(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
2007 年9 月13 日 (13.09.2007)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2007/102255 A1

(51) 国際特許分類:
C07F 19/00 (2006.01) *C07F 15/00* (2006.01)
C07F 7/08 (2006.01) *C07F 17/00* (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2006/322409

(22) 国際出願日: 2006 年11 月2 日 (02.11.2006)

(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2006-061143 2006 年3 月7 日 (07.03.2006) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 独立行政法人科学技術振興機構 (JAPAN SCIENCE AND TECHNOLOGY AGENCY) [JP/JP]; 〒3320012 埼玉県川口市本町四丁目１番８号 Saitama (JP).

(71) 出願人 および
(72) 発明者: 中村 栄一 (NAKAMURA, Eiichi) [JP/JP]; 〒1130021 東京都文京区本駒込５－３－３－１００１ Tokyo (JP).

(72) 発明者; および
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 松尾 豊 (MATSUO, Yutaka) [JP/JP]; 〒1350064 東京都江東区青海２－７９ 東京国際交流会館Ｃ－８０８ Tokyo (JP). 鐘 羽武 (ZHONG, Yu-Wu) [CN/JP]; 〒1130031 東京都文京区根津２－３５－６ 根津ハウス２０１ Tokyo (JP). 村松 彩子 (MURAMATSU, Ayako) [JP/JP]; 〒1800003 東京都武蔵野市吉祥寺南町３－２４－１０ Tokyo (JP).

(74) 代理人: 小林 浩, 外(KOBAYASHI, Hiroshi et al.); 〒1040028 東京都中央区八重洲二丁目８番７号 福岡ビル９階 阿部・井窪・片山法律事務所 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, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, 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, LV, LY, MA, MD, 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.

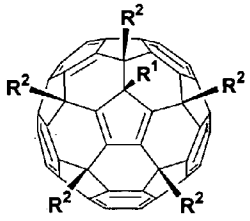
(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:
— 国際調査報告書

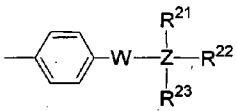
２文字コード及び他の略語については、定期発行される各*PCT*ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

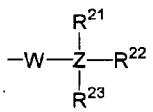
(54) **Title:** FULLERENE DERIVATIVES

(54) 発明の名称: フラーレン誘導体



(1)

R^2=  (3)

または  (4)

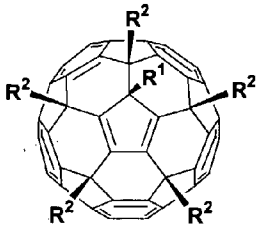
(57) **Abstract:** Fullerene derivatives represented by the general formula (1): (1) (3) or (4) wherein R^1 is an optionally substituted organic group or hydrogen; W is a single bond, or a C_{1-11} alkylene, C_{2-12} alkenylene, or C_{2-12} alkynylene group in which an arbitrary $-CH_2-$ group may be replaced by -O-,-S-, -COO-, or -OCO-; Z is a Group 4B element; and R^{21} to R^{23} are each independently optionally substituted C_{1-20} alkyl, optionally substituted C_{2-15} alkenyl, or optionally substituted C_{2-15} alkynyl.

[続葉有]

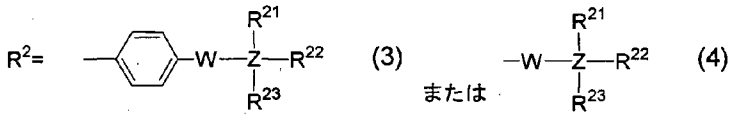
WO 2007/102255 A1

(57) 要約:

下記式（１）



(1)



[式(1)中、R^1は置換基を有してもよい有機基または水素原子であり、式(2)および(3)中、Wは、単結合、C_1～C_{11}のアルキレン、C_2～C_{12}のアルケニレン、またはC_2～C_{12}のアルキニレンであり、これらのアルキレン、アルケニレンまたはアルキニレンにおいて任意の－CH_2－は－Ｏ－、－Ｓ－、－ＣＯＯ－、もしくは－ＯＣＯ－で置き換えられてもよく、Ｚは第４Ｂ属に属する元素であり、R^{21}～R^{23}はそれぞれ独立に置換基を有してもよいC_1～C_{20}アルキル基、置換基を有してもよいC_2～C_{15}アルケニル基または置換基を有してもよいC_2～C_{15}アルキニル基を示す。］で表されるフラーレン誘導体。

明　細　書

フラーレン誘導体

技術分野

本発明は、フラーレン誘導体に関する。

背景技術

炭素原子が球状またはラグビーボール状に配置して形成される炭素クラスター（以下、「フラーレン」ともいう）の合成法が確立されて以来、フラーレンに関する研究が精力的に展開されている。その結果、数多くのフラーレン誘導体が合成されてきた。

このようなフラーレン誘導体の具体例として、フラーレン骨格に５個の有機基が結合したフラーレン誘導体（以下、単に、「５重付加フラーレン誘導体」ともいう）の合成方法について報告されている（たとえば、特開平１０－１６７９９４号公報、特開平１１－２５５５０９号公報、J. Am. Chem. Soc., 118, 12850 (1996), Org. Lett., 2, 1919 (2000), Chem. Lett., 1098 (2000)）。

また、フラーレンを配位子とした金属含有フラーレン誘導体は、金属の性質に基づく電子的挙動が付与されているため、電気化学的な素子に応用できるとして期待されており、アリール５重付加型誘導体から導かれるフラーレンのシクロペンタジエニル金属錯体などが報告されている（特開平１１－２５５５０９号公報）。

このような電気化学的な素子に用いることができる電荷輸送特性や光電子物性に優れた機能性材料は、素子作製の容易さや大面積化などの点から、固体と液体の中間相（メソフェーズ）を有する材料が注目されており、フラーレン誘導体を含有する液晶配合材料などが提案されている（特開２００３－１４６９１５号公報，特開２００４－３３１８４８号公報）。具体的には、シャトルコック状の分子形状を有するフラーレン誘導体を基にした炭素クラスター誘導体の液晶性の発

現が報告されている（特開２００３－１４６９１５号公報）。このシャトルコック状のフラーレン誘導体は、通常のディスコティック系のフラーレン誘導体と異なり、コニカルな分子としてカップスタック型の積層をしているため（Nature, Vol.4, 419, 681-（2002））、ディスコティック系に比べて安定な柱状の分子配列構造を持っており、液晶材料としての用途が期待されている。

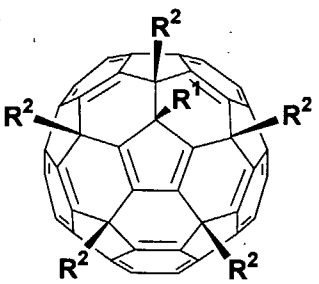
しかしながら、シャトルコック型フラーレン誘導体は柱状構造であるため、等方相への転移温度が低く、再配列しにくいという問題点があり、液晶材料に用いることが困難であった。

また、液晶フラーレン－フェロセンダイアドやフラーレン液晶性デンドリマーは層状構造を有することが知られているが、フラーレン骨格に嵩高い基を付加する必要があり、目的物を収率良く得ることが困難であった。

発明の開示

上記の状況の下、新規なフラーレン誘導体が望まれていた。具体的には、たとえば、結晶状態または液晶状態において層状構造を有するフラーレン誘導体が求められている。また、たとえば、液晶材料に用いることができるフラーレン誘導体が求められている。

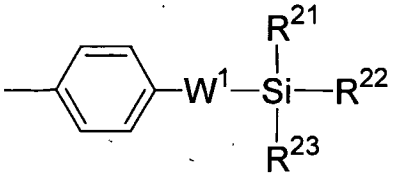
［１］　下記式（１）



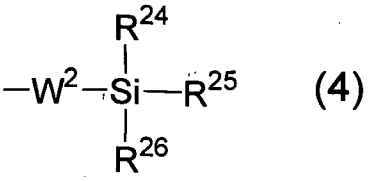
（１）

［式中、R^1は置換基を有してもよい有機基または水素原子であり、

R^2はそれぞれ独立して下記式（３）または下記式（４）で表される基



(3)



(4)

（式中、W^1はC_2～C_{12}のアルキニレンであり、このアルキニレンにおいて任意の－CH_2－は－O－、－S－、－C（＝O）O－、もしくは－O－C（＝O）－で置き換えられてもよく、W^2は、単結合、C_1～C_{11}のアルキレン、C_2～C_{12}のアルケニレン、またはC_2～C_{12}のアルキニレンであり、これらのアルキレン、アルケニレンまたはアルキニレンにおいて任意の－CH_2－は－O－、－S－、－C（＝O）O－、もしくは－O－C（＝O）－で置き換えられてもよく、R^{21}～R^{25}はそれぞれ独立に置換基を有してもよいC_1～C_{20}アルキル基、置換基を有してもよいC_2～C_{15}アルケニル基または置換基を有してもよいC_2～C_{15}アルキニル基を示し、R^{26}は置換基を有してもよいC_4～C_{20}アルキル基、置換基を有してもよいC_4～C_{15}アルケニル基または置換基を有してもよいC_4～C_{15}アルキニル基を示す。）

である。]

で表されるフラーレン誘導体。

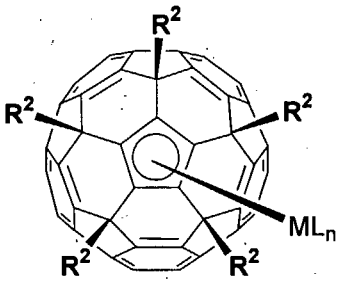
[2] R^1は、置換基が導入されてもよいC_1～C_{20}炭化水素基、置換基が導入されてもよいC_1～C_{20}アルコキシ基、置換基が導入されてもよいC_6～C_{20}アリールオキシ基、置換基が導入されてもよいアミノ基、置換基が導入されてもよいシリル基、置換基が導入されてもよいアルキルチオ基（－SY^1、式中、Y^1は置換基が導入されてもよいC_1～C_{20}アルキル基を示す。）、置換基が導入されてもよいアリールチオ基（－SY^2、式中、Y^2は置換基が導入されてもよいC_6～C_{18}アリール基を示す。）、置換基が導入されてもよいアルキルスルホニル基（－SO_2Y^3：式中、Y^3は置換基が導入されてもよいC_1～C_{20}アルキル基を示す。）、置換基が導入されてもよいアリールスルホニル基（－SO_2Y^4、式中、Y^4は置換基が導入されてもよいC_6～C_{18}アリール基を示す。）である、[1]に記載のフラーレン誘導体。

[3] R^1は、置換基を有してもよいC_1～C_{10}アルキル基、置換基を有して

もよいC_1～C_{10}アルケニル基、または、置換基を有してもよいC_1～C_{10}アルキニル基である、［１］に記載のフラーレン誘導体。

［４］　R^1は、エステル基、カルボキシル基、アミド基、アルキン基、トリメチルシリル基、トリメチルシリルエチニル基、アリール基、アミノ基、ホスホニル基、チオ基、カルボニル基、ニトロ基、スルホ基、イミノ基、ハロゲノ基およびアルコキシ基からなる群から選ばれる１以上の置換基を有する、［１］～［３］のいずれかに記載のフラーレン誘導体。

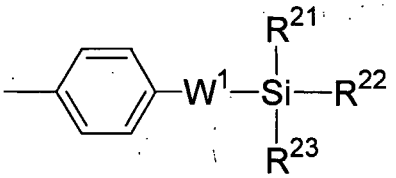
［５］　下記式（２）



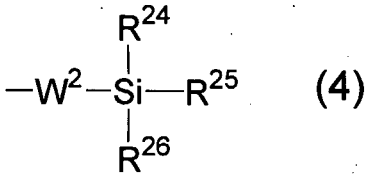
（２）

［式中、R^1は置換基を有してもよい有機基または水素原子であり、

R^2はそれぞれ独立して下記式（３）または下記式（４）で表される基



(3)



(4)

（式中、W^1はC_2～C_{12}のアルキニレンであり、このアルキニレンにおいて任意の－CH_2－は－Ｏ－、－Ｓ－、－Ｃ（＝Ｏ）Ｏ－、もしくは－Ｏ－Ｃ（＝Ｏ）－で置き換えられてもよく、W^2は、単結合、C_1～C_{11}のアルキレン、C_2～C_{12}のアルケニレン、またはC_2～C_{12}のアルキニレンであり、これらのアルキレン、アルケニレンまたはアルキニレンにおいて任意の－CH_2－は－Ｏ－、－Ｓ－、－Ｃ（＝Ｏ）Ｏ－、もしくは－Ｏ－Ｃ（＝Ｏ）－で置き換えられてもよく、R^{21}～R^{25}はそれぞれ独立に置換基を有してもよいC_1～C_{20}アルキル基、置換基を有してもよいC_2～C_{15}アルケニル基または置換基を有してもよいC_2～C_{15}アルキニル基を示し、R^{26}は置換基を有してもよいC_4～C_{20}アルキル

基、置換基を有してもよいC_4～C_{15}アルケニル基または置換基を有してもよいC_4～C_{15}アルキニル基を示す。）

である。］

で表されるフラーレン誘導体。

［６］　Mが遷移金属である、［５］に記載のフラーレン誘導体。

［７］　Mが8～10族の遷移金属である、［５］に記載のフラーレン誘導体。

［８］　MがFe、RuまたはOsであり、nが０～５の整数であり、Lがハロゲン原子、アルコキシ基、アルキル基、アルキン基またはシクロペンタジエニル基である、［５］に記載のフラーレン誘導体。

［９］　W^1が－C≡C－である、［１］～［８］に記載のフラーレン誘導体。

［１０］　W^2が単結合、C_1～C_4のアルキレン、C_2～C_4のアルケニレン、またはC_2～C_4のアルキニレンである、［１］～［８］に記載のフラーレン誘導体。

［１１］　R^{21}、R^{22}、R^{24}およびR^{25}がメチル基である、［１］～［１０］のいずれかに記載のフラーレン誘導体。

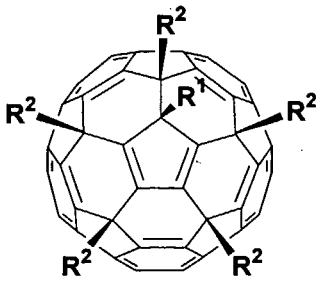
［１２］　［1］～［１１］に記載のフラーレン誘導体であって、結晶状態において層状の構造を有することを特徴とするフラーレン誘導体。

