

(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2008-201721

(P2008-201721A)

(43) 公開日 平成20年9月4日(2008.9.4)

| (51) Int.Cl. | F I | テーマコード (参考) |
|------------------------------|----------------|-------------|
| C07C 2/70 (2006.01) | C07C 2/70 | 4H006 |
| C07C 13/64 (2006.01) | C07C 13/64 | 4H039 |
| C07C 25/18 (2006.01) | C07C 25/18 | |
| C07C 17/266 (2006.01) | C07C 17/266 | |
| C07B 61/00 (2006.01) | C07B 61/00 300 | |

審査請求 未請求 請求項の数 13 O L (全 22 頁)

(21) 出願番号 特願2007-39836 (P2007-39836)
 (22) 出願日 平成19年2月20日 (2007.2.20)

(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4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】

【課題】 フラーレン骨格に特定の種類の有機基を特定の数だけフルーレンに付加できるフルーレン誘導体の製造方法が求められている。また、低コストで、目的のフルーレン誘導体を収率良く選択的に製造するフルーレン誘導体の製造方法が求められている。

【解決手段】 フラーレンに、少なくとも、ルイス酸(A)と、ベンゼンまたはその誘導体(B)と、水(D)またはアルコール(C)とを添加して、フルーレン誘導体を製造する、フルーレン誘導体の製造方法により上記課題を解決する。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

フラーレンに、少なくとも、ルイス酸 (A) と、ベンゼンまたはその誘導体 (B) と、水 (D) またはアルコール (C) とを添加して、フラーレン誘導体を製造する、フラーレン誘導体の製造方法。

【請求項 2】

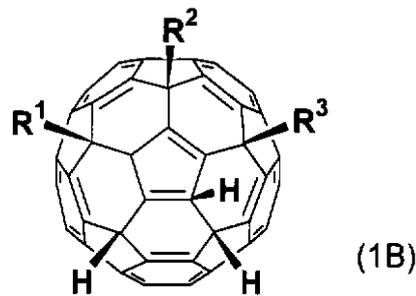
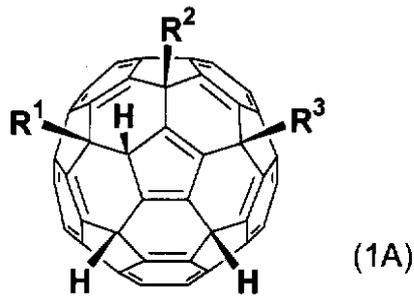
フラーレン C_{60} に、少なくとも、ルイス酸 (A) と、ベンゼンまたはその誘導体 (B) と、水 (D) またはアルコール (C) とを添加して、フラーレン誘導体を製造する、フラーレン誘導体の製造方法。

【請求項 3】

フラーレン誘導体下記式 (1A) または (1B)

10

【化 1】



20

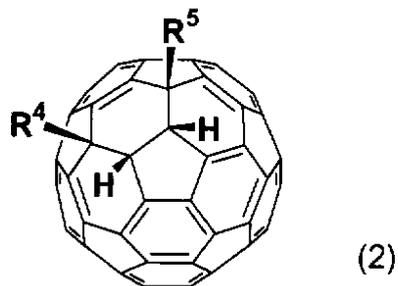
[式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 は、それぞれ独立して置換基を有してもよい $C_6 \sim C_{50}$ のアリール基を示す。]

で表されるフラーレン誘導体である、請求項 2 に記載のフラーレン誘導体の製造方法。

【請求項 4】

フラーレン誘導体下記式 (2)

【化 2】



30

[式中、 R^4 と R^5 は、それぞれ独立して置換基を有してもよい $C_6 \sim C_{50}$ のアリール基を示す。]

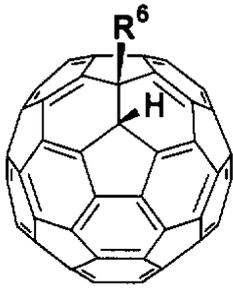
で表されるフラーレン誘導体である、請求項 2 に記載のフラーレン誘導体の製造方法。

【請求項 5】

フラーレン誘導体下記式 (3)

40

【化3】



(3)

10

[式中、 R^6 は、置換基を有してもよい $C_6 \sim C_{50}$ のアリール基を示す。]
 で表されるフラーレン誘導体である、請求項2に記載のフラーレン誘導体の製造方法。

【請求項6】

ルイス酸(A)1モルに対して、水(D)またはアルコール(C)を0.05~0.6モル添加する、請求項1~5のいずれかに記載のフラーレン誘導体の製造方法。

【請求項7】

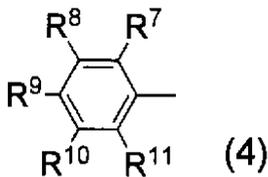
さらに、溶媒として、ジクロロベンゼンを用いる、請求項1~6のいずれかに記載のフラーレン誘導体の製造方法。

