

(19)



Евразийское
патентное
ведомство

(21) 202091430 (13) A1

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОЙ ЗАЯВКЕ

(43) Дата публикации заявки
2020.11.06(51) Int. Cl. C08G 75/14 (2006.01)
C25B 11/04 (2006.01)
C25B 1/00 (2006.01)(22) Дата подачи заявки
2018.12.15

(54) ФОТОСЕНСИБИЛИЗАТОР ДЛЯ ФОТОКАТОДА

(31) 10 2017 011 653.9

(32) 2017.12.15

(33) EP

(86) PCT/EP2018/000562

(87) WO 2019/115012 2019.06.20

(71) Заявитель:

ЦФСО ГМБХ (DE)

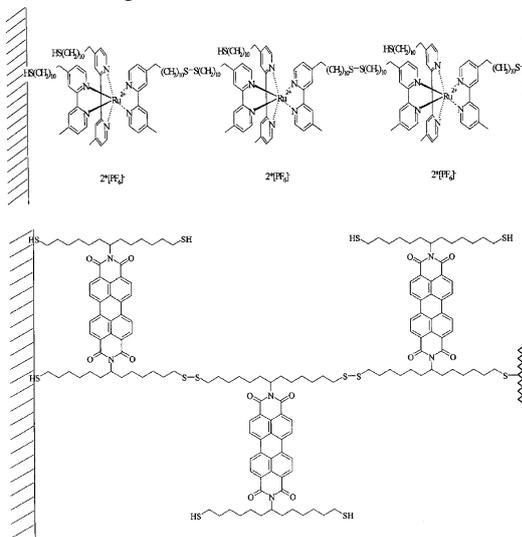
(72) Изобретатель:

Тайе Салами Ойеволе, Обенланд
Зигрид, Фишер Кристиан, Шлюккер
Торбен, Вальтер Андреас (DE)

(74) Представитель:

Веселицкая И.А., Веселицкий М.Б.,
Кузенкова Н.В., Каксис Р.А., Белоусов
Ю.В., Куликов А.В., Кузнецова Е.В.,
Соколов Р.А., Кузнецова Т.В. (RU)

(57) Настоящее изобретение относится к улучшенному фотосенсибилизатору для фотоэлектрода, содержащему олигомерный или полимерный хромофор как единое целое, поглощающий свет при (а) длинах волн, равных 420 нм или более, который содержит по меньшей мере 3 одинаковых или разных подходящих мономерных хромофорных звеньев, содержащих по меньшей мере два заместителя, каждый из которых содержит по меньшей мере одну алкиленовую, алкениленовую и/или алкиниленовую цепь, имеющую длину цепи по меньшей мере 3 атома углерода, эти заместители содержат концевые тиольные группы, где олигомерный или полимерный хромофор содержит дисульфидную связь между каждым из хромофоров. Настоящее изобретение также относится к фотоэлектроду, включающему фотосенсибилизатор, который является полезным для восстановления водорастворимых химических веществ в окисленных формах, включая протоны, с помощью видимого света в системе, включающей фотоэлектрод и фотоанод или любой другой анод, или источник электронов. Кроме того, настоящее изобретение относится к способу восстановления растворимых в водной среде химических веществ в окисленных формах, включая протоны, в водных растворах с помощью этого фотоэлектрода.



A1

202091430

202091430

A1

ФОТОСЕНСИБИЛИЗАТОР ДЛЯ ФОТОКАТОДА

5 ОБЛАСТЬ ТЕХНИКИ, К КОТОРОЙ ОТНОСИТСЯ ИЗОБРЕТЕНИЕ

Настоящее изобретение относится к улучшенному фотосенсибилизатору, содержащему олигомерный или полимерный хромофор, к фотокатоду включающему фотосенсибилизатор, который, в частности, применим для проводимого в водной среде восстановления протонов и/или растворенных химических веществ в окисленной форме с помощью видимого света, к системе включающей фотокатод и фотоанод или любой другой анод, или источник электронов, а также к способу проводимого в водной среде восстановления протонов и/или растворимых в водных средах химических веществ в окисленной форме, с помощью системы включающей фотокатод.

15 УРОВЕНЬ ТЕХНИКИ

В заявке WO2009/056348A1, полное содержание которой включено в настоящее изобретение, раскрыта каталитическая система, предназначенная для расщепления воды с помощью света с получением водорода и кислорода, и способ получения водорода и кислорода с использованием каталитической системы, и приведено разъяснение того, как действует каталитическая система. Одним из материалов, используемых в указанной заявке для получения фотокатода (в указанной заявке обозначенного как второе фотохимически активное вещество), является трис[4-(11-меркаптоундецил)-4'-метил-2,2'-бипиридин]рутений(II)-бис-(гексафторфосфат).

25 Согласно изобретению было установлено, что выход реакции восстановления водорода или соединения, которое можно восстановить водородом на фотокатоде, можно существенно улучшить, если фотосенсибилизатором является олигомер или полимер комплекса рутения, или олигомер или полимер любого другого хромофора, поглощающего свет при
30 длинах волн равных 420 нм или более, содержащий по меньшей мере две группы SH, присоединенные к нему с помощью цепей, содержащих алкиленовые, алкениленовые или алкиниленовые группы, где олигомер или полимер включает по меньшей мере 3 мономерных звена. Олигомер или полимер содержит

дисульфидные фрагменты, включенные в алкиленовые, алкениленовые или алкиниленовые цепи, присоединенные к хромофору. При облучении возникает возбужденное электронное состояние и фотопроводимость электронов происходит вдоль структуры цепи, которая, в свою очередь,

5 электропроводящим образом связана с носителем и катализатором, способным восстанавливать ионы H^+ и окисленные органические частицы, которые можно восстановить водородом в водной среде, если в ней находятся электроны.

КРАТКОЕ ИЗЛОЖЕНИЕ СУЩНОСТИ ИЗОБРЕТЕНИЯ

10 Первым объектом настоящего изобретения является фотосенсибилизатор, содержащий олигомерный или полимерный хромофор как единое целое, поглощающий свет при длинах волн равных 420 нм или более, который содержит по меньшей мере 3 одинаковых или разных подходящих мономерных хромофорных звеньев, содержащих по меньшей мере два заместителя, каждый из которых содержит по меньшей мере одну алкиленовую, алкениленовую и/или

15 алкиниленовую цепь, имеющую длину цепи по меньшей мере 3 атома углерода, эти заместители содержат концевые тиольные группы, где олигомерный или полимерный хромофор содержит дисульфидную связь между каждым из хромофоров, образованную при объединении двух тиольных групп, содержащихся в двух отдельных мономерных звеньях, при олигомеризации или

20 полимеризации мономерных звеньев с получением олигомерного или полимерного хромофора.

Кроме того, настоящее изобретение относится к фотокатоду включающему фотосенсибилизатор, и к устройству для восстановления протонов в водной среде и/или химического соединения, растворенного в водной среде, которое

25 можно восстановить водородом, включающему фотокатод и источник электронов, связанный с фотокатодом электропроводящим образом.

Кроме того, настоящее изобретение относится к способу восстановления протонов в водной среде или химического соединения, которое можно восстановить водородом, в котором включенный в устройство катод погружен в водную среду, содержащую протоны или протоны и химическое соединение соответственно, при температуре превышающей комнатную температуру, фотокатод связан с источником электронов электропроводящим образом и его облучают светом при длинах волн в видимой области равных 420 нм или более,

30

и в котором дополнительно собирают полученный на фотокатоде водород, или в котором собирают восстановленное на фотокатоде химическое соединение в водной среде, или альтернативно, его отделяют от водной среды соответственно.

КРАТКОЕ ОПИСАНИЕ ЧЕРТЕЖЕЙ

5 На Фиг. 1 представлено схематическое изображение поли{трис[4-(11-меркаптоундецил)-4'-метил-2,2'-бипиридин]рутений(II)-бис-(гексафторфосфата)}, присоединенного к поверхности золота.

10 На Фиг. 2 представлено схематическое изображение бисимида поли[N,N-бис-(1,13-димеркаптотридец-7-ил)перилен-3,4:9,10-тетракарбоновой кислоты, присоединенной к поверхности золота.

ПОДРОБНОЕ ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ

15 Настоящее изобретение относится к фотосенсибилизатору, содержащему олигомерный или полимерный хромофор, который содержит по меньшей мере 3 мономерных хромофорных звена и поглощает свет при длине волны равной 420 нм или более, и содержит по меньшей мере два заместителя, содержащих алкиленовые, алкениленовые и/или алкиниленовые цепи, имеющие длину цепи по меньшей мере 3 атома углерода, заместители содержат концевые тиольные группы, где олигомеризация или полимеризация протекает путем объединения
20 двух тиольных групп, содержащихся в двух отдельных мономерных звеньях, с образованием дисульфидной связи между двумя хромофорами. С помощью фотокатода, включающего такой фотосенсибилизатор, можно восстановить протоны и соединения, которые можно восстановить водородом, с хорошими выходами.

