

(19) 日本国特許庁(JP)

再公表特許(A1)

(11) 国際公開番号

W02007/102255

発行日 平成21年7月23日(2009.7.23)

(43) 国際公開日 平成19年9月13日(2007.9.13)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
<b>C07F 7/08 (2006.01)</b>	C O 7 F 7/08 C	4 H O 4 9
<b>C07F 15/00 (2006.01)</b>	C O 7 F 15/00 A	4 H O 5 0

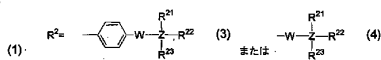
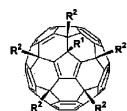
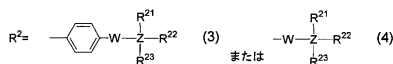
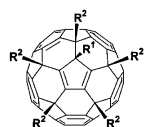
審査請求 有 予備審査請求 未請求 (全 32 頁)

出願番号 特願2008-503749 (P2008-503749)	(71) 出願人 503360115 独立行政法人科学技術振興機構 埼玉県川口市本町4丁目1番8号
(21) 国際出願番号 PCT/JP2006/322409	
(22) 国際出願日 平成18年11月2日(2006.11.2)	
(31) 優先権主張番号 特願2006-61143 (P2006-61143)	(74) 代理人 100092783 弁理士 小林 浩
(32) 優先日 平成18年3月7日(2006.3.7)	(74) 代理人 100095360 弁理士 片山 英二
(33) 優先権主張国 日本国(JP)	(74) 代理人 100114409 弁理士 古橋 伸茂
	(74) 代理人 100104282 弁理士 鈴木 康仁
	(72) 発明者 中村 栄一 東京都文京区本駒込5-3-3-1001
	(72) 発明者 松尾 豊 東京都中央区佃2-2-11-1611 最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 フラーレン誘導体

(57) 【要約】

下記式(1)

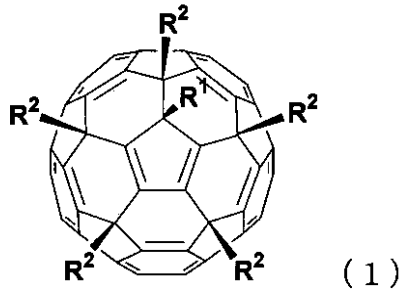


[式(1)中、R<sup>1</sup>は置換基を有してもよい有機基または水素原子であり、式(2)および(3)中、Wは、単結合、C<sub>1</sub>~C<sub>11</sub>のアルキレン、C<sub>2</sub>~C<sub>12</sub>のアルケニレン、またはC<sub>2</sub>~C<sub>12</sub>のアルキニレンであり、これらのアルキレン、アルケニレンまたはアルキニレンにおいて任意の-CH<sub>2</sub>-は-O-、-S-、-COO-、もしくは-O-CO-で置き換えられてもよく、Zは第4B属に属する元素であり、R<sup>21</sup>~R<sup>23</sup>はそれぞれ独立に置換基を有してもよいC<sub>1</sub>~C<sub>20</sub>アルキル基、置換基を有してもよいC<sub>2</sub>~C<sub>15</sub>アルケニル基または置換基を有してもよいC<sub>2</sub>~C<sub>15</sub>アルキニル基を示す。]で表されるフラーレン誘導体。

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

下記式 (1)



10

[ 式中、 $R^1$  は置換基を有してもよい有機基または水素原子であり、  
 $R^2$  はそれぞれ独立して下記式 (3) または下記式 (4) で表される基



20

( 式中、 $W^1$  は  $C_2 \sim C_{12}$  のアルキニレンであり、このアルキニレンにおいて任意の  $-CH_2-$  は  $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-C(=O)O-$ 、もしくは  $-O-C(=O)-$  で置き換えられてもよく、 $W^2$  は、単結合、 $C_1 \sim C_{11}$  のアルキレン、 $C_2 \sim C_{12}$  のアルケニレン、または  $C_2 \sim C_{12}$  のアルキニレンであり、これらのアルキレン、アルケニレンまたはアルキニレンにおいて任意の  $-CH_2-$  は  $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-C(=O)O-$ 、もしくは  $-O-C(=O)-$  で置き換えられてもよく、 $R^{21} \sim R^{25}$  はそれぞれ独立に置換基を有してもよい  $C_1 \sim C_{20}$  アルキル基、置換基を有してもよい  $C_2 \sim C_{15}$  アルケニル基または置換基を有してもよい  $C_2 \sim C_{15}$  アルキニル基を示し、 $R^{26}$  は置換基を有してもよい  $C_4 \sim C_{20}$  アルキル基、置換基を有してもよい  $C_4 \sim C_{15}$  アルケニル基または置換基を有してもよい  $C_4 \sim C_{15}$  アルキニル基を示す。 )

30

である。]

で表されるフラーレン誘導体。

## 【請求項 2】

$R^1$  は、置換基が導入されてもよい  $C_1 \sim C_{20}$  炭化水素基、置換基が導入されてもよい  $C_1 \sim C_{20}$  アルコキシ基、置換基が導入されてもよい  $C_6 \sim C_{20}$  アリールオキシ基、置換基が導入されてもよいアミノ基、置換基が導入されてもよいシリル基、置換基が導入されてもよいアルキルチオ基 ( $-SY^1$ 、式中、 $Y^1$  は置換基が導入されてもよい  $C_1 \sim C_{20}$  アルキル基を示す。)、置換基が導入されてもよいアリールチオ基 ( $-SY^2$ 、式中、 $Y^2$  は置換基が導入されてもよい  $C_6 \sim C_{18}$  アリール基を示す。)、置換基が導入されてもよいアルキルスルホニル基 ( $-SO_2Y^3$ ；式中、 $Y^3$  は置換基が導入されてもよい  $C_1 \sim C_{20}$  アルキル基を示す。)、置換基が導入されてもよいアリールスルホニル基 ( $-SO_2Y^4$ 、式中、 $Y^4$  は置換基が導入されてもよい  $C_6 \sim C_{18}$  アリール基を示す。) である、請求項 1 に記載のフラーレン誘導体。

40

## 【請求項 3】

$R^1$  は、置換基を有してもよい  $C_1 \sim C_{10}$  アルキル基、置換基を有してもよい  $C_1 \sim C_{10}$  アルケニル基、または、置換基を有してもよい  $C_1 \sim C_{10}$  アルキニル基である、請求項 1 に記載のフラーレン誘導体。

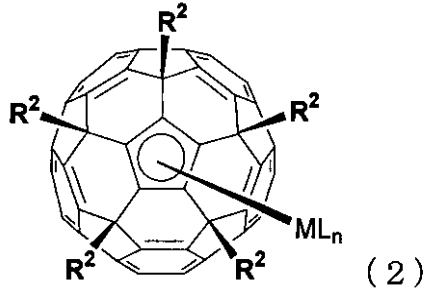
## 【請求項 4】

50

R<sup>1</sup> は、エステル基、カルボキシル基、アミド基、アルキン基、トリメチルシリル基、トリメチルシリルエチニル基、アリール基、アミノ基、ホスホニル基、チオ基、カルボニル基、ニトロ基、スルホ基、イミノ基、ハロゲン基およびアルコキシ基からなる群から選ばれる1以上の置換基を有する、請求項1～3のいずれかに記載のフラレン誘導体。

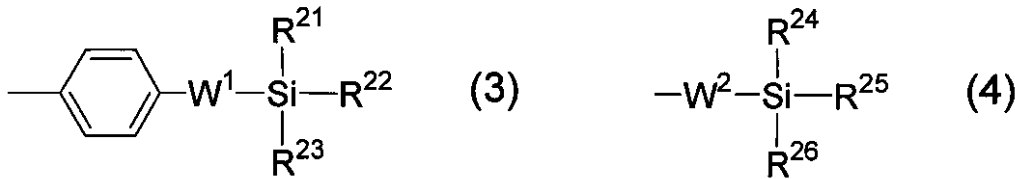
【請求項5】

下記式(2)



10

[ 式中、R<sup>1</sup> は置換基を有してもよい有機基または水素原子であり、  
R<sup>2</sup> はそれぞれ独立して下記式(3)または下記式(4)で表される基



20

( 式中、W<sup>1</sup> はC<sub>2</sub>～C<sub>12</sub>のアルキニレンであり、このアルキニレンにおいて任意の-CH<sub>2</sub>-は-O-、-S-、-C(=O)O-、もしくは-O-C(=O)-で置き換えられてもよく、W<sup>2</sup> は、単結合、C<sub>1</sub>～C<sub>11</sub>のアルキレン、C<sub>2</sub>～C<sub>12</sub>のアルケニレン、またはC<sub>2</sub>～C<sub>12</sub>のアルキニレンであり、これらのアルキレン、アルケニレンまたはアルキニレンにおいて任意の-CH<sub>2</sub>-は-O-、-S-、-C(=O)O-、もしくは-O-C(=O)-で置き換えられてもよく、R<sup>21</sup>～R<sup>25</sup>はそれぞれ独立に置換基を有してもよいC<sub>1</sub>～C<sub>20</sub>アルキル基、置換基を有してもよいC<sub>2</sub>～C<sub>15</sub>アルケニル基または置換基を有してもよいC<sub>2</sub>～C<sub>15</sub>アルキニル基を示し、R<sup>26</sup>は置換基を有してもよいC<sub>4</sub>～C<sub>20</sub>アルキル基、置換基を有してもよいC<sub>4</sub>～C<sub>15</sub>アルケニル基または置換基を有してもよいC<sub>4</sub>～C<sub>15</sub>アルキニル基を示す。 )

30

である。]

で表されるフラレン誘導体。

【請求項6】

Mが遷移金属である、請求項5に記載のフラレン誘導体。

【請求項7】

Mが8～10族の遷移金属である、請求項5に記載のフラレン誘導体。

40

【請求項8】

MがFe、RuまたはOsであり、nが0～5の整数であり、Lがハロゲン原子、アルコキシ基、アルキル基、アルキン基またはシクロペンタジエニル基である、請求項5に記載のフラレン誘導体。

【請求項9】

W<sup>1</sup>が-C-C-である、請求項1～8に記載のフラレン誘導体。

【請求項10】

W<sup>2</sup>が単結合、C<sub>1</sub>～C<sub>4</sub>のアルキレン、C<sub>2</sub>～C<sub>4</sub>のアルケニレン、またはC<sub>2</sub>～C<sub>4</sub>のアルキニレンである、請求項1～8に記載のフラレン誘導体。

【請求項11】

50

$R^{21}$ 、 $R^{22}$ 、 $R^{24}$  および  $R^{25}$  がメチル基である、請求項 1 ~ 10 のいずれかに記載のフラレン誘導体。

【請求項 12】

請求項 1 ~ 11 に記載のフラレン誘導体であって、結晶状態において層状の構造を有することを特徴とするフラレン誘導体。

【請求項 13】

請求項 1 ~ 11 に記載のフラレン誘導体であって、液晶状態において層状の構造を有することを特徴とするフラレン誘導体。

【請求項 14】

中間相を有する、請求項 1 ~ 13 に記載のフラレン誘導体。

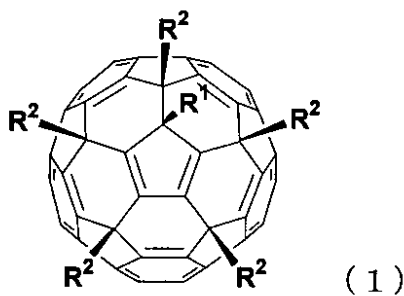
10

【請求項 15】

請求項 1 ~ 14 のいずれかに記載のフラレン誘導体を含み、中間相を有する組成物。

【請求項 16】

下記式 (1)



20

[ 式中、 $R^1$  は置換基を有してもよい有機基または水素原子であり、

$R^2$  はそれぞれ独立して、置換基が導入されてもよい  $C_1 \sim C_{20}$  炭化水素基、置換基が導入されてもよい  $C_1 \sim C_{20}$  アルコキシ基、置換基が導入されてもよい  $C_6 \sim C_{20}$  アリールオキシ基、置換基が導入されてもよいアミノ基、置換基が導入されてもよいシリル基、置換基が導入されてもよいアルキルチオ基 (  $-SY^1$ 、式中、 $Y^1$  は置換基が導入されてもよい  $C_1 \sim C_{20}$  アルキル基を示す。 )、置換基が導入されてもよいアリールチオ基 (  $-SY^2$ 、式中、 $Y^2$  は置換基が導入されてもよい  $C_6 \sim C_{18}$  アリール基を示す。 )、置換基が導入されてもよいアルキルスルホニル基 (  $-SO_2Y^3$ ；式中、 $Y^3$  は置換基が導入されてもよい  $C_1 \sim C_{20}$  アルキル基を示す。 )、置換基が導入されてもよいアリールスルホニル基 (  $-SO_2Y^4$ 、式中、 $Y^4$  は置換基が導入されてもよい  $C_6 \sim C_{18}$  アリール基を示す。 ) である。 ]

