N,N-二苯基取代的芳炔化合物的合成及光伏性能

方敬坤^{*,a} 俞 宪^b 杨 鑫^b 李文凤^a 安德烈^{*,b}^(a)长沙矿冶研究院有限责任公司 长沙 410082)^(b)湖南大学化学化工学院 长沙 410012)

摘要 以简单原料出发,通过 Sonogashira 偶联反应和三甲基硅基(TMS)的保护与脱保护,合成了一系列 *N,N*-二苯基取代的芳炔化合物 **SC1**~**SC5**。这类化合物是以 *N,N*-二苯基为电子给体,羧基为电子受体,芳香炔体系为共轭桥的染料。将化合物 **SC5** 吸附到 TiO₂ 膜上制备成有机染料敏化太阳能电池,在 AM 1.5, 100 mW/cm² 的模拟太阳光下,电池的光电转换效率(IPCE)值最大达到 64%,而且在 350~580 nm 的范围内都可达到 50%以上。电池的短路电流密度 J_{sc} =8.0 mW/cm²,开路电压 V_{oc} =0.75 V,填充因子为 FF=0.70,总光电转换效率 η =4.2%。

关键词 染料敏化太阳能电池;光伏;有机染料;芳炔化合物

Synthesis of Diphenylamino-Substituted Arylene-Ethynylenes and Photovoltaic Properties

Fang, Jingkun^{*,a} Yu, Xian^b Yang, Xin^b Li, Wenfeng^a An, Delie^{*,b}^(a) Changsha Research Institute of Mining & Metallurgy Co., Ltd., Changsha 410082)^(b) College of Chemistry and Chemical Engineering, Hunan University, Changsha 410012)

Abstract A series of diphenylamino-substituted arylene-ethynylenes **SC1**~**SC5** were synthesized by Sonogashira coupling reaction and protect-deprotect of trimethylsilyl (TMS) group. These compounds are dyes that substituted by diphenylamino group as electron donor, carboxyl as electron acceptor and arylene-ethynylene group as π -conjugated bridge. Target molecular **SC5** was applied to nanocrystalline TiO₂ dye-sensitized solar cells. For a typical device the maximal monochromatic incident photon-to-current conversion efficiency (IPCE) can reach 64% in the range of 350~580 nm, it can reach more than 50%, with a short-circuit photocurrent density (J_{sc}) 8.0 mA·cm⁻², an open-circuit photovoltage (V_{oc}) 0.75 V, and fill factor (FF) 0.70, which corresponds to an overall conversion efficiency (η) of 4.2%.

Keywords dye-sensitized solar cells; photovoltaic; organic dye; arylene-ethynylenes

当前社会的发展对能源的依赖程度日益提高,不可再生能源的储量在日益减少,人类将来对能源需求的满足将主要来自于可再生能源。太阳能蕴藏着巨大的能量,对其进行有效利用有着重大的意义,而通过光伏技术将太阳能转化为电能被认为是利用太阳能的最有效的途径^[1~3]。自从 1991 年 Grätzel 等^[4]通过钌-联吡啶配合物实现了较高的太阳能光电转换率(η),一系列低成本、高性能的无金属有机染料已被合成开发用以制造染料敏化太阳能电池(dye-sensitized solar cells, DSSCs):例如,香豆素类化合物^[5]、吩萘染料类化合物^[6]、吡啶类化合物^[6]、多烯类化合物^[7]、低聚噻吩类化合物^[8]和卟啉类化合物^[9]等。为了得到高性能的染料敏化太阳能电池,宽波长范围的 UV-Vis 吸收,高摩尔吸光系数(ϵ)和

在激发态下有效的分子内电荷转移通常被认为是必需的。

国内对染料敏化太阳能电池的研究已有很多。例如,应用以 *N,N*-二甲基为供电子基团的 2D- π -A 型染料,可得到总光电转换效率 η =1.4% 的太阳能电池^[10]。应用以 *N,N*-二甲基苯胺作为二级给电子单元合成的三苯胺类光敏染料,可得到最高总光电转换效率 η =4.7% 的太阳能电池^[11]。基于三苯胺苯并噻二唑的菁染料制备的太阳能电池,总光电转换效率最高可达 3.3%^[12]。

我们曾对芳炔类化合物进行过较为系统的研究,结果表明氨基取代的芳炔类化合物在激发态下可实现有效的电荷分离^[13]。芳炔类化合物的摩尔吸光系数(ϵ)和最大吸收波长(λ_{max})可通过改变芳香基团和共轭长度来

* E-mail: fjk_003@163.com

Received December 19, 2011; revised February 22, 2012; published online March 29, 2012.

调节, 因此这类化合物将可能作为 DSSCs 的有效敏化剂. 染料敏化剂一般具有“电子给体(Donor)-共轭桥(π -conjugated bridge)-电子受体(Acceptor)”的结构, 通过这三部分的共同作用来实现光敏染料的性能. 结合此前的研究, 本文设计合成了一系列以 *N,N*-二苯基为电子

给体, 羧基为电子受体, 芳香炔体系为共轭桥的芳炔类化合物 **SC1**~**SC5** 作为潜在的 DSSCs 敏化剂, 并对目标化合物 **SC5** 作为敏化剂在 DSSCs 上的应用进行了初步研究. 合成路线如 Schemes 1~3 所示.