25 Олигомерный или полимерный хромофор содержит по меньшей мере 3, в частности, по меньшей мере 4 мономерных звена, предпочтительно по меньшей мере 6 мономерных звеньев, более предпочтительно по меньшей мере 8 мономерных звеньев и еще более предпочтительно по меньшей мере 10 мономерных звеньев.

Мономерные звенья могут являться одинаковыми или разными.

30 Методики образования дисульфидных связей из двух тиольных групп хорошо известны в данной области техники, см. например *Michael B. Smith and Jerry March: "MARCH'S ADVANCED ORGANIC CHEMISTRY", 6th Edition, 2007, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey, page 1785.*

Фотосенсибилизатор, содержащий олигомерный или полимерный хромофор, который содержит по меньшей мере 3 мономерных хромофорных звена и поглощает свет при длине волны равной 420 нм или более, может дополнительно содержать сшивающий реагент, который может содержать или не
5 содержать хромофорные группы, сшивающий реагент может вступать в реакцию с содержащимися в хромофоре тиольными группами, не участвующими в образовании дисульфидной связи. Содержащиеся в сшивающем реагенте
10 реакционноспособные группы, которые могут вступать в реакцию с тиольными группами (необходимо, чтобы в сшивающем реагенте содержались по меньшей мере две такие группы) также известны в данной области техники, см. например
Michael B. Smith and Jerry March: "MARCH'S ADVANCED ORGANIC CHEMISTRY", 6th Edition, 2007, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey, Subject Index, keyword "thiols".

В примерах приведены подходящие мономерные хромофоры и сшивающие
15 реагенты, применимые в настоящем изобретении, а также способы их полимеризации.

Фотокатод, включающий фотосенсибилизатор, предлагаемый в настоящем изобретении, включает носитель или подложку, имеющую электропроводящую
20 поверхность. Подходящие подложки описаны в заявке WO2009/056348A1 (см. стр. 13 строка 21 - стр. 14 строка 1). Проводящей поверхностью носителя или подложки может являться, например, металлическая поверхность, предпочтительно поверхность благородного металла, такая как поверхность золота, или электропроводящая поверхность оксида металла, такая как
25 поверхность ИТО (оксид индия-олова). Необходимо, чтобы фотосенсибилизатор был присоединен к проводящей поверхности таким образом, чтобы был обеспечен перенос электронов от проводящей поверхности к хромофору. Подробное
описание приведено в WO2009/056348A1 (см. стр. 12 строки 13-41) и в указанной там литературе (*Elena Galoppini, "Linkers for anchoring sensitizers to semiconductor nanoparticles", Coordination Chemistry Review, 2004, Vol. 248, pages 1283-1297*). В
30 случае предлагаемого в настоящем изобретении сенсбилизатора, содержащего концевые тиольные группы в заместителях, включающих алкиленовые, алкениленовые и/или алкиниленовые цепи, наиболее удобной методикой обеспечения электропроводящего мостика между хромофором и

электропроводящей поверхностью является получение носителя с поверхностью из золота, к которой тиольные группы могут быть непосредственно присоединены.

5 На поверхности фотосенсибилизатора, противоположной поверхности, присоединенной к носителю, находится катализатор, непосредственно присоединенный к тиольным группам, или если возможно, к депротонированным тиольным группам (сульфидным группам) или дисульфидным группам, или катализатор косвенно соединен с тиольными или сульфидными, или дисульфидными группами электропроводящим образом, 10 катализатор обладает способностью восстанавливать протоны или органическое соединение, которое можно восстановить водородом, такое как растворимая в воде карбоновая кислота или растворимый в воде альдегид (другими словами, так называемый "катализатор гидрирования"). Катализатором гидрирования может являться металлорганический комплекс, содержащий в качестве одного из 15 заместителей тиольную или сульфидную, или дисульфидную группу олигомерного или полимерного сенсибилизатора (например, содержащий родий комплекс), или им может являться полупрозрачный или прозрачный слой твердого катализатора гидрирования (например, платины или ZnO), необязательно нанесенный в качестве верхнего слоя или части верхнего слоя, 20 который находится в водной среде, содержащей протоны в форме H^+ или ионов гидроксония, или органическое соединение, которое можно восстановить водородом, такое как растворимая в воде карбоновая кислота или растворимый в воде альдегид, состоящий из одного или более полупрозрачных или прозрачных слоев одного или более электропроводящих материалов, таких как металл или 25 электропроводящий оксид металла, указанный слой или слои присоединены к тиольным или сульфидным группам олигомерного или полимерного сенсибилизатора или к электропроводящей мостиковой группе между тиольными, сульфидными или дисульфидными группами и закрепляющей группе электропроводящим образом (см. приведенное выше описание, 30 относящееся к материалу электропроводящей поверхности носителя и присоединению фотосенсибилизатора к поверхности носителя).

Особенно предпочтительным электропроводящим слоем металла, присоединенным к тиольным, сульфидным или дисульфидным группам

сенсibilизатора на поверхности олигомера/полимера, противоположной поверхности, присоединенной к носителю электропроводящим образом, является полупрозрачный или прозрачный слой золота, нанесенный из газовой фазы золота на концевые тиольные группы или сульфидные или дисульфидные группы фотосенсibilизатора.

5
10
15
20
25
30

Твердые катализаторы, предназначенные для восстановления протонов или органического соединения, которое можно восстановить водородом (обычно известные как катализаторы гидрирования), хорошо известны в данной области техники, см. например *Michael B. Smith and Jerry March: "MARCH'S ADVANCED ORGANIC CHEMISTRY", 6th Edition, 2007, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey, page 1054, "heterogenous catalysts"*. Гетерогенным катализатором гидрирования, предпочтительным для предлагаемого в настоящем изобретении фотокатода, является одноатомный частичный слой платины, нанесенный из газовой фазы на полупрозрачный или прозрачный слой золота.

15
20
25
30

Чтобы избежать короткого замыкания между электропроводящим поверхностным слоем подложки и электропроводящим полупрозрачным или прозрачным слоем, расположенным на противоположной стороне фотосенсibilизатора, необходимо чтобы фотосенсibilизатор был полностью окружен одним или более диэлектрическими слоями покрытия. Это диэлектрическое покрытие, которое окружает олигомерный или полимерный фотосенсibilизатор, должно являться химически инертным и сильно диэлектрическим материалом. Такие материалы хорошо известны в данной области техники, см. например *"Dielectric materials for Electric Engineering", Juan Martinez-Vega (Ed.), 2010, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey*.
Материалами, подходящими для нанесения на поверхность золота, являются например Si_3N_4 (который обладает тем преимуществом, что он способен непосредственно связываться с золотом), SiC , например нанесенный в виде верхнего слоя на SiO_2 или силиконовые материалы, плотный непористый слой кварца и т.п. (характеристики материалов и методики их нанесения описаны, например в <https://www.coursehero.com/file/18376010/2013-CCD-Material-Charts/> и <http://www.aimcal.org/uploads/4/6/6/9/46695933/george.pdf>). В примерах описано получение многослойной диэлектрической структуры, поскольку

диэлектрические покрытия, имеющие структуру этого типа, наиболее удобно использовать в лабораторном масштабе.

В устройстве для восстановления протонов или химического соединения, которое можно восстановить водородом в водной среде, т.е. в

5 фотоэлектрохимической ячейке или полуячейке (если вместе с восстанавливаемым химическим веществом в водной среде используют только фотокатод, предлагаемый в настоящем изобретении), фотокатод, предлагаемый в настоящем изобретении, должен быть соединен с источником электронов. Подходящие источники электронов хорошо известны в данной

10 области техники. Подходящим источником электронов может являться, например, обычный анод, такой как использующийся в аккумуляторах фотогальванический элемент, фотоанод, такой как, например описанный в WO2009/056348A1 (в указанной заявке обозначенный как второе фотохимически активное вещество) или такие аноды, как раскрытые в US2010/0133110 A1.

15 Способ восстановления протонов в водной среде или химического соединения в окисленной форме, инициируется путем электронного возбуждения с помощью света (предпочтительно солнечного света) одного или более хромофоров, расположенных рядом с восстанавливающим катализатором, и переноса одного или двух электронов к одному или к двум H^+ с образованием H или H_2 или

20 других восстановленных частиц, которые можно восстановить водородом. При этом в хромофорах, входящих в состав предлагаемого в настоящем изобретении олигомера или полимера, образуется электронная дырка (дырки), которую затем устраняют с помощью электронов, поступающих из источника электронов, и затем можно повторить описанный способ. Для эффективной работы катода, предлагаемого в настоящем изобретении, предпочтительно, если температура водной среды выше комнатной температуры ($23^\circ C$), например выше или равна $45^\circ C$, более предпочтительно выше или равна $50^\circ C$, и еще более

25 предпочтительно, если температура выше или равна $55^\circ C$, например равна $60^\circ C$, но предпочтительно, если она равна ниже $90^\circ C$, более предпочтительно ниже $80^\circ C$, и еще более предпочтительно ниже $70^\circ C$. Восстановленное соединение можно при необходимости отделить от водной фазы по подходящим хорошо известным методикам.