［１３］　［1］～［１１］に記載のフラーレン誘導体であって、液晶状態において層状の構造を有することを特徴とするフラーレン誘導体。

［１４］　中間相を有する、［１］～［１３］に記載のフラーレン誘導体。

［１５］　［1］～［１４］のいずれかに記載のフラーレン誘導体を含み、中間相を有する組成物。

［１６］　下記式（１）



（1）

［式中、R^1は置換基を有してもよい有機基または水素原子であり、
R^2はそれぞれ独立して、置換基が導入されてもよいC_1～C_{20}炭化水素基、置換基が導入されてもよいC_1～C_{20}アルコキシ基、置換基が導入されてもよいC_6～C_{20}アリールオキシ基、置換基が導入されてもよいアミノ基、置換基が導入されてもよいシリル基、置換基が導入されてもよいアルキルチオ基（－SY^1、式中、Y^1は置換基が導入されてもよいC_1～C_{20}アルキル基を示す。）、置換基が導入されてもよいアリールチオ基（－SY^2、式中、Y^2は置換基が導入されてもよいC_6～C_{18}アリール基を示す。）、置換基が導入されてもよいアルキルスルホニル基（－SO_2Y^3：式中、Y^3は置換基が導入されてもよいC_1～C_{20}アルキル基を示す。）、置換基が導入されてもよいアリールスルホニル基（－SO_2Y^4、式中、Y^4は置換基が導入されてもよいC_6～C_{18}アリール基を示す。）である。］
で表されるフラーレン誘導体であって、結晶状態または液晶状態において層状の構造を有することを特徴とするフラーレン誘導体。

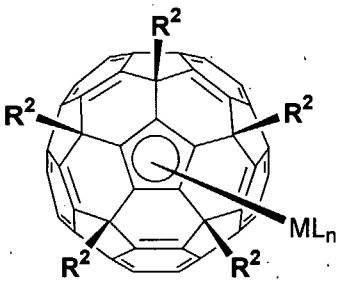
［１７］　R^1は、置換基が導入されてもよいC_1～C_{20}炭化水素基、置換基が導入されてもよいC_1～C_{20}アルコキシ基、置換基が導入されてもよいC_6～C_{20}アリールオキシ基、置換基が導入されてもよいアミノ基、置換基が導入されてもよいシリル基、置換基が導入されてもよいアルキルチオ基（－SY^1、式中、Y^1は置換基が導入されてもよいC_1～C_{20}アルキル基を示す。）、置換基が導入されてもよいアリールチオ基（－SY^2、式中、Y^2は置換基が導入されてもよいC_6～C_{18}アリール基を示す。）、置換基が導入されてもよいアルキルスルホニル基（－SO_2Y^3：式中、Y^3は置換基が導入されてもよいC_1～C_{20}アル

キル基を示す。）、置換基が導入されてもよいアリールスルホニル基（－SO_2Y^4、式中、Y^4は置換基が導入されてもよいC_6～C_{18}アリール基を示す。）である、［１６］に記載のフラーレン誘導体。

［１８］　R^1は、置換基を有してもよいC_1～C_{10}アルキル基、置換基を有してもよいC_1～C_{10}アルケニル基、または、置換基を有してもよいC_1～C_{10}アルキニル基である、［１６］に記載のフラーレン誘導体。

［１９］　R^1は、エステル基、カルボキシル基、アミド基、アルキン基、トリメチルシリル基、トリメチルシリルエチニル基、アリール基、アミノ基、ホスホニル基、チオ基、カルボニル基、ニトロ基、スルホ基、イミノ基、ハロゲノ基およびアルコキシ基からなる群から選ばれる１以上の置換基を有する、［１６］～［１８］のいずれかに記載のフラーレン誘導体。

［２０］　下記式（２）



（２）

（式中、R^2はそれぞれ独立して、置換基が導入されてもよいC_1～C_{20}炭化水素基、置換基が導入されてもよいC_1～C_{20}アルコキシ基、置換基が導入されてもよいC_6～C_{20}アリールオキシ基、置換基が導入されてもよいアミノ基、置換基が導入されてもよいシリル基、置換基が導入されてもよいアルキルチオ基（－SY^1、式中、Y^1は置換基が導入されてもよいC_1～C_{20}アルキル基を示す。）、置換基が導入されてもよいアリールチオ基（－SY^2、式中、Y^2は置換基が導入されてもよいC_6～C_{18}アリール基を示す。）、置換基が導入されてもよいアルキルスルホニル基（－SO_2Y^3：式中、Y^3は置換基が導入されてもよいC_1～C_{20}アルキル基を示す。）、置換基が導入されてもよいアリールスルホニル基（－SO_2Y^4、式中、Y^4は置換基が導入されてもよいC_6～C_{18}アリール基を示す。）であり、Mは金属原子であり、LはMの配位子であり、nはL

の数である。）

で表されるフラーレン誘導体であって、結晶状態または液晶状態において層状の構造を有することを特徴とするフラーレン誘導体。

［２１］　Ｍが遷移金属である、［２０］に記載のフラーレン誘導体。

［２２］　Ｍが８～１０族の遷移金属である、［２０］に記載のフラーレン誘導体。

［２３］　ＭがFe、RuまたはOsであり、ｎが０～５の整数であり、Ｌがハロゲン原子、アルコキシ基、アルキル基、アルキン基またはシクロペンタジエニル基である、［２０］に記載のフラーレン誘導体。

［２４］　R^2は置換基を有してもよいC_1～C_{10}アルキル基または置換基を有してもよいアリール基である、［１６］～［２３］のいずれかに記載のフラーレン誘導体。

［２５］　R^2が、エステル基、カルボキシル基、アミド基、アルキン基、トリメチルシリル基、トリメチルシリルエチニル基、アリール基、アミノ基、ホスホニル基、チオ基、カルボニル基、ニトロ基、スルホ基、イミノ基、ハロゲノ基およびアルコキシ基からなる群から選ばれる１以上の置換基を有する、［１６］～［２４］のいずれかに記載のフラーレン誘導体。

［２６］　R^2が、エステル基、アミド基、アルキン基、トリメチルシリル基、トリメチルシリルエチニル基およびアリール基からなる群から選ばれる１以上の置換基を有する、［１６］～［２４］のいずれかに記載のフラーレン誘導体。

［２７］　中間相を有する、［１６］～［２６］のいずれかに記載のフラーレン誘導体。

［２８］　［１６］～［２７］のいずれかに記載のフラーレン誘導体を含み、中間相を有する組成物。

本発明の好ましい態様によれば、高い収率で層状の構造を有するフラーレン誘導体の結晶を得ることができる。また、本発明の好ましい態様のフラーレン誘導体は、等方相への転移温度が高く、再配列しやすい特性を有する。

図面の簡単な説明

図１は、化合物１０の構造を示す。

図２は、化合物１０の結晶のＤＳＣ測定結果を示す。

図３は、化合物１０のＸ線構造解析を示す。

図４は、化合物１０Ａの構造を示す。

図５は、化合物１２の構造を示す。

図６は、化合物１３の構造を示す。

図７は、化合物１４のＤＳＣ測定結果を示す。

図８は、化合物１５のＤＳＣ測定結果を示す。

発明を実施するための最良の形態

以下、本発明の方法を具体的に説明する。

１．フラーレン誘導体

本発明のフラーレン誘導体は、上記式（１）または上記式（２）で表されるフラーレン誘導体である。ここで、フラーレンとは、炭素原子が球状またはラグビーボール状に配置して形成される炭素クラスターの総称であり（現代化学２０００年６月号４６頁，Chemical Reviews, 98, 2527(1998)参照）、たとえば、フラーレンC_{60}（いわゆるバックミンスター・フラーレン）、フラーレンC_{70}、フラーレンC_{76}、フラーレンC_{78}、フラーレンC_{82}、フラーレンC_{84}、フラーレンC_{90}、フラーレンC_{94}、フラーレンC_{96}等が挙げられる。

１．１　（１）式で表されるフラーレン誘導体

（１）式中、R^1はそれぞれ独立して、置換基を有してもよい有機基または水素原子である。

好ましくは、R^1は置換基が導入されてもよいC_1～C_{20}炭化水素基、置換基が導入されてもよいC_1～C_{20}アルコキシ基、置換基が導入されてもよいC_6～C_{20}アリールオキシ基、置換基が導入されてもよいアミノ基、置換基が導入されてもよいシリル基、置換基が導入されてもよいアルキルチオ基（－ＳＹ^1、式

中、Y^1は置換基が導入されてもよいC_1～C_{20}アルキル基を示す。）、置換基が導入されてもよいアリールチオ基（－SY^2、式中、Y^2は置換基が導入されてもよいC_6～C_{18}アリール基を示す。）、置換基が導入されてもよいアルキルスルホニル基（－SO_2Y^3、式中、Y^3は置換基が導入されてもよいC_1～C_{20}アルキル基を示す。）、置換基が導入されてもよいアリールスルホニル基（－SO_2Y^4、式中、Y^4は置換基が導入されてもよいC_6～C_{18}アリール基を示す。）である。これらの中でも、R^1は置換基を有するC_1～C_{10}アルキル基または置換基を有さないアリール基であることが好ましい。

また、R^1が、エステル基、カルボキシル基、アミド基、アルキン基、トリメチルシリル基、トリメチルシリルエチニル基、アリール基、アミノ基、ホスホニル基、チオ基、カルボニル基、ニトロ基、スルホ基、イミノ基、ハロゲノ基およびアルコキシ基からなる群から選ばれる１以上の置換基を有することができる。これらの置換基の中でもエステル基、アミド基、アルキン基、トリメチルシリル基、トリメチルシリルエチニル基およびアリール基からなる群から選ばれる１以上の置換基が好ましい。また、R^1に導入される置換基の数は、０または１であることが好ましい。

また、（１）式中、R^2はそれぞれ独立して、置換基が導入されてもよいC_1～C_{20}炭化水素基、置換基が導入されてもよいC_1～C_{20}アルコキシ基、置換基が導入されてもよいC_6～C_{20}アリールオキシ基、置換基が導入されてもよいアミノ基、置換基が導入されてもよいシリル基、置換基が導入されてもよいアルキルチオ基（－SY^1、式中、Y^1は置換基が導入されてもよいC_1～C_{20}アルキル基を示す。）、置換基が導入されてもよいアリールチオ基（－SY^2、式中、Y^2は置換基が導入されてもよいC_6～C_{18}アリール基を示す。）、置換基が導入されてもよいアルキルスルホニル基（－SO_2Y^3：式中、Y^3は置換基が導入されてもよいC_1～C_{20}アルキル基を示す。）、置換基が導入されてもよいアリールスルホニル基（－SO_2Y^4、式中、Y^4は置換基が導入されてもよいC_6～C_{18}アリール基を示す。）である。式（１）中、少なくとも１つのR^2はそれぞれ独立して上記式（３）または上記式（４）で表される基であることが好ましい。

さらに、（１）式中の５つのR^2のうち、１～５の範囲で、できるだけ多くのR^2がそれぞれ独立して上記式（３）または上記式（４）で表される基であることが好ましい。すなわち、（１）式中の５つのR^2のうち、より多くのR^2が上記式（３）または上記式（４）で表される基であることが好ましく、５つのR^2が上記式（３）または上記式（４）で表される基であることが特に好ましい。さらには、５つのR^2が上記式（３）で表される基だけである、または、上記式（４）で表される基だけであることが最も好ましい。

式（３）中、W^1はC_2～C_{12}のアルキニレンであり、このアルキニレンにおいて任意の－CH_2－は－Ｏ－、－Ｓ－、－ＣＯＯ－、もしくは－ＯＣＯ－で置き換えられてもよい。W^1が－Ｃ≡Ｃ－であると、好ましい態様のフラーレン誘導体が層状構造を有するので好ましい。

式（４）中、R^{24}とR^{25}はそれぞれ独立に置換基を有してもよいC_1～C_{20}アルキル基、置換基を有してもよいC_2～C_{15}アルケニル基または置換基を有してもよいC_2～C_{15}アルキニル基を示す。また、R^{26}は置換基を有してもよいC_4～C_{20}アルキル基、置換基を有してもよいC_4～C_{15}アルケニル基または置換基を有してもよいC_4～C_{15}アルキニル基を示すと、好ましい態様のフラーレン誘導体が層状構造を有するので好ましい。

（１）式で表されるフラーレン誘導体は、結晶構造を有することが好ましい。さらに、結晶構造が層構造であることが、さらに好ましい。

式（１）で表される金属含有フラーレン誘導体は、本発明の金属含有フラーレン誘導体のみからなる場合や、その他の物質を含む組成物とした場合に、中間相（メソフェーズ）となりうる。ここで、中間相とは、柔粘性結晶または液晶の状態をいう。

サーモトロピック系の中間相を示す炭素クラスター誘導体では、ある温度範囲に加熱もしくは冷却することにより中間相を得ることができる。通常、中間相状態まで加熱した後、徐冷することにより分子が自発的に配向、集積した炭素クラスター誘導体を得ることができる。この際、層状の結晶構造を有するフラーレン誘導体では、再配列がし易く、均一性の高い配向状態が得られるとともに、柱状

構造よりも安定で高温まで液晶相が保たれるという利点がある。

本明細書において、「C_1～C_{20}炭化水素基」の炭化水素基は、飽和若しくは不飽和の非環式であってもよいし、飽和若しくは不飽和の環式であってもよい。C_1～C_{20}炭化水素基が非環式の場合には、線状でもよいし、枝分かれでもよい。「C_1～C_{20}炭化水素基」には、C_1～C_{20}アルキル基、C_2～C_{20}アルケニル基、C_2～C_{20}アルキニル基、C_4～C_{20}アルキルジエニル基、C_6～C_{18}アリール基、C_7～C_{20}アルキルアリール基、C_7～C_{20}アリールアルキル基、C_4～C_{20}シクロアルキル基、C_4～C_{20}シクロアルケニル基、（C_3～C_{10}シクロアルキル）C_1～C_{10}アルキル基などが含まれる。

本明細書において、「C_1～C_{20}アルキル基」は、C_1～C_{10}アルキル基であることが好ましく、C_1～C_6アルキル基であることが更に好ましい。アルキル基の例としては、制限するわけではないが、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ｎ－ブチル、ｓｅｃ－ブチル、ｔｅｒｔ－ブチル、ペンチル、ヘキシル、ドデカニル等を挙げることができる。

本明細書において、「C_2～C_{20}アルケニル基」は、C_2～C_{10}アルケニル基であることが好ましく、C_2～C_6アルケニル基であることが更に好ましい。アルケニル基の例としては、制限するわけではないが、ビニル、アリル、プロペニル、イソプロペニル、２－メチル－１－プロペニル、２－メチルアリル、２－ブテニル等を挙げることができる。

本明細書において、「C_2～C_{20}アルキニル基」は、C_2～C_{10}アルキニル基であることが好ましく、C_2～C_6アルキニル基であることが更に好ましい。アルキニル基の例としては、制限するわけではないが、エチニル、プロピニル、ブチニル等を挙げることができる。

