

有機半導体材料の開発：共役系骨格に対する置換基導入
の集積性への影響とデバイス応用に向けた物性評価
(博士論文)

2018 年

同志社大学大学院理工学研究科応用化学専攻

博士課程(後期)

2015 年度 1704 番

高木 阿久斗

目次

第 1 章 序論	1
1. 有機エレクトロニクス	1
2. 有機半導体の太陽電池への応用	1
3. HOMO / LUMO エネルギーギャップの太陽電池性能への影響	1
4. 有機半導体の電界効果トランジスタへの応用	4
5. 有機電界効果トランジスタにおける分子の配向性の重要性	5
6. 本研究の意義と要旨	7
7. 参考文献	10
第 2 章 有機太陽電池のアクセプター材料に用いるエチレンオキシ側鎖を有するメ タノフラーレンの合成	11
1. 緒言	11
2. 実験	12
2.1. 溶媒ならびに試薬	12
2.2. 合成	12
2.3. 測定	14
3. 結果および考察	15
3.1. フラーレン誘導体の合成と物理化学的性質	15
3.2. フラーレン誘導体の HOMO 及び LUMO エネルギー準位	18
3.3. ITO/PEDOT:PSS/CuPc/fullerenes/TiO ₂ /Al 構造を有する有機光電変換電池	19
4. 結言	20
5. 参考文献	21
第 3 章 有機電子材料に用いるヘキサクロロ及びヘキサヨードサブナフトロシアニ ンの合成と光電子特性	23
1. 緒言	23
2. 実験	24
2.1. 溶媒ならびに試薬	24
2.2. 合成	24
2.3. 測定	27
3. 結果および考察	28

3.1.	ハロゲン化クロロボロン(III)サブナフトロシアニンの合成	28
3.2.	ハロゲン化クロロボロン(III)サブナフトロシアニンの溶解度及び双極子特性	28
3.3.	HOMO および LUMO エネルギー準位に与えるハロゲン化の影響	31
3.4.	ハロゲン化サブナフトロシアニンの光学特性	32
3.5.	ハロゲン化サブナフトロシアニンの蛍光発光	34
4.	結言	34
5.	参考文献	35

第 4 章 周辺置換基の設計によるクロロボロン(III)およびフルオロボロン(III)サブナフトロシアニンの分子集積性の制御

1.	緒言	37
2.	実験	38
2.1.	溶媒ならびに試薬	38
2.2.	合成	39
2.3.	測定	44
3.	結果および考察	44
3.1.	クロロボロン(III)あるいはフルオロボロン(III)誘導体におけるヘキサ(1-アルキニル)サブナフトロシアニンとヘキサ(2-アリーールエチニル)サブナフトロシアニンの合成	44
3.2.	溶解度と融点	47
3.3.	溶液中およびキャスト膜の紫外可視スペクトル	50
3.4.	蛍光スペクトル	53
3.5.	偏光顕微鏡	55
3.6.	粉末 X 線回折	56
3.7.	1c および 2c のスタッキング二量体の分子軌道計算	62
4.	結言	63
5.	参考文献	64

第 5 章 結論

参考文献	70
------	----

原著論文リスト

謝辞

第1章 序論

1. 有機エレクトロニクス

有機エレクトロニクスを扱う領域は、導電性などの望ましい電気化学的特性を示す有機低分子または高分子の設計、合成、特性評価、および応用に関する材料化学の分野に含まれる。従来の無機導体および半導体とは異なり、有機電子材料は、有機および高分子化学の知見に基づいて開発された合成戦略を用いて、有機低分子または高分子から構築される。有機エレクトロニクスの利点は、従来の無機エレクトロニクスと比較して、印刷技術などを用いることにより、高速で安価に製造可能なため、潜在的な低コストが期待できる点である。また、無機材料に比べ、軽量であり、機械的な柔軟性に富んでいる。多くの有機材料には、電荷を局在化させてしまう傾向があるため絶縁性であるが、複数の多重結合が共役しているような有機色素分子や π 共役系高分子といった材料では、 π 電子が非局在化し、凝集することで半導体材料として扱える。

2. 有機半導体の太陽電池への応用

高い光電変換効率を有し¹、現在実用化されているシリコン系太陽電池の製造コストや製造時に投入するエネルギーの高さ、重さ・柔軟性などの使い勝手の面の悪さなどの問題に対する解決策の一つとして、高分子を含めた有機物を利用する有機太陽電池 (OPV) の開発が、Sariciftci らによる高効率なバルクヘテロ型 OPV の発表以来²、世界中で精力的に進められている。この OPV の特長としては、材料やデバイスの製造にかかるコストならびに投入エネルギーがシリコン系太陽電池に比べて圧倒的に低く抑えられ、なおかつデバイス構造が柔軟であるため、現在主流の屋外設置型シリコン系太陽電池と比較して、飛躍的な使い勝手の向上と用途の拡大が期待できる点が挙げられる。しかし、この光電変換効率(PCE)はシリコン系太陽電池に比べて低く³⁻⁷、デバイス寿命も短いなど、実用化に向けて解決すべき課題が山積している。PCE は、短絡電流密度(J_{sc}) \times 開放端電圧(V_{oc}) \times 曲線因子(FF)で表され、各因子の増大が PCE 向上に繋がる。また一般的に、 V_{oc} はドナー分子の HOMO エネルギーとアクセプター分子の LUMO エネルギー間のエネルギーギャップ(E_g)に依存すると言われており⁸、 E_g の増大は変換効率の向上に大きく寄与すると考えられる。

3. HOMO / LUMO エネルギーギャップの太陽電池性能への影響

Kjell Cnops らはドナーとアクセプターの両方にフタロシアニン系の有機半導体材料を用いることで、より緻密な分子の HOMO と LUMO のエネルギーレベルの調整を試み、ドナー-アクセプター間のエネルギーレベルの兼ね合いがデバイス性能に及ぼす影響について研究した(Figure 1-1)⁹。SubPc の末端基ならびに軸配位子を変換した SubPc 誘導体を合成し、p-n 接合型太陽電池のアクセプター材料として用いることで、置換基が SubPc 誘導体の HOMO と LUMO エネルギーレベルに及ぼす影響や、それらのエネルギーレベルが調整された各 SubPc 誘導体を太陽電池デバイスに用いた時の PCE とその他のパラメータ (J_{sc} 、 V_{oc} 、FF) の挙動について調査したところ、それぞれの値に相関性が確認されている。

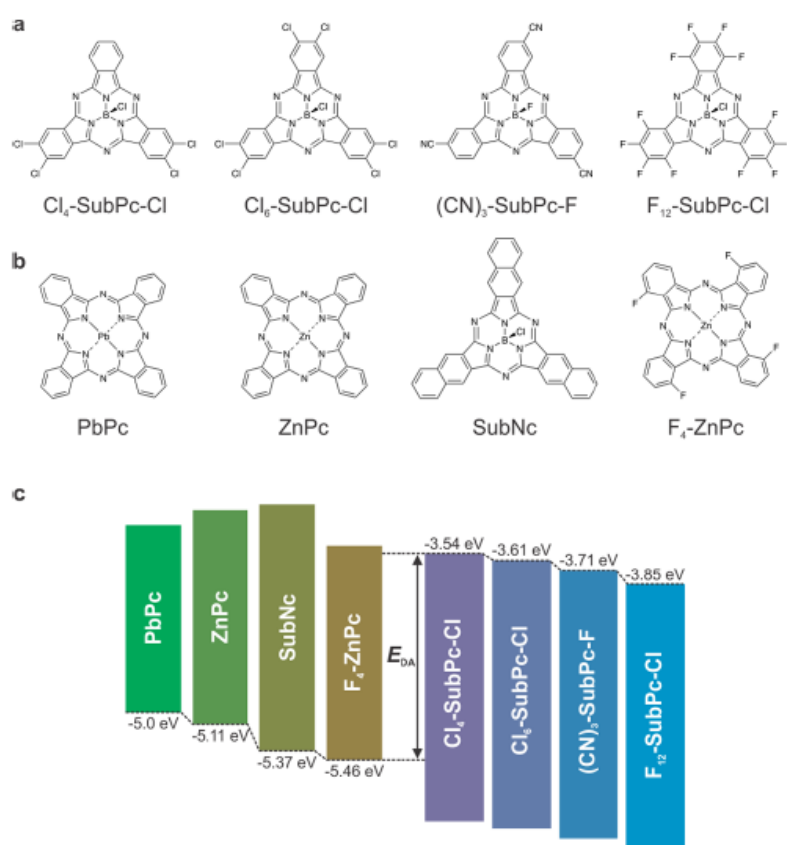


Figure 1-1. Structural and energetic properties of the active organic molecules used in this work. (a) Molecular structures of the SubPc acceptors. (b) Molecular structures of the donor materials. (c) Schematic representation of the LUMO energy levels of the SubPc acceptors, the HOMO energy levels of the donor materials, and the interface band gap E_{DA} .⁹

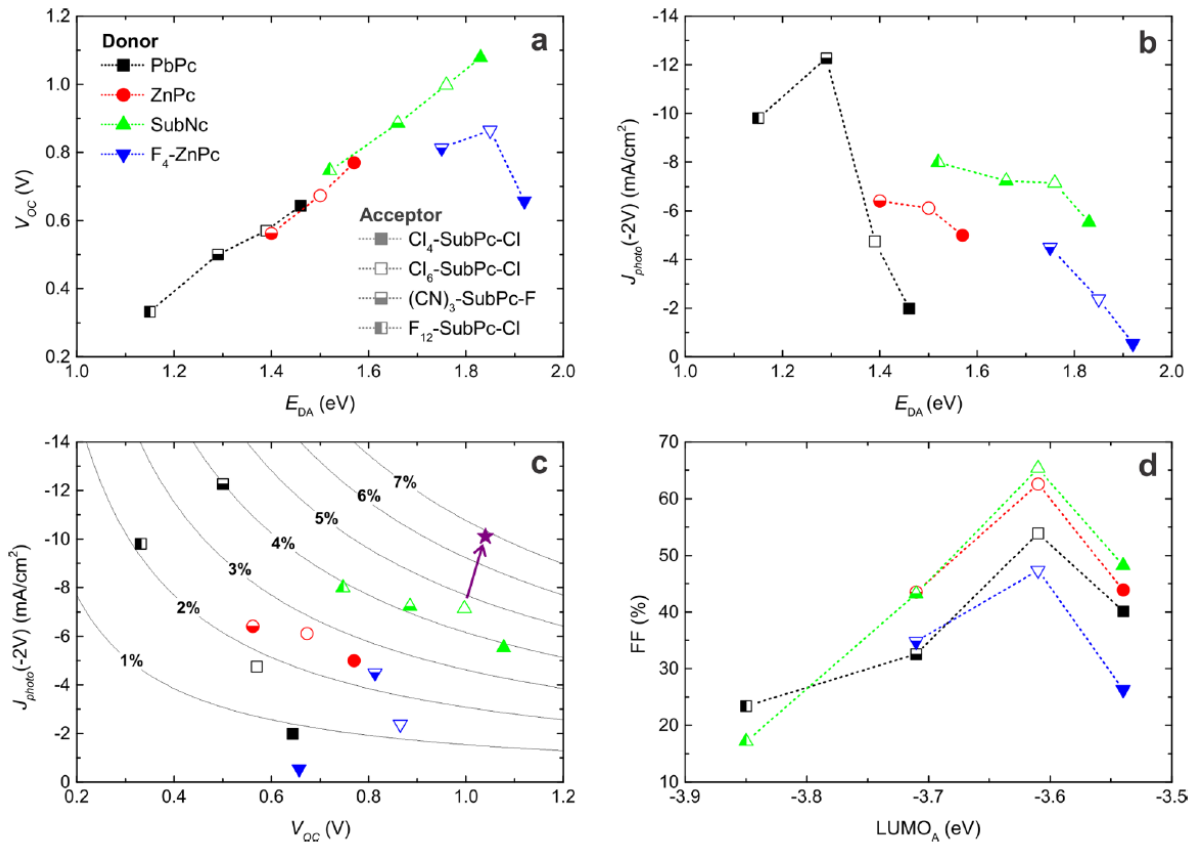


Figure 1-2. Relation of OPV performance parameters to the heterojunction energetics. (a) V_{OC} scales linearly with the interface band gap energy E_{DA} . (b) The photocurrent at reverse bias generally decreases with E_{DA} . (c) The trade-off between photocurrent and V_{OC} limits the PCE of organic heterojunction devices. The contour lines represent PCEs calculated assuming a 65 % FF and a voltage-independent photocurrent. The arrow indicates a device with an exciton-blocking hole transport layer, which increases the photocurrent and consequently the PCE. (d) The FF is related to the LUMO energy of the acceptor.⁹

Figure 1-2 に示すように、先述の理由で、ドナー - アクセプター間の HOMO-LUMO の E_g (E_{DA})が大きくなるにつれて V_{OC} が向上するが、対して J_{sc} ($J_{photo} = -J_{sc}$) は減少する傾向にあると言える(Figure 1-2b)。これを受けて、 V_{oc} と J_{sc} のバランスが良く、PCE が最も高い SubPc をドナー材料とした系で太陽電池デバイスの比較検討を行ったところ、ホール輸送層や電子輸送層の検討と励起子ブロック層の挿入などを経て、6.86 %と非常に高い PCE を実現することに成功した(Figure 1-3 および Table 1-1)。よって、ハロゲン基などの電子吸引性基を導入することで、有機半導体分子の分子軌道エネルギーレベルを細かく調整することは有効であると考えられる。

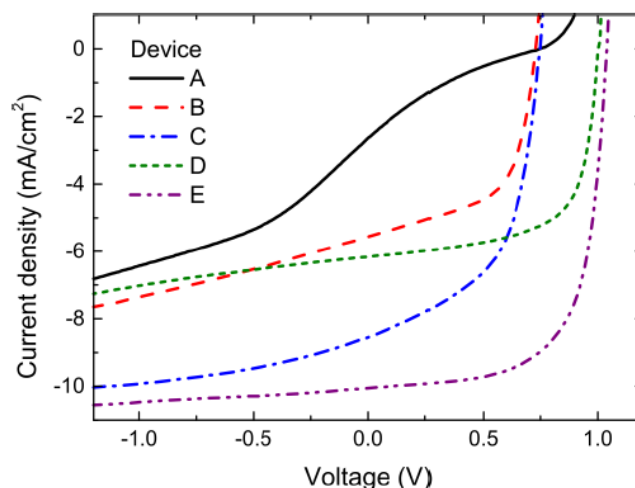


Figure 1-3. Current density–voltage measurements under simulated solar illumination for planar heterojunction devices with different electron and hole transport layers: (A) MoO₃/SubNc/F₁₂-SubPc-Cl/BCP:C₆₀; (B) MoO₃/SubNc/F₁₂-SubPc-Cl/BCP:Yb; (C) PEDOT:PSS/DIP/SubNc/F₁₂-SubPc-Cl/BCP:Yb; (D) MoO₃/SubNc/Cl₆-SubPc-Cl/BCP:C₆₀; and (E) PEDOT:PSS/DIP/SubNc/Cl₆-SubPc-Cl/BCP:C₆₀.⁹

Table 1-1. Solar Cell Performance Parameters for Planar-Heterojunction Devices with Different Electron and Hole Transport Layers.^{9, a}

device structure	V _{OC} (V)	J _{SC} (mA/cm ²)	FF (%)	PCE (%)
A: MoO ₃ /SubNc/F ₁₂ -SubPc-Cl/BCP:C ₆₀	0.75	2.64	17.4	0.34
B: MoO ₃ /SubNc/F ₁₂ -SubPc-Cl/BCP:Yb	0.73	5.57	57.6	2.25
C: PEDOT:PSS/DIP/SubNc/F ₁₂ -SubPc-Cl/BCP:Yb	0.75	8.55	53.4	3.31
D: MoO ₃ /SubNc/Cl ₆ -SubPc-Cl/BCP:C ₆₀	1.00	6.17	65.9	3.96
E: PEDOT:PSS/DIP/SubNc/Cl ₆ -SubPc-Cl/BCP:C ₆₀	1.04	10.1	66.6	6.86

^aFor each device structure, the open-circuit voltage (V_{OC}), short-circuit current density (J_{SC}), fill factor (FF), and power conversion efficiency (PCE) of the best-performing cell are given.

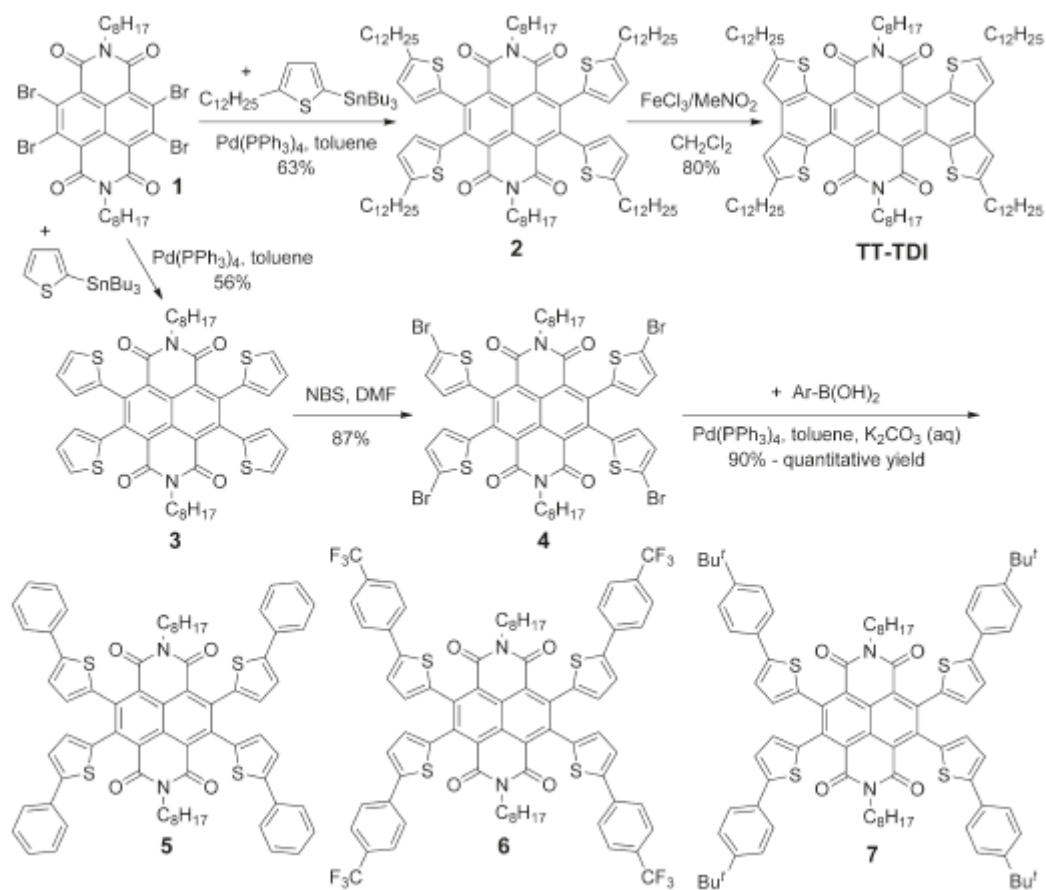
4. 有機半導体の電界効果トランジスタへの応用

有機電界効果トランジスタ (OFET) は、活性半導体層に有機低分子または高分子を利用する電界効果トランジスタである。OFET に用いる活性材料には OPV と同様に、n 型および p 型半導体があり、それぞれ電子ドナーおよび電子アクセプターとしての役割を果たす。半導体特性を有する有機半導体は多く合成され、OFET に活用されてきた。初期の OFET¹⁰ は電荷移動度 10⁻⁵ cm²V⁻¹s⁻¹ とシリコン等の無機材料と比較してかなり低い値であったが、1990 年後半から盛んに材料開発が行われ、電荷移動度も飛躍的に改善された。Lin らにより、アモルファスシリコン並みの電荷移動度 1.0 cm²V⁻¹s⁻¹ 以上の性能を持つペンタセンを用いた OFET が開発され¹¹、有機半導体に対する期待感が一気に高まり、続く 2004 年、Sundar らによりルブレ単結晶を用いた 15 cm²V⁻¹s⁻¹ 以上の性能を示す OFET が報告され¹²、再び有機半導体が注目されるようになった。しかし、これらのデバイスはいずれも蒸着プロセスによる製造から成り立ったものであり、大面積・低コストを実現するには塗布プロセスを経た製造が好ましい。このために、溶媒に対して高い溶解性を示す有機半導体材料の開発が行われるようにな

った^{13,14}。さらに、そのような材料における分子配列の秩序性について高い電荷移動度を達成するためには検討する必要がある。

5. 有機電界効果トランジスタにおける分子の配向性の重要性

成膜時の有機半導体分子の組織構造はその有機電子デバイスの性能に大きく影響する。厚さ約 100 nm の有機薄膜中での分子同士の並びにより、電気の流れやすさ、つまり電気抵抗値などのパラメータが変動すると考えられる。熱や電場などを加えることで、有機薄膜中の分子組織構造を簡単に制御できれば、今後の有機電子デバイス研究は集合体化学的な検討により、さらに発展していくと考えられる。この挑戦的な課題は現在始まったばかりであり、電荷移動材料であるアセンを対象として活発に研究されている。しかしながら、アセンはそのままでは安定性に乏しいため、アリル、シリルアセチレン、チオエステル基の導入や化合物そのもののフッ素化、フッ素化された置換基の導入、また電子吸引基であるジカルボキシイミド基を導入することにより HOMO エネルギーレベルを下げるなどして安定性を改善する必要がある¹⁵⁻²⁰。Anthony らにより、分子の溶解性の向上を図ってペンタセンの 6, 13 位にトリイソプロピルシリルエチニル(TIPS)基を導入した TIPS-ペンタセンが開発された²¹。TIPS-ペンタセンは高い溶解性と、分子がレンガ状に積み重なるように結晶化することで高い電荷移動度 $1.8 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ を得た。また、6, 13 位への置換基の導入により、この部位への酸化を抑制し、大気中での安定性が高くなった。Ye らは 4 つのチオフェン環が導入されたテトラセンジイミドを合成し(Scheme 1-1)、高安定性を得るためのより小さい HOMO-LUMO エネルギーギャップと、その末端の長鎖アルキル基を導入することで液晶性の発現を確認している²²。電荷移動度は $10^{-3} \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ と高くはないが、室温で液晶相を形成する低分子半導体材料が OFET のような有機電子デバイスに活用可能であることを示した(Figure 1-4)。このような液晶性半導体材料を使用することで、デバイス作製時、電荷移動に大きな障害となるドメイン粒界の影響を抑制することができると予想される。



Scheme 1-1. Synthetic Route of TT-TDI and Related Precursors.²²

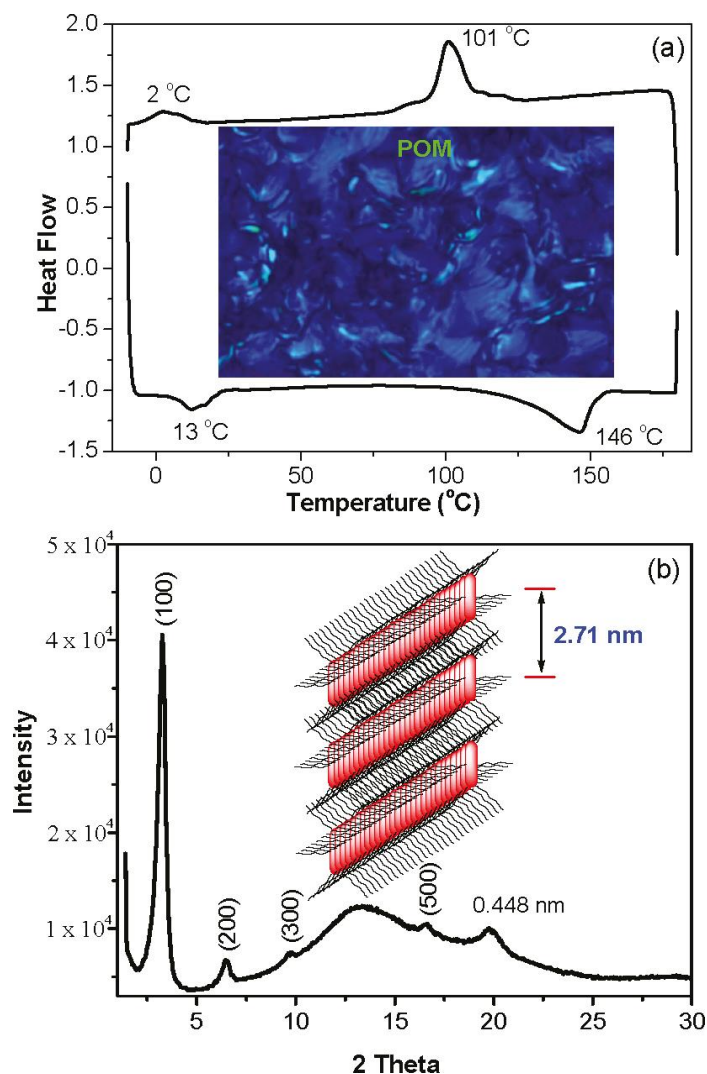


Figure 1-4. (a) The first cooling and the second heating DSC curves of TT-TDI measured under a nitrogen atmosphere with heating/cooling rate of 1 °C/min. Insert is the polarizing optical microscope image recorded at 136 °C during cooling. (b) Powder XRD pattern of TT-TDI recorded at 30 °C. Insert is the proposed layer-like packing mode.²²

6. 本研究の意義と要旨

本研究では、 π 共役骨格への置換基導入がその物性に対して及ぼす影響について考察するために、フラーレンおよびサブナフトロシアニンを骨格として用いて、それらに目的の物性を持たせるために、先行研究による知見や分子軌道計算結果に基づいて種々の置換基を導入することで分子設計および合成を行い、デバイス応用への検討を行った。従来、フラーレン(C₆₀)をアクセプターとした p-n 接合型有機太陽電池のドナー分子は銅フタロシアニン(CuPc)が主に使われていたが、サブナフトロシアニン(SubPc)は HOMO がより深く、C₆₀の LUMO との E_g が増し、SubPc/C₆₀ デバイスが低い開放端電圧を示すことから近年注目されている²³。しかし、これらはほとんどの溶媒において溶解性が低く、太陽電池デバイスを製造するにあたって十分な成膜を行うためには真空蒸着プロセスで成膜する必要があり、安価な有機太陽電池を製

造するための溶液塗布プロセスによる大規模な roll-to-roll 生産が行えない。そもそも、合成・精製の簡便さやバッチ間の再現性の高さから溶解性は低いものの低分子材料を用いた有機太陽電池の研究がなされてきたが、これを含めた有機デバイス全般において、様々な知見が得られてきた現在、それらの実用化に向けた製造の低コスト化のために再び材料の溶解性に焦点が当てられている。そこで、SubPc と似た形状・性質を持ち、その誘導体として位置づけられる非平面（円錐型）で高溶解性のサブナフタロシアニン(SubNc)が注目されている。またそれだけでなく、SubNc は可視光領域に強い吸収を持つため、デバイスの光吸収能が向上しPCEの増大が予想される。Maらの研究では、このSubNcをドナー材料として用いたp-n接合型デバイスを溶液プロセスにより作製するとともに、その成膜と性能の最適化を試みている²⁴。高溶解性高分子であるP3HTを比較対象とし、それとSubNcをドナー材料として用いたITO/PEDOT/donor/C₆₀/BCPの構造からなる太陽電池デバイスを作製し、それらの性能について比較検討したところ、結果として、作製されたデバイスではJ_{sc}、V_{oc}それぞれにおいてP3HTよりもSubNcを用いた太陽電池デバイスの方が高い値を示した。P3HTと比較してSubNcでは、より長波長側にまで広がった光吸収領域により、太陽光をより効率的に電気に変換できるようになったことがJ_{sc}の向上に繋がり、SubNcドナーのHOMOエネルギーレベルとC₆₀アクセプターのLUMOエネルギーレベル間のE_gの方がP3HTのそれよりも大きくなったことがV_{oc}の増大に起因していると考えられる(Figure 1-5c)。

以上の内容を参考に、本研究では、電子アクセプター材料としてC₆₀を、また、電子ドナー材料としてSubNcを取り上げ、これらの電気化学的および光化学的物性について調査した。

第1章では本研究の背景、目的および概要について述べた。

第2章では、エチレンオキシ側鎖、 $-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n$ 、 $n = 1$ または 2 、および5-エチルチエニル基を有するメタノフラレンを合成し、フラレンを電子アクセプターとして、また、銅ナフタロシアニン(CuPc)を電子ドナーとして用いた平面ヘテロ接合型太陽電池を作製した。フラレンに側鎖を付加し、溶解性やフラレン分子同士の配列、またHOMO/LUMOエネルギー準位について調査した研究は多く存在するが、フラレン誘導体一分子および凝集体界面の極性値について報告した例は知られていない。エチレンオキシ側鎖を付加したフラレンを用いて作製した平面ヘテロ接合型太陽電池の短絡電流密度は4.61-4.66 mA/cm²であり、フラレン受容体のPCBMを基準化合物として活性材料に用いて作製された太陽電池の短絡電流密度4.08 mA/cm²よりも大きく、光電変換効率が改善され、極性側鎖を有するフラレン誘導体の有利性を実証した。接触角測定は、エチレンオキシ側鎖を有するフラレンがCuPcと安定な界面を形成することを示した。これらの結果は、安定したp-n界面を目指した側鎖の構築が、効率的な有機太陽電池を設計するための魅力的な戦略であることを示唆している。

第3章では、クロロボロン(III)ヘキサクロロおよびヘキサヨードサブナフタロシアニンを合成し、それらの溶解度、電子吸収スペクトル、蛍光スペクトルおよびHOMO/LUMOエネルギー準位を評価した。これらのサブナフタロシアニンは、無置換のサブナフタロシアニンよりも0.2-0.4 eV低いHOMO/LUMOエネルギー準位を示した。光学バンドギャップは、ヘキサフルオロ>ヘキサクロロ>無置換>ヘキサヨードサブナフタロシアニンの順に減少した。ヘキサヨードサブナフタロシアニンの蛍光量子収率は、量子収率が0.2-0.22の無置換、ヘキ

サフルオロおよびヘキサクロロサブナフトロシアニンの値よりも極端に低く、ヨウ素の重原子効果が効果的に働くことを示した。

第4章では、大きな双極子モーメントを有するクロロボロン(III)およびフルオロボロン(III)ヘキサ(1-アルキニル)、ヘキサ(2-(4-アルキルフェニル)エチニル)およびヘキサ(2-(4-アルコキシフェニル)エチニル)サブナフトロシアニンを、ヘキサヨードサブナフトロシアニンとアセチレンとの菌頭カップリングにより合成した。周辺基にアルキル基を導入すると、融点が低くなり、ジクロロメタンに対する高い溶解度が示された。XRD パターンでは、B-F 結合を有するヘキサ(2-(4-ヘキシルフェニル)エチニル)及びヘキサ(2-(4-ヘキシルオキシフェニル)エチニル)サブナフトロシアニンが、ディスコティックヘキサゴナルカラムナー相に充填され、格子定数 $a = 34\text{-}37 \text{ \AA}$ 、スタッキング距離 $c = 4.7\text{-}4.8 \text{ \AA}$ であることが確認された。これらの B-F 誘導体の薄膜の可視吸収スペクトルは、分子同士が積み重ねられたカラム構造の形成を支持した。また、B-Cl 結合を有した対応するサブナフトロシアニン誘導体は結晶性に乏しいことが示された。さらに、偏光顕微鏡では、B-F 結合を有するこれらのサブナフトロシアニンが 180°C で中間相を示すことが明らかとなった。

