

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2010-202611

(P2010-202611A)

(43) 公開日 平成22年9月16日(2010.9.16)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
<b>C07C 29/09 (2006.01)</b>	C07C 29/09	4G146
<b>C07C 31/137 (2006.01)</b>	C07C 31/137 CSP	4H006
<b>C07F 7/18 (2006.01)</b>	C07F 7/18 V	4H039
<b>C01B 31/02 (2006.01)</b>	C01B 31/02 IO1F	4H049
<b>C07B 61/00 (2006.01)</b>	C07B 61/00 300	

審査請求 有 請求項の数 16 OL (全 27 頁)

(21) 出願番号 特願2009-51894(P2009-51894)  
 (22) 出願日 平成21年3月5日(2009.3.5)

特許法第30条第1項適用申請有り ScienceDirectのホームページ、掲載アドレス「http://dx.doi.org/10.1016/j.tetlet.2009.02.155」、2009年2月25日掲載

(71) 出願人 503360115  
 独立行政法人科学技術振興機構  
 埼玉県川口市本町四丁目1番8号  
 (74) 代理人 100092783  
 弁理士 小林 浩  
 (74) 代理人 100095360  
 弁理士 片山 英二  
 (74) 代理人 100114409  
 弁理士 古橋 伸茂  
 (74) 代理人 100104282  
 弁理士 鈴木 康仁  
 (72) 発明者 中村 栄一  
 東京都文京区本駒込5-3-3-1001  
 (72) 発明者 松尾 豊  
 東京都中央区佃2-2-11-1611  
 最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 フラーレン誘導体の製造方法

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 フラーレンに環状エーテル構造を有する基やフェニル基以外の基を付加できるフラーレン誘導体の製造方法であり、また、フラーレンに環状エーテル構造を有する基やフェニル基以外の基が付加しているフラーレン誘導体の提供。

【解決手段】 炭素数mのフラーレン(F0)に、グリニャール試薬(D)と銅化合物(E)を反応させる工程1Aと；工程1Aで得られた反応生成物と環状エーテル化合物(B)とをハロゲン化シリル化合物(C)の存在下で反応させる工程2Aと；工程2Aで得られた反応生成物と無機酸(G)とを反応させる工程3を含む製造方法。

【選択図】 なし

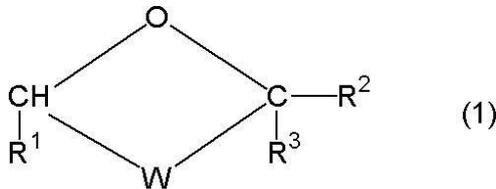
## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

フラレン誘導体の製造方法であって、  
炭素数  $m$  のフラレン (F0) に、グリニャール試薬 (D) と銅化合物 (E) を反応させる工程 1 A と、

工程 1 A で得られた反応生成物と、式 (1)

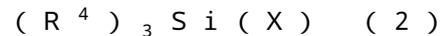
## 【化 2 3】



10

(式 (1) 中、 $R^1 \sim R^3$  はそれぞれ独立して水素または有機基であり、W は単結合、置換基を有してもよい  $C_1 \sim C_{11}$  のアルキレン、置換基を有してもよい  $C_2 \sim C_{12}$  のアルケニレン、置換基を有してもよい  $C_2 \sim C_{12}$  のアルキニレン、または、1 以上の  $-CH_2-$  が  $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-COO-$  もしくは  $-OCO-$  で置き換えられている置換基を有してもよい  $C_1 \sim C_{11}$  のアルキレン、置換基を有してもよい  $C_2 \sim C_{12}$  のアルケニレンもしくは置換基を有してもよい  $C_2 \sim C_{12}$  である)

で表される環状エーテル化合物 (B) とを、式 (2)



20

(式中、 $R^4$  はそれぞれ独立して有機基、X はハロゲンである)

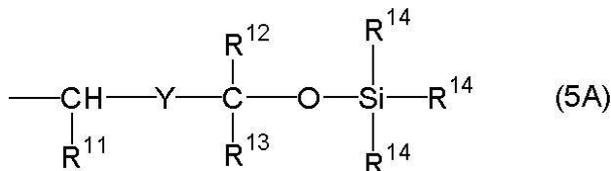
で表されるハロゲン化シリル化合物 (C) の存在下で反応させる工程 2 A とを含む、

式 (5)



[式中、 $C_m$  は炭素数  $m$  のフラレンを示し、当該  $m$  はフラレン (F0) の炭素数  $m$  と同一であり、 $p$  は 1 ~ 10 の整数を示し、 $R^A$  は下記式 (5 A)

## 【化 2 4】



30

(式中、 $R^{11}$  は上記式 (1) 中の  $R^1$  と同一であり、

$R^{12}$  は上記式 (1) 中の  $R^2$  と同一であり、

$R^{13}$  は上記式 (1) 中の  $R^3$  と同一であり、

$R^{14}$  はそれぞれ上記式 (2) 中の  $R^4$  と同一であり、

Y は上記式 (1) 中の W と同一である。)

で表される基であり、 $R^B$  はそれぞれ独立して有機基である]

40

で表されるフラレン誘導体 (F1) を製造する方法。

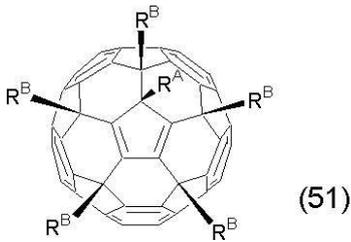
## 【請求項 2】

$p$  が 5 であり、 $m$  が 60 である請求項 1 に記載の製造方法。

## 【請求項 3】

フラレン誘導体 (F1) が、下記式 (5 1)

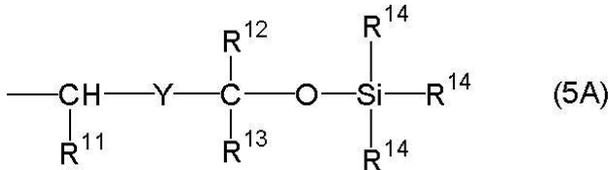
## 【化 2 5】



(式中、 $R^A$  は下記式 (5A) )

10

## 【化 2 6】



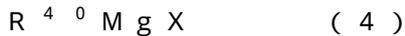
(式中、 $R^{11}$  は上記式 (1) 中の  $R^1$  と同一であり、  
 $R^{12}$  は上記式 (1) 中の  $R^2$  と同一であり、  
 $R^{13}$  は上記式 (1) 中の  $R^3$  と同一であり、  
 $R^{14}$  はそれぞれ上記式 (2) 中の  $R^4$  と同一であり、  
 Y は上記式 (1) 中の W と同一である。)

20

で表される基であり、 $R^B$  はそれぞれ独立して有機基である )  
 で表されるフラレン誘導体である、請求項 1 に記載の製造方法。

## 【請求項 4】

グリニャール試薬 (D) が、下記式 (4)



(式中、 $R^{40}$  は有機基を示し、X はハロゲン原子を示す。)

で表される、請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載の製造方法。

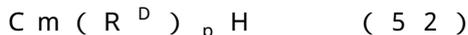
30

## 【請求項 5】

銅化合物 (E) が  $CuBr \cdot S(CH_3)_2$  である請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載の製造方法。

## 【請求項 6】

式 (52)



(式中、 $C_m$  は炭素数 m のフラレンを示し、p は 1 ~ 10 の整数を示し、 $R^D$  はそれぞれ独立して有機基である。)

で表されるフラレン誘導体 (F2) に式 (6)

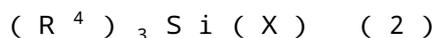


40

(式中、M はアルカリ金属である)

で表されるアルカリ金属化合物 (H) を反応させる工程 1B、

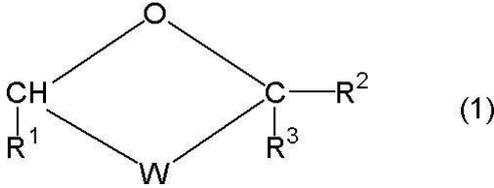
式 (2)



(式中、 $R^4$  はそれぞれ独立して有機基、X はハロゲンである)

で表されるハロゲン化シリル化合物 (C) の存在下、工程 1B で得られた反応生成物と、  
 式 (1)

【化 2 7】



(式(1)中、 $R^1 \sim R^3$ はそれぞれ独立して水素または有機基であり、Wは単結合、置換基を有してもよい $C_1 \sim C_{11}$ のアルキレン、置換基を有してもよい $C_2 \sim C_{12}$ のアルケニレン、置換基を有してもよい $C_2 \sim C_{12}$ のアルキニレン、または、1以上の $-CH_2-$ が $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-COO-$ もしくは $-OCO-$ で置き換えられている置換基を有してもよい $C_1 \sim C_{11}$ のアルキレン、置換基を有してもよい $C_2 \sim C_{12}$ のアルケニレンもしくは置換基を有してもよい $C_2 \sim C_{12}$ である)

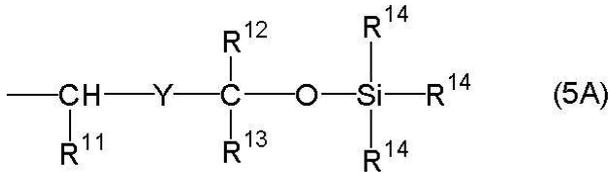
で表される環状エーテル化合物(B)とを反応させる工程2Bとを含む、

式(53)



[式中、Cmは炭素数mのフラレンを示し、 $R^E$ は下記式(5A)

【化 2 8】



(式中、 $R^{11}$ は上記式(1)中の $R^1$ と同一であり、 $R^{12}$ は上記式(1)中の $R^2$ と同一であり、 $R^{13}$ は上記式(1)中の $R^3$ と同一であり、 $R^{14}$ はそれぞれ上記式(1)中の $R^4$ と同一であり、Yは上記式(1)中のWと同一である。)

で表される基であり、 $R^F$ はそれぞれ独立して有機基である]

