

(19)日本国特許庁 (J P) (12)特 許 公 報 (B 2)

(11)特許番号
特許第3318604号
(P 3 3 1 8 6 0 4)

(45)発行日 平成14年 8月26日(2002.8.26)

(24)登録日 平成14年 6月21日(2002.6.21)

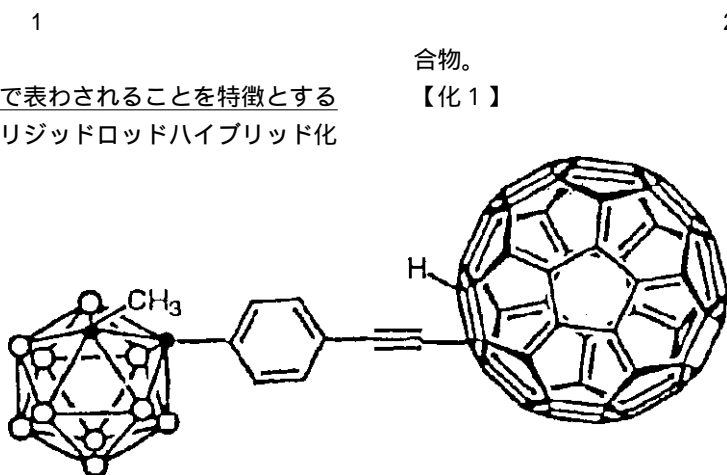
(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I
C07F 5/02		C07F 5/02 E
G02F 1/361		G02F 1/361

請求項の数 2 (全16頁)

(21)出願番号	特願平11 - 237028	(73)特許権者	391012394 東北大学長 宮城県仙台市青葉区片平 2 丁目 1 番 1 号
(22)出願日	平成11年 8月24日(1999.8.24)	(72)発明者	山本 嘉則 宮城県仙台市青葉区一番町 2 丁目10 - 26 - 1003
(65)公開番号	特開2001 - 66651 (P 2001 - 66651 A)	(74)代理人	100058479 弁理士 鈴江 武彦 (外 5 名)
(43)公開日	平成13年 3月16日(2001.3.16)	審査官	河野 直樹
審査請求日	平成11年 8月24日(1999.8.24)	(56)参考文献	IMEBORON X , 11 t h - 14 t h J u l y 1999 , 39 , I B - 2
		(58)調査した分野(Int.Cl. ⁷ , D B 名)	C07F REGISTRY (STN) CA (STN)

(54)【発明の名称】フラーレン - カルボランリジッドロッドハイブリッド化合物およびその合成方法

(57)【特許請求の範囲】
【請求項 1】下記化学式で表わされることを特徴とする
フラーレン - カルボランリジッドロッドハイブリッド化



【請求項 2】1 - (4 - プロモフェニル) - 1 , 2 - カ
ルボランとメチルヨウ素とを反応させて 1 - (4 - プロ
モフェニル) - 2 - メチル - 1 , 2 - カルボランを得る

合物。
【化 1】

工程、
前記 1 - (4 - プロモフェニル) - 2 - メチル - 1 , 2
- カルボランとトリメチルシリルアセチレンとを反応さ

せて 1 - (4 - (トリメチルシリルエチニル) フェニル) - 2 - メチル - 1 , 2 - カルボランを得る工程、
前記 1 - (4 - (トリメチルシリルエチニル) フェニル) - 2 - メチル - 1 , 2 - カルボランを脱保護して、
1 - (4 - エチニルフェニル) - 2 - メチル - 1 , 2 -
カルボランを得る工程、および
前記 1 - (4 - エチニルフェニル) - 2 - メチル - 1 ,
2 - カルボランのリチウムアセチリドを得、これとフラ
ーレンとを反応させて 1 - ヒドロ - 2 - [1 - (4 - エ
チニルフェニル) - 2 - メチル - 1 , 2 - カルボラン]
10 フラーレンを得る工程を具備するフラーレン - カルボラ
ンリジッドロッドハイブリッド化合物の合成方法。

【発明の詳細な説明】

【 0 0 0 1 】

【発明の属する技術分野】本発明は、非線型材料としてのフラーレン - カルボランハイブリッド材料およびその合成方法に関する。

【 0 0 0 2 】

【従来の技術】効率的な光遠隔通信ネットワークの開発においては電気 - 光信号変換が十分ではないが、二次非線形光学材料 (N L O) は、直接的な適用性を有しているため注目されている。主な目的は、与えられた長さのある種の共役結合を有するドナー - アクセプター (D - A) の分子設計を行い、系の長さおよびドナー、アクセプターの最適なものを選択して一次超分極性 () を最適化することにある。これに関しては、次の文献に記載されている。Nonlinear Optical Effects in Molecules and Polymers (Prasad, P.N.; Williams, D. J., Wiley, New York, 1991)、J. Phys. Chem. 1991, 95, 10643 (Cheng, L.-T.; Tam, W.; Marder, S.R.; Stiegman, A.E.; Rikken, G.; Spangler, C.W.)、J. Am. Chem. Soc. 1993, 115, 3006 (Marder, S.R.; Gorman, C.B.; Tiemann, B.G.; Cheng, L.-T.)、J. Chem. Soc. Chem. Comm. 1992, 672 (Marder, S.R.; Cheng, L.-T.; Tiemann, B.G.)、J. Am. Chem. Soc. 1991, 113, 7568 (Stiegman, A.E.; Graham, E.; Perry, K.J.; Khundkar, L.R.; Perry, J.W.; Cheng, L.-T.)、J. Chem. Soc. Chem. Comm. 1993, 1119 (Rao, V.P.; Jen, A.K.-y; Wong, K.Y.; Drost, K.J.)、Science 1991, 252, 103 (Marder, S.R.; Beratan, D.N.; Cheng, L.-T.)、Chem. Phys. Lett. 1992, 191, 245 (Stahelin, M.; Burland, D.M.; Rice, J. E.)、および Chem. Phys. 1990, 145, 3433 (Ramasesha, S.; Dass, P. K.) である。

【 0 0 0 3 】フラーレンのシェル上の電子の高い非局在化のために、C₆₀ ベースの材料は、共役ポリマーについてのそれらより大きな非線型光学効果を示すことが予測される。これに関しては Nonlinear Optical Properties of Organic Materials (Prasad, P., Plenum, New York, 1991) に記載されている。電子ドナー (D) 部分と結合したフラーレン (A) は、広く報告されている (A - D) 。 (Chem. Rev. 1998, 98, 2527 (Martin, N.; Sanche

z, L.; Illiescas, B.; Perez, I.)) 。現在のところ、電子アクセプター (A) 部分と結合したフラーレン (A - A) については、ほとんど研究されていない。

【 0 0 0 4 】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、大きな二次高調波発生 (S H G) を示す非線形光学材料として好適な化合物を提供することを目的とする。

【 0 0 0 5 】

また本発明は、大きな二次高調波発生を示す非線形光学材料として好適な化合物の合成方法を提供することを目的とする。

【 0 0 0 6 】

【課題を解決するための手段】上記課題を解決するために、本発明は、カルボランとフラーレンとが、共役架橋芳香族基により連結されていることを特徴とするフラーレン - カルボランリジッドロッドハイブリッド化合物を提供する。

【 0 0 0 7 】

また本発明は、1 - (4 - ブロモフェニル) - 1 , 2 - カルボランとメチルヨウ素とを反応させて 1 - (4 - ブロモフェニル) - 2 - メチル - 1 , 2 - カルボランを得る工程、前記 1 - (4 - ブロモフェニル) - 2 - メチル - 1 , 2 - カルボランとトリメチルシリルアセチレンとを反応させて 1 - (4 - (トリメチルシリルエチニル) フェニル) - 2 - メチル - 1 , 2 - カルボランを得る工程、前記 1 - (4 - (トリメチルシリルエチニル) フェニル) - 2 - メチル - 1 , 2 - カルボランを脱保護して、1 - (4 - エチニルフェニル) - 2 - メチル - 1 , 2 - カルボランを得る工程、および前記 1 - (4 - エチニルフェニル) - 2 - メチル - 1 , 2 - カルボランのリチウムアセチリドを得、これとフラーレンとを反応させて 1 - ヒドロ - 2 - [1 - (4 - エチニルフェニル) - 2 - メチル - 1 , 2 - カルボラン] フラーレンを得る工程を具備するフラーレン - カルボランリジッドロッドハイブリッド化合物の合成方法を提供する。

