

分子内電荷移動状態を利用した近赤外蛍光分子の  
設計および合成

奈良先端科学技術大学院大学  
物質創成科学研究科  
有機光分子科学研究室  
児島 満

# 目次

ページ

## 第一章 緒言

1-1	有機蛍光分子	3
1-2	分子内電荷移動状態	5
1-3	多環芳香族分子	10
1-4	本論文の概要	13
1-5	参考文献	15

## 第二章 indolizino[5,6-*b*]quinoxaline およびその類縁体の設計および合成

2-1	序論	16
2-2	合成	19
2-3	分光特性	21
2-4	単結晶 X 線構造解析	28
2-5	retro-Diels-Alder 反応による二量体の合成および物性	32
2-6	結論	41
2-7	参考文献	42

## 第三章 ドナー縮環ペリレンビスイミドの設計および合成

3-1	序論	43
3-2	ジメチルアニリン結合 PBI およびジメチルアニリン縮環 PBI	50
3-3	フェノチアジン縮環 PBI	66
3-4	ドナー縮環 PBI の酸化反応の検討	70
3-5	結論	71
3-6	参考文献	72

## 第四章 総括

4-1	総括	73
4-2	原著論文	74
4-3	謝辞	74

付録		76
----	--	----

## 第一章 緒言

### 1-1 有機蛍光分子

近年、有機デバイスが軽い・しなやか・大量生産といった特徴から注目されており、蛍光デバイスにおいても有機蛍光デバイスが注目されている。プラスチック基板上に薄膜で作製可能なことから曲面へと貼り付けるように設置可能なため、有機 LED においても室内照明用からディスプレイ用までその応用は幅広い。

蛍光分子をデバイスへ応用する上で様々な性質の蛍光分子を使い分けることが重要となる。例えば有機 LED に使用する際には、有機半導体として機能すること、望みの蛍光波長を有すること、高い蛍光量子収率を持つこと、長時間の連続使用に耐える安定性を有していることなど様々な要素が挙げられる。1963年に発表されたアントラセン単結晶の OLED<sup>[1]</sup>から広がった OLED の研究により、アルミニウムキノリン錯体<sup>[2]</sup>やそれぞれ RBG を発色可能なポリマーを用いた OLED<sup>[3-4]</sup>や熱活性型遅延 OLED<sup>[5]</sup>などさまざまな OLED 分子が合成され、今なお発展を続けている。また、蛍光センサーに使用する際には、センシングする対象により蛍光のオン/オフのスイッチや蛍光波長のスイッチが求められ、またそのセンシングの感度も幅広い閾値が求められる。センシング対象を検知する方法としてクラウンエーテル部位による電子的な変化を用いるものや、錯体形成に伴う構造変化を用いるものなど多岐にわたり、伝達方法についてもエネルギー移動を利用した蛍光・消光の切り替え、電子構造の変化による蛍光・消光の切り替え、構造変化によるエキシマー形成に伴う蛍光波長の変化など幅広い<sup>[6-8]</sup>。センシング対象およびその検出効率を上げるべく研究されている。また、熱や光などの刺激に応答して可逆・不可逆なスイッチングを示す蛍光分子は蛍光メモリーへの応用も期待されている。異なる光の波長で開環状態と閉環状態を可逆に変化させることが可能な分子は色調および蛍光のオンオフを変化させることが可能であ

り、ジアリールエテン類など様々な分子が蛍光メモリー材料として研究が進んでいる [9-11]。

このように、種々のデバイスを作製する上で蛍光分子は目的に応じた性能を求められる。代表的な項目として吸収波長、吸光度、蛍光波長、蛍光量子収率、環境応答性、分子の安定性などが挙げられる。従って、次世代の蛍光デバイスを発展させるうえで、これまで作製されていない新しい性能を有する蛍光分子を創造することは非常に重要である。

これらの中で、有機半導体等の蛍光デバイスについて、小さい分子サイズで高い蛍光量子収率を持つ分子はデバイスを作製する上でいくつかの利点を有する。一般に有機半導体を作製する際には材料に高純度の有機分子が求められる。小さい分子は昇華精製が可能であるために高純度化が容易であり、かつ分子サイズが小さいほど温度および真空度を低く抑えることが可能なため必要なコストも低下する。さらに、分子サイズが小さいほど単位重量あたりのモル数が増えるため、大きいサイズの蛍光分子と比較して高輝度が期待できる。また、高い蛍光量子収率を持つ分子を用いることにより、同じ輝度を確保するのに必要な蛍光分子の量は少なくすむため、作製コストを低減させることが可能となる。さらに、置換基の導入による親水化や固体状態での蛍光発光などへの応用を考えると、発色団が小さいほど小さい置換基で物性を制御できるため有利となる。

青色などの短波長領域の蛍光分子は比較的広い HOMO-LUMO ギャップで発色が可能であるため、小さい共役系を持つ分子でも達成が容易である。しかし、近赤外領域の蛍光分子は狭い HOMO-LUMO ギャップが必要とされるため、分子サイズの小ささと蛍光量子収率の高さを両立した分子は少ない。すなわち、分子サイズの小さな高い蛍光量子収率を有する近赤外蛍光分子の合成が蛍光デバイスの作製コストを抑えるために求められる。

## 1-2 分子内電荷移動状態

分子内の電子豊富部位と電子不足部位を有する分子は、ドナー部位からアクセプター部位へと電荷が移動する結果、ドナー部位は正の ( $\delta^+$ )、アクセプター部位は負の ( $\delta^-$ ) 電荷を帯びた分子内電荷移動状態 (intramolecular charge transfer, ICT) となることが知られている。厳密には電子がドナー部位からアクセプター部位へと移動 (electron transfer, ET) した状態を ICT と呼ぶが、部分的に電荷が移動することによる分極の増加に対しても ICT と呼称するのが広く受け入れられている<sup>[12]</sup>。本論文では両者の区別のため、電子が移動しラジカルカチオン・ラジカルアニオン対が形成することを ET、部分的に電荷が移動し分極が増大することを ICT と表すこととする。

ICT 状態にある分子の波動関数は、電荷の移動していない状態  $\Psi_{DA}$  と完全に電荷が移動したラジカルイオン対の状態  $\Psi_{D^+A^-}$  の重ね合わせ  $\Psi_{DA} + \Psi_{D^+A^-}$  で表わされ、ICT 性が高いほど、 $\Psi_{D^+A^-}$  の影響が大きくなる。すなわち、ドナー部位が HOMO に、アクセプター部位が LUMO に強い影響を及ぼすため、HOMO-LUMO ギャップは小さくなり、分極を持たない分子と比較して吸収および蛍光は長波長化する。一方で、ET 状態にある分子は、吸収が長波長化するが蛍光が消光されてしまう。これは電子移動過程が蛍光過程と競合することに加え、ET 状態におけるフランク-コンドン因子が小さいために逆電子移動に伴う熱失活が発生するためである。すなわち、高い分極はより長波長の吸収および蛍光を示すが、高すぎる分極は ET を発生させ蛍光の消光を引き起こすため、蛍光分子設計のためには ET を発生させない ICT 分子の設計が必要となることを示している。

ET (狭義の ICT) の反応機構として最も一般的なのが Twisted-ICT (TICT) 機構である<sup>[13]</sup>。ドナー部位からアクセプター部位への電子移動と共にドナー部位が捩れる (twist) ことでアクセプターからドナーへの逆電子移動が抑制されるため、ET 状態が安定化される。このため ET および ICT 分子はドナーアクセプター間を剛直な結合

で固定しない分子設計を行うのが普通である。一方で、TICT で説明できない ET および ICT があり、ドナー部位の再混成によりアクセプターの分子面から外れた軌道へと変化する wagging ICT (WICT) <sup>[14]</sup>や、アクセプターの分子面と同一平面を保ちながら軌道の再混成によりキノイド構造を構築する planar ICT (PICT) <sup>[15]</sup>などが提唱されている。どの機構が ET および ICT を正確に記述しているかはいまだに議論中であり、それぞれの分子において ICT の機構を推測するに留まっている<sup>[16]</sup>。

また、ICT 状態の分子は高い極性を有するため、溶液中では極性を持つ溶媒中であるほど強く溶媒和された状態となる。一般に励起による分子の電子構造の変化に伴う大きな分極構造の変化により、誘電率の大きな溶媒ほど大きな溶媒の再配向が発生し、HOMO-LUMO 間のバンドギャップは小さくなる。そのため ICT 性を有する分子は溶媒の誘電率の上昇に伴う顕著な蛍光の長波長シフト（溶媒効果）が観測される。

これらの特徴から、ICT 性を持つ分子設計は蛍光の長波長化を行う上での一つの指針となっている。これまでに合成された ICT を利用した吸収または蛍光の長波長化を目指した分子の多くはドナーとアクセプターを単結合でつないだ TICT に有利な構造を有する。新井らによって合成された蛍光分子 2-[(1E)-2-(1H-pyrrol-2-yl)ethenyl]quinoxaline (PQX)はアクセプター部位であるキノキサリンに対してドナー部位であるピロールをビニル基で結合させた構造を持つ<sup>[17]</sup> (Figure 1-1)。この分子の蛍光はヘキサソール中で 430 nm、メタノール中で 581 nm と溶媒効果を示し、この結果をもとにタンパク質の受容体部位の極性を評価することに成功している。しかしその蛍光量子収率は最大で DMSO 中の 23%であり、他のデバイス等へと用途を拡張する際にはさらなる蛍光量子収率の向上が望まれる。



Figure 1-1. Structures of 2-[(1E)-2-(1H-pyrrol-2-yl)ethenyl]-quinoxaline and its fluorescence in various solvents. Reproduced from Ref. 17 with permission of The Royal Society of Chemistry.

Müller らはアクセプター部位のキノキサリンに対してドナー部位としてインドールやチオフェンやインデンなどを結合させた分子 2-substituted-3-ethynyl quinoxalines (EQX)を合成した<sup>[18]</sup> (Figure 1-2)。この分子は簡便に多数の類縁体を合成可能であり、置換基 R のみでなくインドール部位の変更やキノキサリンの  $\pi$  拡張などが行われた。しかし、それらの蛍光量子収率は最も大きいものでジクロロメタン中 32%であり、蛍光材料として使うには更なる改良が必要であると言える。



Figure 1-2. Structures of 2-substituted-3-ethynyl quinoxalines and its fluorescence in various solvents. Reprinted with permission from Ref. 18. Copyright 2014 American Chemical Society.

また、You らはドナー分子としてよく知られているジフェニルアミンに対してピリジンアクセプターとして用いた分子(DTP)を合成した<sup>[19]</sup> (Figure 1-3)。アクセプター性を持たない部位を用いた分子と比較して、ICTにより吸収および蛍光波長は長波

長化したが、蛍光量子収率は 7% および 3% と低い結果であった。

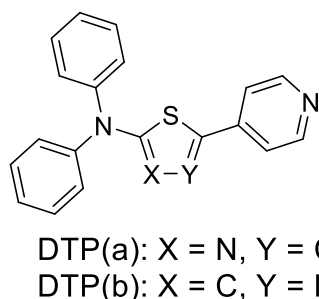


Figure 1-3. Structures of **3a** and **3b**.

良く知られた分子であるペリレンビスイミド (PBI) は優れた安定性と低い LUMO を持ち、100% に迫る蛍光量子収率を示すことから n 型半導体材料や色素分子や蛍光分子として幅広く用いられている。Leung らはアクセプターである PBI に対して 1,7 位に種々の置換基を導入した 1,7-substituted PBIs ( $Ar_2$ -PBI) を合成した<sup>[20]</sup> (Figure 1-4)。Ar 基を持たない無置換 PBI が 534 nm に蛍光量子収率 100% の蛍光を示したのに対して、Ar 基に 2,4-ジメトキシフェニル基を持つものは 640 nm まで長波長化したが、その蛍光量子収率は 8% であった。また、さらにドナー性の強い 4-ジメチルアミノフェニル基を持つものは無置換 PBI と比較して吸収が 126 nm 長波長化したが、ET の発生のため蛍光は消光されている。

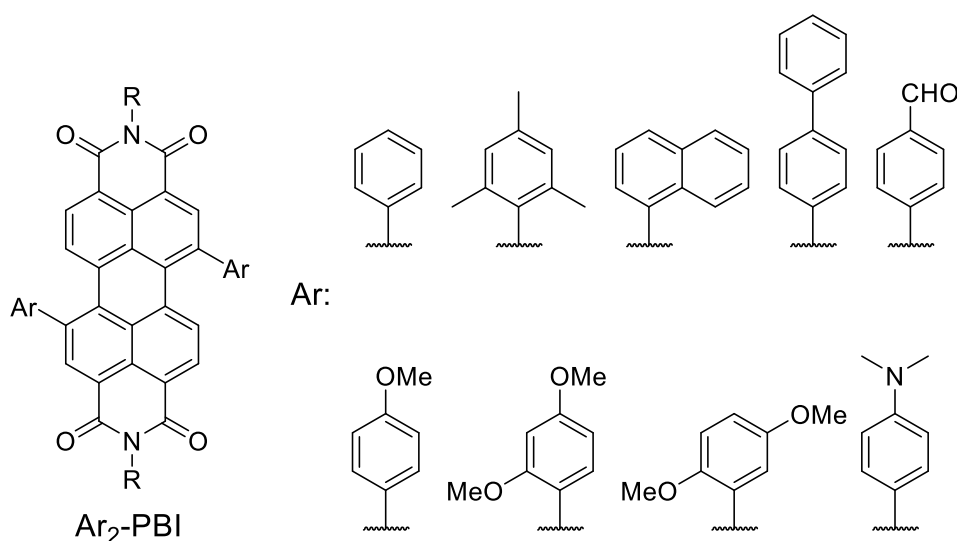


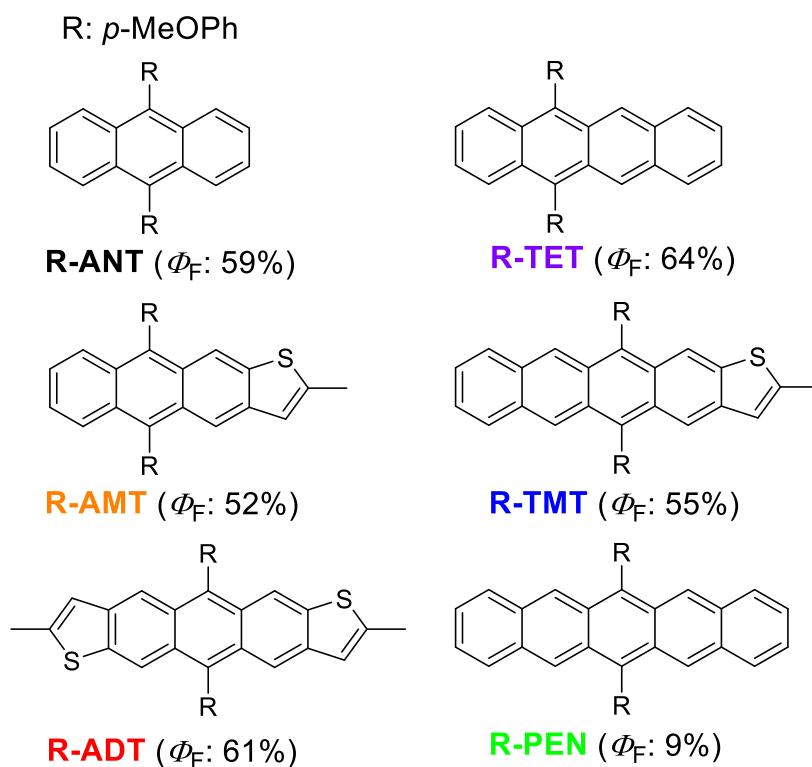
Figure 1-4. Structures of 1,7-substituted PBIs



このように ICT は蛍光を長波長化させるのに優れた戦略である一方で、蛍光量子収率の低下や消光が生じるといった問題点が挙げられる。TICT を分子設計の基点としているため、ドナー部位とアクセプター部位が共平面上に存在しない。そのために軌道相互作用は小さくなるため、蛍光量子収率は低下する。すなわちドナーアクセプター間の角度を小さくすることで蛍光量子収率を向上させることが可能であると考えられる。

### 1-3 多環芳香族分子

広い $\pi$ 共役系を有する多環芳香族分子は狭い HOMO-LUMO ギャップを持つことから可視光域に吸収・蛍光を示す分子が多い。また、剛直な骨格を有することから熱失活が小さく、項間交差などのパスが存在しない場合は高い蛍光量子収率を示す。 $\pi$ 共役系を拡張するにつれて HOMO は上昇し LUMO は低下することから、吸収および蛍光を長波長化する上で、 $\pi$ 拡張が有効な手段として用いられている。一例としてベンゼン環が直線状に縮環した化合物群アセンはベンゼン環の数が増えるに従って吸収スペクトルは長波長化していくことが知られている。トルエン溶液中でアントラセン ( $n=3$ ) は 358 nm に、テトラセン ( $n=4$ ) は 551 nm に、ペンタセン ( $n=5$ ) は 578 nm に極大吸収波長を示す<sup>[21]</sup>。Thomas らはアセンに置換基を導入した化合物群の合成を行っている<sup>[22]</sup> (Figure 1-5)。 $\pi$ 共役系の拡張に伴い吸収および蛍光が長波長化し、それぞれ高い蛍光量子収率を示している。



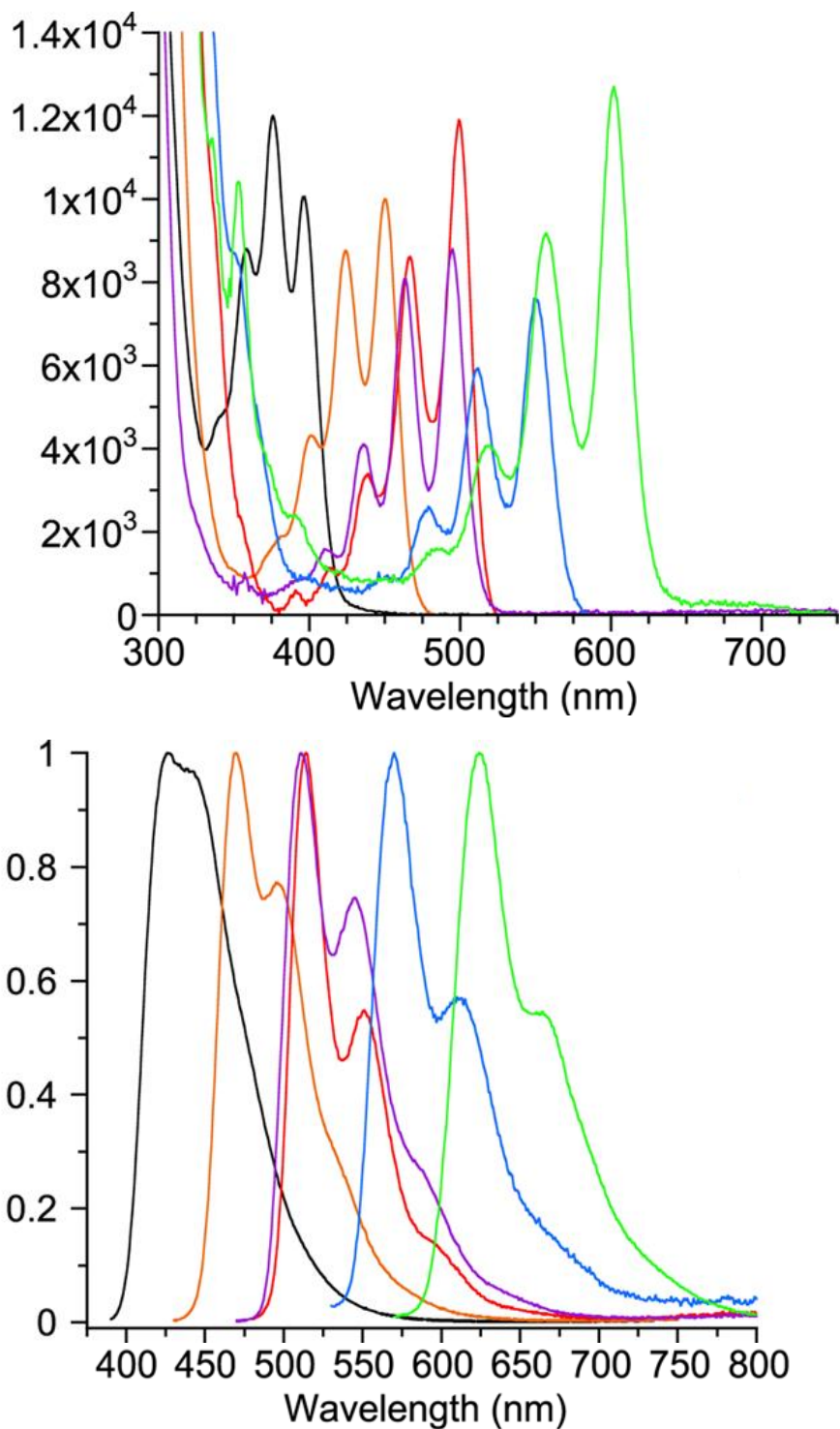


Figure 1-5. Structures and UV-vis absorption and fluorescence spectra of acenes. Reprinted with permission from Ref. 22. Copyright 2014 American Chemical Society.

一方でアセン類は $\pi$ 共役系の拡張に伴い有機溶媒への溶解性が格段に低下していくことも知られており、置換基をもたないペンタセンは一般的な有機溶媒に対してほと

んど溶解しない。またポルフィリンやフタロシアニンといったピロールが環状構造を形成した化合物群も同様に  $\pi$  共役系の拡張に伴い吸収・蛍光が長波長化する (Figure 1-6)。青色色素として知られている銅フタロシアニン(M = Cu)は有機溶媒に溶解しないため顔料として用いられている。さらに  $\pi$  拡張より吸収をレッドシフトさせるために四つのベンゼン環を縮環させた銅ナフタロシアニン(M = Cu)は吸収波長が 100-150 nm ほど長波長化し、近赤外領域にまで拡張されるが、溶解度はさらに低下するために合成の段階で嵩高い置換基を導入する必要がある<sup>[23]</sup>。このように長波長化において  $\pi$  拡張は有効な手段であるが、同時に平面性の高い分子の分子サイズが大きくなっていくために有機溶媒に対する溶解性が著しく低下していくことが知られている。そのために、 $\pi$  共役系を拡張するほどより大きな可溶性置換基を導入する必要があり、吸収および蛍光の長波長化を狙う際に大きな分子サイズが必要となる。

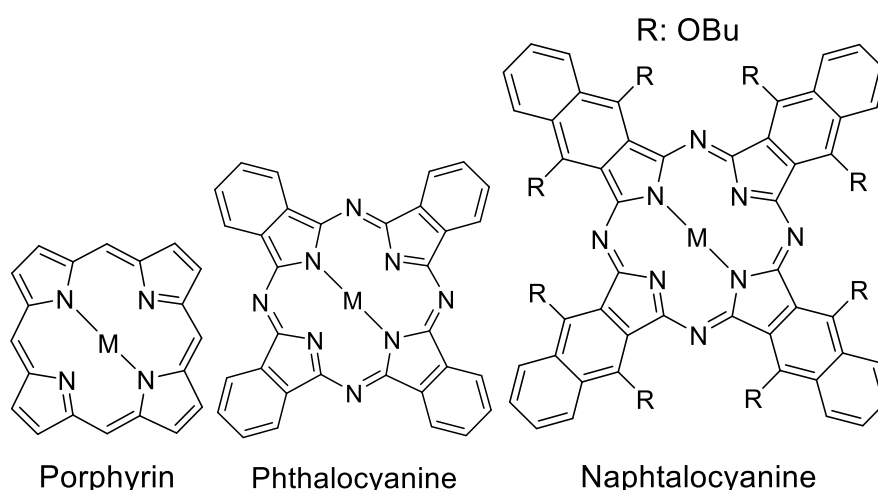


Figure 1-6. Structures of porphyrin, phthalocyanine, and naphtalocyanine.

## 1-4 本論文の概要

本章でのべたように、ICTは吸収および蛍光を長波長化させるための非常に強力な手段である。一方でTICTに基づく分子設計によるドナーアクセプター間の低い共平面性および電子移動の発生のために蛍光量子収率の向上が課題として挙げられる。また、多環芳香族化合物は、平面性が高く $\pi$ 共役系の拡張による吸収の長波長化が可能である一方で、有機溶媒への溶解性の低下から嵩高い置換基を導入する必要があり、巨大な分子サイズが必要となる。そこで、ICTを多環芳香族に取り入れることによりドナーアクセプター間の平面性を向上させ、 $\pi$ 共役系の拡張のみに頼らないICTによる長波長化により、必要最小限な可溶性置換基を導入したコンパクトな分子サイズを有する長波長吸収および蛍光を有する分子の合成が可能であると考えた。多環芳香族炭化水素にヘテロ芳香族の導入による $\pi$ 電子系の改変によるICTを実現させることは、より小さな分子サイズで長波長吸収および蛍光を示す新たな分子設計となることが期待できる。加えて、ヘテロ芳香族の酸化還元反応による $\pi$ 電子構造の変化をデザインできれば応用されるデバイスの高機能化などへの展開も期待することができる。

第二章において、電子豊富部位としてピロールを、電子不足部位としてキノキサリンを有する分子、indolizino[5,6-*b*]quinoxaline およびその類縁体の合成およびその諸物性を報告する。キノキサリンはこれまでに多くのICT分子や有機半導体分子の部分として用いられている化合物であり、アクセプター部位として優秀であると考えた。これに対して、ドナー部位として用いたピロールは窒素原子部位および $\alpha$ 位に活性を持つことから合成面での優位性を持つのみでなく、 $\beta$ 位に置換基を導入することで物性を調整し、また更なる $\pi$ 拡張を行うことが可能である。続いて第三章において、電子豊富部位としてジメチルアニリン(DA)およびフェノチアジン(PTZ)を、電子不足部位としてペリレンビスイミド(PBI)を有する分子、アニリン縮環ペリレンビスイミド(fDAPBI)、フェノチアジン縮環ペリレンビスイミド(fPTZPBI)の合成および

諸物性を報告する。PBI は多くの n 型半導体材料として用いられている分子であり、 $\pi$  拡張および溶解性の制御などが容易である特徴を持つ。また、キノキサリンと比較してより深い HOMO および LUMO 準位を有するために、酸化に対してより安定なドナーを選択することが可能である。ドナーとして選択したジメチルアニリンは ICT 性の調査によく使われるドナーであるため<sup>[13-15]</sup>、比較検討に利点を持つのみでなく、酸化によりキノイド様の電子状態へと変化させ、PBI の強固な  $\pi$  電子構造をアントラセン様の  $\pi$  電子構造へと変化させることが可能になり、高機能なデバイス化に繋げることが可能な分子デザインとなると考えられる。最後に第四章においてこれらを総括し、多環芳香族化合物を母骨格とした ICT 分子の評価を行う。

## 1-5 参考文献

- [1] M. Pope, H. P. Kallmann, and P. Magnante, *J. Chem. Phys.* **1963**, *38*, 2042–2043.
- [2] C. W. Tang and S. A. VanSlyke, *Appl. Phys. Lett.* **1987**, *51*, 913–915.
- [3] C. D. Müller, A. Falcou, N. Reckefuss, M. Rojahn, V. Wiederhirn, P. Rudati, H. Frohne, O. Nuyken, H. Becker and K. Meerholz *Nature*, **2003**, *421*, 829–833.
- [4] M. S. White, M. Kaltenbrunner, E. D. Głowacki, K. Gutnichenko, G. Kettlgruber, I. Graz, S. Aazou, C. Ulbricht, D. A. M. Egbe, M. C. Miron, Z. Major, M. C. Scharber, T. Sekitani, T. Someya, S. Bauer, and N. S. Sariciftci, *Nature Photonics* **2013**, *7*, 811–816.
- [5] H. Uoyama, K. Goushi, K. Shizu, H. Nomura and C. Adachi, *Nature*, **2012**, *492*, 234–238.
- [6] M.-M. Ramón and S. Félix, *Chem rev.* **2003**, *103*, 4419–4476.
- [7] W. T. Samuel, D. J. Guy, and M. S. Timothy, **2007**, *107*, 1339–1386.
- [8] J. R. Askim, Z. Li, M. K. LaGasse, J. M. Rankin, and K. S. Suslick, *Chem. Sci.* **2016**, *7*, 199–206.
- [9] M. Irie, H. Ishida, T. Tsujioka, *Jpn. J. Appl. Phys.* **1999**, *38*, 6114–6117.
- [10] G. M. Tsivgoulis, J.-M. Lehn, *Chem. Eur. J.* **1996**, *2*, 1399–1406.
- [11] M. Irie, T. Fukaminato, T. Sasaki, N. Tamai, T. Kawai, *Nature* **2002**, *420*, 759–760.
- [12] Z. R. Grabowski and K. Rotkiewicz, *Chem. Rev.* **2003**, *103*, 3899–4031.
- [13] K. Rotkiewicz, K. H. Grellmann, and Z. R. Grabowski, *Chem. Phys. Lett.* **1973**, *19*, 315; **1973**, *21*, 212 (erratum).
- [14] K. A. Zachariasse, T. von der Haar, A. Hebecker, U. Leinhos, and W. Kühnle, *Pure Appl. Chem.* **1993**, *65*, 1745.
- [15] K. A. Zachariasse *Chem. Phys. Lett.* **2000**, *320*, 8.
- [16] B. Karasulu and W. Thiel, *J. Phys. Chem. B* **2015**, *119*, 928–943.
- [17] K. Kudo, A. Momotake, Y. Kanna, Y. Nishimura and T. Arai, *Chem Commun.* **2011**, *47*, 3867–3869.
- [18] C. F. Gers, J. Nordmann, C. Kumru, W. Frank, and T. J. J. Müller, *J. Org. Chem.* **2014**, *79*, 3296–3310.
- [19] T. Tao, B.-B. Ma, Y.-X. Peng, X.-X. Wang, W. Huang, and X. -Z. You, *J. Org. Chem.* **2013**, *78*, 8669–8679.
- [20] C.-C. Chao, Y. O. Su, K.-Y. Chiu, T.-H. Lin, S.-J. Shieh, S.-C. Lin, and M.-k. Leung, *J. Org. Chem.* **2005**, *70*, 4323.
- [21] H. Yamada, Y. Yamashita, M. Kikuchi, H. Watanabe, T. Okujima, H. Uno, T. Ogawa, K. Ohara, and N. Ono, *Chem. Eur. J.* **2005**, *11*, 6212–6220.
- [22] J. Zhang, Z. C. Smith, and S. W. Thomas III, *J. Org. Chem.* **2014**, *79*, 10081.
- [23] A. V. Soldatova, J. Kim, A. Rosa, G. Ricciardi, M. E. Kenney and A. J. Rodgers, *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 4275–4289.

## 第二章 indolizino[5,6-*b*]quinoxaline およびその類縁体の設計および合成

### 2-1 序論

第一章で述べた、ICT 状態および多環芳香族化合物を融合させた分子は合成例が非常に少ない。ナイルレッドはベンゾ[*a*]フェノキサジン骨格として、ドナー部位としてジエチルアミノ基、アクセプター部位としてカルボニル基を有する<sup>[1]</sup> (Figure 2-1)。CHCl<sub>3</sub> 中で 543 nm に吸収を示し、595 nm に 61% の量子収率の蛍光を示すことから疎水性部位の生体染色色素として広く用いられている。

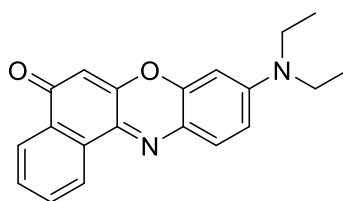


Figure 2-1. Structure of Nile red.

また、吉田らが合成した分子 BXO はドナー部位としてジブチルアミノ基、アクセプター部位としてカルボニル基を有しており THF 中で 433 nm に吸収を示し、479 nm に 14% の量子収率の蛍光を示す<sup>[2]</sup> (Figure 2-2)。

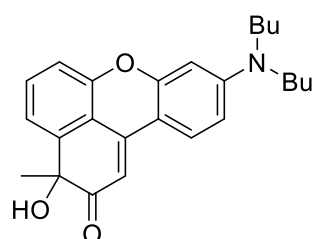


Figure 2-2. Structure of BXO.

これらの分子は生体染色色素として、あるいはその構造に興味を持たれているのみであり、吸収および蛍光の長波長化という観点では考察されていない。すなわちこれ



らの結果と合わせて ICT 状態および多環芳香族化合物を融合させた分子を合成することで評価を行うことができる。

この目的に際して、アセン骨格は非常に優秀な母骨格である。ベンゼン環が直線状に縮環した化合物群であるアセンは、高いホール輸送特性や高い結晶性を示すことから OFET・OPV・OLED など様々な有機半導体材料として研究されている<sup>[3]</sup>。アセンは $\pi$ 共役系が広がるにつれて、ホール移動度が向上、吸収波長が長波長化する特徴を持つため、共役系を広げることがデバイスの高機能化のための目標となっている<sup>[4]</sup>。しかし、 $\pi$ 共役系が広がるにつれて一般的な有機溶媒に対する溶解性が著しく乏しくなり、また大気下での安定性が下がるといった特徴を持つ。

アセンを蛍光材料として用いる際に、骨格が非常に剛直であるために、励起状態における熱失活を抑えることが可能である利点を持つ。しかし、蛍光のストークスシフトが非常に小さく、蛍光の再吸収が問題となり、さらなる蛍光量子収率の向上を阻害している問題点を持つ。さらに、アセンの種類によっては項間交差が発生することが知られており、蛍光量子収率の向上を阻害している。テトラセンは  $S_1$  から  $T_2$  への項間交差が発生するためにその蛍光量子収率は 12% であるがフェニル基を導入し、ジフェニルテトラセンとすることにより蛍光量子収率が 85% まで増加することが明らかにされている<sup>[5]</sup>。そこで、ICT を利用することで  $\pi$ - $\pi^*$  遷移による吸収帯に加えて長波長領域に新たな CT 吸収帯を発生させることで幅広い吸収帯を持ち、さらに蛍光の再吸収を低減および項間交差を低減させた分子の設計が望まれる。

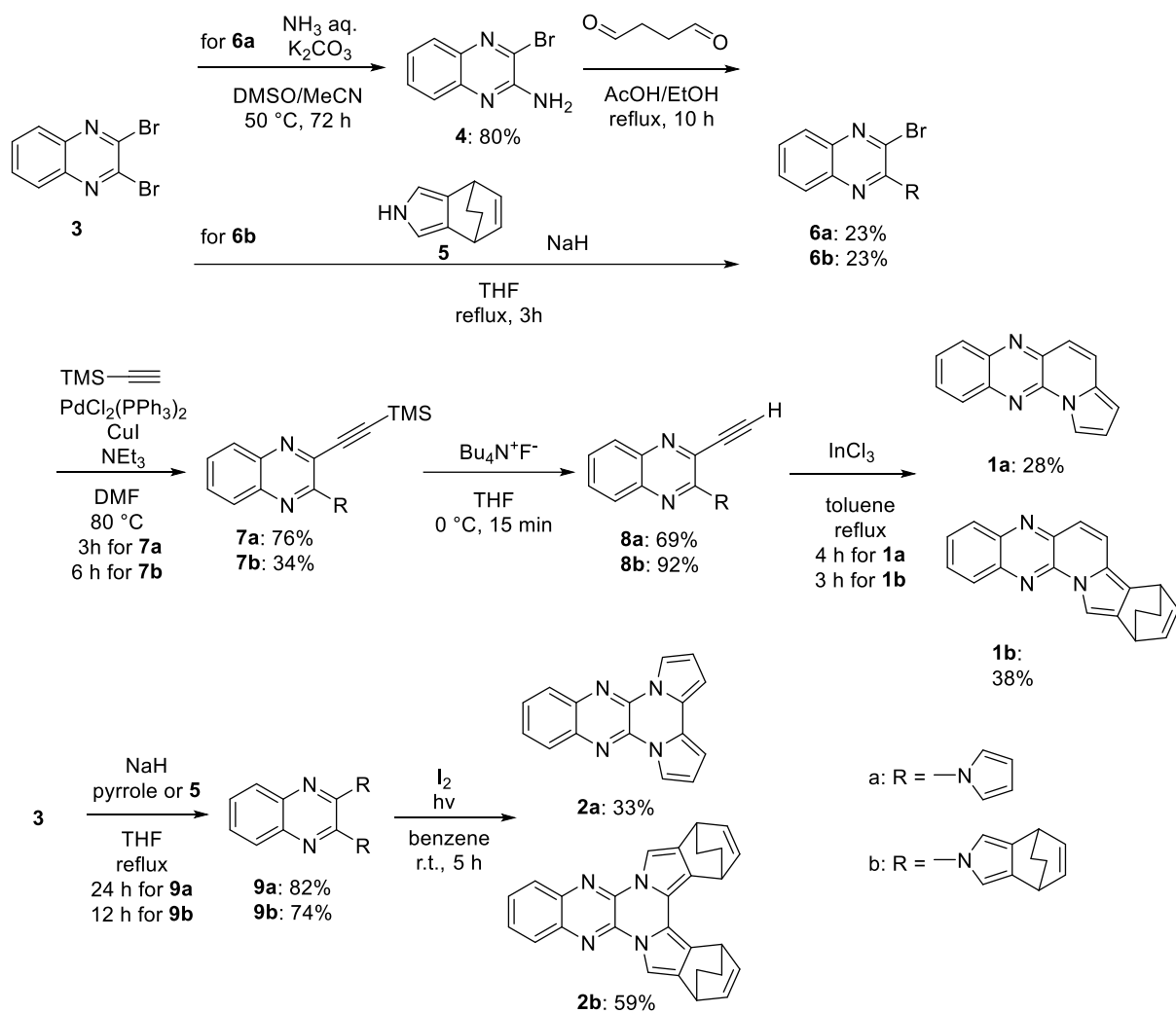
アセンに ICT を導入することにより、コンパクトな分子でありながら長波長・蛍光を持つ分子が期待できる。すなわち高い安定性、高い溶解性を保つ分子サイズながら長波長吸収・蛍光を持つ分子が設計できる。また、さらなる溶解性を確保するために、部分的にフェナセン骨格を導入する。これにより分子の対称性が低くなり、更なる長波長化を求めた  $\pi$  拡張を見込んだ際にも溶解性の向上が期待できる。

電子不足芳香族として、キノキサリンに着目した。キノキサリンは簡易な合成およ

び誘導化が可能であり、等電子構造を持つナフタレンと比べて低い還元電位を示すことから電子受容芳香族としてよく用いられている。これに電子豊富芳香族として知られているピロールを融合させることで分子内に分極構造を持つことが期待される。

## 2-2 合成

合成は以下に示すスキームに従っておこなった (Scheme 2-1)。既知法により合成した **3** にピロールおよびその誘導体である **5** (ビシクロオクタジエニルピロール、BCODピロール)<sup>[6]</sup>を作用させることで **6a** および **6b** を合成した。また、**6a** の合成について、塩基条件下でアンモニア水を作用させ **4** を合成<sup>[7]</sup>した後、Paal-Knorr 反応を行うことで **6a** を合成する反応の改良に成功している。**6a** および **6b** は TMS アセチレンと菌頭カップリング反応を行い **7a** および **7b** を合成し、テトラブチルアンモニウムフルオリドを作用させて脱保護した後、塩化インジウムを用いた環化反応<sup>[8]</sup>を行うことで **1a** および **1b** を得た。また、**3** に対して 2 当量以上のピロールおよび **5** を作用させることで **9a** および **9b** を合成した。これを光照射下で縮環させることにより **2a** および **2b** を得た。合成した分子は、<sup>1</sup>H NMR スペクトル測定、<sup>13</sup>C NMR スペクトル測定、ESI-MS 測定で同定した。



Scheme 2-1. Synthesis of indolizino[5,6-*b*]quinoxaline and its derivatives.

