



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101405252 B

(45) 授权公告日 2014. 01. 08

(21) 申请号 200780007016. 3

(22) 申请日 2007. 03. 15

(30) 优先权数据

081836/2006 2006. 03. 24 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2008. 08. 28

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2007/055933 2007. 03. 15

(87) PCT国际申请的公布数据

W02007/111226 JA 2007. 10. 04

(73) 专利权人 独立行政法人科学技术振兴机构

地址 日本埼玉县

(72) 发明人 中村荣一 松尾豊 中江隆博

(74) 专利代理机构 隆天国际知识产权代理有限公司

公司 72003

代理人 高龙鑫

(51) Int. Cl.

C07C 67/347(2006. 01)

C07B 61/00(2006. 01)

C07C 69/608(2006. 01)

C07C 69/767(2006. 01)

C07F 15/02(2006. 01)

(56) 对比文件

JP 特开 2004-331848 A, 2004. 11. 25, 说明书第 64-71 段.

JP 特开 2002-241389 A, 2002. 08. 28, 第 11-14 栏实施例 1-4.

Yu-Wu Zhong et al. Convergent Synthesis of a Polyfunctionalized Fullerene by Regioselective Five-Fold Addition of a Functionalized Organocopper Reagent to C60. 《ORGANIC LETTERS》. 2006, 第 8 卷 (第 7 期), 第 1463-1466 页.

审查员 赵永江

权利要求书3页 说明书14页

(54) 发明名称

富勒烯衍生物及其制造方法

(57) 摘要

一种富勒烯衍生物的制造方法, 其特征在于, 使富勒烯、有机金属试剂 (A) 以及铜化合物 (B) 进行反应, 所述有机金属试剂 (A) 包括 B、Al、Zn、Sn、Pb、Te、Ti、Mn、Zr 或 Sm。

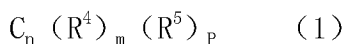
1. 一种富勒烯衍生物的制造方法,其特征在于,

使富勒烯与有机金属试剂(A)以及铜化合物(B)加以反应而制造富勒烯衍生物,

所述有机金属试剂(A)包括取代或未取代的  $C_1 \sim C_{20}$  烷基、取代或未取代的  $C_2 \sim C_{20}$  链烯基、取代或未取代的  $C_2 \sim C_{20}$  炔基、或者取代或未取代的  $C_7 \sim C_{20}$  芳烷基,以及 B、Al、Zn、Sn、Pb、Te、Ti、Mn、Zr 或者 Sm,

所述取代基为选自于由酯基、羧基、酰胺基、链炔基、三甲基甲硅烷基、三甲基甲硅烷基乙炔基、芳基、氨基、膦酰基、硫基、羰基、硝基、磺基、亚氨基、卤基以及烷氧基所组成的组中的一种以上,

所述富勒烯衍生物为用下式(1)表示的富勒烯衍生物:



式(1)中,  $n$  为 60 以上的偶数;  $m$  为 3 ~ 10 的整数;  $p$  为 1 或 2;  $R^4$  分别独立地表示氢原子、取代或未取代的  $C_1 \sim C_{20}$  烷基、取代或未取代的  $C_2 \sim C_{20}$  链烯基、取代或未取代的  $C_2 \sim C_{20}$  炔基、或者取代或未取代的  $C_7 \sim C_{20}$  芳烷基,在此,所述取代基为选自于由酯基、羧基、酰胺基、链炔基、三甲基甲硅烷基、三甲基甲硅烷基乙炔基、芳基、氨基、膦酰基、硫基、羰基、硝基、磺基、亚氨基、卤基以及烷氧基所组成的组中的一种以上;  $R^5$  为氢原子、或者  $C_1 \sim C_{20}$  烃基。

2. 按照权利要求 1 所述的富勒烯衍生物的制造方法,其特征在于,

所述有机金属试剂(A)包括取代或未取代的  $C_1 \sim C_{20}$  烷基、取代或未取代的  $C_2 \sim C_{20}$  链烯基、取代或未取代的  $C_2 \sim C_{20}$  炔基、或者取代或未取代的  $C_7 \sim C_{20}$  芳烷基,以及 Al、Zn、Sn 或者 Pb,

所述取代基为选自于由酯基、羧基、酰胺基、链炔基、三甲基甲硅烷基、三甲基甲硅烷基乙炔基、芳基、氨基、膦酰基、硫基、羰基、硝基、磺基、亚氨基、卤基以及烷氧基所组成的组中的一种以上。

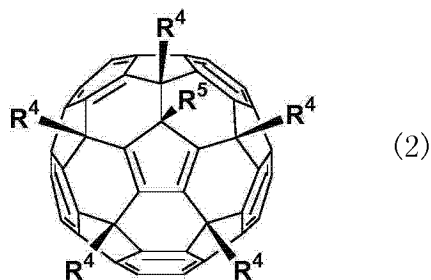
3. 按照权利要求 1 所述的富勒烯衍生物的制造方法,其特征在于,

所述富勒烯为  $C_{60}$  富勒烯,

所述有机金属试剂(A)包括取代或未取代的  $C_1 \sim C_{20}$  烷基、或者取代或未取代的  $C_2 \sim C_{20}$  链烯基,以及 Zn, 其中,在被取代的情况下,所述取代基为由酯基、酰胺基以及卤原子组成的组中选择一个以上的取代基。

4. 按照权利要求 1 或 2 所述的富勒烯衍生物的制造方法,其中,

所述富勒烯衍生物为用下式(2)表示的富勒烯衍生物  $C_{60} (R^4)_5 R^5$ :



式(2)中,  $R^4$  分别独立地表示氢原子、取代或未取代的  $C_1 \sim C_{20}$  烷基、取代或未取代的  $C_2 \sim C_{20}$  链烯基、取代或未取代的  $C_2 \sim C_{20}$  炔基、或者取代或未取代的  $C_7 \sim C_{20}$  芳烷基,在此,

所述取代基为选自于由酯基、羧基、酰胺基、链炔基、三甲基甲硅烷基、三甲基甲硅烷基乙炔基、芳基、氨基、膦酰基、硫基、羰基、硝基、磺基、亚氨基、卤基以及烷氧基所组成的组中的一种以上； $R^5$  为氢原子、或者  $C_1 \sim C_{20}$  烷基。

5. 按照权利要求 1 或 2 所述的富勒烯衍生物的制造方法，其中，

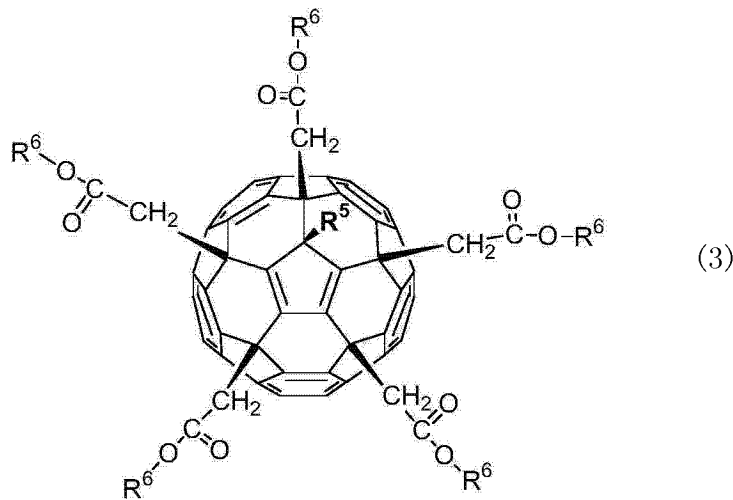
$R^4$  具有由酯基、酰胺基、链炔基、三甲基甲硅烷基、三甲基甲硅烷基乙炔基以及芳基组成的组中选择一个以上的取代基。

6. 按照权利要求 1 或 2 所述的富勒烯衍生物的制造方法，其中，

$R^5$  为氢原子、或者  $C_1 \sim C_{20}$  烷基。

7. 按照权利要求 1 或 2 所述的富勒烯衍生物的制造方法，其中，

富勒烯衍生物为用下式 (3) 表示的富勒烯衍生物：



式 (3) 中， $R^5$  为氢原子、 $C_1 \sim C_{20}$  烷基、 $C_2 \sim C_{20}$  链烯基、 $C_2 \sim C_{20}$  炔基、或者  $C_7 \sim C_{20}$  芳烷基， $R^6$  分别独立地表示氢原子、取代或未取代的  $C_1 \sim C_{20}$  烷基、取代或未取代的  $C_2 \sim C_{20}$  链烯基、取代或未取代的  $C_2 \sim C_{20}$  炔基、或者取代或未取代的  $C_7 \sim C_{20}$  芳烷基，在此，所述取代基为选自于由酯基、羧基、酰胺基、链炔基、三甲基甲硅烷基、三甲基甲硅烷基乙炔基、芳基、氨基、膦酰基、硫基、羰基、硝基、磺基、亚氨基、卤基以及烷氧基所组成的组中的一种以上。

8. 按照权利要求 7 所述的富勒烯衍生物的制造方法，其中，

$R^5$  表示氢原子、或者取代或未取代的  $C_1 \sim C_{20}$  烷基，

所述取代基为选自于由酯基、羧基、酰胺基、链炔基、三甲基甲硅烷基、三甲基甲硅烷基乙炔基、芳基、氨基、膦酰基、硫基、羰基、硝基、磺基、亚氨基、卤基以及烷氧基所组成的组中的一种以上。