Scheme 1

Scheme 2

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

XRC-1 型显微熔点测定仪, 温度计未校正; JEOL Lambda 500 型高分辨核磁共振仪, TMS 为内标, CDCl_3 为测定溶剂; HITACHI U-3310 型紫外-可见分光光度计; JASCO FP-6600 型荧光测定仪; Bunkoh-Keiki 公司 CEP-99W 光电转换量子效率系统; Wacom 公司 WXS-80C-3 (300 W 氙灯)型太阳模拟器。

$\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ 为实验室自制, 1,4-二[($\pm$)-3,7-二甲基辛氧基]-2,5-二碘苯参照文献^[14]合成。其它化学试剂和溶剂均为 Sigma-Aldrich 公司、TCI 公司或 Wako 公司分析纯产品。四氢呋喃加入金属钠和二苯甲酮回流, 甲苯加入 CaH_2 回流, 使用前经蒸馏处理。二异丙胺加入 CaH_2 回流, 蒸出后加入分子筛封装。

1.2 合成方法与路线

炔键的构筑采用 Sonogashira 偶联反应。一般操作方法如下: 向圆底烧瓶中加入对应的卤代芳烃, 末端炔化合物, $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (0.05 equiv.), CuI (0.05 equiv.)。经氮

气保护后加入甲苯和二异丙胺, 在室温至 80°C 条件下搅拌过夜。反应结束后注入 NH_4Cl 饱和水溶液并用 CH_2Cl_2 萃取。有机相用 NaCl 饱和水溶液洗涤, 无水 MgSO_4 干燥。过滤后减压除去溶剂, 产物通过硅胶柱层析分离获得。

保护基 TMS(三甲基硅基)的脱除方法如下: 向圆底烧瓶中加入 TMS 保护的炔化合物, K_2CO_3 (10 equiv.), $\text{THF}/\text{CH}_3\text{OH}$ ($V:V=1:1$)。室温下搅拌 2 h。反应结束后注入水并用 CH_2Cl_2 萃取。有机相用 NaCl 饱和水溶液洗涤, 无水 MgSO_4 干燥。过滤后减压除去溶剂, 产物通过硅胶柱层析分离获得。

1.3 化合物数据表征

4-[(2,5-二乙基-4-碘苯基)乙炔基]-*N,N*-二苯基苯胺 (1): 柱层析分离 [V (正己烷): V (二氯甲烷)=5:1]得到淡黄色粉末, 产率 64.0%。m.p. $134\sim 136^\circ\text{C}$ (lit.^[13] $134\sim 136^\circ\text{C}$); ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3) δ : 1.20 (t, $J=7.5$ Hz, 3H), 1.26 (t, $J=7.5$ Hz, 3H), 2.68 (q, $J=7.5$ Hz, 2H), 2.77 (q, $J=7.5$ Hz, 2H), 7.01 (d, $J=9.0$ Hz, 2H), 7.06 (t, $J=7.5$ Hz, 2H), 7.11 (d, $J=8.0$ Hz, 4H), 7.27 (t, $J=7.5$ Hz, 4H), 7.30 (s, 1H), 7.36 (d, $J=8.5$ Hz, 2H), 7.67 (s,

Scheme 3

1H); ^{13}C NMR (125 MHz, CDCl_3) δ : 14.48, 14.63, 26.91, 33.48, 86.77, 93.97, 100.30, 116.13, 122.34, 123.04, 123.56, 124.96, 129.39, 131.40, 132.38, 138.69, 143.78, 145.07, 147.16, 148.00.

4-[[2,5-二乙基-4-(三甲基硅基乙炔基)苯基]乙炔基]-*N,N*-二苯基苯胺(**2**): 柱层析分离[*V*(正己烷): *V*(二氯甲烷)=5:1]得到淡黄色液体, 产率 98.0%. ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3) δ : 0.26 (s, 9H), 1.24 (t, $J=7.5$ Hz, 3H), 1.26 (t, $J=7.5$ Hz, 3H), 2.76 (q, $J=7.5$ Hz, 2H), 2.79 (q, $J=7.5$ Hz, 2H), 7.01 (d, $J=8.5$ Hz, 2H), 7.06 (t, $J=7.5$ Hz, 2H), 7.11 (d, $J=7.5$ Hz, 4H), 7.25~7.31 (m, 6H), 7.36 (d, $J=8.5$ Hz, 2H); ^{13}C NMR (125 MHz, CDCl_3) δ : -0.02, 14.49, 14.65, 27.10, 27.13, 87.42, 94.43, 98.94, 103.94, 116.27, 121.90, 122.35, 123.00, 123.55, 124.96, 129.39, 131.28, 131.77, 132.41, 143.08, 143.90, 147.19, 147.95.

4-[[2,5-二乙基-4-乙炔基苯基]乙炔基]-*N,N*-二苯基苯胺(**3**): 柱层析分离[*V*(正己烷): *V*(二氯甲烷)=5:1]得到淡黄色粉末, 产率 98.0%. m.p. 121~122 $^\circ\text{C}$ (lit.^[13] 121~122 $^\circ\text{C}$); ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3) δ : 1.24 (t, $J=7.5$ Hz, 3H), 1.27 (t, $J=7.5$ Hz, 3H), 2.77 (q, $J=7.5$ Hz,

2H), 2.80 (q, $J=7.5$ Hz, 2H), 3.28 (s, 1H), 7.00 (d, $J=8.5$ Hz, 2H), 7.05 (t, $J=7.5$ Hz, 2H), 7.11 (d, $J=8.0$ Hz, 4H), 7.26 (t, $J=7.5$ Hz, 4H), 7.33~7.37 (m, 4H); ^{13}C NMR (125 MHz, CDCl_3) δ : 14.61, 14.68, 26.93, 27.10, 81.39, 82.40, 87.24, 94.53, 116.17, 120.88, 122.32, 123.38, 123.55, 124.95, 129.38, 131.31, 132.21, 132.42, 143.11, 143.95, 147.15, 147.98.

3-((4-((4-(二苯基氨基)苯基)乙炔基)-2,5-二苯基乙基)乙炔基)苯甲酸(**SC1**): 柱层析分离[*V*(正己烷): *V*(乙酸乙酯)=1:1]得到淡黄色粉末, 产率 90.4%. m.p. 232~234 $^\circ\text{C}$; UV-Vis (CH_2Cl_2) λ_{max} : 373 nm; ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3) δ : 1.29~1.34 (m, 6H), 2.82~2.88 (m, 4H), 7.02 (d, $J=8.5$ Hz, 2H), 7.06 (t, $J=7.5$ Hz, 2H), 7.12 (d, $J=7.5$ Hz, 4H), 7.28 (t, $J=8.0$ Hz, 4H), 7.37~7.40 (m, 4H), 7.48 (t, $J=8.0$ Hz, 1H), 7.76 (d, $J=7.5$ Hz, 1H), 8.08 (d, $J=7.5$ Hz, 1H), 8.28 (s, 1H); ^{13}C NMR (125 MHz, CDCl_3) δ : 14.66, 14.74, 27.16, 27.17, 87.40, 89.50, 92.56, 94.67, 116.18, 121.51, 122.32, 123.26, 123.56, 124.20, 124.96, 128.67, 129.39, 129.61, 129.70, 131.38, 131.64, 132.43, 133.14, 136.45, 143.26, 143.53, 147.15, 147.98, 171.27. Anal. calcd for $\text{C}_{39}\text{H}_{31}\text{NO}_2$: C 85.84, H 5.73, N

2.57; found C 85.96, H 5.66, N 2.63.