【請求項8】

$R^1 \sim R^6$ が、それぞれ独立して下記式(4)

20

【化4】



(4)

[式中、 $R^7 \sim R^{11}$ は、それぞれ独立して水素原子、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 $C_6 \sim C_{30}$ アリール基、置換基を有してもよい $C_6 \sim C_{30}$ アリールオキシ基、置換基を有してもよい $C_2 \sim C_{30}$ アルコシカルボニル基、置換基を有してもよい $C_7 \sim C_{30}$ アリロシカルボニル基、置換基を有してもよい $C_2 \sim C_{30}$ アルキルカルボニルオキシ基、置換基を有してもよい $C_7 \sim C_{30}$ アリールカルボニルオキシ基、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(-SY¹、式中、Y¹は置換基を有してもよい $C_1 \sim C_{20}$ 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(-SY²、式中、Y²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(-SO₂Y³、式中、Y³は置換基を有してもよい $C_1 \sim C_{20}$ 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(-SO₂Y⁴、式中、Y⁴は置換基を有してもよい $C_6 \sim C_{18}$ アリール基を示す。)、または、ハロゲンである。]

30

40

で表される基である、請求項3~7のいずれかに記載のフラーレン誘導体の製造方法。

【請求項9】

R^9 と R^{10} が、それぞれ独立して置換基を有してもよい $C_1 \sim C_{20}$ のアルキル基、置換基を有してもよいアルコキシ基、置換基を有してもよい $C_6 \sim C_{18}$ のアリール基、または、ハロゲンであり、 R^7 と R^8 と R^{11} が水素原子である、請求項8に記載のフラーレン誘導体の製造方法。

【請求項10】

ルイス酸(A)が、下記式(6)



50

[式中、Mはアルミニウムまたはガリウムの金属原子を示し、XはCl、Br、I、水酸基またはアルコキシ基を示す。]

で表される、請求項1～9のいずれかに記載のフラレン誘導体の製造方法。

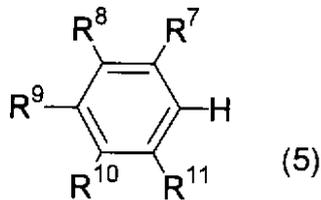
【請求項11】

ルイス酸(A)が、塩化アルミニウムである請求項1～9のいずれかに記載のフラレン誘導体の製造方法。

【請求項12】

ベンゼンまたはその誘導体(B)が、下記式(5)

【化5】



[式中、R⁷～R¹¹は、それぞれ独立して水素原子、置換基を有してもよいC₁～C₃₀炭化水素基、置換基を有してもよいC₁～C₃₀アルコキシ基、置換基を有してもよいC₆～C₃₀アリール基、置換基を有してもよいC₆～C₃₀アリールオキシ基、置換基を有してもよいC₂～C₃₀アルコキシカルボニル基、置換基を有してもよいC₇～C₃₀アリロキシカルボニル基、置換基を有してもよいC₂～C₃₀アルキルカルボニルオキシ基、置換基を有してもよいC₇～C₃₀アリールカルボニルオキシ基、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(-SY¹、式中、Y¹は置換基を有してもよいC₁～C₂₀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(-SY²、式中、Y²は置換基を有してもよいC₆～C₁₈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(-SO₂Y³、式中、Y³は置換基を有してもよいC₁～C₂₀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(-SO₂Y⁴、式中、Y⁴は置換基を有してもよいC₆～C₁₈アリール基を示す。)、または、ハロゲンである。]

で表される化合物である、請求項1～11のいずれかに記載のフラレン誘導体の製造方法。

【請求項13】

アルコール(C)がメチルアルコールである請求項1～12のいずれかに記載のフラレン誘導体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、フラレン誘導体の製造方法に関し、具体的には、フラレンに、少なくとも、ルイス酸(A)とベンゼンまたはその誘導体(B)とを添加して、フラレン誘導体を製造する、フラレン誘導体の製造方法に関する。

【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、「フラレン」という)の合成法が確立されて以来、フラレンに関する研究が精力的に展開されている。その結果、数多くのフラレン誘導体が合成されてきた。そして、フラレン誘導体を用いた電子伝導材料、半導体、医薬や生理活性物質等の各種用途開発が進められている。

【0003】

このようなフラレン誘導体の具体例として、フラレン骨格に5個の有機基が結合し

10

20

30

40

50

たフラレン誘導体（以下、単に、「5重付加フラレン誘導体」ともいう）の合成方法について報告されている〔例えば、特開平10-167994号公報（特許文献1）、特開平11-255509号公報（特許文献2）、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）〕。

