



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102675349 B

(45) 授权公告日 2014. 09. 03

(21) 申请号 201210135553. 9

(22) 申请日 2012. 05. 03

(73) 专利权人 中国科学院化学研究所
地址 100190 北京市海淀区中关村北一街 2 号

(72) 发明人 姚建年 贾慧 詹传郎

(74) 专利代理机构 北京纪凯知识产权代理有限公司 11245
代理人 关畅

(51) Int. Cl.

C07D 519/00 (2006. 01)

C09B 47/32 (2006. 01)

H01L 51/46 (2006. 01)

(56) 对比文件

CN 101842917 A, 2010. 09. 22, 说明书第 0016-0036 段, 说明书第 49 页实施例 1. .

CN 101889016 A, 2010. 11. 17, 权利要求 1,

说明书第 0001 段. .

CN 102007615 A, 2011. 04. 06, 全文. .

US 6051702 A, 2000. 04. 18, 说明书第 4 栏第 5 段至第 5 栏第 9 段. .

Markus K. R. Fischer, 等. Functionalized Dendritic Oligothiophenes: Ruthenium Phthalocyanine Complexes and Their Application in Bulk Heterojunction Solar Cells. 《Journal of American Chemical Society》. 2009, 第 131 卷 (第 24 期), 第 8669-8676 页. .

审查员 吕世华

权利要求书 2 页 说明书 9 页 附图 2 页

(54) 发明名称

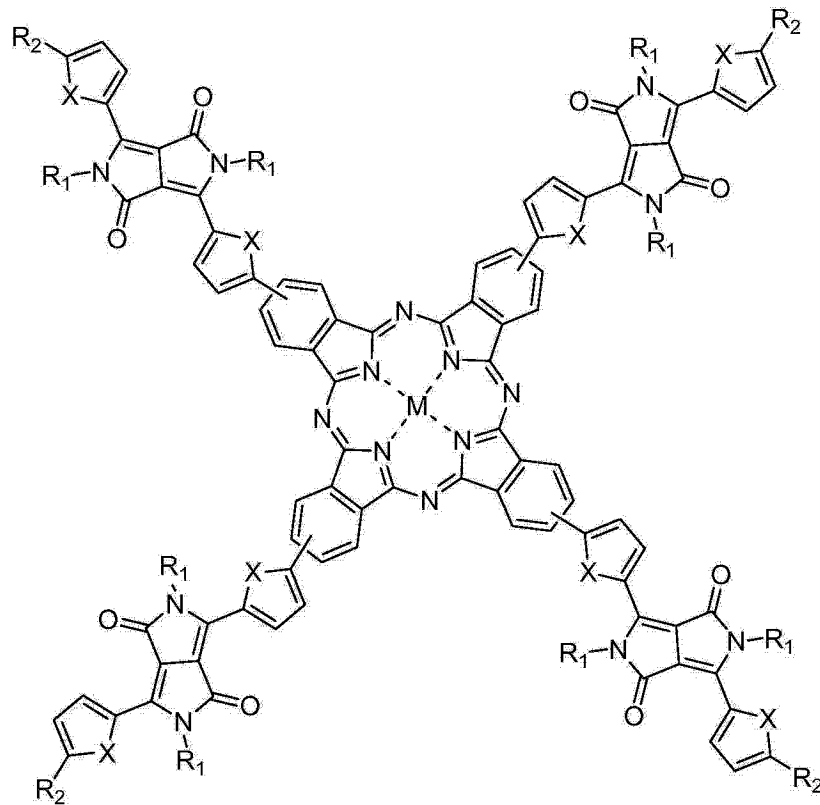
并吡咯二酮-酞菁共轭衍生物及其制备方法与应用

(57) 摘要

本发明公开了一种并吡咯二酮-酞菁共轭衍生物及其制备方法与应用。式 I 所示并吡咯二酮-酞菁共轭衍生物中, R₁ 为 C₁~C₃₀ 烷基; R₂ 为氢或 C₁~C₃₀ 烷基; X 为 O、S 或 Se 原子; M 为 Zn、Cu、Ni、Al-Cl、Mn、Ru、Fe 或 Co; 本发明提供的共轭衍生物的制备方法包括如下步骤: (1) 4- 溴苯-1, 2- 二氰基和双联频哪醇硼酸酯在正丁基锂的催化下进行反应得到式 II 所示化合物; (2) 式 II 所示化合物和式 III 所示化合物在碱性化合物和催化剂 a 的作用下进行反应得到式 V 所示化合物; (3) 式 IV 所示化合物和 1, 8- 二氮杂二环 [5. 4. 0] 十一碳-7- 烯在催化剂 b 的作用下进行反应即得; 式 I 所示并吡咯二酮-酞菁共轭衍生物可以作为太阳能电池活性层中的给体材料。

CN 102675349 B

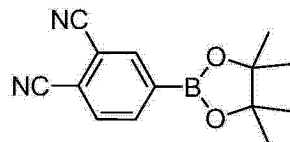
1. 式 I 所示并吡咯二酮-酞菁共轭衍生物的制备方法,包括如下步骤:



式 I

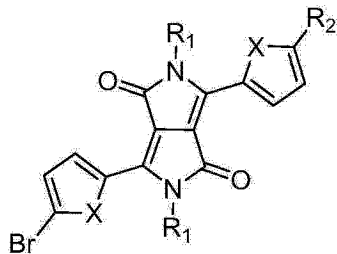
式 I 中, R_1 为 $C_1 \sim C_{30}$ 烷基; R_2 为氢或 $C_1 \sim C_{30}$ 烷基; X 为 O、S 或 Se 原子; M 为 Zn、Cu、Ni、Al-Cl、Mn、Ru、Fe 或 Co;

(1) 在无氧无水的条件下, 4-溴苯-1, 2-二氰基和双联频哪醇硼酸酯在正丁基锂的催化下进行反应得到式 II 所示化合物;

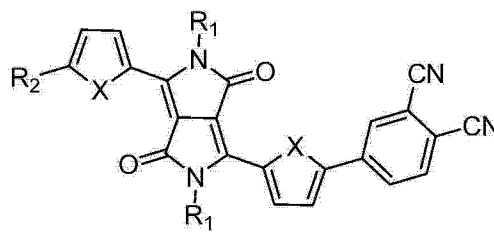


式 II

(2) 在惰性气氛下, 式 II 所示化合物和式 III 所示化合物在碱性化合物和催化剂 a 的作用下进行反应得到式 IV 所示化合物;



