



國立臺灣大學理學院化學系

博士論文

Department of Chemistry

College of Science

National Taiwan University

Doctoral Dissertation

新型芳香環有機材料之合成與其應用於
染敏化太陽能電池

Synthesis of New Type Aromatic Organic Material and
Applications on Dye-Sensitized Solar Cells

周柏廷

Po-Ting Chou

指導教授：周大新 博士

Advisor: Tashin J. Chow, Ph.D.

中華民國 103 年 7 月

July 2014

國立臺灣大學博士學位論文
口試委員會審定書

(論文中文題目) 新型芳香環有機材料之合成與其應用於染敏化太陽能電池

(論文英文題目) Synthesis of New Type Aromatic Organic Material and Applications on Dye-Sensitized Solar Cells

本論文係 周柏廷 君 (學號 D97223108) 在國立臺灣大學化學系完成之博士學位論文，於民國 103 年 6 月 30 日承下列考試委員審查通過及口試及格，特此證明。

口試委員：

周大新

(簽名)

(指導教授)

劉清揚

劉陵崗

孫世勝

張源杰

楊吉水

系主任、所長

(簽章)

謝誌



六年的時間，終於得到階段性的結束，但也是我另一階段的開始。97年的時候，從文化大學考上台大，算是一個很大的變化，雖然令人高興，但也令人緊張。在台大的課程中，逐漸發覺自己在大學與碩班時的不足，雖然有盡量去彌補自己的缺失，但卻還是覺得有很多地方需要加強。

在實驗室中，有許多需要感謝的人，感謝周大新老師在我碩班及博班時的教導，雖然實驗進度和成果都不是很好，但老師還是很有耐心地跟我討論。感謝源杰學長和渡邊源規(Watanabe)學長，在我讀博班的時間內，教導我有關研究上遇到的困難、學習上的態度和給我許多意見。感謝庭漢學長，在我讀到感覺快放棄時，開導我和鼓勵我。感謝敬庭學長和彥多學長，老是會有一些問題需要麻煩他們，也感謝實驗室的同學和學弟們，閔聰、暉婷、家瑋、晏佐、伯諭、兆龍等，在實驗室裡互相學習與奮鬥。

感謝我的家人，讓我可以無後顧之憂的在學習路上前進。感謝我的女友，總是在我心情不好時，還是很有耐心的陪伴我，即使她工作上非常忙碌，卻也給我心靈上的慰藉。

中文摘要




利用電子予體-共軛架橋-電子受體(Donor- π -Bridge-Acceptor)架構設計並合成染敏太陽能電池染料。使用奈米級二氧化鈦所做的工作電極、 Γ/I_3^- 電解質與 Pt 對電極，製作出太陽能電池元件。

第二章使用不同第三丁基芳香環胺作為電子予體，以 Stille coupling 方式建構出具有末端醛基的 phenylene-thiophene-phenylene (PSP) 共軛架橋分子，再以 Knoevenagel condensation，使用 cyanoacetic acid 與末端醛基去建構出含有末端羧基的電子受體，並製作成太陽能電池元件探討，電子予體的改變對於染料效率的影響。元件效率測得最好的為化合物 **CB-PSP**，其轉換效率最高可達到 6.70 %。為了證明第三丁基可幫助減少分子堆疊，使用 CDCA 作為共吸附劑，發現其元件效率呈現下降的趨勢，表示有可能減少二氧化鈦上的染料吸附量，造成元件 J_{sc} 減少。由此證明 **CB-PSP** 在具有第三丁基時，可能會減少分子堆疊的情況。

第三章為使用 phenothiazine 做為染料主體，由於其構型上為非平面，其構型亦可減少分子本身的堆疊。因此將 phenothiazine 作為一個單位，在氮上建構出兩種不同鏈長的官能基，再以 NBS 溴化、低溫下以正丁基鋰和 *N,N*-二甲基甲醯胺或是三異丙基硼酸，製作具有溴基、醛基及硼酸官能基的 phenothiazine 結構，以 Suzuki coupling 建構出具有醛基的單體、雙聚體和三聚體的 phenothiazine，再以 Knoevenagel condensation，使用 cyanoacetic acid 與末端醛基去建構出含有末端羧基的電子受體。在元件效率測得以雙聚體系統有較好的效率，並且以具 4-(hexyloxy)-phenyl group 的 **PT2b** 其轉換效率可達到 7.38 %，並且在加入共吸附劑 DCA 後，由於幫助調整染料在二氧化鈦上的排列和減少 I_3^- 和二氧化鈦接觸，轉換效率可達 7.78 %。

第四章使用 1,3-indandione-5,6-dicarboxylic acid 做為電子受體，由於



1,3-indandione 具有相當強的拉電子性，相當容易將吸收範圍往紅光區移動，故使用其衍生物期望較短共軛系統下就可以得到較廣的吸收範圍。在酸性條件下使用 1,3-indandione-5,6-dicarboxylic acid 與具有醛基的芳香環胺作縮和反應，並且製作成太陽能電池元件探討。與 cyanoacetic acid 所作之染料相比，吸收光譜有約 100 nm 的紅位移，表示 1,3-indandione-5,6-dicarboxylic acid 具有相當強的拉電子基性質。將其作成元件後，其光電轉換效率並不高，以具有 n-hexyloxy group 的化合物 2 而言，其效率只有 1.10 %，當加入莫爾比 333 倍的 DCA 後，其效率可達到 2.51 %。

關鍵字：染敏化太陽能電池、二氧化鈦、第三丁基、吩噻嗪、1,3-茚滿二酮-5,6-雙羧酸

英文摘要



In chapter 2, we have described the synthesis of a series of metal-free organic dyes containing phenylene-thiophene-phenylene (PSP) as conjugated spacer attached with various *tert*-butyl substituted arylamines as donor and cyanoacetic acid as acceptor for DSSCs studies. Presence of *tert*-butyl group in the donor unit not only suppressed intermolecular aggregation but also helped in reducing charge recombination rate. Compared to other dyes discussed in this chapter, the dye **CB-PSP** exhibited maximum overall conversion efficiency (6.70 %) with short-circuit photocurrent density (J_{sc}) of 14.63 mA·cm⁻² and open-circuit photovoltage (V_{oc}) of 0.685 V. For dye **CB-PSP**, the observed maximum photon-to-current conversion efficiency (IPCE) was more than 80% in the region of 420~480 nm. We have used CDCA (chenodeoxycholic acid) as co-adsorbent in order to demonstrate the effect of *tert*-butyl group for inhibition of dye-aggregation. By using CDCA, the overall performance was decreased as CDCA reduced the dye loading amount on TiO₂. This observed result indicated that *tert*-butyl group effectively inhibited the dye-aggregation on TiO₂ surface.

In chapter 3, we have described the synthesis and studies of a series of organic oligo-dyes for DSSCs applications based on non-conjugated phenothiazine both as donor and spacer. As the geometry of phenothiazine is not planer, the dyes containing phenothiazine unit are expected to reduce the rate of charge recombination and dye-aggregation. All dyes discussed in this chapter exhibited an open-circuit photovoltage (V_{oc}) more than 0.78 V under the AM 1.5 solar condition (100 mW·cm⁻²). The overall conversion efficiencies of dyes followed the order dimer > monomer > trimer. The dye **PT2b** showed maximum efficiency (7.78 %) by using DCA as

co-adsorbent with short-circuit photocurrent density (J_{sc}) of $14.3 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$, open-circuit photovoltage (V_{oc}) of 0.83 V and fill factor (FF) of 0.65.

In chapter 4, we have demonstrated the synthesis and studies of dyes containing 1,3-indandione-5,6-dicarboxylic acid as an electron acceptor in place of commonly used conventional cyanoacetic acid. For these dyes, substituted triphenylamines have been used as donor units. The strong electron withdrawing nature of 1,3-indandione shifted the absorption maxima towards higher wavelength of these simple D- π -A systems. The dyes **1** and **2**, showed about 100 nm red shift in their absorption maxima as compared to analogous 2-cyano-3-(4-(diphenylamino)phenyl)acrylic acid (**TPA**) which we have used as reference dye for comparison. The dye **2** exhibited maximum efficiency of 2.51 % in presence of DCA (100 mM) with short-circuit photocurrent density (J_{sc}) of $6.86 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$, open-circuit photovoltage (V_{oc}) of 0.58 V and fill factor (FF) of 0.63.

Keyword: DSSCs, TiO_2 , *tert*-butyl, phednothiazine, 1,3-indandione-5,6-dicarboxylic acid

目錄



口試委員會審定書	I
謝誌	II
中文摘要	III
英文摘要	V
目錄	VII
圖目錄	X
表目錄	XIII
第一章 緒論	1
1-1 前言	2
1-2 太陽能簡介	3
1-3 太陽能電池簡介	3
1-3-1 矽太陽能電池	5
(1) 單晶矽太陽能電池	5
(2) 多晶矽太陽能電池	6
(3) 非晶矽太陽能電池	6
1-3-2 薄膜太陽能電池	7
(1) 矽薄膜太陽能電池	7
(2) 化合物半導體薄膜太陽能電池	8
1-3-3 有機太陽能電池	8
(1) 單層及雙層太陽能電池	9
(2) 混合異質接面型太陽能電池	10
(3) 染敏化太陽能電池	11
1-4 理論說明	12



1-4-1 染敏化太陽能電池基本結構	12
1-4-2 染敏化太陽能電池工作原理	13
1-4-3 二氧化鈦薄膜	15
1-4-4 染料	17
(1) Coumarin	19
(2) Indoline	19
(3) Triarylamine	20
(4) Phenothiazine	21
1-4-5 電解質	22
1-4-6 對電極	24
1-5 太陽能電池測試條件與參數介紹	25
1-6 研究動機與目的	27
1-6 實驗儀器	27
1-7 參考資料	30
第二章 具有第三丁基的不同電子予體染料在染敏化太陽能電池的應用	34
2-1 介紹	35
2-2 染料合成	36
2-3 光物理和電化學性質	39
2-4 理論計算	42
2-5 元件效率	44
2-6 結論	48
2-7 實驗步驟	50
2-8 參考資料	68
第三章 寡聚吩噻嗪在染敏化太陽能電池的應用	73



3-1 介紹	74
3-2 染料合成	75
3-3 光物理和電化學性質	77
3-4 理論計算	79
3-5 元件效率	81
3-6 結論	87
3-7 實驗步驟	88
3-8 參考資料	98
第四章 使用 1,3-節二酮衍生物在染敏化太陽能電池的應用	100
4-1 介紹	101
4-2 染料合成	102
4-3 光物理和電化學性質	102
4-4 理論計算	107
4-5 元件效率	109
4-6 結論	115
4-7 實驗步驟	116
4-8 參考資料	118
附圖	120

圖目錄



圖 1-1: 太陽能幅射光譜分佈	3
圖 1-2: 太陽能電池發電原理	4
圖 1-3: 1954 年貝爾實驗室測試太陽能電池	5
圖 1-4: 非晶矽太陽能電池結構	7
圖 1-5: 單層和雙層有機太陽能電池簡圖	10
圖 1-6: 1991 年所提出染敏化太陽能電池工作圖	11
圖 1-7: 染敏化太陽能電池結構	13
圖 1-8: 染敏化太陽能電池工作圖	14
圖 1-9: 二氧化鈦 Anatase 和 Rutile 之結晶結構	16
圖 1-10: 現在常用的 Ru 系列染料	18
圖 1-11: Coumarin 系列太陽能電池染料	19
圖 1-12: Indoline 系列太陽能電池染料	20
圖 1-13: Triarylamine 系列太陽能電池染料	21
圖 1-14: Phenothiazine 系列太陽能電池染料	22
圖 1-15: 半固態的 PGE 電解質與全固態電解質和其作用機制	24
圖 1-16: AM1.5 光譜的光子流量在光強度為 $1000\text{W}/\text{m}^2$	25
圖 1-17: 染敏化太陽能電池之電流-電壓圖	27
圖 2-1: PSP 系列分子結構	36
圖 2-2: PSP 系列分子合成路徑	38
圖 2-3: PSP 系列的吸收光譜	39
圖 2-4: PSP 系列吸附在二氧化鈦上的吸收光譜	40
圖 2-5: PSP 系列之 HOMO-LUMO 能階	41
圖 2-6: PSP 系列理論計算之分子結構	43



圖 2-7: PSP 系列理論計算之電子雲分布	43
圖 2-8: PSP 系列太陽能電池 I-V 圖和 IPCE 圖	44
圖 2-9: PSP 系列電化學阻抗光譜圖(上)與波特相位圖(下)	47
圖 2-10: CB-PSP 加入 CDCA 之太陽能電池 I-V 圖和電化學阻抗光譜圖	48
圖 3-1: PT 系列分子結構	75
圖 3-2: PT 系列分子合成路徑	76
圖 3-3: PT 系列的吸收光譜	77
圖 3-4: PT 系列吸附在二氧化鈦上的吸收光譜	78
圖 3-6: PT 系列理論計算之分子結構	80
圖 3-7: PT 系列理論計算之電子雲分布	80
圖 3-8: PT 系列 Milliken charge 在基態與激發態的差異	81
圖 3-9: PT 系列太陽能電池 I-V 圖和 IPCE 圖	83
圖 3-10: PT 系列染料吸附量	84
圖 3-11: PT 系列電化學阻抗光譜圖(上 E1;下 E2)	85
圖 3-12: PTb 系列加入 DCA 之太陽能電池 I-V 圖	86
圖 4-1: 化合物 1 和 2 之分子合成路徑	102
圖 4-2: 化合物 1 和 2 的吸收光譜	103
圖 4-3: 化合物 1 和 2 吸附在二氧化鈦上的吸收光譜	103
圖 4-4: 不同溶劑下的螢光光譜化合物 1 (上);化合物 2 (下)	105
圖 4-5: 化合物 1 和 2 的 CV 圖和 HOMO-LUMO 能階圖	106
圖 4-6: 化合物 1 和 2 理論計算之分子結構	107
圖 4-7: 化合物 1 和 2 理論計算之電子雲分布	108
圖 4-8: 化合物 1 和 2 太陽能電池 I-V 圖和 IPCE 圖	110
圖 4-9: 化合物 1 、 2 和 N719 電化學阻抗光譜圖(Light)	111

圖 4-10: 化合物 **1** 和 **2** 之電子密度與電壓關係圖

圖 4-11: 化合物 **1**、**2** 和 **N719** 之電子壽命與電壓關係圖

圖 4-12: 化合物 **1** 和 **2** 加入 DCA 之太陽能電池 I-V 圖



112

113

114

表目錄



表 1-1: 二氧化鈦 Anatase 和 Rutile 的物理性質	16
表 2-1: PSP 系列之光物理和電化學性質	42
表 2-2: PSP 系列太陽能電池元件性質	45
表 2-3: CB-PSP 加入 CDCA 之太陽能電池元件性質	48
表 3-1: PT 系列之光物理和電化學性質	79
表 3-2: PTa 系列在不同溶劑下之太陽能電池元件性質	82
表 3-3: PT 系列之太陽能電池元件性質	84
表 3-4: PTb 系列加入 DCA 之太陽能電池元件性質	86
表 4-1: 化合物 1 和 2 之光物理和電化學性質	104
表 4-2: 化合物 1 和 2 的基態和激發態偶級距	105
表 4-3: 理論計算 Transition energy level 與實驗值的差異	109
表 4-4: 化合物 1 和 2 之太陽能電池元件性質	111
表 4-5: 化合物 1 和 2 加入 DCA 之太陽能電池元件性質	115



第一章

緒論



1-1 前言

由於科技發展快速，對於能源需求越來越大，現在世界上主要能源來自石化燃料，但含量有限，並且只有部分區域有在開採，不可能足夠長遠使用。伴隨著使用石化能源，環境上影響也相當巨大¹，造成地球上氣候改變，如溫室效應 (Greenhouse Effect)，因為二氧化碳、甲烷等這些會造成溫室效應的氣體在大氣中含量增加，而來源主要來自於石化能源的使用、土地使用改變和農業。並且溫室效應造成冰層融化和海洋溫度上升，都會造成氣候上的改變，低海拔沿海國家將有可能被淹沒，太平洋溫度上升造成颱風生成量較多，影響了東亞各國，因此尋找無汙染，可永續使用的能源，是各國都相當熱門的話題。

已經開始使用的替代能源有核能、風力、地熱等，但核能現在還是會有核污染的情況，例如 1986 年蘇聯車諾比事件、2011 年日本福島核能電廠事故等，其污染影響範圍都有相當大的範圍，所以希望可以找到無汙染，可再生或永續使用的能源。永續能源中，太陽能是相當讓人看好的，因為以人類存在的時間，相對於太陽剩下的壽命，太陽能可以說是永無止盡的，並且根據太陽一年對地球照射量 (3×10^{24} J)，利用轉換率約 10 % 的太陽能電池，並且覆蓋 0.10 % 的地球表面，所產生的能量足以讓全球持續發展²，並且取得方式不需以挖掘或鑛取，不會破壞地球環境，也不需要像石油只存在某些國家，需要以運輸方式傳送，而造成汙染海洋的機會，只需在當地架設轉換儀器就可取得，相對於石化能源而言，可以說是無汙染的能量來源。

但是在太陽能的取得和使用上還是有許多問題，像是如何在日照不充足地區使用，取得時間長短，如何儲存能量，太陽能板原料來源和使用壽命等，這些都是待解決的問題，如能解決將會對太陽能的完善使用更進一步。



1-2 太陽能簡介

太陽為太陽系恆星，其組成約3/4為氫，剩下幾乎都是氦，直徑約 1.392×10^6 公里，表面溫度約 $5500\text{ }^\circ\text{C}$ ，能量來源為氫融合成氦的核融合反應。太陽能光譜組成為少部分紫外線光譜(波長約小於 400 nm)、可見光譜(波長約為 $400\sim 760\text{ nm}$)和紅外線光譜(波長約為 $760\sim 3000\text{ nm}$)。(圖1-1)

太陽距離地球平均約 $149,600,000$ 公里，³散發的能量約每秒 $3.75 \times 10^{26}\text{ W}$ ，其能量通過輻射方式傳遞。雖然地球所接受到的能量只有極小一部分，卻足以使地球上的生命存活。並且由於地球自轉，絕大部分區域都會接收到太陽能，在使用上並不會造成太多廢棄物，也不會對環境和人體有所影響，這是其優點。但太陽光為多波長的光所形成，在不同區域和時間下，所吸收到的能量也有所不同，需要選擇合適地點來取得大量的太陽能，並且有效運用。

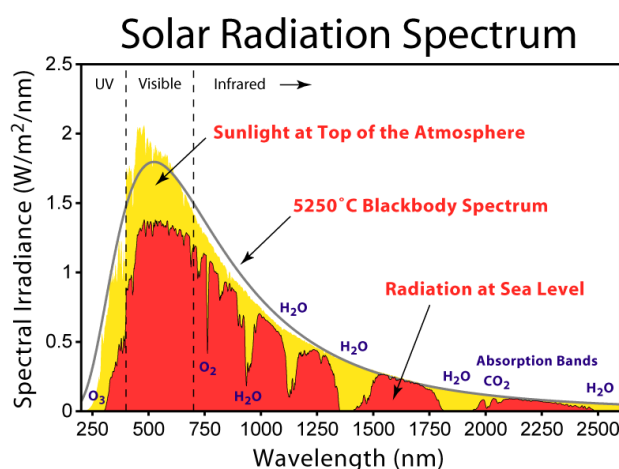


圖1-1 太陽能幅射光譜分佈

1-3 太陽能電池簡介

太陽能電池是當元件吸收適當波長的光，將光能轉換成電能的一種元件，當吸收光能後，因為元件兩端所產生的電動勢不一樣，因而產生電流，此現象稱為光生伏打效應(Photovoltaic effect)⁴。而目前最常用的材料是矽，在地球上的含量豐

富，晶體為鑽石結構，其矽晶結構為矽原子藉由其本身的四個價電子分別在和周圍的矽原子鍵結，但如果在矽晶內摻雜少許砷或磷原子(外圍價電子為五個)，會因為多出一個自由電子，稱為予體，也就是N型半導體。如果摻雜少許硼，會因為少了一個電子，而形成一個電洞，則稱為受體，也就是P型半導體。而利用濺鍍或沉積法製成矽薄膜半導體，利用P型與N型半導體接合成的結構，會因為電洞和電子在接合面結合，而在此處生成載子空乏區。當太陽光照射純矽半導體時，產生的電子電洞對會很快結合，但是當在利用P型與N型半導體所做成的矽薄膜半導體，會因為電洞密度和電子密度較高，其半生期較長。所以當光照時，光子會將會激發電子，產生電子和電洞對，由於內建電位的影響，電子移動至N型半導體，而電洞移動至P型半導體處，而造成電荷累積在矽薄膜半導體兩側，當以導線連接，則可生成電流。(圖1-2)

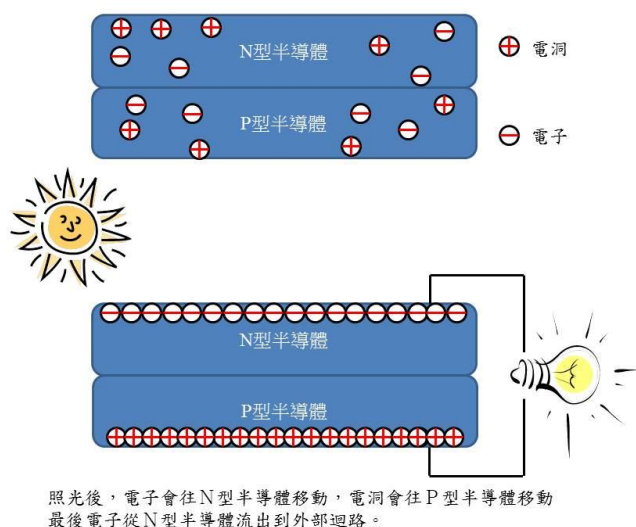


圖1-2 太陽能電池發電原理

在1954年，Bell實驗室⁵做出了第一個以矽為主體的太陽能電池，當時發表時的光電轉換效率為6%，並在之後運用在人造衛星的動力源上。在1960-70年代，以矽晶體為主的太陽能電池被廣泛研究，在1976年由PCA公司的研究員D. E. Carlson

研發出了非晶矽太陽能電池⁶，雖然光電轉換效率相對於單晶矽較低，但製造成本較低，故多用於耗能較少的產品，例如計算機。目前太陽能電池大致上可分為幾種：矽太陽能電池、以II、VI族及III、V族為主的半導體薄膜太陽能電池及有機太陽能電池。



圖1-3 1954年貝爾實驗室測試太陽能電池

1-3-1 矽太陽能電池

矽是地球上極豐富的一種元素，但提煉不容易，成本昂貴。矽太陽能電池需要高純度的矽，成本的昂貴間接阻礙太陽能電池進一步的推廣。矽太陽能電池的材料，主要可以分為(1)單晶矽、(2)多晶矽和(3)非晶矽三大類。大致上可分為以下三類：

(1) 單晶矽太陽能電池

單晶矽太陽能電池最高的效率為1999年由澳大利亞新南威爾大學的趙建華博士所發表，其效率為25%，為一塊4 cm²的PERL的矽電池⁷。單晶矽太陽能電池是目前轉換效率最好的矽太陽能電池，其高效率和良好的穩定度是當前被使用最多



的太陽能電池。

(2) 多晶矽太陽能電池

由於多晶矽的是不同排列方向的晶體所造成，所以其堆疊方式不只一種，又因為其製程簡單，所以成本低，而且能製備出適合生產的大尺寸方型矽錠，雖然其光電轉換效率較單晶矽太陽能電池低，但因成本低，其產量有逐漸增加的情況。近十多年來，在提高多晶矽太陽能電池的研究上有許多很好的成績。多晶矽太陽能電池最高效率為2004年由德國弗勞恩霍夫所發表的FhG-ISE，其效率為20.4 %⁸。

(3) 非晶矽太陽能電池

非晶矽(α -矽)是因為其原子排列在數個時有序，但是無法生成長而有序的矽晶體，雖然其化學性質較活潑，但因缺陷密度高而不能直接使用。所以採用輝光放電氣相沉積法製成含有氫(約10%)的非晶矽薄膜。其優點是對於可見光的吸光能力強，所需的反應層只要1 μm 厚，所以可以降低材料需求量，並且因為沉積溫度低，可在玻璃或塑膠板上生成薄膜，方便大面積製造。非晶矽太陽能電池的典型結構為P-i-N。由於其電子與電洞再結合速率非常快，造成光電轉換效率差，所以將其P型與N型半導體層做的非常薄，並且為了收集足夠的電子和電洞，必須建立內電場和減少P、N介面複合，因此兩個半導體層之間加入本質非晶矽層(i層)。雖然非晶矽太陽能電池不具有良好的效率並且穩定性不好，但應用於室內弱光或消費性產品上還是足夠使用的。而新一代非晶矽多接面太陽能電池已經能夠大幅改善純非晶矽太陽能電池的缺點，穩定度及壽命及獲得提升。(圖1-4)

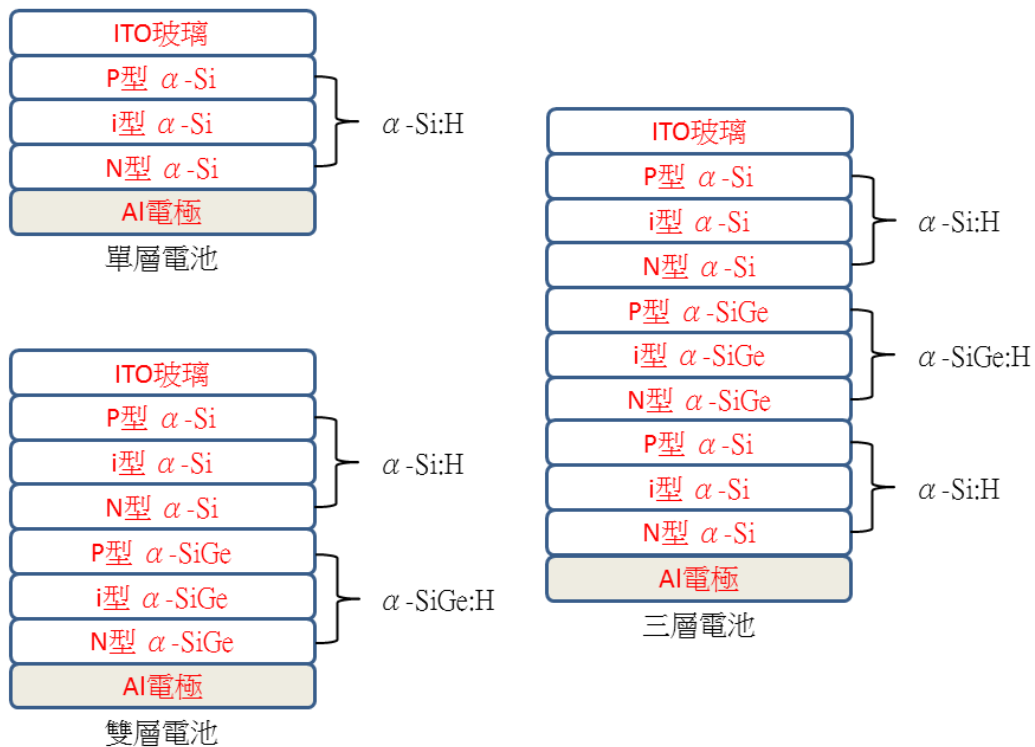


圖1-4 非晶矽太陽能電池結構

1-3-2 薄膜太陽能電池

薄膜太陽能電池在太陽能電池中，佔有相當的分量，雖然其效率及穩定性不如單晶矽太陽能電池良好，但由於成本低，並且可作為一種新型建築材料。其現在主要研究並可產業化的薄膜太陽能電池可分為兩大類：矽薄膜太陽能電池、化合物半導體薄膜太陽能電池。

(1) 矽薄膜太陽能電池

矽薄膜太陽能電池具有在弱光和高溫下有較好的轉換效率、減少矽原料使用和節省成本的優勢，因此矽薄膜太陽能電池成為國際上近年來研究開發的重點。並且可使用玻璃、陶瓷、塑膠等作為基材。



(2) 化合物半導體薄膜太陽能電池

化合物半導體薄膜太陽能電池是使用可以產生光電子的材料做成薄膜，例如CdS、CdTe、Cu(In, Ga)Se₂等化合物材料，由於其能隙大小和太陽光譜比較匹配，可吸收絕大部分的太陽光，因此是相當看好的薄膜太陽能電池材料。雖然有些材料上是具有毒性，並且製造成本也較高。在化合物半導體薄膜太陽能電池中，雖然GaAs光電轉換效率高達28.8%⁹，但其價格比單矽晶高，不適合廣泛使用。CdTe的低成本和高穩定度，並且為製作較容易的薄膜太陽能電池，在1982年時，柯達的Y. S. Tyan發表效率突破10%的CdTe半導體薄膜太陽能電池，目前最高效率為18.4%。Cu(In, Ga)Se₂半導體薄膜太陽能電池，膜厚僅需為2~3 μm，並且其基底可用玻璃等便宜的材料，並可以做成大面積的元件，成本可以大幅下降，目前最佳效率為19.6%。但化合物半導體薄膜太陽能電池由於Cd存在汙染問題，而Se、In、Te為較稀有的金屬，因而這類電池在大規模的生產會受到很大的限制。

1-3-3 有機太陽能電池

有機太陽能電池為使用全有機物或部分為有機物的太陽能電池，可將太陽能轉變為電能，由於低成本、吸收範圍可由化學合成方式調整、吸收範圍為大部分的可見光區、並可做成大面積的元件。並且材料具有可撓曲的性質，因此可選用可撓式基材，在將其製作於表面。然而此系列的太陽能電池主要缺點卻在於其低光電轉換效率以及穩定性差的問題，因此，尋找高轉換效率和穩定性的有機結構則成為目前研究的重點。有機太陽能電池材料主要為導電聚合物或小分子染料，由於具有共軛系統，這些有機染料通常有很好的吸收範圍與莫耳吸收係數，只需少量原料就可吸收到足夠的光能。

有機太陽能電池大致可分為以下三大類：單層及雙層太陽能電池、混合式異



質接面太陽能電池及染敏化太陽能電池。

(1) 單層及雙層太陽能電池

單層有機太陽能電池是具有最簡單結構，也是最早的有機太陽能電池，其主要結構就是在將有機分子夾在兩個不同功函數的金屬導電層，例如氧化銦錫(ITO)和鋁，有機分子受到光激發後，電子會激發到 LUMO 後，在 HOMO 形成電洞，而電子將會傳遞到鋁，電洞則拉到 ITO 上，因而生成光電流。最早的單層有機太陽能電池為 1958 年由 D. Kearns 和 M. Calvin 發表¹⁰，主要使用鎂酞菁(MgPc)和四甲基對苯二胺(TMPD)為有機材料，在此元件測得的開路電壓(V_{oc})為 200 mV。由於單層有機太陽能電池的光電轉換效率並不好，由於激發的電子並不易傳到電極，而是和電洞結合，造成光電轉換效率不好，因此發展了雙層有機太陽能電池。

雙層有機太陽能電池為異質接面，主要為使用兩種不同的有機物，一者作為電子予體，另一者為電子受體，由於不同分子的 HOMO 和 LUMO 並不相同，當光激發電子予體，生成激子(exciton)，當其擴散至電子予體和受體的界面時，激子會開始分離成電子和電洞，電子會藉由電子受體的 LUMO 傳到陽極，電洞順著電子予體的 HOMO 能階傳遞至陰極，故所用的電子受體需要可以快速的接收電子予體的電子。在 1986 年時 C. W. Tang 利用銅酞菁(CuPc)及四羧基芘(PV)作為做出第一個雙層有機太陽能電池¹¹，其光電效率約有 1%。而在 1993 年 N. S. Sariciftci 首次利用 C_{60} 這個高電子傳輸分子作為電子受體¹²，並以 PPV 的衍生物作為電子予體，雖然做出來的效率不佳，但是以 C_{60} 做為電子受體的雙層有機太陽能電池卻從此被大量研究。(圖 1-5)

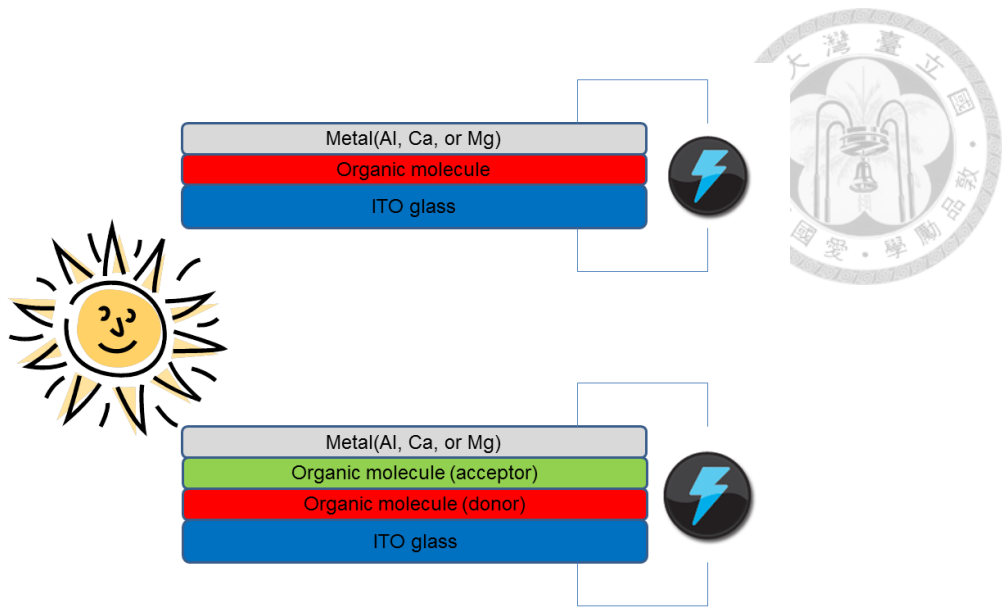


圖 1-5 單層和雙層有機太陽能電池簡圖

(2) 混合異質接面型太陽能電池

因為在雙層有機太陽能電池時，激子只能在界面區域分離成電子和電洞，但太遠的激子會因來不及擴散到界面就已經回到基態，並且由於有機材料的電子或電洞傳輸速率通常不高，在傳遞到電極時也會有損耗，造成轉換效率不佳，為減少這種情況，以增加光電流，所以混摻方式形成單層混和結構，做成混合異質接面型太陽能電池(又可稱為bulk heterojunction solar cell)，由於增加接觸面積，並且讓電子予體和受體同時可以接觸到陽極和陰極，因此當生成激子時，可以用最快的速度分離成電子和電洞，增加電荷分離的效率，並且電子與電洞也可以以較短的距離傳到陽極與陰極，以增加光電流的量。例如2009年，Gang Li發表了利用PBDTTT-CF + PC₇₀BM做成的混合異質接面型太陽能電池，其光電轉換效率可達到7.73 %¹³，並且現在有更多這方面的研究。



(3) 染敏化太陽能電池

敏化太陽能電池(Dye-sensitized Solar Cells, DSSCs)是近年來熱門研究的一種太陽能電池，傳統的太陽能電池為矽晶體電池，因為需要的矽晶體純度很高，成本昂貴。而相對於矽晶體電池，染敏太陽能電池成本較低，並且具有相對高的光電轉換效率，其最早的構想為1976年由H. Tsubomura等人提出，他們利用多孔性氧化鋅(ZnO)作為工作電極¹⁴，但光電轉換效率不高，因此不受各界重視。一直到瑞士科學家M. Grätzel等人在1991年的Nature提出以奈米級二氧化鈦(TiO₂)作為工作電極¹⁵，以鈦(Ruthenium, Ru)金屬衍生物做成的染料製作元件，發表光電轉換效率超過7%的太陽能電池，此電池主要是利用奈米級二氧化鈦吸附有機染料，由染料吸收光子而激發出電子的一種新型有機太陽能電池，特點是材料便宜和製作簡單，並且在弱光下依然有不錯的光電轉換效率。因此染敏化太陽能電池因此開始被全世界所注意，故此類電池又稱為Grätzel Cell。(圖1-6)

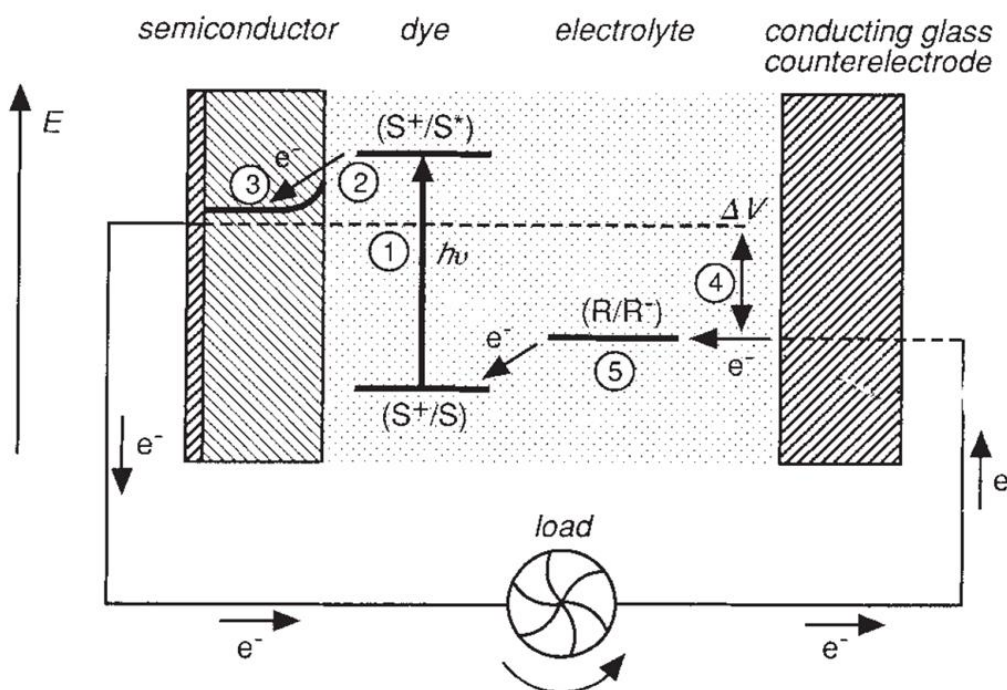


圖1-6 1991年所提出染敏化太陽能電池工作圖

現在全球太陽能電池還是以結晶矽太陽能電池為最普及，但製作複雜，生產電力成本過高，為了節省成本，高效率但低材料成本的太陽能電池是目前全世界致力研究的方向。



1-4 理論說明

1-4-1 染敏化太陽能電池基本結構

由於1991年M. Grätzel於Nature發表，以奈米級二氧化鈦作為工作電極，將其作燒結在導電玻璃上，並將染料吸附於其上的染敏化太陽能電池(DSSCs)，其優點在於二氧化鈦和電解質相對於矽晶便宜，製作簡單，所需的設備並不用存在非常乾淨的地方，設備也不昂貴，整體下來的成本便宜許多，並且具有高發電效率的潛力再加上它的多色彩性等，可以作為一種新型建築材料，其發展性極被看好。至於鉑金屬觸媒以及染料，相信生產規模變大時，價格亦會下降。染敏化太陽能電池主要可分為 a.工作電極和對電極 b.染料 c.電解液，工作電極多為使用奈米級二氧化鈦(TiO_2)塗布在導電玻璃上¹⁶，因為其薄膜屬於多孔性的奈米材料，在一定厚度下會透光，故會以較大顆粒直徑的奈米級二氧化鈦作為散射層。染料溶解後，將二氧化鈦薄膜浸泡在溶液中，靜置約12小時以上，再將工作電極覆蓋上表面具有鉑(Pt)金屬的對電極，並且在兩電極中間加入含有 I^-/I_3^- 的電解液作為電池氧化還原對，最後分別在電極夾上導線做測試。(圖1-7)

染敏化太陽電池組成結構主要可以分:

- (1) 工作電極(ITO玻璃上燒結多孔性奈米級二氧化鈦)
- (2) 染敏化劑(純有機分子或有機金屬錯合物)
- (3) 電解質溶液
- (4) 對電極

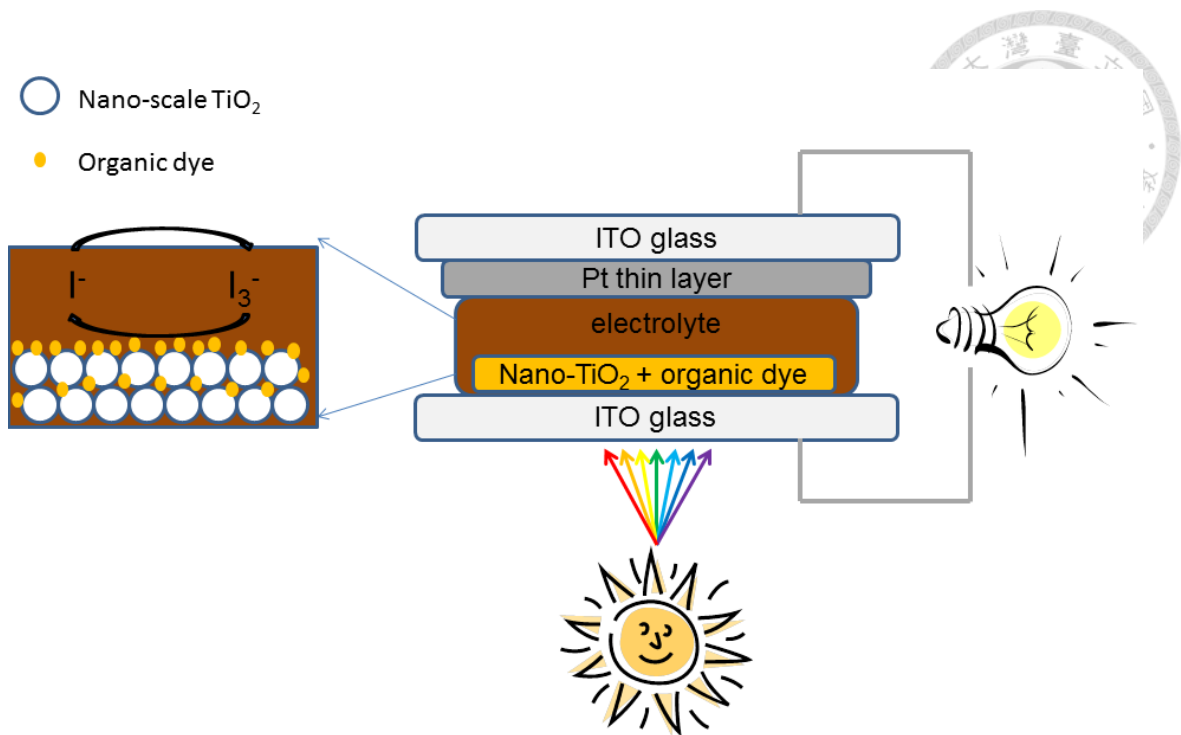


圖1-7 染敏化太陽能電池結構

1-4-2 染敏化太陽能電池工作原理

其理論工作原理為:染料分子在吸光後,其基態電子(ground state)激發到激發態(excited state),而在激發態的電子快速的導入二氧化鈦的導帶(TiO_2 conduction band),由於二氧化鈦表面只吸附上單層染料分子,所以理論上激發態的電子都可以有效地注入到二氧化鈦的導帶中,而電洞則留在染料分子中。電子隨後擴散至導電玻璃基底,經外電路轉移至對電極,形成光電流。而氧化態的染料分子被還原態的電解質進行還原,氧化態的電解質則接受對電極的電子被還原,進而完成了整個電子傳輸過程。染敏化太陽能電池產生的最大電壓(V_{oc})是根據二氧化鈦的費米能階(Fermi energy level)和電解質氧化還原電位之間的差值所決定,光電流(J_{sc})則是會受到染料的光捕捉效率及本身氧化還原性質和元件材料的電子注入量子效率及電子收集效率來決定。(圖1-8)



染敏化太陽能電池之光電轉換流程^{2,17}

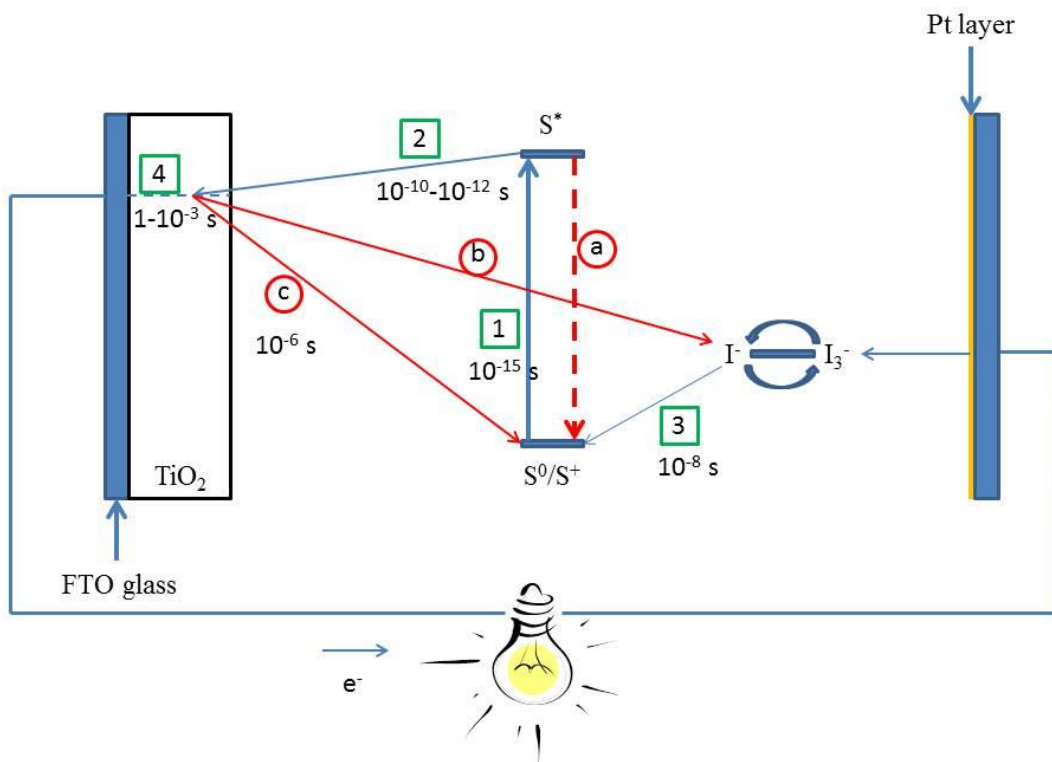
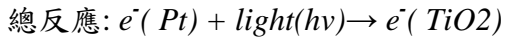
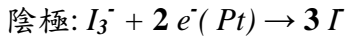
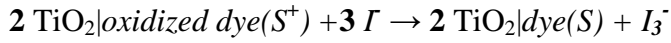
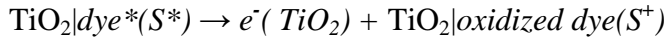
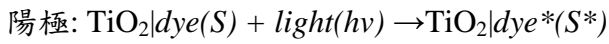



圖 1-8 染敏化太陽能電池工作圖

$\text{TiO}_2|\text{dye}(S)$ 表示為吸附在二氧化鈦上的染料， $\text{TiO}_2|\text{dye}^*(S^*)$ 為染料受光照後所形成的激發態， $\text{TiO}_2|\text{oxidized dye}(S^+)$ 為染料將電子導入二氧化鈦後所形成之氧化態，在(圖2-2)顯示染敏化太陽能電池各反應過程的速率常數示意圖，當染料受光激發後，電子會跳躍到激發態(1)，此速度為 10^{-15} s。然後激發態的電子會快速導入



二氧化鈦的導帶(2)，此速度約為 $10^{-10}\sim 10^{-12}$ s，而氧化態的染料會受還原態的電解質所還原(3)，此速度約為 10^{-8} s，而被導入在二氧化鈦的電子會擴散到ITO玻璃(4)，經外電路傳到對電極，由於電子擴散速度並不快，所以必須減少擴散距離或增加傳遞到ITO玻璃的速度。而影響光電轉換效率的問題，主要的路徑可分為(a)為染料自身的電子-電洞對再結合，能量會藉由放光或放熱而釋放，因而減少電子導入二氧化鈦的量。(b)為存在於二氧化鈦上的電子與氧化態的電解質結合，造成電解質還原，稱為暗電流(dark current)，(c)為二氧化鈦上的電子與覆蓋在表面上的氧化態染料發生結合，使染料還原，稱為再結合(recombination)。上述的反應都會造成光電轉換效率的下降。為了減少這些路徑，在元件的設計上被廣泛的研究，例如設計不同結構的染料、加快二氧化鈦上的電子傳入ITO玻璃的設計、減少暗電流的生成等。近幾年的研究報導了如何減少這些影響，例如在染料上接上較大或長鏈的取代基，在二氧化鈦內加上奈米碳管，使用不同的電解質或是加上共吸附劑等。

1-4-3 二氧化鈦薄膜

鈦為地球地殼中所含元素排名第10，在金屬排名第7，二氧化鈦為其最穩定的氧化物，其使用範圍相當廣，可用來做為油漆、建築用材、防曬油及染敏化太陽能電池等。其主要可分為銳鈦礦(Anatase)、金紅石(Rutile)、板鈦礦(Brookite)三種，用在染敏化太陽能電池的為銳鈦礦(Anatase)和金紅石(Rutile)。(圖1-9)

在2000年時，A. J. Frank等人¹⁸研究兩種不同的二氧化鈦結晶對於染敏化太陽能電池的影響，發現在相同厚度時，銳鈦礦所做元件之光電流較大於金紅石，原因是因為銳鈦礦的表面積較大於金紅石，造成吸附染料量較多，並且其電子擴散速率也較高。並且由於其顆粒大小、厚度、新的二氧化鈦構型或加入其他化合物都會影響其效率，例如W.-F. Leung教授在2013年利用二氧化鈦的奈米桿¹⁹，在其中包覆住奈米碳管，經由實驗發現，當使用N719作為染料時可以使得其效率遠高於

沒有奈米碳管的二氧化鈦的奈米桿所製作的元件。但因為二氧化鈦本身吸收能階範圍在紫外光，吸收太陽光的範圍太短，故通常會加上染料加強整體的吸收範圍。

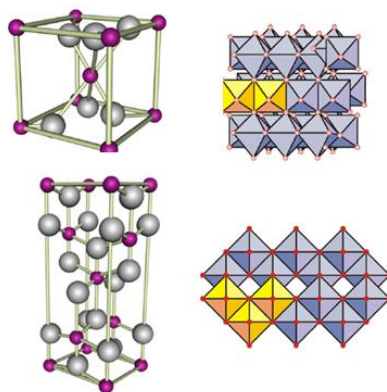


圖 1-9 二氧化鈦Anatase和Rutile之結晶結構

表 1-1 二氧化鈦Anatase和Rutile的物理性質

名稱	Anatase	Rutile
分子式	TiO ₂	TiO ₂
分子量(g/mole)	79.866	79.866
密度(g/cm ³)	3.9	4.2
結晶結構	Tetragonal	Tetragonal
能階(對應 UV 光波長)	3.2 eV(385 nm)	3.0 eV(410 nm)
晶格常數 a (Å)	3.782	4.584
晶格常數 b (Å)	3.782	4.584
晶格常數 c (Å)	9.502	2.953
折射率-air	2.55	2.7
-water	1.9	2.1
硬度	5.5-6	6.0-6.5
熔點(°C)	轉變成Rutile	1850
介電常數(粉末狀)	48	114



1-4-4 染料

染料對於染敏化太陽能電池來講，是相當重要的一環，由於二氧化鈦吸收太陽光的能力不強，須加上具有強吸光能力的染料來做為主要捕光的工具，所以尋找良好染料是現在相當熱門的研究，一個良好的染敏化劑需要有下列幾個特點：

- (1) 在可見光區域具有強莫耳吸收係數，並且吸收範圍需要可以吸收大部分可見光。
- (2) 本身結構穩定，並不會因為長期照射光線下而有所變質，並且激發態電子壽命要夠長，具有良好的電荷傳輸能力。
- (3) 本身與二氧化鈦需要有良好的吸附能力，並且不容易脫落，現在多用於與二氧化鈦表面鍵結的官能團有-COOH、-SO₃H、-PO₃H₂等。並且以-COOH為最常用的官能團。
- (4) 染料的LUMO要負於二氧化鈦的導帶能階，確保電子可導入；而HOMO要正於電解質的氧化還原電位，使得染料可以快速再生。

現在染料的開發是相當蓬勃的，其染料又可分為有機金屬染料和純有機染料。有機金屬染料目前廣泛使用料如：

cis-bis(isothiocyanato)-bis(2,2'-bipyridyl-4,4'-dicarboxylato)-ruthenium(II) (N3)、*cis*-diisothiocyanato-bis(2,2'-bipyridyl-4,4'-dicarboxylato)-ruthenium(II) bis(tetrabutylammonium) (N719)及 triisothiocyanato-(2,2':6',6''-terpyridyl-4,4',4''-tricarboxylato)-ruthenium(II) tris(tetra-butylammonium) (Black dye)。N3與奈米級二氧化鈦發表於1991年，其吸收範圍為400nm~800 nm，而Black dye的吸收範圍更可到達近紅外光(900 nm)，這些染料具有這樣廣的吸收範圍主要是由於metal-to-ligand charge-transfer (MLCT)，由Ru金屬的d-orbital電子傳到外圍ligand上的 π^* orbital，並且由於NCS官能團的拉電子性更加強其吸收範圍往紅光區移動²⁰。但缺點是Ru



為一種貴金屬，並且染料製作複雜，所以造成其價格相當昂貴，故所以純有機染料的開發是相當重要的。

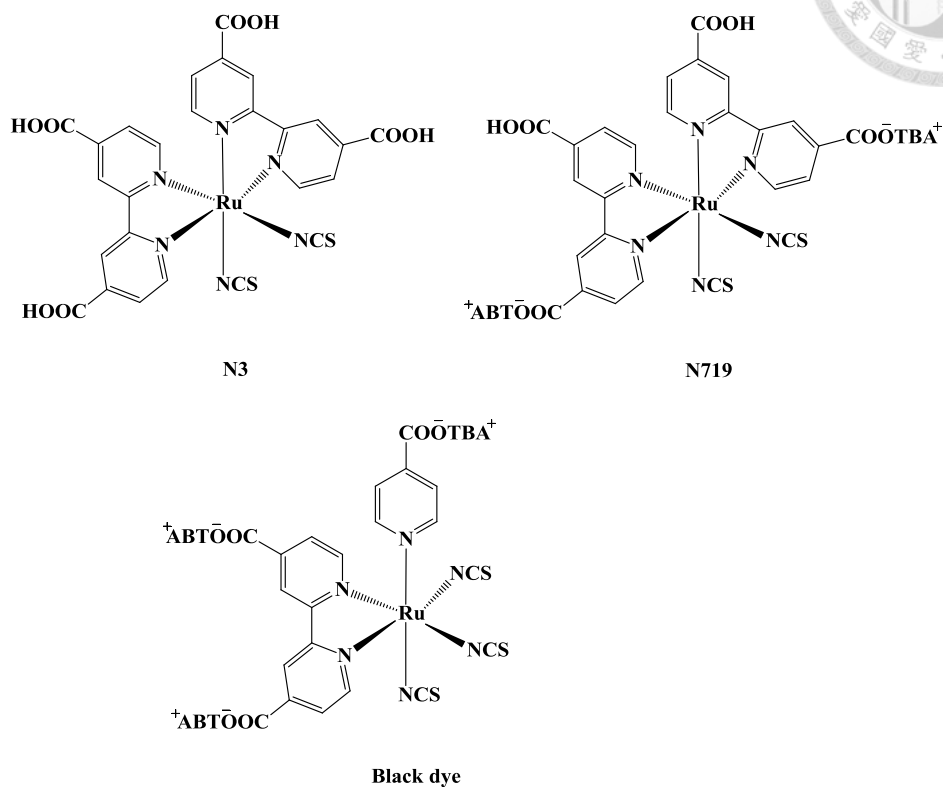


圖1-10 現在常用的Ru系列染料

純有機染料相對於有機金屬染料的優點為:

- (1) 具有較高的莫耳吸收係數(ϵ)
- (2) 結構簡單，設計結構變動方便，合成比較容易
- (3) 原料容易取得，製造成本較低廉

有機染料所使用的有機官能團種類相當多，比較常用的有下列數種coumarin、indoline、triarylamine、phenothiazine、rhodanine-3-acetic acid、cyanoacetic acid、thiophene等，現在簡單的介紹這些分子所設計出來的有機染料。



(1) Coumarin

在2001年時，K. Hara 與H. Arakawa等人發表NKX-2311²¹，當時光電轉換效率具有5.6 %。算是相當高的效率，並且在之後陸續也發展數個以coumarin為電子予體的染料，2005年時，發表化合物NKX-2677在使用具有TBP的電解質下，加入共吸附劑DCA時，由於TBP可以增加元件本身的 V_{oc} ，而DCA可以減少分子之間的堆疊傾向，並且可以阻擋 I_3^- 接近二氧化鈦表面，減少再結合，幫助其光電轉換效率可以高達7.4 %²²。(圖1-11)

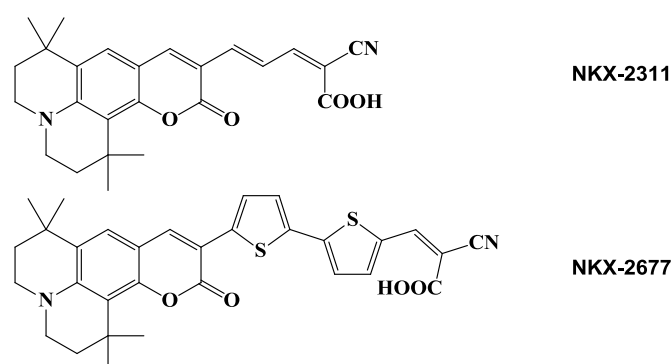


圖 1-11 Coumarin 系列太陽能電池染料

(2) Indoline

在2003年，T. Horiuchi 與S. Uchida等人發表D102²³，在以N3做標準品下，其光電轉換效率高達6.1 %，並且在2004年時，藉由延長其共軛，改變其吸光波長範圍，發表化合物D149²⁴，光電轉換效率可達8.0 %。而在2009年時，S. Ito 與M. Grätzel等人發表了以D205染料²⁵，在使用長鏈結構和加入共吸附劑CDCA後，其測得的光電轉換效率可以高達9.52 %。由於長鏈和CDCA都可以減少氧化態的電解質接近二氧化鈦表面，減少了再結合的產生，造成效率的提升。並且此三個染料所使用的錨基都為rhodanine-3-acetic acid，這是比較少見的。Y. Wu與W. Zhu 等人在2012年發表了WS-9染料，在加入CDCA後，效率可達到9.04 %²⁶。

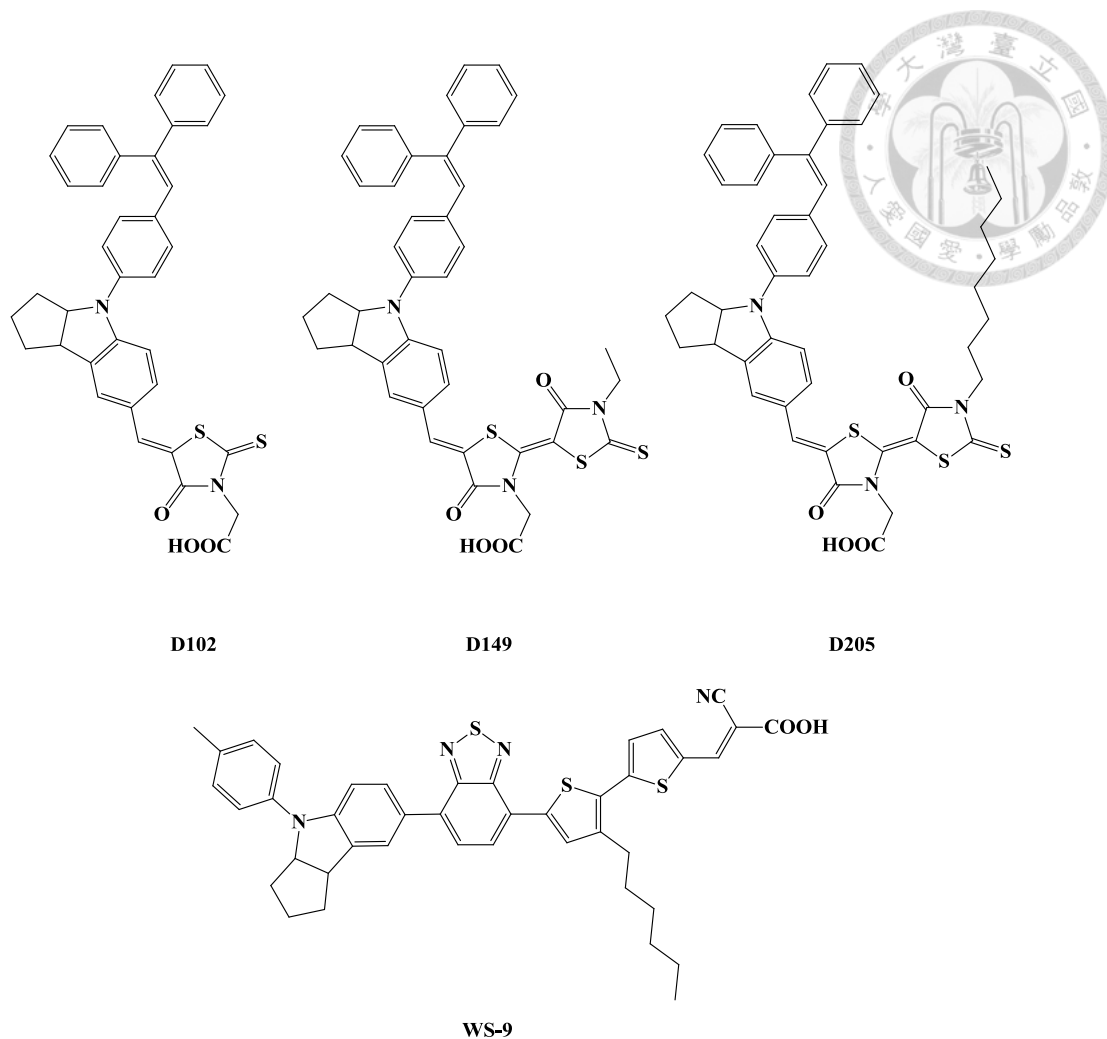


圖 1-12 Indoline 系列太陽能電池染料

(3) Triarylamine

此系列化合物可謂為最常見的，由於triarylamine的結構，環和環之間並不共平面，做出來的染料較不容易堆疊，最早的時候是在2004年由S. Yanagida等人發表化合物**1b**及**2b**，在以N719做標準品下(7.7%)，其光電轉換效率分別為3.3及5.5%²⁷。而在2006年，T. Edvinsson 與 L. Sun等人利用thiophene延長共軛架橋，使得吸光範圍往紅光位移，發展出化合物D5，光電轉換效率可達5.1%²⁸。2009年時Y. J. Chang與T. J. Chow，使用了不同芳香環作為π-bridge，合成出一系列有機染料，其中以1N-PSP具有高達7.08%的光電轉換效率²⁹。

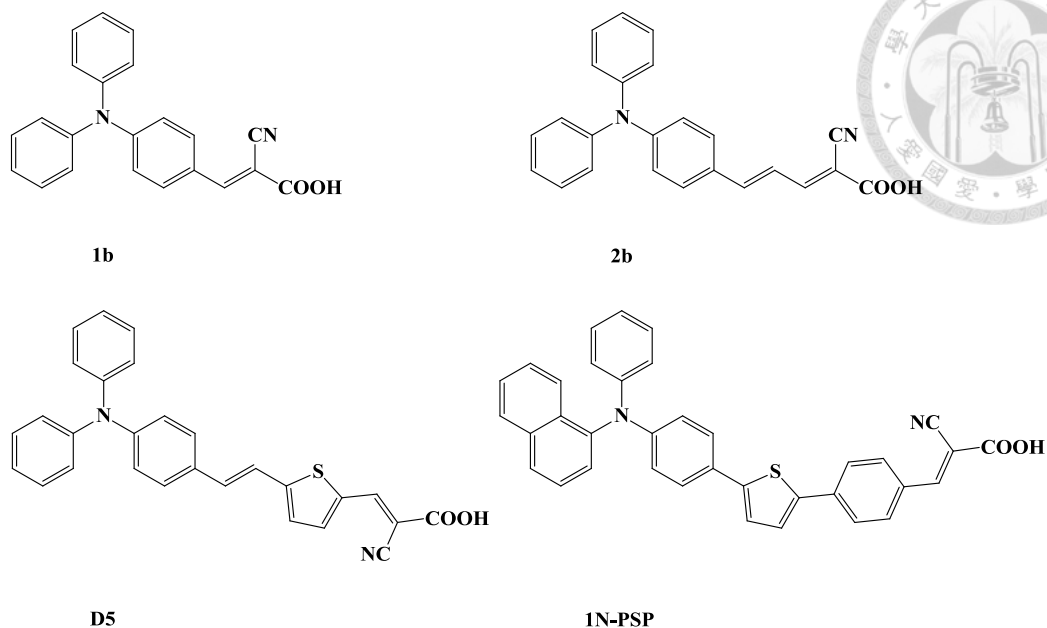


圖1-13 Triarylamine系列太陽能電池染料

(4)Phenothiazine

在2007年，H. Tian 與 L. Sun 等人以 phenothiazine 結構衍生出 T2-1，其效率以 N3 為標準品下(6.3%)，就可達到 5.5%³²。近幾年也陸續有很多實驗室對此結構做修飾，效果也都相當不錯，例如 C.-J. Yang、Y. J. Chang 與 T. J. Chow 等人在2012年發表了以 phenothiazine 做為 bridge 的染料 NSPt-C6，其光電轉換效率可達到 6.22%³³。在2013年 Y. Hua 與 W.-K. Wong 發表了 PT-C6，其效率更是超越標準品 N719 (7.73%)，高達 8.18%³⁴。

