

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6415560号
(P6415560)

(45) 発行日 平成30年10月31日 (2018. 10. 31)

(24) 登録日 平成30年10月12日 (2018. 10. 12)

(51) Int. Cl.

F I

H O 1 L 51/46 (2006. 01)

H O 1 L 51/44 (2006. 01)

H O 1 L 31/04 1 5 4 B

H O 1 L 31/04 1 5 4 C

H O 1 L 31/04 1 5 4 D

H O 1 L 31/04 1 1 2 A

H O 1 L 31/04 1 2 2

請求項の数 9 (全 89 頁)

(21) 出願番号 特願2016-535423 (P2016-535423)
 (86) (22) 出願日 平成26年8月14日 (2014. 8. 14)
 (65) 公表番号 特表2016-529722 (P2016-529722A)
 (43) 公表日 平成28年9月23日 (2016. 9. 23)
 (86) 国際出願番号 PCT/EP2014/067390
 (87) 国際公開番号 W02015/024848
 (87) 国際公開日 平成27年2月26日 (2015. 2. 26)
 審査請求日 平成29年8月10日 (2017. 8. 10)
 (31) 優先権主張番号 13181538.3
 (32) 優先日 平成25年8月23日 (2013. 8. 23)
 (33) 優先権主張国 欧州特許庁 (EP)

(73) 特許権者 508020155
 ビーエーエスエフ ソシエタス・ヨーロピ
 ア
 BASF SE
 ドイツ連邦共和国 67056 ルートヴ
 ィヒスハーフェン・アム・ライン カール
 -ボッシュ・シュトラッセ 38
 Carl-Bosch-Strasse
 38, 67056 Ludwigsha
 fen am Rhein, Germa
 ny
 (74) 代理人 100114890
 弁理士 アインゼル・フェリックス=ライ
 ンハルト

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 末端ヘテロアリーールシアノビニレン基を有する化合物および前記化合物の有機太陽電池における使用

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

ドナー物質およびアクセプター物質を含む光活性材料であって、

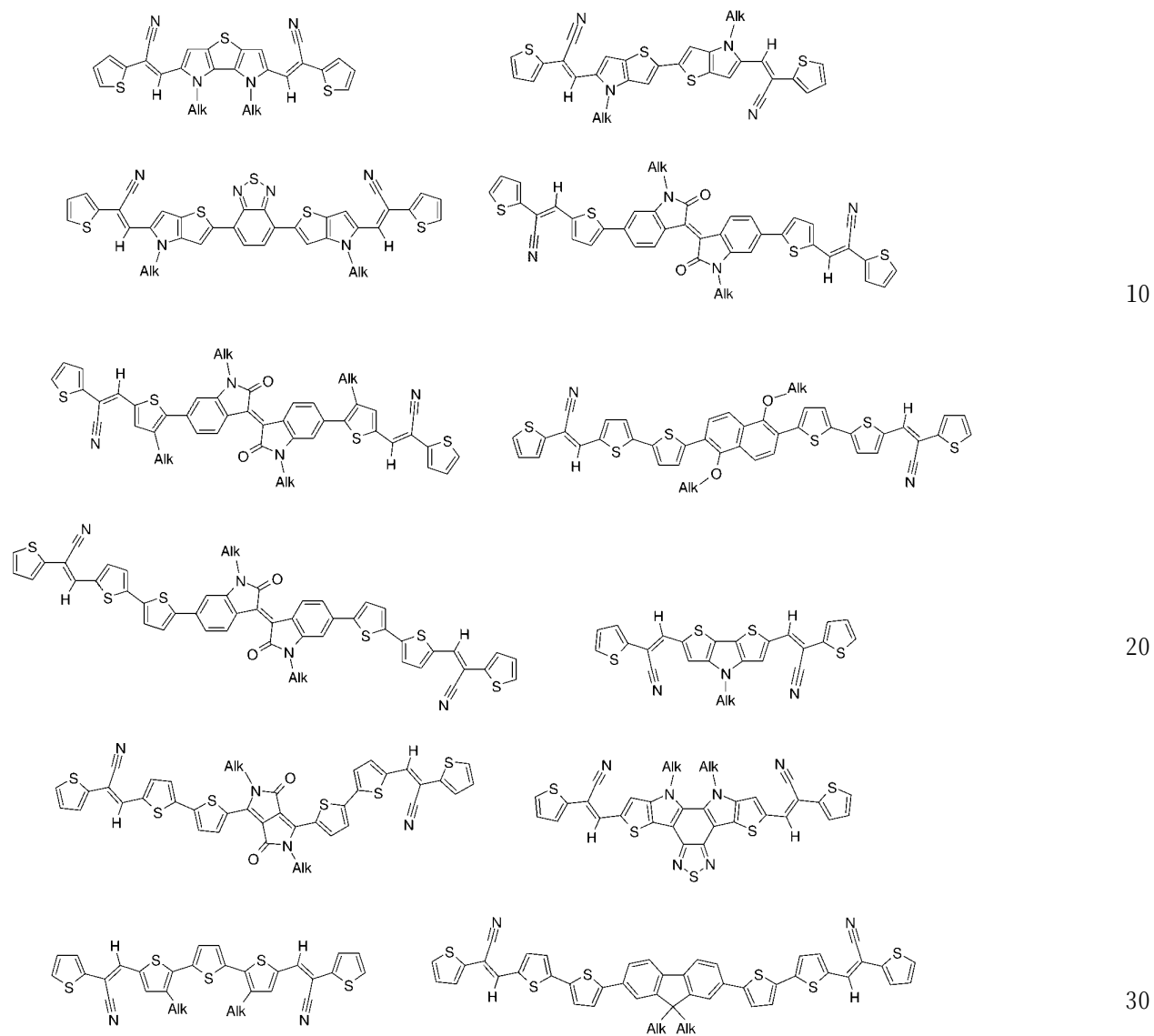
a. 前記ドナー物質は、式 (I) の 1 種以上の化合物を含むか、もしくは該化合物からなり、または

b. 前記アクセプター物質は、式 (I) の 1 種以上の化合物を含むか、もしくは該化合物からなり、または

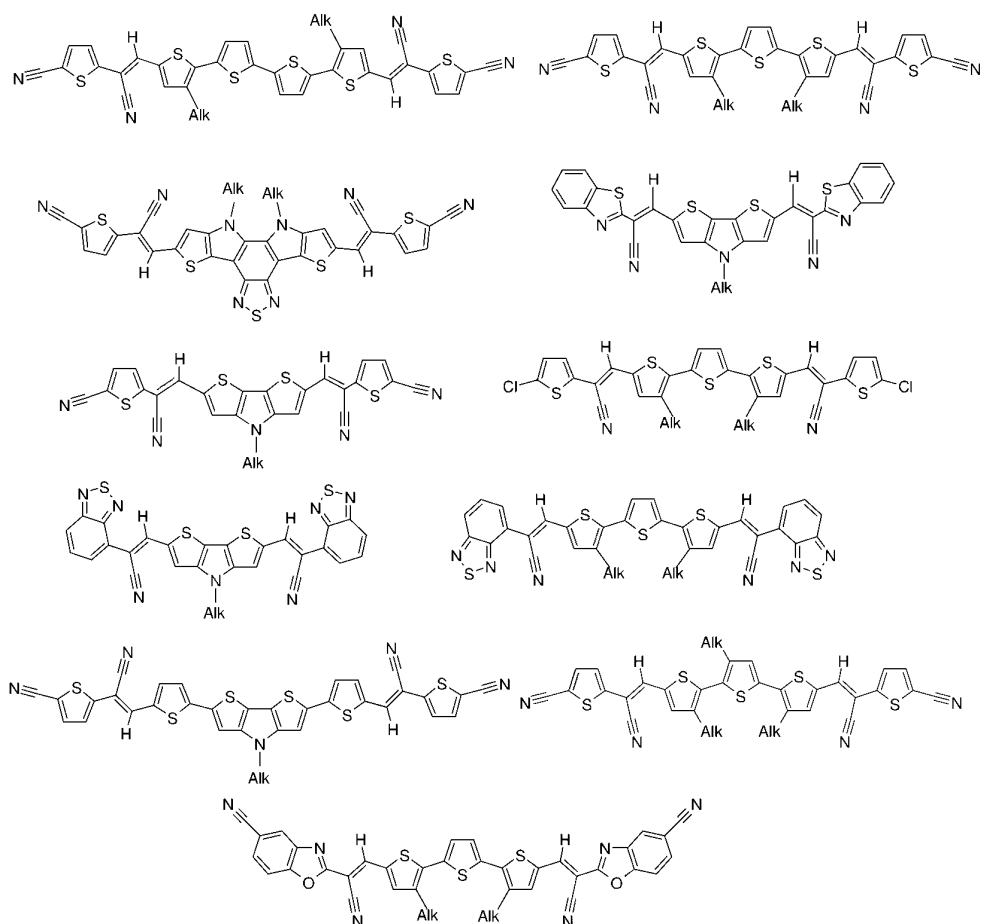
c. 前記ドナー物質は式 (I) の第一の化合物を含むか、もしくは該化合物からなるとともに、前記アクセプター物質は式 (I) の第二の化合物を含むか、もしくは該化合物からなるが、但し、前記第一および第二の化合物は同じでないものとし、

その際、前記式 (I) の化合物は、

【化 1】



【化 2】

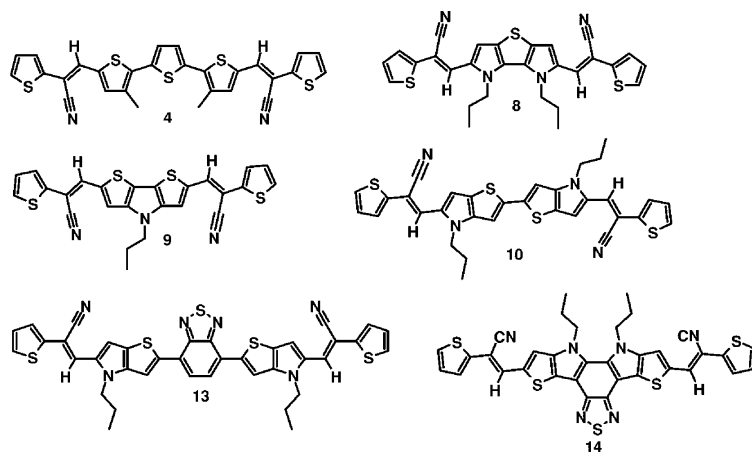


〔式中、Alkは、それぞれの場合に、互いに独立して、1～20個の炭素原子を有する直鎖状のアルキルか、または1～20個の炭素原子を有する分枝鎖状のアルキルかのいずれかである〕からなる群から選択される、前記光活性材料。

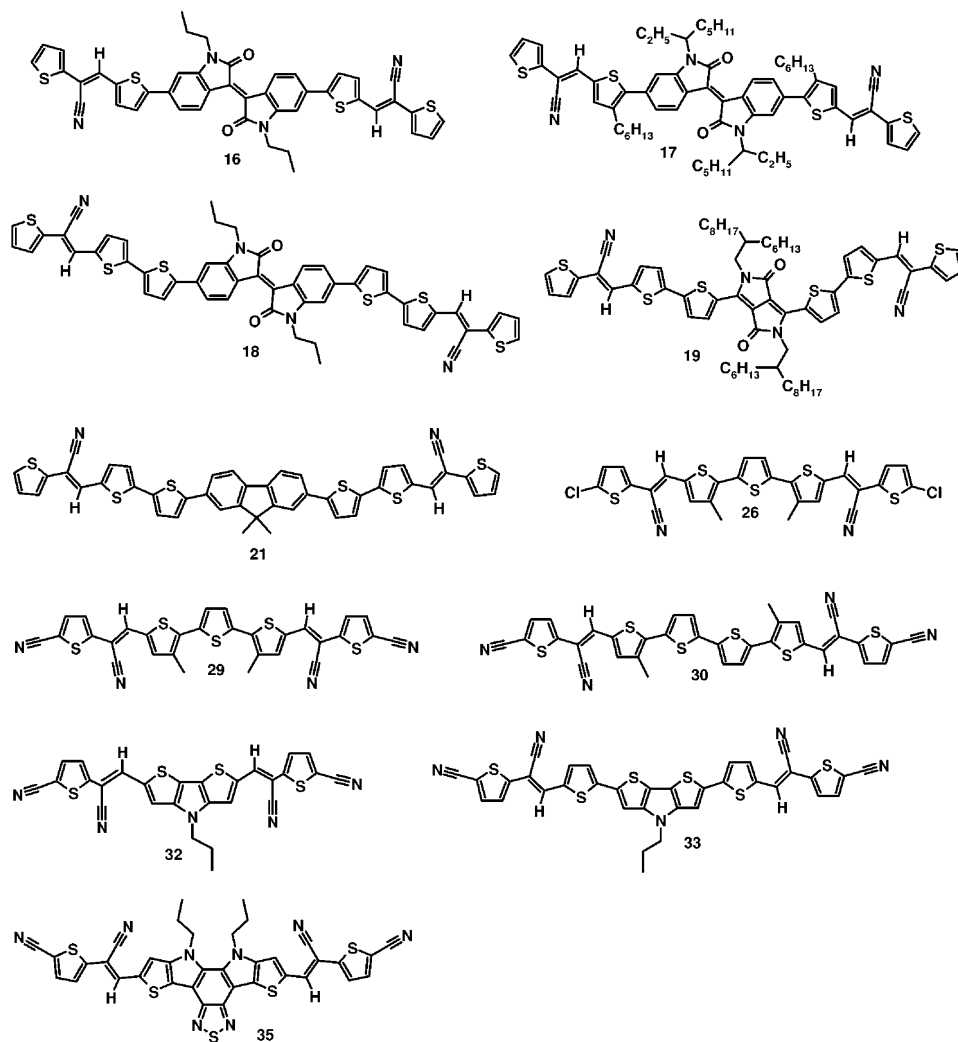
【請求項 2】

式 (I) の化合物は、式 4、8～10、13、14、16～19、21、26、29、30、32、33、35、41、42、45、50、および 51：

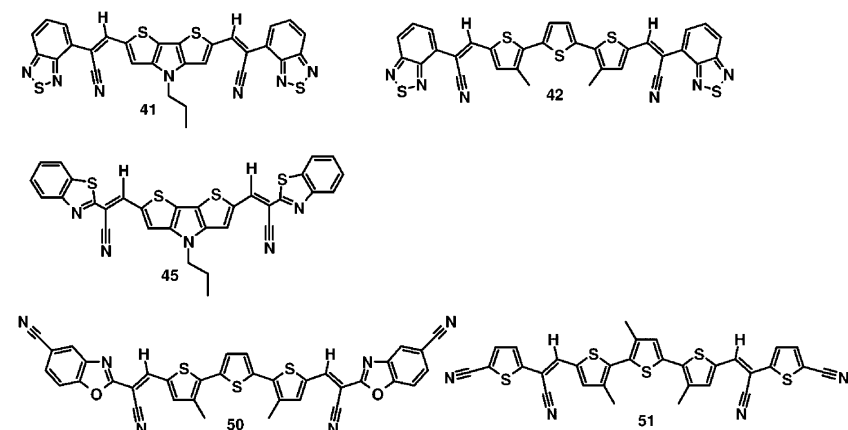
【化 3】



【化 4】



【化 5】



の化合物の群から選択される、請求項 1 に記載の光活性材料。

【請求項 3】

前記ドナー物質は、請求項 1 または 2 に定義される式 (I) の 1 種以上の化合物を含むか、または該化合物からなるとともに、前記アクセプター物質は、

(i) フラーレンおよびフラーレン誘導体、好ましくは C₆₀、C₇₀ および [6, 6]-フェニル-C₆₁-酪酸メチルエステルからなる群から選択されるフラーレンおよびフラーレン誘導体、および

(ii) 3, 4, 9, 10-ペリレンテトラカルボキシルビスベンゾイミダゾール (P

10

20

30

40

50

T C B I)

からなる群から選択される1種以上の化合物を含むか、または該化合物からなる、請求項1または2に記載の光活性材料。

【請求項4】

請求項1から3までのいずれか1項に記載の光活性材料を含む、太陽電池またはセンサ。

【請求項5】

請求項1または2に定義される式(I)の化合物の、光活性材料におけるドナー物質としての、またはアクセプター物質としての使用であって、好ましくは、前記光活性材料は、ドナー-アクセプター二層の一方の層の部分であるか、またはドナー-アクセプター混合層(バルクヘテロ接合、BHJ)の部分である、前記使用。

10

【請求項6】

前記光活性材料が、太陽電池またはセンサの部分である、請求項5に記載の使用。

【請求項7】

請求項4に記載の2つ以上の太陽電池を含むか、または該太陽電池からなる光電変換デバイスであって、前記太陽電池がタンデムセルとして配置されている(マルチ接合太陽電池)、前記光電変換デバイス。

【請求項8】

有機太陽電池が逆タンデムセルとして配置されている、請求項7に記載の光電変換デバイス。

20

【請求項9】

光活性材料におけるドナー物質として、またはアクセプター物質として使用するための、請求項1または2に定義される式(I)の化合物であって、好ましくは、前記光活性材料は、ドナー-アクセプター二層の一方の層の部分であるか、またはドナー-アクセプター混合層(バルクヘテロ接合、BHJ)の部分である、前記化合物。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

発明の分野

本発明は、ドナー物質およびアクセプター物質を含む光活性材料であって、前記ドナー物質は、以下に記載される式(I)の1種以上の化合物を含むか、もしくは該化合物からなり、または前記アクセプター物質は、以下に記載される式(I)の1種以上の化合物を含むか、もしくは該化合物からなり、あるいは前記ドナー物質は、以下に記載される式(I)の第一の化合物を含むか、もしくは該化合物からなるとともに、前記アクセプター物質は、以下に記載される式(I)の第二の化合物を含むが、但し、前記第一の化合物および第二の化合物は同じではないものとする前記光活性材料、ならびに前記光活性材料を含む有機太陽電池に関する。また、本発明は、前記光活性材料を含む2つ以上の有機太陽電池を含むか、もしくは該有機太陽電池からなる光電変換デバイス、ならびに光活性材料におけるドナー物質もしくはアクセプター物質として使用するための、以下に記載される式(I)の化合物に関する。更に、本発明は、以下に記載される式(III)の化合物の、以下に記載される式(I)の化合物の合成における使用に関する。

30

40

【0002】

先行技術の説明

世界的なエネルギー需要の増加と、未来のためのクリーンかつ持続可能なエネルギー策への関心の高まりにより、人々は、高い関心をもって再生可能な起源からのエネルギー生成に目を向けている。化石原料を削減するとともに、これらの原料の燃焼時に形成される温室効果ガスとしてはたらくCO₂を減らすために、太陽光からの直接的なエネルギー発生はますます重要性を増している。利用できる全ての再生可能なエネルギー源のうち、光起電または太陽光を電気に変換するプロセスは最重要視されている。それというのも、太陽は我々に豊富な量のエネルギー、つまり現在と未来の我々のエネルギー需要を満たすの

50

に必要とされる量よりもはるかに多くの量のエネルギーを我々に与えてくれるからである。

【0003】

「光起電」は、放射エネルギー、原則的に太陽エネルギーを電気エネルギーに直接変換することを意味する。太陽光の利用の従来の方法は、一般的にシリコン（単結晶シリコン、多結晶シリコンまたはアモルファスシリコンの形）製の太陽電池を使用することによるか、またはCdTe、CIGS等のような薄膜技術を使用することによるものである。エネルギー変換プロセスのための高い費用、原材料の限られた入手性、およびCdのような使用材料の幾つかの毒性の性質のような要因により、太陽のすさまじい潜在力の利用における、それらの普及は妨げられている。

10

【0004】

太陽エネルギー変換のための一つの将来性のある既存のものに代わるアプローチは、光起電の産業で使用される従来の無機材料ではなく、炭素ベースの有機材料の使用である。この目的のために使用された炭素ベース材料またはいわゆる有機色素は、従来の無機物よりもある一定の利点、例えば強力な吸光体である有機色素はその無機対応物よりも効率的に光を吸収できるという利点を有する。この結果として、わずかに少量の材料しか太陽電池の製造に必要とされない。更に、それらは加工しやすく、有機色素の薄層は、湿式の印刷法または熱的気化法によって容易に形成させることができる。

【0005】

無機太陽電池とは異なり、有機太陽電池においては、光は遊離電荷担体を直接生成しないが、むしろまずは励起子、すなわち電子-正孔ペアの形における電氣的に中性な励起状態が形成される。これらの励起子は、非常に高い電界または適切な界面でのみ分離される。

20

【0006】

有機太陽電池においては、十分に高い電界は利用できないため、有機太陽電池について存在する全てのコンセプトは、光活性界面（有機ドナー-アクセプター界面または無機半導体との界面）での励起子分離を基礎としている。この目的のために、該有機材料の容積内で発生された励起子は、この光活性界面へと拡散しうることが必要である。励起子の活性界面への拡散は、こうして有機太陽電池における重要な役割を担っている。光電流に資するためには、良好な有機太陽電池における励起子拡散長は、大部分の光を利用できるように、少なくとも、典型的な光の侵入長の規模でなければならない。有機太陽電池の効率は、その開路電圧 V_{oc} によって特徴付けられる。更なる重要な特性は、短絡電流 I_{sc} 、曲線因子 FF および得られる効率 η （イータ）である。パーセンテージの範囲の効率を有する初めての有機太陽電池は、Tangらによって1986年に記載された（C.W. Tangら, Appl. Phys. Lett. 1986, 48, 183）。その太陽電池は、ドナー物質（p型半導体）としての銅フタロシアニン（CuPc）およびアクセプター物質（n型半導体）としてのペリレン-3, 4, 9, 10-テトラカルボン酸ビスイミダゾール（PTCBI）を有する2層系から成るものであった。

30

【0007】

有機光起電における現在の目的は、シリコンまたは他の無機半導体、例えばカドミウムインジウムセレン化物またはカドミウムテルル化物から構成される太陽電池よりもかなり低価格な次世代の太陽電池を提供することである。この目的のためには、それに加えて、適切な半導体性の吸光材料が求められる。多量の光を吸収するとともに良好な効率を達成する一つの手段は、吸光に関して補足的な半導体材料のペア、例えば短波長吸収性n型半導体と長波長吸収性p型半導体を含むペアを使用することである。このコンセプトは、またTangセルとも知られる上述の初めての有機太陽電池を基礎としている。

40

【0008】

多くのフラーレン化合物は光を弱くしか吸収しないけれども、フラーレンまたはフラーレン誘導体、例えば C_{60} または C_{72} をn型半導体として使用した場合に効率的な太陽電池を製造できることが見出された。それに加えて、吸収の弱い半導体材料が使用されるとき

50

には、2つの太陽電池が一方をもう一方の上部に積み重ねて構築されることが知られている。その場合に、一方の太陽電池は、吸収の弱い半導体と短波長放射を吸収するそれに補足的な半導体との組み合わせを含み、もう一方の太陽電池は、吸収の弱い半導体と、長波長放射を吸収するそれに補足的な半導体との組み合わせを含む。フラーレンまたはフラーレン誘導体との組み合わせのためのそのようなタンデムセルのためには、一方が短波長放射を吸収し、もう一方が長波長放射を吸収する2種の適切なp型半導体が必要とされる。

【0009】

適切な半導体の組み合わせを見出すことは容易ではない。タンデムセルにおいて、個々のコンポーネントの開路電圧 V_{oc} は加法的である。全体の電流は、最低の短絡電流 I_{sc} を有するコンポーネントセルによって制限される。このように、個々のセルの2種の半導体材料は、互いに対して厳密に調整する必要がある。従って、有機太陽電池において、特に高い開路電圧および許容できる短絡電流を有するタンデムセルにおいて、フラーレンまたはフラーレン誘導体と組み合わせて使用するための長波長吸収性を有するp型半導体性の有機吸収剤材料が大いに求められている。

【0010】

このことに鑑みて、科学会では、光エネルギー変換のための代わりとなる材料を見つけ出すことにますます高い関心が寄せられている。このように、有機（半導体性）小分子およびポリマーの両方を含む新たな材料が調査され続けている。共役ポリマーと比べて、小分子半導体は、有機太陽電池用途では幾つかの固有の利点がある。それらは、定義された分子構造で単分散性であり、合成および精製が容易でもある。新たな小分子有機半導体への追求は、ドナー材料としての幾つかの有機色素クラスの調査へと導いた。前記有機色素クラスには、フタロシアニン、ポルフィリン、メロシアニン、有機アセン、オリゴチオフェン、スクアリン、リレン、ヘキサベンゾコロネン、BODIPY色素等が含まれる。これらのドナー材料またはp型半導体性の吸収剤材料は、それらの構造、すなわちドナー（D）、ドナー-アクセプター-ドナー（D-A-D）、アクセプター-ドナー-アクセプター（A-D-A）、ドナー-アクセプター-ドナー-アクセプター-ドナー（D-A-D-A-D）およびアクセプター-ドナー-アクセプター-ドナー-アクセプター（A-D-A-D-A）[ここで、「D」は電子豊富なドナーセグメントを表し、かつ「A」は電子不足なアクセプターセグメントを表す]に基づいて更に下位分類することができる。ドナーセグメントとアクセプターセグメントを慎重に選ぶことによって、これらの分子の電子特性だけでなく光物理的特性も調整することが可能である。

【0011】

様々な有機小分子の詳細なまとめも、有機太陽電池で使用するために調査されたデバイス構造も、公開された文献、例えば「高効率有機光起電のための小分子半導体（Small molecule semiconductors for high-efficiency organic photovoltaics）」, Yuze Lin, Yongfang LiおよびXiaowei Zhan; Chem. Soc. Rev. 2012, 41, 4245-4272、「発展しつつある小分子有機半導体：未来の太陽エネルギー技術への見込み（Small molecule organic semiconductors on the move: Promises for future solar energy technology）」, Amaresh MishraおよびPeter Buerle; Angew. Chem. Int. Ed. 2012, 51, 2020-2067、「小分子太陽電池—その状況と展望（Small molecule solar cells — Status and perspectives）」, M. Riede, T. Mueller, W. Tress, R. SchueppelおよびK. Leo; Nanotechnology 2008, 19, 424001において見出すことができる。

【0012】

更に、米国特許第3,458,506号明細書は、シアノビニレン基を含む共役ベンゾオキサゾール、ベンゾチアゾールおよびベンゾイミダゾール化合物であって、ポリマー材

10

20

30

40

50

料に少量で混加すると該材料に対して蛍光黄色ないし橙色の色調を与える化合物の合成を開示している。

【0013】

特開平9-205237号公報は、その電子輸送特性および耐熱性が優れているとされ、その寿命が長いとされ、そしてその光学的特性および電気的特性が良好であるとされる有機薄膜エレメントを、顔料分子が使用される方法によって提供することを開示している。

【0014】

Cavaらは、J. Org. Chem. 1998, 63, 3105-3112において、1, 3-ジチエニルベンゾ[c]チオフェンの多数の誘導体の合成を開示している。これらの1, 3-ジチエニルベンゾ[c]チオフェン誘導体のモノカルボキシアルデヒドおよびジカルボキシアルデヒドにより、ビニレンおよびシアノビニレンが得られることが詳しく述べられている。また、 β -ドデシル置換された類似体およびヘキシル置換された類似体も製造されている。サイクリックボルタンメトリー調査と同様に蛍光研究からの結果が報告されている。

10

【0015】

Leungらは、J. Org. Chem. 1998, 63, 5059-5063において、1, 3-ビス(2-シアノ-2- α -チエニルエテニル)ベンゼン、1, 4-ビス(2-シアノ-2- α -チエニルエテニル)ベンゼンおよび2, 7-ビス(2-シアノ-2- α -チエニルエテニル)ビフェニレンの合成および電気化学的研究を開示している。その調査の目的は、電気重合に対する反芳香族ビフェニレン単位から生ずる効果を調査すること、または反芳香族の(4n) π (パイ) 電子単位の異常な電気化学的特性を共役ポリマー系に適用する能力を調査することとされている。

20

【0016】

LeclercおよびBeaupreは、Macromolecules 2003, 36, 8986-8991において、電子豊富な単位として3, 6-ジメトキシ-9, 9-ジヘキシルフルオレンを使用する π (パイ) 共役ポリマーの合成を開示している。これらの電子活性かつ光活性なポリマーは、ニッケル(0)に媒介されるカップリングから、またはパラジウム触媒による鈴木カップリングによって製造される。

【0017】

Shimらは、Macromolecules 2004, 37, 5265-5273において、様々な色素をモノマーとして含む4種の共役ポリフルオレン誘導体の合成、特性決定およびエレクトロルミネセンスを開示している。種々のモノマーを含む4種のフルオレンベースの交互ポリマーは、熱的に安定であるとともに、通常の有機溶剤中に易溶性であることが見出されている。これらのポリマーから作製された単層LEDデバイスは、帯青緑色ないし純赤色の光を発する。Shimらは、ホモポリマーであるポリ(9, 9-ジオクチルフルオレン-2, 7-ジイル)(PDOPF)によって発された光の色は、より狭いバンドギャップを有する上述のモノマーを組み込むことによって調整できることを示している。該コポリマーの吸収極大および発光極大は、ビニレン単位中のシアノ基の位置(α 位または β 位)と、組み込まれる芳香族基(チオフェンまたはフェニレン)の種類に応じて様々であった。

30

40

【0018】

米国特許第6, 818, 260号明細書は、チエノチオフェン誘導体、該誘導体の半導体材料もしくは電荷輸送材料としての、光学デバイス、電気光学的デバイスもしくは電子デバイス、例えば薄膜トランジスタ液晶ディスプレイのための有機電界効果トランジスタ(FETもしくはOFET)における、およびRFIDタグのような集積回路デバイスにおける、フラットパネルディスプレイにおける電子発光デバイスにおける、ならびに光起電性デバイスおよびセンサデバイスにおける使用と、前記チエノチオフェン誘導体を含む電界効果トランジスタ、発光デバイスもしくはIDタグを開示している。

【0019】

50

Chen、ShuおよびChiangは、Org, Lett. 2005, 7, 3717-3720において、9, 9'-スビロピフルオレンの臭素化を含まない方法による2, 2'-ジブromo-9, 9'-スビロピフルオレンの合成、または2, 2'-ジアミノ-9, 9'-スビロピフルオレンのザンドマイヤー反応を開示している。一連のドナー-アクセプターであるオルトゴナルに置換された9, 9'-スビロピフルオレンが引き続き製造され、それらは溶液において、および固体状態において豊富な蛍光のバリエーションを示す。

【0020】

国際公開第2006/113205号パンフレットは、アリールーエチレン芳香族化合物および前記化合物の有機半導体としての使用を教示している。前記化合物は、電子デバイス、例えば有機薄膜トランジスタ(OTFT)、ディスプレイデバイス、発光ダイオード、光起電性セル、光検出器およびメモリセルで 사용할 ことができる。これらのアリールーエチレン芳香族化合物の製造方法も開示されている。

10

【0021】

英国特許出願公開第2424881号明細書は、2, 7-ジ(ハロフェニル)-9, 9-ビスアルキルフルオレン誘導体、該誘導体を含む液晶(LC)組成物、ならびに前記組成物の液晶ディスプレイにおける、および有機電気発光ディスプレイデバイスにおける使用を開示している。

【0022】

米国特許出願公開第2010/0301271号明細書は、負の光学的分散を有する複屈折フィルムにおける使用に特に適したフルオレン誘導体、これらのフッ素誘導体を含む液晶(LC)配合物およびポリマーフィルムと、光学的、電気光学的、電子的、半導体性または発光性のコンポーネントもしくはデバイスにおける前記フルオレン誘導体、配合物およびフィルムの使用を開示している。

20

【0023】

米国特許第8053840号明細書は、乾式熱転写法によって提供できる、誘電性層と金属組成物を含む電極とを含む薄膜トランジスタを開示している。

【0024】

米国特許第7829658号明細書は、チエノチアゾール基を含むモノマー、オリゴマーおよびポリマーの化合物、ならびに前記化合物の、半導体材料もしくは電荷輸送材料としての、光学的デバイス、電気光学的デバイスもしくは電子デバイスにおける使用を教示するとともに、これらのモノマー、オリゴマーおよびポリマーの化合物を含む光学的デバイス、電気光学的デバイスもしくは電子デバイスを開示している。

30

【0025】

Parkらは、Adv. Mater. 2012, 24, 911-915において、シアノスチルベンを基礎とする高性能なn型有機半導体の合成および特性決定を開示している。密着した分子スタッキング、高い結晶性、およびそれらの最適化されたエネルギー準位に起因して、 $2.14 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ 程度の高さの電子移動度および 10^6 を上回るオン/オフ電流比が裏付けられる。

【0026】

Sutherlandらは、Eur. J. Org. Chem. 2009, 5635-5646において、全面的に誘導体化された π (パイ)拡張型チオフェンの合成を教示している。官能化されたチオフェンは、3種のクラスの化合物(電子不足、拡張型共役、および電子豊富)を作成して、光学的特性および電気化学的特性に対する置換基の効果を評価するために多種多様に合成される。それらの特性は、溶液吸収分光法、溶液蛍光分光法および固体状態蛍光分光法、サイクリックボルタメトリーならびに密度汎関数理論計算によって評価される。マロノニトリルとチオフェン-2, 5-ジカルバルデヒドとのクネーフェナーゲル縮合により製造されたテトラシアノ誘導体は、電子不足類似体として使用される。

40

【0027】

50

LuoおよびXueは、Tetrahedron 2003, 59, 5193-5198において、アルコキシル化されたフェニレン-ビニレン-チエニレン骨格を含み、オレフィン部にシアノ基を有するものと有さないものの幾つかの潜在的赤色発光性オリゴマーを開示している。これらのオリゴマーの吸収スペクトルおよび放出スペクトルに対する、前記骨格の影響、およびビニレン部におけるシアノ基の位置の影響も議論されている。

【0028】

Roncaliらは、Tetrahedron Lett. 2010, 51, 4117-4120において、幾つかのテルチエニルであって、その2つの外側の β , β' 位で2-(チエニル)シアノビニル基および3-(チエニル)シアノビニル基によって官能化されたものと、前記テルチエニルの塩基縮合による合成を開示している。これらの官能化されたテルチエニルの電子的特性の紫外可視分光法およびサイクリックボルタンメトリーによる分析は、誘導体化の形式が本質的に共役系のLUMO準位に影響することを示している。

10

【0029】

特開2010-087405号公報は、有機半導体層を有する有機トランジスタを開示している。開示された有機トランジスタは、高い移動度および大きな電流オン/オフ比を有するとされるとともに、貯蔵安定性に優れているとされている。

【0030】

目下、驚くべきことに、以下に定義される式(I)の化合物は、有利には、有機光起電における電子供与体(p型半導体、正孔伝導体)として適していることが判明した。前記化合物は、特に、電子受容体(n型半導体、電子伝導体)としてC₆₀等の少なくとも1種のフラーレン化合物と組み合わせるために適している。アクセプター末端基としてヘテロアリールシアノビニレン部が存在することで、同じ材料から製造される二層(BL)セルと比べて一般的にバルクヘテロ接合(BHJ)有機太陽電池で認められる開路電圧(V_{oc})損失を最小限にすることが促される。本出願に記載される殆どの化合物において、BHJセルのV_{oc}は、BLセルのV_{oc}とだいたい等しいか、またはそれよりも良かった(第1表と第2表を参照)。二層セルにおいて、電子と正孔はドナー層とアクセプター層中で空間的に隔離されており、こうして光により発生される電荷のための拡散勾配がもたらされる。この勾配は加えられる外部電界を打ち消して、高いV_{oc}をもたらす。その一方で、BHJの混合膜においては、拡散勾配は存在しないため、かなり低いV_{oc}がもたらされる。更に、新規のアクセプター末端基を構造的に調整するための柔軟性は、HOMO-LUMOエネルギー準位を変更することによって、V_{oc}における更なる増加をもたらす代替的な方法を提供する(第2表を参照)。この文脈において考えられることは、式(I)の化合物が、タンデムセルでの使用のために更により適しているであろうということである。それというのも、前記化合物は、C₆₀等のフラーレン化合物と組み合わせて高い開路電圧を示すからである。

20

30

【0031】

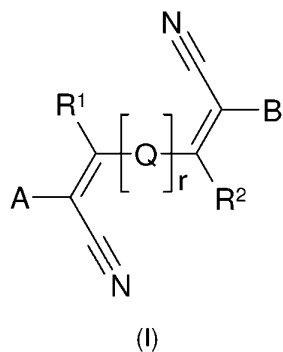
本発明の要旨

本発明の第一の態様によれば、ドナー物質およびアクセプター物質を含む光活性材料であって、

40

- 前記ドナー物質は、式(I)の1種以上の化合物を含むか、もしくは該化合物からなり、または
- 前記アクセプター物質は、式(I)の1種以上の化合物を含むか、もしくは該化合物からなり、または
- 前記ドナー物質は式(I)の第一の化合物を含むか、もしくは該化合物からなるとともに、前記アクセプター物質は式(I)の第二の化合物を含むか、もしくは該化合物からなるが、但し、前記第一および第二の化合物は同じでないものとし、

【化 1】



10

式 (I) 中、中断されていない π (パイ) 電子系が A から B へと延びており、かつ

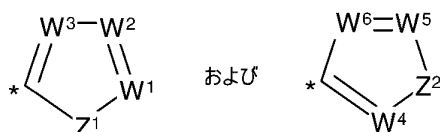
Q は、結合単位であり、

r は、0 または 1 であり、

R^1 、 R^2 は、互いに独立して、H、ハロゲン、CN、非置換のアルキルおよび置換されたアルキルからなる群から選択され、

A および B は、互いに独立して、

【化 2】



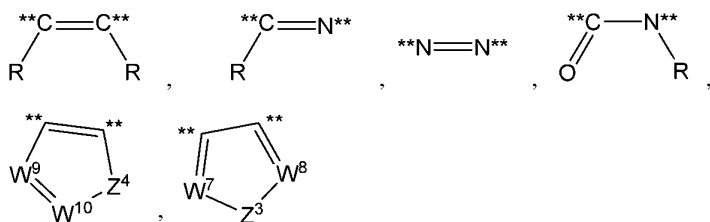
20

から選択され、ここで、* は、それぞれの場合に、式 (I) の化合物の残りの部分に結合される原子を示し、

W^1 、 W^2 、 W^3 、 W^4 、 W^5 、 W^6 は、互いに独立して、 $^{**}N$ および $^{**}C-R'$ からなる群から選択され、

Z^1 、 Z^2 は、互いに独立して、 $^{**}O$ 、 $^{**}S$ 、 $^{**}Se$ 、 $^{**}N-R$ 、

【化 3】



30

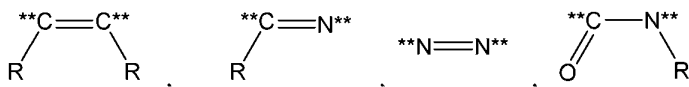
からなる群から選択される二価の基であり、ここで、** は、それぞれの場合に、A または B のそれぞれの残りの部分に結合される原子を示し、

W^7 、 W^8 、 W^9 、 W^{10} は、互いに独立して、 $^{**}N$ および $^{**}C-R'$ からなる群から選択され、

Z^3 、 Z^4 は、互いに独立して、 $^{**}O$ 、 $^{**}S$ 、 $^{**}Se$ 、 $^{**}N-R$ 、

40

【化 4】



からなる群から選択される二価の基であり、ここで、それぞれの R は、互いに独立して、H、非置換のアルキル、置換されたアルキル、非置換のシクロアルキル、置換されたシクロアルキル、非置換のアリール、置換されたアリール、非置換のヘテロアリールおよび置換されたヘテロアリールからなる群から選択され、

(i) それぞれの R' は、独立して、H、ハロゲン、非置換のアルキル、置換されたアルキル、非置換のアリール、置換されたアリール、アルコキシ、アリールオキシ、 NO_2 、

50

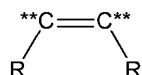
CN、COR'、COOR'、SO₂R'およびSO₃R'からなる群から選択され、

ここで、それぞれのR'は、独立して、非置換のアリール、置換されたアリール、1～10個の炭素原子を有する非置換のアルキル、置換基を含めて1～10個の炭素原子を有する置換されたアルキル、5～7個の炭素原子を有する非置換のシクロアルキル、および置換基を含めて5～10個の炭素原子を有する置換されたシクロアルキルからなる群から選択され、その際、前記アルキルまたはシクロアルキル基において、1つの酸素原子または2つの隣接していない酸素原子がそれぞれの炭素原子間に挿入されてよく、

