

(19)日本国特許庁 (J P)

(12)特 許 公 報 (B 2)

(11)特許番号

特許第3148987号

(P 3 1 4 8 9 8 7)

(45)発行日 平成13年 3月26日(2001.3.26)

(24)登録日 平成13年 1月19日(2001.1.19)

(51)Int.Cl.⁷

識別記号

F I

C07D321/00

C07D321/00

// G02B 1/04

G02B 1/04

請求項の数 8 (全 8 頁)

(21)出願番号 特願平11 - 150264

(22)出願日 平成11年 5月28日(1999.5.28)

(65)公開番号 特開2000 - 344764 (P 2000 - 344764 A)

(43)公開日 平成12年12月12日(2000.12.12)

審査請求日 平成11年 5月28日(1999.5.28)

(73)特許権者 391012327

東京大学長

東京都文京区本郷 7丁目 3番 1号

(72)発明者 西郷 和彦

東京都文京区向丘 1 - 20 - 6 ファミリー本郷303

(72)発明者 金原 数

東京都北区中里 1 - 9 - 2 カーザ北嶋 102

(72)発明者 鄭 健禺

東京都調布市入間町 1 - 43 - 1 清水荘 205

(74)代理人 100059258

弁理士 杉村 暁秀 (外 2名)

審査官 大宅 郁治

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 C 6 0 フラーレン分子誘導体、C 6 0 フラーレン分子誘導体の合成方法

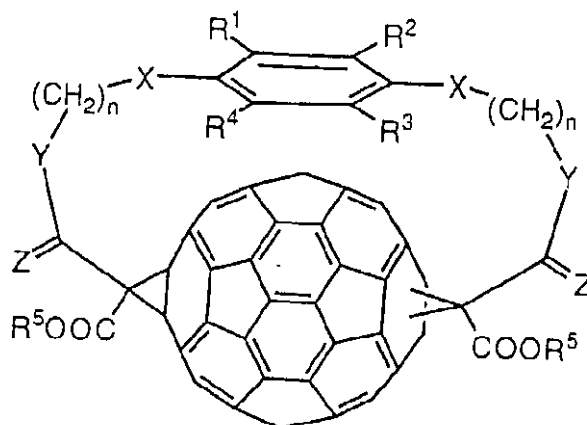
1

2

(57)【特許請求の範囲】

【化 1】

【請求項 1】

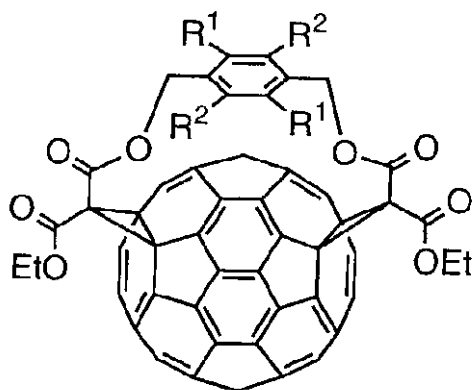


3

(n は 0 ないし 5 であり、 X 及び Y はメチレン、炭素数 1 ないし 5 の直鎖又は分岐鎖のアルキル基一置換メチレン、炭素数 1 ないし 5 の直鎖又は分岐鎖のアルキル基二置換メチレン、無置換又は置換アリール基一置換メチレン、無置換又は置換アリール基二置換メチレン、エーテル酸素、チオエーテル硫黄、アミノ窒素、炭素数 1 ないし 5 の直鎖又は分岐鎖のアルキル基置換アミノ窒素、若しくは無置換又は置換アリール基置換アミノ基であり、 Z はカルボニル酸素又はチオカルボニル硫黄であり、 R¹、R³ は水素、水酸基、炭素数 1 ないし 5 の直鎖又は分岐鎖のアルコキシ基、無置換又は置換アリールオキシ基、炭素数 1 ないし 5 の直鎖又は分岐鎖のアルキルチオ基、無置換又は置換アリールチオ基、アミノ基、炭素数 1 ないし 5 の直鎖又は分岐鎖のアルキル基一置換アミノ基、炭素数 1 ないし 5 の直鎖又は分岐鎖のアルキル基二置換アミノ基、無置換又は置換アリール基一置換アミノ基、若しくは無置換又は置換アリール基二置換アミノ基であり、R²、R⁴ は、水酸基、炭素数 1 ないし 5 の直鎖又は分岐鎖のアルコキシ基、無置換又は置換アリールオキシ基、炭素数 1 ないし 5 の直鎖又は分岐鎖のアルキルチオ基、無置換又は置換アリールチオ基、アミノ基、炭素数 1 ないし 5 の直鎖又は分岐鎖のアルキル基一置換アミノ基、炭素数 1 ないし 5 の直鎖又は分岐鎖のアルキル基二置換アミノ基、無置換又は置換アリール基一置換アミノ基、若しくは無置換又は置換アリール基二置換アミノ基であり、R⁵ は炭素数 1 ないし 5 の直鎖又は分岐鎖のアルキル基、無置換又は置換アリール基若しくはシリル基である) の C₆₀ フラーレン分子誘導体。

