

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5072044号
(P5072044)

(45) 発行日 平成24年11月14日(2012.11.14)

(24) 登録日 平成24年8月31日(2012.8.31)

(51) Int.Cl. F I
C O 7 F 15/06 (2006.01) C O 7 F 15/06 C S P
H O 1 M 14/00 (2006.01) H O 1 M 14/00 P

請求項の数 9 (全 14 頁)

(21) 出願番号	特願2009-121429 (P2009-121429)	(73) 特許権者	503360115
(22) 出願日	平成21年5月19日 (2009.5.19)		独立行政法人科学技術振興機構
(65) 公開番号	特開2010-270018 (P2010-270018A)		埼玉県川口市本町四丁目1番8号
(43) 公開日	平成22年12月2日 (2010.12.2)	(74) 代理人	100092783
審査請求日	平成22年2月26日 (2010.2.26)		弁理士 小林 浩
		(74) 代理人	100095360
			弁理士 片山 英二
		(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

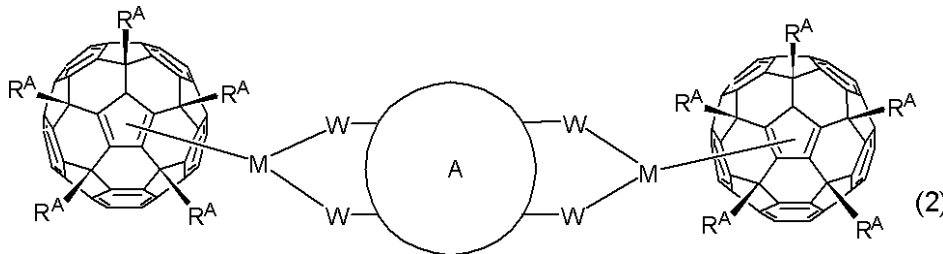
(54) 【発明の名称】 フラーレン誘導体および当該誘導体を含む光電変換材料

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

下記一般式(2)に記載の化合物。

【化1】



(式中、R^A はそれぞれ独立して、水素が F, Cl, Br または I で置換されてもよい炭化水素基であり、

M はそれぞれ独立して周期表第 9 族の金属原子であり；

W はそれぞれ独立して S または Se であり；

A は 電子共役系の環を 2 ~ 12 有する電子供与基であって、少なくとも二重結合または三重結合を有し、ヘテロ原子を 2 ~ 12 有する電子供与基である。)

【請求項2】

M は Co である、請求項 1 に記載の化合物。

【請求項 3】

A に含まれる炭素間二重結合と炭素間三重結合の合計が 1 ~ 6 であり、S または S e を 2 ~ 12 有する請求項 1 または 2 に記載の化合物。

【請求項 4】

A に含まれる環が炭素間二重結合を 1 ~ 4 有する平面型の単環である、請求項 1 または 2 に記載の化合物。

【請求項 5】

前記単環が S または S e を含む複素環である、請求項 4 に記載の化合物。

【請求項 6】

A は、置換基を有していてもよい平面型の縮合環を 1 ~ 6 含む、請求項 1 または 2 に記載の化合物。

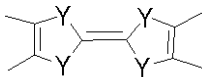
【請求項 7】

前記縮合環が 3 ~ 16 環式の縮合環である、請求項 6 に記載の化合物。

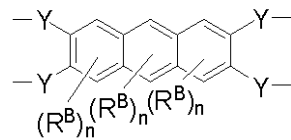
【請求項 8】

A が式 (A1) ~ (A3) のいずれかで表される構造の電子供与性基である、請求項 1 または 2 に記載の化合物。

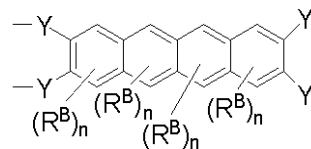
【化 2】



(A1)



(A2)



(A3)

(式 (A1) ~ (A3) 中、Y はそれぞれ独立して S または S e である。また、式 (A2) および (A3) 中、R^B はそれぞれ独立して置換基を有してもよい C₁ ~ C₃₀ 炭化水素基であり、n はそれぞれ独立して 0 ~ 2 の整数である)

【請求項 9】

請求項 1 ~ 8 のいずれかに記載の化合物を含む光電変換材料。

【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。また、本発明は、当該フラレン誘導体を用いた光電材料に関し、たとえば、電子受容体のフラレン誘導体と、電子供与体の化合物とを含む光電変換素子に用いることができる材料に関する。