式 III



式 IV

式 III 和式 IV 中, R_1 为 $C_1 \sim C_{30}$ 烷基; R_2 为氢或 $C_1 \sim C_{30}$ 烷基; X 为 O、S 或 Se 原子;

所述催化剂 a 为四(三苯基磷)钼、[1, 1'-双(二苯基磷)二茂铁]二氯化钼或醋酸

钯；

(3) 式IV所示化合物和1,8-二氮杂二环[5.4.0]十一碳-7-烯在催化剂b的作用下进行反应即得式I所示并吡咯二酮-酞菁共轭衍生物；所述催化剂b为氯化锌或氯化铜；

步骤(1)中,4-溴苯-1,2-二氰基、双联频哪醇硼酸酯和正丁基锂的摩尔份数比为1:1~1.3:1~1.3；

步骤(1)中,所述反应的溶剂为四氢呋喃；所述溶剂的用量为：每1mmol4-溴苯-1,2-二氰基需要3mL~6mL所述溶剂；

步骤(1)中,所述反应的温度为-40℃~-78℃,时间为1.5h~3h；

步骤(2)中,式II所示化合物与式III所示化合物的摩尔份数比为1~1.5:1；所述催化剂a与式II所示化合物的摩尔份数比为0.01~0.05:1；

步骤(2)中,所述反应的溶剂为甲苯、N,N-二甲基甲酰胺或乙腈；所述溶剂的用量为：每1mmol式II所示化合物需要4mL~6mL所述溶剂；所述碱性化合物为碳酸钾；所述反应的温度为100℃~135℃,时间为10h~24h；

步骤(3)中,式IV所示化合物、1,8-二氮杂二环[5.4.0]十一碳-7-烯与催化剂b的摩尔份数比为1:1~1.2:1.3~1.6；所述反应的溶剂为正戊醇,所述溶剂的用量为：每1mmol式IV所示化合物需要20mL~35mL所述溶剂；所述反应的温度为125℃~140℃,时间为4.5~6h。

并吡咯二酮 - 酞菁共轭衍生物及其制备方法与应用

技术领域

[0001] 本发明涉及一种并吡咯二酮 - 酞菁共轭衍生物及其制备方法与应用。

背景技术

[0002] 酞菁类材料是一类重要的有机分子材料,这类化合物具有很好的光稳定性,热稳定性以及化学惰性,在太阳能电池方面有着广泛的应用前景 [Markus K. R. Fischer, J. Am. Chem. Soc. 2009, 131, 8669 - 8676 ;Alessandro Varotto, J. Am. Chem. Soc. 2010, 132, 2552 - 2554 ;JeaUk Lee, J. Mater. Chem. , 2011, 21, 17209 - 17218]。然而由于酞菁分子的溶液加工性能差,通常采用真空沉积的方法蒸镀活性层,这在一定程度上限制了酞菁衍生物的应用。

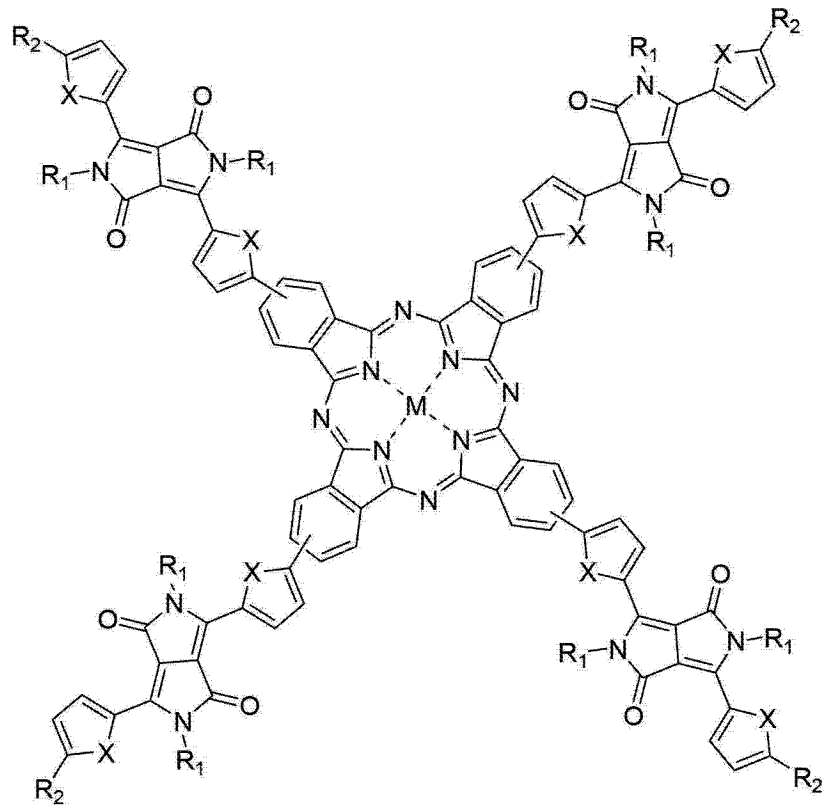
[0003] 并吡咯二酮(DPP)是常见的工业染料,具有强的光吸收、宽的光吸收范围,DPP 共轭偶联在酞菁上形成大的电子共轭化合物,化合物的带隙降低,光吸收范围增大,有利于化合物吸收太阳光之后受激发形成激子,使光电流显著增大。再者,DPP 基团与酞菁通过 C-C 单键连接,DPP 的引入使化合物有良好的加工性能,将诱导酞菁基团的在体相异质结电池中与受体材料形成合理的相分离,使形成的激子能有效地分离并传输到电极。目前为止还没有对于并吡咯二酮共轭酞菁化合物及其衍生物的相关报道,因此提供一种新的并吡咯二酮共轭酞菁衍生物及其制备方法具有重要的意义。

发明内容

[0004] 本发明的目的是提供一种并吡咯二酮 - 酞菁共轭衍生物及其制备方法与应用。

[0005] 本发明提供的并吡咯二酮 - 酞菁共轭衍生物,其结构如式 I 所示,

[0006]