30

で表されるフラレン誘導体であって、結晶状態または液晶状態において層状の構造を有することを特徴とするフラレン誘導体。

【請求項 17】

$R^1$  は、置換基が導入されてもよい  $C_1 \sim C_{20}$  炭化水素基、置換基が導入されてもよい  $C_1 \sim C_{20}$  アルコキシ基、置換基が導入されてもよい  $C_6 \sim C_{20}$  アリールオキシ基、置換基が導入されてもよいアミノ基、置換基が導入されてもよいシリル基、置換基が導入されてもよいアルキルチオ基 (  $-SY^1$ 、式中、 $Y^1$  は置換基が導入されてもよい  $C_1 \sim C_{20}$  アルキル基を示す。 )、置換基が導入されてもよいアリールチオ基 (  $-SY^2$ 、式中、 $Y^2$  は置換基が導入されてもよい  $C_6 \sim C_{18}$  アリール基を示す。 )、置換基が導入されてもよいアルキルスルホニル基 (  $-SO_2Y^3$ ；式中、 $Y^3$  は置換基が導入されてもよい  $C_1 \sim C_{20}$  アルキル基を示す。 )、置換基が導入されてもよいアリールスルホニル基 (  $-SO_2Y^4$ 、式中、 $Y^4$  は置換基が導入されてもよい  $C_6 \sim C_{18}$  アリール基を示す。 ) である、請求項 16 に記載のフラレン誘導体。

40

【請求項 18】

$R^1$  は、置換基を有してもよい  $C_1 \sim C_{10}$  アルキル基、置換基を有してもよい  $C_1 \sim C_{10}$  アルケニル基、または、置換基を有してもよい  $C_1 \sim C_{10}$  アルキニル基である、請

50

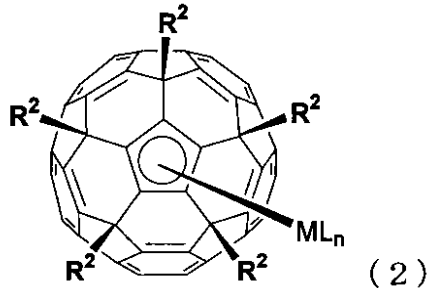
求項 16 に記載のフラレン誘導体。

【請求項 19】

$R^1$  は、エステル基、カルボキシル基、アミド基、アルキン基、トリメチルシリル基、トリメチルシリルエチニル基、アリール基、アミノ基、ホスホニル基、チオ基、カルボニル基、ニトロ基、スルホ基、イミノ基、ハロゲノ基およびアルコキシ基からなる群から選ばれる 1 以上の置換基を有する、請求項 16 ~ 18 のいずれかに記載のフラレン誘導体。

【請求項 20】

下記式 (2)



(式中、 $R^2$  はそれぞれ独立して、置換基が導入されてもよい  $C_1 \sim C_{20}$  炭化水素基、置換基が導入されてもよい  $C_1 \sim C_{20}$  アルコキシ基、置換基が導入されてもよい  $C_6 \sim C_{20}$  アリールオキシ基、置換基が導入されてもよいアミノ基、置換基が導入されてもよいシリル基、置換基が導入されてもよいアルキルチオ基 ( $-SY^1$ 、式中、 $Y^1$  は置換基が導入されてもよい  $C_1 \sim C_{20}$  アルキル基を示す。)、置換基が導入されてもよいアリールチオ基 ( $-SY^2$ 、式中、 $Y^2$  は置換基が導入されてもよい  $C_6 \sim C_{18}$  アリール基を示す。)、置換基が導入されてもよいアルキルスルホニル基 ( $-SO_2Y^3$ ；式中、 $Y^3$  は置換基が導入されてもよい  $C_1 \sim C_{20}$  アルキル基を示す。)、置換基が導入されてもよいアリールスルホニル基 ( $-SO_2Y^4$ 、式中、 $Y^4$  は置換基が導入されてもよい  $C_6 \sim C_{18}$  アリール基を示す。)であり、M は金属原子であり、L は M の配位子であり、n は L の数である。)

で表されるフラレン誘導体であって、結晶状態または液晶状態において層状の構造を有することを特徴とするフラレン誘導体。

【請求項 21】

M が遷移金属である、請求項 20 に記載のフラレン誘導体。

【請求項 22】

M が 8 ~ 10 族の遷移金属である、請求項 20 に記載のフラレン誘導体。

【請求項 23】

M が Fe、Ru または Os であり、n が 0 ~ 5 の整数であり、L がハロゲン原子、アルコキシ基、アルキル基、アルキン基またはシクロペンタジエニル基である、請求項 20 に記載のフラレン誘導体。

【請求項 24】

$R^2$  は置換基を有してもよい  $C_1 \sim C_{10}$  アルキル基または置換基を有してもよいアリール基である、請求項 16 ~ 23 のいずれかに記載のフラレン誘導体。

【請求項 25】

$R^2$  が、エステル基、カルボキシル基、アミド基、アルキン基、トリメチルシリル基、トリメチルシリルエチニル基、アリール基、アミノ基、ホスホニル基、チオ基、カルボニル基、ニトロ基、スルホ基、イミノ基、ハロゲノ基およびアルコキシ基からなる群から選ばれる 1 以上の置換基を有する、請求項 16 ~ 24 のいずれかに記載のフラレン誘導体。

【請求項 26】

$R^2$  が、エステル基、アミド基、アルキン基、トリメチルシリル基、トリメチルシリルエチニル基およびアリール基からなる群から選ばれる 1 以上の置換基を有する、請求項 16 ~ 24 のいずれかに記載のフラレン誘導体。

【請求項 27】

10

20

30

40

50

中間相を有する、請求項 16 ~ 26 のいずれかに記載のフラレン誘導体。

【請求項 28】

請求項 16 ~ 27 のいずれかに記載のフラレン誘導体を含み、中間相を有する組成物。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、フラレン誘導体に関する。

【背景技術】

【0002】

炭素原子が球状またはラグビーボール状に配置して形成される炭素クラスター（以下、「フラレン」ともいう）の合成法が確立されて以来、フラレンに関する研究が精力的に展開されている。その結果、数多くのフラレン誘導体が合成されてきた。

このようなフラレン誘導体の具体例として、フラレン骨格に5個の有機基が結合したフラレン誘導体（以下、単に、「5重付加フラレン誘導体」ともいう）の合成方法について報告されている（たとえば、特開平10-167994号公報、特開平11-255509号公報、*J. Am. Chem. Soc.*, 118, 12850 (1996), *Org. Lett.*, 2, 1919 (2000), *Chem. Lett.*, 1098 (2000)）。

また、フラレンを配位子とした金属含有フラレン誘導体は、金属の性質に基づく電子的挙動が付与されているため、電気化学的な素子に応用できるとして期待されており、アリアル5重付加型誘導体から導かれるフラレンのシクロペンタジエニル金属錯体などが報告されている（特開平11-255509号公報）。

このような電気化学的な素子に用いることができる電荷輸送特性や光電子物性に優れた機能性材料は、素子作製の容易さや大面積化などの点から、固体と液体の中間相（メソフェーズ）を有する材料が注目されており、フラレン誘導体を含む液晶配合材料などが提案されている（特開2003-146915号公報、特開2004-331848号公報）。具体的には、シャトルコック状の分子形状を有するフラレン誘導体を基にした炭素クラスター誘導体の液晶性の発現が報告されている（特開2003-146915号公報）。このシャトルコック状のフラレン誘導体は、通常のディスコティック系のフラレン誘導体と異なり、コニカルな分子としてカップスタック型の積層をしているため（*Nature*, Vol. 4, 419, 681 - (2002)）、ディスコティック系に比べて安定な柱状の分子配列構造を持っており、液晶材料としての用途が期待されている。

しかしながら、シャトルコック型フラレン誘導体は柱状構造であるため、等方相への転移温度が低く、再配列しにくいという問題点があり、液晶材料に用いることが困難であった。

また、液晶フラレン-フェロセンダイアドやフラレン液晶性 dendrimer は層状構造を有することが知られているが、フラレン骨格に嵩高い基を付加する必要があるため、目的物を収率良く得ることが困難であった。

【発明の開示】

【0003】

上記の状況の下、新規なフラレン誘導体が望まれていた。具体的には、たとえば、結晶状態または液晶状態において層状構造を有するフラレン誘導体が求められている。また、たとえば、液晶材料に用いることができるフラレン誘導体が求められている。

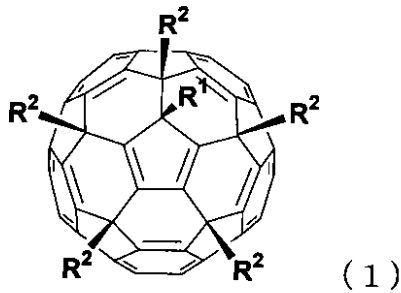
[1] 下記式(1)

10

20

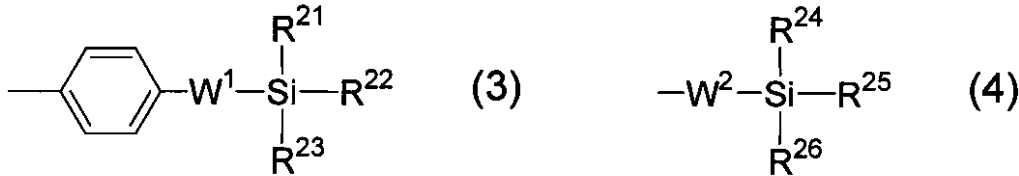
30

40



[ 式中、 $R^1$  は置換基を有してもよい有機基または水素原子であり、  
 $R^2$  はそれぞれ独立して下記式 (3) または下記式 (4) で表される基

10



( 式中、 $W^1$  は  $C_2 \sim C_{12}$  のアルキニレンであり、このアルキニレンにおいて任意の  $-CH_2-$  は  $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-C(=O)O-$ 、もしくは  $-O-C(=O)-$  で置き換えられてもよく、 $W^2$  は、単結合、 $C_1 \sim C_{11}$  のアルキレン、 $C_2 \sim C_{12}$  のアルケニレン、または  $C_2 \sim C_{12}$  のアルキニレンであり、これらのアルキレン、アルケニレンまたはアルキニレンにおいて任意の  $-CH_2-$  は  $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-C(=O)O-$ 、もしくは  $-O-C(=O)-$  で置き換えられてもよく、 $R^{21} \sim R^{25}$  はそれぞれ独立に置換基を有してもよい  $C_1 \sim C_{20}$  アルキル基、置換基を有してもよい  $C_2 \sim C_{15}$  アルケニル基または置換基を有してもよい  $C_2 \sim C_{15}$  アルキニル基を示し、 $R^{26}$  は置換基を有してもよい  $C_4 \sim C_{20}$  アルキル基、置換基を有してもよい  $C_4 \sim C_{15}$  アルケニル基または置換基を有してもよい  $C_4 \sim C_{15}$  アルキニル基を示す。 )  
 である。 ]

20

で表されるフラレン誘導体。

[ 2 ]  $R^1$  は、置換基が導入されてもよい  $C_1 \sim C_{20}$  炭化水素基、置換基が導入されてもよい  $C_1 \sim C_{20}$  アルコキシ基、置換基が導入されてもよい  $C_6 \sim C_{20}$  アリールオキシ基、置換基が導入されてもよいアミノ基、置換基が導入されてもよいシリル基、置換基が導入されてもよいアルキルチオ基 (  $-SY^1$ 、式中、 $Y^1$  は置換基が導入されてもよい  $C_1 \sim C_{20}$  アルキル基を示す。 )、置換基が導入されてもよいアリールチオ基 (  $-SY^2$ 、式中、 $Y^2$  は置換基が導入されてもよい  $C_6 \sim C_{18}$  アリール基を示す。 )、置換基が導入されてもよいアルキルスルホニル基 (  $-SO_2Y^3$ ；式中、 $Y^3$  は置換基が導入されてもよい  $C_1 \sim C_{20}$  アルキル基を示す。 )、置換基が導入されてもよいアリールスルホニル基 (  $-SO_2Y^4$ 、式中、 $Y^4$  は置換基が導入されてもよい  $C_6 \sim C_{18}$  アリール基を示す。 ) である、 [ 1 ] に記載のフラレン誘導体。

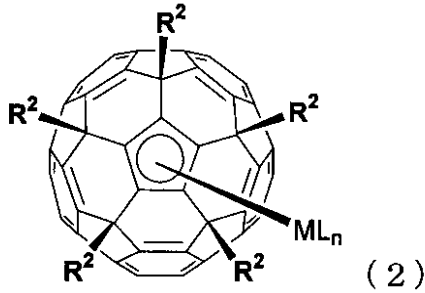
30

[ 3 ]  $R^1$  は、置換基を有してもよい  $C_1 \sim C_{10}$  アルキル基、置換基を有してもよい  $C_1 \sim C_{10}$  アルケニル基、または、置換基を有してもよい  $C_1 \sim C_{10}$  アルキニル基である、 [ 1 ] に記載のフラレン誘導体。

40

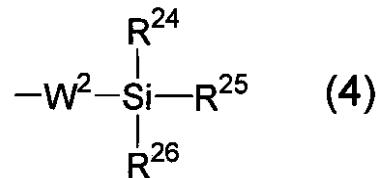
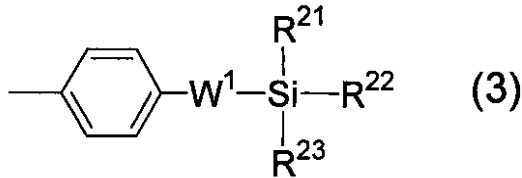
[ 4 ]  $R^1$  は、エステル基、カルボキシル基、アミド基、アルキン基、トリメチルシリル基、トリメチルシリルエチニル基、アリール基、アミノ基、ホスホニル基、チオ基、カルボニル基、ニトロ基、スルホ基、イミノ基、ハロゲノ基およびアルコキシ基からなる群から選ばれる 1 以上の置換基を有する、 [ 1 ] ~ [ 3 ] のいずれかに記載のフラレン誘導体。

