

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2009-135237

(P2009-135237A)

(43) 公開日 平成21年6月18日(2009.6.18)

(51) Int.Cl.  
H01L 51/42 (2006.01)

F I  
H01L 31/04 ZNMD

テーマコード (参考)  
5F051

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 25 頁)

(21) 出願番号 特願2007-309476 (P2007-309476)  
(22) 出願日 平成19年11月29日(2007.11.29)  
  
(出願人による申告)平成19年度、独立行政法人新エネルギー・産業技術総合開発機構(太陽光発電システム未来技術研究開発ネットワーク構造を有する高性能有機薄膜太陽電池の研究開発)委託研究、産業再生法第30条の適用を受ける特許出願

(71) 出願人 304021277  
国立大学法人 名古屋工業大学  
愛知県名古屋市昭和区御器所町字木市29番  
(72) 発明者 融 健  
愛知県名古屋市昭和区御器所町 国立大学  
法人名古屋工業大学内  
(72) 発明者 柴田哲男  
愛知県名古屋市昭和区御器所町 国立大学  
法人名古屋工業大学内  
(72) 発明者 中村修一  
愛知県名古屋市昭和区御器所町 国立大学  
法人名古屋工業大学内

最終頁に続く

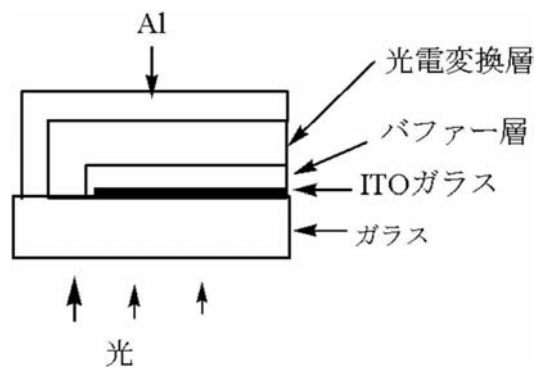
(54) 【発明の名称】 溶解性フラーレン誘導体

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】有機溶剤への溶解性が大きく改善され、高い光電変換効率を示す、フラーレン化合物を用いた有機薄膜太陽電池を作成する。

【解決手段】ガラス上にITO透明電極を形成し、バッファ層としてPEDOT-PSSをスピコートし、次いで光電変換層として、導電性高分子あるいはフタロシアン誘導体をドナーとし、アクセプターであるメタノフラーレンC61誘導体あるいはメタノフラーレンC71誘導体を混合した溶液をスピコートした上に、アルミニウムを蒸着する。さらに60~150の範囲で10分~48時間加熱して、有機薄膜太陽電池セルを作成する。

【選択図】図1

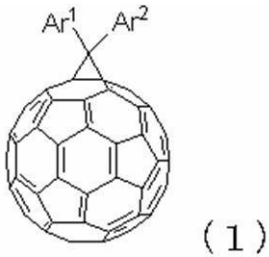


## 【特許請求の範囲】

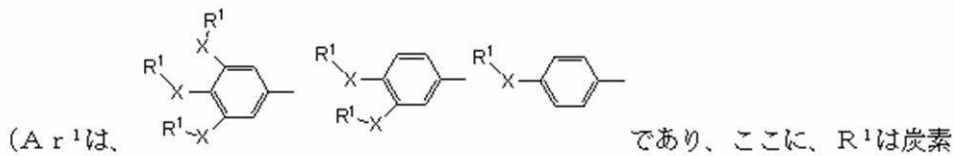
## 【請求項 1】

有機薄膜太陽電池のアクセプター成分として有効な下記式(1)で表されるメタノフラーレンC<sub>61</sub>誘導体

## 【化 1】



10



20

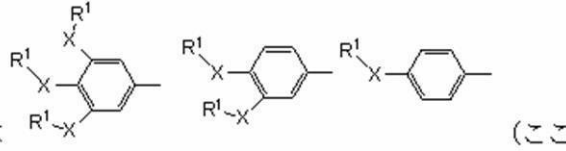
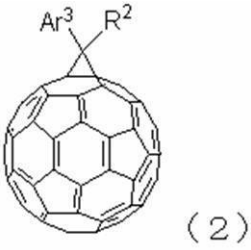
数が1から15のアルキル基、Xは酸素、硫黄原子を表す。Ar<sup>2</sup>は $\text{C}_6\text{H}_4\text{Y}$ であり、YはCO<sub>2</sub>R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>SO<sub>2</sub>、NO<sub>2</sub>基、シアノ基などのアリアル基であり、ここにR<sup>2</sup>は炭素数1から15のアルキル基であり、R<sup>3</sup>はメチル基、トリフルオロメチル基、フェニル基を表す。nは1から3までの整数を表す)。

## 【請求項 2】

有機薄膜太陽電池のアクセプター成分として有効な下記式(2)で表されるメタノフラーレンC<sub>61</sub>誘導体

30

## 【化 2】



に、R<sup>1</sup>は炭素数が1から15のアルキル基、Xは酸素、硫黄原子を表す)、ペンタフルオロフェニル基などの置換フェニル基、またはベンゾチアゾリル基であり、R<sup>2</sup>は炭素数1から20の枝分かれしていても良いアルキル基、または、-Q-X-Ar<sup>4</sup>であり (ここに、Qは炭素数1から8のメチレン基であり、Xは酸素原子または硫黄原子であり、Ar<sup>4</sup>はフェニル基または置換フェニル基、ナフチル基、ベンゾチオフェンを表す)、または、-Q-CO<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-Ar<sup>1</sup>である (ここに、Ar<sup>1</sup>は上記式(1)と同じ。)

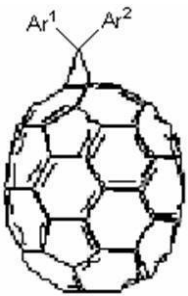
10

20

## 【請求項 3】

請求項 1 の式 (1) の C<sub>60</sub> フラーレン骨格が C<sub>70</sub> フラーレン骨格であることを特徴とする下記式 (3) で表されるメタノフラーレン C<sub>71</sub> 誘導体。

## 【化 3】



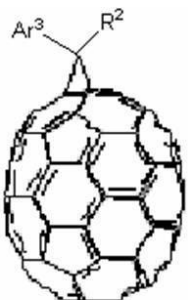
(3)

30

## 【請求項 4】

請求項 2 の式 (2) の C<sub>60</sub> フラーレン骨格が C<sub>70</sub> フラーレン骨格であることを特徴とする下記式 (4) で表されるメタノフラーレン C<sub>71</sub> 誘導体。

## 【化 4】



(4)

40

50

## 【請求項5】

請求項1の $R^1$ が $C_8H_{17}$ であり、Xが酸素原子であるモノ置換フェニル基、ジ置換フェニル基、またはトリ置換フェニル基である $Ar^1$ であり、Yが $CO_2CH_3$ であり、nが1である $Ar^2$ であることを特徴とする請求項1の式(1)で表されるメタノフラーレン $C_{6,1}$ 誘導体。

## 【請求項6】

請求項3において $R^1$ が $C_8H_{17}$ であり、Xが酸素原子であるモノ置換フェニル基、ジ置換フェニル基、またはトリ置換フェニル基である $Ar^1$ であり、Yが $CO_2CH_3$ であり、nが1である $Ar^2$ であることを特徴とする請求項3の式(3)で表されるメタノフラーレン $C_{7,1}$ 誘導体。

10

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、有機薄膜太陽電池のアクセプター半導体として有効な溶解性フラーレン誘導体に関する。

## 【背景技術】

## 【0002】

有機薄膜太陽電池用アクセプター(n型分子)としてフラーレンが用いられるが、フラーレンそのものは有機溶媒への溶解性が低いことから、真空蒸着法で薄膜化している。フラーレンを有機溶媒に溶解させた溶液をスピニングなどにより薄膜を製造するために、PCBM([6,6]-phenyl-C61-butyric acid methyl ester)が開発され広く研究に用いられている。しかし、PCBMもジクロロベンゼンやトルエンには溶解するもののほかの汎用性溶媒には溶解性が非常に低いという欠点を有している。

20

## 【発明の開示】

## 【発明が解決しようとする課題】

## 【0003】

有機薄膜太陽電池には、光により励起し、その励起された電子を受け渡すドナー分子と電子を受け取り、電極まで転送するアクセプター分子(フラーレン)がある。ドナー分子として低分子化合物ではフタロシアニン、poly(3-hexylthiophene)の略称であるP3HTやpoly(2-methoxy-5-(3',7'-dimethyloctyloxy)-1,4-phenylenevinylene)の略称であるMDM OPPV、MEHPPVと略称されるpoly(2-methoxy-5-ethylhexyloxy-1,4-phenylenevinylene)などが用いられるが、太陽電池を形成するには、これらドナー分子とアクセプター分子として有用なフラーレンを溶解した溶液を用いる必要がある。

30

## 【0004】

有機薄膜太陽電池用の新しい有機薄膜を開発するには、新規フラーレン誘導体を開発する必要がある。種々のドナー半導体にも適用できるフラーレン誘導体を開発するには、汎用性有機溶媒に難溶であったフラーレンそのものあるいはPCBMにはなかった溶解性フラーレン誘導体が要求され、本発明ではじめて可能となった。

## 【課題を解決するための手段】

## 【0005】

従来から用いられているフラーレンは有機溶媒に難溶性である。PCBMが溶解する溶媒はトルエンやオルトジクロロベンゼンに限られる。本発明者は、これらアクセプター分子の溶解性を改善して、汎用性有機溶媒に溶解するフラーレン誘導体を開発しようと鋭意研究した結果、従来から知られているドナー半導体であるフタロシアニンやHDMO-PPVやP3HTばかりでなく、各種ドナーとのヘテロジャンクション光電変換層を開発の可能性を広げることができる溶解性フラーレン誘導体を見いだしたものである。本発明よりなるフラーレン誘導体は、有機溶媒に対して高い溶解性を示すと同時に、アクセプター成分として用いた時に高い光電変換効率を示す極めて有効な光電変換層を形成する。

40

## 【0006】

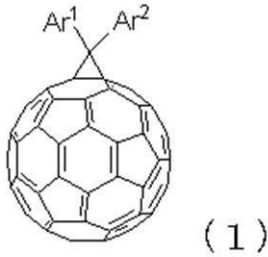
すなわち、本発明は、有機薄膜太陽電池のアクセプター成分として有効な

50

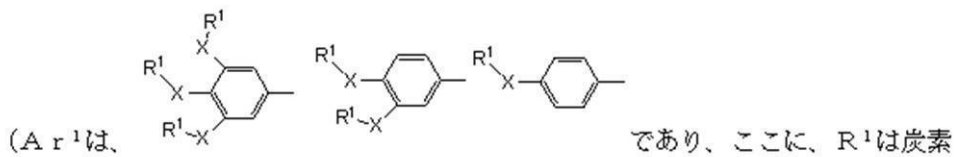
下記式(1)で表されるメタノフラーレン $C_{60}$ 誘導体

【0007】

【化5】



10



20

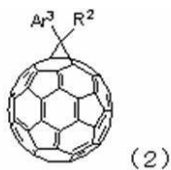
数が1から15のアルキル基、Xは酸素、硫黄原子を表す。Ar<sup>2</sup>は であり、YはCO<sub>2</sub>R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>SO<sub>2</sub>、NO<sub>2</sub>基、シアノ基などのアリール基であり、ここにR<sup>2</sup>は炭素数1から15のアルキル基であり、R<sup>3</sup>はメチル基、トリフルオロメチル基、フェニル基を表す。nは1から3までの整数を表す)。

【0008】

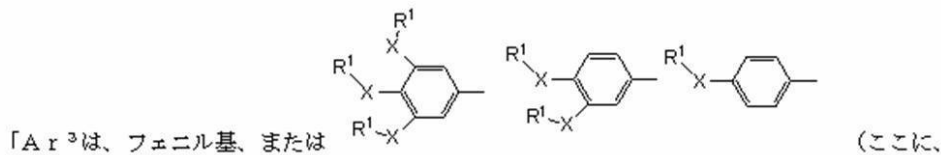
また、下記式(2)で表されるメタノフラーレン $C_{60}$ 誘導体

【0009】

【化6】



30



40

R<sup>1</sup>は炭素数が1から15のアルキル基、Xは酸素、硫黄原子を表す)、ペンタフルオロフェニル基などの置換フェニル基、またはベンゾチアゾリル基であり、R<sup>2</sup>は炭素数1から20の枝分かれていても良いアルキル基、または、-Q-X-Ar<sup>4</sup>であり(ここに、Qは炭素数1から8のメチレン基であり、Xは酸素原子または硫黄原子であり、Ar<sup>4</sup>はフェニル基または置換フェニル基、ナフチル基、ベンゾチオフェンを表す)、または、-Q-CO<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>Ar<sup>1</sup>である(ここに、Ar<sup>1</sup>は上記式(1)と同じ)および上記式(1)および(2)において、C<sub>60</sub>フラーレン骨格がC<sub>70</sub>フラーレン骨格であるメタノフラーレン $C_{71}$ 誘導体(3)および(4)。

【0010】

その他の実施の形態：

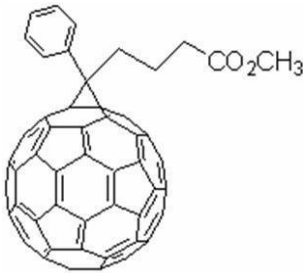
有機薄膜太陽電池のアクセプター成分として下記式(5)に示されるPCBMと称される可溶性フラーレン誘導体が知られている。しかし、PCBMはトルエン、オルトジクロ

50

ロベンゼンなど芳香族性炭化水素に溶解性を示すのみであることから、その応用性が狭く、有機薄膜太陽電池の発展性に大きな障害となってきた。

【0011】

【化7】



(5)

