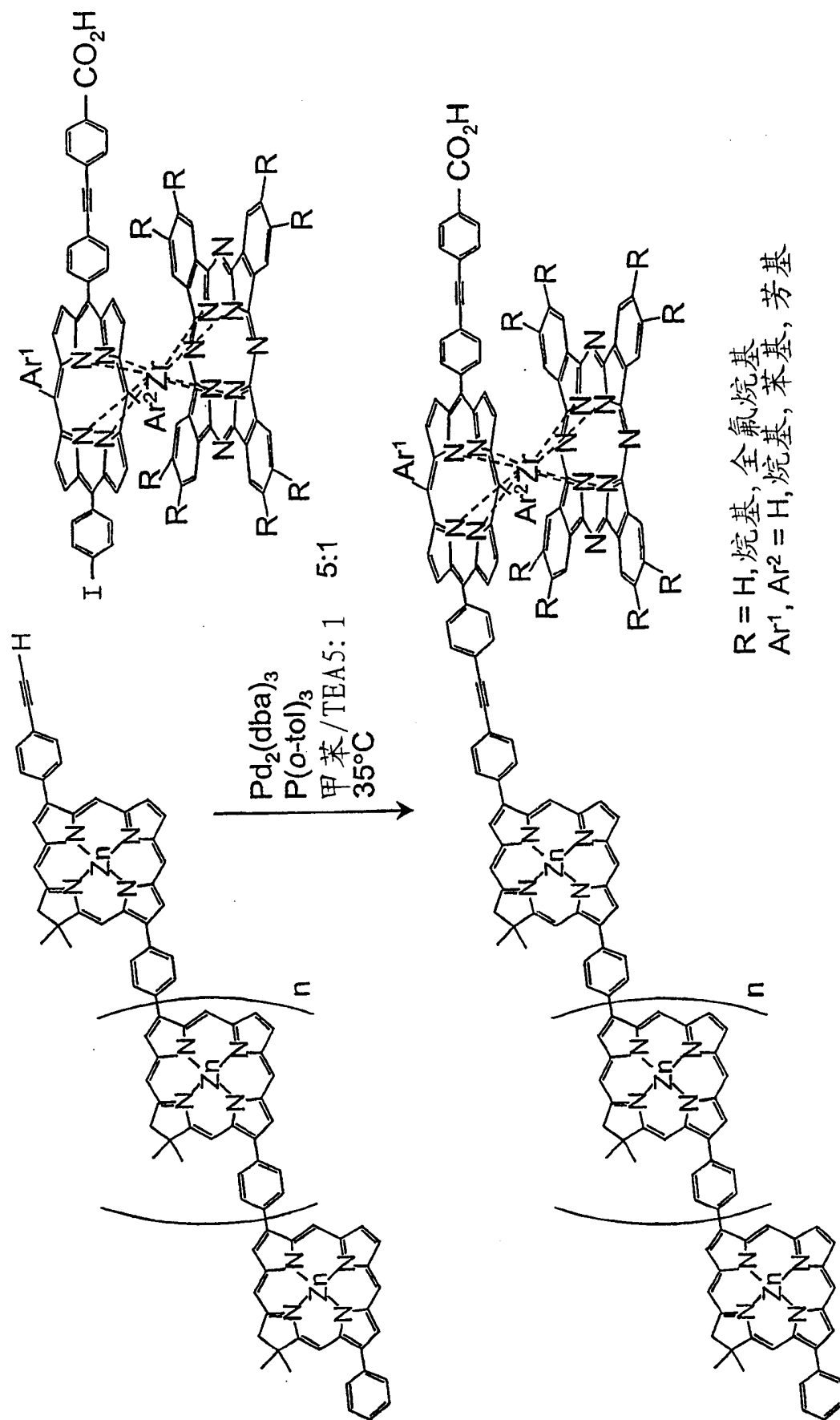


图 24

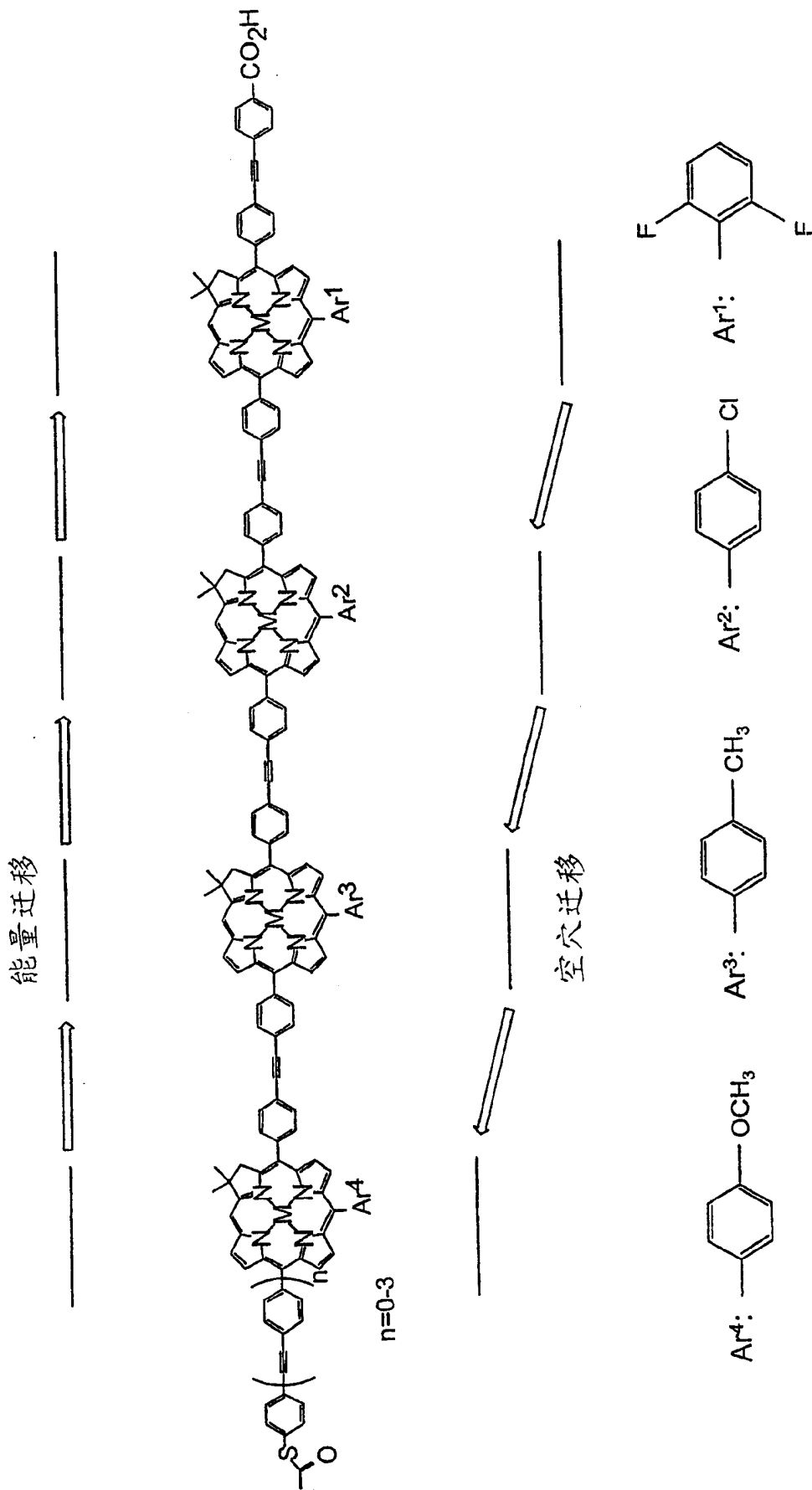


图 25

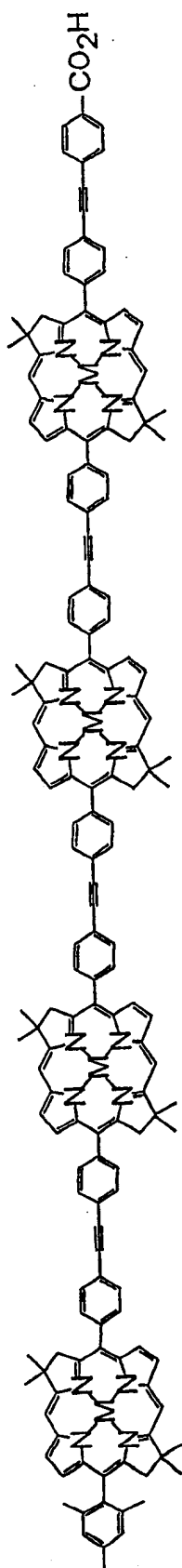
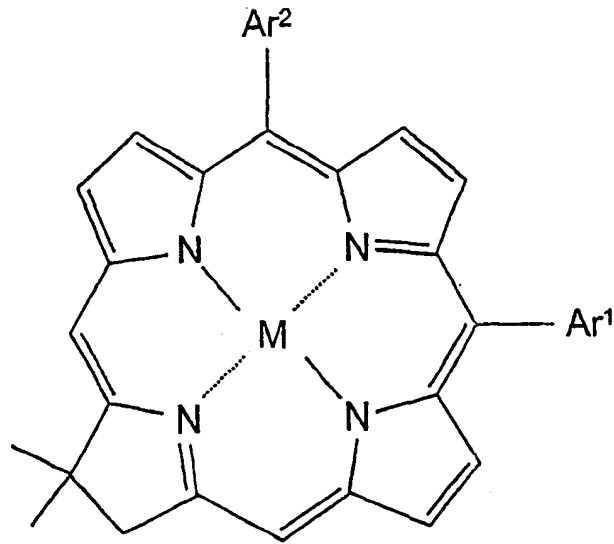
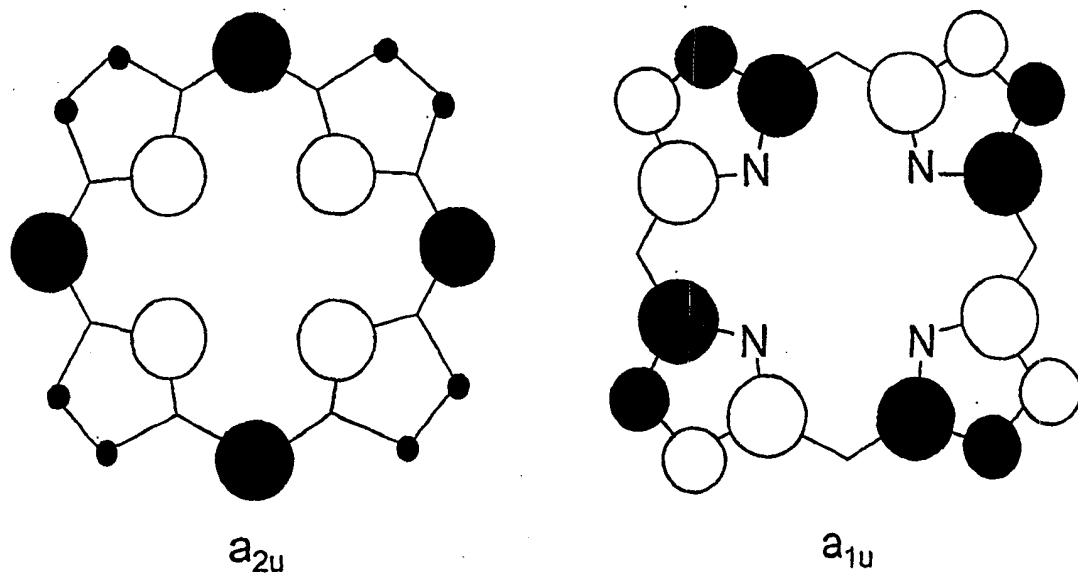


图 26



<u>M</u>	<u>Ar<sup>1</sup></u>	<u>Ar<sup>2</sup></u>
H, H	Ms	<i>p</i> -甲苯基
Zn	Ms	<i>p</i> -甲苯基
Cu	Ms	<i>p</i> -甲苯基
H, H	C <sub>6</sub> F <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> F <sub>5</sub>
Zn	C <sub>6</sub> F <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> F <sub>5</sub>
H, H	4-碘苯基	<i>p</i> -甲苯基
Zn	4-碘苯基	<i>p</i> -甲苯基
H, H	4-(TMS-CC)苯基	<i>p</i> -甲苯基
Zn	4-(TMS-CC)苯基	<i>p</i> -甲苯基

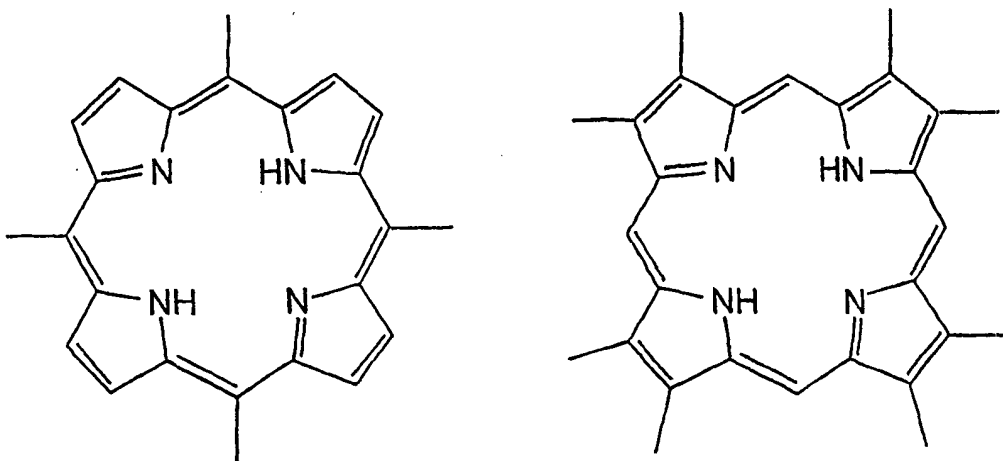
图 27



### 最高占据分子轨道

(在 $a_{2u}$ 轨道上 $\beta$ 位置的电子密度被放大以更加清楚)

术语:

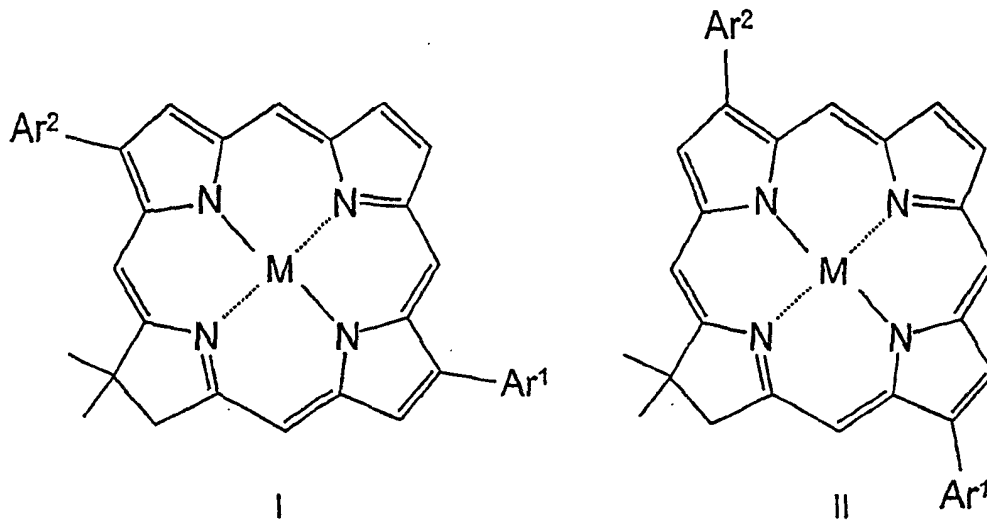


中间取代的卟啉

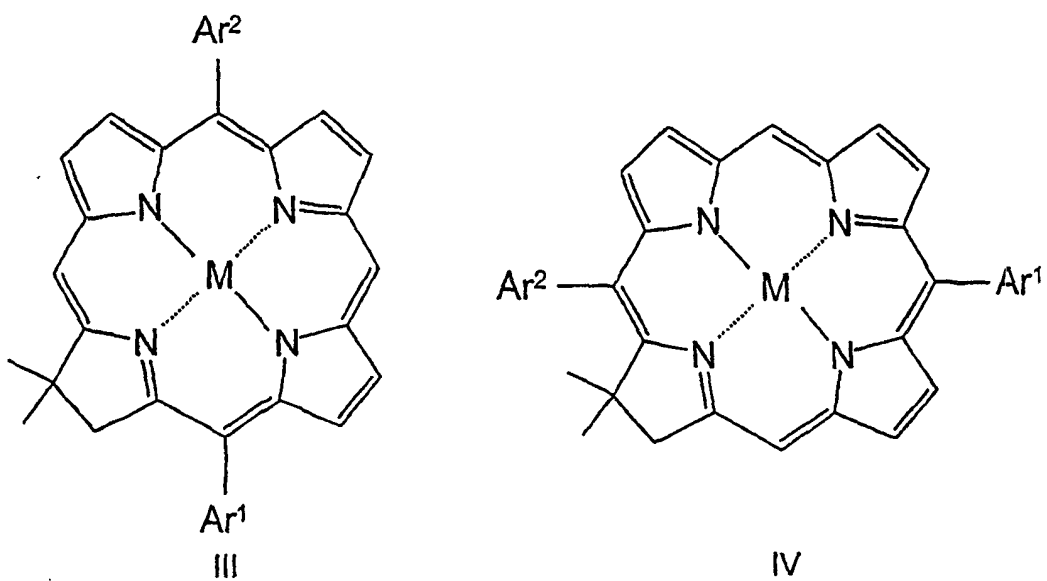
$\beta$ 取代的卟啉

图 28

含有两个β取代基的反式二氢卟吩



含有两个中间取代基的反式二氢卟吩



二氢卟吩的IUPAC-IUB命名法

环标A-D

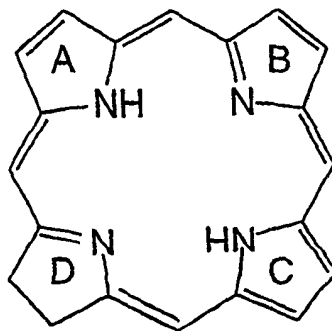
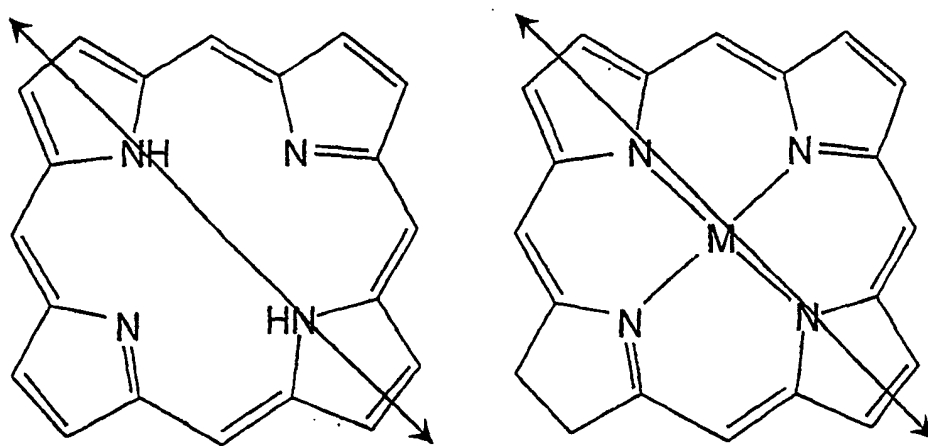