または、

(ii) W¹、W²、W³のそれぞれが^{**}C-R'であるとともに、Z¹が

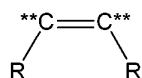
【化5】



である場合に、および／または

W⁴、W⁵およびW⁶のそれぞれが^{**}C-R'であるとともに、Z²が

【化6】



である場合に、

それぞれのR'は、独立して、ハロゲン、非置換のアルキル、置換されたアルキル、非置換のアリール、置換されたアリール、アルコキシ、アリールオキシ、CN、COR'、COOR'、SO₂R'およびSO₃R'からなる群から選択され、

ここで、それぞれのR'は、(i)で定義した意味を有し、

かつ、それぞれのRは、前記定義の意味を有し、

または、

(iii) 2つの隣接した^{**}C-R'は一緒に結合することで追加の芳香族環または複素芳香族環または脂肪族環を形成し、

ここで、一緒に結合することで追加の芳香族環または複素芳香族環または脂肪族環を形成する前記の2つの隣接した^{**}C-R'の部分ではない前記R'は、互いに独立して、(i)で定義された意味を有する、前記光活性材料が提供される。

【0032】

本発明の好ましい一態様においては、式(I)の化合物において、AおよびBの一方または両方は、1つ以上の環ヘテロ原子を含むヘテロアリール基を含む。

【0033】

本発明のもう一つの態様によれば、前記定義の本発明による光活性材料を含む有機太陽電池が提供される。

【0034】

更なる一態様においては、本発明は、前記定義の本発明による2つ以上の有機太陽電池を含むか、もしくは前記有機太陽電池からなる光電変換デバイスであって、前記有機太陽電池が、好ましくはタンデムセル(多接合型太陽電池)または逆タンデムセルとして配置されている前記光電変換デバイスに関する。

【0035】

なおも更なる一態様においては、本発明は、光活性材料におけるドナー物質として、またはアクセプター物質として使用するための前記定義の式(I)の化合物に関し、その際、好ましくは前記光活性材料は、ドナー-アクセプター二層の一方の層の部分であるか、またはドナー-アクセプター混合層(バルクヘテロ接合、BHJ)の部分である。

【0036】

また、本発明は、式(III)

10

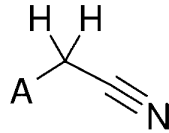
20

30

40

50

【化 7】



(III)

〔式中、Aは前記式（I）について記載されたように定義される〕の化合物の、前記定義の式（I）の化合物の合成における使用に関する。

【図面の簡単な説明】

10

【0037】

【図1】通常の構造を有する太陽電池を示す。

【図2】逆構造を有する太陽電池を示す。

【図3】通常の構造を有し、ドナー-アクセプター界面をバルクヘテロ接合の形で有する太陽電池の構造を示す。

【図4】逆構造を有し、ドナー-アクセプター界面をバルクヘテロ接合の形で有する太陽電池の構造を示す。

【図5】タンデムセルの構造を示す。

【0038】

発明の詳細な説明

20

本発明の文脈において、表現「光活性材料」は、少なくとも1種の正孔伝導性有機物質（ドナー物質、p型半導体）および少なくとも1種の電子伝導性有機物質（アクセプター物質、n型半導体）によって形成された光活性ヘテロ接合を有する材料を表す。

【0039】

本出願の文脈においては、有機物質は、ヘテロ接合での吸光および電荷分離の結果として形成される電荷担体（「光発生電荷担体」）が該材料内で正孔の形で輸送される場合に「正孔伝導性」と呼ばれる。従って、有機物質は、光発生電荷担体が該材料内で電子の形で輸送される場合に「電子伝導性」と呼ばれる。

【0040】

「ヘテロ接合」は、電子伝導性物質と正孔伝導性物質との間の界面領域を指す。

30

【0041】

「光活性ヘテロ接合」は、電子伝導性物質と正孔伝導性物質との間のヘテロ接合であって、電子伝導性物質および／または正孔伝導性物質における吸光によって励起状態（「励起子」）が形成され、励起子は該ヘテロ接合の領域で個々の電荷担体、すなわち電子と正孔とに分離され、次いでそれらはまた前記電子伝導性物質／正孔伝導性物質を経て電氣的接点へと輸送され、そこで電氣的エネルギーを取り出すことができる場合の前記ヘテロ接合を指す。

【0042】

「平面ヘテロ接合」は、電子伝導性物質と正孔伝導性物質との間のヘテロ接合であって、電子伝導性物質と正孔伝導性物質との間の界面が、それら2つの物質層、つまり電子伝導性物質の一層と正孔伝導性物質の一層の間に本質的に粘着性の表面として形成される場合、すなわち二層構成（C. W. Tang, Appl. Phys. Lett. 1986, 48 (2), 183-185またはN. Karlら, Mol. Cryst. Liq. Cryst. 1994, 252, 243-258を参照）の場合の前記ヘテロ接合を指す。

40

【0043】

「バルクヘテロ接合」は、電子伝導性物質と正孔伝導性物質との間のヘテロ接合であって、前記電子伝導性物質と正孔伝導性物質が、少なくとも部分的に互いに混合されて、該電子伝導性物質と正孔伝導性物質との間の界面が、該物質混合物の容積にわたり分布された多数の界面区域を含む（C. J. Brabecら, Adv. Funct. Mater. 2001, 11 (1), 15を参照）前記ヘテロ接合を指す。

50

【0044】

本発明の文脈においては、「アルキル」という表現は、直鎖状もしくは分枝鎖状のアルキル基を含む。アルキルは、好ましくは、1～20個の炭素原子を有し、より好ましくは、2～10個の炭素原子を有し、最も好ましくは、3～8個の炭素原子を有する。アルキル基の例は、メチル、エチル、n-プロピル、イソプロピル、n-ブチル、イソブチル、s-ブチル、t-ブチル、n-ペンチル、n-ヘキシル、n-ヘプチル、n-オクチル、n-ノニル、n-デシル、n-ウンデシル、n-ドデシル、n-トリデシル、n-テトラデシル、n-ヘキサデシル、n-オクタデシルおよびn-エイコシルである。

【0045】

置換されたアルキル基は、アルキル鎖の長さに依存して、1つ以上の（例えば、1、2、3、4、5もしくは5より多い）置換基を有してよい。これらは、好ましくは、それぞれ独立して、シクロアルキル、ヘテロシクロアルキル、アリール、ヘテロアリール、フッ素、塩素、臭素、ヒドロキシル、メルカプト、シアノ、ニトロ、ニトロソ、ホルミル、アシル、カルボキシレート、アルキルカルボニルオキシ、カルバモイル、スルホネート、スルファミノ、スルファミド、アミジノから選択される。前記アルキル基のシクロアルキル、ヘテロシクロアルキル、アリールおよびヘテロアリール置換基は、また非置換または置換されていてよく、好適な置換基は、これらの基について上述の置換基である。

【0046】

前記の非置換のアルキルと置換されたアルキルに関する特記事項は、非置換のアルコキシと置換されたアルコキシにも当てはまる。

【0047】

本発明の文脈においては、「シクロアルキル」は、好ましくは5～10個の炭素原子、より好ましくは5～7個の炭素原子を有する脂環式基を示す。シクロアルキル基の例は、シクロプロピル、シクロブチル、シクロペンチル、シクロヘキシル、シクロヘプチルおよびシクロオクチルである。

【0048】

置換されたシクロアルキル基は、環の大きさに応じて、1つ以上の（例えば、1、2、3、4、5もしくは5より多くの）置換基を有してよい。これらは、好ましくは、それぞれ独立して、シクロアルキル、ヘテロシクロアルキル、アリール、ヘテロアリール、フッ素、塩素、臭素、ヒドロキシル、メルカプト、シアノ、ニトロ、ニトロソ、ホルミル、アシル、カルボキシレート、アルキルカルボニルオキシ、カルバモイル、スルホネート、スルファミノ、スルファミド、アミジノから選択される。

【0049】

置換されている場合に、シクロアルキル基は、好ましくは1つ以上の（例えば1、2、3、4、5または5より多くの）アルキル基を有する。置換されたシクロアルキル基の例は、2-および3-メチルシクロペンチル、2-および3-エチルシクロペンチル、2-、3-および4-メチルシクロヘキシル、2-、3-および4-エチルシクロヘキシル、2-、3-および4-プロピルシクロヘキシル、2-、3-および4-イソプロピルシクロヘキシル、2-、3-および4-ブチルシクロヘキシル、2-、3-および4-s-ブチルシクロヘキシル、2-、3-および4-t-ブチルシクロヘキシル、2-、3-および4-メチルシクロヘプチル、2-、3-および4-エチルシクロヘプチル、2-、3-および4-プロピルシクロヘプチル、2-、3-および4-イソプロピルシクロヘプチル、2-、3-および4-ブチルシクロヘプチル、2-、3-および4-s-ブチルシクロヘプチル、2-、3-および4-t-ブチルシクロヘプチル、2-、3-、4-および5-メチルシクロオクチル、2-、3-、4-および5-エチルシクロオクチル、2-、3-、4-および5-プロピルシクロオクチルである。

【0050】

本発明の文脈においては、表現「アリール」は、好ましくは5～30個の炭素原子、より好ましくは6～14個の炭素原子、最も好ましくは6～10個の炭素原子を有する、単環式および多環式の芳香族炭化水素基を含む。アリール基の例は、フェニル、ナフチル、

10

20

30

40

50

インデニル、フルオレニル、アントラセニル、フェナントレニル、ナфтаセニル、クリセニルおよびピレニルである。

【0051】

置換されたアリール基は、それらの環系の数および大きさに依存して、1つ以上の（例えば、1、2、3、4、5もしくは5より多い）置換基を有してよい。これらは、好ましくは、それぞれ独立して、シクロアルキル、ヘテロシクロアルキル、アリール、ヘテロアリール、フッ素、塩素、臭素、ヒドロキシル、メルカプト、シアノ、ニトロ、ニトロソ、ホルミル、アシル、カルボキシレート、アルキルカルボニルオキシ、カルバモイル、スルホネート、スルファミノ、スルファミド、アミジノから選択される。前記アリール基のシクロアルキル、ヘテロシクロアルキル、アリールおよびヘテロアリール置換基は、また非置換または置換されていてよく、好適な置換基は、これらの基について上述の置換基である。

10

【0052】

置換されている場合に、アリール基は、好ましくは1つ以上の（例えば1、2、3、4、5または5より多くの）アルキル基を有する。置換されたアリール基の例は、2-、3-および4-メチルフェニル、2, 4-, 2, 5-, 3, 5-および2, 6-ジメチルフェニル、2, 4, 6-トリメチルフェニル、2-, 3-および4-エチルフェニル、2, 4-, 2, 5-, 3, 5-および2, 6-ジエチルフェニル、2, 4, 6-トリエチルフェニル、2-, 3-および4-プロピルフェニル、2, 4-, 2, 5-, 3, 5-および2, 6-ジプロピルフェニル、2, 4, 6-トリプロピルフェニル、2-, 3-および4-イソプロピルフェニル、2, 4-, 2, 5-, 3, 5-および2, 6-ジイソプロピルフェニル、2, 4, 6-トリイソプロピルフェニル、2-, 3-および4-ブチルフェニル、2, 4-, 2, 5-, 3, 5-および2, 6-ジブチルフェニル、2, 4, 6-トリブチルフェニル、2-, 3-および4-イソブチルフェニル、2, 4-, 2, 5-, 3, 5-および2, 6-ジイソブチルフェニル、2, 4, 6-トリイソブチルフェニル、2-, 3-および4-s-ブチルフェニル、2, 4-, 2, 5-, 3, 5-および2, 6-ジ-s-ブチルフェニル、2, 4, 6-トリ-s-ブチルフェニル、2-, 3-および4-t-ブチルフェニル、2, 4-, 2, 5-, 3, 5-および2, 6-ジ-t-ブチルフェニル、2, 4, 6-トリ-t-ブチルフェニルである。

20

【0053】

前記の非置換のアリールおよび置換されたアリールに関する特記事項は、非置換のアリールオキシおよび置換されたアリールオキシにも当てはまる。

30

【0054】

本発明の文脈においては、表現「ヘテロアリール」は、複素芳香族の単環式もしくは多環式の基を含む。環炭素原子に加えて、これらの基は、1、2、3、4もしくは4より多くの環ヘテロ原子を有する。前記ヘテロ原子は、好ましくは、酸素、窒素、セレンおよび硫黄から選択される。ヘテロアリール基は、好ましくは5~28個の、より好ましくは6~14個の環原子を有する。

【0055】

単環式のヘテロアリール基は、好ましくは5員または6員のヘテロアリール基、例えば2-フリル（フラン-2-イル）、3-フリル（フラン-3-イル）、2-チエニル（チオフェン-2-イル）、3-チエニル（チオフェン-3-イル）、セレノフェン-2-イル、セレノフェン-3-イル、1H-ピロール-2-イル、1H-ピロール-3-イル、ピロール-1-イル、イミダゾール-2-イル、イミダゾール-1-イル、イミダゾール-4-イル、ピラゾール-1-イル、ピラゾール-3-イル、ピラゾール-4-イル、ピラゾール-5-イル、3-イソオキサゾリル、4-イソオキサゾリル、5-イソオキサゾリル、3-イソチアゾリル、4-イソチアゾリル、5-イソチアゾリル、2-オキサゾリル、4-オキサゾリル、5-オキサゾリル、2-チアゾリル、4-チアゾリル、5-チアゾリル、1, 2, 4-オキサジアゾール-3-イル、1, 2, 4-オキサジアゾール-5-イル、1, 3, 4-オキサジアゾール-2-イル、1, 2, 4-チアジアゾール-3-

40

50

イル、1, 2, 4-チアジアゾール-5-イル、1, 3, 4-チアジアゾール-2-イル、4H-[1, 2, 4]-トリアゾール-3-イル、1, 3, 4-トリアゾール-2-イル、1, 2, 3-トリアゾール-1-イル、1, 2, 4-トリアゾール-1-イル、ピリジン-2-イル、ピリジン-3-イル、ピリジン-4-イル、3-ピリダジニル、4-ピリダジニル、2-ピリミジニル、4-ピリミジニル、5-ピリミジニル、2-ピラジニル、1, 3, 5-トリアジン-2-イルおよび1, 2, 4-トリアジン-3-イルである。

【0056】

多環式のヘテロアリール基は、2、3、4もしくは4より多くの縮合環を有する。縮合される環は、芳香族であるか、飽和であるか、または部分不飽和であってよい。多環式のヘテロアリール基の例は、キノリニル、イソキノリニル、インドリル、イソインドリル、インドリジニル、ベンゾフラニル、イソベンゾフラニル、ベンゾチオフェニル、ベンゾオキサゾリル、ベンゾイソオキサゾリル、ベンゾチアゾリル、ベンゾオキサジアゾリル、ベンゾチアジアゾリル、ベンゾオキサジニル、ベンゾピラゾリル、ベンゾイミダゾリル、ベンゾトリアゾリル、ベンゾトリアジニル、ベンゾセレノフェニル、チエノチオフェニル、チエノピリミジル、チアゾロチアゾリル、ジベンゾピロリル（カルバゾリル）、ジベンゾフラニル、ジベンゾチオフェニル、ナフト〔2, 3-b〕チオフェニル、ナフト〔2, 3-b〕フリル、ジヒドロインドリル、ジヒドロインドリジニル、ジヒドロイソインドリル、ジヒドロキノリニル、ジヒドロイソキノリニルである。

【0057】

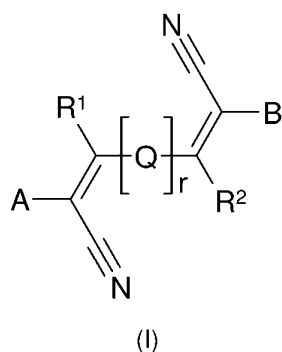
置換されたヘテロアリール基は、それらの環系の数および大きさに依存して、1つ以上の（例えば、1、2、3、4、5もしくは5より多い）置換基を有してよい。これらは、好ましくは、それぞれ独立して、シクロアルキル、ヘテロシクロアルキル、アリール、ヘテロアリール、フッ素、塩素、臭素、ヒドロキシル、メルカプト、シアノ、ニトロ、ニトロソ、ホルミル、アシル、カルボキシレート、アルキルカルボニルオキシ、カルバモイル、スルホネート、スルファミノ、スルファミド、アミノから選択される。

【0058】

本発明の第一の態様によれば、ドナー物質およびアクセプター物質を含む光活性材料であって、

- 前記ドナー物質は、式（I）の1種以上の化合物を含むか、もしくは該化合物からなり、または
- 前記アクセプター物質は、式（I）の1種以上の化合物を含むか、もしくは該化合物からなり、または
- 前記ドナー物質は式（I）の第一の化合物を含むか、もしくは該化合物からなるとともに、前記アクセプター物質は式（I）の第二の化合物を含むか、もしくは該化合物からなるが、但し、前記第一および第二の化合物は同じでないものとし、

【化8】



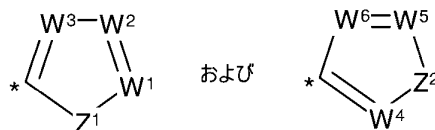
式（I）中、中断されていないπ（パイ）電子系がAからBへと延びており、かつ

Qは、結合単位であり、

rは、0または1であり、

R¹、R²は、互いに独立して、H、ハロゲン、CN、非置換のアルキルおよび置換された

アルキルからなる群から選択され、
AおよびBは、互いに独立して、
【化 9】

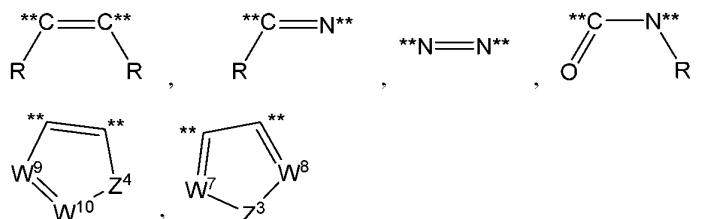


から選択され、ここで、*は、それぞれの場合に、式 (I) の化合物の残りの部分に結合される原子を示し、

$W^1, W^2, W^3, W^4, W^5, W^6$ は、互いに独立して、 $^{**}N$ および $^{**}C-R'$ からなる群から選択され、

Z^1, Z^2 は、互いに独立して、 $^{**}O, ^{**}S, ^{**}Se, ^{**}N-R$ 、

【化 10】

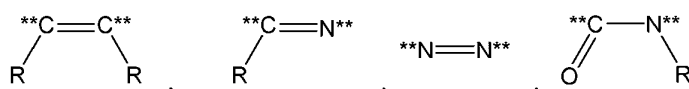


からなる群から選択される二価の基であり、ここで、**は、それぞれの場合に、AまたはBのそれぞれの残りの部分に結合される原子を示し、

W^7, W^8, W^9, W^{10} は、互いに独立して、 $^{**}N$ および $^{**}C-R'$ からなる群から選択される二価の基であり、

Z^3, Z^4 は、互いに独立して、 $^{**}O, ^{**}S, ^{**}Se, ^{**}N-R$ 、

【化 11】



からなる群から選択される二価の基であり、ここで、それぞれのRは、互いに独立して、H、非置換のアルキル、置換されたアルキル、非置換のシクロアルキル、置換されたシクロアルキル、非置換のアリール、置換されたアリール、非置換のヘテロアリールおよび置換されたヘテロアリールからなる群から選択され、

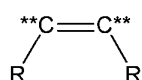
(i) それぞれのR'は、独立して、H、ハロゲン、非置換のアルキル、置換されたアルキル、非置換のアリール、置換されたアリール、アルコキシ、アリールオキシ、 NO_2 、 CN 、 COR'' 、 $COOR''$ 、 SO_2R'' および SO_3R'' からなる群から選択され、

ここで、それぞれのR''は、独立して、非置換のアリール、置換されたアリール、1～10個の炭素原子を有する非置換のアルキル、置換基を含めて1～10個の炭素原子を有する置換されたアルキル、5～7個の炭素原子を有する非置換のシクロアルキル、および置換基を含めて5～10個の炭素原子を有する置換されたシクロアルキルからなる群から選択され、その際、前記アルキルまたはシクロアルキル基において、1つの酸素原子または2つの隣接していない酸素原子がそれぞれの炭素原子間に挿入されてよく、

または

(ii) W^1, W^2, W^3 のそれぞれが $^{**}C-R'$ であるとともに、 Z^1 が

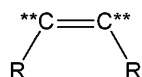
【化 12】



である場合に、および／または

W^4 、 W^5 および W^6 のそれぞれが $^{**}C-R'$ であるとともに、 Z^2 が

【化13】



である場合に、

それぞれの R' は、独立して、ハロゲン、非置換のアルキル、置換されたアルキル、非置換のアリール、置換されたアリール、アルコキシ、アリールオキシ、 CN 、 COR'' 、 $COOR''$ 、 SO_2R'' および SO_3R'' からなる群から選択され、

ここで、それぞれの R'' は、(i)で定義した意味を有し、

10

かつ、それぞれの R は、前記定義の意味を有し、

または、

(iii) 2つの隣接した $^{**}C-R'$ は一緒に結合することで、追加の芳香族環または複素芳香族環または脂肪族環を形成し、

ここで、一緒に結合することで追加の芳香族環または複素芳香族環または脂肪族環を形成する前記の2つの隣接した $^{**}C-R'$ の部分ではない前記 R' は、互いに独立して、(i)で定義された意味を有する、前記光活性材料が提供される。

【0059】

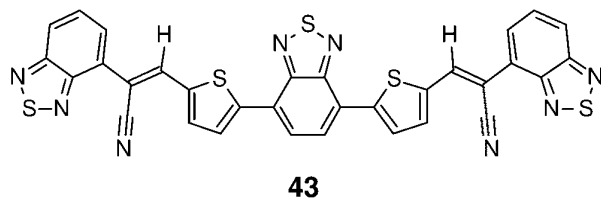
前記定義を、化合物43および49について例示的に説明する（それらは以下でより詳細に述べられる）。

20

【0060】

化合物43について：

【化14】

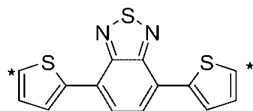


【0061】

30

Qは

【化15】



であり、かつ

$r=1$ であり、

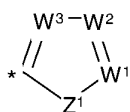
$R^1=H$ であり、

$R^2=H$ であり、

40

$A=B=$

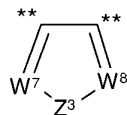
【化16】



であり、ここで $W^1=W^2=W^3=^{**}C-R'$ であり、 $R'=H$ であり、かつ

$Z^1=$

【化 1 7】

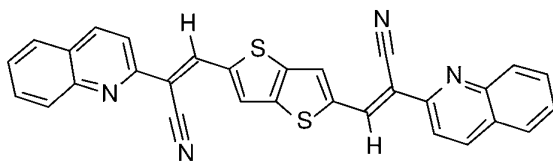


であり、ここで $W^7 = W^8 = N$ であり、 $Z^3 = S$ である。

【0 0 6 2】

化合物 4 9 について：

【化 1 8】

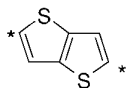
**49**

10

【0 0 6 3】

Q は、

【化 1 9】



20

であり、かつ

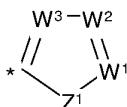
$r = 1$ であり、

$R^1 = H$ であり、

$R^2 = H$ であり、

$A = B =$

【化 2 0】



30

であり、ここで

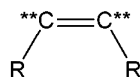
$W^1 = **C - R'$ であり、

$W^2 = **C - R'$ であり、

$W^3 = **N$ であり、かつ

$Z^1 =$

【化 2 1】



40

であり、ここで $R = H$ であり、かつ

W^1 (すなわち $**C - R'$) および W^2 (すなわち $**C - R'$) は隣接しており、かつ一緒に結合されて、追加の芳香族環を形成する。

【0 0 6 4】

前記の式 (I) の化合物において、中断されていない π (パイ) 電子系が A から B にまで延びているので、前記 π (パイ) 電子系は、結合単位 Q 中にも存在する。

【0 0 6 5】

前記の選択肢 a.、b. および c. のそれぞれにおいて、ドナー物質およびアクセプター物質は、常に 2 つの異なる物質である。

50

【0066】

本発明の文脈においては、前記の選択肢 a. が好ましい。すなわち、本発明による光活性材料において、ドナー物質は、式 (I) の 1 種以上の化合物を含むか、または該化合物からなることが好ましい。

【0067】

本発明の好ましい一態様においては、式 (I) の化合物において、A および B の一方または両方は、1 つ以上の環ヘテロ原子を含むヘテロアリアル基を含む。

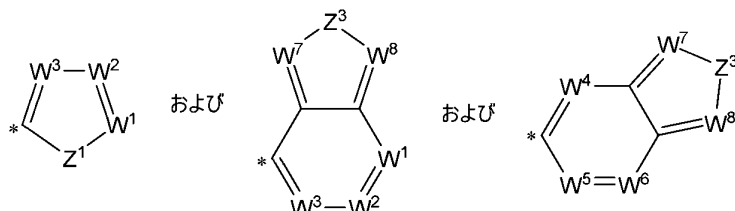
【0068】

本発明によれば、式 (I) の化合物において、

A および B は、互いに独立して、

10

【化 2 2】

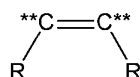


から選択され、ここで、*は、それぞれの場合に、式 (I) の化合物の残りの部分に結合される原子を示し、

20

Z¹ および Z³ は、互いに独立して、**O、**S、**Se および

【化 2 3】



からなる群から選択され、

W¹、W²、W³、W⁴、W⁵、W⁶、W⁷、W⁸ は、互いに独立して、**N および **C-R' からなる群から選択され、

(i) それぞれの R' は、独立して、H、ハロゲン、NO₂、CN、COR'', COOR'', SO₂R'', および SO₃R'' からなる群から選択され、

30

ここで、それぞれの R'' は、独立して、非置換のアリール、置換されたアリール、1 ~ 10 個の炭素原子を有する非置換のアルキル、置換基を含めて 1 ~ 10 個の炭素原子を有する置換されたアルキル、5 ~ 7 個の炭素原子を有する非置換のシクロアルキル、および置換基を含めて 5 ~ 10 個の炭素原子を有する置換されたシクロアルキルからなる群から選択され、その際、前記アルキルまたはシクロアルキル基において、1 つの酸素原子または 2 つの隣接していない酸素原子がそれぞれの炭素原子間に挿入されてよく、または、

(ii) 2 つの隣接した **C-R' は一緒に結合することで、追加の芳香族環または複素芳香族環または脂肪族環を形成し、

ここで、一緒に結合することで追加の芳香族環または複素芳香族環または脂肪族環を形成する前記の 2 つの隣接した **C-R' の部分ではない前記 R' は、互いに独立して、(i) で定義された意味を有することが好ましい。

40

【0069】

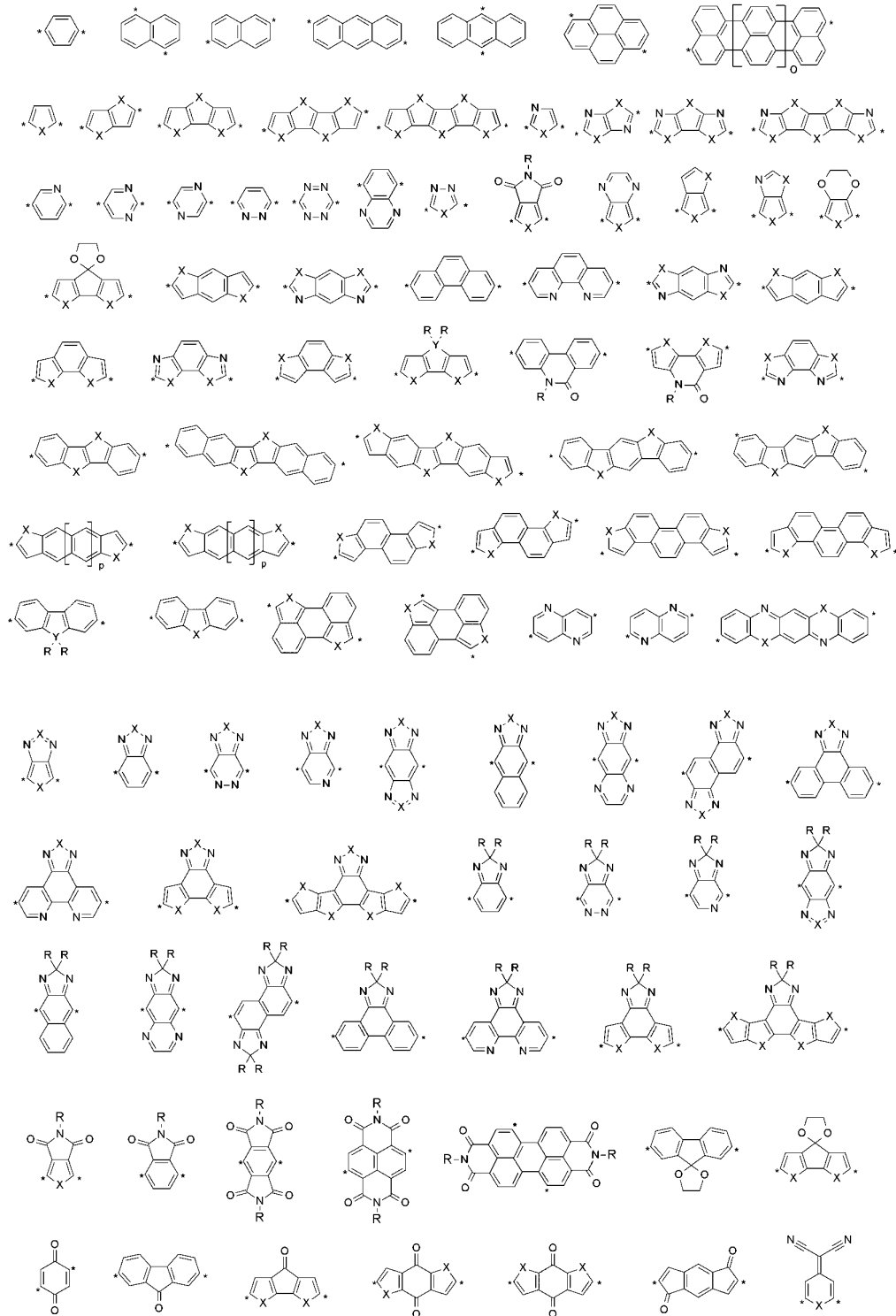
本発明によれば、式 (I) の化合物において、それぞれの R' は、独立して、H、ハロゲン、非置換のアルキルおよび置換されたアルキル、非置換のアリールおよび置換されたアリール、アルコキシ、アリールオキシ、NO₂、CN、COR'', COOR'', SO₂R'', ならびに SO₃R'' からなる群から選択され、その際、それぞれの R'' は、独立して、置換基を含めて 1 ~ 10 個の炭素原子を有するフッ素化されたアルキルおよび置換基を含めて 1 ~ 10 個の炭素原子を有する過フッ素化されたアルキルから選択されることが好ましい。

50

【0070】

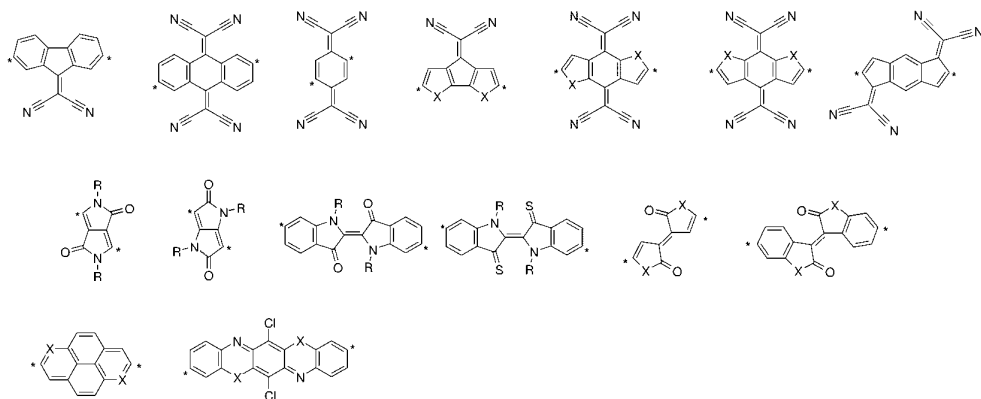
本発明によれば、式（I）の化合物において、式（I）の化合物中のQは、1つ以上の単位A_rを含み、該単位A_rは、互いに独立して、

【化24】



【0071】

【化 2 5】



10

からなる群から選択され、

ここで、*は、それぞれの場合に、式（I）の化合物の残りの部分に結合される原子を示し、

oは、互いに独立して、0、1および2からなる群から選択され、

pは、互いに独立して、0、1、2、3、4および5からなる群から選択され、

それぞれのYは、互いに独立して、C、SiおよびGeからなる群から選択され、

それぞれのXは、互いに独立して、S、Se、OおよびN-Rからなる群から選択され、

ここで、それぞれのRは、互いに独立して、H、非置換のアルキル、置換されたアルキル、非置換のシクロアルキル、置換されたシクロアルキル、非置換のアリール、置換されたアリール、非置換のヘテロアリールおよび置換されたヘテロアリールからなる群から選択され、かつ

20

前記単位Arのそれぞれの芳香族系の炭素原子に結合された1つ以上の水素原子は、置換基R³によって置換されていてよく、ここで、それぞれのR³は、互いに独立して、H、ハロゲン、非置換のアルキル、置換されたアルキル、非置換のシクロアルキル、置換されたシクロアルキル、非置換のアリール、置換されたアリール、非置換のヘテロアリール、置換されたヘテロアリール、NO₂、CN、OR'、COR'、COOR'、SO₂R'およびSO₃R'からなる群から選択され、その際、それぞれのR'は、独立して、請求項1に定義される基から選択される、ことも好ましい。

30

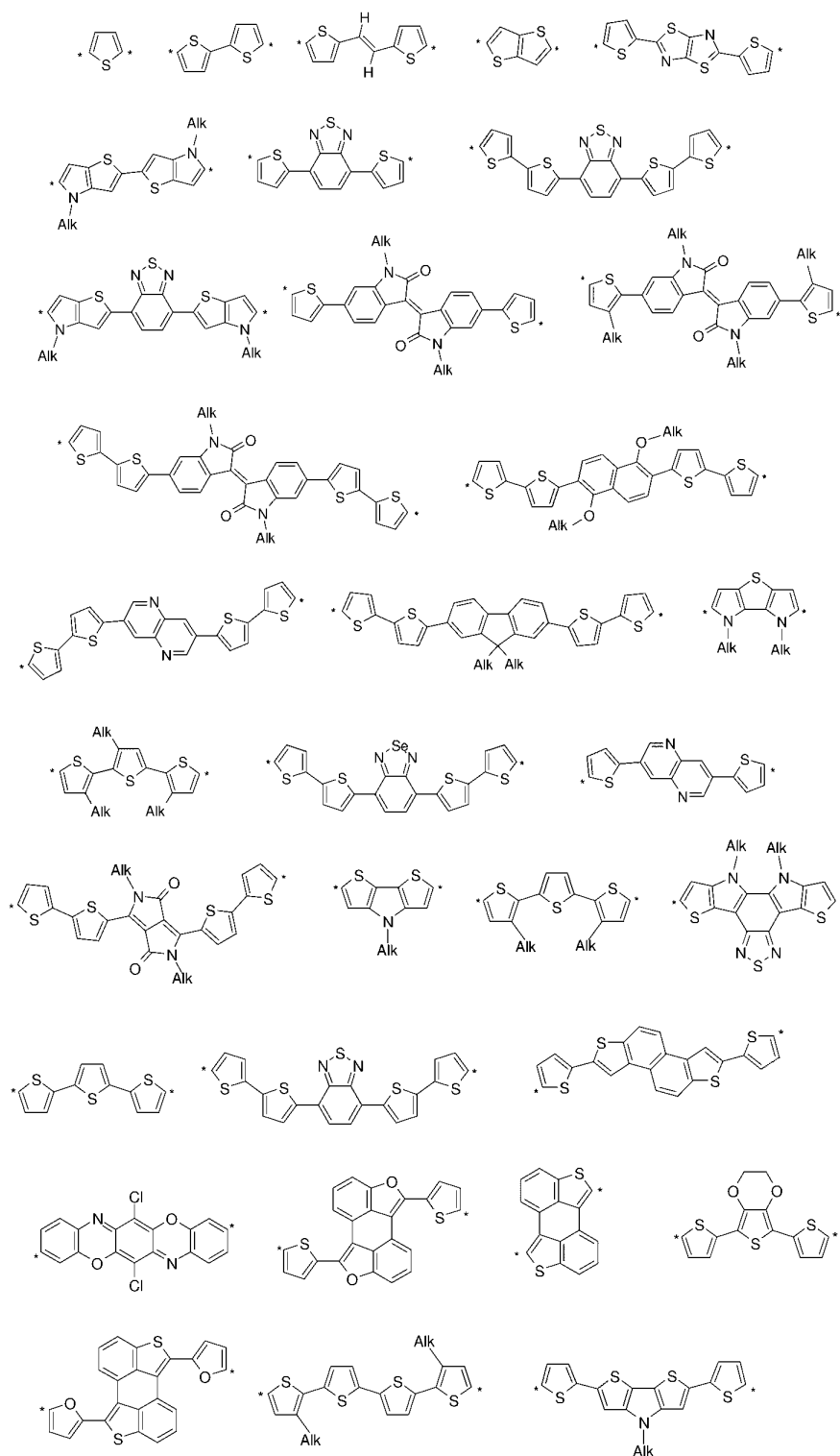
【0072】

本発明によれば、式（I）の化合物において、Qは、1つ以上の単位Lを含み、前記単位Lは、互いに独立して、非置換の炭素-炭素二重結合、置換された炭素-炭素二重結合および炭素-炭素三重結合からなる群から選択される結合を含み、ここで、前記結合は、AからBにまで延びる共役π（パイ）電子系の部分であるが、芳香族系の部分ではないことが好ましい。

【0073】

本発明によれば、式（I）の化合物において、式（I）の化合物中のQは、

【化 2 6】



からなる群から選択され、

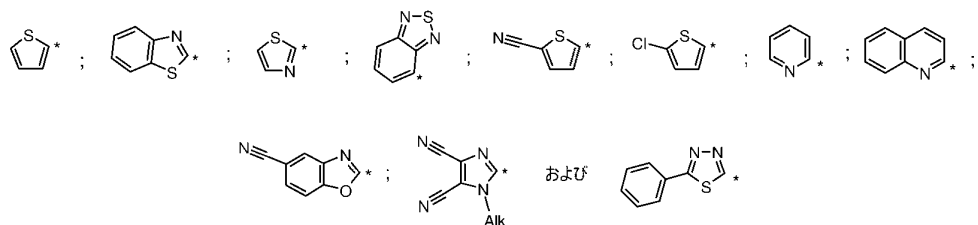
ここで、Alkは、それぞれの場合に、互いに独立して、1～20個の炭素原子を有する直鎖状のアルキルか、または1～20個の炭素原子を有する分枝鎖状のアルキルかのいずれかであり、かつ

ここで、*は、それぞれの場合に、式（I）の化合物の残りの部分に結合される原子を示す、ことも好ましい。

【0074】

本発明によれば、式（I）の化合物において、AおよびBは、互いに独立して、

【化 2 7】



からなる群から選択され、

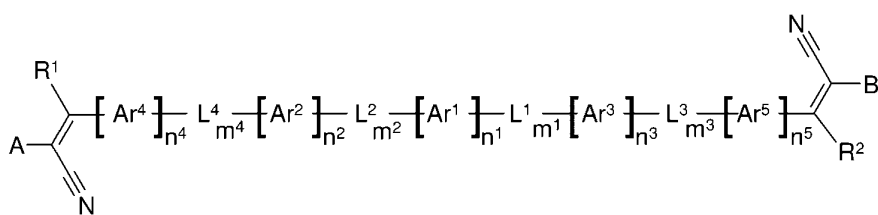
ここで、*は、それぞれの場合に、式（I）の化合物の残りの部分に結合される原子を示す、ことが特に好ましい。