で表されるフラレン誘導体(F3)を製造する方法。

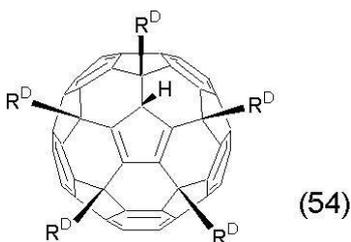
【請求項7】

pとqが5であり、mが60である請求項6に記載の製造方法。

【請求項8】

フラレン誘導体(F2)が、下記式(54)

【化 2 9】



(式中、 $R^D$ はそれぞれ独立して有機基である。)

で表されるフラレン誘導体であり、

フラレン誘導体(F3)が、下記式(55)

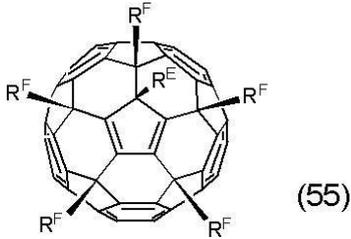
10

20

30

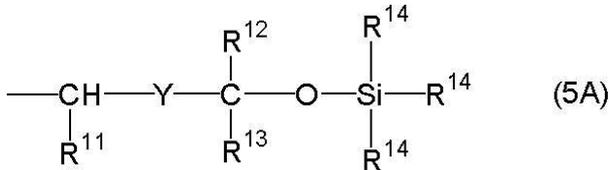
40

【化30】

[ 式中、 $R^E$  は下記式 (5A) ]

10

【化31】

( 式中、 $R^{11}$  は上記式 (1) 中の  $R^1$  と同一であり、 $R^{12}$  は上記式 (1) 中の  $R^2$  と同一であり、 $R^{13}$  は上記式 (1) 中の  $R^3$  と同一であり、

20

 $R^{14}$  はそれぞれ上記式 (2) 中の  $R^4$  と同一であり、

Y は上記式 (1) 中の W と同一である。 )

で表される基であり、 $R^F$  はそれぞれ独立して有機基である ]

請求項 6 に記載の製造方法。

【請求項 9】

グリニャール試薬 (D) が、下記式 (4)

( 式中、 $R^{40}$  は有機基を示し、X はハロゲン原子を示す。 )

で表される、請求項 6 ~ 8 のいずれかに記載の製造方法。

30

【請求項 10】

銅化合物 (E) が  $CuBr \cdot S(CH_3)_2$  である請求項 6 ~ 9 のいずれかに記載の製造方法。

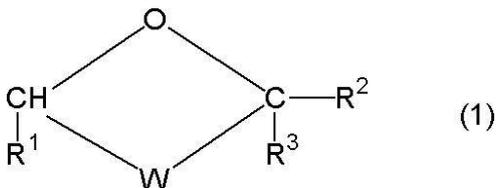
【請求項 11】

フラレン誘導体の製造方法であって、

炭素数 m のフラレン (F0) に、グリニャール試薬 (D) と銅化合物 (E) を反応させる工程 1A と、

工程 1A で得られた反応生成物と、式 (1)

【化32】

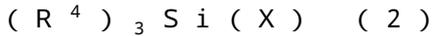


40

( 式 (1) 中、 $R^1 \sim R^3$  はそれぞれ独立して水素または有機基であり、W は単結合、置換基を有してもよい  $C_1 \sim C_{11}$  のアルキレン、置換基を有してもよい  $C_2 \sim C_{12}$  のアルケニレン、置換基を有してもよい  $C_2 \sim C_{12}$  のアルキニレン、または、1 以上の  $-CH_2-$  が  $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-COO-$  もしくは  $-OCO-$  で置き換えられている置換基を有してもよい  $C_1 \sim C_{11}$  のアルキレン、置換基を有してもよい  $C_2 \sim C_{12}$  のアルケニ

50

レンもしくは置換基を有してもよい  $C_2 \sim C_{12}$  である )  
 で表される環状エーテル化合物 ( B ) とを、式 ( 2 )



( 式中、  $R^4$  はそれぞれ独立して有機基、  $X$  はハロゲンである )

で表されるハロゲン化シリル化合物 ( C ) の存在下で反応させる工程 2 A と、

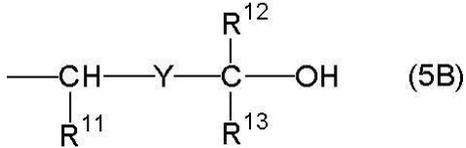
工程 2 A で得られた反応生成物と無機酸 ( G ) とを反応させる工程 3 A とを含む、  
 式 ( 5 6 )



[ 式中、  $C_m$  は炭素数  $m$  のフラレンを示し、当該  $m$  はフラレン  $F_0$  の炭素数  $m$  と同一  
 であり、  $p$  は 1 ~ 10 の整数を示し、  $R^A$  は下記式 ( 5 B )

10

【化 3 3】



( 式中、  $R^{11}$  は上記式 ( 1 ) 中の  $R^1$  と同一であり、  
 $R^{12}$  は上記式 ( 1 ) 中の  $R^2$  と同一であり、  
 $R^{13}$  は上記式 ( 1 ) 中の  $R^3$  と同一であり、  
 $R^{14}$  はそれぞれ上記式 ( 1 ) 中の  $R^4$  と同一であり、  
 $Y$  は上記式 ( 1 ) 中の  $W$  と同一である。 )

20

で表される基であり、  $R^B$  はそれぞれ独立して有機基である ]  
 で表されるフラレン誘導体 ( F 4 ) を製造する方法。

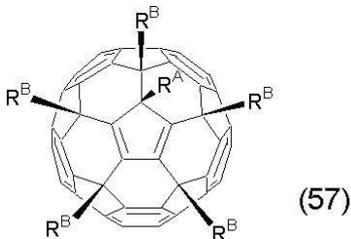
【請求項 1 2】

フラレン (  $F_0$  ) がフラレン  $C_{60}$  であり、  
 $p$  が 5 であり、  $m$  が 60 である請求項 1 1 に記載の製造方法。

【請求項 1 3】

フラレン (  $F_0$  ) がフラレン  $C_{60}$  であり、  
 フラレン誘導体 ( F 4 ) が、下記式 ( 5 7 )

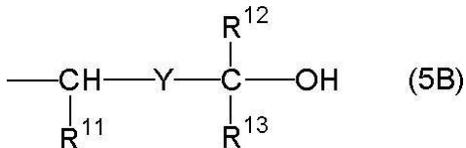
【化 3 4】



30

( 式中、  $R^A$  は下記式 ( 5 B )

【化 3 5】



40

( 式中、  $R^{11}$  は上記式 ( 1 ) 中の  $R^1$  と同一であり、  
 $R^{12}$  は上記式 ( 1 ) 中の  $R^2$  と同一であり、  
 $R^{13}$  は上記式 ( 1 ) 中の  $R^3$  と同一であり、  
 $R^{14}$  はそれぞれ上記式 ( 2 ) 中の  $R^4$  と同一であり、  
 $Y$  は上記式 ( 1 ) 中の  $W$  と同一である。 )

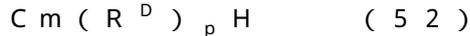
50

で表される基であり、 $R^B$  はそれぞれ独立して有機基である)

で表されるフラレン誘導体である、請求項 1 1 に記載の製造方法。

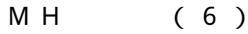
【請求項 1 4】

式 (5 2)



(式中、 $C_m$  は炭素数  $m$  のフラレンを示し、 $p$  は 1 ~ 10 の整数を示し、 $R^D$  はそれぞれ独立して有機基である。)

で表されるフラレン誘導体 (F 2) に式 (6)

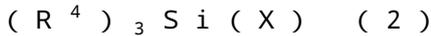


(式中、 $M$  はアルカリ金属である)

10

で表されるアルカリ金属化合物 (H) を反応させる工程 1 B、

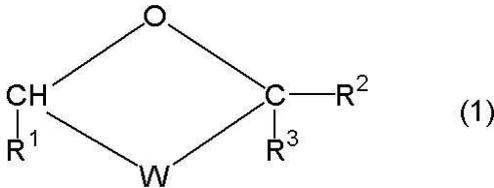
式 (2)



(式中、 $R^4$  はそれぞれ独立して有機基、 $X$  はハロゲンである)

で表されるハロゲン化シリル化合物 (C) の存在下、工程 1 B で得られた反応生成物と、式 (1)

【化 3 6】



20

(式 (1) 中、 $R^1 \sim R^3$  はそれぞれ独立して水素または有機基であり、 $W$  は単結合、置換基を有してもよい  $C_1 \sim C_{11}$  のアルキレン、置換基を有してもよい  $C_2 \sim C_{12}$  のアルケニレン、置換基を有してもよい  $C_2 \sim C_{12}$  のアルキニレン、または、1 以上の  $-CH_2-$  が  $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-COO-$  もしくは  $-OCO-$  で置き換えられている置換基を有してもよい  $C_1 \sim C_{11}$  のアルキレン、置換基を有してもよい  $C_2 \sim C_{12}$  のアルケニレンもしくは置換基を有してもよい  $C_2 \sim C_{12}$  である)

で表される環状エーテル化合物 (B) とを反応させる工程 2 B と

30

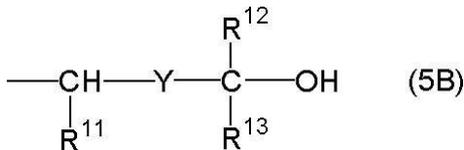
工程 2 B で得られた反応生成物と無機酸 (G) とを反応させる工程 3 B とを含む、

式 (5 8)



[ 式中、 $C_m$  は炭素数  $m$  のフラレンを示し、 $R^E$  は下記式 (5 B)

