

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2008 年 1 月 10 日 (10.01.2008)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2008/004635 A1

- (51) 国際特許分類:
C07D 209/70 (2006.01) H01M 4/96 (2006.01)
H01B 13/00 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2007/063502
- (22) 国際出願日: 2007 年 7 月 5 日 (05.07.2007)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願2006-185608 2006 年 7 月 5 日 (05.07.2006) JP
特願2007-096676 2007 年 4 月 2 日 (02.04.2007) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 独立行政法人物質・材料研究機構 (NATIONAL INSTITUTE FOR MATERIALS SCIENCE) [JP/JP]; 〒3050047 茨城県つくば市千現 1 丁目 2 番 1 号 Ibaraki (JP).
- (72) 発明者: および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 中西 尚志

(NAKANISHI, Takashi) [JP/JP]; 〒3050047 茨城県つくば市千現 1 丁目 2 番 1 号 独立行政法人物質・材料研究機構内 Ibaraki (JP). 道信 剛志 (MICHINOBU, Tsuyoshi) [JP/JP]; 〒3050047 茨城県つくば市千現 1 丁目 2 番 1 号 独立行政法人物質・材料研究機構内 Ibaraki (JP). ヒル ジョナサン ピー (HILL, Jonathan P.) [GB/JP]; 〒3050047 茨城県つくば市千現 1 丁目 2 番 1 号 独立行政法人物質・材料研究機構内 Ibaraki (JP). 有賀 克彦 (ARIGA, Katsuhiko) [JP/JP]; 〒3050047 茨城県つくば市千現 1 丁目 2 番 1 号 独立行政法人物質・材料研究機構内 Ibaraki (JP).

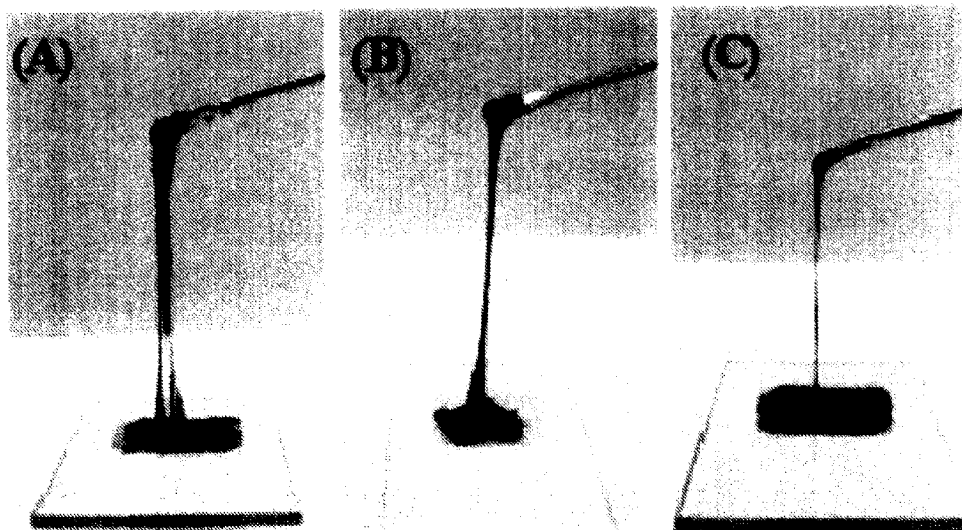
(74) 代理人: 西澤 利夫 (NISHIZAWA, Toshio); 〒1020073 東京都千代田区九段北 4 丁目 3 番 1 4 号 九段堀ビル 6F Tokyo (JP).

(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, 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, LY, MA, MD, ME,

[続葉有]

(54) Title: LIQUID FULLERENE DERIVATIVE, METHOD FOR PRODUCING THE SAME, AND DEVICE USING THE SAME

(54) 発明の名称: 液状フラーレン誘導体、その製造方法およびそれを用いた素子



(57) Abstract: Disclosed is a liquid fullerene derivative comprising a fullerene moiety, a benzene ring bonded to the fullerene moiety, and first to third alkyl substituents R_1 , R_2 and R_3 respectively bonded at the 2-position, 4-position and 6-position of the benzene ring. Each of the first to third alkyl substituents R_1 , R_2 and R_3 has at least 12 carbon atoms. This liquid fullerene derivative is in a liquid state at room temperature without requiring a solvent, and easily exhibits an intrinsic function of a fullerene. Also specifically disclosed are a method for producing such a liquid fullerene derivative and a device using such a liquid fullerene derivative.

[続葉有]

WO 2008/004635 A1



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.

IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告書

- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE,

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(57) 要約: 本発明による液状フラーレン誘導体は、フラーレン部位と、フラーレン部位に結合したベンゼン環と、ベンゼン環の2, 4, 6位それぞれ結合された第1～第3のアルキル系置換基 R_1 、 R_2 および R_3 とを含み、第1～第3のアルキル系置換基 R_1 、 R_2 および R_3 のそれぞれは、少なくとも12個の炭素原子を含む。溶媒を必要とすることなく室温にて液状であり、かつ、フラーレン自身の機能を容易に発揮する液状フラーレン誘導体、その製造方法およびそれを用いた素子を提供する。

明 細 書

液状フラーレン誘導体、その製造方法およびそれを用いた素子 技術分野

[0001] 本発明は、液状フラーレン誘導体、その製造方法、および、それを用いた素子に関する。より詳細には、本発明は、室温において液体である液状フラーレン誘導体、その製造方法、および、それを用いた素子に関する。

背景技術

[0002] フラーレン、カーボンナノチューブ、カーボンナノホーンに代表されるナノカーบอนは、電子材料、電極材料、触媒、生体材料への応用が期待され、注目されている。

[0003] 近年、発明者らは、種々の次元のナノ・メゾスコピック材料を任意に製造可能なフラーレン誘導体を開発し、分子レベルにおいて一次元に組織化したフラーレンナノワイヤの合成に成功している(例えば、特許文献1および2を参照)。

[0004] 特許文献1および2に記載されるフラーレン誘導体等の従来知られているナノカーบอนは、通常、粉体が凝集した状態で合成される。ナノカーบอนは、極めて軽い粉体であり、樹脂と混合しても攪拌中に飛散してしまい取り扱いが面倒である。また、ナノカーบอนは、疎水性が強いため、水などの極性溶媒に不溶であり、ナノカーบอนを安定に分散した状態で保持する技術が必要とされている。また、ナノカーบอน固有の特性を発揮させるためには、ナノカーบอนが一次粒子まで分散した状態にさせることが望ましい。

[0005] フラーレンを水に分散させる技術がある(例えば、特許文献3を参照。)。特許文献3によれば、フラーレンの分散剤として、親水性基および疎水性基を有する化合物を用いることによりフラーレンを水に分散させたフラーレン水系分散液を可能にしている。

[0006] しかしながら、特許文献3に記載の技術によれば、フラーレン単独の機能を効果的に発揮させるために安定した高濃度の分散液を得ることは依然として困難である。

[0007] 一方、最近では、フラーレンを極性溶媒に分散させるのではなく、液状(または粘性)のフラーレンの合成も報告されている(例えば、非特許文献1を参照。)。しかしなが

ら、非特許文献1に記載されるフラーレンは、多くの置換基を有しており、それら多くの置換基によってフラーレン自身の機能が阻害され得る。

特許文献1:特願2005-332390

特許文献2:特願2006-125059

特許文献3:特開2004-267972号公報

非特許文献1:Hirschら、Angew. Chem. Int. Ed. 39, 1845 (2000)

発明の開示

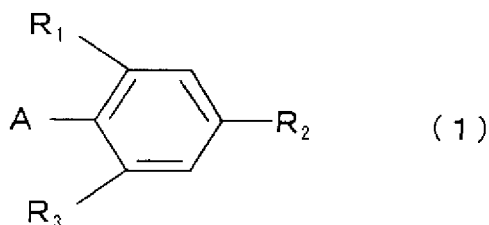
発明が解決しようとする課題

[0008] したがって、本発明の目的は、溶媒を必要とすることなく室温にて液状であり、かつ、フラーレン自身の機能を容易に発揮する液状フラーレン誘導体、その製造方法およびそれを用いた素子を提供することである。

課題を解決するための手段

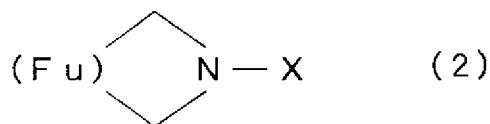
[0009] 本発明による液状フラーレン誘導体は、式(1)；

[0010]



[0011] (式中のR₁、R₂およびR₃は、同一または別異に、炭素原子数が少なくとも12の第1～第3のアルキル系置換基を示し、Aは次式(2)；

[0012]



[0013] で表されるフラーレン部位であって、式中の(Fu)はフラーレンを、Xは、水素原子またはアルキル基を示し、フラーレン部位Aの含窒素5員環にベンゼン環が結合していることを示す。)

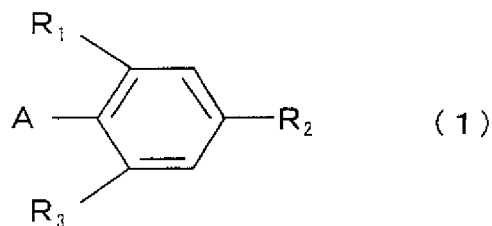
で表わされ、これにより上記目的を達成する。

[0014] 前記フラーレンは、 C_{60} 、 C_{70} 、 C_{76} 、 C_{84} 、および、金属内包フラーレンからなる群から選択され得る。

[0015] 前記第1～第3のアルキル系置換基 R_1 、 R_2 および R_3 は、それぞれ、アルキル($C_n H_{2n+1}$)、アルコキシル($OC_n H_{2n+1}$)、および、チオアルキル($SC_n H_{2n+1}$)からなる群から選択され、ここで、 n は、12以上の整数であり得る。

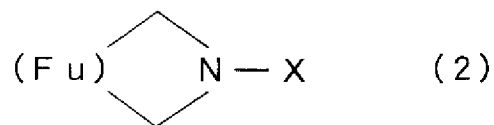
[0016] 本発明による液状フラーレン誘導体を製造する方法は、式(1)；

[0017]



[0018] (式中の R_1 、 R_2 および R_3 は、同一または別異に、炭素原子数が少なくとも12の第1～第3のアルキル系置換基を示し、 A は次式(2)；

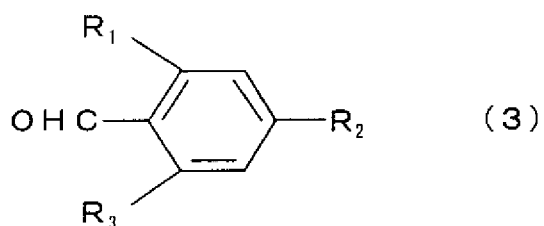
[0019]



[0020] で表されるフラーレン部位であって、式中の(Fu)はフラーレンを、 X は、水素原子またはアルキル基を示し、フラーレン部位 A の含窒素5員環にベンゼン環が結合していることを示す。)

で表される液状フラーレン誘導体を製造する方法であって、
式(3)；

[0021]



[0022] (式中の R_1 、 R_2 および R_3 は前記のものを示す。)

で表わされるベンズアルデヒド類と、フラーレンと、N-メチルグリシンとを反応させるステップを包含し、これにより上記目的を達成する。

[0023] 前記フラーレンは、 C_{60} 、 C_{70} 、 C_{76} 、 C_{84} 、および、金属内包フラーレンからなる群から選択され得る。

[0024] 前記第1～第3のアルキル系置換基 R_1 、 R_2 および R_3 は、それぞれ、アルキル($C_n H_{2n+1}$)、アルコキシル($OC_n H_{2n+1}$)、および、チオアルキル($SC_n H_{2n+1}$)からなる群から選択され、ここで、nは、12以上の整数であり得る。

[0025] 前記反応させるステップは、110℃において乾燥トルエン中で20～25時間還流させ得る。

[0026] 本発明による導電性組成物は、上記液状フラーレン誘導体を含み、これにより上記目的を達成する。

[0027] 本発明による電気・電子素子は、上記液状フラーレン誘導体が少なくともその構成の一部とされており、これにより上記目的を達成する。

発明の効果

[0028] 本発明による液状フラーレン誘導体は、フラーレン部位に結合したベンゼン環の2, 4, 6位にそれぞれ結合された12以上の炭素原子を有するアルキル系置換基を含む。これにより、アルキル系置換基が、互いのフラーレン同士の相互作用(集合力)を弱めるように機能するため、フラーレン部位が分散して存在することができる。その結果、室温においても、それ自身が液状または粘性状のフラーレン誘導体を得られる。