【 0 0 0 8 】以下、本発明を詳細に説明する。

【 0 0 0 9 】本発明者らは、共役スパーサーによってカルボランをフラーレンに共有結合させて A - A 系と考えられるハイブリッド化合物を合成することによって、オルトカルボラン電子欠乏クラスターの電子構造と、その高い分極性部分 (J. Mater. Chem. 1993, 3(2), 139 (Murphy, D.M.; Mingos, D.M.P.; Haggitt, J.L.; Powell, H.R.; Westcott, S.A.; Marder, T.B.; Taylor, N.J.; Kanis, D.R.)、J. Mater. Chem. 1993, 3, 67 (Murphy, D.M.; Forward, J.M.; Mingos, D.M.P.)) のために、従来にない電気化学的挙動を示し、フラーレンがアクセプターとして、カルボランがドナーとして作用することを見出した。

【 0 0 1 0 】さらにこのフラーレン - カルボランリジッドロッドハイブリッド化合物は、高い二次高調波発生 (S H G) (J. Chem. Rev. 1994, 94, 195 (Kanis, D.R.; Ranter, M. A.; Marks, T.J.)) を有することが、本発明者

5

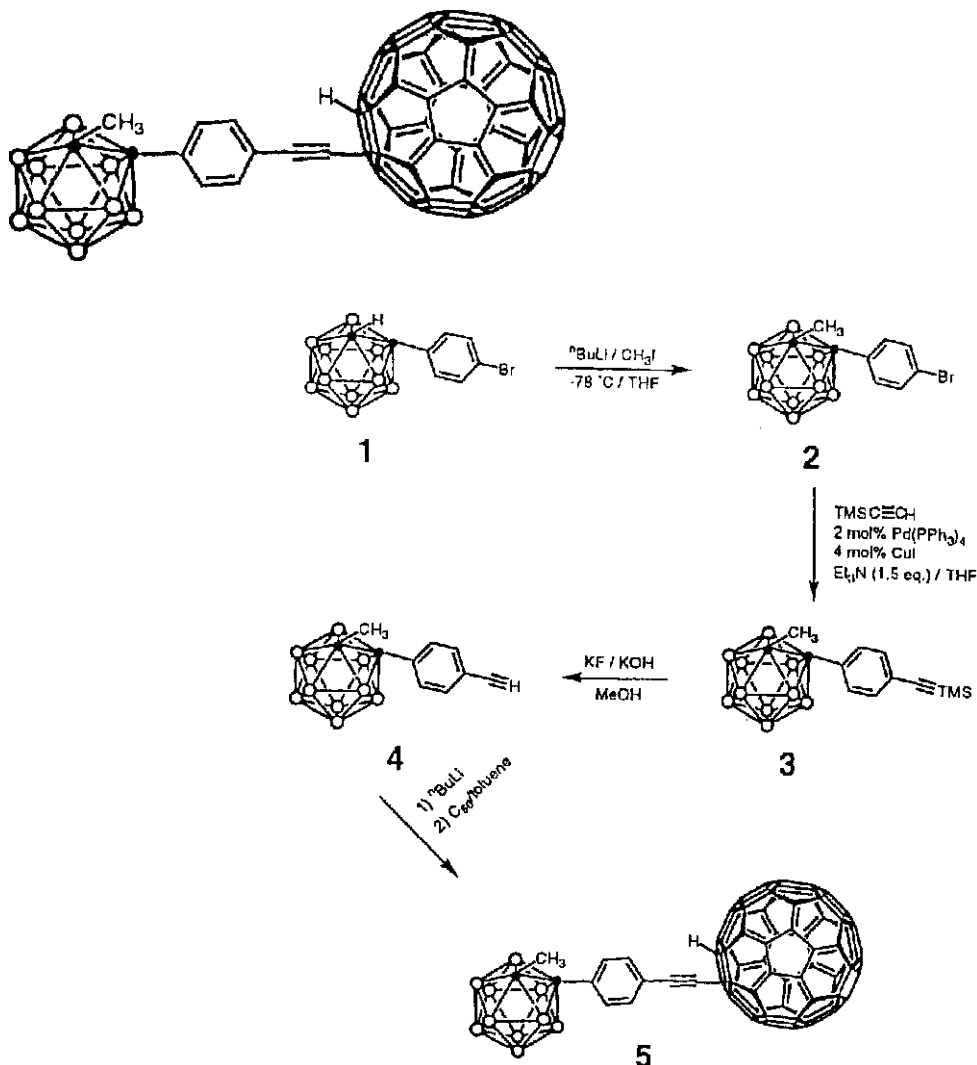
6

らによって初めて見出された。

【 0 0 1 1 】本発明のフラーレン - カルボランリジッド
ロッドハイブリッド化合物は、下記化学式で表される。

【 0 0 1 2 】

【化 2】



【 0 0 1 5 】まず、THF中で化合物1であるオルト -
カルボラン誘導体 (1 当量) と Me I (1 . 1 当量) と
の混合物に ⁿ B u L i (1 . 0 5 当量) を加えて、化
合物 2 を得る。原料となる化合物 1 は、J.Organomet.che
m.1993,19 (Coults,R;Fox,M. A.;Gill, W. R.;Herbertso
n,P.L.;Macbride,J.A.H.;Wade,K.)に記載されている方
法を若干改良して合成することができる。

【 0 0 1 6 】なお、ⁿ B u L i を化合物 1 の THF 溶液
に加えた後に Me I を加えた場合には、化合物 2 の収率
は非常に低くなってしまふので、ⁿ B u L i は、化合物
1 と Me I との混合物に加えるのが望ましい。本発明に
おいては、化合物 2 は 8 7 % の収率で得ることができ
る。

【 0 0 1 7 】次いで、化合物 2 の THF 溶液を調製し、
この THF 溶液に、触媒量の Pd (P P h ₃) ₄ (2 m
o l %) 、 C u I (4 m o l %) およびトリメチルアミ

【 0 0 1 3 】この化合物は、以下に示すような手順で合
成することができる。

【 0 0 1 4 】

【化 3】

ン (1 . 5 当量) の存在下でトリメチルシリルアセチレ
ン (1 . 0 5 当量) を加えて化合物 3 を得る。

【 0 0 1 8 】その後、フッ化カリウムでの化合物 3 の脱
保護により、化合物 4 を得る。化合物 4 は 8 0 % の収率
で得られる。

【 0 0 1 9 】本発明の化合物 5 は、ⁿ B u L i (1 当量)
で化合物 4 を処理して化合物 4 (1 当量) のリチウムア
セチリドを得て、これを、トルエン溶液とした C₆₀ に縮
合することにより合成することができる。(例えば、Te
trahedron Lett.1996, 52,4925 (Timmerman, P.; Ander
son H.L.; Faust, R.; Nierengarten, J-F.; Habicher,
T.; Seiler, P.; Diederich, T.)), J. Org. Chem. 199
4, 59,6101 (Komatsu,K.; Murata, Y.; Takimoto, N.;
Mori, S.; Sugita, N.; Wan, T. S.))。

【 0 0 2 0 】本発明のハイブリッド化合物である化合物
5 の構造は、¹ H、および ¹³ C NMR、CV および E

SI⁻により特定することができる。

【0021】

【発明の実施の形態】以下、本発明の化合物の合成例およびその分析結果の具体例を示して、本発明をさらに詳細に説明する。

【0022】なお、化合物は次の手法により分析した。蛍光スペクトルおよびUV可視スペクトルは、F-4500分光蛍光光度計（日立製）およびU-3000UV可視分光計（日立製）をそれぞれ用いて分析した。HRS測定は、q-スイッチNd:YAGレーザー（スペクロンLS-412, fwhm: 6 nm）を入射光ビームとして用いて行った。基本光強度（ $\lambda = 1064 \text{ nm}$ 、 $I(\lambda)$ ）は、2つの偏光板の間に設けた半波長板を回転させることにより変化させた。HRSシグナル、 $I(\lambda)$ は、フォトマルチプライヤー（フィリップ社製、モデルXP2020Q）により $I(\lambda)$ の関数として検出した。基本入射光強度、およびHRS光信号は、2つのゲートインテグレーター（スタンフォードリサーチシステム、モデルSR250）に供給し、ゲートインテグレーターからの出力信号は、ADコンバートしてパーソナルコンピューターで解析した。

