

(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
2010 年 8 月 12 日(12.08.2010)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2010/090178 A1

(51) 国際特許分類:

C07D 487/22 (2006.01) C07F 15/04 (2006.01)
H01L 51/42 (2006.01) C07F 15/06 (2006.01)
C07F 1/08 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2010/051409

(22) 国際出願日: 2010 年 2 月 2 日(02.02.2010)

(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 2009-023145 2009 年 2 月 3 日(03.02.2009) JP

(71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 国立大学法人信州大学(SHINSHU UNIVERSITY) [JP/JP]; 〒3908621 長野県松本市旭三丁目 1 番 1 号 Nagano (JP). トップテック・カンパニー・リミテッド(TOPTEC Co., Ltd.) [KR/KR]; 730853 慶北 龜尾市山東面鳳山里 3 6 6 Gyeonbuk (KR).

(72) 発明者: および

(75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 太田 和親(OHTA, Kazuchika) [JP/JP]; 〒3868567 長野県上田市常田 3-15-1 国立大学法人信州大学繊維学部内 Nagano (JP). 金 翼水(KIM, Ick-Soo) [KR/JP]; 〒3868567 長野県上田市常田 3-15-1 国立大学法人信州大学繊維学部内 Nagano (JP). 金 ビョン錫(KIM, Byoung-Suhk) [KR/JP]; 〒

3868567 長野県上田市常田 3-15-1 国立大学法人信州大学繊維学部内 Nagano (JP). 李在渙(LEE, Jae Hwan) [KR/KR]; 730853 慶北 龜尾市山東面鳳山里 3 6 6 トップテック・カンパニー・リミテッド内 Gyeonbuk (KR).

(74) 代理人: 松尾 誠剛, 外(MATSUO, Nobutaka et al.); 〒3990214 長野県諏訪郡富士見町落合 9 8 6 2 番地 6 0 めぶき特許事務所 Nagano (JP).

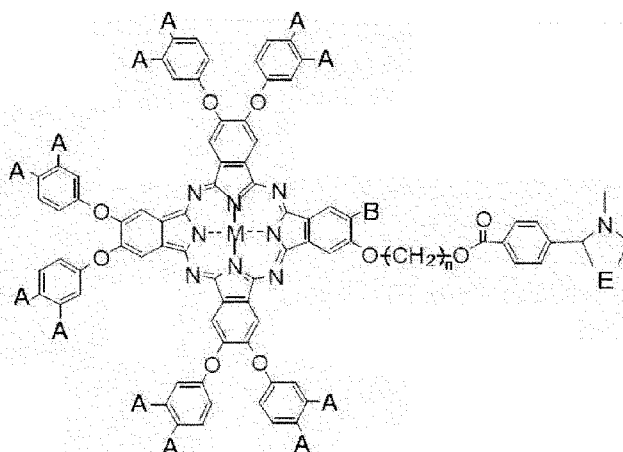
(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, 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, 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, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ,

[続葉有]

(54) Title: DONOR-ACCEPTOR COMPOUND

(54) 発明の名称: ドナー・アクセプター複合体



(1)

(57) Abstract: A donor-acceptor compound represented by general formula (1) [wherein M is Na₂, Mg, Al, Ti=O, V=O, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Pt, Au, or the like, or alternatively is free from metal; A is a straight-chain alkoxy group, a branched alkoxy group, or the like; B is a hydrogen atom or an alkoxy group; E is a fullerene such as C₆₀ or C₇₀; and n is an integer of 2 to 30]. The donor-acceptor compound can form homeotropic alignment which has little alignment defect.

(57) 要約: 本発明のドナー・アクセプター複合体は、式 1 で表される。(MはNa₂、Mg、Al、Ti=O、V=O、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Pt、Au等又はメタルフリーである。Aは直鎖構造のアルコキシ基又は分枝構造を有するアルコキシ基等である。Bは水素又はアルコキシ基である。EはC₆₀又はC₇₀等のフラーレンである。nは2以上30以下の整数である。) このため、配向欠陥がほとんどないホメオトロピック配向を形成するドナー・アクセプター複合体となる。

WO 2010/090178 A1

WO 2010/090178 A1



CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, 添付公開書類:
TD, TG).

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

明 細 書

発明の名称：ドナー・アクセプター複合体

技術分野

[0001] 本発明は、有機薄膜太陽電池の有機材料等として有用なドナー・アクセプター複合体に関する。

背景技術

[0002] 近年、環境問題への関心の高まりから、太陽電池の研究開発が盛んに行われている。この中でも、シリコン型太陽電池と比べて軽量で安価に製造でき、また材料として使用できる物質の制限がほとんどない利点があるため、有機薄膜太陽電池が特に注目されている。光電変換効率を高める観点から、有機薄膜太陽電池の有機材料にドナー・アクセプター複合体を用いた例が報告されている（非特許文献1）。

[0003] 非特許文献1記載のドナー・アクセプター複合体は、トリフェニレン誘導体とフラーレンが結合したもので、カラムナー液晶性を示す。また、有機薄膜太陽電池は電極間に有機材料を挟んで構成するが、非特許文献1記載のドナー・アクセプター複合体は、電極に対して垂直なカラム構造、すなわちホメオトロピック配向を部分的に形成する。

先行技術文献

非特許文献

[0004] 非特許文献1：R. J. Bushby、外3名、「Journal of Materials Chemistry」、2005年、第15巻、p. 4429

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] しかしながら、非特許文献1記載のドナー・アクセプター複合体は、部分的にホメオトロピック配向を形成するものの配向欠陥が存在するため、電荷移動の効率が十分でないと考えられる。したがって、配向欠陥がほとんどないホメオトロピック配向を形成するドナー・アクセプター複合体の出現が望

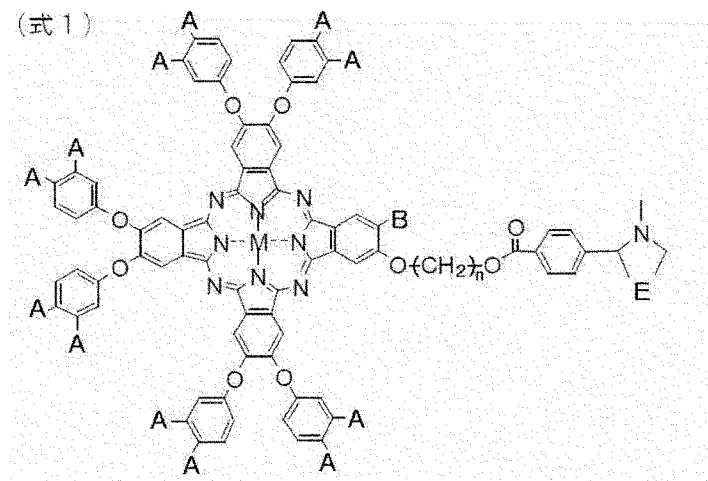
まれる。

[0006] 本発明は、このような事情に鑑みてなされたもので、配向欠陥がほとんどないホメオトロピック配向を形成するドナー・アクセプター複合体を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0007] 本発明者らは、上述した目的を達成すべく鋭意努力を重ねた結果、フタロシアニンの周辺に酸素原子を導入したある種のドナーと、フラーレンとの複合体がホメオトロピック配向を形成することを見出し、本発明を完成させるに至った。

[0008] (1) 本発明の第1の態様のドナー・アクセプター複合体は、下記の式1で表されることを特徴とする。



(Mは、 Li_2 、 Na_2 、 K_2 、 Mg 、 Al 、 Si 、 P 、 $\text{Ti}=\text{O}$ 、 $\text{V}=\text{O}$ 、 Cr 、 Mn 、 Fe 、 Co 、 Ni 、 Cu 、 Zn 、 Ga 、 Ge 、 As 、 Ru 、 Rh 、 Pd 、 Ag 、 Cd 、 In 、 Sn 、 Sb 、 Os 、 Ir 、 Pt 、 Au 、 Hg 、 Tl 、 Pb 、 UO_2 、 Zr 、 Nb 、 Mo 、 Hf 、 Ta 、 W 、 Re 及び Bi からなる群から選択される少なくとも1つ、又はメタルフリーである。Aは、直鎖構造のアルキル基、分枝構造を有するアルキル基、直鎖構造のアルコキシ基、及び分枝構造を有するアルコキシ基からなる群から選択される少なくとも1つの基である。Bは、水素及びアルコキシ基から選択される少なくとも1つの基である。Eは、 C_{60} 、 C_{70} 、 C_{74} 、 C_{76} 、 C_{78} 、 C_{80} 、 C_{82} 、 C_{84} 、 C_{86} 、 C_{88} 、

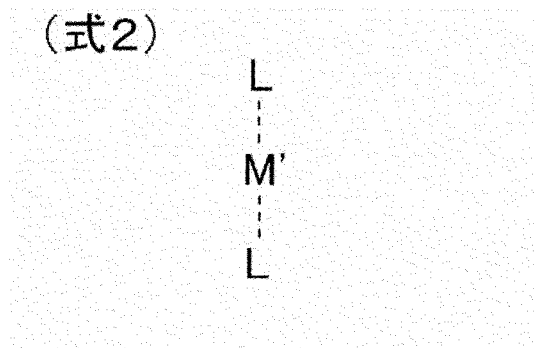
及びC₉₀からなる群から選択される少なくとも1つのフラーレンである。nは2以上30以下の整数である。)

[0009] (2) 本発明の第1の態様のドナー・アクセプター複合体においては、Aは炭素数1以上30以下のアルコキシ基であることが好ましい。

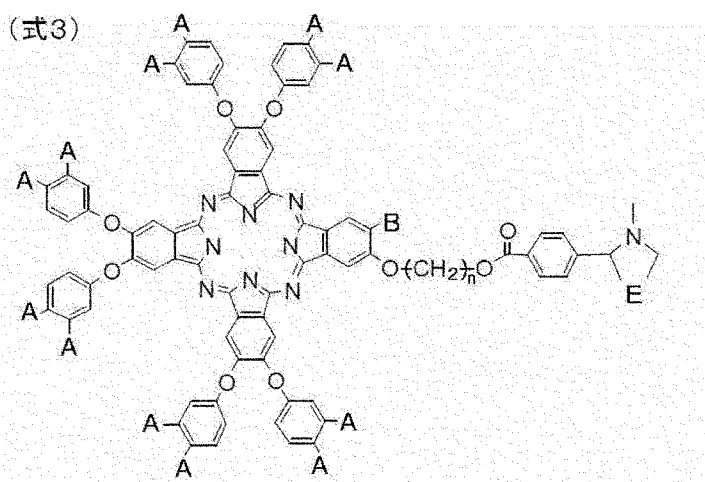
(3) 本発明の第1の態様のドナー・アクセプター複合体においては、MはCo、Ni、及びCuからなる群から選択される少なくとも1つの金属であり、Bはメトキシ基であることが好ましい。

(4) 本発明の第1の態様のドナー・アクセプター複合体においては、Bは水素であることが好ましい。

[0010] (5) 本発明の第2の態様のドナー・アクセプター複合体は、下記の式2で表されることを特徴とする。



(Lは下記の式3で表される配位子で、それぞれの配位子のフタロシアニン環の中心のN原子の1つ以上がM'に配位している。M'はLa、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb及びLuからなる群から選択される少なくとも1つの金属である。)



(Aは、直鎖構造のアルキル基、分枝構造を有するアルキル基、直鎖構造のアルコキシ基、及び分枝構造を有するアルコキシ基からなる群から選択される少なくとも1つの基である。Bは、水素及びアルコキシ基から選択される少なくとも1つの基である。Eは、 C_{60} 、 C_{70} 、 C_{74} 、 C_{76} 、 C_{78} 、 C_{80} 、 C_{82} 、 C_{84} 、 C_{86} 、 C_{88} 、及び C_{90} からなる群から選択される少なくとも1つのフラーレンである。nは2以上30以下の整数である。)