图 29

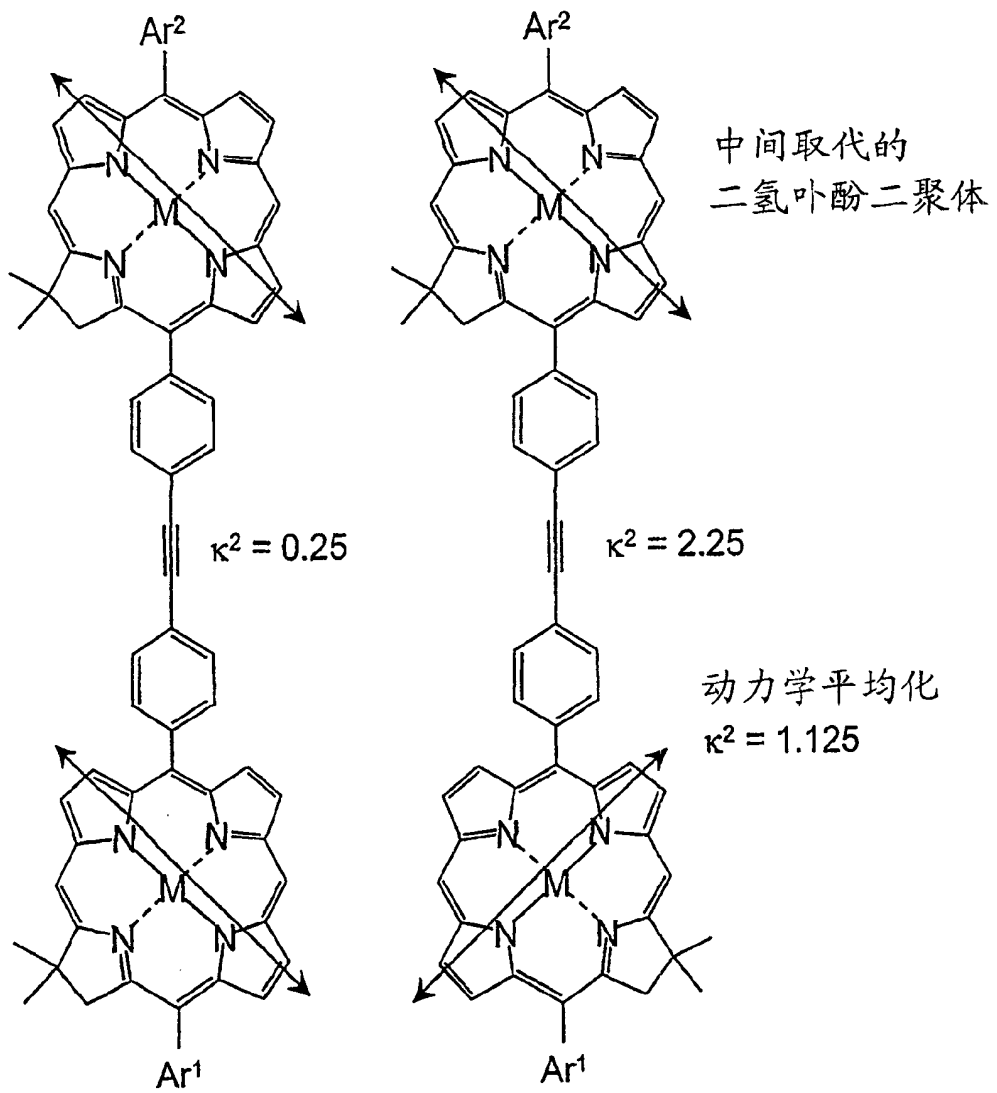


游离碱二氢卟吩

金属化二氢卟吩

长波长吸收带的  
跃迁偶极矩取向

图 30



β 取代的二氢卟吩二聚体

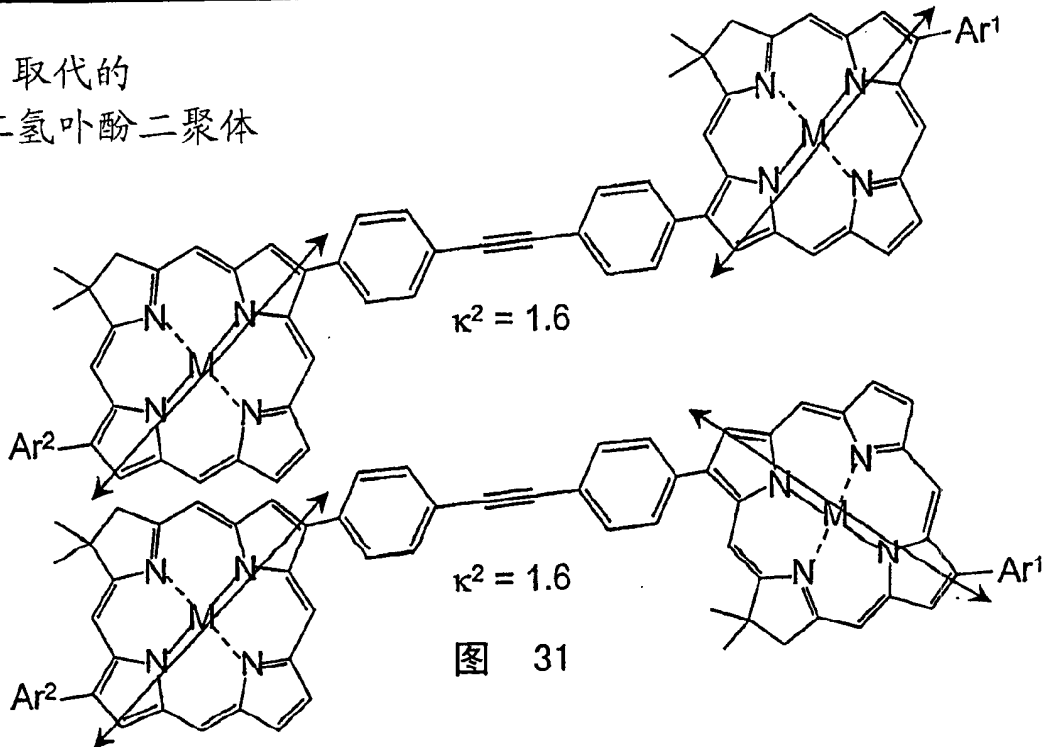


图 31

二氢卟吩最高占据分子轨道

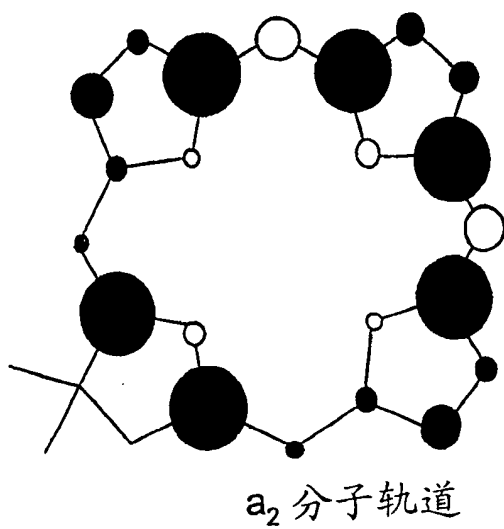


图 32

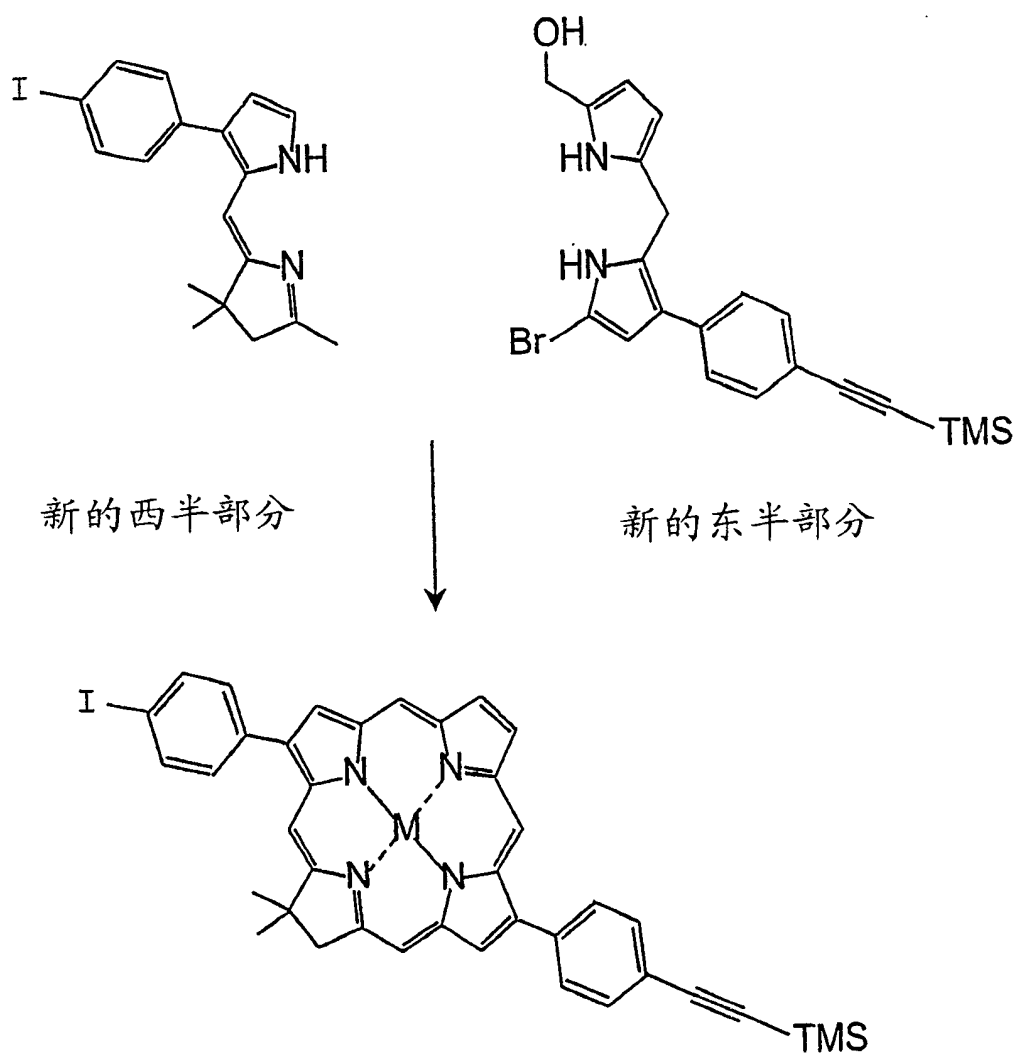


图 33

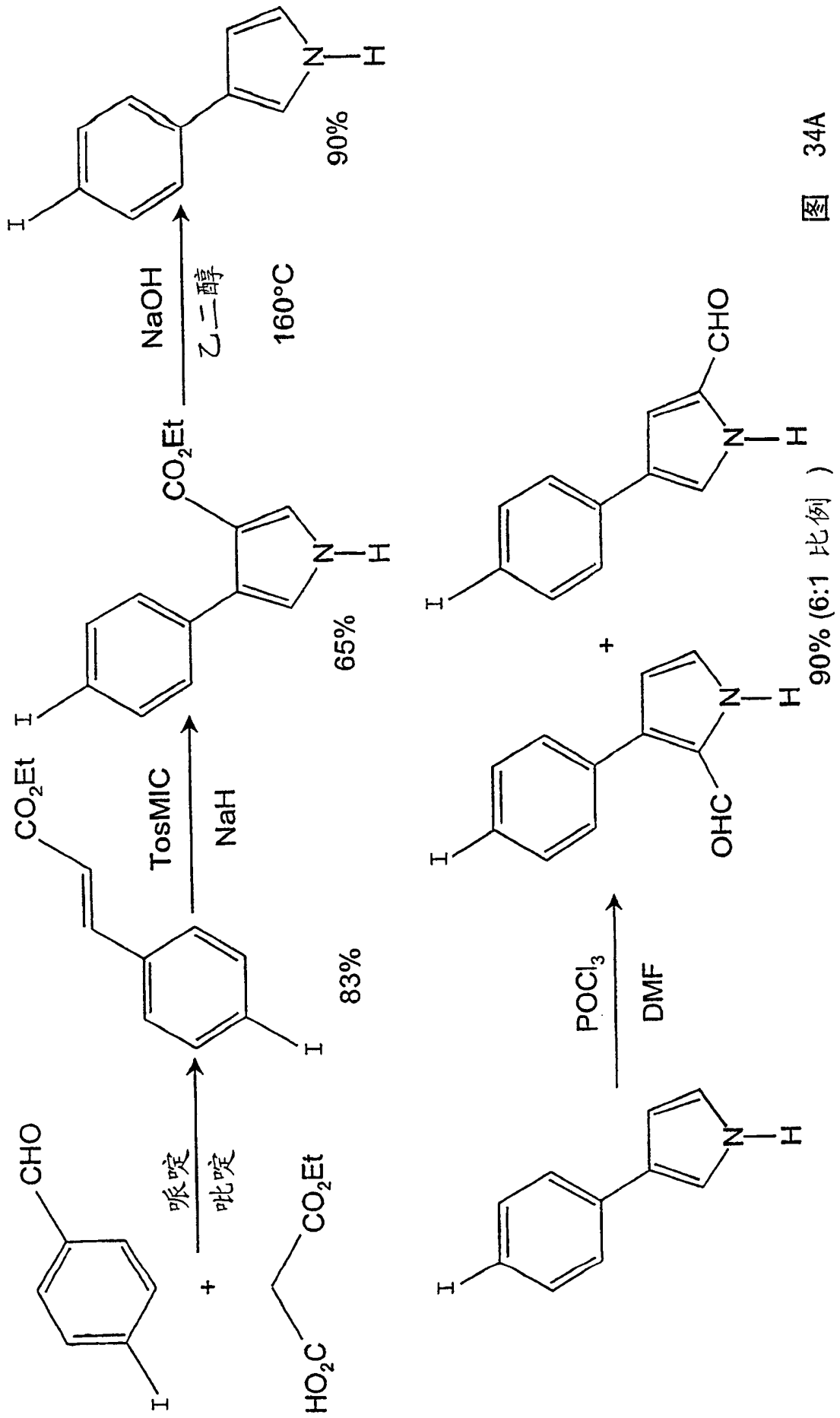


图 34A

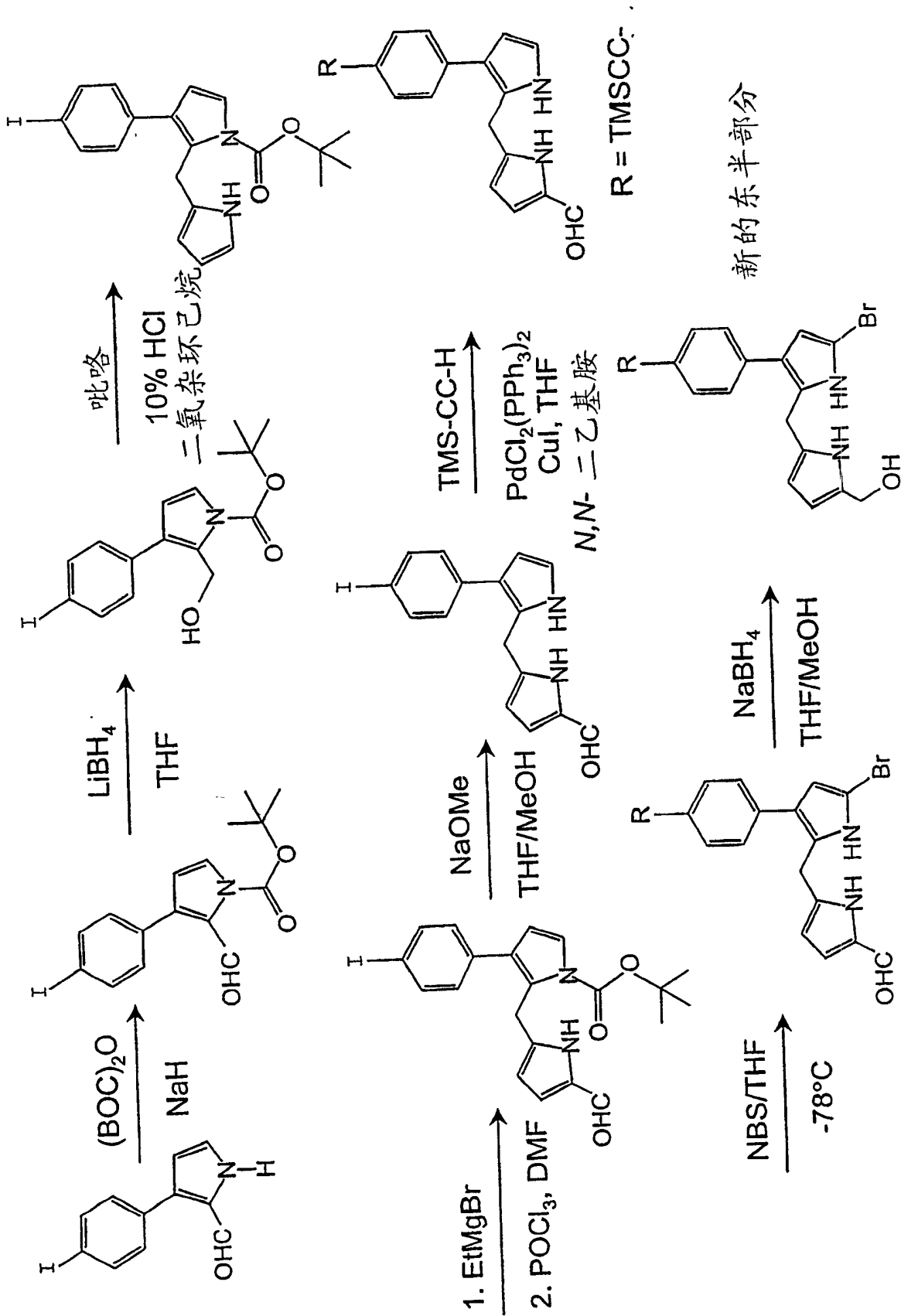


图 34B

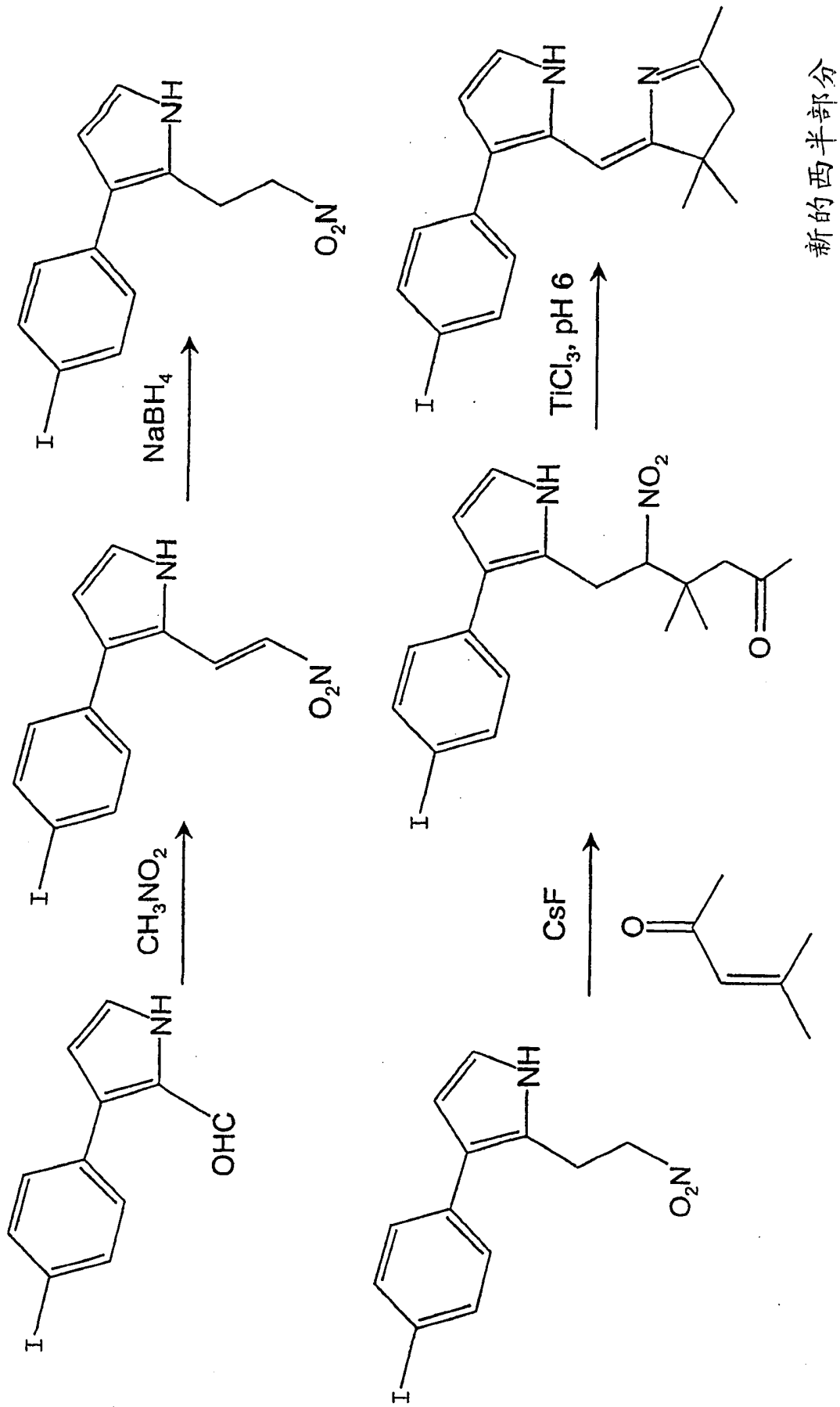
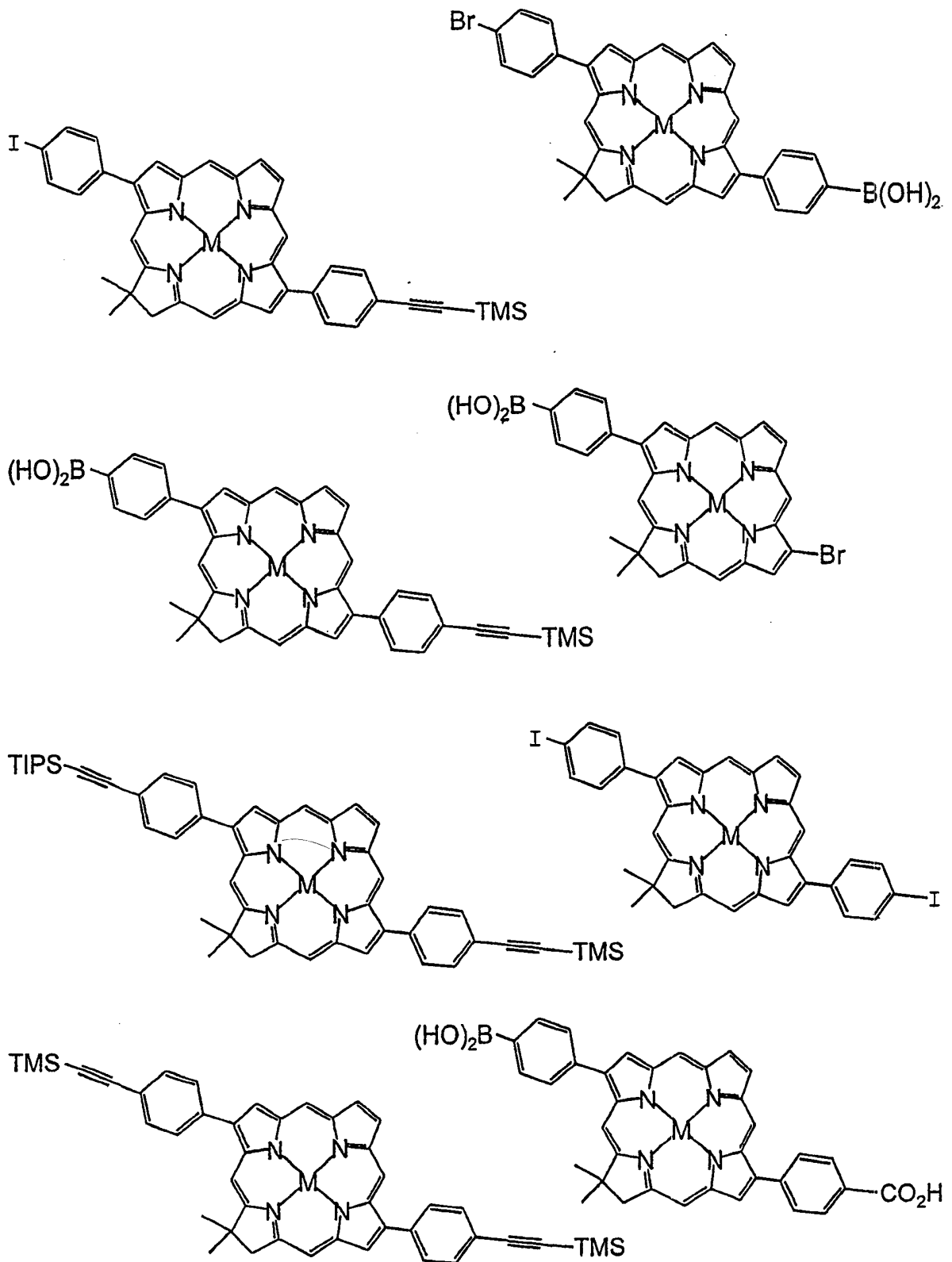


图 35



含有两个 $\beta$ 取代基的反式二氢卟吩构件  
(M=二价金属或两个质子)