10

【発明の効果】

【0012】

太陽電池は次代を担うエネルギーとして、地球規模で大きな要請がある技術である。その中で有機薄膜太陽電池は、安価に製造できる有機薄膜をドナー成分およびアクセプター成分として用いて太陽エネルギーを電気に変換することから、極めて期待の大きな技術といえる。有機薄膜の性質により大きくその光電変換効率が変化することは言うまでもない。言い換えると、実用可能な有機薄膜太陽電池を開発するには高い効率を示す有機化合物の開発が鍵となる。

20

【0013】

本発明よりなる化合物は、従来知られるフラレン化合物に比し、有機溶媒への溶解性が大きく改善され、高い光電変換効率を示す有機薄膜太陽電池を作成することができる極めて有用な化合物である。

【発明を実施するための最良の形態】

【0014】

以下に本発明を詳しく説明する。

メタノフラレン $C_{6,1}$ 誘導体(1)~(2)およびメタノフラレン $C_{7,1}$ 誘導体(3)~(4)は、対応するケトンのスルホニルヒドラジドにてスルホニルヒドラゾンとし、次いで、フラレン $C_{6,0}$ または $C_{7,0}$ とピリジン中、ナトリウムメトキシ存在下で加熱して得られる化合物を、さらに加熱または光照射により、容易に異性化させて、メタノフラレン $C_{6,1}$ 誘導体(1)~(2)およびメタノフラレン $C_{7,1}$ 誘導体(3)~(4)を得ることができる。反応により得られたメタノフラレン $C_{6,1}$ 誘導体およびメタノフラレン $C_{7,1}$ 誘導体はシリカゲルカラムクロマトグラフィーにより容易に精製することができる。生成物は高速液体クロマトグラフィー(HPLC)により、高純度の生成物が確認でき、 $^1H$ -NMR、 $^{13}C$ -NMR、IRスペクトル、UVスペクトルなどにより構造が確認できる。

30

【0015】

反応は、さらに詳細には、ケトンに対して1~20当量、さらに好ましくは2~5当量のスルホニルヒドラジドを用いて好適に行われる。スルホニルヒドラジドとしてはp-トルエンスルホニルヒドラジド、ベンゼンスルホニルヒドラジドなどが用いられ、溶媒としては、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノールなどのアルコール系溶媒、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシドなどの非プロトン性極性溶媒、酢酸エチル、またはクロロホルム、ジクロロエタン、トリクロロエタンなどのハロゲン化溶媒が用いられる。反応温度は、40 から150 の範囲で行われる。得られたスルホニルヒドラゾンはシリカゲルカラムクロマトグラフィーまたは再結晶により生成するかまたは生成すること無しに次の行程に用いることができる。

40

スルホニルヒドラゾンは、次いで、フラレン $C_{6,0}$ または $C_{7,0}$ と反応させるが、この際、溶媒としてピリジン単独か、または、ベンゼン、トルエン、クロロベンゼン、オルトジクロロベンゼン、パラジクロロベンゼン、オルトキシレン、メタキシレン、またはパラ

50

キシレンを混合して用いる。この反応は、塩基を存在させて行われるが、塩基としては、ナトリウムメトキシド、ナトリウムエトキシド、ナトリウム*t*-ブトキシド、カリウムメトキシド、カリウムエトキシド、カリウム*t*-ブトキシドなどが0.8~5当量用いられ、反応は、50~150好ましくは60~120で行われる。3~48時間加熱後、後処理して得られた生成物は、シリカゲルクロマトグラフィーで生成してから、あるいは、塩基などを取り除いた後に、上記、溶媒に溶解して60~150に加熱するか、酸性下加熱するかあるいは、ナトリウムランプで照射して、「5,6」体を「6,6」シクロプロパン体へと異性化することによって、目的とするメタノフラレンC<sub>6,1</sub>誘導体(1)~(2)およびメタノフラレンC<sub>7,1</sub>誘導体(3)~(4)を得ることができる。

10

本発明のフラレン誘導体は、有機薄膜太陽電池用アクセプターとして、好適に用いられる点が大きな特徴である。有機薄膜太陽電池としての性能はたとえば図1によって示されるセルにより、測定することができる。

図1に示される電池セルはITO透明電極にバッファー層として、たとえば、PEDOT- PSSと略されるpoly(3,4-ethyldioxythiophene)-poly(styrenesulfonate)などをスピコートし、次いで、光電変換層にP3HTと略称されるpoly(3-hexylthiophene)、MDMOPPVと略称されるpoly(2-methoxy-5-(3',7'-dimethyloctyloxy)-1,4-phenylenevinylene)、あるいはMEHPPVと略称されるpoly(2-methoxy-5-ethylhexyloxy-1,4-phenylenevinylene)などの導電性高分子あるいはフタロシアニン誘導体をドナーとして、アクセプターであるメタノフラレンC<sub>6,1</sub>誘導体あるいはメタノフラレンC<sub>7,1</sub>誘導体を混合した溶液をスピコートした上に、アルミニウムを蒸着する。P3HT、MDMOPPVあるいはMEHPPVとメタノフラレン誘導体はオルトジクロロベンゼンなどの溶媒に1:0.5~1:5の比で溶解した溶液をスピコートし、その後50~120の範囲で加熱する。

20

アルミニウムを蒸着した後で、さらに60~150の範囲で10分~48時間加熱して、有機薄膜太陽電池セルを作成できる。ドナーとしてフタロシアニン誘導体を用いたときには、フラレン誘導体と1:0.5~1:5の比で溶解した溶液をスピコートする。

この際の溶媒としては、テトラヒドロフラン、ジオキサン、ジメトキシエチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテルなどのエーテル系溶媒、アセトニトリル、プロピオニトリルなどのニトリル系溶媒、クロロホルム、ジクロロエタン、トリクロロエタン、四塩化炭素などのハロゲン化溶媒、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミドなどの非プロトン性極性溶媒、ピリジンなどの、ピラジン、ピリミジンなどの複素環化合物などが挙げられる。

30

また、本発明よりなるメタノフラレンC<sub>6,1</sub>誘導体およびメタノフラレンC<sub>7,1</sub>誘導体は各種有機溶媒に溶解性があることが特徴である。すなわち、フラレン誘導体をアクセプターとし、対応するドナー分子としてフタロシアニン誘導体との有機薄膜を作成することが可能である。この際の溶媒としては、テトラヒドロフラン、ジオキサン、ジメトキシエチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテルなどのエーテル系溶媒、アセトニトリル、プロピオニトリルなどのニトリル系溶媒、クロロホルム、ジクロロエタン、トリクロロエタン、四塩化炭素などのハロゲン化溶媒、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミドなどの非プロトン性極性溶媒、ピリジンなどの、ピラジン、ピリミジンなどの複素環化合物などが挙げられる。

40

ドナーとしてのフタロシアニン誘導体は*t*-ブチル基など置換基を有するものが好適に用いられる。

有機薄膜作成時および測定時において窒素あるいはアルゴンガスなどの不活性ガス雰囲気で行うのが望ましい。

以下、実施例にて本発明を説明するが、これらに限定されるものではない。

#### 【実施例1】

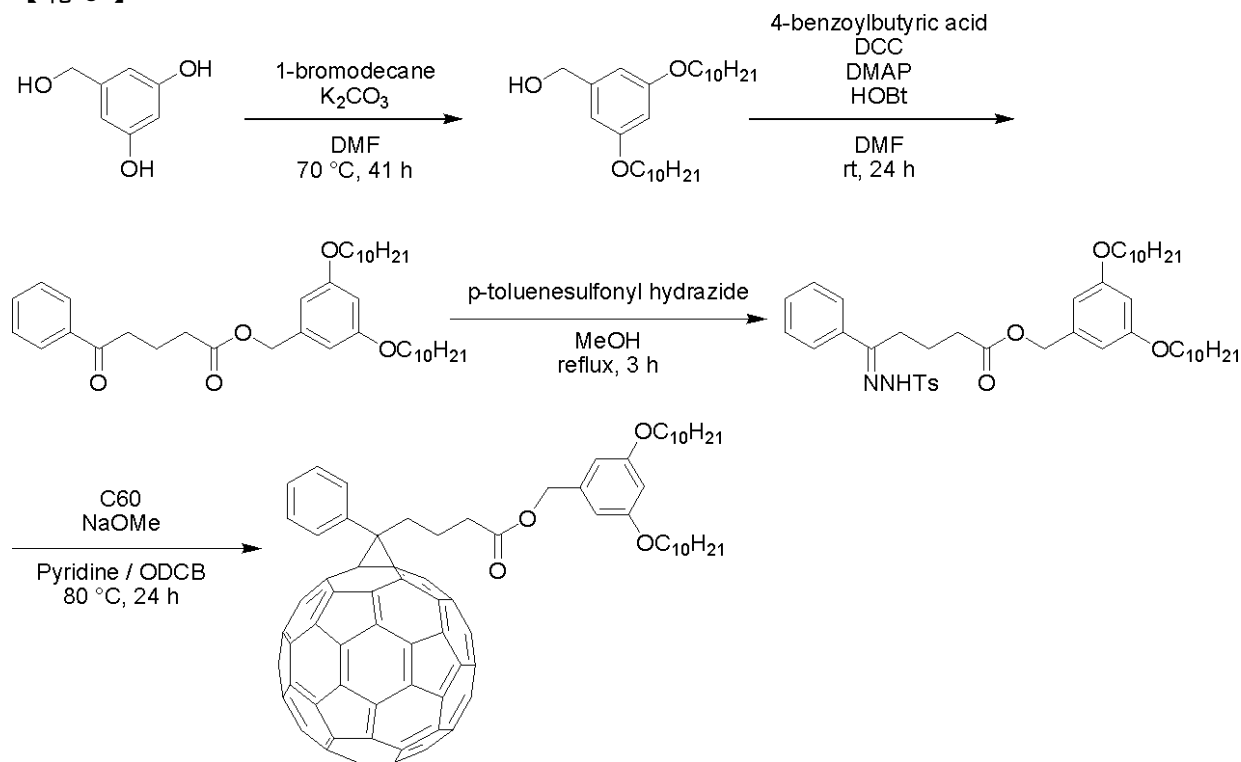
【0016】

50

## 3,5-Didecyloxybenzyl 4-(1-phenyl-C61)butyrateの合成

【 0 0 1 7 】

【 化 8 】



10

20

【 0 0 1 8 】

## ( 1 ) 3,5-Didecyloxybenzyl alcoholの合成

100 mlナスフラスコにPotassium carbonate 3.95 g (20.5 mmol)を加え、フラスコ内を窒素置換した後、DMF 15 mlを加えた。続いて、3,5-Dihydroxybenzylalcohol 1.00 g (7.13 mmol)、1-Bromodecane 3.3 ml (15.0 mmol)を加え、70 °Cにて41時間攪拌した。室温まで放冷した後、セライトを用いて不要物をろ去し、塩化メチレンにて洗浄した。ロータリーエボポレータにて溶媒を留去し、残渣をジエチルエーテルに溶解させ、飽和重曹水、飽和食塩水にて洗浄した。硫酸マグネシウムにて乾燥し、ろかした後、ロータリーエボポレータにて溶媒を留去し、濃縮して得られた粗生成物をシリカゲルクロマトグラフィー (hexane/AcOEt=70/30)にて精製し、目的物を1.54 g、収率51%で得た。

30

$^1\text{H NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 200MHz): 6.47 (d,  $J=2$ , 2H), 6.36 (t,  $J=4$ , 1H), 4.56 (br, s 2H), 3.94 (t,  $J=8.6$ , 4H), 1.78 (m, 4H), 1.41 (m, 28H), 0.87 (t,  $J=6.6$ , 6H).

## ( 2 ) 3,5-Didecyloxybenzyl 4-benzoylbutyrateの合成

20 mlナスフラスコに4-Benzoylbutyric acid 100 mg (0.500 mmol)を加え、フラスコ内を窒素置換した後、DMF 3.0 mlに溶解させ氷冷した。DMF 1.0 mlに溶解させたDCC 107 mg (0.500 mmol)をゆっくり加え、室温にて12時間攪拌した。Dimethylaminopyridine 30.5 mg (0.250 mmol)、1-Hydroxybenzotriazole 4.0 mg (0.025 mmol)を加え、室温にて1時間攪拌した後、DMF 1.0 mlに溶解させた3,5-Didecyloxybenzylalcohol 231 mg (0.550 mmol)をゆっくり加え、室温にて24時間攪拌した。ロータリーエボポレータにて溶媒を留去し、得られた粗生成物をシリカゲルカラムクロマトグラフィー (hexane/AcOEt=95/5)にて精製し、目的物を173 mg、収率53%で得た。

40

$^1\text{H NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 200MHz): 7.89 (d, 2H,  $J=6.0\text{Hz}$ ), 7.53-7.30 (m, 3H), 6.54 (s, 2H), 6.37 (s, 1H), 5.03 (s, 2H), 3.88 (t, 4H,  $J=6.4\text{Hz}$ ), 3.0 (t, 2H,  $J=7.0\text{Hz}$ ), 2.47 (t, 2H,  $J=7.2\text{Hz}$ ), 2.14-1.99 (m, 2H), 1.73 (t, 4H,  $J=6.4\text{Hz}$ ), 1.26 (m, 28H), 0.87 (t, 6H,  $J=5.2\text{Hz}$ ).  $^{13}\text{C NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 50.3MHz): 14.19, 19.40, 22.73, 26.09, 29.27, 29.36, 29.43, 29.61, 31.91, 33.30, 37.30, 66.03, 67.82, 100.66, 106.04, 127.60, 128.