第5章では、総括として本研究で得られた知見ならびに改善点について述べ結論とした。

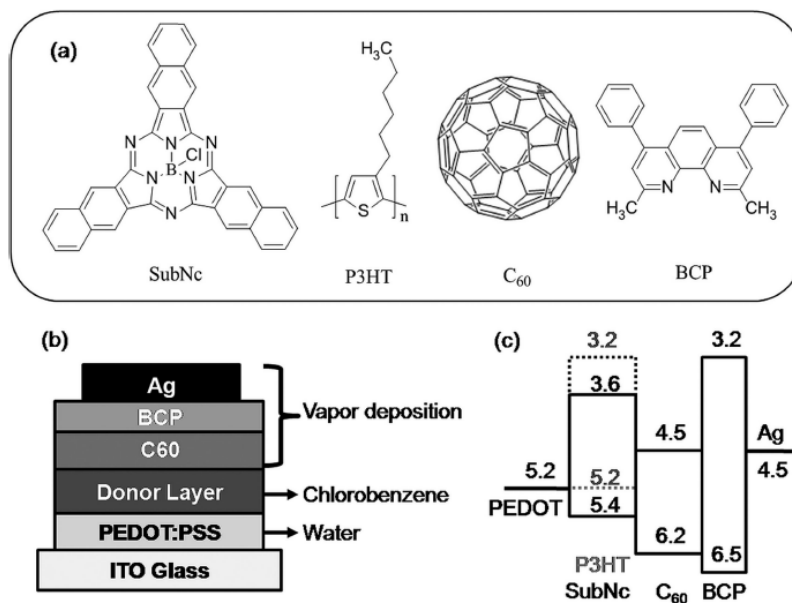


Figure 1-5. (a) Structures of the materials used in this study. (b) Device architecture and processing methods. (c) Schematic device energy level diagram.²⁴

7. 参考文献

- 1 J. Zhao, A. Wang, M. A. Green, *Appl. Phys. Lett.* **1998**, *73*, 1991-1993.
- 2 S. E. Shaheen, C. J. Brabec, N. S. Sariciftci, F. Padinger, T. Fromherz, J. C. Hummelen, *Appl. Phys. Lett.* **2001**, *78*, 841-843.
- 3 M. A. Green, K. Emery, Y. Hishikawa, W. Warta, *Photovoltaics* **2008**, *16*, 435-440.
- 4 N.S. Sariciftci, L. Smilowitz, A. J. Heeger, F. Wudl, *Science* **1992**, *258*, 1474-1476.
- 5 G. Yu, J. Gao, J. C. Hummelen, F. Wudl,; A. J. Heeger, *Science* **1995**, *270*, 1789-1791.
- 6 H. Hoppe, N. S. Sariciftci, *J. Mater. Res.* **2004**, *19*, 1924-1945.
- 7 S. Gunes, H. Neugebauer, N. S. Sariciftci, *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 1324-1338.
- 8 M. C. Scharber, D. Muehlabacher, M. Koppe, P. Denk, C. Waldauf, A. J. Heeger, C. J. Brabec, *Adv. Mater.* **2006**, *18*, 789-794.
- 9 K. Cnops, G. Zango, J. Genoe, P. Heremans, M. V. Martinez-Diaz, T. Torres, D. Cheyngs, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 8991-8997.
- 10 A. Tsumura, H. Koezuka, T. Ando, *Appl. Phys. Lett.* **1986**, *49*, 1210-1212.
- 11 Y. Y. Lin, D. J. Gundlach, S. F. Nelson, T. N. Jackson, *IEEE Electron Device Letters* **1997**, *18*, 606-608.
- 12 V. C. Sundar, J. Zaumseil, V. Podzorov, E. Menard, R. L. Willett, T. Someya, M. E. Gershenson, E. Micheal, J. A. Rogers, *Science* **2004**, *303*, 1644-1647.
- 13 H. E. Katz, Z. Bao, S. L. Gilat, *Acc. Chem. Res.* **2001**, *34*, 359-369.
- 14 C. R. Newman, C. D. Frisbie, D. A. da Silva Filho, J.-L. Bredas, P. C. Ewbank, K. R. Mann, *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 4436-4451.
- 15 M. M. Parne, S. R. Parkin, J. E. Anthony, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 8028-8029.
- 16 I. Kaur, W. Jia, R. P. Kopreski, S. Selvarasah, M. R. Dokmeci, C. Pramanik, N. E. McGruer, G. P. Miller, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 16274-16286.
- 17 D. Chun, Y. Cheng, F. Wudl, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2008**, *47*, 8380-8385.
- 18 H. Qu, C. Chi, *Org. Lett.* **2010**, *12*, 3360-3363.
- 19 I. Kaur, M. Jazdyk, N. N. Stein, P. Prusevich, G. P. Miller, *J. Am. Soc. Chem.* **2010**, *132*, 1261-1263.
- 20 B. Purushothaman, M. Bruzek, S. R. Parkin, A.-F. Miller, J. E. Anthony, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2011**, *50*, 7013-7017.
- 21 C. D. Sheraw, T. N. Jackson, D. L. Eaton, J. E. Anthony, *Adv. Mater.* **2003**, *15*, 2009-2011.
- 22 Q. Ye, J. Chang, K.-W. Huang, C. Chi, *Org. Lett.* **2011**, *13*, 5960-5963.
- 23 M. D. Perez, C. Borek, S. R. Forrest, M. E. Thompson, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 9281-9286.
- 24 B. Ma, C. H. Woo, Y. Miyamoto, J. M. J. Frechet, *Chem. Mater.* **2009**, *21*, 1413-1417.

第2章 有機太陽電池のアクセプター材料に用いるエチレンオキシ側鎖を有するメタノフラーレンの合成

1. 緒言

有機太陽電池(OPVs)は、有機合成を用いて有機活性層の分子の構造を設計することにより、溶液ベースのデバイス製造プロセスと光電変換効率の最適化を可能にできるといった観点から、近年、関心が持たれている¹。銅フタロシアニン(CuPc)とペリレンテトラカルボン酸誘導体をそれぞれドナーとアクセプター層として用いた平面型のヘテロ接合型太陽電池は、1979年にTangによって初めて報告され²、そのシンプルな構造とエネルギー変換効率の改善により研究者の関心を集めている。共役ポリマーおよびポルフィリンのような環状テトラピロール³がドナー材料として用いられ、フラーレン、ナノカーボン、および電子欠乏芳香族化合物がアクセプター材料として使用されている⁴。成功した例の1つは、フェニル酪酸エステル部分を有するメタノフラーレン、すなわち[6,6]-フェニル-C₆₁-酪酸メチルエステル(PCBM)⁵を用いることにより、C₆₀のLUMOエネルギー準位を不安定化させ、電子移動のエネルギー損失の減少および開放端電圧 V_{oc} の改善をもたらしたYangらによる報告である⁶。この時、 J_{sc} を短絡電流密度、FFをフィルファクター、 P_0 を入射光パワー密度とすると、エネルギー変換効率 η は $\eta = (V_{oc} J_{sc} FF) / P_0$ で与えられるので、 V_{oc} が大きいとより高いエネルギー変換効率をもたらす。有機光電変換セルによって生成される電圧 V_{oc} は、ドナー材料のHOMOとアクセプター材料のLUMOとのエネルギーギャップに関係するので⁷、LUMOエネルギー準位の制御は、OPVsの性能を最適化するために重要である。また、大野らは、フラーレンに結合した電子豊富部位との相互作用を介して、フラーレンのLUMOエネルギー準位が不安定化され得ることを報告している⁸。

光電変換電池によって生成される電流 J_{sc} は、p-n接合の表面積、光子吸収効率、電荷分離効率などの様々な要因に依存する。Leeらはドナー材料として半導電性ポリマーを使用するOPVでは、バルクp-nヘテロ接合の形態を改善するための側鎖加工および低分子の添加により、OPVのエネルギー変換効率を改善することに成功した⁹。従って、効率的なOPVを設計するためには、特にp-n接合における界面構造の制御が重要である¹⁰。しかし、ドナー分子およびアクセプター分子の分子構造が、結果的に生じるOPVの界面構造および効率にどのように影響するかは十分に理解されていない。

ここでは、エチレンオキシ側鎖を有するフラーレン誘導体を合成し、それらの物理化学的性質およびOPV性能を、標準的なアクセプターとして使用されるフラーレン誘導体であるPCBMと比較して、極性側鎖がOPVの性能に及ぼす影響を調べた。共役ポリマーベースのOPVにはポリエチレングリコールが付加されたフラーレンが使用されているが¹¹、それらは低分子ドナーと組み合わされたデバイスではない。今回、エチレンオキシ側鎖の導入がより大きな電流密度をもたらし、OPVのエネルギー変換効率を改善することを見出した。

2. 実験

2.1. 溶媒ならびに試薬

合成に際し、脱水溶媒が必要である反応では常法に従って脱水し、蒸留したものを用いた。合成および精製に用いた試薬は、和光純薬工業製、Sigma Aldrich 製および、東京化成製のものをそのまま使用した。カラムクロマトグラフィーは、関東化学製のフラッシュクロマトグラフィー用中性球状シリカゲル(60N)を担体を用いた。NMR 測定において用いた重溶媒は、Cambridge Isotope Laboratories, Inc. 製のものを使用した。MALDI TOF Mass スペクトル測定のマトリックスとして Sigma Aldrich 製のジスラノールもしくは和光純薬工業社製の α -シアノ-4-ヒドロキシけい皮酸を用いた。また、紫外可視吸収スペクトル測定において用いた溶媒は、和光純薬工業株式会社製分光分析用試薬をそのまま使用した。

2.2. 合成

1-(5-ethyl-2-thienyl)-1-(2-methoxyethoxy)methyl-[6,6]-methanofullerene[60] (**1**)の合成 (5-Ethyl-2-thienyl) (2-methoxyethoxy)methyl ketone (**6**)

2-(2-メトキシエトキシ)酢酸 3.89 g (29.0 mmol) を脱水ジクロロメタン 20 mL に溶解した後、塩化オキサリル 4.06 g (32.0 mmol) を滴下し、Ar 下、室温で 5 時間攪拌した。次に、2-エチルチオフェン 3.17 g (28.2 mmol) を 0 °C で混合物に添加し、続いて 1 M 塩化スズ(IV)ジクロロメタン溶液 32 mL を滴下した。ここで、反応混合物を室温でさらに 16 時間攪拌した。その後、1.0 M 塩酸約 70 mL を加えて反応を終了させ、洗浄液が中性になるまで蒸留水で洗浄し、さらに飽和食塩水で洗浄した。有機層を無水硫酸ナトリウムで乾燥し、溶媒を留去した。最後に、ケトンシリカゲルクロマトグラフィー (酢酸エチル:n-ヘキサン=1:1) で単離した。収量は 1.22 g であった。

6: $^1\text{H NMR}$ (500 MHz CDCl_3): δ (ppm) 7.71 (d, 1H, 4.0 Hz), 6.84 (d, 1H, 3.5 Hz), 4.63 (s, 2H), 3.78 (t, 2H), 3.62 (t, 2H), 3.39 (s, 3H), 2.89 (q, 2H), 1.33 (t, 3H).

$^{13}\text{C NMR}$ (125 MHz CDCl_3): δ (ppm) 189.56, 157.69, 138.46, 133.08, 125.05, 74.42, 71.93, 70.88, 59.00, 23.97, 15.56.

N'-[1-(5-Ethyl-2-thienyl)-2-(2-methoxyethoxy)ethylidene]-4-methylbenzenesulfonohydrazide (**7**)

ケトン **6** 1.14 g (5.0 mmol) および *p*-トルエンスルホンヒドラジド 1.12 g (6.0 mmol) を 10 mL のエタノールに溶解し、溶液を室温で 24 時間攪拌した。逆相 HPLC (アセトニトリル:水=1:1) で出発原料ピークの消失により反応の完了を確認し、ロータリーエバポレーターで溶媒を除去した。生成物を最少量の酢酸エチルに溶解し、n-ヘキサンを加えて再結晶し、1.54 g の **7** を得た。

7: $^1\text{H NMR}$ (500 MHz CDCl_3): δ (ppm) 9.70 (s, 1H), 7.87 (d, 2H, 8.5 Hz), 7.28 (d, 2H, 8.0 Hz), 6.97 (d, 1H, 4.0 Hz), 6.61 (d, 1H, 3.5 Hz), 4.57 (s, 2H), 3.52 (t, 2H), 3.49 (t, 2H), 3.41 (s, 3H), 2.77 (q, 2H), 2.38 (s, 3H), 1.27 (t, 3H).

$^{13}\text{C NMR}$ (75 MHz CDCl_3): δ (ppm) 151.37, 145.41, 143.54, 138.19, 135.95, 129.30, 127.98, 126.43, 123.59, 71.14, 69.67, 66.73, 59.05, 23.63, 21.49, 15.56.

MALDI TOF-MS: 397 (M+H)⁺

Anal. Calcd for C₁₈H₂₄N₂O₄S₂: C, 54.52; H, 6.10; N, 7.06; S, 16.17. Found: C, 54.45; H, 6.34; N, 6.84; S, 16.41.

1-(5-Ethyl-2-thienyl)-1-(2-methoxyethoxy)methyl-[6,6]-methanofullerene[60] (**1**)

Ar 雰囲気下で、ヒドラジド 7154 mg (0.39 mmol) および 1 M カリウム tert-ブトキシド THF 溶液 0.42 mL を脱水 *o*-ジクロロベンゼン (ODCB) 2 mL に溶解し、溶液を 15 分間攪拌した。次に、ODCB 8 mL に C₆₀ 200 mg (0.28 mmol) を溶かした溶液に上記の溶液を添加し、この混合溶液を Ar 下で光を照射しながら 130 °C で 4 時間攪拌した。反応混合物をシリカゲルクロマトグラフィー (トルエン、50 mmφ) により精製した後、分取用ゲル浸透 HPLC (20 mmφ) を使用して 112 mg の **1** を得た。

1: ¹H NMR (300 MHz CDCl₃): δ (ppm) 7.35 (d, 1H, 3.3 Hz), 6.80 (d, 1H, 3.3 Hz), 4.85 (s, 2H), 3.89 (t, 2H), 3.65 (t, 2H), 3.41 (s, 3H), 2.95 (q, 2H), 1.41 (t, 3H).

¹³C NMR (75 MHz CDCl₃): δ (ppm) 148.65, 148.25, 147.57, 145.73, 145.24, 145.21, 145.19, 144.82, 144.73, 144.68, 144.64, 144.62, 144.50, 144.24, 143.83, 143.13, 143.05, 143.01, 142.93, 142.27, 142.14, 140.95, 140.72, 138.53, 138.04, 134.74, 131.97, 122.25, 78.11, 72.20, 72.16, 71.27, 59.18, 45.76, 23.71, 15.63.

MALDI TOF-MS: *m/z* 932 (M⁻). C₇₁H₁₆O₂S 932.09

1-(5-ethyl-2-thienyl)-1-[2-(2methoxyethoxy)ethoxy]methyl-[6,6]-methanofullerene[60] (**2**)の合成 5-Ethyl-2-thienyl [2-(2-methoxyethoxy)ethoxy]methyl ketone (**10**)

2-[2-(2-メトキシエトキシ)エトキシ]酢酸 5.17 g (29.0 mmol) を脱水ジクロロメタン 20 mL に溶解した後、塩化オキサリル 4.06 g (32.0 mmol) を滴下し、Ar 下、室温で 5 時間攪拌した。次に、2-エチルチオフェン 3.17 g (28.2 mmol) を 0 °C で混合物に添加し、続いて 1 M 塩化スズ(IV)ジクロロメタン溶液 32 mL を滴下した。ここで、反応混合物を室温でさらに 16 時間攪拌した。その後、1.0 M 塩酸約 70 mL を加えて反応を終了させ、洗浄液が中性になるまで蒸留水で洗浄し、さらに飽和食塩水で洗浄した。有機層を無水硫酸ナトリウムで乾燥し、溶媒を留去した。最後に、ケトンにシリカゲルクロマトグラフィー (酢酸エチル : n-ヘキサン = 1 : 1) で単離し、614 mg の **10** を得た。

10: ¹H NMR (500 MHz CDCl₃): δ (ppm) 7.71 (d, 1H, 4.0 Hz), 6.84 (d, 1H, 3.5 Hz), 4.63 (s, 2H), 3.79 (t, 2H), 3.71 (t, 2H), 3.68 (t, 2H), 3.56 (t, 2H), 3.38 (s, 3H), 2.89 (q, 2H), 1.33 (t, 3H).

¹³C NMR (125 MHz CDCl₃): δ (ppm) 189.64, 157.67, 138.48, 133.16, 125.05, 74.46, 71.88, 70.45, 70.69, 70.49, 59.01, 23.96, 15.57.

N⁷-{1-(5-Ethyl-2-thienyl)-2-[2-(2-methoxyethoxy)ethoxy]ethylidene}-4-methylbenzenesulfonohydrazide (**11**)

ケトン **10** 500 mg (1.84 mmol) および *p*-トルエンスルホニルヒドラジド 410 mg (2.20 mmol) を 10 mL のエタノールに溶解し、溶液を室温で 24 時間攪拌した。逆相 HPLC (アセトニト

リル：水=1：1) で出発原料ピークの消失により反応の完了を確認し、ロータリーエバポレーターで溶媒を除去した。生成物 **11** をシリカゲルクロマトグラフィー (酢酸エチル：*n*-ヘキサン=1：1) で単離した。収量は 656 mg であった。

11: ^1H NMR (500 MHz CDCl_3): δ (ppm) 9.70 (s, 1H), 7.87 (d, 2H, 8.5 Hz), 7.28 (d, 2H, 8.0 Hz), 6.97 (d, 1H, 4.0 Hz), 6.61 (d, 1H, 3.5 Hz), 4.57 (s, 2H), 3.68 (t, 2H), 3.64 (t, 2H), 3.58 (t, 2H), 3.53 (t, 2H), 3.39 (s, 3H), 2.79 (q, 2H), 2.42 (s, 3H), 1.27 (t, 3H).

^{13}C NMR (125 MHz CDCl_3): δ (ppm) 151.51, 145.34, 143.67, 138.23, 135.95, 129.42, 128.09, 126.53, 123.66, 72.00, 70.75, 70.26, 69.93, 67.05, 59.00, 23.71, 21.59, 15.64.

MALDI TOF-MS: m/z 441 ($\text{M}+\text{H}$)⁺.

Anal. Calcd for $\text{C}_{20}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{O}_5\text{S}_2$: C, 54.52; H, 6.41; N, 6.36; S, 14.56. Found: C, 54.30; H, 6.34; N, 6.31; S, 14.76.

1-(5-Ethyl-2-thienyl)-1-[2-(2-methoxyethoxy)ethoxy]methyl-[6,6]-methanofullerene [60] (**2**)

Ar 雰囲気下で、ヒドラジド **11** 154 mg (0.35 mmol) および 1 M カリウム *tert*-ブトキシド THF 溶液 0.42 mL を脱水 *o*-ジクロロベンゼン (ODCB) 2 mL に溶解し、溶液を 15 分間攪拌した。次に、ODCB 8 mL に C_{60} 200 mg (0.28 mmol) を溶かした溶液に上記の溶液を添加し、この混合溶液を Ar 下で光を照射しながら 130 °C で 4 時間攪拌した。反応混合物をシリカゲルクロマトグラフィー (トルエン、50 mm ϕ) により精製した後、分取用ゲル浸透 HPLC (20 mm ϕ) を使用して 114 mg の **2** を得た。

1: ^1H NMR (300 MHz CDCl_3): δ (ppm) 7.35 (d, 1H, 3.3 Hz), 6.80 (d, 1H, 3.3 Hz), 4.85 (s, 2H), 3.89 (t, 2H), 3.65 (t, 2H), 3.41 (s, 3H), 2.95 (q, 2H), 1.41 (t, 3H).

^{13}C NMR (75 MHz CDCl_3): δ (ppm) 148.65, 148.25, 147.57, 145.73, 145.24, 145.21, 145.19, 144.82, 144.73, 144.68, 144.64, 144.62, 144.50, 144.24, 143.83, 143.13, 143.05, 143.01, 142.93, 142.27, 142.14, 140.95, 140.72, 138.53, 138.04, 134.74, 131.97, 122.25, 78.11, 72.20, 72.16, 71.27, 59.18, 45.76, 23.71, 15.63.

MALDI TOF-MS: m/z 932 (M^-). $\text{C}_{71}\text{H}_{16}\text{O}_2\text{S}$ 932.09

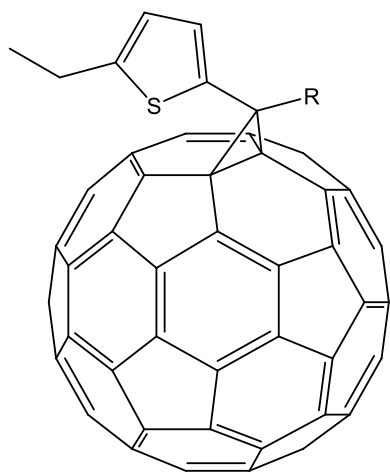
2.3. 測定

NMR 実験は JEOL JNM-ECA500 分光計で行った。テトラメチルシランを ^1H および ^{13}C NMR スペクトルの内部標準として使用した。マトリックス支援レーザー脱離イオン化飛行時間型質量 (MALDI-TOF MS) スペクトルを Bruker Daltonics Autoflex Speed 分光計で記録した。これらのフラーレンの膜に対する水とヘキサデカンの接触角は、協和界面科学株式会社 CA-X150 を用いて測定した。支持電解質として用いた過塩素酸テトラブチルアンモニウム 0.1 M の存在下で、フラーレンの *o*-ジクロロベンゼン溶液を用いてサイクリックボルタンメトリーを行った。擬似太陽光照射 (AM1.5G、100 mW cm^{-2}) 下で、分光計器株式会社太陽電池シミュレータシステム K-0208 で太陽電池パラメータを測定した。

3. 結果および考察

3.1. フラーレン誘導体の合成と物理化学的性質

メタノフルーレンの側鎖の1つとしてチエニル基を使用した。チエニル部分を有するフルーレン誘導体は、PopescuらとMoriwakiらのグループによって以前報告された¹²。今回は他方の側鎖に、極性官能基としてエチレンオキシ基を導入した (Chart 2-1)。エチレンオキシ側鎖を有するいくつかのフルーレン誘導体が、TiO₂のような金属酸化物層への接着を改善する目的で報告されている¹³。2つのフルーレン誘導体**1**および**2**を、Scheme 2-1に従って調製した。C₆₀へのジアゾアルカンの添加、続いて[6,6]異性体への光化学異性化により、フルーレン**1**および**2**が42-43%の収率で得られた¹⁴。また、対照化合物として、ノニル置換誘導体**3**も合成した¹⁵。アシルチオフェン**6**および**10**、*p*-トシルヒドラゾン**7**および**11**、およびフルーレン誘導体**1**および**2**を、¹H NMR、¹³C NMR および TOF-質量分析によって合成確認した。

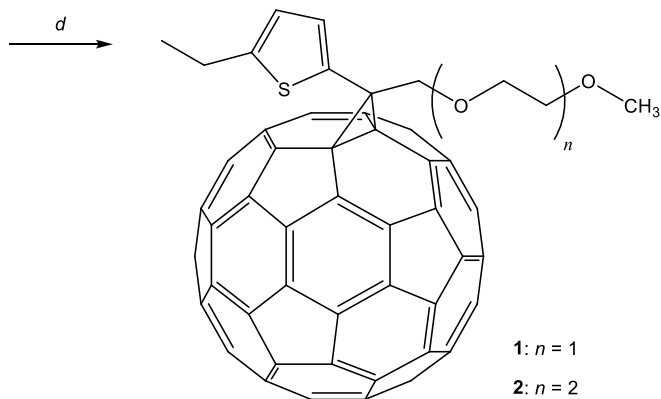
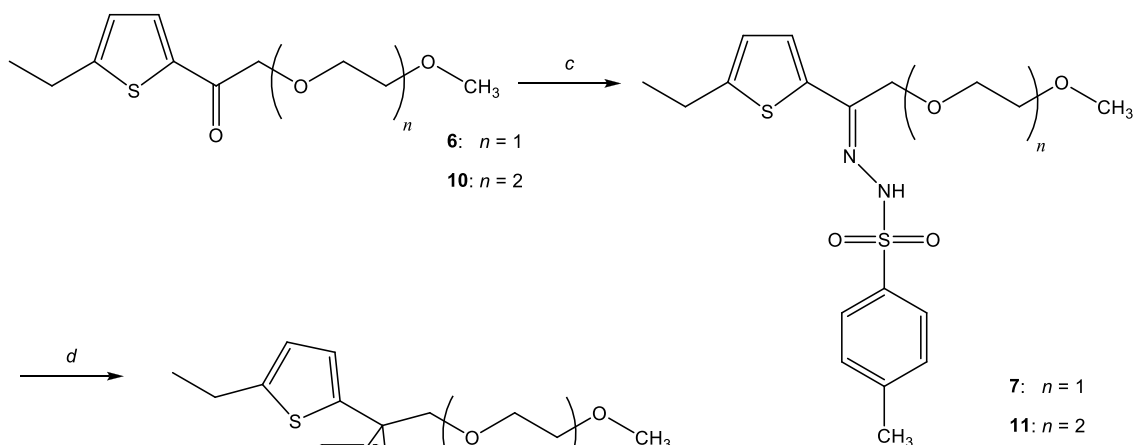
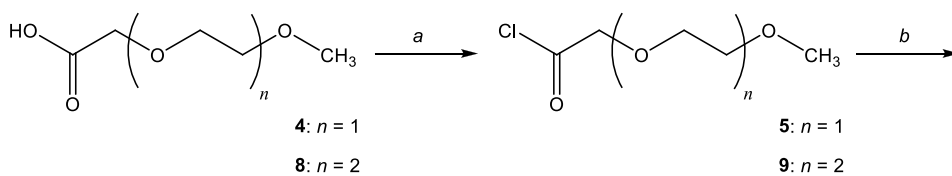


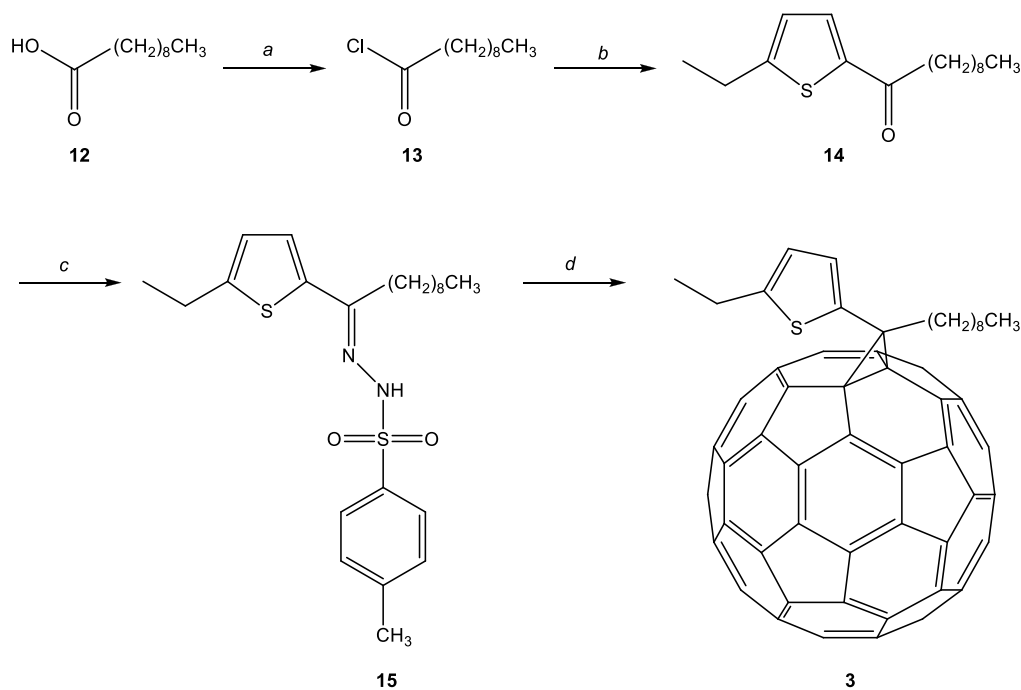
1: R = CH₂OCH₂CH₂OCH₃

2: R = CH₂(OCH₂CH₂)₂OCH₃

3: R = (CH₂)₈CH₃

Chart 2-1.





Scheme 2-1. Synthesis of fullerene derivatives **1-3**. Reagents: a: (COCl)₂, rt in CH₂Cl₂, 5 h, b: 2-ethylthiophene, SnCl₄ in CH₂Cl₂, rt, 16 h, c: TsNHNH₂, ethanol, rt, 24 h, d: C₆₀, (CH₃)₃COK, *hν*, *o*-dichlorobenzene, 130 °C, 4 h.

トルエンを使用して溶出した SiO₂-TLC の R_f 値は **1** の場合 0.34、**2** の場合 0.03、PCBM の場合は 0.54 であり、**1** と **2** は PCBM よりも極性が高いことが確認され、エチレンオキシ側鎖の導入は、フラーレン誘導体をより極性にしたことが明らかとなった。これらのメタノフラーレンのクロロベンゼン中での溶解度は、紫外可視分光法によって測定した。それぞれ、23.1 (**1**)、24.3 (**2**) および 25.0 g/L (PCBM) であった。このように、エチレンオキシ側鎖を有するフラーレン誘導体は、極性特性および PCBM と同様のクロロベンゼンに対する溶解度を有する。

フラーレンの薄膜の表面自由エネルギーは、これらのメタノフラーレン誘導体の膜上の水およびヘキサデカンのプロブ液滴の接触角測定によって決定した。表面自由エネルギー γ_{total} は、Kaelble-Uy 法¹⁶ を用いて極性 (γ_p) 成分と分散 (γ_d) 成分の 2 つの成分に分解され、これらの値を Table 2-1 に示した。メタノフラーレン **1** および **2** は、**3** および PCBM よりも高い γ_p 値を示した。メタノフラーレン **3** と PCBM は CuPc よりも γ_p 値が低かったが、メタノフラーレン **1** と **2** は CuPc と同様の γ_p と γ_{total} の値を示し、メタノフラーレン **1** および **2** は、**3** や PCBM を用いる時よりも、固体状態で CuPc とより安定した界面を形成すること考えられる。

Table 2-1. Surface free energy, dispersion force and polar character of several materials by the Kaelble-Uy method.

Compound	γ_d (mJ / m ²)	γ_p (mJ / m ²)	γ_{total} (mJ / m ²)
1	27.4	4.4	31.8
2	27.4	4.1	31.5
3	27.5	0.4	27.9
PCBM	27.4	1.9	29.3
CuPc	27.4	5.1	32.5

γ_{total} : Surface free energy, γ_d : Dispersion force component, γ_p : Polar force component.

3.2. フラーレン誘導体の HOMO 及び LUMO エネルギー準位

分子軌道エネルギー準位、特に V_{oc} の重要な決定因子であるメタノフルラーレンの LUMO エネルギー準位に及ぼすエチレンオキシ側鎖の効果を調査した。Table 2-2 は、B3LYP/6-31G(D) level での *ab initio* 分子軌道理論を用いて計算した HOMO および LUMO エネルギー準位をまとめたものである¹⁷。**1** および **2** の LUMO エネルギー準位は、**3** と同様であり、エチレンオキシ側鎖が LUMO エネルギー準位に影響しないことを示している。また、これらのエネルギー準位は PCBM のものと同様であった。CuPc からフルラーレンへの光電子移動はエネルギー的に有利であり、多くの研究でそのことが報告されている^{1d, 4d, 18}。

これらの結果は、Table 2-3 に示すサイクリックボルタンメトリーによっても支持された。**1** および **2** の第一還元電位は、**3** および PCBM の還元電位と類似しており、エチレンオキシ側鎖が還元電位に及ぼす影響は小さいことが確認された。

Table 2-2. HOMO, LUMO energy levels of methanofullerenes **1-3**, PCBM, and C₆₀ calculated by Gaussian at the B3LYP/6-31G (D) level.