[0011] (6) 本発明の第2の態様のドナー・アクセプター複合体においては、Aは炭素数1以上30以下のアルコキシ基であることが好ましい。

(7) 本発明の第2の態様のドナー・アクセプター複合体においては、Bはメトキシ基であることが好ましい。

(8) 本発明の第2の態様のドナー・アクセプター複合体においては、Bは水素であることが好ましい。

[0012] (9) 本発明の第1及び第2の態様のドナー・アクセプター複合体においては、Aは $C_{12}H_{25}O$ であり、nは10以上12以下であることが好ましい。

(10) 本発明の第1及び第2の態様のドナー・アクセプター複合体においては、Eは C_{60} であることが好ましい。

発明の効果

[0013] 本発明のドナー・アクセプター複合体は、配向欠陥がほとんどないホメオトロピック配向を形成する。このため、有機薄膜太陽電池の有機材料として有用である。

図面の簡単な説明

[0014] [図1]実施例1～実施例3の複合体 ($M = \text{Co}$ 、 Ni 、 Cu) の全合成の経路図である。

[図2]実施例4～実施例7の複合体 ($M = \text{Co}$ 、 Ni 、 Cu 、メタルフリー) の全合成の経路図である。

[図3]実施例1～実施例3で合成した主な化合物と複合体 ($M = \text{Co}$ 、 Ni 、 Cu) の質量分析測定結果、元素分析測定結果、及び収率を示す図表である。

[図4]実施例4～実施例7で合成した主な化合物と複合体 ($M = \text{Co}$ 、 Ni 、 Cu 、メタルフリー) の質量分析測定結果、元素分析測定結果、及び収率を示す図表である。

[図5]実施例1～実施例3で合成した主な化合物と複合体 ($M = \text{Co}$ 、 Ni 、 Cu) のUV-visスペクトル測定結果を示す図表である。

[図6]実施例4～実施例7で合成した主な化合物と複合体 ($M = \text{Co}$ 、 Ni 、 Cu 、メタルフリー) のUV-visスペクトル測定結果を示す図表である。

[図7]実施例1～実施例3の複合体 ($M = \text{Co}$ 、 Ni 、 Cu) の相転移挙動を示す図である。

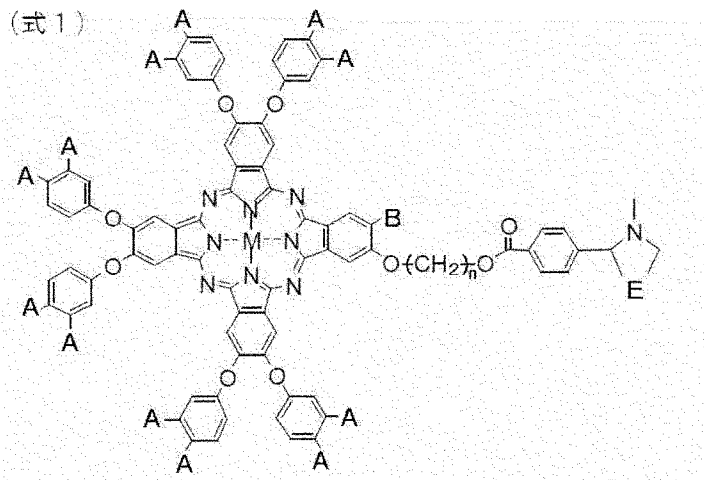
[図8]実施例4～実施例7の複合体 ($M = \text{Co}$ 、 Ni 、 Cu 、メタルフリー) の相転移挙動を示す図である。

[図9]実施例1～実施例3の複合体 ($M = \text{Co}$ 、 Ni 、 Cu) 及び実施例4～実施例7の複合体 ($M = \text{Co}$ 、 Ni 、 Cu 、メタルフリー) が Col_{tet} 相で示すカラム構造の模式図である。

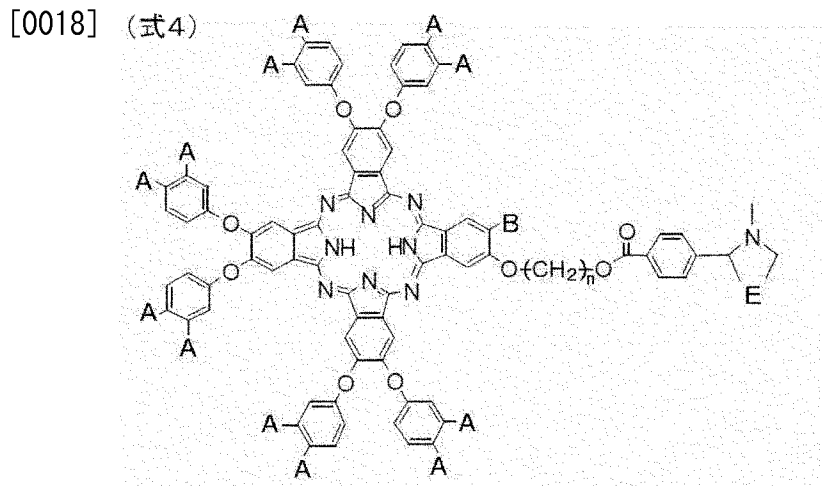
発明を実施するための形態

[0015] 本発明のドナー・アクセプター複合体は、下記の式1で表される。

[0016]



[0017] Mは、 Li_2 、 Na_2 、 K_2 、 Mg 、 Al 、 Si 、 P 、 Ti=O 、 V=O 、 Cr 、 Mn 、 Fe 、 Co 、 Ni 、 Cu 、 Zn 、 Ga 、 Ge 、 As 、 Ru 、 Rh 、 Pd 、 Ag 、 Cd 、 In 、 Sn 、 Sb 、 Os 、 Ir 、 Pt 、 Au 、 Hg 、 Tl 、 Pb 、 UO_2 、 Zr 、 Nb 、 Mo 、 Hf 、 Ta 、 W 、 Re 及び Bi からなる群から選択される少なくとも1つ、又はメタルフリーである。なお、メタルフリー構造の場合、金属の代わりに水素2個が中心に含まれ、下記の式4で表されるドナー・アクセプター複合体となる。



[0019] また、本発明のドナー・アクセプター複合体は、下記の式2で表される。

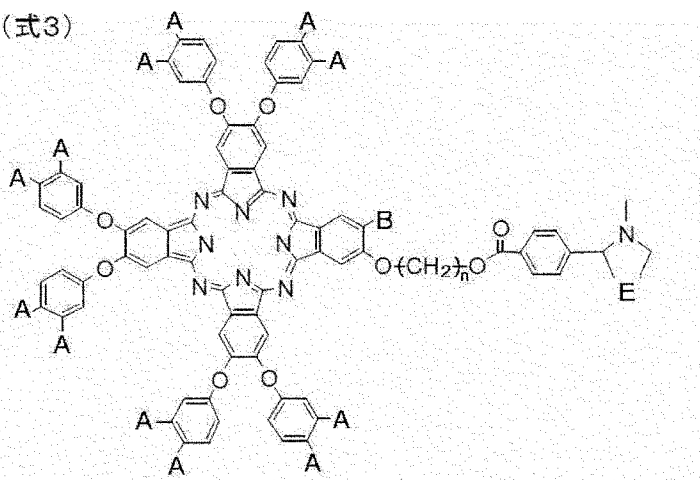
[0020]

(式2)



[0021] Lは下記の式3で表される配位子で、2つの配位子のフタロシアニン環の中心のN原子の1つ以上がそれぞれM'に配位している。M'はLa、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb及びLuからなる群から選択される少なくとも1つの金属である。

[0022] (式3)



[0023] Aは、直鎖構造のアルキル基、分枝構造を有するアルキル基、直鎖構造のアルコキシ基、及び分枝構造を有するアルコキシ基からなる群から選択される少なくとも1つの基である。このような基の中でも、ドナー・アクセプター複合体の合成のしやすさから、炭素数1以上30以下のアルコキシ基が好ましい。

[0024] Bは、水素及びアルコキシ基から選択される少なくとも1つの基である。
Eは、C₆₀、C₇₀、C₇₄、C₇₆、C₇₈、C₈₀、C₈₂、C₈₄、C₈₆、C₈₈、及びC₉₀からなる群から選択される少なくとも1つのフラーレンである。これらのフラーレンは、Prato反応 (M. Prato, M. Maggini and G. Scorrano, J. Am. Chem. Soc., 115, 9798 (1993)) によって、ドナーを構成するフタロシアニンに結

合させることができる。nは2以上30以下の整数である。

実施例

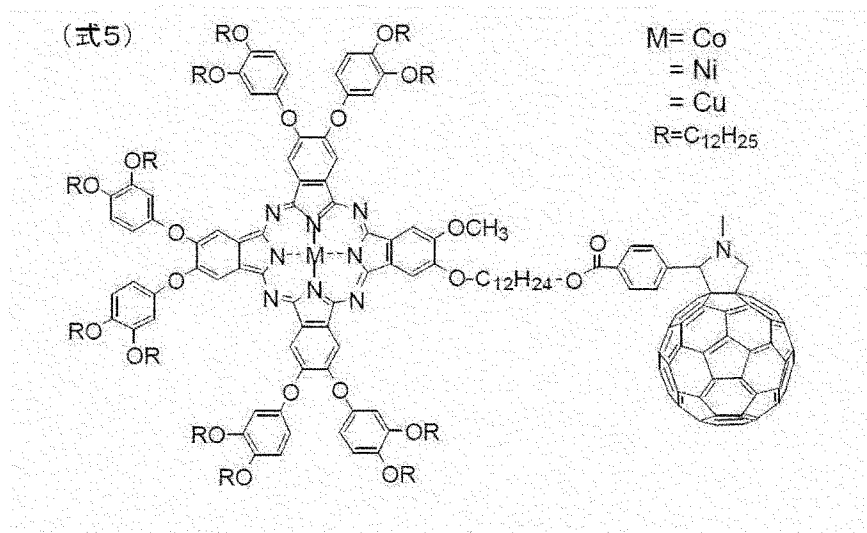
[0025] 以下、本発明の実施例について説明する。なお、これら実施例以外の本発明のドナー・アクセプター複合体も、これら実施例と同様の方法によって合成される。

[0026] 1. 合成

実施例1～実施例3

上述した式1において、MがCo、Ni、又はCu、Aが $C_{12}H_{25}O$ 、Bが CH_3O 、Eが C_{60} 、nが12である下記の式5で表されるドナー・アクセプター複合体の合成を行った。

[0027]



[0028] 図1は、実施例1～実施例3に係るドナー・アクセプター複合体の全合成の経路を示す。以下、図1を参照しながら各工程を詳細に説明する。

[0029] 実施例1：式5（M=Co）で表されるドナー・アクセプター複合体

（1）化合物P（M=Co）の合成

図1の化合物P（M=Co）を以下の手順で合成した。すなわち、まず4-(12-hydroxydodecyloxy)-5-methoxyphthalonitrileをvan der Polらの方法を用いて合成し（J. F. van der Pol, E. Neelman, R. J. M. Nolte, J. W. Zwikker and W. Drenth, Macromol. Chem., 196, 2727 (1989)）、4,5-bis(3,4-didodecyloxyphenoxy)-1,2-dicyanobenzeneをWoehrleらの方法を用いて合成