### 2-3 分光特性

合成した分子の紫外可視吸収スペクトルおよび蛍光スペクトルを測定した (Figure 2-3 および Table 2-1)。1a のジクロロメタン中における最も長波長側の極大吸収波長は 437 nm であった。また、2a および 2b においてジクロロメタン中でそれぞれ 385 nm および 402 nm に鋭い吸収を持ち、400–550 nm にかけて吸光度の低いブロードな吸収を持つことが分かった。

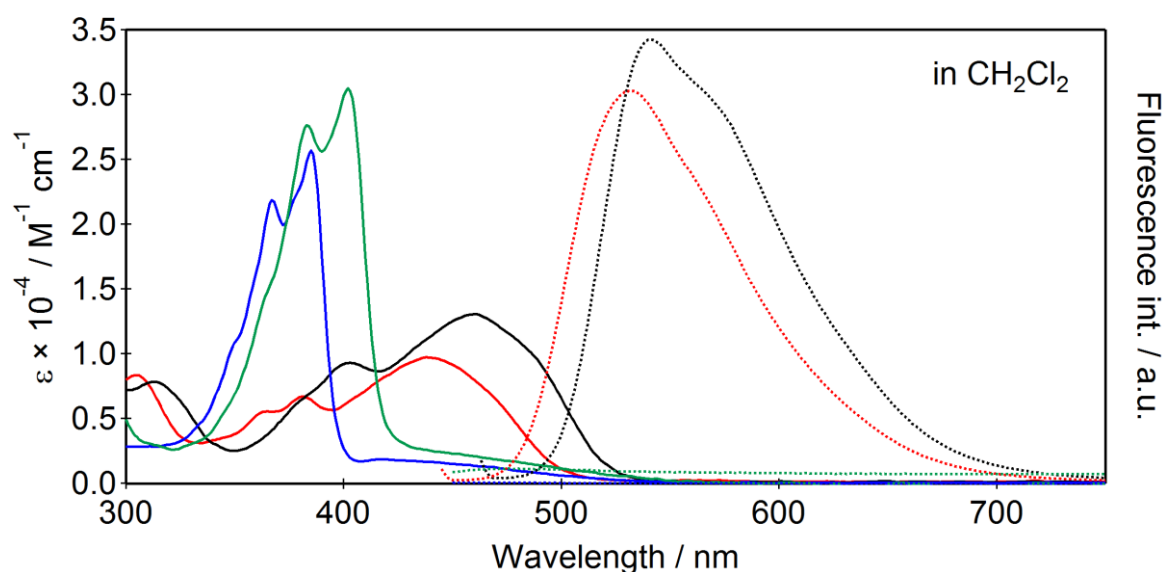


Figure 2-3. UV-vis absorption (solid lines) and fluorescence (dotted lines) spectra of compound **1a** (red), **1b** (black), **2a** (blue), and **2b** (green) in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>.

Table 2-1. UV-vis absorption and fluorescence peaks of **1a**, **1b**, **2a**, and **2b**.

Compounds	$\lambda_{\text{abs}}$ (nm) <sup>a</sup>	$\lambda_{\text{em}}$ (nm) <sup>b</sup>
<b>1a</b>	437	532
<b>1b</b>	459	542
<b>2a</b>	385	n.d.
<b>2b</b>	402	n.d.

a: The longest absorption peaks; b:  $\lambda_{\text{Ex}} = \lambda_{\text{abs}}$

**1a** に対応する多環芳香族炭化水素であるベンゾ[a]アントラセン<sup>[9]</sup>の最も長波長側の極大吸収波長が 386 nm であるため、多環芳香族炭化水素に ICT 状態を取り入れることにより 51 nm (0.4 eV) の長波長化を達成することに成功した。また、ナイルレッドと比較して少し短波長側であるが、BXO、PQX、EQX と比較して長波側に吸収を示した。これはドナーおよびアクセプターを縮環させることにより TICT の発生を抑制させたとしても ICT 性を持つことを示している。

続いて、**1a** および **1b** と比較して **2a** および **2b** の長波長側の吸光度が低い理由を、DFT 法を用いた分子軌道計算の結果より考察した。**1a** および **1b** は分子全体に広がった HOMO を持つが、**2a** および **2b** の HOMO はピロール部位に偏在していることが分かった (Figure 2-4)。最も長波長側の吸収はそれぞれ HOMO-LUMO 遷移に相当すると計算より帰属され、**1a** の振動子強度は  $f=0.1579$  であり、**2a** の振動子強度は  $f=0.0166$  であった。これは **1a** と比較して **2a** の HOMO と LUMO の軌道の重なりが小さいため、HOMO-LUMO 遷移の振動子強度が小さくなり、吸収が小さくなったと考えられる。

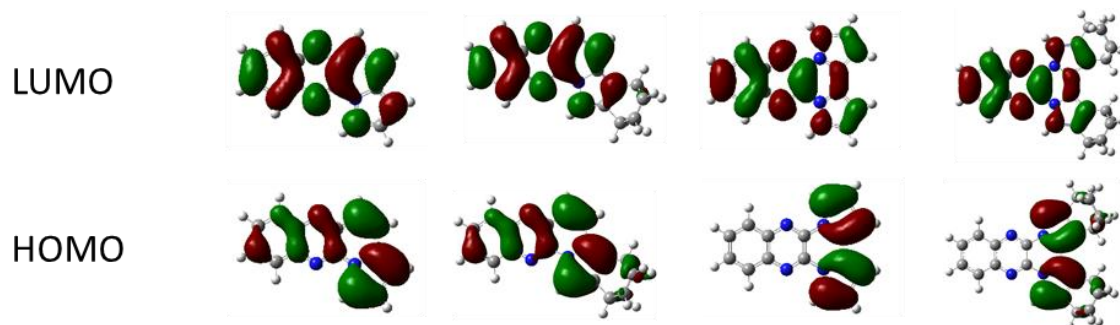


Figure 2-4. HOMOs and LUMOs of **1a**, **1b**, **2a**, and **2b**

calculated at B3LYP/6-31G(d) level of theory.

**1a** および **1b** は蛍光を発し、ジクロロメタン中での極大蛍光波長は 532 nm および 542 nm であった。ストークスシフトを計算するとそれぞれ  $4086\text{ cm}^{-1}$  と  $3336\text{ cm}^{-1}$  と大きい値を示した。このことから吸収スペクトルと蛍光スペクトルの重なりはアセンと比較して十分に小さいことから、蛍光の再吸収を低減することに成功した。

続いて、誘電率の異なる種々の溶媒を用いて吸収および蛍光の溶媒効果測定を行っ

た (Figure 2-5)。1a および 1b において、吸収スペクトルは溶媒効果が見られなかった。これは基底状態での分極がそこまで大きくないことを示唆している。一方で蛍光スペクトルでは顕著な溶媒効果が確認され、ヘキサンからメタノールまで溶媒の分極率を変えることで最大で 69 nm (0.3 eV) のレッドシフトが確認された。DFT による理論計算においても、1a の基底状態の分極率は 0.30 D であるのに対して励起状態の分極率は 5.60 D であり、この結果と良い一致を示した。

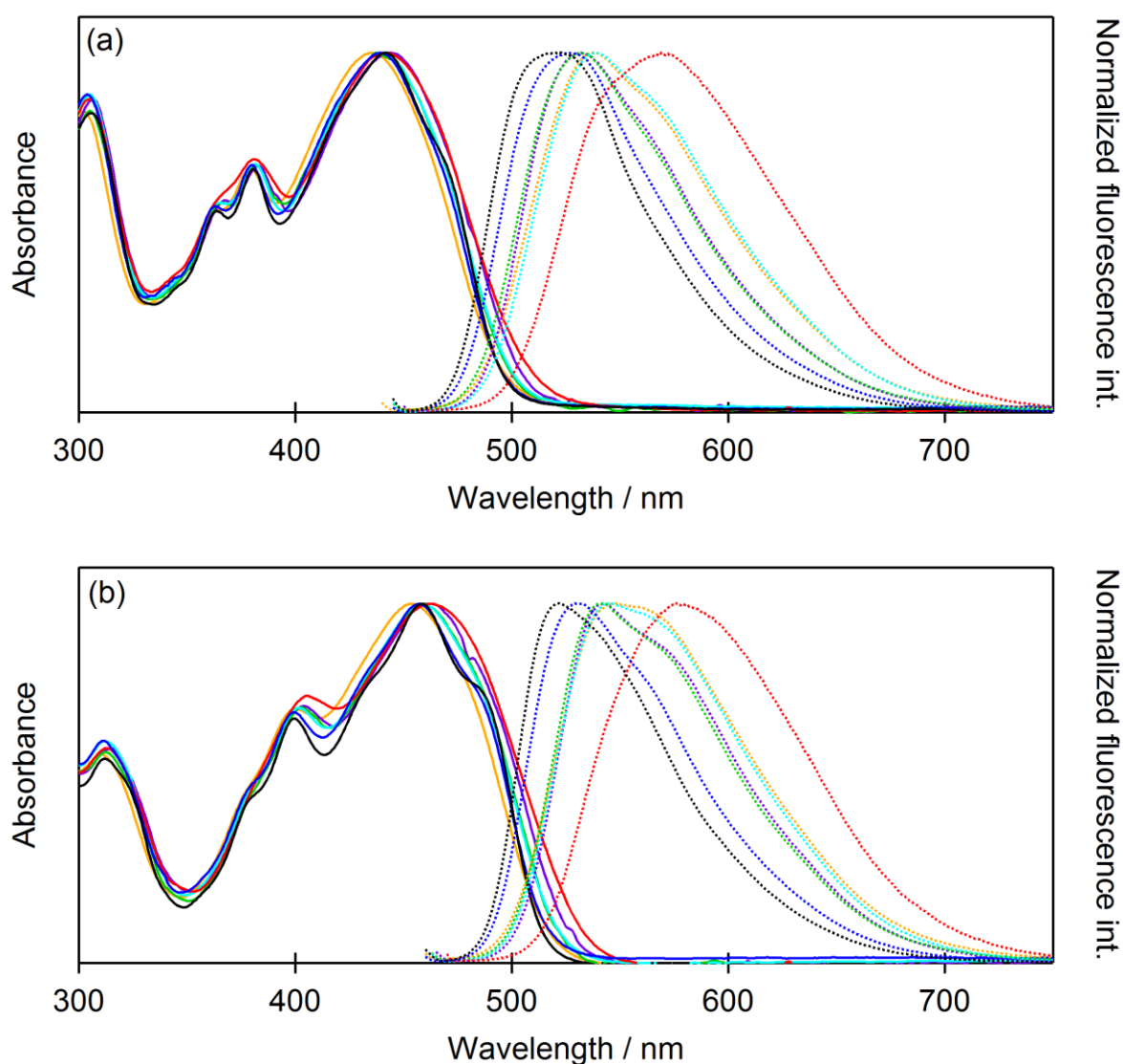


Figure 2-5. UV-vis absorbance and normalized fluorescence intensity of (a) **1a** and (b) **1b** in toluene (black), CHCl<sub>3</sub> (purple), THF (blue), CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (green), DMF (cyan), CH<sub>3</sub>CN (orange), and methanol (red).

続いて各溶媒中における蛍光量子収率を測定した (Table 2-2)。各溶媒中での蛍光量子収率は溶媒の誘電率の上昇につれ減少していく傾向が見られ、**1a** は非極性溶媒のトルエン中で 75%、非プロトン性極性溶媒である CH<sub>3</sub>CN 中で 57%、プロトン性極性溶媒であるメタノール中では 9%であった。また、**1b** はトルエン中で 80%、CH<sub>3</sub>CN 中で 55%、メタノール中では 8%であった。メタノール中においてのみ顕著な蛍光量子収率の低下がみられる。これはメタノールとの水素結合により無放射失活が優勢となったと考えられる。PQX および EQX と比較すると大幅に蛍光量子収率を向上させることに成功している。これはドナーアクセプター間が縮環されているために熱失活が減少するとともに共平面性が向上し、軌道間相互作用が大きくなったためであり、蛍光量子収率を向上させるのに多環芳香族炭化水素骨格を導入することの優位性を示す結果である。一方で、非極性溶媒から高極性溶媒へと変えた際のレッドシフトの量は新井らおよび Müller らが合成した分子と比較して小さい値となった。これは骨格の剛直さのためである。

Table 2-2. Fluorescence quantum yields of **1a** and **1b** in various solvents.

$\phi_f$ (%)	toluene	CHCl <sub>3</sub>	THF	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	DMF	CH <sub>3</sub> CN	MeOH
<b>1a</b>	75	68	73	75	63	57	9
<b>1b</b>	80	67	75	70	63	55	8

続いて、トルエン・ジクロロメタン・メタノール中で蛍光寿命測定を行った (Figure 2-6 および Table 2-3)。**1a** および **1b** は一次関数でフィッティングされた。これは蛍光が一成分であることを示している。**1a** のトルエン中における蛍光寿命は 11.6 ns、ジクロロメタン中における蛍光寿命は 13.8 ns、メタノール中における蛍光寿命は 2.5 ns であった。**1b** のトルエン中における蛍光寿命は 9.9 ns、ジクロロメタン中における蛍光寿命は 11.8 ns、メタノール中における蛍光寿命は 1.9 ns であった。



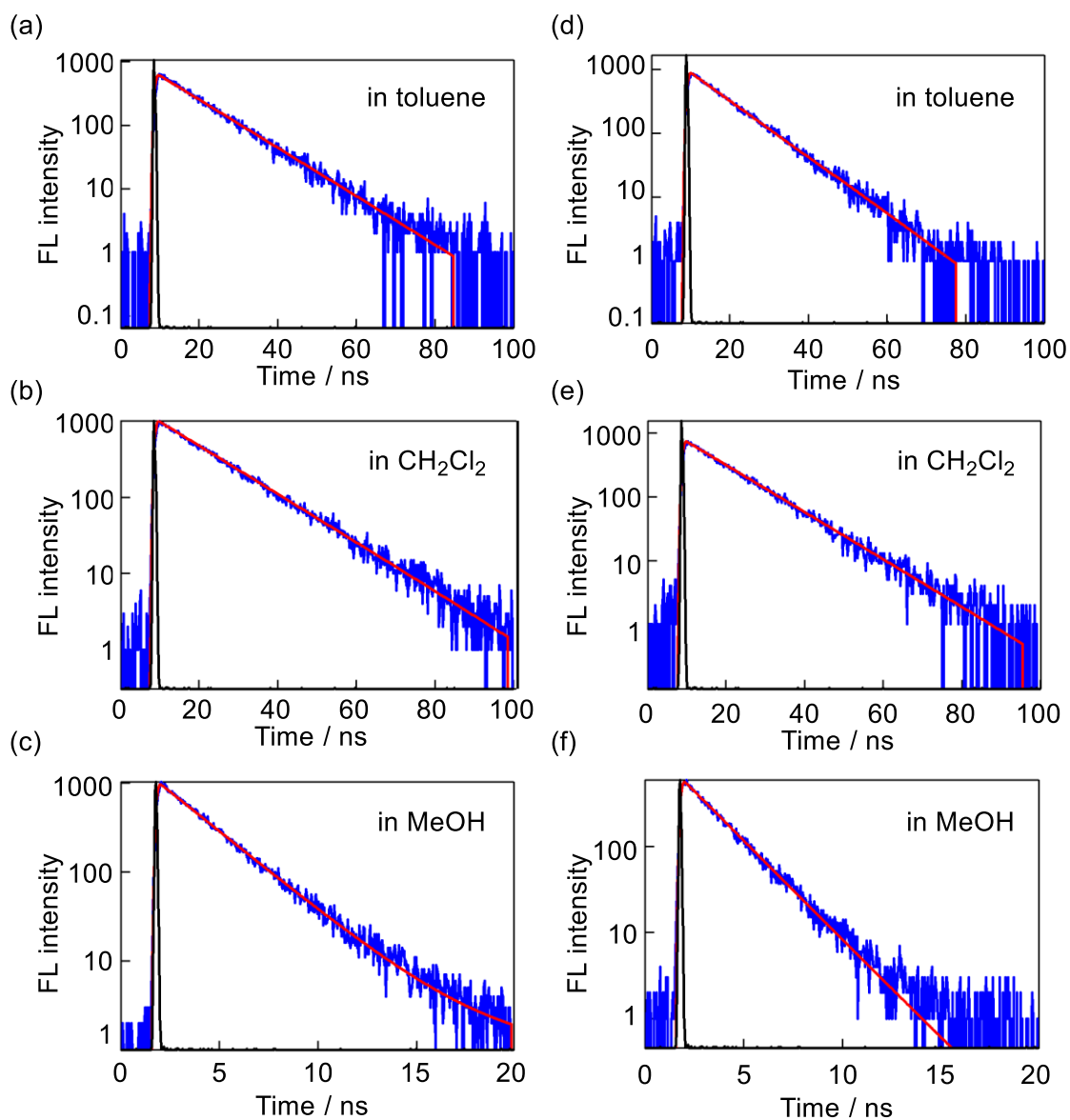


Figure 2-6. Fluorescence decay profiles of **1a** and **1b** in various solvents. Compound **1a** in (a) toluene, (b)  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , (c) MeOH; Compound **1b** in (d) toluene, (e)  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , and (f) MeOH.  $\lambda_{\text{EX}} = 400 \text{ nm}$ . The fluorescence lifetimes were obtained at the peak top of the each fluorescence spectrum. The single exponential function was used to fit the experimental data (red line).

Table 2-3. Fluorescence lifetimes of compound **1a** and **1b** in toluene, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, and MeOH.

$\tau$ (ns) ( $\chi^2$ )	toluene	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	MeOH
<b>1a</b>	11.6 (1.33)	13.8 (1.25)	2.5 (1.44)
<b>1b</b>	9.9 (1.13)	11.8 (1.24)	1.9 (1.35)

蛍光量子収率および蛍光寿命から蛍光速度定数  $k_r$  および無放射失活速度定数  $k_{nr}$  を求めた (Table 2-4)。**1a** および **1b** の両方においてすべての溶媒中において蛍光速度定数と無放射失活速度定数は同じ桁数の速度定数を持つことが分かった。すなわち、メタノール中のみ蛍光量子収率が低い理由として無放射失活が優勢になったためではなく、励起状態の寿命が短くなったためであると示唆された。

Table 2-4. Radiative rate constants and nonradiative rate constants of compounds **1a** and **1b** in toluene, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, and MeOH.

$k_r, k_{nr}$ ( $\times 10^7$ s <sup>-1</sup> )	toluene	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	MeOH	
<b>1a</b>	$k_r$	6.47	5.43	3.60
	$k_{nr}$	2.16	5.93	4.21
<b>1b</b>	$k_r$	8.08	1.81	36.4
	$k_{nr}$	2.02	2.54	48.4

続いてこれらのデータをもとに、蛍光スペクトルに対してどれだけ ICT の寄与があるかを調べるために、配向分極率  $\Delta f$  に対してストークスシフト  $\Delta\nu$  をプロットする Lippert-Mataga plot を行った<sup>[10]</sup> (Figure 2-7)。配向分極率は溶媒の誘電率および屈折率によって決定される値である。傾きが大きければ大きいほど強い ICT 性を有する。**1a** および **1b** は配向分極率に対してストークスシフトが一次に比例して増加する関係 (Linear Solvation Energy Relationships, LSERs) が確認された。またその数値は、**1a** は  $\Delta\nu/\Delta f = 2.8 \times 10^3$  ( $R = 0.84$ ) であり、**1b** は  $\Delta\nu/\Delta f = 3.5 \times 10^3$  ( $R = 0.80$ ) と十分な傾き

を有することから分子の ICT 性が示された。

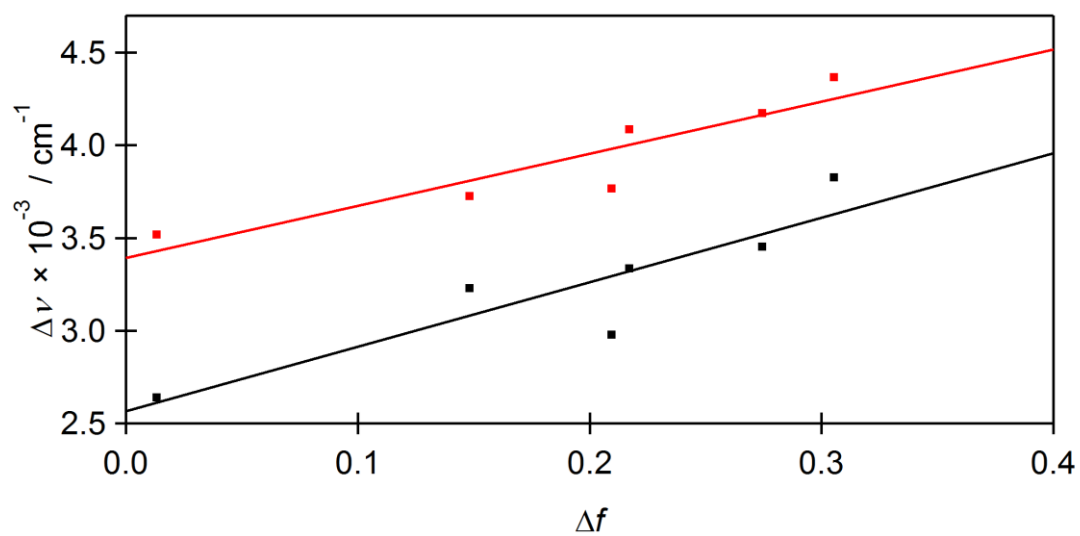
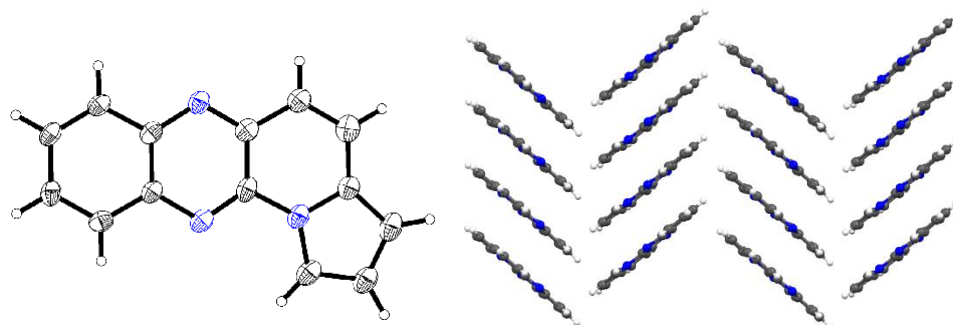


Figure 2-7. Lippert-Mataga plots for the solvatochromism of **1a** (red) and **1b** (black) in toluene,  $\text{CHCl}_3$ , THF,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , DMF, and  $\text{CH}_3\text{CN}$ .  $\Delta\nu = \nu_{\text{abs}} - \nu_{\text{em}}$ ,

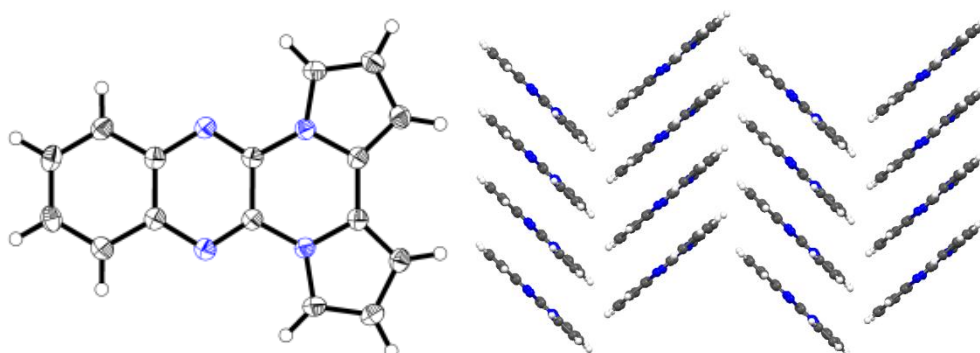
$$\Delta f = (\varepsilon - 1)/(2\varepsilon + 1) - (n^2 - 1)/(2n^2 + 1). \quad \varepsilon = \text{dielectric constant}, \quad n = \text{refractive index}.$$

## 2-4 単結晶 X 線構造解析

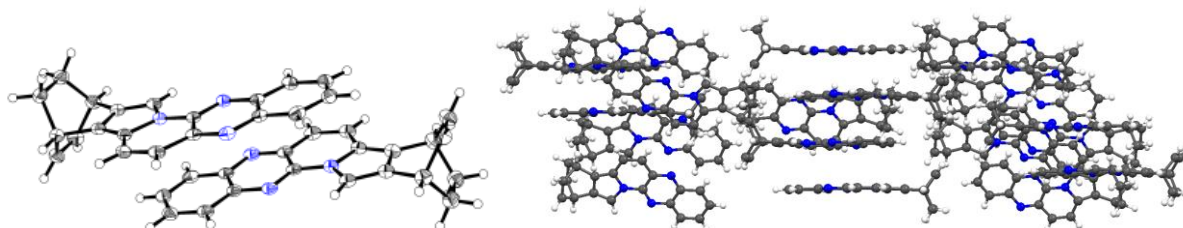
得られた分子を昇華もしくは良溶媒と貧溶媒を用いた気相-液相拡散により単結晶を作成し、X 線構造解析を行った (Figure 2-8)。



Formula: C<sub>14</sub>H<sub>9</sub>N<sub>3</sub>, orthorhombic, sublimation,  $P2_12_12_1$ ,  $a$  (Å): 4.4245(6),  $b$  (Å): 13.256(2),  $c$  (Å): 17.600(3),  $V$  (Å<sup>3</sup>): 1032.3(3), Z: 4, T (K): 103,  $R_1$ : 0.0628, wR2: 0.1675, GOF: 1.014

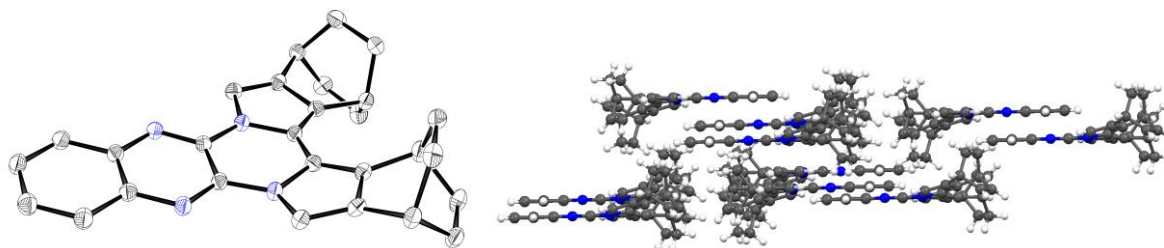


Formula: C<sub>16</sub>H<sub>10</sub>N<sub>4</sub>, monoclinic, sublimation,  $P2_1/n$ ,  $a$  (Å): 4.55445(1),  $b$  (Å): 17.3451(5),  $c$  (Å): 15.1147(5),  $\beta$  (deg): 94.9123(7),  $V$  (Å<sup>3</sup>): 1189.64(6), Z: 4, T (K): 123,  $R_1$ : 0.0488, wR2: 0.1068, GOF: 1.085.



Formula: C<sub>40</sub>H<sub>30</sub>N<sub>6</sub>, monoclinic, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/hexane,  $P2_1/n$ ,  $a$  (Å): 13.7495(4),  $b$  (Å): 12.5320(3),  $c$  (Å): 18.1615(5),  $\beta$  (deg): 113.1872(7),  $V$  (Å<sup>3</sup>): 2876.6(2), Z: 4, T (K): 103,  $R_1$ : 0.0590,

wR2: 0.1326, GOF: 1.086.



Formula:  $C_{28}H_{22}N_4$ , triclinic,  $CH_2Cl_2$ /hexane,  $P-1$ ,  $a$  (Å): 9.6713(3),  $b$  (Å): 10.0384(3),  
 $c$  (Å): 11.6538(4),  $\alpha$  (deg): 65.1315(7),  $\beta$  (deg): 76.2275(8),  $\gamma$  (deg): 78.7426(8),  
 $V$  (Å<sup>3</sup>): 991.16(5),  $Z$ : 2,  $T$  (K): 103,  $R_1$ : 0.0569, wR2: 0.1840, GOF: 1.159.

Figure 2-8. Single crystal structures of **1a**, **2a**, **1b**, and **2b**.

**1a** および **2a** において、各分子を平均させた面に対してそれぞれの分子がどれだけずれているかを平均した値、mean plane deviation を計算した結果、**1a** は 0.01 Å、**2a** は 0.03 Å であった。このことから **1a** および **2a** は非常に平面性の高い分子であると言える。またパッキング構造中での、分子間の面間距離は **1a** で 3.349 Å、**2a** で 3.309 Å であった。これは二つの  $sp^2$  炭素原子のファンデルワールス半径の和である 3.4 Å よりも短いことから、 $\pi$ - $\pi$  相互作用が働いていることが示唆される。平面性が非常に高く結晶中でのパッキングが密であることから FET 特性の発現が期待できたため、山形大学の中山研究室の協力のもと測定を行ったが、FET 特性を確認することはできなかった。

**1b** および **2b** において、**1b** は芳香族部位の mean plane deviation は 0.02 Å であり、平面性は高いことが分かった、一方 **2b** の芳香族部位の mean plane deviation は 0.10 Å であり、若干のひずみを持つ。また、キノキサリン部位の平均平面に対する二つのピロール環の平均距離はそれぞれ 0.05 Å と 0.41 Å であり片方のピロール環がキノキサリン部位に対して大きく歪んでいることが分かった。これは BCOD 骨格の橋頭位の水素が立体障害となり BCOD ピロール部位がキノキサリン部位と平面をなさないこと

が理由である。また、双極子を打ち消しあう構造を取った二つの分子が、 $\pi$  平面が重ならないような対となりパッキングしており、 $\pi$ - $\pi$  相互作用はあまりないことが分かった。

これらの知見をもとに、**1a** と **1b** の固体蛍光を測定したところ、**1a** では蛍光が確認されなかったが、**1b** では固体蛍光が観測され、その蛍光量子収率は 5.5%であった (Figure 2-9)。

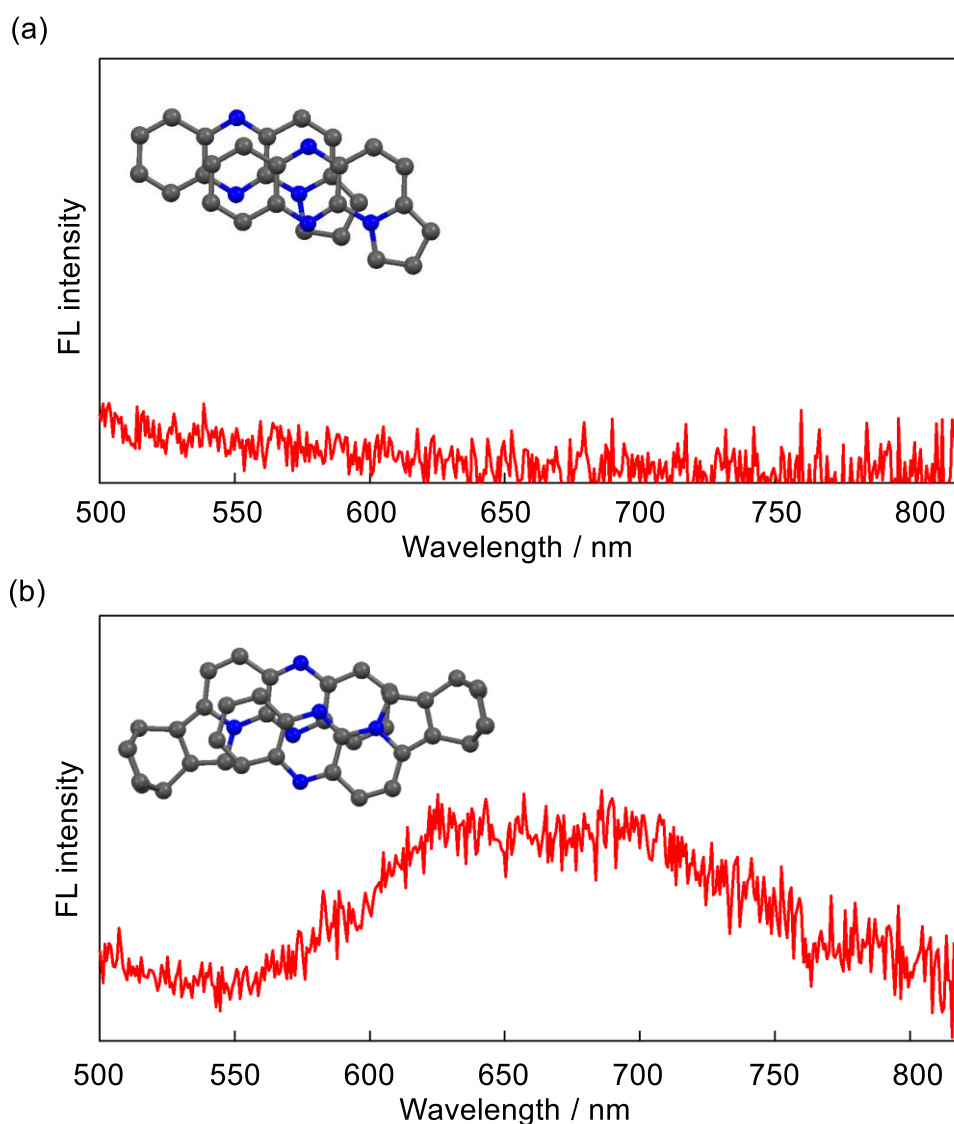


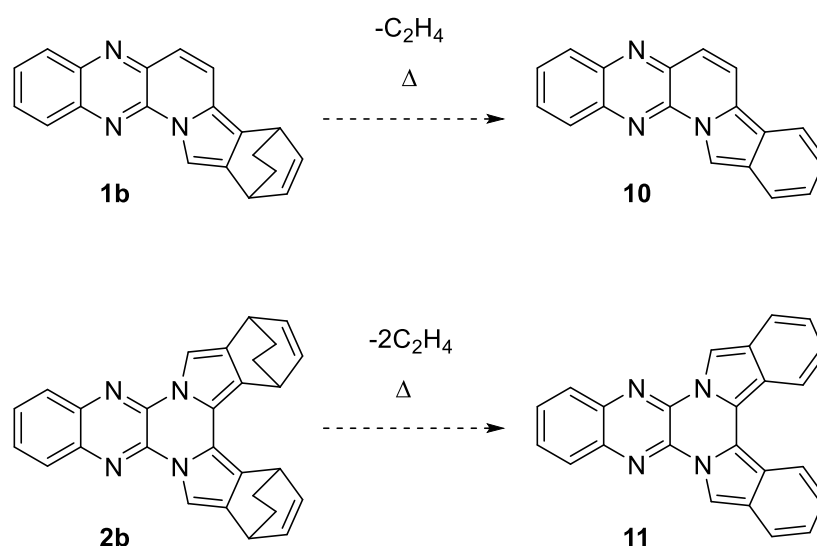
Figure 2-9. Solid state fluorescence spectra of (a) **1a** and (b) **1b** excited at 390 nm.

この理由として、**1a** は固体中でカラム状に隣り合う分子と相互作用を有しており、分

子面の重なりが大きいため濃度消光が起きたが、**1b** は BCOD 骨格が立体障害となることで隣り合う分子との重なりが小さく相互作用が少ないために消光されなかったと考えている。この結果は固体蛍光材料として用いるには十分な蛍光量子収率ではないが、BCOD 骨格が剛直な立体障害基として固体蛍光分子の分子設計に有用な知見となることを示している。

## 2-5 retro-Diels-Alder 反応による二量体の合成および物性

BCOD ピロール骨格は熱を加えることで retro-Diels-Alder 反応が進行し、エチレンの脱離とともにイソインドール骨格へと変化させることが可能である。ポルフィリンのピロールの代わりに BCOD ピロールを用いたポルフィリンは加熱による retro-Diels-Alder 反応により定量的にテトラベンゾポルフィリンへと変換することが知られている。これと同様の戦略を用いて **1b** および **2b** を、拡張させた化合物 **10** および **11** の合成が可能であると考えた (Scheme 2-2)。



Scheme 2-2. Synthetic scheme of **10** and **11**.

反応に先立ち、熱重量測定 (TG 測定) を行った。retro-Diels-Alder 反応が進行すれば、エチレン分子の脱離に伴い重量減少が観測される。**10** の合成の際の、エチレン脱離に伴う理論重量減少量は-9.4%であり、また **11** 合成の際の理論重量減少量は-13.5%である。TG 測定を行うことで、重量減少と温度の相関を観測することができ、反応条件の検討を行うことができる。最初に **1b** の TG 測定を行った (Figure 2-10)。



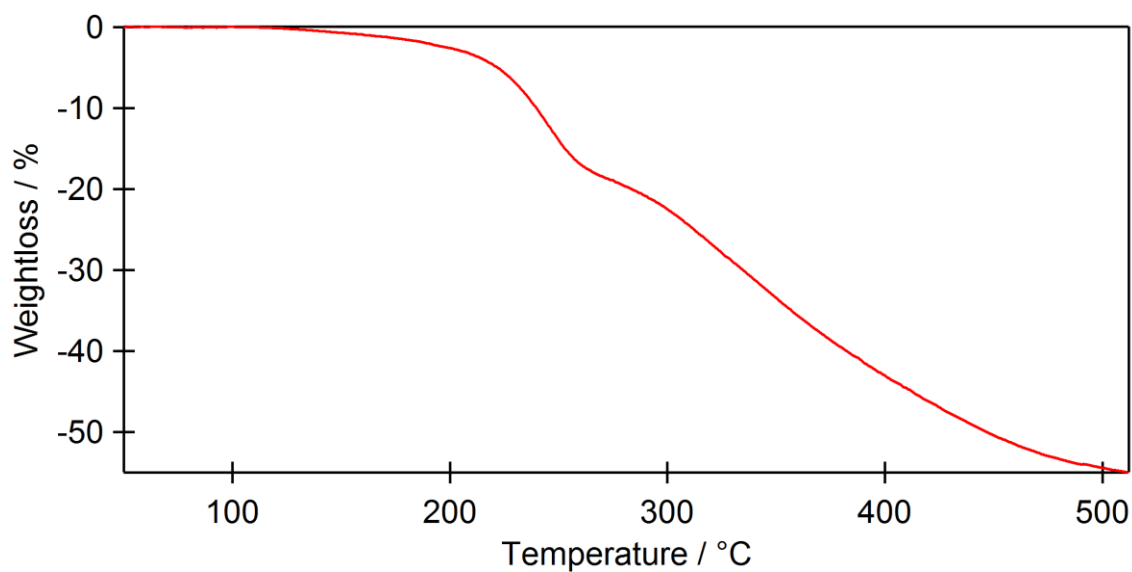


Figure 2-10. Thermogravimetric analysis of **1b**.

100 °C から見られる緩やかな重量減少は原料の昇華によるものである。また、200 °C を境とした急激な重量減少は retro-Diels-Alder 反応に伴うエチレン分子の脱離によるものである。また、測定後のサンプルを確認すると黒ずんだ固体へと変わっており、<sup>1</sup>H NMR 測定でピークを確認することができなかった。そのため、生成物は熱に対して不安定であり、生成と同時に熱分解が進行していることが示唆された。続いて **2b** について同様に TG 測定を行った (Figure 2-11)。

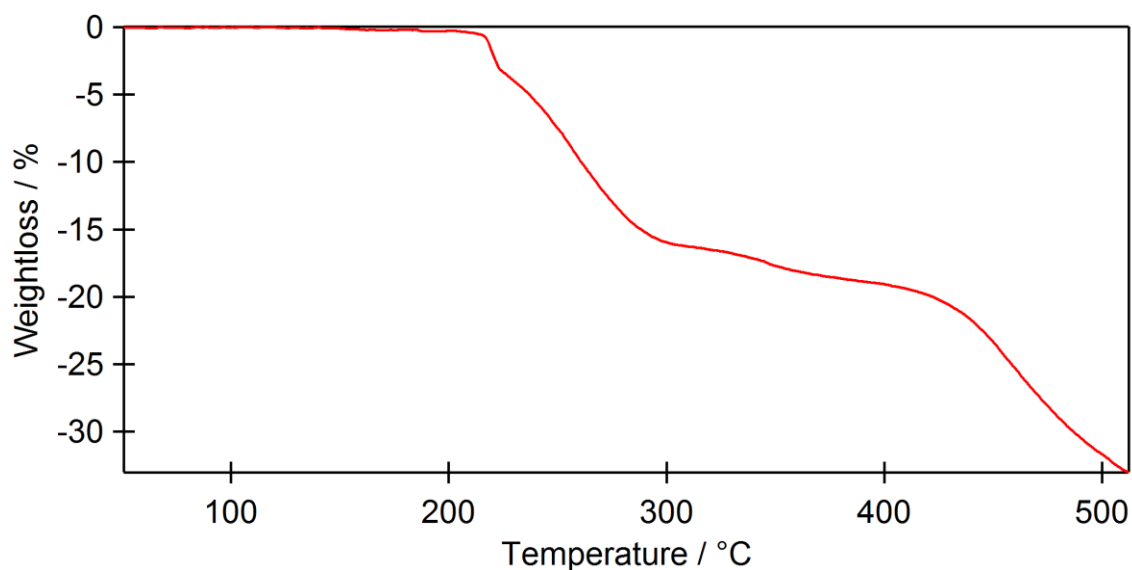
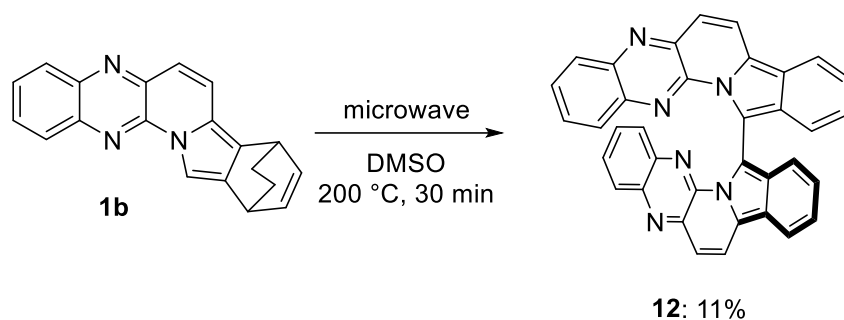


Figure 2-11. Thermogravimetric analysis of **2b**.