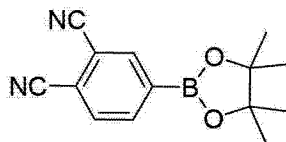
[0007] 式 I

[0008] 式 I 中, R_1 为 $C_1 \sim C_{30}$ 烷基; R_2 为氢或 $C_1 \sim C_{30}$ 烷基; X 为 O、S 或 Se 原子; M 为 Zn、Cu、Ni、Al-Cl、Mn、Ru、Fe 或 Co。

[0009] 本发明还提供了式 I 所示并吡咯二酮-酞菁共轭衍生物的制备方法, 包括如下步骤:

[0010] (1) 在无氧无水的条件下, 4-溴苯-1, 2-二氰基和双联频哪醇硼酸酯在正丁基锂的催化下进行反应得到式 II 所示化合物;

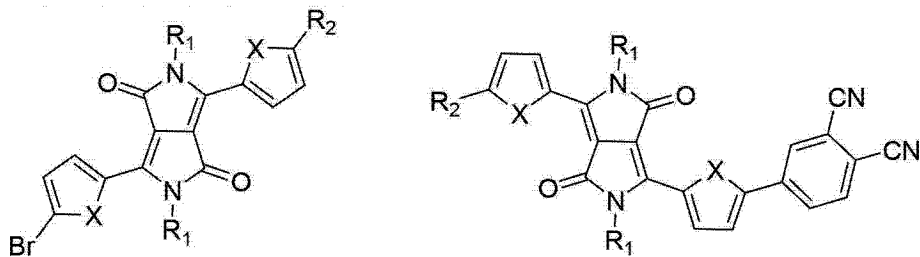
[0011]



[0012] 式 II

[0013] (2) 在惰性气氛下, 式 II 所示化合物和式 III 所示化合物在碱性化合物和催化剂 a 的作用下进行反应得到式 IV 所示化合物;

[0014]



[0015] 式 III 式 IV

[0016] 式中, R_1 为 $C_1 \sim C_{30}$ 烷基; R_2 为氢或 $C_1 \sim C_{30}$ 烷基; X 为 O、S 或 Se 原子;

[0017] (3)式IV所示化合物和1,8-二氮杂二环[5.4.0]十一碳-7-烯在催化剂b的作用下进行反应即得式I所示并吡咯二酮-酞菁共轭衍生物。

[0018] 上述的制备方法中,步骤(1)中,4-溴苯-1,2-二氰基、双联频哪醇硼酸酯和正丁基锂的摩尔份数比可为1:(1~1.3):(1~1.3),具体可为1:1.1:1.1。

[0019] 上述的制备方法中,步骤(1)中,所述反应的溶剂可为四氢呋喃;所述溶剂的用量可为:每1mmol4-溴苯-1,2-二氰基需要(3mL~6mL)所述溶剂,如5mL。

[0020] 上述的制备方法中,步骤(1)中,所述反应的温度可为-40℃~-78℃,具体可为-78℃,所述反应的时间可为1.5~3h,具体可为2h。

[0021] 上述的制备方法中,步骤(2)中,式II所示化合物与式III所示化合物的摩尔份数比可为(1~2):1,具体可为2:1或1.9:1;所述催化剂a可为四(三苯基膦)钼、[1,1'-双(二苯基磷)二茂铁]二氯化钼或醋酸钼,所述催化剂a与式II所示化合物的摩尔份数比可为(0.01~0.05):1,具体可为0.01:1或0.02:1。

[0022] 上述的制备方法中,步骤(2)中,所述反应的溶剂可为甲苯、N,N-二甲基甲酰胺或乙腈;所述溶剂的用量可为:每1mmol式II所示化合物需要(4mL~6mL)所述溶剂,如5mL;所述碱性化合物可为碳酸钾,具体可采用饱和碳酸钾溶液的形式,所用饱和碳酸钾溶液与所述反应的溶剂的体积份数比为(4~6):1,如5:1;所述反应的温度可为100℃~135℃,具体可为135℃,时间可为10h~24h,具体可为24h;所述惰性气氛可为氮气。

[0023] 上述的制备方法中,步骤(3)中,所述催化剂b可为氯化锌或氯化铜;式IV所示化合物、1,8-二氮杂二环[5.4.0]十一碳-7-烯与催化剂b的摩尔份数比可为1:(1~1.2):(1.3~1.6),具体可为1:1:1.4或1:1:1.5;所述反应的溶剂可为正戊醇,所述溶剂的用量可为:每1mmol式IV所示化合物需要(20mL~35mL)所述溶剂,如25mL或26mL;所述反应的温度可为125℃~140℃,具体可为135℃,反应时间可为4.5h~6h,具体可为5h。

[0024] 本发明还进一步提供了式I所示并吡咯二酮-酞菁共轭衍生物在制备有机太阳能电池中的应用;可通过溶液旋涂法制备相异质结光伏器件,解决了酞菁材料难以溶液加工的问题,而且拓宽了分子的吸收范围,增大光电流和器件效率。

[0025] 本发明具有以下有益效果:本发明提供的并吡咯二酮-酞菁共轭衍生物可以通过简单的合成步骤大量制备,易溶于常见的有机溶剂,如二氯甲烷、四氢呋喃或三氯甲烷中,与其他酞菁衍生物相比,可以通过溶液方法制备高质量均匀的薄膜,光吸收范围展宽至700nm左右,禁带宽度更窄,吸光后容易受激发形成激子,可以作为太阳能电池活性层中的给体材料。