【請求項 2】

【化 2】



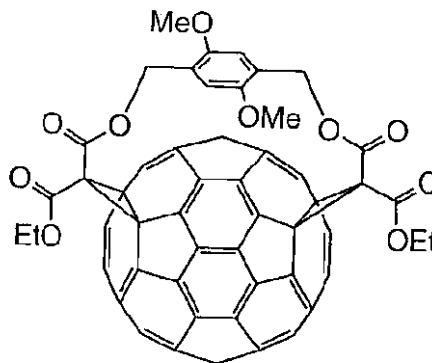
(R¹、R² のうち、少なくとも 1 つは水酸基、炭素数 1 ないし 5 の直鎖又は分岐鎖のアルコキシ基、無置換又は置換アリールオキシ基、炭素数 1 ないし 5 の直鎖又は分岐鎖のアルキルチオ基、無置換又は置換アリールチオ基、アミノ基、炭素数 1 ないし 5 の直鎖又は分岐鎖のアルキル基一置換アミノ基、炭素数 1 ないし 5 の直鎖又は分岐鎖のアルキル基二置換アミノ基、無置換又は置換ア

4

リール基一置換アミノ基、若しくは無置換又は置換アリール基二置換アミノ基である) の C₆₀ フラーレン分子誘導体。

【請求項 3】

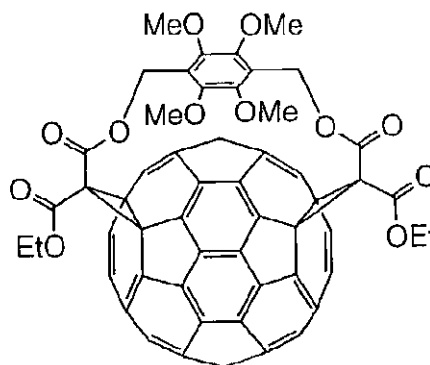
【化 3】



の C₆₀ フラーレン分子誘導体。

【請求項 4】

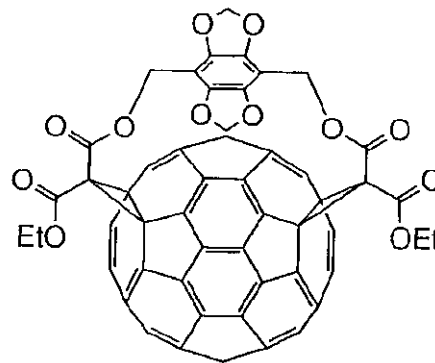
【化 4】



の C₆₀ フラーレン分子誘導体。

【請求項 5】

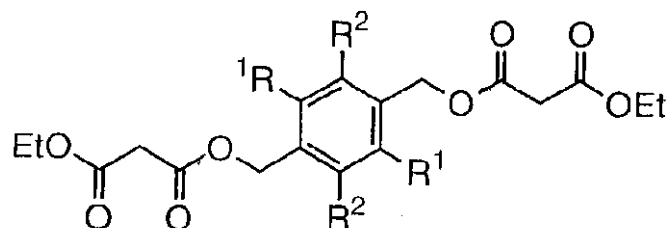
【化 5】



の C₆₀ フラーレン分子誘導体。

【請求項 6】

【化 6】



(R¹ は水素、水酸基、炭素数 1 ないし 5 の直鎖又は分岐鎖のアルコキシ基、無置換又は置換アリールオキシ基、炭素数 1 ないし 5 の直鎖又は分岐鎖のアルキルチオ基、無置換又は置換アリールチオ基、アミノ基、炭素数 1 ないし 5 の直鎖又は分岐鎖のアルキル基一置換アミノ基、炭素数 1 ないし 5 の直鎖又は分岐鎖のアルキル基二置換アミノ基、無置換又は置換アリール基一置換アミノ基、若しくは無置換又は置換アリール基二置換アミノ基) に示すビスマロン酸エステル誘導体と、C₆₀ フラーレン分子とを、I₂ と 1, 8 - ジアザピシクロ [5 . 4 . 0] ウンデク - 7 - エンの存在下で反応させる事により