9. 按照权利要求 7 或 8 所述的富勒烯衍生物的制造方法，其中， $R^6$  表示氢原子、取代或未取代的  $C_1 \sim C_{20}$  烷基、取代或未取代的  $C_2 \sim C_{20}$  链烯基、或者取代或未取代的  $C_2 \sim C_{20}$  炔基，所述取代基为选自于由酯基、羧基、酰胺基、链炔基、三甲基甲硅烷基、三甲基甲硅烷基乙炔基、芳基、氨基、膦酰基、硫基、羰基、硝基、磺基、亚氨基、卤基以及烷氧基所组成的组中的一种以上。

10. 按照权利要求 1 或 2 所述的富勒烯衍生物的制造方法，其中，

有机金属试剂(A)含有的有机基为甲基、乙基、异丙基或丁基。

11. 按照权利要求 1 ~ 3 中任意一项所述的富勒烯衍生物的制造方法，其中，铜化合物

(B) 为  $\text{CuBr} \cdot \text{S}(\text{CH}_3)_2$ 。

## 富勒烯衍生物及其制造方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及一种富勒烯衍生物。另外,本发明涉及一种采用有机金属试剂与铜化合物的所述富勒烯衍生物的制造方法。

### 背景技术

[0002] 由碳原子配置成球状或橄榄球状而形成的碳团簇(以下,又称“富勒烯”)的合成法确立以来,有关富勒烯的研究开展得非常活跃。其结果,已合成了多种富勒烯衍生物。

[0003] 作为这种富勒烯衍生物的具体例子,已有在富勒烯骨架上结合5个有机基团的富勒烯衍生物(以下,简称为“五加成聚合富勒烯衍生物”)的合成方法[例如,JP特开平10—167994号公报、JP特开平11—255509号公报、J. Am. Chem. Soc., 118, 12850(1996), Org. Lett., 2, 1919(2000), Chem. Lett., 1098(2000)]。

[0004] 作为五加成聚合富勒烯衍生物的制造方法,例如,已知通过使由苯基格利雅试剂与 $\text{CuBr} \cdot \text{S}(\text{CH}_3)_2$ 制备的有机铜试剂和富勒烯 $\text{C}_{60}$ 加以反应,从而能够定量地得到构成苯基格利雅试剂的苯基以包围富勒烯 $\text{C}_{60}$ 的一个五元环周围得方式选择性地加成的苯基化富勒烯衍生物( $\text{C}_{60}\text{Ph}_5\text{H}$ ) [例如,JP特开平10—167994号公报]。

[0005] 但是,由于具有羧基或酯基等取代基的化合物对格利雅试剂具有活性,因此,难以制备具有这些取代基的格利雅试剂。为此,无法采用由具有羧基或酯基等取代基的格利雅试剂简便合成具有羧基或酯基等取代基的富勒烯衍生物的方法。

[0006] 其结果,为了合成具有这些取代基的富勒烯衍生物,例如,不得不采用使大量过剩的溴代丙二酸酯衍生物与富勒烯进行多段反应,以制造五加成聚合物的方法[Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 33, 2339(1994)、Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 34, 1607(1995)等]或包括使 $\text{C}_{60}\text{I}_6$ 对苯进行亲电子取代的工序的多段合成法[J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1464(1994)]等需要功夫与时间的方法来合成富勒烯衍生物。而且,在采用这些富勒烯衍生物的制造方法时,位置选择地得到五加成聚合富勒烯衍生物是极为困难,还存着富勒烯衍生物的收率也低的问题。

### 发明内容

[0007] 鉴于上述情况,希望有一种例如能够简便地合成具有酯基或羧基等取代基的富勒烯衍生物的方法。另外,希望有一种例如能够简便地得到取代基位置选择性地被加成的五加成聚合富勒烯衍生物的方法。

[0008] 本发明者等发现,在富勒烯衍生物制造中,通过对富勒烯添加有机金属试剂(A)与铜化合物(B)并使之加以反应,能够得到新型的富勒烯衍生物及简便的富勒烯衍生物的制造方法,并基于该发现,完成了本发明。本发明提供如下所述的富勒烯衍生物及富勒烯衍生物的制造方法等。

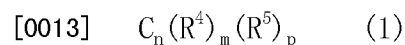
[0009] 一种富勒烯衍生物的制造方法,其特征在于,使富勒烯与有机金属试剂(A)以及铜化合物(B)加以反应,其中,所述有机金属试剂(A)包括取代或未取代的烷基、取代或未

取代的链烯基、取代或未取代的炔基、取代或未取代的芳烷基或者取代或未取代的芳基,以及 B、Al、Zn、Sn、Pb、Te、Ti、Mn、Zr 或者 Sm。

[0010] . 一种富勒烯衍生物的制造方法,其特征在于,使富勒烯与有机金属试剂 (A) 以及铜化合物 (B) 加以反应,其中,所述有机金属试剂 (A) 包括取代或未取代的烷基、取代或未取代的链烯基、取代或未取代的炔基、取代或未取代的芳烷基或者取代或未取代的芳基,以及 Al、Zn、Sn 或者 Pb。

[0011] . 一种富勒烯衍生物的制造方法,其特征在于,使 C<sub>60</sub> 富勒烯与有机金属试剂 (A) 以及 1 价或 2 价的铜化合物 (B) 加以反应,所述有机金属试剂 (A) 包括取代或未取代的烷基、取代或未取代的链烯基或者取代或未取代的芳基以及 Zn,其中,在被取代的情况下,所述取代基为由酯基、酰胺基、氰基以及卤原子组成的组中选择一个以上的取代基。

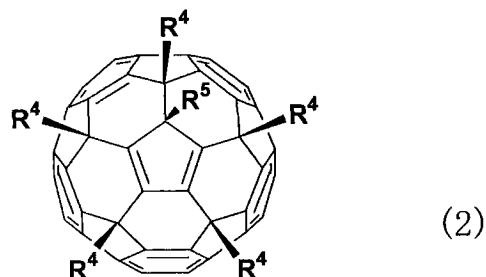
[0012] . 按照上述 [1] ~ [3] 中任意一项所述的富勒烯衍生物的制造方法,其中,所述富勒烯衍生物为用下式 (1) 表示的富勒烯衍生物:



[0014] [ 式中, n 为 60 以上的偶数 ;m 为 3 ~ 10 的整数 ;p 为 1 或 2 ;R<sup>4</sup> 分别独立地表示氢原子、取代或未取代的 C<sub>1</sub> ~ C<sub>20</sub> 烃基、取代或未取代的 C<sub>1</sub> ~ C<sub>20</sub> 烷氧基、取代或未取代的 C<sub>6</sub> ~ C<sub>20</sub> 芳氧基、取代或未取代的氨基、取代或未取代的甲硅烷基、取代或未取代的烷硫基 (—SY<sup>1</sup>, 式中 Y<sup>1</sup> 为取代或未取代的 C<sub>1</sub> ~ C<sub>20</sub> 烷基)、取代或未取代的芳硫基 (—SY<sup>2</sup>, 式中 Y<sup>2</sup> 为取代或未取代的 C<sub>6</sub> ~ C<sub>18</sub> 芳基)、取代或未取代的烷基磺酰基 (—SO<sub>2</sub>Y<sup>3</sup>, 式中 Y<sup>3</sup> 为取代或未取代的 C<sub>1</sub> ~ C<sub>20</sub> 烷基)、取代或未取代的芳基磺酰基 (—SO<sub>2</sub>Y<sup>4</sup>, 式中 Y<sup>4</sup> 为取代或未取代的 C<sub>6</sub> ~ C<sub>18</sub> 芳基) ;R<sup>5</sup> 为氢原子、C<sub>1</sub> ~ C<sub>20</sub> 烃基 ]。

[0015] . 上述 [1] ~ [3] 中任意一项所述的富勒烯衍生物的制造方法,其中,所述富勒烯衍生物为用下式 (2) 表示的富勒烯衍生物 C<sub>60</sub>(R<sup>4</sup>)<sub>5</sub>R<sup>5</sup>:

[0016]



[0017] [ 式中, R<sup>4</sup> 分别独立地表示氢原子、取代或未取代的 C<sub>1</sub> ~ C<sub>20</sub> 烃基、取代或未取代的 C<sub>1</sub> ~ C<sub>20</sub> 烷氧基、取代或未取代的 C<sub>6</sub> ~ C<sub>20</sub> 芳氧基、取代或未取代的氨基、取代或未取代的甲硅烷基、取代或未取代的烷硫基 (—SY<sup>1</sup>, 式中 Y<sup>1</sup> 为取代或未取代的 C<sub>1</sub> ~ C<sub>20</sub> 烷基)、取代或未取代的芳硫基 (—SY<sup>2</sup>, 式中 Y<sup>2</sup> 为取代或未取代的 C<sub>6</sub> ~ C<sub>18</sub> 芳基)、取代或未取代的烷基磺酰基 (—SO<sub>2</sub>Y<sup>3</sup>, 式中 Y<sup>3</sup> 为取代或未取代的 C<sub>1</sub> ~ C<sub>20</sub> 烷基)、取代或未取代的芳基磺酰基 (—SO<sub>2</sub>Y<sup>4</sup>, 式中 Y<sup>4</sup> 为取代或未取代的 C<sub>6</sub> ~ C<sub>18</sub> 芳基) ;R<sup>5</sup> 为氢原子或 C<sub>1</sub> ~ C<sub>20</sub> 烃基 ]。

[0018] . 如上述 [4] 或 [5] 所述的富勒烯衍生物的制造方法,其中, R<sup>4</sup> 具有由酯基、羧基、酰胺基、链炔基、三甲基甲硅烷基、三甲基甲硅烷基乙炔基、芳基、氨基、膦酰基、硫基、羰基、硝基、磺基、亚氨基、卤代基及烷氧基组成的组中选择一个以上的取代基。