【化 3 7】



40

(式中、 $R^{11}$  は上記式 (1) 中の  $R^1$  と同一であり、

$R^{12}$  は上記式 (1) 中の  $R^2$  と同一であり、

$R^{13}$  は上記式 (1) 中の  $R^3$  と同一であり、

$Y$  は上記式 (1) 中の  $W$  と同一である。)

で表される基であり、 $R^F$  はそれぞれ独立して有機基である]

で表されるフラレン誘導体 (F 5) を製造する方法。

【請求項 1 5】

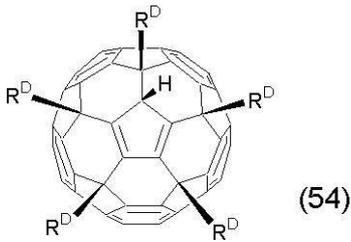
フラレン誘導体 (F 2) がフラレン  $C_{60}$  誘導体であり、

$p$  と  $q$  が 5 であり、 $m$  が 60 である請求項 1 4 に記載の製造方法。

【請求項 1 6】

50

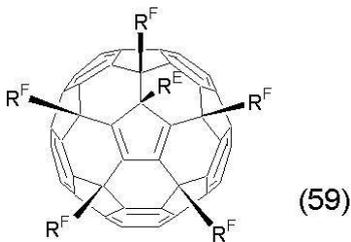
フラーレン誘導体 ( F 2 ) が、下記式 ( 5 4 )  
【化 3 8】



10

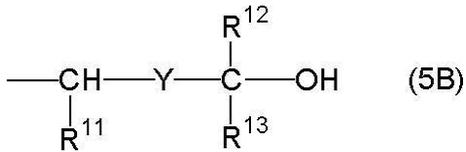
( 式中、 $R^D$  はそれぞれ独立して有機基である。 )  
で表されるフラーレン誘導体であり、

フラーレン誘導体 ( F 5 ) が、下記式 ( 5 9 )  
【化 3 9】



20

[ 式中、 $R^E$  は下記式 ( 5 B )  
【化 4 0】



30

( 式中、 $R^{11}$  は上記式 ( 1 ) 中の  $R^1$  と同一であり、  
 $R^{12}$  は上記式 ( 1 ) 中の  $R^2$  と同一であり、  
 $R^{13}$  は上記式 ( 1 ) 中の  $R^3$  と同一であり、  
Y は上記式 ( 1 ) 中の W と同一である。 )  
で表される基であり、 $R^F$  はそれぞれ独立して有機基である ]  
請求項 1 4 に記載の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は新規なフラーレン誘導体の製造方法に関する。また本発明は、ハロゲン化シリル化合物の存在下、フラーレンまたはフラーレン誘導体に環状エーテル化合物を反応させる工程を含むフラーレン誘導体の製造方法に関する。

40

【背景技術】

【0002】

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。

【0003】

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 1 0 - 1 6 7 9 9 4 号公報 ( 特許文献 1 ) 、

50

特開平 1 1 - 2 5 5 5 0 9 号公報 ( 特許文献 2 )、特開 2 0 0 8 - 2 2 2 5 8 3 号公報 ( 特許文献 3 )、J. Am. Chem. Soc., 118, 12850 (1996 ( 非特許文献 1 )、Org. Lett., 2, 1919 (2000) ( 非特許文献 2 )、Chem. Lett., 1098 (2000) ( 非特許文献 3 )、Organic Lett., 10, 1251 (2008) ( 非特許文献 4 ) ]。

【 0 0 0 4 】

5 重付加フラレン誘導体の製造方法としては、たとえば、フェニルグリニヤール試薬と  $CuBr \cdot S(CH_3)_2$  とから調製される有機銅試薬をフラレン  $C_{60}$  と反応させることにより、フェニルグリニヤール試薬を構成するフェニル基がフラレン  $C_{60}$  の一つの 5 員環の周囲を取り囲むように位置選択的に付加したフェニル化フラレン誘導体 ( $C_{60}Ph_5H$ ) が定量的に得られることが知られている [ たとえば、特開平 1 0 - 1 6 7 9 9 4 号公報 ( 特許文献 1 ) ]。また、フラレンにテトラヒドロフランなどの環状エーテルが直接付加したフラレン誘導体およびその製造方法についても提案されている [ たとえば、特開 2 0 0 8 - 2 2 2 5 8 3 号公報 ( 特許文献 3 )、Organic Lett., 10, 1251 (2008) ( 非特許文献 4 ) ]。

10

【 0 0 0 5 】

しかしながら、これらの製造方法では、フラレンに付加させることができる基としては、フェニル基や環状エーテル構造を有する基等に限定されていた。

【 先行技術文献 】

【 特許文献 】

【 0 0 0 6 】

20

【 特許文献 1 】 特開平 1 0 - 1 6 7 9 9 4 号公報

【 特許文献 2 】 特開平 1 1 - 2 5 5 5 0 9 号公報

【 特許文献 3 】 特開 2 0 0 8 - 2 2 2 5 8 3 号公報

【 非特許文献 】

【 0 0 0 7 】

【 非特許文献 1 】 J. Am. Chem. Soc., 118, 12850 (1996)

【 非特許文献 2 】 Org. Lett., 2, 1919 (2000)

【 非特許文献 3 】 Chem. Lett., 1098 (2000)

【 非特許文献 4 】 Organic Lett., 10, 1251 (2008)

【 発明の概要 】

30

【 発明が解決しようとする課題 】

【 0 0 0 8 】

上記のような状況の中で、たとえば、フラレンに環状エーテル構造を有する基やフェニル基以外の基を付加できるフラレン誘導体の製造方法が求められている。また、フラレンに環状エーテル構造を有する基やフェニル基以外の基が付加しているフラレン誘導体が求められている。

【 課題を解決するための手段 】

【 0 0 0 9 】

本発明者らは、ハロゲン化シリル化合物の存在下、フラレンまたはフラレン誘導体に環状エーテル化合物を反応させる工程を含むフラレン誘導体の製造方法を見出し、この知見に基づいて本発明を完成した。本発明は以下のようなフラレン誘導体の製造方法等を提供する。

40

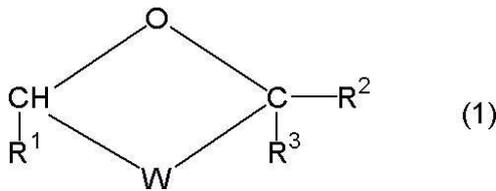
【 0 0 1 0 】

[ 1 ] フラレン誘導体の製造方法であって、

炭素数  $m$  のフラレン ( $F_0$ ) に、グリニヤール試薬 ( $D$ ) と銅化合物 ( $E$ ) を反応させる工程 1 A と、

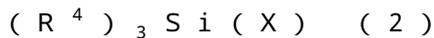
工程 1 A で得られた反応生成物と、式 ( 1 )

## 【化1】



(式(1)中、 $R^1 \sim R^3$ はそれぞれ独立して水素または有機基であり、 $W$ は単結合、置換基を有してもよい $C_1 \sim C_{11}$ のアルキレン、置換基を有してもよい $C_2 \sim C_{12}$ のアルケニレン、置換基を有してもよい $C_2 \sim C_{12}$ のアルキニレン、または、1以上の $-CH_2-$ が $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-COO-$ もしくは $-OCO-$ で置き換えられている置換基を有してもよい $C_1 \sim C_{11}$ のアルキレン、置換基を有してもよい $C_2 \sim C_{12}$ のアルケニレンもしくは置換基を有してもよい $C_2 \sim C_{12}$ である)

で表される環状エーテル化合物(B)とを、式(2)



(式中、 $R^4$ はそれぞれ独立して有機基、 $X$ はハロゲンである)

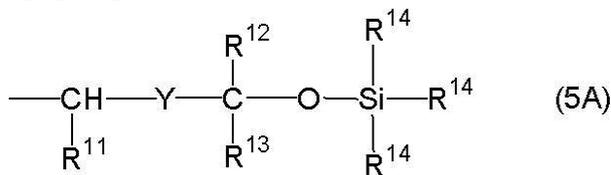
で表されるハロゲン化シリル化合物(C)の存在下で反応させる工程2Aとを含む、

式(5)



[式中、 $C_m$ は炭素数 $m$ のフラレンを示し、当該 $m$ はフラレン( $F_0$ )の炭素数 $m$ と同一であり、 $p$ は1~10の整数を示し、 $R^A$ は下記式(5A)

## 【化2】



(式中、 $R^{11}$ は上記式(1)中の $R^1$ と同一であり、

$R^{12}$ は上記式(1)中の $R^2$ と同一であり、

$R^{13}$ は上記式(1)中の $R^3$ と同一であり、

$R^{14}$ はそれぞれ上記式(2)中の $R^4$ と同一であり、

$Y$ は上記式(1)中の $W$ と同一である。)

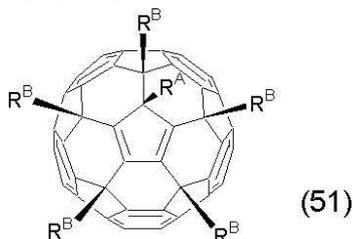
で表される基であり、 $R^B$ はそれぞれ独立して有機基である]

で表されるフラレン誘導体(F1)を製造する方法。

[2]  $p$ が5であり、 $m$ が60である[1]に記載の製造方法。

[3] フラレン誘導体(F1)が、下記式(51)

## 【化3】



(式中、 $R^A$ は下記式(5A)

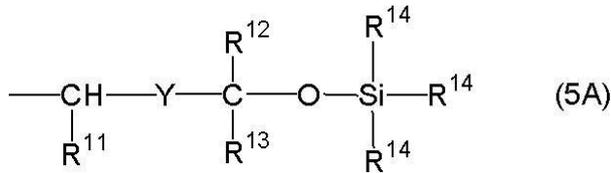
10

20

30

40

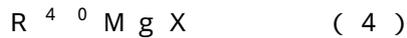
## 【化 4】



(式中、 $R^{11}$  は上記式 (1) 中の  $R^1$  と同一であり、  
 $R^{12}$  は上記式 (1) 中の  $R^2$  と同一であり、  
 $R^{13}$  は上記式 (1) 中の  $R^3$  と同一であり、  
 $R^{14}$  はそれぞれ上記式 (2) 中の  $R^4$  と同一であり、  
 $Y$  は上記式 (1) 中の  $W$  と同一である。)

