(19)中华人民共和国国家知识产权局

(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 105482487 B
(45)授权公告日 2018.01.09

(21)申请号 201510801851.0

(22)申请日 2012.09.25

(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 105482487 A

(43)申请公布日 2016.04.13

(30)优先权数据
61/539,392 2011.09.26 US
61/567,534 2011.12.06 US
61/662,825 2012.06.21 US
61/662,835 2012.06.21 US

(62)分案原申请数据
201280001373.X 2012.09.25

(73)专利权人 日东电工株式会社
地址 日本大阪府

(72)发明人 斯坦尼斯劳·拉什沃尔 王鹏
拉什沃尔·博古米拉 张洪喜
山本道治

(74)专利代理机构 北京市金杜律师事务所 11256
代理人 杨宏军 牛蔚然

(51)Int.Cl.
C09B 11/02(2006.01)
C09B 57/00(2006.01)
H01L 31/055(2014.01)

(56)对比文件
WO 2010114497 A1,2010.10.07,
CN 101203538 A,2008.06.18,
Akbasoglu, Naime et al.Electrochemical and Optical Studies of Furan and Thieno[3,2-b]thiophene End Capped Benzotriazole Derivatives.《Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry》.2010,第48卷(第23期),
Akitoshi Tanimoto et al.Synthesis of n-Type Poly(benzotriazole)s Having p-Conducting and Polymerizable Carbazole Pendants.《Macromolecules》.2006,第39卷(第10期),
Derya Baran et al..Spectroelectrochemical and Photovoltaic Characterization of a Solution-Processable n-and-p Type Dopable Pyrrole-Bearing Conjugated Polymer.《Macromolecular Chemistry and Physics》.2010,第211卷(第24期),

审查员 姚丹丹

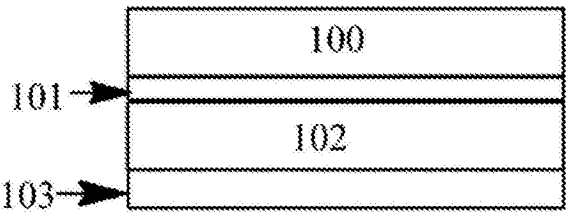
权利要求书2页 说明书64页 附图1页

(54)发明名称

用于提高的日光采集效率的高荧光且光稳定性生色团

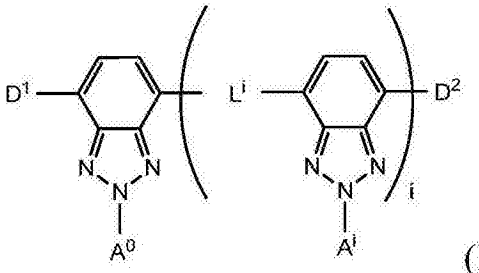
(57)摘要

本发明涉及用于提高的日光采集效率的高荧光且光稳定性生色团。本发明提供了包含单个(n=0)或一系列(n=1、2等)苯并杂环体系的高荧光材料。光稳定性高发光生色团可以用于各种应用,包括用于波长转换膜。波长转换膜具有显著提高光伏装置或太阳能电池装置的日光采集效率的潜力。



CN 105482487 B

1.生色团,其由式I-a表示:



(I-a),

式(I-a)中:

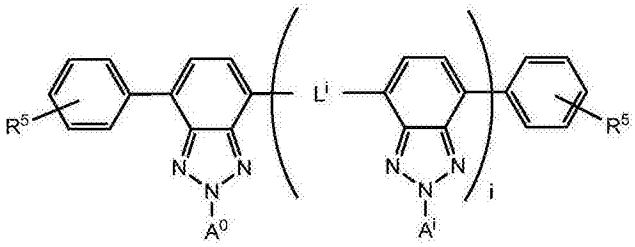
i是0;

A^0选自烷基;

D^1和D^2各自独立地选自任选取代的芳基、任选取代的杂芳基,其中所述杂芳基选自苯并噻唑基、苯并噁嗪基、喹唑啉基、喹啉基、异喹啉基、喹喔啉基、吡啶基、吡咯基、噁唑基、吲哚基、哒嗪基、嘧啶基、吡嗪基、2-氰基吡啶-5-基、呋喃基、二苯并呋喃-4-基、苯并呋喃基、二氢噻吩并二氧芑基、苯并噻吩基以及二苯并噻吩基,

其中,所述任选取代的芳基和任选取代的杂芳基的取代基选自C_1-C_6烷氧基、芳氧基、芳基、杂芳基以及氨基。

2.生色团,其由式(III-a)表示:



(III-a) ;

其中:

i是0;

A^0选自烷基;

每个R^5独立地选自任选取代的烷氧基、任选取代的芳氧基、任选取代的酰氧基、以及氨基。

3.如权利要求1所述的生色团,其中:

A^0为C_1-C_8烷基。

4.如权利要求1所述的生色团,其中A^0是C_1-C_8烷基;且D^1和D^2各自独立地是任选取代的芳基。

5.如权利要求2所述的生色团,其中所述A^0是C_1-C_{40}烷基。

6.如权利要求2所述的生色团,R^5各自独立地为:由式OC_nH_{2n+1}表示的烷氧基,其中n=1-40;或由式$OCOC_nH_{2n+1}$表示的酰氧基,其中n=1-40。

7.如权利要求2所述的生色团,R^5各自独立地选自C_1-C_{40}烷氧基、芳氧基、C_1-C_{40}酰氧基、及氨基。

8.波长转换发光介质,其包含光学透明的聚合物基质和至少一种包含权利要求1-7中

任一项所述生色团的发光染料。

9.如权利要求8所述的波长转换发光介质，其中所述聚合物基质包含选自聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚甲基丙烯酸甲酯、聚乙烯醇缩丁醛、乙烯醋酸乙烯酯、乙烯四氟乙烯、聚酰亚胺、无定形聚碳酸酯、聚苯乙烯、硅氧烷溶胶-凝胶、聚氨酯、聚丙烯酸酯以及其组合的物质。

10.如权利要求8所述的波长转换发光介质，其中所述聚合物基质材料的折射率为1.4至1.7。

11.如权利要求9所述的波长转换发光介质，其中所述聚合物基质材料的折射率为1.4至1.7。

12.如权利要求8所述的波长转换发光介质，其中所述发光染料以0.01wt％至3wt％的量存在于所述聚合物基质中。

13.如权利要求9所述的波长转换发光介质，其中所述发光染料以0.01wt％至3wt％的量存在于所述聚合物基质中。

14.光伏组件，包括至少一个光伏装置以及权利要求8-13中任一项所述的波长转换发光介质，其中所述波长转换发光介质被放置的位置使得入射光在到达所述光伏装置之前经过所述波长转换发光介质。

15.光伏组件，包括至少一个太阳能电池以及权利要求8-13中任一项所述的波长转换发光介质，其中所述波长转换发光介质被放置的位置使得入射光在到达所述太阳能电池之前经过所述波长转换发光介质。

16.如权利要求14所述的光伏组件，其中所述波长转换发光介质是厚度为0.1μm至1mm的膜。

17.如权利要求15所述的光伏组件，其中所述波长转换发光介质是厚度为0.1μm至1mm的膜。

18.如权利要求14或16所述的光伏组件，其中所述光伏装置包括至少一个选自硫化镉/碲化镉太阳能电池、联硒化铜铟镓太阳能电池、非晶硅太阳能电池、微晶硅太阳能电池或晶体硅太阳能电池的装置。

19.如权利要求15或17所述的光伏组件，其中所述太阳能电池包括至少一个选自硫化镉/碲化镉太阳能电池、联硒化铜铟镓太阳能电池、非晶硅太阳能电池、微晶硅太阳能电池或晶体硅太阳能电池的装置。

20.如权利要求14所述的光伏组件，其还包括用于将所述波长转换发光介质附着于所述光伏装置的光入射表面的折射率匹配液体或光学粘合剂。

21.如权利要求15所述的光伏组件，其还包括用于将所述波长转换发光介质附着于所述太阳能电池的光入射表面的折射率匹配液体或光学粘合剂。

22.改善光伏装置的性能的方法，其包括将权利要求8-13中任一项所述的波长转换发光介质直接应用于光伏装置的光入射侧，或将所述波长转换发光介质封装在所述光伏装置中。

23.改善太阳能电池的性能的方法，其包括将权利要求8-13中任一项所述的波长转换发光介质直接应用于太阳能电池的光入射侧，或将所述波长转换发光介质封装在太阳能电池中。

用于提高的日光采集效率的高荧光且光稳定性生色团

[0001] 本申请是申请日为2012年9月25日、发明名称为“用于提高的日光采集效率的高荧光且光稳定性生色团”的中国专利申请201280001373.X(PCT申请号PCT/US2012/057118)的分案申请。

[0002] 对相关申请的引用

[0003] 本专利申请要求2011年9月26日提交的第61/539,392号美国临时专利申请、2011年12月6日提交的第61/567,534号美国临时专利申请、2012年6月21日提交的第61/662,825号美国临时专利申请以及2012年6月21日提交的第61/662,835号美国临时专利申请的优先权。所有上述申请在此通过援引完全并入本文以用于所有目的。

[0004] 发明背景

技术领域

[0005] 本发明通常涉及光稳定性高发光生色团,其可用于各种应用,包括用于波长转换膜。波长转换膜具有显著提高光伏装置或太阳能电池装置的日光采集效率的潜力。

[0006] 相关技术的描述

[0007] 对太阳能的利用提供了传统化石燃料的有前景的替代性能量来源,因此,能够将太阳能转换为电的装置、如光伏装置(也称为太阳能电池)的开发近年来引起了广泛的关注。已经开发了几种不同类型的成熟的光伏装置,包括基于硅的装置、III-V和II-VI PN结装置、铜-铟-镓-硒(CIGS)薄膜装置、有机敏化剂(sensitizer)装置、有机薄膜装置以及硫化镉/碲化镉(CdS/CdTe)薄膜装置,仅列举几例。有关这些装置的更多详情,可以见于诸如Lin等人,“High Photoelectric Conversion Efficiency of Metal Phthalocyanine/Fullerene Heterojunction Photovoltaic Device”(International Journal of Molecular Sciences 2011,vol.12,pp.476,2011)的文献中。然而,这些装置中的许多种的光电转换效率仍然具有提高的空间,并且对于许多研究人员而言,开发提高这种效率的技术是一持续性挑战。

[0008] 开发的用来提高光伏装置效率的一项技术是利用波长转换膜。许多光伏装置不能有效利用整个光谱的光,因为装置上的材料吸收某些波长的光(通常为较短的UV波长),而不是允许这些光经过所述材料而到达将其转换成电的光导材料层。波长转换膜的应用吸收了较短波长的光子,并且以更有利的较长波长将它们再发射,随后它们可以被装置中的光导层吸收并转换成电。

[0009] 这种现象经常在薄膜CdS/CdTe和CIGS太阳能电池中观察到,这两者都利用CdS作为窗口层。这些薄膜太阳能电池的低廉成本和高效率近年来已经引起了广泛关注,并且典型的商业电池的光电转换效率为10-16%。然而,CdS的能隙为约2.41eV,这使得波长低于514nm的光被CdS吸收,而不是经过而达到其能被转换成能量的光导层。不能有效利用整个光谱的光,这降低了该装置的整体光电转换效率。

[0010] 许多报道已经公开了利用波长转换材料来改善光伏装置的性能。例如,第2009/0151785号美国专利申请公开披露了含有波长下转移无机磷光剂材料的基于硅的太阳能电

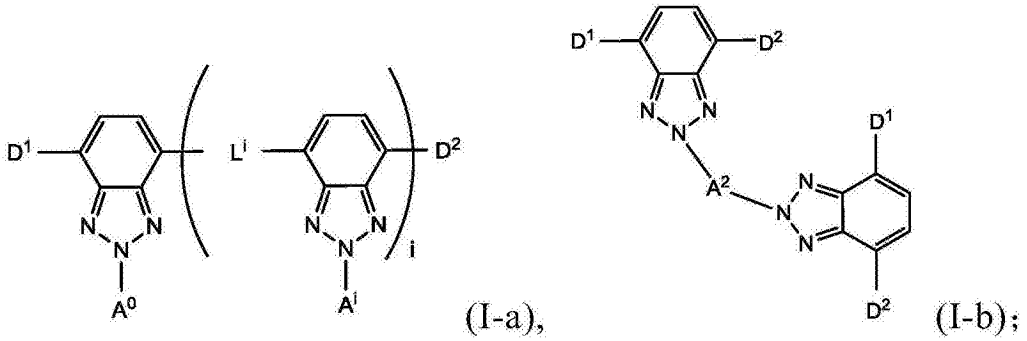
池装置。第2011/0011455号美国专利申请公开披露了集成的太阳能电池，其包括电浆层(plasmonic layer)、波长转换层以及光伏层。第7,791,157号美国专利公开了具有含量子点化合物的波长转换层的太阳能电池。

[0011] 尽管已经大量披露了用于光伏装置和太阳能电池的波长转换无机介质，但是对于将光致发光有机介质用于光伏装置的效率提高的报道的工作很少。使用有机介质(而非无机介质)是有吸引力的，因为有机材料通常较便宜且更易于使用，这使得它们成为较好的经济选择。应用于CdS/CdTe太阳能电池的发光膜的一些理论建模和/或模拟，描述于下列文献中：第2010/0186801号美国专利申请公开，B.S.Richards和K.R.McIntosh的“Overcoming the Poor Short Wavelength Spectral Response of CdS/CdTe Photovoltaic Modules via Luminescence Down-Shifting:Ray-Tracing Simulations”(Progress in Photovoltaics:Research and Applications,vol.15,pp.27-34,2007)以及T.Maruyama和R.Kitamura的“Transformations of the wavelength of the light incident upon solar cells”(Solar Energy Materials and Solar Cells,vol.69,pp.207,2001)。

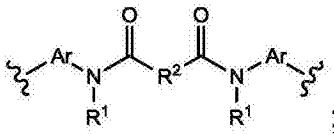
[0012] 发明概述

[0013] 公开了苯并杂环体系的新型化合物。这些化合物可用作提供期望的光学特性和良好的光稳定性的生色团。

[0014] 一些实施方案提供了由式I-a或式I-b表示的生色团：

[0015] 
(I-a), (I-b);

[0016] 其中i是0-100的整数；A^0和A^i各自独立地选自任选取代的烷基、任选取代的烯基、任选取代的杂烷基、任选取代的芳基、任选取代的杂芳基、任选取代的氨基、任选取代的酰氨基、任选取代的环状酰氨基、任选取代的环状酰亚氨基、任选取代的烷氧基和任选取代的羧基以及任选取代的羰基。

[0017] A^2选自任选取代的亚烷基、任选取代的亚烯基、任选取代的亚芳基、任选取代的杂亚芳基、酮、酯以及其中Ar是任选取代的芳基或任选取代的杂芳基。

[0018] R^1选自H、烷基、烯基、芳基、杂芳基、芳烷基、烷芳基；以及R^2选自任选取代的亚烷基、任选取代的亚烯基、任选取代的亚芳基、任选取代的杂亚芳基、酮以及酯；或R^1和R^2可以连接在一起而形成环。

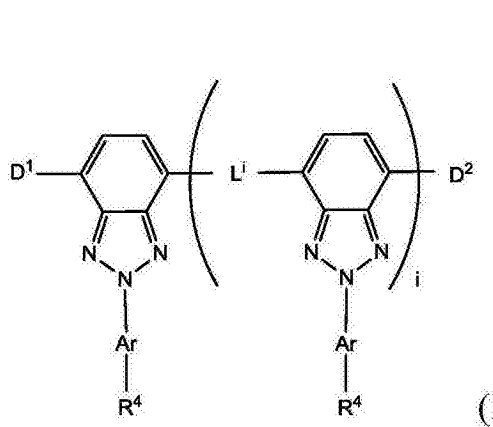
[0019] D^1和D^2各自独立地选自氢、任选取代的烷氧基、任选取代的芳氧基、任选取代的酰氧基、任选取代的烷基、任选取代的芳基、任选取代的杂芳基、任选取代的氨基、酰氨基、环

状酰氨基以及环状酰亚氨基，条件是D^1和D^2两者不都是氢。

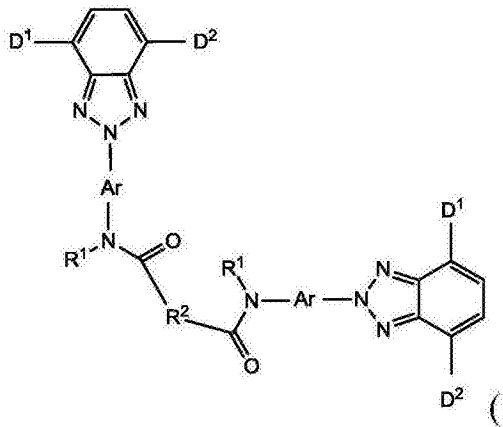
[0020] L^i独立地选自任选取代的亚烷基、任选取代的亚烯基、任选取代的亚炔基、任选取代的亚芳基、任选取代的杂亚芳基。

[0021] 一些实施方案提供了由式II-a或II-b表示的化合物：

[0022]

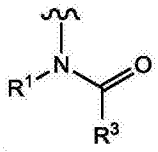


(II-a),



(II-b);

[0023] 其中i是0-100的整数；Ar是任选取代的芳基或任选取代的杂芳基；R^4是



或任选取代的环状酰亚氨基；R^1各自独立地选自H、烷基、烯基、芳基、杂芳基、芳烷基、烷芳基；R^3各自独立地选自任选取代的烷基、任选取代的烯基、任选取代的芳基、任选取代的杂芳基；或R^1和R^3可以连接在一起而形成环。

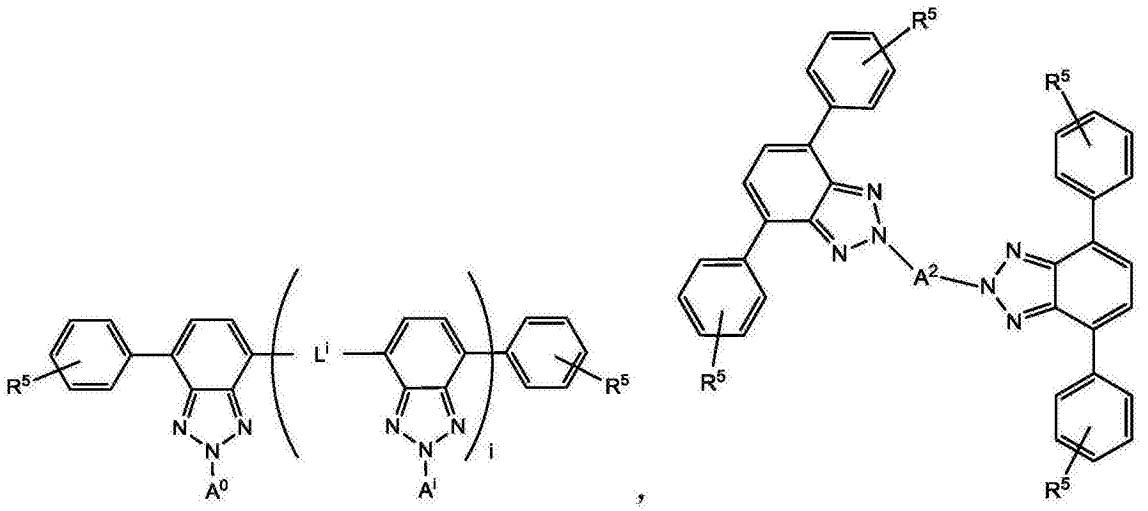
[0024] R^2选自任选取代的亚烷基、任选取代的亚烯基、任选取代的亚芳基、任选取代的杂亚芳基。

[0025] D^1和D^2各自独立地选自氢、任选取代的烷氧基、任选取代的芳氧基、任选取代的酰氧基、任选取代的烷基、任选取代的芳基、任选取代的杂芳基、任选取代的氨基、酰氨基、环状酰氨基以及环状酰亚氨基，条件是D^1和D^2两者不都是氢。

[0026] L^i独立地选自任选取代的亚烷基、任选取代的亚烯基、任选取代的亚炔基、任选取代的亚芳基、任选取代的杂亚芳基。

[0027] 一些实施方案提供了由式III-a或III-b表示的化合物：

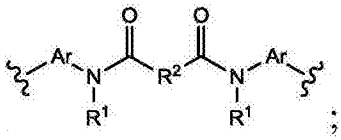
[0028]



(III-a) (III-b);

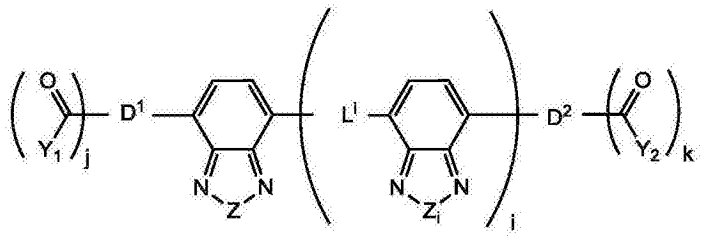
[0029] 其中i是0-100的整数;A^0和A^i各自独立地选自任选取代的烷基、任选取代的烯基、任选取代的杂烷基、任选取代的酰氨基、任选取代的烷氧基、任选取代的羰基以及任选取代的羧基。

[0030] 每个R^5独立地选自任选取代的烷氧基、任选取代的芳氧基、任选取代的酰氧基、氨基。

[0031] A^2选自任选取代的亚烷基、任选取代的亚烯基、任选取代的亚芳基、任选取代的杂亚芳基、酮、酯以及其中Ar是任选取代的芳基或任选取代的杂芳基,R^1选自H、烷基、烯基、芳基、杂芳基、芳烷基、烷芳基;以及R^2选自任选取代的亚烷基、任选取代的亚烯基、任选取代的亚芳基、任选取代的杂亚芳基、酮以及酯;或R^1和R^2可以连接在一起而形成环。

[0032] L^i独立地选自任选取代的亚烷基、任选取代的亚烯基、任选取代的亚炔基、任选取代的亚芳基、任选取代的杂亚芳基。

[0033] 一些实施方案提供了由式(IV)表示的生色团:

[0034] 

(IV);

[0035] 其中i是0-100的整数;Z和Z_i各自独立地选自-O-、-S-、-Se-、-Te-、$-NR^6-$、$-CR^6=CR^6-$以及$-CR^6=N-$,其中R^6是氢、任选取代的C_1-C_6烷基或任选取代的C_1-C_{10}芳基;以及

[0036] D^1和D^2独立地选自任选取代的烷氧基、任选取代的芳氧基、任选取代的酰氧基、任选取代的烷基、任选取代的芳基、任选取代的杂芳基、任选取代的氨基、酰氨基、环状酰氨基以及环状酰亚氨基;j是0、1或2,以及k是0、1或2。

[0037] Y_1和Y_2独立地选自任选取代的芳基、任选取代的烷基、任选取代的环烷基、任选取代的烷氧基以及任选取代的氨基;以及

[0038] L^i独立地选自任选取代的亚烷基、任选取代的亚烯基、任选取代的亚炔基、任选取代的亚芳基、任选取代的杂亚芳基。

[0039] 一些实施方案还提供了波长转换发光介质,其包含光学透明的聚合物基质和至少一种包含本文所公开的生色团的发光染料。

[0040] 一些实施方案还提供了光伏组件,其包括至少一种光伏装置或太阳能电池以及本文所公开的波长转换发光介质,其中所述波长转换发光介质被放置的位置使得入射光在到达所述光伏装置或太阳能电池之前经过所述波长转换发光介质。

[0041] 一些实施方案提供了改善太阳能电池的光伏装置的性能的方法,其包括将本文所公开的波长转换发光介质直接应用于光伏装置或太阳能电池的光入射侧,或将波长转换发光介质封装在光伏装置或太阳能电池中。

[0042] 根据下述优选实施方案的详细描述,本发明的其他方面、特征和优势将会变得显而易见。

[0043] 附图简述

[0044] 图1示出光伏装置或太阳能电池,其中将薄膜波长转换发光介质直接附着于装置的光入射表面。

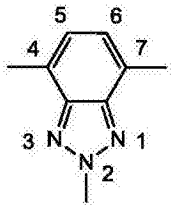
[0045] 图2示出光伏装置或太阳能电池,其中将薄膜波长转换发光介质直接制造在组件中,作为所述组件的光学透明光入射表面和所述光伏装置或太阳能电池之间的封装层。

[0046] 发明详述

[0047] 荧光(或光致发光)染料的一种有用的特性是,它们具有吸收特定波长的光子并以不同波长将所述光子再发射的能力。这种现象还使它们可用于光伏工业。

[0048] 通式I-a、I-b、II-a、II-b、III-a、III-b以及IV表示的生色团在各种应用中、包括在波长转换膜中可用作荧光染料。如通式所示,染料包含苯并杂环体系。在未限制本发明范围的情况下,对可以使用的化合物的类型的其他详情和实例在下文描述。

[0049] 本文所公开的苯并杂环体系包括2H-苯并[d][1,2,3]三唑体系。原子编号如下表示:

[0050] 

[0051] 本文所用“电子供体基团”定义为增加2H-苯并[d][1,2,3]三唑体系的电子密度的任何基团。

[0052] “电子供体连接体”定义为能够连接两个2H-苯并[d][1,2,3]三唑体系、提供其π轨道共轭的任何基团,其也可以增加与之连接的2H-苯并[d][1,2,3]三唑的电子密度或对其具有中性影响。

[0053] “电子受体基团”定义为降低2H-苯并[d][1,2,3]三唑体系的电子密度的任何基团。电子受体基团的位置为2H-苯并[d][1,2,3]三唑环体系的N-2位。

[0054] 术语“烷基”指支链或直链的完全饱和的无环脂肪族烃基团(即,由碳和氢构成,且不含双键和叁键)。烷基包括但不限于甲基、乙基、丙基、异丙基、丁基、异丁基、叔丁基、戊基、己基等。

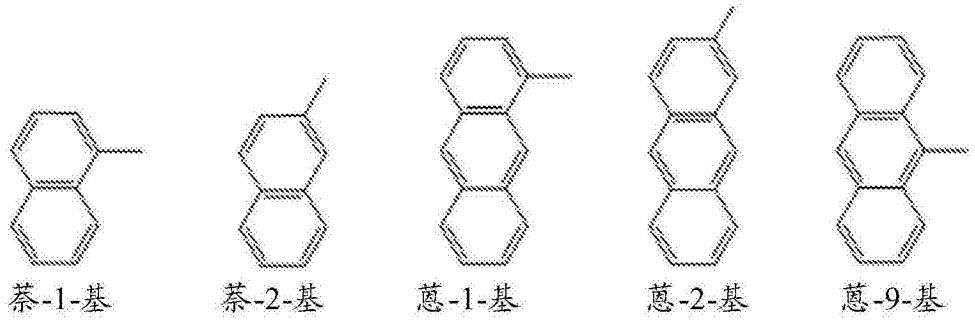
[0055] 本文所用术语“杂芳基”指包含一个或多个杂原子的芳香族基团,其中,不管为一个环或多个稠合环。当存在两个或多个杂原子时,它们可以相同或不同。在稠合环体系中,一个或多个杂原子可以存在于仅一个环中。杂芳基的实例包括但不限于苯并噻唑基、苯并噁嗪基(benzoxazyl)、喹唑啉基、喹啉基、异喹啉基、喹喔啉基、吡啶基、吡咯基、噁唑基、吲哚基、噻唑基等。

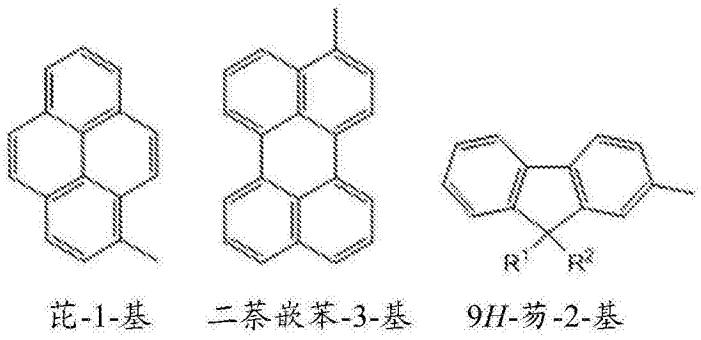
[0056] 本文所用术语“环烷基”指具有3-20个碳原子的饱和脂肪族环体系基团,包括但不限于环丙基、环戊基、环己基、环庚基等。

[0057] 本文所用术语“烯基”指含有碳双键的2-20个碳原子的单价直链或支链基团,包括但不限于1-丙烯基、2-丙烯基、2-甲基-1-丙烯基、1-丁烯基、2-丁烯基等。

[0058] 本文所用术语“炔基”指含有碳叁键的2-20个碳原子的单价直链或支链基团,包括但不限于1-丙炔基、1-丁炔基、2-丁炔基等。

[0059]





[0060] 本文所用术语“芳基”指同素环芳香族基团,无论为一个环或多个稠合环。芳基的实例包括但不限于苯基、萘基、菲基、并四苯基、芴基、芘基等。其他实例包括:***

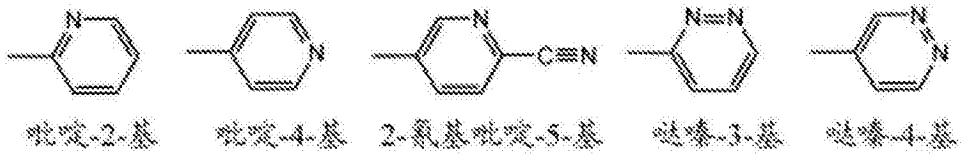
[0061] 本文所用术语“杂芳基”指包含一个或多个杂原子的芳香族基团,不管为一个环或多个稠合环。当存在两个或多个杂原子时,它们可以相同或不同。在稠合环体系中,一个或多个杂原子可以存在于仅一个环中。杂芳基的实例包括但不限于苯并噻唑基、苯并噁嗪基、喹唑啉基、喹啉基、异喹啉基、喹喔啉基、吡啶基、吡咯基、噁唑基、吲哚基、噻唑基等。

[0062] 本文所用术语“烷芳基”或“烷基芳基”指烷基取代的芳基。烷芳基的实例包括但不限于乙基苯基、9,9-己二基-9H-芴等。

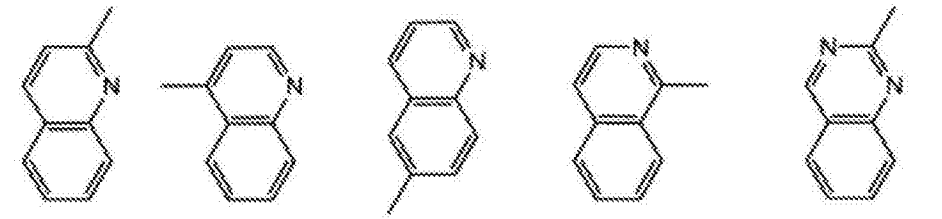
[0063] 本文所用术语“芳烷基”或“芳基烷基”指芳基取代的烷基。芳烷基的实例包括但不限于苯丙基、苯乙基等。

[0064] 本文所用术语“杂芳基”指其中一个或多个环原子是杂原子的芳香族环体系基团，不管为一个环或多个稠合环。当存在两个或多个杂原子时，它们可以相同或不同。在稠合环体系中，一个或多个杂原子可以存在于仅一个环中。杂芳基的实例包括但不限于苯并噻唑基、苯并噁嗪基、喹唑啉基、喹啉基、异喹啉基、喹喔啉基、吡啶基、哒嗪基、嘧啶基、吡嗪基、吡咯基、噁唑基、吲哚基等。取代的和未取代的杂芳基环的其他实例包括：

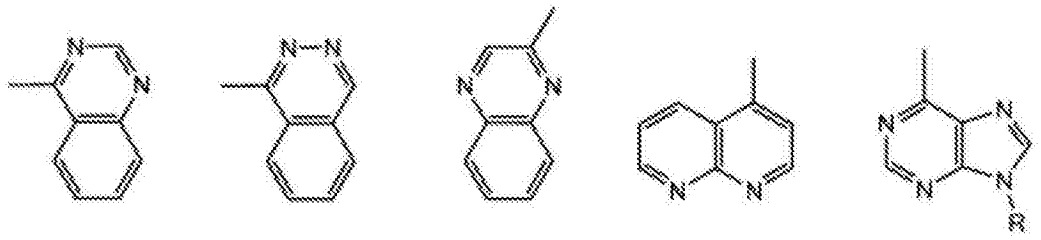
[0065]

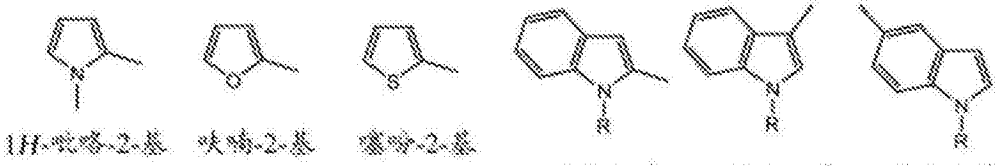


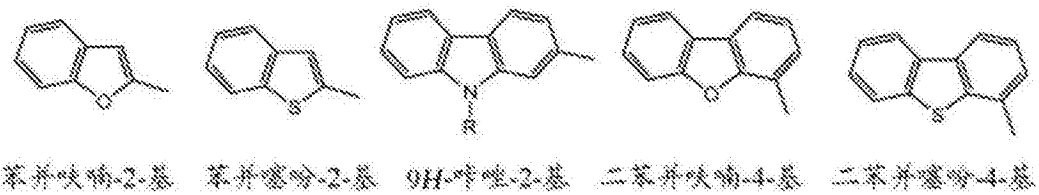




[0066]







[0067] 本文所用术语“烷氧基”指通过--O--连接而共价结合于母体分子的直链或支链烷基。烷氧基的实例包括但不限于甲氧基、乙氧基、丙氧基、异丙氧基、丁氧基、正丁氧基、仲-丁氧基、叔丁氧基等。

[0068] 本文所用术语“杂原子”指S(硫)、N(氮)和O(氧)。

[0069] 本文所用术语“环状氨基”指环状部分中的仲胺或叔胺。环状氨基的实例包括但不限于吖丙啶基、哌啶基、N-甲基哌啶基等。

[0070] 本文所用术语“环状酰亚氨基”指在两个羰基碳通过碳链而连接的基团中的亚胺。环状酰亚氨基团的实例包括但不限于1,8-萘二甲酰亚胺、吡咯烷-2,5-二酮、1H-吡咯-2,5-二酮等。

[0071] 本文所用术语“芳氧基”指通过--O--连接而共价结合于母体分子的芳基。

[0072] 本文所用术语“酰氧基”指基团R-C(=O)O-。

[0073] 本文所用术语“氨基甲酰基”指-NHC(=O)R。

[0074] 本文所用术语“酮”和“羰基”指C=O。

[0075] 本文所用术语“羧基”指-COOH。

[0076] 本文所用术语“酯”指C(=O)O。

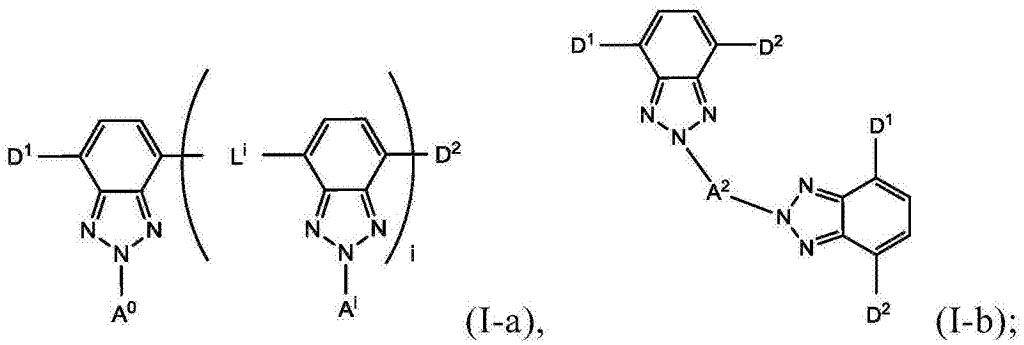
[0077] 本文所用术语“酰氨基”指-NRC(=O)R’。

[0078] 本文所用术语“氨基”指-NR’R”。

[0079] 如本文所用，取代的基团来源于未取代的母体结构，其中已经用另一个原子或基团交换一个或多个氢原子。当取代时，取代基为一个或多个单独且独立地选自C_1-C_6烷基、C_1-C_6烯基、C_1-C_6炔基、C_3-C_7环烷基(任选地用卤素、烷基、烷氧基、羧基、卤代烷基、CN、-SO_2-烷基、-CF_3以及-OCF_3取代的)、偕连接的环烷基、C_1-C_6杂烷基、C_3-C_{10}杂环烷基(如四氢呋喃基)(任选地用卤素、烷基、烷氧基、羧基、CN、-SO_2-烷基、-CF_3以及-OCF_3取代的)、芳基(任选地用卤素、烷基、芳基(任选地被C_1-C_6烷基取代)、芳烷基、烷氧基、芳氧基、羧基、氨基、酰亚氨基、酰氨基(氨基甲酰基取代的)、任选取代的环状酰亚氨基、环状酰氨基、CN、-NH-C(=O)-烷基、-CF_3以及-OCF_3取代)，芳烷基(任选地用卤素、烷基、烷氧基、芳基、羧基、CN、-SO_2-烷基、-CF_3以及-OCF_3取代的)，杂芳基(任选地用卤素、烷基、烷氧基、芳基、杂芳基、芳烷基、羧基、CN、-SO_2-烷基、-CF_3以及-OCF_3取代的)、卤代(如氯代、溴代、碘代以及氟代)、氰基、羟基，任选取代的环状酰亚氨基、氨基、酰亚氨基、酰氨基、-CF_3、C_1-C_6烷氧基、芳氧基、酰氧基、巯基(巯基(mercapto))、卤代(C_1-C_6)烷基、C_1-C_6烷硫基、芳硫基、单-和二-(C_1-C_6)烷基氨基、季铵盐、氨基(C_1-C_6)烷氧基、羟基(C_1-C_6)烷基烷基、氨基(C_1-C_6)烷硫基、氰基氨基、硝基、氨基甲酰基、酮(氧)基、羰基、羧基、羟乙酰基、甘氨酰基、肼基、脒基、胺磺酰基、磺酰基、亚磺酰基、硫代羰基、硫代羧基、磺酰胺、酯、C-酰胺、N-酰胺、N-氨基甲酸酯、O-氨基甲酸酯、脲以及其组合的基团。无论在什么地方以“任选取代的”描述取代基，则该取代基都可以用上述取代基取代。