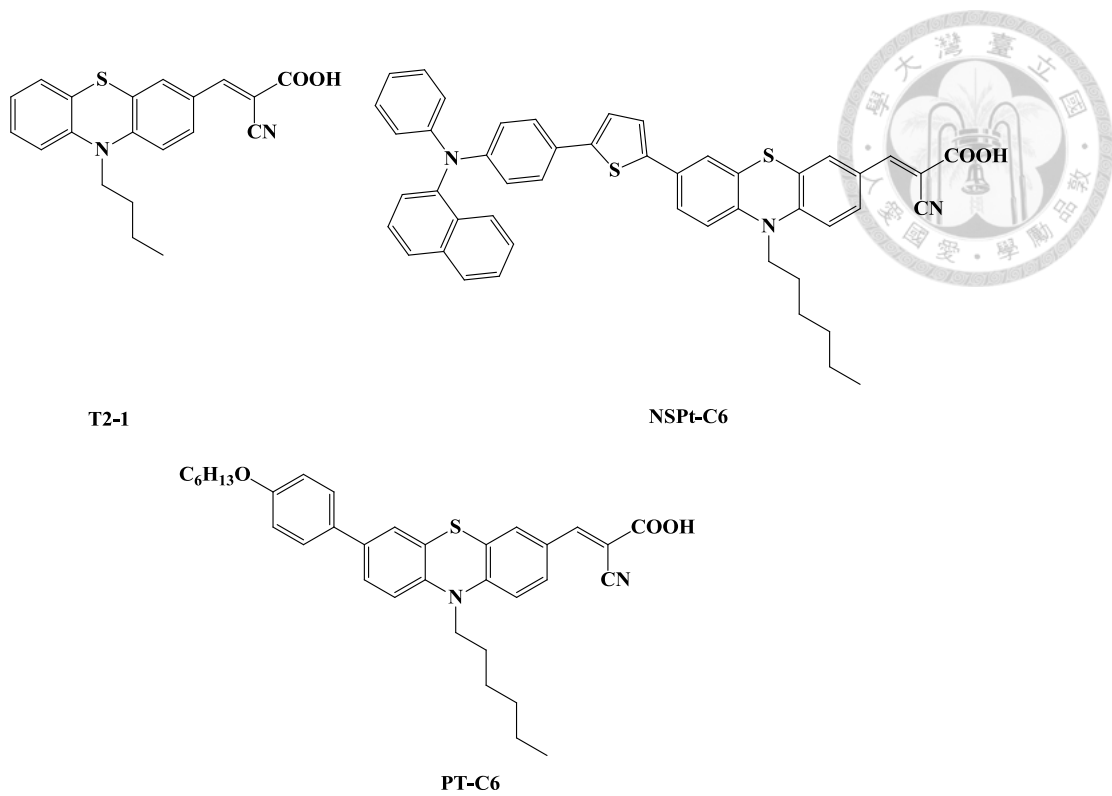
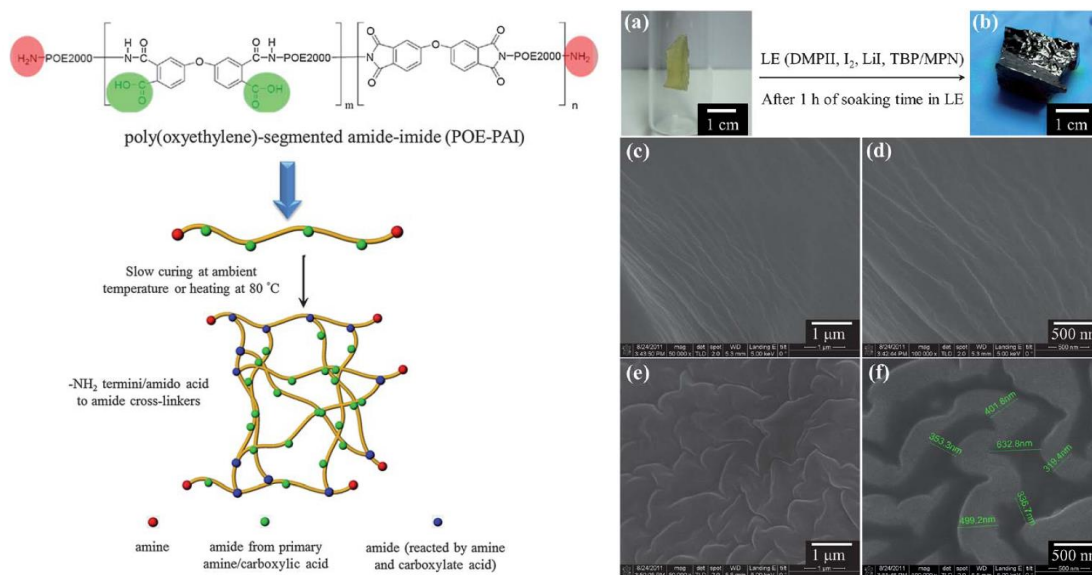


圖 1-14 Phenothiazine 系列太陽能電池染料

1-4-5 電解質

在染敏化太陽能電池中，電解質主要是用來還原氧化態的染料，在電解質內添加部分化合物更可以改變二氧化鈦的導帶能階，影響開路電壓(V_{oc})的大小。電解質在染敏化太陽能電池一開始研究時，所用的就是液態電解質，優點是離子擴散係數較大，並容易滲入二氧化鈦，有助於染料再生，而且容易改變成分，調整電解質作用等，現在大多數的元件製作還是以液態電解質為主，但還是有其缺點，例如元件易有漏液現象，封裝不容易，長期照射下會溶液揮發的現象和會有染料脫附等。一般目前常用的系統還是以 I^-/I_3^- 為主，所使用的碘化物有 LiI 、 KI 、 R_4NI (tetra-alkylammonium iodide) 以及 imidazolium-derivative 等，搭配上碘 (I_2) 和 4-*tert*-butylpyridine (TBP) 在合適的濃度下，溶解在非質子溶劑中(如：acetonitrile、methoxyacetonitrile)。在液體電解質內，不同種類及濃度的陽離子和會對二氧化鈦

的導帶有所影響，例如加入鋰離子可以幫助降低二氧化鈦的導帶能階，使得電子容易注入二氧化鈦，加大了短路電流(J_{sc})，但也會造成 V_{oc} 的下降，為了減少此影響，通常會加入 TBP³⁵，以增加 V_{oc} 。但為了改善其一般液體電解質的缺點，也有離子液體(ionic liquid)加入其中，一般選用本身就具有碘離子的離子液體，其優點是揮發性低、熱穩定性高、高介電常數、通過設計可改變有機物和無機物的溶解度。常用的離子液體有：1,3-dimethylimidazolium iodide(DMII)、1-methyl-3-propylimidazolium iodide(MPII)、1,2-dimethyl-3-propyl imidazolium iodide(DMPII)等。但是由於都還是液狀，其封裝上還是會有所問題，故提出了固態電解質，希望做成全固體太陽能電池，通常是使用無機 P 型半導體(CuSCN、CuI)³⁶⁻³⁹ 或者是使用有機電洞傳輸層(HTM)，例如 OMeTDA⁴⁰、P3HT 等，雖然解決了液體電解質的缺點，由於與二氧化鈦接觸面少，染料再生不易，光電轉換效率變低。因此，為了改善固態和液態電解質個別的缺點，開始開發出半固態電解質，通常在液體裡加入不同膠化劑，調整離子導電度、黏度等或使用 polymer gel electrolyte(PGE)⁴¹，將 polymer 與液態電解質混合，可減少液態電解質封裝不易及溶劑易揮發的性質，又可以和二氧化鈦盡可能的接觸，使得染料可良好再生，得到良好的光電轉換效率。



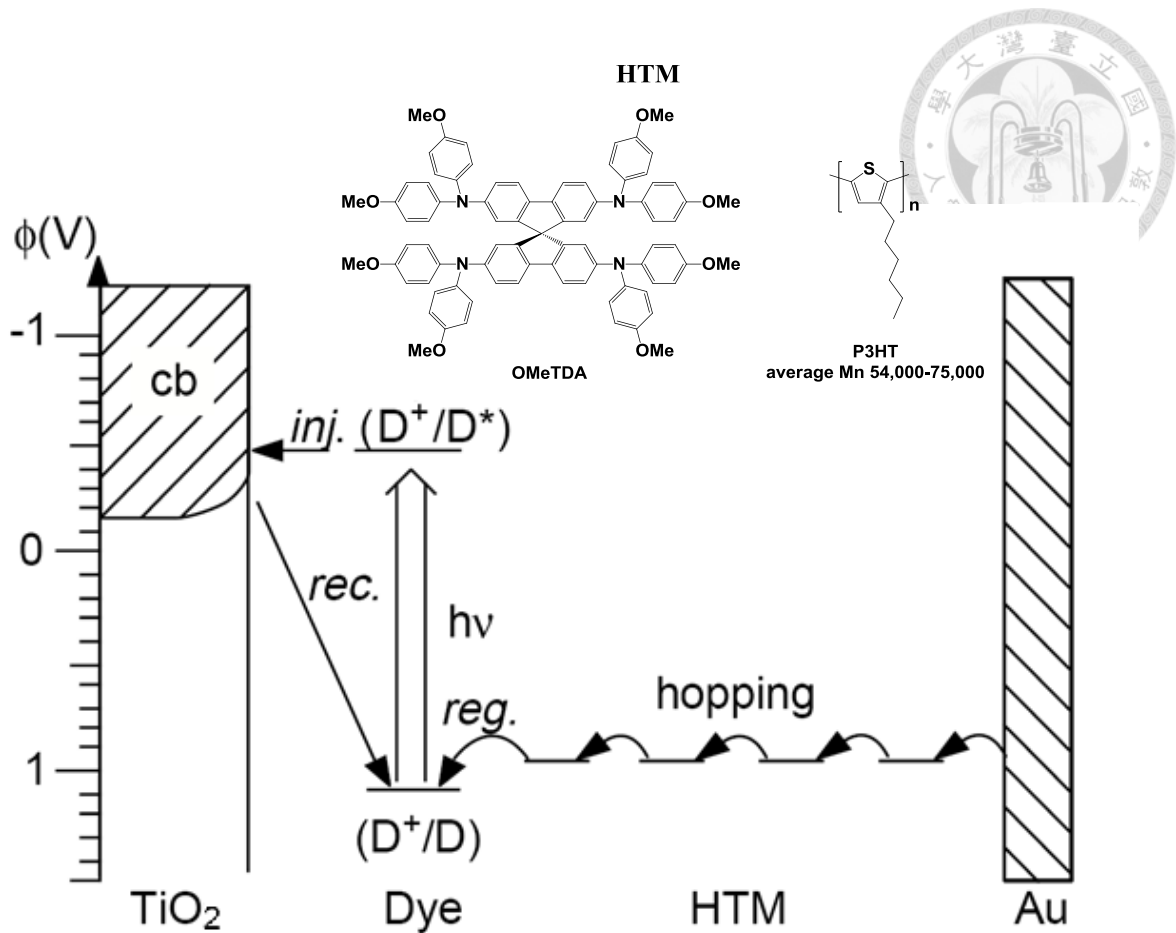


圖1-15 半固態的PGE電解質與全固態電解質和其作用機制

1-4-6 對電極

現今主要使用的對電極還是將鉑(Pt)薄膜製作於 ITO 玻璃上，並且厚度會對元件有所影響，雖然使用量並不大，但由於 Pt 為貴金屬，使用成本較高，故現在希望可以找到替代品以減少成本，現有許多研究，使用奈米碳管，石墨烯等材料作為對電極，並且取得不錯的成果。



1-5 太陽能電池測試條件與參數介紹

由於太陽光入射地球後，光會受大氣層中氣體和粒子造成有散射和吸收，故其頻譜會因為行走路徑不同而有所改變，故假設當天空非常明亮，最強照射光以最短的距離照射地球，這個路徑我們稱為 air mass (AM)，並且其關係式為 $AM=1/\cos\theta$ ， θ 為對太陽的天頂角，在此使用天頂角為 48.2° 時，作為標準測量光源 (AM1.5)，其光源強度 1000 W/m^2 。⁴²

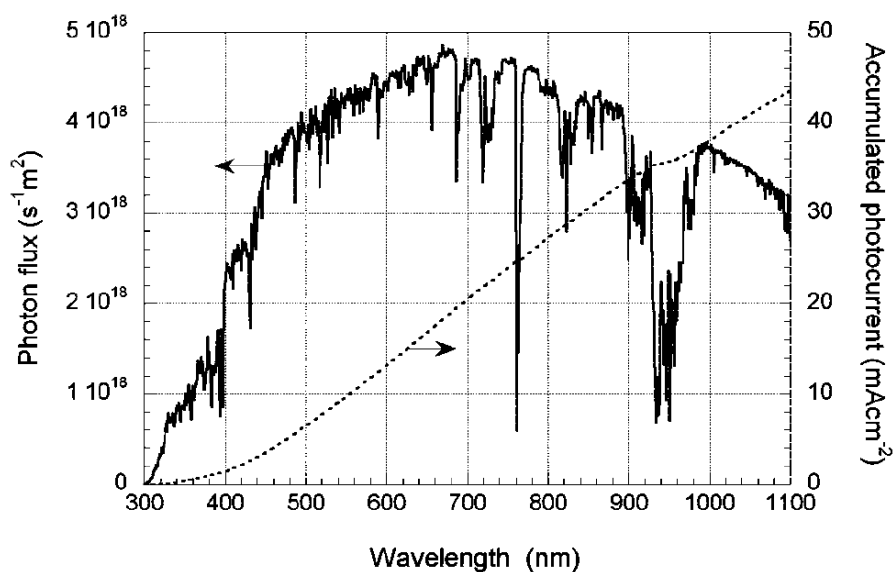


圖1-16 AM1.5光譜的光子流量在光強度為 1000 W/m^2

而整體效能的好壞可藉由下列幾個數值而得知：短路電流 J_{sc} (Short-Circuit Photocurrent Density)、開路電壓 V_{oc} (Open-Circuit Photovoltage)、入射單色光子-電流轉化效率 IPCE (Incident Photon to Current Conversion Efficiency)、光電轉換效率 η (Solar Energy to Electricity Conversion Efficiency)、填充因子 FF (Fill Factor)。

短路電流

為太陽能電池所能提供最大的輸出電流，大小會受入射光強度有所影響，定義為當在無負載狀態下 ($V=0$)，外部電路測得的電流，理想情況下，短路電流即等



於光照時生成的電流。

開路電壓

為太陽能電池所能提供的最大電壓，在負載無限大時，電流為0，其外部電路所測得的電壓。

入射單色光子-電流轉化效率

IPCE值是指在單色光照射元件所產生的電子效率，定義為：

$$\text{IPCE} = \frac{1240 \times J_{sc} (\mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2})}{\lambda (\text{nm}) \times P_{in} (\text{W} \cdot \text{m}^{-2})} = \text{LHE} \phi_{inj} \eta_c$$

$$\text{LHE} = 1 - T = 1 - 10^{-A}$$

J_{sc} 為單光照射所產生的光電流， λ 為單光波長， P_{in} 為單光強度，LHE 為光捕捉效率， ϕ_{inj} 為電子注入量子效率， η_c 為電子收集效率，在一般情況下，由於製備二氧化鈦的方式一樣，電子收集效率會是相近值，而 LHE 可藉由吸收光譜所求得， ϕ_{inj} 會受激發態電子壽命和染料的氧化還原電位而變。

光電轉換效率

$$\eta = \frac{P_{max}}{P_{in}} = \frac{(V \times J)_{max}}{P_{in}} = \frac{V_{oc} \times J_{sc} \times \text{FF}}{P_{in}}$$

P_{in} 為入射光強度， $(V \times J)_{max}$ 為所測得太陽能電池的最大輸出效率。

填充因子

用來表示太陽能電池的真實元件和理想元件的差異，真實元件會受串聯電子和並聯電阻所影響，故如果FF越大，代表元件越接近理想狀態。

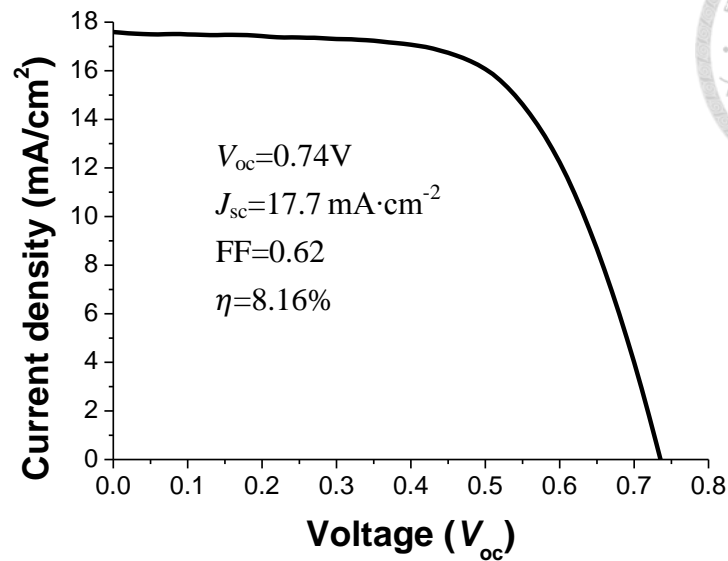


圖1-17 染敏化太陽能電池之電流-電壓圖

1-6 研究動機與目的

由於石化能源的不可再生性與污染性，尋找替代能源是必然的發展，而太陽能電池是有相當大的機會發展。雖然矽晶與薄膜太陽能電池的效率較高，但在成本考量下，染敏太陽能電池(Dye-Sensitized Solar Cells, DSSCs)是具有研究發展空間的，自從1991年Michael Grätzel以鈦化合物所做染料做出光電轉換效率超過7 %的太陽能電池後，對其元件效率改善及其染料開發的論文如雨後春筍般地發表，在染料開發方面，由於鈦為一種貴金屬，成本較高，為了降低成本，因此開始研究與合成純有機染料。

實驗室在早期研究發現，當架橋分子使用phenylene-thiophene-phenylene(PSP)系統時，具有較好的光電轉換效率，因此在第二章，延續使用PSP系統，變換不同的推電子基，研究對於光電轉換效率的影響。並且在其推電子基上建構出*tert*-butyl官能團，用來避免分子間堆疊和減少暗電流生成。

於2012年，實驗室發表了利用[2.2]paracyclophane作為架橋的染料⁴³，發現其非共軛結構有助於減少charge recombination的情形，可提升元件的 V_{oc} 值，但也因為非共軛所造成吸收範圍較小，造成元件 J_{sc} 值較小，因此在第三章使用phenothiazine做為染料的電子予體和架橋，由於此分子中心具有多電子的氮和硫原子，本身就是好的電子予體，並且具有略微彎曲和非完全共軛的結構，期望這性質有助於減少分子間堆疊和charge recombination的情形。而且當形成穩定自由基陽離子時⁴⁴⁻⁴⁷，構型轉換為平面，並且具有低且可逆的氧化電位，因此當延長phenothiazine單體和加強推電子性質，期望可有助於吸收範圍的增加，使得元件 J_{sc} 值上升。

最後，為了具有較高的光捕捉效率，通常會希望染料的吸收盡可能覆蓋在可見光區域和具有較高的莫耳吸收係數，因此在架橋部分會傾向較平面的共軛系統，但平面性質多的分子亦會有堆疊的情形，造成分子間電荷轉移，減少電子注入⁴⁸⁻⁵⁰。在以前的研究中，了解到1,3-indandione為相當強的拉電子基⁵¹，也許具有作為DSSCs染料的電子受體的可能性，因此選擇其衍生物1,3-indandione-5,6-dicarboxylic acid，作為新的錨定基團(anchoring group)，期望藉由其強拉電子性質，使得分子具有較廣的可見光吸收範圍和高莫耳吸收係數

1-7 實驗儀器

1. 熔點(mp)測定：Meltemp熔點測定器測定。
2. 核磁共振光譜儀(^1H 、 ^{13}C Nuclear magnetic spectrum)：Bruker-AVANCE400 (400 MHz)，Bruker-AMX 400 (400 MHz)，Bruker-AVANCE 500 (500 MHz)型號之核磁共振光譜儀，化學位移單位為ppm，溶劑使用 CDCl_3 (^1H $\delta = 7.26$ ppm; ^{13}C $\delta = 77.0$ ppm)、 $\text{D}_6\text{-DMSO}$ (^1H $\delta = 2.50$ ppm; ^{13}C $\delta = 39.52$ ppm)與 $\text{D}_8\text{-THF}$ (^1H $\delta = 1.73$ 和 3.58 ppm; ^{13}C $\delta = 25.31$ 和 67.21 ppm)為基準。分裂峰符號說明如下：單重峰表示為s (singlet); 雙重峰表示為d (doublet); 三重峰表示為t (triplet); 四重峰表示



- 為q (quartet); 多根分裂峰並且不易標定表示為br (broad); 多重峰表示為m (multiplet)。偶合常數表示為 J ，單位表示為Hz。
3. 紫外光-可見光光譜儀(Ultraviolet & Visible spectrophotometer) : Jasco-V550型號之紫外光-可見光光譜儀，皆使用光譜級溶劑，使用長、寬各為1cm，高為5cm的石英樣品槽，測量吸收範圍200~900 nm。
 4. 螢光光譜儀(Fluorescence spectrophotometer) : Hitachi F-4500型號之螢光光譜儀，使用溶劑與樣品槽與紫外光-可見光光譜儀相同。
 5. 循環伏安法(Cyclic Voltametry) : CHI 620型號之循環伏特安培儀。採用三電極系統，工作電極與輔助電極及鉑電極，輔助電極為Ag/AgNO₃(0.1M)，0.1M Tetrabutylammonium hexafluorophosphate (TBAPF₆)為輔助電解質，待測物濃度為10⁻³M，以無水THF當作溶劑，在室溫用氮氣除氧的條件下量測氧化還原電位。採用二(環戊二烯)亞鐵(Fc/Fc⁺)當作內標準來校正氧化還原電位。
 6. 質譜儀(Mass Spectrometer) : JMS-700 double focusing mass spectrometer (JEOL, Tokyo, Japan)型號之質譜儀，以FAB⁺與EI方式游離化合物，委託中央研究院化學所質譜分析中心代測。
 7. 反應所使用的藥品、溶劑皆購於Acros、Aldrich、Merck、Showa、Lancaster、TCI。
 8. 膜厚測定儀：使用Veeco Dektak 150型儀器，量測二氧化鈦(TiO₂)薄膜在導電玻璃FTO上的厚度。
 9. 理論計算：(1) TDDFT(time-dependent density functional theory) B3LYP/6-31G*方法於Q-Chem 3.0模擬有機分子化合物在真空下所呈現基態與激發態的電子分佈。(由中研院化學所許昭萍博士實驗室所提供高速電腦計算); (2) TDDFT (time-dependent density functional theory) B3LYP/6-31G(d,p)方法於Gaussian 03模擬有機分子化合物在真空下所呈現基態與激發態的電子雲分佈。(由台大計算

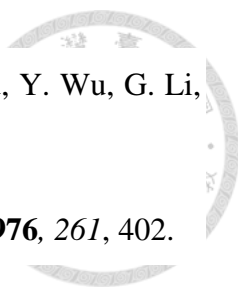



中心提供高速電腦計算)

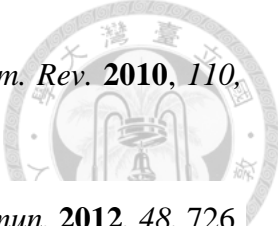
10. 太陽光模擬器：光源為300 W Xe lamp (Oriel 6258)與AM 1.5 filter (Oriel 81088)和Newport Oriel Class A Solar Simulator 91160A-1000與AM 1.5 filter (Oriel 74110)，模擬太陽光源，強度調控在 $1000\text{W}/\text{cm}^2$ 。
11. 電化學阻抗儀：使用Solartron SI 1260型儀器(頻率設定為10mHz-65KHz)和CHI 650B型儀器(頻率設定為10mHz-100KHz)。
12. 電化學工作站：使用ZAHNER Zennium型儀器在光照情況下測量CEM和IMVS (頻率設定為10mHz-100KHz)。

1-8 參考資料

1. <http://www.npf.org.tw/post/3/12415>
2. M. Grätzel, *Nature* **2001**, 414, 338.
3. <http://zh.wikipedia.org/wiki/%E5%A4%AA%E9%98%B3>
4. A. E. Becquerel, *Comptes Rendus* **1839**, 9, 561.
5. D. M. Chapin, C. S. Fuller, G. L. Pearson, *J. Appl. Phys.* **1954**, 25, 676.
6. D. E. Carlson, C.R. Wronski, *Appl. Phys. Lett.* **1976**, 28, 671.
7. J. Zhao, A. Wang, M. A. Green, F. Ferrazza, *Appl. Phys. Lett.* **1998**, 73, 1991.
8. O. Schultz, S. W. Glunz, G. P. Willeke, *Prog. Photovolt. Res. Appl.* **2004**, 12, 553.
9. M. A. Green, K. Emery, Y. Hishikawa, W. Warta, E. D. Dunlop, *Prog. Photovolt: Res. Appl.* **2013**, 21, 827.
10. D. Kearns, M. Calvin, *J. Chem. Phys.* **1958**, 29, 950.
11. C. W. Tang, *Appl. Phys. Lett.* **1986**, 48, 183.
12. N. S. Sariciftci, D. Braun, C. Zhang, V. I. Srdanov, A. J. Heeger, *Appl. Phys. Lett.* **1993**, 62, 585.

- 
13. H. Y. Chen, J. Hou, S. Zhang, Y. Liang, G. Yang, Y. Yang, L. Yu, Y. Wu, G. Li, *Nat. Photonics*. **2009**, *3*, 649.
 14. H. Tsubomura, M. Matsumura, Y. Nomura, T. Amamiya, *Nature* **1976**, *261*, 402.
 15. B. O'Regan, M. Grätzel, *Nature* **1991**, *353*, 737.
 16. M.-S. Tsai, Y.-C. Hsu, J. T. Lin,; H.-C. Chen, C.-P. Hsu, *J. Phys. Chem. C*. **2007**, *111*, 18785.
 17. M. Grätzel, *J. Photochem. Photobio. A:Chem.* **2004**, *164*, 3.
 18. N.-G. Park, J. van de Lagemaat, A. J. Frank, *J. Phys. Chem. B*. **2000**, *104*, 8989.
 19. L. Yang, W. W.-F. Leung, *Adv. Mater.* **2013**, *25*, 1792.
 20. K. Hara, H. Arakawa, Handbook of Photovoltaic Science and Engineering 2005
 21. K. Hara, K. Sayama, Y. Ohga, A. Shinpo, S.Suga, H. Arakawa, *Chem. Commun.* **2001**, 569.
 22. K. Hara, Z. S.Wang, T. Sato, A. Furube, R. Katoh, H. Sugihara, Y. Dan-oh, C. Kasada, A. Shinpo, S. Suga, *J. Phy. Chem. B*. **2005**, *109*, 15476.
 23. T. Horiuchi, H. Miura, S. Uchida, *Chem. Commun.* **2003**, 3036.
 24. T. Horiuchi, H. Miura, K. Sumioka, S. Uchida, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 12218.
 25. S. Ito, H. Miura, S. Uchida, M. Takata, K. Sumioka, P. Liska, P. Comte, P. Péchy, M. Grätzel, *Chem. Commun.* **2008**, 5194.
 26. Y. Wu, M. Marszalek, S. M. Zakeeruddin, Q. Zhang, H. Tian, M. Grätzel, W. Zhu, *Energy Environ. Sci.* **2012**, *5*, 8261.
 27. T. Kitamura, M. Ikeda, K. Shigaki,; T. Inoue, N. A. Anderson, X. Ai, T. Lian, S. Yanagida, *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 1806.
 28. D. P. Hagberg, T. Edvinsson, T. Marinado, G. Boschioo, A. Hagfeldt, L. Sun,

- 
- Chem. Commun.* **2006**, 2245.
29. Y. J. Chang, T. J. Chow, *Tetrahedron* **2009**, *65*, 4726.
30. Q. Wang, W. M. Campbell, E. E. Bonfantani, K. W. Jolley, D. L. Officer, P. J. Walsh, K. C. Gordon, R. Humphry-Baker, M. K. Nazeeruddin, M. Grätzel, *J. Phys. Chem. B.* **2005**, *109*, 15397.
31. A. Yella, H.-W. Lee, H. N. Tsao, C. Yi, A. K. Chandiran, M. K. Nazeeruddin, E. W.-G. Diau, C.-Y. Yeh, S. M. Zakeeruddin, M. Grätzel, *Science* **2011**, *334*, 629.
32. H. Tian, X. Yang, R. Chen, Y. Pan, L. Li, A. Hagfeldt, L. Sun, *Chem. Commun.* **2007**, 3741.
33. C.-J. Yang, Y. J. Chang, M. Watanabe, Y.-S. Hon, T. J. Chow, *J. Mater. Chem.* **2012**, *22*, 4040.
34. Y. Hua, S. Chang, D. Huang, X. Zhou, X. Zhu, J. Zhao, T. Chen, W. Y. Wong, W. K. Wong, *Chem. Mater.* **2013**, *25*, 2146.
35. G. Boschloo, L. Häggman, A. Hagfeldt, *J. Phys. Chem. B.* **2006**, *110*, 13144.
36. U. Bach, D. Lupo, P. Comte, J. E. Moser, F. Weissörtel, J. Salbeck, H. Spreitzer, M. Grätzel, *Nature* **1998**, *395*, 583.
37. B. O'Regan, D. T. Schwartz, *Chem. Mater.* **1998**, *10*, 1501.
38. B. O'Regan, D. T. Schwartz, *J. Appl. Phys.* **1996**, *80*, 4749.
39. B. O'Regan, D. T. Schwartz, S. M. Zakeeruddin, M. Grätzel, *Adv. Mater.* **2000**, *12*, 1263.
40. U. Bach, D. Lupo, P. Comte, J. Moser, F. Weissörtel, J. Salbeck, H. Spreitzer, M. Grätzel, *Nature* **1998**, *395*, 583.
41. R. X. Dong, S. Y. Shen, H. W. Chen, C. C. Wang, P. T. Shih, C. T. Liu, R. Vittal, J. J. Lin, K. C. Ho, *J. Mater. Chem. A.* **2013**, *1*, 8471.

- 
42. A. Hagfeldt, G. Boschloo, L. Sun, L. Kloo, H. Pettersson, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 6595.
43. Y. J. Chang, W. Motonori, P.-T. Chou, T. J. Chow, *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 726
44. a) C. S. Krämer, K. Zeitler, T. J. J. Müller, *Tetrahedron Lett.* **2001**, *42*, 8619; b) M. Sailer, A. W. Franz, T. J. J. Müller, *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 2602; c) K. Memminger, T. Oeser, T. J. J. Müller, *Org. Lett.* **2008**, *10*, 2797.
45. a) H. Oka, *J. Mater. Chem.* **2008**, *18*, 1927; b) H. Oka, *Org. Lett.* **2010**, *12*, 448; c) T. Okamoto, M. Kuratsu, M. Kozaki, K. Hirotsu, A. Ichimura, T. Matsushita, K. Okada, *Org. Lett.*, **2004**, *6*, 3493.
46. a) J. L. Segura, N. Martín, *J. Mater. Chem.* **2000**, *10*, 2403; b) T. Otsubo, Y. Aso, K. Takimiya, *J. Mater. Chem.* **2002**, *12*, 2565; c) E. Lukevics, P. Arsenyan, O. Pudova, *Heterocycles* **2003**, *60*, 663; d) P. Audebert, J.-M. Catel, V. Duchenet, L. Guyarda, P. Hapiot, G. Le Coustumer, *Synth. Met.* **1999**, *101*, 642.
47. T. Uchida, M. Ito, K. Kozawa, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1983**, *56*, 577.
48. A. Mishra, M. K. R. Fischer, P. Bäuerle, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 2474.
49. D. P. Hagberg, T. Marinado, K. M. Karlsson, K. Nonomura, P. Qin, G. Boschloo, T. Brinck, A. Hagfeldt, L. Sun, *J. Org. Chem.* **2007**, *72*, 9550.
50. R. Chen, X. Yang, H. Tian, X. Wang, A. Hagfeldt, L. Sun, *Chem. Mater.* **2007**, *19*, 4007.
51. M. Hauck, M. Stolte, J. Schönhaber, H. G. Kuball, T. J. J. Müller, *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 9984.



第二章

具有第三丁基的不同電子予體染料在
染敏化太陽能電池的應用



2-1 介紹

如同前言所述，因全球能源需求變大，而石化能源卻是有限的，並且石化能源的大量使用，對於溫室效應的影響加劇，所以尋找無污染和永續使用的替代能源是非常急迫的，而太陽能被認為是完全符合這方面需求的能源。從 1991 年後，由於 M. Grätzel 在 *Nature*¹ 期刊所發表具有高效率的鈦金屬錯合物(Ru-dye)所製成的染敏化太陽能電池，這方面的研究開始蓬勃發展。鈦金屬的染料雖然有相當高的效率，例如 N719，其光電轉換效率可高達 11 % 之上²，但此類染料也有其缺點，例如鈦為貴金屬，對於製作成商品的成本過高。因此有機染料開始被廣泛研究，相對於 Ru-dye，有機染料具有高莫耳吸收係數、低製作成本、高靈活性的結構改變、具有不同顏色、更容易製備等數個優點，並且光電轉換效率也可達 10 % 以上。對於有機染料，官能基變化非常多，文獻報導包括 coumarin³，indoline⁴，cyanine⁵，merocyanine⁶，hemicyanine⁷，perylene⁸，dithiensilole⁹，spirobifluorene¹⁰ 和 porphyrin¹¹ 等，而大多數的光電轉換效率都可達到 5~9 %。在實驗室之前的研究中，探討具有電子予體(donor)-共軛架橋(π -bridge)-電子受體(acceptor)的結構，以三芳香環胺作為 donor 連接不同芳香環結構的 π -bridge，最後以氰基丙烯酸作為 acceptor 的染敏化太陽能電池¹²。對於染敏化太陽能電池的光電效率上的研究，改變電子予體的結構是非常常見的。因此在第一部分，我們嘗試了在固定共軛架橋和電子受體的結構下，探討電子予體的改變對於染料效率的影響，並期待具有高光電轉換效率。



2-2 染料合成

在此系列設計了六個具有不同 donor 的染料，為了減少分子堆疊的可能，在苯環的對位接上了 *tert*-butyl group，其結構示於圖 2-1，而分子合成路徑示於圖 2-2。

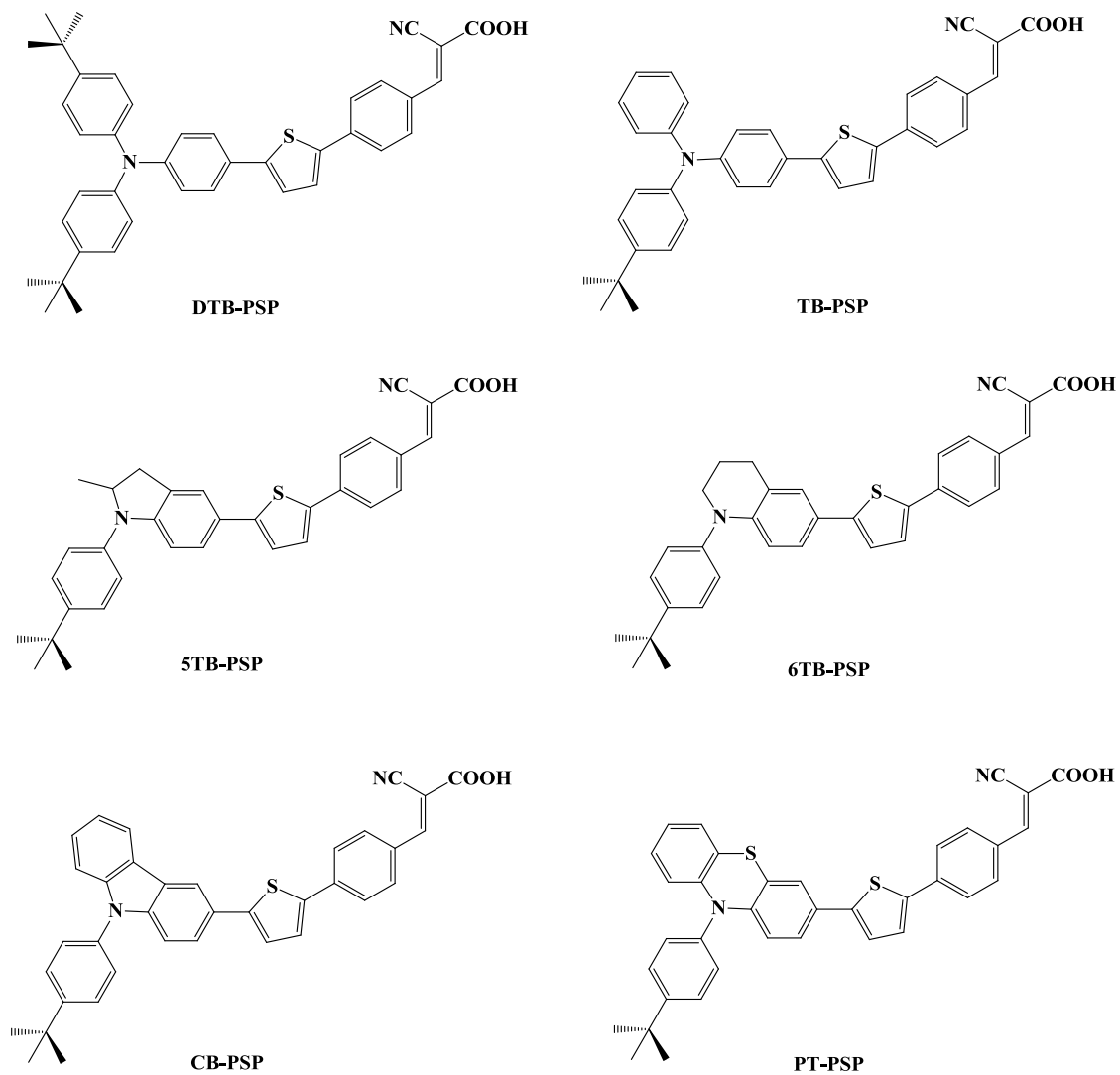
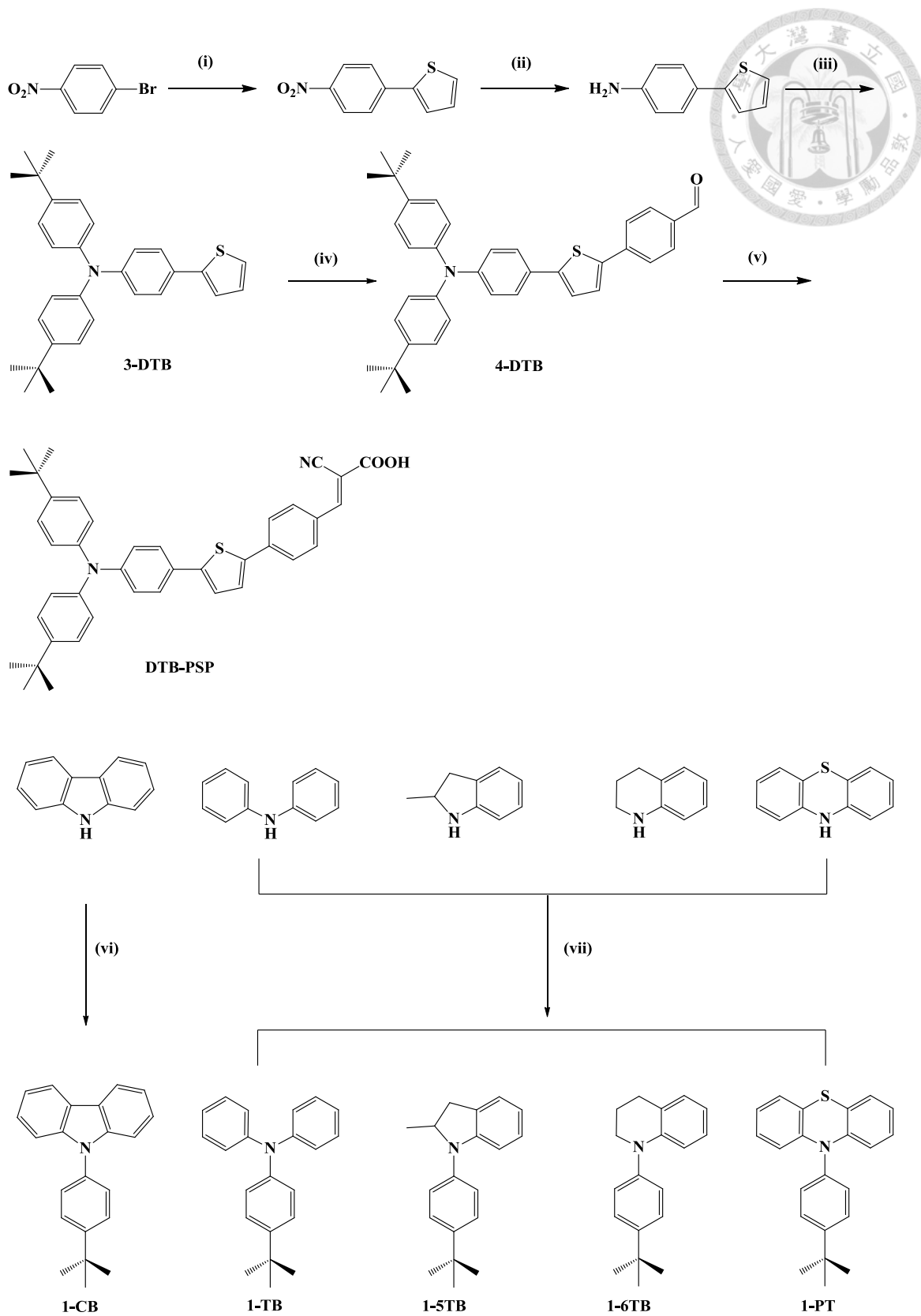
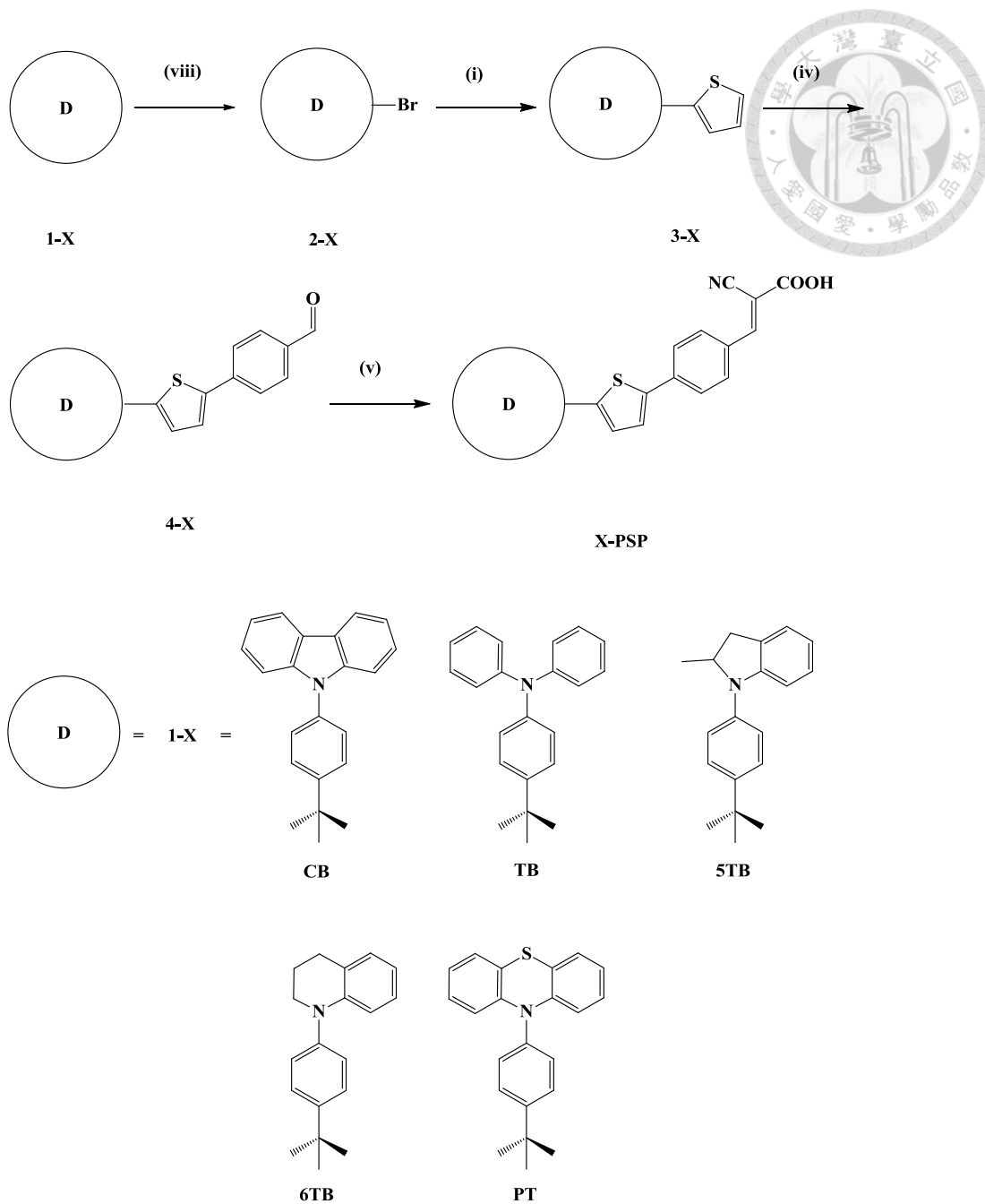


圖 2-1 PSP 系列分子結構





(i) $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$, 2-(tributylstannyl)thiophene, DMF, 90 °C; (ii) $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, NaBH_4 , EtOH; (iii) $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$, dppf, 1-*tert*-butyl-4-bromobenzene, toluene, 90 °C; (iv) (a) *n*-BuLi, tributyltin chloride, THF, -78 °C; followed by $\text{HCl}_{(\text{aq})}$, (b) $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$, 4-bromobenzaldehyde, DMF, 90 °C; (v) cyanoacetic acid, NH_4OAc , AcOH, 90~100 °C; (vi) Cu, K_2CO_3 , 1-*tert*-butyl-4-bromobenzene, nitrobenzene, reflux; (vii) $\text{Pd}(\text{OAc})_2$, dppf, 1-*tert*-butyl-4-bromobenzene, toluene, 90 °C; (viii) NBS, DMF, r.t.

圖 2-2 PSP 系列分子合成路徑

主要的合成路徑為將各種不同的胺類先接上 *tert*-butylphenyl 的取代基以合成出化合物 1-X，在將不對稱芳香環胺以 NBS 溴化，利用管柱層析分離出單溴化合物 2-X，而 3-X 和 4-X 利用 Stille coupling 去合成，最後以 Knoevenagel condensation 與氰基乙酸做縮合反應合成出氰基丙烯酸受體單元。而 DTB-PSP 為唯一含有兩個 *tert*-butylphenyl 的取代基，為了使結構具備對稱性。其合成從對溴硝基苯開始，先用 Stille coupling 去合成出所需要的噻吩部分，再利用 NaBH₄ 和 SnCl₂·2H₂O 做還原反應。然後在下一步驟中通過 Buchwald-Hartwig coupling，生成 3-DTB¹³，低溫反應下將 3-DTB 接上三丁基錫官能團，再以 Stille coupling 和對溴苯甲醛反應生成 4-DTB。最後一樣利用 Knoevenagel condensation 與氰基乙酸做縮和反應合成出氰基丙烯酸受體單元¹⁴，所有最終產品都為深紅色的固體結晶。

2-3 光物理和電化學性質

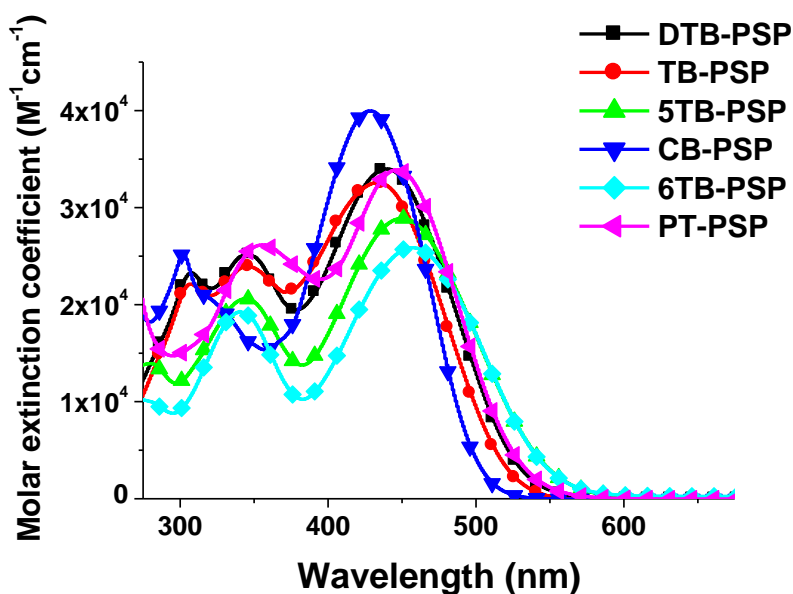


圖 2-3 PSP 系列的吸收光譜

將染料分別溶於 THF 中(3×10^{-5} M)，測量其 UV/Vis 光譜如圖 2-3 所示，而數據列於表 2-1。這些化合物都具有兩個或三個吸收帶，分別出現在 302-307 nm、341-356 nm 和 428-460 nm，前兩個吸收帶可能是來自於 π - π^* 的躍遷，而最後一個吸收帶為分子內的電荷轉移(ICT)，並且莫耳吸收係數(ϵ)都超過 $25000 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ，相對於 N719 是相當高的值。DTB-PSP 的 ICT band 比 TB-PSP 較紅位移的原因可能來自於多了一個 *tert*-butyl 的官能團。而 5TB-PSP 和 6TB-PSP 之間的差別可能來自於環張力的影響，造成前者具有較高的莫耳吸收係數(ϵ)，即， $\epsilon = 2.89 \times 10^4 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ 和 $2.64 \times 10^4 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ 。這些值和 TDDFT 計算出的振子強度(oscillator strengths)是一致的(5TB-PSP = 0.82, 6TB-PSP = 0.79)。比較 CB-PSP, TB-PSP 和 PT-PSP，其 ICT band 分別出現在 428 nm, 433 nm 和 446 nm。PT-PSP 具有較紅位移的 ICT band 可能是因為多了硫原子的推電子性效果。

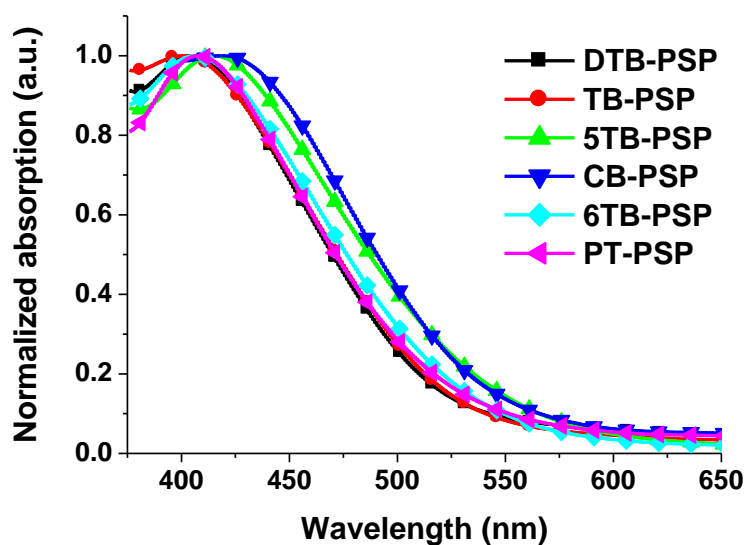


圖 2-4 PSP 系列吸附在二氧化鈦上的吸收光譜

圖 2-4 為染料吸附在二氧化鈦上的吸收光譜，相對於染料在溶液中(圖 2-3)，其吸收波長顯示有輕微的藍位移。這種現象，有可能是因為氰基丙烯酸的去質子

現象(deprotonation)。會有這種現象，有可能來自於氰基丙烯酸和去質子後的氰基丙烯酸根兩者具有不同強度的拉電子性質¹⁵。在此光譜中，CB-PSP 具有最長的吸收波長($\lambda_{max}=418$ nm)，相對於其他化合物，具有較小量的藍位移。在激發態時，化合物的立體構象可能會扭曲成和基態時完全不同，而此扭曲的構象可能會使此化合物的量子效率較好，例如減緩電荷複合率從而增加光電流的量。

利用循環伏安法在 THF 溶液中求得各化合物的氧化電位(E_{ox})，再換算出 HOMO 能階，結果記載於表 2-1 中。HOMO 能階遞減順序為 CB-PSP(0.91) > TB-PSP(0.73) > DTB-PSP(0.69) > PT-PSP(0.56) > 6TB-PSP(0.54) > 5TB-PSP(0.51)。染料的 LUMO 能階須利用 E_{ox} 和 E_{0-0} 的值去進行估算。 E_{0-0} 為利用吸收光譜和螢光光譜去求得其交叉點，再利用公式 $E_{0-0} = 1240/\lambda$ 去求得 band gap，又因為 $LUMO-HOMO = E_{0-0}$ ，故能求得 LUMO 能階。由圖 2-5 可看出所有染料的 LUMO 能階都比 TiO_2 的導帶(conduction band) 高(ca. -0.5 V vs. NHE)，而它們的 HOMO 能階都比電解質 I^-/I_3^- 較低(ca. 0.4 V vs. NHE)¹⁶，如此的能階結構可以確保元件可以具有足夠的 driving force 去進行反應。特別是 CB-PSP 具有最低的 HOMO 電位，這可能會使這個化合物在做成元件時具有最有效的染料再生。

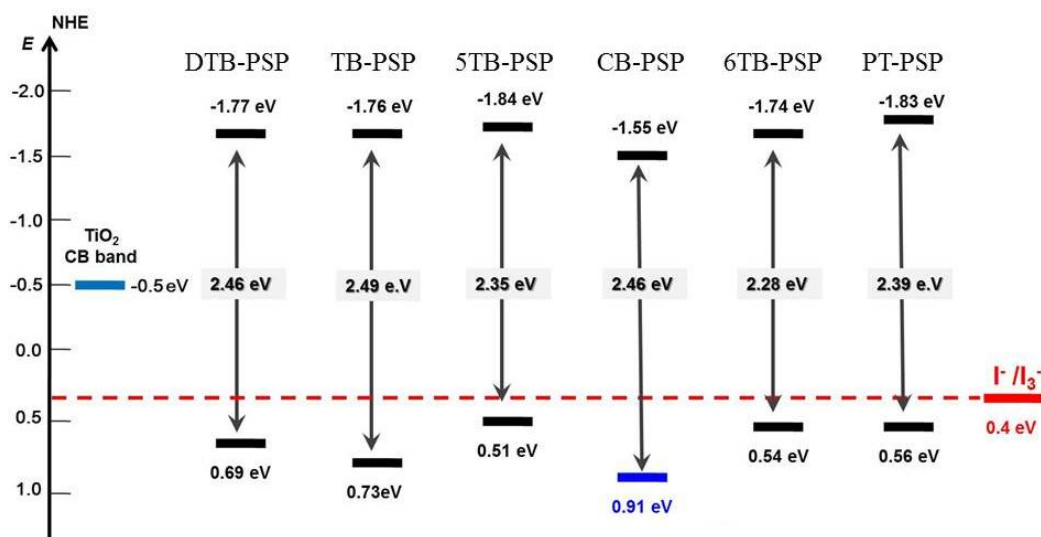


圖 2-5 PSP 系列之 HOMO-LUMO 能階

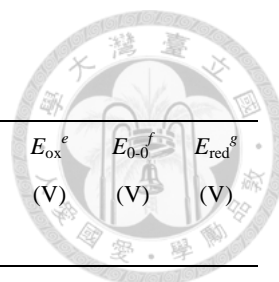


表 2-1 PSP 系列之光物理和電化學性質

dye	HOMO/LUMO ^a (eV)	Band gap ^a	f^a	λ_{abs}^b nm ($\epsilon/\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$)	λ_{abs} nm (film)	HOMO ^c / LUMO ^d (eV)	E_{ox}^e (V)	E_{0-0}^f (V)	E_{red}^g (V)
DTB-PSP	-4.98/-2.58	2.40	0.71	439 (34000)	405	-5.19/-2.73	0.69	2.46	-1.77
TB-PSP	-5.03/-2.61	2.42	0.70	433 (32600)	401	-5.23/-2.74	0.73	2.49	-1.76
5TB-PSP	-4.96/-2.52	2.44	0.82	460 (28900)	415	-5.01/-2.73	0.51	2.28	-1.77
CB-PSP	-5.29/-2.58	2.71	0.92	428 (40000)	418	-5.41/-2.95	0.91	2.46	-1.55
6TB-PSP	-4.95/-2.53	2.42	0.79	454 (26400)	406	-5.04/-2.78	0.54	2.26	-1.72
PT-PSP	-5.04/-2.61	2.43	0.49	446 (33900)	408	-5.06/-2.67	0.56	2.39	-1.83

f : Oscillator strength for the lowest energy transition; ϵ : absorption coefficient; E_{ox} : oxidation potential; E_{0-0} : 0-0 transition energy measured at the intersection of absorption and emission spectra.

^a TDDFT/B3LYP calculated values. ^b Absorptions measured in THF. ^c Oxidation potentials of dyes (10^{-3} M) in THF containing 0.1 M (n-C₄H₉)₄NPF₆ with a scan rate of 50 mV·s⁻¹ (vs. Fc⁺/Fc). ^d LUMO calculated by HOMO + E_{0-0} . ^e E_{ox} calculated by HOMO + 4.5 (eV) (vs. NHE). ^f E_{0-0} determined from the intersection of absorption and emission in THF. ^g E_{red} calculated by $E_{\text{ox}} - E_{0-0}$.

2-4 理論計算

為了瞭解化合物的電子分布，我們使用 Q-Chem 計算出其理論模型¹⁷。以密度泛函理論(Density Functional Theory)的 B3LYP 理論方法配合 6-31G*的基底函數對分子的幾何結構進行優化計算，然後以時間依賴密度泛函理論(TDDFT)的 B3LYP 理論方法來計算化合物基態和激發態的電子結構。其計算出來的 HOMO、LUMO 和其能隙(band gap)都列於表 2-1，其趨勢和實驗值是相當一致的。根據優化其幾何結構，可以所有的分子都具有相當平面性的結構(圖 2-6)。

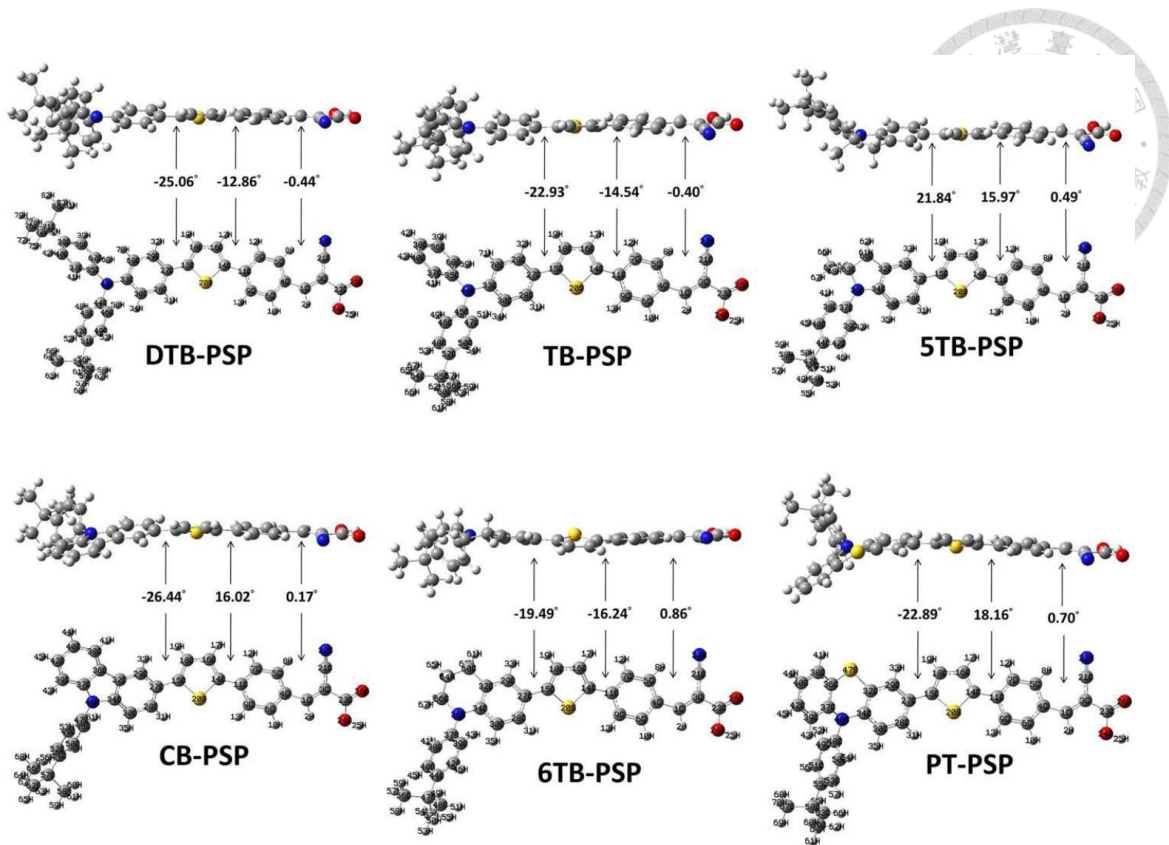


圖 2-6 PSP 系列理論計算之分子結構

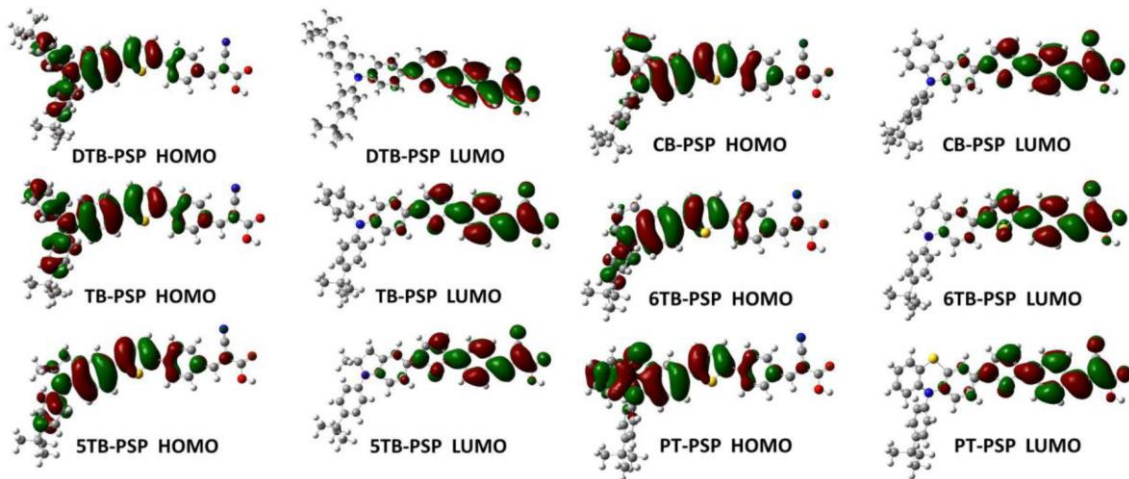


圖2-7 PSP系列理論計算之電子雲分布

經由理論計算，可以看出HOMO的電子密度主要存在胺類官能基和部分架橋位置，而LUMO的電子密度主要存在氰基丙烯酸。由此可看出化合物當照光後，電子會由donor遷移到acceptor，因此有機會可以順利的將電子經由acceptor而傳入二氧化鈦的導帶中(圖2-7)。

2-5 元件效率

元件的製作及測量皆由本實驗室自行製作，工作電極製作方式為將購買的FTO玻璃清洗乾淨後，分次塗上兩層以奈米級TiO₂(15-20 nm)為原料的active layer和一層以奈米級TiO₂(> 400 nm)為原料的scattering layer，再將面積裁成0.25 cm²，將上述之含有奈米級TiO₂的FTO玻璃，浸泡在染料濃度為3×10⁻⁴ M的THF溶液下約12個小時。對電極的製作為將H₂PtCl₆·6H₂O溶於EtOH中，將其滴在FTO玻璃上後，再用高溫燒結得到具有Pt薄膜的對電極。電解質組成為0.5 M LiI、0.05 M I₂和0.5 M的4-*tert*-butylpyridine (TBP)溶於乙腈(ACN)中，最後在光強度AM 1.5G下測量六種染料的光電性質，所得到的圖譜和數據分別表示在圖2-8和表2-2。

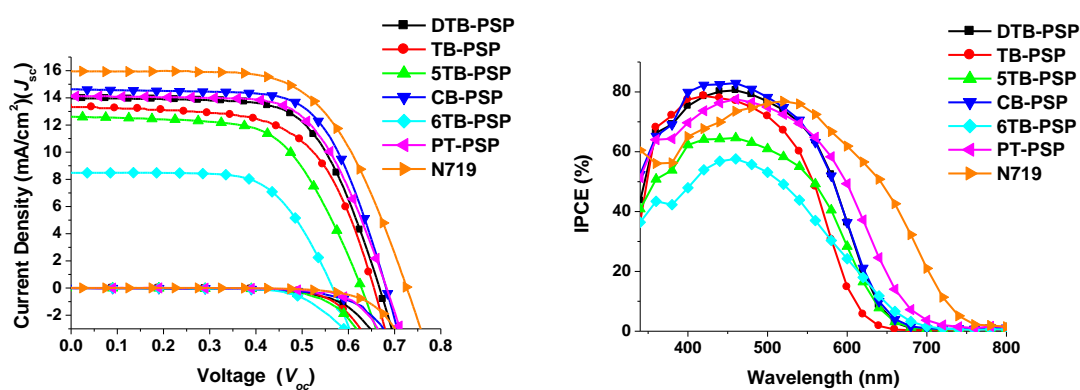


圖2-8 PSP系列太陽能電池I-V圖和IPCE圖

首先比較 DTB-PSP 和 TB-PSP，其 J_{sc} 、 V_{oc} 和 FF 分別為 $13.96 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 、 0.67 V 、 0.66 和 $13.32 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 、 0.66 V 、 0.61 ，前者相對於後者都有較好的數值，由於 DTB-PSP 相對於 TB-PSP 多了一個第三丁基取代基，造成吸收光譜具有較紅位移，並且莫耳吸收係數也較 TB-PSP 為強，因此由單色光電轉化效率(IPCE)圖可看出，DTB-PSP 具有較廣且大的光電轉換波長，最後的結果是 DTB-PSP 的光電轉換效率 (6.14%) 高於 TB-PSP (5.43%)。比較 5TB-PSP 和 6TB-PSP，由於 5 環的結構造成分子環張力較大，造成前者具有較高的莫耳吸收係數和較長波長的吸收範圍，因此在 IPCE 圖中可看出 5TB-PSP 具有較高且廣的光電轉換波長，造成具有較好的光電流生成，最後其光電轉換效率分別是 4.87% 和 3.14% 。最後比較 CB-PSP、PT-PSP 和 TB-PSP，在此可以看出 CB-PSP 和 PT-PSP 的光電流都較 TB-PSP 為高，其主要原因為具有較高的莫耳吸收係數，以 IPCE 圖來看，亦可看出 CB-PSP 和 PT-PSP 之光電轉換波長都較 TB-PSP 為高且廣，並且在此六種染料中，以 CB-PSP 具有最好的光電轉換效率，達到了 6.70% 。

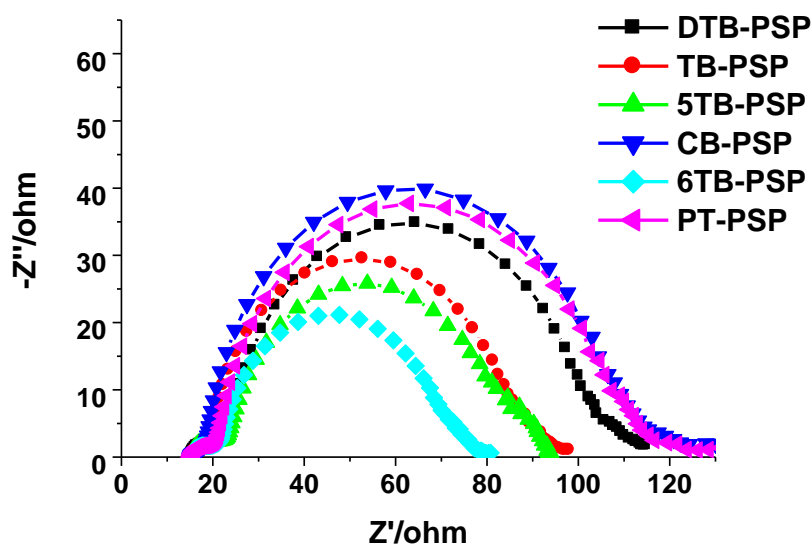
表 2-2 PSP 系列太陽能電池元件性質

dye	J_{sc} ($\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$)	V_{oc} (V)	FF	η^a (%)	τ^b (ms)
DTB-PSP	13.96	0.67	0.66	6.14	17.76 [4.97]
TB-PSP	13.32	0.66	0.61	5.43	17.17 [4.68]
5TB-PSP	12.60	0.63	0.61	4.87	16.66 [4.30]
CB-PSP	14.63	0.685	0.67	6.70	19.44 [7.23]
6TB-PSP	8.48	0.57	0.65	3.14	14.85 [3.98]
PT-PSP	14.12	0.68	0.64	6.32	18.56 [5.68]
N719	15.95	0.73	0.62	7.24	22.11 [19.9]

J_{sc} : short-circuit photocurrent density; V_{oc} : open-circuit photovoltage; FF: fill factor; η : total power conversion efficiency.