[0029] 本発明による液状フラーレン誘導体は、3つのアルキル系置換基を含むのみであるため、フラーレン自身の機能を阻害することはない。したがって、フラーレン自身の機能が効果的に発揮され得る。また、各アルキル系置換基の有する炭素原子数を変化させることによって、粘性を制御することができるため、用途に応じた粘性を有するフラーレン誘導体を提供できる。

図面の簡単な説明

[0030] [図1]図1は、Ex1～Ex3のデジタルカメラによる外観の観察結果を示す図である。

[図2]図2は、Ex1～Ex3のX線回折パターンを示す図である。

[図3]図3は、Ex1'のX線回折パターンを示す図である。

[図4]図4は、Ex1～Ex3の貯蔵弾性率 G' および損失弾性率 G'' の周波数依存性を示す図である。

[図5]図5は、Ex1～Ex3の粘度の周波数依存性を示す図である。

[図6]図6は、Ex3の熱重量測定の結果を示す図である。

[図7]図7は、Ex3の示差熱量測定の結果を示す図である。

[図8]図8は、Ex1～Ex3のサイクリックボルタンメトリ測定の結果を示す図である。

[図9]図9は、Ex3の過渡光電流測定の結果を示す図である。

[図10]図10は、Ex3およびEx4のデジタルカメラによる外観の観察結果を示す図である。

[図11]図11は、Ex4のX線回折パターンを示す図である。

[図12]図12は、Ex3およびEx4の赤外吸収スペクトルを示す図である。

[図13]図13は、Ex4の示差熱量測定の結果を示す図である。

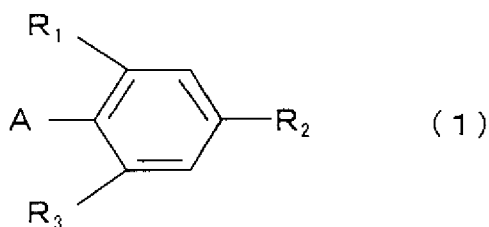
[図14]図14は、電極上に塗布されたEx3およびEx4のサイクリックボルタンメトリ測定の結果を示す図である。

発明を実施するための最良の形態

[0031] 以下、本発明の実施の形態を説明する。

[0032] 発明者らは、フラーレン誘導体の中でも式(1)に示す構造を有するフラーレン誘導体が、溶媒を必要とすることなく、また、フラーレンの機能を阻害する過剰の置換基を有することなく、それ自身少なくとも室温において液状であることを見出した。

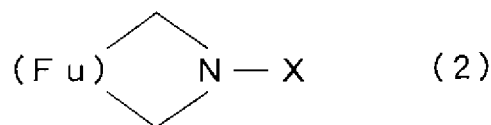
[0033]



[0034] 本発明による液状フラーレン誘導体は、式(2)で示されるフラーレン部位(A)と、フラーレン部位(A)に結合したベンゼン環と、ベンゼン環の2, 4, 6位にそれぞれ結合された第1のアルキル系置換基 R_1 、第2のアルキル系置換基 R_2 、および、第3のアルキル系置換基 R_3 を含む。なお、本明細書において用語「アルキル系置換基」とは、

アルキル基、アルコキシ基およびチオアルキル基を意図する。

[0035]



[0036] 式(2)に示されるフラーレン部位(A)は、フラーレンと、フラーレンに結合した含窒素五員環とを含み、フレロピロリジン類とも呼ばれる。ここで、フラーレンは、 C_{60} 、 C_{70} 、 C_{76} 、 C_{84} 、および、金属内包フラーレンからなる群から選択される。金属内包フラーレンとは、中空の骨格内に金属原子を包み込んだフラーレンであり、 $M@C_x$ で示される。ここで、Mは金属元素であり、例えば、Sc、La、Cs、Tiであり得る。内包される金属原子の数は、1つでもよいし、複数であってもよい。xは、フラーレンを識別する定数であり、60、70、74、76、80、84等であり得る。上述のフラーレンは、合成／入手が容易であるため、製造上都合がよい。含窒素5員環に結合した置換基Xは、水素またはアルキル基である。アルキル基の具体例としては、メチル基などが挙げられる。

[0037] ベンゼン環は、フラーレン部位(A)、より詳細には、フラーレン部位(A)の含窒素5員環に結合している。

[0038] 第1～第3のアルキル系置換基 $R_1 \sim R_3$ は、ベンゼン環の2, 4, 6位にそれぞれ結合している。これ以外のベンゼン環の位置にアルキル系置換基が結合した場合には、得られるフラーレン誘導体は室温にて液状にはならない。これは、2, 4, 6位に結合することによって、アルキル系置換基が、フラーレン同士の相互作用を弱めるように機能するためである。また、本発明によるフラーレン誘導体は、ベンゼン環の2, 4, 6位に第1～第3のアルキル系置換基 $R_1 \sim R_3$ を有するのみであるため、フラーレン自身の機能を阻害することはなく、効果的にフラーレンによる電気化学的活性、導電性等の固有の特性を発揮することができる。

[0039] 第1～第3のアルキル系置換基 $R_1 \sim R_3$ は、それぞれ、少なくとも12個の炭素原子を含む。12個以上であれば、フラーレン同士の $\pi-\pi$ 相互作用をアルキル系置換基により阻害できるので、得られるフラーレン誘導体は、室温において確実に液状になる。炭素原子数の上限は特にないが、22個までであれば、製造上可能である。第1～第3のアルキル系置換基 $R_1 \sim R_3$ は、互いに異なってもよいし、同じであっても

よいが、製造上の収率、コスト、製造時間を考慮すれば、同一の方が好ましい。

[0040] より詳細には、第1～第3のアルキル系置換基 $R_1 \sim R_3$ は、それぞれ、アルキル($C_n H_{2n+1}$)、アルコキシル($OC_n H_{2n+1}$)、および、チオアルキル($SC_n H_{2n+1}$)からなる群から選択される。ここで、 n は、12以上の整数である。アルキル、アルコキシルおよびチオアルキルであれば、得られたフラーレン誘導体は、室温において必ず液体であり得る。

[0041] 本発明による液状フラーレン誘導体は、第1～第3のアルキル系置換基 $R_1 \sim R_3$ の炭素原子数を変化させることによって、その粘性を制御することができる。具体的には、炭素原子数が小さいほど、粘性が高くなり、炭素原子数が大きいほど、粘性は低くなる。これは、第1～第3のアルキル系置換基 $R_1 \sim R_3$ の鎖長によって、アルキル系置換基がフラーレン同士の $\pi-\pi$ 相互作用を阻害するためである。

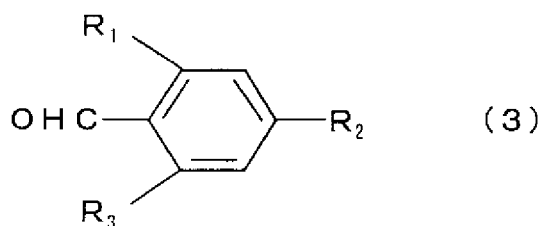
[0042] このように、アルキル系置換基の炭素原子数を制御することによって、所望の粘性を有する液状フラーレン誘導体を得ることができるので、デバイス設計に有利である。例えば、フラーレン誘導体の導電性を利用して、本発明のフラーレン誘導体を導電性付与剤(例えば、導電性組成物)として適用することができる。この場合、高粘度のフラーレン誘導体をIC、フロッピー(登録商標)ディスク、電磁波シールド剤への導電性付与剤として、低粘度のフラーレン誘導体を塗料または接着剤への導電性付与剤として用いることができる。

[0043] 発明者らは、上式(1)を有するフラーレン誘導体が、少なくとも室温において液体であることを見出した。本明細書において、室温とは、4℃以上40℃以下の温度範囲を指し、液体または液状とは、粘性の程度にかかわらず、液体状態にあるものすべてを意図する。より詳細には、本発明によるフラーレン誘導体の分解温度は300℃以上であるため、室温から分解温度までの広い温度範囲にわたって液体を維持し得る。このように本発明によるフラーレン誘導体は、デバイスの加工温度範囲にわたって液体を維持できるので、デバイス加工における特性の変化が生じることはない。また、本発明によるフラーレン誘導体は、通常のデバイスが使用される温度範囲にわたって液体を維持できるので、高い信頼性を確保できる。

[0044] 次に、本発明による液状フラーレン誘導体の製造方法を説明する。

[0045] ステップS110:式(3)で示される、2, 4, 6位にそれぞれ結合された第1～第3のアルキル系置換基 R_1 、 R_2 および R_3 を有する2, 4, 6-置換ベンズアルデヒド類と、フラーレンと、N-メチルグリシンとを反応させる。ここで、第1～第3のアルキル系置換基 R_1 、 R_2 および R_3 のそれぞれは、少なくとも12個の炭素原子を含む。炭素原子数の上限は特にないが、22個までであれば、製造上可能であるとともに、原料の入手が可能である。これらを反応させることで、液状フラーレン誘導体が合成される。

[0046]



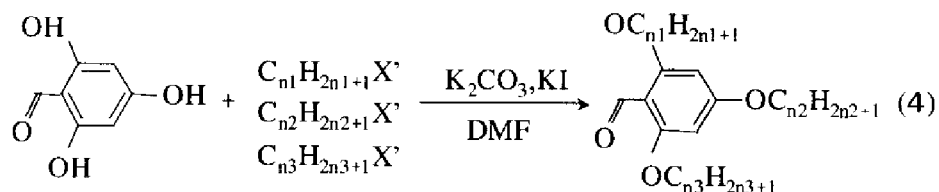
[0047] より詳細には、第1～第3のアルキル系置換基 $R_1 \sim R_3$ は、それぞれ、アルキル($C_n H_{2n+1}$)、アルコキシル($OC_n H_{2n+1}$)、および、チオアルキル($SC_n H_{2n+1}$)からなる群から選択される。ここで、 n は、12以上の整数である。

[0048] フラーレンは、 C_{60} 、 C_{70} 、 C_{76} 、 C_{84} 、および、金属内包フラーレンからなる群から選択される。金属内包フラーレンとは、中空の骨格内に金属原子を包み込んだフラーレンであり、 $M@C_x$ で示される。ここで、 M は金属元素であり、例えば、Sc、La、Cs、Tiであり得る。内包される金属原子の数は、1つでもよいし、複数であってもよい。 x は、フラーレンを識別する定数であり、60、70、74、76、80、84等であり得る。

[0049] 反応は、110℃の温度で、乾燥トルエン中で20時間～25時間(20時間以上25時間以下)還流させて行われる。この反応により、上式(1)で示される液状フラーレン誘導体が得られる。本発明の方法は、比較的温和な条件下かつ専用の装置を用いることなく反応が進むので、製造が容易であり、安価に製造できる。

[0050] なお、2, 4, 6-置換ベンズアルデヒド類において、例えば、第1～第3のアルキル系置換基 R_1 、 R_2 および R_3 が、それぞれ、アルコキシル($OC_n H_{2n+1}$)の場合、2, 4, 6-トリアルコキシベンズアルデヒドは、式(4)に示すように合成される。

[0051]



[0052] 詳細には、2, 4, 6-トリヒドロキシベンズアルデヒドとハロゲン化アルキルとを、ジメチルホルムアミド(DMF)中で炭酸カリウムおよびヨウ化カリウムとともに反応させる。ここで、X'は、臭素、ヨウ素等のハロゲン元素である。n1、n2およびn3は、いずれも12以上の整数であり、同じであってもよいし、異なってもよいが、製造上の収率、コスト、製造時間を考慮すれば、同一の方が好ましい。

[0053] なお、第1～第3のアルキル系置換基 R_1 、 R_2 および R_3 が、アルキルまたはチオアルキルである場合も、当業者であれば、同様のスキームを利用して合成し得る。

[0054] ステップS120:ステップS110で得られた液状フラーレン誘導体は粗生成物であるため、ろ過およびクロマトグラフィを行い、精製することが好ましい。これによって、液状フラーレン誘導体単体が得られる。

[0055] なお、第1～第3のアルキル系置換基 R_1 、 R_2 および R_3 におけるそれぞれの炭素原子数が少なくとも20であるフラーレン誘導体を、ヘキサンまたはヘプタン等の揮発性アルカンに再度溶解させ、室温にて揮発性アルカンを蒸発させてもよい。これにより、得られるフラーレン誘導体は、室温にて準安定な固体状態となる。この準安定な固体状態のフラーレン誘導体は、一旦加熱すると(例えば、55℃以上の温度まで加熱すると)、固体から液体へ相変化する。相変化後は、液体を維持し、再度固体に相変化することはない。