图 36

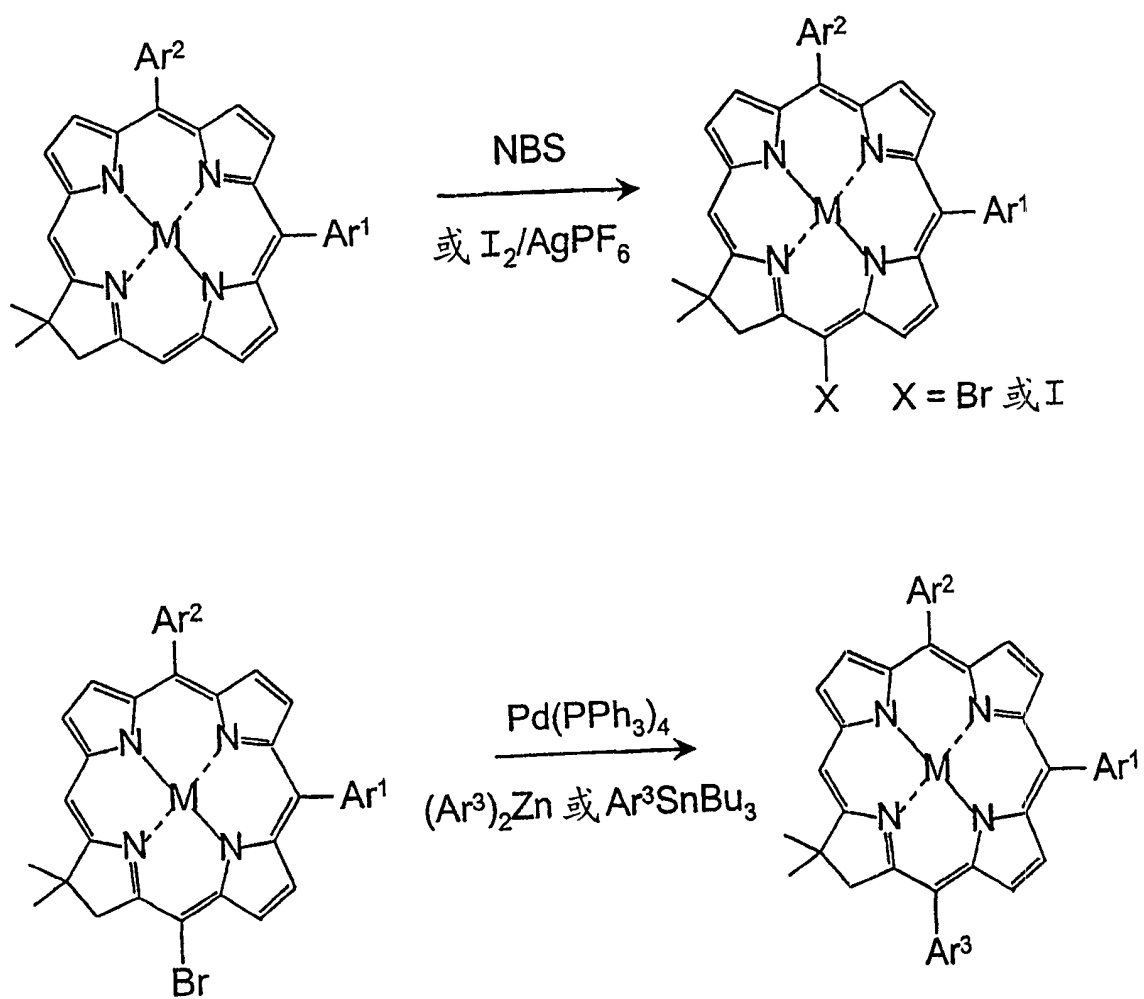


图 37

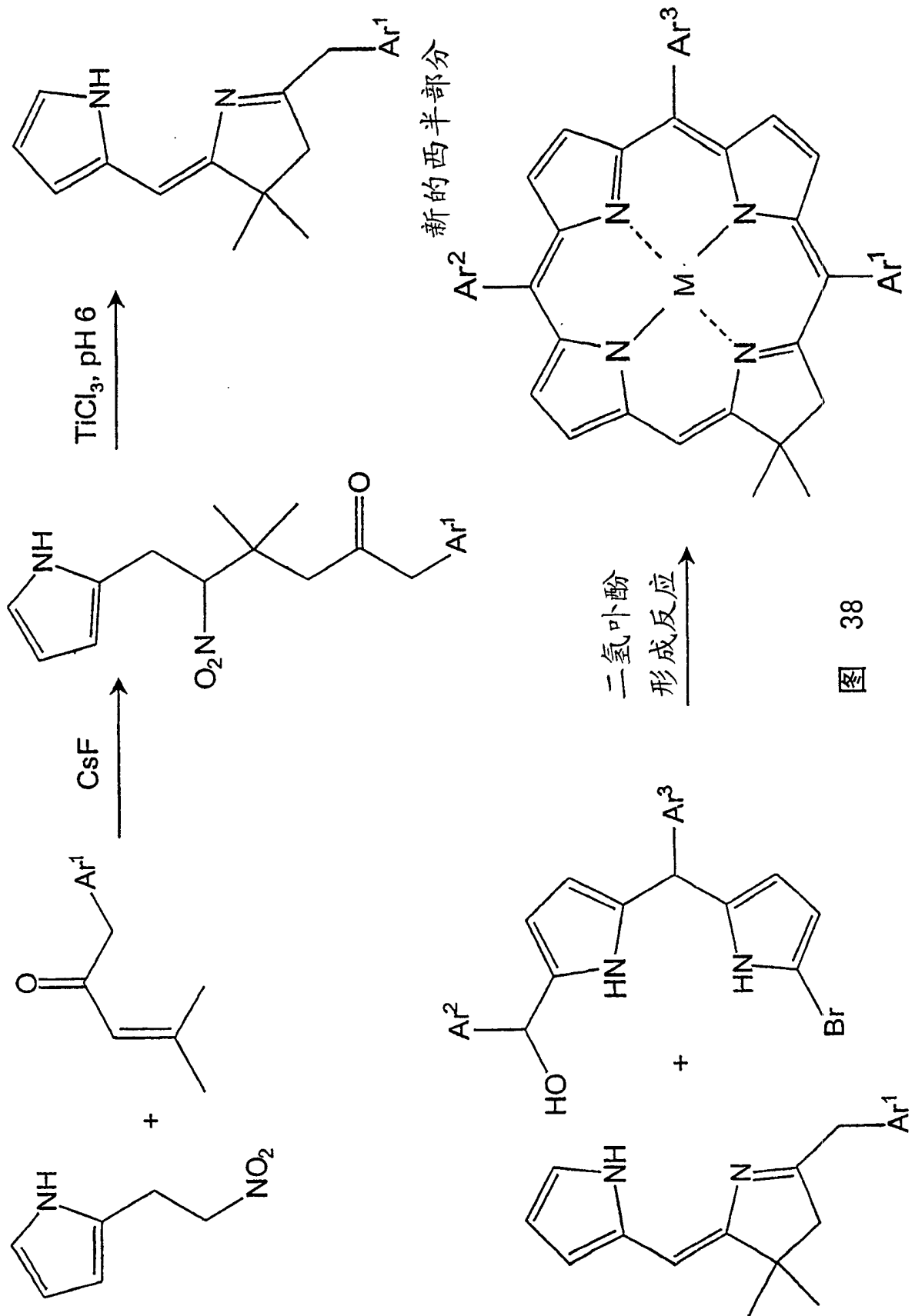


图 38

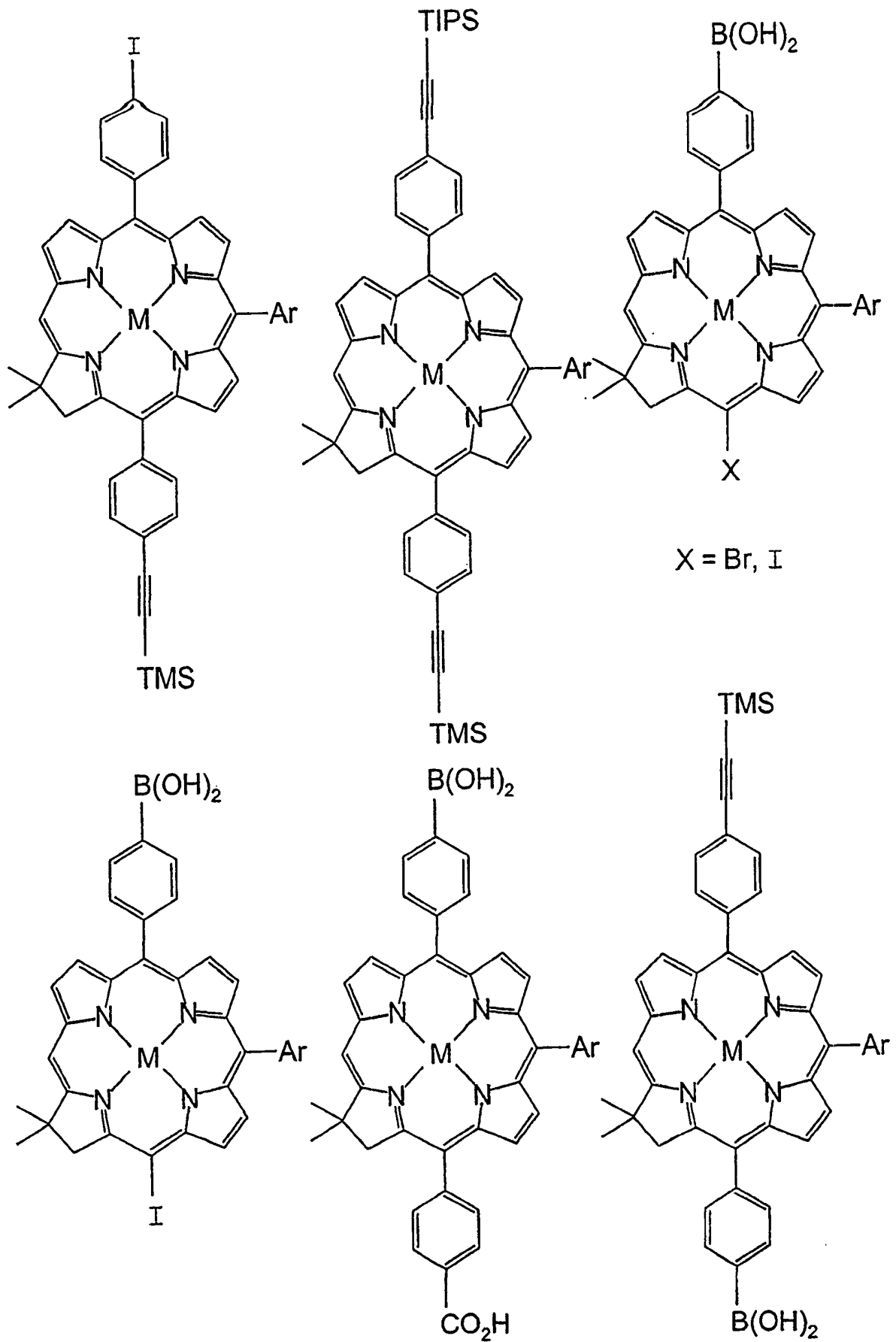


图 39

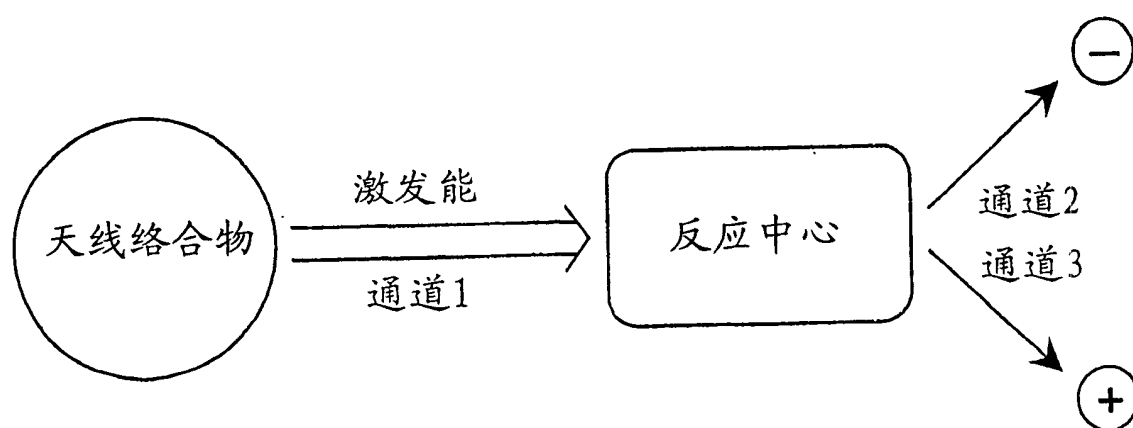


图 40

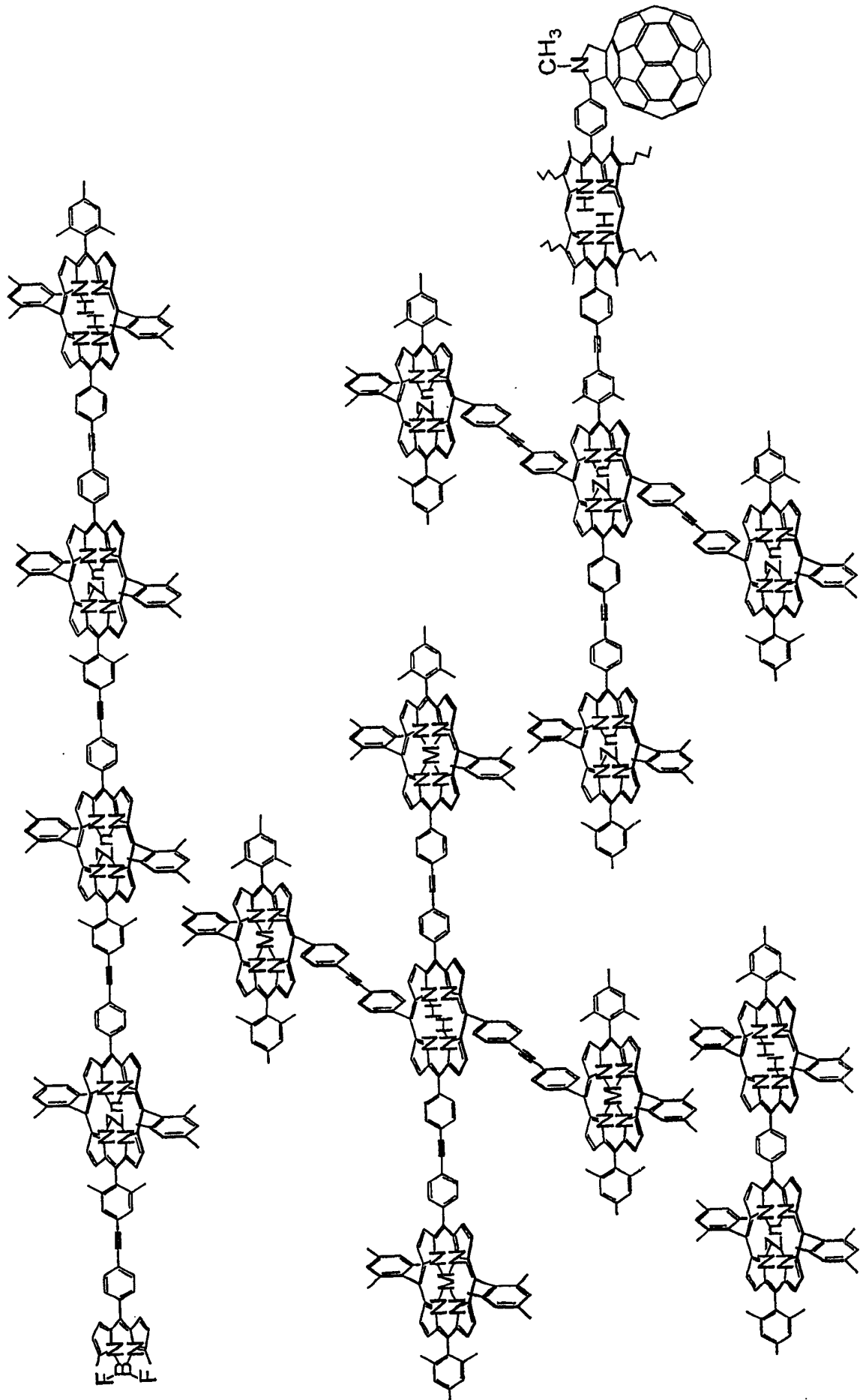
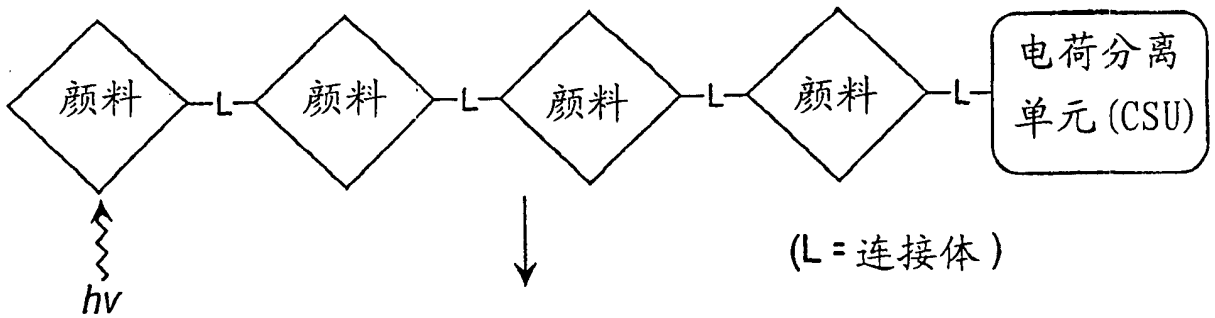
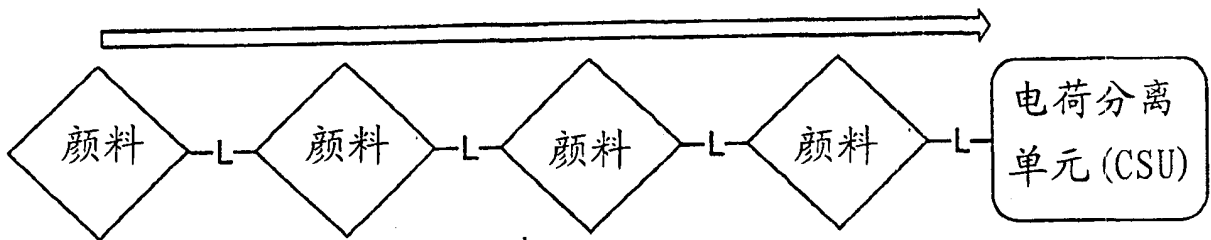