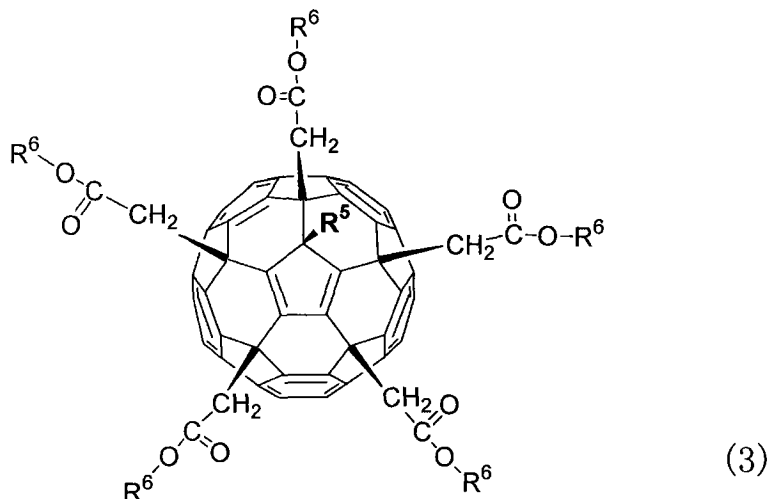
[0019] . 如上述 [4] 或 [5] 所述的富勒烯衍生物的制造方法,其中, R<sup>4</sup> 具有由酯基、酰胺

基、链炔基、三甲基甲硅烷基、三甲基甲硅烷基乙炔基及芳基组成的组中选择一个以上的取代基。

[0020] . 如上述 [4] ~ [7] 中任意一项所述的富勒烯衍生物的制造方法, 其中,  $R^5$  为氢原子、 $C_1 \sim C_{20}$  烷基。

[0021] . 如上述 [1] ~ [3] 中任意一项所述的富勒烯衍生物的制造方法, 其中, 富勒烯衍生物为用下式 (3) 表示的富勒烯衍生物:

[0022]



[0023] [ 式中,  $R^5$  为氢原子、或者取代或未取代的  $C_1 \sim C_{20}$  烃基,  $R^6$  分别独立地表示氢原子、或者取代或未取代的  $C_1 \sim C_{20}$  烃基 ]。

[0024] . 如上述 [9] 所述的富勒烯衍生物的制造方法, 其中,  $R^5$  表示氢原子、取代或未取代的  $C_1 \sim C_{20}$  烷基。

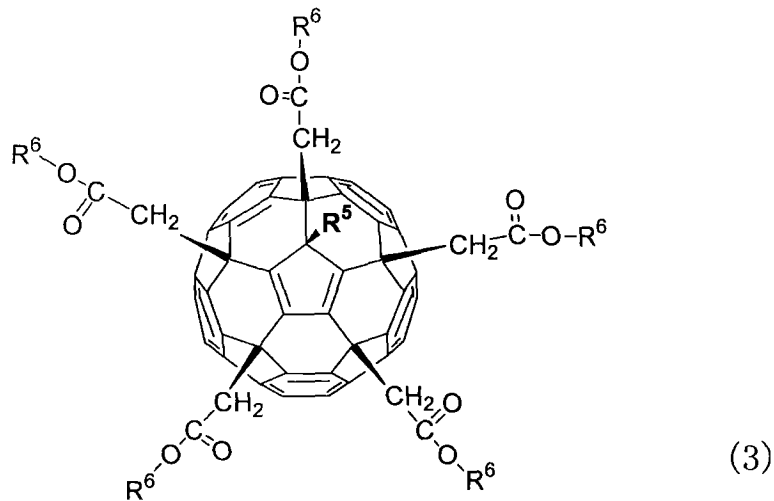
[0025] . 如上述 [9] 或 [10] 所述的富勒烯衍生物的制造方法, 其中,  $R^6$  表示氢原子、取代或未取代的  $C_1 \sim C_{20}$  烷基、取代或未取代的  $C_2 \sim C_{20}$  链烯基、或者取代或未取代的  $C_2 \sim C_{20}$  炔基。

[0026] . 如上述 [1] ~ [11] 的任意一项所述的富勒烯衍生物的制造方法, 其中, 有机金属试剂 (A) 含有的有机基为甲基、乙基、异丙基、丁基或苯基。

[0027] . 如上述 [1] ~ [12] 中任意一项所述的富勒烯衍生物的制造方法, 其中, 铜化合物 (B) 为  $CuBr \cdot S(CH_3)_2$ 。

[0028] 一种富勒烯衍生物, 其是以下式 (3) 表示的富勒烯衍生物:

[0029]



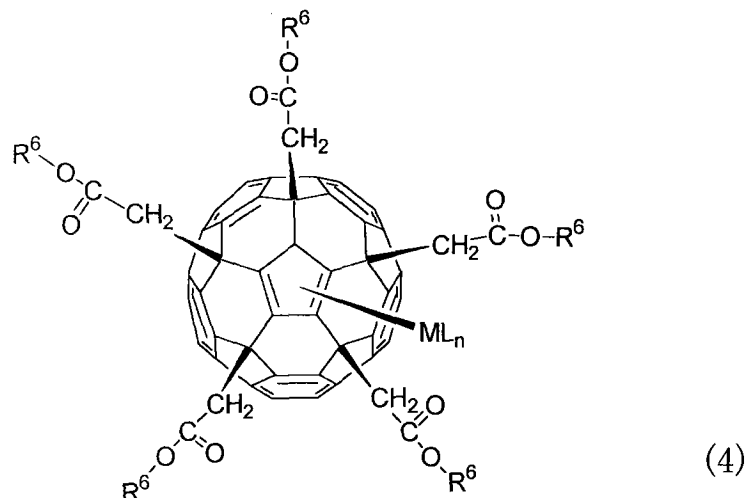
[0030] [式中,  $R^5$  表示氢原子、或者取代或未取代的  $C_1 \sim C_{20}$  烃基,  $R^6$  分别独立地表示氢原子、或者取代或未取代的  $C_1 \sim C_{20}$  烃基]。

[0031] . 如上述 [14] 所述的富勒烯衍生物, 其中,  $R^5$  表示氢原子、取代或未取代的  $C_1 \sim C_{20}$  烷基。

[0032] . 如上述 [14] 或 [15] 所示的富勒烯衍生物, 其中,  $R^6$  表示氢原子、取代或未取代的  $C_1 \sim C_{20}$  烷基、取代或未取代的  $C_2 \sim C_{20}$  链烯基、或者取代或未取代的  $C_2 \sim C_{20}$  炔基。

[0033] . 一种富勒烯衍生物, 其是以下式 (4) 表示的富勒烯衍生物:

[0034]



[0035] [式中,  $R^6$  分别独立地表示氢原子、或者取代或未取代的  $C_1 \sim C_{20}$  烃基,  $M$  为金属原子,  $L$  为  $M$  的配位基,  $n$  为  $L$  的个数]。

[0036] . 如上述 [17] 所述的富勒烯衍生物, 其中,  $R^6$  表示氢原子、取代或未取代的  $C_1 \sim C_{20}$  烷基、取代或未取代的  $C_2 \sim C_{20}$  链烯基、或者取代或未取代的  $C_2 \sim C_{20}$  炔基。

[0037] . 如上述 [17] 或 [18] 所述的富勒烯衍生物, 其中,  $M$  为过渡金属。

[0038] . 如上述 [17] 或 [18] 所述的富勒烯衍生物, 其中,  $M$  为 8 ~ 10 族的过渡金属。

[0039] . 如上述 [17] 或 [18] 所述的富勒烯衍生物, 其中,  $M$  为 Fe、Ru 或 Os,  $n$  为 0 ~ 5 的整数,  $L$  为卤原子、烷氧基、烷基、链炔基或环戊二烯基。

[0040] 当采用本发明的优选方案涉及的富勒烯衍生物的制造方法时, 可以简便地得到例如作为取代基具有酯基、酰胺基、链炔基、三甲基甲硅烷基等官能团的富勒烯衍生物。当采



用本发明的优选方案涉及的富勒烯衍生物的制造方法时,可以简便地得到例如取代基以位置选择性地被加成的五加成聚合富勒烯衍生物。另外,当采用本发明的优选方案涉及的富勒烯衍生物的制造方法时,例如,可以高收率地得到富勒烯衍生物。

## 具体实施方式

[0041] 1. 本发明的富勒烯衍生物

[0042] 如上所述,本发明的富勒烯衍生物是以上式(1)表示的富勒烯衍生物。本发明的富勒烯衍生物,例如可采用本发明的富勒烯衍生物的制造方法而制造。

[0043] 在这里,所谓富勒烯是碳原子以球状或橄榄球状配置而形成的碳团簇的总称(参照现代化学,2000年6月号46页,Chemical Reviews,98,2527(1998)),例如,可以举出富勒烯 $C_{60}$ (所谓的Buckminsterfullerene)、富勒烯 $C_{70}$ 、富勒烯 $C_{76}$ 、富勒烯 $C_{78}$ 、富勒烯 $C_{82}$ 、富勒烯 $C_{84}$ 、富勒烯 $C_{90}$ 、富勒烯 $C_{94}$ 、富勒烯 $C_{96}$ 等。

[0044] 式(1)中, $n$ 为60以上的偶数,其依赖于富勒烯衍生物的制造原料中使用的富勒烯的种类。具体地说, $n$ 为60、70、76、78、82、84、90、94、96等的偶数。

[0045] 式(1)中, $m$ 为3~10的整数,优选为5~10的整数。当 $m$ 为3~5时, $p$ 优选为1;当 $m$ 为6,8或10时, $p$ 优选为2;当 $m$ 为7或9时, $p$ 优选为1。