[0056] このように、本発明のフラーレン誘導体は、そのアルキル系置換基の有する炭素原子数および合成・精製時に使用する溶媒に依存して、室温において固体または液体の準安定状態をとる。このことは、デバイスへの実用化に際して有利であり得る。具体的には、本発明によるフラーレン誘導体を輸送・搬送する際には固体で扱い、デバイスに実装する際に現場にて液体化することができるので、取り扱いが簡便になり得る。なお、本明細書の液状フラーレン誘導体は、準安定状態の上記特定のフラーレン

誘導体も含み得る。

[0057] このようにして製造された本発明によるフラーレン誘導体は、二次電池の電極、電気化学キャパシタ等の電気・電子素子(単に素子とも呼ぶ)に利用され得る。例えば、電極に使用する場合には、本発明による液状フラーレン誘導体をそのまま塗布するだけでよいので、従来の粉末を分散させて付与する方法に比べて極めて簡便である。また、本発明によるフラーレン誘導体は、そのフラーレンによる高い導電性と粘着性とを利用した環境にやさしい鉛フリーはんだ、導電性ペースト、さらには導電性付与剤としても適用される。本発明によるフラーレン誘導体は、上述の素子に限らず、フラーレンを用いることができる任意の素子に適用可能である。

[0058] さらに、本発明の液状フラーレン誘導体をポリマーの分散剤として用いてもよい。本発明の液状フラーレン誘導体の置換基(すなわち、上式(1)に示されるベンゼン環の2, 4, 6位のそれぞれに結合された第1～第3のアルキル系置換基 R_1 、 R_2 および R_3)により、ポリマーとの親和性を向上させることができる。また、本発明の液状フラーレン誘導体は、個々の誘導体そのものの相互作用も極めて弱い。その結果、ポリマー中にフラーレン誘導体を確実に分散させることができる。このような分散状態は、従来のカーボンナノチューブまたはフラーレンをポリマーに分散させたコンポジットよりもはるかによい。したがって、液状フラーレン誘導体をポリマーに分散させたコンポジットは、従来のコンポジットに比べて、ポリマーの強度および耐摩耗性を向上させることができる。なお、分散可能なポリマーとしては、ポリアミド、ウレタン、ポリエチレン、ポリエステル、エポキシ樹脂等が挙げられる。また、フラーレン誘導体の表面自由エネルギーは小さいため、このようなフラーレン誘導体がポリマー表面に現れることによって、ポリマーの滑りをよくするといった機能も付加することができる。このように本発明の液状フラーレン誘導体は、ポリマーの分散剤としても好適である。

[0059] なお、フラーレンに特化して説明してきたが、式(1)におけるフラーレン部位(A)のフラーレンをカーボンナノチューブに換えることによって、室温において液状のカーボンナノチューブ誘導体が合成され得る。これは、カーボンナノチューブにフラーレンと同様の有機合成スキームを容易に適用できるためである。カーボンナノチューブは、バンドル構造を形成するため、フラーレンよりも集合力が強いことが知られている。

そのため、取り扱いが困難だけでなく、カーボンナノチューブ固有の電子機能の発現が阻害されやすい。本発明を適用して液状のカーボンナノチューブ誘導体ができれば、取り扱いを容易にするだけでなく、カーボンナノチューブの電子機能を効果的に利用したデバイスが期待される。

[0060] 次に具体的な実施例を用いて本発明を詳述するが、本発明がこれら実施例に限定されないことに留意されたい。

実施例 1

[0061] 2, 4, 6-トリヒドロキシベンズアルデヒド(250mg、1.45mmol)と、1-ブロモドデカン(2.15g、8.63mmol)と、 K_2CO_3 (600mg、4.34mmol)と、KI(40mg、0.24mmol)とをDMF(10mL)中で混合し、70℃20時間攪拌した。次いで、反応物を20℃まで冷却し、クロロホルム(50mL)を加え、有機相と水相とに分離させた。有機相のみを塩水(100mL)で2回洗浄後、 Na_2SO_4 を用いて乾燥させ、乾燥物にカラムクロマトグラフィ(シリカゲル、ヘキサン/ CH_2Cl_2 = 1:1)を施し、黄色オイル状の2, 4, 6-トリドデシルオキシベンズアルデヒド(1a)を得た(460mg、収率48%)。1aが、2, 4, 6-トリドデシルオキシベンズアルデヒドであることを、 1H NMR定量分析によって確認した。

[0062] 次いで、乾燥 N_2 を加圧した不活性ガス雰囲気下にて、1a(300mg、0.455mmol)と、 C_{60} (328mg、0.455mmol)と、N-メチルグリシン(377mg、4.23mmol)とを乾燥トルエン(400mL)中で混合し、110℃25時間還流させた。反応物を20℃まで冷却し、乾燥させた後、粗生物をトルエンおよびクロロホルムを用いてろ過し、減圧下にて溶媒を除去した。次いで、溶媒が除去された粗生成物に、分取ゲル浸透クロマトグラフィGPC(Bio-beads S-X3、Bio-Rad社製、溶媒:乾燥THF)を施し、生成物Ex1を得た(319mg、収率50%)。

[0063] このようにして得られた生成物1は、茶色のオイル状であった。核磁気共鳴装置(JNM-AL300、JEOL社製)による 1H NMR(300MHz、 $CDCl_3$)および ^{13}C NMR(75MHz、 $CDCl_3$)の測定、フーリエ変換赤外分光光度計FT-IR(NICOLET NEXUS 670、NICOLET社製、溶媒:KBr)、紫外可視分光光度計UV/vis(V-570、日本分光株式会社製、溶媒:ヘキサン、石英キュベット使用)、レーザ脱離イオ

ン化飛行時間型質量分析計MALDI-TOF-MS (Voyager-DE STR、Applied Biosystems社製、マトリクス:HABA)、および、炭素・水素・窒素同時定量装置 (CHN coder MT-6、ヤナコ分析工業社製)を用いて、生成物Ex1がN-メチル-2-[2, 4, 6-トリ(ドデシルオキシ)フェニル]フレロピロリジンであることを同定した。結果を後述する。

- [0064] 高解像度デジタルカラーカメラ(MP5Mc/OL、オリンパス社製)を用いて、20℃における生成物Ex1の外観を撮影した。粉末X線回折XRD (RINT UltimalIII、リガク社製、加速電圧200kV、電流40mA)を用いて、生成物Ex1の構造解析を行った。結果を図1(A)および図2(A)に示し後述する。
- [0065] 生成物Ex1のレオロジー特性を25℃にてレオロジー測定装置(HAAKE Rheotress1、Thermo Electron社製)を用いて測定した。真空中60℃で1日乾燥させて、測定用試料とした。生成物Ex1を1.0mm厚の平行平板容器に入れ、貯蔵弾性率G'および損失弾性率G''の周波数依存性を求めた。粘度 η は、Stokes-Einsteinの式およびFickの法則を用いて算出した。結果を図4および図5に示し後述する。
- [0066] 熱重量測定装置(EXSTAR TG/DTA6200、セイコーインスツルメンツ製)を用いて、生成物Ex1の分解温度を測定した。測定条件は、加熱速度10℃/分で20℃から600℃まで加熱した際の生成物Ex1の重量変化を測定した。
- [0067] 示差熱量測定装置(EXSTAR DSC6220(EXSTAR 6000PCステーション付)、セイコーインスツルメンツ製)を用いて、生成物Ex1の融点を測定した。測定条件は、20℃から-150℃、次いで、-150℃から100℃、再度100℃から20℃を走査し、その際の生成物Ex1の熱量変化を測定した。分解温度および融点の測定結果を表1に示し、後述する。
- [0068] 3極式の電極セルを用い、Ex1が溶媒に溶解した状態のサイクリックボルタンメトリを測定した。作用電極にはグラッシーカーボン電極(0.07cm²)を、対極にはPtを、参照電極にはAg/Ag⁺/CH₃CN/nBu₄NClO₄を用いた。測定は、nBu₄NClO₄(0.1M)を含むCH₂Cl₂溶液にEx1を溶解させた試料を、Ar中、20℃にて掃引速度0.1V/sで0.5Vから-2.5V、-2.5Vから0.5Vまで掃引させた。結果を図8に示し後述する。

実施例 2

[0069] 2, 4, 6-トリヒドロキシベンズアルデヒド(435mg、2. 53mmol)と、1-ブロモヘキサデカン(4. 58g、15. 0mmol)と、 K_2CO_3 (1. 04g、4. 52mmol)と、KI(70mg、0. 42mmol)とをDMF(15mL)中で混合し、70℃20時間攪拌した。次いで、反応物を20℃まで冷却し、クロロホルム(100mL)を加え、有機相と水相とに分離させた。その後の操作は、実施例1と同様であるため省略する。このようにして白色固体の2, 4, 6-トリヘキサデシルオキシベンズアルデヒド(2a)を得た(1. 04g、収率50%)。2aが、2, 4, 6-トリヘキサデシルオキシベンズアルデヒドであることを、 1H NMR定量分析によって確認した。

[0070] 次いで、2a(414mg、0. 500mmol)と、 C_{60} (360mg、0. 500mmol)と、N-メチルグリシン(414mg、4. 65mmol)とを乾燥トルエン(450mL)中で混合し、110℃25時間還流させた。その後の操作は、実施例1と同様であるため省略する。このようにして、茶色のオイル状の生成物Ex2を得た(391mg、収率50%)。

[0071] 実施例1と同様に、核磁気共鳴装置等を用いて、生成物Ex2がN-メチルー2[2, 4, 6-トリ(ヘキサデシルオキシ)フェニル]フレロピロリジンであることを同定した。結果を後述する。

[0072] 実施例1と同様に、高解像度デジタルカラーカメラによる外観の撮影と、粉末X線回折XRDを用いた構造解析と、レオロジー測定装置を用いた貯蔵弾性率 G' および損失弾性率 G'' の周波数依存性、および、粘度測定と、熱重量測定装置を用いた分解温度の測定と、示差熱量測定装置を用いた融点の測定と、サイクリックボルタンメトリ測定とを行った。結果を図1(B)、図2(B)、図4、図5、図8および表1に示し、後述する。

実施例 3

[0073] 1-ブロモドデカンに換えて、1-ブロモエイコサン(3. 11g、8. 63mmol)を用いた以外は、実施例1と同様の操作を行い、白色固体の2, 4, 6-トリエイコシルオキシベンズアルデヒド(3a)を得た(445mg、収率31%)。3aが、2, 4, 6-トリエイコシルオキシベンズアルデヒドであることを、 1H NMR定量分析によって確認した。

[0074] 次いで、3a(445mg、0. 447mmol)と、 C_{60} (322mg、0. 447mmol)と、N-メチ

ルグリシン(370mg、4.15mmol)とを乾燥トルエン(300mL)中で混合し、110℃25時間還流させた。その後、実施例1と同様の操作を行い、分取ゲル浸透クロマトグラフィGPCに続いてカラムクロマトグラフィ(シリカゲル、ヘキサン/CHCl₃ 1:2)を施し、茶色のオイル状の生成物Ex3を得た(498mg、収率64%)。

[0075] 実施例1と同様に、核磁気共鳴装置等を用いて、生成物Ex3がN-メチル-2[2,4,6-トリ(エイコシルオキシ)フェニル]フレロピロリジンであることを同定した。結果を後述する。

[0076] 実施例1と同様に、高解像度デジタルカラーカメラによる外観の撮影と、粉末X線回折XRDを用いた構造解析と、レオロジー測定装置を用いた貯蔵弾性率G'および損失弾性率G''の周波数依存性、および、粘度測定と、熱重量測定装置を用いた分解温度の測定と、示差熱量測定装置を用いた融点の測定と、サイクリックボルタンメトリ測定とを行った。結果を図1(C)、図2(C)、図4～図8、図10(A)および表1に示し、後述する。

[0077] デジタルオシロスコープを用いた、Time-Of-Flight法による過渡光電流測定を行った。ITO透明電極間にEx3を配置し、測定用の試料を作成した(電極間の厚さ: 9 μm)。20℃において、10V、20V、30V、40V、50Vおよび60Vの各電圧を試料に印加した状態で、試料の表面に355nmの励起光(パルス光)を照射し、それによって試料間を流れる電流を測定した。測定結果を図9に示し後述する。