【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。

【0003】

一般的に、フラレン誘導体は広く拡張した電子系を有する。そしてフラレン誘導体は HOMO - LUMO ギャップが比較的小さく (1.5 ~ 2.0 eV 程度)、かつ、幅広い波長域での光吸収特性と高効率な Singlet-to-Triplet 項間交差を經由した発光特性と

10

20

30

40

50

を有することが特徴的である。また、フラレンは炭素原子のみで構成されていながら、多段階の可逆な酸化還元反応（6電子還元）を示す。このような特性から、フラレン誘導体の応用の可能性は大変幅広く、たとえば、FET、有機EL、太陽電池、触媒等の利用が考えられている。

【0004】

フラレン金属錯体の光吸収特性を利用した光電変換素子に関しては、フラレンの高い電子アクセプター能の性質を利用した人工光合成構築の研究が報告されている。具体的には、フェロセン（電子ドナー）-ポルフィリン（光吸収中心）-フラレン（電子アクセプター）を用いて化学結合を介して連結した分子を金電極上に作製した単分子膜の湿式太陽電池 [Eur. J. Org. Chem. 2445. (1999) (非特許文献1)] や、フラレン金属錯体とポルフィリンを連結した分子をITO電極上に固定した湿式太陽電池 [J. Am. Chem. Soc. 127, 2380, (2005)] (非特許文献2)] などが報告されている。

10

【0005】

しかしながら、これらの太陽電池において、所望の特性を十分に発揮できないという問題点があった。

【先行技術文献】

【非特許文献】

【0006】

【非特許文献1】Eur. J. Org. Chem. 2445. (1999)

【非特許文献2】J. Am. Chem. Soc. 127, 2380, (2005)

20

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

上記の状況の下、たとえば、広い領域の光を吸収できる化合物が求められている。また、たとえば、光電流発生量子効率が高い化合物、および、変換効率の高い光電変換素子が求められている。

【課題を解決するための手段】

【0008】

本発明者等は、金属原子を含有するフラレン誘導体と電子共役系の環を2以上有する化合物とを反応させることによって、新規のフラレン誘導体を合成した。また、本発明者等は、新たなフラレン誘導体が光電変換素子に好適に用いることができることを見出した。

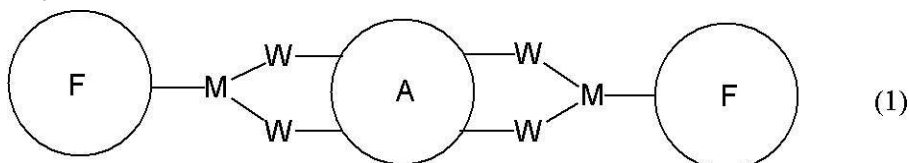
30

本発明は以下のようなフラレン誘導体、および、光学素子や光電変換素子に適応できる光電材料を提供する。

【0009】

[1] 下記一般式(1)に記載の化合物。

【化1】



40

(式中、Fはそれぞれ独立してフラレンまたはフラレン誘導体であり；

Mはそれぞれ独立してCo、RhまたはIrであり；

Wはそれぞれ独立してSまたはSeであり；

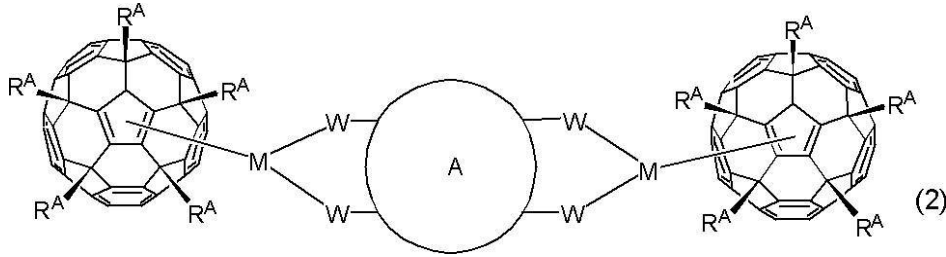
Aは4価の電子供与基である。)

[2] Fはそれぞれ独立して、フラレンC₆₀、または、置換基を有してもよい炭化水素基が2~10付加したフラレンC₆₀誘導体である、[1]に記載の化合物。

[3] 下記一般式(2)に記載の化合物。

50

【化 2】



(式中、 R^A はそれぞれ独立して置換基を有してもよい炭化水素基であり、

M はそれぞれ独立して周期表第 9 族の金属原子であり；

W はそれぞれ独立して S または Se であり；

A は 電子共役系の環を 2 ~ 12 有する電子供与基であって、少なくとも二重結合または三重結合を有し、ヘテロ原子を 2 ~ 12 有する電子供与基である。)