[ 5 ] 下記式 ( 2 )



[ 式中、 $R^1$  は置換基を有してもよい有機基または水素原子であり、  
 $R^2$  はそれぞれ独立して下記式 (3) または下記式 (4) で表される基

10



( 式中、 $W^1$  は  $C_2 \sim C_{12}$  のアルキニレンであり、このアルキニレンにおいて任意の  $-CH_2-$  は  $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-C(=O)O-$ 、もしくは  $-O-C(=O)-$  で置き換えられてもよく、 $W^2$  は、単結合、 $C_1 \sim C_{11}$  のアルキレン、 $C_2 \sim C_{12}$  のアルケニレン、または  $C_2 \sim C_{12}$  のアルキニレンであり、これらのアルキレン、アルケニレンまたはアルキニレンにおいて任意の  $-CH_2-$  は  $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-C(=O)O-$ 、もしくは  $-O-C(=O)-$  で置き換えられてもよく、 $R^{21} \sim R^{25}$  はそれぞれ独立に置換基を有してもよい  $C_1 \sim C_{20}$  アルキル基、置換基を有してもよい  $C_2 \sim C_{15}$  アルケニル基または置換基を有してもよい  $C_2 \sim C_{15}$  アルキニル基を示し、 $R^{26}$  は置換基を有してもよい  $C_4 \sim C_{20}$  アルキル基、置換基を有してもよい  $C_4 \sim C_{15}$  アルケニル基または置換基を有してもよい  $C_4 \sim C_{15}$  アルキニル基を示す。 )

20

である。 ]

で表されるフラーレン誘導体。

30

[ 6 ] M が遷移金属である、[ 5 ] に記載のフラーレン誘導体。

[ 7 ] M が 8 ~ 10 族の遷移金属である、[ 5 ] に記載のフラーレン誘導体。

[ 8 ] M が Fe、Ru または Os であり、n が 0 ~ 5 の整数であり、L がハロゲン原子、アルコキシ基、アルキル基、アルキン基またはシクロペンタジエニル基である、[ 5 ] に記載のフラーレン誘導体。

[ 9 ]  $W^1$  が  $-C-C-$  である、[ 1 ] ~ [ 8 ] に記載のフラーレン誘導体。

[ 10 ]  $W^2$  が単結合、 $C_1 \sim C_4$  のアルキレン、 $C_2 \sim C_4$  のアルケニレン、または  $C_2 \sim C_4$  のアルキニレンである、[ 1 ] ~ [ 8 ] に記載のフラーレン誘導体。

[ 11 ]  $R^{21}$ 、 $R^{22}$ 、 $R^{24}$  および  $R^{25}$  がメチル基である、[ 1 ] ~ [ 10 ] のいずれかに記載のフラーレン誘導体。

40

[ 12 ] [ 1 ] ~ [ 11 ] に記載のフラーレン誘導体であって、結晶状態において層状の構造を有することを特徴とするフラーレン誘導体。

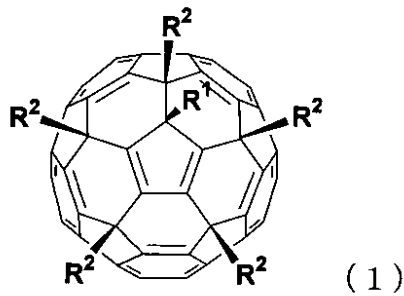
[ 13 ] [ 1 ] ~ [ 11 ] に記載のフラーレン誘導体であって、液晶状態において層状の構造を有することを特徴とするフラーレン誘導体。

[ 14 ] 中間相を有する、[ 1 ] ~ [ 13 ] に記載のフラーレン誘導体。

[ 15 ] [ 1 ] ~ [ 14 ] のいずれかに記載のフラーレン誘導体を含み、中間相を有する組成物。

[ 16 ] 下記式 (1)





[ 式中、 $R^1$  は置換基を有してもよい有機基または水素原子であり、  
 $R^2$  はそれぞれ独立して、置換基が導入されてもよい $C_1 \sim C_{20}$ 炭化水素基、置換基が  
 導入されてもよい $C_1 \sim C_{20}$ アルコキシ基、置換基が導入されてもよい $C_6 \sim C_{20}$ アリ  
 ールオキシ基、置換基が導入されてもよいアミノ基、置換基が導入されてもよいシリル  
 基、置換基が導入されてもよいアルキルチオ基(  $-SY^1$ 、式中、 $Y^1$  は置換基が導入さ  
 れてもよい $C_1 \sim C_{20}$ アルキル基を示す。)、置換基が導入されてもよいアリールチオ  
 基(  $-SY^2$ 、式中、 $Y^2$  は置換基が導入されてもよい $C_6 \sim C_{18}$ アリール基を示す。  
 )、置換基が導入されてもよいアルキルスルホニル基(  $-SO_2Y^3$ ；式中、 $Y^3$  は置換  
 基が導入されてもよい $C_1 \sim C_{20}$ アルキル基を示す。)、置換基が導入されてもよいア  
 リールスルホニル基(  $-SO_2Y^4$ 、式中、 $Y^4$  は置換基が導入されてもよい $C_6 \sim C_{1$   
 $_8$ アリール基を示す。)である。]

10

20

で表されるフラレン誘導体であって、結晶状態または液晶状態において層状の構造を有  
 することを特徴とするフラレン誘導体。

[ 17 ]  $R^1$  は、置換基が導入されてもよい $C_1 \sim C_{20}$ 炭化水素基、置換基が導入さ  
 れてもよい $C_1 \sim C_{20}$ アルコキシ基、置換基が導入されてもよい $C_6 \sim C_{20}$ アリール  
 オキシ基、置換基が導入されてもよいアミノ基、置換基が導入されてもよいシリル基、置  
 換基が導入されてもよいアルキルチオ基(  $-SY^1$ 、式中、 $Y^1$  は置換基が導入されても  
 よい $C_1 \sim C_{20}$ アルキル基を示す。)、置換基が導入されてもよいアリールチオ基(  $-$   
 $SY^2$ 、式中、 $Y^2$  は置換基が導入されてもよい $C_6 \sim C_{18}$ アリール基を示す。)、置  
 換基が導入されてもよいアルキルスルホニル基(  $-SO_2Y^3$ ；式中、 $Y^3$  は置換基が導  
 入されてもよい $C_1 \sim C_{20}$ アルキル基を示す。)、置換基が導入されてもよいアリール  
 スルホニル基(  $-SO_2Y^4$ 、式中、 $Y^4$  は置換基が導入されてもよい $C_6 \sim C_{18}$ アリ  
 ール基を示す。)である、[ 16 ]に記載のフラレン誘導体。

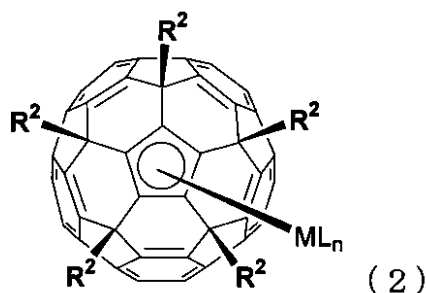
30

[ 18 ]  $R^1$  は、置換基を有してもよい $C_1 \sim C_{10}$ アルキル基、置換基を有してもよ  
 い $C_1 \sim C_{10}$ アルケニル基、または、置換基を有してもよい $C_1 \sim C_{10}$ アルキニル基  
 である、[ 16 ]に記載のフラレン誘導体。

[ 19 ]  $R^1$  は、エステル基、カルボキシル基、アミド基、アルキン基、トリメチルシリ  
 ル基、トリメチルシリルエチニル基、アリール基、アミノ基、ホスホニル基、チオ基、  
 カルボニル基、ニトロ基、スルホ基、イミノ基、ハロゲノ基およびアルコキシ基からなる  
 群から選ばれる1以上の置換基を有する、[ 16 ] ~ [ 18 ]のいずれかに記載のフラ  
 レン誘導体。

40

[ 20 ] 下記式( 2 )



( 式中、 $R^2$  はそれぞれ独立して、置換基が導入されてもよい $C_1 \sim C_{20}$ 炭化水素基、

50

置換基が導入されてもよい $C_1 \sim C_{20}$ アルコキシ基、置換基が導入されてもよい $C_6 \sim C_{20}$ アリールオキシ基、置換基が導入されてもよいアミノ基、置換基が導入されてもよいシリル基、置換基が導入されてもよいアルキルチオ基( -SY<sup>1</sup>、式中、Y<sup>1</sup>は置換基が導入されてもよい $C_1 \sim C_{20}$ アルキル基を示す。)、置換基が導入されてもよいアリールチオ基( -SY<sup>2</sup>、式中、Y<sup>2</sup>は置換基が導入されてもよい $C_6 \sim C_{18}$ アリール基を示す。)、置換基が導入されてもよいアルキルスルホニル基( -SO<sub>2</sub>Y<sup>3</sup>；式中、Y<sup>3</sup>は置換基が導入されてもよい $C_1 \sim C_{20}$ アルキル基を示す。)、置換基が導入されてもよいアリールスルホニル基( -SO<sub>2</sub>Y<sup>4</sup>、式中、Y<sup>4</sup>は置換基が導入されてもよい $C_6 \sim C_{18}$ アリール基を示す。)であり、Mは金属原子であり、LはMの配位子であり、nはLの数である。) 10

で表されるフラレン誘導体であって、結晶状態または液晶状態において層状の構造を有することを特徴とするフラレン誘導体。

[ 2 1 ] Mが遷移金属である、[ 2 0 ]に記載のフラレン誘導体。

[ 2 2 ] Mが8～10族の遷移金属である、[ 2 0 ]に記載のフラレン誘導体。

[ 2 3 ] MがFe、RuまたはOsであり、nが0～5の整数であり、Lがハロゲン原子、アルコキシ基、アルキル基、アルキン基またはシクロペンタジエニル基である、[ 2 0 ]に記載のフラレン誘導体。

[ 2 4 ] R<sup>2</sup>は置換基を有してもよい $C_1 \sim C_{10}$ アルキル基または置換基を有してもよいアリール基である、[ 1 6 ]～[ 2 3 ]のいずれかに記載のフラレン誘導体。

[ 2 5 ] R<sup>2</sup>が、エステル基、カルボキシル基、アミド基、アルキン基、トリメチルシリル基、トリメチルシリルエチニル基、アリール基、アミノ基、ホスホニル基、チオ基、カルボニル基、ニトロ基、スルホ基、イミノ基、ハロゲノ基およびアルコキシ基からなる群から選ばれる1以上の置換基を有する、[ 1 6 ]～[ 2 4 ]のいずれかに記載のフラレン誘導体。 20

[ 2 6 ] R<sup>2</sup>が、エステル基、アミド基、アルキン基、トリメチルシリル基、トリメチルシリルエチニル基およびアリール基からなる群から選ばれる1以上の置換基を有する、[ 1 6 ]～[ 2 4 ]のいずれかに記載のフラレン誘導体。

[ 2 7 ] 中間相を有する、[ 1 6 ]～[ 2 6 ]のいずれかに記載のフラレン誘導体。

[ 2 8 ] [ 1 6 ]～[ 2 7 ]のいずれかに記載のフラレン誘導体を含み、中間相を有する組成物。 30

本発明の好ましい態様によれば、高い収率で層状の構造を有するフラレン誘導体の結晶を得ることができる。また、本発明の好ましい態様のフラレン誘導体は、等方相への転移温度が高く、再配列しやすい特性を有する。

[ 図面の簡単な説明 ]

図1は、化合物10の構造を示す。

図2は、化合物10の結晶のDSC測定結果を示す。

図3は、化合物10のX線構造解析を示す。

図4は、化合物10Aの構造を示す。

図5は、化合物12の構造を示す。

図6は、化合物13の構造を示す。 40

図7は、化合物14のDSC測定結果を示す。

図8は、化合物15のDSC測定結果を示す。

【発明を実施するための最良の形態】

【 0 0 0 4 】

以下、本発明の方法を具体的に説明する。

#### 1. フラレン誘導体

本発明のフラレン誘導体は、上記式(1)または上記式(2)で表されるフラレン誘導体である。ここで、フラレンとは、炭素原子が球状またはラグビーボール状に配置して形成される炭素クラスターの総称であり(現代化学2000年6月号46頁, Chemical Reviews, 98, 2527(1998)参照)、たとえば、フラレ 50

ン $C_{60}$ （いわゆるバックミンスター・フラレン）、フラレン $C_{70}$ 、フラレン $C_{76}$ 、フラレン $C_{78}$ 、フラレン $C_{82}$ 、フラレン $C_{84}$ 、フラレン $C_{90}$ 、フラレン $C_{94}$ 、フラレン $C_{96}$ 等が挙げられる。

### 1.1 (1)式で表されるフラレン誘導体

(1)式中、 $R^1$ はそれぞれ独立して、置換基を有してもよい有機基または水素原子である。

好ましくは、 $R^1$ は置換基が導入されてもよい $C_1 \sim C_{20}$ 炭化水素基、置換基が導入されてもよい $C_1 \sim C_{20}$ アルコキシ基、置換基が導入されてもよい $C_6 \sim C_{20}$ アリーロキシ基、置換基が導入されてもよいアミノ基、置換基が導入されてもよいシリル基、置換基が導入されてもよいアルキルチオ基（ $-SY^1$ 、式中、 $Y^1$ は置換基が導入されてもよい $C_1 \sim C_{20}$ アルキル基を示す。）、置換基が導入されてもよいアリールチオ基（ $-SY^2$ 、式中、 $Y^2$ は置換基が導入されてもよい $C_6 \sim C_{18}$ アリール基を示す。）、置換基が導入されてもよいアルキルスルホニル基（ $-SO_2Y^3$ 、式中、 $Y^3$ は置換基が導入されてもよい $C_1 \sim C_{20}$ アルキル基を示す。）、置換基が導入されてもよいアリールスルホニル基（ $-SO_2Y^4$ 、式中、 $Y^4$ は置換基が導入されてもよい $C_6 \sim C_{18}$ アリール基を示す。）である。これらの中でも、 $R^1$ は置換基を有する $C_1 \sim C_{10}$ アルキル基または置換基を有さないアリール基であることが好ましい。

