

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3543108号
(P3543108)

(45) 発行日 平成16年7月14日(2004.7.14)

(24) 登録日 平成16年4月16日(2004.4.16)

(51) Int. Cl.⁷

F I

C O 7 F 5/02

C O 7 F 5/02 E

G O 2 F 1/361

G O 2 F 1/361

G O 2 F 1/37

G O 2 F 1/37

請求項の数 3 (全 28 頁)

(21) 出願番号 特願2000-63680 (P2000-63680)
 (22) 出願日 平成12年3月8日(2000.3.8)
 (65) 公開番号 特開2001-247577 (P2001-247577A)
 (43) 公開日 平成13年9月11日(2001.9.11)
 審査請求日 平成12年3月8日(2000.3.8)

(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
 (74) 代理人 100058479
 弁理士 鈴江 武彦
 (74) 代理人 100084618
 弁理士 村松 貞男
 (74) 代理人 100068814
 弁理士 坪井 淳
 (74) 代理人 100092196
 弁理士 橋本 良郎
 (74) 代理人 100091351
 弁理士 河野 哲
 (74) 代理人 100088683
 弁理士 中村 誠

最終頁に続く

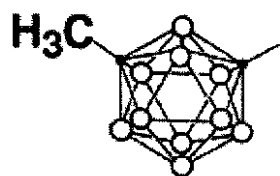
(54) 【発明の名称】 フラーレン-カルボランリジッドロッドハイブリッド化合物およびその合成方法

(57) 【特許請求の範囲】

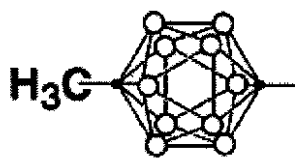
【請求項1】

カルボランとフラレンとが、共役架橋芳香族基により連結されているフラレン-カルボランリジッドロッドハイブリッド化合物であり、前記カルボランは下記化学式(m-CB)または下記化学式(p-CB)で表され、前記フラレンは下記化学式で表されるC₆₀であり、前記共役架橋芳香族基は下記化学式(BA-1)で表されることを特徴とするフラレン-カルボランリジッドロッドハイブリッド化合物。

【化 1】

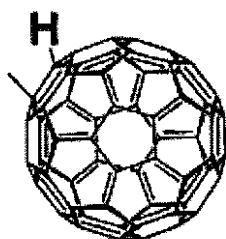


(m-CB)

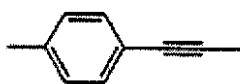


(p-CB)

10

(C₆₀)

20



(BA-1)

30

【請求項 2】

1 - (4 - プロモフェニル) - 1, 7 - 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) - 7 - メチル - 1, 7 - カルボランを得る工程、

前記 1 - (4 - プロモフェニル) - 7 - メチル - 1, 7 - 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) - 7 - メチル - 1, 7 - 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) - 7 - メチル - 1, 7 - カルボランを脱保護して、1 - (4 - エチニルフェニル) - 7 - メチル - 1, 7 - カルボランを得る工程、および

1 - (4 - エチニルフェニル) - 7 - メチル - 1, 7 - カルボランのリチウムアセチリドを得、これをフラーレンと反応させて、1 - ヒドロ - 2 - [1 - (4 - エチニルフェニル) - 7 - メチル - 1, 7 - 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。

40

【請求項 3】

1 - (4 - プロモフェニル) - 1, 12 - 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) - 12 - メチル - 1, 12 - カルボランを得る工程、

前記 1 - (4 - プロモフェニル) - 12 - メチル - 1, 12 - 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) - 12 - メチル - 1, 12 - 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) - 12 - メチル - 1, 12 - カ

50

ルボランを脱保護して、1 - (4 - エチニルフェニル) - 1,2 - メチル - 1,1,2 - 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) - 1,2 - メチル - 1,1,2 - カルボランのリチウムアセチリドを得、これとフラレンとを反応させて1 - ヒドロ - 2 - [1 - (4 - エチニルフェニル) - 1,2 - メチル - 1,1,2 - カルボラン] フラレンを得る工程を具備するフラレン - 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】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、非線形材料としてのフラレン - 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。

10

【0002】

【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(NLO)は、直接的な適用性を有しているため注目されている。これに関しては、Nonlinear Optical Effects in Molecules and Polymers(Prasad, P.N.; Williams, D.J., Wiley, New York, 1991)およびNonlinear Optical Properties of Organic Materials (Prasad, P., Plenum, New York, 1991)に記載されている。現在まで、優れた超分極性()を得るためには、ドナーとアクセプターとの最適の組み合わせ(D - A)、およびDとAとの間の共役結合の最適の長さの両方を見出すことに向けられてきた(例えば、J. Am. Chem. Soc. 1993, 115, 3006(Marder, S.R.; Gorman, C.B.; Tiemann, B.G.; Cheng, L.-T)およびScience 1991, 252, 103(Marder, S.R.; Beratan, D.N.; Cheng, L.-T))。

20

【0003】

長年の間、オルトカルボランは、高い分極性 芳香族性を有する電子欠乏性クラスターであると知られてきた(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.))。すでに、ある種の電子ドナー(D)基を含むカルボラン(A)が合成されているが、その超分極性は十分ではない(J. Mater. Chem. 1993, 3, 67(Murphy, D.M.; Forward, J.M.; Mingos, D.M.P.))。

【0004】

さらに最近では、フラレンは高い非局在性 電子を有する電子求引性カーボンクラスターであることが認識されている(Chem. Rev. 1998, 98, 2527(Martin, N.; Sanchez, L.; Illiescas, B.; Perez, I.))。実際に、電子ドナー(D)部分を含むフラレン(A)は報告されているものの、これらの化合物について非線形光学特性の研究は全くなされていない(J. Chem. Rev. 1994, 94, 195(Kanis, D.R.; Ratner, M.A.; Marks, T.J.))。

30

【0005】

【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(SHG)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。

【0006】

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。

40

【0007】

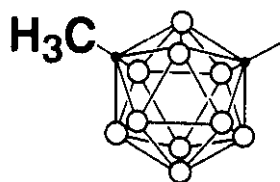
【課題を解決するための手段】

上記課題を解決するために、本発明は、カルボランとフラレンとが、共役架橋芳香族基により連結されているフラレン - カルボランリジッドロッドハイブリッド化合物であり、前記カルボランは下記化学式(m - CB)または下記化学式(p - CB)で表され、前記フラレンは下記化学式で表されるC₆₀であり、前記共役架橋芳香族基は下記化学式(BA - 1)で表されることを特徴とするフラレン - 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。

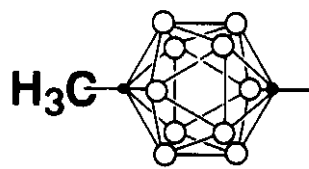
50

【 0 0 0 8 】

【 化 2 】

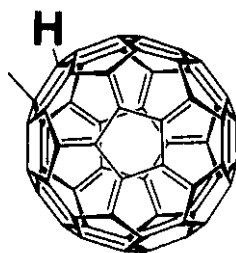


(m-CB)

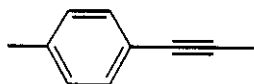


(p-CB)

10

(C₆₀)

20



(BA-1)

30

【 0 0 0 9 】

また本発明は、1 - (4 - プロモフェニル) - 1 , 7 - 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) - 7 - メチル - 1 , 7 - カルボランを得る工程、前記1 - (4 - プロモフェニル) - 7 - メチル - 1 , 7 - 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) - 7 - メチル - 1 , 7 - 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) - 7 - メチル - 1 , 7 - カルボランを脱保護して、1 - (4 - エチニルフェニル) - 7 - メチル - 1 , 7 - カルボランを得る工程、および

40

1 - (4 - エチニルフェニル) - 7 - メチル - 1 , 7 - カルボランのリチウムアセチリドを得、これをフラーレンと反応させて、1 - ヒドロ - 2 - [1 - (4 - エチニルフェニル) - 7 - メチル - 1 , 7 - 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 1 0 】

さらに本発明は、1 - (4 - プロモフェニル) - 1 , 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) - 1 2 - メチル - 1 , 1 2 - カルボランを得る工程、

前記1 - (4 - プロモフェニル) - 1 2 - メチル - 1 , 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) - 1

50

2 - メチル - 1 , 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) - 1 2 - メチル - 1 , 1 2 - カルボランを脱保護して、 1 - (4 - エチニルフェニル) - 1 2 - メチル - 1 , 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) - 1 2 - メチル - 1 , 1 2 - カルボランのリチウムアセチリドを得、これとフラレンとを反応させて 1 - ヒドロ - 2 - [1 - (4 - エチニルフェニル) - 1 2 - メチル - 1 , 1 2 - カルボラン] フラレンを得る工程を具備するフラレン - 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 1 1 】

以下、本発明を詳細に説明する。

10

【 0 0 1 2 】

本発明者らは、見かけ上求引性のカルボランとフラレンとをエチニル系を介して結合することによって、予測し得ない大きな値が得られることを見出し、本発明を成すに至った。本発明により、A - A系が高い超分極性を得るための有望な組み合わせとなる場合の指針を与えることができる。