10

で表される基であり、 $R^B$  はそれぞれ独立して有機基である )  
 で表されるフラレン誘導体である、[ 1 ] に記載の製造方法。  
 [ 4 ] グリニャール試薬 ( D ) が、下記式 ( 4 )



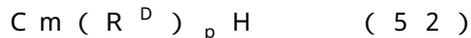
(式中、 $R^{40}$  は有機基を示し、 $X$  はハロゲン原子を示す。)

で表される、[ 1 ] ~ [ 3 ] のいずれかに記載の製造方法。[ 5 ] 銅化合物 ( E ) が  $CuBr \cdot S(CH_3)_2$  である [ 1 ] ~ [ 4 ] のいずれかに記載の製造方法。

20

## 【0011】

[ 6 ] 式 ( 5 2 )



(式中、 $C_m$  は炭素数  $m$  のフラレンを示し、 $p$  は 1 ~ 10 の整数を示し、 $R^D$  はそれぞれ独立して有機基である。)

で表されるフラレン誘導体 ( F 2 ) に式 ( 6 )

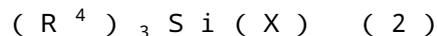


(式中、 $M$  はアルカリ金属である)

で表されるアルカリ金属化合物 ( H ) を反応させる工程 1 B、

式 ( 2 )

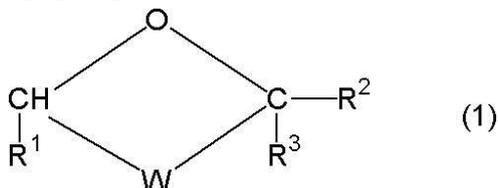
30



(式中、 $R^4$  はそれぞれ独立して有機基、 $X$  はハロゲンである)

で表されるハロゲン化シリル化合物 ( C ) の存在下、工程 1 B で得られた反応生成物と、  
 式 ( 1 )

## 【化 5】



40

(式 ( 1 ) 中、 $R^1 \sim R^3$  はそれぞれ独立して水素または有機基であり、 $W$  は単結合、置換基を有してもよい  $C_1 \sim C_{11}$  のアルキレン、置換基を有してもよい  $C_2 \sim C_{12}$  のアルケニレン、置換基を有してもよい  $C_2 \sim C_{12}$  のアルキニレン、または、1 以上の  $-CH_2-$  が  $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-COO-$  もしくは  $-OCO-$  で置き換えられている置換基を有してもよい  $C_1 \sim C_{11}$  のアルキレン、置換基を有してもよい  $C_2 \sim C_{12}$  のアルケニレンもしくは置換基を有してもよい  $C_2 \sim C_{12}$  である)

で表される環状エーテル化合物 ( B ) とを反応させる工程 2 B とを含む、

式 ( 5 3 )



50



Yは上記式(1)中のWと同一である。)

で表される基であり、R<sup>F</sup>はそれぞれ独立して有機基である]

[6]に記載の製造方法。

[9] グリニャール試薬(D)が、下記式(4)



(式中、R<sup>40</sup>は有機基を示し、Xはハロゲン原子を示す。)

で表される、[6]~[8]のいずれかに記載の製造方法。[10]銅化合物(E)がCuBr·S(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>である[6]~[9]のいずれかに記載の製造方法。

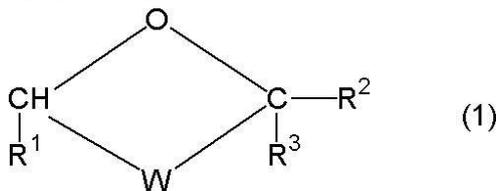
【0012】

[11] フラーレン誘導体の製造方法であって、

炭素数mのフラーレン(F0)に、グリニャール試薬(D)と銅化合物(E)を反応させる工程1Aと、

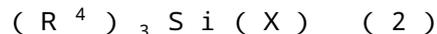
工程1Aで得られた反応生成物と、式(1)

【化10】



(式(1)中、R<sup>1</sup>~R<sup>3</sup>はそれぞれ独立して水素または有機基であり、Wは単結合、置換基を有してもよいC<sub>1</sub>~C<sub>11</sub>のアルキレン、置換基を有してもよいC<sub>2</sub>~C<sub>12</sub>のアルケニレン、置換基を有してもよいC<sub>2</sub>~C<sub>12</sub>のアルキニレン、または、1以上の-C<sub>H</sub><sub>2</sub>-が-O-、-S-、-COO-もしくは-O-CO-で置き換えられている置換基を有してもよいC<sub>1</sub>~C<sub>11</sub>のアルキレン、置換基を有してもよいC<sub>2</sub>~C<sub>12</sub>のアルケニレンもしくは置換基を有してもよいC<sub>2</sub>~C<sub>12</sub>である)

で表される環状エーテル化合物(B)とを、式(2)



(式中、R<sup>4</sup>はそれぞれ独立して有機基、Xはハロゲンである)

で表されるハロゲン化シリル化合物(C)の存在下で反応させる工程2Aと、

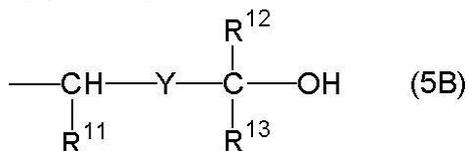
工程2Aで得られた反応生成物と無機酸(G)とを反応させる工程3Aを含む、

式(56)



[式中、C<sub>m</sub>は炭素数mのフラーレンを示し、当該mはフラーレンF0の炭素数mと同一であり、pは1~10の整数を示し、R<sup>A</sup>は下記式(5B)

【化11】



(式中、R<sup>11</sup>は上記式(1)中のR<sup>1</sup>と同一であり、

R<sup>12</sup>は上記式(1)中のR<sup>2</sup>と同一であり、

R<sup>13</sup>は上記式(1)中のR<sup>3</sup>と同一であり、

R<sup>14</sup>はそれぞれ上記式(1)中のR<sup>4</sup>と同一であり、

Yは上記式(1)中のWと同一である。)

で表される基であり、R<sup>B</sup>はそれぞれ独立して有機基である]

で表されるフラーレン誘導体(F4)を製造する方法。

[12] フラーレン(F0)がフラーレンC<sub>60</sub>であり、

10

20

30

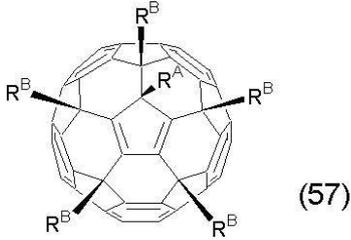
40

50

p が 5 であり、m が 60 である [ 1 1 ] に記載の製造方法。

[ 1 3 ] フラーレン ( F 0 ) がフラーレン C<sub>60</sub> であり、  
フラーレン誘導体 ( F 4 ) が、下記式 ( 5 7 )

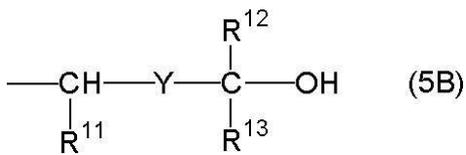
【化 1 2】



10

( 式中、R<sup>A</sup> は下記式 ( 5 B )

【化 1 3】



( 式中、R<sup>11</sup> は上記式 ( 1 ) 中の R<sup>1</sup> と同一であり、

20

R<sup>12</sup> は上記式 ( 1 ) 中の R<sup>2</sup> と同一であり、

R<sup>13</sup> は上記式 ( 1 ) 中の R<sup>3</sup> と同一であり、

R<sup>14</sup> はそれぞれ上記式 ( 2 ) 中の R<sup>4</sup> と同一であり、

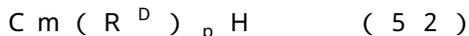
Y は上記式 ( 1 ) 中の W と同一である。)

で表される基であり、R<sup>B</sup> はそれぞれ独立して有機基である)

で表されるフラーレン誘導体である、[ 1 1 ] に記載の製造方法。

【0013】

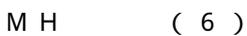
[ 1 4 ] 式 ( 5 2 )



( 式中、C<sub>m</sub> は炭素数 m のフラーレンを示し、p は 1 ~ 10 の整数を示し、R<sup>D</sup> はそれぞれ独立して有機基である。)

30

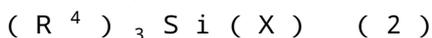
で表されるフラーレン誘導体 ( F 2 ) に式 ( 6 )



( 式中、M はアルカリ金属である )

で表されるアルカリ金属化合物 ( H ) を反応させる工程 1 B、

式 ( 2 )



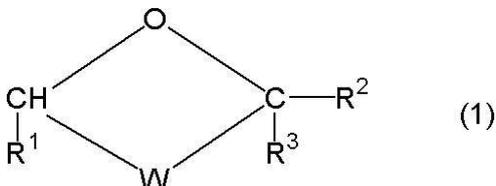
( 式中、R<sup>4</sup> はそれぞれ独立して有機基、X はハロゲンである )

で表されるハロゲン化シリル化合物 ( C ) の存在下、工程 1 B で得られた反応生成物と、

式 ( 1 )

40

【化 1 4】



( 式 ( 1 ) 中、R<sup>1</sup> ~ R<sup>3</sup> はそれぞれ独立して水素または有機基であり、W は単結合、置換基を有してもよい C<sub>1</sub> ~ C<sub>11</sub> のアルキレン、置換基を有してもよい C<sub>2</sub> ~ C<sub>12</sub> のアルケニレン、置換基を有してもよい C<sub>2</sub> ~ C<sub>12</sub> のアルキニレン、または、1 以上の - C