Compound	HOMO (eV)	LUMO (eV)
1	-5.56	-3.01
2	-5.55	-3.01
3	-5.65	-3.09
PCBM	-5.60	-3.04
C ₆₀	-5.99	-3.22

Table 2-3. First reduction potential of **1**, **2**, **3** and PCBM determined by cyclic voltammetry.

Compound	E_{red} (V) ¹⁾
1	-1.146
2	-1.148
3	-1.158
PCBM	-1.152

1) Ag/AgCl, in ODCB containing 0.1 M Bu₄NClO₄, Scan rate : 20 mVs⁻¹, Internal reference : Fc/Fc⁺

3.3. ITO/PEDOT:PSS/CuPc/fullerenes/TiO₂/Al 構造を有する有機光電変換電池

以上のメタノフラーレン誘導体を用いて、ドナーとアクセプター材料が平面界面で積層された二層ヘテロ接合光電変換電池を作製した。また、固体状態での CuPc からフラーレンへの光電子伝達のエネルギー論については詳細に研究がなされているので¹⁹、今回の実験ではドナー材料として CuPc を用いた。二層ヘテロ接合光電変換電池は、一般に、バルクヘテロ接合電池のエネルギー変換効率よりも低いエネルギー変換効率を示すが、より単純な構造のため、電池性能にフラーレン側鎖が及ぼす影響をより明確に考察できると予想される。今回は、電子輸送層として PEDOT:PSS を使用し²⁰、ホールブロック層として TiO₂ を使用した²¹。銅フタロシアニンとメタノフラーレンの膜厚はともに 20 nm とした。CuPc は真空蒸着により、フラーレン誘導体はクロロベンゼンを溶媒としてスピコートすることにより成膜した。

OPV のデバイスパラメータは、AM 1.5G、100 mW/cm² 照明下で決定した。これらのパラメータを Table 2-4 にまとめた。興味深いことに、**1** または **2** からなる OPV の短絡電流密度 J_{sc} の値は、**3** または PCBM から構成されたものよりも大きな値となった。 V_{oc} の値は、これら全てのメタノフラーレンにおいて同様の値であり、LUMO エネルギー準位から予想された結果と一致した。直列抵抗は、 V_{oc} 周辺の J - V 曲線の勾配から決定し、Table 2-5 に示す。以前からエネルギー変換効率に対する直列抵抗の重要性は議論されていた²²。**1** あるいは **2** からなる OPV は、**3** または PCBM のものより大きな短絡電流密度を持ち、直列抵抗も **1** あるいは **2** の OPV についてより低かった。これらの結果は、類似の表面自由エネルギーを有するメタノフラーレンと CuPc との間には安定した界面が形成され、その結果、より大きな電流密度が生成されることを示唆した。

Table 2-4. Photovoltaic parameters of methanofullerene-CuPc based photovoltaic cells fabricated with **1**, **2**, **3** or PCBM as an acceptor layer.

	J_{sc} (mA/cm ²)	V_{oc} (V)	FF	η (%)
1	4.56	0.44	0.41	0.82
2	4.51	0.43	0.39	0.76
3	3.14	0.46	0.37	0.53
PCBM	4.08	0.45	0.40	0.74

Table 2-5. Series resistance (R_s) of CuPc-fullerene based organic photovoltaic cells employing methanofullerene derivatives **1**, **2**, **3** or PCBM as an acceptor.

	R_s (Ω cm ²)
1	29.6
2	35.1
3	63.2
PCBM	38.3

4. 結言

エチレンオキシ基を有するメタノフラーレン誘導体を合成した。これらのメタノフラーレンは PCBM より極性が高く、クロロベンゼンへの溶解度は PCBM と同等であった。**3**あるいは PCBM の表面自由エネルギーの値は CuPc の値よりも低かったが、メタノフラーレン**1**あるいは**2**の表面自由エネルギーは CuPc のものと同様であり、エチレンオキシ付加メタノフラーレンおよび CuPc が安定な界面を形成することを示した。エチレンオキシ付加メタノフラーレンから製造された OPV は、PCBM から製造された OPV よりも高い短絡電流を持つとともに、より高い光電変換効率を示した。したがって、アクセプター層とドナー層との間の表面エネルギー整合は、安定した界面をもたらし、光電変換性能を改善することができることが判明した。

5. 参考文献

- 1 (a) H. Hoppe, N. S. Sariciftci, *J. Mater. Res.* **2004**, *19*, 1924; (b) S. Guenes, H. Neugebauer, N. S. Sariciftci, *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 1324; (c) M. Graetzel, R. A. J. Janssen, D. B. Mitzi, E. H. Sargent, *Nature* **2012**, *488*, 304; (d) K. A. Mazzio, C. K. Luscombe, *Chem. Soc. Rev.* **2015**, *44*, 78.
- 2 (a) C. W. Tang, US Pat., 4164431 A, 1979; (b) C. W. Tang, *Appl. Phys. Lett.* **1986**, *48*, 183.
- 3 (a) I. Etxebarria, J. Ajuria, R. Pacios, *Organic Electronics* **2015**, *19*, 34; (b) N. Allard, M. Leclerc, in *Functional Materials*, Leclerc, Mario Gauvin, Robert ed., **2014**, pp. 121.
- 4 (a) C. L. Chochos, N. Tagmatarchis, V. G. Gregoriou, *RSC Advances* **2013**, *3*, 7160; (b) D. Mi, J.-H. Kim, H. U. Kim, F. Xu, D.-H. Hwang, *J. Nanosci. Nanotechnol.* **2014**, *14*, 1064.
- 5 J. C. Hummelen, B. W. Knight, F. LePeq, F. Wudl, *J. Org. Chem.* **1995**, *60*, 532.
- 6 C.-W. Chu, V. Shrotriya, G. Li, Y. Yang, *Appl. Phys. Lett.* **2006**, *88*, 153504.
- 7 (a) C. J. Brabec, A. Cravino, D. Meissner, N. S. Sariciftci, T. Fromherz, M. T. Rispens, L. Sanchez, J. C. Hummelen, *Adv. Funct. Mater.* **2001**, *11*, 374; (b) B. P. Rand, D. P. Burk, S. R. Forrest, *Phys. Rev. B* **2007**, *75*, 115327.
- 8 F. Matsumoto, T. Iwai, K. Moriwaki, Y. Takao, T. Ito, T. Mizuno, T. Ohno, *J. Org. Chem.* **2012**, *77*, 9038.
- 9 (a) B. H. Lee, J. Shim, G. Kim, H. Kim, S. Song, H. Suh, K. Lee, *Appl. Phys. Lett.* **2012**, *101*, 083304; (b) J. S. Moon, C. J. Takacs, S. Cho, R. C. Coffin, H. Kim, G. C. Bazan, A. J. Heeger, *Nano Lett.* **2010**, *10*, 4005; (c) C. V. Hoven, X.-D. Dang, R. C. Coffin, J. Peet, T.-Q. Nguyen, G. C. Bazan, *Adv. Mater.* **2010**, *22*, E63.
- 10 (a) B. A. Gregg, M. C. Hanna, *J. Appl. Phys.* **2003**, *93*, 3605; (b) P. Peumans, A. Yakimov, S. R. Forrest, *J. Appl. Phys.*, *93*, 3693.
- 11 (a) Y.-Y. Lai, Y.-J. Cheng, C.-S. Hsu, *Energy & Environmental Science* **2014**, *7*, 1866; (b) P. Hudhomme, *EPJ Photovoltaics* **2013**, *4*, 40401.
- 12 (a) L. M. Popescu, P. van't Hof, A. B. Sieval, H. T. Jonkman, J. C. Hammelen, *Appl. Phys. Lett.* **2006**, *89*, 213507; (b) K. Moriwaki, F. Matsumoto, Y. Takao, D. Shimizu, T. Ohno, *Tetrahedron* **2010**, *66*, 7316.
- 13 (a) K. M. O'Malley, C.-Z. Li, H.-L. Yip, A. K.-Y. Jen, *Adv. Energy Mater.* **2012**, *2*, 82; (b) Z.-G. Zhang, H. Li, Z. Qi, Z. Jin, G. Liu, J. Hou, Y. Li, J. Wang, *Appl. Phys. Lett.* **2013**, *102*, 143902; (c) S.-H. Liao, H.-J. Jhuo, Y.-S. Cheng, S.-A. Chen, *Adv. Mater.* **2013**, *25*, 4766; (d) Y.-Y. Lai, P.-I. Shih, Y.-P. Li, C.-E. Tsai, J.-S. Wu, Y.-J. Cheng, C.-S. Hsu, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2013**, *5*, 5122; (e) T. Shirotsaki, R. Harisaki, M. Horikawa, H. Sakurai, S. Nagaoka, H. Ihara, *Synth. Commun.* **2014**, *44*, 275.
- 14 R. Gonzalez, J. C. Hummelen, F. Wudl, *J. Org. Chem.* **1995**, *60*, 2618.
- 15 T. Ohno, Y. Takao, K. Moriwaki, F. Matsumoto, S. Uchida, S. Ikeda, *PCT Int. Appl.* WO-A1-2011010526 (2011).
- 16 D. H. Kaelble, K. C. Uy, *J. Adhesion* **1970**, *2*, 50.
- 17 Gaussian 09.

- 18 J. D. Servaites, S. Yeganeh, T. J. Marks, M. A. Ratner, *Adv. Funct. Mater.* **2010**, *20*, 97.
- 19 (a) T. W. Ng, M. F. Lo, Z. T. Liu, F. L. Wong, S. L. Lai, M. K. Fung, C. S. Lee, S. T. Lee, *J. Appl. Phys.* **2009**, *106*, 114501; (b) T. W. Ng, M. F. Lo, Y. C. Zhou, Z. T. Liu, C. S. Lee, O. Kwon, S. T. Lee, *Appl. Phys. Lett.* **2009**, *94*, 193304.
- 20 Groenendaal, L; Dhaen, J.; Manca, J.; Van Luppen, J.; Verdonck, E.; Louwet, F.; Leenders, L. *Synth. Met.* 2003, 135-136, p.115-117.
- 21 H. Derouiche, H. B. Miled, A. B. Mohamed, *Phys. Status Solidi A* , **2010**, *207*, 479.
- 22 (a) J. Xue, S. Uchida, B. P. Rand, S. R. Forrestb, *Appl. Phys. Lett.* **2004**, *84*, 3013. (b) R. A. Street, K. W. Song, S. Cowan, *Organic Electronics* **2011**, *12*, 244. (c) B. Qi, J. Wang, *Physical Chemistry Chemical Physics* **2013**, *15*, 8972.

第 3 章 有機電子材料に用いるヘキサクロロ及びヘキサヨードサブナフタロシアニンの合成と光電子特性

1. 緒言

有機半導体材料¹は、光電変換電池、発光ダイオード、および有機薄膜トランジスタなどの様々な用途への活用が期待され関心を集めている。サブナフタロシアニンおよびサブナフタロシアニンは、赤色光吸収および発光、ならびに半導体電荷輸送のような電子材料として魅力的な性質を有する双極性のボウル型分子構造を持つ²。クロロボロン(III)サブナフタロシアニンは、Cl 原子上に負電荷を有する極性の B-Cl 結合に起因する双極子モーメントを有し、分子間の双極子相互作用は、凝縮相における光電特性を制御するために重要である。ナフタレン部分にハロゲンを導入すると、元の双極子モーメントを相殺する追加の双極子が生成し、この系の極性はより低くなる。これらの色素の光電変換電池への応用は、クロロボロン(III)サブナフタロシアニンがナフタロシアニンと比較して HOMO エネルギー準位が約 0.4 eV 低いため、C₆₀ アクセプターと組み合わせた光電変換電池を作製した際、開放端電圧が 0.5 V 改善され、エネルギー変換効率の向上が確認された報告により知られている^{3a}。サブナフタロシアニンの欠点の 1 つは、極大吸収波長 (λ_{\max}) が 565 nm であり、赤色光が色素によって吸収されないことである。一方、サブナフタロシアニンは、660 nm の λ_{\max} により長波長領域の光を吸収するが、サブナフタロシアニンの HOMO エネルギー準位はサブナフタロシアニンよりも高く、C₆₀ と組み合わせると開放端電圧が低下する^{3c}。

置換基を有するサブナフタロシアニンはほとんど知られていないが、適切な置換基を導入することによって、分子軌道エネルギー準位の調整、分子の集積性⁵および p-n 半導体界面を改善することができる⁶。サブナフタロシアニンのハロゲン化は、有機光電変換用途のために HOMO/LUMO エネルギー準位の調整が必要なので、系統的に研究されてきた⁷。Takao らは以前にフッ素化サブナフタロシアニンの合成について報告し、周辺ナフタレン環におけるフッ素化により HOMO/LUMO エネルギー準位を効率的に調整できることを実証している⁸。 π 共役コアにハロゲン原子を導入することによって、エネルギー準位、結晶充填、および分子間電荷輸送を制御することができることから、最近、ハロゲン化有機半導体材料は大きな関心を集めている⁹。ペントセンの場合、テトラクロロ誘導体はテトラフルオロ誘導体と類似の HOMO エネルギー準位を有するが、テトラクロロ誘導体の LUMO エネルギー準位はテトラフルオロ誘導体よりも低く、塩素化ペントセンの HOMO-LUMO バンドギャップは小さくなる¹⁰。(1) HOMO/LUMO エネルギー準位と電気双極子モーメントに対するサブナフタロシアニンコアに導入されたハロゲン原子の電子的効果、(2) 分子の集積性や溶解度のような分子間相互作用におけるハロゲン原子の役割、(3) 三重項材料への応用のための核のハロゲン化による三重項励起状態の形成の可能性¹¹、および (4) 中間体としてのハロゲン化サブナフタロシアニンのクロスカップリング反応を介したさらなる官能化¹²、のような項目に関して調査するため、ハロゲン化サブナフタロシアニンについて詳細な比較研究を行った。本章では、クロロボロン(III)ヘキサクロロサブナフタロシアニンおよびヘキサヨードサブナフタロシアニンの合成およびそれらの化学的および光学的性質ならびに電子構造を

報告する。

2. 実験

2.1. 溶媒ならびに試薬

合成に際し、脱水溶媒が必要である反応では常法に従って脱水し、蒸留したものを用いた。合成および精製に用いた試薬は、和光純薬工業製、Sigma Aldrich 製および、東京化成製のものをもそのまま使用した。カラムクロマトグラフィーは、関東化学製のフラッシュクロマトグラフィー用中性球状シリカゲル(60N)を担体を用いた。NMR 測定において用いた重溶媒は、Cambridge Isotope Laboratories, Inc. 製のものを使用した。FAB Mass スペクトル測定のマトリックスとして和光純薬株式会社製の *m*-ニトロベンジルアルコール(*m*-NBA)を、また MALDI TOF Mass スペクトル測定のマトリックスとして Sigma Aldrich 製のジスラノールもしくは和光純薬工業社製の α -シアノ-4-ヒドロキシけい皮酸を用いた。また、紫外可視吸収スペクトル測定において用いた溶媒は、和光純薬工業株式会社製分光分析用試薬をそのまま使用した。

2.2. 合成

4,5-Dichlorobenzene-1,2-dimethanol (**8**)

以前報告された手順に従って化合物 **8** を合成した²²。

1 L の三つ口フラスコに、LiAlH₄ (12.3 g, 0.33 mol) および脱水 THF (700 mL) を入れた。脱水 THF (120 mL) に 4,5-ジクロロベンゼン-1,2-ジカルボン酸 (38.87 g, 0.165 mol) を溶かした溶液を-78 °C、Ar 下でゆっくり滴下した。反応混合物を室温にし、一晚還流した。NaOH 水溶液 (10 %、100 mL) を加え、続いて水 (150 mL) および THF (300 mL) を添加し、有機層を分離した。水層を THF で 3 回抽出し、THF 層を有機層と合わせた。合わせた有機層を飽和 NaCl 水溶液で 3 回洗浄し、溶媒を乾燥させた。白色固体をヘキサンおよびジクロロメタンで洗浄した。収量 28.8 g、収率 84 %であった。また、¹H NMR データは公表されたデータ²²と一致した。

¹H-NMR (acetone-*d*₆, 500 MHz): δ (ppm) = 7.64 (s, 2H), 4.67 (d, 4H, *J* = 5.8 Hz), 4.46 (br, 2H).

4,5-Dichlorobenzene-1,2-dicarbaldehyde (**9**)

以前報告された手順に従って化合物 **9** を合成した²²。

500 mL の三つ口フラスコに、脱水ジクロロメタン (100 mL) および塩化オキサリル (10 mL、0.116 mol) を入れた。脱水ジクロロメタン (25 mL) および脱水 DMSO (13.6 mL) の混合物を、Ar 下、-78 °C で攪拌しながらゆっくりと加えた。混合物を 5 分間攪拌した後、脱水 DMSO (15 mL) および脱水ジクロロメタン (15 mL) に溶かした **8** (12.4 g, 59.8 mmol) の溶液をゆっくり加え、混合物を 30 分間攪拌した。続いて、脱水トリエチルアミン (125 mL) をゆっくり加え、10 分間攪拌した。そして、混合物を室温にし、一晚攪拌した。水を加えて反応を終了し、有機層を回収した。水層をジクロロメタンで 3 回洗浄し、ジクロロメタン溶液を有機層と合わせた。有機溶媒を乾燥させ、残渣を、展開溶媒として酢酸エチル:ヘキサン (30:70) を用いるシリカゲルクロマトグラフィーを用いて分離し、**9** を得た。収量 6.1 g、収率 50 %で

あった。また、 $^1\text{H-NMR}$ データは公表されたデータ²²と一致した。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 500 MHz): δ (ppm) = 10.49 (s, 2H), 8.11 (s, 2H).

6,7-Dichloronaphthalene-2,3-dicarbonitrile (**10**)

以前報告された手順に従って化合物 **10** を合成した¹³。

フマル酸ニトリル (0.435 g, 5.41 mmol)、**9** (1.00 g, 4.92 mmol)、および脱水ジクロロメタン (35 mL) を 200 mL の三つ口フラスコに入れた。脱水ジクロロメタン (5.90 mL) で希釈した 1 M トリエチルホスフィン THF (5.90 mL, 5.9 mmol) 溶液を Ar 下、 $-78\text{ }^\circ\text{C}$ でゆっくりと加えた。続いて、DBU (74.9 mg, 0.492 mmol) を加え、混合物を一晩攪拌した。水の添加により反応を終了し、有機層を分離した。水層をジクロロメタンで 3 回洗浄し、ジクロロメタン溶液を有機層と合わせた。有機溶媒を乾燥させ、残渣をヘキサン、ジクロロメタン、アセトンおよびメタノールで洗浄して、**10** を得た。収量 1.05 g、収率 87% であった。また、 $^1\text{H-NMR}$ データは公表されたデータ¹³と一致した。

$^1\text{H-NMR}$ (acetone- d_6 , 500 MHz): δ (ppm) = 8.75 (s, 2H), 8.52 (s, 2H).

Chloroboron(III) 3,4,12,13,21,22-Hexachlorosubnaphthalocyanine (**1**)

1 L の三つ口フラスコに、**10** (1.00 g, 4.06 mmol)、脱水 *p*-キシレン (80 mL)、脱水 *o*-ジクロロベンゼン (80 mL) を入れた。続いて、1 M BCl_3 ヘプタン溶液 (10 mL, 10 mmol) を Ar 下で加えた。反応混合物を $2\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ の速度で $160\text{ }^\circ\text{C}$ まで昇温し、 $160\text{ }^\circ\text{C}$ で 2 時間反応させた。室温に冷却した後、反応混合物を濾過した。濾液を減圧下で乾燥させ、残渣をメタノールおよびヘキサンで洗浄した。固体を、展開溶媒としてクロロホルム : ヘキサン (6 : 4) を用いたシリカゲルカラムクロマトグラフィーで分離した。生成物をジエチルエーテルで洗浄し、トルエンから再結晶して、230 mg (22%) の **1** を得た。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 500 MHz): δ (ppm) = 9.31 (s, 6H), 8.45 (s, 6H). MALDI-TOF MASS: $m/z = 784.2$ [M^+], calcd for $\text{C}_{36}\text{H}_{12}\text{BN}_6\text{Cl}_7$ $m/z = 785.9$. HRMS (FAB): $m/z = 785.9000$, calcd for $^{12}\text{C}_{36}^{1}\text{H}_{12}^{14}\text{N}_6^{35}\text{Cl}_6^{37}\text{Cl}^{11}\text{B}$ $m/z = 785.9007$. UV-visible (*o*-dichlorobenzene) $\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$ (log ϵ): 660 (5.01), 342 (4.71).

Fluoroboron(III) 3,4,12,13,21,22-Hexachlorosubnaphthalocyanine (**2**)

200 mL の三つ口フラスコに、**1** (95 mg, 0.12 mmol)、テトラフルオロホウ酸銀 (66 mg, 0.24 mmol) および脱水 *p*-キシレン (50 mL) を入れ、混合物を室温、Ar 下で 30 分間攪拌した。水を加えて反応を終了した後、溶媒を減圧下で乾燥させた。得られた固体をヘキサン、メタノール、アセトン、ジクロロメタン、クロロホルム、酢酸エチル、28%アンモニア水、ジエチルエーテルで洗浄し、**2** を収量 83 mg、収率 89% で得た。

$^1\text{H-NMR}$ (toluene- d_8 , 500 MHz): δ (ppm) = 8.91 (s, 6H), 7.85 (s, 6H). MALDI-TOF MASS: $m/z = 768.1$ [M^+], calcd for $\text{C}_{36}\text{H}_{12}\text{BN}_6\text{FCl}_6$ $m/z = 767.9$. HRMS (FAB): $m/z = 769.9331$, calcd for $^{12}\text{C}_{36}^{1}\text{H}_{12}^{14}\text{N}_6^{35}\text{Cl}_5^{37}\text{Cl}^{11}\text{B}$ $m/z = 769.9302$. UV-visible (*o*-dichlorobenzene) $\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$ (log ϵ): 655 (5.06), 339 (4.77).

4,5-Diiodophthalimide (12)

以前報告された手順に従って化合物 **12** を合成した²³。

500 mL の三つ口フラスコに 30 % 発煙硫酸 (90 mL)、フタルイミド (22 g, 0.15 mol) およびヨウ素 (38 g, 0.15 mol) を入れ、85 °C で 40 時間反応させた。この混合物を粉碎氷 (600 g) に加えた。濾過により白色固体を回収し、2 % K₂CO₃ 水溶液、飽和 NaNO₂ 水溶液および水で洗浄して、**12** を収量 43.4 g、収率 90 % で得た。

4,5-Diiodobenzene-1,2-dicarboxylic acid (13)

以前報告された手順に従って化合物 **13** を合成した²³。

2 L の三つ口フラスコに、**12** (56.5 g, 0.142 mmol) および 10 % KOH 水溶液 (1.45 L) を入れ、混合物を 100 °C で 20 時間反応させた。pH が 2 未満になるまで 6 M HCl を加え、反応混合物を中和した。白色固体を吸引濾過によって集め **13** を収量 43.4 g、収率 73 % で得た。¹H NMR データは公表されたデータ²³と一致した。

¹H-NMR (DMSO-*d*₆, 500 MHz): δ (ppm) = 8.59 (s, 2H).

4,5-Diiodobenzene-1,2-dimethanol (14)

以前報告された手順に従って化合物 **14** を合成した²³。

3 L の三つ口フラスコに、脱水 THF (1750 mL) および **13** (62.3 g, 149 mmol) を入れた。Ar 下、0 °C で 1 時間にわたって 1 M BH₃ の THF 溶液 (350 mL, 350 mmol) をゆっくりと加えた。その後、混合物を 0 °C で 1 時間攪拌し、次に 66 °C で 40 時間還流した。混合物を冷却した後、飽和 K₂CO₃ 水溶液 (1050 mL) をゆっくり加え、50 °C で 12 時間攪拌した。有機相を分離し、水層を THF で 3 回抽出した。この THF 相と有機相を合わせ、飽和 NaCl 水溶液で 3 回洗浄した。有機溶媒を減圧下で乾燥させた。固体をヘキサン、ジクロロメタンおよび水で洗浄した。生成物を真空乾燥し、**14** を収量 53.5 g、収率 91 % で得た。¹H NMR データは公表されたデータ²³と一致した。

¹H-NMR (acetone-*d*₆, 500 MHz): δ (ppm) = 7.98 (s, 2H), 4.61 (d, 4H), 4.47 (t, 2H).

4,5-Diiodobenzene-1,2-dicarbaldehyde (15)

以前報告された手順に従って化合物 **15** を合成した²³。

500 mL の三つ口フラスコに、脱水ジクロロメタン (116 mL) および塩化オキサリル (6.2 mL, 71.6 mmol) を入れた。脱水ジクロロメタン (24 mL) および脱水 DMSO (11.6 mL) の混合物を、攪拌しながら Ar 下、-78 °C でゆっくりと加えた。混合物を 10 分間攪拌した後、脱水 DMSO (20 mL) および脱水ジクロロメタン (40 mL) に溶かした **14** (9.0 g, 22.8 mmol) の溶液をゆっくり加え、混合物を 8 時間攪拌した。続いて、脱水トリエチルアミン (34 mL) をゆっくり加え、攪拌を 1 時間続けた。その後、混合物を室温で、一晚攪拌した。水を加えて反応を終了し、有機相を分離した。水層をジクロロメタンで 3 回洗浄し、ジクロロメタン相を有機相と合わせた。有機溶媒を乾燥させ、残渣をジクロロメタンおよびヘキサンの混合物で洗浄して **15** を収量 8.67 g、収率 97 % で得た。¹H NMR データは公表されたデータ²³と一致した。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 500 MHz): δ (ppm) = 10.41 (s, 2H), 8.37 (s, 2H).

6,7-Diiodonaphthalene-2,3-dicarbonitrile (**16**)

フマル酸ニトリル (2.60 g, 33.3 mmol)、**15** (10.0 g, 25.9 mmol)、および脱水ジクロロメタン (175 mL) を 500 mL 三口フラスコに入れた。脱水ジクロロメタン (31.1 mL) で希釈した 1 M トリエチルホスフィン THF 溶液 (31.1 mL, 31.1 mmol) を -78°C 、Ar 下でゆっくりと加えた。続いて、DBU (393.5 mg, 2.59 mmol) を加え、混合物を一晩攪拌した。水を加えて反応を終了し、有機相を分離した。水相をジクロロメタンで 3 回洗浄し、ジクロロメタン相を有機相と合わせた。有機溶媒を乾燥させ、残渣をヘキサンおよびメタノールで洗浄して **16** を収量 9.41 g、収率 84 % で得た。

$^1\text{H-NMR}$ (acetone- d_6 , 500 MHz): δ (ppm) = 8.87 (s, 2H), 8.67 (s, 2H). GC-MASS: m/z = 430 [M^+], calcd for $\text{C}_{12}\text{H}_4\text{I}_2\text{N}_2$ m/z 429.8.

Chloroboron(III) 3,4,12,13,21,22-Hexaiodosubnaphthalocyanine (**3**)

200 mL 三口フラスコに、**16** (5.00 g, 16.7 mmol)、脱水 *p*-キシレン (200 mL)、脱水 *o*-ジクロロベンゼン (200 mL) を入れた。続いて、1 M BCl_3 ヘプタン溶液 (23 mL, 23 mmol) を Ar 下で加えた。反応混合物を $2^\circ\text{C}/\text{min}$ で 180°C まで昇温し、 180°C で 1.5 時間反応させた。反応混合物を氷浴中で 30 分間冷却した後、吸引濾過により青色結晶を回収し、ヘキサン、トルエン、およびアセトンで洗浄した。固体を 2 L の CHCl_3 に溶解し、不溶性不純物を吸引濾過により取り除いた。濾液を乾燥させて 3.80 g (73 %) の **3** を得た。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 500 MHz): δ (ppm) = 9.23 (s, 6H), 8.91 (s, 6H). MALDI-TOF MASS: m/z = 1335.6 [M^+], calcd for $\text{C}_{36}\text{H}_{12}\text{BN}_6\text{ClI}_6$ m/z = 1335.5. HRMS (FAB): m/z = 1335.5162, calcd for $^{12}\text{C}_{36}^{1}\text{H}_{12}^{14}\text{N}_6^{35}\text{Cl}^{11}\text{B I}_6$ m/z = 1335.5173. UV-visible (*o*-dichlorobenzene) $\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$ (log ϵ): 668 (5.14), 355 (4.86).

Fluoroboron(III) 3,4,12,13,21,22-Hexaiodosubnaphthalocyanine (**4**)

200 mL 三口フラスコに **3** (100 mg, 0.075 mmol)、テトラフルオロホウ酸銀 (33 mg, 0.12 mmol) および脱水 *p*-キシレン (10 mL) を入れ、混合物を Ar 下、室温で 30 分間攪拌した。水を加えて反応を終了した後、溶媒を減圧下で乾燥させた。得られた固体をヘキサン、メタノール、アセトン、ジクロロメタン、クロロホルム、酢酸エチル、28%アンモニア水およびジエチルエーテルで洗浄し、**4** を収量 70 mg、収率 71 % で得た。

$^1\text{H-NMR}$ (pyridine- d_5 , 500 MHz): δ (ppm) = 9.42 (s, 6H), 9.07 (s, 6H). MALDI-TOF MASS: m/z = 1319.7 [M^+], calcd for $\text{C}_{36}\text{H}_{12}\text{BN}_6\text{FI}_6$ m/z = 1319.6. HRMS (FAB): m/z = 1319.5453, calcd for $^{12}\text{C}_{36}^{1}\text{H}_{12}^{14}\text{N}_6^{19}\text{F}^{11}\text{B I}_6$ m/z = 1319.5469.