[0080] 式I-a和I-b

[0081] 一些实施方案提供了具有下述结构之一的生色团：

[0082] 

(I-a), (I-b);

[0083] 其中D^1和D^2是供电子基团，L^i是电子供体连接体，其A^0和A^i是电子受体基团。在一些实施方案中，如果存在多于一个的电子供体基团，则其他电子供体基团可以被另一电子供体、氢原子或另一中性取代基占据。在一些实施方案中，D^1、D^2以及L^i中至少有一个是增强与之连接的2H-苯并[d][1,2,3]三唑体系的电子密度的基团。

[0084] 在式I-a和I-b中，i是0-100的整数。在一些实施方案中，i是0-50、0-30、0-10、0-5或0-3的整数。在一些实施方案中，i是0、1、2、3、4、5、6、7、8、9或10。

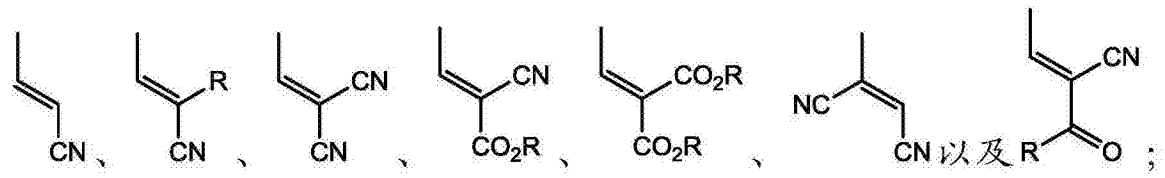
[0085] 在式I-a和I-b中，A^0和A^i各自独立地选自任选取代的烷基、任选取代的烯基、任选取代的杂烷基、任选取代的芳基、任选取代的杂芳基、任选取代的氨基、任选取代的酰氨基、任选取代的环状酰氨基、任选取代的环状酰亚氨基、任选取代的烷氧基和任选取代的羧基以及任选取代的羰基。

[0086] 在一些实施方案中，A^0和A^i各自独立地选自任选取代的杂芳基、任选取代的芳基、任选取代的环状酰亚氨基、任选取代的C_{1-8}烷基以及任选取代的C_{1-8}烯基；其中任选取代的杂芳基的取代基选自烷基、芳基以及卤素；任选取代的芳基的取代基是$-NR^1-C(=O)R^2$或任选取代的环状酰亚氨基，其中R^1和R^2如上文所述。

[0087] 在一些实施方案中，A^0和A^i各自独立地为被选自$-NR^1-C(=O)R^2$和任选取代的环状酰亚氨基的部分取代的苯基，其中R^1和R^2如上文所述。

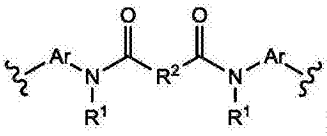
[0088] 在一些实施方案中，A^0和A^i各自是任选取代的杂芳基或任选取代的环状酰亚氨基；其中任选取代的杂芳基和任选取代的环状酰亚氨基的取代基选自烷基、芳基以及卤素。在一些实施方案中，A^0和A^i中的至少一个选自：任选取代的吡啶基、任选取代的哒嗪基、任选取代的嘧啶基、任选取代的吡嗪基、任选取代的三嗪基、任选取代的喹啉基、任选取代的异喹啉基、任选取代的喹唑啉基、任选取代的酞嗪基、任选取代的喹喔啉基、任选取代的萘啶基以及任选取代的噻吩基。

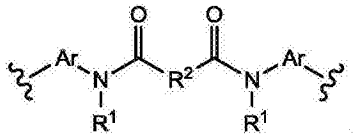
[0089] 在其他实施方案中，A^0和A^i各自是任选取代的烷基。在其他实施方案中，A^0和A^i各自是任选取代的烯基。在一些实施方案中，A^0和A^i中至少一个选自：

[0090] 

[0091] 其中R是任选取代的烷基。

[0092] 在式I-a和I-b中，A^2选自任选取代的亚烷基、任选取代的亚烯基、任选取代的亚芳

基、任选取代的杂亚芳基、酮、酯以及其中Ar是任选取代的芳基或任选取代的杂芳基。R^1选自H、烷基、烯基、芳基、杂芳基、芳烷基、烷芳基；以及R^2选自任选取代的亚烷基、任选取代的亚烯基、任选取代的亚芳基、任选取代的杂亚芳基、酮以及酯；或R^1和R^2可以连接在一起而形成环。

[0093] 在一些实施方案中，A^2选自任选取代的亚芳基、任选取代的杂亚芳基和其中Ar、R^1和R^2如上文所述。

[0094] 在式I-a和I-b中，D^1和D^2各自独立地选自氢、任选取代的烷氧基、任选取代的芳氧基、任选取代的酰氧基、任选取代的烷基、任选取代的芳基、任选取代的杂芳基、任选取代的氨基、酰氨基、环状酰氨基以及环状酰亚氨基，条件是D^1和D^2两者不都是氢。

[0095] 在一些实施方案中，D^1和D^2各自独立地选自氢、任选取代的芳基、任选取代的杂芳基以及氨基，条件是D^1和D^2两者不都是氢。在一些实施方案中，D^1和D^2各自独立地选自氢、任选取代的芳基、任选取代的杂芳基以及二苯基氨基，条件是D^1和D^2两者不都是氢。

[0096] 在一些实施方案中，D^1和D^2各自独立地是任选取代的芳基。在一些实施方案中，D^1和D^2各自独立地是被烷氧基或氨基任选取代的苯基。在其他实施方案中，D^1和D^2各自独立地选自氢、任选取代的苯并呋喃基、任选取代的噻吩基、任选取代的呋喃基、二氢噻吩并二氧芑基(dihydrothienodioxinyl)、任选取代的苯并噻吩基以及任选取代的二苯并噻吩基，条件是D^1和D^2两者不都是氢。

[0097] 在一些实施方案中，任选取代的芳基和任选取代的杂芳基的取代基可以选自烷氧基、芳氧基、芳基、杂芳基以及氨基。

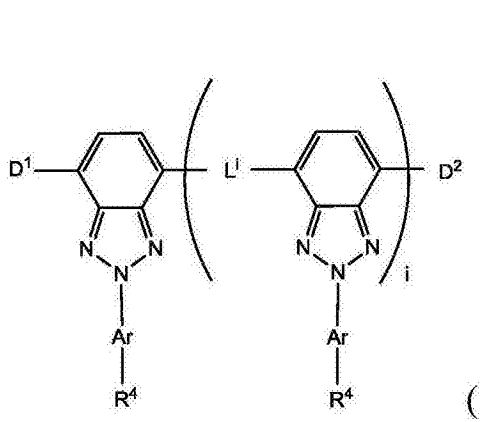
[0098] 在式I-a和I-b中，L^i独立地选自任选取代的亚烷基、任选取代的亚烯基、任选取代的亚炔基、任选取代的亚芳基、任选取代的杂亚芳基。在一些实施方案中，L^i选自任选取代的杂亚芳基和任选取代的亚芳基。

[0099] 在一些实施方案中，L^i中的至少一个选自1,2-亚乙烯基、亚乙炔基(acetylene)、1,4-亚苯基、1,1'-联苯-4,4'-二基、萘-2,6-二基、萘-1,4-二基、9H-芴-2,7-二基、二萘嵌苯-3,9-二基、二萘嵌苯-3,10-二基或芘-1,6-二基、1H-吡咯-2,5-二基、呋喃-2,5-二基、噻吩-2,5-二基、噻吩并[3,2-b]噻吩-2,5-二基、苯并[c]噻吩-1,3-二基、二苯并[b,d]噻吩-2,8-二基、9H-咔唑-3,6-二基、9H-咔唑-2,7-二基、二苯并[b,d]呋喃-2,8-二基、10H-吩噻嗪-3,7-二基以及10H-吩噻嗪-2,8-二基；其中每个部分都是任选取代的。

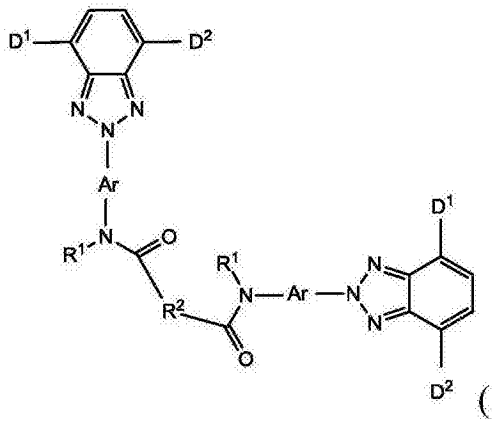
[0100] 式II-a和II-b

[0101] 一些实施方案提供了具有下述结构之一的生色团：

[0102]



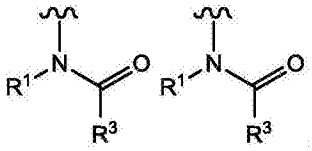
(II-a),



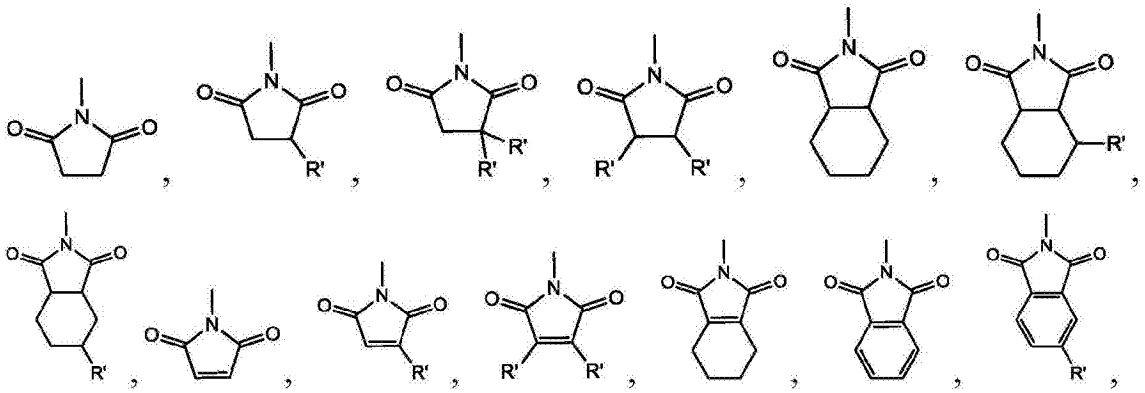
(II-b);

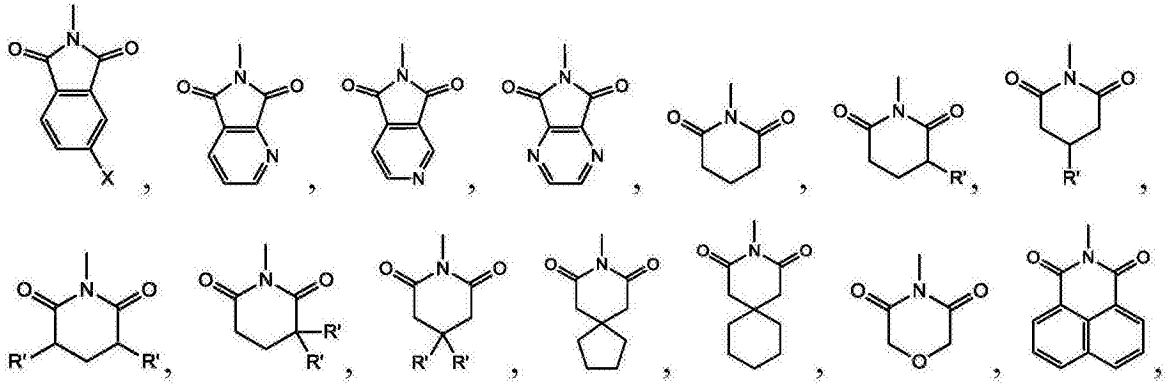
[0103] 其中i是0-100的整数。在一些实施方案中，i是0-50、0-30、0-10、0-5或0-3的整数。在一些实施方案中，i是0、1、2、3、4、5、6、7、8、9或10。

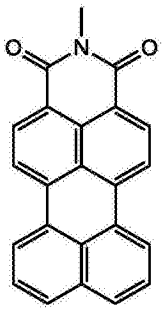
[0104] 在式II-a和II-b中，Ar是任选取代的芳基或任选取代的杂芳基。在一些实施方案中，在2H-苯并[d][1,2,3]三唑环体系的N-2位置处被酰氨基或环状酰亚氨基取代的芳基提供了意料不到且改善的效果。

[0105] 在式II-a和II-b中，R^4是或任选取代的环状酰亚氨基；R^1各自独立地选自H、烷基、烯基、芳基、杂芳基、芳烷基、烷芳基；R^3各自独立地选自任选取代的烷基、任选取代的烯基、任选取代的芳基、任选取代的杂芳基；或R^1和R^3可以连接在一起而形成环。

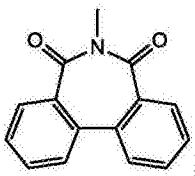
[0106] 在一些实施方案中，R^4是选自下列的任选取代的环状酰亚氨基：







以及



以及其中R’各自是任选取代的烷基或任选取代的芳基；以及X是任选取代的杂烷基。

[0107] 在式II-a和II-b中，R^2选自任选取代的亚烷基、任选取代的亚烯基、任选取代的亚芳基、任选取代的杂亚芳基。

[0108] 式II-a和II-b中，D^1和D^2各自独立地选自氢、任选取代的烷氧基、任选取代的芳氧基、任选取代的酰氧基、任选取代的烷基、任选取代的芳基、任选取代的杂芳基、任选取代的氨基、酰氨基、环状酰氨基以及环状酰亚氨基，条件是D^1和D^2两者不都是氢。

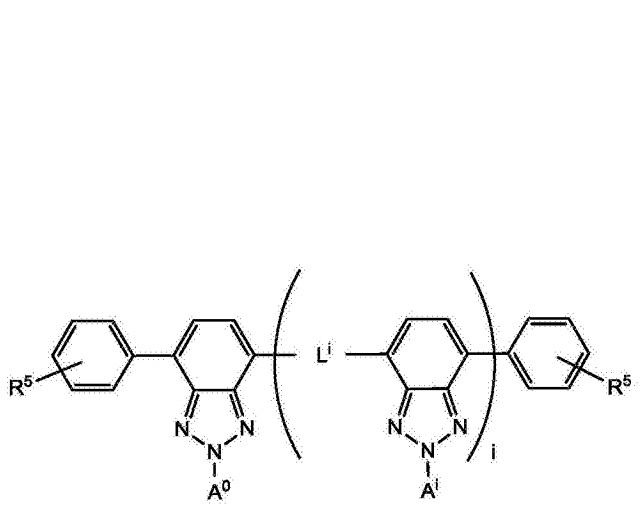
[0109] 在式II-a和II-b中，L^i独立地选自任选取代的亚烷基、任选取代的亚烯基、任选取代的亚炔基、任选取代的亚芳基、任选取代的杂亚芳基。

[0110] 在一些实施方案中，L^i中至少一个选自1,2-亚乙烯基、亚乙炔基、1,4-亚苯基、1,1’-联苯-4,4’-二基、萘-2,6-二基、萘-1,4-二基、9H-芴-2,7-二基、二萘嵌苯-3,9-二基、二萘嵌苯-3,10-二基或芘-1,6-二基、1H-吡咯-2,5-二基、呋喃-2,5-二基、噻吩-2,5-二基、噻吩并[3,2-b]噻吩-2,5-二基、苯并[c]噻吩-1,3-二基、二苯并[b,d]噻吩-2,8-二基、9H-咔唑-3,6-二基、9H-咔唑-2,7-二基、二苯并[b,d]呋喃-2,8-二基、10H-吩噻嗪-3,7-二基以及10H-吩噻嗪-2,8-二基；其中每个部分都是任选取代的。

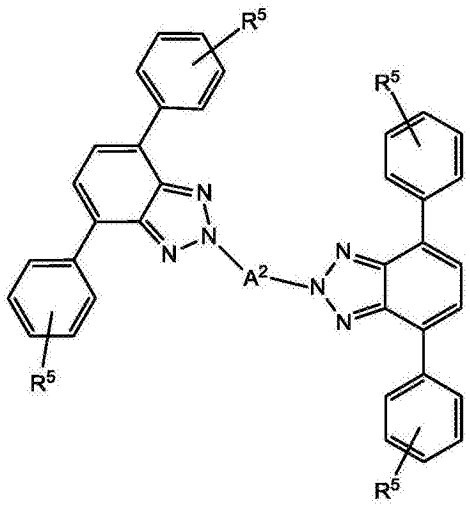
[0111] 式III-a和III-b

[0112] 一些实施方案提供了具有下述结构之一的生色团：

[0113]



(III-a)



(III-b)；

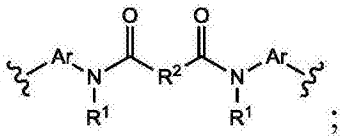
[0114] 在式(III-a)和(III-b)中烷基在2H-苯并[d][1,2,3]三唑环体系N-2位置的布置以及取代的苯基在C-4和C-7位置的布置，提供了意料不到且改善的效果。在式III-a和III-b中，i是0-100的整数。在一些实施方案中，i是0-50、0-30、0-10、0-5或0-3的整数。在一些实施方案中，i是0、1、2、3、4、5、6、7、8、9或10。

[0115] 在式III-a和III-b中，A^0和A^i各自独立地选自任选取代的烷基、任选取代的烯基、任选取代的杂烷基、任选取代的酰氨基、任选取代的烷氧基、任选取代的羰基以及任选取代的羧基。

[0116] 在一些实施方案中，A^0和A^i各自独立地是未取代的烷基或被选自下列的部分取代的烷基：-NRR”、-OR、-COOR、-COR、-CONHR、-CONRR”、卤素以及-CN；其中R是C_1-C_{20}烷基，且R”是氢或C_1-C_{20}烷基。在一些实施方案中，任选取代的烷基可以是任选取代的C_1-C_{40}烷基。在一些实施方案中，A^0和A^i各自独立地是C_1-C_{40}烷基或C_1-C_{20}卤代烷基。

[0117] 在一些实施方案中，A^0和A^i各自独立地是C_1-C_{20}卤代烷基、C_1-C_{40}芳烷基或C_1-C_{20}烯基。

[0118] 在式III-a和III-b中，每个R^5独立地选自任选取代的烷氧基、任选取代的芳氧基、任选取代的酰氧基以及氨基。在一些实施方案中，R^5可以在正位或对位连接于苯基环。在一些实施方案中，R^5可以是由式OC_nH_{2n+1}表示的烷氧基，其中n＝1-40。在一些实施方案中，R^5可以是由下式表示的芳氧基：ArO或O-CR-OAr，其中R是烷基、取代的烷基、芳基或杂芳基，以及Ar是任何取代的或未取代的芳基或者取代的或未取代的杂芳基。在一些实施方案中，R^5可以是由式$OCOC_nH_{2n+1}$表示的酰氧基，其中n＝1-40。

[0119] 在式III-a和III-b中，A^2选自任选取代的亚烷基、任选取代的亚烯基、任选取代的亚芳基、任选取代的杂亚芳基、酮、酯以及其中Ar是任选取代的芳基或任选取代的杂芳基，R^1选自H、烷基、烯基、芳基、杂芳基、芳烷基、烷芳基；以及R^2选自任选取代的亚烷基、任选取代的亚烯基、任选取代的亚芳基、任选取代的杂亚芳基、酮以及酯；

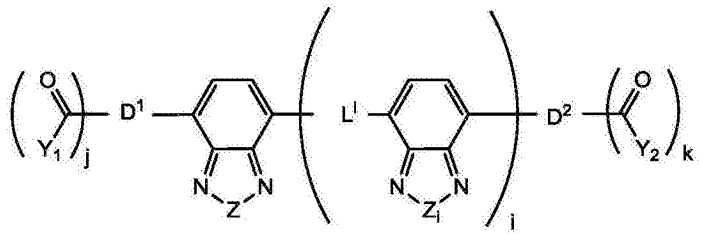
或R^1和R^2可以连接在一起而形成环。

[0120] 在式III-a和III-b中，L^i独立地选自任选取代的亚烷基、任选取代的亚烯基、任选取代的亚炔基、任选取代的亚芳基、任选取代的杂亚芳基。

[0121] 在一些实施方案中，L^i中至少一个选自1,2-亚乙烯基、亚乙炔基、1,4-亚苯基、1,1'-联苯-4,4'-二基、萘-2,6-二基、萘-1,4-二基、9H-芴-2,7-二基、二萘嵌苯-3,9-二基、二萘嵌苯-3,10-二基或芘-1,6-二基、1H-吡咯-2,5-二基、呋喃-2,5-二基、噻吩-2,5-二基、噻吩并[3,2-b]噻吩-2,5-二基、苯并[c]噻吩-1,3-二基、二苯并[b,d]噻吩-2,8-二基、9H-咔唑-3,6-二基、9H-咔唑-2,7-二基、二苯并[b,d]呋喃-2,8-二基、10H-吩噻嗪-3,7-二基以及10H-吩噻嗪-2,8-二基；其中每一部分是任选取代的。

[0122] 式IV

[0123] 一些实施方案提供了具有下述结构的生色团：

[0124] 

(IV)；

[0125] 其中i是0-100的整数。在一些实施方案中，i是0-50、0-30、0-10、0-5或0-3的整数。在一些实施方案中，i是0、1、2、3、4、5、6、7、8、9或10。

[0126] 在式IV中，Z和Z_i各自独立地选自-O-、-S-、-Se-、-Te-、$-NR^6-$、$-CR^6=CR^6-$以及$-CR^6=N-$，其中R^6是氢、任选取代的C_1-C_6烷基或任选取代的C_1-C_{10}芳基；以及

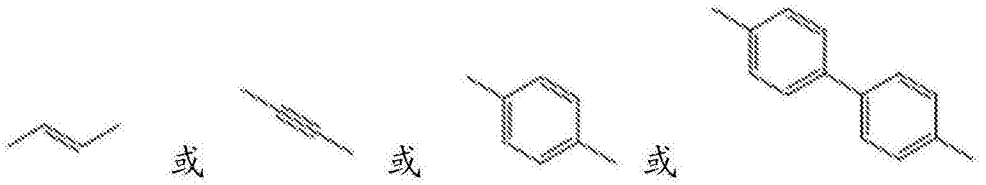
[0127] 在式IV中，D^1和D^2独立地选自任选取代的烷氧基、任选取代的芳氧基、任选取代的酰氧基、任选取代的烷基、任选取代的芳基、任选取代的杂芳基、任选取代的氨基、酰氨基、环状酰氨基以及环状酰亚氨基；j是0、1或2，以及k是0、1或2。在一些实施方案中，$-C(=O)Y_1$和$-C(=O)Y_2$基团可以连接于D^1和D^2的任选取代的部分的取代基。

[0128] 在式IV中，Y_1和Y_2独立地选自任选取代的芳基、任选取代的烷基、任选取代的环烷基、任选取代的烷氧基以及任选取代的氨基；以及

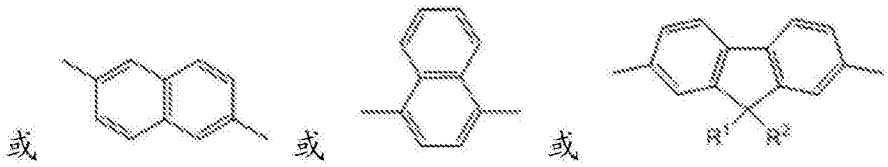
[0129] 在式IV，L^i独立地选自任选取代的亚烷基、任选取代的亚烯基、任选取代的亚炔基、任选取代的亚芳基、任选取代的杂亚芳基

[0130] 在一些实施方案中，L^i中至少一个选自1,2-亚乙烯基、亚乙炔基、1,4-亚苯基、1,1'-联苯-4,4'-二基、萘-2,6-二基、萘-1,4-二基、9H-芴-2,7-二基、二萘嵌苯-3,9-二基、二萘嵌苯-3,10-二基或芘-1,6-二基、1H-吡咯-2,5-二基、呋喃-2,5-二基、噻吩-2,5-二基、噻吩并[3,2-b]噻吩-2,5-二基、苯并[c]噻吩-1,3-二基、二苯并[b,d]噻吩-2,8-二基、9H-咔唑-3,6-二基、9H-咔唑-2,7-二基、二苯并[b,d]呋喃-2,8-二基、10H-吩噻嗪-3,7-二基以及10H-吩噻嗪-2,8-二基；其中每一部分是任选取代的。

[0131] 对于上述任何式中的L^i，电子连接体表示共轭的电子体系，其可以是中性的或自身充当电子供体。在一些实施方案中，下文提供了一些实例，其可以含有或可不含有其他连接的取代基。

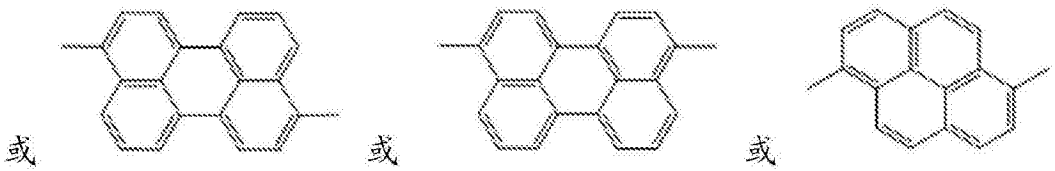
[0132] 

1,2-亚乙烯基 亚乙炔基 1,4-亚苯基 1,1'-联苯-4,4'-二基

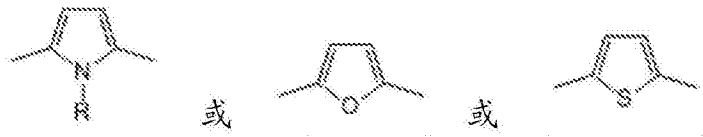


萘-2,6-二基 萘-1,4-二基 9*H*-芴-2,7-二基

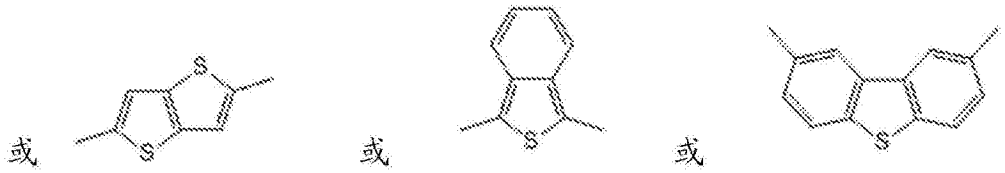
[0133] 等。



二萘嵌苯-3,9-二基 二萘嵌苯-3,10-二基 芘-1,6-二基

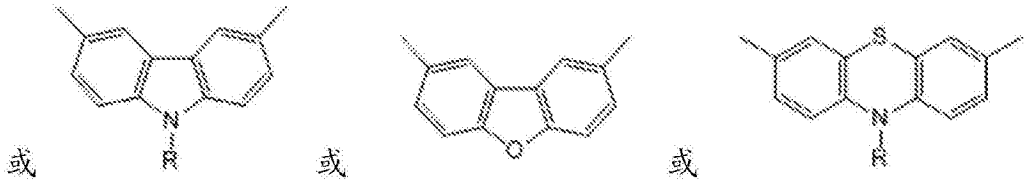


1*H*-吡咯-2,5-二基 呋喃-2,5-二基 噻吩-2,5-二基

[0134] 

等。

噻吩并[3,2-*b*]噻吩-2,5-二基 苯并[*c*]噻吩-1,3-二基 二苯并[*b*,*d*]噻吩-2,8-二基



9*H*-咔唑-3,6-二基 二苯并[*b*,*d*]呋喃-2,8-二基 10*H*-吩噻嗪-3,7-二基

[0135] 波长转换发光介质

[0136] 本文所公开的生色团可用于且可适于提供用于提高长波转换效率的荧光膜，并且提供了高荧光量子效率。生色团可以提供波长转换发光介质，其提供了卓越的光转换效果。波长转换发光介质接受具有第一波长的至少一个光子作为输入，并提供具有第二波长的至少一个光子作为输出，所述第二波长长于(高于)所述第一波长。

[0137] 波长转换发光介质包含光学透明的聚合物基质和含本文所公开的生色团的至少一种有机发光染料。在一些实施方案中，聚合物基质由选自聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚甲基丙烯酸甲酯、聚乙烯醇缩丁醛、乙烯醋酸乙烯酯、乙烯四氟乙烯、聚酰亚胺、无定形聚碳酸酯、聚苯乙烯、硅氧烷溶胶-凝胶、聚氨酯、聚丙烯酸酯以及其组合的物质形成。

[0138] 在一些实施方案中，发光染料以约0.01wt％至约3wt％、约0.03wt％至约2wt％、约0.05wt％至约1wt％、约0.1wt％至约0.9wt％或约0.2wt％至约0.7wt％的量存在于聚合物

基质。在介质的实施方案中，发光染料以约0.5wt％的量存在于聚合物基质。

[0139] 在一些实施方案中，聚合物基质材料的折射率为约1.4至约1.7、约1.45至约1.65或约1.45至约1.55。在一些实施方案中，聚合物基质材料的折射率为约1.5。

[0140] 在一些实施方案中，通过以下方式将波长转换发光介质制造成薄膜结构：(i)制备聚合物溶液，其中聚合物粉末以预定比例溶解于诸如四氯乙烯(TCE)、环戊酮、二氧己环等的溶剂中；(ii)通过将聚合物溶液与发光染料以预定重量比混合来制备含发光染料的聚合物混合物以获得含染料的聚合物溶液，(iii)直接将含染料的聚合物溶液浇铸在玻璃基材上，接着在2小时内从室温到高达100℃热处理所述基材，通过130℃进一步真空加热过夜来完全除去剩余的溶剂，从而形成染料/聚合物薄膜，以及(iv)在使用之前，在水下剥离染料/聚合物薄膜，接着干燥自立(free-standing)的聚合物膜；(v)通过改变染料/聚合物溶液浓度和蒸发速度可以控制膜厚度。

[0141] 发光薄膜的厚度可以在广泛的范围内变化。在一些实施方案中，发光薄膜的厚度为约0.1μm至约1mm、约0.5μm至约1mm或约1μm至约0.8mm。在一些实施方案中，发光薄膜的厚度为约5μm至约0.5mm。

[0142] 波长转换介质可用于各种应用，例如光学光收集系统、基于荧光的太阳能收集器、荧光激活显示器以及单分子光谱，仅举几例。使用本文所公开的有机波长下转移发光介质，当直接应用于装置的光入射表面或在制造过程中直接封装于所述装置中时，能以提高大于0.5％的程度明显提高光伏装置或太阳能电池的光伏转换效率。

[0143] 光伏组件和方法

[0144] 本发明的另一方面提供了用于将日光能转换成电的光伏组件，光伏组件包括至少一个光伏装置或太阳能电池和本文所述的波长转换发光介质。至少一个光伏装置或太阳能电池适于将入射的日光能转换成电。波长转换发光介质被放置的位置使得入射光在到达光伏装置或太阳能电池之前经过波长转换发光介质。光伏组件使用波长转换发光介质以提高光伏装置的光电转换效率。

[0145] 这些光伏装置或太阳能电池中的许多种在所述装置的光入射侧上利用有下述材料，所述材料吸收太阳光谱的某些波长，通常是较短的紫外光(UV)波长，而不允许这些光经过而达到所述装置的光导材料。这种UV吸收显著降低所述装置的效率。当在这些光伏装置和太阳能电池中将下转移介质应用于所述装置的光入射侧时，下转移介质的使用使较短的波长光以较长(较高)的更有利的波长而从所述介质激发并再发射，随后较长(较高)的更有利的波长可以被光伏装置或太阳能电池利用，通过允许更广的太阳能谱转换成电而有效提高光电转换效率。

[0146] 多个出版物已经公开了使用发光下转移材料来提高光伏装置和太阳能电池的效率，包括第7,791,157号美国专利和第2009/0151785、2010/0294339以及2010/0012183号美国专利申请公开。所有这些出版物包括应用于光伏装置或太阳能电池的发光下转移介质的示例性实施方案，其中介质由无机材料构成。有利的是，使用有机介质而不是无机介质来提高光伏装置或太阳能电池的效率具有显著降低装置成本的潜力，因为这些有机材料的合成和应用更加低廉。

[0147] 本公开的另一方面是改善光伏装置或太阳能电池的性能的方法，包括将波长转换发光介质直接应用于太阳能电池或光伏装置的光入射侧。

[0148] 本公开的另一方面提供了改善光伏装置或太阳能电池的性能的方法，包括在光伏装置或太阳能电池的制造过程中将波长转换发光介质直接并入光伏装置或太阳能电池中，从而使发光介质封装在光伏装置或太阳能电池与光入射侧上的覆盖基材之间。

[0149] 在一些实施方案中，如图1所示，将发光膜100直接附着于太阳能电池103的光入射表面102。图1示出光伏装置或太阳能电池，其中薄膜波长转换发光介质100直接附着于装置的光入射表面102。将折射率匹配的液体或光学粘合剂101应用于太阳能电池103的发光膜和光入射表面之间以确保更好的光耦合效率(light out-coupling efficiency)。

[0150] 在一些实施方案中，将折射率匹配的液体或粘合剂101应用于太阳能电池的发光膜与前基材之间以确保更好的光耦合效率。

[0151] 在一些实施方案中，如图2所述，在太阳能电池制造过程中，将发光膜100直接用作封装层。将发光膜100封装于太阳能电池组件103与其前覆盖基材102之间。图2示出光伏装置或太阳能电池，其中薄膜波长转换发光介质100直接制造在组件中作为组件的光学透明的光入射表面102与光伏装置或太阳能电池103之间的封装层。

[0152] 在一些实施方案中，太阳能电池是CdS/CdTe太阳能电池。在另一实施方案中，太阳能电池是CIGS太阳能电池。在一个实施方案中，太阳能电池选自非晶硅太阳能电池、微晶硅太阳能电池或晶体硅太阳能电池。

[0153] 在一些实施方案中，利用Newport太阳光模拟器系统，在1倍太阳光照射(AM1.5G)下，在具有和不具有薄膜有机下转移发光介质的情况下，测量太阳能电池效率。利用下述方程式，测定使用荧光介质的太阳能电池的效率提高：

[0154] 效率提高＝($\eta_{电池+发光膜}-\eta_{电池}$)/$\eta_{电池}$*100％

[0155] 在一些实施方案中，根据本文所公开的方法使用波长转换发光介质来改良晶体硅太阳能电池，且效率的提高经测定为大于0.2％。在一个实施方案中，效率的提高经测定为大于0.4％。在一个实施方案中，效率的提高经测定为大于0.5％。在一个实施方案中，效率的提高经测定为大于0.8％。在一个实施方案中，效率的提高经测定为大于1.0％。