附图说明

[0026] 图1为实施例1制备的式5所示化合物的紫外可见吸收光谱图。

[0027] 图2为实施例1制备的式5所示化合物的氢谱图。

[0028] 图3为实施例4中制备的光伏器件的结构示意图。

[0029] 图4为实施例4中制备的光伏器件的电流-电压关系曲线图。

具体实施方式

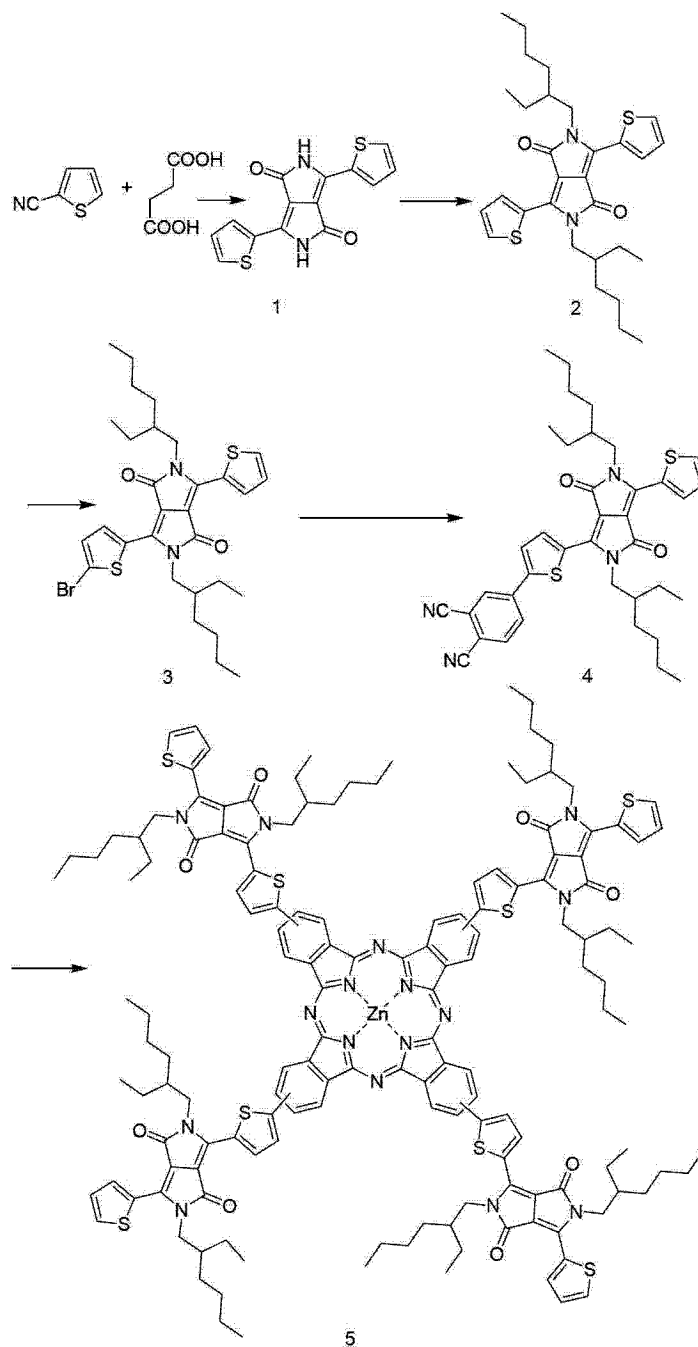
[0030] 下述实施例中所使用的实验方法如无特殊说明,均为常规方法。

[0031] 下述实施例中所用的材料、试剂等,如无特殊说明,均可从商业途径得到。

[0032] 实施例 1、制备并吡咯二酮-锌酞菁共轭衍生物

[0033] 本实施例的合成路线如下式所示:

[0034]



[0035] (1)在无水无氧条件下,将 4-溴苯-1,2-二氰基(412mg, 2mmol)溶于 10ml 四氢呋喃(THF)中,低温 -78°C 搅拌,然后加入浓度为 2.2M 的正丁基锂(1.0ml, 2.2mmol),低温反应 0.5 小时后加入双联频哪醇硼酸酯(280mg, 2.2mmol), -78°C 下反应 2 小时;反应结束后水洗,萃取后经层析硅胶柱分离得到式 II 所示化合物(340mg, 1.34mmol, 产率 67%)。

[0036] 该产物的核磁结构表征数据如下:

[0037] $^1\text{H-NMR}$ (400MHz, CHCl_3 , δ (ppm)): 8.21 (d, 2H), 7.87 (s, 2H), 7.82 (d, 2H), 1.24 (s, 12H); 确认产物的结构正确。

[0038] (2) 在氮气保护下,将 2- 氰基噻吩(3.27g, 30mmol) 和琥珀酸酯(1.46g, 10mmol) 先后加入到叔丁醇钠(3.36g, 30mmol)的 2- 甲基戊醇(25ml)溶液中,110℃下回流搅拌 2 小时,加入醋酸淬灭后过滤水和甲醇洗得到产物式 1 所示化合物(2.29g, 产率 63%),不经提纯直接进行下一步反应。

[0039] (3)在氮气保护下,将式 1 所示化合物(1.3g, 4.3mmol),无水 K_2CO_3 (2.4g, 17mmol) 溶于 25ml DMF 中,加热到 145℃,加入 2- 乙基己基溴(3.86g, 20mmol),反应 12 小时;反应结束后将反应溶液倒入大量冷水中,过滤,残渣用水和甲醇多次清洗,干燥后过硅胶柱,得到式 2 所示化合物(1.6g, 2.4mmol, 产率 59%)。

[0040] 该产物的核磁结构表征数据如下:

[0041] 1H -NMR(400MHz, $CHCl_3$, δ (ppm)):8.11(d, 2H), 8.05(d, 2H), 7.52(m, 2H), 4.01(d, 4H) 2.10(m, 2H), 1.2-1.5(m, 16H) 0.88(m, 12H);MALDI-TOF MS: $m/z=524.3(M^+)$, 确认产物的结构正确。

[0042] (4) 室温条件下,将式 2 所示化合物(1.6g, 2.4mmol) 加入到氯仿溶液中,避光反应,然后加入 NBS (384mg, 2.1mmol)反应 2 小时后得到式 3 所示化合物(472mg, 0.9mmol, 产率 38%)。

[0043] 该产物的核磁结构表征数据如下:

[0044] 1H -NMR(400MHz, $CHCl_3$, δ (ppm)):8.11(d, 1H), 8.05(d, 1H), 7.78(m, 1H), 7.52(m, 1H), 7.26(d, 1H), 4.01(d, 4H), 2.10(m, 2H), 1.2-1.5(m, 16H), 0.88(m, 12H);MALDI-TOFMS: $m/z=604.2(M^+)$, 确认产物的结构正确。

[0045] (5) 在氮气保护下,将式 II 所示化合物(310mg, 1.8mmol) 与式 3 所示化合物(472mg, 0.9mmol)混合加入甲苯(10ml)中,加入 2ml 饱和 K_2CO_3 溶液,加入催化剂四(三苯基磷)钼(20mg, 0.018mmol) 在 135℃下回流反应 24 小时,通过硅胶柱提纯得到式 4 所示化合物(468mg, 0.72mmol, 产率 80%)。