30

Если фотоэлектрохимическую ячейку используют для фотохимического расщепления воды с получением кислорода и водорода, то анодом является фотоанод, такой как, например, описанный в WO2009/056348A1 ("первое фотохимически активное вещество"), и он также погружен в водную среду, как
5 это также подробно описано в WO2009/056348A1. Кислород и водород образуются на разных участках и их можно собрать по отдельности. При необходимости, фотоанод и фотокатод можно разделить проницаемой для протонов мембраной, такой как мембрана Nafion[®].

ПРИМЕРЫ

10 ПРИМЕР 1: Нанесение диэлектрического изолирующего слоя (слоев) на покровные стекла с покрытием из золота, использующиеся в качестве носителя для фотокатода

Покровные стекла с покрытием из золота приобретают у фирмы ACM, Rue de la Gare, 78640 Villiers Sinat Frédéric, France. Они имеют размер 50×25×1 мм.
15 Покровные стекла изготовлены из стекла Duran и на одной стороне содержат верхний слой из Au 111 толщиной 0,4 мкм с адгезионным слоем между стеклом и золотом из Ni/Cr (80/20) или Ti (на стекле)/Pt (поверх Ti).

Изолирующий диэлектрический слой наносят на золото таким образом, что на каждом из двух краев длиной 25 мм оставляют полоску шириной примерно 3
20 мм, не покрытую диэлектрическим слоем. Кроме того, прямоугольник, расположенный в середине покрытия из золота, имеющий размер примерно 23×10 мм, также не покрыт диэлектрическим слоем таким образом, что прямоугольник полностью симметрично окружен диэлектрическим слоем.

Пример 1.1

25 Диэлектрический слой может содержать слой акрилового лака. Однако этот слой является не особенно стабильным при условиях облучения катода. Поэтому его лучше заменить на изолирующее диэлектрическое многослойное покрытие, состоящее по меньшей мере из двух разных соединений, как это описано в Примере 1.2.

Пример 1.2

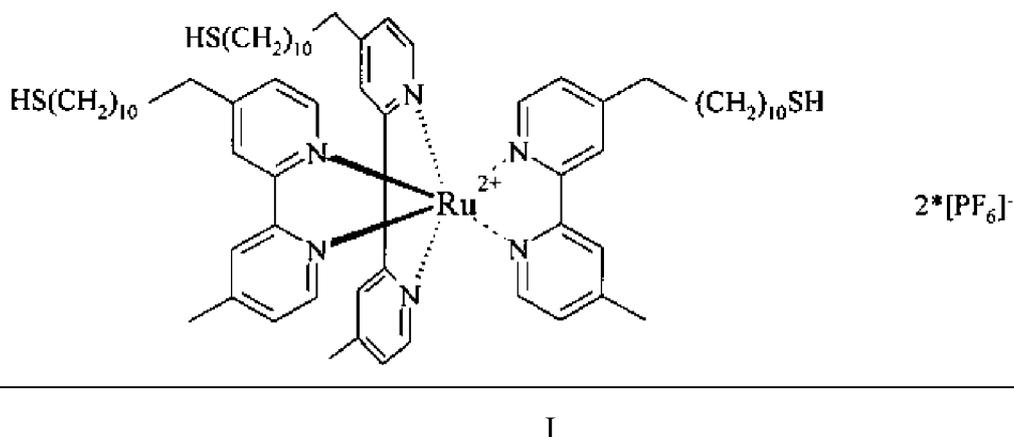
30 Тонкий не содержащий пузырьков слой силана, хорошо прилипающий к золоту (Nanoflex TTN 500, выпускается фирмой Nano-Care Deutschland AG, содержит дибутиловые эфиры и 3-аминопропилтриэтоксисилан), с помощью

ткани из микроволокна наносят на поверхность, которую необходимо покрыть, и сушат при 250°C в течение 30 мин. Сверху путем пламенного пиролиза наносят тонкий слой SiO_x в соответствии с методикой SurASil[®] фирмы SurA Chemicals, GmbH, Am Pösener Weg 2, D-07751 Bucha bei Jena, Germany, с использованием
5 устройства для предварительной обработки SurAChem[®] VG 03 и картриджа SurASil 600 в соответствии с инструкциями, прилагаемыми к устройству для предварительной обработки SurAChem[®] VG 03. В заключении слой диоксида кремния наносят поверх слоя SiO_x по золь-гелевой методике. Это осуществляют в соответствии с описанием, приведенным в DE10909551C1 (см. кол. 6 строки
10 50-54). Тетраэтоксисилан (ТЭОС), этанол, H_2O и HNO_3 смешивают при отношении количеств молей, составляющем 1:1,26:1,8:0,01, и энергично перемешивают при комнатной температуре в течение 5 ч. Большие капли золя наносят поверх слоя SiO_x , полученного выше, и равномерно распределяют с помощью изготовленного из силикона устройства для распределения. Затем золь
15 сушат при 150°C в течение 2 ч. Это обеспечивает получение устойчивого к воздействию растворителя двухкомпонентного многослойного покрытия.

Некоторые пластины, обработанные таким образом, все еще содержат нестабильные области, расположенные на краях, находящихся рядом с поверхностью золота. Поэтому на эти пластины сверху наносят другой
20 диэлектрический слой, а именно, слой Si_3N_4 , по методике СПХПФ (стимулированное плазмой химическое осаждение из паровой фазы) с использованием SiH_4 и NH_3 (профессиональное нанесение, проводимое фирмой NTT Coating GmbH, Markweg 30, 53618 Rheinbreitbach, Germany).

В этом случае следует отметить, что исключительно Si_3N_4 может выступать
25 в качестве диэлектрического слоя, подходящего для задач настоящего изобретения, если поверхность золота предварительно тщательно обработана, поскольку при этом адгезия между золотом и Si_3N_4 является достаточной.

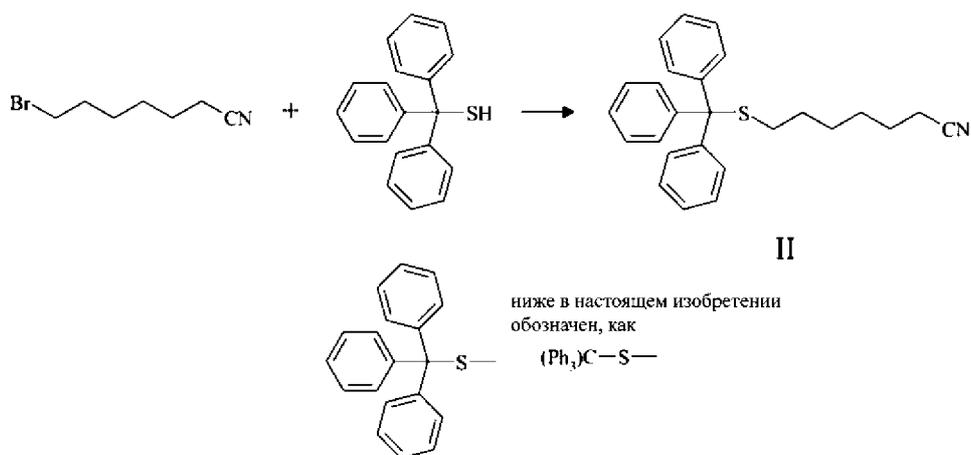
ПРИМЕР 2: Получение трис[4-(11-меркаптоундецил)-4'-метил-2,2'-бипиридин]рутений(II)-бис-(гексафторфосфата)



5 Искомое соединение получают так, как это описано в WO2009/056348A1 (см. Пример 4).

ПРИМЕР 3: Получение бисимида N,N-ди(1,13-димеркаптотридекан-7-ил)перилен-3,4:9,10-дикарбоновой кислоты

Пример 3.1: Получение 7-трифенилметилмеркаптогептанилнитрила



10
15
7,41 г Трифенилметантиола (Chempur) и 10 мл 3М водного раствора NaOH перемешивают при комнатной температуре (КТ) в течение 10 мин, затем добавляют 60 мл этанола. Затем раствор повторно перемешивают в течение еще 10 мин и к раствору по каплям добавляют 5,1 г (26,8 ммоль) 7-бромгептанилнитрила (ABCRC GmbH). После перемешивания при КТ в течение 7 дней реакцию останавливают путем добавления 40 мл насыщенного водного раствора хлорида аммония. Органическую фазу отделяют и водный слой экстрагируют дихлорметаном (3×40 мл). Объединенную органическую фазу сушат над MgSO₄. Растворитель удаляют с помощью роторного испарителя.

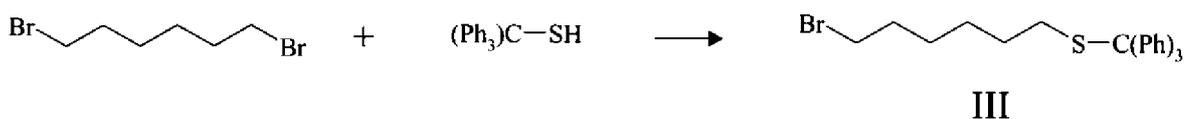
После сушки в вакууме (давление равно 9 мбар, КТ) получают 10,1 г (26,2 ммоль; выход 98%) искомого продукта в виде белого твердого вещества. Затем его очищают с помощью колоночной хроматографии на силикагеле (элюент: сначала толуол для удаления примесей, затем смесь дихлорметан (DCM):метанол (90:10) для основной фракции). Получают 9,0 г, (90%) продукта - чистого искомого соединения в виде белого твердого вещества.