【0004】

具体的には、特開平10-167994号公報（特許文献1）には、5重付加フラレン誘導体の製造方法として、フェニルグリニヤール試薬とCuBr-SMe₂とから調製される有機銅試薬をフラレンC₆₀と反応させることにより、フラレンC₆₀の一つの5員環の廻りを取り囲むように5個のフェニル基が位置選択的に付加したフェニル化フラレン誘導体（C₆₀Ph₅H）が定量的に得られることが記載されている。

10

【0005】

しかしながら、フェニルグリニヤール試薬とCuBr-SMe₂とから調製される有機銅試薬をフラレンC₆₀と反応させるフラレン誘導体の製造方法は、フラレンの5重付加体、6重付加体、7重付加体、10重付加体などの製造においては目的物の収率が比較的高いが、モノ付加体、2重付加体、3重付加体などフラレンに付加する置換基が少ない誘導体を合成する場合には、目的物の収率が低いため、この方法を用いることは困難であった。

【0006】

上記方法の他に、フラレンに有機基を付加させる方法の一つとして、三塩化アルミニウム存在下で、フラレンとトルエンを反応させる方法が提案されている（G.A.Olah, et al., J. Am. Chem. Soc., 113, 9387-9388 (1991)（非特許文献4）、Olah, G. A.; Bucsi, I.; Ha, D.S.; Aniszfald, R.; Lee, C. S.; Prakash, G.K.S Fullerene Science and Technology 1997, 5,389（非特許文献5））。この方法は、三塩化アルミニウムで代表されるルイス酸を用いたFriedel-Crafts型反応として知られているが、アルキルが付加されたフラレン誘導体が多岐にわたり、目的物の収率が低いという問題があった。

20

【特許文献1】特開平10-167994号公報

【特許文献2】特開平11-255509号公報

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

【非特許文献2】Org. Lett., 2, 1919 (2000)

30

【非特許文献3】Chem. Lett., 1098 (2000)

【非特許文献4】G.A.Olah, et al., J. Am. Chem. Soc., 113, 9387-9388 (1991)

【非特許文献5】Olah, G. A.; Bucsi, I.; Ha, D.S.; Aniszfald, R.; Lee, C. S.; Prakash, G.K.S Fullerene Science and Technology, 5,389 (1997)

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

上記の状況の下、例えば、フラレン骨格に特定の種類の有機基を特定の数だけフラレンに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、低コストで、目的のフラレン誘導体を収率良く選択的に製造するフラレン誘導体の製造方法が求められている。具体的には、例えば、モノ付加体、2重付加体、3重付加体等の付加された置換基が少ないフラレン誘導体を高い収率で製造する方法が求められている。

40

【課題を解決するための手段】

【0008】

本発明者等は、フラレンに、少なくとも、ルイス酸（A）と、ベンゼンまたはその誘導体（B）と、水（D）またはアルコール（C）とを添加して、フラレン誘導体を製造する、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を提供する。

【0009】

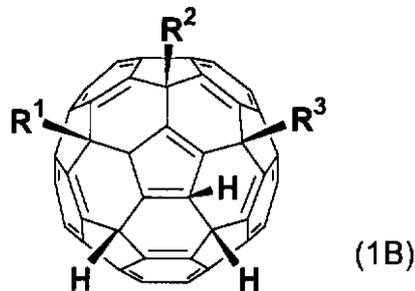
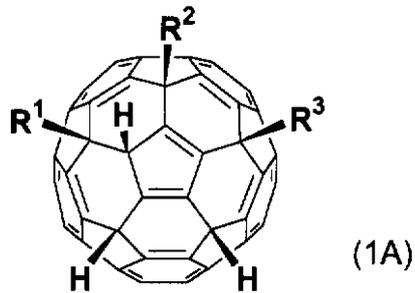
50

[1] フラーレンに、少なくとも、ルイス酸 (A) と、ベンゼンまたはその誘導体 (B) と、水 (D) またはアルコール (C) とを添加して、フラーレン誘導体を製造する、フラーレン誘導体の製造方法。

[2] フラーレン C_{60} に、少なくとも、ルイス酸 (A) と、ベンゼンまたはその誘導体 (B) と、水 (D) またはアルコール (C) とを添加して、フラーレン誘導体を製造する、フラーレン誘導体の製造方法。

[3] フラーレン誘導体が下記式 (1 A) または (1 B)

【化 6】



10

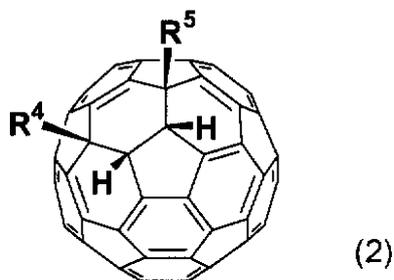
[式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 は、それぞれ独立して置換基を有してもよい $C_6 \sim C_{50}$ のアリール基を示す。]