**1b** のような緩やかな重量減少は確認されなかった。これは分子サイズが大きくなったために昇華性が低下したためである。200 °C を境に急激な重量減少が観測された。これはエチレン分子の脱離に伴う重量減少である。300 °C で重量減少は減速するが、理論減少量を大きく越えた-18%以下の重量減少であり、その後も重量減少は続いた。これは生成物の昇華あるいは熱分解によるものと考えられる。

**10** および **11** は熱に不安定である可能性が示唆されているため、短時間かつ不活性雰囲気下での反応が求められる。そこで、窒素ガス雰囲気下および真空雰囲気下ガラスチューブオーブンを用いた固相による加熱反応を試みた。しかし **1b** では原料および分解物が回収され、**2b** では不溶物のみが得られた。**1b** では反応速度と比較して生成物の分解速度のほうが速く **10** は得られなかった。また **2b** では反応生成物が溶媒に不溶であるために、目的物が得られなかった。そこで、ガラスチューブオーブンを用いた反応条件は不適であると考え、マイクロウェーブ反応装置を用いて反応を行った (Scheme 2-3)。



Scheme 2-3. Retro-Diels-Alder reaction of **1b** using microwave reactor.

**1b** の DMSO 溶液をアルゴンのバブリングにより脱気し、200 °C で 30 分間反応させ、反応後は室温まで 3 分程度で急冷した。その結果、目的とする **10** は得られなかったが、ピロールの  $\alpha$  位で二量化したダイマー**12** が得られた。ピロールの  $\alpha$  位の脱水素を伴う酸化的ホモカップリングにより **12** が生成したと推測しており、DMSO が酸化剤として働いたと考えられる。 $^1\text{H}$  NMR および HR-MALDI-TOF-MS 測定および単結晶 X 線構造解析により同定を行った。芳香族領域の  $^1\text{H}$  NMR を示す (Figure 2-12)。 $\text{H}_j$  に示すプロトンは強い遮蔽効果のために高磁場シフトしていることが分かる。

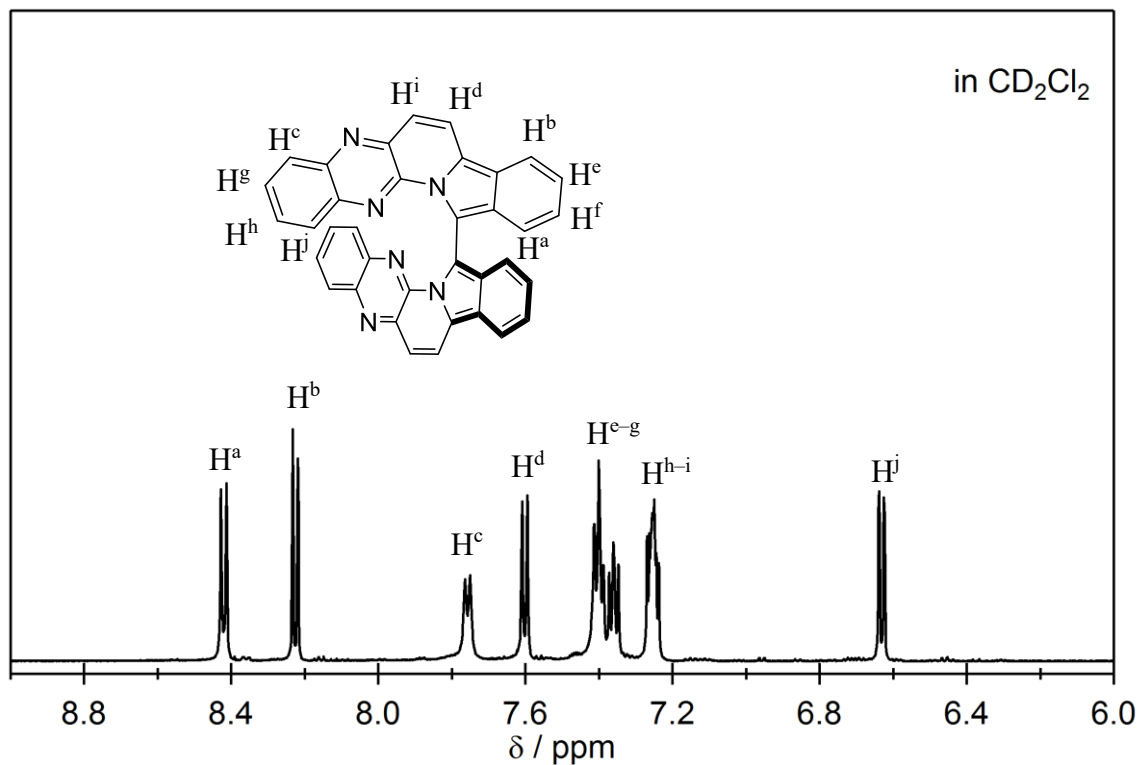
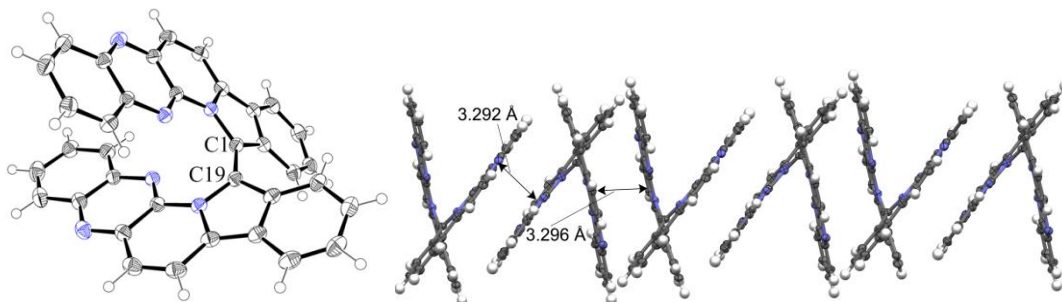


Figure 2-12. Aromatic region of  $^1\text{H}$  NMR spectrum of **12** in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ .

単結晶 X 線構造解析より、結晶中では二つのユニットは同じ方向を向いており、その二面角は  $53.72^\circ$  であった (Figure 2-13)。C1-C19 間の結合距離は  $1.444(2) \text{ \AA}$  であり、単結合性が高いことが分かった。また、結晶中の分子間の面間距離は  $3.296 \text{ \AA}$  および  $3.292 \text{ \AA}$  であり強い  $\pi$ - $\pi$  インタラクションがあると考えられる。また、**12** は結晶中でヘリシティーを持ち、*P* 体と *M* 体が交互に並んだカラム構造を形成していることがわかった。そのために結晶中では円二色性を示さないと推測される。



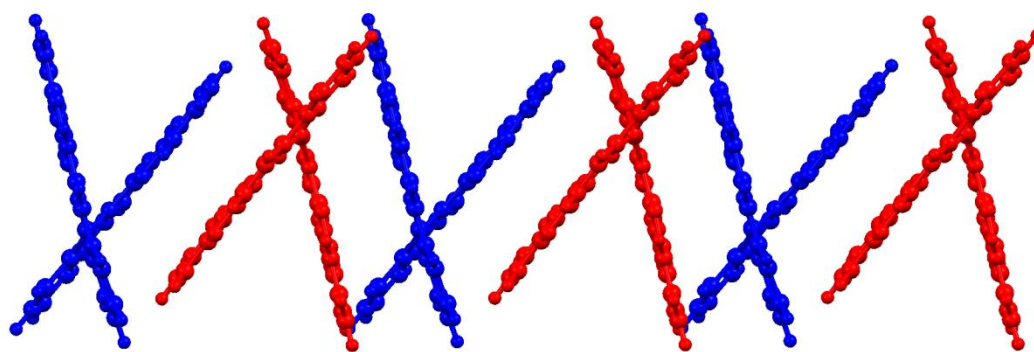


Figure 2-13. Single crystal structure and its chirality of **12**. *P*-helicity is blue and *M*-helicity is red.

**12** の紫外可視吸収スペクトルおよび蛍光スペクトル測定を行った (Figure 2-14)。最も長波長にある極大吸収波長はジクロロメタン中で 614 nm であり、極大蛍光波長は 975 nm と近赤外領域に達していた。これは分子量 536.6 と小さいながら、中性で非常に長波長の蛍光を持つ分子である。DFT を用いた軌道計算の結果より、HOMO-LUMO ギャップは 2.11 eV であり、極大吸収波長と良い一致を示した (Figure 2-15)。また、ストークスシフトは  $6030\text{ cm}^{-1}$  と非常に大きい値となった。これはユニット間をつなぐ単結合を軸にユニットが回転することによりエネルギー準位が低下していることが原因と考えられる。

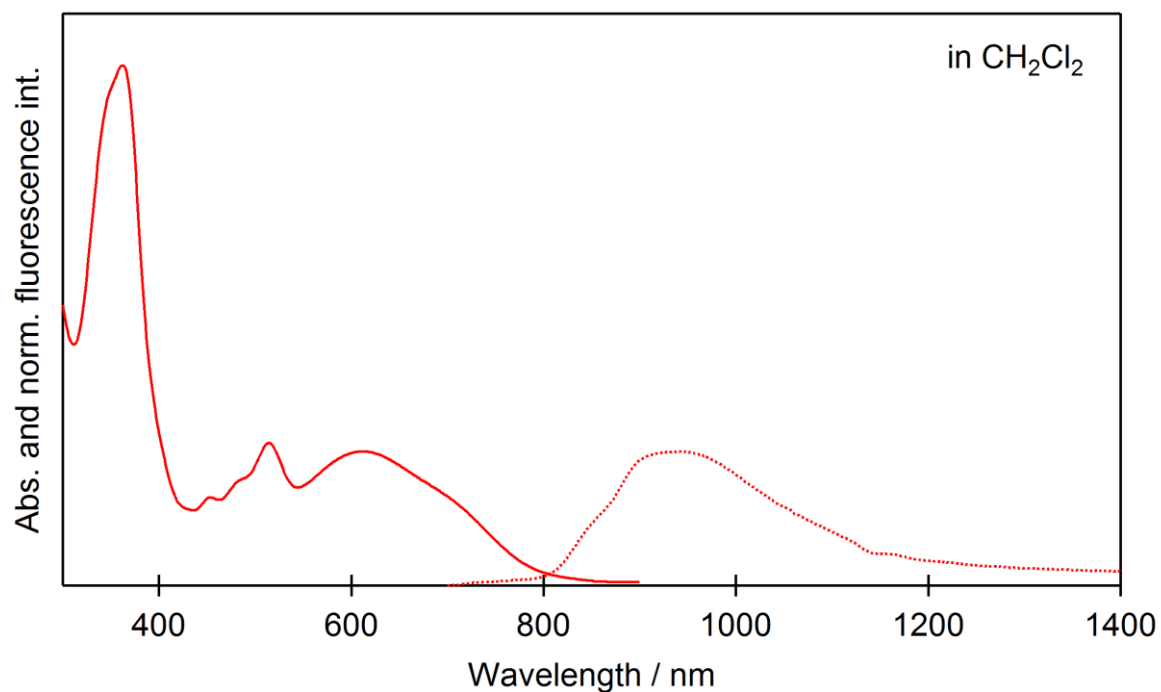


Figure 2-14. Absorbance and normalized fluorescence intensity of **12** in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>.

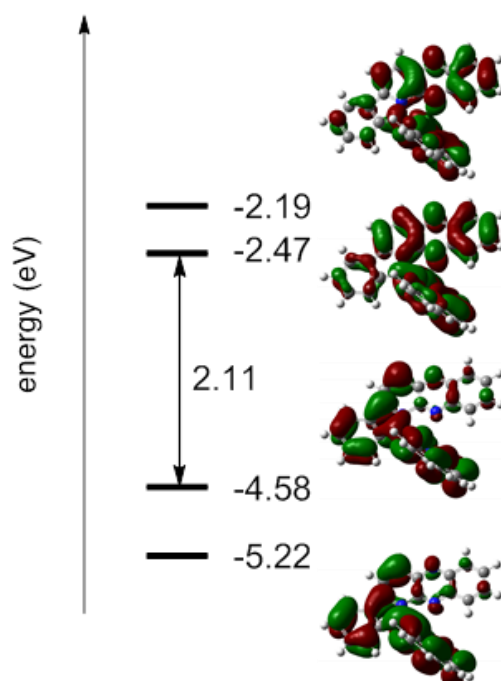


Figure 2-15. Energy levels of **12** calculated at B3LYP/6-31G(d) level of theory.

続いて溶媒効果を確認するために各種溶媒中で吸収および蛍光スペクトルを測定した (Figure 2-16)。吸収スペクトルの溶媒効果は確認されなかった。これは基底状態での分極は大きくないことを示している。DFT を用いた計算で基底状態の分極率は 0.10 D であったこととも良い一致を示した。一方、蛍光スペクトルにおいても溶媒効果は確認されなかった。これは、DFT を用いた **12** の計算で励起状態の分極率が 3.01 D であり **1a** の励起状態の分極率は 5.60 D と比較しても小さいこととも矛盾しない。これは片方のクロモフォアが励起された際に双極子が反転するため、もう片方のクロモフォアの双極子を打ち消す寄与があるためであると考えられる (Figure 2-17)。また、メタノール中では蛍光が確認されなかった。一方で、他の溶媒と比較してジクロロメタンにおいて長波長シフトのような挙動が確認された。これは蛍光がどの溶媒においても、振動構造に由来する二つのピークが合成された波形を持つのに対して、ジクロロメタン中においてのみ短波長側の振動構造に由来するピークの大きさが小さいために長波長シフトしたように見えていることが分かった。

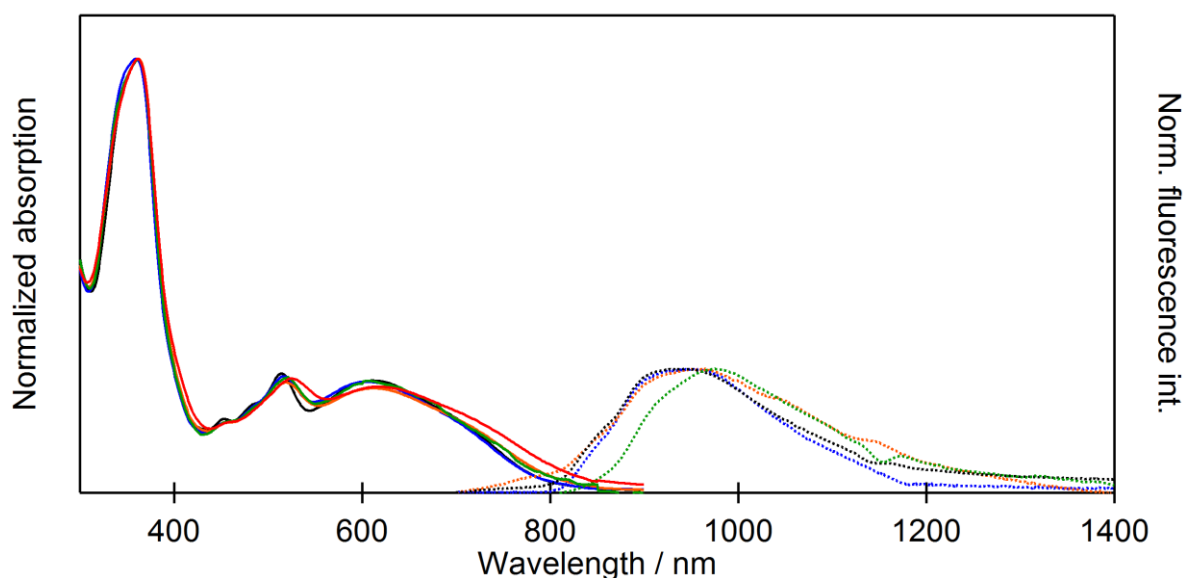


Figure 2-16. Normalized UV-vis absorption (solid lines) and normalized fluorescence intensity (dotted line) spectra of **12** in toluene (black), THF (blue), CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (green), DMF (orange), MeOH (red).

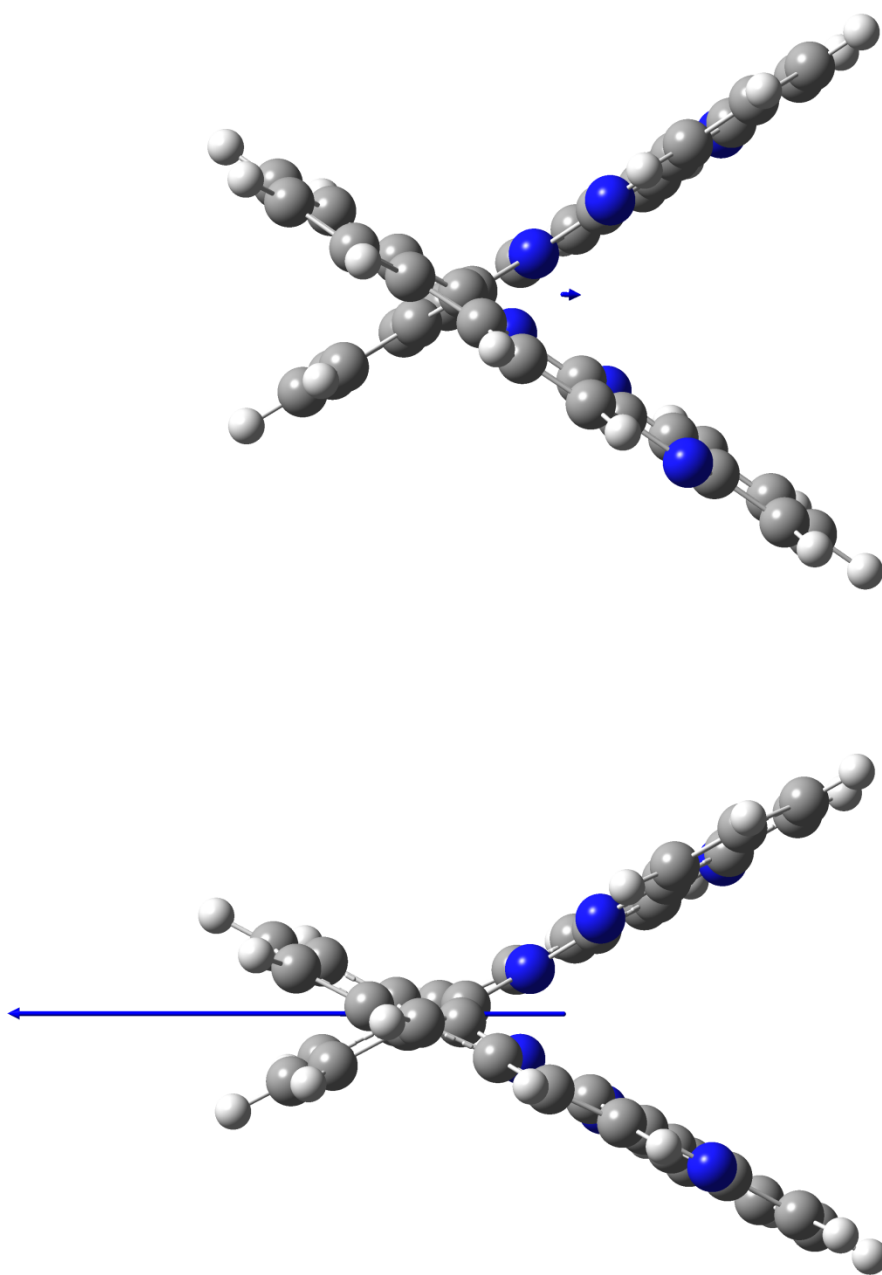


Figure 2-17. Dipole moments of **12** in grand state (top) and excited state (bottom).

**12** は大気下において室内灯の照射により酸化反応が進むことが分かった。その原因として、 $-4.58$  eV と HOMO が高いことにより酸化されやすくなったことが考えられる。



## 2-6 結論

本章ではアセンを母骨格とし、電子不足芳香族キノキサリンと電子豊富芳香族ピロールおよびその類縁体を融合させることで ICT 状態を実現し、長波長に吸収および蛍光を有する分子の合成を目指した。各種分光測定を行うことにより、**1a**, **1b** は ICT 状態を持つ分子であることが確認できた。溶媒中においてアセンと比較して十分なストークスシフトを示し、蛍光の再吸収を抑えることに成功した。ベンゾ[a]アントラセンおよび PQX および EQX と比較して、ICT 性による長波長化に成功し、なおかつ高い蛍光量子収率を達成することに成功しており、多環芳香族炭化水素を母骨格とした剛直な構造を ICT 分子に取り入れる分子デザインの有用性を示すことができた。単結晶 X 線構造解析から各分子は平面性が非常に高いことが分かり、DFT による計算結果と合わせて HOMO-LUMO 間の軌道間の重なりを大きくし、振動子強度の増大を狙うデザインが達成されたことが分かった。一方で導入した BCO<sub>2</sub> 基は結晶中で立体障害として働き、固体蛍光分子の合成を目指す際に熱失活を引き起こす回転自由度を有する立体障害となる置換基を用いない分子設計として有用であることが示された。これは固体蛍光材料として用いる際に応用可能な知見であると考えている。さらに、retro-Diels-Alder 反応で得られた **12** は、近赤外領域に蛍光を示す分子であり、昇華精製が容易な分子量というコンパクトな分子ながら非常に長波長の蛍光を持つ分子の合成に成功した。

## 2-7 参考文献

- [1] P. Greenspan and S. D. Fowler, *J. Lipid Res.* **1985**, *26*, 781.
- [2] Y. Ooyama, T. Okamoto, T. Yamaguchi, T. Suzuki, A. Hayashi, and K. Yoshida, *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 7827–7838.
- [3] J. E. Anthony, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 452–483.
- [4] M. Watanabe, Y. J. Chang, S. –W. Liu, T. –H. Chao, K. Goto, M. M. Islam, C. –H. Yuan, Y. –T. Tao, T. Shinmyozu, and T. J. Chow, *Nature Chem.* **2012**, *4*, 574–578.
- [5] C. Burgdorff, T. Kircher, and H.-G. Löhmansröben *Spectrochim. Acta A* **1988**, *44*, 1137.
- [6] S. Ito, T. Murashima, H. Uno, and N. Ono, *Chem. Commun.* **1998**, *10*, 1661–1662.
- [7] A. Arcadi, S. Cacchi, G. Fabrizi, and L. M. Parisi, *Tetrahedron Lett.* **2004**, *45*, 2431–2434.
- [8] V. Mamane, P. Hannen, and A. Fürstner, *Chem. Eur. J.* **2004**, *10*, 4556–4575.
- [9] B. B. Bhowmik and T. K. Paul, *Spectrochim. Acta Part A* **1984**, *40*, 601–606.
- [10] J. R. Lakowicz, *Principles of Fluorescence Spectroscopy*, 3rd ed.; Springer: Berlin, 2006.

### 第三章 ドナー縮環ペリレンビスイミドの設計および合成

#### 3-1 序論

第二章で問題となった安定性を解決するために、新たな電子不足芳香族部位および電子豊富芳香族部位を選定しなおす必要がある。高すぎない HOMO を持つドナーを使用した際にも長波長の吸収および蛍光を持つためには、より低い LUMO を持つ電子不足芳香族化合物を用いることが求められる。

Perylene-3,4,9,10-tetracarboxylic acid bisimide はペリレンビスイミド (PBI) と呼称される化合物群であり n 型の半導体材料として広く用いられている (Figure 3-1)。

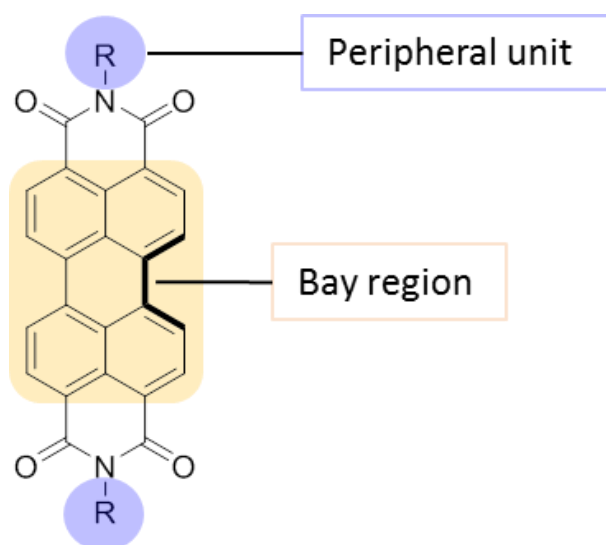


Figure 3-1. Perylene-3,4,9,10-tetracarboxylic acid bisimide.

PBI の HOMO は-6.3 eV、LUMO は-3.9 eV であり、安定かつ低い LUMO を持つために求める電子不足芳香族として適していると考えられる。また、PBI は 400 nm ~ 525 nm に鋭い吸収を示し、さらに 100% に迫る蛍光量子収率を示すため色素および蛍光材料としても広く用いられている化合物である。

PBI が広く有機電子材料として用いられている理由に拡張性の高さが挙げられる<sup>[1]</sup>。

PBI の置換位置は窒素原子上の周辺部位とペリレン骨格である芳香族部位に分けて考えることができる。分子軌道計算では窒素原子は HOMO および LUMO においてノードとなるため、周辺部位は通常芳香族部位に影響は小さいものとなる (Figure 3-2)。そのため、溶解性やモルフォロジー制御に用いられることが多く、アルキル鎖・アール基・水素結合や配位結合による超分子相互作用を有する置換基など様々な置換基が導入されている<sup>[2-4]</sup>。

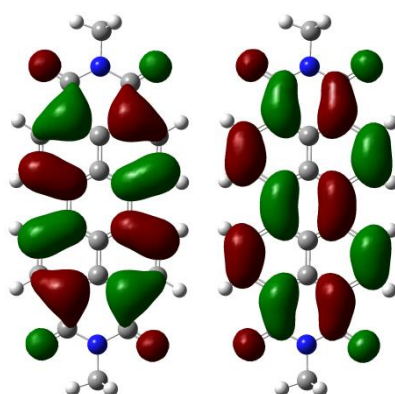


Figure 3-2. HOMO (left) and LUMO (right) of PBI calculated at B3LYP/6-31G(d) level of theory.

一方、芳香族部位の反応点は対称性から 1, 6, 7, 12 位と 2, 5, 8, 11 位の二つに分けられる。このうち反応性の高い 1, 6, 7, 12 位はベイエリアと呼ばれている (Figure 3-1)。ベイエリアは硫酸中でハロゲンを作用させることによりハロゲン化が可能であり、1,7-(1,6-)ジブromo PBI や 1, 6, 7, 12-テトラクロロ PBI を原料として様々な置換基が導入されている。Leunge らはベイエリアに鈴木・宮浦クロスカップリング反応を用いて様々な芳香族化合物を導入することに成功している<sup>[5]</sup> (Figure 3-3)。Ar 基のドナー性が増すに連れて吸収は長波長化しているが、その蛍光量子収率は低下していつていることが分かる。特にドナー性の高い 2,5-ジメトキシフェニル基および 4-ジフェニルアミノフェニル基を導入した PBI は蛍光が完全に消光されている。これは Ar 基がドナー部位、PBI がアクセプター部位となり  $\text{Ar}^+ \text{PBI}^-$  のラジカルイオン対となった TICT

による ET が発生したため消光されている。この ET が発生する特性は有機太陽電池材料へと応用されており、ポルフィリンを導入した D-A-D 分子<sup>[6]</sup>などが合成されている (Figure 3-4)。

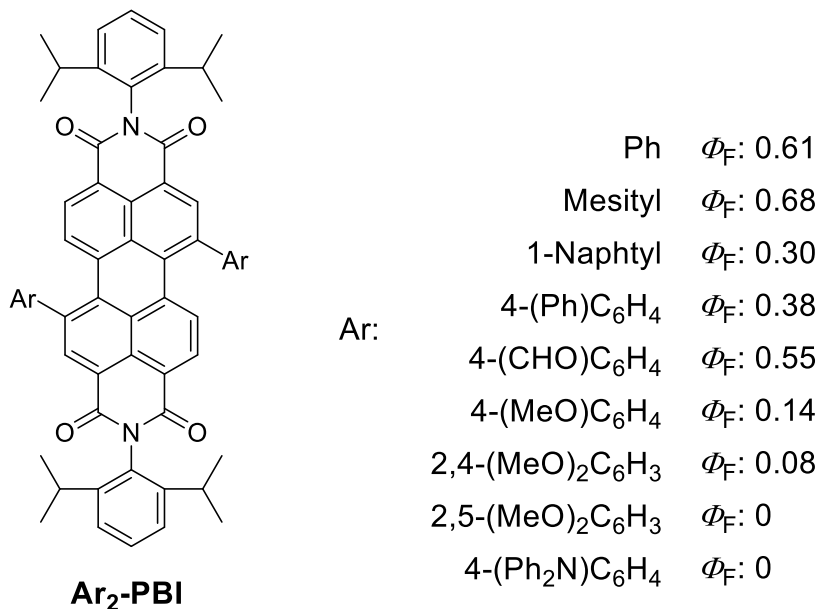


Figure 3-3. Structures of  $Ar_2$ -PBIs.

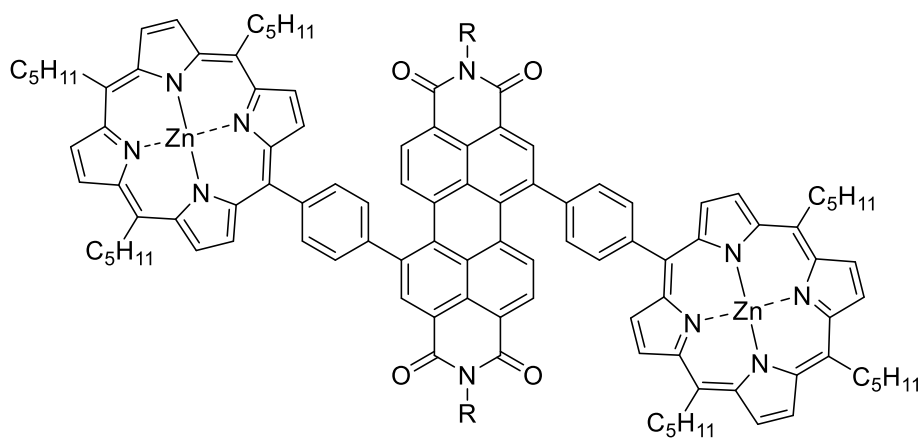


Figure 3-4. Porphyrin linked PBI on bay region.

一方で PBI を色素および蛍光材料として用いるために、 $\pi$  拡張させることにより長波長化を目指す試みも行われている。PBI は長軸方向に遷移双極子モーメントを有するために、長軸方向にナフタレンユニットを拡張させたリレンビスイミドが報告され

ている<sup>[7]</sup> (Figure 3-5)。n を拡張させるにつれ吸収および傾向は長波長化し、n が 1 ずつ増えるにつれ 100 nm 程度ずつ長波長化していく。しかし、その溶解性は格段に低下していくため、可溶性置換基である R のみでなく、ベイエリアに可溶性置換基を導入する必要が出てくる。

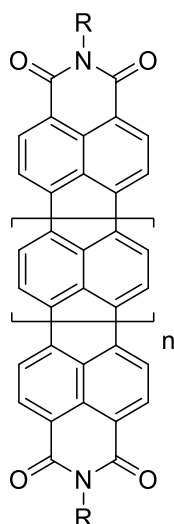


Figure 3-5. Structures of rylene bisimides.

一方で、単軸方向への $\pi$ 拡張、すなわちベイエリアに芳香族を縮環させた化合物の合成も行われている。Müllenらはベイエリアにエチレンおよびベンゼンを縮環させたコロネンビスイミド (CBI) およびジベンゾコロネンビスイミド (DBCBI) の合成を行っている<sup>[8]</sup> (Figure 3-6)。単軸方向の遷移双極子モーメントを持たず、芳香族部位の骨格がペリレンからコロネンへと変化したことにより短波長シフトしている。また、同様にチオフェンをベイエリア縮環させたPBIも報告されているが、長波長化は確認されていない<sup>[9]</sup>。すなわちベイエリアに芳香族を縮環させることのみによる長波長化は難しいことが分かる。

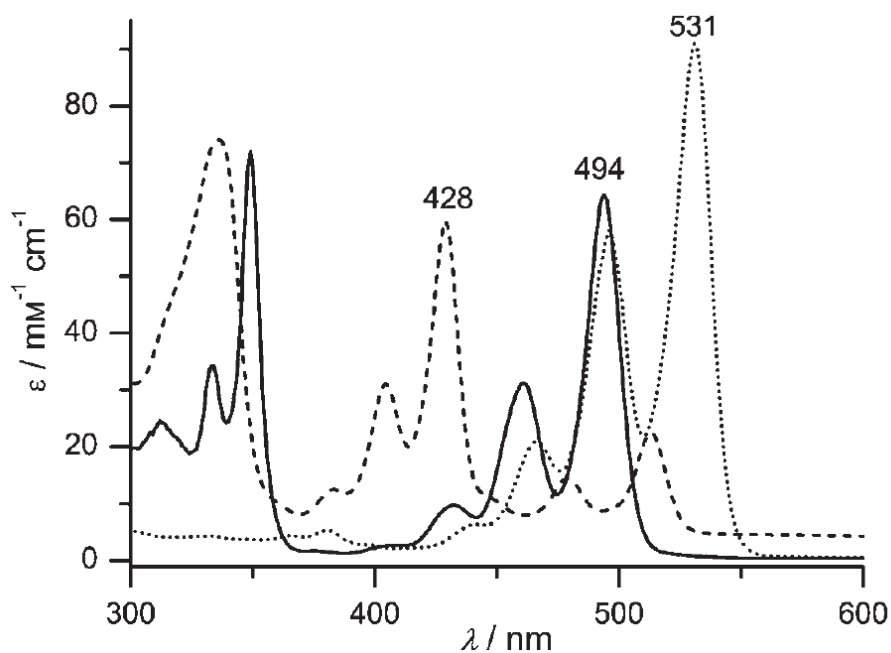
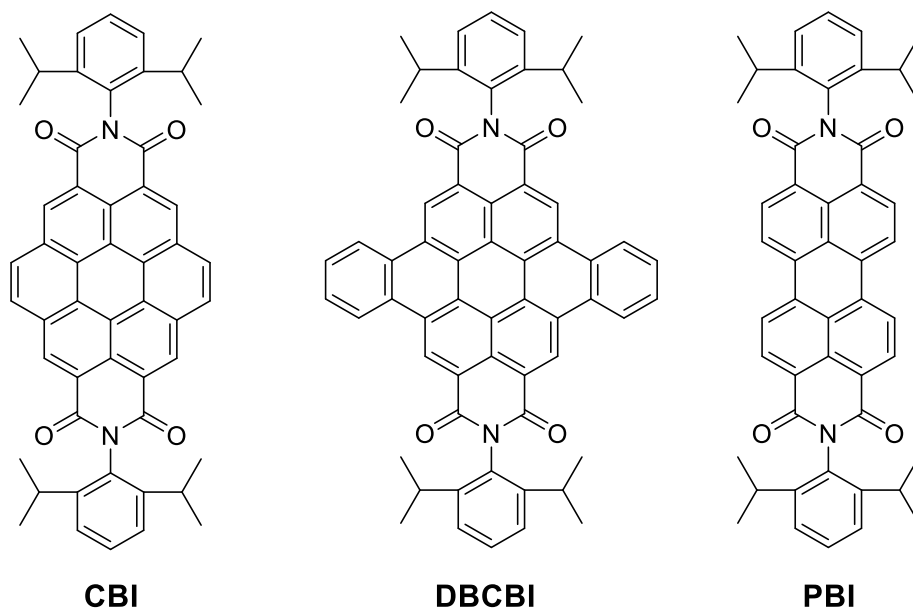


Figure 3-6. Structures and absorption spectra of **CBI** (dashed line), **DBCBI** (solid line), and **PBI** (dotted line) in chlorobenzene. Reprinted with permission from Ref. 8. Copyright 2007

John Wiley and Sons.

一方、ドナー性分子であるカルバゾールを縮環させた **PBI** において、ICT に由来する新たな吸収帯が出現し長波長化が確認された<sup>[10]</sup> (Figure 3-7)。

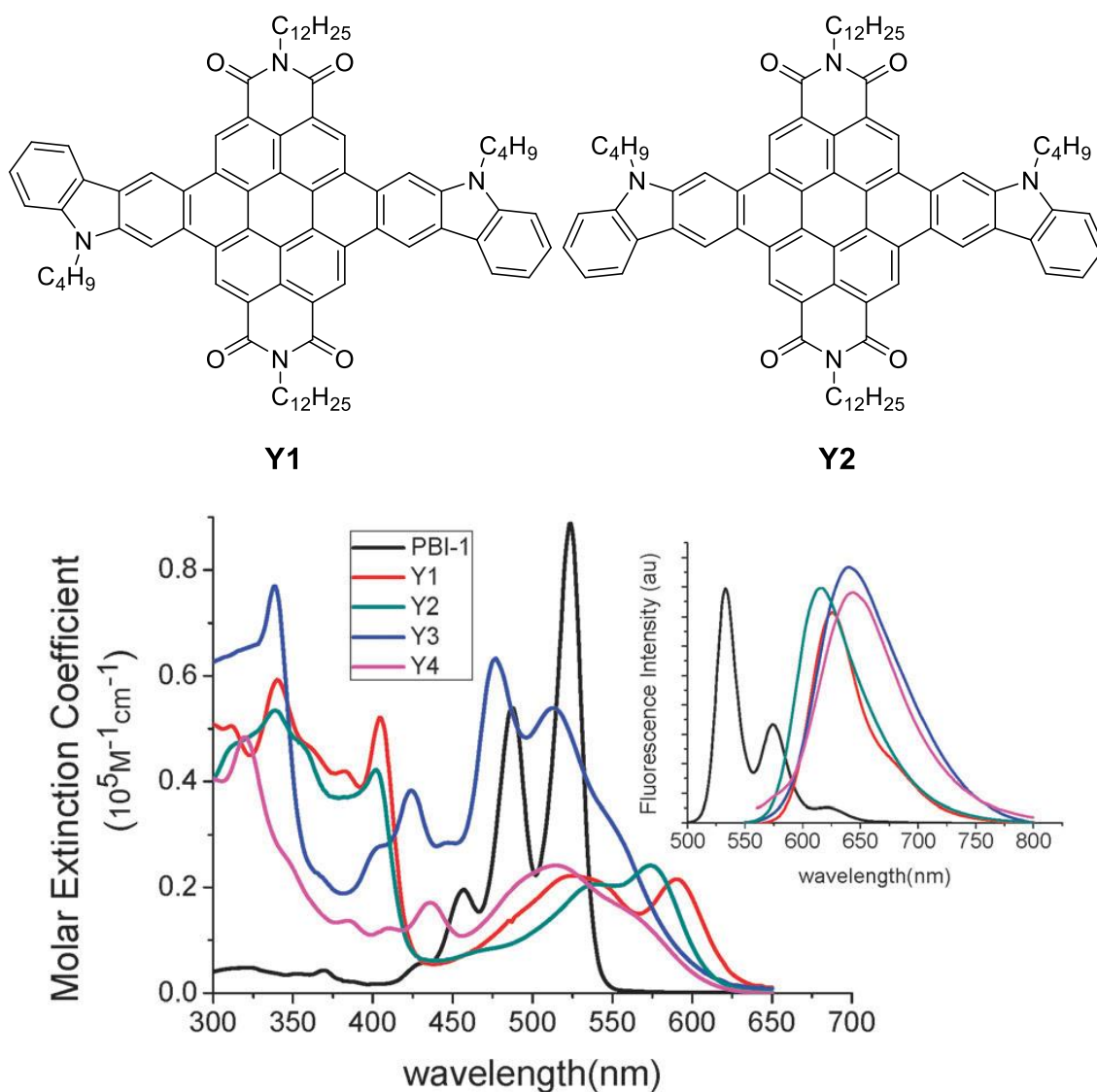


Figure 3-7. Structures and UV-vis absorption and fluorescence spectra of carbazol-fused PBI (Y1 and Y2). Reproduced from Ref. 10 with permission of The Royal Society of Chemistry.