50

15, 132.57, 136.36, 137.58, 159.94, 172.36, 198.42. IR (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): 3443, 2925, 2854, 1736, 1687, 1597, 1450, 1166, 1063, 689 cm<sup>-1</sup>

(3) 3,5-Didecyloxybenzyl 5-(2-tosylhydrazono)-5-phenylpentanoateの合成

10 mlナスフラスコに3,5-Didecyloxybenzyl 4-benzoylbutyrate 50 mg (0.080 mmol), p-Toluenesulfonyl hydrazide 17 mg (0.090 mmol)を加え, MeOH 4.0 mlを加え溶解させた。3時間加熱還流させた後, 室温にて12時間攪拌した。ロータリーエバポレータにて溶媒を留去し, 得られた粗生成物をシリカゲルカラムクロマトグラフィー (hexane to hexane/AcOEt=75/25)にて精製し, 目的物を59 mg, 収率80%で得た。

<sup>1</sup>H NMR(CDCl<sub>3</sub>, 200MHz): 9.22 (s, 1H), 7.86 (d, 2H, J=8.2Hz), 7.64 (m, 3H), 7.32 (m, 4H), 6.49 (s, 2H), 6.42 (s, 1H), 5.13 (s, 2H), 3.93 (t, 4H, J=6.4Hz), 2.62 (t, 2H, J=8.0Hz), 2.38 (m, 5H), 1.78 (m, 6H), 1.26 (m, 28H), 0.88 (t, 6H, J=6.8Hz). <sup>13</sup>C NMR(CDCl<sub>3</sub>, 50.3MHz): 14.31, 21.13, 21.74, 22.83, 25.97, 26.19, 29.38, 29.45, 29.52, 29.70, 32.01, 32.36, 67.15, 68.09, 101.06, 106.24, 106.56, 125.94, 127.67, 128.16, 129.21, 135.74, 135.85, 137.07, 143.34, 153.25, 160.25, 173.86. Anal. Calcd. for C<sub>45</sub>H<sub>66</sub>N<sub>2</sub>O<sub>6</sub>S: C; 70.77, H; 8.65, N; 3.60. Found: C; 70.68, H; 9.0, N; 3.65

(4) 3,5-Didecyloxybenzyl 4-(1-phenyl-C61)butyrateの合成

20 mlナスフラスコに3,5-Didecyloxybenzyl 5-(2-tosylhydrazono)-5-phenylpentanoate 49 mg (0.060 mmol)を加え窒素置換した後, Pyridine 1.0 mlを加え, 室温にて10分攪拌し, Sodium methoxide 3.8 mg (0.070 mmol)を加えさらに30分攪拌した。o-Dichlorobenzene 2.0 mlに溶解させたC<sub>60</sub> 39 mg (0.050 mmol)をゆっくり加え, 80 °Cにて24時間攪拌した。反応液をそのままシリカゲルカラムクロマトグラフィー (hexane to hexane/AcOEt=95:5)にて精製した。得られた固体をtolueneに溶解し, 24時間還流させ, 異性化を行い, 目的物を26 mg, 収率40%で得た。

<sup>1</sup>H NMR(CDCl<sub>3</sub>, 200MHz): 7.92 (d, 2H, J=6.4Hz), 7.56-7.44 (m, 3H), 6.44 (s, 2H), 6.36 (s, 1H), 5.01 (s, 2H), 3.89 (t, 4H, J=6.4Hz), 2.91 (t, 2H, J=8.0Hz), 2.58 (t, 2H, J=7.4Hz), 2.23-2.15 (m, 2H), 1.78 (m, 4H), 1.26 (m, 28H), 0.87 (t, 6H, J=6.0Hz).

<sup>13</sup>C NMR(CDCl<sub>3</sub>, 50.3MHz): 14.38, 20.07, 22.88, 26.28, 29.50, 29.58, 29.74, 31.38, 32.05, 34.23, 35.37, 38.25, 38.81, 60.95, 66.29, 68.06, 79.80, 100.75, 106.24, 127.52, 128.44, 130.49, 131.83, 134.78, 136.44, 137.54, 138.03, 139.49, 141.00, 141.62, 141.81, 142.16, 142.71, 143.42, 144.84, 145.49, 146.10, 147.07, 151.09, 160.07, 172.29, 185.38. MALDI-TOF MS: m/z 1297.6, LC-MS: 1299.25. IR (KBr): 3855, 2919, 2848, 1734, 1595, 1458, 1162, 1063, 832, 698 cm<sup>-1</sup>. Anal. Calcd. for C<sub>98</sub>H<sub>58</sub>O<sub>4</sub>: C; 90.6, H; 4.46 Found C; 89.35, H; 4.58. UV (CHCl<sub>3</sub>) = 6.16x10<sup>-6</sup>M 328nm (ε<sub>328</sub> = 3.83 x 10<sup>4</sup>), 260nm (ε<sub>260</sub> = 8.34 x 10<sup>4</sup>).

【実施例2】

【0019】

3,5-Didecyloxybenzyl 4-(1-phenyl-C61)butyrateとP3HTによる太陽電池セル

P3HT 15 mgと3,5-Didecyloxybenzyl 4-(1-phenyl-C61)butyrate 15 mgをo-Dichlorobenzene 1.0 mlに溶解させ製膜条件スピンコート回転数2000 rpm, スピンコート後熱処理100 °C, 30分にて作成し、次の測定結果を得た。

E<sub>ff</sub>=0.16%, FF=0.37, V<sub>oc</sub>=0.19 V, I<sub>sc</sub>=2.28 mA/cm<sup>2</sup>

【実施例3】

【0020】

4-[4-{(3,4-Dioctyloxyphenyl)-C61}-butoxy]benzene-1,2-dinitrileの合成

【0021】

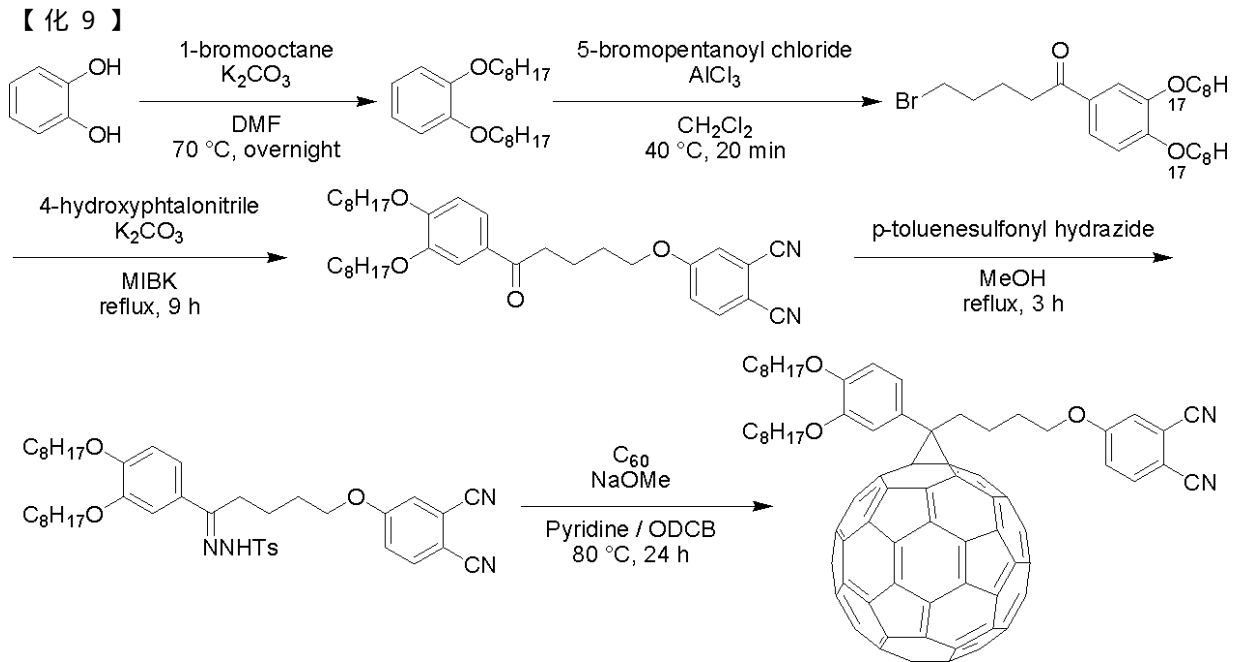
10

20

30

40

50



10

## 【0022】

## (1) 1,2-Dioctyloxybenzeneの合成

20 mlナスフラスコにPotassium carbonate 501 mg (3.63 mmol), Catechol 100 mg (0.908 mmol)を加え窒素置換した後, DMF 5.0 mlを加え, 70 °Cにて20分攪拌した。室温まで放冷し, 1-Bromooctane 0.33 ml (1.91 mmol)を加え, 70 °Cにて12時間攪拌した。セライトを用いて不溶物をろ去し, ロータリーエバポレータにて溶媒を留去した。粗生成物をシリカゲルカラムクロマトグラフィー (hexane/AcOEt=90/10)にて精製し, 目的物を161 mg, 収率53%で得た。

20

<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, 200MHz): 6.86(s, 4H), 3.97(t, 4H, J=5.6Hz), 1.87-1.73(m, 4H) 1.47-1.28(m, 20H), 0.90(t, 6H, J=6.2Hz)。

## (2) 5-Bromo-1-(3,4-dioctyloxyphenyl)pentan-1-oneの合成

50 mlナスフラスコに5-Bromopentanoyl chloride 537 mg (2.69 mmol)を加え, Dichloromethane 7.0 mlに溶解させた。氷冷下, Aluminum trichloride 398 mg (2.99 mmol)を加え, Dichloromethane 3.0 mlに溶解させた1,2-Bis(octyloxy)benzene 1.00 g (2.99 mmol)をゆっくり加えた。氷冷下45分攪拌した後, 40 °Cにて20分間攪拌した。室温まで放冷した後, ロータリーエバポレータにて溶媒を留去した。得られた粗生成物をシリカゲルカラムクロマトグラフィー (hexane/AcOEt=90/10)にて精製し, 目的物を1.34 g, 収率86%で得た。

30

<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, 200 MHz): 7.55-7.50 (m, 2H), 6.87 (d, J = 7.8, 1H), 4.08 - 4.04 (m, 4H), 3.47 (t, J = 12, 2H), 2.98 (t, J = 13.6, 2H), 2.02 - 1.75 (m, 8H), 1.56 - 1.28(m, 20H), 0.88 (t, J = 7.0, 6H)。 <sup>13</sup>C(CDCl<sub>3</sub>, 50.3 MHz): 197.74, , 153.17, , 148.56, , 129.57, 122.34, , 112.21, 111.41, 69.22, 37.00, 33.48, 32.40, 31.92, 29.48, 29.14, 29.37, 26.14, 23.28, 22.81, 14.27。

40

Anal. Calcd. For C<sub>27</sub>H<sub>45</sub>BrO<sub>3</sub>: C; 65.19, H; 9.05. Found: C; 65.09, H; 9.02. IR (KBr): 3073, 3055, 3036, 2923, 2853, 2604, 2312, 2062, 1928, 1845, 1670, 1584, 1514, 1499, 1472, 1429, 1394, 1334, 1294, 1269, 1230, 1173, 1145, 1094, 1081, 1060, 1035, 1014, 991, 918, 878, 816, 800, 627 cm<sup>-1</sup>. MS (EI) m/z 498.

## (3) 4-{5-(3,4-Dioctyloxyphenyl)-5-oxopentyloxy}benzene-1,2-dinitrileの合成

100 mlナスフラスコに5-Bromo-1-(3,4-dioctyloxyphenyl)pentan-1-one 1.00 g (2.01 mmol), 4-Hydroxyphthalonitrile 264 mg (1.83 mmol), Potassium carbonate 759 mg (5.49 mmol)を加え窒素置換した後, Methyl iso-butylketone 25.0 mlを加え, 12時間加熱

50

還流させた。室温まで放冷した後，セライトを用いて不溶物をろ去し，ろ液を塩化メチレンにて希釈し，水にて洗浄した。有機相を硫酸ナトリウムにて乾燥させ，ろ去した後，ロータリーエバポレータにて溶媒を留去した。得られた粗生成物をシリカゲルクロマトグラフィー (hexane/AcOEt=70/30)にて精製し，目的物を759 mg，収率74%で得た。

$^1\text{H NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 200 MHz): 7.69(d, J=8.6, 1H), 7.54 (d, J = 9.8, 2H), 7.24- 7.11 (m, 2H), 6.87(d, J=8.2, 1H), 4.08 (m, 6H), 3.0 (br, 2H), 1.91 - 1.75 (m, 8H), 1.59- 1.28(m, 20H), 0.90 (t, J = 10.8, 6H).  $^{13}\text{C}$ ( $\text{CDCl}_3$ , 50.3MHz): 197.63, 161.67, 153.27, 148.56, 134.86, 129.52, 122.34, 119.33, 119.04, 117.11, 115.48, 115.05, 112.25, 111.43, 106.84, 69.26, 37.31, 31.88, 29.43, 29.41, 29.34, 29.28, 29.15, 28.47 26.10, 22.76, 20.89, 14.22. IR (KBr):3082, 2952, 2231, 1670, 1592, 1520, 1465, 1380, 1346, 1270, 1188, 1129, 1098, 1018, 969, 879, 837, 818  $\text{cm}^{-1}$ . Anal. Calcd. For  $\text{C}_{35}\text{H}_{48}\text{N}_2\text{O}_4$ : C;74.96, H;8.63, N;5.00. Found: C;74.86, H;8.76, N;4.93. MS (EI) m/z 560.