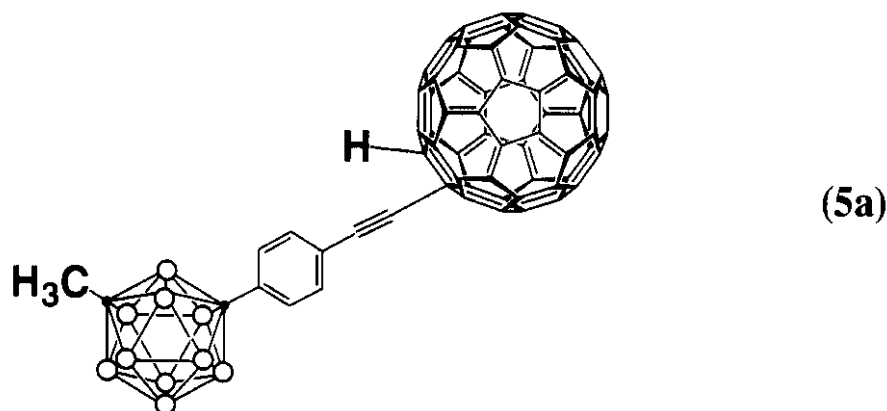
【 0 0 1 3 】

本発明のフラレン - 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。

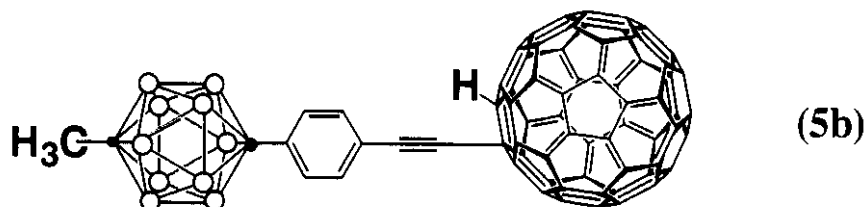
【 0 0 1 4 】

【 化 3 】

20



30



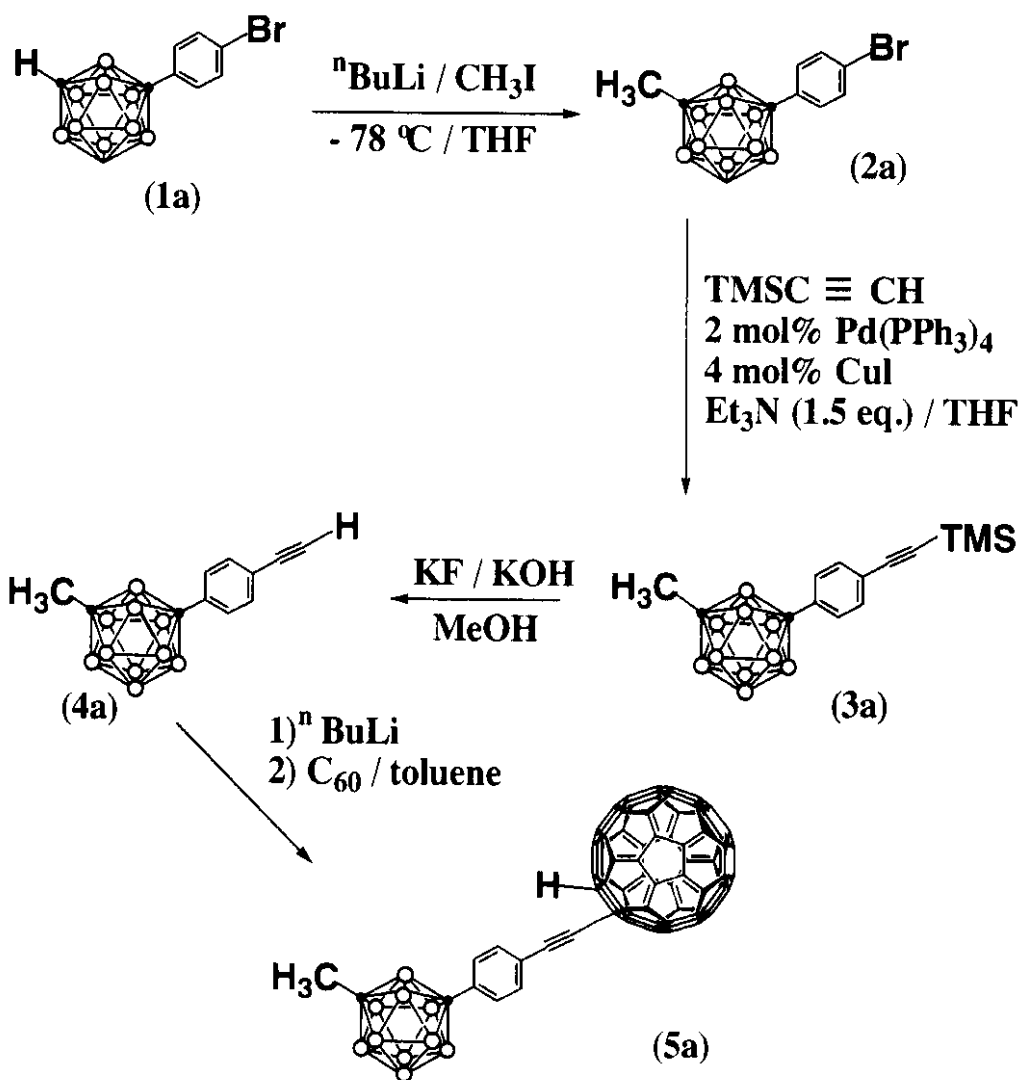
40

【 0 0 1 5 】

本発明の化合物 5 a 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 6 】

【 化 4 】



10

20

【0017】

まず、THF中で化合物1aであるメタ-カルボラン誘導体(1当量)とMeI(1.1当量)との混合物にⁿBuLi(1.05当量)を加えて、化合物2aを得る。原料となる化合物1aは、J.Organomet.Chem.1993,19(Coult,R;Fox,M. A.;Gill,W.R.;Herbertson,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。

30

【0018】

なお、ⁿBuLiを化合物1aのTHF溶液に加えた後にMeIを加えた場合には、化合物2aの収率は非常に低くなってしまうので、ⁿBuLiは、化合物1aとMeI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2aは79%の収率で得ることができる。

40

【0019】

次いで、化合物2aのTHF溶液を調製し、このTHF溶液に、触媒量のPd(PPh₃)₄(2mol%)、CuI(4mol%)およびトリメチルアミン(1.5当量)の存在下でトリメチルシリルアセチレン(1.05当量)を加えて化合物3aを得る。

【0020】

その後、フッ化カリウムでの化合物3aの脱保護により、化合物4aを得る。化合物4aは79%の収率で得られる。

【0021】

本発明の化合物5aは、BuLi(1当量)で化合物4aを処理して化合物4a(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

50

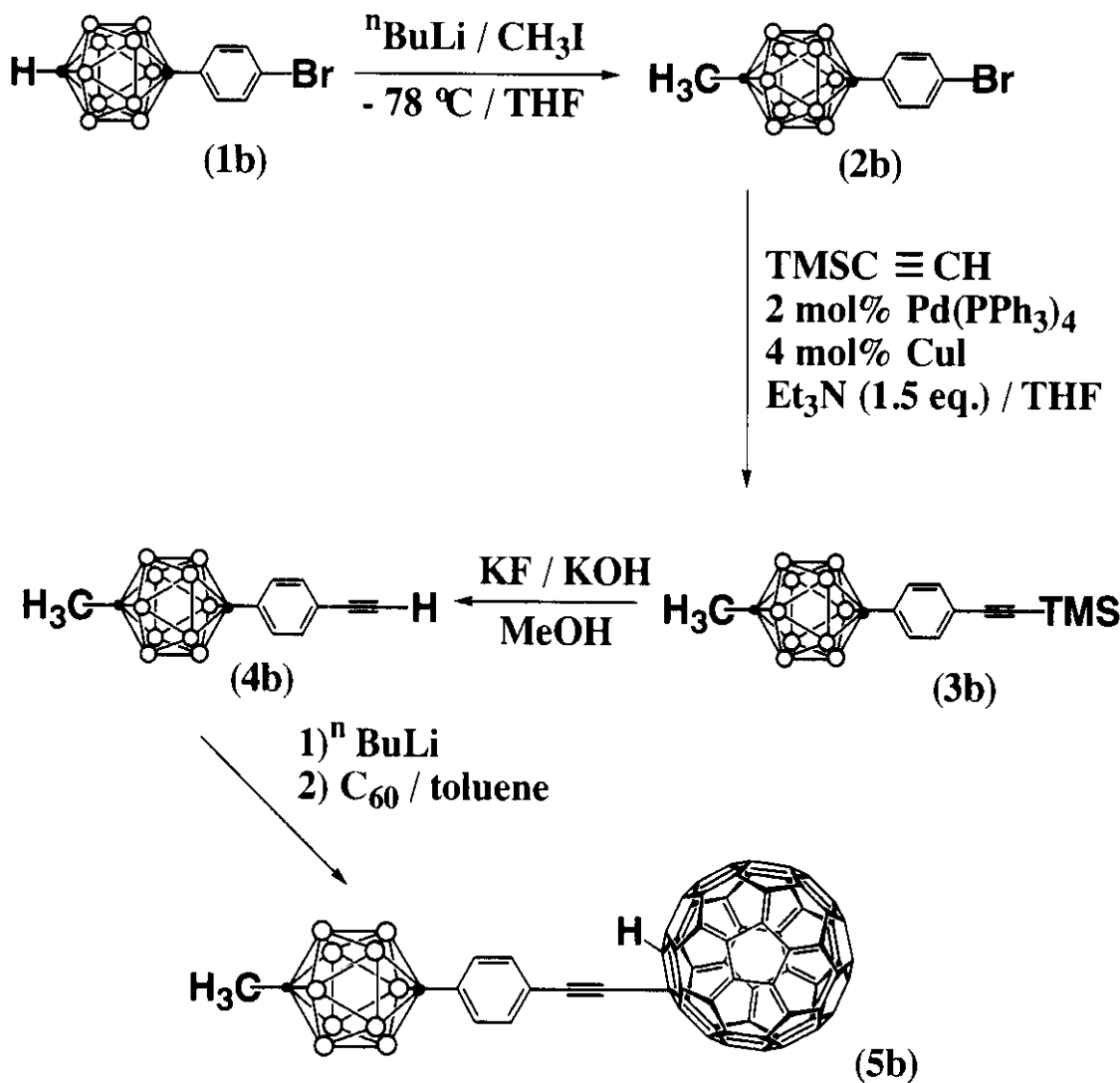
、60%の収率で合成することができる。

【0022】

また、化合物5bは、以下に示すような手順で合成することができる。

【0023】

【化5】



【0024】

具体的には、出発原料としてパラ-カルボラン誘導体を用いる以外は、前述と同様の手順によって、化合物5bを得ることができる。

【0025】

本発明のハイブリッド化合物である化合物5aおよび5bの構造は、 ^1H 、および ^{13}C NMR、CVおよびFAB $^+$ により特定することができる。

【0026】

【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。

【0027】

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。

HR S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。

10

20

30

40

50

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で解析した。

【0028】

(実施例1: 化合物5a)

(化合物1a) の合成

アルゴン雰囲気下、メタ-カルボラン (2.16 g、15 mmol) に無水THF (20 ml) を加えた後、0°C で15分間攪拌した。続いて、*n*-ブチルリチウムヘキサン溶液 (1.50 M、11 ml、16.5 mmol) をゆっくり滴下し、室温にて1時間攪拌した。その後、CuI (4.4 g、23.1 mmol) を加えて30分間、ピリジン (9 ml) を加えてさらに10分間、それぞれ室温にて攪拌することによって、銅(I)-カルボラン溶液を調製した。

【0029】

得られた溶液に *p*-プロモヨードベンゼン (4.46 g、15.75 mmol) を加えて、100°C で5日間還流させた。原料のメタ-カルボランの大部分が消費されたことをGC-MSにより確認した後、溶媒を減圧留去し、粗生成物をH₂O/Et₂O (20 ml / 60 ml) で抽出した。有機層をMgSO₄で乾燥した後、濃縮し、昇華 (120 ~ 150°C / 0.5 mmHg) によって精製し、収率31%で化合物1aを得た。

【0030】

得られた化合物1a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。

【0031】

¹H NMR (300 MHz, CD₃COCD₃):

3.73 (s, 1H), 7.43 (d, 2H), 7.52 (d, 2H)

¹³C NMR (75.45 MHz, CD₃COCD₃):

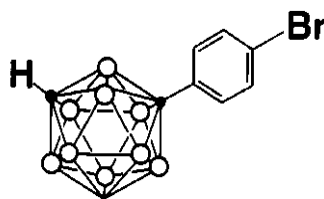
57.09, 130.58, 132.49

MS m/z: 299 (M⁺)

以上の分析結果から、本合成例で得られた化合物1aは、下記化学式で表される1-(4-プロモフェニル)-1,7-カルボランと同一した。

【0032】

【化6】



(1a)