[4] M は Co である、[1] ~ [3] のいずれかに記載の化合物。

[5] A に含まれる炭素間二重結合と炭素間三重結合の合計が 1 ~ 6 であり、S または Se を 2 ~ 12 有する [1] ~ [4] に記載の化合物。

[6] A に含まれる環が炭素間二重結合を 1 ~ 4 有する平面型の単環である、[1] ~ [4] に記載の化合物。

[7] 前記単環が S または Se を含む複素環である、[6] に記載の化合物。

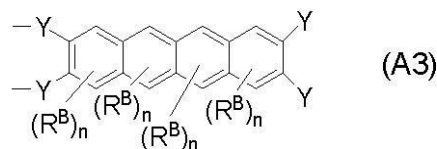
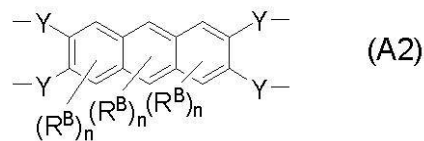
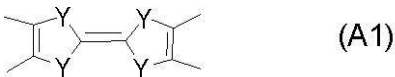
[8] A は、置換基を有していてもよい平面型の縮合環を 1 ~ 6 含む、[1] ~ [4] のいずれかに記載の化合物。

[9] 前記縮合環が 3 ~ 16 環式の縮合環である、[8] に記載の化合物。

[10] A はヘテロ原子を含む [5] ~ [9] のいずれかに記載の化合物。

[11] A が式 (A1) ~ (A3) のいずれかで表される構造の電子供与性基である、[1] ~ [4] のいずれかに記載の化合物。

【化 3】



(式 (A1) ~ (A3) 中、Y はそれぞれ独立して S または Se である。また、式 (A2) および (A3) 中、 R^B はそれぞれ独立して置換基を有してもよい $C_1 \sim C_{30}$ 炭化水素基であり、n はそれぞれ独立して 0 ~ 2 の整数である)

[12] [1] ~ [11] のいずれかに記載の化合物を含む光電変換材料。

【発明の効果】

【0010】

本発明の好ましい態様によれば、広い領域の光、とくに長波長領域の光の吸収率が高いフラレン誘導体を提供できる。また、本発明の好ましい態様によれば、長波長領域の光において光電流発生量子効率が高い光電材料および光電変換素子が提供できる。

【図面の簡単な説明】

10

20

30

40

50

【 0 0 1 1 】

【 図 1 】 実施例 1 で得られた化合物の結晶充填の様子を示す図

【 図 2 】 実施例 1 で得られた化合物の光の吸収スペクトルおよび酸化還元特性の測定結果を示す図の様子を示す図

【 発明を実施するための形態 】

【 0 0 1 2 】

以下、本発明のフラーレン誘導体等について詳細に説明する。

【 0 0 1 3 】

1. 本発明のフラーレン誘導体

本発明は、上記式(1)で表される化合物(以下、「化合物1」という)を提供する。 10

具体的には、本発明のフラーレン誘導体は

フラーレンまたはフラーレン誘導体(F)

C o、R hまたはI r (M)

SまたはS e (W)

4価の電子供与基(A)

SまたはS e (W)

C o、R hまたはI r (M)

フラーレンまたはフラーレン誘導体(F)

が順に結合して構成された化合物、すなわち、フラーレン誘導体部分を2つ有するフラーレン誘導体である。 20

【 0 0 1 4 】

1. 1 フラーレンまたはフラーレン誘導体(F)

本明細書中、「フラーレン」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)、例えば、フラーレンC₆₀(いわゆるバクミンスター・フラーレン)、フラーレンC₇₀、フラーレンC₇₆、フラーレンC₇₈、フラーレンC₈₂、フラーレンC₈₄、フラーレンC₉₀、フラーレンC₉₄、フラーレンC₉₆等が挙げられる。

【 0 0 1 5 】

フラーレンまたはフラーレン誘導体(F)における「フラーレン誘導体」とは、フラーレン骨格に、水素または有機基が付加した化合物である。 30

フラーレン誘導体としては、たとえば、下記式(F1)

$$C_m(R^A)_p \quad (F1)$$

[式中、C_mは炭素数mのフラーレンを示し、pは1~20の整数を示し、R^Aはそれぞれ独立して水素または有機基を示す]