[0156] 在一些实施方案中，根据本文所公开的方法使用波长转换发光介质对效率$\eta_{电池}$为11.3％(这与大多数商购可获得的CdS/CdTe电池所实现的效率水平相似)的CdS/CdTe太阳能电池的进行改良，效率的提高经测定为大于约2％。在一个实施方案中，效率的提高经测定为大于约6％。在一个实施方案中，效率的提高经测定为大于约10％。在一个实施方案中，效率的提高经测定为大于约12％。在一个实施方案中，效率的提高经测定为大于约14％。

[0157] 在一些实施方案中，根据本文所公开的方法使用波长转换发光介质对效率$\eta_{电池}$为14.0％(这稍高于大多数商购可获得的CIGS电池的效率水平)的CIGS太阳能电池进行改良，效率的提高经测定为大于约6％。在一个实施方案中，效率的提高经测定为大于约7％。在一个实施方案中，效率的提高经测定为大于约10％。在一个实施方案中，效率的提高经测定为大于约11％。

[0158] 在一些实施方案中，光伏装置或太阳能电池包括至少一种选自：硫化镉/碲化镉太阳能电池、联硒化铜铟镓太阳能电池、非晶硅太阳能电池、微晶硅太阳能电池或晶体硅太阳能电池的装置。

[0159] 为了概括本发明的各方面和相对于相关技术而实现的优势，本公开描述了本发明的某些目标和优势。当然，应当理解，根据本发明的任何具体实施方案，不一定可以实现所

有这类目标或优势。因此，例如，本领域技术人员应当认识到，本发明可以以实现或优化本文所教导的一种优势或一组优势的方式来体现或实施，而不必实现本文所教导或提出的其他目标或优势。

[0160] 根据下面的实施例，本发明的其他方面、特征和优势将会显而易见。

实施例

[0161] 参考优选的实施方案对本发明的实施方案进行解释，所述优选的实施方案并不意欲对本发明加以限制。在本公开中，除非另有说明，所列的取代基包括进一步取代的和未取代的基团。此外，在本公开中，如未指定条件和/或结构，则本领域技术人员根据本公开能轻易地提供这类条件和/或结构作为本公开规定的常规实验事项。

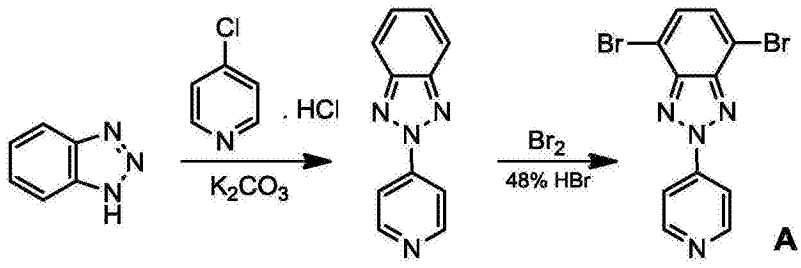
[0162] 对于每一示例性化合物，在溶液和/或聚乙烯醇缩丁醛(PVB)膜中测量最大吸收和荧光发生波长。例如，在获得的生色团实施例1(4,7-双(4-(N,N-二苯基氨基)苯基)-2-(吡啶-4-基)-2H-苯并[d][1,2,3]三唑)的二氯甲烷溶液中，生色团的最大吸收为451nm，并且，在470nm的光照下的最大荧光发射为593nm。例如，在包含生色团实施例48的二氯甲烷(DCM)的溶液中，生色团的最大吸收为448nm，并且，在470nm的光照下的最大荧光发射为618nm。在包含生色团实施例48的PVB膜(具有0.3wt％生色团)中，生色团的最大吸收为456nm，并且，在470nm的光照下的最大荧光发射为562nm。最大吸收和最大荧光之间的波长差异是对新的光学光收集系统和基于荧光的太阳能收集器有用的改善的特性。

[0163] 另外，实施例1-32化合物基于式(I-a)和(I-b)的结构。实施例33-41化合物基于式(II-a)和(II-b)的结构。实施例42-47化合物基于式(III-a)和(III-b)的结构。实施例48-59基于式(IV-a)的结构。

[0164] 实施例合成和光谱数据

[0165] 中间体A

[0166] 利用两步过程合成共同中间体A。

[0167] 

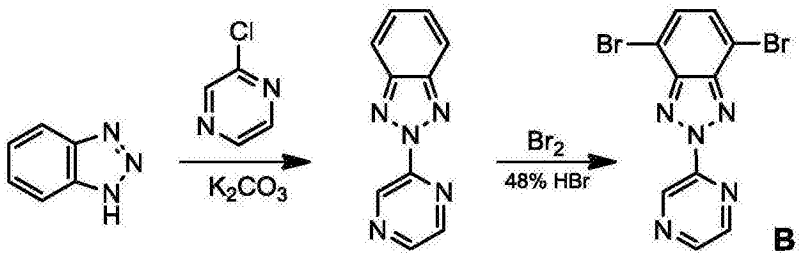
[0168] 步骤1：2-(吡啶-4-基)-2H-苯并[d][1,2,3]三唑的合成

[0169] 将4-氯吡啶盐酸盐(25.0g,166mmol)、苯并三唑(29.6g,249mmol)、碳酸钾(69.1g,500mmol)以及二甲基甲酰胺(500mL)的混合物在130℃在氩气中搅拌并加热3天。冷却后，过滤出固体，并在减压下蒸发溶剂。用二氯甲烷(200mL)处理残留物，过滤并利用填充有硅胶(500mL)的柱和作为洗脱剂的己烷/乙酸乙酯(1:1)来层析。合并含有所需产物的级分，并蒸馏掉溶剂。用乙醇磨碎残留物，并将固体过滤出，在真空干燥箱中干燥，从而获得2-(吡啶-4-基)-2H-苯并[d][1,2,3]三唑，6.45(20％)。^{1}H NMR(400MHz,$CDCl_3$)：δ8.80(m,2H,吡啶)，8.26(m,2H,吡啶)，7.93(m,2H,苯并三唑)，7.46(m,2H,苯并三唑)。

[0170] 步骤2：中间体A-4,7-二溴-2-(吡啶-4-基)-2H-苯并[d][1,2,3]三唑的合成

[0171] 将2-(吡啶-4-基)-2H-苯并[d][1,2,3]三唑(6.42g,32.7mmol)、溴(5.20mL,100mmol)和48%HBr(50mL)的混合物于120℃加热40小时。将反应混合物倒入冰/水(500mL)中,用5N NaOH处理至pH 8,并且通过添加1M硫代硫酸钠除去过量的溴(用KI/淀粉试纸测试)。在搅拌30分钟后,过滤出固体、用水洗涤,并在真空干燥箱中干燥。利用柱层析(硅胶,二氯甲烷/乙酸乙酯9:1)纯化粗产物,并用乙酸乙酯(50mL)洗涤,从而获得4,7-二溴-2-(吡啶-4-基)-2H-苯并[d][1,2,3]三唑(中间体A)5.00g(43%)。^{1}H NMR(400MHz,$CDCl_3$):δ8.85(m,2H,吡啶),8.33(m,2H,吡啶),7.53(s,2H,苯并三唑)。

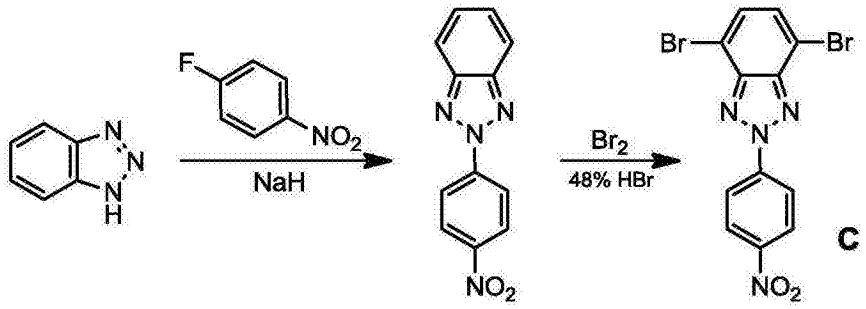
[0172] 中间体B

[0173] 

B

[0174] 应用与中间体A相似的两步过程,从而在第一步骤中获得2-(吡嗪-2-基)-2H-苯并[d][1,2,3]三唑(产率23%),并在第二步骤中获得4,7-二溴-2-(吡嗪-2-基)-2H-苯并[d][1,2,3]三唑(中间体B,26%)。^{1}H NMR(400MHz,$CDCl_3$):δ9.75(d,J=1.5Hz,1H,吡嗪),8.81(d,J=2.2Hz,1H,吡嗪),8.71(dd,J=2.5和1.5Hz,1H,吡嗪),7.56(s,2H,苯并三唑)。

[0175] 中间体C

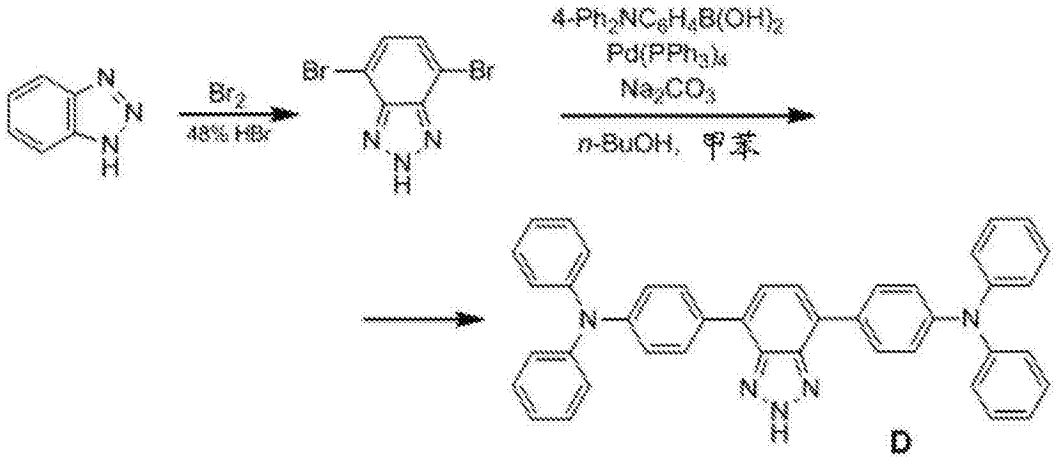
[0176] 

C

[0177] 应用与中间体A相似的两步过程,从而在第一步骤中获得2-(4-硝基苯基)-2H-苯并[d][1,2,3]三唑(产率16%),并在第二步骤中获得4,7-二溴-2-(4-硝基苯基)-2H-苯并[d][1,2,3]三唑(中间体C,75%)。^{1}H NMR(400MHz,$CDCl_3$):δ8.65(m,2H,4-硝基苯基),8.44(m,2H,4-硝基苯基),7.54(s,2H,苯并三唑)。

[0178] 中间体D

[0179] 以两步法合成共同中间体D。

[0180] 

[0181] 步骤1：4,7-二溴-2H-苯并[d][1,2,3]三唑的合成

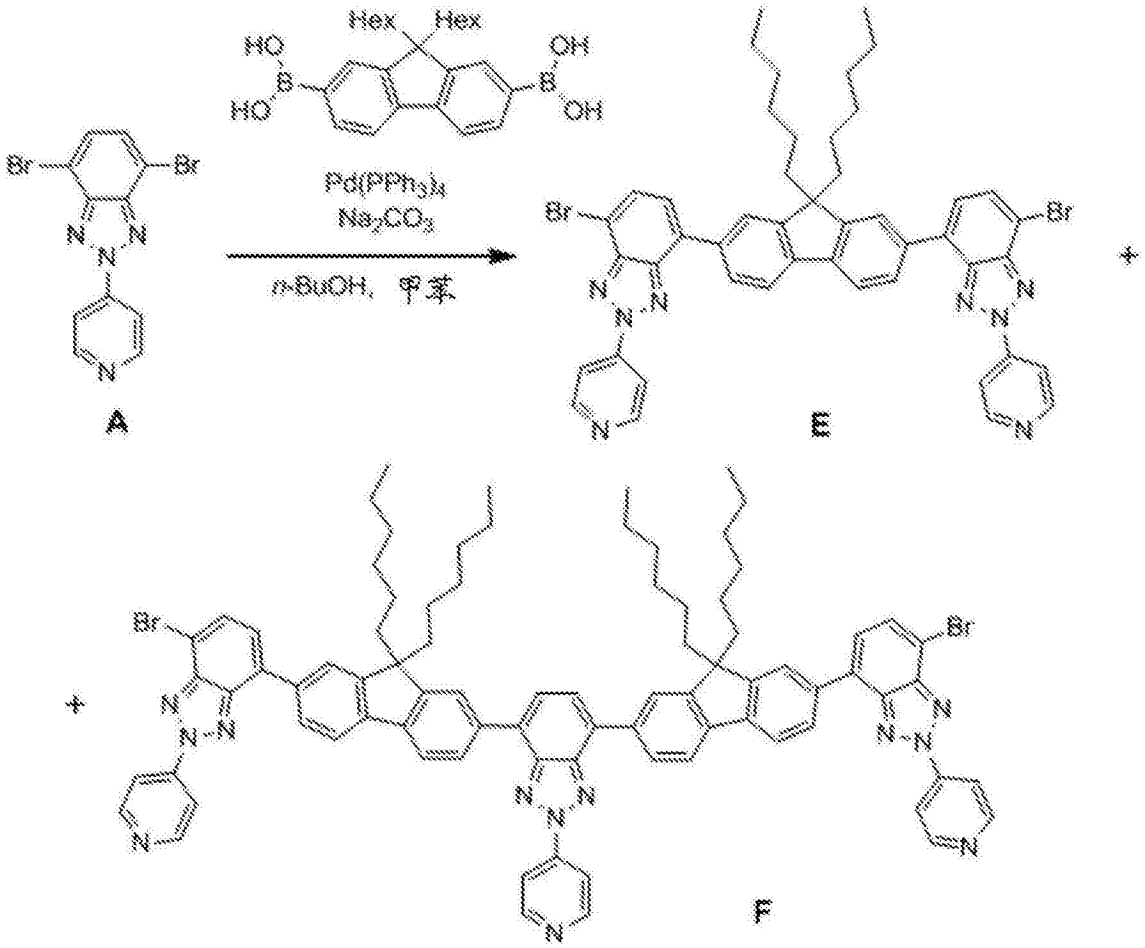
[0182] 将苯并三唑(5.96g,50mmol)、溴(7.7mL,150mmol)和48％HBr(30mL)的混合物于120℃下加热24小时。将反应混合物倒入冰/水(200mL)中，用5N NaOH中和，并通过添加1M硫代硫酸钠除去过量的溴(用KI/淀粉试纸测试)。在搅拌30分钟后，过滤出固体，用水洗涤，并在真空干燥箱干燥。利用柱层析(硅胶，二氯甲烷/乙酸乙酯75:25)纯化粗产物，并用乙酸乙酯(50mL)洗涤，从而获得4,7-二溴-2H-苯并[d][1,2,3]三唑2.65g(19％)。

[0183] 步骤2：中间体D-4,7-双(4-(N,N-二苯基氨基)苯基)-2H-苯并[d][1,2,3]三唑的合成

[0184] 将4,7-二溴-2H-苯并[d][1,2,3]三唑(1.37g,5.5mmol)、4-(二苯基氨基)苯基硼酸(3.47g,12mmol)、碳酸钠(5,30g,50mmol)的水(10mL)溶液、四(三苯基膦)钯(0)(1.15g,1.0mmol)、正丁醇(80mL)以及甲苯(10mL)的混合物于120℃下在氩气中搅拌并加热4天。将反应混合物倒入水(300mL)中，搅拌15分钟，并用二氯甲烷(2×300mL)萃取。用无水硫酸钠干燥溶液，在减压下除去溶剂，并对残留物进行层析(硅胶，二氯甲烷/乙酸乙酯95:5)，从而获得4,7-双(4-(N,N-二苯基氨基)苯基)-2H-苯并[d][1,2,3]三唑(中间体D)，1.85g(56％)。^{1}H NMR(400MHz,$CDCl_3$)：δ7.58(s,2H,苯并三唑)，7.16-7.23(m,16H,对亚苯基和Ph)，7.07(t,J＝7.3,4H,Ph)，7.02(bs,1H,N-H)。

[0185] 中间体E和F

[0186]



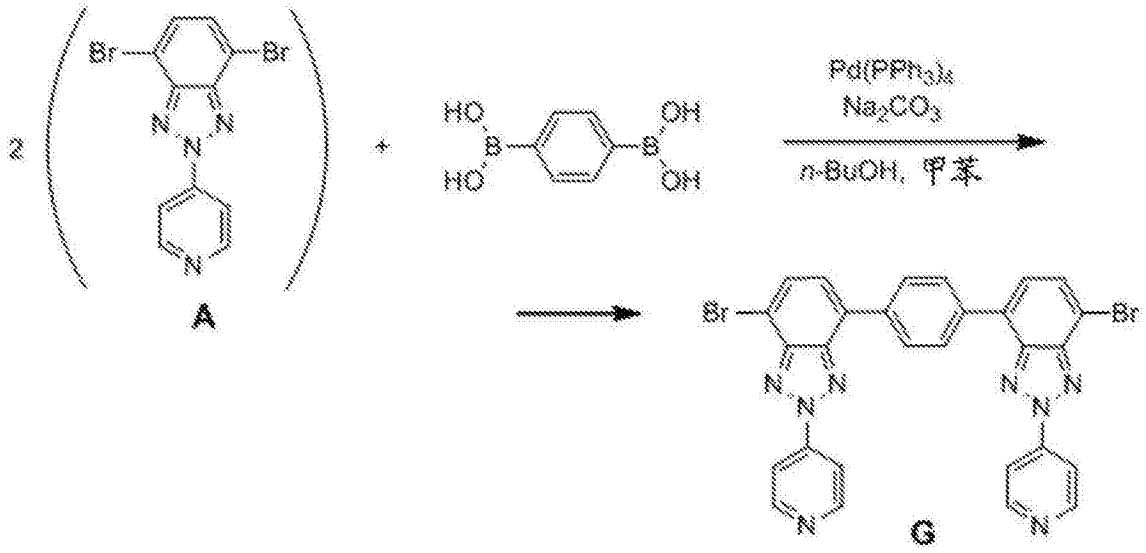
[0187] 将中间体A(90%,13.77g,35mmol)、9,9-二己基芴-2,7-二硼酸(5.06g,12mmol)、碳酸钠(4.24g,40mmol)的水(25mL)溶液、四(三苯基膦)钯(0)(2.00g,1.72mmol)、正丁醇(60mL)以及甲苯(80mL)的混合物于110℃在氩气下搅拌并加热48小时。将反应混合物倒入水(300mL)中,用5N NaOH(30mL)处理,搅拌1小时,并用二氯甲烷(4×400mL)萃取。在减压下除去挥发物,并对残留物进行层析(硅胶,二氯甲烷/四氢呋喃9:1)。第一级分产生回收的起始材料中间体A(5.00g,36%)。

[0188] 用丙酮(20mL)洗涤来自第二级分的材料,并在真空干燥箱中干燥,从而获得2,7-双(7-溴-2-(吡啶-4-基)-2H-苯并[d][1,2,3]三唑-4-基)-9,9-二己基芴(中间体E),黄色晶体,4.52g(纯度90%,产率39%)。^{1}H NMR(400MHz,$CDCl_3$):δ8.84(m,4H,吡啶),8.36(m,4H,吡啶),8.10(s,2H,芴),8.06(d,2H,苯并三唑),7.93(d,J=8.0Hz,2H,苯并三唑),7.77(d,J=7.7Hz,2H,芴),7.59(d,J=7.7Hz,2H,芴),2.15(m,4H,己基),1.13-1.15(m,12H,己基),0.89(m,4H,己基),0.72(t,J=6.6Hz,6H,己基)。

[0189] 第三级分产生中间体F,黄色晶体,1.65g(纯度80%,产率39%)。^{1}H NMR(400MHz,$CDCl_3$):δ8.84(m,4H,吡啶),8.36(m,4H,吡啶),8.10(s,2H,芴),8.06(d,2H,苯并三唑),7.93(d,J=8.0Hz,2H,苯并三唑),7.77(d,J=7.7Hz,2H,芴),7.59(d,J=7.7Hz,2H,芴),2.15(m,4H,己基),1.13-1.15(m,12H,己基),0.89(m,4H,己基),0.72(t,J=6.6Hz,6H,己基)。

[0190] 中间体G

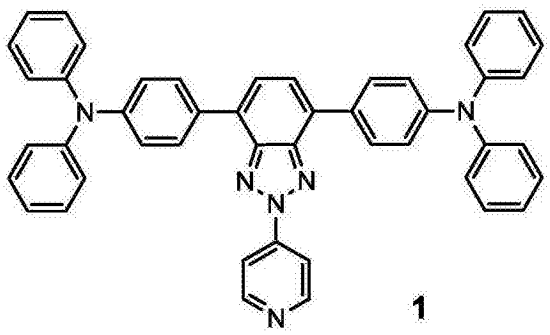
[0191]



[0192] 将中间体A(90%,2.40g,6.14mmol)、1,4-苯二硼酸(248mg,1.5mmol)、碳酸钠(530g,5mmol)的水(4mL)溶液、四(三苯基膦)钯(0)(500mg,0.43mmol)、正丁醇(20mL)以及甲苯(20mL)的混合物于110℃下在氩气中搅拌并加热68小时。将反应混合物倒入水(300mL)中,用5N NaOH(50mL)处理,搅拌1小时,并用二氯甲烷(3×200mL,在二氯甲烷中的溶解度低)萃取。在减压下除去挥发物,并对残留物进行层析(硅胶,氯仿/四氢呋喃9:1)。用乙酸乙酯(30mL)磨碎获得的产物,滤出并在真空干燥箱中干燥,从而获得1,4-双(7-溴-2-(吡啶-4-基)-2H-苯并[d][1,2,3]三唑-4-基)苯(中间体G),黄色晶体,610mg(纯度80%,产率65%)。^{1}H NMR(400MHz,$CDCl_3$):δ8.86(m,4H,吡啶),8.39(m,4H,吡啶),8.26(s,4H,苯并三唑),7.79(d,J=7.7Hz,2H,苯),7.62(d,J=7.7Hz,2H,苯)。

[0193] 实施例1

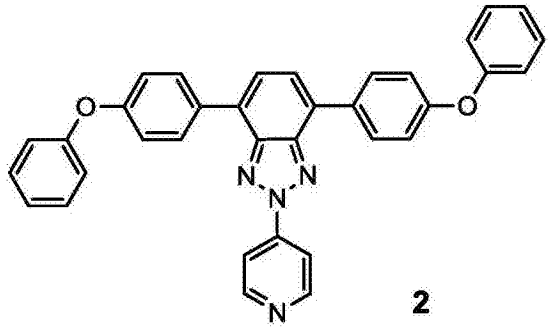
[0194]



[0195] 将中间体A(纯度90%,1.95g,5mmol)、碳酸钠(2.69g,25mmol)、4-(二苯基氨基)苯基硼酸(3.47g,12mmol)、四(三苯基膦)钯(0)(0.58g,0.5mmol)、水(20mL)、二氧己环(80mL)以及甲苯(10mL)的混合物于110℃在氩气中加热48小时。将反应混合物倒入水(200mL)中,用二氯甲烷(200mL)稀释,用2N NaOH(50mL)处理,搅拌1小时,并分离二氯甲烷层。用二氯甲烷(200mL)洗涤水相。合并两种二氯甲烷溶液,用无水硫酸钠干燥,并在减压下除去溶剂。通过柱层析纯化粗产物,并从乙酸乙酯/乙醇(1:1)中再结晶,从而获得4,7-双(4-(N,N-二苯基氨基)苯基)-2-(吡啶-4-基)-2H-苯并[d][1,2,3]三唑(实施例1),橙色晶体,1.71g(50%)。^{1}H NMR(400MHz,$CDCl_3$):δ8.80(m,2H,吡啶),8.34(m,2H,吡啶),8.06(d,J=8.7Hz,4H,对亚苯基),7.67(s,2H,苯并三唑),7.31(m,8H,Ph),7.21(m,12H,对亚苯基和Ph),7.08

(tt,J=7.3和2.2Hz,4H,Ph)。UV-vis光谱(二氯甲烷):λ_{max}=451nm。荧光测定(二氯甲烷):λ_{max}=593nm。

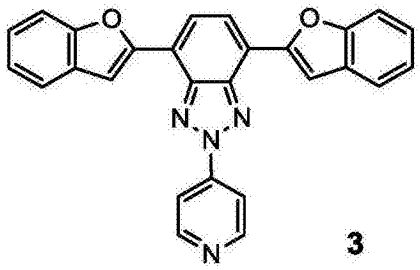
[0196] 实施例2

[0197] 

2

[0198] 将中间体A(704mg,2mmol)、4-苯氧基苯基硼酸(2.14g,10mmol)、四(三苯基膦)钯(0)(0.50g,0.43mmol)、碳酸钠(2.12g,20mmol)水(8mL)溶液、正丁醇(20mL)、甲苯(20mL)以及丙酮(5mL)的混合物于110℃在氩气中加热16小时。将反应混合物倒入水(100mL)中,用二氯甲烷(100mL)稀释,搅拌1小时,并分离二氯甲烷层。用二氯甲烷(100mL)洗涤水相。合并两种二氯甲烷溶液,用无水硫酸钠干燥,并在减压下除去溶剂。通过柱层析(硅胶,二氯甲烷/乙酸乙酯9:1)纯化粗产物,并从乙酸乙酯中再结晶,从而获得4,7-双(4-苯氧基苯基)-2-(吡啶-4-基)-2H-苯并[d][1,2,3]三唑(实施例2),黄绿色晶体,865mg(81%)。^{1}H NMR(400MHz,$CDCl_3$):δ8.82(m,2H,吡啶),8.35(m,2H,吡啶),8.12(d,J=8.7Hz,4H,对亚苯基),7.69(s,2H,苯并三唑),7.40(m,4H,Ph),7.18(d,J=8.7Hz,4H,对亚苯基),7.17(m,2H,Ph),7.13(m,4H,Ph)。UV-vis光谱(二氯甲烷):λ_{max}=386nm。荧光测定(二氯甲烷):λ_{max}=499nm。

[0199] 实施例3

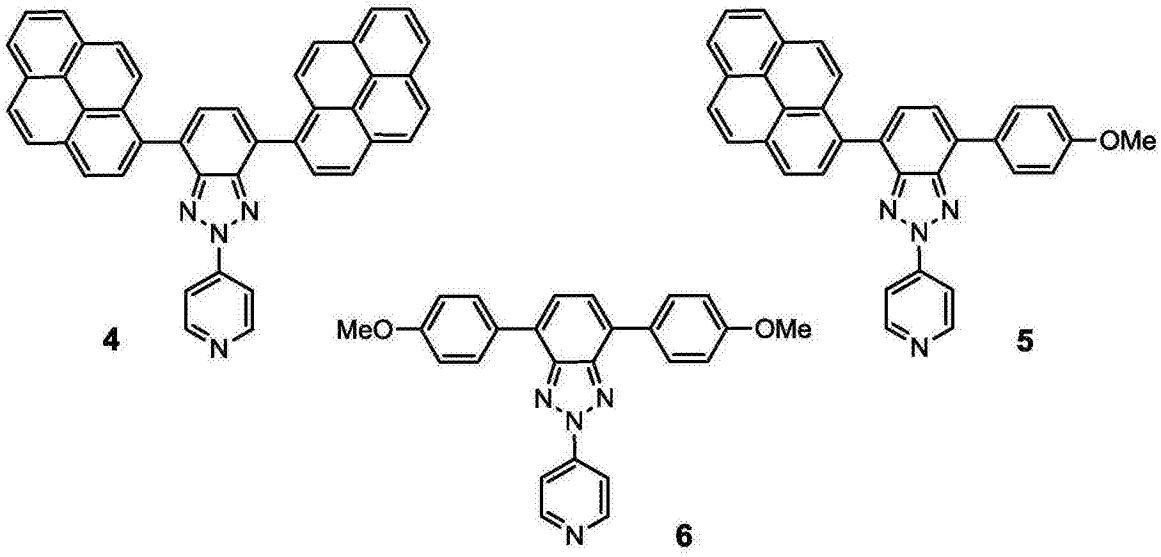
[0200] 

3

[0201] 将中间体A(1.41g,4mmol)、苯并呋喃-2-基硼酸(1.60g,9.8mmol)、四(三苯基膦)钯(0)(0.50g,0.43mmol)、碳酸钠(2.12g,20mmol)的水(10mL)溶液、正丁醇(25mL)以及甲苯(25mL)的混合物于110℃在氩气中加热3天。将反应混合物倒入水(200mL)中,用二氯甲烷(100mL)稀释,并搅拌1小时。过滤出固体,用水(50mL)洗涤,随后用二氯甲烷(20mL)洗涤,并干燥,从而获得4,7-二(苯并呋喃-2-基)-2-(吡啶-4-基)-2H-苯并[d][1,2,3]三唑(实施例3),黄色晶体,745mg(43%)。^{1}H NMR(400MHz,$CDCl_3$):δ8.92(m,2H,吡啶),8.47(m,2H,吡啶),8.16(s,2H,苯并三唑),8.01(s,2H,苯并呋喃),7.74(d,J=7.4Hz,2H,苯并呋喃),7.59(d,J=7.4Hz,2H,苯并呋喃),7.37(td,J=7.7和1.1Hz,2H,苯并呋喃),7.30(td,J=7.5和1.1Hz,2H,苯并呋喃)。UV-vis光谱(二氯甲烷):λ_{max}=436nm。荧光测定(二氯甲烷):λ_{max}=481nm。

[0202] 实施例4、5和6

[0203]

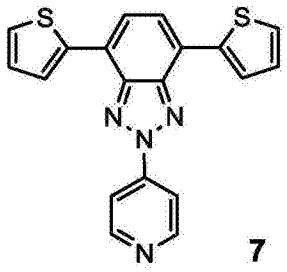


[0204] 将中间体A(1.41g,4mmol)、芘-1-硼酸(1.23g,5.0mmol)、4-甲氧基苯基硼酸(0.76g,5.0mmol)、碳酸钠(2.12g,20mmol)的水(10mL)溶液、四(三苯基膦)钯(0)(0.50g,0.43mmol)、正丁醇(30mL)以及甲苯(20mL)的混合物于110℃在氩气下加热4小时。反应混合物的薄层层析(TLC)显示没有起始材料剩余。将反应混合物倒入水(200mL)中,并用二氯甲烷(3×200mL)萃取。用无水碳酸钠干燥,并在减压下除去挥发物。对残留物进行层析(硅胶,二氯甲烷/乙酸乙酯95:5)。第一级分产生橙色晶体形式的4,7-二(芘-1-基)-2-(吡啶-4-基)-2H-苯并[d][1,2,3]三唑(实施例4)(610mg,25%)。^{1}H NMR(400MHz,$CDCl_3$):δ8.60(m,2H,吡啶),8.38(m,4H,芘),8.22-8.29(m,6H,芘),8.20(m,4H,芘),8.05-8.10(m,6H,芘和吡啶),7.90(s,2H,苯并三唑)。UV-vis光谱(二氯甲烷):λ_{max}=381nm。荧光测定(二氯甲烷):λ_{max}=524nm。

[0205] 第二级分产生橙黄色晶体形式的4-(4-甲氧基苯基)-7-(芘-1-基)-2-(吡啶-4-基)-2H-苯并[d][1,2,3]三唑(实施例5)(980mg,49%)。^{1}H NMR(400MHz,$CDCl_3$):δ8.70(m,2H,吡啶),8.32(d,J=7.7Hz,1H,芘),8.12-8.27(m,10H,芘,4-甲氧基苯基和吡啶),8.02(m,2H,芘),7.79(d,J=7.3Hz,1H,苯并三唑),7.73(d,J=7.4Hz,1H,苯并三唑),7.15(d,J=8.8Hz,2H,4-甲氧基苯基),3.95(s,3H,甲氧基)。UV-vis光谱(二氯甲烷):λ_{max}=386nm。荧光测定(二氯甲烷):λ_{max}=527nm。

[0206] 第三级分产生黄色晶体形式的4,7-双(4-甲氧基苯基)-2-(吡啶-4-基)-2H-苯并[d][1,2,3]三唑(实施例6)(160mg,10%)。^{1}H NMR(400MHz,$CDCl_3$):δ8.81(m,2H,吡啶),8.35(m,2H,吡啶),8.08(d,J=9.0Hz,2H,4-甲氧基苯基),7.64(s,2H,苯并三唑),7.09(d,J=9.0Hz,2H,4-甲氧基苯基),3.91(s,3H,甲氧基)。UV-vis光谱(二氯甲烷):λ_{max}=394nm。荧光测定(二氯甲烷):λ_{max}=512nm。

[0207] 实施例7

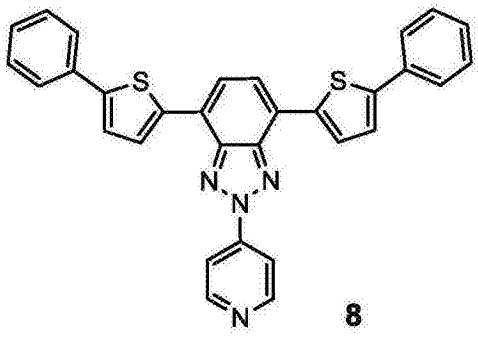
[0208] 

7

[0209] 将中间体A(1.60g,4mmol)、2-噻吩基硼酸(2.56g,20mmol)、四(三苯基膦)钯(0)(0.84g,0.73mmol)、碳酸钠(5.30g,50mmol)的水(20mL)溶液以及二甲氧基乙烷(80mL)的混合物于100℃在氩气中加热3天。将反应混合物倒入水(150mL)中,用2N NaOH处理至pH 13,搅拌30分钟,并用二氯甲烷(3×100mL)萃取。用无水硫酸钠干燥萃取物,在减压下除去挥发物,并对残留物进行层析(硅胶,二氯甲烷/乙酸乙酯95:5),从而获得黄色晶体形式的2-(吡啶-4-基)-4,7-二(噻吩-2-基)-2H-苯并[d][1,2,3]三唑(实施例7),360mg(22%)。^{1}H NMR(400MHz,$CDCl_3$):δ8.85(m,2H,吡啶),8.39(m,2H,吡啶),8.17(d,J=3.7Hz,2H,噻吩),7.70(s,2H,苯并三唑),7.43(dd,J=5.1和1.1Hz,2H,噻吩),7.22(dd,J=5.1和3.6Hz,2H,噻吩)。UV-vis光谱(二氯甲烷):λ_{max}=420nm。荧光测定(二氯甲烷):λ_{max}=522nm。

[0210] 实施例8

[0211] 以两步法合成实施例8。

[0212] 

8

[0213] 步骤1:三丁基(5-苯基噻吩-2-基)锡烷的合成

[0214] 将2.5M的正BuLi的己烷(16mL,40mmol)溶液分批次添加于2-苯基噻吩(5.00g,31mmol)和四甲基乙二胺(6.0mL,40mmol)的四氢呋喃(50mL)溶液中,在氩气下搅拌并在干冰/丙酮浴中冷却。将反应混合物加热至30℃,在此温度下搅拌1小时,并在干冰/丙酮浴中冷却回原温度。随后添加三丁基氯化锡烷(9.49mL),35mmol,使混合物升温,并使其在室温下静置20小时。在减压下除去挥发物。用己烷(100mL)稀释残留物,过滤,并利用填充有硅胶(500mL)的柱进行层析,用2%的三乙胺的己烷(500mL)溶液洗涤,从而获得三丁基(5-苯基噻吩-2-基)锡酸盐(10.26g),纯度为80%。产率:59%。

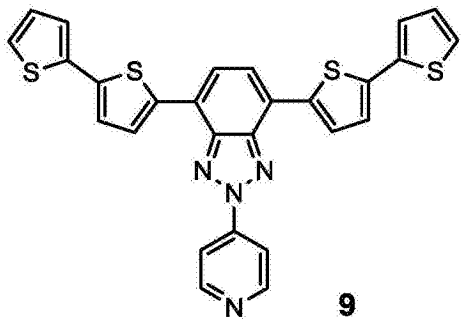
[0215] 步骤2:实施例8-4,7-双(5-苯基噻吩-2-基)-2-(吡啶-4-基)-2H-苯并[d][1,2,3]三唑的合成