した (D. Woehrle, M. Eskes, K. Shigehara and A. Yamada, Synthesis., 194 (1993))。つぎに、4-(12-hydroxydodecyloxy)-5-methoxyphthalonitrile 0.071g (0.20mmol) と、4,5-bis(3,4-didodecyloxyphenoxy)-1,2-dicyanobenzene 0.64g (0.61mmol) と、1-ヘキサノール 20ml を三ツロフラスコに入れ攪拌した後、1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-ene (以下「DBU」と記載する。) 20滴、 CoCl_2 0.027g (0.21mmol) の順に三ツロフラスコに加えた。この溶液を160°Cで24時間攪拌した。放冷後、三ツロフラスコにメタノールを加えて、生成物を析出させた。この生成物を濾別し、濾物をメタノールで洗浄した。濾物をクロロホルムで溶解し、その濾液を集めた後、その溶媒を減圧留去した。得られた残渣をカラムクロマトグラフィー (クロロホルム, シリカゲル、Rf値0.30) にかけて後、酢酸エチルから3回再結晶精製をして、目的物である緑色の液晶0.098gを得た。

[0030] (2) 化合物Q (M=C o) の合成

つぎに、図1の化合物Q (M=C o) を以下の手順で合成した。すなわち、上記工程で得られた化合物P (M=C o) 0.100g (0.028mmol) を乾燥ジクロロメタン15mlに溶かし、これにp-ホルミル安息香酸8.0mg (0.057mmol) と、N,N-ジシクロヘキシルカルボジイミド8.0mg (0.039mmol) と、ジメチルアミノピリジン2滴を加えた。なお、溶媒のジクロロメタンは五酸化ニリン上で蒸留したものをを用いた。この溶液を室温で24時間攪拌した。反応終了確認後、クロロホルムで抽出し、芒硝で乾燥させた後、溶媒を減圧留去した。得られた残渣をカラムクロマトグラフィー (クロロホルム, シリカゲル、Rf値0.50) にかけて、酢酸エチルから3回再結晶精製をして、目的物である緑色の液晶0.040gを得た。

[0031] (3) 式5 (M=C o) で表されるドナー・アクセプター複合体の合成

つぎに、図1の式5 (M=C o) で表されるドナー・アクセプター複合体を以下の手順で合成した。すなわち、上記工程で得られた化合物Q (M=C o) 0.067g (0.018mmol) と、N-メチルグリシン 0.0040g (0.044mmol) と、 C_{60} フラーレン 0.030g (0.042mmol) を乾燥トルエン120mlに溶かし、還流温

度で一昼夜攪拌した。なお、溶媒のトルエンは、ワイヤー状にした金属ナトリウムとともに蒸留したものを用いた。反応終了確認後、クロロホルムで抽出し、芒硝で乾燥させた後、溶媒を減圧留去した。得られた残渣をメタノールで固液抽出し、溶媒を減圧留去した。さらに得られた残渣をカラムクロマトグラフィー（トルエン，シリカゲル）にかけ、未反応のフラーレンを流去した。つぎに、溶媒をTHFに変えて、生成物を取り出した(Rf値1.0)。そして、酢酸エチルから3回再結晶精製をして、目的物である緑色の液晶0.065gを得た。

[0032] 実施例2. 式5 ($M=Ni$) で表されるドナー・アクセプター複合体

(1) 化合物Q ($M=Ni$) の合成

図1の化合物Q ($M=Ni$) を以下の手順で合成した。すなわち、原料の4-(12-hydroxydodecyloxy)-5-methoxyphthalonitrileと4,5-bis(3,4-didodecyloxyphenoxy)-1,2-dicyanobenzeneは実施例1と同じ方法で合成し、図1の化合物P ($M=Ni$) はNeisesらの方法を用いて合成した(B. Neises and W. Steglich, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 17, 522 (1978))。つぎに、化合物P ($M=Ni$) 0.100g (0.028mmol) を乾燥ジクロロメタン15mlに溶かし、これにp-ホルミル安息香酸8.0mg (0.057mmol) と、N,N-ジシクロヘキシルカルボジイミド8.0mg (0.039mmol) と、ジメチルアミノピリジン2滴を加えた。なお、溶媒のジクロロメタンは五酸化ニリン上で蒸留したものを用いた。この溶液を室温で24時間攪拌した。反応終了確認後、クロロホルムで抽出し、芒硝で乾燥させた後、溶媒を減圧留去した。得られた残渣をカラムクロマトグラフィー(クロロホルム，シリカゲル、Rf値0.50)にかけ、酢酸エチルから3回再結晶精製をして、目的物である緑色の液晶0.086gを得た。

[0033] (2) 式5 ($M=Ni$) で表されるドナー・アクセプター複合体の合成

つぎに、図1の式5 ($M=Ni$) で表されるドナー・アクセプター複合体を以下の手順で合成した。すなわち、上記工程で得られた化合物Q ($M=Ni$) 0.036g (0.0097mmol) と、N-メチルグリシン 0.0018g (0.020mmol) と、C₆₀フラーレン 0.014g (0.020mmol) を乾燥トルエン60mlに溶かし、還流温度

で一昼夜攪拌した。なお、溶媒のトルエンは、ワイヤー状にした金属ナトリウムとともに蒸留したものを用いた。反応終了確認後、クロロホルムで抽出し、芒硝で乾燥させた後、溶媒を減圧留去した。得られた残渣をメタノールで固液抽出し、溶媒を減圧留去した。さらに得られた残渣をカラムクロマトグラフィー（トルエン，シリカゲル）にかけ、未反応のフラーレンを流去した。つぎに、溶媒をテトラヒドロフランに変えて、生成物を取り出した(Rf値1.0)。そして、酢酸エチルから3回再結晶精製をして、目的物である緑色の液晶0.037gを得た。

[0034] 実施例3. 式5 ($M=Cu$) で表されるドナー・アクセプター複合体

(1) 化合物Q ($M=Cu$) の合成

図1の化合物Q ($M=Cu$) を以下の手順で合成した。すなわち、原料の4-(12-hydroxydodecyloxy)-5-methoxyphthalonitrileと4,5-bis(3,4-didodecyloxyphenoxy)-1,2-dicyanobenzeneは実施例1と同じ方法で合成し、図1の化合物P ($M=Cu$) はNeisesらの方法を用いて合成した(B. Neises and W. Steglich, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 17, 522 (1978))。つぎに、化合物P ($M=Cu$) 0.097g (0.027mmol) を乾燥ジクロロメタン25mlに溶かし、これにp-ホルミル安息香酸10mg (0.066mmol) と、N,N-ジシクロヘキシルカルボジイミド9.0mg (0.039mmol) と、ジメチルアミノピリジン4滴を加えた。なお、溶媒のジクロロメタンは五酸化ニリン上で蒸留したものを用いた。この溶液を室温で24時間攪拌した。反応終了確認後、クロロホルムで抽出し、芒硝で乾燥させた後、溶媒を減圧留去した。得られた残渣をカラムクロマトグラフィー(クロロホルム，シリカゲル、Rf値0.50)にかけ、酢酸エチルから3回再結晶精製をして、目的物である緑色の液晶0.075gを得た。

[0035] (2) 式5 ($M=Cu$) で表されるドナー・アクセプター複合体の合成

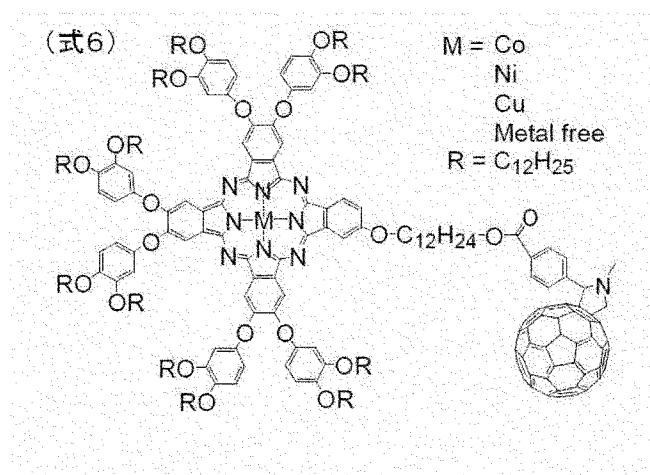
つぎに、図1の式5 ($M=Cu$) で表されるドナー・アクセプター複合体を以下の手順で合成した。すなわち、上記工程で得られた化合物Q ($M=Cu$) 0.034g (0.0092mmol) と、N-メチルグリシン 0.0018g (0.020mmol) と、 C_{60} フラーレン 0.014g (0.020mmol) を乾燥トルエン60mlに溶かし、還流温度

で一昼夜攪拌した。なお、溶媒のトルエンは、ワイヤー状にした金属ナトリウムとともに蒸留したものを用いた。反応終了確認後、クロロホルムで抽出し、芒硝で乾燥させた後、溶媒を減圧留去した。得られた残渣をメタノールで固液抽出し、溶媒を減圧留去した。さらに得られた残渣をカラムクロマトグラフィー（トルエン，シリカゲル）にかけ、未反応のフラーレンを流去した。つぎに、溶媒をテトラヒドロフランに変えて、生成物を取り出した(Rf値1.0)。そして、酢酸エチルから3回再結晶精製をして、目的物である緑色の液晶0.040gを得た。

[0036] 実施例4～実施例7

上述した式1において、MがCo、Ni、Cu、又はメタルフリー、AがC₁₂H₂₅O、BがH、EがC₆₀、nが12である下記の式6で表されるドナー・アクセプター複合体の合成を行った。

[0037]



[0038] 図2は、実施例4～実施例7に係るドナー・アクセプター複合体の全合成の経路を示す。以下、図2を参照しながら各工程を詳細に説明する。

[0039] 実施例4. 式6（M＝Co）で表されるドナー・アクセプター複合体

(1) 12-bromo-dodecanolの合成

300ml三ツ口フラスコに1,12-dodecandiol 5.00g (24.7mmol)と、47%HBr水溶液75ml (436mmol)と、シクロヘキサン75mlを入れて、N₂気流下で6時間還流した。その後、放冷し反応を終了させた。生成物をn-ヘキサンで抽出して水で洗浄し、芒硝で乾燥させた後、自然濾過した。そして、減圧留去し

た後、真空乾燥した。ついで、*n*-ヘキサンで再結晶し、吸引濾過後真空乾燥して目的物の透明な針状結晶5.13gを得た。

[0040] (2) 化合物S (4-(12-hydroxydodecyloxy)) の合成

図2の化合物Sを以下の手順で合成した。すなわち、50ml三ツロフラスコに4-hydroxyphthalonitrile 0.250g (1.73mmol) と、上記工程で得られた12-bromo-dodecanol 0.600g (2.05mmol) と、炭酸カリウム 0.50g (3.62mmol) と、dryDMF 12mlを入れ N_2 気流下で1時間還流し攪拌した。その後、放冷し反応を終了させた。生成物をクロロホルムで抽出して水で洗浄し、芒硝で乾燥させた後、自然濾過した。そして、減圧留去した後、真空乾燥した。ついで、クロロホルム：酢酸エチル＝4：1の溶剤を用いて、残渣をカラムクロマトグラフィー(クロロホルム, シリカゲル, Rf値0.53) にかけて後、減圧留去して真空乾燥して目的物の白色結晶0.479gを得た。