また、 $R^1$ が、エステル基、カルボキシル基、アミド基、アルキン基、トリメチルシリル基、トリメチルシリルエチニル基、アリール基、アミノ基、ホスホニル基、チオ基、カルボニル基、ニトロ基、スルホ基、イミノ基、ハロゲノ基およびアルコキシ基からなる群から選ばれる1以上の置換基を有することができる。これらの置換基の中でもエステル基、アミド基、アルキン基、トリメチルシリル基、トリメチルシリルエチニル基およびアリール基からなる群から選ばれる1以上の置換基が好ましい。また、 $R^1$ に導入される置換基の数は、0または1であることが好ましい。

また、(1)式中、 $R^2$ はそれぞれ独立して、置換基が導入されてもよい $C_1 \sim C_{20}$ 炭化水素基、置換基が導入されてもよい $C_1 \sim C_{20}$ アルコキシ基、置換基が導入されてもよい $C_6 \sim C_{20}$ アリーロキシ基、置換基が導入されてもよいアミノ基、置換基が導入されてもよいシリル基、置換基が導入されてもよいアルキルチオ基（ $-SY^1$ 、式中、 $Y^1$ は置換基が導入されてもよい $C_1 \sim C_{20}$ アルキル基を示す。）、置換基が導入されてもよいアリールチオ基（ $-SY^2$ 、式中、 $Y^2$ は置換基が導入されてもよい $C_6 \sim C_{18}$ アリール基を示す。）、置換基が導入されてもよいアルキルスルホニル基（ $-SO_2Y^3$ ；式中、 $Y^3$ は置換基が導入されてもよい $C_1 \sim C_{20}$ アルキル基を示す。）、置換基が導入されてもよいアリールスルホニル基（ $-SO_2Y^4$ 、式中、 $Y^4$ は置換基が導入されてもよい $C_6 \sim C_{18}$ アリール基を示す。）である。式(1)中、少なくとも1つの $R^2$ はそれぞれ独立して上記式(3)または上記式(4)で表される基であることが好ましい。さらに、(1)式中の5つの $R^2$ のうち、1~5の範囲で、できるだけ多くの $R^2$ がそれぞれ独立して上記式(3)または上記式(4)で表される基であることが好ましい。すなわち、(1)式中の5つの $R^2$ のうち、より多くの $R^2$ が上記式(3)または上記式(4)で表される基であることが好ましく、5つの $R^2$ が上記式(3)または上記式(4)で表される基であることが特に好ましい。さらには、5つの $R^2$ が上記式(3)で表される基だけである、または、上記式(4)で表される基だけであることが最も好ましい。

式(3)中、 $W^1$ は $C_2 \sim C_{12}$ のアルキニレンであり、このアルキニレンにおいて任意の $-CH_2-$ は $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-COO-$ 、もしくは $-OCO-$ で置き換えられてもよい。 $W^1$ が $-C-C-$ であると、好ましい態様のフラレン誘導体が層状構造を有するので好ましい。

式(4)中、 $R^{24}$ と $R^{25}$ はそれぞれ独立に置換基を有してもよい $C_1 \sim C_{20}$ アルキル基、置換基を有してもよい $C_2 \sim C_{15}$ アルケニル基または置換基を有してもよい $C_2 \sim C_{15}$ アルキニル基を示す。また、 $R^{26}$ は置換基を有してもよい $C_4 \sim C_{20}$ アルキル基、置換基を有してもよい $C_4 \sim C_{15}$ アルケニル基または置換基を有してもよい $C_4 \sim C_{15}$ アルキニル基を示すと、好ましい態様のフラレン誘導体が層状構造を有する

10

20

30

40

50

ので好ましい。

(1)式で表されるフラレン誘導体は、結晶構造を有することが好ましい。さらに、結晶構造が層構造であることが、さらに好ましい。

式(1)で表される金属含有フラレン誘導体は、本発明の金属含有フラレン誘導体のみからなる場合や、その他の物質を含む組成物とした場合に、中間相(メソフェーズ)となりうる。ここで、中間相とは、柔粘性結晶または液晶の状態をいう。

サーモトロピック系の中間相を示す炭素クラスター誘導体では、ある温度範囲に加熱もしくは冷却することにより中間相を得ることができる。通常、中間相状態まで加熱した後、徐冷することにより分子が自発的に配向、集積した炭素クラスター誘導体を得ることができる。この際、層状の結晶構造を有するフラレン誘導体では、再配列がし易く、均一性の高い配向状態が得られるとともに、柱状構造よりも安定で高温まで液晶相が保たれるという利点がある。

本明細書において、「 $C_1 \sim C_{20}$ 炭化水素基」の炭化水素基は、飽和若しくは不飽和の非環式であってもよいし、飽和若しくは不飽和の環式であってもよい。 $C_1 \sim C_{20}$ 炭化水素基が非環式の場合には、線状でもよいし、枝分かれでもよい。「 $C_1 \sim C_{20}$ 炭化水素基」には、 $C_1 \sim C_{20}$ アルキル基、 $C_2 \sim C_{20}$ アルケニル基、 $C_2 \sim C_{20}$ アルキニル基、 $C_4 \sim C_{20}$ アルキルジエニル基、 $C_6 \sim C_{18}$ アリール基、 $C_7 \sim C_{20}$ アルキルアリール基、 $C_7 \sim C_{20}$ アリールアルキル基、 $C_4 \sim C_{20}$ シクロアルキル基、 $C_4 \sim C_{20}$ シクロアルケニル基、( $C_3 \sim C_{10}$ シクロアルキル) $C_1 \sim C_{10}$ アルキル基などが含まれる。

本明細書において、「 $C_1 \sim C_{20}$ アルキル基」は、 $C_1 \sim C_{10}$ アルキル基であることが好ましく、 $C_1 \sim C_6$ アルキル基であることが更に好ましい。アルキル基の例としては、制限するわけではないが、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、*n*-ブチル、*sec*-ブチル、*tert*-ブチル、ペンチル、ヘキシル、ドデカニル等を挙げることができる。

本明細書において、「 $C_2 \sim C_{20}$ アルケニル基」は、 $C_2 \sim C_{10}$ アルケニル基であることが好ましく、 $C_2 \sim C_6$ アルケニル基であることが更に好ましい。アルケニル基の例としては、制限するわけではないが、ビニル、アリル、プロペニル、イソプロペニル、2-メチル-1-プロペニル、2-メチルアリル、2-ブテニル等を挙げることができる。

本明細書において、「 $C_2 \sim C_{20}$ アルキニル基」は、 $C_2 \sim C_{10}$ アルキニル基であることが好ましく、 $C_2 \sim C_6$ アルキニル基であることが更に好ましい。アルキニル基の例としては、制限するわけではないが、エチニル、プロピニル、ブチニル等を挙げることができる。

本明細書において、「 $C_4 \sim C_{20}$ アルキルジエニル基」は、 $C_4 \sim C_{10}$ アルキルジエニル基であることが好ましく、 $C_4 \sim C_6$ アルキルジエニル基であることが更に好ましい。アルキルジエニル基の例としては、制限するわけではないが、1,3-ブタジエニル等を挙げることができる。

本明細書において、「 $C_6 \sim C_{18}$ アリール基」は、 $C_6 \sim C_{10}$ アリール基であることが好ましい。アリール基の例としては、制限するわけではないが、フェニル、1-ナフチル、2-ナフチル、インデニル、ピフェニル、アントリル、フェナントリル等を挙げることができる。

本明細書において、「 $C_7 \sim C_{20}$ アルキルアリール基」は、 $C_7 \sim C_{12}$ アルキルアリール基であることが好ましい。アルキルアリール基の例としては、制限するわけではないが、*o*-トリル、*m*-トリル、*p*-トリル、2,3-キシリル、2,4-キシリル、2,5-キシリル、*o*-クメニル、*m*-クメニル、*p*-クメニル、メシチル等を挙げることができる。

本明細書において、「 $C_7 \sim C_{20}$ アリールアルキル基」は、 $C_7 \sim C_{12}$ アリールアルキル基であることが好ましい。アリールアルキル基の例としては、制限するわけではないが、ベンジル、フェネチル、ジフェニルメチル、トリフェニルメチル、1-ナフチルメ

10

20

30

40

50

チル、2-ナフチルメチル、2,2-ジフェニルエチル、3-フェニルプロピル、4-フェニルブチル、5-フェニルペンチル等を挙げることができる。

本明細書において、「 $C_4 \sim C_{20}$ シクロアルキル基」は、 $C_4 \sim C_{10}$ シクロアルキル基であることが好ましい。シクロアルキル基の例としては、制限するわけではないが、シクロプロピル、シクロブチル、シクロペンチル、シクロヘキシル等を挙げることができる。

本明細書において、「 $C_4 \sim C_{20}$ シクロアルケニル基」は、 $C_4 \sim C_{10}$ シクロアルケニル基であることが好ましい。シクロアルケニル基の例としては、制限するわけではないが、シクロプロペニル、シクロブテニル、シクロペンテニル、シクロヘキセニル等を挙げることができる。

本明細書において、「 $C_1 \sim C_{20}$ アルコキシ基」は、 $C_1 \sim C_{10}$ アルコキシ基であることが好ましく、 $C_1 \sim C_6$ アルコキシ基であることが更に好ましい。アルコキシ基の例としては、制限するわけではないが、メトキシ、エトキシ、プロポキシ、ブトキシ、ペンチルオキシ等がある。

本明細書において、「 $C_6 \sim C_{20}$ アリーロキシ基」は、 $C_6 \sim C_{10}$ アリーロキシ基であることが好ましい。アリーロキシ基の例としては、制限するわけではないが、フェニロキシ、ナフチロキシ、ビフェニロキシ等を挙げることができる。

本明細書において、「アルキルチオ基(-SY<sup>1</sup>、式中、Y<sup>1</sup>は置換基が導入されてもよい $C_1 \sim C_{20}$ アルキル基を示す。)」及び「アルキルスルホニル基(-SO<sub>2</sub>Y<sup>3</sup>、式中、Y<sup>3</sup>は置換基が導入されてもよい $C_1 \sim C_{20}$ アルキル基を示す。)」において、Y<sup>1</sup>及びY<sup>3</sup>は、 $C_1 \sim C_{10}$ アルキル基であることが好ましく、 $C_1 \sim C_6$ アルキル基であることが更に好ましい。アルキル基の例としては、制限するわけではないが、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、n-ブチル、sec-ブチル、tert-ブチル、ペンチル、ヘキシル、ドデカニル等を挙げることができる。

本明細書において、「アリーロチオ基(-SY<sup>2</sup>、式中、Y<sup>2</sup>は置換基が導入されてもよい $C_6 \sim C_{18}$ アリーロ基を示す。)」及び「アリールスルホニル基(-SO<sub>2</sub>Y<sup>4</sup>、式中、Y<sup>4</sup>は置換基が導入されてもよい $C_6 \sim C_{18}$ アリーロ基を示す。)」において、Y<sup>2</sup>及びY<sup>4</sup>は、 $C_6 \sim C_{10}$ アリーロ基であることが好ましい。アリーロ基の例としては、制限するわけではないが、フェニル、1-ナフチル、2-ナフチル、インデニル、ビフェニル、アントリル、フェナントリル等を挙げることができる。

「 $C_1 \sim C_{20}$ 炭化水素基」、「 $C_1 \sim C_{20}$ アルコキシ基」、「 $C_6 \sim C_{20}$ アリーロキシ基」、「アミノ基」、「シリル基」、「アルキルチオ基」、「アリーロチオ基」、「アルキルスルホニル基」、「アリールスルホニル基」には、置換基が導入されていてもよい。この置換基としては、たとえば、エステル基、カルボキシル基、アミド基、アルキン基、トリメチルシリル基、アミノ基、ホスホニル基、チオ基、カルボニル基、ニトロ基、スルホ基、イミノ基、ハロゲン基、アルコキシ基などを挙げることができる。この場合、置換基は、置換可能な位置に1個以上導入されていてもよく、好ましくは1個~4個導入される。置換基数が2個以上である場合、各置換基は同一であっても異なってもよい。

本明細書において、「置換基が導入されてもよいアミノ基」の例としては、制限するわけではないが、アミノ、ジメチルアミノ、メチルアミノ、メチルフェニルアミノ、フェニルアミノ等がある。

本明細書において、「置換基を有していてもよいシリル基」の例としては、制限するわけではないが、ジメチルシリル、ジエチルシリル、トリメチルシリル、トリエチルシリル、トリメトキシシリル、トリエトキシシリル、ジフェニルメチルシリル、トリフェニルシリル、トリフェノキシシリル、ジメチルメトキシシリル、ジメチルフェノキシシリル、メチルメトキシフェニル等がある。

(1)式で表されるフラーレン誘導体は、結晶構造を有することが好ましい。さらに、結晶構造が層構造であることが、さらに好ましい。また、(1)式で表されるフラーレン誘導体は、液晶中で層構造であることができる。