[0046] 该产物的核磁结构表征数据如下:

[0047] 1H -NMR(400MHz, $CHCl_3$, δ (ppm)):8.24(d, 1H), 8.11(d, 1H), 8.05(m, 3H), 7.91(d, 1H), 7.78(d, 1H), 7.52(m, 1H), 4.01(d, 4H), 2.10(m, 2H), 1.2-1.5(m, 16H), 0.88(m, 12H);MALDI-TOF MS: $m/z=650.3(M^+)$, 确认产物的结构正确。

[0048] (6) 在氮气保护下,将式 4 所示化合物(468mg, 0.72mmol),1,8- 二氮杂二环[5.4.0]十一碳-7-烯 DBU (110mg, 0.72mmol) 和 $ZnCl_2$ (136mg, 1mmol) 在正戊醇(18ml) 中回流搅拌 5 小时得到式 5 所示的并吡咯二酮- 锌酞菁共轭衍生物(270mg, 0.1mmol, 产率 54%)。

[0049] 该产物的核磁结构表征数据如下:

[0050] 1H -NMR(400MHz, $CHCl_3$, δ (ppm)):9.17(m, 4H), 8.90(d, 4H), 8.24(m, 4H), 7.65(d, 4H), 7.50(s, 4H), 7.42(d, 4H), 7.26(d, 4H), 7.22(d, 4H), 4.01(m, 16H), 1.84(m, 8H), 1.25-1.55(m, 64H), 0.88(m, 48H);MALDI-TOF MS: $m/z=2729.1(M^+)$;

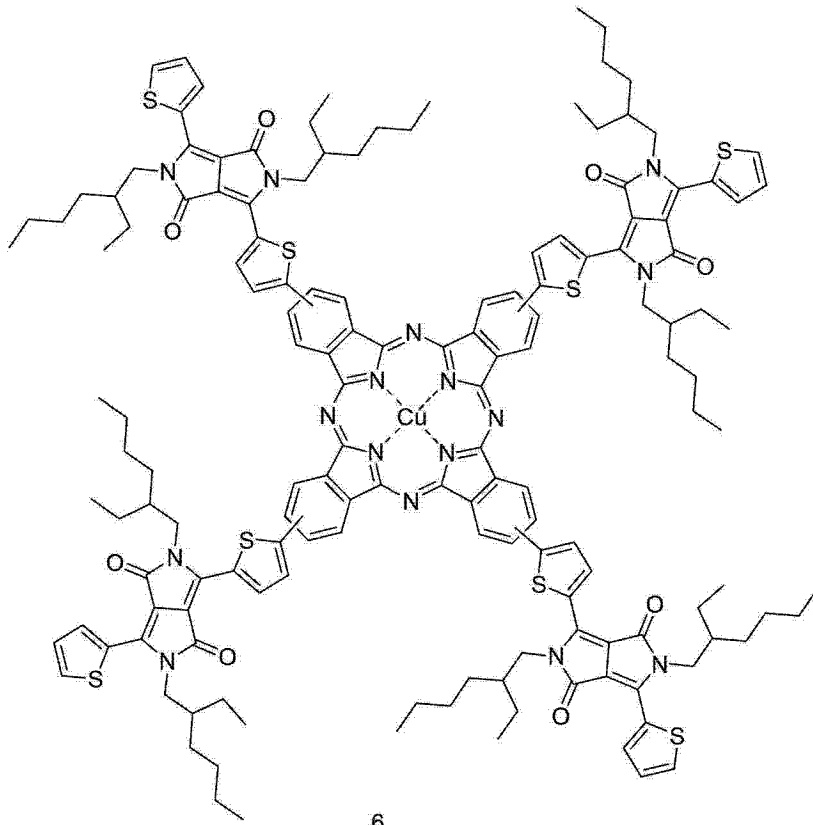
[0051] 产物的氢谱图如图 2 所示,其紫外可见吸收光谱图如图 1 所示。

[0052] 实施例 2、制备并吡咯二酮- 铜酞菁共轭衍生物

[0053] 具体合成步骤与实施例 1 中相同,不同之处在于:在步骤(6)中将 $ZnCl_2$ 更换为 $CuCl_2$,得到式 6 所示的并吡咯二酮- 铜酞菁共轭衍生物。