【0033】

(化合物2a) の合成

上述の合成例で得られた1-(4-プロモフェニル)-1,7-カルボラン (1.38 g、4.62 mmol) と、CH₃I (286 μL、4.67 mmol) とを無水THF (50 ml) に加えて、アルゴン雰囲気下、-78°C で1.5時間攪拌した。得られたTHF溶液に、*n*-ブチルリチウムヘキサン溶液 (1.50 M、3.06 ml、4.62 mmol) をシリンジポンプでゆっくり滴下し、-78°Cで一晩反応させた。

【0034】

その後、溶媒を減圧留去し、粗生成物をH₂O/Et₂O (20 ml / 60 ml) で抽出し

10

20

30

40

50

た。有機層を $MgSO_4$ で乾燥した後、濃縮し、シリカゲルクロマトグラフィー（ヘキサン、 $Rf = 0.62$ ）によって精製して、収率 79% で化合物 2a を得た。

【0035】

得られた化合物 2a の 1H NMR スペクトルおよび ^{13}C NMR スペクトルを図 3 および図 4 にそれぞれ示し、その特性を以下にまとめる。

【0036】

IR (KBr) :

2594, 1489, 1011, 732 cm^{-1}

1H NMR (300MHz, CD_3COCD_3) :

δ 1.82 (s, 3H)、7.42 (m, 2H)、7.50 (m, 2H)

^{13}C NMR (75.45MHz, CD_3COCD_3) :

δ 24.56, 123.50, 130.20, 132.15
134.86

MS m/z : 313 (M^+)

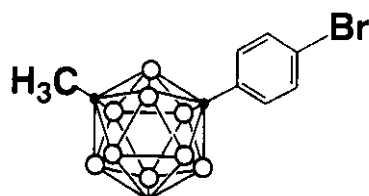
HRMS : $B_{10}C_9H_{17}Br$ の実測値 316.1422

計算値 316.1425

以上の分析結果から、本合成例で得られた化合物 2a は、下記化学式で表される 1-(4-プロモフェニル)-7-メチル-1,7-カルボランと同一した。

【0037】

【化7】



(2a)

【0038】

(化合物 4a) の合成

上述の合成例で得られた 1-(4-プロモフェニル)-7-メチル-1,7-カルボラン (1.17 g, 2.37 mmol)、 $Pd(PPh_3)_4$ (430 mg, 0.37 mmol)、 CuI (97 mg, 0.52 mmol)、およびトリエチルアミン (0.52 ml, 3.7 mmol) に、無水 THF (50 ml) を加えて、アルゴン雰囲気下 0 で 30 分間攪拌した。得られた THF 溶液に、トリメチルシリルアセチレン (0.78 ml, 5.55 mmol) を加えて、さらに 0 で 2 時間攪拌した後、100 で 1 日間還流した。

【0039】

原料の化合物 2a の消費を GC-MS で確認した後、溶媒を減圧留去し、 KF (591.4 mg, 10.4 mmol)、 KOH (50 mg, 0.8 mmol)、 $MeOH$ (50 ml) を新たに加え、室温で 1 時間攪拌した。その後、溶媒を減圧留去し、粗生成物を H_2O/Et_2O (20 ml / 60 ml) で抽出した。有機層を $MgSO_4$ で乾燥した後、濃縮し、ヘキサンを展開溶媒としたシリカゲルカラムクロマトグラフィーによって精製し、収率 79% で化合物 4a を得た。

【0040】

得られた化合物 4a の 1H NMR スペクトルおよび ^{13}C NMR スペクトルを、図 5 および図 6 のグラフにそれぞれ示し、その特性を以下にまとめる。

【0041】

IR (KBr) :

3304, 2600, 874, 856 cm^{-1}

^1H NMR (300MHz, CD_3COCD_3) :

δ 1.83 (s, 3H)、3.75 (s, 1H)、7.43–7.51 (m, 2H)

^{13}C NMR (75.45MHz, CD_3COCD_3) :

δ 24.82, 80.93, 82.93, 128.78, 129.41
132.85, 136.24

10

MS m/z : 258 (M^+)

HRMS : $\text{B}_{10}\text{C}_{11}\text{H}_{18}$ の実測値260.2337

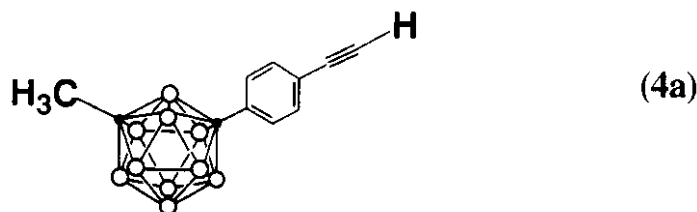
計算値 260.2339

以上の分析結果から、本合成例で得られた化合物4aは、下記化学式で表される1-(4-エチニルフェニル)-7-メチル-1,7-カルボランと同一した。

【0042】

【化8】

20



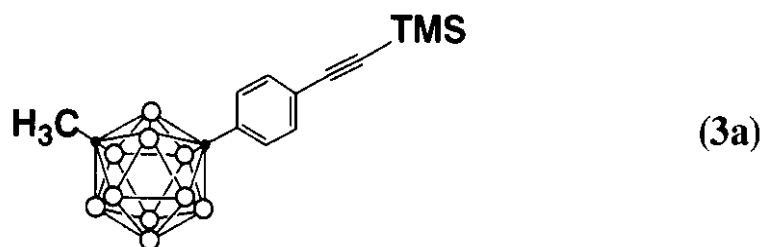
【0043】

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。

【0044】

【化9】

30



【0045】

(化合物5a)の合成

上述の合成例で得られた1-(4-エチニルフェニル)-7-メチル-1,7-カルボラン(51.6mg, 0.2mmol)の無水THF溶液に、n-ブチルリチウムヘキサン溶液(1.50M, 0.13ml, 0.2mmol)を、アルゴン雰囲気下0にて加えた後、室温にて1時間攪拌した。これをA液とした。

40

【0046】

アルゴン雰囲気下、35にて C_{60} (72mg, 0.1mmol)の無水トルエン溶液に、前述のA液をゆっくりと加えた。反応溶液を35にて一晩攪拌した後、 CF_3COOH (2ml)を加えてさらに2時間攪拌し、溶媒を減圧留去した。得られた粗生成物を CHCl_3 に溶解し、ろ紙を用いて不溶物をろ過した後、 CHCl_3 を減圧留去した。さらに粗生成物をガラスフィルターを用いて少量のヘキサンで洗浄し、未反応の化合物4aを除

50

去した。最後に、フラッシュカラムクロマトフィラフィー（ヘキサン）にて精製し、収率 60% で化合物 5 a を得た。

【0047】

得られた化合物 5 a の¹H NMR スペクトルを図 7 のグラフに示し、その特性を以下にまとめる。

【0048】

IR (KBr) :

2594, 1717, 1663, 1506, 1456, 1429, 1182
, 1090, 1067, 980 cm⁻¹

¹H NMR (CS₂/CD₂Cl₂) :

δ 2.36 (s, 3H)、7.17-7.27 (m, 5H)

マスペクトル (FAB⁺) m/z : 977 (M⁺-H) ;

817.0 (M⁺- (1-Me-1,7-C₂B₁₀H₁₁)) ;

744 (M⁺- (1-Me,7-Ph-1,7-C₂B₁₀H₁₀)) ;

721 (C₆₀H) ;

720 (C₆₀) ;

258 (1-(CC-Ph), 7-Me-1,7-(C₂B₁₀H₁₀))

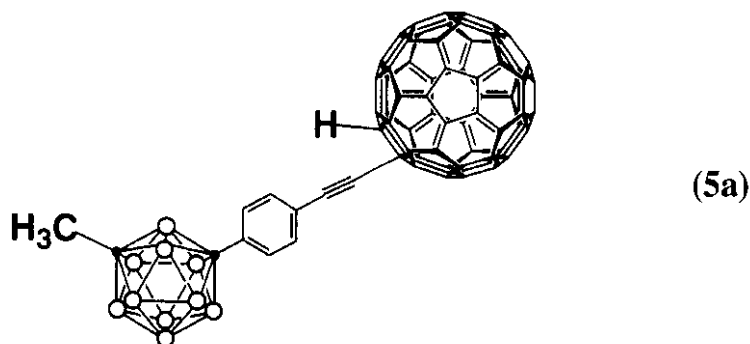
234 (1-Me,7-Ph,1,7-C₂B₁₀H₁₀) ;

158 (1-Me-1,7-C₂B₁₀H₁₀)

以上の分析結果から、本合成例で得られた化合物 5 a は、下記化学式で表される 1 - ヒドロ - 2 - [1 - (4 - エチニルフェニル) - 7 - メチル - 1 , 7 - カルボラン] フラーレンと同一した。

【0049】

【化10】



【0050】

(実施例 2 : 化合物 5 b)

(化合物 1 b) の合成

アルゴン雰囲気下、パラ - カルボラン (2 . 16 g、15 mol) に無水 THF (20 ml) を加えた後、0 で 15 分間攪拌した。続いて、n - ブチルリチウムヘキサン溶液 (1 . 50 M、11 ml、16 . 5 mmol) をゆっくり滴下し、室温にて 1 時間攪拌した。その後、CuI (4 . 4 g、23 . 1 mmol) を加えて 30 分間、ピリジン (9 ml) を加えてさらに 10 分間、それぞれ室温にて攪拌することによって、銅 (I) - カルボラン溶液を調製した。

【0051】

得られた溶液に p - プロモヨードベンゼン (4 . 4 6 g 、 1 5 . 7 5 m m o l) を加えて、 1 0 0 で 5 日間還流させた。原料のパラ - カルボランの大部分が消費されたことを G C - M S により確認した後、溶媒を減圧留去し、粗生成物を H₂O / E t₂O (2 0 m l / 6 0 m l) で抽出した。有機層を M g S O₄ で乾燥した後、濃縮し、昇華 (1 2 5 / 0 . 5 m m H g) によって精製し、収率 3 6 % で化合物 1 b を得た。

【 0 0 5 2 】

得られた化合物 1 b の ¹H N M R スペクトルおよび ¹³C N M R スペクトルを図 8 および図 9 のグラフにそれぞれ示し、その特性を以下にまとめる。

【 0 0 5 3 】

¹H N M R (3 0 0 M H z 、 C D₃ C O C D₃) :

3 . 7 3 (s , 1 H) 、 7 . 2 0 (m , 2 H) 、 7 . 4 4 (m , 2 H)

¹³C N M R (7 5 . 4 5 M H z 、 C D₃ C O C D₃) :

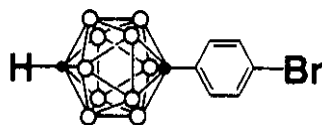
5 7 . 0 9 , 1 3 0 . 5 8 , 1 3 2 . 4 9

M S m / z : 2 9 9 (M⁺)

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

【 0 0 5 4 】

【 化 1 1 】



(1b)