3-((4-((4-(二苯基氨基)苯基)乙炔基)-2,5-二苯基乙基)乙炔基)苯甲酸乙酯(**SC2**): 柱层析分离[*V*(正己烷):*V*(二氯甲烷)=2:1]得到淡黄色油状物, 产率 96.3%. UV-Vis (CH₂Cl₂) $\lambda_{\max}$: 374 nm; ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃) δ : 1.29~1.32 (m, 6H), 1.42 (t, *J*=7.0 Hz, 3H), 2.82~2.86 (m, 4H), 4.41 (q, *J*=7.0 Hz, 2H), 7.02 (d, *J*=8.0 Hz, 2H), 7.07 (t, *J*=7.5 Hz, 2H), 7.12 (d, *J*=8.0 Hz, 4H), 7.28 (t, *J*=7.5 Hz, 4H), 7.38 (d, *J*=9.0 Hz, 4H), 7.44 (t, *J*=7.5 Hz, 1H), 7.70 (d, *J*=8.5 Hz, 1H), 8.01 (d, *J*=7.5 Hz, 1H), 8.19 (s, 1H); ¹³C NMR (125 MHz, CDCl₃) δ : 14.31, 14.66, 14.72, 27.15, 27.17, 61.22, 87.39, 89.16, 92.82, 94.61, 116.17, 121.61, 122.32, 123.15, 123.55, 123.88, 124.95, 128.46, 129.13, 129.38, 130.81, 131.36, 131.60, 132.42, 132.47, 135.50, 143.23, 143.48, 147.14, 147.95, 165.96; Anal. calcd for C₄₁H₃₅NO₂: C 85.83, H 6.15, N 2.44; found C 85.94, H 6.09, N 2.50.

4-(10-溴萸-9-乙炔基)-*N,N*-二苯基苯胺(**4**): 柱层析分离[*V*(正己烷):*V*(二氯甲烷)=4:1]得到黄色粉末, 产率 30.7%. m.p.>300 °C; ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃) δ : 7.08~7.11 (m, 4H), 7.17 (d, *J*=7.5 Hz, 4H), 7.31 (t, *J*=8.0 Hz, 4H), 7.60~7.65 (m, 6H), 8.56 (d, *J*=7.5 Hz, 2H), 8.69 (d, *J*=7.5 Hz, 2H); ¹³C NMR (125 MHz, CDCl₃) δ : 85.28, 102.37, 115.94, 118.76, 122.29, 123.57, 123.73, 125.10, 126.64, 127.36, 127.41, 128.19, 129.46, 130.30, 132.59, 132.85, 147.10, 148.38.

4-(10-((三甲基硅基)乙炔基)萸-9-乙炔基)-*N,N*-二苯基苯胺(**5**): 柱层析分离[*V*(正己烷):*V*(二氯甲烷)=4:1]得到黄色粉末, 产率 92.7%. m.p.>300 °C; ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃) δ : 0.43 (s, 9H), 7.09~7.11 (m, 4H), 7.17 (d, *J*=8.0 Hz, 4H), 7.31 (t, *J*=7.5 Hz, 4H), 7.60~7.61 (m, 6H), 8.58 (d, *J*=8.0 Hz, 2H), 8.66 (d, *J*=8.0 Hz, 2H); ¹³C NMR (125 MHz, CDCl₃) δ : 0.22, 85.79, 101.66, 103.04, 107.89, 115.99, 117.67, 119.18, 122.25, 123.73, 125.10, 126.58, 126.85, 127.21, 127.26, 129.45, 131.79, 132.40, 132.64, 147.09, 148.36.

4-(10-乙炔基萸-9-乙炔基)-*N,N*-二苯基苯胺(**6**): 柱层析分离[*V*(正己烷):*V*(二氯甲烷)=4:1]得到淡黄色粉末, 产率 95.9%. m.p.>300 °C; ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃) δ : 4.06 (s, 1H), 7.09~7.11 (m, 4H), 7.17 (d, *J*=7.5 Hz, 4H), 7.31 (t, *J*=7.0 Hz, 4H), 7.60~7.62 (m, 6H), 8.60 (d, *J*=8.0 Hz, 2H), 8.67 (d, *J*=8.0 Hz, 2H); ¹³C NMR (125 MHz, CDCl₃) δ : 80.49, 85.65, 89.52, 103.15, 115.90, 116.52, 119.65, 122.23, 123.74, 125.11, 126.61, 126.99, 127.31, 129.46, 131.72, 132.67, 147.08, 148.41.

3-(10-((4-(二苯基氨基)苯基)乙炔基)萸-9-乙炔基)苯甲酸(**SC3**): 在二氯甲烷和正己烷中再沉淀得到橙色粉末, 产率 60.0%. m.p.>300 °C; UV-Vis (CH₂Cl₂) $\lambda_{\max}$: 484 nm; ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃) δ : 7.09~7.12 (m, 4H), 7.18 (d, *J*=8.0 Hz, 4H), 7.32 (t, *J*=8.0 Hz, 4H), 7.59~7.67 (m, 7H), 8.01 (d, *J*=7.5 Hz, 1H), 8.14 (d, *J*=7.5 Hz, 1H), 8.49 (s, 1H), 8.69 (t, *J*=7.5 Hz, 4H);