Температура плавления: 102°C.

¹H-ЯМР (ядерный магнитный резонанс) (CDCl₃), δ: 7,4-7,35 (m, 6H), 7,30-7,20 (m, 9H), 2,3 (t, 2H, CH₂CN), 2,1 (t, 2H, тритил-SCH₂), 1,55 (t, 4H); 1,3 (m, 4H).

(Аналогично публикации: Hara, K. et al. 2008, Angewandte Chemie; 120, 30, 5709-5712).

Пример 3.2: Получение 1-бром-6-(трифенилметил)меркаптогексана

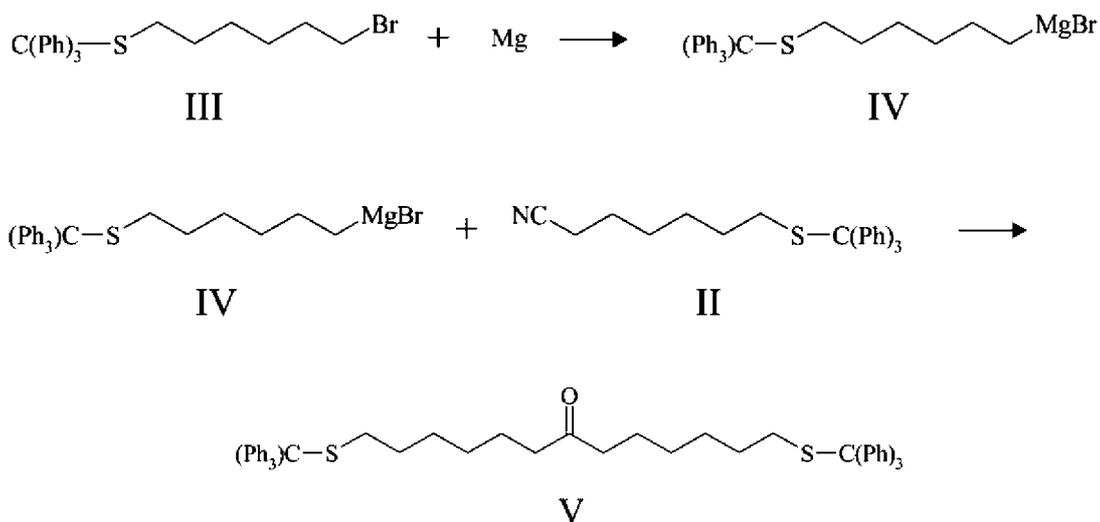


В круглодонной колбе объединяют 35,5 мл (54,6 г, 223,6 ммоль) 1,6-дибромгексана (ABCR GmbH) и 16,0 г (56,2 ммоль; только половина от необходимого стехиометрического количества) трифенилметантиола (Sigma Aldrich) и добавляют 200 мл тетрагидрофурана (THF). Затем к раствору при комнатной температуре добавляют 14,4 г суспензии NaH (60% в минеральном масле), соответствующей 8,64 г (360 ммоль) NaH, затем смесь кипятят с обратным холодильником в течение 2 дней. Суспензию охлаждают до КТ и выдерживают в течение 1 ч. NaH отфильтровывают от суспензии и промывают сухим THF. Объединенный содержащий THF раствор концентрируют с помощью роторного испарителя. Затем добавляют 150 мл гексана и раствор выдерживают в холодильнике в течение ночи для осаждения продукта. Образовавшиеся кристаллы промывают холодным гексаном и сушат в вакууме. Искомый продукт все еще содержит примесь исходного вещества - 1,6-дибромгексана, поскольку масса полученных кристаллов (26,5 г) соответствует 60,3 ммоль (123%) искомого продукта; однако вещество используют на следующей стадии без дополнительной очистки.

^1H -ЯМР (CDCl_3), δ : 7,4-7,35 (m, 6H), 7,30-7,20 (m, 9H), 3,40 (t, $J=6,9$, 2H), 2,13 (t, $J=7,2$, 2H), 1,84 (qn, $J=7,2$, 2H), 1,39-1,18 (m, 6H).

(Аналогично публикации: Hara, K. et al. 2008, *Angewandte Chemie*; 120, 30, 5709-5712).

5 Пример 3.3: Получение 6-(трифенилметил)меркаптогексан-1-магнийбромида и 1,13-бис-[(трифенилметил)меркапто]тридекан-7-она



10 Трехгорлую колбу объемом 250 мл, капельную воронку с выравниванием давления, стеклянную пробку, трубку с хлоридом кальция, обратный
холодильник с двойной поверхностью и яйцообразный стержень для магнитной мешалки перед использованием сушат при 125°C в течение 30 мин. Колбу
15 тщательно продувают с помощью N_2 и затем заполняют с помощью N_2 . Во все еще горячую колбу помещают 0,416 г; (17,1 ммоль) порошкообразного Mg. Для сушки магния колбу нагревают феном (температура равна примерно 350°C или выше) в вакууме и при перемешивании и к активированному магнию добавляют 1,0 мл THF. Затем при перемешивании по каплям медленно добавляют раствор 7,1 г (16,9 ммоль) 1-бром-6-(трифенилметил)меркаптогексана в 16 мл THF при
20 комнатной температуре в течение 30 мин и при кипячении с обратным холодильником при 65°C в течение 2 ч до завершения образования реагента Гриньяра.

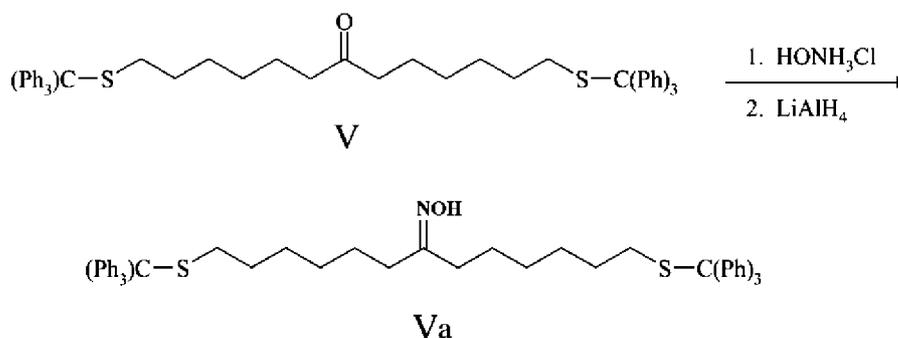
Раствор охлаждают до комнатной температуры и при перемешивании в атмосфере азота при комнатной температуре добавляют дисперсию 5,75 г (14,9 ммоль) 7-(S-трифенилметил)меркаптогептаннитрила, полученного в Примере 3.1, в 16 мл безводного THF (предварительно растворяют в THF при 60°C). Цвет

раствора меняется на бледно-зеленый. Затем раствор перемешивают при кипячении с обратным холодильником при 65°C в течение 3 ч. После завершения реакции к раствору осторожно добавляют 30 мл насыщенного раствора хлорида аммония и перемешивают в течение 10 мин.

5 Раствор неочищенного продукта - кетона 3 раза экстрагируют с помощью 30 мл дихлорметана. Объединенные органические фазы один раз промывают с помощью 45 мл насыщенного раствора карбоната натрия, затем с помощью 45 мл воды, сушат над сульфатом магния и фильтруют. Растворитель удаляют в роторном испарителе при 40°C. Неочищенный желтый продукт сушат в вакууме
10 (при 9 мбар и при комнатной температуре) и получают 11,8 г (15,8 ммоль) вещества. Затем его очищают с помощью колоночной хроматографии на силикагеле при элюировании сначала гексаном для удаления примесей и затем смесью гексан:этилацетат (90:10). Выход конечного чистого продукта - 1,13-бис-

15 ¹H-ЯМР (CDCl₃), δ: 7,4-7,35 (m, 6H), 7,30-7,20 (m, 9H), 2,0-2,4 (4 H, CH₂COCH₂), 2,1 (t, 4H, тритил-SCH₂), 1,0-1,75 (m, 16H).