本明細書において、「C_4～C_{20}アルキルジエニル基」は、C_4～C_{10}アルキルジエニル基であることが好ましく、C_4～C_6アルキルジエニル基であることが更に好ましい。アルキルジエニル基の例としては、制限するわけではないが、１，３－ブタジエニル等を挙げることができる。

本明細書において、「C_6～C_{18}アリール基」は、C_6～C_{10}アリール基であ

ることが好ましい。アリール基の例としては、制限するわけではないが、フェニル、１－ナフチル、２－ナフチル、インデニル、ビフェニリル、アントリル、フェナントリル等を挙げることができる。

本明細書において、「C_7～C_{20}アルキルアリール基」は、C_7～C_{12}アルキルアリール基であることが好ましい。アルキルアリール基の例としては、制限するわけではないが、ｏ－トリル、ｍ－トリル、ｐ－トリル、２，３－キシリル、２，４－キシリル、２，５－キシリル、ｏ－クメニル、ｍ－クメニル、ｐ－クメニル、メシチル等を挙げることができる。

本明細書において、「C_7～C_{20}アリールアルキル基」は、C_7～C_{12}アリールアルキル基であることが好ましい。アリールアルキル基の例としては、制限するわけではないが、ベンジル、フェネチル、ジフェニルメチル、トリフェニルメチル、１－ナフチルメチル、２－ナフチルメチル、２，２－ジフェニルエチル、３－フェニルプロピル、４－フェニルブチル、５－フェニルペンチル等を挙げることができる。

本明細書において、「C_4～C_{20}シクロアルキル基」は、C_4～C_{10}シクロアルキル基であることが好ましい。シクロアルキル基の例としては、制限するわけではないが、シクロプロピル、シクロブチル、シクロペンチル、シクロヘキシル等を挙げることができる。

本明細書において、「C_4～C_{20}シクロアルケニル基」は、C_4～C_{10}シクロアルケニル基であることが好ましい。シクロアルケニル基の例としては、制限するわけではないが、シクロプロペニル、シクロブテニル、シクロペンテニル、シクロヘキセニル等を挙げることができる。

本明細書において、「C_1～C_{20}アルコキシ基」は、C_1～C_{10}アルコキシ基であることが好ましく、C_1～C_6アルコキシ基であることが更に好ましい。アルコキシ基の例としては、制限するわけではないが、メトキシ、エトキシ、プロポキシ、ブトキシ、ペンチルオキシ等がある。

本明細書において、「C_6～C_{20}アリールオキシ基」は、C_6～C_{10}アリールオキシ基であることが好ましい。アリールオキシ基の例としては、制限するわけ

ではないが、フェニルオキシ、ナフチルオキシ、ビフェニルオキシ等を挙げることができる。

本明細書において、「アルキルチオ基（－ＳＹ^{1}、式中、Ｙ^{1}は置換基が導入されてもよいＣ$_{1}$～Ｃ$_{20}$アルキル基を示す。）」及び「アルキルスルホニル基（－ＳＯ$_{2}$Ｙ^{3}、式中、Ｙ^{3}は置換基が導入されてもよいＣ$_{1}$～Ｃ$_{20}$アルキル基を示す。）」において、Ｙ^{1}及びＹ^{3}は、Ｃ$_{1}$～Ｃ$_{10}$アルキル基であることが好ましく、Ｃ$_{1}$～Ｃ$_{6}$アルキル基であることが更に好ましい。アルキル基の例としては、制限するわけではないが、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ｎ－ブチル、ｓｅｃ－ブチル、ｔｅｒｔ－ブチル、ペンチル、ヘキシル、ドデカニル等を挙げることができる。

本明細書において、「アリールチオ基（－ＳＹ^{2}、式中、Ｙ^{2}は置換基が導入されてもよいＣ$_{6}$～Ｃ$_{18}$アリール基を示す。）」及び「アリールスルホニル基（－ＳＯ$_{2}$Ｙ^{4}、式中、Ｙ^{4}は置換基が導入されてもよいＣ$_{6}$～Ｃ$_{18}$アリール基を示す。）」において、Ｙ^{2}及びＹ^{4}は、Ｃ$_{6}$～Ｃ$_{10}$アリール基であることが好ましい。アリール基の例としては、制限するわけではないが、フェニル、１－ナフチル、２－ナフチル、インデニル、ビフェニリル、アントリル、フェナントリル等を挙げることができる。

「Ｃ$_{1}$～Ｃ$_{20}$炭化水素基」、「Ｃ$_{1}$～Ｃ$_{20}$アルコキシ基」、「Ｃ$_{6}$～Ｃ$_{20}$アリールオキシ基」、「アミノ基」、「シリル基」、「アルキルチオ基」、「アリールチオ基」、「アルキルスルホニル基」、「アリールスルホニル基」には、置換基が導入されていてもよい。この置換基としては、たとえば、エステル基、カルボキシル基、アミド基、アルキン基、トリメチルシリル基、アミノ基、ホスホニル基、チオ基、カルボニル基、ニトロ基、スルホ基、イミノ基、ハロゲノ基、アルコキシ基などを挙げることができる。この場合、置換基は、置換可能な位置に１個以上導入されていてもよく、好ましくは１個～４個導入される。置換基数が２個以上である場合、各置換基は同一であっても異なっていてもよい。

本明細書において、「置換基が導入されてもよいアミノ基」の例としては、制限するわけではないが、アミノ、ジメチルアミノ、メチルアミノ、メチルフェニ

ルアミノ、フェニルアミノ等がある。

本明細書において、「置換基を有していてもよいシリル基」の例としては、制限するわけではないが、ジメチルシリル、ジエチルシリル、トリメチルシリル、トリエチルシリル、トリメトキシシリル、トリエトキシシリル、ジフェニルメチルシリル、トリフェニルシリル、トリフェノキシシリル、ジメチルメトキシシリル、ジメチルフェノキシシリル、メチルメトキシフェニル等がある。

（１）式で表されるフラーレン誘導体は、結晶構造を有することが好ましい。さらに、結晶構造が層構造であることが、さらに好ましい。また、（１）式で表されるフラーレン誘導体は、液晶中で層構造であることができる。

１．２　（２）式で表されるフラーレン誘導体

（２）式中、R^2はそれぞれ独立して置換基を有してもよい有機基または水素原子であり、Mは金属原子であり、LはMの配位子であり、nはLの数である。

Mは金属原子であれば特に限定されず、典型金属でも遷移金属であってもよい。Mの具体例としては、Li、K、Na、Mg、Al 等の典型金属、Ti、Zr、V、Cr、Mo、W、Mn、Re、Fe、Ru、Os、Rh、Ir、Ni、Pd、Pt、Cu、Zn 等の遷移金属などが挙げられる。得られるフラーレン誘導体を電子材料に用いる場合には、Mは遷移金属であると金属に特有の酸化還元挙動に基づく電子的性質がフラーレン骨格に付与されるため好ましく、さらに、遷移金属の中でも、Fe、Ru、Os、Rh、Ir、Ni、Pd、Pt 等の 8～10 族の遷移金属が好ましく、さらに Fe、Ru、Os 等の 8 族の遷移金属が好ましい。

nはL（Mの配位子）の数であり、Mの配位子の数としてあり得る整数以下でかつ０以上の数であれば特に限定されないが、０～５の整数であることが好ましい。なお、Lが２以上の場合、配位子Lは互いに同一であっても異なっていてもよい。

また、Lは水素原子、Ｃｌ、Ｂｒ、Ｉ等のハロゲン原子、メトキシ基、エトキシ基等のアルコキシ基、並びに、メチル基、エチル基等のアルキル基、カルボニル基、アルキン基またはシクロペンタジエニル基であることが好ましい。

また、（２）式中の５つのR^2のうち、１～５の範囲で、できるだけ多くのR^2がそれぞれ独立して上記式（３）または上記式（４）で表される基であることが好ましい。すなわち、（１）式中の５つのR^2のうち、より多くのR^2が上記式（３）または上記式（４）で表される基であることが好ましい。

なお、（２）式中のR^1は、上述の通りである。

（２）式で表されるフラーレン誘導体は、結晶構造を有することが好ましい。さらに、結晶構造が層構造であることが、さらに好ましい。また、（２）式で表されるフラーレン誘導体は、液晶中で層構造であることができる。

式（２）で表される金属含有フラーレン誘導体は、本発明の金属含有フラーレン誘導体のみからなる場合や、その他の物質を含む組成物とした場合に、中間相となりうる。

サーモトロピック系の中間相を示す炭素クラスター誘導体では、ある温度範囲に加熱もしくは冷却することにより中間相を得ることができる。通常、中間相状態まで加熱した後、徐冷することにより分子が自発的に配向、集積した炭素クラスター誘導体を得ることができる。この際、層状の結晶構造を有するフラーレン誘導体では、再配列がし易く、均一性の高い配向状態が得られるとともに、柱状構造よりも安定で高温まで液晶相が保たれるという利点がある。

２　本発明のフラーレン誘導体の製造方法

式（１）で表されるフラーレン誘導体は、たとえば、特開平１０－１６７９９４号公報、特開平１１－２５５５０９号公報、特開２００２－２４１３２３号公報等に記載された方法、またはこれに準ずる方法によって製造できる。

たとえば、トルエン、テトラヒドロフラン、ジクロロベンゼン、またはそれらの混合溶媒などの不活性溶媒中に、ＣｕＢｒ・Ｓ（CH_3）$_2$などの有機銅試薬を混入し、ジメチルイミダゾリジノンなどの添加剤とグリニャール試薬とを加えて攪拌する。その後、当該反応系に有機溶媒に溶解したフラーレンを混入して、本発明のフラーレン誘導体は製造される。なお、本発明におけるフラーレン誘導体の合成反

応の停止は、塩化アンモニウム水溶液などを反応系中に添加することによって行うことができる。

当該反応は、常圧下で、－７０℃～７０℃の温度範囲で行われることが好ましく、－５０℃～５０℃の温度範囲で行われることがさらに好ましい。

また、反応時間は用いられる溶媒や温度等に依存するが、一般的には、通常、数分～５時間、好ましくは１０分～４時間程度で行われる。

また、上記反応系からフラーレン誘導体を単離する方法は、特に限定されないが、たとえば反応液をそのままシリカゲルカラムに通すことによって、無機物等の副生成物を除くことによって行われる。必要に応じて、単離した物質について、ＨＰＬＣや通常のカラムクロマトグラフィー等で更に精製し、フラーレン誘導体の純度を向上させてもよい。

式（２）で表されるフラーレン誘導体は、たとえば、特開平１０－１６７９９４号公報等に記載された方法、またはこれに準ずる方法によって製造できる。具体的には、式（１）で表されるフラーレン誘導体を金属アルコキシドと反応させることによって得られる。

本発明の金属錯体の製造に用いる金属アルコキシドとしては、Li、K などのアルカリ金属、Tl 、Cu、Ru などの遷移金属、または Sm(III) などのランタノイドの金属を含む金属アルコキシドを用いることができる。また、金属アルコキシドを構成するアルコキシ基としては、たとえば、C_1～C_6アルコキシ基などの低級アルコキシ基を用いることができる。たとえば、メトキシ基、エトキシ基、n-プロポキシ基、イソプロポキシ基、n-ブトキシ基、sec-ブトキシ基、tert- ブトキシ基、ネオペントキシ基などを用いることができる。金属アルコキシドとして、たとえば、リチウム tert- ブトキシド、カリウム tert- ブトキシド、タリウムエトキシド、又は銅 tert- ブトキシドなどを用いることができる。

たとえば、式（１）で表されるフラーレン誘導体と金属アルコキシドとの反応は、炭素クラスター誘導体(III) に対して０．５～１．５当量程度、好ましくは

約 1.0 当量の金属アルコキシドを用いて、一般的には、－７８℃～室温程度の温度下に不活性溶媒中で行うことができる。溶媒の種類は反応において不活性であれば特に限定されず、たとえば、テトラヒドロフラン、トルエンなどの溶媒を用いることができる。金属原子に他の配位子を配位させる場合には、リン化合物などの存在下で反応を行うことができる。たとえば、Cu(I) tert- ブトキシドを用いる場合にトリエチルホスフィンなどのホスフィン化合物を添加しておくと、ホスフィン化合物が金属原子に対して配位結合した金属錯体が得られる。

３．本発明のフラーレン誘導体の用途

本発明の好ましい態様のフラーレン誘導体は、磁気的、電気的、光学的、光科学的、電気化学的特性などの各種特性を有し、中間相などによる分子の配向・集積などにより、各種表示素子、光学素子や光電子変換素子などに利用できる。

本発明の好ましい態様のフラーレン誘導体は、中間相への転移温度が高く、再配列しやすいため、液晶材料として、極めて有用である。

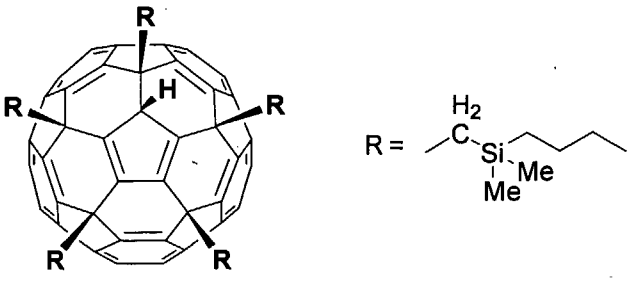
また、本発明の好ましい態様の炭素クラスター誘導体を各種素子に使用する場合には、中間相による分子配向を利用した状態で使用する以外に、中間相による分子配向を施した後、固体状態においても使用することができる。

本発明の好ましい態様の金属含有フラーレン誘導体は、金属原子を有することもでき、金属原子固有の性質が付与される。それによって、たとえば、フラーレン骨格に由来する酸化還元挙動に加えて、金属原子の酸化還元挙動に基づく電気的挙動を利用した電子材料素子等にも利用できる

実施例

以下、実施例により本発明をさらに説明するが、本発明はこれらによって限定されるものではない。

［実施例１］下記式（１０）で表される化合物



（１０）

テトラヒドロフラン２０ｍＬに臭化銅ジメチルスルフィド錯体（１．０３ｇ，５．０５ｍｍｍｏｌ）を懸濁させ、０℃に保ちながらジメチルイミダゾリジノン（０．５４ｍＬ，４．４６ｍｍｏｌ）とＢｕＭｅ$_2$ＳｉＣＨ$_2$ＭｇＣｌ（１．０３ＭＴＨＦ溶液，４．３３ｍＬ，４．４６ｍｍｏｌ）を加え、攪拌した。５分間攪拌した後にＣ$_{60}$（２００ｍｇ，０．２８ｍｍｏｌ）の１，２－ジクロロベンゼン溶液（２５ｍＬ）を加え、２５℃まで昇温した。１時間攪拌をした後、飽和塩化アンモニウム水溶液０．２５ｍＬを加えた。反応混合物を１５０ｍＬのトルエンで希釈し、展開溶媒をトルエンとしてシリカゲルショートパスを通し、副生する銅塩等を除去した。溶媒が５ｍＬ残る程度まで溶媒を留去し、メタノール３００ｍＬを加えて再沈すると、純度約９５％の式（１０）で示される化合物（以下、「化合物１０」等という）が得られた。なお、本明細書中、Ｍｅはメチルを示す。単離収率は８７％（３７９ｍｇ）であった。

得られた化合物１０のＮＭＲおよびＵＶデータは以下のとおりであった。

^{1}H NMR (500Hz, CDCl3): δ 0.04(s, 6H), 0.09-0.11(overlapping m, 24H), 0.58-0.64 (m, 10H), 0.80-0.84 (m, 15H), 1.25-1.30(m, 20H), 1.84-2.14 (m, 10H), 4.64 (s, 1H); ^{13}C NMR (CDCl3): δ -1.20, -1.16, 13.68, 13.72, 16.23, 16.27, 25.95, 26.01, 26.04, 26.42, 26.45, 29.52, 29.95, 29.83, 52.86, 53.21, 54.79, 63.25, 142.34, 143.14, 143.22, 143.40, 143.64, 144.25, 144.98, 145.16, 145.49, 145.97, 146.24, 146.64, 146.87, 146.93, 147.50, 147.76, 147.78, 147.93, 148.05, 148.42, 148.45, 148.59, 149.80, 154.04, 154.30, 154.45, 157.59

UV-vis (hexane) λ_{max} 395, 356, 348, 262, 241, 212.