10

20

【 0 0 5 5 】

(化合物 2 b) の合成

上述の合成例で得られた 1 - (4 - プロモフェニル) - 1 , 1 2 - カルボラン (8 6 7 m g , 2 . 9 m m o l) と C H₃ I (1 9 5 μ L , 3 . 2 m m o l) とを無水 T H E (5 0 m l) に加えて、アルゴン雰囲気下、 - 7 8 で 1 . 5 時間攪拌した。得られた T H E 溶液に、 n - ブチルリチウムヘキサン溶液 (1 . 5 0 M , 1 . 9 3 m l , 2 . 9 m m o l) をシリンジポンプでゆっくり滴下し、 - 7 8 で一晩反応させた。

【 0 0 5 6 】

その後、溶媒を減圧留去し、粗生成物を H₂O / E t₂O (2 0 m l / 6 0 m l) で抽出した。有機層を M g S O₄ で乾燥した後、濃縮し、シリカゲルクロマトグラフィー (ヘキサン、 R f = 0 . 6 0) によって精製して、収率 7 2 % で化合物 2 b を得た。

【 0 0 5 7 】

得られた化合物 2 b の ¹H N M R スペクトルおよび ¹³C N M R スペクトルを図 1 0 および図 1 1 にそれぞれ示し、その特性を以下にまとめる。

【 0 0 5 8 】

30

IR (KBr) :

2603, 1491, 1394, 1342, 1123, 880 cm⁻¹

¹H NMR (300MHz, CD₃COCD₃) :

δ 1.46 (s, 3H)、7.14 (d, 2H)、7.38 (d, 2H)

¹³C NMR (75.45MHz, CD₃COCD₃) :

δ 25.81, 129.87, 132.12

MS m/z : 313 (M⁺)

10

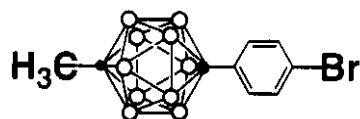
HRMS : B₁₀C₉H₁₇Br の実測値 316.1440

計算値 316.1425

以上の分析結果から、本合成例で得られた化合物 2 b は、下記化学式で表される 1 - (4 - プロモフェニル) - 12 - メチル - 1, 12 - カルボランと同一した。

【0059】

【化12】



(2b)

20

【0060】

(化合物 4 b) の合成

上述の合成例で得られた 1 - (4 - プロモフェニル) - 12 - メチル - 1, 12 - カルボラン (1.17 g, 2.37 mmol)、Pd(PPh₃)₄ (430 mg, 0.37 mmol)、CuI (97 mg, 0.52 mmol)、およびトリエチルアミン (0.52 ml, 3.7 mmol) に、無水 THF (50 ml) を加えて、アルゴン雰囲気下 0 で 30 分間攪拌した。続いて、トリメチルシリルアセチレン (0.78 ml, 5.55 mmol) を加えて、さらに 0 で 2 時間攪拌した後、100 で 1 日間還流した。

30

【0061】

原料の化合物 2 b の消費を GC - MS で確認した後、溶媒を減圧留去し、KF (591.4 mg, 10.4 mmol)、KOH (50 mg, 0.8 mmol)、MeOH (50 ml) を新たに加え、室温で 1 時間攪拌した。その後、溶媒を減圧留去し、粗生成物を H₂O / Et₂O (20 ml / 60 ml) で抽出した。有機層を MgSO₄ で乾燥した後、濃縮し、ヘキサンを展開溶媒としたシリカゲルカラムクロマトグラフィーによって精製し、収率 79% で化合物 4 b を得た。

【0062】

得られた化合物 4 b の ¹H NMR スペクトルおよび ¹³C NMR スペクトルを、図 12 および図 13 のグラフにそれぞれ示し、その特性を以下にまとめる。

40

【0063】

IR (KBr) :

3302, 2602, 1067, 856, 816 cm^{-1}

^1H NMR (300MHz, CD_3COCD_3) :

δ 1.48 (s, 3H), 3.66 (s, 1H), 7.20–7.35 (m, 4H)

^{13}C NMR (75.45MHz, CD_3COCD_3) :

δ 25.83, 80.55, 82.93, 123.49, 127.99
128.95, 132.50

10

MS m/z : 258 (M^+)

HRMS : $\text{B}_{10}\text{C}_{11}\text{H}_{18}$ の実測値260.2343

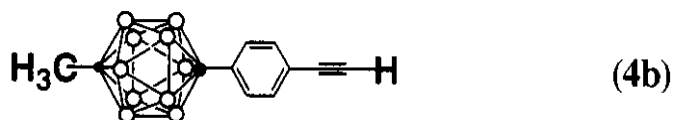
計算値 260.2339

以上の分析結果から、本合成例で得られた化合物4bは、下記化学式で表される1-(4-エチニルフェニル)-12-メチル-1,12-カルボランと同一した。

【0064】

【化13】

20

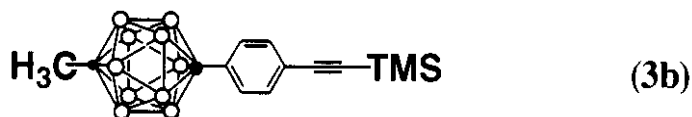


【0065】

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。

【0066】

【化14】



30

【0067】

(化合物5b)の合成

上述の合成例で得られた1-(4-エチニルフェニル)-12-メチル-1,12-カルボラン(51.6mg, 0.2mmol)の無水THF溶液にn-ブチルリチウムヘキサン溶液(1.50M, 0.13ml, 0.2mmol)を、アルゴン雰囲気下0℃にて加えた後、室温にて1時間攪拌した。これをA液とした。

【0068】

アルゴン雰囲気下、35℃にて C_{60} (72mg, 0.1mmol)の無水トルエン溶液に、前述のA液をゆっくりと加えた。反応溶液を35℃にて一晩攪拌した後、 CF_3COOH (2ml)を加えてさらに2時間攪拌し、溶媒を減圧留去した。得られた粗生成物を CHCl_3 に溶解し、ろ紙を用いて不溶物をろ過した後、 CHCl_3 を減圧留去した。さらに粗生成物をガラスフィルターを用いて少量のヘキサンで洗浄し、未反応の化合物4bを除去した。これを、フラッシュカラムクロマトフィラフィー(ヘキサン)にて精製し、収率50%で化合物5bを得た。

40

【0069】

得られた化合物5bの ^1H NMRスペクトルおよび ^{13}C NMRスペクトルを図14および図15のグラフにそれぞれ示し、その特性を以下にまとめる。

【0070】

50

IR (KBr) :

2588, 1719, 1701, 1560, 1541, 1508, 1458,
1057 cm^{-1}

^1H NMR ($\text{CDCl}_3/\text{CS}_2$) :

δ 1.58 (s, 3H)、7.21–7.37 (m, 5H)

^{13}C NMR ($\text{CDCl}_3/\text{CS}_2$) :

δ 25.66, 78.71, 82.84, 109.99, 112.47
118.63, 120.05, 122.42, 124.16
127.23, 127.99, 128.20, 128.67
129.24, 130.19, 131.05, 131.32
131.72, 132.68, 133.97, 136.46
139.11, 140.02, 140.71, 143.00
145.51, 147.01, 147.63, 149.71
150.46, 151.30

10

20

マスペクトル (FAB⁺) m/z : 977 ($\text{M}^+ - \text{H}$) ;

817.0 ($\text{M}^+ - (1\text{-Me-1,12-C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{11})$) ;

744 ($\text{M}^+ - (1\text{-Me,12-Ph-1,12-C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10})$) ;

721 (C_{60}H)

720 (C_{60}) ;

258 (1-(CC-Ph), 12-Me-1,12-C₂B₁₀H₁₀))

234 (1-Me,12-Ph,1,12-C₂B₁₀H₁₀) ;

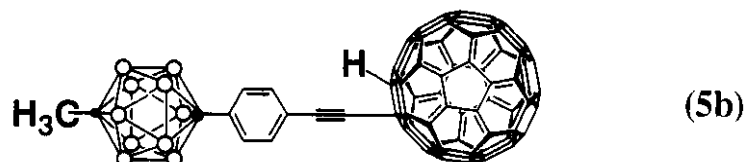
158 (1-Me-1,12-C₂B₁₀H₁₀)

30

以上の分析結果から、本合成例で得られた化合物 5 b 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) - 12 - メチル - 1 , 12 - カルボラン] フラレンと同一した。

【 0 0 7 1 】

【 化 1 5 】



40

【 0 0 7 2 】

得られた化合物 5 a および C_{60} のサイクリックボルタノグラムを図 1 6 のグラフに示す。グラフ中、曲線 a は化合物 5 a のサイクリックボルタノグラムを表しており、化合物 5 a はオルト - ジクロロベンゼン中で 4×10^{-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。

【 0 0 7 3 】

条件は次のとおりである。

50

【0074】

支持電解質：0.1 M $n\text{-Bu}_4\text{NClO}_4$

作用電極：グラッシーカーボン

対向電極：Pt線

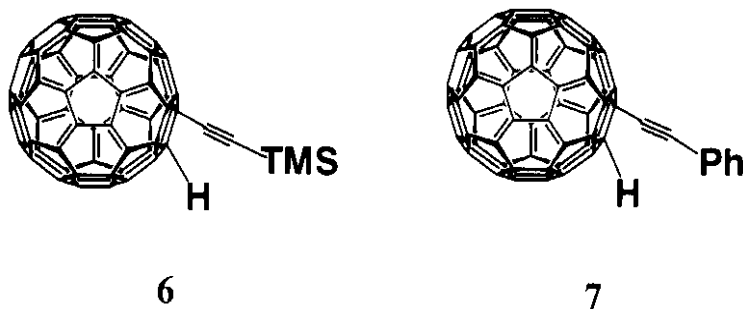
参照電解質：アセトニトリル中の $\text{Ag} / 0.01 \text{ N } \text{AgNO}_3$ で 0.1 M $n\text{-Bu}_4\text{ClO}_4$ を含む ($E_{1/2}$ (フェロセン/フェロセニウム) = 180 V)

走査速度：100 mV s^{-1}

さらに、図17、図18および図19には、化合物5b、以下に示す化合物6 (TMSエチニル-1,2-ジヒドロ-[60]フラーレン)、および以下に示す化合物7 (エチニル類似体) のサイクリックボルタノグラムをそれぞれ表す。化合物5bは、オルト-ジクロロベンゼン中で $4 \times 10^{-3} \text{ M}$ として用い、化合物6および化合物7は、それぞれオルト-ジクロロベンゼン中で $5 \times 10^{-3} \text{ M}$ および $3 \times 10^{-3} \text{ M}$ として用いた。条件は前述と同様である。

【0075】

【化16】



【0076】

下記表1には、化合物5a, 5b, 6および7についての $E_1^{\text{red}} / E_1^{\text{ox}}$ 値、 E^{ox} 値、および β 値をまとめる。なお、簡略化のために $E_1^{\text{red}} / E_1^{\text{ox}}$ 値のみを表1に示したが、3つの疑似可逆的還元/酸化ピークが観測された。