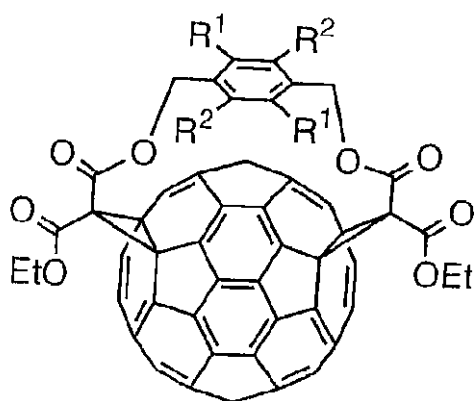
【化 7】

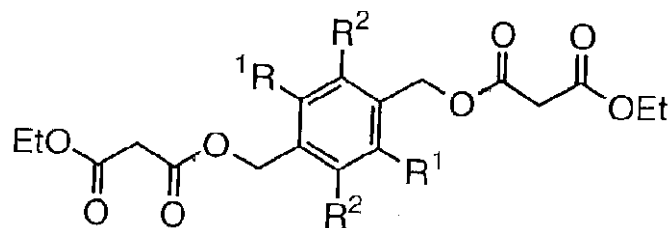
10 (R¹ は水素、水酸基、炭素数 1 ないし 5 の直鎖又は分岐鎖のアルコキシ基、無置換又は置換アリールオキシ基、炭素数 1 ないし 5 の直鎖又は分岐鎖のアルキルチオ基、無置換又は置換アリールチオ基、アミノ基、炭素数 1 ないし 5 の直鎖又は分岐鎖のアルキル基一置換アミノ基、炭素数 1 ないし 5 の直鎖又は分岐鎖のアルキル基二置換アミノ基、無置換又は置換アリール基一置換アミノ基、若しくは無置換又は置換アリール基二置換アミノ基) に示す C₆₀ フラーレン分子誘導体を得る過程より成る、C₆₀ フラーレン分子誘導体の合成方法。

【請求項 7】

【化 8】

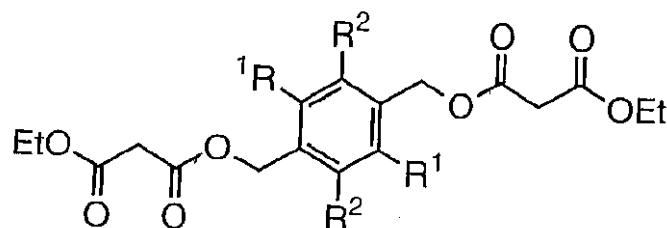
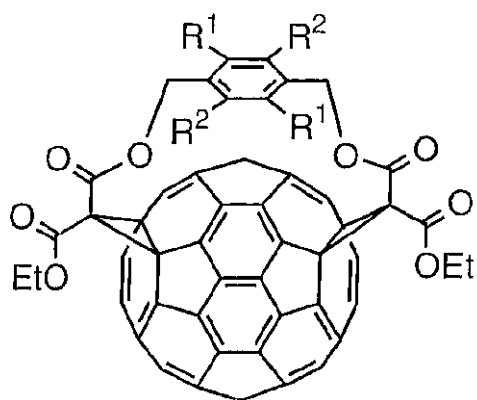
30





(R^1 、 R^2 のうち、少なくとも 1 つは電子供与基である) に示すビスマロン酸エステル誘導体と、 C_{60} フラーレン分子とを、 I_2 と 1, 8 - ジアザピシクロ [5 . 4 . 0] ウンデク - 7 - エンの存在下で反応させる事により