^a Performance of DSSC measured in a 0.25 cm^2 working area on an FTO ($8\Omega/\text{square}$) substrate. ^b Lifetime of injected electrons measured by transient photovoltage at open circuit with the presence of LiI electrolyte (0.5 M) in acetonitrile. Values in the blanks were obtained by fitting the middle-frequency in the Bode phase plots through the expression $\tau = 1/(2\pi f)$, where f is the frequency.

並且我們使用電化學阻抗光譜(EIS)¹⁸，在不照光的條件下，測量化合物的在二氧化鈦/染料/電解質三者在介面上所生成的電荷轉移電阻，當此電阻越大，表示元件內部生成的暗電流越小，故造成化合物具有較大的 V_{oc} 。圖 2-9 中可看出，半圓的半徑以 6TB-PSP < 5TB-PSP < TB-PSP < DTB-PSP < PT-PSP < CB-PSP。趨勢似乎是和化合物測量出來的 V_{oc} 值是相似的，6TB-PSP(0.57 V) < 5TB-PSP(0.63 V) < TB-PSP(0.66 V) \approx DTB-PSP(0.67 V) < PT-PSP(0.68 V) \approx CB-PSP(0.685 V)。並且藉由波特相位圖亦可看到有相似的趨勢，藉由公式 $\tau = 1/(2\pi f)$ 可得到其注入電子壽命的長短，其趨勢為 6TB-PSP(3.98 ms) < 5TB-PSP(4.30 ms) < TB-PSP(4.68 ms) < DTB-PSP(4.97 ms) < PT-PSP(5.68 ms) < CB-PSP(7.23 ms)，而具有較長的電子壽命表示其有較慢的電子重組，所以造成化合物具有較大的 V_{oc} 。



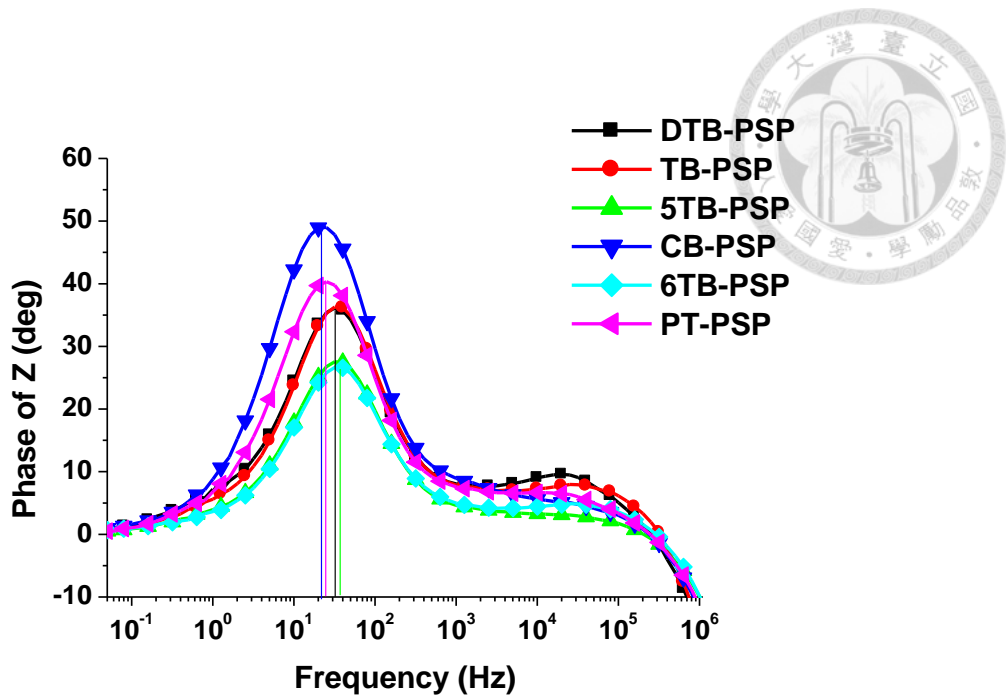


圖 2-9 PSP 系列電化學阻抗光譜圖(上)與波特相位圖(下)

在以前的研究中，發現當加入共吸附劑，例如，chenodeoxycholic acid (CDCA) 可以有效地減少 I_3^- 和二氧化鈦接觸，避免暗電流過多生成，從而增加電子壽命，它也具有防止染料分子間聚集的效果，從而提高了短路電流¹⁹。因此將 CDCA 和 CB-PSP 共同吸附在二氧化鈦上，由圖 2-10 和表 2-3 可看出，隨著 CDCA 濃度增加，其 V_{oc} 呈現增長的情況，並由 ESI 圖證明由於 CDCA 的增加減少了暗電流的生成。但是發現 J_{sc} 卻是呈現減少的趨勢，其原因也許是由於 CDCA 減少染料在二氧化鈦上的含量，進而造成 J_{sc} 下降。因此，證明使用第三丁基有助於減少堆疊的現象。

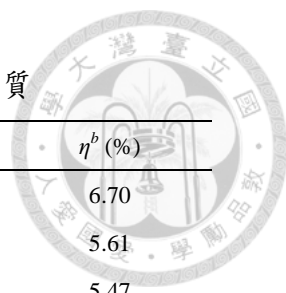


表 2-3 CB-PSP 加入 CDCA 之太陽能電池元件性質

Dye ^a	CDCA (mM)	J_{sc} (mA·cm ⁻²)	V_{oc} (V)	FF	η^b (%)
CB-PSP	0	14.63	0.685	0.67	6.70
	1	12.52	0.71	0.63	5.61
	10	11.40	0.72	0.66	5.47

J_{sc} : short-circuit photocurrent density; V_{oc} : open-circuit photovoltage; FF: fill factor; η : total power conversion efficiency.

^a Concentration of dye is 3×10^{-4} M in THF. ^b Performance of DSSC measured in a 0.25 cm² working area on an FTO (8Ω/square) substrate under AM 1.5 condition.

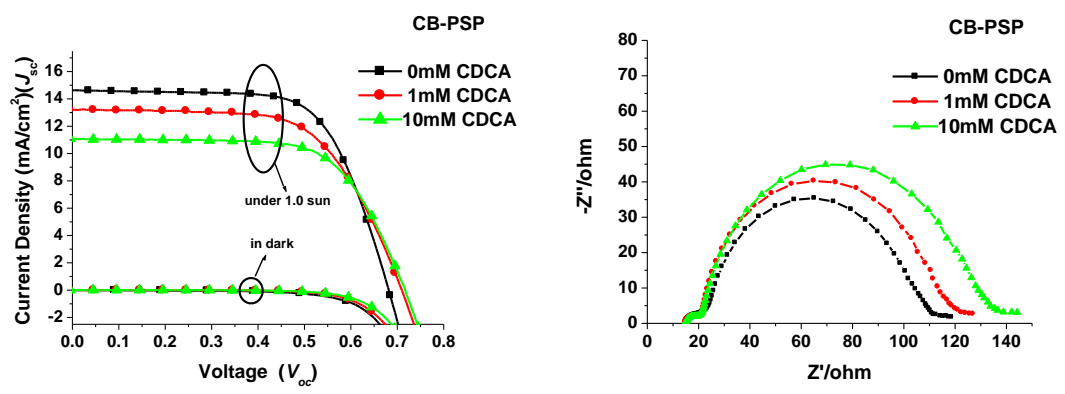


圖 2-10 CB-PSP 加入 CDCA 之太陽能電池 I-V 圖和電化學阻抗光譜圖

2-6 結論

1. 我們成功合成出具有第三丁基的不同電子予體，在固定 π -bridge 的結構下，以 氨基丙烯酸作為電子受體的染敏化太陽能電池。
2. 我們分別以分子結構不同，將其分為三個組別來討論，(1)在 donor 上只具有兩個芳香環的 5TB-PSP 和 6TB-PSP、(2)具有三個芳香環，但不同數目的第三丁基官能團的 DTB-PSP 和 TB-PSP、(3)具有稠環的 CB-PSP 和 PT-PSP。
3. 在第一組，5TB-PSP 和 6TB-PSP 的差別在不同的環大小，因此造成環張力不同，影響其吸收光譜。並且在 IPCE 圖可看出其單光轉換電子的效率造成光電

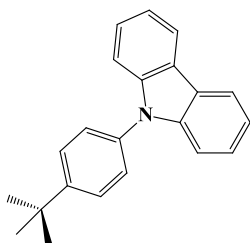
流的大小不同，並且由於 5TB-PSP 和 6TB-PSP 相對於其他染料具有較低的 HOMO，因此造成染料的還原效果較差，亦會造成光電流產生較少。並且與其他染料結構相比，5TB-PSP 和 6TB-PSP 只具有一個芳香環，在遮蔽二氧化鈦表面上的能力可能較差，因此 V_{oc} 上表現出較低的數值，在 EIS 光譜中亦可看到其元件在二氧化鈦/染料/電解質的介面電阻較小，表示暗電流生成情況較其他染料嚴重。最後兩個染料的光電轉換效率分別為 4.87 % 和 3.14 %。

4. 在第二組，DTB-PSP 和 TB-PSP 的吸收光譜不同有可能是因為 DTB-PSP 多具有一個第三丁基，增加了少許推電子性質，造成具有較紅位移的吸收光譜，並且在 CV 中所測得的 HOMO 能階亦可看出其推電子性質較強。在太陽能性能測試下可看到 DTB-PSP 的 J_{sc} 較 TB-PSP 為大，這是因為其 IPCE 的單光轉換範圍較廣且大，這與染料在吸收光譜和在 TiO_2 上的吸收圖可以互相呼應。而在 V_{oc} 的比較上，由於 DTB-PSP 多一個第三丁基，可幫助遮蔽二氧化鈦表面，減少和 I_3^- 接觸的機率，造成暗電流生成較少，得到較高 V_{oc} 值(0.67 V)。由於上述原因，最後光電轉換效率 DTB-PSP 為 6.26 %，而 TB-PSP 為 5.43 %。
5. 在第三組，CB-PSP 具有最大的莫耳吸收係數($4.00 \times 10^4 M^{-1}cm^{-1}$)，這與理論計算的所得到的 f 可以說是一致的情況，並且由於其 HOMO 能階較低，可能助於染料再生，造成其具有最好的 J_{sc} 值($14.63 mA \cdot cm^{-2}$)。PT-PSP 因為具有較寬且廣的單光轉換效率，造成其亦具有良好的光電流生成($14.12 mA \cdot cm^{-2}$)，而 CB-PSP 和 PT-PSP 在所有染料中具有最好的 V_{oc} ，這是因為減少電荷重組的速率在二氧化鈦/染料/電解質的介面上，這現象的證明可藉由 EIS 圖中的電荷轉移電阻和測量注入電子的半生期所看到，當所測得的電阻越大或是半生期越長，代表電荷重組的速率越慢。因此，CB-PSP 和 PT-PSP 的光電轉換效率是三組裡面最好的，分別為 6.70 % 和 6.32 %。
6. 我們使用 CDCA 作為共吸附劑，期望可以幫助減少染料堆疊的情況和遮蔽二

氧化鈦的表面，減少暗電流生成，但卻發現在加入 CDCA 後，隨著濃度增加，雖然 V_{oc} 呈現上升的狀態，表示有幫助減少暗電流生成，但也造成 J_{sc} 呈現遞減，這可能是因為染料本身具有第三丁基官能團，已經減少堆疊在二氧化鈦表面的情況，但由於加入了 CDCA 後，減少染料吸附在二氧化鈦上的數量，造成可進行光電轉換的分子變少，近而減少了光電流的生成。

2-7 實驗步驟

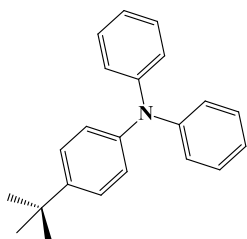
9-(4-*tert*-butylphenyl)-9*H*-carbazole (1-CB)



取一個三頸瓶，抽灌氮氣並以火焰槍除去瓶中水分，以保持乾燥，再通氮氣十分鐘，使反應在氮氣下進行。將 1-*tert*-butyl-4-bromobenzene (15.9 mL, 89.76 mmol)、carbazole (5.0 g, 29.92 mmol)、Cu (3.86 g, 29.92 mmol) 及 K_2CO_3 (2.0 g, 14.3 mmol) 置於三頸瓶中並溶於 150 mL nitrobenzene，然後加熱迴流反應 24 小時。待反應完全後分別使用去離子水及飽合食鹽水進行洗滌，再加入 CH_2Cl_2 萃取，收集有機層後，再加入硫酸鎂除水，抽乾。利用管柱層析法，以 hexane 作為沖提液純化分離，可得到白色固體(4.81 g, 12.77 mmol)，產率 78 %。化合物 **1-CB** 光譜數據如下： 1H NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ 8.15 (d, 2H, $J = 7.7$ Hz), 7.61 (d, 2H, $J = 8.4$ Hz), 7.49 (d, 2H, $J = 8.4$ Hz), 7.38-7.44 (m, 4H), 7.25-7.30 (m, 2H), 1.44 (s, 9H). ^{13}C NMR (100 MHz, $CDCl_3$): δ 150.4, 140.9, 134.8, 126.6, 125.7, 123.2, 120.1, 119.6, 109.8, 34.7, 31.9. MS (EI, 70 eV): m/z (relative intensity) 299 (M^+ , 100); HRMS calcd for $C_{22}H_{21}N$: 299.1674, found 299.1671. mp: 183-185 °C.

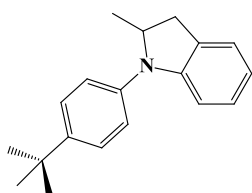


4-*tert*-butyl-N,N-diphenylbenzenamine (1-TB)



取一個三頸瓶，抽灌氮氣並以火焰槍除去瓶中水分，以保持乾燥，再通氮氣十分鐘，使反應在氮氣下進行。將 diphenylamine (5.0 g, 29.5 mmol)、Pd(OAc)₂ (132 mg, 0.59 mmol)、dppf (819 mg, 1.47 mmol)、1-*tert*-butyl-4-bromobenzene (5.4 mL, 31.0 mmol) 及 sodium *tert*-butoxide (4.26 g, 44.3 mmol) 置於三頸瓶中並溶於無水甲苯中，然後加熱至 90 °C 反應 15 小時。待反應完全後分別使用去離子水及飽合食鹽水進行洗滌，再加入 ethyl acetate 萃取，收集有機層後，再加入硫酸鎂除水，抽乾。利用管柱層析法，以 hexane 作為沖提液純化分離，可得到黃色液體 (6.4 g, 21.3 mmol)，產率 72 %。化合物 **1-TB** 光譜數據如下：¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ 7.28 (d, 2H, *J* = 8.4 Hz), 7.25 (d, 4H, *J* = 8.0 Hz), 7.01 (t, 2H, *J* = 7.6 Hz), 1.34 (s, 9H). ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃): δ 148.0, 145.7, 145.0, 129.1, 126.0, 124.0, 123.8, 122.3, 34.2, 31.4. MS (EI, 70 eV): *m/z* (relative intensity) 301 (M⁺, 100); HRMS calcd for C₂₂H₂₃N: 301.1830, found 301.1832.

1-(4-*tert*-butylphenyl)-2-methylindoline (1-5TB)

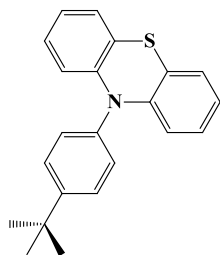


化合物 **1-5TB** 的合成步驟是參照化合物 **1-TB**。化合物 **1-5TB** 為黃色液體，產率 85 %，化合物 **1-5TB** 的光譜數據如下：¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ 7.36 (d, 2H, *J* = 8.6 Hz), 7.17 (d, 2H, *J* = 8.6 Hz), 7.10 (d, 1H, *J* = 7.2 Hz), 6.99 (t, 1H, *J* = 7.6 Hz), 6.76 (d, 1H, *J* = 7.9 Hz), 6.68 (t, 1H, *J* = 7.3 Hz), 4.29-4.35 (m, 1H), 3.29 (dd, 1H, *J* = 15.3, 7.7 Hz), 2.73 (dd, 1H, *J* = 15.3, 7.7 Hz), 1.33 (s, 9H), 1.30 (d, 3H, *J* = 6.0 Hz). ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃): δ 149.1, 145.6, 140.8, 129.3, 127.0, 125.9, 124.6, 121.4, 118.2, 108.1,

37.1, 34.2, 31.4, 20.1. MS (EI, 70 eV): m/z (relative intensity) 265 (M^+ , 100); HRMS calcd for $C_{19}H_{23}N$: 265.1830, found 265.1824.

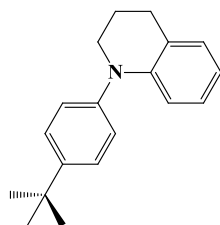


10-(4-*tert*-butylphenyl)-10*H*-phenothiazine (1-PT)



化合物 **1-PT** 的合成步驟是參照化合物 **1-TB**。化合物 **1-PT** 為白色固體，產率 84%，化合物 **1-PT** 的光譜數據如下： 1H NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ 7.59 (d, 2H, $J = 8.5$ Hz), 7.30 (d, 2H, $J = 8.5$ Hz), 7.00 (dd, 2H, $J = 7.4, 1.6$ Hz), 6.84 (t, 2H, $J = 6.1$ Hz), 6.79 (t, 2H, $J = 6.1$ Hz), 6.21 (dd, 2H, $J = 8.1, 1.1$ Hz), 1.41 (s, 9H). ^{13}C NMR (100 MHz, $CDCl_3$): δ 151.2, 144.4, 138.1, 130.2, 127.5, 126.7, 126.6, 122.2, 119.9, 115.9, 34.7, 31.4. MS (EI, 70 eV): m/z (relative intensity) 331 (M^+ , 100); HRMS calcd for $C_{22}H_{21}NS$: 331.1395, found 331.1402. mp: 186~188 °C.

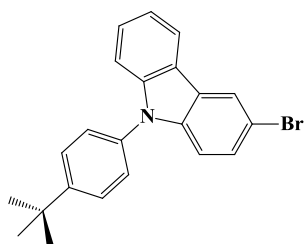
1-(4-*tert*-butylphenyl)-1,2,3,4-tetrahydroquinoline (1-6TB)



化合物 **1-6TB** 的合成步驟是參照化合物 **1-TB**。化合物 **1-6TB** 為黃色液體，產率 90%，化合物 **1-6TB** 的光譜數據如下： 1H NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ 7.36 (d, 2H, $J = 7.6$ Hz), 7.17 (d, 2H, $J = 7.6$ Hz), 7.03 (d, 1H, $J = 7.3$ Hz), 6.91 (t, 1H, $J = 6.6$ Hz), 6.72 (d, 1H, $J = 8.2$ Hz), 6.68 (t, 1H, $J = 7.0$ Hz), 3.62 (t, 2H, $J = 6.4$ Hz), 2.86 (t, 2H, $J = 6.4$ Hz), 2.03-2.06 (m, 2H), 1.35 (s, 9H). ^{13}C NMR (100 MHz, $CDCl_3$): δ 146.5, 145.5, 144.7, 129.2, 126.3, 126.1, 124.4, 124.0, 117.7, 115.3, 50.8, 34.3, 31.4, 27.7, 22.6. MS (EI, 70 eV): m/z (relative intensity) 265 (M^+ , 100); HRMS calcd for $C_{19}H_{23}N$: 265.1830, found 265.1824.

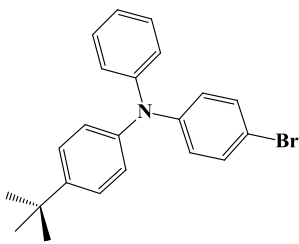


9-(4-*tert*-butylphenyl)-3-bromo-9*H*-carbazole (2-CB)



取一個三頸瓶，抽灌氮氣並以火焰槍除去瓶中水分，以保持乾燥，再通氮氣十分鐘，使反應在氮氣下進行。將 NBS (2.91 g, 16.38 mmol) 及化合物 **1-CB** (4.9 g, 16.38 mmol) 置於三頸瓶中並溶於無水二氯甲烷，反應 6 小時後，再將其倒入去離子水中攪拌後，再用二氯甲烷做萃取，收集有機層後，再加入硫酸鎂除水，抽乾。再加入大量水清洗，抽乾，利用管柱層析法，以 hexane 作為沖提液純化分離，可得到白色固體(4.81 g, 12.77 mmol)，產率 78 %。化合物 **2-CB** 光譜數據如下：¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ 8.28 (s, 1H), 8.11 (d, 1H, J = 8.0 Hz), 7.63 (d, 2H, J = 8.4 Hz), 7.51-7.44 (m, 5H), 7.33-7.30 (m, 2H), 1.46 (s, 9H). ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃): δ 150.8, 141.3, 139.6, 134.4, 128.4, 126.8, 126.6, 126.5, 124.9, 122.9, 122.1, 120.4, 120.1, 112.4, 111.4, 110.1, 34.8, 31.4. MS (FAB, 70 eV): m/z (relative intensity) 377 (M⁺, 100); HRMS calcd for C₂₂H₂₀N⁷⁹Br: 377.0779, found 377.0773.

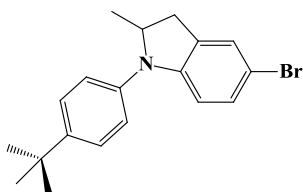
4-*tert*-butyl-N-(4-bromophenyl)-N-phenylbenzenamine (2-TB)



化合物 **2-TB** 的合成步驟是參照化合物 **2-CB**。化合物 **2-TB** 為淡黃色液體，產率 85 %，化合物 **2-TB** 的光譜數據如下：¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ 7.38 (dd, 4H, J = 8.8, 4.4 Hz), 7.33 (d, 1H, J = 7.2 Hz), 7.31 (d, 1H, J = 7.2 Hz), 7.17 (d, 2H, J = 8.2 Hz), 7.12-7.09 (m, 3H), 7.03 (d, 2H, J = 8.8 Hz), 1.43 (s, 9H). ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃): δ 147.6, 147.2, 146.3, 144.6, 132.1, 129.4, 126.3, 124.8, 124.3, 124.2, 123.0, 114.4, 34.4, 31.5. MS (FAB, 70 eV): m/z (relative intensity) 380 (M⁺H⁺, 100); HRMS calcd for C₂₂H₂₃N⁷⁹Br: 380.1014, found 380.1020.



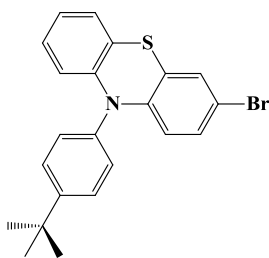
1-(4-*tert*-butylphenyl)-5-bromo-2-methylindoline (2-5TB)



化合物**2-5TB**的合成步驟是參照化合物**2-CB**。化合物**2-5TB**為黃色液體，產率75%，化合物**2-5TB**的光譜數據如下：¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ 7.42 (d, 2H, J = 8.4 Hz),

7.23 (s, 1H), 7.18 (d, 2H, J = 8.4 Hz), 7.12 (dd, 1H, J = 8.4, 2.0 Hz), 6.65 (d, 1H, J = 8.4 Hz), 4.39-4.33 (m, 1H), 3.31 (dd, 1H, J = 15.6, 8.8 Hz), 2.76 (dd, 1H, J = 15.6, 8.8 Hz), 1.38 (s, 9H), 1.34 (s, 3H). ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃): δ 148.4, 146.3, 140.3, 131.7, 129.7, 127.6, 126.2, 121.8, 109.6, 109.3, 60.4, 36.8, 34.3, 31.4, 20.0. MS (FAB, 70 eV): m/z (relative intensity) 343 (M⁺, 100); HRMS calcd for C₁₉H₂₂N⁷⁹Br: 343.0936, found 343.0942.

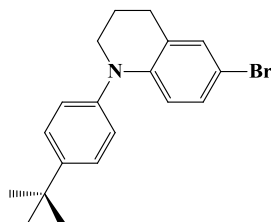
10-(4-*tert*-butylphenyl)-3-bromo-10*H*-phenothiazine (2-PT)



化合物 **2-PT** 的合成步驟是參照化合物 **2-CB**。化合物 **2-PT** 為白色固體，產率 75%，化合物 **2-PT** 的光譜數據如下：

¹H NMR (500 MHz, CDCl₃): δ 7.58 (d, 2H, J = 8.2 Hz), 7.25 (d, 2H, J = 8.0 Hz), 7.08 (d, 1H, J = 2.0 Hz), 6.96 (d, 1H, J = 7.3 Hz), 6.88 (dd, 1H, J = 8.7, 2.3 Hz), 6.76-6.84 (m, 2H), 6.16 (d, 1H, J = 8.0 Hz), 6.01 (d, 1H, J = 8.9 Hz), 1.39 (s, 9H). ¹³C NMR (125 MHz, CDCl₃): δ 151.6, 144.0, 143.7, 137.6, 130.1, 129.3, 128.6, 127.7, 127.0, 126.6, 122.5, 122.0, 119.0, 117.0, 116.0, 114.2, 34.8, 31.4. MS (FAB, 70 eV): m/z (relative intensity) 409 (M⁺, 100); HRMS calcd for C₂₂H₂₀NS⁷⁹Br: 409.0500, found 409.0491. mp: 182-184 °C.

1-(4-*tert*-butylphenyl)-6-bromo-1,2,3,4-tetrahydroquinoline (2-6TB)

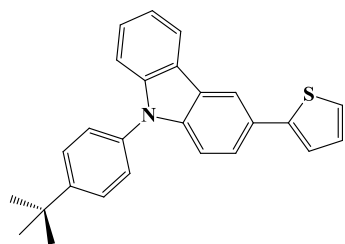


化合物 **2-6TB** 的合成步驟是參照化合物 **2-CB**。化合物 **2-6TB** 為黃色液體，產率 82%，化合物 **2-6TB** 的光譜數據如

下：¹H NMR (500 MHz, CDCl₃): δ 7.33-7.36 (m, 2H), 7.10-7.13 (m, 3H), 6.95 (dd, 1H, J = 8.8, 2.5 Hz), 6.53 (d, 1H, J = 8.8 Hz),

3.56 (t, 2H, J = 5.7 Hz), 2.80 (t, 2H, J = 6.4 Hz), 1.98-2.03 (m, 2H), 1.32 (s, 9H). ¹³C NMR (125 MHz, CDCl₃): δ 147.2, 145.3, 144.0, 137.8, 129.2, 126.5, 126.0, 124.8, 117.0, 109.6, 51.0, 34.5, 31.6, 27.8, 22.5. MS (FAB, 70 eV): m/z (relative intensity) 343 (M⁺, 100); HRMS calcd for C₁₉H₂₂N⁷⁹Br: 343.0936, found 343.0944.

9-(4-*tert*-butylphenyl)-3-(thiophen-2-yl)-9H-carbazole (3-CB)



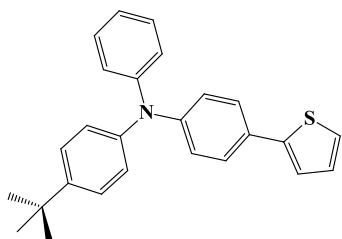
取一個三頸瓶，通氮氣十分鐘，使反應在氮氣下進行。將 PdCl₂(PPh₃)₂ (0.26 g, 0.36 mmol)、2-tributylstannylthiophene (10.2 mL, 27.44 mmol) 及化合物 **2-CB** (4.5 g, 11.93 mmol) 溶於無水 DMF，然後加熱至

90 °C 反應 24 小時。待反應完全後分別使用甲醇萃息及 KF_(aq) 進行洗滌，再用二氯甲烷做萃取，收集有機層後，再加入硫酸鎂除水，抽乾。利用管柱層析法，以 CH₂Cl₂/hexane (1/3) 作為沖提液純化分離，可得到黃色固體(3.73 g, 9.78 mmol)，產率 82%。化合物 **3-CB** 光譜數據如下：¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ 8.38 (s, 1H), 8.20 (d, 1H, J = 7.6 Hz), 7.69 (d, 1H, J = 8.8 Hz), 7.64 (d, 2H, J = 8.4 Hz), 7.51 (d, 2H, J = 8.4 Hz), 7.45-7.42 (m, 3H), 7.41 (d, 1H, J = 3.6 Hz), 7.34-7.28 (m, 2H), 7.14 (t, 1H, J = 4.0 Hz), 1.46 (s, 9H). ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃): δ 150.6, 145.6, 141.5, 140.5, 134.7, 127.9, 126.7, 126.6, 126.5, 126.1, 124.5, 123.7, 123.7, 123.1, 122.2, 120.4, 119.9, 117.7, 110.2, 110.1, 34.8, 31.4. MS (FAB, 70 eV): m/z (relative intensity) 381

(M⁺, 100); HRMS calcd for C₂₆H₂₃NS: 381.1551, found 381.1554. mp: 151-153 °C.



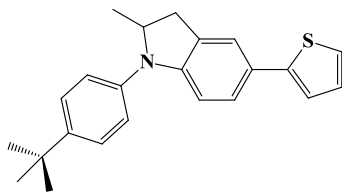
N-(4-*tert*-butylphenyl)-N-phenyl-4-(thiophen-2-yl)benzenamine (3-TB)



化合物 **3-TB** 的合成步驟是參照化合物 **3-CB**。化合物 **3-TB** 為淡黃色液體，產率 77 %，化合物 **3-TB** 的光譜數據如下：¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ 7.52 (d, 2H, J = 8.4 Hz), 7.34 (d, 2H, J = 8.8 Hz), 7.30-7.28 (m, 2H), 7.26

(t, 2H, J = 4.4 Hz), 7.17 (d, 2H, J = 8.6 Hz), 7.14-7.04 (m, 6H), 1.38 (s, 9H). ¹³C NMR (CDCl₃): δ 147.6, 147.4, 146.2, 144.7, 144.4, 129.2, 128.2, 128.0, 126.7, 126.2, 124.3, 124.2, 123.9, 123.4, 122.7, 122.1, 34.3, 31.5. MS (FAB, 70 eV): m/z (relative intensity) 384 (M⁺H⁺, 100); HRMS calcd for C₂₆H₂₆NS: 384.1786, found 384.1795.

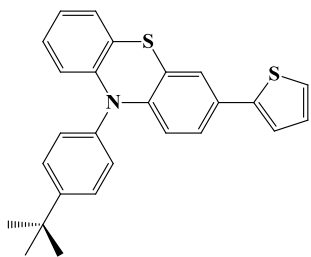
1-(4-*tert*-butylphenyl)-2-methyl-5-(thiophen-2-yl)indoline (3-5TB)



化合物 **3-5TB** 的合成步驟是參照化合物 **3-CB**。化合物 **3-5TB** 為黃色液體，產率 72 %，化合物 **3-5TB** 的光譜數據如下：¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ 7.41 (dt,

3H, J = 8.8, 2.8 Hz), 7.30 (dd, 1H, J = 8.2, 1.6 Hz), 7.23 (d, 2H, J = 8.8 Hz), 7.18-7.17 (m, 2H), 7.07-7.04 (m, 1H), 6.81 (d, 1H, J = 8.4 Hz), 4.46-4.37 (m, 1H), 3.37 (dd, 1H, J = 15.6, 8.8 Hz), 2.80 (dd, 1H, J = 15.6, 8.8 Hz), 1.38 (s, 9H), 1.35 (s, 3H). ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃): δ 148.6, 145.9, 145.5, 140.4, 130.1, 127.8, 126.1, 125.3, 125.0, 122.7, 121.4, 120.9, 108.1, 60.2, 36.9, 34.3, 31.4, 20.1. MS (FAB, 70 eV): m/z (relative intensity) 347 (M⁺, 100); HRMS calcd for C₂₃H₂₅NS: 347.1708, found 347.1703.

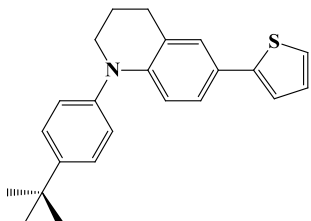
10-(4-*tert*-butylphenyl)-3-(thiophen-2-yl)-10*H*-phenothiazine (3-PT)



化合物 **3-PT** 的合成步驟是參照化合物 **3-CB**。化合物 **3-PT** 為黃色固體，產率 63 %，化合物 **3-PT** 的光譜數據如

下： ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3): δ 7.60 (d, 2H, $J = 8.5$ Hz), 7.29 (dd, 2H, $J = 8.5, 1.9$ Hz), 7.22 (d, 1H, $J = 2.1$ Hz), 7.17 (d, 1H, $J = 4.8$ Hz), 7.12 (d, 1H, $J = 3.1$ Hz), 7.05 (d, 1H, $J = 8.5$ Hz), 6.98-7.01 (m, 2H), 6.78-6.85 (m, 2H), 6.14-6.19 (m, 2H), 1.40 (s, 9H). ^{13}C NMR (125 MHz, CDCl_3): δ 151.5, 144.0, 143.7, 143.4, 137.8, 130.2, 128.8, 127.9, 127.7, 127.4, 126.9, 126.6, 124.4, 123.9, 122.4, 122.0, 120.2, 119.2, 115.9, 115.8, 34.8, 31.4. MS (FAB, 70 eV): m/z (relative intensity) 413 (M^+ , 100); HRMS calcd for $\text{C}_{26}\text{H}_{23}\text{NS}_2$: 413.1272, found 413.1281. mp: 177-180 $^\circ\text{C}$.

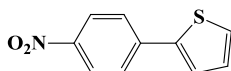
1-(4-*tert*-butylphenyl)-1,2,3,4-tetrahydro-6-(thiophen-2-yl)quinoline (3-6TB)



化合物 **3-6TB** 的合成步驟是參照化合物 **3-CB**。化合物 **3-6TB** 為黃色固體，產率 70 %，化合物 **3-6TB** 的光譜

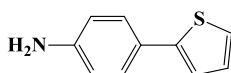
數據如下： ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3): δ 7.37 (d, 2H, $J = 8.5$ Hz), 7.27 (s, 1H), 7.11-7.17 (m, 5H), 6.99-7.01 (m, 1H), 6.74 (d, 1H, $J = 8.5$ Hz), 3.62 (t, 2H, $J = 5.6$ Hz), 2.87 (t, 2H, $J = 6.4$ Hz), 2.02-2.08 (m, 2H), 1.33 (s, 9H); ^{13}C NMR (125 MHz, CDCl_3): δ 147.0, 145.2, 145.1, 144.4, 127.7, 126.9, 126.3, 124.6, 124.3, 124.1, 124.0, 122.7, 120.9, 115.3, 51.0, 34.4, 31.4, 27.8, 22.6. MS (FAB, 70 eV): m/z (relative intensity) 347 (M^+ , 100); HRMS calcd for $\text{C}_{23}\text{H}_{25}\text{NS}$: 347.1708, found 347.1708. mp: 97-99 $^\circ\text{C}$.

2-(4-Nitrophenyl)thiophene



取一個三頸瓶，抽灌氮氣並以火焰槍除去瓶中水分，以保持乾燥，再通氮氣十分鐘，使反應在氮氣下進行。將 *p*-bromonitrobenzene (6.22 g, 30.95 mmol)、PdCl₂(PPh₃)₂ (0.65 g, 0.9 mmol) 及 2-tributylstannylthiophene (26.5 mL, 71.0 mmol) 置於三頸瓶中並溶於無水 DMF 中，然後加熱至 90 °C 反應 24 小時。待反應完全後分別使用甲醇萃息及 KF_(aq) 進行洗滌，再用二氯甲烷做萃取，收集有機層後，再加入硫酸鎂除水，抽乾。利用管柱層析法，以 CH₂Cl₂/hexane (1/3) 作為沖提液純化分離，可得到黃色固體 (5.07 g, 24.76 mmol)，產率 80 %。化合物 **2-(4-Nitrophenyl)thiophene** 的光譜數據如下: ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃): δ 8.21 (dt, 2H, J=9.0, 2.5 Hz), 7.71 (dt, 2H, J=9.0, 2.5 Hz), 7.45 (dd, 1H, J=4.0, 1.0 Hz), 7.42 (dd, 1H, J=4.0, 1.0 Hz), 7.13 (dd, 1H, J=5.0, 3.5 Hz). ¹³C NMR (125 MHz, CDCl₃): δ 146.5, 141.5, 140.5, 128.6, 127.6, 125.9, 125.6, 124.3. MS (EI, 70 eV): m/z (relative intensity) 205 (M⁺, 100); HRMS calcd for C₁₀H₇O₂NS: 205.0197, found 205.0196. mp: 138-140 °C.

4-(Thiophen-2-yl)benzenamine

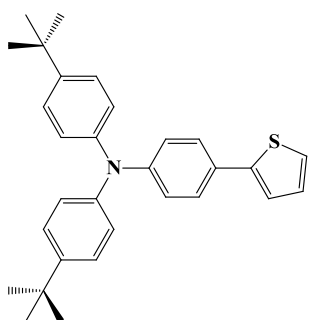


取一個三頸瓶，通氮氣十分鐘，使反應在氮氣下進行。將 SnCl₂·2H₂O (19.26 g, 85.35 mmol) 及 2-(4-Nitrophenyl)thiophene (3.5 g, 17.07 mmol) 置於三頸瓶中並溶於無水乙醇中，然後加熱至回流。在滴加漏斗中加入 NaBH₄ (323 mg, 8.54 mmol) 並溶於無水乙醇，然後慢慢滴入三頸瓶。利用薄膜色層分析追蹤反應，反應完全後，在冰浴下使用去離子水萃息反應。溶液用 1N NaOH 鹼化後，再用 ethyl acetate 做萃取，收集有機層後，再加入硫酸鎂除水，抽乾。利用管柱層析法，以 CH₂Cl₂/hexane (1/1) 作為沖提液純化分離，可得到黃綠色固體 (2.69 g, 15.36 mmol)，產率 90 %。化合物 **4-(Thiophen-2-yl)benzenamine** 的光譜數據如下: ¹H NMR

(400 MHz, CDCl₃): 7.44 (d, 2H, J=8.4 Hz), 7.19 (d, 1H, J=4.8 Hz), 7.17 (d, 1H, J=3.2 Hz), 7.06 (t, 1H, J=4.0 Hz), 6.69 (d, 2H, J=8.4 Hz). ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃): δ 146.0, 145.0, 127.8, 127.1, 125.1, 123.1, 121.3, 115.3. MS (EI, 70 eV): m/z (relative intensity) 175 (M⁺, 100); HRMS calcd for C₁₀H₉NS: 175.0456, found 175.0456. mp: 72~74 °C.

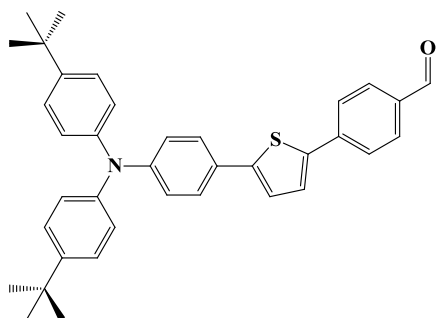
4-*tert*-Butyl-N-(4-*tert*-butylphenyl)-N-(4-(thiophen-2-yl)phenyl)benzenamine

(3-DTB)



取一個三頸瓶，抽灌氮氣並以火焰槍除去瓶中水分，以保持乾燥，再通氮氣十分鐘，使反應在氮氣下進行。將 4-(Thiophen-2-yl)benzenamine (1.5 g, 8.56 mmol)、Pd₂(dba)₃ (296 mg, 0.32 mmol)、dppf (284 mg, 0.51 mmol)、1-*tert*-butyl-4-bromobenzene (4.54 mL, 21.4 mmol) 及 sodium *tert*-butoxide (4.11 g, 42.8 mmol) 置於三頸瓶中並溶於無水甲苯中，然後加熱至 90 °C 反應 15 小時。待反應完全後分別使用去離子水及飽合食鹽水進行洗滌，再加入 ethyl acetate 萃取，收集有機層後，再加入硫酸鎂除水，抽乾。利用管柱層析法，以 hexane 作為沖提液純化分離，可得到黃色固體(1.88 g, 4.28 mmol)，產率 50 %。化合物 **3-DTB** 光譜數據如下：¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ 7.47 (d, 2H, J=8.4 Hz), 7.29 (d, 4H, J=8.0 Hz), 7.23 (d, 2H, J=4.0 Hz), 7.08-7.05 (m, 7H), 1.34 (s, 18H). ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃): δ 147.6, 145.8, 144.8, 144.5, 127.9, 127.7, 126.6, 126.0, 124.0, 123.7, 122.9, 121.9. MS (EI, 70 eV): m/z (relative intensity) 439 (M⁺, 100); HRMS calcd for C₃₀H₃₃NS: 439.2334, found 439.2331. mp: 208-210 °C.

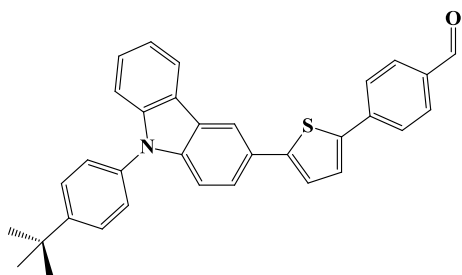
4-(5-(4-(Bis(4-*tert*-butylphenyl)amino)phenyl)thiophen-2-yl)benzaldehyde (4-DTB)



取一個架有滴加漏斗的三頸瓶，抽灌氮氣並以火焰槍除去瓶中水分，以保持乾燥，再通氮氣十分鐘，使反應在氮氣下進行。將**3-DTB** (2.5 g, 5.69 mmol)置於三頸瓶中並溶於無水THF，在低溫-78 °C下緩慢注入正丁基鋰(n-BuLi) (5.4 mL,

8.54 mmol, 1.6 M in hexane)，待完全滴入後回到室溫攪拌半小時，再緩慢滴入 tri-n-butyltin chloride (2.8 mL, 16.1 mmol)。待反應完全後分別使用去離子水及飽合食鹽水進行洗滌，再加入CH₂Cl₂ 萃取，收集有機層後，再加入硫酸鎂除水，抽乾。將中間產物直接與4-bromobenzaldehyde (1.0 g, 5.41 mmol)及PdCl₂(PPh₃)₂ (119 mg, 0.17 mmol)溶於無水DMF中，然後加熱至90 °C反應24小時。待反應完全後分別使用甲醇萃息及KF_(aq)進行洗滌，再用二氯甲烷做萃取，收集有機層後，再加入硫酸鎂除水，抽乾。利用管柱層析法，以CH₂Cl₂/hexane (1/1)作為沖提液純化分離，可得到黃色固體(2.78 g, 5.12 mmol)，產率90 %。化合物**4-DTB**的光譜數據如下：¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ 10.01 (s, 1H), 7.90 (d, 2H, J=8.0 Hz), 7.77 (d, 2H, J=8.4 Hz), 7.49 (d, 2H, J=8.4 Hz), 7.44 (d, 1H, J=4.0 Hz), 7.31 (d, 4H, J=8.8 Hz), 7.24 (d, 1H, J=4.0 Hz), 7.09 (d, 4H, J=8.8 Hz), 7.07 (d, 2H, J=8.4 Hz), 1.35 (s, 18H). ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃): δ 191.4, 148.2, 146.2, 144.5, 140.3, 140.2, 134.7, 130.5, 126.7, 126.4, 126.1, 125.4, 124.4, 123.1, 122.3, 34.3, 31.4. MS (FAB, 70 eV): m/z (relative intensity) 544 (M⁺H⁺, 100); HRMS calcd for C₃₇H₃₈NOS: 544.2674, found 544.2682. mp: 235-237 °C.

4-(5-(9-(4-*tert*-butylphenyl)-9*H*-carbazol-3-yl)thiophen-2-yl)benzaldehyde (4-CB).

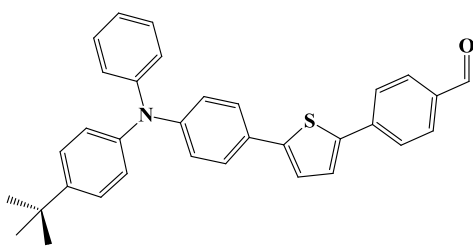


化合物 **4-CB** 的合成步驟是參照化合物 **4-DTB**。化合物 **4-CB** 為黃色固體，產率 75 %，

化合物 **4-CB** 的光譜數據如下：¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ 10.02 (s, 1H), 8.42 (s, 1H), 8.21

(d, 1H, J=7.6 Hz), 7.92 (d, 2H, J=8.4 Hz), 7.83 (d, 2H, J=8.4 Hz), 7.71 (d, 1H, J=8.4 Hz), 7.65 (d, 2H, J=8.4 Hz), 7.52-7.44 (m, 6H), 7.41 (d, 1H, J=3.6 Hz), 7.36-7.32 (m, 1H), 1.46 (s, 9H). ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃): δ 191.4, 150.7, 147.4, 141.6, 140.8, 140.5, 140.3, 134.8, 134.5, 130.5, 126.8, 126.5, 126.3, 126.1, 125.9, 125.4, 124.1, 123.8, 123.4, 123.0, 120.4, 120.1, 117.6, 110.4, 110.2, 34.8, 31.4. MS (FAB, 70 eV): m/z (relative intensity) 485 (M⁺, 100); HRMS calcd for C₃₃H₂₇NOS: 485.1813, found 485.1814. mp: 251-253 °C.

4-(5-(4-(N-(4-*tert*-butylphenyl)-N-phenyl)amino)phenyl)thiophen-2-yl)benzaldehyde (4-TB).



化合物 **4-TB** 的合成步驟是參照化合物 **4-DTB**。化合物 **4-TB** 為黃色固體，產率 71 %，

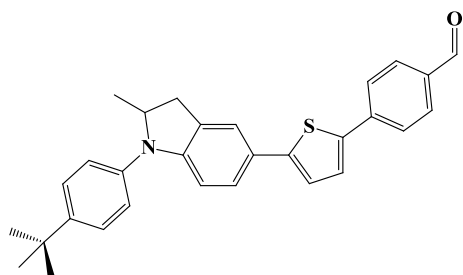
化合物 **4-TB** 的光譜數據如下：¹H NMR (500 MHz, CDCl₃): δ 9.97 (s, 1H), 7.86 (d, 2H, J=8.5

Hz), 7.74 (d, 2H, J=8.0 Hz), 7.47 (d, 2H, J=8.5 Hz), 7.41 (d, 1H, J=4.0 Hz), 7.27 (d, 2H, J=8.5 Hz), 7.25 (d, 2H, J=8.0 Hz), 7.21 (d, 1H, J=4.0 Hz), 7.11 (d, 2H, J=8.5 Hz), 7.06-7.04 (m, 5H), 1.31 (s, 9H). ¹³C NMR (125 MHz, CDCl₃): δ 191.2, 147.9, 147.3, 146.5, 146.1, 144.4, 140.4, 140.1, 134.8, 130.4, 129.2, 127.1, 126.4, 126.1, 126.0, 125.4, 124.5, 124.4, 123.2, 123.0, 122.8, 34.3, 31.3. MS (FAB, 70 eV): m/z (relative

intensity) 488 (M^+H^+ , 100); HRMS calcd for $C_{33}H_{30}NOS$: 488.2048, found 488.2053.
mp: 157-159 °C.

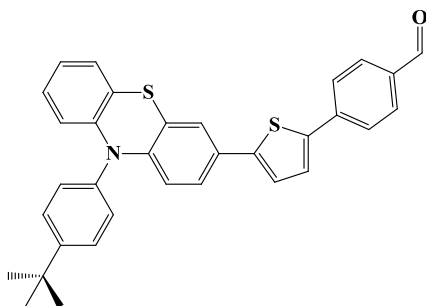


4-(5-(1-(4-*tert*-butylphenyl)-2-methylindolin-5-yl)thiophen-2-yl)benzaldehyde
(4-5TB).



化合物 **4-5TB** 的合成步驟是參照化合物 **4-DTB**。化合物 **4-5TB** 為橘色固體，產率 70 %，化合物 **4-5TB** 的光譜數據如下： 1H NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ 10.00 (s, 1H), 7.89 (d, 2H, $J=8.0$ Hz), 7.77 (d, 2H, $J=8.0$ Hz), 7.44-7.41 (m, 4H), 7.34 (d, 1H, $J=8.4$ Hz), 7.21 (d, 2H, $J=8.8$ Hz), 7.19 (d, 1H, $J=4.0$ Hz), 6.80 (d, 1H, $J=8.4$ Hz), 4.46-4.41 (m, 1H), 3.39 (dd, 1H, $J=15.2, 8.8$ Hz), 2.82 (dd, 1H, $J=15.6, 8.8$ Hz), 1.37 (s, 9H), 1.35 (s, 3H). ^{13}C NMR (100 MHz, $CDCl_3$): δ 191.4, 149.2, 147.4, 146.3, 140.4, 140.0, 139.2, 134.5, 130.5, 130.2, 126.2, 126.1, 125.2, 124.2, 122.4, 122.1, 121.6, 108.0, 60.2, 36.8, 34.3, 31.4, 20.1. MS (FAB, 70 eV): m/z (relative intensity) 451 (M^+ , 100); HRMS calcd for $C_{30}H_{29}NOS$: 451.1970, found 451.1967. mp: 159-161 °C.

4-(5-(10-(4-*tert*-butylphenyl)-10H-phenothiazin-3-yl)thiophen-2-yl)benzaldehyde
(4-PT).

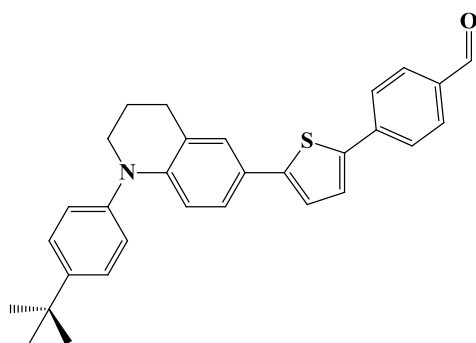


化合物 **4-PT** 的合成步驟是參照化合物 **4-DTB**。化合物 **4-PT** 為橘色固體，產率 81 %，化合物 **4-PT** 的光譜數據如下： 1H NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ 7.85 (dd, 2H, $J=8.4, 1.6$ Hz), 7.71 (d, 2H, $J=8.4$ Hz), 7.60 (dd, 2H, $J=8.4, 2.0$ Hz), 7.37 (d, 1H,

J=3.9 Hz), 7.29 (dd, 2H, J=8.4, 2.0 Hz), 7.24 (s, 1H), 7.14 (d, 1H, J=3.9 Hz), 7.07 (dd, 1H, J=8.6, 2.1 Hz), 6.99 (dd, 1H, J=7.4, 1.8 Hz), 6.78-6.85 (m, 2H), 6.17 (d, 1H, J=7.8 Hz), 6.15 (d, 1H, J=8.5 Hz), 1.40 (s, 9H). ¹³C NMR (125 MHz, CDCl₃): δ 191.3, 151.7, 145.0, 144.2, 143.8, 140.6, 140.0, 137.7, 134.9, 130.4, 130.2, 128.1, 127.7, 127.0, 126.6, 126.0, 125.5, 124.3, 123.6, 123.2, 122.5, 120.4, 119.0, 115.9, 34.8, 31.4. MS (FAB, 70 eV): m/z (relative intensity) 517 (M⁺, 100); HRMS calcd for C₃₃H₂₇NOS₂: 517.1534, found 517.1529. mp: 199-201 °C.

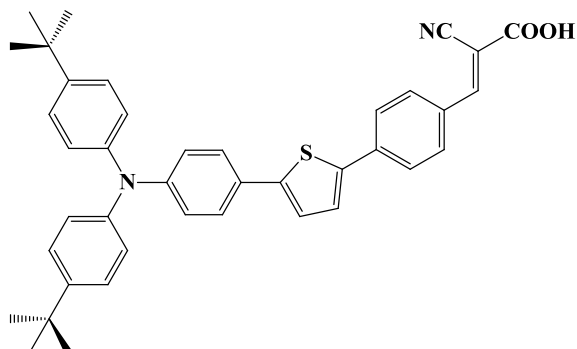
4-(5-(1-(4-*tert*-butylphenyl)-1,2,3,4-tetrahydroquinolin-6-yl)thiophen-2-yl)

benzaldehyde (4-6TB).



化合物 **4-6TB** 的合成步驟是參照化合物 **4-DTB**。化合物 **4-6TB** 為黃色固體，產率 64 %，化合物 **4-6TB** 的光譜數據如下：¹H NMR (500 MHz, CDCl₃): δ 9.96 (s, 1H), 7.85 (d, 2H, J=8.3 Hz), 7.72 (d, 2H, J = 8.3 Hz), 7.37-7.39 (m, 3H), 7.30 (s, 1H), 7.16-7.19 (m, 3H), 7.13 (d, 1H, J = 3.8 Hz), 6.67 (d, 1H, J = 8.5 Hz), 3.64 (t, 2H, J = 5.6 Hz), 2.89 (t, 2H, J = 6.3 Hz), 2.04-2.09 (m, 2H), 1.33 (s, 9H). ¹³C NMR (125 MHz, CDCl₃): δ 191.3, 147.5, 147.2, 145.0, 144.8, 140.4, 139.3, 134.5, 130.4, 126.8, 126.4, 126.0, 125.2, 124.9, 124.1, 123.8, 123.2, 122.1, 115.1, 51.1, 34.4, 31.4, 27.8, 22.5. MS (FAB, 70 eV): m/z (relative intensity) 451 (M⁺, 100); HRMS calcd for C₃₀H₂₉NOS: 451.1970, found 451.1979. mp: 177-179 °C.

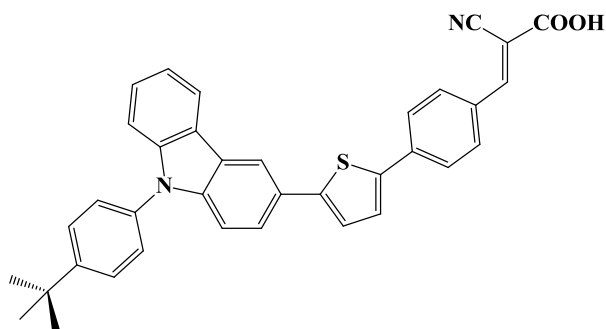
(E)-3-(4-(5-(4-(Bis(4-*tert*-butylphenyl)amino)phenyl)thiophen-2-yl)phenyl)-2-cyanoacrylic acid (DTB-PSP).



取一個三頸瓶，通氮氣十分鐘，使反應在氮氣下進行。將 **6-DTB** (1.05 g, 1.93 mmol)、cyanoacetic acid (165 mg, 1.93 mmol)及 ammonium acetate (38 mg, 0.48 mmol)置於三頸瓶中並溶於醋酸

中，然後加熱至 90-100 °C 反應 12 小時。待反應完全後分別使用去離子水進行洗滌，再加入 CH₂Cl₂ 萃取，收集有機層後，再加入硫酸鎂除水，抽乾。利用管柱層析法，以 CH₂Cl₂/acetic acid (19/1)作為沖提液純化分離，可得到黑色固體(718 mg, 1.17 mmol)，產率 61 %。化合物 **DTB-PSP** 光譜數據如下：¹H NMR (400 MHz, DMSO-d₆): δ 8.26 (s, 1H), 8.07 (d, 2H, J=8.4 Hz), 7.87 (d, 2H, J=8.4 Hz), 7.74 (d, 1H, J=4.0 Hz), 7.59 (d, 2H, J=8.8 Hz), 7.46 (d, 1H, J=3.6 Hz), 7.36 (d, 4H, J=8.8 Hz), 7.00 (d, 4H, J=8.8 Hz), 6.93 (d, 2H, J=8.4 Hz), 1.28 (s, 18H). ¹³C NMR (100 MHz, DMSO-d₆): δ 163.7, 148.0, 146.4, 145.3, 144.5, 140.3, 137.9, 131.8, 131.0, 127.6, 126.9, 126.8, 126.6, 125.7, 124.7, 124.5, 122.1, 34.5, 31.6. MS (FAB, 70 eV): m/z (relative intensity) 611 (M⁺H⁺, 100); HRMS calcd for C₄₀H₃₉N₂O₂S: 611.2732, found 611.2741. mp: 278-280 °C.

(E)-3-(4-(5-(9-(4-*tert*-butylphenyl)-9H-carbazol-3-yl)thiophen-2-yl)phenyl)-2-cyanoacrylic acid (CB-PSP).



化合物 **CB-PSP** 的合成步驟是參

照化合物 **DTB-PSP**。化合物 **CB-PSP**

為暗紅色固體，產率 70 %，化合物

CB-PSP 的光譜數據如下：¹H NMR

(400 MHz, CDCl₃): δ 8.66 (s, 1H),

8.36 (d, 1H, J=7.6 Hz), 8.32 (s, 1H), 8.12 (d, 2H, J=8.0 Hz), 7.93 (d, 2H, J=8.0 Hz),

7.83 (d, 1H, J=4.0 Hz), 7.80 (d, 1H, J=8.4 Hz), 7.72 (d, 2H, J=8.0 Hz), 7.67 (d, 1H,

J=4.0 Hz), 7.59 (d, 2H, J=8.0 Hz), 7.49-7.39 (m, 3H), 7.34 (t, 1H, J=7.2 Hz), 1.41 (s,

9H). ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃): δ 163.8, 153.6, 150.7, 146.6, 141.2, 140.4, 140.2,

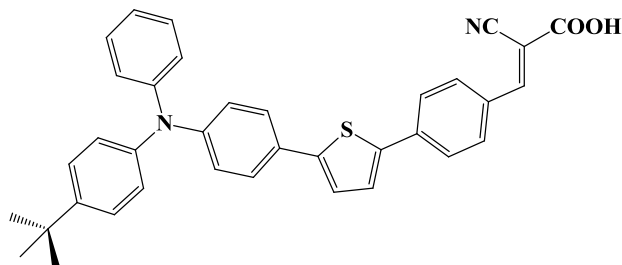
138.3, 134.4, 132.1, 130.6, 127.9, 127.4, 127.2, 126.6, 126.0, 125.7, 124.7, 124.6,

123.7, 123.0, 121.4, 120.8, 117.9, 116.9, 110.8, 110.4, 35.0, 31.6. MS (FAB, 70 eV):

m/z (relative intensity) 552 (M⁺, 100); HRMS calcd for C₃₆H₂₈N₂O₂S: 552.1871, found

552.1869. mp: 298-300 °C.

(E)-3-(4-(5-(4-(N-(4-*tert*-butylphenyl)-N-phenyl)amino)phenyl)thiophen-2-yl)phenyl)-2-cyanoacrylic acid (TB-PSP).



化合物 **TB-PSP** 的合成步驟是

參照化合物 **DTB-PSP**。化合物

TB-PSP 為暗紅色固體，產率 64

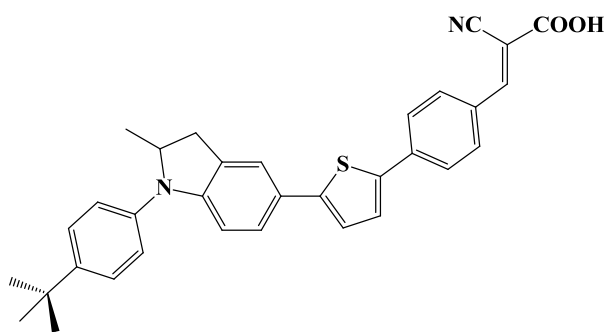
%，化合物 **TB-PSP** 的光譜數據如

下：¹H NMR (400 MHz, DMSO-d₆): δ 8.30 (s, 1H), 8.09 (d, 2H, J=8.0 Hz), 7.88 (d, 2H,

J=8.0 Hz), 7.76 (d, 1H, J=3.6 Hz), 7.61 (d, 2H, J=8.4 Hz), 7.49 (d, 1H, J=3.6 Hz),

7.38-7.31 (m, 4H), 7.09-7.05 (m, 3H), 7.02 (d, 2H, J=8.4 Hz), 6.97 (d, 2H, J=8.4 Hz), 1.29 (s, 9H). ^{13}C NMR (100 MHz, DMSO- d_6): δ 163.7, 147.8, 147.2, 146.6, 145.2, 144.4, 140.3, 138.1, 131.9, 130.8, 130.0, 127.8, 127.0, 126.9, 125.7, 124.9, 124.7, 124.6, 123.8, 122.7, 34.5, 31.6. MS (FAB, 70 eV): m/z (relative intensity) 555 (M^+H^+ , 100); HRMS calcd for $\text{C}_{36}\text{H}_{31}\text{N}_2\text{O}_2\text{S}$: 555.2106, found 555.2113. mp: 274-276 °C.

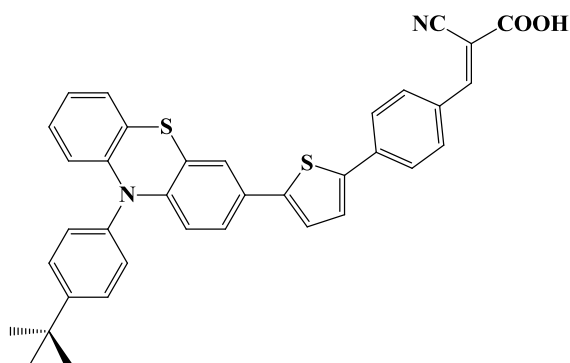
(E)-3-(4-(5-(1-(4-*tert*-butylphenyl)-2-methylindolin-5-yl)thiophen-2-yl)phenyl)-2-cyanoacrylic acid (5TB-PSP).



化合物 **5TB-PSP** 的合成步驟是參照化合物 **DTB-PSP**。化合物 **5TB-PSP** 為黑色固體，產率 65%，化合物 **5TB-PSP** 的光譜數據如下：

^1H NMR (400 MHz, DMSO- d_6): δ 8.29 (s, 1H), 8.08 (d, 2H, J=8.4 Hz), 7.85 (d, 2H, J=8.4 Hz), 7.72 (d, 1H, J=3.6 Hz), 7.50 (s, 1H), 7.44-7.35 (m, 4H), 7.22 (d, 2H, J=8.4 Hz), 6.74 (d, 1H, J=8.4 Hz), 4.53-4.44 (m, 1H), 3.40-3.36 (m, 1H), 2.76 (dd, 1H, J=16.2, 7.6 Hz), 1.30 (s, 9H), 1.25 (s, 3H). ^{13}C NMR (100 MHz, DMSO- d_6): δ 163.8, 148.9, 146.7, 145.8, 139.9, 138.8, 132.0, 130.8, 127.7, 127.4, 126.5, 125.5, 125.4, 124.0, 123.2, 122.5, 121.5, 107.8, 59.6, 36.4, 34.5, 31.6, 20.2. MS (FAB, 70 eV): m/z (relative intensity) 518 (M^+ , 100); HRMS calcd for $\text{C}_{33}\text{H}_{30}\text{N}_2\text{O}_3\text{S}$: 518.2028, found 518.2026 mp: 267-269 °C.

(E)-3-(4-(5-(10-(4-*tert*-butylphenyl)-10*H*-phenothiazin-3-yl)thiophen-2-yl)phenyl)-2-cyanoacrylic acid (PT-PSP).

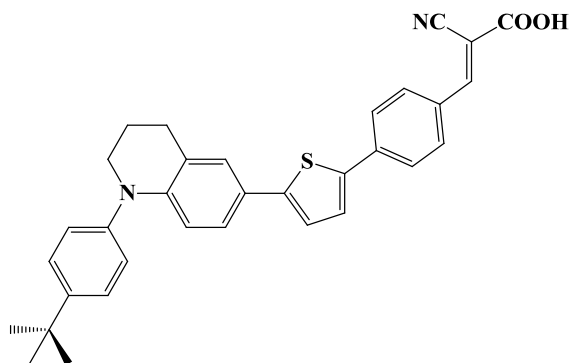


化合物 **PT-PSP** 的合成步驟是參照

化合物 **DTB-PSP**。化合物 **PT-PSP** 為暗紅色固體，產率 60 %，化合物 **PT-PSP** 的光譜數據如下：¹H NMR (500 MHz, DMSO-*d*₆): δ 7.85 (s, 1H), 7.80 (d, 2H, J=8.5 Hz), 7.65-7.68 (m, 5H), 7.43 (d,

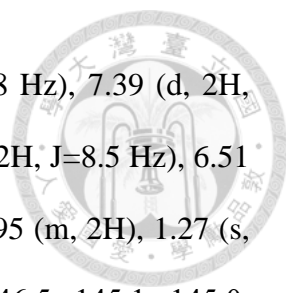
1H, J=3.9 Hz), 7.37 (d, 1H, J=2.2 Hz), 7.33 (d, 2H, J=8.5 Hz), 7.22 (dd, 2H, J=8.5, 2.1 Hz), 7.05 (dd, 1H, J=7.6, 1.5 Hz), 6.91 (td, 1H, J=7.6, 1.5 Hz), 6.83 (td, 1H, J=7.3, 1.0 Hz), 6.08 (d, 1H, J=8.5 Hz), 6.07 (d, 1H, J=5.8 Hz), 4.70 (s, 2H), 1.34 (s, 9H). ¹³C NMR (125 MHz, DMSO-*d*₆): δ 193.4, 167.7, 166.8, 151.7, 143.8, 143.7, 143.6, 140.7, 137.7, 136.3, 133.6, 132.2, 132.0, 130.4, 128.3, 128.2, 127.9, 127.3, 127.1, 126.1, 125.0, 124.9, 123.5, 123.3, 121.6, 120.2, 118.7, 116.4, 116.2, 45.6, 35.0, 31.6. MS (FAB, 70 eV): m/z (relative intensity) 584 (M⁺, 100); HRMS calcd for C₃₆H₂₈N₂O₂S₂: 584.1592, found 584.1594. mp: 302-304 °C.