【0023】（化合物1）の合成

KO^tBu（5.61 g, 50 mmol）を、窒素雰囲気下、乾燥グリム（80 ml）およびCuI（8.57 g, 45 mmol）とともに室温で5時間攪拌してピリジン（10 ml）を加え、さらにオルト-カルボラン（4.26 g, 30 mmol）を加えた。

【0024】得られた混合物（銅（I）カルボラン溶液）を40℃で2時間攪拌し、4-ブロモヨードベンゼン（8.48 g, 30 mmol）を一度に加えて100℃で5日間攪拌した。この時点で、カルボランがほぼ消費されたことをGC-MSにより確認した。

【0025】その後、溶媒を留去し、粗オイルをエーテル/水系（120 ml エーテル / 40 ml 水）で抽出した。有機層を分離し、MgSO₄で乾燥・濃縮して、黄色の固体を得た。最後に、エタノールから再結晶化して63%収率で白色結晶（化合物1）を得た。

【0026】得られた化合物1の¹H NMRスペクトルおよび¹³C NMRスペクトルを図1および図2のグラフにそれぞれ示し、その特性を以下にまとめる。

【0027】¹H NMR（300 MHz, CD₃COCD₃）： 3.84 (s, 1H)、7.19-7.42 (2d, 4H)

¹³C NMR（75.45 MHz, CD₃COC D₃）： 60.10, 129.17, 131.98
MS m/z: 299 (M⁺)

HRMS: C₈H₁₅B₁₀Br の計算値、300.1288

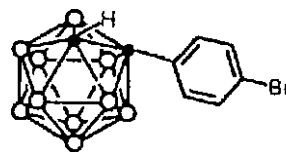
実測値 300.1330

以上の分析結果から、本合成例で得られた化合物1は、

下記化学式で表される1-(4-ブロモフェニル)-1,2-カルボランと同一した。

【0028】

【化4】



10 【0029】（化合物2）の合成

上述の合成例で得られた1-(4-ブロモフェニル)-1,2-カルボラン（2.99 g, 10 mmol）と、CH₃I（0.75 ml, 12 mmol）との混合物のTHF溶液を調製した。得られたTHF溶液に、ⁿBuLiのヘキサン溶液（1.57 M, 6.7 ml, 10.5 mmol）を乾燥Ar雰囲気下、-78℃で徐々に滴下した。溶液を一晩その温度で放置し、GC-MSで反応の進行を追跡した。

20 【0030】出発物が消費された時点で溶媒を留去し、得られた粗オイルをH₂O/Et₂O（20 ml / 60 ml）で抽出した。有機層をMgSO₄で乾燥し、エーテルを留去して黄色の固体が得られた。最後に、シリカゲルPTLCクロマトグラフィー（ヘキサン/CH₂Cl₂ = 9/1の溶媒）で精製して、87%（2.72 g）の収率で白色固体（化合物2）を得た。

【0031】得られた化合物2の¹H NMRスペクトル、¹³C NMRスペクトルおよびIRスペクトルを、図3、図4および図5のグラフにそれぞれ示し、その特性を以下にまとめる。

30 【0032】IR (KBr): 2601, 2585, 2509, 1489, 829, 503 cm⁻¹

¹H NMR (300 MHz, CD₃COCD₃): 1.80 (s, 3H), 7.70 (s, 4H)

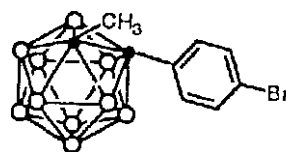
¹³C NMR (75.45 MHz, CD₃COC D₃): 24.26, 134.00, 134.77
MS m/z: 313 (M⁺)

HRMS: C₉H₁₇B₁₀Br の計算値 314.1445
実測値 314.1483

40 以上の分析結果から、本合成例で得られた化合物2は、下記化学式で表される1-(4-ブロモフェニル)-2-メチル-1,2-カルボランと同一した。

【0033】

【化5】



50 【0034】（化合物4の合成）上述の合成例で得られた1-(4-ブロモフェニル)-2-メチル-1,2-

カルボラン (3 . 13 g、10 mmol)、触媒量の Pd (PPh₃)₄ (231 mg、0 . 2 mmol)、CuI (38 mg、0 . 4 mmol)、およびトリエチルアミン (2 . 1 ml、15 mmol) の混合物の乾燥 THF (50 ml) 溶液を調製した。得られた THF 溶液に、トリメチルシリルアセチレン (2 . 1 ml、15 mmol) を Ar 雰囲気下、0 で加えて混合物を調製し、混合物を 100 で 24 時間還流した。溶媒を留去した後、KF (2 . 32 g、40 mmol) と KOH (0 . 17 g、3 mmol) とのメタノール (100 ml) 溶液を粗オイルに加えて、室温で 2 時間攪拌した。

【0035】次いで、メタノールを留去し、残渣を塩水 / エーテル (20 ml / 20 ml) で洗浄した後、エーテル (20 ml) で 3 回抽出した。

【0036】エーテル抽出液を MgSO₄ で乾燥し、濃縮して黄色の固体が得られた。最後に、ヘキサンを展開液としてシリカゲルカラムで精製して、80% (2 . 06 g) の収率で白色固体 (化合物 4) が得られた。

【0037】得られた化合物 4 の ¹H NMR スペクトル、¹³C NMR スペクトルおよび IR スペクトルを、

図 6、図 7 および図 8 のグラフにそれぞれ示し、その特性を以下にまとめる。

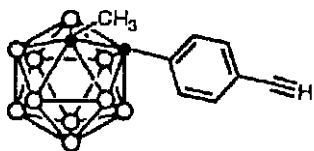
【0038】IR (KBr) : 3288, 2584, 2563, 1508, 844, 664 cm⁻¹

¹H NMR (300 MHz、CD₃COCD₃) : 1 . 79 (s, 3H)、3 . 76 (s, 1H)、7 . 43 (d, 2H, J = 8 . 7 Hz)、7 . 57 (d, 2H, J = 8 . 7 Hz)

¹³C NMR (75 . 45 MHz、CD₃COCD₃) : 80 . 49, 82 . 97, 122 . 31, 123 . 39, 132 . 57, 134 . 46

MS m/z : 258 (M⁺)
HRMS : C₁₁H₁₈B₁₀ の計算値 260 . 2339
実測値 260 . 2324

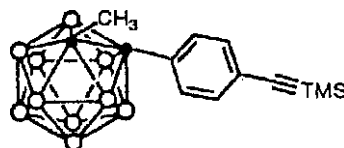
以上の分析結果から、本合成例で得られた化合物 4 は、下記化学式で表される 1 - (4 - エチニルフェニル) - 2 - メチル - 1, 2 - カルボランと同一した。



【0040】なお、この化合物は下記化学式で表される化合物の脱保護により合成されたものである。

【0041】

【化 7】



【0042】(化合物 5 の合成) 上述の合成例で得られた 1 - (4 - エチニルフェニル) - 2 - メチル - 1, 2 - カルボラン (51 . 6 mg、0 . 2 mmol) を THF に溶解して、溶液 (A) を調製し、この THF 溶液に 1 当量の nBuLi を 0 で加えて、紫色溶液を得た。得られた溶液を室温で 1 時間放置した。

【0043】一方、C₆₀ (72 mg、0 . 1 mmol) をトルエンに溶解して溶液 (B) を調製し、この溶液を極度に乾燥した窒素雰囲気下、35 で加熱した。

【0044】前述の溶液 (A) を、徐々に溶液 (B) に加えて混合物を得た。混合物は琥珀茶色に変化し、これを一晚反応させた。

【0045】反応後の混合物に CF₃COOH (2 ml) を加えた後、溶媒を蒸発して粗茶色の固体を得た。この固体を CHCl₃ に溶解し、濾紙で濾過したところ、琥珀茶色の溶液と微細な固体 (化合物 5) とが得られた。この固体は新規なものであり、CS₂ 以外の溶媒には溶解しない。