で表される化合物が挙げられる。

【 0 0 1 6 】

mはたとえば、60, 70, 76, 78, 82, 84, 90, 94または96であるが、これらの中でも60が最も好ましい。

pは特に制限されないが、2~10が好ましく、2~5が特に好ましい。

【 0 0 1 7 】

R^Aは水素または有機基であるが、有機基としては、たとえば、置換基を有してもよいC₁~C₃₀炭化水素基、置換基を有してもよいC₁~C₃₀アルコキシ基、置換基を有してもよいC₆~C₃₀アリールオキシ基、置換基を有してもよいアミノ基、置換基を有してもよいシリル基、置換基を有してもよいアルキルチオ基(-SY¹、式中、Y¹は置換基を有してもよいC₁~C₃₀アルキル基を示す。)、置換基を有してもよいアリールチオ基(-SY²、式中、Y²は置換基を有してもよいC₆~C₁₈アリール基を示す。)、置換基を有してもよいアルキルスルホニル基(-SO₂Y³、式中、Y³は置換基を有してもよいC₁~C₃₀アルキル基を示す。)、置換基を有してもよいアリールスルホニル基(-SO₂Y⁴、式中、Y⁴は置換基を有してもよいC₆~C₁₈アリール基を示す。)が好ましい。 40 50

【0018】

本明細書において、「置換基を有してもよい」とは、たとえば、有機基に含まれる水素がF、Cl、BrまたはI等のハロゲン原子に置換されてもよいという意味である。

【0019】

本明細書において、「 $C_1 \sim C_{30}$ 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。 $C_1 \sim C_{30}$ 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。「 $C_1 \sim C_{30}$ 炭化水素基」には、 $C_1 \sim C_{30}$ アルキル基、 $C_2 \sim C_{30}$ アルケニル基、 $C_2 \sim C_{30}$ アルキニル基、 $C_4 \sim C_{30}$ アルキルジエニル基、 $C_6 \sim C_{18}$ アリール基、 $C_7 \sim C_{30}$ アルキルアリール基、 $C_7 \sim C_{30}$ アリールアルキル基、 $C_4 \sim C_{30}$ シクロアルキル基、 $C_4 \sim C_{30}$ 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。

10

【0020】

本明細書において、「 $C_1 \sim C_{30}$ 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。

【0021】

本明細書において、「 $C_2 \sim C_{30}$ 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、プロベニル、イソプロベニル、2-メチル-1-プロベニル、2-メチルアリル、2-プテニル等を挙げることができる。

20

【0022】

本明細書において、「 $C_2 \sim C_{30}$ 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。

【0023】

本明細書において、「 $C_4 \sim C_{30}$ 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。

30

【0024】

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、ビフェニリル、アントリル、フェナントリル等を挙げることができる。

【0025】

本明細書において、「 $C_7 \sim C_{30}$ 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。

40

【0026】

本明細書において、「 $C_7 \sim C_{30}$ 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

50

エニルブチル、5-フェニルペンチル等を挙げることができる。

【0027】

本明細書において、「 $C_4 \sim C_{30}$ 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。

【0028】

本明細書において、「 $C_4 \sim C_{30}$ 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。

10

【0029】

本明細書において、「 $C_1 \sim C_{30}$ 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。

【0030】

本明細書において、「 $C_6 \sim C_{30}$ 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、フェニルオキシ、ナフチルオキシ、ビフェニルオキシ等を挙げることができる。

20

【0031】

本明細書において、「アルキルチオ基($-SY^1$ 、式中、 Y^1 は置換基を有してもよい $C_1 \sim C_{30}$ アルキル基を示す。)」及び「アルキルスルホニル基($-SO_2Y^3$ 、式中、 Y^3 は置換基を有してもよい $C_1 \sim C_{30}$ アルキル基を示す。)」において、 Y^1 及び Y^3 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。

【0032】

本明細書において、「アリーロチオ基($-SY^2$ 、式中、 Y^2 は置換基を有してもよい $C_6 \sim C_{18}$ アリール基を示す。)」及び「アリールスルホニル基($-SO_2Y^4$ 、式中、 Y^4 は置換基を有してもよい $C_6 \sim C_{18}$ アリール基を示す。)」において、 Y^2 及び Y^4 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、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。

30

【0033】

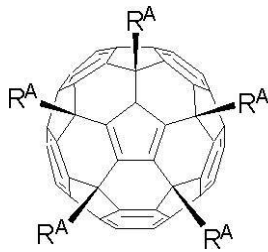
本明細書において、「芳香族基」の例としては、フェニル基、ビフェニル基、ターフェニル基等がある。「芳香族基」が有してもよい置換基の例としては、制限するわけではないが、 $C_1 \sim C_{10}$ 炭化水素基(例えば、メチル、エチル、プロピル、ブチル、フェニル、ナフチル、インデニル、トリル、キシリル、ベンジル等)、 $C_1 \sim C_{10}$ アルコキシ基(例えば、メトキシ、エトキシ、プロポキシ、ブトキシ等)、 $C_6 \sim C_{10}$ アリーロキシ基(例えば、フェニルオキシ、ナフチルオキシ、ビフェニルオキシ等)、アミノ基、水酸基、ハロゲン原子(例えば、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素)又はシリル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個導入されていてもよい。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。