图 41

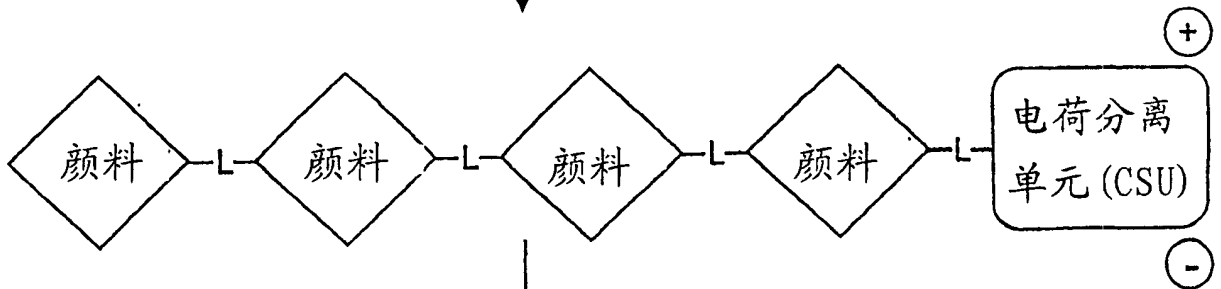
1. LH阵列中颜料之一的光吸收（此处所表示的是远端颜料）



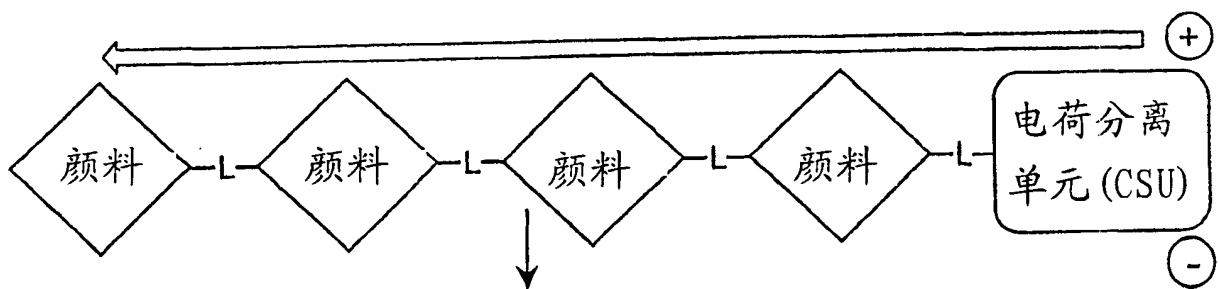
2. 能量从LH阵列中的颜料之间吸收位点向CSU迁移



3. 在CSU中电荷分离



4. 空穴从CSU向LH阵列的远端迁移



5. 最终的电荷分离状态，电子还可以从CSU向另一个受体迁移（未示出）

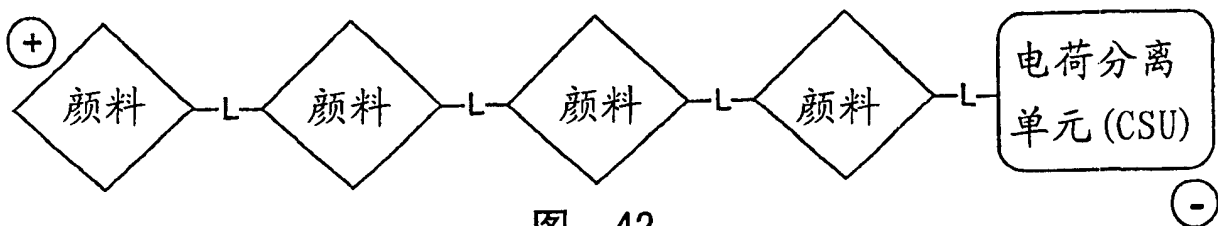


图 42

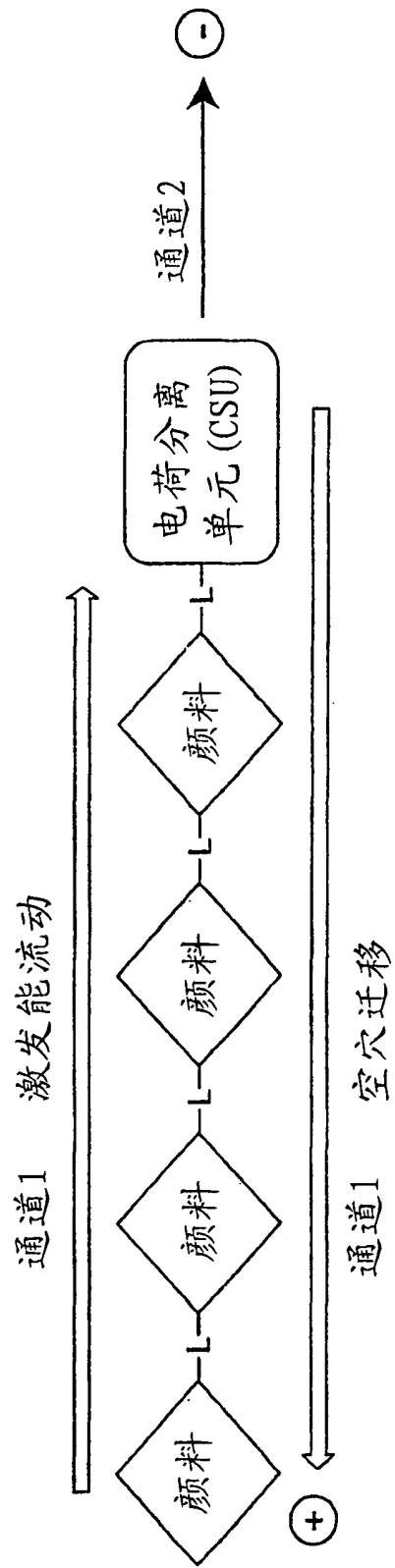


图 43

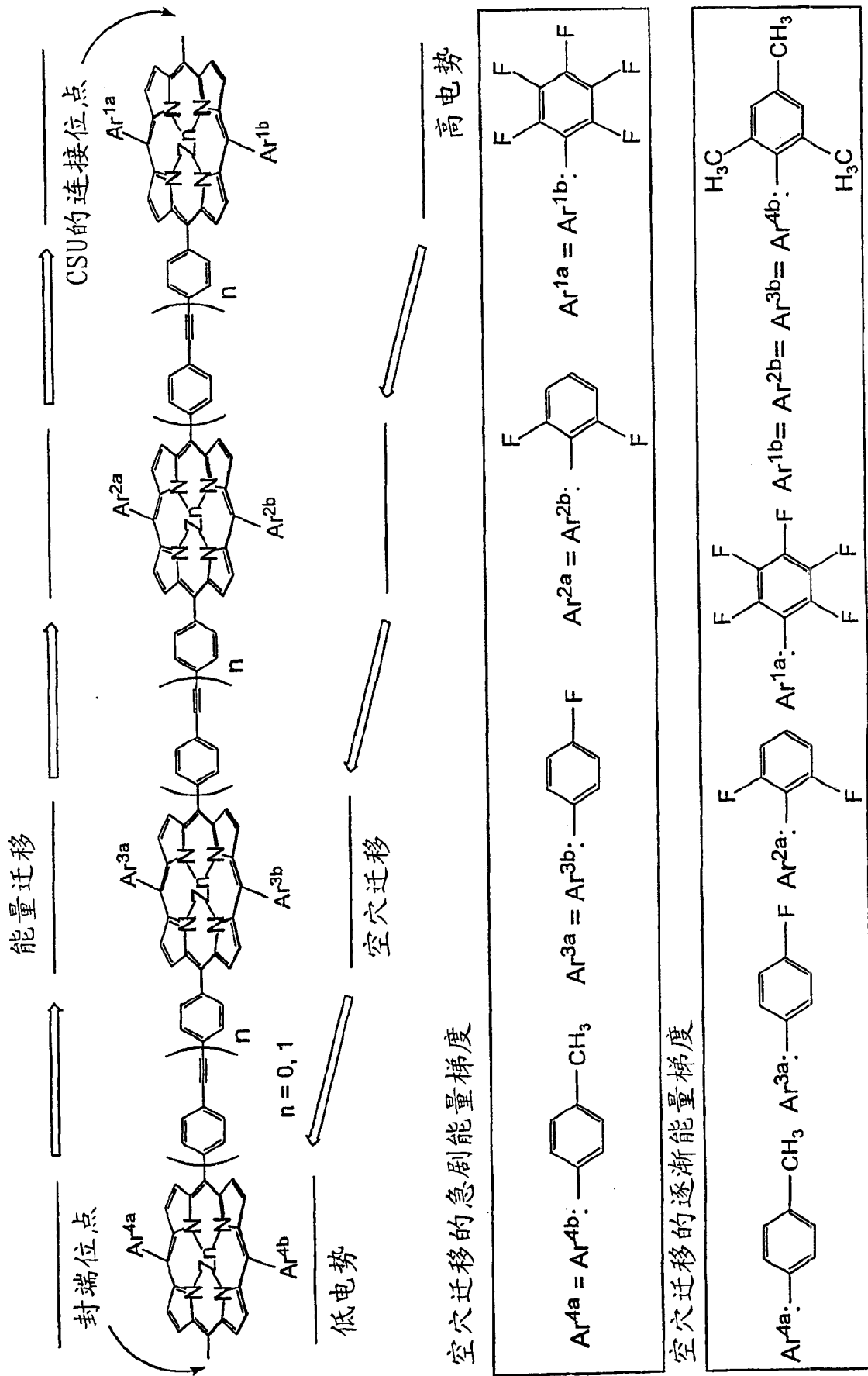


图 44