【0046】次いで、CHCl₃ を蒸発し、茶色固体をヘキサンで洗浄して過剰の化合物 4 (43%) を除去した。

【0047】得られた茶色固体をフラッシュクロマトグラフィー (ヘキサン展開液、シリカゲル) により、未反応の C₆₀ (13%) を回収した。化合物 5 の収率は 67% であった。

【0048】得られた化合物 5 の ¹H NMR スペクトル、¹³C NMR スペクトル、IR スペクトルおよびマススペクトルを、図 9、図 10、図 11 および図 12 のグラフにそれぞれ示し、その特性を以下にまとめる。

【0049】IR (KBr) : 2583, 1685, 1508, 1458, 1429, 1209, 1182, 1144, 844, 526 cm⁻¹

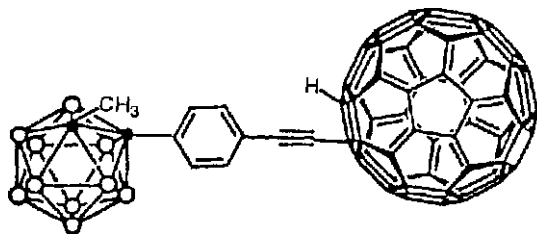
¹H NMR (300 MHz、CS₂ / OD₂Cl₂) : 1 . 82 (s, 3H)、7 . 152 (s, 1H) (m, 4H)

¹³C NMR (75 MHz、CD₃Cl / CS₂) : 151 . 292, 151 . 135, 147 . 410, 147 . 146, 146 . 479, 146 . 231, 146 . 207, 146 . 050, 146 . 033, 145 . 638, 145 . 546, 145 . 490, 145 . 300, 145 . 259, 145 . 176, 144 . 509, 144 . 336, 143 . 042, 142 . 869, 144 . 440, 142 . 407, 141 . 904, 141 . 880, 141 . 847, 141 . 674, 141 . 509, 141 . 45

1, 140.174, 135.905, 134.948, 107.487, 88.152, 61.919, 55.318, 22.788
 $\text{C}_6\text{H}_2\text{Cl}_2$ 中でのマセレクトロスプレーイオン化
 ション (ESI)、 $\text{C}_6\text{H}_2\text{Cl}_2$ 中での化合物 5 につ
 いてのデータ: 977.4 (M⁻ - H); 817.0
 (M⁻ - (1-Me-1, 2-C₂B₁₀H₁₁)); 74
 4.64 (M⁻ - (1-Me, 2-Ph-1, 2-C₂
 B₁₀H₁₀)); 257.3 (1-(CC-Ph), 2-M
 e-1, 2-C₂B₁₀H₁₀); 234.12 (1-M
 e, 2-Ph, 1, 2-C₂B₁₀H₁₀); 158.14
 (1-Me-1, 2-C₂B₁₀H₁₀) 以上の分析結果か
 ら、本合成例で得られた化合物 5 は、下記化学式で表さ
 れる 1-ヒドロ-2-[1-(4-エチルフェニル)
 -2-メチル-1, 2-カルボラン] フラーレンと同一
 した。

【0050】

【化8】



【0051】得られた化合物 5 および C_{60} のサイクリッ
 クボルタノグラムを図 13 のグラフに示す。グラフ中、
 曲線 a は化合物 5 のサイクリックボルタノグラムを表し
 ており、化合物 5 はオルト-ジクロロベンゼン中で $5 \times$
 10^{-3} M として用いた。また、曲線 b は、 C_{60} のサイク
 リックボルタノグラムを表し、 C_{60} はオルト-ジクロロ
 ベンゼン中で 2.5×10^{-3} M として用いた。

【0052】条件は次のとおりである。

【0053】支持電解質: $0.1 \text{ M } \text{Bu}_4\text{NClO}_4$
 作用電極: グラッシーカーボン
 対向電極: Pt 線
 参照電解質: アセトニトリル中の $\text{Ag} / 0.01 \text{ N } \text{AgNO}_3$
 で $0.1 \text{ M } \text{Bu}_4\text{NClO}_4$ を含む ($E_{1/2}$ (フェロセン/フェロセニウム) = 180 V)
 走査速度: 100 mV s^{-1}

曲線 a (化合物 5) には、曲線 b (C_{60}) と同様に 3 つ
 の疑似可逆的還元波が示されている。具体的には、曲線
 a には、3 つの疑似可逆的還元波 ($E_{red} : E_{ox} \text{ mV}$; -
 1186 : -549, -1657 : -990, -233
 4 : -1550) が示され、曲線 b (C_{60}) には、3 つ
 の疑似可逆的還元波 ($E_{red} : E_{ox} \text{ mV}$; -1102 :
 -549, -1534 : -1040, -2002 : -1
 599) が示されている。

【0054】-165 mV における非可逆的酸化波の存在は、共役ス
 ーパーフラグメントに対応する。化合物

5 についての 4 つの明確な還元波の観測は、共有結合し
 た 2 つの骨格の予測された電気化学プロセスに一致す
 る。化合物 5 についての曲線 a の 3 つの還元電位は、 C_{60}
 についての曲線 b の還元電位よりも負の値に顕著にシ
 フトしていることがわかる。これは、二重結合の飽和に
 起因するものである。これに関しては、次のような文献
 に記載されている。Helv.Chim.Acta.1995,78, 1334 (Bo
 udon, C.; Gisselbrecht, J.-P; Gross, M.; Isaacs,
 L.; Anderson, H.L.; Faust, R.; Diederich, F.), In H
 andbook of Organic Conductive Molecules and Polyme
 rs Nalwa H. S., Ed (Chlistunoff, J.; Cliffel, D.;
 Bard, A.J., John Wiley & Sons Ltd.; New York, 199
 7; Vol.1, Chapter 7), J.Am.Chem.Soc.1994,116,1359
 (Suzuki, T.; Maruyama, Y.; Akasaka, T.; Ando, W.; Koba
 yashi, K.; Nagase, S.)

【0055】加えて、化合物 5 の電気化学的挙動は、 C_{60}
 クラスターの強い吸引効果によって支配され、カルボ
 ランスーパー骨格の電荷引き抜き特性は、 C_{60} の存在
 下では効果がなくなること示している。

20 【0056】図 14 のグラフには、本発明の化合物 5 お
 よび C_{60} の UV 吸収スペクトルを表す。グラフ中、曲線
 c は化合物 5 の UV 吸収スペクトルを表しており、化合
 物 5 はクロロホルム中で 10^{-6} M として用いた。また、
 曲線 d は C_{60} の UV 吸収スペクトルを表し、 C_{60} はクロ
 ロホルム中で 5×10^{-6} M として用いた。

30 【0057】曲線 c に示されるように、UV 可視領域で
 の化合物 5 / CH_3Cl の吸収スペクトルは、禁制遷移
 に起因した非常に弱い吸収バンドを 430 nm から 62
 0 nm の間に有し、大きな 2 つの吸収バンドを 257 nm
 と 330 nm とに有している。クロロホルム中では、
 化合物 4 は UV-可視領域で透明であり、吸収は全く観
 測されない。

40 【0058】図 15 のグラフには、本発明の化合物 5 の
 クロロホルム中での蛍光スペクトルを示す。グラフに示
 されるように、クロロホルム中での化合物 5 の蛍光スペ
 クトルは、257 nm および 330 nm における励起に
 続いて、350 から 390 nm の範囲での広い発光バンド
 を示し、これはクロロホルムのラーマン散乱によるも
 のである (蛍光発光は、THF 中および CH_3CN 中
 でも存在する)。

【0059】二重振動数 532 nm の範囲では、スペク
 トル吸収および/または発光は全く観測されず、化合物
 5 の係数の同時測定を行い値を得ることができる。