10

【0075】

本発明によれば、前記式（I）の化合物が、式（I I）

【化 2 8】



(II)

20

〔式中、

n^1 、 n^2 、 n^3 、 n^4 、 n^5 は、互いに独立して、0、1および2からなる群から選択され、

m^1 、 m^2 、 m^3 、 m^4 は、互いに独立して、0、1および2からなる群から選択され、

AおよびBは、前記の通りに定義され、

それぞれの L^1 、 L^2 、 L^3 、 L^4 は、互いに独立して、前記定義の単位Lであり、

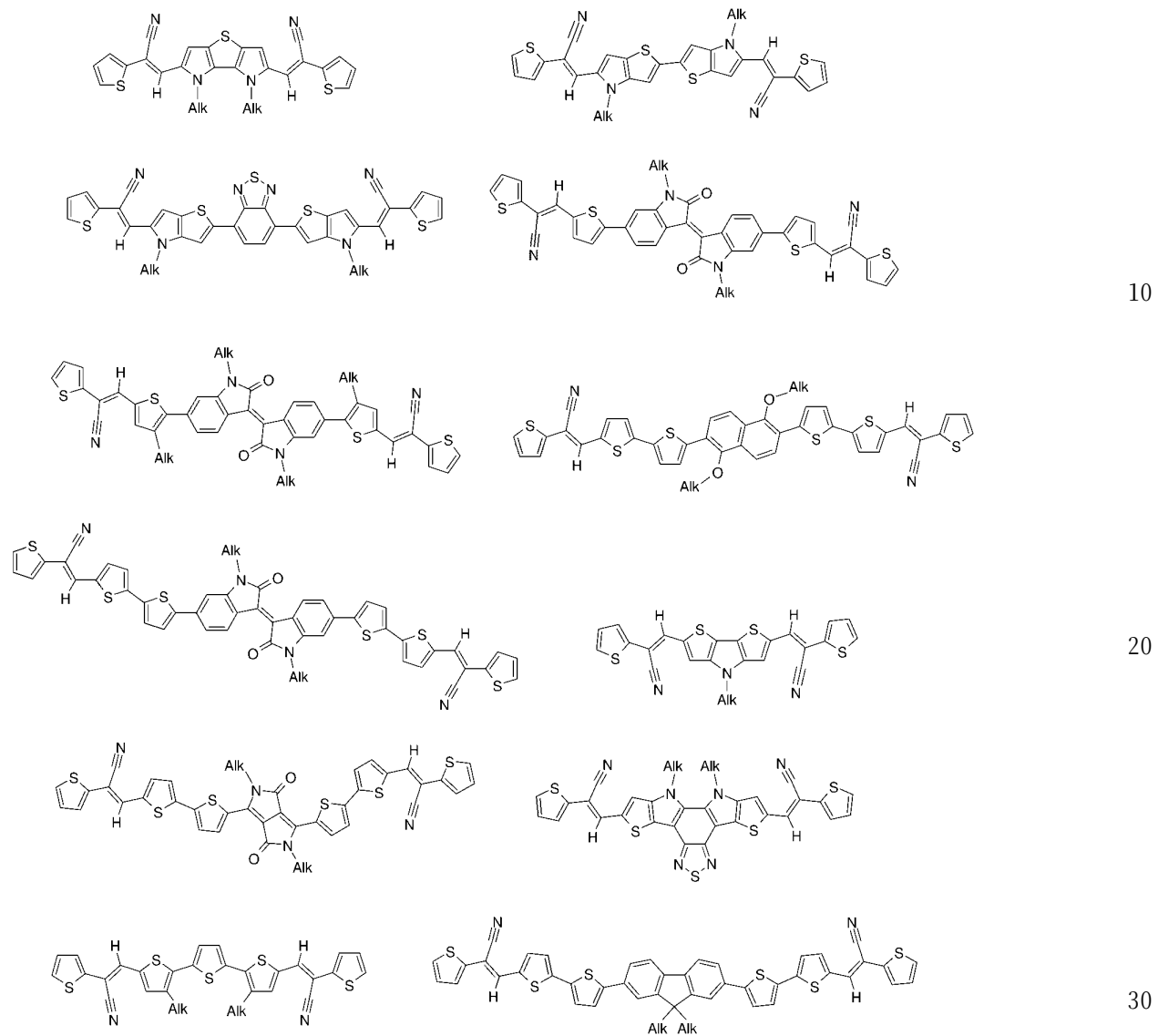
それぞれの Ar^1 、 Ar^2 、 Ar^3 、 Ar^4 および Ar^5 は、互いに独立して、前記定義の単位Arである〕の化合物であることが更に好ましい。

30

【0076】

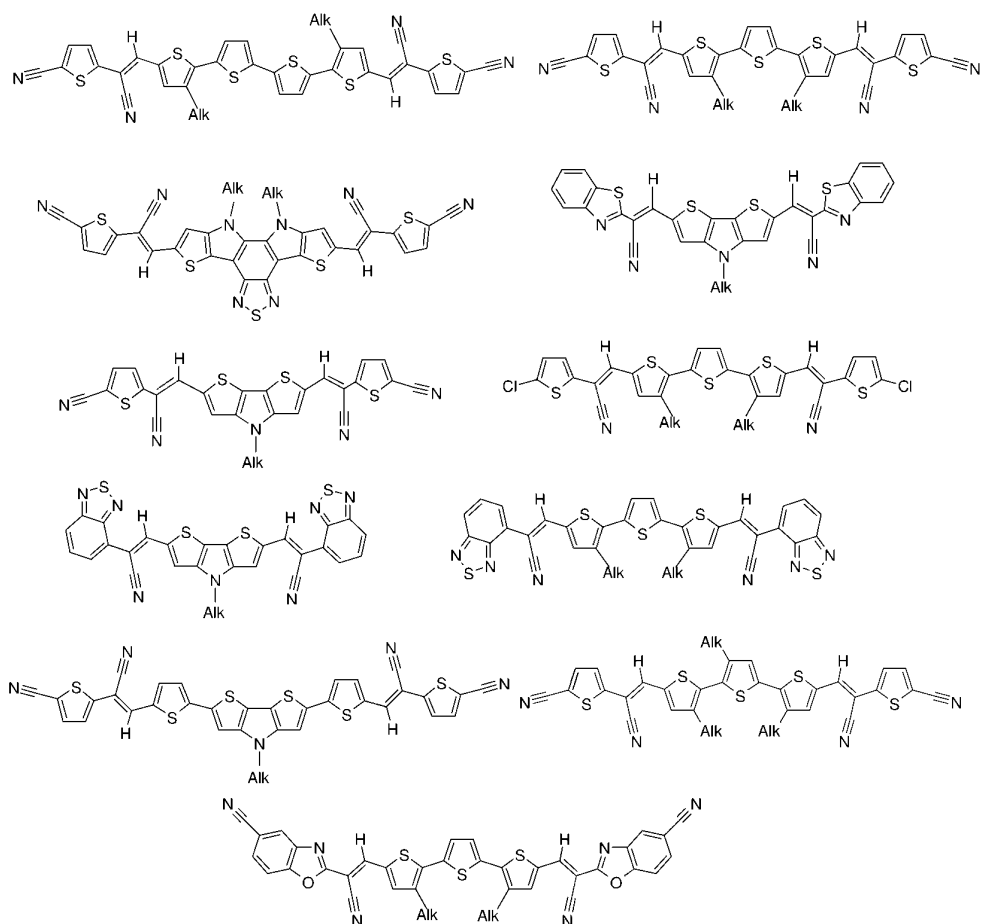
本発明によれば、式（I）の化合物は、

【化 2 9】



【0 0 7 7】

【化 3 0】



10

20

からなる群から選択され、

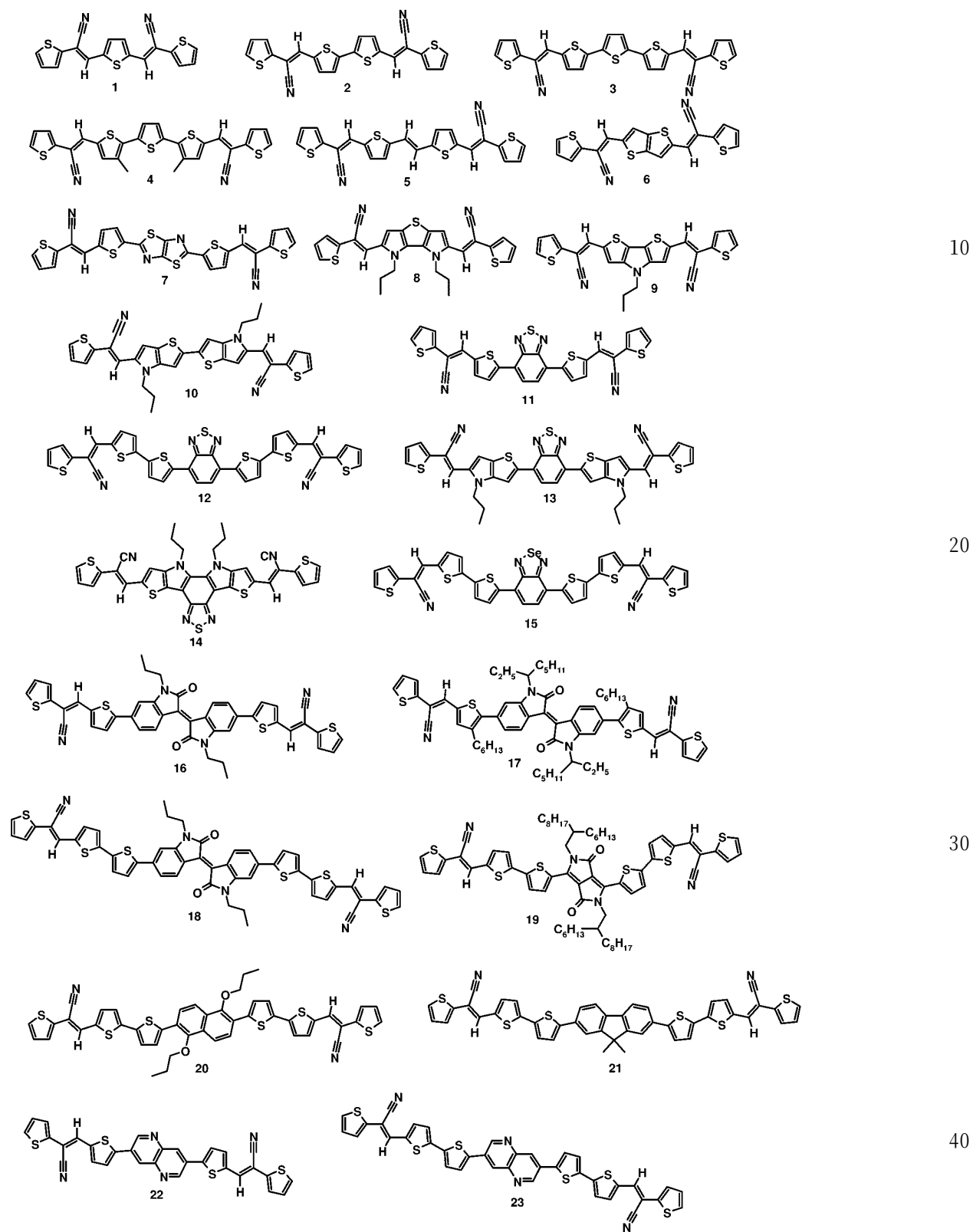
ここで、Alkは、それぞれの場合に、互いに独立して、1～20個の炭素原子を有する直鎖状のアルキルか、または1～20個の炭素原子を有する分枝鎖状のアルキルかのいずれかである、ことが好ましい。

30

【0078】

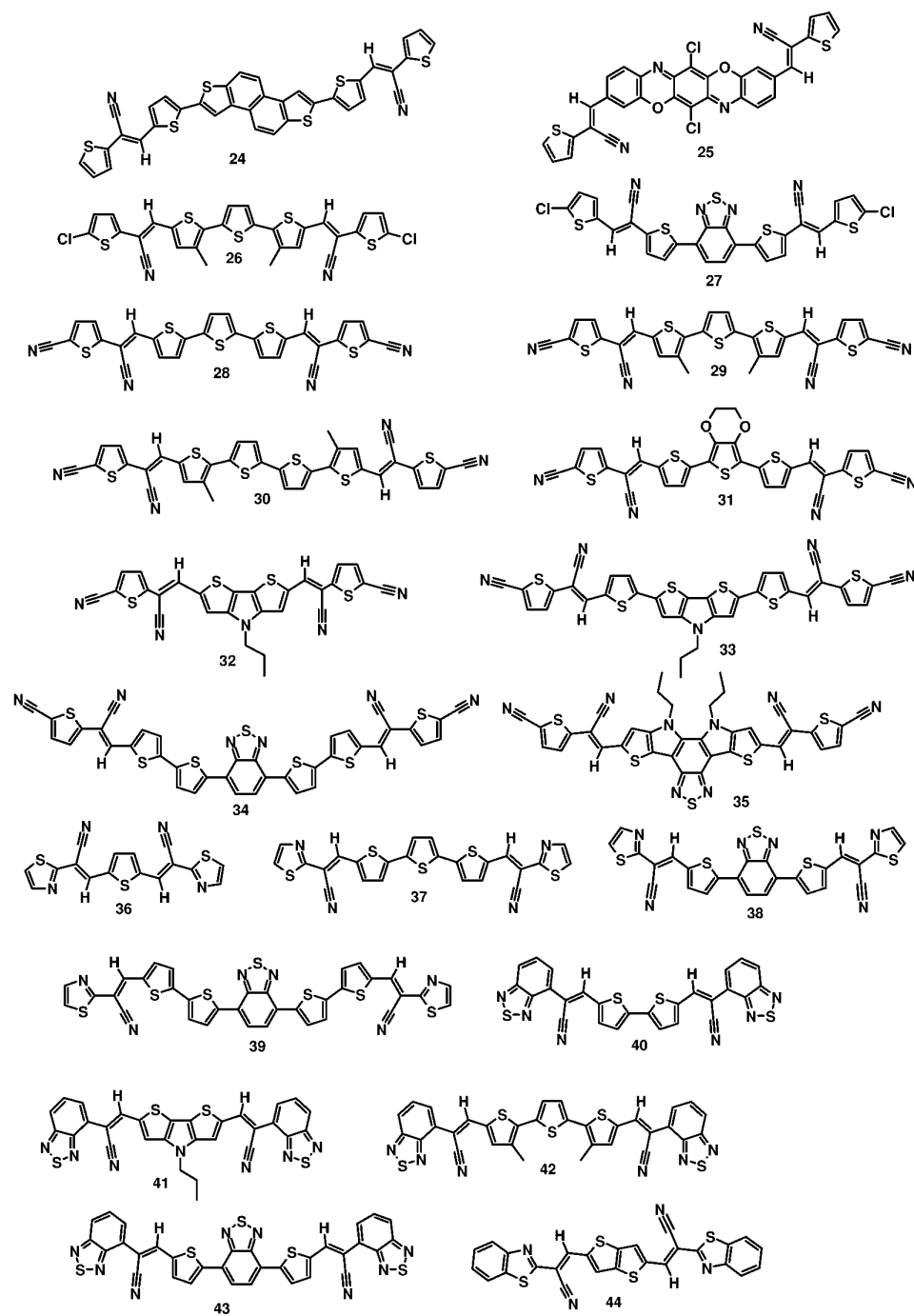
本発明によれば、式(I)の化合物は、式1～51：

【化 3 1】



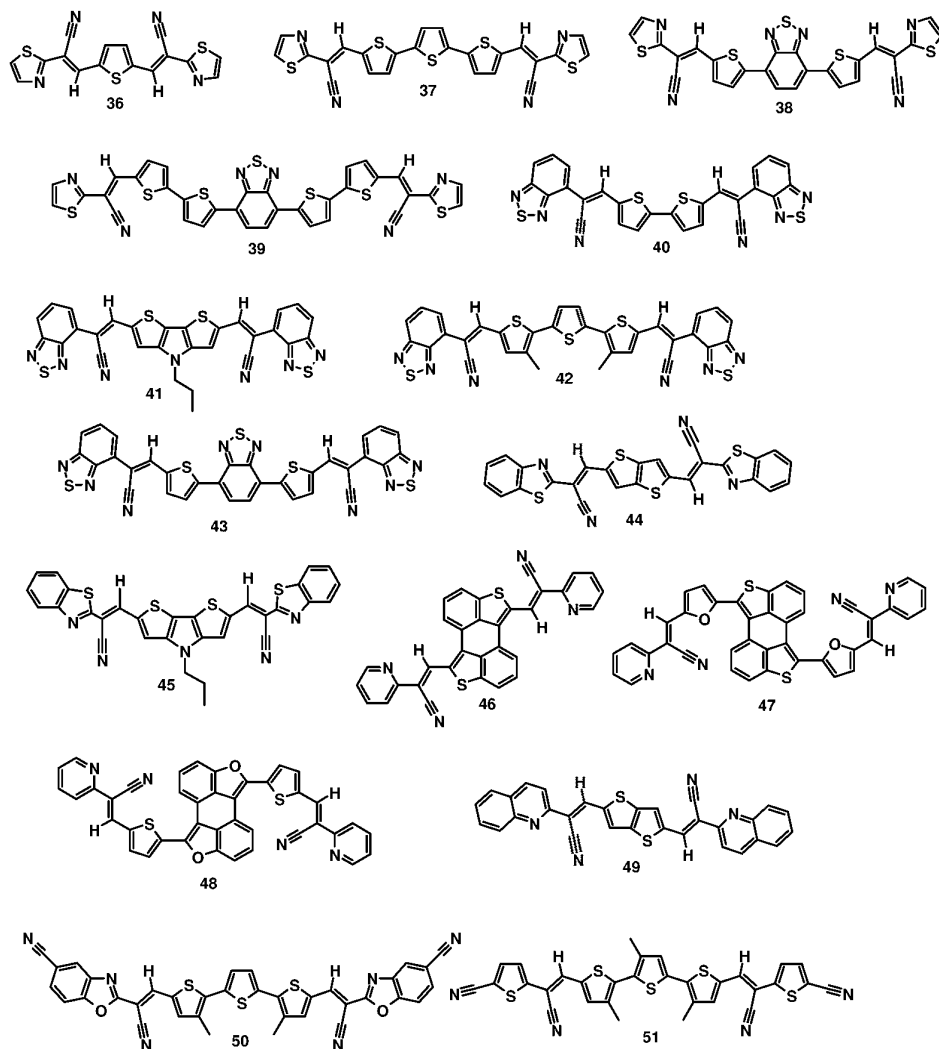
【0079】

【化 3 2】



【0080】

【化 3 3】



の化合物の群から選択されることがなおも更に好ましい。

【0081】

式(I)の化合物が、式1~10および12~51の化合物の群から選択されることが特に好ましい。

【0082】

一定の目的のためには、式11の化合物は、式1~10および12~51の化合物よりも好ましさの程度がわずかに低い。

【0083】

式11の化合物は、J. A. Mikroyannidisらによって、「シアノービニレン結合を有する新たな4,7-ジチエンベンゾチアジアゾール：合成、光物理および光起電性 (New 4,7-dithienenebenzothiadiazole derivatives with cyano-vinylene bonds: Synthesis, photophysics and photovoltaics)」; Synthetic Metals 2009, 159, 1471-1477において真偽はともかく開示されている。しかしながら、J. A. Mikroyannidisらによって報告された分析データ、すなわち¹H-NMRデータおよび紫外可視データは、独自の実験で得られたデータと合っていない。詳細には、式11の化合物のTHF溶剤中での紫外可視吸収スペクトルは、523 nmの吸収λ (ラムダ)_{max}を示すが、J. A. Mikroyannidisらは、THF中で478 nmのλ (ラムダ)_{max}を示している。更に、独自の実験によれば、式11の化合物は、CDCl₃中で測定されたその¹H-NMRスペクトルにおいて、7つの異なるプロトン部の存在に相当する7組のシグナルを生成す

10

20

30

40

50

るが、J. A. Mikroyannidisらは、単に6組のシグナルの存在を報告しているにすぎない。

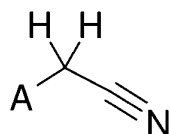
【0084】

前記の所見から、当業者には、J. A. Mikroyannidisらは、実際に前記の式11による化合物を実際に得ていなかったことは明らかである。

【0085】

前記定義の式(I)の化合物は、式(III)

【化34】



(III)

10

〔式中、Aは、式(I)の化合物について前記の通りに定義される〕の化合物を使用して合成できる。

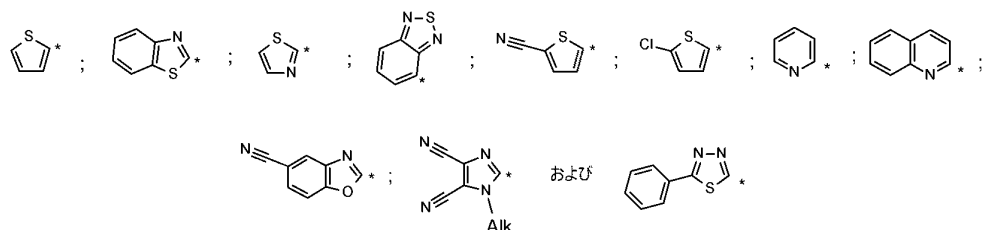
【0086】

従って、また、本発明は、式(III)で示され、式中、Aは前記の通りに定義される化合物の、前記定義の式(I)の化合物の合成における使用を提供する。

【0087】

本発明によれば、Aは、

【化35】



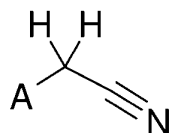
からなる群から選択されることが好ましい。

30

【0088】

また、本発明は、式(III)

【化36】

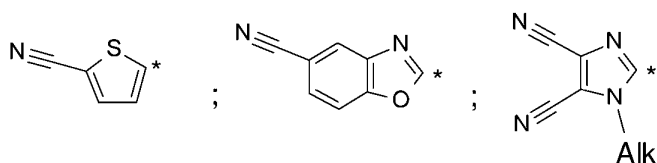


(III)

〔式中、Aは、

40

【化37】



からなる群から選択される〕の化合物に関する。

【0089】

前記定義の式(I)の化合物は、光活性材料におけるドナー物質として、またはアクセプター物質として使用するために特に適しており、その際、好ましくは前記光活性材料は

50

、ドナーアクセプター二層の一方の層の部分であるか、またはドナーアクセプター混合層（バルクヘテロ接合、BHJ）の部分である。

【0090】

従ってまた、本発明は、前記定義の式（I）の化合物の、光活性材料におけるドナー物質としての、またはアクセプター物質としての使用に向けられ、その際、好ましくは前記光活性材料は、ドナーアクセプター二層の一方の層の部分であるか、またはドナーアクセプター混合層（バルクヘテロ接合、BHJ）の部分である、および／または好ましくは光活性材料は、太陽電池もしくはセンサの部分である。

【0091】

本発明によれば、本発明による前記の通りの光活性材料は、更に、1種以上の半導体材料を含む。

10

【0092】

本発明によれば、前記定義の光活性材料は、少なくとも1種の式（I）の化合物をドナー物質として含み、該ドナー物質は、アクセプター物質としての少なくとも1種のフラーレンまたはフラーレン誘導体、例えば C_{60} 、 C_{70} 、 C_{84} 、フェニル- C_{61} -酪酸メチルエステル（〔60〕PCBM）、フェニル- C_{71} -酪酸メチルエステル（〔70〕PCBM）、フェニル- C_{85} -酪酸メチルエステル（〔84〕PCBM）、フェニル- C_{61} -酪酸ブチルエステル（〔60〕PCBB）、フェニル- C_{61} -酪酸オクチルエステル（〔60〕PCBO）、チエニル- C_{61} -酪酸メチルエステル（〔60〕ThCBM）、〔6, 6〕-フェニル- C_{61} -酪酸メチルエステルおよびそれらの混合物と接触している。特に、 C_{60} 、 C_{70} 、〔6, 6〕-フェニル- C_{61} -酪酸メチルエステルおよびそれらの混合物が好ましい。また、アクセプター物質としては、3, 4, 9, 10-ペリレンテトラカルボキシルビスベンゾイミダゾール（PTCBI）が好ましい。

20

【0093】

本発明によれば、前記記載の光活性材料が、ドナー物質およびアクセプター物質を含み、その際、前記ドナー物質は、前記記載の式（I）の1種以上の化合物を含むか、または該化合物からなり、かつ前記アクセプター物質は、

（i）フラーレンおよびフラーレン誘導体、好ましくは C_{60} 、 C_{70} および〔6, 6〕-フェニル- C_{61} -酪酸メチルエステルからなる群から選択されるフラーレンおよびフラーレン誘導体、および

30

（ii）3, 4, 9, 10-ペリレンテトラカルボキシルビスベンゾイミダゾール（PTCBI）

の群から選択される1種以上の化合物を含むか、または該化合物からなる、ことが特に好ましい。

【0094】

また、本発明は、前記定義の光活性材料を含む有機太陽電池またはセンサを提供する。

【0095】

本発明の文脈においては、センサとは、光センサと化学センサの両者を含むことを意味する。

【0096】

40

有機太陽電池は、一般に、層構造を有し、かつ一般に少なくとも以下の層：アノード、光活性層およびカソードを含む。これらの層は、一般に、この目的に適した基材へと適用される。有機太陽電池の構造は、例えば米国特許出願公開第2005/0098726号明細書および米国特許出願公開第2005/0224905号明細書に記載されている。

【0097】

本発明による有機太陽電池は、少なくとも1種の光活性材料を含む。前記光活性材料は、ドナー物質およびアクセプター物質を含み、その際、好ましくは、前記ドナー物質およびアクセプター物質は、ドナーアクセプター二層のそれぞれの層の部分であるか、またはドナーアクセプター混合層（バルクヘテロ接合、BHJ）の部分である。

【0098】

50

バルクヘテロ接合の形の光活性ドナーアクセプター遷移を有する有機太陽電池は、本発明によれば特に好ましい。

【0099】

有機太陽電池の好適な基材は、例えば酸化物材料、ポリマーおよびそれらの組み合わせである。好ましい酸化物材料は、ガラス、セラミック、 SiO_2 、石英等から選択される。好ましいポリマーは、ポリエチレンテレフタレート、ポリオレフィン（例えばポリエチレンおよびポリプロピレン）、ポリエステル、フルオロポリマー、ポリアミド、ポリウレタン、ポリアルキル（メタ）アクリレート、ポリスチレン、ポリ塩化ビニルならびにそれらの混合物および複合材から選択される。

【0100】

好適な電極（カソード、アノード）は、原則的に、半導体、金属合金、半導体合金およびそれらの組み合わせである。好ましい金属は、周期律表の第2族、第8族、第9族、第10族、第11族または第13族の金属、例えばPt、Au、Ag、Cu、Al、In、MgもしくはCaである。

【0101】

好ましい半導体は、例えばドープトSi、ドープトGe、酸化インジウムスズ（ITO）、フッ素化スズ酸化物（FTO）、酸化ガリウムインジウムスズ（GITO）、酸化亜鉛インジウムスズ（ZITO）等である。好ましい金属合金は、例えばPt、Au、Ag、Cu等を基礎とする合金である。特に好ましいのは、Mg/Ag合金である。

【0102】

光に面する電極（通常構造でのアノード、逆構造でのカソード）に使用される材料は、好ましくは、入射光に少なくとも部分的に透過性のある材料である。これは、好ましくは、担体材料としてガラスおよび／または透明ポリマーを有する電極を含む。担体として適した透明ポリマーは、上述のポリマーであり、例えばポリエチレンテレフタレートである。電氣的接触接続は、一般に、金属層および／または透明導電性酸化物（TCO）によって行われる。これらは、好ましくは、ITO、ドープトITO、FTO（フッ素ドープされたスズ酸化物）、AZO（アルミニウムドープされたスズ酸化物）、ZnO、 TiO_2 、Ag、Au、Ptを含む。接触接続のためにはITOが特に好ましい。電氣的接触接続のためには、導電性ポリマー、例えばポリ-3,4-アルキレンジオキシチオフエン、例えばポリ-3,4-エチレンオキシチオフエン（PEDOT）を使用することもできる。

【0103】

光に面する電極は、最低限の吸光しかもたらさないほど十分に薄い、取り出された電荷担体の良好な電荷輸送を可能にするのに十分に厚いように構成される。電極層の厚さ（担体材料を含まない）は、好ましくは20nm～200nmの範囲内である。

【0104】

本発明によれば、光に面する方と反対側の電極（通常構造でのカソード、逆構造でのアノード）に使用される材料は、入射光を少なくとも部分的に反射する材料であることが好ましい。これは、金属皮膜、好ましくはAg、Au、Al、Ca、Mg、Inおよびそれらの混合物の皮膜を含む。好ましい混合物は、Mg/Alである。電極層の厚さは、好ましくは50nm～300nmの範囲内である。

【0105】

光活性領域は、前記定義の光活性材料を含むか、または該材料からなる少なくとも1つの層を含むか、または該層からなる。更に、前記光活性領域は、1つ以上の更なる層を有してよい。これらは、例えば、電子伝導特性を有する層（電子輸送層、ETL）、いかなる放射の吸収も必要ない正孔伝導性物質を含む層（正孔輸送層、HTL）、吸収してはならない励起子および正孔ブロッキング層（例えばEBL）、および倍増層から選択される。

【0106】

これらの層に適した材料は、以下に詳細に記載される。好適な励起子ーおよび正孔ブロッキング層は、例えば米国特許第6,451,415号明細書に記載されている。励起子ブロッキング層に適した材料は、例えばバソクプロイン(BCP)、4,4',4'-トリリス[3-メチルフェニル-N-フェニルアミノ]トリフェニルアミン(m-MTDA TA)またはポリエチレンジオキシチオフェン(PEDOT)である。

【0107】

本発明による有機太陽電池は、少なくとも1つの光活性ドナーアクセプターヘテロ接合を含む。有機物質の光学的励起により励起子が生成される。光電流が生ずるためには、電子ー正孔ペアが、典型的には2つの異なる接触材料の間でドナーアクセプター界面で分離する必要がある。そのような界面で、ドナー物質は、アクセプター物質とヘテロ接合を形成する。電荷が分離されないと、それらは、入射光より低いエネルギーの光を発することにより放射的にか、熱の発生により非放射的にかのいずれかによって「消光」としても知られるプロセスで再結合しうる。両方のプロセスは望ましくない。本発明によれば、式(I)の少なくとも1種の化合物は、電荷生成体(ドナー)として使用することができる。適切な電子受容体物質(ETM、電子輸送材料)と組み合わせることで、放射励起に続いて、該ETMへの電子の迅速な移動が行われる。適切なETMは、C₆₀および他のフラーレンである。

【0108】

本発明によれば、前記ヘテロ接合は、平面構成、すなわち二層構成(2層有機光起電性セル(Two layer organic photovoltaic cell)、C. W. Tang, Appl. Phys. Lett. 1986, 48(2), 183-185またはN. Karl, A. Bauer, J. Holzapfel, J. Marktanner, M. Mobus, F. Stolze, Mol. Cryst. Liq. Cryst. 1994, 252, 243-258を参照)を有することが好ましい。

【0109】

本発明によれば、また、前記ヘテロ接合は、バルク(混合)ヘテロ接合として構成されることも好ましい。それは、相互侵入ドナーアクセプターネットワークとも呼ばれる。バルクヘテロ接合を有する有機光起電性セルは、例えばC. J. Brabec, N. S. Sariciftci, J. C. HummelenによってAdv. Funct. Mater. 2001, 11(1), 15において、またはJ. Xue, B. P. Rand, S. UchidaおよびS. R. ForrestによってJ. Appl. Phys. 2005, 98, 124903において記載されている。バルクヘテロ接合は、以下で詳細に議論される。

【0110】

式(I)の化合物は、光活性材料中で、MiM、pin、pn、MipまたはMin構造を有するセル中で使用することができる(M=金属、p=pドープ有機もしくは無機半導体、n=nドープ有機もしくは無機半導体、i=真性伝導性の有機層の系;例えばJ. Drechselら, Org. Electron. 2004, 5(4), 175またはMaennigら, Appl. Phys. A 2004, 79, 1-14を参照)。

【0111】

式(I)の化合物は、タンデムセルにおいて光活性材料中で使用することもできる。好適なタンデムセルは、例えばP. Peumans, A. Yakimov, S. R. ForrestによってJ. Appl. Phys. 2003, 93(7), 3693-3723(米国特許第4,461,922号明細書、米国特許第6,198,091号明細書および米国特許第6,198,092号明細書も参照)において記載され、以下で詳細に記載される。一般式(I)の化合物をタンデムセルで使用することは好ましい。

【0112】

式(I)の化合物は、2つまたは2つより多くのスタック型MiM、pin、MipもしくはMin構造から構築されるタンデムセルにおいて光活性材料中で使用することもできる(ドイツ国特許出願公開第10313232.5号明細書およびJ. Drechse

10

20

30

40

50

ら、Thin Solid Films 2004, 451-452, 515-517を参照)。

【0113】

M、n、iおよびp層の層厚は、一般に10nm～1000nmの範囲内であり、より好ましくは10nm～400nmの範囲内である。太陽電池を形成する層は、当業者に公知の慣用の方法によって製造することができる。これらは、減圧下もしくは不活性ガス雰囲気中での蒸着、レーザアブレーションまたは溶液もしくは分散液プロセッシング法、例えばスピコート法、ナイフコート法、キャストリング法、吹き付け塗布、ディップコート法または印刷(例えばインクジェット印刷、フレキソ印刷、オフセット印刷、グラビア印刷、凹版印刷、ナノインプリンティング)を含む。本発明によれば、太陽電池全体を気相堆積法によって製造することが好ましい。

10

【0114】

有機太陽電池の効率を向上させるために、次のドナー-アクセプター界面に到達するために励起子が拡散する必要がある平均距離を短くすることが可能である。この目的のために、相互侵入ネットワークを形成し、その中で、内部ドナー-アクセプターヘテロ接合が可能であるドナー物質とアクセプター物質の混合層を使用することができる。このバルクヘテロ接合は、混合層の特別な形態であって、そこでは、発生された励起子は、隔離されたドメイン境界に達する前に非常に短い距離しか移動する必要がない。

【0115】

本発明によれば、バルクヘテロ接合の形の光活性ドナー-アクセプター遷移を気相堆積法(物理蒸着、PVD)によって製造することが好ましい。適切な方法は、例えば米国特許出願公開第2005/0227406号明細書に記載され、本明細書で参照される。このために、一般式(I)の化合物および補足的な半導体材料は、同時昇華の様式で気相堆積に供することができる。PVDプロセスは、高真空条件下で行われ、かつ以下のステップ:蒸発、移送、堆積を含む。前記蒸着は、好ましくは約 10^{-2} ミリバールから 10^{-7} ミリバールまでの範囲内、例えば 10^{-5} ミリバールから 10^{-7} ミリバールの範囲内の圧力で行われる。堆積速度は、好ましくは0.01～10nm/sの範囲内である。前記堆積は、不活性ガス雰囲気中で、例えば窒素、ヘリウムまたはアルゴンのもとに行うことができる。堆積の間の基材の温度は、 -100°C ～ 300°C の範囲の、より好ましくは -50°C ～ 250°C の範囲内である。

20

30

【0116】

有機太陽電池の他の層は、公知法によって製造できる。これらは、減圧下もしくは不活性ガス雰囲気中での蒸着、レーザアブレーションまたは溶液もしくは分散液プロセッシング法、例えばスピコート法、ナイフコート法、キャストリング法、吹き付け塗布、ディップコート法または印刷(例えばインクジェット印刷、フレキソ印刷、オフセット印刷、グラビア印刷、凹版印刷、ナノインプリンティング)を含む。本発明によれば、太陽電池全体を気相堆積法によって製造することが特に好ましい。

【0117】

光活性層(均質層または混合層)は、その製造直後に、または太陽電池を構成する更なる層の製造後に熱処理に供することができる。かかる熱処理は、多くの場合に、光活性層の形状に更なる改善をもたらす。その温度は、好ましくは約 60°C ～ 300°C の範囲内である。処理時間は、好ましくは1分～3時間の範囲内である。熱処理に加えてまたは熱処理の代わりに、前記光活性層(混合層)は、その製造直後に、または太陽電池を構成する更なる層の製造後に溶媒含有ガスでの処理に供することができる。これに関して、空気中の飽和溶媒蒸気が大気温度で使用される。好適な溶媒は、トルエン、キシレン、クロロホルム、N-メチルピロリドン、ジメチルホルムアミド、酢酸エチル、クロロベンゼン、ジクロロメタンおよびそれらの混合物である。処理時間は、好ましくは1分～3時間の範囲内である。

40

【0118】

本発明によれば、本発明による有機太陽電池は、平面ヘテロ接合と通常の構造を有する

50

個々のセルとして存在することが好ましい。図1は、通常の構造を有する本発明による太陽電池を示している。特に好ましくは、前記太陽電池は、以下の構造：

少なくとも部分的に透明な導電性層（最上部電極、アノード）（11）、

正孔伝導性層（正孔輸送層、HTL）（12）、

ドナー物質を含む層（13）、

アクセプター物質を含む層（14）、

励起子ブロッキングおよび／または電子伝導性層（15）、

第二の導電性層（背面電極、カソード）（16）

を有する。

【0119】

10

前記ドナー物質は、好ましくは、式（I）の少なくとも1種の化合物を含むか、または式（I）の化合物からなる。本発明によれば、前記アクセプター物質は、少なくとも1種のフラーレンもしくはフラーレン誘導体を含むか、またはフラーレンもしくはフラーレン誘導体からなることが好ましい。前記アクセプター物質は、好ましくは、 C_{60} 、 C_{70} 、[6, 6]-フェニル- C_{61} -酪酸メチルエステルまたはPTCBI（3, 4, 9, 10-ペリレンテトラカルボキシルビスベンゾイミダゾール）を含む。

【0120】

本質的に透明な導電性層（11）（アノード）は、キャリアー、例えばガラスもしくはポリマー（例えばポリエチレンテレフタレート）および前記の通りの導電性材料を含む。例は、ITO、ドープトITO、FTO、ZnO、AZO等を含む。前記アノード材料は、例えば紫外光、オゾン、酸素プラズマ、 Br_2 等による表面処理に供されてよい。前記層（11）は、最大の吸光を可能にするのに十分に薄い、良好な電荷輸送を保障するのに十分に厚いことが望ましい。前記透明な導電性層（11）の層厚は、好ましくは20nm～200nmの範囲内である。

20

【0121】

図1による通常の構造を有する太陽電池は、場合により、正孔伝導性層（HTL）を有する。この層は、少なくとも1種の正孔伝導性物質（正孔輸送材料、HTM）を含む。層（12）は、本質的に均質な組成の個々の層であってよく、または2つまたは2つより多くのサブレイヤーを含んでよい。

【0122】

30

正孔伝導特性を有する層（HTL）を形成するのに適した正孔伝導性材料（HTM）は、好ましくは、高いイオン化エネルギーを有する少なくとも1種の物質を含む。イオン化エネルギーは、好ましくは少なくとも5.0eV、より好ましくは少なくとも5.5eVである。前記物質は、有機物質または無機物質であってよい。正孔伝導特性を有する層で使用するのに適した有機物質は、好ましくは、ポリ（3, 4-エチレンジオキシチオフェン）ポリ（スチレンスルホネート）（PEDOT-PPS）、Ir-DPBI（トリス-N, N-ジフェニルベンゾイミダゾール-2-イリデンイリジウム（III））、N, N'-ジフェニル-N, N'-ビス（3-メチルフェニル）-1, 1'-ジフェニル-4, 4'-ジアミン（ α -NPD）、2, 2', 7, 7'-テトラキス（N, N-ジ-p-メトキシフェニルアミン）-9, 9'-スピロピフルオレン（スピロ-MeOTAD）等、およびそれらの混合物から選択される。前記有機物質は、所望であれば、正孔伝導性物質のHOMOと同じ範囲内またはそれより低いLUMOを有するp型ドーパントでドーパされてよい。好適なドーパントは、例えば2, 3, 5, 6-テトラフルオロ-7, 7, 8, 8-テトラシアノキノジメタン（ F_4TCNQ ）、 WO_3 、 MoO_3 等である。正孔伝導特性を有する層で使用するために適した無機物質は、好ましくは WO_3 、 MoO_3 等から選択される。