4-((2,5-(二(±)-3,7-二甲基辛氧基)-4-碘苯基)乙炔基)-*N,N*-二苯基苯胺(**7**): 柱层析分离[*V*(正己烷):*V*(二氯甲烷)=4:1]得到淡黄色油状物, 产率 77.3%. ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃) δ : 0.82 (dd, *J*=6.5 Hz, *J*=1.5 Hz, 6H), 0.87 (d, *J*=6.5 Hz, 6H), 0.95 (d, *J*=6.5 Hz, 6H), 1.11~1.19 (m, 6H), 1.26~1.37 (m, 6H), 1.42~1.63 (m, 4H), 1.75~1.76 (m, 2H), 1.84~1.89 (m, 2H), 3.95~4.03 (m, 4H), 6.90 (s, 1H), 6.99 (d, *J*=8.5 Hz, 2H), 7.06 (t, *J*=7.5 Hz, 2H), 7.11 (d, *J*=7.5 Hz, 4H), 7.25~7.29 (m, 5H), 7.36 (d, *J*=8.5 Hz, 2H); ¹³C NMR (125 MHz, CDCl₃) δ : 19.68, 19.71, 22.58, 22.61, 22.68, 22.72, 24.68, 24.77, 27.94, 27.96, 29.77, 29.86, 36.12, 36.26, 37.21, 37.36, 39.20, 68.15, 68.39, 84.80, 86.83, 94.57, 113.99, 115.80, 116.15, 122.13, 123.53, 123.68, 124.98, 129.36, 132.44, 147.15, 147.88, 151.82, 154.18.

4-((2,5-(二(±)-3,7-二甲基辛氧基)-4-((三甲基硅基)乙炔基)苯基)乙炔基)-*N,N*-二苯基苯胺(**8**): 柱层析分离[*V*(正己烷):*V*(二氯甲烷)=4:1]得到淡黄色油状物, 产率 67.9%. ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃) δ : 0.26 (9H), 0.82 (d, *J*=6.5 Hz, 6H), 0.86 (d, *J*=6.5 Hz, 6H), 0.94~0.96 (m, 6H), 1.11~1.17 (m, 6H), 1.26~1.34 (m, 6H), 1.43~1.61 (m, 4H), 1.75~1.76 (m, 2H), 1.83~1.89 (m, 2H), 4.00~4.02 (m, 4H), 6.93 (s, 1H), 6.94 (s, 1H), 6.99 (d, *J*=8.5 Hz, 2H), 7.06 (t, *J*=7.5 Hz, 2H), 7.11 (d, *J*=8.0 Hz, 4H), 7.27 (d, *J*=7.5 Hz, 4H), 7.35 (d, *J*=8.5 Hz, 2H); ¹³C NMR (125 MHz, CDCl₃) δ : -0.02, 19.67, 19.69, 22.58, 22.68, 22.70, 24.74, 24.77, 27.95, 27.97, 29.79, 29.88, 36.28, 36.29, 37.37, 37.38, 39.22, 39.30, 67.75, 67.84, 85.16, 95.31, 99.80, 101.27, 113.11, 114.61, 116.16, 116.62, 117.12, 122.09, 123.55, 125.02, 129.37, 132.48, 147.16, 147.90, 153.26, 154.16.

4-((2,5-(二(±)-3,7-二甲基辛氧基)-4-乙炔基苯基)乙炔基)-*N,N*-二苯基苯胺(**9**): 柱层析分离[*V*(正己烷):*V*(二氯甲烷)=4:1]得到淡黄色油状物, 产率 90.4%. ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃) δ : 0.82 (d, *J*=6.5 Hz, 6H), 0.87 (d, *J*=6.5 Hz, 6H), 0.95 (d, *J*=6.5 Hz, 6H), 1.11~1.18 (m, 6H), 1.26~1.35 (m, 6H), 1.45~1.65 (m, 4H), 1.70~1.76 (m, 2H), 1.83~1.90 (m, 2H), 3.33 (s, 1H), 4.00~

4.07 (m, 4H), 6.96 (s, 1H), 6.97 (s, 1H), 6.99 (d, $J=8.5$ Hz, 2H), 7.06 (t, $J=7.5$ Hz, 2H), 7.11 (d, $J=8.0$ Hz, 4H), 7.28 (d, $J=7.5$ Hz, 4H), 7.36 (d, $J=8.5$ Hz, 2H); ^{13}C NMR (125 MHz, CDCl_3) δ : 19.68, 19.74, 22.57, 22.60, 22.67, 22.70, 24.67, 24.77, 27.95, 27.97, 29.83, 29.89, 36.07, 36.26, 37.26, 37.37, 39.20, 39.21, 67.89, 67.97, 80.13, 82.10, 84.98, 95.38, 111.96, 115.03, 116.07, 116.61, 117.60, 122.08, 123.57, 125.03, 129.38, 132.51, 147.14, 147.95, 153.24, 154.16.

4-((4-(10-溴萸-9-乙炔基)-2,5-(二(±)-3,7-二甲基辛氧基))乙炔基)-*N,N*-二苯基苯胺(**10**): 柱层析分离[V (正己烷): V (二氯甲烷)=3:1]得到橙色粉末, 产率 29.3%. m.p. 41~43 °C; ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3) δ : 0.79 (d, $J=6.5$ Hz, 6H), 0.83 (dd, $J=6.5$ Hz, $J=2.0$ Hz, 6H), 0.98 (d, $J=6.5$ Hz, 3H), 1.01 (d, $J=6.5$ Hz, 3H), 1.07~1.52 (m, 14H), 1.66~1.71 (m, 1H), 1.76~1.87 (m, 3H), 1.92~1.98 (m, 1H), 2.06~2.10 (m, 1H), 4.13~4.18 (m, 4H), 7.02 (d, $J=9.0$ Hz, 2H), 7.06~7.09 (m, 3H), 7.13 (d, $J=7.5$ Hz, 4H), 7.20 (s, 1H), 7.28 (t, $J=8.0$ Hz, 4H), 7.41 (d, $J=9.0$ Hz, 2H), 7.60~7.63 (m, 4H), 8.55 (d, $J=8.0$ Hz, 2H), 8.83 (d, $J=8.0$ Hz, 2H); ^{13}C NMR (125 MHz, CDCl_3) δ : 19.73, 19.75, 22.53, 22.59, 22.64, 22.70, 24.65, 24.82, 27.91, 27.96, 29.92, 29.95, 36.43, 36.64, 37.39, 37.45, 39.20, 39.23, 67.74, 68.11, 85.45, 91.70, 95.73, 98.86, 113.10, 114.90, 115.80, 116.13, 116.51, 118.74, 122.08, 123.59, 123.95, 125.05, 126.59, 127.39, 127.64, 128.11, 129.39, 130.28, 132.53, 132.87, 147.14, 147.96, 153.47, 153.94.