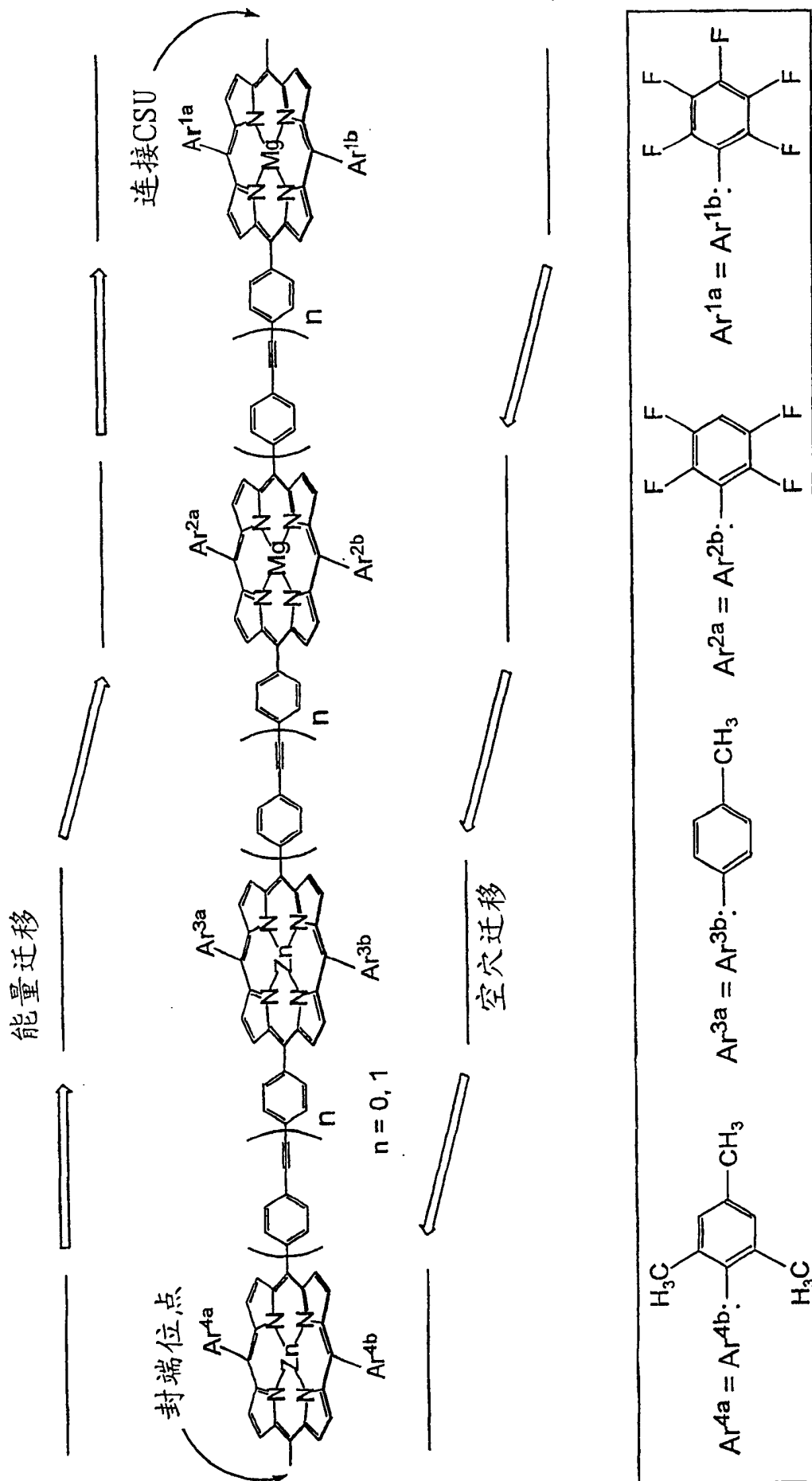


图 45

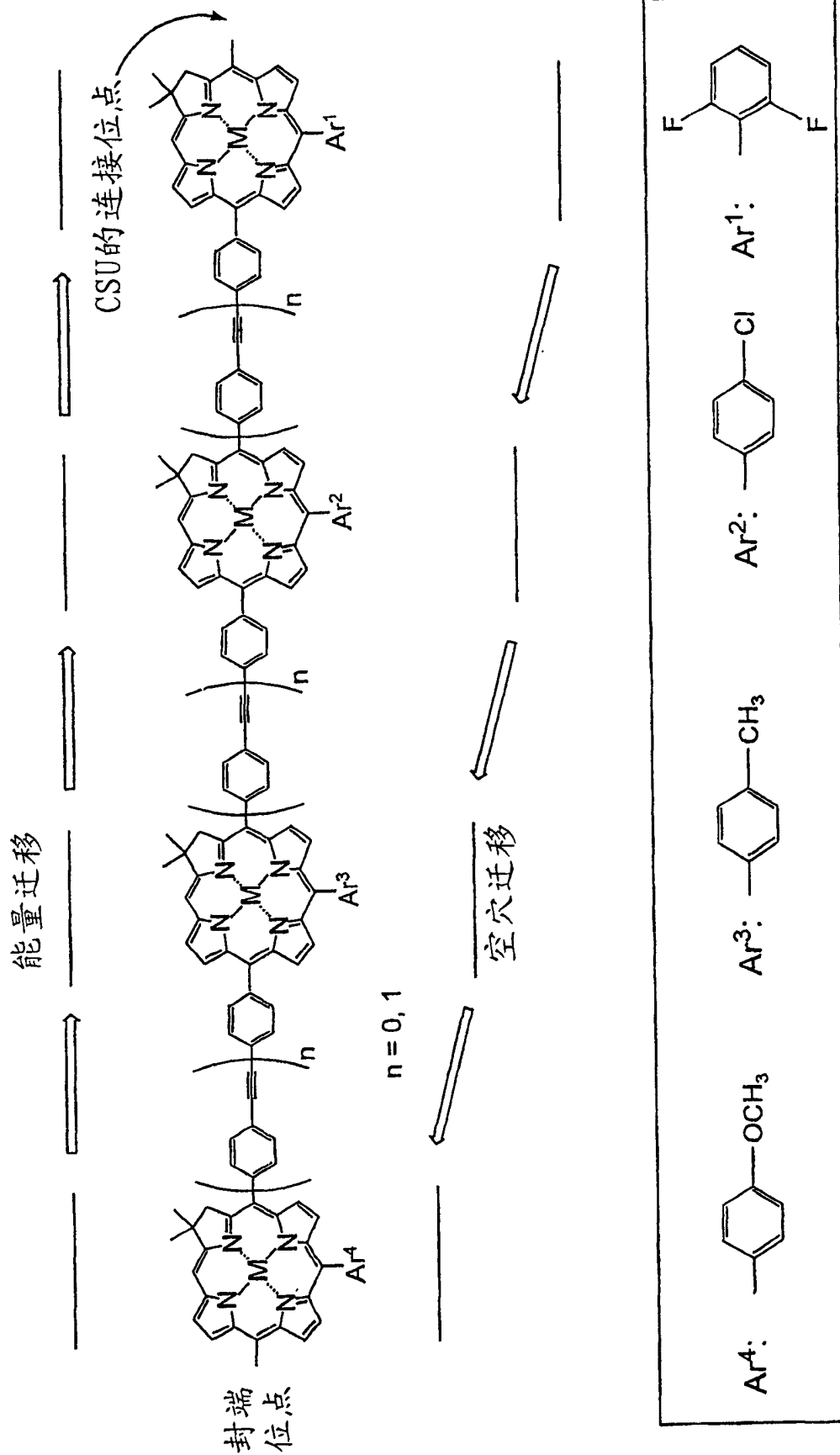


图 46

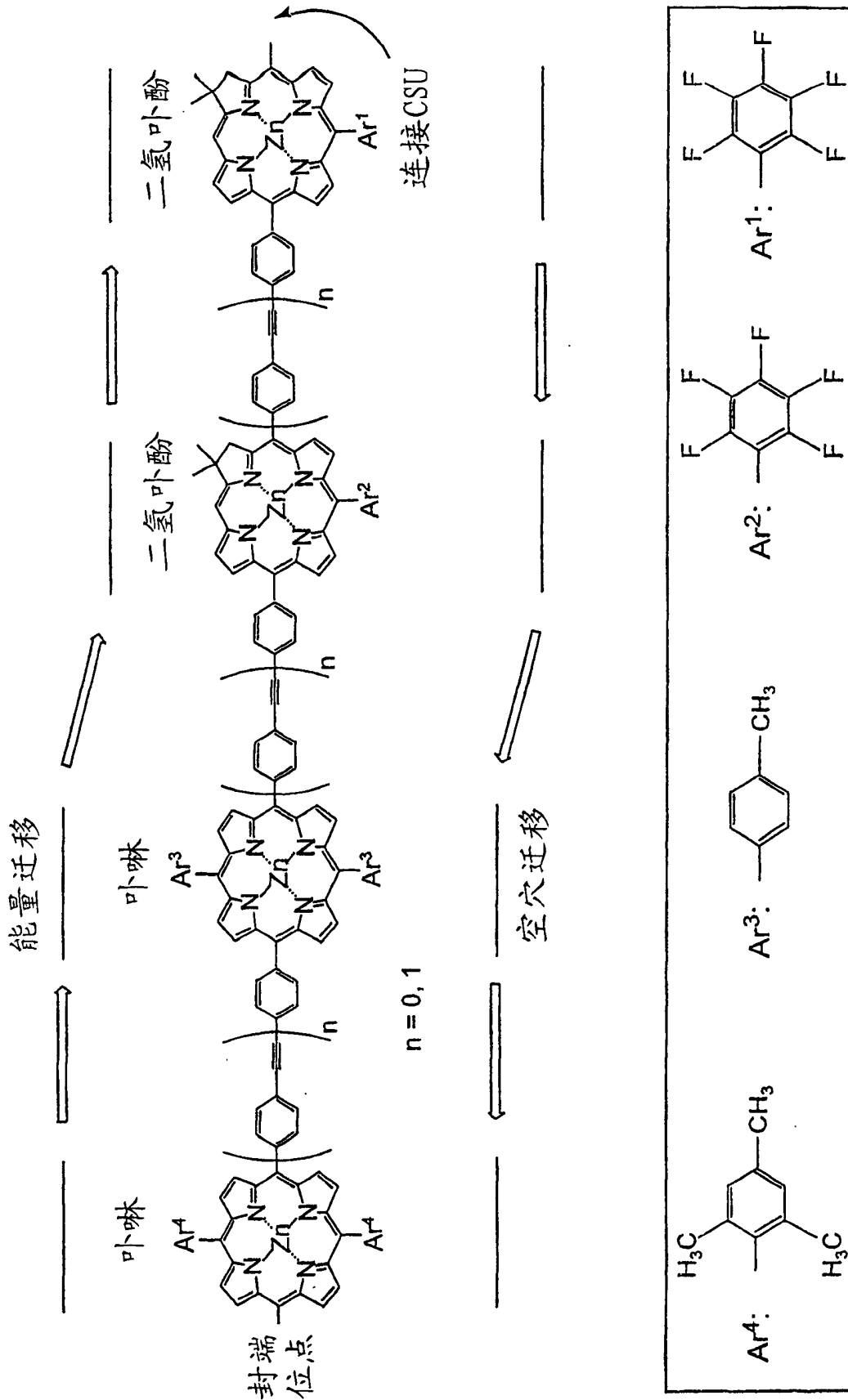


图 47

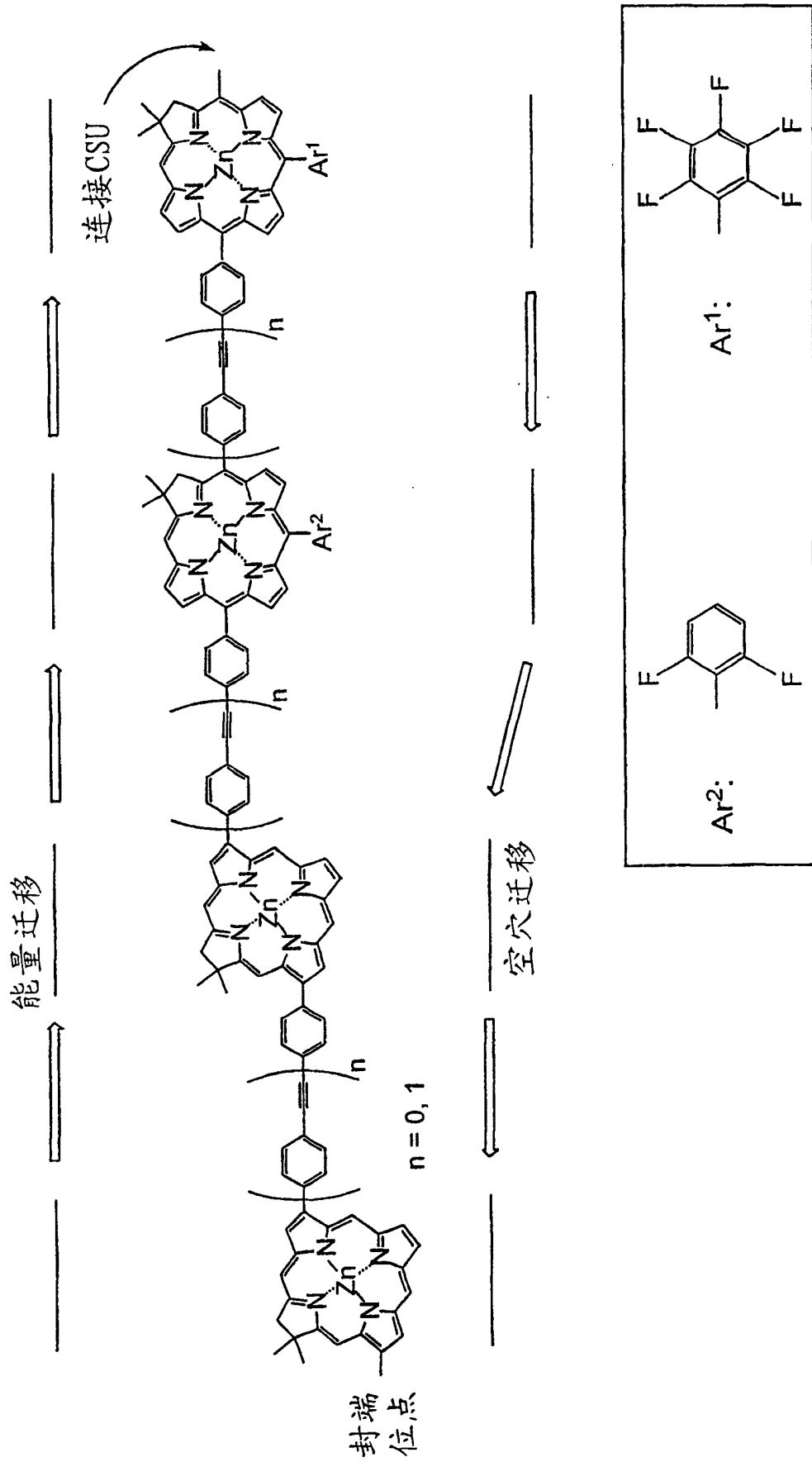


图 48

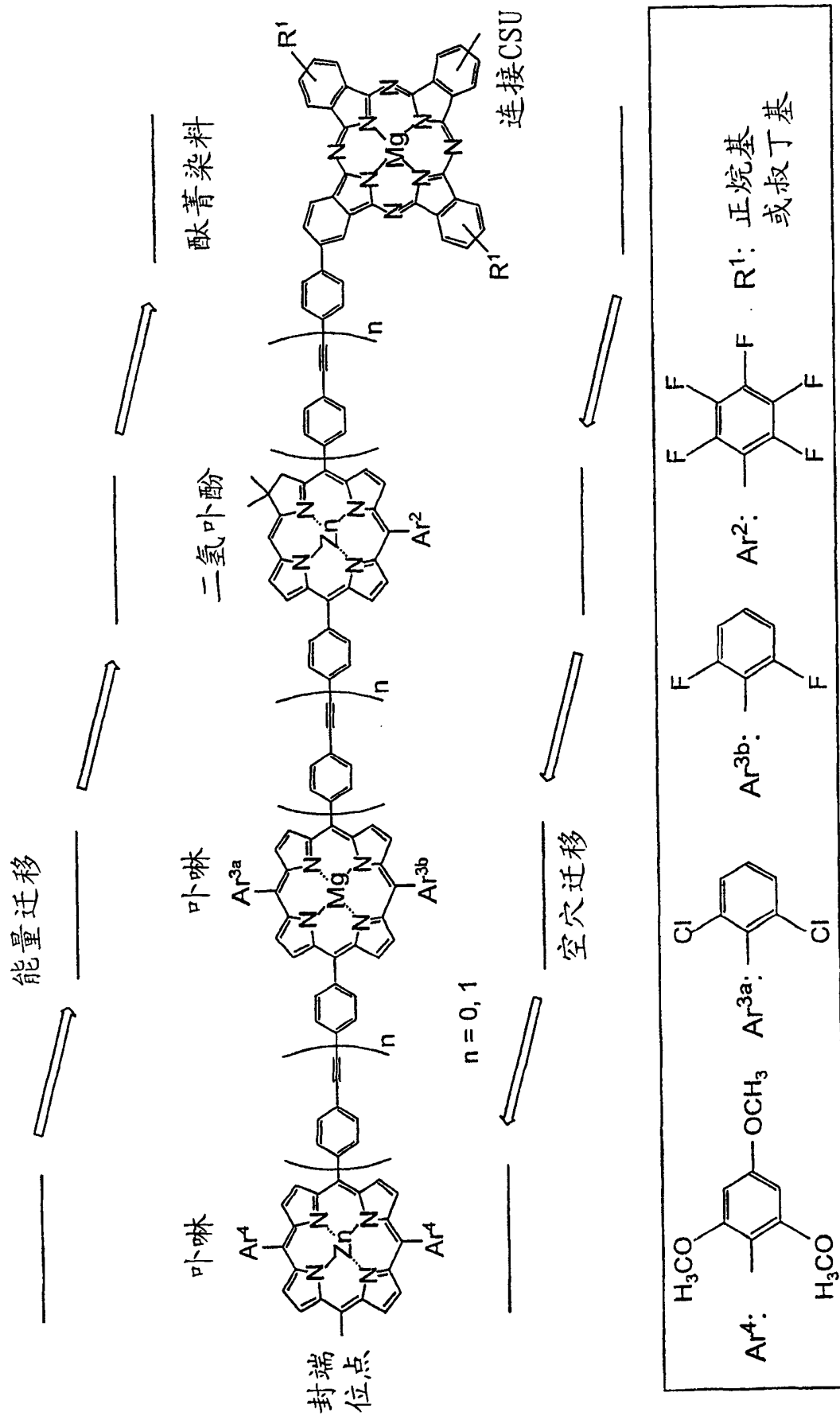


图 49

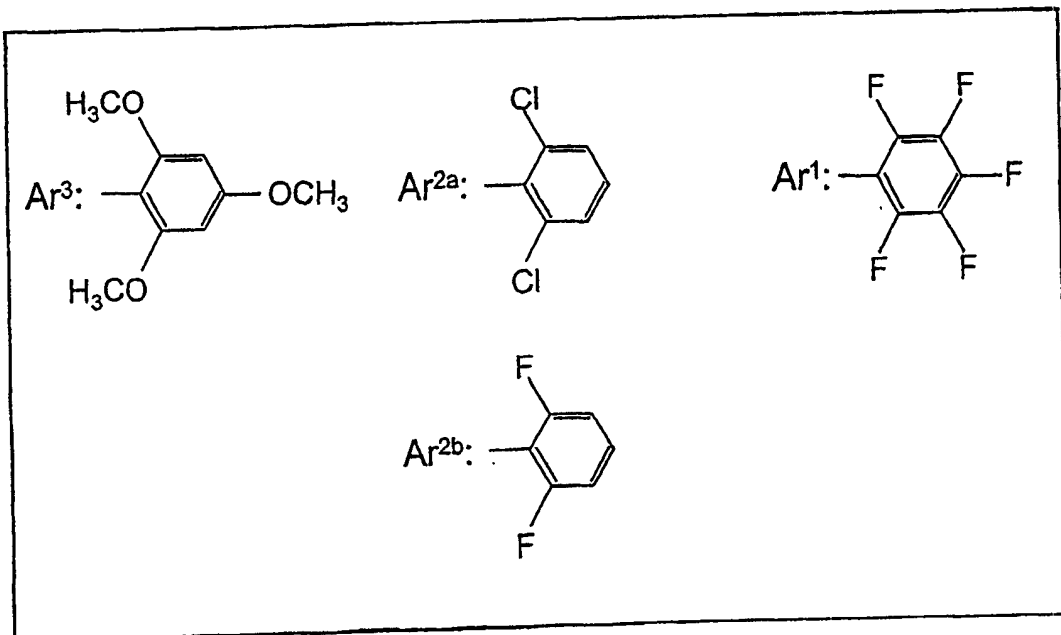
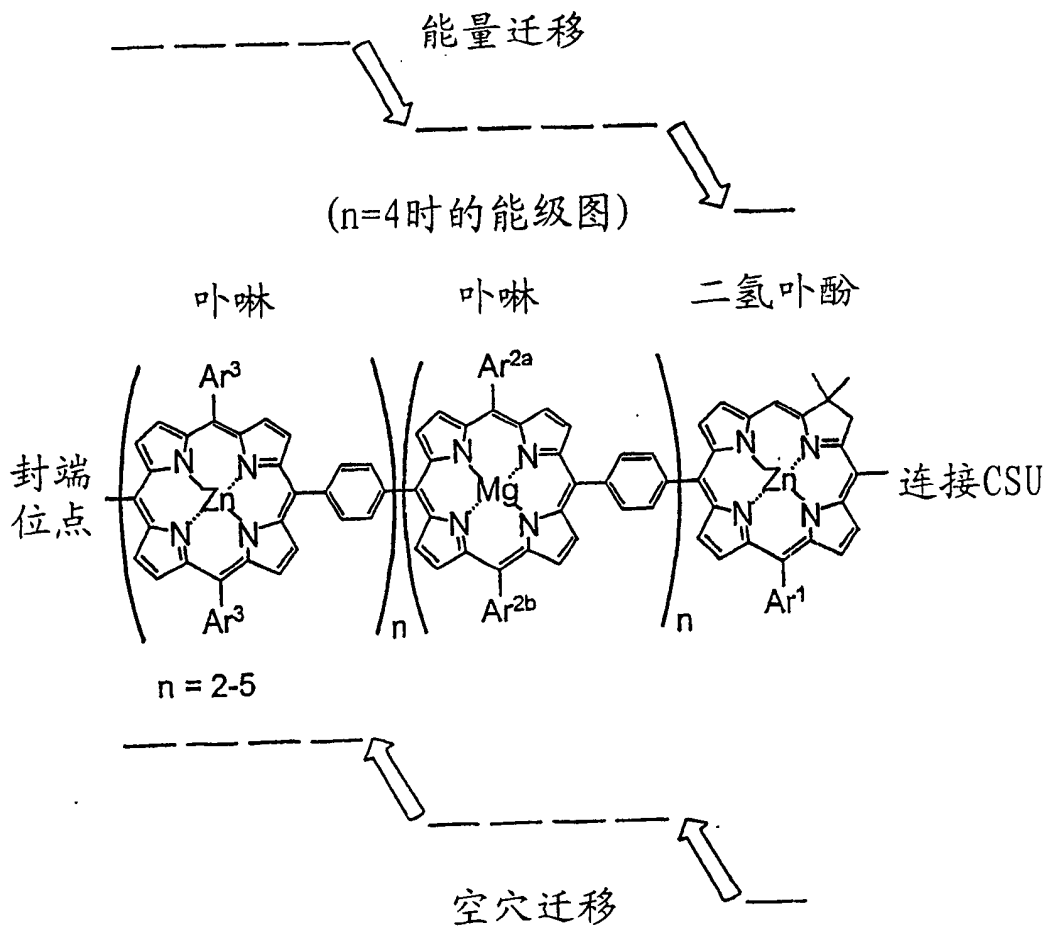
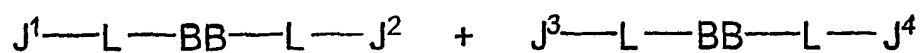


图 50