50 【0060】図 16 のグラフには、クロロホルム中にお
 ける化合物 5 の超レイリー散乱 (HRS) シグナルを示
 す。このグラフは、高調波強度への二次高調波信号強度
 の二次依存性を表し、横軸および縦軸は、それぞれ基本
 強度および二次高調波強度である。値は、J.Phys.Re
 v.1987,A36,2210 (Kajzar, F.; Ledoux, I.; Zyss) に記
 載されている方法を参考にして計算した。

13

【 0 0 6 1 】なお、 $1 0^{14} \text{ cm}^{-3}$ のユニット中の 4 種類の異なる数密度について示しており、曲線 e、f、g および h の数密度は、それぞれ 3 . 0、6 . 0、3 0 および 3 0 1 である。

【 0 0 6 2 】この図 1 6 のグラフに示された結果に基づいて、化合物 5 の数密度と二次係数 $I (2) / I^2 ()$ との関係を図 1 7 のグラフに示す。

【 0 0 6 3 】本発明の化合物 5 についての値は、 $3 6 4 \times 1 0^{-30} \text{ esu}$ と極めて大きい。なお、同様の条件下でのパラ - ニトロアニリンについての値は $2 3 \times 1 0^{-30}$ であることがわかった。

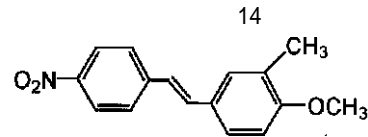
【 0 0 6 4 】図 1 8 のグラフには、 C_{60} の HRS シグナルを示す。グラフ中、横軸および縦軸は、それぞれ基本強度および二次高調波強度を表しており、2 . 2、4 . 4、2 2 および $4 4 \times 1 0^{14} \text{ cm}^{-3}$ の 4 種類の数密度について示している。

【 0 0 6 5 】また、2 9 3 K におけるクロロホルム中の C_{60} の数密度と二次係数との関係を図 1 9 のグラフに示す。 C_{60} のベーター値はゼロであり、これは C_{60} の中心対称構造に起因するものである。

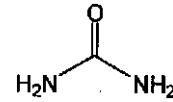
【 0 0 6 6 】ここで、従来の無機および有機非線形光学材料の $\chi^{(2)}$ を、図 2 0 にまとめる。なお、図 2 0 中に略称で示した有機化合物は、下記化学式で表されるものである。

【 0 0 6 7 】

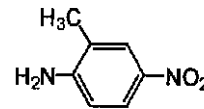
【 化 9 】



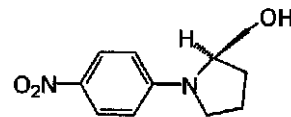
MMONS



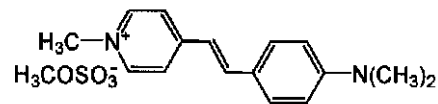
urea



MNA



NPP



DSMS

【 0 0 6 8 】これらの化合物のうち、尿素 (urea) は従来の標準物質とされており、そのベーター値は $0 . 5 \times 1 0^{-30} \text{ esu}$ である。

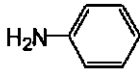
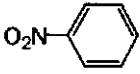
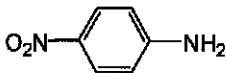
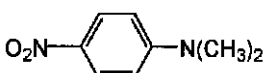
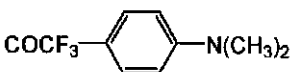
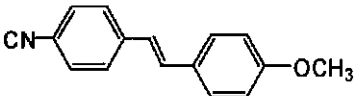
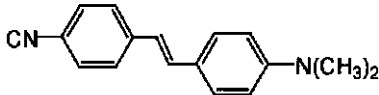
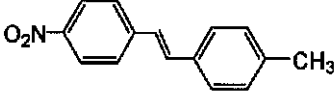
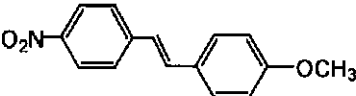
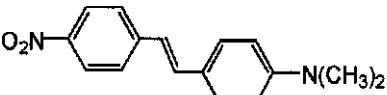
【 0 0 6 9 】さらに、従来の他の非線形光学材料の典型例のベーター値を下記表 1 にまとめる。

【 0 0 7 0 】

【 表 1 】

15

16

	$\beta (\times 10^{-30} \text{ esu})$
	1.1
	2.2
	9.2
	12.0
	10.0
	19.0
	36.0
	15.0
	28.0
	73.0

【0071】このように、従来の無機および有機材料の典型例のベーター値と比較しても、本発明のハイブリッド化合物のベーター値が極めて高いことがわかる。

【0072】本発明のハイブリッド化合物 5 の非線形光学特性は、非常に興味深いものである。適切なドナーと電荷移動錯体を形成することによって、 C_{60} の対称の中心がくずれて、顕著な二次光学非線形性の誘発すると推測されていた（例えば、J. Phys. Chem. 1992, 96, 530 (Wang, Y.; Cheng, L.-T.)）。これに対して、本発明のロッドハイブリッド化合物 5 は、電荷錯体を形成せずに大きな値を示す。

【0073】本発明のハイブリッド化合物 5 の直接的な有用性は、対応するメタ - およびパラ - カルボランクラスターをオルトカルボランの代わりに用いて、対応するフラレンカルボランリジッド化合物を容易に合成することができ、さらなる研究に利用可能な同様の種類の化合物を得られることである。さらに、種々の共役架橋芳香族基（チオフェン、アニリン）により C_{60} とカルボラン、特にそのメタロカルボランアニオン錯

体とをつないで、トリアードを形成することも可能である。

【0074】本発明は、フラレン - カルボラン（またはメタロカルボラン）ハイブリッドロッドの三次光学非線形材料にも適用することが考えられる。

【0075】

【発明の効果】以上詳述したように、本発明によれば、大きな二次高調波発生（SHG）を示す非線形光学材料として好適な化合物が提供される。また本発明によれば、大きな二次高調波発生を示す非線形光学材料として好適な化合物の合成方法が提供される。

【0076】本発明のハイブリッド化合物は、高いベーター値を有するのみならず安定性も高いので、空気中で通常の化合物と同様に扱うことができる。本発明は非線形光学材料として最適であり、波長変換素子、非線形材料および光ディスク等、多くの用途に好適に用いることができ、その工業的価値は絶大である。

【図面の簡単な説明】

【図 1】化合物 1 の ^1H NMR スペクトル図。

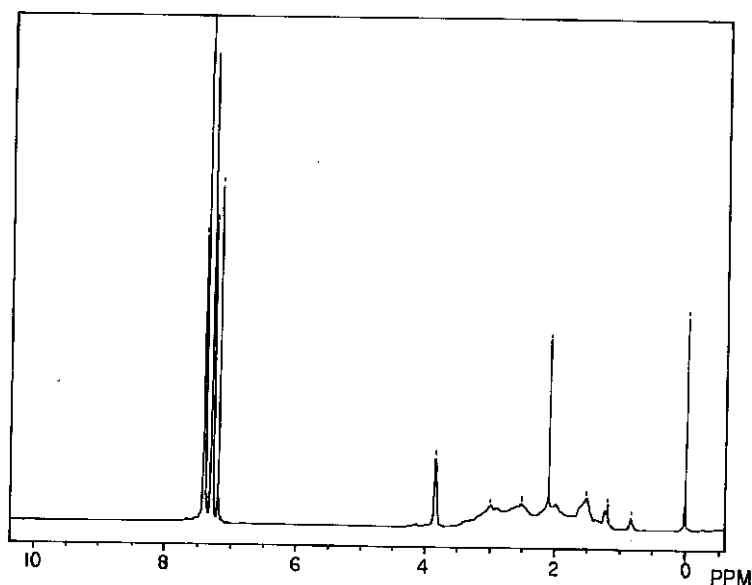
40

50

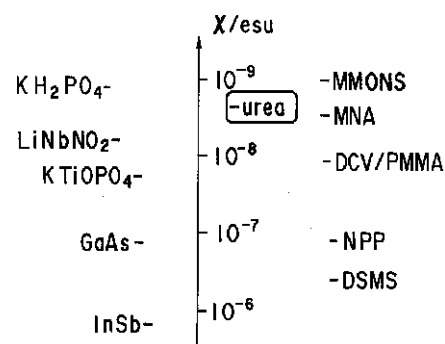
- 【図 2】化合物 1 の ^{13}C NMR スペクトル図。
- 【図 3】化合物 2 の ^1H NMR スペクトル図。
- 【図 4】化合物 2 の ^{13}C NMR スペクトル図。
- 【図 5】化合物 2 の IR スペクトル図。
- 【図 6】化合物 4 の ^1H NMR スペクトル図。
- 【図 7】化合物 4 の ^{13}C NMR スペクトル図。
- 【図 8】化合物 4 の IR スペクトル図。
- 【図 9】化合物 5 の ^1H NMR スペクトル図。
- 【図 10】化合物 5 の ^{13}C NMR スペクトル図。
- 【図 11】化合物 5 の IR スペクトル図。
- 【図 12】化合物 5 のマススペクトル図。
- 【図 13】化合物 5 および C_{60} のサイクリックボルタノグラム。