2.3. 測定

$^1\text{H NMR}$ スペクトルは、JEOL JNM-ECA500 分光計で記録した。なお、テトラメチルシランを内部標準として使用した。マトリックス支援レーザー脱離イオン化飛行時間型質量

(MALDI-TOF MS) スペクトルを Bruker Daltonics Autoflex Speed 分光計で記録した。高分解能質量スペクトルは、FAB イオン化を用いた二重収束、磁気セクター、高分解能質量分析計、JEOL JMS-700 を用いて得た。紫外可視吸収スペクトルを Agilent 8453 UV-visible spectrometer で記録した。蛍光スペクトルは、Shimadzu RF-5300PC spectrofluorophotometer で記録した。光電子分光法は Riken Keiki の表面分析装置 AC-2 で記録した。励起パルスとして用いた Ti:Sapphire レーザー (Spectra Physics Spitfire XP) からの増幅出力によって操作される光パラメトリック増幅器 (600 nm) からの出力を使用して、ストリークカメラ (Hamamatsu C4330) によりトルエン中の蛍光寿命を測定した。

3. 結果および考察

3.1. ハロゲン化クロロボロン(III)サブナフトロシアニンの合成

今回、ナフトレンのβ位にハロゲン原子を有するクロロボロン(III)サブナフトロシアニンを、対応するジハロナフトレンジカルボニトリルの環状三量化反応により合成した。ここでは、ヘキサクロロおよびヘキサヨード誘導体の合成について報告する。ヘキサクロロサブナフトロシアニン **1** および **2** を、Scheme 3-1 に示すように合成した。また、ジカルボニトリル **10** を文献に従って合成した¹³。サブナフトロシアニン **1** は収率 22 % で合成できた。無置換ナフトレンジカルボニトリルの BCl₃ による環状三量化では、ナフトレン環の塩素化によって塩素化副生成物が生じるが、このような塩素化は **10** の環状三量化では抑制された。したがって、生成物の単離が容易になり、**3** の合成における全ての工程において、カラムクロマトグラフィーでの分離が省かれ、合成経路は大量合成に適したものとなった。さらに、我々は、6,7-ジブromoナフトレン-2,3-ジカルボニトリルの環状三量化を試みた。しかしながら、同定できない様々な副生成物が生じ、目的のヘキサブromoサブナフトロシアニンの単離に失敗した。軸方向配位子変換は Torres's method¹⁴ に従って行われ、フルオロボロン(III)誘導体 **2** を収率 89 % で得た。

ヘキサヨードサブナフトロシアニン **3** および **4** は、Scheme 3-2 に従って同様に合成した。**16** の環状三量化により、ヘキサヨードサブナフトロシアニン **3** が収率 73 % で得られた。**3** の合成の全ての工程において、カラムクロマトグラフィーでの分離は行わず、この合成経路は大量合成に適していると言える。これらのハロゲン化サブナフトロシアニンは、¹H NMR、High Resolution Mass Spectrometry および紫外可視分光法によって合成確認した。

3.2. ハロゲン化クロロボロン(III)サブナフトロシアニンの溶解度及び双極子特性

o-ジクロロベンゼンに対する **1-7** の溶解度を Table 3-1 に示した。一般に、これらの半導電性分子の低い溶解性は、精製およびデバイス製造において問題を引き起こす。ヘキサクロロサブナフトロシアニン **1** および **2** は、無置換のクロロボロン(III)サブナフトロシアニン **7** よりも溶解性が低くなったが、ヘキサヨードサブナフトロシアニン **3** は、より高い溶解性を示した。また、クロロボロン(III)サブナフトロシアニンの溶解性は、軸配位子の塩素をフェノキシ基に変換することによって改善されることが報告されている¹⁵。フルオロボロン誘導体 **2** は、クロロボロン誘導体 **1** よりも低い溶解度を示した。これは、フルオロボロン(III) サブフ

タロシアンが、ほとんどの一般的な有機溶媒に対してクロロボロン(III)またはブromoボロン(III)サブフタロシアンよりも約1桁溶解度が高かった事実とは対照的である¹⁶。また興味深いことに、ヘキサフルオロサブナフタロシアンとヘキサクロロサブナフタロシアンは類似の HOMO/LUMO エネルギー準位を示したが、前者の溶解度は後者よりもはるかに高かった。

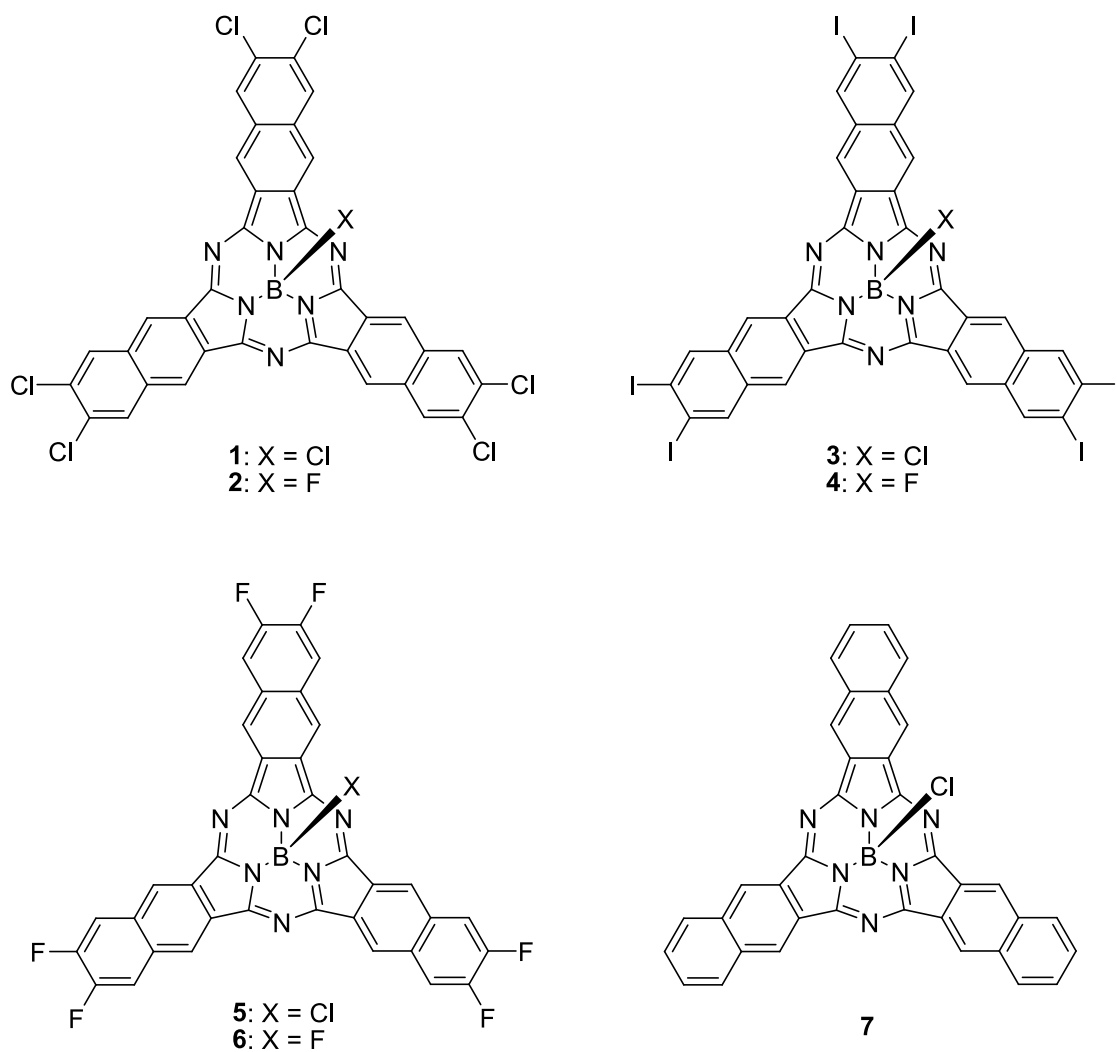
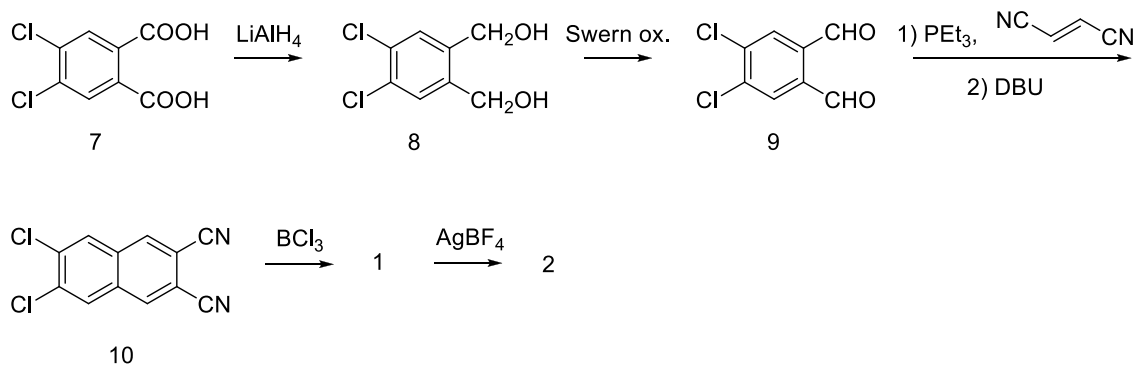
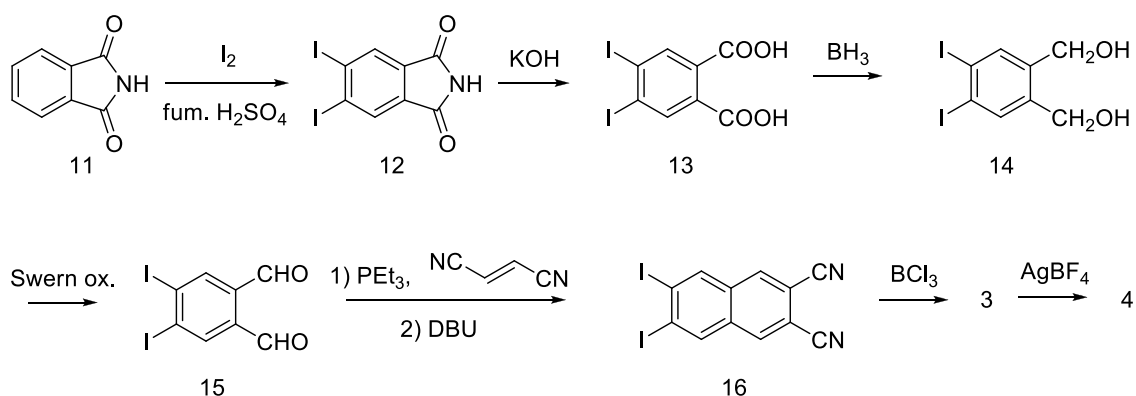


Chart 3-1.



Scheme 3-1.



Scheme 3-2.

Table 3-1. Solubilities of Chloroboron(III) Subnaphthalocyanines **1-5** and **7** in *o*-Dichlorobenzene at 25 °C and Dipole Moments Calculated with DFT MO theory.

	solubility (g/L)	dipole moment (D) ^a
1	3.50	1.51
2	3.09	1.14
3	16.17	3.78
4	--- ^b	2.76
5	34.56	2.39
7	9.04	5.24

^a Dipole moments were calculated with B3LYP/LAN2DZ. ^b Not determined.

DFT分子軌道理論を用いて計算された**1-7**の電気双極子モーメントもTable 3-1に列挙した。無置換のクロロボロン(III)サブナフタロシアニン**7**の電気双極子モーメントはB-Cl結合に平行であり、負電荷がClに向かっている。ハロゲン原子による周辺基置換は、B-Cl結合から生じる双極子モーメントを部分的に相殺し、双極子モーメントの大きさを減少させる。Cl>F>Iの順で炭素-ハロゲン結合の電気双極子が減少し、クロロ誘導体**1**または**2**において双極子モーメントが最小になる。ハロベンゼンの双極子モーメントに対するハロゲンの電子的効果は、文献に記載されているように直接的ではない¹⁷。Clの3d軌道が空であり、Fの2p電子

が π 電子系に逆供与されているため、ClはFより芳香族 π 共役系から π 電子を多く受け取ることができる¹⁸。これらのメカニズムによって、サブナフタロシアニンの双極子特性に対するFおよびClの特異的電子効果を説明することができる。また、軸配位子のClをFに変換することにより、双極子モーメントも減少した。

3.3. HOMO および LUMO エネルギー準位に与えるハロゲン化の影響

フロンティア軌道のエネルギー準位に対するハロゲン置換基の電子的影響を評価するために、HOMO および LUMO エネルギー準位を測定した。空気中での光電子分光法は、ITO ガラス基板上に**1-7**の厚さ数10 nmの薄膜を形成することで測定され、イオン化ポテンシャルが得られた (Table 3-2 参照)。HOMO エネルギー準位はイオン化ポテンシャルから算出され、LUMO エネルギー準位は、**1-7**の薄膜の紫外可視吸収スペクトルから得られた光学バンドギャップとイオン化ポテンシャルを用いて導出された。Table 3-2 に示すように、塩素およびヨウ素置換体では、無置換のクロロボロン(III)サブナフタロシアニン**7**と比較して、HOMO および LUMO エネルギー準位が0.2-0.5 eV安定化された。興味深いことに、ヘキサクロロ誘導体**1**および**2**のHOMO および LUMO エネルギー準位は、ヘキサフルオロ誘導体**5**および**6**のものと類似していることが示された。ラジカルカチオンと中性分子との差としてB3LYP/6-31G (D)を用いたDFT分子軌道理論で計算したイオン化ポテンシャルは、それぞれ6.26 eVと6.15 eVであった。また、分子軌道理論計算は、塩素置換基が、フッ素置換基よりもHOMO エネルギー準位を真空中で安定化させると予測した。Table 3-2 に示した固体状態におけるHOMO および LUMO エネルギー準位は同程度であったが、これは双極子力のような分子間相互作用がフロンティア軌道準位を乱すことを示している。アキシシャルClをFで置換すると、HOMO および LUMO エネルギー準位の両方が0.1 eVだけ不安定化した。

Table 3-2. HOMO and LUMO Energy Levels of Chloroboron(III) Subnaphthalocyanines **1-7** in Solid State Determined by Photoelectron Spectroscopy and Optical Band Gap.

	HOMO (eV)	LUMO (eV)
1	-5.69	-3.96
2	-5.59	-3.86
3	-5.52	-3.82
4	-5.43	--- ^b
5^a	-5.69	-3.92
6^a	-5.67	-3.90
7	-5.30	-3.58

^a Taken from literature.⁸ ^b Not determined.

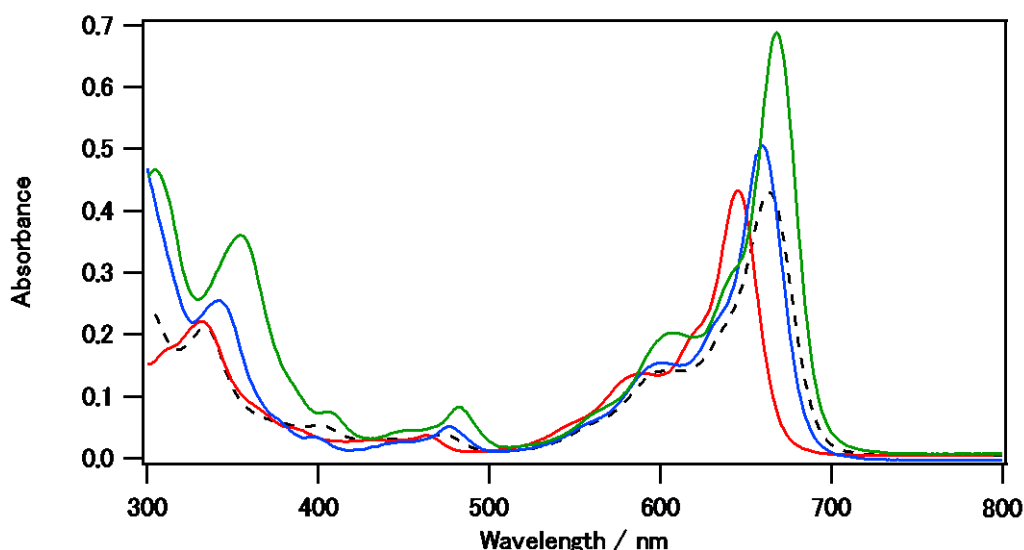


Figure 3-1. UV-visible spectra of **1** (blue), **3** (dark green), and **5** (red) and the parent chloroboron(III) subnaphthalocyanine **7** (dotted line). The concentration was 5×10^{-6} M in *o*-dichlorobenzene.

3.4. ハロゲン化サブナフタロシアニンの光学特性

ハロゲン化サブナフタロシアニンの紫外可視スペクトルを Figure 3-1 に示した。Q 帯における極大吸収は、**5** (F) < **1** (Cl) < **7** (H) < **3** (I) の順にレッドシフトした。モル吸光係数は、 $7 \sim 5 < 1 < 3$ の順に増加した。このようなハロゲン電子効果の傾向は、Table 3-3 に記載した TD-DFT 計算によっても再現された。Q 帯における電子吸収は、HOMO-LUMO 遷移および HOMO-next LUMO 遷移に起因すると考えられる。TD-DFT の計算では、極大吸収はレッドシフトし、振動子強度は $5 < 7 < 1 < 3$ の順に増加した。**3** によって高められた吸光係数を有するより長い波長領域の吸収は、光電変換電池の能動素子としての使用に有効である。**3** の HOMO と LUMO 軌道を Figure 3-2 に示した。HOMO に対してヨード置換基を有する炭素原子の原子軌道の寄与があり、ナフタレン環のβ位のハロゲン置換基がフロンティア分子軌道を摂動することができる。このことが、ピーク最大値およびモル吸光係数の変動をもたらす。Kobayashi らは、フタロシアニンの光学特性を操作するためのフロンティア軌道摂動の重要性を報告した¹⁹。また、Bao らは¹⁰、ペンタセンの四フッ素化反応は親化合物の最大吸収波長に影響を与えなかったが、四塩素化反応は 14 nm のレッドシフトを引き起こすことを報告した。さらに、Loo らは、ヘキサベンゾコロネンの塩素化はフッ素化と比較して LUMO エネルギー準位をより効果的に低下させ、結果として光学バンドギャップが狭まることを報告している^{9d}。これらの効果は、 π 共役系に直接結合した塩素の電子吸引力がより高いことに起因する。フッ素の電気陰性度は塩素より高いが、これらの系において塩素の方がより高い電子吸引力を示した。これらの観察に従うと、サブナフタロシアニンのハロゲン化においては、光学バンドギャップは、**5** (F) < **1** (Cl) < **7** (H) < **3** (I) 誘導体の順で減少することが明らかとなった (Table 3-4 参照)。

Table 3-3. B3LYP/LanL2DZ calculations of UV-visible absorption maxima and oscillator strengths f .

Compound	HOMO - LUMO		HOMO - next LUMO	
	$\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$	f	$\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$	f
1	582.4	0.4622	582.2	0.4623
3	594.2	0.5214	593.9	0.5228
5	572.0	0.4143	571.8	0.4145
7	580.9	0.4185	580.8	0.4185

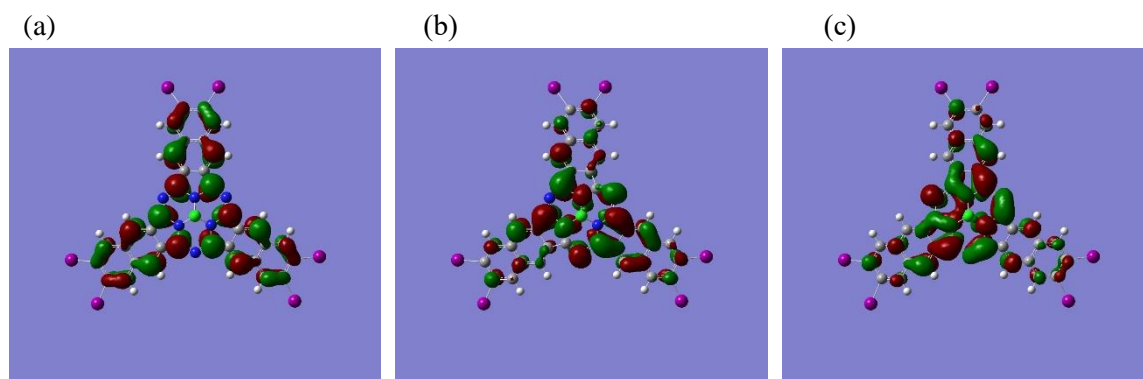


Figure 3-2. HOMO (a) and two degenerated LUMOs (b, c) of **3**. B3LYP/LanL2DZ calculations.

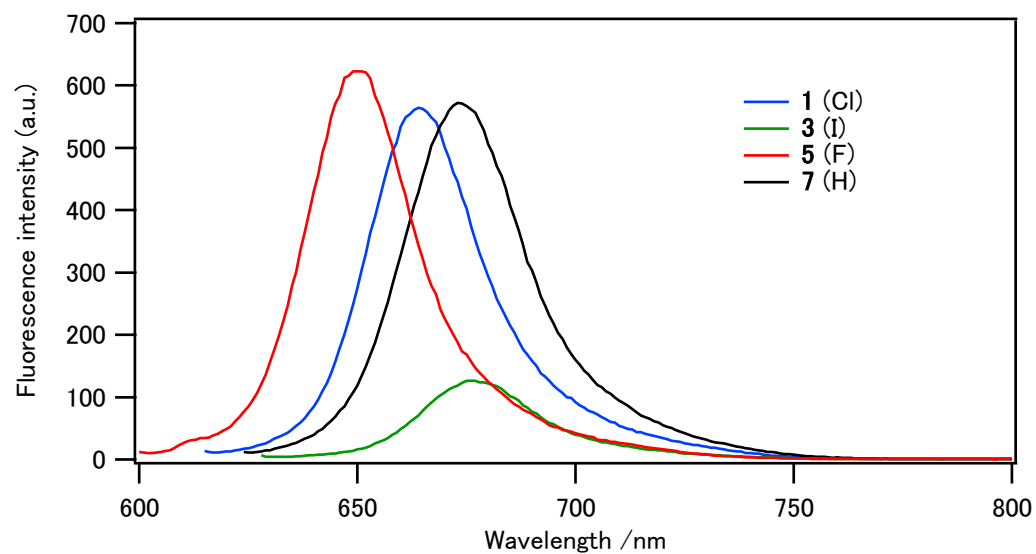


Figure 3-3. Fluorescence spectra of **1**, **3**, **5**, and **7** at 298 K in *o*-dichlorobenzene where the samples were excited at $(\lambda_{\text{max abs}} - 50)$ nm. Each sample has absorbance of 0.02 at the excitation wavelength.

Table 3-4. Absorption and Emission Maxima, Fluorescence Quantum Yields, and Fluorescence Life Times of **1**, **3**, **5** and Parent Chloroboron(III) Subnaphthalocyanine **7**.

	$\lambda_{\text{abs}}/\text{nm}$	$\lambda_{\text{em}}/\text{nm}$	Stokes shift (nm)	Fluorescence quantum yield	Fluorescence life time (ns)
1	660	668	8	0.20	3.23
3	668	676	8	0.05	0.75
5	645	655	10	0.22	3.43
7	664	674	10	0.22	3.11

3.5. ハロゲン化サブナフタロシアニンの蛍光発光

Figure 3-3 に、これらのサブナフタロシアニンの蛍光スペクトルを比較した。吸収および発光データを Table 3-4 にまとめた。ヘキサクロロサブナフタロシアニン **1** は、無置換のサブナフタロシアニン **7** のものと同様の蛍光量子収率を示したが、ヘキサヨードサブナフタロシアニン **3** は、極端に低い蛍光量子収率を示した。また、ヘキサヨード誘導体 **3** の蛍光寿命は、他の誘導体よりも大幅に短かった。大きく減少した蛍光量子収率および短い蛍光寿命は、重原子効果に起因するものだと考えられる。**1**, **3** および **5** の蛍光量子収率は、蛍光量子収率が 0.22 であると報告されている²⁰ 無置換のサブナフタロシアニン **7** を参照化合物として使用することで決定した。Bonnett らはポルフィリン核へのハロゲン化が及ぼす三重項量子収率への影響に関する系統的調査を報告した。メソ位のハロゲン化は、系間交差の量子収率がほぼ一致するため、スピン-軌道結合を効果的に引き起こすが、オクタエチルポルフィリンのピロールおよびピロールの置換基であるアルキル基のハロゲン化は三重項状態を生成する効率が低い²¹。さらに、Bonnett の研究は、ヨウ素が異なる位置に導入されたときに蛍光量子収率が変化する可能性があることを示唆しており、サブナフタロシアニン系においても同様の結果が得られると予想される。

4. 結言

クロロボロン(III)ヘキサクロロ(**1**)とヘキサヨードサブナフタロシアニン(**3**)を合成し、それらの光学特性をクロロボロン(III)ヘキサフルオロサブナフタロシアニン(**5**)および無置換のサブナフタロシアニン(**7**)と比較した。クロロボロン(III)ヘキサクロロサブナフタロシアニン(**1**)は、双極子モーメントが最小であり、*o*-ジクロロベンゼンに対して最も低い溶解度を示した。クロロボロン(III)ヘキサヨードサブナフタロシアニン(**3**)は中程度の双極子モーメントと溶解度を示し、モル吸光係数が最も大きかった。ヘキサヨード誘導体の蛍光量子収率は他の誘導体よりも極端に小さく、三重項材料として使用できることが示唆された。ヘキサクロロ誘導体は、ヘキサフルオロ誘導体と同様のフロンティア軌道エネルギー準位を示した。HOMO および LUMO エネルギー準位は、**5** (F) ~ **1** (Cl) > **3** (I) > **7** (H) の順で安定化した。光学バンドギャップは、**5** (F) > **1** (Cl) > **7** (H) > **3** (I) の順で減少した。サブナフタロシアニンのハロゲン化はフロンティア軌道エネルギー準位の調整を可能にし、これらの誘導体は有機電子デバイスの活性層にとって有望である。

5. 参考文献

- 1 Hains, A. W.; Liang, Z.; Woodhouse, M. A.; Gregg, B. A. *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 6689-6735.
- 2 (a) Kobayashi, N.; Ishizaki, T.; Ishii, K.; Konami, H. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 9096-9110. (b) Morse, G. E.; Bender, T. P. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2012**, *4*, 5055-5068. (c) Claessens, C. G.; Gonzalez-Rodriguez, D.; Rodriguez-Morgade, M. S.; Medina, A.; Torres, T. *Chem. Rev.* **2014**, *114*, 2192-2277.
- 3 (a) Mutolo, K. L.; Mayo, E. I.; Rand, B. P.; Forrest, S. R.; Thompson, M. E. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 8108-8109. (b) Gommans, H.; Aernouts, T.; Verreet, B.; Heremans, P.; Medina, A.; Claessens, C. G.; Torres, T. *Adv. Funct. Mater.* **2009**, *19*, 3435-9. (c) Ma, B.; Woo, C. H.; Miyamoto, Y.; Frechet, J. M. J. *Chem. Mater.* **2009**, *21*, 1413-1417.
- 4 Giribabu, L.; Kumar, C. V.; Surendar, A. R., V. Gopal; Chandrasekharam, M.; Reddy, P. Y. *Synthetic Communications* **2007**, *37*, 4141-4147.
- 5 Morse, G. E.; Gong, I.; Kawar, Y.; Lough, A. J.; Bender, T. P. *Cryst. Growth Des.* **2014**, *14*, 2138-2147.
- 6 Palomares, E.; Martinez-Diaz, M. V.; Torres, T.; Coronado, E. *Adv. Funct. Mater.* **2006**, *16*, 1166-1170.
- 7 Sullivan, P.; Duraud, A.; Hancox, I.; Beaumont, N.; Mirri, G.; Tucker, J. H. R.; Hatton, R. A.; Shipman, M.; Jones, T. S. *Adv. Energy Mater.* **2011**, *1*, 352-255.
- 8 Takao, Y.; Masuoka, T.; Yamamoto, K.; Mizutani, T.; Matsumoto, F.; Moriwaki, K.; Hida, K.; Iwai, T.; Ito, T.; Mizuno, T.; Ohno, T. *Tetrahedron Lett.* **2014**, *55*, 4564-4567.
- 9 (a) Tang, M. L.; Bao, Z. *Chem. Mater.* **2011**, *23*, 446-455. (b) Delgado, M. C. R.; Pigg, K. R.; da Silva Filho, D. A.; Gruhn, N. E.; Sakamoto, Y.; Suzuki, T.; Osuna, R. M.; Casado, J.; Hernandez, V.; Navarrete, J. T. L.; Martinelli, N. G.; Cornil, J.; Sanchez-Carrera, R. S.; Coropceanu, V.; Bredas, J.-L. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 1502-1512. (c) Sanchez-Carrera, R. S.; Odom, S. A.; Kinnibrugh, T. L.; Sajoto, T.; Kim, E.-G.; Timofeeva, T. V.; Barlow, S.; Coropceanu, V.; Marder, S. R.; Bredas, J.-L. *J. Phys. Chem. B* **2010**, *114*, 749-755. (d) Hiszpanski, A. M.; Saathoff, J. D.; Shaw, L.; Wang, H.; Kraya, L.; Luttich, F.; Brady, M. A.; Chabinye, M. L.; Kahn, A.; Clancy, P.; Loo, Y.-L. *Chem. Mater.* **2015**, *27*, 1892-1900.
- 10 Tang, M. L.; Oh, J. H.; Reichardt, A. D.; Bao, Z. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 3733-3740.
- 11 Shao, Y.; Yang, Y. *Adv. Mater.* **2005**, *17*, 2841-2844.
- 12 (a) Gonzalez-Rodriguez, D.; Torres, T. *Eur. J. Org. Chem.* **2009**, 1871-1879. (b) Guilleme, J.; Mayoral, M. J.; Calbo, J.; Arago, J.; Viruela, P. M.; Orti, E.; Torres, T.; Gonzalez-Rodriguez, D. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2015**, *54*, 2543-2547.
- 13 Lin, C.-H.; Lin, K.-H.; Pal, B.; Tsou, L.-D. *Chem. Commun.* **2009**, 803-805.
- 14 Guilleme, J.; Gonzalez-Rodriguez, D.; Torres, T. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 3506-3509.
- 15 Morse, G. E.; Paton, A. S.; Lough, A.; Bender, T. P. *Dalton Trans.* **2010**, *39*, 3915-3922.
- 16 Fulford, M. V.; Jaidka, D.; Paton, A. S.; Morse, G. E.; Brisson, E. R. L.; Lough, A. J.; Bender, T. P. *J. Chem. Eng. Data* **2012**, *57*, 2756-2765.
- 17 Dorosh, O.; Bialkowska-Jaworska, E.; Kisiel, Z.; Pszczolkowski, L. *J. Mol. Spectroscopy* **2007**, *246*, 228-232.

- 18 Ashley, A. E.; Herrington, T. J.; Wildgoose, G. G.; Zaher, H.; Thompson, A. L.; Rees, N. H.; Kramer, T.; O'Hare, D. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 14727-14740.
- 19 Kobayashi, N.; Furuyama, T.; Satoh, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 19642-19645.
- 20 Nonell, S.; Rubio, N.; del Rey, B.; Torres, T. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **2000**, 1091-1094.
- 21 Bonnett, R.; Harriman, A.; Kozyrev, A. N. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1992**, *88*, 763-769.
- 22 Farooq, O. *Synthesis* **1994**, 1035-6.
- 23 Jiang, J.; Kaafarani, B. R.; Neckers, D. C. *J. Org. Chem.* **2006**, *71*, 2155-2158.

第 4 章 周辺置換基の設計によるクロロボロン(III)およびフルオロボロン(III)サブナフトロシ アニンの分子集積性の制御

1. 緒言

ポルフィリンやフトロシアニンのような環状オリゴピロールは、光合成、太陽電池¹、エレクトロルミネセンスデバイス²などの多様な光電システムにおいて、その光学的、酸化還元および半導電特性により、活性材料として広く用いられている重要な色素である。これらの染料の分子集積性の制御に対して多くの努力がなされてきた³。環状オリゴピロールの中で、サブフトロシアニンはユニークな円錐形を有し⁴、 π 共役は円錐形骨格上にある⁵。可視光吸収、酸化還元特性および半導電性に加えて、この分子の π 共役電子系に対してほぼ垂直で大きな双極子モーメントを有する。したがって、分子集積制御は、他の環状オリゴテトラピロールが成し得ない独自の誘電特性をもたらすと予想される。また、サブフトロシアニンの会合制御に関する研究として、9 個のドデシルオキシ基を有するサブフトロシアニンが、電界の存在下で永久的な分極を示す液晶相を形成したことを報告した Torres らの研究がある⁶。

Yamamoto らは、ナフトレン環上に 6 個のハロゲン原子を有するサブナフトロシアニンの合成し、光電変換電池の活性層に用いるために HOMO/LUMO エネルギー準位の調整を報告している⁸。サブフトロシアニンと比較して、サブナフトロシアニンは HOMO-LUMO エネルギーギャップが小さく、600-700 nm の範囲で可視光を吸収する。サブナフトロシアニンのハロゲン化により、p-n 接合部においてフラーレンまたはフルオロサブフトロシアニンとより相性の良い軌道エネルギーが得られることが報告されている⁷。B-Cl 結合の双極子モーメントと C-ハロゲン結合の結合双極子モーメントが逆平行であるため、サブナフトロシアニンの周辺に 6 つのハロゲンを導入すると、サブナフトロシアニンの元の双極子モーメントが相殺される。Table 4-1 に示すように、サブナフトロシアニンの双極子モーメントは、周辺置換基が Cl < F < I < H < 2-フェニルエチニルの順で増加する。従って、ナフトレン環上のアルキニル基の置換は、高度に極性を有するサブナフトロシアニンを得るための魅力的な戦略である。また、B-Cl 誘導体は B-F 誘導体よりも大きな双極子モーメントを示すが、B-Cl 誘導体は B-F 誘導体よりも不安定である。本章では、ヘキサヨードサブナフトロシアニンを中間体としてヘキサ(1-アルキニル)サブナフトロシアニンおよびヘキサ(2-アリールエチニル) サブナフトロシアニンに変換されること、そして、周辺置換基の変換ならびに軸配位子の Cl から F への変換が、これらのサブナフトロシアニン誘導体の分子集積性を効果的に制御できることを報告する。

Table 4-1. Dipole moments of chloroboron(III) and fluoroboron(III) subnaphthalocyanines calculated with *ab initio* molecular orbital theory.^a

Peripheral Substituent (R)	Dipole moment/D	
	X = Cl	X = F
Cl	1.51	0.22
F	2.61	1.08
I	3.78	2.76
H	5.24	3.91
PhC≡C-	6.32	4.88

^a B3LYP/LAN2DZ for R = I, B3LYP/6-31G(D) for others.