40

【0034】

化合物1を構成する、上記式(F1)で表される化合物において、下記式(F2)で表される化合物であることがさらに好ましい。

【化4】



(F2)

〔(F2)式中の R^A は(F1)式中の R^A と同じである〕

10

また、下記式(F2)で表される化合物において、(M)Co、RhまたはIrとの結合部位は、有機基 R^A に囲まれた炭素の5員環の部分であることが好ましい。

【0035】

式(1)に示すとおり、フラーレンまたはフラーレン誘導体(F)はCo、RhまたはIr(M)と結合する。

【0036】

1.2 Co、RhまたはIr(M)

(M)はCo、RhまたはIrである。これらの中でも(M)はCoであることが好ましい。

式(1)に示すとおり、(M)は(F)と2つの(W)に結合する。

20

【0037】

1.3 SまたはSe(W)

(W)はSまたはSeである。これらの中でも(W)はSであることが好ましい。

式(1)に示すとおり、各(W)は(M)と(A)に結合する。

【0038】

1.4 4価の電子供与基(A)

(A)は4価の電子供与基であるが、電子共役系の環を2~12有する電子供与基であって、少なくとも二重結合または三重結合を有し、ヘテロ原子を2~12有する有機基であることが好ましい。

【0039】

30

(A)に含まれる炭素間二重結合と炭素間三重結合の合計が1~6であることが好ましい。また、炭素間二重結合と炭素間三重結合の一部または全部は環を構成する一部であることが好ましい。

(A)に含まれる環は縮合環であっても単環であってもよい。

(A)に含まれる環が単環の場合、ヘテロ原子が環を構成する一部であることが好ましい。

(A)に含まれる環が縮合環の場合、縮合環は芳香環であることが好ましく、ナフタレン環またはアントラセン環であることがさらに好ましい。当該縮合環において、ヘテロ原子は、縮合環の環を構成しない部分にあることが好ましい。たとえば、当該縮合環は、ナフタレン環やアントラセン環の置換基の中にヘテロ原子が含まれている構造を有することが好ましい。

40

【0040】

(A)に含まれるヘテロ原子はSまたはSeであることが好ましく、Sであることが特に好ましい。

【0041】

(A)は(A1)~(A3)で表される基であることが特に好ましい。

【0042】

式(1)に示すとおり、(F)は4価の電子供与基であり、(A)は4つの(W)に結合する。

【0043】

50

2. 本発明のフラーレン誘導体の合成方法

本発明のフラーレン誘導体（化合物1）の合成方法は特に限定されないが、たとえば、以下の工程を経て合成することができる。

【0044】

まず、THF等の有機溶媒に、(F)の構造を有するフラーレン誘導体とKH等の強塩基とを混合し、当該混合液に、たとえば $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ と I_2 とを混合したものの、 $[\text{IrCl}(\text{CO})_2]_2$ または $[\text{RhCl}(\text{CO})_2]_2$ などを加えることで、フラーレン誘導体にCo、Rh、Irなどが付加した金属含有フラーレン誘導体を合成する。

トルエンやp-キシレン等の有機溶媒中で110などの高温下で、得られた金属含有フラーレン誘導体に、脱離基、(W)、(A)、(W)、脱離基の順に配列された化合物を反応させることによって、化合物1を合成できる。なお、脱離基としては、たとえば、カルボニルやチオカルボニル基等が挙げられる。

【0045】

3. 本発明のフラーレン誘導体の性質

本発明のフラーレン誘導体（化合物1）は、フラーレンまたはフラーレン誘導体(F)、Co、RhまたはIr(M)、SまたはSe(W)および4価の電子供与基(A)が式1に示すとおり配列した化合物である。

化合物1は、(F)と(M)が電子受容体として、(A)が電子供与体として機能するから、電子受容性と電子供与性の2つの性質を有する。したがって、化合物1は、複数の電子が関与する可逆的な酸化還元反応が可能であり、合計6電子の供与と受容が可能である。