[0054] MALDI-TOF MS :m/z=2728. 3(M⁺)。

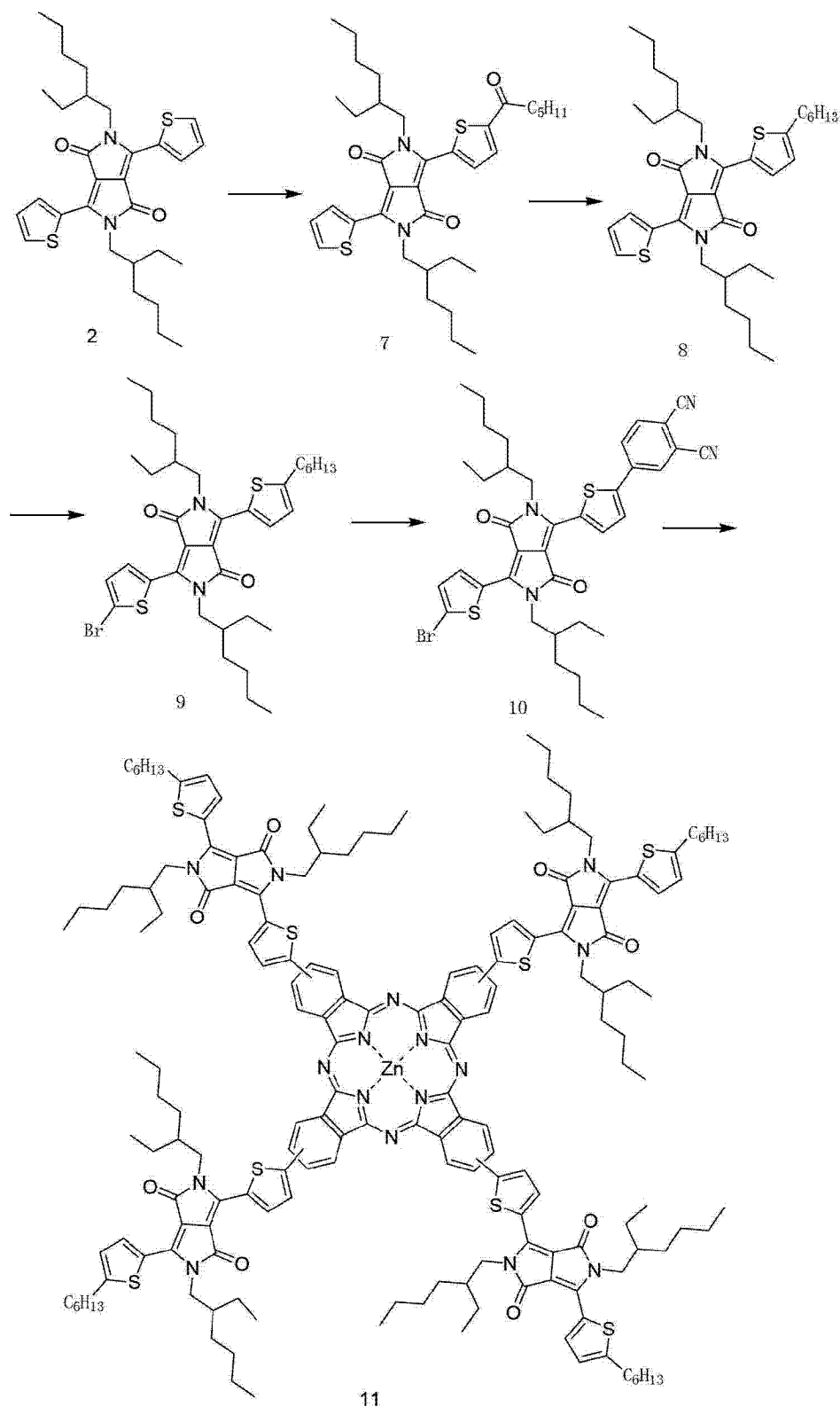
[0055]



[0056] 实施例 3、制备并吡咯二酮-锌酞菁共轭衍生物

[0057] 本实施例的合成路线如下式所示：

[0058]



[0059] (1) 将实施例 1 中得到的式 2 所示化合物(800mg, 1.2mmol), 加入到无水 CH_2Cl_2 (15ml) 中, 加入己基酰氯(160mg, 1.2mmol) 室温搅拌 30 分钟后冷却至 0°C , 之后加入 AlCl_3 (215mg, 1.6mmol), 室温搅拌 2 小时后用冰水淬灭反应; 过滤萃取, 利用硅胶柱提纯获得式 7 示化合物(680mg, 1.1mmol, 产率 90%);

[0060] 该产物的核磁结构表征数据如下:

[0061] $^1\text{H-NMR}$ (400MHz, CHCl_3 , δ (ppm)): 8.27 (d, 1H), 8.11 (d, 1H), 8.05 (d, 2H), 7.52 (d, 1

H), 4.01 (d, 4H), 3.30 (d, 2H), 2.10 (m, 2H), 1.2-1.5 (m, 22H), 0.88 (m, 15H); MALDI-TOFMS: $m/z=622.3(M^+)$ 。

[0062] (2) 在氮气保护下, 将 $LiAlH_4$ (300mg, 8mmol) 与 $AlCl_3$ (400mg, 3mmol) 加入到无水乙醚中, 在 $0^\circ C$ 下然后将式 7 所示化合物 (680mg, 1.1mmol) 加入到反应溶液中, 之后室温反应 3 小时, 反应结束后将反应溶液倒入冷水中, 萃取, 过硅胶柱提纯得到式 8 所示化合物 (600mg, 1mmol, 产率 88%);

[0063] 该产物的核磁结构表征数据如下:

[0064] ^1H-NMR (400MHz, $CHCl_3$, δ (ppm)): 8.11 (d, 1H), 8.05 (d, 1H), 7.81 (d, 1H), 7.52 (m, 1H), 7.18 (d, 1H), 4.01 (d, 4H), 2.77 (t, 2H), 2.10 (m, 2H), 1.2-1.5 (m, 22H), 0.88 (m, 15H); MALDI-TOF MS: $m/z=608.4(M^+)$ 。

[0065] (3) 室温条件下, 将式 8 所示化合物 (600mg, 1mmol) 加入到氯仿溶液中, 避光反应, 然后加入 NBS (84mg, 2.1mmol), 反应 2 小时后水洗萃取, 过硅胶柱得到式 9 所示化合物 (460mg, 0.67mmol, 产率 67%);

[0066] 该产物的核磁结构表征数据如下:

[0067] ^1H-NMR (400MHz, $CHCl_3$, δ (ppm)): 7.81 (d, 1H), 7.78 (d, 1H), 7.32 (d, 1H), 7.18 (d, 1H), 4.01 (d, 4H), 2.77 (t, 2H), 2.10 (m, 2H), 1.2-1.5 (m, 16H), 0.88 (m, 12H); MALDI-TOFMS: $m/z=688.3(M^+)$ 。

[0068] (4) 在氮气保护下将式 9 所示化合物 (460mg, 0.67mmol) 与式 II 所示化合物 (230mg, 1.3mmol) 混合加入到甲苯溶液中, 之后加入 2ml 饱和 K_2CO_3 溶液, 催化剂四(三苯基磷)钯 (23mg, 0.02mmol) 在 25mg, 在 $135^\circ C$ 下回流反应 24 小时, 反应结束后水洗萃取, 通过层析硅胶柱提纯得到式 10 所示化合物 (367mg, 0.5mmol, 产率 73%);

[0069] 该产物的核磁结构表征数据如下:

[0070] ^1H-NMR (400MHz, $CHCl_3$, δ (ppm)): 7.24 (d, 1H), 8.05 (m, 2H), 7.91 (s, 1H), 7.88 (d, 1H), 7.81 (d, 1H), 7.18 (d, 1H), 4.01 (d, 4H), 2.77 (t, 2H), 2.10 (m, 2H), 1.2-1.5 (m, 16H), 0.88 (m, 12H); MALDI-TOF MS: $m/z=734.4(M^+)$ 。