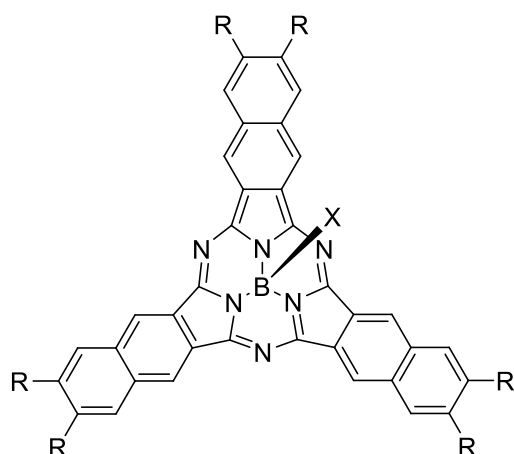


Chart 4-1.

2. 実験

2.1. 溶媒ならびに試薬

合成に際し、脱水溶媒が必要である反応では常法に従って脱水し、蒸留したものを用いた。合成および精製に用いた試薬は、和光純薬工業製、Sigma Aldrich 製および、東京化成製のものでそのまま使用した。カラムクロマトグラフィーは、関東化学製のフラッシュクロマトグラフィー用中性球状シリカゲル(60N)を担体を用いた。NMR 測定において用いた重溶媒は、Cambridge Isotope Laboratories, Inc. 製のものを使用した。FAB Mass スペクトル測定のマトリックスとして和光純薬株式会社製の *m*-ニトロベンジルアルコール(*m*-NBA)を、また MALDI TOF Mass スペクトル測定のマトリックスとして Sigma Aldrich 製のジスラノールもしくは和光純薬工業社製の α -シアノ-4-ヒドロキシけい皮酸を用いた。また、紫外可視吸収スペクトル測定において用いた溶媒は、和光純薬工業株式会社製分光分析用試薬をそのまま使用した。

2.2. 合成

1a.

100 mL 三つ口フラスコに、**3** (68 mg, 0.051 mmol)、ヨウ化銅 (10 mg, 0.053 mmol)、Pd(PPh₃)₄ (30 mg, 0.026 mmol)、脱水トルエン (30 mL) およびトリエチルアミン (5.0 mL) を加えた。1-ヘキシシン (1.43 g, 17.4 mmol) を加え、混合物を 40 °C、Ar 下で 20 時間攪拌した。水の添加により反応を終了し、有機層を分離した。水層をジクロロメタンで 3 回洗浄し、ジクロロメタン溶液を有機層と合わせた。有機溶媒を留去し、残渣をトルエンを用いたシリカゲルカラムクロマトグラフィーで分離し、**1a** (3.8 mg, 7%) を得た。

¹H-NMR (CDCl₃, 500 MHz): δ (ppm) = 9.25 (s, 6H), 8.36 (s, 6H), 2.58 (t, 12H), 1.76-1.66 (m, 12H), 1.65-1.57 (m, 12H), 1.02 (t, 18H). ¹³C-NMR (CDCl₃, 125 MHz): δ (ppm) 148.74, 132.97, 131.94, 128.88, 124.98, 121.64, 95.97, 79.61, 30.87, 22.11, 19.57, 13.77. MALDI-TOF mass: *m/z* = 1061.3 [(M+H)⁺], calcd for C₇₂H₆₇BN₆Cl *m/z* = 1061.5. HRMS (FAB): *m/z* = 1060.5144, calcd for ¹²C₇₂¹H₆₆¹⁴N₆³⁵Cl ¹¹B *m/z* = 1060.5131. Visible (dichloromethane) λ_{max}/nm (log ε): 675 (5.05).

1b.

100 mL 三つ口フラスコに、**3** (68 mg, 0.051 mmol)、ヨウ化銅 (10 mg, 0.053 mmol)、Pd(PPh₃)₄ (30 mg, 0.026 mmol)、脱水トルエン (30 mL) およびトリエチルアミン (5.0 mL) を加えた。1-テトラデシン (800 mg, 4.12 mmol) を加え、混合物を 40 °C、Ar 下で 20 時間攪拌した。水の添加により反応を終了し、有機層を分離した。水層をジクロロメタンで 3 回洗浄し、ジクロロメタン溶液を有機層と合わせた。有機溶媒を留去し、残渣をトルエンを用いたシリカゲルカラムクロマトグラフィーで分離し、**1b** (5.3 mg, 6%) を得た。

¹H-NMR (CDCl₃, 500 MHz): δ (ppm) = 9.26 (s, 6H), 8.35 (s, 6H), 2.57 (t, 12H), 1.74-1.70 (m, 12H), 1.42-1.22 (m, 108H), 0.88 (t, 18H). ¹³C-NMR (CDCl₃, 125 MHz): δ (ppm) 148.86, 132.94, 131.96, 128.93, 125.05, 121.66, 96.11, 79.57, 31.95, 29.75, 29.71, 29.66, 29.40, 29.35, 29.10, 28.87, 22.71, 19.91, 14.14. MALDI-TOF mass: *m/z* = 1734.4 [(M+H)⁺], calcd for C₁₂₀H₁₆₃BN₆Cl *m/z* = 1734.3. Visible (dichloromethane) λ_{max}/nm (log ε): 678 (5.04).

1c.

100 mL 三つ口フラスコに、**3** (68 mg, 0.051 mmol)、ヨウ化銅 (10 mg, 0.053 mmol)、Pd(PPh₃)₄ (30 mg, 0.026 mmol)、脱水トルエン (30 mL) およびトリエチルアミン (5.0 mL) を加えた。エチルベンゼン (310 mg, 3.03 mmol) を加え、混合物を 40 °C、Ar 下で 20 時間攪拌した。水の添加により反応を終了し、有機層を分離した。水層をジクロロメタンで 3 回洗浄し、ジクロロメタン溶液を有機層と合わせた。有機溶媒を留去し、残渣をトルエンを用いたシリカゲルカラムクロマトグラフィーで分離し、**1c** (4.8 mg, 8%) を得た。

¹H-NMR (CDCl₃, 500 MHz): δ (ppm) = 9.25 (s, 6H), 8.51 (s, 6H), 7.73-7.60 (m, 12H), 7.45-7.33 (m, 18H). MALDI-TOF mass: *m/z* = 1181.2 [(M+H)⁺], calcd for C₈₄H₄₃BN₆Cl *m/z* = 1181.3. HRMS (FAB): *m/z* = 1180.3259, calcd for ¹²C₈₄¹H₄₂¹⁴N₆³⁵Cl ¹¹B *m/z* = 1180.3253. Visible (dichloromethane) λ_{max}/nm (log ε): 682 (5.05).

1d.

100 mL 三つ口フラスコに、**3** (68 mg, 0.051 mmol)、ヨウ化銅 (10 mg, 0.053 mmol)、Pd(PPh₃)₄ (30 mg, 0.026 mmol)、脱水トルエン (30 mL) およびトリエチルアミン (5.0 mL) を加えた。*p*-プロピルフェニルアセチレン (440 mg, 3.05 mmol) を加え、混合物を 40 °C、Ar 下で 20 時間攪拌した。水の添加により反応を終了し、有機層を分離した。水層をジクロロメタンで 3 回洗浄し、ジクロロメタン溶液を有機層と合わせた。有機溶媒を留去し、残渣をトルエンを用いたシリカゲルカラムクロマトグラフィーで分離し、**1d** (5.8 mg, 8 %) を得た。

¹H-NMR (CDCl₃, 500 MHz): δ (ppm) = 9.25 (s, 6H), 8.49 (s, 6H), 7.58 (d, 12H, 5 Hz), 7.21 (d, 12H, 5 Hz), 2.64 (t, 12H), 1.72-1.65 (m, 12H), 0.98 (t, 18H). MALDI-TOF mass: *m/z* = 1432.8 [M⁺], calcd for C₁₀₂H₇₈BN₆Cl *m/z* = 1432.6. Visible (dichloromethane) λ_{max}/nm (log ε): 685 (5.06).

1e.

100 mL 三つ口フラスコに、**3** (68 mg, 0.051 mmol)、ヨウ化銅 (10 mg, 0.053 mmol)、Pd(PPh₃)₄ (30 mg, 0.026 mmol)、脱水トルエン (30 mL) およびトリエチルアミン (5.0 mL) を加えた。*p*-エチルヘキシルベンゼン (570 mg, 3.06 mmol) を加え、混合物を 40 °C、Ar 下で 20 時間攪拌した。水の添加により反応を終了し、有機層を分離した。水層をジクロロメタンで 3 回洗浄し、ジクロロメタン溶液を有機層と合わせた。有機溶媒を留去し、残渣をトルエンを用いたシリカゲルカラムクロマトグラフィーで分離し、**1e** (5.1 mg, 6 %) を得た。

¹H-NMR (CDCl₃, 500 MHz): δ (ppm) = 9.26 (s, 6H), 8.50 (s, 6H), 7.58 (d, 12H, 5 Hz), 7.21 (d, 12H, 5 Hz), 2.66 (t, 12H), 1.66-1.62 (m, 12H), 1.40-1.29 (m, 36H), 0.91 (t, 18H). MALDI-TOF mass: *m/z* = 1686.1 [(M+H)⁺], calcd for C₁₂₀H₁₁₅BN₆Cl *m/z* = 1685.9. Visible (dichloromethane) λ_{max}/nm (log ε): 685 (5.06).

1f.

100 mL 三つ口フラスコに、**3** (68 mg, 0.051 mmol)、ヨウ化銅 (10 mg, 0.053 mmol)、Pd(PPh₃)₄ (30 mg, 0.026 mmol)、脱水トルエン (30 mL) およびトリエチルアミン (5.0 mL) を加えた。*p*-エチル(ヘキシルオキシ)ベンゼン (620 mg, 3.06 mmol) を加え、混合物を 40 °C、Ar 下で 20 時間攪拌した。水の添加により反応を終了し、有機層を分離した。水層をジクロロメタンで 3 回洗浄し、ジクロロメタン溶液を有機層と合わせた。有機溶媒を留去し、残渣をトルエンを用いたシリカゲルカラムクロマトグラフィーで分離し、**1e** (2.7 mg, 3 %) を得た。

¹H-NMR (CDCl₃, 500 MHz): δ (ppm) = 9.29 (s, 6H), 8.49 (s, 6H), 7.59 (d, 12H, 10 Hz), 6.92 (d, 12H, 10 Hz), 4.01 (t, 12H), 1.84-1.79 (m, 12H), 1.51-1.47 (m, 12H), 1.42-1.32 (m, 24H), 0.93 (t, 18H). MALDI-TOF mass: *m/z* = 1781.1 [M⁺], calcd for C₁₂₀H₁₁₄BN₆O₆Cl *m/z* = 1780.9. Visible (dichloromethane) λ_{max}/nm (log ε): 683 (5.04).

2a.

100 mL 三つ口フラスコに、**4** (68 mg, 0.052 mmol)、ヨウ化銅 (10 mg, 0.053 mmol)、Pd(PPh₃)₄ (30 mg, 0.026 mmol)、脱水 DMSO (30 mL) およびトリエチルアミン (5.0 mL) を加えた。

1-ヘキシシン (1.40 g, 17.0 mmol) を加え、混合物を 40 °C、Ar 下で 20 時間攪拌した。水の添加により反応を終了し、有機層を分離した。水層をジクロロメタンで 3 回洗浄し、ジクロロメタン溶液を有機層と合わせた。有機溶媒を留去し、少量の DMSO を含む残留油をトルエンを用いたシリカゲルカラムクロマトグラフィーで分離し、**2a** (10.1 mg, 19 %) を得た。

¹H-NMR (CDCl₃, 500 MHz): δ (ppm) = 9.22 (s, 6H), 8.34 (s, 6H), 2.58 (t, 12H), 1.73-1.68 (m, 12H), 1.63-1.58 (m, 12H), 1.01 (t, 18H). MALDI-TOF mass: *m/z* = 1044.7 [M⁺], calcd for C₇₂H₆₆BN₆F *m/z* = 1044.5. HRMS (FAB): *m/z* = 1044.5413, calcd for ¹²C₇₂¹H₆₆¹⁴N₆¹⁹F ¹¹B *m/z* = 1044.5426. Visible (dichloromethane) λ_{max}/nm (log ε): 669 (5.05).

2b.

100 mL 三つ口フラスコに、**4** (68 mg, 0.052 mmol)、ヨウ化銅 (10 mg, 0.053 mmol)、Pd(PPh₃)₄ (30 mg, 0.026 mmol)、脱水 DMSO (30 mL) およびトリエチルアミン (5.0 mL) を加えた。1-テトラデシン (600 g, 3.08 mmol) を加え、混合物を 40 °C、Ar 下で 20 時間攪拌した。水の添加により反応を終了し、有機層を分離した。水層をジクロロメタンで 3 回洗浄し、ジクロロメタン溶液を有機層と合わせた。有機溶媒を留去し、少量の DMSO を含む残留油をトルエンを用いたシリカゲルカラムクロマトグラフィーで分離し、**2b** (14.0 mg, 16 %) を得た。

¹H-NMR (CDCl₃, 500 MHz): δ (ppm) = 9.21 (s, 6H), 8.33 (s, 6H), 2.57 (t, 12H), 1.75-1.69 (m, 12H), 1.42-1.25 (m, 108H), 0.87 (t, 18H). MALDI-TOF mass: *m/z* = 1717.5 [M⁺], calcd for C₁₂₀H₁₆₂BN₆F *m/z* = 1717.3. Visible (dichloromethane) λ_{max}/nm (log ε): 671 (5.04).

2c.

100 mL 三つ口フラスコに、**4** (68 mg, 0.052 mmol)、ヨウ化銅 (10 mg, 0.053 mmol)、Pd(PPh₃)₄ (30 mg, 0.026 mmol)、脱水 DMSO (30 mL) およびトリエチルアミン (5.0 mL) を加えた。エチルベンゼン (310 mg, 3.03 mmol) を加え、混合物を 40 °C、Ar 下で 20 時間攪拌した。次に、ヘキサンを反応溶液に加え、混合物を濾過し、濾液を除去した。得られた固体をヘキサン、メタノール、アセトン、ジクロロメタン、クロロホルム、酢酸エチル、28%アンモニア水およびジエチルエーテルで洗浄し、**2c** (5.9 mg, 10 %) を得た。

MALDI-TOF mass: *m/z* = 1164.3 [M⁺], calcd for C₈₄H₄₂BN₆F *m/z* = 1164.4. Visible (dichloromethane) λ_{max}/nm (log ε): 677 (5.01).

2d.

100 mL 三つ口フラスコに、**4** (68 mg, 0.052 mmol)、ヨウ化銅 (10 mg, 0.053 mmol)、Pd(PPh₃)₄ (30 mg, 0.026 mmol)、脱水 DMSO (30 mL) およびトリエチルアミン (5.0 mL) を加えた。*p*--プロピルフェニルアセチレン (440 mg, 3.05 mmol) を加え、混合物を 40 °C、Ar 下で 20 時間攪拌した。反応液をトルエンを用いたシリカゲルカラムクロマトグラフィーで分離し、溶媒を減圧除去した。得られた固体をヘキサンで洗浄し、クロロホルムで再結晶することにより、**2d** (14.4 mg, 20 %) を得た。

¹H-NMR (CDCl₃, 500 MHz): δ (ppm) = 9.11 (s, 6H), 8.42 (s, 6H), 7.54 (d, 12H, 5 Hz), 7.15 (m, 12H,

10 Hz), 2.62 (t, 12H), 1.69-1.64 (m, 12H), 0.98 (t, 18H). MALDI-TOF mass: $m/z = 1416.6$ [M^+], calcd for $C_{102}H_{78}BN_6F$ $m/z = 1416.6$. Visible (dichloromethane) λ_{\max}/nm (log ϵ): 678 (5.06).

2e.

100 mL 三つ口フラスコに、**4** (68 mg, 0.052 mmol)、ヨウ化銅 (10 mg, 0.053 mmol)、Pd(PPh₃)₄ (30 mg, 0.026 mmol)、脱水 DMSO (30 mL) およびトリエチルアミン (5.0 mL) を加えた。*p*-エチニルヘキシルベンゼン (570 mg, 3.06 mmol) を加え、混合物を 40 °C、Ar 下で 20 時間攪拌した。水の添加により反応を終了し、有機層を分離した。水層をジクロロメタンで 3 回洗浄し、ジクロロメタン溶液を有機層と合わせた。有機溶媒を留去し、少量の DMSO を含む残留油をトルエンを用いたシリカゲルカラムクロマトグラフィーで分離し、**2e** (18.7 mg, 22 %) を得た。

¹H-NMR (CDCl₃, 500 MHz): δ (ppm) = 9.04 (s, 6H), 8.39 (s, 6H), 7.53 (d, 12H, 10 Hz), 7.11 (d, 12H, 5 Hz), 2.63 (t, 12H), 1.65-1.61 (m, 12H), 1.42-1.25 (m, 36H), 0.92 (t, 18H). MALDI-TOF mass: $m/z = 1668.9$ [M^+], calcd for $C_{120}H_{114}BN_6F$ $m/z = 1668.9$. Visible (dichloromethane) λ_{\max}/nm (log ϵ): 678 (5.06).

2f.

100 mL 三つ口フラスコに、**4** (68 mg, 0.052 mmol)、ヨウ化銅 (10 mg, 0.053 mmol)、Pd(PPh₃)₄ (30 mg, 0.026 mmol)、脱水 DMSO (30 mL) およびトリエチルアミン (5.0 mL) を加えた。*p*-エチニル(ヘキシルオキシ)ベンゼン (620 mg, 3.06 mmol) を加え、混合物を 40 °C、Ar 下で 20 時間攪拌した。水の添加により反応を終了し、有機層を分離した。水層をジクロロメタンで 3 回洗浄し、ジクロロメタン溶液を有機層と合わせた。有機溶媒を留去し、少量の DMSO を含む残留油をトルエンを用いたシリカゲルカラムクロマトグラフィーで分離し、**2f** (24.3 mg, 27 %) を得た。

¹H-NMR (CDCl₃, 500 MHz): δ (ppm) = 8.88 (s, 6H), 8.28 (s, 6H), 7.51 (d, 12H, 10 Hz), 6.81 (d, 12H, 10 Hz), 3.95 (t, 12H), 1.85-1.78 (m, 12H), 1.53-1.45 (m, 12H), 1.43-1.30 (m, 24H), 0.95 (t, 18H). MALDI-TOF mass: $m/z = 1765.0$ [M^+], calcd for $C_{120}H_{114}BN_6O_6F$ $m/z = 1764.9$. Visible (dichloromethane) λ_{\max}/nm (log ϵ): 681 (5.05).

2g.

100 mL 三つ口フラスコに、**4** (68 mg, 0.052 mmol)、ヨウ化銅 (10 mg, 0.053 mmol)、Pd(PPh₃)₄ (30 mg, 0.026 mmol)、脱水 DMSO (30 mL) およびトリエチルアミン (5.0 mL) を加えた。5-エチニル-1,2,3-トリ(ヘキシルオキシ)ベンゼン (1.23 g, 3.05 mmol) を加え、混合物を 40 °C、Ar 下で 20 時間攪拌した。水の添加により反応を終了し、有機層を分離した。水層をジクロロメタンで 3 回洗浄し、ジクロロメタン溶液を有機層と合わせた。有機溶媒を留去し、少量の DMSO を含む残留油をトルエンを用いたシリカゲルカラムクロマトグラフィーで分離し、**2g** (15.1 mg, 10 %) を得た。

¹H-NMR (CDCl₃, 500 MHz): δ (ppm) = 9.33 (s, 6H), 8.51 (s, 6H), 6.58 (s, 12H), 3.98 (t, 12H), 3.89 (t,

24H), 1.82-1.68 (m, 36H), 1.53-1.40 (m, 36H), 1.39-1.27 (m, 72H), 0.97-0.80 (m, 54H). $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 125 MHz): δ (ppm) 153.14, 150.29, 139.54, 132.74, 132.18, 129.34, 124.27, 121.96, 117.28, 110.19, 95.67, 87.08, 73.54, 69.10, 31.78, 31.62, 30.33, 29.33, 25.82, 25.77, 22.71, 22.65, 14.10, 14.05. MALDI-TOF mass: $m/z = 2966.0$ [M^+], calcd for $\text{C}_{192}\text{H}_{258}\text{BN}_6\text{O}_{18}\text{F}$ $m/z = 2966.0$. Visible (dichloromethane) $\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$ ($\log \epsilon$): 678 (5.06).

5-Bromo-1,2,3-tri(hexyloxy)benzene (**13**).

5-ブロモ-1,2,3-トリメトキシベンゼン 4.9 g (20 mmol) を 100 mL のジクロロメタンに溶解し、溶液を $-78\text{ }^\circ\text{C}$ に冷却後、60 mL の BBr_3 (1 M ジクロロメタン溶液) を加えた。混合物を 4 時間かけて室温にし、60 時間攪拌した。反応物を氷水でクエンチし、混合物を酢酸エチル (40 mL \times 3) で抽出した。有機層を減圧下で乾燥させ、5-ブロモ-1,2,3-ベンゼントリオール 4.3 g を白色固体として得、これを直接次の反応に使用した。この固体を 100 mL の DMF に溶解し、Ar で 15 分間バブリングすることによって溶液を脱気し、次いで 24.0 g の K_2CO_3 (173 mmol) を加えた。混合物を室温で 10 分間攪拌し、次いで 12.8 g の 1-ブロモヘキサン (77.3 mmol) を加えた。混合物を $60\text{ }^\circ\text{C}$ で 4 時間反応させた。冷却後、氷水を加えて反応を終了させた。この溶液を酢酸エチル (50 mL \times 2) で洗浄した。有機溶媒を留去し、残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィー (n -ヘキサン/DCM = 1 : 1) で分離し、白色粉末として 6.2 g (65 %) の **13** を得た。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 500 MHz): δ (ppm) = 6.67 (s, 2H), 3.92 (m, 6H), 1.84-1.67 (m, 6H), 1.57-1.23 (m, 18H), 0.94-0.85 (m, 9H). MALDI-TOF mass: $m/z = 456.2$ [M^+], calcd for $\text{C}_{24}\text{H}_{41}\text{BrO}_3$ $m/z = 456.2$.

1,2,3-Tri(hexyloxy)-5-[2-(trimethylsilyl)ethynyl]benzene (**14**).

100 mL 三つ口フラスコに、**13** (5.0 g, 11 mmol)、ヨウ化銅 (100 mg, 0.53 mmol)、 $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (1.5 g, 1.3 mmol) およびピペリジン (30 mL) を入れた。トリメチルシリルアセチレン (1.53 g, 15.6 mmol) を加え、混合物を $80\text{ }^\circ\text{C}$ 、Ar 下で 12 時間攪拌した。20 mL の 2 M 塩化アンモニウム水溶液を加えて反応を終了させた。混合物をジエチルエーテル (100 mL \times 3) およびジクロロメタン (100 mL \times 2) で抽出した。有機溶媒を留去し、残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィー (n -ヘキサン/DCM = 1 : 1) で分離し、5.1 g (98 %) の **14** を得た。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 500 MHz): δ (ppm) = 6.66 (s, 2H), 3.97-3.93 (m, 6H), 1.81-1.69 (m, 6H), 1.49-1.28 (m, 18H), 0.92-0.87 (m, 9H). MALDI-TOF mass: $m/z = 497.4$ [$(\text{M}+\text{Na})^+$], calcd for $\text{C}_{29}\text{H}_{50}\text{O}_3\text{SiNa}$ $m/z = 497.3$.

5-Ethynyl-1,2,3-tri(hexyloxy)benzene (**15**).

化合物 **2** (4.0 g, 8.4 mmol) を 40 mL のジクロロメタンおよび 40 mL のメタノールに溶解し、3.50 g の炭酸カリウム (25.4 mmol) を加えた。その後、混合物を室温で 4 時間攪拌した。20 mL の水を加えて反応を終了した。この溶液をジクロロメタン (100 mL \times 2) で洗浄した。有機層を減圧下で乾燥させ、残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィー (n -ヘキサン/DCM = 4 : 1) で精製して、2.9 g の生成物 **15** (86 %) を得た。 $^1\text{H-NMR}$ スペクトルは文献で報告さ

れたものと同一であった²⁸。

¹H-NMR (CDCl₃, 500 MHz): δ (ppm) = 6.69 (s, 2H), 3.98-3.93 (m, 6H), 2.99 (s, 1H), 1.81-1.70 (m, 6H), 1.49-1.30 (m, 18H), 0.92-0.88 (m, 9H). MALDI-TOF mass: m/z = 425.3 [(M+Na)⁺], calcd for C₂₆H₄₂O₃Na m/z = 425.3.

2.3. 測定

¹H および ¹³C 核磁気共鳴 (NMR) スペクトルは、内部基準 (0 ppm) としてテトラメチルシランを用いて JEOL JNM-ECX DELTA 分光計で記録した。Bruker Autoflex Speed 質量分析計を用いて、マトリックス支援レーザー脱離/イオン化飛行時間型 (MALDI-TOF) 質量スペクトルを得た。高分解能 FAB MS スペクトルは、JEOL JMS-700 MStation を用いて記録した。ゲル浸透 HPLC は、Tosoh TSKgel G2000H を固定相とし、トルエンを展開溶媒として用いた Shimadzu 液体クロマトグラフィー LC-6AD を用いて行った。粉末 X 線回折を Cu-K α 線を有する Rigaku SmartLab 回折計で記録した。低角領域 2-5° の 2 θ は、0D 検出器で記録され、広角領域 3-40° の 2 θ は、1D シリコンストリップ検出器で記録された。可変温度 XRD は、サーモスタット付き Pt ホルダーに入れたケイ酸塩ガラス上のサブナフトロシアニンの薄膜について記録した。融点は、偏光光学顕微鏡 Nikon Eclipse LV100 POL を用いて Mettler-Torreda FP82HT ホットステージ上で 2 °C/min の速度で加熱し、2 枚のガラスの間に挟まれた試料の変化を観察することによって決定した。分子軌道計算は Gaussian 09 で行った²⁷。

3. 結果および考察

3.1. クロロボロン(III)あるいはフルオロボロン(III)誘導体におけるヘキサ(1-アルキニル)サブナフトロシアニンとヘキサ(2-アリールエチニル)サブナフトロシアニンの合成

Chart 4-1 に、本章で検討したサブナフトロシアニンの構造を示した。また、クロロボロン(III)サブナフトロシアニン **1a-f** およびフルオロボロン(III)サブナフトロシアニン **2a-g** への合成経路を Scheme 4-1 に示した。クロロボロン(III) 3,4,12,13,21,22-ヘキサヨードサブナフトロシアニンを文献に従って合成した⁸⁹。Bender らは、BCl₃ の存在下での無置換 2,3-ナフトレンジカルボニトリルの環状三量化は、ナフトレン環を有する塩素化副生成物を生成させたと報告したが¹⁰、6,7-ジヨード-2,3-ナフトレンジカルボニトリル **11** の環状三量化は、ナフトレン環のヨウ素基による求電子置換の不活性化によりそのような副生成物を発生させなかった。したがって、**3** の分離は容易であった。菌頭カップリングを用いてヘキサヨードサブナフトロシアニン **3** のヨウ素をアルキニル基で置換した¹¹。B-Cl 誘導体 **1a-f** を展開溶媒にトルエンを用いたシリカゲルカラムクロマトグラフィーにより単離した。Torres が用いた手順¹²による軸配位子 C1 の F への変換で、フルオロボロン(III) 3,4,12,13,21,22-ヘキサヨードサブナフトロシアニン **4** を得た。B-F 誘導体 **2a-g** は、菌頭カップリングによりフルオロボロン(III) ヘキサヨードサブナフトロシアニン **4** を用いて同様に合成され、**2c** を除いて、シリカゲルカラムクロマトグラフィーを用いて精製した。**2c** の場合、有機溶媒への溶解性が低いため、反応混合物にヘキサンを加えて結晶化させ、結晶を有機溶媒で洗浄し、減圧乾燥した。**2g** のカップリング成分である前駆体 **15** を文献に従って合成した (Scheme 4-2)¹³。これらのサブナフト

ロシアニンは、 ^1H NMR、 ^{13}C NMR、MALDI-TOF 質量分析、高分解能 FAB 質量分析および紫外可視分光法によって同定した。また、純度は、ゲル透過 HPLC によって調べた。HPLC 分析により、シリカゲルカラム精製前には、ペンタまたはテトラ置換副生成物が混ざっていることが確認でき、精製後、これらの不純物のピークがなくなっていることを確認した。菌頭カップリングの単離収率を Table 4-2 に示した。B-Cl 誘導体 **1** については菌頭カップリングによる収率は 3-8 %であったが、B-F 誘導体 **2** については 10-27 %であった。B-Cl 誘導体 **1** の収率がより低いのは不安定な B-Cl 結合によるものと考えられる。また、B-F 誘導体 **2** は B-Cl 誘導体 **1** の軸配位子 Cl を F に変換することでも合成されたが、不安定な B-Cl 結合のために、この経路では全体の収率が低かった。

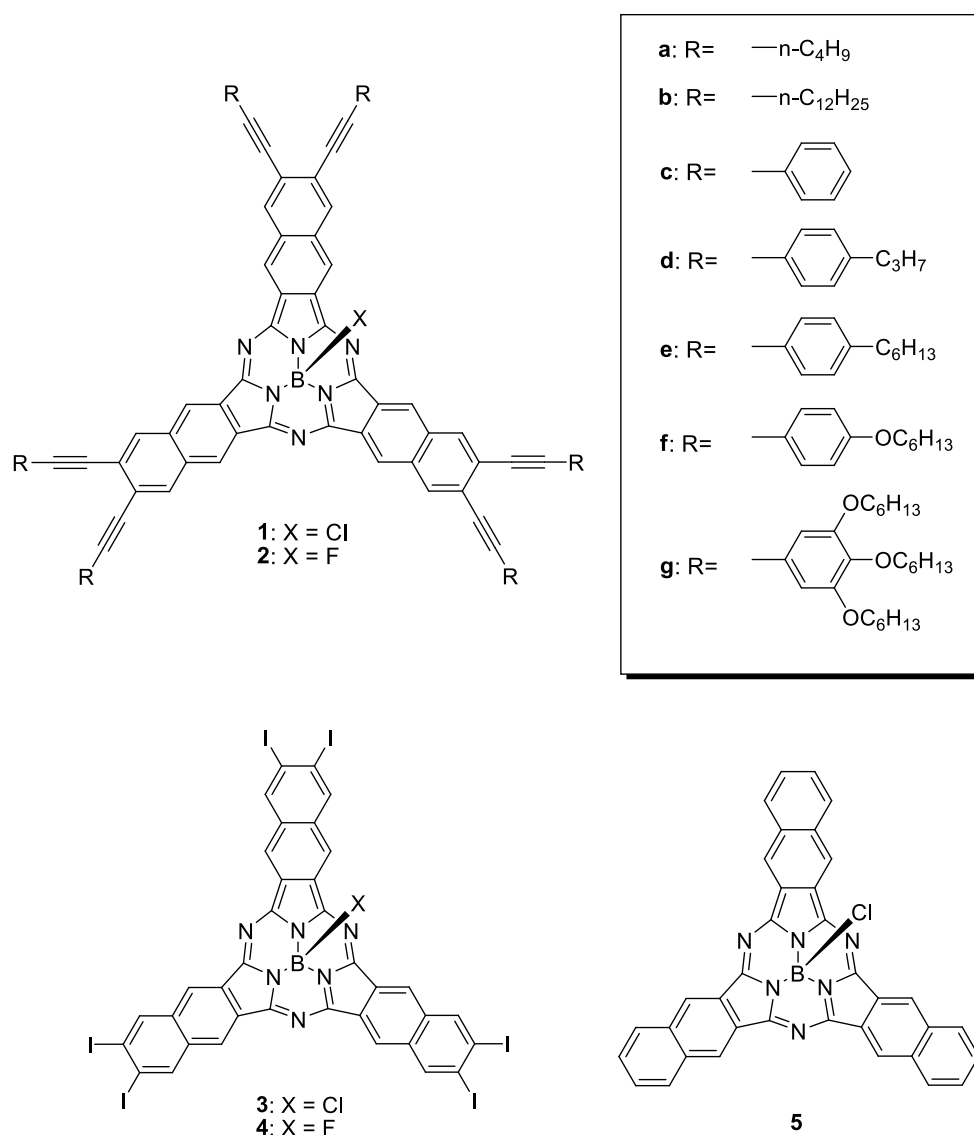
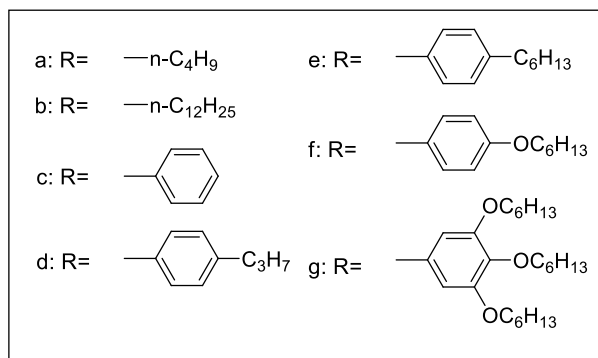
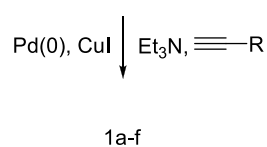
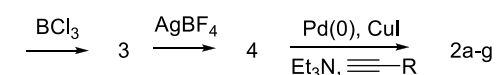
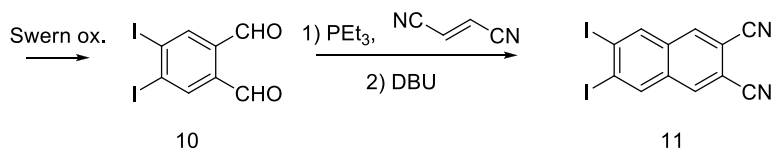
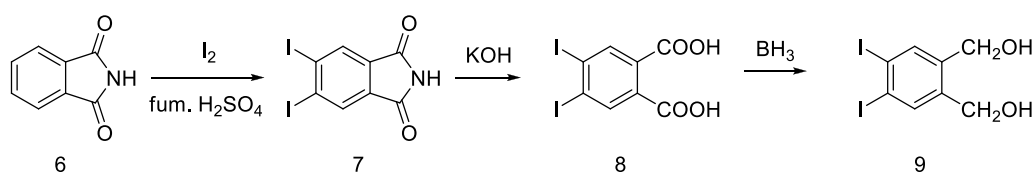
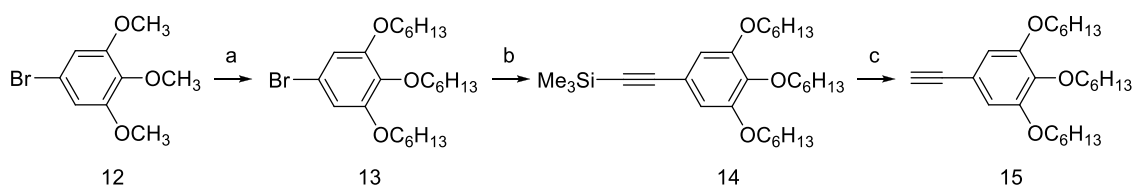


Chart 4-1.