50

H<sub>2</sub>- が - O - 、 - S - 、 - COO - もしくは - OCO - で置き換えられている置換基を有してもよい C<sub>1</sub> ~ C<sub>11</sub> のアルキレン、置換基を有してもよい C<sub>2</sub> ~ C<sub>12</sub> のアルケニレンもしくは置換基を有してもよい C<sub>2</sub> ~ C<sub>12</sub> である)

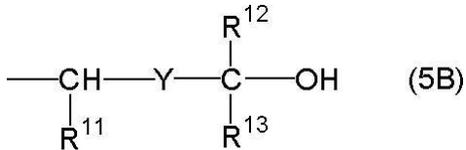
で表される環状エーテル化合物 ( B ) とを反応させる工程 2 B と

工程 2 B で得られた反応生成物と無機酸 ( G ) とを反応させる工程 3 B とを含む、式 ( 5 8 )



[ 式中、C<sub>m</sub> は炭素数 m のフラレンを示し、R<sup>E</sup> は下記式 ( 5 B )

【化 1 5】



10

( 式中、R<sup>11</sup> は上記式 ( 1 ) 中の R<sup>1</sup> と同一であり、

R<sup>12</sup> は上記式 ( 1 ) 中の R<sup>2</sup> と同一であり、

R<sup>13</sup> は上記式 ( 1 ) 中の R<sup>3</sup> と同一であり、

Y は上記式 ( 1 ) 中の W と同一である。 )

で表される基であり、R<sup>F</sup> はそれぞれ独立して有機基である ]

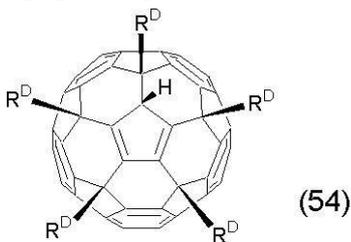
で表されるフラレン誘導体 ( F 5 ) を製造する方法。

20

[ 1 5 ] フラレン誘導体 ( F 2 ) がフラレン C<sub>60</sub> 誘導体であり、p と q が 5 であり、m が 6 0 である [ 1 4 ] に記載の製造方法。

[ 1 6 ] フラレン誘導体 ( F 2 ) が、下記式 ( 5 4 )

【化 1 6】



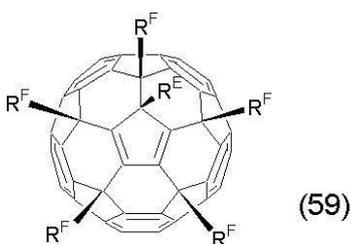
30

( 式中、R<sup>D</sup> はそれぞれ独立して有機基である。 )

で表されるフラレン誘導体であり、

フラレン誘導体 ( F 5 ) が、下記式 ( 5 9 )

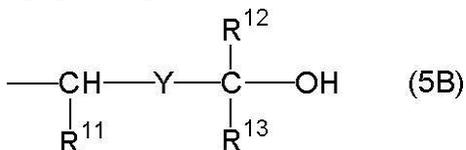
【化 1 7】



40

[ 式中、R<sup>E</sup> は下記式 ( 5 B )

【化 1 8】



50

(式中、 $R^{11}$ は上記式(1)中の $R^1$ と同一であり、  
 $R^{12}$ は上記式(1)中の $R^2$ と同一であり、  
 $R^{13}$ は上記式(1)中の $R^3$ と同一であり、  
 $Y$ は上記式(1)中の $W$ と同一である。)  
 で表される基であり、 $R^F$ はそれぞれ独立して有機基である]  
 [14]に記載の製造方法。

【発明の効果】

【0014】

本発明の好ましい態様に係るフラレン誘導体の製造方法は、たとえば、テトラヒドロフラン(THF)等の環状エーテルが開環した基(任意に置換基を有する)が付加されたフラレン誘導体を高い収率で簡便に製造できる。

本発明の好ましい態様に係るフラレン誘導体の製造方法は、たとえば、テトラヒドロフラン(THF)等の環状エーテルが開環した基(任意に置換基を有する)がフラレン5重付加体に位置選択的に付加されたフラレン誘導体を高い収率で簡便に製造できる。

【発明を実施するための形態】

【0015】

以下、本発明のフラレン誘導体の製造方法等について詳細に説明する。

本発明は出発物質として、付加基が付加されていないフラレンまたは付加基が付加されているフラレン誘導体を用いることができる。

そこで、「出発物質としてフラレンを用いた場合のフラレン誘導体の製造方法A」と「出発物質としてフラレン誘導体を用いた場合のフラレン誘導体の製造方法B」に分けて説明する

【0016】

#### 1 出発物質としてフラレンを用いた場合のフラレン誘導体の製造方法A

フラレン誘導体の製造方法Aは、

炭素数 $m$ のフラレン( $F_0$ )に、グリニャール試薬(D)と銅化合物(E)を反応させる工程1Aと

工程1Aで得られた反応生成物と環状エーテル化合物(B)とをハロゲン化シリル化合物(C)の存在下で反応させる工程2Aを含み、

任意に、さらに、工程2Aで得られた反応生成物と無機酸(G)とを反応させる工程3Aを含むフラレン誘導体の製造方法である。

【0017】

##### 1.1 工程1A

工程1Aは、炭素数 $m$ のフラレン( $F_0$ )に、グリニャール試薬(D)と銅化合物(E)を反応させる工程である。

【0018】

##### (1) フラレン( $F_0$ )

本発明のフラレン誘導体の製造方法において、フラレンを出発物質として用いることができる。

ここで、フラレンとは、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、フラレン $C_{60}$ (いわゆるバクミンスター・フラレン)、フラレン $C_{70}$ 、フラレン $C_{76}$ 、フラレン $C_{78}$ 、フラレン $C_{82}$ 、フラレン $C_{84}$ 、フラレン $C_{90}$ 、フラレン $C_{94}$ 、フラレン $C_{96}$ 等が挙げられる。これらのフラレンの中でも、入手の容易性から、本製造工程においては $C_{60}$ を用いることが好ましい。

【0019】

##### (2) グリニャール試薬(D)

工程1Aで用いられるグリニャール試薬(D)は、下記式(4)

10

20

30

40

50



(式中、 $R^{40}$ は有機基を示し、 $X$ はハロゲン原子を示す。)(4)式中、 $R^{40}$ はグリニャール試薬の調整が可能な不活性置換基を有する有機基であれば、特に限定されるものではない。上記置換基としては、たとえば、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アラルキル基またはアリール基が挙げられる。

(4)式中、 $X$ はハロゲン原子を示すが、ハロゲン原子の中でも、 $Cl$ 、 $Br$ または $I$ が好ましい。

#### 【0020】

##### (3) 銅化合物(E)

工程1Aで用いられる銅化合物は、有機基と銅原子を含む化合物であれば特に限定されるものではないが、1価または2価の銅化合物であることが好ましい。これらの中でも、精製が容易で純度を高めることができる点から、銅化合物として $CuBr \cdot S(CH_3)_2$ を用いることが好ましい。

また、銅化合物(E)の安定化や溶解度を向上させること等を目的として、場合により、 $N,N$ -ジメチルイミダゾリジノン(DMI)や、 $N$ -ブチルピロリドン(NBT)などの添加剤を適時用いることもできる。

#### 【0021】

工程1Aにおいて、用いられる銅化合物(E)の量は特に限定されるものではない。用いられる銅化合物(E)の好ましい量は、共に用いられるグリニャール試薬(D)中に含まれる有機基の種類によって依存するが、一般的に、グリニャール試薬(D)と銅化合物(C)との混合比(モル比)が、 $3:1 \sim 1:3$ が好ましく、 $2:1 \sim 1:2$ がさらに好ましい。

#### 【0022】

##### (4) 反応条件

工程1Aにおける、炭素数 $m$ のフラレン(F0)に、グリニャール試薬(D)と銅化合物(E)との反応は、一般的には、トルエン、ジクロロベンゼン、ジメチルホルムアミド(DMF)、THFまたはそれらの混合溶媒などの不活性溶媒中で行われる。また、炭素数 $m$ のフラレン(F0)、グリニャール試薬(D)および銅化合物(E)をそれぞれ異なる溶媒に溶解させてから、得られた溶液を混合させてもよい。たとえば、フラレン(F0)はTHF等の有機溶媒に溶解し、他方、グリニャール試薬(D)と銅化合物(E)は、ジクロロベンゼン等の有機溶媒に溶解させた上で、これらの溶媒を混合させてもよい。

#### 【0023】

工程1Aで用いられるグリニャール試薬(D)と銅化合物(E)の量は、フラレン(F0)よりも過剰であれば特に制限されるものではないが、フラレン(F0)に対して5当量以上が好ましく、 $10 \sim 20$ 当量用いるのがさらに好ましい。

#### 【0024】

工程1Aにおけるフラレンと化合物(B)との反応は常圧下で、 $-20 \sim 70$ の温度範囲で行われることが好ましく、 $0 \sim 50$ 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 $\sim$ 24時間、好ましくは10分 $\sim$ 12時間程度で行われる。

#### 【0025】

### 1.2 工程2A

工程2Aは、工程1Aで得られた反応生成物と環状エーテル化合物(B)とをハロゲン化シリル化合物(C)の存在下で反応させる工程である。

#### 【0026】

##### (1) 環状エーテル化合物(B)

工程2Aで用いられる環状エーテル化合物(B)は上記式(1)で表される化合物であ

10

20

30

40

50

る。

【0027】

式(1)中、 $R^1 \sim R^3$ はそれぞれ独立して水素または有機基である。有機基の中でも、 $R^1 \sim R^3$ はそれぞれ独立して、置換基を有してもよい $C_1 \sim C_{30}$ 炭化水素基、置換基を有してもよい $C_1 \sim C_{30}$ アルコキシ基、置換基を有してもよい $C_6 \sim C_{30}$ アリーロキシ基、置換基を有してもよいアミノ基、置換基を有してもよいシリル基、置換基を有してもよいアルキルチオ基(-SY<sup>1</sup>、式中、Y<sup>1</sup>は置換基を有してもよい $C_1 \sim C_3$ アルキル基を示す。)、置換基を有してもよいアリールチオ基(-SY<sup>2</sup>、式中、Y<sup>2</sup>は置換基を有してもよい $C_6 \sim C_{18}$ アリール基を示す。)、置換基を有してもよいアルキルスルホニル基(-SO<sub>2</sub>Y<sup>3</sup>、式中、Y<sup>3</sup>は置換基を有してもよい $C_1 \sim C_{30}$ アルキル基を示す。)、置換基を有してもよいアリールスルホニル基(-SO<sub>2</sub>Y<sup>4</sup>、式中、Y<sup>4</sup>は置換基を有してもよい $C_6 \sim C_{18}$ アリール基を示す。)が好ましい。