20

で表されるフラーレン誘導体である、[2] に記載のフラーレン誘導体の製造方法。

[4] フラーレン誘導体が下記式 (2)

【化 7】



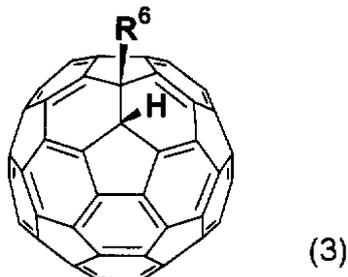
30

[式中、 R^4 と R^5 は、それぞれ独立して置換基を有してもよい $C_6 \sim C_{50}$ のアリール基を示す。]

で表されるフラーレン誘導体である、[2] に記載のフラーレン誘導体の製造方法。

[5] フラーレン誘導体が下記式 (3)

【化 8】



40

[式中、 R^6 は、置換基を有してもよい $C_6 \sim C_{50}$ のアリール基を示す。]

で表されるフラーレン誘導体である、[2] に記載のフラーレン誘導体の製造方法。

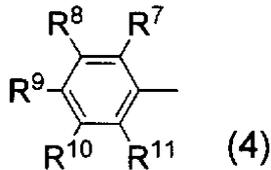
[6] ルイス酸 (A) 1 モルに対して、水 (D) またはアルコール (C) を 0 . 0 5 ~ 0 . 6 モル添加する、[1] ~ [5] のいずれかに記載のフラーレン誘導体の製造方法。

50

[7] さらに、溶媒として、ジクロロベンゼンを用いる、[1] ~ [6] のいずれかに記載のフラレン誘導体の製造方法。

[8] $R^1 \sim R^6$ が、それぞれ独立して下記式 (4)

【化 9】



10

[式中、 $R^7 \sim R^{11}$ は、それぞれ独立して水素原子、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 $C_6 \sim C_{30}$ アリール基、置換基を有してもよい $C_6 \sim C_{30}$ アリールオキシ基、置換基を有してもよい $C_2 \sim C_{30}$ アルコキシカルボニル基、置換基を有してもよい $C_7 \sim C_{30}$ アリロキシカルボニル基、置換基を有してもよい $C_2 \sim C_{30}$ アルキルカルボニルオキシ基、置換基を有してもよい $C_7 \sim C_{30}$ アリールカルボニルオキシ基、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 ($-SY^1$ 、式中、 Y^1 は置換基を有してもよい $C_1 \sim C_{20}$ 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 ($-SY^2$ 、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。)、置換基を有してもよいアルキルスルホニル基 ($-SO_2Y^3$ 、式中、 Y^3 は置換基を有してもよい $C_1 \sim C_{20}$ 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 ($-SO_2Y^4$ 、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。)、または、ハロゲンである。]

20

で表される基である、[3] ~ [7] のいずれかに記載のフラレン誘導体の製造方法。

前記ハロゲンの中でも、フッ素、塩素または臭素が好ましい。

[9] R^9 と R^{10} が、それぞれ独立して置換基を有してもよい $C_1 \sim C_{20}$ のアルキル基、置換基を有してもよいアルコキシ基、置換基を有してもよい $C_6 \sim C_{18}$ のアリール基、または、ハロゲンであり、 R^7 と R^8 と R^{11} が水素原子である、[8] に記載のフラレン誘導体の製造方法。

30

[10] ルイス酸 (A) が、下記式 (6)



[式中、M はアルミニウムまたはガリウムの金属原子を示し、X は Cl、Br、I、水酸基またはアルコキシ基を示す。]

で表される、[1] ~ [9] のいずれかに記載のフラレン誘導体の製造方法。

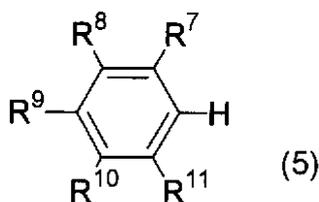
[11] ルイス酸 (A) が、塩化アルミニウムである [1] ~ [9] のいずれかに記載のフラレン誘導体の製造方法。

[12] ベンゼンまたはその誘導体 (B) が、

下記式 (5)

40

【化 10】



[式中、 $R^7 \sim R^{11}$ は、それぞれ独立して水素原子、置換基を有してもよい $C_1 \sim C_{30}$ 炭化

50

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 $C_6 \sim C_{30}$ アリール基、置換基を有してもよい $C_6 \sim C_{30}$ アリールオキシ基、置換基を有してもよい $C_2 \sim C_{30}$ アルコキシカルボニル基、置換基を有してもよい $C_7 \sim C_{30}$ アリロキシカルボニル基、置換基を有してもよい $C_2 \sim C_{30}$ アルキルカルボニルオキシ基、置換基を有してもよい $C_7 \sim C_{30}$ アリールカルボニルオキシ基、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(-SY¹、式中、Y¹は置換基を有してもよい $C_1 \sim C_{20}$ 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(-SY²、式中、Y²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(-SO₂Y³、式中、Y³は置換基を有してもよい $C_1 \sim C_{20}$ 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(-SO₂Y⁴、式中、Y⁴は置換基を有してもよい $C_6 \sim C_{18}$ アリール基を示す。)、または、ハロゲンである。]