[0046] 另外,式(1)中, $R^4$ 表示氢原子、取代或未取代的 $C_1 \sim C_{20}$ 烷基、取代或未取代的 $C_1 \sim C_{20}$ 烷氧基、取代或未取代的 $C_6 \sim C_{20}$ 芳氧基、取代或未取代的氨基、取代或未取代的甲硅烷基、取代或未取代的烷硫基(— $SY^1$ ,式中 $Y^1$ 为取代或未取代的 $C_1 \sim C_{20}$ 烷基)、取代或未取代的芳硫基(— $SY^2$ ,式中 $Y^2$ 为取代或未取代的 $C_6 \sim C_{18}$ 芳基)、取代或未取代的烷基磺酰基(— $SO_2Y^3$ ,式中 $Y^3$ 为取代或未取代的 $C_1 \sim C_{20}$ 烷基)、取代或未取代的芳基磺酰基(— $SO_2Y^4$ ,式中 $Y^4$ 为取代或未取代的 $C_6 \sim C_{18}$ 芳基)。 $R^4$ 既可相同也可相异。

[0047] 另外,式(1)中, $R^5$ 表示氢原子或 $C_1 \sim C_{20}$ 烷基。

[0048] 采用本发明的制造方法得到的富勒烯衍生物中,富勒烯骨架上加成的基团( $R^4$ , $R^5$ ),可对富勒烯骨架位置选择性地加成。例如,当用富勒烯 $C_{60}$ 作为原料时, $R^4$ 以包围富勒烯 $C_{60}$ 的一个五元环的方式加成在富勒烯骨架上, $R^5$ 以与上述五元环的一个碳结合的方式加成在富勒烯骨架上。

[0049] 在本说明书中,“ $C_1 \sim C_{20}$ 烷基”的烷基,既可以是饱和或不饱和的非环式,也可以是饱和或不饱和的环式。当 $C_1 \sim C_{20}$ 烷基为非环式时,既可以是线状,也可以是支状。“ $C_1 \sim C_{20}$ 烷基”包括 $C_1 \sim C_{20}$ 烷基、 $C_2 \sim C_{20}$ 链烯基、 $C_2 \sim C_{20}$ 炔基、 $C_4 \sim C_{20}$ 烷基二烯基、 $C_6 \sim C_{18}$ 芳基、 $C_7 \sim C_{20}$ 烷基芳基、 $C_7 \sim C_{20}$ 芳烷基、 $C_4 \sim C_{20}$ 环烷基、 $C_4 \sim C_{20}$ 环链烯基、( $C_3 \sim C_{10}$ 环烷基) $C_1 \sim C_{10}$ 烷基等。

[0050] 在本说明书中,“ $C_1 \sim C_{20}$ 烷基”优选为 $C_1 \sim C_{10}$ 烷基、更优选为 $C_1 \sim C_6$ 烷基。作为烷基的例子并不作限定,但可以举出甲基、乙基、丙基、异丙基、正丁基、仲丁基、叔丁基、戊基、己基、十二烷基等。

[0051] 在本说明书中,“ $C_2 \sim C_{20}$ 链烯基”优选为 $C_2 \sim C_{10}$ 链烯基、更优选为 $C_2 \sim C_6$ 链烯基。作为链烯基的例子并不作限定,但可以举出乙烯基、烯丙基、丙烯基、异丙烯基、2-甲基-1-丙烯基、2-甲基烯丙基、2-丁烯基等。

[0052] 在本说明书中,“ $C_2 \sim C_{20}$ 炔基”优选为 $C_2 \sim C_{10}$ 炔基、更优选为 $C_2 \sim C_6$ 炔基。作

为炔基的例子并不作限定,但可以举出乙炔基、丙炔基、丁炔基等。

[0053] 在本说明书中,“ $C_4 \sim C_{20}$  烷基二烯基”优选为  $C_4 \sim C_{10}$  烷基二烯基、更优选为  $C_4 \sim C_6$  烷基二烯基。作为烷基二烯基的例子并不作限定,但可以举出 1,3-丁二烯基等。

[0054] 在本说明书中,“ $C_6 \sim C_{18}$  芳基”优选为  $C_6 \sim C_{10}$  芳基。作为芳基的例子并不作限定,可以举出苯基、1-萘基、2-萘基、茛基、联苯基、蒽基、菲基等。

[0055] 在本说明书中,“ $C_7 \sim C_{20}$  烷基芳基”优选为  $C_7 \sim C_{12}$  烷基芳基。作为烷基芳基的例子并不作限定,但可以举出邻甲苯基、间甲苯基、对甲苯基、2,3-二甲苯基、2,4-二甲苯基、2,5-二甲苯基、邻枯烯基、间枯烯基、对枯烯基、2,4,6-三甲苯基等。

[0056] 在本说明书中,“ $C_7 \sim C_{20}$  芳烷基”优选为  $C_7 \sim C_{12}$  芳烷基。作为芳烷基的例子并不作限定,但可以举出苜基、苜乙基、二苜基甲基、三苜基甲基、1-萘基甲基、2-萘基甲基、2,2-二苜基乙基、3-苜基丙基、4-苜基丁基、5-苜基戊基等。

[0057] 在本说明书中,“ $C_4 \sim C_{20}$  环烷基”优选为  $C_4 \sim C_{10}$  环烷基。作为环烷基的例子并不作限定,但可以举出环丙基、环丁基、环戊基、环己基等。

[0058] 在本说明书中,“ $C_4 \sim C_{20}$  环链烯基”优选为  $C_4 \sim C_{10}$  环链烯基。作为环链烯基的例子,并不作限定,但可以举出环丙烯基、环丁烯基、环戊烯基、环己烯基等。

[0059] 在本说明书中,“ $C_1 \sim C_{20}$  烷氧基”优选为  $C_1 \sim C_{10}$  烷氧基、更优选为  $C_1 \sim C_6$  烷氧基。作为烷氧基的例子,并不作限定,但可以举出甲氧基、乙氧基、丙氧基、丁氧基、戊氧基等。

[0060] 在本说明书中,“ $C_6 \sim C_{20}$  芳氧基”优选为  $C_6 \sim C_{10}$  芳氧基。作为芳氧基的例子,并不作限定,但可以举出苯氧基、萘氧基、联苯氧基等。

[0061] 在本说明书的“烷硫基 ( $-SY^1$ , 式中  $Y^1$  表示取代或未取代的  $C_1 \sim C_{20}$  烷基)”及“烷基磺酰基 ( $-SO_2Y^3$ , 式中  $Y^3$  表示取代或未取代的  $C_1 \sim C_{20}$  烷基)”中,  $Y^1$  及  $Y^3$  优选为  $C_1 \sim C_{10}$  烷基、更优选为  $C_1 \sim C_6$  烷基。作为烷基的例子,并不作限定,但可以举出甲基、乙基、丙基、异丙基、正丁基、仲丁基、叔丁基、戊基、己基、十二烷基等。

[0062] 在本说明书的“芳硫基 ( $-SY^2$ , 式中  $Y^2$  表示取代或未取代的  $C_6 \sim C_{18}$  芳基)”及“芳基磺酰基 ( $-SO_2Y^4$ , 式中  $Y^4$  表示取代或未取代的  $C_6 \sim C_{18}$  芳基)”中,  $Y^2$  及  $Y^4$  优选为  $C_6 \sim C_{10}$  芳基。作为芳基的例子,并不作限定,但可以举出苯基、1-萘基、2-萘基、茛基、联苯基、蒽基、菲基等。

[0063] “ $C_1 \sim C_{20}$  烃基”、“ $C_1 \sim C_{20}$  烷氧基”、“ $C_6 \sim C_{20}$  芳氧基”、“氨基”、“甲硅烷基”、“烷硫基”、“芳硫基”、“烷基磺酰基”、“芳基磺酰基”中也可以导入取代基。作为该取代基,例如,可以举出酯基、羧基、酰胺基、链炔基、三甲基甲硅烷基、氨基、膦酰基、硫基、羰基、硝基、磺基、亚氨基、卤基、烷氧基等。此时,取代基在可以导入取代基的位置上导入一个以上至可取代的最大数,优选导入 1 个~4 个。当取代基数在 2 个以上时,各取代基既可相同也可相异。另外,作为取代基,也可含有 F, Cl, Br, I 等卤原子。

[0064] 在本说明书中,作为“取代或未取代的氨基”的例子并不作限定,但可以举出氨基、二甲基氨基、甲基氨基、甲基苯基氨基、苯基氨基等。

[0065] 在本说明书中,作为“取代或未取代的甲硅烷基”的例子,并不作限定,但可以举出二甲基甲硅烷基、二乙基甲硅烷基、三甲基甲硅烷基、三乙基甲硅烷基、三甲氧基甲硅烷基、三乙氧基甲硅烷基、二苜基甲基甲硅烷基、三苜基甲硅烷基、三苜氧基甲硅烷基、二甲基甲

氧基甲硅烷基、二甲基苯氧基甲硅烷基、甲基甲氧基苯基等。

[0066] 在本说明书中,作为“芳基”的例子,可以举出苯基、联苯基、联三苯基等。

[0067] 在本说明书中,作为“杂环基”的例子,可以举出噻嗯基、吡咯基、吡啶基、联吡啶基、噁唑基、噁二唑基(オキサジアゾリル基)、噻唑基、噻二唑基(チアジアゾリル基)、联三噻嗯基等。

[0068] 在本说明书中,作为“缩合多环芳基”的例子,可以举出芴基、萘基、荧烺噻吩甲基、蒽基、菲基、芘基、四噻吩甲基、五噻吩甲基、三邻亚苯基(トリクエニレニル基)、茈萘基等。