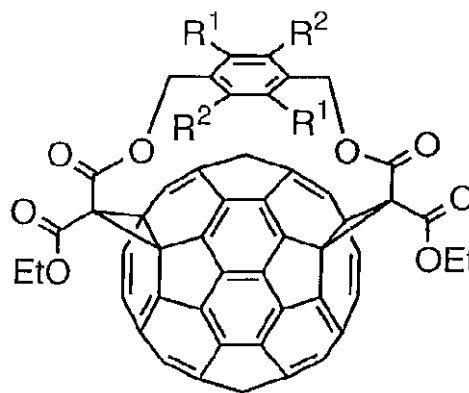
【化 9】



(R^1 はメトキシ基であり R^2 は水素、又は R^1 はメトキシ基であり R^2 はメトキシ基、又は $R^1 - R^2$ はビスメチレンジオキシ基で架橋されている) に示すビスマロン酸エステル誘導体と、 C_{60} フラーレン分子とを、 I_2 と 1, 8 - ジアザピシクロ [5 . 4 . 0] ウンデク - 7 - エンの存在下で反応させる事により

【化 1 1】

40



(R^1 はメトキシ基であり R^2 は水素、又は R^1 はメトキシ基であり R^2 はメトキシ基、又は $R^1 - R^2$ はビスメチレンジオキシ基で架橋されている) に示す C_{60} フラーレン分子誘導体を得る過程より成る、 C_{60} フラーレン

50

分子誘導体の合成方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、C₆₀フラーレン分子を電子受容体、ビスマロン酸エステルベンゼン環に種々の電子供与基を導入した分子を電子供与体とする、対面型ドナー・アクセプター化合物より成る、新規の機能性有機化合物に関する。

【0002】

【従来の技術】C₆₀フラーレン分子は高い求電子性を有するため、C₆₀フラーレン分子を電子受容体とするドナー・アクセプター化合物は、電子デバイス、光学デバイス、導電素子等の、機能性有機分子として、注目されている。C₆₀フラーレン分子を電子受容体とするドナー・アクセプター化合物としては、これまでC₆₀フラーレン分子と電子供与体を一点で連結した直線型化合物が知られており、それらの電子的あるいは光学的性質や機能が知られている。しかしながら、それらを材料として利用する場合、C₆₀フラーレン分子の特異的形狀のために分子間のスタックが不十分であり、集合体としての十分な性質、機能は発現しなかった。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】本発明の課題は、上記直線型C₆₀フラーレン化合物の欠点を解決する、新規のドナー・アクセプター化合物を提供し、よって電子デバイス、光学デバイス、導電素子等の素材としての使用に適する新規化合物、即ち対面型ドナー・アクセプター化合物を提供する事にある。

【0004】

【課題を解決するための手段】従来の、一点で連結した直線型C₆₀フラーレン分子の問題点を解決するために、電子受容体(アクセプター)であるC₆₀フラーレン分子と、電子供与体(ドナー)である芳香族化合物を2点で連結した二付加体に、発明者らは注目した。両者を対面固定することによって、上述した欠点が克服され、電子授受の効率が向上する事が期待される。ドナー・アクセプター間の電荷移動相互作用は、フラーレンの対面型配置においてしばしば観察される。対面型ドナー・アクセプターC₆₀化合物においては、ドナーとアクセプターが2点で固定されているため、C₆₀フラーレン分子部位の運動が抑制され、強力な分子間スタックによって分子結晶となる。対面型ドナー・アクセプター系C₆₀フラーレン化合物は、二官能性化合物であるので、各種高分子の合成材料となり、C₆₀フラーレン分子を高分子主鎖に含む主鎖・側鎖併用型ドナー・アクセプター高分子を構築できる。これらの有機材料は、新規な電子材料、光学材料としての応用が期待できる(図1)。

【0005】ところで、C₆₀フラーレン分子と、テター(つなぎわ)としてのビスマロン酸エステルとを、I₂と1,8-ジアザピシクロ[5.4.0]ウンデク-7

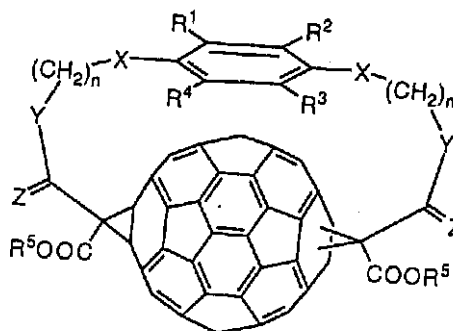
-エン(DBU)の存在下で反応させる事により、C₆₀フラーレン分子と芳香族化合物を2点で連結した二付加体を合成する手法が報告された(Nierengarten, et al. Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 1996, 35, 2101; F. Diederich et al. Helvetica Chimica Acta., 1997, 80, 2238)。発明者らはその手法に注目し、テターであるビスマロン酸エステルベンゼン環に種々の電子供与基を導入する事により、より良いドナー・アクセプター相互作用を得る事を試みた。

