

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2011 年 10 月 27 日(27.10.2011)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2011/132573 A1

- (51) 国際特許分類:
C07D 495/04 (2006.01) H01L 31/10 (2006.01)
C07D 513/04 (2006.01) H01L 51/42 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2011/059115
- (22) 国際出願日: 2011 年 4 月 12 日(12.04.2011)
- (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 2010-098955 2010 年 4 月 22 日(22.04.2010) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 住友化学株式会社(SUMITOMO CHEMICAL COMPANY, LIMITED) [JP/JP]; 〒1048260 東京都中央区新川二丁目 2 7 番 1 号 Tokyo (JP). 国立大学法人鳥取大学(NATIONAL UNIVERSITY CORPORATION TOTTORI UNIVERSITY) [JP/JP]; 〒6808550 鳥取県鳥取市湖山町南四丁目 1 0 1 番地 Tottori (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 伊藤 敏幸 (ITO, Toshiyuki) [JP/JP]; 〒6800834 鳥取県鳥取市永楽温泉町 5 0 5 - 1 0 - D Tottori (JP). 上谷 保則(UETANI, Yasunori) [JP/JP]; 〒3050045 茨城県

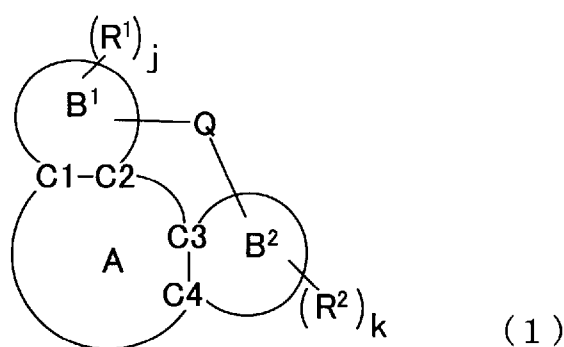
つくば市梅園 2 - 1 3 - 1 - 2 - 3 0 1 Ibaraki (JP).

- (74) 代理人: 酒井 宏明, 外(SAKAI, Hiroaki et al.); 〒1006020 東京都千代田区霞が関三丁目 2 番 5 号霞が関ビルディング 酒井国際特許事務所 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, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, 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, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (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, LR, 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 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

[続葉有]

(54) Title: FULLERENE DERIVATIVE AND METHOD FOR PRODUCING SAME

(54) 発明の名称: フラーレン誘導体及びその製造方法



(1)

(57) Abstract: Disclosed is a fullerene derivative having superior electrical characteristics. Specifically disclosed is a fullerene derivative having the structure represented by formula (1). [In formula (1), ring A represents a C₆₀ or more fullerene ring. Ring B¹ and ring B² are independent and represent C₃₋₆ heterocycles. R¹ and R² are independent and represent monovalent functional groups. Q represents a divalent organic group, bonded to a carbon atom of ring B¹ and ring B². j and k represent integers of 0 - 8. When a plurality of R¹'s is present, each R¹ can be different from the others. When a plurality of R²'s is present, each R² can be different from the others. C1, C2, C3 and C4 are carbon atoms constituting ring A, and C1 and C2 and also C3 and C4 are each adjacent in ring A.]

(57) 要約:

[続葉有]

WO 2011/132573 A1



添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

優れた電気的特性を有するフラーレン誘導体を提供する。下記式 (1) で表される構造を有するフラーレン誘導体。【化 1】 [式 (1) 中、A 環は炭素数が 60 以上であるフラーレン環を表す。B¹ 環及び B² 環は、独立して炭素数が 3 ~ 6 である複素環を表す。R¹ 及び R² は、独立して 1 価の官能基を表す。Q は 2 価の有機基を表し、B¹ 環及び B² 環が有する炭素原子と結合している。j 及び k は 0 ~ 8 の整数を表す。R¹ が複数個存在する場合には、R¹ 同士は互いに異なってもよい。R² が複数個存在する場合には、R² 同士は互いに異なってもよい。C 1、C 2、C 3 及び C 4 は、A 環を構成する炭素原子であり、C 1 及び C 2、C 3 及び C 4 は、それぞれ A 環において隣り合っている。]

明 細 書

発明の名称： フラーレン誘導体及びその製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、フラーレン誘導体、該フラーレン誘導体の製造方法、フラーレン誘導体を含む組成物及び該組成物を用いた有機光電変換素子に関する。

背景技術

[0002] 電子又は正孔（ホール）である電荷の輸送性を有する有機半導体材料は、有機薄膜太陽電池、光センサといった有機光電変換素子等への適用が検討されており、例えばフラーレン誘導体を用いた有機薄膜太陽電池が検討されている。

[0003] このようなフラーレン誘導体としては、例えば、[6, 6]-フェニル C_{60} -1-酪酸メチルエステル（以下、[6, 6]-PCBMという場合がある）が知られている（非特許文献1参照）。

先行技術文献

非特許文献

[0004] 非特許文献1：Advanced Functional Materials Vol.13（2003）85p

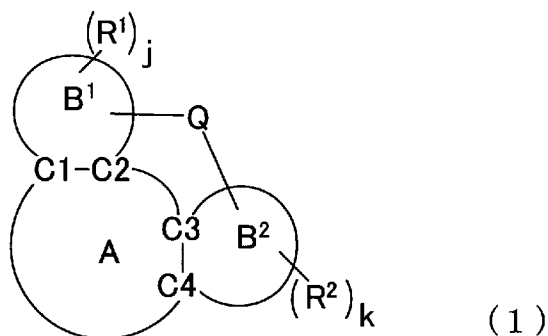
発明の概要

課題を解決するための手段

[0005] すなわち本発明は、下記を提供する。

[1] 下記式（1）で表される構造を有するフラーレン誘導体。

[化1]



[式(1)中、A環は炭素数が60以上であるフラレン環を表す。B¹環及びB²環は炭素数が3～6である複素環を表す。R¹及びR²は、独立して1個の官能有機基を表す。Qは2個の有機基を表し、B¹環及びB²環が有する炭素原子と結合している。j及びkは、独立して0～8の整数を表す。R¹が複数個存在する場合には、R¹同士は互いに異なってもよい。R²が複数個存在する場合には、R²同士は互いに異なってもよい。C1、C2、C3及びC4は、A環を構成する炭素原子であり、C1及びC2、C3及びC4は、それぞれA環において隣り合っている。]

[2] [1]に記載のフラレン誘導体と電子供与性化合物とを含む組成物。

[3] 陽極及び陰極からなる一対の電極と、
一対の電極間に挟持された[1]に記載のフラレン誘導体を含む層とを有する有機光電変換素子。

[4] 陽極及び陰極からなる一対の電極と、
一対の電極間に挟持された[2]に記載の組成物を含む層とを有する有機光電変換素子。

[5] 陽極及び陰極からなる一対の電極と、
一対の電極間に挟持される活性層であって、[1]に記載のフラレン誘導体を含む電子受容性層及び該電子受容性層に接合される電子供与性化合物を含む電子供与性層を有している活性層とを有する有機光電変換素子。

〔6〕 フラーレンと、N-メトキシメチルグリシン、N-(2-(2-メトキシエトキシ)エチル)グリシン及び〔2-(2-メトキシエトキシ)エチルアミノ〕酢酸からなる群から選ばれるグリシン誘導体と、ビスアルデヒド化合物である5-(5-(5-ホルミルチオフェン-2-イル)チオフェン-2-イル)チオフェン-2-カルボアルデヒドとを、溶媒中で加熱還流して反応させる工程と、

溶媒を除去し、シリカゲルフラッシュカラムクロマトグラフィ及び分取薄層クロマトグラフィにより分離精製する工程とを含む、〔1〕に記載のフルーレン誘導体の製造方法。

図面の簡単な説明

〔0006〕 〔図1〕図1は、有機光電変換素子の構成例（1）を示す概略的な断面図である。

〔図2〕図2は、有機光電変換素子の構成例（2）を示す概略的な断面図である。

符号の説明

- 〔0007〕
- 1 0 有機光電変換素子
 - 2 0 基板
 - 3 2 第1電極
 - 3 4 第2電極
 - 4 0 活性層
 - 4 2 電子供与性層
 - 4 4 電子受容性層

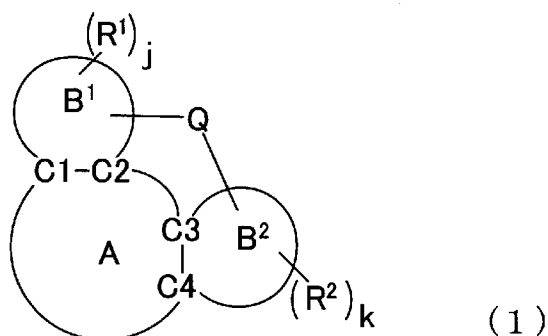
発明を実施するための形態

〔0008〕 以下、本発明を詳細に説明する。なお以下の説明において図を参照して説明する場合があるが、図には発明が理解できる程度に構成要素の形状、大きさ及び配置が概略的に示されているに過ぎず、これにより本発明が特に限定されるものではない。また複数の図に示される同様の構成成分については同一の符号を付して示し、その重複する説明を省略する場合がある。

[0009] <フラーレン誘導体>

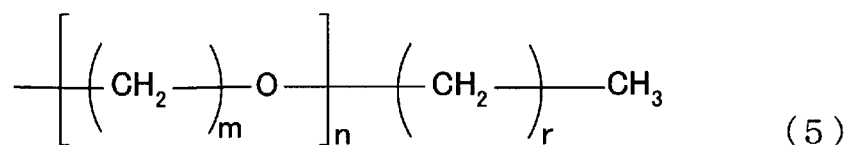
本発明のフラーレン誘導体は、下記式（１）で表される構造を有する。

[0010] [化2]



[0011] 前記式（１）の構造において、 R^1 及び R^2 は１価の官能基を表す。１価の官能基の例としては、アルキル基、アルコキシ基、アリール基、ハロゲン原子、１価の複素環基、エステル構造を有する基、下記式（５）で表される基が好ましい。また、 R^1 が複数個存在する場合には、 R^1 同士は互いに異なってもよい。 R^2 が複数個存在する場合には、 R^2 同士は互いに異なってもよい。

[0012] [化3]



[0013] 式（５）中、 m は１～６の整数を表し、 n は１～４の整数を表し、 r は０～５の整数を表す。 m が複数個存在する場合には、複数個の m は互いに異なってもよい。

[0014] 前記式（１）の構造において、 R^1 及び R^2 で表されるアルキル基は、炭素数が通常１～２０であり、好ましくは１～１２であり、より好ましくは１～６であり、直鎖状であっても分岐状であってもよく、シクロアルキル基であってもよい。

[0015] アルキル基の具体例としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、*tert*-ブチル基、*sec*-ブチル

基、3-メチルブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、2-エチルヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ラウリル基が挙げられる。

[0016] 前記アルキル基中の水素原子はハロゲン原子で置換されていてもよい。水素原子がハロゲン原子で置換されたアルキル基の具体例としては、モノハロメチル基、ジハロメチル基、トリハロメチル基、ペンタハロエチル基が挙げられる。水素原子を置換するハロゲン原子としては、フッ素原子が好ましい。フッ素原子で水素原子が置換されたアルキル基の具体例としては、トリフルオロメチル基、ペンタフルオロエチル基、パーフルオロブチル基、パーフルオロヘキシル基、パーフルオロオクチル基が挙げられる。

[0017] 前記式(1)の構造において、 R^1 及び R^2 で表されるアルコキシ基は、炭素数が通常1~20であり、直鎖状であっても分岐状であってもよく、シクロアルキルオキシ基であってもよい。アルコキシ基の具体例としては、メトキシ基、エトキシ基、プロピルオキシ基、イソプロピルオキシ基、ブトキシ基、イソブトキシ基、sec-ブトキシ基、tert-ブトキシ基、ペンチルオキシ基、ヘキシルオキシ基、シクロヘキシルオキシ基、ヘプチルオキシ基、オクチルオキシ基、2-エチルヘキシルオキシ基、ノニルオキシ基、デシルオキシ基、3,7-ジメチルオクチルオキシ基、ラウリルオキシ基が挙げられる。

[0018] 前記アルコキシ基中の水素原子はハロゲン原子で置換されていてもよい。水素原子を置換するハロゲン原子としては、フッ素原子が好ましい。フッ素原子で水素原子が置換されたアルコキシ基の具体例としては、トリフルオロメトキシ基、ペンタフルオロエトキシ基、パーフルオロブトキシ基、パーフルオロヘキシルオキシ基、パーフルオロオクチルオキシ基が挙げられる。