(E)-3-(4-(5-(1-(4-*tert*-butylphenyl)-1,2,3,4-tetrahydroquinolin-6-yl)thiophen-2-yl)phenyl)-2-cyanoacrylic acid (6TB-PSP).



化合物 **6TB-PSP** 的合成步驟是參

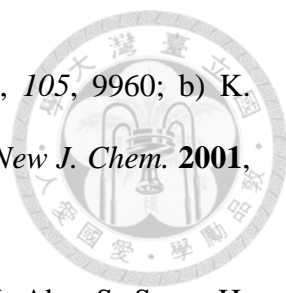
照化合物 **DTB-PSP**。化合物 **6TB-PSP** 為黑色固體，產率 52 %，化合物 **6TB-PSP** 的光譜數據如下：¹H NMR (500 MHz, DMSO-*d*₆): δ 8.24 (s, 1H),

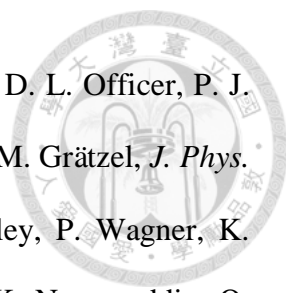



8.03 (d, 2H, J=8.5 Hz), 7.81 (d, 2H, J=8.5 Hz), 7.67 (d, 1H, J=3.8 Hz), 7.39 (d, 2H, J=8.5 Hz), 7.31-7.34 (m, 2H), 7.21 (dd, 1H, J=8.5, 2.0 Hz), 7.16 (d, 2H, J=8.5 Hz), 6.51 (d, 1H, J=8.5 Hz), 3.56 (t, 2H, J=5.5 Hz), 2.82 (t, 2H, J=5.5 Hz), 1.95 (m, 2H), 1.27 (s, 9H). ¹³C NMR (125 MHz, DMSO-d₆): δ 163.8, 153.2, 147.3, 146.5, 145.1, 145.0, 139.0, 138.3, 132.0, 130.5, 127.7, 126.8, 125.5, 125.1, 124.4, 124.3, 123.2, 123.0, 117.2, 115.0, 51.1, 34.6, 31.6, 27.6, 22.4. MS (FAB, 70 eV): m/z (relative intensity) 518 (M⁺, 100); HRMS calcd for C₃₃H₃₀N₂O₂S: 518.2028, found 518.2024. mp: 234~236 °C.

2-8 參考資料

1. a) B. O'Regan, M. Grätzel, *Nature* **1991**, 353, 737; b) M. Grätzel, *Nature* **2001**, 414, 338.
2. a) M. K. Nazeeruddin, A. Key, I. Rodicio, R. Humphry-Baker, E. Müller, P. Liska, N. Vlachopoulos, M. Grätzel, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 6382; b) M. K. Nazeeruddin, S. M. Zakeeruddin, R. Humphry-Baker, M. Jirousek, P. Liska, N. Vlachopoulos, V. Shklover, C. H. Fischer, M. Grätzel, *Inorg. Chem.* **1999**, 38, 6298 ; c) M. K. Nazeeruddin, P. Péchy, T. Renouard, S. M. Zakeeruddin, R. Humphry-Baker, P. Comte, P. Liska, L. Cevey, E. Costa, V. Shklover, L. Spiccia, G. B. Deacon, C. A. Bignozzi, M. Grätzel, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 1613 ; d) M. Grätzel, *Inorg. Chem.* **2005**, 44, 6841.
3. a) Z.-S. Wang, Y. Cui, K. Hara, Y. Dan-oh, C. Kasada, A. Shinpo, *Adv. Mater.* **2007**, 19, 1138; b) K. Hara, K. Miyamoto, Y. Abe, M. Yanagida, *J. Phys. Chem. B* **2005**, 109, 23776.
4. D. Kuang, S. Uchida, R. Humphry-Baker, S. M. Zakeeruddin, M. Grätzel, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2008**, 47, 1923.

- 
5. a) A. Ehret, L. Stuhl, M. T. Spitler, *J. Phys. Chem. B* **2001**, *105*, 9960; b) K. Sayama, K. Hara, Y. Ohga, A. Shinpou, S. Suga, H. Arakawa, *New J. Chem.* **2001**, *25*, 200.
6. K. Sayama, S. Tsukagoshi, K. Hara, Y. Ohga, A. Shinpou, Y. Abe, S. Suga, H. Arakawa, *J. Phys. Chem. B* **2002**, *106*, 1363.
7. a) Q.-H. Yao, L. Shan, F.-Y. Li, D.-D. Yin, C.-H. Huang, *New J. Chem.* **2003**, *27*, 1277; b) Q.-H. Yao, F.-S. Meng, F.-Y. Li, H. Tian, C.-H. Huang, *J. Mater. Chem.* **2003**, *13*, 1048.
8. a) S. Ferrere, B. A. Gregg, *New J. Chem.* **2002**, *26*, 1155; b) T. Edvinsson, C. Li, N. Pschirer, J. Schöneboom, F. Eickemeyer, R. Sens, G. Boschloo, A. Herrmann, K. Müllen, A. Hagfeldt, *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 15137; c) Y. Shibano, T. Umeyama, Y. Matano, H. Imahori, *Org. Lett.* **2007**, *9*, 1971; d) J. Fortage, M. Séverac, C. H. Rassin, Y. Pellegrin, E. Blart, F. Odobel, *J. Photochem. Photobiol., A* **2008**, *197*, 156; e) H. Imahori, T. Umeyama, S. Ito, *Acc. Chem. Res.* **2009**, *42*, 1809.
9. a) S. Ko, H. Choi, M.-S. Kang, H. Hwang, H. Ji, J. Kim, J. Ko, Y. Kang, *J. Mater. Chem.* **2010**, *20*, 2391; b) L.-Y. Lin, C.-H. Tsai, K.-T. Wong, T.-W. Huang, L. Hsieh, S.-H. Liu, H.-W. Lin, C.-C. Wu, S.-H. Chou, S.-H. Chen, A.-I. Tsai, *J. Org. Chem.* **2010**, *75*, 4778.
10. a) N. Cho, H. Choi, D. Kim, K. Song, M. S. Kang, S. O. Kang, J. Ko, *Tetrahedron* **2009**, *65*, 6236; b) D. Heredia, J. Natera, M. Gervaldo, L. Otero, F. Fungo, C. Y. Lin, K. T. Wong, *Org. Lett.* **2010**, *12*, 12; c) G. Zhou, N. Pschirer, J. C. Schöneboom, F. Eickemeyer, M. Baumgarten, K. Müllen, *Chem. Mater.* **2008**, *20*, 1808.

- 
11. a) Q. Wang, W. M. Campbell, E. E. Bonfantani, K. W. Jolley, D. L. Officer, P. J. Walsh, K. C. Gordon, R. Humphry-Baker, M. K. Nazeeruddin, M. Grätzel, *J. Phys. Chem. C* **2005**, *109*, 15397; b) W. M. Campbell, K. W. Jolley, P. Wagner, K. Wagner, P. J. Walsh, K. C. Gordon, L. Schmidt-Mende, M. K. Nazeeruddin, Q. Wang, M. Grätzel, D. L. Officer, *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 11760; c) S. Eu, S. Hayashi, T. Umeyama, A. Oguro, M. Kawasaki, N. Kadota, Y. Matano, H. Imahori, *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 3528; d) J.-J. Cid, J.-H. Yum, S.-R. Jang, M. K. Nazeeruddin, E. Martínez-Ferrero, E. Palomares, J. Ko, M. Grätzel, T. Torres, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2007**, *46*, 8358; e) H.-P. Lu, C.-L. Mai, C.-Y. Tsia, S.-J. Hsu, C.-P. Hsieh, C.-L. Chiu, C.-Y. Yeh, E. W.-G. Diau, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2009**, *11*, 10270; f) C.-P. Hsieh, H.-P. Lu, C.-L. Chiu, C.-W. Lee, S.-H. Chuang, C.-L. Mai, W.-N. Yen, S.-J. Hsu, E. W.-G. Diau, C.-Y. Yeh, *J. Mater. Chem.* **2010**, *20*, 1127; g) H. Imahori, Y. Matsubara, H. Iijima, T. Umeyama, Y. Matano, S. Ito, M. Niemi, N. V. Tkachenko, H. Lemmetyinen, *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114*, 10656; h) Y. Liu, X. Guo, N. Xiang, B. Zhao, H. Huang, H. Li, P. Shen, S. Tan, *J. Mater. Chem.* **2010**, *20*, 1140; i) T. Bessho, S. M. Zakeeruddin, C.-Y. Yeh, E. W.-G. Diau, M. Grätzel, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 6646; j) C.-L. Mai, W.-K. Huang, H.-P. Lu, C.-W. Lee, Y.-R. Liang, E. W.-G. Diau, C.-Y. Yeh, *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 809; k) N. Xiang, X. Huang, X. Feng, Y. Liu, B. Zhao, L. Deng, P. Shen, J. Fei, S. Tan, *Dyes and Pigments* **2011**, *88*, 75.
12. a) Y. J. Chang, T. J. Chow, *Tetrahedron* **2009**, *65*, 4726; b) Y. J. Chang, T. J. Chow, *Tetrahedron* **2009**, *65*, 9626 ; c) Y. J. Chang, T. J. Chow, *J. Mater. Chem.* **2011**, *21*, 9523.
13. M. V. Nandakumar, J. G. Verkade, *Tetrahedron* **2005**, *61*, 9775.

- 
14. E. Knoevenagel, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1922**, *35*, 29.
15. a) H. Choi, J. K. Lee, K. Song, S. O. Kang, J. Ko, *Tetrahedron* **2007**, *63*, 3115; b) R. Chen, X. Yang, H. Tian, X. Wang, A. Hagfeldt, L. Sun, *Chem. Mater.* **2007**, *19*, 4007; c) H. Tian, X. Yang, R. Chen, R. Zhang, A. Hagfeldt, L. Sun, *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 11023.
16. a) A. Hagfeldt, M. Grätzel, *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 49; b) K. Kalyanasundaram, M. Grätzel, *Coord. Chem. Rev.* **1998**, *177*, 347; c) K. Hara, T. Sato, R. Katoh, A. Furube, Y. Ohga, A. Shinpo, S. Suga, K. Sayama, H. Sugihara, H. Arakawa, *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 597.
17. a) Y. Shao, L. F. Molnar, Y. Jung, J. Kussmann, C. Ochsenfeld, S. T. Brown, A. T. B. Gilbert, L. V. Slipchenko, S. V. Levchenko, D. P. O'Neill, R. A. Jr. DiStasio, R. C. Lochan, T. Wang, G. J. O. Beran, N. A. Besley, J. M. Herbert, C. Y. Lin, T. V. Voorhis, S. H. Chien, A. Sodt, R. P. Steele, V. A. Rassolov, P. E. Maslen, P. P. Korambath, R. D. Adamson, B. Austin, J. Baker, E. F. C. Byrd, H. Dachsel, R. J. Doerksen, A. Dreuw, B. D. Dunietz, A. D. Dutoi, T. R. Furlani, S. R. Gwaltney, A. Heyden, S. Hirata, C.-P. Hsu, G. Kedziora, R. Z. Khalliulin, P. Klunzinger, A. M. Lee, M. S. Lee, W. Z. Liang, I. Lotan, N. Nair, B. Peters, E. I. Proynov, P. A. Pieniazek, Y. M. Rhee, J. Ritchie, E. Rosta, C. D. Sherrill, A. C. Simmonett, J. E. Subotnik, H. L., III Woodcock, W. Zhang, A. T. Bell, A. K. Chakraborty, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2006**, *8*, 3172.
18. a) F. Fabregat-Santiago, J. Bisquerta, G. Garcia-Belmonte, G. Boschloo, A. Hagfeldt, *Solar. Energy Materials & Solar Cells* **2005**, *87*, 117; b) Q. Wang, J.-E. Moser, M. Grätzel, *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 14945.
19. a) K. Hara, Y. Dan-oh, C. Kasada, Y. Ohga, A. Shinpo, S. Suga, K. Sayama, H.



Arakawa, *Langmuir* **2004**, *20*, 4205; b) Z.-S. Wang, Y. Cui, Y. Dan-oh, C. Kasada, A. Shinpo, K. Hara, *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 7224; c) B. Liu, W. Zhu, Q. Zhang, W. Wu, M. Xu, Z. Ning, Y. Xie, H. Tian, *Chem. Commun.* **2009**, 1766; d) P. Shen, Y. Liu, X. Huang, B. Zhao, N. Xiang, J. Fei, L. Liu, X. Wang, H. Huang, S. Tan, *Dyes and Pigments* **2009**, *83*, 187; e) H. Tian, X. Yang, J. Cong, R. Chen, C. Teng, J. Liu, Y. Hao, L. Wang, L. Sun, *Dyes and Pigments* **2010**, *84*, 62; f) D. Sahu, H. Padhy, D. Patra, J.-F. Yin, Y.-C. Hsu, J.-T. Lin, K.-L. Lu, K.-H. Wei, H.-C. Lin, *Tetrahedron* **2011**, *67*, 303.



第三章

寡聚吩噻嗪在染敏化太陽能電池的應用



3-1 介紹

同 2-1 所述，高效率的鈦金屬錯合物(Ru-dye)所製成的染敏化太陽能電池，雖然有相當高的效率，例如 N719，其光電轉換效率可高達 11 % 之上，但因為製作成本過高。因此有機染料開始被廣泛研究。在染料的設計上， V_{oc} 和 J_{sc} 的改善是相當重要的，對於 V_{oc} 而言，減少電荷再結合(charge recombination)的情況可以使電流流失的量降到最少，而對於後者來講，提高吸收範圍的寬廣和莫耳吸收係數的強度都有助於吸收較大量的光能。在實驗室之前的研究中，發現使用非共軛的 [2.2]paracyclophane 官能團¹，來做為染敏化太陽能電池，以此染料所做出來的元件由於電荷再結合變慢，所以得到一個較高的 V_{oc} ，但是使用非共軛架橋，造成吸收光譜範圍的不夠寬廣，使其吸收的光能不足造成了 J_{sc} 量相當小。在此，我們嘗試使用一個不完全共軛的分子 phenothiazine，來作為我們染料的主體。phenothiazine²⁻⁵ 本身具有多電子性的氮和硫兩個原子在中間的環，並且分子並不共平面，在中間環是呈現稍微彎曲的構型，在此我們假設這個非平面的結構可能會減緩激發態的電荷重組速度，當此分子受光激發時可能會因為其電荷分布變化而調整分子構型，並且對於 π -共軛系統，不論是分子的彎曲或是由於雜原子所造成的 π -共軛中斷，都可能會使電子移動率降低。而只要使電荷分離狀態具有較長的存在時間，可以減少電荷再結合的情況，以增加光電流的量。並且非平面的構型可以減少分子本身的堆疊。phenothiazine 的多電子性質在作為光致電荷轉移的反應時，是可以作為一個相當良好的推電子基。因此我們將 phenothiazine 作為一個單位，將其分別作成雙聚體和三聚體，藉此延長其吸收範圍和增加其推電子性質，期望可以加強元件的 J_{sc} 。



3-2 染料合成

在此系列設計了兩種系列的染料，分別作成 phenothiazine 的單體、雙聚體和三聚體，並且為了減少分子堆疊的可能，在 phenothiazine 的 N 原子上分別接上 hexyl group 和 4-(hexyloxy)phenyl group 其結構示於圖 3-1，而分子合成途徑示於圖 3-2。

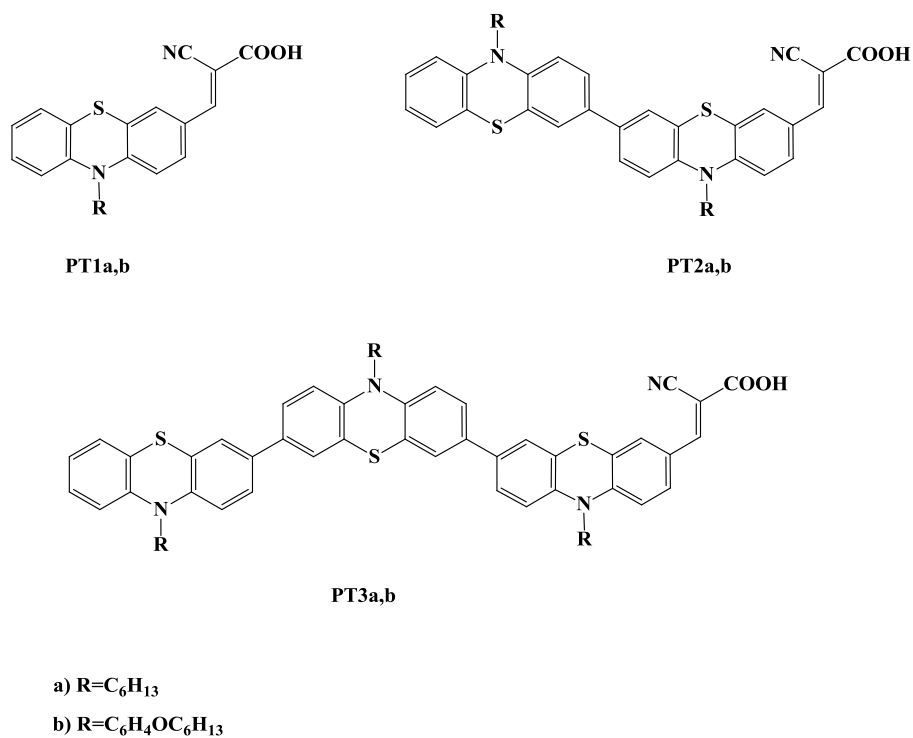
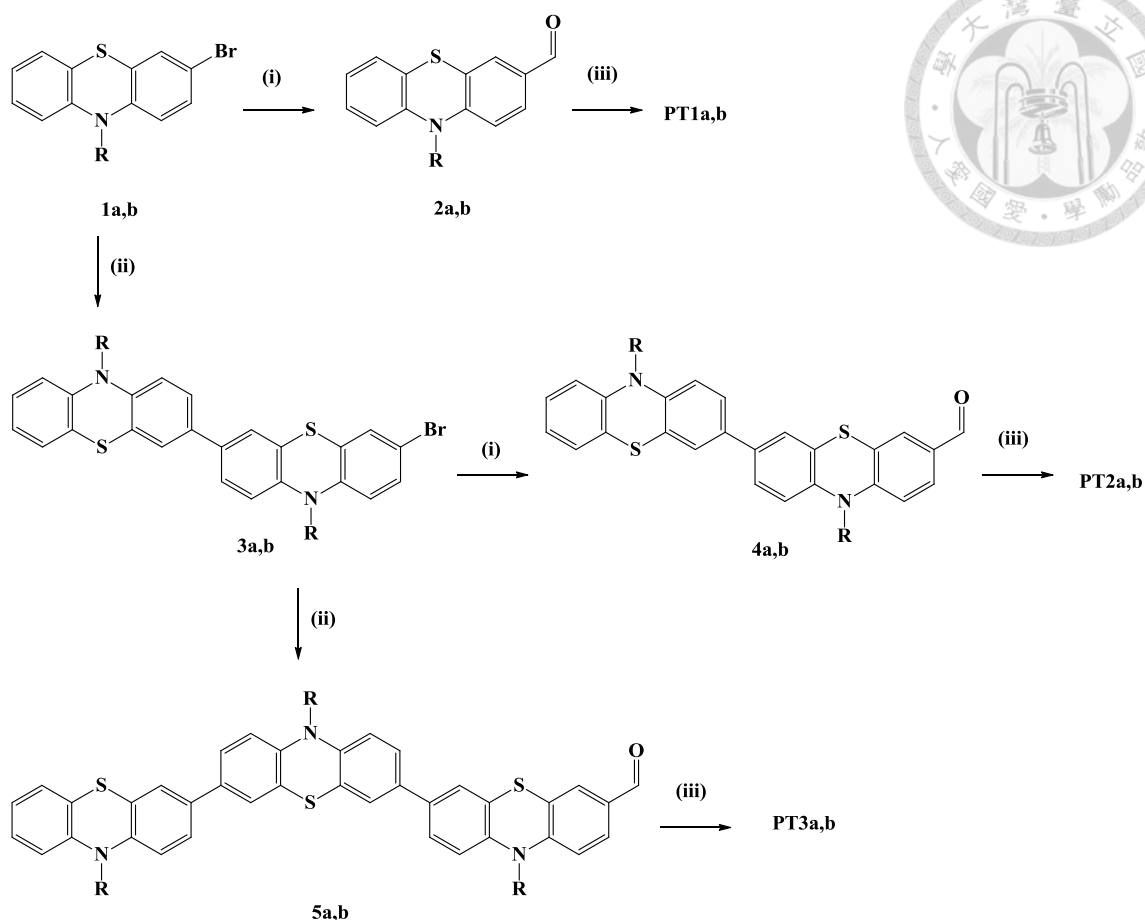


圖 3-1 PT 系列分子結構



- a) R = C₆H₁₃
b) R = C₆H₄OC₆H₁₃

(i) n-BuLi, DMF, THF, -78 °C; (ii) (a) n-BuLi, triisopropylborate, THF, followed by HCl (aq), (b) Pd(PPh₃)₄, 3,7-dibromo-10-hexyl-10*H*-phenothiazine or 3,7-dibromo-10-(4-(hexyloxy)phenyl)-10*H*-phenothiazine and 7-bromo-10-hexyl-10*H*-phenothiazine-3-carbaldehyde or 7-bromo-10-(4-(hexyloxy)phenyl)-10*H*-phenothiazine-3-carbaldehyde, toluene/THF (2/1), K₂CO₃ (2M); (iii) cyanoacetic acid, NH₄OAc, AcOH, 90-100 °C.

圖 3-2 PT 系列分子合成路徑

主要的合成路徑為將分別具有 hexyl group 和 4-(Hexyloxy)phenyl group 的 phenothiazine 以 NBS 溴化，利用管柱層析分離出單溴化合物 1a,b，在低溫下利用 n-BuLi 和 DMF 生成醛基，得到化合物 2a,b，最後以 Knoevenagel condensation 與 氰基乙酸做縮合反應⁶合成出 PT1a,b。而 PT2a,b 為利用 1a,b 在低溫下先進行硼酸

化，再以 Suzuki coupling⁷ 去合成出 3a,b，最後同樣在低溫下利用 n-BuLi 和 DMF 生成醛基，以 Knoevenagel condensation 得到 PT2a,b。PT3a,b 合成步驟相似於 PT2a,b，以 Suzuki coupling 合成出 5a,b，以 Knoevenagel condensation 得到 PT3a,b，所有最終產品都為深紅色的固體結晶。

3-3 光物理和電化學性質

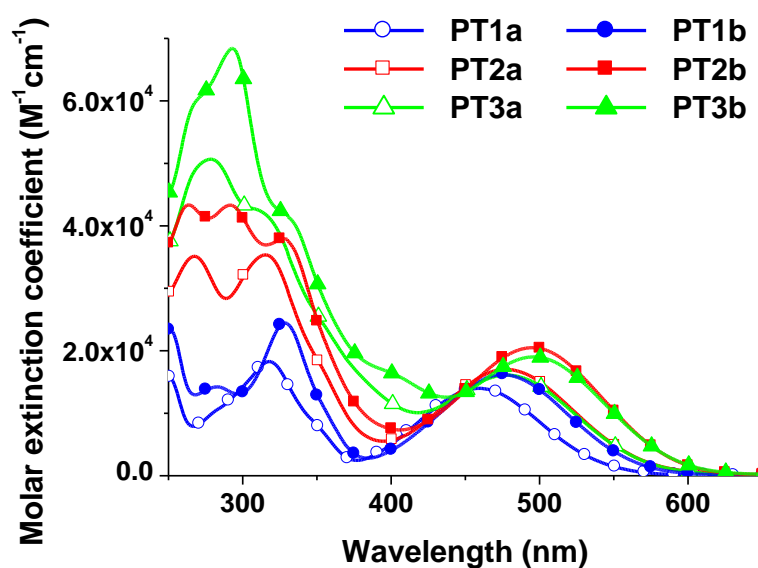


圖 3-3 PT 系列的吸收光譜

將染料分別溶於CH₂Cl₂中，測量其UV/Vis光譜如圖3-3所示，而數據列於表3-1。六個化合物都具有相當廣的吸收範圍從250-600 nm，其250-330 nm的吸收帶可能是來自 π - π^* 和 n - π^* 的躍遷，而較長波的吸收帶(459-496 nm)，為分子內的電荷轉移(ICT)，其吸收峰位置隨著phenothiazine的數目變多而紅位移，PT3 > PT2 > PT1。

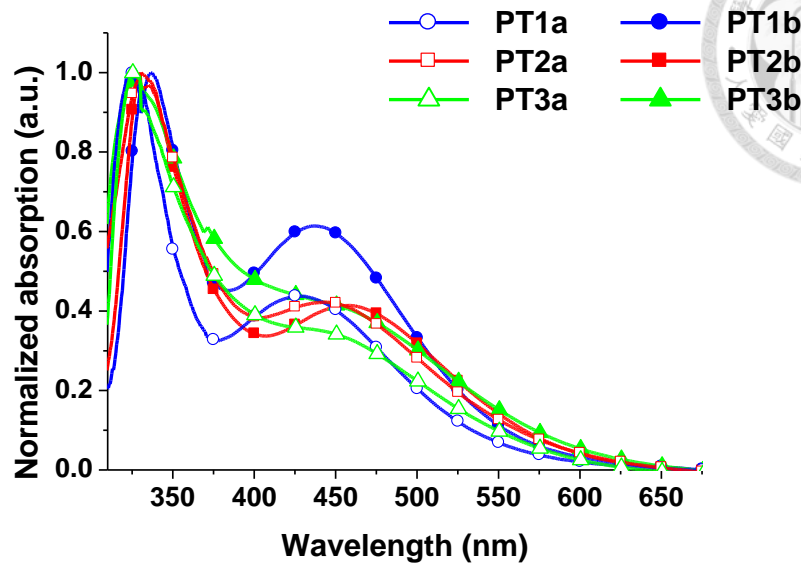


圖 3-4 PT 系列吸附在二氧化鈦上的吸收光譜

圖 3-4 為染料吸附在二氧化鈦上的吸收光譜，所有的染料相對於在溶液中(圖 3-3)，其吸收波長顯示有 29-38 nm 的藍位移。這種現象，有可能是因為氰基丙烯酸的去質子現象(deprotonation)。會有這種現象，有可能來自於氰基丙烯酸和去質子後的氰基丙烯酸根兩者具有不同強度的拉電子性質。

同第二章方式，利用循環伏安法在 THF 溶液中求得各化合物的氧化電位 (E_{ox})，再換算出 HOMO 能階與 LUMO 能階，結果記載於表 3-1 中。其 HOMO 能階遞減順序隨著 phenothiazine 的數目變多而下降。這表示相互連接的 phenothiazine 會有交互影響而改變其 HOMO 能階。並在表 3-1 可看出所有染料的 LUMO 能階都比 TiO_2 的導帶(conduction band)高(ca. -0.5 V vs. NHE)，而它們的 HOMO 能階都比電解質 I/I_3^- 較低(ca. 0.4 V vs. NHE)，如此可確保元件可以具有足夠的 driving force 去進行反應。

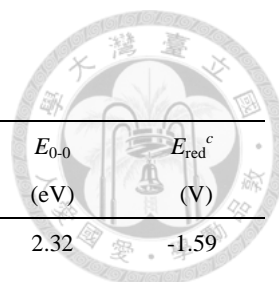


表 3-1 PT 系列之光物理和電化學性質

dye	λ_{\max}^a (nm)/ (ϵ ($M^{-1}cm^{-1}$))	Em ^a (nm)	λ_{\max} (TiO ₂)	E_{ox}^b (V)	E_{0-0} (eV)	E_{red}^c (V)
PT1a	459(14000)	660	428	0.73	2.32	-1.59
PT2a	477(17000)	676	448	0.59	2.24	-1.65
PT3a	478(16100)	675	446	0.58	2.19	-1.61
PT1b	475(16200)	655	437	0.73	2.15	-1.42
PT2b	495(20500)	662	461	0.57	2.10	-1.53
PT3b	496(19000)	661	459	0.50	2.03	-1.53

^a Absorption and Emission are in CH₂Cl₂. ^b Oxidation potential in THF (10⁻³ M) containing 0.1 M (n-C₄H₉)₄NPF₆ with a scan rate 50 mV·s⁻¹ (vs. NHE). ^c E_{red} calculated by $E_{ox} - E_{0-0}$.

3-4 理論計算

為了瞭解化合物的電子分布，我們使用Q-Chem計算出其理論模型。以密度泛函理論(Density Functional Theory)的B3LYP理論方法配合6-31G*的基底函數對分子的幾何結構進行優化計算，然後以時間依賴密度泛函理論(TDDFT)的B3LYP理論方法來計算化合物基態和激發態的電子結構。根據優化其幾何結構，在基態時，所有的分子都不是共平面的，並且其構型是有點呈現彎曲狀(圖3-6)。每兩個phenothiazine之間的二面角(dihedral angles)大概都是32°~39°，但是並不影響其分子的共振，在圖3-7可看到PT2和PT3系列的HOMO出現在一個phenothiazine單元以上的位置，而LUMO主要存在氰基丙烯酸和其相鄰的芳香環上，這種強烈的共振效應有助於在光照下有好的電子轉移現象。並且在圖3-7可看出PT1的HOMO和LUMO的電荷分離較PT2和PT3不明顯，這種現象造成PT1的phenothiazine上的電子密度下降，並減低其推電子性，結果造成PT1具有較大的能階差，並且在ICT的吸收範圍較藍位移。並利用理論計算求得化合物在基態和激發態的Mulliken charges分布的差異程度，在此可看到都是以第二個phenothiazine (D2)具有為最大的正電荷存在，並且具有相當大的電荷分離程度，有助於形成良好的光電流。

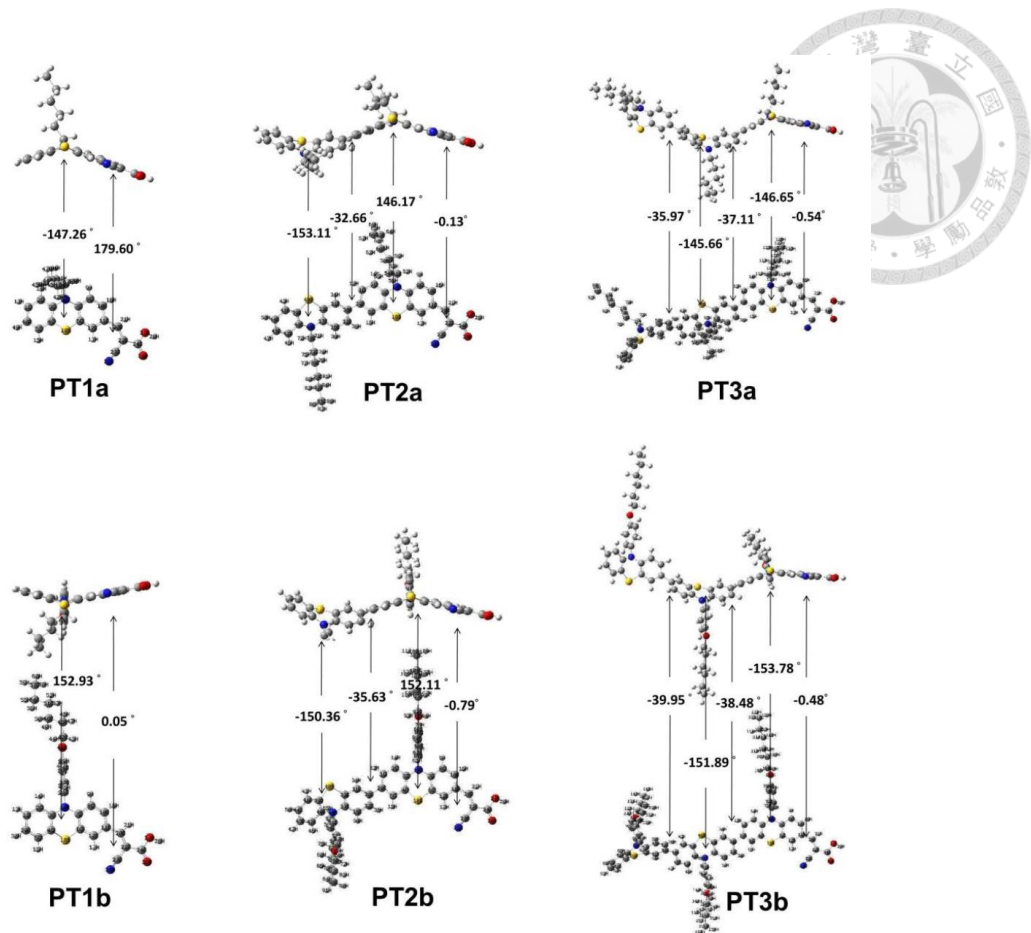


圖 3-6 PT 系列理論計算之分子結構

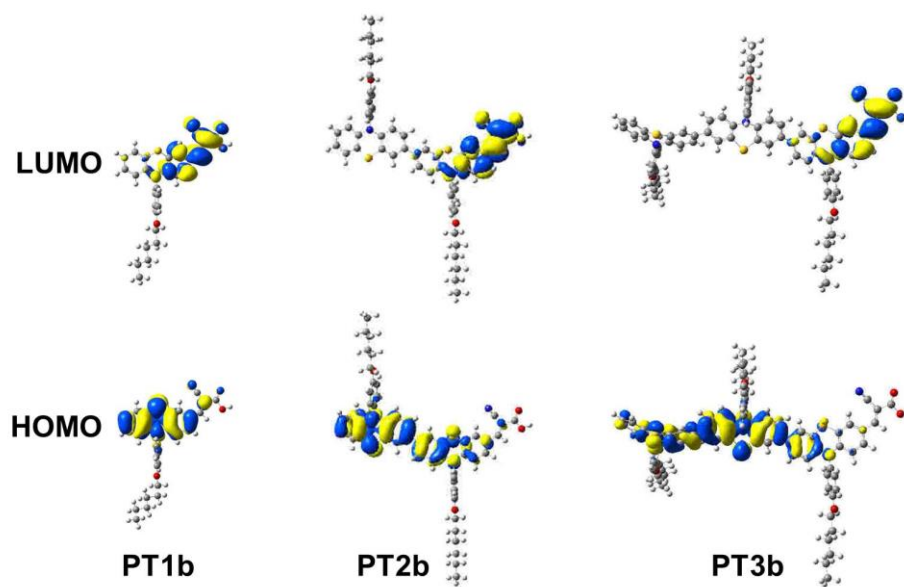


圖3-7 PT系列理論計算之電子雲分布

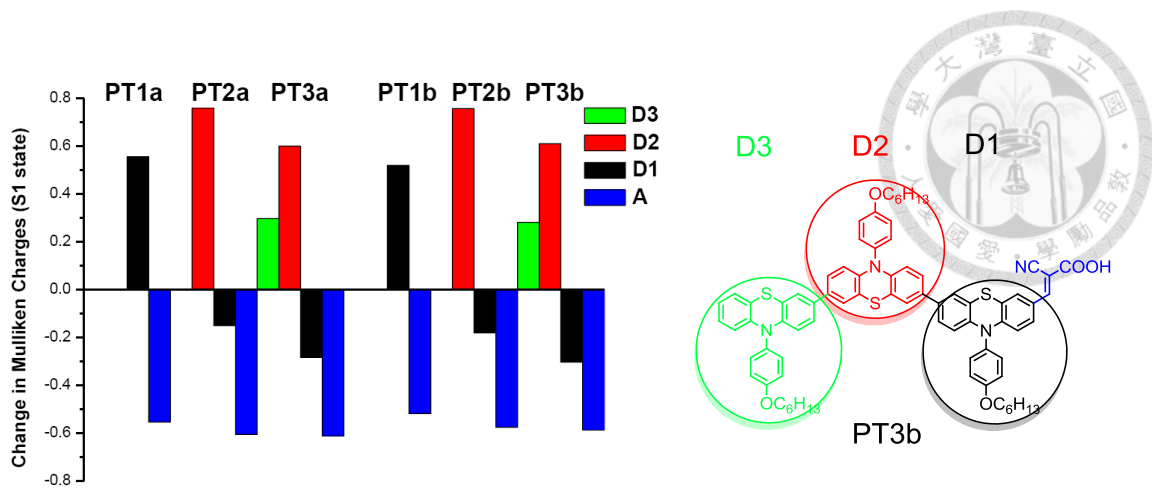


圖3-8 PT系列Milliken charge 在基態與激發態的差異

3-5 元件效率

元件的製作及測量皆如同上一章節，由本實驗室自行製作，電解質使用 E1: 0.5 M LiI、0.05 M I₂ 和 0.5 M 的 4-*tert*-butylpyridine (TBP) 溶於乙腈(ACN) 和 E2: 1.0 M 3-dimethylimidazolium iodide、0.05 M LiI、0.03 M I₂、0.1 M guanidinium thiocyanate 和 0.5M TBP in MeCN:valeronitrile (85:15, v/v) 兩種。

我們已知染料在二氧化鈦的表面的構型為影響其染敏太陽能電池的效率的因素之一，希望其能垂直於二氧化鈦的表面，但分子本身又不會形成聚集，並且盡可能的覆蓋住表面以減少二氧化鈦和電解質之間直接接觸。為了實現這一目標，我們提出了以下設計：(1) 更換電解液系統從 E1 到 E2，以幫助增加 V_{oc} 值。低濃度的 LiI 可以減少二氧化鈦的能階下降情況⁸，使其 V_{oc} 上升。(2) 在分子加入長鏈烷基或是共吸附劑，以減少 aggregation 情況的生成⁹ 和二氧化鈦及電解質之間直接接觸的情況。(3) 調整溶劑，以改善二氧化鈦錨定染料的情況¹⁰。在不同溶液下的染料，其酸根和二氧化鈦上的鍵結會有所不同，是有機會改善元件的效率。

因此在實驗上，我們先找出在何種溶劑下，元件是具有較好效率的。在表 3-2 看出在純溶劑為 THF 時具有較好的光電轉換效率，而在 CH₂Cl₂ 中加入 EtOH 又使其效率上升，最後使用 *t*-BuOH/MeCN (1/1) 為溶劑系統的元件效率最好，故猜測 oligo-phenothiazine 系列的染料可能會隨著溶劑不同，其酸根鍵結的構型有所改變，而造成染料吸附在 TiO₂ 上的量有所變化。

表 3-2 PTa 系列在不同溶劑下之太陽能電池元件性質

Solvent system	dye	J_{sc} (mA·cm ⁻²)	V_{oc} (V)	FF	η^a (%)
THF	PT1a	10.60	0.655	0.63	4.37
	PT2a	11.15	0.665	0.64	4.74
	PT3a	9.44	0.67	0.63	3.99
CH ₂ Cl ₂	PT1a	10.12	0.67	0.62	4.24
	PT2a	10.31	0.675	0.64	4.47
	PT3a	8.8	0.685	0.63	3.82
EtOH/CH ₂ Cl ₂ (1/9)	PT1a	11.36	0.65	0.61	4.49
	PT2a	11.82	0.67	0.64	5.04
	PT3a	9.23	0.67	0.62	3.86
<i>t</i> -BuOH/MeCN (1/1)	PT1a	12.91	0.68	0.62	5.45
	PT2a	13.2	0.69	0.62	5.63
	PT3a	12.09	0.70	0.59	5.01
	N719	15.87	0.74	0.61	7.15

J_{sc} : short-circuit photocurrent density; V_{oc} : open-circuit photovoltage; FF: fill factor; η : total power conversion efficiency.

^a Performance of DSSC measured in a 0.25 cm² working area on an FTO (8Ω/square) substrate. Electrolyte: LiI (0.5M), I₂ (0.05M), and TBP (0.5M) in MeCN.

在此找出最合適於浸泡此系列染料的溶液後，已標準測量方式，測量此六種染料，所得到數據表示於表 3-3 和圖 3-9。首先比較各染料的 V_{oc} ，可以看到，具有較大長鏈取代基的染料有較大的 V_{oc} ，這有可能是因為其覆蓋二氧化鈦表面的情況較佳，再來隨著 phenothiazine 單體的變多， V_{oc} 值也隨之增加，其原因與上述相同，

最後在不同的電解質系統下，E2 電解質相對於 E1 也具有較好的 V_{oc} 值，如同之前所述，較低濃度的 LiI 可使二氧化鈦的導帶能階下降較少，使得 V_{oc} 上升，因此找出可得到較好 V_{oc} 的條件。再來比較各染料的 J_{sc} ，在同一系列中，其 J_{sc} 的大小順序為 $PT2 > PT1 > PT3$ ，並且在 IPCE 圖中亦可看出 PT2 具有較大且廣的吸光範圍，因此這可能是由於分子太大，造成 PT3 在染料的吸附量較少，近而造成 J_{sc} 的下降。最後，以光電轉換效率來看，不論在 E2 或 E1 電解質中，PT2b 都具有最好的光電轉換效率，並且在 E2 電解質下可得到最高的光電轉換效率為 7.38 %。

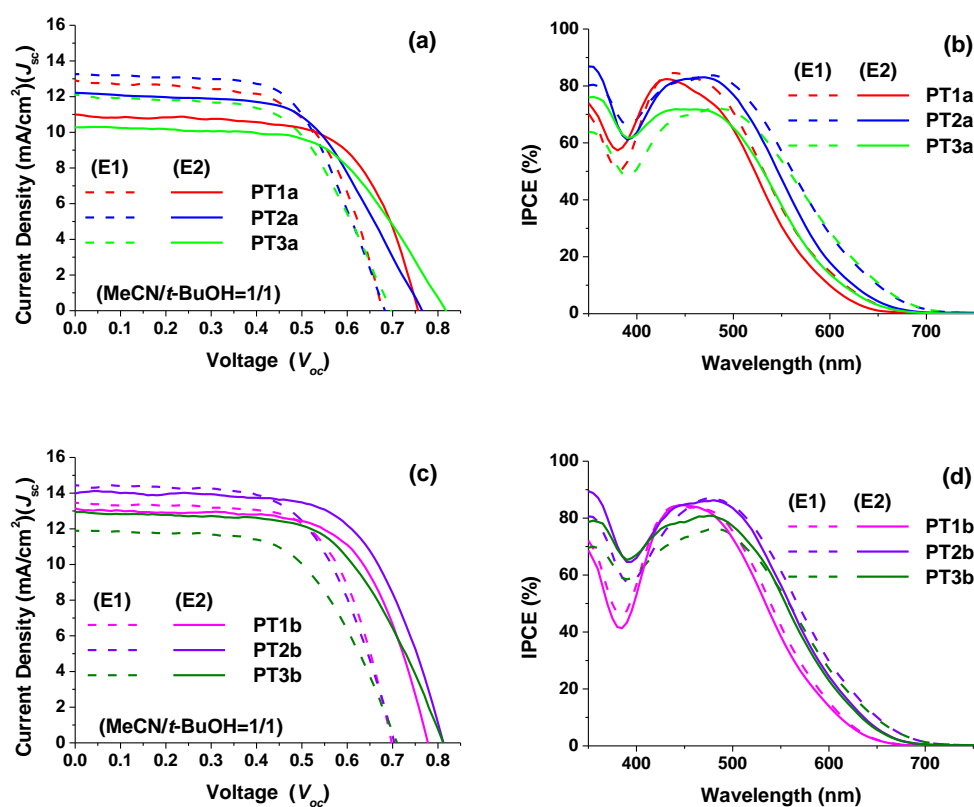


圖 3-9 PT 系列太陽能電池 I-V 圖和 IPCE 圖

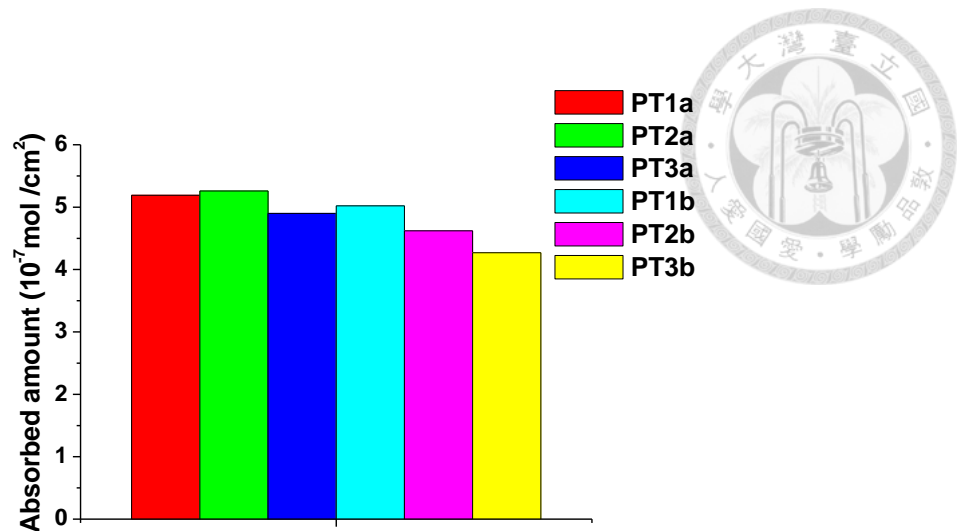


圖 3-10 PT 系列染料吸附量

表 3-3 PT 系列之太陽能電池元件性質

dye	J_{sc} ($\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$)	V_{oc} (V)	FF	η^a (%)
	E1/E2 ^b	E1/E2	E1/E2	E1/E2
PT1a	12.91/11.03	0.68/0.76	0.62/0.65	5.45/5.43
PT2a	13.20/12.21	0.69/0.77	0.62/0.58	5.63/5.44
PT3a	12.09/10.25	0.70/0.82	0.59/0.60	5.01/5.05
PT1b	13.47/12.87	0.70/0.78	0.66/0.65	6.21/6.52
PT2b	14.48/14.00	0.71/0.82	0.61/0.64	6.30/7.38
PT3b	11.93/12.98	0.72/0.82	0.58/0.60	5.01/6.44
N719	15.87/18.61	0.74/0.76	0.61/0.63	7.15/8.93

^a Performance of DSSCs measured in a 0.25 cm^2 working area on a FTO ($8\Omega/\text{square}$) substrate. ^b Electrolyte 1 (E1): LiI (0.5 M), I_2 (0.05 M), and TBP (0.5 M) in MeCN. Electrolyte 2 (E2): 3-dimethylimidazolium iodide (1.0 M), LiI (0.05 M), I_2 (0.03 M), guanidinium thiocyanate (0.1 M), and TBP (0.5 M) in MeCN:valeronitrile (85:15, v/v).

並且使用電化學阻抗光譜(EIS)，在不照光的條件下，測量化合物的在二氧化鈦/染料/電解質三者介面上所生成的電荷轉移電阻¹¹，當此電阻越大，表示元件內部生成的暗電流越小，故造成化合物具有較大的 V_{oc} 。圖 3-11 中可看出，左邊使用 E1 電解質，右邊為使用 E2 電解質，其半徑可看出使用較大取代基的 PTb ($-\text{C}_6\text{H}_4\text{OC}_6\text{H}_{13}$) 系列都比 PTa ($-\text{C}_6\text{H}_{13}$) 系列來的大，而趨勢也類似於化合物測量出來



的 V_{oc} 值，由此亦可證明當化合物接上較大且較長的取代基時，由於減少了 charge recombination 的速率，造成了較好的 V_{oc} 。

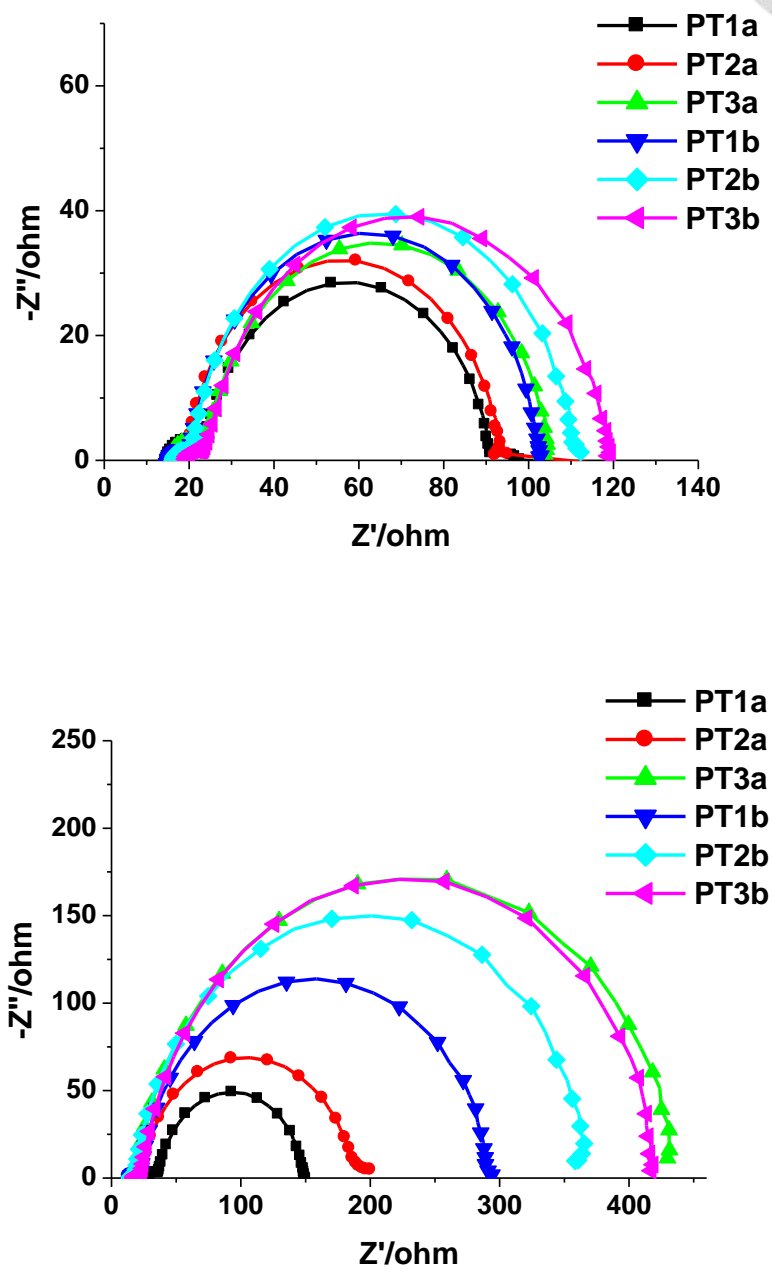


圖 3-11 PT 系列電化學阻抗光譜圖(上 E1;下 E2)

最後將染料 PTb 系列加上了共吸附劑 deoxycholic acid (DCA)，期望可以改進其在二氧化鈦上排列較整齊和減少 I_3^- 和二氧化鈦接觸，減少暗電流生成量。正如在圖 3-12 和表 3-4 所示，當加入 DCA 後，所有染料的光電轉換效率都提升，尤其是 PT2b 具有最好的元件效率， J_{sc} 為 $14.33 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ ， V_{oc} 為 0.83 V ，而轉換效率高達 7.78% 。由此可知加入 DCA 後，其改善了排列情形並有效的減少暗電流生成，提升了 J_{sc} 和 V_{oc} 。

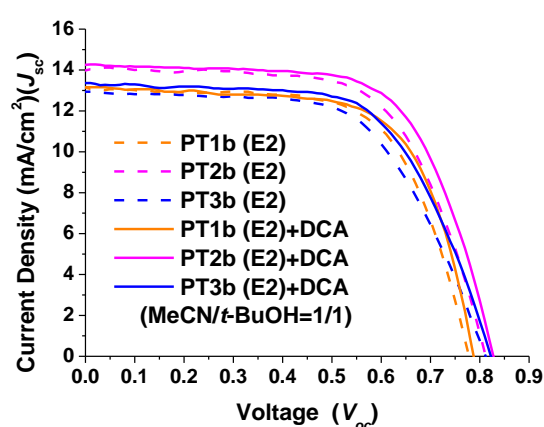


圖 3-12 PTb 系列加入 DCA 之太陽能電池 I-V 圖

表 3-4 PTb 系列加入 DCA 之太陽能電池元件性質

dye	DCA (mM)	J_{sc} ($\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$)	V_{oc} (V)	FF	η^b (%)
PT1b	0	12.87	0.78	0.65	6.52
	10	13.03	0.80	0.67	6.98
PT2b	0	14.00	0.82	0.64	7.38
	10	14.33	0.83	0.65	7.78
PT3b	0	12.98	0.82	0.60	6.44
	10	13.33	0.83	0.62	6.87

^a Concentration of dye is $3 \times 10^{-4} \text{ M}$ in MeCN/*t*-BuOH (1/1). ^b Performance of DSSCs measured in a 0.25 cm^2 working area on an FTO ($8\Omega/\text{square}$) substrate under AM 1.5 condition with electrolyte 2.



3-6 結論

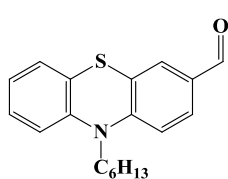
1. 我們成功了利用 phenothiazine 合成出具有 donor 和 bridge 性質的染敏化太陽能電池，其吸收範圍相當廣，最大可達到 600 nm，其吸收峰位置隨著 phenothiazine 的數目增加而紅位移， $PT3 > PT2 > PT1$ 。而其 HOMO 能階隨著 phenothiazine 的數目變多而下降，表示相連接的 phenothiazine 會相互影響。
2. 藉由理論計算，發現在基態時，所有的染料分子都呈現彎曲狀，並且 HOMO 主要都存在 phenothiazine 上，而 LUMO 主要存在 氰基丙烯酸 和其相鄰的芳香環上，並且藉由 Mulliken charges 看出所有分子都具有相當大的電荷分離情況，這表示電子可因為照光而傳導到 氰基丙烯酸，有機會導入 二氧化鈦，形成良好的光電流。
3. 藉由改變溶劑去改善 二氧化鈦 錨定染料的情況，有助於幫助效率的提升，在此我們發現當固定電解質時，使用 *t*-BuOH/MeCN(1/1) 為溶劑時，元件具有最好的效率。
4. 以 V_{oc} 來看，首先可看到因為加入長鏈造成其覆蓋 二氧化鈦 表面情況較好，所有染料的 V_{oc} 都相當大，並且隨著 phenothiazine 數目增加，其 V_{oc} 值也隨之增加。而改變電解質中 LiI 的濃度，亦會改變 V_{oc} 值，在本研究中亦可看到這種情況，由於較低濃度的 LiI 可使 二氧化鈦 的導帶能階下降較少，因此可得到較好 V_{oc} 。藉由 EIS 可看到，隨著長鏈數目增加和電解質的不同，造成電荷轉移電阻的變化，進而改變 V_{oc} 的大小。
5. 以 J_{sc} 來看，在同一系列中，其 J_{sc} 的大小順序為 $PT2 > PT1 > PT3$ ，而在 IPCE 圖中，PT2 具有較廣且大的單光轉換效率，雖然 PT3 吸收光譜與 PT2 相似，可是由於分子較大，可能造成 PT3 在 二氧化鈦 上的吸附量較少，造成 J_{sc} 的下降，因此表示有機染料長度亦有可能是影響其效率的原因之一。
6. 利用加入共吸附劑 DCA，幫助調整染料在 二氧化鈦 上的結構和減少 I_3^- 和二氧

化鈦接觸，可以看到當加入 DCA 後，其 V_{oc} 和 J_{sc} 都有所增加，尤其是 PT2b 具有最好的元件效率， J_{sc} 為 $14.33 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ ， V_{oc} 為 0.83 V ，而轉換效率高達 7.78 %。



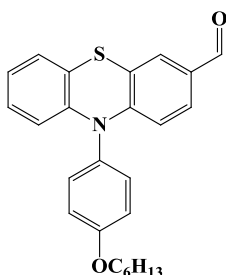
3-7 實驗步驟

N-hexylphenothiazine-3-carbaldehyde (2a).



取一個架有滴加漏斗的三頸瓶，抽灌氮氣並以火焰槍除去瓶中水分，以保持乾燥，再通氮氣十分鐘，使反應在氮氣下進行。將 3-bromo-10-hexyl-10H-phenothiazine (2.0 g, 5.52 mmol) 置於三頸瓶中並溶於無水 THF，在低溫 $-78 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 下緩慢注入正丁基鋰 (n-BuLi) (5.2 mL, 8.28 mmol, 1.6 M in hexane)，待完全滴入後攪拌 1 小時，再緩慢滴入 DMF (0.63 mL, 8.28 mmol)。待反應完全後分別使用去離子水及飽合食鹽水進行洗滌，再加入 ethyl acetate 萃取，收集有機層後，再加入硫酸鎂除水，抽乾。利用管柱層析法，以 $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{hexane}$ (1/1) 作為沖提液純化分離，可得到黃色固體 (1.37 g, 4.41 mmol)，產率 80 %。化合物 **2a** 光譜數據如下： ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): δ 9.78 (s, 1H), 7.62 (dd, 1H, $J = 1.9, 8.4 \text{ Hz}$), 7.56 (d, 1H, $J = 1.8 \text{ Hz}$), 7.13-7.17 (m, 1H), 7.09 (dd, 1H, $J = 1.3, 7.6 \text{ Hz}$), 6.95 (t, 1H, $J = 7.5 \text{ Hz}$), 6.86-6.89 (m, 2H), 3.87 (t, 2H, $J = 7.2 \text{ Hz}$), 1.76-1.83 (m, 2H), 1.39-1.46 (m, 2H), 1.29-1.31 (m, 4H), 0.87 (t, 3H, $J = 7.0 \text{ Hz}$). ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3): δ 189.9, 150.7, 143.4, 131.0, 130.0, 128.3, 127.5, 125.0, 123.7, 123.5, 115.9, 114.7, 48.0, 31.3, 26.7, 26.5, 22.5, 13.9. MS (FAB, 70 eV): m/z (relative intensity) 311 (M^+ , 100); HRMS calcd for $\text{C}_{19}\text{H}_{21}\text{NOS}$: 311.1344, found 311.1341.

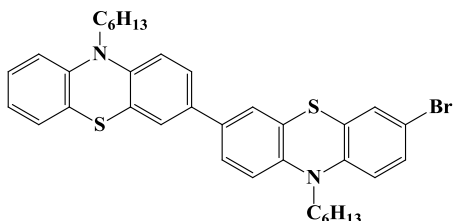
10-(4-(hexyloxy)phenyl)-10H-phenothiazine-3-carbaldehyde (2b).



化合物**2b**的合成步驟是參照化合物**2a**。化合物**2b**為淡黃色固體，產率77%，化合物**2b**的光譜數據如下：¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ 9.69 (s, 1H), 7.45 (d, 1H, *J* = 1.6 Hz), 7.28 (dd, 1H, *J* = 8.2, 2.0 Hz), 7.27 (d, 2H, *J* = 8.8 Hz), 7.13 (d, 2H, *J* = 8.8 Hz), 6.96

(dd, 1H, *J* = 5.6, 3.6 Hz), 6.84 (dd, 2H, *J* = 5.8, 3.6 Hz), 6.22 (d, 1H, *J* = 8.8 Hz), 6.17-6.19 (m, 1H), 4.05 (t, 2H, *J* = 6.4 Hz), 1.84-1.88 (m, 2H), 1.51-1.55 (m, 2H), 1.38-1.42 (m, 4H), 0.93-0.97 (m, 3H). ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃): δ 189.6, 159.2, 149.5, 142.8, 132.0, 131.6, 130.9, 129.9, 127.3, 127.1, 126.6, 123.5, 120.0, 118.9, 116.7, 116.4, 115.0, 68.4, 31.5, 29.2, 25.7, 22.6, 14.0. MS (FAB, 70 eV): *m/z* (relative intensity) 404 ((*M*+*H*)⁺, 100); HRMS calcd for C₂₅H₂₅NO₂S: 404.1684, found 404.1694.

3-(3-bromo-10-hexyl-10H-phenothiazin-7-yl)-10-hexyl-10H-phenothiazine (3a).

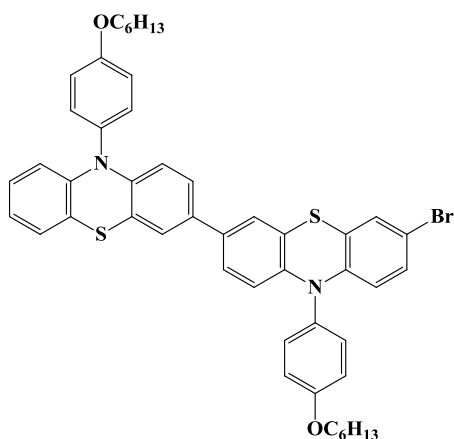


取一個架有滴加漏斗的三頸瓶，抽灌氮氣以火焰槍除去瓶中水分，以保持乾燥，通氮氣十分鐘，使反應在氮氣下進行。將3-bromo-10-hexyl-10H-phenothiazine (3.2 g, 8.83 mmol)置

於三頸瓶中並溶於無水THF，在低溫-78 °C下緩慢注入正丁基鋰(*n*-BuLi) (8.3 mL, 13.3 mmol, 1.6 M in hexane)，待完全滴入後回溫攪拌半小時後，再次回到-78 °C下並再緩慢滴入triisopropyl borate (3.6 mL, 13.3 mmol)。將反應回到室溫並攪拌整晚後，加入過量10% HCl_(aq) (30 mL)，再攪拌一小時。待反應完全後分別使用去離子水及飽合食鹽水進行洗滌，再加入ethyl acetate萃取，收集有機層後，再加入硫酸鎂除水，抽乾。將中間產物直接與3,7-dibromo-10-hexyl-10H-phenothiazine (3.89 g,

8.83 mmol)和Pd(PPh₃)₄ (310 mg, 0.26 mmol)溶於toluene/THF (2/1)，再加入K₂CO_{3(aq)} (2.76 g, 2 mmol)水溶液10 mL，然後加熱至60 °C反應12小時。待反應完成後用ethyl acetate做萃取，收集有機層後，再加入硫酸鎂除水，抽乾。利用管柱層析法，以CH₂Cl₂/hexane (1/1)作為沖提液純化分離，可得到黃色固體(3.12 g, 4.85 mmol)，產率55 %。化合物**3a**光譜數據如下：¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ 7.20-7.33 (m, 6H), 7.18 (d, 2H, *J* = 7.2 Hz), 6.95 (t, 1H, *J* = 7.2 Hz), 6.89 (d, 2H, *J* = 9.2 Hz), 6.87 (d, 1H, *J* = 8.8 Hz), 6.70 (d, 1H, *J* = 8.4 Hz), 3.87 (t, 2H, *J* = 7.2 Hz), 3.81 (t, 2H, *J* = 7.2 Hz), 1.77-1.89 (m, 4H), 1.43-1.50 (m, 4H), 1.34-1.37 (m, 8H), 0.91-0.95 (m, 6H). ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃): δ 145.0, 144.3, 143.7, 134.6, 134.0, 129.9, 129.6, 127.4, 127.2, 126.7, 125.4, 125.2, 125.1, 124.5, 124.4, 122.3, 116.4, 115.6, 115.5, 115.3, 114.3, 47.6, 47.5, 31.5, 31.4, 26.9, 26.8, 26.7, 26.6, 14.0. MS (EI, 70 eV): *m/z* (relative intensity) 642 (M⁺, 100); HRMS calcd for C₃₆H₃₉N₂BrS₂: 642.1738, found 642.1741.

3-(3-bromo-10-(4-(hexyloxy)phenyl)-10*H*-phenothiazin-7-yl)-10-(4-(hexyloxy)phenyl)-10*H*-phenothiazine (3b).

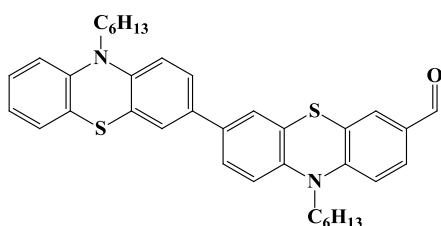


化合物**3b**的合成步驟是參照化合物**3a**。化合物**3b**為黃色固體，產率50 %，化合物**3b**的光譜數據如下：¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ 7.27 (dt, 2H, *J* = 8.8, 2.0 Hz), 7.23 (dt, 2H, *J* = 9.6, 2.0 Hz), 7.06-7.10 (m, 7H), 6.97 (dd, 1H, *J* = 7.6, 2.0 Hz), 6.86-6.92 (m, 3H), 6.74-6.84 (m, 2H), 6.17 (d, 2H, *J* = 6.8 Hz), 6.15 (d, 1H, *J* = 6.8 Hz), 6.01 (d, 1H, *J* = 8.8 Hz), 4.02 (t, 4H, *J* = 6.4 Hz), 1.80-1.87 (m, 4H), 1.48-1.52 (m, 4H), 1.35-1.39 (m, 8H), 0.91-0.94 (m, 6H). ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃): δ 159.0, 158.9,

144.3, 143.6, 143.0, 134.2, 133.7, 132.9, 132.5, 132.0, 131.8, 129.4, 128.6, 126.8, 126.5, 124.7, 124.5, 124.1, 122.2, 121.4, 120.0, 119.1, 116.7, 116.5, 116.4, 115.9, 115.8, 115.6, 114.1, 68.3, 31.5, 29.2, 25.7, 22.6, 14.0. MS (EI, 70 eV): m/z (relative intensity) 826 (M^+ , 100); HRMS calcd for $C_{48}H_{47}O_2N_2BrS_2$: 826.2262, found 826.2264.

10-hexyl-7-(10-hexyl-10*H*-phenothiazin-3-yl)-10*H*-pheno-thiazine-3-carbaldehyde

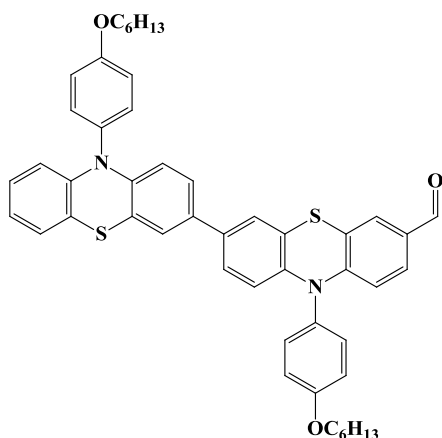
(4a).



化合物**4a**的合成步驟是參照化合物**2a**。化合物**4a**為黃色固體，產率76%，化合物**4a**的光譜數據如下： 1H NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ 9.80 (s,

1H), 7.64 (dd, 1H, $J = 8.6, 2.0$ Hz), 7.58 (d, 1H, $J = 2.0$ Hz), 7.31 (t, 1H, $J = 2.0$ Hz), 7.30 (d, 2H, $J = 2.0$ Hz), 7.26 (d, 1H, $J = 2.0$ Hz), 7.16 (d, 2H, $J = 8.0$ Hz), 6.93 (t, 1H, $J = 7.2$ Hz), 6.88 (d, 4H, $J = 8.4$ Hz), 3.88 (t, 2H, $J = 6.8$ Hz), 3.86 (t, 2H, $J = 6.8$ Hz), 1.81-1.85 (m, 4H), 1.44-1.48 (m, 4H), 1.30-1.35 (m, 8H), 0.93 (t, 6H, $J = 2.0$ Hz). ^{13}C NMR (100 MHz, $CDCl_3$): δ 189.9, 150.4, 145.0, 144.4, 142.1, 135.5, 133.6, 131.0, 130.1, 128.3, 127.4, 127.3, 125.4, 125.3, 125.2, 125.2, 125.1, 124.4, 124.3, 124.0, 122.4, 116.0, 115.5, 115.3, 114.6, 48.0, 47.5, 31.5, 31.4, 26.8, 26.6, 26.5, 22.7, 22.6, 14.1, 14.0. MS (FAB, 70 eV): m/z (relative intensity) 593 ($(M+H)^+$, 100); HRMS calcd for $C_{37}H_{41}N_2OS_2$: 593.2661, found 593.2674.