【0006】

【発明の実施の形態】本発明の対面型ドナー・アクセプターC₆₀フラーレン化合物は、ビスマロン酸エステルベンゼン環に種々の電子供与基を導入しする事により、電子を豊富にしたテターである電子供与体と、電子受容体であるC₆₀フラーレン分子とを二カ所で結合させた

【化12】

20



で示される化合物である。

30

【0007】電子供与体であるビスマロン酸エステルベンゼン環は、少なくとも二カ所が種々の電子供与基で置換されている必要がある。即ち、化学式12において示される、R¹、R²、R³及びR⁴のうち少なくとも二つは、水酸基、炭素数1ないし5の直鎖又は分岐鎖のアルコキシ基、無置換又は置換アリールオキシ基、炭素数1ないし5の直鎖又は分岐鎖のアルキルチオ基、無置換又は置換アリールチオ基、アミノ基、炭素数1ないし5の直鎖又は分岐鎖のアルキル基一置換アミノ基、炭素数1ないし5の直鎖又は分岐鎖のアルキル基二置換アミノ基、無置換又は置換アリール基一置換アミノ基、若しくは無置換又は置換アリール基二置換アミノ基等で置換されている必要がある。これらの分子でベンゼン環が置換される事により電子供与体の電子が豊富となり、電子授受の効率が向上する。

40

【0008】更に、C₆₀フラーレン分子とテター分子は、二カ所で結合している必要がある。上記の化学式12においてX及びYは、X及びYはメチレン、炭素数1ないし5の直鎖又は分岐鎖のアルキル基一置換メチレン、炭素数1ないし5の直鎖又は分岐鎖のアルキル基二置換メチレン、無置換又は置換アリール基一置換メチレ

50

ン、無置換又は置換アリール基二置換メチレン、エーテル酸素、チオエーテル硫黄、アミノ窒素、炭素数 1 ないし 5 の直鎖又は分岐鎖のアルキル基置換アミノ窒素、若しくは無置換又は置換アリール基置換アミノ基等である。

【0009】また、上記の化学式 12 の X 及び Y の間に、n が 0 ないし 5 のアルキレン鎖を含む事が可能である。Z はカルボニル酸素又はチオカルボニル硫黄等であり、R⁵ は炭素数 1 ないし 5 の直鎖又は分子鎖のアルキル基、無置換又は置換アリール基若しくはシリル基等である。又、C₆₀ フラーレン分子に結合した 2 つの置換メタノ基の位置は、シス-3、シス-2、シス-1、エカトリアル、トランス-4、トランス-3、トランス-2、トランス-1 である。置換基の位置を、図 2 に示す。

【0010】また、上記化合物を合成する方法も、本発明の範囲内である。ビスマロン酸エステル誘導体と C₆₀ フラーレン分子とを、トルエン等の有機溶媒中、I₂ と DBU の存在下において室温で反応させる事により、本発明の化合物を合成する事ができる。

【0011】

【実施例】ビスマロン酸エステルの誘導体と C₆₀ フラーレン分子とを、トルエン中で I₂ と DBU の存在下において反応させる事 (F. Diederich et al. Helvetica Chimica Acta., 1997, 80, 2238 参照) により、トランス-4 付加体を得た。尚、反応は室温で 1 晩反応させる事により行った。本反応を図 3 に示す。

(1) 親化合物である、無置換体

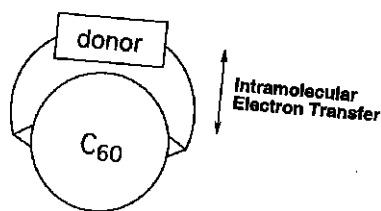
(2) メトキシ基二置換体 (R¹ がメトキシ基、R² が水素である)