[0019] 前記式(1)の構造において、 R^1 及び R^2 で表されるアリール基は、炭素数が通常6~60であり、置換基を有していてもよい。アリール基が有していてもよい置換基としては、炭素数が通常1~20であり、好ましくは1~12であり、より好ましくは1~6である直鎖状、分岐状のアルキル基、炭

素数が通常 3～20 であり、好ましくは 3～12 であり、より好ましくは 3～6 であるシクロアルキル基、炭素数が通常 1～20 であり、好ましくは 1～12 であり、より好ましくは 1～6 である直鎖状、分岐状のアルキル基、及び炭素数が通常 3～20 であり、好ましくは 3～12 であり、より好ましくは 3～6 であるシクロアルキル基をその構造中に含むアルコキシ基が挙げられる。

[0020] 置換されていてもよいアリール基の具体例としては、フェニル基、 $C_1 \sim C_{12}$ アルコキシフェニル基（ $C_1 \sim C_{12}$ は、炭素数が 1～12 であることを示す。なお以下の説明においても同様に、炭素原子を表す C に付された数字は炭素数を表す場合がある。）、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキルフェニル基、1-ナフチル基、2-ナフチル基が挙げられ、炭素数が 6～20 であるアリール基が好ましく、 $C_1 \sim C_{12}$ アルコキシフェニル基、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキルフェニル基がより好ましい。

前記アリール基中の水素原子はハロゲン原子で置換されていてもよい。水素原子を置換するハロゲン原子としては、フッ素原子が好ましい。

[0021] 前記式（1）の構造において、 R^1 及び R^2 で表されるハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子が挙げられる。

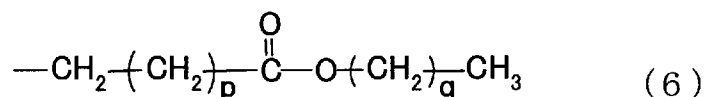
[0022] 前記式（1）の構造において、 R^1 及び R^2 で表される 1 価の複素環基としては、1 価の芳香族複素環基が好ましい。 R^1 及び R^2 で表される 1 価の複素環基の例としては、チエニル基、ピリジル基、フリル基、ピペリジル基、キノリル基、イソキノリル基、ピロリル基が挙げられる。

[0023] 前記式（1）の構造において、 R^1 及び R^2 で表されるエステル構造を有する基の例としては、酪酸メチル、酪酸ブチル、酪酸イソプロピル、酪酸 3-エチルチエニルにおいて、エステルのアルコール側部位から水素原子を 1 個除去した基が挙げられる。

エステル構造を有する基の一態様としては、下記式（6）で表される基が挙げられる。

[0024]

[化4]



[0025] 式(6)中、 p は0～10の整数を表す。 q は0～10の整数を表す。

[0026] 前記式(5)の基において、 m は、原料の入手しやすさの観点から、2であるのが好ましい。 r は、電荷輸送性の観点から、0～3の整数であるのが好ましい。

[0027] 前記式(1)の構造において、 R^1 及び R^2 で表される、アルキル基、アルコキシ基、アリール基、1価の複素環基中の水素原子は、アルコキシ基、アリール基、ハロゲン原子、1価の複素環基又はエステル構造を有する基で置換されていてもよい。アルキル基、アルコキシ基、アリール基、ハロゲン原子、1価の複素環基、エステル構造を有する基の具体例としては、既に説明した対応する各基と同様の基が挙げられる。

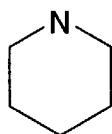
[0028] 前記式(1)の構造において、 j 及び k は、独立して0～8の整数を表す。中でも、 j 及び k は1～3の整数であるのが好ましい。

[0029] 前記式(1)の構造において、A環は炭素数が60以上であるフラレン環(フラレン骨格)を表す。A環は、原料(フラレン)の入手しやすさの観点から、 C_{60} フラレン環、 C_{70} フラレン環が好ましい。 $C1$ 、 $C2$ 、 $C3$ 及び $C4$ は、A環(フラレン環)を構成する炭素原子であって、A環及び後述するB環(B^1 環及び B^2 環)により共有されている炭素原子である。

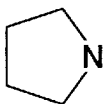
[0030] 前記式(1)の構造において、 B^1 環及び B^2 環それぞれは、A環の隣り合う2つの炭素原子の組($C1$ 及び $C2$ 、並びに $C3$ 及び $C4$)を含んでA環に隣接するように付加された環構造である。 B^1 環及び B^2 環の具体例としては、下記の構造を有する環B3、環B4及び環B5が挙げられる。

[0031]

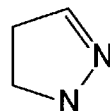
[化5]



B 3



B 4



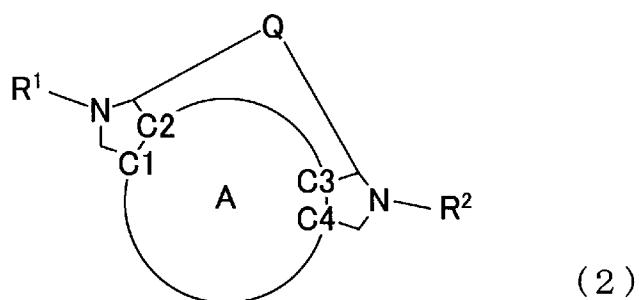
B 5

[0032] B環としては、合成の容易さの観点から、上記環B 4が好ましい。フラレン誘導体のV_{oc}（開放端電圧）をより高めるという観点からも、2つのB環がいずれも上記環B 4であることが好ましい。なお環B 3及び環B 4において、隣り合ういずれか2つの炭素原子の組は、上述したようにA環を構成する（A環と共有される）炭素原子でもある。

[0033] 前記式（1）の構造において、Qは2価の有機基を表す。Qである2価の有機基としては、アルキレン基、オキサアルキレン基、アリーレン基、2価の複素環基が好ましい。

[0034] 前記式（1）で表される構造を有するフラレン誘導体としては、下記式（2）で表される構造を有するフラレン誘導体が好ましい。

[0035] [化6]

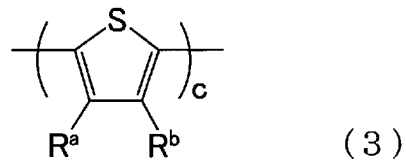


[0036] 式（2）中、A環、R¹、R²、Q、C 1、C 2、C 3及びC 4は前記式（1）で定義された対応する構造と同義である。

[0037] 2価の有機基Qの好ましい一態様は、下記式（3）で表される構造を有する基である。

[0038]

[化7]

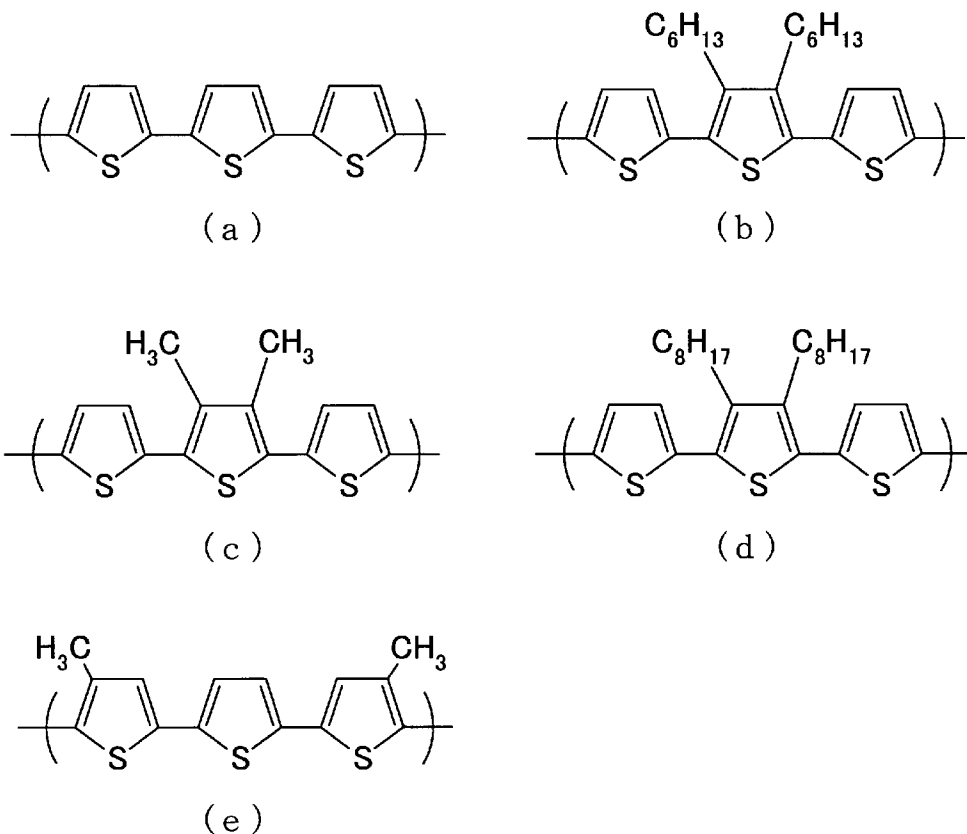


[0039] 式(3)中、 R^a 及び R^b は、独立して水素原子又はアルキル基を表す。 c は1～5の整数を表す。 R^a が複数個存在する場合には、 R^a 同士は互いに異なっているいてもよい。 R^b が複数個存在する場合には、 R^b 同士は互いに異なっているいてもよい。

R^a 及び R^b で表されるアルキル基の炭素数及び具体例は、 R^1 及び R^2 で表されるアルキル基に関して前述した炭素数及び具体例と同じである。

[0040] 前記式(3)で表される構造を有する基としては、例えば、下記基(a)～(e)が挙げられる。

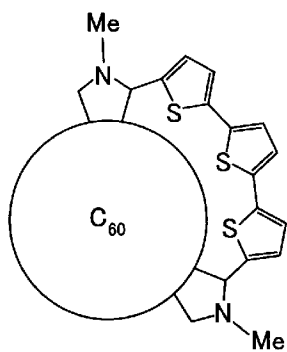
[0041] [化8]



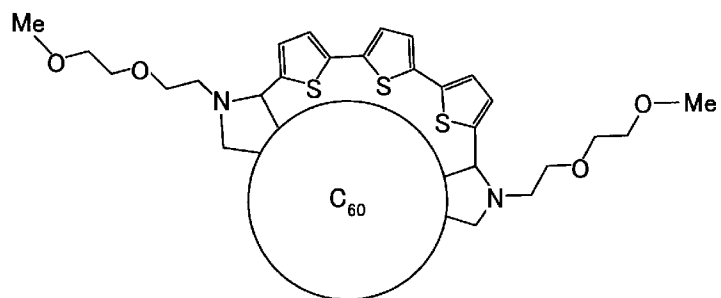
[0042] 本発明のフラレン誘導体の具体例としては、下記の構造を有する化合物

(フラーレン誘導体) (A 1) ~ (A 7) が挙げられる。

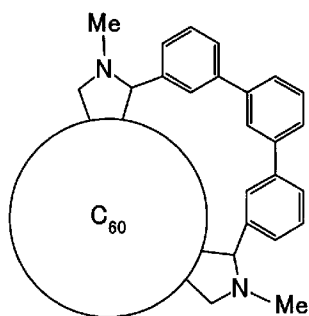
[0043] [化9]



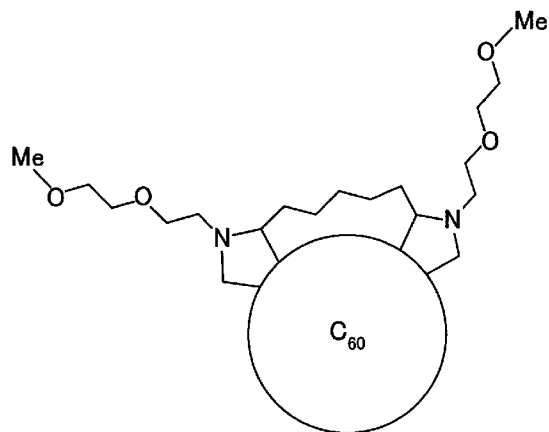
(A 1)