【0077】

【表1】

表 1

化合物	$E_1^{\text{red}} / E_1^{\text{ox}} (\text{mV})$	$E^{\text{ox}} (\text{mV})$	$\beta (\times 10^{-30} \text{esu})$
5a	-1210/-581	-79	483
5b	-1193/-615	-170	1189
C_{60}	-1103/-631	—	0
6	-1262/-590	-123	87
7	-1086/-752	-286	139
4a	—	—	28
4b	—	—	48

【0078】

C_{60} 末端基の電気化学特性について論じる際には、非帯電分子5aの一電子還元 (E_1^{red}) および分子5aへの一電子酸化 (E_1^{ox}) は、帯電した分子のさらなる還元 (E_2^{red} および E_3^{red}) より重要である。

【0079】

曲線a (化合物5a) には、曲線b (C_{60})、化合物6 (図18)、化合物7 (図19)

と同様の条件のもとで、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、($E_{red} : E_{ox}$ mV ; - 1 2 1 0 : - 5 8 1、 - 1 6 7 4 : - 1 0 2 4、 - 2 1 7 : - 1 6 3 5) の3つの疑似可逆的還元波が示され、曲線 b (C_{60}) には、3つの疑似可逆的還元波 ($E_{red} : E_{ox}$ mV ; - 1 1 0 3 : - 6 3 1、 - 1 5 1 6 : - 1 0 8 3、 - 1 9 8 9 : - 1 5 9 5) が示されている。

【 0 0 8 0 】

化合物 5 a についての - 7 9 mV (E^{ox}) における非可逆的酸化波の存在は、共役スベラフラグメントの酸化ピークに対応する。これは、化合物 6 および 7 もまた、 - 1 2 2 . 5 mV および - 2 8 6 mV において、それぞれ酸化ピークを示しているからである。図 1 6 のグラフに示されるように、化合物 5 a 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。これは、 C_{60} の二重結合の飽和およびエチニルフェニル基の電子供与特性に起因するものである。したがって、化合物 5 a の C_{60} 骨格は、A 基として作用することが明らかであり、化合物 5 b についても同様であることが表 1 に示される結果および図 1 7 のグラフからわかる。

10

【 0 0 8 1 】

ここで重要なのは、カルボラン骨格が供与体として、あるいは従来のように求引体としてのいずれとして作用するかである。表 1 に示されるように、化合物 4 a および 4 b は、観測した範囲内では電気化学的に活性でなく、カルボラン骨格が供与体が求引体かは明確ではない。しかし、化合物 7 の E^{ox} 値は - 2 8 5 mV と、最も負に大きな値である。これは、化合物 7 のエチニル基の電子密度が、化合物 5 a および 5 b より大きいことを示している。したがって、カルボラン末端基は、すでに確立されている (Tetrahedron Lett. 1999, 40, 9073 (Endo, T; Taoda, Y)) ように求引体として作用することがわかる。

20

【 0 0 8 2 】

本発明の化合物 5 a および 5 b の UV 吸収スペクトルを、それぞれ図 2 0 および図 2 1 のグラフに示す。化合物 5 a および化合物 5 b は、それぞれクロロホルム中で 5×10^{-6} M および 1×10^{-6} M として用いた。

【 0 0 8 3 】

これらのグラフに示されるように、UV 可視領域での化合物 5 a / CH_3Cl の吸収スペクトルおよび化合物 5 b / 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 4 3 0 nm から 6 2 0 nm の間に有し、大きな2つの吸収バンドを 2 5 7 nm と 3 3 0 nm とに有している。クロロホルム中では、化合物 5 a および 5 b は UV - 可視領域で透明であり、吸収は全く観測されない。

30

【 0 0 8 4 】

参考のために、化合物 4 a、4 b、6 および 7 の UV スペクトルを、図 2 2、2 3、2 4 および 2 5 のグラフに示す。化合物 4 a および化合物 4 b は、それぞれクロロホルム中で 5×10^{-6} M および 1×10^{-6} M として用い、化合物 6 および 7 は、いずれもクロロホルム中で 2.5×10^{-6} M として用いた。

【 0 0 8 5 】

図 2 2 および 2 3 のグラフに示されるように、化合物 4 a および 4 b もまた、3 0 0 nm 以上では透明である。

40

【 0 0 8 6 】

図 2 6 のグラフには、本発明の化合物 5 a 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 a の蛍光スペクトルは、2 5 7 nm および 3 3 0 nm における励起に続いて、3 5 0 から 3 9 0 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) 。

【 0 0 8 7 】

二重振動数 5 3 2 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 a の係数の同時測定を行い 値を得ることができる。

【 0 0 8 8 】

50

なお、化合物 5 b についてのクロロホルム中での蛍光スペクトルも、前述と同様の結果が得られた。

【0089】

図 27 のグラフには、クロロホルム中における化合物 5 a 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。

【0090】

なお、 10^{14} cm^{-3} のユニットにおける 3 種類の異なる数密度について示しており、曲線 c、d および e の数密度は、それぞれ 15、60 および 150 である。

【0091】

この図 27 のグラフに示された結果に基づいて、化合物 5 a の数密度と二次係数 $I(2)/I^2(\quad)$ との関係を図 28 のグラフに示す。

【0092】

本発明の化合物 5 a についての値は、 $483 \times 10^{-30} \text{ esu}$ と大きい。

【0093】

図 29 のグラフには、本発明の化合物 5 b の HRS シグナルを示す。ここでは、 10^{14} cm^{-3} のユニットにおける 4 種類の異なる数密度について示しており、曲線 f、g、h および i の数密度は、3.0、15、30 および 60 である。また、数密度と二次係数との関係を図 30 のグラフに示す。化合物 5 b についての値は、 $1189 \times 10^{-30} \text{ esu}$ であり、パラ誘導体は極めて大きな値を有することが確認された。

【0094】

図 31 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、22 および $44 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ の 4 種類の数密度について示している。

【0095】

また、293 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 32 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。

【0096】

さらに、化合物 6 についての同様の結果を図 33 および図 34 のグラフに示し、化合物 7 についての同様の結果を、図 35 および図 36 のグラフに示す。こうした化合物 6 および化合物 7 は、典型的な D-A 系であるが、その値は、それぞれ $87 \times 10^{-30} \text{ esu}$ および $139 \times 10^{-30} \text{ esu}$ であった。

【0097】

また、化合物 4 a についての同様の結果を図 37 および図 38 のグラフに示し、化合物 4 b についての同様の結果を、図 39 および 40 のグラフに示す。図 39 では、 10^{15} cm^{-3} のユニットにおける 4 種類の異なる数密度について示しており、曲線 j、k、m および n の数密度は、60、150、300 および 450 である。化合物 4 a および 4 b の値は、それぞれ $28 \times 10^{-30} \text{ esu}$ および $48 \times 10^{-30} \text{ esu}$ であった。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 23×10^{-30} であることがわかった。

【0098】

このように、カルボランを結合することによって、最大で $1189 \times 10^{-30} \text{ esu}$ という大きな値を得ることができ、ホウ素クラスターの強い電子分極効果が確認された。

【0099】

特に、本発明のハイブリッドロッド化合物 5 b の非線形光学特性は、非常に興味深いものである。従来は、適切なドナーと組み合わせることで電荷移動錯体を形成することによって、J. Phys. Chem. 1992, 96, 530 (Wang, Y.; Cheng, L.-T.) に記載されているように、 C_{60} の対称の中心がくずれると推測されていた。これに対して、本発明のロッドハイブリッド化合物 5 a および 5 b は、電荷錯体を形成することなく、大きな値を示す。

【0100】

10

20

30

40

50

本発明においては、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。

【0101】

また本発明は、フラーレン - 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適用することが考えられる。

【0102】

【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。

10

【0103】

本発明のハイブリッド化合物は、高いベータ値を有するのみならず安定性も高いので、空气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1aの 1H NMRスペクトル図。

【図2】化合物1aの ^{13}C NMRスペクトル図。

【図3】化合物2aの 1H NMRスペクトル図。

20

【図4】化合物2aの ^{13}C NMRスペクトル図。

【図5】化合物4aの 1H NMRスペクトル図。

【図6】化合物4aの ^{13}C NMRスペクトル図。

【図7】化合物5aの 1H NMRスペクトル図。

【図8】化合物1bの 1H NMRスペクトル図。

【図9】化合物1bの ^{13}C NMRスペクトル図。

【図10】化合物2bの 1H NMRスペクトル図。

【図11】化合物2bの ^{13}C NMRスペクトル図。

【図12】化合物4bの 1H NMRスペクトル図。

【図13】化合物4bの ^{13}C NMRスペクトル図。

30

【図14】化合物5bの 1H NMRスペクトル図。

【図15】化合物5bの ^{13}C NMRスペクトル図。

【図16】化合物5aおよび C_{60} のサイクリックボルタノグラム。

【図17】化合物5bのサイクリックボルタノグラム。

【図18】化合物6のサイクリックボルタノグラム。

【図19】化合物7のサイクリックボルタノグラム。

【図20】化合物5aのUV吸収スペクトル図。

【図21】化合物5bのUV吸収スペクトル図。

【図22】化合物4aのUV吸収スペクトル図。

【図23】化合物4bのUV吸収スペクトル図。

40

【図24】化合物6のUV吸収スペクトル図。

【図25】化合物7のUV吸収スペクトル図。

【図26】化合物5aのクロロホルム中での蛍光スペクトル図。

【図27】クロロホルム中における化合物5aの超レイリー散乱信号を表すグラフ図。

【図28】化合物5aの数密度と二次係数 $I(2)/I^2$ との関係を表すグラフ図。

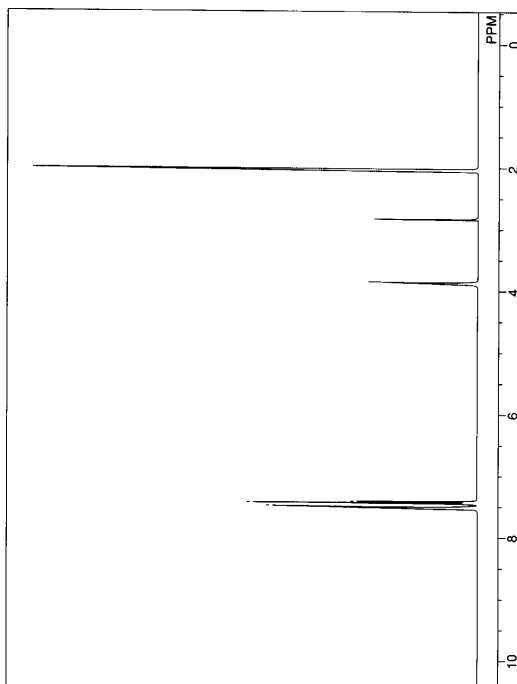
【図29】クロロホルム中における化合物5bの超レイリー散乱（HRS）信号を表すグラフ図。