40

【0123】

存在する場合には、正孔伝導特性を有する層の厚さは、好ましくは5nm～200nmの範囲内、より好ましくは10nm～100nmの範囲内である。

【0124】

50

層(13)は、一般式(I)の少なくとも1種の化合物を含む。前記層の厚さは、光の最大量を吸収するのに十分であるが、電荷の効果的な散逸を可能にするのに十分に薄いことが望ましい。前記層(13)の厚さは、好ましくは5nm~1μmの範囲内であり、より好ましくは5nm~80nmの範囲内である。

【0125】

層(14)は、少なくとも1種のアクセプター物質を含む。本発明によれば、前記アクセプター物質は、少なくとも1種のフラーレンもしくはフラーレン誘導体を含むことが好ましい。前記層の厚さは、光の最大量を吸収するのに十分であるが、電荷の効果的な散逸を可能にするのに十分に薄いことが望ましい。前記層(14)の厚さは、好ましくは5nm~1μmの範囲内であり、より好ましくは5nm~80nmの範囲内である。

10

【0126】

図1による通常の構造を有する太陽電池は、場合により、励起子ブロッキング層および／または電子伝導性層(15)(EBL/ETL)を含む。励起子ブロッキング層に適した物質は、一般に、層(13)および／または(14)の物質よりも大きいバンドギャップを有する。それらは、まず励起子の反射が可能であり、次に該層を通じた良好な電子輸送を可能にする。層(15)のための材料は、有機物質もしくは無機物質を含んでよい。好適な有機物質は、好ましくは、2,9-ジメチル-4,7-ジフェニル-1,10-フェナントロリン(BCP)、4,7-ジフェニル-1,10-フェナントロリン(Bphen)、1,3-ビス[2-(2,2'-ビピリジン-6-イル)-1,3,4-オキサジアゾ-5-イル]ベンゼン(BPY-OXD)等から選択される。前記有機物質は、所望であれば、電子伝導性物質のLUMOと同じ範囲内またはそれより低いHOMOを有するn型ドーパントでドーパされてよい。好適なドーパントは、例えばCs₂CO₃、ピロニンB(PyB)、ローダミンB、コバルトセン等である。電子伝導特性を有する層で使用するために適した無機材料は、好ましくはZnO等から選択される。存在する場合には、層(15)の厚さは、好ましくは5nm~500nmの範囲内、より好ましくは10nm~100nmの範囲内である。

20

【0127】

層(16)は、カソードであり、好ましくは低い仕事関数を有する少なくとも1種の化合物、より好ましくは、Ag、Al、Mg、Ca等の金属を含む。層(16)の厚さは、好ましくは、約10nm~10μmの範囲内、例えば10nm~60nmの範囲内である。

30

【0128】

本発明によれば、本発明による太陽電池は、平面ヘテロ接合と逆構造を有する個々のセルとして存在することが好ましい。図2は、逆構造を有する太陽電池を示す。特に好ましくは、前記太陽電池は、以下の構造：

少なくとも部分的に透明な導電性層(カソード)(11)、
励起子ブロッキングおよび／または電子伝導性層(12)、
アクセプター物質を含む層(13)、
ドナー物質を含む層(14)、
正孔伝導性層(正孔輸送層、HTL)(15)、
第二の導電性層(背面電極、アノード)(16)
を有する。

40

【0129】

層(11)ないし(16)についての好適なおよび好ましい材料に関しては、通常の構造を有する太陽電池における相応の層に関する前記特記事項が参照される。

【0130】

本発明によれば、また、本発明による有機太陽電池は、通常の構造を有する個々のセルとして存在し、バルクヘテロ接合を有することが好ましい。図3は、バルクヘテロ接合を有する太陽電池を示す。特に好ましくは、前記太陽電池は、以下の構造：

少なくとも部分的に透明な導電性層(アノード)(21)、

50

正孔伝導性層（正孔輸送層、HTL）（22）、
ドナー物質とアクセプター物質とを含み、それらがバルクヘテロ接合の形でドナーアクセプターヘテロ接合を形成する混合層（23）、
電子伝導性層（24）、
励起子ブロッキングおよび／または電子伝導性層（25）、
第二の導電性層（背面電極、カソード）（26）
を有する。

【0131】

層（23）は、一般式（I）の少なくとも1種の化合物を含む少なくとも1種の光活性材料を、特にドナー物質として含む。前記層（23）は、更に、好ましくは少なくとも1種のフラーレンまたはフラーレン誘導体をアクセプター物質として含む。前記層（23）は、好ましくは、 C_{60} またはPTCBI（3, 4, 9, 10-ペリレンテトラカルボキシルビスベンゾイミダゾール）をアクセプター物質として含む。層（21）に関して、層（11）に対する前記特記事項へと完全に参照がなされる。

10

【0132】

層（22）に関して、層（12）に対する前記特記事項へと完全に参照がなされる。

【0133】

層（23）は、一般式（I）の少なくとも1種の化合物をドナー物質として含む混合層である。更に、層（23）は、少なくとも1種のアクセプター物質を含む。前記のように、層（23）は、同時蒸発によって、または慣用の溶剤を使用した溶液プロセッシングによって製造できる。前記混合層は、該混合層の全質量に対して、好ましくは10質量%～90質量%の、より好ましくは20質量%～80質量%の少なくとも1種の一般式（I）の化合物を含む。前記混合層は、該混合層の全質量に対して、好ましくは10質量%～90質量%の、より好ましくは20質量%～80質量%の少なくとも1種のアクセプター物質を含む。前記層（23）の厚さは、光の最大量を吸収するのに十分であるが、電荷の効果的な散逸を可能にするのに十分に薄いことが望ましい。前記層（23）の厚さは、好ましくは5nm～1μmの範囲内であり、より好ましくは5nm～200nm、最も好ましくは5nm～80nmの範囲内である。

20

【0134】

図3によるバルクヘテロ接合を有する太陽電池は、電子伝導性層（24）（ETL）を含む。この層は、少なくとも1種の電子輸送材料（ETM）を含む。層（24）は、本質的に均質な組成の単独の層であってよく、または2つまたは2つより多くのサブレイヤーを含んでよい。電子伝導性層に適した材料は、一般に、低い仕事関数またはイオン化エネルギーを有する。該イオン化エネルギーは、好ましくは、3.5eV以下である。好適な有機物質は、好ましくは、上述のフラーレンおよびフラーレン誘導体、2, 9-ジメチル-4, 7-ジフェニル-1, 10-フェナントロリン（BCP）、4, 7-ジフェニル-1, 10-フェナントロリン（Bphen）、1, 3-ビス[2-（2, 2'-ビピリジン-6-イル）-1, 3, 4-オキサジアゾ-5-イル]ベンゼン（BPY-OXD）等から選択される。層（24）で使用される有機物質は、所望であれば、電子伝導性物質のLUMOと同じ範囲内またはそれより低いHOMOを有するn型ドーパントでドーピングされてよい。好適なドーパントは、例えば Cs_2CO_3 、ピロニンB（PyB）、ローダミンB、コバルトセン等である。前記層（23）の厚さは、存在するのであれば、好ましくは1nm～1μmの範囲内であり、より好ましくは5nm～60nmの範囲内である。

30

40

【0135】

層（25）に関して、層（15）に対する前記特記事項へと完全に参照がなされる。

【0136】

層（26）に関して、層（16）に対する前記特記事項へと完全に参照がなされる。

【0137】

バルクヘテロ接合の形でドナーアクセプターヘテロ接合を有する太陽電池は、前記の気相堆積法によって製造できる。堆積速度、堆積の間および熱的後処理の間の基材温度に

50

関しては、前記の特記事項が参照される。

【0138】

本発明によれば、また、本発明による有機太陽電池は、逆構造を有する個々のセルとして存在し、バルクヘテロ接合を有することが好ましい。図4は、バルクヘテロ接合を有し逆構造を有する太陽電池を示す。

【0139】

また、本発明は、前記の2つ以上の有機太陽電池を含むか、または該有機太陽電池からなる光電変換デバイスであって、好ましくは該太陽電池はタンデムセルとして配置されている前記デバイス（マルチ接合太陽電池）を提供する。

【0140】

1つの光電変換デバイスは、2つまたは2つより多くの（例えば3、4、5）太陽電池からなる。単独の太陽電池、該太陽電池の幾つか、または全ての太陽電池は、光活性ドナーアクセプターヘテロ接合を有してよい。それぞれのドナーアクセプターヘテロ接合は、平面ヘテロ接合の形で、またはバルクヘテロ接合の形であってよい。好ましくは、前記ドナーアクセプターヘテロ接合の少なくとも1つは、バルクヘテロ接合の形である。本発明によれば、少なくとも1つの太陽電池の光活性材料は、一般式(I)の化合物を含む。好ましくは、少なくとも1つの太陽電池の光活性材料は、一般式(I)の化合物および少なくとも1種のフラレンまたはフラレン誘導体を含む。より好ましくは、少なくとも1つの太陽電池の光活性層中で使用される半導体混合物は、式(I)の化合物およびC₆₀、C₇₀または[6, 6]-フェニル-C₆₁-醜酸メチルエステルからなる。

【0141】

タンデムセルとして配置されている太陽電池は、並列または直接で接続されていてよい。タンデムセルとして配置されている太陽電池は、好ましくは直列で接続されている。好ましくは、個々の太陽電池の間に追加の再結合層が存在する。個々の太陽電池は、同じ極性を有する。すなわち一般的に、通常の構造を有するセルだけか、逆構造を有するセルだけのいずれかが、互いに組み合わせられる。

【0142】

図5は、太陽電池がタンデムセルとして配置されている光電変換デバイスの基本構造を示している。層(31)は、透明な導電性層である。好適な材料は、個々のセルについて前記特定したものである。

【0143】

層(32)および(34)は、サブセルを構成する。「サブセル」とは、ここでは、カソードとアノードを有さない前記定義のセルを指す。前記サブセルは、例えば全てが、本発明により使用される一般式(I)の化合物を光活性材料中に（好ましくはフラレンまたはフラレン誘導体、特にC₆₀と組み合わせて）有するか、または半導体材料の他の組み合わせ、例えばC₆₀と亜鉛フタロシアニン、C₆₀とオリゴチオフェン（例えばDCVT）を有するかのいずれかであってよい。更に、個々のサブセルは、色素増感型太陽電池またはポリマー電池として構成されてもよい。全ての場合において、入射光、例えば天然の太陽光のスペクトルの異なる領域を活用する材料の組み合わせが好ましい。例えば、本発明により使用される、一般式(I)の化合物とフラレンまたはフラレン誘導体との組み合わせは、太陽光の長波長領域で吸収を示す。ジベンゾペリフランテン(DBP)-C₆₀は、主に、400nmから600nmまでの範囲で吸収を示す。亜鉛フタロシアニン-C₆₀電池は、主に、600nmから800nmまでの範囲で吸収を示す。このように、これらのサブセルの組み合わせから構成される光電変換デバイスは、400nmから800nmまでの範囲の放射を吸収することが望ましい。サブセルの好適な組み合わせは、このように、利用されるスペクトル範囲を拡張することができることが望ましい。最適な性能特性のためには、光学的干渉が考慮されるべきである。例えば、比較的短波長に吸収を示すサブセルは、より長波を吸収するサブセルよりも金属トップコンタクトの近くに配置することが望ましい。

【0144】

層（３１）に関して、層（１１）および（２１）に対する前記特記事項へと完全に参照がなされる。

【０１４５】

層（３２）および（３４）に関して、平面ヘテロ接合については層（１２）ないし（１５）に対する前記特記事項へと完全に参照がなされ、バルクヘテロ接合については層（２２）ないし（２５）に対する前記特記事項へと完全に参照がなされる。

【０１４６】

層（３３）は、再結合層である。再結合層は、一つのサブセルからの電荷担体を、隣接のサブセルの電荷担体と再結合させることを可能にする。小さい金属クラスター、例えば Ag、Au または高度に n 型ドーピングされた層と p 型ドーピングされた層の組み合わせが好適である。金属クラスターの場合に、その層厚は、好ましくは 0.5 nm～5 nm の範囲内である。高度に n 型ドーピングされた層と p 型ドーピングされた層の場合に、その層厚は、好ましくは 5 nm～40 nm の範囲内である。再結合層は、一般に、1 つのサブセルの電子伝導性層を、隣接のサブセルの正孔伝導性層へと接続する。このようにして、更なるセルが組み合わせられて、光電変換デバイスが形成できる。

【０１４７】

層（３６）は、最上部電極である。該材料は、サブセルの極性に依存している。通常の構造を有するサブセルに関しては、低い仕事関数を有する金属、例えば Ag、Al、Mg、Ca 等を使用することが好ましい。逆構造を有するサブセルに関しては、高い仕事関数を有する金属、例えば Au もしくは Pt または PEDOT-PSS を使用することが好ましい。

【０１４８】

直列で接続されたサブセルの場合には、全体の電圧は、全てのサブセルの個々の電圧の合計に相当する。その反対に、全体の電流は、一つのサブセルの最低電流によって制限される。この理由のため、それぞれのサブセルの厚さは、全てのサブセルが本質的に同じ電流を有するように最適化されるべきである。

【０１４９】

異なる種類のドナーアクセプターヘテロ接合の例は、平面ヘテロ接合を有するドナーアクセプター二重層であり、または前記ヘテロ接合は、ハイブリッド型の平坦混合型のヘテロ接合または勾配型バルクヘテロ接合または熱処理されたバルクヘテロ接合として構成されている。

【０１５０】

ハイブリッド型の平坦混合型のヘテロ接合の製造は、Adv. Mater. 2005 17, 66-70 に記載されている。この構造において、アクセプター材料とドナー材料を同時に気化させることによって形成された混合型のヘテロ接合層は、均質なドナー材料とアクセプター材料の間に存在する。

【０１５１】

本発明によれば、本発明による光電変換デバイスの有機太陽電池は、タンデムセルとして（マルチ接合太陽電池）または逆タンデムセルとして配置されていることが好ましい。

【０１５２】

フラーレンに加えて、以下に列挙される半導体材料は、原則的に、本発明による有機太陽電池において使用するために適している。前記材料は、タンデムセルのサブセル用のドナーまたはアクセプターとして機能し、それらは本発明によるサブセルと組み合わせられる。

【０１５３】

適切な更なる半導体は、フタロシアニンである。これらは、ハロゲン化されていないフタロシアニン、または 1～16 個のハロゲン原子を有するフタロシアニンを含む。前記フタロシアニンは、金属不含であっても、または二価の金属もしくは金属含有基を含んでもよい。

【０１５４】

亜鉛、銅、鉄、チタニルオキシ、バナジルオキシ等を基礎とするフタロシアニンが好ましい。銅フタロシアニン、亜鉛フタロシアニン、金属不含のフタロシアニンが特に好ましい。本発明によれば、ハロゲン化されたフタロシアニンを使用することが好ましい。これらのフタロシアニンは、2, 6, 10, 14-テトラフルオロフタロシアニン、例えば銅2, 6, 10, 14-テトラフルオロフタロシアニンおよび亜鉛2, 6, 10, 14-テトラフルオロフタロシアニン；1, 5, 9, 13-テトラフルオロフタロシアニン、例えば銅1, 5, 9, 13-テトラフルオロフタロシアニンおよび亜鉛1, 5, 9, 13-テトラフルオロフタロシアニン；2, 3, 6, 7, 10, 11, 14, 15-オクタフルオロフタロシアニン、例えば銅2, 3, 6, 7, 10, 11, 14, 15-オクタフルオロフタロシアニンおよび亜鉛2, 3, 6, 7, 10, 11, 14, 15-オクタフルオロフタロシアニンを含み、アクセプターとして適したフタロシアニンは、例えばヘキサデカクロロフタロシアニンおよびヘキサデカフルオロフタロシアニン、例えば銅ヘキサデカクロロフタロシアニン、亜鉛ヘキサデカクロロフタロシアニン、金属不含のヘキサデカクロロフタロシアニン、銅ヘキサデカフルオロフタロシアニン、ヘキサデカフルオロフタロシアニンまたは金属不含のヘキサデカフルオロフタロシアニンである。

【0155】

本発明の好ましい特徴は、特許請求の範囲および明細書において説明されている。好ましい特徴の組み合わせも本発明の範囲内にあると理解される。

【0156】

本発明を以下で更に以下の実施例によって説明する。

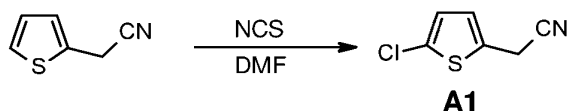
【0157】

式(I)の化合物の製造例

アセトニトリルの合成

2-(5-クロロ-2-チエニル)アセトニトリル(A1)：

【化38】



【0158】

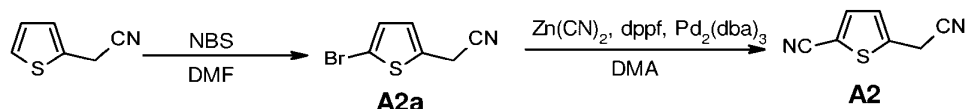
2-チオフェンアセトニトリル(3.69 g、30ミリモル)を15 mLの無水DMF中に溶解させ、該反応中に、N-クロロスクシンイミド(4.54 g、34ミリモル)を5 mLの無水DMF中に溶かした溶液を滴加した。該反応物を暗所でかつアルゴン雰囲気下で22℃において一晩攪拌した。反応物を水に注ぎ、ジエチルエーテルで抽出し、有機層を硫酸ナトリウムで乾燥させ、濃縮することで、粗製アセトニトリルA1が得られた。その化合物を、シリカカラムクロマトグラフィーによって100%のヘキサンを用いて、5%の酢酸エチル／ヘキサンへと極性を徐々に高めて精製した。収量=3.77 g(80%)。

¹H-NMR (CDCl₃, 400MHz, ppm): δ 6.85 (m, 1H), 6.80 (d, 1H), 3.82 (s, 2H)。

【0159】

2-(5-シアノ-2-チエニル)アセトニトリル(A2)：

【化39】



【0160】

ステップ1： 2-チオフェンアセトニトリル(6.16 g、50ミリモル)を25 mLの無水DMF中に溶解させ、該反応中に、N-ブロモスクシンイミド(9.61 g、54ミリモル)を10 mLの無水DMF中に溶かした溶液を滴加した。該反応混合物をアル

ゴン雰囲気下で暗所において 22℃において一晩撹拌した。反応物を水に注ぎ、ジエチルエーテルで抽出し、有機層を硫酸ナトリウムで乾燥させ、濃縮した。生成物 A2a を、シリカカラムクロマトグラフィーによって、まず 100% のヘキサンを用いて、5% の酢酸エチル／ヘキサンへと極性を徐々に高めることによって精製した。収量 = 8.98 g (89%)。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400MHz, ppm): δ 6.95 (d, 1H), 6.83 (d, 1H), 3.83 (s, 2H)。

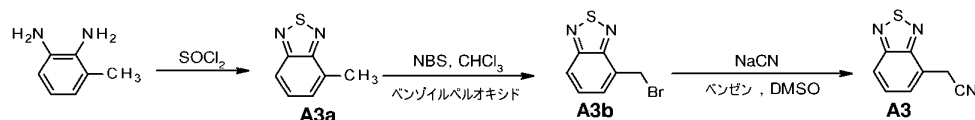
【0161】

ステップ2: 化合物 A2a (4.04 g、20ミリモル)、 $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ (0.55 g、0.6ミリモル)、 dppf (0.55 g、1ミリモル)、 $\text{Zn}(\text{CN})_2$ (3.47 g、29.6ミリモル) および亜鉛末 (0.42 g、6.4ミリモル) を真空下で 10 分間にわたり乾燥させた。無水 DMA (40 mL) をアルゴン下で反応フラスコへと添加し、得られた溶液を 120℃でアルゴン雰囲気下で 5 時間にわたり撹拌した。該反応混合物を冷却し、ジクロロメタンで希釈し、そして濾過した。その濾液を濃縮し、シリカ中での溶離液としてヘキサンおよび酢酸エチルを用いたカラムクロマトグラフィー (combiflash) に供した。アセトニトリル A2 は、15%~25% の酢酸エチル濃度から溶離し始めた。淡黄色の液体が得られ、それを乾燥により固体に変えた。収量 = 2.37 g (80%)。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400MHz, ppm): δ 7.54 (d, 1H), 7.12 (d, 1H), 3.96 (s, 2H)。

【0162】

2-(2,1,3-ベンゾチアジアゾール-4-イル)アセトニトリル (A3):
【化40】



【0163】

ステップ1: SOCl_2 (16.6 g、140ミリモル) を、2,3-ジアミノトルエン (7.1 g、58ミリモル) のベンゼン (50 mL) 中の溶液へと 22℃で滴加した。該反応混合物を、70℃で 24 時間にわたり撹拌した。22℃に冷却した後に、該反応混合物を水で希釈し、そしてジエチルエーテルで抽出した。合した抽出物をブラインで洗浄し、そして Na_2SO_4 を通じて乾燥させた。溶剤を回転蒸発によって除去し、引き続きヘキサン：酢酸エチル (9:1) 中でカラムクロマトグラフィーを行った後で、4-メチル-2,1,3-ベンゾチアジアゾール A3a が、淡黄色の液体として 70% の収率 (6.9 g) で得られた。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400MHz, ppm): δ 7.83 (d, 1H), 7.49 (dd, 1H), 7.36 (d, 1H), 2.73 (s, 3H)。

【0164】

ステップ2: 化合物 A3a (6 g、40ミリモル) を NBS (8.0 g、45ミリモル) および CHCl_3 (100 mL) 中のベンゾイルペルオキシド (100 mg) と混合した。該混合物を加熱還流し、1 mL の 33% HBr および 1 mL の AcOH を添加した。該反応物を更に 8 時間にわたり還流させた。該混合物を蒸発させ、残留物を CH_2Cl_2 (200 mL) 中に溶解させた。有機相を水で洗浄し ($3 \times 200 \text{ mL}$)、 MgSO_4 を通じて乾燥させ、そして蒸発乾涸させた。得られた半固形物 A3b を、後続のステップでそのまま使用した。収量 = 5.49 g (60%)。

$^1\text{H-NMR}$ (CD_2Cl_2 , 400MHz, ppm): δ 7.99 (d, 1H), 7.67 (d, 1H), 7.59 (dd, 1H), 5.0 (s, 2H)。

【0165】

ステップ3: 化合物 A3b (3.43 g、15ミリモル) を、DMSO (5 mL) およびベンゼン (5 mL) の混合物中に溶解させた。NaCN (1.23 g、25ミリモル) を 30 分の時間にわたり小分けに添加し、そして 22℃で 5 時間にわたり撹拌した。該

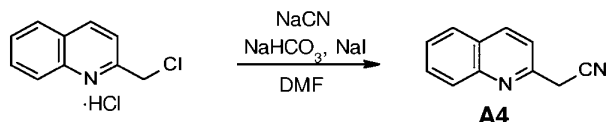
反応混合物を氷冷水中に注ぎ、酢酸エチルで抽出した。その有機相をブライン溶液で洗浄し、 MgSO_4 を通じて乾燥させ、そして濃縮することで、帯褐色の半液状物が得られ、それをシリカ中でヘキサン：酢酸エチル（４：１）を使用してカラムクロマトグラフィーにかけることで、純粋な化合物 A 3 が 70 % 収率で得られた。

$^1\text{H-NMR}$ (CD_2Cl_2 , 400MHz, ppm): δ 8.01 (d, 1H), 7.68 (dd, 1H), 7.61 (m, 1H), 4.26 (s, 2H)。

【0166】

2-（2-キノリル）アセトニトリル（A 4）：

【化 4 1】



10

【0167】

ステップ 1： DMF（28 mL）を 2-クロロメチルキノリン（10 g、46.7 ミリモル）に添加し、引き続き NaHCO_3 （4.07 g、48.45 ミリモル）を添加し、そして該反応混合物を 1.5 時間にわたり攪拌した。次いで該混合物を氷浴中で冷却し、 NaCN （4.6 g、93.88 ミリモル）を 1 時間にわたり小分けに添加し、引き続き KI （0.69 g、4.6 ミリモル）を添加した。該混合物を 22℃ に温め、18 時間にわたり 60℃ に加熱した。該反応混合物を 22℃ に冷却し、DMF を減圧下で除去した。その残留物に水を添加し、それをジエチルエーテルで抽出した。エーテル抽出物を Na_2SO_4 で乾燥させた。溶剤を除去することで、5 g の暗褐色の液体が得られ、それを更に球管装置を使用した蒸留によって精製し、こうして 3.6 g の化合物 A 4 が黄色の固体として得られた。収率 = 46 %。

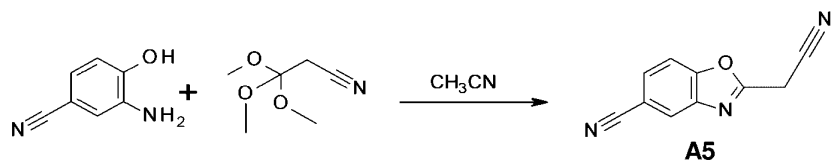
20

$^1\text{H-NMR}$ (CD_2Cl_2 , 400MHz, ppm): δ 8.24 (d, 1H), 8.04 (d, 1H), 7.87 (d, 1H), 7.76 (t, 1H), 7.60 (dd, 1H), 7.48 (d, 1H), 4.12 (s, 2H)。

【0168】

2-（シアノメチル）-1,3-ベンゾオキサゾール-5-カルボニトリル（A 5）

【化 4 2】



30

【0169】

3-アミノ-4-ヒドロキシベンズニトリル（10.06 g、75 ミリモル）および 3,3,3-トリメトキシプロパニトリル（15.52 g、93 ミリモル）をアセトニトリル（225 mL）の中に入れた混合物を 5 時間にわたり還流させた。溶剤を真空中で除去した後に、残留物をトルエン（225 mL）中に希釈し、そしてディーン・スターク反応で 12 時間にわたり還流させた。該反応混合物を 22℃ に冷却し、そしてシクロヘキサン（150 mL）を添加し、30 分にわたり攪拌した。沈殿した帯褐色の固形物を濾過し、*n*-ペンタンで洗浄することで、2-（シアノメチル）-1,3-ベンゾオキサゾール-5-カルボニトリルが得られた。収量 = 13.06 g（95 %）。

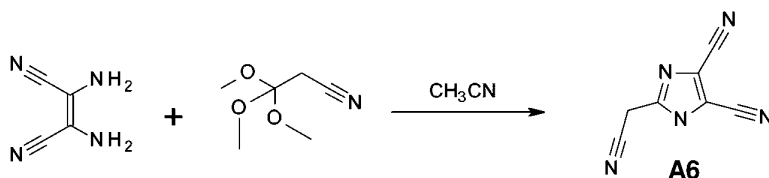
40

$^1\text{H-NMR}$ (CD_2Cl_2 , 400MHz, ppm): δ 8.09 (dd, 1H), δ 7.75-7.67 (m, 2H), δ 4.19 (s, 2H)。

【0170】

2-（シアノメチル）-1H-イミダゾール-4,5-ジカルボニトリル（A 6）

【化 4 3】



【0171】

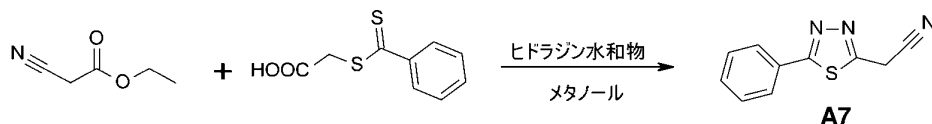
ジアミノマレオニトリル（4.85 g、44ミリモル）および3,3,3-トリメトキシプロパンニトリル（8.80 g、54ミリモル）をアセトニトリル（132 mL）中に
 入れた混合物を5時間にわたり還流させた。溶剤を真空中で除去した後に、残留物をトル
 エン（132 mL）中に希釈し、そしてディーン・スターク反応で12時間にわたり還流
 させた。該反応混合物を22℃に冷却し、そしてシクロヘキサン（88 mL）を添加し、
 30分にわたり攪拌した。沈殿した帯褐色の固形物を濾過し、n-ペンタンで洗浄するこ
 とで、2-（シアノメチル）-1H-イミダゾール-4,5-ジカルボニトリルが得られ
 た。収量=5.35 g（70%）。

¹H-NMR (DMSO, 400MHz, ppm): δ 5.31 (s, 2H)。

【0172】

2-（5-フェニル-1,3,4-チアジアゾール-2-イル）アセトニトリル（A7）

【化 4 4】



【0173】

エチル-2-シアノアセテート（5.49 g、48.5ミリモル）を45 mLのメタノ
 ール中に溶解した。その反応混合物（30℃未満）中にヒドラジン水和物（2.41 g、
 47.1ミリモル）を滴加し、得られた混合物を40℃で3時間にわたり攪拌した。該反
 応混合物を30℃に冷却した。2-（ベンゼンカルボチオイルスルファニル）酢酸（1
 0.0 g、46.6ミリモル）を添加した。水（2.4 g）および水酸化ナトリウム50
 %（4.0 g）の溶液を添加し、該反応物を40℃で2時間にわたり攪拌した。次いで、
 水（7.0 g）および硫酸97%（2 mL）の溶液を添加した。1時間にわたり還流させ
 た。活性炭（2.0 g）を添加し、そして67℃で30分間にわたり攪拌した。不溶性の
 固形物を濾別した。その濾液を22℃に冷却した。沈殿した橙色の固形物を濾過し、重炭
 酸ナトリウム飽和溶液および水で洗浄することで、2-（5-フェニル-1,3,4-チ
 アジアゾール-2-イル）アセトニトリルが得られた。収量=3.80 g（40.5%）。

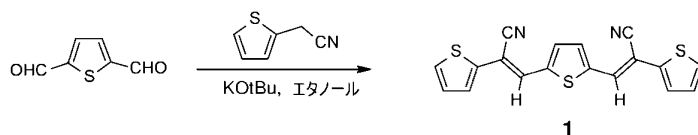
¹H-NMR (CD₂Cl₂, 400MHz, ppm): δ 7.95 (dd, 2H), δ 7.55-7.48 (m, 3H), δ 4.28 (s, 2H)。

【0174】

式 I の化合物の合成：

化合物 1：

【化 4 5】



【0175】

カリウム t-ブトキシド（0.56 g、5ミリモル）を無水エタノール（50 mL）

10

20

30

40

50

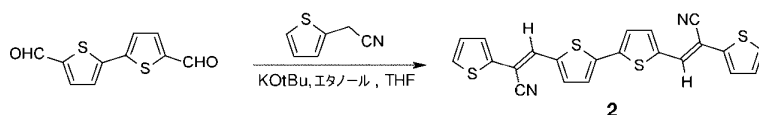
中に溶解させた。２－チオフェンアセトニトリル（３．０８ｇ、２５ミリモル）を添加し、２２℃で１０分間にわたり攪拌した。次いで、５－チオフェンジカルボキシアリド（０．７ｇ、５ミリモル）を添加し、得られた反応混合物を２２℃で３０分間にわたり攪拌し、その後に６０℃で２時間にわたり攪拌した。最後に、該反応混合物を冷却し、沈殿した固形物を濾過し、更なるエタノールおよび水で洗浄した。得られた橙赤色の固体を高温のアセトニトリルおよびメタノールで良く洗浄することで、表題化合物１が１．４１ｇ（８１％）得られた。紫外可視（ＴＨＦ）： $\lambda_{\max}$ ＝４７１ｎｍと４４７ｎｍ。

$^1\text{H-NMR}$ (CD_2Cl_2 , 400MHz, ppm): δ 7.67 (d, 2H), 7.50 (s, 2H), 7.39-7.37 (m, 4H), 7.11-7.09 (m, 2H)。

【０１７６】

化合物２：

【化４６】



【０１７７】

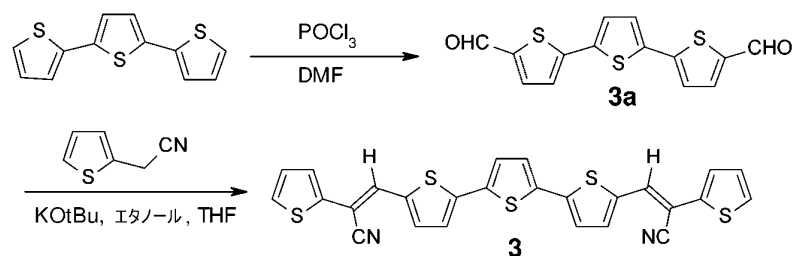
カリウム　　ターブトキシド（０．２２ｇ、２ミリモル）を無水エタノール（４０ｍＬ）中に溶解させた。２－チオフェンアセトニトリル（０．７４ｇ、６ミリモル）を添加し、２２℃で１０分間にわたり攪拌した。次いで、５，５’－ビチオフェンジカルボキシアリド（０．４４ｇ、２ミリモル）を２０ｍＬのＴＨＦ中に溶解させ、それを添加し、得られた反応混合物を２２℃で３０分間にわたり攪拌し、その後に７０℃で２時間にわたり攪拌した。該反応混合物を冷却し、沈殿した固形物を濾過し、更なるエタノールおよび水で洗浄した。得られた橙赤色の固体を高温のアセトニトリルおよびメタノールで良く洗浄することで、表題化合物２が０．７９ｇ（９１％）得られた。紫外可視（ＴＨＦ）： $\lambda_{\max}$ ＝４７３ｎｍ。

$^1\text{H-NMR}$ ($\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$, 400MHz, ppm): δ 7.54 (d, 2H), 7.45 (s, 2H), 7.39-7.35 (m, 4H), 7.13-7.10 (m, 2H)。

【０１７８】

化合物３：

【化４７】



【０１７９】

化合物３は、以下の通りの２ステップ反応で合成した。

【０１８０】

ステップ１： 市販のテルチオフェン（１．２４ｇ、５ミリモル）をＤＭＦ（１０ｍＬ）中に溶解させた。ＰＯＣｌ_３（１０ｍＬ）を２２℃で添加し、そして得られた反応混合物を１００℃で３時間にわたり攪拌した。該反応混合物を冷却し、氷冷の酢酸ナトリウム飽和溶液中に注いだ。沈殿した帯黄色の固形物を濾過し、水およびメタノールで洗浄することで、化合物３ａが得られた。収量＝１．４ｇ（９２％）。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400MHz, ppm): δ 9.86 (s, 2H), 7.68 (d, 2H), 7.30 (d, 2H), 7.28 (d, 2H)。

【０１８１】

ステップ２： カリウム　　ターブトキシド（０．１１ｇ、１ミリモル）をエタノール（

10

20

30

40

50

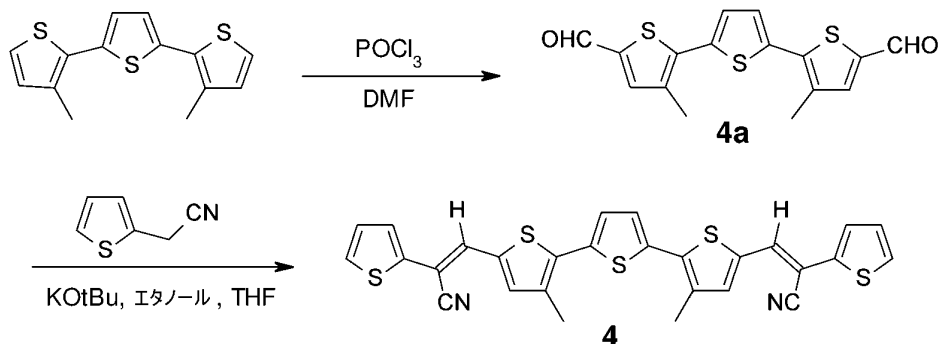
10 mL) 中に溶解させた。2-チオフェンアセトニトリル (0.49 g、4ミリモル) を添加した。化合物 3a (0.3 g、1ミリモル) を THF (15 mL) 中に溶解させ、そして前記反応混合物へと添加した。得られた反応混合物を5時間にわたり還流させた。反応混合物をメタノールで希釈し、沈殿した固形物を濾過し、水およびメタノールで洗浄することで、純粋な化合物が得られた。収量 = 0.42 g (82%)。紫外可視 (THF) : $\lambda_{\max} = 488 \text{ nm}$ 。

$^1\text{H-NMR}$ (DMSO, 400MHz, ppm): δ 7.98 (s, 2H), 7.68 (d, 2H), 7.64 (dd, 2H), 7.54 (d, 2H), 7.51 (s, 2H), 7.36 (dd, 2H), 7.13 (dd, 2H)。

【0182】

化合物 4 :

【化48】



【0183】

化合物 4 を、2, 5-ビス (3-メチル-2-チエニル) チオフェンから出発して以下に記載のようにして2ステップ反応で合成した。

【0184】

ステップ1: 2, 5-ビス (3-メチル-2-チエニル) チオフェン (1.38 g、5ミリモル) を DMF (10 mL) 中に溶解させた。POCl₃ (10 mL) を 22℃ で添加し、そして得られた反応混合物を 100℃ で3時間にわたり攪拌した。該反応混合物を冷却し、氷冷の酢酸ナトリウム飽和溶液中に注いだ。沈殿した帯黄色の固形物を濾過し、水およびメタノールで洗浄することで、化合物 4a が得られた。収量 = 1.5 g (90%)。

$^1\text{H-NMR}$ (C₂D₂Cl₄, 400MHz, ppm): δ 9.81 (s, 2H), 7.59 (s, 2H), 7.35 (d, 2H), 2.5 (s, 6H)。

【0185】

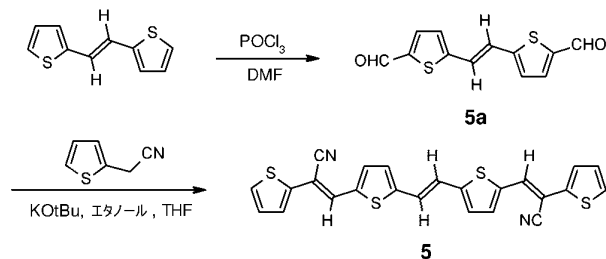
ステップ2: カリウム t-ブトキシド (0.11 g、1ミリモル) を無水エタノール (10 mL) 中に溶解させた。2-チオフェンアセトニトリル (0.37 g、3ミリモル) を添加し、22℃ で10分間にわたり攪拌した。化合物 4a (0.33 g、1ミリモル) を 20 mL の THF 中に溶解させ、それを添加し、得られた反応混合物を 22℃ で30分間にわたり攪拌し、その後に70℃ で2時間にわたり攪拌した。該反応混合物を冷却し、沈殿した固形物を濾過し、更なるエタノールおよび水で洗浄した。得られた帯褐色の黒色の固体を高温のアセトニトリルおよびメタノールで良く洗浄し、沸騰している1, 2-ジクロロベンゼンから再結晶化させることで、表題化合物 4 が 0.4 g (74%) 得られた。紫外可視 (THF) : $\lambda_{\max} = 477 \text{ nm}$ 。

$^1\text{H-NMR}$ (C₂D₂Cl₄, 400MHz, ppm): δ 7.38 (s, 4H), 7.34 (d, 4H), 7.36 (s, 2H), 7.10 (t, 2H), 2.48 (s, 6H)。

【0186】

化合物 5 :

【化 4 9】



【0187】

化合物 5 を、2-[(E)-2-(2-チエニル)ビニル]チオフェンから出発して 2 ステップで合成した。

【0188】

ステップ 1: 2-[(E)-2-(2-チエニル)ビニル]チオフェン (1.92 g、10 ミリモル) を、10 mL の DMF (N,N-ジメチルホルムアミド) 中に溶解させた。POCl₃ (10 mL) を 0℃ でゆっくりと添加し、そして得られた反応混合物を 22℃ で 20 分間にわたり攪拌し、その後に 100℃ で 3 時間にわたり攪拌した。該反応混合物を冷却し、そして氷冷水で反応停止させた。沈殿した固形物を濾過し、更なる水およびメタノールで洗浄することで、純粋な化合物 5a が得られた。収量 = 1.9 g (77%)。