【実施例】

【0046】

以下、実施例を挙げて本発明をさらに詳細に説明するが、本発明は何らこれらに制限されるものではない。

【0047】

【実施例1】 $[\text{Co}\{\text{C}_{60}(4\text{-}^n\text{BuC}_6\text{H}_4)_5\}(\text{S}_2\text{C}_2\text{S}_2\text{C})]_2$ の合成

下記スキーム1に示すように、 $\text{C}_{60}(4\text{-}^n\text{BuC}_6\text{H}_4)_5\text{H}$ (300mg, 0.216mmol)とKH(過剰量)とTHF(2mL)の混合懸濁液を60で30分加熱した。その上澄みを、別の反応容器内で $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ (0.25mg, 0.73mmol)を溶解したTHF(1.5mL)に(I_2) (0.15g, 0.59mmol)を加えて室温で30分反応して得られた懸濁液に加え、60で15分加熱した。得られた赤色の反応液をトルエン(5mL)で希釈し、シリカゲルショートカラムで濾過した。濾液をMeOH(本明細書中、Meはメチル、Buはブチル、Prはプロピルを表す。)によって再沈殿し、赤色の固形物を得た。当該固形物はHPLC(高速液体クロマトグラフィ)(Buckyprep, Nacalai Tesque; 溶離液: トルエン/ i PrOH = 5/5)で精製し、204mg (0.136mmol)の赤色のフラーレン誘導体a1 $[\text{Co}\{\text{C}_{60}(4\text{-}^n\text{BuC}_6\text{H}_4)_5\}(\text{CO})_2]$ を得た(収率63%)。

同様にして、 $\text{C}_{60}(4\text{-}^t\text{BuC}_6\text{H}_4)_5\text{H}$ (300mg)を用いて合成および精製を行い、120mg (0.083mmol)の赤色のフラーレン誘導体a2 $[\text{Co}\{\text{C}_{60}(4\text{-}^t\text{BuC}_6\text{H}_4)_5\}(\text{CO})_2]$ を得た(収率38%)。

【0048】

得られた金属含有フラーレン誘導体a1 (10mg, 6.7 μ mol)およびビス(カルボニルチチオ)テトラチアフルバレン (5.1mg, 13 μ mol)を溶解したp-キシレン(2mL)を140で4時間加熱した。得られた黄色の反応液をトルエン(5mL)で希釈しシリカパッドで濾過した。濾液をMeOHによって再沈殿し、黄緑色の固形物を得た。当該固形物はHPLC(高速液体クロマトグラフィ)(Cosmosil Buckyprep; 溶離液: トルエン/ i PrOH = 8/2)で精製し、6.3mg (2.0 μ mol)の暗緑色のフラーレン誘導体b ($[\text{Co}\{\text{C}_{60}(4\text{-}^n\text{BuC}_6\text{H}_4)_5\}(\text{CO})_2]$)を得た。

10

20

30

40

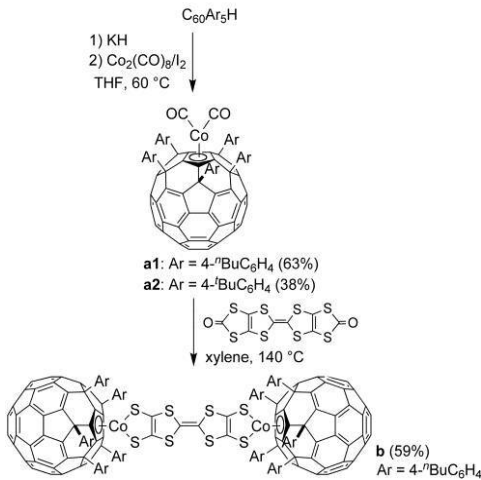
50

$5 \} (S_2 C_2 S_2 C)]_2$) を得た (収率 59%) 。

【 0 0 4 9 】

【 化 5 】

Scheme 1



10

【 0 0 5 0 】

得られたフラーレン誘導体 b の NMR、紫外可視近赤外分光、元素分析による分析データを以下に示す。

¹H NMR (500 MHz, C₆D₆) d: 0.93 (t, J = 7.5 Hz, 15H, CH₃), 1.29 (m, 10 H, CH₂), 1.54 (m, 10H, CH₂), 2.51 (t, J = 7.5 Hz, 10H, CH₂), 7.10 (d, J = 8.1 Hz, 10H, Ar), 8.05 (d, J = 8.0 Hz, 10H, Ar); ¹³C NMR (125 MHz, C₆D₆/CS₂) d: 14.5 (5C, CH₃), 22.9 (5C, CH₂), 34.0 (5C, CH₂), 35.7 (5C, CH₂), 58.1 (5C, C₆₀(sp³)), 99.1 (5C, C₆₀(Cp)), 120.0 (2C, sp²), 128.7, 129.8, 137.2, 142.8, 144.1, 144.4, 147.8, 148.7, 149.0, 151.6, 164.9 (4C, sp²); UV-vis-NIR (solution in CH₂Cl₂) λ_{max} (): 1100 (3.1 × 10⁴), 613 (4.5 × 10³); Anal. Calcd for C₂₂₆H₁₃₀S₈Co₂: C, 84.08; H, 4.08. Found: C, 84.30; H, 4.07.