<u>J<sup>2</sup></u>	<u>J<sup>3</sup></u>	<u>反应类型</u>
-B(OH) <sub>2</sub>	-Cl, -Br, I	SUZUKI
—≡—H	-Cl, -Br, I	SONOGASHIRA
—≡—H	—≡—H	GLASER
—≡—H	—≡—X	CADIOT-CHODKIEWICZ
-CHO	-Br, I	WITTIG
—HC=CH <sub>2</sub>	-Br, I	HECK

图 51

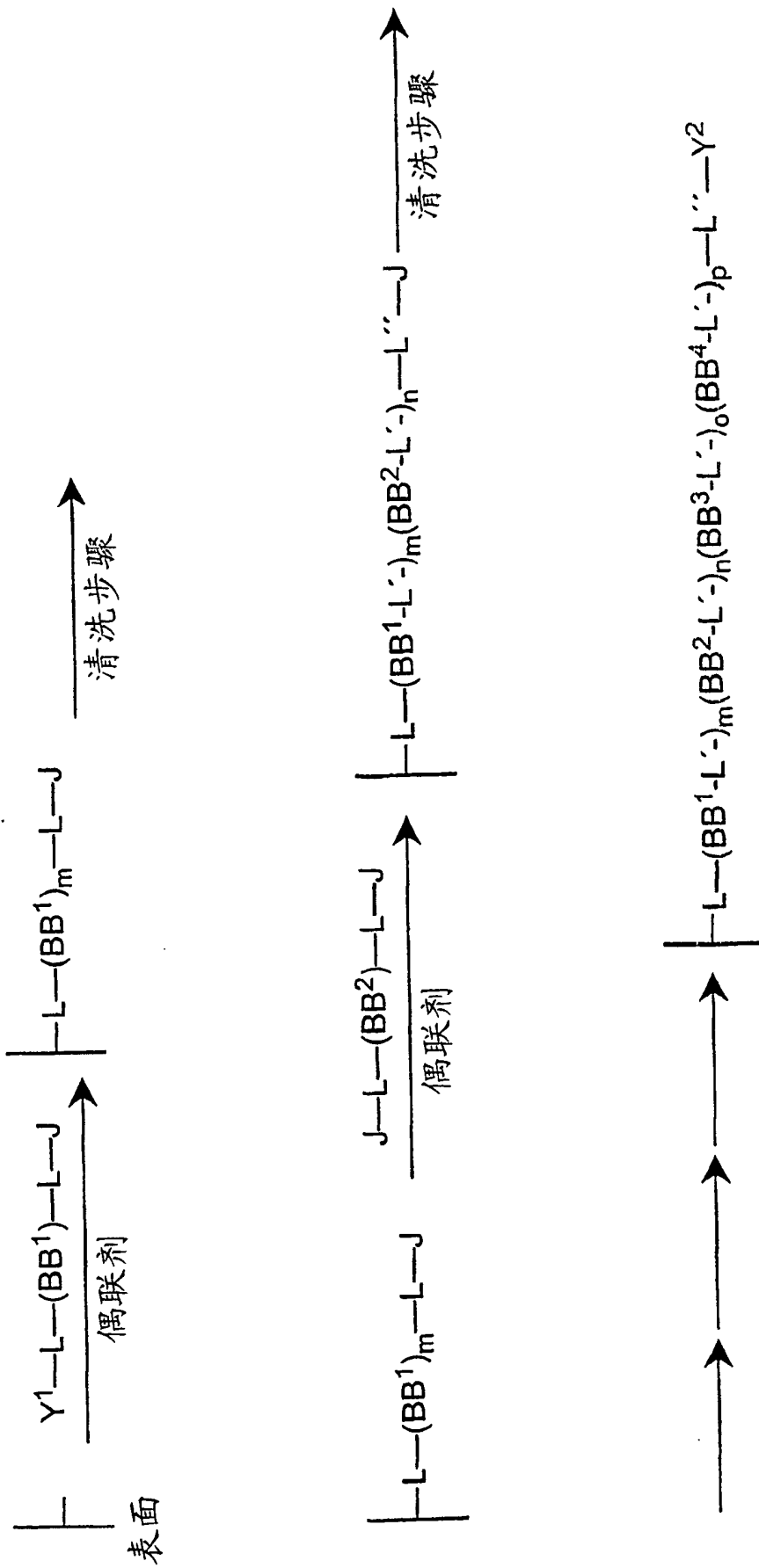


图 52

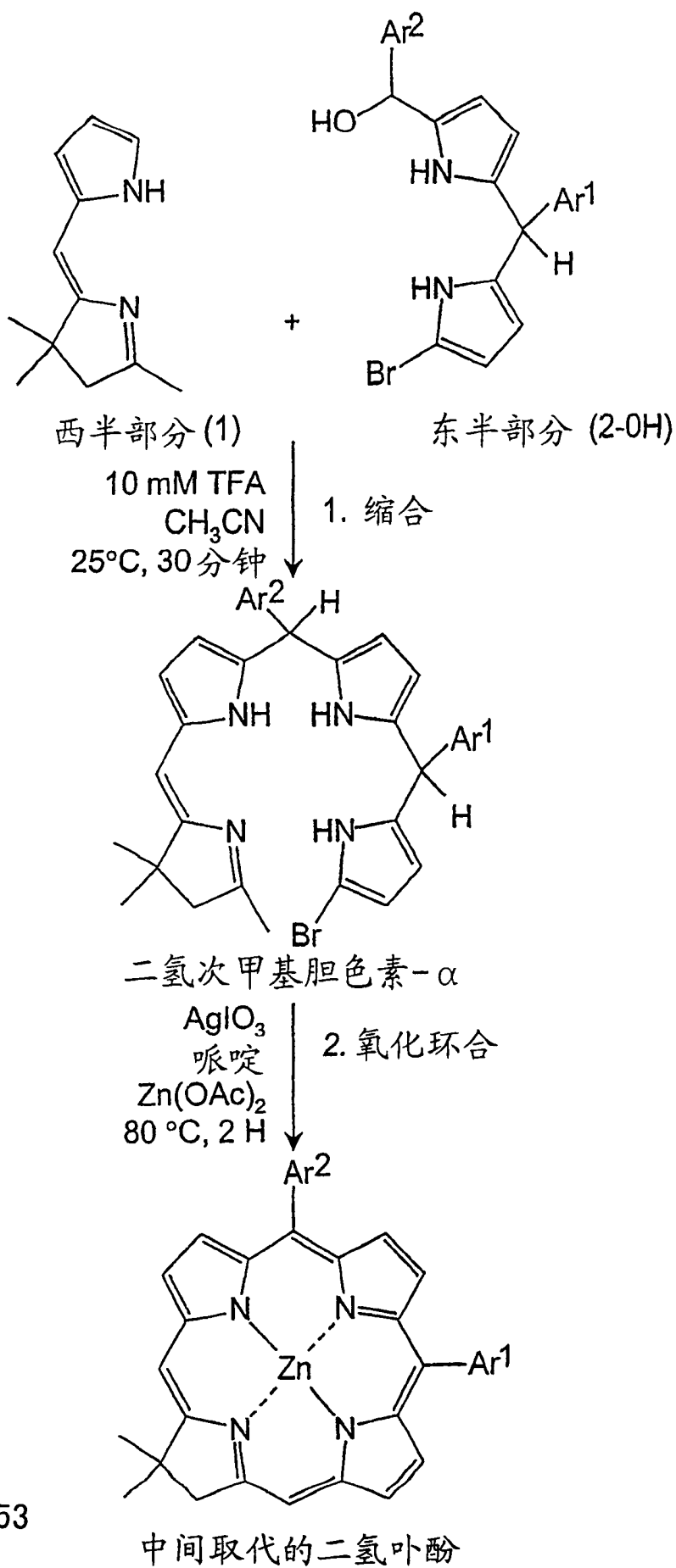


图 53

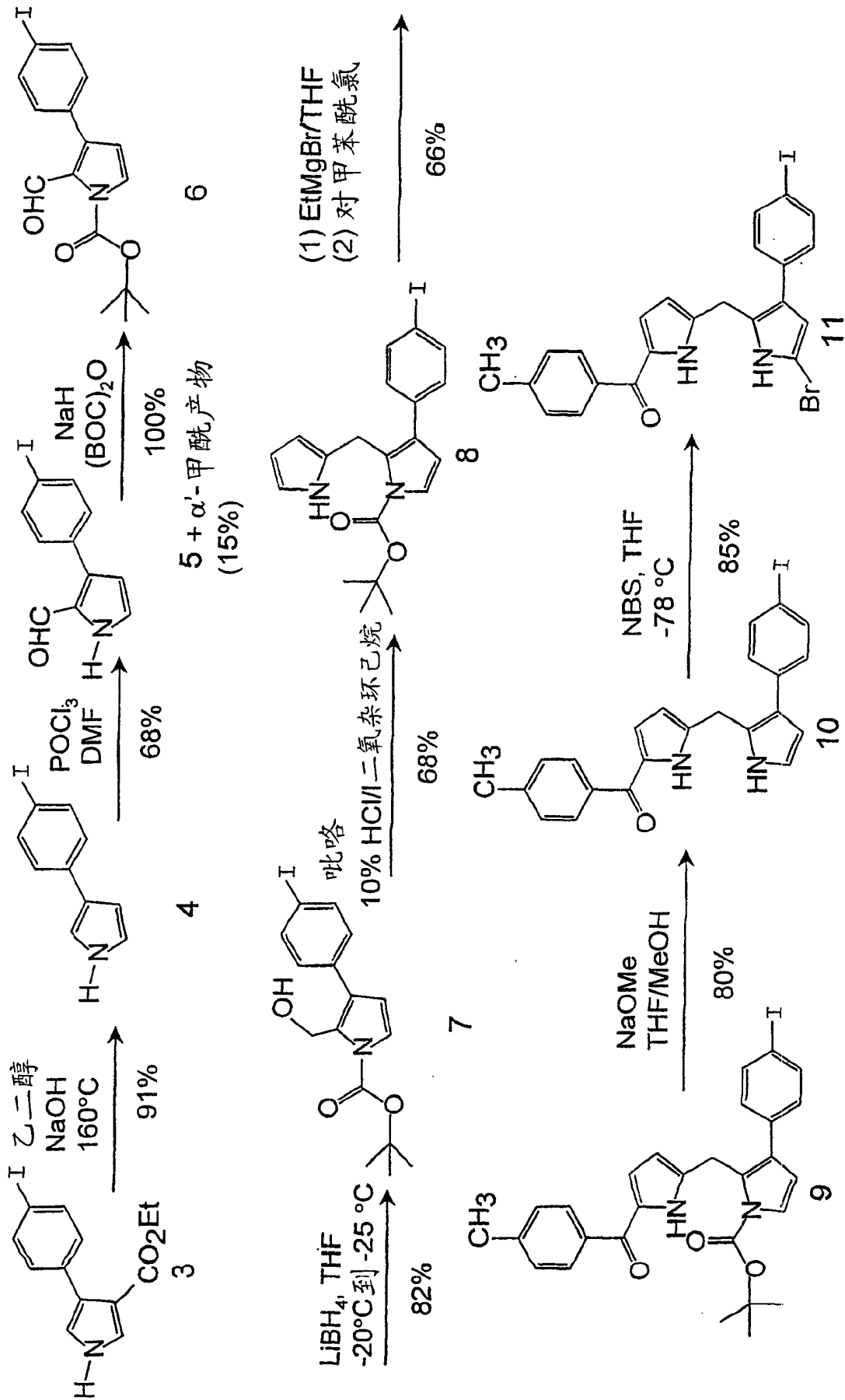
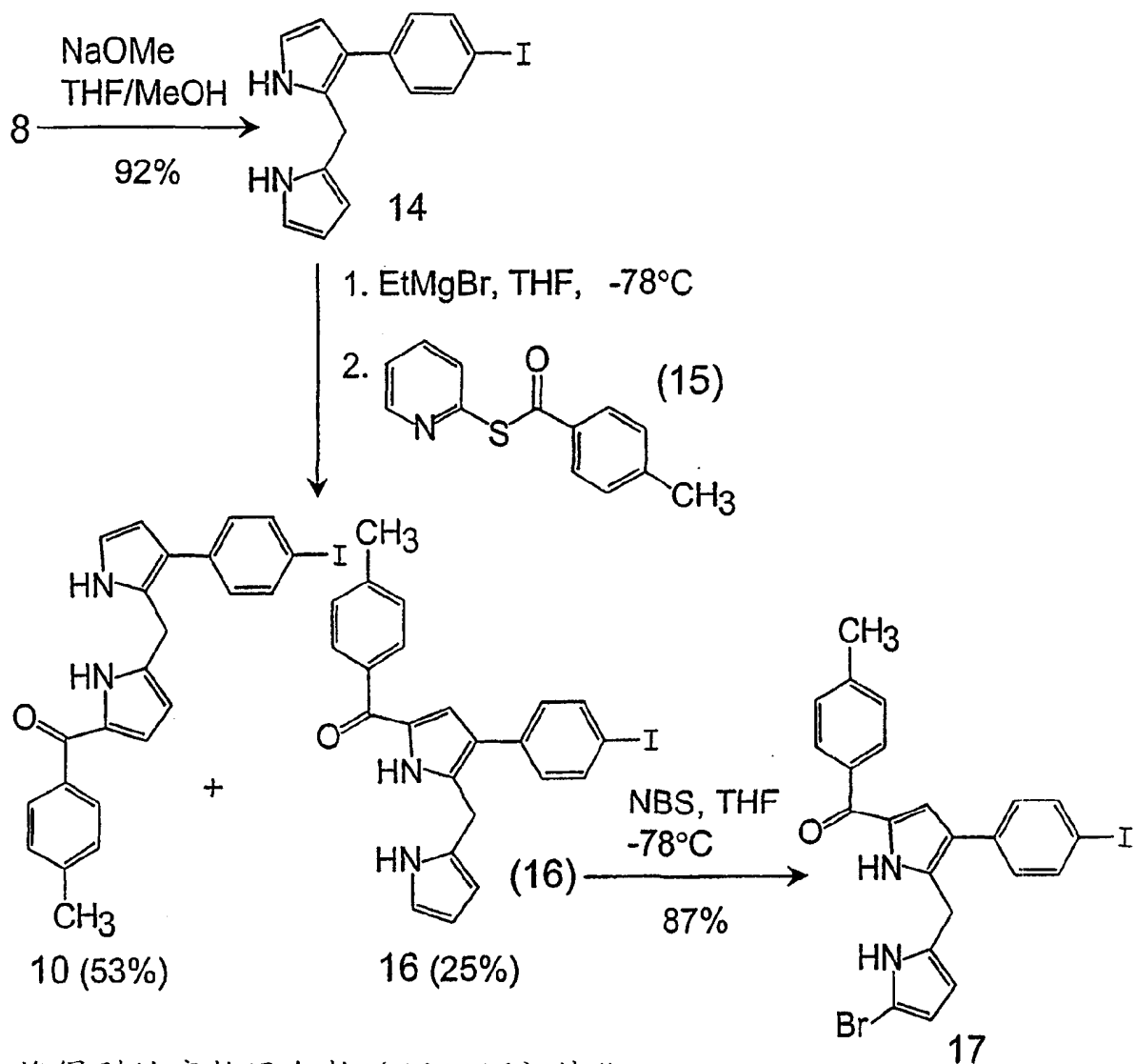