[0078] 実施例1で用いたFT-IRを用いて、Ex3の赤外吸収スペクトルを測定した。測定結果を図12(A)に示し後述する。

[0079] Ex3からなる膜のサイクリックボルタンメトリを測定した。Ex3を含むCH₂Cl₂溶液(5 μL、10mM)をグラッシーカーボン電極上に塗布し、次いで、これを減圧下にて24時間乾燥させて、測定用の試料を作成した。Ex3が塗布されたグラッシーカーボン電極を作用電極、Pt対極およびAg/AgClの参照電極を用いて、サイクリックボルタンメトリを測定した。測定は、nBu₄NCl(0.1M)溶液中で、20℃にて掃引速度0.1V/sで0.0Vから-1.4V、-1.4Vから0.0Vまで掃引させた。結果を図14に示し後述する。

実施例 4

[0080] 実施例3で得られたEx3を含むヘキサン溶液(10mL、1mM)を調製した。その後、20℃にてヘキサンのみを蒸発させて、生成物Ex4を得た。

[0081] 実施例1と同様に、高解像度デジタルカラーカメラによる外観の撮影と、粉末X線回折XRDを用いた構造解析と、示差熱量測定装置を用いたガラス転移点および融点の測定と、実施例3と同様に、FT-IRによる赤外吸収スペクトル測定と、サイクリックボルタンメトリ測定とを行った。測定結果を図10(B)、図11、図12(B)、図13および図14に示し後述する。

[比較例1]

[0082] 2, 4, 6-トリヒドロキシベンズアルデヒド(305mg、1. 77mmol)と、1-ブロモオクタン(2. 03g、10. 5mmol)と、 K_2CO_3 (732mg、5. 30mmol)と、KI(50mg、0. 30mmol)とをDMF(15mL)中で混合し、70℃24時間攪拌した。その後の操作は、実施例1と同様であるため省略する。このようにして、黄色オイル状の2, 4, 6-トリオクチルオキシベンズアルデヒド(1a')を得た(700mg、収率81%)。1a'が、2, 4, 6-トリオクチルオキシベンズアルデヒドであることを、 1H NMR定量分析によって確認した。

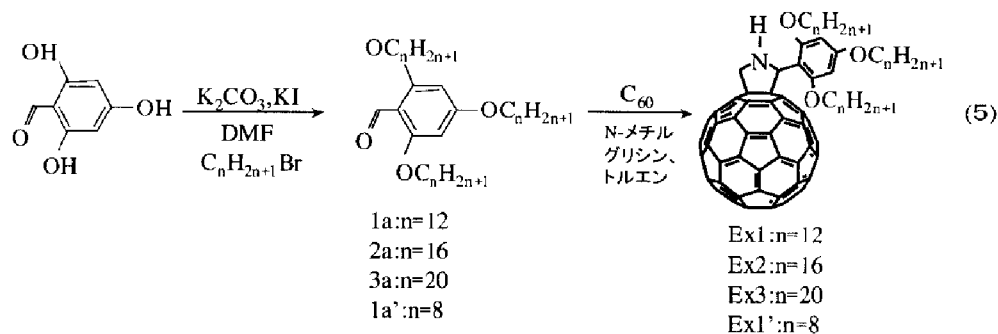
[0083] 次いで、1a'(311mg、0. 634mmol)と、 C_{60} (456mg、0. 633mmol)と、N-メチルグリシン(524mg、5. 88mmol)とを乾燥トルエン(400mL)中で混合し、110℃20時間還流させた。その後の操作は、実施例3と同様であるため省略する。このようにして生成物Ex1'を得た(326mg、収率30%)。

[0084] 実施例1と同様に、核磁気共鳴装置等を用いて、生成物Ex1'がN-メチルー2[2, 4, 6-トリ(オクチルオキシ)フェニル]フレロピロリジンであることを同定した。結果を後述する。

[0085] 実施例1と同様に、粉末X線回折XRDを用いた構造解析と、熱重量測定装置を用いた分解温度の測定と、示差熱量測定装置を用いた融点の測定とを行った。結果を図3および表1に示し、後述する。

[0086] 実施例1～3および比較例1の合成スキームを式(5)に示す。

[0087]



[0088] Ex1～Ex3およびEx1'の同定結果を示す。

[0089] <Ex1>

^1H NMR (300MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 0.85–0.88(m, 9H)、1.24–2.06(m, 60H)、2.72(s, 3H)、3.90–3.98(m, 6H)、4.10(d, $J=9\text{Hz}$, 1H)、4.90(d, $J=9\text{Hz}$, 1H)、5.63(s, 1H)、6.11(s, 2H)

^{13}C NMR (75MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 14.09、14.13、22.65、22.69、23.91、25.58、26.09、26.22、26.26、29.13、29.17、29.31、29.34、29.39、29.42、29.51、29.55、29.58、29.61、29.64、29.67、29.71、29.72、29.76、29.83、31.88、31.91、39.70、67.67、67.80、67.83、67.93、68.65、69.90、69.96、75.61、76.70、91.29、91.81、104.48、107.92、134.40、135.90、137.22、137.26、139.21、139.69、139.86、139.89、141.34、141.41、141.54、141.79、141.95、142.00、142.03、142.07、142.10、142.22、142.28、142.38、142.44、142.47、142.51、142.94、143.02、144.34、144.43、144.58、144.67、144.96、144.98、145.01、145.07、145.17、145.18、145.24、145.40、145.63、145.74、145.78、145.82、145.89、145.93、145.95、145.99、146.07、146.09、146.22、146.70、146.79、147.12、147.22、147.28、154.96、155.18、156.21、157.55、159.96、159.99、160.62

IR (KBr): ν (cm^{-1}) = 2922、2851、2766、1605、1585、1463、1440、1377、1329、1217、1165、1113、811

UV/vis (ヘキサン): λ (nm) (ϵ) = 212(182600)、255(119800)、311(43100)

MALDI-TOF-MS(HABA): $m/z = 1405.64$ [MH]⁺ ($C_{105}H_{83}NO_3$ の理論値 = 1405.64)

元素分析(%): C89.58、H6.00、N1.00 ($C_{105}H_{83}NO_3$ の理論値 C89.65、H5.95、N1.00)

<Ex2>

¹H NMR (300MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 0.85–0.89 (m, 9H)、1.23–2.00 (m, 84H)、2.71 (s, 3H)、3.90–3.98 (m, 6H)、4.09 (d, J=9Hz, 1H)、4.88 (d, J=9Hz, 1H)、5.62 (s, 1H)、6.10 (s, 2H)

¹³C NMR (75MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 14.15、22.69、25.60、26.12、26.24、26.29、29.20、29.38、29.45、29.53、29.61、29.69、29.75、29.85、31.93、39.69、67.79、67.91、68.64、69.96、75.61、76.71、91.30、91.81、104.49、134.40、135.90、137.21、137.24、139.21、139.68、139.86、139.89、141.34、141.39、141.52、141.77、141.94、141.99、142.01、142.05、142.08、142.22、142.26、142.37、142.41、142.46、142.50、142.93、143.01、144.33、144.43、144.57、144.66、144.94、145.00、145.05、145.17、145.24、145.39、145.60、145.73、145.77、145.81、145.87、145.93、145.98、146.05、146.09、146.21、146.70、146.77、147.11、147.21、147.26、154.92、155.19、156.21、157.56、159.97、160.64

IR (KBr): ν (cm⁻¹) = 2922、2851、2766、1606、1584、1464、1437、1377、1329、1260、1217、1166、1114、1033、810

UV/vis (ヘキサン): λ (nm) (ϵ) = 212 (177300)、255 (112000)、316 (39200)

MALDI-TOF-MS(HABA): $m/z = 1573.45$ [MH]⁺ ($C_{117}H_{107}NO_3$ の理論値 = 1573.83)

元素分析(%): C88.95、H6.83、N0.99 ($C_{117}H_{107}NO_3$ の理論値 C89.22、H6.85、N0.89)

<Ex3>

^1H NMR(300MHz、 CDCl_3): δ (ppm)=0.78–0.83(m, 9H)、1.16–1.90(m, 108H)、2.65(s, 3H)、3.82–3.91(m, 6H)、4.02(d, $J=9\text{Hz}$, 1H)、4.82(d, $J=9\text{Hz}$, 1H)、5.55(s, 1H)、6.04(s, 2H)

^{13}C NMR(75MHz、 CDCl_3): δ (ppm)=14.13、14.16、22.70、22.72、25.60、26.14、26.26、26.31、29.22、29.38、29.40、29.48、29.55、29.60、29.64、29.68、29.73、29.78、29.88、31.93、31.95、39.70、67.80、67.92、68.65、69.94、69.98、75.62、76.74、77.21、91.30、91.80、104.49、134.42、135.92、137.22、137.26、139.22、139.70、139.88、139.91、141.35、141.40、141.54、141.79、141.96、142.00、142.03、142.07、142.10、142.24、142.28、142.39、142.43、142.48、142.51、142.95、143.03、144.34、144.44、144.59、144.68、144.96、145.00、145.02、145.08、145.17、145.26、145.41、145.62、145.74、145.78、145.83、145.89、145.93、145.95、146.00、146.07、146.11、146.23、146.72、146.78、147.13、147.22、147.28、154.94、155.20、156.22、157.58、159.99、160.65

IR(KBr): ν (cm^{-1})=2922、2851、2768、1606、1464、1377、1329、1218、1166、1115、811、721

UV/vis(ヘキサン): λ (nm) (ϵ)=212(184600)、255(1225000)、316(43800)

MALDI-TOF-MS(HABA): m/z =1742.02 $[\text{MH}]^+$ ($\text{C}_{129}\text{H}_{131}\text{NO}_3$ の理論値=1742.01)

元素分析(%): C87.81、H7.79、N0.86($\text{C}_{129}\text{H}_{131}\text{NO}_3$ の理論値C88.87、H7.57、N0.80)

<Ex1'>

^1H NMR(300MHz、 CDCl_3): δ (ppm)=0.87–0.88(m, 9H)、1.26–2.00(m, 36H)、2.72(s, 3H)、3.88–3.99(m, 6H)、4.10(d, $J=9\text{Hz}$, 1H)、4.89(d, $J=9\text{Hz}$, 1H)、5.62(s, 1H)、6.12(s, 2H)

^{13}C NMR(75MHz、 CDCl_3): δ (ppm)=14.09、14.17、22.64、22.71、2

2. 74、26. 11、26. 23、26. 29、29. 21、29. 33、29. 36、29. 39、29. 47、29. 49、29. 54、29. 62、29. 69、31. 79、31. 91、39. 70、67. 82、67. 87、68. 68、69. 93、69. 99、75. 63、76. 75、91. 35、91. 87、104. 57、134. 42、135. 93、137. 23、137. 27、139. 24、139. 72、139. 88、139. 91、141. 37、141. 43、141. 57、141. 81、141. 98、142. 03、142. 06、142. 10、142. 12、142. 26、142. 30、142. 31、142. 41、142. 46、142. 50、142. 54、142. 97、143. 04、144. 37、144. 46、144. 61、144. 71、144. 98、145. 01、145. 03、145. 09、145. 20、145. 22、145. 26、145. 43、145. 65、145. 77、145. 81、145. 86、145. 91、145. 96、145. 97、146. 02、146. 10、146. 13、146. 25、146. 74、146. 83、147. 15、147. 25、147. 30、154. 98、155. 23、156. 25、157. 62、160. 01、160. 66

IR(KBr): ν (cm^{-1}) = 2922、2851、2765、1604、1580、1462、1440、1376、1328、1218、1165、1112、810、766、722

UV/vis(ヘキサン): λ (nm) (ϵ) = 212(150900)、255(96200)、314(33600)

MALDI-TOF-MS(HABA): m/z = 1238. 46 $[\text{MH}]^+$ ($\text{C}_{93}\text{H}_{60}\text{NO}_3^+$ の理論値 = 1238. 46)

元素分析(%): C 90. 40、H 5. 55、N 1. 17 ($\text{C}_{93}\text{H}_{60}\text{NO}_3$ の理論値 C 90. 19、H 4. 80、N 1. 13)

以上より、目標とする生成物 Ex1～3 および Ex1' が得られたことを確認した。

[0090] 図1は、Ex1～Ex3のデジタルカメラによる外観の観察結果を示す図である。

[0091] 図1(A)、(B)および(C)は、それぞれ、Ex1、Ex2およびEx3の外観の様子である。図1(A)は、比較的粘度が高くワックス状であることを示す。図1(B)は、Ex1に比べて粘度が低いもののオイル状であることを示す。図1(C)は、もっとも粘度が低く液状であることを示す。これらの結果より、得られたEx1～Ex3は、粘度は異なるもののいずれも室温において液体であることが分かった。また、式(1)に示すアルキル系置換基の炭素数が多くなるほど、粘度は低くなることが示唆される。図示しないが、Ex1' は、室温において固体であることを確認した。