[0216] 将中间体A(1.41g,4.0mmol)、80%三丁基(5-苯基噻吩-2-基)锡酸盐(6.74g,12mmol)、双(三苯基膦)钯(II)二氯化合物(0.55g,0.78mmol)以及无水二甲基甲酰胺(20mL)的混合物在氩气下搅拌并于75℃加热20小时。将反应混合物倒入水(100mL)中,用二氯甲烷(200mL)稀释,用5N NaOH处理至pH 14,搅拌1小时,并用二氯甲烷(2×400mL,低溶解度)萃取。在减压下除去挥发物,通过柱层析(硅胶,二氯甲烷/乙酸乙酯9:1)纯化粗产物,并

用乙酸乙酯(150mL)洗涤,从而获得红色晶体形式的4,7-双(5-苯基噻吩-2-基)-2-(吡啶-4-基)-2H-苯并[d][1,2,3]三唑(实施例8),1.78g(87%)。^{1}H NMR(400MHz,$CDCl_3$):δ8.87(m,2H,吡啶),8.39(m,2H,吡啶),8.14(d,J=4.0Hz,2H,噻吩),7.70(d,J=7.3Hz,4H,Ph),7.67(s,2H,苯并三唑),7.41-7.45(m,6H,Ph和噻吩),7.33(t,J=7.3Hz,2H,Ph)。UV-vis光谱(二氯甲烷):λ_{max}=468nm。荧光测定(二氯甲烷):λ_{max}=564nm。

[0217] 实施例9

[0218] 以两步法合成实施例9。

[0219] 

9

[0220] 步骤1:[2,2'-并噻吩]-5-基三丁基锡烷的合成

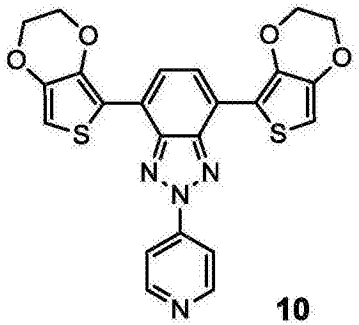
[0221] 从2,2'-并噻吩开始并应用与生色团实施例8(步骤1)相似的步骤,产生纯度为50%的[2,2'-并噻吩]-5-基三丁基锡烷,将其不经进一步纯化而用于接下来的步骤。

[0222] 步骤2:实施例9-4,7-二([2,2'-并噻吩]-5-基)-2-(吡啶-4-基)-2H-苯并[d][1,2,3]三唑的合成。

[0223] 将中间体A(704mg,2.0mmol)、50%[2,2'-并噻吩]-5-基三丁基锡烷(2.50g,5.5mmol)、双(三苯基膦)钯(II)二氯化合物(200mg,0.28mmol)以及无水二甲基甲酰胺(20mL)的混合物在氩气下搅拌并于90℃加热1小时。TLC显示无起始材料剩余。于90℃加热持续另外2小时。在减压下除去挥发物,使用硅胶和作为洗脱剂的二氯甲烷/乙酸乙酯(9:1),通过柱层析纯化粗产物。用乙酸乙酯(50mL)洗涤获得的产物,并在真空干燥箱中干燥,从而获得红色晶体形式的4,7-二([2,2'-并噻吩]-5-基)-2-(吡啶-4-基)-2H-苯并[d][1,2,3]三唑(实施例9),150mg(14%)。^{1}H NMR(400MHz,$CDCl_3$):δ8.88(m,2H,吡啶),8.40(m,2H,吡啶),8.09(d,J=4.0Hz,2H,噻吩),7.65(s,2H,苯并三唑),7.31(dd,J=3.7和1.1Hz,2H,噻吩),7.29(m,2H,噻吩),7.27(m,2H,噻吩),7.08(dd,J=5.2和3.7Hz,2H,噻吩)。UV-vis光谱(二氯甲烷):λ_{max}=478nm。荧光测定(二氯甲烷):λ_{max}=584nm。

[0224] 实施例10

[0225] 以两步法合成实施例10。

[0226] 

10

[0227] 步骤1:三丁基(2,3-二氢噻吩并[3,4-b][1,4]二噁英-5-基)锡烷的合成。

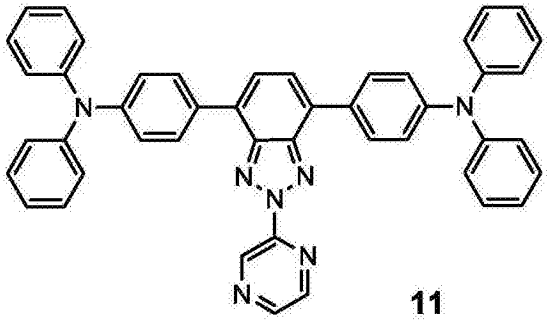
[0228] 将1.5M正BuLi的己烷(53mL,80mmol)溶液分批次添加于2,3-二氢噻吩并[3,4-b][1,4]二噁英(10.00g,80mmol)和四甲基乙二胺(12.0mL,80mmol)的四氢呋喃(100mL)溶液,在氩气下搅拌并在干冰/丙酮浴中冷却。将反应混合物加热至35℃,在该温度下搅拌1小时,并随后在干冰/丙酮浴中冷却。接着添加三丁基氯化锡烷(20.3mL),75mmol,使混合物升温,并将其在室温下静置16小时。在减压下除去挥发物。用甲苯(100mL)稀释残留物,并用填充有硅胶(500mL)的柱进行层析,用2%的三乙胺的己烷(500mL)溶液洗涤,从而获得高纯度三丁基(2,3-二氢噻吩并[3,4-b][1,4]二噁英-5-基)锡烷(12.17g,40%)。^{1}H NMR(400MHz,$CDCl_3$):δ6.57(s,1H,噻吩),4.15(m,4H,OCH_2CH_2O),1.53(m,6H,Bu),1.32(5重峰,J=7.3Hz,6H,Bu),1.09(m,6H,Bu),0.88(t,J=7.3Hz,9H,Bu)。

[0229] 步骤2:实施例10-4,7-双(2,3-二氢噻吩并[3,4-b][1,4]二噁英-5-基)-2-(吡啶-4-基)-2H-苯并[d][1,2,3]三唑的合成

[0230] 将中间体A(0.71g,2.0mmol)、三丁基(2,3-二氢噻吩并[3,4-b][1,4]二噁英-5-基)锡烷(2.27g,5.0mmol)、双(三苯基膦)钯(II)二氯化合物(0.20g,0.28mmol)以及无水二甲基甲酰胺(20mL)的混合物在氩气下搅拌并于100℃加热4小时。在减压下除去挥发物,通过柱层析(硅胶,二氯甲烷/乙酸乙酯75:25)纯化粗产物,并用乙醇(20mL)洗涤,从而获得橙色晶体形式的4,7-双(2,3-二氢噻吩并[3,4-b][1,4]二噁英-5-基)-2-(吡啶-4-基)-2H-苯并[d][1,2,3]三唑(实施例10),0.47g(49%)。^{1}H NMR(400MHz,$CDCl_3$):δ8.82(m,2H,吡啶),8.37(m,2H,吡啶),8.20(s,2H,苯并三唑),6.53(s,2H,噻吩),4.39(s,4H,OCH_2CH_2O),4.30(s,4H,OCH_2CH_2O)。UV-vis光谱(二氯甲烷):λ_{max}=448nm。荧光测定(二氯甲烷):λ_{max}=559nm。

[0231] 实施例11

[0232] 利用两种不同的方法合成实施例11。

[0233] 

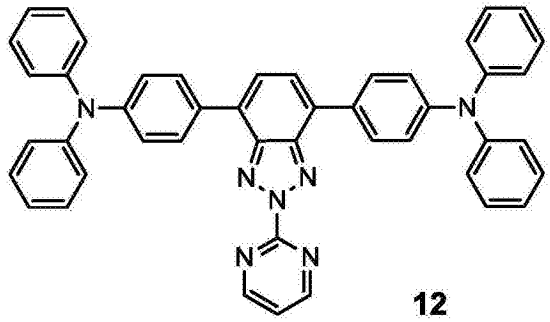
11

[0234] 方法1:将中间体B(纯度80%,1.00g,2.26mmol)、4-(二苯基氨基)苯基硼酸(1.72g,6mmol)、碳酸钠(2.69g,25mmol)的水(10mL)溶液、四(三苯基膦)钯(0)(0.58g,0.5mmol)、正丁醇(40mL)以及甲苯(10mL)的混合物于120℃在氩气下加热48小时。将反应混合物倒入(200mL)水中,搅拌2小时,并用二氯甲烷(2×100mL)萃取。在减压下除去挥发物,并对残留物进行层析(硅胶,甲苯)。从乙醇再结晶分离的产物,从而获得红色晶体形式的4,7-双(4-(N,N-二苯基氨基)苯基)-2-(吡嗪-2-基)-2H-苯并[d][1,2,3]三唑(实施例11),0.35g(23%)。^{1}H NMR(400MHz,$CDCl_3$):δ9.73(s,1H,吡嗪),8.72(d,J=2.5Hz,1H,吡嗪),8.65(d,J=2.5Hz,1H,吡嗪),8.03(d,J=8.8Hz,4H,对亚苯基),7.68(s,2H,苯并三唑),7.31(m,8H,Ph),7.18-7.31(m,20H,对亚苯基和Ph),7.06(m,4H,Ph)。UV-vis光谱(二氯甲烷):λ_{max}=455nm。荧光测定(二氯甲烷):λ_{max}=610nm。

[0235] 方法2:将中间体D(724mg,1.2mmol)、2-氯代吡嗪(0.27mL,3.0mmol)、碳酸钾

(1.33g,10mmol)以及二甲基甲酰胺(12mL)的混合物在氩气下搅拌并于120℃加热20小时。在减压下除去挥发物,并利用硅胶和作为洗脱剂的己烷/二氯甲烷/乙酸乙酯(50:48:2),对残留物进行层析,从而获得实施例11(580mg,70%)。

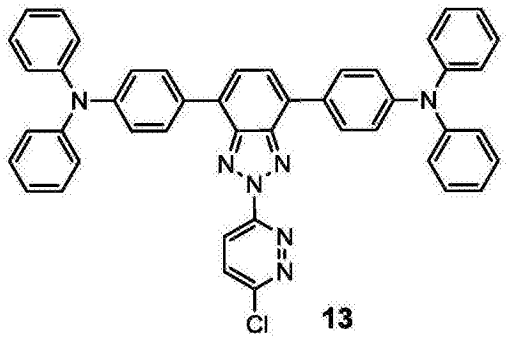
[0236] 实施例12

[0237] 

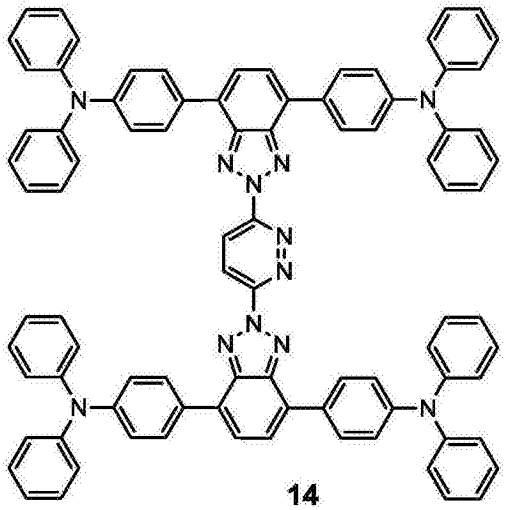
12

[0238] 将中间体D(500mg,0.82mmol)、2-氯嘧啶(343mg,3.0mmol)、60%NaH(60mg,1.5mmol)以及以及二甲基甲酰胺(10mL)的混合物在氩气下搅拌并于120℃加热20小时。将反应混合物倒入水(100mL)中,并用二氯甲烷(4×100mL)萃取。用无水硫酸钠干燥萃取物,在减压下除去挥发物,并利用硅胶和作为洗脱剂的二氯甲烷/乙酸乙酯(95:5),对残留物进行层析。从乙醇再结晶获得的产物,从而获得4,7-双(4-(N,N-二苯基氨基)苯基)-2-(嘧啶-2-基)-2H-苯并[d][1,2,3]三唑(实施例12),橙色晶体,340mg(61%)。^{1}H NMR(400MHz,$CDCl_3$):δ8.99(d,J=5.1Hz,2H,嘧啶),8.02(d,J=8.8Hz,4H,对亚苯基),7.66(s,2H,苯并三唑),7.47(t,J=4.8Hz,1H,嘧啶),7.28(m,8H,Ph),7.21(d,J=8.4Hz,4H,对亚苯基),7.18(m,8H,Ph),7.05(tt,J=7.3和1.1Hz,4H,Ph)。UV-vis光谱(二氯甲烷):λ_{max}=451nm。荧光测定(二氯甲烷):λ_{max}=600nm。

[0239] 实施例13和14

[0240] 

13



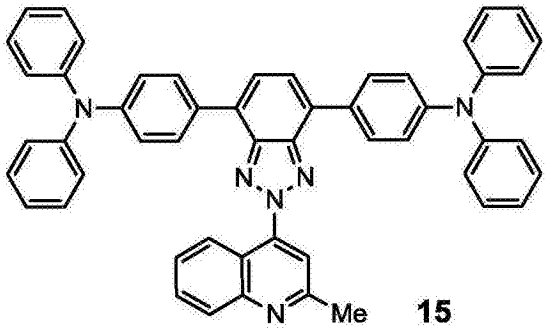
14

[0241] 将中间体D(0.90g,1.49mmol)、3,6-二氯哒嗪(1.49g,3.0mmol)、碳酸钾(0.69g,5mmol)以及二甲基甲酰胺(12mL)的混合物在氩气下搅拌并于60℃加热16小时。根据TLC,剩余少量起始材料。将反应混合物倒入碎冰(100g)中,用乙酸酸化至pH 5,并搅拌1小时。过滤出沉淀,用水洗涤,并在真空干燥箱中干燥。利用硅胶和作为洗脱剂的二氯甲烷/乙酸乙酯(95:5),对粗产物进行层析。第一级分产生实施例14,深红色晶体。330mg(17%)。^{1}H NMR(400MHz,$CDCl_3$):δ8.82(d,s,2H,吡嗪),8.08(d,J=8.8Hz,8H,对亚苯基),7.71(s,4H,苯并

三唑),7.31(m,16H,Ph),7.21(m,24H,Ph和对亚苯基),7.08(t,J=7.3Hz,Ph)。UV-vis光谱(二氯甲烷):λ_{max}=475nm。荧光测定(二氯甲烷):λ_{max}=641nm。

[0242] 第二级分产生4,7-双(4-(N,N-二苯基氨基)苯基)-2-(6-氯哒嗪-3-基)-2H-苯并[d][1,2,3]三唑(实施例13),亮红色晶体,490mg(46%)。^{1}H NMR(400MHz,$CDCl_3$):δ8.57(d,J=9.1Hz,1H,吡嗪),8.02(d,J=8.8Hz,4H,对亚苯基),7.75(d,J=9.1Hz,1H,吡嗪),7.69(s,2H,苯并三唑),7.30(m,8H,Ph),7.20(m,12H,Ph和对亚苯基),7.18(m,8H,Ph),7.07(tt,J=7.3和1.1Hz,4H,Ph)。UV-vis光谱(二氯甲烷):λ_{max}=469nm。荧光测定(二氯甲烷):λ_{max}=618nm。

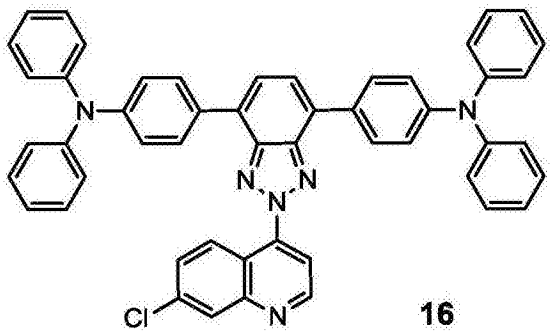
[0243] 实施例15

[0244] 

15

[0245] 将中间体D(605mg,1.0mmol)、4-氯喹哪啶(266mg,1.5mmol)、60%NaH(60mg,1.5mmol)以及二甲基甲酰胺(15mL)的混合物在氩气下搅拌并于160℃加热4天。在减压下除去挥发物,并利用硅胶和作为洗脱剂的己烷/乙酸乙酯(2:1),对残留物进行层析。从乙醇再结晶获得的产物,从而获得橙色晶体形式的4,7-双(4-(N,N-二苯基氨基)苯基)-2-(2-甲基喹啉-4-基)-2H-苯并[d][1,2,3]三唑(实施例15),520mg(70%)。^{1}H NMR(400MHz,$CDCl_3$):δ8.73(d,J=8.4Hz,1H,喹哪啶),8.13(d,J=8.4Hz,1H,喹哪啶),8.07(d,J=8.8Hz,4H,对亚苯基),7.98(s,1H,喹哪啶),7.77(ddd,J=8.4,7.0和1.1Hz,1H,喹哪啶),7.73(s,2H,苯并三唑),7.60(ddd,J=8.4,7.3和1.1Hz,1H,喹哪啶),7.25-7.30(m,8H,Ph),7.21(d,J=8.4Hz,4H,对亚苯基),7.16-7.19(m,8H,Ph),7.05(tt,J=7.3和1.1Hz,4H,Ph),2.86(s,3H,喹哪啶)。UV-vis光谱(二氯甲烷):λ_{max}=438nm。荧光测定(二氯甲烷):λ_{max}=617nm。

[0246] 实施例16

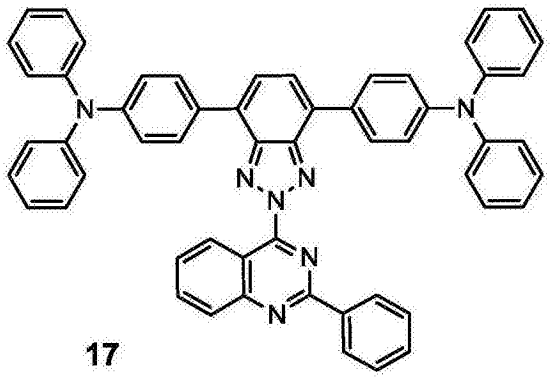
[0247] 

16

[0248] 从中间体D(605mg,1.0mmol)、4,7-二氯喹啉(297mg,1.5mmol)、60%NaH(60mg,1.5mmol)开始,并应用与生色团实施例15相似的步骤,获得180mg(23%)4,7-双(4-(N,N-二苯基氨基)苯基)-2-(7-氯喹啉-4-基)-2H-苯并[d][1,2,3]三唑(实施例16)橙色晶体。^{1}H NMR(400MHz,$CDCl_3$):δ9.09(d,J=4.7Hz,1H,喹啉),8.93(d,J=9.2Hz,1H,喹啉),8.23(d,J=2.2Hz,1H,喹啉),8.16(d,J=4.7Hz,1H,喹啉)8.06(d,J=8.8Hz,4H,对亚苯基),7.73(s,

2H,苯并三唑),7.63(dd,J=9.1和2.2Hz,1H,喹啉),7.25-7.30(m,8H,Ph),7.21(d,J=8.4Hz,4H,对亚苯基),7.16-7.19(m,8H,Ph),7.06(tt,J=7.3和1.1Hz,4H,Ph)。UV-vis光谱(二氯甲烷):λ_{max}=448nm。荧光测定(二氯甲烷):λ_{max}=631nm。

[0249] 实施例17

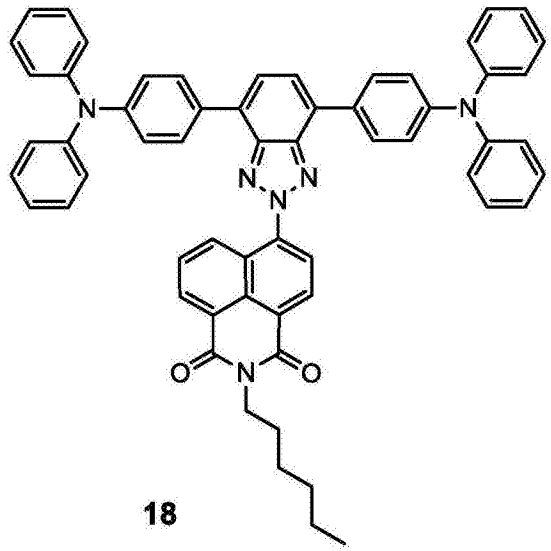
[0250] 

17

[0251] 将中间体D(605mg,1.0mmol)、4-氯-2-苯基喹啉(481mg,2.0mmol)、60%NaH(80mg,2.0mmol)以及二甲基甲酰胺(15mL)的混合物在氩气下搅拌并于50℃加热3小时。冷却后,用氯苯(50mL)稀释混合物,并用一块干冰进行处理,以降低pH。在减压下除去挥发物,利用硅胶和作为洗脱剂的己烷/二氯甲烷(2:1),对残留物进行层析,从而获得橙粉红色晶体形式的4,7-双(4-(N,N-二苯基氨基)苯基)-2-(2-苯基喹啉-4-基)-2H-苯并[d][1,2,3]三唑(实施例17),640mg(79%)。^{1}H NMR(400MHz,$CDCl_3$):δ8.70(m,3H,2-苯基喹啉-4-基),8.22(d,J=8.4Hz,1H,2-苯基喹啉-4-基),8.12(d,J=8.8Hz,4H,对亚苯基),7.97(ddd,J=8.4,6.9和1.4Hz,1H,2-苯基喹啉-4-基),7.76(s,2H,苯并三唑),7.68(ddd,J=8.5,7.0和1.1Hz,1H,2-苯基喹啉-4-基),7.53(m,3H,2-苯基喹啉-4-基),7.25-7.30(m,8H,Ph),7.21(d,J=8.4Hz,4H,对亚苯基),7.16-7.19(m,8H,Ph),7.05(tt,J=7.3和1.1Hz,4H,Ph),2.86(s,3H,喹哪啶)。UV-vis光谱(二氯甲烷):λ_{max}=452nm。荧光测定(二氯甲烷):λ_{max}=654nm。

[0252] 实施例18

[0253] 以两步法合成实施例18。

[0254] 

18

[0255] 步骤1:6-溴-2-己基-1H-苯并[de]异喹啉-1,3(2H)-二酮的合成

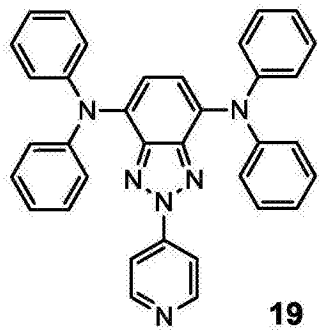
[0256] 将4-溴-1,8-萘二甲酸酐(21.40g,77.2mmol)、正己胺(13.1mL,100mmol)、甲苯

(200mL)以及氯仿(200mL)的混合物加热至沸腾,持续1小时。沉淀的形成使得搅拌困难。用乙酸酸化混合物,并于90℃持续加热,同时蒸馏氯仿。在所有的沉淀都溶解后,将反应混合物倒入碎冰(300g)上,并用浓缩的HCl酸化至pH 1。在冰融化后,过滤出固体并干燥。通过柱层析(硅胶,己烷/乙酸乙酯2:1)干燥粗产物,从而获得6-溴-2-己基-1H-苯并[de]异喹啉-1,3(2H)-二酮(20.66g,74%)。

[0257] 步骤2:实施例18-6-(4,7-双(4-(N,N-二苯基氨基)苯基)-2H-苯并[d][1,2,3]三唑-2-基)-2-己基-1H-苯并[de]异喹啉-1,3(2H)-二酮的合成

[0258] 将中间体D(1.00g,1.65mmol)、6-溴-2-己基-1H-苯并[de]异喹啉-1,3(2H)-二酮(720mg,2.0mmol)、碳酸钾(276mg,2.0mmol)、CuI(382mg,2.0mmol)以及二甲基甲酰胺(12mL)的混合物在氩气下搅拌并于160℃加热3天。冷却后,将反应混合物用乙酸乙酯(100mL)稀释,用水(3×50mL)洗涤,用硫酸镁干燥,并在减压下除去溶剂。通过柱层析(硅胶,己烷/二氯甲烷1:1)纯化粗产物并用乙醇洗涤,从而获得6-(4,7双(4-(N,N-二苯基氨基)苯基)-2H-苯并[d][1,2,3]三唑-2-基)-2-己基-1H-苯并[de]异喹啉-1,3(2H)-二酮(实施例18),紫褐色晶体,445mg(30%)。^{1}H NMR(400MHz,$CDCl_3$):δ9.08(dd,J=8.4和1.1Hz,1H,萘),8.74(d,J=7.6Hz,1H,萘),7.69(dd,J=7.3和1,1Hz,1H,萘),8.43(d,J=8.1Hz,1H,萘),8.07(d,J=8.8Hz,4H,对亚苯基),7.85(dd,J=8.4和7.3Hz,1H,萘),7.74(s,2H,苯并三唑),7.28(m,8H,Ph),7.21(d,J=8.4Hz,4H,对亚苯基),7.18(m,8H,Ph),7.05(tt,J=7.3和1.1Hz,4H,Ph)。UV-vis光谱(二氯甲烷):λ_{max}=381nm.荧光测定(二氯甲烷):λ_{max}=481nm。

[0259] 实施例19

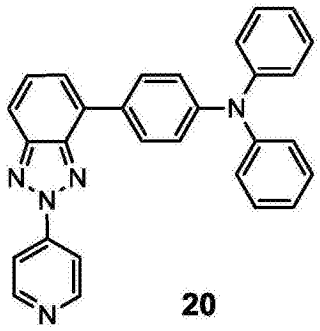
[0260] 

19

[0261] 将中间体A(1.05g,3.0mmol)、二苯胺(2.03g,12.0mmol)、碳酸钾(1.66g,12.0mmol)、CuI(1.14g,6.0mmol)以及二甲基甲酰胺(20mL)的混合物在氩气下搅拌并于160℃加热3天。冷却后,将反应混合物倒入水(100mL)中并搅拌15分钟。过滤出沉淀,并用水(50mL)洗涤。用浓氢氧化铵(20mL)处理该固体的二氯甲烷(100mL)悬浮液,并搅拌1小时。分离二氯甲烷层,用硫酸钠干燥,并进行层析(硅胶,二氯甲烷/乙酸乙酯9:1)。从乙醇再结晶获得的产物,从而获得4,7-双(N,N-二苯基氨基)-2-(吡啶-4-基)-2H-苯并[d][1,2,3]三唑(实施例19),橙色晶体,55mg(3%)。^{1}H NMR(400MHz,$CDCl_3$):δ8.57(m,2H,吡啶),7.64(m,2H,吡啶),7.28(m,8H,Ph),7.15(m,8H,Ph),7.06(t,J=7.3Hz,4H,Ph),6.96(s,2H,苯并三唑)。UV-vis光谱(二氯甲烷):λ_{max}=471nm。荧光测定(二氯甲烷):λ_{max}=640nm。

[0262] 实施例20

[0263] 以两步法合成实施例20。

[0264] 

20

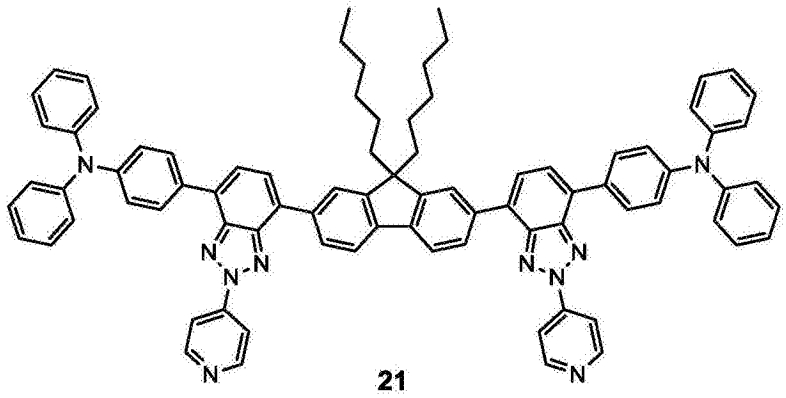
[0265] 步骤1：4-溴-7-(N,N-二苯基氨基)苯基-2-(吡啶-4-基)-2H-苯并[d][1,2,3]三唑的合成

[0266] 将中间体A(纯度80％,1.38g,3.1mmol)、碳酸钠(0.80g,7.5mmol)的水(4mL)溶液、4-(二苯基氨基)苯基硼酸(0.58g,2.0mmol)、四(三苯基膦)钯(0)(0.58g,0.5mmol)、正丁醇(30mL)以及甲苯(20mL)的混合物于110℃在氩气下加热3小时。冷却后,将反应混合物倒入水(200mL)中,搅拌1小时,并用二氯甲烷(2×200mL)萃取。在减压下浓缩萃取物,并利用充满硅胶的柱和作为洗脱剂的二氯甲烷/乙酸乙酯(9:1)进行层析。第一级分产生染料实施例1(0.12g,11％)。第二级分产生4-溴-7-(N,N-二苯基氨基)苯基-(吡啶-4-基)-2H-苯并[d][1,2,3]三唑(0.79g,76％)。^{1}H NMR(400MHz,$CDCl_3$):δ8.82(m,2H,吡啶),8.33(m,2H,吡啶),7.96(d,J＝8.4Hz,2H,对亚苯基),7.69(d,J＝7.7Hz,1H,苯并三唑),7.46(d,J＝7.7Hz,1H,苯并三唑),7.30(m,4H,Ph),7.19(m,6H,对亚苯基和Ph),7.08(t,J＝7.3Hz,2H,Ph)。

[0267] 步骤2:实施例20-4-(N,N-二苯基氨基)苯基-2-(吡啶-4-基)-2H-苯并[d][1,2,3]三唑的合成

[0268] 将硼氢化钠(256mg,8.0mmol)在2小时内分批次添加于4-溴-7-(N,N-二苯基氨基)苯基-2-(吡啶-4-基)-2H-苯并[d][1,2,3]三唑(200mg,0.38mmol)和氯化亚铜(99mg,1.0mmol)的二氯甲烷/甲醇(1:1,20mL)搅拌溶液中。在再次搅拌2小时后,用5N HCl酸化混合物,并搅拌30分钟。将反应混合物倒入水(100mL)中,用5N NaOH中和,并用二氯甲烷(2×100mL)萃取。用无水碳酸钠干燥萃取物,蒸发溶剂,并对残留物进行层析(硅胶,二氯甲烷/乙酸乙酯9:1),从而获得4-(N,N-二苯基氨基)苯基-2-(吡啶-4-基)-2H-苯并[d][1,2,3]三唑(实施例20,100mg,60％)的黄色晶体。^{1}H NMR(400MHz,$CDCl_3$):δ8.80(m,2H,吡啶),8.30(m,2H,吡啶),8.05(d,J＝8.4Hz,2H,对亚苯基),7.83(dd,J＝8.4和1.1Hz,1H,苯并三唑),7.59(dd,J＝7.3和1.1Hz,1H,苯并三唑),7.51(dd,J＝8.4和7.0Hz,1H,苯并三唑),7.30(m,4H,Ph),7.20(m,6H,对亚苯基和Ph),7.08(t,J＝7.3Hz,2H,Ph)。UV-vis光谱(二氯甲烷):λ_{max}＝400nm。荧光测定(二氯甲烷):λ_{max}＝577nm。

[0269] 实施例21

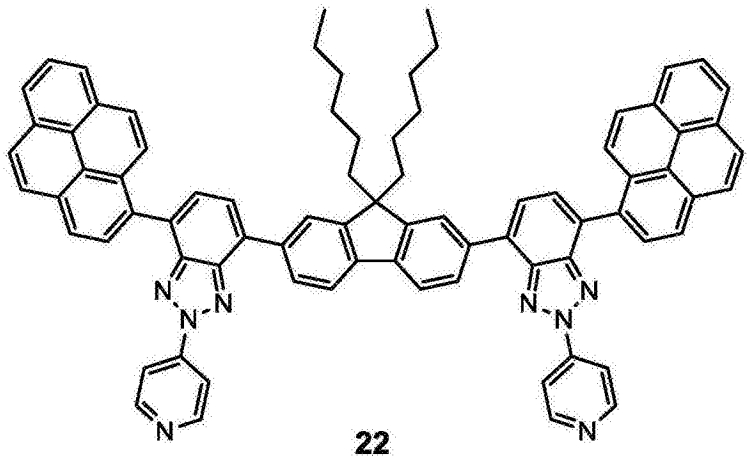
[0270] 

21

[0271] 将中间体E(90%,400mg,0.41mmol)、碳酸钠(1.06g,10mmol)的水(5mL)溶液、4-(二苯基氨基)苯基硼酸(1.00g,2.26mmol)、四(三苯基膦)钯(0)(0.50g,0.43mmol)、正丁醇(20mL)以及甲苯(10mL)的混合物于100℃在氩气下加热4小时。将反应混合物倒入水(200mL)中,用二氯甲烷(100mL)稀释,搅拌1小时,并分离二氯甲烷层。用二氯甲烷(100mL)洗涤水相。合并两种二氯甲烷溶液,用无水硫酸钠干燥,并在减压下除去溶剂。通过柱层析(硅胶,二氯甲烷/乙酸乙酯1:1)纯化粗产物,并从乙醇再结晶,从而获得2,7-双(7-(4-(二苯基氨基)苯基)-2-(吡啶-4-基)-2H-苯并[d][1,2,3]三唑-4-基)-9,9-己二基-9H-芴(实施例21),橙色晶体,350mg(71%)。^{1}H NMR(400MHz,$CDCl_3$):δ8.82(m,4H,吡啶),8.37(m,4H,吡啶),8.21(d,J=1.1Hz,2H,芴),8.14(dd,J=8.1和1.5Hz,2H,芴),8.09(d,J=8.8Hz,4H,对亚苯基),7.94(d,J=8.0Hz,2H,芴),7.81(d,J=7.3Hz,2H,苯并三唑),7.74(d,J=7.3Hz,2H,苯并三唑),7.30-7.34(m,8H,Ph),7.25(d,J=8.8Hz,4H,对亚苯基),7.21(m,8H,Ph),7.09(tt,J=7.3和1.1Hz,4H,Ph),2.19(m,4H,己基),1.12(m,12H,己基),0.95(m,4H,己基),0.73(t,J=6.6Hz,6H,己基)。UV-vis光谱(二氯甲烷):λ_{max}=449nm。荧光测定(二氯甲烷):λ_{max}=585nm。

[0272] 实施例22

[0273] 以两步法合成实施例22。

[0274] 

22

[0275] 步骤1:4-溴-7-(4-(芘-1-基)-2-(吡啶-4-基)-2H-苯并[d][1,2,3]三唑的合成

[0276] 将中间体A(1.41g,4mmol)、芘-1-硼酸(0.49g,2.0mmol)、四(三苯基膦)钯(0)(0.50g,0.43mmol)、碳酸钠(2.12g,20mmol)的水(10mL)溶液、正丁醇(30mL)以及甲苯(30mL)的混合物于110℃在氩气下加热5小时。将反应混合物倒入水(200mL)中,用5N NaOH

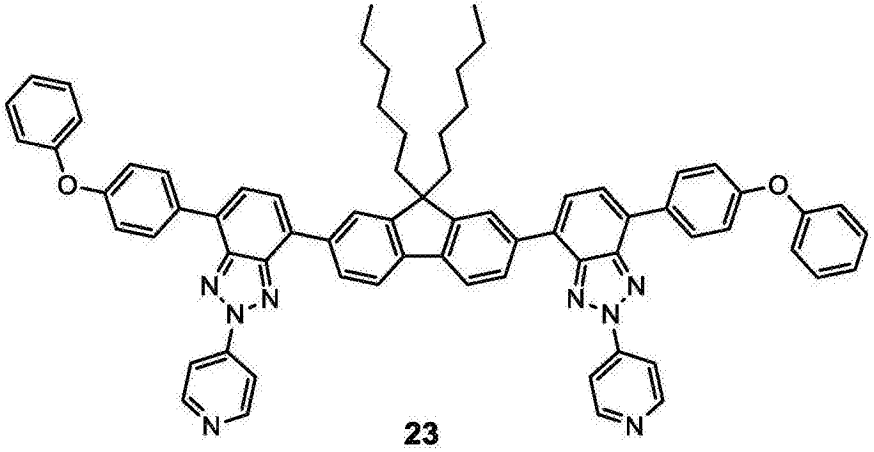
(20mL)处理，搅拌1小时，并用二氯甲烷(2×200mL)萃取。用无水碳酸钠干燥萃取物，并在减压下除去挥发物。对残留物进行层析(硅胶，二氯甲烷/四氢呋喃9:10)，从而获得黄色晶体形式的4-溴-7-(4-(芘-1-基)苯基)-2-(吡啶-4-基)-2H-苯并[d][1,2,3]三唑(纯度90%，650mg，产率53%)。^{1}H NMR(400MHz，$CDCl_3$)：δ8.72(m,2H,吡啶)，8.31(d,J=7.7Hz,1H,芘)，8.24(dd,J=7.7和1.1Hz,1H,芘)，8.16-8.20(m,6H,芘和吡啶)，8.04(t,J=7.7Hz,1H,芘)，8.00(m,2H,芘)，7.86(d,J=7.7Hz,1H,苯并三唑)，7.86(d,J=7.3Hz,1H,苯并三唑)。