[0041] (3) 化合物T (M=C o) の合成

図2の化合物T (M=C o) を以下の手順で合成した。すなわち、50ml三ツロフラスコに、上記工程で得られた化合物S 70.0mg (0.213mmol) と、実施例1と同じ方法で合成した4,5-bis(3,4-didodecyloxyphenoxy)-1,2-dicyanobenzene0.600g (0.572mmol) と、 $CoCl_2$ 33.0mg (0.256mmol) と、1-ヘキサノール11mlと、DBU 7滴を入れ、 N_2 気流下で150°C～160°Cで24時間還流した。その後、放冷し反応を終了させ、メタノールを三ツロフラスコに注ぎ、その混合液を自然濾過して生成物を取り除いた。ついで、生成物をクロロホルムで抽出して水で洗浄し、芒硝で乾燥させた後、自然濾過した。そして、濾液を減圧留去した後、真空乾燥した。つぎに、クロロホルムで残渣をカラムクロマトグラフィー(クロロホルム, シリカゲル, Rf値0.63) にかけて後、酢酸エチルで再結晶し目的物の緑色固体0.155gを得た。

[0042] (4) 化合物U (M=C o) の合成

図2の化合物U (M=C o) を以下の手順で合成した。すなわち、50ml三ツロフラスコに、上記工程で得られた化合物T (M=C o) 0.120g (0.0339mmol) と、*p*-formyl benzoic acid 11.5mg (0.0763mmol) と、*N,N'*-dicycloh

exylcarbodiimide 70.0mg (0.339mmol) と、N,N-dimethyl-4-aminopyridine 12.4mg (0.102mmol) と、五酸化ニリンを乾燥剤として常圧蒸留したdry CH₂Cl₂ 20ml を入れ、室温で30時間攪拌した。反応終了後、生成物をクロロホルムで抽出して水で洗浄し、芒硝で乾燥させた後、自然濾過して濾液を回収し減圧留去した。つぎに、残渣をカラムクロマトグラフィー(クロロホルム, シリカゲル、R_f値0.90)にかけて目的物を分離した後、酢酸エチルで再結晶し目的物の緑色固体0.108gを得た。

[0043] (5) 式6 (M=C₆₀) で表されるドナー・アクセプター複合体の合成

つぎに、図2の式6 (M=C₆₀) で表されるドナー・アクセプター複合体を以下の手順で合成した。すなわち、200ml 三ツ口フラスコに、上記工程で得られた化合物U (M=C₆₀) 50.0mg (0.0136mmol) と、C₆₀ フラーレン 19.6mg (0.0272mmol) と、N-methylglycine 2.19mg (0.0326mmol) と、ナトリウムを乾燥剤として常圧蒸留したdryトルエン 80ml を入れ24時間還流し攪拌した。ついで、放冷し反応を終了させ減圧留去して溶媒を除去した後、クロロホルムで抽出して水で洗浄し、芒硝で乾燥させた後、自然濾過した。そして、濾液を減圧留去した後、真空乾燥した。つぎに、トルエンで残渣をカラムクロマトグラフィー(クロロホルム, シリカゲル) にかけて未反応のフラーレン (R_f値1.0) を分離した。このときゲルに吸着した生成物をTHFで流し出した。得られた液体を減圧留去して溶媒を除去した後、酢酸エチルで再結晶(室温下)し、さらにTHFで再結晶(-20℃下)し目的物の緑色固体47.9mgを得た。

[0044] 実施例5. 式6 (M=Ni) で表されるドナー・アクセプター複合体

(1) 化合物T (M=Ni) の合成

図2の化合物T (M=Ni) を以下の手順で合成した。すなわち、50ml 三ツ口フラスコに、実施例4と同じ方法で合成した化合物S 70.0mg (0.213mmol) と、実施例1と同じ方法で合成した4,5-bis(3,4-didodecyloxyphenoxy)-1,2-dicyanobenzene 0.600g (0.572mmol) と、NiCl₂ 36.0mg (0.278mmol) と、1-ヘキサノール11ml と、DBU 7滴を入れ、N₂気流下で150℃~160℃で17時

間還流した。その後、放冷し反応を終了させ、メタノールを三ツ口フラスコに注ぎ、その混合液を自然濾過して生成物を取り除いた。ついで、生成物をクロロホルムで抽出して水で洗浄し、芒硝で乾燥させた後、自然濾過した。そして、濾液を減圧留去した後、真空乾燥した。つぎに、クロロホルムで残渣をカラムクロマトグラフィー（クロロホルム，シリカゲル、Rf値0.63）にかけて後、酢酸エチルで再結晶し目的物の緑色固体0.162gを得た。

[0045] (2) 化合物U (M=N i) の合成

図2の化合物U (M=N i) を以下の手順で合成した。すなわち、50ml三ツ口フラスコに、上記工程で得られた化合物T (M=N i) 0.120g (0.0339mmol) と、p-formyl benzoic acid 11.2mg (0.0747mmol) と、N,N'-dicyclohexylcarbodiimide70.0mg (0.339mmol) と、N,N-dimethyl-4-aminopyridine12.4mg (0.102mmol) と、五酸化ニリンを乾燥剤として常圧蒸留したdry CH₂Cl₂ 20mlを入れ、室温で24時間攪拌した。反応終了後、生成物をクロロホルムで抽出して水で洗浄し、芒硝で乾燥させた後、自然濾過して濾液を回収し減圧留去した。つぎに、クロロホルムで残渣をカラムクロマトグラフィー（クロロホルム，シリカゲル、Rf値0.89）にかけて目的物を分離した後、酢酸エチルで再結晶し目的物の緑色固体0.122gを得た。

[0046] (3) 式6 (M=N i) で表されるドナー・アクセプター複合体の合成

つぎに、式6 (M=N i) で表されるドナー・アクセプター複合体を以下の手順で合成した。すなわち、200ml三ツ口フラスコに、上記工程で得られた化合物U (M=N i) 60.0mg (0.0164mmol) と、C₆₀フラーレン 23.6mg (0.0327mmol) と、N-methylglycine 2.92mg (0.0328mmol) と、ナトリウムを乾燥剤として常圧蒸留したdryトルエン 90mlを入れ14時間還流し攪拌した。ついで、放冷し反応を終了させ減圧留去して溶媒を除去した後、クロロホルムで抽出して水で洗浄し、芒硝で乾燥させた後、自然濾過した。そして、濾液を減圧留去した後、真空乾燥した。つぎに、トルエンで残渣をカラムクロマトグラフィー（クロロホルム，シリカゲル）にかけ未反応のフラーレン（Rf値1.0）を分離した。このときゲルに吸着した生成物をTHFで流し出した。得

られた液体を減圧留去して溶媒を除去した後、酢酸エチルで再結晶（室温下）し、さらにTHFで再結晶（ -20°C 下）し目的物の緑色固体70.1mgを得た。

[0047] 実施例6. 式6（ $M=\text{Cu}$ ）で表されるドナー・アクセプター複合体

（1）化合物T（ $M=\text{Cu}$ ）の合成

図2の化合物T（ $M=\text{Cu}$ ）を以下の手順で合成した。すなわち、50ml三ツロフラスコに、実施例4と同じ方法で合成した化合物S 72.0mg（0.219mmol）と、実施例1と同じ方法で合成した4,5-bis(3,4-didodecyloxyphenoxy)-1,2-dicyanobenzene0.621g（0.591mmol）と、 CuCl_2 38.3mg（0.285mmol）と、1-ヘキサノール12mlと、DBU 7滴を入れ、 N_2 気流下で $150^{\circ}\text{C}\sim 160^{\circ}\text{C}$ で24時間還流した。その後、放冷し反応を終了させ、メタノールを三ツロフラスコに注ぎ、その混合液を自然濾過して生成物を取り除いた。ついで、生成物をクロロホルムで抽出して水で洗浄し、芒硝で乾燥させた後、自然濾過した。そして、濾液を減圧留去した後、真空乾燥した。つぎに、クロロホルムで残渣をカラムクロマトグラフィー（クロロホルム、シリカゲル、 R_f 値0.55）にかけて後、酢酸エチルで再結晶し目的物の緑色固体0.229gを得た。

[0048] （2）化合物U（ $M=\text{Cu}$ ）の合成

図2の化合物U（ $M=\text{Cu}$ ）を以下の手順で合成した。すなわち、50ml三ツロフラスコに、上記工程で得られた化合物T（ $M=\text{Cu}$ ） 0.150g（0.0424mmol）と、p-formyl benzoic acid 9.53mg（0.0635mmol）と、N,N'-dicyclohexylcarbodiimide13.1mg（0.0635mmol）と、N,N-dimethyl-4-aminopyridine31.0mg（0.254mmol）と、五酸化ニリンを乾燥剤として常圧蒸留したdry CH_2Cl_2 15mlを入れ、室温で24時間攪拌した。反応終了後、生成物をクロロホルムで抽出して水で洗浄し、芒硝で乾燥させた後、自然濾過して濾液を回収し減圧留去した。つぎに、クロロホルムで残渣をカラムクロマトグラフィー（クロロホルム、シリカゲル、 R_f 値0.90）にかけて目的物を分離した後、酢酸エチルで再結晶し目的物の緑色固体0.102gを得た。

[0049] （3）式6（ $M=\text{Cu}$ ）で表されるドナー・アクセプター複合体の合成

つぎに、式 6 ($M = Cu$) で表されるドナー・アクセプター複合体を以下の手順で合成した。すなわち、200ml 三ツ口フラスコに、上記工程で得られた化合物 U ($M = Cu$) 60.0mg (0.0163mmol) と、 C_{60} フラーレン 23.4mg (0.0325mmol) と、N-methylglycine 3.47mg (0.0389mmol) と、ナトリウムを乾燥剤として常圧蒸留したdryトルエン 60ml を入れ24時間還流し攪拌した。放冷後、三ツ口フラスコにメタノールを加えて、生成物を析出させた。この生成物を濾別し、濾物をメタノールで洗浄した。濾物をクロロホルムで溶解し、その濾液を集めた。そのクロロホルム溶液を分液漏斗に移し水で洗浄し、有機層を芒硝で乾燥させた後、減圧留去し真空乾燥した。つぎに、トルエンで残渣をカラムクロマトグラフィー(クロロホルム, シリカゲル) にかけて未反応のフルーレン (R_f 値 1.0) を分離した。このときゲルに吸着した生成物を THF で流し出した。得られた液体を減圧留去して溶媒を除去した後、酢酸エチルで再結晶 (室温下) し、さらに THF で再結晶 ($-20^{\circ}C$ 下) し目的物の緑色固体 61.3mg を得た。

[0050] 実施例 7. 式 6 ($M = \text{メタルフリー}$) で表されるドナー・アクセプター複合体

(1) 化合物 T ($M = \text{メタルフリー}$) の合成

図 2 の化合物 T ($M = \text{メタルフリー}$) を以下の手順で合成した。すなわち、50ml 三ツ口フラスコに、実施例 4 と同じ方法で合成した化合物 S 70.0mg (0.213mmol) と、実施例 1 と同じ方法で合成した 4,5-bis(3,4-didodecyloxyphenoxy)-1,2-dicyanobenzene 0.600g (0.572mmol) と、1-ヘキサノール 11ml と、DBU 7 滴を入れ、 N_2 気流下で $150^{\circ}C \sim 160^{\circ}C$ で 24 時間還流した。その後、放冷し反応を終了させ、メタノールを三ツ口フラスコに注ぎ、その混合液を自然濾過して生成物を取り除いた。ついで、生成物をクロロホルムで抽出して水で洗浄し、芒硝で乾燥させた後、自然濾過した。そして、濾液を減圧留去した後、真空乾燥した。つぎに、クロロホルム : n-ヘキサン = 3 : 1 の混合溶媒で残渣をカラムクロマトグラフィー(クロロホルム, シリカゲル, R_f 値 0.63) にかけた後、酢酸エチルで再結晶し目的物の緑色固体 0.188g を得た。