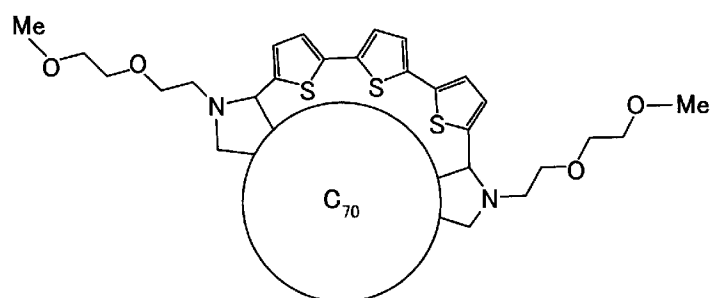
(A 2)



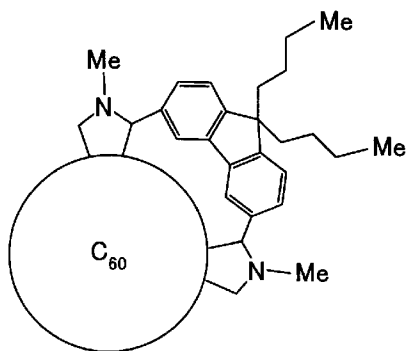
(A 3)



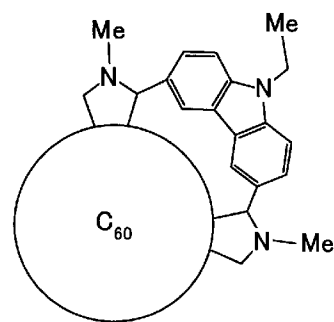
(A 4)



(A 5)



(A 6)

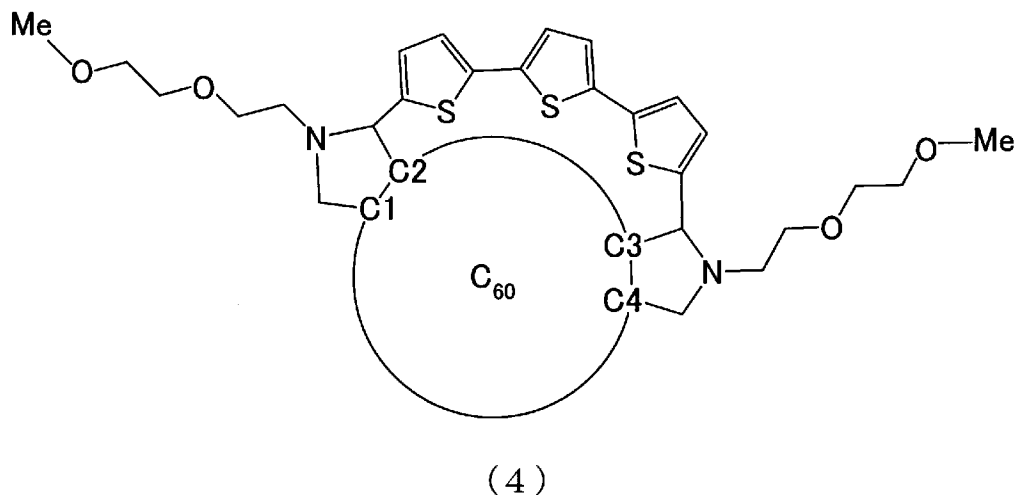


(A 7)

[0044] 上記化合物（A 1）～（A 7）中、環 C_{60} は C_{60} フラーレン環を表し、環 C_{70} は C_{70} フラーレン環を表す。

[0045] 前記式（1）及び前記式（2）で表されるフラーレン誘導体としては、下記式（4）で表される構造を有するフラーレン誘導体が好ましい。

[0046] [化10]



[0047] 式（4）中、環 C_{60} は、 C_{60} フラーレン環を表す。C 1、C 2、C 3及びC 4は前記式（1）における定義と同義である。

[0048] <フラーレン誘導体の製造方法>

前記式（1）で表される構造を有するフラーレン誘導体は、例えば C_{60} フラーレン環、 C_{70} フラーレン環（フラーレン）に、置換基 R^1 を j 個有し、置換基 R^2 を k 個有し、さらに2価の有機基Qに B^1 環及び B^2 環を構成できる基が連結された化合物を、カルベノイド付加反応あるいは1, 3-双極子付加反応等の付加反応によって付加させてB環を形成することにより製造することができる。

[0049] フラーレンに前述の連結された化合物を付加させて B^1 環及び B^2 環を形成する製造方法により式（1）で表される構造を有するフラーレン誘導体を製造すれば、高収率でフラーレンに2個の環（ B^1 環及び B^2 環）が付加したフラーレン誘導体を製造することができる。前記製造方法によれば、フラーレンに2個の環が付加したフラーレン誘導体の製造において、環の付加数が異なるフラーレン誘導体や環の付加位置が異なるフラーレン誘導体である異性

体の副生を抑制することができる。

- [0050] 前記式(2)で表される構造を有するフラレン誘導体は、例えばグリシン誘導体及びビスアルデヒド化合物から生成するイミンから脱炭酸して生じるイミニウムカチオンと、フラレンとの1, 3-双極子環化付加反応(Praeto反応; Accounts of Chemical Research Vol.31 1998 519-526ページ参照)により合成することができる。
- [0051] 上記付加反応で用いられるグリシン誘導体としては、N-メトキシメチルグリシン、N-(2-(2-メトキシエトキシ)エチル)グリシン、[2-(2-メトキシエトキシ)エチルアミノ]酢酸などが例示される。
- [0052] これらのグリシン誘導体の使用量は、フラレン1モルに対して、通常0.1モル~10モルの範囲であり、好ましくは0.5モル~3モルの範囲である。
- [0053] 付加基(置換基)を付加するためのもう1つの原料であるビスアルデヒド化合物としては、例えば5-(5-(5-ホルミルチオフェン-2-イル)チオフェン-2-イル)チオフェン-2-カルボアルデヒド(5-(5-(5-formylthiophen-2-yl)thiophen-2-yl)thiophene-2-carbaldehyde)が挙げられる。
- [0054] このビスアルデヒド化合物の使用量は、フラレン1モルに対して、通常0.1モル~10モルの範囲であり、好ましくは0.5モル~4モルの範囲である。
- [0055] 通常、上記付加反応は溶媒中で行なわれる。上記付加反応が溶媒中で行われる場合には、溶媒としては、例えばトルエン、キシレン、ヘキサン、オクタン、クロルベンゼンなどの上記付加反応に対して不活性な溶媒が用いられる。溶媒の使用量は、フラレンに対して通常、1重量倍~100000重量倍の範囲である。
- [0056] 反応工程は、例えば溶媒中でグリシン誘導体とビスアルデヒドとフラレンとを混合し、混合物を加熱して反応させることにより実施すればよい。反応温度は、通常50℃~350℃の範囲である。反応時間は、通常30分から50時間である。

[0057] 加熱による反応工程の終了後、得られた反応混合物を室温まで放冷し、溶媒をロータリーエバポレータで減圧留去して固形物を得る。得られた固形物をシリカゲルフラッシュカラムクロマトグラフィ及び分取薄層クロマトグラフィ（シリカゲル薄層クロマトグラフィ）により分離精製する。以上の工程により目的とするフラレン誘導体を得ることができる。

[0058] 原料であるグリシン誘導体、ビスアルデヒド化合物の使用量、反応時間といった反応条件等を適宜調整し、また分離精製条件を適宜調整することにより、所望の構造を有するフラレン誘導体を選択的に得ることができる。

[0059] <組成物>

本発明のフラレン誘導体は、電子受容性化合物としても電子供与性化合物としても用いることができる。特に電子受容性化合物として用いるのが好適である。また本発明のフラレン誘導体は、特に塗布法により形成される活性層の材料として好適に用い得る。

本発明のフラレン誘導体を含有する組成物の性状は特に限定されない。例えば塗布法に用いられる塗工用の組成物とする場合には、本発明のフラレン誘導体を任意好適な溶媒と混合して液体状（溶液状）とすればよい。

[0060] （第１の組成物）

詳細は後述するが、有機光電変換素子において、活性層が電子受容性化合物を含有する層（電子受容性層）と電子供与性化合物を含有する層（電子供与性層）とが接合された積層構造として構成される場合には、本発明のフラレン誘導体を電子受容性化合物として含有し、かつ電子供与性化合物を不含とした組成物（第１の組成物）を、電子受容性層の構成成分として用いることができる。

[0061] （第２の組成物）

本発明のフラレン誘導体が、有機光電変換素子において、電子受容性化合物及び電子供与性化合物の双方を含有する一層の活性層に用いられる場合には、本発明の組成物（第２の組成物）は、本発明のフラレン誘導体と電子供与性化合物とを含む。

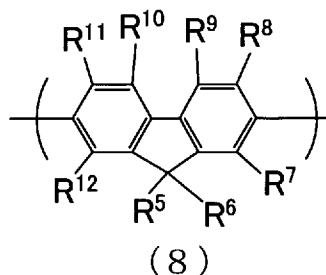
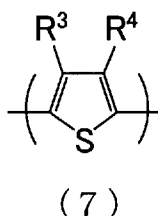
[0062] また前記第 1 の組成物及び第 2 の組成物は、使用態様に応じて選択された任意好適なその他の成分をさらに含んでもよい。

[0063] 電子受容性化合物としての本発明のフラーレン誘導体と組み合わせられる電子供与性化合物は、塗布性の観点からは、高分子化合物であることが好ましい。なお本明細書でいう高分子化合物とは、ポリスチレン換算の数平均分子量が好ましくは 10^3 以上であり、ポリスチレン換算の数平均分子量が通常 10^8 以下であり得る。

高分子化合物としては、例えば、ポリビニルカルバゾール及びその誘導体、ポリシラン及びその誘導体、側鎖又は主鎖に芳香族アミンを有するポリシロキサン誘導体、ポリアニリン及びその誘導体、ポリチオフェン及びその誘導体、ポリピロール及びその誘導体、ポリフェニレンビニレン及びその誘導体、ポリチエニレンビニレン及びその誘導体、ポリフルオレン及びその誘導体が挙げられる。

[0064] 有機光電変換素子に用いる電子供与性化合物は、光電変換効率の観点からは、下記式 (7) で表される繰返し単位及び式 (8) で表される繰返し単位からなる群から選ばれる、重量平均分子量がおよそ $5 \times 10^3 \sim 10^6$ の範囲の繰返し単位を有する高分子化合物であることが好ましく、式 (7) で表される繰返し単位を有する高分子化合物であることがより好ましい。

[0065] [化11]



[0066] 前記式 (7) で表される繰返し単位及び式 (8) で表される繰返し単位において、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 、 R^{10} 、 R^{11} 及び R^{12} は、独立して水素原子、アルキル基、アルコキシ基又はアリール基を表す。

[0067] 前記式 (7) で表される繰返し単位において、 R^3 及び R^4 がアルキル基

である場合の炭素数及び具体例としては、前述の通り説明し例示した R^1 及び R^2 と同じアルキル基が挙げられる。 R^3 及び R^4 がアルコキシ基である場合の炭素数及び具体例としては、前述の通り説明し例示した R^1 及び R^2 と同じアルコキシ基が挙げられる。 R^3 及び R^4 がアリール基である場合の炭素数及び具体例としては、前述の通り説明し例示した R^1 及び R^2 と同じアリール基が挙げられる。

[0068] 前記式(7)で表される繰返し単位において、光電変換効率の観点からは、 R^3 及び R^4 のうちの少なくとも一方が、炭素数が1～20であるアルキル基であることが好ましく、炭素数が4～8のアルキル基であることがより好ましい。

前記式(7)で表される繰返し単位からなる好適な高分子化合物としては、例えば R^3 がHであり、 R^4 が C_6H_{13} であるポリ(3-ヘキシルチオフェン)ポリマー(P3HT)が挙げられる。

[0069] 前記式(8)で表される繰返し単位において、 $R^5 \sim R^{12}$ がアルキル基である場合の炭素数及び具体例としては、前述の通り説明し例示した R^1 及び R^2 と同じアルキル基が挙げられる。 $R^5 \sim R^{12}$ がアルコキシ基である場合の炭素数及び具体例としては、前述の通り説明し例示した R^1 及び R^2 と同じアルコキシ基が挙げられる。 $R^5 \sim R^{12}$ がアリール基である場合の炭素数及び具体例としては、前述の通り説明し例示した R^1 及び R^2 と同じアリール基が挙げられる。

[0070] 前記式(8)で表される繰返し単位において、モノマーの合成の行いやすさの観点から、 $R^7 \sim R^{12}$ は水素原子であることが好ましい。また、光電変換効率の観点から、 R^5 及び R^6 は炭素数が1～20であるアルキル基であるか、又は炭素数が6～20であるアリール基であることが好ましく、炭素数が5～8であるアルキル基であるか、又は炭素数が6～15のアリール基であることがより好ましい。