( 4 )

4-{5-(3,4-Dioctyloxy)phenyl-5-tosylhydrazonopentyloxy}benzene-1,2-dinitrileの合成

10 mlナスフラスコに4-{5-(3,4-Dioctyloxyphenyl)-5-oxopentyloxy}benzene-1,2-dinitrile 50 mg (0.089 mmol), p-Toluenesulfonyl hydrazide 50.5 mg (0.271 mmol)を加え，MeOH 3.0 mlを加え溶解させた。4時間加熱還流させた後，室温にて12時間攪拌した。ロータリーエバポレータにて溶媒を留去し，得られた粗生成物をシリカゲルカラムクロマトグラフィー (hexane to hexane/AcOEt=75/25)にて精製し，目的物を53 mg，収率81%で得た。

$^1\text{H NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 200 MHz): 8.47 (s, 1H), 7.91 (d, J = 8.2, 2H), 7.63 (d, J=8.6, 1H), 7.31-7.03 (m, 6H), 6.79(d, J=8.4, 1H), 4.03-3.93(m, 6H), 2.69(br, 2H), 2.41(s,3H), 1.89-1.65 (m, 8H), 1.49-1.21 (m, 20H), 0.91 (t, J = 12.6, 6H).  $^{13}\text{C}$ ( $\text{CDCl}_3$ , 50.3 MHz): 161.66, 156.80, 148.56, 143.94, 135.20, 134.91, 129.67, 129.31, 124.15, 122.38, 119.45, 117.12, 117.03, 115.51, 115.08, 113.67, 112.26, 106.89, 69.55, 68.70, 37.53, 31.93, 31.90, 29.54, 29.36, 29.28, 26.54, 22.79, 21.76, 14.26. IR (KBr):3214, 2921, 2853, 2232, 1600, 1564, 1520, 1488, 1472, 1374, 1327  $\text{cm}^{-1}$ . Anal. Calcd. For  $\text{C}_{42}\text{H}_{56}\text{N}_4\text{O}_5\text{S}$ : C;69.20, H;7.74, N; 7.69. Found: C; 69.11, H;7.97, N;7.63. MS (EI) m/z 728

( 5 ) 4-[4-{{(3,4-Dioctyloxyphenyl)-C61}-butoxy}benzene-1,2-dinitrileの合成

20 mlナスフラスコに4-{5-(3,4-Dioctyloxy)phenyl-5-tosylhydrazonopentyloxy}benzene-1,2-dinitrile 49 mg (0.067 mmol)を加え窒素置換した後，Pyridine 1.0 mlを加え，室温にて10分攪拌し，Sodium methoxide 3.6 mg (0.067 mmol)を加えさらに30分攪拌した。o-Dichlorobenzene 5.0 mlに溶解させた $\text{C}_{60}$  44 mg (0.060 mmol)をゆっくり加え，80にて24時間攪拌した。反応液をそのままシリカゲルカラムクロマトグラフィー (hexane/AcOEt=85:15)にて精製した。得られた固体をtolueneに溶解し，24時間還流させ，異性化を行い，目的物を25 mg，収率33%で得た。

$^1\text{H NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 200 MHz): 7.70(d, J=8.8, 1H), 7.4 (d, J=7.4, 1H), 7.24 (s, 1H), 7.17 (d, J=11.4, 2H), 6.97 (d, J=8.0, 1H), 4.08 (m, 6H), 2.9 (br, 2H), 1.92 (m, 8H), 1.29 (m, 20H), 0.89 (t, J = 5.0, 6H).  $^{13}\text{C}$ ( $\text{CDCl}_3$ , 50.3 MHz): 161.65, 148.98, 148.78, 148.50, 147.99, 147.62, 146.88, 145.51, 144.86, 144.48, 144.19, 143.98, 143.69, 143.49, 143.31, 142.77, 142.44, 142.10, 141.85, 141.55, 141.34, 141.00, 140.71, 140.14, 139.92, 139.21, 138.77, 138.54, 137.61, 134.93, 128.52, 125.07, 123.77, 119.37, 119.09, 117.25, 117.06, 115.47, 115.03, 112.85, 107.02, 80.26, 69.77, 69.12, 68.80, 68.55, 60.79, 51.91, 35.50, 31.98, 29.46, 28.67, 26.32, 23.67, 22.86, 20.86, 14.34. Anal. Calcd. for  $\text{C}_{95}\text{H}_{48}\text{N}_2\text{O}_3$ : C; 90.17, H;3.82, N;2

.21. Found: C;90.03, H;3.92; N;2.28. MALDI-TOF MS:  $m/z$  1264. UV-Vis ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) =  $4.74 \times 10^{-5} \text{ M}$   $_{\text{max}}$  327, 259 nm.

【実施例4】

【0023】

4-[4-{1-(3,4-dioctyloxyphenyl)-C61}butoxy]benzene-1,2-dinitrileとP3HTによる太陽電池セル

P3HT 15 mgと4-[4-{1-(3,4-dioctyloxyphenyl)-C61}butoxy]benzene-1,2-dinitrile 15 mgをo-Dichlorobenzene 1.0 mlに溶解させ製膜条件スピンコート回転数2000 rpm, スピンコート後熱処理100, 30分にて作成し、次の結果を得た。

10

$E_{ff}=0.17\%$ ,  $FF=0.40$ ,  $V_{oc}=0.33 \text{ V}$ ,  $I_{sc}=1.31 \text{ mA/cm}^2$

製膜条件スピンコート回転数2000 rpm, スピンコート後熱処理150, 5時間にて作成し、次の結果を得た。

【0024】

$E_{ff}=0.24\%$ ,  $FF=0.39$ ,  $V_{oc}=0.35 \text{ V}$ ,  $I_{sc}=1.74 \text{ mA/cm}^2$

【実施例5】

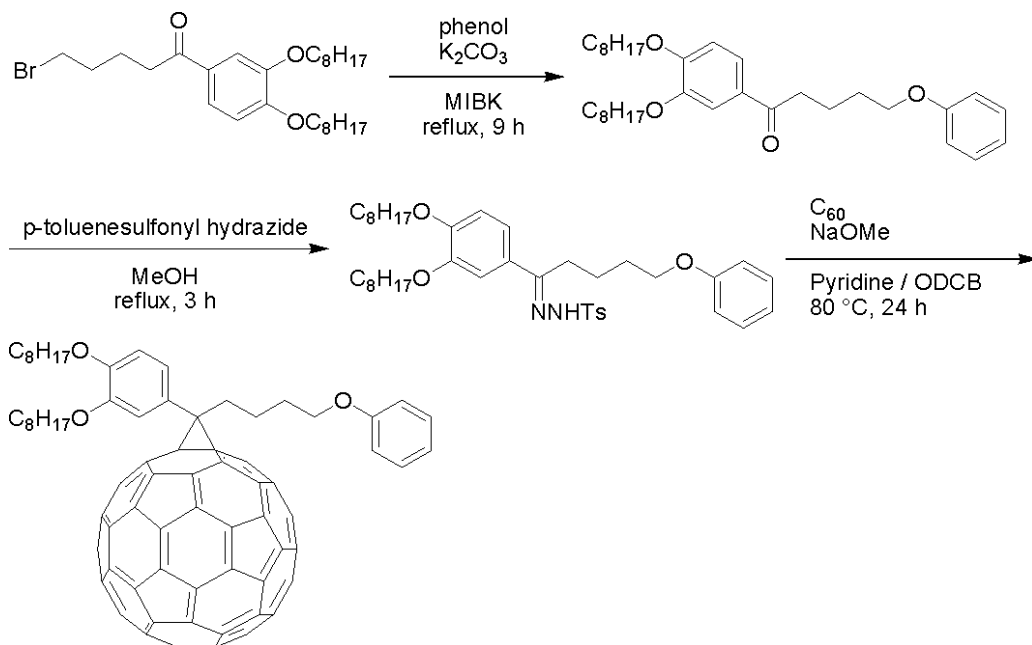
【0025】

4-{1-(3,4-Dioctyloxyphenyl)-C61}-1-phenoxybutaneの合成

20

【0026】

【化10】



30

【0027】

(1) 1-(3,4-Dioctyloxyphenyl)-5-phenoxybutan-1-oneの合成

40

30 mlナスフラスコに5-Bromo-1-(3,4-dioctyloxyphenyl)pentan-1-one 116 mg (0.234 mmol), Phenol 20.0 mg (0.213 mmol), Potassium carbonate 88.1 mg (0.637 mmol)を加え窒素置換した後, Methyl iso-butylketone 5.0 mlを加え, 12時間加熱還流させた。室温まで放冷した後, セライトを用いて不溶物をろ去し, ろ液を塩化メチレンにて希釈し, 水にて洗浄した。有機相を硫酸ナトリウムにて乾燥させ, ろ去した後, ロータリーエバポレータにて溶媒を留去した。得られた粗生成物をシリカゲルクロマトグラフィー (hexane/AcOEt=85/15)にて精製し, 目的物を83 mg, 収率76%で得た。

【0028】

$^1\text{H NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 200 MHz): 7.56 (d,  $J=10.8$ , 2H), 7.29 (d,  $J=8.8$ , 2H), 6.94 - 6.82 (m, 4H), 4.07 (m, 6H), 3.02 (t,  $J=12$ , 2H), 1.91 - 1.78 (m, 8H), 1.54-1.28 (

50

m, 20H), 0.90 (t, J = 11.2, 6H).  $^{13}\text{C}$ ( $\text{CDCl}_3$ , 50.3MHz): 198.19, , 158.61, 153.11, 148.57, , 129.77, 129.14, 122.38, 120.32, 114.28, 112.30, 111.47, 69.22, 67.47, 37.69, 31.92, 29.48, 29.45, 29.39, 29.31, 29.19, 29.01, 26.14, 22.81, 21.46, 14.27. IR (KBr): 3073, 3055, 3036, 2923, 2853, 2604, 2312, 2062, 1928, 1845, 1670, 1584, 1514, 1499, 1472, 1429, 1394, 1334, 1294, 1269, 1230, 1173, 1145, 1094, 1081, 1060, 1035, 1014, 991, 918, 878, 816, 800, 627. Anal. Calcd. for  $\text{C}_{33}\text{H}_{50}\text{O}_4$ : C, 77.60, H, 9.87. Found: C; 77.53, H; 10.09. MS (EI) m/z 510.

( 2 ) 1-{1-(3,4-Dioctyloxyphenyl)-5-phenoxypropylidene}-2-tosylhydrazineの合成

10 mlナスフラスコに1-(3,4-Dioctyloxyphenyl)-5-phenoxypropylidene 324 mg (0.634 mmol), p-Toluenesulfonyl hydrazide 360 mg (1.93 mmol)を加え, MeOH 10 mlを加え溶解させた。4時間加熱還流させた後, 室温にて12時間攪拌した。ロータリーエバポレーターにて溶媒を留去し, 得られた粗生成物をシリカゲルカラムクロマトグラフィー (hexane to hexane/AcOEt=60/40)にて精製し, 目的物を306 mg, 収率71%で得た。

10

$^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 200 MHz): 7.97 (s, 1H), 7.89 (d, J = 8.2, 2H), 7.27 (d, J=6.8, 2H), 7.09-7.05 (d, J=8.0, 2H), 7.04-6.84(m, 4H), 6.77(d, J=8.6, 2H), 3.97(t, J=11.4, 6H), 2.67(t, J=7.2, 2H), 2.38(s, 3H), 1.79-1.67 (m, 8H), 1.28 (m, 20H), 0.90 (t, J = 11.2, 6H);

$^{13}\text{C}$ ( $\text{CDCl}_3$ , 50.3MHz): 158.61, 158.26, 148.60, 143.67, 143.59, 135.32, 129.73, 129.29, 127.72, 124.45, 120.84, 120.39, 114.40, 114.32, 114.24, 69.48, 31.97, 29.60, 29.51, 29.43, 29.34, 29.23, 26.30, 23.51, 21.79, 21.51, 14.32. IR (KBr): 3228, 2923, 2852, 1670, 1600, 1520, 1497, 1474, 1425, 1398, 1351, 1248, 1214, 1168, 1148, 1077, 1032, 888, 801, 752, 723, 691, 668, 612  $\text{cm}^{-1}$ . Anal. Calcd. for  $\text{C}_{40}\text{H}_{58}\text{N}_2\text{O}_5\text{S}$ : C; 70.76, H; 8.61, N; 4.13. Found: C; 70.85, H; 8.69, N; 4.05. MS (EI) m/z 679 ( $\text{M}^+$ ).