[0071] (5) 在氮气保护下, 将式 10 所示化合物 (367mg, 0.5mmol), DBU (76mg, 0.5mmol) 和 $ZnCl_2$ (100mg, 0.75mmol) 在正戊醇 (13ml) 中回流搅拌 5 小时得到式 11 所示并吡咯二酮-锌酞菁衍生物 (130mg, 0.04mmol, 产率 34%);

[0072] 该产物的核磁结构表征数据如下:

[0073] ^1H-NMR (400MHz, $CHCl_3$, δ (ppm)): 9.17 (m, 4H), 8.90 (d, 4H), 8.24 (m, 4H), 7.65 (d, 4H), 7.50 (s, 4H), 7.42 (d, 4H), 7.26 (d, 4H), 7.22 (d, 4H), 4.01 (m, 18H), 1.20-1.55 (m, 120H), 0.88 (m, 60H); MALDI-TOF MS: $m/z=3065.2(M^+)$ 。

[0074] 实施例 4、制备以式 5 所示的并吡咯二酮-锌酞菁共轭衍生物为电子给体材料的有机太阳能电池

[0075] 实施例 1 制备的酞菁衍生物的紫外可见吸收光谱如图 1 所示, 从该吸收光谱可以看出, 该化合物在可见区有宽的吸收峰, 这对于太阳能电池提高其光吸收, 进而提高光电流有很大帮助, 可以用于制备溶液加工的有机光伏电池。

[0076] 1mg 的式 5 所示并吡咯二酮-锌酞菁共轭衍生物与 1mg 的 [6,6]-苯基-C61丁酸甲酯 ($PC_{61}BM$) 混合, 加入 100 微升超干氯仿溶剂溶解, 室温混合搅拌 4 小时, 通过旋涂方式在

经聚(3,4-乙烯二氧噻吩)-聚苯乙烯磺酸(PEDOT:PSS)修饰的导电玻璃上制备出约100nm的薄膜,然后通过真空沉积的方式蒸镀厚度分别为20nm的钙和80nm的铝电极,制备面积为2mm*2mm的光伏电池。

[0077] 该实施例制备的器件的结构示意图如图3。

[0078] 该器件的光伏性能表现为:在模拟太阳光(AM 1.5, 100mw/cm²)照射下,产生光电转化,所测试的电流-电压曲线如图4所示,短路电流=5.69mA/cm²,开路电压=0.76V,填充因子=0.38,转换效率=1.63%。