[0071] 本発明の前記第2の組成物に含まれる電子受容性物質であるフラレン誘導体は、電子供与性化合物100重量部に対して、10重量部～1000重

量部であることが好ましく、50重量部～500重量部であることがより好ましい。

[0072] <有機光電変換素子>

図1及び図2を参照して、本発明の有機光電変換素子の構成例につき説明する。

図1は、有機光電変換素子の構成例(1)を示す概略的な断面図である。

図2は、有機光電変換素子の構成例(2)を示す概略的な断面図である。

[0073] 本発明の有機光電変換素子は、陽極及び陰極からなる一対の電極と、該一対の電極間に挟持されたフラーレン誘導体を含む層とを有している。

この一対の電極のうち、少なくとも光が入射する側の電極、すなわち少なくとも一方の電極は、入射光を透過させる透明又は半透明の電極とされる。

[0074] 構成例(1)

図1に示すように、構成例(1)の有機光電変換素子10は、例えば陽極である第1電極32及び例えば陰極である第2電極34からなる一対の電極と、該一対の電極間に挟持されたフラーレン誘導体を含む活性層40とを備えている。第1電極32及び第2電極34の極性は素子構造に対応した任意好適な極性とすればよく、第1電極32を陰極とし、かつ第2電極34を陽極とすることもできる。

[0075] 有機光電変換素子は、通常、基板上に形成される。すなわち有機光電変換素子10は、基板20の主面上に設けられている。

[0076] この基板20の材料は、電極を形成し、有機物を含有する層を形成する際に化学的に変化しないものであればよい。基板20の材料としては、例えば、ガラス、プラスチック、高分子フィルム、シリコン等が挙げられる。

[0077] 基板20が不透明である場合には、第1電極32と対向する、基板側とは反対側に設けられる第2電極34(すなわち基板20から遠い方の電極)が透明又は半透明であることが好ましい。

[0078] 活性層40は、第1電極32と第2電極34とに接して挟持されている。活性層40は、例えば電子受容性化合物である本発明のフラーレン誘導体と

電子供与性化合物とを含有する有機層であって、光電変換機能にとって本質的な機能を有する層である。

[0079] 基板 20 の主面上には、第 1 電極 32 が設けられている。活性層 40 は、第 1 電極 32 を覆って設けられている。第 2 電極 34 は、活性層 40 の表面に接触させて設けられている。

[0080] 構成例（2）

図 2 に示すように、構成例（2）の有機光電変換素子は、第 1 電極 32（陽極）及び第 2 電極 34（陰極）からなる一対の電極と、前記一対の電極間に挟持される活性層 40 であって、本発明のフラレン誘導体を含有する電子受容性層 44、及び該電子受容性層 44 に接合される、電子供与性化合物を含む電子供与性層 42 を有している前記活性層 40 とを備えている。

[0081] 有機光電変換素子 10 は、基板 20 の厚み方向から見た一方の主面上に設けられている。基板 20 の主面上には第 1 電極 32 が設けられている。

[0082] 活性層 40 は、第 1 電極 32 と第 2 電極 34 との双方に接して挟持されている。構成例 2 の活性層 40 は、例えば本発明のフラレン誘導体を電子受容性化合物として含有する電子受容性層 44 と電子供与性化合物とを含有する電子供与性層 42 とが接合された積層構造とされている。

[0083] 電子供与性層 42 は、第 1 電極 32 を覆って設けられている。電子受容性層 44 は、電子供与性層 32 の全面を覆って設けられている。第 2 電極 34 は、電子受容性層 44 の表面に接触させて設けられている。

[0084] なお、構成例（1）及び（2）では、本発明のフラレン誘導体を電子受容性化合物として説明したが、本発明のフラレン誘導体を電子供与性化合物として、構成例（1）の活性層 40 又は構成例（2）の電子供与性層 42 に含有させることもできる。

[0085] 前記構成例（1）の有機光電変換素子 10 は、活性層 40 が電子受容性化合物と電子供与性化合物とを単一の層に含有する構成を備えており、ヘテロ接合界面をより多く含むため、光電変換効率がより向上するという観点から好ましい。

- [0086] 有機光電変換素子 10 には、第 1 電極 32 及び第 2 電極 34 のうちの少なくとも一方の電極と本発明のフラレン誘導体を含む活性層との間に付加的な層を設けてもよい。付加的な層としては、例えば、正孔又は電子を輸送する電荷輸送層（正孔輸送層、電子輸送層）が挙げられる。
- [0087] 電荷輸送層を構成する材料としては、従来公知の任意好適な材料を用いることができる。電荷輸送層が電子輸送層である場合には、材料として 2, 9-ジメチルー 4, 7-ジフェニルー 1, 10-フェナンスロリン（BCP）が例示される。電荷輸送層が正孔輸送層である場合には、材料としてポリエチレンジオキシチオフェン（PEDOT）が例示される。
- [0088] 第 1 電極 32 及び／又は第 2 電極 34 と、フラレン誘導体を含む層との間に設けてもよい付加的な層は、バッファ層であってもよく、バッファ層として用いられる材料としては、フッ化リチウム等のアルカリ金属、アルカリ土類金属のハロゲン化物、酸化チタン等の酸化物等が挙げられる。また、無機半導体を用いる場合には、微粒子の形態で用いることもできる。
- [0089] ここで本実施の形態の有機光電変換素子のとりうる層構成の一例を以下に示す。
- a) 陽極／活性層／陰極
 - b) 陽極／正孔輸送層／活性層／陰極
 - c) 陽極／活性層／電子輸送層／陰極
 - d) 陽極／正孔輸送層／活性層／電子輸送層／陰極
 - e) 陽極／電子供給性層／電子受容性層／陰極
 - f) 陽極／正孔輸送層／電子供給性層／電子受容性層／陰極
 - g) 陽極／電子供給性層／電子受容性層／電子輸送層／陰極
 - h) 陽極／正孔輸送層／電子供給性層／電子受容性層／電子輸送層／陰極
- （ここで記号「／」は、記号「／」を挟む層同士が隣接して積層されていることを示す）
- [0090] 上記層構成は、陽極が基板により近い側に設けられる形態、及び陰極が基板により近い側に設けられる形態のいずれであってもよい。

前記構成例（１）の有機光電変換素子１０において、電子受容性化合物としてのフラーレン誘導体及び電子供与性化合物を含有する活性層４０におけるフラーレン誘導体の割合は、電子供与性化合物１００重量部に対して、１０重量部～１０００重量部とすることが好ましく、５０重量部～５００重量部とすることがより好ましい。

[0091] 前記構成例（１）の有機光電変換素子１０において、フラーレン誘導体及び電子供与性化合物を含有する活性層４０は、フラーレン誘導体と電子供与性化合物とを含む組成物を用いて製造することができる。

[0092] 有機光電変換素子１０に用いられるフラーレン誘導体を含む層（活性層４０、電子供与性層４２、電子受容性層４４）は、該フラーレン誘導体を含む有機薄膜から形成されていることが好ましい。該有機薄膜の厚さは、通常１ｎｍ～１００μｍであり、好ましくは２ｎｍ～１０００ｎｍであり、より好ましくは５ｎｍ～５００ｎｍであり、さらに好ましくは２０ｎｍ～２００ｎｍである。

[0093] 第１電極３２及び／又は第２電極３４を透明又は半透明の膜（薄膜）により形成される電極とする場合の電極材料の例としては、導電性の金属酸化物、半透明の金属等が挙げられる。電極材料としては、酸化インジウム、酸化亜鉛、酸化スズ、及びそれらの複合体であるインジウムスズ酸化物（ＩＴＯ）、インジウム亜鉛酸化物等からなる導電性材料、ＮＥＳＡ、金、白金、銀、銅等が用いられ、ＩＴＯ、インジウム亜鉛酸化物、酸化スズが好ましい。また電極の材料として、ポリアニリン及びその誘導体、ポリチオフェン及びその誘導体等を用いてもよい。電極（第１電極３２及び第２電極３４）の形成方法の例としては、真空蒸着法、スパッタリング法、イオンプレーティング法、メッキ法等が挙げられる。

[0094] 透明又は半透明の電極と対向する他方の電極の電極材料としては、仕事関数の小さい材料が好ましい。仕事関数の小さい材料を含む電極は、透明又は半透明であってもよい。該材料としては、例えば、リチウム、ナトリウム、カリウム、ルビジウム、セシウム、マグネシウム、カルシウム、ストロンチ

ウム、バリウム、アルミニウム、スカンジウム、バナジウム、亜鉛、イットリウム、インジウム、セリウム、サマリウム、ユーロピウム、テルビウム、イッテルビウム等の金属、及びそれらのうち2つ以上の合金、又はそれらのうち1つ以上と、金、銀、白金、銅、マンガン、チタン、コバルト、ニッケル、タングステン、錫のうち1つ以上との合金、グラファイト又はグラファイトの層間に例えば前述の金属元素が配置された化合物（層間化合物）が用いられる。合金の例としては、マグネシウム－銀合金、マグネシウム－インジウム合金、マグネシウム－アルミニウム合金、インジウム－銀合金、リチウム－アルミニウム合金、リチウム－マグネシウム合金、リチウム－インジウム合金、カルシウム－アルミニウム合金が挙げられる。

[0095] 次に、有機光電変換素子の動作機構を説明する。透明又は半透明の電極を透過して入射した光のエネルギーが電子受容性化合物及び／又は電子供与性化合物において吸収され、電子とホールの結合した励起子を生成する。生成した励起子が移動して、電子受容性化合物と電子供与性化合物が隣接（接合）しているヘテロ接合界面に達するとヘテロ接合界面でのそれぞれのHOMOエネルギー及びLUMOエネルギーの違いにより電子と正孔とが分離し、独立に動くことができる電荷（電子及び正孔）が発生する。発生した電荷が電極に移動することにより外部へ電気エネルギー（電流）として取り出すことができる。

[0096] <有機薄膜の製造方法>

前記有機薄膜の製造方法は、特に制限されない。製造方法としては、例えば、本発明に用いられるフラーレン誘導体を含む溶液（組成物）を調製し、この溶液を用いる成膜方法が挙げられる。

[0097] 前記溶液に用いられる溶媒は、本発明のフラーレン誘導体を溶解させるものであれば特に制限はない。溶媒としては、例えば、トルエン、キシレン、メシチレン、テトラリン、デカリン、ビシクロヘキシル、ブチルベンゼン、*sec*-ブチルベンゼン、*tert*-ブチルベンゼン等の炭化水素溶媒、四塩化炭素、クロロホルム、ジクロロメタン、ジクロロエタン、クロロブタン

、ブロモブタン、クロロペンタン、ブロモペンタン、クロロヘキサン、ブロモヘキサン、クロロシクロヘキサン、ブロモシクロヘキサン等のハロゲン化飽和炭化水素溶媒、クロロベンゼン、ジクロロベンゼン、トリクロロベンゼン等のハロゲン化不飽和炭化水素溶媒、テトラヒドロフラン、テトラヒドロピラン等のエーテル溶媒が挙げられる。本発明のフラーレン誘導体は、通常、前記溶媒に0.1重量%以上溶解させることができる。

[0098] 前記溶液は、既に説明した高分子化合物をさらに含んでもよい。溶液に用いられる溶媒の具体例としては、前述と同様の溶媒が挙げられるが、高分子化合物の溶解性の観点からは、芳香族の炭化水素溶媒が好ましく、トルエン、キシレン、メシチレンがより好ましい。

[0099] 溶液を用いる成膜方法としては、スピンコート法、キャストイング法、マイクログラビアコート法、グラビアコート法、バーコート法、ロールコート法、ワイアーバーコート法、ディップコート法、スプレーコート法、スクリーン印刷法、フレキソ印刷法、オフセット印刷法、インクジェット印刷法、ディスペンサー印刷法、ノズルコート法、キャピラリーコート法等の塗布法を用いることができ、スピンコート法、フレキソ印刷法、インクジェット印刷法、ディスペンサー印刷法が好ましい。

[0100] 有機光電変換素子は、透明又は半透明の電極を透過するように太陽光等の光を入射させることにより、活性層を挟持する電極間に光起電力を発生させ、有機薄膜太陽電池として動作させることができる。有機薄膜太陽電池を複数集積することにより有機薄膜太陽電池モジュールとして用いることもできる。