10

20

30

40

50

## 1.2 (2)式で表されるフラレン誘導体

(2)式中、 $R^2$ はそれぞれ独立して置換基を有してもよい有機基または水素原子であり、Mは金属原子であり、LはMの配位子であり、nはLの数である。

Mは金属原子であれば特に限定されず、典型金属でも遷移金属であってもよい。Mの具体例としては、Li、K、Na、Mg、Al等の典型金属、Ti、Zr、V、Cr、Mo、W、Mn、Re、Fe、Ru、Os、Rh、Ir、Ni、Pd、Pt、Cu、Zn等の遷移金属などが挙げられる。得られるフラレン誘導体を電子材料に用いる場合には、Mは遷移金属であると金属に特有の酸化還元挙動に基づく電子的性質がフラレン骨格に付与されるため好ましく、さらに、遷移金属の中でも、Fe、Ru、Os、Rh、Ir、Ni、Pd、Pt等の8~10族の遷移金属が好ましく、さらにFe、Ru、Os等の8族の遷移金属が好ましい。

nはL(Mの配位子)の数であり、Mの配位子の数としてあり得る整数以下でかつ0以上の数であれば特に限定されないが、0~5の整数であることが好ましい。なお、Lが2以上の場合、配位子Lは互いに同一であっても異なってもよい。

また、Lは水素原子、Cl、Br、I等のハロゲン原子、メトキシ基、エトキシ基等のアルコキシ基、並びに、メチル基、エチル基等のアルキル基、カルボニル基、アルキン基またはシクロペンタジエニル基であることが好ましい。

また、(2)式中の5つの $R^2$ のうち、1~5の範囲で、できるだけ多くの $R^2$ がそれぞれ独立して上記式(3)または上記式(4)で表される基であることが好ましい。すなわち、(1)式中の5つの $R^2$ のうち、より多くの $R^2$ が上記式(3)または上記式(4)で表される基であることが好ましい。

なお、(2)式中の $R^1$ は、上述の通りである。

(2)式で表されるフラレン誘導体は、結晶構造を有することが好ましい。さらに、結晶構造が層構造であることが、さらに好ましい。また、(2)式で表されるフラレン誘導体は、液晶中で層構造であることができる。

式(2)で表される金属含有フラレン誘導体は、本発明の金属含有フラレン誘導体のみからなる場合や、その他の物質を含む組成物とした場合に、中間相となりうる。

サーモトロピック系の中間相を示す炭素クラスター誘導体では、ある温度範囲に加熱もしくは冷却することにより中間相を得ることができる。通常、中間相状態まで加熱した後、徐冷することにより分子が自発的に配向、集積した炭素クラスター誘導体を得ることができる。この際、層状の結晶構造を有するフラレン誘導体では、再配列がし易く、均一性の高い配向状態が得られるとともに、柱状構造よりも安定で高温まで液晶相が保たれるという利点がある。

## 2 本発明のフラレン誘導体の製造方法

式(1)で表されるフラレン誘導体は、たとえば、特開平10-167994号公報、特開平11-255509号公報、特開2002-241323号公報等に記載された方法、またはこれに準ずる方法によって製造できる。

たとえば、トルエン、テトラヒドロフラン、ジクロロベンゼン、またはそれらの混合溶媒などの不活性溶媒中に、 $CuBr \cdot S(CH_3)_2$ などの有機銅試薬を混入し、ジメチルイミダゾリジノンなどの添加剤とグリニャール試薬とを加えて攪拌する。その後、当該反応系に有機溶媒に溶解したフラレンを混入して、本発明のフラレン誘導体は製造される。なお、本発明におけるフラレン誘導体の合成反応の停止は、塩化アンモニウム水溶液などを反応系中に添加することによって行うことができる。

当該反応は、常圧下で、 $-70 \sim 70$ の温度範囲で行われることが好ましく、 $-50 \sim 50$ の温度範囲で行われることがさらに好ましい。

また、反応時間は用いられる溶媒や温度等に依存するが、一般的には、通常、数分~5時間、好ましくは10分~4時間程度で行われる。

また、上記反応系からフラレン誘導体を単離する方法は、特に限定されないが、たとえば反応液をそのままシリカゲルカラムに通すことによって、無機物等の副生成物を除くことによって行われる。必要に応じて、単離した物質について、HPLCや通常のカラム

10

20

30

40

50

クロマトグラフィー等で更に精製し、フラレン誘導体の純度を向上させてもよい。

式(2)で表されるフラレン誘導体は、たとえば、特開平10-167994号公報等に記載された方法、またはこれに準ずる方法によって製造できる。具体的には、式(1)で表されるフラレン誘導体を金属アルコキシドと反応させることによって得られる。

本発明の金属錯体の製造に用いる金属アルコキシドとしては、Li、Kなどのアルカリ金属、Ti、Cu、Ruなどの遷移金属、またはSm(III)などのランタノイドの金属を含む金属アルコキシドを用いることができる。また、金属アルコキシドを構成するアルコキシ基としては、たとえば、C<sub>1</sub>~C<sub>6</sub>アルコキシ基などの低級アルコキシ基を用いることができる。たとえば、メトキシ基、エトキシ基、n-プロポキシ基、イソプロポキシ基、n-ブトキシ基、sec-ブトキシ基、tert-ブトキシ基、ネオペンチルキシ基などを用いることができる。金属アルコキシドとして、たとえば、リチウムtert-ブトキシド、カリウムtert-ブトキシド、タリウムエトキシド、又は銅tert-ブトキシドなどを用いることができる。

10

たとえば、式(1)で表されるフラレン誘導体と金属アルコキシドとの反応は、炭素クラスター誘導体(III)に対して0.5~1.5当量程度、好ましくは約1.0当量の金属アルコキシドを用いて、一般的には、-78~室温程度の温度下に不活性溶媒中で行うことができる。溶媒の種類は反応において不活性であれば特に限定されず、たとえば、テトラヒドロフラン、トルエンなどの溶媒を用いることができる。金属原子に他の配位子を配位させる場合には、リン化合物などの存在下で反応を行うことができる。たとえば、Cu(I)tert-ブトキシドを用いる場合にトリエチルホスフィンなどのホスフィン化合物を添加しておく、ホスフィン化合物が金属原子に対して配位結合した金属錯体が得られる。

20

### 3. 本発明のフラレン誘導体の用途

本発明の好ましい態様のフラレン誘導体は、磁氣的、電氣的、光学的、光科学的、電気化学的特性などの各種特性を有し、中間相などによる分子の配向・集積などにより、各種表示素子、光学素子や光電子変換素子などに利用できる。

本発明の好ましい態様のフラレン誘導体は、中間相への転移温度が高く、再配列しやすいため、液晶材料として、極めて有用である。

また、本発明の好ましい態様の炭素クラスター誘導体を各種素子に使用する場合には、中間相による分子配向を利用した状態で使用する以外に、中間相による分子配向を施した後、固体状態においても使用することができる。

30

本発明の好ましい態様の金属含有フラレン誘導体は、金属原子を有することもでき、金属原子固有の性質が付与される。それによって、たとえば、フラレン骨格に由来する酸化還元挙動に加えて、金属原子の酸化還元挙動に基づく電氣的挙動を利用した電子材料素子等にも利用できる

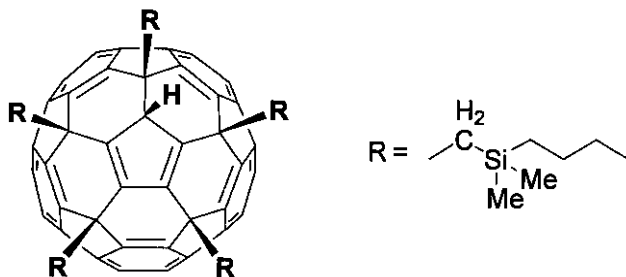
【実施例】

【0005】

以下、実施例により本発明をさらに説明するが、本発明はこれらによって限定されるものではない。

[実施例1] 下記式(10)で表される化合物

40



テトラヒドロフラン 20 mL に臭化銅ジメチルスルフィド錯体 (1.03 g, 5.05

50

mmol)を懸濁させ、0 に保ちながらジメチルイミダゾリジノン(0.54 mL, 4.46 mmol)とBuMe<sub>2</sub>SiCH<sub>2</sub>MgCl(1.03 M THF溶液, 4.33 mL, 4.46 mmol)を加え、攪拌した。5分間攪拌した後にC<sub>60</sub>(200 mg, 0.28 mmol)の1,2-ジクロロベンゼン溶液(25 mL)を加え、25 まで昇温した。1時間攪拌をした後、飽和塩化アンモニウム水溶液0.25 mLを加えた。反応混合物を150 mLのトルエンで希釈し、展開溶媒をトルエンとしてシリカゲルショートパスを通し、副生する銅塩等を除去した。溶媒が5 mL残る程度まで溶媒を留去し、メタノール300 mLを加えて再沈すると、純度約95%の式(10)で示される化合物(以下、「化合物10」等という)が得られた。なお、本明細書中、Meはメチルを示す。単離収率は87%(379 mg)であった。

10

得られた化合物10のNMRおよびUVデータは以下のとおりであった。

<sup>1</sup>H NMR(500 Hz, CDCl<sub>3</sub>): 0.04(s, 6H), 0.09-0.11(overlapping m, 24H), 0.58-0.64(m, 10H), 0.80-0.84(m, 15H), 1.25-1.30(m, 20H), 1.84-2.14(m, 10H), 4.64(s, 1H); <sup>13</sup>C NMR(CDCl<sub>3</sub>): -1.20, -1.16, 13.68, 13.72, 16.23, 16.27, 25.95, 26.01, 26.04, 26.42, 26.45, 29.52, 29.95, 29.83, 52.86, 53.21, 54.79, 63.25, 142.34, 143.14, 143.22, 143.40, 143.64, 144.25, 144.98, 145.16, 145.49, 145.97, 146.24, 146.64, 146.87, 146.93, 147.50, 147.76, 147.78, 147.93, 148.05, 148.42, 148.45, 148.59, 149.80, 154.04, 154.30, 154.45, 157.59  
UV-vis(hexane) max 395, 356, 348, 262, 241, 212.

20

化合物10は、室温で赤色粉末・固体の状態では空气中、室温で安定であった。

また、化合物10のクロロホルム溶液にゆっくりとメタノールを拡散することで、X線結晶構造解析に適する赤色単結晶を得ることができた。そして、得られた、化合物10の結晶の結晶学的データは以下のとおりであった。

晶系: Monoclinic、空間群: P21/c

30

a, 14.4090(7)  
b, 17.2910(8)  
c, 30.0080(12)  
, deg 90.00  
, deg 101.757(3)  
, deg 90.00

体積 V, 3 7319.5(6)

ユニットセル中の分子の数 Z, 4

温度, K 153(2)

結晶の大きさ, mm 0.3 x 0.3 x 0.3

40

独立な反射の数 14605

パラメータ数

R1, wR2(all data) 0.082, 0.135

R, Rw(I > 2.0σ(I)) 0.058, 0.132

GOF on F2 1.158

化合物10の結晶をX線構造解析を行ったところ、その構造は図1のとおりであった。

図1によって、化合物10が結晶中で層構造をもつことを確認できた。

フラーレン誘導体が中間相を有することは、通常DSC(示差走査熱分析)測定により、結晶相から中間相への転移及び中間相から等方相(液相)の転移が観測されることで確認される。そこで、化合物10の結晶について、DSC測定をおこなった。その測定結果

50



は、図 2 に示すとおりであった。

図 2 によって、化合物 10 の誘導体の  $T_c$  (透明点) は 254、 $T_m$  (融点) は 75 であり、75 ~ 254 の範囲で中間相を示すことが確認された。

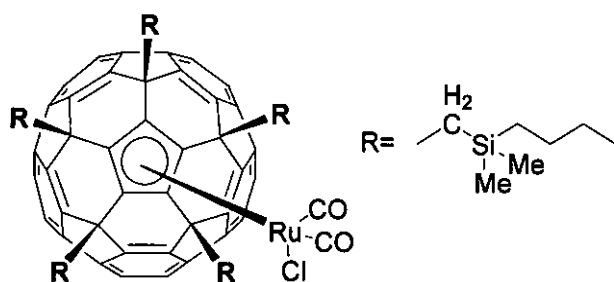
また、200 において化合物 10 の X 線回折測定を行なったところ、得られた結晶学的データは以下のとおりであった。

a, 27.68  
 b, 21.00  
 c, 15.44  
 , deg 90.00  
 , deg 90.00  
 , deg 90.00  
 温度, K 473

10

200 における化合物 10 の X 線構造解析を行ったところ、その構造は、図 3 のとおりであった。これらのデータおよび図によって、化合物 10 の構造が液晶状態において層状の構造を有することが確認できた。

[ 実施例 2 ] 下記式 (10A) で表される化合物



(10A)

20

化合物 10 (200 mg) のテトラヒドロフラン (40 mL) 溶液にカリウム *t*-ブトキシド / THF 溶液 (1 M, 0.26 mL, 0.26 mmol) を 25 で加えた。15 分間攪拌をした後に、 $[RuCl_2(CO)_3]_2$  を加えた。反応混合物をトルエンで希釈し、シリカゲルショートパスを通した後、溶液を留去した。固体を二硫化炭素に溶解し、二硫化炭素とヘキサンとの混合溶媒でシリカゲルカラムクロマトグラフィーを行ない、化合物 10A の赤色微結晶を得た (55 mg, 0.032 mmol, 単離収率 25%)。

30

得られた化合物 10A の NMR および UV データは以下のとおりであった。

$^1H$  NMR (500 Hz,  $CDCl_3$ ): 0.04 (s, 30H), 0.58 (t,  $J = 8.0$  Hz, 10H), 0.80 (t,  $J = 7.0$  Hz, 15H), 1.24 - 1.26 (m, 20H), 2.17 (s, 10H);  $^{13}C$  NMR ( $CDCl_3$ ): -1.33, 13.65, 16.03, 25.84, 26.31, 34.76, 52.99, 115.00, 143.07, 144.03, 147.24, 148.19, 148.66, 152.11, 196.93

UV-vis (hexane)  $\lambda_{max}$  391, 356, 260, 213.