【図30】化合物5bの数密度と二次係数 $I(2)/I^2$ との関係を表すグラフ図。

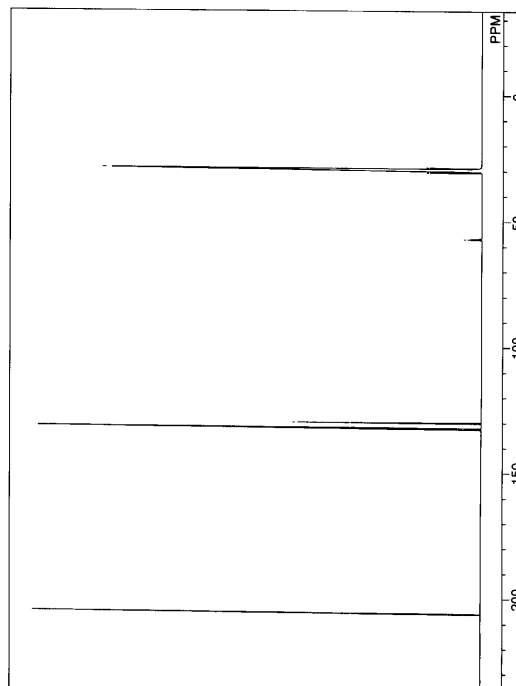
50

- 【図31】 C_{60} のHRSシグナルを表すグラフ図。
- 【図32】 C_{60} の数密度と二次係数との関係を表すグラフ図。
- 【図33】 クロロホルム中における化合物6のHRSシグナルを表すグラフ図。
- 【図34】 化合物6の数密度と二次係数との関係を表すグラフ図。
- 【図35】 クロロホルム中における化合物7のHRSシグナルを表すグラフ図。
- 【図36】 化合物7の数密度と二次係数との関係を表すグラフ図。
- 【図37】 クロロホルム中における化合物4aのHRSシグナルを表すグラフ図。
- 【図38】 化合物4aの数密度と二次係数との関係を表すグラフ図。
- 【図39】 クロロホルム中における化合物4bのHRSシグナルを表すグラフ図。
- 【図40】 化合物4bの数密度と二次係数との関係を表すグラフ図。