[0101] また有機光電変換素子の電極間に電圧を印加した状態で、透明又は半透明の電極を透過するように光を照射すると、光電流が流れる。よって有機光センサとして動作させることができる。有機光センサを複数集積することにより有機イメージセンサとして用いることもできる。

実施例

[0102] 以下、本発明をさらに詳細に説明するために実施例を示すが、本発明はこ

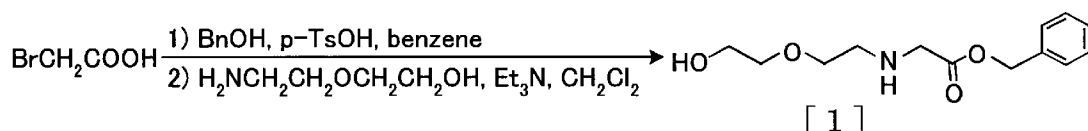
れらの実施例に限定されるものではない。

[0103] 合成（製造）に用いた試薬および溶媒は、市販品をそのまま使用するか、乾燥剤存在下で蒸留精製して使用した。C₆₀フラーレンはフロンティアカーボン社製の製品を使用した。NMRスペクトルはJ E O L社製 M H 5 0 0 又はJ E O L社製 E C X 5 0 0を用いて測定し、テトラメチルシラン（T M S）を内部標準に使用した。赤外吸収スペクトルは島津製作所社製 F T - I R 8 0 0 0を用いて測定した。M A L D I - T O F M SスペクトルはB R U K E R社製A u t o F L E X - T 2を用いて測定した。

[0104] <実施例 1>（フラーレン誘導体 A の合成）

化合物 [1] : ベンジル [2 - (2 - ヒドロキシエトキシ) エチルアミノ] アセタートを下記スキームに従って合成した。

[0105] [化12]



[0106] [第 1 ステップ]

D e a n - S t a r k トラップを装着した 2 口フラスコにブロモ酢酸（20.8 g、150 mmol）、ベンジルアルコール（16.2 g、150 mmol）、パラートルエンスルホン酸（258 mg、1.5 mmol）、ベンゼン（300 mL）を加え、120℃で24時間脱水縮合した。次に溶媒をエバポレータで減圧留去した。次いで残留物をシリカゲルフラッシュカラムクロマトグラフィ（展開溶媒；ヘキサン：酢酸エチル＝10：1、5：1）により精製し、黄色油状のブロモ酢酸ベンジルエステル（34.3 g、150 mmol）を定量的に得た。なお展開溶媒の組成は体積比である（以下の例においても同様である）。

[0107] R_f 0.71（ヘキサン：酢酸エチル＝4：1）；

¹H NMR（500 MHz, ppm, CDCl₃, J=Hz）δ 3.81（s, 2H）, 5.14（s, 2H）, 7.31（s, 5H）；

^{13}C NMR (125 MHz, ppm, CDCl_3) δ 25.74, 67.79, 128.27, 128.48, 128.54, 134.88, 166.91;
IR (neat, cm^{-1}) 2959, 1751, 1458, 1412, 1377, 1167, 972, 750, 698.

[0108] [第2ステップ]

アルゴン雰囲気下、上記第1ステップで得られたブロモ酢酸ベンジルエステル (13.7 g、60 mmol) のジクロロメタン (90 mL) 溶液を 0°C に保ち、トリエチルアミン (17 mL、120 mmol) を加え、20 分間、 0°C で混合して混合液とした。次いで得られた混合液に 2- (2-アミノエトキシ) エタノール (12 mL、120 mmol) のジクロロメタン (40 mL) 溶液を加え、室温で 4 時間攪拌して反応液とした。次に得られた反応液の有機相を 3 回水洗した後、無水硫酸マグネシウムで乾燥し、エバポレータで溶媒を減圧留去した。得られた残留物をシリカゲルフラッシュカラムクロマトグラフィ (展開溶媒; 酢酸エチル: メタノール = 1 : 0 (酢酸エチルのみ)、10 : 1、5 : 1) により精製し、無色油状のグリシンエステルである化合物 [1] : ベンジル [2- (2-ヒドロキシエトキシ) エチルアミノ] アセタート (12.2 g、48.0 mmol) を得た。収率は 80 % であった。

[0109] R_f 0.48 (酢酸エチル: メタノール = 2 : 1) ;

^1H NMR (500 MHz, ppm, CDCl_3 , J=Hz) δ 2.83 (t, 2H, J=5.1 Hz), 3.50 (s, 2H), 3.52 (t, 2H, J= 4.6 Hz), 3.58 (t, 2H, J= 5.0 Hz), 3.65 (t, 2H, J= 4.6 Hz), 5.11 (s, 2H), 7.28–7.30 (m, 5H);

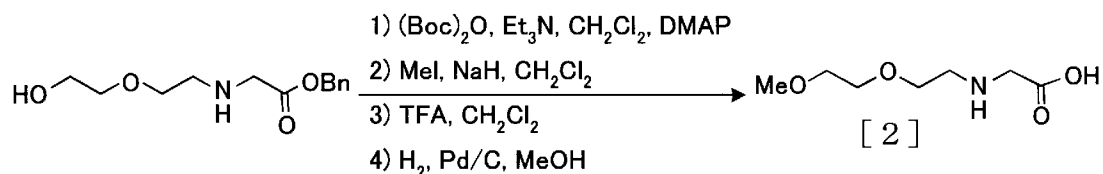
^{13}C NMR (125 MHz, ppm, CDCl_3) δ 48.46, 50.25, 61.29, 66.38, 69.80, 72.23, 126.63, 128.12, 128.37, 135.30, 171.78;

IR (neat, cm^{-1}) 3412, 2880, 1719, 1638, 1560, 1508, 1458, 1067, 669.

[0110] 化合物 [2] : [2- (2-メトキシエトキシ) エチルアミノ] 酢酸を下

記スキームに従って合成した。

[0111] [化13]



[0112] [第1ステップ]

アルゴン雰囲気下、化合物 [1] : ベンジル [2- (2-ヒドロキシエトキシ) エチルアミノ] アセタート (6.58 g、26 mmol) のジクロロメタン (50 mL) 溶液を 0°C に保ち、トリエチルアミン (4.3 mL、31 mmol) を加えた。次いで 4- (N, N-ジメチルアミノ) ピリジン (DMAP) (32 mg、0.26 mmol) を加えて混合液とした。得られた混合液を 20 分間攪拌した。次に混合液に *tert*-ブチルジカルボネート (6.77 g、31 mmol) のジクロロメタン (10 mL) 溶液を滴下して反応混合液とした。次いで反応混合液を室温で 4 時間攪拌後、水を入れた三角フラスコ中に注ぎ入れて反応を停止し、ジエチルエーテル抽出を 3 回行った。得られた有機相を乾燥後、減圧濃縮した。次いでシリカゲルフラッシュカラムクロマトグラフィ (展開溶媒; ヘキサン: 酢酸エチル = 3:1、2.5:1、2:1) により精製して、無色油状のベンジル [*tert*-ブトキシカルボニル- [2- (2-ヒドロキシエトキシ) エチル] アミノ] アセタート (5.83 g、16.5 mmol) を得た。収率は 63% であった。

[0113] R_f 0.58 (酢酸エチル: メタノール = 20:1);

¹H NMR (500 MHz, ppm, CDCl₃, J=Hz) δ 1.34 (d, 9H, J= 54.5 Hz), 2.19 (brs, 1H), 3.38–3.45 (m, 4H), 3.50–3.60 (m, 4H), 3.99 (d, 2H, J= 41.3 Hz), 5.09 (d, 2H, J= 4.1 Hz), 7.25–7.30 (m, 5H);

¹³C NMR (125 MHz, ppm, CDCl₃) δ 27.82, 28.05, 47.90, 48.20, 49.81, 50.39, 61.23, 66.42, 69.92, 72.12, 80.08, 127.93, 12

8.14, 135.25, 154.99, 155.19, 169.94, 170.07;

IR (neat, cm^{-1}) 3449, 2934, 2872, 1751, 1701, 1458, 1400, 1367, 1252, 1143;

Anal. Calcd for $\text{C}_{18}\text{H}_{27}\text{NO}_6$: C, 61.17; H, 7.70; N, 3.96. Found: C, 60.01; H, 7.75; N, 4.13.

[0114] [第2ステップ]

アルゴンガス雰囲気下、水素化ナトリウム (1.2 g、24.8 mmol、50% in mineral oil) のテトラヒドロフラン (THF) (10 mL) 溶液にベンジル {tert-ブトキシカルボニル [2-(2-ヒドロキシーエトキシ) エチル] アミノ} アセタート (5.83 g、16.5 mmol) の THF (20 mL) 溶液を 0°C で滴下し、 0°C で 20 分間攪拌後、ヨードメタン (1.6 mL、24.8 mmol) を 0°C で加えて反応混合液とした。次いで反応混合液を室温で 20 時間攪拌した後、アイスバスで冷却しながら水を加えて反応を停止した。エーテル抽出を 3 回行って、有機相を乾燥後、減圧濃縮し、シリカゲルフラッシュカラムクロマトグラフィ (展開溶媒; ヘキサン: 酢酸エチル = 5:1、3:1) により精製して、無色油状のベンジル {tert-ブトキシカルボニル [2-(2-メトキシエトキシ) エチル] アミノ} アセタート (3.02 g、8.21 mmol) を得た。収率は 50% であった。

[0115] R_f 0.54 (ヘキサン: 酢酸エチル = 1:1);

^1H NMR (500 MHz, ppm, CDCl_3 , J=Hz) δ 1.34 (d, 9H, J= 51.8 Hz), 3.28 (d, 3H, J= 2.7 Hz), 3.37–3.46 (m, 6H), 3.52 (dt, 2H, J= 5.4 Hz, 16.5 Hz), 4.02 (d, 2H, J= 34.8 Hz), 5.09 (d, 2H, J=4.5 Hz), 7.24–7.30 (m, 5H);

^{13}C NMR (125 MHz, ppm, CDCl_3) δ 24.93, 25.16, 44.68, 45.00, 46.70, 47.40, 55.78, 63.30, 67.22, 68.60, 76.95, 124.98, 125.14, 125.36, 132.49, 151.99, 152.31, 166.84, 166.96;

IR (neat, cm^{-1}) 2880, 1751, 1701, 1560, 1458, 1400, 1366, 11

17, 698, 617;

Anal. Calcd for $C_{19}H_{29}NO_6$: C, 62.11; H, 7.96; N, 3.81. Found: C, 62.15; H, 8.16; N, 3.83.

[0116] [第3ステップ]

アルゴン雰囲気下、ベンジル [tert-ブトキシカルボニル [2-(2-メトキシエトキシ)エチル]アミノ]アセタート (3.02 g、8.21 mmol) のジクロロメタン (17 mL) 溶液にトリフルオロ酢酸 (TFA) (9.0 mL) を加え室温で7時間攪拌した。次いで10%炭酸ナトリウム水溶液を加えてpH 10に調整し、ジクロロメタン抽出を行った。得られた有機相を無水硫酸マグネシウムで乾燥して、減圧濃縮することにより、黄色油状のベンジル [2-(2-メトキシエトキシ)エチルアミノ]アセタート (2.18 g、8.19 mmol) を定量的に得た。

[0117] R_f 0.32 (酢酸エチル:メタノール=20:1);

^1H NMR (500 MHz, ppm, $CDCl_3$, J=Hz) δ 1.99 (brs, 1H), 2.83 (t, 2H, J= 5.3 Hz), 3.38 (s, 3H), 3.50 (s, 2H), 3.54 (t, 2H, J= 4.6 Hz), 3.60-3.62 (m, 4H), 5.17 (s, 2H), 7.32-7.38 (m, 5H);

^{13}C NMR (125 MHz, ppm, $CDCl_3$) δ 48.46, 50.66, 58.76, 66.20, 70.00, 70.44, 71.64, 128.09, 128.33, 135.44, 171.84;

IR (neat, cm^{-1}) 3350, 2876, 1736, 1560, 1458, 1117, 1030, 698, 619;

Anal. Calcd for $C_{14}H_{21}NO_4$: C, 62.90; H, 7.92; N, 5.24. Found: C, 62.28; H, 8.20; N, 5.05.