化合物１０は、室温で赤色粉末．固体の状態では空気中，室温で安定であった。

また、化合物１０のクロロホルム溶液にゆっくりとメタノールを拡散することで、Ｘ線結晶構造解析に適する赤色単結晶を得ることができた。そして、得られた、化合物１０の結晶の結晶学的データは以下のとおりであった。

晶系：Monoclinic、　空間群：P 21/c

a, Å　14.4090(7)

b, Å　17.2910(8)

c, Å　30.0080(12)

α, deg　90.00

β, deg　101.757(3)

γ, deg　90.00

体積　V, Å3　7319.5(6)

ユニットセル中の分子の数　Z,　4

温度,　K　153(2)

結晶の大きさ, mm　0.3 x 0.3 x 0.3

独立な反射の数　14605

パラメータ数

R1, wR2 (all data)　0.082, 0.135

R, Rw (I>2.0s(I))　0.058, 0.132

GOF on F2　1.158

化合物１０の結晶をＸ線構造解析を行ったところ、その構造は図１のとおりであった。図１によって、化合物１０が結晶中で層構造をもつことを確認できた。

フラーレン誘導体が中間相を有することは、通常ＤＳＣ（示差走査熱分析）測定により、結晶相から中間相への転移及び中間相から等方相（液相）の転移が観

測されることで確認される。そこで、化合物１０の結晶について、ＤＳＣ測定をおこなった。その測定結果は、図２に示すとおりであった。

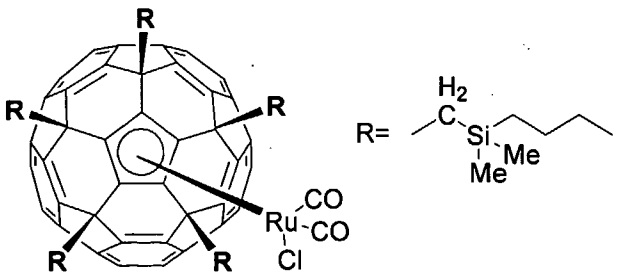
図２によって、化合物１０の誘導体のＴｃ（透明点）は２５４℃、Ｔｍ（融点）は７５℃であり、７５～２５４℃の範囲で中間相を示すことが確認された。

また、２００℃において化合物１０のＸ線回折測定を行なったところ、得られた結晶学的データは以下のとおりであった。

a, Å	27.68
b, Å	21.00
c, Å	15.44
α, deg	90.00
β, deg	90.00
γ, deg	90.00
温度, K	473

２００℃における化合物１０のＸ線構造解析を行ったところ、その構造は、図３のとおりであった。これらのデータおよび図によって、化合物１０の構造が液晶状態において層状の構造を有することが確認できた。

［実施例２］下記式（１０Ａ）で表される化合物



（１０Ａ）

化合物１０（２００ｍｇ)のテトラヒドロフラン（４０ｍＬ）溶液にカリウムt-ブトキシド /ＴＨＦ溶液（１Ｍ，０．２６ｍＬ，０．２６ｍｍｏｌ）を２５℃で加えた。１５分間攪拌をした後に、［ＲｕＣｌ$_2$（ＣＯ）$_3$］$_2$を加えた。反応混合物をトルエンで希釈し、シリカゲルショートパスを通した後、溶液を留去した。固体を二硫化炭素に溶解し、二硫化炭素とヘキサンとの混合溶媒でシリカゲルカラムクロマトグラフィーを行ない、化合物１０Ａの赤色微結晶を得た（５５ｍｇ，０．０３２ｍｍｏｌ，単離収率２５％）。

得られた化合物１０ＡのＮＭＲおよびＵＶデータは以下のとおりであった。

^{1}H NMR (500Hz, CDCl3): δ 0.04 (s, 30H), 0.58 (t, J = 8.0Hz, 10H), 0.80 (t, J = 7.0Hz, 15H), 1.24 -1.26 (m, 20H), 2.17 (s, 10H); ^{13}C NMR (CDCl3): δ - 1.33, 13.65, 16.03, 25.84, 26.31, 34.76, 52.99, 115.00, 143.07, 144.03, 147.24, 148.19, 148.66, 152.11, 196.93

UV-vis (hexane) λ_{max} 391, 356, 260, 213.

化合物 １０Ａは、室温で赤色粉末．固体の状態では空気中、室温で安定であった。

また、化合物 １０Ａのクロロホルム溶液にゆっくりとメタノールを拡散することで、Ｘ線結晶構造解析に適する赤色単結晶を得ることができた。そして、得られた、化合物１０Ａの結晶の結晶学的データは以下のとおりであった。

晶系：triclinic、　空間群：P -1

a, Å　14.3750(7)

b, Å　14.5870(9)

c, Å　19.4600(12)

α, deg　96.350(3)

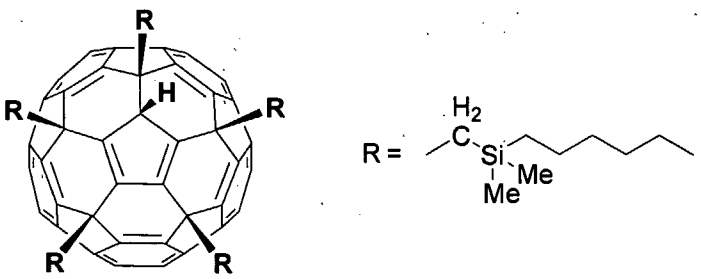
β, deg　101.761(3)

γ, deg　107.106(3)

体積 V, Å3	3754.2(4)
ユニットセル中の分子の数 Z,	2
温度, K	153(2)
結晶の大きさ, mm	0.3 x 0.3 x 0.3
独立な反射の数	13385
パラメータ数	960
R1, wR2 (all data)	0.0827, 0.1916
R, Rw (I>2.0s(I))	0.0735, 0. 0.2077
GOF on F2	1.045

化合物１０Ａの結晶をＸ線構造解析を行ったところ、その構造は図４のとおりであった。図３によって、化合物１０Ａが結晶中で層構造をもつことを確認できた。

［実施例３］下記式（１１）で表される化合物



（１１）

テトラヒドロフラン２０ｍＬに臭化銅ジメチルスルフィド錯体（１．０３ｇ，５．０５ｍｍｏｌ）を懸濁させ、０℃に保ちながらジメチルイミダゾリジノン（０．５４ｍＬ，４．４６ｍｍｏｌ）と$BuMe_2SiCH_2MgCl$(0.82 M ＴＨＦ溶液，５．４ｍＬ，４．４６ｍｍｏｌ)を加え，攪拌した。５分間攪拌した後にC_{60}（２００ｍｇ，０．２８ｍｍｏｌ）の１，２－ジクロロベンゼン

溶液（２５ｍＬ）を加え、２５℃まで昇温した。１時間攪拌をした後，飽和塩化アンモニウム水溶液０．２５ｍＬを加えた。反応混合物を１５０ｍＬのトルエンで希釈し、展開溶媒をトルエンとしてシリカゲルショートパスを通し、副生する銅塩等を除去した。溶媒が５ｍＬ残る程度まで溶媒を留去し、メタノール３００ｍＬを加えて再沈すると，純度約９５％の化合物１１が得られた。単離収率は８４％（３５０ｍｇ）であった。

得られた化合物１１のＮＭＲおよびＵＶデータは以下のとおりであった。

^{1}H NMR (500Hz, CDCl3): δ 0.03(s, 6H), 0.04-0.11(overlapping m, 24H), 0.53-0.62 (m, 10H), 0.82-0.85 (m, 15H), 1.20-1.31(m, 40H), 1.85-2.15 (m, 10H), 4.65 (s, 1H); ^{13}C NMR (CDCl3): δ -1.20, -1.15, 14.15, 16.57, 16.61, 22.61, 23.78, 23.81, 23.84, 29.55, 29.96, 31.49, 31.53, 31.55, 33.20, 33.24, 36.84, 52.87, 53.21, 54.79, 63.26, 142.36, 143.15, 143.23, 143.41, 143.65, 144.26, 144.99, 145.17, 145.49, 145.98, 146.25, 146.64, 146.88, 146.93, 147.49, 147.76, 147.80, 147.94, 148.05, 148.42, 148.45, 148.59, 149.82, 154.03, 154.32, 154.47, 157.62

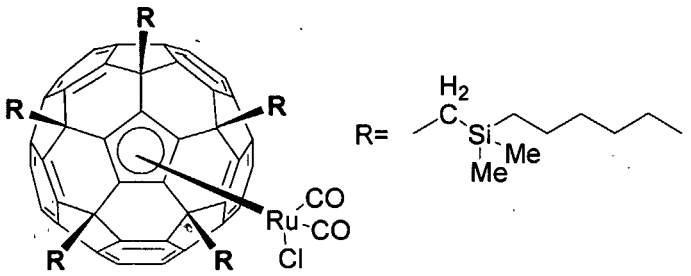
UV-vis (hexane) λ_{max} 395, 356, 348, 262, 241, 211.

化合物１１は、室温で赤色粘重な流体であった。固体の状態では空気中，室温で安定であった。

また、偏光顕微鏡観察では光学組織が観察され、化合物１１における中間相の存在が確かめられた。中間相は１８０℃まで保たれた。化合物１１を、１８０℃で３時間アニールしたところ，偏光顕微鏡観察において，スメクチック相にしばしばみられるバトネ組織が観測された。

また、実施例１と同様に、Ｘ線構造解析データにより、化合物１１は結晶中で層構造をもつことが確認された。

［実施例４］下記式（１１Ａ）で表される化合物



（１１Ａ）

化合物１１（２００ｍｇ）のテトラヒドロフラン（４０ｍＬ）溶液にカリウムt-ブトキシド/ＴＨＦ溶液（１Ｍ，０．２６ｍＬ，０．２６ｍｍｏｌ）を２５℃で加えた。１５分間攪拌をした後に、［$RuCl_2(CO)_3$］$_2$（１３６ｍｇ）を加えた。反応混合物をトルエンで希釈し、シリカゲルショートパスを通した後、溶液を留去した。固体を二硫化炭素に溶解し、二硫化炭素とヘキサンとの混合溶媒でシリカゲルカラムクロマトグラフィーを行ない、化合物１１Ａを得た（５０．０ｍｇ，０．０２９４ｍｍｏｌ，２３％）。

得られた化合物１１ＡのＮＭＲおよびＵＶデータは以下のとおりであった。

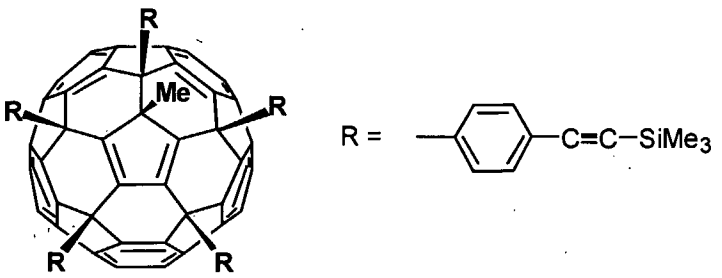
^{1}H NMR (500Hz, CDCl3): δ 0.046(s, 30H), 0.59 (t, J = 8.0Hz, 10H), 0.85 (t, J = 7.0Hz, 15H), 1.19-1.57 (m, 40H), 2.18 (s, 10H); ^{13}C NMR (CDCl3): δ -1.32, 14.13, 16.37, 22.57, 23.65, 31.44, 33.10, 34.77, 52.98, 114.99, 143.07, 144.03, 147.24, 148.18, 148.66, 152.11, 196.94

UV-vis (hexane) λ_{max} 393, 356, 260, 213.