20

【 0 0 5 1 】

得られたフラーレン誘導体 b を X 線結晶構造解析したところ、図 1 (a) の図を得た。

また、得られたフラーレン誘導体 b の長軸方向のファンデルワールス半径は 2.28 nm であった。結晶充填の様子を示す図 1 (b) から明らかのように、薄板状の構造はフラーレンとテトラチアフルバレン (TTF) 層を含有し、フラーレン部分は分子間相互作用によって同じ層に密集している。各層の距離は 1.94 nm であった。

30

【 0 0 5 2 】

[比較例 1]

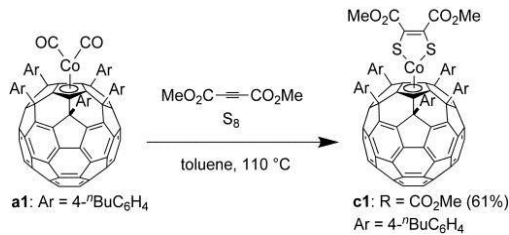
スキーム 2 に示すように、実施例 1 の合成の過程で合成された中間体である金属含有フラーレン誘導体 a 1 から、フラーレン誘導体 c 1 を合成した。

金属含有フラーレン誘導体 a 1 (20 mg , 13 μmol) と硫黄単体 (4.3 mg , 0.13 mmol) とアセチレンジカルボン酸ジメチル (4.2 μL , 1.3 mmol) を溶解したトルエン (5.0 mL) を 110 °C で 2 日間加熱した。得られた緑色の反応液をシリカパッドで濾過した。濾液を MeOH によって再沈殿し、緑色の固形物を得た。当該固形物はシリカゲルカラムクロマトグラフィー (溶離液 : トルエン) で精製し、13.4 mg (8.1 μmol) の緑色のフラーレン誘導体 c 1 [Co { C₆₀ (4 - ⁿBuC₆H₄)₅ } (S₂C₂) (CO₂Me)₂] を得た (収率 61%) 。

40

【化6】

Scheme 2



【0053】

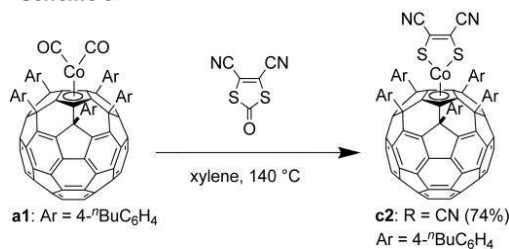
[比較例2]

スキーム3に示すように、実施例1の合成の過程で合成された中間体である金属含有フラーレン誘導体a1から、フラーレン誘導体c2を合成した。

金属含有フラーレン誘導体a1(20mg, 13μmol)と4,5-ジシアノ-1,3-ジチオール-2-オン(22.4mg, 0.133mmol)を溶解したp-キシレン(5.0mL)を140℃で10時間加熱した。得られた緑色の反応液をトルエン(5mL)で希釈しシリカパッドで濾過した。濾液をMeOHによって再沈殿し、緑色の固形物を得た。当該固形物はシリカゲルカラムクロマトグラフィー(溶離液:トルエン/ヘキサン=2/1)で精製し、15.7mg(9.9μmol)の緑色のフラーレン誘導体c2[Co{C₆₀(4-ⁿBuC₆H₄)₅}(S₂C₂)(CN)₂]を得た(収率74%)。

【化7】

Scheme 3



【0054】

[光の吸収スペクトルの測定]

フラーレン誘導体bについて、光の吸収スペクトルと測定したところ、図2の(a)に示すとおりであった。また、フラーレン誘導体c2について、光の吸収スペクトルと測定したところ、図2の(b)に示すとおりであった。

図2に示すとおり、フラーレン誘導体bの吸収スペクトルの中心は波長が1100nm(1.12eV)であった。これに対し、フラーレン誘導体c2の吸収スペクトルの中心は波長が680nm(1.82eV)であった。

【0055】

[電気化学測定]