ICT 性の寄与により吸収が長波長化するとともに、ドナー部位とアクセプター部位が共平面上に存在するために TICT が抑制され、蛍光が消光されていない。すなわち多環芳香族に ICT を導入する分子設計が有効であると考えられる。しかし、蛍光材料を指向し、このコンセプトを取り入れた PBI を主骨格とする分子は他に報告例がない。そこで、アクセプター部位として PBI を用い、ドナー部位としてシンプルなドナー性化合物であるジメチルアニリン (DA)、さらにこれを拡張した分子であるフェノチア

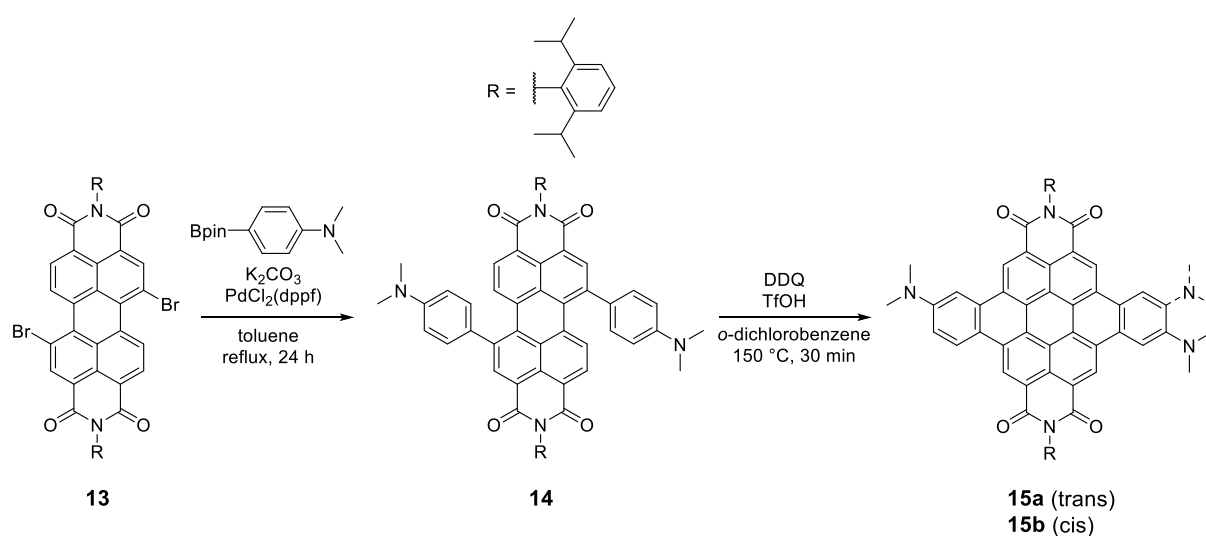


ジン (PTZ) をベイエリアに結合、さらに縮環させた分子を合成し、ICT 性による長波長吸収および蛍光を持つ分子の設計および合成を行い、ドナー分子を縮環させることによる TICT の抑制による蛍光量子収率の向上が有効であるかを評価する。

### 3-2 ジメチルアニリン結合 PBI およびジメチルアニリン縮環 PBI

シンプルなドナー分子としてジメチルアニリン (DA) を用いたジメチルアニリン縮環 PBI (fused-dimethylanilinino PBI, fDAPBI) **15** を設計した。

合成は以下に示すスキームに従って行った (Scheme 3-1)。異性体を含まない 1,7-ジブロモ PBI **13** を出発基質に用い、鈴木・宮浦クロスカップリング反応により **14** を合成した。同定は  $^1\text{H}$  NMR および HR-MALDI-TOF-MS により行った (Figure 3-8)。



Scheme 3-1. Synthesis of fDAPBI.

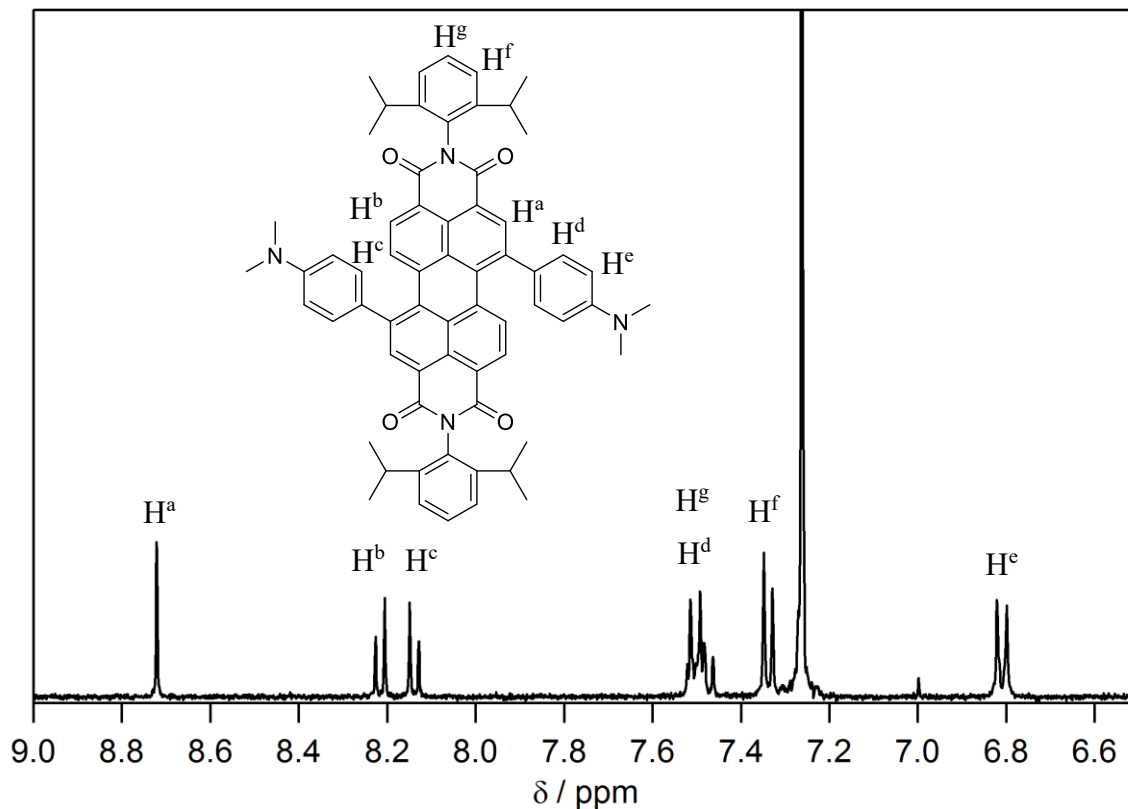


Figure 3-8. Aromatic region of  $^1\text{H}$  NMR spectrum of **14** in  $\text{CDCl}_3$ .

続いてジクロロメタン中で吸収スペクトル測定を行った (Figure 3-9 および Table 3-1)。DFT 計算から 487 nm の極大吸収は PBI の  $\pi\text{-}\pi^*$  遷移に由来する吸収であり、683 nm の極大吸収はドナー部位からアクセプター部位への HOMO-LUMO 遷移に由来する吸収であると分かった。ドナー部位として 4-ジフェニルアミノフェニル基を用いたものよりも長波長化している。これはドナーユニットの酸化電位の高さが反映された結果である。一方で蛍光は確認されなかった。

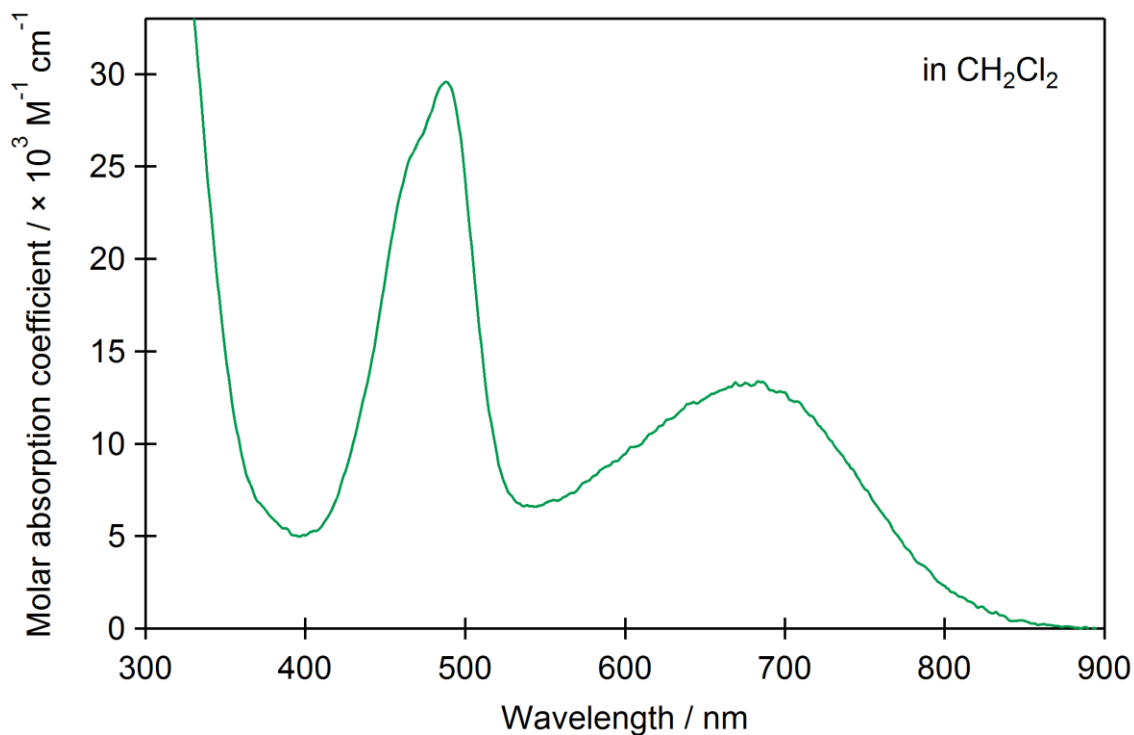


Figure 3-9. UV-vis absorption spectrum of **14** (green) in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>.

Table 3-1.  $\lambda_{\text{abs}}$  and  $\lambda_{\text{em}}$  of **14**, **A**, **B**, and **C**.

Ar <sub>2</sub> -PBI		Compounds	$\lambda_{\text{abs}}$ (nm) <sup>a</sup>	$\lambda_{\text{em}}$ (nm) <sup>b</sup>
	<b>A:</b> Ar =	<b>14</b>	683 <sup>c</sup>	n.d. <sup>c</sup>
	<b>B:</b> Ar =	<b>A</b> [1]	556 <sup>d</sup>	594 <sup>d</sup>
	<b>C:</b> Ar =	<b>B</b> [1]	573 <sup>d</sup>	635 <sup>d</sup>
		<b>C</b> [1]	653 <sup>d</sup>	n.d. <sup>d</sup>

a: The longest absorption peaks;  
 b:  $\lambda_{\text{EX}} = 683$  nm for **14**;  
 c: in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>; d: in CHCl<sub>3</sub>

蛍光が消光された原因が ET の発生によるかどうかを確認するために酸化電位の測定を行った (Figure 3-10 および Table3-2)。ドナー部位に由来する第一酸化波およびアクセプター部位に由来する第一還元波が確認された。

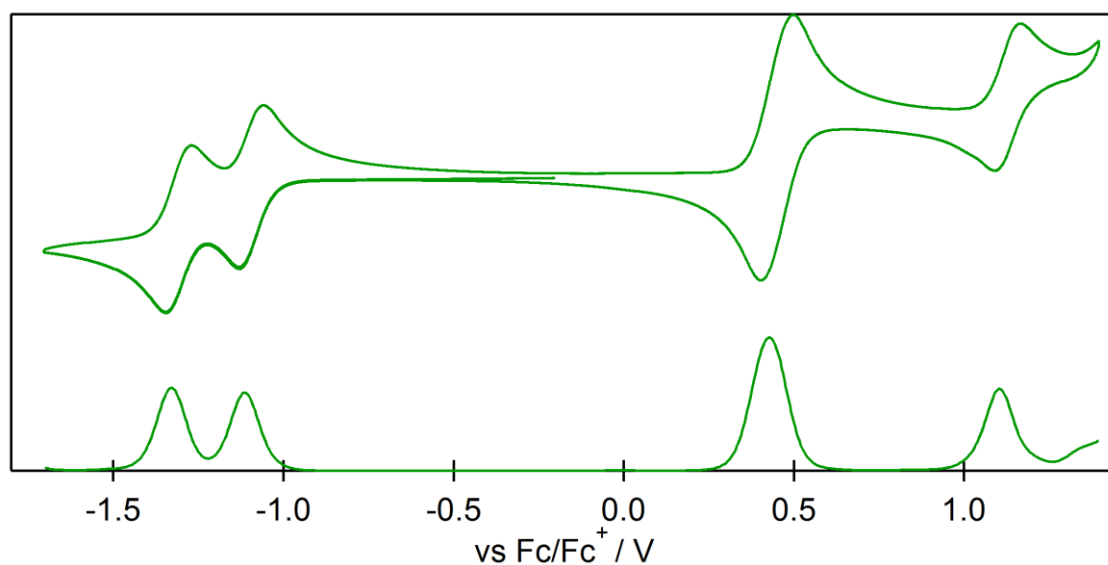


Figure 3-10. Cyclic voltammogram and DPV of **14** in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. electrolyte: TBAPF<sub>6</sub>, Scan rate = 0.1 V s<sup>-1</sup>. [Sample] = 0.1 mM. WE: Glassy carbon, CE: Pt, RE: Ag/AgNO<sub>3</sub>.

Table 3-2. Oxidation and reduction potentials of **14** and **PBI** versus ferrocene in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>.

Compounds	E <sup>1</sup> <sub>ox</sub> <sup>a</sup>	E <sup>2</sup> <sub>ox</sub> <sup>a</sup>	E <sup>1</sup> <sub>red</sub> <sup>a</sup>	E <sup>2</sup> <sub>red</sub> <sup>a</sup>
<b>14</b>	0.428	1.104	-1.114	-1.328
<b>PBI</b>	-	-	-1.160	-1.488

a: vs Fc/Fc<sup>+</sup> (V)

吸収スペクトル測定および酸化還元電位測定で得られた結果を元にエネルギー準位の計算を行った (Figure 3-11)。エネルギー準位は次の(1)–(3)に示す Rehn-Weller の式に従って算出した。 $-\Delta G_{CS}$ は DA 部位および PBI 部位の電子移動ギブズエネルギー、 $-\Delta G_{CR}$ は DA ラジカルカチオンおよび PBI ラジカルアニオンの電荷再結合ギブズエネルギー、 $-\Delta G_S$ は DA ラジカルカチオンおよび PBI ラジカルアニオンの電気的な相互作用項、 $\Delta E_{0-0}$ は吸収スペクトルより得られた HOMO-LUMO ギャップ、 $E_{ox}$ および  $E_{red}$

はドナー部位の酸化電位およびアクセプター部位の還元電位、 $e$  は電気素量、 $R^+$  と  $R^-$  は DA ラジカルカチオンおよび PBI ラジカルアニオンの半径、 $R_{cc}$  は DA ラジカルカチオンおよび PBI ラジカルアニオン間の距離、 $\epsilon_s$  および  $\epsilon_r$  は酸化還元電位測定および吸収スペクトル測定時に使用した溶媒の比誘電率である。これらを元にジクロロメタン中のエネルギー準位を算出したところ、基底状態が  $-5.11$  eV、励起状態が  $-3.57$  eV、ET 状態が  $-3.83$  eV であり、ジクロロメタン中で ET が発生していることが分かり、そのために蛍光が消光されていることが明らかにされた。

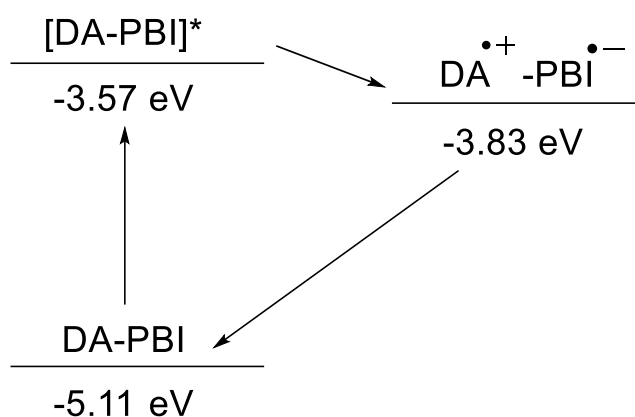


Figure 3-11. Energy diagram of DAPBI in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ .

$$-\Delta G_{CS} = \Delta E_{0-0} - (-\Delta G_{CR}) \quad (1)$$

$$-\Delta G_{CR} = E_{ox} - E_{red} + \Delta G_S \quad (2)$$

$$\Delta G_S = e^2 / (4\pi\epsilon_0) [(1/(2R^+) + 1/(2R^-) - 1/R_{cc})(1/\epsilon_s) - (1/(2R^+) + 1/(2R^-))(1/\epsilon_r)] \quad (3)$$

また、続く縮環反応において、ヨウ素存在下での光縮環反応条件、DDQ およびルイス酸 ( $\text{Sc}(\text{OTf})_3$ ) を用いた反応条件、DDQ およびブレンステッド酸 (酢酸、 $\text{TsOH}$ 、 $\text{TfOH}$ ) を用いた反応条件を試みた。結果、光縮環反応およびルイス酸を用いた系では原料回収であり、ブレンステッド酸を用いた系では酢酸および  $\text{TsOH}$  を用いた系では複雑な混合物が得られ、目的物が得られたのは DDQ および  $\text{TfOH}$  を用いた系のみ

であった。しかし、反応の際にジメチルアニリンユニットが転位反応を起こし、トランス体およびシス体およそ1:1の混合物として得られることが分かった。同定は $^1\text{H}$  NMRにより行った (Figure 3-12)。 $\text{H}^{\text{a-d}}$ で示したプロトンは4つのシングレットである。**15a**に由来する2本のシングレットおよび**15b**に由来する2本のシングレットによるシグナルであると考えられる。

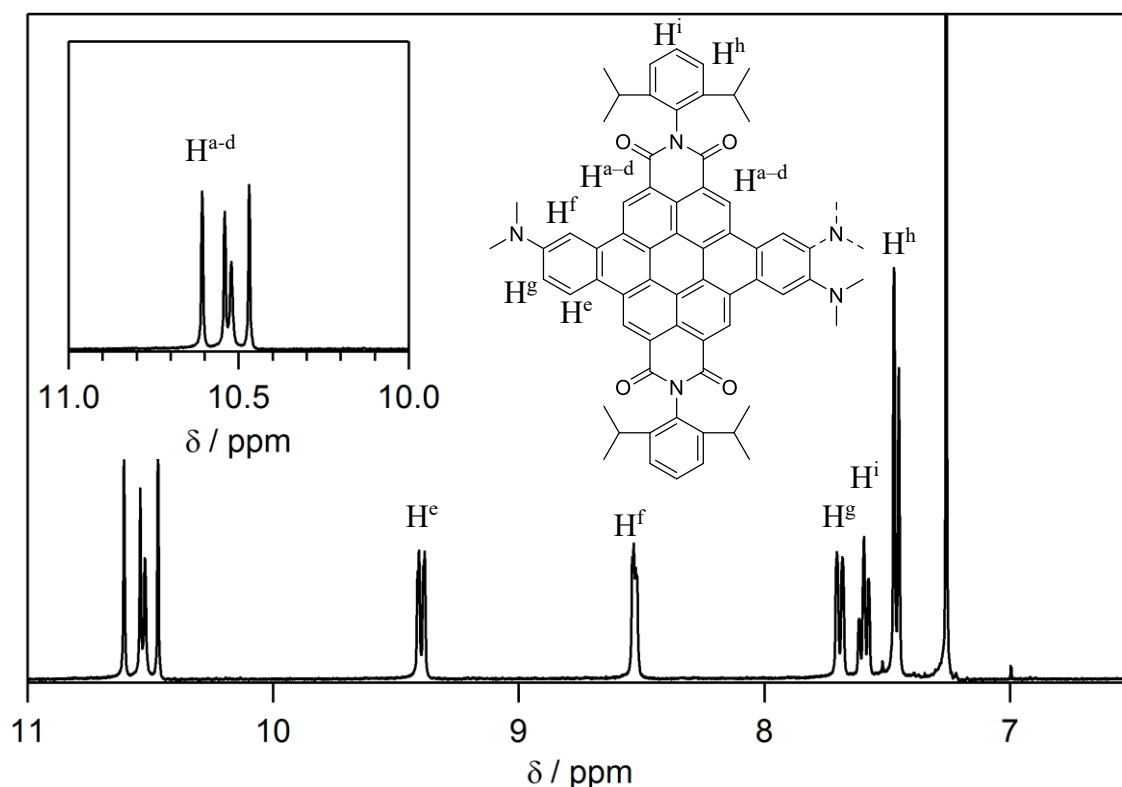
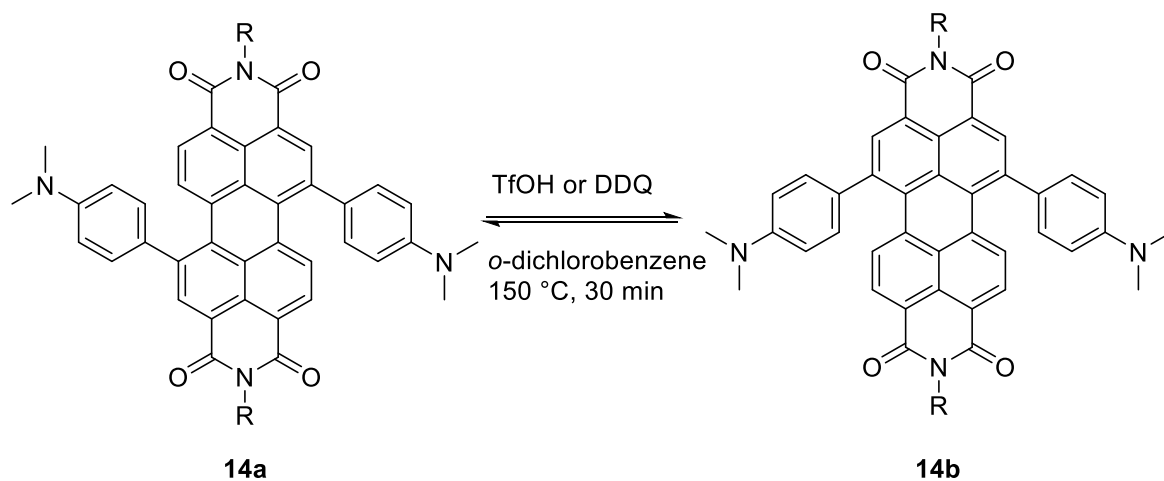


Figure 3-12. Aromatic region of  $^1\text{H}$  NMR spectrum of **15** in  $\text{CDCl}_3$ .

反応機構について明らかにするために TfOH のみおよび DDQ のみを加えて加熱することで転位反応が進行し、**14a** から **14b** が生成するかの確認を行った (Scheme 3-2)。DDQ を加えた系では原料は消費されたが生成物が複雑な混合物として得られ、転位反応の進行を示唆する結果は得られなかった。一方で TfOH を加えた系において **14a** に由来するシグナル  $\text{H}^{\text{a}}$  に加えて **14b** に由来するシグナル  $\text{H}^{\text{b}}$  が  $^1\text{H}$  NMR より観測された (Figure 3-13)。



Scheme 3-2. Rearrangement reaction between **14a** and **14b**.

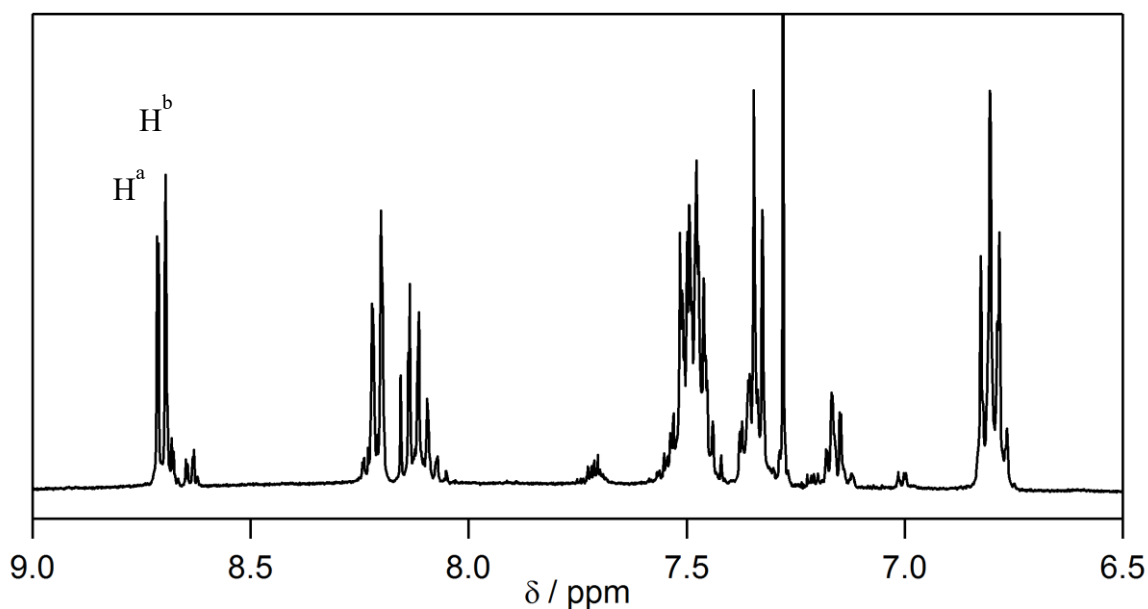
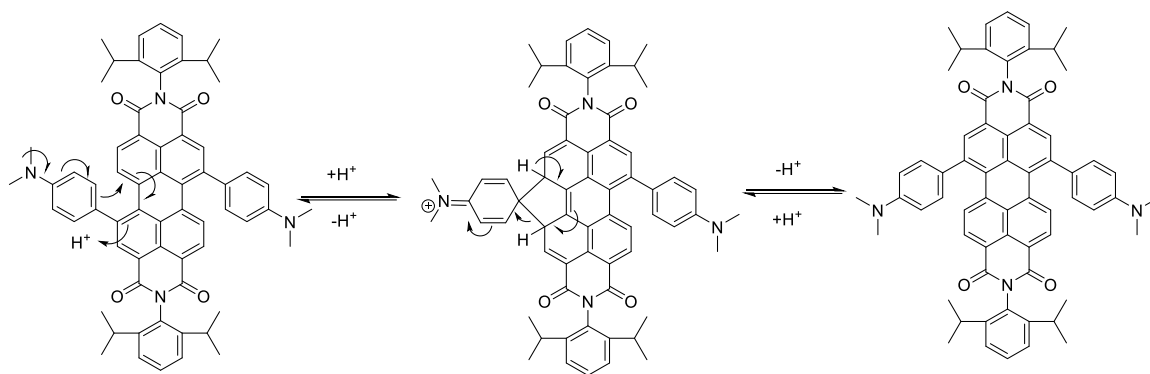


Figure 3-13. Aromatic region of  $^1\text{H}$  NMR spectrum of crude mixture of rearrangement reaction in  $\text{CDCl}_3$ .

この結果から以下に示す反応機構で転位が進行していると考えている<sup>[11]</sup> (Scheme 3-3)。





Scheme 3-3. A proposed rearrangement scheme from 1,7-dimethylanilino PBI to 1,6-dimethylanilino PBI.

これらの異性体は 25%酢酸エチルのヘキサン溶液でシリカゲルカラムクロマトグラフィーを行うことで分割が可能であると分かった。フラクション1および2として得られた化合物の同定は  $^1\text{H}$  NMR スペクトル測定により行った (Figure 3-14 および 3-15)。2,6-ジイソプロピルフェニル基の *m* 位、*p* 位のプロトンが等価である **15a** がフラクション2であり、非等価である **15b** がフラクション1であると示唆された。また、フラクション1から得られた単結晶を X 線構造解析することからも、**15b** であることが示唆された (Figure 3-16)。以上からフラクション1で得られた異性体が **15b** であり、フラクション2で得られた異性体が **15a** であると明らかにされた。

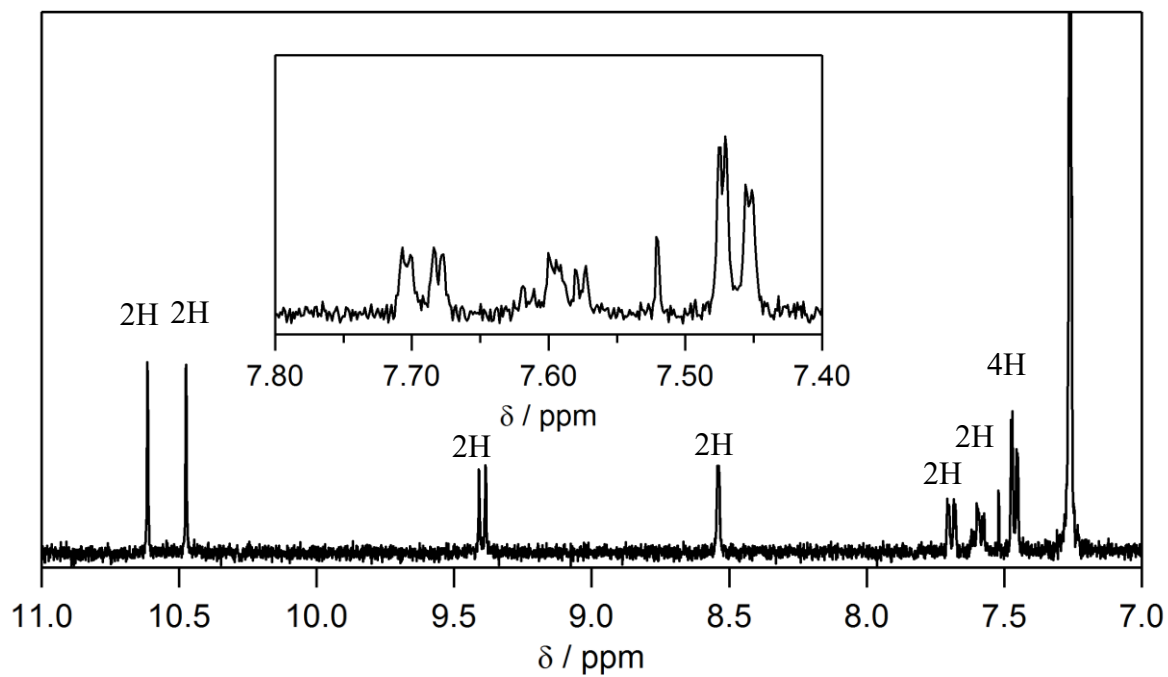


Figure 3-14. Aromatic region of  $^1\text{H}$  NMR spectrum of first fraction in  $\text{CDCl}_3$ .

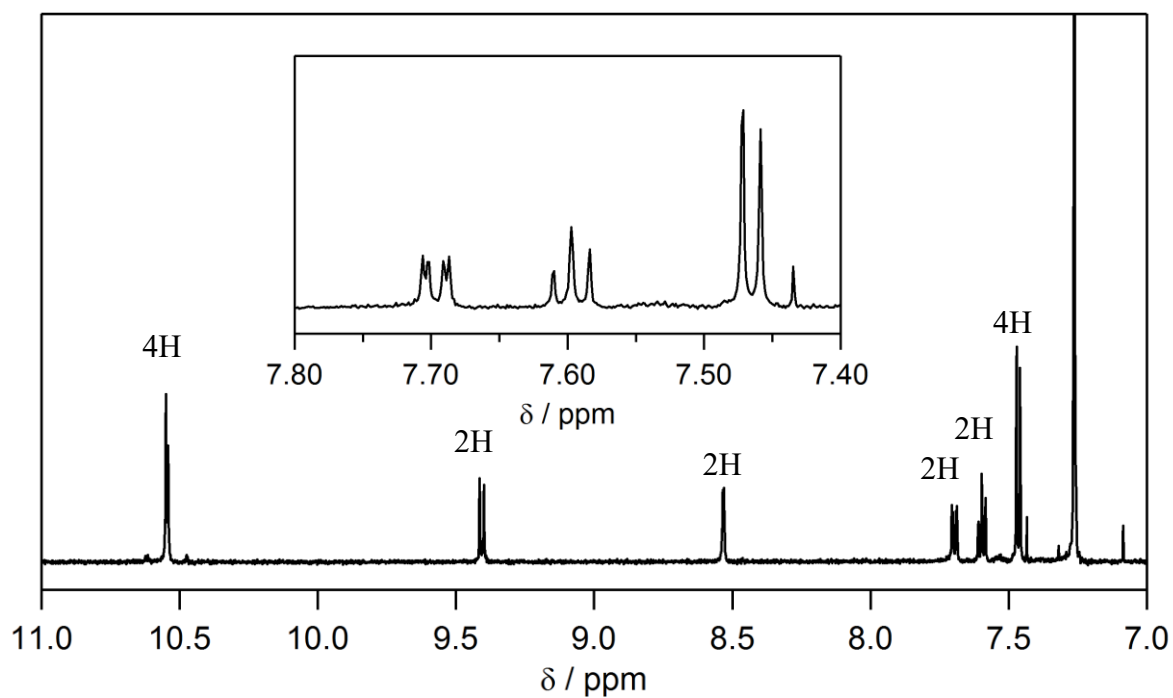


Figure 3-15. Aromatic region of  $^1\text{H}$  NMR spectrum of second fraction in  $\text{CDCl}_3$ .

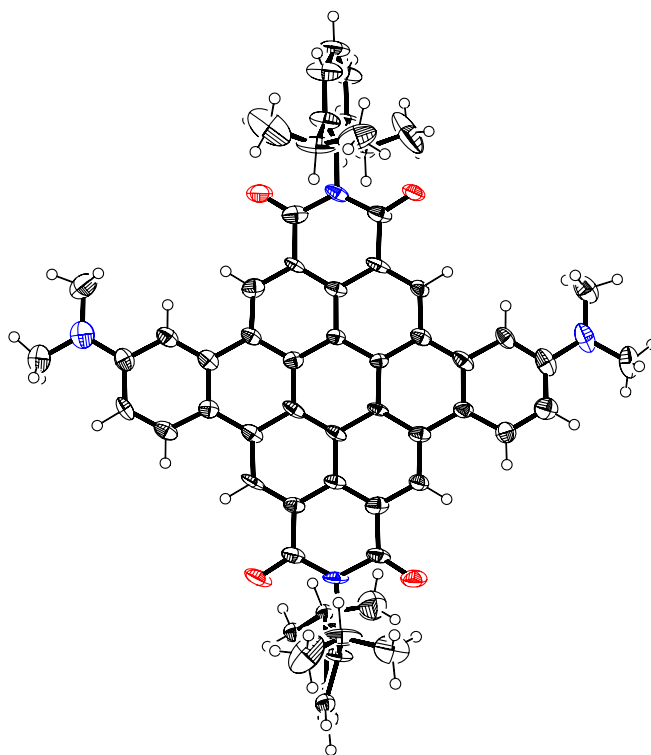


Figure 3-16. Single crystal X-ray structural analysis of **15b**.

続いてこれらの紫外可視吸収および蛍光スペクトル測定を行った (Figure 3-17 および Table 3-3)。ジクロロメタン溶液中、最も長波長側の極大吸収波長は **15a** が 644 nm、**15b** が 600 nm と異なる極大吸収波長を示し、**14** と比較して短波長シフトしていることが分かった。これは **14** と比較して **15a** および **15b** の骨格が PBI から DBCBI となったためである。一方で極大蛍光波長は **15a** が 724 nm、**15b** が 723 nm であり、ほとんど同じ波長を示した。蛍光量子収率は **15a** が 10%、**15b** が 13%であった。この結果から、基底状態における電子状態がシス体とトランス体で異なるが、励起状態においては類似した電子状態となっていることが予想される。**14** では観測されなかった蛍光が観測されたことから、縮環によりドナーユニットの回転を抑えた分子設計が蛍光量子収率の向上に非常に効果的であることが明らかにされた。一方で **15a** および **15b** は **DBCBI** および **Y1** と比較して大きなストークスシフトを示した。これはより大きな構造変化を起こしていることを示しており、ジメチルアミノ基の回転による TICT の寄与があることを示唆している。すなわち、アミノ基の回転自由度を設計することでス

トークスシフトおよびETの発生しやすさを調整可能であると言える。

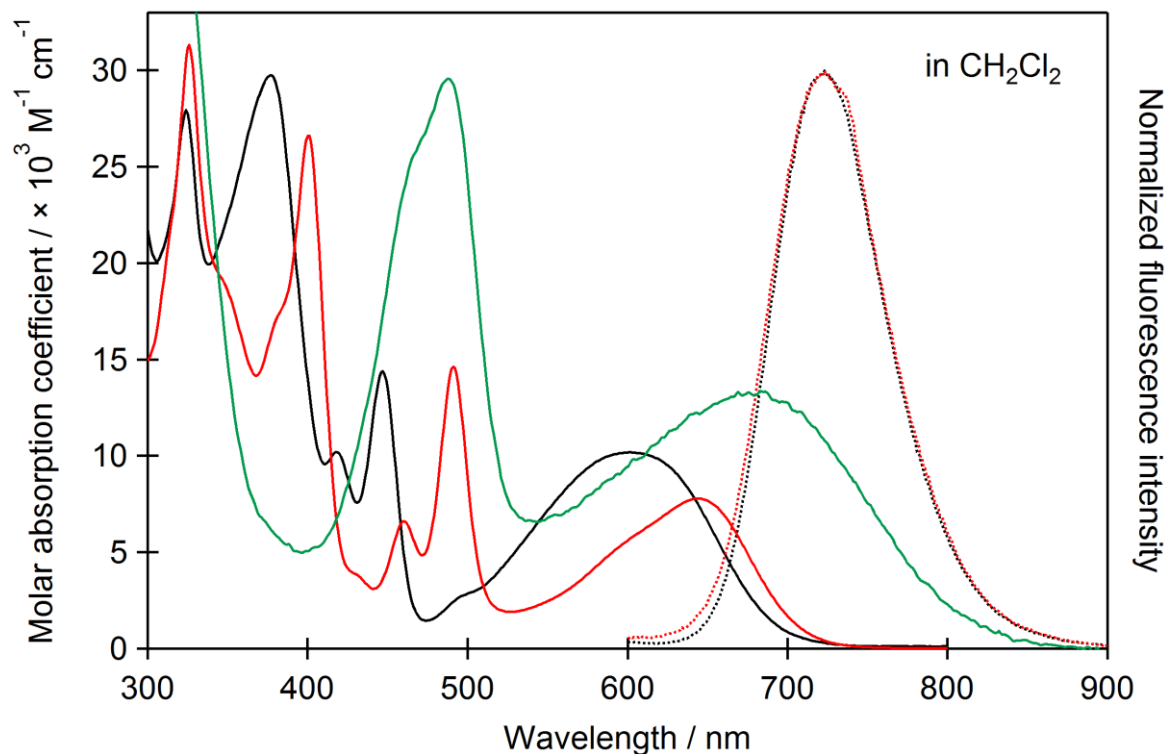


Figure 3-17. UV-vis absorption spectra (solid lines) and normalized fluorescence spectra (dotted lines) of **15a** (red), **15b** (black), and **14** (green) in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>.

Table 3-3.  $\lambda_{\text{abs}}$ ,  $\lambda_{\text{em}}$ , quantum yields, and Stokes shifts of **15a**, **15b**, **14**, DBCBI, and Y1.