これらの中でも、 $R^1 \sim R^3$ はそれぞれ独立して水素または $C_1 \sim C_5$ のアルキレンが好ましく、水素が特に好ましい。

【0028】

式(1)中、Wは単結合、置換基を有してもよい $C_1 \sim C_{11}$ のアルキレン、置換基を有してもよい $C_2 \sim C_{12}$ のアルケニレン、置換基を有してもよい $C_2 \sim C_{12}$ のアルキニレン、または、1以上の-CH<sub>2</sub>-が-O-、-S-、-COO-もしくは-OCO-で置き換えられている置換基を有してもよい $C_1 \sim C_{11}$ のアルキレン、置換基を有してもよい $C_2 \sim C_{12}$ のアルケニレンもしくは置換基を有してもよい $C_2 \sim C_{12}$ である。

これらの中でも、Wは置換基を有してもよい $C_1 \sim C_6$ のアルキレン、置換基を有してもよい $C_2 \sim C_6$ のアルケニレン、置換基を有してもよい $C_2 \sim C_6$ のアルキニレンが好ましく、 $C_1 \sim C_5$ のアルキレンが特に好ましい。

【0029】

「置換基を有してもよいアルキレン」とは、たとえば、アルキレン中の1以上の水素がフッ素または塩素で置き換えられたアルキレンをいう。

「置換基を有してもよいアルケニレン」とは、たとえば、アルケニレン中の1以上の水素がフッ素または塩素で置き換えられたアルケニレンをいう。

「置換基を有してもよいアルキニレン」とは、たとえば、アルキニレン中の1以上の水素がフッ素または塩素で置き換えられたアルキニレンをいう。

【0030】

また、環状エーテル化合物(B)として特に好ましいのは、テトラヒドロフラン(THF)である

【0031】

本明細書において、「置換基を有してもよい基」とは、たとえば、置換基を有さない基、および、1以上の水素がフッ素または塩素で置き換えられた基等が含まれる。

【0032】

本明細書において、「 $C_1 \sim C_{30}$ 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。 $C_1 \sim C_{30}$ 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。「 $C_1 \sim C_{30}$ 炭化水素基」には、 $C_1 \sim C_{30}$ アルキル基、 $C_2 \sim C_{30}$ アルケニル基、 $C_2 \sim C_{30}$ アルキニル基、 $C_4 \sim C_{30}$ アルキルジエニル基、 $C_6 \sim C_{18}$ アリール基、 $C_7 \sim C_{30}$ アルキルアリール基、 $C_7 \sim C_{30}$ アリールアルキル基、 $C_4 \sim C_{30}$ シクロアルキル基、 $C_4 \sim C_{30}$ シクロアルケニル基、( $C_3 \sim C_{10}$ シクロアルキル) $C_1 \sim C_{10}$ アルキル基などが含まれる。

【0033】

本明細書において、「 $C_1 \sim C_{30}$ アルキル基」は、 $C_1 \sim C_{10}$ アルキル基であることが好ましく、 $C_1 \sim C_6$ 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。

【0034】

本明細書において、「 $C_2 \sim C_{30}$ アルケニル基」は、 $C_2 \sim C_{10}$ アルケニル基であることが好ましく、 $C_2 \sim C_6$ 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。

【0035】

本明細書において、「 $C_2 \sim C_{30}$ アルキニル基」は、 $C_2 \sim C_{10}$ アルキニル基であることが好ましく、 $C_2 \sim C_6$ 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。

10

【0036】

本明細書において、「 $C_4 \sim C_{30}$ アルキルジエニル基」は、 $C_4 \sim C_{10}$ アルキルジエニル基であることが好ましく、 $C_4 \sim C_6$ 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。

【0037】

本明細書において、「 $C_6 \sim C_{18}$ アリール基」は、 $C_6 \sim C_{10}$ 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、ピフェニル、アントリル、フェナントリル等を挙げることができる。

20

【0038】

本明細書において、「 $C_7 \sim C_{30}$ アルキルアリール基」は、 $C_7 \sim C_{12}$ 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。

【0039】

本明細書において、「 $C_7 \sim C_{30}$ アリールアルキル基」は、 $C_7 \sim C_{12}$ 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。

30

【0040】

本明細書において、「 $C_4 \sim C_{30}$ シクロアルキル基」は、 $C_4 \sim C_{10}$ 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。

【0041】

本明細書において、「 $C_4 \sim C_{30}$ シクロアルケニル基」は、 $C_4 \sim C_{10}$ 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。

40

【0042】

本明細書において、「 $C_1 \sim C_{30}$ アルコキシ基」は、 $C_1 \sim C_{10}$ アルコキシ基であることが好ましく、 $C_1 \sim C_6$ 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。

【0043】

50

本明細書において、「 $C_6 \sim C_{30}$  アリールオキシ基」は、 $C_6 \sim C_{10}$  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、ピフェニルオキシ等を挙げることができる。

【0044】

本明細書において、「アルキルチオ基 ( $-SY^1$ 、式中、 $Y^1$  は置換基を有してもよい  $C_1 \sim C_{30}$  アルキル基を示す。 ) 」及び「アルキルスルホニル基 ( $-SO_2Y^3$ 、式中、 $Y^3$  は置換基を有してもよい  $C_1 \sim C_{30}$  アルキル基を示す。 ) 」において、 $Y^1$  及び  $Y^3$  は、 $C_1 \sim C_{10}$  アルキル基であることが好ましく、 $C_1 \sim C_6$  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。

10

【0045】

本明細書において、「アリールチオ基 ( $-SY^2$ 、式中、 $Y^2$  は置換基を有してもよい  $C_6 \sim C_{18}$  アリール基を示す。 ) 」及び「アリールスルホニル基 ( $-SO_2Y^4$ 、式中、 $Y^4$  は置換基を有してもよい  $C_6 \sim C_{18}$  アリール基を示す。 ) 」において、 $Y^2$  及び  $Y^4$  は、 $C_6 \sim C_{10}$  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、ピフェニル、アントリル、フェナントリル等を挙げることができる。

【0046】

(2) ハロゲン化シリル化合物 (C)

20

工程2Aで用いられるハロゲン化シリル化合物 (C) は上記式 (2) で表される化合物である。

式 (2) 中、 $R^4$  はそれぞれ独立して有機基である。 $R^4$  は、これらの有機基の中でも、たとえば、置換基を有していてもよい  $C_1 \sim C_6$  炭化水素基、置換基を有していてもよい  $C_1 \sim C_6$  アルコキシ基、置換基を有していてもよい  $C_6 \sim C_{20}$  アリールオキシ基、 $C_1 \sim C_{20}$  アリール基、置換基を有していてもよいアミノ基、置換基を有していてもよいシリル基、置換基を有していてもよいアルキルチオ基 ( $-SY^1$ 、式中、 $Y^1$  は置換基を有していてもよい  $C_1 \sim C_6$  アルキル基を示す。 )、置換基を有していてもよいアリールチオ基 ( $-SY^2$ 、式中、 $Y^2$  は置換基を有していてもよい  $C_6 \sim C_{18}$  アリール基を示す。 )、置換基を有していてもよいアルキルスルホニル基 ( $-SO_2Y^3$ 、式中、 $Y^3$  は置換基を有していてもよい  $C_1 \sim C_6$  アルキル基を示す。 )、置換基を有していてもよいアリールスルホニル基 ( $-SO_2Y^4$ 、式中、 $Y^4$  は置換基を有していてもよい  $C_6 \sim C_{18}$  アリール基を示す。 ) が好ましい。これらの有機基に含まれてもよい置換基として、たとえば、水酸基、エステル基、カルボキシ基、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、スルホ基、イミノ基、ハロゲノ基、アルコキシ基等の官能基をが上げられる。

30

環状エーテル化合物 (B) との反応を促進する点から、 $R^4$  は、 $C_1 \sim C_6$  アルキル基や  $C_1 \sim C_{20}$  アリール基が好ましく、メチル基やフェニ基などが特に好ましい。

【0047】

式 (2) 中、 $X$  はハロゲン原子であり、ハロゲン原子として、たとえば  $Cl$ 、 $Br$ 、 $I$  等が挙げられる。これらの中でも  $Cl$  が最も好ましい。

40

【0048】

(4) 反応条件

工程2Aにおける、工程1Aで得られた反応生成物と環状エーテル化合物 (B) とをハロゲン化シリル化合物 (C) の存在下で反応させることは、一般的には、トルエン、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で行われる。

【0049】

工程2Aで用いられる環状エーテル化合物 (B) はフラレン (F0) よりも過剰であれば特に制限されるものではないが、フラレンに対して20当量以上が好ましく、100~600当量用いるのがさらに好ましい。

50

## 【0050】

工程2Aにおけるフラレンと化合物(B)との反応は常圧下で、-20 ~ 70 の温度範囲で行われることが好ましく、0 ~ 60 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~30時間、好ましくは10分~20時間程度で行われる。