フラーレン誘導体bについて、サイクリックボルタングラムによって酸化還元特性を測定したところ、図2の(c)及び(d)に示すとおり、2段階の可逆な酸化と3段階の可逆な還元が観測された。

【0056】

[3次非線形感受率測定]

フラーレン誘導体bについて、石英ガラス上に薄膜を形成し、Maker's fringe methodによって3次非線形感受率測定を行なったところ、3300nmの入射光に対して 9.28×10^{-12} esuという低分子としては大きな値が観測された。

【産業上の利用可能性】

【0057】

本発明のフラーレン誘導体は有機電気デバイス、分子機能デバイス等に用いることができる。本発明の活用法として、例えば、太陽電池、光スイッチング装置、センサなどの各

10

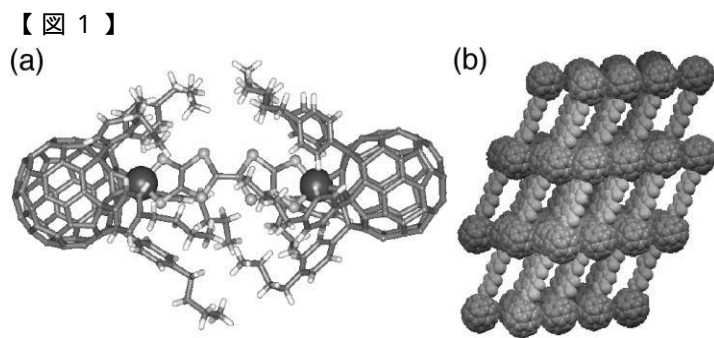
20

30

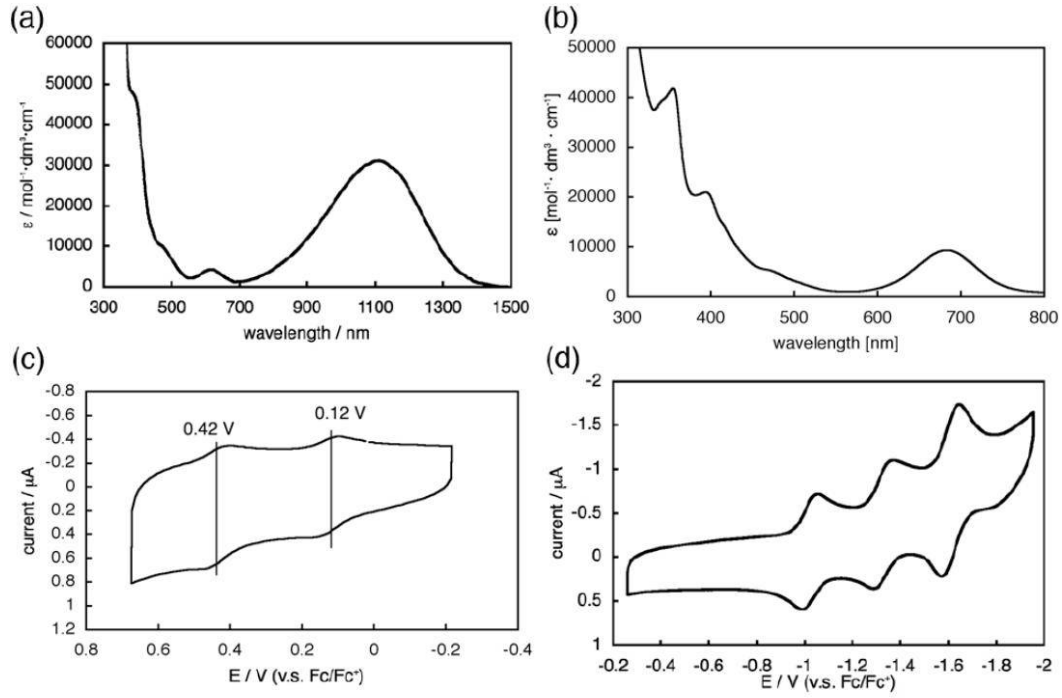
40

50

種の光電変換装置を挙げることができる。



【 図 2 】



フロントページの続き

(72)発明者 丸山 優史

東京都文京区本郷7 - 3 - 1 国立大学法人東京大学内

審査官 神野 将志

(56)参考文献 国際公開第2007/129768(WO, A1)

Marcella BONCHIO et al., *Advanced Synthesis & Catalysis*, 2004年, 346(6), pp.648-654

Yutaka MATSUO et al., *Journal of the American Chemical Society*, 2009年, 131, pp.12643-12649

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C07F 15/06

H01M 14/00

CA/REGISTRY(STN)