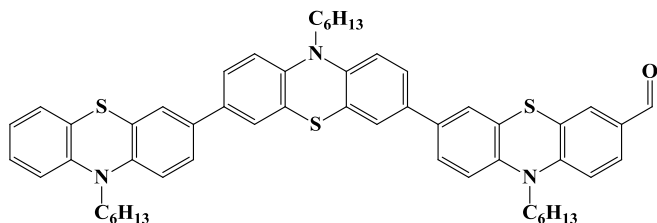
10-(4-(hexyloxy)phenyl)-7-(10-(4-(hexyloxy)phenyl)-10H-phenothiazin-7-yl)-10H-phenothiazine-3-carbaldehyde (4b).



化合物**4b**的合成步驟是參照化合物**2a**。化合物**4b**為橘色固體，產率82%，化合物**4b**的光譜數據如下：¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ 9.68 (s, 1H), 7.44 (d, 1H, *J* = 2.0 Hz), 7.24-7.28 (m, 5H), 7.10-7.15 (m, 5H), 7.07 (d, 1H, *J* = 2.4 Hz), 6.99 (dd, 1H, *J* = 7.6, 2.0 Hz), 6.93 (dd, 2H, *J* = 8.4, 2.0 Hz), 6.79-6.84 (m, 2H), 6.19-6.22 (m, 3H), 6.16 (d,

1H, *J* = 8.4 Hz), 1.85-1.89 (m, 4H), 1.53-1.56 (m, 4H), 1.39-1.44 (m, 8H), 0.96-1.00 (m, 6H). ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃): δ 189.5, 149.2, 144.3, 143.8, 141.6, 135.2, 133.3, 132.8, 132.1, 132.0, 131.5, 130.8, 129.9, 127.4, 126.9, 126.6, 124.6, 124.5, 124.1, 124.0, 122.3, 120.1, 119.7, 119.4, 119.1, 116.7, 116.4, 115.8, 68.3, 31.6, 29.3, 29.2, 25.8, 22.6, 14.1. MS (FAB, 70 eV): *m/z* (relative intensity) 777 ((*M*+*H*)⁺, 100); HRMS calcd for C₄₉H₄₉N₂O₃S₂: 777.3185, found 777.3204.

10-hexyl-7-(10-hexyl-3-(10-hexyl-10H-phenothiazin-7-yl)-10H-phenothiazin-7-yl)-10H-phenothiazine-3-carbaldehyde (5a).

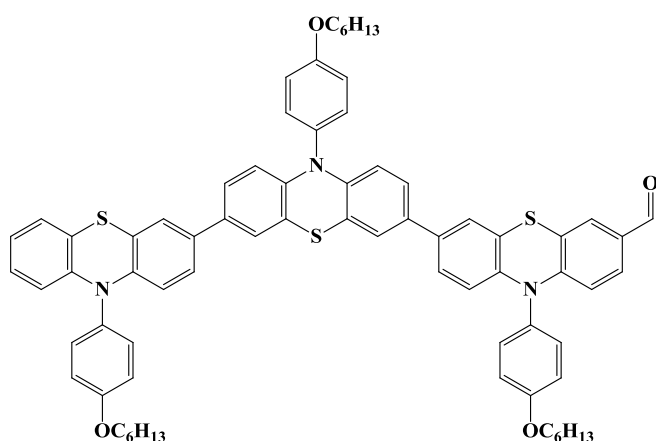


化合物**5a**的合成步驟是參照化合物**3a**。化合物**5a**為黃色固體，產率65%，化合物**5a**的光譜數據如下：¹H NMR (400 MHz,

CDCl₃): δ 9.81 (s, 1H), 7.66 (dd, 1H, *J* = 8.4, 2.0 Hz), 7.61 (d, 1H, *J* = 2.0 Hz), 7.31-7.34 (m, 7H), 7.28 (d, 1H, *J* = 2.4 Hz), 7.16 (d, 2H, *J* = 7.6 Hz), 6.87-6.95 (m, 7H),

3.85-3.90 (m, 6H), 1.82-1.87 (m, 6H), 1.45-1.49 (m, 6H), 1.28-1.37 (m, 12H), 0.90-0.92 (m, 9H). ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3): δ 189.9, 150.4, 145.1, 144.2, 143.8, 142.2, 135.5, 134.4, 134.1, 133.7, 131.0, 130.1, 128.4, 127.4, 127.2, 125.4, 125.2, 125.1, 124.8, 124.6, 124.5, 124.4, 124.1, 122.3, 116.0, 115.4, 115.3, 114.6, 48.0, 47.6, 31.4, 31.3, 26.8, 26.6, 26.5, 22.6, 22.6, 14.0. MS (FAB, 70 eV): m/z (relative intensity) 873 (M^+ , 100); HRMS calcd for $\text{C}_{55}\text{H}_{59}\text{ON}_3\text{S}_3$: 873.3820, found 873.3807.

10-(4-(hexyloxy)phenyl)-7-(10-(4-(hexyloxy)phenyl)-3-(10-(4-(hexyloxy)phenyl)-10H-phenothiazin-7-yl)-10H-pheno-thiazin-7-yl)-10H-phenothiazine-3-carbaldehyde (5b).



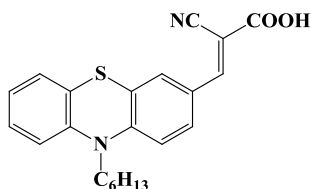
化合物**5b**的合成步驟是參照化合物**3a**。化合物**5b**為黃色固體，產率57%，化合物**5b**的光譜數據如下： ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): δ 9.70 (s, 1H), 7.46 (d, 1H, $J = 2.0$ Hz), 7.25-7.31 (m, 7H), 7.10-7.15 (m, 9H), 7.08 (d,

1H, $J = 2.0$ Hz), 7.00 (dd, 1H, $J = 7.2, 1.6$ Hz), 6.91-6.95 (m, 4H), 6.79-6.85 (m, 2H), 6.15-6.22 (m, 6H), 4.03-4.06 (m, 6H), 1.83-1.88 (m, 6H), 1.52-1.55 (m, 6H), 1.39-1.42 (m, 12H), 0.93-0.96 (m, 9H). ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3): δ 189.6, 159.3, 159.0, 158.9, 149.2, 144.4, 143.6, 143.1, 141.6, 135.2, 134.0, 133.8, 133.4, 132.9, 132.8, 132.1, 132.0, 131.5, 130.8, 129.9, 127.4, 126.8, 126.5, 124.7, 124.6, 124.5, 124.0, 122.2, 120.0, 119.78, 119.7, 119.5, 119.3, 119.2, 116.7, 116.6, 116.5, 116.4, 115.8, 115.6, 114.9, 68.4, 31.6, 29.2, 25.7, 22.6, 14.0. MS (FAB, 70 eV): m/z (relative

intensity) 1149 (M^+ , 100); HRMS calcd for $C_{73}H_{71}O_4N_3S_3$: 1149.4607, found 1149.4608.

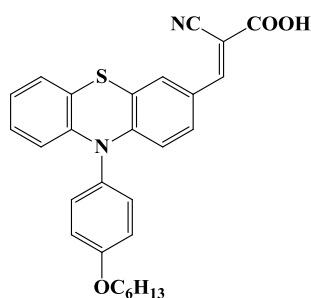


(E)-2-cyano-3-(N-hexylphenothiazin-7-yl)acrylic acid (PT1a).



取一個三頸瓶，通氮氣十分鐘，使反應在氮氣下進行。將**2a** (1.00 g, 3.21 mmol)、cyanoacetic acid (355 mg, 4.17 mmol)及ammonium acetate (74 mg, 0.96 mmol)置於三頸瓶中並溶於醋酸中，然後加熱至90-100 °C反應12小時。待反應完全後分別使用去離子水進行洗滌，再加入 CH_2Cl_2 萃取，收集有機層後，再加入硫酸鎂除水，抽乾。利用管柱層析法，以 CH_2Cl_2 /acetic acid (19/1) 作為沖提液純化分離，可得到深紅色固體(770 mg, 1.28 mmol)，產率70 %。化合物**PT1a**光譜數據如下： 1H NMR (400 MHz, DMSO- d_6): δ 8.14 (s, 1H), 7.90 (d, 1H, $J = 8.7$ Hz), 7.79 (d, 1H, $J = 1.7$ Hz), 7.22 (t, 1H, $J = 8.0$ Hz), 7.13-7.16 (m, 2H), 7.06 (d, 1H, $J = 8.2$ Hz), 6.99 (t, 1H, $J = 7.4$ Hz), 3.92 (t, 2H, $J = 7.2$ Hz), 1.63-1.70 (m, 2H), 1.34-1.39 (m, 2H), 1.22-1.24 (m, 4H), 0.81 (t, 3H, $J = 6.8$ Hz). ^{13}C NMR (100 MHz, DMSO- d_6): δ 163.8, 152.2, 148.8, 142.7, 131.5, 129.0, 128.0, 127.3, 125.6, 123.6, 123.2, 122.1, 116.9, 116.4, 115.6, 100.0, 46.9, 30.7, 26.0, 25.7, 22.0, 13.8; MS (FAB, 70 eV): m/z (relative intensity) 378 (M^+ , 100); HRMS calcd for $C_{22}H_{22}N_2O_2S$: 378.1402, found 378.1400. mp: 154~156 °C.

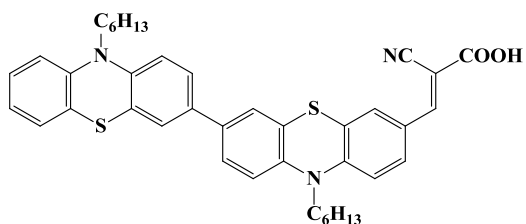
(E)-2-cyano-3-(10-(4-(hexyloxy)phenyl)-10H-phenothiazin-7-yl)acrylic acid (PT1b).



化合物**PT1b**的合成步驟是參照化合物**PT1a**。化合物**PT1b**為紅色固體，產率70 %，化合物**PT1b**的光譜數據如下： 1H NMR (400 MHz, DMSO- d_6): δ 8.00 (s, 1H), 7.59 (s, 1H), 7.54 (d, 1H, $J = 8.8$ Hz), 7.26 (d, 2H, $J = 8.8$ Hz), 7.14

(d, 2H, $J = 8.8$ Hz), 6.95-6.97 (m, 1H), 6.84-6.86 (m, 2H), 6.17-6.20 (m, 2H), 4.06 (t, 2H, $J = 6.4$ Hz), 1.85-1.88 (m, 2H), 1.51-1.55 (m, 2H), 1.39-1.42 (m, 2H), 0.95 (t, 3H, $J = 6.8$ Hz). ^{13}C NMR (100 MHz, DMSO- d_6): δ 167.9, 159.4, 154.3, 149.2, 142.3, 131.8, 131.6, 131.3, 129.4, 127.1, 126.6, 125.2, 123.8, 120.1, 118.8, 116.8, 116.6, 115.8, 115.3, 96.9, 68.4, 31.5, 29.1, 25.7, 22.6, 14.0; MS (FAB, 70 eV): m/z (relative intensity) 471 ((M+H) $^+$, 100); HRMS calcd for $\text{C}_{28}\text{H}_{27}\text{N}_2\text{O}_3\text{S}$: 471.1750, found 471.1742. mp: 167~169 $^\circ\text{C}$

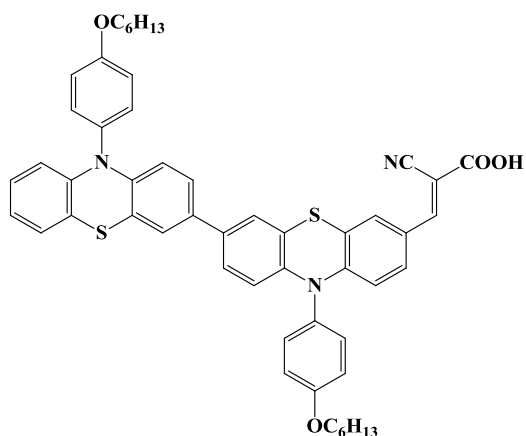
(E)-2-cyano-3-(10-hexyl-3-(10-hexyl-10H-phenothiazin-3-yl)-10H-phenothiazin-7-yl)acrylic acid (PT2a).



化合物 **PT2a** 的合成步驟是參照化合物 **PT1a**。化合物 **PT2a** 為紅色固體，產率 72%，化合物 **PT2a** 的光譜數據如下： ^1H NMR (400 MHz, DMSO- d_6): δ 8.08 (s, 1H),

7.83 (d, 1H, $J = 8.0$ Hz), 7.36 (d, 2H, $J = 8.0$ Hz), 7.32 (s, 2H), 7.14 (t, 1H, $J = 7.6$ Hz), 7.08 (d, 1H, $J = 7.2$ Hz), 7.01 (d, 1H, $J = 8.8$ Hz), 6.86-6.96 (m, 4H), 3.76-3.81 (m, 4H), 1.59-1.61 (m, 4H), 1.28-1.30 (m, 4H), 1.60-1.62 (m, 8H), 0.75-0.76 (m, 6H). ^{13}C NMR (100 MHz, DMSO- d_6): δ 164.5, 151.8, 148.5, 144.8, 144.2, 141.9, 134.6, 133.1, 131.7, 129.1, 127.9, 127.5, 126.1, 125.7, 125.5, 124.7, 124.6, 123.6, 123.2, 123.1, 122.8, 117.7, 116.8, 116.2, 116.0, 115.8, 47.3, 46.9, 31.3, 31.2, 26.6, 26.4, 26.3, 26.1, 22.5; MS (FAB, 70 eV): m/z (relative intensity) 660 ((M+H) $^+$, 100); HRMS calcd for $\text{C}_{40}\text{H}_{41}\text{N}_3\text{O}_2\text{S}_2$: 660.2732, found 660.2719. mp: 126~128 $^\circ\text{C}$

(E)-2-cyano-3-(10-(4-(hexyloxy)phenyl)-3-(10-(4-(hexyloxy)phenyl)-10H-phenothiazin-7-yl)-10H-phenothiazin-7-yl)-10H-phenothiazin-7-yl)



化合物PT2b的合成步驟是參照化合物

PT1a。化合物PT2b為暗紅色固體，產率85

%，化合物PT2b的光譜數據如下：¹H NMR

(400 MHz, DMSO-d₆): δ 8.02 (s, 1H), 7.71

(s, 1H), 7.54 (d, 1H, *J* = 9.2 Hz), 7.24-7.31

(m, 6H), 7.17 (d, 4H, *J* = 8.0 Hz), 7.09 (d,

2H, *J* = 8.4 Hz), 7.02 (d, 1H, *J* = 6.8 Hz), 6.88 (t, 1H, *J* = 7.2 Hz), 6.80 (t, 1H, *J* = 7.2

Hz), 6.05-6.11 (m, 4H), 4.00-4.03 (m, 4H), 1.72-1.75 (m, 4H), 1.41-1.44 (m, 4H),

1.31-1.33 (m, 8H), 0.87-0.90 (m, 6H). ¹³C NMR (100 MHz, DMSO-d₆): δ 164.2, 159.2,

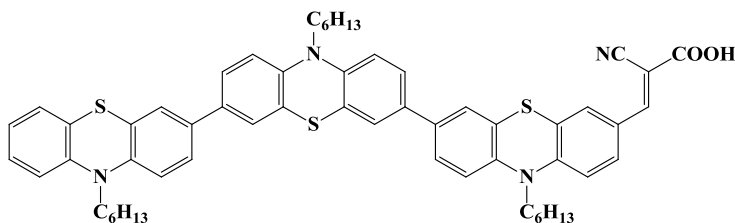
158.8, 152.4, 147.5, 144.0, 143.5, 141.2, 134.4, 132.8, 132.5, 132.1, 131.8, 131.6,

131.5, 128.5, 127.5, 126.8, 125.9, 124.9, 123.9, 122.8, 119.7, 119.1, 118.9, 118.8,

117.2, 116.9, 116.1, 115.8, 115.4, 99.7, 68.2, 31.4, 29.1, 25.7, 22.5, 14.3; *m/z* (FAB)

844.3264 ((M+H)⁺, C₅₂H₄₉N₃O₄S₂ requires 844.3242). mp: 172~174 °C.

(E)-2-cyano-3-(10-hexyl-3-(10-hexyl-3-(10-hexyl-10H-phenothiazin-7-yl)-10H-phenothiazin-7-yl)-10H-phenothiazin-7-yl)acrylic acid (PT3a).



化合物PT3a的合成步

驟是參照化合物PT1a。化

合物PT3a為紅色固體，產

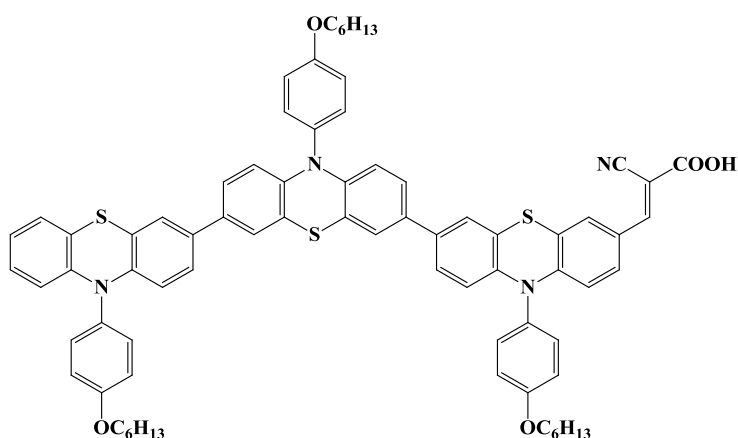
率70 %，化合物PT3a的光

譜數據如下：¹H NMR (400 MHz, THF-d₈): δ 8.11 (s, 1H), 8.01 (dd, 1H, *J* = 8.4, 2.0

Hz), 7.80 (d, 1H, *J* = 2.0 Hz), 7.37-7.44 (m, 8H), 6.96-7.15 (m, 8H), 6.92 (t, 1H, *J* = 7.2

Hz), 3.61-4.01 (m, 6H), 1.81-1.86 (m, 6H), 1.50-1.52 (m, 6H), 1.32-1.37 (m, 12H), 0.87-0.93 (m, 9H). ^{13}C NMR (100 MHz, THF- d_8): δ 163.3, 151.9, 149.0, 145.2, 144.2, 143.9, 142.0, 135.3, 134.2, 134.1, 133.6, 130.7, 129.7, 127.0, 126.0, 125.3, 125.1, 124.9, 124.8, 124.7, 124.6, 124.0, 123.7, 122.0, 116.1, 115.9, 115.5, 115.3, 115.0, 99.8, 47.4, 47.1, 47.0, 31.5, 31.4, 26.8, 26.6, 26.4, 26.3, 22.5, 13.4; MS (FAB, 70 eV): m/z (relative intensity) 940 (M^+ , 100); HRMS calcd for $\text{C}_{58}\text{H}_{60}\text{N}_4\text{O}_2\text{S}_3$: 940.3878, found 940.3861. mp: 112~114 °C.

(E)-2-cyano-3-(10-(4-(hexyloxy)phenyl)-3-(10-(4-(hexyloxy)-phenyl)-3-(10-(4-(hexyloxy)phenyl)-10H-phenothiazin-7-yl)-10H-phenothiazin-7-yl)-10H-phenothiazin-7-yl)acrylic acid (PT3b).



化合物PT3b的合成步驟是參照化合物PT1a。化合物PT3b為黑色固體，產率77%，化合物PT3b的光譜數據如下： ^1H NMR (400 MHz, THF- d_8): δ 8.02 (s, 1H), 7.68 (s, 1H), 7.65 (d, 1H, $J = 8.8$ Hz), 7.31-7.35 (m, 6H), 7.18-7.23 (m, 10H), 6.96-7.01 (m, 5H), 6.77-6.84 (m, 2H), 6.20-6.25 (m, 6H), 4.08 (t, 6H, $J = 6.0$ Hz), 1.83-1.88 (m, 6H), 1.56-1.58 (m, 6H), 1.41-1.43 (m, 12H), 0.97 (t, 9H, $J = 6.4$ Hz). ^{13}C NMR (100 MHz, THF- d_8): δ 159.5, 159.2, 159.1, 151.5, 147.9, 144.4, 143.5, 143.1, 141.6, 133.7, 133.3, 133.0, 131.9, 131.4, 130.4, 128.9, 126.5, 126.1, 124.1, 123.6, 121.9, 120.1, 119.5, 119.3, 116.5, 116.3, 116.2, 115.7, 115.4, 115.1, 67.9, 31.59, 29.6, 29.2, 25.7, 22.5, 13.3;


1H, $J = 8.8$ Hz), 7.31-7.35 (m, 6H), 7.18-7.23 (m, 10H), 6.96-7.01 (m, 5H), 6.77-6.84 (m, 2H), 6.20-6.25 (m, 6H), 4.08 (t, 6H, $J = 6.0$ Hz), 1.83-1.88 (m, 6H), 1.56-1.58 (m, 6H), 1.41-1.43 (m, 12H), 0.97 (t, 9H, $J = 6.4$ Hz). ^{13}C NMR (100 MHz, THF- d_8): δ 159.5, 159.2, 159.1, 151.5, 147.9, 144.4, 143.5, 143.1, 141.6, 133.7, 133.3, 133.0, 131.9, 131.4, 130.4, 128.9, 126.5, 126.1, 124.1, 123.6, 121.9, 120.1, 119.5, 119.3, 116.5, 116.3, 116.2, 115.7, 115.4, 115.1, 67.9, 31.59, 29.6, 29.2, 25.7, 22.5, 13.3;

MS(FAB, 70 eV): m/z (relative intensity) 1216 (M⁺, 100); HRMS calcd for C₇₆H₇₂O₅N₄S₃: 1216.4665, found 1216.4678. mp: 152~154 °C.



3-8 參考資料

1. Y. J. Chang, M. Watanabe, P.-T. Chou, T. J. Chow, *Chem. Commun.* **2012**, 48, 726.
2. a) C. S. Krämer, K. Zeitler, T. J. J. Müller, *Tetrahedron Lett.* **2001**, 42, 8619. b) M. Sailer, A. W. Franz, T. J. J. Müller, *Chem. Eur. J.* **2008**, 14, 2602. c) K. Memminger, T. Oeser, T. J. J. Müller, *Org. Lett.* **2008**, 10, 2797.
3. a) H. Oka, *J. Mater. Chem.* **2008**, 18, 1927. b) H. Oka, *Org. Lett.* **2010**, 12, 448. c) T. Okamoto, M. Kuratsu, M. Kozaki, K. Hirotsu, A. Ichimura, T. Matsushita, K. Okada, *Org. Lett.* **2004**, 6, 3493.
4. a) J. L. Segura, N. Martín, *J. Mater. Chem.* **2000**, 10, 2403. b) T. Otsubo, Y. Aso, K. Takimiya, *J. Mater. Chem.* **2002**, 12, 2565. c) E. Lukevics, P. Arsenyan, O. Pudova, *Heterocycles* **2003**, 60, 663. d) P. Audebert, J.-M. Catel, V. Duchenet, L. Guyarda, P. Hapiot, G. Le Coustumer, *Synth. Met.* **1999**, 101, 642.
5. T. Uchida, M. Ito, K. Kozawa, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1983**, 56, 577.
6. E. Knoevenagel, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1922**, 35, 29.
7. a) N. Miyaura, A. Suzuki, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1979**, 19, 866. b) N. Miyaura, A. Suzuki, *Chem. Rev.* **1995**, 95, 2457.
8. a) G. Boschloo, L. Häggman, A. Hagfeldt, *J. Phys. Chem. B.* **2006**, 110, 13144. b) Z. Ning, Y. Fu, H. Tian, *Energy Environ. Sci.* **2010**, 3, 1170. c) S. A. Haque, E. Palomares, B. M. Cho, A. N. M. Green, N. Hirata, J. R. Durrant, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 3456.

- 
9. Z.-S. Wang, N. Koumura, Y. Cui, M. Takahashi, H. Sekiguchi, A. Mori, T. Kubo, A. Furube, K. Hara, *Chem. Mater.* **2008**, *20*, 3993.
10. C. Klein, Md. K. Nazeeruddin, D. D. Censo, P. Liska, M. Grätzel, *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 4216.
11. a) D. Kim, M. S.Kang, K. Song, S. O. Kang, J. Ko, *Tetrahedron* **2008**, *64*, 10417.
b) N. Cho, H. Choi, D. Kim, K. Song, M. S. Kang, S. O. Kang, J. Ko, *Tetrahedron* **2009**, *65*, 6236.



第四章

使用 1,3-節二酮衍生物在染敏化太陽
能電池的應用



4-1 介紹

在前兩章節，介紹了不同推電子基的染料對於光電轉換效率的影響，或是使用 oligo-phenothiazine 系統希望可以減少電荷再結合的情況。在元件設計上，絕大多數的官能團修飾都是從 donor¹ 或者是 π -bridge 上來著手，而改變 acceptor² 的使用卻是比較少見的。由於奈米級二氧化鈦的吸收範圍在紫外光區域，所以需要加上可吸收可見光範圍的染料來幫助光捕捉能力，一般而言，為了加強吸收範圍，會試著使用具有較強推電性的 donor、延長 π -bridge 的共軛系統或是使其成為較共平面的結構。但具有較共平面結構的分子，在吸附在二氧化鈦時，可能會有分子間堆疊的現象，造成分子間的電荷轉移和減少電子注入的效率。所以為了減少這些現象，通常又會在結構上修飾上長鏈或是加上較大的取代基，或是添加共吸附劑，但是由於將分子變大或者增加分子之間距離都造成了染料吸附在二氧化鈦上的量變少，有可能會造成 J_{sc} 的減少。因此為了增加吸收範圍，也有研究者使用具有較強拉電子基性的 acceptor 作為 anchor unit，來做為與二氧化鈦鍵結的工具。在先前的研究中，就已發現 1,3-indandione 此官能基具有相當強的拉電子性，可以相當容易將吸收範圍往紅光區移動，故在此使用其衍生物 1,3-indandione-5,6-dicarboxylic acid 來做為 acceptor，並期望在較短共軛架橋下就可以得到較廣的吸收範圍。



4-2 染料合成

在此系列設計了化合物 **1** 和 **2**，為了瞭解長鏈在此類染料上是否可防止堆疊，在化合物 **2** 上接上 hexyloxy group，其結構與分子合成途徑示於圖 4-1。

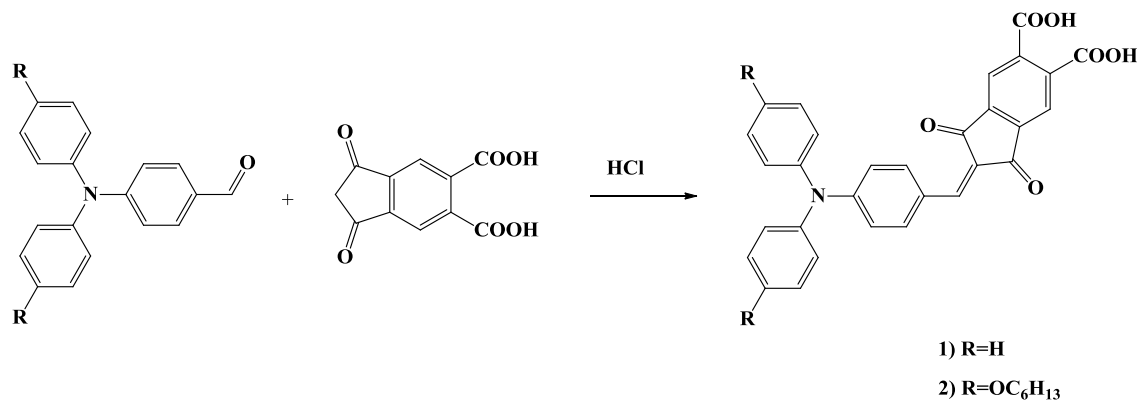


圖 4-1 化合物 **1** 和 **2** 之分子合成路徑

合成路徑為在酸性條件下³，將 4-(diarylamino)benzaldehyde 和 1,3-indandione-5,6-dicarboxylic acid 作縮合反應，所有產品都為深紫色固體。

4-3 光物理和電化學性質

將染料溶於 THF 中，測量其 UV/Vis 光譜如圖 4-2 所示，而數據列於表 4-1。並且使用 TPA 作為對照組，其數據來源為 reference⁴。兩個化合物吸收範圍都接近 600 nm，其 250-350 nm 的吸收帶可能來自 $\pi-\pi^*$ 和 $n-\pi^*$ 的躍遷，而較長波的吸收帶，則為分子內的電荷轉移 (ICT)。在此可看到使用 1,3-indandione-5,6-dicarboxylic acid 的化合物 **1** 和 **2** 相對於 TPA 都有較大的莫耳吸收係數 (ϵ)，並且其吸光範圍也較 TPA 紅移 100 nm，表示具有較強的 ICT 效應。而圖 4-3 為染料吸附在二氧化鈦上的吸收光譜，相對於染料在溶液中 (圖 4-2)，其吸收波長顯示有輕微的藍位移。這種現象，有可能是因為羧酸的去質子現象 (deprotonation)。

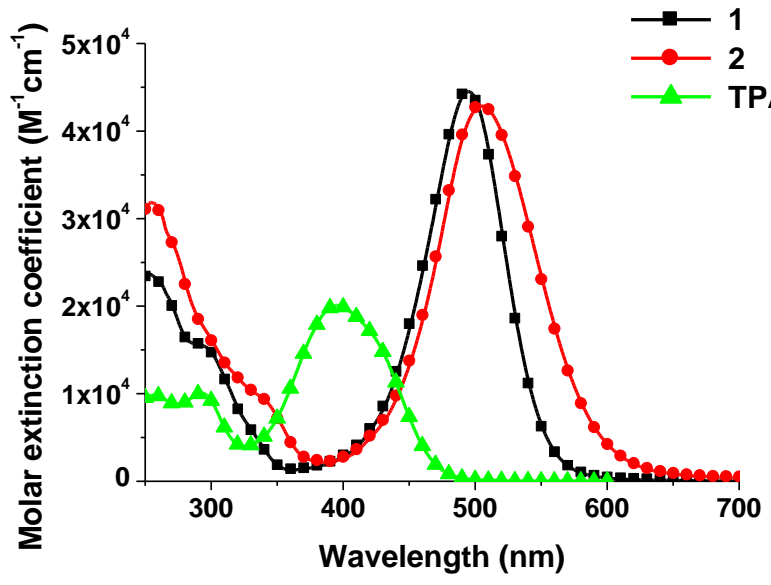


圖 4-2 化合物 1 和 2 的吸收光譜

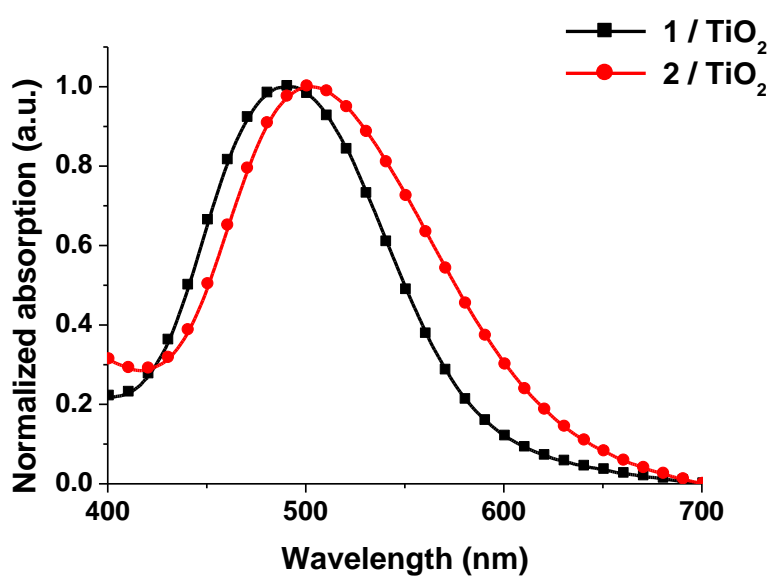


圖 4-3 化合物 1 和 2 吸附在二氧化鈦上的吸收光譜

表 4-1 化合物 **1** 和 **2** 之光物理和電化學性質

dye	λ_{obs}^a (nm)/ ϵ ($\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$)	λ_{em}^a (nm)	λ_{max} (TiO_2)	E_{ox}^b (V)	$E_{0.0}$ (eV)	E_{red}^c (V)
1	495(44500)	633	491	1.31	2.23	-0.92
2	505(42900)	645	503	1.08	2.19	-1.11
TPA ^d	395 (20100)	537	—	1.26	2.65	-1.39

^a Absorption and Emission are in THF. ^b Oxidation potential in THF (10^{-3} M) containing 0.1 M (n-C₄H₉)₄NPF₆ with a scan rate 50 mV·s⁻¹ (vs. NHE). ^c E_{red} calculated by $E_{\text{ox}} - E_{0.0}$. ^d The data come from reference.

由於在螢光光譜中可看到螢光會因為溶劑極性改變而有所位移(圖 4-4)，並且利用下列公式計算化合物的激發態偶極矩，亦可看出化合物 ICT 性質。

$$\nu_f = -[(1/4\pi\epsilon_0)(2/hca^3)][\mu_e(\mu_e - \mu_g)] \Delta f + \text{constant} \quad (1)$$

$$\Delta f = (\epsilon - 1)/(2\epsilon + 1) - 0.5(n^2 - 1)/(2n^2 + 1) \quad (2)$$

$$a = (3M/4N\pi d)^{1/3} \quad (3)$$

ν_f 是最大螢光的波數， ϵ_0 、 ϵ 和 n 分別為真空介電常數，溶劑的介電常數，和溶劑的折射率， a 是分子所處的溶劑球型空穴半徑，可藉由方程式(3)所求得。 N 、 M 和 d 分別為亞佛加厥常數、分子量和密度。並且利用DFT理論計算可求得基態偶極矩(μ_g)。並且利用線性迴歸可得斜率 m_f ，利用方程式1就可得到激發態偶極矩(μ_e)。當斜率越大，螢光光譜會因為溶劑極性而有明顯位移變化，而激發態偶極矩越大，表示分子極性越大，在此將其列於表4-2。可以看到化合物**1**和TPA具有相同的激發態偶極矩，但 $\mu_e - \mu_g$ 的差值卻是大於TPA，表示化合物**1**可能具有較TPA為強的ICT性質，而化合物**2**不能求得其 m_f ，這是因為在高極性溶液(DMSO、MeCN)下不能測到其螢光強度，但因為化合物**1**和**2**的結構相似，故認為化合物**2**可能也具有相當強



的ICT性質。並且在表4-1可看到化合物**1**和**2**的吸收波長，相對於TPA而言，化合物**1**和**2**都具有相當大的紅位移，這有可能是因為1,3-indandione-5,6-dicarboxylic acid 本身具有相當強的拉電子性質。

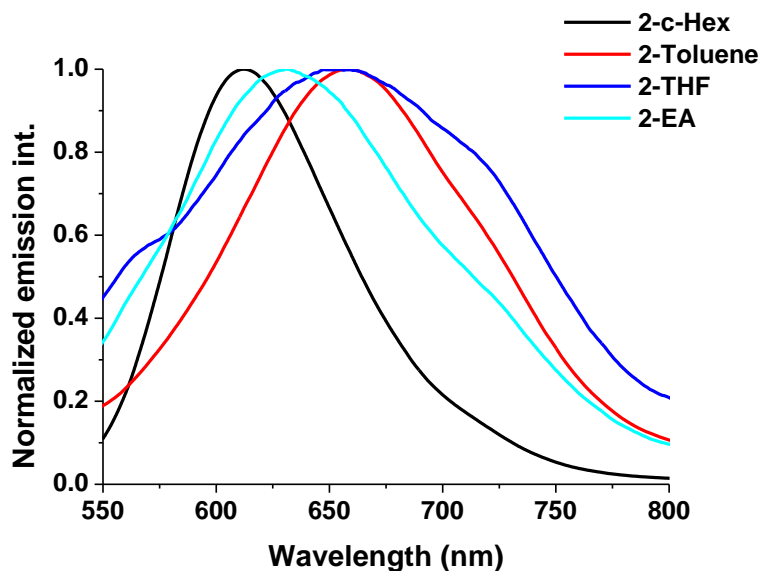
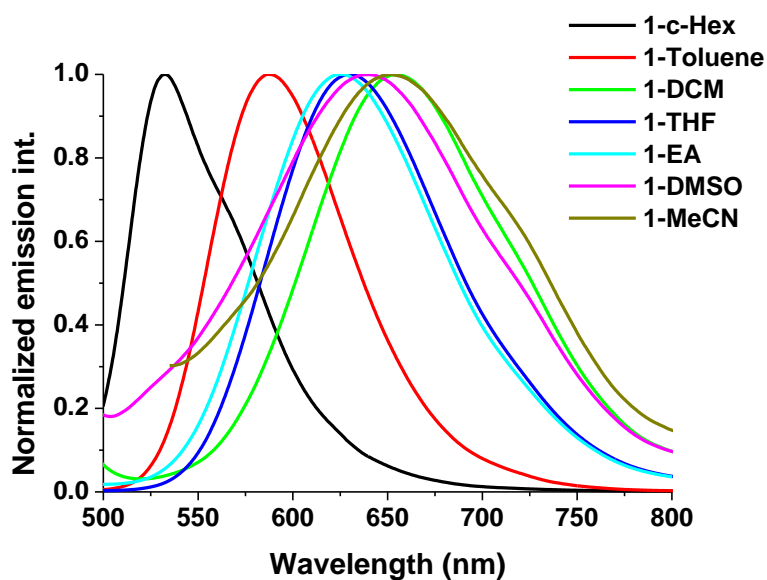


圖 4-4 不同溶劑下的螢光光譜化合物 **1**(上);化合物 **2**(下)



表 4-2 化合物 **1** 和 **2** 的基態和激發態偶級距

dye	A (Å) ^a	$m_f(\text{cm}^{-1})^b$	$\mu_g(\text{D})^c$	$\mu_e(\text{D})$
1	5.30	9872.6	5.55	15.2
2	5.95	-	8.64	-
TPA ^d	4.79	11900	8.10	15.2

^a Onsager radius from eq 3 with $d = 1.3 \text{ g/cm}^3$ for **1** and **2**.
^b Calculated based on eq 1. ^c Calculated by use of DFT.
^d The data come from reference .

利用循環伏安法在 THF 溶液中求得化合物 **1** 和 **2** 的氧化電位(E_{ox})，再換算出 HOMO 能階與 LUMO 能階，結果記載於圖 4-5 和表 4-1 中。在此可看到，化合物 **1** 和 **2** 的 HOMO 因取代基不同而有所改變，在具有 $-\text{O}_6\text{H}_{13}$ 的化合物 **2** 其 HOMO 約在 1.08V，而化合物 **1** 的 HOMO 在 1.31V。由表 4-1 可看出化合物 **1** 和 **2** 的 LUMO 能階相對於 TPA 都要來的接近 TiO_2 的導帶 (ca. -0.5 V vs. NHE)，這是因為接上了強拉電子基所造成的，但由於此現象，有可能會造成電子注入能力的差別，而造成效率有所變化，但化合物 **1** 和 **2** 的 HOMO 和 LUMO 能階都處於理論上元件可運作的位置。⁶

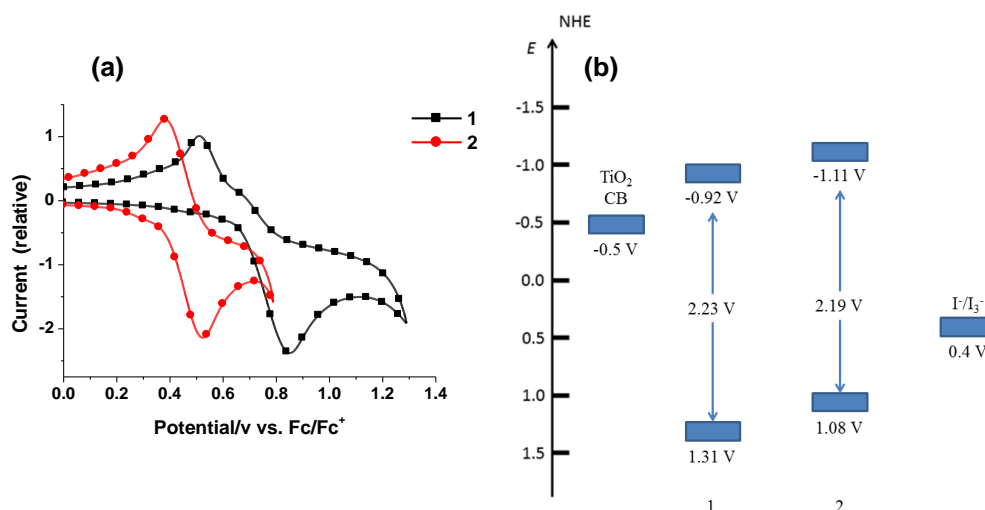


圖 4-5 化合物 **1** 和 **2** 的 CV 圖和 HOMO-LUMO 能階圖



4-4 理論計算

為了瞭解化合物的電子分布，我們以密度泛函理論(Density Functional Theory)的 B3LYP 理論方法配合 6-31G(d,p)的基底函數對分子的幾何結構進行優化計算，然後以時間依賴密度泛函理論(TDDFT)的 B3LYP 理論方法來計算化合物基態和激發態的電子結構。在圖 4-6 中，根據優化結構，化合物 **1** 和 **2** 在基態時都呈現平面狀，其二面角(dihedral angles)都是小於 1° ，這種情況有可能造成當染料吸附在二氧化鈦表面時，分子之間容易有堆疊的情況，造成分子間的電荷轉移，減少電子注入二氧化鈦的量。

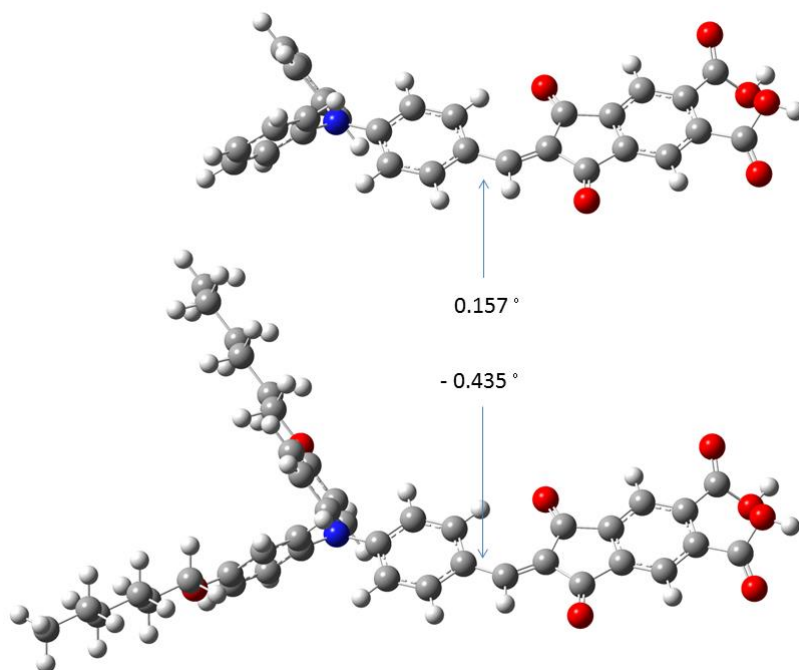


圖 4-6 化合物 **1** 和 **2** 理論計算之分子結構

在圖 4-7 可看到化合物 **1** 和 **2** 的 HOMO 的電子分布主要都出現在 triphenylamine 的位置，而 LUMO 的電子分布主要存在鄰近的苯環和 1,3-indandione 上，但並不包括兩個 carboxylic acid，而 LUMO+1 的電子分布主要在 1,3-indandione-5,6-dicarboxylic acid 上，當電子躍遷到 LUMO 後，電子經由

carboxylic acid 而注入二氧化鈦的導帶的能力可會較差。在表 4-3，以 TDDFT 計算出來，發現化合物 **1** 和 **2** 的 S1 和 S2 state 同時包括了 HOMO → LUMO 和 HOMO → LUMO + 1，這表示可藉由在 LUMO + 1 能階時將電子經由 carboxylic acid 和二氧化鈦鍵結而導入到二氧化鈦的導帶。在表 4-3 中，經由計算 S1 state 的能階差都小於 TPA，這與實際觀察到的情況一致，表示化合物 **1** 和 **2** 的 ICT band 相對於 TPA 有較紅位移的現象。


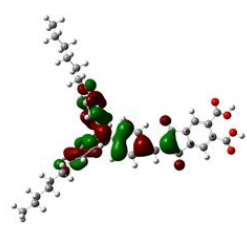
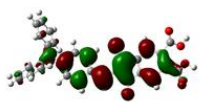
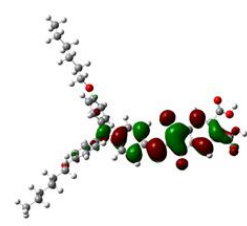
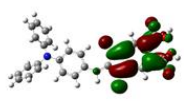
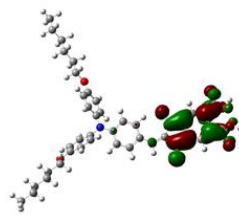
	1	2
HOMO		
LUMO		
LUMO+1		

圖 4-7 化合物 **1** 和 **2** 理論計算之電子雲分布

表4-3 理論計算Transition energy level與實驗值的差異

Dye	n ^b	E (eV, nm)	f	Composition	Character	Experiment
TPA ^a	1	2.97 (417)	0.80	96 % HOMO → LUMO	CT	3.14 (395)
	3	4.17 (298)	0.13	64 % HOMO → LUMO + 1	π→π*(1)	4.23 (293)
	4	4.20 (295)	0.19	70 % HOMO-1 → LUMO	π→π*(2)	
1	1	2.60 (477)	0.45	58 % HOMO → LUMO	CT(1)	2.505 (495)
				40 % HOMO → LUMO + 1		
	2	2.68 (463)	0.56	33 % HOMO → LUMO	CT(2)	
				65 % HOMO → LUMO + 1		
	6	3.84 (323)	0.19	59 % HOMO -2→ LUMO	π→π*(1)	4.133 (300)
9	3.93 (315)	0.17	62 % HOMO -2→ LUMO + 1	π→π*(2)		
2	1	2.44 (508)	0.24	41 % HOMO → LUMO	CT(1)	2.455 (505)
				57 % HOMO → LUMO + 1		
	2	2.52 (492)	0.74	51 % HOMO → LUMO	CT(2)	
				47 % HOMO → LUMO + 1		
	5	3.56 (348)	0.25	71 % HOMO -1→ LUMO	π→π*(1)	3.615 (343)
7	3.64 (341)	0.24	58 % HOMO -1→LUMO + 1	π→π*(2)		

^aThe data come from reference.

^bThe order of calculated energy level transitions in the light of energy.

4-5 元件效率

元件的製作及測量如同上一章節，皆由本實驗室自行製作，電解質亦是使用 E1: 0.5 M LiI、0.05M I₂和 0.5 M 的 4-*tert*-butylpyridine (TBP)溶於乙腈(ACN) 和 E2: 1.0 M 3-dimethylimidazolium iodide、0.05 M LiI、0.03 M I₂、0.1 M guanidinium thiocyanate 和 0.5M TBP in MeCN:valeronitrile (85:15, v/v) 兩種，然後以標準測量方式，測量化合物 1 和 2 所製作的元件，所得到數據表示於圖 4-8 和表 4-4。

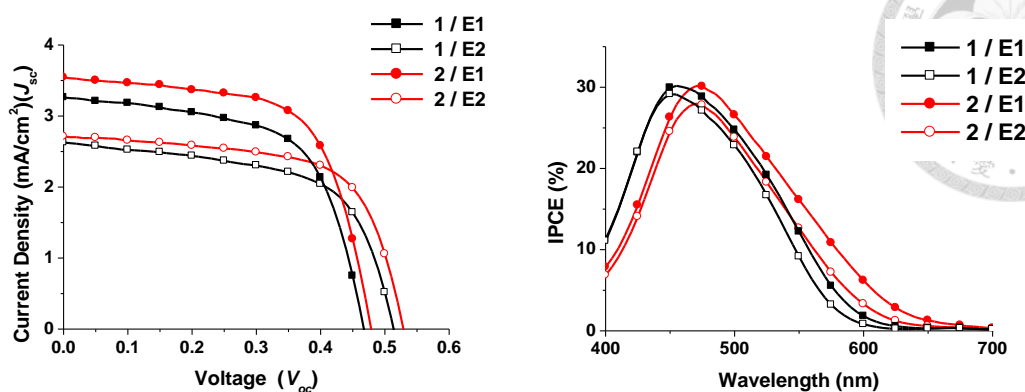


圖 4-8 化合物 **1** 和 **2** 太陽能電池 I-V 圖和 IPCE 圖

首先比較化合物 **1** 和 **2** 的 V_{oc} ，兩者的值都不大，都小於 0.5V，但可以看到在使用 E2 電解質時，其 V_{oc} 值較大於 E1 約 0.05 V，由於較低濃度的 LiI 可使二氧化鈦的導帶能階下降較少，使得 V_{oc} 上升⁷，並且由於化合物 **2** 具有長鏈，亦可減少碘離子接近二氧化鈦，減少暗電流生成的情況。反觀 J_{sc} ，其值在使用 E2 電解質時卻是小於 E1，原因有可能為二氧化鈦的導帶能階在 E2 電解質相對於 E1 較高，造成過於接近化合物 **1** 和 **2** 的 LUMO 能階，造成電子注入能力變差，降低了 J_{sc} ，比較其 dye loading amount，雖然化合物 **2** 的吸附量小於化合物 **1**，但可以看到其 J_{sc} 值並沒有相差太多，所以有可能是因為長鏈造成分子間距離變大，雖然造成吸附量變少，但也使得分子間堆疊的情形變少，減少了分子間電荷轉移的情況，使得有效的電子注入較多，最後其效率最高為化合物 **2** 作用在 E1 電解質時，其 J_{sc} 為 $3.56 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ ， V_{oc} 為 0.49 V，光電轉換效率 η 為 1.10 %。

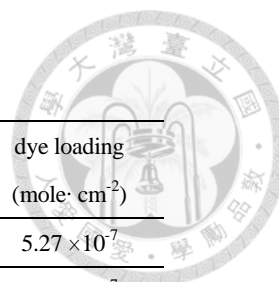


表 4-4 化合物 **1** 和 **2** 之太陽能電池元件性質

dye	J_{sc} E1/E2 ^a (mA·cm ⁻²)	V_{oc} (V) E1/E2	FF E1/E2	η^b (%) E1/E2	dye loading (mole·cm ⁻²)
1	3.26/2.62	0.47/0.52	0.62/0.61	0.95/0.83	5.27×10^{-7}
2	3.56/2.73	0.49/0.54	0.63/0.63	1.10/0.94	2.64×10^{-7}
N719	17.99/16.89	0.70/0.73	0.57/0.60	7.18/7.40	3.55×10^{-7}

^a Electrolyte 1 (E1): LiI (0.5 M), I₂ (0.05 M), and TBP (0.5 M) in MeCN. Electrolyte 2 (E2): 3-dimethylimidazolium iodide (1.0 M), LiI (0.05 M), I₂ (0.03 M), guanidinium thiocyanate (0.1 M), and TBP (0.5 M) in MeCN:valeronitrile (85:15, v/v). ^b dye concentration: 3×10^{-4} M, performance of DSSCs measured in a 0.25 cm² working area on a FTO (8Ω/square) substrate.

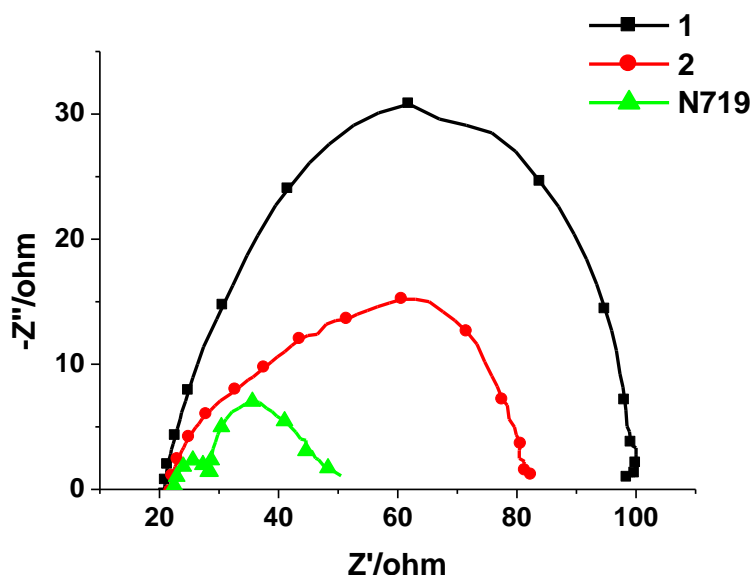


圖 4-9 化合物 **1**、**2** 和 **N719** 電化學阻抗光譜圖(Light)

並且我們使用電化學阻抗光譜(EIS)，測量化合物 **1**、**2** 和 **N719** 在二氧化鈦/染料/電解質三者在介面上所生成的電荷轉移電阻，在照光的條件下，當此電阻越大，表示電子在介面上傳輸能力差，故造成化合物具有較差的 J_{sc} 。圖 4-9 中可看出，半圓的半徑以 $N719 < 2 < 1$ 。這種趨勢似乎是和化合物測量出來的 J_{sc} 值大小

是呈現相反的。表示在二氧化鈦/染料/電解質介面上有較差傳輸能力的染料會抵消其捕光能力和降低元件效率。

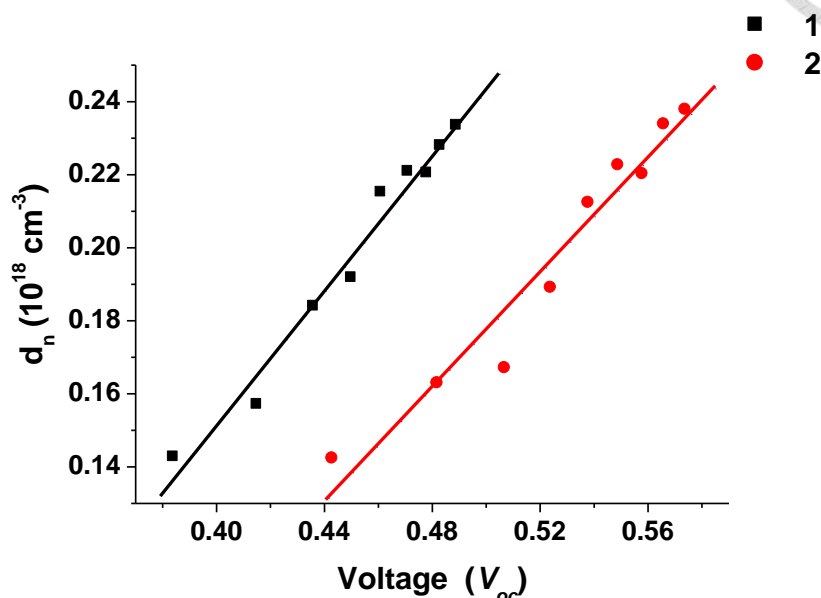


圖 4-10 化合物 1 和 2 之電子密度與電壓關係圖

利用 charge extraction method (CEM)可估計二氧化鈦的相對導帶位置，在圖 4-10 可看到，在固定電子密度時，化合物 1 的元件相對於 2 有較小的 V_{oc} 值，表示其二氧化鈦的導帶位置相對於化合物 2 有較低的位置，因此會造成其元件 V_{oc} 值，有較低的情況。在圖 4-11，利用 IMVS 測量化合物 1 和 2 的導帶上電子壽命，在相同光強度 300 W/m^2 下，化合物 2 之電子壽命為 14.49 ms ，而化合物 1 的電子壽命為 10.85 ms ，表示化合物 2 的導帶上電子不容易和氧化態電解質反應，避免 V_{oc} 的下降。

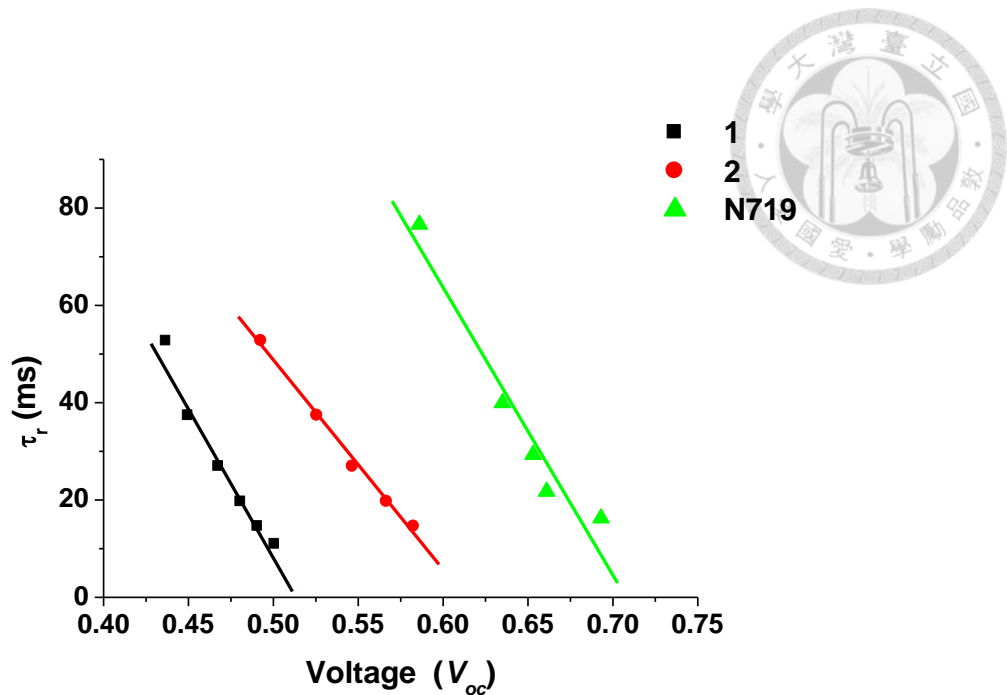


圖 4-11 化合物 1、2 和 N719 之電子壽命與電壓關係圖

最後我們將染料 1 和 2 加上了共吸附劑 DCA⁸，因為依照理論計算所發現，兩個染料的二面角都相當小，所以有可能會有分子間堆疊的現象，期望加入 DCA 後可以減少其在二氧化鈦上堆疊的現象和減少 I_3^- 和二氧化鈦接觸，減少暗電流生成量。正如在圖 4-12 和表 4-5 所示，當加入 DCA 後，化合物 1 和 2 的光電轉換效率都提升，化合物 1 隨著 DCA 濃度增加而改變其 V_{oc} 和 J_{sc} ，由此可假設化合物 1 本身可能具有非常強的堆疊性質，故所以需要加入大量的 DCA(500 倍 vs. 化合物 1)，減少其堆疊所造成的分子間電荷轉移，由 IPCE 圖得知，隨著 DCA 濃度上升，其單光轉換電子效率也隨之增加，並且由於二氧化鈦表面覆蓋了 DCA，減少了 I_3^- 接觸的機率，所以暗電流生成量減少， V_{oc} 因此上升，而化合物 2 在加入 100 mM DCA 時得到最高的光電轉換效率，如再增加到 150 mM DCA 時，其轉換效率反而下降，有可能是因為化合物 2 本身雖然也具有相當

大的堆疊性質，但因為接有長鏈，如果再加上大量的 DCA (500 倍 vs. 化合物 2) 時，會因為吸附在二氧化鈦上的量實在太少，造成能夠進行光電轉換的分子過少，因此效率反而下降。最後得到的結果是當化合物 1 在加入 150 mM DCA 時，其光電轉換效率可由 0.88 % 增長到 1.88 %，而化合物 2 在加入 100 mM DCA 時，其光電轉換效率可由 1.14 % 增長到 2.51 %，其增長幅度大約都是 2 倍的效果。

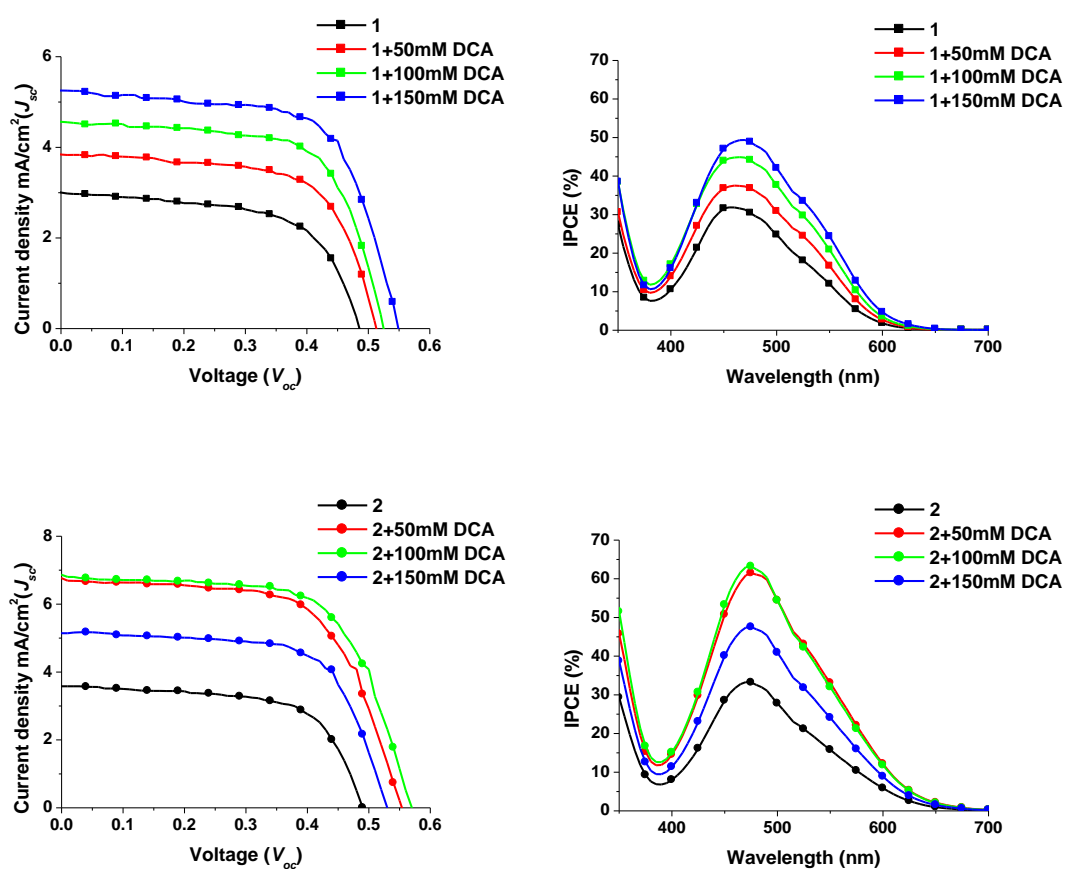


圖 4-12 化合物 1 和 2 加入 DCA 之太陽能電池 I-V 圖

表 4-5 化合物 **1** 和 **2** 加入 DCA 之太陽能電池元件性質

dye	J_{sc} (mA·cm ⁻²)	V_{oc} (V)	FF	η^a (%)
1	3.0	0.49	0.60	0.88
+ 50 mM DCA	3.87	0.52	0.64	1.28
+ 100 mM DCA	4.58	0.53	0.68	1.64
+150 mM DCA	5.22	0.55	0.66	1.88
2	3.55	0.50	0.61	1.14
+ 50 mM DCA	6.77	0.56	0.62	2.34
+ 100 mM DCA	6.86	0.58	0.63	2.51
+ 150 mM DCA	5.16	0.54	0.65	1.82
N719	16.1	0.72	0.61	7.05

Electrolyte E1 : LiI (0.5 M), I₂ (0.05 M), and TBP (0.5 M) in MeCN.
^a dye concentration: 3×10^{-4} M, performance of DSSCs measured in a 0.25 cm² working area on a FTO (8Ω/square) substrate.

4-6 結論

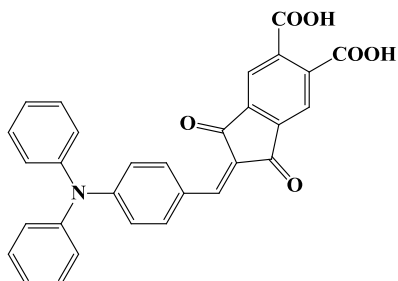
1. 我們成功使用 1,3-indandione 衍生物作為染料的拉電子基，並將其應用在染敏化太陽能電池上。
2. 吸收光譜上可看到化合物 **1** 和 **2** 都具有相當廣的吸收範圍，最大可超過 600 nm，相對於 TPA 而言，這簡單結構具有如此長波的吸收位置是相當不簡單的，表示 1,3-indandione 衍生物具有相當強的拉電子基性質。藉由 CV 所測得的 HOMO 和 LUMO 都坐落於染敏化太陽能電池的工作區域內，但相對於 TPA 而言，其 LUMO 都相當接近二氧化鈦的導帶，這會造成電子注入能力較差的情況，造成光電流生成較低。
3. 理論計算可看到化合物 **1** 和 **2** 的結構都相當平面，這有可能造成分子容易在二氧化鈦上有堆疊的現象，而造成分子間電荷轉移，並且計算其電子分布可看到化合物 **1** 和 **2** 的 LUMO 主要存在 1,3-indandione 上，但 carboxylic acid 位置並沒有被包括在其中，而 LUMO+1 卻有，表示電子有注入二氧化鈦的能力，但



- 效率可能不佳，造成效率受到影響。
4. 測量化合物 **1** 和 **2** 作為染敏化太陽能電池的轉換效率，發現其轉換效率不佳，其光電流生成量相當低，這有可能是因為 LUMO 能階過於接近二氧化鈦的導帶，造成電子注入能力不佳。並且在 IPCE 圖中亦可看到其單光轉換效率不佳，雖然其吸光範圍可到達 600 nm。藉由在照光條件下測量 EIS，發現在二氧化鈦/染料/電解質介面上，化合物 **1** 和 **2** 的電阻都較大，表示其電子傳輸能力不佳，亦會造成光電流生成量不好。
 5. 比較化合物 **1** 和 **2** 的 V_{oc} ，化合物 **2** 具有長鏈，可幫助覆蓋二氧化鈦表面，其 V_{oc} 較化合物 **1** 為大，藉由 CEM 光譜可得知，化合物 **2** 的二氧化鈦的導帶位置較化合物 **1** 高，表示化合物 **2** 會有較高的 V_{oc} 。利用 IMVS 測量化合物 **1** 和 **2** 的導帶上電子壽命，由光譜可看出，化合物 **2** 具有較大的電子壽命，表示不易與氧化態電解質反應。
 6. 為了減少染料在二氧化鈦的堆疊情況，並且減少 I_3^- 接近二氧化鈦表面，加入共吸附劑 DCA，可看到其效率可有效提升約 2 倍，而所加 DCA 濃度不同，表示化合物 **2** 的長鏈可幫助減低堆疊的情況。

4-7 實驗步驟

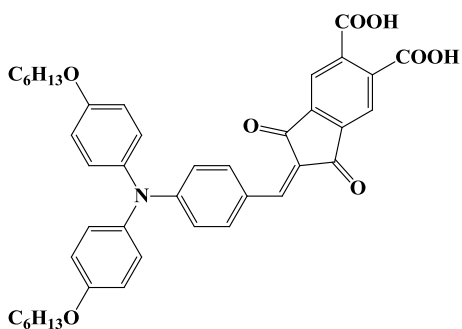
Diphenylaminobenzylidene-1,3-indandione-5,6-dicarboxylic acid (**1**).