[0069] 在本说明书中,作为“缩合多环杂环基”的例子,可以举出咪唑基、吡啶基、菲绕啉基等。

[0070] 另外,作为这些“芳基”、“杂环基”、“缩合多环芳基”及“缩合多环杂环基”可具有的取代基的例子,并不作限定,但可以举出 $C_1 \sim C_{10}$  烃基(例如,甲基、乙基、丙基、丁基、苯基、萘基、茛基、甲苯基、二甲苯基、苜基等)、 $C_1 \sim C_{10}$  烷氧基(例如,甲氧基、乙氧基、丙氧基、丁氧基等)、 $C_6 \sim C_{10}$  芳氧基(例如,苯氧基、萘氧基、联苯氧基等)、氨基、羟基、卤原子(例如,氟、氯、溴、碘)或甲硅烷基等。此时,在可以取代的位置上导入一个以上的取代基,优选导入1个~4个取代基。当取代基数为2个以上时,各取代基既可相同也可相异。

[0071] 在用式(1)表示的富勒烯衍生物中,当采用本发明的制造方法时,能够以高收率合成用上式(3)表示的富勒烯衍生物。

[0072] 另外,本发明提供一种用上式(4)表示的富勒烯衍生物。用式(4)表示的富勒烯衍生物,例如,可以采用向式(3)表示的富勒烯衍生物中添加 $[CpFe(CO)_2]_2$ 等金属配位化合物后进行加热等公知的方法合成。

[0073] 2. 本发明的富勒烯衍生物的制造方法

[0074] 本发明的富勒烯衍生物的制造方法,其特征在于,使富勒烯、有机金属试剂(A)以及铜化合物(B)加以反应,从而合成富勒烯衍生物。

[0075] 2.1 富勒烯

[0076] 对本发明的富勒烯衍生物的制造方法中使用的富勒烯未作特别的限定,例如,可以举出富勒烯 $C_{60}$ (所谓的“Buckminsterfullerene”)、富勒烯 $C_{70}$ 、富勒烯 $C_{76}$ 、富勒烯 $C_{78}$ 、富勒烯 $C_{82}$ 、富勒烯 $C_{84}$ 、富勒烯 $C_{90}$ 、富勒烯 $C_{94}$ 、富勒烯 $C_{96}$ 等。在这些富勒烯中,从容易得到的方面考虑,本制造工序中优选采用 $C_{60}$ 及 $C_{70}$ 。

[0077] 2.2 有机金属试剂(A)

[0078] 本发明的制造方法中使用的有机金属试剂(A),只要是含有可以具有卤原子的有机基与作为金属原子的B、Al、Zn、Sn、Pb、Te、Ti、Mn、Zr或Sm的化合物即可,未作特别的限定。作为有机基,例如,可以举出取代或未取代的 $C_1 \sim C_{20}$  烃基、取代或未取代的 $C_1 \sim C_{20}$  烷氧基、取代或未取代的 $C_6 \sim C_{20}$  芳氧基、取代或未取代的氨基、取代或未取代的甲硅烷基、取代或未取代的烷硫基(—SY<sup>1</sup>,式中Y<sup>1</sup>为取代或未取代的 $C_1 \sim C_{20}$  烷基)、取代或未取代的芳硫基(—SY<sup>2</sup>,式中Y<sup>2</sup>为取代或未取代的 $C_6 \sim C_{18}$  芳基)、取代或未取代的烷基磺酰基(—SO<sub>2</sub>Y<sup>3</sup>,式中Y<sup>3</sup>为取代或未取代的 $C_1 \sim C_{20}$  烷基)、取代或未取代的芳基磺酰基(—SO<sub>2</sub>Y<sup>4</sup>,式中Y<sup>4</sup>为取代或未取代的 $C_6 \sim C_{18}$  芳基)。在这些有机基中,优选取代或未取代的链烯基、取代或未取代的炔基、取代或未取代的芳烷基、取代或未取代的芳基等。

[0079] 另外,上述有机基可以具有含酯基、羧基、酰胺基、链炔基、三甲基甲硅烷基、三甲

基甲硅烷基乙炔基、芳基、氨基、磷酰基、硫基、羰基、硝基、磺基、亚氨基、卤基、烷氧基等官能团的取代基。从有机金属试剂 (A) 的合成的容易性方面考虑, 优选含有由酯基 (例如, 乙酯基、甲酯基等)、酰胺基、氰基组成的组中选择的一种以上官能团。此时, 当有机基中含有的官能团为 2 个以上时, 各官能团既可相同也可相异。

[0080] 对有时在有机基中含有的卤原子未作特别限定, 可以举出 F、Cl、Br、I。这些卤原子中, 优选含 F、Br 或 I。

[0081] 有机金属试剂 (A) 中含有的金属原子为 B、Al、Zn、Sn、Pb、Te、Ti、Mn、Zr 或 Sm, 尤其优选 Al、Zn、Sn 或 Pb, 最优选 Zn。

[0082] 另外, 有机金属试剂 (A) 也可具有多个有机基。

[0083] 作为有机金属试剂, 例如, 可以举出具有  $R^1-M-R^2$  (式中,  $R^1$  与  $R^2$  互相独立地表示有机基, M 表示金属原子)、 $R^1-M-X$  (式中,  $R^1$  为有机基、M 为金属原子、X 为卤原子) 等结构的化合物。

[0084] 这些有机金属试剂 (A), 通常可以采用市售的试剂, 但是, 例如, 也可以采用进行 Zn 等金属粉末的活性化处理后, 添加所希望的有机卤化物等, 并于室温下进行搅拌 (例如, 约 2 小时) 等方法来加以配制。

[0085] 2.3 铜化合物 (B)

[0086] 本发明的制造方法中使用的铜化合物 (B), 只要是含有机基与铜原子的化合物即可而未作特别限定, 但优选从 1 价或 2 价的铜化合物加以配制。其中, 从容易精制、且能够提高纯度的观点看, 优选作为铜化合物采用  $CuBr \cdot S(CH_3)_2$ 。

[0087] 另外, 为了提高铜化合物 (B) 的稳定化或溶解度, 根据需要, 可适当采用 N, N-二甲基咪唑啉酮 (DMI) 或 N-丁基吡咯烷酮 (NBT) 等添加剂。

[0088] 2.4 混合比等

[0089] 通常, 相对于作为原料的富勒烯, 有机金属试剂 (A) 可以使用 5 ~ 50 当量、优选使用 10 ~ 30 当量。

[0090] 对铜化合物 (B) 的用量未作特别限定, 但有机金属试剂 (A) 与铜化合物 (B) 的混合比 (摩尔比) 优选为 8 : 1 ~ 1 : 2、更优选为 2 : 1 ~ 1 : 2、最优选为 1 : 1 左右。

[0091] 2.5 反应条件

[0092] 本发明的制造方法中, 富勒烯、有机金属试剂 (A) 及铜化合物 (B) 的反应, 通常在甲苯、四氢呋喃、二氯苯或这些的混合溶剂等的惰性溶剂中进行。

[0093] 该反应优选在常压下、 $-70^\circ\text{C} \sim 70^\circ\text{C}$  的温度范围下进行, 更优选在  $-50^\circ\text{C} \sim 50^\circ\text{C}$  的温度范围下进行。

[0094] 另外, 反应时间依赖于所用溶剂或温度等, 一般情况下, 通常进行几分钟 ~ 5 小时、优选进行 10 分钟 ~ 4 小时左右。

[0095] 本发明中富勒烯衍生物的合成反应的停止, 可通过将氯化铵水溶液等添加至反应体系中进行。

[0096] 2.6 富勒烯衍生物的分

[0097] 对从本发明的合成反应的反应体系中分离富勒烯衍生物的方法, 未作特别限定, 例如, 可根据使反应液直接通过硅胶柱, 除去无机物等副产物而进行分离。根据需要, 可对分离出来的物质, 采用 HPLC 或通常的柱色谱法等进行进一步精制, 以提高富勒烯衍生物的

纯度。

#### [0098] 2.7 富勒烯骨架上加成的取代基的变换

[0099] 通过上述本发明的富勒烯衍生物合成反应,可以变换富勒烯骨架上加成的取代基。

##### [0100] 2.7.1 加成羧基的富勒烯衍生物的制造方法

[0101] 当由上述本发明的富勒烯衍生物合成反应得到的富勒烯衍生物上加成的取代基为酯基时,通过对该富勒烯衍生物添加 NaH 或 NaOH 等碱进行处理,可将酯基转变成羧基。

[0102] 借此,可以得到加成了羧基的富勒烯衍生物。

##### [0103] 2.8 进一步添加卤代烷基而得到的富勒烯衍生物的制造方法

[0104] 使富勒烯、有机金属试剂及铜化合物加以反应后,通过进一步添加卤代烷基  $R^3X^3$  (5) 而进行反应,可使  $R^3$  加成至富勒烯衍生物上。

[0105] 在表示所添加的卤代烷基的上式 (5) 中,  $R^3$  表示取代或未取代的  $C_1 \sim C_{20}$  烷基,  $X^3$  表示卤原子。

[0106] 卤代烷基只要是满足式 (5) 即可而未作特别限定,但最优选碘甲烷。

[0107] 通过该反应加成的烷基,可位置选择性地加成在富勒烯骨架上。例如,当将富勒烯  $C_{60}$  作为原料时,烷基可以与构成富勒烯  $C_{60}$  的五元环的碳相结合,所述富勒烯  $C_{60}$  的五元环是被所加成的 5 个基团包围的富勒烯  $C_{60}$  的五元环。