[0092] 図2は、Ex1～Ex3のX線回折パターンを示す図である。

[0093] 図2(A)、(B)および(C)は、それぞれ、Ex1、Ex2およびEx3のX線回折パターンである。Ex1およびEx2は、それぞれ、 $2\theta \div 4.7^\circ$ ($d=1.9\text{nm}$)、 7.9° ($d=1.1\text{nm}$)、および、 $2\theta \div 3.8^\circ$ ($d=2.3\text{nm}$)、 7.5° ($d=1.2\text{nm}$)に、Ex3は、 $2\theta \div 7.4^\circ$ ($d=1.2\text{nm}$)にブロードなピークを示すものの、組織構造を示す明瞭な回折ピークを示さなかった。それぞれのブロードなピークの面間隔 d は、フラーレン₆₀分子の間隔に相当する。このことは、Ex1～Ex3のフラーレン誘導体は、なんら規則性集合構造を有していないことを示唆する。

[0094] 図3は、Ex1'のX線回折パターンを示す図である。

[0095] 図3のX線回折パターンは、明瞭な複数の回折ピークを示し、Ex1'が、ランダムな組織構造を有していることを示唆する。特に、 $2\theta = 5.5^\circ$ にもっとも強い回折ピークが観察された。この回折ピークから得られた面間隔 d は 1.6nm であり、オクチル鎖長とフラーレン₆₀分子の大きさとの合計長さに匹敵することが分かった。このことは、Ex1'のフラーレン誘導体は、オクチル鎖が配向した状態の組織構造を有していることを示唆する。

[0096] 図4は、Ex1～Ex3の貯蔵弾性率 G' および損失弾性率 G'' の周波数依存性を示す図である。

[0097] いずれも貯蔵弾性率 G' と損失弾性率 G'' とが、すべての周波数にわたって、関係 $G'' > G'$ を満たす。このことはEx1～Ex3のいずれも流動状態であることを示す。

[0098] 図5は、Ex1～Ex3の粘度の周波数依存性を示す図である。

[0099] Ex1、Ex2およびEx3の順で粘度が小さくなっているのが分かった。この結果および図1の観察結果から、式(1)に示すアルキル系置換基の炭素原子数を変化させることによって、得られるフラーレン誘導体の粘度を制御することができることがわかった。具体的には、粘度の高いフラーレン誘導体を得たい場合には、式(1)に示すアルキル系置換基の炭素原子数が小さく(12に近く)なるように設定し、粘度の低いフラーレン誘導体を得たい場合には、アルキル系置換基の炭素原子数が大きくなる(例えば、20以上)ように設定すればよい。

[0100] このようにアルキル系置換基の炭素原子数が小さい(すなわち、アルキル系置換基

の長さが短い)と粘度が高くなるのは、フラーレン同士の相互作用が強くなり、クラスター状になり易いためと考えられる。一方、アルキル系置換基の炭素原子数が大きい(すなわち、アルキル系置換基の長さが長い)と粘度が低くなるのは、アルキル系置換基の影響により、フラーレン同士の π - π 相互作用が阻害され、クラスター状になり難いためと考えられる。

[0101] 図6は、Ex3の熱重量測定の結果を示す図である。

[0102] 熱重量曲線(TG曲線)は、重量減少が395℃で生じ始め、Ex3の分解温度が395℃であることを示す。同様にして得られた、Ex1、Ex2およびEx1'の分解温度は、それぞれ、340℃、370℃および420℃であった。このことから、いずれのフラーレン誘導体も熱的に安定であることが分かった。

[0103] 図7は、Ex3の示差熱量測定の結果を示す図である。

[0104] 示差熱量曲線(DSC曲線)は、加熱時に4℃において吸熱ピークを示し、冷却時に-8℃において発熱ピークを示した。4℃の吸熱ピークは融点に相当し、-8℃の発熱ピークはガラス転移点に相当することを確認した。図6および図7から、Ex3は、室温から395℃まで液体を維持することができることが分かった。

[0105] Ex1およびEx2のDSC曲線(図示せず)は、明確な吸熱ピークおよび発熱ピークを示さなかった。これは、いずれの熱量変化も測定できないほど小さいためと考えられる。Ex1'のDSC曲線(図示せず)は、加熱時に147~148℃に吸熱ピークを示した。

[0106] 以上の結果を表1に示す。

[0107] [表1]

試料	分解温度 Td(°C)	融点 Mp(°C)
Ex1	340	—
Ex2	370	—
Ex3	395	4.0
Ex1'	420	147-148

- [0108] 表中、記号「-」は、測定限界内であることを示す。
- [0109] 図8は、Ex1～Ex3のサイクリックボルタンメトリ測定の結果を示す図である。
- [0110] いずれのサイクリックボルタンメトリ曲線(CV曲線)も、明瞭な酸化還元反応を示した。また、これらのCV曲線はいずれも、フラーレン C_{60} のCV曲線と同様であることが分かった。このことから、いずれのEx1～Ex3を溶解させた溶液でも、Ex1～Ex3それぞれがクラスター状になることなくフラーレン C_{60} の性質を維持していることが分かった。
- [0111] 図9は、Ex3の過渡光電流測定の結果を示す図である。
- [0112] 図では、印加電圧20V、30V、40Vおよび50Vにおけるホール(正孔)生成による過渡光電流および測定時間を対数でプロットした結果を示す。印加電圧の大きさに依存した過渡光電流が流れることを確認した。印加電圧30V、40Vおよび50Vにおける曲線の屈曲点から、ホールが試料間を移動する移動時間を求めた。印加電圧30V、40Vおよび50Vにおける移動時間は、それぞれ、 $0.95\mu s$ 、 $0.78\mu s$ 、および、 $0.63\mu s$ であった。これらの移動時間、試料の電極間距離および印加電界を用いて、ホール移動度を算出した結果、約 $0.03\text{cm}^2/\text{V}$ であった。この値は、液体状態を示す比較的高い値であり、例えば、メタノフラーレン誘導体の高分子混合物、および、スメチック液晶相である π 共役系／有機共役系オリゴマーのそれに匹敵する。このことは、本発明による液状フラーレン誘導体が、液体にもかかわらず、共役系分子の機能をも有することを示唆している。
- [0113] 図10は、Ex3およびEx4のデジタルカメラによる外観の観察結果を示す図である。
- [0114] Ex3は、図1(C)を参照して説明したように、茶色の液体であった。一方、Ex4は、茶色の固体であった。なお、 ^1H NMRおよび熱量分析の結果(図示せず)から、Ex4中に溶媒が残留していないことを確認した。また、Ex4の同定の結果が、Ex3と同じであることを確認した。
- [0115] 図11は、Ex4のX線回折パターンを示す図である。
- [0116] Ex4のX線回折パターンは、明瞭な複数の回折ピークを示し、Ex4が、ランダムな組織構造を有していることを示唆する。特に、 $2\theta = 3.5^\circ$ にもっとも強い回折ピークが観察された。これは面間隔 d が 2.5nm に相当し、エイコシル鎖長に類似することが

分かった。このことは、Ex4のフラーレン誘導体は、エイコシル鎖が配向した状態の組織構造を有していることを示唆する。

[0117] 図12は、Ex3およびEx4の赤外吸収スペクトルを示す図である。

[0118] 図12(A)および(B)は、それぞれ、Ex3およびEx4の赤外吸収スペクトルを示す。Ex4の赤外吸収スペクトルのCH₂伸縮によるピークは、Ex3のそれに比べて低エネルギー側(すなわち、高波数側)にシフトしている。このことは、Ex4のフラーレン誘導体のアルキル系置換基がより結晶性の高い状態を示唆している。図10～図12の結果から、本発明による特定のフラーレン誘導体は、用いる溶媒を変化させるだけで、室温において異なる相をとることができることが分かった。

[0119] 図13は、Ex4の示差熱量測定の結果を示す図である。

[0120] ステップ(i) 20℃から-100℃まで冷却し、ステップ(ii) -100℃から100℃まで加熱し、次いで、ステップ(iii) 100℃から-100℃まで冷却し、再度、ステップ(iv) -100℃から100℃まで加熱した後、ステップ(iii) および(iv) のサイクルを繰り返し行い、各ステップにおける熱量変化を測定した。図では、ステップ(i)、(ii)、および、(iii) および(iv) の1サイクルにおける熱量変化の結果と、ステップ(i) の温度20℃、(ii) の温度80℃、および、(iii) の温度-20℃における電子顕微鏡観察の結果とを示す。

[0121] ステップ(i) の温度20℃における電子顕微鏡観察結果は、室温にて結晶状態を示す針状の模様を示し、液体でないことを確認した。

[0122] ステップ(i) では、明瞭な熱量変化は観察されなかった。その後、ステップ(ii) の55℃付近において、明瞭な吸熱ピークが観察された。このような吸熱ピークは、図7で説明したEx3では観察されなかった。その後、ステップ(ii) の温度80℃における電子顕微鏡観察を行うと、等方性液体を示し、Ex4の固体から液体への明らかな相変化を確認した。55℃はEx4の融点であることが分かった。なお、55℃におけるエントロピーを算出したところ、アルキル鎖の相転移のエントロピーの値に良好な一致を示した。このことから、55℃では、フラーレン誘導体のアルキル系置換基同士の相互作用が強まることにより、液状になったと考えられる。

[0123] ステップ(iii) の-8℃付近において、発熱ピークが観察された。これは、図7で説明したEx3の挙動に一致し、ガラス転移点に相当する。ステップ(iii) の温度-20℃に

おける電子顕微鏡観察を行うと、Ex4はガラス転移点以下でも等方性液体様を維持することを確認した。

[0124] ステップ(iv)の4℃付近において、吸熱ピークが観察された。これは、図7で説明したEx3の挙動に一致し、融点に相当する。その後、ステップ(iv)の55℃付近における吸熱ピークは観察されなかった。以降ステップ(iii)および(iv)のサイクルを繰り返したところ、図7と同じ挙動が観察された(図示せず)。

[0125] 以上のことから、Ex3は、Ex4に比べてより安定な状態であり、揮発性アルカンであるヘキサンから生成したEx4は、準安定状態にあることが分かった。

[0126] 図14は、電極上に塗布されたEx3およびEx4のサイクリックボルタンメトリ測定の結果を示す図である。

[0127] 図中、実線はEx3の結果を示し、点線はEx4を示す。Ex3は、図8と同様に、フラーレンC₆₀固有の明瞭な二段階の酸化還元反応を示した(それぞれの酸化還元電位は、 $E_{red1} = -0.74V$ および $E_{red2} = -1.02V$ であった)。一方、Ex4は、一段階の酸化還元反応しか示さなかった(酸化還元電位は、Ex4の E_{red1} に相当する $-0.73V$ であった)。

[0128] また、Ex3は、その電気量の変化もEx4よりも大きく、電子移動の授受がはっきりと確認される。Ex4は、固体であり、固い状態にあるため、物質の移動が阻害されていると考えられる。

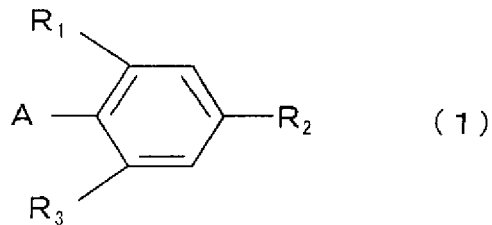
[0129] このことから、液体であるEx3は、固体であるEx4に比べて、フラーレン自身の機能をより発揮することができ、好適であることが分かった。

産業上の利用可能性

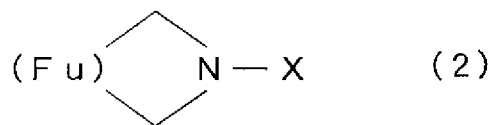
[0130] 本発明によるフラーレン誘導体は、少なくとも室温において液体である。また、本発明によるフラーレン誘導体は、電気化学的に活性であり、比較的高いホール移動度を有し、単独にてフラーレン固有の特性を保持／発揮し得る。このようなフラーレン誘導体は、例えば、二次電池のカーボン電極、電気化学キャパシタに適用され得る。またフラーレン誘導体は、鉛フリーはんだ、導電性ペーストまたは導電付与剤として用いることができる。本発明によるフラーレン誘導体は、フラーレンが使用可能な素子および材料に適用可能である。

請求の範囲

[1] 式(1);



(式中の R_1 、 R_2 および R_3 は、同一または別異に、炭素原子数が少なくとも12の第1～第3のアルキル系置換基を示し、Aは次式(2);