Compounds	$\lambda_{\text{abs}}$ (nm) <sup>a</sup>	$\lambda_{\text{em}}$ (nm) <sup>b</sup>	Q.Y.	Stokes shift (cm <sup>-1</sup> )
<b>15a</b>	644	724	10%	1716
<b>15b</b>	600	723	13%	2835
<b>14</b>	683	n.d.	-	-
DBCBI <sup>[8]</sup>	492	505	80%	523
Y1 <sup>[10]</sup>	590	626	17%	975

a: The longest absorption peaks; b:  $\lambda_{\text{EX}} = 495$  nm

続いて、**15a** と **15b** で吸収波長のみに大きな違いが見られたことを考察するために、理論化学計算を行った (Figure 3-18)。最も長波長側の吸収は HOMO-LUMO 遷移に帰属され、400–500 nm の吸収は PBI 部位の  $\pi$ - $\pi^*$  遷移 (HOMO-2 から LUMO) に帰属された。また LUMO は **15a** および **15b** どちらにおいても電子アクセプター部位である PBI 部位に偏在し、エネルギー準位は -2.79 eV および -2.80 eV とほぼ同じ値を示した。一方、HOMO は電子ドナー部位であるジメチルアニリン部位から PBI へと広がった形をしており、エネルギー準位はそれぞれ **15a** で -5.12 eV、**15b** で -5.22 eV であった。これは **15a** のほうがより長波長側に CT 吸収帯を示した結果と一致している。また **15a** の PBI 部位の  $\pi$ - $\pi^*$  遷移に相当する 491 nm の吸収は無置換 PBI の  $\pi$ - $\pi^*$  遷移と比較して 40 nm 程度短波長シフトしている。これは芳香族部位がペリレン骨格からジベンゾコロネン骨格になったことに由来しており、ジベンゾコロネンビスイミドの HOMO-LUMO 遷移 (494 nm) と良い一致を示した。一方で **15b** はジベンゾコロネンビスイミドの HOMO-LUMO 遷移と比較してさらに短波長側に PBI 部位の  $\pi$ - $\pi^*$  遷移に相当する吸収ピークが見られた。これはジメチルアミノ基の配向により分子が大きな分極を持つためにジベンゾコロネンビスイミド構造が崩れているからであると考えられる。

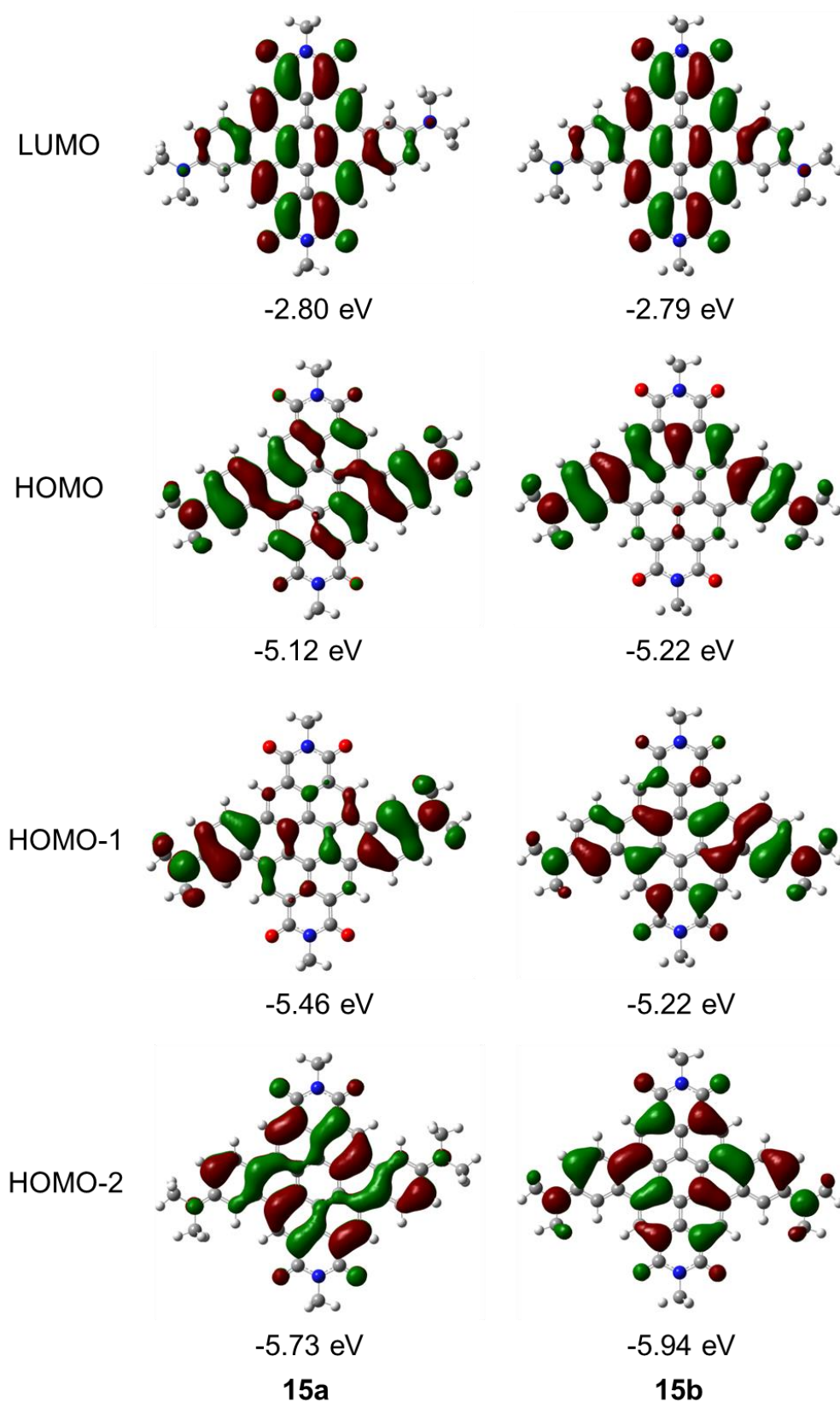


Figure 3-18. Energy levels and orbitals of **15a** and **15b** calculated at B3LYP/6-31G(d) level of theory.

次に分子の ICT 性を調べるためにトルエン・THF・クロロホルム・ジクロロメタン溶媒中で溶媒効果の測定を行った (Figure 3-19 および Table3-4)。15a および 15b の両方において吸収の溶媒効果は確認されなかった。これは基底状態においては分極率があまり大きくないためであると考えられる。また蛍光において、トルエン・クロロホルム・ジクロロメタンについて溶媒の誘電率が上がるにつれ蛍光波長が長波長化する溶媒効果が観測された。このことから ICT が蛍光の長波長化において有用に働いていることが確認された。一方で THF 中では顕著な蛍光量子収率の低下および長波長化が確認された。これは THF の酸素原子の孤立電子対が水素結合を形成しているために長波長化および蛍光量子収率が低下したと考えられる。

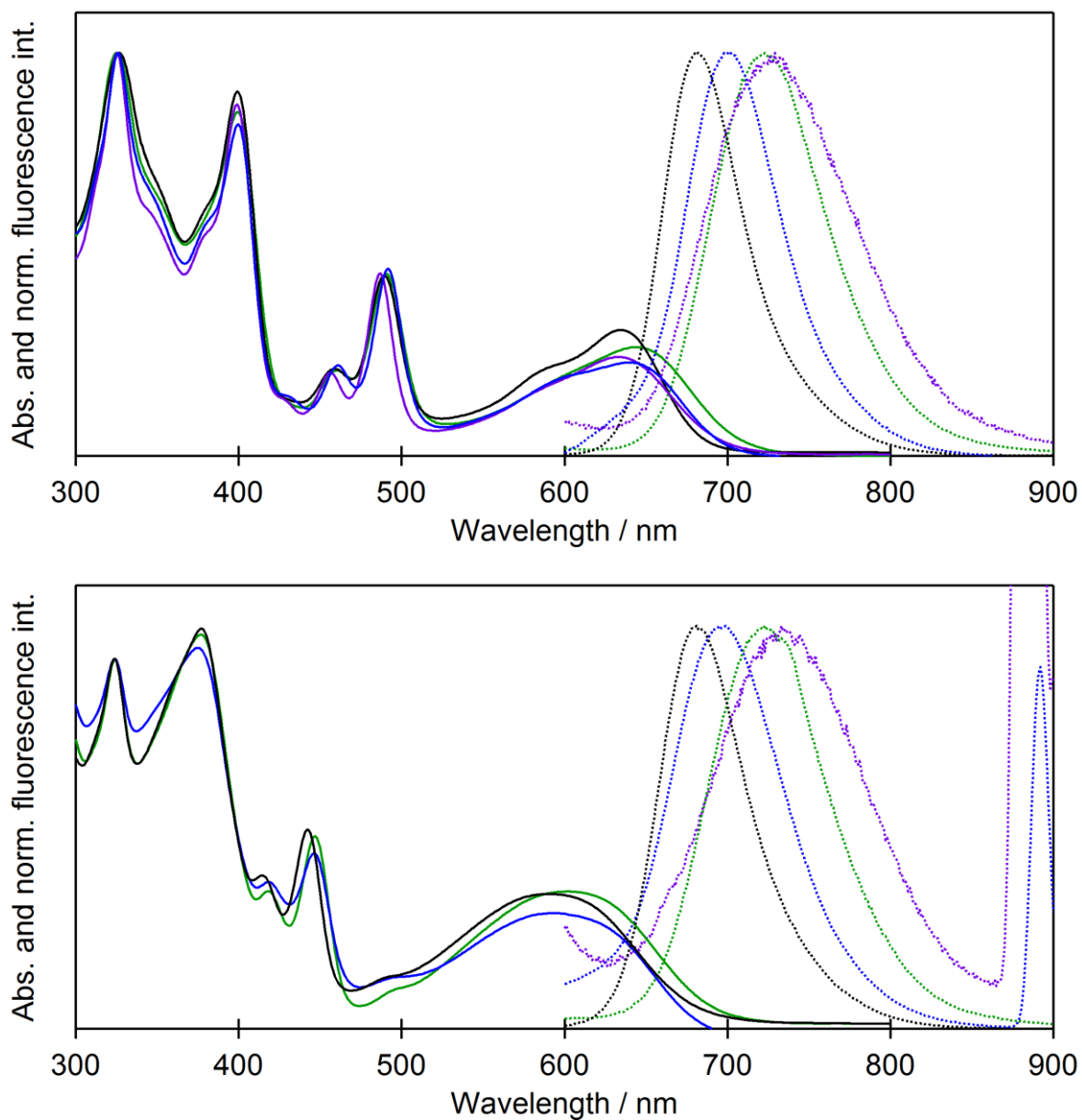


Figure 3-19. UV-vis absorption spectra (solid lines) and normalized fluorescence spectra (dotted lines) of **15a** (top) and **15b** (bottom) in toluene (black), THF (purple),  $\text{CHCl}_3$  (blue), and  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (green).  $\lambda_{\text{EX}} = 495$  nm for **15a**, 440 nm for **15b** in  $\text{CHCl}_3$  and THF, and 495 nm for **15b** in toluene and  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ .



Table 3-4. Quantum yields of **15a** and **15b** in various solvents.

$\Phi_F$ (%)	toluene	CHCl <sub>3</sub>	THF	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>
<b>15a</b>	50	18	1.9	10
<b>15b</b>	42	21	1.6	13

### 3-3 フェノチアジン縮環 PBI

続いて、アニリンをさらに拡張させた分子であるフェノチアジン (PTZ) を電子豊富芳香族に用いた分子設計を行った。合成に際し、初めに DFT による理論計算を行った (Figure 3-20)。ジメチルアニリンを電子豊富部位として用いた場合と比較して、HOMO がドナー側に局在化していることが分かる。そのためにより強い ICT 性が期待でき、さらなる吸収および蛍光の長波長化が期待される。

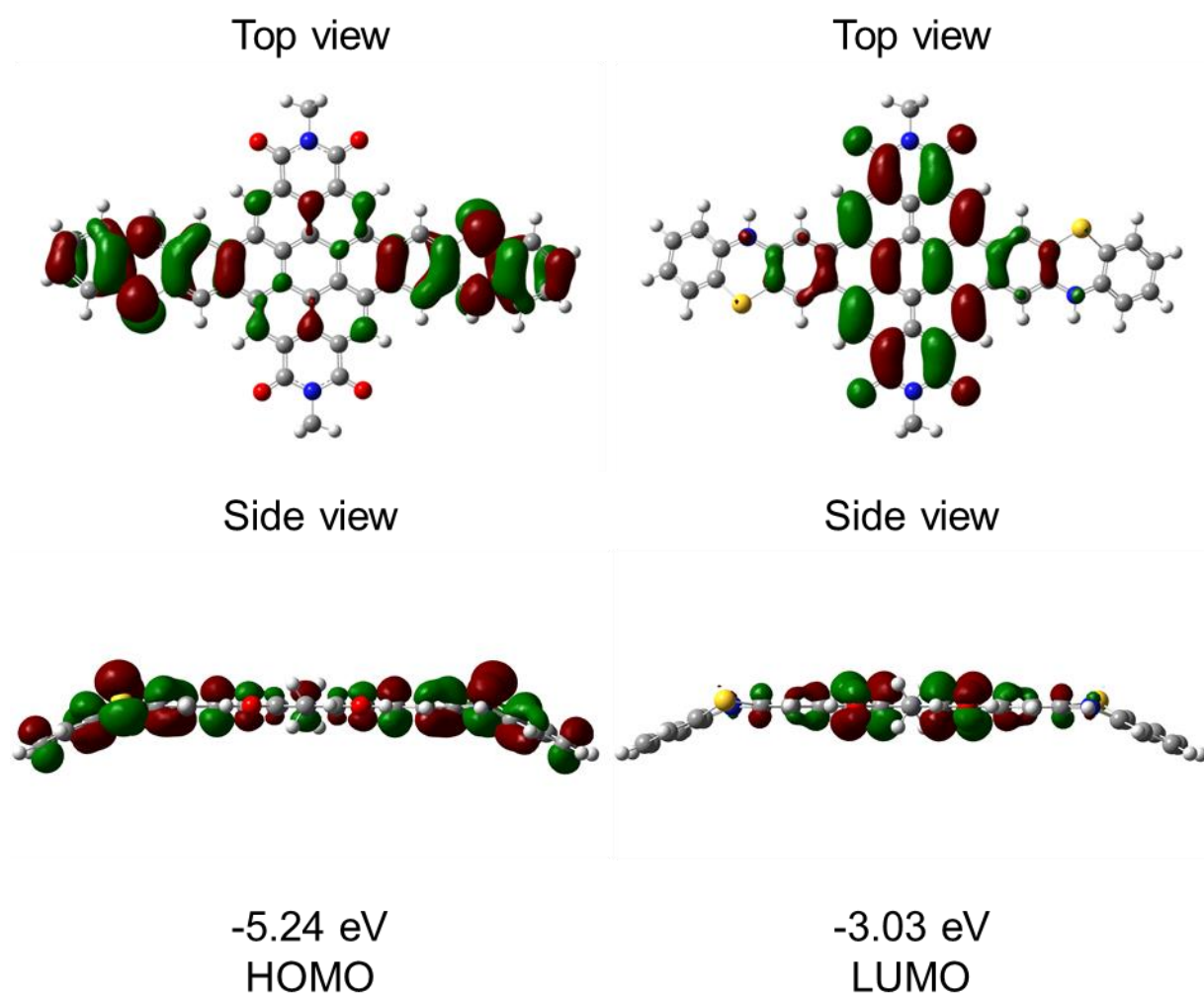
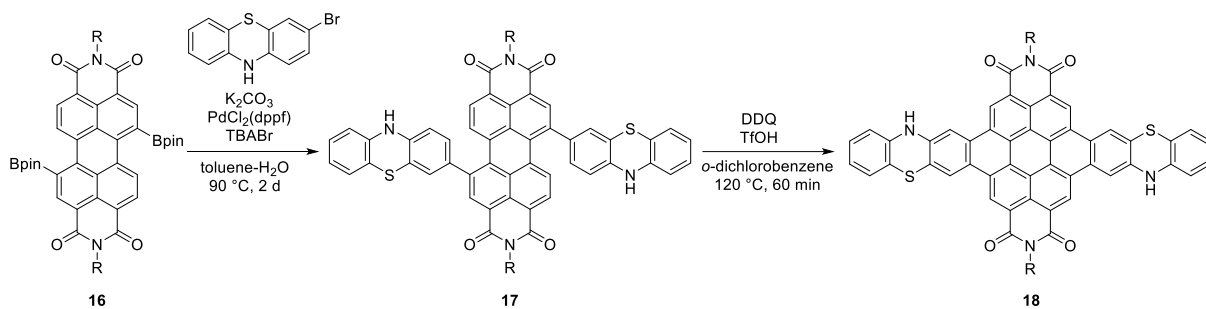


Figure 3-20. HOMO (left) and LUMO (right) of **18**.

合成は以下に示すスキームに従って行った (Scheme 3-4)。1,7-ジホウ素エステル化 PBI **16**<sup>[12]</sup>を出発基質に反応を行った。ジメチルアニリンを用いた縮環反応の際に起き

た転位反応はこの系においては確認されず、**18**のみが得られた。これは縮環の反応温度がジメチルアニリンと比較して低いことが要因であり、150 °C で TfOH を加えた系において **17a** に由来するシグナル  $H^a$  に加えて、新たに **17b** に由来するシグナル  $H^b$  がおよそ 1:1 の割合で  $^1H$  NMR より観測されたことから明らかにされた (Figure 3-21)。



Scheme 3-4. Synthesis of **18**.

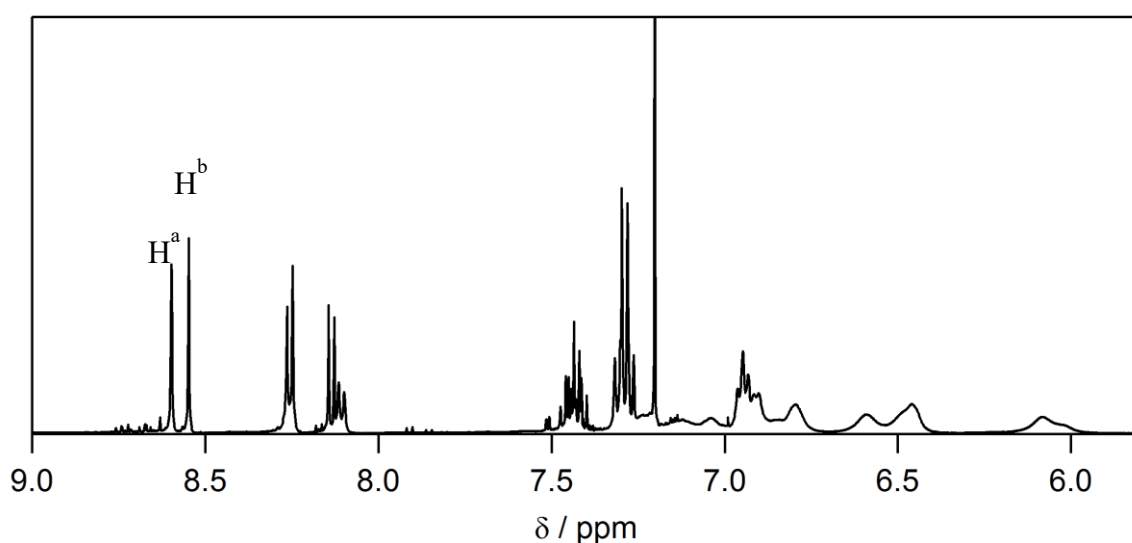


Figure 3-21. Aromatic region of  $^1H$  NMR spectrum of crude mixture of rearrangement reaction in  $CDCl_3$ .

次に紫外可視吸収および蛍光スペクトル測定を行った (Figure 3-22 および Table 3-5)。ジクロロメタン溶液中、最も長波長側の極大吸収波長は 623 nm であった。また、ト

ルエン・THF・DMF 中で溶媒効果を測定したが、溶媒効果は確認されなかったことから基底状態の分極は大きくないことが示唆された。蛍光はトルエン中でのみ確認され、その極大波長は 750 nm であり、蛍光量子収率は 10%であった。しかし、他の溶媒中では観測されなかった。これは **15** と比較して電子供与部位のドナー性が強くなっているために ET が起こったと示唆される。フェノチアジンはドナー性の高い窒素原子部位が六員環構造を構築しているため TICT の構造を取ることができない。しかし、窒素原子および硫黄原子の部分がフレキシブルで折れ曲がり構造が構築可能である。そのため、フェノチアジン部位が軌道の再混成により窒素原子が四面体状の軌道を取り、共平面から孤立電子対の軌道が外れる WICT の機構か、もしくはドナー部位とアクセプター部位が共平面上に存在するがキノイド型のツイッターイオンを形成する PICT の機構で ET が発生していると推測される。すなわちこれ以上の  $\pi$  拡張やドナー性を向上させることによる蛍光の長波長化は難しいことが明らかにされた。

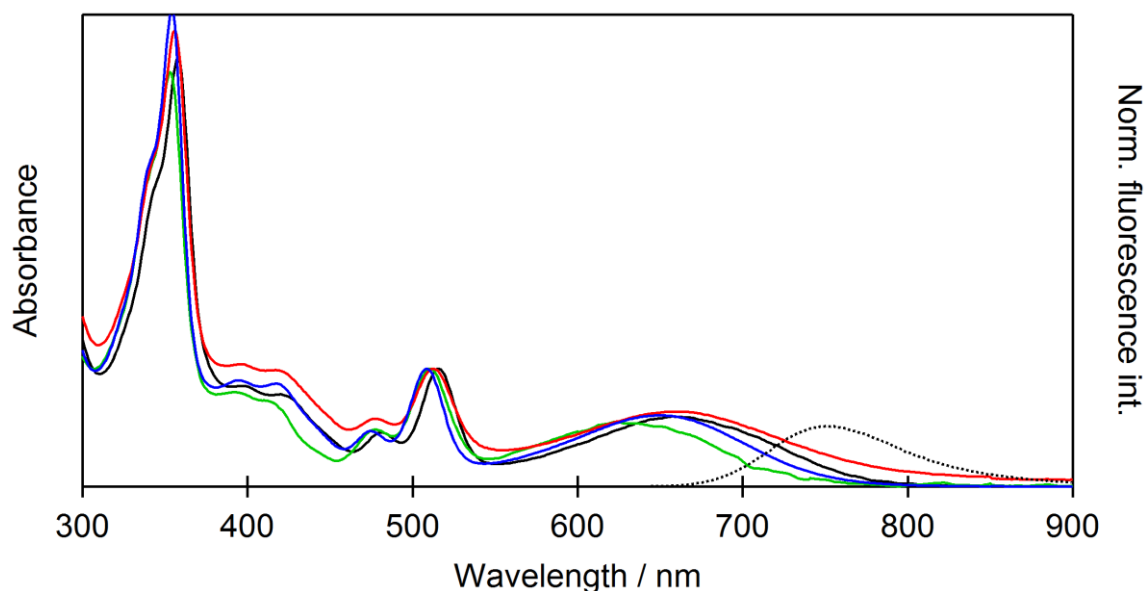


Figure 3-22. Absorption (solid lines) and normalized fluorescence intensity (dotted line) spectra of **18** in toluene (black), THF (blue),  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (green), and DMF (red).

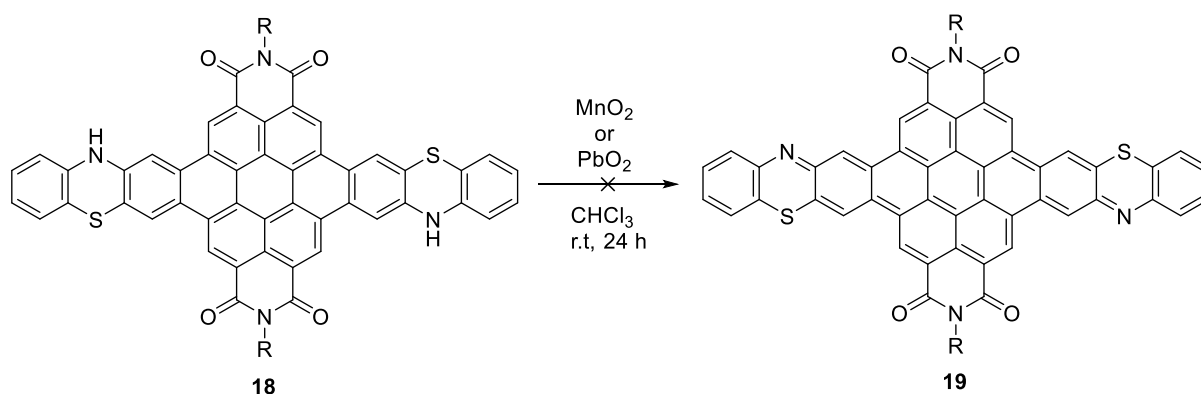
Table 3-5.  $\lambda_{\text{abs}}$ ,  $\lambda_{\text{em}}$ , quantum yields, and Stokes shifts of **18**, **15a**, **PBI**, and **Y1**

Compounds	$\lambda_{\text{abs}}$ (nm) <sup>a</sup>	$\lambda_{\text{em}}$ (nm) <sup>b</sup>	Q.Y.	Stokes shift (cm <sup>-1</sup> )
<b>18</b>	638	751	10%	2358
<b>15a</b>	635	682	50%	1085
<b>PBI</b> <sup>[8]</sup>	526	537	100%	389
<b>Y1</b> <sup>[10]</sup>	492	505	80%	523

in toluene; a: The longest absorption peaks; b:  $\lambda_{\text{EX}} = \lambda_{\text{abs}}$

### 3-4 ドナー縮環 PBI の酸化反応の検討

合成した **15a** および **18** は二電子酸化反応を行うことにより、アミノ基がキノイド構造を持ち、中央にアントラセン様の  $\pi$  電子構造を有する分子となることが期待できる。**18** の二級アミンは、脱水素を伴う二電子酸化反応を行うことによりイミンへと酸化され、中性の二電子酸化された分子が合成されることが期待される。そこで、脱水素を伴う酸化剤としてよく知られている二酸化マンガン/酸素および二酸化鉛/酸素を用いて酸化反応を試みた (Scheme 3-5)。



Scheme 3-5. Oxidation reaction of **18**.

反応生成物の分子量を MALDI-TOF-MS を用いて測定したところ、原料及び酸素原子が一つ、あるいは二つ原料に付加した化合物の存在が示唆され、目的とする水素原子二つ分質量の減ったピークは観測されなかった。反応の改良として、酸素の付加を抑えることが上げられるが、これらの酸化剤を用いて脱水素化を伴う二電子酸化は酸素雰囲気下で反応を行う必要があるため難しいと考えられる。酸素を用いずに **18** を酸化可能な酸化剤を用いることの検討は、**18** の更なる高機能化を行う際の今後の課題となった。

### 3-5 結論

本章では低い HOMO を有することから、HOMO の低い安定なドナーを選択可能な PBI を用いて ICT 分子の合成を行い、ICT による吸収および蛍光の長波長化に成功した。ドナーとしてジメチルアニリンを用いた **15** の合成では、縮環反応中に転位反応が生じ、トランス体 **15a** とシス体 **15b** の混ざりで得られることがわかった。縮環前の **14** においては ET が発生し蛍光が消光されることを明らかにした。一方単離した **15a** および **15b** はその電子構造の違いから異なる吸収スペクトルを示したが、蛍光スペクトルはほぼ同様であり、励起状態における電子構造がほぼ同様であることが示唆された。また、蛍光の溶媒効果が確認されたことから蛍光の長波長化に ICT が有用に働き、縮環によるドナーアクセプター間の共平面性を上げることで蛍光量子収率を向上させることが可能であることが明らかにされた。さらに、ドナーとしてフェノチアジンを用いて **18** を合成した。この際には転位反応は見られずトランス体のみが得られる結果となった。**15** と比較して吸収および蛍光のさらなる長波長化に成功したが、蛍光が確認されたのはトルエン中のみであり、ドナー性が高くなりすぎているために ET が発生し、その機構は WICT もしくは PICT によると推測された。すなわちドナーユニットの HOMO を上昇させることによる更なる蛍光の長波長化は難しいことが明らかにされた。これらのドナー縮環 PBI は **14** および **Ar<sub>2</sub>-PBI** と比較して蛍光量子収率を向上させることに成功している。このことからドナー分子を縮環させることによる蛍光量子収率の向上の分子デザインの有用性を示すことに成功した。

### 3-6 参考文献

- [1] C. Huang, S. Barlow, and S. R. Marder, *J. Org. Chem.* **2011**, *76*, 2386–2407.
- [2] M. T. Colvin, E. M. Giacobbe, B. Cohen, T. Miura, A. M. Scott, and M. R. Wasielewski, *J. Phys. Chem. A* **2010**, *114*, 1741–1748.
- [3] G. D. Sharma, P. Balraju, J. A. Mikroyannidis, M. M. Stylianakis, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2009**, *93*, 2025–2028.
- [4] R. Dobraua and F. Würthner, *Chem. Commun.* **2002**, 1878–1879.
- [5] C.-C. Chao, Y. O. Su, K.-Y. Chiu, T.-H. Lin, S.-J. Shieh, S.-C. Lin, and M.-k. Leung, *J. Org. Chem.* **2005**, *70*, 4323.
- [6] (a) R.F. Kelley, W. S. Shin, B. Rybtchinski, L. E. Sinks, and M. R. Wasielewski, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 3173–3181. (b) S. A. Odom, R. F. Kelley, S. Ohira, T. R. Ensley, C. Huang, L. A. Padilha, S. Webster, V. C. S. Barlow, D. J. Hagan, E. W. Van Stryland, J. –L. Brédas, H. L. Anderson, M. R. Wasielewski, and S. R. Marder, *J. Phys. Chem. A* **2009**, *113*, 10826–100832.
- [7] H. Langhals, D. Zgela, and R. Lüling, *J. Org. Chem.* **2015**, *80*, 12146–12150.
- [8] Y. Avlasevich, S. Müller, P. Erk, and Klaus Müllen, *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 6555–6561.
- [9] Y. Li, W. Xu, S. D. Motta, F. Negri, D. Zhu, and Z. Wang, *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 8204–8206.
- [10] Y. Yang, Y. Wang, Y. Xie, T. Xiong, Z. Yuan, Y. Zhang, S. Qian, and Y. Xhao, *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 10749–10751.
- [11] X. Dou, X. Yang, G. J. Bodwell, M. Wagner, V. Enkelmann, and Klaus Müllen, *Org. Lett.* **2007**, *9*, 2485–2488.
- [12] S. Dey, A. Efimov, and H. Lemmetyinen, *Eur. J. Org. Chem.* **2011**, 5955–5958.



## 第四章 総括

### 4-1 総括

本研究は分子内電荷移動状態を利用することで長波長に吸収および蛍光を有する分子の設計および合成を目指した。これまでに合成されている ICT による長波長蛍光を目指した分子は蛍光量子収率に問題があったため、多環芳香族化合物を母骨格とし ICT を取り入れることによりこの問題の解決を図った。

第二章では、ベンゾ[a]アントラセンを母骨格とした indolizino[5,6-*b*]quinoxaline およびその類縁体の設計及び合成を行った。また第三章では、PBI を母骨格としたドナー縮環 PBI の合成および設計を行った。いずれも母骨格とした多環芳香族化合物と比較して長波長領域に CT 吸収帯が現れ吸収および蛍光の長波長化に成功し、さらには NIR 領域の蛍光を発する分子の合成に成功した。また、これまでに合成された類似した ICT 分子と比較して高い蛍光量子収率を示し、ICT 分子に多環芳香族化合物を用いる分子設計の有用性を示した。

溶媒の極性が大きくなるにつれ ICT 性が大きくなるために、蛍光が長波長化する一方で、逆電子移動により蛍光量子収率が低下し、特に水素結合性を示す溶媒中では大きく蛍光量子収率が低下することが分かった。これは更なる長波長化を目指した際に電子移動を発生させないドナーアクセプター対を選択するための知見のみならず、周囲のへの環境応答性が敏感であることを示しており、センサー分子へと応用が可能であると考えている。

また、得られた単結晶の X 線構造解析から、いずれも芳香族部位の平面性が高いが、立体障害部位による結晶構造の変化が固体蛍光に大きな影響を与えることが分かった。これは固体蛍光材料となる分子を設計する上で重要な知見となると考えている。また、それぞれの分子において安定性がドナー部位に用いたジメチルアニリンおよび

フェノチアジンおよびイソインドールの安定性が大きく影響することが明らかにされ、安定な HOMO を有する分子を用いて、アクセプター部位の HOMO および LUMO を選択することで長波長化を狙う必要性が確認された。

これらの知見は今後の有機蛍光デバイスを作製する上で重要な分子設計指針となると考えており、さらなる発展のために、より安定であり長波長化が可能なドナー部位およびアクセプター部位を開拓することが課題であると考えている。

## 4-2 原著論文

Mitsuru Kojima, Hironobu Hayashi, Tatsuya Aotake, Shinya Ikeda, Mitsuharu Suzuki, Naoki Aratani, and Hiroko Yamada, Indolizino[5,6-*b*]quinoxaline Derivatives: Intramolecular Charge Transfer Characters and NIR Fluorescence, *Chem. Asian J.* **2015**, *10*, 2337–2341.

投稿予定

Mitsuru Kojima, Naoki Aratani, and Hiroko Yamada, Unusual rearrangement of an aniline linked perylenebisimide under acidic conditions and visible to near-infrared emission from intramolecular charge-transfer state of its fused derivatives.

## 4-3 謝辞

研究を行うにあたってご指導を賜りました有機光分子科学研究室 山田 容子教授ならびに荒谷 直樹准教授に謹んで感謝の意を表します。また学位審査を担当していただき、さらに研究に関する助言をいただきました、光情報分子科学研究室 河合 壯教授ならびに分子複合系科学研究室 上久保 裕生准教授に深く御礼申し上げます。また、平素より実験および考察のみならず研究生活すべてにわたりご助力を賜りました葛原 大軌助教（現岩手大学理工学部助教）、鈴木 充朗助教、林 宏暢特任助教をはじめ、奈良先端科学技術大学院大学職員の皆様に心より感謝いたします。また機器分析において多大なる援助をくださいました、物質創成科学研究科 技術職員の浅野間 文夫様、岡島 康雄様、片尾 昇平様、河端 俊介様、西川 嘉子様がこの場を借りて深

く感謝いたします。最後に、多大な迷惑をおかけしたにもかかわらずご助力いただいた有機光分子科学研究室の皆様と、両親に深く感謝いたします。

本研究は奈良先端科学技術大学院大学による研究資金援助のもと行われたものであり、ここに謝意を表します。

付録

## 第2章 実験項

### General

Commercially available solvents and reagents were used without further purification. Microwave reaction was carried out on Monowave300 (Anton Paar).

Photoreaction was carried out with high-pressure mercury lamp (Ushio HB 50106AA-A, 500 W) with liquid filters of aqueous solution of copper sulfate. Thin layer chromatography (TLC) was carried out on aluminum sheets coated with silica gel 60 F<sub>254</sub> (Merck). Preparative purifications were performed by silica gel flash chromatography (KANTO Silica Gel 60 N, spherical, neutral, 40-50  $\mu\text{m}$ ).

The <sup>1</sup>H NMR spectra were recorded on a JNM-AL300 (JEOL) at 300 MHz and JNM-ECA600 (JEOL) at 600 MHz. Proton chemical shifts were reported relative to the residual proton of the deuterated solvent ( $\delta = 7.26$  for CHCl<sub>3</sub>, 5.24 for CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>). <sup>13</sup>C NMR spectra were recorded at 75 MHz and chemical shifts were reported relative to CDCl<sub>3</sub> ( $\delta = 77.00$ ) in ppm. Mass spectra were recorded on JMS-700 (JEOL) and JMS-S3000 (JEOL).

UV/VIS/NIR absorption spectra were recorded on a UV/VIS/NIR spectrometer V-670 (JASCO). Fluorescence spectra were recorded on a FP-6600 (JASCO) and Fluorolog-3 (HORIBA). Fluorescence lifetimes were recorded on Picosecond Fluorescence Lifetime Measurement System C4780 with excitation wavelength of 400 nm. The fluorescence lifetimes were obtained at the peak top of the fluorescence spectra. The fluorescence quantum yields and fluorescence of solid state were recorded on an Absolute PL Quantum Yield Measurement System C9920-02 (Hamamatsu). Single crystal X-ray structural analysis was performed on a Rigaku R-AXIS RAPID diffractometer using filtered Mo-K $\alpha$  radiation. The

data were corrected for Lorentz, polarization, and absorption effects. The empirical absorption correction was applied. The structure was solved by direct method and refined using the SHELXL-97 program. The non-hydrogen atoms were refined anisotropically by the full-matrix least-squares method. The hydrogen atoms were placed at the calculated positions.

All DFT calculations were performed with a Gaussian 09 program package. The geometries were fully optimized at the Becke's three-parameter hybrid functional combined with the Lee-Yang-Parr correlation functional abbreviated as the B3LYP level of density functional theory. The 6-31G(d) bases set implemented was used for structure optimizations and frequency analyses.

## Materials

### (i) 2-Bromo-3-(1H-pyrrol-1-yl)quinoxaline (6a)

Compound **4** (0.94 g, 4.2 mmol) in EtOH (42 mL) was added to acetic acid (1.26 g) and freshly prepared succinaldehyde (1.45 g, 16.8 mmol). The resulting mixture was heated to 70 °C for 10 h. The reaction mixture was cooled to room temperature and transferred into a beaker. Saturated NaHCO<sub>3</sub>aq was added carefully until the solution was no longer acidic. The organic layer was separated, and aqueous layer was extracted with CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (3 x 15 mL). The combined organic layer was washed with water, brine, and dried over Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. After removal of solvent, the residue was purified by a flash silica gel column chromatography with a 1:1 mixture of CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> and *n*-hexane to give pure compound **6a** (262 mg, 0.97 mmol) as a pale yellow solid in 23% yield. <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz, ppm) δ 6.44 (t, J = 2.3 Hz, 2H), 7.55 (t, J = 2.3 Hz, 2H), 7.75–7.85 (m, 2H), 8.03–8.09 (m, 2H); <sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>, 75 MHz, ppm) δ 111.34, 121.97, 128.15, 128.47, 130.42, 131.29, 132.67, 139.68, 141.19, 144.75; MS (ESI) Calcd. 274.99, Found [*M*<sup>+</sup>]: 274.85.

### (ii) 2-(1H-pyrrol-1-yl)-3-((trimethylsilyl)ethynyl)quinoxaline (7a)

A mixture of compound **6a** (900 mg, 3.3 mmol), trimethylsilylacetylene (1.35 mL, 9.9 mmol), PdCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (230 mg, 0.33 mmol), CuI (126 mg, 0.66 mmol), and triethylamine (1.35 mL, 9.9 mmol) in DMF (17.5 mL) bubbled by Ar for 15 min was heated at 80 °C for 3 h under Ar. After cooling to room temperature, the reaction mixture was diluted with CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, washed with aqueous NH<sub>4</sub>Cl, and dried over Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. The mixture was concentrated in *vacuo* and purified by an alumina column chromatography with a 1:1 mixture of CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> and *n*-hexane. The first fraction collected was concentrated to dryness to give pure compound **7a** (730 mg, 2.5 mmol) in 76% yield as a pale yellow oil. <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz, ppm) δ 0.33 (s, 9H), 6.40 (t, J = 2.4 Hz, 2H), 7.67–7.75 (m, 2H), 7.93–7.96 (m, 2H), 8.04–8.08 (m, 2H); <sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>, 75 MHz, ppm) δ -0.92, 101.17, 103.36, 110.94, 120.69, 127.85, 128.34, 129.07, 130.81, 131.23, 139.32, 139.58, 145.31; MS (ESI) Calcd. 291.12, Found [*M*<sup>+</sup>]: 291.17.

### (iii) 2-Ethynyl-3-(1H-pyrrol-1-yl)quinoxaline (8a)

To a solution of compound **7a** (310 mg, 1.06 mmol) in THF (2.5 mL) was added 1 M THF solution of Bu<sub>4</sub>NF (1.06 mL, 1.06 mmol) at 0 °C under Ar. After stirring for 15 min, the reaction was quenched with H<sub>2</sub>O and extracted with CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. The organic layer was washed with water and dried over Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. The mixture was concentrated in *vacuo* and purified by a flash silica gel column chromatography with a 1:1 mixture of CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> and *n*-hexane to give pure compound **8a** (160 mg, 0.73 mmol) in 69% yield as a white solid. <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz, ppm) δ 3.62 (s, 1H), 6.43 (t, J = 2.4 Hz, 2H), 7.72–7.81 (m, 2H), 7.89 (t, J = 2.4 Hz, 2H), 7.97–8.01 (m, 1H), 8.06–8.09 (m, 1H); <sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>, 75 MHz, ppm) δ 80.56, 84.35,

111.54, 120.94, 128.22, 128.70, 129.59, 130.54, 131.91, 139.92, 140.02, 145.70; MS (ESI) Calcd. 219.08, Found [ $M+H^+$ ]:219.82.

**(iv) Indolizino[5,6-*b*]quinoxaline (1a)**

A mixture of compound **8a** (123 mg, 0.55 mmol) and  $\text{InCl}_3$  (36.2 mg, 0.055 mmol) in toluene was refluxed for 2 h under Ar. After cooling to room temperature, the mixture was concentrated in *vacuo* and purified by a flash silica gel column chromatography with a 1:1 mixture of  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  and *n*-hexane to give pure compound **1a** (27.0 mg, 0.12 mmol) as a yellow solid in 25% yield.  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz, ppm)  $\delta$  6.67–6.68 (m, 1H), 6.77–6.79 (m, 1H), 7.19 (d,  $J = 9.6$  Hz, 1H), 7.56 (d,  $J = 9.6$  Hz, 1H), 7.71–7.80 (m, 2H), 8.08–8.15 (m, 2H), 8.45–8.46 (m, 1H);  $^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 75 MHz, ppm)  $\delta$  108.57, 113.67, 117.32, 119.10, 125.93, 127.84, 128.33, 128.67, 129.82, 130.31, 139.58, 139.99, 140.08, 141.10; HR-MS (EI): Calcd. 219.0796, Found [ $M^+$ ]: 219.0795.

**(v) 2-(3-Bromoquinoxalin-2-yl)-4,7-dihydro-2H-4,7-ethanoisindole (6b)**

To a suspension of NaH (60% dispersion in oil, 0.20 g, 4.2 mmol) in THF (10 mL) at 0 °C was added dropwise a solution of BCODpyrrole (0.55 g, 3.8 mmol) in THF. The reaction mixture was stirred at 0 °C for 15 min. The resulting mixture was added dropwise to a THF (75 mL) solution of **3** (2.2 g, 7.6 mmol) at 0 °C, and then heated to reflux. After stirring for 3 h, the reaction was cooled to room temperature, quenched with  $\text{H}_2\text{O}$ , and aqueous layer was extracted with  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . The combined organic layer was washed with  $\text{H}_2\text{O}$  and dried over  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . The mixture was concentrated in *vacuo* and purified by a flash silica gel column chromatography with a 1:1 mixture of  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  and *n*-hexane. The second fraction collected was concentrated to dryness to give pure compound **6b** (0.60 g, 1.75 mmol) as a pale yellow powder in 23% yield.  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz, ppm)  $\delta$  1.61–1.64 (m, 4H), 3.87–3.90 (m, 2H), 6.51–6.54 (m, 2H), 7.31 (s, 2H), 7.68–7.78 (m, 2H), 7.94–8.02 (m, 2H);  $^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 75 MHz, ppm)  $\delta$  26.96, 32.90, 111.88, 127.97, 127.99, 129.38, 131.03, 131.92, 132.78, 135.60, 139.70, 140.35, 145.07; MS (ESI) Calcd. 351.04. Found [ $M+H^+$ ]: 352.73.