化合物 10A は、室温で赤色粉末・固体の状態では空气中、室温で安定であった。

40

また、化合物 10A のクロロホルム溶液にゆっくりとメタノールを拡散することで、X 線結晶構造解析に適する赤色単結晶を得ることができた。そして、得られた、化合物 10A の結晶の結晶学的データは以下のとおりであった。

晶系: triclinic、空間群: P-1

a, 14.3750 (7)  
 b, 14.5870 (9)  
 c, 19.4600 (12)  
 , deg 96.350 (3)  
 , deg 101.761 (3)  
 , deg 107.106 (3)

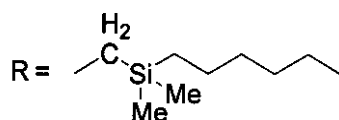
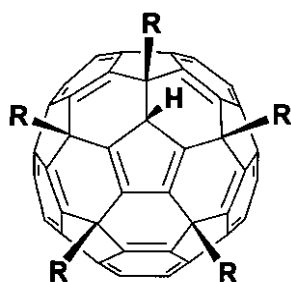
50

体積 V ,	3 3 7 5 4 . 2 ( 4 )
ユニットセル中の分子の数 Z ,	2
温度 , K	1 5 3 ( 2 )
結晶の大きさ , mm	0 . 3 x 0 . 3 x 0 . 3
独立な反射の数	1 3 3 8 5
パラメータ数	9 6 0
R 1 , w R 2 ( a l l d a t a )	0 . 0 8 2 7 , 0 . 1 9 1 6
R , R w ( I > 2 . 0 s ( I ) )	0 . 0 7 3 5 , 0 . 0 . 2 0 7 7
G O F o n F 2	1 . 0 4 5

化合物 1 0 A の結晶を X 線構造解析を行ったところ、その構造は図 4 のとおりであった。図 3 によって、化合物 1 0 A が結晶中で層構造をもつことを確認できた。

10

[ 実施例 3 ] 下記式 ( 1 1 ) で表される化合物



(11)

20

テトラヒドロフラン 2 0 m L に臭化銅ジメチルスルフィド錯体 ( 1 . 0 3 g , 5 . 0 5 m m o l ) を懸濁させ、0 に保ちながらジメチルイミダゾリジノン ( 0 . 5 4 m L , 4 . 4 6 m m o l ) と  $\text{BuMe}_2\text{SiCH}_2\text{MgCl}$  ( 0 . 8 2 M THF 溶液 , 5 . 4 m L , 4 . 4 6 m m o l ) を加え、攪拌した。5 分間攪拌した後に  $\text{C}_{60}$  ( 2 0 0 m g , 0 . 2 8 m m o l ) の 1 , 2 - ジクロロベンゼン溶液 ( 2 5 m L ) を加え、2 5 まで昇温した。1 時間攪拌をした後、飽和塩化アンモニウム水溶液 0 . 2 5 m L を加えた。反応混合物を 1 5 0 m L のトルエンで希釈し、展開溶媒をトルエンとしてシリカゲルショートパスを通し、副生する銅塩等を除去した。溶媒が 5 m L 残る程度まで溶媒を留去し、メタノール 3 0 0 m L を加えて再沈すると、純度約 9 5 % の化合物 1 1 が得られた。単離収率は 8 4 % ( 3 5 0 m g ) であった。

30

得られた化合物 1 1 の NMR および UV データは以下のとおりであった。

$^1\text{H}$  NMR ( 5 0 0 H z ,  $\text{CDCl}_3$  ) : 0 . 0 3 ( s , 6 H ) , 0 . 0 4 - 0 . 1 1 ( o v e r l a p p i n g m , 2 4 H ) , 0 . 5 3 - 0 . 6 2 ( m , 1 0 H ) , 0 . 8 2 - 0 . 8 5 ( m , 1 5 H ) , 1 . 2 0 - 1 . 3 1 ( m , 4 0 H ) , 1 . 8 5 - 2 . 1 5 ( m , 1 0 H ) , 4 . 6 5 ( s , 1 H ) ;  $^{13}\text{C}$  NMR (  $\text{CDCl}_3$  ) : - 1 . 2 0 , - 1 . 1 5 , 1 4 . 1 5 , 1 6 . 5 7 , 1 6 . 6 1 , 2 2 . 6 1 , 2 3 . 7 8 , 2 3 . 8 1 , 2 3 . 8 4 , 2 9 . 5 5 , 2 9 . 9 6 , 3 1 . 4 9 , 3 1 . 5 3 , 3 1 . 5 5 , 3 3 . 2 0 , 3 3 . 2 4 , 3 6 . 8 4 , 5 2 . 8 7 , 5 3 . 2 1 , 5 4 . 7 9 , 6 3 . 2 6 , 1 4 2 . 3 6 , 1 4 3 . 1 5 , 1 4 3 . 2 3 , 1 4 3 . 4 1 , 1 4 3 . 6 5 , 1 4 4 . 2 6 , 1 4 4 . 9 9 , 1 4 5 . 1 7 , 1 4 5 . 4 9 , 1 4 5 . 9 8 , 1 4 6 . 2 5 , 1 4 6 . 6 4 , 1 4 6 . 8 8 , 1 4 6 . 9 3 , 1 4 7 . 4 9 , 1 4 7 . 7 6 , 1 4 7 . 8 0 , 1 4 7 . 9 4 , 1 4 8 . 0 5 , 1 4 8 . 4 2 , 1 4 8 . 4 5 , 1 4 8 . 5 9 , 1 4 9 . 8 2 , 1 5 4 . 0 3 , 1 5 4 . 3 2 , 1 5 4 . 4 7 , 1 5 7 . 6 2

UV - v i s ( h e x a n e ) m a x 3 9 5 , 3 5 6 , 3 4 8 , 2 6 2 , 2 4 1 , 2 1 1 .

40

化合物 1 1 は、室温で赤色粘重な流体であった。固体の状態では空气中、室温で安定であった。

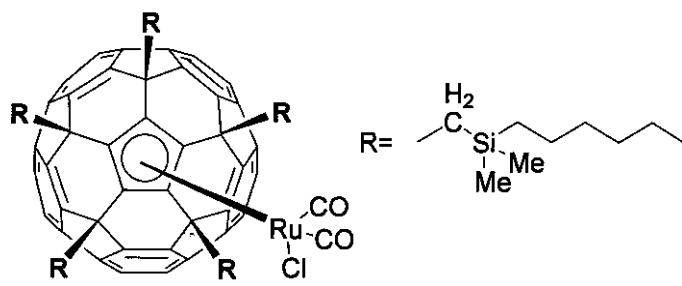
また、偏光顕微鏡観察では光学組織が観察され、化合物 1 1 における中間相の存在が確かめられた。中間相は 1 8 0 まで保たれた。化合物 1 1 を、1 8 0 で 3 時間アニール

50

したところ、偏光顕微鏡観察において、スメクチック相にしばしばみられるバトネ組織が観測された。

また、実施例 1 と同様に、X 線構造解析データにより、化合物 1 1 は結晶中で層構造をもつことが確認された。

[ 実施例 4 ] 下記式 ( 1 1 A ) で表される化合物



10

化合物 1 1 ( 2 0 0 m g ) のテトラヒドロフラン ( 4 0 m L ) 溶液にカリウム t - ブトキシド / T H F 溶液 ( 1 M , 0 . 2 6 m L , 0 . 2 6 m m o l ) を 2 5 ° で加えた。1 5 分間攪拌をした後に、[ R u C l <sub>2</sub> ( C O ) <sub>3</sub> ] <sub>2</sub> ( 1 3 6 m g ) を加えた。反応混合物をトルエンで希釈し、シリカゲルショートパスを通した後、溶液を留去した。固体を二硫化炭素に溶解し、二硫化炭素とヘキサンとの混合溶媒でシリカゲルカラムクロマトグラフィーを行ない、化合物 1 1 A を得た ( 5 0 . 0 m g , 0 . 0 2 9 4 m m o l , 2 3 % ) 。

20

得られた化合物 1 1 A の N M R および U V データは以下のとおりであった。

<sup>1</sup> H N M R ( 5 0 0 H z , C D C l <sub>3</sub> ) : 0 . 0 4 6 ( s , 3 0 H ) , 0 . 5 9 ( t , J = 8 . 0 H z , 1 0 H ) , 0 . 8 5 ( t , J = 7 . 0 H z , 1 5 H ) , 1 . 1 9 - 1 . 5 7 ( m , 4 0 H ) , 2 . 1 8 ( s , 1 0 H ) ; <sup>1</sup> <sup>3</sup> C N M R ( C D C l <sub>3</sub> ) : - 1 . 3 2 , 1 4 . 1 3 , 1 6 . 3 7 , 2 2 . 5 7 , 2 3 . 6 5 , 3 1 . 4 4 , 3 3 . 1 0 , 3 4 . 7 7 , 5 2 . 9 8 , 1 1 4 . 9 9 , 1 4 3 . 0 7 , 1 4 4 . 0 3 , 1 4 7 . 2 4 , 1 4 8 . 1 8 , 1 4 8 . 6 6 , 1 5 2 . 1 1 , 1 9 6 . 9 4

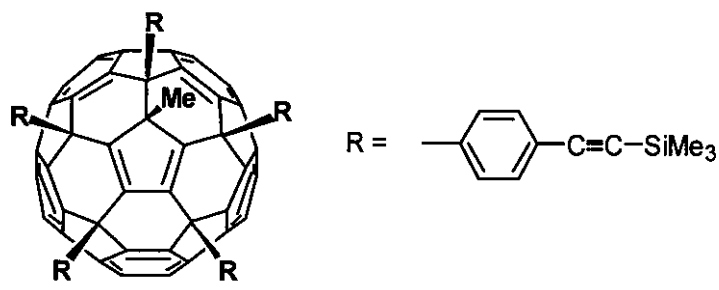
U V - v i s ( h e x a n e ) m a x 3 9 3 , 3 5 6 , 2 6 0 , 2 1 3 .

化合物 1 1 A は、室温で粘重な流体であった。偏光顕微鏡観察では、中間相の存在を示す光学組織が観測された。

30

また、実施例 2 と同様に、X 線構造解析を行ったところ、その構造解析データにより、化合物 1 1 A は結晶中で層構造をもつことが確認された。

[ 実施例 5 ] 下記式 ( 1 2 ) で表される化合物



40

4 - プロモフェニルエチニル)トリメチルシラン ( 6 0 7 m g , 2 . 4 m L ) の T H F 溶液 ( 8 m L ) を削状マグネシウム ( 6 0 m g , 2 . 5 m m o l ) の T H F 懸濁液に滴した。混合液を室温で 3 時間攪拌したのち、臭化銅ジメチルスルフィド錯体 ( 5 1 2 m g , 2 . 5 m m o l ) を加え、有機銅試薬を調製した。1 0 分後に C <sub>60</sub> ( 1 4 4 m g , 0 . 2 m m o l ) の 1 , 2 - ジクロロベンゼン溶液 ( 1 0 m L ) を一気に加えた。室温で 2 時間攪拌した後、ヨウ化メチル ( 1 . 2 4 m L , 2 0 m m o l ) を加えた。室温で三時間攪拌した後、飽和塩化アンモニウム溶液で反応を停止し、トルエンで希釈し、シリカゲルカラムのショートパスにより銅塩を除いた。ろ液を濃縮し、フラッシュカラムクロマトグ

50

ラフィにより化合物 12 (290 mg, 単離収率 91%) を得た。

得られた化合物 12 の NMR データは以下のとおりであった。

$^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ): 0.21 (s, 9H,  $\text{SiMe}_3$ ), 0.28 (s, 18H,  $\text{SiMe}_3$ ), 0.30 (s, 18H,  $\text{SiMe}_3$ ), 1.36 (s, 3H,  $\text{C}_{60}\text{Me}$ ), 7.07 (d,  $J = 8.00\text{ Hz}$ , 2H, ArH), 7.20 (d,  $J = 8.00\text{ Hz}$ , 2H, ArH), 7.44 (d,  $J = 8.00\text{ Hz}$ , 4H, ArH), 7.46 (d,  $J = 8.00\text{ Hz}$ , 4H, ArH), 7.60 (d,  $J = 8.00\text{ Hz}$ , 4H, ArH), 7.71 (d,  $J = 8.00\text{ Hz}$ , 4H, ArH).  $^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ): -0.17 (3C,  $\text{SiMe}_3$ ), -0.06 (6C, 2 $\text{SiMe}_3$ ), -0.02 (6C, 2 $\text{SiMe}_3$ ), 34.35 ( $\text{C}_{60}\text{Me}$ ), 57.95 (2C, 2 $\text{C}_{60}$  (C)), 60.81 (2C, 2 $\text{C}_{60}$  (C)), 62.22 (1C,  $\text{C}_{60}$  (C)), 62.33 (1C,  $\text{C}_{60}$  (CMe)), 95.35 (1C, C C Si), 95.45 (2C, 2C C Si), 95.47 (2C, 2C C Si), 104.07 (1C, C C Si), 104.36 (2C, 2C C Si), 104.51 (2C, 2C C Si), 122.04 (1C, Ar), 122.79 (2C, Ar), 122.95 (2C, Ar), 127.92 (4C, Ar), 128.46 (4C, Ar), 129.54 (2C, Ar), 131.78 (2C, Ar), 132.34 (4C, Ar), 132.62 (4C, Ar), 137.93, 139.58, 142.44, 142.48, 143.50, 143.66, 143.92, 144.12, 144.30, 144.35, 144.45, 144.61, 145.25, 145.47, 147.10, 147.28, 147.30, 147.82, 148.19, 148.26, 148.37, 148.47, 148.71, 148.75, 148.82, 151.31, 152.37, 156.61, 160.64.