Scheme 4-1.



Reagents and conditions. (a) BBr₃; H₁₃C₆Br, K₂CO₃, 65 %; (b) trimethylsilylacetylenes, Pd-(PPh₃)₄-CuI, piperidine, 80 °C, 98 %; (c) K₂CO₃, DCM/Methanol, 86 %.

Scheme 4-2.

Table 4-2. Yields of Sonogashira coupling to afford subnaphthalocyanines **1a-f** and **2a-g**.

	Yield (%)		Yield (%)
1a	7	2a	19
1b	6	2b	16
1c	8	2c	10
1d	8	2d	20
1e	6	2e	22
1f	3	2f	27
		2g	10

3.2. 溶解度と融点

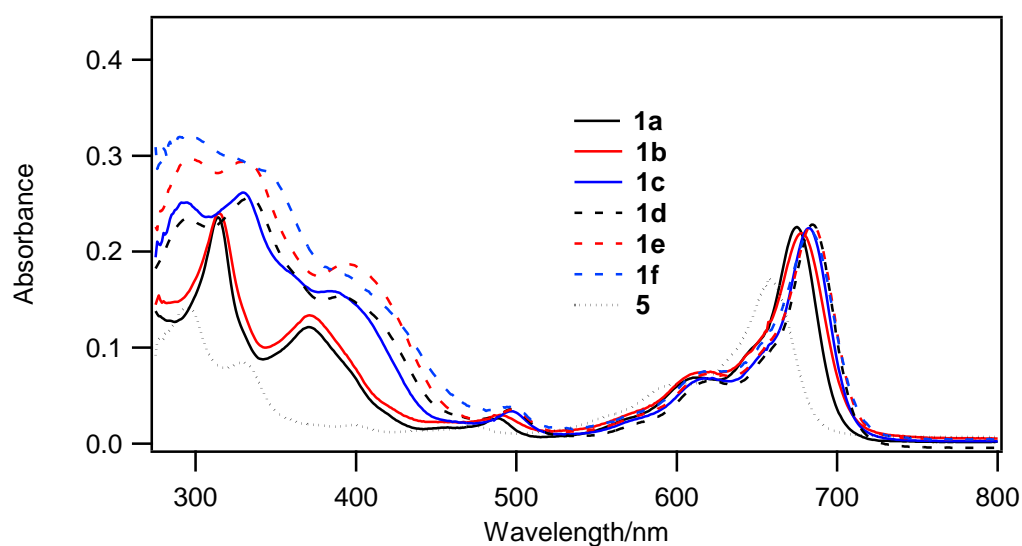
サブナフトロシアニン **1a-f** および **2a-g** の溶解度および融点を Table 4-3 に示した。溶解度は、紫外可視分光法により飽和溶液の吸光度を測定することで決定した。Q 帯ピークにおけるモル吸光係数は、 2×10^{-6} M の CH_2Cl_2 溶液を用いて測定した。無置換クロロボロン(III) サブナフトロシアニン **5** と比較して、**1a-f** は CH_2Cl_2 に対して 40-310 倍の溶解度を示した。溶解度は、同族化合物として比較すると **1a/1b** および **1c/1d/1e** についてアルキル基が長くなると増加した。軸配位子 Cl を F で置換することにより、溶解度が大幅に低くなったことから、よりファンデルワールス半径の小さなフッ素原子は固体状態での分子集積を安定化することを示した。この事実は、フルオロボロン(III)サブナフトロシアニンがクロロボロン(III)サブナフトロシアニンおよびブロモボロン(III)サブナフトロシアニンよりも高い溶解度を示した Fulford らの報告とは軸配位子のファンデルワールス半径の観点で対照的である¹⁴。

1-アルキニル誘導体 **2a** および **2b** の融点は 120 °C より低く、2-フェニルエチニルおよび 2-(4-プロピルフェニル)エチニル誘導体 (**2c** および **2d**) の融点は 375 °C より高かった。したがって、周囲にアルキル基を導入することにより融点は低くなり、フェニル基を導入することにより融点は高くなることが明らかとなった。クロスニコル条件下での偏光顕微鏡 (POM) 観察では、クロロボロン(III)誘導体 **1a-f** の薄膜が固体状態で光学的に等方性であり、これらがガラス状態であることが示された。したがって、Table 4-3 に記載された **1a-f** について報告した温度は、ガラス転移温度である。フルオロボロン(III)誘導体 **2a-f** の場合、クロスニコル条件下で POM 観察された薄膜は、光を透過し、光学的異方性を示すことから、結晶であることが断定された。また、**2g** の薄膜は、POM 観察によると光学的等方性であり、結晶ではなく、非晶質であった。

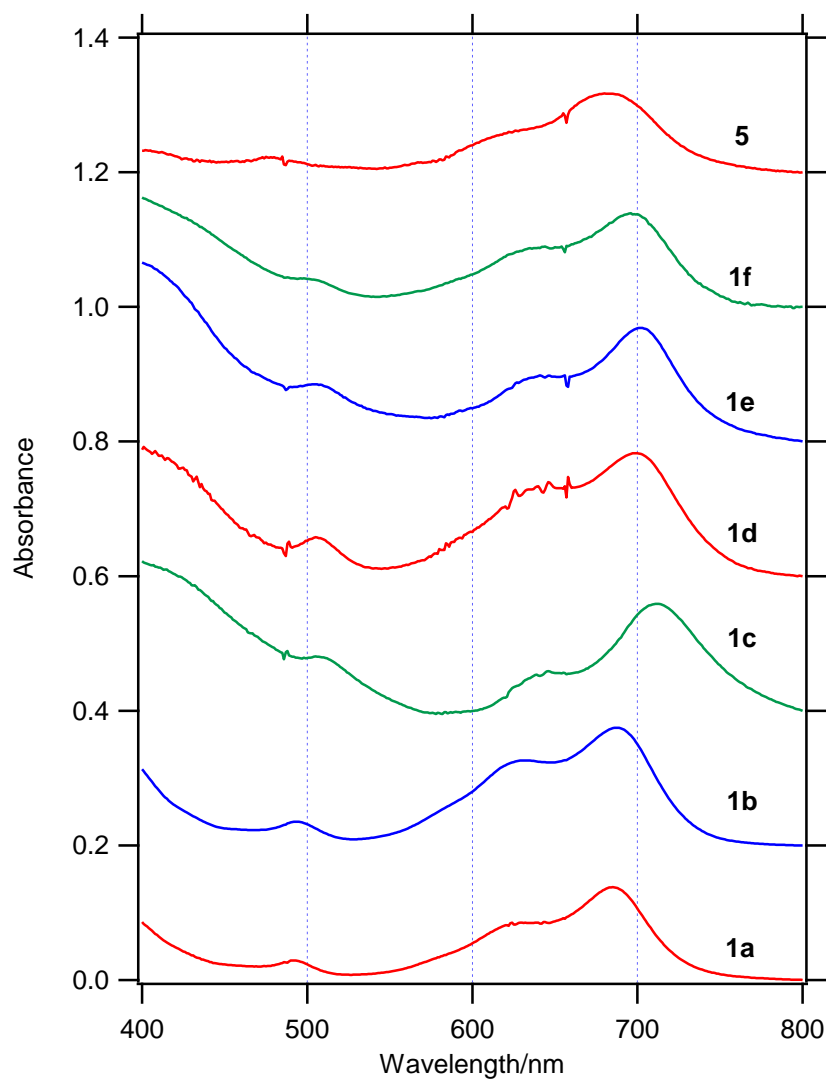
Table 4-3. Solubilities of Subnaphthalocyanines **1a-f**, **2a-g** and **5** in dichloromethane at 25 °C and Melting Points or Glass Transition Temperatures.

	solubility (g/L)	melting point or glass transition temperature (°C)
1a	5.02	77-80 ^a
1b	9.37	70-73 ^a
1c	1.19	>375
1d	1.52	>375
1e	2.13	102-108 ^a
1f	3.70	98-106 ^a
2a	1.35	114-118
2b	2.30	100-105
2c	6.48×10^{-4}	>375
2d	0.90	>375
2e	1.62	170-178
2f	2.01	168-176
2g	10.62	80-86 ^a
5	0.03	270-276

^a Glass-transition temperature.



- Figure 4-1. UV-visible spectra of **1a** (black solid line), **1b** (red solid line), **1c** (blue solid line), **1d** (black dashed line), **1e** (red dashed line), and **1f** (blue dashed line) and the parent chloroboron(III) subnaphthalocyanine **5** (black dotted line). The concentration was 2×10^{-6} M in dichloromethane.



- Figure 4-2. Visible spectra of **1a**, **1b**, **1c**, **1d**, **1e**, and **1f** and the parent chloroboron(III) subnaphthalocyanine **5** on silicate glass.

Table 4-4. Absorption Maxima in the Q-band of **1a-f** and Reference Subnaphthalocyanine **5** in dichloromethane, on silicate glass, and these shift.

	λ_{abs} (nm)		
	in CH ₂ Cl ₂	on silicate glass	shift
1a	675	685	10
1b	678	687	9
1c	682	712	30
1d	685	698	13
1e	685	703	18
1f	683	696	13
5	658	680	22

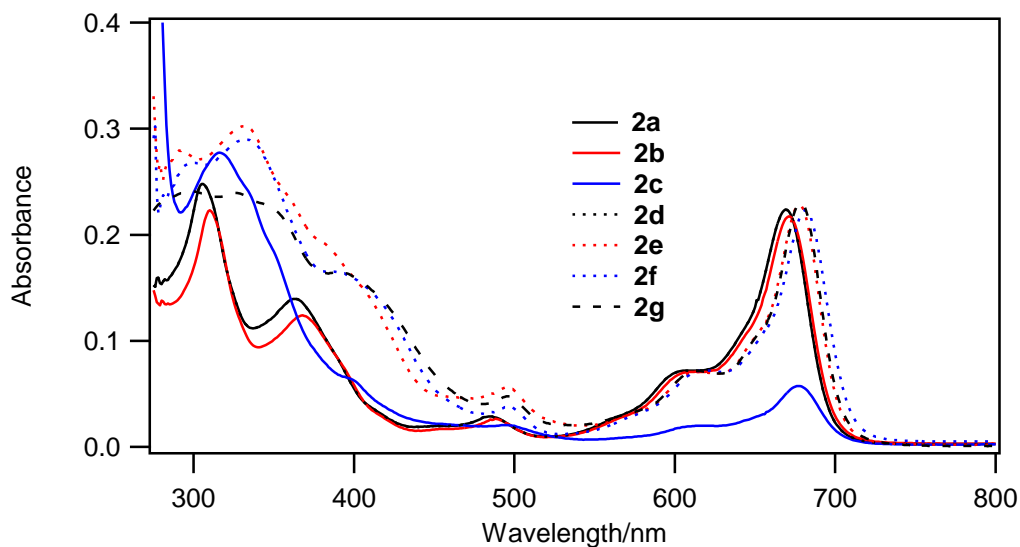


Figure 4-3. UV-visible spectra of **2a** (black solid line), **2b** (red solid line), **2c** (blue solid line), **2d** (black dotted line), **2e** (red dotted line), **2f** (blue dotted line), and **2g** (black dashed line). The concentration of **2a**, **2b** and **2d-g** was 2×10^{-6} M in dichloromethane. Visible spectra of **2c** was the spectra of saturated dichloromethane solution.

3.3. 溶液中およびキャスト膜の紫外可視スペクトル

トルエン中のクロロボロン(III) サブナフタロシアニン **5** は、660 nm で強い吸収を示し、ほぼ等しい吸光度で近紫外領域 299 nm に吸収を示した¹⁵。Figure 4-1 は、ジクロロメタン中の B-Cl 誘導体 **1** の紫外可視スペクトルを示している。Q 帯の極大吸収は、**5** (H) < **1a, b** (1-アルキニル) < **1c-f** (2-アリールエチニル) の順に長波長側へシフトした。**1a-f** のモル吸光係数は無置換のサブナフタロシアニン **5** のモル吸光係数よりも大きかった。置換基の効果は、300-500 nm の領域の B 帯においてより顕著であった。1-アルキニル基を有する **1a** および **1b** は、318 および 369 にピークを示したが、一方で、2-アリールエチニル基を有する **1c-f** は、B 帯においてより強い吸収を示した。Figure 4-2 に、ケイ酸塩ガラス上の B-Cl 誘導体キャスト膜の可視スペクトルを示した。ジクロロメタン中の **1** の溶液をケイ酸塩ガラスに滴下し、Ar 中、室温で2日間保持した。Q 帯の極大吸収は、**5** (H) < **1a, 1b** (1-アルキニル) < **1d-f** (4-アルキルまたは4-アルコキシフェニルエチニル) < **1c** (フェニルエチニル) の順に長波長側へシフトした。Table 4-4 に、溶液およびキャスト膜の極大吸収を列挙した。溶液中のものと比較して、B-Cl 誘導体キャスト膜の Q 帯の長波長へのシフトは、J 会合体がキャスト膜中に形成されることを示している。そのシフトは 9-30 nm であり、**1a, 1b** (アルキニル) < **1d-f** (4-アルキルまたは4-アルコキシフェニルエチニル) < **5** (H) < **1c** (フェニルエチニル) の順で増加した。

Figure 4-3 は、ジクロロメタン中の B-F 誘導体 **2** の紫外可視スペクトルを示している。極大吸収は、ジクロロメタン中の **2a, b** (アルキニル) < **2c-f** (フェニルエチニル) の順でより長波長へシフトした。また、B 帯は B-Cl 誘導体と同様の傾向で置換基の影響を受けた。すべてのアルキニル置換誘導体のモル吸光係数は類似していた。Figure 4-4 は、ケイ酸塩ガラス上の

B-F 誘導体 (2) キャスト膜の可視スペクトルを示している。**2a, b** および **2d-g** のジクロロメタン溶液および **2c** のピリジン溶液をケイ酸塩ガラス上に滴下し、溶媒を蒸発させ、得られたフィルムを Ar 中、室温で 2 日間保持して可視スペクトルを記録した。スペクトルは、成膜直後のキャスト膜のスペクトルとほぼ同一であった。Table 4-5 に、溶液およびキャスト膜の極大吸収を列挙した。**2b-f** のキャスト膜の Q 帯吸収エンベロープ (包絡線) がジクロロメタン中のものと異なること、また、B-Cl 誘導体 **1** のジクロロメタン中およびキャスト膜のエンベロープとも形状が違うことは注目すべき点である。**2b-f** のキャスト膜の Q 帯における吸収は、600-650 nm の範囲で、650-700 nm の範囲の吸収帯よりも大きな吸収を示した。より短波長側へのシフトは、キャスト膜中で **2b-f** が H 会合体を形成することを示している¹⁶。オリゴ (エチレンオキシド) 部位を有するフタロシアニンは、ブルーシフトした Q 帯を示し、これは H 会合体の形成に起因する現象だと報告された¹⁷。Q 帯スペクトルの形状は、鉄フタロシアニン^{18,19} およびサブフタロシアニン²⁰ の μ -オキソ二量体について報告されたものと同様であり、キャスト膜中の二量体または分子が積み重なったカラムの形成を支持する。対照的に、**2a** および **2g** のキャスト膜の Q 帯は、B-Cl 誘導体 **1** について観察されたものと同様の形状であり、溶液中のピーク最大値に対して 10-14 nm のレッドシフトしたことから、**2a** および **2g** はキャスト膜中で H 会合体を形成しないことを示した。

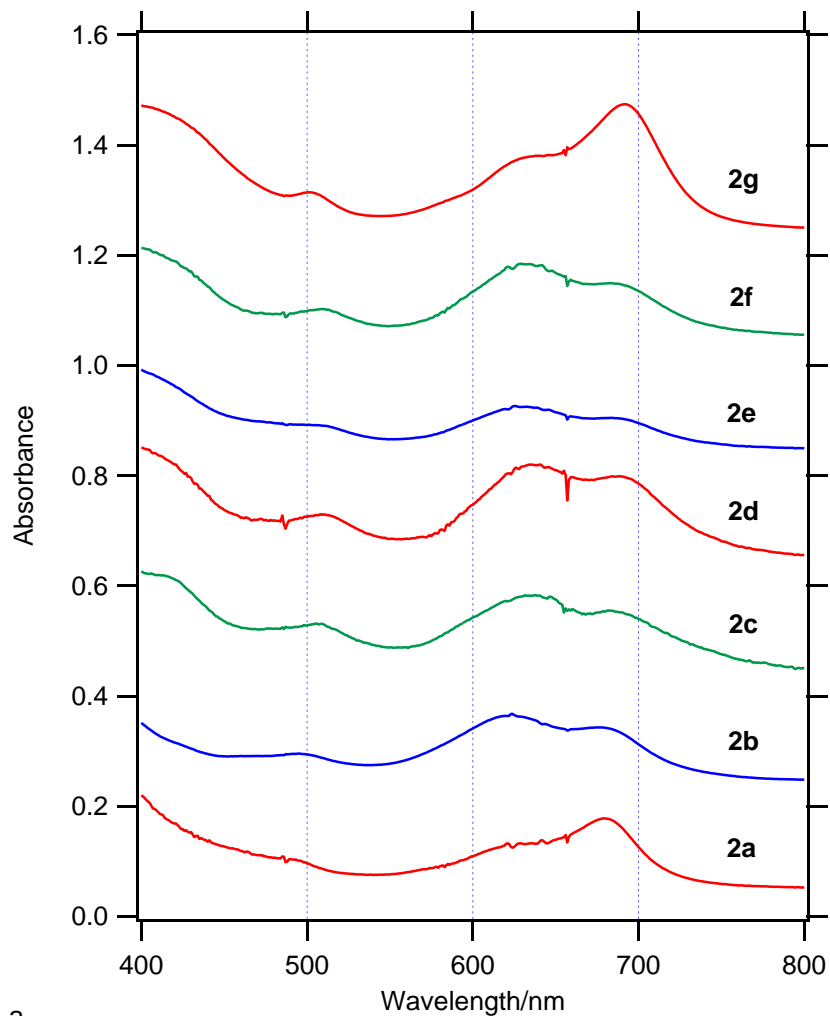


Figure 4-4. Visible spectra of **2a**, **2b**, **2c**, **2d**, **2e**, **2f**, and **2g** on silicate glass.

Table 4-5. Absorption Maxima in the Q-band of **2a-g** in CH₂Cl₂, on silicate glass, and these shift.

	λ_{abs} (nm)		
	in CH ₂ Cl ₂	on silicate glass	shift
2a	669	679	10
2b	671	624	-47
2c	677	632	-45
2d	678	642	-36
2e	678	625	-53
2f	681	629	-52
2g	678	692	14

3.4. 蛍光スペクトル

Figure 4-5 に、ジクロロメタン中における B-F 誘導体の蛍光発光スペクトルを示した。Table 4-6 には、最大蛍光波長、ストークスシフト、および蛍光量子収率が列挙されている。蛍光量子収率は、以前報告された無置換誘導体 **5** の量子収率 (0.22) に基づいて決定した²¹。蛍光量子収率は、**5** (H) > **2a** (-C₄H₉) > **2b** (-C₁₂H₂₅) > **2d** (-PhC₃H₇) > **2e** (-PhC₆H₁₃) > **2f** (-PhOC₆H₁₃), **2g** (-Ph(OC₆H₁₃)₃) > **2c** (-Ph) の順で減少した。

CH₂Cl₂:DMSO (1:1, v/v) 中の **2b**、**2d**、**2e** および **2f** の蛍光発光スペクトルを Figure 4-6 に示した。685-689 nm にピークを有する発光バンドに加えて、**2b** および **2e** は、約 800 nm の新しい発光帯を示した。新しい発光帯の励起スペクトルは Figure 4-7 および 4-8 に示したが、Figure 4-4 に示した薄膜の紫外可視スペクトルと同様であった。したがって、**2b** と **2e** は CH₂Cl₂-DMSO (1:1) 中に H 会合体を形成し、その構造はキャスト膜で形成されたものと同様である。

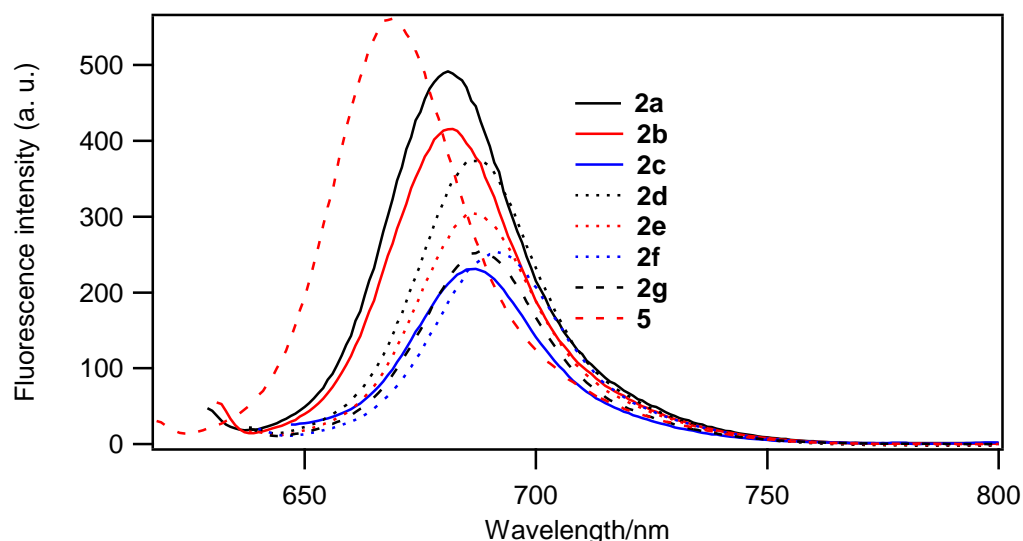


Figure 4-5. Fluorescence spectra of **2a** (black solid line), **2b** (red solid line), **2c** (blue solid line), **2d** (black dotted line), **2e** (red dotted line), **2f** (blue dotted line), and **2g** (black dashed line), and **5** (red dashed line) at 298 K in dichloromethane where the samples were excited at ($\lambda_{\max \text{ abs}} - 50$) nm. Each sample has absorbance of 0.02 at the excitation wavelength.

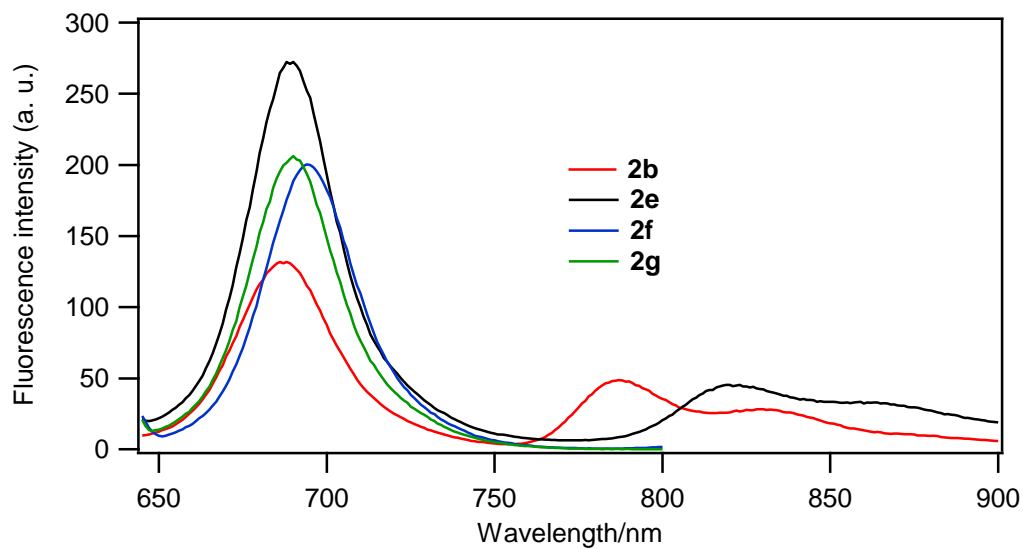


Figure 4-6. Fluorescence spectra of **2b**, **2e**, **2f** and **2g** in CH₂Cl₂-DMSO (1:1, v/v).

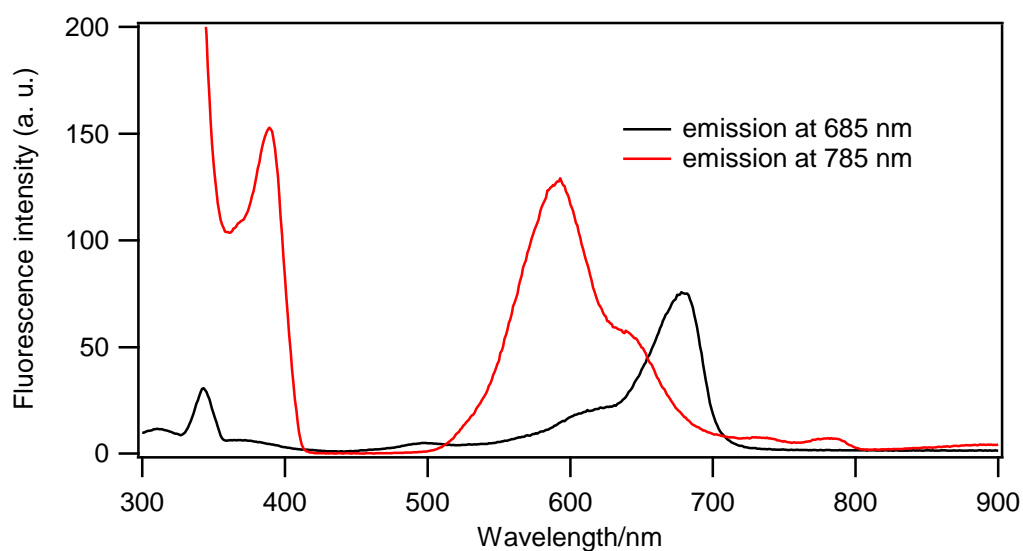


Figure 4-7. Excitation spectra of **2b** in CH₂Cl₂-DMSO (1:1, v/v).

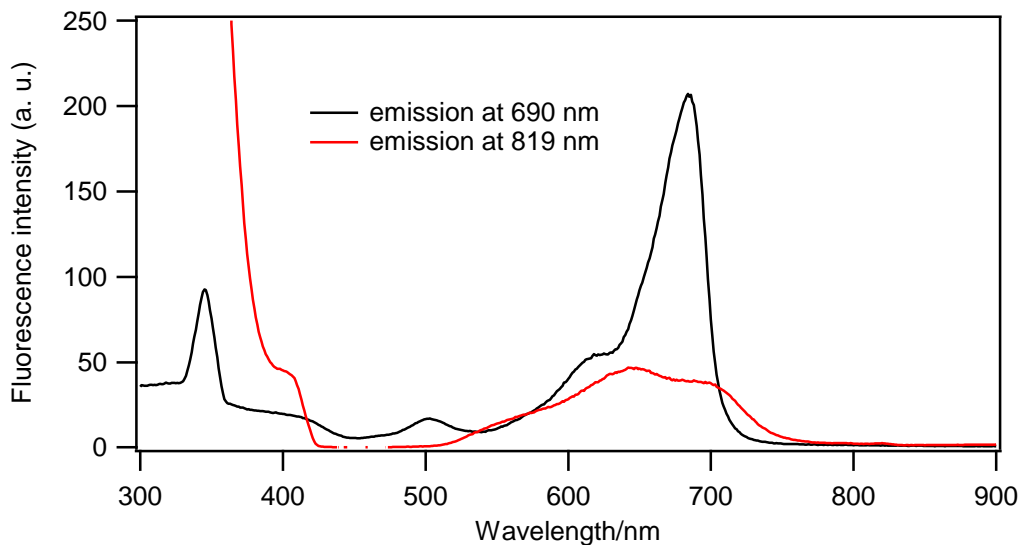


Figure 4-8. Excitation spectra of **2e** in CH₂Cl₂-DMSO (1:1, v/v).