。

[0051] (2) 化合物U (M=メタルフリー) の合成

図2の化合物U (M=メタルフリー) を以下の手順で合成した。すなわち、50ml三ツロフラスコに、上記工程で得られた化合物T (M=メタルフリー) 0.120g (0.0349mmol) と、p-formyl benzoic acid 7.76mg (0.0517mmol) と、N,N'-dicyclohexylcarbodiimide 10.7mg (0.0517mmol) と、N,N-dimethyl-4-aminopyridine 25.3mg (0.207mmol) と、五酸化ニリンを乾燥剤として常圧蒸留したdry CH₂Cl₂ 11mlを入れ、室温で24時間攪拌した。反応終了後、生成物をクロロホルムで抽出して水で洗浄し、芒硝で乾燥させた後、自然濾過して濾液を回収し減圧留去した。つぎに、クロロホルム：n-ヘキサン=10：1の混合溶媒で残渣をカラムクロマトグラフィー(クロロホルム, シリカゲル, R_f値0.93)にかけて目的物を分離した後、酢酸エチルで再結晶し目的物の緑色固体0.084gを得た。

[0052] (3) 式6 (M=メタルフリー) で表されるドナー・アクセプター複合体の合成

つぎに、式6 (M=メタルフリー) で表されるドナー・アクセプター複合体を以下の手順で合成した。すなわち、200ml三ツロフラスコに、上記工程で得られた化合物U (M=メタルフリー) 47.0mg (0.0130mmol) と、C₆₀フラレーン 18.7mg (0.0259mmol) と、N-methylglycine 2.77mg (0.0311mmol) と、ナトリウムを乾燥剤として常圧蒸留したdryトルエン 65mlを入れ24時間還流し攪拌した。ついで、放冷し反応を終了させ減圧留去して溶媒を除去した後、クロロホルムで抽出して水で洗浄し、芒硝で乾燥させた後、自然濾過した。そして、濾液を減圧留去した後、真空乾燥した。つぎに、トルエンで残渣をカラムクロマトグラフィー(クロロホルム, シリカゲル) にかけて未反応のフラレーン (R_f値1.0) を分離した。このときゲルに吸着した生成物をTHFで流し出した。得られた液体を減圧留去して溶媒を除去した後、酢酸エチルで再結晶(室温下)し、さらにTHFで再結晶(-20℃下)し目的物の緑色固体47.9mgを得た。

[0053] 2. 分析

(1) 質量分析

図3は、実施例1～実施例3で合成した主な化合物とドナー・アクセプター複合体の質量分析測定結果、元素分析測定結果、及び収率を示す。図4は、実施例4～実施例7で合成した主な化合物とドナー・アクセプター複合体の質量分析測定結果、元素分析測定結果、及び収率を示す。

[0054] 図3に示すように、フタロシアニン1分子に C_{60} フラーレン1分子が結合したドナー・アクセプター複合型ディスコティック液晶化合物である実施例1～実施例3の複合体 ($M = Co$ 、 Ni 、 Cu) 及び実施例4～実施例7の複合体 ($M = Co$ 、 Ni 、 Cu 、メタルフリー) が高収率で合成できた。

[0055] また、図3に示すように、質量分析測定の結果は、それぞれ実施例1の複合体 ($M = Co$) の実測値が3729.69, 4450.65 (計算値4445.10)、実施例2の複合体 ($M = Ni$) の実測値が3725.57, 4446.64 (計算値4445.10)、実施例3の複合体 ($M = Cu$) の実測値が3728.67, 4451.72 (計算値4449.71) であった。すなわち、実施例1～実施例3の複合体 ($M = Co$ 、 Ni 、 Cu) の質量分析測定結果は、計算値と一致するピークと、その計算値よりも約720小さいピークがあることになる。 C_{60} フラーレンの分子量が720であることから、質量分析測定を行う際のレーザーによって、実施例1～実施例3の複合体 ($M = Co$ 、 Ni 、 Cu) から C_{60} フラーレンが取れて、計算値よりも約720小さいフラクションピークが現れたと考えられる。したがって、フタロシアニン誘導体である化合物Q ($M = Co$ 、 Ni 、 Cu) に C_{60} フラーレンが導入されたと判断できる。

[0056] また、図4に示すように、実施例4～実施例7の複合体 ($M = Co$ 、 Ni 、 Cu 、メタルフリー) についても、質量分析測定では実測値が計算値とほぼ一致している。しかしながら、 C_{60} フラーレンが測定温度の850°Cでも分解しないため、実施例1～実施例3の複合体 ($M = Co$ 、 Ni 、 Cu) 及び実施例4～実施例7の複合体 ($M = Co$ 、 Ni 、 Cu 、メタルフリー) は、元素分析の測定ができなかった。

[0057] (2) UV-visスペクトル

そこで、実施例1～実施例3の複合体 ($M = \text{Co}$ 、 Ni 、 Cu) 及び実施例4～実施例7の複合体 ($M = \text{Co}$ 、 Ni 、 Cu 、メタルフリー) に C_{60} フラーレンが導入されていること、及びフタロシアニンが存在することを確認するため、UV-visスペクトル測定を行った。図5は、実施例1～実施例3で合成した主な化合物とドナー・アクセプター複合体のUV-visスペクトルの測定結果を示す。図6は、実施例4～実施例7で合成した主な化合物とドナー・アクセプター複合体のUV-visスペクトルの測定結果を示す。

[0058] 図5及び図6に示すように、全ての化合物及び複合体において、フタロシアニンに特徴的なQ-band (600～700nm) とSoret-band (300～400nm) の存在が確認できた。また、実施例1～実施例3の複合体 ($M = \text{Co}$ 、 Ni 、 Cu) 及び実施例4～実施例7の複合体 ($M = \text{Co}$ 、 Ni 、 Cu 、メタルフリー) には、240～256nmに C_{60} フラーレン由来の吸収ピークが観測された。これに対して、それぞれの前駆体である化合物Q ($M = \text{Co}$ 、 Ni 、 Cu) 及び化合物T ($M = \text{Co}$ 、 Ni 、 Cu 、メタルフリー) には、 C_{60} フラーレン由来の吸収ピークが存在しなかった。

[0059] したがって、実施例1～実施例3の複合体 ($M = \text{Co}$ 、 Ni 、 Cu) 及び実施例4～実施例7の複合体 ($M = \text{Co}$ 、 Ni 、 Cu 、メタルフリー) には、 C_{60} フラーレンが導入されていると考えられる。また、化合物T ($M = \text{メタルフリー}$)、化合物U ($M = \text{メタルフリー}$)、及び実施例7の複合体 ($M = \text{メタルフリー}$) では、無金属体に特徴的なQ-bandの分裂が存在する。以上の各種測定結果から、目的物が得られたと判断できる。

[0060] (3) 相転移挙動

実施例1～実施例3の複合体 ($M = \text{Co}$ 、 Ni 、 Cu) 及び実施例4～実施例7の複合体 ($M = \text{Co}$ 、 Ni 、 Cu 、メタルフリー) の相転移挙動を、偏光顕微鏡観察 (POM)、示差走査熱量計 (DSC)、及び加熱X線構造解析によって同定した。図7は、実施例1～実施例3の複合体 ($M = \text{Co}$ 、 Ni 、 Cu) の相転移挙動を示す。図8は、実施例4～実施例7の複合体 (M

=Co、Ni、Cu、メタルフリー)の相転移挙動を示す。

[0061] 実施例1～実施例3の複合体(M=Co、Ni、Cu)は、室温で液晶であった。また、図7に示すように、実施例1の複合体(M=Co)は、室温から等方性液体になる178.9°Cまでの間に2つのテトラゴナルカラムナー相(以下、「Col_{tet}相」と記載する。)を示し、高温のCol_{tet}相でホメオトロピック配向を形成した。実施例2の複合体(M=Ni)は、室温から等方性液体になる169.2°Cまでの間に3つのCol_{tet}相を示し、最も高温のCol_{tet}相でホメオトロピック配向を形成した。実施例3の複合体(M=Cu)は、室温から等方性液体になる167.2°Cまでの間に3つのCol_{tet}相を示し、最も高温のCol_{tet}相でホメオトロピック配向を形成した。

[0062] 実施例1の複合体(M=Co)は、偏光顕微鏡観察において、偏光がなくなった状態のサンプルを引っかいても偏光が現れなかった。そして、加熱X線回折測定の結果、キュービック相(以下、「Cub相」と記載する。)に特徴的な、低角度側にいくつかの鋭いピークが見られた。この結果より、実施例1の複合体(M=Co)は、冷却過程でCub相を示すと考えられる。

[0063] また、実施例1～実施例3の複合体(M=Co、Ni、Cu)の加熱X線回折測定の結果、実施例2の複合体(M=Ni)及び実施例3の複合体(M=Cu)には、全ての相で低角度側に2本のピークが見られた。これらのピークの比を計算すると1:1/√2であった。この比は2D-テトラゴナル格子に特徴的な比である。この結果から、実施例2の複合体(M=Ni)及び実施例3の複合体(M=Cu)は、全ての相でCol_{tet}相を示すと考えられる。一方、実施例1の複合体(M=Co)では、低角度側の2本のピークが見られなかったものの、その他のピークで解析を行うとCol_{tet}相に当てはまる。以上より、実施例1～実施例3の複合体(M=Co、Ni、Cu)は、全ての相でCol_{tet}相を形成していると判断できる。

[0064] また、実施例1～実施例3の複合体(M=Co、Ni、Cu)の偏光顕微鏡観察を行った結果、実施例1の複合体(M=Co)は113.3°C(Col_{tet}相)、実施例2の複合体(M=Ni)は81.3°C(Col_{tet}相)、実施例3の複合体(M=C

u) は88.6°C(Col_{tet}相)で偏光がなくなるのが観察できた。これら全ての化合物及び複合体において、直交ニコル下で偏光がなく完全に暗視野であった。この結果から、実施例1～実施例3の複合体(M=Co、Ni、Cu)は、自発的に完璧なホメオトロピック配向を形成することが確認できた。

[0065] 一方、実施例4～実施例7の複合体(M=Co、Ni、Cu、メタルフリー)は、サンプルの粘性が非常に高く、室温付近から徐々にテトラゴナルディスオーダードカラムナー相(以下、「Col_{tet.d}相」と記載する。)又はテトラゴナルオーダードカラムナー相(以下、「Col_{tet.o}相」と記載する。)に転移し、ホメオトロピック配向を形成した。また、実施例1～実施例3の複合体(M=Co、Ni、Cu)と同様に、実施例4～実施例7の複合体(M=Co、Ni、Cu、メタルフリー)は、偏光顕微鏡観察によって完璧なホメオトロピック配向を形成することが確認できた。

[0066] なお、実施例4～実施例7の複合体(M=Co、Ni、Cu、メタルフリー)の液晶相はCol_{tet.d}相又はCol_{tet.o}相のみであり、相転移が単純になっている。また、実施例4～実施例7の複合体(M=Co、Ni、Cu、メタルフリー)は、全ての液晶相でホメオトロピック配向を形成した。特に、実施例7の複合体(M=メタルフリー)では、液晶相がCol_{tet.o}相のみで秩序高いスタッキング距離を持ったままホメオトロピック配向を形成する。

[0067] 実施例4～実施例7の複合体(M=Co、Ni、Cu、メタルフリー)は相転移が単純なので、有機薄膜太陽電池の有機材料として用いた場合、広範囲の温度領域で安定した太陽電池の性能を維持できる。また、実施例7の複合体(M=メタルフリー)は秩序高いスタッキング距離を持ったままホメオトロピック配向を形成するので、高い電荷移動度が期待できる。

[0068] また、図7及び図8に示すように、実施例4～実施例7の複合体(M=Co、Ni、Cu、メタルフリー)は、実施例1～実施例3の複合体(M=Co、Ni、Cu)と比べると、かなり低い温度でホメオトロピック配向を形成する。つまり、実施例4～実施例7の複合体(M=Co、Ni、Cu、メタルフリー)は、室温でスピコーティング又は塗布して薄膜にしたときに