[0277] 步骤2：实施例22-2,7-双(7-(芘-1-基)-2-(吡啶-4-基)-2H-苯并[d][1,2,3]三唑-4-基)-9,9-已二基-9H-芴的合成

[0278] 将4-溴-7-(4-(芘-1-基)苯基)-2-(吡啶-4-基)-2H-苯并[d][1,2,3]三唑(90%，460mg，0.87mmol)、9,9-二已基芴-2,7-二硼酸(169mg，0.40mmol)、碳酸钠(530mg，5mmol)的水(3mL)溶液、四(三苯基膦)钯(0)(250mg，0.21mmol)、正丁醇(20mL)以及甲苯(20mL)的混合物于110℃在氩气下加热20小时。将反应混合物倒入水(200mL)中，用二氯甲烷(100mL)稀释，搅拌1小时，并分离二氯甲烷层。用二氯甲烷(100mL)洗涤水相。合并两种二氯甲烷溶液，在减压下除去溶剂。通过柱层析(硅胶，二氯甲烷/乙酸乙酯75:25)纯化粗产物，并从甲苯再结晶，从而获得2,7-双(7-(芘-1-基)-2-(吡啶-4-基)-2H-苯并[d][1,2,3]三唑-4-基)-9,9-已二基-9H-芴(实施例22)，黄色晶体，232mg(52%)。^{1}H NMR(400MHz，$CDCl_3$)：δ8.73(m,4H,吡啶)，8.36(d,J=7.7Hz,2H)，8.33(d,J=1.1Hz,2H)，8.30(d,J=7.7Hz,2H)，8.23-8.28(m,8H)，8.16-8.22(m,8H)，8.02-8.07(m,6H)，7.98(d,J=6.9Hz,2H)，7.82(d,J=7.3Hz,2H)，2.26(m,4H)，1.25(m,4H)，1.18(m,8H)，1.02(m,4H)，0.77(t,J=6.7Hz,6H)。UV-vis光谱(二氯甲烷)：λ_{max}=419nm。荧光测定(二氯甲烷)：λ_{max}=525nm。

[0279] 实施例23

[0280]

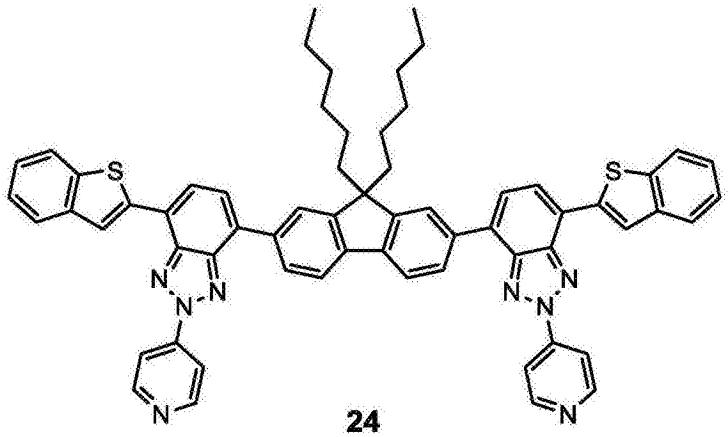


23

[0281] 将中间体E(70%，370mg，0.29mmol)、碳酸钠(1.06g，10mmol)的水(5mL)溶液、4-苯氧基苯基硼酸(428mg，2.00mmol)、四(三苯基膦)钯(0)(0.50g，0.43mmol)、正丁醇(20mL)以及甲苯(20mL)的混合物于100℃在氩气下加热16小时。将反应混合物倒入水(200mL)，搅拌1小时，并用(100mL)萃取。在减压下除去挥发物，并对残留物进行层析(硅胶，二氯甲烷/乙酸乙酯75:25)。从二氯甲烷/乙醇再结晶获得的产物，从而获得2,7-双(7-(4-苯氧基苯基)-2-(吡啶-4-基)-2H-苯并[d][1,2,3]三唑-4-基)-9,9-已二基-9H-芴(实施例23)，黄色晶体，182mg(59%)。^{1}H NMR(400MHz，$CDCl_3$)：δ8.83(m,4H,吡啶)，8.37(m,4H,吡啶)，8.21(s,2H,芴)，8.14(m,6H,芴和对-亚苯基)，7.95(d,J=8.0Hz,2H,芴)，7.82(d,J=7.3Hz,2H,苯并三

唑),7.74(d,J=7.3Hz,2H,苯并三唑),7.41(m,4H,Ph),7.12-7.23(m,10H,Ph和对亚苯基),2.20(m,4H,己基),1.18(m,4H,己基),1.13(m,8H,己基),0.95(m,4H,己基),0.73(t,J=6.8Hz,6H,己基)。UV-vis光谱(二氯甲烷):λ_{max}=417nm。荧光测定(二氯甲烷):λ_{max}=508nm。

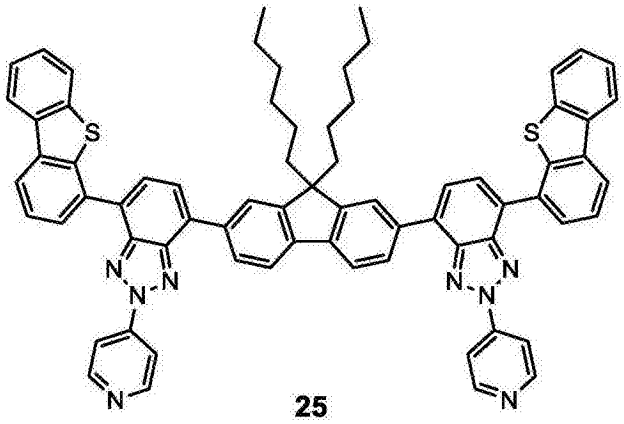
[0282] 实施例24

[0283] 

24

[0284] 将中间体E(90%,488mg,0.50mmol)、苯并[b]噻吩-2-基硼酸(356mg,2.00mmol)、碳酸钠(530mg,5mmol)的水(4mL)溶液、四(三苯基膦)钯(0)(240mg,0.20mmol)、正丁醇(15mL)以及甲苯(15mL)的混合物于110℃在氩气下加热24小时。将反应混合物倒入水(200mL)中,用5N NaOH(25mL)处理,搅拌1小时,并用二氯甲烷(3×200mL)萃取。在减压下除去挥发物,并对残留物进行层析(硅胶,二氯甲烷/四氢呋喃9:1)。用乙酸乙酯洗涤获得的产物,并在真空干燥箱中干燥,从而获得2,7-双(7-(苯并[b]噻吩-2-基)-2-(吡啶-4-基)-2H-苯并[d][1,2,3]三唑-4-基)-9,9-己二基-9H-芴(实施例24),橙色晶体,430mg(87%)。^{1}H NMR(400MHz,$CDCl_3$):δ8.89(m,4H,吡啶),8.56(s,2H,苯并噻吩),8.44(m,4H,吡啶),8.21(s,2H,芴),8.14(d,2H,J=8.8Hz,芴),7.88-7.98(m,8H,苯并噻吩,芴和苯并三唑),7.79(d,J=7.3Hz,2H,苯并三唑),7.41(m,4H,苯并噻吩),2.20(m,4H,己基),1.20(m,4H,己基),1.14(m,8H,己基),0.95(m,4H,己基),0.74(t,J=6.5Hz,6H,己基)。UV-vis光谱(二氯甲烷):λ_{max}=440nm。荧光测定(二氯甲烷):λ_{max}=515nm。

[0285] 实施例25

[0286] 

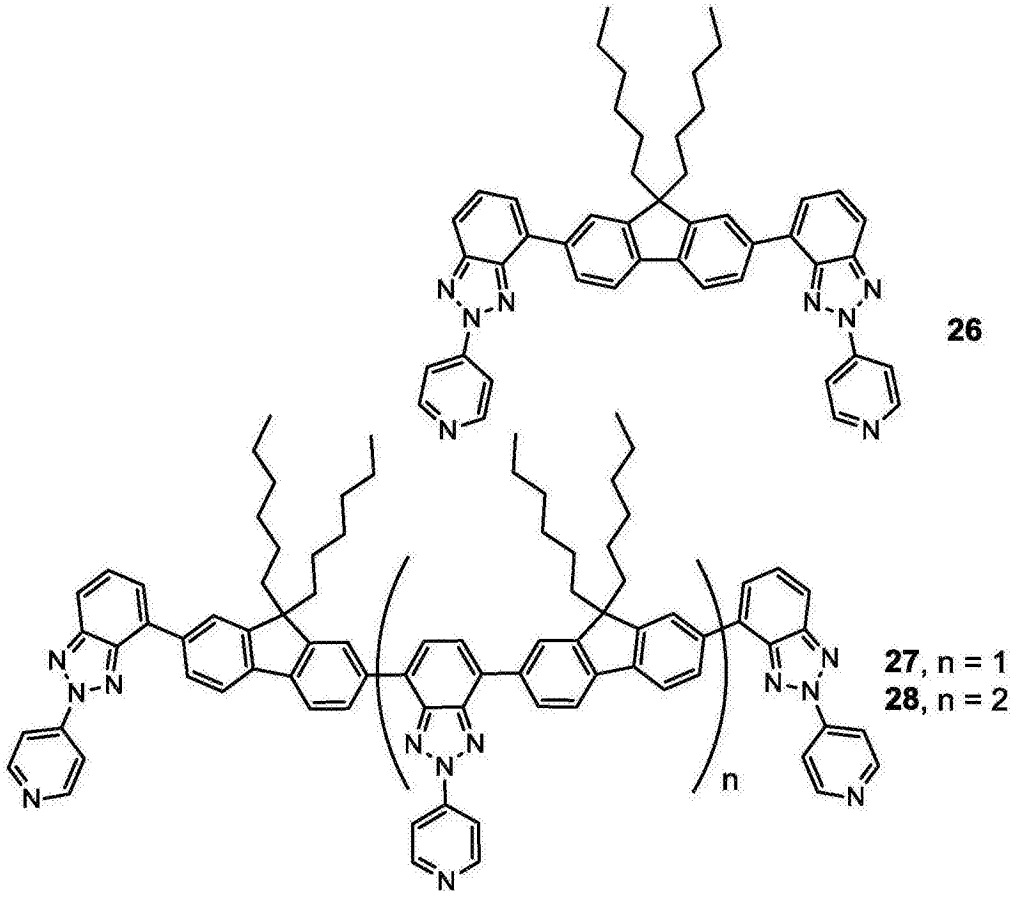
25

[0287] 将中间体E(90%,488mg,0.50mmol)、二苯并[b,d]噻吩-4-基硼酸(456mg,2.00mmol)、碳酸钠(530mg,5mmol)的水(4mL)溶液、四(三苯基膦)钯(0)(240mg,0.20mmol)、正丁醇(20mL)以及甲苯(20mL)的混合物于110℃在氩气下搅拌并加热48小时。将反应混合

物倒入水(200mL)中,用5N NaOH(25mL)处理,搅拌1小时,并用二氯甲烷(3×200mL)萃取。在减压下除去挥发物,对残留物进行层析(硅胶,二氯甲烷/四氢呋喃9:1)。从丙酮再结晶获得的产物,从而获得2,7-双(7-(二苯并[b,d]噻吩-1-基)-2-(吡啶-4-基)-2H-苯并[d][1,2,3]三唑-4-基)-9,9-己二基-9H-芴(实施例25),黄绿色晶体,465mg(85%)。^{1}H NMR(400MHz,$CDCl_3$):δ8.80(m,4H,吡啶),8.33(m,4H,吡啶),8.30(dd,J=7.7Hz,2H,二苯并噻吩),8.27(s,2H,芴),8.25(m,2H,二苯并噻吩),8.22(dd,J=8.1和2.4Hz,2H,芴),8.10(d,J=7.7Hz,2H,苯并三唑),8.04(dd,J=7.3和0.7Hz,2H,二苯并噻吩),8.01(d,J=8.1Hz,2H,芴)7.92(d,J=7.4Hz,2H,苯并三唑),7.86(m,2H,二苯并噻吩),7.51(m,4H,二苯并噻吩),2.23(m,4H,己基),1.21(m,4H,己基),1.15(m,8H,己基),0.97(m,4H,己基),0.75(t,J=7.0Hz,6H,己基)。UV-vis光谱(二氯甲烷):λ_{max}=411nm。荧光测定(二氯甲烷):λ_{max}=496nm。

[0288] 实施例26、27和28

[0289]



[0290] 将中间体A(3.52g,10mmol)、9,9-二己基芴-2,7-二硼酸(1.90g,4.5mmol)、碳酸钠(2.12g,20mmol)的水(10mL)溶液、四(三苯基膦)钯(0)(1.00g,0.86mmol)、正丁醇(80mL)以及甲苯(20mL)的混合物于110℃在氩气下搅拌并加热。48小时后,添加1-溴-4-丁基苯(3.0mL,17mmol),随后添加碳酸钠(2.12g,20mmol)的水(10mL)溶液和四(三苯基膦)钯(0)(1.00g,0.86mmol),并继续加热另外20小时。将反应混合物倒入水(200mL)中,并用乙酸乙酯萃取。用无水硫酸钠干燥提取物,在减压下除去挥发物,并对残留物进行层析(硅胶,二氯甲烷/乙酸乙酯3:1)。第一级分产生中间体E(414mg,10%)。

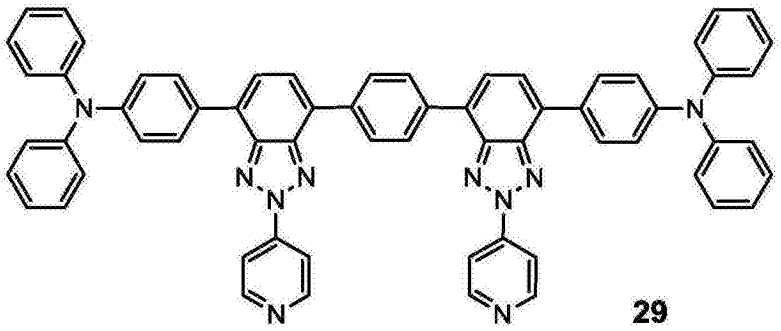
[0291] 从乙醇再结晶来自第二级分的材料,获得黄绿色晶体形式的2,7-双(2-(吡啶-4-基)-2H-苯并[d][1,2,3]三唑-4-基)-9,9-二己基芴(实施例26)(335mg,10%)。^{1}H NMR

(400MHz,$CDCl_3$):δ8.82(m,4H,吡啶),8.33(m,4H,吡啶),8.16(d,J=1.1Hz,2H,芴),8.09(dd,J=8.0和1.4Hz,2H,芴),7.93(m,4H,苯并三唑和芴),7.73(dd,J=8.0和0.8Hz,2H,苯并三唑),7.59(dd,J=8.4和8.0Hz,2H,苯并三唑),2.16(m,4H,己基),1.11-1.14(m,12H,己基),0.89(m,4H,己基),0.73(t,J=6.8Hz,6H,己基)。UV-vis光谱(二氯甲烷):λ_{max}=385nm。荧光测定(二氯甲烷):λ_{max}=480nm。

[0292] 第三级分产生黄色晶体形式的染料实施例27(480mg,12%)。^{1}H NMR(400MHz,$CDCl_3$):δ8.84(m,6H,吡啶),8.39(m,2H,吡啶),8.34(m,4H,吡啶),8.23(s,2H,芴),8.15-8.18(m,4H),8.11(dd,J=7.7和1.5Hz,2H),7.91-7.98(m,8H),7.88(s,2H,苯并三唑),7.75(d,J=7.0Hz,2H,苯并三唑),7.60(dd,J=8.4和7.0Hz,2H,苯并三唑),2.20(m,8H,己基),1.13-1.24(m,24H,己基),0.95(m,8H,己基),0.74(t,J=6.6Hz,12H,己基)。UV-vis光谱(二氯甲烷):λ_{max}=421nm。荧光测定(二氯甲烷):λ_{max}=512nm。

[0293] 第四级分产生染料实施例28,黄色晶体(75mg,2%)。^{1}H NMR(400MHz,$CDCl_3$):δ8.85(m,8H,吡啶),8.41(m,4H,吡啶),8.34(m,4H,吡啶),8.24(m,4H),8.15-8.19(m,6H),8.11(dd,J=7.6和1.5Hz,2H),7.91-8.00(m,8H),7.89(s,4H,苯并三唑),7.75(d,J=7.0Hz,2H,苯并三唑),7.60(dd,J=8.4和7.0Hz,2H,苯并三唑),2.20(m,12H,己基),1.14-1.21(m,36H,己基),0.98(m,12H,己基),0.74(t,J=6.6Hz,18H,己基)。UV-vis光谱(二氯甲烷):λ_{max}=430nm。荧光测定(二氯甲烷):λ_{max}=513nm。

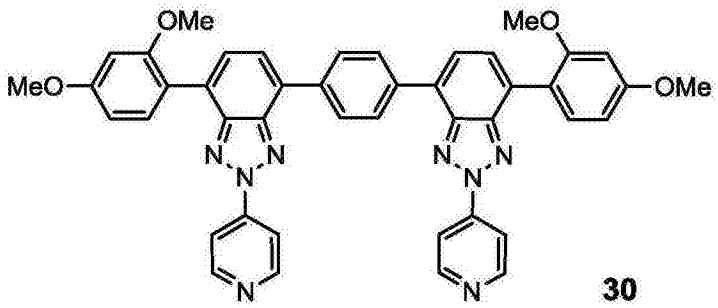
[0294] 实施例29

[0295] 

29

[0296] 将中间体F(80%,300mg,0.38mmol)、碳酸钠(1.06g,10mmol)的水(5mL)溶液、4-(二苯基氨基)苯基硼酸(1.00g,2.26mmol)、四(三苯基膦)钯(0)(0.50g,0.43mmol)、正丁醇(20mL)以及甲苯(20mL)的混合物于110℃在氩气中加热20小时。将反应混合物倒入水(200mL)中,用5N NaOH(20mL)处理,搅拌1小时,并用二氯甲烷(5×300mL)萃取。在减压下除去挥发物,并对残留物进行层析(硅胶,二氯甲烷/四氢呋喃4:1)。将获得的产物用热乙醇(30mL)磨碎,冷却并过滤,从而获得1,4-双(7-(4-N,N-二苯基氨基苯基)-2-(吡啶-4-基)-2H-苯并[d][1,2,3]三唑-4-基)苯(实施例29),深红色晶体,250mg(69%)。^{1}H NMR(400MHz,$CDCl_3$):δ8.84(m,4H,吡啶),8.40(m,4H,吡啶),8.35(s,4H,苯),8.09(d,J=8.8Hz,4H,亚苯基),7.84(d,J=7.7Hz,2H,苯并三唑),7.74(d,J=7.3Hz,2H,苯并三唑),7.30(m,8H,Ph),7.22(m,12H,对亚苯基和Ph),7.09(tt,J=7.3和2.2Hz,4H,Ph)。UV-vis光谱(二氯甲烷):λ_{max}=451nm。荧光测定(二氯甲烷):λ_{max}=587nm。

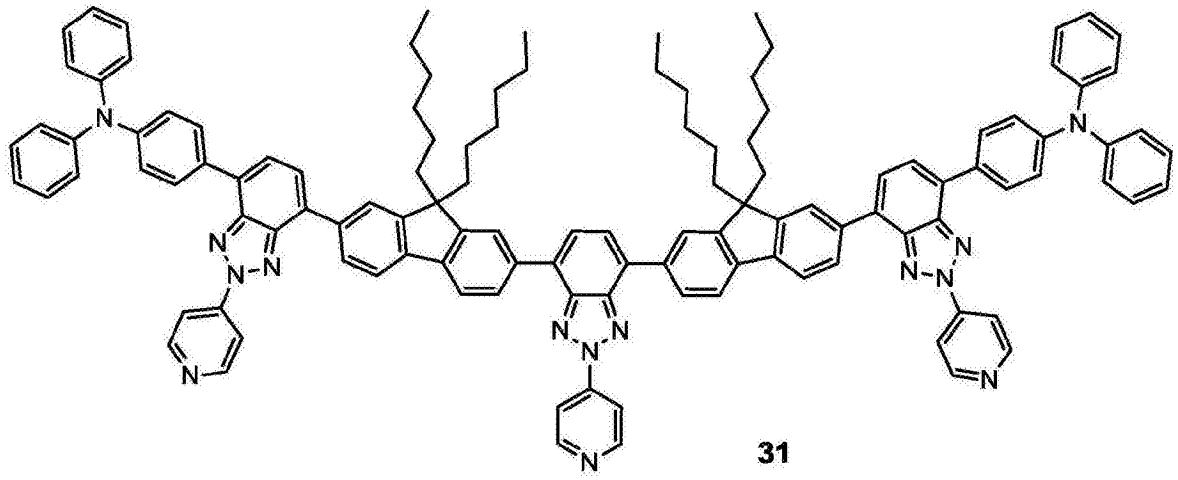
[0297] 实施例30

[0298] 

30

[0299] 将中间体F(80%,182mg,0.29mmol)、碳酸钠(1.06g,10mmol)的水(5mL)溶液、(2,4-二甲氧基苯基)硼酸(364mg,2.00mmol)、四(三苯基膦)钯(0)(0.50g,0.43mmol)、正丁醇(20mL)以及甲苯(20mL)的混合物于110℃在氩气中搅拌并加热20小时。反应混合物倒入水(200mL)中,用5N NaOH(20mL)处理,搅拌1小时,并用二氯甲烷(2×100mL)萃取。在减压下除去挥发物,对残留物进行层析(硅胶,二氯甲烷/四氢呋喃1:1)。用热乙醇(20mL)磨碎获得的产物,冷去并滤过,从而获得1,4-双(7-(2,4-二甲氧基苯基)-2-(吡啶-4-基)-2H-苯并[d][1,2,3]三唑-4-基)苯(实施例30),黄色晶体,90mg(42%)。^{1}H NMR(400MHz,$CDCl_3$):δ8.80(m,4H,吡啶),8.32-8-36(m,8H,吡啶和苯),7.80(d,J=7.3Hz,2H,苯并三唑),7.74(d,J=8.1Hz,2H,2,4-二甲氧基苯基),7.73(d,J=7.3Hz,2H,苯并三唑),6.71(dd,J=8.1和2.5Hz,2H,2,4-二甲氧基苯基),6.70(bs,2H,2,4-二甲氧基苯基),3.93(s,6H,甲醇),3.88(s,6H,甲醇)。UV-vis光谱(二氯甲烷):λ_{max}=403nm。荧光测定(二氯甲烷):λ_{max}=506nm。

[0300] 实施例31

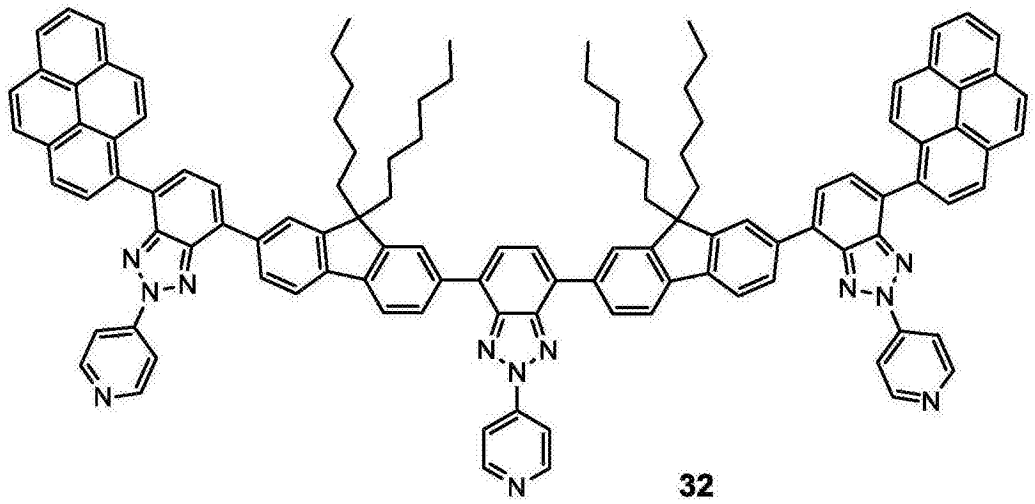
[0301] 

31

[0302] 将中间体F(纯度80%,703mg,0.4mmol)、碳酸钠(530mg,5mmol)的水(3mL)溶液、4-(二苯基氨基)苯基硼酸(463mg,1.6mmol)、四(三苯基膦)钯(0)(240mg,0.2mmol)、正丁醇(20mL)以及甲苯(30mL)的混合物于110℃在氩气下搅拌并加热48小时。将反应混合物倒入水(200mL)中,用5N NaOH(20mL)处理,搅拌30分钟,并用氯仿(2×100mL)萃取。在减压下除去挥发物,并利用硅胶和作为洗脱剂的二氯甲烷/四氢呋喃(3:1),使残留物进行柱层析。通过从丙酮再结晶,进一步纯化获得的产物,从而获得实施例31,黄色晶体,420mg(60%)。^{1}H NMR(400MHz,$CDCl_3$):δ8.83(m,6H,吡啶),8.37-8.41(m,6H,吡啶),8.23(s,2H,芴),8.22(s,2H,芴),8.16(m,4H,芴),8.09(d,J=8.4Hz,4H,对亚苯基),7.88(s,2H,苯并三唑),7.82(d,J=7.6Hz,2H,苯并三唑),7.75(d,J=7.6Hz,2H,苯并三唑),7.30(m,8H,Ph),7.22(m,12H,

对亚苯基和Ph),7.10(t,J=7.3和4H,Ph),2.20(m,8H,己基),1.14-1.21(m,24H,己基),0.96(m,8H,己基),0.73(t,J=6.6Hz,12H,己基)。UV-vis光谱(二氯甲烷):λ_{max}=452nm。荧光测定(二氯甲烷):λ_{max}=590nm。

[0303] 实施例32

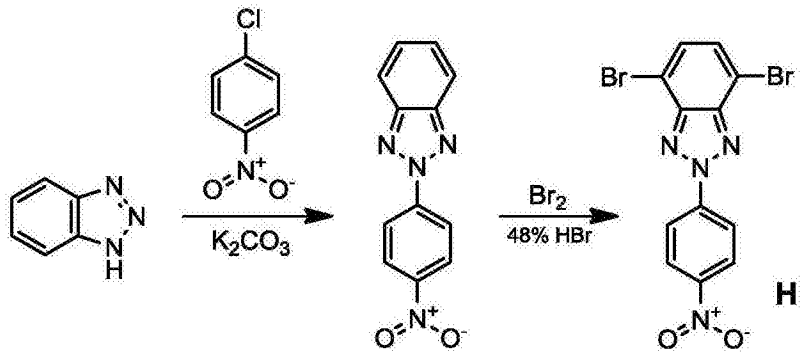
[0304] 

32

[0305] 将中间体F(纯度60%,1.40g,0.6mmol)、茆-1-硼酸(0.98g,4.0mmol)、碳酸钠(1.06g,10mmol)的水(5mL)溶液、四(三苯基膦)钯(0)(0.48g,0.4mmol)、正丁醇(30mL)以及甲苯(20mL)的混合物于100℃在氩气下搅拌并加热48小时。将反应混合物倒入水(200mL)中,用5N NaOH(20mL)处理,用二氯甲烷(100mL)稀释,搅拌1小时,并用氯仿(2×200mL)萃取。在减压下除去挥发物,利用硅胶和作为洗脱剂的二氯甲烷/乙酸乙酯/三乙胺/甲醇(50:43:5:2),对残留物进行柱层析。通过从甲苯/乙酸乙酯(10+10mL)再结晶,进一步纯化获得的产物,从而获得实施例32,橙色晶体,580mg(58%)。^{1}H NMR(400MHz,$CDCl_3$):δ8.86(m,2H,吡啶),8.73(m,4H,吡啶),8.41(m,2H,吡啶),8.35(d,J=8.1Hz,2H),8.31(m,2H),8.29(d,J=7.7Hz,2H),8.16-8.27(m,10H),8.00-8.07(m,8H),7.98(d,J=6.9Hz,2H),7.91(s,2H,苯并三唑),7.82(d,J=7.3Hz,2H,苯并三唑),2.24(m,8H,己基),1.23(m,8H,己基),1.17(m,16H,己基),1.01(m,8H,己基),0.77(t,J=6.6Hz,12H,己基)。

[0306] 中间体H

[0307] 以两步法合成共同中间体H。

[0308] 

[0309] 步骤1:2-(4-硝基苯基)-2H-苯并[d][1,2,3]三唑的合成

[0310] 将4-硝基氯苯(55.0g,349mmol)、苯并三唑(50.0g,420mmol)、碳酸钾(200g,500mmol)以及NMP(500mL)的混合物于130℃在氩气下搅拌并加热5小时。利用薄层层析监测反应进程。将反应混合物倒入碎冰(2kg)中。在所有的冰融化后,过滤出固体,并用水

(200mL)洗涤。将产物悬浮于甲醇(1.5L)中并搅拌30分钟。过滤出晶体，并在真空干燥箱中干燥。利用硅胶和作为洗脱剂的乙酸乙酯(1%)的甲苯热溶液，对获得的材料进行柱层析，获得2-(4-硝基苯基)-2H-苯并[d][1,2,3]三唑(24.24g，产率30%)。^{1}H NMR(400MHz，$CDCl_3$)：δ8.57(d,J=9.2Hz,2H,4-硝基苯基)，8.44(d,J=9.2Hz,2H,4-硝基苯基)，7.93(m,2H,苯并三唑)，7.47(m,2H,苯并三唑)。

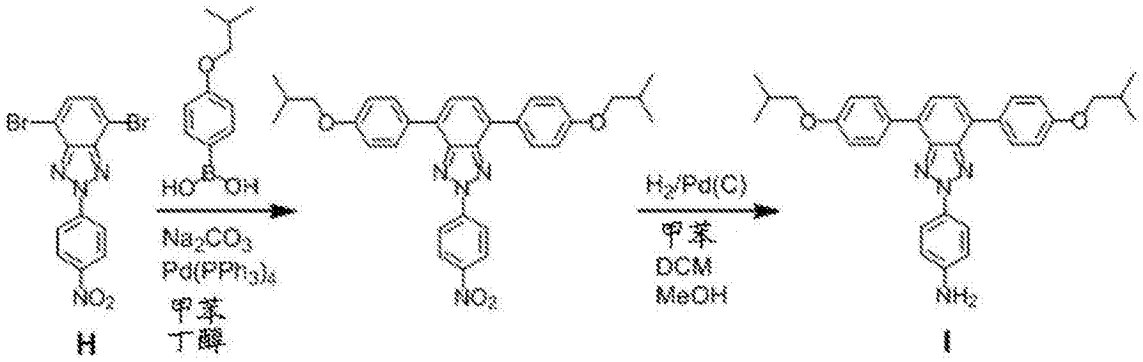
[0311] 步骤2：4,7-二溴-2-(4-硝基苯基)-2H-苯并[d][1,2,3]三唑(中间体H)的合成

[0312] 在与HBr阱连接的回流冷凝器中，将2-(4-硝基苯基)-2H-苯并[d][1,2,3]三唑(7.70g,31.2mmol)、溴(4.8mL,94mmol)和48%HBr(120mL)的混合物于130℃加热20小时。将反应混合物倒入碎冰(800g)中，用5%的Na_2SO_3溶液脱色，并在室温下静置2小时。过滤出沉淀，用水(200mL)洗涤，随后用2%$NaHCO_3$(200mL)洗涤并再次用水(200mL)洗涤。在真空干燥箱中干燥材料，从而获得纯度为90%的4,7-二溴-2-(4-硝基苯基)-2H-苯并[d][1,2,3]三唑(中间体H,13.47g)。产率97%。^{1}H NMR(400MHz,$CDCl_3$)：δ8.65(m,2H,4-硝基苯基)，8.44(m,2H,4-硝基苯基)，7.54(s,2H,苯并三唑)。

[0313] 中间体I

[0314] 利用下述反应方案合成中间体I。

[0315]

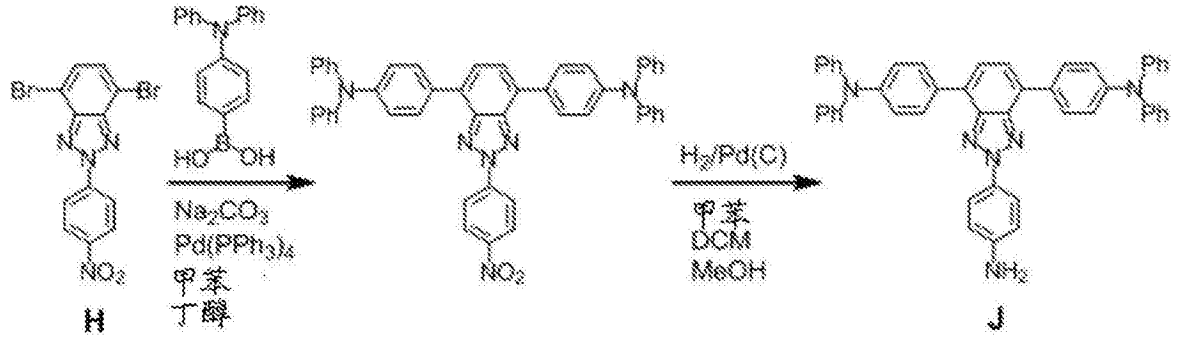


[0316] 将中间体H(3.98g,10.0mmol)、4-异丁氧基苯基硼酸(5.00g,25.7mmol)、碳酸钠(5.30g,50mmol)的水(40mL)溶液、四(三苯基膦)钯(0)(2.00g)、正丁醇(60mL)以及甲苯(30mL)的混合物于100℃在氩气下搅拌并加热4小时。将反应混合物倒入水(200mL)中，搅拌30分钟，并用甲苯(500mL)萃取。用水(200mL)洗涤萃取物，浓缩至100mL体积，并用二氯甲烷(200mL)和甲醇(200mL)稀释。于50psi用10%Pd/C(2g)将获得的溶液氢化20分钟，通过Celite层过滤，在减压下除去溶剂。对残留物进行层析(硅胶，己烷/二氯甲烷/乙酸乙酯，35:50:5)，从而获得4,7-双(4-异丁氧基苯基)-2-(4-氨基苯基)-2H-苯并[d][1,2,3]三唑(中间体I)(3.80g,75%)。^{1}H NMR(400MHz,$CDCl_3$)：δ8.22(d,J=8.4Hz,2H,4-氨基苯基)，8.09(d,J=8.7Hz,4H,4-i-$BuOC_6H_4$)，7.57(s,2H,苯并三唑)，7.06(d,J=8.7Hz,4H,4-i-$BuOC_6H_4$)，6.79(d,J=8.5Hz,2H,4-氨基苯基)，3.90(bs,2H,NH_2)，3.81(d,J=6.6Hz,4H,i-BuO)，2.14(m,2H,i-BuO)，1.06(d,J=7.0Hz,12H,i-BuO)。

[0317] 中间体J

[0318] 利用下述反应方案合成中间体J。

[0319]