【0189】

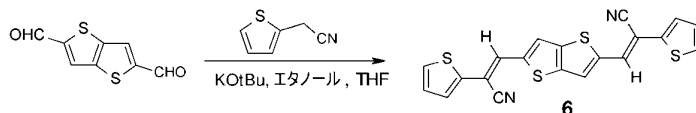
ステップ 2: カリウム t-ブトキシド (0.22 g、2 ミリモル) をエタノール (25 mL) 中に溶解させた。2-チオフェンアセトニトリル (0.99 g、8 ミリモル) を、THF (テトラヒドロフラン、10 mL) と一緒に添加した。化合物 5a (0.5 g、2 ミリモル) を添加し、そして 22℃ で 30 分間にわたり攪拌し、そして 50℃ で 3 時間にわたり攪拌した。該反応混合物を冷却し、濾過した。沈殿した固形物を濾別し、メタノール、エタノール、水およびアセトニトリルで洗浄することで、化合物 5 が純粋形で得られた。収量 = 0.7 g (76%)。紫外可視 (THF): λ_{max} = 521 nm。

¹H-NMR (C₂D₂Cl₄, 400MHz, ppm): δ 7.45 (d, 4H), 7.36 (d, 4H), 7.21 (s, 2H), 7.14 (d, 2H), 7.11 (d, 2H)。

【0190】

化合物 6:

【化 5 0】



【0191】

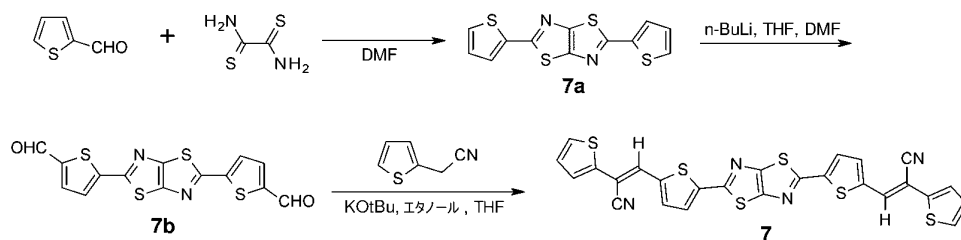
カリウム t-ブトキシド (0.17 g、1.5 ミリモル) を無水エタノール (20 mL) 中に溶解させた。2-チオフェンアセトニトリル (0.55 g、4.5 ミリモル) を添加し、22℃ で 10 分間にわたり攪拌した。チエノ [3.2b] チオフェンジカルボキシアルデヒド (0.3 g、1.5 ミリモル) を 20 mL の THF 中に溶解させ、それを添加し、得られた反応混合物を 22℃ で 30 分間にわたり攪拌し、その後に 70℃ で 2 時間にわたり攪拌した。該反応混合物を冷却し、沈殿した固形物を濾過し、更なるエタノールおよび水で洗浄した。得られた橙赤色の固体を高温のアセトニトリルおよびメタノールで良く洗浄することで、表題化合物 6 が 0.5 g (82%) 得られた。MALDI-TOF 質量分析: 411.54 (マトリックスなし); 紫外可視 (THF): λ_{max} = 483 nm。

¹H-NMR (THF-d₈, 400MHz, ppm): δ 7.90 (s, 2H), 7.83 (s, 2H), 7.5 (d, 2H), 7.4 (d, 2H), 7.11-7.09 (m, 2H)。

【0192】

化合物7:

【化51】



10

【0193】

化合物7を、2-チオフエンカルボキシアルデヒドから出発して以下の通りに3ステップ法で製造した。

【0194】

ステップ1: 2-チオフエンカルボキシアルデヒド (5.89 g、52.2ミリモル) およびジチオオキサミド (3 g、25ミリモル) のDMF (25 mL) 中の溶液を、還流下で3時間にわたり加熱した。該反応混合物を22℃に冷却し、水中に注ぎ、そしてDCM (ジクロロメタン) で抽出した。有機層を水で洗浄し、そして硫酸ナトリウムで乾燥させた。その有機相を濃縮し、メタノールから再結晶化させることで、3.1 gの化合物7a (40%) が得られた。

20

【0195】

ステップ2: *n*-BuLi (2 M) 5.2 mLをTHF (20 mL) へと添加し、0℃に冷却した。化合物7a (1.53 g、5ミリモル) をTHF (30 mL) 中に溶解させ、滴加した。得られた反応混合物を、2時間にわたり攪拌した。これに引き続き、DMF (2 mL) を滴加し、次いで該反応混合物を、22℃で17時間にわたり攪拌した。次いで、該反応混合物を、50 mLの氷冷の塩化アンモニウム飽和溶液で希釈した。沈殿した帯黄色の固形物を濾別し、更なる塩化アンモニウム溶液および水で洗浄した。乾燥後に、その固体を最後にジエチルエーテルで洗浄することで、1.1 gの所望の生成物7b (61%) が得られた。

【0196】

ステップ3: カリウム *t*-ブトキシド (0.11 g、1ミリモル) をエタノール (10 mL) 中に溶解させた。そこに、2-チオフエンアセトニトリル (0.42 g、3.4ミリモル) を添加し、10分間にわたり攪拌した。化合物7b (0.3 g、0.85ミリモル) をTHF (20 mL) 中に溶解させ、そして前記反応混合物へと添加した。攪拌を22℃で30分間にわたり継続し、次いで温度を100℃に高め、5時間にわたり攪拌した。該反応物を冷却し、濾過した。濾過後に得られた固体を、メタノールで洗浄し、その後、水によって洗浄した。得られた帯黄色の褐色の固体をアセトニトリル中で還流させ、濾過することで、所望の化合物7が得られた。収量=0.36 g (74%)。MALDI-TOF質量分析: 574.62 (マトリックスなし); 紫外可視 (THF): $\lambda_{\max}$ = 518 nmと491 nm。

30

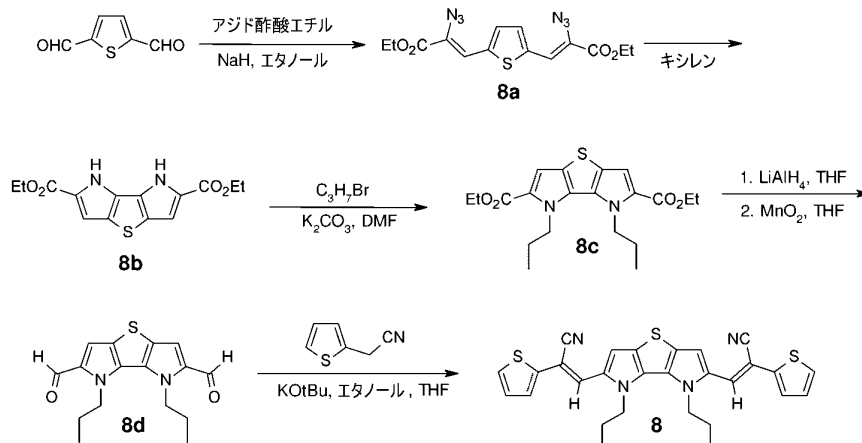
¹H-NMR (DMSO-*d*₆, 400MHz, ppm): δ 7.93 (s, 2H), 7.84 (d, 2H), 7.74 (d, 2H), 7.63 (d, 2H), 7.43 (d, 2H), 7.15-7.13 (m, 2H)。

40

【0197】

化合物8:

【化 5 2】



10

【0198】

化合物 8 を、2, 5-チオフェンジカルボキシアルデヒドから出発して以下の通りに 5 ステップの合成法で製造した。

【0199】

ステップ 1: NaH (1.44 g、60 ミリモル) を無水エタノール (80 mL) 中に $-40^\circ C$ で懸濁した。その冷えた懸濁液に、2, 5-チオフェンジカルボキシアルデヒド (2.1 g、15 ミリモル) を添加し、10 分間にわたり攪拌した。アジド酢酸エチル (7.74 g、60 ミリモル) をエタノール (20 mL) 中に溶解させ、滴加した。得られた懸濁液を、 $-40^\circ C$ で 17 時間にわたり攪拌した。該反応混合物を、冷えた塩化アンモニウム飽和溶液で反応停止させた。沈殿した固体を濾過し、冷水で洗浄した。その固体を真空下で 7 時間にわたり乾燥させることで、3 g の純粋な化合物 8a (57%) が得られた。

20

【0200】

ステップ 2: 化合物 8a (2.6 g、7.2 ミリモル) をキシレン (100 mL) 中に溶解させ、そして $120^\circ C$ で 6 時間にわたり加熱した。該反応混合物を冷却し、そして沈殿した固形物を濾過し、そしてヘキサンで洗浄することで、2 g の所望のジチエノピロール化合物 8b (90%) が得られた。

30

【0201】

ステップ 3: 1.6 g (5 ミリモル) の化合物 8b および K_2CO_3 (4.14 g、30 ミリモル) を、DMF (20 mL) 中に溶解させ、そして $22^\circ C$ で 20 分間にわたり攪拌した。1-ブロモプロパン (2.4 g、20 ミリモル) を添加し、そして $22^\circ C$ で 17 時間にわたり攪拌した。該反応混合物を氷冷水中に注ぎ、沈殿した固形物を濾過し、そして水で良く洗浄した。その固体を真空下で 7 時間にわたり乾燥させることで、1.6 g の N-プロピル化された化合物 8c (82%) が得られた。

【0202】

ステップ 4: 1.56 g (4 ミリモル) の化合物 8c を、THF (20 mL) 中に溶解させ、そして THF (20 mL) 中の $LiAlH_4$ (2 M) 8 mL へと $0^\circ C$ で添加した。得られた反応混合物を、 $22^\circ C$ で 17 時間にわたり攪拌した。該反応混合物に 3 mL のメタノールを滴加し、そして 30 分間攪拌した。該反応混合物を冷却し、該反応混合物へと氷冷水を添加し、酢酸エチルを使用して抽出した。有機相を硫酸ナトリウムで乾燥させ、濾過し、そして濃縮することで、淡黄色の液体 (アルコールに相当する) が得られた。収量 = 0.9 g (73%)。相応のアルコール (0.87 g、2.85 ミリモル) を THF (50 mL) 中に溶解させ、そして MnO_2 (2.47 g、28.5 ミリモル) を添加した。得られた反応混合物を、 $22^\circ C$ で 17 時間にわたり攪拌した。該反応混合物を、更なる THF で希釈し、セライトを通じて濾過した。有機溶剤を除去し、得られた固体を真空下で 5 時間にわたり乾燥させることで、化合物 8d が 0.72 g (84%) 得られた。

40

50

$^1\text{H-NMR}$ (CD_2Cl_2 , 400MHz, ppm): δ 9.52 (s, 2H), 7.06 (s, 2H), 4.59 (t, 4H), 1.82-1.76 (m, 4H), 0.90 (t, 6H)。

【0203】

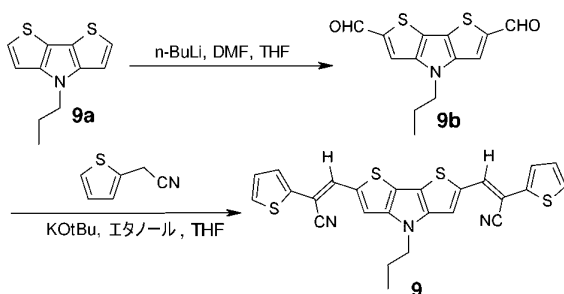
ステップ5: カリウム *t*-ブトキシド (0.11 g, 1ミリモル) をエタノール (10 mL) 中に溶解させた。2-チオフェンアセトニトリル (0.44 g, 3.6ミリモル) を添加し、22℃で10分間にわたり攪拌した。0.36 g (1.2ミリモル) の化合物 8 d を THF (30 mL) 中に溶解させ、それを前記エタノール性溶液へと添加した。得られた溶液を90℃で5時間にわたり攪拌した。該反応混合物を濃縮して、THF を除去した。メタノールを添加し、沈殿した固形物を濾過し、そしてメタノール、水およびアセトニトリルで良く洗浄することで、0.32 g (52%) の表題化合物 8 が得られた。MALDI-TOF 質量分析: 511.34 (マトリックスなし); 紫外可視 (THF): $\lambda_{\text{max}} = 533 \text{ nm}$ 。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400MHz, ppm): δ 7.67 (s, 2H), 7.31-7.29 (dd, 2H), 7.22 (s, 2H), 7.24 (d, 2H), 7.09-7.06 (m, 2H), 4.26 (t, 4H), 1.94-1.88 (m, 4H), 1.03 (t, 6H)。

【0204】

化合物 9:

【化53】



【0205】

化合物 9 a もまた報告された文献に従って合成し、該化合物 9 a から出発して、化合物 9 を、以下に記載の通りに 2 ステップ法で合成した。

【0206】

ステップ1: *n*-BuLi (2M) 4.4 mL を THF (20 mL) へと添加し、0℃に冷却した。化合物 9 a (0.88 g, 4ミリモル) を THF (30 mL) 中に溶解させ、滴加した。得られた反応混合物を、2時間にわたり攪拌した。これに引き続き、DMF (2 mL) を滴加し、次いで該反応混合物を、22℃で17時間にわたり攪拌した。次いで、該反応混合物を、50 mL の氷冷の塩化アンモニウム飽和溶液で希釈した。沈殿した帯黄色の固形物を濾別し、更なる塩化アンモニウム溶液および水で洗浄した。乾燥後に、その固体を最後にジエチルエーテルで洗浄することで、0.61 g の所望の生成物 9 b (55%) が得られた。

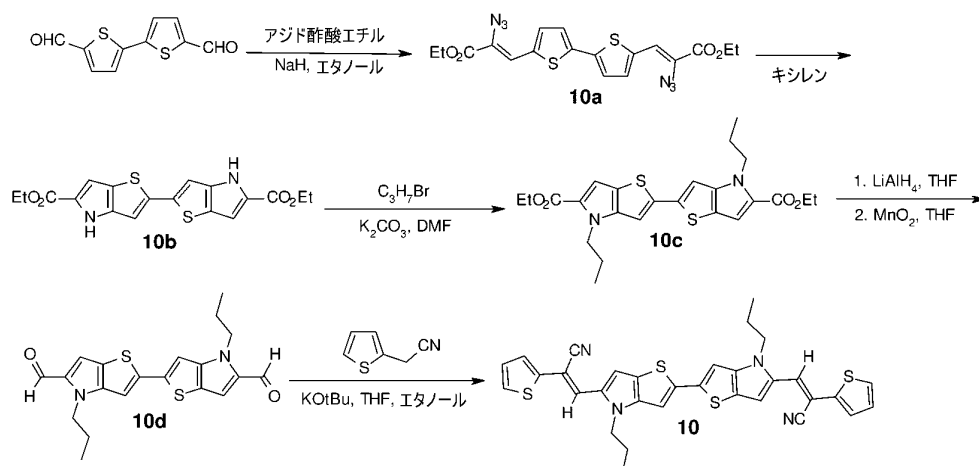
【0207】

ステップ2: カリウム *t*-ブトキシド (0.37 g, 3.3ミリモル) をエタノール (10 mL) 中に溶解させた。2-チオフェンアセトニトリル (1.02 g, 8.25ミリモル) を添加し、22℃で攪拌した。化合物 9 b (0.46 g, 1.65ミリモル) を 20 mL の THF 中に溶解させ、それを添加し、そして得られた反応混合物を、22℃で30分間にわたり攪拌した。得られた反応混合物をその後60℃へと加熱し、1時間にわたり攪拌した。該反応混合物を冷却し、そして濾過した。濾過後に得られた固体を、エタノールおよびアセトニトリルで入念に洗浄した。収量=0.63 g (80%)。該固体をクロロベンゼン中に溶解させ、そして再結晶化させることで、化合物 9 が 0.52 g 得られた。紫外可視 (THF): $\lambda_{\text{max}} = 523 \text{ nm}$ 。

$^1\text{H-NMR}$ ($\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$, 400MHz, ppm): δ 7.55 (s, 2H), 7.46 (s, 2H), 7.34 (d, 4H), 7.1 (t, 2H), 4.20 (t, 2H), 1.95-1.92 (m, 2H), 0.98 (t, 3H)。

【0208】

化合物 10 :
【化 5 4】



10

【0209】

化合物 10 を、2, 2'-ビチオフエンジカルボキシアルデヒドから出発して、化合物 8 と同様の 5 ステップの反応法で製造した。

【0210】

ステップ 1: 1. 9.2 g (80 ミリモル) の NaH を、80 mL のエタノール中に -40 °C で懸濁した。2. 2 g (10 ミリモル) の 2, 2'-ビチオフエンジカルボキシアルデヒドを添加し、そして 10 分間にわたり攪拌した。10. 32 g (80 ミリモル) のアジド酢酸エチルを 20 mL のエタノール中に溶解させ、それを滴加した。得られた溶液を -40 °C で 17 時間にわたり攪拌した。該反応混合物を、150 mL の冷えた塩化アンモニウム飽和溶液で反応停止させた。沈殿した固体を濾過し、冷水で洗浄した。その固体を真空下で 7 時間にわたり乾燥させることで、2.6 g の化合物 10a (59 %) が得られた。

20

【0211】

ステップ 2: 2. 4 g (5.5 ミリモル) の化合物 10a を、100 mL のキシレン中に溶解させ、そして 120 °C で 6 時間にわたり加熱した。該反応混合物を冷却し、そして沈殿した固形物を濾過し、そしてヘキサンで洗浄することで、1.55 g の化合物 10b (73 %) が得られた。

30

【0212】

ステップ 3: 1. 5 g (3.86 ミリモル) の化合物 10b および 1.59 g (11.58 ミリモル) の K₂CO₃ を、20 mL の DMF 中に溶解させ、そして 20 分間にわたり攪拌した。0.95 g (7.76 ミリモル) の 1-ブロモプロパンを添加し、そして得られた反応混合物を 22 °C で 17 時間にわたり攪拌した。該反応混合物を氷冷水中に注ぎ、沈殿した固形物を濾別し、そして水で入念に洗浄し、真空下で 6.5 時間にわたり乾燥させることで、1.75 g の化合物 10c (96 %) が得られた。

【0213】

ステップ 4: 1. 42 g (3 ミリモル) の化合物 10c を、20 mL の THF 中に溶解させ、6 mL の (2 M) の LiAlH₄ を 10 mL の THF 中に入れて冷やしたものへと 0 °C で滴加した。得られた溶液を 22 °C で 17 時間にわたり攪拌した。メタノール (3 mL) を添加し、30 分間にわたり攪拌した。該反応混合物を氷冷水中に注ぎ、酢酸エチルを使用して抽出した。有機層を硫酸ナトリウムで乾燥させ、そして濃縮することで、帯黄色の液体が得られ、それは 1.05 g の相応のアルコール (90.5 %) が得られた。1 g (2.58 ミリモル) のアルコールを 30 mL の THF 中に溶解させ、そして 2.24 g (25.8 ミリモル) の 85 % MnO₂ を添加した。得られた反応混合物を、22 °C で 17 時間にわたり攪拌した。該反応混合物を、更なる THF で希釈し、セライトを通じて濾過した。その濾液を濃縮し、シリカ中での溶離液としての DCM:ヘキサン (4:1

40

50

を用いたカラムクロマトグラフィーに供することで、化合物 10 d が純粋形で得られた。収量 = 0.85 g (86%)。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400MHz, ppm): δ 9.61 (s, 2H), 7.09 (d, 2H), 7.07 (d, 2H), 4.46 (t, 4H), 1.89-1.83 (m, 4H), 0.93 (t, 6H)。

【0214】

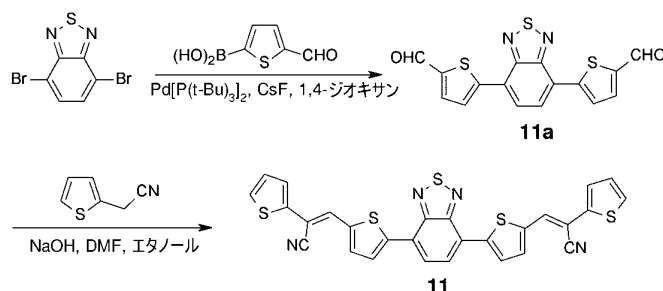
ステップ5: カリウム *t*-ブトキシド (0.11 g, 1ミリモル) を 10 mL のエタノール中に溶解させた。0.28 g (2.34ミリモル) の 2-チオフェンアセトニトリルを添加し、そして 20 分間にわたり攪拌した。化合物 10 d (0.3 g, 0.78ミリモル) を、30 mL の THF 中に溶解させ、それを添加した。得られた溶液を 90 °C で 5 時間にわたり攪拌した。該反応混合物を濃縮して、THF を除去した。メタノールを添加し、そして沈殿した固形物を濾別し、水およびメタノールで洗浄した。残留物をアセトニトリルで入念に洗浄し、最後にエタノールで洗浄することで、0.25 g の化合物 10 (54%) が得られた。MALDI-TOF 質量分析: 593.18 (マトリックスなし); 紫外可視 (THF): $\lambda_{\text{max}} = 543 \text{ nm}$ 。

$^1\text{H-NMR}$ (THF-d_8 , 400MHz, ppm): δ 7.61 (s, 2H), 7.4 (d, 4H), 7.31 (d, 2H), 7.28 (s, 2H), 7.08-7.06 (m, 2H), 4.29 (t, 4H), 1.87-1.81 (m, 4H), 0.95 (t, 6H)。

【0215】

化合物 11:

【化55】



【0216】

化合物 11 を、4,7-ジブロモベンゾチアジアゾールから出発して以下の通りに 2 ステップで製造した。

【0217】

ステップ1: 4,7-ジブロモベンゾチアジアゾール (0.29 g, 1ミリモル)、CsF (0.6 g, 4ミリモル)、5-ホルミル-2-チオフェン-2-ボロン酸 (0.47 g, 3ミリモル) および $\text{Pd}[\text{P}(\text{t-Bu})_3]_2$ (10 mg) を真空下で乾燥させた。アルゴンでパージした 1,4-ジオキサン (20 mL) および水 (1 mL) を添加し、そして得られた反応混合物を 90 °C で 6 時間にわたり攪拌した。該反応混合物を冷却し、そして沈殿した固形物を濾過し、そして水およびメタノールで良く洗浄することで、0.32 g の化合物 11a (90%) が得られた。

$^1\text{H-NMR}$ ($\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$, 400MHz, ppm): δ 9.98 (s, 2H), 8.23 (d, 2H), 8.08 (d, 2H), 7.89 (d, 2H)。

【0218】

ステップ2: 0.3 g (0.85ミリモル) の化合物 11a および 0.42 g (3.4ミリモル) を DMF (10 mL) 中に溶解させた。NaOH (0.17 g, 4.25ミリモル) をエタノール (5 mL) 中に溶解させ、そして前記反応混合物へと添加した。得られた反応混合物を、60 °C で 2 時間にわたり攪拌した。該反応混合物を冷却し、沈殿した固形物を濾過し、水、メタノールおよびアセトニトリルで良く洗浄した。その固体をアセトニトリル中に懸濁し、そして 5 時間にわたり還流させ、そして高温のまま濾過することで、純粋な化合物 11 が得られた。収量 = 0.4 g (83%)。MALDI-TOF 質量分析: 565.11 (マトリックスなし); 紫外可視 (THF): $\lambda_{\text{max}} = 523 \text{ nm}$ 。

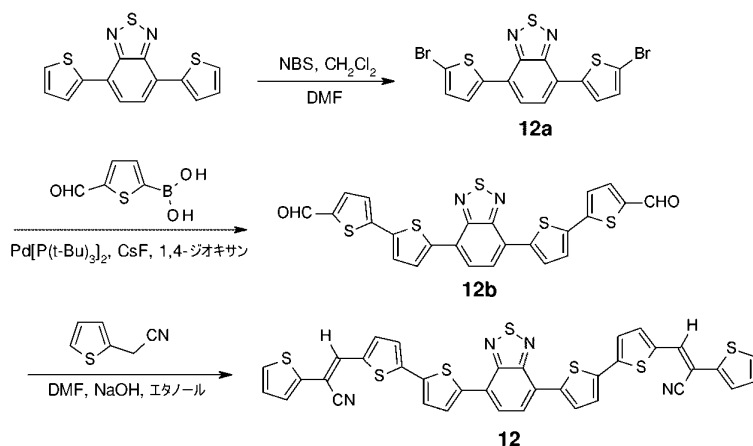
。

$^1\text{H-NMR}$ (THF- d_8 , 400MHz, ppm): δ 8.33 (d, 2H), 8.17 (s, 2H), 7.79 (d, 2H), 7.77 (d, 2H), 7.48 (d, 2H), 7.40 (d, 2H), 7.12-7.10 (m, 2H)。

【0219】

化合物12:

【化56】



10

【0220】

化合物12を、4,7-ビス(2-チエニル)-2,1,3-ベンゾチアジアゾールから出発して3ステップ反応法で合成した。

20

【0221】

ステップ1: 4,7-ビス(2-チエニル)-2,1,3-ベンゾチアジアゾール(0.9g、3ミリモル)を20mLのジクロロメタン中に溶解した。1.24g(7ミリモル)のNBS(N-ブロモスクシンイミド)を、10mLのDMF中に溶解させ、前記ジクロロメタン溶液へと滴加し、そして得られた反応混合物を22℃で17時間にわたり攪拌した。該反応混合物を濃縮して、ジクロロメタンを除去した。残りのDMF溶液を氷冷水中に注いだ。沈殿した固形物を濾過し、そして水で入念に洗浄した。化合物12aを、シリカにおける溶離剤としてDCMを用いたカラムクロマトグラフィーによって精製した。収量=0.95g(69%)。

【0222】

30

ステップ2: 0.25g(0.55ミリモル)の化合物12a、0.33g(2.2ミリモル)のCsF、0.26g(1.65ミリモル)の5-ホルミルチオフェン-2-ボロン酸、6mg(0.011ミリモル)のPd[P(t-Bu)₃]₂を真空下で乾燥させた。その固形物へと、アルゴンでパージした1,4-ジオキサン(25mL)および水(1mL)を添加し、そして90℃で3時間にわたり攪拌した。該反応混合物を冷却し、メタノールを添加した。沈殿した固形物を濾別し、水およびエタノールで洗浄することで、所望の生成物が得られた。化合物12bを真空下で3時間にわたり乾燥させた。収量=0.25g(87%)。

$^1\text{H-NMR}$ (THF- d_8 , 400MHz, ppm): δ 9.86 (s, 2H), 8.20 (d, 2H), 8.12 (d, 2H) 7.82 (d, 2H), 7.58 (d, 2H), 7.51 (d, 2H)。

40

【0223】

ステップ3: 0.23g(0.435ミリモル)の化合物12bおよび0.21g(1.74ミリモル)の2-チオフェンアセトニトリルを、DMF(25mL)中に溶解させた。0.09g(2.18ミリモル)のNaOHを、5mLのエタノール中に溶解させ、それを前記反応混合物へと添加した。得られた反応混合物を、60℃で2時間にわたり攪拌した。該反応混合物を冷却し、濾過し、濾過された固体を水、メタノールおよびアセトニトリルで良く洗浄することで、化合物12が得られた。収量=0.25g(79%)。MALDI-TOF質量分析: 728.75 (ANTマトリックスを使用); 紫外可視(THF): $\lambda_{\text{max}} = 540\text{nm}$ 。

$^1\text{H-NMR}$ (THF- d_8 , 400MHz, ppm): δ 8.22 (d, 2H), 8.11 (s, 2H), 7.72 (d, 2H), 7.61

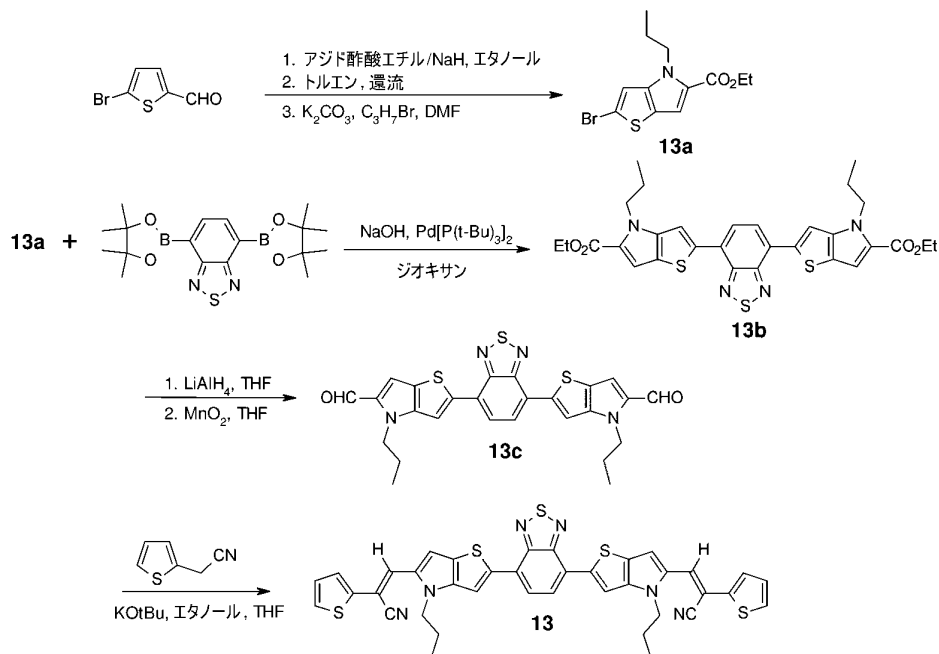
50

(d, 2H), 7.55 (d, 2H), 7.46-7.43 (m, 4H), 7.37 (d, 2H), 7.10-7.08 (m, 2H)。

【0224】

化合物13：

【化57】



【0225】

化合物13を、化合物13aから3ステップ反応で製造した。

【0226】

化合物13aの合成： NaH (1.92 g、80ミリモル)を25 mLのエタノール中に懸濁した。5-ブロモチオフェン-2-カルボキシアルデヒド (3.8 g、20ミリモル)を10 mLのエタノール中に溶解させ、そして前記NaH懸濁液へと0℃で添加した。アジド酢酸エチル (10.32 g、80ミリモル)を、エタノール (15 mL)中に0℃で滴加し、そして攪拌を17時間にわたり継続した。該反応混合物を、塩化アンモニウム飽和溶液で反応停止させた。沈殿した固形物を濾過し、そして水で洗浄し、真空下で乾燥させることで、4.6 g (76%)のアジド酢酸ブロモチオフェンが得られ、それをキシレン中に溶解させ、120℃に加熱することで、ブロモチエノピロールカルボキシレートが84%の収率で得られた。ブロモチエノピロールを1-ブロモプロパンでDMFおよびK₂CO₃を用いてアルキル化することで、相応のアルキル化された生成物13aが95%の収率で得られた。

【0227】

ステップ1： 化合物13a (0.79 g、2.5ミリモル)を上述の通りに製造し、そして4,7-ビス(4,4,5,5-テトラメチル-1,3,2-ジオキサボロラン-2-イル)-2,1,3-ベンゾチアジアゾール (0.388 g、1ミリモル)を、次いでPd[P(t-Bu)₃]₂ (10 mg、0.014ミリモル)を真空下で乾燥させた。その固体へと1,4-ジオキサソ (10 mL)を添加した。アルゴンでパージした1 mLの5 NのNaOH溶液を添加し、そして22℃で4時間にわたり攪拌した。該反応混合物を氷水中に注いだ。沈殿した固体を濾過し、更なる水で洗浄した。回収した固体をメタノールおよびヘキサンの入念に洗浄することで、化合物13bが0.59 g (97%)得られた。

【0228】

ステップ2： 化合物13b (0.5 g、0.83ミリモル)をTHF (10 mL)中に溶解させ、そしてTHF (10 mL)中のLiAlH₄ (2 M) 2 mLへと0℃で添加した。得られた反応混合物を、22℃で17時間にわたり攪拌した。該反応混合物に2 m

10

20

30

40

50

Lのメタノールを滴加し、そして30分間撹拌した。該反応混合物を冷却し、該反応混合物へと氷冷水を添加し、酢酸エチルおよびジクロロメタンを使用して抽出した。有機相を硫酸ナトリウムで乾燥させ、濾過し、そして濃縮することで、淡黄色の液体（アルコールに相当する）が得られた。収量＝0.31g（72%）。相応のアルコール（0.28g、0.54ミリモル）をTHF（50mL）中に溶解させ、そしてMnO₂（0.47g、5.4ミリモル）を添加した。得られた反応混合物を、22℃で17時間にわたり撹拌した。該反応混合物を、更なるTHFで希釈し、セライトを通じて濾過した。有機溶剤を除去し、得られた固体を真空下で5時間にわたり乾燥させることで、化合物13cが0.19g（68%）得られた。

¹H-NMR (CDCl₃, 400MHz, ppm): δ 9.65 (s, 2H), 8.32 (s, 2H), 7.91 (s, 2H), 7.13 (s, 2H), 4.59 (t, 4H), 1.92-1.95 (m, 4H), 0.99 (t, 6H)。

【0229】

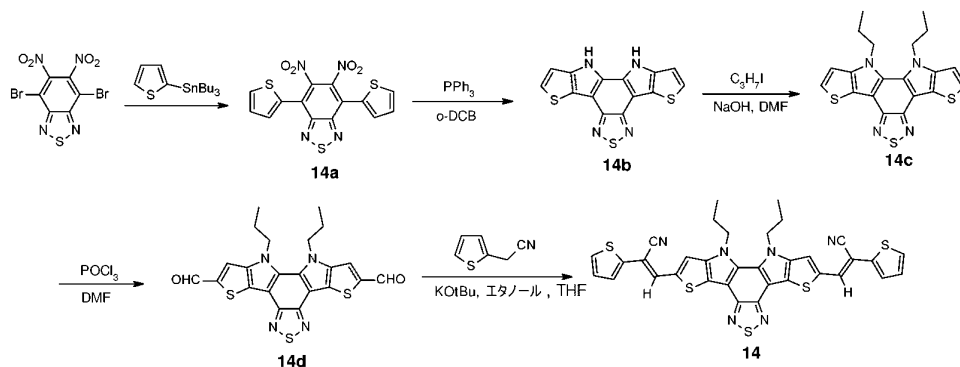
ステップ3: カリウム t-ブトキシド（0.11g、1ミリモル）をエタノール（5mL）中に溶解させた。2-チオフエンアセトニトリル（0.15g、1.2ミリモル）を添加し、10分間にわたり撹拌した。相応のジアルデヒド（13c）（0.16g、0.3ミリモル）を、THF（30mL）中に溶解させ、それを添加した。得られた反応混合物を、90℃で4時間にわたり撹拌した。該反応混合物を濃縮して、THFを除去した。メタノールを添加し、沈殿した固形物を濾過し、そして水、メタノールおよびアセトニトリルで洗浄することで、表題化合物13が0.17g（76%）の収量で得られた。MALDI-TOF質量分析：727.1（マトリックスなし）；紫外可視（THF）：
λ_{max} = 584 nm。

¹H-NMR (CDCl₃, 400MHz, ppm): δ 8.28 (s, 2H), 7.84 (s, 2H), 7.68 (d, 2H), 7.52 (s, 2H), 7.32 (d, 2H) 7.08-7.07 (m, 2H), 6.99 (s, 2H), 4.24 (t, 2H), 1.93-1.89 (m, 2H), 1.02 (t, 6H)。

【0230】

化合物14:

【化58】



【0231】

化合物14を、4,7-ジブromo-5,6-ジnitro-2,1,3-ベンゾチアジアゾールから出発して以下に記載のようにして5ステップ反応で合成した。

【0232】

ステップ1: 4,7-ジブromo-5,6-ジnitro-2,1,3-ベンゾチアジアゾール（1.53g、4ミリモル）およびトリブチル（2-チエニル）スズ（1.56g、4.2ミリモル）をTHF（50mL）中に入れた混合物を、アルゴンで20分間にわたりバブリングした。PdCl₂(PPh₃)₂（280mg、0.4ミリモル）を前記反応混合物へと添加した。該反応混合物を、8時間にわたり加熱還流させた。該反応混合物を冷却し、溶剤を回転蒸発によって除去した。残留物をCH₂CH₂中に溶解させ、そしてセライトを通じて濾過した。濾液を濃縮し、残留物をヘキサンおよびメタノールで洗浄することで、化合物14aが80%の収率で得られた。

【0233】

ステップ2： 化合物14a (1.17 g、3ミリモル) およびPPh₃ (3.54 g、30ミリモル) の混合物を、*o*-ジクロロベンゼン (40 mL) 中に溶解させ、そして15分間にわたりアルゴンでパージし、その後に185℃で8時間にわたり攪拌した。該反応混合物を冷却し、溶剤を回転蒸発によって除去した。残留物をヘキサンで洗浄し、そしてシリカ中でのトルエン：酢酸エチル (2：1) を使用したカラムクロマトグラフィーに供することで、化合物14bが得られた。収量=0.82 g (84%)。

【0234】

ステップ3： 化合物14b (0.65 g、2ミリモル) をDMF (10 mL) 中に溶解させた。ヨードプロパン (2.2 g、13ミリモル) およびNaOH (0.8 g、20ミリモル) を添加し、そして得られた反応混合物を50℃で5時間にわたり加熱した。該反応混合物を冷却し、氷冷水中に注ぎ、そしてジクロロメタンを使用して抽出した。有機層を濃縮し、シリカ中でのヘキサンおよび酢酸エチル (3：2) を用いたカラムクロマトグラフィー (combiflash) に供した。得られた固体をメタノールで洗浄することで、純粋な化合物が橙赤色の化合物14cで得られた。収量=0.75 g (91%)。

【0235】

ステップ4： 化合物14c (0.7 g、1.7ミリモル) を1, 2-ジクロロエタン (25 mL) 中に溶解させた。DMF (4 mL) を添加し、そして得られた反応混合物を0℃に冷却した。POCl₃ (4 mL) を滴加し、そして同じ温度で20分間にわたり攪拌した。得られた反応混合物を6時間にわたり還流させた。該反応混合物を冷却し、酢酸ナトリウム飽和溶液で反応停止させた。沈殿した固形物を濾過し、水およびメタノールで良く洗浄することで、相応のジアルデヒド14dが純粋形で得られた。収量=0.74 g (93%)。

¹H-NMR (CD₂Cl₂, 400MHz, ppm): δ 10.05 (s, 2H), 7.88 (s, 2H), 4.58 (t, 4H), 1.97 (m, 4H), 0.89 (t, 6H)。

【0236】

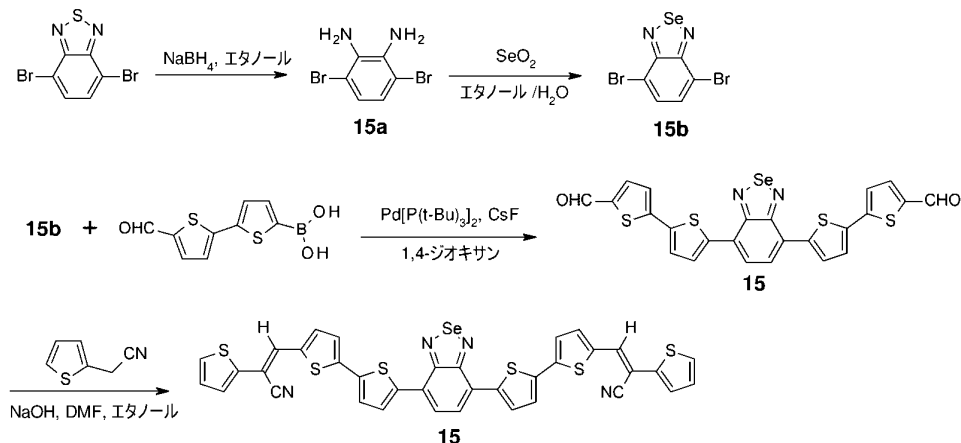
ステップ5： 化合物14d (0.7 g、1.5ミリモル) を、エタノール (10 mL) およびTHF (20 mL) の混合物中に懸濁した。2-チオフェンアセトニトリル (0.74 g、6ミリモル) を添加した。カリウム *t*-ブトキシド (0.672 g、6ミリモル) を添加し、そして得られた反応混合物を50℃で20分間にわたり攪拌し、その後に90℃で2時間にわたり加熱した。該反応混合物を高温で濾過した。濾過後に得られた固体を、メタノールおよびアセトニトリルで洗浄した。収量=0.73 g (72%)。精製：0.62 gの固体を沸騰したジクロロベンゼン中に溶解させ、結晶化させた。収量=0.56 g (90%)。紫外可視 (THF) : λ_{max} = 539 nm。

¹H-NMR (C₂D₂Cl₄, 400MHz, ppm): δ 7.88 (s, 2H), 7.56 (s, 2H), 7.40 (dd, 4H), 7.15 (t, 2H), 4.57 (t, 4H) 1.99-1.98 (m, 4H), 0.89 (t, 6H)。