20

( 3 ) 4-{1-(3,4-Dioctyloxyphenyl)-C61}-1-phenoxybutaneの合成

20 mlナスフラスコに1-{1-(3,4-Dioctyloxyphenyl)-5-phenoxypropylidene}-2-tosylhydrazine 134 mg (0.197 mmol)を加え窒素置換した後, Pyridine 1.0 mlを加え, 室温にて10分攪拌し, Sodium methoxide 10.7 mg (0.197 mmol)を加えさらに30分攪拌した。O-Dichlorobenzene 5.0 mlに溶解させた $\text{C}_{60}$  128 mg (0.177 mmol)をゆっくり加え, 80  $^\circ\text{C}$ にて24時間攪拌した。反応液をそのままシリカゲルカラムクロマトグラフィー (hexane/AcOEt=85:15)にて精製した。得られた固体をtolueneに溶解し, 24時間還流させ, 異性化を行い, 目的物を69 mg, 収率32%で得た。

30

$^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 200 MHz): 7.41(d, J=7.4, 3H), 7.24 (s, 1H), 7.00-6.85 (m, 4H), 4.07(t, J=6.8, 6H), 2.92(br, 2H), 2.02-1.84(m, 8H), 1.55-1.29(m, 20H), 0.89 (t, J = 5.2, 6H). MALDI-TOF MS: m/z 1213. UV-Vis ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) =  $1.18 \times 10^{-5}\text{M}$  327nm ( $\epsilon_{327} = 0.2 \times 10^4$ ), 259nm ( $\epsilon_{259} = 0.72 \times 10^4$ )

【実施例 6】

【 0 0 2 9 】

40

4-{1-(3,4-Dioctyloxyphenyl)-C61}-1-phenoxybutaneとP3HTによる太陽電池セル

P3HT 15 mgと4-{1-(3,4-Dioctyloxyphenyl)-C61}-1-phenoxybutane 15 mgをO-Dichlorobenzene 1.0 mlに溶解させ製膜条件スピンコート回転数2000 rpm, スピンコート後熱処理100  $^\circ\text{C}$ , 30分にて作成し、次の結果を得た。

【 0 0 3 0 】

$E_{ff} = 0.094\%$ ,  $FF = 0.37$ ,  $V_{oc} = 0.27\text{ V}$ ,  $I_{sc} = 0.95\text{ mA/cm}^2$

【実施例 7】

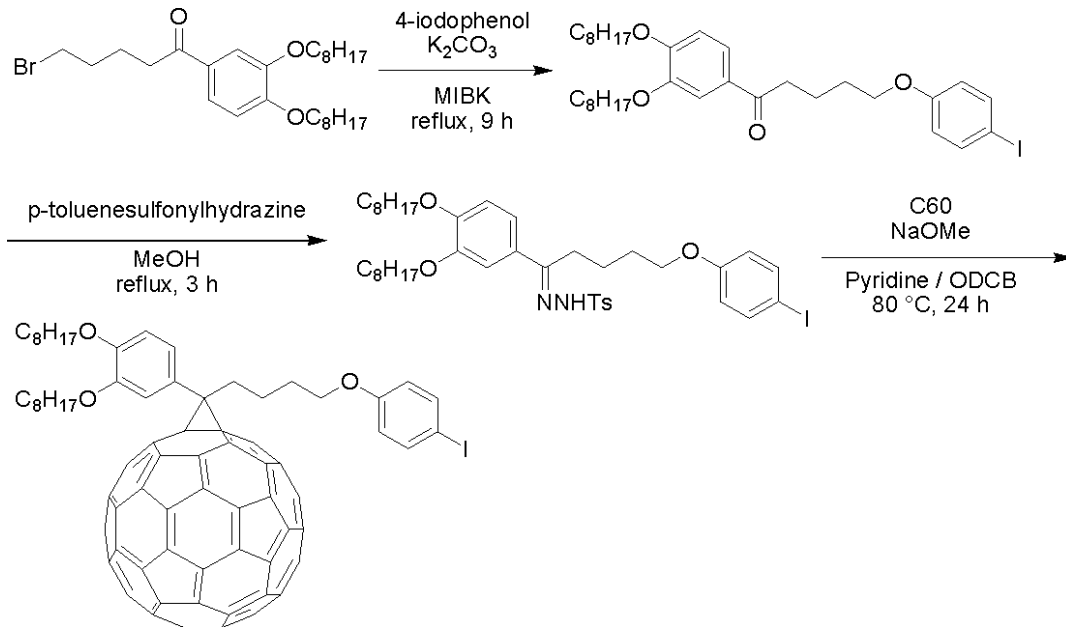
【 0 0 3 1 】

50

## 4-{1-(3,4-Dioctyloxyphenyl)-C61}-1-(4-iodophenoxy)butaneの合成

【0032】

【化11】



10

【0033】

20

## (1) 1-(3,4-Dioctyloxyphenyl)-5-(4-iodophenoxy)pentan-1-oneの合成

30 mlナスフラスコに5-Bromo-1-(3,4-dioctyloxyphenyl)pentan-1-one 219 mg (0.440 mmol), 4-Iodophenol 88.0 mg (0.400 mmol), Potassium carbonate 166 mg (1.20 mmol)を加え窒素置換した後, Methyl iso-butylketone 10 mlを加え, 12時間加熱還流させた。室温まで放冷した後, セライトを用いて不溶物をろ去し, ろ液を塩化メチレンにて希釈し, 水にて洗浄した。有機相を硫酸ナトリウムにて乾燥させ, ろ去した後, ロータリーエバポレータにて溶媒を留去した。得られた粗生成物をシリカゲルクロマトグラフィー (hexane/AcOEt=90/10)にて精製し, 目的物を199 mg, 収率78%で得た。

$^1\text{H NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 200 MHz): 7.54(d,  $J=14$ , 4H), 6.85 (d,  $J = 8.0$ , 1H), 6.66 (d,  $J=9.0$ , 2H), 4.04 (m, 6H), 2.97 (t,  $J=13.6$ , 2H), 1.92 - 1.75 (m, 8H), 1.50- 1.21(m, 20H), 0.91 (t,  $J = 13.0$ , 6H).  $^{13}\text{C}$ ( $\text{CDCl}_3$ , 50.3MHz): 198.26, 158.48, 153.17, 148.57, 137.87, 129.68, 122.42, 117.74, 116.71, 112.28, 111.46, 82.48, 69.26, 67.74, 37.64, 31.95, 29.50, 29.41, 29.31, 29.20, 26.16, 22.83, 21.36, 14.30. FT-IR(KBr): 2920, 2851, 1667, 1583, 1486, 1468, 1389, 1283, 1249, 1174, 1150, 1102, 1060, 963, 821, 794, 634. MS (EI)  $m/z$  636.

30

(2)

## 1-{1-(3,4-Dioctyloxyphenyl)-5-(4-iodophenoxy)pentylidene}-2-tosylhydrazoneの合成

10 mlナスフラスコに1-(3,4-Dioctyloxyphenyl)-5-(4-iodophenoxy)pentan-1-one 165 mg (0.273 mmol), p-Toluenesulfonylhydrazide 155 mg (0.832 mmol)を加え, MeOH 5.0 mlを加え溶解させた。4時間加熱還流させた後, 室温にて12時間攪拌した。ロータリーエバポレータにて溶媒を留去し, 得られた粗生成物をシリカゲルクロマトグラフィー (Hexane/AcOEt=80/20)にて精製し, 目的物を160 mg, 収率73%で得た。

40

$^1\text{H NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 200 MHz): 8.05 (s, 1H), 7.89 (d,  $J = 8.2$ , 2H), 7.53 (d,  $J=9.0$ , 2H), 7.27 (d,  $J=7.4$ , 3H), 7.08 (d,  $J=8.4$ , 1H), 6.76 (d,  $J=8.4$ , 1H) 6.67 (d,  $J=9.0$ , 2H), 4.01-3.83(m, 6H), 2.65(t, 2H), 2.38 (s, 3H), 1.83-1.63 (m, 8H), 1.29 (m, 20H), 0.91 (t,  $J = 11.8$ , 6H);

$^{13}\text{C}$ ( $\text{CDCl}_3$ , 50.3MHz): 158.46, 158.20, 155.40, 150.49, 148.54, 143.57, 137.94, 135.20, 129.25, 127.69, 124.33, 116.74, 113.66, 82.88, 69.47, 67.74, 37.74, 31.98, 31.95, 29.58, 29.46, 29.41, 29.31, 26.42, 23.20, 22.71, 21.78, 14.31. IR(KBr

50

):3244, 2920, 2852, 1732, 1585, 1516, 1487, 1469, 1426, 1407, 1351, 1220, 1078, 1021, 912, 870, 802, 720, 668, 610. MS (EI) m/z 804. Anal.Calcd. for  $C_{40}H_{57}IN_2O_5S$ : C; 59.69, H; 7.14, N; 3.48. Found: C; 59.61, H; 7.43, N; 3.44.

( 3 ) 4-{1-(3,4-Dioctyloxyphenyl)-C61}-1-(4-iodophenoxy)butaneの合成

20 mlナスフラスコに1-{1-(3,4-Dioctyloxyphenyl)-5-(4-iodophenoxy)pentylidene}-2-tosylhydrazone 125 mg (0.162 mmol)を加え窒素置換した後, Pyridine 1.0 mlを加え, 室温にて10分攪拌し, Sodium methoxide 10.7 mg (0.197 mmol)を加えさらに30分攪拌した。O-Dichlorobenzene 5.0 mlに溶解させた $C_{60}$  105 mg (0.146 mmol)をゆっくり加え, 80 °Cにて24時間攪拌した。反応液をそのままシリカゲルカラムクロマトグラフィー (Hexane/AcOEt=85:15)にて精製した。得られた固体をtolueneに溶解し, 24時間還流させ, 異性化を行い, 目的物を59 mg, 収率30%で得た。

$^1H$  NMR ( $CDCl_3$ , 200 MHz): 7.43-7.28(m, 4H), 6.94 (d, J=8.2, 1H), 6.53 (d, J=9.0, 2H), 4.02(m, 6H), 2.82(br, 2H), 1.75 (m, 8H), 1.49-1.22(m, 20H), 0.82 (t, J = 4.0, 6H).  $^{13}C$ ( $CDCl_3$ , 50.3MHz): 158.50, 148.84, 148.67, 147.95, 147.72, 145.53, 144.84, 144.73, 144.47, 144.42, 144.33, 144.15, 144.00, 143.66, 143.45, 142.69, 142.60, 141.94, 141.81, 140.62, 140.39, 137.63, 137.47, 128.74, 125.05, 118.14, 116.77, 112.59, 82.72, 80.40, 69.74, 69.06, 67.59, 52.22, 33.94, 32.00, 29.66, 29.60, 29.46, 29.10, 26.32, 26.23, 23.87, 22.88, 14.38. IR(KBr): 2921, 1719, 1510, 1561, 1466, 1243, 816. MALDI-TOF MS: m/z 1340. Anal.Calcd. For  $C_{93}H_{49}IO_3$ : C; 83.28, H; 3.68. Found: C; 82.93, H; 3.57. UV-Vis ( $CHCl_3$ ) =  $3.73 \times 10^{-6}$  M 327nm ( $\epsilon_{327} = 2.8 \times 10^4$ ), 430nm ( $\epsilon_{430} = 2 \times 10^4$ ). Fluorescence ( $CHCl_3$ ) =  $3.73 \times 10^{-6}$  M at 260nm excitation wave length 349nm, Intensity = 2.47838

【実施例 8】

【 0 0 3 4 】

4-{1-(3,4-Dioctyloxyphenyl)-C61}-1-(4-iodophenoxy)butaneとP3HTによる太陽電池セル P3HT 15 mgと4-{1-(3,4-Dioctyloxyphenyl)-C61}-1-(4-iodophenoxy)butane 15 mgをO-Dichlorobenzene 1.0 mlに溶解させ製膜条件スピンコート回転数2000 rpm, スピンコート後熱処理100 °C, 30分にて作成し、次の結果を得た。

【 0 0 3 5 】

$E_{ff} = 0.15\%$ ,  $FF = 0.32$ ,  $V_{oc} = 0.26$  V,  $I_{sc} = 1.87$  mA/cm<sup>2</sup>

製膜条件スピンコート回転数2000 rpm, スピンコート後熱処理150 °C, 5時間にて作成し、次の結果を得た。

【 0 0 3 6 】

$E_{ff} = 0.25\%$ ,  $FF = 0.38$ ,  $V_{oc} = 0.25$  V,  $I_{sc} = 2.68$  mA/cm<sup>2</sup>

【実施例 9】

【 0 0 3 7 】

4-{1-(3,4-Dioctyloxyphenyl)-C61}-1-(2,3,4,5,6-pentafluorophenoxy)butaneの合成

【 0 0 3 8 】

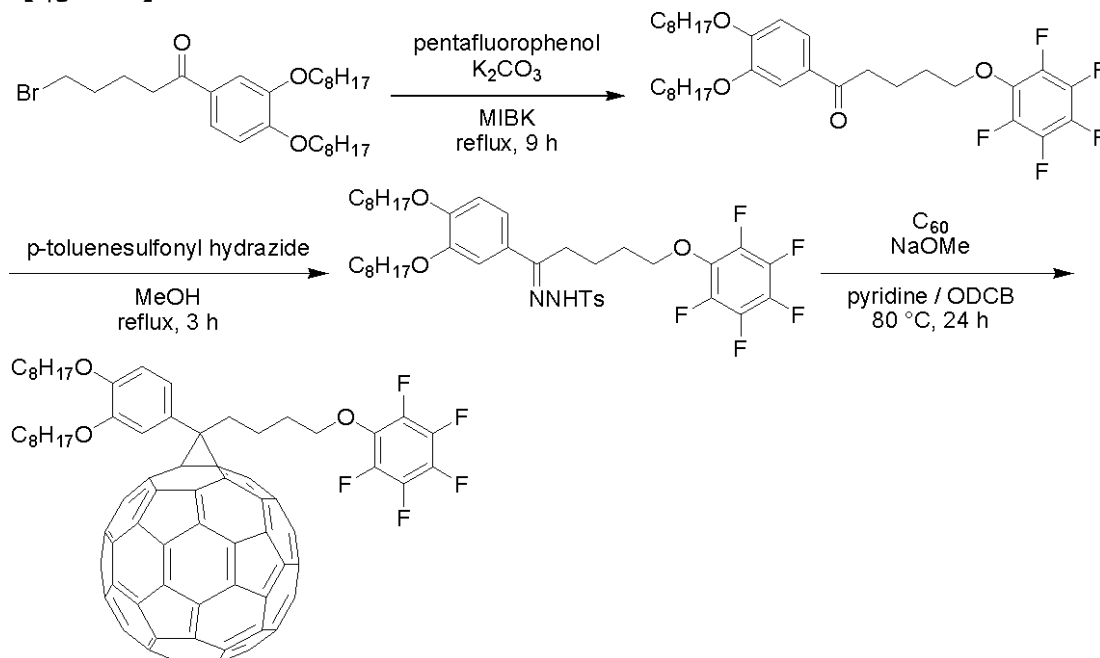
10

20

30

40

## 【化 1 2】



10

## 【 0 0 3 9】

( 1 ) 1-(3,4-Dioctyloxyphenyl)-5-(2,3,4,5,6-pentafluorophenoxy)pentan-1-oneの合成

20

30 mlナスフラスコに5-Bromo-1-(3,4-dioctyloxyphenyl)pentan-1-one 297 mg (0.597 mmol), Pentafluorophenol 100 mg (0.540 mmol), Potassium carbonate 225 mg (1.63 mmol)を加え窒素置換した後, Methyl iso-butylketone 7.0 mlを加え, 7時間加熱還流させた。室温まで放冷した後, セライトを用いて不溶物をろ去し, ろ液を塩化メチレンにて希釈し, 水にて洗浄した。有機相を硫酸ナトリウムにて乾燥させ, ろ去した後, ロータリーエバポレータにて溶媒を留去した。得られた粗生成物をシリカゲルクロマトグラフィー (Hexane/AcOEt=85/15)にて精製し, 目的物を282 mg, 収率87%で得た。