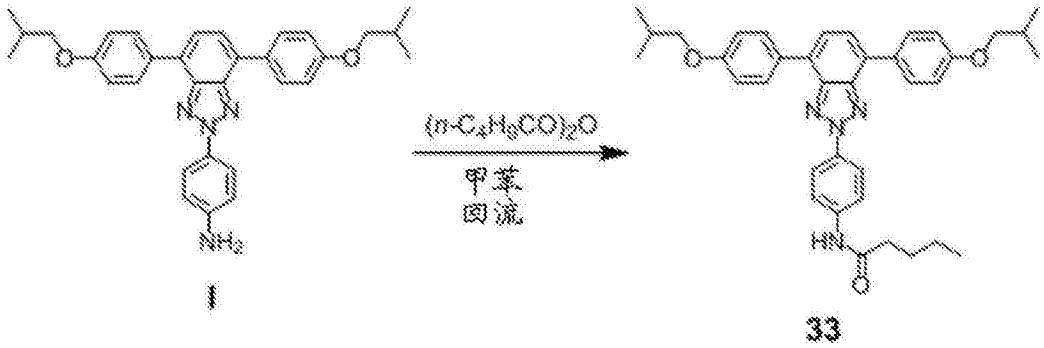


[0320] 从中间体H和4-N,N-二苯基氨基苯基硼酸开始,应用与上文相似的过程,获得4,7-双(4-N,N-二苯基氨基苯基)-2-(4-氨基苯基)-2H-苯并[d][1,2,3]三唑(中间体J),产率为74%。^{1}H NMR(400MHz,$CDCl_3$):δ8.21(d,J=8.8,2H,4-氨基苯基),8.09(d,J=8.8Hz,4H,4-$Ph_2NC_6H_4$),7.62(s,2H,苯并三唑),7.28(m,8H,Ph),7.22(d,J=8.8Hz,4H,4-$Ph_2NC_6H_4$),7.19(m,8H,Ph),7.05(tt,4H,J=7.3和1.1Hz,Ph),6.78(d,J=8.8Hz,2H,4-氨基苯基),3.90(bs,2H,NH_2)。

[0321] 实施例33

[0322] 根据下述反应方案合成实施例化合物33。

[0323]

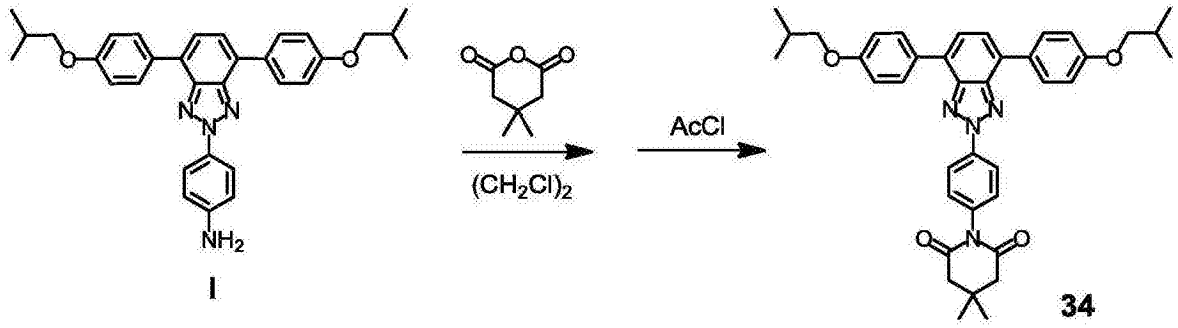


[0324] 将中间体I(506mg,1.0mmol)、戊酸酐(0.79mL,4.0mmol)以及甲苯(10mL)的混合物于120℃在氩气中加热1小时。对反应混合物进行层析(硅胶,己烷/二氯甲烷/乙酸乙酯,37:60:3),并从乙醇将分离的产物再结晶,从而获得纯N-(4-(4,7-双-4-异丁氧基苯基-2H-苯并[d][1,2,3]三唑-2-基)苯基)戊酰胺(化合物33),黄色晶体,350mg(59%)。^{1}H NMR(400MHz,$CDCl_3$):δ8.40(d,J=9.1Hz,2H,4-酰氨基苯基),8.09(d,J=8.8Hz,4H,4-i-$BuOC_6H_4$),7.72(d,J=9.1Hz,2H,4-酰氨基苯基),7.60(s,2H,苯并三唑),7.07(d,J=8.8Hz,4H,4-i-$BuOC_6H_4$),3.82(d,J=6.3Hz,4H,i-BuO),2.41(t,J=7.3Hz,2H,n-BuCO),2.14(m,2H,i-BuO),1.75(5重峰,J=7.7Hz,2H,n-BuCO),1.43(六重峰,J=7.3Hz,2H,n-BuCO),1.06(d,J=7.0Hz,12H,i-BuO),0.97(t,J=7.3Hz,3H,n-BuCO)。UV-vis光谱(PVB):λ_{max}=394nm。荧光测定(PVB):λ_{max}=468nm。

[0325] 实施例34

[0326] 根据下述反应方案合成实施例化合物34。

[0327]

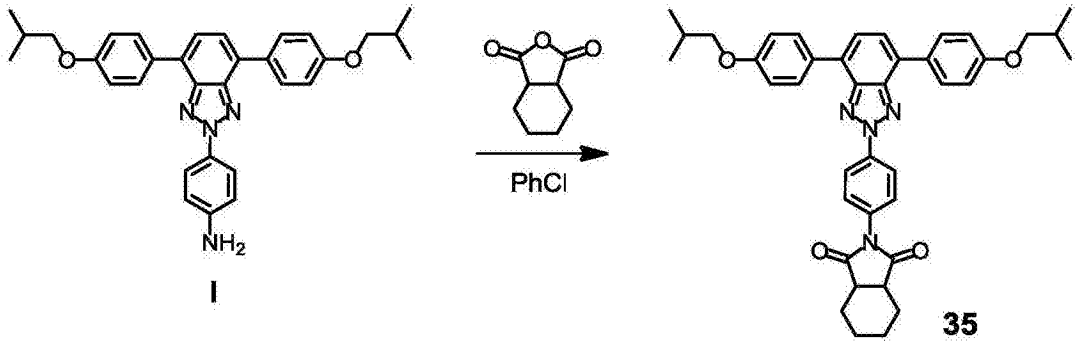


[0328] 将中间体I(0.92g,1.82mmol)、3,3-二甲基戊二酸酐(284mg,2.0mmol)的1,2-二氯乙烷(20mL)溶液在回流冷凝器中于80℃加热20小时。在冷却至室温后,添加乙酰氯(0.28mL,4.0mmol),并将混合物于80℃加热1小时。将反应混合物用二氯甲烷(200mL)稀释,并用饱和$NaHCO_3$(100mL)洗涤。用$MgSO_4$干燥溶液,并在减压下除去挥发物。通过柱层析(硅胶,己烷/二氯甲烷/乙酸乙酯,37:60:3)干燥粗产物,并从乙醇再结晶,从而获得浅黄色针状的1-(4-(4,7-双(4-异丁氧基苯基)-2H-苯并[d][1,2,3]三唑-2-基)苯基)-4,4-二甲基哌啶-2,6-二酮(化合物34,551mg,产率48%)。^1H NMR(400MHz,$CDCl_3$):δ8.53(d,J=8.8Hz,2H,4-酰亚氨基苯基),8.08(d,J=8.8Hz,4H,4-i-$BuOC_6H_4$),7.61(s,2H,苯并三唑),7.26(d,J=8.8Hz,2H,4-酰亚氨基苯基),7.07(d,J=8.8Hz,4H,4-i-$BuOC_6H_4$),3.82(d,J=6.6Hz,4H,i-BuO),2.72(s,4H,4,4-二甲基哌啶-2,6-二酮),2.14(m,2H,i-BuO),1.24(s,6H,4,4-二甲基哌啶-2,6-二酮),1.06(d,J=7.0Hz,12H,i-BuO)。UV-vis光谱(PVB):λ_{max}=388nm。荧光测定(PVB):λ_{max}=478nm。

[0329] 实施例35

[0330] 根据下述反应方案合成实施例化合物35。

[0331]

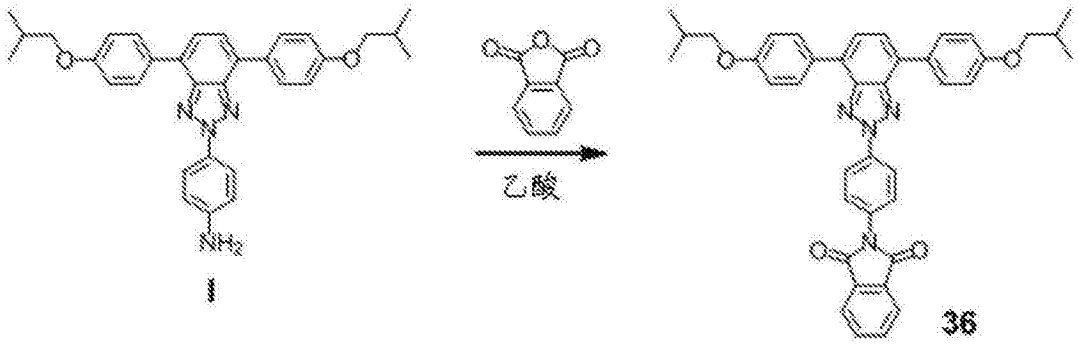


[0332] 将中间体I(1.13g,2.0mmol)、1,2-环己烷二羧酸酐(339mg,2.2mmol)和无水氯苯(20mL)的混合物于130℃在氩气下加热4小时。冷却后,用二氯甲烷/己烷(2:1,75mL)稀释混合物,并进行层析(硅胶,己烷/二氯甲烷/乙酸乙酯,37:60:3)。用热丙酮(20mL)磨碎分离的材料并冷却,产生2-(4-(4,7-双(4-异丁氧基苯基)-2H-苯并[d][1,2,3]三唑-2-基)苯基)六氢-1H-异吲哚-1,3(2H)-二酮(化合物35,632mg,产率49%)的黄色晶体。^1H NMR(400MHz,$CDCl_3$):δ8.55(d,J=8.8Hz,2H,4-酰亚氨基苯基),8.08(d,J=8.8Hz,4H,4-i-$BuOC_6H_4$),7.61(s,2H,苯并三唑),7.53(d,J=8.8Hz,2H,4-酰亚氨基苯基),7.08(d,J=8.8Hz,4H,4-i-$BuOC_6H_4$),3.82(d,J=6.3Hz,4H,i-BuO),3.08(m,2H,六氢-1H-异吲哚-1,3(2H)-二酮),2.14(m,2H,i-BuO),1.94(m,4H,六氢-1H-异吲哚-1,3(2H)-二酮),1.51(m,4H,六氢-1H-异

吲哚-1,3(2H)-二酮),1.06(d,J=6.6Hz,12H,i-BuO)。UV-vis光谱(PVB):λ_{max}=390nm。荧光测定(PVB):λ_{max}=475nm。

[0333] 实例36

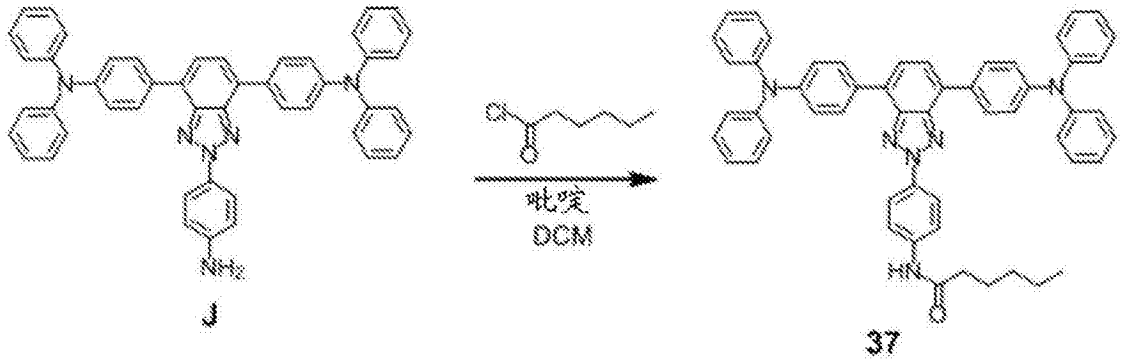
[0334] 根据下述反应方案合成实施例化合物36。

[0335] 

[0336] 将中间体I(506mg,1.0mmol)、邻苯二甲酸酐(339mg,2.2mmol)以及乙酸(10mL)的混合物于120℃在氩气下加热16小时。将反应混合物倒入水(200mL)中,用二氯甲烷(200mL)稀释,搅拌并用5N NaOH处理至pH 10。搅拌30分钟后,分离二氯甲烷层,并用二氯甲烷洗涤含水层。用无水硫酸钠干燥合并的二氯甲烷溶液,浓缩并进行层析(硅胶,己烷/二氯甲烷/乙酸乙酯,35:60:5)。用热丙酮(20mL)磨碎分离的材料并冷却,产生2-(4-(4,7-双(4-异丁氧基苯基)-2H-苯并[d][1,2,3]三唑-2-基)苯基)-1H-异吲哚-1,3(2H)-二酮(化合物36,296mg,产率46%)的黄色晶体。^{1}H NMR(400MHz,$CDCl_3$):δ8.60(d,J=8.8Hz,2H,4-酰亚氨基苯基),8.10(d,J=8.8Hz,4H,4-i-$BuOC_6H_4$),7.99(m,2H,邻苯二甲酰亚胺),7.83(m,2H,邻苯二甲酰亚胺),7.69(d,J=8.8Hz,2H,4-酰亚氨基苯基),7.62(s,2H,苯并三唑),7.08(d,J=8.8Hz,4H,4-i-$BuOC_6H_4$),3.82(d,J=6.2Hz,4H,i-BuO),2.14(m,2H,i-BuO),1.06(d,J=6.6Hz,12H,i-BuO)。UV-vis光谱(PVB):λ_{max}=389nm。荧光测定(PVB):λ_{max}=476nm。

[0337] 实施例37

[0338] 根据下述反应方案合成实施例化合物37。

[0339] 

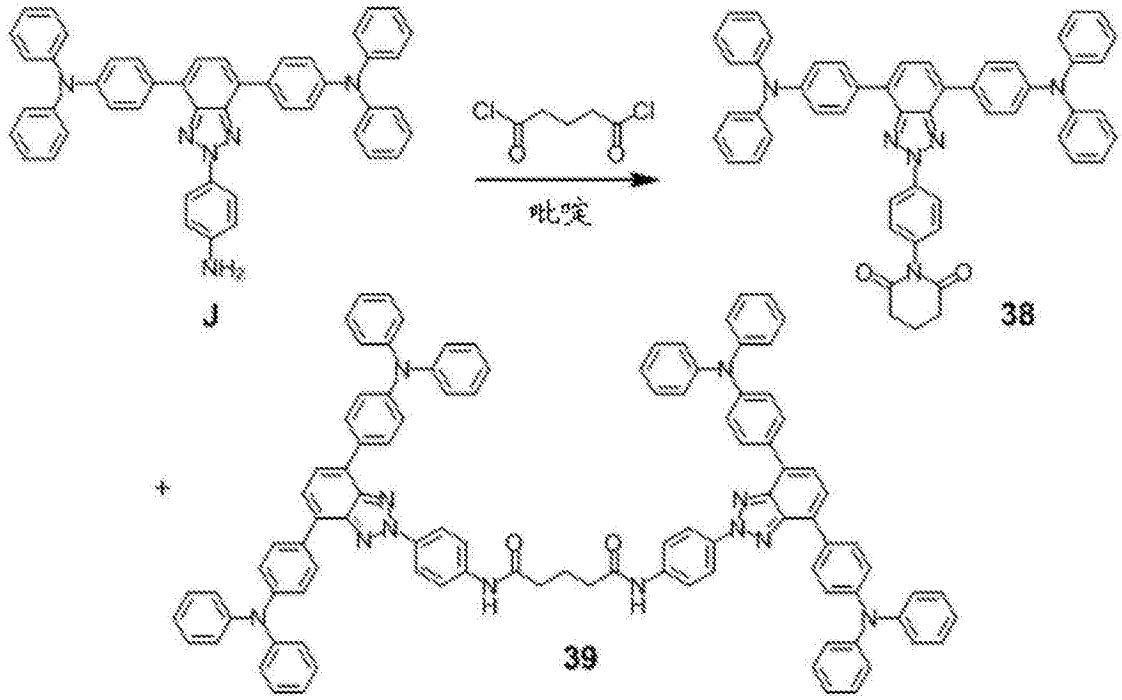
[0340] 将中间体J(430mg,0.59mmol)、己酰氯(0.50mL,3.58mmol)以及吡啶(1.0mL,12.4mmol)的二氯甲烷(15mL)溶液于20℃搅拌20小时。将反应混合物倒入水(200mL)中,用5%$NaHCO_3$处理至pH 8,搅拌30分钟,并用二氯甲烷(2×100mL)萃取。用10%氯化铵(50mL)洗涤萃取物,用无水硫酸镁干燥,并蒸发除去溶剂。对残留物进行层析(硅胶,己烷/二氯甲烷/乙酸乙酯,48:50:2)。用热乙醇(10mL)磨碎获得的产物,并在室温下将悬浮液静置1小时。过滤出橙色晶体,并在真空干燥箱中干燥,从而获得N-(4-(4,7-双(4-二苯基氨基)苯

基-2H-苯并[d][1,2,3]三唑-2-基)苯基)己酰胺(化合物37,395mg,产率84%)。^{1}H NMR(400MHz,$CDCl_3$):δ8.38(d,J=8.8,2H,4-酰氨基苯基),8.08(d,J=8.8Hz,4H,4-$Ph_2NC_6H_4$),7.71(d,J=8.8Hz,2H,4-氨基苯基),7.64(s,2H,苯并三唑),7.28(m,8H,Ph),7.22(d,J=8.8Hz,4H,4-$Ph_2NC_6H_4$),7.19(m,8H,Ph),7.06(tt,J=7.5和1.1Hz,4H,Ph),2.39(t,J=7.4Hz,2H,己酰基),1.75(m,2H,己酰基),1.37(m,4H,己酰基),0.92(t,J=7.0Hz,3H,己酰基)。UV-vis光谱(PVB):λ_{max}=436nm。荧光测定(PVB):λ_{max}=521nm。

[0341] 实施例38和39

[0342] 根据下述反应方案合成实施例化合物38和化合物39。

[0343]



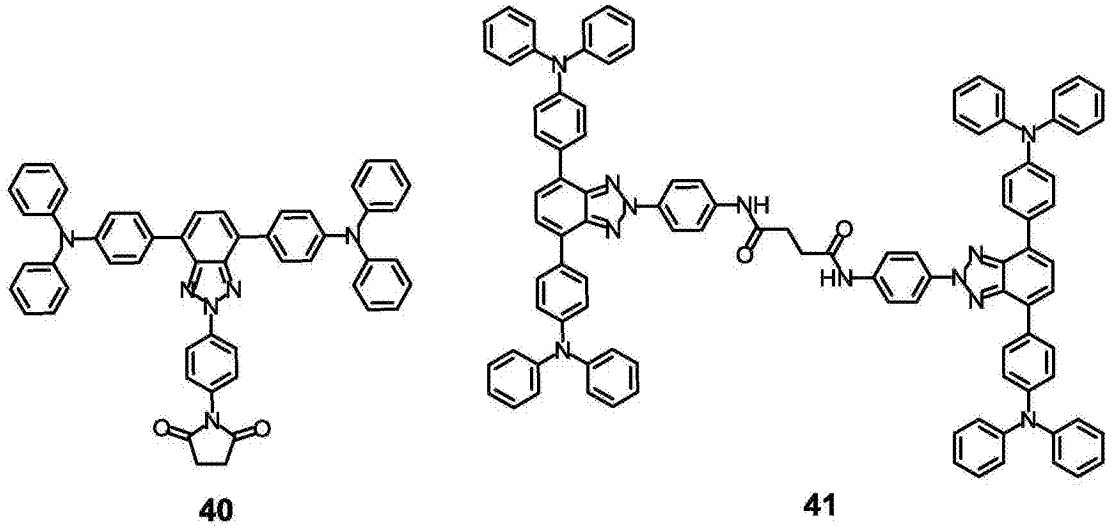
[0344] 将中间体J(1.39g,2.0mmol)、戊二酰氯(0.32mL,2.5mmol)以及吡啶(10mL)的混合物在氩气下搅拌,并于100℃加热16小时。将反应混合物倒入水(100mL)中,用5%$NaHCO_3$(100mL)处理,加热至80℃,并搅拌30分钟。过滤出获得的沉淀,并用水(50mL)洗涤,随后用甲醇(50mL)洗涤,并在真空干燥箱中干燥。对粗产物进行层析(硅胶,二氯甲烷/乙酸乙酯,9:1),从而获得作为第一级分的1-(4-(4,7-双(4-二苯基氨基苯基)-2H-苯并[d][1,2,3]三唑-2-基)苯基)哌啶-2,6-二酮(化合物38,201,产率25%)。^{1}H NMR(400MHz,$CDCl_3$):δ8.53(d,J=8.8,2H,4-酰亚氨基苯基),8.08(d,J=8.8Hz,4H,4-$Ph_2NC_6H_4$),7.65(s,2H,苯并三唑),7.28(m,8H,Ph),7.18-7.32(m,14H),7.06(tt,J=7.3和1.1Hz,4H,Ph),2.86(t,J=6.4Hz,4H,哌啶-2,6-二酮),2.14(m,2H,哌啶-2,6-二酮)。UV-vis光谱(PVB):λ_{max}=440nm。荧光测定(PVB):λ_{max}=529nm。

[0345] 来自层析的第二级分产生生色团化合物39(770mg,产率52%)。^{1}H NMR(400MHz,$CDCl_3$):δ8.39(d,J=8.7Hz,4H,4-酰氨基苯基),8.07(d,J=8.8Hz,8H,4-$Ph_2NC_6H_4$),7.90(bs,2H,NH),7.73(d,J=9.2Hz,4H,4-酰氨基苯基),7.63(s,4H,苯并三唑),7.28(m,16H,Ph),7.21(d,J=8.8Hz,8H,4-$Ph_2NC_6H_4$),7.18(m,16H,Ph),7.05(t,J=7.3Hz,8H,Ph),2.58(t,J=6.6Hz,4H,戊二酰基),2.17(m,2H,戊二酰基)。UV-可见光谱(PVB):λ_{max}=435nm。荧光

测定(PVB):λ_{max}=527nm。

[0346] 实施例40和41

[0347] 根据下述反应方案合成实施例化合物40和化合物41。

[0348] 

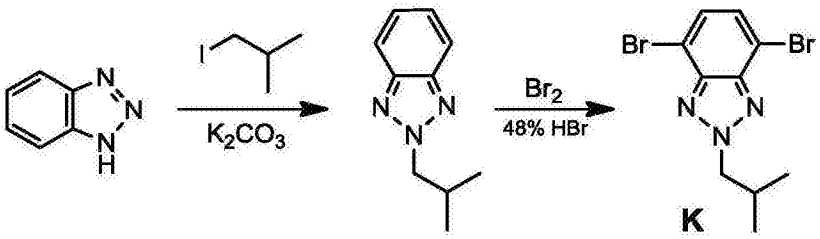
40 41

[0349] 将中间体J(700mg,1.0mmol)、琥珀酸酐(110mg,1.1mmol)以及乙酸(10mL)的混合物于120℃在氩气下加热24小时。将反应混合物倒入水(100mL)中,并搅拌30分钟。过滤出沉淀,在真空干燥箱中干燥并进行柱层析。用热乙醇(10ml)磨碎从第一级分获得的材料,并将悬浮液在室温下静置2小时,过滤出晶体并在真空干燥箱中干燥,从而获得1-(4-(4,7-双(4-二苯基氨基苯基)-2H-苯并[d][1,2,3]三唑-2-基)苯基)吡咯烷-2,5-二酮(化合物40,98mg,产率13%)。^{1}H NMR(400MHz,$CDCl_3$):δ8.56(d,J=9.3,2H,4-酰亚氨基苯基),8.07(d,J=8.8Hz,4H,4-$Ph_2NC_6H_4$),7.66(s,2H,苯并三唑),7.51(d,J=8.8Hz,2H,4-酰亚氨基苯基)7.30(m,8H,Ph),7.22(d,J=8.8Hz,4H,4-$Ph_2NC_6H_4$)7.19(m,8H,pH),7.06(tt,J=7.5和1.1Hz,4H,Ph),2.94(s,4H,吡咯烷-2,5-二酮)。UV-vis光谱(PVB):λ_{max}=441nm。荧光测定(PVB):λ_{max}=532nm。

[0350] 来自层析的第二级分产生生色团化合物41(85mg,产率12%)。^{1}H NMR(400MHz,$CDCl_3$):δ8.39(d,J=9.1,4H,4-酰氨基苯基),8.08(d,J=8.8Hz,8H,4-$Ph_2NC_6H_4$),7.69(d,J=8.8Hz,4H,4-氨基苯基),7.64(s,4H,苯并三唑),7.29(m,16H,Ph),7.22(d,J=8.8Hz,8H,4-$Ph_2NC_6H_4$),7.19(m,16H,Ph),7.06(tt,J=7.5和1.1Hz,8H,Ph),2.22(s,4H,琥珀酰基)。UV-vis光谱(PVB):λ_{max}=436nm。荧光测定(PVB):λ_{max}=527nm。

[0351] 中间体K

[0352] 根据下述方案合成共同中间体A。

[0353] 

[0354] 步骤1:2-异丁基-2H-苯并[d][1,2,3]三唑

[0355] 将苯并三唑(11.91g,100mmol)、1-碘-2-甲基丙烷(13.8mL,120mmol)、碳酸钾

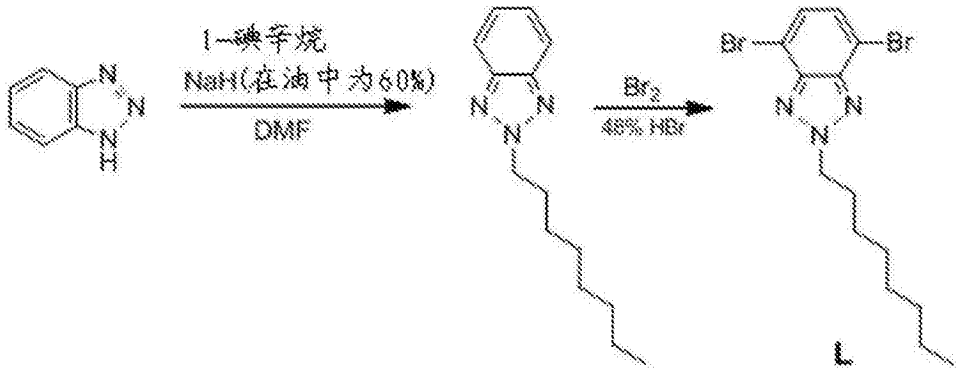
(41.46g,300mmol)以及二甲基甲酰胺(200mL)的混合物于40℃在氩气下搅拌并加热2天。将反应混合物倒入冰/水(1L)中并用甲苯/己烷(2:1,2×500mL)萃取。用1N HCl(2×200mL)洗涤萃取物,随后用盐水(100mL)洗涤,用无水硫酸镁干燥,并在减压下除去溶剂。用己烷(200mL)磨碎残留物并在室温下静置2小时。分离沉淀并丢弃,并将溶液通过硅胶(200g)层过滤。用己烷/二氯甲烷/乙酸乙酯(37:50:3,2L)洗涤硅胶。合并滤出液和洗涤液,并在减压下除去溶剂,从而获得2-异丁基-2H-苯并[d][1,2,3]三唑(8.81g,产率50%)油状产物。^{1}H NMR(400MHz,$CDCl_3$):δ7.86(m,2H,苯并三唑),7.37(m,2H,苯并三唑),4.53(d,J=7.3Hz,2H,i-Bu),2.52(m,1H,i-Bu),0.97(d,J=7.0Hz,6H,i-Bu)。

[0356] 步骤2:4,7-二溴-2-异丁基-2H-苯并[d][1,2,3]三唑(中间体K)

[0357] 在连接于HBr阱的回流冷凝器中,将2-异丁基-2H-苯并[d][1,2,3]三唑(8.80g,50mmol)、溴(7.7mL,150mmol)以及48%HBr(50mL)的混合物于130℃加热24小时。将反应混合物倒入冰/水(200mL)中,用5N NaOH(100mL)处理,并用二氯甲烷(2×200mL)萃取。用无水硫酸镁干燥萃取物,并在减压的条件下除去溶剂。将残留物的己烷/二氯甲烷(1:1,200mL)溶液通过硅胶层过滤并浓缩,从而产生油状形式的4,7-二溴-2-异丁基-2H-苯并[d][1,2,3]三唑,中间体K(11.14g,产率63%),其在室温下储存时缓慢固化。^{1}H NMR(400MHz,$CDCl_3$):δ7.44(s,2H,苯并三唑),4.58(d,J=7.3Hz,2H,i-Bu),2.58(m,1H,i-Bu),0.98(d,J=6.6Hz,6H,i-Bu)。

[0358] 中间体L

[0359] 根据下述反应方案合成共同中间体L。

[0360] 

[0361] 步骤1:2-辛基-2H-苯并[d][1,2,3]三唑

[0362] 将氢化钠(60%,在油中,4.00g,100mmol)分批次在1小时内添加于苯并三唑(14.3g,120mmol)和1-碘辛烷(25g,104mmol)的无水二甲基甲酰胺(100mL)溶液中,在室温下在氩气中搅拌。添加后,继续搅拌3天。将反应混合物倒入冰/水(100mL)中,用2N NaOH(100mL)处理,并用己烷/二乙醚(1:1,3×200mL)萃取。用水(200mL)洗涤萃取物,用无水碳酸钠干燥,并在减压条件下除去溶剂。利用硅胶(500g)和作为洗脱剂的己烷/二氯甲烷(1:1),对残留物进行层析。第一级分产生2-辛基-2H-苯并[d][1,2,3]三唑(8.16g,产率35%)油状产物。^{1}H NMR(400MHz,$CDCl_3$):δ7.85(m,2H,苯并三唑),7.37(m,2H,苯并三唑),4.71(t,J=7.3Hz,2H,辛基),2.10(m,2H,辛基),1.32(m,4H,辛基),1.23(m,6H,辛基),0.85(t,J=7.3Hz,3H,辛基)。

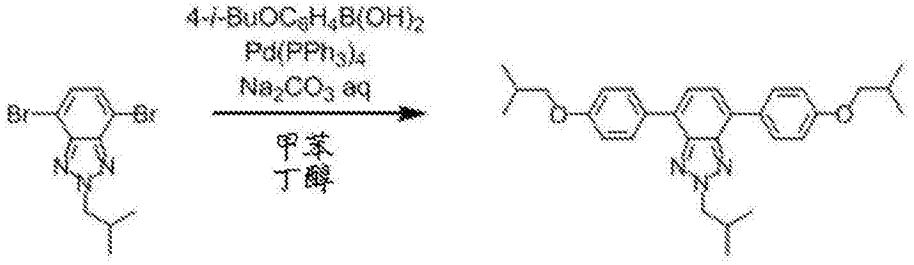
[0363] 步骤2:4,7-二溴-2-辛基-2H-苯并[d][1,2,3]三唑(中间体L)

[0364] 在连接于HBr阱的回流冷凝器中,将2-辛基-2H-苯并[d][1,2,3]三唑(8.16g,

35.3mmol)、溴(7.17mL,140mmol)以及48%HBr(30mL)的混合物于125℃加热48小时。将反应混合物倒入冰/水(200mL)中,用5N NaOH(100mL)处理,并用二氯甲烷(2×200mL)萃取。用无水硫酸镁干燥萃取物,在减压下除去溶剂,并对残留物进行层析(硅胶,己烷/二氯甲烷,3:1),从而获得4,7-二溴-2-辛基-2H-苯并[d][1,2,3]三唑,油状中间体L(7.83g,产率57%)。^{1}H NMR(400MHz,$CDCl_3$):δ7.43(s,2H,苯并三唑),4.76(t,J=7.3Hz,2H,辛基),2.13(m,2H,辛基),1.34(m,4H,辛基),1.25(m,6H,辛基),0.85(t,J=7.3Hz,3H,辛基)。

[0365] 实施例42

[0366] 根据下述反应方案合成实施例化合物42。

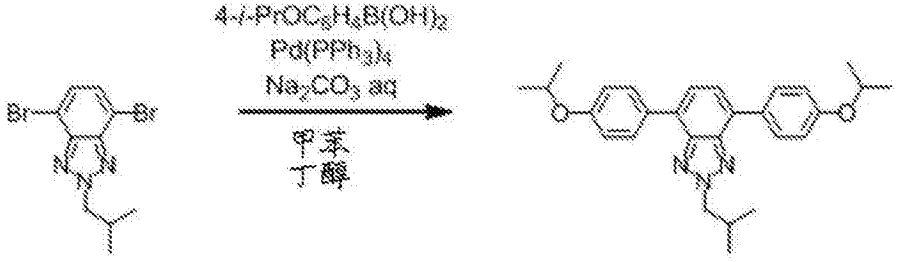
[0367] 

K 42

[0368] 将中间体K(1.32g,4.0mmol)、4-异丁氧基苯基硼酸(1.94g,10.0mmol)、四(三苯基膦)钯(0)(1.00g,0.86mmol)、碳酸钠(2.12g,20mmol)的水(15mL)溶液、丁醇(50mL)以及甲苯(30mL)的混合物剧烈搅拌,并于100℃在氩气下加热16小时。将反应混合物倒入水(300mL)中,搅拌30分钟,并用甲苯/乙酸乙酯/己烷(5:3:2,500mL)萃取。在减压下除去挥发物,对残留物进行层析(硅胶,己烷/二氯甲烷,1:1)。从乙醇将分离的产物再结晶,从而获得纯4,7-双(4-异丁氧基苯基)-2-异丁基-2H-苯并[d][1,2,3]三唑,即化合物42(1.57g,产率83%)。^{1}H NMR(400MHz,$CDCl_3$):δ7.99(d,J=8.7Hz,4H,4-i-$BuOC_6H_4$),7.55(s,2H,苯并三唑),7.04(d,J=8.8Hz,4H,4-i-$BuOC_6H_4$),4.58(d,J=7.3Hz,2H,i-Bu),3.79(d,J=6.6Hz,4H,4-i-$BuOC_6H_4$),2.59(m,1H,i-Bu),2.13(m,2H,4-i-$BuOC_6H_4$),1.04(d,J=6.6Hz,12H,4-i-$BuOC_6H_4$),1.00(d,J=6.6Hz,6H,i-Bu)。UV-vis光谱(PVB):λ_{max}=359nm。荧光测定(PVB):λ_{max}=434nm。

[0369] 实施例43

[0370] 根据下述反应方案合成实施例化合物43。

[0371] 

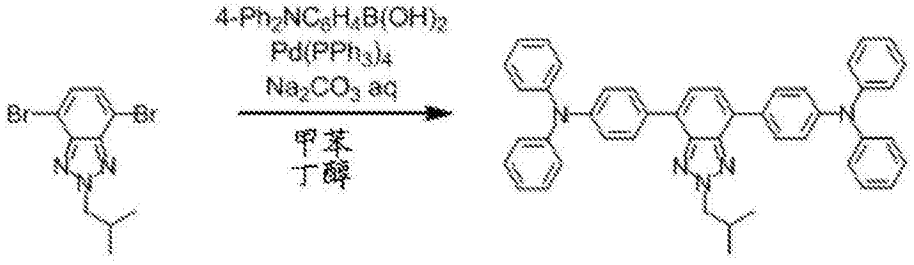
K 43

[0372] 将中间体K(666mg,2.0mmol)、4-异丙氧基苯基硼酸(1.00g,5.5mmol)、四(三苯基膦)钯(0)(0.50g,0.43mmol)、碳酸钠(1.06g,10mmol)的水(8mL)溶液、丁醇(30mL)以及甲苯(20mL)的混合物剧烈搅拌,并于100℃在氩气下加热20小时。将反应混合物倒入水(300mL)中,搅拌30分钟,并用甲苯/乙酸乙酯(1:1,300mL)萃取。在减压下除去挥发物,并对残留物

进行层析(硅胶,己烷/二氯甲烷,1:1)。从乙醇将分离的产物再结晶,从而获得纯4,7-双(4-异丙氧基苯基)-2-异丁基-2H-苯并[d][1,2,3]三唑,即化合物43(655mg,产率74%)。^{1}H NMR(400MHz,$CDCl_3$):δ8.00(d,J=8.7Hz,4H,4-i-$PrOC_6H_4$),7.55(s,2H,苯并三唑),7.02(d,J=8.8Hz,4H,4-i-$PrOC_6H_4$),4.64(七重峰,J=6.2Hz,2H,4-i-$PrOC_6H_4$),4.59(d,J=7.7Hz,2H,i-Bu),2.61(m,1H,i-Bu),1.38(d,J=6.2Hz,12H,4-i-$PrOC_6H_4$),1.01(d,J=6.6Hz,6H,i-Bu)。UV-vis光谱(PVB):λ_{max}=360nm。荧光测定(PVB):λ_{max}=435nm。