【0237】

化合物15：

【化 5 9】



10

【0 2 3 8】

化合物 15 を、4, 7-ジブロモ-2, 1, 3-ベンゾチアジアゾールから出発して 4 ステップ反応から製造した。

【0 2 3 9】

ステップ 1: 4, 7-ジブロモ-2, 1, 3-ベンゾチアジアゾール 2.93 g (10 ミリモル) をエタノール (200 mL) 中に溶解させた。7.57 g (200 ミリモル) の NaBH_4 を、反応フラスコへと 0℃ で非常にゆっくりと (小分けに) 添加した。0℃ で 10 分間にわたり攪拌した後に、該反応混合物を 22℃ で 3 時間にわたり攪拌した。溶剤を蒸発させた後に、200 mL の水を添加し、そして該混合物をエーテルで抽出した。抽出物をブラインで洗浄し、そして無水硫酸ナトリウムを通して乾燥させることで、2.3 g (87%) の純粋な化合物 15a が得られた。

20

【0 2 4 0】

ステップ 2: 3, 6-ジブロモ-1, 2-フェニレンジアミン (15a) (2.12 g、8 ミリモル) を還流しているエタノール (50 mL) 中に溶かした溶液に、二酸化セレン (1.17 g、8.5 ミリモル) を熱水 (20 mL) 中に溶かした溶液を添加した。該混合物を還流下で 2 時間にわたり加熱した。黄色の沈殿物を濾過し、そして酢酸エチルから再結晶化させることで、4, 7-ジブロモ-2, 1, 3-ベンゾセレナジアゾール (15b) 2.2 g が 81% の収率で金黄色の針状物が得られた。

30

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400MHz, ppm): δ 7.63 (s, 2H)。

【0 2 4 1】

ステップ 3: 4, 7-ジブロモ-2, 1, 3-ベンゾセレナジアゾール (15b) (0.34 g、1 ミリモル)、CsF (0.6 g、4 ミリモル)、[5-(5-ホルミル-2-チエニル)-2-チエニル] ボロン酸 (0.6 g、2.5 ミリモル) および $\text{Pd}[\text{P}(\text{t-Bu})_3]_2$ (30 mg) を真空下で乾燥させた。アルゴンでパージした 1, 4-ジオキサン (25 mL) および水 (1 mL) を添加し、そして得られた反応混合物を 100℃ で 7 時間にわたり攪拌した。該反応混合物を冷却し、そして沈殿した固形物を濾過し、そして水およびメタノールで良く洗浄することで、化合物 15c が 0.52 g (92%) 得られた。

40

$^1\text{H-NMR}$ ($\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$, 400MHz, ppm): δ 9.89 (s, 2H), 8.02 (d, 2H), 7.91 (d, 2H), 7.74 (d, 2H), 7.50 (d, 2H) 7.43 (d, 2H)。

【0 2 4 2】

ステップ 4: 化合物 15c (0.37 g、0.65 ミリモル) および 2-チオフェンアセトニトリル (0.4 g、3.25 ミリモル) を DMF (10 mL) 中に溶解させた。NaOH (0.13 g、3.25 ミリモル) をエタノール (5 mL) 中に溶解させ、そして前記反応混合物へと添加した。得られた反応混合物を、60℃ で 4 時間にわたり攪拌した。該反応混合物を冷却し、沈殿した固形物を濾過し、水、メタノールおよびアセトニト

50

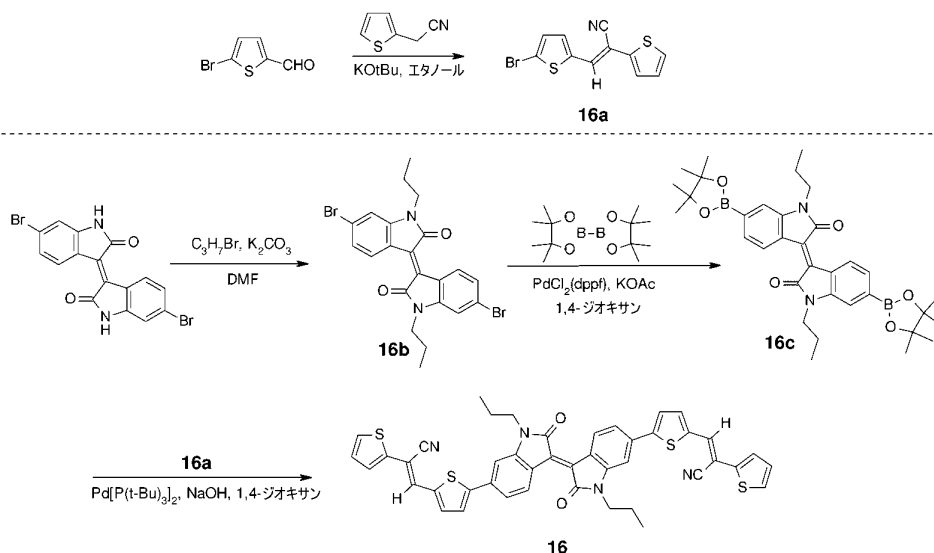
リルで良く洗浄した。その固体をアセトニトリル中に懸濁し、そして5時間にわたり還流させ、そして高温のまま濾過することで、表題化合物15が得られた。収量=0.41g (81%)。紫外可視 (THF) : $\lambda_{\max} = 564 \text{ nm}$ 。

$^1\text{H-NMR}$ ($\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$, 400MHz, ppm): δ 8.06 (d, 2H), 7.87 (s, 2H), 7.58 (d, 2H), 7.47 (s, 2H), 7.45 (d, 2H) 7.40 (d, 2H), 7.37 (d, 4H), 7.14-7.12 (m, 2H)。

【0243】

化合物16:

【化60】



【0244】

化合物16を、6,6'-ジブロモイソインジゴから出発して以下のようにして4ステップ反応で製造した。

【0245】

ステップ1: カリウム t-ブトキシド (1.12g, 10ミリモル) を無水エタノール (50mL) 中に溶解させた。2-チオフェンアセトニトリル (3.08g, 25ミリモル) を添加し、22℃で10分間にわたり攪拌した。5-ブロモ-2-チオフェンカルバルデヒド (1.91g, 10ミリモル) を添加し、得られた反応混合物を22℃で30分間にわたり攪拌した。該反応混合物を冷却し、沈殿した固形物を濾過し、更なるエタノールおよび水で洗浄した。得られた橙赤色の固体をメタノールで良く洗浄することで、化合物16aが2.3g (78%) 得られた。

【0246】

ステップ2: 化合物16a (2.1g, 5ミリモル) および炭酸カリウム (3.45g, 25ミリモル) を真空下で30分間にわたり乾燥させた。その固体にDMF (100mL) を添加し、そして得られた反応混合物を22℃で10分間にわたり攪拌した。1-ブロモプロパン (3.07g, 25ミリモル) を添加し、そして得られた反応混合物を80℃で20時間にわたり加熱した。該反応混合物を冷却し、そして氷冷水へと注いだ。沈殿した固体を濾過し、水で入念に洗浄し、そして真空下で7時間にわたり乾燥させることで、化合物16bが2.4g (95%) 得られた。

【0247】

ステップ3: 化合物16b (1g, 2ミリモル)、ビスピナコラトジボロン (1.16g, 4.58ミリモル)、酢酸カリウム (1.15g, 11.74ミリモル) および $\text{PdCl}_2(\text{dppf})$ (0.3g, 0.36ミリモル) を真空乾燥させ、その固体に1,4-ジオキサン (20mL) を添加した。得られた反応混合物を、80℃で18時間にわたり攪拌した。該反応混合物を冷却し、そして水で反応停止させた。沈殿した固形物を濾別し、更なる水で洗浄し、そして真空下で8時間にわたり乾燥させることで、化合物16cが0.9g (75%) 得られた。

10

20

30

40

50

【0248】

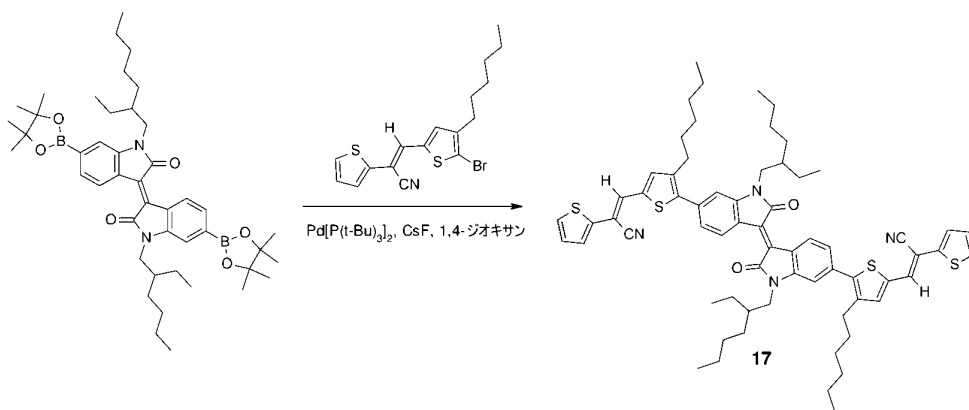
ステップ4： 化合物16c（0.36g、0.6ミリモル）、化合物16a（0.44g、1.5ミリモル）、Pd[P(t-Bu)₃]₂（30mg）を真空下で乾燥させた。アルゴンでパージした1,4-ジオキサン（50mL）を添加し、引き続き0.6mLの5NのNaOH溶液を添加した。得られた反応混合物を、60℃で17時間にわたり攪拌した。該反応混合物を冷却し、そして水で反応停止させた。沈殿した固体を濾別し、更なる水で洗浄し、引き続きエタノール、メタノール、アセトニトリル、DCM、THFおよびクロロベンゼンで洗浄した。引き続き、その固体を2時間にわたりアセトニトリル中で還流させ、引き続きクロロベンゼン中で還流させ、次いでTHF中で還流させることで、表題化合物16が0.42g（90%）得られた。MALDI-TOF質量分析：776.53（マトリックスなし）；紫外可視（クロロベンゼン）： $\lambda_{\max}$ = 684nm。

10

【0249】

化合物17：

【化61】



20

【0250】

化合物17、つまり例16の可溶性のものは、化合物16と同様に類似の実験手順に従って製造した。紫外可視（クロロベンゼン）： $\lambda_{\max}$ = 560nm。

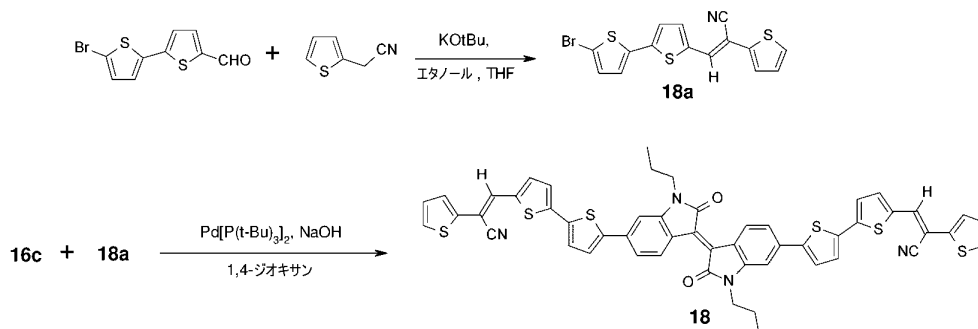
¹H-NMR (CD₂Cl₄, 400MHz, ppm): δ 9.25 (d, 2H), 7.50 (d, 4H), 7.34 (d, 4H), 7.25-7.21 (dd, 2H), 7.10-7.08 (m, 2H) 6.94 (d, 2H), 3.75 (t, 4H), 2.78 (t, 4H), 1.95 (m, 2H), 1.68-1.61 (m, 4H), 1.52-1.29 (m, 28H), 0.98 (t, 6H), 0.88 (m, 12H)。

30

【0251】

化合物18：

【化62】



40

【0252】

化合物18は、化合物16と同様にして、6,6'-ジブロモイソインジゴおよび5-ブロモ-5'-ホルミル-2,2'-ビチオフエンから出発して合成した。化合物14は、化合物16cと化合物18aとの鈴木カップリングにより合成して、化合物18（81%）が得られた。

50

【0253】

化合物18aの合成： カリウム t-ブトキシド（0.34g、3ミリモル）をエタノール（40mL）中に溶解させた。2-チオフェンアセトニトリル（1.1g、9ミリモル）を添加し、22℃で10分間にわたり攪拌した。5-ブロモ-5'-ホルミル-2,2'-ビチオフェン（0.82g、3ミリモル）を、THF（20mL）中に溶解させ、そして前記反応混合物へと滴加した。得られた反応混合物を22℃で1時間にわたり攪拌し、50℃で加熱し、再び更に1時間にわたり攪拌した。該反応混合物を冷却し、濃縮して、THFを除去した。その固体を濾過し、更なるエタノールで洗浄した。その固体を水およびアセトニトリルで洗浄することで、化合物18aが純粋形で得られた。収量＝1.08g（95%）。

10

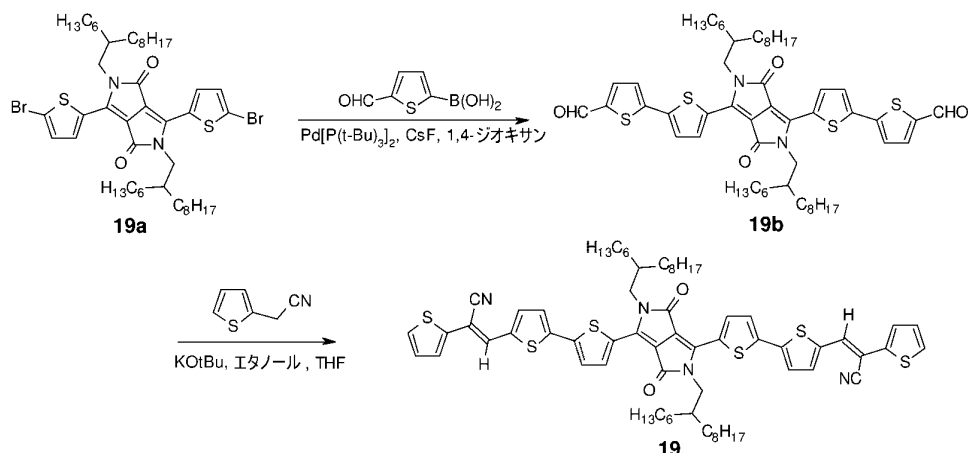
【0254】

化合物18： MALDI-TOF質量分析：941.45（DHBマトリックス）；紫外可視（クロロベンゼン）： $\lambda_{\max}$ ＝707nm。

【0255】

化合物19：

【化63】



20

【0256】

化合物19を、化合物19aから出発して以下に記載されるようにして2ステップ反応で合成した。

【0257】

ステップ1： 0.84g（0.9ミリモル）の化合物19a、0.54g（3.6ミリモル）のCsF、36mgのPd[P(t-Bu)₃]₂および0.42g（2.7ミリモル）の5-ホルミル-2-チオフェンボロン酸を、真空下で乾燥させた。アルゴンでパージした1,4-ジオキサン（20mL）および水（1mL）を添加し、そして85℃で3時間にわたり攪拌した。該反応混合物を冷却し、そしてメタノールで希釈した。沈殿した暗青色の固体を濾別し、そして水およびメタノールで入念に洗浄した。得られた化合物19bを真空下で4時間にわたり乾燥させた。収量＝0.83g（93%）。

40

¹H-NMR (CDCl₃, 400MHz, ppm): δ 9.89 (s, 2H), 8.88 (d, 2H), 7.70 (d, 2H), 7.47 (d, 2H), 7.41 (d, 2H), 4.02 (d, 4H), 3.74 (t, 4H), 1.89-1.86 (m, 2H), 1.32-1.1.20 (m, 40H), 0.82 (t, 12H)。

【0258】

ステップ2： 0.028g（0.25ミリモル）のカリウム t-ブトキシドを10mLのエタノール中に溶解させた。0.084g（0.69ミリモル）の2-チオフェンアセトニトリルを添加し、そして22℃で10分間にわたり攪拌した。化合物19b（0.23g、0.23ミリモル）をTHF（20mL）中に溶解させ、前記エタノール性溶液へと添加し、そして得られた反応混合物を22℃で1時間にわたり攪拌し、次いで5時間にわたり70℃へと加熱した。該反応混合物を冷却し、そしてメタノールで希釈した。

50

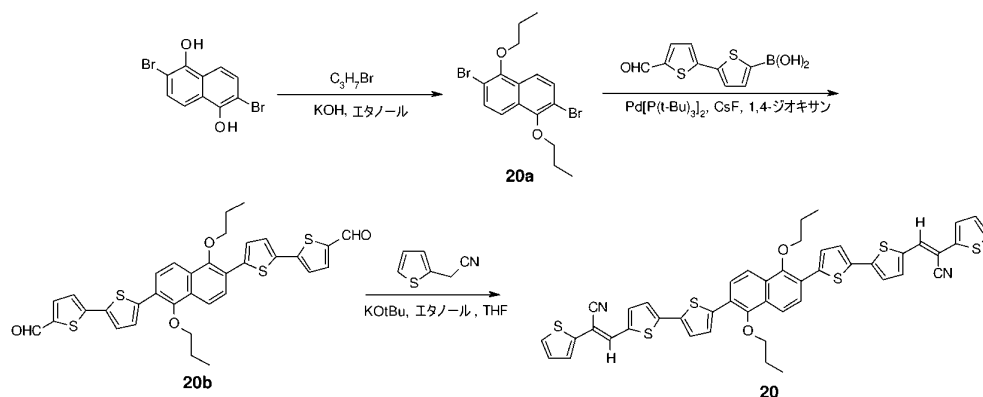
暗色の帯青緑色の固体を濾別し、そして水およびメタノールで入念に洗浄した。得られた生成物をアセトニトリルおよびエタノールで洗浄することで、純粋な化合物 19 が得られ、それを真空下で 4 時間にわたり乾燥させた。収量 = 0.25 g (93%)。MALDI-TOF 質量分析: 1174.37 (マトリックスなし); 紫外可視 (THF): $\lambda_{\max} = 630 \text{ nm}$ 。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400MHz, ppm): δ 8.91 (d, 2H), 7.52 (d, 2H), 7.42 (d, 4H), 7.36 (s, 2H), 7.31 (d, 4H), 7.09-7.08 (m, 2H), 7.37 (d, 2H), 4.05 (t, 4H), 3.74 (t, 4H), 1.96-1.95 (m, 2H), 1.86-1.85 (m, 4H), 1.33-1.1.23 (m, 40H), 0.84 (t, 12H)。

【0259】

化合物 20:

【化64】



【0260】

化合物 20 を、2,6-ジブローモ-1,5-ジヒドロキシナフタレンから出発して以下に記載されるようにして 3 ステップで製造した。

【0261】

ステップ 1: 1.59 g (5 ミリモル) の 1,5-ジヒドロキシ-2,6-ジブromoナフタレンおよび 0.84 g (15 ミリモル) の KOH をエタノール (25 mL) に入れ、それを 20 分間にわたり還流させた。1.84 g (15 ミリモル) の 1-ブロモプロパンをアルゴン下で滴加し、そして得られた反応混合物を 8 時間にわたり還流させた。該反応混合物を冷却した。該反応混合物を氷冷水へと注ぎ、DCM を使用して抽出した。DCM 抽出物を硫酸ナトリウムで乾燥させ、濾過することで、無色の固体 20a が得られた。収量 = 1.31 g (65%)。

【0262】

ステップ 2: 2,6-ジブローモ-1,5-ジブropoxinaフタレン 20a (0.5 g、1.25 ミリモル)、5'-ホルミル-2,2'-ビチオフェン-5-ボロン酸 (0.64 g、2.7 ミリモル)、CsF (0.75 g、5 ミリモル) および $\text{Pd}[\text{P}(\text{t-Bu})_3]_2$ 触媒 (0.02 g、0.024 ミリモル) を真空下で乾燥させた。10 mL の 1,4-ジオキサンおよび 0.5 mL の水をアルゴン下でパージし、前記固体へと添加した。得られた反応混合物を、85℃で 17 時間にわたり攪拌した。該反応混合物を冷却し、そして氷冷水中に注いだ。沈殿した固体を濾過し、更なる水で洗浄した。次いで、その固体をメタノール、エタノールおよびヘキサンで洗浄することで、帯黄色の固体 20b が得られた。収量 = 0.6 g (76%)。

【0263】

ステップ 3: カリウム t-ブトキシド (0.07 g、0.6 ミリモル) をエタノール (5 mL) および THF (10 mL) 中に溶解させた。0.3 g (2.4 ミリモル) の 2-チオフェンアセトニトリルを添加した。0.38 g (0.6 ミリモル) の化合物 20b を添加し、そして得られた反応混合物を 22℃で 20 分間にわたり攪拌し、その後 80℃で 5 時間にわたり加熱した。該反応混合物を冷却し、そして濾過した。沈殿した固体を濾過し、水で洗浄した。次いで、その固体をメタノール、エタノールおよびヘキサンで

10

20

30

40

50

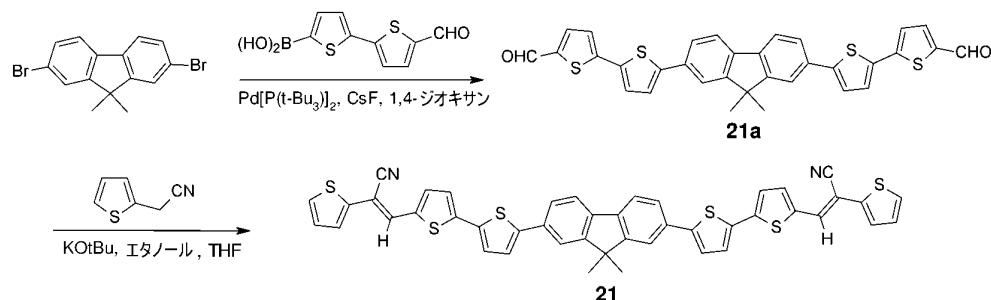
洗浄することで、暗褐色の固体 20 が得られた。収量 = 0.38 g (75%)。紫外可視 (THF) : $\lambda_{\max} = 471 \text{ nm}$ 。

$^1\text{H-NMR}$ (THF- d_8 , 400MHz, ppm): δ 8.19 (s, 2H), 8.01 (d, 2H), 7.93 (d, 2H), 7.81 (d, 2H), 7.73 (d, 2H) 7.61 (d, 2H), 7.49 (d, 2H)。

【0264】

化合物 21 :

【化65】



10

【0265】

化合物 21 を、2,7-ジブロモフルオレンから出発して以下に記載されるようにして 2 ステップ反応で合成した。

【0266】

20

ステップ1: 0.35 g (1ミリモル) の 2,7-ジブロモフルオレン、0.6 g (2.5ミリモル) の 5'-ホルミル-2,2'-ビチオフェン-5-ボロン酸および Pd[P(t-Bu)₃]₂ 触媒 (0.03 g) を真空中で乾燥させた。アルゴンでパージした 25 mL の 1,4-ジオキサンを 1 mL の水と一緒に添加した。得られた反応混合物を、85℃で17時間にわたり攪拌した。該反応混合物を冷却し、メタノールで希釈し、そして濾過した。得られた固体を水、メタノール、ヘキサンおよびアセトニトリルで洗浄することで、純粋な化合物 21a が得られた。収量 = 0.55 g (95%)。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl₃, 400MHz, ppm): δ 9.87 (s, 2H), 7.75 (d, 2H), 7.70 (d, 2H), 7.66 (d, 2H), 7.62 (dd, 2H) 7.38-7.34 (m, 4H), 7.29 (d, 2H), 1.59 (s, 6H)。

【0267】

30

ステップ2: 0.52 g (0.9ミリモル) の化合物 21a、0.44 g (3.6ミリモル) の 2-チオフェンアセトニトリルを、エタノール (10 mL) および THF (10 mL) 中に溶解させた。0.11 g (1ミリモル) のカリウム *tert*-ブトキシドを 5 mL のエタノール中に溶解させ、それを滴加し、そして得られた反応混合物を 22℃で30分間にわたり攪拌し、そして 60℃で2時間にわたり攪拌した。該反応混合物を冷却し、そして濾過した。濾過した固体を、水、メタノール、エタノールおよびアセトニトリルで入念に洗浄することで、純粋な化合物 21 が得られた。収量 = 0.55 g (78%)。紫外可視 (THF) : $\lambda_{\max} = 464 \text{ nm}$ 。

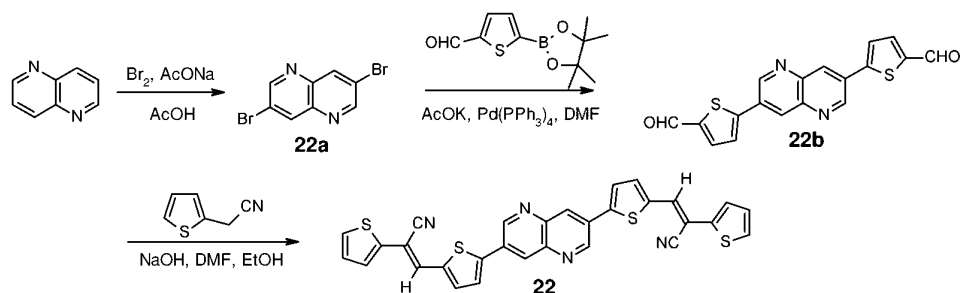
$^1\text{H-NMR}$ (C₂D₂Cl₄, 400MHz, ppm): δ 7.76 (d, 2H), 7.68 (s, 2H), 7.64 (d, 2H), 7.49 (d, 2H), 7.39 (d, 2H) 7.36-7.34 (m, 6H), 7.26 (d, 2H), 7.11-7.09 (m, 2H), 1.61 (s, 6H)。

40

【0268】

化合物 22 :

【化 6 6】



【0 2 6 9】

10

ステップ1： ナフチリジン（3.00 g、23.05ミリモル）および酢酸ナトリウム（7.6 g、92.2ミリモル）を酢酸（20 mL）中に85℃で入れた混合物に、酢酸（10 mL）中の臭素（8.1 g、50.71ミリモル）をN₂ガス下で滴加した。得られた懸濁液を、85℃で2.5時間にわたり攪拌した。該反応混合物を22℃で冷却した後に、それを水中に注いだ。形成された沈殿物を濾過により回収し、水で洗浄し、そして真空中で乾燥させた。その固体を高温の酢酸エチルで洗浄することで、化合物22aが得られた。収量＝5.1 g（77％）。

【0 2 7 0】

ステップ1： 3,7-ジブromo-1,5-ナフチリジン（22a）（0.5 g、1.74ミリモル）をジメチルホルムアミド（25 mL）中に溶かした溶液に、5-(4,4,5,5-テトラメチル-1,3,2-ジオキサボロラン-2-イル)-2-チオフェンカルボキシアルデヒド（1.03 g、4.34ミリモル）および酢酸カリウム（0.51 g、5.21ミリモル）を添加した。そこにPd(PPh₃)₄（0.2 g、0.17ミリモル）を添加した後に、該混合物を95℃で22時間にわたり攪拌した。該反応混合物を22℃で冷却した後に、その固体を濾過により回収し、そしてジメチルホルムアミドおよび水で洗浄することで、化合物22bが黄色の固体として得られた。収量＝0.2 g（33％）。

20

【0 2 7 1】

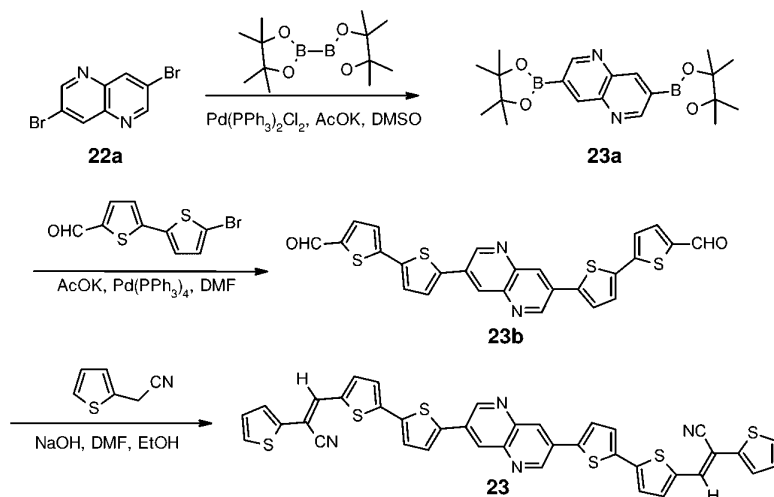
ステップ2： 化合物22b（0.2 g、0.57ミリモル）をジメチルホルムアミド（20 mL）中に入れた懸濁液に、2-チオフェンアセトニトリル（0.28 g、2.28ミリモル）およびエタノール（5 mL）中の水酸化ナトリウム（0.11 g、2.85ミリモル）の溶液を添加した。該混合物を、22℃で30分間にわたり攪拌し、そして60℃で2時間にわたり攪拌した。該反応混合物を22℃で冷却した後に、その固体を濾過により回収し、そしてエタノール、水およびメタノールで洗浄した。それを真空中で乾燥させることで、化合物22が褐色の固体として得られた。収量＝0.16 g（50％）；MALDI-TOF質量分析：561.09（マトリックスあり）。

30

【0 2 7 2】

化合物23：

【化 6 7】



10

【0 2 7 3】

ステップ1： 化合物22a（2.00g、6.95ミリモル）をDMSO（ジメチルスルホキシド、40mL）中にアルゴンガス下で溶かした溶液へと、ビスピナコラトジボロン（3.9g、15.28ミリモル）、酢酸カリウム（4.6g、47.23ミリモル）およびビストリフェニルホスフィンパラジウム二塩化物（0.34g、0.49ミリモル）を添加した。該混合物を22℃で15分間にわたり攪拌した後に、それを85℃で24時間にわたり攪拌した。それを22℃で冷却した後に、水（200mL）中に注いだ。形成された固体を濾過により回収し、次いでそれを酢酸エチルで洗浄することで、化合物23aが得られた。収量＝1.6g（60％）。

20

【0 2 7 4】

ステップ3： 化合物23a（0.70g、1.83ミリモル）をDMF（50mL）中にアルゴンガス下で溶かした溶液へと、5-ブロモ-2,2'-ビチオフェン-5'-アルデヒド（1.1g、4.03ミリモル）および酢酸カリウム（1.1g、10.99ミリモル）を添加した。該混合物を22℃で1時間にわたり攪拌した後に、Pd(PPh₃)₄（0.32g、0.27ミリモル）を添加した。該混合物を85℃で18時間にわたり攪拌した。該反応混合物を22℃で冷却した後に、ジクロロメタンおよび0.5MのHClを入れて、次いでそれを20分間にわたり攪拌した。形成された固体を濾過により回収した後に、それを水、ジクロロメタンおよびメタノールで洗浄することで、化合物23bが得られた。収量＝0.8g（85％）。

30

【0 2 7 5】

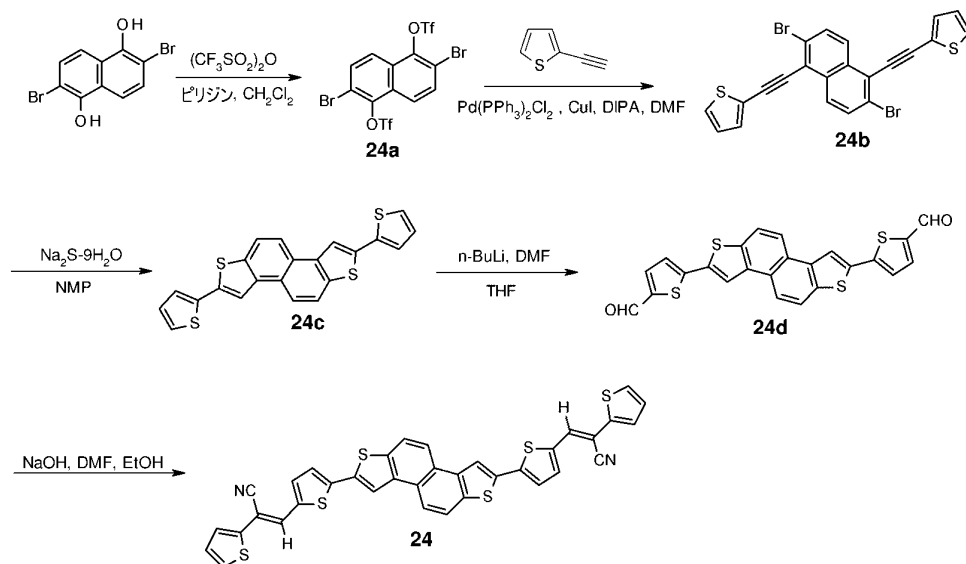
ステップ4： 化合物23b（0.3g、0.58ミリモル）をDMF（20mL）中にアルゴンガス下で入れた懸濁液へと、2-チオフェンアセトニトリル（0.29g、2.33ミリモル）およびエタノール（5mL）中のNaOH（0.12g、2.91ミリモル）を添加した。該混合物を22℃で30分間にわたり攪拌した後に、それを60℃で2時間にわたり攪拌した。該反応混合物を22℃で冷却した後に、それをEtOH、水およびメタノールで洗浄することで、化合物23が得られた。収量＝0.35g（83％）。MALDI-TOF質量分析：723.98（マトリックスなし）；紫外可視（THF）：λ_{max}＝469nm。

40

【0 2 7 6】

化合物24：

【化 6 8】



10

【0 2 7 7】

ステップ1： ジブロモジヒドロキシルナフタレン（3.3 g、9.4ミリモル）、ピリジン（4.5 mL）のジクロロメタン（90 mL）の中に入れた懸濁液へと、トリフルオロメタンスルホン酸無水物（3.3 mL、21ミリモル）を0℃でゆっくりと添加した。該混合物を22℃で4時間にわたり攪拌した後に、水および1 Mの塩化水素酸（10 mL）を添加した。得られた混合物をジクロロメタンで抽出し、合した有機層を乾燥（ MgSO_4 ）させ、そして真空中で濃縮した。残留物をシリカゲル上でのジクロロメタンで溶離させるカラムクロマトグラフィーによって精製することで、化合物24aが白色の固体として得られた。収量＝2.82 g（51%）。

20

【0 2 7 8】

ステップ2： 化合物24a（620 mg、1.07ミリモル）をDMF（7.5 mL）およびジイソプロピルアミン（7.5 mL）中に溶かした溶液に、 $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$ （75 mg、0.054ミリモル）、 CuI （41 mg、0.22ミリモル）および2-エチニルチオフェン（243 mg、2.14ミリモル）を添加した。該混合物を22℃で11時間にわたり攪拌した後に、水および1 Mの塩化水素酸を添加した。得られた混合物をジクロロメタンで抽出し、合した有機層を乾燥（ MgSO_4 ）させ、そして真空中で濃縮した。残留物をジクロロメタン中で溶解させ、それを0℃で再結晶化させることで、化合物24bが淡黄色の固体として得られた。収量＝270 mg（9%）。

30

【0 2 7 9】

ステップ3： $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ （1.86 g、7.7ミリモル）をN-メチルピロリドン（55 mL）の中に入れた懸濁液へと、化合物24b（900 mg、1.84ミリモル）を添加し、そして該混合物を185℃で12時間にわたり攪拌した。該反応混合物を同じ温度で冷却した後に、得られた混合物を水性塩化アンモニウム中に添加した。得られた沈殿物を濾過により回収し、水、メタノールおよびヘキサンで洗浄した。粗生成物を高温のジクロロメタンで洗浄することで、168 mgの化合物24cが得られ、母液中に形成された固形物を濾過により回収することで、93 mgの化合物24cが得られた。収量＝262 mg（43%）。

40

【0 2 8 0】

ステップ4： 化合物24c（275 mg、0.68ミリモル）をTHF（10 mL）中に溶かした溶液へと、 $n\text{-BuLi}$ （1.02 mL、1.6ミリモル）を−70℃で滴加した。該反応混合物を22℃で1時間にわたり攪拌した後に、DMF（110 μL 、1.6ミリモル）を添加した。該反応混合物を、2時間にわたり攪拌した。該反応混合物中に水を添加した後に、固体を濾過により回収することで、化合物24dが黄色の固体とし

50

て得られた。収量＝181mg（58％）。

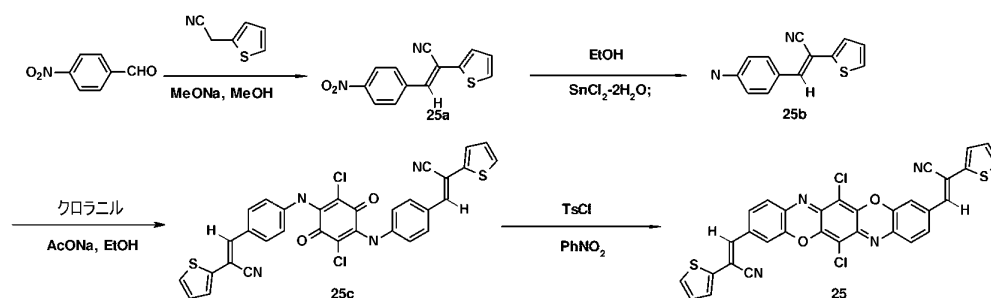
【0281】

ステップ5： 化合物24d（206mg、0.45ミリモル）のDMF（15mL）中の懸濁液へと、2-チオフェンアセトニトリル（230mg、1.8ミリモル）およびEtOH（4mL）中のNaOH（90mg、2.25ミリモル）の溶液を添加した。該混合物を22℃で30分間にわたり攪拌し、次いで60℃で2時間にわたり攪拌した。該反応混合物を22℃で冷却した後に、その固体を濾過により回収し、次いでエタノール、水およびMeOHで洗浄した。その固体を50mLのMeOH中で還流下に2時間にわたり攪拌した。該懸濁液を22℃で冷却した後に、固体を濾過により回収し、次いでそれを真空中で乾燥させることで、化合物24が暗紫色の固体として得られた。収量＝155mg（51％）。MALDI-TOF質量分析：669.96（マトリックスあり）；紫外可視（DMSO）： $\lambda_{\max}$ ＝452nm。

【0282】

化合物25：

【化69】



【0283】

化合物25を、以下に記載されるようにして3ステップで合成した。

【0284】

ステップ1： 100mLの反応器中に、1.51g（10ミリモル）のp-ニトロベンズアルデヒド、1.23g（10ミリモル）の2-チオフェンアセトニトリル、0.27g（5ミリモル）のMeONaおよび20mLのメタノールをN₂雰囲気下で入れた。該混合物を、22℃で6時間にわたり攪拌した。反応が完了した後に、該混合物を濾過し、次いで残留物をメタノール、H₂O、メタノールで洗浄した。1.92gの化合物25aが、減圧下で乾燥させた後に黄色の固体として得られた。収率＝75％。

【0285】

ステップ2： 50mLの反応器中に、0.5g（1.95ミリモル）の化合物25aおよび20mLのエタノールを入れた。その溶液へと2.2g（9.75ミリモル）のSnCl₂·2H₂Oを添加し、該混合物を還流で2時間にわたり攪拌した。反応が完了した後に、該混合物をジクロロメタンで希釈し、そしてNaHCO₃水溶液、水、NaCl水溶液で洗浄した。有機層をMgSO₄を通して乾燥させ、引き続き真空中で濃縮することで、0.35gの化合物25bが黄色の固体として得られた。収率＝80％。

【0286】

ステップ3： 50mLの反応器中に、0.19g（0.77ミリモル）のクロラニル、0.35g（1.55ミリモル）の化合物25b、0.25（3.1ミリモル）のAcONaおよび20mLのエタノールをN₂雰囲気下で入れた。該混合物を還流で一晩攪拌した。反応が完了した後に、該混合物を濾過し、そして固体をエタノール、熱水、エタノールおよびt-ブチルメチルエーテル（TBME）で洗浄した。0.18gの化合物25cが、減圧下で乾燥させた後に褐色の固体として得られた。収率＝38％。