で表される化合物である、[1] ~ [1 1] のいずれかに記載のフラレン誘導体の製造方法。

前記ハロゲンの中でも、フッ素、塩素または臭素が好ましい。

[1 3] アルコール(C) がメチルアルコールである [1] ~ [1 2] のいずれかに記載のフラレン誘導体の製造方法。

【 0 0 1 0 】

本明細書において、「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 20 0 0 年 6 月号 4 6 頁, Chemical Reviews, 98, 2527(1998)参照)、例えば、フラレン C_{60} (いわゆる「バックミンスター・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。

【 発明の効果 】

【 0 0 1 1 】

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では、例えば、フラレン骨格に特定の種類の有機基を特定の数だけフラレンに付加できる。

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では、低コストで、目的のフラレン誘導体を収率良く選択的に製造できる。

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では、モノ付加体、2重付加体、3重付加体等の付加された置換基が少ないフラレン誘導体を高い収率で製造できる。

【 発明を実施するための最良の形態 】

【 0 0 1 2 】

1. 本発明で用いられるフラレン

本発明の製造方法で用いられる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であれば特に限定されるものではない。

本発明の製造方法で用いられるフラレンとしては、例えば、フラレン C_{60} (いわゆるバックミンスター・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。これらの中でもフラレン C_{60} が好ましく用いられる。

【 0 0 1 3 】

フラレンの製造方法は特に限定されず、公知の方法によって製造されたフラレンを本発明の製造方法の出発物質として用いることができる。

【 0 0 1 4 】

2. 本発明で用いられるルイス酸(A)

本発明の製造方法で用いられるルイス酸は特に限定されないが、下記式(6)



[式中、Mはアルミニウムまたはガリウムの金属原子を示し、XはCl、Br、I、水酸

10

20

30

40

50

基またはアルコキシ基を示す。]
で表されるルイス酸が好ましい。

【0015】

本発明の製造方法で用いられるルイス酸として、三塩化アルミニウム、三臭素化アルミニウム等のハロゲン化アルミニウム、ハロゲン化ガリウムなどを用いると、得られるフラレーン誘導体の収率が向上するので好ましい。また、これらのルイス酸の中でもハロゲン化アルミニウム（特に塩化アルミニウム）は安価であり、さらにフラレーン誘導体を高収率で合成できるので好ましい。

また、ルイス酸としてハロゲン化アルミニウムを用いる場合、当該ハロゲン化アルミニウム中のハロゲンの一部が水酸基やアルコキシ基で置換された化合物も用いることができる。場合によっては、酸化ケイ素やイオン交換樹脂などにハロゲン化アルミニウムを担持したハロゲン化アルミニウムを含む混合物も好適に用いることもできる。

【0016】

本発明の製造方法で用いられるルイス酸は、一種の化合物に限られず、複数の化合物でもよい。

【0017】

3. 本発明で用いられるベンゼンまたはその誘導体 (B)

本発明の製造方法の工程において、ベンゼンまたはその誘導体が、フラレーンに付加する。

【0018】

本発明で用いられるベンゼン誘導体 (B) は、フラレーンに付加すれば特に限定されない。

【0019】

本発明の製造方法で用いられるベンゼンまたはその誘導体 (B) としては、例えば、上記式 (5) で表される化合物である。

【0020】

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、 $C_6 \sim C_{28}$ 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、($C_3 \sim C_{15}$ シクロアルキル) $C_1 \sim C_{15}$ アルキル基などが含まれる。

【0021】

本明細書において、「 $C_1 \sim C_{30}$ アルキル基」は、 $C_1 \sim C_{20}$ アルキル基であることが好ましく、 $C_1 \sim C_{10}$ 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。

【0022】

本明細書において、「 $C_2 \sim C_{30}$ アルケニル基」は、 $C_2 \sim C_{20}$ アルケニル基であることが好ましく、 $C_2 \sim C_{10}$ 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。

【0023】

本明細書において、「 $C_2 \sim C_{30}$ アルキニル基」は、 $C_2 \sim C_{20}$ アルキニル基であることが好ましく、 $C_2 \sim C_{10}$ 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。

【0024】

10

20

30

40

50

本明細書において、「 $C_4 \sim C_{30}$ アルキルジエニル基」は、 $C_4 \sim C_{20}$ アルキルジエニル基であることが好ましく、 $C_4 \sim C_{10}$ 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。