- 【図 14】化合物 5 および C_{60} の UV 吸収スペクトル図。
- 【図 15】化合物 5 のクロロホルム中での蛍光スペクトル図。
- 【図 16】クロロホルム中における化合物 5 の超レイリー散乱信号を表すグラフ図。
- 【図 17】化合物 5 の数密度と二次係数 $I(2) / I^2$ () との関係を表すグラフ図。
- 【図 18】 C_{60} の HRS シグナルを表すグラフ図。
- 10 【図 19】 C_{60} の数密度と二次係数との関係を表すグラフ図。
- 【図 20】従来の無機および有機非線形光学材料の $\chi^{(2)}$ / esu を表す図。

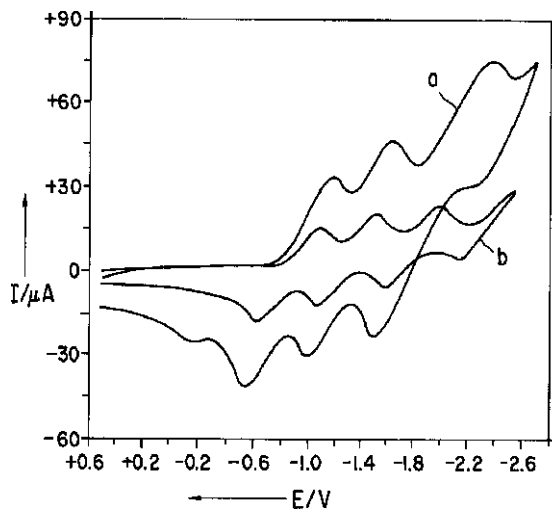
【図 1】



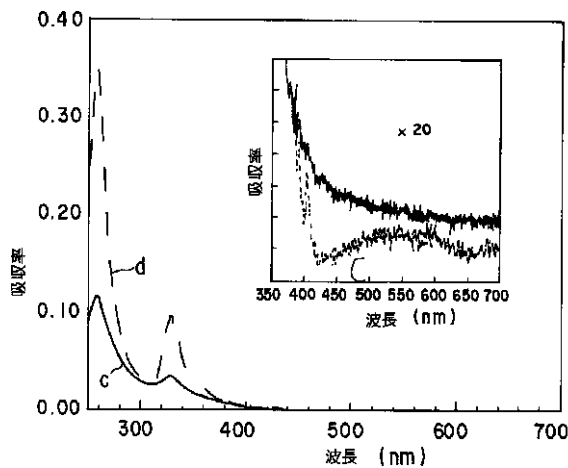
【図 20】