#### [0108] 3. 通过本发明的合成反应得到的富勒烯衍生物的运用

[0109] 采用本发明的富勒烯衍生物合成反应得到的具有含官能团的取代基的富勒烯衍生物,与以往的富勒烯衍生物相比,呈现不同的电特性及溶剂溶解性。因此,根据取代基的种类,可以用作电池添加剂等电子材料、或用作生理活性物质。

[0110] 另外,特别是具有酯基或羧基、链炔基、氰基等极性官能团的富勒烯衍生物中,可在极性官能团上进一步进行反应,且可进一步导入取代基。如此得到的富勒烯衍生物,由于可通过  $\sigma$  键与聚合物进行结合等,因此作为原料也是有用的。

[0111] 另外,例如,采用 JP 特开平 10—167994 号公报、JP 特开平 11—255509 号公报等中记载的公知方法,可容易地制造具有含官能团的取代基的富勒烯衍生物的金属配位化合物。由于对这种富勒烯衍生物的金属配位化合物,可以赋予来自富勒烯骨架的电的、光化学的、磁性性质等之外,还可以赋予金属原子固有性质,因此作为电子材料用元件是有用的。

#### [0112] 实施例

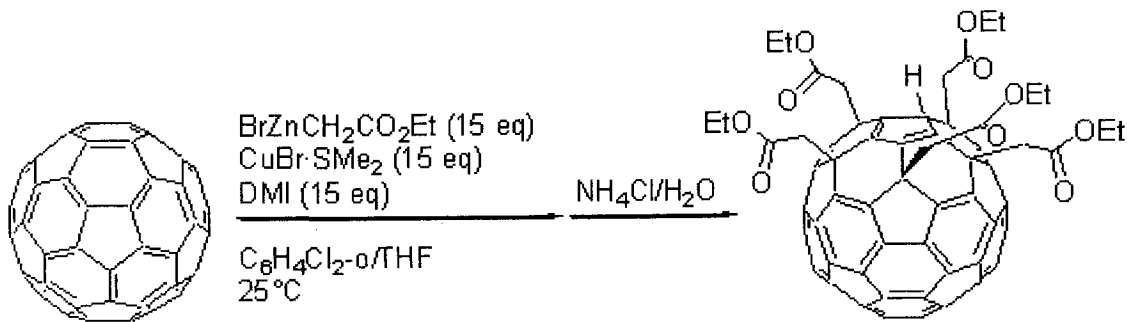
[0113] 下面通过实施例,进一步说明本发明,但本发明又不限于这些。

##### [0114] 实施例 1 : $C_{60}(CH_2COOC_2H_5)_5H$ 的制造

[0115] 如下述反应式 1 所示,在氮气环境中,使 2.0g 富勒烯  $C_{60}$  溶解在 90mL 邻二氯苯中,添加作为有机金属试剂 (A) 的 15 当量的乙氧基羰基甲基锌溴化物试剂  $BrZnCH_2CO_2Et$  的 THF 溶液 (浓度约为 0.7M)、作为铜化合物 (B) 的 15 当量的溴化铜 (I) 二甲基硫配位化合物  $CuBr \cdot S(CH_3)_2$ 、及 15 当量的 N, N—二甲基咪唑啉酮 (4.75g),并于 25°C 下进行反应,2.5 小时后,添加 2.0mL 的饱和氯化铵水溶液停止反应。向反应生成物添加 10mL 经过脱气的甲苯进行稀释,通过以甲苯为展开溶剂的硅胶短路 (シヨートパス) 而除去作为副产物的锌盐等。蒸出溶剂,添加 100mL 甲醇进行再沉淀,过滤所得到的固体后,用甲醇洗涤,得到 2.94g 的五加成聚合物  $C_{60}(CH_2COOC_2H_5)_5H$  (分离收率为 92%)。

[0116] 反应式 1

[0117]



[0118] 下面,示出通过 NMR 对所得的生成物进行的分析数据。

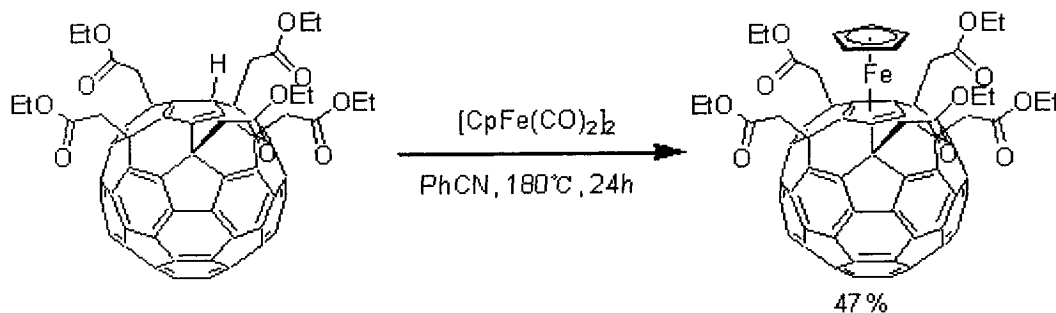
[0119]  $^1\text{H}$  NMR( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  5.16 (s, 1H, CpH), 4.28 (q,  $J = 7.16\text{Hz}$ , 2H), 4.25 (q,  $J = 7.16\text{Hz}$ , 4H), 4.22 (q,  $J = 7.16\text{Hz}$ , 4H), 3.71 (s, 2H), 3.69 (d,  $J = 14.3\text{Hz}$ , 1H), 3.61 (d,  $J = 14.6\text{Hz}$ , 1H), 3.54 (d,  $J = 14.6\text{Hz}$ , 1H), 3.50 (d,  $J = 14.3\text{Hz}$ , 1H), 1.29 (t,  $J = 7.16\text{Hz}$ , 3H), 1.28 (t,  $J = 7.16\text{Hz}$ , 6H), 1.24 (t,  $J = 7.16\text{Hz}$ , 6H).

[0120]  $^{13}\text{C}$  NMR( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  171.32, 170.49, 169.91, 155.17 (2C), 153.34 (2C), 152.15 (2C), 150.57 (2C), 148.59 (2C), 148.55 (2C), 148.24 (2C), 148.04 (2C), 148.00 (1C), 147.87 (2C), 147.63 (2C), 147.04 (2C), 146.92 (2C), 146.85 (1C), 146.52 (2C), 145.48 (2C), 145.13 (2C), 145.03 (2C), 144.56 (2C), 144.13 (2C), 144.01 (2C), 143.86 (2C), 143.85 (2C), 143.78 (2C), 143.69 (2C), 143.69 (2C), 143.57 (2C), 142.75 (2C), 61.23 (1C,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 61.18 (2C,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 61.14 (2C,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 57.56 (1C), 53.79 (2C), 52.39 (1C), 51.55 (2C), 44.58 (3C,  $\text{CO}_2$ ), 44.09 (2C,  $\text{CO}_2$ ), 14.26 (2C,  $\text{CH}_3\text{CH}_3$ ), 14.22 (3C,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ).

[0121] 而且,如下述反应式 2 所示,将由反应式 1 得到的具有酯基的富勒烯衍生物 ( $\text{C}_{60}(\text{CH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5)_5\text{H}$ ) 溶解在氰基苯 (フェニルシアン) 溶剂中,添加  $[\text{CpFe}(\text{CO})_2]_2$  后,于  $180^\circ\text{C}$  下反应 24 小时,从而得到具有官能团的巴克基-ferrocene (bucky ferrocene) 衍生物单晶。

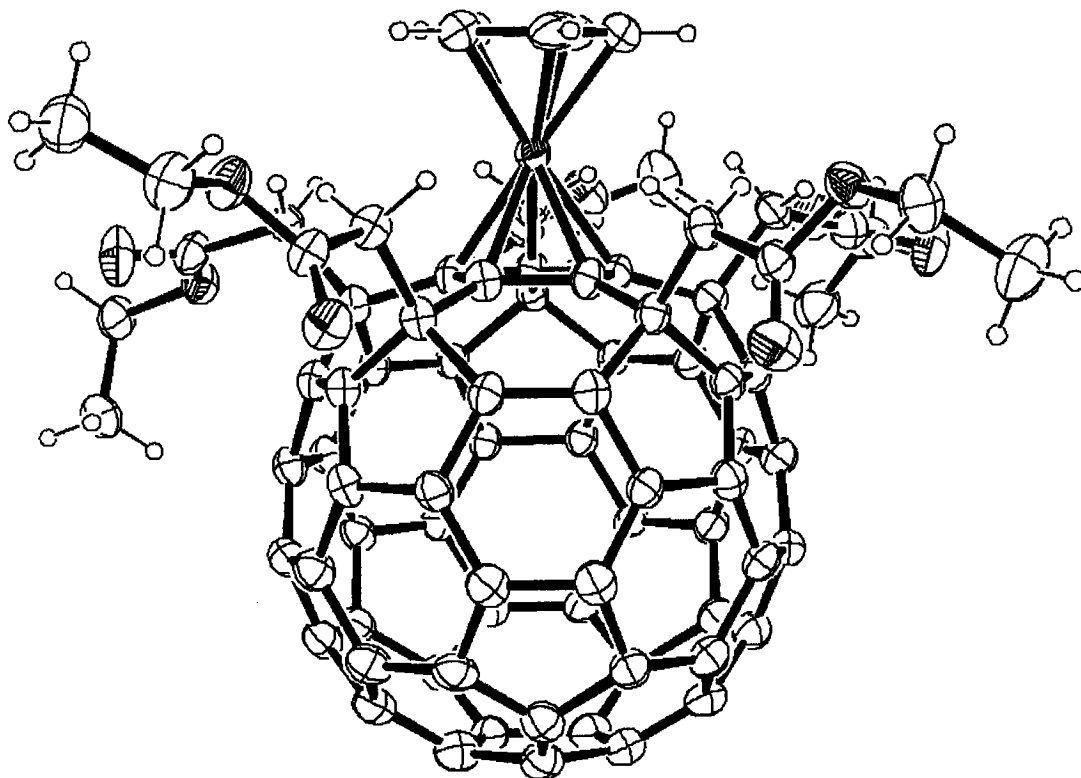
[0122] 反应式 2

[0123]