(3) メトキシ基四置換体 (R¹ がメトキシ基、R² がメトキシ基である)

(4) ビスマチレンジオキシ基二置換体である、(R¹ - R² がビスマチレンジオキシ基で架橋されている)

【0012】本反応において、(1) の親化合物である無置換体の収率が 33% であるにもかかわらず、(2) のメトキシ基二置換体の収率は 71%、(3) のメトキ

【図 1】



シ基四置換体の収率は 43%、(4) のビスマチレンジオキシ基二置換体の収率は 35% であった。これらの結果は、(1) の親化合物に対して、特に (2) のメトキシ基二置換体において、生成物の収率及び選択性が向上している事を示している。

【0013】生成物の物性について、UV/Vis スペクトルにより測定し、検討した。その結果、470 nm 付近の吸収は、溶媒の極性の上昇と共に、(2) のメトキシ基二置換体では 1 nm、(3) のメトキシ基四置換体では 7 nm、短波長側にシフトした (図 4)。蛍光スペクトルを測定 (励起波長 : 415 nm) したところ、(2)、(3)、(4) おいて 720 nm 付近の蛍光が低下した (図 5)。また、生成物の CV スペクトルを測定すると、第一還元酸化電位は (1) と比較して、(2) では 0.08 V、(3) では 0.16 V 低下した。これらの結果から、電子供与体である電子豊富な芳香環と、求電子的な性質を有するアクセプターである C₆₀ フラーレン分子との間で、効果的な電荷移動相互作用が存在している事が示された。

20 【0014】

【発明の効果】本発明により、C₆₀ フラーレン分子を電子受容体、ビスマロン酸エステルのベンゼン環に種々の電子供与基を導入した分子を電子供与体とする、新規の対面型ドナー・アクセプター化合物が提供された。当該化合物はその電荷移動相互作用により、電子デバイス、光学デバイス、導電素子等に使用可能である。

【図面の簡単な説明】

【図 1】 図 1 は、C₆₀ フラーレン分子とドナー分子との電子的相互作用を示した図である。

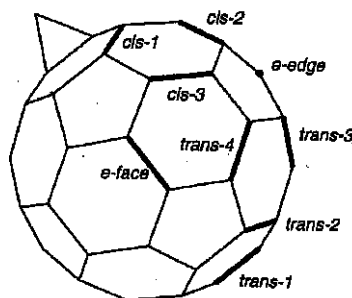
30 【図 2】 図 2 は、C₆₀ フラーレン分子における、置換基の位置を示した図である。

【図 3】 図 3 は、ビスマロン酸エステル誘導体とフラーレン分子との反応による対面型ドナー・アクセプター化合物の生成及び生成物の収率を示した図である。

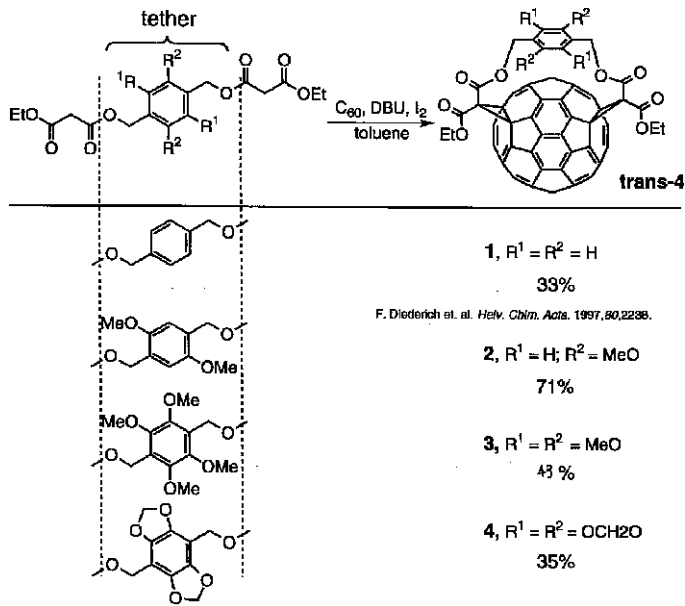
【図 4】 図 4 は、生成物の UV/Vis スペクトルを測定した結果である。