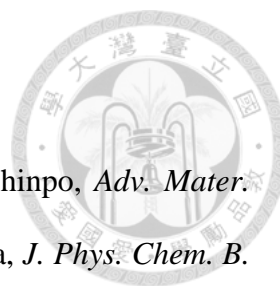
取一個雙頸瓶抽灌氮氣並以火焰槍除去瓶中水分，以保持乾燥，再通氮氣十分鐘，使反應在氮氣下進行。將 4-(diphenylamino)benzaldehyde (0.50 g, 1.8 mmol) 及 1,3-indandione-5,6-dicarboxylic acid (0.54 g, 2.3 mmol) 置於雙頸瓶中並溶於無水 THF，在 0 °C 下緩慢注入數滴 HCl，攪拌整夜。待反應完全後加入去離子水，再加入 CH_2Cl_2 萃取，收集有機層後，再加入

硫酸鎂除水，抽乾。利用管柱層析法，以THF/acetic acid (25/1) 作為沖提液純化分離，可得到深紫色固體(0.55g, 1.1 mmol)，產率61 %。化合物**1**光譜數據如下：¹H NMR (500 MHz, DMSO-*d*₆): δ 8.50 (d, *J* = 9.0 Hz, 2H), 8.05 (d, *J* = 2.5 Hz, 2H), 7.75 (s, 1H), 7.47 (t, *J* = 8.0 Hz, 4H), 7.32-7.28 (m, 6H), 6.83 (d, *J* = 9.0 Hz, 2H); ¹³C NMR (125 MHz, DMSO-*d*₆) δ 188.8, 187.5, 167.4, 167.4, 152.9, 146.7, 144.7, 142.3, 140.3, 138.7, 138.5, 137.2, 130.1, 126.8, 126.2, 124.5, 124.4, 122.3; MS (FAB, 70 eV): *m/z* (relative intensity) 490 ([M+H]⁺, 100); HRMS calcd for C₃₀H₂₀NO₆: 490.1290, found 490.1304.

4-(Di(4-(hexyloxy)phenyl)amino)benzylidene-1,3-indandione-5,6-dicarboxylic acid (2).

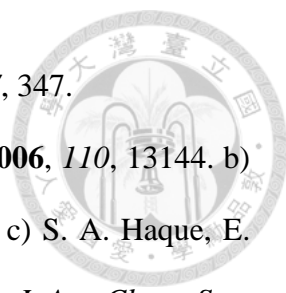


化合物**2**的合成步驟是參照化合物**1**。化合物**2**為深紫色固體，產率50 %，化合物**2**的光譜數據如下：¹H NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆) δ 8.46 (d, *J* = 9.2 Hz, 2H), 8.02 (s, 2H), 7.70 (s, 1H), 7.24 (d, *J* = 8.8 Hz, 4H), 7.00 (d, *J* = 8.8, 4H), 6.67 (d, *J* = 9.2 Hz, 2H), 3.97 (t, *J* = 6.4 Hz, 4H), 1.67-1.74 (m, 4H), 1.37-1.43 (m, 4H), 1.29-1.33 (m, 4H), 0.86-0.89 (m, 6H); ¹³C NMR (100 MHz, DMSO-*d*₆) δ 188.9, 187.5, 167.4, 157.1, 154.0, 146.9, 142.5, 140.2, 138.6, 138.4, 137.6, 137.1, 128.5, 123.3, 123.2, 122.1, 115.8, 115.1, 67.7, 30.9, 28.6, 25.2, 22.0, 13.8; MS (FAB, 70 eV): *m/z* (relative intensity) 690 ([M+H]⁺, 100); HRMS calcd for C₄₂H₄₄NO₈: 690.3066, found 690.3088.



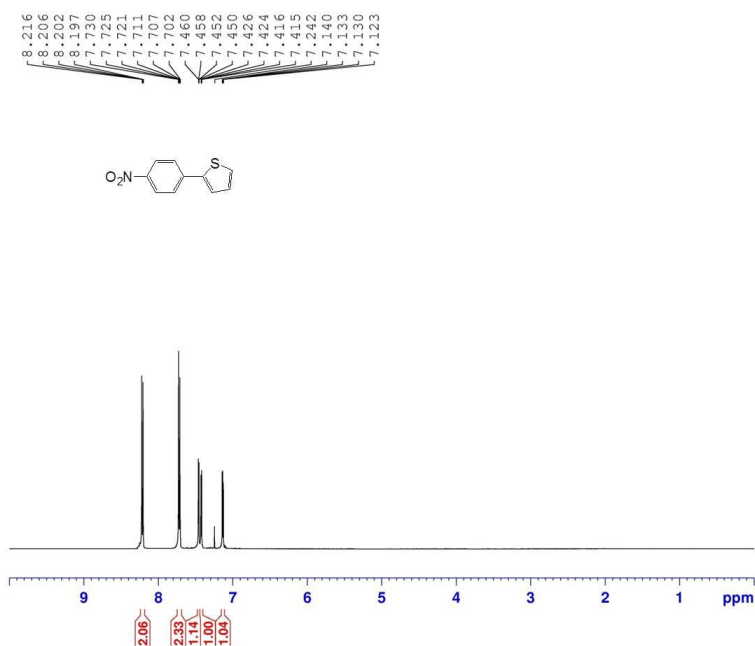
4-8 參考資料

1. a) Z. S. Wang, Y. Cui, K. Hara, Y. Dan-oh, C. Kasada, A. Shinpo, *Adv. Mater.* **2007**, *19*, 1138. b) K. Hara, K. Miyamoto, Y. Abe, M. Yanagida, *J. Phys. Chem. B.* **2005**, *109*, 23776. c) D. Kuang,; S. Uchida, R. Humphry-Baker, S. M. Zakeeruddin, M. Grätzel, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 1923. d) Z. Koumura, Z. S. Wang, S. Mori, M. Miyashita, E. Suzuki, K. Hara, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 14256. e) X. H. Zhang, Z. S. Wang, Y. Cui, N. Koumura, A. Furube, K. Hara, *J. Phys. Chem. C.* **2009**, *113*, 13409. f) S.H. Kim, H. W. Kim, C. Sakong, J. Namgoong, S. W. Park, M. J. Ko, C. H. Lee, W. I. Lee, J. P. Kim, *Org. Lett.* **2011**, *13*, 5784. g) M. Marszalek, S. Nagane, A. Ichake, R. Humphry-Baker, V. Paul, S. M. Zakeeruddin, M. Grätzel, *J. Mater. Chem.* **2012**, *22*, 889. h) T. Meyer, D. Ogermann, A. Pankrath, K. Kleiner, T. J. J. Müller, *J. Org. Chem.* **2012**, *77*, 3704.
2. a) M. Cheng, X. Yang, J. Li, C. Chen, J. Zhao, Y. Wang, L. Sun, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 16196. b) J. Zhao, X. Yang, M. Cheng, S. Li, X. Wang, L. Sun, *J. Mater. Chem. A* **2013**, *1*, 2441. c) J. Mao, N. He, Z. Ning, Q. Zhang, F. Guo, L. Chen, W. Wu, J. Hua, H. Tian, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *124*, 10011. d) B. Liu, W. Li, B. Wang, X. Li, Q. Liu, Y. Naruta, W. Zhu, *J. Power Sources* **2013**, *234*, 139.
3. P. Krief, J. Y. Becker, A. Ellern, V. Khodorkovsky, O. Neilands, L. Shapiro, *Synthesis* **2004**, *15*, 2509.
4. Y. D. Lin, C. T. Chien, S. Y. Lin, H. H. Chang, C. Y. Liu, T. J. Chow, *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* **2011**, *222*, 192.
5. W. Baumann, H. Bischof, J.-C. Frohling, C. Brittinger, W. Rettig, K. Rotkiewicz, *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* **1992**, *64*, 49.

- 
6. K. Kalyanasundaram, M. Grätzel, *Coord. Chem. Rev.* **1998**, *177*, 347.
7. a) G. Boschloo, L. Häggman, A. Hagfeldt, *J. Phys. Chem. B.* **2006**, *110*, 13144. b) Z. Ning, Y. Fu, H. Tian, *Energy. Environ. Sci.* **2010**, *3*, 1170. c) S. A. Haque, E. Palomares, B. M. Cho, A. N. M. Green, N. Hirata, J. R. Durrant, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 3456.
8. a) K. Hara, Y. Dan-oh, C. Kasada, Y. Ohga, A. Shinpo, S. Suga, K. Sayama, *Langmuir.* **2004**, *20*, 4205. b) Z. S. Wang, Y. Cui, Y. Dan-oh, C. Kasada, A. Shinpo, K. Hara, *J. Phys. Chem. C.* **2007**, *111*, 7224. c) B. Liu, W. Zhu, Q. Zhang, W. Wu, M. Xu, Z. Ning, Y. Xie, H. Tian, *Chem. Commun.* **2009**, 1766. d) P. Shen, Y. Liu, X. Huang, B. Zhao, N. Xiang, J. Fei, L. Liu, X. Wang, H. Huang, S. Tan, *Dyes and Pigments* **2009**, *83*, 187. e) H. Tian, X. Yang, J. Cong, R. Chen, C. Teng, J. Liu, Y. Hao, L. Wang, L. Sun, *Dyes and Pigments* **2010**, *84*, 62. f) D. Sahu, H. Padhy, D. Patra, J. F. Yin, Y. C. Hsu, J. T. Lin, K. L. Lu, K. H. Wei, H. C. Lin, *Tetrahedron* **2011**, *67*, 303.



附圖

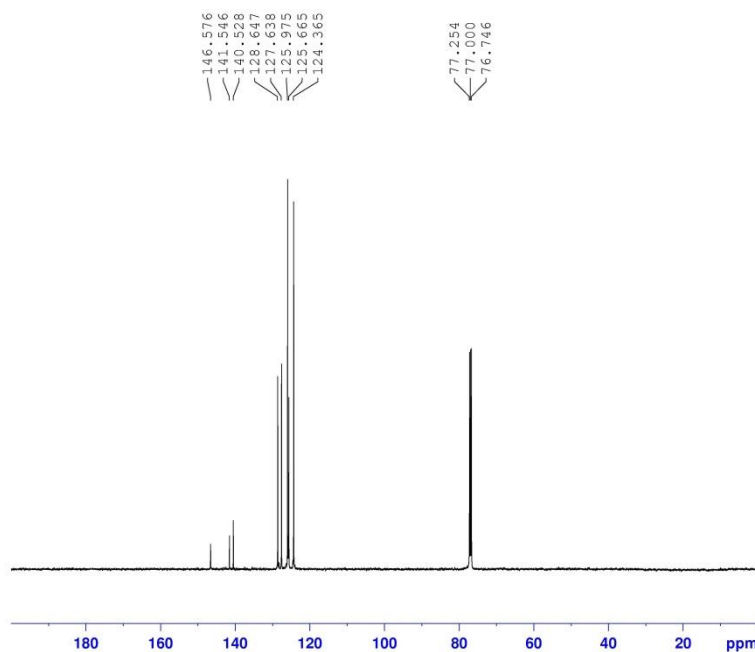


```

NAME      Jay20110122-J-1-NO2
EXPNO     1
PROCNO    1
Date_     20110122
Time      20.02
INSTRUM   spect
PROBHD    5 mm QNP 1H/1
PULPROG   zgpg30
TD         32768
SOLVENT   CDCl3
NS         16
DS         2
SWH        6510.417 Hz
FIDRES     0.198682 Hz
AQ         2.5167091 sec
RG         161.3
DM         76.800 usec
DE         6.00 usec
TE         293.4 K
D1         1.0000000 sec
D11        1
TDO        1
  
```

```

===== CHANNEL f1 =====
NUC1      1H
P1         6.40 usec
PL1        4.00 dB
PL1W      44.79796982 W
SF01      500.2027511 MHz
SI         16384
SF         500.2000197 MHz
WDW        no
SSB         0
LB         0.00 Hz
GB         0
PC         1.00
  
```



```

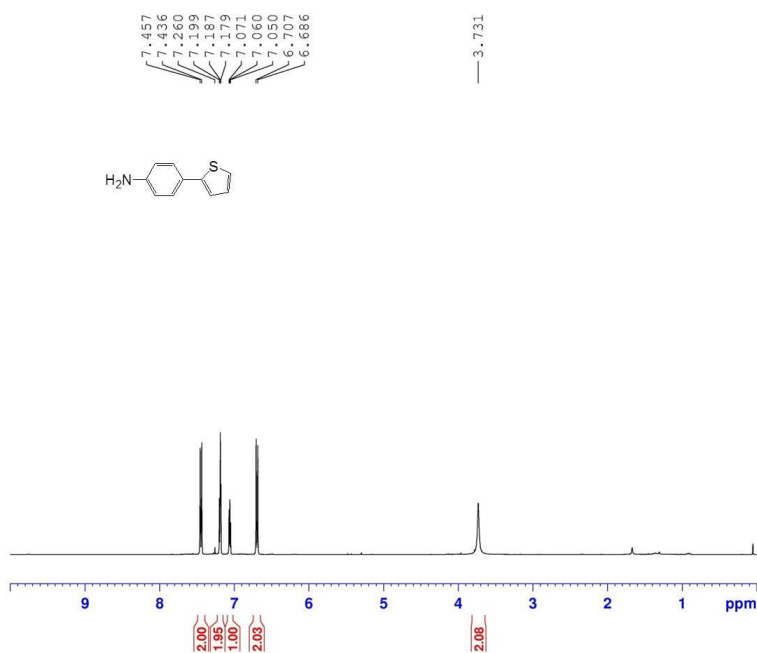
NAME      Jay20110122-J-1-NO2
EXPNO     2
PROCNO    1
Date_     20110122
Time      20.06
INSTRUM   spect
PROBHD    5 mm QNP 1H/1
PULPROG   zgpg30
TD         32768
SOLVENT   CDCl3
NS         1121
DS         2
SWH        34013.605 Hz
FIDRES     1.038013 Hz
AQ         0.4817543 sec
RG         6502
DM         14.700 usec
DE         6.00 usec
TE         294.6 K
D1         3.0000000 sec
D11        0.0300000 sec
TDO        1
  
```

```

===== CHANNEL f1 =====
NUC1      13C
P1         7.50 usec
PL1        3.00 dB
PL1W      34.87223434 W
SF01      125.7898571 MHz

===== CHANNEL f2 =====
CPDPRG2   waltz16
NUC2      1H
PCPD2     90.00 usec
PL2        0.00 dB
PL12      14.60 dB
PL2W      17.83439445 W
PL12W     0.61838412 W
SF02      500.2020008 MHz
SI         32768
SF         125.7753975 MHz
WDW        EM
SSB         0
LB         3.00 Hz
GB         0
PC         1.00
  
```

Figure S1: ¹H NMR (upper) and ¹³C NMR (lower) spectra of 2-(4-Nitrophenyl)thiophene in CDCl₃.

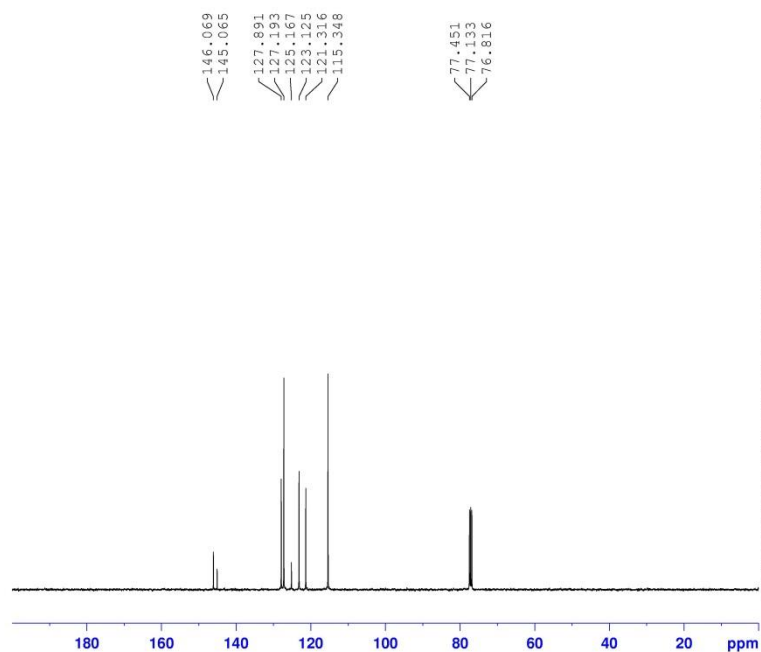


```

NAME      Jay20110127-J7
EXPNO    1
PROCNO   1
Date_    20110127
Time     9.13
INSTRUM  spect
PROBHD   5 mm Dual 13C/
PULPROG  zg30
TD        16384
SOLVENT  CDCl3
NS        16
DS        2
SWH      4789.272 Hz
FIDRES   0.292314 Hz
AQ        1.7105396 sec
RG        114
DW        104.400 usec
DE        6.50 usec
TE        297.4 K
D1        1.0000000 sec
TDO       1
  
```

```

===== CHANNEL f1 =====
NUC1      1H
P1        10.30 usec
PL1       -2.00 dB
PL1W      23.88643074 W
SFO1      400.1320424 MHz
SI        16384
SF        400.1300092 MHz
WDW       no
SSB       0
LB        0.00 Hz
GB        0
PC        1.00
  
```



```

NAME      Jay20110127-J7
EXPNO    2
PROCNO   1
Date_    20110127
Time     9.19
INSTRUM  spect
PROBHD   5 mm Dual 13C/
PULPROG  zgpgdc
TD        32768
SOLVENT  CDCl3
NS        170
DS        8
SWH      23980.814 Hz
FIDRES   0.731836 Hz
AQ        0.6832628 sec
RG        18390.4
DW        20.850 usec
DE        6.50 usec
TE        297.8 K
D1        3.0000000 sec
D11       0.0300000 sec
TDO       1
  
```

```

===== CHANNEL f1 =====
NUC1      13C
P1        6.00 usec
PL1       -1.00 dB
PL1W      47.43416595 W
SFO1      100.6228293 MHz
  
```

```

===== CHANNEL f2 =====
CPDPRG2  waltz16
NUC2      1H
PCPD2    90.00 usec
PL2       -2.00 dB
PL12     15.90 dB
PL1W     23.88643074 W
PL12W    0.38739258 W
SFO2     400.1318764 MHz
SI        32768
SF        100.6127690 MHz
WDW       EM
SSB       0
LB        3.00 Hz
GB        0
PC        1.40
  
```

Figure S2: ¹H NMR (upper) and ¹³C NMR (lower) spectra of 4-(Thiophen-2-yl)benzenamine in CDCl₃.

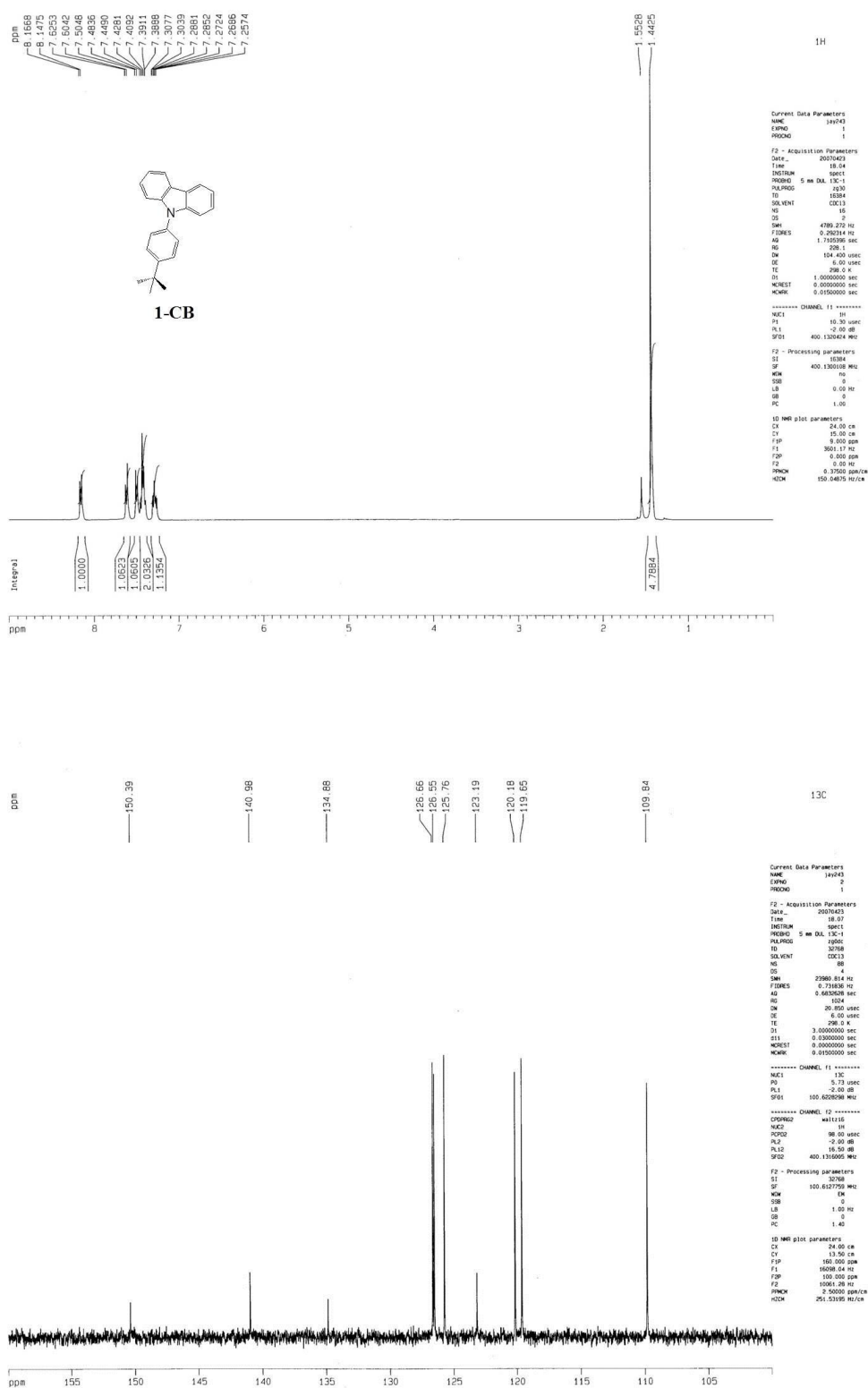


Figure S3: ¹H NMR (upper) and ¹³C NMR (lower) spectra of **1-CB** in CDCl₃.

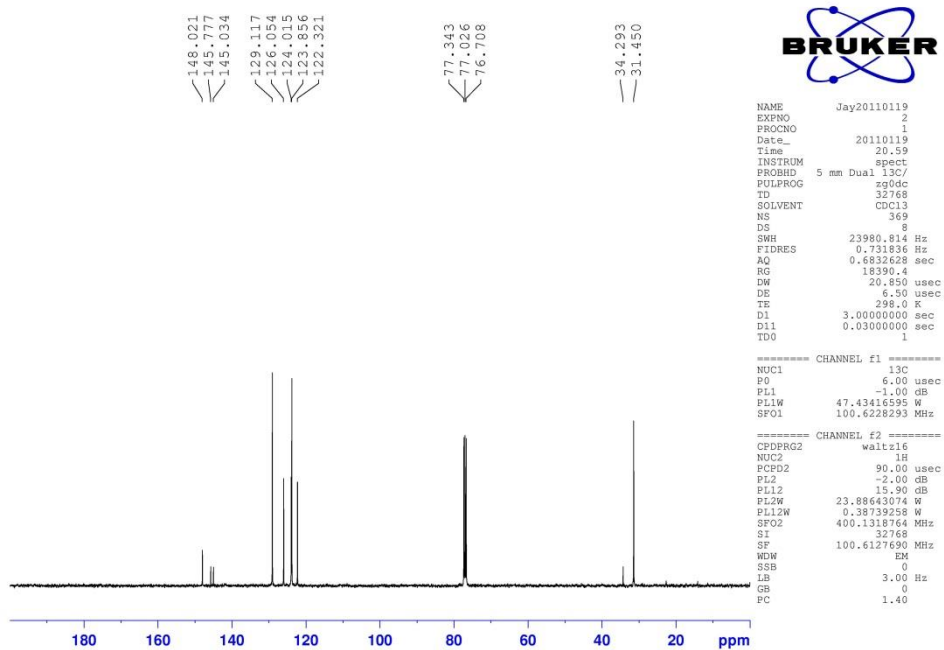
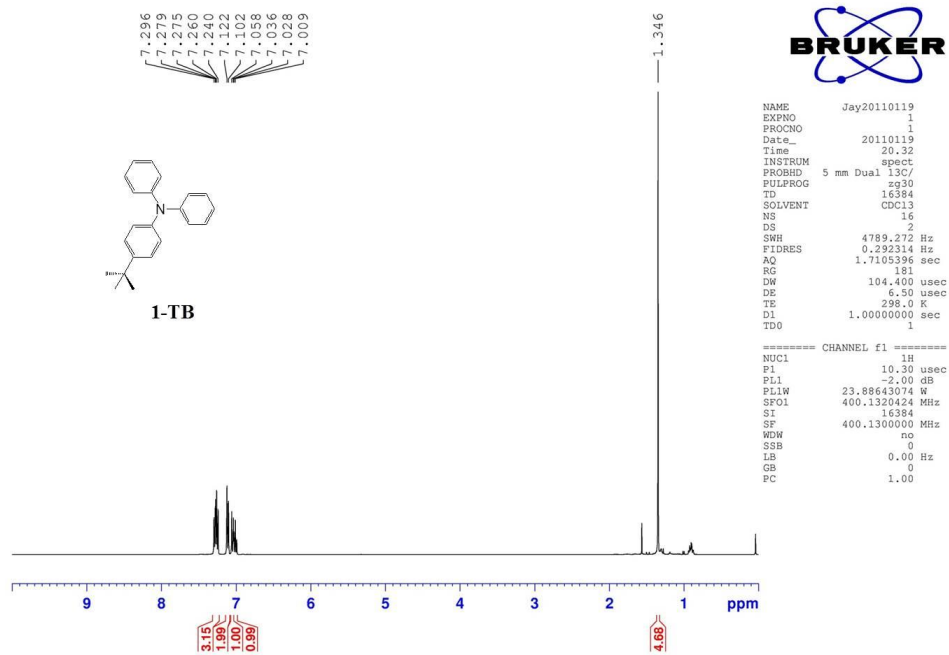


Figure S4: ^1H NMR (upper) and ^{13}C NMR (lower) spectra of **1-TB** in CDCl_3 .

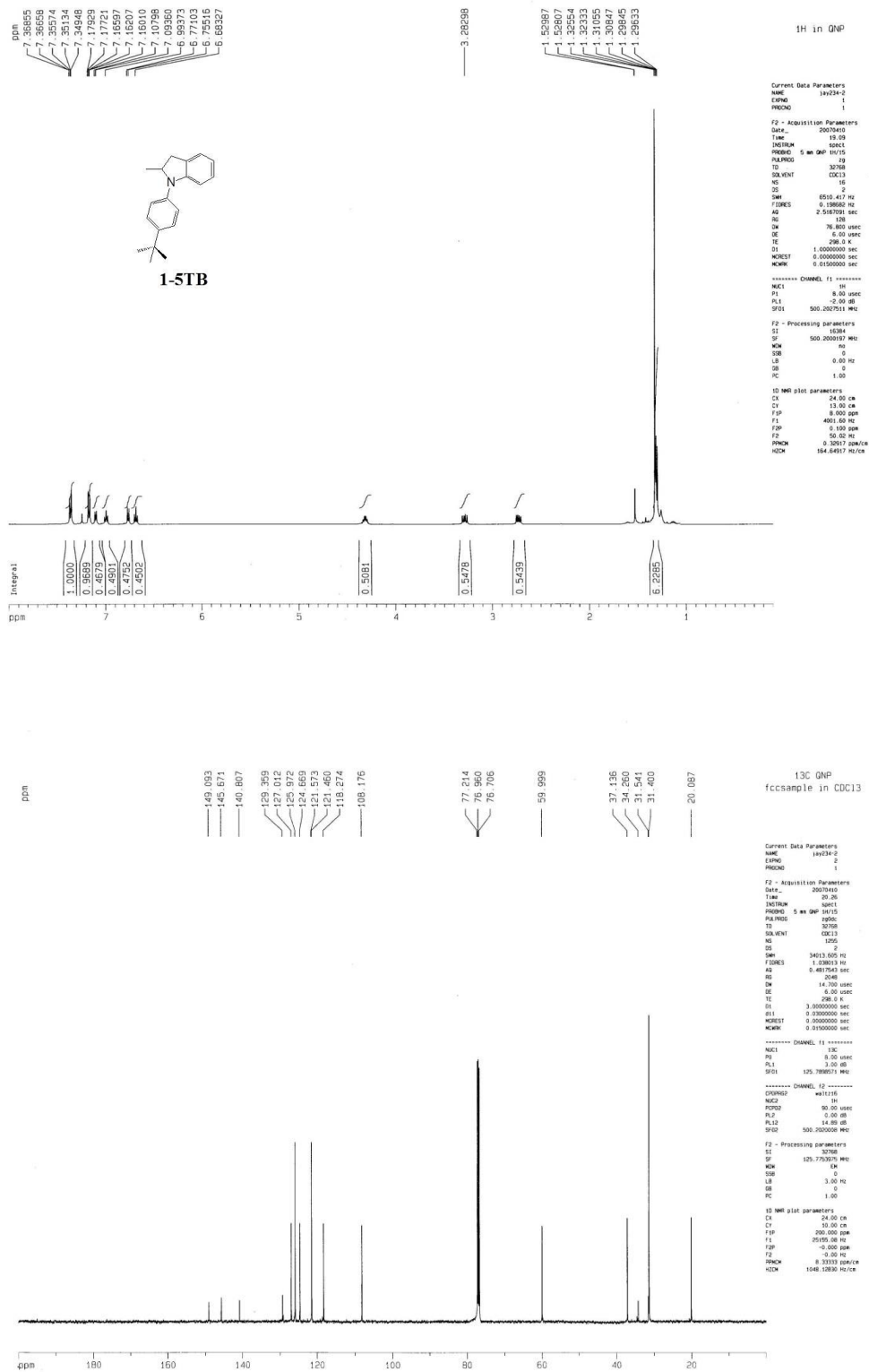


Figure S5: ^1H NMR (upper) and ^{13}C NMR (lower) spectra of **1-5TB** in CDCl_3 .

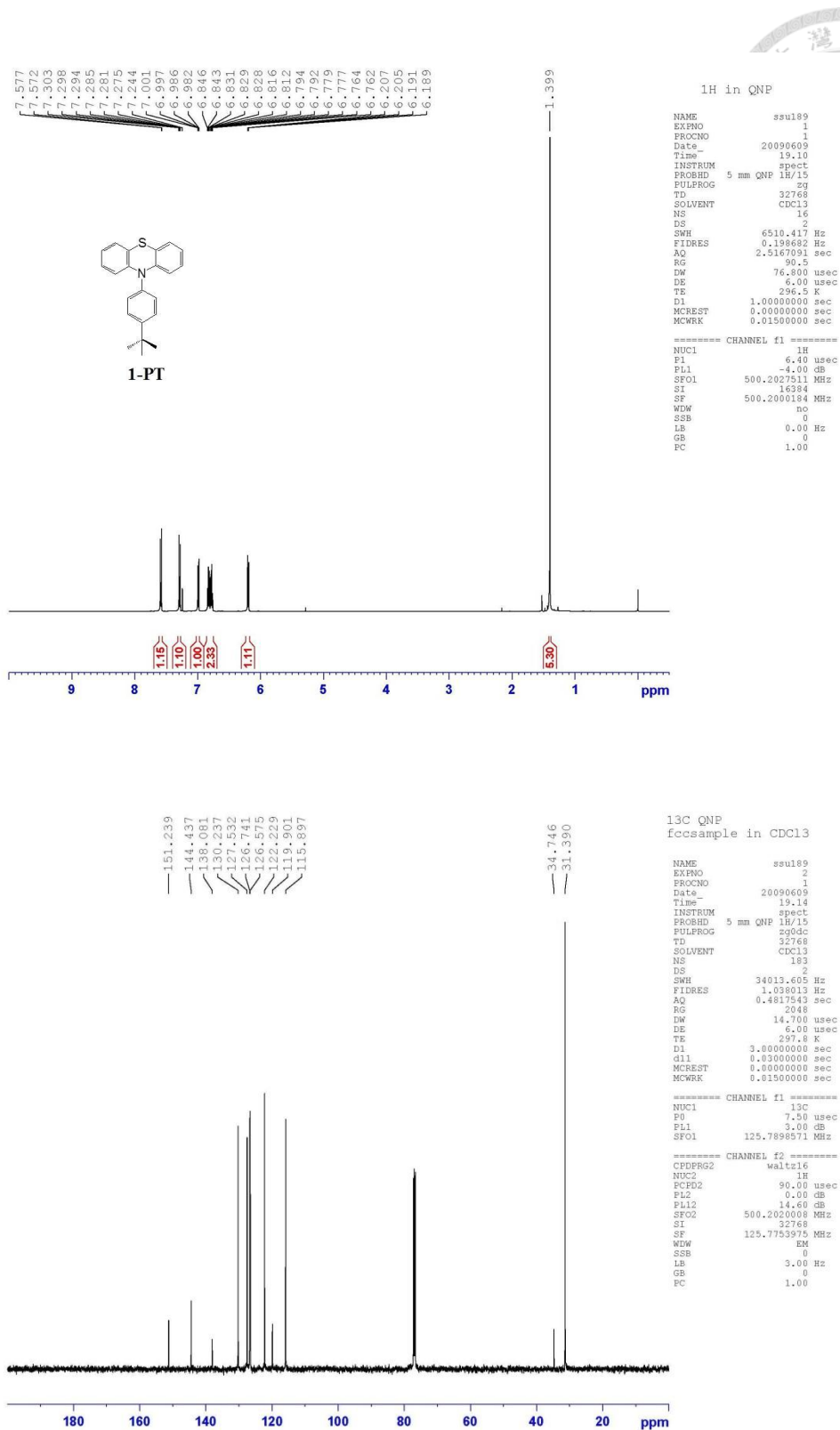


Figure S6: ¹H NMR (upper) and ¹³C NMR (lower) spectra of **1-PT** in CDCl₃.

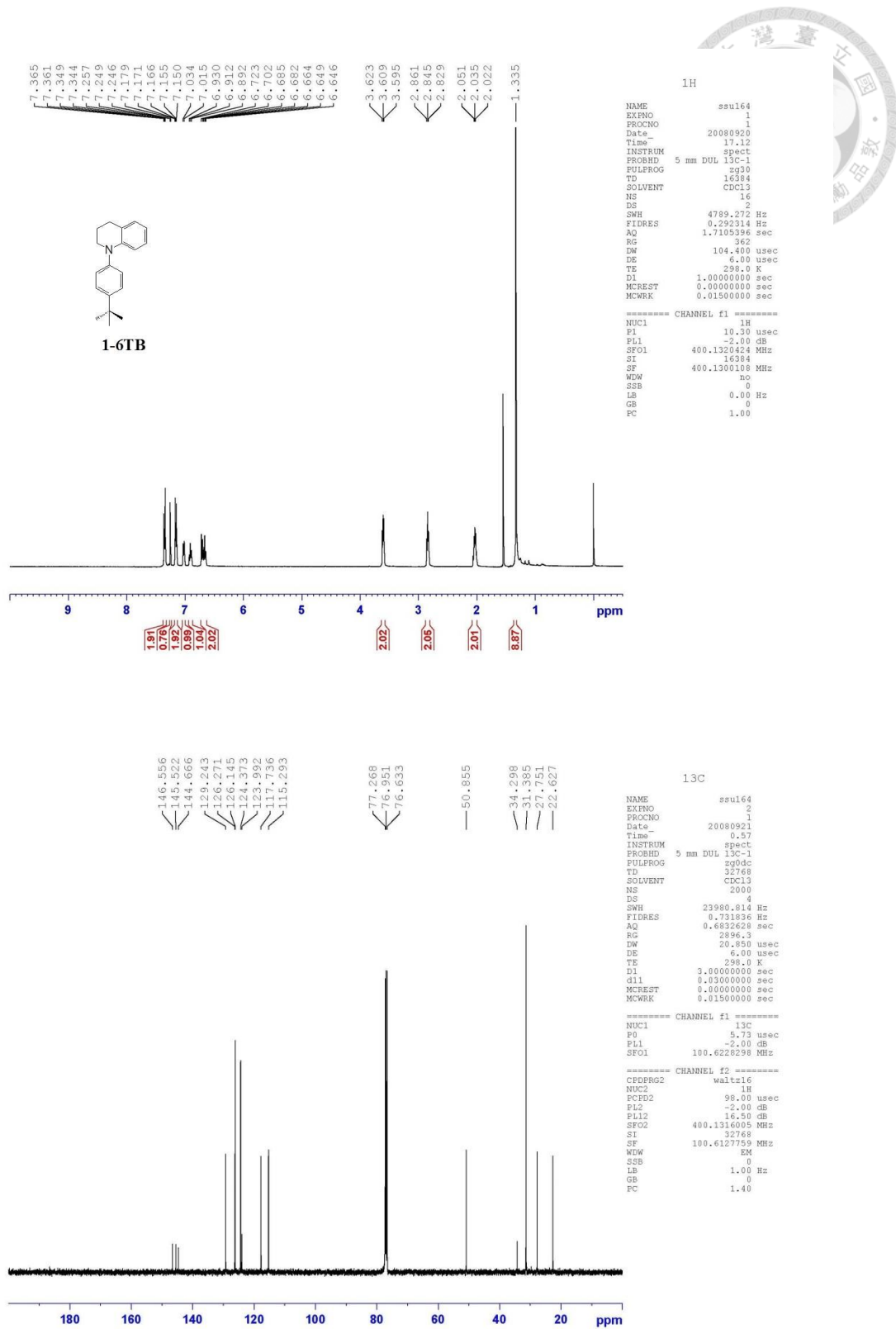


Figure S7: ¹H NMR (upper) and ¹³C NMR (lower) spectra of **1-6TB** in CDCl₃.

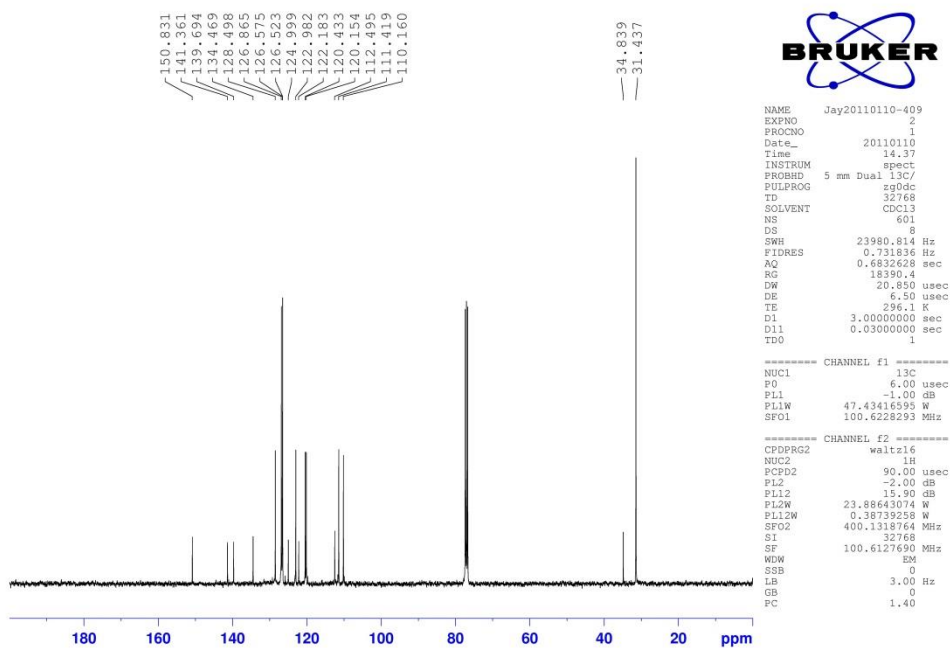
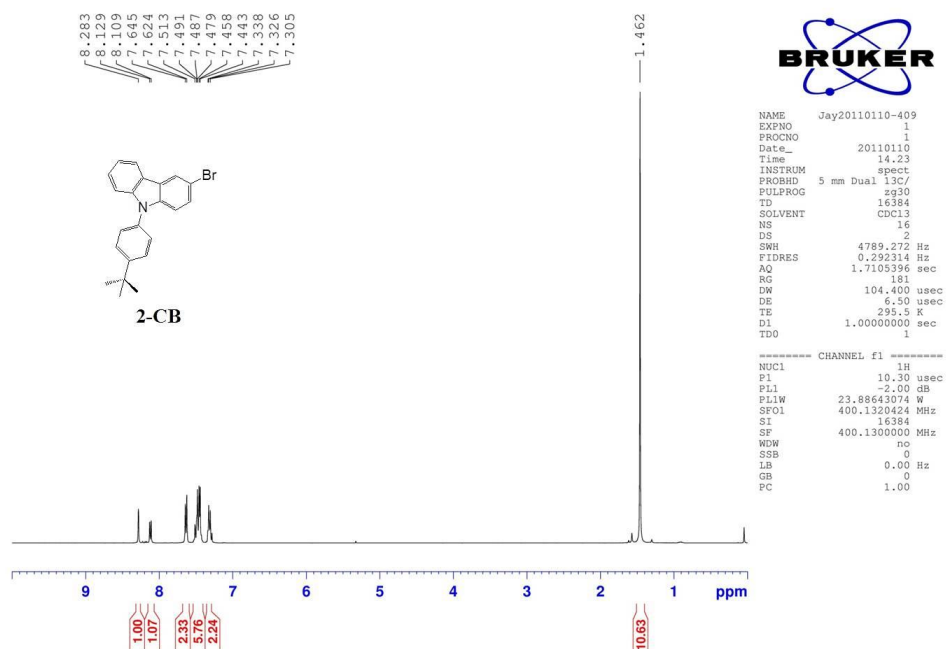


Figure S8: ¹H NMR (upper) and ¹³C NMR (lower) spectra of 2-CB in CDCl₃.

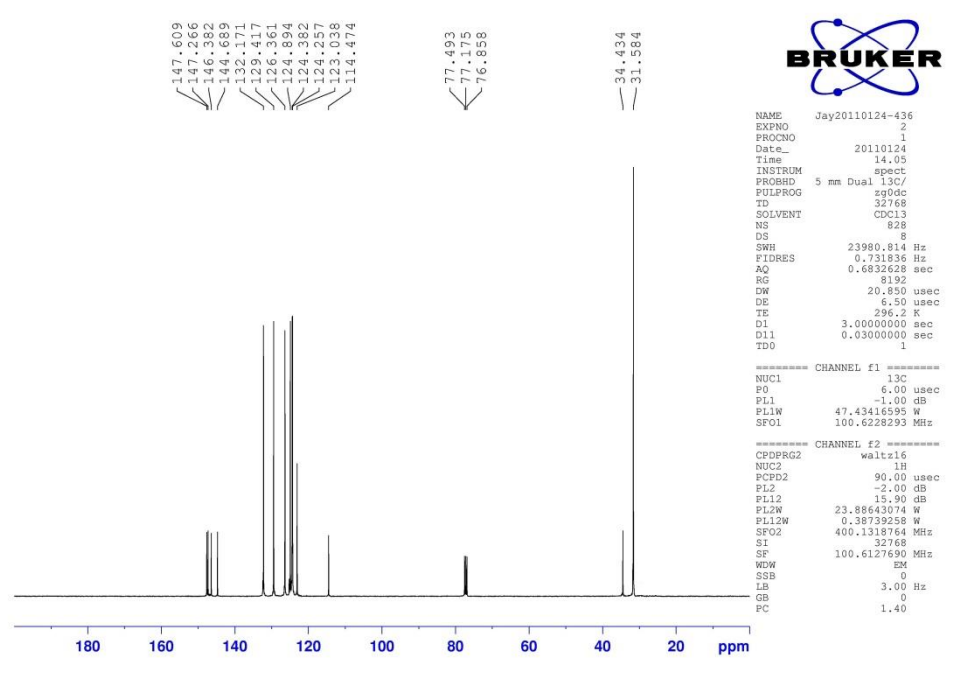
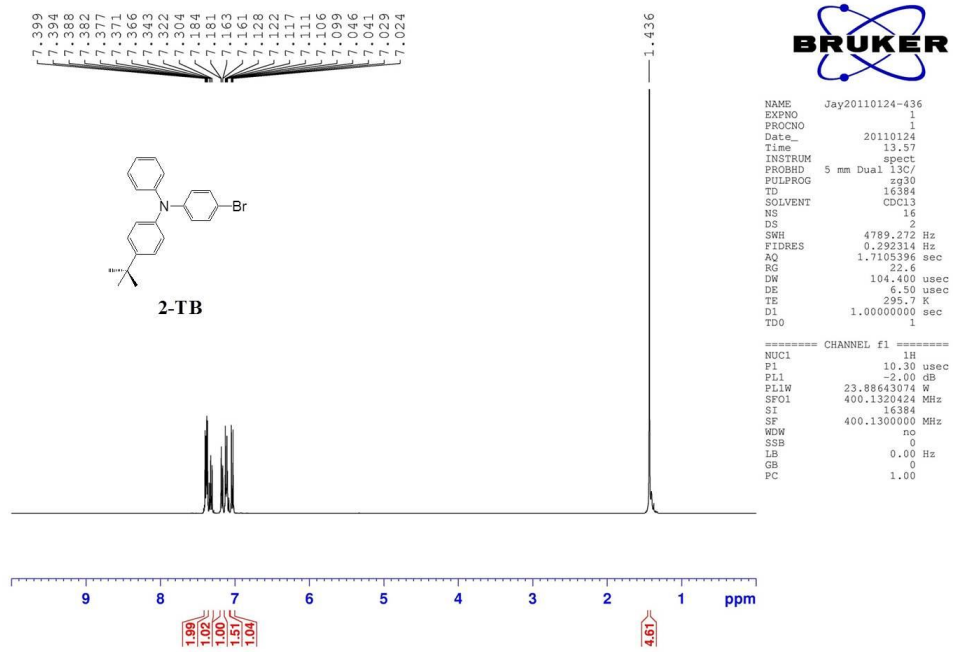
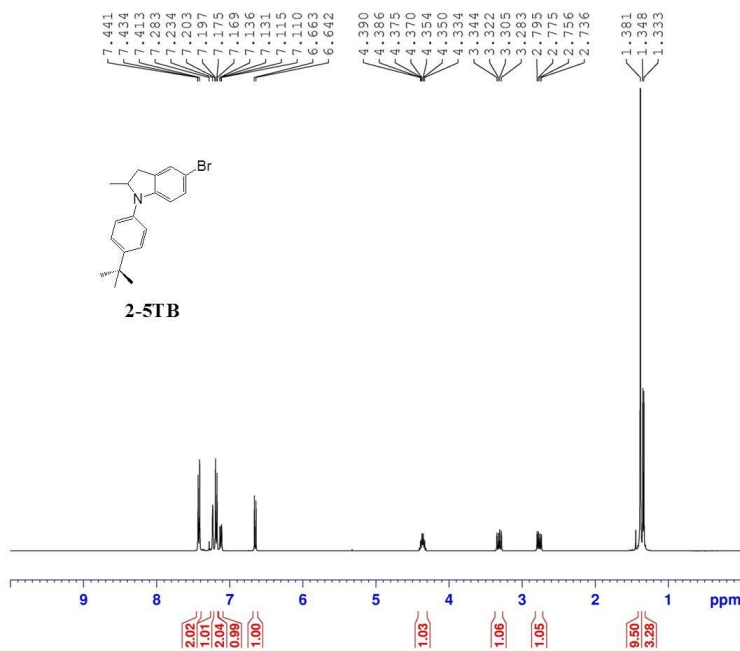


Figure S9: ¹H NMR (upper) and ¹³C NMR (lower) spectra of 2-TB in CDCl₃.

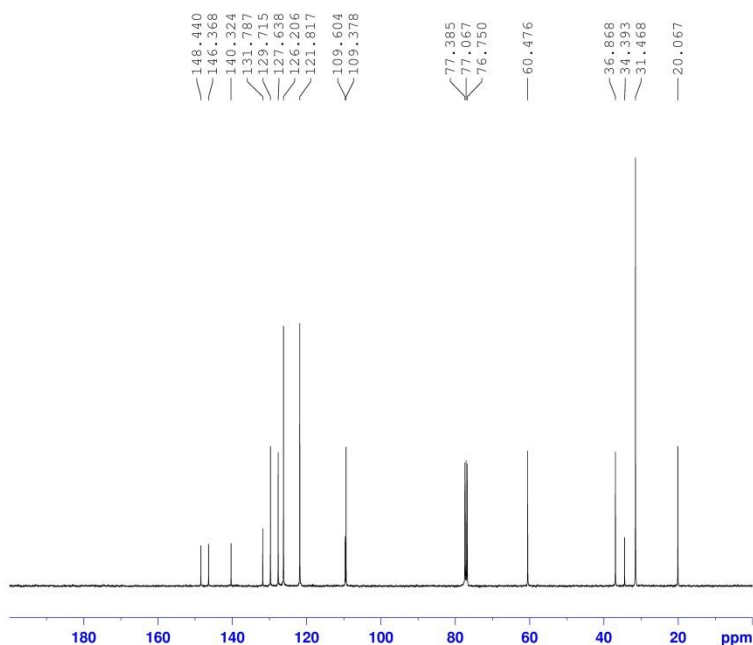


```

NAME      Jay20110110-ssu 167
EXPNO    1
PROCNO   1
Date_    20110110
Time     17.15
INSTRUM  spect
PROBHD   5 mm Dual 13C/
PULPROG  zg30
TD       16384
SOLVENT  CDCl3
NS       16
DS       2
SWH      4789.272 Hz
FIDRES   0.292314 Hz
AQ       1.7105396 sec
RG       64
DW       104.400 usec
DE       6.50 usec
TE       295.6 K
D1       1.0000000 sec
TD0      1
  
```

```

===== CHANNEL f1 =====
NUC1     1H
P1       10.30 usec
PL1      -2.00 dB
PL1W     23.88643074 W
SF01     400.1320424 MHz
SI       16384
SF       400.1300000 MHz
WDW      no
SSB      0
LB       0.00 Hz
GB       0
PC       1.00
  
```



```

NAME      Jay20110110-ssu 167
EXPNO    2
PROCNO   1
Date_    20110110
Time     18.09
INSTRUM  spect
PROBHD   5 mm Dual 13C/
PULPROG  zg30dc
TD       32768
SOLVENT  CDCl3
NS       853
DS       8
SWH      23980.814 Hz
FIDRES   0.731836 Hz
AQ       0.682268 sec
RG       23170.5
DW       20.850 usec
DE       6.50 usec
TE       296.2 K
D1       3.0000000 sec
D11      0.0300000 sec
TD0      1
  
```

```

===== CHANNEL f1 =====
NUC1     13C
P0       6.00 usec
PL1      -1.00 dB
PL1W     47.43416595 W
SF01     100.6228293 MHz

===== CHANNEL f2 =====
CPDPRG2  waltz16
NUC2     1H
FCPD2    90.00 usec
PL2      -2.00 dB
PL12     15.90 dB
PL1W     23.88643074 W
PL12W    0.38739258 W
SF02     400.1318764 MHz
SI       32768
SF       100.6127690 MHz
WDW      EM
SSB      0
LB       3.00 Hz
GB       0
PC       1.40
  
```

Figure S10: ¹H NMR (upper) and ¹³C NMR (lower) spectra of **2-5TB** in CDCl₃.

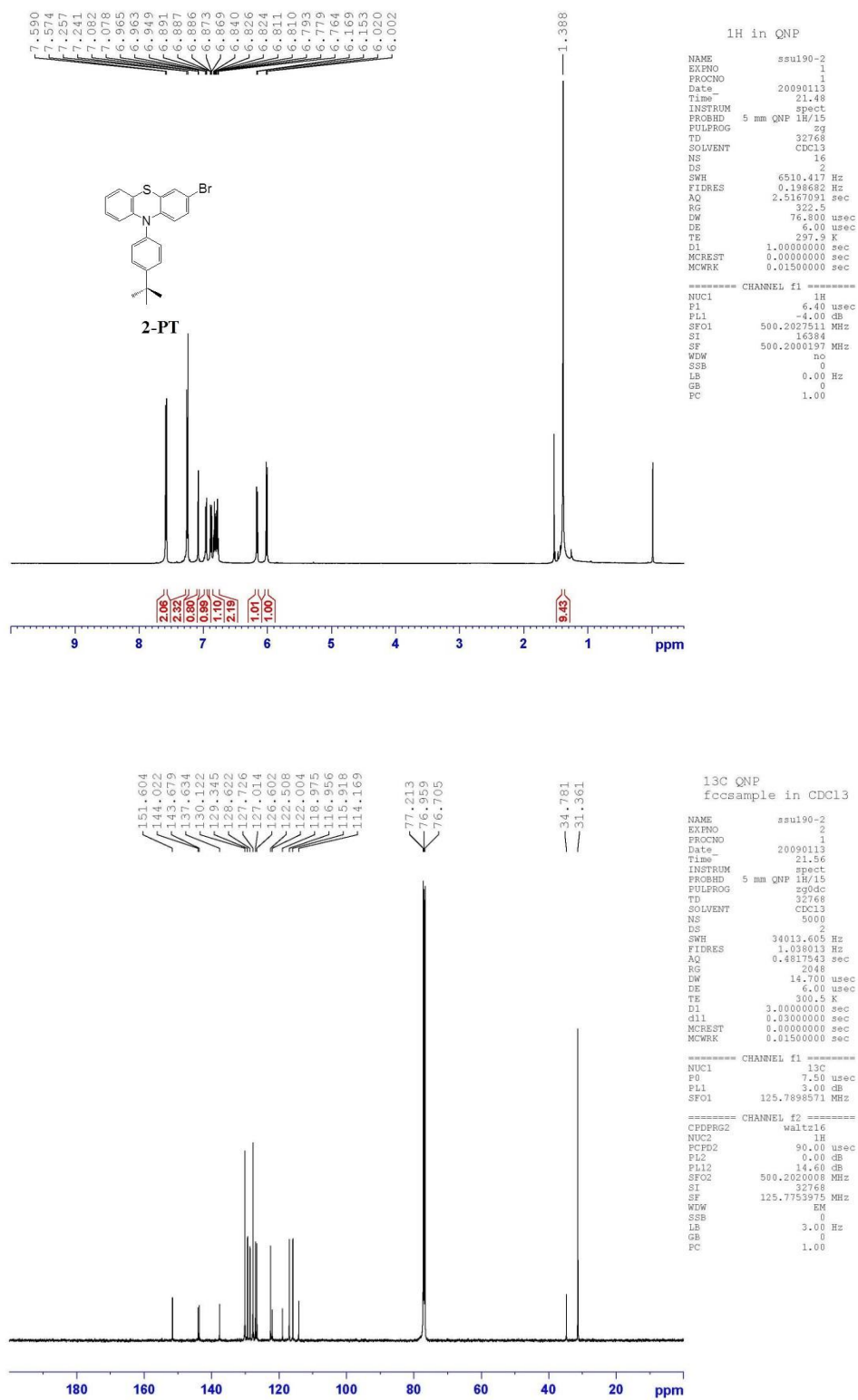


Figure S11: ^1H NMR (upper) and ^{13}C NMR (lower) spectra of **2-PT** in CDCl_3 .

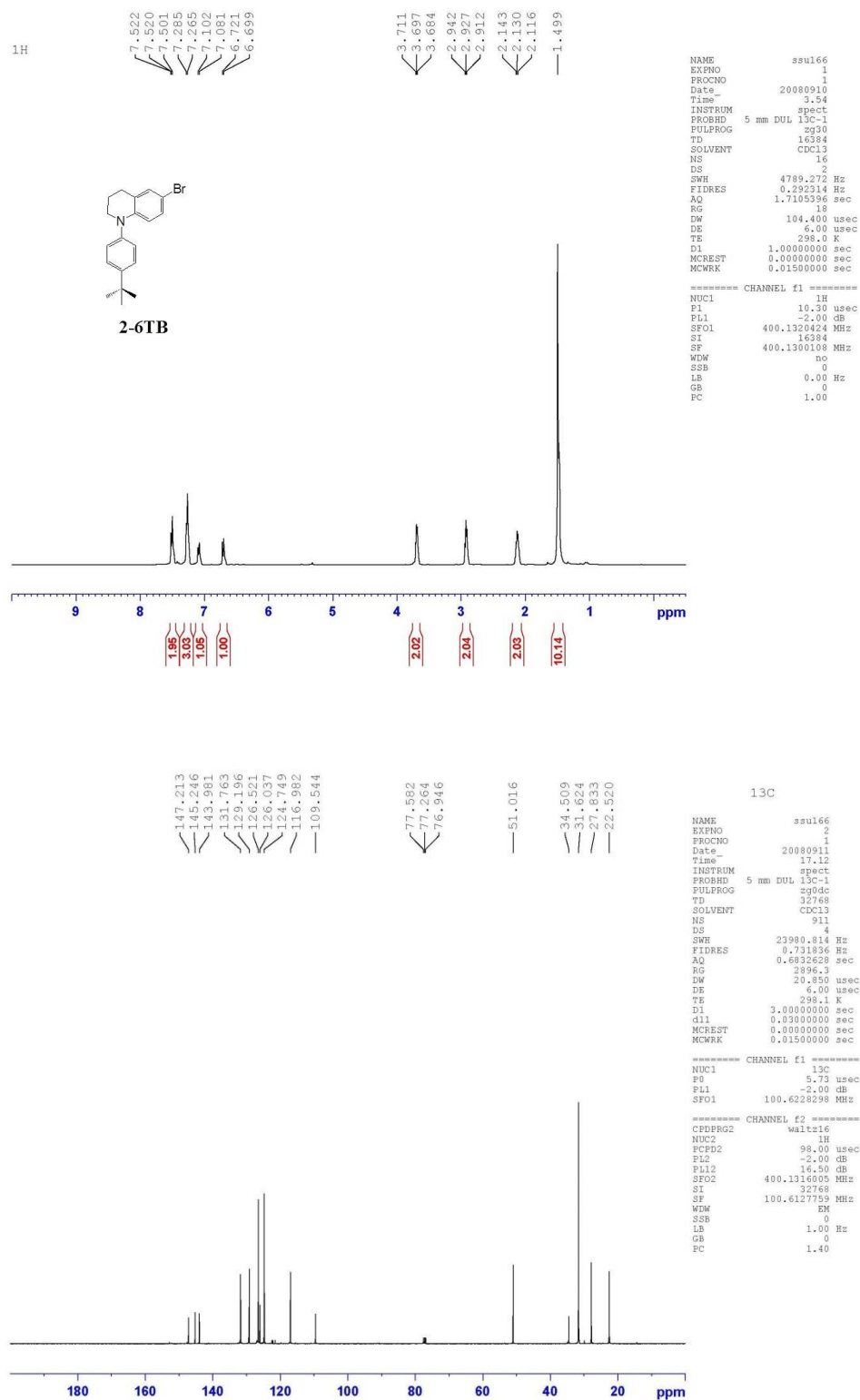


Figure S12: ^1H NMR (upper) and ^{13}C NMR (lower) spectra of **2-6TB** in CDCl_3 .

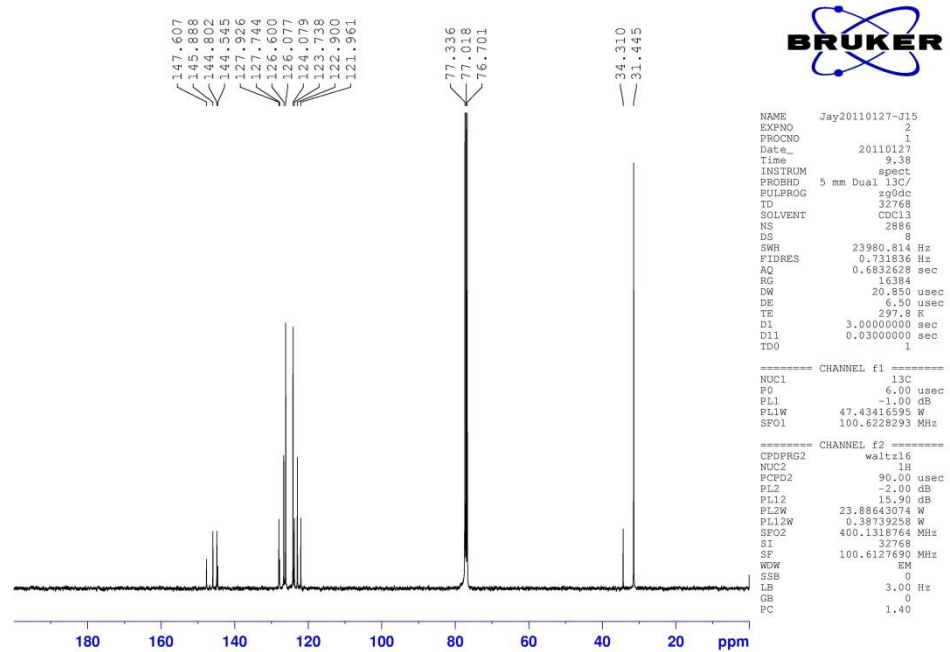
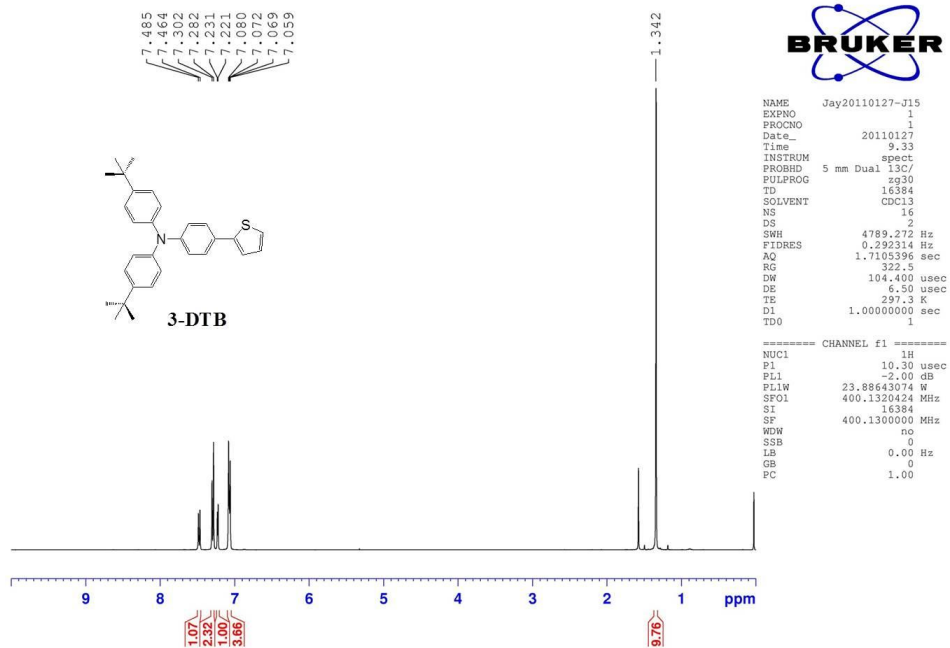


Figure S13: ^1H NMR (upper) and ^{13}C NMR (lower) spectra of **3-DTB** in CDCl_3 .

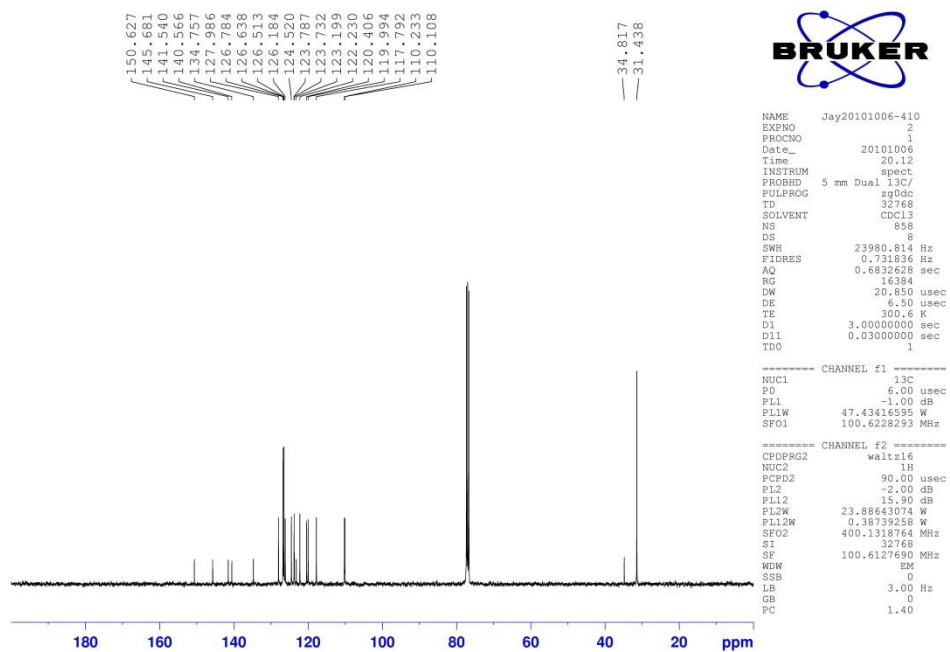
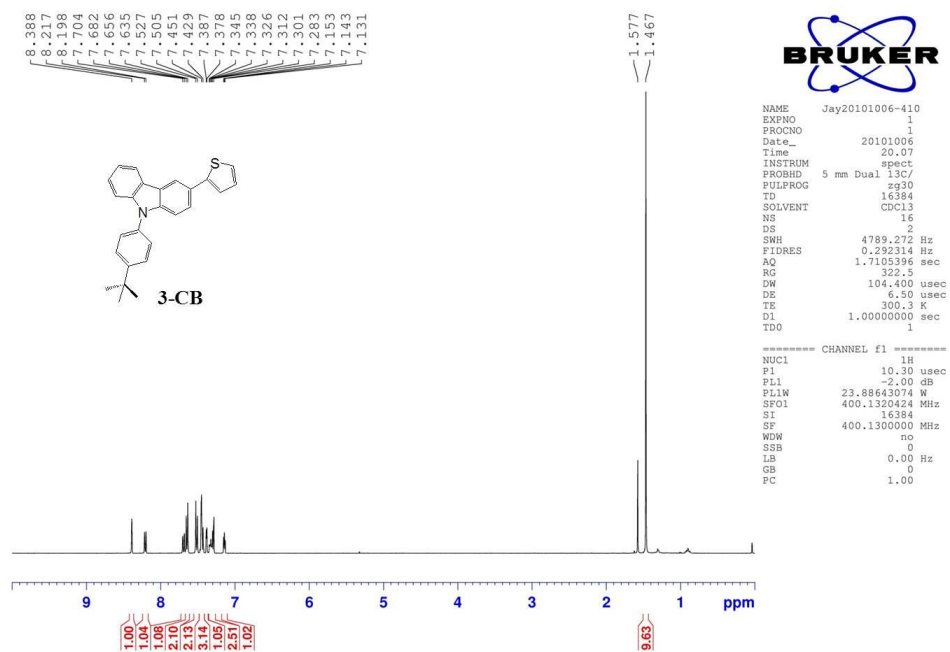


Figure S14: ^1H NMR (upper) and ^{13}C NMR (lower) spectra of 3-CB in CDCl_3 .