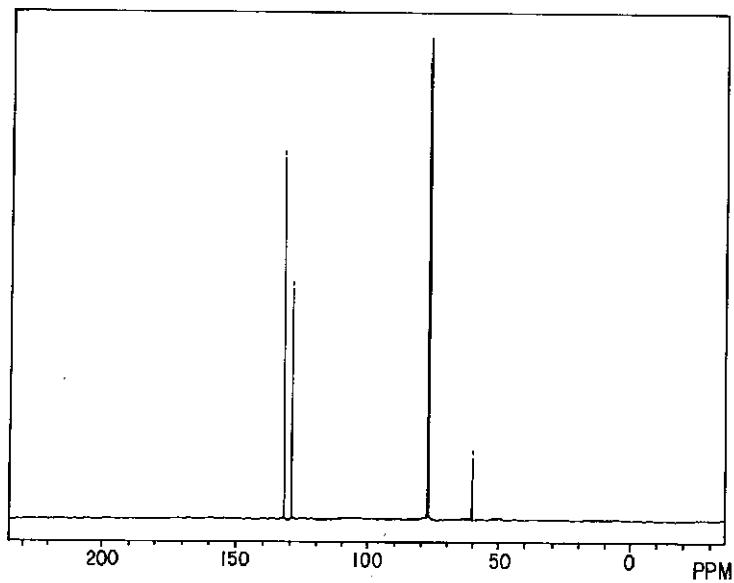
【図 13】



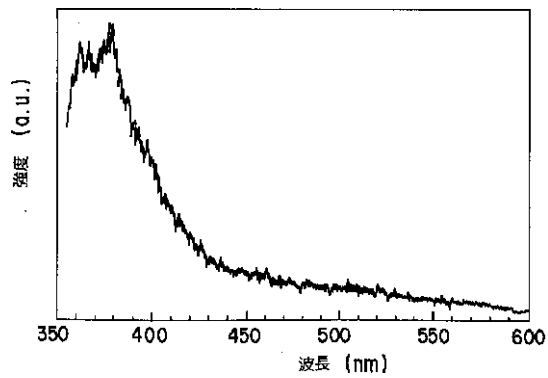
【図 14】



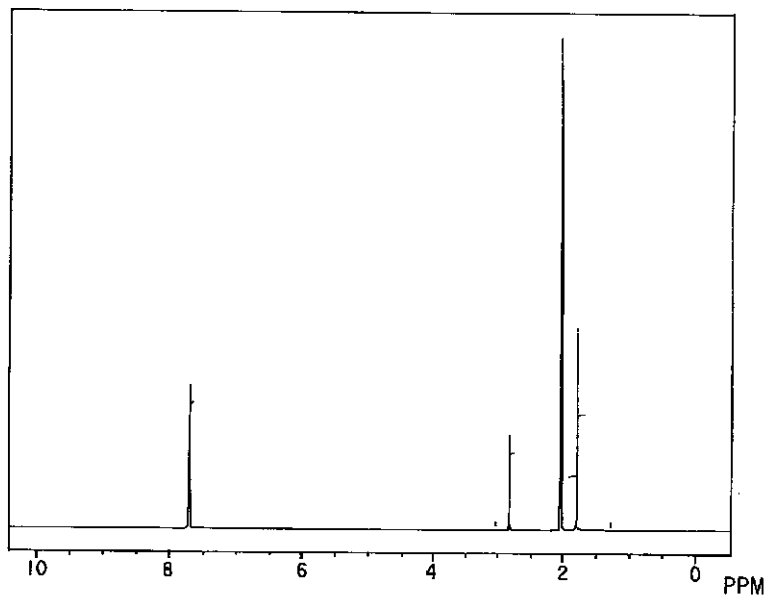
【図 2】



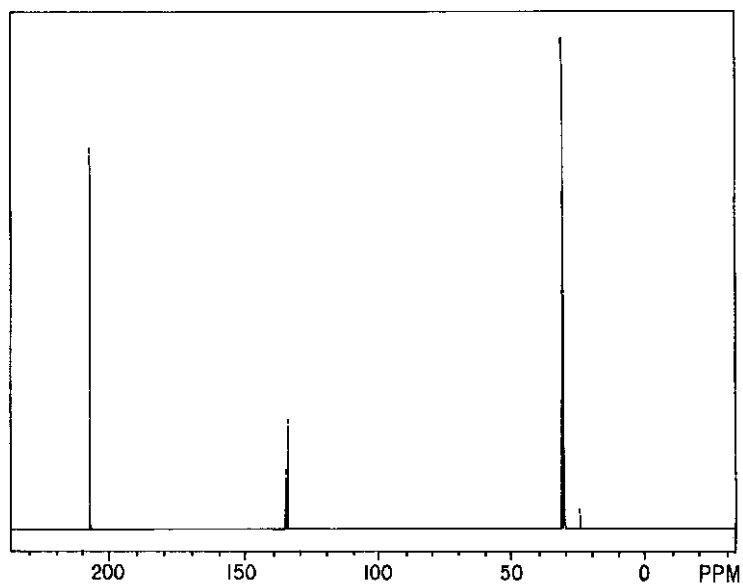
【図 15】



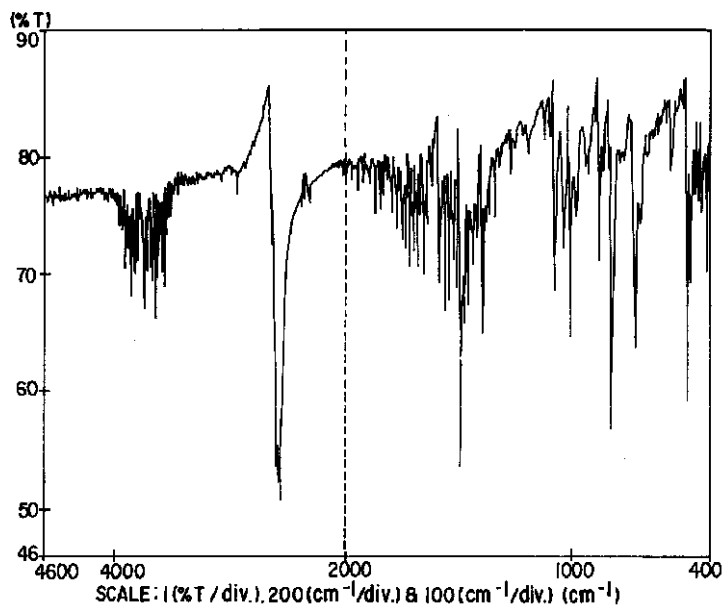
【図 3】



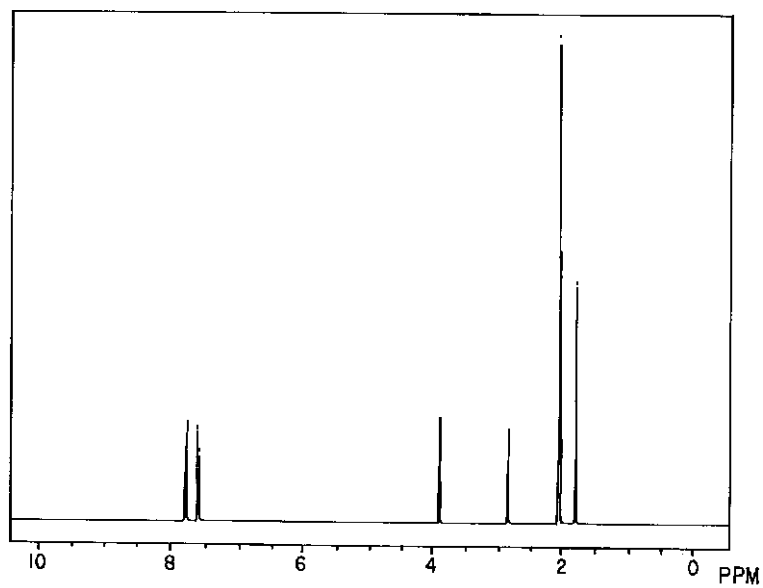
【 図 4 】



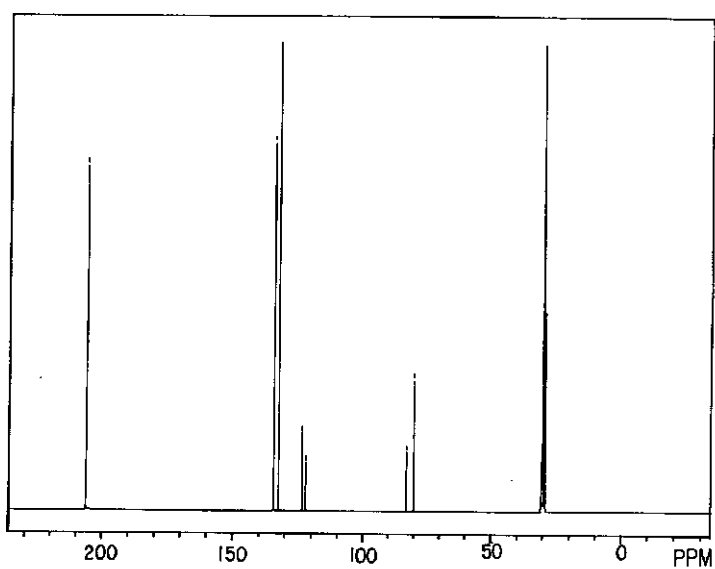
【 図 5 】



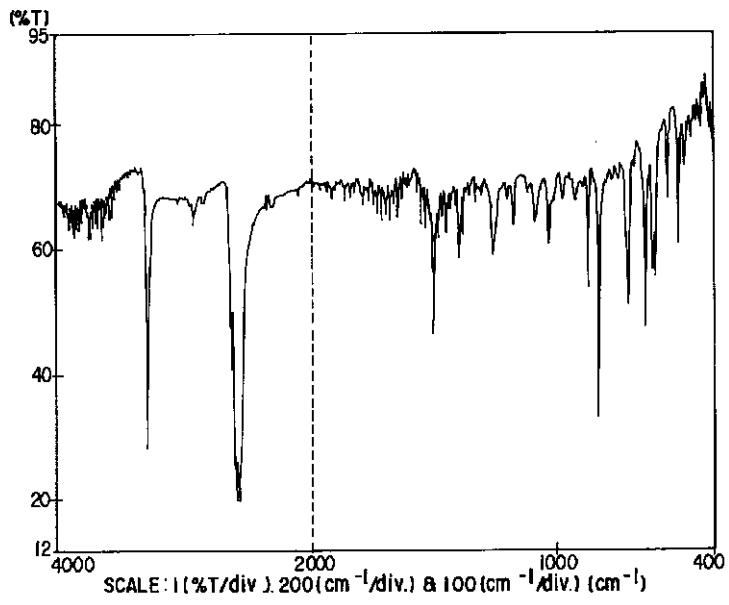
【 図 6 】