化合物１１Ａは、室温で粘重な流体であった。偏光顕微鏡観察では，中間相の存在を示す光学組織が観測された。

また、実施例２と同様に、Ｘ線構造解析を行ったところ、その構造解析データにより、化合物１１Ａは結晶中で層構造をもつことが確認された。

［実施例５］下記式（１２）で表される化合物



（１２）

４－ブロモフェニルエチニル)トリメチルシラン（６０７ｍｇ，２．４ｍＬ）のＴＨＦ溶液(８ｍＬ）を削状マグネシウム（６０ｍｇ，２．５ｍｍｏｌ）のＴＨＦ懸濁液に滴下した。混合液を室温で３時間攪拌したのち、臭化銅ジメチルスルフィド錯体（５１２ｍｇ，２．５ｍｍｏｌ）を加え、有機銅試薬を調製した。１０分後にC_{60}（１４４ｍｇ，０．２ｍｍｏｌ）の１，２－ジクロロベンゼン溶液（１０ｍＬ）を一気に加えた。室温で２時間攪拌した後、ヨウ化メチル（１．２４ｍＬ，２０ｍｍｏｌ）を加えた。室温で三時間攪拌した後、飽和塩化アンモニウム溶液で反応を停止し、トルエンで希釈し、シリカゲルカラムのショートパスにより銅塩を除いた。ろ液を濃縮し、フラッシュカラムクロマトグラフィにより化合物１２（２９０ｍｇ，単離収率９１％）を得た。

得られた化合物１２のＮＭＲデータは以下のとおりであった。

^{1}H NMR ($CDCl_3$): δ 0.21 (s, 9H, $SiMe_3$), 0.28 (s, 18H, $SiMe_3$), 0.30 (s, 18H, $SiMe_3$), 1.36 (s, 3H, $C_{60}Me$), 7.07 (d, J = 8.00 Hz, 2H, ArH), 7.20 (d, J = 8.00 Hz, 2H, ArH), 7.44 (d, J = 8.00 Hz, 4H, ArH), 7.46 (d, J = 8.00 Hz, 4H, ArH), 7.60 (d, J = 8.00 Hz, 4H, ArH), 7.71 (d, J = 8.00 Hz, 4H, ArH).
^{13}C NMR ($CDCl_3$): δ −0.17 (3C, $SiMe_3$), −0.06 (6C, $2SiMe_3$), −0.02 (6C, $2SiMe_3$), 34.35 ($C_{60}Me$), 57.95 (2C, $2C_{60}(C_\alpha)$), 60.81 (2C, $2C_{60}(C_\alpha)$), 62.22 (1C, $C_{60}(C_\alpha)$), 62.33 (1C, $C_{60}(CMe)$), 95.35 (1C, C≡CSi), 95.45 (2C, 2C≡CSi), 95.47 (2C, 2C≡CSi), 104.07 (1C, C≡CSi), 104.36 (2C, 2C≡CSi),

104.51 (2C, 2C≡CSi), 122.04 (1C, Ar), 122.79 (2C, Ar), 122.95 (2C, Ar), 127.92 (4C, Ar), 128.46 (4C, Ar), 129.54 (2C, Ar), 131.78 (2C, Ar), 132.34 (4C, Ar), 132.62 (4C, Ar), 137.93, 139.58, 142.44, 142.48, 143.50, 143.66, 143.92, 144.12, 144.30, 144.35, 144.45, 144.61, 145.25, 145.47, 147.10, 147.28, 147.30, 147.82, 148.19, 148.26, 148.37, 148.47, 148.71, 148.75, 148.82, 151.31, 152.37, 156.61, 160.64.

化合物１２は、室温で橙色粉末、固体の状態では空気中，室温で安定であった。

また、化合物１２のクロロホルム溶液にゆっくりとメタノールを拡散することで、Ｘ線結晶構造解析に適する赤色単結晶を得ることができた。そして、得られた化合物１２の結晶の結晶学的データは以下のとおりであった。

晶系：triclinic、　空間群：P -1

a, Å　14.449

b, Å　17.506

c, Å　23.235

α, deg　103.57

β, deg　100.73

γ, deg　105.18

体積　V, Å3　5318

ユニットセル中の分子の数　Z,　2

温度,　K　153(2)

結晶の大きさ, mm　0.68 x 0.32 x 0.12

独立な反射の数　16452

パラメータ数　1135

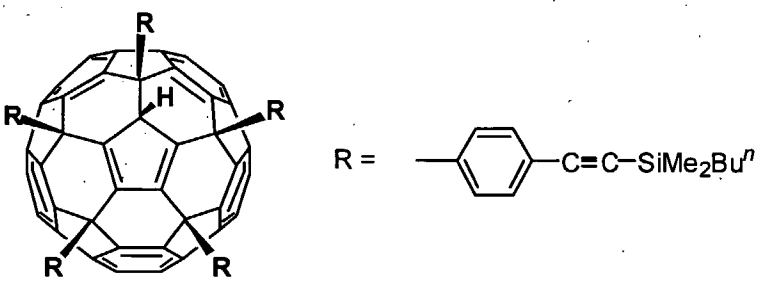
R1, wR2 (all data)　0.2962, 0.4836

R, Rw (I>2.0s(I))　0.1777, 0.4183

GOF on F2 1.304

化合物１２のＸ線構造解析を行ったところ、その構造は、図５のとおりであった。図５によって、化合物１２が結晶中で層構造を持つことを確認できた。

[実施例６] 下記式（１３）で表される化合物



（１３）

０℃で１－ブロモ－４－エチニルベンゼン（３８２ｍｇ，２．０ｍｍｏｌ）のＴＨＦ溶液（１５ｍＬ）にｉ－プロピルマグネシウムブロミド（０．６７Ｍ／ＴＨＦ溶液，３．１０ｍＬ，２．１ｍｍｏｌ）を滴下した。混合液を２０分間攪拌した後、氷水バスを外した。室温で１０分間攪拌した後、ｎ－ブチルジメチルシリルクロライド（０．６９ｍＬ，４．０ｍｍｏｌ）を加えた。２時間攪拌した後、飽和塩化アンモニウム溶液（５ ｍＬ）で反応を停止した。反応混合物を酢酸エチルで抽出し、濃縮した後にフラッシュカラムクロマトグラフィにより精製し、（４－ブロモフェニルエチニル）－ｎ－ブチルジメチルシラン（５３０ｍｇ，単離収率９０％）を得た。

得られた（４－ブロモフェニルエチニル）－ｎ－ブチルエチニルシラン（２９５ｍｇ，１．０ｍｍｏｌ）のＴＨＦ溶液（４ｍＬ）を削状マグネシウム（２６ｍｇ，１．１ｍｍｏｌ）のＴＨＦ懸濁液（２ｍＬ）に滴下した。混合液を室温で３時間攪拌した後に、臭化銅(I)ジメチルスルフィド錯体（２２５ｍｇ，１．１ｍｍｏｌ）を加え、有機銅試薬を調製した。１０分間攪拌した後に、C_{60}（３６ｍＬ，０．０５ｍｍｏｌ）の１，２－ジクロロベンゼン溶液（１０ｍＬ）を一気

に加えた。２時間攪拌した後に，飽和塩化アンモニウム溶液（０．０５ｍＬ）で反応を停止した。反応混合物をトルエン(１０ｍＬ)で希釈し、シリカゲルカラムを通して銅塩を除いた。ろ液を濃縮し、分取ＧＰＣで精製することで、化合物１３（７８ｍｇ，単離収率８７％）を得た。なお、本明細書中、Ｂｕはブチルを示す。

得られた化合物１３のＮＭＲデータは以下のとおりであった。

^{1}H NMR ($CDCl_3$): δ 0.21 (s, 6H, $SiMe_2$), 0.24 (s, 12H, $2SiMe_2$), 0.26 (s, 12H, $2SiMe_2$), 0.73 (m, 10H, $5SiCH_2$), 0.93 (m, 15H, $5CH_2CH_3$), 1.40 (m, 20H, $10CH_2$), 5.22 (s, 1H, $C_{60}H$), 7.28 (s, 4H, ArH), 7.32 (d, J = 8.55 Hz, 4H, ArH), 7.46 (d, J = 8.55 Hz, 4H, ArH), 7.48 (d, J = 8.55 Hz, 4H, ArH), 7.68 (d, J = 8.55 Hz, 4H, ArH). ^{13}C NMR ($CDCl_3$): δ -1.73 (6C, $3SiMe_2$), 1.01 (4C, $2SiMe_2$), 13.84 (5C, $5SiCH_2$), 15.84 (3C, $3CH_2CH_3$), 15.86 (2C, $2CH_2CH_3$), 26.02 (5C, $5CH_2$), 26.25 (3C, $3CH_2$), 26.27 (2C, $2CH_2$), 58.60 (2C, $2C_{60}(C_\alpha)$), 58.72 (1C, $C_{60}(C_\alpha)$), 60.73 (2C, $2C_{60}(C_\alpha)$), 62.87 (1C, $C_{60}(CH)$), 94.74 (2C, 2C≡CSi), 94.77 (1C, C≡CSi), 94.94 (2C, 2C≡CSi), 104.56 (1C, C≡CSi), 104.78 (2C, 2C≡CSi), 104.86 (2C, 2C≡CSi), 122.45 (1C, Ar), 122.70 (2C, Ar), 122.97 (2C, Ar), 127.34 (2C, Ar), 127.64 (4C, Ar), 127.66 (4C, Ar), 132.42 (4C, Ar), 132.55 (2C, Ar), 132.65 (4C, Ar), 139.55, 139.57, 143.24, 143.43, 144.11, 144.23, 144.30, 144.41, 145.13, 145.38, 145.47, 145.61, 145.67, 146.89, 147.07, 147.16, 147.27, 147.74, 148.10, 148.14, 148.25, 148.38, 148.67, 148.77, 148.80, 150.90, 151.81, 152.46, 155.54.

化合物１３は、室温で橙色粉末。固体の状態では空気中、室温で安定であった。

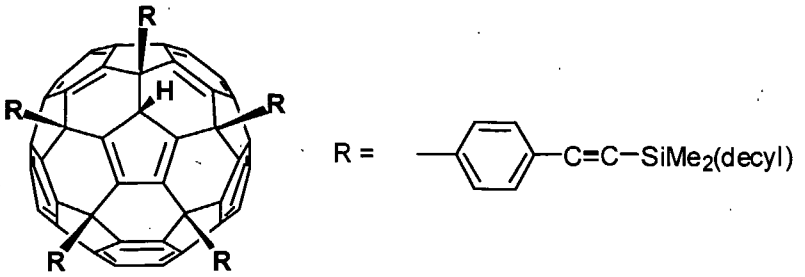
化合物１３のトルエン溶液にゆっくりとエタノールを拡散することで、Ｘ線結晶構造解析に適する橙色単結晶を得た。得られた化合物１３の結晶の結晶学的デ

ータは以下のとおりであった。

晶系：monoclinic、	空間群：P 21/n
a, Å	18.564
b, Å	17.636
c, Å	32.451
α, deg	90.000
β, deg	99.671
γ, deg	90.000
体積 V, Å3	10473(4)
ユニットセル中の分子の数 Z,	4
温度, K	153(2)
結晶の大きさ, mm	0.75 x 0.45 x 0.20
独立な反射の数	17181
パラメータ数	1107
R1, wR2 (all data)	0.2769, 0.5134
R, Rw (I>2.0s(I))	0.1877, 0.4567
GOF on F2	1.701

化合物１３の結晶をＸ線構造解析を行ったところ、その構造は、図６に示すとおりであった。

［実施例７］下記式（１４）で表される化合物



（１４）

０℃で１－ブロモ－４－エチニルベンゼン（３８２ｍｇ，２．０ｍｍｏｌ）のＴＨＦ溶液（１５ｍＬ）にｉ－プロピルマグネシウムブロミド（０．６７Ｍ／ＴＨＦ溶液，３．１０ｍＬ，２．１ｍｍｏｌ）を滴下した。混合液を２０分間攪拌した後，氷水バスを外した。室温で１０分間攪拌した後、ｎ－デシルジメチルシリルクロライド（１．５ｍＬ，４．０ｍｍｏｌ）を加えた。２時間攪拌した後、飽和塩化アンモニウム溶液（５ｍＬ）で反応を停止した。反応混合物を酢酸エチルで抽出し，濃縮した後にフラッシュカラムクロマトグラフィにより精製し，無色液体の（４－デシルフェニルエチニル）－ｎ－ブチルジメチルシラン（６４６ｍｇ，単離収率８５％）を得た．

得られた（４－デシルフェニルエチニル）－ｎ－ブチルジメチルシラン（５２９ｍｇ，１．３ｍｍｏｌ））のＴＨＦ溶液（４ｍＬ）を削状マグネシウム（３２ｍｇ，１．３ｍｍｏｌ）のＴＨＦ懸濁液（２ｍＬ）に滴下した．混合液を室温で３時間攪拌した後に，臭化銅(I)ジメチルスルフィド錯体（２８７ｍｇ，１．４ｍｍｏｌ）を加え、有機銅試薬を調製した。１０分間攪拌した後に，C_{60}（５０ｍＬ，０．０７ｍｍｏｌ）の１，２－ジクロロベンゼン溶液（１０ｍＬ）を一気に加えた。２時間攪拌した後に、飽和塩化アンモニウム溶液（０．０５ｍＬ）で反応を停止した。反応混合物をトルエン（１０ｍＬ）で希釈し，シリカゲルカラムを通して銅塩を除いた。ろ液を濃縮し，分取ＧＰＣで精製することで，化合物１４（１５３ｍｇ，単離収率９３％）を得た．

得られた化合物１４のＮＭＲデータは以下のとおりであった。

^{1}H NMR ($CDCl_3$): δ 0.21 (s, 6H, $SiMe_2$), 0.24 (s, 12H, $2SiMe_2$), 0.26 (s,

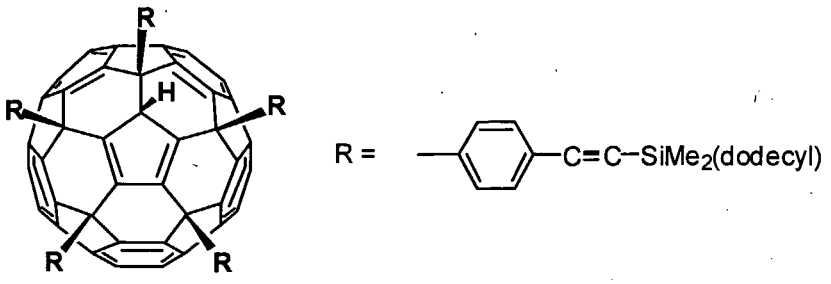
12H, $2SiMe_2$), 0.73 (m, 10H, $5SiCH_2$), 0.86 (m, 15H, $5CH_2CH_3$), 1.20-1.50 (m, 100H, $50CH_2$), 5.22 (s, 1H, $C_{60}H$), 7.29 (s, 4H, ArH), 7.31 (d, J = 8.00 Hz, 4H, ArH), 7.45 (d, J = 8.00 Hz, 4H, ArH), 7.49 (d, J = 8.00 Hz, 4H, ArH), 7.68 (d, J = 8.00 Hz, 4H, ArH). ^{13}C NMR ($CDCl_3$): δ -1.72 (10C, $5SiMe_2$), 14.13 (5C, $5SiCH_2$), 16.09 (5C, $5CH_2CH_3$), 22.69 (5C, $5CH_2$), 23.78 (5C, $5CH_2$), 29.32 (m, 10C, $10CH_2$), 29.66 (m, 20C, $20CH_2$), 31.91 (5C, $5CH_2$), 33.29 (5C, $5CH_2$), 58.60 (2C, $2C_{60}(C_\alpha)$), 58.72 (1C, $C_{60}(C_\alpha)$), 60.73 (2C, $2C_{60}(C_\alpha)$), 62.86 (1C, $C_{60}(CH)$), 94.75 (2C, 2C≡CSi), 94.96 (3C, 3C≡CSi), 104.54 (1C, C≡CSi), 104.75 (2C, 2C≡CSi), 104.83 (2C, 2C≡CSi), 122.46 (1C, Ar), 122.71 (2C, Ar), 122.98 (2C, Ar), 127.32 (2C, Ar), 127.61 (4C, Ar), 127.63 (4C, Ar), 132.43 (4C, Ar), 132.54 (2C, Ar), 132.65 (4C, Ar), 139.56, 143.25, 143.43, 144.11, 144.22, 144.24, 144.30, 144.25, 144.30, 144.41, 145.13, 145.36, 145.47, 145.61, 145.69, 146.89, 147.09, 147.17, 147.28, 147.75, 148.11, 148.16, 148.26, 148.40, 148.68, 148.79, 148.82, 150.91, 151.83, 152.48, 155.54.