**(vi) 2-(3-((Trimethylsilyl)ethynyl)quinoxalin-2-yl)-4,7-dihydro-2H-4,7-ethanoisindole (7b)**

Compound **6b** (600 mg, 1.7 mmol), trimethylsilylacetylene (0.4 mL, 2.6 mmol),  $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$  (120 mg, 0.17 mmol),  $\text{CuI}$  (65 mg, 0.34 mmol), and triethylamine (0.4 mL, 2.6 mmol) in DMF (5 mL) bubbled by Ar for 15 min was heated at 80 °C for 6 h under Ar. After cooling to room temperature, the reaction mixture was diluted with  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , washed with aqueous  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , and dried over  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . The mixture was concentrated in *vacuo* and purified by an alumina column chromatography with a 1:1 mixture of  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  and *n*-hexane. The first fraction collected was concentrated to dryness to give pure compound **7b** (213 mg, 0.58

mmol) in 34% yield as a pale yellow oil. <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz, ppm) δ 0.35 (s, 9H), 1.64 (s, 4H), 3.84-3.89 (m, 2H), 6.51-6.55 (m, 2H), 7.56-7.66 (m, 2H), 7.69 (s, 2H), 7.86(d, J = 8.3 Hz, 1H), 8.01 (d, J = 8.3 Hz, 1H); <sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>, 75 MHz, ppm) δ -0.90, 26.90, 32.80, 101.93, 103.03, 110.77, 127.64, 128.38, 128.42, 130.63, 131.18, 132.33, 135.42, 139.12, 139.73, 146.22; MS (ESI) Calcd. 369.17, Found [*M*<sup>+</sup>]: 369.64.

**(vii) Synthesis of 2-(3-Ethynylquinoxalin-2-yl)-4,7-dihydro-2H-4,7-ethanoindole (8b)**

To a solution of compound **7b** (180 mg, 0.5 mmol) in THF was added 1M THF solution of Bu<sub>4</sub>NF (0.5 mL, 0.5 mmol) at 0 °C under Ar. After stirring for 15 min, the reaction was quenched with H<sub>2</sub>O and extracted with CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. The organic layer was washed with water and dried over Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. The mixture was concentrated in *vacuo* and purified by a flash silica gel column chromatography with a 1:1 mixture of CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> and *n*-hexane to give pure compound **8b** (133 mg, 0.46 mmol) in 92% yield. <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz, ppm) δ 1.63 (s, 4H), 3.62 (s, 1H), 3.88 (s, 2H), 6.51-6.54 (m, 2H), 7.62-7.76 (m, 4H), 7.91 (d, J = 8.4 Hz, 1H), 8.01 (d, J = 8.4 Hz, 1H); <sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>, 75 MHz, ppm) δ 26.99, 32.95, 81.20, 84.15, 110.81, 127.84, 128.63, 128.67, 131.68, 132.94, 135.61, 139.36, 140.15, 146.29; MS (ESI) Calcd. 297.13, Found [*M*<sup>+</sup>]: 297.57.

**(viii) 8,11-Dihydro-8,11-ethanobenzo[1,2]indolizino[5,6-*b*]quinoxaline (1b)**

A mixture of compound **8b** (132 mg, 0.44 mmol) and InCl<sub>3</sub> (13 mg, 0.04 mmol) in toluene bubbled by Ar for 15 min was heated at 100 °C for 3 h under Ar. After cooling to room temperature, the mixture was concentrated in *vacuo* and purified by a flash silica gel column chromatography with a 1:1 mixture of CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> and *n*-hexane to give pure compound **1b** (50 mg, 0.17 mmol) in 38% yield as a red solid. <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz, ppm) δ 1.63 (d, J = 7.2 Hz, 2H), 1.70 (d, J = 7.2 Hz, 2H), 4.07 (s, 1H), 4.13 (s, 1H), 6.59 (m, 2H), 7.05 (d, J = 9.6 Hz, 1H), 7.49 (d, J = 9.6 Hz, 1H), 7.62-7.73 (m, 2H), 7.99-8.07 (m, 2H), 8.12 (s, 1H); <sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>, 75 MHz, ppm) δ 26.91, 27.00, 32.47, 33.40, 107.89, 117.91, 121.76, 124.54, 127.60, 127.64, 128.57, 129.53, 129.56, 134.89, 135.53, 136.03, 139.90, 140.68, 140.83, 141.37; HR-MS (EI): Calcd. 297.1266, Found [*M*<sup>+</sup>]: 297.1258.

**(ix) 2,3-Di(1H-pyrrol-1-yl)quinoxaline (9a)**

To a suspension of NaH (60% dispersion in oil, 734 mg, 18.2 mmol) in THF (50 mL) was slowly added pyrrole (734 mg, 10.9 mmol) at 0 °C. The mixture was stirred at the same temperature for 1.5 h. To the mixture was slowly added compound **3** (500 mg, 1.73 mmol) in THF (50 mL) at 0 °C, and the resulting mixture was refluxed for 24 h. After cooling to room temperature, the reaction mixture was poured into ice-water, and it was extracted with CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. The organic layer was washed with water, brine, and dried over Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. The mixture was concentrated in *vacuo* and purified by a flash silica gel column chromatography with a 1:1



mixture of CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> and *n*-hexane to give pure compound **9a** (368 mg, 1.41 mmol) as a pale yellow solid in 82% yield. <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz, ppm) δ 6.35 (t, J = 2.2 Hz, 4H), 7.01 (t, J = 2.2 Hz, 4H), 7.74–7.77 (m, 2H), 8.03–8.06 (m, 2H); <sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>, 75 MHz, ppm) δ 111.71, 120.50, 128.24, 130.16, 139.69, 140.52; MS (ESI) Calcd. 260.11, Found [*M*<sup>+</sup>]: 260.46.

**(x) Dipyrrolo[1',2':1,6;1'',2'':4,5]pyrazino[2,3-*b*]quinoxaline (2a)**

A benzene solution (300 mL) of **9a** (1.5 g, 5.7 mmol) in the presence of I<sub>2</sub> (36 mg, 0.3 mmol) under Ar was irradiated with light for 12 h. After quenching with NaHSO<sub>3</sub>aq, it was extracted with CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. The combined organic layer was dried over Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. The mixture was concentrated in *vacuo* and purified by a flash silica gel column chromatography with a 1:1 mixture of CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> and *n*-hexane. The first fraction collected was concentrated to dryness to give pure compound **2a** (500 mg, 1.88 mmol) in 33% yield as an orange solid. <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz, ppm) δ 6.55–6.59 (m, 4H), 7.67–7.70 (m, 2H), 7.99–8.02 (m, 4H); <sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>, 75 MHz, ppm) δ 104.29, 114.05, 114.88, 124.22, 127.70, 128.76, 134.45, 138.81; HR-MS (EI): Calcd. 258.0905, Found [*M*<sup>+</sup>]: 258.0901.

**(xi) 2,3-Bis(4,7-dihydro-2H-4,7-ethanoindol-2-yl)quinoxaline (9b)**

To a suspension of NaH (60% dispersion in oil, 150 mg, 3.8 mmol) in THF (10 mL) was slowly added BCOdpyrrole (500 mg, 3.44 mmol) at 0 °C. The mixture was stirred at the same temperature for 0.5 h. To the mixture was slowly added 2,3-dibromoquinoxaline (**3**) (325 mg, 1.13 mmol) in THF (30 mL) at 0 °C, and the resulting mixture was refluxed for 3 h. After cooling to room temperature, the reaction mixture was poured into ice-water, and it was extracted with CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. The organic layer was washed with water, brine, and dried over Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. The mixture was concentrated in *vacuo* and purified by a flash silica gel column chromatography with a 1:1 mixture of CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> and *n*-hexane to give pure compound **9b** (140 mg, 0.34 mmol) as a pale yellow solid in 30% yield. <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz, ppm) δ 1.56–1.58 (m, 8H), 3.78 (s, 4H), 6.47–6.49 (m, 4H), 6.63 (s, 4H), 7.61–7.65 (m, 2H), 7.91–7.94 (m, 2H); <sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>, 75 MHz, ppm) δ 27.17, 32.90, 110.59, 127.78, 129.09, 132.70, 135.53, 139.20, 141.31; MS (EI) Calcd. 416.20, Found [*M*<sup>+</sup>]: 416.20.

**(xii) 8,11,12,15-Tetrahydro-8,11:12,15-diethanodiisoindolo [2',1':1,6;2'',1'':4,5]-pyrazino[2,3-*b*]quinoxaline (2b)**

A benzene solution (300 mL) of compound **9b** (113 mg, 0.27 mmol) in the presence of I<sub>2</sub> (69 mg, 0.27 mmol) under Ar was irradiated with light for 5 h. After quenching with NaHSO<sub>3</sub>aq, the organic layer was separated and the aqueous layer was extracted with CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. The combined organic layer was dried over Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. The mixture was concentrated in *vacuo* and purified by a flash silica gel column chromatography eluted with a 1:1 mixture of CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> and

*n*-hexane. The first fraction collected was concentrated to dryness to give pure compound **2b** (65.8 mg, 0.16 mmol) in 59% yield as an orange solid. <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz, ppm) δ 1.64–1.75 (m, 8H), 3.95 (s, 2H), 4.36 (s, 2H), 6.57–6.62 (m, 4H), 7.54–7.56 (m, 2H), 7.68 (s, 2H), 7.85–7.87 (m, 2H); <sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>, 75 MHz, ppm) δ 26.55, 26.70, 26.72, 26.83, 33.11, 34.28, 34.37, 105.54, 105.58, 115.35, 125.20, 125.29, 127.18, 127.59, 135.32, 135.34, 135.38, 135.44, 135.49, 138.59; HR-MS (ESI): Calcd. 414.1844, Found [*M*+*H*<sup>+</sup>]: 415.19243.

**(xiii) 12,12'-Bibenzo[1,2]indolizino[5,6-*b*]quinoxaline (12)**

All purification was carried out under red light. A dimethyl sulfoxide solution (3 mL) of 8,11-dihydro-8,11-ethanobenzo[1,2]indolizino[5,6-*b*]quinoxaline (**1b**) (11 mg, 0.034 mmol) under Ar was heated at 200 °C in microwave reaction machine for 30 min. The solution was poured into brine and extracted with CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. The organic layer was dried over Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. The mixture was concentrated in *vacuo* and purified by a silica gel column chromatography eluted with CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. The second fraction collected was concentrated to dryness to afford 12,12'-bibenzo[1,2]indolizino[5,6-*b*]quinoxaline (**10**) (1 mg, 0.0019 mmol) in 11% yield as a blue solid. <sup>1</sup>H NMR (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 600 MHz, ppm) δ 6.64 (d, *J* = 8.8 Hz, 2H), 7.24–7.27 (m, 4H), 7.35–7.41 (m, 6H), 7.60 (d, *J* = 8.0 Hz, 2H), 7.75 (d, *J* = 8.0 Hz, 2H), 8.23 (d, *J* = 8.0 Hz, 2H), 8.42 (d, *J* = 9.2 Hz, 2H); HR-MS (MALDI): Calcd. 536.1749, Found [*M*<sup>+</sup>]: 536.1744.

## Spectra

### (i) 2-bromo-3-(1*H*-pyrrol-1-yl)quinoxaline (6a)

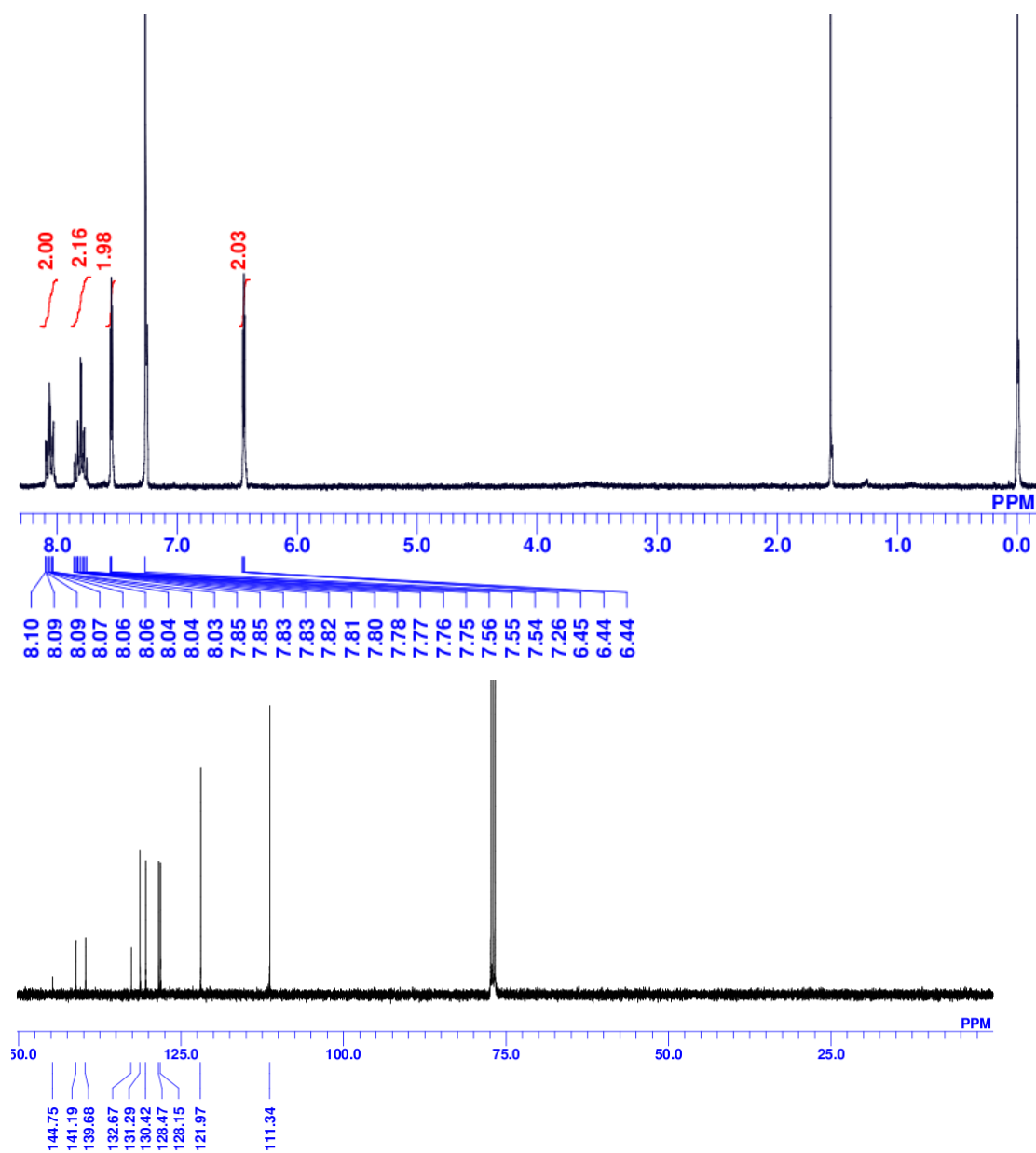
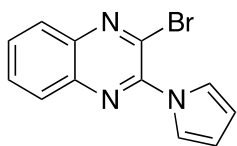


Figure S1. <sup>1</sup>H and <sup>13</sup>C NMR spectra of compound 6a in CDCl<sub>3</sub>

(ii) 2-(1*H*-pyrrol-1-yl)-3-((trimethylsilyl)ethynyl)quinoxaline (7a)

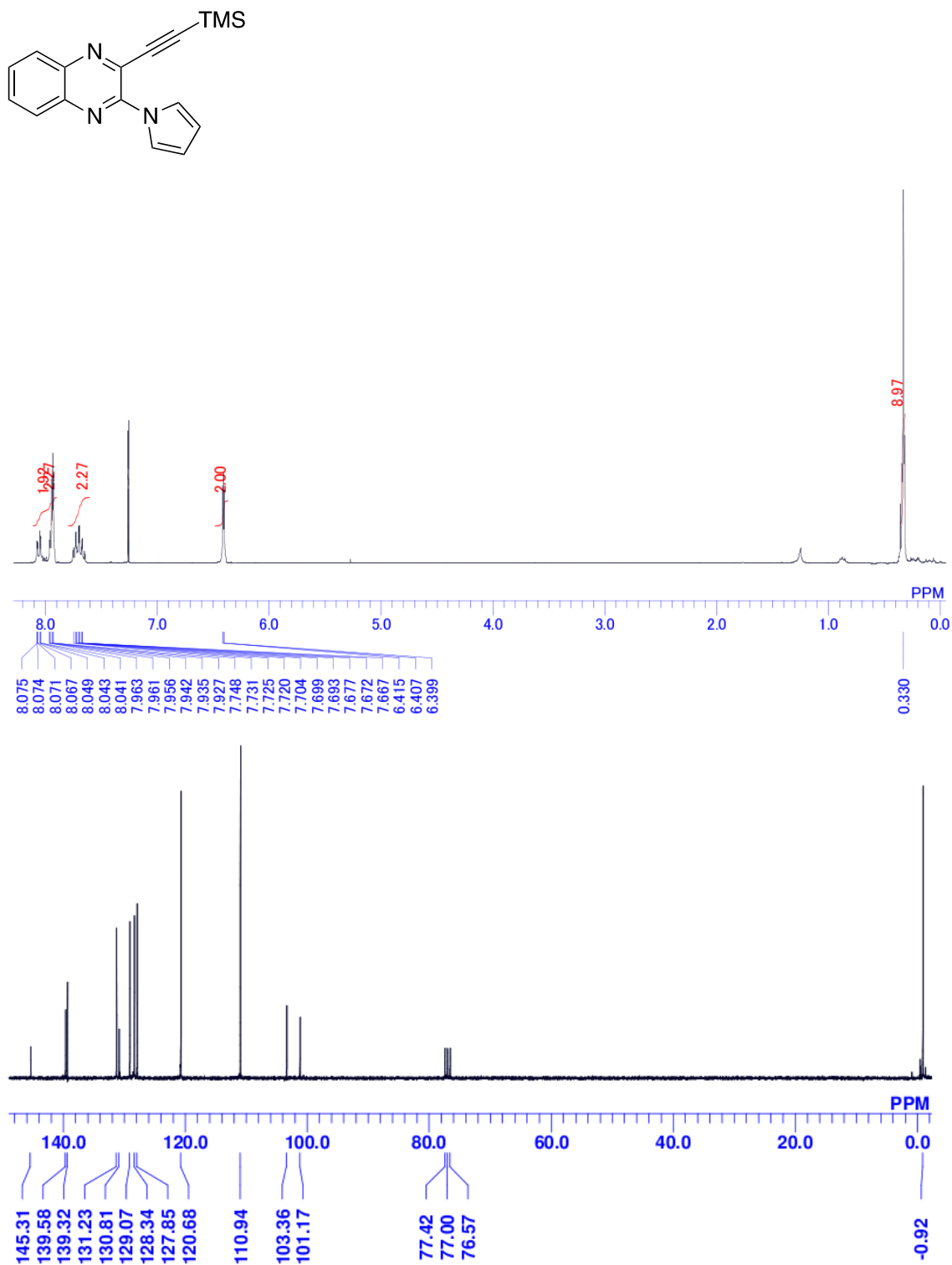


Figure S2. <sup>1</sup>H and <sup>13</sup>C NMR spectra of compound 7a in CDCl<sub>3</sub>

(iii) 2-ethynyl-3-(1*H*-pyrrol-1-yl)quinoxaline (**8a**)

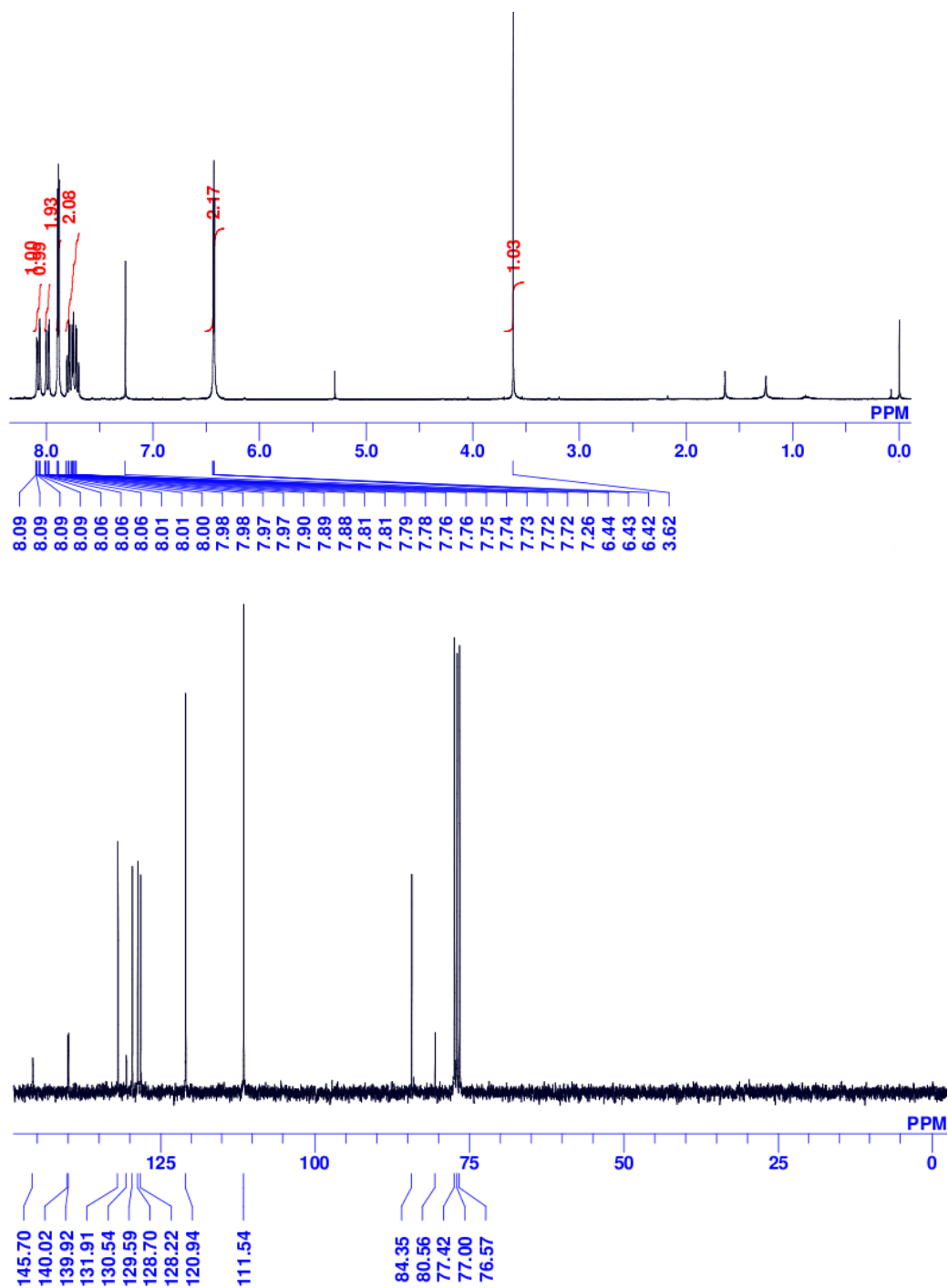
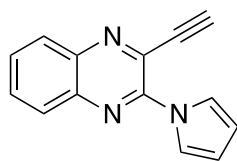


Figure S3. <sup>1</sup>H and <sup>13</sup>C NMR spectra of compound **8a** in CDCl<sub>3</sub>

(iv) indolizino[5,6-*b*]quinoxaline (1a)

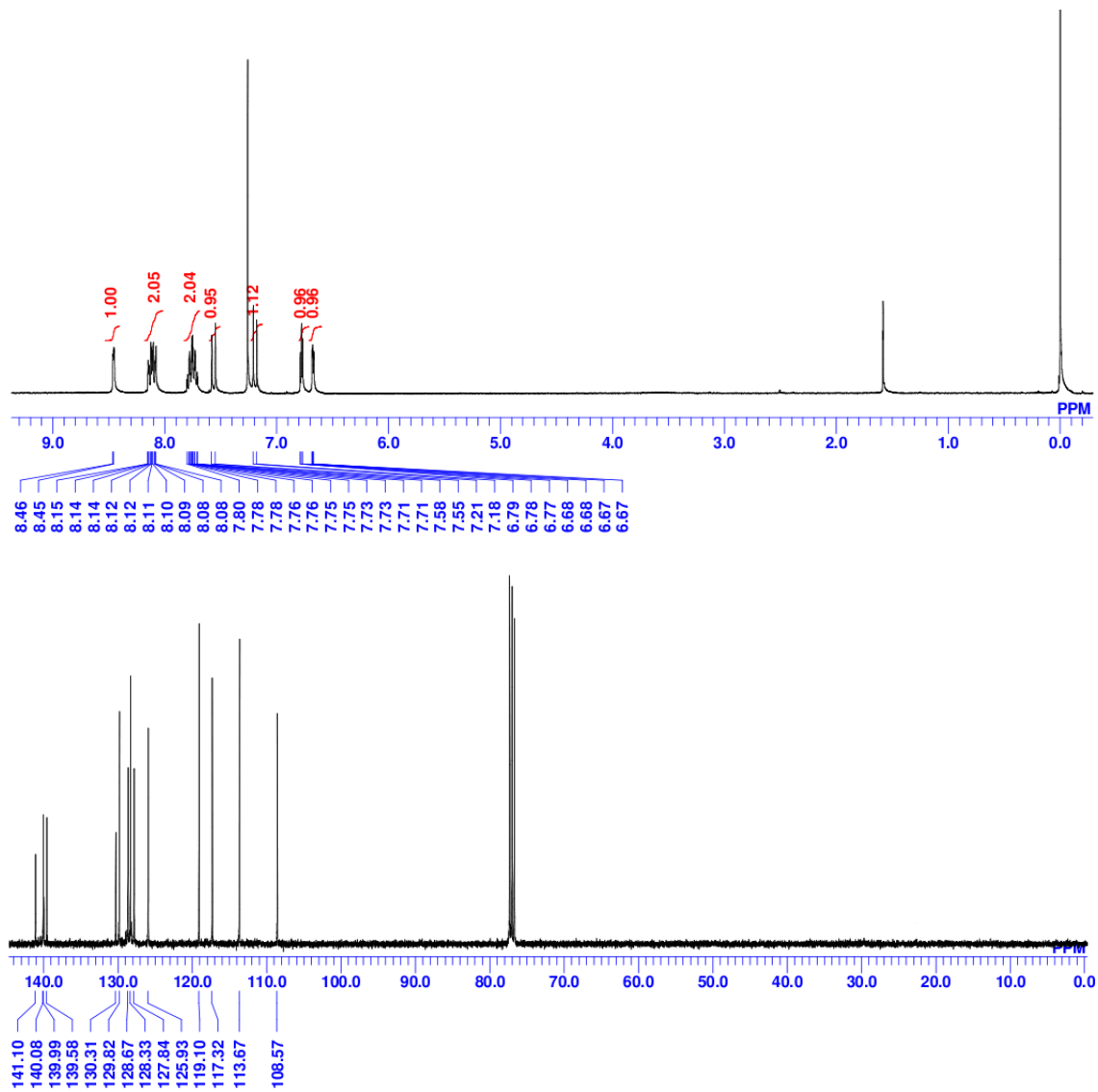
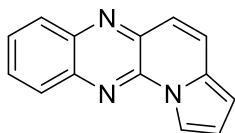


Figure S4. <sup>1</sup>H and <sup>13</sup>C NMR spectra of compound 1a in CDCl<sub>3</sub>

(v) 2-(3-bromoquinoxalin-2-yl)-4,7-dihydro-2H-4,7-ethanoisindole (6b)

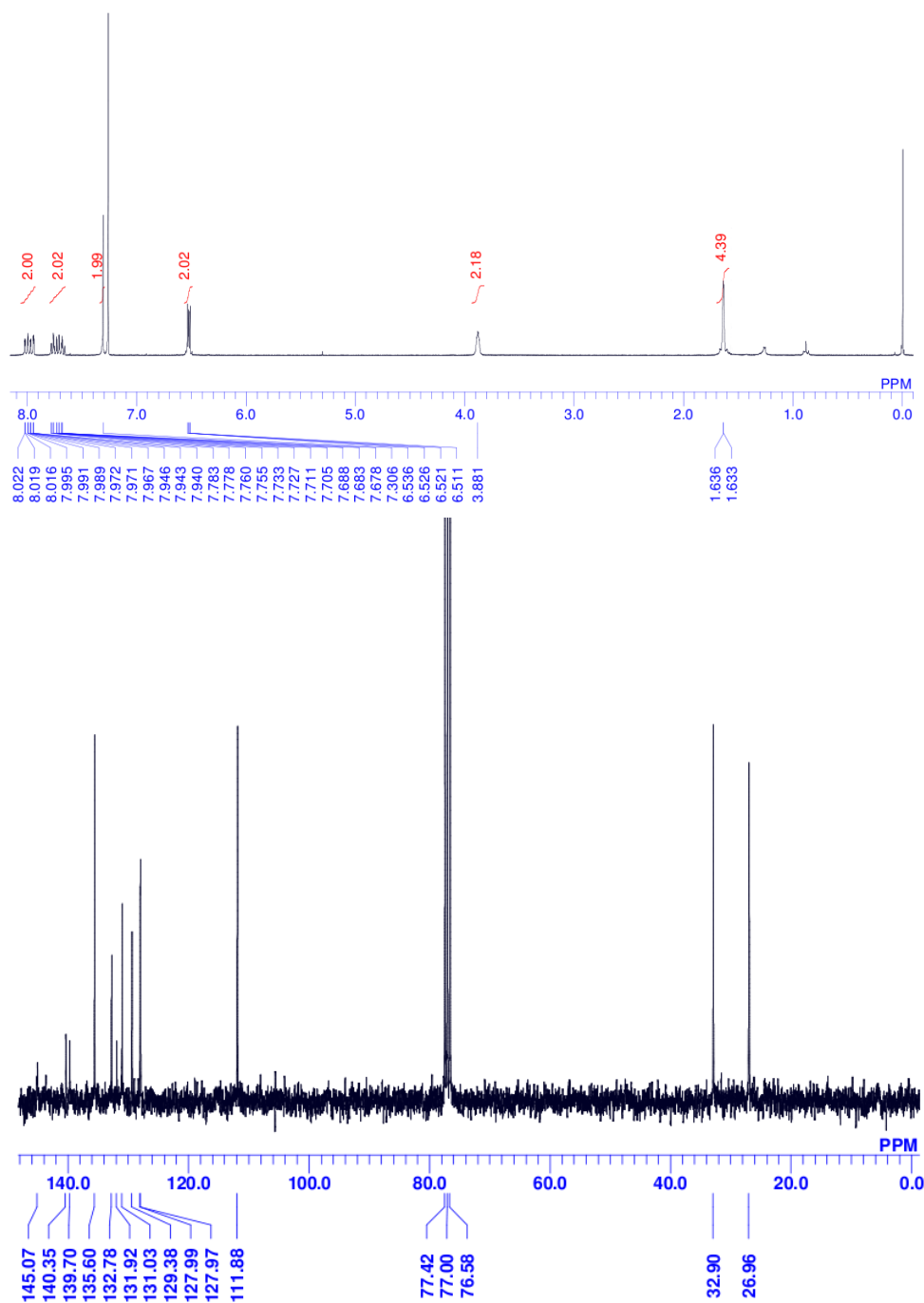
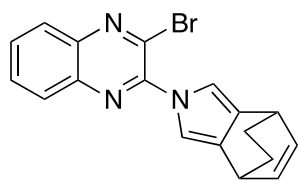


Figure S5.  $^1\text{H}$  and  $^{13}\text{C}$  NMR spectra of compound **6b** in  $\text{CDCl}_3$

(vi) 2-(3-((trimethylsilyl)ethynyl)quinoxalin-2-yl)-4,7-dihydro-2H-4,7-ethanoisindole (7b)

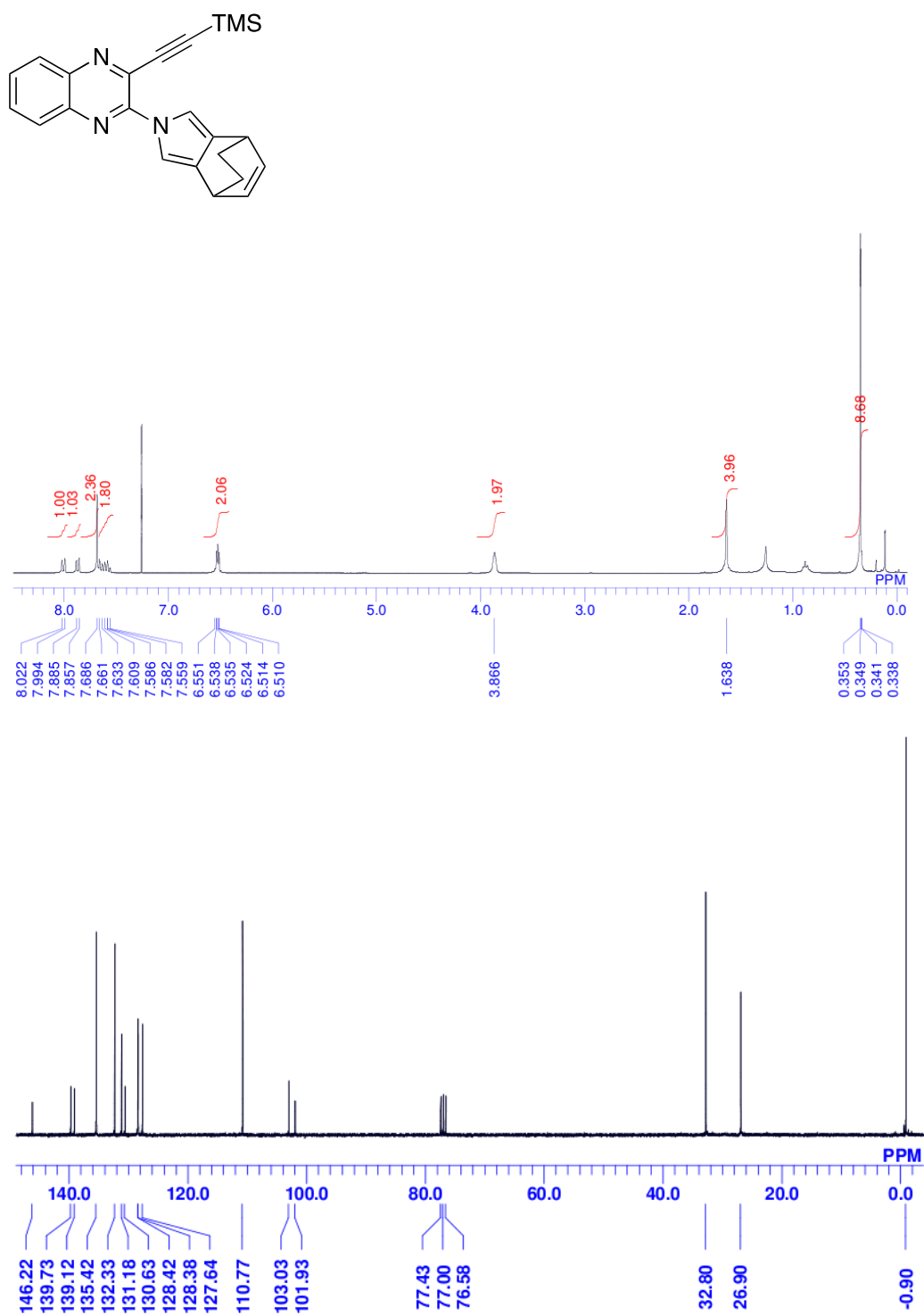


Figure S6. <sup>1</sup>H and <sup>13</sup>C NMR spectra of compound 7b in CDCl<sub>3</sub>



(vii) 2-(3-ethynylquinoxalin-2-yl)-4,7-dihydro-2*H*-4,7-ethanoisindole (**8b**)

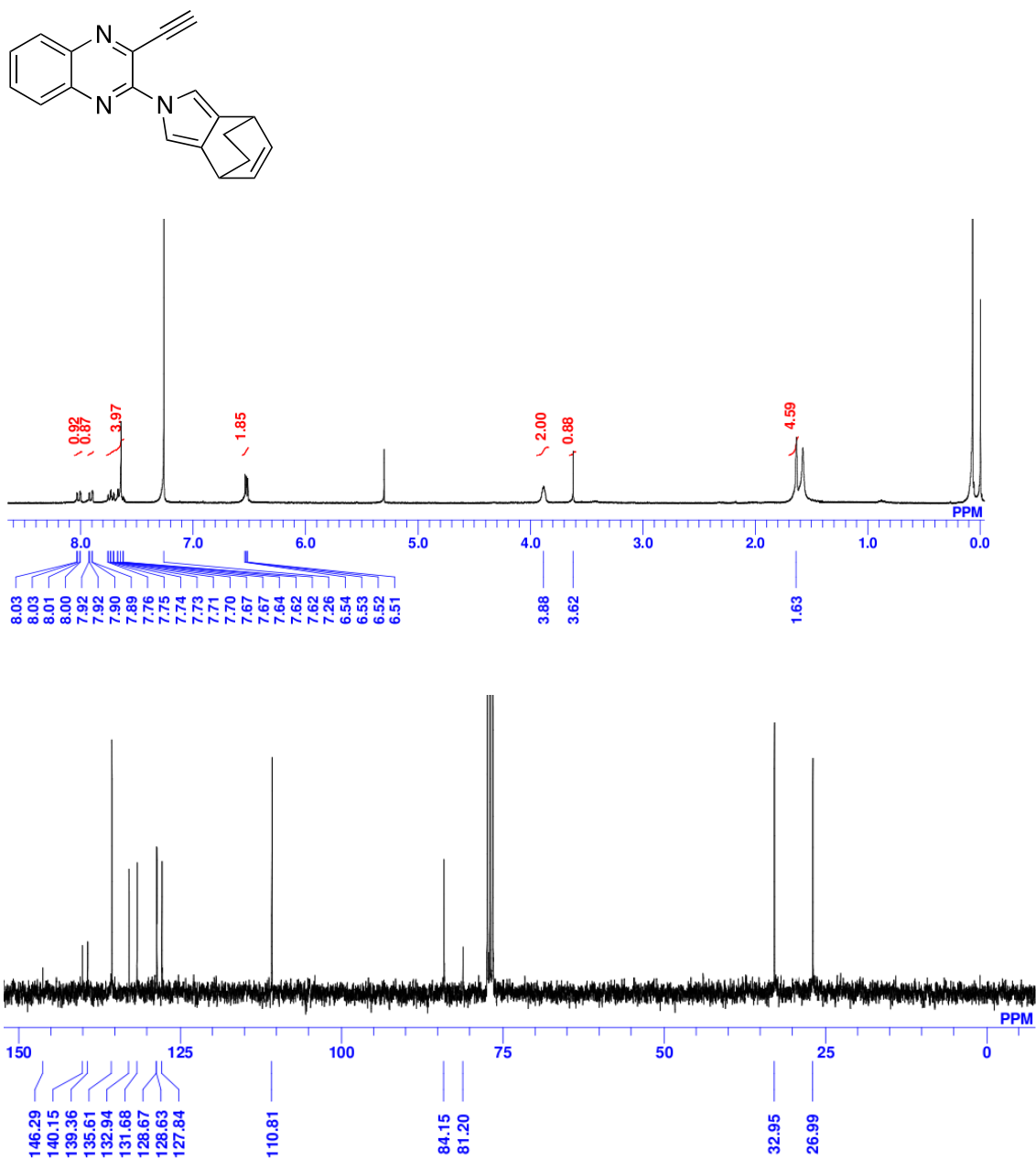


Figure S7. <sup>1</sup>H and <sup>13</sup>C NMR spectra of compound **8b** in CDCl<sub>3</sub>

(viii) 8,11-dihydro-8,11-ethanobenzo[1,2]indolizino[5,6-*b*]quinoxaline (1b)