Пример 3.4: Получение 1,13-бис-[(трифенилметил)меркапто]тридекан-7-оксима

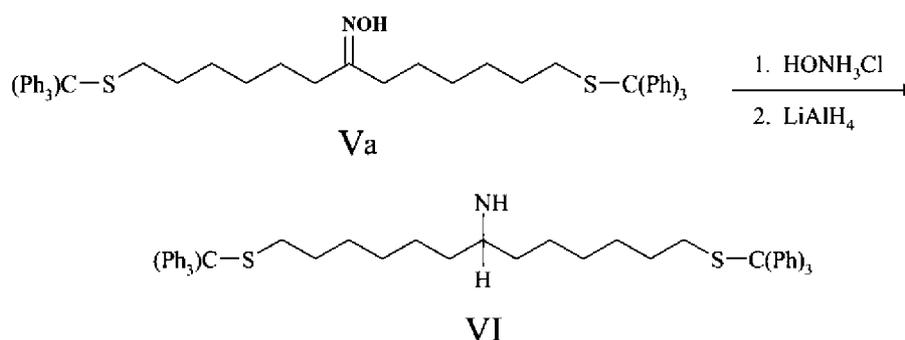


10,9 г (14,6 ммоль) 1,13-Бис-[(трифенилметил)меркапто]тридекан-7-она
20 суспендируют в 25 мл MeOH. Добавляют 2,6 г (37,4 ммоль) гидроксиалмонийхлорида, NH₃(OH)Cl, и перемешивают при КТ. Затем через капельную воронку медленно добавляют 78 мл пиридина со скоростью, равной примерно 1 капля/с. Раствор энергично перемешивают при КТ в течение 25 ч и затем концентрируют с помощью роторного испарителя для удаления пиридина
25 и метанола. Остаток подвергают распределению между водой (примерно 90 мл) и этилацетатом (EtOAc) (4 раза, каждый раз по 90 мл). Объединенные

органические слои промывают с помощью 90 мл 2М раствора HCl, 90 мл насыщенного водного раствора Na₂CO₃ и 90 мл воды и сушат над MgSO₄. Затем растворитель выпаривают с помощью роторного испарителя. Выход искомого продукта составляет 9,14 г (12,0 ммоль, 82%).

5 ¹H-ЯМР (CDCl₃), δ: 8,75 (s, 1H, NOH), 7,4-7,35 (m, 6H), 7,30-7,20 (m, 9H), 2,2 (t, 4H), 2,1 (t, 4H, тритил-SCH₂), 1,0-1,5 (m, 16 H).

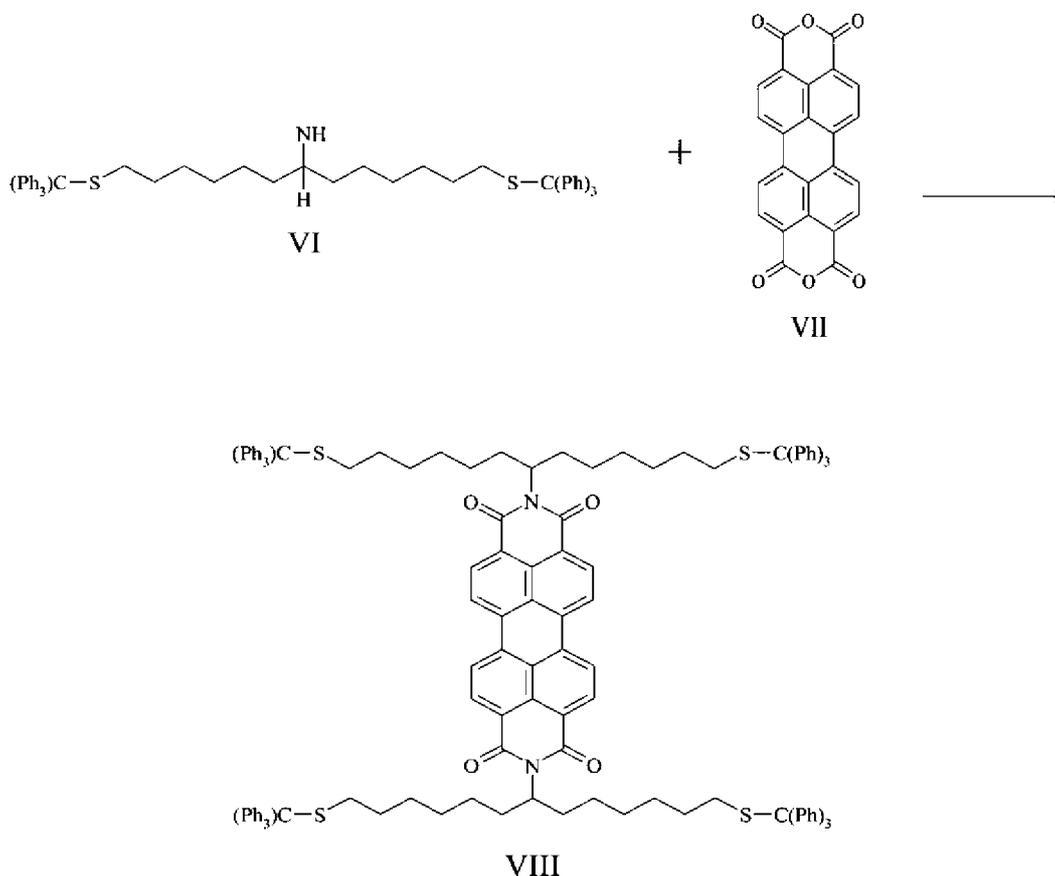
Пример 3.5: Получение 7-амино-1,13-бис-[(трифенилметил)меркапто]-тридекана



12,0 мл Исходного раствора AlH₄ в сухом THF, содержащего 29,2 ммоль
10 LiAlH₄, шприцем через мембрану добавляют в сухую 3-горлую круглодонную колбу объемом 250 мл, в которой поддерживают атмосферу N₂. Раствор охлаждают в бане со льдом и медленно добавляют 20 мл сухого THF. К раствору LiAlH₄, находящемуся в бане со льдом, шприцем через мембрану при перемешивании медленно добавляют 9,14 г (12,0 ммоль) 1,13-бис-
15 (трифенилметил)меркаптотридекан-7-оксима, растворенного в 40 мл THF. После завершения добавления раствор перемешивают при кипячении с обратным холодильником при 70°C в течение 4 ч. Затем раствор охлаждают до 0°C и медленно добавляют 40 мл воды. Затем добавляют 20,0 мл 6 М раствора NaOH. Раствор перемешивают в течение примерно 30 мин, затем фильтруют для
20 удаления твердых веществ. Затем раствор неочищенного продукта подвергают распределению между водой и смесью THF/этилацетат (1:1) и после разделения фаз еще дважды экстрагируют смесью THF/этилацетат. Затем органическую фазу сушат над MgSO₄ и выпаривают в роторном испарителе. После сушки в высоком вакууме выход искомого продукта составляет 8,0 г (10,7 ммоль, 89,2%).

^1H -ЯМР (CDCl_3), δ : 7,4-7,35 (m, 6H), 7,30-7,20 (m, 9H), 2,3 (t, 4H), 2,1 (t, 4H, трифенил-SCH₂), 1,0-1,5 (m, 16H), 0,5 (br s, 2H, NH₂).

Пример 3.6: Получение бисимида N,N-бис-[1,13-бис-[(трифенилметил)-меркапто]тридец-7-ил]перилен-3,4:9,10-тетракарбоновой кислоты



5 1,99 г (5,1 ммоль) Диангирида перилен-3,4:9,10-тетракарбоновой кислоты (PTCDA) (Sigma Aldrich) и 185,7 мг (1,0 ммоль) ацетата Zn примерно при 100°C растворяют в 20 г расплавленного имидазола. Затем 8,0 г (10,7 ммоль) 7-амино-1,13-бис-[(трифенилметил)меркапто]тридекана растворяют в 12 мл толуола и при энергичном перемешивании медленно добавляют к содержащей PTCDA

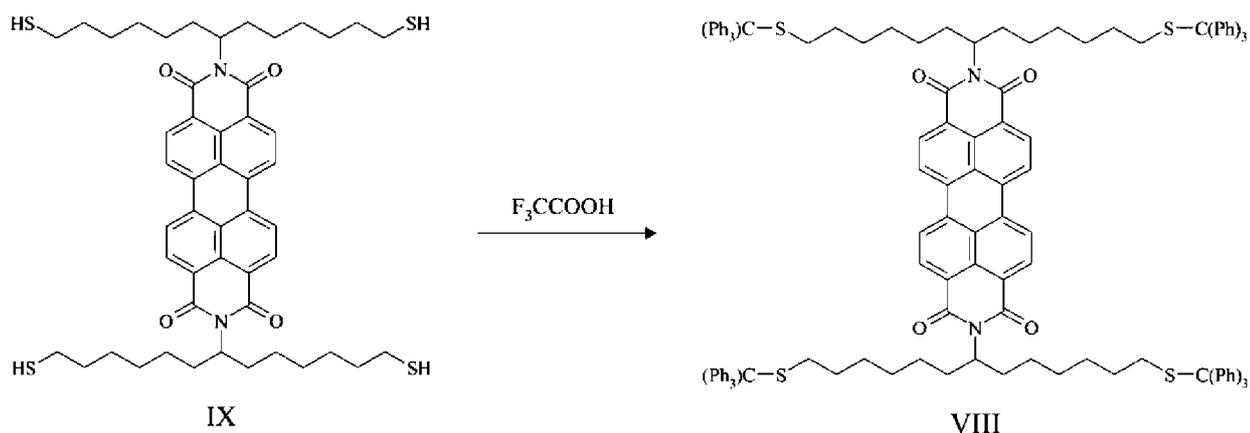
10 смеси. После завершения добавления раствор перемешивают при 130°C в течение 3 ч. Затем растворитель-толуол и воду удаляют в вакууме при 80°C. После охлаждения до 60°C добавляют 70 мл метанола и 310 мл 2М раствора HCl. Твердый остаток, который представляет собой искомым продукт, собирают

15 фильтрованием, промывают 2М раствором HCl и затем метанолом с использованием примерно по 150 мл каждого. Фильтр промывают с помощью 40 мл дихлорметана (DCM) для повторного растворения неочищенного продукта.