、既に自発的にホメオトロピック配向を形成しているのに対して、実施例 1～実施例 3 の複合体 ($M = \text{Co}$ 、 Ni 、 Cu) は、高温にしなければホメオトロピック配向を形成しない。したがって、複合体を有機材料とした有機薄膜太陽電池を室温で作製できる点で、実施例 4～実施例 7 の複合体 ($M = \text{Co}$ 、 Ni 、 Cu 、メタルフリー) は、実施例 1～実施例 3 の複合体 ($M = \text{Co}$ 、 Ni 、 Cu) より優れた材料である。

[0069] (4) 複合体の構造

図 9 (a)～図 9 (c) は、実施例 1～実施例 3 の複合体 ($M = \text{Co}$ 、 Ni 、 Cu) 及び実施例 4～実施例 7 の複合体 ($M = \text{Co}$ 、 Ni 、 Cu 、メタルフリー) が Col_{tet} 相で示すカラム構造を示す。図 9 (a) は真横から見た状態を、図 9 (b) は真上から見た状態を、図 9 (c) は鳥瞰的に見た状態をそれぞれ模式的に示す。

[0070] 実施例 1～実施例 3 の複合体 ($M = \text{Co}$ 、 Ni 、 Cu) 及び実施例 4～実施例 7 の複合体 ($M = \text{Co}$ 、 Ni 、 Cu 、メタルフリー) は、カラム構造を形成し Col_{tet} 相でホメオトロピック配向を示すことから、カラムを形成しているフタロシアニン環の間に C_{60} フラーレンが存在しないと推測される (図 9 (a) 左)。また、 C_{60} フラーレンの立体障害を考慮しても、カラムを形成しているフタロシアニン環の間に C_{60} フラーレンが存在しないと考えられる (図 9 (a) 左)。したがって、 C_{60} フラーレンはフタロシアニン環の周囲に存在すると考えられる (図 9 (a) 右)。

[0071] カラムを形成するフタロシアニンの核部分の直径が約 $18 \text{ \AA}$ であり、実施例 1～実施例 3 の複合体 ($M = \text{Co}$ 、 Ni 、 Cu) 及び実施例 4～実施例 7 の複合体 ($M = \text{Co}$ 、 Ni 、 Cu 、メタルフリー) の加熱 X 線回折測定の結果より格子距離が約 $31 \sim 35 \text{ \AA}$ であることから、フタロシアニンの核部分の周囲に存在する置換基部位は約 $13 \text{ \AA} \sim 17 \text{ \AA}$ を占めていることになる。この間に分子直径約 $10 \text{ \AA}$ の C_{60} フラーレンが配置されることは、立体障害から考えにくく (図 9 (b) 左)、4 分子の対角線上にあるスペースに、 C_{60} フラーレンが存在していると考えられる (図 9 (b) 右)。

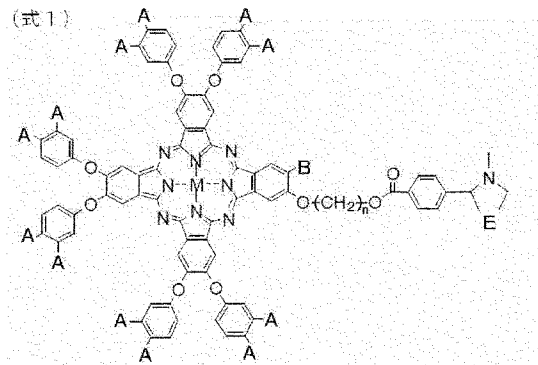
[0072] そして、加熱X線回折測定の結果、実施例1～実施例3の複合体（ $M = \text{Co}$ 、 Ni 、 Cu ）及び実施例4～実施例7の複合体（ $M = \text{Co}$ 、 Ni 、 Cu 、メタルフリー）には、 C_{60} フラーレンの規則性を示す特徴的なピークが見られなかった。したがって、実施例1～実施例3の複合体（ $M = \text{Co}$ 、 Ni 、 Cu ）及び実施例4～実施例7の複合体（ $M = \text{Co}$ 、 Ni 、 Cu 、メタルフリー）中の C_{60} フラーレンの結合位置には、周期性がないと考えられる。つまり、 C_{60} フラーレンは、フタロシアニン環のカラムに対して縦に並んではいるが、その並び方はランダムであると判断できる（図9（c））。

[0073] 以上、本発明のドナー・アクセプター複合体について、実施例に基づいて説明した。しかし、本発明は実施例に限定されない。例えば、式1において、 A が直鎖構造若しくは分枝構造を有するアルキル基、又は分枝構造を有するアルコキシ基であっても、複合体の立体構造から、その複合体がホメオトロピック配向を形成すると考えられる。また、式1において、 n が2以上11以下、又は13以上30以下であっても、複合体の立体構造から、その複合体がホメオトロピック配向を形成すると考えられる。実施例以外のこれらのドナー・アクセプター複合体も、実施例と同様の方法によって合成可能である。

[0074] また、実施例1～実施例3の複合体（ $M = \text{Co}$ 、 Ni 、 Cu ）及び実施例4～実施例7の複合体（ $M = \text{Co}$ 、 Ni 、 Cu 、メタルフリー）は、 CoI_{tet} 相において完璧なホメオトロピック配向を形成する。したがって、実施例1～実施例3の複合体（ $M = \text{Co}$ 、 Ni 、 Cu ）及び実施例4～実施例7の複合体（ $M = \text{Co}$ 、 Ni 、 Cu 、メタルフリー）は、一次元ナノアレイを形成し、バルクヘテロ接合型の有機薄膜太陽電池のバルクヘテロ層の材料として理想的である。そして、実施例1～実施例7の複合体に限らず、本発明のドナー・アクセプター複合体は、その立体構造からホメオトロピック配向を形成すると考えられ、有機薄膜太陽電池のバルクヘテロ層の有用な材料となり得る。

請求の範囲

[請求項1] 下記の式1で表されることを特徴とするドナー・アクセプター複合体。



(Mは、 Li_2 、 Na_2 、 K_2 、 Mg 、 Al 、 Si 、 P 、 $\text{Ti}=\text{O}$ 、 $\text{V}=\text{O}$ 、 Cr 、 Mn 、 Fe 、 Co 、 Ni 、 Cu 、 Zn 、 Ga 、 Ge 、 As 、 Ru 、 Rh 、 Pd 、 Ag 、 Cd 、 In 、 Sn 、 Sb 、 Os 、 Ir 、 Pt 、 Au 、 Hg 、 Tl 、 Pb 、 UO_2 、 Zr 、 Nb 、 Mo 、 Hf 、 Ta 、 W 、 Re 及び Bi からなる群から選択される少なくとも1つ、又はメタルフリーである。Aは、直鎖構造のアルキル基、分枝構造を有するアルキル基、直鎖構造のアルコキシ基、及び分枝構造を有するアルコキシ基からなる群から選択される少なくとも1つの基である。Bは、水素及びアルコキシ基から選択される少なくとも1つの基である。Eは、 C_{60} 、 C_{70} 、 C_{74} 、 C_{76} 、 C_{78} 、 C_{80} 、 C_{82} 、 C_{84} 、 C_{86} 、 C_{88} 、及び C_{90} からなる群から選択される少なくとも1つのフラーレンである。nは2以上30以下の整数である。)

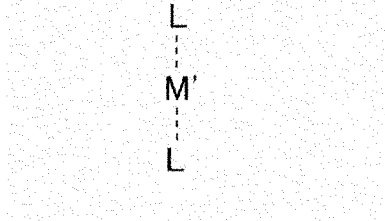
[請求項2] 請求項1に記載のドナー・アクセプター複合体において、
Aは炭素数1以上30以下のアルコキシ基であることを特徴とするドナー・アクセプター複合体。

[請求項3] 請求項1又は2に記載のドナー・アクセプター複合体において、
Mは Co 、 Ni 、及び Cu からなる群から選択される少なくとも1つの金属であり、Bはメトキシ基であることを特徴とするドナー・アクセプター複合体。

[請求項4] 請求項1又は2に記載のドナー・アクセプター複合体において、
Bは水素であることを特徴とするドナー・アクセプター複合体。

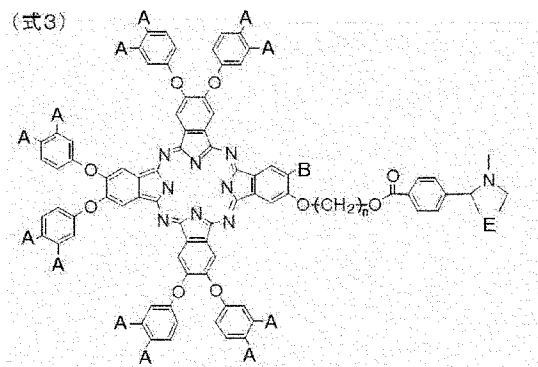
[請求項5] 下記の式2で表されることを特徴とするドナー・アクセプター複合体。

(式2)



(Lは下記の式3で表される配位子で、2つの配位子のフタロシアニン環の中心のN原子の1つ以上がそれぞれM'に配位している。M'はLa、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb及びLuからなる群から選択される少なくとも1つの金属である。)

(式3)



(Aは、直鎖構造のアルキル基、分枝構造を有するアルキル基、直鎖構造のアルコキシ基、及び分枝構造を有するアルコキシ基からなる群から選択される少なくとも1つの基である。Bは、水素及びアルコキシ基から選択される少なくとも1つの基である。Eは、C₆₀、C₇₀、C₇₄、C₇₆、C₇₈、C₈₀、C₈₂、C₈₄、C₈₆、C₈₈、及びC₉₀からなる群から選択される少なくとも1つのフラーレンである。nは2以上30以下の整数である。)