【0025】

本明細書において、「 $C_6 \sim C_{28}$ 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、ターフェニル、アントリル、フェナントリル等を挙げることができる。

【0026】

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。

10

【0027】

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。

20

【0028】

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。

【0029】

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。

30

【0030】

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。

【0031】

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。

【0032】

本明細書において、「アルキルチオ基(-SY¹、式中、Y¹は置換基を有してもよい $C_1 \sim C_{20}$ アルキル基を示す。)」及び「アルキルスルホニル基(-SO₂Y³、式中、Y³は置換基を有してもよい $C_1 \sim C_{20}$ アルキル基を示す。)」において、Y¹及びY³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。

40

【0033】

本明細書において、「アリールチオ基(-SY²、式中、Y²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(-SO₂Y⁴、式中、Y⁴は

50

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、ピフェニリル、アントリル、フェナントリル等を挙げることができる。

【0034】

「 $C_1 \sim C_{30}$ 炭化水素基」、「 $C_1 \sim C_{30}$ アルコキシ基」、「 $C_6 \sim C_{30}$ アリールオキシ基」、「アミノ基」、「シリル基」、「アルキルチオ基」、「アリールチオ基」、「アルキルスルホニル基」、「アリールスルホニル基」には、置換基が導入されていてもよい。この置換基としては、例えば、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、アミノ基、ホスホニル基、チオ基、カルボニル基、ニトロ基、スルホ基、イミノ基、ハロゲノ基、アルコキシ基などを挙げることができる。この場合、置換基は、置換可能な位置に1個以上、置換可能な最大数まで導入されていてもよく、好ましくは1個～4個導入されていてもよい。置換基数が2個以上である場合、各置換基は同一であっても異なってもよい。

10

【0035】

本明細書において、「置換基を有してもよいアミノ基」の例としては、制限するわけではないが、アミノ、ジメチルアミノ、メチルアミノ、メチルフェニルアミノ、フェニルアミノ等がある。

【0036】

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

20

【0037】

本明細書において、アルキル基、アリール基等が有してもよい置換基の例としては、制限するわけではないが、 $C_1 \sim C_{10}$ 炭化水素基（例えば、メチル、エチル、プロピル、ブチル、フェニル、ナフチル、インデニル、トリル、キシリル、ベンジル等）、 $C_1 \sim C_{10}$ アルコキシ基（例えば、メトキシ、エトキシ、プロポキシ、ブトキシ等）、 $C_6 \sim C_{10}$ アリールオキシ基（例えば、フェニルオキシ、ナフチルオキシ、ピフェニルオキシ等）、アミノ基、水酸基、ハロゲン原子（例えば、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素）又はシリル基などを挙げることができる。この場合、置換基は、置換可能な位置に1個以上導入されていてもよく、好ましくは1個～4個導入されていてもよい。置換基数が2個以上である場合、各置換基は同一であっても異なってもよい。

30

【0038】

また、本発明で用いられるベンゼン誘導体(B)は、ベンゼン骨格における電子が豊富なベンゼン誘導体がフラレンへの付加反応をさらに円滑に促進する上で好ましく、ベンゼン骨格に結合する置換基としては、アルキル基、フェニル基などの電子供与基であることがさらに好ましい。

【0039】

4. 本発明で用いられるアルコール(C)

本発明の製造方法で用いられるアルコールは特に限定されないが、炭素数が1～3の低級アルコールが好ましく、これらの中でもメチルアルコールが特に好ましい。

40

【0040】

本発明の製造方法で用いられるアルコールは、一種の化合物に限られず、複数の化合物でもよい。

【0041】

5. フラレン誘導体

本発明の製造方法で得られるフラレン誘導体は、フラレンに置換基を有してもよいアリール基および水素から選ばれる1以上が付加されたフラレン誘導体である。

50

【0042】

本発明の好ましい態様では、原料のフラレンにフラレン C_{60} が用いられる。この場合、得られるフラレン誘導体において、上記アリール基は位置選択的にフラレンに付加される。

【0043】

具体的には、フラレン C_{60} に、置換基を有してもよいアリール基が1つ付加したモノ付加体の場合、上記式(3)で表されるフラレン誘導体が高収率で合成される。

フラレン C_{60} に、置換基を有してもよいアリール基が2つ付加した二重付加体の場合、上記式(2)で表されるフラレン誘導体が高収率で合成される。

フラレン C_{60} に、置換基を有してもよいアリール基が3つ付加した三重付加体の場合、上記式(1A)または(1B)で表されるフラレン誘導体が高収率で合成される。