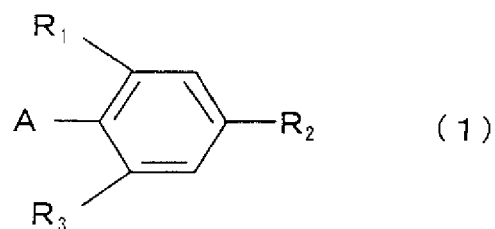
で表されるフラーレン部位であって、式中の(Fu)はフラーレンを、Xは、水素原子またはアルキル基を示し、フラーレン部位Aの含窒素5員環にベンゼン環が結合していることを示す。)

で表わされる、液状フラーレン誘導体。

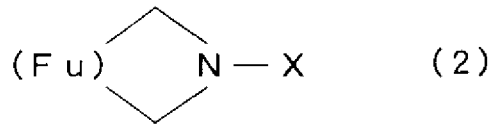
[2] 前記フラーレンは、 C_{60} 、 C_{70} 、 C_{76} 、 C_{84} 、および、金属内包フラーレンからなる群から選択される、請求項1に記載の液状フラーレン誘導体。

[3] 前記第1～第3のアルキル系置換基 R_1 、 R_2 および R_3 は、それぞれ、アルキル(C H_n)、アルコキシル(OC H_n)、および、チオアルキル(SC H_n)からなる群から選択され、ここで、nは、12以上の整数である、請求項1に記載の液状フラーレン誘導体。

[4] 式(1);

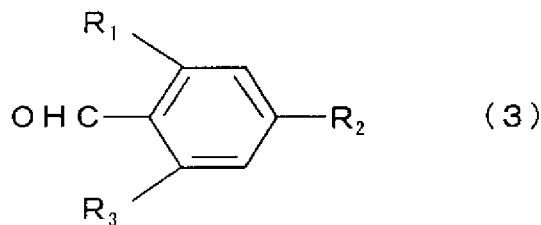


(式中の R_1 、 R_2 および R_3 は、同一または別異に、炭素原子数が少なくとも12の第1～第3のアルキル系置換基を示し、Aは次式(2)；



で表されるフラーレン部位であって、式中の(Fu)はフラーレンを、Xは、水素原子またはアルキル基を示し、フラーレン部位Aの含窒素5員環にベンゼン環が結合していることを示す。)

で表される液状フラーレン誘導体を製造する方法であって、
式(3)；

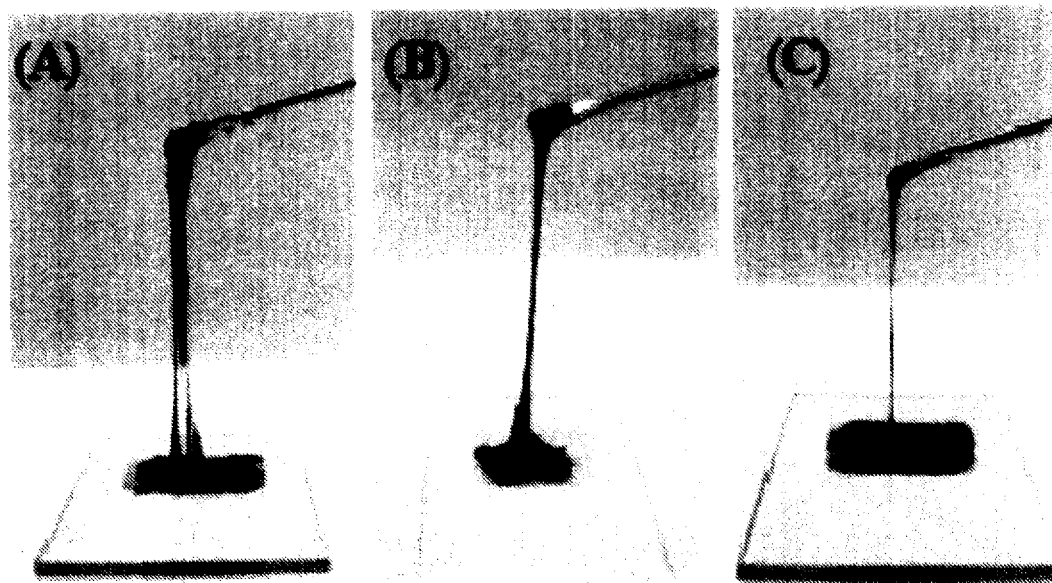


(式中の R_1 、 R_2 および R_3 は前記のものを示す。)

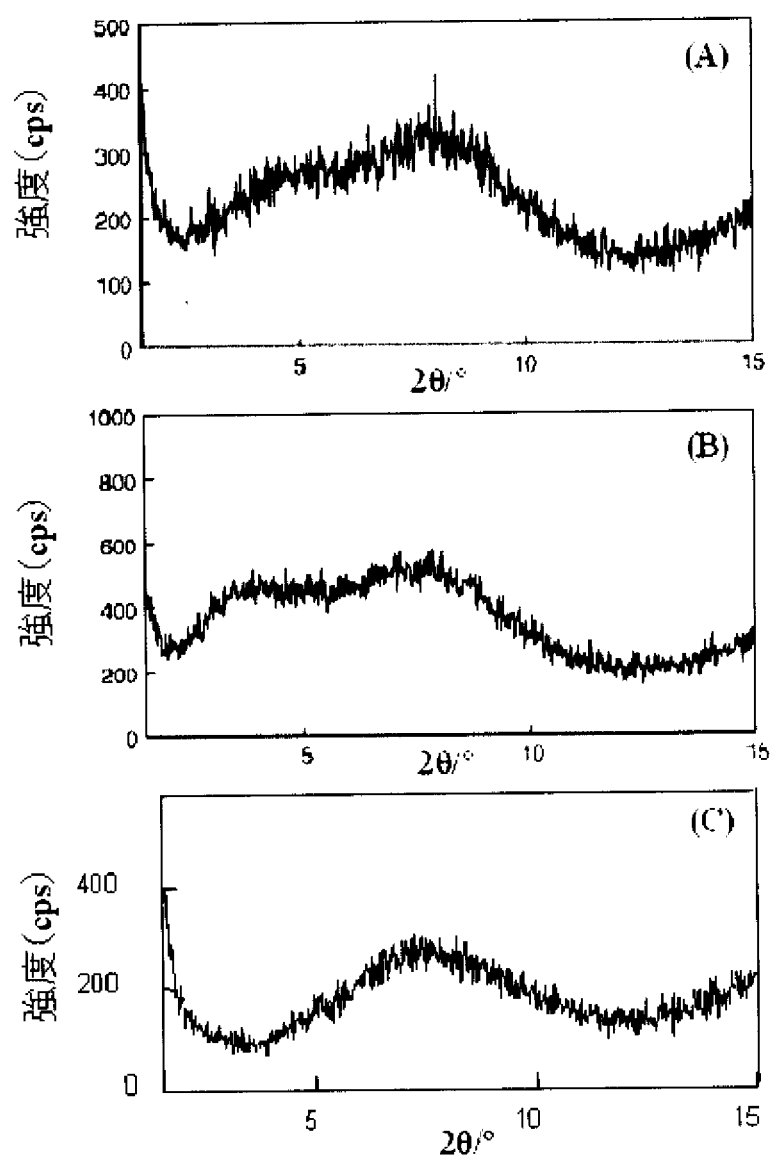
で表わされるベンズアルデヒド類と、フラーレンと、N-メチルグリシンとを反応させるステップを包含する、液状フラーレン誘導体の製造方法。

- [5] 前記フラーレンは、 C_{60} 、 C_{70} 、 C_{76} 、 C_{84} 、および、金属内包フラーレンからなる群から選択される、請求項4に記載の方法。
- [6] 前記第1～第3のアルキル系置換基 R_1 、 R_2 および R_3 は、それぞれ、アルキル($C_n H_{2n+1}$)、アルコキシル($OC_n H_{2n+1}$)、および、チオアルキル($SC_n H_{2n+1}$)からなる群から選択され、ここで、nは、12以上の整数である、請求項4に記載の方法。
- [7] 前記反応させるステップは、110℃において乾燥トルエン中で20～25時間還流させる、請求項4に記載の方法。
- [8] 請求項1から3のいずれかに記載の液状フラーレン誘導体を含む導電性組成物。
- [9] 請求項1から3のいずれかに記載の液状フラーレン誘導体が少なくともその構成の一部とされている電気・電子素子。

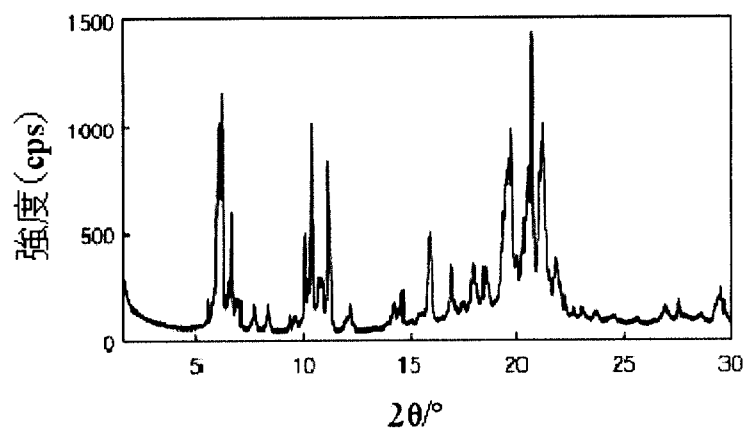
[図1]



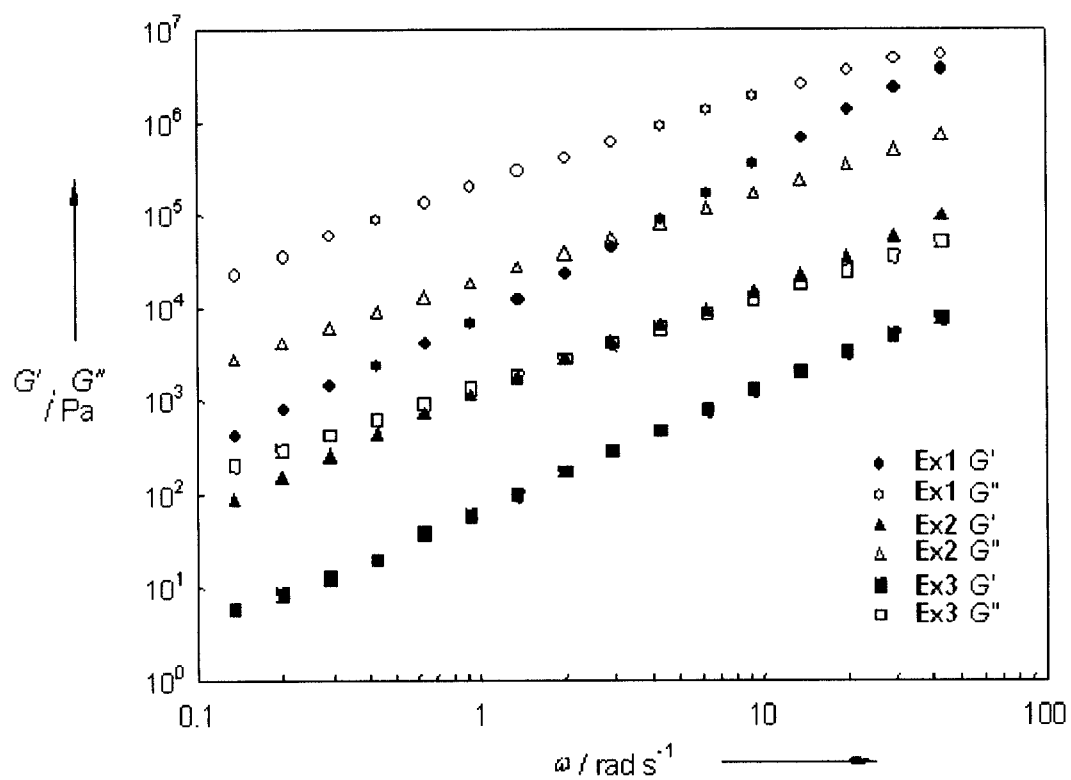
[図2]