[請求項6] 請求項5に記載のドナー・アクセプター複合体において、

Aは炭素数1以上30以下のアルコキシ基であることを特徴とするドナー・アクセプター複合体。

[請求項7] 請求項5又は6に記載のドナー・アクセプター複合体において、
Bはメトキシ基であることを特徴とするドナー・アクセプター複合体。

[請求項8] 請求項5又は6に記載のドナー・アクセプター複合体において、
Bは水素であることを特徴とするドナー・アクセプター複合体。

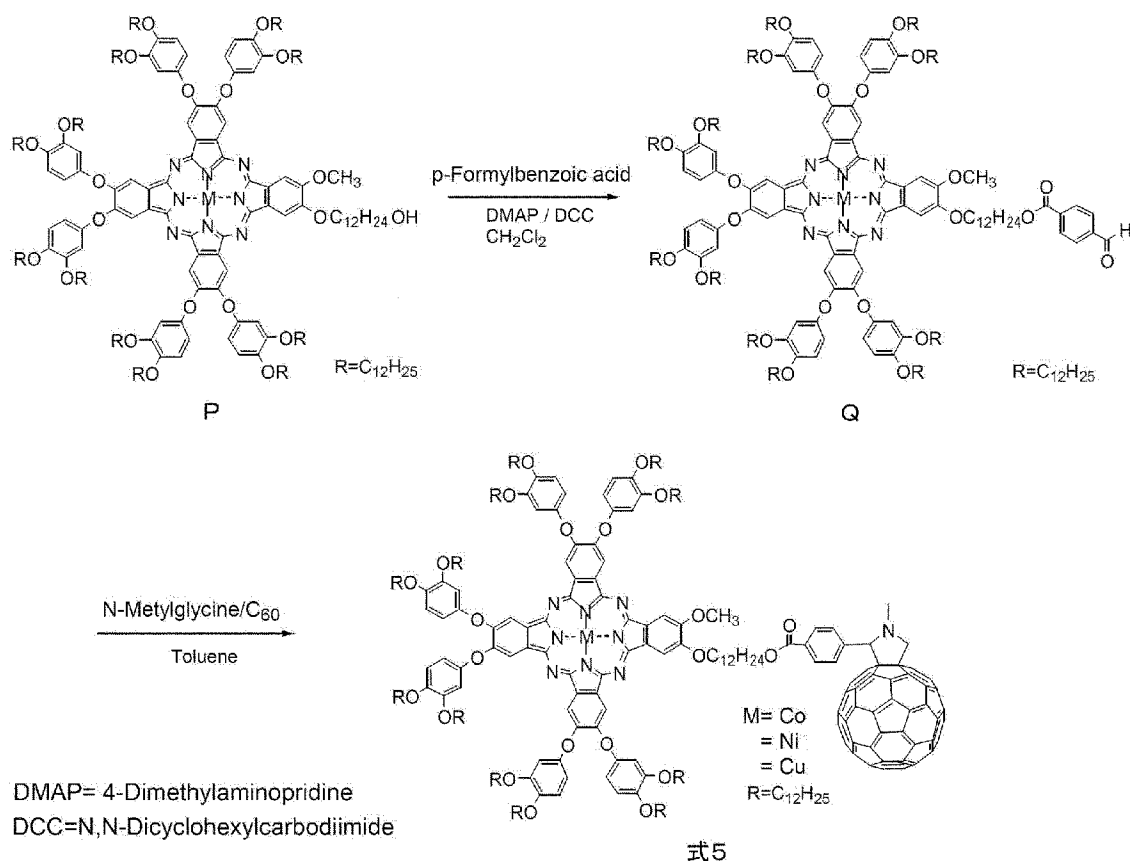
[請求項9] 請求項1～8のいずれかに記載のドナー・アクセプター複合体において、

Aは $C_{12}H_{25}O$ であり、 n は10以上12以下であることを特徴とするドナー・アクセプター複合体。

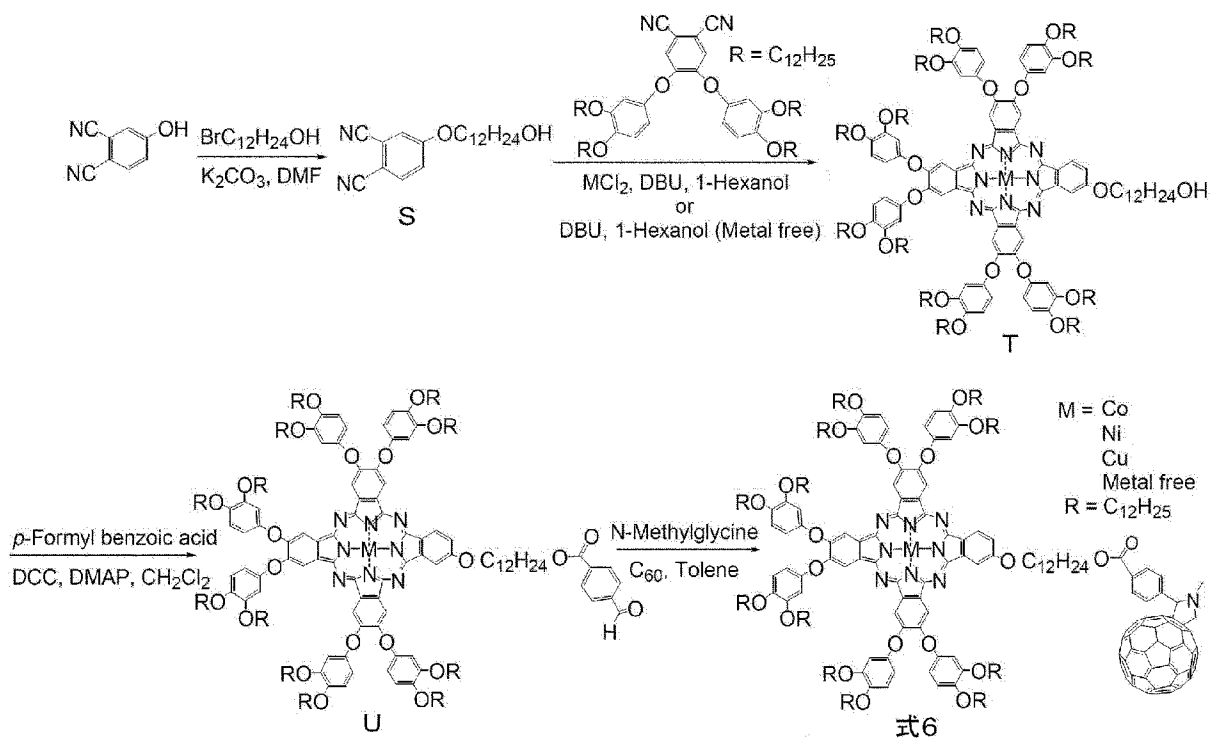
[請求項10] 請求項1～9のいずれかに記載のドナー・アクセプター複合体において、

Eは C_{60} であることを特徴とするドナー・アクセプター複合体。

[図1]



[図2]



DMF = N,N'-dimethylformamide

DMAA = N,N-dimethylacetamide

DBU = 1,8-diazabicyclo[5,4,0]-7-undecene

DCC = N,N'-dicyclohexylcarbodiimide

DMAP = N,N-dimethyl-4-aminopyridine

[図3]

Elemental analysis data, MALDI-TOF mass spectral data, and yields

Compound	Mol. formula (Mol. wt)	Mass spectrum (TOF-MS)	Elemental analysis: Found(Calcd.) (%)			Yield
			N	C	H	
化合物P (M=Co)	C ₂₂₅ H ₃₅₃ N ₈ O ₂₁ Co (3565.25)	3569.49	3.13(3.14)	75.86(75.80)	10.10(9.98)	14%
化合物Q (M=Co)	C ₂₃₃ H ₃₅₇ N ₈ O ₂₃ Co (3697.37)	3701.05	3.04(3.03)	75.63(75.69)	10.08(9.73)	39%
化合物Q (M=Ni)	C ₂₃₃ H ₃₅₇ N ₈ O ₂₃ Ni (3697.37)	3701.33	3.10(3.03)	75.38(75.69)	10.07(9.73)	83%
化合物Q (M=Cu)	C ₂₃₃ H ₃₅₇ N ₈ O ₂₃ Cu (3701.98)	3706.37	3.08(3.03)	75.25(75.60)	10.07(9.72)	75%
実施例1: 複合体 (M=Co)	C ₂₉₅ H ₃₆₂ N ₉ O ₂₂ Co (4445.10)	3729.69, 4450.65		— #		81%
実施例2: 複合体 (M=Ni)	C ₂₉₅ H ₃₆₂ N ₉ O ₂₂ Ni (4445.10)	3725.57, 4446.64		— #		86%
実施例3: 複合体 (M=Cu)	C ₂₉₅ H ₃₆₂ N ₉ O ₂₂ Cu (4449.71)	3728.67, 4451.72		— #		96%

¶: The fraction material removed C₆₀ from the target molecule.

#: This elemental analysis could not give the correct values by imperfect combustion.

[図4]

MALDI-TOF mass spectral data and elemental analysis data

Compound	Mol. formula (Mol. wt)	Mass observed	Elemental analysis: Found(Calcd.)(%)			Yield (%)
			N	C	H	
化合物T (M=Co)	C ₂₂₄ H ₃₅₂ N ₈ O ₂₀ Co (3536.23)	3538.11	3.10(3.17)	76.4(76.08)	10.26(10.03)	20.5
化合物T (M=Ni)	C ₂₂₄ H ₃₅₂ N ₈ O ₂₀ Ni (3536.23)	3537.22	3.17(3.17)	75.94(76.08)	10.15(10.03)	23.7
化合物T (M=Cu)	C ₂₂₄ H ₃₅₂ N ₈ O ₂₀ Cu (3540.85)	3540.54	3.20(3.16)	76.14(75.98)	10.21(10.02)	29.5
化合物T (M=Metal free)	C ₂₂₄ H ₃₅₄ N ₈ O ₂₀ (3479.32)	3482.63	3.13(3.22)	76.96(77.33)	10.61(10.26)	27.9
化合物U (M=Co)	C ₂₃₂ H ₃₅₅ N ₈ O ₂₂ Co (3667.34)	3671.58	2.96(3.06)	76.15(75.98)	10.11(9.76)	87.3
化合物U (M=Ni)	C ₂₃₂ H ₃₅₅ N ₈ O ₂₂ Ni (3667.34)	3670.47	3.09(3.06)	75.72(75.98)	10.09(9.76)	98.7
化合物U (M=Cu)	C ₂₃₂ H ₃₅₅ N ₈ O ₂₂ Cu (3671.96)	3676.71	3.01(3.05)	76.24(75.89)	10.14(9.74)	65.0
化合物U (M=Metal free)	C ₂₃₂ H ₃₅₇ N ₈ O ₂₂ (3610.43)	3614.27	3.09(3.10)	77.23(77.18)	10.31(9.97)	66.5
実施例4: 複合体 (M=Co)	C ₂₉₄ H ₃₆₀ N ₉ O ₂₁ Co (4415.07)	4416.57	-	-	-	79.8
実施例5: 複合体 (M=Ni)	C ₂₉₄ H ₃₆₀ N ₉ O ₂₁ Ni (4415.07)	4424.47	-	-	-	96.8
実施例6: 複合体 (M=Cu)	C ₂₉₄ H ₃₆₀ N ₉ O ₂₁ Cu (4419.69)	4424.18	-	-	-	85.1
実施例7: 複合体 (M=Metal free)	C ₂₉₄ H ₃₆₂ N ₉ O ₂₁ (4358.16)	4366.84	-	-	-	79.8

[図5]

Electronic spectral data

Compound	Concentration ^a ($\times 10^{-5}$ mol/l)	$\lambda_{\max}$ nm (log ϵ)					
		C60	Soret-band			Q-band	
化合物P (M=Co)	1.0	-	311.1(5.0)	ca. 325(sh)	ca. 389(sh)	608.2(4.6)	ca. 645(sh) 674.1(5.3)
化合物Q (M=Co)	1.0	-	307.7(5.0)	ca. 325(sh)	ca. 392(sh)	609.3(4.6)	ca. 644(sh) 675.3(5.3)
化合物Q (M=Ni)	1.0	-	289.3(5.0)	307.5(5.0)	ca. 394(sh)	607.8(4.6)	ca. 646(sh) 674.0(5.4)
化合物Q (M=Cu)	1.0	-	291.2(4.9)	340.0(4.9)	ca. 402(sh)	614.5(4.7)	ca. 652(sh) 682.8(5.4)
実施例1:複合体 (M=Co)	0.10	244.2(5.6)	306.9(5.5)	ca. 326(sh)	ca. 402(sh)	609.4(5.0)	ca. 646(sh) 676.4(5.6)
実施例2:複合体 (M=Ni)	0.10	247.8(5.2)	284.2(5.2)	308.4(5.1)	ca. 403(sh)	609.4(4.6)	ca. 644(sh) 675.0(5.3)
実施例3:複合体 (M=Cu)	0.10	250.6(5.2)	285.6(5.1)	337.5(5.0)	ca. 400(sh)	615.8(4.7)	ca. 655(sh) 683.4(5.3)

a: in chloroform

[図6]