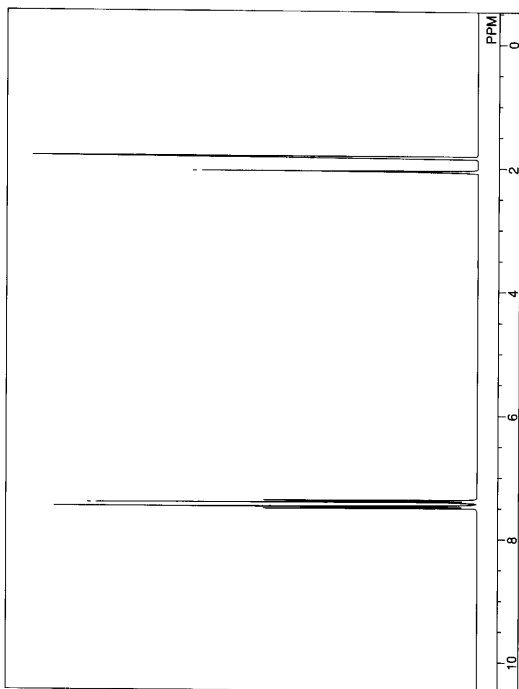
【図1】



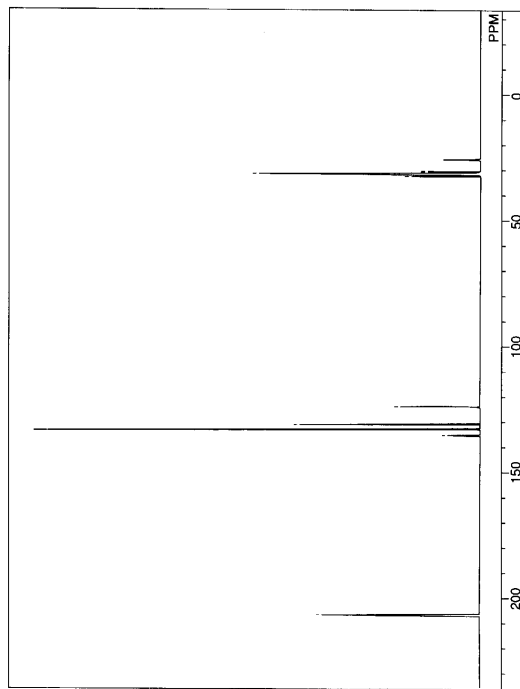
【図2】



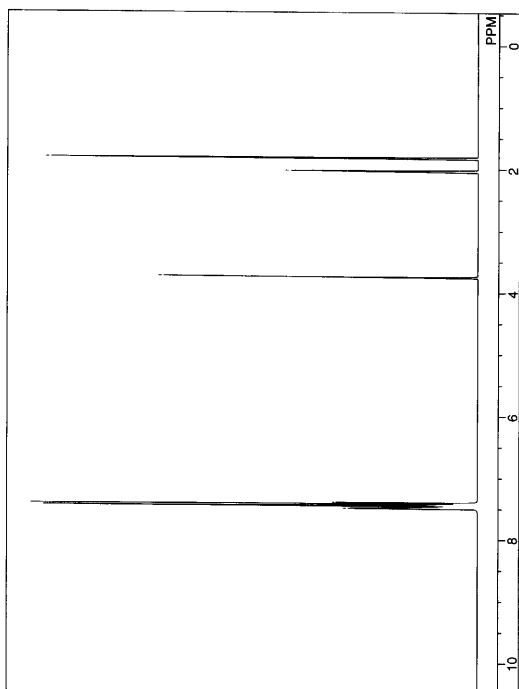
【 3 】



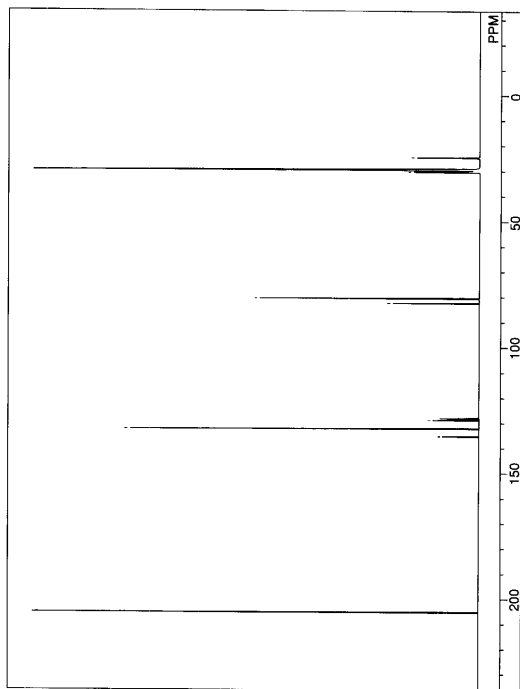
【 4 】



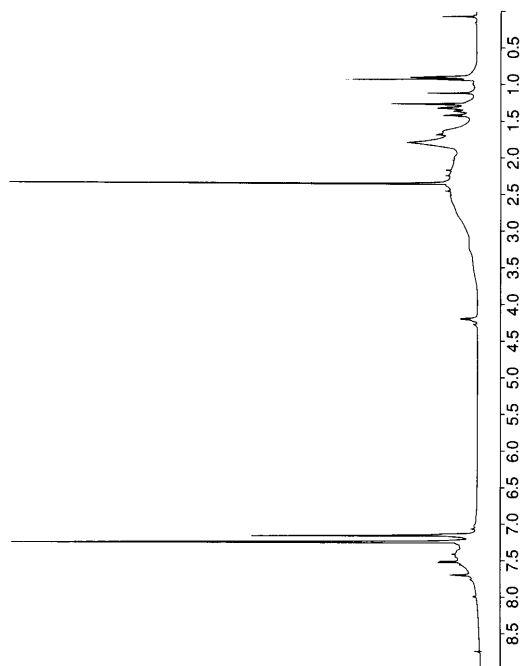
【 5 】



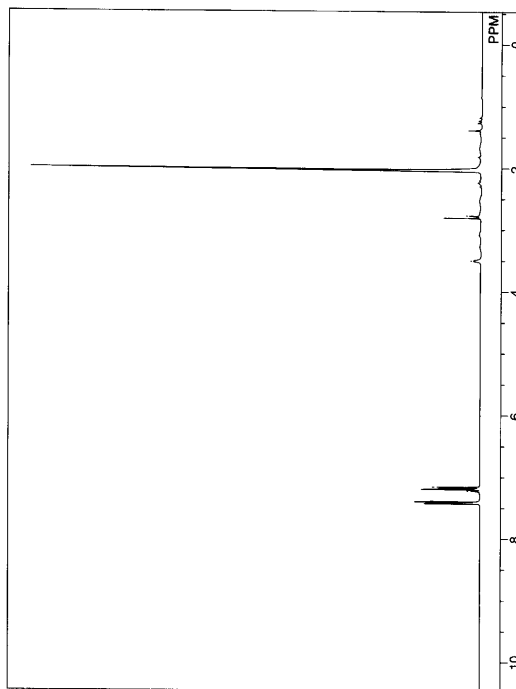
【 6 】



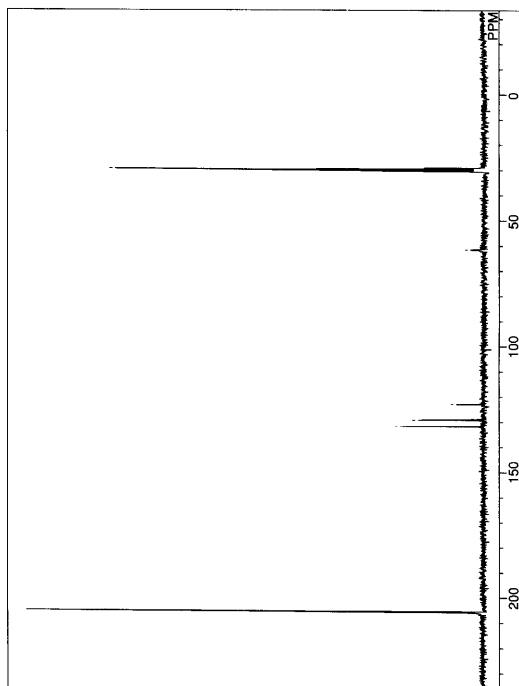
【 7 】



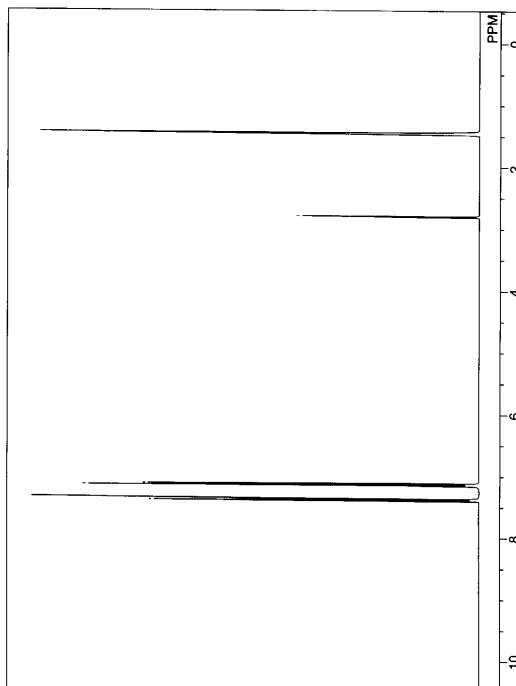
【 8 】



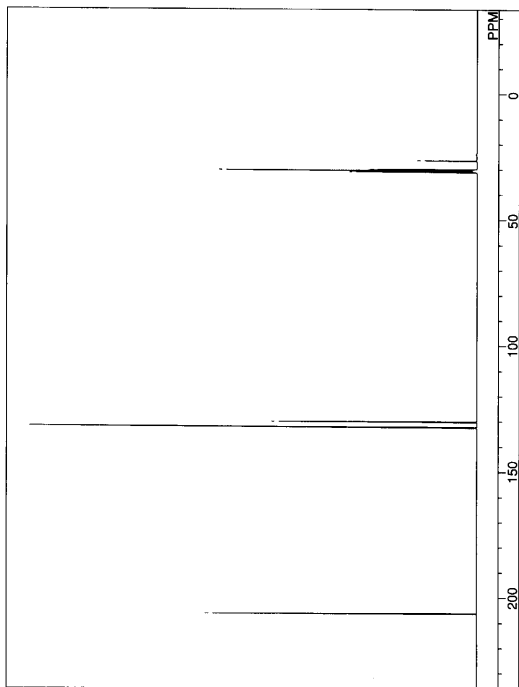
【 9 】



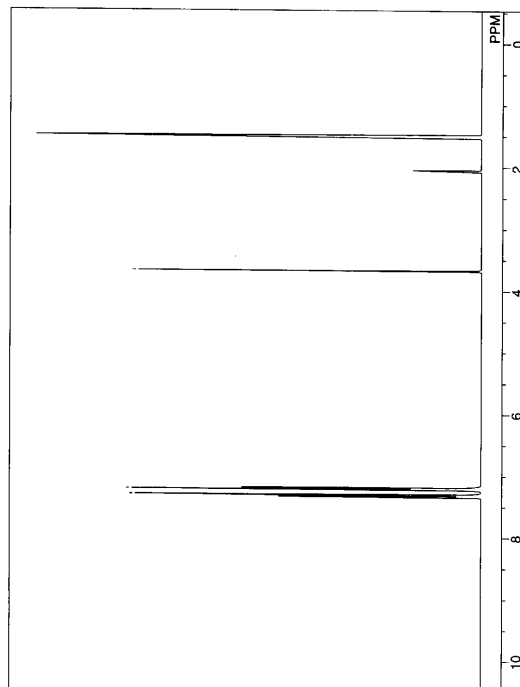
【 10 】



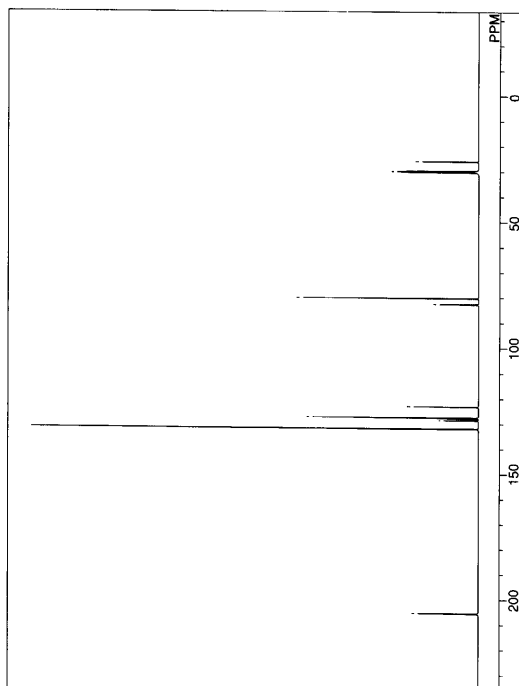
【 1 1 】



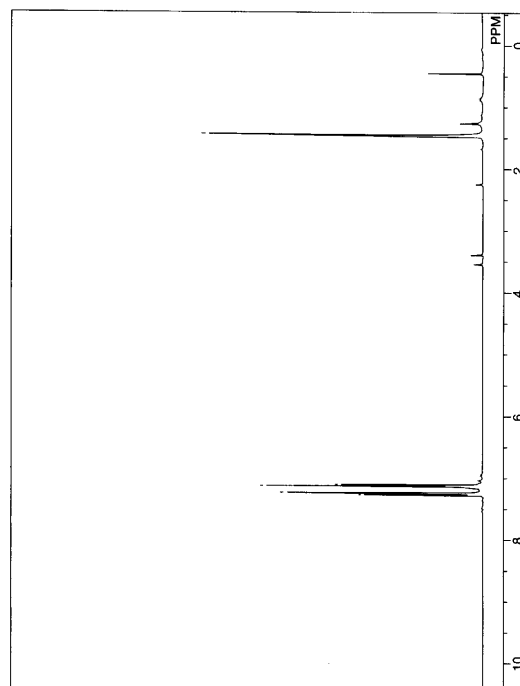
【 1 2 】



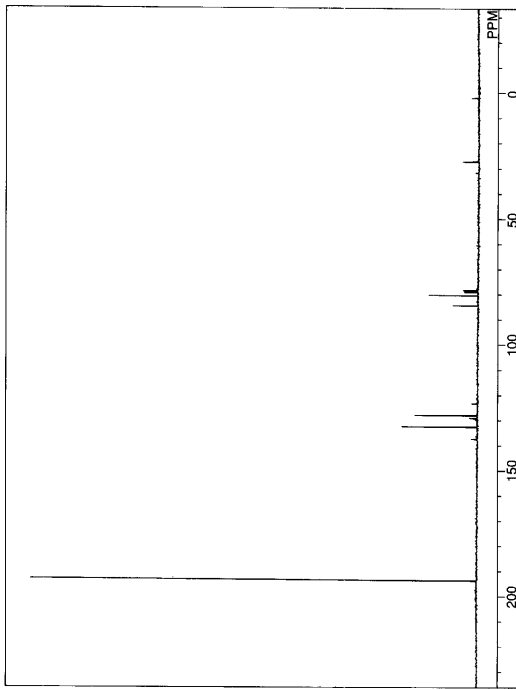
【 1 3 】



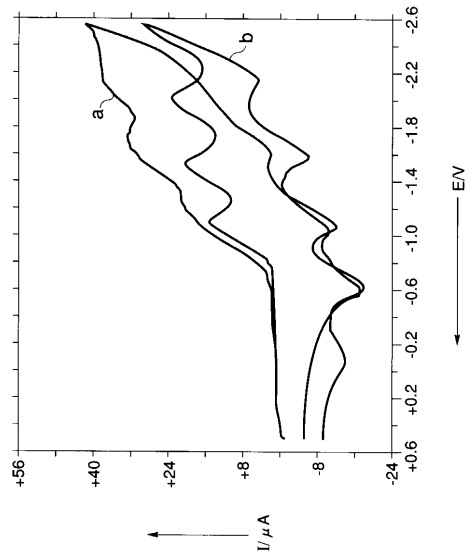
【 1 4 】



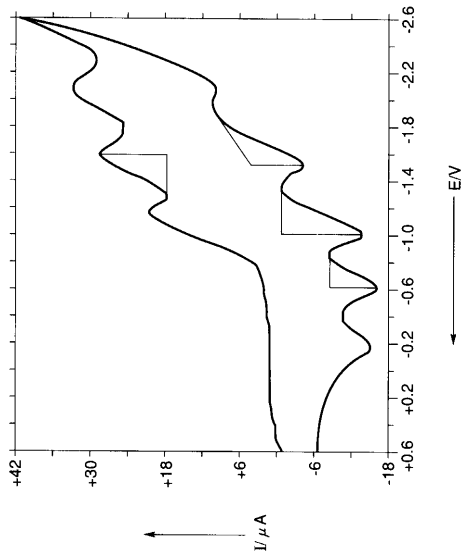
【 15 】



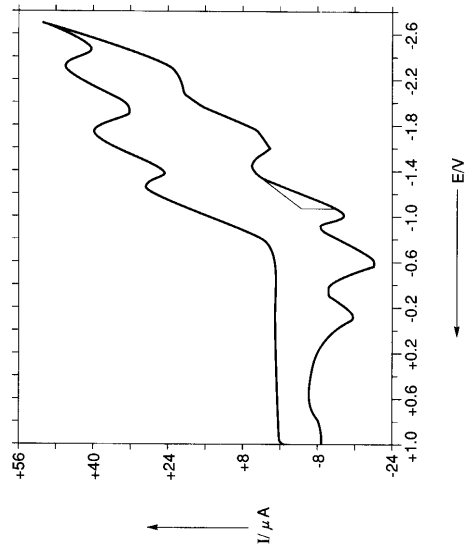
【 16 】



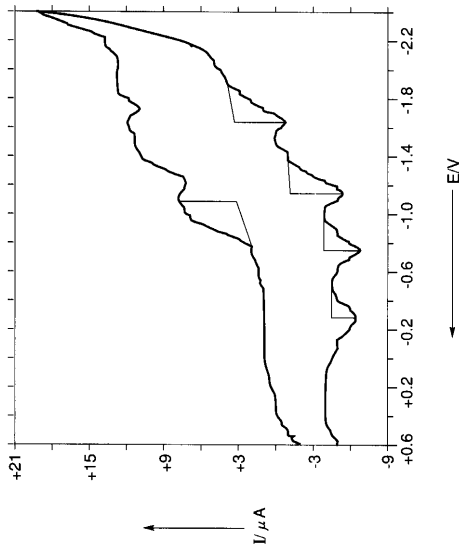
【 17 】



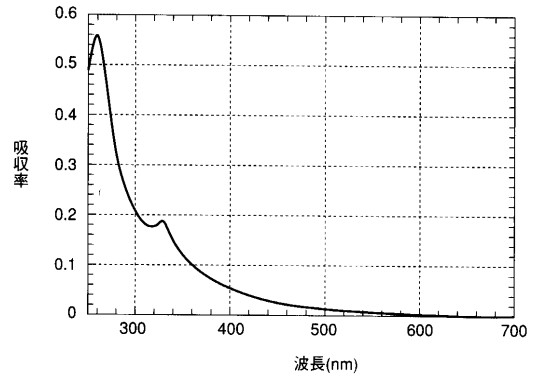
【 18 】



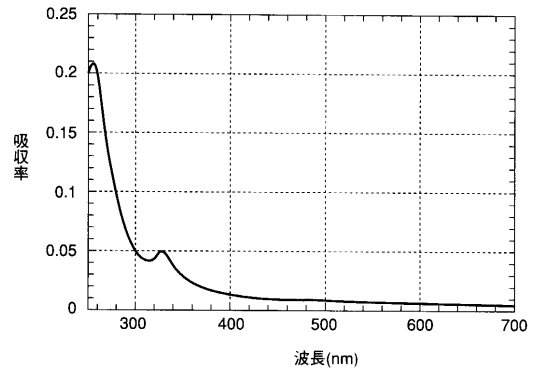
【 図 1 9 】



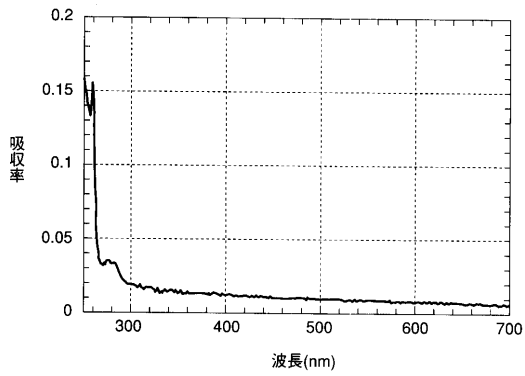
【 図 2 0 】



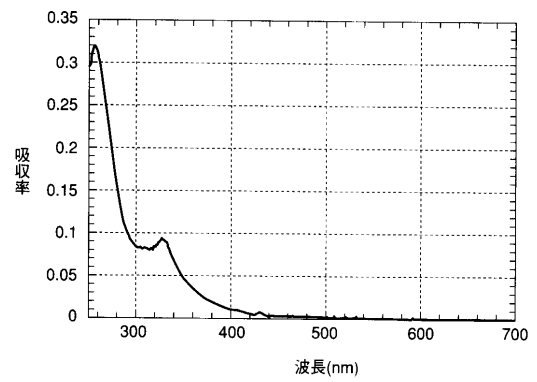
【 図 2 1 】



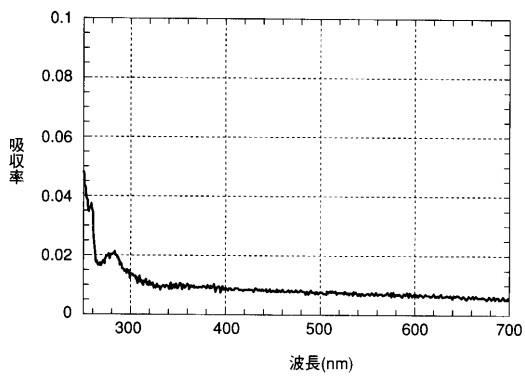
【 図 2 2 】



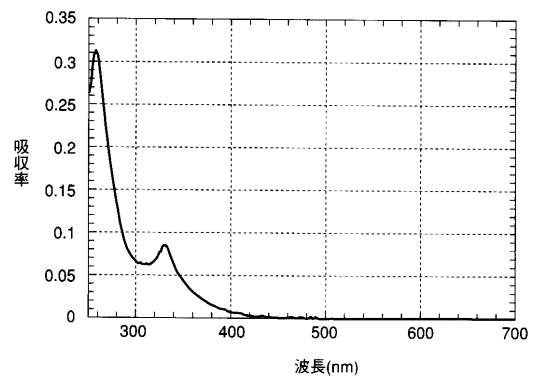
【 図 2 4 】