Table 4-6. Absorption and Emission Maxima, and Fluorescence Quantum Yields of **2a-g** and Reference Subnaphthalocyanine **5** in CH₂Cl₂.

	$\lambda_{\text{abs}}/\text{nm}$	$\lambda_{\text{em}}/\text{nm}$	Stokes shift (nm)	Fluorescence quantum yield
2a	669	681	12	0.19
2b	671	682	11	0.16
2c	677	687	10	0.09
2d	678	687	9	0.14
2e	678	686	8	0.11
2f	680	691	11	0.10
2g	678	688	10	0.10
5	658	669	11	0.22

3.5. 偏光顕微鏡

Figure 4-9 に、融点より上の温度である 180 °C における **2e** および **2f** のキャスト膜のクロスニコル条件下での偏光顕微鏡画像を示した。膜を 2 枚のガラスの間に挟み、ガラスを融点以上で加圧した。これらの画像は、**2e** および **2f** の膜が融点以上で光学的に異方性を有していることを明確に示した。また、示差走査熱量測定(DSC)によって相転移を検出しようとしたが、明確なエンタルピー変化は観察されなかった。粘性の高い性質もしくは結晶化度の低いゆっくりとした運動は、DSC ピークが観測されない原因となる可能性がある。Serrano らは、液晶ポルフィリン誘導体について DSC ピークが観測されなかったことを報告した²²。

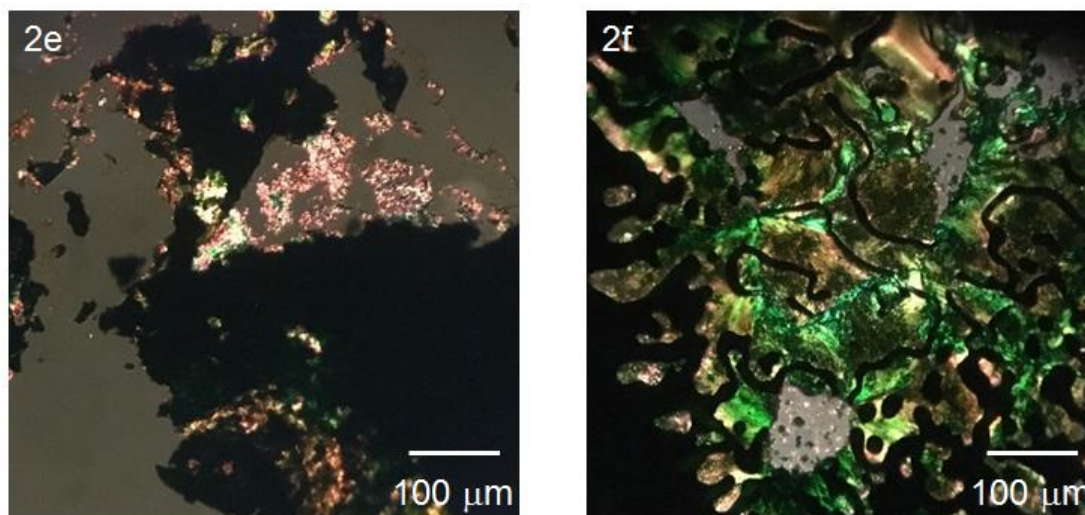
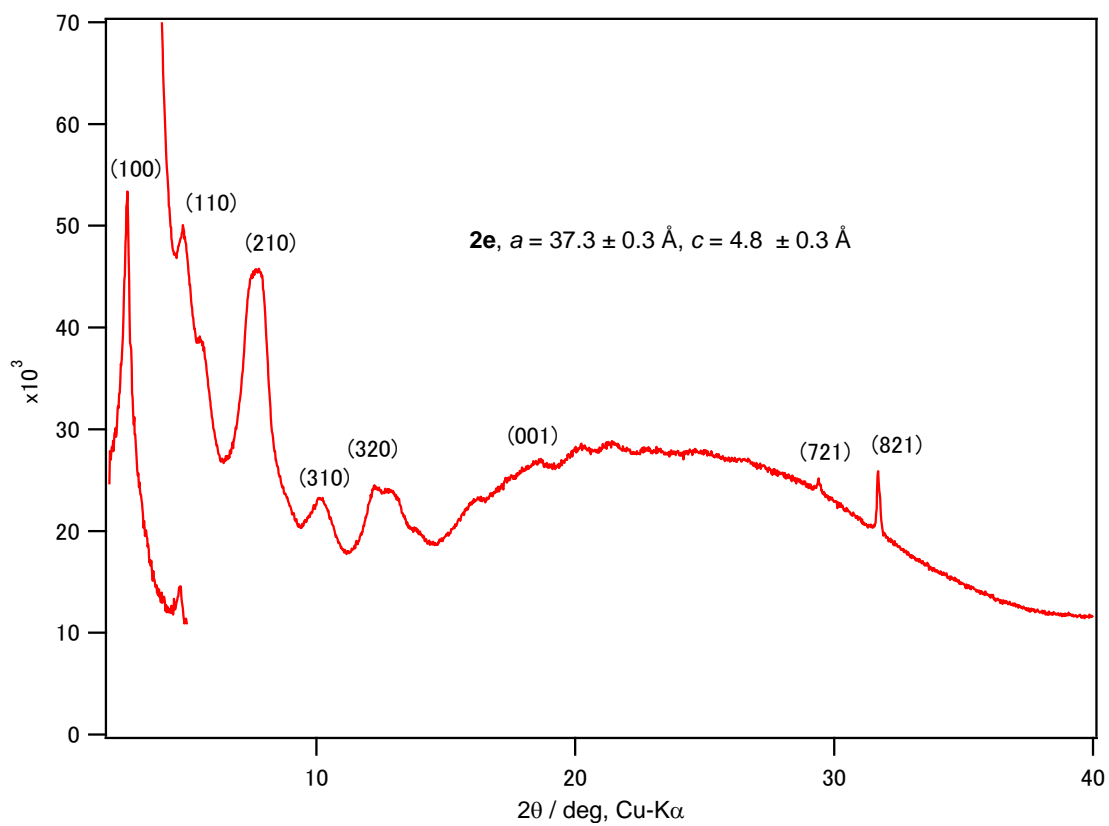
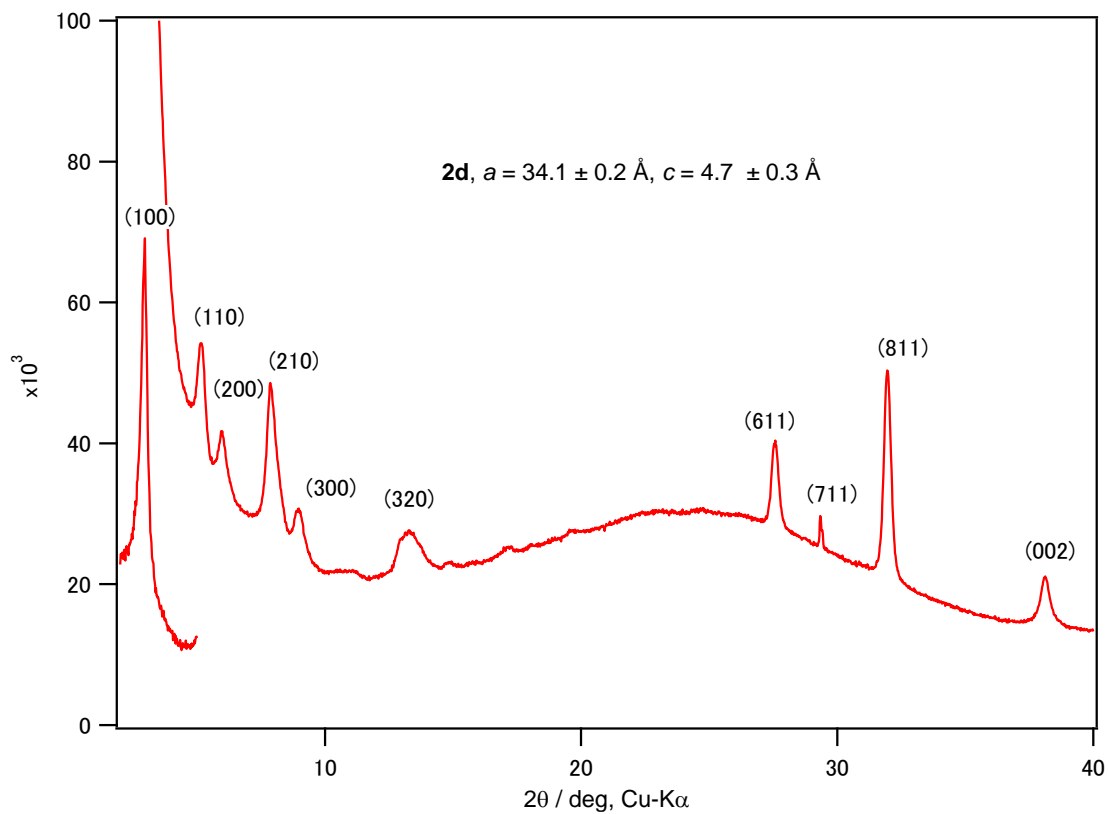


Figure 4-9. POM microphotographs of **2e** and **2f** at 180 °C under crossed-Nicols conditions.

3.6. 粉末 X 線回折

珪酸塩ガラスに **2d**、**2e**、**2f** のジクロロメタン溶液を滴下し、Ar 中、室温下、暗所で 2 週間乾燥させて結晶化させた。このようにして成膜した **2d**、**2e** および **2f** の薄膜を粉末 X 線回折測定した (Figure 4-10)。全ての膜は、 2θ 約 2.8° の低角領域に回折ピークを示し、長距離周期性が確認できた。回折ピークは、Table 7-9 に示したように、二次元六方格子に基づいて指数付けした。六方格子パラメータ a は、 $34.1\text{-}37.3 \text{ \AA}$ の範囲であった。ピークのいくつかを c 軸方向に沿ったスタッキングの間隔に割り当てた。成膜後時間が十分に経過していないキャスト膜では、**2e** における $2\theta = 29.45^\circ$ および 31.69° 、**2f** における $2\theta = 28.34^\circ$ および 31.70° でのスタッキング間隔に由来する回折ピークが観察されなかったことに留意すべきである。この観察事実は、円錐状分子の周期的な積み重なりはゆっくりと起こる一方、六角柱が迅速に形成されることを示唆している。格子定数 c は $4.7\text{-}4.8 \text{ \AA}$ の範囲であった。これらの X 線回折測定により、キャスト膜中で 2-(4-アルキルフェニル)エチニル基を有するフルオロボロン(III) サブナフトロシアニンの六角柱状構造を確認した。B-F 誘導体とは対照的に、B-Cl 誘導体 **1d**、**1e**、および **1f** の XRD は、それらが結晶性に乏しいことを示している (Figure 4-11 参照)。Clays、Kim らは、ヘキサキス(ドデシルチオ)サブナフトロシアニンは格子定数 $a = 33.02 \text{ \AA}$ の六角柱状中間相を示したと報告している²³。また、Torres らは、B-F 結合を有するドデカフルオロサブナフトロシアニンが結晶中にスタッキング間隔 4.5 \AA の一次元の柱を形成することを報告した²⁴。

Figure 4-12 は、 25°C および 180°C における **2e** および **2f** の薄膜の XRD パターンを示したものである。 180°C において二次元六方格子($hk0$)に起因する回折ピークが確認されたことから、膜は 180°C でも六角柱状構造を保持することが示された。 c 軸方向のスタッキング秩序による $28\text{-}32^\circ$ の範囲の回折ピークは 180°C で消失した。上記の POM 観察と組み合わせると、**2e** および **2f** は、 180°C で円盤状の六角柱状中間相を形成していたと言える。



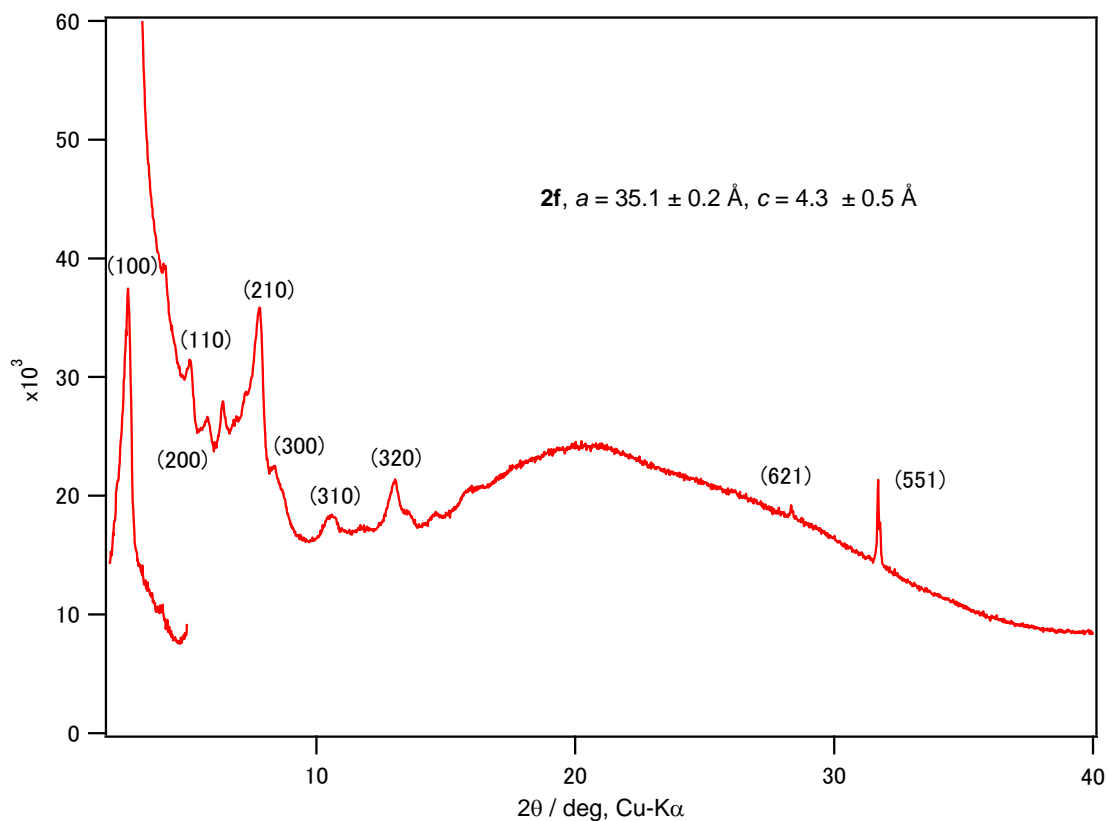


Figure 4-10. Powder X-ray diffraction patterns of **2d-f**. Lattice constants, a and c , were determined by

least-squares fitting based on the hexagonal lattice: $\frac{1}{d^2} = \sqrt{\frac{4}{3} \frac{h^2 + hk + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2}}$. While the XRD patterns were recorded with a 1D silicon strip detector for a wide angle region, $2\theta > 3^\circ$, they were recorded with a 0D detector for the low angle region, $2\theta = 2-5^\circ$.

Table 4-7. Powder X-ray diffraction peaks of **2d**, d -spacings, and Miller indices (hkl) based on the hexagonal lattice with $a = 34.1 \pm 0.2 \text{ \AA}$ and $c = 4.7 \pm 0.3 \text{ \AA}$.

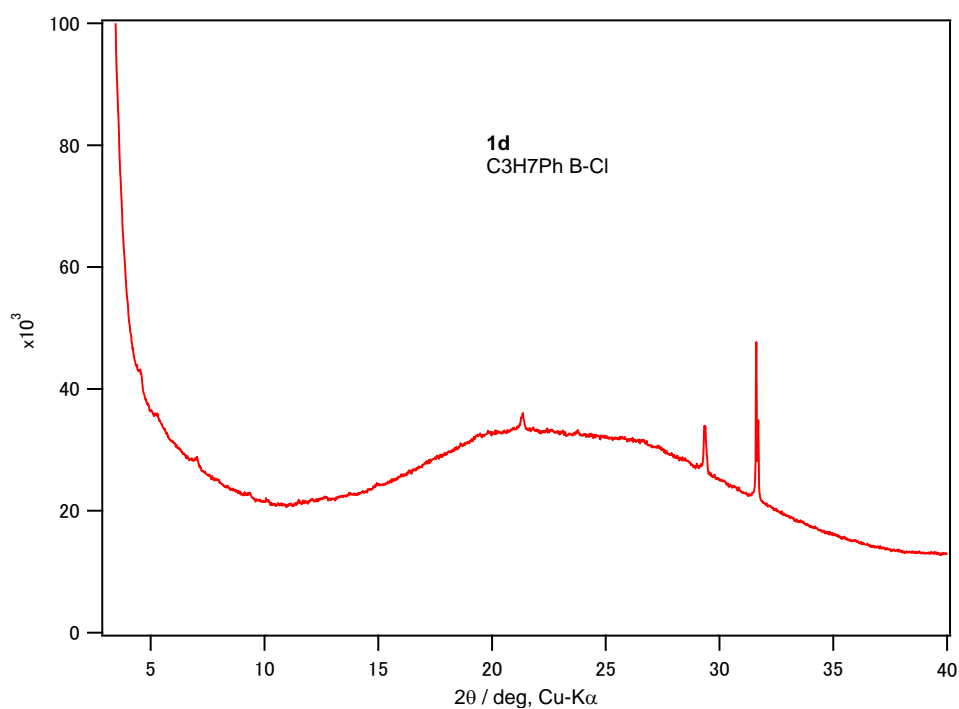
2θ (deg)	d (Å)	(hkl)	2θ (deg)	d (Å)	(hkl)
2.95	29.88	(100)	13.19	6.71	(320)
5.32	16.59	(110)	27.54	3.24	(611)
6.08	14.52	(200)	29.34	3.04	(711)
7.84	11.27	(210)	31.93	2.80	(811)
8.95	9.87	(300)	38.10	2.36	(002)

Table 4-8. Powder X-ray diffraction peaks of **2e**, *d*-spacings and Miller indices (*hkl*) based on the hexagonal lattice with $a = 37.3 \pm 0.3 \text{ \AA}$ and $c = 4.8 \pm 0.3 \text{ \AA}$.

2θ (deg)	d (Å)	(<i>hkl</i>)	2θ (deg)	d (Å)	(<i>hkl</i>)
2.70	32.65	(100)	13.02	6.79	(410)
4.84	18.24	(110)	18.41	4.82	(001)
7.52	11.75	(210)	29.45	3.03	(721)
7.83	11.28	(300)	31.69	2.82	(821)
10.13	8.73	(310)	42.62	2.12	(622)
12.22	7.23	(320)			

Table 4-9. Powder X-ray diffraction peaks of **2f**, *d*-spacings, and Miller indices (*hkl*) based on the hexagonal lattice with $a = 35.1 \pm 0.2 \text{ \AA}$ and $c = 4.7 \pm 0.7 \text{ \AA}$.

2θ (deg)	d (Å)	(<i>hkl</i>)	2θ (deg)	d (Å)	(<i>hkl</i>)
2.90	30.45	(100)	10.51	8.41	(310)
5.10	17.31	(110)	12.98	6.81	(320)
5.78	15.28	(200)	28.34	3.15	(621)
7.81	11.31	(210)	31.70	2.82	(551)
8.26	10.70	(300)			



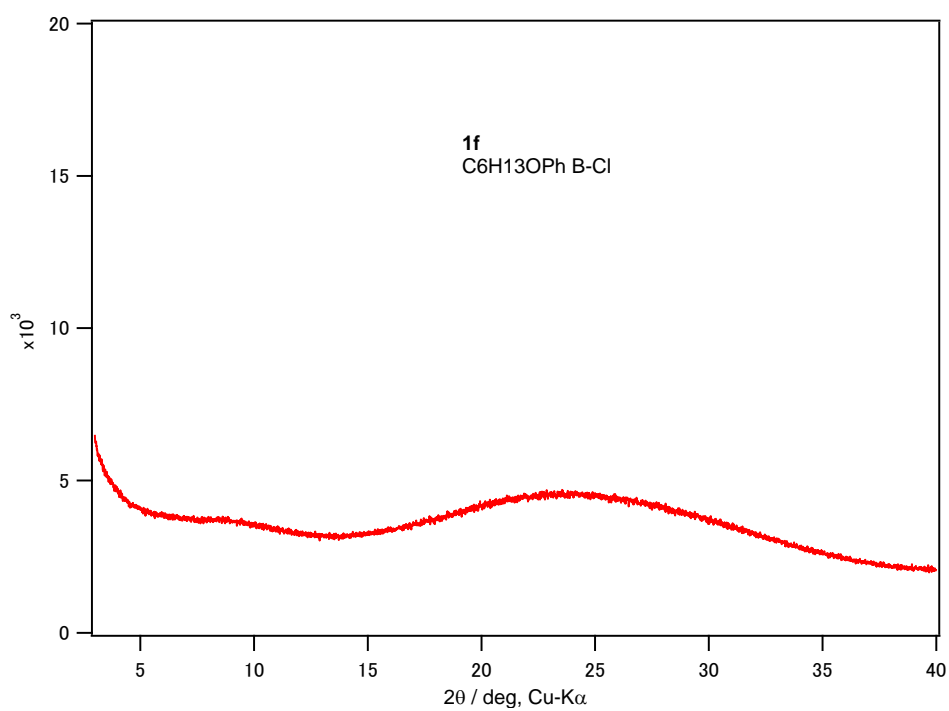
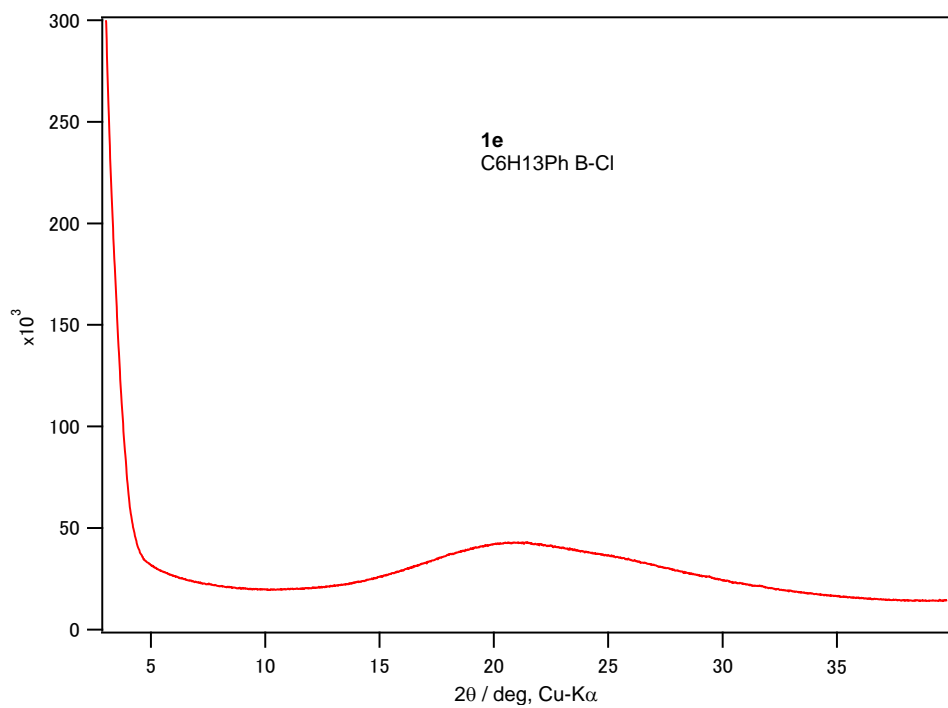


Figure 4-11. Powder X-ray diffraction patterns of **1d-f**.

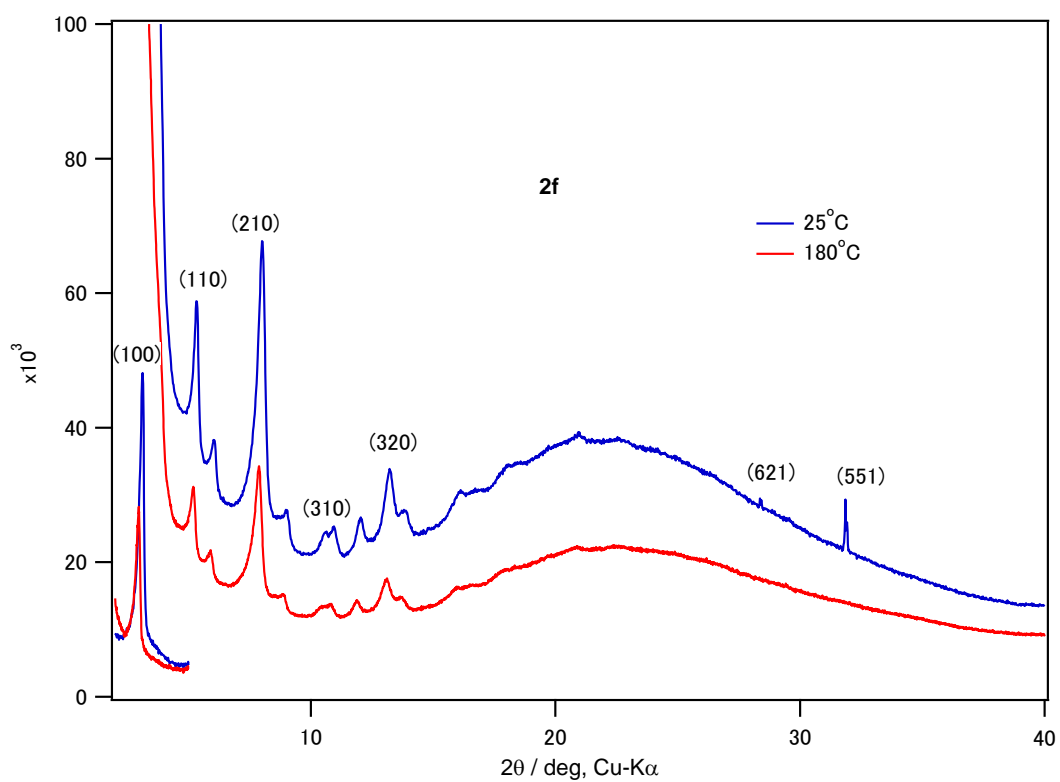
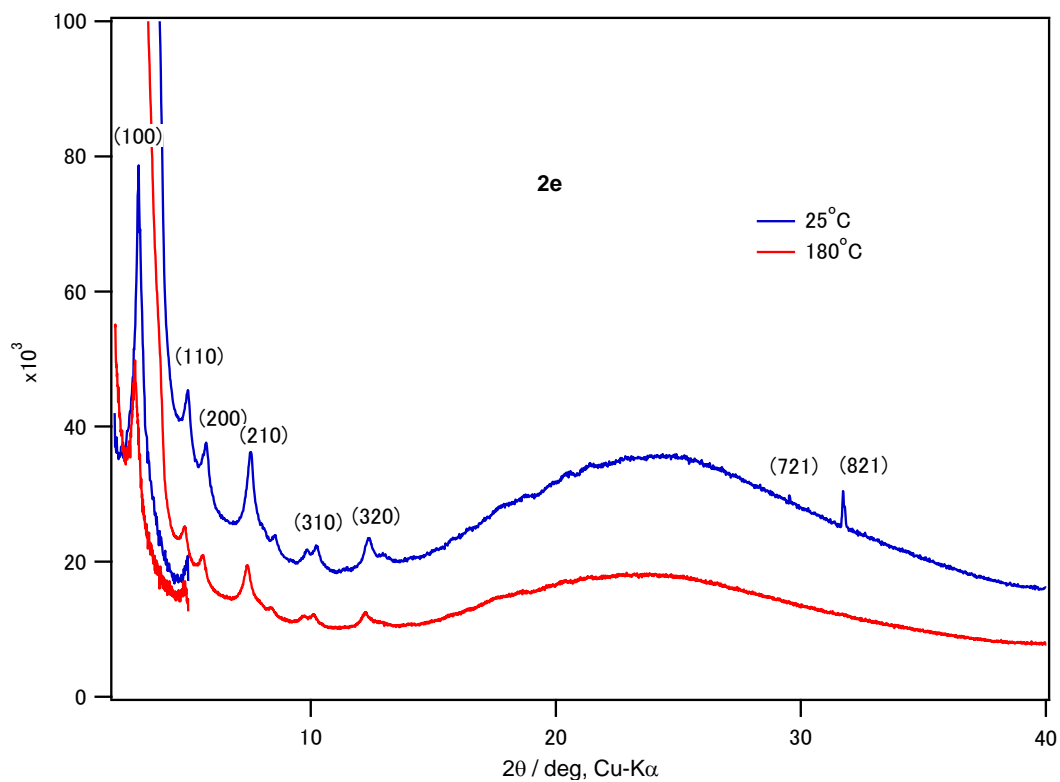


Figure 4-12. Variable-temperature XRD of **2e** and **2f**.

3.7. **1c** および **2c** のスタッキング二量体の分子軌道計算

単量体 **1c** および **2c** に対する **1c** および **2c** のスタッキング二量体のエネルギーは、二量体における2つのB原子間の距離を固定し、B3LYP/6-31G(D) level で計算した。Figure 4-13 にエネルギーをB-B間の距離に対してプロットした。B-Cl 誘導体 **1c** 二量体のエネルギーは、B-B間距離が長いほど減少したが、B-F 誘導体 **2c** 二量体のエネルギーは、B-B間距離約4.7 Åにおいて最小値を示した。また、幾何学的に最適化された構造はFigure 4-14に示されている。B-B間距離5.5 Åにおいて、**1c** 二量体は大きなファンデルワールス半径を持つClのためにB-Cl結合が折れ曲がった構造を示したが、**2c** 二量体ではB-B間距離3.9 ÅでもB-Cl結合が一直線に並んだ。B²⁵、C、F、およびCl²⁶のファンデルワールス半径は1.92、1.7、1.47および1.75 Åである。したがって、ファンデルワールス半径B+Fの和はC+Cの和よりも短く、ファンデルワールス半径B+Clの和はC+Cの和よりも大きい。これらの分子モデリング実験は、F原子のより小さいファンデルワールス半径が円錐形サブナフタロシアニンのくぼみに適合し、安定したスタッキング構造をもたらすことができることを示している。

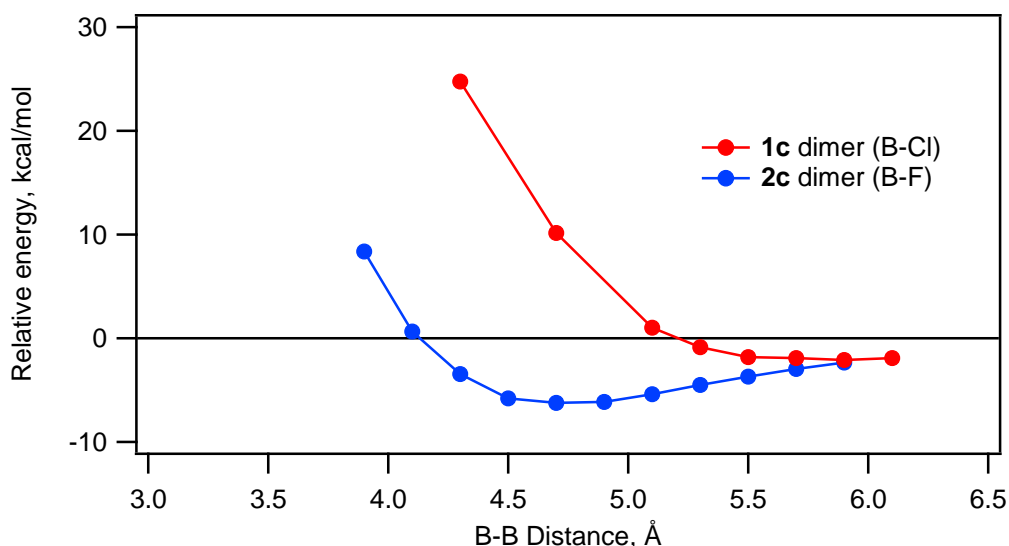


Figure 4-13. Plot of the relative energy of dimeric **1c** or **2c** against the B-B distance calculated by ab initio B3LYP/6-31G(D).