[0373] 实施例44

[0374] 根据下述反应方案合成实施例化合物44。

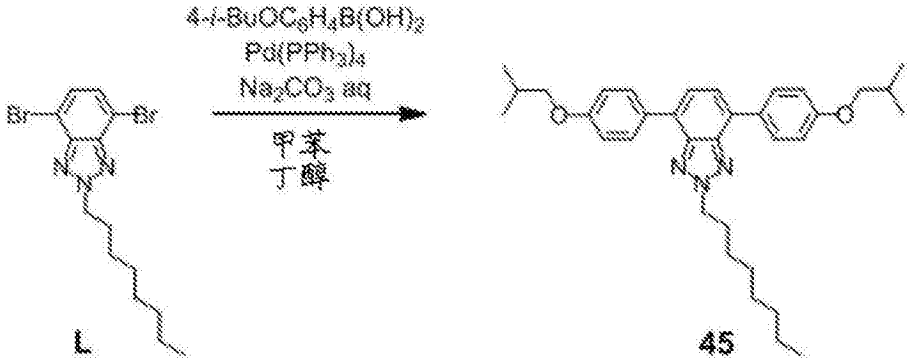
[0375] 

K 44

[0376] 将中间体K(1.66g,5.0mmol)、4-(二苯基氨基)苯基硼酸(3.47g,12mmol)、四(三苯基膦)钯(0)(1.00g,0.86mmol)、碳酸钠(2.12g,20mmol)的水(15mL)溶液、丁醇(50mL)以及甲苯(30mL)的混合物剧烈搅拌,并于105℃在氩气下加热16小时。将反应混合物倒入水(200mL)中,搅拌30分钟,并用甲苯/乙酸乙酯(3:1,400mL)萃取。在减压下除去挥发物,并对残留物进行层析(硅胶,己烷/二氯甲烷,1:1)。从丙酮再结晶分离的产物,从而获得纯4,7-双(4-N,N-二苯基氨基苯基)-2-异丁基-2H-苯并[d][1,2,3]三唑,即化合物44(2.81g,产率85%)。^{1}H NMR(400MHz,$CDCl_3$):δ7.99(d,J=8.4Hz,4H,4-$Ph_2NC_6H_4$),7.59(s,2H,苯并三唑),7.28(t,J=7.3Hz,8H,Ph),7.18(m,12H,4-$Ph_2NC_6H_4$和Ph),7.04(t,J=7.4Hz,4H,Ph),4.58(d,J=7.3Hz,2H,i-Bu),2.58(m,1H,i-Bu),0.98(d,J=6.9Hz,6H,i-Bu)。UV-vis光谱(PVB):λ_{max}=409nm。荧光测定(PVB):λ_{max}=473nm。

[0377] 实施例45

[0378] 根据下述反应方案合成实施例化合物45。

[0379] 

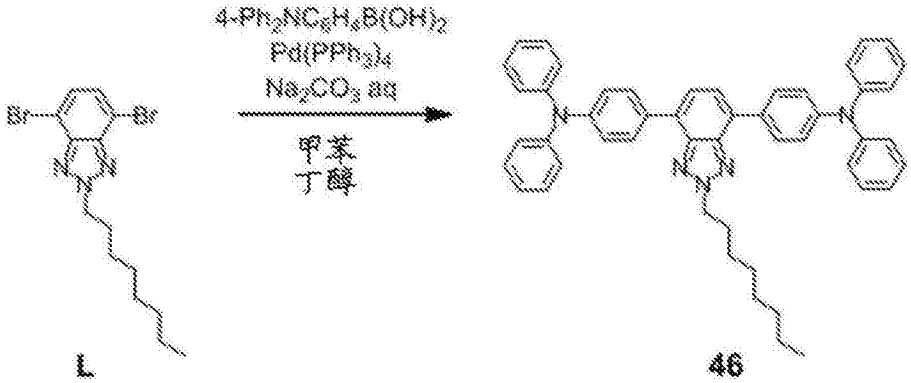
L 45

[0380] 将中间体L(778mg,2.0mmol)、4-异丁氧基苯基硼酸(970mg,5.0mmol)、四(三苯基膦)钯(0)(500mg,0.43mmol)、碳酸钠(2.12g,20mmol)的水(15mL)溶液、丁醇(50mL)以及甲苯(30mL)的混合物剧烈搅拌,并于105℃在氩气下加热16小时。将反应混合物倒入水(200mL)中,搅拌30分钟,并用甲苯/乙酸乙酯/己烷(2:1:1,400mL)萃取。用硫酸镁干燥萃取

物，在减压下除去挥发物，并对残留物进行层析(硅胶，己烷/二氯甲烷，1:1)。从乙腈结晶分离的产物，从而获得纯4,7-双(4-异丁氧基苯基)-2-辛基-2H-苯并[d][1,2,3]三唑，即化合物45(1.57g，产率62％)。^{1}H NMR(400MHz，$CDCl_3$)：δ7.99(d，J＝8.8Hz，4H，4-i-$BuOC_6H_4$)，7.54(s，2H，苯并三唑)，7.04(d，J＝8.8Hz，4H，4-i-$BuOC_6H_4$)，4.76(t，J＝7.0Hz，2H，辛基)，3.79(d，J＝6.2Hz，4H，4-i-$BuOC_6H_4$)，2.13(m，4H，辛基)，1.28(m，2H，辛基)，1.25(m，6H，辛基)，1.04(d，J＝6.6Hz，12H，4-i-$BuOC_6H_4$)，0.86(t，J＝6.6Hz，3H，辛基)。UV-vis光谱(PVB)：λ_{max}＝359nm。荧光测定(PVB)：λ_{max}＝431nm。

[0381] 实施例46

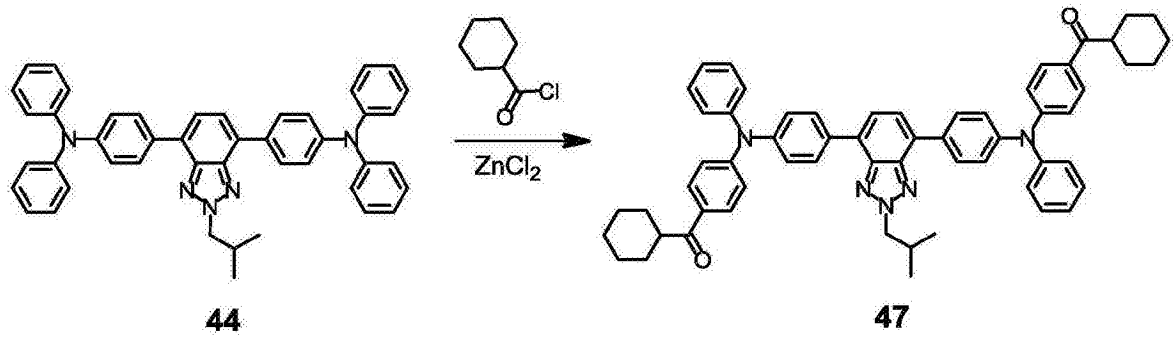
[0382] 根据下述反应方案合成实施例化合物46。

[0383] 

[0384] 从中间体L(1.95g，5mmol)和4-(二苯基氨基)-苯基硼酸(3.47g，12mmol)开始，应用与实施例3类似的反应过程、发展和纯化。用丙酮磨碎分离的产物，从而获得纯4,7-双(4-N,N-二苯基氨基苯基)-2-辛基-2H-苯并[d][1,2,3]三唑、即化合物46(2.81g，产率85％)的黄色晶体。^{1}H NMR(400MHz，$CDCl_3$)：δ7.98(d，J＝8.7Hz，4H，4-$Ph_2NC_6H_4$)，7.59(s，2H，苯并三唑)，7.28(t，J＝7.3Hz，8H，Ph)，7.18(m，12H，4-$Ph_2NC_6H_4$和Ph)，7.04(t，J＝7.3Hz，4H，Ph)，4.76(t，J＝7.3Hz，2H，辛基)，2.14(m，4H，辛基)，1.36(m，2H，辛基)，1.23(m，6H，辛基)，0.83(t，J＝6.6Hz，3H，辛基)。UV-vis光谱(PVB)：λ_{max}＝408nm。荧光测定(PVB)：λ_{max}＝474nm。

[0385] 实施例47

[0386] 根据下述反应方案合成实施例化合物47。

[0387] 

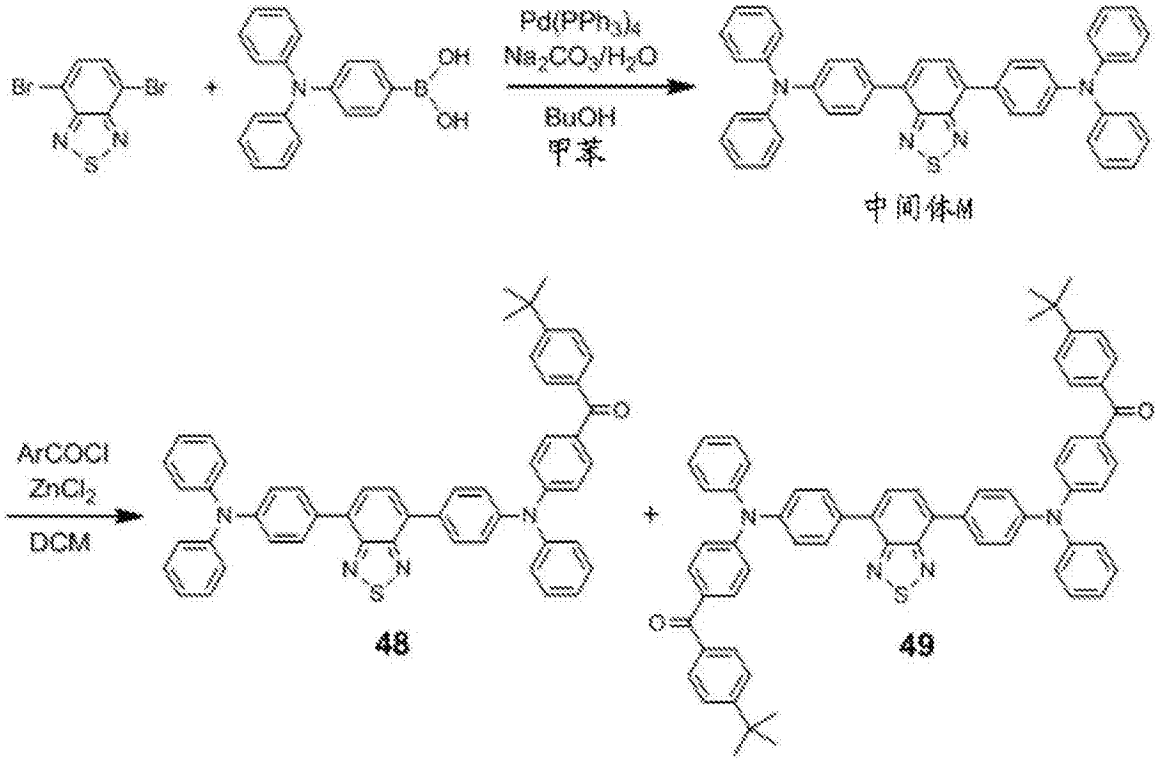
[0388] 将生色团化合物44(662mg，1.0mmol)和环己烷羰酰氯(0.80mL，6mmol)的无水二氯甲烷(20mL)溶液用1M氯化锌的二乙醚(10mL，10mmol)溶液处理，并在室温下在氩气中搅拌16小时。薄层层析显示无起始材料剩余。将反应混合物倒入水(200mL)中，用1M碳酸钠(50mL)处理，用二氯甲烷(200mL)稀释，并搅拌30分钟。分离二氯甲烷层并用无水硫酸镁干

燥。在减压下除去溶剂，并使残留物进行柱层析(硅胶，己烷/二氯甲烷/乙酸乙酯，37:60:3)。从乙醇再结晶获得的产物，从而获得纯化合物47(550mg，产率62％)。^{1}H NMR(400MHz，$CDCl_3$)：δ8.06(d，J＝8.8Hz，4H)，7.83(d，J＝9.2Hz，4H)，7.63(s，2H，苯并三唑)，7.34(t，J＝7.3Hz，4H，Ph)，7.27(d，J＝8.8Hz，4H)，7.23(m，4H，Ph)，7.16(t，J＝7.4Hz，2H，Ph)，7.10(d，J＝8.8Hz，4H)，4.59(d，J＝7.3Hz，2H，i-Bu)，3.20(tt，J＝11.3和3.1Hz，2H，环己基)，2.60(m，1H，i-Bu)，1.86(m，8H，环己基)，1.20-1.73(m，12H，环己基)，1.00(d，J＝7.0Hz，6H，i-Bu)。UV-vis光谱(PVB)：λ_{max}＝405nm。荧光测定(PVB)：λ_{max}＝468nm。

[0389] 实施例48和49

[0390] 以两步法合成实施例48和49。

[0391]



[0392] 步骤1：中间体M-4,7-双[(N,N-二苯基氨基)苯基)]苯并[2,1,3]噻二唑的合成

[0393] 将4,7-二溴苯并[2,1,3]噻二唑(13.2g，45mmol)、4-(N,N-二苯基氨基)苯基硼酸(30.0g，104mmol)、碳酸钠(21.2g，200mmol)的水(80mL)溶液、四(三苯基膦)钯(0)(5.0g，4.3mmol)、正丁醇(800mL)以及甲苯(400mL)的混合物在氩气下搅拌，并于100℃加热20小时。在冷却至室温后，用水(600mL)稀释混合物，并搅拌2小时。最后，用甲苯(2L)萃取反应混合物，并在减压下除去挥发物。利用硅胶和作为洗脱剂的己烷/二氯甲烷(1:1)对残留物进行层析，从而获得26.96g(43.3mmol，96％)的4,7-双[(N,N-二苯基氨基)苯基)]苯并[2,1,3]噻二唑(中间体M)。

[0394] 步骤2：实施例48和49的合成

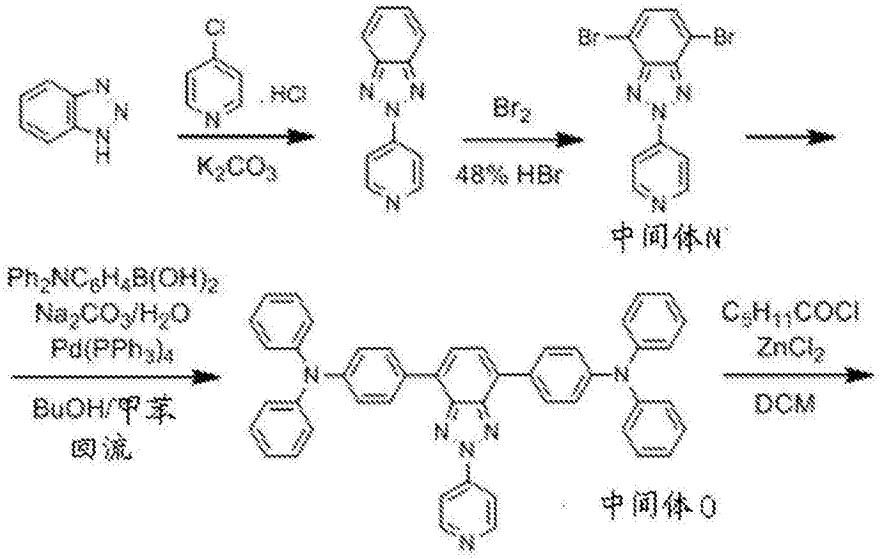
[0395] 向在氩气下搅拌并在冰/水浴中冷却的4,7-双[(N,N-二苯基氨基)苯基)]苯并[2,1,3]噻二唑(22.0g，35.3mmol)的二氯甲烷(800mL)溶液分批次添加4-叔丁基苯酰氯(97.4mL，500mmol)和1M的氯化锌的乙醚(700mL，700mmol)溶液。于44℃将获得的混合物搅拌并加热68小时。将反应混合物倒入碎冰(2kg)中，搅拌，用饱和碳酸钠处理至pH 8，用二氯

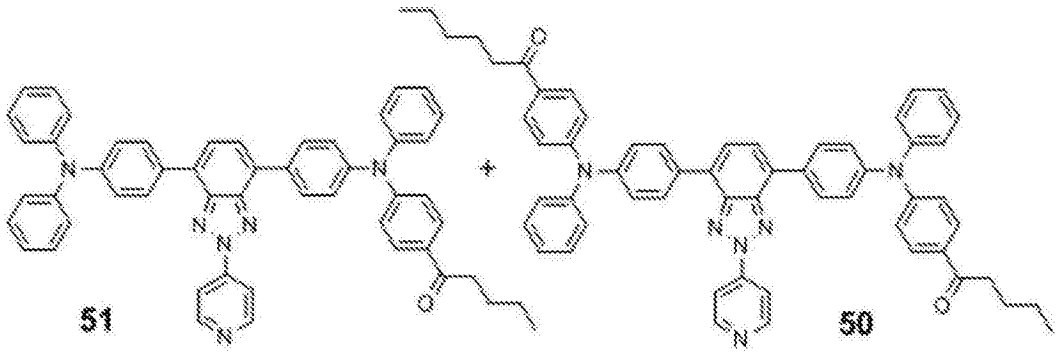
甲烷(2L)稀释，并在减压下通过烧结玻璃漏斗过滤。分离二氯甲烷层，用硫酸镁干燥，并蒸发溶剂。对残留物进行柱层析(硅胶，己烷/二氯甲烷/乙酸乙酯48:50:2)，随后从乙醇再结晶第一级分，获得纯生色团实施例48，7.72g(产率28％)。^{1}H NMR(400MHz，$CDCl_3$)：δ7.95(d，2H，J＝8.8Hz)，7.88(d，2H，J＝8.7Hz)，7.76(m，2H)，7.74(d，4H，J＝8.4Hz)，7.48(d，2H，J＝8.4Hz)，7.36(dd，2H，J＝7.3和8.0Hz)，7.29(m，8H)，7.20(m，7H)，7.14(d，2H，J＝8.8Hz)，7.07(t，2H，J＝1.1和7.3Hz)，1.36(s，9H)。UV-vis光谱：λ_{max}＝448nm(二氯甲烷)，456nm(PVB膜)。荧光测定：λ_{max}＝618nm(二氯甲烷)，582nm(PVB膜)。

[0396] 第二级分产生生色团实施例49，12.35g(产率37％)。^{1}H NMR(400MHz，$CDCl_3$)：δ7.95(d，4H，J＝8.4Hz)，7.79-7.73(m，10H)，7.48(d，4H，J＝7.7Hz)，7.36(t，4H，J＝7.7Hz)，7.31(d，4H，J＝8.4Hz)，7.25(d，4H，J＝7.7Hz)，7.18(t，J＝7.3，2H，Ph)，7.14(d，4H，J＝8.8Hz)，1.35(s，18H)。UV-vis光谱：λ_{max}＝437nm(二氯甲烷)，441nm(PVB膜)。荧光测定：λ_{max}＝607nm(二氯甲烷)，547nm(PVB膜)。

[0397] 实施例50和51

[0398] 以四步法合成实施例50和51。

[0399] 



[0400] 步骤1：2-(吡啶-4-基)-2H-苯并[d][1，2，3]三唑的合成

[0401] 将4-氯吡啶盐酸盐(25.0g，166mmol)、苯并三唑(29.6g，249mmol)、碳酸钾(69.1g，500mmol)以及二甲基甲酰胺(DMF)(500mL)的混合物于130℃在氩气下搅拌并加热3天。冷却后，过滤出固体，并在减压下蒸发溶剂。用二氯甲烷(200mL)处理残留物，过滤并利用填充有硅胶(500mL)的柱和作为洗脱剂的己烷/乙酸乙酯(1:1)进行层析。合并含有所需产物的级

分，并蒸馏出溶剂。用乙醇磨碎残留物，过滤出固体，并在真空干燥箱干燥，从而获得2-(吡啶-4-基)-2H-苯并[d][1,2,3]三唑，(6.45g,20%)。^{1}H NMR(400MHz,$CDCl_3$)：δ8.80(m,2H,吡啶)，8.26(m,2H,吡啶)，7.93(m,2H,苯并三唑)，7.46(m,2H,苯并三唑)。

[0402] 步骤2：中间体N-4,7-二溴-2-(吡啶-4-基)-2H-苯并[d][1,2,3]三唑的合成

[0403] 将2-(吡啶-4-基)-2H-苯并[d][1,2,3]三唑(6.42g,32.7mmol)、溴(5.20mL,100mmol)以及48％HBr(50mL)的混合物于120℃加热40小时。将反应混合物倒入冰/水(500mL)中，用5N NaOH处理至pH 8，并通过添加1M硫代硫酸钠除去过量的溴(用KI/淀粉试纸测试)。在搅拌30分钟后，过滤出固体，用水洗涤并在真空干燥箱中干燥。通过柱层析(硅胶，二氯甲烷/乙酸乙酯9:1)纯化粗产物，并用乙酸乙酯(50mL)洗涤，从而获得4,7-二溴-2-(吡啶-4-基)-2H-苯并[d][1,2,3]三唑(中间体B)，5.00g(43％)。^{1}H NMR(400MHz,$CDCl_3$)：δ8.85(m,2H,吡啶)，8.33(m,2H,吡啶)，7.53(s,2H,苯并三唑)。

[0404] 步骤3：中间体O-4,7-双(4-(N,N-二苯基氨基)苯基)-2-(吡啶-4-基)-2H-苯并[d][1,2,3]三唑的合成

[0405] 将中间体N(纯度90％，1.95g,5mmol)、碳酸钠(2.69g,25mmol)、4-(二苯基氨基)苯基硼酸(3.47g,12mmol)、四(三苯基膦)钯(0)(0.58g,0.5mmol)、水(20mL)、二氧已环(80mL)以及甲苯(10mL)的混合物于110℃在氩气下加热48小时。将反应混合物倒入水(200mL)中，用二氯甲烷(200mL)稀释，用2N NaOH(50mL)处理，搅拌1小时，并分离二氯甲烷层。用二氯甲烷(200mL)洗涤水相。合并两种二氯甲烷溶液，用无水磷酸钠干燥，并在减压下除去溶剂。通过柱层析纯化粗产物，并用乙酸乙酯/乙醇(1:1)再结晶，从而获得4,7-双(4-(N,N-二苯基氨基)苯基)-2-(吡啶-4-基)-2H-苯并[d][1,2,3]三唑(中间体C)，橙色晶体，1.71g(50％)。^{1}H NMR(400MHz,$CDCl_3$)：δ8.80(m,2H,吡啶)，8.34(m,2H,吡啶)，8.06(d,J＝8.7Hz,4H,对亚苯基)，7.67(s,2H,苯并三唑)，7.31(m,8H,Ph)，7.21(m,12H,对亚苯基和Ph)，7.08(tt,J＝7.3和2.2Hz,4H,Ph)。UV-vis光谱(二氯甲烷)：λ_{max}＝451nm。荧光测定(二氯甲烷)：λ_{max}＝593nm。UV-vis光谱：λ_{max}＝437nm(二氯甲烷)，455nm(PVB膜)。荧光测定：λ_{max}＝607nm(二氯甲烷)，547nm(PVB膜)。

[0406] 步骤4：实施例50和51的合成

[0407] 向在氩气下搅拌的中间体O(580mg,0.85mmol)的无水二氯甲烷(40mL)溶液添加1M氯化锌的二乙醚(10mL)溶液，随后添加已酰氯(0.56mL,4.0mmol)。于40℃将获得的混合物搅拌并加热16小时。反应混合物倒入水(100mL)中，用二氯甲烷(100mL)稀释，用5N氢氧化钠处理至pH 12并搅拌1小时。分离有机层，并用二氯甲烷(50mL)洗涤含水层。用饱和碳酸氢钠(100mL)洗涤合并的二氯甲烷溶液，用无水碳酸钠干燥，并蒸发溶剂。对残留物进行层析(硅胶，二氯甲烷/乙酸乙酯9:1)。从乙醇再结晶第一级分获得生色团实施例50(445mg，产率59％)。^{1}H NMR(400MHz,$CDCl_3$)：δ8.80(m,2H)，8.34(m,2H)，8.11(d,4H,J＝8.8Hz)，7.85(d,4H,J＝8.8Hz)，7.71(s,2H)，7.37(t,4H,J＝7.7Hz)，7.30(d,4H,J＝8.4Hz)，7.23(m,4H)，7.19(t,2H,J＝7.7Hz)，7.12(d,4H,J＝8.8Hz)，2.89(t,4H,J＝7.5Hz)，1.73(m,4H)，1.35(m,8H)，0.90(t,6H,J＝7.0Hz)。UV-vis光谱：λ_{max}＝432nm(二氯甲烷)，442nm(PVB膜)。荧光测定：λ_{max}＝572nm(二氯甲烷)，535nm(PVB膜)。

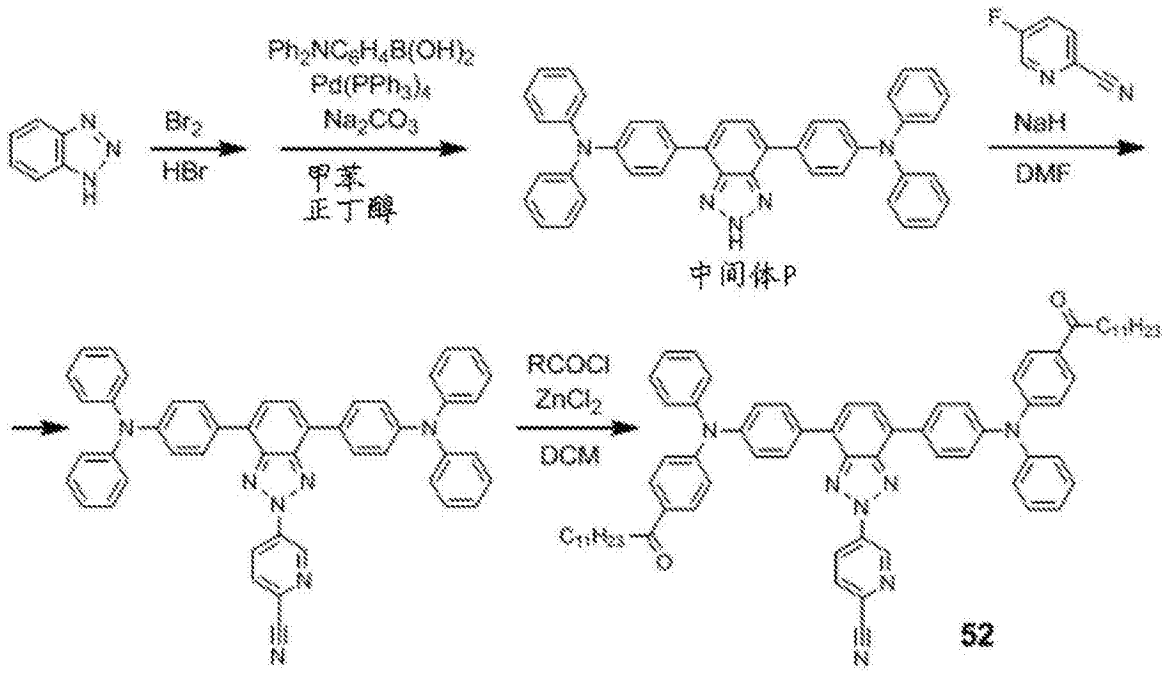
[0408] 第二级分产生生色团实施例51(320mg,41％)。^{1}H NMR(400MHz,$CDCl_3$)：δ8.79(m,2H)，8.33(m,2H)，8.10(d,2H,J＝8.8Hz)，8.07(m,2H)，7.85(d,2H,J＝8.8Hz)，7.69(s,2H)，

7.35(m,3H),7.29(m,3H,J=8.4Hz),7.23(m,8H),7.18(m,2H),7.11(m,5H),2.89(t,2H,J=7.4Hz),1.72(m,2H),1.36(m,4H),0.90(t,3H,J=7.0Hz)。UV-vis光谱:λ_{max}=445nm(二氯甲烷),448nm(PVB膜)。荧光测定:λ_{max}=594nm(二氯甲烷),550nm(PVB膜)。

[0409] 实施例52

[0410] 以4步法合成实施例52。

[0411]



[0412] 步骤1:4,7-二溴-2H-苯并[d][1,2,3]三唑的合成

[0413] 将苯并三唑(5.96g,50mmol)、溴(7.7mL,150mmol)以及48%HBr(30mL)的混合物于120℃加热24小时。将反应混合物倒入冰/水(200mL)中,用5N NaOH中和,并通过添加1M硫代硫酸钠除去过量的溴(用KI/淀粉试纸测试)。在搅拌30分钟后,过滤出固体,用水洗涤,并在真空干燥箱干燥。通过柱层析(硅胶,二氯甲烷/乙酸乙酯75:25)纯化粗产物,并用乙酸乙酯(50mL)洗涤,从而获得4,7-二溴-2H-苯并[d][1,2,3]三唑,2.65g(19%)。

[0414] 步骤2:中间体P-4,7-双(4-(N,N-二苯基氨基)苯基)-2H-苯并[d][1,2,3]三唑的合成

[0415] 将4,7-二溴-2H-苯并[d][1,2,3]三唑(1.37g,5.5mmol)、4-(二苯基氨基)苯基硼酸(3.47g,12mmol)、碳酸钠(5,30g,50mmol)的水(10mL)溶液、四(三苯基膦)钯(0)(1.15g,1.0mmol)、正丁醇(80mL)以及甲苯(10mL)的混合物于120℃在氩气下搅拌并加热4天。将反应混合物倒入水(300mL)中,搅拌15分钟,并用二氯甲烷(2×300mL)萃取。用无水硫酸钠干燥溶液,在减压下除去溶剂,并对残留物进行层析(硅胶,二氯甲烷/乙酸乙酯95:5),从而获得4,7-双(4-(N,N-二苯基氨基)苯基)-2H-苯并[d][1,2,3]三唑(中间体P),1.85g(56%)。

[0416] 步骤3:4,7-双(4-(N,N-二苯基氨基)苯基)-2-(6-氰基吡啶-3-基)-2H-苯并[d][1,2,3]三唑的合成

[0417] 将氢化钠(60%,120mg,3mmol)添加于中间体P(1.21.g,2.0mmol)和5-氟-2-吡啶甲腈(0.61g,5.0mmol)的无水二甲基甲酰胺(20mL)溶液中,在氩气下搅拌,于80℃将获得的混合物加热16小时。将反应混合物倒入冰/水(200mL)中,并用二氯甲烷(200mL)萃取。用硫

酸钠干燥萃取物，并蒸发溶剂。用氯苯(50mL)稀释残留物，并在高真空中除去挥发物。通过层析(二氯甲烷/己烷2:1)纯化粗产物，从而获得4,7-双(4-(N,N-二苯基氨基)苯基)-2-(6-氰基吡啶-3-基)-2H-苯并[d][1,2,3]三唑，暗红色晶体，1.20g(85％)。

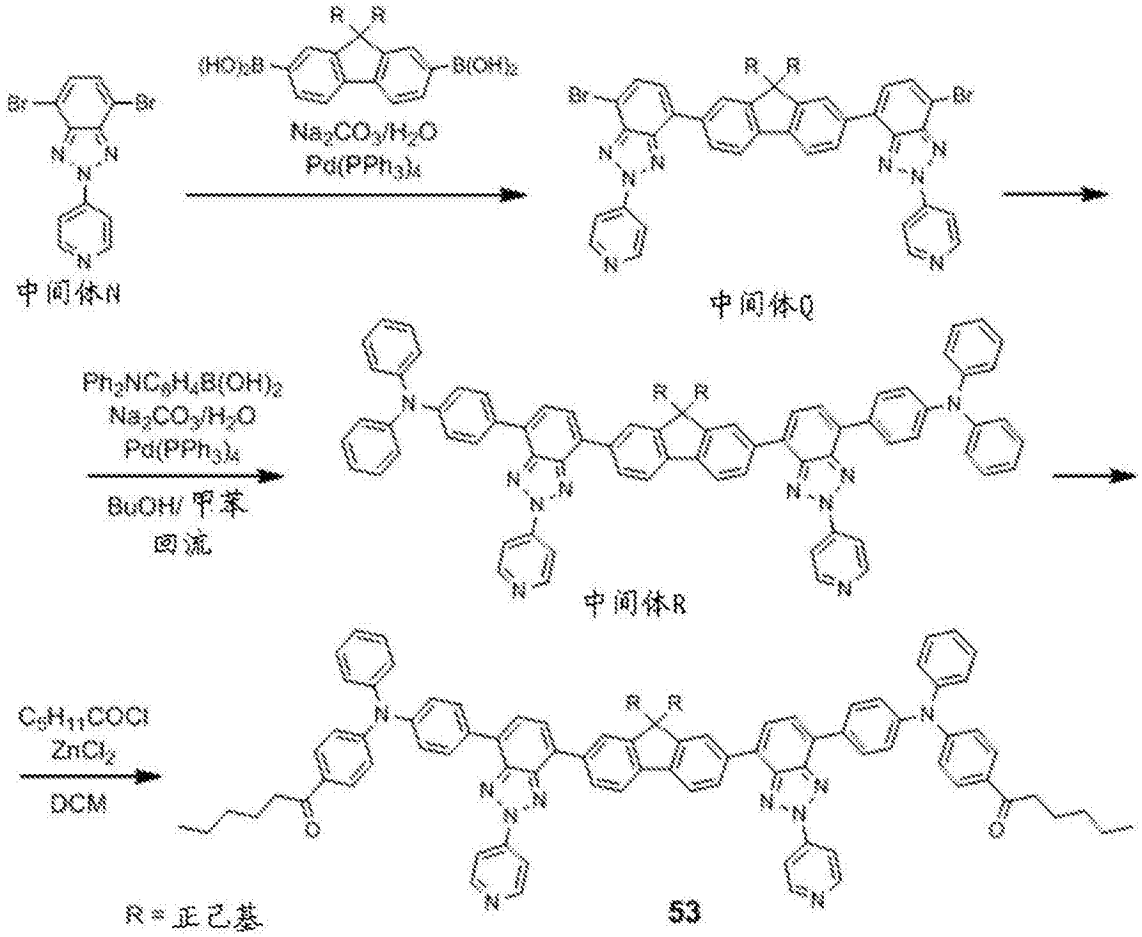
[0418] 步骤4:实施例52的合成

[0419] 将4,7-双(4-(N,N-二苯基氨基)苯基)-2-(6-氰基吡啶-3-基)-2H-苯并[d][1,2,3]三唑(708mg,1.0mmol)、月桂酰氯(2.3mL,10mmol)以及1M氯化锌的二乙醚(15mL)溶液的二氯甲烷(30mL)溶液于40℃搅拌并加热48小时。将反应混合物倒入冰/水(200mL)中，用二氯甲烷(200mL)稀释，搅拌并用1M碳酸钠处理至pH 8。分离有机层，并用盐水(100mL)洗涤，在减压下蒸发溶剂和挥发物。将残留物进行层析(硅胶，二氯甲烷/己烷/乙酸乙酯48:50:2)，从而获得红色油状的粗生色团实施例52，作为第一级分。将这种油的丙酮溶液缓慢添加于乙醇中，产生晶体实施例52，284mg(26％)。^{1}H NMR(400MHz,$CDCl_3$):δ9.81(d,1H,J＝2.6Hz),8.85(dd,1H,J＝2.7和8.8Hz),8.08(d,4H,J＝8.8Hz),7.89(d,1H,J＝8.4Hz),7.86(d,4H,J＝8.8Hz),7.73(s,2H),7.37(t,4H,J＝7.9Hz)7.16-7.23(m,16H,对亚苯基和Ph),7.07(t,J＝7.3,4H,Ph),7.02(bs,1H,N-H)。^{1}H NMR(400MHz,$CDCl_3$):δ9.81(d,1H,J＝2.6Hz),8.85(dd,1H,J＝2.7和8.8Hz),8.08(d,4H,J＝8.8Hz),7.89(d,1H,J＝8.4Hz),7.86(d,4H,J＝8.8Hz),7.73(s,2H),7.37(t,4H,J＝7.9Hz),7.30(d,4H,J＝8.8Hz),7.24(m,4H),7.20(t,2H,J＝7.3Hz),7.13(d,4H,J＝8.8Hz),2.90(t,4H,J＝7.5Hz),1.72(m,4H),1.26(m,32H),0.87(t,6H,J＝7.0Hz)。UV-vis光谱:λ_{max}＝447nm(二氯甲烷),458nm(PVB膜)。荧光测定:λ_{max}＝610nm(二氯甲烷),559nm(PVB膜)。

[0420] 实施例53

[0421] 以三步法合成实施例53。

[0422]