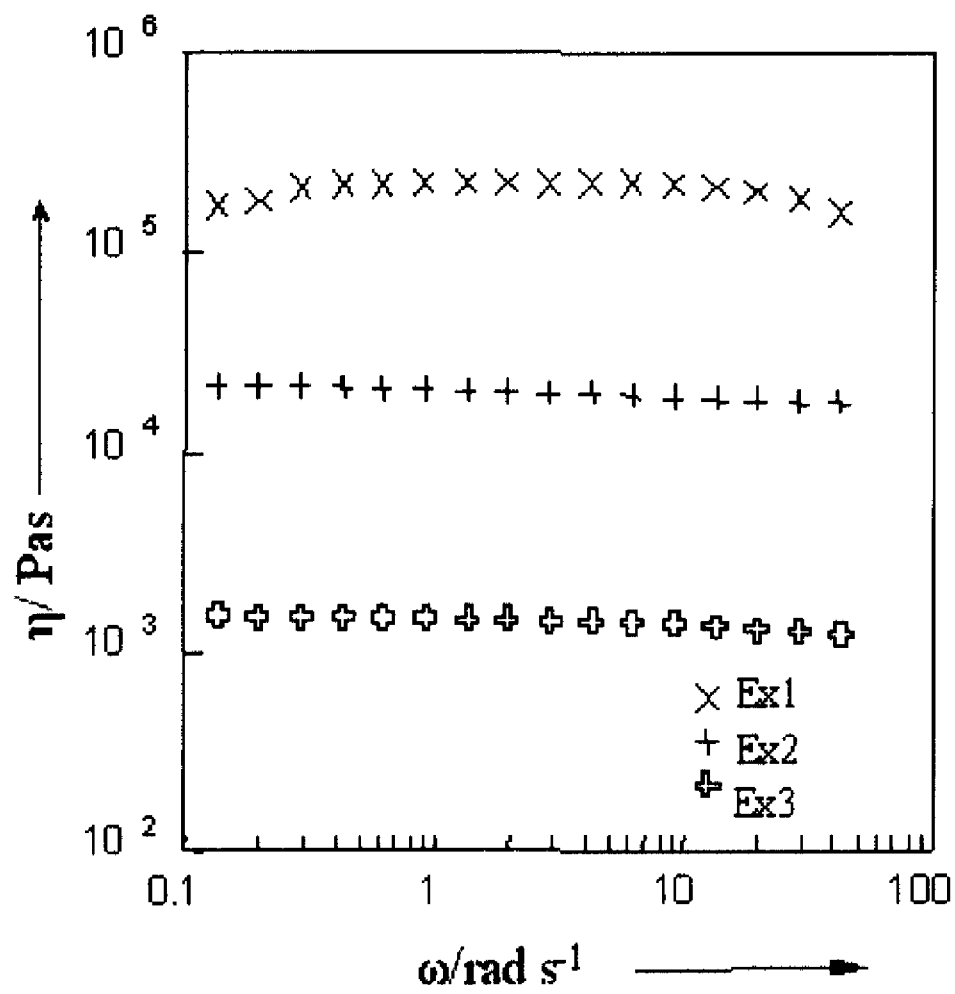
[図3]



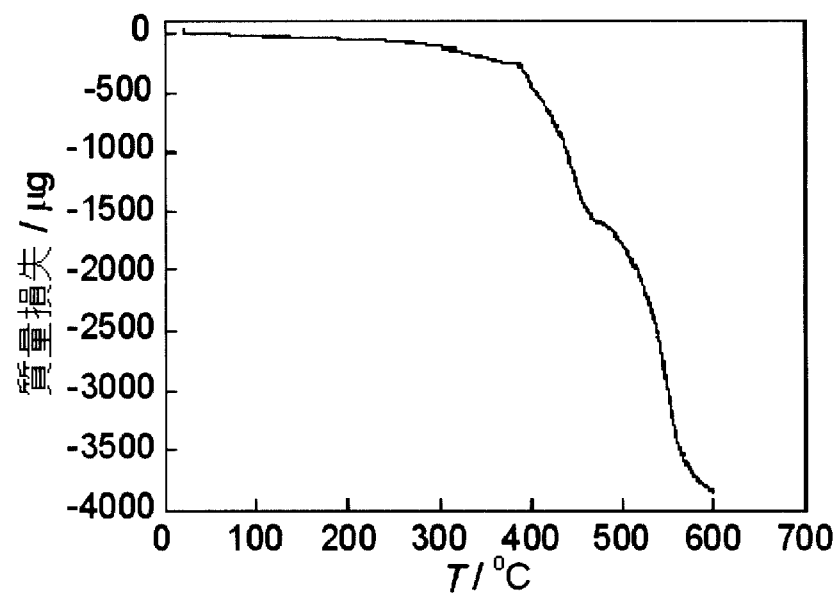
[図4]



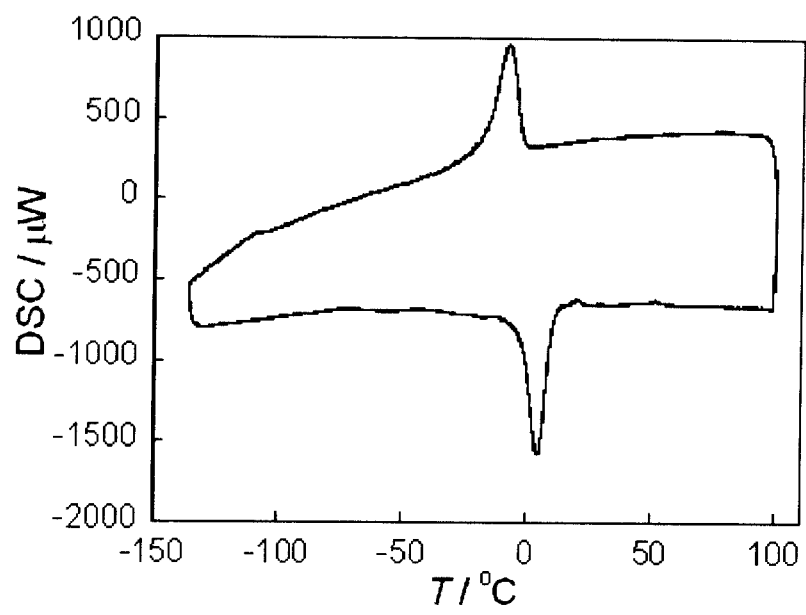
[図5]



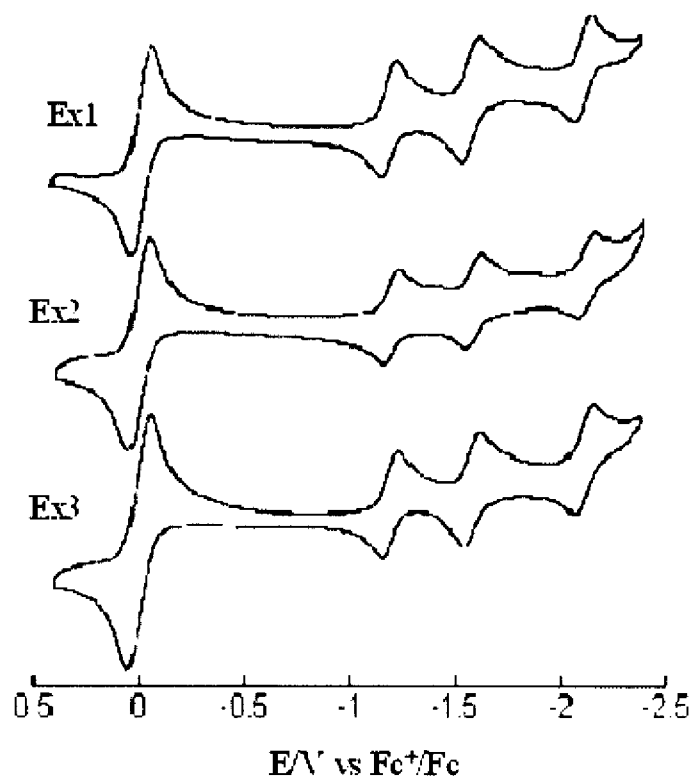
[図6]



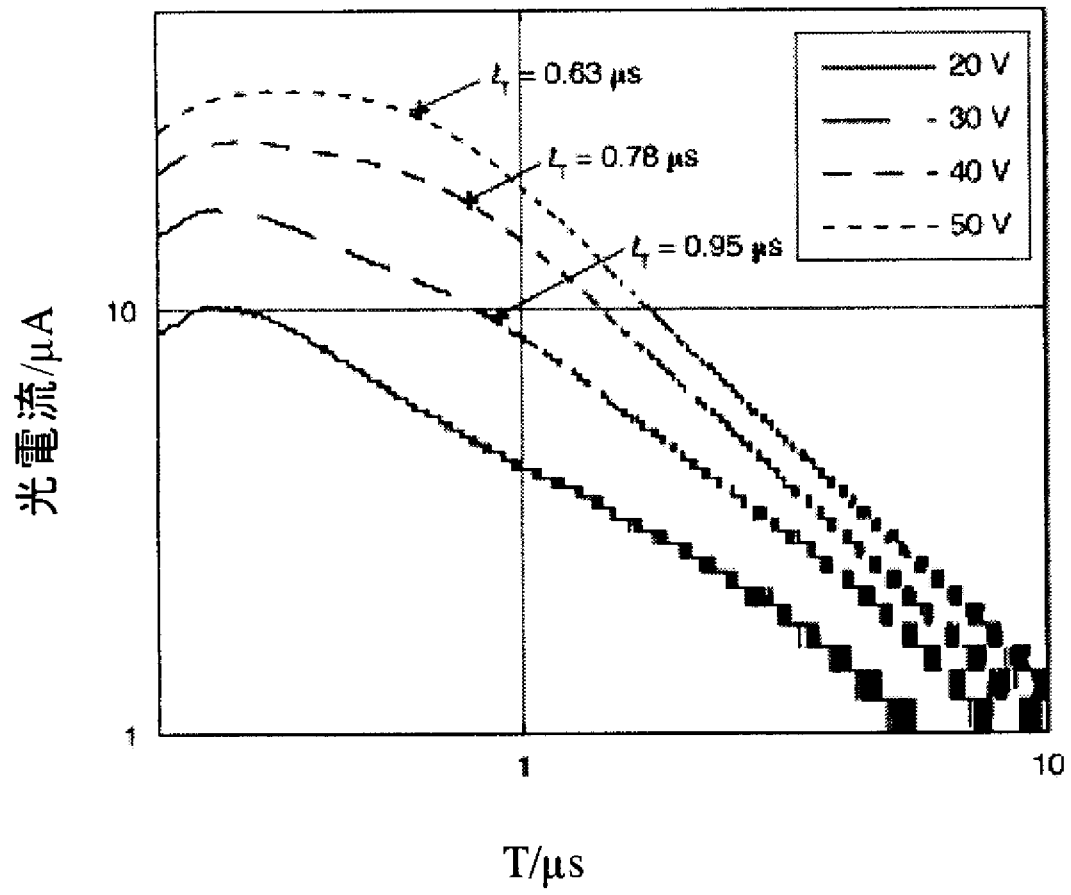
[図7]



[図8]



[図9]



[図10]

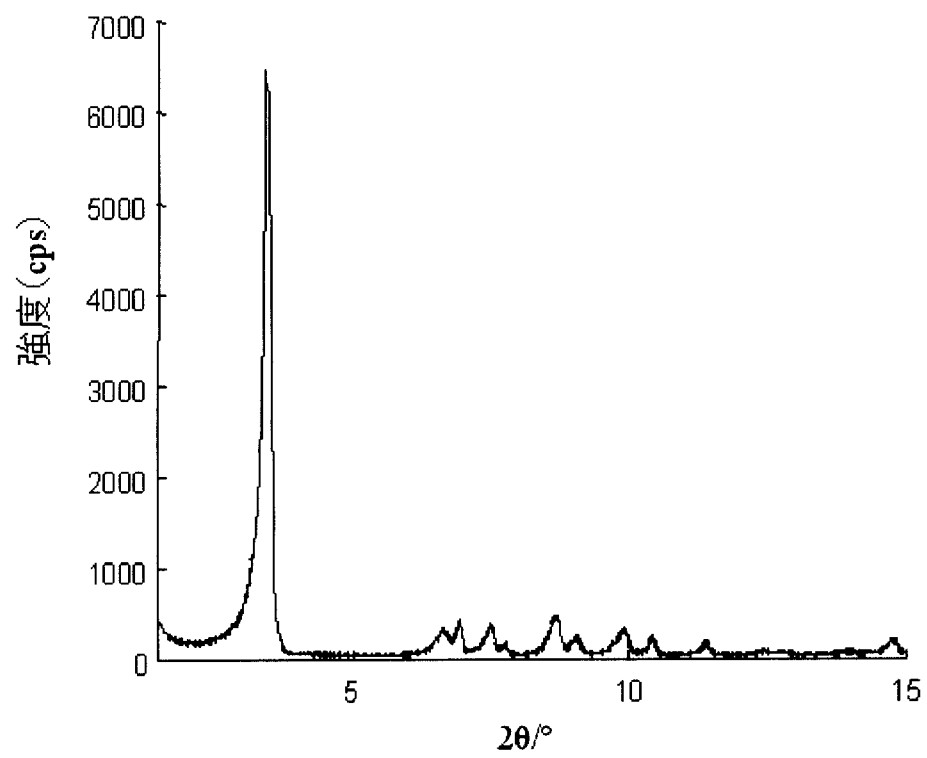
(A)