化合物１４は、室温で橙色粘重な固体。固体の状態では空気中，室温で安定であった

また、化合物１４についてＤＳＣ測定を行ったところ、その測定結果は、図７に示すとおりであった。

図７によって、化合物１４の誘導体は１０２ ℃と１１０ ℃に相転移を持ち、１１０℃以下で中間相を示すことが確認された。

［実施例８］下記式（１５）で表される化合物



（１５）

０℃で１－ブロモ－４－エチニルベンゼン（３８２ｍｇ，２．０ｍｍｏｌ）のＴＨＦ溶液（１５ｍＬ）にｉ－プロピルマグネシウムブロミド（０．６７Ｍ／ＴＨＦ溶液，３．１０ｍＬ，３．１ｍｍｏｌ）を滴下した。混合液を２０分間攪拌した後，氷水バスを外した。室温で１０分間攪拌した後、ｎ－ドデシルジメチルシリルクロライド（１．５ｍＬ，４．０ｍｍｏｌ）を加えた。２時間攪拌した後，飽和塩化アンモニウム溶液（５ｍＬ）で反応を停止した。反応混合物を酢酸エチルで抽出し、濃縮した後にフラッシュカラムクロマトグラフィにより精製し、無色液体の（４－ドデシルフェニルエチニル）－ｎ－ブチルジメチルシラン（６２７ｍｇ，単離収率７７％）を得た。

得られた（４－ドデシルフェニルエチニル）－ｎ－ブチルジメチルシラン（４９２ｍｇ，１．３ｍｍｏｌ））のＴＨＦ溶液（４ｍＬ）を削状マグネシウム（３２ｍｇ，１．３ｍｍｏｌ）のＴＨＦ懸濁液（２ｍＬ）に滴下した。混合液を室温で３時間攪拌した後に，臭化銅(I)ジメチルスルフィド錯体（２８７ｍｇ，１．４ｍｍｏｌ）を加え、有機銅試薬を調製した。１０分間攪拌した後に，C_{60}（５０ｍＬ，０．０７ｍｍｏｌ）の１，２－ジクロロベンゼン溶液（１０ｍＬ）を一気に加えた。２時間攪拌した後に，飽和塩化アンモニウム溶液（０．０５ｍＬ）で反応を停止した。反応混合物をトルエン（１０ｍＬ）で希釈し、シリカゲルカラムを通して銅塩を除いた。ろ液を濃縮し、分取ＧＰＣで精製することで、化合物１５（１３３ｍｇ，単離収率８６％）を得た.

得られた化合物１５のＮＭＲデータは以下のとおりであった。

^{1}H NMR ($CDCl_3$): δ 0.22 (s, 6H, $SiMe_2$), 0.25 (s, 12H, $2SiMe_2$), 0.27 (s,

12H, $2SiMe_2$), 0.73 (m, 10H, $5SiCH_2$), 0.85 (m, 15H, $5CH_2CH_3$), 1.26-1.56 (m, 80H, $40CH_2$), 5.22 (s, 1H, $C_{60}H$), 7.29 (s, 4H, ArH), 7.32 (d, J = 8.00 Hz, 4H, ArH), 7.45 (d, J = 8.00 Hz, 4H, ArH), 7.49 (d, J = 8.00 Hz, 4H, ArH), 7.68 (d, J = 8.00 Hz, 4H, ArH). ^{13}C NMR ($CDCl_3$): δ -1.74 (4C, $2SiMe_2$), -1.73 (4C, $2SiMe_2$), -1.71 (2C, $SiMe_2$), 14.13 (5C, $5SiCH_2$), 16.08 (1C, CH_2CH_3), 16.12 (4C, $4CH_2CH_3$), 22.69 (5C, $5CH_2$), 23.76 (3C, $3CH_2$), 23.79 (2C, $2CH_2$), 29.32 (m, 10C, $10CH_2$), 29.66 (m, 10C, $10CH_2$), 31.90 (5C, $5CH_2$), 33.29 (5C, $5CH_2$), 58.58 (2C, 2C60(Cα)), 58.71 (1C, C60(Cα)), 60.72 (2C, 2C60(Cα)), 62.85 (1C, C60(CH)), 94.75 (2C, 2C≡CSi), 94.77 (1C, C≡CSi), 94.96 (2C, 2C≡CSi), 104.55 (1C, C≡CSi), 104.76 (2C, 2C≡CSi), 104.84 (2C, 2C≡CSi), 122.45 (1C, Ar), 122.70 (2C, Ar), 122.97 (2C, Ar), 127.31 (2C, Ar), 127.60 (4C, Ar), 127.63 (4C, Ar), 132.42 (4C, Ar), 132.54 (2C, Ar), 132.65 (4C, Ar), 139.54, 139.56, 143.23, 143.42, 144.10, 144.22, 144.23, 144.30, 144.40, 145.12, 145.36, 145.47, 145.60, 145.67, 146.88, 147.07, 147.15, 147.26, 147.74, 148.09, 148.14, 148.24, 148.38, 148.66, 148.77, 148.80, 150.90, 151.81, 152.46, 155.52.

化合物１５は室温で橙色粘重な固体であった。また、固体の状態では空気中、室温で安定であった。

また、化合物１５についてＤＳＣ測定を行ったところ、その測定結果は、図８に示すとおりであった。

図８によって、化合物１５の誘導体は１３１℃以下で中間相を示すことが確認された。

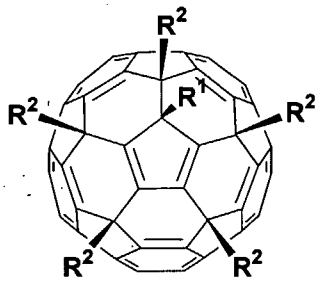
産業上の利用可能性

本発明で得られたフラーレン誘導体は、たとえば、フラーレン骨格の間に有機基が入らない層状の結晶構造を有する規則性の高い秩序構造を有し、柱状構造よりも等方相への転移温度が高く安定であり、液晶材料として有用である。また、

本発明で得られたフラーレン誘導体は、たとえば、空気中で安定であることから、電子伝導材料や、光機能材料として用いることができる。

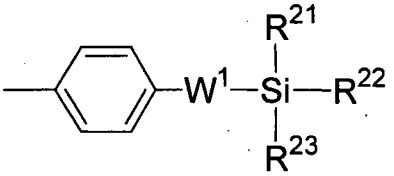
請 求 の 範 囲

1．下記式（1）

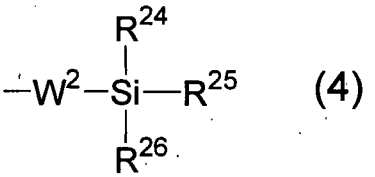


（1）

［式中、R^1は置換基を有してもよい有機基または水素原子であり、
R^2はそれぞれ独立して下記式（3）または下記式（4）で表される基



(3)



(4)

（式中、W^1はC_2～C_{12}のアルキニレンであり、このアルキニレンにおいて任意の－CH_2－は－O－、－S－、－C（＝O）O－、もしくは－O－C（＝O）－で置き換えられてもよく、W^2は、単結合、C_1～C_{11}のアルキレン、C_2～C_{12}のアルケニレン、またはC_2～C_{12}のアルキニレンであり、これらのアルキレン、アルケニレンまたはアルキニレンにおいて任意の－CH_2－は－O－、－S－、－C（＝O）O－、もしくは－O－C（＝O）－で置き換えられてもよく、R^{21}～R^{25}はそれぞれ独立に置換基を有してもよいC_1～C_{20}アルキル基、置換基を有してもよいC_2～C_{15}アルケニル基または置換基を有してもよいC_2～C_{15}アルキニル基を示し、R^{26}は置換基を有してもよいC_4～C_{20}アルキル基、置換基を有してもよいC_4～C_{15}アルケニル基または置換基を有してもよいC_4～C_{15}アルキニル基を示す。）
である。］

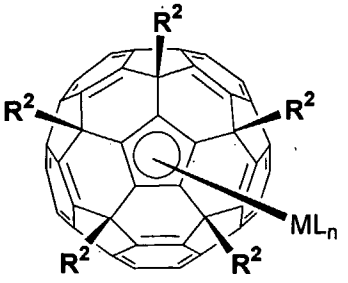
で表されるフラーレン誘導体。

2．R^1は、置換基が導入されてもよいC_1～C_{20}炭化水素基、置換基が導入されてもよいC_1～C_{20}アルコキシ基、置換基が導入されてもよいC_6～C_{20}アリールオキシ基、置換基が導入されてもよいアミノ基、置換基が導入されてもよいシリル基、置換基が導入されてもよいアルキルチオ基（－SY^1、式中、Y^1は置換基が導入されてもよいC_1～C_{20}アルキル基を示す。）、置換基が導入されてもよいアリールチオ基（－SY^2、式中、Y^2は置換基が導入されてもよいC_6～C_{18}アリール基を示す。）、置換基が導入されてもよいアルキルスルホニル基（－SO_2Y^3：式中、Y^3は置換基が導入されてもよいC_1～C_{20}アルキル基を示す。）、置換基が導入されてもよいアリールスルホニル基（－SO_2Y^4、式中、Y^4は置換基が導入されてもよいC_6～C_{18}アリール基を示す。）である、請求項１に記載のフラーレン誘導体。

3．R^1は、置換基を有してもよいC_1～C_{10}アルキル基、置換基を有してもよいC_1～C_{10}アルケニル基、または、置換基を有してもよいC_1～C_{10}アルキニル基である、請求項１に記載のフラーレン誘導体。

4．R^1は、エステル基、カルボキシル基、アミド基、アルキン基、トリメチルシリル基、トリメチルシリルエチニル基、アリール基、アミノ基、ホスホニル基、チオ基、カルボニル基、ニトロ基、スルホ基、イミノ基、ハロゲノ基およびアルコキシ基からなる群から選ばれる１以上の置換基を有する、請求項１～３のいずれかに記載のフラーレン誘導体。

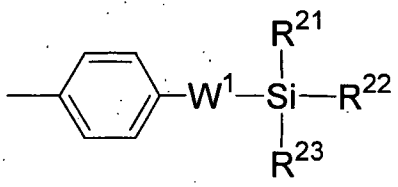
5．下記式（２）



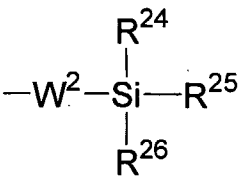
(2)

[式中、R^1は置換基を有してもよい有機基または水素原子であり、

R^2はそれぞれ独立して下記式（3）または下記式（4）で表される基



(3)



(4)

（式中、W^1はC_2～C_{12}のアルキニレンであり、このアルキニレンにおいて任意の－CH_2－は－O－、－S－、－C（＝O）O－、もしくは－O－C（＝O）－で置き換えられてもよく、W^2は、単結合、C_1～C_{11}のアルキレン、C_2～C_{12}のアルケニレン、またはC_2～C_{12}のアルキニレンであり、これらのアルキレン、アルケニレンまたはアルキニレンにおいて任意の－CH_2－は－O－、－S－、－C（＝O）O－、もしくは－O－C（＝O）－で置き換えられてもよく、R^{21}～R^{25}はそれぞれ独立に置換基を有してもよいC_1～C_{20}アルキル基、置換基を有してもよいC_2～C_{15}アルケニル基または置換基を有してもよいC_2～C_{15}アルキニル基を示し、R^{26}は置換基を有してもよいC_4～C_{20}アルキル基、置換基を有してもよいC_4～C_{15}アルケニル基または置換基を有してもよいC_4～C_{15}アルキニル基を示す。）

である。]

で表されるフラーレン誘導体。

6．Mが遷移金属である、請求項５に記載のフラーレン誘導体。

7．Mが8～10族の遷移金属である、請求項５に記載のフラーレン誘導体。

８．MがFe、Ruまたは0sであり、ｎが０～５の整数であり、Ｌがハロゲン原子、アルコキシ基、アルキル基、アルキン基またはシクロペンタジエニル基である、請求項５に記載のフラーレン誘導体。

９．W^1が－Ｃ≡Ｃ－である、請求項１～８に記載のフラーレン誘導体。

１０．W^2が単結合、C_1～C_4のアルキレン、C_2～C_4のアルケニレン、またはC_2～C_4のアルキニレンである、請求項１～８に記載のフラーレン誘導体。

１１．R^{21}、R^{22}、R^{24}およびR^{25}がメチル基である、請求項１～１０のいずれかに記載のフラーレン誘導体。

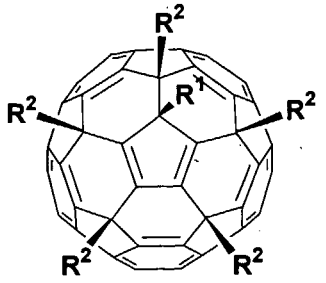
１２．請求項１～１１に記載のフラーレン誘導体であって、結晶状態において層状の構造を有することを特徴とするフラーレン誘導体。

１３．請求項１～１１に記載のフラーレン誘導体であって、液晶状態において層状の構造を有することを特徴とするフラーレン誘導体。

１４．中間相を有する、請求項１～１３に記載のフラーレン誘導体。

１５．請求項１～１４のいずれかに記載のフラーレン誘導体を含み、中間相を有する組成物。

１６．下記式（１）



（1）

［式中、R^1は置換基を有してもよい有機基または水素原子であり、
R^2はそれぞれ独立して、置換基が導入されてもよいC_1～C_{20}炭化水素基、置換基が導入されてもよいC_1～C_{20}アルコキシ基、置換基が導入されてもよいC_6～C_{20}アリールオキシ基、置換基が導入されてもよいアミノ基、置換基が導入されてもよいシリル基、置換基が導入されてもよいアルキルチオ基（－SY^1、式中、Y^1は置換基が導入されてもよいC_1～C_{20}アルキル基を示す。）、置換基が導入されてもよいアリールチオ基（－SY^2、式中、Y^2は置換基が導入されてもよいC_6～C_{18}アリール基を示す。）、置換基が導入されてもよいアルキルスルホニル基（－SO_2Y^3：式中、Y^3は置換基が導入されてもよいC_1～C_{20}アルキル基を示す。）、置換基が導入されてもよいアリールスルホニル基（－SO_2Y^4、式中、Y^4は置換基が導入されてもよいC_6～C_{18}アリール基を示す。）である。］
で表されるフラーレン誘導体であって、結晶状態または液晶状態において層状の構造を有することを特徴とするフラーレン誘導体。