## 【 0 0 4 0】

$^1\text{H NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 200 MHz): 7.56 (d,  $J=10.0$ , 2H), 6.87(d,  $J = 7.8$ , 1H), 4.22 (t,  $J=9.8$ , 2H), 4.01(m, 4H), 3.03 (t,  $J=10.8$ , 2H), 1.94-1.77 (m, 8H), 1.46 - 1.28 (m, 20H), 0.91 (t,  $J = 6.2$ , 6H).  $^{19}\text{F}$ ( $\text{CDCl}_3$ , 188MHz): -155.92 (dd, 2F), -162.40-162.98 (m, 3F).  $^{13}\text{C}$ ( $\text{CDCl}_3$ , 50.3MHz): 197.88, 153.18, 148.59, 129.64, 122.35, 120.77, 112.21, 111.42, 69.24, 69.02, 37.45, 31.95, 29.42, 29.32, 29.20, 26.16, 22.83, 20.86, 14.27. EI-MS:  $m/z$  600. Anal.Calcd for  $\text{C}_{33}\text{H}_{45}\text{F}_5\text{O}_4$ : C; 65.98, H; 7.55. Found: C; 66.05, H; 7.63.

30

( 2 ) 1-{1-(3,4-Dioctyloxyphenyl)-5-(2,3,4,5,6-pentafluorophenoxy)pentylidene}-2-tosylhydrazoneの合成

40

10 mlナスフラスコに1-(3,4-Dioctyloxyphenyl)-5-(2,3,4,5,6-pentafluorophenoxy)pentan-1-one 360 mg (0.399 mmol), p-Toluenesulfonylhydrazide 340 mg (1.83 mmol)を加え, MeOH 10 mlを加え溶解させた。5時間加熱還流させた後, 室温にて12時間攪拌した。ロータリーエバポレータにて溶媒を留去し, 得られた粗生成物をシリカゲルクロマトグラフィー (Hexane/AcOEt=75/25)にて精製し, 目的物を273 mg, 収率89%で得た。

$^1\text{H NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 200 MHz): 8.35(s, 1H), 7.92 (d,  $J = 8.5$ , 2H), 7.31 (d,  $J=10.8$ , 3H), 7.08(d,  $J=10$ , 1H), 6.79 (d,  $J=8.6$ , 1H), 4.10 (t,  $J=10$ , 2H), 4.00 (m, 4H), 2.68 (t,  $J=8$ , 2H), 2.40 (s, 1H), 1.82-1.77(m, 8H), 1.44- 1.29(m, 20H), 0.89 (t,  $J = 6.6$ , 6H);

$^{19}\text{F}$ ( $\text{CDCl}_3$ , 188MHz): -155.75-156.19 (m, 2F), -162.21-162.85 (m, 3F)

$^{13}\text{C}$ ( $\text{CDCl}_3$ , 50.3MHz): 157.15, 155.34, 150.47, 149.97, 149.51, 148.53, 143.73, 143

50

.61, 135.17, 129.22, 127.65, 124.32, 119.33, 113.67, 111.68, 69.43, 69.01, 37.43, 31.92, 29.54, 29.46, 29.43, 29.38, 29.16, 26.24, 22.80, 21.67, 14.24

El-MS: m/z 768. Anal. Calcd. for  $C_{40}H_{53}F_5N_2O_5S$ : C; 62.48, H; 6.95, N; 3.64. Found: C; 62.42, H; 7.06, N; 3.61.

(3) 4-{1-(3,4-Dioctyloxyphenyl)-C61}-1-(2,3,4,5,6-pentafluorophenoxy)butaneの合成

20 mlナスフラスコに1-{1-(3,4-Dioctyloxyphenyl)-5-(2,3,4,5,6-pentafluorophenoxy)pentylidene}-2-tosylhydrazone 246 mg (0.319 mmol)を加え窒素置換した後, Pyridine 1.0 mlを加え, 室温にて10分攪拌し, Sodium methoxide 17.3 mg (0.319 mmol)を加えさらに30分攪拌した。O-Dichlorobenzene 1.0 mlに溶解させた $C_{60}$  207 mg (0.288 mmol)をゆっくり加え, 80 °Cにて24時間攪拌した。反応液をそのままシリカゲルカラムクロマトグラフィー (Hexane/AcOEt=90:10)にて精製した。得られた固体をtolueneに溶解し, 24時間還流させ, 異性化を行い, 目的物を150 mg, 収率36%で得た。

$^1H$  NMR ( $CDCl_3$ , 200 MHz): 7.56 (d, 2H), 6.87(d, J = 8, 1H), 4.22(t, 2H), 4.08-3.96 (m, 4H), 3.03 (t, 2H), 1.94 - 1.77 (m, 8H), 1.46-1.28(m, 20H), 0.88 (t, J = 6, 6H).  $^{19}F$ ( $CDCl_3$ , 188MHz): -156.31 (dd, 2F), -162.83-163.59 (m, 3F).  $^{13}C$ ( $CDCl_3$ , 50.3MHz): 197.90, 153.19, 148.89, 148.60, 148.01, 147.72, 145.58, 144.84, 144.71, 144.49, 144.31, 144.16, 143.68, 143.46, 142.71, 142.57, 141.94, 141.80, 140.64, 140.40, 140.20, 139.14, 137.66, 137.51, 135.21, 130.62, 129.66, 128.61, 125.03, 122.37, 118.10, 112.63, 111.44, 80.35, 69.70, 69.04, 52.05, 37.46, 34.06, 31.96, 29.97, 29.85, 29.59, 29.21, 26.31, 23.47, 22.85, 20.86, 14.30. MALDI-TOF MS: m/z 1303. Anal. Calcd. for  $C_{93}H_{45}F_5O_3$ : C; 85.57, H; 3.47. Found: C; 84.97, H; 3.39. UV-Vis ( $CHCl_3$ ) =  $3.83 \times 10^{-6}$  M 397nm ( $\epsilon_{397} = 2 \times 10^4$ ), 327nm ( $\epsilon_{327} = 5 \times 10^4$ ), 259nm ( $\epsilon_{259} = 0.12 \times 10^4$ )

【実施例 10】

【0041】

4-{1-(3,4-Dioctyloxyphenyl)-C61}-1-(2,3,4,5,6-pentafluorophenoxy)butaneとP3HTによる太陽電池セル

P3HT 15 mgと4-{1-(3,4-Dioctyloxyphenyl)-C61}-1-(2,3,4,5,6-pentafluorophenoxy)butane 15 mgをO-Dichlorobenzene 1.0 mlに溶解させ製膜条件スピンコート回転数2000 rpm, スピンコート後熱処理150 °C, 10時間にて作成し、次の結果を得た。

【0042】

$E_{ff} = 0.028\%$ ,  $FF = 0.38$ ,  $V_{oc} = 0.16$  V,  $I_{sc} = 0.46$  mA/cm<sup>2</sup>

【実施例 11】

【0043】

Methyl 4-{1-(3,4-dioctyloxyphenyl)-C61}benzoateの合成

【0044】

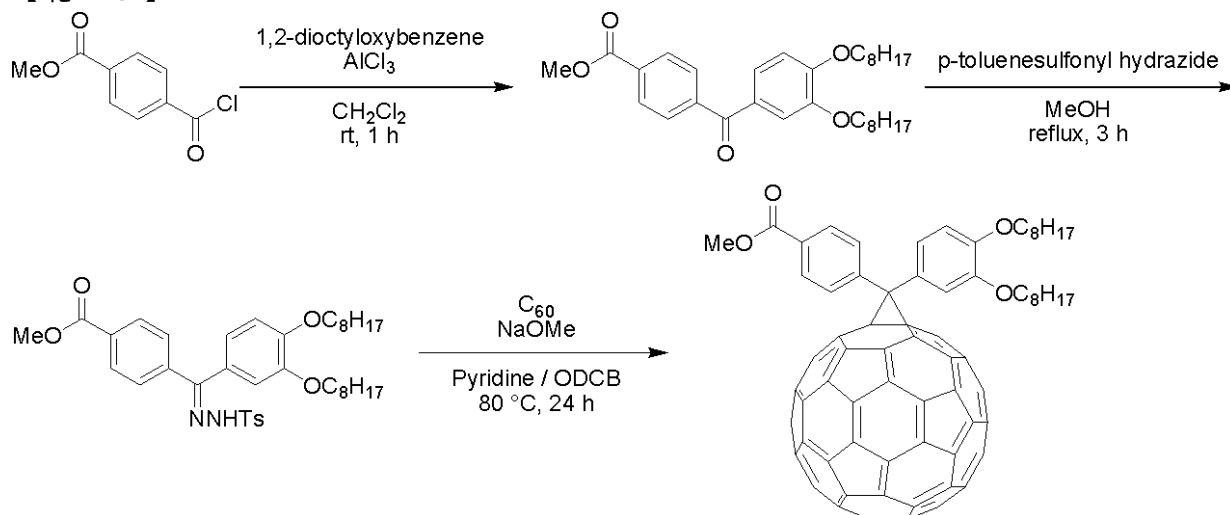
10

20

30

40

## 【化 1 3】



10

## 【 0 0 4 5】

## ( 1 ) Methyl 4-(3,4-dioctyloxybenzoyl)benzoateの合成

30 mlナスフラスコにMethyl 4-(chlorocarbonyl)benzoate 268 mg (1.35 mmol)を加え窒素置換した後, Dichloromethane 6.0 mlを加え溶解させ氷冷し, Aluminum trichloride 199 mg (1.49 mmol)を加え, 氷冷下20分間攪拌した。Dichloromethane 4.0 mlに溶解させた1,2-Dioctyloxybenzene 500 mg (1.49 mmol)をゆっくり加え, 室温にて1時間攪拌した後, 40 ℃にて2時間攪拌した。ロータリーエバポレータにて溶媒を留去し, 得られた粗生成物をシリカゲルカラムクロマトグラフィー (Hexane/AcOEt=90/10)にて精製し, 目的物を624 mg, 収率93%で得た。

20

$^1\text{H NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 200 MHz): 8.14 (d,  $J=7.8$ , 2H), 7.79 (d,  $J = 8.0$ , 2H), 7.46 (s, 1H), 7.32 (dd, 1H), 6.88 (d,  $J = 8.4$ , 1H), 4.10-4.0 (m, 4H), 3.96 (s, 3H), 1.89-1.80 (m, 4H), 1.56-1.28 (m, 20H), 0.91 (t, , 6H).  $^{13}\text{C}$ ( $\text{CDCl}_3$ , 50.3MHz)- 194.33, 166.00, 153.33, 148.59, 142.01, 132.33, 129.14, 129.09, 129.03, 125.36, 113.85, 111.13, 69.21, 69.04, 52.42, 31.91, 29.47, 29.44, 29.37, 29.24, 29.14, 26.12, 26.09, 22.81, 14.27. Anal. Calcd. for  $\text{C}_{31}\text{H}_{44}\text{O}_5$ : C; 74.96, H; 8.93. Found: C; 75.03, H; 8.92.

30

## ( 2 ) Methyl 4-{1-(2-tosylhydrazono)-1-(3,4-dioctyloxyphenyl)methyl}benzoateの合成

50 mlナスフラスコにMethyl 4-(3,4-dioctyloxybenzoyl)benzoate 1.00 g (2.01 mmol), p-Toluenesulfonyl hydrazide 937 mg (5.03 mmol)を加え, MeOH 15 mlを加えた。5時間加熱還流させた後, 室温にて24時間攪拌した。ロータリーエバポレータにて溶媒を留去し, 得られた粗生成物をシリカゲルカラムクロマトグラフィー (Hexane/AcOEt=75/25)にて精製し, 目的物を800 mg, 収率63%で得た。

40

## 【 0 0 4 6】

$^1\text{H NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 200 MHz): 8.17 (d,  $J=8.2$ , 2H), 7.85 (d,  $J = 8.2$ , 2H), 7.32-7.17 (m, 5H), 6.65-6.61 (m, 2H), 3.98-3.90 (m, 4H, s, 3H), 2.43 (s, 3H), 1.85-1.58 (m, 4H), 1.57-1.29 (m, 20H), 0.90 (t, , 6H).  $^{13}\text{C}$ ( $\text{CDCl}_3$ , 50.3MHz) 165.63, 153.10, 150.78, 148.44, 143.79, 135.69, 135.05, 131.17, 130.37, 129.28, 129.02, 128.36, 128.29, 127.7, 125.94, 121.51, 111.85, 111.37, 69.05, 68.91, 52.46, 31.89, 31.85, 29.48, 29.38, 29.31, 29.27, 29.15, 29.16, 26.05, 22.78, 22.75, 21.73, 14.23.