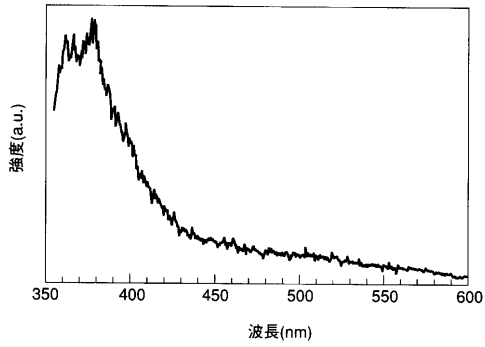
【 図 2 3 】



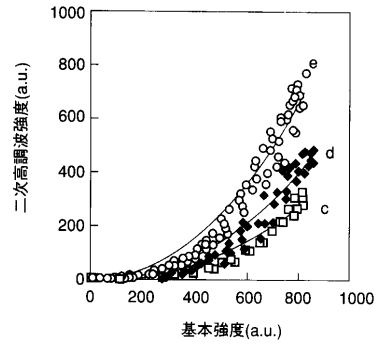
【 図 2 5 】



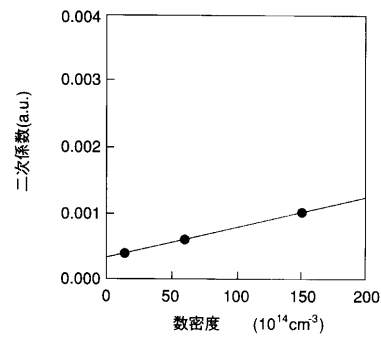
【 図 2 6 】



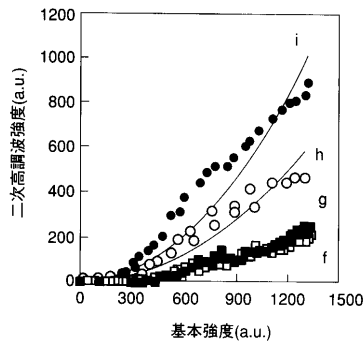
【 図 2 7 】



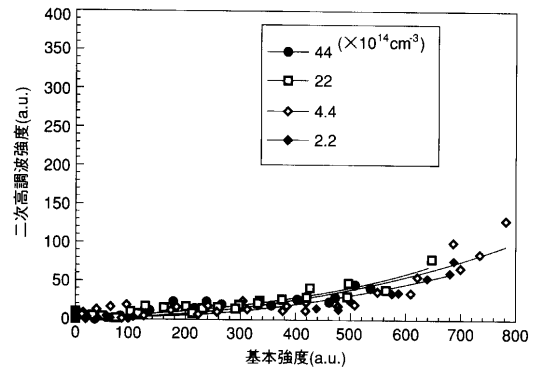
【 図 2 8 】



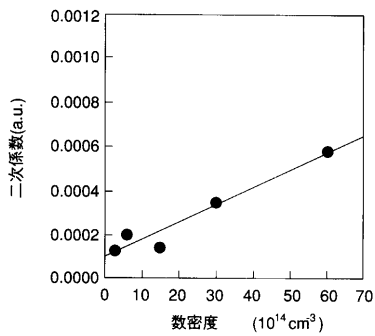
【 図 2 9 】



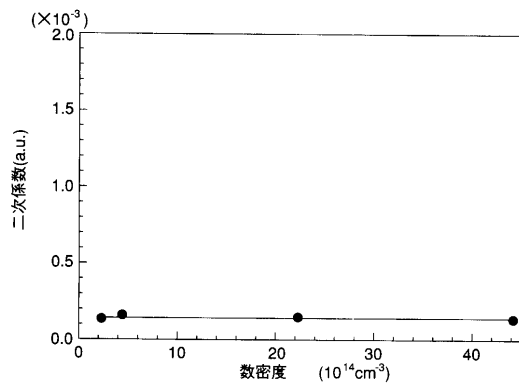
【 図 3 1 】



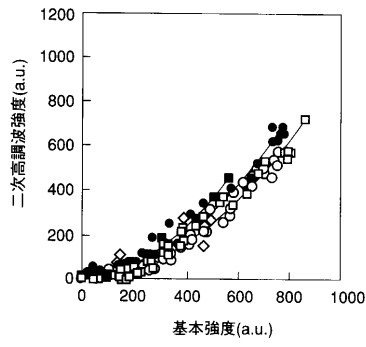
【 図 3 0 】



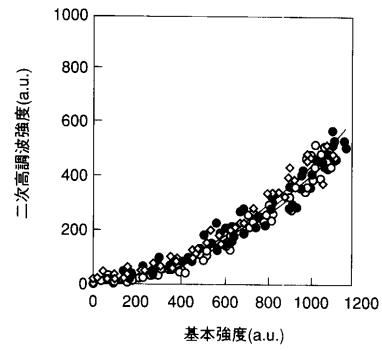
【 図 3 2 】



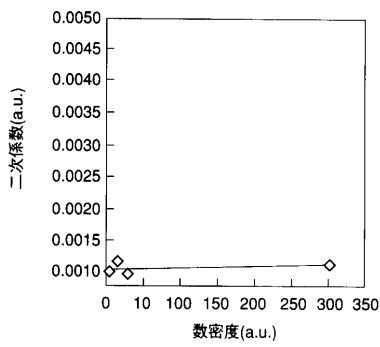
【 図 3 3 】



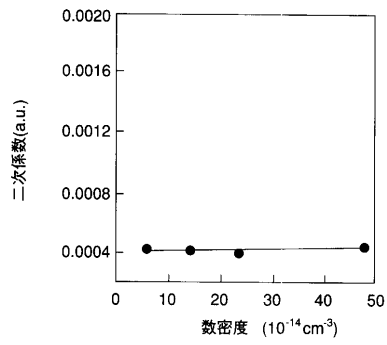
【 図 3 5 】



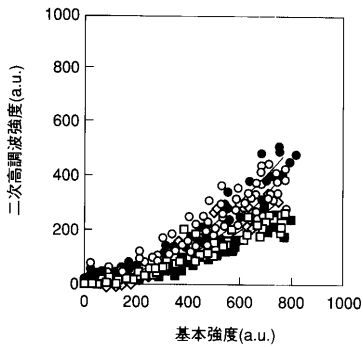
【 図 3 4 】



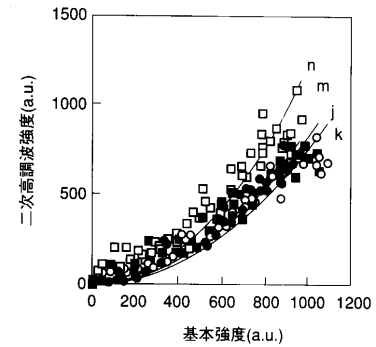
【 図 3 6 】



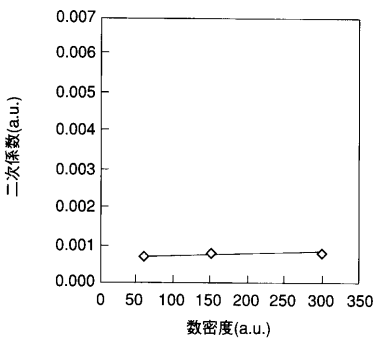
【 図 3 7 】



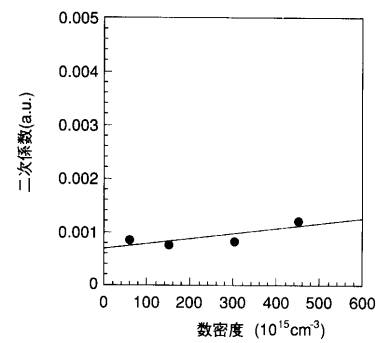
【 図 3 9 】



【 図 3 8 】



【 図 4 0 】



フロントページの続き

- (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
- (72)発明者 ラムラニ・モウアド
宮城県仙台市若林区新寺4丁目7-10-801
- (72)発明者 浜崎 亮
宮城県仙台市太白区八木山本町1丁目30-24 アサカコーポ103号

審査官 近藤 政克

- (56)参考文献 特開2001-066651(JP,A)
Chemical Communications(Cambridge), 2000年 9月, Vol.17, p.1595-1596

- (58)調査した分野(Int.Cl.⁷, DB名)

C07F 5/02
G02F 1/361
G02F 1/37
CAPLUS(STN)
REGISTRY(STN)