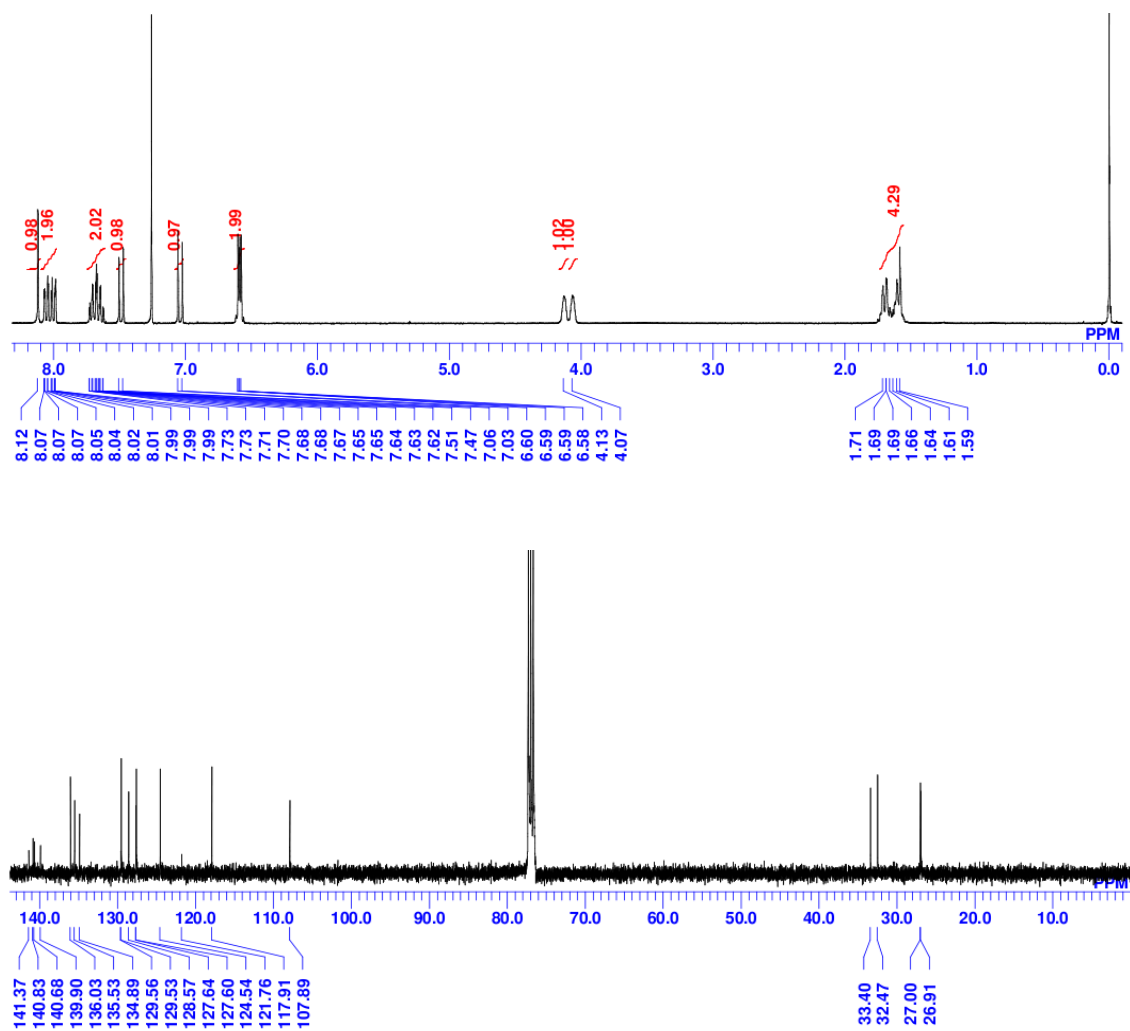
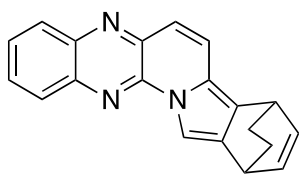


Figure S8. <sup>1</sup>H and <sup>13</sup>C NMR spectra of compound 2b in CDCl<sub>3</sub>

(ix) 2,3-di(1*H*-pyrrol-1-yl)quinoxaline (**9a**)

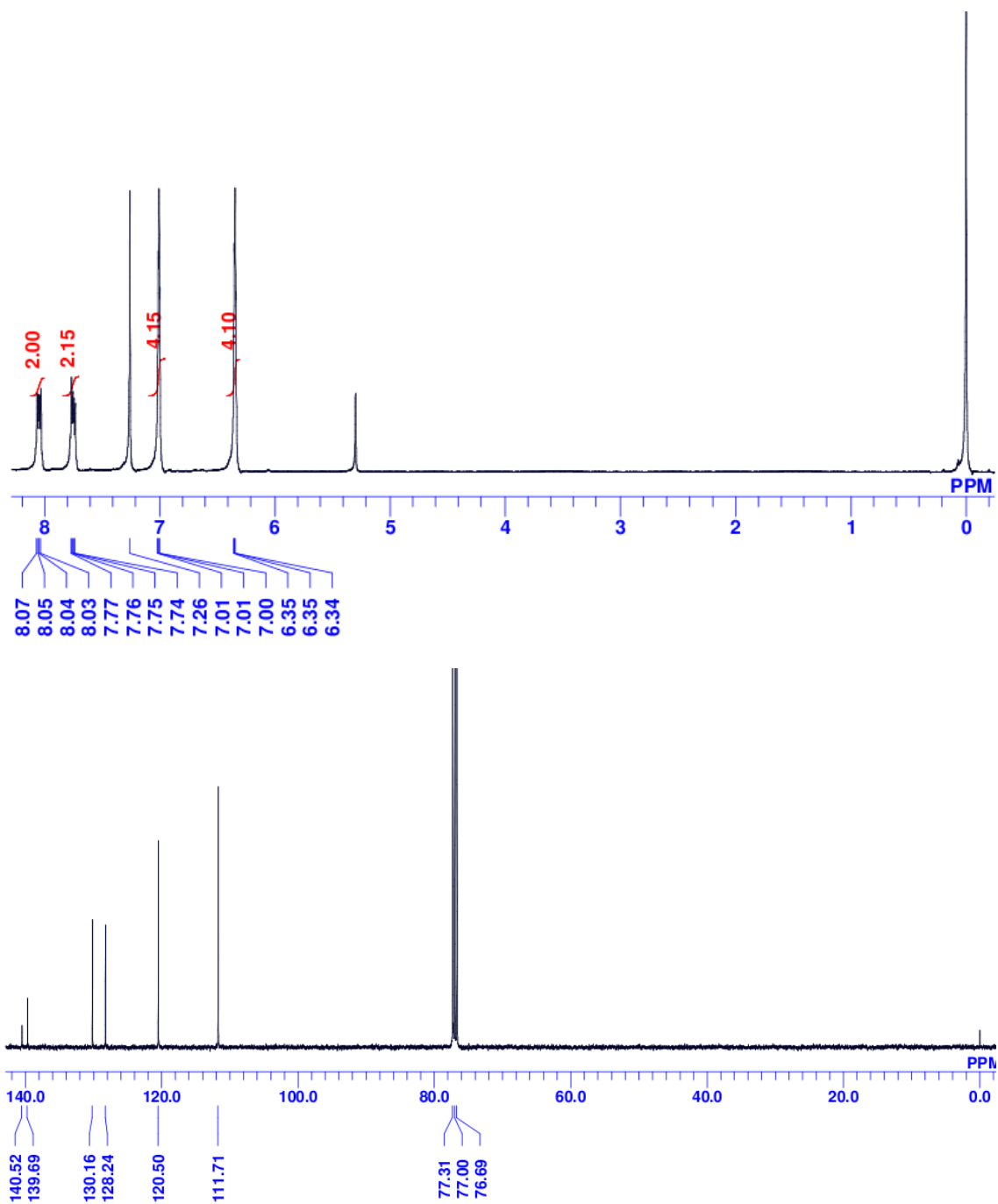
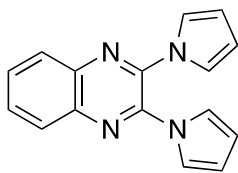


Figure S9. <sup>1</sup>H and <sup>13</sup>C NMR spectra of compound **9a** in CDCl<sub>3</sub>

(x) dipyrrolo[1',2':1,6;1'',2'':4,5]pyrazino[2,3-*b*]quinoxaline (2a)

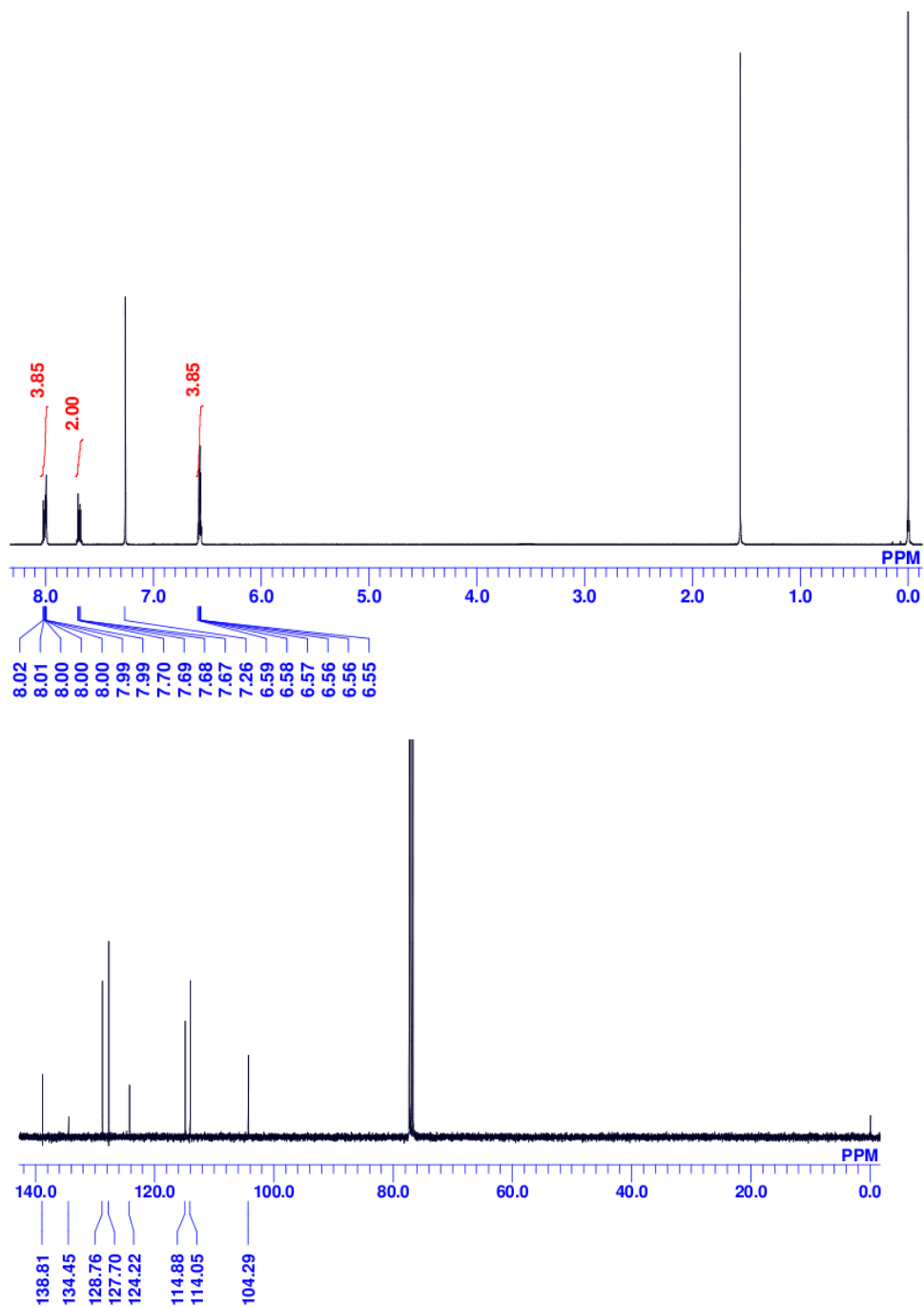
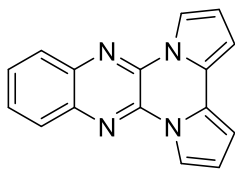


Figure S10. <sup>1</sup>H and <sup>13</sup>C NMR spectra of compound **2a** in CDCl<sub>3</sub>

(xi) 2,3-bis(4,7-dihydro-2H-4,7-ethanoindol-2-yl)quinoxaline (9b)

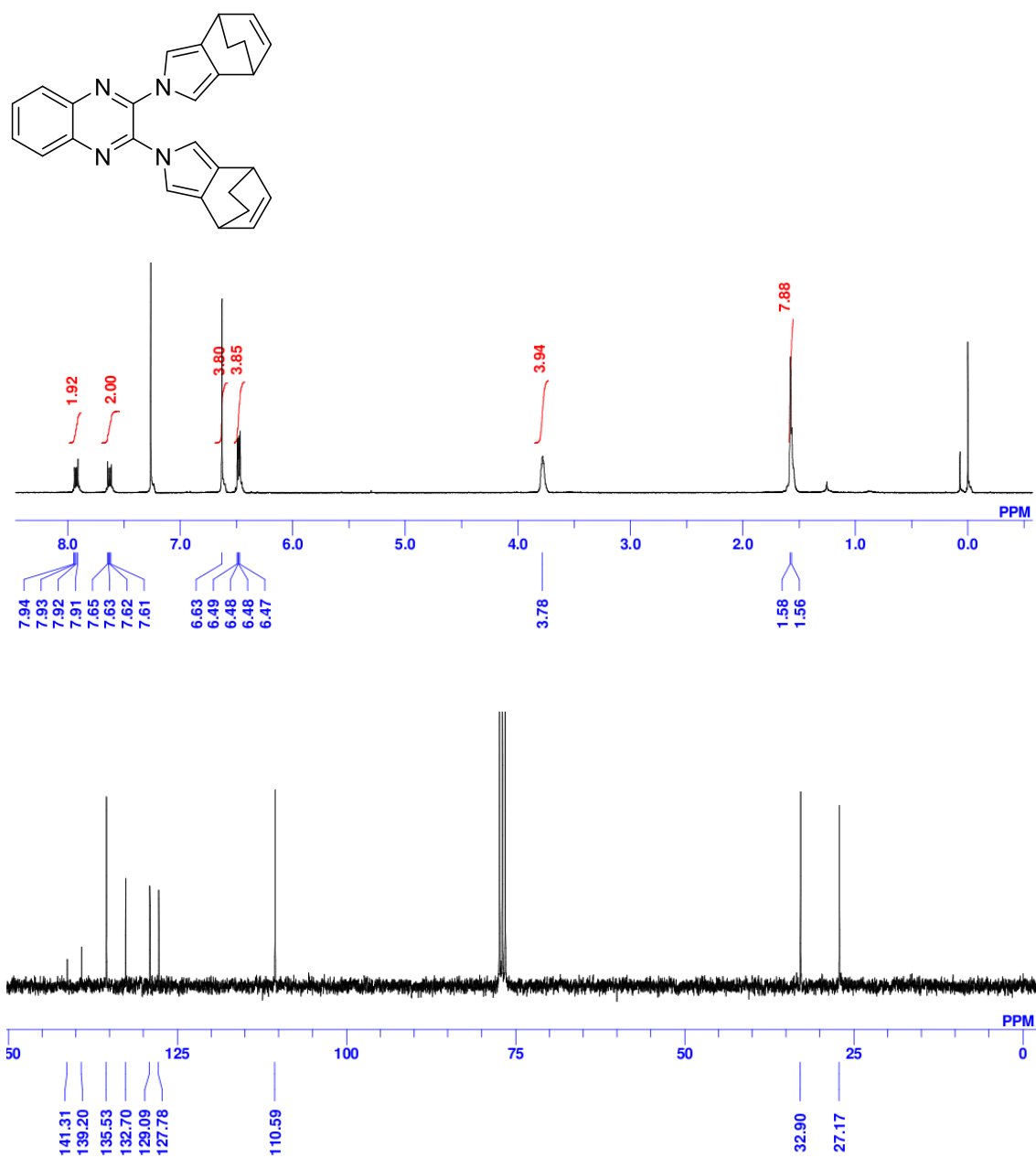


Figure S11. <sup>1</sup>H and <sup>13</sup>C NMR spectra of compound 9b in CDCl<sub>3</sub>

(xii) 8,11,12,15-tetrahydro-8,11:12,15-diethanodiisoindolo[2',1':1,6;2'',1'':4,5]pyrazino[2,3-*b*]quinoxaline (**2b**)

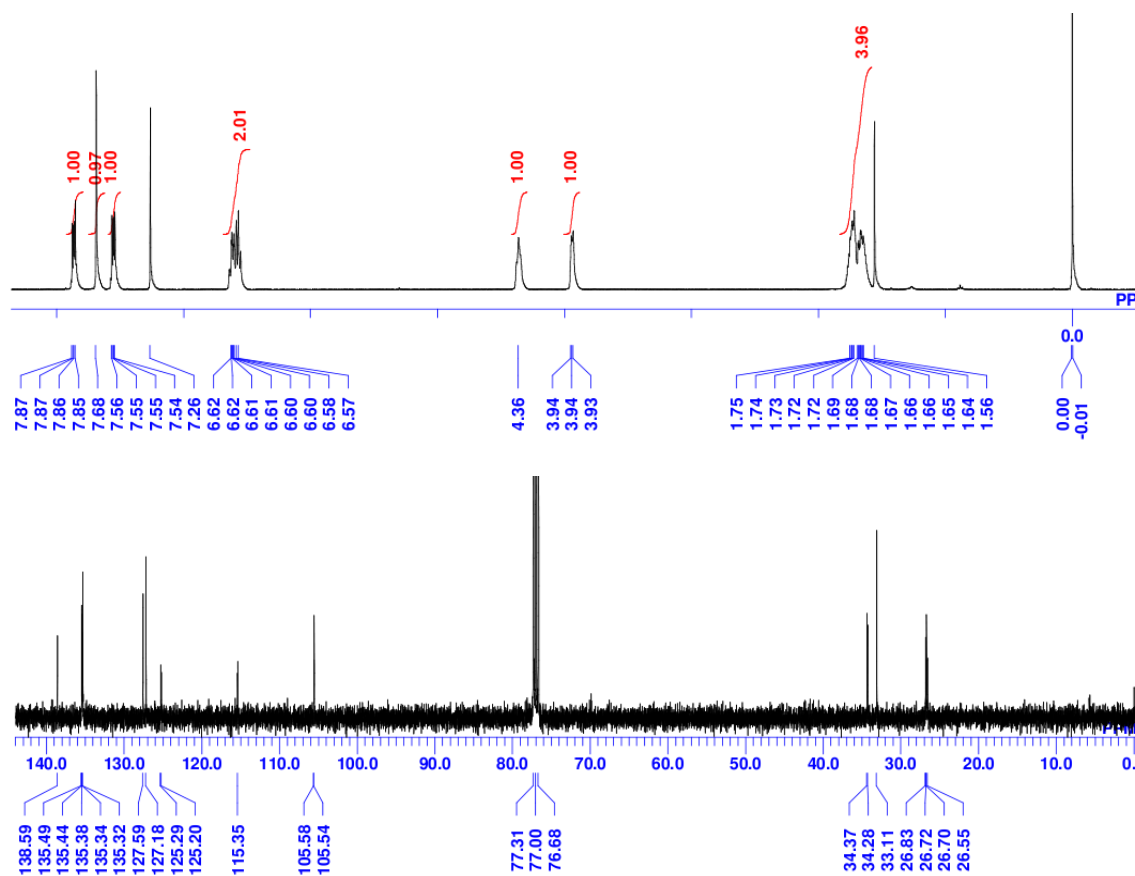
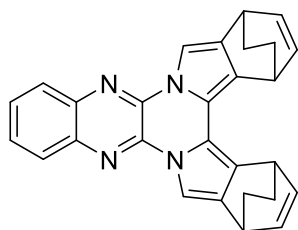
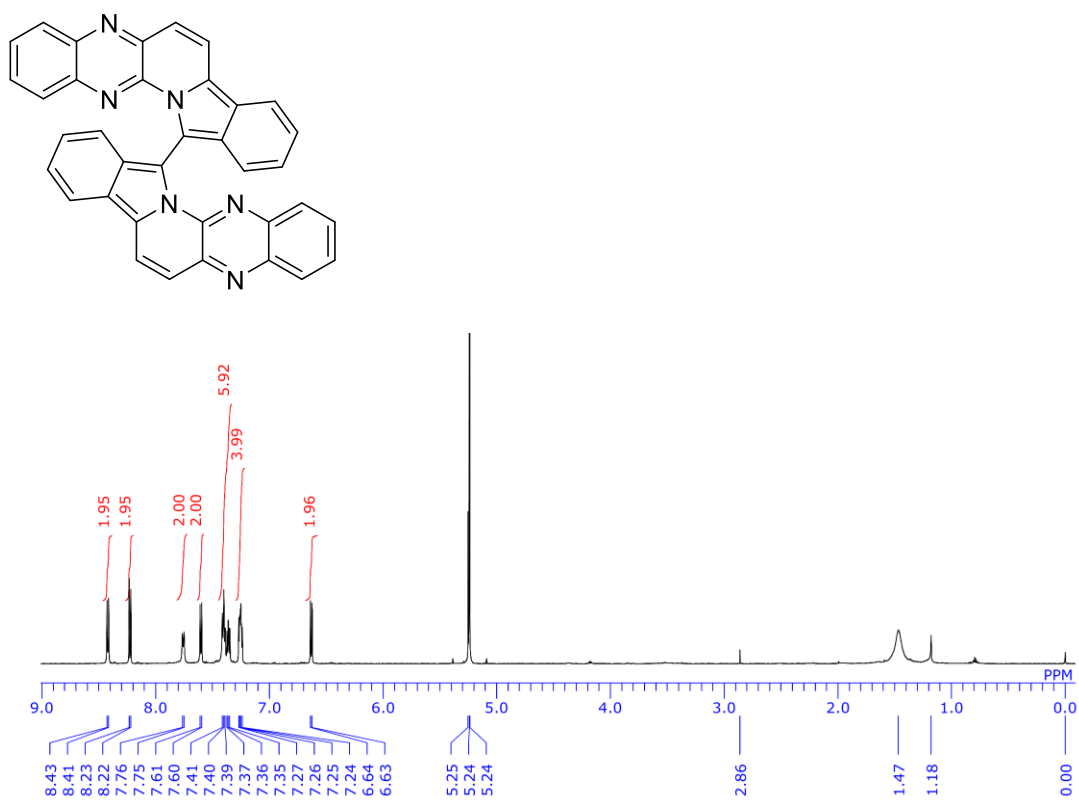


Figure S12. <sup>1</sup>H and <sup>13</sup>C NMR spectra of compound **2b** in CDCl<sub>3</sub>

(xiii) Synthesis of 12,12'-bibenzo[1,2]indolizino[5,6-*b*]quinoxaline (**12**)



**Figure S13.** <sup>1</sup>H NMR spectrum of compound **12** in CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>

## X-Ray Crystal Data

**Table S1.** Crystal data and structure analysis result for **1a**, **1b**, **2a**, **2b**, and **12**.

	<b>1a</b>	<b>1b</b>	<b>2a</b>	<b>2b</b>	<b>12</b>
formula	C <sub>14</sub> H <sub>9</sub> N <sub>3</sub>	C <sub>40</sub> H <sub>30</sub> N <sub>6</sub>	C <sub>16</sub> H <sub>10</sub> N <sub>4</sub>	C <sub>28</sub> H <sub>22</sub> N <sub>4</sub>	C <sub>36</sub> H <sub>20</sub> N <sub>6</sub>
cryst syst	orthorhombic	monoclinic	monoclinic	triclinic	monoclinic
space group	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub> (No. 19)	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>n</i> (No.14)	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>n</i> (No.14)	<i>P</i> -1 (No.2)	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>n</i> (No.14)
<i>R</i>	0.0628	0.0590	0.0488	0.0569	0.0435
<i>wR</i> <sub>2</sub> (all data)	0.1675	0.1326	0.1068	0.1840	0.1122
GOF	1.014	1.086	1.085	1.159	1.081
<i>a</i> (Å)	4.4245(6)	13.7495(4)	4.55445(1)	9.6713(3)	12.9175(3)
<i>b</i> (Å)	13.256(2)	12.5320(3)	17.3451(5)	10.0384(3)	12.1457(3)
<i>c</i> (Å)	17.600(3)	18.1615(5)	15.1147(5)	11.6538(4)	16.5562(4)
<i>α</i> (deg)	90	90	90	65.1315(7)	90
<i>β</i> (deg)	90	113.1872(7)	94.9123(7)	76.2275(8)	102.4428(7)
<i>γ</i> (deg)	90	90	90	78.7426(8)	90
<i>V</i> (Å <sup>3</sup> )	1032.3(3)	2876.6(2)	1189.64(6)	991.16(5)	2536.52(10)
<i>Z</i>	4	4	4	2	4
<i>T</i> (K)	103	103	123	103	103
cryst size (mm <sup>3</sup> )	0.24 × 0.10 × 0.02	0.12 × 0.10 × 0.10	0.13 × 0.02 × 0.02	0.16 × 0.08 × 0.02	0.07 × 0.05 × 0.03
D <sub>calcd</sub> (g cm <sup>-3</sup> )	1.411	1.373	1.442	1.389	1.405
CCDC No.	929004	927909	927911	927910	1038091



## Cartesian coordinates for the optimized structures

### (i) indolizino[5,6-*b*]quinoxaline (1a)

C	-4.371299	0.133207	0.000027
C	-4.039395	-1.246521	0.000021
C	-2.723956	-1.653532	0.000022
C	-1.684132	-0.690284	0.000013
C	-2.016278	0.704984	-0.000011
C	-3.383286	1.090674	0.000008
N	-0.385811	-1.097967	0.000023
C	0.525341	-0.154032	-0.000019
C	0.213540	1.259747	-0.000059
N	-1.052256	1.660022	-0.000043
N	1.870749	-0.520161	-0.000033
C	2.910949	0.423605	0.000079
C	2.579654	1.812014	0.000018
C	1.284010	2.226163	-0.000064
C	2.408959	-1.789964	-0.000019
C	3.781901	-1.666114	-0.000137
C	4.103820	-0.283834	0.000177
H	-5.415670	0.430343	0.000047
H	-4.834653	-1.985920	0.000014
H	-2.446883	-2.702675	0.000024
H	-3.609001	2.151996	0.000011
H	3.396110	2.526896	0.000073
H	1.008649	3.274335	-0.000117
H	1.761383	-2.651208	-0.000030
H	4.481494	-2.490109	-0.000274
H	5.090825	0.156404	0.000289

**(ii) dipyrrolo[1',2':1,6;1'',2'':4,5]pyrazino[2,3-*b*]quinoxaline (2a)**

C	-9.942454	0.535943	0.738217
C	-9.853639	-0.858298	0.966466
C	-8.642571	-1.510359	0.867171
C	-7.474430	-0.784477	0.534364
C	-7.564117	0.623332	0.303856
C	-8.819500	1.267098	0.412463
N	-6.277120	-1.433949	0.437224
C	-5.228496	-0.716818	0.127036
C	-5.319279	0.707907	-0.106348
N	-6.454555	1.351026	-0.018855
N	-3.983366	-1.327775	0.014255
C	-2.813243	-0.630569	-0.314580
C	-2.903462	0.785034	-0.546568
N	-4.157240	1.400283	-0.432865
C	-3.683285	-2.670024	0.196115
C	-2.336506	-2.823187	-0.014885
C	-1.782981	-1.547204	-0.336137
C	-1.994203	1.767236	-0.879216
C	-2.707692	3.000326	-0.969456
C	-4.029123	2.756988	-0.693048
H	-10.905166	1.031041	0.821242
H	-10.749266	-1.416369	1.221885
H	-8.549494	-2.577833	1.037558
H	-8.862535	2.336273	0.232991
H	-4.463546	-3.365643	0.455741
H	-1.795059	-3.756148	0.052869
H	-0.749260	-1.325315	-0.557597
H	-0.936705	1.616063	-1.039542
H	-2.287283	3.965770	-1.213064
H	-4.894491	3.396964	-0.652218

**(iii) 12,12'-bibenzo[1,2]indolizino[5,6-b]quinoxaline (12)**

H	-0.936705	1.616063	-1.039542
C	-1.687701	3.606258	4.105592
C	-2.594534	2.862558	3.304132
C	-2.152073	2.177633	2.194951
C	-0.778248	2.212681	1.844234
C	0.140515	2.962730	2.650601
C	-0.349862	3.657423	3.790062
N	-0.344723	1.532453	0.751778
C	0.933362	1.598429	0.469069
C	1.877212	2.358426	1.267176
N	1.457169	3.019142	2.345194
N	1.413753	0.918832	-0.661959
C	2.766395	1.004252	-1.024710
C	3.671438	1.743551	-0.230304
C	3.258615	2.403554	0.892154
C	0.710801	0.146614	-1.579052
C	1.634218	-0.241064	-2.571351
C	2.923726	0.283700	-2.223995
C	1.486865	-1.039179	-3.735772
C	2.594534	-1.275714	-4.516953
C	3.872929	-0.745033	-4.174439
C	4.046792	0.022348	-3.044232
C	1.687701	-3.606258	4.105592
C	2.594534	-2.862558	3.304132
C	2.152073	-2.177633	2.194951
C	0.778248	-2.212681	1.844234
C	-0.140515	-2.962730	2.650601
C	0.349862	-3.657423	3.790062
N	0.344723	-1.532453	0.751778
C	-0.933362	-1.598429	0.469069
C	-1.877212	-2.358426	1.267176
N	-1.457169	-3.019142	2.345194
N	-1.413753	-0.918832	-0.661959
C	-2.766395	-1.004252	-1.024710
C	-3.671438	-1.743551	-0.230304
C	-3.258615	-2.403554	0.892154

C	-0.710801	-0.146614	-1.579052
C	-1.634218	0.241064	-2.571351
C	-2.923726	-0.283700	-2.223995
C	-1.486865	1.039179	-3.735772
C	-2.594534	1.275714	-4.516953
C	-3.872929	0.745033	-4.174439
C	-4.046792	-0.022348	-3.044232
H	-2.060336	4.138386	4.976535
H	-3.646636	2.836519	3.573611
H	-2.825704	1.601956	1.567611
H	0.362218	4.219057	4.386682
H	4.709233	1.776379	-0.547720
H	3.934096	2.979306	1.514253
H	0.516471	-1.448609	-3.999272
H	2.500692	-1.882929	-5.413204
H	4.721822	-0.956555	-4.818772
H	5.025879	0.418604	-2.787789
H	2.060336	-4.138386	4.976535
H	3.646636	-2.836519	3.573611
H	2.825704	-1.601956	1.567611
H	-0.362218	-4.219057	4.386682
H	-4.709233	-1.776379	-0.547720
H	-3.934096	-2.979306	1.514253
H	-0.516471	1.448609	-3.999272
H	-2.500692	1.882929	-5.413204
H	-4.721822	0.956555	-4.818772
H	-5.025879	-0.418604	-2.787789

## General

Commercially available solvents and reagents were used without further purification. Thin layer chromatography (TLC) was carried out on aluminum sheets coated with silica gel 60 F<sub>254</sub> (Merck). Preparative purifications were performed by silica gel flash chromatography (KANTO Silica Gel 60 N, spherical, neutral, 40-50  $\mu\text{m}$ ).

The <sup>1</sup>H NMR spectra were recorded on a JNM-ECX400 (JEOL) at 400 MHz, JNM-ECP400 at 400 MHz, and JNM-ECA600 (JEOL) at 600 MHz. Proton chemical shifts were reported relative to the residual proton of the deuterated solvent ( $\delta = 7.26$  for CHCl<sub>3</sub>). <sup>13</sup>C NMR spectra were recorded at 75 MHz and chemical shifts were reported relative to CDCl<sub>3</sub> ( $\delta = 77.00$ ) in ppm. Mass spectra were recorded on JMS-700 (JEOL) and JMS-S3000 (JEOL).

UV/VIS absorption spectra were recorded on a UV/VIS spectrometer V-670 (JASCO). Fluorescence spectra were recorded on a FP-6600 (JASCO). The fluorescence lifetimes were obtained at the peak top of the fluorescence spectra. The fluorescence quantum yields were recorded on an Absolute PL Quantum Yield Measurement System C9920-02 (Hamamatsu). Single crystal X-ray structural analysis was performed on a Rigaku R-AXIS RAPID diffractometer using filtered Mo-K $\alpha$  radiation. The data were corrected for Lorentz, polarization, and absorption effects. The empirical absorption correction was applied. The structure was solved by direct method and refined using the SHELXL-97 program. The non-hydrogen atoms were refined anisotropically by the full-matrix least-squares method. The hydrogen atoms were placed at the calculated positions.

All DFT calculations were performed with a Gaussian 09 program package. The geometries

were fully optimized at the Becke's three-parameter hybrid functional combined with the Lee-Yang-Parr correlation functional abbreviated as the B3LYP level of density functional theory. The 6-31G(d) bases set implemented was used for structure optimizations and frequency analyses.

## Materials

### (i) *N,N'*-Bis(2,6-diisopropylphenyl)-1,7-bis(*N,N'*-dimethylaniline-4-yl)-perylene-3,4,9,10-tetracarboxylic acid bisimides (**14**)

To a mixture of *N,N'*-(2,6-diisopropylphenyl)-1,7-dibromo-perylene-3,4,9,10-tetracarboxylic acid bisimides (520 mg, 0.6 mmol), *N,N'*-dimethyl-4-(1,3,2-dioxaborolane-2-yl) aniline (1.2 g, 4.8 mmol), K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (190 mg, 1.8 mmol), and toluene (2.0 mL) was added and degassed by freeze-pump-thaw cycle for 3 times. Then, PdCl<sub>2</sub>(dppf) (17 mg, 2.5 mol%, 0.015 mmol) was added under Ar flow and stirred for 24 h at 80°C. After cooling to room temperature, the reaction mixture was extracted with CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. The organic layer was washed with brine and dried over Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. The mixture was concentrated in *vacuo* and purified by a flash silica gel column chromatography eluted with CHCl<sub>3</sub> and recrystallized from CHCl<sub>3</sub> / methanol to give pure compound **14** (228 mg, 0.24 mmol) as a green solid in 40% yield. <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz, ppm) δ 1.16 (d, J = 6.4 Hz, 24H), 2.76 (sep, 4H), 3.08 (s, 12H), 6.79 (d, J = 10.5 Hz, 4H), 7.33 (d, J = 8.2 Hz, 4H) 7.45–7.53 (m, 6H), 8.13 (d, J = 9.0 Hz, 2H) 8.21 (d, J = 9.0 Hz, 2H) 8.71 (s, 2H), <sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>, 100 MHz, ppm) δ 24.05, 29.09, 40.32, 113.40, 121.32, 121.91, 123.98, 124.11, 128.08 129.36, 130.05, 130.21, 130.67, 132.61, 136.10, 136.26, 141.61, 142.88, 145.61, 150.44, and 163.74. HR-MS (MALDI): Calcd: 948.46091, Found [*M*<sup>+</sup>]: 948.46145.

### (ii) *N,N'*-Bis(2,6-diisopropylphenyl)-4,12-bis(dimethylamino)benzo[*a,j*]coronene-1,8,9,16-tetracarboxylic acid bisimides (**15a**)

### and *N,N'*-Bis(2,6-diisopropylphenyl)-4,13-bis(dimethylamino)benzo[*a,j*]coronene-1,8,9,16-tetracarboxylic acid bisimides (**15b**)

To a mixture of **14** (50 mg, 0.10 mmol) and 2,3-dichloro-5,6-dicyanobenzoquinone (60 mg, 0.50 mmol), *o*-dichlorobenzene (50 mL) was added and bubbled by argon for 20 min. TfOH (0.10 mL) was added and stirred for 30 min at 150 °C. After cooling to room temperature, the reaction mixture was neutralized by triethylamine, and it was extracted with CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. The organic layer was washed with water, brine, and dried over Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. The mixture was concentrated and purified by a flash silica gel column chromatography with CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Then, the mixture of **15a** and **15b** was purified by three times of a flash silica gel column chromatography with a 1:3 mixture of ethylacetate and *n*-hexane to give pure compound **15a** (0.5 mg, 0.001 mmol) and **15b** (1 mg, 0.002 mmol) as a dark green solid in 1% and 2% yield respectively. <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz, ppm) **15a**; δ 1.27 (d, J = 4.4 Hz, 24H), 3.01 (sep, 4H), 3.40 (s, 12H), 7.45 (d, J = 6.0 Hz, 4H) 7.58 (t, J = 6.0 Hz, 2H), 7.68 (d, J = 5.0 Hz, 2H), 8.52 (s, 2H), 9.39 (d, J = 6.2 Hz, 2H) 10.53 (s, 2H) 10.53 (s, 2H), HR-MS (MALDI): Calcd: 944.42961, Found [*M*<sup>+</sup>]: 944.42999. **15b**; δ 1.26–1.30 (m, 24H), 2.96–3.06 (m, 4H), 3.40 (s, 12H), 7.45 (d, J = 6.0 Hz, 4H) 7.59 (t, J = 6.0 Hz, 2H), 7.68 (d, J = 5.0 Hz, 2H), 8.53 (s, 2H),

9.39 (d,  $J = 6.2$  Hz, 2H) 10.41 (s, 2H) 10.67 (s, 2H), HR-MS (MALDI): Calcd: 944.42961, Found [ $M^+$ ]: 944.43003.

**(iii) *N,N'*-Bis(2,6-diisopropylphenyl)-1,7-bis(10*H*-phenothiazine-3-yl)-perylene-3,4,9,10-tetracarboxylic acid bisimides (17)**

To a mixture of *N,N'*-(2,6-diisopropylphenyl)-1,7-dibromo-perylene-3,4,9,10-tetracarboxylic acid bisimides (138 mg, 0.144 mmol), 3-bromo-10*H*-phenothiazine (80 mg, 0.288 mmol),  $K_2CO_3$  (200 mg, 1.44 mmol), TBABr (5 mg, 0.0144 mmol), toluene (2.5 mL), and water (2.5 mL), was added and degassed by freeze-pump-thaw for 3 times. The mixture was stirred at 90 °C for 3 h and toluene (2.0 mL) was added and degassed by freeze-pump-thaw cycle for 3 times. Then,  $PdCl_2(dppf)$  (12 mg, 0.0144 mmol) was added under Ar flow and stirred for 3 h at 90°C. After cooling to room temperature, the reaction mixture was extracted with  $CH_2Cl_2$ . The organic layer was washed with brine and dried over  $Na_2SO_4$ . The mixture was concentrated in *vacuo* and purified by a flash silica gel column chromatography eluted with  $CH_2Cl_2$  and recrystallized from  $CH_2Cl_2$  / methanol to give pure compound **17** (64 mg, 0.24 mmol) as a green solid in 40% yield.  $^1H$  NMR ( $CDCl_3$ , 400 MHz, ppm)  $\delta$  1.13–1.20 (m, 24H), 2.76 (sep, 4H), 3.08 (s, 12H), 6.16 (s, 2H) 6.49 (d,  $J = 7.8$  Hz, 2H), 6.60–6.70 (m, 2H), 6.84 (t, 7.8 Hz, 2H), 6.92–7.04 (m, 4H), 7.34 (d,  $J = 8.7$  Hz, 4H) 7.49 (t,  $J = 8.7$  Hz, 2H), 8.19 (d,  $J = 8.7$  Hz, 2H) 8.31 (d,  $J = 8.7$  Hz, 2H) 8.65 (s, 2H), HR-MS (MALDI): Calcd: 1104.37375, Found [ $M^+$ ]: 1104.37295.

**(iv) Phenothiazine-fused PBI (18)**

To a mixture of **17** (120 mg, 0.11 mmol) and dichlorodicyanoquinodimethane (126 mg, 0.55 mmol), *o*-dichlorobenzene (20 mL) was added and bubbled by argon for 20 min. TfOH (0.10 mL) was added and stirred for 90 min at 120 °C. After cooling to room temperature, the reaction mixture was neutralized by triethylamine, and it was extracted with  $CH_2Cl_2$ . The organic layer was washed with water, brine, and dried over  $Na_2SO_4$ . The mixture was concentrated in *vacuo* and purified by a flash silica gel column chromatography eluted with  $CH_2Cl_2$  and recrystallized from  $CH_2Cl_2$  / methanol to give pure compound **18** (14 mg, 0.013 mmol) as a dark green solid in 12% yield.  $^1H$  NMR ( $CDCl_3$ , 400 MHz, ppm)  $\delta$  1.21–1.32 (m, 24H), 2.99 (sep, 4H), 6.58 (s, 2H), 6.69 (d,  $J = 8.0$  Hz, 2H), 6.90 (t, 2H), 7.04–7.11 (m, 2H), 7.47 (d,  $J = 7.4$  Hz, 4H), 7.61 (t,  $J = 7.4$  Hz, 2H), 8.44 (s, 2H), 9.02 (s, 2H) 10.36 (s, 2H) 10.40 (s, 2H),  $^{13}C$  NMR could not be measured because of the low solubility. HR-MS (MALDI): Calcd. 1100.3430, Found [ $M^+$ ]: 1100.3392.