## ( 3 ) Methyl 4-{1-(3,4-dioctyloxyphenyl)-C61}benzoateの合成

50 mlナスフラスコにMethyl 4-{1-(2-tosylhydrazono)-1-(3,4-dioctyloxyphenyl)methyl}benzoate 613 mg (0.920 mmol)を加え窒素置換した後, Pyridine 5.0 mlを加え, 室温

50

にて10分攪拌し， Sodium methoxide 50.0 mg (0.920 mmol)を加えさらに30分攪拌した。O-Dichlorobenzene 10.0 mlに溶解させたC<sub>60</sub>399 mg (0.550 mmol)をゆっくり加え，80にて24時間攪拌した。反応液をそのままシリカゲルカラムクロマトグラフィー (Hexane/AcOEt=95:5)にて精製した。得られた固体をtolueneに溶解し，24時間還流させ，異性化を行い，目的物を112 mg，収率17%で得た。

【 0 0 4 7 】

<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, 200 MHz): 8.15 (br s, 4H), 7.61 (m, 2H), 6.96 (d, J=8.0, 2H), 4.12-3.98 (m, 4H), 3.92 (s, 3H), 1.83-1.79 (m, 4H), 1.56-1.28 (m, 20H), 0.87 (br s, 6H). <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>, 50.3MHz): 166.23, 149.18, 148.30, 147.60, 147.54, 144.99, 144.82, 144.42, 144.36, 144.33, 143.97, 143.50, 142.62, 142.57, 141.94, 141.88, 141.80, 140.58, 138.12, 137.67, 130.60, 130.04, 129.85, 129.51, 123.95, 117.10, 113.05, 78.78, 69.81, 68.98, 57.46, 52.31, 32.00, 31.96, 29.65, 29.54, 29.44, 26.26, 26.22, 22.86, 14.38. IR (KBr): 2923, 2853, 1725, 1608, 1511, 1464, 1430, 1275, 1186, 1136, 1107 cm<sup>-1</sup>. MALDI-TOF MS: m/z 1200. Anal. Calcd. for C<sub>91</sub>H<sub>44</sub>O<sub>4</sub>: C; 90.98, H; 3.69 Found: C; 89.41, H; 3.45. UV (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) =1.6 x 10<sup>-6</sup> M 327nm(ε<sub>327</sub>=2.52 x 10<sup>5</sup>), 259nm(ε<sub>259</sub>=6.52x10<sup>5</sup>).

10

【 実施例 1 2 】

【 0 0 4 8 】

1 2 Methyl 4-{1-(3,4-dioctyloxyphenyl)-C61}benzoateとP3HTによる太陽電池セル  
P3HT 15 mgとMethyl 4-{1-(3,4-dioctyloxyphenyl)-C61}benzoate 15 mgをO-Dichlorobenzene 1.0 mlに溶解させ製膜条件スピンコート回転数2000 rpm，スピンコート後熱処理150℃，30分間にて作成し、次の結果を得た。

20

【 0 0 4 9 】

$E_{ff}=1.47\%$ ,  $FF=0.53$ ,  $V_{oc}=0.56$  V,  $I_{sc}=4.93$  mA/cm<sup>2</sup>

製膜条件スピンコート回転数2000 rpm，スピンコート後熱処理150℃，30分間にて作成し，電極蒸着後140℃，10分間熱処理にて作成し、次の結果を得た。

【 0 0 5 0 】

$E_{ff}=2.12\%$ ,  $FF=0.63$ ,  $V_{oc}=0.65$  V,  $I_{sc}=5.18$  mA/cm<sup>2</sup>

30

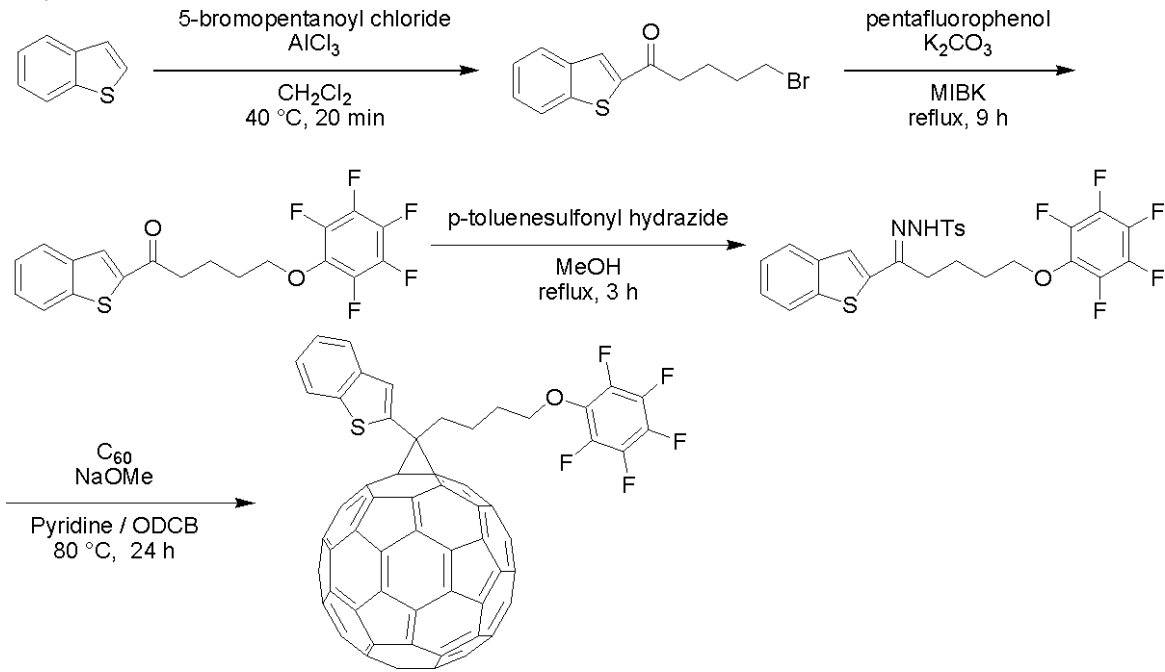
【 実施例 1 3 】

【 0 0 5 1 】

4-{1-(Benzo[b]thiophen-2-yl)-C61}-1-(2,3,4,5,6-pentafluorophenoxy)butaneの合成  
SPS-156

【 0 0 5 2 】

## 【化14】



10

## 【0053】

## (1) 1-(Benzo[b]thiophen-2-yl)-5-bromopentan-1-oneの合成

20

50 mlナスフラスコに5-Bromopentanoyl chloride 669 mg (3.35 mmol)を加え, Dichloromethane 7.0 mlに溶解させた。氷冷下, Aluminum trichloride 497 mg (3.72 mmol)を加え, Dichloromethane 3.0 mlに溶解させたBenzo[b]thiophene 500 mg (3.72 mmol)をゆっくり加えた。氷冷下30分攪拌した後, 40℃にて30分間攪拌した。室温まで放冷した後, ロータリーエバポレータにて溶媒を留去した。得られた粗生成物をシリカゲルクロマトグラフィー (Hexane/AcOEt=80/20)にて精製し, 目的物を616 mg, 収率83%で得た。

$^1\text{H NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 200 MHz): 8.77 (d,  $J=8$ , 1H), 8.27 (s, 1H), 7.95-7.83 (dd, 1H), 7.52-7.36(m, 2H), 3.5-3.43 (m, 2H), 3.09-3.00 (m, 2H), 2.02-1.92 (m, 4H). Anal. Calcd. for  $\text{C}_{13}\text{H}_{13}\text{BrOS}$ : C; 52.53, H; 4.41. Found: C; 52.42, H; 4.48.

30

## (2) 1-(Benzo[b]thiophen-2-yl)-5-(2,3,4,5,6-pentafluorophenoxy)pentan-1-oneの合成

50 mlナスフラスコに1-(Benzo[b]thiophen-2-yl)-5-bromopentan-1-one 497 mg (1.67 mmol), Perfluorophenol 280 mg (1.52 mmol), Potassium carbonate 631 mg (4.56 mmol)を加え窒素置換した後, Methyl iso-butylketone 10.0 mlを加え, 5時間加熱還流させた。室温まで放冷した後, セライトを用いて不溶物をろ去し, ろ液を塩化メチレンにて希釈し, 水にて洗浄した。有機相を硫酸ナトリウムにて乾燥させ, ろ去した後, ロータリーエバポレータにて溶媒を留去した。得られた粗生成物をシリカゲルクロマトグラフィー (Hexane/AcOEt=85/15)にて精製し, 目的物を495 mg, 収率81%で得た。

$^1\text{H NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 200 MHz): 8.77(d,  $J=8.2$ , 1H), 8.29 (s, 1H), 7.87-7.83 (dd, 1H), 7.49-7.40(m, 2H), 4.24-4.18 (m, 2H), 3.13-3.06 (m, 2H), 2.02-1.55 (m, 4H).  $^{19}\text{F}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 188MHz): -155.94 (d, 2F), -162.31-162.70(m, 3F). Anal. Calcd. For  $\text{C}_{19}\text{H}_{13}\text{F}_5\text{O}_2\text{S}$ : C; 57.00, H; 3.27. Found: C; 57.06, H; 3.03.

40

## (3)

## 1-{1-(Benzo[b]thiophen-2-yl)-5-(2,3,4,5,6-pentafluorophenoxy)pentylidene}-2-tosylhydrazoneの合成

30 mlナスフラスコに1-(Benzo[b]thiophen-2-yl)-5-(2,3,4,5,6-pentafluorophenoxy)pentan-1-one 447 mg (1.11 mmol), p-Toluenesulfonylhydrazide 624 mg (3.35 mmol)を加え, MeOH 10 mlを加え溶解させた。12時間加熱還流させた後, 室温にて12時間攪拌した

50

。ロータリーエバポレータにて溶媒を留去し，得られた粗生成物をシリカゲルカラムクロマトグラフィー (Hexane to Hexane/AcOEt=65/35)にて精製し，目的物を316 mg，収率50%で得た。

$^1\text{H NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 200 MHz): 8.04(d,  $J=7.8$ , 2H) 7.82-7.59 (m, 3H) 7.40-7.25 (m, 4H) 4.13 (m, 2H), 2.76-2.72 (m, 2H), 2.40 (s, 3H), 2.04(m, 4H).  $^{19}\text{F}$ ( $\text{CDCl}_3$ , 188MHz): -155.82 (d, 2F), -161.93-162.03 (m, 3F). Anal. Calcd. for  $\text{C}_{26}\text{H}_{21}\text{F}_5\text{N}_2\text{O}_3\text{S}_2$ : C; 54.92, H; 3.72, N; 4.93 Found- C; 54.96, H; 3.72, N; 4.79

(4) 4-{1-(Benzo[b]thiophen-2-yl)-C61}-1-(2,3,4,5,6-pentafluorophenoxy)butaneの合成

20 mlナスフラスコに1-{1-(Benzo[b]thiophen-2-yl)-5-(2,3,4,5,6-pentafluorophenoxy)pentylidene}-2-tosylhydrazone 173 mg (0.304 mmol)を加え窒素置換した後，Pyridine 3.0 mlを加え，室温にて10分攪拌し，Sodium methoxide 16.4 mg (0.304 mmol)を加えさらに30分攪拌した。O-Dichlorobenzene 5.0 mlに溶解させた $\text{C}_{60}$  110 mg (0.152 mmol)をゆっくり加え，80 °Cにて24時間攪拌した。反応液をそのままシリカゲルカラムクロマトグラフィー (Hexane/AcOEt=85:15)にて精製した。得られた固体をtolueneに溶解し，24時間還流させ，異性化を行い，目的物を167 mg，収率60%で得た。

$^1\text{H NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 200 MHz): 7.87 (br, s, 2H), 7.37 (br, s, 3H), 4.13-3.80 (m, 2H), 3.09-3.00 (m, 2H), 2.04-1.94 (m, 4H).  $^{19}\text{F}$ ( $\text{CDCl}_3$ , 188MHz): -155.79(d, 2F), -162.38 -163.38(m, 3F).

MALDI-TOF MS:  $m/z$  1102.