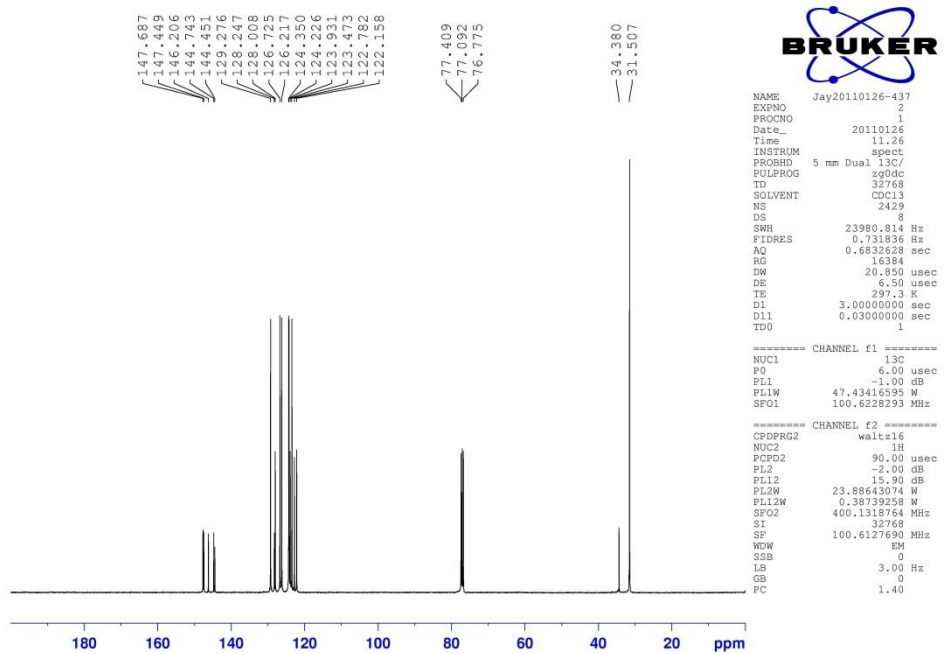
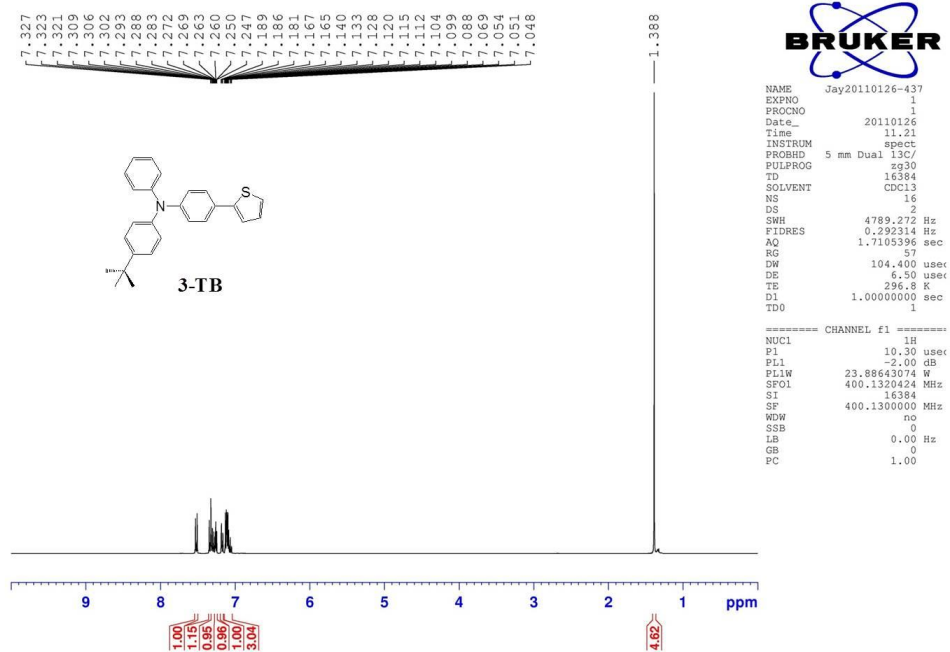


Figure S15: ^1H NMR (upper) and ^{13}C NMR (lower) spectra of **3-TB** in CDCl_3 .

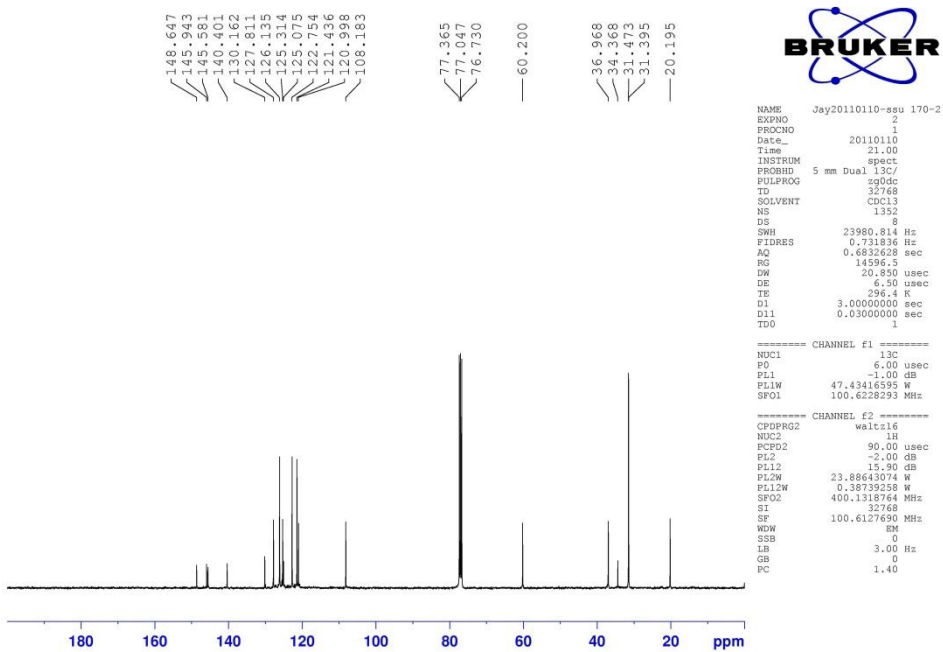
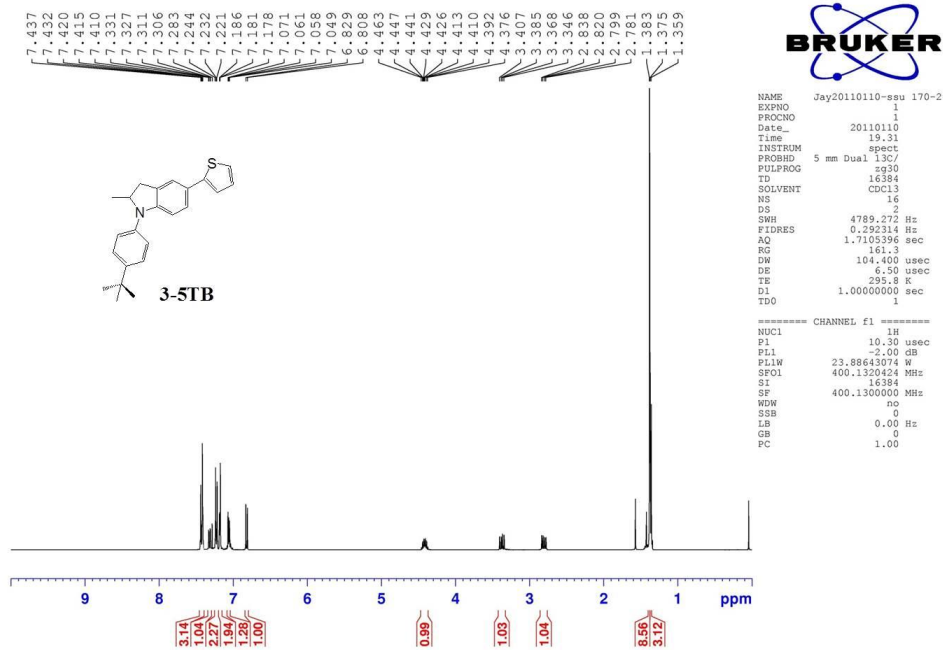


Figure S16: ^1H NMR (upper) and ^{13}C NMR (lower) spectra of **3-5TB** in CDCl_3 .

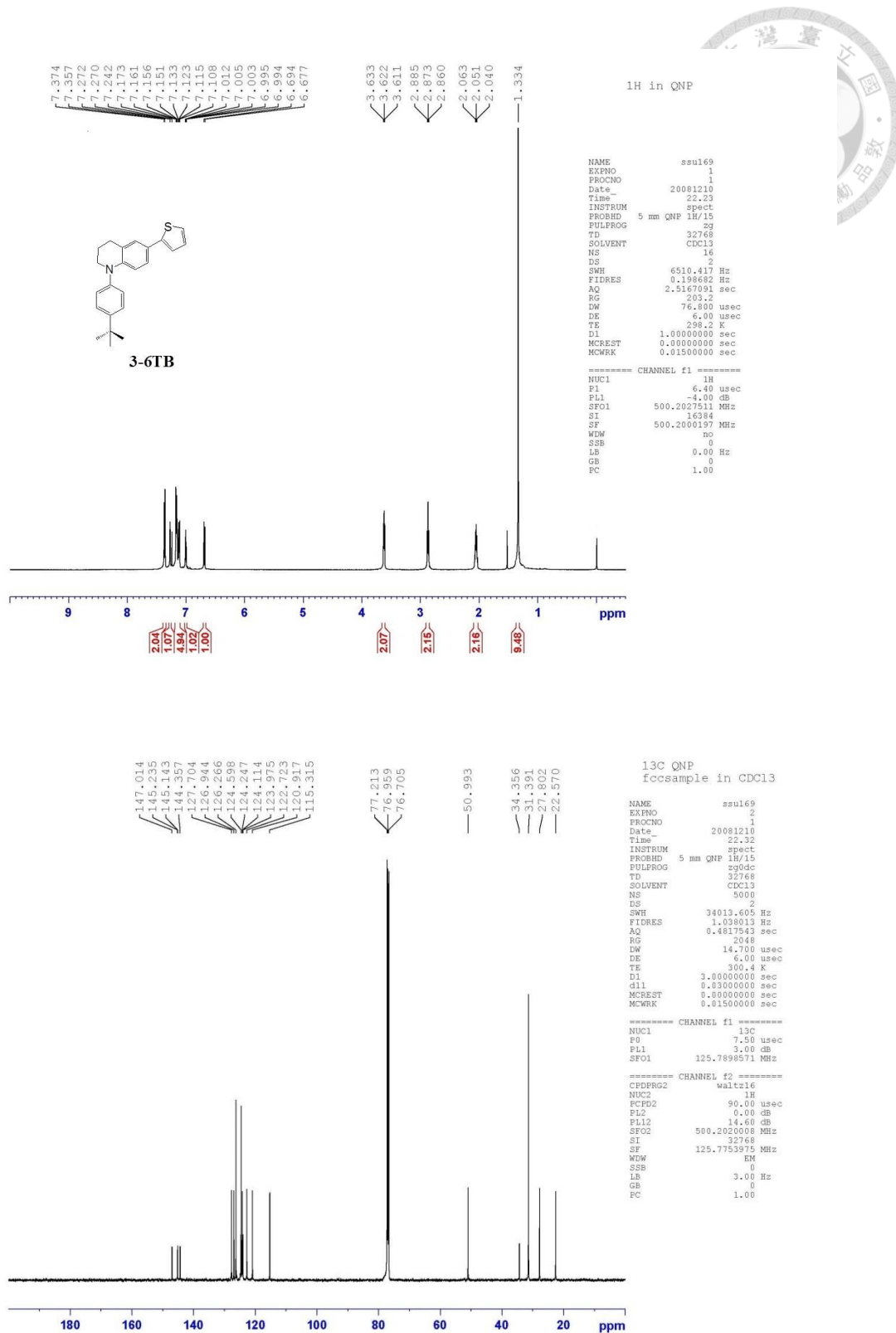
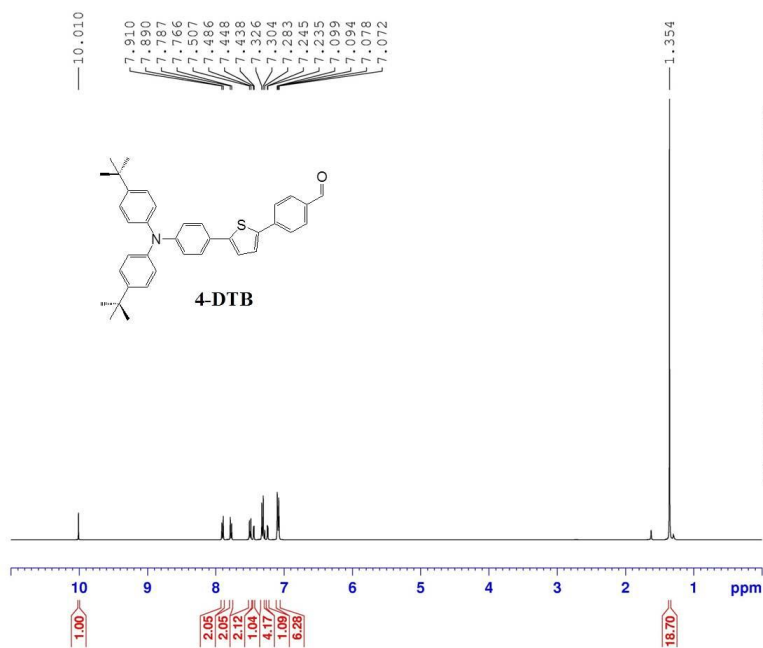


Figure S18: ¹H NMR (upper) and ¹³C NMR (lower) spectra of **3-6TB** in CDCl₃.

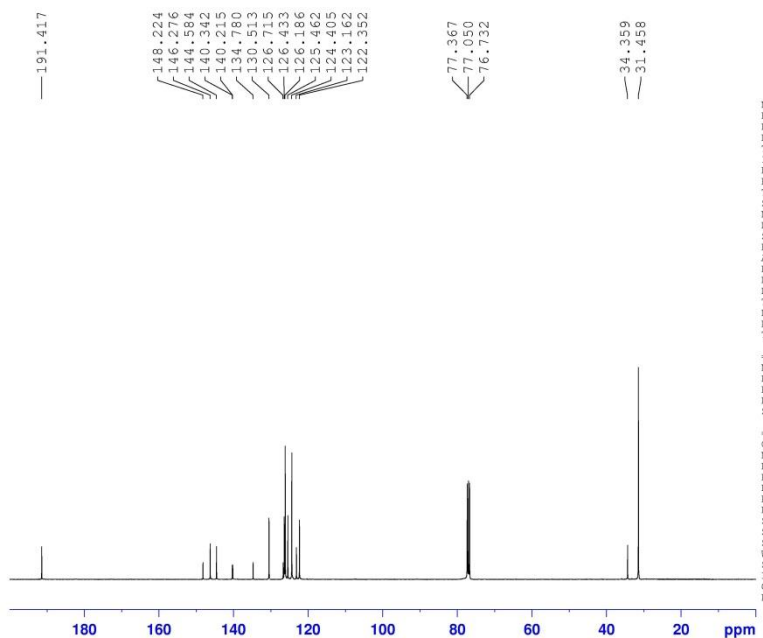


```

NAME      Jay20110131-J19
EXPNO     1
PROCNO    1
Date_     20110131
Time      21.27
INSTRUM   spect
PROBHD    5 mm Dual 13C/
PULPROG   zg30
TD         16384
SOLVENT   CDCl3
NS         16
DS         2
SWH        4789.272 Hz
FIDRES     0.292334 Hz
AQ         1.7105396 sec
RG         128
DW         104.400 usec
DE         6.50 usec
TE         296.3 K
D1         1.0000000 sec
D11        1
TDO        1
  
```

```

===== CHANNEL f1 =====
NUC1      1H
P1         10.30 usec
PL1        -2.00 dB
PL1W      23.88643074 W
SF01      400.1320424 MHz
SI         16384
SF         400.1300000 MHz
WDW        no
SSB        0
LB         0.00 Hz
GB         0
PC         1.00
  
```



```

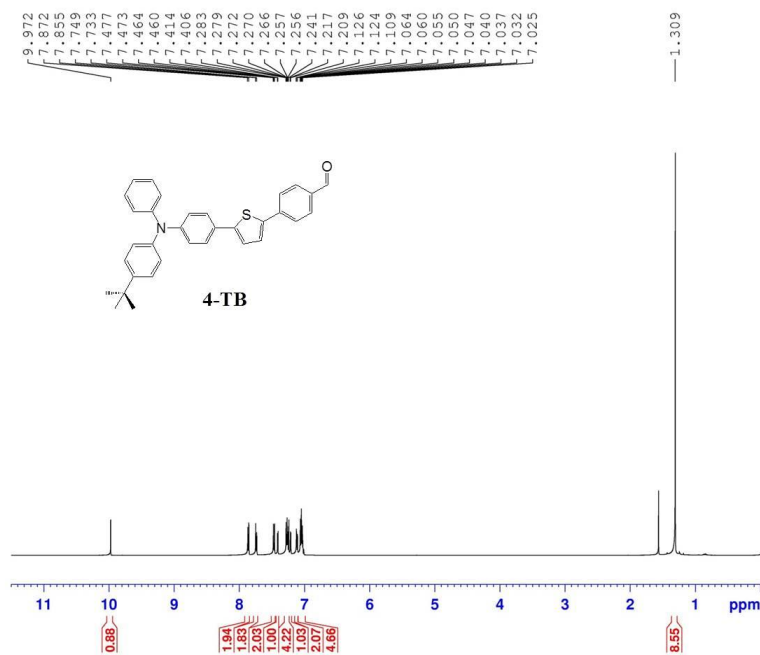
NAME      Jay20110131-J19
EXPNO     2
PROCNO    1
Date_     20110131
Time      21.31
INSTRUM   spect
PROBHD    5 mm Dual 13C/
PULPROG   zgpgdc
TD         32768
SOLVENT   CDCl3
NS         10000
DS         8
SWH        23980.814 Hz
FIDRES     0.731836 Hz
AQ         0.6832628 sec
RG         14596.5
DW         20.850 usec
DE         6.50 usec
TE         296.6 K
D1         3.0000000 sec
D11        0.0300000 sec
TDO        1
  
```

```

===== CHANNEL f1 =====
NUC1      13C
P0         6.00 usec
PL1        -1.00 dB
PL1W      47.43416595 W
SF01      100.6228293 MHz

===== CHANNEL f2 =====
CPDPRG2   waltz16
NUC2      1H
PCPD2     90.00 usec
PL2        -2.00 dB
PL12      15.90 dB
PL2W      23.88643074 W
SF02      400.1318764 MHz
SI         32768
SF         100.6127690 MHz
WDW        EM
SSB        0
LB         3.00 Hz
GB         0
PC         1.40
  
```

Figure S19: ¹H NMR (upper) and ¹³C NMR (lower) spectra of 4-DTB in CDCl₃.

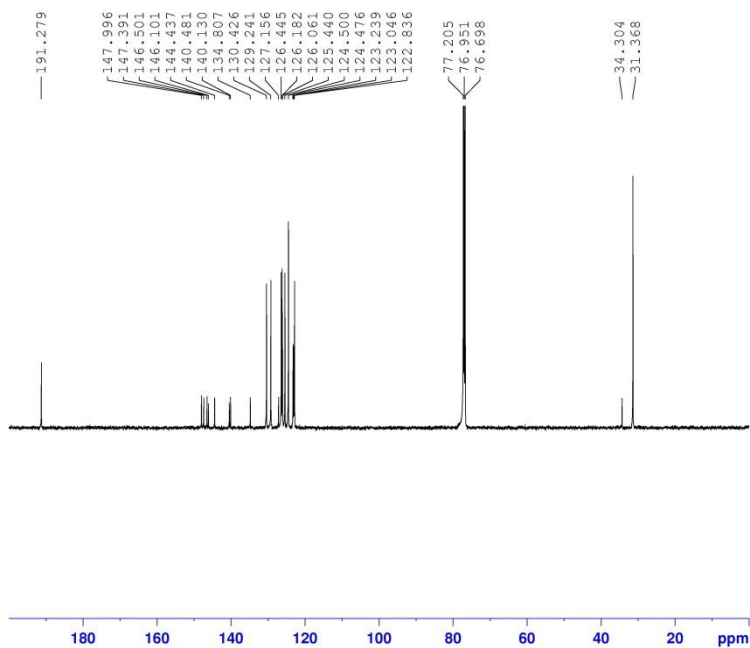


```

NAME      Jay20110129
EXPNO    1
PROCNO   1
Date_    20110129
Time     11.05
INSTRUM  spect
PROBHD   5 mm QNP 1H/1
PULPROG  zg
TD        32768
SOLVENT  CDCl3
NS        16
DS        2
SWH       6510.417 Hz
FIDRES   0.198682 Hz
AQ        2.5167091 sec
RG        228.1
DW        76.800 usec
DE        6.00 usec
TE        293.8 K
D1        1.0000000 sec
D11       1
TD0       1
  
```

```

===== CHANNEL f1 =====
NUC1      1H
P1         6.40 usec
PL1        4.00 dB
PL1W      44.79796982 W
SFO1      500.2027511 MHz
SI         16384
SF         500.2000197 MHz
WDW        no
SSB        0
LB         0.00 Hz
GB         0
PC         1.00
  
```



```

NAME      Jay20110129
EXPNO    2
PROCNO   1
Date_    20110129
Time     11.10
INSTRUM  spect
PROBHD   5 mm QNP 1H/1
PULPROG  zgpg30
TD        32768
SOLVENT  CDCl3
NS        2400
DS        2
SMH       34013.605 Hz
FIDRES   1.038013 Hz
AQ        0.4817543 sec
RG        4096
DW        14.700 usec
DE        6.00 usec
TE        295.2 K
D1        3.0000000 sec
D11       0.0300000 sec
TD0       1
  
```

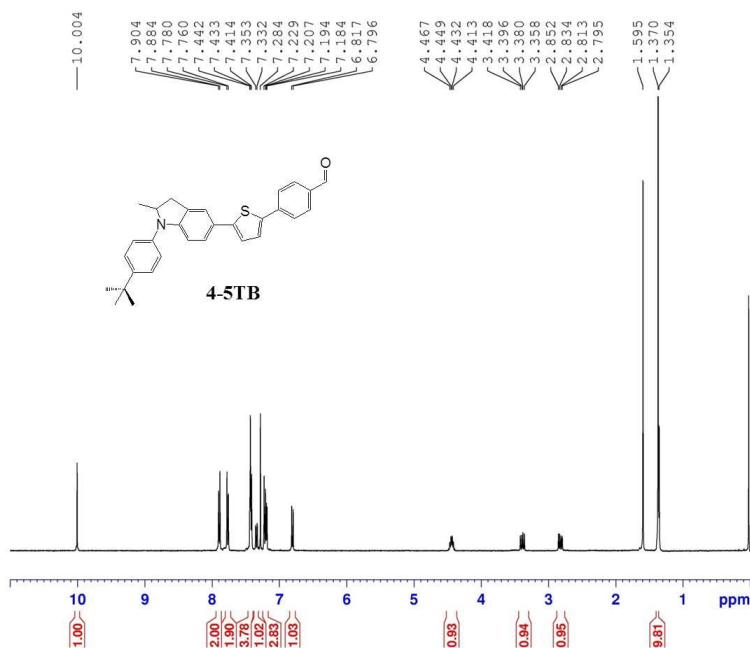
```

===== CHANNEL f1 =====
NUC1      13C
P1         7.50 usec
PL1        3.00 dB
PL1W      34.87223434 W
SFO1      125.7898571 MHz
  
```

```

===== CHANNEL f2 =====
CPDPRG2  waltz16
NUC2      1H
PCPD2    90.00 usec
PL2       0.00 dB
PL12     14.60 dB
PL12W   17.83439445 W
PL12W   0.61838412 W
SFO2     500.2020008 MHz
SI        32768
SF       125.7753975 MHz
WDW       EM
SSB       0
LB        3.00 Hz
GB        0
PC        1.00
  
```

Figure S21: ¹H NMR (upper) and ¹³C NMR (lower) spectra of 4-TB in CDCl₃.

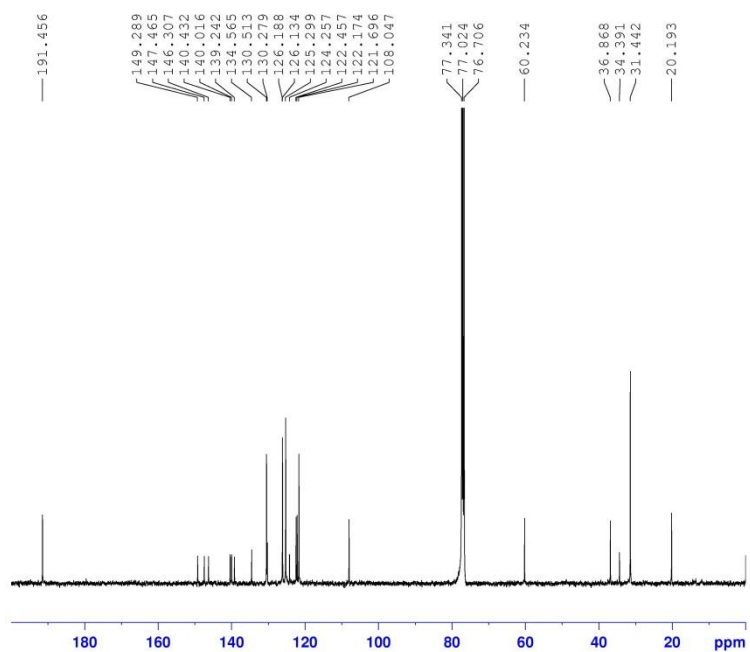


```

NAME      Jay20110112-ssu185
EXPNO    1
PROCNO   1
Date_    20110112
Time     11.34
INSTRUM  spect
PROBHD   5 mm Dual 13C/
PULPROG  zg30
TD       16384
SOLVENT  CDCl3
NS       16
DS       2
SWH      4789.272 Hz
FIDRES   0.292314 Hz
AQ       1.7105396 sec
RG       512
DW       104.400 usec
DE       6.50 usec
TE       293.8 K
D1       1.00000000 sec
TD0      1
  
```

```

===== CHANNEL f1 =====
NUC1     1H
P1       10.30 usec
PL1      -2.00 dB
PL1W     23.88643074 W
SFO1     400.1320424 MHz
SI       16384
SF       400.1300000 MHz
WDW      no
SSB      0
LB       0.00 Hz
GB       0
PC       1.00
  
```



```

NAME      Jay20110112-ssu185
EXPNO    2
PROCNO   1
Date_    20110112
Time     15.03
INSTRUM  spect
PROBHD   5 mm Dual 13C/
PULPROG  zg90dc
TD       32768
SOLVENT  CDCl3
NS       13321
DS       8
SWH      23980.814 Hz
FIDRES   0.731836 Hz
AQ       0.6832629 sec
RG       18390.4
DW       20.850 usec
DE       6.50 usec
TE       294.9 K
D1       3.00000000 sec
D11      0.03000000 sec
TD0      1
  
```

```

===== CHANNEL f1 =====
NUC1     13C
P0       6.00 usec
PL1      -1.00 dB
PL1W     47.43415395 W
SFO1     100.6228293 MHz
  
```

```

===== CHANNEL f2 =====
CPDPRG2  waltz16
NUC2     1H
PCPD2    90.00 usec
PL2      -2.00 dB
PL2W     15.90 dB
PL2W     23.88643074 W
SFO2     0.38739258 W
SFO2     400.1318764 MHz
SI       32768
SF       100.6127630 MHz
WDW      EM
SSB      0
LB       3.00 Hz
GB       0
PC       1.40
  
```

Figure S22: ¹H NMR (upper) and ¹³C NMR (lower) spectra of 4-5TB in CDCl₃.

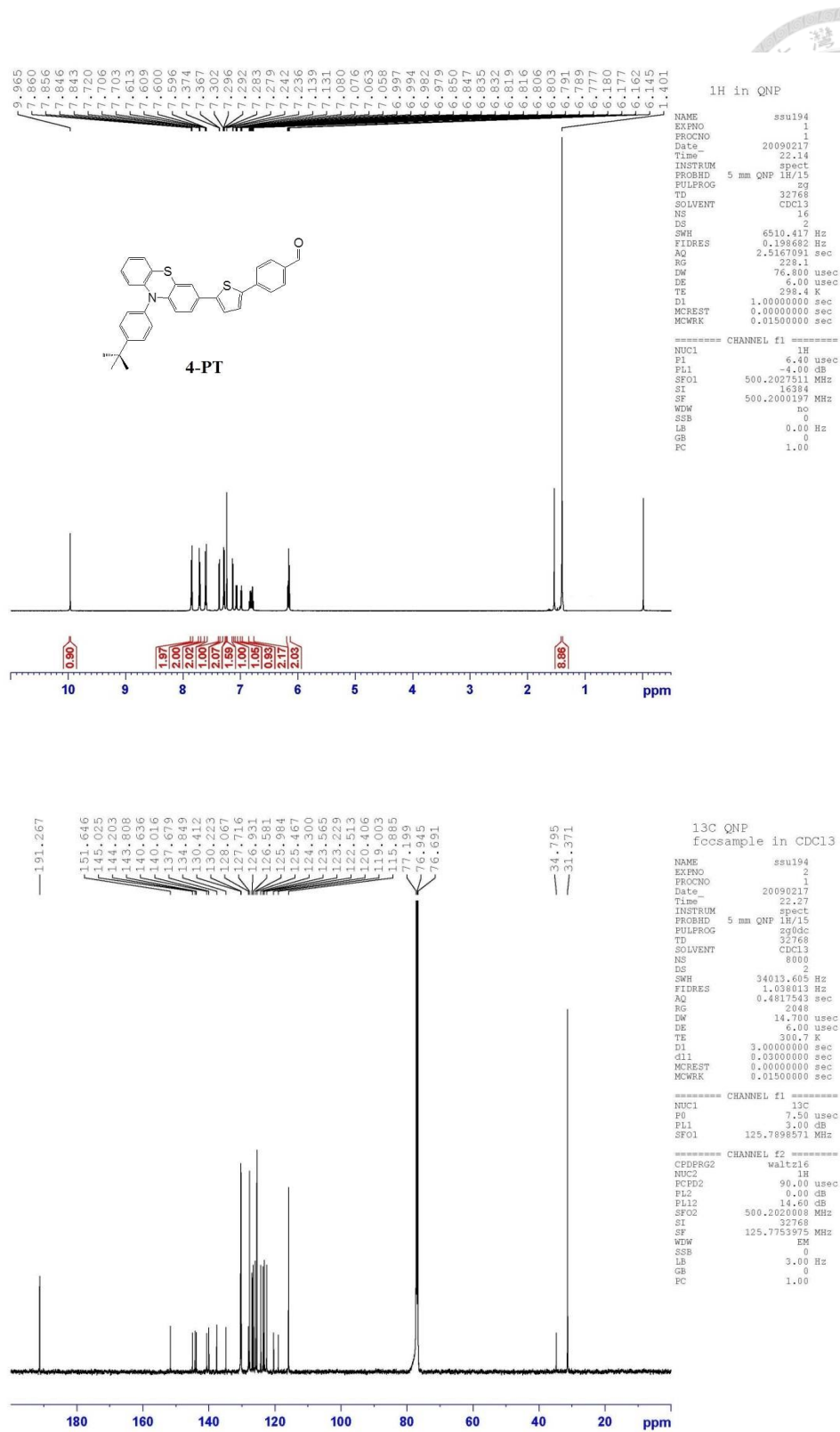


Figure S23: ^1H NMR (upper) and ^{13}C NMR (lower) spectra of **4-PT** in CDCl_3 .

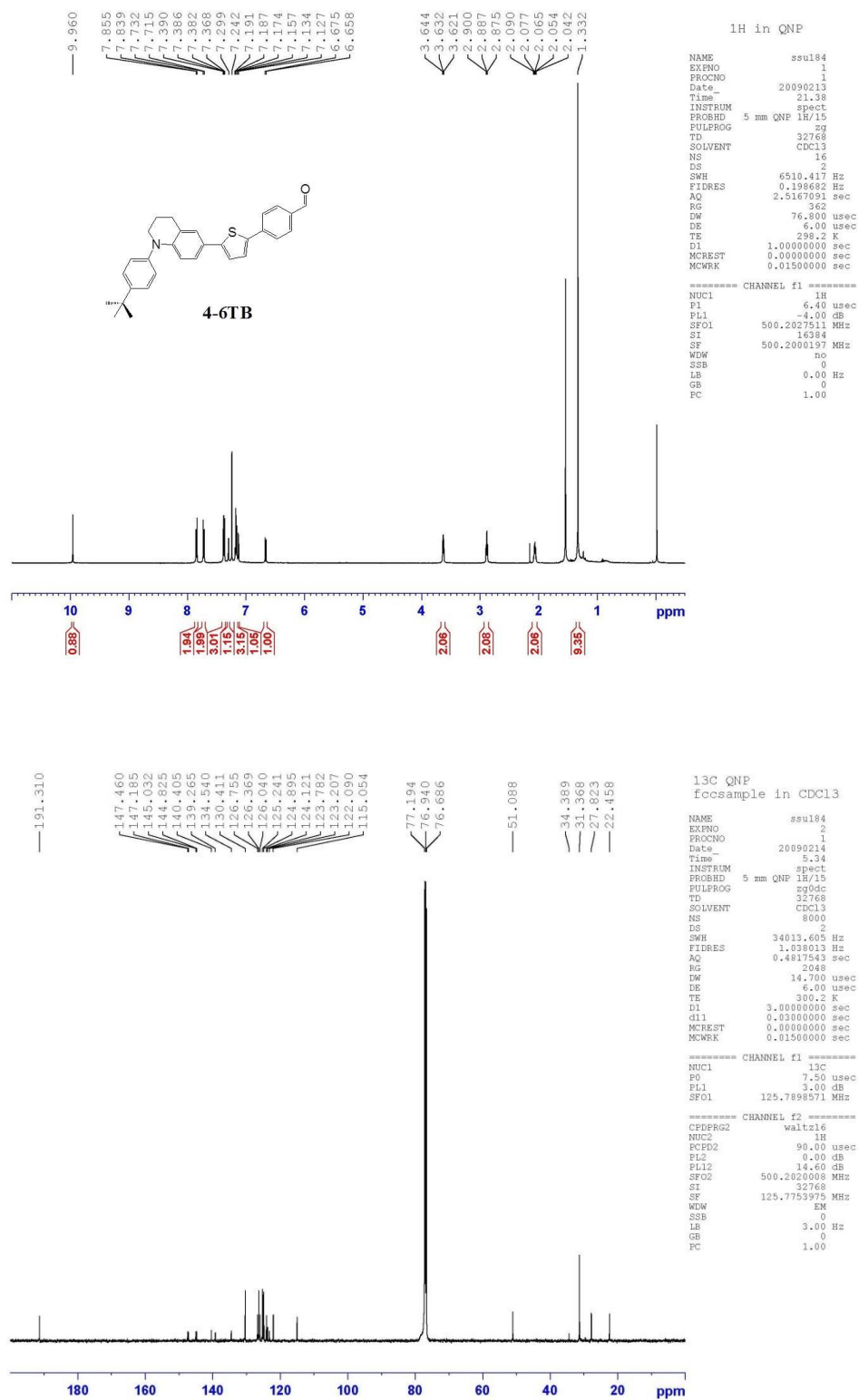


Figure S24: ¹H NMR (upper) and ¹³C NMR (lower) spectra of **4-6TB** in CDCl₃.

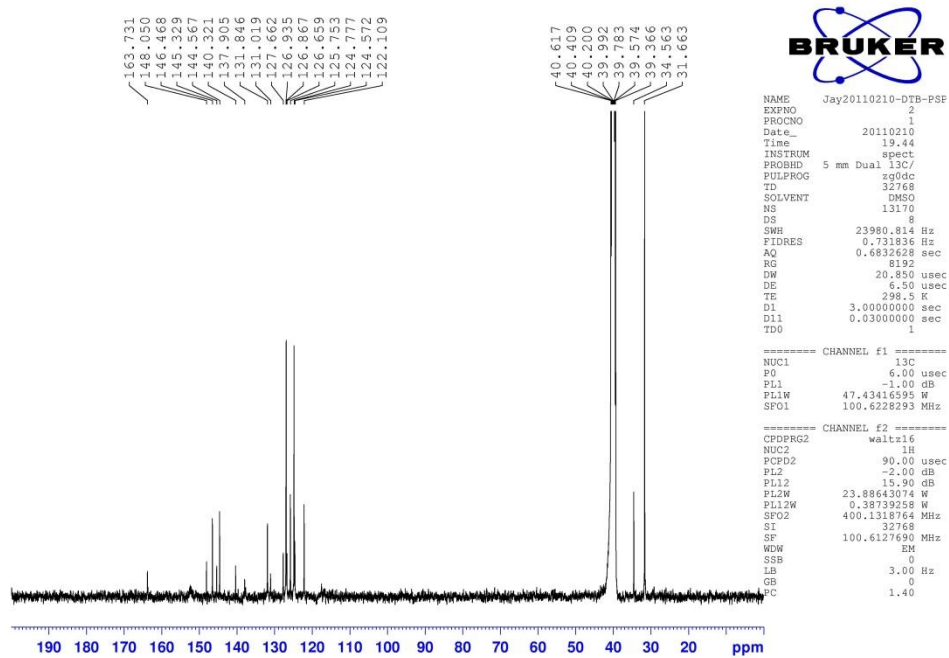
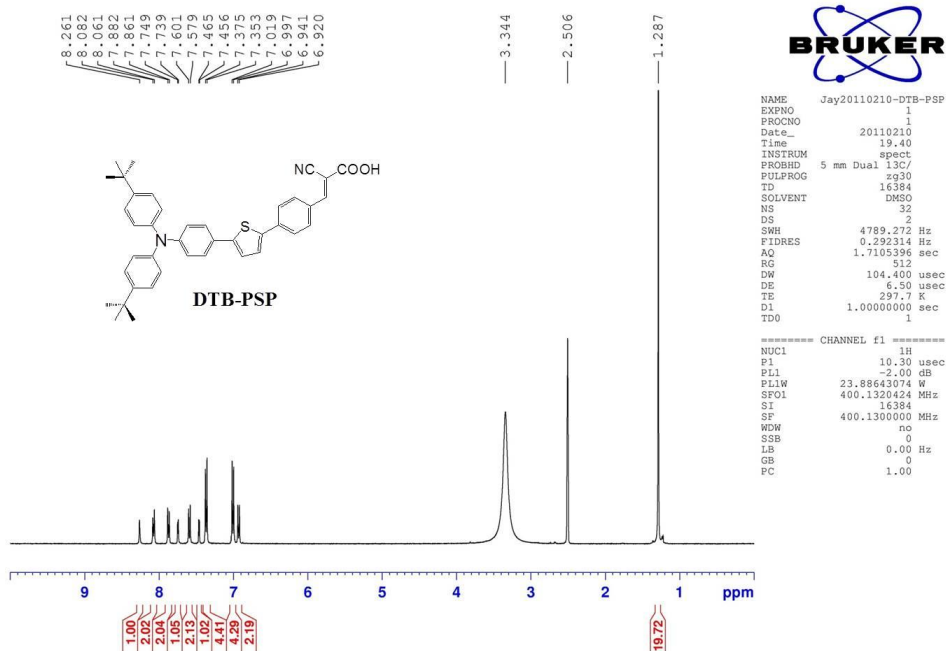
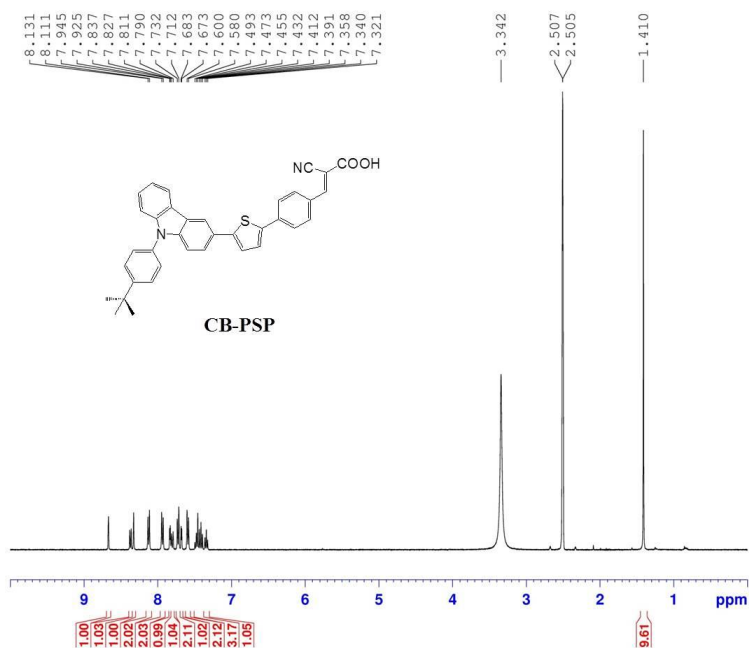


Figure S25: ^1H NMR (upper) and ^{13}C NMR (lower) spectra of DTB-PSP in DMSO-*d*₆.

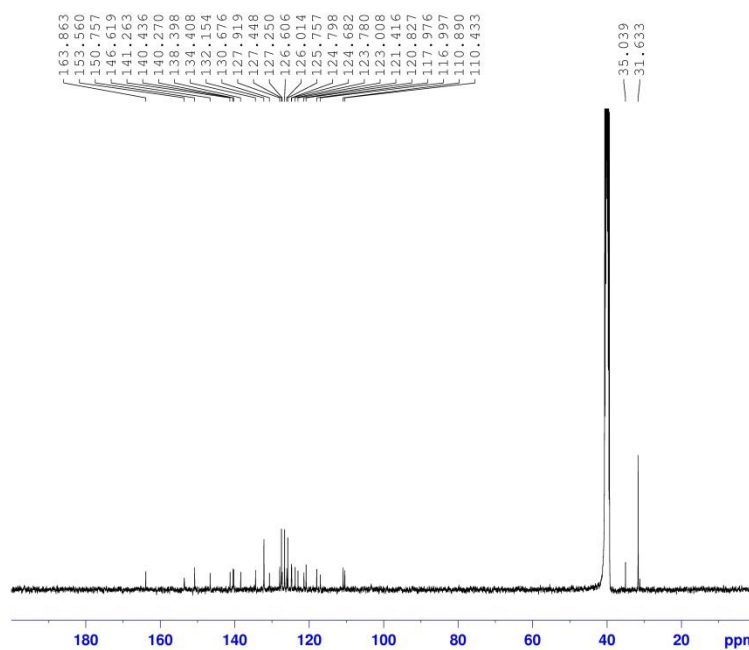


```

NAME      Jay20110105-CB-PSP
EXPNO    1
PROCNO   1
Date_    20110105
Time     20.52
INSTRUM  spect
PROBHD   5 mm Dual 13C/
PULPROG  zg30
TD        16384
SOLVENT  DMSO
NS        16
DS        2
SWH      4789.272 Hz
FIDRES   0.292314 Hz
AQ        1.1103396 sec
RG        512
DM        104.400 usec
DE        6.50 usec
TE        295.1 K
D1        1.00000000 sec
TDO       1
  
```

```

===== CHANNEL f1 =====
NUC1      1H
P1         10.30 usec
PL1        -2.00 dB
PL1W      23.89643074 W
SF01      400.1320424 MHz
SI         16384
SF         400.1300000 MHz
WDW        no
SSB        0
LB         0.00 Hz
GB         0
PC         1.00
  
```



```

NAME      Jay20110105-CB-PSP
EXPNO    2
PROCNO   1
Date_    20110106
Time     9.59
INSTRUM  spect
PROBHD   5 mm Dual 13C/
PULPROG  zgpgac
TD        27768
SOLVENT  DMSO
NS        12583
DS        8
SWH      23980.814 Hz
FIDRES   0.731836 Hz
AQ        0.6838288 sec
RG        13004
DM        20.850 usec
DE        6.50 usec
TE        295.7 K
D1        3.00000000 sec
D11       0.03000000 sec
TDO       1
  
```

```

===== CHANNEL f1 =====
NUC1      13C
P0         6.00 usec
PL1        -1.00 dB
PL1W      47.43416393 W
SF01      100.6228293 MHz

===== CHANNEL f2 =====
CPDPRG2  waltz16
NUC2      1H
PCPD2     90.00 usec
PL2        -2.00 dB
PL12     15.90 dB
PL2W      23.89643074 W
PL12W     0.38739258 W
SF02     400.1318764 MHz
SI         32768
SF        100.6127690 MHz
WDW        EM
SSB        0
LB         3.00 Hz
GB         0
PC         1.40
  
```

Figure S26: ^1H NMR (upper) and ^{13}C NMR (lower) spectra of **CB-PSP** in $\text{DMSO-}d_6$.

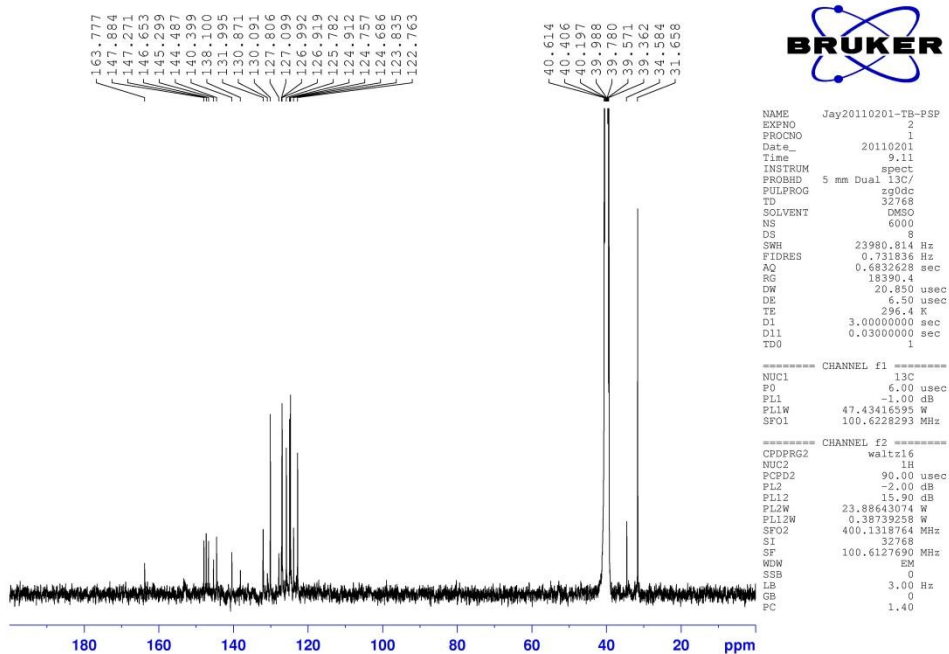
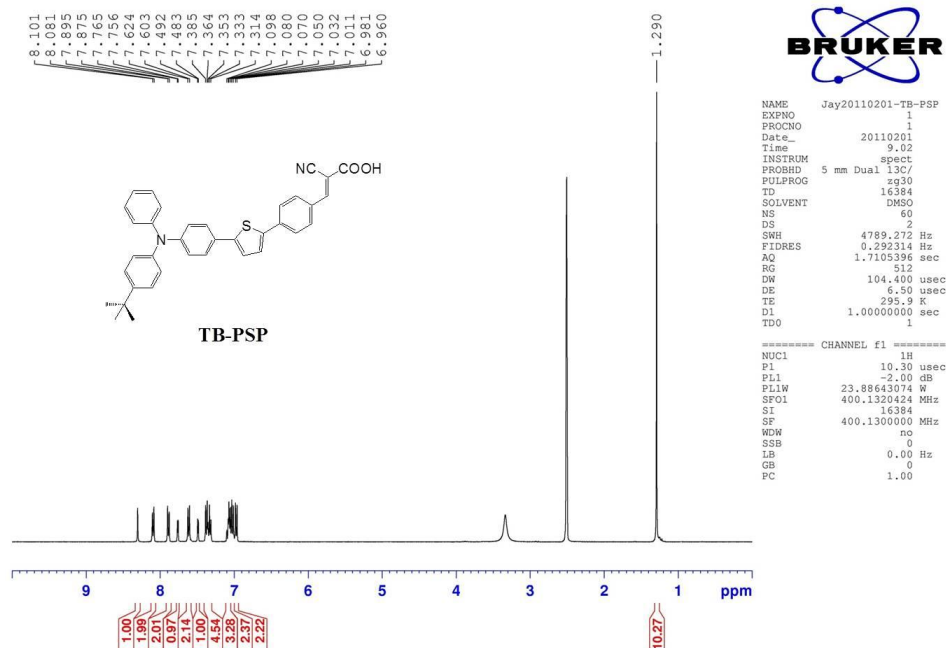
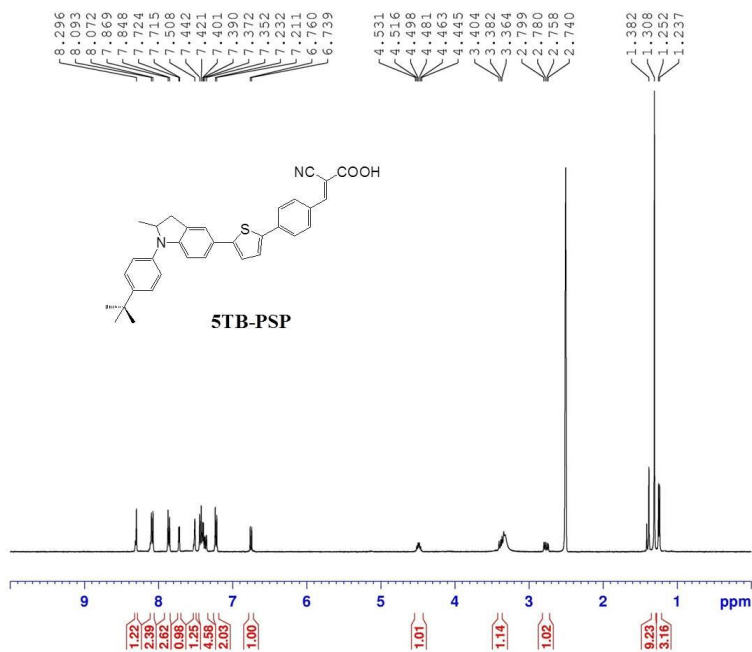


Figure S27: ^1H NMR (upper) and ^{13}C NMR (lower) spectra of TB-PSP in $\text{DMSO-}d_6$.



BRUKER

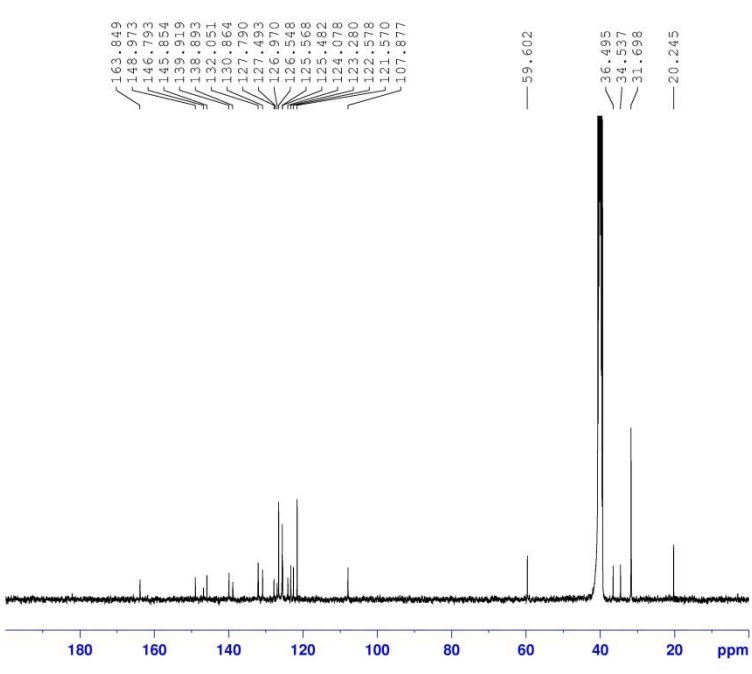
Jay20110103-422-ssu187

```

NAME Jay20110103-422-ssu187
EXPNO 1
PROCNO 1
Date_ 20110103
Time 22.19
INSTRUM spect
PROBHD 5 mm Dual 13C/
PULPROG zg30
ID 16384
SOLVENT DMSO
NS 16
DS 2
SWH 4789.272 Hz
FIDRES 0.292314 Hz
AQ 1.7103396 sec
RG 512
SW 104.400 usec
DE 6.50 usec
TE 298.0 K
D1 1.0000000 sec
TD0 1

===== CHANNEL f1 =====
NUC1 1H
P1 10.30 usec
PL1 -2.00 dB
PL1W 23.88643074 W
SFO1 400.1300424 MHz
SI 16384
SF 400.1300000 MHz
WDW no
SSB 0
LB 0.00 Hz
GB 0
PC 1.00

```



BRUKER

Jay20110103-422-ssu187

```

NAME Jay20110103-422-ssu187
EXPNO 2
PROCNO 1
Date_ 20110104
Time 8.52
INSTRUM spect
PROBHD 5 mm Dual 13C/
PULPROG zgpgac
ID 32768
SOLVENT DMSO
NS 10000
DS 8
SWH 23980.814 Hz
FIDRES 0.731836 Hz
AQ 0.6832628 sec
RG 11589.2
SW 20.850 usec
DE 6.50 usec
TE 298.0 K
D1 3.0000000 sec
D11 0.0300000 sec
TD0 1

===== CHANNEL f1 =====
NUC1 13C
PD 6.00 usec
PL1 -1.00 dB
PL1W 47.43416595 W
SFO1 100.6228293 MHz

===== CHANNEL f2 =====
CPDPRG2 waltz16
NUC2 1H
PCPD2 90.00 usec
PL2 -2.00 dB
PL12 5.90 dB
PL12W 23.88643074 W
PL12M 0.38739258 W
SFO2 400.1318764 MHz
SI 32768
SF 100.6127690 MHz
WDW EM
SSB 0
LB 3.00 Hz
GB 0
PC 1.40

```

Figure S28: ¹H NMR (upper) and ¹³C NMR (lower) spectra of **5TB-PSP** in DMSO-*d*₆.

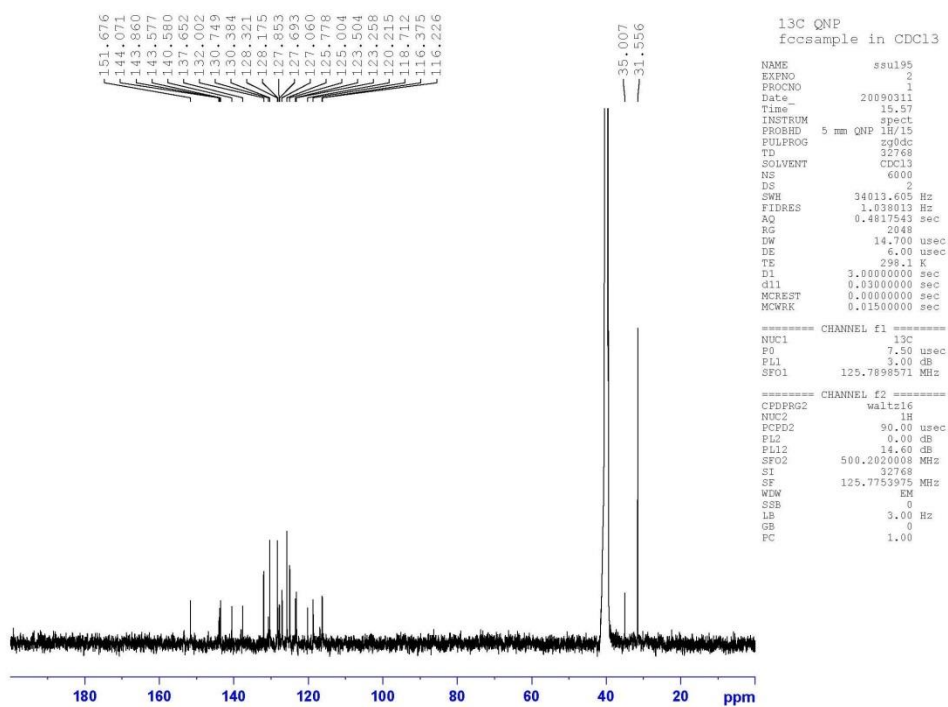
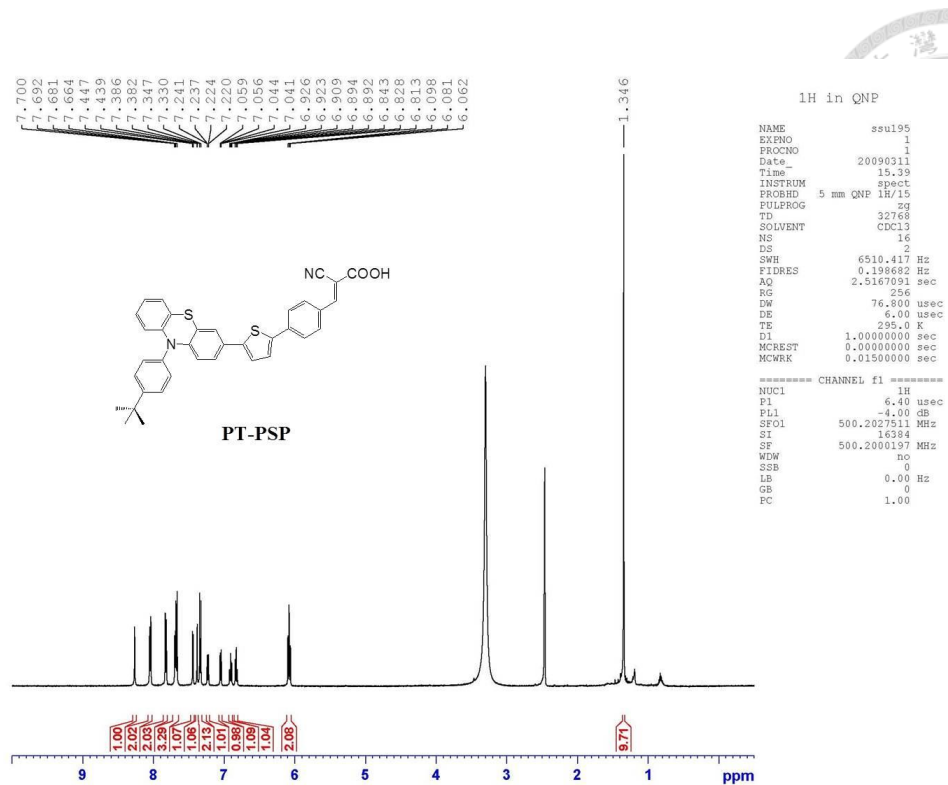


Figure S29: ^1H NMR (upper) and ^{13}C NMR (lower) spectra of **PT-PSP** in $\text{DMSO-}d_6$.

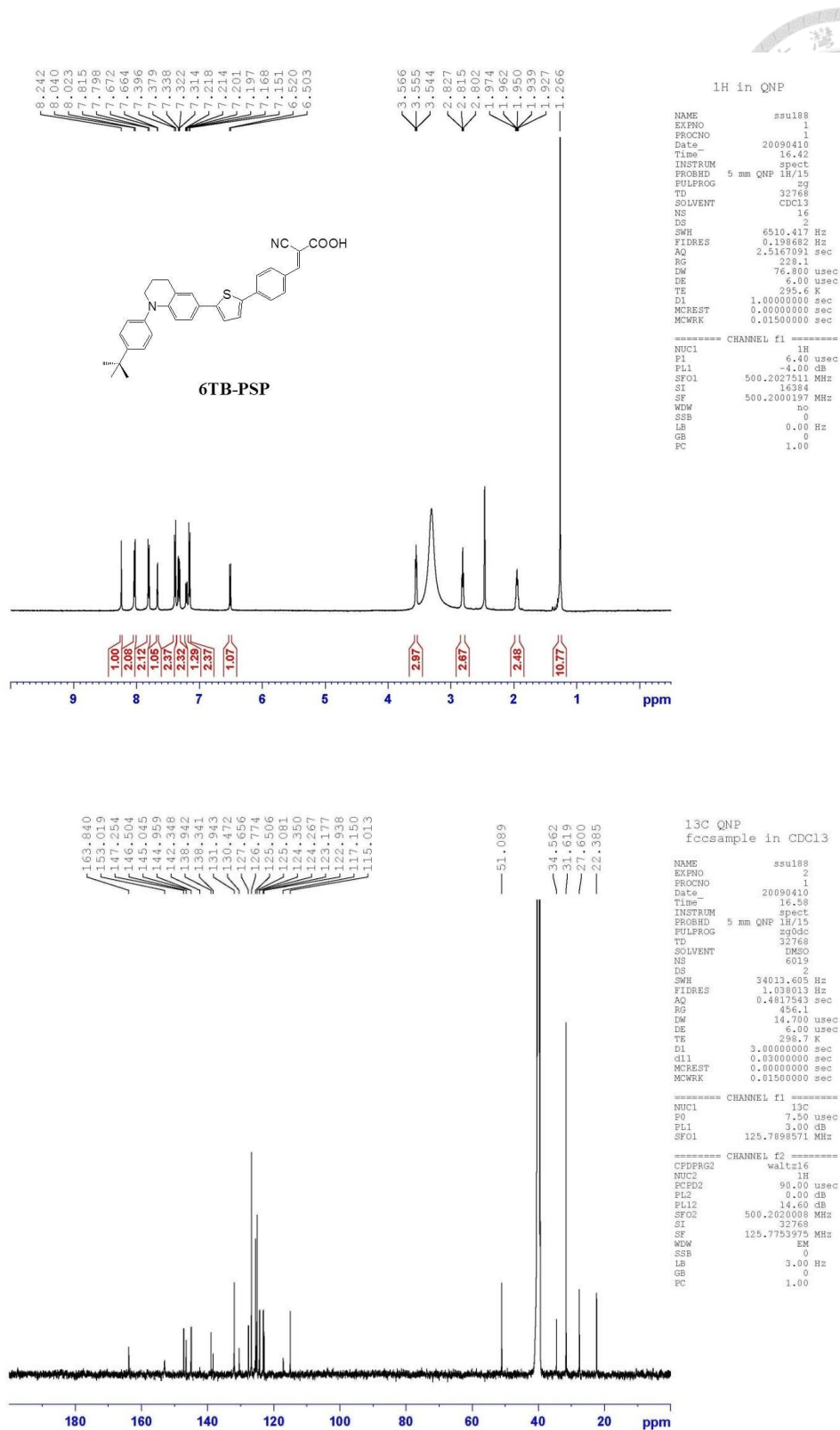


Figure S30: ¹H NMR (upper) and ¹³C NMR (lower) spectra of 6TB-PSP in DMSO-d₆.

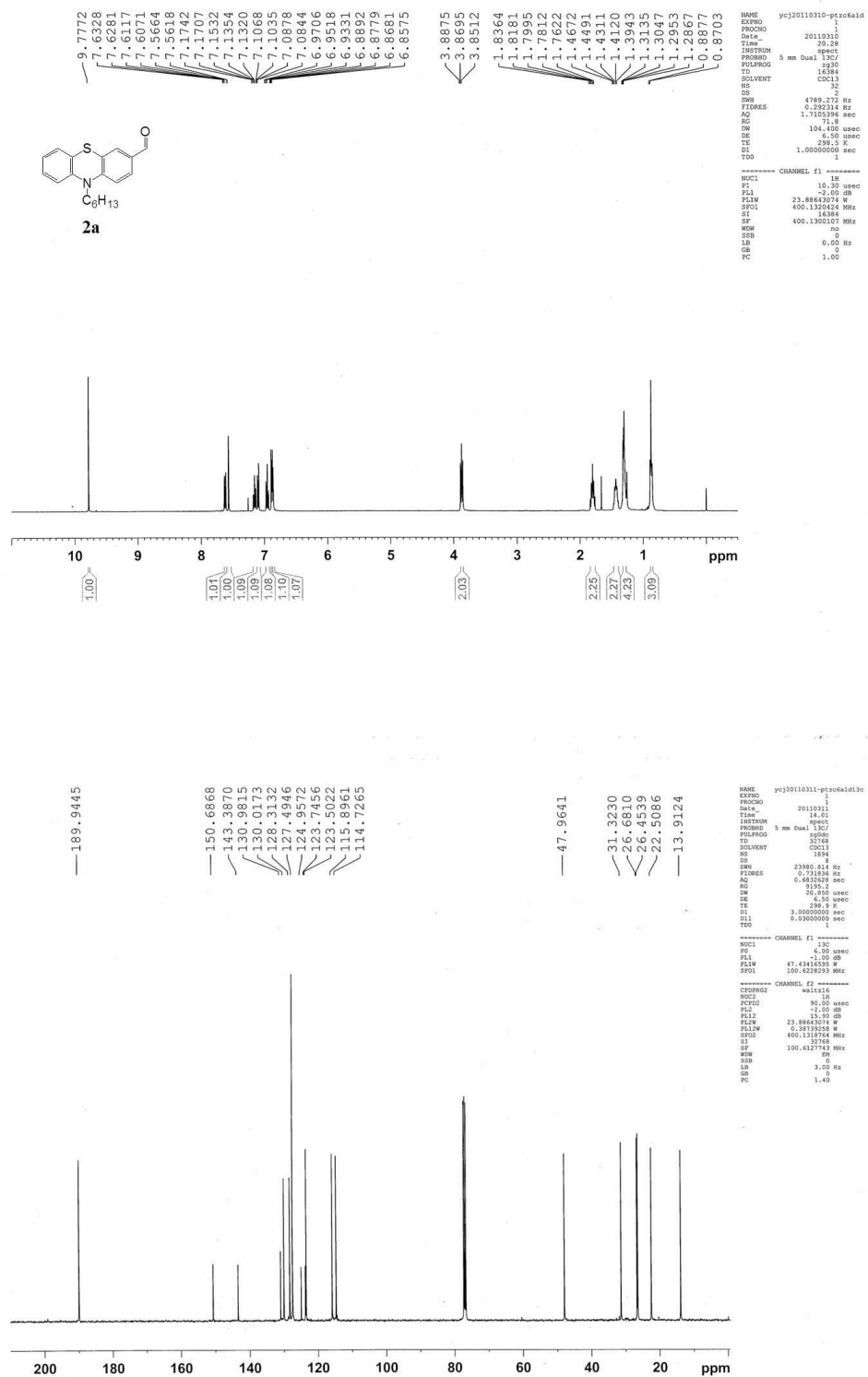
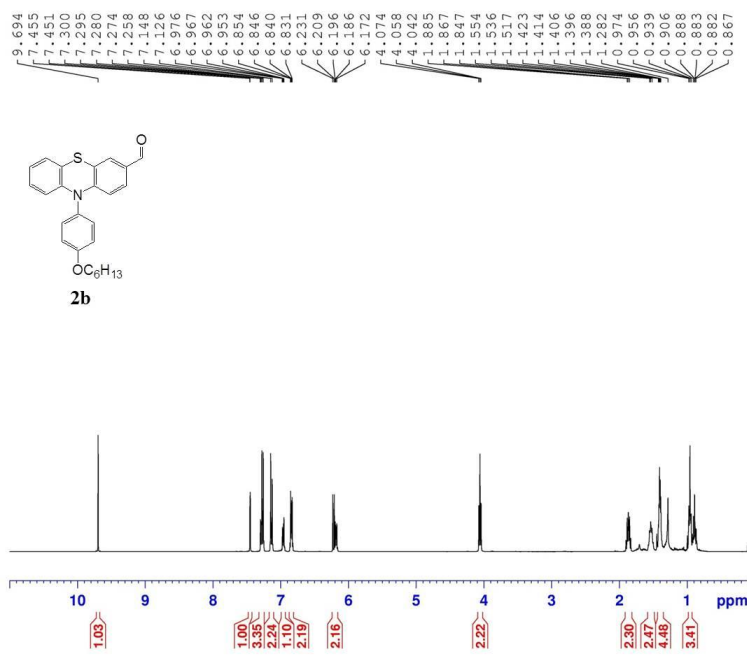


Figure S31: ¹H NMR (upper) and ¹³C NMR (lower) spectra of **2a** in CDCl₃.