10

【0044】

6. 本発明のフラレン誘導体の製造方法

本発明のフラレン誘導体の製造方法では、フラレン、ルイス酸(A)、ベンゼンもしくはその誘導体(B)、ならびに、任意にアルコール(C)もしくは水(D)が用いられるが、これらを投入する順序は特に限定されない。

本発明のフラレン誘導体の製造方法では、フラレンにルイス酸(A)を混合した後、溶媒を加えて得られた溶液に、アルコール(C)または水(D)を加えたベンゼンまたはその誘導体(B)を加えて攪拌することによりフラレン誘導体を合成することが好ましい。用いられる溶媒は、フラレン、ルイス酸(A)、ベンゼンまたはその誘導体(B)、アルコール(C)、水(D)等を溶解できる溶媒が好ましく、具体的には、テトラヒドロフラン、ジクロロベンゼン、またはそれらの混合溶媒などの不活性溶媒が好ましい。これらの中でも、フラレン等の溶解能が高いジクロロベンゼンが溶媒として好適に用いられる。

20

【0045】

アルコール(C)もしくは水(D)が添加される場合、ルイス酸1モルに対して、添加される水とアルコールの合計量は0.05~0.6モルであることが好ましく、0.05~0.3モルがさらに好ましい。ルイス酸1モルに対して、添加される水の量が0.6モル以上の場合、ルイス酸の働きが阻害され、得られるフラレン誘導体の収率が低下する傾向がある。また、さらに大過剰量の水を添加した場合には、反応は停止することになる。

30

【0046】

本発明のフラレン誘導体の製造方法は不活性ガス雰囲気下で行われることが好ましい。また、本発明の製造方法は、常圧下で、0~150、好ましくは20~100の温度下で行われることが好ましい。

【0047】

本発明の製造方法において、フラレン誘導体の合成は、数分~40時間、好ましくは5分~24時間程度行われるが、特に限定されるものではない。

【0048】

本発明の製造方法において、フラレン誘導体の合成反応は、多量の水を反応系中に添加することにより停止できる。

40

【0049】

また、例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、副生物である無機物を除き、目的物を単離することができる。通常、目的物が純度良く得られるので更に精製する必要はないが、必要であればHPLCや通常のカラムクロマトグラフィーなどで精製してもよい。

【0050】

本件発明の製造方法において、得られるフラレン誘導体に付加する有機基の数は、主に、フラレン1モルに対して添加されるベンゼンまたはその誘導体(B)の性質やモル数、反応条件等に依存するが、通常、まずフラレンに有機基が1つ付加したモノ付加体

50

が合成され、当該モノ付加体にさらに有機基が1つ付加して二重付加体が、当該二重付加体にさらに有機基が一つ付加して三重付加体が合成される。

【0051】

例えば、本件発明の製造方法において出発物質にフラーレン C_{60} を用いた場合、まず、モノ付加体である式(3)で表されるフラーレン誘導体が合成される。さらに反応が進むと、二重付加体である式(2)で表されるフラーレン誘導体が合成され、さらには三重付加体である式(1A)または式(1B)で表されるフラーレン誘導体が合成されるが、付加する有機基の種類により、適時、最適な反応条件を選択することによって、目的の付加体を得ることができる。

【実施例】

10

【0052】

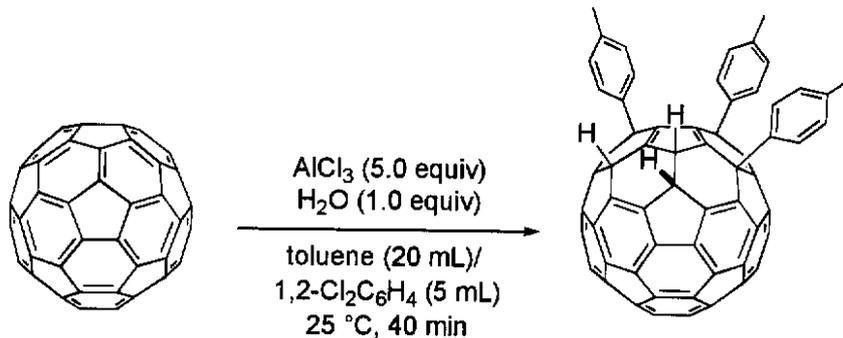
以下、実施例により詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