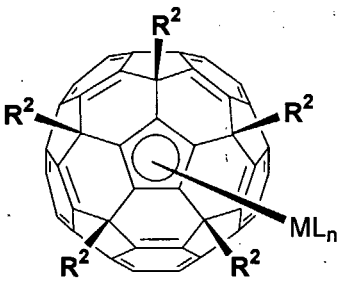
１７．R^1は、置換基が導入されてもよいC_1～C_{20}炭化水素基、置換基が導入されてもよいC_1～C_{20}アルコキシ基、置換基が導入されてもよいC_6～C_{20}アリールオキシ基、置換基が導入されてもよいアミノ基、置換基が導入されてもよいシリル基、置換基が導入されてもよいアルキルチオ基（－SY^1、式中、Y^1は置換基が導入されてもよいC_1～C_{20}アルキル基を示す。）、置換基が導入されてもよいアリールチオ基（－SY^2、式中、Y^2は置換基が導入されてもよいC_6～C_{18}アリール基を示す。）、置換基が導入されてもよいアルキルスルホニ

ル基（－SO_2Y^3：式中、Y^3は置換基が導入されてもよいC_1～C_{20}アルキル基を示す。）、置換基が導入されてもよいアリールスルホニル基（－SO_2Y^4、式中、Y^4は置換基が導入されてもよいC_6～C_{18}アリール基を示す。）である、請求項１６に記載のフラーレン誘導体。

１８．R^1は、置換基を有してもよいC_1～C_{10}アルキル基、置換基を有してもよいC_1～C_{10}アルケニル基、または、置換基を有してもよいC_1～C_{10}アルキニル基である、請求項１６に記載のフラーレン誘導体。

１９．R^1は、エステル基、カルボキシル基、アミド基、アルキン基、トリメチルシリル基、トリメチルシリルエチニル基、アリール基、アミノ基、ホスホニル基、チオ基、カルボニル基、ニトロ基、スルホ基、イミノ基、ハロゲノ基およびアルコキシ基からなる群から選ばれる１以上の置換基を有する、請求項１６～１８のいずれかに記載のフラーレン誘導体。

２０．下記式（２）



（２）

（式中、R^2はそれぞれ独立して、置換基が導入されてもよいC_1～C_{20}炭化水素基、置換基が導入されてもよいC_1～C_{20}アルコキシ基、置換基が導入されてもよいC_6～C_{20}アリールオキシ基、置換基が導入されてもよいアミノ基、置換基が導入されてもよいシリル基、置換基が導入されてもよいアルキルチオ基（－SY^1、式中、Y^1は置換基が導入されてもよいC_1～C_{20}アルキル基を示す。）、置換基が導入されてもよいアリールチオ基（－SY^2、式中、Y^2は置換基が導入されてもよいC_6～C_{18}アリール基を示す。）、置換基が導入されて

もよいアルキルスルホニル基（－SO_2Y^3：式中、Y^3は置換基が導入されてもよいC_1～C_{20}アルキル基を示す。）、置換基が導入されてもよいアリールスルホニル基（－SO_2Y^4、式中、Y^4は置換基が導入されてもよいC_6～C_{18}アリール基を示す。）であり、Mは金属原子であり、LはMの配位子であり、nはLの数である。）

で表されるフラーレン誘導体であって、結晶状態または液晶状態において層状の構造を有することを特徴とするフラーレン誘導体。

２１．Mが遷移金属である、請求項２０に記載のフラーレン誘導体。

２２．Mが８～１０族の遷移金属である、請求項２０に記載のフラーレン誘導体。

２３．MがFe、RuまたはOsであり、nが０～５の整数であり、Lがハロゲン原子、アルコキシ基、アルキル基、アルキン基またはシクロペンタジエニル基である、請求項２０に記載のフラーレン誘導体。

２４．R^2は置換基を有してもよいC_1～C_{10}アルキル基または置換基を有してもよいアリール基である、請求項１６～２３のいずれかに記載のフラーレン誘導体。

２５．R^2が、エステル基、カルボキシル基、アミド基、アルキン基、トリメチルシリル基、トリメチルシリルエチニル基、アリール基、アミノ基、ホスホニル基、チオ基、カルボニル基、ニトロ基、スルホ基、イミノ基、ハロゲノ基およびアルコキシ基からなる群から選ばれる１以上の置換基を有する、請求項１６～２４のいずれかに記載のフラーレン誘導体。

２６．R^2が、エステル基、アミド基、アルキン基、トリメチルシリル基、トリ

メチルシリルエチニル基およびアリール基からなる群から選ばれる１以上の置換基を有する、請求項１６～２４のいずれかに記載のフラーレン誘導体。

２７．中間相を有する、請求項１６～２６のいずれかに記載のフラーレン誘導体。

２８．請求項１６～２７のいずれかに記載のフラーレン誘導体を含み、中間相を有する組成物。

図1

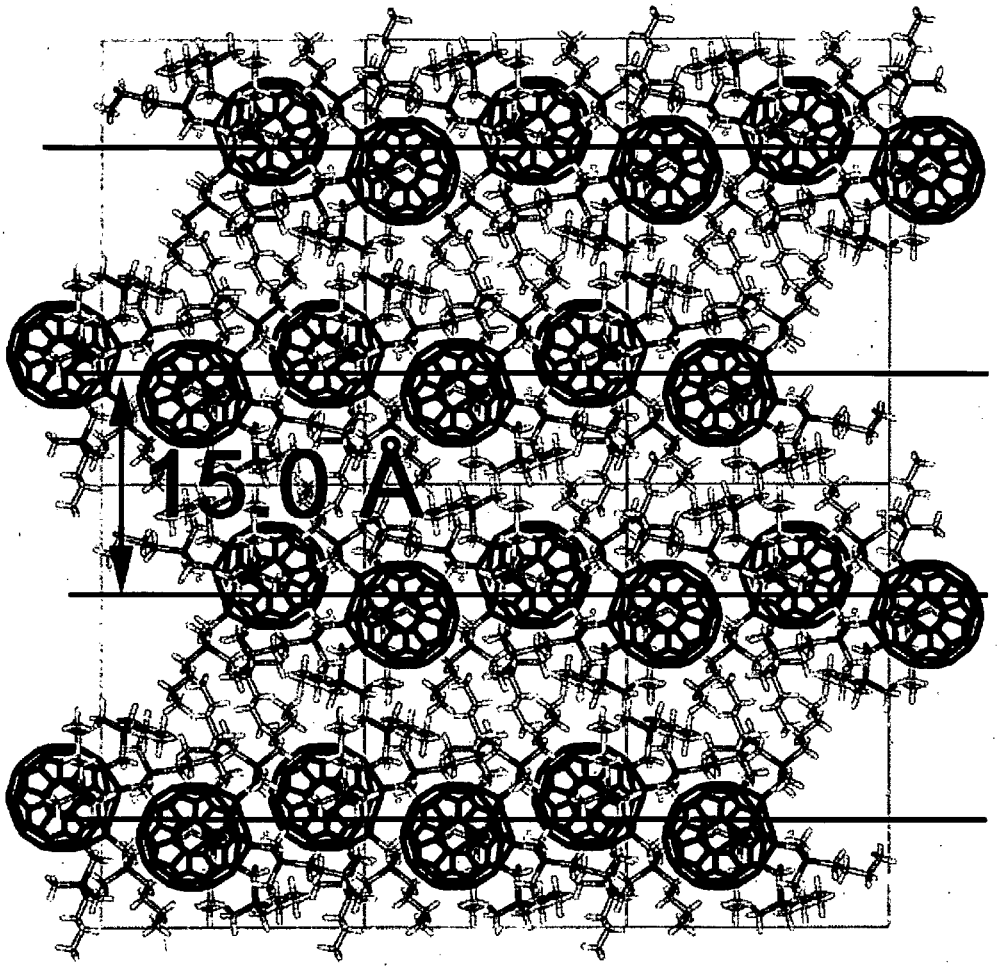


図2

b)