4-((2,5-(二(±)-3,7-二甲基辛氧基)-4-(10-((三甲基硅基)乙炔基)萸-9-乙炔基)苯基)乙炔基)-*N,N*-二苯基苯胺(**11**): 柱层析分离[V (正己烷): V (二氯甲烷)=3:1]得到红色粉末, 产率 98.0%. m.p. 47~49 °C; ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3) δ : 0.43 (s, 9H), 0.80~0.84 (m, 12H), 0.98~1.01 (m, 6H), 1.09~1.54 (m, 14H), 1.66~1.70 (m, 1H), 1.77~1.88 (m, 3H), 1.94~1.98 (m, 1H), 2.08~2.11 (m, 1H), 4.14~4.19 (m, 4H), 7.02 (d, $J=9.0$ Hz, 2H), 7.07 (t, $J=7.5$ Hz, 2H), 7.08 (s, 1H), 7.13 (d, $J=7.5$ Hz, 4H), 7.20 (s, 1H), 7.29 (t, $J=8.0$ Hz, 4H), 7.41 (d, $J=8.5$ Hz, 2H), 7.60~7.63 (m, 4H), 8.58~8.60 (m, 2H), 8.80~8.82 (m, 2H); ^{13}C NMR (125 MHz, CDCl_3) δ : 0.22, 19.75, 19.76, 22.55, 22.60, 22.66, 22.70, 24.66, 24.83, 27.93, 27.97, 29.93, 29.97, 36.43, 36.63, 37.40, 37.46, 39.22, 39.24, 67.78, 68.11, 85.47, 92.22, 95.76, 99.54, 101.70, 108.06, 113.17, 114.93, 115.81, 116.16, 116.58, 118.01, 119.17, 122.09, 123.59, 125.05, 126.58, 126.87, 127.16, 127.57,

129.39, 131.87, 132.40, 132.54, 147.15, 147.96, 153.47, 153.98.

4-((2,5-(二(±)-3,7-二甲基辛氧基)-4-(10-乙炔基萸-9-乙炔基)苯基)乙炔基)-*N,N*-二苯基苯胺(**12**): 柱层析分离[V (正己烷): V (二氯甲烷)=3:1]得到红色粉末, 产率 98.8%. m.p. 73~75 °C; ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3) δ : 0.79~0.84 (m, 12H), 0.98~1.02 (m, 6H), 1.08~1.52 (m, 14H), 1.66~1.70 (m, 1H), 1.77~1.85 (m, 3H), 1.94~1.98 (m, 1H), 2.07~2.10 (m, 1H), 4.07 (s, 1H), 4.14~4.18 (m, 4H), 7.02 (d, $J=9.0$ Hz, 2H), 7.07 (t, $J=7.5$ Hz, 2H), 7.08 (s, 1H), 7.13 (d, $J=7.5$ Hz, 4H), 7.21 (s, 1H), 7.29 (t, $J=8.0$ Hz, 4H), 7.41 (d, $J=8.5$ Hz, 2H), 7.61~7.63 (m, 4H), 8.60~8.62 (m, 2H), 8.81~8.83 (m, 2H); ^{13}C NMR (125 MHz, CDCl_3) δ : 19.73, 19.75, 22.53, 22.59, 22.65, 22.70, 24.65, 24.82, 27.91, 27.96, 29.92, 29.95, 36.42, 36.63, 37.39, 37.45, 39.20, 39.23, 67.76, 68.10, 80.50, 85.44, 89.65, 92.03, 95.79, 99.62, 113.07, 114.99, 115.79, 116.12, 116.57, 116.86, 119.62, 122.07, 123.59, 125.05, 126.59, 126.93, 127.00, 127.61, 129.39, 131.79, 132.53, 132.66, 147.13, 147.97, 153.46, 154.00.

3-(10-((4-((4-(二苯基氨基)苯基)乙炔基)-2,5-(二(±)-3,7-二甲基辛氧基))乙炔基)萸-9-乙炔基)苯甲酸(**SC4**): 柱层析分离[V (正己烷): V (乙酸乙酯)=1:1]得到红色粉末, 产率 31.1%. m.p. 72~74 °C; UV-vis (CH_2Cl_2) λ_{max} : 492 nm; ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3) δ : 0.81~0.84 (m, 12H), 1.00~1.03 (m, 6H), 1.11~1.53 (m, 14H), 1.68~1.70 (m, 1H), 1.79~1.98 (m, 4H), 2.09~2.11 (m, 1H), 4.13~4.18 (m, 4H), 7.02 (d, $J=8.5$ Hz, 2H), 7.06~7.09 (m, 3H), 7.13 (d, $J=7.5$ Hz, 4H), 7.20 (s, 1H), 7.29 (t, $J=8.0$ Hz, 4H), 7.41 (d, $J=9.0$ Hz, 2H), 7.53 (t, $J=7.5$ Hz, 1H), 7.61~7.66 (m, 4H), 7.96 (d, $J=7.5$ Hz, 1H), 8.12 (d, $J=7.5$ Hz, 1H), 8.47 (s, 1H), 8.66 (d, $J=8.0$ Hz, 2H), 8.82 (d, $J=8.0$ Hz, 2H); ^{13}C NMR (125 MHz, CDCl_3) δ : 19.76, 22.56, 22.60, 22.67, 22.70, 24.67, 24.83, 27.94, 27.96, 29.93, 30.00, 36.45, 36.66, 37.41, 37.48, 39.24, 67.75, 68.09, 85.53, 87.77, 92.29, 95.78, 99.81, 100.94, 113.13, 114.92, 115.71, 116.18, 116.52, 117.52, 119.49, 122.08, 123.58, 124.09, 125.04, 126.61, 126.96, 127.69, 128.77, 129.39, 129.87, 129.99, 131.91, 132.18, 132.54, 133.18, 136.48, 147.14, 147.93, 153.45, 153.99, 171.19; Anal. calcd for $\text{C}_{71}\text{H}_{71}\text{NO}_4$: C 85.08, H 7.14, N 1.40; found C 85.21, H 7.05, N 1.47.