【0287】

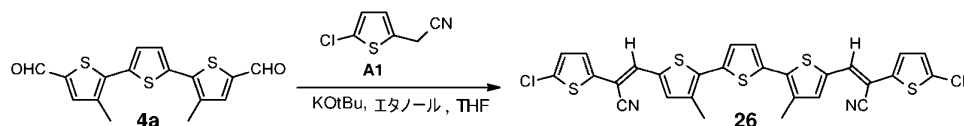
ステップ4： 20mLの反応器中に、0.18g（0.29ミリモル）の化合物25c、0.097（0.51ミリモル）のp-トルエンスルホンクロリドおよび7mLのニトロベンゼンをN₂雰囲気下で入れた。該混合物を220℃で一晩攪拌した。該反応混

化合物を濾過し、次いで残留物をエタノール、水、ジクロロメタンで洗浄した。0.11 g の化合物 25 が、減圧下で乾燥させた後に紫色の固体として得られた。収率 = 62%、融点 : 300 °C、紫外可視 (DMF) : 540 nm、642 nm、MALDI : 622.50。

【0288】

化合物 26 :

【化70】



10

【0289】

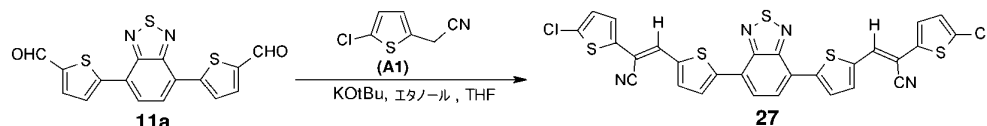
化合物 26 を、化合物 4 について記載したのと同様の手順を使用してアセトニトリル A1 と化合物 4 a とを縮合させて合成することで、化合物 26 が 74% の収率で得られた。紫外可視 (THF) : $\lambda_{\max} = 480 \text{ nm}$ 。

$^1\text{H-NMR}$ ($\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$, 400MHz, ppm): δ 7.37 (s, 2H), 7.31 (s, 2H), 7.22 (s, 2H), 7.12 (d, 2H), 6.93 (d, 2H), 2.5 (s, 6H)。

【0290】

化合物 27 :

【化71】



20

【0291】

化合物 27 を、化合物 11 について記載したのと同様にして化合物 11 a と化合物 A1 とを縮合させることによって合成した。収率 = 80%。紫外可視 (THF) : $\lambda_{\max} = 526 \text{ nm}$ 。

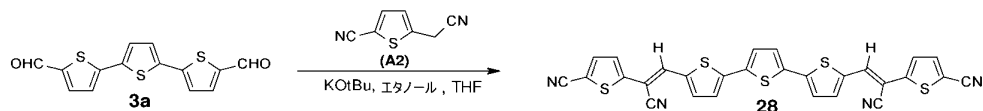
$^1\text{H-NMR}$ ($\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$, 400MHz, ppm): δ 8.25 (d, 2H), 8.03 (s, 2H), 7.78 (d, 2H), 7.40 (s, 2H), 7.21 (d, 2H), 6.9 (d, 2H)。

30

【0292】

化合物 28 :

【化72】



【0293】

化合物 3 a (0.46 g、1.5 ミリモル) およびアセトニトリル A2 (0.67 g、4.5 ミリモル) を、25 mL の THF および 5 mL のエタノールの混合物 (5 : 1) 中に溶解させた。カリウム tert-ブトキシドを添加し (0.34 g、3 ミリモル)、そして 22 °C で 1 時間にわたり攪拌し、その後に 60 °C に温め、更に 1 時間にわたり攪拌を続けた。精製 : 該反応混合物を冷却し、濾過し、そして得られた帯褐色の黒色の固体 28 をメタノールで入念に洗浄し、そして沸騰した 1,2-ジクロロベンゼンから再結晶化させた。収量 = 0.6 g (71.4%)。紫外可視 (THF) : $\lambda_{\max} = 504 \text{ nm}$ 。

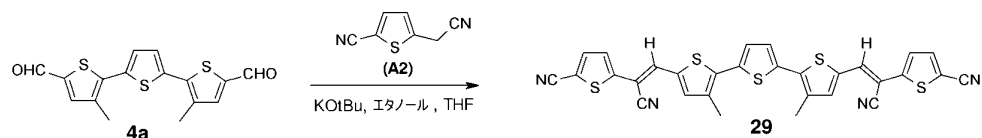
40

$^1\text{H-NMR}$ ($\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$, 400MHz, ppm): δ 7.64 (d, 2H), 7.60 (d, 2H), 7.52 (s, 2H), 7.37 (s, 2H), 7.34 (dd, 4H)。

【0294】

化合物 29 :

【化 7 3】



【0 2 9 5】

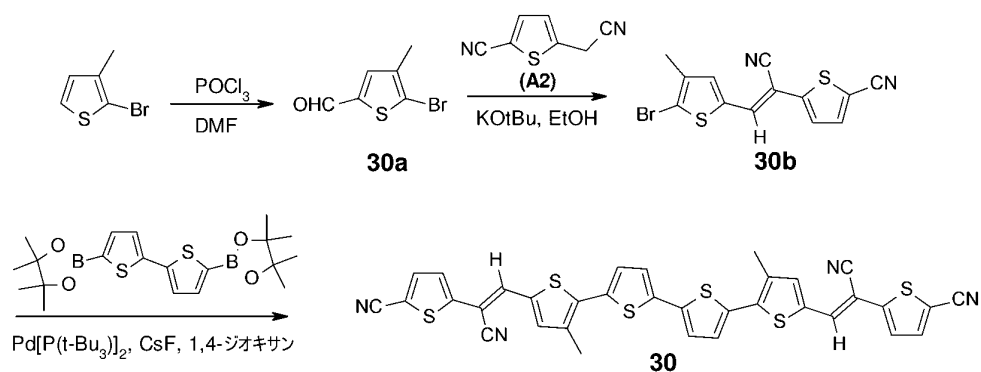
化合物 29 を、化合物 4 a および化合物 A 2 から、化合物 28 の合成に適合されたのと同様の合成および精製の手順を使用して合成することで、化合物 29 が 78% の収率で得られた。紫外可視 (THF) : $\lambda_{\max} = 501 \text{ nm}$ 。

$^1\text{H-NMR}$ ($\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$, 400MHz, ppm): δ 7.60 (d, 2H), 7.46 (s, 2H), 7.36 (bs, 4H), 7.30 (d, 2H), 2.5 (s, 6H)。

【0 2 9 6】

化合物 30 :

【化 7 4】



【0 2 9 7】

化合物 30 を、アセトニトリル A 2、2-ブロモ-3-メチルチオフェンおよび 5, 5'-ビス(4, 4, 5, 5-テトラメチル-1, 3, 2-ジオキサボロラン-2-イル)-2, 2'-ビチオフェンを使用して 3 ステップ反応で合成した。

【0 2 9 8】

ステップ 1: 2-ブロモ-3-メチルチオフェン (10 g、56.5 ミリモル) を 40 mL の DMF 中に溶解させた。POCl₃ (10.3 mL) を 0°C で DMF 溶液へと滴加し、そして得られた反応混合物を 70°C で 6 時間にわたり攪拌した。該反応混合物を冷却し、酢酸ナトリウム飽和溶液へと注ぎ、ジエチルエーテルを使用して抽出することで、淡色の帯褐色の液体 30a が 80% 収率で得られ、それは乾燥させると固化した。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400MHz, ppm): δ 9.8 (s, 1H), 7.44 (s, 1H), 2.21 (s, 3H)。

【0 2 9 9】

ステップ 2: 化合物 30a (0.62 g、3 ミリモル) および化合物 A 2 (0.74 g、5 ミリモル) をエタノール (15 mL) 中に溶解させた。カリウム *t*-ブトキシドを添加し (0.34 g、3 ミリモル)、そして 22°C で 1 時間にわたり攪拌した。該反応混合物を濾過し、そして得られた帯黄色の固体 30b をメタノールで入念に洗浄した。収量 = 0.73 g (70%)。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400MHz, ppm): δ 7.52 (d, 2H), 7.34 (s, 1H), 7.29 (s, 1H), 2.2 (s, 3H)。

【0 3 0 0】

ステップ 3: 化合物 30b (0.67 g、2 ミリモル) および 5, 5'-ビス(4, 4, 5, 5-テトラメチル-1, 3, 2-ジオキサボロラン-2-イル)-2, 2'-ビチオフェン (0.33 g、0.8 ミリモル) および Pd[P(*t*-Bu)₃]₂ (20 mg、0.028 ミリモル) を真空下で乾燥させた。その固体へと 1, 4-ジオキサン (15 mL) を添加した。アルゴンでパージした 1 mL の 5 N の NaOH 溶液を添加し、そし

10

20

30

40

50

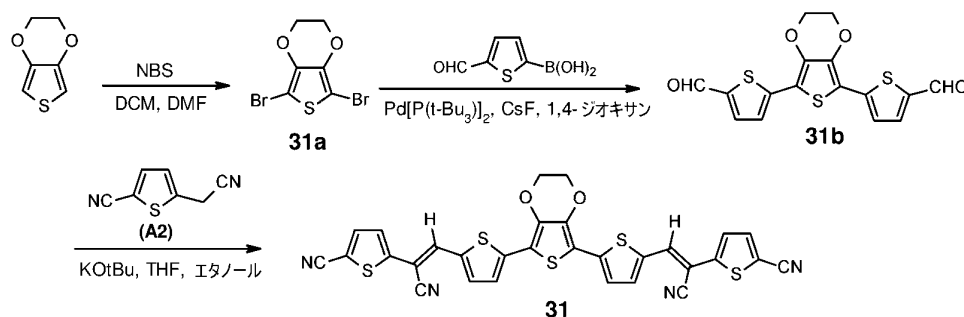
て 22℃で4時間にわたり攪拌した。該反応混合物をメタノールで希釈した。沈殿した固体を濾過し、水およびメタノールで洗浄した。得られた帯褐色の黒色の固体 30 を 1, 2-ジクロロベンゼンから再結晶化させた。収量 = 0.45 g (83%)。紫外可視 (THF) : $\lambda_{\max} = 501 \text{ nm}$ 。

$^1\text{H-NMR}$ ($\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$, 400MHz, ppm): δ 7.60 (d, 2H), 7.50 (s, 2H), 7.45 (s, 2H), 7.31 (m, 6H), 2.53 (s, 6H)。

【0301】

化合物 31 :

【化75】



【0302】

化合物 31 を、3, 4-ジエトキシチオフエンから出発して以下に記載されるようにして 3 ステップ反応を介して合成した。

【0303】

ステップ 1 : 3, 4-ジエトキシチオフエン (1.42 g, 10 mmol) を DCM (20 mL) 中で 0℃で溶解した。NBS (3.91 g, 22 mmol) を DMF (5 mL) 中に溶解させ、そして 22℃で一晩攪拌した。該反応混合物を氷冷水中に注ぎ、ジエチルエーテルで抽出した。有機層を硫酸ナトリウムで乾燥させ、濾過し、濃縮することで、所望の生成物 31a が 80% の収率で得られた。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400MHz, ppm): δ 4.26 (s, 4H)。

【0304】

ステップ 2 : 化合物 31a (0.66 g, 2.2 mmol)、5-ホルミル-2-チエニルボロン酸 (0.75 g, 4.84 mmol)、CsF (1.32 g, 8.8 mmol) および $\text{Pd}[\text{P}(\text{t-Bu})_3]_2$ (36 mg) を真空下で乾燥させた。アルゴンでパージした水 (1 mL) を 1, 4-ジオキサン (25 mL) と一緒に添加し、そして得られた反応混合物を 90℃で6時間にわたり加熱した。該反応混合物を冷却し、メタノールで希釈し、そして濾過した。沈殿した固形物を水およびメタノールで良く洗浄することで、0.66 g (83%) の所望の生成物 31b が得られた。

$^1\text{H-NMR}$ ($\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$, 400MHz, ppm): δ 9.84 (s, 2H), 7.69 (d, 2H), 7.33 (d, 2H), 4.46 (s, 4H)。

【0305】

ステップ 3 : 化合物 31b (0.25 g, 0.7 mmol) およびアセトニトリル A2 (0.41 g, 2.8 mmol) を、THF/エタノール混合物中に溶解させた。KOtBu (0.17 g, 1.4 mmol) を添加し、そして 22℃で2時間にわたり攪拌した。該反応混合物を濾過した。濾過後に得られた固体 (31) を、メタノールおよびアセトニトリルで洗浄した。収量 = 0.36 g。精製 : 0.35 g の固体を沸騰したジクロロベンゼン中に溶解させ、結晶化させた。収量 = 0.32 g (74%)。紫外可視 (THF) : $\lambda_{\max} = 531 \text{ nm}$ 。

$^1\text{H-NMR}$ ($\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$, 400MHz, ppm): δ 7.65 (d, 2H), 7.57 (d, 2H), 7.50 (s, 2H), 7.37 (d, 2H), 7.29 (d, 2H), 4.5 (s, 4H)。

【0306】

化合物 32 :

10

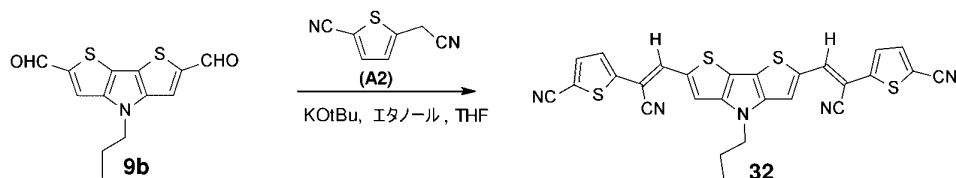
20

30

40

50

【化 7 6】



【 0 3 0 7】

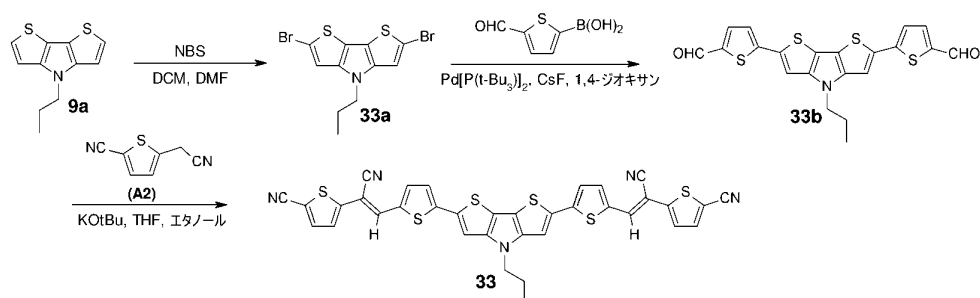
化合物 3 2 を、化合物 9 の合成に適合したのと同様の手順を使用して、化合物 9 b とアセトニトリル A 2 とを縮合させることによって合成した。収量 = 0.5 g (72%)。紫外可視 (THF) : $\lambda_{\max} = 527 \text{ nm}$ 。

$^1\text{H-NMR}$ ($\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$, 400MHz, ppm): δ 7.62 (dd, 4H), 7.56 (s, 2H), 7.32 (s, 2H), 4.23 (t, 2H), 1.94 (m, 2H), 0.98 (s, 3H)。

【 0 3 0 8】

化合物 3 3 :

【化 7 7】



【 0 3 0 9】

化合物 3 0 を、化合物 9 a から出発して以下に記載されるようにして 3 ステップ反応で合成した。

【 0 3 1 0】

ステップ 1 : 化合物 9 a (1.1 g、5 ミリモル) を DCM 中で 0 °C で溶解させた。NBS (2.13 g、12 ミリモル) を DMF (5 mL) 中に溶解させ、それを前記 DCM 溶液へと滴加し、そして得られた反応混合物を 22 °C で 17 時間にわたり攪拌した。該反応混合物を氷冷水へと注ぎ、DCM を使用して抽出した。DCM 抽出物を $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ で乾燥させ、そしてカラムクロマトグラフィーによって精製することで、純粋な化合物 33 a が 60 % の収率で得られた。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400MHz, ppm): δ 7.03 (s, 2H), 4.1 (t, 2H), 1.84 (m, 2H), 0.94 (t, 3H)。

【 0 3 1 1】

ステップ 2 : 化合物 33 a (0.76 g、2 ミリモル)、5-ホルミルーチオフェン-2-カルバルデヒド (0.34 g、2.2 ミリモル)、 $\text{Pd}[\text{P}(\text{t-Bu})_3]_2$ (20 mg) および CsF (0.6 g、4 ミリモル) を真空下で乾燥させた。アルゴンでパージした 1,4-ジオキサン (10 mL) を 1 mL の水と一緒に添加し、そして得られた反応混合物を 90 °C で 7 時間にわたり攪拌した。該反応混合物を冷却し、そして氷冷水へと注いだ。沈殿した固形物を濾過し、更なる水およびメタノールで良く洗浄することで、化合物 33 b が 80 % の収率で得られた。

$^1\text{H-NMR}$ ($\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$, 400MHz, ppm): δ 9.85 (s, 2H), 7.71 (d, 2H), 7.32 (d, 2H), 7.29 (s, 2H), 4.1 (t, 2H), 1.96 (m, 2H), 0.96 (t, 3H)。

【 0 3 1 2】

ステップ 3 : 化合物 33 b (0.31 g、0.7 ミリモル) をアセトニトリル A 2 (0.36 g、2.4 ミリモル) と先に記載したのと同様にして縮合させることで、化合物

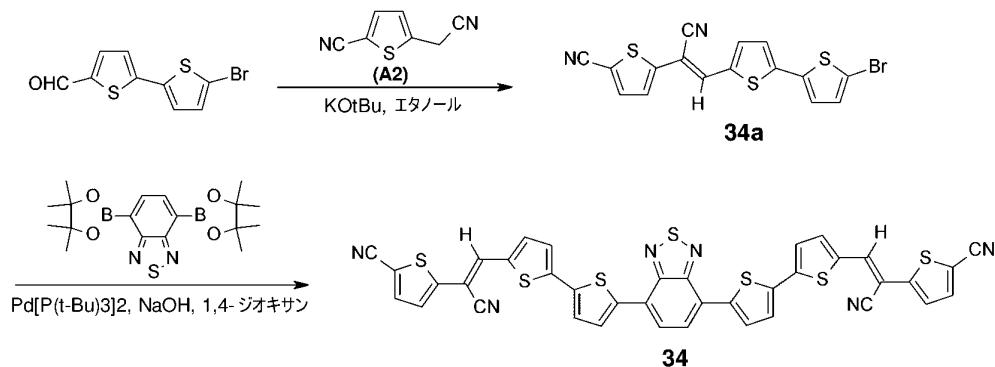
33が得られた。収率＝67%、紫外可視（THF）： $\lambda_{\max}$ ＝545nm。

$^1\text{H-NMR}$ ($\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$, 400MHz, ppm): δ 7.59 (dd, 4H), 7.46 (s, 2H), 7.32 (d, 6H), 4.2 (t, 2H), 1.84 (m, 2H), 1.08 (t, 3H)。

【0313】

化合物34：

【化78】



10

【0314】

化合物34を、以下に記載される5-(5'-ブロモ-2'-チエニル)チオフエン-2-カルバルデヒドから出発する2ステップ反応を介して合成した。

【0315】

20

ステップ1： 5-(5'-ブロモ-2'-チエニル)チオフエン-2-カルバルデヒド（1.1g、4ミリモル）およびアセトニトリルA2（0.74g、5ミリモル）を、エタノール（20mL）中に溶解させた。カリウム t-ブトキシドを添加し（0.22g、2ミリモル）、そして22℃で1時間にわたり攪拌した。該反応混合物を濾過し、そして得られた帯黄色の固体34aをメタノールで入念に洗浄した。収量＝1.2g（75%）。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400MHz, ppm): δ 7.63 (d, 2H), 7.53 (d, 1H), 7.51 (s, 1H), 7.30 (d, 1H), 7.18 (d, 1H), 7.14 (d, 1H), 7.08 (d, 1H)。

【0316】

ステップ2： 化合物34a（0.61g、1.5ミリモル）を上述の通りに製造し、そして4,7-ビス（4,4,5,5-テトラメチル-1,3,2-ジオキサボロラン-2-イル）-2,1,3-ベンゾチアジアゾール（0.27g、0.7ミリモル）を、次いでPd[P(t-Bu)₃]₂（20mg、0.028ミリモル）を真空下で乾燥させた。その固体へと1,4-ジオキサン（25mL）を添加した。アルゴンでパージした1mLの5NのNaOH溶液を添加し、そして22℃で3時間にわたり攪拌した。該反応混合物を濾過した。得られた固体を、メタノールおよびアセトニトリルで洗浄した。収量＝0.52g。その固体をジクロロベンゼン中で分散させ、210℃で2時間にわたり加熱し、そして濾過した。残留物をメタノールおよびヘキサンで洗浄し、そして真空乾燥させることで、0.48g（88%）の化合物34が得られた。紫外可視（THF）： $\lambda_{\max}$ ＝550nm。

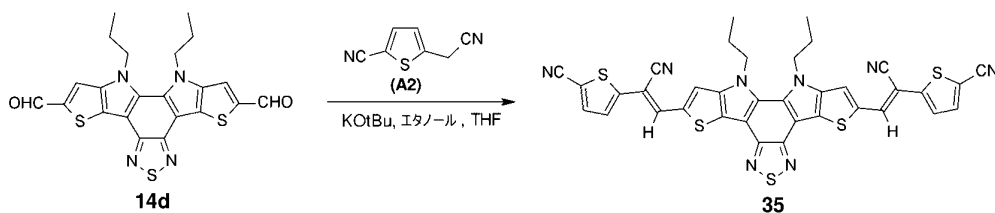
30

40

【0317】

化合物35：

【化79】



【0318】

50

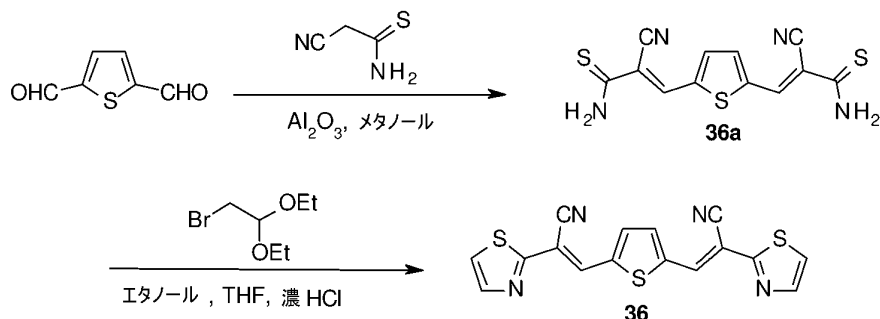
化合物 35 を、化合物 14 d から、該化合物とアセトニトリル A 2 とを化合物 31 について記載したのと同様に縮合させることによって 74 % の収率で合成した。紫外可視 (THF) : $\lambda_{\max} = 565 \text{ nm}$ 。

$^1\text{H-NMR}$ ($\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$, 400MHz, ppm): δ 7.92 (s, 2H), 7.63 (d, 4H), 7.38 (s, 2H), 4.58 (t, 4H), 2.17 (m, 4H), 0.90 (s, 6H)。

【0319】

化合物 36 :

【化80】



10

【0320】

化合物 36 を、以下に記載されるようにして 2 ステップ法で合成した。

【0321】

20

ステップ 1 : 2, 5-チオフェンジカルバルデヒド (1.4 g、10 ミリモル)、2-シアノチオアセトアミド (2 g、20 ミリモル) をメタノール (50 mL) 中に溶かした溶液へと、中性アルミナ (11.78 g) を添加した。得られた懸濁液を、65 時間にわたり攪拌した。該反応混合物を冷却し、更なるメタノールで希釈し、そして沈殿した固体を濾過し、メタノールで良く洗浄することで、化合物 36 a に相当する 2.6 g の橙赤色の固体が得られた。収率 = 85 %。

【0322】

ステップ 2 : 化合物 36 a (0.61 g、2 ミリモル) を、エタノール (50 mL) および THF (25 mL) へと添加した。ブロマセトアルデヒドジエチルアセテート (3.94 g、20 ミリモル) を添加し、引き続き、濃 HCl (6 mL) を添加し、そして得られた反応混合物を 90 °C で 17 時間にわたり攪拌した。該反応混合物を冷却し、追加のメタノールで希釈し、そして沈殿した固体を濾過し、メタノールで良く洗浄することで、0.4 g の所望の生成物 36 が 57 % の収率で得られた。紫外可視 (THF) : $\lambda_{\max} = 449 \text{ nm}$ 。

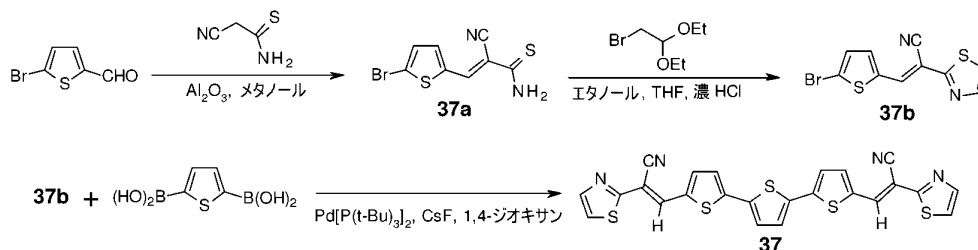
30

$^1\text{H-NMR}$ (CD_2Cl_2 , 400MHz, ppm): δ 8.25 (s, 2H), 7.90 (d, 2H), 7.83 (s, 2H), 7.51 (d, 2H)。

【0323】

化合物 37 :

【化81】



40

【0324】

化合物 37 を、以下に記載されるようにして 3 ステップで合成した。

【0325】

ステップ 1 : 2-ブロモチオフェン-5-カルバルデヒド (1.91 g、20 ミリモル)

50

ル) および 2-シアノチオアセトアミド (2 g、20 ミリモル) を 46 mL のメタノール中に溶かした溶液へと、中性アルミナ (11.78 g) を添加した。得られた懸濁液を、20 時間にわたり一晩攪拌した。該反応混合物を冷却し、更なるメタノールで希釈し、そして沈殿した固体を濾過し、メタノールで良く洗浄し、真空下で乾燥させることで、4.8 g の化合物 37 a が得られた。収率 = 88 %。

【0326】

ステップ 2: 化合物 37 a (2.73 g、10 ミリモル) を、エタノール (50 mL) および THF (25 mL) へと添加した。ブromoアセトアルデヒドジエチルアセテート (9.85 g、50 ミリモル) を添加し、引き続き、濃 HCl (10 mL) を添加し、そして得られた反応混合物を 90 °C で 17 時間にわたり攪拌した。該反応混合物を冷却し、更なるメタノールで希釈し、そして沈殿した固体を濾過し、メタノールで良く洗浄し、真空下で乾燥させることで、2.46 g の帯黄色の固体 (化合物 37 b) が得られた。収率 = 83 %。

【0327】

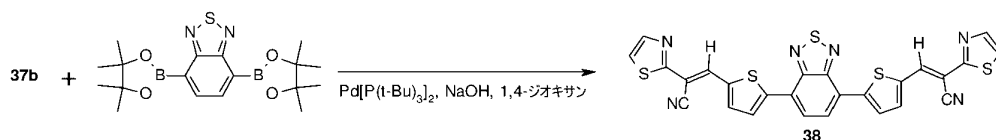
ステップ 3: 0.17 g (1 ミリモル) の 2,5-チオフェンジボロン酸、化合物 37 b (0.67 g、2.25 ミリモル)、CsF (0.6 g、4 ミリモル) および Pd[P(t-Bu)₃]₂ (20 mg) を真空下で乾燥させた。アルゴンでパージした 1,4-ジオキサン (15 mL) を 1 mL の水と一緒に添加し、そして得られた反応混合物を 90 °C で 17 時間にわたり攪拌した。該反応混合物を冷却し、そしてメタノールで希釈した。沈殿した固形物を濾別し、メタノール、エタノールおよびアセトニトリルで入念に洗浄することで、化合物 37 が純粋形で得られた。収量 = 0.48 g (93 %)。紫外可視 (THF): $\lambda_{\max}$ = 496 nm。

¹H-NMR (C₂D₂Cl₄, 400MHz, ppm): δ 8.22 (s, 2H), 7.91 (d, 2H), 7.70 (d, 2H), 7.45 (dd, 2H), 7.37 (s, 2H), 7.34 (d, 2H)。

【0328】

化合物 38:

【化 82】



【0329】

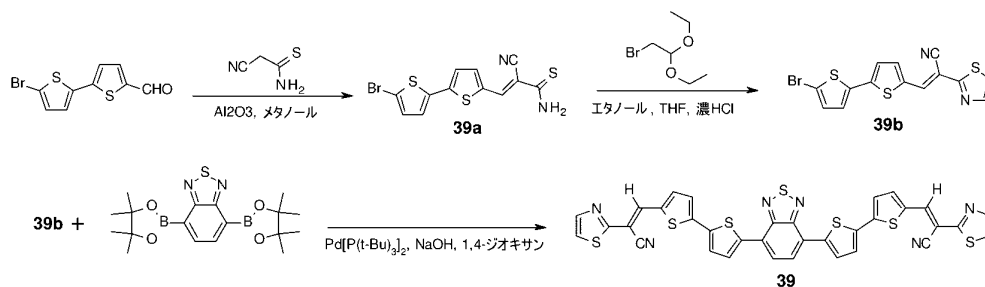
化合物 38 を、化合物 37 b と、4,7-ビス (4,4,5,5-テトラメチル-1,3,2-ジオキサボロラン-2-イル)-2,1,3-ベンゾチアジアゾールとの鈴木カップリング反応によって合成した。典型的な手順において、化合物 37 b (0.68 g、2.3 ミリモル) および 4,7-ビス (4,4,5,5-テトラメチル-1,3,2-ジオキサボロラン-2-イル)-2,1,3-ベンゾチアジアゾール (0.39 g、1 ミリモル) および Pd[P(t-Bu)₃]₂ (20 mg) を真空下で乾燥させた。アルゴンでパージした 1,4-ジオキサン (15 mL) を添加し、アルゴンでパージした 1 mL の 5 N の NaOH 溶液を添加し、そして得られた反応混合物を 70 °C で 17 時間にわたり攪拌した。該反応混合物を冷却し、そしてメタノールで希釈した。沈殿した固形物を濾別し、メタノール、エタノールおよびアセトニトリルで入念に洗浄することで、化合物 38 が暗褐色の固体として得られた。収量 = 0.42 g (74 %)。紫外可視 (THF): $\lambda_{\max}$ = 520 nm。

¹H-NMR (CDCl₃, 400MHz, ppm): δ 8.3 (s, 2H), 8.28 (d, 2H), 8.04 (s, 2H), 7.89 (d, 2H), 7.84 (d, 2H), 7.44 (d, 2H)。

【0330】

化合物 39:

【化 8 3】



【0 3 3 1】

ステップ1： 5-ブロモ-2, 2'-ビチオフェン-5'-カルバルデヒド（1. 37 g、5ミリモル）、2-シアノチオアセトアミド（0. 5 g、5ミリモル）をメタノール（25 mL）中に溶かした溶液へと、中性アルミナ（2. 95 g）を添加した。得られた懸濁液を、17時間にわたり攪拌した。該反応混合物を冷却し、更なるメタノールで希釈し、そして沈殿した固体を濾過し、メタノールで良く洗浄することで、化合物39aが得られた。収量=1. 5 g（84%）。

【0 3 3 2】

ステップ2： 化合物39a（1. 42 g、4ミリモル）を、エタノール（25 mL）およびTHF（50 mL）へと添加した。ブromoアセトアルデヒドジエチルアセテート（3. 94 g、20ミリモル）を添加した。更に5 mLの濃HClを添加し、そして得られた反応混合物を90℃で17時間にわたり攪拌した。該反応混合物を冷却し、追加のメタノールで希釈し、そして沈殿した固体を濾過し、メタノールで良く洗浄することで、化合物39bが得られた。収量=1. 4 g（92%）。

【0 3 3 3】

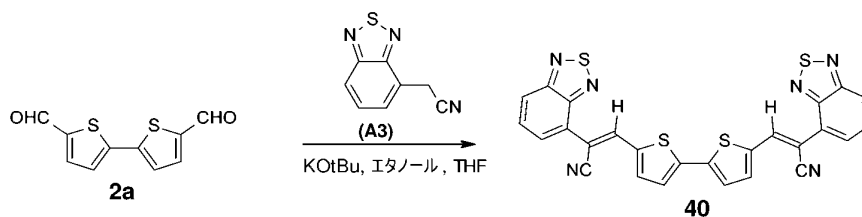
ステップ3： 化合物39b（0. 87 g、2. 3ミリモル）、4, 4', 5, 5'-テトラメチル-1, 3, 2-ジオキサボロラン-2-イル)-2, 1, 3-ベンゾチアジアゾール（0. 39 g、1ミリモル）および $\text{Pd}[\text{P}(\text{t-Bu})_3]_2$ （20 mg）を真空中で乾燥させた。アルゴンでパージした1, 4-ジオキサン（15 mL）を添加した。アルゴンでパージした5 NのNaOH（1 mL）を添加し、そして得られた反応混合物を70℃で17時間にわたり攪拌した。該反応混合物を冷却し、そしてメタノールで希釈した。沈殿した固形物を濾別し、メタノール、エタノールおよびアセトニトリルで入念に洗浄することで、化合物39が得られた。収量=0. 55 g（75%）。紫外可視（THF）： $\lambda_{\text{max}} = 516 \text{ nm}$ 。

$^1\text{H-NMR}$ ($\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$, 400MHz, ppm): δ 8.24 (s, 2H), 8.16 (d, 2H), 7.97 (s, 2H), 7.91 (d, 2H), 7.72 (d, 2H) 7.51 (d, 2H), 7.54 (d, 2H), 7.42 (d, 2H)。

【0 3 3 4】

化合物40：

【化 8 4】



【0 3 3 5】

化合物2a（0. 11 g、0. 5ミリモル）およびアセトニトリルA3（0. 26 g、1. 5ミリモル）を、無水エタノール（5 mL）およびTHF（5 mL）中に溶解させた。カリウム *t*-ブトキシド（0. 17 g、1. 5ミリモル）を添加し、そして22℃で20分間にわたり攪拌し、60℃に1時間にわたり加熱した。該反応混合物を冷却し、そ

10

20

30

40

50

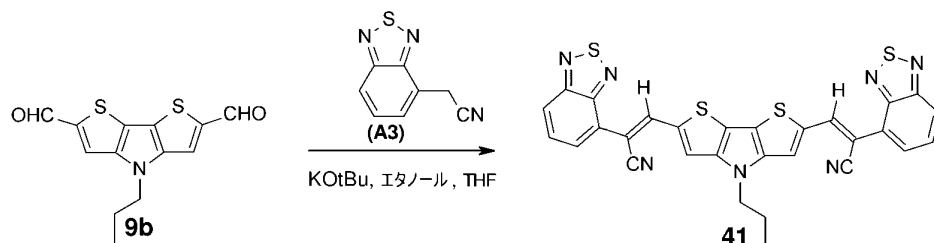
して濾過した。得られた帯褐色の赤色の固体を、高温のメタノールおよびアセトニトリルで入念に洗浄することで、化合物 40 が得られた。収量 = 0.2 g (75%)。紫外可視 (THF) : $\lambda_{\max} = 474 \text{ nm}$ 。

$^1\text{H-NMR}$ ($\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$, 400MHz, ppm): δ 9.28 (s, 2H), 8.05 (dd, 4H), 7.82 (d, 2H), 7.74 (t, 2H), 7.48 (d, 2H)。

【0336】

化合物 41 :

【化 85】



10

【0337】

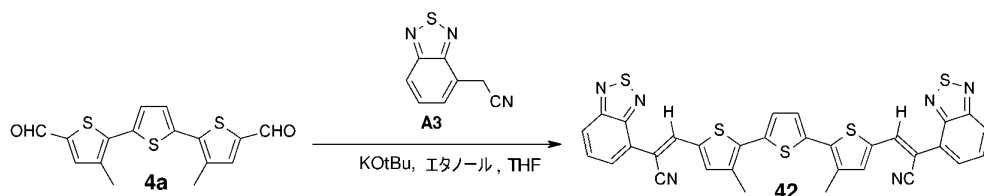
化合物 41 を化合物 9b および A3 から以下の通りに合成した。化合物 9b (0.27 g、1 ミリモル) を、エタノール (10 mL) および THF (25 mL) の混合物中に懸濁した。化合物 A3 (0.53 g、3 ミリモル) およびカリウム *tert*-ブトキシド (0.34 g、3 ミリモル) を添加し、そして得られた反応混合物を 50 °C で 20 分間にわたり 20 攪拌し、その後に 90 °C で 2 時間にわたり攪拌した。次いで、該反応混合物を高温で濾過し、そして濾過後に得られた固体を、メタノールおよびアセトニトリルで洗浄した。収量 = 0.46 g。精製 : 0.46 g の固体を沸騰したジクロロベンゼン中に溶解させ、結晶化させた。収量 = 0.42 g (71%)。紫外可視 (THF) : $\lambda_{\max} = 519 \text{ nm}$ 。

$^1\text{H-NMR}$ ($\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$, 400MHz, ppm): δ 9.3 (s, 2H), 8.03 (d, 4H), 7.86 (s, 2H), 7.73 (d, 2H), 4.33 (t, 2H), 2.08 (m, 2H), 1.09 (t, 3H)。

【0338】

化合物 42 :

【化 86】



30

【0339】

化合物 42 を、化合物 4a および 40c から、化合物 40 について適合されたのと同様の手順を用いて合成し、こうして化合物 42 が得られ、該化合物を更に高温の 1, 2-ジクロロベンゼンからの再結晶化により精製した (収率 = 70%)。紫外可視 (THF) : $\lambda_{\max} = 478 \text{ nm}$ 。

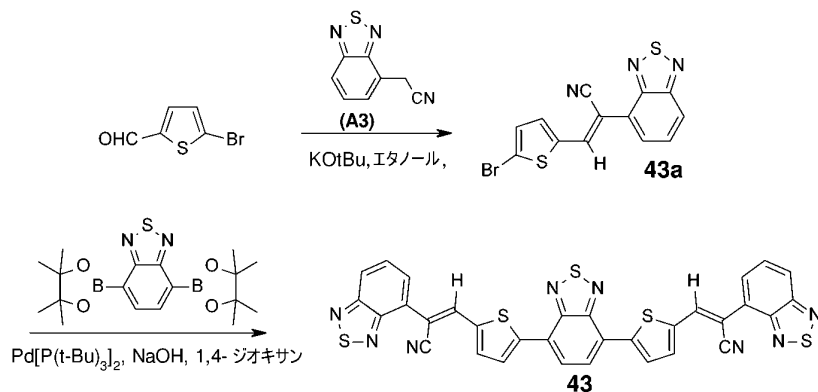
$^1\text{H-NMR}$ ($\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$, 400MHz, ppm): δ 9.25 (s, 2H), 8.0 (dd, 4H), 7.72 (t, 2H), 7.61 (s, 2H), 7.38 (s, 2H), 2.54 (s, 6H)。

【0340】

化合物 43 :

40

【化 8 7】



10

【0 3 4 1】

化合物 4 3 を、以下に記載されるようにして 2 ステップ反応を介して合成した。

【0 3 4 2】

ステップ 1: アセトニトリル A 3 (0.88 g、5 ミリモル) および 5-ブロモチオフェンカルバルデヒド (0.76 g、4 ミリモル) をエタノール中に懸濁した。カリウム *t*-ブトキシド (0.45 g、4 ミリモル) を添加し、そして 22 °C で 2 時間にわたり攪拌した。該反応混合物を濾過し、そして得られた帯黄色の固体 (4 3 a) をメタノールで良く洗浄した。収量 = 1.01 g (72%)。

20

【0 3 4 3】

ステップ 2: 4,7-ビス (4,4,5,5-テトラメチル-1,3,2-ジオキサボロラン-2-イル)-2,1,3-ベンゾチアジアゾール (0.31 g、0.8 ミリモル)、化合物 4 3 a (0.83 g、2.4 ミリモル) および Pd[P(t-Bu)₃]₂ (30 mg) を真空中で乾燥させた。1,4-ジオキサン (25 mL) を添加し、アルゴンでパージした NaOH 溶液 (1 mL) を添加し、そして得られた反応混合物をまずは 60 °C で、その後に 85 °C で 5 時間にわたり攪拌した。該反応混合物を高温で濾過した。濾過後に得られた固体を、メタノールおよびアセトニトリルで洗浄した。収量 = 0.43 g。精製: 0.43 g の固体を沸騰したジクロロベンゼン中に溶解させ、結晶化させた。収量 = 0.41 g (76%)。紫外可視 (THF): λ_{max} = 507 nm。