DCM удаляют из фильтрата с помощью роторного испарителя и остаток дополнительно сушат в вакууме (давление равно 9 мбар, 40°C) и получают 8,2 г (4,4 ммоль, 86,3%) неочищенного бисимида N,N-бис-[1,13-бис-(трифенилметил)меркаптотридец-7-ил]перилена-3,4:9,10-тетракарбоновой кислоты. Его дополнительно очищают с помощью колоночной хроматографии с использованием DCM в качестве элюента и получают 4,5 г чистого продукта (55%). Вторая фракция (1,95 г, 24%) все еще содержит исходное вещество.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ 8,76 (br. s, 4H, ароматические), 7,4-7,35 (m, 19H, ароматические), 5,56 (t, 2H, N-CH), 2,65 (t, 8H, тритил-SCH₂), 2,12 (8H), 1,57-0,85 (m, 32H).

Пример 3.7: Получение бисимида N,N-бис-(1,13-димеркаптотридец-7-ил)перилена-3,4:9,10-тетракарбоновой кислоты



3,0 г, (1,62 ммоль) Бисимида N,N-бис-[1,13-бис-(трифенилметил)-меркаптотридец-7-ил]перилена-3,4:9,10-тетракарбоновой кислоты растворяют в 10 мл сухого DCM. Затем добавляют 1,3 мл (1,87 мг, 16,4 ммоль) трифторуксусной кислоты (ТФК) и 0,55 мл (400 мг; 2,52 ммоль) триизопропилсилан (TIPS). Реакционную смесь перемешивают в течение 3 ч. Затем растворитель и большую часть ТФК и TIPS отгоняют при пониженном давлении. Красный бисимид N,N'-бис-(1,13-димеркаптотридец-7-ил)перилена-3,4:9,10-тетракарбоновой кислоты, у которого удалена защитная группа, дополнительно сушат в высоком вакууме (9 мбар, КТ) и получают 1,42 г (99,6%) искомого продукта.

^1H -ЯМР (CDCl_3), δ : 8,75 (br. s, 4H, ароматические), 7,2-7,4 (br. s, 4H, ароматические) 5,25 (2H, N-CH), 4,3 (4H, S-H), 2,5 (8H, метилен), 1,6-0,75 (m, 42H).

ПРИМЕР 4: Полимеризация трис[4-(11-меркаптоундецил)-4'-метил-2,2'-
5 бипиридин]рутений(II)-бис-(гексафторфосфата)

Пример 4.1: Протекающая *in situ* полимеризация трис[4-(11-меркаптоундецил)-
4'-метил-2,2'-бипиридин]рутений(II)-бис-(гексафторфосфата) на поверхности золота

Трис[4-(11-меркаптоундецил)-4'-метил-2,2'-бипиридин]рутений(II)-бис-
(гексафторфосфат) растворяют в CH_2Cl_2 .

10 Предметные стекла размером 25×50 мм, обладающие покрытием из Au 111
толщиной 0,4 мкм, нанесенным поверх адгезионного слоя Co/Ni толщиной 5-10
мм, предварительно обрабатывают поливиниловым лаком, как это описано выше
в Примере 1.

Эти предметные стекла помещают в сушильный шкаф при температуре,
15 равной примерно 120°C. Затем несколько капель раствора трис[4-(11-
меркаптоундецил)-4'-метил-2,2'-бипиридин]рутений(II)-бис-(гексафторфосфата)
в CH_2Cl_2 наносят на находящийся в центре предметного стекла свободный
прямоугольный покрытый золотом участок размером, равным примерно 10×23
мм, затем сразу наносят две капли SO_2Cl_2 . Затем предметные стекла помещают
20 обратно в сушильный шкаф примерно на 5-7 мин и эту процедуру повторяют
примерно 7-10 раз. На находящейся в центре предметного стекла
необработанной поверхности образуется темно-красный полимер.

Пример 4.2: Полимеризация трис[4-(11-меркаптоундецил)-4'-метил-2,2'-
бипиридин]рутений(II)-бис-(гексафторфосфата)

25 В 3-горлой колбе объемом 100 мл 20 мг (13,7 мкмоль) трис[4-(11-
меркаптоундецил)-4'-метил-2,2'-бипиридин]рутений(II)-бис-(гексафторфосфата)
растворяют в 20 мл смеси растворителей - толуол:хлороформ (50:50). Раствор
нагревают до 40°C и затем до 50°C для максимально возможного растворения
комплекса. Небольшими порциями постепенно добавляют 0,4 мл SO_2Cl_2 (0,69 г,
30 5,0 ммоль), при этом раствор при перемешивании дополнительно нагревают до
60°C. Для поглощения газообразных HCl и SO_2 используют два поглотителя
газа. При добавлении SO_2Cl_2 при температуре, равной 55°C или выше,

начинается реакция полимеризации и происходит сильное выделение газа. Через 35 мин реакцию полимеризации останавливают. Затем растворитель удаляют в вакууме. Твердый темно-красный полимер четырежды промывают ацетоном для удаления непрореагировавших мономеров. Остаток не растворяется ни в каком другом растворителе, кроме диметилформаида (DMF) при 60°C.

Анализ с помощью эксклюзионной хроматографии показывает, что молекулярная масса равна ~700000 Да.

Пример 4.3: Сополимеризация трис[4-(11-меркаптоундецил)-4'-метил-2,2'-бипиридин]рутений(II)-бис-(гексафторфосфата) и пентаэритриттетраакрилата

79,0 мг (54,1 мкмоль) Трис[4-(11-меркаптоундецил)-4'-метил-2,2'-бипиридин]рутений(II)-бис-(гексафторфосфата) и 21 мг (54,1 мкмоль) пентаэритриттетраакрилата (ПЭТА) (Sigma Aldrich) смешивают в 30 мл смеси толуол/хлороформ (50:50, об./об.). Смесь при перемешивании нагревают до 60°C. Затем двумя порциями добавляют 0,4 мл SO₂Cl₂ (0,69 г, 5 ммоль), (промежуток составляет 1 ч) и реакции дают возможность протекать всего в течение 24 ч. Добавляют 10 мл воды, затем добавляют метанол и смесь фильтруют. Твердый красный полимер несколько раз промывают ацетоном.

ПРИМЕР 5: Полимеризация бисимида N,N-бис-(1,13-димеркаптотридец-7-ил)перилена-3,4:9,10-тетракарбоновой кислоты

Пример 5.1: Полимеризация бисимида N,N-бис-(1,13-димеркаптотридец-7-ил)перилена-3,4:9,10-тетракарбоновой кислоты

В колбе объемом 100 мл 450 мг (0,541 ммоль) бисимида N,N-бис-(1,13-димеркаптотридец-7-ил)перилена-3,4:9,10-тетракарбоновой кислоты растворяют в 5 мл растворителя-дихлорметана (DCM). Добавляют 0,38 мл ТЕА (триэтиламин, 2,74 ммоль). Смесь энергично перемешивают на воздухе в течение 15 мин, затем по каплям (0,1 мл/5 мин) добавляют 1,5 мл водного раствора пероксида водорода (0,88 М, 1,32 ммоль, 45 мг пероксида). Реакционную смесь перемешивают в течение 24 ч, что приводит к постепенному увеличению размера полимера до того, как он осаждается. Избыток ТЕА сливают и полимер сушат в вакууме. Затем осадившийся полимер промывают водой, затем метанолом (2 мл). Затем темно-оранжевый полимер многократно промывают на фильтре ацетоном до тех пор, пока промывочный раствор не становится бесцветным, и затем сушат в вакууме.

Анализ с помощью эксклюзионной хроматографии показывает, что полимер обладает молекулярной массой, равной примерно 10 кДа.

Пример 5.2: Сополимеризация бисимида N,N-бис-(1,13-димеркаптотридец-

5 100,0 мг (113,6 мкмоль) Бисимида N,N-бис-(1,13-димеркаптотридец-7-
ил)перилен-3,4:9,10-тетракарбоновой кислоты и 6,5 мг (18,4 мкмоль)
пентаэритриттетраакрилата (ПЭТА) (Sigma Aldrich) смешивают в 10 мл THF.
Смесь перемешивают при КТ в течение 15 мин. Затем для запуска реакции
полимеризации одной порцией добавляют 1,0 мл (0,73 мг, 7,2 мкмоль) ТЕА и
10 смесь перемешивают на открытом воздухе в течение 3 ч и дополнительно с
неплотно закрытой пробкой в течение 21 ч. Затем добавляют 10 мл воды, затем
добавляют метанол и смесь фильтруют. Твердый темно оранжевый полимер
несколько раз промывают ацетоном.