5-溴-2-(10-((4-((4-(二苯基氨基)苯基)乙炔基)-2,5-(二(±)-3,7-二甲基辛氧基))乙炔基)萸-9-乙炔基)苯甲腈(**13**): 柱层析分离[V (正己烷): V (二氯甲烷)=3:2]得到

红色粉末, 产率 64.1%. m.p. 72~74 °C; ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3) δ : 0.83~0.85 (m, 12H), 1.00~1.04 (m, 6H), 1.13~1.53 (m, 14H), 1.66~1.76 (m, 2H), 1.83~1.86 (m, 2H), 1.94~1.98 (m, 1H), 2.04~2.06 (m, 1H), 4.06~4.15 (m, 4H), 7.01 (s, 1H), 7.02 (d, $J=8.5$ Hz, 2H), 7.07 (t, $J=7.5$ Hz, 2H), 7.10 (s, 1H), 7.14 (d, $J=7.5$ Hz, 4H), 7.29 (t, $J=8.0$ Hz, 4H), 7.40 (d, $J=8.5$ Hz, 2H), 7.46 (d, $J=8.5$ Hz, 1H), 7.53~7.60 (m, 5H), 7.71 (d, $J=2.0$ Hz, 1H), 8.58 (d, $J=8.5$ Hz, 2H), 8.69 (d, $J=8.5$ Hz, 2H); ^{13}C NMR (125 MHz, CDCl_3) δ : 19.77, 19.78, 22.57, 22.60, 22.69, 22.71, 24.68, 24.85, 27.95, 27.97, 29.95, 30.02, 36.47, 36.65, 37.43, 37.51, 39.25, 67.66, 68.01, 85.60, 92.25, 94.52, 95.85, 97.16, 100.46, 112.91, 115.01, 115.50, 115.64, 115.98, 116.17, 116.41, 116.87, 120.76, 121.71, 122.06, 123.59, 125.05, 126.26, 126.58, 126.82, 127.32, 127.65, 129.39, 131.63, 132.33, 132.52, 133.23, 135.08, 135.57, 147.13, 147.92, 153.37, 153.97.

2-(10-((4-((4-(二苯基氨基)苯基)乙炔基)-2,5-(二(±)-3,7-二甲基辛氧基))乙炔基)萘-9-乙炔基)-5-(三甲基硅基)乙炔基)苯甲腈(**14**): 柱层析分离[V (正己烷): V (二氯甲烷)=3:2]得到红色粉末, 产率 91.7%. m.p. 59~61 °C; ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3) δ : 0.29 (s, 9H), 0.82~0.85 (m, 12H), 1.00~1.03 (m, 6H), 1.11~1.53 (m, 14H), 1.66~1.77 (m, 2H), 1.83~1.87 (m, 2H), 1.94~1.98 (m, 1H), 2.05~2.09 (m, 1H), 4.09~4.16 (m, 4H), 7.02 (d, $J=8.5$ Hz, 2H), 7.04 (s, 1H), 7.07 (t, $J=7.5$ Hz, 2H), 7.13 (d, $J=7.5$ Hz, 4H), 7.16 (s, 1H), 7.29 (t, $J=8.0$ Hz, 4H), 7.41 (d, $J=9.0$ Hz, 2H), 7.56~7.64 (m, 5H), 7.71 (d, $J=8.0$ Hz, 1H), 7.78 (d, $J=1.5$ Hz, 1H), 8.66 (d, $J=8.5$ Hz, 2H), 8.74 (d, $J=8.5$ Hz, 2H); ^{13}C NMR (125 MHz, CDCl_3) δ : -0.24, 19.76, 22.56, 22.60, 22.67, 22.70, 24.67, 24.83, 27.93, 27.96, 29.93, 30.01, 36.46, 36.65, 37.41, 37.48, 39.24, 67.70, 68.05, 85.57, 92.28, 95.23, 95.86, 97.96, 99.29, 100.47, 102.28, 112.95, 114.64, 115.05, 115.59, 116.13, 116.17, 116.48, 117.51, 120.79, 122.07, 123.51, 123.58, 125.04, 126.65, 126.88, 126.91, 127.39, 127.67, 129.39, 131.72, 132.22, 132.46, 132.53, 135.38, 135.90, 147.13, 147.93, 153.41, 154.02.

2-(10-((4-((4-(二苯基氨基)苯基)乙炔基)-2,5-(二(±)-3,7-二甲基辛氧基))乙炔基)萘-9-乙炔基)-5-乙炔基苯甲腈(**15**): 柱层析分离[V (正己烷): V (二氯甲烷)=3:2]得到红色粉末, 产率 94.2%. m.p. 54~56 °C; ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3) δ : 0.83~0.85 (m, 12H), 1.00~1.04 (m, 6H), 1.13~1.42 (m, 12H), 1.46~1.53 (m, 2H), 1.66~1.86 (m, 4H), 1.93~1.98 (m, 1H), 2.03~2.07 (m,

1H), 3.24 (s, 1H), 4.06~4.14 (m, 4H), 7.00 (s, 1H), 7.02 (d, $J=8.5$ Hz, 2H), 7.07 (t, $J=7.5$ Hz, 2H), 7.10 (s, 1H), 7.14 (d, $J=7.5$ Hz, 4H), 7.29 (t, $J=8.0$ Hz, 4H), 7.40 (d, $J=9.0$ Hz, 2H), 7.53~7.61 (m, 6H), 7.71 (s, 1H), 8.60 (d, $J=8.5$ Hz, 2H), 8.69 (d, $J=8.5$ Hz, 2H); ^{13}C NMR (125 MHz, CDCl_3) δ : 19.76, 19.77, 22.56, 22.60, 22.69, 22.70, 24.67, 24.84, 27.94, 27.96, 29.94, 30.02, 36.46, 36.65, 37.42, 37.50, 39.25, 67.65, 67.99, 81.22, 85.62, 92.28, 95.34, 95.82, 97.75, 100.50, 112.91, 114.56, 114.99, 115.49, 115.99, 116.18, 116.38, 117.39, 120.86, 122.06, 122.30, 123.57, 125.03, 126.58, 126.84, 127.30, 127.33, 127.65, 129.38, 131.63, 132.17, 132.40, 132.52, 135.48, 135.90, 147.12, 147.91, 153.36, 153.97.