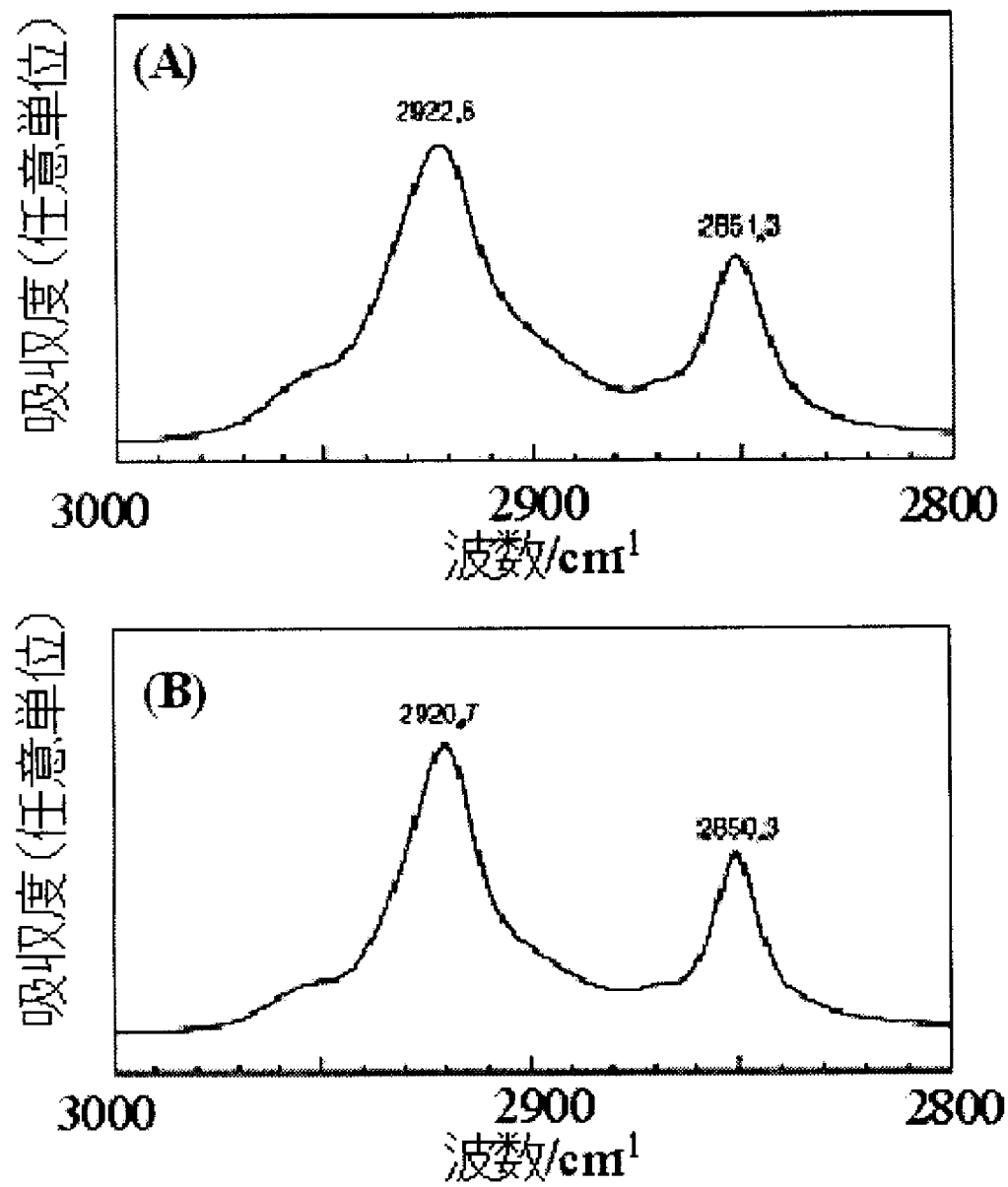
(B)



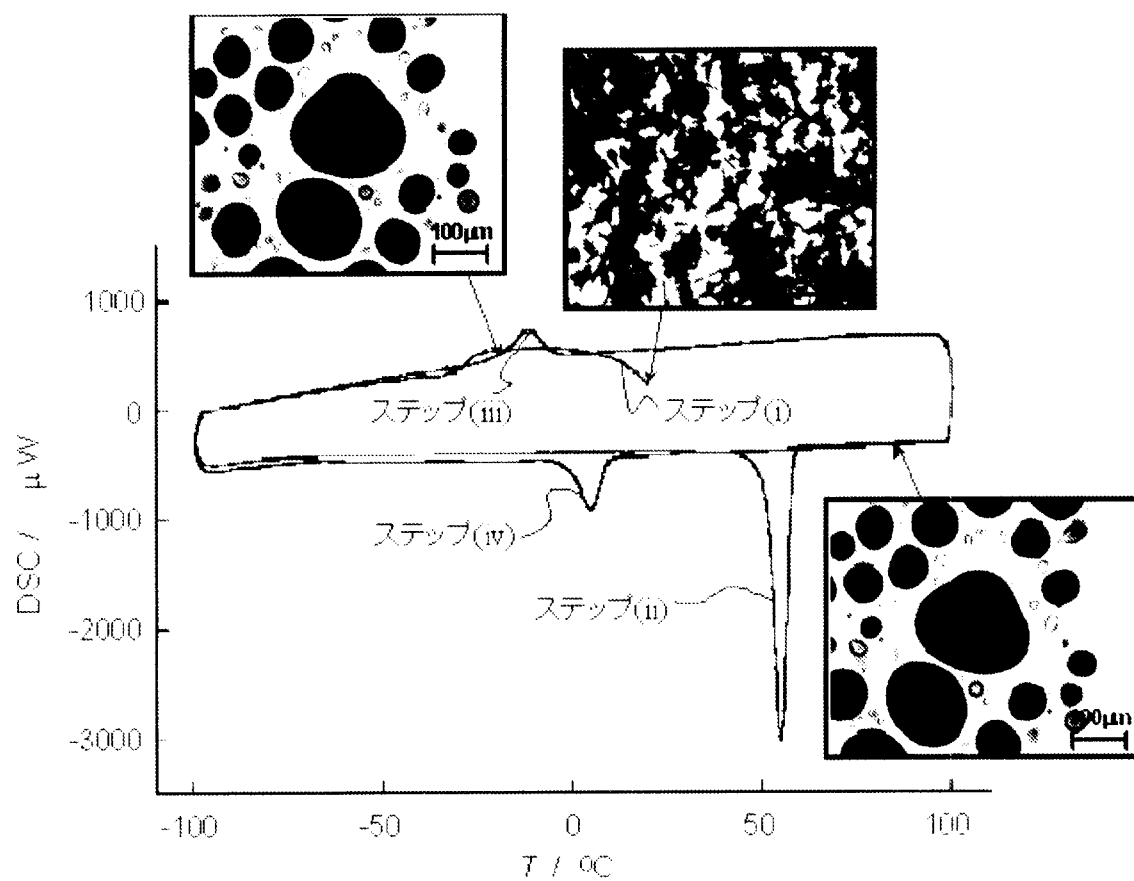
[図11]



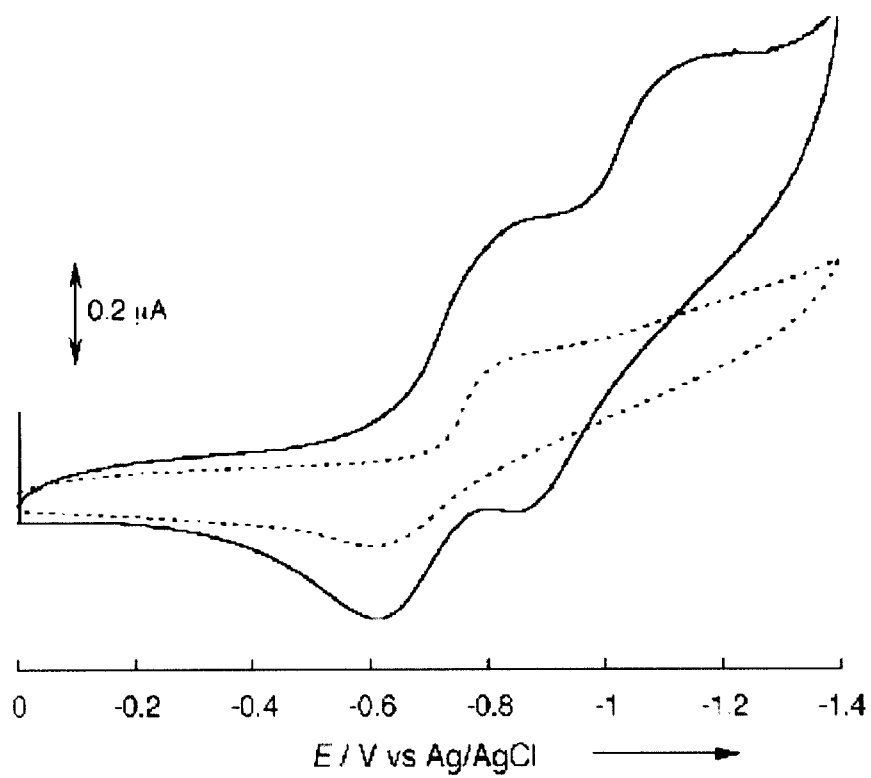
[図12]



[図13]



[図14]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2007/063502

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C07D209/70(2006.01)i, H01B13/00(2006.01)i, H01M4/96(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C07D209/70, H01B13/00, H01M4/96

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CAlpha (STN), REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P, X P, Y	MICHINOBU, T. et al., "Room Temperature Liquid Fullerenes: An Uncommon Morphology of C ₆₀ Derivatives", Journal of the American Chemical Society, (2006.07.14), Vol.128, No.32, pp.10384-10385	1-9 1-9
P, Y	JP 2007-137809 A (NATIONAL INSTITUTE FOR MATERIALS SCIENCE), 07 June, 2007 (07.06.07), Particularly, Abstract; Claims 1 to 5, 8 to 11, 13; example 1, (the application number cited as "patent document 1", in the description of the present application) (Family: none)	1-9

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"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
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"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
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"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
"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)	"&" document member of the same patent family
"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	

Date of the actual completion of the international search
31 August, 2007 (31.08.07)

Date of mailing of the international search report
11 September, 2007 (11.09.07)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2007/063502

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	BRETTREICH, M. et al., "Globular Amphiphiles: Membrane-Forming Hexaadducts of C ₆₀ ", Angewandte Chemie. International Edition, (2000), Vol.39, No.10, pp.1845-1848 (cited in the description of the present application as "non-patent technical document 1")	1-9
A	JP 2004-267972 A (MITSUBISHI CHEMICAL CORP.), 30 September, 2004 (30.09.04), Particularly, Abstract; Claims, (cited in the description of the present application as "patent document 3") (Family: none)	1-9

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. C07D209/70 (2006.01)i, H01B13/00 (2006.01)i, H01M4/96 (2006.01)i

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 (I P C))

Int.Cl. C07D209/70, H01B13/00, H01M4/96

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

国際調査で使用した電子データベース (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
PX PY	MICHINOBU, T. et al., "Room Temperature Liquid Fullerenes: An Uncommon Morphology of C ₆₀ Derivatives", Journal of the American Chemical Society, (2006.07.14), Vol.128, No.32, pp.10384-10385	1-9 1-9
PY	JP 2007-137809 A (NATIONAL INSTITUTE FOR MATERIALS SCIENCE) 2007.06.07, 特に, 要約, クレーム1-5, 8-11, 13, 実施例1 を参照, (本願明細書中で「特許文献1」として出願番号を引用), (ファミリーなし)	1-9

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ 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

「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
「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
「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)
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「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
「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
「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
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

3 1 . 0 8 . 2 0 0 7

国際調査報告の発送日

1 1 . 0 9 . 2 0 0 7

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (I S A / J P)

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

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)

井上 典之

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 9 2

4 P

9 3 6 0

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	BRETTREICH, M. et al., "Globular Amphiphiles: Membrane-Forming Hexaadducts of C ₆₀ ", Angewandte Chemie. International Edition, (2000), Vol.39, No.10, pp.1845-1848 (本願明細書中で「非特許文献 1」として引用)	1-9
A	JP 2004-267972 A (MITSUBISHI CHEMICAL CORPORATION) 2004.09.30, 特に, 要約, クレーム を参照, (本願明細書中で「特許文献 3」として引用) (ファミリーなし)	1-9