30

¹H-NMR (C₂D₂Cl₄, 400MHz, ppm): δ 9.39 (s, 2H), 8.29 (d, 2H), 8.03-7.96 (m, 6H), 7.74 (d, 2H), 7.36 (d, 2H)。

【0 3 4 4】

化合物 4 4 :

【化 8 8】



【0 3 4 5】

カリウム *t*-ブトキシド (0.17 g、1.5 ミリモル) を無水エタノール (10 mL) 中に溶解させた。ベンゾチアゾール-2-アセトニトリル (0.7 g、4 ミリモル) を添加し、そして 20 分間にわたり攪拌した。チエノ [3,2-*b*] チオフェン-2,5-ジカルバルデヒド (0.3 g、1.5 ミリモル) を 30 mL の THF 中に溶解させ、それを前記エタノール性溶液へと添加し、そして 22 °C で 30 分間にわたり攪拌し、次いで 6 時間にわたり還流させた。該反応混合物を冷却し、そして濾過した。得られた固体を、メタノールおよび水で洗浄した。次いで、その固体をアセトンおよびエタノールで洗浄した。その固体を、最後にアセトニトリル (100 mL) 中で 5 時間にわたり還流させることで、全ての過剰なベンゾチアゾール-2-アセトニトリルを除去し、高温で濾過した。得られた固体を再びエタノールで洗浄することで、表題化合物 4 4 が 0.55 g (72%)

40

50

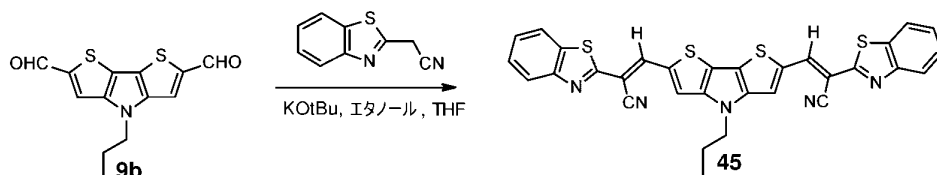
）得られた。MALDI-TOF質量分析：501.13（マトリックスなし）；紫外可視（THF）： $\lambda_{\max} = 483 \text{ nm}$ 。

$^1\text{H-NMR}$ ($\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$, 400MHz, ppm): δ 8.43 (s, 2H), 8.13-7.98 (m, 6H), 7.60 (d, 2H), 7.49 (d, 2H)。

【0346】

化合物45：

【化89】



10

【0347】

化合物45を、化合物9bと化合物ベンゾチアゾール-2-アセトニトリルとを以下の通りに縮合させることによって合成した。化合物20b（0.22g、0.8ミリモル）を、エタノール（10mL）およびTHF（20mL）の混合物中に懸濁した。ベンゾチアゾール-2-アセトニトリル（0.56g、3.2ミリモル）を添加した。カリウムt-ブトキシド（0.18g、1.6ミリモル）を添加し、そして得られた反応混合物を50℃で20分間にわたり攪拌し、その後に90℃で2時間にわたり加熱した。該反応混合物を高温で濾過した。濾過後に得られた固体を、メタノールおよびアセトニトリルで洗浄した。収量=0.38g。精製：0.38gの固体を沸騰したクロロベンゼン中に溶解させ、結晶化させた。収量=0.33g（70%）。紫外可視（THF）： $\lambda_{\max} = 565 \text{ nm}$ 。

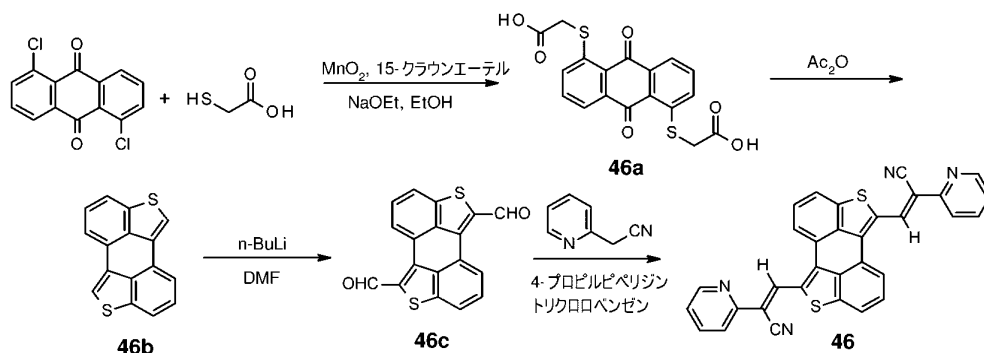
20

$^1\text{H-NMR}$ ($\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$, 400MHz, ppm): δ 8.29 (s, 2H), 8.08 (d, 2H), 7.93 (d, 2H), 7.76 (s, 2H), 7.55 (t, 2H), 7.44 (t, 2H), 4.27 (t, 2H), 1.98 (m, 2H), 0.98 (s, 3H)。

【0348】

化合物46：

【化90】



30

【0349】

ステップ1：1,5-ジクロロアントラキノン（12.12g、42ミリモル）を、エタノール（100mL）中の21%ナトリウムエトキシドの溶液中に溶かした溶液に、メルカプト酢酸（9.12g、94ミリモル）を22℃で徐々に添加した。そこに酸化マンガン（2.27mg、23ミリモル）および15-クラウン-5エーテル（204mg、0.9ミリモル）を添加し、次いで該混合物を70℃で14時間にわたり攪拌した。該反応混合物を22℃で冷却した後に、それを攪拌しながら800mLの水中に徐々に注いだ。次いでそれを2Nの塩化水素酸で酸性化した。形成された固体を濾過により回収し、次いで水で洗浄した。それを真空中で乾燥させることで、化合物46aが黄色の粉末として得られた。収量=9.12g（59%）。

40

【0350】

50

ステップ2： 化合物46a (2.00g、5.1ミリモル)を無水酢酸(67mL)中に添加し、次いで該懸濁液を3時間にわたり還流させた。冷却せずに濾過することにより固体を回収した。次いで、それをn-ペンタンで洗浄することで、化合物46bが黄色の固体として得られた。収量=693mg(52%)。

【0351】

ステップ3： 化合物46b (1.06g、4.0ミリモル)をTHF(12mL)中に溶解させ、該懸濁液を-10℃に冷却した。n-BuLi(6.0mL、9.6ミリモル)を前記懸濁液へと5分間にわたり滴加し、次いで該混合物を-10℃で1時間にわたり攪拌した。該反応混合物にDMF(0.88g、12.0ミリモル)を添加し、次いで該反応混合物を-10℃で2.5時間にわたり攪拌した。該反応混合物を氷水中に注ぎ、固体を濾過により回収し、そしてn-ペンタンで洗浄した。それを高温のトルエンで洗浄することで、化合物46cが赤色の固体として得られた。収量=356mg(34%)。

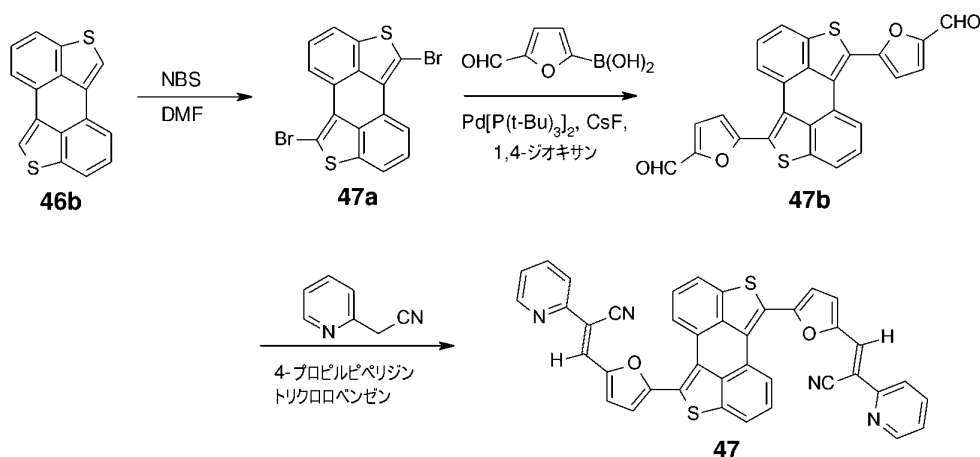
【0352】

ステップ4： 化合物46c (320mg、1.0ミリモル)を、1,2,4-トリクロロベンゼン(125mL)中に150℃で溶解させた。この溶液へと2-ピリジルアセトニトリル(350mg、3.0ミリモル)および4-プロピルピペリジン(6.5mg、0.05ミリモル)を添加し、次いで該混合物を150℃で16時間にわたり攪拌した。半分のトリクロロベンゼンを蒸留により除去した後に、そこに2-ピリジルアセトニトリル(350mg、3.0ミリモル)および4-プロピルピペリジン(6.5mg、0.05ミリモル)を添加し、次いで該反応混合物を150℃で16時間にわたり再び攪拌した。該反応混合物を22℃で冷却した後に、固体を濾過により回収し、そして高温のトルエンで洗浄することで、化合物46が暗赤色の固体として得られた。収量=109mg(21%)、MALDI-TOF質量分析：520.08(マトリックスあり)；紫外可視(THF)： $\lambda_{\max}=562\text{nm}$ 。

【0353】

化合物47：

【化91】



【0354】

ステップ1： 化合物46b (2.12g、8ミリモル)のDMF(130mL)中の溶液へと、N-ブロモスクシンイミド(3.59g、20ミリモル)のDMF(24mL)中の溶液を滴加した。該混合物を80℃で1時間にわたり攪拌した。形成された固体を濾過により回収し、次いでアセトンで洗浄した。それを真空中で40℃で一晩乾燥させることで、化合物47aが黄色の固体として得られた。収率=89%。

【0355】

ステップ2： 化合物47a (2.4g、5.71ミリモル)を1,4-ジオキサン(95mL)中に溶かした溶液へと、5-ホルミルフラン-2-ボロン酸(1.8g、12.5ミリモル)、フッ化セシウム(3.8g、27.4ミリモル)、ビス(トリ-tert-ブ

チルホスフィン) パラジウム (57 mg、0.114 ミリモル) および水 (2.4 mL) を添加した。該混合物を42時間にわたり還流させた。該反応混合物を22℃で冷却した後に、それを氷水中に注いだ。形成された固体を濾過により回収し、次いで水、メタノール、エタノールおよびn-ヘキサンで洗浄した。次いで、それを高温のトルエンで洗浄した。それを真空中で乾燥させることで、化合物47bが褐色の固体として得られた。収率=51%。

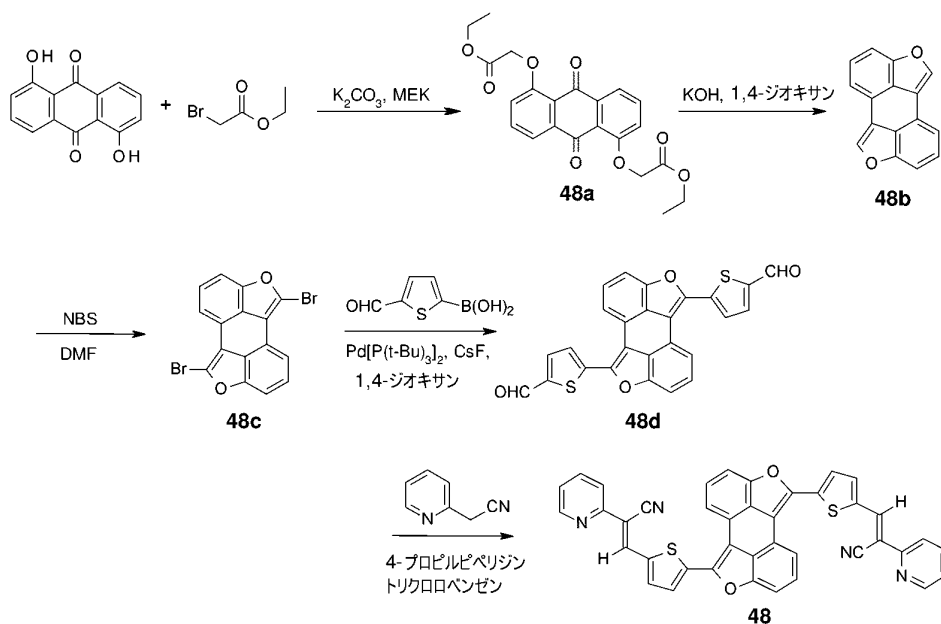
【0356】

ステップ3: 化合物47b (452 mg、1 ミリモル) を、1,2,4-トリクロロベンゼン (110 mL) 中に150℃で溶解させた。この溶液へとピリジン-2-アセトニトリル (354 mg、3 ミリモル) および4-n-プロピルピペリジン (6.4 mg、0.05 ミリモル) を150℃で添加し、次いで該混合物をその温度で24時間にわたり攪拌した。形成された固体を濾過により回収し、次いでジクロロメタンで洗浄した。それを高温のトルエンで洗浄することで、化合物47が暗紫色の粉末として得られた。収率=81%、MALDI-TOF質量分析: 652.24 (マトリックスあり); 紫外可視 (THF): $\lambda_{\max} = 530 \text{ nm}$ 。

【0357】

化合物48:

【化92】



【0358】

ステップ1: 1,5-ジヒドロキシアントラキノン (24.0 g、100 ミリモル) のメチルエチルケトン (240 mL) 中の溶液へと、炭酸カリウム (55.3 g、600 ミリモル) およびエチルプロモアセテート (80.0 g、540 ミリモル) を添加した。該混合物を100℃で5時間にわたり攪拌した。該反応混合物を0℃に冷却した後に、そこに1Mの塩化水素酸 (700 mL) を徐々に添加した。形成された固体を濾過により回収し、次いで水およびメタノールで洗浄した。その固体を真空中で乾燥させることで、化合物48aが淡黄色の固体として得られた。収量=34 g (83%)。

【0359】

ステップ2: 水酸化カリウム (5.4 g、84.85 ミリモル) の1,4-ジオキサン (500 mL) 中の懸濁液へと、化合物48a (5.0 g、12.12 ミリモル) を22℃で添加した。この混合物を、22℃で2日間にわたり攪拌し、次いで60℃で1時間にわたり攪拌した。該反応混合物を22℃で冷却した後に、その固体を濾過により回収し、次いでそれを高温の水 (250 mL) で洗浄した。固体を濾過により回収した後に、それをジクロロメタン中に溶解させ、次いで該溶液をジクロロメタンで溶離させるカラムク

ロマトグラフィーに通すことで、化合物 48b が黄色の固体として得られた。収量 = 0.93 g (33%)。

【0360】

ステップ 3： 化合物 48b (700 mg、3 ミリモル) を、DMF (45 mL) 中に 130℃ で溶解させた。その溶液を 60℃ に冷却した後に、そこに N-ブロモスクシンイミド (1.347 g、7.5 ミリモル) を添加した。該混合物を 80℃ で一晩攪拌した。形成された固体を濾過により回収し、そして 1 M の塩化水素酸 (200 mL)、水 (500 mL) およびジクロロメタン (20 mL) で洗浄した。次いでそれを濾過により回収した。その固体を高温のジクロロメタンで洗浄することで、化合物 48c が黄色の固体として得られた。収量 = 500 mg (43%)。

10

【0361】

ステップ 4： 化合物 48c (550 mg、1.4 ミリモル)、5-(4,4,5,5-テトラメチル-1,3,2-ジオキサボロラン-2-イル)-2-チオフェンカルボキシアルデヒド (733 mg、3.08 モル)、フッ化セシウム (1.02 g、6.72 ミリモル) およびビス(トリ-tert-ブチルホスフィン)パラジウム (14 mg、0.028 ミリモル) を 1,4-ジオキサン (20 mL) へと添加した。次いで、水 (0.6 mL) を添加した後に、該混合物を 24 時間にわたり還流させた。該反応混合物を水中に注いだ後に、固体を濾過により回収し、次いでエタノール、メタノールおよびジクロロメタンで洗浄した。次いで、それを高温のトルエンで洗浄することで、化合物 48d が褐色の固体として得られた。収量 = 0.33 g (52%)。

20

【0362】

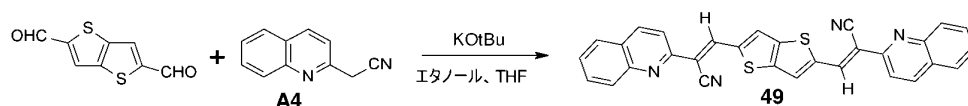
ステップ 5： 化合物 48d (300 mg、0.66 ミリモル) を、1,2,4-トリクロロベンゼン (20 mL) 中に 150℃ で溶解させた。この溶液へと、ピリジンアセトニトリル (236 mg、2.00 ミリモル) および 4-プロピルピペリジン (4.2 mg、33 マイクロモル) を添加し、次いで該混合物を 150℃ で一晩攪拌した。該反応混合物を 22℃ で冷却した後に、固体を濾過により回収し、そして 1,2,4-トリクロロベンゼンおよびトルエンで洗浄することで、化合物 48 が暗褐色の固体として得られた。収量 = 432 mg (66%)。MALDI-TOF 質量分析：652.09 (マトリックスあり)；紫外可視 (DMSO)： $\lambda_{\max}$ = 614 nm。

30

【0363】

化合物 49：

【化 93】



【0364】

化合物 49 を、チエノ [3,2b] チオフェンジカルボキシアルデヒドから以下の通りに合成した。

【0365】

40

カリウム tert-ブトキシド (0.17 g、1.5 ミリモル) を無水エタノール (20 mL) 中に溶解させた。アセトニトリル (A4) (0.504 g、3 ミリモル) を添加し、そして 20 分間にわたり攪拌した。チエノ [3,2-b] チオフェンジカルボキシアルデヒド (0.3 g、1.5 ミリモル) を 30 mL の THF 中に溶解させ、それを前記エタノール性溶液へと添加し、そして 22℃ で 30 分間にわたり攪拌し、次いで 6 時間にわたり還流させた。該反応混合物を冷却し、そして濾過した。濾別された固体を、メタノールおよび水で洗浄した。その固体をアセトンおよびエタノールで洗浄した。その固体を、アセトニトリル (100 mL) 中で 5 時間にわたり還流させ、そして高温で濾過した。得られた固体を再びエタノールで洗浄することで、純粋な化合物が 0.56 g (75%) 得られた。紫外可視 (THF)： $\lambda_{\max}$ = 463 nm。

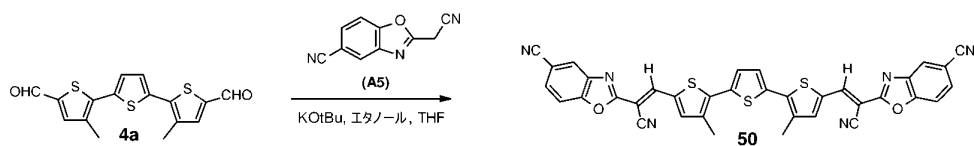
50

$^1\text{H-NMR}$ (DMSO, 400MHz, ppm): δ 8.83 (s, 2H), 8.47 (d, 2H), 8.31 (s, 2H), 8.06 (d, 2H), 7.99 (t, 4H), 7.79 (d, 2H), 7.63 (d, 2H)。

【0366】

化合物50:

【化94】



10

【0367】

化合物4a (0.3g, 0.9ミリモル)を、エタノール(10mL)およびTHF (25mL)の混合物中に懸濁した。アセトニトリルA5 (0.49g, 2.7ミリモル)およびカリウム t-ブトキシド (0.3g, 2.7ミリモル)を添加し、そして得られた反応混合物を、50℃で20分間にわたり攪拌し、その後70℃で2時間にわたり加熱した。該反応混合物を冷却し、そしてメタノールで希釈した。濾過後に得られた固体をメタノールおよびアセトニトリルで洗浄し、そして沸騰した1,2-ジクロロベンゼンから再結晶化させることで、表題化合物50が0.36g (64%)得られた。紫外可視 (THF): $\lambda_{\text{max}} = 497\text{nm}$ 。

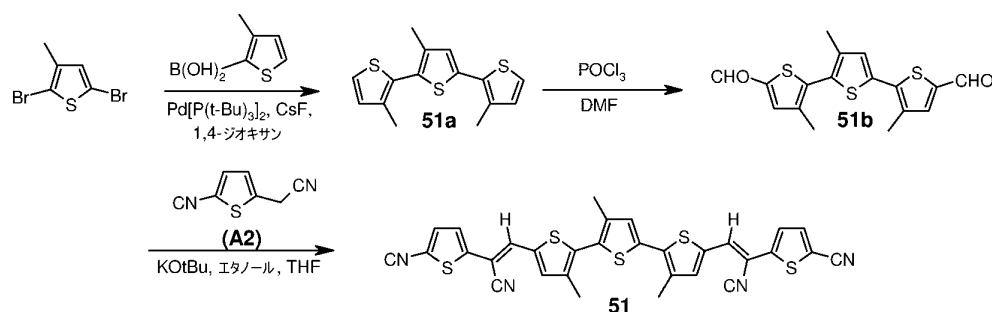
$^1\text{H-NMR}$ ($\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$, 400MHz, ppm): δ 8.36 (s, 2H), 8.11 (s, 2H), 7.74-7.71 (m, 6H), 7.46 (s, 2H), 2.59 (s, 6H)。

20

【0368】

化合物51:

【化95】



30

【0369】

化合物51を、2,5-ジブロモ-3-メチルチオフェンから出発して以下に記載されるようにして3ステップ法で合成した。

【0370】

ステップ1: 2,5-ジブロモ-3-メチルチオフェン (1.04g, 4ミリモル)および3-メチルチオフェン-2-ボロン酸 (1.25g, 8.8ミリモル)を、1,4-ジオキサン (20mL)および水 (1.7mL)中にアルゴン雰囲気下で溶解させた。この溶液へとフッ化セシウム (2.43g, 16ミリモル)を添加し、その溶液をアルゴンを用いて20分間にわたり脱ガスした。脱ガスの後に、ビス(トリ-tert-ブチルホスフィン)パラジウム (41mg, 0.08ミリモル)を添加し、該反応混合物をアルゴン雰囲気下で一晩還流させた。最後に、該反応混合物を22℃にまで冷却し、そして水中に注ぎ、得られた有機相をジクロロメタンで抽出し、乾燥させ、溶剤を除去することで、粗生成物51aが得られた。粗生成物を、シクロヘキサンを使用したフラッシュカラムクロマトグラフィーによって精製することで、329mgの純粋な化合物51aが得られた。収率=28%。

40

$^1\text{H-NMR}$ (CD_2Cl_2 , 400MHz, ppm): δ 7.30 (d, 1H), 7.16 (d, 1H), 6.99 (s, 1H), 6.96 (d, 1H), 6.90 (d, 1H), 2.40 (s, 3H), 2.21 (s, 3H), 2.17 (s, 3H)。

50

【0371】

ステップ2： 化合物51a（480mg、1.65ミリモル）をDMF（11.4mL）中に溶解させ、氷浴中で冷却し、そしてPOCl₃（3.72mL）をこの冷えた溶液にゆっくりと添加した。添加後に、得られた反応混合物を80℃で3時間にわたり攪拌し、次いで22℃で一晩攪拌した。最後に、該反応混合物を水中に注ぎ、有機相をジクロロメタンで抽出し、乾燥させ、そして溶剤を除去することで、ジアルデヒド51b（490mg、86%）が得られた。

¹H-NMR (CD₂Cl₂, 400MHz, ppm): δ 9.86 (s, 1H), 9.81 (s, 1H), 7.64 (s, 1H), 7.58 (s, 1H), 7.22 (s, 1H), 2.47 (s, 3H), 2.30 (s, 3H), 2.27 (s, 3H)。

【0372】

ステップ3： ジアルデヒド51b（0.3g、0.87ミリモル）をエタノール（10mL）およびTHF（50mL）の混合物中に懸濁させた。アセトニトリルA2（0.39g、2.6ミリモル）およびカリウム *t*-ブトキシド（0.2g、1.73ミリモル）を添加し、そして得られた混合物を22℃で2時間にわたり攪拌した。得られた固体を濾過し、メタノールで洗浄し、乾燥させ、次いでクロロベンゼンから再結晶化させることで、表題化合物51が0.24g（45%）得られた。該化合物を更にゾーン昇華法によって精製した（収率32%）。MALDI-TOF質量分析：606.015（マトリックスあり）；紫外可視（THF）：λ_{max} = 459nm。

¹H-NMR (C₂D₂Cl₄, 80℃, 400MHz, ppm): δ 7.50-7.55 (m, 3H), 7.43 (s, 2H), 7.40 (s, 1H), 7.22-7.30 (t, 2H), 7.17 (s, 1H), 2.44 (s, 3H), 2.28 (bd, 6H)。

【0373】

式Iの化合物を有するデバイスの製造例

材料：

デバイス作製に使用した材料は、そのまま使用されるか、または勾配昇華システムを使用して精製した後に使用されるかのいずれかであった。

【0374】

基材準備

ガラス基材は、Geomatic社から得たままで使用した。透明電極としてのITOは、90nmの厚みを有している。比抵抗は、15Ω/cmであった。二乗平均平方根粗さ（RMS）は、2nm未満であった。

【0375】

有機層の堆積前に、前記基材を紫外光のもとオゾン処理を15分間にわたり行った（紫外線-オゾン浄化）。

【0376】

セルの作製

2種類のセル（二層（BL）およびバルクヘテロ接合（BHJ））を高真空システム（圧力10⁻⁶ミリバール未満）中で作製した。

【0377】

BLセル（ITO/n-C₆₀/C₆₀/式（I）の化合物/BPAPF/p-BPAPF/NDP-9/Alと、ITO/MoO₃/式（I）の化合物/C₆₀/Bphen/Ag）を、本発明による化合物およびC₆₀をITO基材上に蒸着させて構築した。両方の層についての堆積速度は0.2nm/秒であった。C₆₀は430℃で蒸着され、本発明による化合物は200℃から350℃の間で蒸着された。その前後に、（ドーピングされた）ETLおよびHTL層を気相成長により適用した。最後に、Al層またはAg層が気相成長により最上部電極として適用される。前記セルは、0.04cm²または0.275cm²の面積を有していた。

【0378】

BHJセル（ITO/n-C₆₀/C₆₀/式（I）の化合物：C₆₀/BPAPF/p-BPAPF/NDP-9/Alと、ITO/MoO₃/式（I）の化合物：C₆₀/C₆₀/Bphen/Agと、ITO/n-C₆₀/C₆₀/式（I）の化合物：C₆₀/BPAPF/p

ーBPAPF/NDP-9/Ag)を、本発明による化合物とC₆₀とを0.1nm/秒の同じ速度でITO基材上に本発明による化合物とC₆₀の1:1質量比の混合層を有するように同時蒸着することによって製造した。幾つかのセルにおいて、質量比は1:1.5であり、本発明による化合物については0.1nm/秒の速度を有し、C₆₀については0.15nm/秒の速度を有した。ETL、HTLおよびトップコンタクトは、二層セルと同じである。

【0379】

測定

使用したソーラーシミュレーターは、L. O. T. Oriel社製のAM 1.5シミュレーターの300Wキセノンランプを有するもの(モデルLSH201)または500Wキセノンランプを有するもの(モデルLS0911)であった。電流-電圧特性は、周囲条件下でKeithley 2400シリーズを用いて測定した。ソーラーシミュレーターの強度は、単結晶太陽電池(Fraunhofer ISE)を用いて校正し、偏差因子は、ほぼ1となるように決定した。

10

【0380】

デバイスの結果

ドナーとして末端ヘテロアリアルシアノビニレン基を有する化合物を含む二層太陽電池およびバルクヘテロ接合太陽電池の性能のまとめを以下の表に示す。それらの結果は、短絡電流(I_{sc})、開路電圧(V_{oc})、曲線因子(FF)および電力変換効率(η)を含んでいる。デバイスで使用した全ての化合物は、100mW/cm²の光強度で測定した。

20

【0381】

第1表

【表 1】

項目	化合物	セル構造	セルの型 (BL/BHJ)	V _{oc} (mV)	J _{sc} (mA/cm ²)	FF	η (%)
1	1	a	BL	1040	0.89	53.0	0.49
2	1	b	BHJ	980	2.68	43.0	1.13
3	2	a	BL	820	2.38	66.0	1.29
4	2	b	BHJ	900	4.46	49.0	1.96
5	2	b ¹	BHJ	820	2.45	47.0	0.94
6	3	a	BL	860	3.3	59	1.70
7	4	a	BL	800	3.1	53	1.38
8	4	b	BHJ	900	5.46	48	2.36
9	6	c	BL	520	1.45	49.3	0.37
10	6	d	BHJ	940	2.09	43.5	0.85
11	7	c	BL	540	2.91	54.8	0.83
12	7	d	BHJ	960	3.75	41.9	1.51
13	8	e	BHJ	600	0.86	46.4	0.86
14	9	a	BL	800	3.6	30	0.90
15	9	b ²	BHJ	800	6.0	50	2.40
16	10	e	BHJ	480	2.78	35.9	0.46
17	11	e ¹	BHJ	940	2.99	51.5	1.45
18	12	b	BHJ	840	8.01	48.0	3.26
19	12	b ³	BHJ	840	7.64	49.0	3.18
20	13	e	BHJ	680	0.84	36.5	0.21
21	14	b	BHJ	640	3.5	26	0.60
22	15	a	BL	680	2.92	58.0	1.16
23	15	b	BHJ	800	0.14	29.0	0.03

【 0 3 8 2 】

【表 2】

24	19	b	BHJ	760	1.93	45.8	0.67
25	23	a	BL	860	2.2	53	1.00
26	23	b	BHJ	840	2.8	63	1.48
27	24	a	BL	820	2.17	63	1.11
28	24	b ²	BHJ	860	3.97	52	1.78
29	25	b ²	BHJ	700	1.13	46	0.36
30	26	b ²	BHJ	960	3.52	44	1.48
31	27	a	BL	820	2.05	61	1.03
32	27	b ²	BHJ	960	4.32	42	1.72
33	28	a	BL	940	1.21	32	0.36
34	28	b ⁴	BHJ	820	1.66	56	0.76
35	29	a	BL	940	3.0	37	1.03
36	29	b ²	BHJ	940	6.49	50	3.03
37	30	b ²	BHJ	820	6.18	47	2.40
38	31	a	BL	780	4.19	63	2.06
39	31	b	BHJ	840	8.46	49	3.46
40	32	a	BL	980	3.25	21	0.67
41	32	b ²	BHJ	860	2.45	31	0.65
42	33	b ²	BHJ	660	3.95	30	0.78
43	34	a	BL	860	3.1	52	1.40
44	34	b ²	BHJ	880	6.4	40	2.25
45	35	a	BL	640	2.6	35	0.60
46	35	b ²	BHJ	620	1.32	27	0.22
47	37	a	BL	900	1.50	39	0.53
48	37	b	BHJ	880	2.32	36	0.74
49	38	a	BL	980	2.90	39.0	1.10
50	38	b ²	BHJ	960	3.46	43.0	1.44
51	39	b	BHJ	820	3.3	55	1.50
52	41	a	BL	900	3.79	41	1.40
53	41	b ²	BHJ	860	5.02	25	1.07
54	42	a	BL	820	2.56	39	0.83
55	42	b ²	BHJ	920	5.24	45	2.15

【 0 3 8 3 】

【表 3】

56	43	a	BL	960	2.91	41	1.14
57	43	b ²	BHJ	1020	5.58	40	2.26
58	44	d	BHJ	940	1.50	36.8	0.52
59	44	e	BHJ	940	2.02	50.7	0.96
60	45	a	BL	740	2.38	21	0.38
61	45	b ²	BHJ	940	3.97	24	0.89
62	47	a	BL	880	2.30	44.0	0.90
63	47	b	BHJ	600	0.66	39.0	0.15
64	51	a	BL	980	3.52	63.0	2.19
65	51	b ²	BHJ	920	8.05	56.0	4.16

a = ITO/n-C₆₀/C₆₀/式(I)の化合物/BPAPF/p-BPAPF/NDP-9/Alであり、基材を加熱しない

b = ITO/n-C₆₀/C₆₀/式(I)の化合物:C₆₀/BPAPF/p-BPAPF/NDP-9/Alであり、基材を加熱しない

b¹ = bと同じで、基材を100℃で加熱する

b² = bと同じで、基材を70℃に加熱する

b³ = bと同じで、基材を60℃に加熱する

b⁴ = bと同じで、基材を90℃に加熱する

c = ITO/MoO₃/式(I)の化合物/C₆₀/Bphen/Agであり、基材を加熱しない

d = ITO/MoO₃/式(I)の化合物:C₆₀/C₆₀/Bphen/Agであり、基材を加熱しない

e = ITO/n-C₆₀/C₆₀/式(I)の化合物:C₆₀/BPAPF/p-BPAPF/NDP-9/Agである

e¹ = eと同じで、基材を100℃で加熱する

【0384】

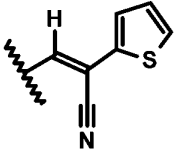
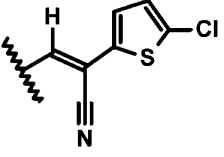
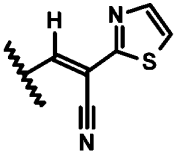
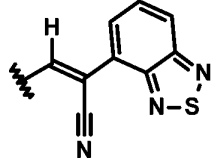
第2表

10

20

30

【表 4】

項目	化合物	末端基	セルの型 (BL/BHJ)	V _{oc} (mV)	J _{sc} (mA/cm ²)	FF	η (%)
1	11		BHJ	760	5.09	35.1	1.34
2	27		BL	820	2.05	61	1.03
3	27	-do-	BHJ	960	4.32	42	1.72
4	38		BL	980	2.90	39.0	1.10
5	38	-do-	BHJ	960	3.46	43.0	1.44
6	43		BL	960	2.91	41	1.14
7	43	-do-	BHJ	1020	5.58	40	2.26

【 0 3 8 5 】

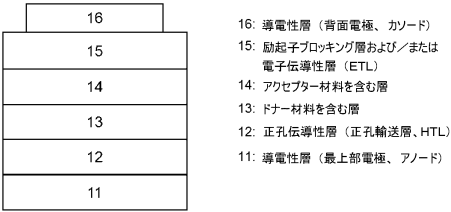
第 3 表

【表 5】

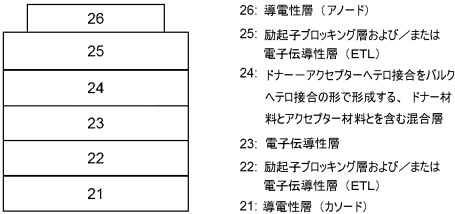
項目	化合物	THF 中での 紫外可視 λ _{max} (nm)	セルの型 (BL/BHJ)	V _{oc} (mV)	J _{sc} (mA/cm ²)	FF	η (%)
1	11	523-THF	BHJ w C60	760	5.09	35.1	1.34
2	11 (文献のデータ)*	478-THF	BHJ w PCBM	640	0.71	24.0	0.11

* - Synthetic Metals, 2009, 159, 1471からのデータ

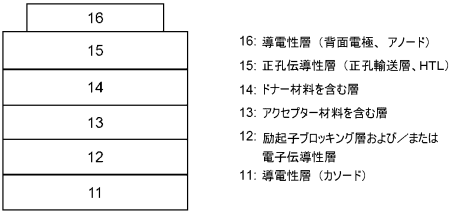
【図 1】



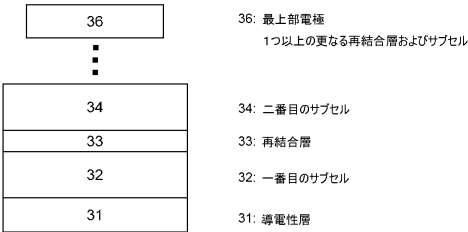
【図 4】



【図 2】



【図 5】



【図 3】



フロントページの続き

- (74)代理人 100116403
弁理士 前川 純一
- (74)代理人 100135633
弁理士 二宮 浩康
- (74)代理人 100162880
弁理士 上島 類
- (72)発明者 スドハカール スンダールラジ
シンガポール国 シンガポール クレメンティ ウェスト ストリート 2 ブロック 711
ユニット 07-207
- (72)発明者 クリスティアン アイクホフ
ドイツ連邦共和国 マンハイム プファイルクラウトヴェーク 12
- (72)発明者 シーヤ バフラヤン
シンガポール国 シンガポール クレメンティ アヴェニュー 5
- (72)発明者 ローベアト セント
ドイツ連邦共和国 カールスルーエ ルイーゼンシュトラッセ 25
- (72)発明者 西前 祐一
大阪府茨木市西中条町2-8-904
- (72)発明者 ヘルムート ライヒェルト
ドイツ連邦共和国 ノイシュタット ヨハンーゴットリープーフィヒターシュトラッセ 56
- (72)発明者 田辺 潤一
兵庫県宝塚市すみれが丘3-6-1-1409
- (72)発明者 ペーター エアク
ドイツ連邦共和国 フランケンタール カールーシュピッツヴェークーシュトラッセ 5アー

審査官 嵯峨根 多美

- (56)参考文献 特開2013-026483 (JP, A)
国際公開第2011/158211 (WO, A1)
国際公開第2009/013282 (WO, A1)
MIKROYANNIDIS J A et al., NEW 4,7-DITHIENEBENZOTHIADIAZOLE DERIVATIVES WITH CYANO-VINYLENE BONDS: 以下備考, SYNTHETIC METALS, スイス, ELSEVIER, 2009年 7月 1日, VOL: 159, NR:14, PAGE(S):1471 - 1477, SYNTHESIS, PHOTOPHYSICS AND PHOTOVOLTAICS, URL, <http://dx.doi.org/10.1016/j.synthmet.2009.04.002>
HO Hoang Anh et al., Thiophene-Based Conjugated Oligomers and Polymers with High Electron Affinity, ADVANCED MATERIALS, Wiley-VCH, 1996年, Vol.8, No.12, p.990-994
HARIHARA PADHY et al., SYNTHESIS AND APPLICATIONS OF CYANO-VINYLENE-BASED POLYMERS CONTAINING 以下備考, JOURNAL OF POLYMER SCIENCE PART A: POLYMER CHEMISTRY, 2011年 5月 31日, VOL:49, NR:15, PAGE(S):3417 - 3425, CYCLOPENTADITHIOPHENE AND DITHIENOSILOLE UNITS FOR PHOTOVOLTAIC CELLS, URL, <http://dx.doi.org/10.1002/pola.24779>
LEUNG; QING-YUN, SYNTHESIS, CHARACTERIZATION AND PHOTOVOLTAIC APPLICATIONS OF FUSED HETEROCYCLIC MOLECULES 以下備考, [ONLINE], 2010年, PAGE(S):1 - 12, 136 - 189, WITH INTRAMOLECULAR CHARGE TRANSFER PROPERTIES, URL, <http://hub.hku.hk/bitstream/10722/141914/3/FullText.pdf?accept=1>
Pawet Wagner et al., 2,5-Bis(2-cyano-2-thienylvinyl)thiophene, Acta Crystallographica Section E, 2006年, Vol.62, p.05931-05932
Cuihua Xue et al., Synthesis of oligo(p-phenylene-vinylene-thienylene)s as potential red light-emitting materials, TETRAHEDRON, ELSEVIER, 2003年, Vol.59, p.5193-5198
John A. Mikroyannidis et al., Novel p-Phenylenevinylene Compounds Containing Thiophene

or Anthracene Moieties and Cyano-Vinylene Bonds for Photovoltaic Applications, APPLIED MATERIALS & INTERFACES, American Chemical Society, 2009年, Vol.1, No.8, p.1711-1718

BAR-YUAN HSIEH et al., COPOLYFLUORENES CONTAINING PHENOTHAZINE OR THIOPHENE DERIVATIVES: SYNTHESIS, 以下備考, JOURNAL OF POLYMER SCIENCE PART A: POLYMER CHEMISTRY, 2009年 2月 1日, VOL:47, NR:3, PAGE(S):833 - 844, CHARACTERIZATION, AND APPLICATION IN WHITE-LIGHT-EMITTING DIODES, URL, <http://dx.doi.org/10.1002/pola.23199>

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01L 51/46

H01L 51/44