## Spectra

### (i) *N,N'*-Bis(2,6-diisopropylphenyl)- 1,7-bis(*N,N'*-dimethylaniline-4-yl)- -perylene-3,4,9,10-tetracarboxylic acid bisimides (**14**)

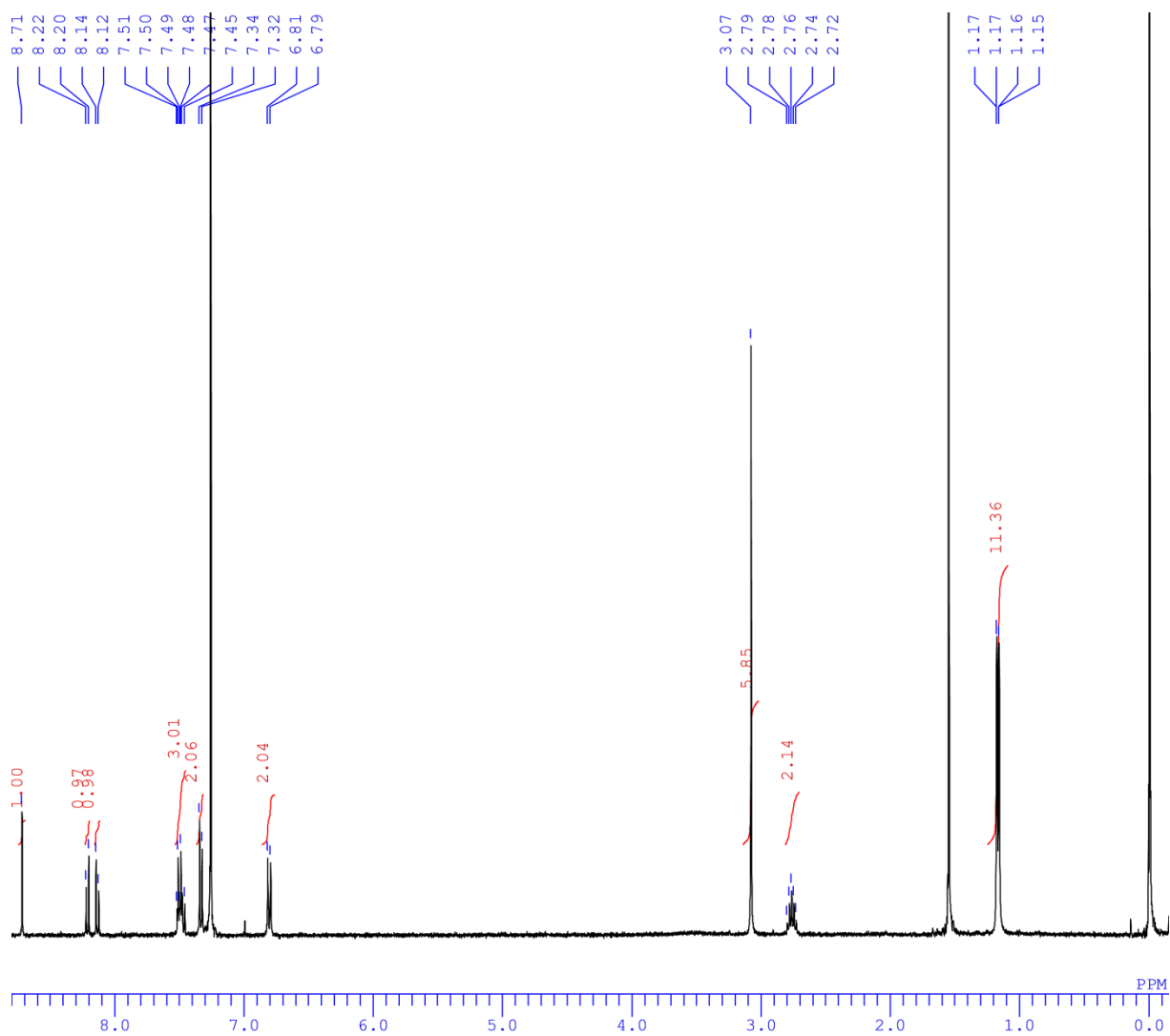


Figure S14. <sup>1</sup>H NMR spectrum of compound **14** in CDCl<sub>3</sub>.

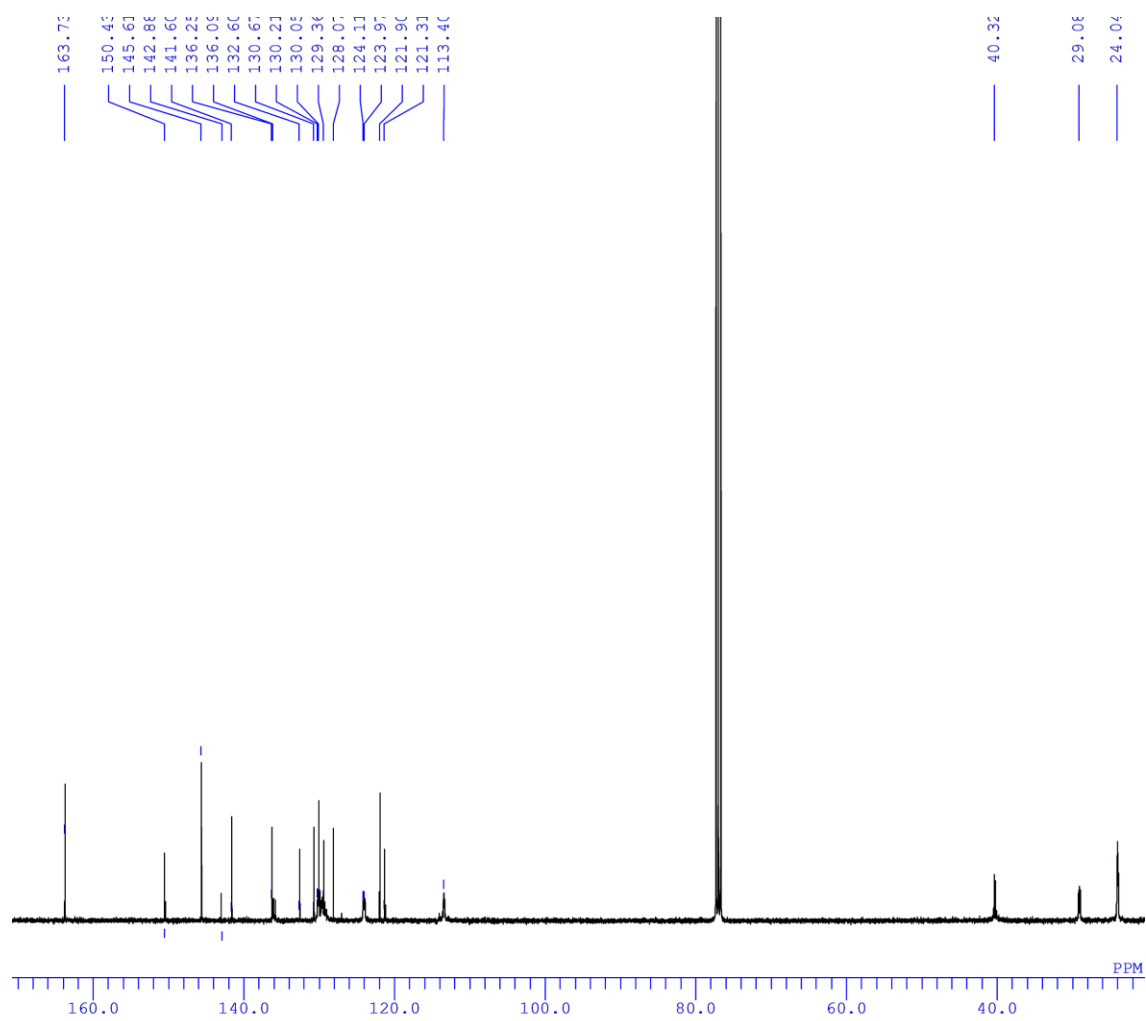
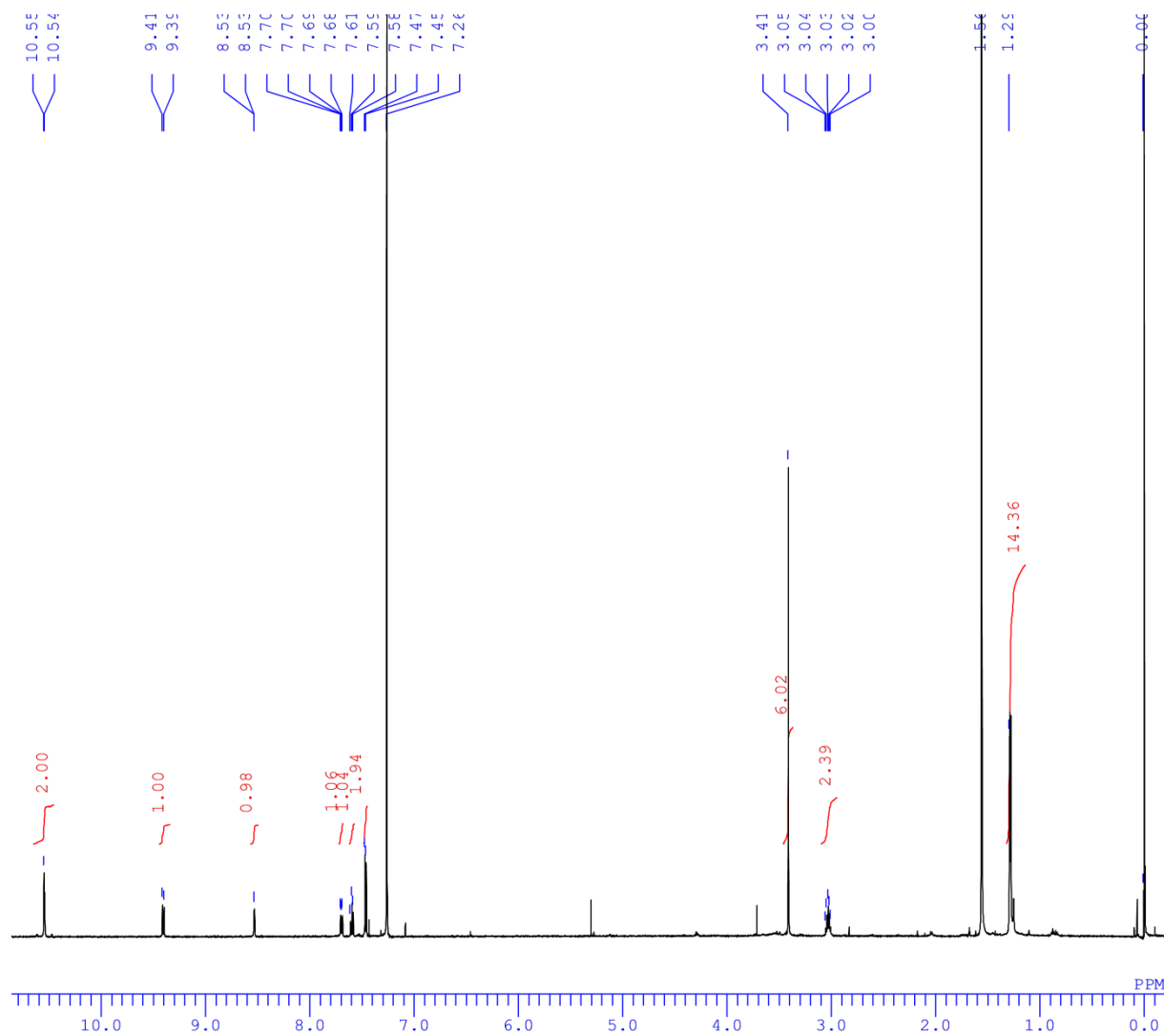
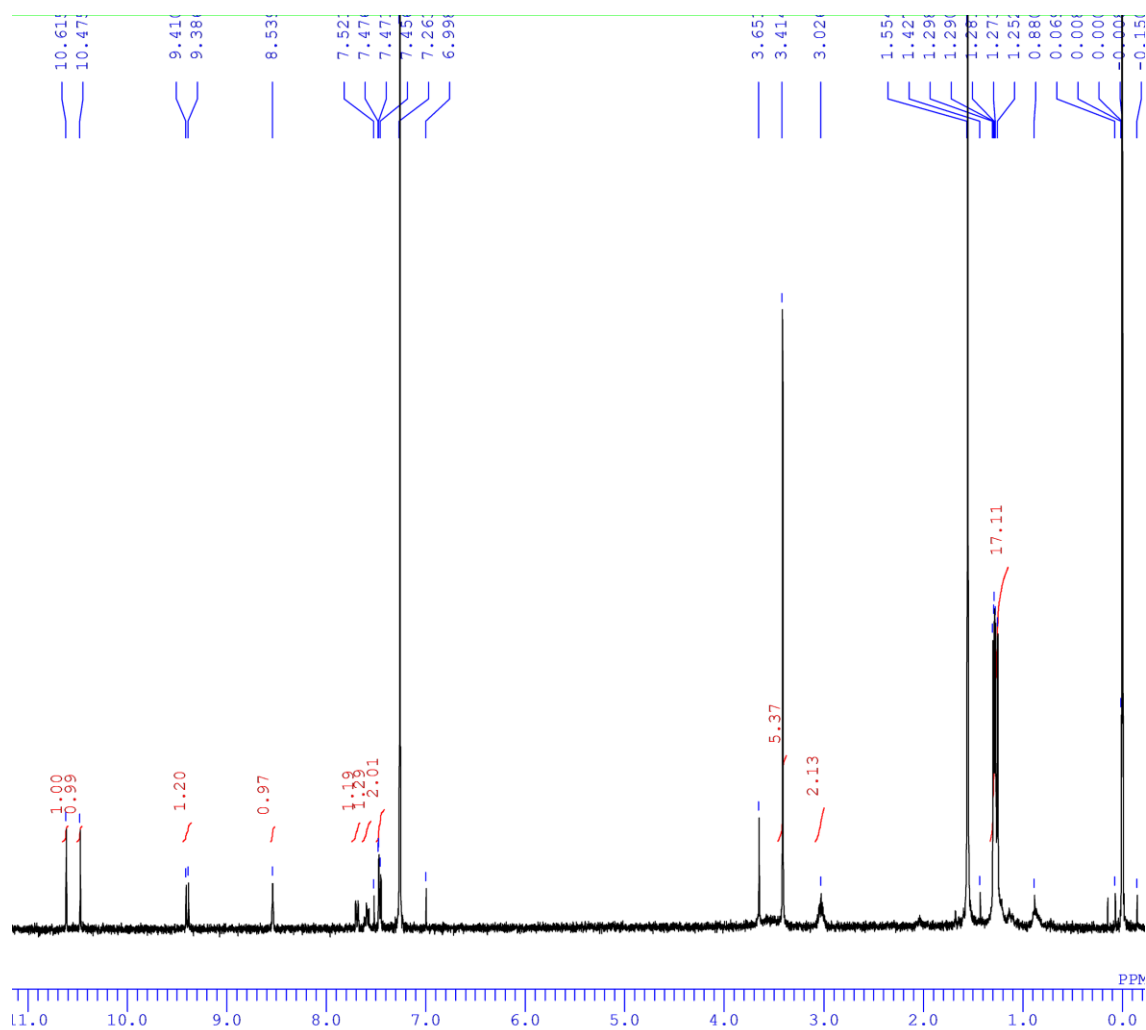


Figure S15.  $^{13}\text{C}$  NMR spectrum of **14** in  $\text{CDCl}_3$ .

(ii) *N,N'*-Bis(2,6-diisopropylphenyl)-4,12-bis(dimethylamino)benzo[*a,j*]coronene  
-1,8,9,16-tetracarboxylic acid bisimides (**15a**)



***N,N'*-Bis(2,6-diisopropylphenyl)-4,13-bis(dimethylamino)benzo[*a,j*]coronene  
-1,8,9,16-tetracarboxylic acid bisimides (15b)**



**Figure S17.**  $^1\text{H}$  NMR spectrum of compound **15b** in  $\text{CDCl}_3$ .

(iii) *N,N'*-Bis(2,6-diisopropylphenyl)-1,7-bis(10*H*-phenothiazine-3-yl)-  
perylene-3,4,9,10-tetracarboxylic acid bisimides (17)

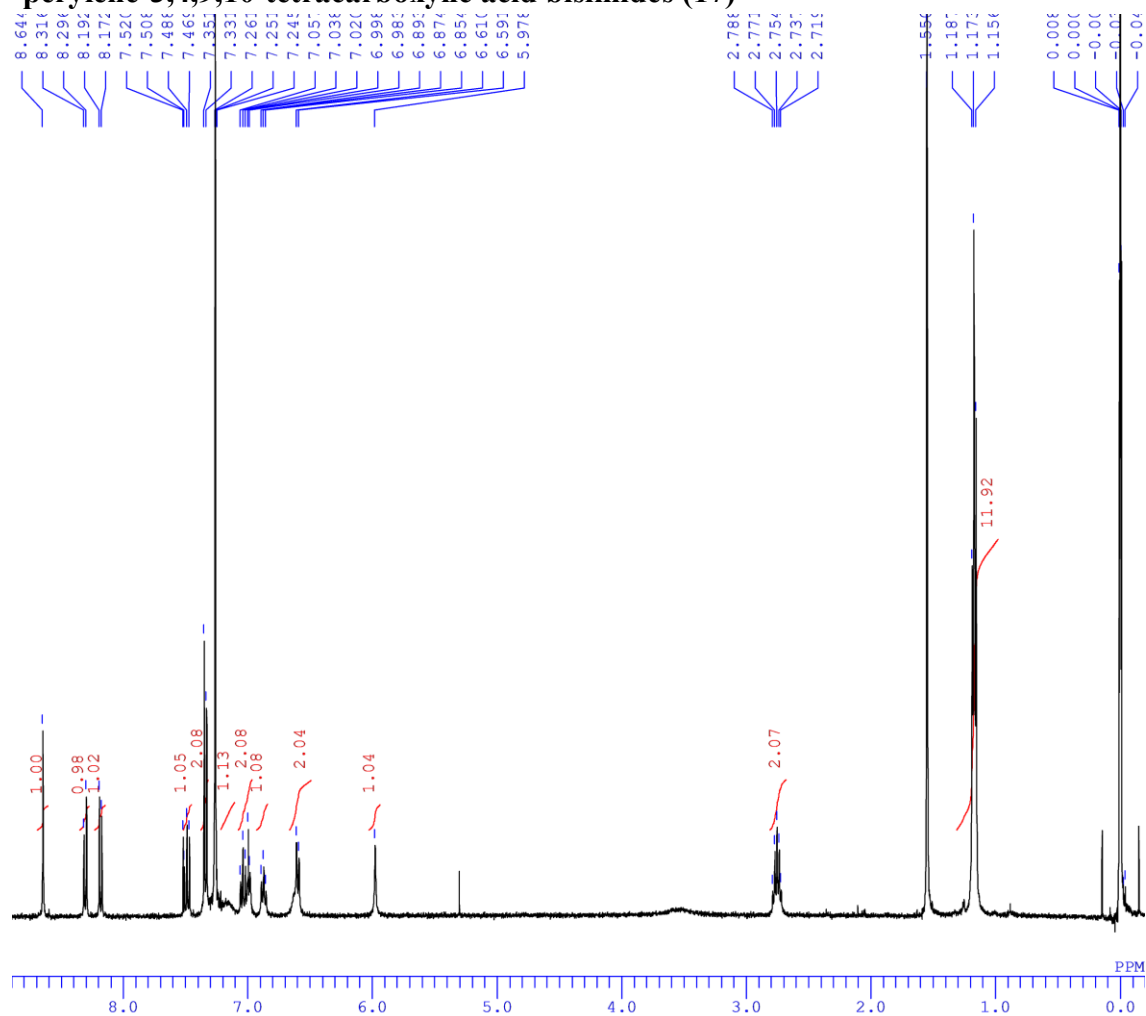


Figure S18. <sup>1</sup>H NMR spectrum of compound 17 in CDCl<sub>3</sub>.

(iv) Phenothiazine-fused PBI (18)

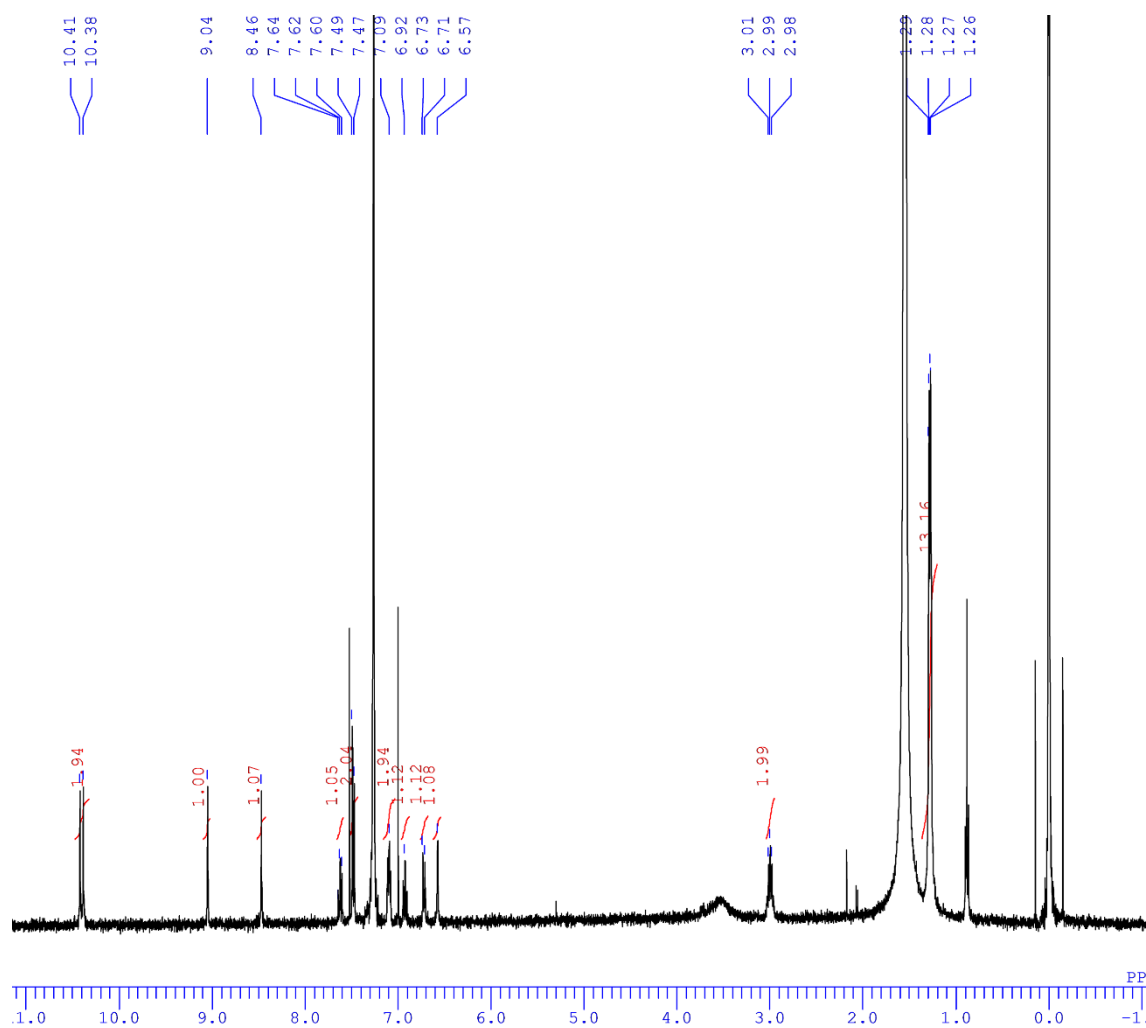


Figure S19.  $^1\text{H}$  NMR spectrum of compound 18 in  $\text{CDCl}_3$ .

## X-Ray Crystal Data

### Crystal data and structure refinement for **15b**

Empirical formula	$C_{64}H_{56}N_4O_4$
Formula weight	945.12
Temperature	90 K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	Monoclinic
Space group	$P2_1$
Unit cell dimensions	$a = 10.9335(9)$ Å $b = 13.6371(12)$ Å $\beta = 98.801(2)^\circ$ $c = 22.866(2)$ Å
Volume	3369.2(5) Å <sup>3</sup>
<i>Z</i>	2
Density (calculated)	0.932 g/cm <sup>3</sup>
Absorption coefficient	0.058 mm <sup>-1</sup>
<i>F</i> (000)	1000
Crystal size	0.500 x 0.300 x 0.300 mm <sup>3</sup>
Theta range for data collection	1.744 to 26.000°
Index ranges	$-13 \leq h \leq 12$ , $-16 \leq k \leq 16$ , $-17 \leq l \leq 28$
Reflections collected	19412
Independent reflections	12991 [ $R(\text{int}) = 0.0266$ ]
Completeness to theta = 25.242°	99.4%
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	0.983 and 0.852
Refinement method	Full-matrix least-squares on $F^2$
Data / restraints / parameters	12991 / 45 / 730
Goodness-of-fit on $F^2$	0.940
Final <i>R</i> indices [ $I > 2\sigma(I)$ ]	$R_1 = 0.0797$ , $wR_2 = 0.2100$
<i>R</i> indices (all data)	$R_1 = 0.1190$ , $wR_2 = 0.2357$
Absolute structure parameter	0(3)
Largest diff. peak and hole	0.686 and $-0.267$ e.Å <sup>-3</sup>
CCDC No. 1534264.	

Crystal data and structure refinement for **18**

Empirical formula	C <sub>72</sub> H <sub>52</sub> N <sub>4</sub> O <sub>4</sub> S <sub>2</sub>	
Formula weight	1101.29	
Temperature	103(2) K	
Wavelength	0.71075 Å	
Crystal system	Triclinic	
Space group	P-1	
Unit cell dimensions	$a = 10.5479(11)$ Å	$\alpha = 82.196(6)^\circ$
	$b = 12.3384(13)$ Å	$\beta = 72.123(5)^\circ$
	$c = 16.2391(17)$ Å	$\gamma = 64.915(5)^\circ$
Volume	1821.6(3) Å <sup>3</sup>	
Z	1	
Density (calculated)	1.004 g/cm <sup>3</sup>	
Absorption coefficient	0.117 mm <sup>-1</sup>	
$F(000)$	576	
Crystal size	0.150 x 0.040 x 0.020 mm <sup>3</sup>	
Theta range for data collection	3.195 to 23.500°	
Index ranges	$-11 \leq h \leq 11, -13 \leq k \leq 13, -18 \leq l \leq 18$	
Reflections collected	20855	
Independent reflections	5349 [ $R(\text{int}) = 0.1433$ ]	
Completeness to theta = 23.500°	99.4%	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	0.9140 and 0.3370	
Refinement method	Full-matrix least-squares on $F^2$	
Data / restraints / parameters	5349 / 29 / 395	
Goodness-of-fit on $F^2$	1.001	
Final $R$ indices [ $I > 2\sigma(I)$ ]	$R_1 = 0.0911, wR_2 = 0.1591$	
$R$ indices (all data)	$R_1 = 0.2158, wR_2 = 0.1938$	
Largest diff. peak and hole	0.259 and $-0.179$ e.Å <sup>-3</sup>	
CCDC No.	1534265.	



## Cartesian coordinates for the optimized structures

### (i) *N,N'*-Bis(2,6-diisopropylphenyl)-1,7-bis(*N,N'*-dimethylaniline-4-yl)-perylene-3,4,9,10-tetracarboxylic acid bisimides (14)

C	2.215786	-2.930692	-0.813532
C	2.256028	-1.536140	-0.777379
C	1.184963	-0.760674	-0.315637
C	-0.055269	-1.431421	-0.031482
C	-0.075404	-2.862431	-0.063491
C	1.076579	-3.604661	-0.413105
C	-1.277168	-0.708971	0.200177
C	-2.492484	-1.437497	0.277664
C	-2.447691	-2.845326	0.361429
C	-1.276091	-3.554302	0.216901
C	1.276604	0.706919	-0.196231
C	0.054775	1.429182	0.037019
C	-1.185113	0.758238	0.321824
C	2.491272	1.436190	-0.276870
C	2.445670	2.844012	-0.360438
C	1.274266	3.552623	-0.212662
C	0.074450	2.860186	0.069902
C	-1.077097	3.601818	0.422293
C	-2.215460	2.927284	0.824281
C	-2.255590	1.532806	0.786404
C	-1.317253	-5.034835	0.260662
N	-0.130624	-5.710249	-0.046387
C	1.073408	-5.086190	-0.410689
O	2.065123	-5.743054	-0.702439
O	-2.328221	-5.664593	0.546061
C	1.314876	5.033184	-0.255664
N	0.128722	5.708017	0.054479
C	-1.074307	5.083336	0.421052
O	2.324975	5.663437	-0.543041
O	-2.065539	5.739718	0.715541
C	-0.183278	-7.174656	-0.006982
C	0.180840	7.172464	0.015942
C	-4.855601	-1.148174	1.120288

C	-3.868034	-0.873497	0.163481
C	-6.163472	-0.695926	0.976403
C	-6.555602	0.053632	-0.156152
C	-5.565271	0.299507	-1.138604
C	-4.263245	-0.150594	-0.974278
N	-7.849124	0.528473	-0.298907
C	-8.877667	0.093685	0.631086
C	-8.257743	1.134763	-1.554912
C	3.867833	0.873553	-0.166631
C	4.850888	1.145424	-1.128820
C	6.159778	0.694811	-0.988952
C	6.557509	-0.050053	0.144733
C	5.571774	-0.292895	1.132522
C	4.268626	0.155500	0.972221
N	7.852078	-0.523389	0.283575
C	8.267000	-1.123230	1.540626
C	8.876205	-0.090780	-0.652304
H	3.075710	-3.501295	-1.147359
H	3.159346	-1.051643	-1.112255
H	-3.372516	-3.400382	0.476568
H	3.370037	3.399338	-0.477936
H	-3.074804	3.497441	1.160351
H	-3.158318	1.047513	1.121910
H	-0.477170	-7.506661	0.991668
H	-0.926111	-7.538936	-0.721144
H	0.806288	-7.547573	-0.261166
H	0.472625	7.505210	-0.983079
H	-0.808324	7.544909	0.272369
H	0.924993	7.536516	0.728846
H	-4.595295	-1.719471	2.008063
H	-6.880738	-0.934986	1.752221
H	-5.814428	0.837769	-2.045098
H	-3.534431	0.057969	-1.752915
H	-8.626396	0.380718	1.659495
H	-9.820159	0.580808	0.374625
H	-9.036231	-0.996082	0.610882
H	-8.195341	0.437361	-2.405279
H	-9.291422	1.474310	-1.467379

H	-7.641250	2.011120	-1.788529
H	4.586158	1.713242	-2.017518
H	6.873481	0.931577	-1.768744
H	5.825416	-0.827436	2.039969
H	3.543391	-0.050679	1.754839
H	8.207864	-0.421810	2.387927
H	7.652402	-1.999008	1.781262
H	9.300570	-1.462306	1.449966
H	8.620552	-0.381241	-1.678650
H	9.034165	0.999157	-0.636254
H	9.820134	-0.576529	-0.398523

**(ii) *N,N'*-Bis(2,6-diisopropylphenyl)-4,12-bis(dimethylamino)benzo[*a,j*]coronene  
-1,8,9,16-tetracarboxylic acid bisimides (15a)**

C	1.911513	-2.124831	-0.011313
C	1.429968	-3.456926	-0.015592
C	0.082136	-3.742513	-0.019028
C	-0.871397	-2.695901	-0.017959
C	-0.436690	-1.347801	-0.014770
C	0.965145	-1.065379	-0.012724
C	-2.255153	-2.986693	-0.021479
C	-3.182835	-1.966966	-0.020069
C	-2.797246	-0.606592	-0.014119
C	-1.410189	-0.298495	-0.013423
C	-0.965142	1.065372	-0.012597
C	0.436693	1.347793	-0.014747
C	1.410192	0.298488	-0.013523
C	0.871401	2.695893	-0.017925
C	2.255156	2.986684	-0.021594
C	3.182839	1.966958	-0.020343
C	2.797251	0.606584	-0.014321
C	-1.911514	2.124823	-0.011045
C	-1.429965	3.456918	-0.015354
C	-0.082133	3.742505	-0.018890
C	0.353274	5.161362	-0.024203
N	1.740161	5.390268	-0.027931
C	2.724512	4.391909	-0.027347
C	-0.353271	-5.161371	-0.024241
N	-1.740157	-5.390276	-0.028350
C	-2.724509	-4.391917	-0.027123
O	0.441567	-6.092719	-0.025064
O	-3.910017	-4.700550	-0.030473
O	-0.441562	6.092711	-0.025264
O	3.910019	4.700539	-0.031288
C	2.222618	6.775216	-0.033548
C	-2.222618	-6.775221	-0.033956
C	-3.781468	0.472219	-0.009020
C	-3.330072	1.823530	-0.005397

C	-5.163754	0.202542	-0.002087
C	-6.130284	1.216763	-0.000041
C	-5.663178	2.560728	0.014659
C	-4.316128	2.837982	0.009297
C	3.781468	-0.472230	-0.009313
C	3.330073	-1.823536	-0.005770
C	5.163763	-0.202558	-0.002326
C	6.130294	-1.216764	-0.000501
C	5.663178	-2.560724	0.014124
C	4.316131	-2.837986	0.008802
N	7.482909	-0.933882	-0.016015
N	-7.482843	0.933860	-0.015317
C	8.453454	-2.004012	0.150192
C	7.930409	0.445393	0.084917
C	-8.453553	2.004176	0.148461
C	-7.930394	-0.445439	0.084942
H	2.106849	-4.301715	-0.017775
H	-4.224510	-2.260996	-0.024525
H	4.224513	2.260989	-0.025020
H	-2.106845	4.301708	-0.017507
H	1.353175	7.428389	-0.030058
H	2.842964	6.954242	0.848019
H	2.832850	6.950910	-0.922881
H	-1.353160	-7.428383	-0.035323
H	-2.838928	-6.955909	0.850151
H	-2.836905	-6.949265	-0.920767
H	-5.493253	-0.825250	0.004747
H	-6.363978	3.386341	0.032019
H	-4.019196	3.880166	0.021431
H	5.493237	0.825239	0.004835
H	6.363966	-3.386346	0.031353
H	4.019204	-3.880172	0.020866
H	8.363288	-2.753330	-0.646144
H	9.458877	-1.583644	0.093109
H	8.353234	-2.519426	1.117506
H	7.536209	1.050501	-0.741059
H	7.623649	0.919231	1.029927
H	9.019640	0.473836	0.026357

H	-8.354105	2.521013	1.115087
H	-8.362788	2.752361	-0.648898
H	-9.458918	1.583695	0.091265
H	-7.537234	-1.050073	-0.741920
H	-7.622554	-0.919944	1.029240
H	-9.019694	-0.473718	0.027747

**(iii) *N,N'*-Bis(2,6-diisopropylphenyl)-4,13-bis(dimethylamino)benzo[*a,j*]coronene  
-1,8,9,16-tetracarboxylic acid bisimides (15b)**

C	-2.429123	3.091727	-0.000082
C	-2.475727	1.675576	-0.000064
C	-1.248102	0.960498	-0.000053
C	-0.002188	1.661104	-0.000053
C	-0.004120	3.077648	-0.000052
C	-1.233980	3.776936	-0.000046
C	1.245325	0.963678	-0.000074
C	2.470600	1.682586	-0.000110
C	2.419965	3.098475	-0.000189
C	1.223343	3.781774	-0.000128
C	-1.248464	-0.474087	-0.000052
C	0.001469	-1.172506	-0.000108
C	1.249796	-0.470919	-0.000091
C	-2.472267	-1.196109	-0.000021
C	-2.418894	-2.608622	-0.000002
C	-1.222938	-3.294812	-0.000094
C	0.003392	-2.589165	-0.000171
C	1.232120	-3.289950	-0.000350
C	2.426592	-2.601877	-0.000323
C	2.475941	-1.189083	-0.000133
C	1.243063	5.266301	-0.000203
N	-0.006950	5.908871	0.000204
C	-1.249875	5.259820	-0.000113
O	-2.283472	5.916293	-0.000433
O	2.285004	5.909143	-0.000531
C	-1.243823	-4.777325	-0.000046
N	0.006236	-5.420108	-0.000425
C	1.249181	-4.770870	-0.000568
O	-2.286408	-5.420586	0.000245
O	2.283385	-5.427772	-0.000801
C	-0.041741	7.375135	0.000240
C	0.040967	-6.886166	-0.000585
C	3.743722	-0.463995	0.000005
C	3.728150	0.960957	-0.000054
C	4.976700	-1.144171	0.000205

C	6.207238	-0.473752	0.000282
C	6.174935	0.949083	0.000155
C	4.977432	1.625082	0.000008
N	7.406580	-1.155863	0.000487
C	8.664471	-0.427708	0.000513
C	-3.730988	0.950086	-0.000078
C	-3.742323	-0.474912	-0.000016
C	-4.982220	1.610553	-0.000117
C	-6.177738	0.931050	-0.000088
C	-6.205814	-0.491879	-0.000040
C	-4.973295	-1.158660	0.000039
C	7.414924	-2.608886	0.001035
N	-7.403089	-1.177608	-0.000105
C	-7.407069	-2.630651	0.001081
C	-8.663176	-0.453256	0.000707
H	-3.333000	3.687519	-0.000109
H	3.322553	3.695971	-0.000285
H	-3.319707	-3.208614	0.000078
H	3.328701	-3.200164	-0.000525
H	0.986235	7.729803	0.005567
H	-0.568017	7.733137	-0.888024
H	-0.577614	7.732350	0.882986
H	-0.987085	-7.240673	-0.001853
H	0.573235	-7.243717	-0.885421
H	0.570964	-7.244120	0.885486
H	4.976751	-2.223595	0.000319
H	7.095719	1.519638	0.000214
H	5.012994	2.708152	-0.000036
H	8.771178	0.209091	0.889899
H	9.489407	-1.141646	0.000420
H	8.771090	0.209182	-0.888807
H	-5.020873	2.693523	-0.000154
H	-7.100202	1.498890	-0.000082
H	-4.970232	-2.238073	0.000124
H	6.915991	-3.020251	-0.887747
H	8.447065	-2.962193	0.001375
H	6.915634	-3.019565	0.889933
H	-6.906402	-3.040826	-0.887264



H	-6.907036	-3.039510	0.890413
H	-8.438143	-2.987062	0.000930
H	-8.771691	0.182584	0.890569
H	-8.771826	0.183925	-0.888142
H	-9.485952	-1.169682	0.000175

**(iv) Phenothiazine-fused PBI (18)**

C	2.460976	-2.817887	0.192895
C	2.491265	-1.403584	0.186334
C	1.257317	-0.699574	0.187439
C	0.019495	-1.416406	0.189543
C	0.038434	-2.832586	0.193551
C	1.275025	-3.519885	0.195728
C	-1.237218	-0.733987	0.189232
C	-2.453218	-1.469131	0.193351
C	-2.385557	-2.883618	0.197988
C	-1.180453	-3.551213	0.197872
C	1.237221	0.733985	0.189236
C	-0.019491	1.416404	0.189547
C	-1.257314	0.699571	0.187435
C	2.453221	1.469128	0.193351
C	2.385561	2.883615	0.197947
C	1.180456	3.551210	0.197870
C	-0.038431	2.832583	0.193570
C	-1.275021	3.519882	0.195738
C	-2.460972	2.817884	0.192861
C	-2.491262	1.403581	0.186322
C	-3.743576	0.662805	0.182657
C	-3.720967	-0.760812	0.190727
C	3.743580	-0.662808	0.182669
C	3.720971	0.760809	0.190739
C	4.992398	-1.320422	0.155904
C	6.194813	-0.630848	0.179954
C	6.168723	0.786766	0.214541
C	4.958459	1.448389	0.194474
C	-4.992394	1.320418	0.155896
C	-6.194810	0.630845	0.179936
C	-6.168721	-0.786769	0.214509
C	-4.958456	-1.448391	0.194446
N	7.409505	-1.314917	0.186168
C	8.603825	-0.795809	-0.336742
C	8.840270	0.589457	-0.347673
S	7.677568	1.709024	0.415080

N	-7.409499	1.314917	0.186147
C	-8.603829	0.795814	-0.336741
C	-8.840274	-0.589452	-0.347689
S	-7.677563	-1.709034	0.415030
C	-1.173971	-5.034368	0.203719
N	0.078783	-5.664868	0.205340
C	1.317753	-5.003752	0.201855
C	1.173975	5.034366	0.203629
N	-0.078780	5.664864	0.205740
C	-1.317750	5.003749	0.201858
C	9.580816	-1.657793	-0.849902
C	10.779370	-1.152359	-1.350758
C	11.005494	0.223776	-1.374264
C	10.027808	1.090427	-0.882797
C	-9.580831	1.657805	-0.849868
C	-10.779394	1.152379	-1.350710
C	-11.005517	-0.223756	-1.374235
C	-10.027822	-1.090413	-0.882798
O	2.371115	-5.628056	0.203264
O	-2.197948	-5.704606	0.207251
O	2.197951	5.704605	0.206721
O	-2.371109	5.628058	0.202926
C	0.065652	-7.132006	0.211634
C	-0.065651	7.132000	0.212061
H	3.370629	-3.404557	0.198629
H	-3.279554	-3.494371	0.201747
H	3.279557	3.494368	0.201639
H	-3.370625	3.404555	0.198550
H	5.033461	-2.403492	0.119896
H	4.976929	2.531481	0.198911
H	-5.033457	2.403489	0.119902
H	-4.976926	-2.531484	0.198872
H	7.327947	-2.322128	0.131689
H	-7.327940	2.322128	0.131677
H	9.396813	-2.730144	-0.849954
H	11.529098	-1.838565	-1.733719
H	11.931920	0.624385	-1.774102
H	10.188541	2.164754	-0.901201

H	-9.396829	2.730157	-0.849906
H	-11.529129	1.838591	-1.733645
H	-11.931951	-0.624359	-1.774061
H	-10.188556	-2.164740	-0.901215
H	-0.457683	-7.493151	1.100214
H	-0.462552	-7.500582	-0.670955
H	1.098654	-7.471671	0.210404
H	0.461837	7.492874	1.098241
H	0.458398	7.500874	-0.672928
H	-1.098655	7.471644	0.215458