【図 5】 図 5 は、生成物の蛍光スペクトルを 415 nm の励起波長において測定した結果である。

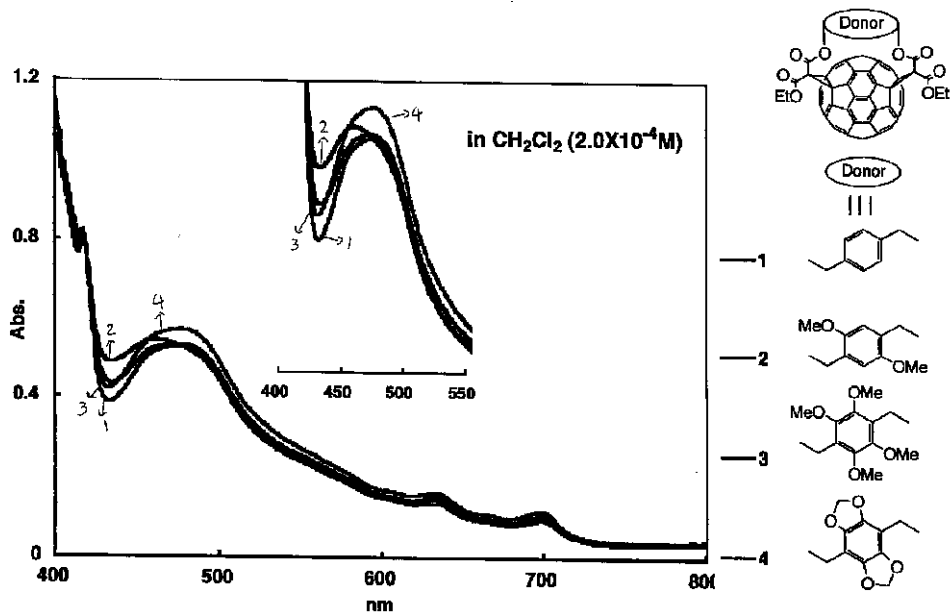
【図 2】



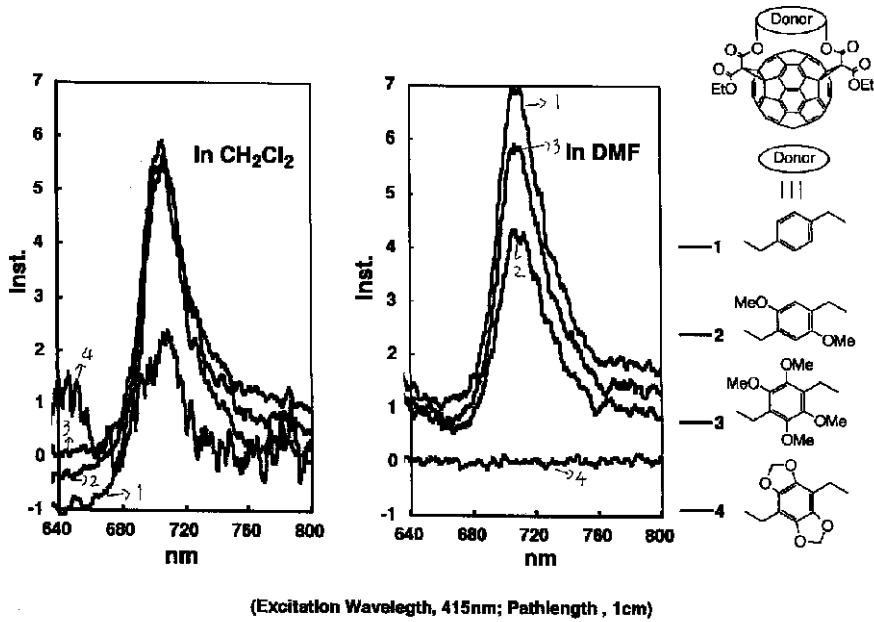
【 図 3 】



【 図 4 】



【 図 5 】



フロントページの続き

(72)発明者 野口 秀一
 東京都足立区北加平町10 - 14 サブウエ
 イ北綾瀬 B 107

(72)発明者 宮内 健常
 千葉県流山市平和台 2 - 4 - 4

(56)参考文献 Helvetica Chimica
 Acta, vol. 80 (1997), pa
 ges 2238 - 2276

(58)調査した分野(Int.Cl.⁷, DB名)
 C07D 321/00
 G02B 1/04
 CAPLUS (STN)
 REGISTRY (STN)