ПРИМЕР 6: Нанесение предварительно синтезированного поли{трис[4-(11-

15 меркаптоундецил)-4'-метил-2,2'-бипиридин]рутений(II)-бис-(гексафторфосфата)}
на поверхность золота
В приведенных ниже экспериментах используют покровные стекла с
покрытием из золота, на часть которых нанесено многослойное диэлектрическое
покрытие, приготовленные выше в Примере 1.2.

20 Пример 6.1: Нанесение поли{трис[4-(11-меркаптоундецил)-4'-метил-2,2'-
бипиридин]рутений(II)-бис-(гексафторфосфата)} из раствора в смеси
толуол/хлороформ

Покровное стекло с покрытием из золота, содержащее на части
поверхности диэлектрическое покрытие, помещают в сухую 3-горлую колбу
25 объемом 100 мл и два раза сушат в вакууме и продувают с помощью N₂.

В атмосфере азота смесь толуол/хлороформ (50:50, об./об.) постепенно
добавляют к фракции растворимого в DCM твердого темно-красного
поли{трис[4-(11-меркаптоундецил)-4'-метил-2,2'-бипиридин]рутений(II)-бис-
(гексафторфосфат)} (фракция, содержащая олигомер и обладающий низкой
30 молекулярной массой полимер), которую экстрагируют ацетоном из более
крупной фракции нерастворимого в ацетоне полимера, и перемешивают до
растворения всего полимера и затем в атмосфере азота добавляют в 3-горлую
колбу, содержащую покровное стекло с покрытием из золота, так, чтобы

покрывное стекло было покрыто полностью. Раствор нагревают до 60°C и перемешивают в течение 10 мин, затем выдерживают в течение 72 ч.

Пластину извлекают из раствора полимера и сушат в вакууме. Затем пластину трижды промывают с помощью DCM и дополнительно сушат в вакууме. Все поверхности золота на пластине полностью покрыты красным полимером.

Полимер, находящийся на двух поверхностях золота, удаляют с помощью кислоты Каро так, что получают полосы на обоих длинных концах пластины, поскольку для проведения последующих экспериментов эти поверхности должны являться проводящими.

Пластину хранят в атмосфере N₂.

Пример 6.2: Нанесение поли{трис[4-(11-меркаптоундецил)-4'-метил-2,2'-бипиридин]рутений(II)-бис-(гексафторфосфата)} из раствора в DMF

В этом эксперименте используют растворимую в DMF фракцию обладающего более высокой молекулярной массой поли{трис[4-(11-меркаптоундецил)-4'-метил-2,2'-бипиридин]рутений(II)-бис-(гексафторфосфата)}, из которой путем экстракции ацетоном удалены обладающие более низкой молекулярной массой фракции.

Также выбирали другую методику нанесения раствора, поскольку удаление нежелательного полимера с двух золотых полосок на обоих концах пластины является трудоемким.

Таким образом, высококонцентрированный и вязкий раствор полимера в DMF шприцем по каплям наносят на находящуюся в центре пластины прямоугольную поверхность золота до тех пор, пока поверхность золота полностью не покрыта. Некоторое количество раствора попадает на диэлектрическое покрытие, которое окружает эту прямоугольную поверхность золота, но можно избежать его попадания на золотые полосы, находящиеся на обоих концах пластины.

Затем пластину помещают в сушильный шкаф при 180°C и проводят наблюдение. После того, как растворитель в основном испаряется, пластину извлекают из сушильного шкафа и процедуру повторяют до тех пор, пока не получают сплошное сравнительно толстое покрытие на расположенной в центре поверхности золота (обычно 4-6 раз). После охлаждения полимер, нанесенный

на диэлектрическое покрытие, можно легко удалить с помощью ватной палочки, смоченной в изопропанолем.

Пример 6.3: Нанесение сополимера трис[4-(11-меркаптоундецил)-4'-метил-2,2'-бипиридин]рутений(II)-бис-(гексафторфосфата) с пентаэритриттетраакрилатом из раствора в DMF

Обладающую высокой молекулярной массой фракцию полимера, полученного в Примере 4.3, растворяют в DMF и наносят на поверхность золота в течение 4 мин, как это описано выше в Примере 6.2.

ПРИМЕР 7. Нанесение предварительно синтезированного поли[бисимида N,N-бис-(1,13-димеркаптотридец-7-ил)перилена-3,4:9,10-тетракарбоновой кислоты] на поверхность золота

В приведенных ниже экспериментах используют покровные стекла с покрытием из золота, на часть которых нанесено многослойное диэлектрическое покрытие, приготовленные выше в Примере 1.2.

Пример 7.1: Нанесение поли[бисимида N,N-бис-(1,13-димеркаптотридец-7-ил)перилена-3,4:9,10-тетракарбоновой кислоты] из смеси толуол/хлороформ

В круглодонной колбе растворимую в DCM фракцию полимера растворяют в этом растворителе, который затем удаляют и на воздухе заменяют на смесь толуол/хлороформ состава 50:40 для растворения полимера. Раствор добавляют в 3-горлую круглодонную колбу, содержащую покровное стекло с покрытием из золота, так, чтобы покровное стекло было покрыто полностью. Раствор нагревают на воздухе до 50°C. Затем в колбе обеспечивают атмосферу азота и нагревание продолжают в течение 3 дней.

После извлечения пластины из колбы, промывки изопропанолом и сушки можно видеть, что поверхности золота полностью покрыты монослоем полимера. Полимер, находящийся на полосах золота на обоих длинных концах пластины, необходимо удалить с помощью кислоты Каро.

Этот эксперимент повторяют, однако при добавлении 10 капель диизопропилэтиламина (DIPEA, основание Хюнига) после того, как температура раствора становится равной 50°C. Однако это не приводит к изменению полученного покрытия из полимера.

Пример 7.2: Нанесение поли[бисимида N,N-бис-(1,13-димеркаптотридец-7-ил)перилен-3,4:9,10-тетракарбоновой кислоты] из раствора в DMF

25 мг Полимера при нагревании растворяют в сухом DMF. К полимеру с перерывами тремя порциями добавляют 50 мл сухого DMF (15 мл, 15 мл и 20
5 мл) до растворения всего полимера. Затем реакционную смесь помещают в атмосферу азота и перемешивают при 130°C в течение 5 ч, затем при 140°C в течение 4 дней.

Все поверхности золота полностью покрыты полимером, покрытие является более толстым, чем полученное в Примере 7.1 при нанесении из смеси
10 толуол/хлороформ. И в этом случае полимер, находящийся на полосах золота на обоих длинных концах пластины, удаляют с помощью кислоты Каро.

Пример 7.3: Нанесение поли[бисимида N,N-бис-(1,13-димеркаптотридец-7-ил)перилен-3,4:9,10-тетракарбоновой кислоты] из раствора в DMF в сушильном шкафу

15 В этом случае также выбирали методику нанесения раствора в сушильном шкафу, чтобы избежать удаления нежелательного полимера с двух золотых полосок на обоих концах пластины с помощью кислоты Каро.

Полимер предварительно растворяют в небольшом количестве DCM и затем смешивают с в полтора раза большим количеством DMF. Затем DCM удаляют.
20 Вязкий раствор шприцем по каплям наносят на находящуюся в центре пластины прямоугольную поверхность золота до тех пор, пока поверхность золота полностью не покрыта. Некоторое количество раствора попадает на диэлектрическое покрытие, которое окружает эту прямоугольную поверхность золота, но можно избежать его попадания на золотые полосы, находящиеся на
25 обоих концах пластины.

Затем пластину помещают в сушильный шкаф при 180°C и проводят наблюдение. После того, как растворитель в основном испаряется, пластину извлекают из сушильного шкафа и процедуру повторяют до тех пор, пока не получают сплошное сравнительно толстое покрытие на расположенной в центре
30 поверхности золота (обычно 4-6 раз). После охлаждения полимер, нанесенный на диэлектрическое покрытие, можно легко удалить с помощью ватной палочки, смоченной в изопропанол.

Пример 7.4: Нанесение сополимера бисимида N,N-бис-(1,13-димеркаптотридец-7-ил)перилена-3,4:9,10-тетракарбоновой кислоты с пентаэритриттетраакрилатом из раствора в DMF в сушильном шкафу

Покровное стекло с покрытием из золота, на часть которого нанесено
5 диэлектрическое покрытие, помещают в 3-горлую круглодонную колбу. В колбу
добавляют раствор сополимера бисимида N,N-бис-(1,13-димеркаптотридец-7-
ил)перилена-3,4:9,10-тетракарбоновой кислоты с пентаэритриттетраакрилатом,
полученного в Примере 5.2, в смеси растворителей толуол/хлороформ (50:50)
так, чтобы покровное стекло было покрыто полностью. Смесь перемешивают в
10 атмосфере азота и нагревают до 60°C. После установления температуры, равной
60°C, перемешивание прекращают и нанесение покрытия продолжают в течение
4 дней. После извлечения пластины из колбы, сушки в вакууме и тщательной
промывки изопропанолом можно видеть, что все поверхности золота полностью
покрыты сополимером. И в этом случае сополимер, находящийся на полосах на
15 обоих концах пластины, удаляют с помощью кислоты Каро.