10

20

化合物 12 は、室温で橙色粉末、固体の状態では空气中、室温で安定であった。

また、化合物 12 のクロロホルム溶液にゆっくりとメタノールを拡散することで、X線結晶構造解析に適する赤色単結晶を得ることができた。そして、得られた化合物 12 の結晶の結晶学的データは以下のとおりであった。

晶系: triclinic、空間群: P-1

a, 14.449  
b, 17.506  
c, 23.235  
, deg 103.57  
, deg 100.73  
, deg 105.18

30

体積 V, 35318

ユニットセル中の分子の数 Z, 2

温度, K 153 (2)

結晶の大きさ, mm 0.68 x 0.32 x 0.12

独立な反射の数 16452

パラメータ数 1135

40

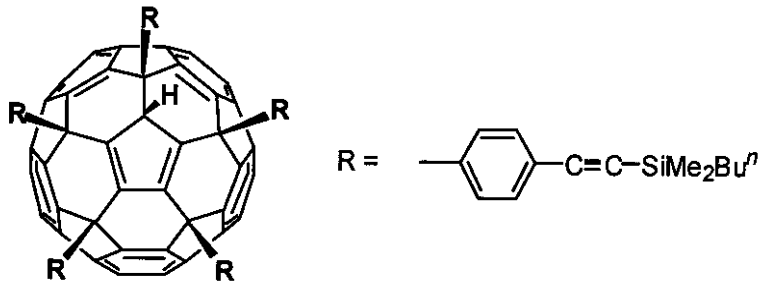
R1, wR2 (all data) 0.2962, 0.4836

R, Rw ( $I > 2.0\sigma(I)$ ) 0.1777, 0.4183

GOF on F2 1.304

化合物 12 の X 線構造解析を行ったところ、その構造は、図 5 のとおりであった。図 5 によって、化合物 12 が結晶中で層構造を持つことを確認できた。

[実施例 6] 下記式 (13) で表される化合物



0 で1-ブロモ-4-エチニルベンゼン(382 mg, 2.0 mmol)のTHF溶液(15 mL)に*i*-プロピルマグネシウムブロミド(0.67 M/THF溶液, 3.10 mL, 2.1 mmol)を滴下した。混合液を20分間攪拌した後、氷水バスを外した。室温で10分間攪拌した後、*n*-ブチルジメチルシリルクロライド(0.69 mL, 4.0 mmol)を加えた。2時間攪拌した後、飽和塩化アンモニウム溶液(5 mL)で反応を停止した。反応混合物を酢酸エチルで抽出し、濃縮した後にフラッシュカラムクロマトグラフィにより精製し、(4-プロモフェニルエチニル)-*n*-ブチルジメチルシラン(530 mg, 単離収率90%)を得た。

得られた(4-プロモフェニルエチニル)-*n*-ブチルエチニルシラン(295 mg, 1.0 mmol)のTHF溶液(4 mL)を削状マグネシウム(26 mg, 1.1 mmol)のTHF懸濁液(2 mL)に滴下した。混合液を室温で3時間攪拌した後に、臭化銅(I)ジメチルスルフィド錯体(225 mg, 1.1 mmol)を加え、有機銅試薬を調製した。10分間攪拌した後に、C<sub>60</sub>(36 mL, 0.05 mmol)の1,2-ジクロロベンゼン溶液(10 mL)を一気に加えた。2時間攪拌した後に、飽和塩化アンモニウム溶液(0.05 mL)で反応を停止した。反応混合物をトルエン(10 mL)で希釈し、シリカゲルカラムを通して銅塩を除いた。ろ液を濃縮し、分取GPCで精製することで、化合物13(78 mg, 単離収率87%)を得た。なお、本明細書中、Buはブチルを示す。

得られた化合物13のNMRデータは以下のとおりであった。

<sup>1</sup>H NMR(CDCl<sub>3</sub>): 0.21(s, 6H, SiMe<sub>2</sub>), 0.24(s, 12H, 2SiMe<sub>2</sub>), 0.26(s, 12H, 2SiMe<sub>2</sub>), 0.73(m, 10H, 5SiCH<sub>2</sub>), 0.93(m, 15H, 5CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 1.40(m, 20H, 10CH<sub>2</sub>), 5.22(s, 1H, C<sub>60</sub>H), 7.28(s, 4H, ArH), 7.32(d, J = 8.55 Hz, 4H, ArH), 7.46(d, J = 8.55 Hz, 4H, ArH), 7.48(d, J = 8.55 Hz, 4H, ArH), 7.68(d, J = 8.55 Hz, 4H, ArH). <sup>13</sup>C NMR(CDCl<sub>3</sub>): -1.73(6C, 3SiMe<sub>2</sub>), 1.01(4C, 2SiMe<sub>2</sub>), 13.84(5C, 5SiCH<sub>2</sub>), 15.84(3C, 3CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 15.86(2C, 2CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 26.02(5C, 5CH<sub>2</sub>), 26.25(3C, 3CH<sub>2</sub>), 26.27(2C, 2CH<sub>2</sub>), 58.60(2C, 2C<sub>60</sub>(C)), 58.72(1C, C<sub>60</sub>(C)), 60.73(2C, 2C<sub>60</sub>(C)), 62.87(1C, C<sub>60</sub>(CH)), 94.74(2C, 2C-C-Si), 94.77(1C, C-C-Si), 94.94(2C, 2C-C-Si), 104.56(1C, C-C-Si), 104.78(2C, 2C-C-Si), 104.86(2C, 2C-C-Si), 122.45(1C, Ar), 122.70(2C, Ar), 122.97(2C, Ar), 127.34(2C, Ar), 127.64(4C, Ar), 127.66(4C, Ar), 132.42(4C, Ar), 132.55(2C, Ar), 132.65(4C, Ar), 139.55, 139.57, 143.24, 143.43, 144.11, 144.23, 144.30, 144.41, 145.13, 145.38, 145.47, 145.61, 145.67, 146.89, 147.07, 147.16, 147.27, 147.74, 148.10, 148.14, 148.25, 148.38, 148.67, 148.77, 148.80

10

20

30

40

50

, 150.90, 151.81, 152.46, 155.54.

化合物13は、室温で橙色粉末。固体の状態では空气中、室温で安定であった。

化合物13のトルエン溶液にゆっくりとエタノールを拡散することで、X線結晶構造解析に適する橙色単結晶を得た。得られた化合物13の結晶の結晶学的データは以下のとおりであった。

晶系：monoclinic、空間群：P21/n

a, 18.564

b, 17.636

c, 32.451

, deg 90.000

, deg 99.671

, deg 90.000

体積 V, 3 10473 (4)

ユニットセル中の分子の数 Z, 4

温度, K 153 (2)

結晶の大きさ, mm 0.75 x 0.45 x 0.20

独立な反射の数 17181

パラメータ数 1107

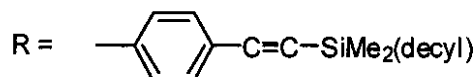
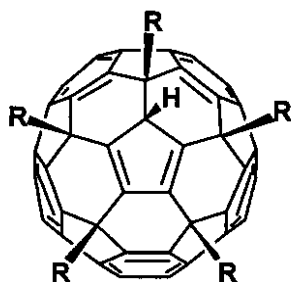
R1, wR2 (all data) 0.2769, 0.5134

R, Rw (I > 2.0σ(I)) 0.1877, 0.4567

GOF on F2 1.701

化合物13の結晶をX線構造解析を行ったところ、その構造は、図6に示すとおりであった。

[実施例7] 下記式(14)で表される化合物



(14)

0 で1-ブロモ-4-エチルベンゼン(382 mg, 2.0 mmol)のTHF溶液(15 mL)にi-プロピルマグネシウムブロミド(0.67 M/THF溶液, 3.10 mL, 2.1 mmol)を滴下した。混合液を20分間攪拌した後、氷水バスを外した。室温で10分間攪拌した後、n-デシルジメチルシリルクロライド(1.5 mL, 4.0 mmol)を加えた。2時間攪拌した後、飽和塩化アンモニウム溶液(5 mL)で反応を停止した。反応混合物を酢酸エチルで抽出し、濃縮した後にフラッシュカラムクロマトグラフィにより精製し、無色液体の(4-デシルフェニルエチニル)-n-ブチルジメチルシラン(646 mg, 単離収率85%)を得た。

得られた(4-デシルフェニルエチニル)-n-ブチルジメチルシラン(529 mg, 1.3 mmol)のTHF溶液(4 mL)を削状マグネシウム(32 mg, 1.3 mmol)のTHF懸濁液(2 mL)に滴下した。混合液を室温で3時間攪拌した後に、臭化銅(I)ジメチルスルフィド錯体(287 mg, 1.4 mmol)を加え、有機銅試薬を調製した。10分間攪拌した後に、C<sub>60</sub>(50 mL, 0.07 mmol)の1,2-ジクロロベンゼン溶液(10 mL)を一気に加えた。2時間攪拌した後に、飽和塩化アンモニウム溶液(0.05 mL)で反応を停止した。反応混合物をトルエン(10 mL)で希釈し、シリカゲルカラムを通して銅塩を除いた。ろ液を濃縮し、分取GPCで精製することで、化合物14(153 mg, 単離収率93%)を得た。

10

20

30

40

50

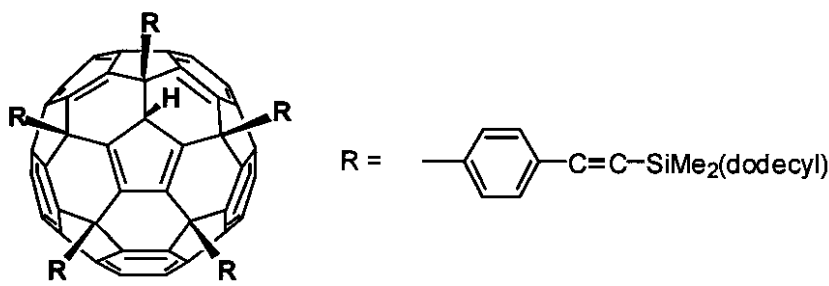
得られた化合物 14 の NMR データは以下のとおりであった。

$^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ): 0.21 (s, 6H,  $\text{SiMe}_2$ ), 0.24 (s, 12H, 2  $\text{SiMe}_2$ ), 0.26 (s, 12H, 2  $\text{SiMe}_2$ ), 0.73 (m, 10H, 5  $\text{SiCH}_2$ ), 0.86 (m, 15H, 5  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 1.20 - 1.50 (m, 100H, 50  $\text{CH}_2$ ), 5.22 (s, 1H,  $\text{C}_{60}\text{H}$ ), 7.29 (s, 4H, ArH), 7.31 (d,  $J = 8.00\text{ Hz}$ , 4H, ArH), 7.45 (d,  $J = 8.00\text{ Hz}$ , 4H, ArH), 7.49 (d,  $J = 8.00\text{ Hz}$ , 4H, ArH), 7.68 (d,  $J = 8.00\text{ Hz}$ , 4H, ArH).  $^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ): -1.72 (10C, 5  $\text{SiMe}_2$ ), 14.13 (5C, 5  $\text{SiCH}_2$ ), 16.09 (5C, 5  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 22.69 (5C, 5  $\text{CH}_2$ ), 23.78 (5C, 5  $\text{CH}_2$ ), 29.32 (m, 10C, 10  $\text{CH}_2$ ), 29.66 (m, 20C, 20  $\text{CH}_2$ ), 31.91 (5C, 5  $\text{CH}_2$ ), 33.29 (5C, 5  $\text{CH}_2$ ), 58.60 (2C, 2  $\text{C}_{60}(\text{C})$ ), 58.72 (1C,  $\text{C}_{60}(\text{C})$ ), 60.73 (2C, 2  $\text{C}_{60}(\text{C})$ ), 62.86 (1C,  $\text{C}_{60}(\text{CH})$ ), 94.75 (2C, 2  $\text{C}-\text{CSi}$ ), 94.96 (3C, 3  $\text{C}-\text{CSi}$ ), 104.54 (1C,  $\text{C}-\text{CSi}$ ), 104.75 (2C, 2  $\text{C}-\text{CSi}$ ), 104.83 (2C, 2  $\text{C}-\text{CSi}$ ), 122.46 (1C, Ar), 122.71 (2C, Ar), 122.98 (2C, Ar), 127.32 (2C, Ar), 127.61 (4C, Ar), 127.63 (4C, Ar), 132.43 (4C, Ar), 132.54 (2C, Ar), 132.65 (4C, Ar), 139.56, 143.25, 143.43, 144.11, 144.22, 144.24, 144.30, 144.25, 144.30, 144.41, 145.13, 145.36, 145.47, 145.61, 145.69, 146.89, 147.09, 147.17, 147.28, 147.75, 148.11, 148.16, 148.26, 148.40, 148.68, 148.79, 148.82, 150.91, 151.83, 152.48, 155.54.