[0423] 步骤1:中间体Q-2,7-双(7-溴-2-(吡啶-4-基)-2H-苯并[d][1,2,3]三唑-4-基)-9,9-二己基芴的合成

[0424] 将中间体N(90%,13.77g,35mmol)、9,9-二己基芴-2,7-二硼酸(5.06g,12mmol)、碳酸钠(4.24g,40mmol)的水(25mL)溶液、四(三苯基膦)钯(0)(2.00g,1.72mmol)、正丁醇(60mL)以及甲苯(80mL)的混合物于110℃在氩气下搅拌并加热48小时。将反应混合物倒入水(300mL)中,用5N NaOH(30mL)处理,搅拌1小时,并用二氯甲烷(4×400mL)萃取。在减压下除去挥发物,并对残留物进行层析(硅胶,二氯甲烷/四氢呋喃9:1)。第一级分产生回收的起始材料中间体N(5.00g,36%)。

[0425] 用丙酮(20mL)洗涤第二级分的材料,并在真空干燥箱中干燥,从而获得2,7-双(7-溴-2-(吡啶-4-基)-2H-苯并[d][1,2,3]三唑-4-基)-9,9-二己基芴(中间体Q),黄色晶体,4.52g(纯度90%,产率39%)。^{1}H NMR(400MHz,$CDCl_3$):8.84(m,4H,吡啶),8.36(m,4H,吡啶),8.10(s,2H,芴),8.06(d,2H,苯并三唑),7.93(d,J＝8.0Hz,2H,苯并三唑),7.77(d,J＝7.7Hz,2H,芴),7.59(d,J＝7.7Hz,2H,芴),2.15(m,4H,己基),1.13-1.15(m,12H,己基),0.89(m,4H,己基),0.72(t,J＝6.6Hz,6H,己基)。

[0426] 步骤2:中间体R-2,7-双(7-(4-(二苯基氨基)苯基)-2-(吡啶-4-基)-2H-苯并[d][1,2,3]三唑-4-基)-9,9-己二基-9H-芴的合成

[0427] 将中间体Q(90%,400mg,0.41mmol)、碳酸钠(1.06g,10mmol)的水(5mL)溶液、4-(二苯基氨基)苯基硼酸(1.00g,2.26mmol)、四(三苯基膦)钯(0)(0.50g,0.43mmol)、正丁醇

(20mL)以及甲苯(10mL)的混合物于100℃在氩气下加热4小时。反应混合物倒入水(200mL)中,用二氯甲烷(100mL)稀释,搅拌1小时,并分离二氯甲烷层。用二氯甲烷(100mL)洗涤水相。合并两种二氯甲烷溶液,用无水硫酸钠干燥,并在减压下除去溶剂。通过柱层析(硅胶,二氯甲烷/乙酸乙酯1:1)纯化粗产物,并从乙醇再结晶,从而获得2,7-双(7-(4-(二苯基氨基)苯基)-2-(吡啶-4-基)-2H-苯并[d][1,2,3]三唑-4-基)-9,9-己二基-9H-芴(中间体R),橙色晶体,350mg(71%)。^{1}H NMR(400MHz,$CDCl_3$):δ8.82(m,4H,吡啶),8.37(m,4H,吡啶),8.21(d,J=1.1Hz,2H,芴),8.14(dd,J=8.1和1.5Hz,2H,芴),8.09(d,J=8.8Hz,4H,对亚苯基),7.94(d,J=8.0Hz,2H,芴),7.81(d,J=7.3Hz,2H,苯并三唑),7.74(d,J=7.3Hz,2H,苯并三唑),7.30-7.34(m,8H,Ph),7.25(d,J=8.8Hz,4H,对亚苯基),7.21(m,8H,Ph),7.09(tt,J=7.3和1.1Hz,4H,Ph),2.19(m,4H,己基),1.12(m,12H,己基),0.95(m,4H,己基),0.73(t,J=6.6Hz,6H,己基)。UV-vis光谱(二氯甲烷):λ_{max}=449nm。荧光测定(二氯甲烷):λ_{max}=585nm。

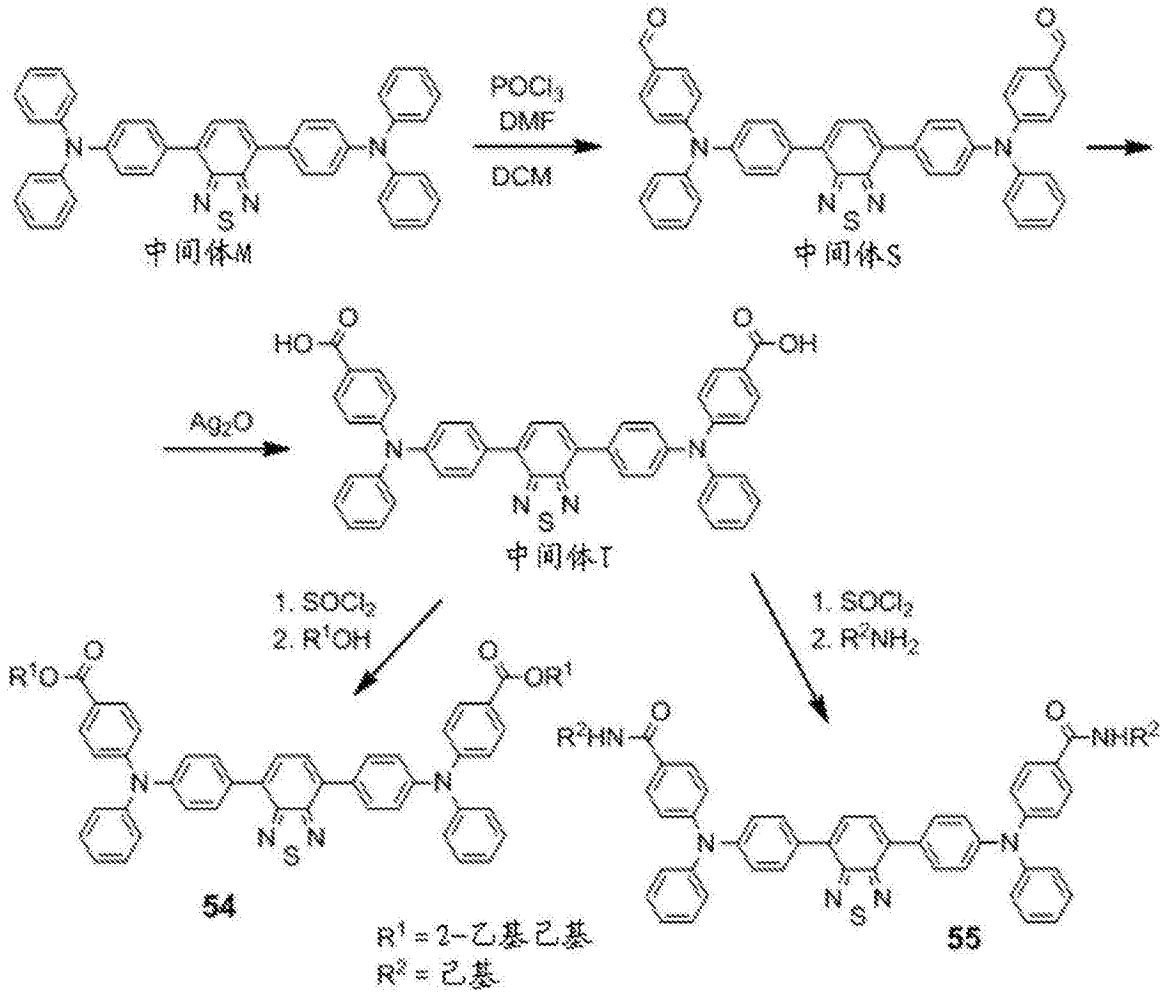
[0428] 步骤3:实施例53的合成

[0429] 将中间体R(1.07G,0.88mmol)、己酰氯(2.2mL,16mmol)以及1M氯化锌的乙醚(30mL,30mmol)溶液的二氯甲烷(40mL)溶液在氩气下搅拌并于40℃加热6小时。将反应混合物倒入水(200mL)中,用二氯甲烷(200mL)稀释,用5N氢氧化钠(20mL)处理,并搅拌30分钟。分离有机相,并用二氯甲烷(100mL)洗涤水相。用2%碳酸氢钠(100mL)洗涤合并的二氯甲烷溶液,用硫酸钠干燥,并在减压下除去溶剂。通过柱层析(硅胶,二氯甲烷/乙酸乙酯,2:1)纯化粗产物,并从乙酸乙酯再结晶,从而获得生色团实施例53(770mg,62%)。^{1}H NMR(400MHz,$CDCl_3$):δ8.83(m,4H),8.37(m,4H),8.21(s,2H),8.15(m,2H),8.14(d,4H,J=8.4Hz),7.95(d,2H,J=8.1Hz),7.86(d,4H,J=8.4Hz),7.83(d,2H,J=7.7Hz),7.77(d,2H,J=7.7Hz),7.38(t,4H,J=7.9Hz),7.32(d,4H,J=8.5Hz),7.25(d,4H,J=8.1Hz),7.20(t,2H,J=7.3Hz),7.14(d,4H,J=8.5Hz),2.90(t,4H,J=7.5Hz),2.19(m,4H),1.74(m,4H),1.36(m,8H),1.19(m,4H),1.13(m,8H),1.07(m,10H),0.73(t,6H,J=7.0Hz)。UV-vis光谱:λ_{max}=442nm(二氯甲烷),459nm(PVB膜)。荧光测定:λ_{max}=585nm(二氯甲烷),530nm(PVB膜)。

[0430] 实施例54和55

[0431] 以三步法合成实施例54和55。

[0432]



[0433] 步骤1:中间体S的合成

[0434] 将中间体M(2.48g,4mmol)、$POCl_3$(3.60mL,40mmol)、二甲基甲酰胺(4.62mL,60mmol)以及二氯甲烷(100mL)的混合物于40℃在氩气下加热20小时。将反应混合物倒入冰/水(200mL)中,用饱和碳酸氢钠处理至pH 8,并搅拌1小时。用二氯甲烷(2×200mL)萃取获得的混合物。用硫酸钠干燥物萃取,蒸发溶剂,并在高真空下除去剩余的挥发物。通过柱层析(硅胶,二氯甲烷/己烷/乙酸乙酯60:37:3)纯化粗产物,从而获得纯二醛(中间体S),橙色晶体,2.35g(产率86%)。

[0435] 步骤2:中间体T的合成

[0436] 将中间体S(2.35G,3.5mmol)添加于Ag_2O(8.06G,35mmol)和NaOH(5.60G,140mmol)的乙醇(200mL)悬浮液中,剧烈搅拌获得的混合物,并于40℃加热16小时。将反应混合物倒入冰/水(800mL)中,用浓盐酸酸化至pH 2,搅拌30分钟,并用乙酸乙酯/甲苯(2:1,2×400mL)萃取。用硫酸钠干燥萃取物,并在减压下除去溶剂,从而获得二酸,即中间体T(2.06G,产率83%)。

[0437] 步骤3a:实施例54的合成

[0438] 将亚硫酰氯(0.29mL,4mmol)添加于中间体H(0.71G,1.0mmol)和苯并三唑(0.24G,2mmol)的甲苯/二氯甲烷(1:1,20mL)悬浮液中,并于40℃在氩气下将获得的混合物加热1小时。随后添加2-乙基己醇,并在室温下将混合物搅拌3天。将反应混合物倒入水(100mL)中,

用饱和碳酸氢钠中和，搅拌30分钟，并用二氯甲烷(2×100mL)萃取。用硫酸镁干燥萃取物，在减压下除去挥发物，并对残留物进行层析(硅胶，己烷/二氯甲烷1:2)。合并含有荧光材料的级分，蒸发掉溶剂，并在真空干燥箱中干燥残留物，从而获得橙色玻璃样泡沫形式的生色团实施例54(661，mg，产率71％)。^{1}H NMR(400MHz，$CDCl_3$)：δ7.93(d，4H，J＝8.8Hz)，7.90(d，4H，J＝8.8Hz)，7.78(s，2H)，7.35(dd，4H，J＝7.3和8.4Hz)，7.28(d，4H，J＝8.5Hz)，7.22(dd，4H，J＝1.5和8.8Hz)，7.16(tt，2H，J＝7.4和1.1Hz)，7.12(d，4H，J＝8.5Hz)，4.20(m，4H)，1.69(m，2H)，1.44-1.30(m，16H)，0.94(t，6H，J＝7.3Hz)，0.89(t，6H，J＝7.3Hz)。UV-vis光谱：λ_{max}＝442nm(二氯甲烷)，446nm(PVB膜)。荧光测定：λ_{max}＝606nm(二氯甲烷)，558nm(PVB膜)。

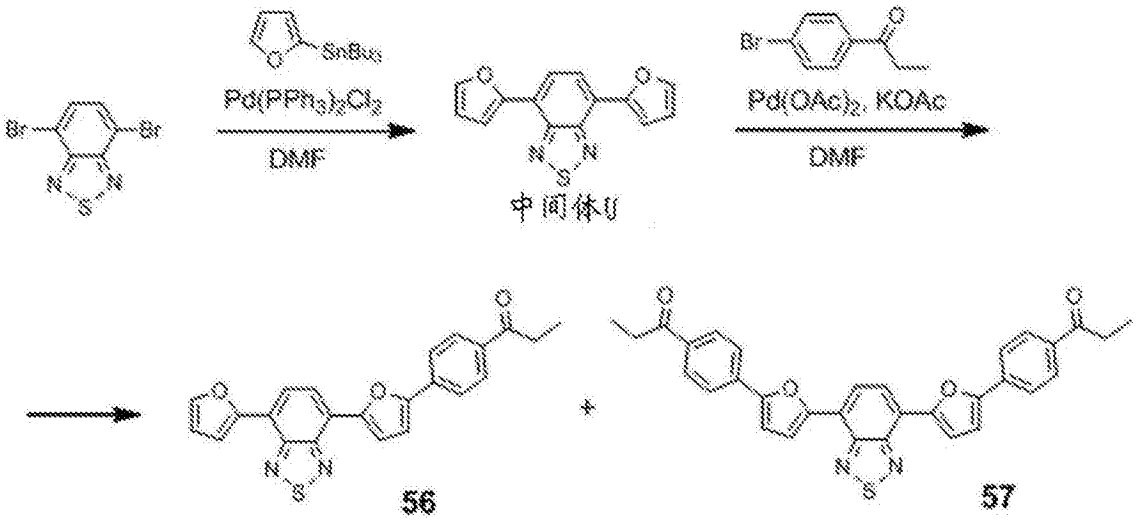
[0439] 步骤3b：实施例55的合成

[0440] 将中间体T(0.50G，0.70mmol)和吡啶(1.0mL)的氯仿溶液(30mL)用亚硫酰氯(0.50mL，6.9mmol)处理，并于室温在氩气下搅拌1小时。添加己胺(2.0mL，15mmol)，并将获得的混合物搅拌16小时。将反应混合物倒入水(100mL)中，用二氯甲烷(100mL)稀释，用1M碳酸钠处理至pH 10，并搅拌1小时。分离二氯甲烷相，并用二氯甲烷洗涤水相。合并两种二氯甲烷溶液，用水(100mL)洗涤，并用硫酸镁干燥。在减压下除去溶剂，并对残留物进行层析(硅胶，二氯甲烷/乙酸乙酯9:1)。从乙醇再结晶粗产物，从而获得红色晶体的生色团实施例55，(0.60G，产率98％)。^{1}H NMR(400MHz，$CDCl_3$)：δ7.91(d，4H，J＝8.8Hz)，7.77(s，2H)，7.64(d，4H，J＝8.8Hz)，7.33(dd，4H，J＝7.4和8.5Hz)，7.25(d，4H，J＝8.8Hz)，7.20(dd，4H，J＝1.1和8.4Hz)，7.15(d，4H，J＝8.4Hz)，7.14(tt，2H，J＝7.4和1.1Hz)，6.02(t，2H，J＝5.5Hz)，3.43(m，4H)，1.59(m，4H)，1.32(m，12H)，0.89(t，6H，J＝7.3Hz)。UV-vis光谱：λ_{max}＝446nm(二氯甲烷)，455nm(PVB膜)。荧光测定：λ_{max}＝611nm(二氯甲烷)，569nm(PVB膜)。

[0441] 实施例56和57

[0442] 以两步法合成实施例56和57。

[0443]



[0444] 步骤1：中间体U的合成

[0445] 将4，7-二溴苯并噻二唑(1.17g，4mmol)，2-(三丁基甲锡烷基)呋喃(5mL，15.9mmol)和双(三苯基膦)二氯化钯(0.70g，1.0mmol)的无水二甲基甲酰胺(20mL)溶液在氩气下搅拌，并于40℃加热2小时。将反应混合物倒入水(200mL)中，搅拌30分钟，并用二氯

甲烷(2×200mL)萃取。在减压下浓缩萃取物,用氯苯(100mL)稀释残留物,并在高真空下除去挥发物。利用硅胶和作为洗脱剂的己烷/二氯甲烷(2:1),对最终的残留物进行层析。从乙醇再结晶获得的产物,从而获得纯中间体U(0.84g,78%)。^{1}H NMR(400MHz,$CDCl_3$):δ8.04(s,2H),7.68(dd,2H,J=3.3和0.7Hz),7.58(dd,2H,J=1.8和0.7Hz),6.63(dd,2H,J=3.6和1.8Hz)。

[0446] 步骤2:实施例56和57的合成

[0447] 将中间体U(500mg,1.86mmol)、乙基4-溴苯丙酮(846mg,4mmol)、乙酸钾(588mg,6mmol)以及乙酸钯(112mg,0.5mmol)的二甲基甲酰胺(10mL)溶液在氩气下搅拌并于80℃加热4小时。将反应混合物倒入水(200mL)中并搅拌30分钟。过滤出沉淀,用甲醇(20mL)洗涤,并在真空干燥箱中干燥。利用硅胶和己烷/二氯甲烷/乙酸乙酯(37:60:3)对该材料进行柱层析,产生粗生色团实施例56,作为第一级分。从丙酮再结晶该产物,获得纯实施例9,79mg(产率20%)。^{1}H NMR(400MHz,$CDCl_3$):δ8.15(d,1H,J=7.6Hz),8.06(d,1H,J=7.6Hz),8.03(d,2H,J=8.7Hz),7.86(d,2H,J=8.7Hz),7.80(d,1H,J=3.6Hz),7.70(d,1H,J=3.3Hz),7.60(d,1H,J=1.1Hz),7.02(d,1H,J=3.7Hz),6.64(dd,1H,J=3.3和1.9Hz),3.03(q,2H,J=6.9Hz),以及1.25(t,3H,J=7.4Hz)。

[0448] 从丙酮再结晶,从第二级分的材料获得生色团实施例57,45mg(产率8%)。^{1}H NMR(400MHz,$CDCl_3$):δ8.19(s,2H),8.04(d,4H,J=8.4Hz),7.87(d,4H,J=8.4Hz),7.82(d,2H,J=3.6Hz),7.03(d,2H,J=3.7Hz),3.03(q,4H,J=7.2Hz),1.26(t,6H,J=7.2Hz)。

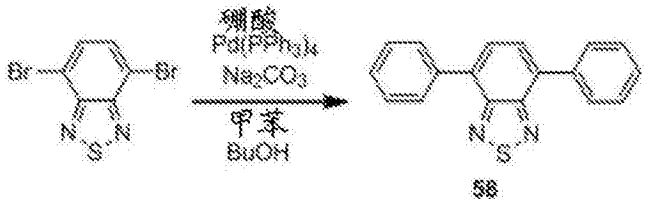
[0449] 实施例58

[0450] 以两步法合成实施例58。

[0451] 

[0452] 步骤1:中间体V的合成

[0453] 将苯并噻二唑(5.00G,36.7mmol)、48%HBr(50mL)和溴(4.1mL,80mmol)的混合物搅拌并于120℃在回流冷凝器中加热16小时。将热反应混合物缓慢倒入碎冰(1kG)和碳酸氢钠(0.2kG)在4L烧杯中的混合物中,搅拌1小时,并用20%THF的DCM(2×500mL)溶液萃取。用硫酸镁干燥萃取物,并在减压下除去溶剂。用热乙醇(100mL)磨碎残留物,并在室温下静置2小时。过滤出晶体并干燥,从而获得4,7-二溴苯并噻二唑(9.65G,产率89%)。

[0454] 

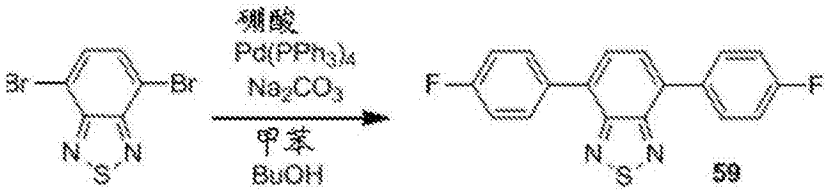
[0455] 步骤2:实施例58的合成

[0456] 将4,7-二溴苯并噻二唑(1.47G,5mmol)、苯基硼酸(1.22g,10mmol)、碳酸钠(2.12g,20mmol)的饱和水溶液、钯催化剂(0.50g,0.43mmol)、丁醇(30mL)以及甲苯(30mL)的混合物在氩气下搅拌,并于100℃加热16小时。用甲苯(200mL)稀释反应混合物,倒入水

(200mL)中并搅拌30分钟。分离有机层，并在减压下除去挥发物。利用硅胶和己烷/DCM(4:1→1:1)，通过柱层析纯化粗产物。从乙醇(100mL)再结晶获得材料，从而获得纯生色团实施例58(1.17g,81%)。

[0457] 实施例59

[0458] 根据下述反应方案合成实施例59。

[0459] 

[0460] 利用4-氟苯基硼酸并应用与实施例58步骤相似的步骤，以82%产率获得生色团实施例59。

[0461] 发光介质实施例

[0462] 已经发现，本文所公开的生色团衍生物可以与聚合物基质组合而形成有机下转移发光介质，当应用于光入射表面或在制造过程中封装于光伏装置或太阳能电池中时，所述介质能够将光电转换效率提高大于0.2%、大于0.5%、大于1.0%、大于2.0%、大于5.0%或大于10.0%。与使用无机下转移介质的装置相比，这导致装置的成本更低，其中所述装置还满足太阳能电池工业使用寿命标准。

[0463] 通过下述实施例，进一步描述这些益处，下述实施例仅意图说明本文公开的实施方案，并不以任何方式意图限制范围或基本原则。

[0464] 发光介质实施例1

[0465] 薄膜有机波长转换发光介质的制备

[0466] 薄膜有机波长转换发光介质包含光学透明的聚合物基质材料和至少一种发光染料，其通过以下方式制造：(i)通过以20wt%的预定比，将PVB粉(来自Aldrich，且按收到时的原样使用)溶解于环戊酮(来自Aldrich，且按收到时的原样使用)来制备聚乙烯醇缩丁醛(PVB)聚合物溶液；(ii)通过将PVB聚合物溶液与合成实施例6化合物以0.5:99.5的重量比(实施例6化合物/PVB)混合来制备含有发光染料的PVB基质，从而获得含有染料的聚合物溶液(iii)通过直接将含有染料的聚合物溶液浇铸在玻璃基材上，接着在室温至高达100℃下将基底热处理2小时，通过于130℃进一步过夜真空加热完全除去残留的溶剂，从而形成染料/聚合物薄膜；以及(iv)在下述实验中使用前，在水中剥离染料/聚合物薄膜，接着干燥自立的聚合物层；(v)膜的厚度为250μm，这可以通过改变染料/聚合物溶液浓度和蒸发速度而实现。

[0467] 效率提高的测量

[0468] 利用Newport 300W全光谱太阳光模拟系统测量太阳能电池光电转换效率。通过2×2cm校正的参照单晶硅太阳能电池，将光强度调整为1倍太阳光(AM1.5G)。接着在相同的照射下，进行CdS/CdTe太阳能电池的I-V表征，其效率利用安装于模拟器中的Newport软件程序计算。本研究所用的CdS/CdTe太阳能电池的效率$\eta_{电池}$为11.3%，其与大多数商购可获得的CdS/CdTe电池所实现的效率水平相似。在测定电池的独立效率(stand alone efficiency)后，将上文制造的发光介质实施例1薄膜有机波长转换发光介质切割成用与CdS/CdTe电池光入射活性窗相同的形状和大小，利用发光膜与CdS/CdTe太阳能电池的光入

射玻璃表面之间的折射率匹配液体(n＝1.500)填充物，将所述薄膜有机波长转换发光介质附着于如图1所示的CdS/CdTe电池的光入射前玻璃基材。在相同的1倍太阳光暴露下，测量具有发光膜$\eta_{电池+发光膜}$的太阳能电池效率。利用下述方程式来测定由于附着的发光膜所导致的CdS/CdTe太阳能电池的效率提高：

[0469] 效率提高＝($\eta_{电池+发光膜}-\eta_{电池}$)/$\eta_{电池}$*100％

[0470] 发光介质实施例1的效率提高经测定为6.0％。

[0471] 发光介质实施例2

[0472] 以与发光介质实施例1相同的方式获得薄膜有机波长转换发光介质，但不同之处在于太阳能电池是效率$\eta_{电池}$为14.0％(该效率高于各种商业CIGS电池所实现的效率水平)的薄膜CIGS电池。发光介质实施例2的效率提高经测定为6.7％。

[0473] 发光介质实施例3

[0474] 以与发光介质实施例1相同的方式获得薄膜有机波长转换发光介质，但不同之处在于所用的发光染料是实施例26化合物。发光介质实施例3的效率提高经测定为2.4％。

[0475] 发光介质实施例4

[0476] 以与发光介质实施例3相同的方式获得薄膜有机波长转换发光介质，但不同之处在于太阳能电池是效率$\eta_{电池}$为14.0％(这高于各种商业CIGS电池所实现的效率水平)的薄膜CIGS电池。发光介质实施例4的效率提高经测定为6.1％。

[0477] 发光介质实施例5

[0478] 以与发光介质实施例1相同的方式获得薄膜有机波长转换发光介质，但不同之处在于所用的发光染料是实施例28化合物。发光介质实施例5的效率提高经测定为12.2％。

[0479] 发光介质实施例6

[0480] 以与发光介质实施例5相同的方式获得薄膜有机波长转换发光介质，但不同之处在于太阳能电池是效率$\eta_{电池}$为14.0％的薄膜CIGS电池(这高于各种商业CIGS电池所实现的效率水平)。发光介质实施例6的效率提高经测定为10.6％。

[0481] 发光介质实施例7

[0482] 以与发光介质实施例1相同的方式获得薄膜有机波长转换发光介质，但不同之处在于所用的发光染料是实施例33化合物，且将膜应用于晶体硅太阳能电池。发光介质实施例7的效率提高经测定为1.2％。

[0483] 发光介质实施例8

[0484] 以与发光介质实施例7相同的方式获得薄膜有机波长转换发光介质，但不同之处在于使用实施例化合物34而不是化合物33。发光介质实施例11的效率提高经测定为1.4％。

[0485] 发光介质实施例9

[0486] 以与发光介质实施例1相同的方式获得薄膜有机波长转换发光介质，但不同之处在于所用的发光染料是实施例42化合物，且将膜应用于晶体硅太阳能电池。发光介质实施例9的效率提高经测定为0.9％。

[0487] 发光介质实施例10

[0488] 以与发光介质实施例9相同的方式获得薄膜有机波长转换发光介质，但不同之处在于使用实施例化合物44而不是化合物42。发光介质实施例10的效率提高经测定为0.4％。

[0489] 发光介质实施例11

[0490] 以与发光介质实施例9相同的方式获得薄膜有机波长转换发光介质，但不同之处在于使用实施例化合物45而不是化合物42。发光介质实施例11的效率提高经测定为0.8%。

[0491] 发光介质实施例12

[0492] 以与发光介质实施例9相同的方式获得薄膜有机波长转换发光介质，但不同之处在于使用实施例化合物46而不是化合物42。发光介质实施例12的效率提高经测定为0.4%。

[0493] 发光介质实施例13

[0494] 以与发光介质实施例1相同的方式获得薄膜有机波长转换发光介质，但不同之处在于使用实施例化合物48而不是化合物1。发光介质实施例13的效率提高经测定为14.9%。

[0495] 发光介质实施例14

[0496] 以与发光介质实施例13相同的方式获得薄膜有机波长转换发光介质，但不同之处在于太阳能电池是效率$\eta_{电池}$为14.0%(这高于各种商业CIGS电池所实现的效率水平)的薄膜CIGS电池。发光介质实施例14的效率提高经测定为11.6%。

[0497] 发光介质实施例15

[0498] 以与发光介质实施例13相同的方式获得薄膜有机波长转换发光介质，但不同之处在于所用的发光染料是实施例49化合物。发光介质实施例15的效率提高经测定为15.0%。

[0499] 发光介质实施例16

[0500] 以与发光介质实施例15相同的方式获得薄膜有机波长转换发光介质，但不同之处在于太阳能电池是效率$\eta_{电池}$为14.0%(这高于各种商业CIGS电池所实现的效率水平)的薄膜CIGS电池。发光介质实施例16的效率提高经测定为12.0%。

[0501] 发光介质实施例17

[0502] 以与发光介质实施例13相同的方式获得薄膜有机波长转换发光介质，但不同之处在于所用的发光染料是实施例52化合物。发光介质实施例17的效率提高经测定为13.6%。

[0503] 发光介质实施例18

[0504] 以与发光介质实施例17相同的方式获得薄膜有机波长转换发光介质，但不同之处在于太阳能电池是效率$\eta_{电池}$为14.0%(这高于各种商业CIGS电池所实现的效率水平)的薄膜CIGS电池。发光介质实施例18的效率提高经测定为7.3%。

[0505] 发光介质实施例19

[0506] 以与发光介质实施例13相同的方式获得薄膜有机波长转换发光介质，但不同之处在于所用的发光染料是实施例54化合物。发光介质实施例19的效率提高经测定为15.2%。

[0507] 发光介质实施例20

[0508] 以与发光介质实施例19相同的方式获得薄膜有机波长转换发光介质，但不同之处在于太阳能电池是效率$\eta_{电池}$为14.0%(这高于各种商业CIGS电池所实现的效率水平)的薄膜CIGS电池。发光介质实施例20的效率提高经测定为6.0%。

[0509] 发光介质实施例21

[0510] 以与发光介质实施例13相同的方式获得薄膜有机波长转换发光介质，但不同之处在于所用的发光染料是实施例55化合物。发光介质实施例21的效率提高经测定为14.4%。

[0511] 发光介质实施例22

[0512] 以与发光介质实施例21相同的方式获得薄膜有机波长转换发光介质，除了太阳能电池是效率$\eta_{电池}$为14.0%(这高于各种商业CIGS电池所实现的效率水平)的薄膜CIGS电池。

发光介质实施例22的效率提高经测定为6.6%。

[0513] 发光介质实施例23

[0514] 以与发光介质实施例1相同的方式获得薄膜有机波长转换发光介质，但不同之处在于所用的发光染料是实施例58化合物，且将膜应用于晶体硅太阳能电池。发光介质实施例23的效率提高经测定为0.9%。

[0515] 发光介质实施例24

[0516] 以与发光介质实施例1相同的方式获得薄膜有机波长转换发光介质，但不同之处在于所用的发光染料是实施例59化合物，且将膜应用于晶体硅太阳能电池。发光介质实施例24的效率提高经测定为0.9%。

[0517] 下列表1示出所测量的每一实施例发光介质的效率提高

[0518] 表1:实施例发光膜的效率提高

[0519]

发光介质	聚合物基质	发光染料	太阳能电池	效率提高
介质1	PVB	实施例化合物6	CdS/CdTe	6%
介质2	PVB	实施例化合物6	CIGS	6.7%
介质3	PVB	实施例化合物26	CdS/CdTe	2.4%
介质4	PVB	实施例化合物26	CIGS	6.1%
介质5	PVB	实施例化合物28	CdS/CdTe	12.2%
介质6	PVB	实施例化合物28	CIGS	10.6%
介质7	PVB	实施例化合物33	c-硅	1.2%
介质8	PVB	实施例化合物34	c-硅	1.4%
介质9	PVB	实施例化合物42	c-硅	0.9%

[0520]

介质10	PVB	实施例化合物44	c-硅	0.4%
介质11	PVB	实施例化合物45	c-硅	0.8%
介质12	PVB	实施例化合物46	c-硅	0.4%
介质13	PVB	实施例化合物48	CdS/CdTe	14.9%
介质14	PVB	实施例化合物48	CIGS	11.6%
介质15	PVB	实施例化合物49	CdS/CdTe	15.0%
介质16	PVB	实施例化合物49	CIGS	12.0%
介质17	PVB	实施例化合物52	CdS/CdTe	13.6%
介质18	PVB	实施例化合物52	CIGS	7.3%
介质19	PVB	实施例化合物54	CdS/CdTe	15.2%
介质20	PVB	实施例化合物54	CIGS	6.0%
介质21	PVB	实施例化合物55	CdS/CdTe	14.4%
介质22	PVB	实施例化合物55	CIGS	6.6%
介质23	PVB	实施例化合物58	c-硅	0.9%
介质24	PVB	实施例化合物59	c-硅	0.9%

[0521] 如表1所示，通过将本文所公开的薄膜有机波长转换发光介质应用于太阳能电池，

提高了CdS/CdTe和CIGS太阳能电池的太阳光光电转换效率。利用本文所公开的介质制备的所有实施例，对于晶体硅太阳能电池表现出大于0.4%的效率提高，且对于CdS/CdTe和CIGS太阳能电池表现出大于2%的效率提高。

[0522] 通过应用薄膜有机波长转换发光介质，将晶体硅太阳能电池的太阳光光电转换效率提高了大于0.4%。由于硅太阳能电池的高成本，即使效率的微小改善，也可能导致这些装置所产生的每瓦特电的成本显著改善。这些结果也说明，进一步优化本文所公开的介质的生色团和膜组分，可能潜在地提供多于1.0%或多于1.5%或多于2%改善的更高的效率提高，这取决于所用的硅太阳能电池。

[0523] 通过将薄膜有机波长转换发光介质应用于太阳能电池，将CdS/CdTe和CIGS太阳能电池的太阳光光电转换效率提高了大于2%。介质5、6、13-17、19以及20提供了大于10%的效率提高，其中这些介质中的几个介质提供了大于14%的效率提高。这些结果也说明，进一步优化本文所公开的介质的生色团和膜组分，可能潜在地为CdS/CdTe和CIGS太阳能电池提供多于20%或多于25%改善的更大的效率提高，这取决于所用的光伏装置。

[0524] 尽管上述说明已经示出、描述和指出本教导的基本的新特征，但是应当理解的是，在不偏离本教导的范围的情况下，本领域技术人员可以进行所述本发明详情及其用途形式的各种省略、替换和改变。因此，本教导的范围，不应限于上述讨论内容，而应当以所附权利要求来限定。所有的专利、专利公开以及其他参考文献在此通过援引全文并入本文作为参考。

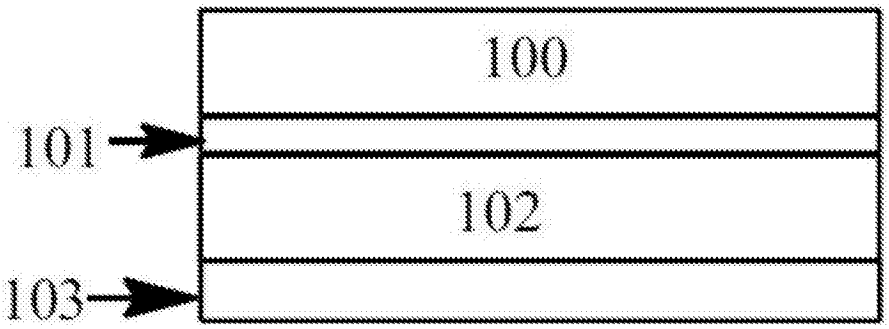


图1

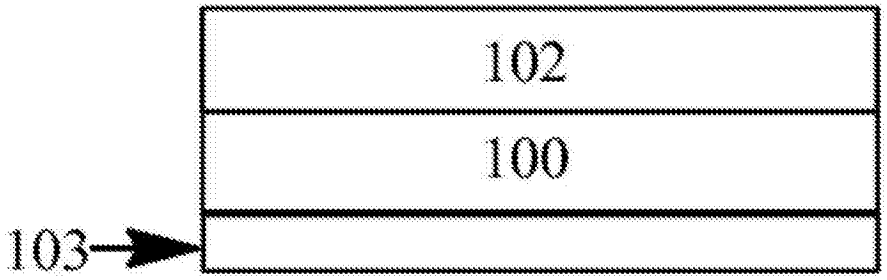


图2