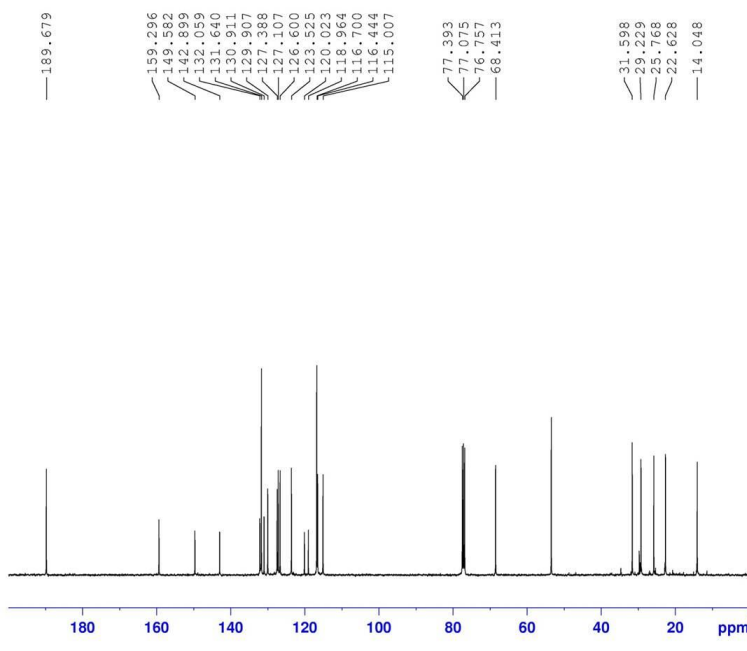


BRUKER

```

NAME      Jay20111027-go-3
EXPNO    1
PROCNO   1
Date_    20111027
Time     11.16
INSTRUM  spect
PROBHD   5 mm Dual 13C/
PULPROG  zg30
TD        16384
SOLVENT  CDCl3
NS        16
DS        2
SWH       4789.272 Hz
FIDRES   0.292314 Hz
AQ        1.7105396 sec
RG         45.3
DW        104.400 usec
DE         6.50 usec
TE         298.1 K
D1         1.00000000 sec
TD0        1

===== CHANNEL f1 =====
NUC1      1H
P1        10.30 usec
PL1       -2.00 dB
PL1W      23.88643074 W
SFO1      400.1320424 MHz
SI         16384
SF         400.1300000 MHz
WDW        no
SSB         0
LB         0.00 Hz
GB         0
PC         1.00
  
```



BRUKER

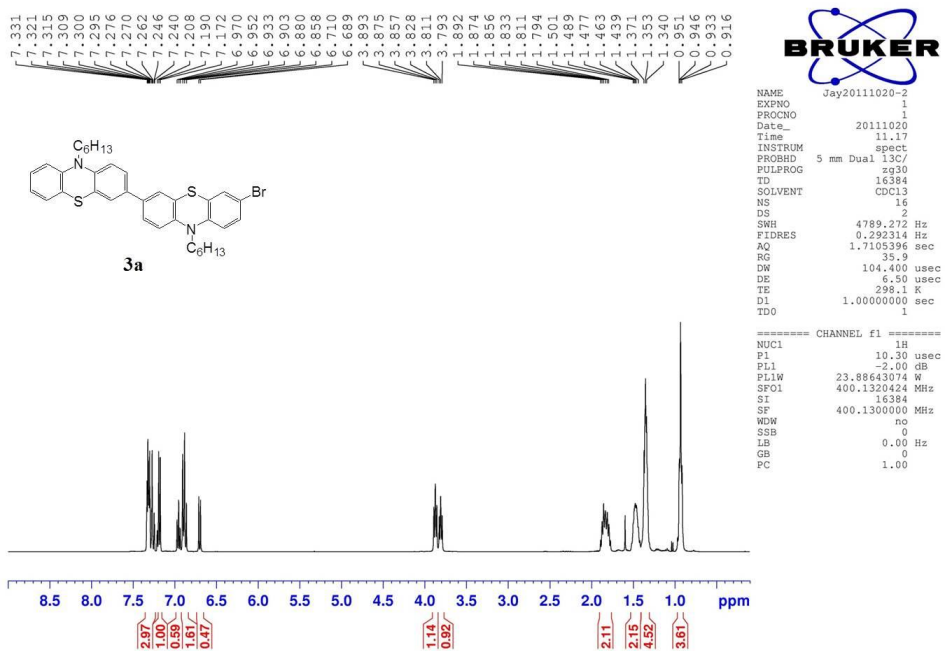
```

NAME      Jay20111027-go-3
EXPNO    2
PROCNO   1
Date_    20111027
Time     11.30
INSTRUM  spect
PROBHD   5 mm Dual 13C/
PULPROG  zgpg30
TD        32768
SOLVENT  CDCl3
NS        1022
DS        8
SWH       23980.814 Hz
FIDRES   0.731836 Hz
AQ        0.6832628 sec
RG        18390.4
DW        20.850 usec
DE         6.50 usec
TE         298.1 K
D1         3.00000000 sec
D11        0.03000000 sec
TD0        1

===== CHANNEL f1 =====
NUC1      13C
P1         6.00 usec
PL1       -1.00 dB
PL1W      47.43416595 W
SFO1      100.6228293 MHz

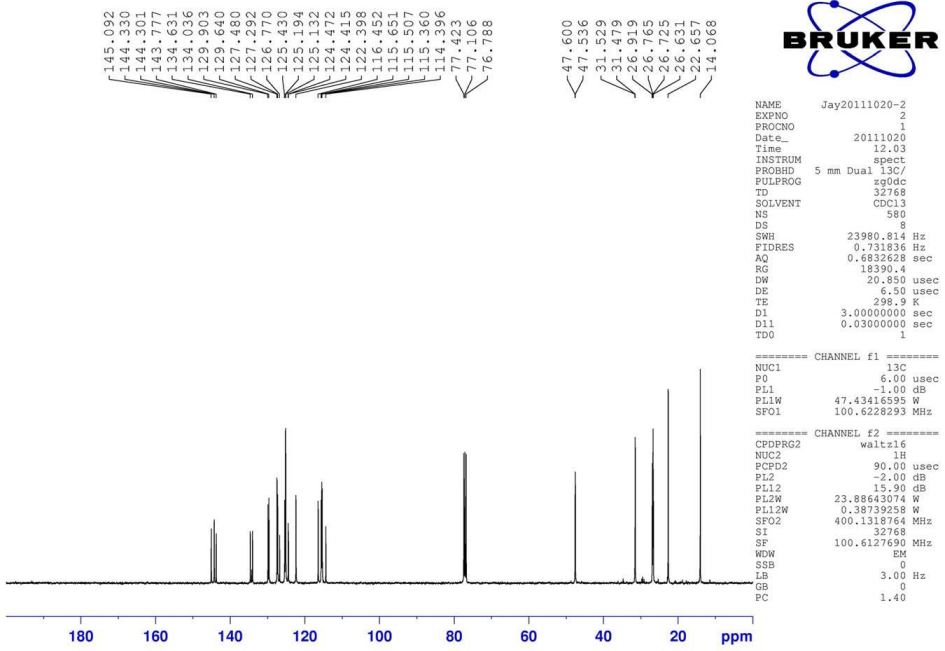
===== CHANNEL f2 =====
CPDPRG2  waltz16
NUC2      1H
PCPD2    90.00 usec
PL2       -2.00 dB
PL12     15.90 dB
PL12W    23.88643074 W
SFO2     400.1318764 MHz
SI         32768
SF        100.6127690 MHz
WDW        EM
SSB         0
LB         3.00 Hz
GB         0
PC         1.40
  
```

Figure S32: ¹H NMR (upper) and ¹³C NMR (lower) spectra of **2b** in CDCl₃.



NAME Jay20111020-2
 EXPNO 1
 PROCNO 1
 Date_ 20111020
 Time 11.17
 INSTRUM spect
 PROBHD 5 mm Dual 13C/
 PULPROG zg30
 TD 16384
 SOLVENT CDCl3
 NS 16
 DS 2
 SWH 4789.272 Hz
 FIDRES 0.292314 Hz
 AQ 1.7105396 sec
 RG 35.9
 DW 104.400 usec
 DE 6.50 usec
 TE 298.1 K
 D1 1.00000000 sec
 TDO 1

===== CHANNEL f1 =====
 NUC1 1H
 P1 10.30 usec
 PL1 -2.00 dB
 PL1W 23.88643074 W
 SF01 400.1320424 MHz
 SI 16384
 SF 400.1300000 MHz
 WDW no
 SSB 0
 LB 0.00 Hz
 GB 0
 PC 1.00

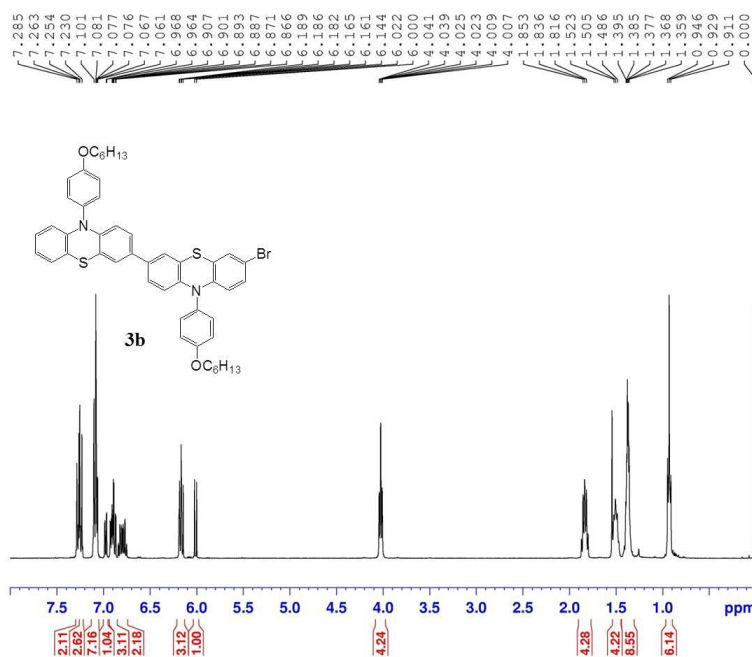


NAME Jay20111020-2
 EXPNO 2
 PROCNO 1
 Date_ 20111020
 Time 12.03
 INSTRUM spect
 PROBHD 5 mm Dual 13C/
 PULPROG waltz16
 TD 32768
 SOLVENT CDCl3
 NS 8
 DS 8
 SWH 23980.814 Hz
 FIDRES 0.731836 Hz
 AQ 0.6832628 sec
 RG 18390.4
 DW 20.850 usec
 DE 6.50 usec
 TE 298.9 K
 D1 3.00000000 sec
 D11 0.03000000 sec
 TDO 1

===== CHANNEL f1 =====
 NUC1 13C
 P1 6.00 usec
 PL1 -1.00 dB
 PL1W 47.43416595 W
 SF01 100.6228293 MHz

===== CHANNEL f2 =====
 CPDPRG2 waltz16
 NUC2 1H
 PCPD2 90.00 usec
 PL2 -2.00 dB
 PL12 15.90 dB
 PL12W 23.88643074 W
 PL12W 0.38739258 W
 SF02 400.1318764 MHz
 SI 32768
 SF 100.6127690 MHz
 WDW EM
 SSB 0
 LB 3.00 Hz
 GB 0
 PC 1.40

Figure S33: ¹H NMR (upper) and ¹³C NMR (lower) spectra of 3a in CDCl₃.

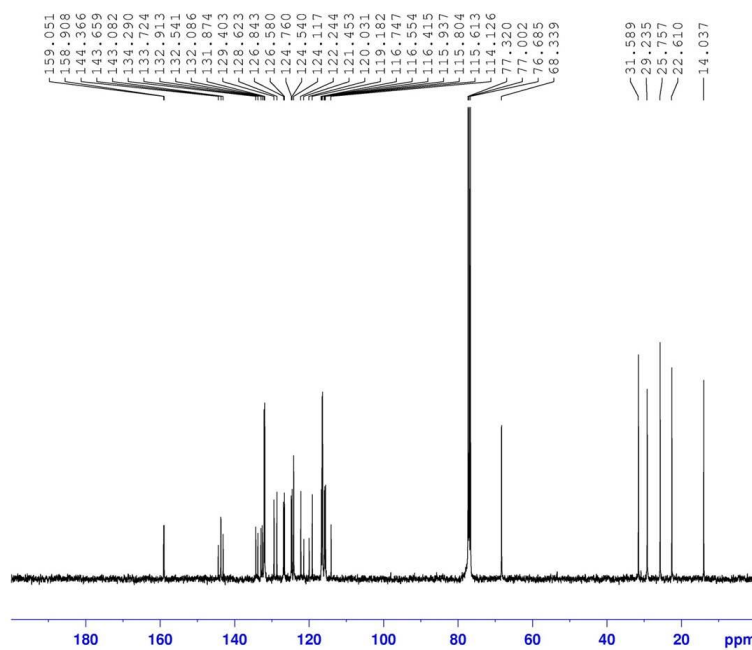


BRUKER

```

NAME      marvel-20120418
EXPNO    1
PROCNO   1
Date_    20120418
Time     11.03
INSTRUM  spect
PROBHD   5 mm Dual 13C/
PULPROG  zg30
TD        16384
SOLVENT  CDCl3
NS        60
DS        2
SWH       4789.272 Hz
FIDRES   0.292314 Hz
AQ        1.7105396 sec
RG         256
DW        104.400 usec
DE         6.50 usec
TE        297.3 K
D1        1.00000000 sec
TD0       1

===== CHANNEL f1 =====
NUC1      13C
P1        10.130 usec
PL1       -2.00 dB
PL1W      23.88643074 W
SFO1      400.1320424 MHz
SI         16384
SF         400.1300115 MHz
WDW       no
SSB       0
LB        0.00 Hz
GB        0
PC        1.00
  
```



BRUKER

```

NAME      marvel-20120418
EXPNO    6
PROCNO   1
Date_    20120418
Time     13.46
INSTRUM  spect
PROBHD   5 mm Dual 13C/
PULPROG  zgpg30
TD        32768
SOLVENT  CDCl3
NS        1948
DS        8
SWH       23980.814 Hz
FIDRES   0.731836 Hz
AQ        0.6832628 sec
RG        23170.5
DW        20.850 usec
DE         6.50 usec
TE        298.2 K
D1        3.00000000 sec
D11       0.03000000 sec
TD0       1

===== CHANNEL f1 =====
NUC1      13C
P1        10.00 usec
PL1       -1.00 dB
PL1W      47.43416595 W
SFO1      100.6228293 MHz

===== CHANNEL f2 =====
CPDPRG2  waltz16
NUC2      1H
PCPD2    90.00 usec
PL2       -2.00 dB
PL2W     15.90 dB
PL2W     23.88643074 W
SFO2     400.1318764 MHz
SI        32768
SF        100.6127706 MHz
WDW       EM
SSB       0
LB        3.00 Hz
GB        0
PC        1.40
  
```

Figure S34: ¹H NMR (upper) and ¹³C NMR (lower) spectra of **3b** in CDCl₃.

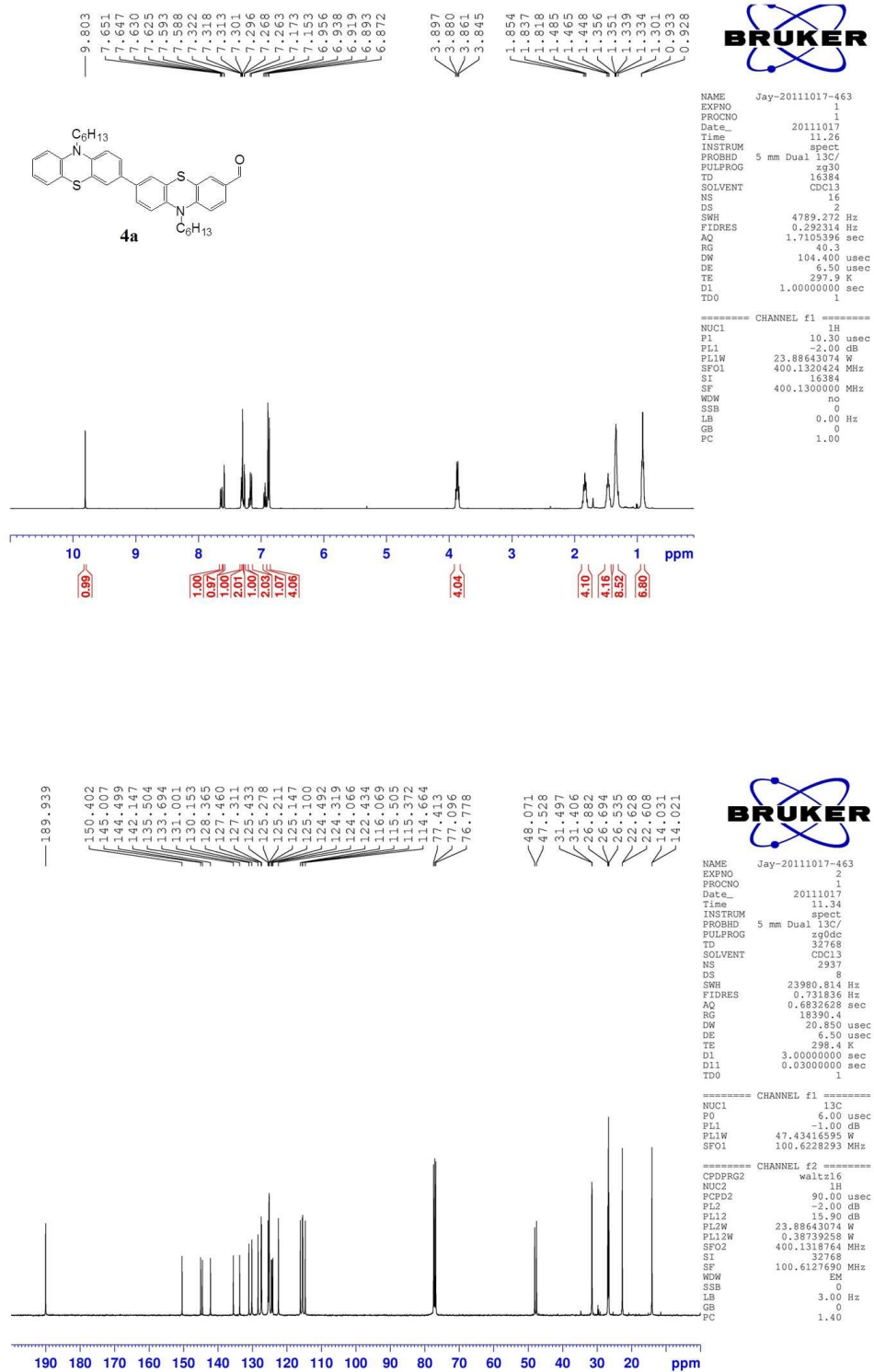
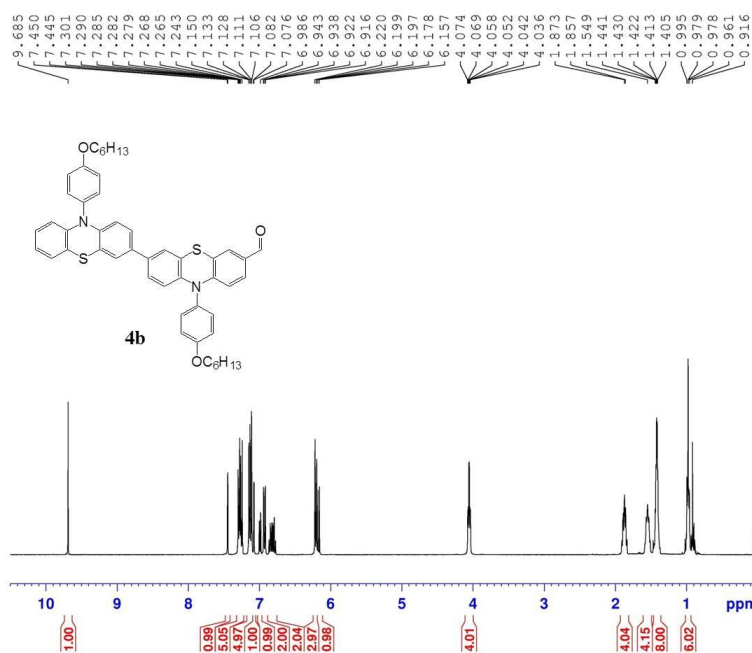


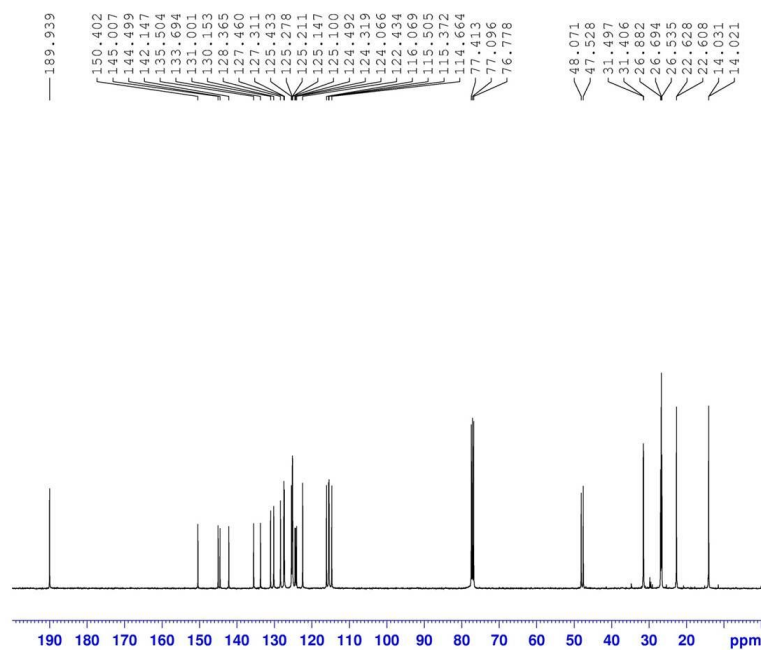
Figure S35: ¹H NMR (upper) and ¹³C NMR (lower) spectra of **4a** in CDCl₃.



BRUKER

```

NAME      Jay20120409-P2006-dimer 414klyde
EXPNO    1
PROCNO   1
Date_    20120409
Time     14.30
INSTRUM  spect
PROBHD   5 mm Dual 13C/
PULPROG  zg30
SOLVENT  CDCl3
NS       14
DS       2
SWH      4769.272 Hz
FIDRES   0.292314 Hz
AQ       1.7103316 sec
RG       32
DW       191.400 usec
DE       6.50 usec
TE       298.15 K
D1       1.00000000 sec
TD       1
===== CHANNEL f1 =====
NUC1     13C
P1       10.00 usec
PL1     -2.00 dB
PL1W    23.88410074 W
SFO1    400.1126404 MHz
SF      100.6127690 MHz
WDW      EM
SSB      0
LB       0.00 Hz
GB       0
PC       1.00
  
```

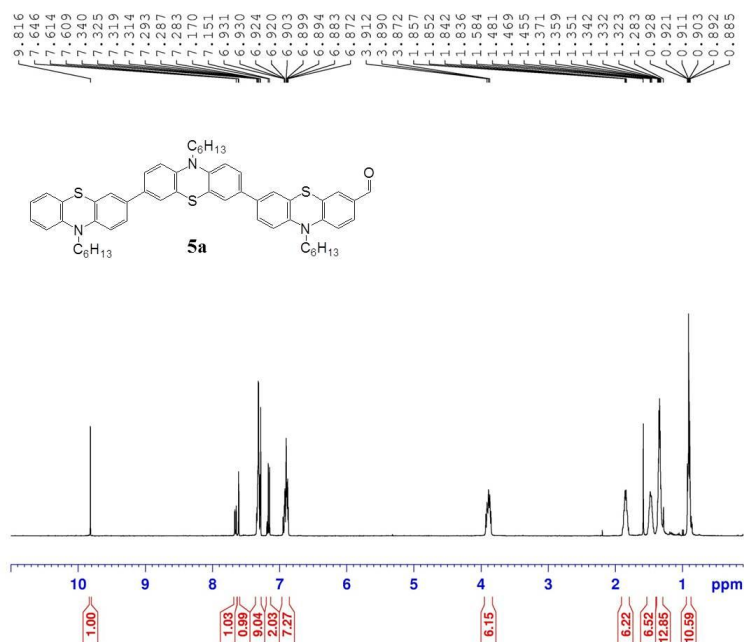


BRUKER

```

NAME      Jay-20111017-463
EXPNO    2
PROCNO   1
Date_    20111017
Time     11.34
INSTRUM  spect
PROBHD   5 mm Dual 13C/
PULPROG  zg9dc
TD       32768
SOLVENT  CDCl3
NS       2937
DS       8
SWH      23980.814 Hz
FIDRES   0.731836 Hz
AQ       0.6832628 sec
RG       18390.4
DW       20.850 usec
DE       6.50 usec
TE       298.4 K
D1       3.00000000 sec
D11     0.03000000 sec
TD0     1
===== CHANNEL f1 =====
NUC1     13C
P1       6.00 usec
PL1     -1.00 dB
PL1W    47.43416595 W
SFO1    100.6228293 MHz
===== CHANNEL f2 =====
CPDPRG2  waltz16
NUC2     1H
PCPD2    90.00 usec
PL2     -2.00 dB
PL12    15.90 dB
PL1W    23.88643074 W
PL12W   0.38739258 W
SFO2    400.1318764 MHz
SF      100.6127690 MHz
WDW      EM
SSB      0
LB       3.00 Hz
GB       0
PC       1.40
  
```

Figure S36: ¹H NMR (upper) and ¹³C NMR (lower) spectra of **4b** in CDCl₃.

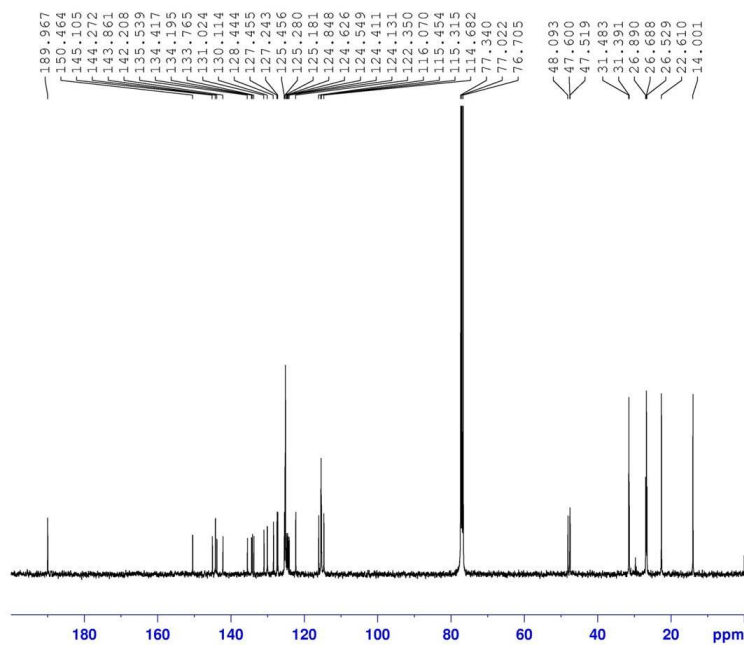


BRUKER

Jay20111202-trimer aldehyde-2

NAME: Jay20111202-trimer aldehyde-2
 EXPNO: 1
 PROCNO: 1
 Date_: 20111202
 Time: 10.41
 INSTRUM: spect
 PROBHD: 5 mm Dual 13C/2
 PULPROG: zg30
 ID: 14384
 SOLVENT: CDCl3
 NS: 2
 DS: 4
 SWH: 4789.272 Hz
 FIDRES: 0.292314 Hz
 AQ: 1.102396 sec
 RG: 228.1
 DM: 384.400 usec
 DE: 6.50 usec
 TE: 299.2 K
 D1: 1.0000000 sec
 TD: 1

----- CHANNEL f1 -----
 NUC1: 13C
 P1: 10.00 usec
 PL1: -2.00 dB
 PL12: 23.84643074 W
 SFO1: 400.1320424 MHz
 SI: 14384
 SF: 400.1320000 MHz
 MSK: 0
 SSB: 0
 LB: 0.00 Hz
 GB: 0
 PC: 1.00



BRUKER

Jay20111202-trimer aldehyde-2

NAME: Jay20111202-trimer aldehyde-2
 EXPNO: 2
 PROCNO: 1
 Date_: 20111202
 Time: 12.11
 INSTRUM: spect
 PROBHD: 5 mm Dual 13C/2
 PULPROG: zgpg30
 ID: 20413
 SOLVENT: CDCl3
 NS: 2
 DS: 4
 SWH: 20980.814 Hz
 FIDRES: 0.721809 Hz
 AQ: 0.6832628 sec
 RG: 18390.4
 DM: 20.850 usec
 DE: 6.50 usec
 TE: 299.2 K
 D1: 3.0000000 sec
 D11: 0.0300000 sec
 TD: 1

----- CHANNEL f1 -----
 NUC1: 13C
 P1: 6.00 usec
 PL1: -1.00 dB
 PL12: 47.43416338 W
 SFO1: 100.6228293 MHz

----- CHANNEL f2 -----
 CYSFPRG: waltz16
 NUC2: 1H
 P2: 90.00 usec
 PL2: -2.00 dB
 PL12: 16.00 dB
 PL13: 23.84643074 W
 SFO2: 0.39270298 MHz
 SFO3: 400.1318764 MHz
 SI: 32748
 SF: 100.6127890 MHz
 MSK: 0
 SSB: 0
 LB: 3.00 Hz
 GB: 0
 PC: 1.40

Figure S37: ¹H NMR (upper) and ¹³C NMR (lower) spectra of **5a** in CDCl₃.

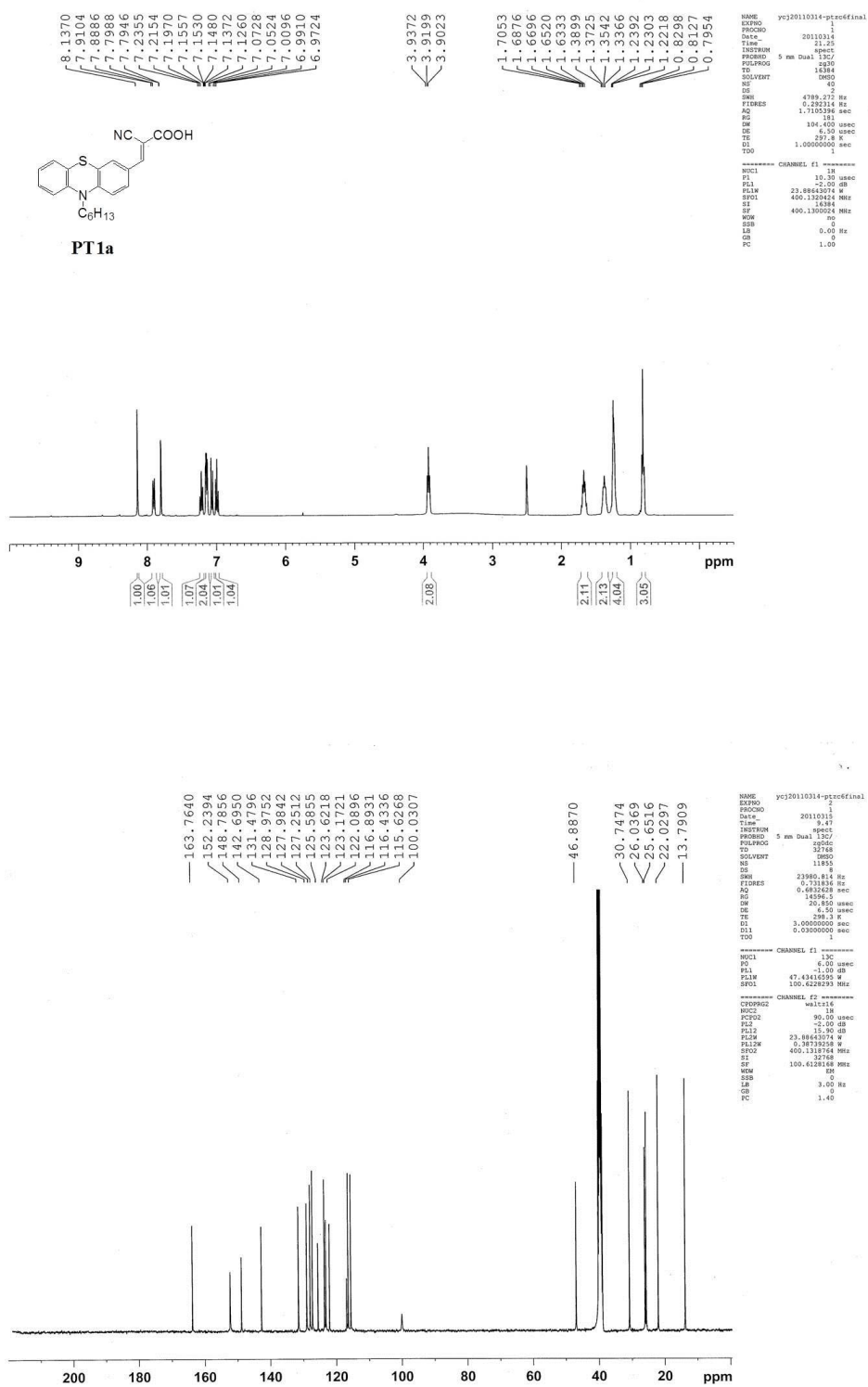
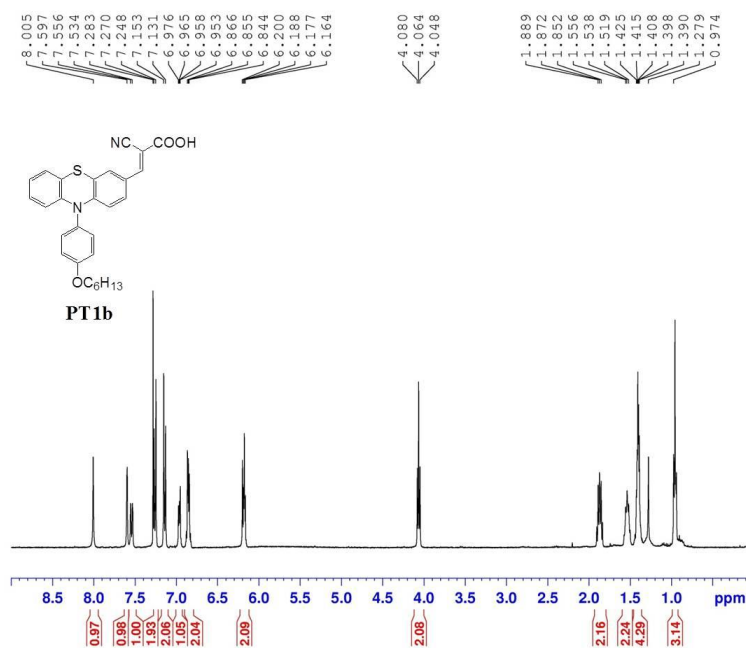


Figure S39: ¹H NMR (upper) and ¹³C NMR (lower) spectra of PT1a in DMSO-d₆.

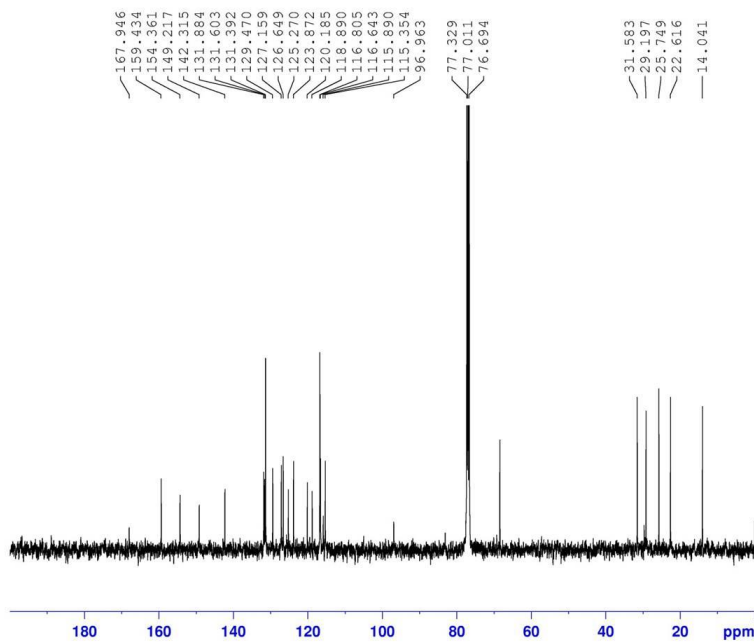


BRUKER

```

NAME      Jay20111103-PT1bmonOCh final
EXPNO    1
PROCNO   1
Date_    20111103
Time     12:07
INSTRUM  spect
PROBHD   5 mm Dual 13C/
PULPROG  zgpg30
TD        65536
SFO1     400.132424 MHz
SF02     100.6228293 MHz
SOLVENT  CDCl3
NS        2
DS        2
SWH       4789.272 Hz
F2RES    0.292314 Hz
AQ        1.7105336 sec
RG        612
CW        104.400 usec
DE        6.50 usec
TE        298.2 K
D1        1.00000000 sec
D11       1
TD0       1

===== CHANNEL f1 =====
NUC1      13C
PC        10.00 usec
PL1       -2.00 dB
PL12      23.88643074 W
SFO1      400.132424 MHz
SF02      100.6228293 MHz
SF03      400.1300000 MHz
Waltz16  on
SSB       0
LB        0.60 Hz
GB        0
PC        1.00
  
```



BRUKER

```

NAME      Jay20111103-PT1bmonOCh fina
EXPNO    2
PROCNO   2
Date_    20111103
Time     12:16
INSTRUM  spect
PROBHD   5 mm Dual 13C/
PULPROG  zgpg30
TD        32768
SFO1     400.132424 MHz
SF02     100.6228293 MHz
SOLVENT  CDCl3
NS        8
DS        8
SWH       23980.814 Hz
F2RES    0.731836 Hz
AQ        0.6832058 sec
RG        18390.4
CW        18390.4 usec
DE        20.800 usec
TE        298.2 K
D1        3.00000000 sec
D11       0.63000000 sec
TD0       1

===== CHANNEL f1 =====
NUC1      13C
PC        6.00 usec
PL1       -1.00 dB
PL12      47.43431633 W
SFO1      400.132424 MHz
SF02      100.6228293 MHz

===== CHANNEL f2 =====
CHPROG2  waltz16
NUC2      13C
PC        90.00 usec
PL12      -2.00 dB
PL13      15.90 dB
PL12W    0.38739258 W
PL13W    0.38739258 W
SFO2      400.1318164 MHz
SF03      32768
SF04      100.6227490 MHz
Waltz16  on
SSB       0
LB        3.00 Hz
GB        0
PC        1.40
  
```

Figure S40: ¹H NMR (upper) and ¹³C NMR (lower) spectra of **PT1b** in CDCl₃.

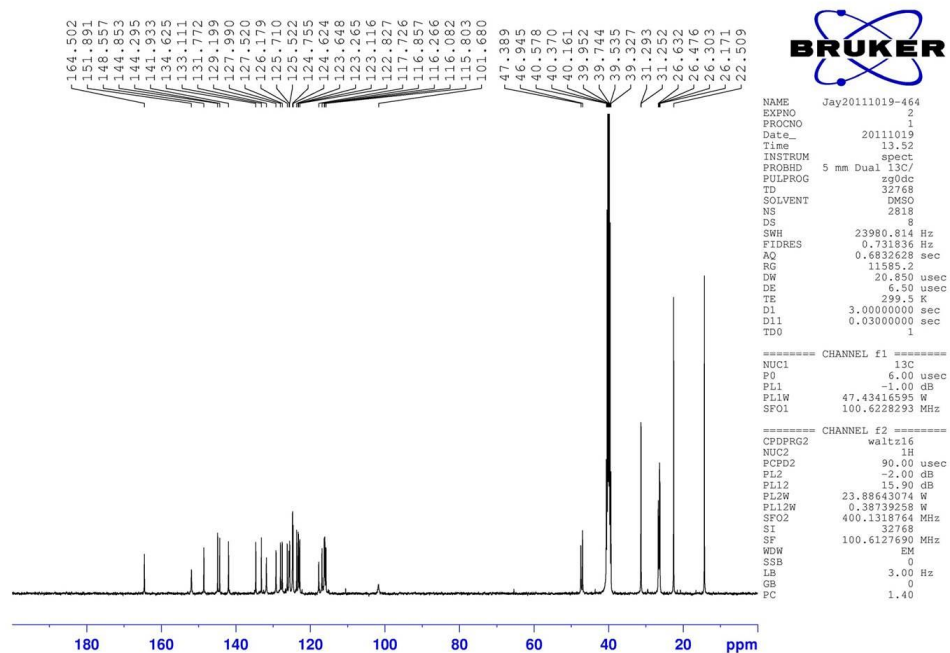
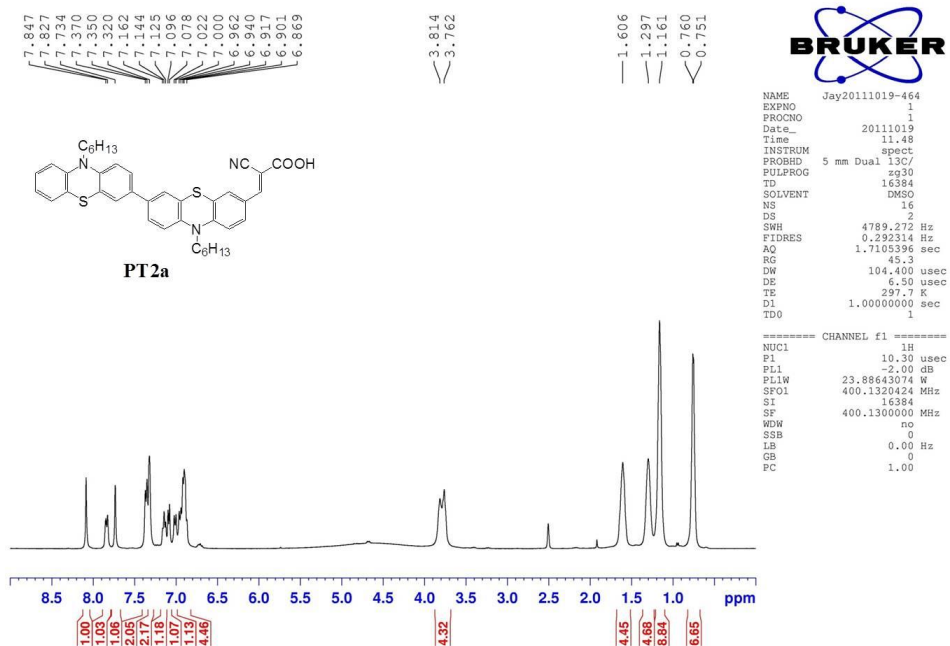
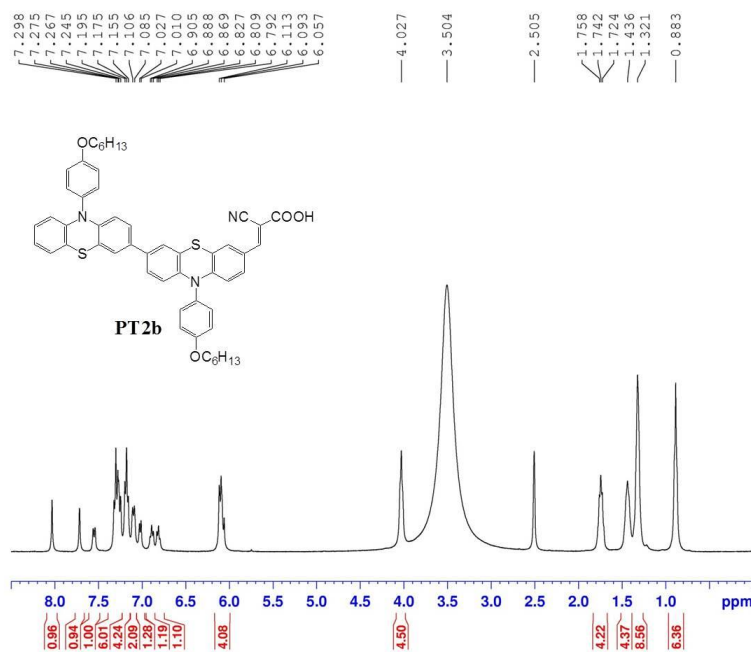


Figure S41: ^1H NMR (upper) and ^{13}C NMR (lower) spectra of **PT2a** in $\text{DMSO}-d_6$.

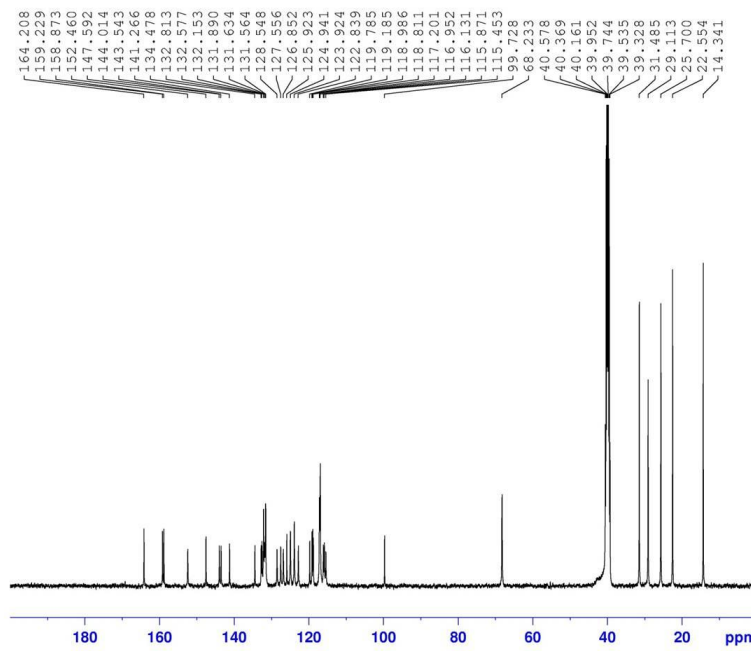


BRUKER

```

NAME: Jay20120409-PTOC6-dimer final
EXPNO: 2
PROCNO: 1
Date_: 20120411
Time: 13.33
INSTRUM: spect
PROBHD: 5 mm Dual 13C/
PULPROG: zgpg30
SOLVENT: DMSO
ID: 16384
NAME: PT2b
NS: 32
DS: 2
SWH: 4789.272 Hz
FIDRES: 0.292314 Hz
AQ: 1.7103394 sec
RG: 128
DM: 104.400 usec
DE: 6.50 usec
TE: 298.2 K
D1: 1.0000000 sec
TD0:

===== CHANNEL f1 =====
NUC1: 1H
P1: 10.30 usec
PL1: -2.00 dB
PL12: 23.88643074 W
SFO1: 400.1320244 MHz
SI: 16384
SF: 400.1300000 MHz
WDW: em
SSB: 0
LB: 0.00 Hz
GB: 0
PC: 1.00
  
```



BRUKER

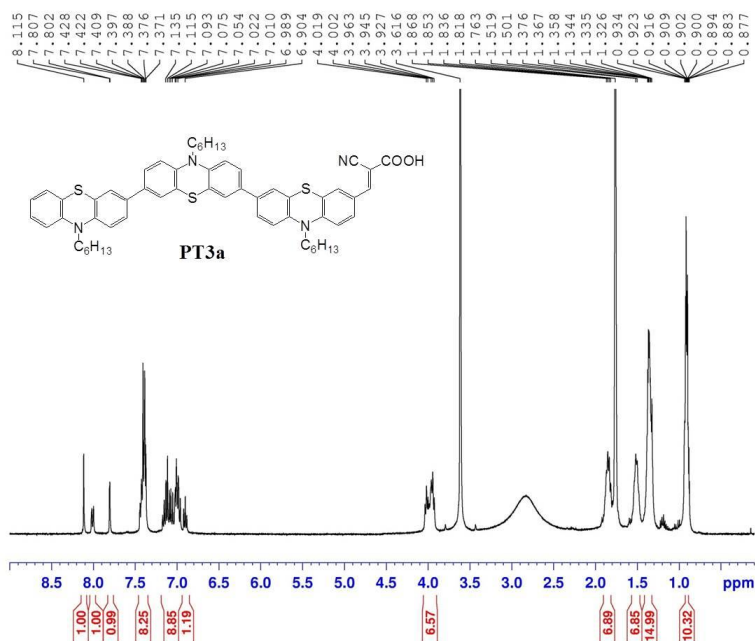
```

NAME: Jay20120409-PTOC6-dimer final
EXPNO: 2
PROCNO: 1
Date_: 20120411
Time: 11.28
INSTRUM: spect
PROBHD: 5 mm Dual 13C/
PULPROG: zgpg30
SOLVENT: DMSO
ID: 32768
NAME: PT2b
NS: 1948
DS: 8
SWH: 23980.814 Hz
FIDRES: 0.791836 Hz
AQ: 0.6932428 sec
RG: 7298.2
DM: 20.850 usec
DE: 6.50 usec
TE: 298.1 K
D1: 3.0000000 sec
D11: 0.0300000 sec
TD0:

===== CHANNEL f1 =====
NUC1: 13C
P1: 6.00 usec
PL1: -1.00 dB
PL12: 47.43161639 W
SFO1: 100.6228293 MHz

===== CHANNEL f2 =====
NAME: waltz16
NUC2: 1H
P2: 90.00 usec
PL2: -2.00 dB
PL12: 15.90 dB
PL1W: 23.88643074 W
SFO2: 0.28919026 W
SFO2: 400.1318764 MHz
SI: 32768
SF: 100.6127690 MHz
WDW: EM
SSB: 0
LB: 3.00 Hz
GB: 0
PC: 1.40
  
```

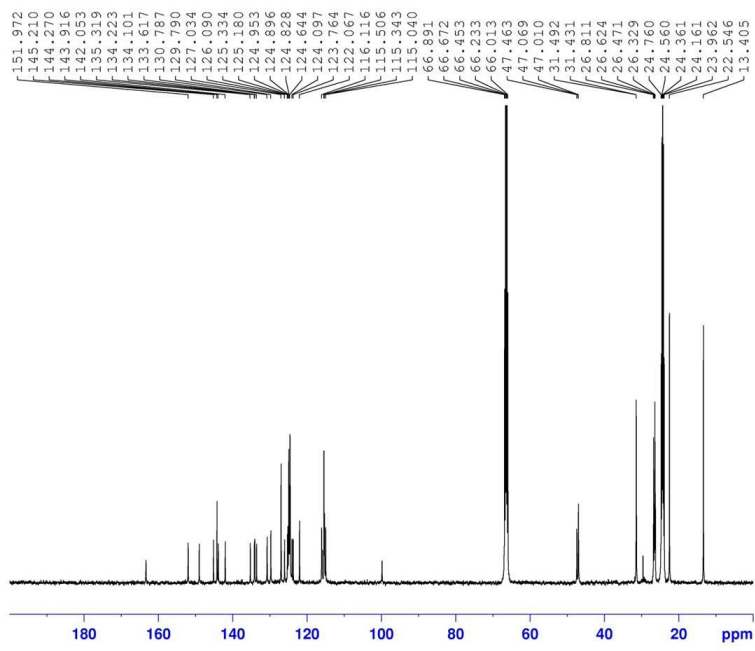
Figure S42: ¹H NMR (upper) and ¹³C NMR (lower) spectra of PT2b in DMSO-*d*₆.



```

NAME          Jay20111207-473 trimer C6 THF
EXPNO         1
PROCNO       20111208
Date_         11.06
Time         11.06
INSTRUM      spect
PROBHD       5 mm Dual 13C/
PULPROG      zgpg30
ID           16384
SOLVENT      THF
NS           16
DS           2
SFO1         4789.272 Hz
FIDRES       0.252614 Hz
AQ           1.7105396 sec
RG           322.2
DM           104.400 usec
DE           6.20 usec
TE           299.2 K
D1           1.00000000 sec
D11          0
TDO          0
----- CHANNEL f1 -----
NUC1          1H
P1           10.30 usec
PL1          -2.00 dB
PL12         23.88643074 W
SFO1         400.1320248 MHz
SI           32
SF           400.1320248 MHz
MSW          no
SSB          0
LB           0.00 Hz
GB           0
PC           1.00

```



```

NAME          Jay20111207-473 trimer C6 THF
EXPNO         1
PROCNO       2011201
Date_         13.33
Time         13.33
INSTRUM      spect
PROBHD       5 mm Dual 13C/
PULPROG      zgpg30
ID           32768
SOLVENT      THF
NS           1428
DS           8
SFO1         23980.814 Hz
FIDRES       0.4632428 Hz
AQ           0.6832428 sec
RG           9250.2
DM           20.850 usec
DE           6.20 usec
TE           298.1 K
D1           3.00000000 sec
D11          0
TDO          0
----- CHANNEL f1 -----
NUC1          13C
P1           6.20 usec
PL1          -1.00 dB
PL12         47.4316399 W
SFO1         100.6228293 MHz
----- CHANNEL f2 -----
CPDPRG2      waltz16
NUC2          1H
FOC2         90.00 usec
PL2          -2.00 dB
PL12         23.88643074 W
SFO2         400.1318764 MHz
SI           32768
SF           100.6127690 MHz
MSW          no
SSB          0
LB           3.00 Hz
GB           0
PC           1.40

```

Figure S43: ¹H NMR (upper) and ¹³C NMR (lower) spectra of PT3a in THF-d₈.

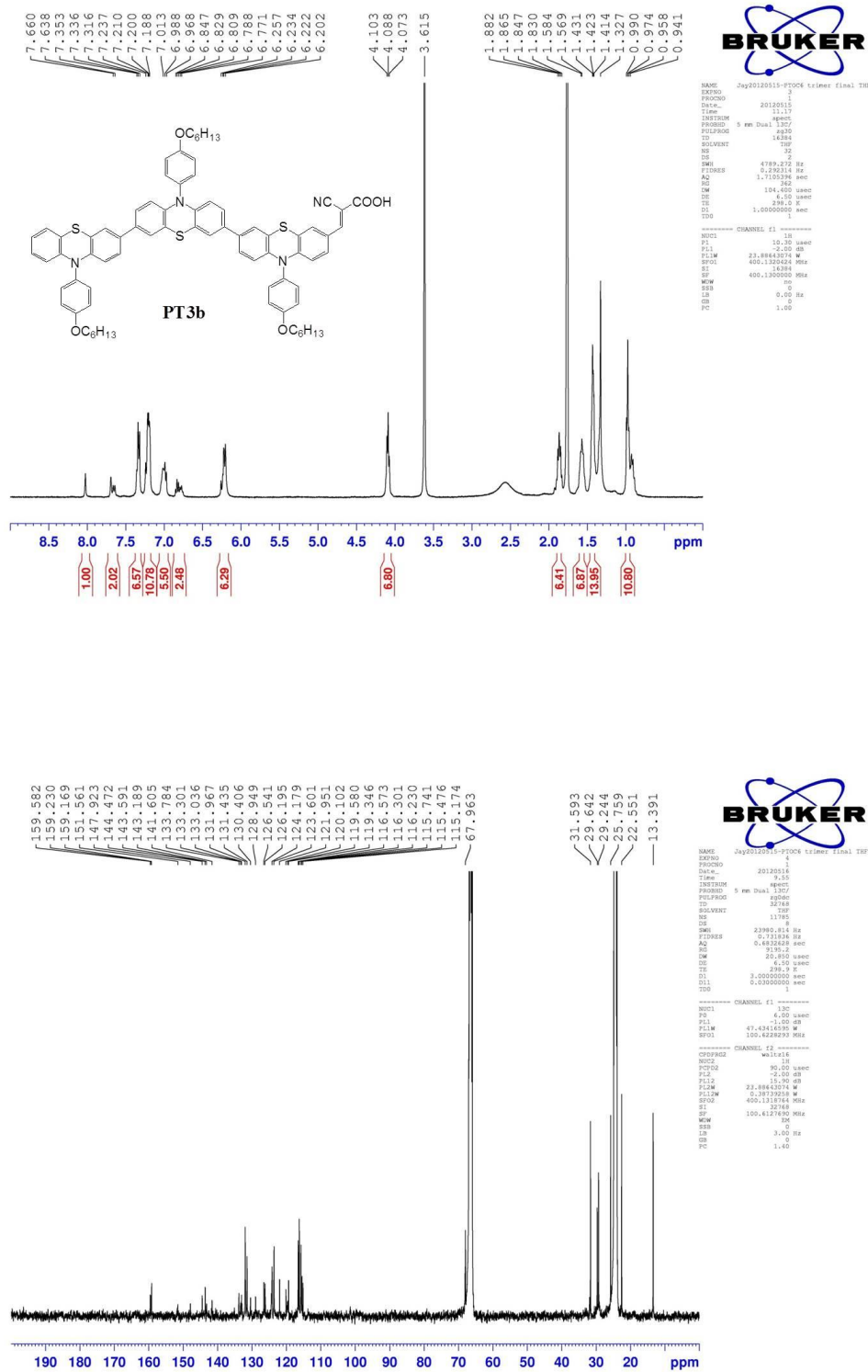


Figure S44: ¹H NMR (upper) and ¹³C NMR (lower) spectra of PT3b in THF-d₈.

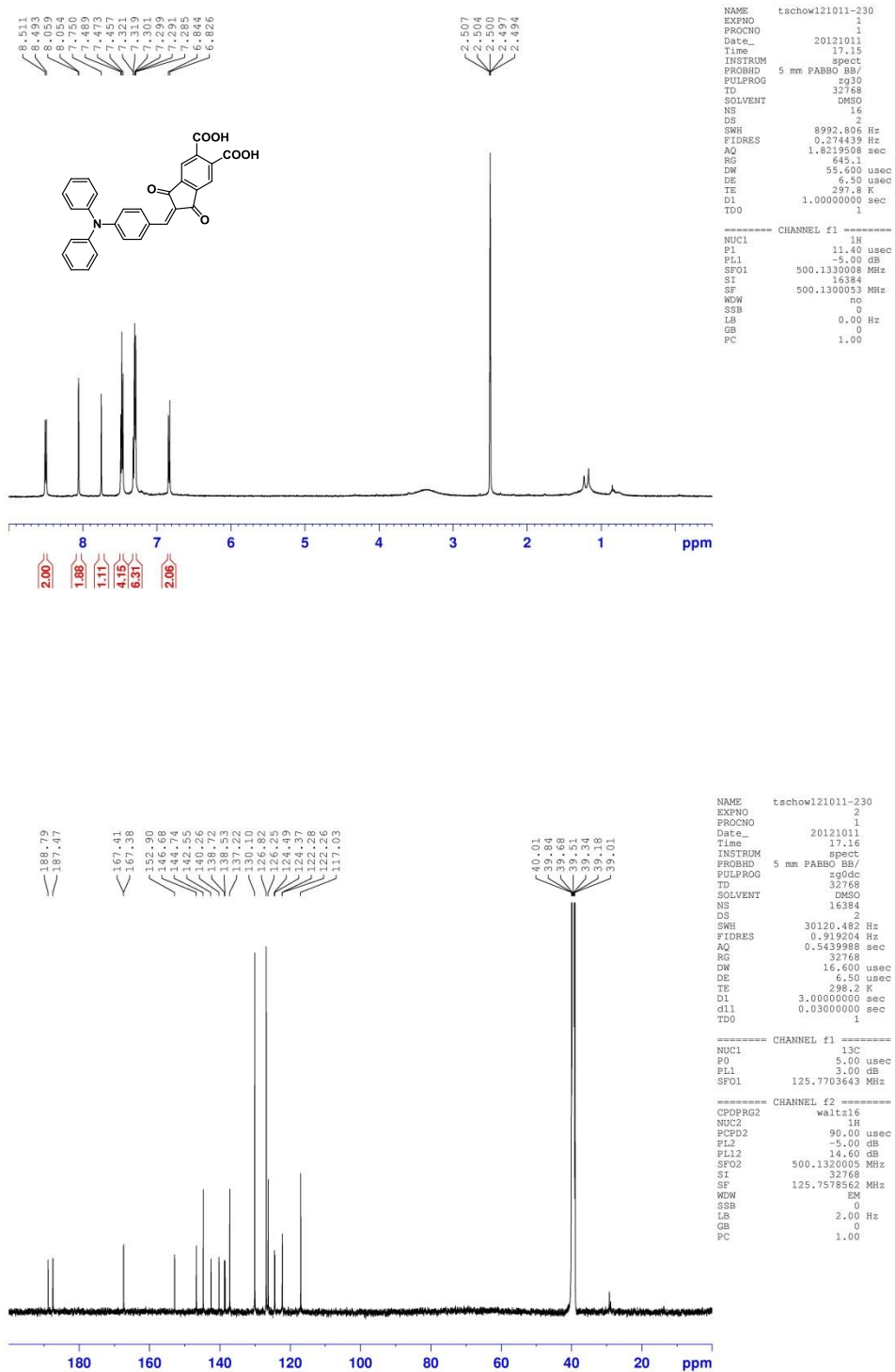


Figure S45: ¹H NMR (upper) and ¹³C NMR (lower) spectra of **1** in DMSO-*d*₆.

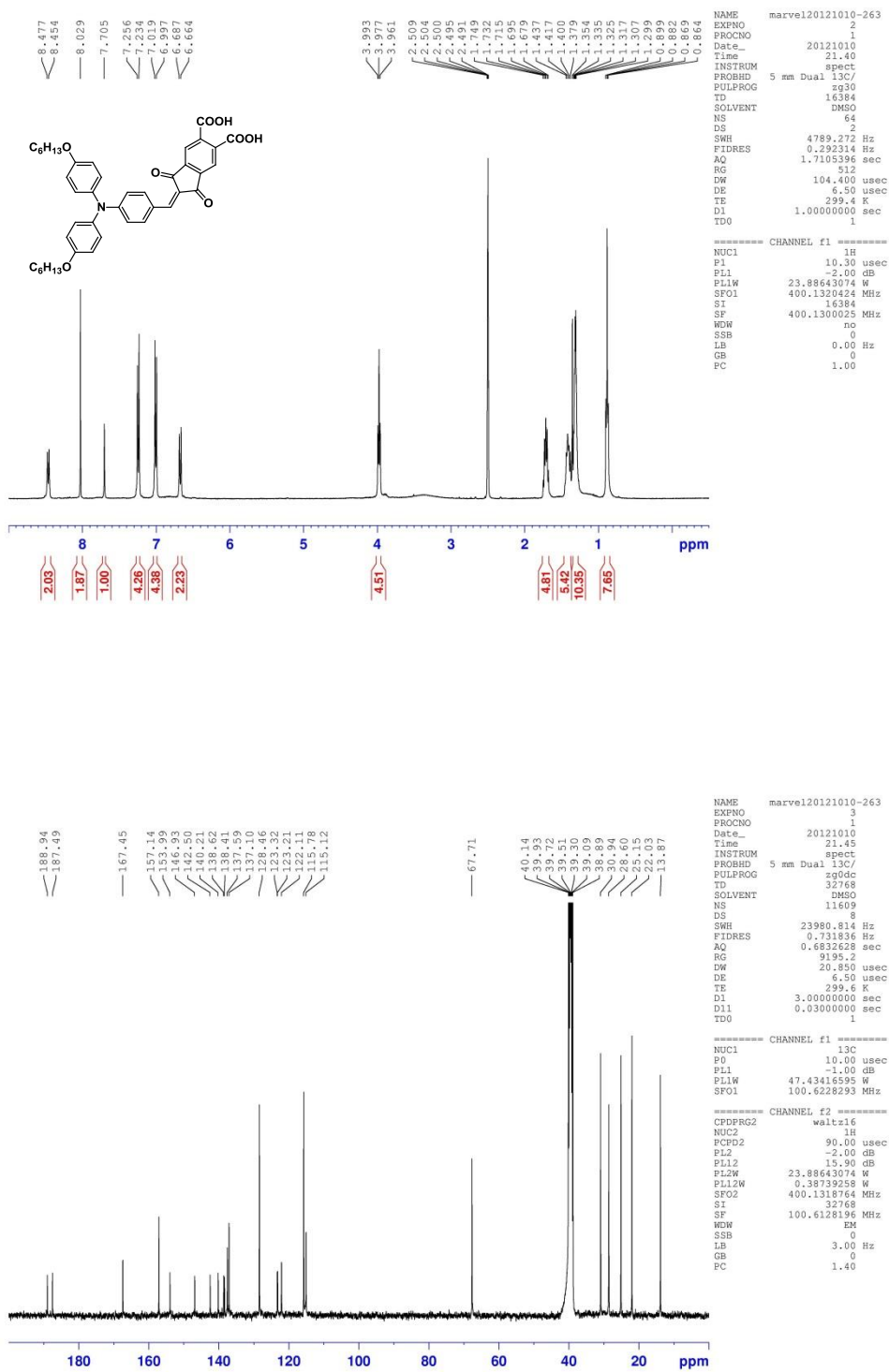


Figure S46: ¹H NMR (upper) and ¹³C NMR (lower) spectra of **2** in DMSO-*d*₆.