[0124] 对该衍生物单晶进行 X 射线结晶结构解析,其结果为如下所示:

[0125]



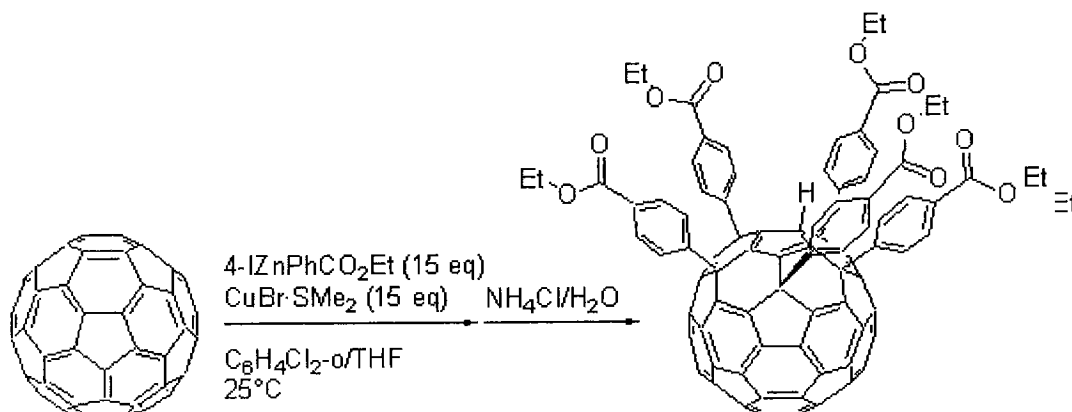
[0126] 通过该 X 射线结晶结构解析,可以确认亚甲基酯基及铁配位化合物的导入。

[0127] 实施例 2 : $C_{60}(C_6H_4COOC_2H_5-4)_5H$  的制造

[0128] 如下述反应式 3 所示,在氮气环境中,将 200mg 的  $C_{60}$  溶解在 10mL 的邻二氯苯中,并在  $0^\circ\text{C}$  下添加作为有机金属试剂 (A) 的 15 当量的 4-乙氧基羰基苯基锌碘化物试剂 4-I $ZnPhCO_2Et$  的 THF 溶液 (浓度约为 0.5M)、及作为铜化合物 (B) 的 15 当量的溴化铜 (I) 二甲基硫配位化合物  $CuBr \cdot S(CH_3)_2$  后,升温至  $25^\circ\text{C}$  进行反应,3 小时后,添加 0.5mL 的饱和氯化铵水溶液而停止反应。向反应生成物添加 5mL 经过脱气的甲苯进行稀释,并通过以乙酸乙酯作为展开溶剂的硅胶短路而除去作为副产物的锌盐等。蒸出溶剂,添加 50mL 甲醇进行再沉淀,将所得到的固体进行过滤后,用甲醇洗涤,得到 395mg 的 5 加成聚合物  $C_{60}(C_6H_4COOC_2H_5-4)_5H$  (分离收率为 97%)。

[0129] 反应式 3

[0130]



[0131] 通过 NMR、IR 及 APCI-MS 对所得生成物进行的分析数据如下所示。

[0132]  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ) :  $\delta$  1.40 (m, 15H, 5CH<sub>3</sub>), 4.40 (m, 10H, 5CH<sub>2</sub>), 5.34 (s, 1H, C<sub>60</sub>H),

7.42(d, J = 8.00Hz, 2H, ArH), 7.64(d, J = 8.00Hz, 4H, ArH), 7.83(d, J = 8.00Hz, 2H, ArH), 7.84(d, J = 8.00Hz, 4H, ArH), 7.88(d, J = 8.00Hz, 4H, ArH), 8.03(d, J = 8.00Hz, 4H, ArH).

[0133]  $^{13}\text{C}$  NMR( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  14.07(1C,  $\text{CH}_3$ ), 14.28(2C, 2 $\text{CH}_3$ ), 14.32(2C, 2 $\text{CH}_3$ ), 58.55(2C, 2 $\text{C}_{60}(\text{C}_a)$ ), 58.72(1C,  $\text{C}_{60}(\text{C}_a)$ ), 60.74(2C, 2 $\text{C}_{60}(\text{C}_a)$ ), 61.17(3C, 3 $\text{CH}_2$ ), 61.26(2C, 2 $\text{CH}_2$ ), 62.72(1C,  $\text{C}_{60}(\text{CH})$ ), 127.39, 127.64, 127.66, 129.67, 129.97, 130.15, 130.21, 130.35, 130.44, 143.21, 143.23, 143.89, 143.94, 143.97, 144.10, 144.17, 144.25, 144.38, 144.93, 145.23, 145.31, 145.33, 146.72, 146.92, 147.00, 147.63, 147.98, 148.13, 148.27, 148.56, 148.64, 148.68, 149.60, 150.64, 151.50, 152.57, 155.27, 165.84(1C,  $\text{CO}_2\text{Et}$ ), 165.93(2C, 2 $\text{CO}_2\text{Et}$ ), 165.95(2C, 2 $\text{CO}_2\text{Et}$ ).

[0134] IR(powder,  $\text{cm}^{-1}$ ): 2977(m,  $\nu_{\text{C-H}}$ ), 1694(m,  $\nu_{\text{C=O}}$ ), 1607(s), 1409(s), 1258( $\nu_{\text{C-O}}$ ), 1181(s).

[0135] APCI-MS(-): m/z 1466(M<sup>-</sup>). APCI-HRMS(-): calcd. for  $\text{C}_{105}\text{H}_{45}\text{O}_{10}$ (M-H) 1465.3013, found 1465.2966.

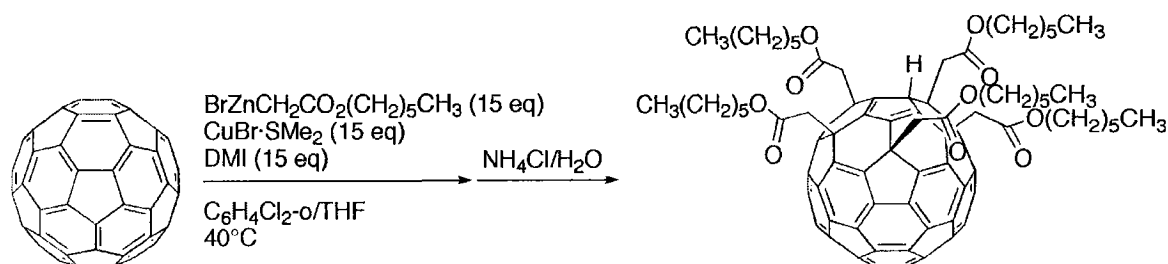
[0136] 实施例 3:  $\text{C}_{60}(\text{CH}_2\text{CO}_2-1\text{-己基})_5\text{H}$  的制造

[0137] 在氮气环境中,向锌粉末(196mg, 3.0mmol)添加 1.0mL 的 THF 与 9.0  $\mu\text{L}$  的 1,2-二溴乙烷,并加热回流,添加两滴三甲基氯硅烷而进行锌的活化处理后,添加 15 当量的溴乙酸(1-己基)(335mg, 1.5mmol),在室温下搅拌 2 小时,从而配制有机锌试剂。

[0138] 然后,如下述反应式 4 所示,在氮气环境中,向 15 当量的上述有机锌试剂中添加 15 当量的溴化铜(I)二甲基硫配位化合物  $\text{CuBr} \cdot \text{SMe}_2$ (308mg, 1.5mmol)、15 当量的 N,N-二甲基咪唑啉酮(0.16mL, 1.5mmol)、1.0mL 的 THF 及  $\text{C}_{60}$  的 1,2-二氯苯溶液( $\text{C}_{60}$  72.0mg, 1,2-二氯苯 5mL),并在 40 $^\circ\text{C}$  下进行反应。1 小时后,添加 0.1mL 的饱和氯化铵水溶液而停止反应,向反应生成物添加 10mL 经过脱气的甲苯进行稀释,通过用甲苯、接着用乙酸乙酯作为展开溶剂的硅胶短路除去作为副产物的锌盐等。蒸出溶剂,添加 100mL 甲醇而进行再沉淀,对所得固体进行过滤后,用甲醇洗涤,得到  $\text{C}_{60}(\text{CH}_2\text{CO}_2-1\text{-己基})_5\text{H}$ (分离收率为 91%)。

[0139] 反应式 4

[0140]



[0141] 通过 NMR 对多得生成物进行的分析数据为如下所示。

[0142]  $^1\text{H}$  NMR( $\text{CDCl}_3$ , 500MHz)  $\delta$  5.16, 4.20(t, J = 6.6Hz, 2H), 4.17(t, J = 6.5Hz, 2H), 4.14(t, J = 6.7Hz, 2H), 3.711(s, 2H), 3.707(d, J = 14.6Hz, 2H), 3.61(d, J = 14.6Hz, 2H), 3.54(d, J = 14.6Hz, 2H), 3.51(d, J = 14.6Hz, 2H), 1.67-1.55(m, 10H), 1.35-1.20(m, 30H), 0.90-0.84(t overlapped, 15H);  $^{13}\text{C}$   $\{^1\text{H}\}$  NMR( $\text{CDCl}_3$ , 125Hz)  $\delta$  171.31(1C, CO), 170.51(2C, CO), 169.91(2C, CO), 155.20(2C), 153.36(2C), 152.19(2C), 150.54(2C), 148.62(2C), 148.55(2C), 148.51(2C), 148.21(2C), 148.01(2C), 147.97(1C), 147.83(2C), 147.60(2C), 147.01(2C), 146.90(2C), 146.82(1C), 146.53(2C), 145.45(2C), 145.13(2C),