3-((3-氰基-4-(10-((4-((4-(二苯基氨基)苯基)乙炔基)-2,5-(二(±)-3,7-二甲基辛氧基))乙炔基)萘-9-乙炔基)苯基)乙炔基)苯甲酸(**SC5**): 柱层析分离[V (正己烷): V (乙酸乙酯)=1:1]得到红色粉末, 产率 39.2%. m.p. 195~198 °C; UV-Vis (CH_2Cl_2) λ_{max} : 517 nm; ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3) δ : 0.83~0.86 (m, 12H), 1.00~1.03 (m, 6H), 1.11~1.39 (m, 12H), 1.47~1.53 (m, 2H), 1.63~1.83 (m, 4H), 1.92~2.04 (m, 2H), 3.98~4.10 (m, 4H), 6.91 (s, 1H), 6.98 (d, $J=8.5$ Hz, 2H), 7.02 (s, 1H), 7.06 (t, $J=7.5$ Hz, 2H), 7.11 (d, $J=7.5$ Hz, 4H), 7.27 (t, $J=8.0$ Hz, 4H), 7.35 (d, $J=8.5$ Hz, 2H), 7.39 (t, $J=7.5$ Hz, 1H), 7.48~7.63 (m, 7H), 7.68~7.73 (m, 1H), 7.99 (d, $J=7.5$ Hz, 1H), 8.11 (s, 1H), 8.55 (d, $J=8.5$ Hz, 2H), 8.64 (d, $J=8.5$ Hz, 2H); ^{13}C NMR (125 MHz, CDCl_3) δ : 19.77, 19.80, 22.62, 22.72, 22.75, 24.73, 24.87, 27.97, 28.01, 29.97, 30.09, 36.49, 36.69, 37.48, 37.58, 39.27, 39.30, 67.51, 67.84, 85.74, 88.20, 91.90, 92.31, 95.37, 95.68, 97.97, 100.52, 112.81, 114.23, 114.70, 115.17, 115.99, 116.33, 117.43, 120.79, 122.11, 122.16, 122.69, 122.78, 123.48, 124.95, 126.41, 126.62, 126.79, 127.22, 127.61, 128.57, 129.36, 130.16, 131.48, 131.92, 132.24, 132.50, 132.53, 133.23, 134.76, 135.18, 136.47, 147.14, 147.74, 153.23, 153.85, 170.95. Anal. calcd for $\text{C}_{80}\text{H}_{74}\text{N}_2\text{O}_4$: C 85.22, H 6.62, N 2.48; found C 85.37, H 6.52, N 2.55.

1.4 电池的制作

将涂有 F-SnO_2 的玻璃载片用超声波进行清洗后, 用水和乙醇冲洗, 在氮气保护下干燥. 通过丝网印刷技术^[15]制备 TiO_2 纳米晶薄膜, 5.8 μm 厚(透明层, 由 20 nm 左右的纳米颗粒构成). 用 TiCl_4 处理之后, TiO_2 膜被浸入到化合物 **SC5** 的甲苯溶液中 12 h. 已经吸附了染料的 TiO_2 电极和铂对电极被组装成太阳能电池, 热熔沙林薄膜(30 μm 厚)被填充到电极间的空隙. 在电极上滴一滴

电解质溶液($0.6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 1,2-二甲基-3-正丙基咪唑碘盐、 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 碘化锂、 $0.05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 碘和 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 4-叔丁基吡啶的乙腈溶液), 溶液借助毛细作用, 通过铂对电极上的小孔进入电池中. 最后, 用热熔沙林薄膜封住小孔, 并盖上一层薄玻璃片, 完成电池的制作.

2 结果与讨论

2.1 目标化合物的 UV-Vis 光谱讨论

对比化合物 **SC1** ($\lambda_{\text{max}}=373 \text{ nm}$, $\varepsilon=43576 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) 和 **SC2** ($\lambda_{\text{max}}=374 \text{ nm}$, $\varepsilon=91503 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) 的 UV-Vis 吸收光谱数据, 可知分子内活泼氢的存在与否对分子的 UV-Vis 最大吸收波长(λ_{max})无明显影响, 但摩尔吸光系数(ε)在分子内无活泼氢存在时会显著提高. 制备 DSSCs 时通过敏化剂与 TiO_2 的结合将有望提高其 ε 值. 太阳光谱能量辐射最大值在 500 nm 左右, 因此通过增大共轭体系来增加分子的 UV-Vis 最大吸收波长很有必要. 为增大染料的 UV-Vis 最大吸收波长, 本文通过在分子内引入蒽基团合成了化合物 **SC3** ($\lambda_{\text{max}}=484 \text{ nm}$, $\varepsilon=41209 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$), 从其 UV-Vis 光谱数据来看达到了预期目标, 但化合物 **SC3** 的溶解性明显变差, 甚至无法获得 ^{13}C NMR 数据, 使其在表征和应用上都存在一定问题. 因此我们设计合成了化合物 **SC4**, 在化合物 **SC3** 的基础上, 增加一个(±)-3,7-二甲基辛氧基取代的苯环结构增加分子的溶解性. 化合物 **SC4** ($\lambda_{\text{max}}=492 \text{ nm}$, $\varepsilon=43278 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) 显示了合适的 UV-Vis 光谱数据, 并且溶解性良好. 我们又进一步尝试在分子吸电子基团一侧引入了一个 CN 基取代的苯环结构来增加其吸电子能力, 设计合成了化合物 **SC5** ($\lambda_{\text{max}}=517 \text{ nm}$, $\varepsilon=73230 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$), 和化合物 **SC4** 相比, 化合物 **SC5** 的 UV-Vis 最大吸收波长增加了 25 nm , ε 值显著提高. 从光谱性质上看, 化合物 **SC5** 将可能作为一个优良的 DSSCs 敏化剂. 与在溶液中相比, 化合物 **SC5** 吸附在 TiO_2 膜上的 UV-Vis 吸收光谱出现了明显的蓝移($\lambda_{\text{max}}=477 \text{ nm}$), 这应该与化合物 **SC5** 在 TiO_2 表面发生 H-聚集有关^[16]. 化合物 **SC1~SC5** 的 UV-Vis 吸收光谱如图 1 所示, 由图可知, 蒽基团的引入对于提高分子的 UV-Vis 最大吸收波长起到了主要作用.