化合物 14 は、室温で橙色粘重な固体。固体の状態では空气中、室温で安定であった  
また、化合物 14 について DSC 測定を行ったところ、その測定結果は、図 7 に示す  
とおりであった。

図 7 によって、化合物 14 の誘導体は 102 と 110 に相転移を持ち、110 以下で中間相を示すことが確認された。

[実施例 8] 下記式 (15) で表される化合物



0 で 1 - ブロモ - 4 - エチニルベンゼン (382 mg, 2.0 mmol) の THF 溶液 (15 mL) に *i* - プロピルマグネシウムプロミド (0.67 M / THF 溶液, 3.10 mL, 3.1 mmol) を滴下した。混合液を 20 分間攪拌した後、氷水バスを外した。室温で 10 分間攪拌した後、*n* - ドデシルジメチルシリルクロライド (1.5 mL, 4.0 mmol) を加えた。2 時間攪拌した後、飽和塩化アンモニウム溶液 (5 mL) で反応を停止した。反応混合物を酢酸エチルで抽出し、濃縮した後にフラッシュカラムクロマトグラフィにより精製し、無色液体の (4 - ドデシルフェニルエチニル) - *n* - ブチルジメチルシラン (627 mg, 単離収率 77%) を得た。

得られた (4 - ドデシルフェニルエチニル) - *n* - ブチルジメチルシラン (492 mg, 1.3 mmol) の THF 溶液 (4 mL) を削状マグネシウム (32 mg, 1.3 m

mol) の THF 懸濁液 (2 mL) に滴下した。混合液を室温で 3 時間攪拌した後に、臭化銅 (I) ジメチルスルフィド錯体 (287 mg, 1.4 mmol) を加え、有機銅試薬を調製した。10 分間攪拌した後に、C<sub>60</sub> (50 mL, 0.07 mmol) の 1,2-ジクロロベンゼン溶液 (10 mL) を一気に加えた。2 時間攪拌した後に、飽和塩化アンモニウム溶液 (0.05 mL) で反応を停止した。反応混合物をトルエン (10 mL) で希釈し、シリカゲルカラムを通して銅塩を除いた。ろ液を濃縮し、分取 GPC で精製することで、化合物 15 (133 mg, 単離収率 86%) を得た。

得られた化合物 15 の NMR データは以下のとおりであった。

<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>): 0.22 (s, 6H, SiMe<sub>2</sub>), 0.25 (s, 12H, 2SiMe<sub>2</sub>), 0.27 (s, 12H, 2SiMe<sub>2</sub>), 0.73 (m, 10H, 5SiCH<sub>2</sub>), 0.85 (m, 15H, 5CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 1.26 - 1.56 (m, 80H, 40CH<sub>2</sub>), 5.22 (s, 1H, C<sub>60</sub>H), 7.29 (s, 4H, ArH), 7.32 (d, J = 8.00 Hz, 4H, ArH), 7.45 (d, J = 8.00 Hz, 4H, ArH), 7.49 (d, J = 8.00 Hz, 4H, ArH), 7.68 (d, J = 8.00 Hz, 4H, ArH). <sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>): -1.74 (4C, 2SiMe<sub>2</sub>), -1.73 (4C, 2SiMe<sub>2</sub>), -1.71 (2C, SiMe<sub>2</sub>), 14.13 (5C, 5SiCH<sub>2</sub>), 16.08 (1C, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 16.12 (4C, 4CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 22.69 (5C, 5CH<sub>2</sub>), 23.76 (3C, 3CH<sub>2</sub>), 23.79 (2C, 2CH<sub>2</sub>), 29.32 (m, 10C, 10CH<sub>2</sub>), 29.66 (m, 10C, 10CH<sub>2</sub>), 31.90 (5C, 5CH<sub>2</sub>), 33.29 (5C, 5CH<sub>2</sub>), 58.58 (2C, 2C<sub>60</sub>(C)), 58.71 (1C, C<sub>60</sub>(C)), 60.72 (2C, 2C<sub>60</sub>(C)), 62.85 (1C, C<sub>60</sub>(CH)), 94.75 (2C, 2C C Si), 94.77 (1C, C C Si), 94.96 (2C, 2C C Si), 104.55 (1C, C C Si), 104.76 (2C, 2C C Si), 104.84 (2C, 2C C Si), 122.45 (1C, Ar), 122.70 (2C, Ar), 122.97 (2C, Ar), 127.31 (2C, Ar), 127.60 (4C, Ar), 127.63 (4C, Ar), 132.42 (4C, Ar), 132.54 (2C, Ar), 132.65 (4C, Ar), 139.54, 139.56, 143.23, 143.42, 144.10, 144.22, 144.23, 144.30, 144.40, 145.12, 145.36, 145.47, 145.60, 145.67, 146.88, 147.07, 147.15, 147.26, 147.74, 148.09, 148.14, 148.24, 148.38, 148.66, 148.77, 148.80, 150.90, 151.81, 152.46, 155.52.

化合物 15 は室温で橙色粘重な固体であった。また、固体の状態では空气中、室温で安定であった。

また、化合物 15 について DSC 測定を行ったところ、その測定結果は、図 8 に示すとおりであった。

図 8 によって、化合物 15 の誘導体は 131 以下で中間相を示すことが確認された。

#### 【産業上の利用可能性】

#### 【0006】

本発明で得られたフラレン誘導体は、たとえば、フラレン骨格の間に有機基が入らない層状の結晶構造を有する規則性の高い秩序構造を有し、柱状構造よりも等方相への転移温度が高く安定であり、液晶材料として有用である。また、本発明で得られたフラレン誘導体は、たとえば、空气中で安定であることから、電子伝導材料や、光機能材料として用いることができる。



## 【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No. PCT/JP2006/322409
<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> C07F7/08(2006.01)i, C07F19/00(2006.01)i, C07F15/00(2006.01)n, C07F17/00(2006.01)n  According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b> Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C07F7/08, C07F19/00, C07F15/00, C07F17/00  Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2007 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2007 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2007  Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) CAPLUS (STN), REGISTRY (STN)		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2004-155674 A (Mitsubishi Chemical Corp.), 03 June, 2004 (03.06.04), (Family: none)	1-28
A	JP 2003-212881 A (Mitsubishi Chemical Corp.), 30 July, 2003 (30.07.03), & EP 1331226 A2 & US 2003/139617 A1	1-28
A	MATSUO, Yutaka et al., Stacking of Molecules Possessing a Fullerene Apex and a Cup-Shaped Cavity Connected by a Silicon Connection, Journal of the American Chemical Society, 2004, 126(2), p.432-433	1-28
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 05 February, 2007 (05.02.07)		Date of mailing of the international search report 13 February, 2007 (13.02.07)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office		Authorized officer
Facsimile No.		Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2006/322409

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	MATSUO, Yutaka et al., Ruthenium(II) Complexes of Pentamethylated [60]Fullerene. Alkyl, Alkynyl, Chloro, Isocyanide, and Phosphine Complexes, Organometallics, 2003, 22(13), p.2554-2563	1-28
A	BIRKETT, Paul R. et al., Arylation of [60] fullerene via electrophilic aromatic substitution involving the electrophile C60Cl6: front side nucleophilic substitution of fullerenes, Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 2: Physical Organic Chemistry, 1997, (6), p.1121-1125	1-28

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2006/322409

**Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)**

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1.  Claims Nos.:  
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:
  
2.  Claims Nos.:  
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:
  
3.  Claims Nos.:  
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

**Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)**

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

The claimed inventions are divided into two groups:

- (1) claims 1-15 relating to compounds in which R<sup>2</sup> is represented by the general formula (3) or (4) and
- (2) claims 16-28 relating to compounds in which R<sup>2</sup> is widely defined and which is characterized by taking a layered state.

There is no relationship between the groups of inventions involving one or more of the same special technical features, so that the groups of inventions are not considered as being so linked as to form a single general inventive concept.

(continued to extra sheet)

1.  As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2.  As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee.
3.  As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:
  
4.  No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

**Remark on Protest**  
the

- The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, payment of a protest fee..
- The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation.
- No protest accompanied the payment of additional search fees.

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

PCT/JP2006/322409

Continuation of Box No.III of continuation of first sheet (2)

Consequently, the number of claimed inventions of this international application is 2.

国際調査報告		国際出願番号 PCT/JP2006/322409									
A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. C07F7/08(2006.01)i, C07F19/00(2006.01)i, C07F15/00(2006.01)n, C07F17/00(2006.01)n											
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. C07F7/08, C07F19/00, C07F15/00, C07F17/00											
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922-1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971-2007年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996-2007年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994-2007年</td> </tr> </table>				日本国実用新案公報	1922-1996年	日本国公開実用新案公報	1971-2007年	日本国実用新案登録公報	1996-2007年	日本国登録実用新案公報	1994-2007年
日本国実用新案公報	1922-1996年										
日本国公開実用新案公報	1971-2007年										
日本国実用新案登録公報	1996-2007年										
日本国登録実用新案公報	1994-2007年										
国際調査で使用了電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語) CAplus (STN), REGISTRY (STN)											
C. 関連すると認められる文献											
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号									
A	JP 2004-155674 A (三菱化学株式会社) 2004.06.03 (ファミリーなし)	1-28									
A	JP 2003-212881 A (三菱化学株式会社) 2003.07.30 & EP 1331226 A2 & US 2003/139617 A1	1-28									
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。											
* 引用文献のカテゴリー		の日の後に公表された文献									
「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの		「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの									
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの		「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの									
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)		「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの									
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献		「&」同一パテントファミリー文献									
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願											
国際調査を完了した日 05.02.2007		国際調査報告の発送日 13.02.2007									
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/JP) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		特許庁審査官 (権限のある職員) 本堂 裕司	4H 9049								
		電話番号 03-3581-1101 内線	3443								

国際調査報告		国際出願番号 PCT/JP2006/322409
C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	MATSUO, Yutaka et al., Stacking of Molecules Possessing a Fullerene Apex and a Cup-Shaped Cavity Connected by a Silicon Connection, Journal of the American Chemical Society, 2004, 126(2), p. 432-433	1-28
A	MATSUO, Yutaka et al., Ruthenium(II) Complexes of Pentamethylated [60]Fullerene. Alkyl, Alkynyl, Chloro, Isocyanide, and Phosphine Complexes, Organometallics, 2003, 22(13), p. 2554-2563	1-28
A	BIRKETT, Paul R. et al., Arylation of [60]fullerene via electrophilic aromatic substitution involving the electrophile C60C16: front side nucleophilic substitution of fullerenes, Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 2: Physical Organic Chemistry, 1997, (6), p. 1121-1125	1-28

国際調査報告

国際出願番号 PCT/JP2006/322409

## 第II欄 請求の範囲の一部の調査ができないときの意見 (第1ページの2の続き)

法第8条第3項 (PCT17条(2)(a)) の規定により、この国際調査報告は次の理由により請求の範囲の一部について作成しなかった。

1.  請求の範囲 \_\_\_\_\_ は、この国際調査機関が調査することを要しない対象に係るものである。つまり、
2.  請求の範囲 \_\_\_\_\_ は、有意義な国際調査をすることができる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、
3.  請求の範囲 \_\_\_\_\_ は、従属請求の範囲であってPCT規則6.4(a)の第2文及び第3文の規定に従って記載されていない。

## 第III欄 発明の単一性が欠如しているときの意見 (第1ページの3の続き)

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるときの国際調査機関は認めた。

請求の範囲に記載された発明はそれぞれ、

- ① 請求の範囲1～15  
R<sup>2</sup>が(3)または(4)で表される化合物に関する発明
- ② 請求の範囲16～28  
R<sup>2</sup>の定義が広く、層状をなすことを特徴とする化合物に関する発明

の群に区分され、それぞれの群の間は共通する特別な技術的特徴を含む関係にないから、単一の一般的発明概念を形成するように連関しているものとは認められない。したがって、請求の範囲に記載されている国際出願の発明の数は2である。

1.  出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求の範囲について作成した。
2.  追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求の範囲について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。
3.  出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求の範囲のみについて作成した。
4.  出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求の範囲について作成した。

## 追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

- 追加調査手数料及び、該当する場合には、異議申立手数料の納付と共に、出願人から異議申立てがあった。
- 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあったが、異議申立手数料が納付命令書に示した期間内に支払われなかった。
- 追加調査手数料の納付を伴う異議申立てがなかった。

様式PCT/ISA/210 (第1ページの続葉(2)) (2005年4月)

## フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), EP(AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW

## 特許法第30条第1項適用申請有り

(72)発明者 鐘 羽武

アメリカ合衆国 ニューヨーク州 14850, イタカ, メープル アベニュー 201, メープルウッド アpartment D12

(72)発明者 村松 彩子

東京都武蔵野市吉祥寺南町3-24-10

Fターム(参考) 4H049 VN01 VQ08 VR24 VS96 VU24 VU29

4H050 AA01 AB91 AB92

(注) この公表は、国際事務局(WIPO)により国際公開された公報を基に作成したものである。なおこの公表に係る日本語特許出願(日本語実用新案登録出願)の国際公開の効果は、特許法第184条の10第1項(実用新案法第48条の13第2項)により生ずるものであり、本掲載とは関係ありません。