Пример 8. Совместное нанесение двух разных полимеров

Повторяют нанесение поли[бисимида N,N-бис-(1,13-димеркаптотридец-7-
ил)перилена-3,4:9,10-тетракарбоновой кислоты] из раствора в DMF, как это
описано в Примере 7.2. Затем поли[бисимид N,N-бис-(1,13-димеркаптотридец-7-
20 ил)перилена-3,4:9,10-тетракарбоновой кислоты] предварительно растворяют в
небольшом количестве DCM и затем смешивают с в полтора раза большим
количеством DMF, и затем DCM удаляют, как это описано выше в Примере 7.3.
Затем этот раствор по каплям в течение примерно 4 мин наносят на нанесенный
поли[бисимид N,N-бис-(1,13-димеркаптотридец-7-ил)перилена-3,4:9,10-
25 тетракарбоновой кислоты] по методике, аналогичной описанной в Примере 7.3.

ПРИМЕР 9

Пластины, полученные в Примерах 4.1, 6.1-6.3, 7.1-7.4 и 8 дополнительно
обрабатывают в камере с высоким вакуумом, чтобы нанести тонкий слой золота
или покрытие из золота (примерно 5 нм) поверх полимера на находящейся в
30 центре пластины прямоугольной поверхности золота и на внутреннюю часть
прилегающего диэлектрического покрытия, и чтобы дополнительно нанести
монослой платины толщиной 0,4-0,7 поверх покрытия из золота при нанесении
покрытия лишь на 50-70% поверхности золота.

ПРИМЕР 10: Объединение пластин, полученных в Примерах 4.1, 6.1-6.3, 7.1-7.4 и 8, с пластиной из ИТО с покрытием из TiO_2/RuS_2

Это объединение проводили так, как это описано в Примере 7.1.а, приведенном в WO2009/056348A1.

5 ПРИМЕР 11: Облучение в D_2O

В пробирке для исследования облучения комбинацию пластин, полученную в Примере 10, в атмосфере азота погружают в D_2O и облучают с двух сторон вольфрамовой лампой при 4500 Вт через стакан Duran[®], наполненный водой, при температуре, равной 60-65°C, в который погружена пробирка для исследования облучения.

10 Во всех случаях с помощью газового хроматографа (Shimadzu), настроенного на детектирование H_2/D_2 при времени удерживания, равном примерно 6 мин, наблюдали интенсивный пик при времени удерживания, равном примерно 6 мин. На масс-спектре видны интенсивные пики, соответствующие D и D_2 . Установлено, что акриловый лак, использующийся в Примере 4.1, не является стабильным при условиях облучения и он полностью разлагается при более длительном облучении.

15 Полное содержание всех патентов, заявок на патенты, статей, книг и разделов книг, цитированных в настоящем описании, включено в настоящее изобретение в качестве ссылки.

20

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Фотосенсибилизатор, содержащий олигомерный или полимерный хромофор как единое целое, поглощающий свет при (а) длинах волн равных 420
5 нм или более, который содержит по меньшей мере 3 одинаковых или разных подходящих мономерных хромофорных звеньев, содержащих по меньшей мере два заместителя, каждый из которых содержит по меньшей мере одну алкиленовую, алкениленовую и/или алкиниленовую цепь, имеющую длину цепи по меньшей мере 3 атома углерода, эти заместители содержат концевые
10 тиольные группы, где олигомерный или полимерный хромофор содержит дисульфидную связь между каждым из хромофоров, образованную при объединении двух тиольных групп, содержащихся в двух отдельных мономерных звеньях, при олигомеризации или полимеризации мономерных звеньев с получением олигомерного или полимерного хромофора.

15 2. Фотосенсибилизатор по п. 1, дополнительно содержащий по меньшей мере один сшивающий реагент, который вступает в реакцию с избытком тиольных групп, не участвующих в образовании дисульфидных связей.

20 3. Фотосенсибилизатор по п. 2, в котором по меньшей мере один сшивающий реагент не включает хромофор.

4. Фотосенсибилизатор по п. 1 или по любому из п.п. 2 или 3, содержащий одинаковые или разные олигомеризованные или полимеризованные
25 хромофорные звенья, или одинаковые или разные олигомеризованные или полимеризованные хромофорные звенья, и по меньшей мере один сшивающий реагент соответственно.

30 5. Фотокатод, включающий фотосенсибилизатор по любому из п.п. 1-4.

6. Фотокатод по п. 5, дополнительно включающий носитель, имеющий электропроводящую поверхность на стороне присоединенной к слою, содержащему фотосенсибилизатор, диэлектрическое покрытие окружающее

фотосенсибилизатор, который находится между проводящей поверхностью носителя и электропроводящим слоем, расположенным поверх слоя содержащего фотосенсибилизатор, на стороне противоположной стороне, присоединенной к поверхности носителя, и катализатор, который находится в
5 соприкосновении с водной средой, для восстановления протонов в водной среде и/или химического соединения, растворенного в водной среде, которое можно восстановить водородом.

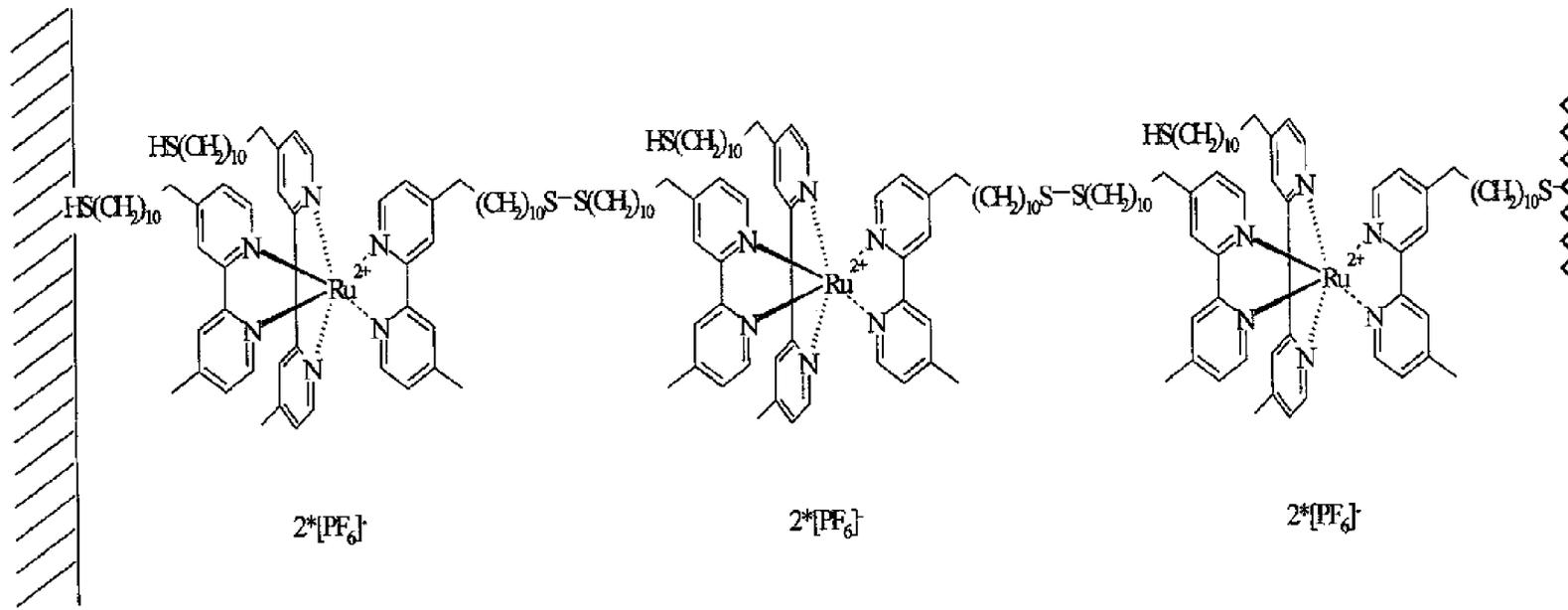
7. Устройство для восстановления протонов в водной среде и/или
10 химического соединения, растворенного в водной среде, которое можно восстановить водородом, включающее фотокатод по п. 5 или п. 6 и источник электронов, связанный с фотокатодом электропроводящим образом.

8. Устройство по п. 7, в котором источник электронов выбран из обычного
15 экранирующего анода, фотогальванического элемента или фотоанода, погруженного в водную среду.

9. Способ восстановления протонов в водной среде или химического
соединения, которое можно восстановить водородом, в котором фотокатод по п.
20 5 или п. 6 погружен в водную среду, содержащую протоны или протоны и химическое соединение соответственно, при температуре превышающей комнатную температуру, фотокатод связан с источником электронов электропроводящим образом и его облучают светом при длинах волн в видимой области равных 420 нм или более, и в котором дополнительно
25 собирают водород полученный на фотокатоде, или в котором собирают восстановленное на фотокатоде химическое соединение в водной среде или, альтернативно, его отделяют от водной среды соответственно.

10. Способ по п. 9, в котором источником электронов является фотоанод и
30 он также погружен в эту водную среду или в другую водную среду.

Фиг. 1



Фиг. 2