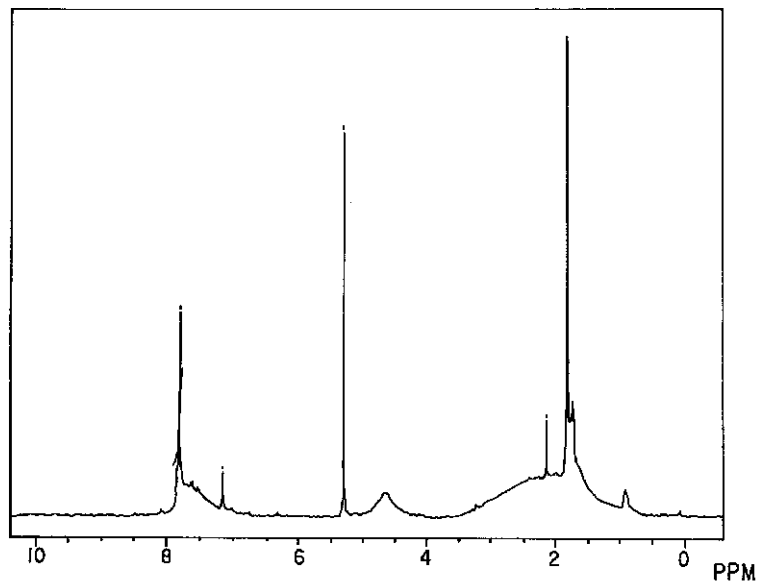
【 図 7 】



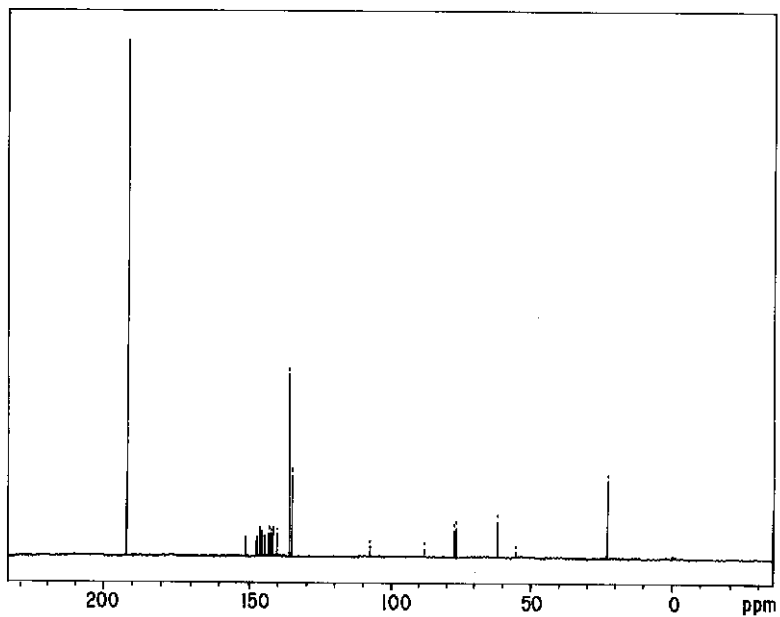
【 図 8 】



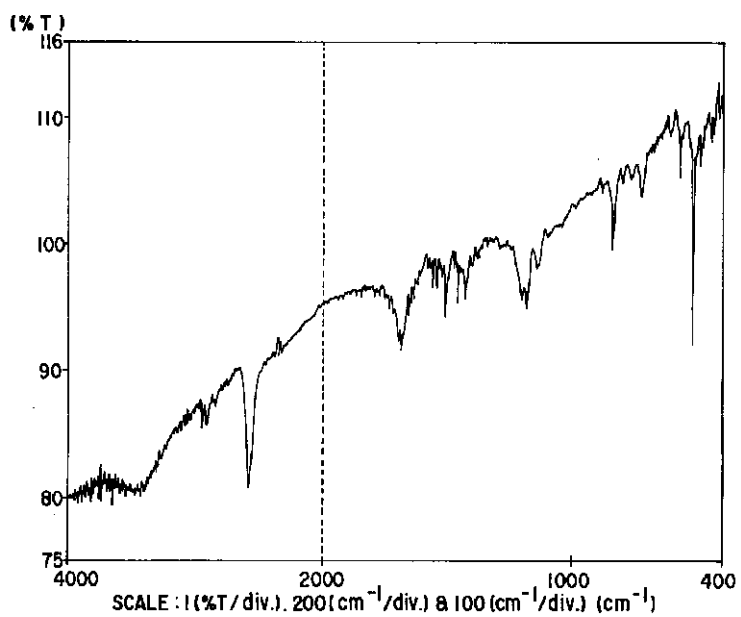
【 図 9 】



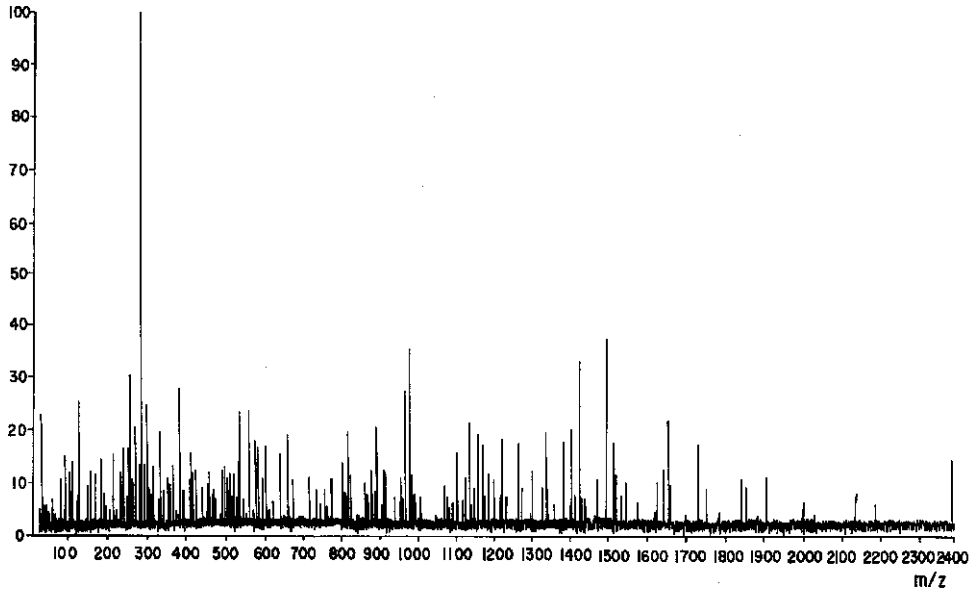
【 図 1 0 】



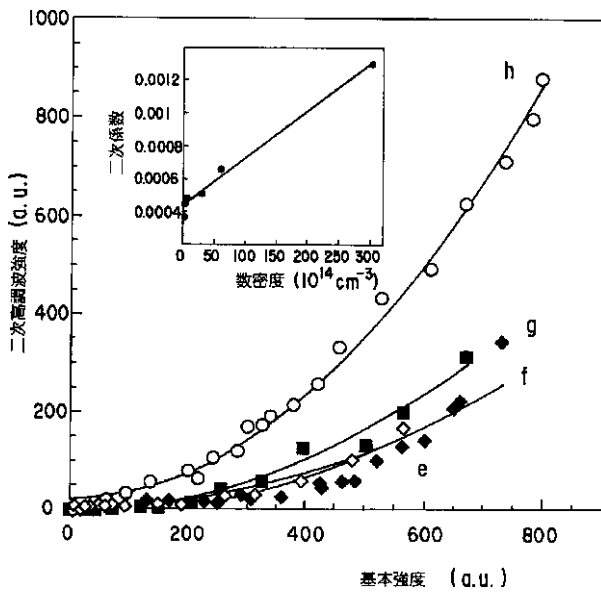
【 図 1 1 】



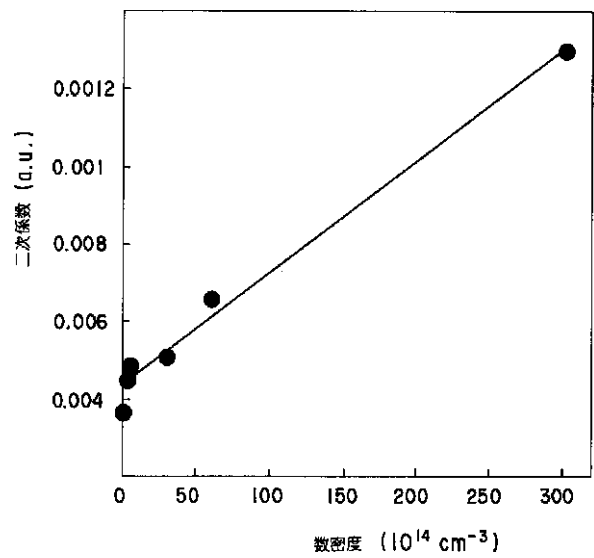
【 図 1 2 】



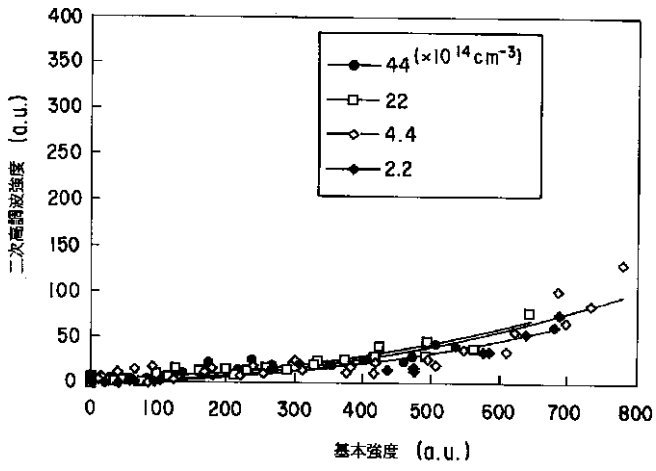
【 図 1 6 】



【 図 1 7 】



【 図 1 8 】



【 図 1 9 】