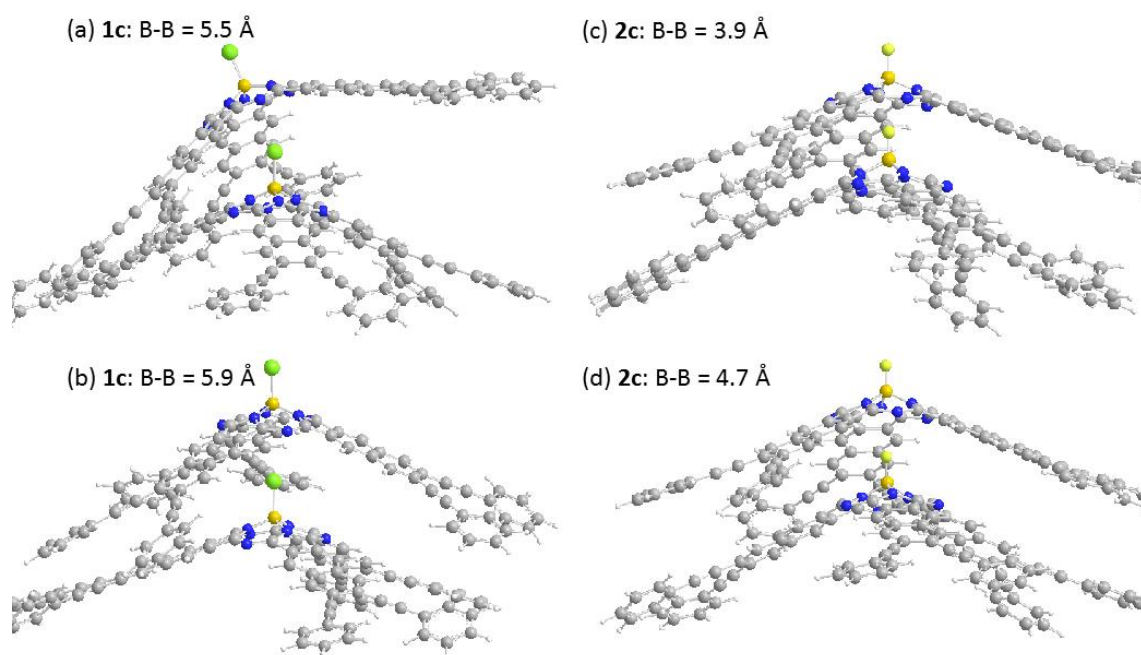


Figure 4-14. Optimized structures of dimeric subnaphthalocyanines **1c** and **2c**. (a) **1c**, B-B distance of 5.5 Å, (b) **1c**, B-B distance of 5.9 Å, (c) **2c**, B-B distance of 3.9 Å, and (d) **2c**, B-B distance of 4.7 Å.

4. 結言

菌頭カップリングによって、クロロボロン(III)およびフルオロボロン(III) ヘキサエチニルサブナフタロシアニンを合成した。B-F 誘導体は、対応する B-Cl 誘導体よりも高い融点および低い溶解度を示した。XRD、POM、可視分光実験は、B-F 誘導体は六方晶構造に集積しているが、B-Cl 誘導体は結晶性に乏しいことを示した。ヘキシルフェニルまたはヘキシルオキシフェニル基を有する B-F 誘導体は、180 °C で中間相を示した。今回、周辺置換基および軸配位子ハロゲンの設計が、高度に極性のサブナフタロシアニンの分子集積を制御する効率的な戦略であることを実証した。

5. 参考文献

- 1 (a) Morse, G. E.; Bender, T. P. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2012**, *4*, 5055-5068. (b) Torre, G. d. I.; Bottari, G.; Torres, T. *Adv. Energy Mater.* **2017**, *7*, 1601700. (c) Cnops, K.; Zango, G.; Genoe, J.; Heremans, P.; Martinez-Diaz, M. V.; Torres, T.; Cheyons, D. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 8991-8997.
- 2 Hohnholz, D.; Steinbrecher, S.; Hanack, M. *J. Mol. Structure* **2000**, *521*, 231-237.
- 3 (a) Piechocki, C.; Simon, J.; Skoulios, A.; Guillon, D.; Weber, P. *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 5245-5247. (b) Gregg, B. A.; Fox, M. A.; Bard, A. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 3024-9. (c) Gregg, B. A.; Fox, M. A.; Bard, A. J. *J. Phys. Chem.* **1990**, *94*, 1586-1598. (d) Schouten, P. G.; Warman, J. M.; Haas, M. P. d.; Fox, M. A.; Pan, H.-L. *Nature* **1991**, *353*, 736-737. (e) Hatsusaka, K.; Ohta, K.; Yamamoto, I.; Shirai, H. *J. Mater. Chem.* **2001**, *11*, 423-433.
- 4 Kietaihl, H. *Monatsh. Chem.* **1974**, *105*, 405-418.
- 5 Claessens, C. G.; Gonzalez-Rodriguez, D.; Rodriguez-Morgade, M. S.; Medina, A.; Torres, T. *Chem. Rev.* **2014**, *114*, 2192-2277.
- 6 Guilleme, J.; Arago, J.; Orti, E.; Cavero, E.; Sierra, T.; Ortega, J.; Folcia, C. L.; Etxebarria, J.; Gonzalez-Rodriguez, D.; Torres, T. *J. Mater. Chem. C* **2015**, *3*, 985-989.
- 7 (a) Mutolo, K. L.; Mayo, E. I.; Rand, B. P.; Forrest, S. R.; Thompson, M. E. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 8108-8109; (b) Gommans, H.; Aernouts, T.; Verreet, B.; Heremans, P.; Medina, A.; Claessens, C. G.; Torres, T. *Adv. Funct. Mater.* **2009**, *19*, 3435-3439; (c) Ma, B.; Woo, C. H.; Miyamoto, Y.; Frechet, J. M. *J. Chem. Mater.* **2009**, *21*, 1413-1417.
- 8 Yamamoto, K.; Takagi, A.; Hada, M.; Taniwaki, R.; Mizutani, T.; Kimura, Y.; Takao, Y.; Moriwaki, K.; Matsumoto, F.; Ito, T.; Iwai, T.; Hida, K.; Mizuno, T.; Ohno, T. *Tetrahedron* **2016**, *72*, 4918-4924.
- 9 Terekhov, D. S.; Nolan, K. J. M.; McArthur, C. R.; Leznoff, C. C. *J. Org. Chem.* **1996**, *61*, 3034-3040.
- 10 Dang, J. D.; Josey, D. S.; Lough, A. J.; Li, Y.; Sifate, A.; Luc, Z.-H.; Bender, T. P. *J. Mater. Chem. A* **2016**, *4*, 9566-9577.
- 11 Sonogashira, K.; Tohda, Y.; Hagihara, N. *Tetrahedron Lett.* **1975**, 4467-4470.
- 12 Guilleme, J.; Gonzalez-Rodriguez, D.; Torres, T. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 3506-3509.
- 13 Velasco, D.; Jankauskas, V.; Stumbraite, J.; Grazulevicius, J. V.; Getautis, V. *Synthetic Metals* **2009**, *159*, 654-658.
- 14 Fulford, M. V.; Jaidka, D.; Paton, A. S.; Morse, G. E.; Brisson, E. R. L.; Lough, A. J.; Bender, T. P. *J. Chem. Eng. Data* **2012**, *57*, 2756-2765.
- 15 Martin, G.; Rojo, G.; Agullo-Lopez, F.; Ferro, V. R.; Garcia de la Vega, J. M.; Martinez-Diaz, M. V.; Torres, T.; Ledoux, I.; Zyss, J. *J. Phys. Chem. B* **2002**, *106*, 13139-13145.
- 16 Kasha, M.; Rawls, H. R.; Ashraf, M.; El-Bayoumi, A. *Pure Appl. Chem.* **1965**, *11*, 371.
- 17 Kroon, J. M.; Koehorst, R. B. M.; Dijk, M. v.; Sanders, G. M.; Sudholter, E. J. R. *J. Mater. Chem.* **1997**, *7*, 615-624.
- 18 Colomban, C.; Kudrik, E. V.; Briois, V.; Shwarbrick, J. C.; Sorokin, A. B.; Afanasiev, P. *Inorg. Chem.* **2014**, *53*, 11517-11530.

- 19 Koksoy, B.; Soyer, O.; Orman, E. B.; Ozkaya, A. R.; Bulut, M. *Dyes and Pigments* **2015**, *118*, 166-175.
- 20 Kobayashi, N.; Ishizaki, T.; Ishii, K.; Konami, H. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 9096-9110.
- 21 Nonell, S.; Rubio, N.; del Rey, B.; Torres, T. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **2000**, 1091-1094.
- 22 Concellon, A.; Marcos, M.; Romero, P.; Serrano, J. L.; Termine, R.; Golemme, A. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 1259-1263.
- 23 Kang, S. H.; Kang, Y.-S.; Zin, W.-C.; Olbrechts, G.; Wostyn, K.; Clays, K.; Persoons, A.; Kim, K. *Chem. Commun.* **1999**, 1661-1662.
- 24 (a) Rodriguez-Morgade, M. S.; Claessens, C. G.; Medina, A.; Gonzalez-Rodriguez, D.; Gutierrez-Puebla, E.; Monge, A.; Alkorta, I.; Elguero, J.; Torres, T. *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 1342-1350. (b) Guilleme, J.; Mayoral, M. J.; Calbo, J.; Arago, J.; Viruela, P. M.; Orti, E.; Torres, T.; Gonzalez-Rodriguez, D. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2015**, *54*, 2543-2547.
- 25 Mantina, M.; Chamberlin, A. C.; Valero, R.; Cramer, C. J.; Truhlar, D. G. *J. Phys. Chem. A* **2009**, *113*, 5806-5812.
- 26 Bondi, A. *J. Phys. Chem.* **1964**, *68*, 441-451.
- 27 Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Scalmani, G.; Barone, V.; Mennucci, B.; Petersson, G. A.; Nakatsuji, H.; Caricato, M.; Li, X.; Hratchian, H. P.; Izmaylov, A. F.; Bloino, J.; Zheng, G.; Sonnenberg, J. L.; Hada, M.; Ehara, M.; Toyota, K.; Fukuda, R.; Hasegawa, J.; Ishida, M.; Nakajima, T.; Honda, Y.; Kitao, O.; Nakai, H.; Vreven, T.; J. A. Montgomery, J.; Peralta, J. E.; Ogliaro, F.; Bearpark, M.; Heyd, J. J.; Brothers, E.; Kudin, K. N.; Staroverov, V. N.; Kobayashi, R.; Normand, J.; Raghavachari, K.; Rendell, A.; Burant, J. C.; Iyengar, S. S.; Tomasi, J.; Cossi, M.; Rega, N.; Millam, J. M.; Klene, M.; Knox, J. E.; Cross, J. B.; Bakken, V.; Adamo, C.; Jaramillo, J.; Gomperts, R.; Stratmann, R. E.; Yazyev, O.; Austin, A. J.; Cammi, R.; Pomelli, C.; Ochterski, J. W.; Martin, R. L.; Morokuma, K.; Zakrzewski, V. G.; Voth, G. A.; Salvador, P.; Dannenberg, J. J.; Dapprich, S.; Daniels, A. D.; Farkas, O.; Foresman, J. B.; Ortiz, J. V.; Cioslowski, J.; Fox, D. J.; Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2009.
- 28 Long, Y.; Chen, H.; Yang, Y.; Wang, H.; Yang, Y.; Li, N.; Li, K.; Pei, J.; Liu, F. *Macromolecules* **2009**, *42*, 6501-6509.

第 5 章 結論

第 1 章で述べた本論文の意義および目的と、第 2 章から第 4 章で得た結果および考察を照らし合わせながら、結論を述べる。

有機太陽電池、有機トランジスタ、有機 LED などの有機電子デバイスにおいて、特にデバイス性能の測定により、材料自体の特性を考察しやすいのが有機太陽電池である。太陽電池における変換効率は、第 1 章で述べたように、短絡電流密度(J_{sc})×開放端電圧(V_{oc})×曲線因子(FF)で表される。すなわち、変換効率を向上させるためには、これら 3 つの因子のいずれかまたはすべての値を上げればよいことが分かる。

開放端電圧 (V_{oc}) に着目すると、 V_{oc} は光活性層を構成するドナー材料の最高被占軌道 (HOMO) とアクセプター材料の最低空軌道 (LUMO) のエネルギー準位差に比例することが知られている。このことを踏まえたうえで、Yang らは ITO / PEDOT:PSS (Poly (3,4 - ethylenedioxythiophene) - poly(styrenesulfonate)) / 銅フタロシアニン(CuPc) / C₆₀ / BCP / Al および ITO / PEDOT:PSS / CuPc / PCBM / BCP / Al の二種類の p-n 接合型太陽電池デバイスを作製し、両デバイスの性能を比較検討した¹。結果として、アクセプター分子を C₆₀ から、より LUMO エネルギー準位の高い PCBM に変えることにより、開放端電圧を 0.52 V から 0.64 V、変換効率を 0.77 % から 1.18 % へと向上させることに成功した。一方、短絡電流密度 (J_{sc}) の改善についても様々なアプローチがなされているが、近松らは材料の電荷移動度と分子の配向性に着目し、C₆₀MC₁₂ という長鎖アルキル基を導入したフラーレン誘導体が自己凝集効果によりフラーレン頭部が配列し PCBM と比べて電荷移動度が 0.023 cm²V⁻¹s⁻¹ から 0.067 cm²V⁻¹s⁻¹ へと向上がみられたと報告している²。この Yang らや近松らの成功を受けて、当研究室では、PCBM よりもさらに高い LUMO エネルギー準位を持つメタノフラーレンアクセプターを設計・合成し銅フタロシアニンドナーとの p-n 接合型デバイスへと応用することで、開放端電圧ならびに変換効率のさらなる向上を図ってきた。とりわけ、側鎖にはアルキル鎖長の変化による電荷移動度への影響を検証するために鎖長の異なる脂肪族系可溶基 (-C₉H₁₉, -C₁₃H₂₇, -C₁₇H₃₅) を導入した。これらを光電変換デバイスに応用した結果、側鎖に-C₉H₁₉ を有するフラーレン誘導体を用いたデバイスは PCBM を用いたデバイスと比べて、開放端電圧が 0.43 V から 0.48 V、変換効率が 0.96 % から 1.02 % へと向上した。しかし、アルキル鎖長を伸ばすと、近松らの報告から予想した通り電荷移動度は上昇したものの、PCBM と比較して J_{sc} の顕著な低下がみられるという興味深い結果が得られた。つまり、電荷移動度の向上は、一般的に J_{sc} の向上に繋がると考えられたが、予想に反した結果となった。この結果について、各アクセプター材料の表面自由エネルギーから算出した極性値 γ_p と、ドナー/アクセプター接合面の適合性に相関があり、ドナー材料の銅フタロシアニンとアクセプター材料の極性値が乖離するほど接合面の抵抗が増大し、性能が低下するのではないかと考察した。そこで、極性基であるエチレンオキシ基を有するメタノフラーレン誘導体を合成し、太陽電池デバイスへ応用したところ、エチレンオキシ付加メタノフラーレンの表面自由エネルギーは CuPc のものと同様であり、PCBM と CuPc の接合界面よりも安定な界面を形成することを示した。エチレンオキシ付加メタノフラーレンを用いた太陽電池デバイスは、PCBM から製造されたものよりも高

い短絡電流を持つとともに、より高い光電変換効率を示した。したがって、アクセプター層とドナー層との間の表面エネルギーの極性値の整合は、安定した界面をもたらし、光電変換性能を改善することができることが第2章の研究より明らかとなった。

続いて、第3章および第4章において SubNc を基本骨格として使用した理由について説明する。第1章で SubNc の長波長領域までの光吸収能と高溶解性を活用した溶液塗布プロセスでの有機太陽電池デバイスの性能評価について紹介した。SubPc 誘導体である SubNc をドナー材料として用いることで、より効率的に光を吸収できるようになり有機太陽電池デバイスの電流値(J_{sc})が向上し、また、ほとんどの溶媒に対して比較的高い溶解性を持っているので、有機デバイスの溶液塗布プロセスを経た簡便な製造が可能となると考えられる。このため SubNc 誘導体を設計・合成し、デバイス応用に向けて物性評価を試みた。ここで、SubNc 誘導体の分子設計と目指す物性へのアプローチについて述べる。

SubPc の末端基及び軸配位子の変換による HOMO / LUMO エネルギー準位の調整とデバイス性能との関連性について例³を挙げながら考察した。 V_{oc} 、 J_{sc} 、 E_{DA} の間には相関があり、 E_{DA} が大きくなると、 V_{oc} も向上するが、 J_{sc} は減少することが明らかとなった。このように、各パラメータの相関についてより詳細な知見が得られれば、分子設計段階でその分子を用いた有機デバイスの性能について見積もることが可能となり、この時、ハロゲンなどの導入による細かい分子軌道エネルギーレベルの調整は非常に役立つと言える。

続いて、より小さい HOMO-LUMO 間のエネルギーギャップ E_g を持つチオフェンが導入されたテトラセンジイミドの液晶性と安定性について示した⁴。テトラセン π 共役系骨格に長鎖アルキル基を導入したことで液晶性を持たせることに成功するとともに、より小さい E_g を有機半導体分子に持たせたことで有機電界効果トランジスタに応用可能な安定性を持たせることができた。有機半導体分子の液晶性と十分な安定性により、加熱・冷却という単純な操作で有機薄膜中の分子組織構造を制御できれば、有機デバイスに必要な電気的性能を簡単に実現し得る。

上記を参考に、有機半導体分子の分子構造から溶解性を検討することや電子吸引基であるハロゲン基などの導入による分子軌道エネルギーの調整、また薄膜中の有機半導体分子の組織構造を制御するための周辺基による液晶性の確保は、有機デバイスに用いるための良好な特性を持つ有機半導体分子の設計において有用な手法であり、今後の有機デバイス研究において、さらに活用し、調査すべき対象であると考え、第3章および第4章の研究を行った。

まず、第3章では、SubNc 骨格の周辺を Cl、I で置換することにより、クロロボロン(III) ヘキサクロロおよびヘキサヨードサブナフタロシアニンを合成し、以前報告した周辺を F で置換した SubNc 誘導体と合わせて、それらの溶解度、電子吸収スペクトル、蛍光スペクトルおよび HOMO / LUMO エネルギー準位を評価した。その結果、無置換のサブナフタロシアニンよりも 0.2–0.4 eV 低い HOMO / LUMO エネルギー準位を示し、光学バンドギャップは、ヘキサフルオロ>ヘキサクロロ>無置換>ヘキサヨードサブナフタロシアニンの順に減少した。これより、SubNc 系においても周辺基の置換による HOMO / LUMO エネルギー準位の調整は可能であり、デバイス応用を見据えたときこの事実は有意義である。従来、アクセプター材料にはフラーレン誘導体が用いられ、低分子ドナー材料にはフタロシアニン系やポルフィリ

ン系、またサブフタロシアニン系などが用いられてきた。この理由の一つは、デバイス作製時、ドナーとアクセプターの HOMO / LUMO エネルギーの兼ね合いが重要であり、これによりデバイス性能が左右されるためである。しかしながら、第 2 章でも述べたように、活性層に用いるドナーおよびアクセプター材料の接合界面の密着性は重要であり、比較的極性が低いフラーレンと軸配位子ハロゲンを有するため極性が高いサブフタロシアニンとの接合界面の密着性は第 2 章の結果より悪くなることが予想される。ここで、サブフタロシアニンの誘導体であるサブナフタロシアニンにおいて、同じ系で HOMO / LUMO エネルギー準位の調整が可能であることが明らかとなったことで、アクセプター材料にもサブナフタロシアニンをを用いたノンフラーレン有機太陽電池の作製ができることが示され、これにより、活性層界面の密着性の悪さから来る電気抵抗の上昇ならびに電流値の低下が引き起こされる原因が一つ取り除かれる。また、ヘキサヨードサブナフタロシアニンの蛍光量子収率は、量子収率が 0.2-0.22 の無置換、ヘキサフルオロおよびヘキサクロロサブナフタロシアニンの値よりも極端に低く、SubNc 骨格の周辺に導入したヨウ素の重原子効果が効果的に働くことを示した。この事実は、ヘキサヨードサブナフタロシアニンの励起状態が長く保持される可能性を示しており、デバイスへ応用した際に電流値の向上が期待できる。

第 4 章では、第 3 章で合成したヘキサヨードサブナフタロシアニンの周辺のヨード基がカップリング反応の良好な脱離基であることに着目し、アセチレンとの菌頭カップリングさせることで、大きな双極子モーメントを有するクロロボロン(III)およびフルオロボロン(III)ヘキサ(1-アルキニル)、ヘキサ(2-(4-アルキルフェニル)エチニル)およびヘキサ(2-(4-アルコキシフェニル)エチニル)サブナフタロシアニンを合成した。周辺基にアルキル基を導入すると、融点が低くなり、ジクロロメタンに対する高い溶解度が示された。XRD 回折ピークの帰属により、B-F 結合を有するヘキサ(2-(4-ヘキシルフェニル)エチニル)及びヘキサ(2-(4-ヘキシルオキシフェニル)エチニル)サブナフタロシアニンが、ディスコティックヘキサゴナルカラムナー相に充填されていることが確認された。また、これらの B-F 誘導体の薄膜の可視吸収スペクトルにより、カラム構造の形成が支持された。さらに、偏光顕微鏡では、B-F 結合を有するこれらのサブナフタロシアニンが 180 °C で中間相を示すことが明らかとなった。この結果を受けて、180 °C での XRD 回折ピークを得たところ、スタッキングによるピークのみが消失しており、流動性を有したディスコティック中間相の形成が裏付けられた。

ディスコティック液晶の電荷輸送では、カラム軸方向に 1 次元的電荷輸送軸を持ち、高速電荷移動度を示しうる構造を持つ。しかしながら、この電荷移動の一軸性は、薄膜半導体としての取り扱いを困難にしている。つまり、カラム軸方向への分子配向のずれは、導電線の断線と同様の状況を生むこととなる。後述するように、このことがバルクの電荷移動度が高速であっても、薄膜トランジスタとしての性能はそれより 1, 2 桁下がる傾向に関係していると考えられる。液晶性有機半導体は液晶状態の持つ揺らぎのため、その半導体特性は結晶性半導体のようなバンド理論に則した特性とは異なるものと考えられ、基本的に非秩序性を含むその電荷輸送過程は分子間の電荷ホッピングに基づいているとされる。つまり、その素過程は分子間の電荷移動であり、その速度は Marcus 理論に基づく⁵。例えば、ディスコティック液晶においては、分子中心に配される π 電子共役系の拡大とその回転対称性の構築により高

速電荷移動が実現される。例えば、この考えを具現化したものが、ヘキサベンゾコロネン液晶であり、その電荷移動度は、バルクでは PR-TRMC 法で $10^{-1} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ オーダーと高い⁶。しかし、薄膜では TOF 法で $10^{-3} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ オーダーのドリフト移動度を計測しているにすぎない⁷。これらは局所空間における電荷移動か、電極間の膜全体のモルフォロジーを反映した電荷移動かという計測手法の原理的な違いに起因すると考えられている。この化合物系では、巨大な π 電子共役系ゆえに液晶相であっても極めて粘性の高い状態となり分子配向の均一性確保の妨げの一要因と考えられる。この問題を解決するために、ディスコティック液晶においても膜全体の高次配向秩序を持つ中間相の形成が注目された。ディスコティック中間相において形成されるカラムを三次元的なネットワークとして集積化することができると、あらゆる方向に高い電荷輸送特性を持つ液晶性有機半導体を実現できる可能性がある。Alam らは、イオン部位を有するトリフェニレン誘導体の液晶状態における集積構造を詳細に分析し、この分子が広い温度範囲で双連続キュービック相(Cub_{bi})を形成していることを明らかにした⁸。このような円盤状分子からなる Cub_{bi} 相はほとんど例が無く、その電気的特性は知られていなかったが、室温で Cub_{bi} 相を形成するトリフェニレン誘導体の電気伝導度を測定したところ、カラムナ相を形成する類似物質と同程度の値であることを見出した。この分子配向の高い均一性を持つ Cub_{bi} 相を実現することで、薄膜形成時にも電荷移動度の低下が抑制され得る。このような有機半導体材料に液晶性を導入した同様の研究は、上記の他にも、フタロシアニン系⁹、ポルフィリン系¹⁰、また、ホウ素ドーピンググラフェンのモデル系とも捉えられるトリフェニルボラン系¹¹などでも報告されている。さらに最近、その HOMO / LUMO エネルギーギャップの大きさから注目されている非平面コアのサブフタロシアニン系においてもその自己組織化に関する研究が行われてきている¹²。有機半導体を用いた各種薄膜デバイスの研究開発は今後もさらに発展していくと考えられ、特にプリントドエレクトロニクスに対応する塗布型有機半導体の研究開発は今後益々進展すると予想される。ここで強調しておきたいことは、液晶性半導体は結晶相で半導体膜として使用する場合であっても良好な結晶膜を得ることができる可能性が高いということである¹³。さらに液晶性半導体では、固体系半導体において電荷移動に大きな障害となるドメイン粒界の影響を受けにくい¹⁴。これには、液晶相における配向ドメイン境界の分子配向の連続的変化が関係していると考えられる。今後開発されていくであろう実用的な自己組織化性有機半導体は、多少なりとも液晶性に関係したものになると考えられる。有機半導体として優れた π 共役骨格に対して有機合成により置換基を導入し、活性層界面の密着性の改善や HOMO / LUMO エネルギー準位の制御、また液晶性の付与による分子の配向性について熟慮することが有機電子デバイスの高性能化ならびに実用化に貢献する。

参考文献

- 1 C.-W. Chu, V. Shrotriya, G. Li, Y. Yang, *Appl. Phys. Lett.* **2006**, *88*, 153504/1-153504/3
- 2 M. Chikamatsu, S. Nagamatsu, Y. Yoshida, K. Saito, K. Yase, K. Kikuchi, *Appl. Phys. Lett.* **2005**, *87*, 203504/1-203504/3
- 3 K. Cnops, G. Zango, J. Genoe, P. Heremans, M. V. Martinez-Diaz, T. Torres, D. Cheyns, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 8991-8997.
- 4 Q. Ye, J. Chang, K.-W. Huang, C. Chi, *Org. Lett.* **2011**, *13*, 5960-5963.
- 5 V. Balzani, A. Juris, M. Venturi, S. Campagna, S. Serroni, *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 759-833.
- 6 A. M. Van De Craats, J. M. Warman, A. Fechtenkotter, J. D. Brand, M. A. Harbison, K. Mullen, *Adv. Mater.* **1999**, *11*, 1469-1472.
- 7 M. Kastler, F. Laquai, K. Mullen, G. Wegner, *Appl. Phys. Lett.* **2006**, *89*, 252103/1-252103/3.
- 8 M. A. Alam, J. Motoyanagi, Y. Yamamoto, T. Fukushima, J. Kim, K. Kato, M. Takata, A. Saeki, S. Seki, S. Tagawa, T. Aida, *J. Am. Chem. Soc.*, **2009**, *131*, 17722-17723.
- 9 L. Sosa-Vargas, F. Nekelson, D. Okuda, M. Tkahashi, Y. Matsuda, Q.-D. Dao, H. Yoshida, A. Fujii, M. Ozaki, Y. Shimizu, *J. Mater. Chem. C.*, **2015**, *3*, 1757-1765.
- 10 B. Wu, K. Chen, Y. Deng, J. Chen, C. Liu, R. Cheng, D. Chen, *Chem. Eur. J.* **2015**, *21*, 3671-3681.
- 11 T. Kushida, A. Shuto, M. Yoshio, T. Kato, S. Yamaguchi, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 6922-6925.
- 12 J. Guilleme, M. J. Mayoral, J. Calbo, J. Arago, P. M. Viruela, E. Orti, T. Torres, D. Gonzalez-Rodriguez, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 2543-2547.
- 13 I. McCulloch, M. Heeney, C. Bailey, K. Genevicius, I. MacDonald, M. Shkunov, D. Sparrowe, S. Tierney, R. Wagner, W. Zhang, M. L. Chabinyc, R. J. Kline, M. D. McGehee, M. F. Toney, *Nature Mat.*, **2006**, *5*, 328-333.
- 14 H. Iino, J.-I. Hanna, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **2006**, *45*, L867-L870.

原著論文リスト

第2章

Akuto Takagi, Tadashi Mizutani, Kazuyuki Moriwaki, Yuko Takao, Fukashi Matsumoto, Koichi Hida, Toshiyuki Iwai, Takatoshi Ito, Takumi Mizuno, Toshinobu Ohno

“p-n Interface stabilization of planar heterojunction organic photovoltaics by an ethyleneoxy side chain of methanofullerenes”

Synthetic Metals **2016**, *215*, 223-228.

第3章

Koji Yamamoto, Akuto Takagi, Miyako Hada, Ryosuke Taniwaki, Tadashi Mizutani, Yoshifumi Kimura, Yuko Takao, Kazuyuki Moriwaki, Fukashi Matsumoto, Takatoshi Ito, Toshiyuki Iwai, Koichi Hida, Takumi Mizuno, Toshinobu Ohno

“Synthesis and optoelectronic properties of hexachloro- and hexaiodosubnaphthalocyanines as organic electronic materials”

Tetrahedron **2016**, *72(32)*, 4918-4924.

第4章

Akuto Takagi and Tadashi Mizutani

“Control of molecular packing of chloroboron(III) and fluoroboron(III) subnaphthalocyanines by designing peripheral substituents”

RSC Advances **2017**, *7*, 54235-54245.

謝辞

本研究の研究計画と遂行に懇切丁寧なご指導とご鞭撻を賜り、また、本研究を続けるにあたって多くのご助力を賜りました同志社大学理工学部 水谷 義 教授に心より厚く御礼申し上げます。

本研究活動を行うにあたって終始活発な議論やご指導、ご協力を頂きました地方独立行政法人大阪産業技術研究所 大野 敏信 先生に深く感謝申し上げます。ならびに、指導員として積極的にご指導を頂きました森脇 和之 先生に感謝申し上げます。

本研究において、終始的確なご指導とご鞭撻を賜りました同志社大学理工学部 森 康維 教授、東 信行 教授、小寺 政人 教授、木村 佳文 教授、白川 善幸 教授、加藤 将樹 教授、人見 穰 教授、古賀 智之 教授、北岸 宏亮 准教授に心より感謝申し上げます。

同志社大学理工学部 大岡 孝治 氏に高分解能 FAB MS 測定に関してご協力頂きました。心より感謝申し上げます。

本研究活動においてご協力を頂きました生体機能化学研究室の諸先輩方および多くの後輩のみなさんに感謝致します。

最後に本研究活動を陰ながら支えて下さった私の家族に感謝致します。