Electronic spectral data

Compound	Concentration ^a ($\times 10^{-5}$ mol/l)	$\lambda_{\max}$ (nm) (log ϵ)					
		C ₆₀ peak	Soret-band			Q-band	
化合物T (M=Co)	1.2			327.7 (4.9)		608.8 (4.6)	643.4 (sh) 677.1 (5.2)
化合物T (M=Ni)	1.0		289.4 (5.0)	306.6 (5.0)	330.3 (sh)	628.4 (4.6)	646.2 (sh) 675.6 (5.3)
化合物T (M=Cu)	1.8		290.8 (4.9)		340.2 (5.0)	615.4 (4.7)	651.8 (4.6) 686.7 (5.3)
化合物T (M=Metal free)	0.98		291.1 (4.8)		342.9 (4.9)	608.3 (4.4)	644.8 (4.6) 669.8 (5.1) 704.3 (5.1)
化合物U (M=Co)	1.0			327.1 (5.3)		608.6 (4.6)	642.7 (sh) 675.9 (5.2)
化合物U (M=Ni)	1.0		288.6 (5.0)	305.3 (5.0)	330.2 (sh)	608.6 (4.6)	647.6 (sh) 675.9 (5.3)
化合物U (M=Cu)	1.6		291.3 (4.9)		341.3 (4.9)	615.0 (4.6)	652.5 (sh) 685.0 (5.3)
化合物U (M=Metal free)	1.2		291.5 (4.8)		345.3 (4.9)	607.4 (4.9)	643.9 (0.51) 670.0 (5.1) 702.8 (5.1)
実施例4:複合体 (M=Co)	0.63	243.9 (5.2)		292.8 (5.1)		609.2 (4.5)	642.9 (sh) 677.2 (5.2)
実施例5:複合体 (M=Ni)	0.54	245.0 (5.1)	283.3 (5.0)	309.2 (5.0)	328.2 (sh)	610.9 (4.5)	647.8 (sh) 676.1 (5.1)
実施例6:複合体 (M=Cu)	0.52	255.6 (5.2)		292.7 (sh)	340.3 (5.0)	618.1 (4.7)	652.2 (sh) 684.9 (5.2)
実施例7:複合体 (M=Metal free)	0.53	255.0 (5.1)		288.6 (5.0)	338.8 (4.9)	610.9 (4.5)	641.4 (4.6) 669.7 (5.0) 704.3 (5.1)

a: in chloroform

[図7]

Phase transition temperatures and enthalpy changes

Compound	Phase	T (°C) [ΔH (kJ/mol)]	Phase	relaxation
実施例1: 複合体 (M=Co)				
			Col _{tet1}	113.3[14.5]
			Col _{tet2}	178.9[0.35]
			I.L.	
実施例2: 複合体 (M=Ni)				
	Col _{tet1}	38.2 [34.7]	Col _{tet2}	81.3[19.5]
			Col _{tet3}	169.2 [#]
			I.L.	
実施例3: 複合体 (M=Cu)				
	Col _{tet1}	44.9 [69.5]	Col _{tet2}	88.6 [20.4]
			Col _{tet3}	167.2 [10.0]
			I.L.	

Phase nomenclature: Col_{tet}=tetragonal columnar mesophase I.L.=isotropic liquid # = This enthalpy change was too small to be determined.
 □ = mesophases show perfect spontaneous homeotropic alignment.

[図8]

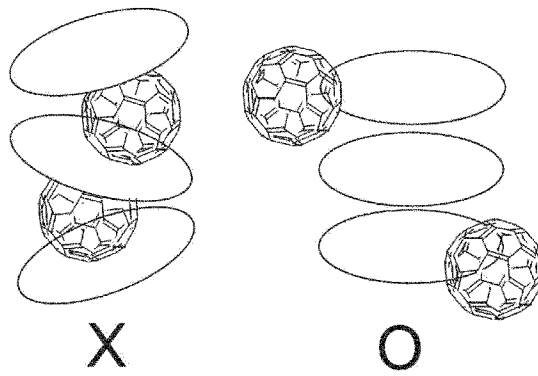
Phase transition temperatures and enthalpy changes

Compound	Phase	T/°C [ΔH /kJ mol ⁻¹]	Phase ^{a)}
実施例4: 複合体 (M=Co)	K	very broad 40-60 [63.3]	Col _{tet.o} ¶
		70.5[18.3]	Col _{tet.d} ¶
		94.6[13.8]	I.L. +
実施例5: 複合体 (M=Ni)	K	very broad 40-60 [54.8]	Col _{tet.o}
		76.6[9.71]	Col _{tet.d}
		92.4[12.2]	I.L. +
実施例6: 複合体 (M=Cu)	K	very broad 40-70 [121.1]	Col _{tet.o}
		97.3[24.4]	I.L. +
実施例7: 複合体 (M=Metal free)	K	broad 30-50[102.1]	Col _{tet.o}
		75.8[43.9]	Col _{tet.d}
		very broad 70-100 [32.1]	I.L.

a) Phase nomenclature: K=crystal, Col_{tet.o}=tetragonal ordered columnar mesophase, Col_{tet.d}=tetragonal disordered columnar mesophase, I.L.=isotropic liquid, + = gradual decomposition over ca.120°C, □ = mesophase showing homeotropic alignment, ¶ = This mesophase gave only one peak on the low angle region. Although the mesophase was impossible to be established from the one peak, it was tentatively identified as a Col_{tet} mesophase.

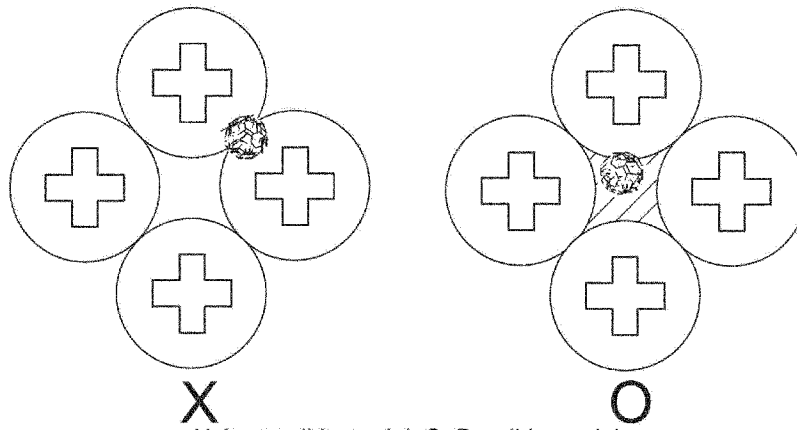
[図9]

(a)



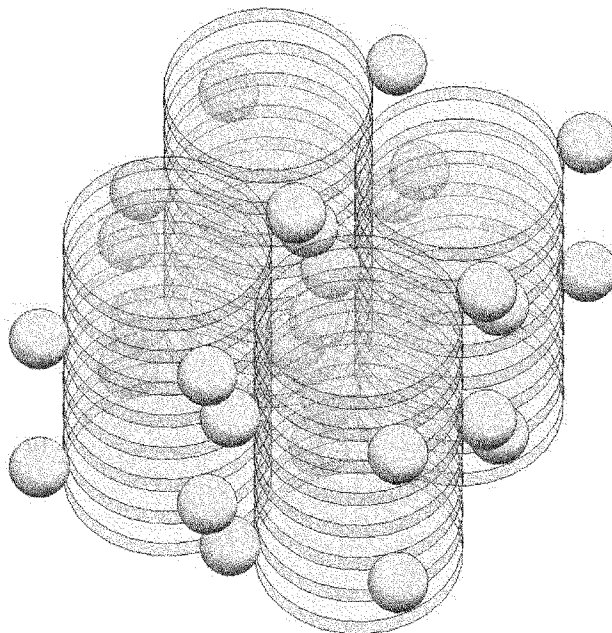
X: Impossible model. O: Possible model.

(b)



X: Impossible model. O: Possible model.

(c)



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2010/051409

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C07D487/22(2006.01)i, H01L51/42(2006.01)i, C07F1/08(2006.01)n, C07F15/04(2006.01)n, C07F15/06(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)

C07D487/22, H01L51/42, C07F1/08, C07F15/04, C07F15/06

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 1996-2010

Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2010 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2010

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

CAplus/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	DE LA ESCOSURA, A. et al, Self-Organization of Phthalocyanine-[60]Fullerene Dyads in Liquid Crystals, Journal of Organic Chemistry, 2008, Vol.73, No.4, p.1475-1480	1-10
A	DE LA ESCOSURA, A. et al, Stabilization of Charge-Separated States in Phthalocyanine-Fullerene Ensembles through Supramolecular Donor-Acceptor Interactions, Journal of the American Chemical Society, 2006, Vol.128, No.12, p.4112-4118	1-10
A	JP 2008-214228 A (Nippon Oil Corp.), 18 September 2008 (18.09.2008), entire text; particularly, claim 3; compound 2a-c (Family: none)	1-10



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

24 February, 2010 (24.02.10)

Date of mailing of the international search report

09 March, 2010 (09.03.10)

Name and mailing address of the ISA/

Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2010/051409

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	MUKAI, H. et al, Discotic liquid crystals of transition metal complexes. 39. Columnar mesomorphism and homeotropic alignment speed of sandwich-type of double-deckers and triple-deckers based on phthalocyaninato lutetium metal complexes, Journal of Porphyrins and Phthalocyanines, 2007, Vol.11, No.11-12, p.846-856	1-10
A	FUJIKAKE, H. et al, Time-of-flight analysis of charge mobility in a Cu-phthalocyanine-based discotic liquid crystal semiconductor, Applied Physics Letters, 2004, Vol.85, No.16, p.3474-3476	1-10

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） Int.Cl. C07D487/22(2006.01)i, H01L51/42(2006.01)i, C07F1/08(2006.01)n, C07F15/04(2006.01)n, C07F15/06(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. C07D487/22, H01L51/42, C07F1/08, C07F15/04, C07F15/06			
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 日本国公開実用新案公報 日本国実用新案登録公報 日本国登録実用新案公報 1 9 2 2－1 9 9 6 年 1 9 7 1－2 0 1 0 年 1 9 9 6－2 0 1 0 年 1 9 9 4－2 0 1 0 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)			
C. 関連すると認められる文献			
引用文献の カテゴリ*	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	
A	DE LA ESCOSURA, A. et al, Self-Organization of Phthalocyanine-[60]Fullerene Dyads in Liquid Crystals, Journal of Organic Chemistry, 2008, Vol.73, No. 4, p.1475-1480	1-10	
A	DE LA ESCOSURA, A. et al, Stabilization of Charge-Separated States in Phthalocyanine-Fullerene Ensembles through Supramolecular Donor-Acceptor Interactions, Journal of the American Chemical Society, 2006, Vol.128, No.12, p.4112-4118	1-10	
☒ 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 「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 4 . 0 2 . 2 0 1 0		国際調査報告の発送日 0 9 . 0 3 . 2 0 1 0	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁（ISA/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） 榎本 佳予子 電話番号 0 3－3 5 8 1－1 1 0 1 内線 3 4 9 2	4 P 9 6 3 8

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
A	JP 2008-214228 A (新日本石油株式会社) 2008.09.18, 全文、特に、請求項3、化合物2 a ~ c 参照 (ファミリーなし)	1-10
A	MUKAI, H. et al, Discotic liquid crystals of transition metal complexes. 39. Columnar mesomorphism and homeotropic alignment speed of sandwich-type of double-deckers and triple-deckers based on phthalocyaninato lutetium metal complexes, Journal of Porphyrins and Phthalocyanines, 2007, Vol.11, No.11-12, p.846-856	1-10
A	FUJIKAKE, H. et al, Time-of-flight analysis of charge mobility in a Cu-phthalocyanine-based discotic liquid crystal semiconductor, Applied Physics Letters, 2004, Vol.85, No.16, p.3474-3476	1-10