2.2 目标化合物在染料敏化太阳能电池的应用

为了对上述系列目标化合物在 DSSCs 领域的应用潜力进行研究, 本文选取化合物 **SC5** 进行了光伏性能测定. 图 2 显示了化合物 **SC5** 组装成太阳能电池后的光电转化效率(incident photon-to-electron conversion efficiency, IPCE)曲线. 由图可知, 基于该化合物组装的 DSSCs 的 IPCE 值最大达到 64%, 而且在 $350 \sim 580 \text{ nm}$ 的范围内都可达到 50% 以上, 在一个大的波长范围内都

图 1 化合物 **SC1~SC5** 的 UV-Vis 吸收光谱
Figure 1 UV-Vis Spectrum of **SC1~SC5**

图 2 化合物 **SC5** 敏化的太阳能电池的 IPCE 曲线
Figure 2 IPCE spectrum of **SC5** sensitized DSSC

具有良好的光电转化效率, 这与化合物 **SC5** 的 UV-Vis 吸收光谱具有很好的一致性. 在 AM 1.5, 100 mW/cm^2 的模拟太阳光下, 化合物 **SC5** 组装成的太阳能电池的电流-电压曲线如图 3 所示. 由电池的电流-电压曲线可知,

图 3 化合物 **SC5** 敏化的电池电流-电压曲线(AM 1.5, 100 mW/cm^2)
Figure 3 Photocurrent-potential (I - V) curve of **SC5** (AM 1.5, 100 mW/cm^2)

化合物 **5** 组装的染料敏化太阳能电池的短路电流密度 $J_{sc}=8.0\text{ mW/cm}^2$, 开路电压 $V_{oc}=0.75\text{ V}$, 填充因子为 $FF=0.70$, 总光电转换效率 $\eta=4.2\%$. 数据表明化合物 **SC5** 是一种性能良好的 DSSCs 敏化剂. 关于此类化合物在 DSSCs 方面的研究目前正在进一步展开.

3 结论

本文通过 Sonogashira 偶联反应与保护基 TMS(三甲基硅基)的脱除反应的交替应用, 合成了一系列以 *N,N*-二苯基为电子给体, 羧基为电子受体, 芳香炔体系为共轭桥的芳炔类化合物 **SC1**~**SC5**. 此种方法简单, 易于对结构进行调控, 设计合成出含有不同类型或数目的芳炔单元的目标分子. 通过在分子内引入合适种类与数目的芳炔单元, 将分子的最大 UV-Vis 吸收波长控制在太阳光谱能量辐射最大值波长范围内, 设计合成了目标化合物 **SC5**. 在 AM 1.5, 100 mW/cm^2 的模拟太阳光下, 由 **SC5** 作为敏化剂制备的染料敏化太阳能电池, 总光电转换效率达到了 4.2%.

References

- [1] Robertson, N. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2006**, *45*, 3364.
- [2] Zhang, Z.; Chen, P.; Murakami, T. N.; Zakeeruddin, S. M.; Grätzel, M. *Adv. Funct. Mater.* **2008**, *18*, 341.
- [3] Grätzel, M. *Acc. Chem. Res.* **2009**, *42*, 1788.
- [4] O'Regan, B.; Grätzel, M. *Nature* **1991**, *353*, 737.
- [5] Hara, K.; Wang, Z.-S.; Sato, T.; Furube, A.; Katoh, R.; Sugihara, H.; Dan-oh, Y.; Kasada, C.; Shinpo, A.; Suga, S. *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 15476.
- [6] Horiuchi, T.; Miura, H.; Sumioka, K.; Uchida, S. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 12218.
- [7] Kitamura, T.; Ikeda, M.; Shigaki, K.; Inoue, T.; Anderson, N. A.; Ai, X.; Lian, T.; Yanagida, S. *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 1806.
- [8] Koumura, N.; Wang, Z.-S.; Mori, S.; Miyashita, M.; Suzuki, E.; Hara, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 14256.
- [9] Bessho, T.; Zakeeruddin, S.-M.; Yeh, C.-Y.; Diau, E. W.-G.; Grätzel, M. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2010**, *49*, 6646.
- [10] Tang, K.; Liang, M.; Liu, Y.; Sun, Z.; Xue, S. *Chin. J. Chem.* **2011**, *29*, 89.
- [11] Liang, M.; Xu, Y. J.; Wang, X. D.; Liu, X. J.; Sun, Z.; Xue, S. *Acta Chim. Sinica* **2011**, *69*, 2092 (in Chinese). (梁茂, 徐英军, 王旭达, 刘秀杰, 孙喆, 薛松, 化学学报, **2011**, *69*, 2092.)
- [12] Li, J.; Wu, W. J.; He, J. X.; Hua, J. L. *Acta Chim. Sinica* **2010**, *68*, 2551 (in Chinese). (李晶, 武文俊, 贺锦香, 花建丽, 化学学报, **2010**, *68*, 2551.)
- [13] (a) Fang, J.-K.; An, D.-L.; Wakamatsu, K.; Ishikawa, T.; Iwanaga, T.; Toyota, S.; Matsuo, D.; Orita, A.; Otera, J. *Tetrahedron Lett.* **2010**, *51*, 917.
(b) Fang, J.-K.; An, D.-L.; Wakamatsu, K.; Ishikawa, T.; Iwanaga, T.; Toyota, S.; Akita, S.-I.; Matsuo, D.; Orita, A.; Otera, J. *Tetrahedron* **2010**, *66*, 5479.
- [14] Swager, T. M.; Gil, C. J.; Wrighton, M. S. *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 4886.
- [15] Wang, Z.-S.; Kawauchi, H.; Kashima, T.; Arakawa, H. *Coord. Chem. Rev.* **2004**, *248*, 1381.
- [16] Thomas, K. R. J.; Hsu, Y. C.; Lin, J. T.; Lee, K. M.; Ho, K. C.; Lai, C. H.; Cheng, Y. M.; Chou, P. T. *Chem. Mater.* **2008**, *20*, 1830.

(Li, L.; Lu, Z.)