[0118] [第4ステップ]

ベンジル [2-(2-メトキシエトキシ)エチルアミノ]アセタート (2.19 g、8.19 mmol) のメタノール (27 mL) 溶液に、パラジウムを10重量%担持させた活性炭 (219 mg) を室温に加えた。水素ガスをパージした後、水素雰囲気下、室温で7時間攪拌した。セライトパッド

をしきつめたガラスフィルタでPd/Cを除去し、セライト層をメタノールで洗浄して、得られた濾液を減圧濃縮することにより、黄色油状の化合物〔2〕：〔2-（2-メトキシエトキシ）エチルアミノ〕酢酸（1.38g、7.78mmol）を得た。収率は95%であった。

[0119] ¹H NMR (500 MHz, ppm, MeOD, J=Hz) δ 3.21 (t, 2H, J= 5.1 Hz), 3.38 (s, 3H), 3.51 (s, 2H), 3.57 (t, 2H, J= 4.4 Hz), 3.65 (t, 2H, J= 4.6 Hz), 3.73 (t, 2H, J= 5.1 Hz);

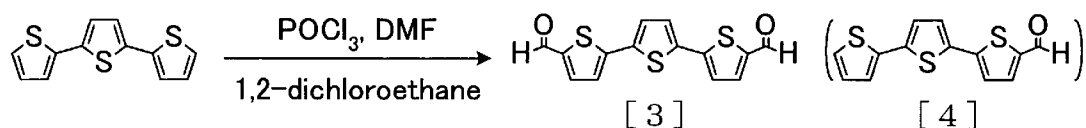
¹³C NMR (125 MHz, ppm, MeOD) δ 48.13, 50.49, 59.16, 67.08, 71.05, 72.85, 171.10;

IR (neat, cm^{-1}) 3414, 2827, 1751, 1630, 1369, 1111, 1028, 851, 799;

Anal. Calcd for $C_7H_{15}NO_4$: C, 47.45; H, 8.53; N, 7.90. Found: C, 46.20; H, 8.49; N, 7.43.

[0120] 化合物 [3] : 5-(5-(5-ホルミルチオフェン-2-イル)チオフェン-2-イル)チオフェン-2-カルボアルデヒド (5-(5-(5-formylthiophen-2-yl)thiophen-2-yl)thiophene-2-carbaldehyde) を下記スキームに従って合成した。

[0121] [化14]

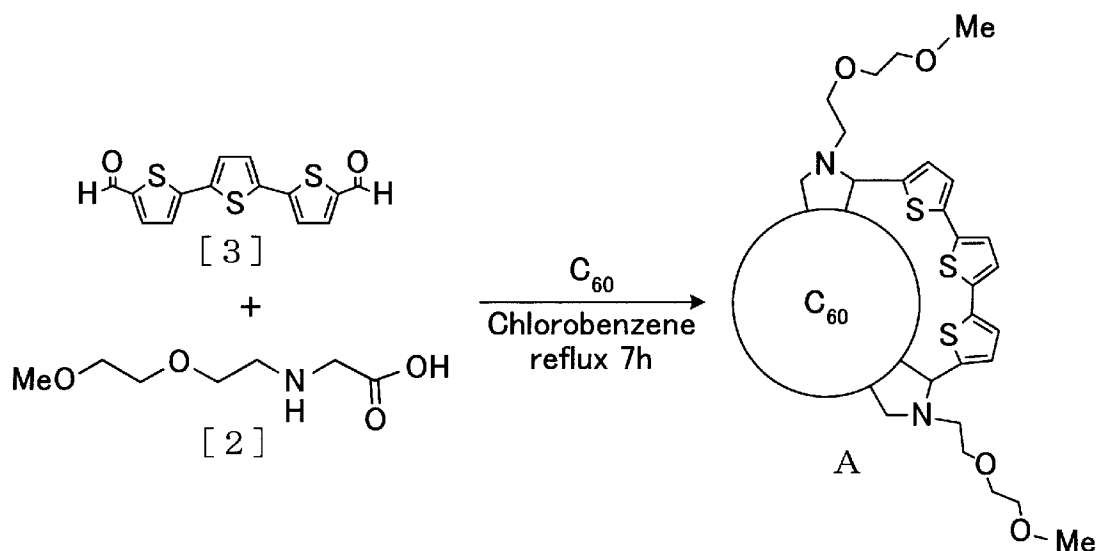


[0122] 容量30mLの2口フラスコにターチオフェン (terthiophene; 分子量248.39) (250mg、1.01mmol)を加えた。フラスコ内の気体をアルゴンで置換後、N、N-ジメチルホルムアミド (DMF) (162mg、2.21mmol) 及びジクロロエタン (5.0mL)を加え、得られた混合液を0℃に保ち、塩化ホスホリル (POCl₃) (0.21mL、2.21mmol)を加え、50℃で6時間攪拌して反応溶液とした。室温まで放冷後、反応溶液に1M-酢酸ナトリウム水溶液を加えて反応を停止した後、ジクロ

ロメタンで抽出を行い、有機相を無水硫酸ナトリウムで乾燥し、濾過し、減圧濃縮して、シリカゲルカラムクロマトグラフィ（展開溶媒；ジクロロメタン：酢酸エチル＝１：０、１０：１、１：１）により精製することで、化合物〔３〕：５－（５－（５－ホルミルチオフェン－２－イル）チオフェン－２－イル）チオフェン－２－カルボアルデヒド（５-(5-(5-formylthiophen-2-yl)thiophen-2-yl)thiophene-2-carbaldehyde；分子量３０４．４１）（３８ｍｇ、０．１２５ｍｍｏｌ）を得た。収率は１２％であった。なお反応が途中で止まった化合物〔４〕：モノカルボアルデヒド（分子量２７６．４）（２３１ｍｇ、０．８４ｍｍｏｌ）が併せて得られた。収率は８３％であった。

[0123] フラーレン誘導体Ａを下記スキームに従って合成した。

[0124] [化15]



[0125] 化合物〔３〕：５－（５－（５－ホルミルチオフェン－２－イル）チオフェン－２－イル）チオフェン－２－カルボアルデヒド（５-(5-(5-formylthiophen-2-yl)thiophen-2-yl)thiophene-2-carbaldehyde）（２１ｍｇ、０．０７０ｍｍｏｌ）、化合物〔２〕：〔２－（２－メトキシエトキシ）エチルアミノ〕酢酸（７１ｍｇ、０．４０ｍｍｏｌ）、Ｃ₆₀フラーレン（６３０ｍｇ、０．８８ｍｍｏｌ）を容量１００ｍＬの２口ナスフラスコに加え、クロロベンゼン（６０ｍＬ）に溶解した反応溶液を７時間加熱還流した。反応溶液を室温

まで放冷後、溶媒を減圧留去し、シリカゲルカラムクロマトグラフィ（展開溶媒；二硫化炭素：酢酸エチル＝１：０、３０：１）を用いて未反応の C_{60} フラレーンを除去し、残渣をシリカゲル薄層クロマトグラフィ（展開溶媒；トルエン：酢酸エチル＝１０：１）により精製した。フラレーンに２個の環が付加したフラレーン誘導体であるフラレーン誘導体Ａ（分子量１２５５．４０）（６７ｍｇ、０．０５０ｍｍｏｌ）を得た。収率は７６％であった。

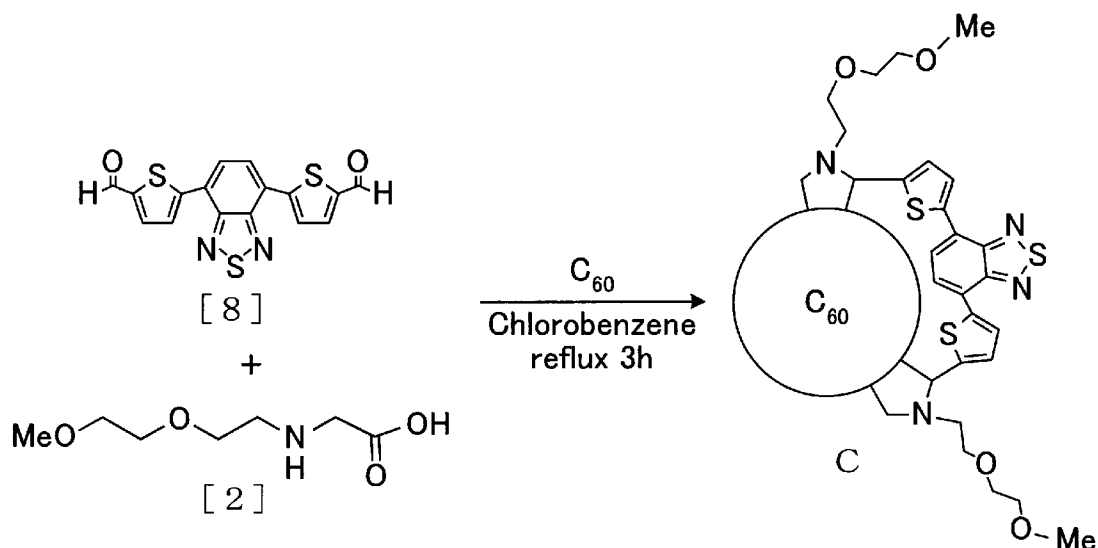
[0126] <実施例２>（フラレーン誘導体Ｃの合成）

フラレーン誘導体（Ｃ）を下記スキームに従って合成した。

ジムロートコンデンサを装着した容量１００ｍＬの２口フラスコに、 C_{60} フラレーン（２１６ｍｇ、０．３０ｍｍｏｌ）と、化合物〔２〕：〔２－（２－メトキシエトキシ）エチルアミノ〕酢酸（８９ｍｇ、０．５０ｍｍｏｌ）と、化合物〔８〕：５，５－（２，１，３－ベンゾチアジアゾール－４，７－ジイル）ビス－２－チオフェンカルボキシアルデヒド（５，５－（２，１，３－Benzothiadiazole-4,7-diyl)bis-2-thiophenecarboxaldehyde）（７１ｍｇ、０．２０ｍｍｏｌ）とを入れ、１００ｍＬのクロロベンゼンを加えて３時間加熱還流した。室温まで放冷後、ロータリーエバポレータで溶媒を除去し、残渣をメタノールで５回洗浄した。次いで、洗浄後の残渣をシリカゲルフラッシュカラムクロマトグラフィ（展開溶媒；二硫化炭素：酢酸エチル＝１：０、１０：１）、分取薄層クロマトグラフィ（展開溶媒；二硫化炭素：酢酸エチル＝１０：１）で精製し、フラレーン誘導体Ｃを１１３ｍｇ（０．０９ｍｍｏｌ）得た。フラレーン誘導体Ｃは褐色粉末として得られた。フラレーン誘導体Ｃの収率は４３％であった。

[0127]

[化16]



[0128] 実施例 1 及び 2 から明らかなように、本発明のフラーレン誘導体の製造方法によれば、2 価の有機基 (Q) により互いに連結された 2 個の環構造 (B 環) が付加したフラーレン誘導体を効率よく製造することができる。本発明のフラーレン誘導体の製造方法によれば、付加基、又は原料であるビスアルデヒド化合物、グリシン誘導体の構造に起因してこれらのフラーレン環における付加位置が限定されるため、付加数の異なる副生物や異性体の生成を効果的に抑制することができる。よって本発明のフラーレン誘導体を極めて高い収率で得ることができる。従って本発明のフラーレン誘導体の製造方法は生産性において極めて優れた製造方法であり、適用される例えば有機光電変換素子の製造コストの削減に大いに寄与する。