145.00 (2C), 144.56 (2C), 144.11 (2C), 143.98 (2C), 143.82 (2+2C), 143.74 (2C), 143.66 (2C), 143.64 (2C), 142.72 (2C), 65.37 (1+2C, COCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-), 65.31 (2C, COCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-), 57.61 (1C), 53.78 (2C), 52.37 (1C), 51.56 (2C), 44.69 (1+2C, C<sub>60</sub>CH<sub>2</sub>CO), 44.10 (2C, C<sub>60</sub>CH<sub>2</sub>CO), 31.39 (1+2C, CH<sub>2</sub>), 31.37 (2C, CH<sub>2</sub>), 28.54 (2C, CH<sub>2</sub>), 28.50 (1+2C, CH<sub>2</sub>), 25.56 (2C, CH<sub>2</sub>), 25.54 (1+2C, CH<sub>2</sub>), 22.52 (1+2C, CH<sub>2</sub>), 22.50 (2C, CH<sub>2</sub>), 13.99 (1+2C, -CH<sub>3</sub>), 13.98 (2C, -CH<sub>3</sub>).

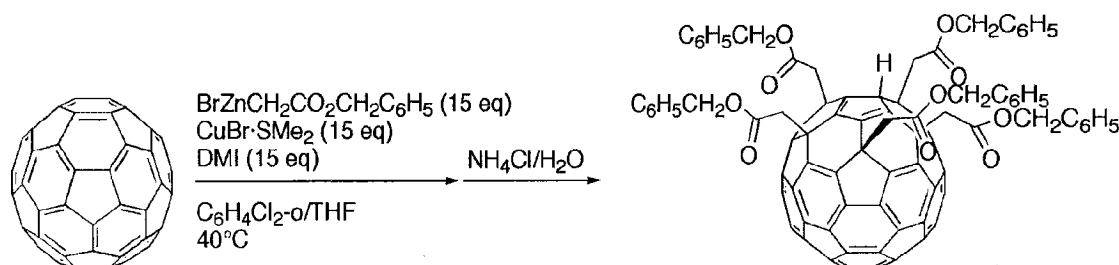
[0143] 实施例 4 :C<sub>60</sub>(CH<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>5</sub>H 的制造

[0144] 除用溴乙酸苄酯 (344mg) 代替溴乙酸 (1-己基) 以外, 与实施例 3 同样地配制有机锌试剂。

[0145] 然后, 如下述反应式 5 所示, 除采用该有机锌试剂以外, 与实施例 3 同样操作得到 C<sub>60</sub>(CH<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>5</sub>H (分离收率为 89%)。

[0146] 反应式 5

[0147]



[0148] 通过 NMR 及 APCI—MS 对所得生成物进行的分析数据为如下所示。

[0149] <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, 500MHz) δ 7.32–7.23 (m, 25H), 5.19–5.09 (overlapped d, CH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, 8H), 5.13 (s, overlapped, CpH and CH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, 2+1H), 3.69 (d, J = 14.3Hz, 2H), 3.68 (s, 2H), 3.59 (d, J = 14.3Hz, 2H), 3.56 (d, J = 14.3Hz, 2H), 3.50 (d, J = 14.3Hz, 2H); <sup>13</sup>C {<sup>1</sup>H} NMR (CDCl<sub>3</sub>, 125Hz) δ 171.08 (1C, CO), 170.29 (2C, CO), 169.67 (2C, CO), 155.02 (2C), 153.35 (2C), 152.00 (2C), 150.38 (2C), 148.60 (2C), 148.53 (2C), 148.46 (2C), 148.16 (2C), 147.97 (2C), 147.93 (1C), 147.79 (2C), 147.56 (2C), 146.96 (2C), 146.84 (2C), 146.77 (1C), 146.32 (2C), 145.25 (2C), 144.95 (2C), 144.87 (2C), 144.38 (2C), 144.10 (2C), 143.81 (2C), 143.79 (2C), 143.74 (2C), 143.66 (2C), 143.64 (2C), 143.55 (2C), 142.73 (2C), 137.83 (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, 1C), 135.38 (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, 2C), 135.28 (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, 2C), 128.56 (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, 2C), 128.55 (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, 4C), 128.53 (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, 4C), 128.52 (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, 4C), 128.47 (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, 1+2+2C), 128.39 (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, 2C), 128.37 (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, 4C), 66.92 (CH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, 2C), 66.91 (CH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, 1C), 66.87 (CH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, 2C), 57.66 (1C), 53.68 (2C), 52.30 (1C), 51.48 (2C), 47.24 (1C), 44.44 (2C), 43.92 (2C).

[0150] MS (APCI-) :m/z 1465 (M-H)<sup>-</sup>; HRMS (APCI-) m/z calcd for C<sub>105</sub>H<sub>45</sub>O<sub>10</sub> (M-H), 1465.3013; found 1465.3030.

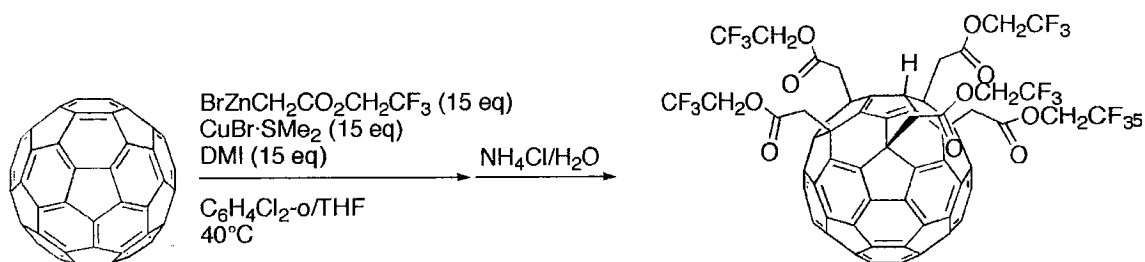
[0151] 实施例 5 :C<sub>60</sub>(CH<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>)<sub>5</sub>H 的制造

[0152] 除用溴乙酸 2,2,2-三氟乙酯 (331mg) 代替溴乙酸 (1-己基) 以外, 与实施例 3 同样地配制有机锌试剂。

[0153] 然后, 如下述反应式 6 所示, 除了采用该有机锌试剂以外, 与实施例 3 同样操作, 从而得到 C<sub>60</sub>(CH<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>)<sub>5</sub>H (分离收率为 59%)。

[0154] 反应式 6

[0155]



[0156] 通过 NMR 及 APCI—MS 对所得生成物进行的分析数据为如下所示。

[0157] <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, 500MHz) δ 5.12 (s, 1H), 4.65–4.52 (m, 10H, CH<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>), 3.90 (s, 2H), 3.89 (d, J = 15.5Hz, 2H), 3.74 (d, J = 14.6Hz, 2H), 3.73 (d, J = 15.5Hz, 2H), 3.66 (d, J = 14.6Hz, 2H); <sup>13</sup>C {<sup>1</sup>H} NMR (CDCl<sub>3</sub>, 125Hz) δ 169.95 (1C, CO), 169.11 (2C, CO), 168.29 (2C, CO), 154.83 (2C), 153.49 (2C), 151.75 (2C), 149.77 (2C), 148.84 (2C), 148.77 (2C), 148.66 (2C), 148.38 (2C), 148.15 (2C+1C), 147.99 (2C), 147.76 (2C), 147.06 (2C), 146.98 (2C), 146.88 (1C), 145.87 (2C), 145.00 (2C), 144.77 (2C), 144.65 (2C), 144.38 (2C), 144.00 (2C), 143.93 (2C), 143.87 (2), 143.82 (2C), 143.80 (2C), 143.51 (2C), 143.34 (2C), 143.00 (2C), 122.72 (q, <sup>1</sup>J<sub>CF</sub> = 277.3Hz, 1C+2C), 122.69 (q, <sup>1</sup>J<sub>CF</sub> = 277.3Hz, 2C), 60.80 (q, <sup>2</sup>J<sub>CF</sub> = 37.0Hz, 2C), 60.77 (q, <sup>2</sup>J<sub>CF</sub> = 36.9, 1C), 60.75 (q, <sup>2</sup>J<sub>CF</sub> = 36.8Hz, 2C), 57.84 (1C), 53.22 (2C), 51.94 (1C), 51.05 (2C), 46.33 (1C), 43.75 (2C), 43.10 (2C); <sup>19</sup>F NMR (CDCl<sub>3</sub>, 500MHz) δ -73.59 (s, 15F).

[0158] MS (APCI-) : m/z 1425 (M-H)<sup>-</sup>; HRMS (APCI-) m/z calcd for C<sub>80</sub>H<sub>20</sub>F<sub>15</sub>O<sub>10</sub> (M-H), 1425.0817; found 1425.0825.

[0159] 产业上的可利用性

[0160] 本发明中得到的富勒烯衍生物,例如,可在电子材料、生理活性物质、金属配位化合物的配位基等中应用。另外,本发明中得到的富勒烯衍生物,经过进一步的转换反应,可用作合成各种富勒烯衍生物的中间体。