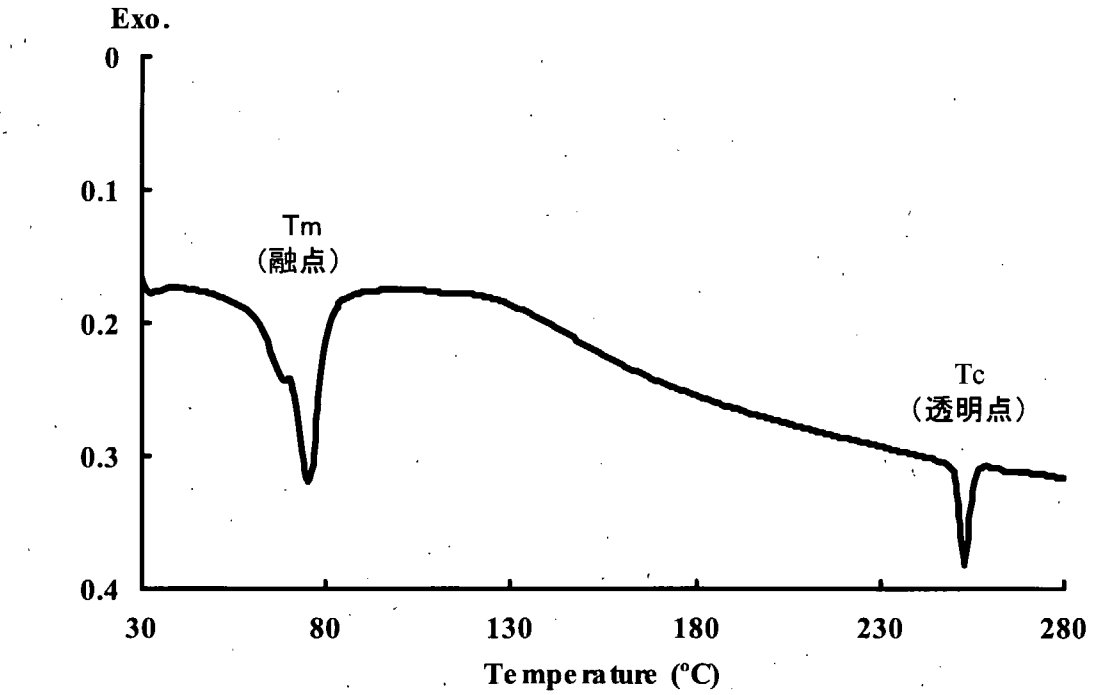


図3

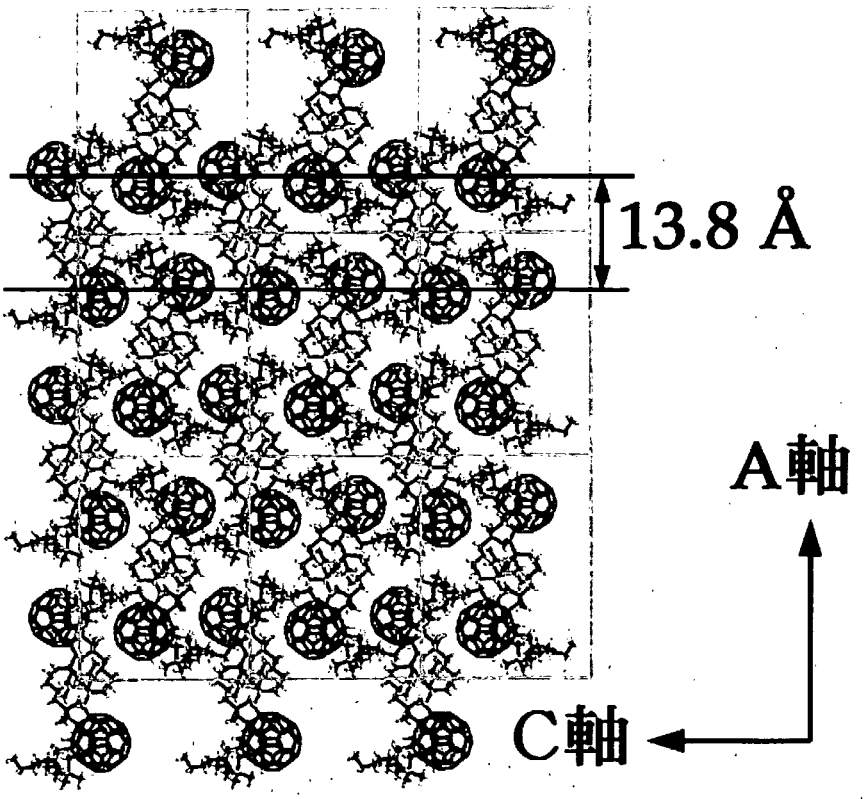


図4

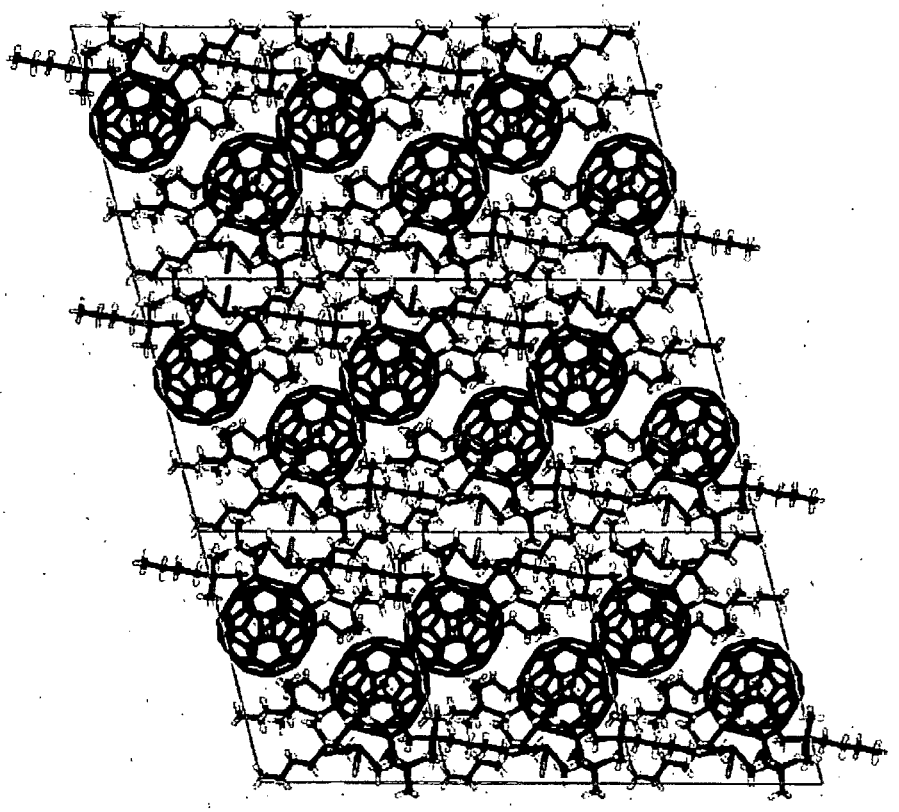


図5

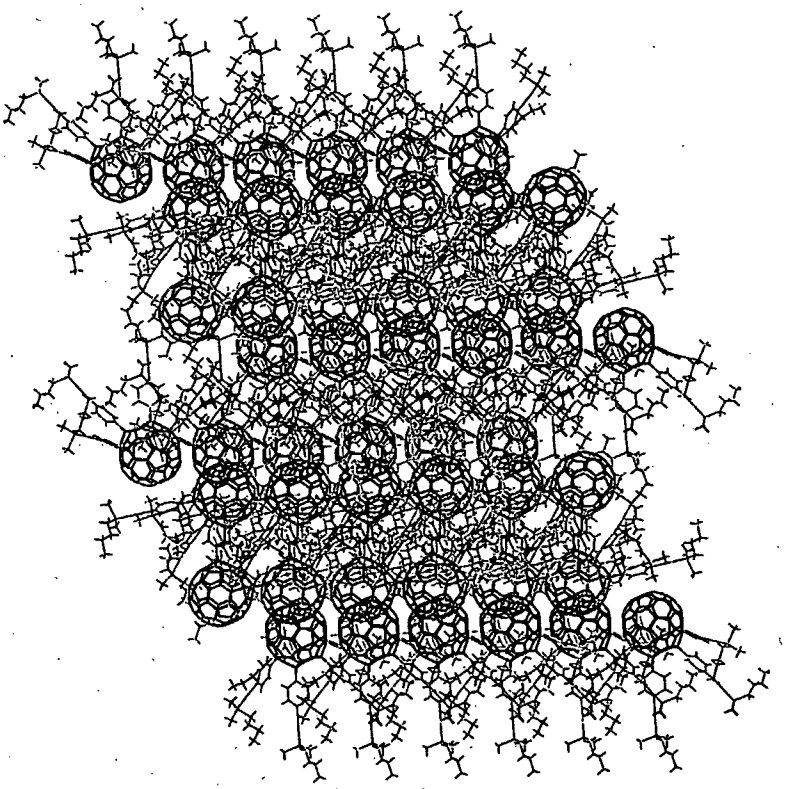


図6

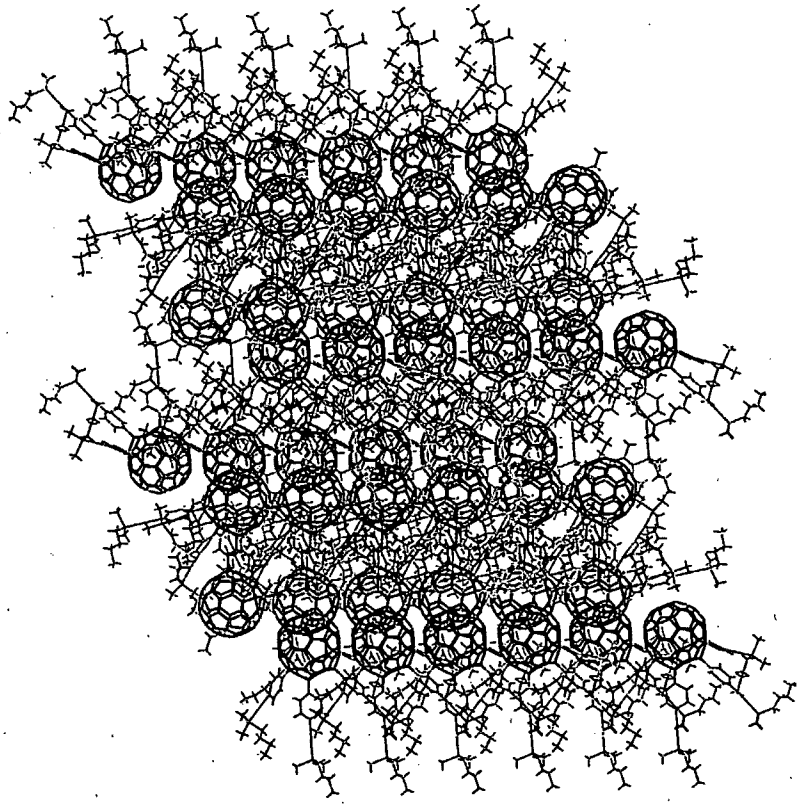


図7

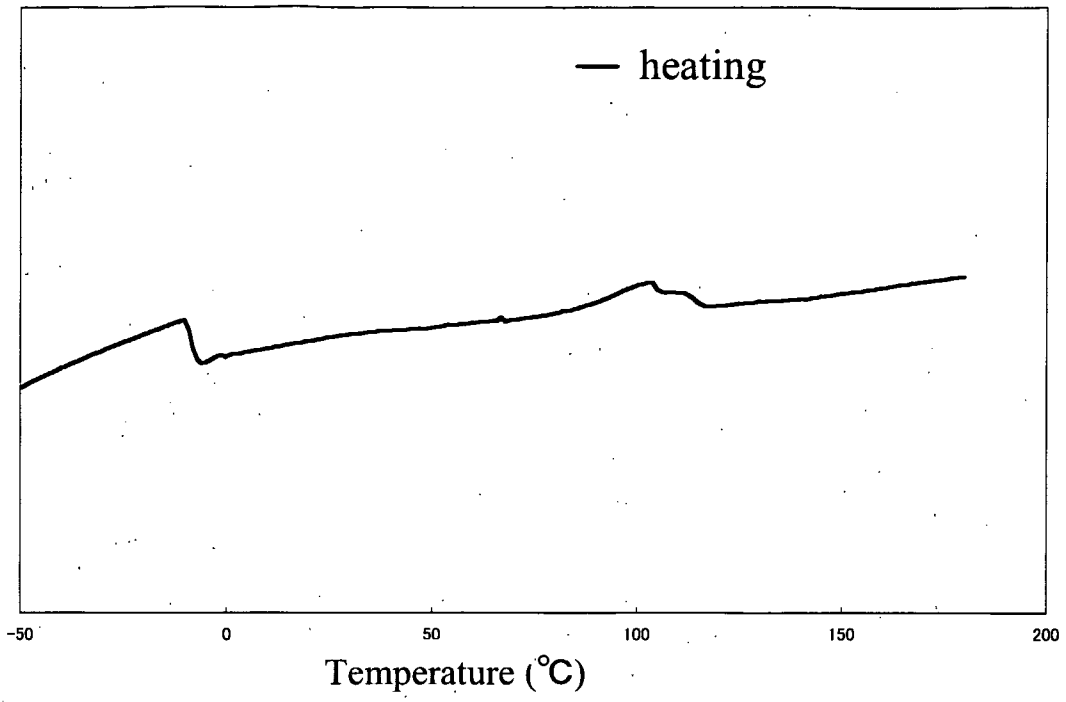
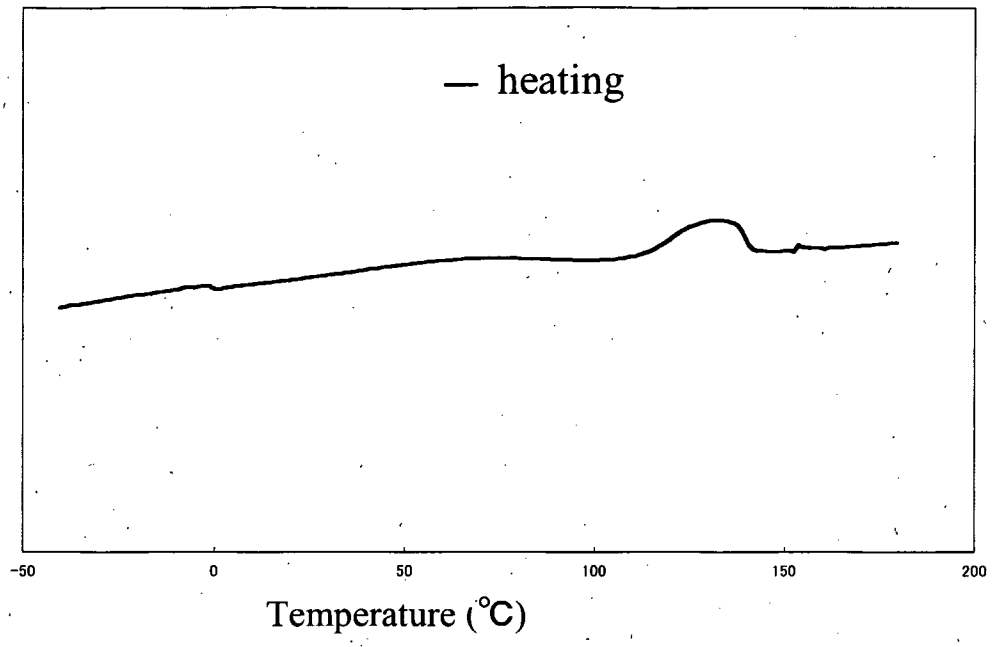


図8



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2006/322409

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
C07F7/08(2006.01)i, *C07F19/00*(2006.01)i, *C07F15/00*(2006.01)n, *C07F17/00*(2006.01)n

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)
C07F7/08, C07F19/00, C07F15/00, C07F17/00

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 1996-2007
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2007 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2007

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
CAplus(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.
A	JP 2004-155674 A (Mitsubishi Chemical Corp.), 03 June, 2004 (03.06.04), (Family: none)	1-28
A	JP 2003-212881 A (Mitsubishi Chemical Corp.), 30 July, 2003 (30.07.03), & EP 1331226 A2 & US 2003/139617 A1	1-28
A	MATSUO, Yutaka et al., Stacking of Molecules Possessing a Fullerene Apex and a Cup-Shaped Cavity Connected by a Silicon Connection, Journal of the American Chemical Society, 2004, 126(2), p.432-433	1-28

☒ 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	Date of mailing of the international search report
05 February, 2007 (05.02.07)	13 February, 2007 (13.02.07)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office Facsimile No.	Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2006/322409

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	MATSUO, Yutaka et al., Ruthenium(II) Complexes of Pentamethylated [60]Fullerene. Alkyl, Alkynyl, Chloro, Isocyanide, and Phosphine Complexes, Organometallics, 2003, 22(13), p.2554-2563	1-28
A	BIRKETT, Paul R. et al., Arylation of [60] fullerene via electrophilic aromatic substitution involving the electrophile C60Cl6: front side nucleophilic substitution of fullerenes, Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 2: Physical Organic Chemistry, 1997, (6), p.1121-1125	1-28

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2006/322409

Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. ☐ Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:

3. ☐ Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

The claimed inventions are divided into two groups:
(1) claims 1-15 relating to compounds in which R^2 is represented by the general formula (3) or (4) and
(2) claims 16-28 relating to compounds in which R^2 is widely defined and which is characterized by taking a layered state.
There is no relationship between the groups of inventions involving one or more of the same special technical features, so that the groups of inventions are not considered as being so linked as to form a single general inventive concept.

(continued to extra sheet)

1. ☒ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. ☐ As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee.
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:
4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest

the

☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, payment of a protest fee..

☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation.

☒ No protest accompanied the payment of additional search fees.

Continuation of Box No.III of continuation of first sheet(2)

Consequently, the number of claimed inventions of this international application is 2.

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２００６／３２２４０９

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　C07F7/08(2006.01)i, C07F19/00(2006.01)i, C07F15/00(2006.01)n, C07F17/00(2006.01)n

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（ＩＰＣ））

Int.Cl.　C07F7/08, C07F19/00, C07F15/00, C07F17/00

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	１９２２－１９９６年
日本国公開実用新案公報	１９７１－２００７年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２００７年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２００７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(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
A	JP 2004-155674 A（三菱化学株式会社）2004.06.03　（ファミリーなし）	1-28
A	JP 2003-212881 A（三菱化学株式会社）2003.07.30 & EP 1331226 A2 & US 2003/139617 A1	1-28

☑　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 ０５．０２．２００７	国際調査報告の発送日 １３．０２．２００７
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ） 郵便番号１００－８９１５ 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）　４Ｈ　９０４９ 本堂　裕司 電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３４４３

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	MATSUO, Yutaka et al., Stacking of Molecules Possessing a Fullerene Apex and a Cup-Shaped Cavity Connected by a Silicon Connection, Journal of the American Chemical Society, 2004, 126(2), p.432-433	1-28
A	MATSUO, Yutaka et al., Ruthenium(II) Complexes of Pentamethylated [60]Fullerene. Alkyl, Alkynyl, Chloro, Isocyanide, and Phosphine Complexes, Organometallics, 2003, 22(13), p.2554-2563	1-28
A	BIRKETT, Paul R. et al., Arylation of [60]fullerene via electrophilic aromatic substitution involving the electrophile C60Cl6: front side nucleophilic substitution of fullerenes, Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 2: Physical Organic Chemistry, 1997, (6), p.1121-1125	1-28

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２００６／３２２４０９

第Ⅱ欄　請求の範囲の一部の調査ができないときの意見（第１ページの２の続き）

法第8条第3項（ＰＣＴ17条(2)(a)）の規定により、この国際調査報告は次の理由により請求の範囲の一部について作成しなかった。

１．☐ 請求の範囲＿＿＿＿＿＿＿＿ は、この国際調査機関が調査をすることを要しない対象に係るものである。
つまり、

２．☐ 請求の範囲＿＿＿＿＿＿＿＿ は、有意義な国際調査をすることができる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、

３．☐ 請求の範囲＿＿＿＿＿＿＿＿ は、従属請求の範囲であってＰＣＴ規則6.4(a)の第２文及び第3文の規定に従って記載されていない。

第Ⅲ欄　発明の単一性が欠如しているときの意見（第１ページの３の続き）

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるとこの国際調査機関は認めた。

請求の範囲に記載された発明はそれぞれ、

① 請求の範囲１～１５
R^2が（３）または（４）で表される化合物に関する発明

② 請求の範囲１６～２８
R^2の定義が広く、層状をなすことを特徴とする化合物に関する発明

の群に区分され、それぞれの群の間は共通する特別な技術的特徴を含む関係にないから、単一の一般的発明概念を形成するように連関しているものとは認められない。
したがって、請求の範囲に記載されている国際出願の発明の数は２である。

１．☑ 出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求の範囲について作成した。

２．☐ 追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求の範囲について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。

３．☐ 出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったので、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求の範囲のみについて作成した。

４．☐ 出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったので、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求の範囲について作成した。

追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

☐ 追加調査手数料及び、該当する場合には、異議申立手数料の納付と共に、出願人から異議申立てがあった。

☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあったが、異議申立手数料が納付命令書に示した期間内に支払われなかった。

☑ 追加調査手数料の納付を伴う異議申立てがなかった。