【実施例14】

【0054】

4-{1-(Benzo[b]thiophen-2-yl)-C61}-1-(2,3,4,5,6-pentafluorophenoxy)butaneとP3HTによる太陽電池セル

P3HT 15 mgと4-{1-(Benzo[b]thiophen-2-yl)-C61}-1-(2,3,4,5,6-pentafluorophenoxy)butane 15 mgをO-Dichlorobenzene 1.0 mlに溶解させ製膜条件スピンコート回転数2000 rpm，スピンコート後熱処理150 °C，24時間にて作成した。

$E_{ff}=0.025\%$ ， $FF=0.31$ ， $V_{oc}=0.33$  V， $I_{sc}=0.25$  mA/cm<sup>2</sup>

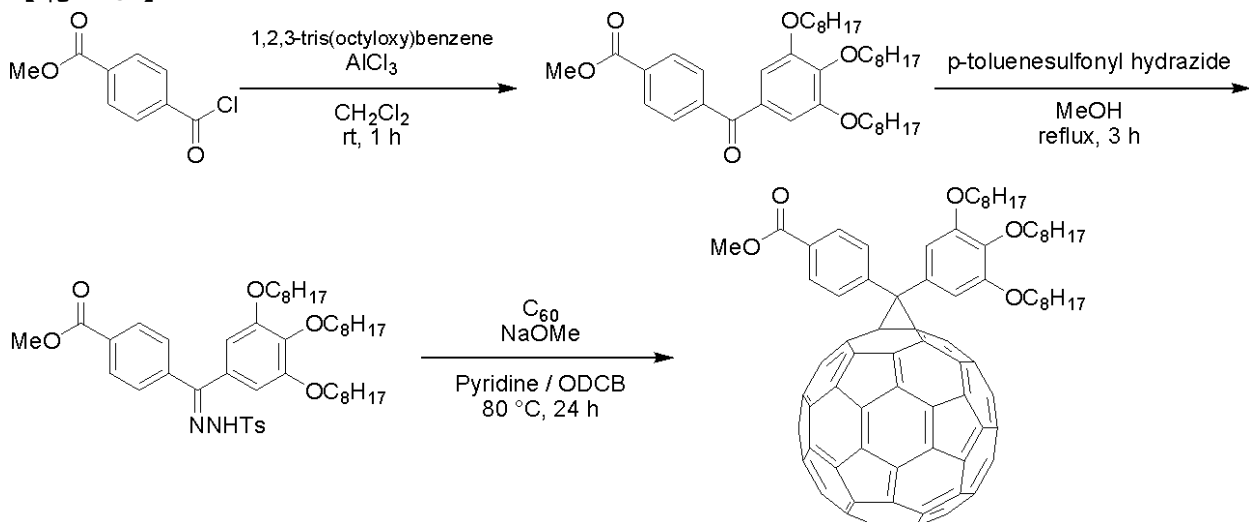
【実施例15】

【0055】

Methyl 4-{1-(3,4,5-trioctyloxyphenyl)-C61}benzoateの合成

【0056】

【化15】



【0057】

10

20

30

40

50

## ( 1 ) Methyl 4-(3, 4, 5-trioctyloxybenzoyl)benzoateの合成

:

Terephthalic acid monomethyl ester chloride (1.54 g, 7.76 mmol) の  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (10 mL) 溶液にAluminium trichloride (1.15 g, 8.62 mmol) を 0 にてゆっくり加えた。ついで、1, 2,3-trioctyloxybenzene (3.99 g, 8.62 mmol) の  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (5 mL) 溶液を加え、透明溶液になるまで45分間攪拌した。40 にて20分攪拌したところ、半液の色が赤褐色に変化した。溶媒を減圧留去して得た粗生成物を、シリカゲルカラムクロマトグラフィー (hexane:AcOEt=95:5) にて生成し、2.4gの生成物を得た。

$^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 200 MHz): 8.15 (d,  $J=8.4$ , 2H), 7.69 (d,  $J=8.4$ , 2H), 7.22 (d,  $J=8.8$ , 1H), 6.44 (d,  $J=9.2$ , 1H), 4.08-4.0 (m, 6H), 3.96 (s, 3H), 1.87-1.73 (m, 6H), 1.57-1.28 (m, 30H), 0.91 (t,  $J=6.2$ , 9H).  $^{13}\text{C}$ ( $\text{CDCl}_3$ , 50.3MHz): 198.98, 165.77, 158.52, 157.86, 141.77, 135.77, 132.15, 129.42, 129.15, 128.43, 113.85, 103.63, 68.88, 52.82, 31.96, 31.88, 30.32, 29.59, 29.43, 29.39, 29.34, 29.21, 26.10, 22.79, 14.23.

10

## ( 2 ) Methyl 4-{1-(2-tosylhydrazono)-1-(3,4,5-trioctyloxyphenyl)methyl}benzoateの合成

Methyl 4-(3, 4, 5-trioctyloxybenzoyl)benzoate (2.29 g, 3.66 mmol) と p - トシルヒドラジド(2.04 g, 10.99 mmol)をメタノール (10 mL) に溶解し、3時間加熱還流した。溶媒を減圧留去して得た粗生成物をシリカゲルカラムクロマトグラフィー (hexane:AcOEt=80:20) にて精製し、1.8 gの生成物を得た。

20

$^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 200 MHz): 8.20 (d,  $J=8.4$ , 2H), 7.81 (d,  $J=8.4$ , 2H), 7.35(d,  $J=8.4$ , 2H), 7.18 (d,  $J=8.2$ , 2H), 6.2 (s, 2H), 4.05-3.88 (m, 6H, s, 3H), 2.43(s, 3H), 1.84-1.74 (m, 6H), 1.59-1.297(m, 30H), 0.90 (t, 9H).

## ( 3 ) Methyl 4-{1-(3, 4, 5-trioctyloxyphenyl)-C61}benzoate の合成

Methyl 4-{1-(2-tosylhydrazono)-1-(3,4,5-trioctyloxyphenyl)methyl}benzoate (737 mg, 0.929 mmol) の乾燥ピリジン (15 mL) 溶液にナトリウムメトキシド (50 mg, 0.929 mmol) を加えた。反応混合物を室温にて30分攪拌した後、 $\text{C}_{60}$  (402 mg, mmol) の1, 2 - ジクロロベンゼン (35 mL) 溶液を加えた。反応混合物を80 にて24時間加熱した。冷却後、溶媒を減圧留去し、カラムクロマトグラフィー (シリカゲル、トルエン) にて生成した。最初に見反応の  $\text{C}_{60}$  が流出し、褐色の2番目のフラクションを集めた。溶媒を留去後、トルエンに溶解し24時間還流し、[5,6]体から[6,6]体へ異性化した。溶媒を減圧留去して生成物を163 mg得た。

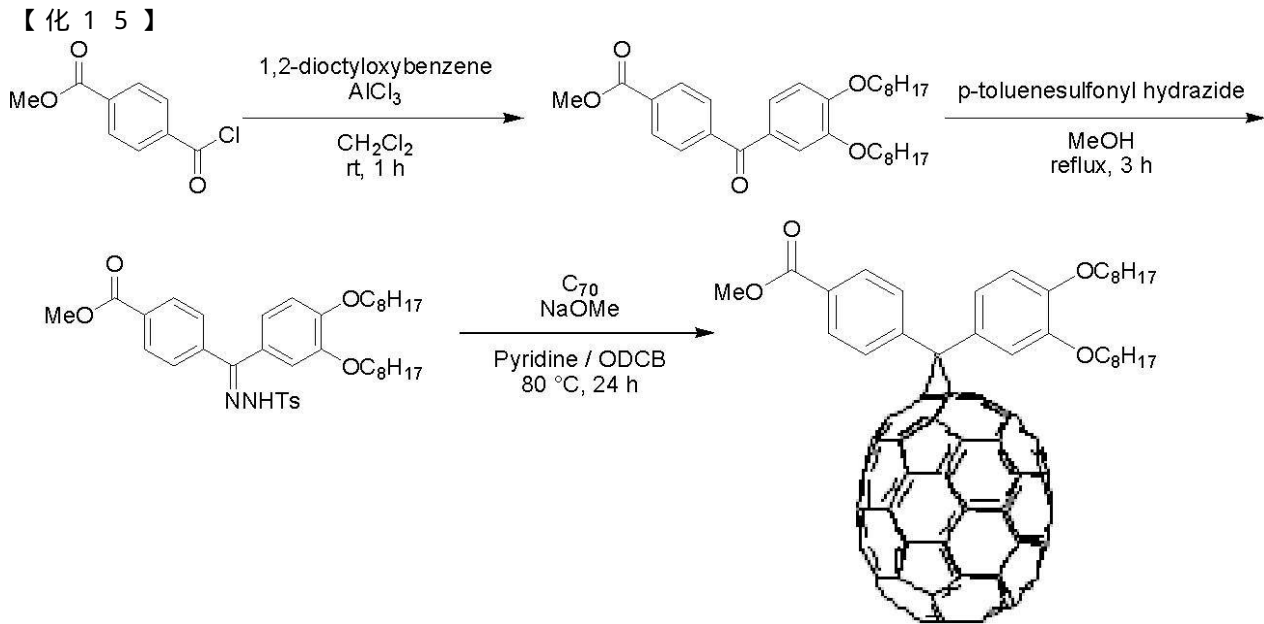
30

$^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 200 MHz): 8.32 (d,  $J=8.4$ , 2H), 8.13 (d,  $J=8.4$ , 2H), 7.63 (d,  $J=8.6$ , 1H), 6.56 (d,  $J=5.6$ , 1H), 4.21-3.95 (m, 6H), 3.91 (s, 3H), 1.85-1.59 (m, 6H), 1.45-1.27 (m, 30H), 0.87 (t,  $J=6.6$ , 9H).  $^{13}\text{C}$ ( $\text{CDCl}_3$ , 50.3MHz): 166.42, 151.52, 149.54, 148.18, 148.03, 147.72, 145.49, 145.19, 144.96, 144.85, 144.36, 144.27, 143.94, 143.81, 143.60, 143.49, 143.15, 142.62, 142.19, 142.09, 141.88, 141.67, 140.62, 140.35, 138.25, 137.80, 137.60, 136.36, 134.62, 131.18, 129.63, 129.48, 129.30, 126.42, 126.24, 115.82, 109.41, 104.75, 101.28, 78.65, 73.50(bridgehead), 72.97, 70.39, 68.61, 52.73(bridge), 52.23, 31.96, 30.36, 30.17, 29.43, 26.38, 26.19, 26.02, 22.85, 14.32

40

Methyl 4-{1-(3, 4-dioctyloxyphenyl)-C71}benzoateの合成

【 0 0 5 8 】



10

## 【 0 0 5 9 】

実施例 1 1 ( 2 ) で得た Methyl 4- { 1 - ( 2 - tosylhydrazono ) - 1 - ( 3 , 4 - dioctyloxyphenyl ) methyl } benzoate ( 650 mg, 0.977 mmol ) を dry pyridine ( 15 mL ) に溶解した。 sodium methoxide ( 52.82 mg, 0.977 mmol ) を加え、 3 0 分室温にて攪拌した。 次いで、 C<sub>70</sub> ( 492 . 7 mg, 0.586 mmol ) の 1 , 2 - dichlorobenzene ( 50 mL ) 溶液を加えた。 反応溶液を 8 0 ° C で 2 4 時間加熱した。 溶媒を減圧留去して得た粗生成物をカラムクロマトグラフィー ( シリカゲル、 トルエン ) にて生成した。 見反応の C<sub>70</sub> がまず流出し、 次いで得られた 2 番目のフラクションの溶媒を減圧留去した。 得られた粗生成物をトルエンに溶解し、 2 4 時間加熱還流した。 溶媒を留去して、 2 4 5 m g n お生成物を得た。

20

<sup>1</sup>H NMR ( CDCl<sub>3</sub>, 200 MHz ): 8.16 ( m, 4H ), 7.6 ( d, 1H ), 7.35 ( br, s, 1H ), 6.92 ( d, 1H ), 4.13-3.94 ( m, 4H ), 3.89 ( s, 3H ), 1.80-1.78 ( m, 4H ), 1.60-1.27 ( m, 20H ), 0.87 ( t, 6H ).

30

<sup>13</sup>C NMR ( CDCl<sub>3</sub>, 50.3MHz ): 166.10, 155.19, 155.01, 151.61, 151.06, 150.80, 150.51, 150.14, 149.33, 149.08, 148.79, 148.34, 148.14, 147.92, 147.61, 147.13, 146.60, 145.98, 145.61, 145.39, 144.76, 144.27, 144.14, 143.59, 143.42, 143.01, 142.29, 141.47, 141.21, 139.87, 139.59, 138.07, 133.67, 132.51, 130.93, 130.51, 130.28, 130.14, 129.45, 128.67, 128.34, 123.44, 116.50, 113.13, 71.48, 69.82(bridgehead), 69.58, 68.97, 52.30, 41.32, (bridge), 32.01, 31.72, 29.70, 29.43, 26.27, 22.86, 14.34.

MALDI-TOF MS: m/z 1320

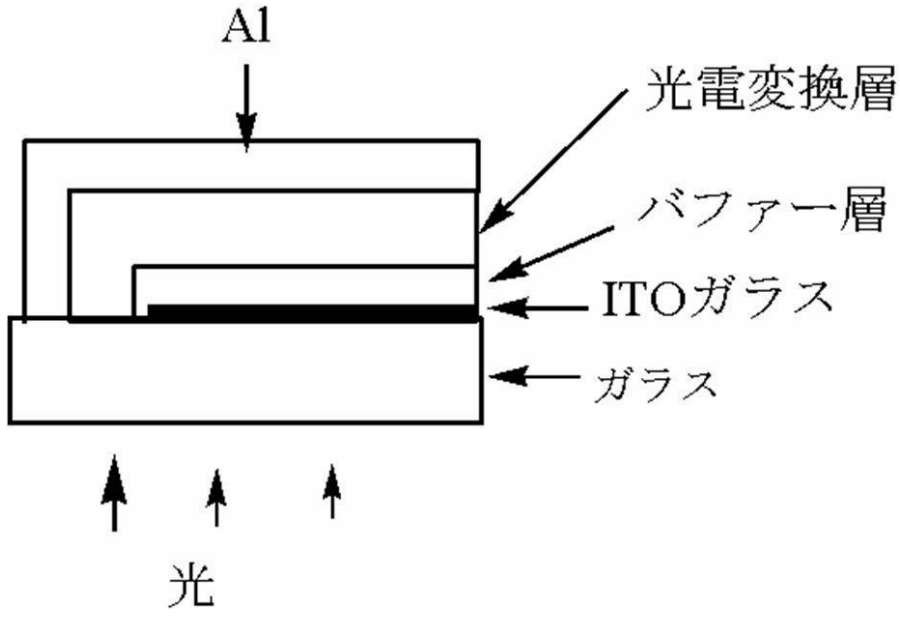
## 【 図面の簡単な説明 】

40

## 【 0 0 6 0 】

【 図 1 】 有機薄膜太陽電池の性能を測定するセルを示した説明図である。

【図1】



---

フロントページの続き

- (72)発明者 曾我哲夫  
愛知県名古屋市昭和区御器所町 国立大学法人名古屋工業大学内
- (72)発明者 林 靖彦  
愛知県名古屋市昭和区御器所町 国立大学法人名古屋工業大学内
- (72)発明者 ブラカッシュ スリヤ シング  
愛知県名古屋市昭和区御器所町 国立大学法人名古屋工業大学内
- Fターム(参考) 5F051 AA11 CB13 DA01 FA04 FA06 GA03