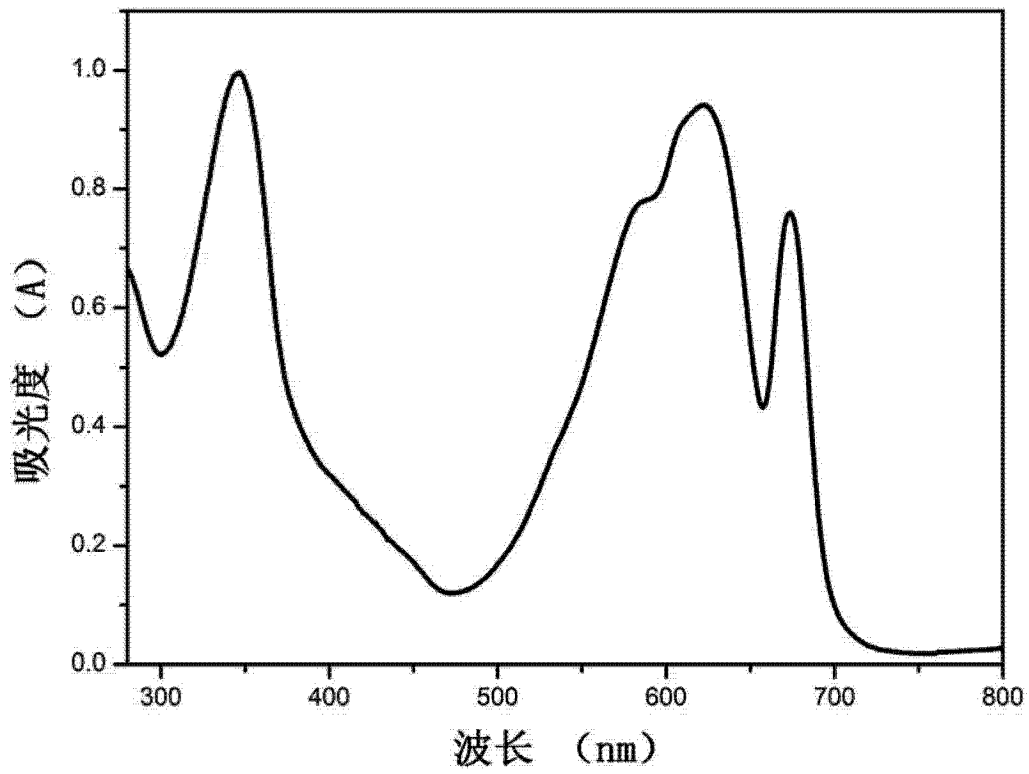


图 1

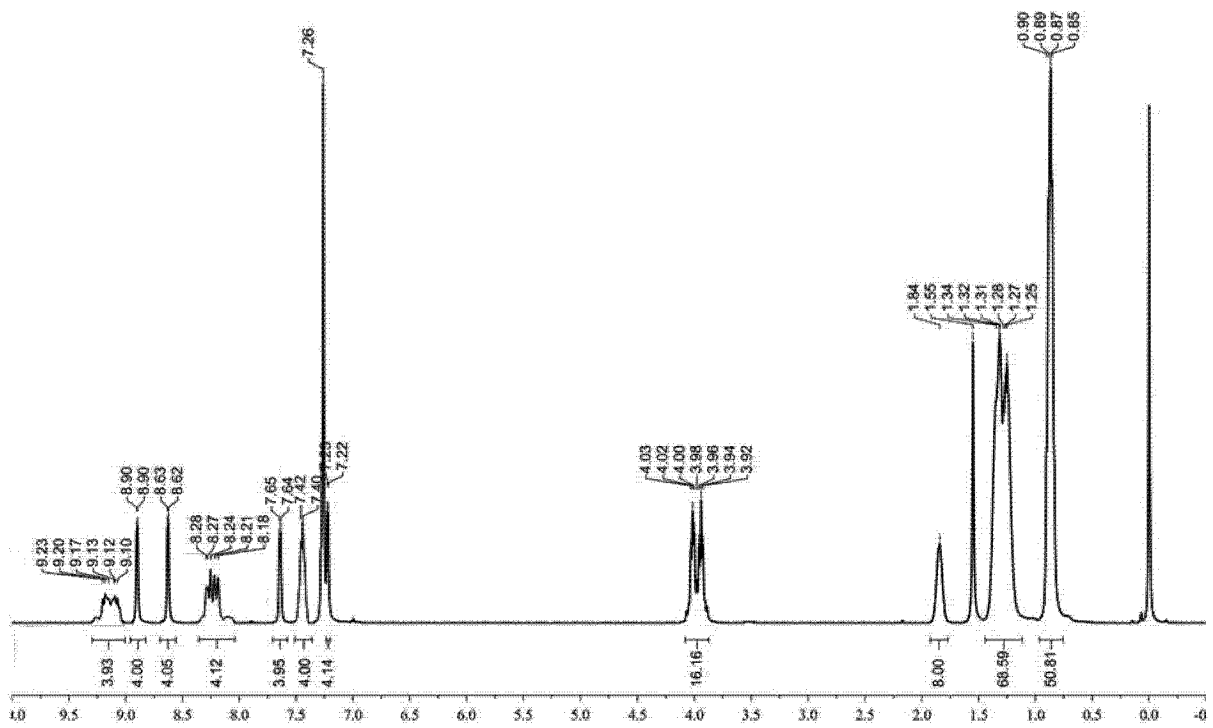


图 2

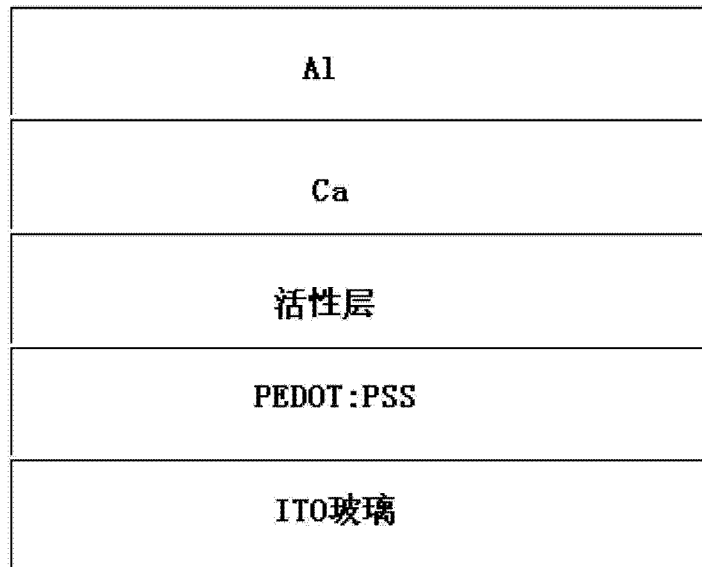


图 3

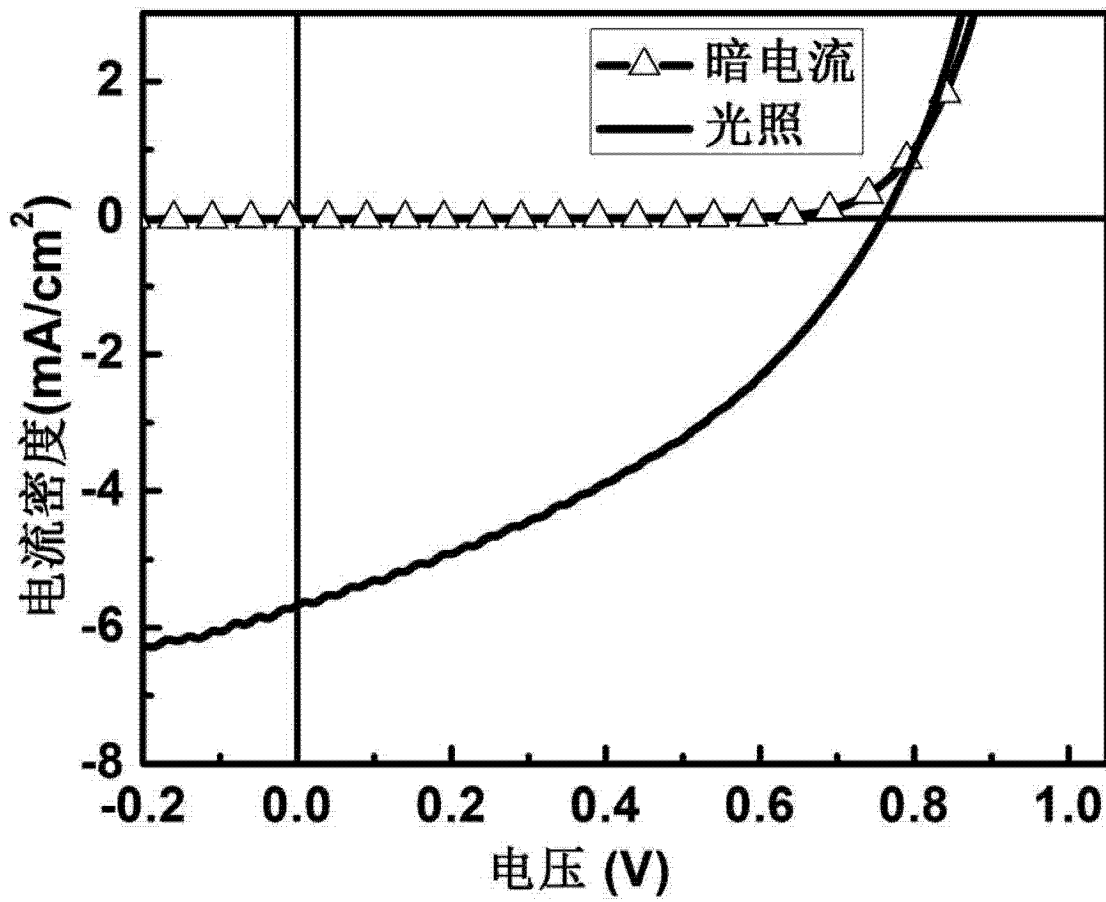


图 4