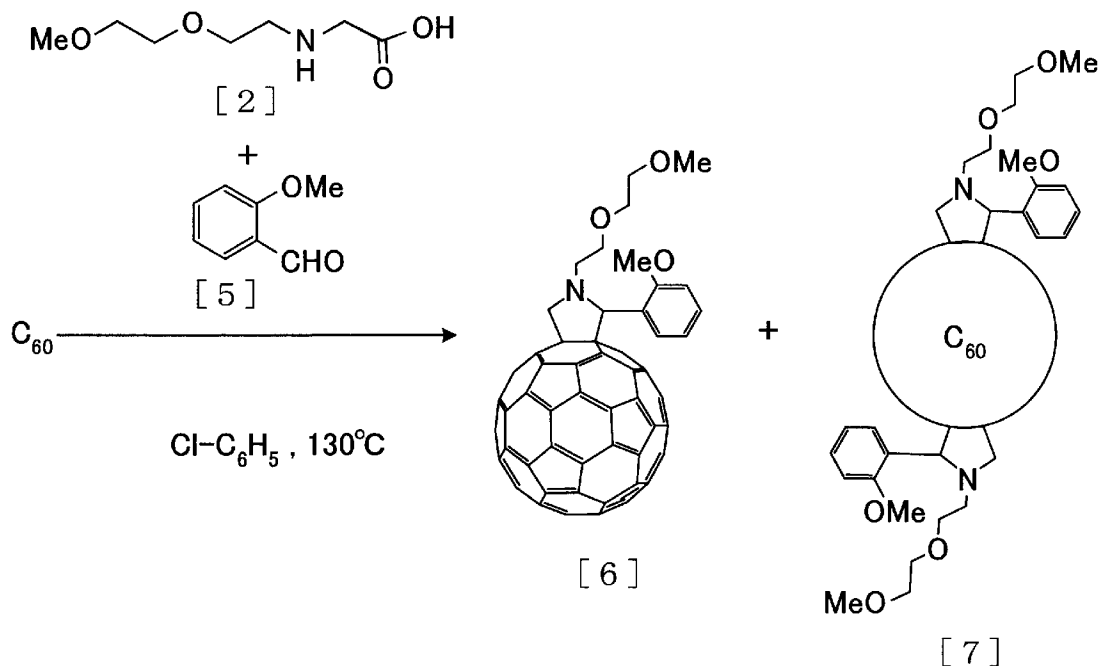
[0129] また本発明のフラーレン誘導体の製造方法によれば、上述したように目的とするフラーレン誘導体の収率が極めて高いため、精製によるさらなる高純度化が容易である。よってかかる製造方法により製造されたフラーレン誘導体は、有機光電変換素子の電気的特性、ひいては光電変換効率のさらなる向上に大いに寄与する。

[0130] <比較例 1> (フラーレン誘導体 B の合成)

フラーレン誘導体 B を下記スキームに従って合成した。

[0131]

[化17]



[0132] ジムロートコンデンサを装着した2口フラスコ(200mL)にフラーレンC₆₀(500mg、0.69mmol)、化合物[2]:[2-(2-メトキシエトキシ)エチルアミノ]酢酸(369mg、2.08mmol)、化合物[5]:2-メトキシベンズアルデヒド(2-methoxybenzaldehyde)(470mg、3.45mmol)を入れ、クロロベンゼン(100mL)を加えて3時間加熱還流した。室温まで放冷後、ロータリーエバポレータで溶媒を除去し、ついでシリカゲルフラッシュカラムクロマトグラフィ(展開溶媒;トルエン:酢酸エチル=1:0から10:0)を用いて精製した後、分取薄層クロマトグラフィ(展開溶媒;二硫化炭素:酢酸エチル=10:1)を用いて分取し、フラーレンC₆₀(95mg、0.13mmol)、化合物[6]:モノ付加体(フラーレン誘導体C)(302mg、0.31mmol)、褐色粉末である化合物[7]:ジ付加体(フラーレン誘導体B)(237mg、0.19mmol)を得た。フラーレンに2個の環が付加したフラーレン誘導体であるフラーレン誘導体Bの収率は28%であった。

[0133] フラーレン誘導体B:

IR (Neat, cm⁻¹) 2864, 2827, 1489, 1460, 1425, 1284, 1244, 11

79, 1109, 1048, 1026, 754, 729, 527;

MALDI-TOF-MS (matrix: SA) found 1222.3297 (calcd for $C_{88}H_{42}N_2O_6$:
Exact Mass: 1222.3, Mol. Wt.: 1223.28. m/e: 1222.30 (100.0%
, 1223.31 (95.9%), 1224.31 (46.7%), 1225.31 (15.4%), 1226.32
(3.8%)。

フラーレン誘導体 C :

^1H NMR (500 MHz, ppm, $CDCl_3$, J= Hz) δ 2.77–2.82 (1H, m),
3.39 (3H, s), 3.61 (2H, t, J= 4.5 Hz), 3.69 (3H, s), 3.71
–3.78 (2H, m), 3.92–4.02 (2H, m), 4.27 (1H, d, J= 9.6 Hz),
5.18 (1H, d, J=9.6 Hz), 5.73 (1H, s), 6.85 (1H, d, J=8.2
Hz), 7.01 (2H, t, J=7.5 Hz), 7.20 (1H, m), 7.94 (1H, d,
J= 7.8Hz); ^{13}C NMR (125 MHz, ppm, $CDCl_3$) δ 52.19, 54.71, 58
.77, 67.45, 69.17, 70.49, 70.57, 71.96, 73.92, 75.24, 76.75,
110.67, 121.10, 125.42, 128.80, 129.74, 134.32, 135.79, 136.
21, 136.31, 139.09, 139.17, 139.86, 139.96, 141.27, 141.42, 1
41.52, 141.69, 141.78, 141.88, 141.96, 142.00, 142.05, 142.27,
142.33, 142.36, 142.71, 142.76, 144.08, 144.13, 144.29, 144.
77, 144.94, 144.97, 145.03, 145.28, 145.44, 145.59, 145.74, 1
45.81, 145.86, 145.90, 145.94, 146.25, 146.47, 146.96, 153.86,
153.91, 154.76, 156.72, 157.79;

IR (Neat, cm^{-1}) 2864, 2827, 1489, 1460, 1425, 1284, 1244,
1179, 1109, 1048, 1026, 754, 729, 527; MALDI-TOF-MS (matrix:
SA) found 971.1526 (calcd for $C_{74}H_{21}NO_3$ Exact Mass: 971.1521).

[0134] <実施例 3> (有機薄膜太陽電池の作製、評価)

電子供与体としてレジオレギュラーポリ 3-ヘキシルチオフェン (アルド
リッチ社製、ロット番号: 09007KH) を 1% (重量%) の濃度でクロ
ロベンゼンに溶解させた。その後、フラーレン誘導体 A を電子供与体の重量
に対して等倍重量となるように電子受容体として溶液に混合した。その後、

吸着剤として溶液 100 重量部に対し 1 重量部のシリカゲル（和光純薬製 Wakogel C-300 粒径 $45 \sim 75 \mu\text{m}$ ）を添加し、12 時間攪拌した。次いで孔径 $1.0 \mu\text{m}$ のテフロン（登録商標）フィルタで濾過し、塗布溶液を作製した。

[0135] ガラス基板の一方の主面に、スパッタ法により 150 nm の厚みで ITO 膜を成膜した。ITO 膜に対しオゾン UV 処理による表面処理を行った。次に ITO 膜上に、前記塗布溶液をスピコートにより塗布し、真空中 90°C の条件で 60 分間ベークを行って、有機薄膜太陽電池の活性層（膜厚約 100 nm ）を得た。その後、真空蒸着機により活性層上にフッ化リチウムを 4 nm の厚さで蒸着し、次いでアルミニウム（Al）を 100 nm の厚さで蒸着して有機薄膜太陽電池とした。蒸着工程の際の真空度は、すべて $1 \sim 9 \times 10^{-3} \text{ Pa}$ であった。また得られた有機薄膜太陽電池の形状は、 $2 \text{ mm} \times 2 \text{ mm}$ の正四角形であった。得られた有機薄膜太陽電池の開放端電圧（ V_{oc} ）は、ソーラシミュレータ（分光計器製、商品名 OTENTO-SUN11：AM1.5G フィルタ、放射照度 100 mW/cm^2 ）を用いて一定の光を照射することにより発生する電流及び電圧を測定して求めた。結果を表 1 に示す。

[0136] <比較例 2>（有機薄膜太陽電池の作製、評価）

フラーレン誘導体 A を、[60]-PCBM（フロンティアカーボン社製、商品名 E100、ロット番号：9B0024-A）に代えた以外は実施例 3 と同様にして有機薄膜太陽電池を作成し、同様の操作を行って開放端電圧を求めた。結果を表 1 に示す。

[0137] [表 1]

(表 1)

	フラーレン誘導体	開放端電圧(V_{oc})
実施例 3	フラーレン誘導体 A	0.65
比較例 2	[60]-PCBM	0.57

[0138] 表 1 から明らかなように、本発明のフラーレン誘導体（フラーレン誘導体

A) を活性層に含有している実施例 2 の有機薄膜太陽電池は、従来技術に相当する比較例 2 の有機薄膜太陽電池と比較して、より高い開放端電圧が得られた。

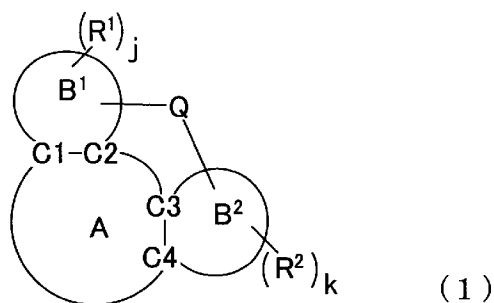
[0139] 上述の説明から明らかなように、本発明のフラーレン誘導体を含む層を有機薄膜太陽電池、有機光センサといった有機光電変換素子の活性層として用いれば、特に光電変換効率という観点から極めて重要な特性である開放端電圧をより高めることができる。

よって本発明のフラーレン誘導体は、有機光電変換素子の光電変換効率をより高めるのに大いに寄与する。

請求の範囲

[請求項1] 下記式（１）で表される構造を有するフラレン誘導体。

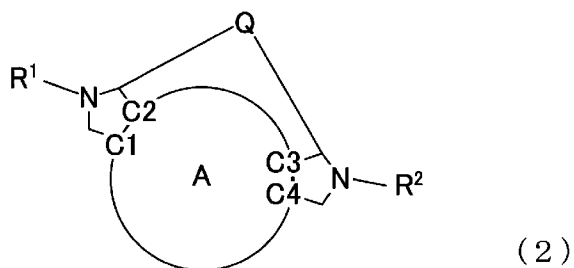
[化1]



[式（１）中、A環は炭素数が6以上であるフラレン環を表す。B¹環及びB²環は、独立して炭素数が3～6である複素環を表す。R¹及びR²は、独立して1価の官能基を表す。Qは2価の有機基を表し、B¹環及びB²環が有する炭素原子と結合している。j及びkは、独立して0～8の整数を表す。R¹が複数個存在する場合には、R¹同士は互いに異なってもよい。R²が複数個存在する場合には、R²同士は互いに異なってもよい。C1、C2、C3及びC4は、A環を構成する炭素原子であり、C1及びC2、C3及びC4は、それぞれA環において隣り合っている。]

[請求項2] 下記式（２）で表される、請求項1に記載のフラレン誘導体。

[化2]

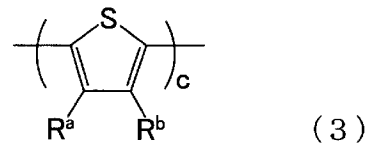


[式（２）中、A環、R¹、R²、Q、C1、C2、C3及びC4は前記式（１）における定義と同義である。]

[請求項3] 前記Qが式（３）で表される構造を有する、請求項1に記載のフラ

ーレン誘導体。

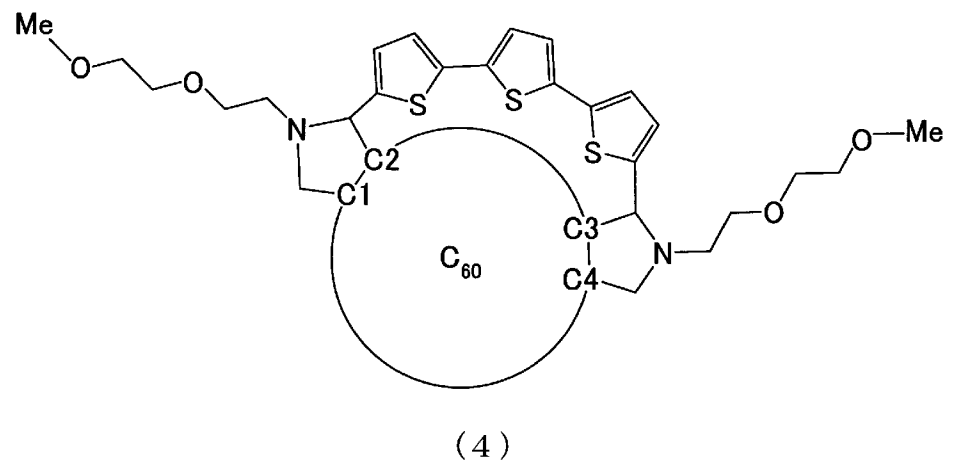
[化3]



[式(3)中、 R^a 及び R^b は、独立して水素原子又はアルキル基を表す。 c は1～5の整数を表す。 R^a が複数個存在する場合には、 R^a 同士は互いに異なっているもよい。 R^b が複数個存在する場合には、 R^b 同士は互いに異なっているもよい。]