## 【0051】

(5) 合成されるフラレン誘導体

工程2Aで合成されるフラレン誘導体(F1)は式(5)で表されるフラレン誘導体である。

工程2Aでは、工程1Aで得られた反応生成物に、環状エーテル化合物(B)が開環した基が付加されたフラレン誘導体が合成される。式(5)中、R<sup>A</sup>は、環状エーテル化合物(B)が開環した基に由来する基である。

したがって、mはフラレン(F0)の炭素数mと同一であり、R<sup>A</sup>中のR<sup>1 1</sup>は上記式(1)中のR<sup>1</sup>と同一であり、R<sup>1 2</sup>は上記式(1)中のR<sup>2</sup>と同一であり、R<sup>1 3</sup>は上記式(1)中のR<sup>3</sup>と同一であり、Yは上記式(1)中のWと同一である。また、R<sup>A</sup>中のR<sup>1 4</sup>はハロゲン化シリル化合物(C)に由来する部分であるからR<sup>1 4</sup>はそれぞれ上記式(2)中のR<sup>4</sup>と同一である。

## 【0052】

R<sup>B</sup>はそれぞれ独立して有機基である。工程2Aにおいて、工程1Aで用いたグリニャール試薬(D)の有機基R<sup>4 0</sup>がフラレン骨格に付加しやすいことから、R<sup>4 0</sup>とR<sup>B</sup>はそれぞれ独立して同一であることが好ましい。

## 【0053】

工程1Aで用いられたフラレン(F0)がフラレンC<sub>6 0</sub>の場合、上記式(51)に示される、R<sup>A</sup>とR<sup>B</sup>がフラレンC<sub>6 0</sub>骨格に位置選択的に付加したフラレン誘導体(F1)が高収率で合成される。

## 【0054】

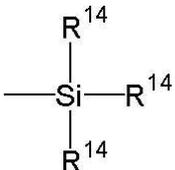
## 1.3 工程3A

工程3Aは、工程2Aで得られた反応生成物と無機酸(G)とを反応させる工程である。

## 【0055】

工程3Aは、工程2Aで得られたフラレン誘導体(F1)を表す式(5)または式(51)におけるR<sup>A</sup>中の

## 【化19】



部分を-OHに置き換える工程である。

したがって、工程3Aを経て得られるフラレン誘導体(F4)の中のmはフラレン(F0)の炭素数mと同一であり、R<sup>A</sup>中のR<sup>1 1</sup>は上記式(1)中のR<sup>1</sup>と同一であり、R<sup>1 2</sup>は上記式(1)中のR<sup>2</sup>と同一であり、R<sup>1 3</sup>は上記式(1)中のR<sup>3</sup>と同一であり、Yは上記式(1)中のWと同一である。

## 【0056】

無機酸(G)は特に限定されないが、HCl、H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>、HNO<sub>3</sub>等が好ましい。

## 【0057】

工程1Aで用いられたフラレン(F0)がフラレンC<sub>6 0</sub>の場合、上記式(57)に示される、R<sup>A</sup>とR<sup>B</sup>がフラレンC<sub>6 0</sub>骨格に位置選択的に付加したフラレン誘導体

10

20

30

40

50

(F4)が高収率で合成される。

【0058】

## 2 出発物質としてフラレン誘導体を用いた場合のフラレン誘導体の製造方法 B

フラレン誘導体の製造方法 B は、

炭素数 m のフラレン誘導体 (F2) にアルカリ金属化合物 (H) を反応させる工程 1 B と

工程 1 B で得られた反応生成物と環状エーテル化合物 (B) とをハロゲン化シリル化合物 (C) の存在下で反応させる工程 2 B を含み、

任意に、さらに、工程 2 B で得られた反応生成物と無機酸 (G) とを反応させる工程 3 B を含むフラレン誘導体の製造方法である。

10

【0059】

### 2.1 工程 1 B

工程 1 B は、炭素数 m のフラレン誘導体 (F2) にアルカリ金属化合物 (H) を反応させる工程である。

【0060】

(1) フラレン誘導体 (F2)

本発明のフラレン誘導体の製造方法において、フラレン誘導体 (F2) を出発物質として用いることができる。

フラレン誘導体 (F2) は式 (52) で表されるフラレン誘導体である。式 (52) に示されるように、R<sup>D</sup> はそれぞれ独立して有機基である。有機基の説明は上述のとおりである。

20

【0061】

これらのフラレン誘導体 (F2) の中でも、合成法が公知である上記式 (54) のフラレン誘導体を用いることが好ましい。

【0062】

(2) アルカリ金属化合物 (H)

工程 1 B で用いられるアルカリ金属化合物 (H) は式 (6) で表される化合物であればとくに限定されるものではないが、KH および NaH を用いることが好ましい。

【0063】

(3) 反応条件

30

工程 1 B おける、炭素数 m のフラレン誘導体 (F2) にアルカリ金属化合物 (H) を反応させることは、一般的には、トルエン、ジクロロベンゼン、THF、または、それらの混合溶媒などの不活性溶媒中で行われる。

【0064】

工程 1 B において、用いられるアルカリ金属化合物 (H) の量は特に限定されるものではないが、アルカリ金属化合物 (H) の好ましい量は、フラレン誘導体 (F2) に対して 1 当量以上が好ましく、1 ~ 2 当量用いるのがさらに好ましい。

【0065】

工程 1 B における反応は常圧下で、-20 ~ 70 の温度範囲で行われることが好ましく、0 ~ 60 の温度範囲で行われることがさらに好ましい。

40

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 ~ 30 時間、好ましくは 10 分 ~ 20 時間程度で行われる。

【0066】

### 2.2 工程 2 B

工程 2 B は、工程 1 B で得られた反応生成物と環状エーテル化合物 (B) とをハロゲン化シリル化合物 (C) の存在下で反応させる工程である。

工程 2 B は、工程 1 A において工程 1 A で得られた反応生成物の代わりに、工程 1 B で得られた反応生成物を用いる以外は、工程 2 A と実質的に同一である。

したがって、工程 2 B における、環状エーテル化合物 (B)、ハロゲン化シリル化合物 (C) および反応条件は、工程 2 A と実質的に同一である。

50

## 【0067】

工程2Bで合成されるフラレン誘導体(F3)は式(53)で表されるフラレン誘導体である。

工程2Bでは、工程1Bで得られた反応生成物に、環状エーテル化合物(B)が開環した基が付加されたフラレン誘導体が合成される。式(53)中、 $R^E$ は、環状エーテル化合物(B)が開環した基に由来する基である。

したがって、 $m$ はフラレン(F0)の炭素数 $m$ と同一であり、 $R^E$ 中の $R^{11}$ は上記式(1)中の $R^1$ と同一であり、 $R^{12}$ は上記式(1)中の $R^2$ と同一であり、 $R^{13}$ は上記式(1)中の $R^3$ と同一であり、 $Y$ は上記式(1)中の $W$ と同一である。また、 $R^A$ 中の $R^{14}$ はハロゲン化シリル化合物(C)に由来する部分であるから $R^{14}$ はそれぞれ上記式(2)中の $R^4$ と同一である。

10

## 【0068】

$R^B$ は、 $R^B$ はそれぞれ独立して有機基である。工程1Bと工程2Bにおいて、フラレン誘導体(F2)に付加している $R^D$ は反応に寄与しない、または、置換や脱離等しにくいことから、式(52)中の $R^D$ と式(53)中の $R^F$ はそれぞれ独立して同一であることが好ましい。

## 【0069】

工程1Bで用いられたフラレン誘導体(F2)が上記式(54)で表されるフラレン誘導体の場合、上記式(55)に示される、 $R^E$ と $R^F$ がフラレン $C_{60}$ 骨格に位置選択的に付加したフラレン誘導体(F3)が高収率で合成される。

20

## 【0070】

2.2 工程3B

工程3Bは、工程2Bで得られた反応生成物と無機酸(G)とを反応させる工程である。

## 【0071】

フラレン誘導体の製造方法Bにおける工程3Bは、フラレン誘導体の製造方法Aにおける工程3Aと実質的に同一である。

したがって、工程3Bにおける、無機酸(G)および反応条件は工程3Aと実質的に同一である。

## 【0072】

工程3Bで合成されるフラレン誘導体(F5)は式(58)で表されるフラレン誘導体である。

30

したがって、工程3Bを経て得られるフラレン誘導体(F5)を表す式(58)中の $m$ はフラレン(F0)の炭素数 $m$ と同一であり、 $R^E$ 中の $R^{11}$ は上記式(1)中の $R^1$ と同一であり、 $R^{12}$ は上記式(1)中の $R^2$ と同一であり、 $R^{13}$ は上記式(1)中の $R^3$ と同一であり、 $Y$ は上記式(1)中の $W$ と同一である

## 【0073】

工程1Bで用いられたフラレン誘導体(F2)が上記式(54)のフラレン誘導体の場合、上記式(59)に示される、 $R^E$ と $R^F$ がフラレン $C_{60}$ 骨格に位置選択的に付加したフラレン誘導体(F5)が高収率で合成される。

40

## 【0074】

3 フラレン誘導体の単離

本発明のフラレン誘導体の合成反応の反応系からフラ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、フラレン誘導体の純度を向上させてもよい。

## 【0075】

4 フラレン骨格に付加された置換基の変換

本発明のフラレン誘導体製造方法によって得られたフラレン誘導体(F4)をあら

50

わす式(56)もしくは式(57)、または、フラーレン誘導体(F5)をあらわす式(58)もしくは式(59)における式(5B)に含まれる-OHは、既知の方法によって容易に他の置換基に変換することができる。たとえば、メタアクリルクロライドと反応させることによってメタアクリレート基に、あるいはノルボルネンカルボニルクロライドと反応させることによって、ノルボルネンカルボニル基に容易に変換できる。