图 54



将得到的产物混合物 (10, 16) 纯化, 使用两种纯化后的产物得到12, 13和17。

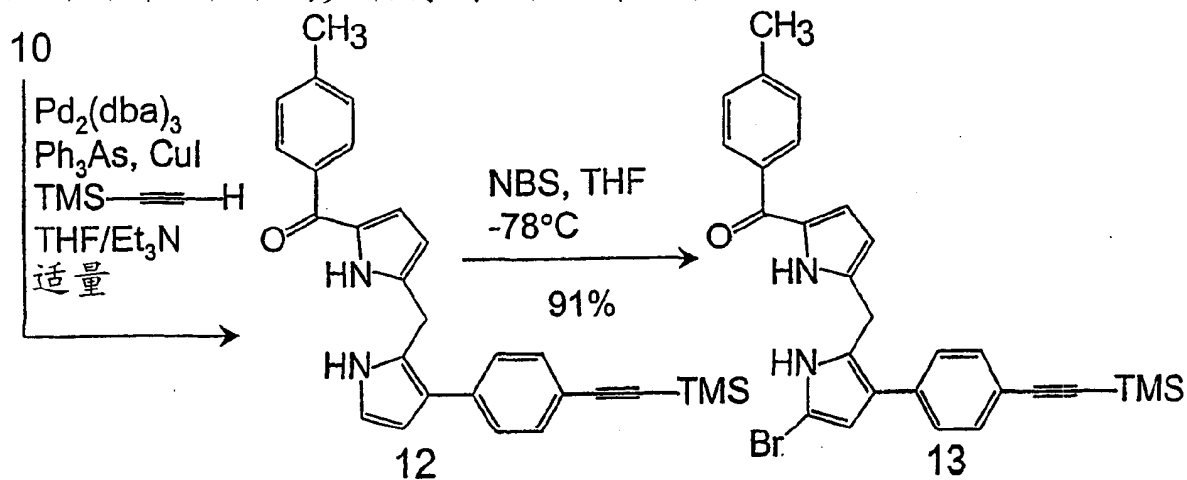


图 55

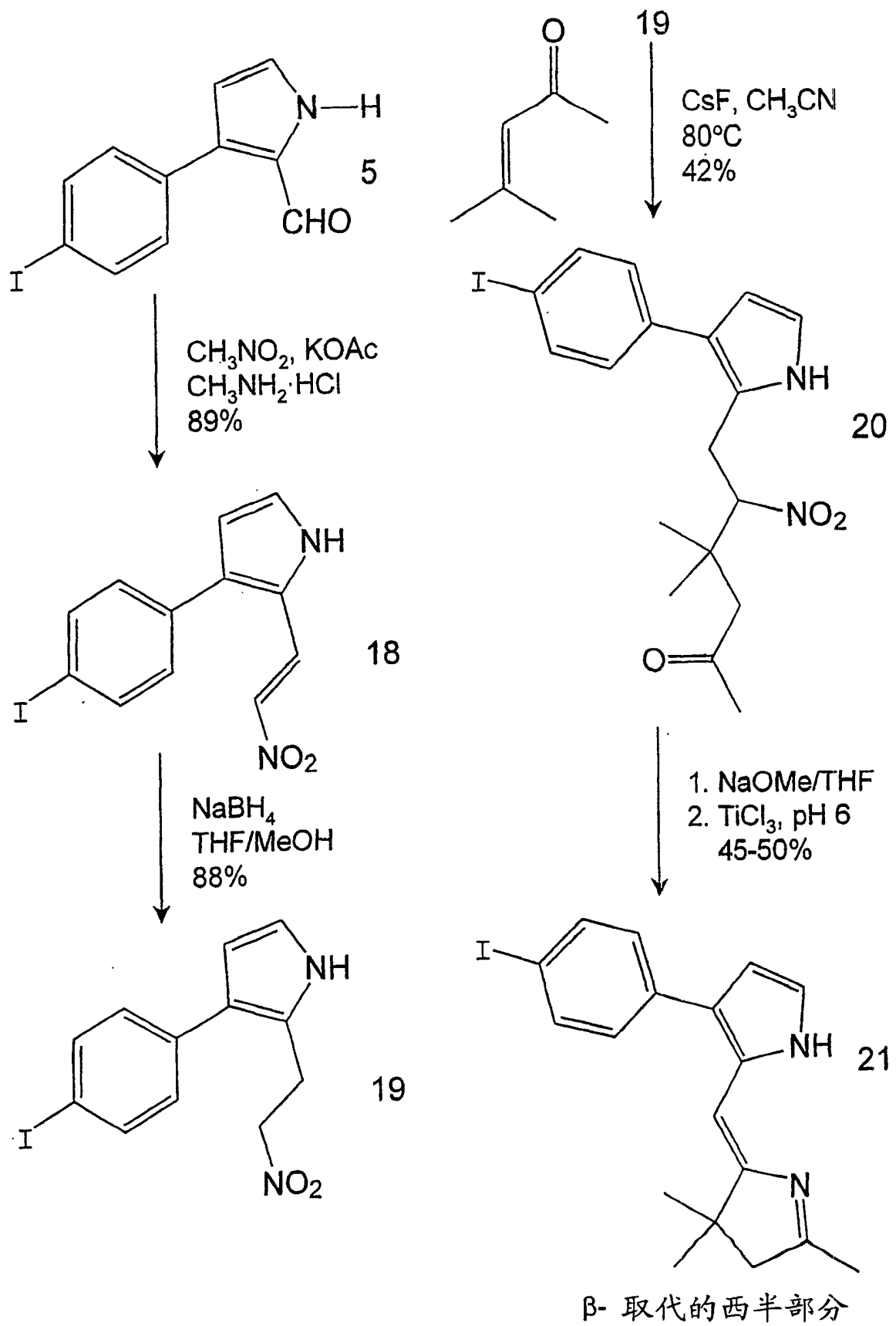


图 56

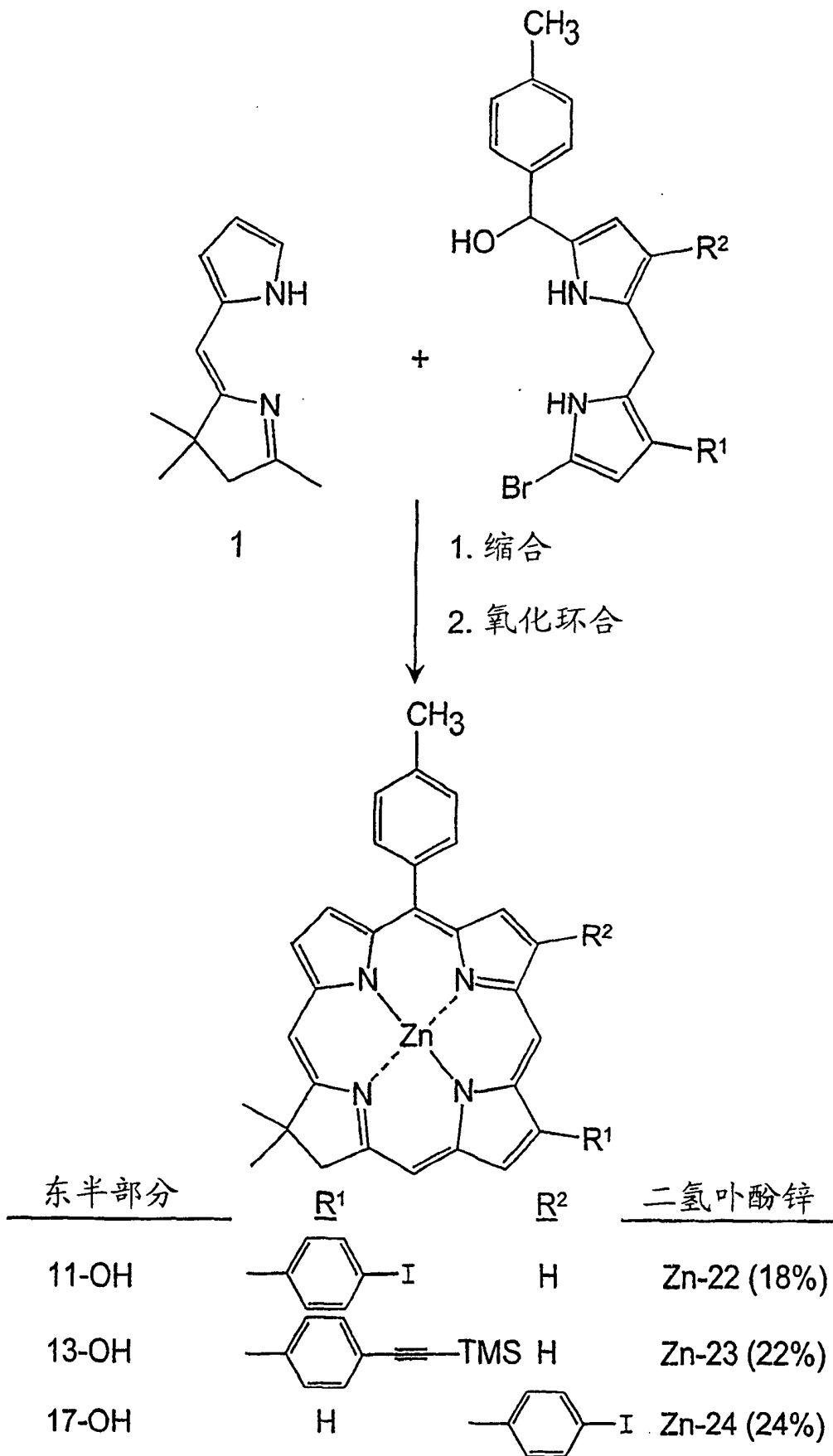


图 57

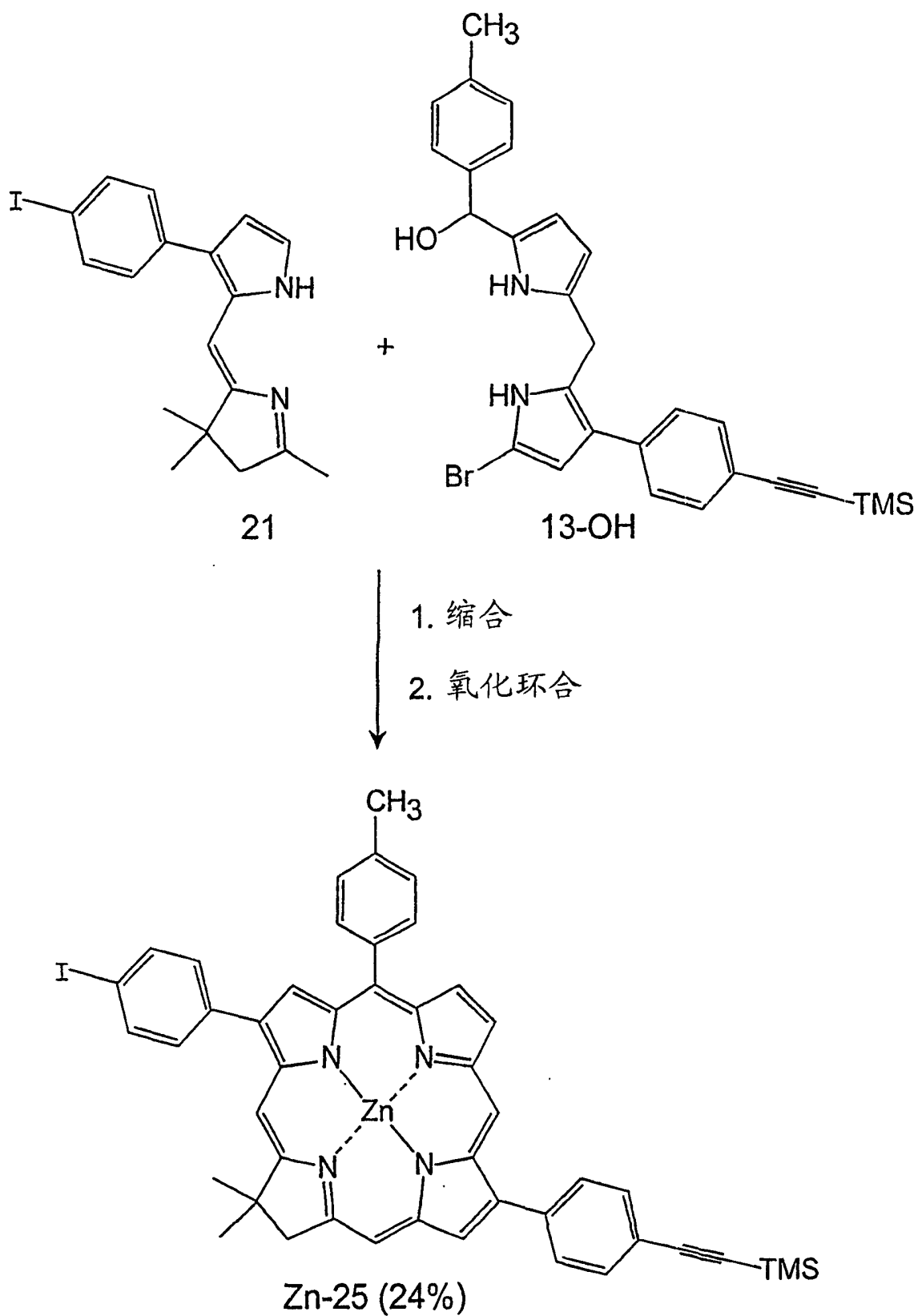


图 58