[請求項4] 下記式(4)で表される、請求項1に記載のフラーレン誘導体。

[化4]



[式(4)中、環 C_{60} は、 C_{60} フラーレン環を表す。 $C1$ 、 $C2$ 、 $C3$ 及び $C4$ は前記式(1)における定義と同義である。]

[請求項5] 請求項1に記載のフラーレン誘導体と電子供与性化合物とを含む組成物。

[請求項6] 電子供与性化合物が、高分子化合物である請求項5に記載の組成物。

[請求項7] 陽極及び陰極からなる一対の電極と、
一対の電極間に挟持された請求項1に記載のフラーレン誘導体を含む層と

を有する有機光電変換素子。

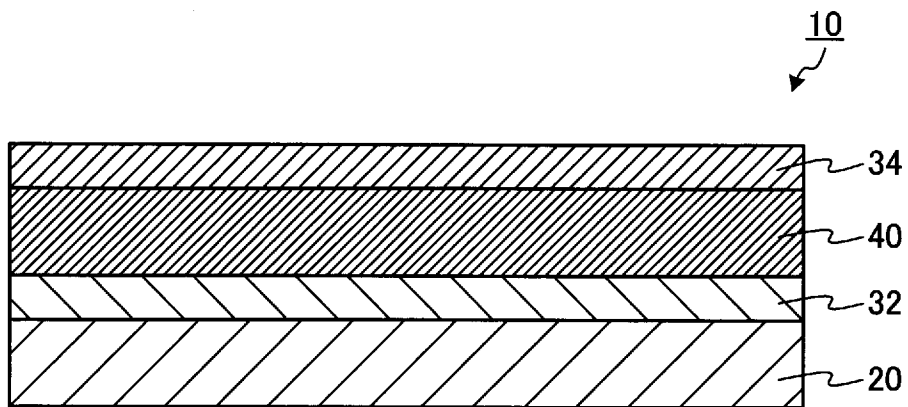
[請求項8] 陽極及び陰極からなる一対の電極と、
一対の電極間に挟持された請求項5に記載の組成物を含む層と
を有する有機光電変換素子。

[請求項9] 陽極及び陰極からなる一対の電極と、
一対の電極間に挟持される活性層であって、請求項1に記載のフラーレン誘導体を含む電子受容性層及び電子受容性層に接合される電子供与性化合物を含む電子供与性層を有している前記活性層と
を有する有機光電変換素子。

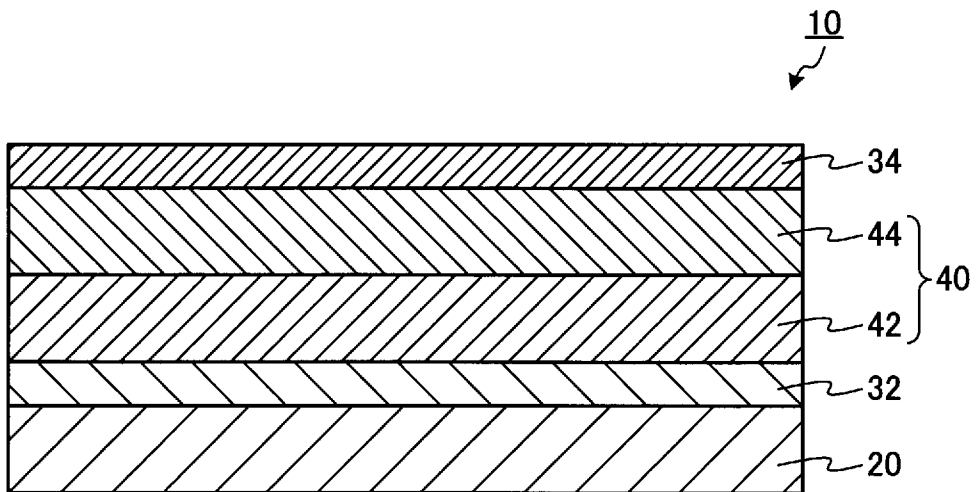
[請求項10] フラーレンと、N-メトキシメチルグリシン、N-(2-(2-メトキシエトキシ)エチル)グリシン及び[2-(2-メトキシエトキシ)エチルアミノ]酢酸からなる群から選ばれるグリシン誘導体と、
5-(5-(5-ホルミルチオフェン-2-イル)チオフェン-2-イル)チオフェン-2-カルボアルデヒドとを、溶媒中で加熱還流して反応させる工程と、
溶媒を除去し、シリカゲルフラッシュカラムクロマトグラフィ及び分取薄層クロマトグラフィにより分離精製する工程と
を含む、請求項1に記載のフラーレン誘導体の製造方法。

[請求項11] グリシン誘導体が、[2-(2-メトキシエトキシ)エチルアミノ]
]酢酸である、請求項10に記載のフラーレン誘導体の製造方法。

[図1]



[図2]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/059115

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C07D495/04(2006.01)i, C07D513/04(2006.01)i, H01L31/10(2006.01)i,
H01L51/42(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)

C07D495/04, C07D513/04, H01L31/10, H01L51/42

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2011
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2011	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2011

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

CAPLUS/REGISTRY (STN), JSTPLUS/JST7580 (JDreamII)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	ROTAS, G. et.al., Regioselective triphenylamine-tether-directed synthesis of [60]fullerene bis-adducts, Tetrahedron Letters, 2009, Vol.50, No.4, p.398-401, page 398, Scheme 1, compounds 2a, b	1, 2 1-11
X	ZHOU, Z. et.al., Tether-Directed Selective Synthesis of Fullero-pyrrolidine Bisadducts, Journal of Organic Chemistry, 2006, Vol.71, No.4, p.1545-1551, page 1548, page 1550, compounds 5 to 15	1, 2



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"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)

"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

"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

"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

"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

"&"

document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
23 June, 2011 (23.06.11)

Date of mailing of the international search report
05 July, 2011 (05.07.11)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/059115

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	SMITH, P.M. et.al., Bis-functionalized fullerene-dibenzo[18]crown-6 conjugate: synthesis and cation-complexation dependent redox behavior, Chemical Communications, 2003, No.14, p.1754-1755, page 1754, Scheme 1, compound 1	1,2
X	HWANG, S. et.al., Electronic structures of a macrocyclic fulleropyrrolidine, Bulletin of the Korean Chemical Society, 1996, Vol.17, No.12, p.1112-1117, page 1112, lower left column, pages 1114 to 1115, tables 3 to 5, compound 1	1,2
Y	Kei MATSUMOTO et al., "Fulleropyrrolidine Kokkaku o Yusuru Yuki Usumaku Taiyo Denchi Soshi no Gosei", The Electrochemical Society of Japan Dai 77 Kai Taikai Koen Yoshishu, 26 March 2010 (26.03.2010), page 447, PS14, entire text	1-11
Y	P.A.van Hal. et.al., Full temporal resolution of the two-step photoinduced energy-electron transfer in a fullerene-oligothiophene-fullerene triad using sub-10 fs pump-probe spectroscopy, Chemical Physics Letters, 2001, Vol.345, No.1, 2, p.33-38, entire text, particularly, Abstract, Introduction	1-11
Y	WO 2010/041575 A1 (Sumitomo Chemical Co., Ltd.), 15 April 2010 (15.04.2010), entire text; particularly, examples 2, 4, 6 & JP 2010-209307 A	1-11
A	JP 2009-084264 A (Sumitomo Chemical Co., Ltd.), 23 April 2009 (23.04.2009), entire text & WO 2009/035024 A1	1-11
A	JP 2009-137932 A (Sumitomo Chemical Co., Ltd.), 25 June 2009 (25.06.2009), entire text & WO 2009/063785 A1	1-11
P,Y	JP 2010-254587 A (Sumitomo Chemical Co., Ltd.), 11 November 2010 (11.11.2010), entire text; particularly, example 2 (Family: none)	1,2,5-11
P,A	JP 2011-93848 A (Sumitomo Chemical Co., Ltd.), 12 May 2011 (12.05.2011), entire text (Family: none)	1-11

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/059115

<Regarding Coverage of Search>

Fullerene derivatives according to claim 1 include fullerene derivatives of various structures, and the inventions of claims 5-11 depending on claim 1 also include various derivatives.

Only a few derivatives among the claimed derivatives, namely only a few kinds of derivatives disclosed in paragraph [0043] or examples, in said derivatives the B¹ ring and the B² ring each being pyrrolidine, R¹ and R² each substituting a nitrogen atom of the pyrrolidine being an alkyl or an MeO(CH₂)₂O(CH₂)₂ group and Q being an oligothiophene, are supported by the description within the meaning of PCT Article 6 and disclosed within the meaning of PCT Article 5.

This international search report therefore covers compounds represented by formula (2) that are set forth in claim 2.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. C07D495/04 (2006.01) i, C07D513/04 (2006.01) i, H01L31/10 (2006.01) i, H01L51/42 (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. C07D495/04, C07D513/04, H01L31/10, H01L51/42

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

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 1 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 1 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 1 年

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/REGISTRY (STN), JSTPlus/JST7580 (JDreamII)

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 請求項の番号
X Y	ROTAS, G. et.al., Regioselective triphenylamine-tether-directed synthesis of [60]fullerene bis-adducts, Tetrahedron Letters, 2009, Vol. 50, No. 4, p. 398-401, 第 398 頁 Scheme 1 化合物 2a, b	1, 2 1-11
X	ZHOU, Z. et.al., Tether-Directed Selective Synthesis of Fullerypyrrolidine Bisadducts, Journal of Organic Chemistry, 2006, Vol. 71, No. 4, p. 1545-1551, 第 1548 頁, 第 1550 頁 化合物 5~15	1, 2

☒ 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

2 3 . 0 6 . 2 0 1 1

国際調査報告の発送日

0 5 . 0 7 . 2 0 1 1

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)

鳥居 福代

4 P

3 4 3 6

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

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 請求項の番号
X	SMITH, P. M. et.al., Bis-functionalized fullerene-dibenzo[18]crown-6 conjugate: synthesis and cation-complexation dependent redox behavior, Chemical Communications, 2003, No.14, p.1754-1755, 第1754頁 Scheme 1 化合物1	1, 2
X	HWANG, S. et.al., Electronic structures of a macrocyclic fulleropyrrolidine, Bulletin of the Korean Chemical Society, 1996, Vol.17, No.12, p.1112-1117, 第1112頁 左欄下、第1114-1115頁 Table 3-5 化合物1	1, 2
Y	松本恵 他, フレロピロリジン骨格を有する有機薄膜太陽電池素子の合成, 電気化学会第77回大会講演要旨集, 2010.03.26, p.447 PS14, 全文	1-11
Y	P. A. van Hal. et.al., Full temporal resolution of the two-step photoinduced energy-electron transfer in a fullerene-oligothiophene-fullerene triad using sub-10 fs pump-probe spectroscopy, Chemical Physics Letters, 2001, Vol.345, No.1,2, p.33-38, 全文、特に、Abstract、Introduction	1-11
Y	WO 2010/041575 A1 (住友化学株式会社) 2010.04.15, 全文、特に、実施例2, 4, 6, & JP 2010-209307 A	1-11
A	JP 2009-084264 A (住友化学株式会社) 2009.04.23, 全文, & WO 2009/035024 A1	1-11
A	JP 2009-137932 A (住友化学株式会社) 2009.06.25, 全文, & WO 2009/063785 A1	1-11
P, Y	JP 2010-254587 A (住友化学株式会社) 2010.11.11, 全文、特に、実施例2, (ファミリーなし)	1, 2, 5-11
P, A	JP 2011-93848 A (住友化学株式会社) 2011.05.12, 全文, (ファミリーなし)	1-11

＜調査の対象について＞

請求項 1 に係るフラーレン誘導体には種々の構造のものが包含され、請求項 1 を引用する請求項 5-11 に係る発明においてもそのような多様な誘導体が包含される。

しかしながら、PCT 第 6 条の意味において明細書に裏付けられ、かつ、PCT 第 5 条の意味において開示されているのは、B¹環、B²環がピロリジンで、該ピロリジン窒素原子に置換する R¹、R²がアルキルや MeO(CH₂)₂O(CH₂)₂基、Q がオリゴチオフェンなど[0043]や実施例に記載される数種類のみであり、これらは上記請求項に包含されるもののごくわずかな部分にすぎない。

したがって、本国際調査においては、請求項 2 に記載の式(2)の化合物について調査を行った。