【実施例】

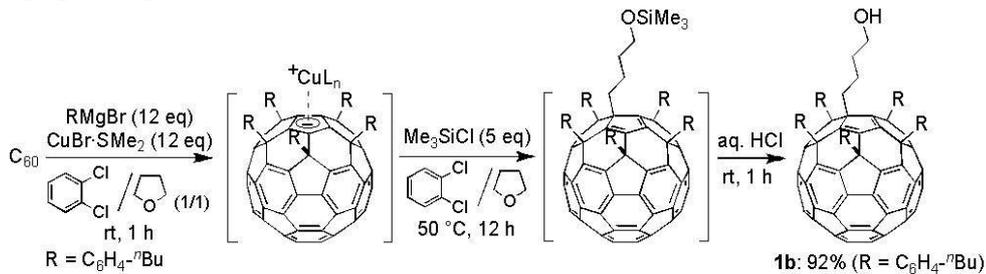
【0076】

以下、実施例を挙げて本発明をさらに詳細に説明するが、本発明は何らこれらに制限されるものではない。

【0077】

[実施例1] 化合物1b  $C_{60}(C_6H_4-nBu)_5(C_4H_8OH)$  の製造

【化20】



$CuBr \cdot S(CH_3)_2$  (3.43 g, 16.7 mmol) とグリニヤール試薬 ( $C_6H_4-nBu$ )MgBr (0.98 M の THF 溶液 17.2 mL, 16.7 mmol) を溶解した THF (25 mL) 溶液に、アルゴン下、 $C_{60}$  (1 g, 1.39 mmol) をオルトジクロロベンゼン (45 mL) に溶解した液を加え室温で 1 時間攪拌後、 $(CH_3)_3SiCl$  (0.881 mL, 6.94 mmol) を滴下した。50 で 12 時間攪拌後、1 M の塩酸水溶液 (1 mL) を加え、さらに室温で 1 時間攪拌して反応を停止した。反応生成液は、トルエンを溶媒として用いてシリカゲルカラムにより濾過し、固体が析出するまで溶液を濃縮した。その後、トルエン/ヘキサン (4/1) の混合液を溶媒としたシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製した。エバポレータで濃縮後、溶液が透明になるまでメタノールを加えて固体を濾取し、減圧下数時間乾燥することにより化合物 (1b)  $C_{60}(C_6H_4-nBu)_5(C_4H_8OH)$  (1.84 g, 収率 92%) を得た。

得られたフラーレン誘導体について、NMR の測定を行った、測定結果は以下のとおりであった。

【0078】

$^1H$  NMR (500 MHz,  $CDCl_3$ ): 7.66 (d, 4H), 7.55 (d, 4H), 7.24 (t, 2H), 7.10-7.08 (m, 8H), 6.93 (d, 2H), 3.23 (t, 2H), 2.68-2.60 (m, 8H), 2.50 (t, 2H), 1.65-1.57 (m, 8H), 1.51-1.47 (m, 4H), 1.40-1.33 (m, 8H), 1.30-1.26 (m, 4H), 1.02 (t, 2H), 0.98-0.92 (m, 12H), 0.87 (t, 3H).  $^{13}C$  NMR (125 MHz,  $CDCl_3$ ): 156.99, 156.62, 153.58, 151.55, 148.71, 148.60, 148.45, 148.39, 148.18, 148.10, 147.95, 147.75, 147.69, 147.29, 147.22, 147.00, 145.52, 145.44, 144.78, 144.33, 144.29, 144.24, 144.13, 144.04, 143.98, 143.93, 143.68, 142.56, 142.37, 142.25, 141.52, 140.18, 137.82, 136.29, 130.59, 128.72, 128.69, 128.49, 127.99, 127.80, 65.27, 63.09, 62.82, 60.97, 58.33, 40.48, 35.32, 35.17, 35.04, 33.60, 33.42, 33.28, 32.21, 22.34, 22.26, 22.12, 21.65, 14.00, 13.97, 13.90. Calcd. for  $C_{114}H_{74}O$ : C, 93.79; H, 5.11. Found: C, 93.69; H, 5.14.

【0079】

[実施例2]

$(CH_3)_3SiCl$  をフラーレン  $C_{60}$  に対して 10 当量 (1.76 mL, 13.9 mmol) 用いた以外は、実施例 1 と同様にして反応を行い、化合物 (1b)  $C_{60}(C_6H_4-nBu)_5(C_4H_8OH)$  を得た。

$C_{60}(H_4-nBu)_5(C_4H_8OH)$  (1.84 g, 収率 92%) を得た。

【0080】

[実施例 3]

$(CH_3)_3SiCl$  をフラーレン  $C_{60}$  に対して 3 当量 (0.528 mL, 4.17 mmol) 用いた以外は、実施例 1 と同様にして反応を行い、化合物 (1b)  $C_{60}(C_6H_4-nBu)_5(C_4H_8OH)$  (1.54 g, 収率 77%) を得た。

【0081】

[実施例 4]

$(CH_3)_3SiCl$  をフラーレン  $C_{60}$  に対して 1 当量 (0.176 mL, 1.39 mmol) 用いた以外は、実施例 1 と同様にして反応を行い、化合物 (1b)  $C_{60}(C_6H_4-nBu)_5(C_4H_8OH)$  (1.30 g, 収率 65%) を得た。

【0082】

[実施例 5]

$(CH_3)_3SiCl$  の代わりに  $(CH_3)_3SiBr$  をフラーレン  $C_{60}$  に対して 5 当量 (0.88 mL, 6.95 mmol) 用いた以外は、実施例 1 と同様にして反応を行い、化合物 (1b)  $C_{60}(C_6H_4-nBu)_5(C_4H_8OH)$  (1.44 g, 収率 72%) を得た。

【0083】

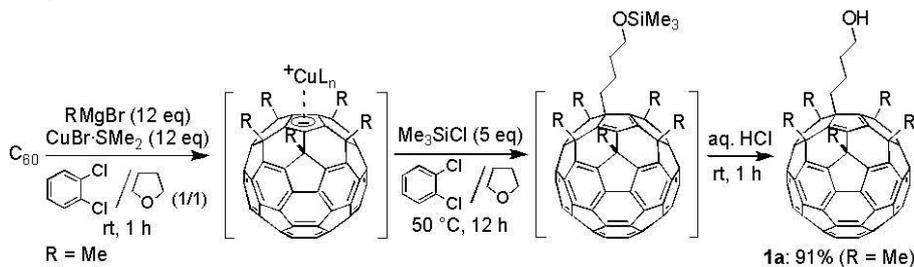
[実施例 6]

$(CH_3)_3SiCl$  の代わりに  $(CH_3)_3SiI$  をフラーレン  $C_{60}$  に対して 5 当量 (0.88 mL, 6.95 mmol) 用いた以外は、実施例 1 と同様にして反応を行い、化合物 (1b)  $C_{60}(C_6H_4-nBu)_5(C_4H_8OH)$  (1.14 g, 収率 57%) を得た。

【0084】

[実施例 7] 化合物 1a  $C_{60}(CH_3)_5(C_4H_8OH)$  の製造

【化 2 1】

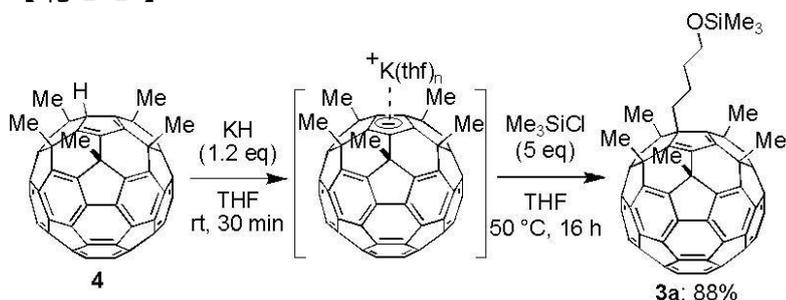


グリニヤール試薬  $(C_6H_4-nBu)MgBr$  の代わりに  $(CH_3)MgBr$  を用いた以外は、実施例 1 と同様にして反応を行い、化合物 (1a)  $C_{60}(CH_3)_5(C_4H_8OH)$  (1.10 g, 収率 91%) を得た。

【0085】

[実施例 8] 化合物 3a  $C_{60}(CH_3)_5(C_4H_8OSi(CH_3)_3)$  の製造

【化 2 2】



10

20

30

40

50

化合物  $4 \text{C}_{60}(\text{CH}_3)_5\text{H}$  (5 g, 6.94 mmol) と過剰量 (1.2 当量) の水素化カリウムを THF (500 mL) 中室温で 30 分間反応させ、濃い赤褐色の液体  $\text{KC}_{60}(\text{CH}_3)_5$  を得た。この溶液に、5 当量の  $\text{Si}(\text{CH}_3)_3\text{Cl}$  (3.77 g, 34.7 mmol) を加え、50 に加温して 16 時間加熱攪拌した。THF をエバポレータで除去した後トルエンに溶解させ、シリカゲルで濾過して不溶物および塩を除去した。得られた濾液を濃縮し、メタノールで再沈殿を行うことにより、化合物 (3a) (5.76 g, 収率 88%) を得た。

【産業上の利用可能性】

【0086】

本発明のフラレン誘導体は、たとえば、電子材料、光機能材料、生理活性物質等に用いることができる。本発明のフラレン誘導体合成反応を用いて得られたフラレン誘導体は、従来のフラレン誘導体と比べて異なる電気的性質および溶媒溶解性を示す誘導体も含まれ、今までとは異なる電子材料、光機能材料、生理活性物質等に用いることもできる。

また、本発明で得られたフラレン誘導体は、さらなる転換反応を加えて、様々な種類のフラレン誘導体を合成するための中間体として用いることができる。

---

フロントページの続き

(72)発明者 岩下 暁彦

東京都世田谷区太子堂 1 - 1 3 - 1 1 - 5 0 2

Fターム(参考) 4G146 AA09 AA15 CB12 CB13 CB35

4H006 AA02 AB78 AC22 BA05 BA39 FC56 FE11

4H039 CA19

4H049 VN01 VP09 VQ08 VR23 VR41 VS09 VU24 VU36