【0053】

[実施例1] $C_{60}(C_7H_7)_3H_3$ の製造

【化11】

スキーム1



20

スキーム1に示すように窒素雰囲気下室温にてフラーレン C_{60} (72.0 mg, 0.10 mmol)と塩化アルミニウム(III)(66.7 mg, 0.50 mmol)を混合し、*o*-ジクロロベンゼン5 mLを加えた後、水(1.8 μ L, 0.10 mmol)を含むように調整したトルエン20mLを加えた。室温(24)で攪拌しながら40分間反応させ、水0.1 mLを加えて反応を停止した。トルエンを展開溶媒としてシリカゲルショートパスを通し、アルミニウム残渣を取り除いた。溶媒をロータリーエバポレーター(10 mmHg, 85)で除去した後、シリカゲルカラム(展開溶媒: 二硫化炭素/ヘキサン=2/1)にて精製を行った。フラーレン誘導体 $C_{60}(C_7H_7)_3H_3$ のフラクションを集めて濃縮した後、メタノールを加えて $C_{60}(C_7H_7)_3H_3$ を析出させ、濾過・乾燥により $C_{60}(C_7H_7)_3H_3$ を得た(単離収率56%)。

30

【0054】

得られたフラーレン誘導体 $C_{60}(C_7H_7)_3H_3$ について、 1H -NMR、 ^{13}C -NMRおよびTOF法によるAPCI-HRMSの測定を行った。結果を以下に示す。

40

【0055】

1H NMR (500 MHz, $CDCl_3$): d 2.37 (s, 3H, CH₃), 2.41 (s, 3H, CH₃), 2.42 (s, 3H, CH₃), 4.98 (1H, dd, 3J = 12 Hz, 4J = 3.5 Hz, C60H), 5.29 (1H, d, br, 3J = 12 Hz, C60H), 5.48 (1H, d, 4J = 3.5 Hz, C60H), 7.16 (2H, d, 3J = 8 Hz, C6H₄), 7.22 (2H, d, 3J = 8 Hz, C6H₄), 7.30 (2H, d, 3J = 8 Hz, C6H₄), 7.59 (2H, d, 3J = 8 Hz, C6H₄), 7.69 (2H, d, 3J = 8 Hz, C6H₄), 7.77 (2H, d, 3J = 8 Hz, C6H₄). ^{13}C [1H] NMR (100 MHz, $CDCl_3$): d 21.10 (1C, CH₃), 21.16 (1C+1C, CH₃), 44.06 (1C, C60H), 44.85 (1C, C60H), 51.45 (1C, C60H), 58.47 (1C, C60(C6H₄)), 60.46 (1C, C60(C6H₄)), 60.58 (1C, C60(C6H₄)), 126.90 (2C, C(B)6H₄), 127.40 (2C, C(B)6H₄), 127.44 (2C, C(B)6H₄), 129.63 (2C, C(C)6H₄), 129.70 (2C, C(C)6H₄), 129.94 (2C, C(C)6H₄), 137.08 (1C,

50

C(D)6H4), 137.33 (1C, C(D)6H4), 137.36 (1C, C(D)6H4), 137.55 (1C, C(A)6H4), 137.73 (1C, C(A)6H4), 137.76 (1C, C(A)6H4), 141.03 (1C, C60), 143.17 (1C+1C, C60), 143.92 (1C, C60), 144.10 (1C, C60), 144.13 (1C, C60), 144.14 (1C, C60), 144.22 (1C, C60), 144.27 (1C, C60), 144.36 (1C, C60), 144.38 (1C, C60), 144.43 (1C, C60), 144.44 (1C, C60), 144.55 (1C, C60), 144.74 (1C, C60), 144.78 (1C, C60), 144.97 (1C, C60), 145.22 (1C, C60), 145.38 (1C, C60), 145.48 (1C, C60), 146.50 (1C, C60), 146.79 (1C, C60), 146.85 (1C, C60), 146.87 (1C, C60), 146.90 (1C, C60), 146.95 (1C, C60), 146.96 (1C+1C, C60), 147.12 (1C, C60), 147.40 (1C, C60), 147.71 (1C, C60), 147.75 (1C, C60), 147.96 (1C, C60), 148.05 (1C, C60), 148.09 (1C+1C, C60), 148.13 (1C, C60), 148.23 (1C, C60), 148.28 (1C, C60), 148.41 (1C, C60), 148.51 (1C, C60), 148.63 (1C+1C+1C, C60), 148.66 (1C, C60), 149.41 (1C, C60), 149.43 (1C, C60), 149.66 (1C, C60), 150.50 (1C, C60), 151.49 (1C, C60), 152.16 (1C, C60), 152.51 (1C, C60), 156.72 (1C, C60), 156.84 (1C, C60); APCI-HRMS (-): calcd for C₈₁H₂₃ (M-H⁺), 995.17998; found, 995.18052.

10

【 0 0 5 6 】

[実施例 2]

塩化アルミニウムに対して水を 0.1 (モル比) 用い、反応時間を 30 分とした以外は、実施例 1 と同じ条件で C₆₀(C₇H₇)₃H₃ を合成した。単離収率は 55% であった。

【 0 0 5 7 】

[実施例 3]

塩化アルミニウムに対して水を 0.6 (モル比) 用い、反応時間を 30 分とした以外は、実施例 1 と同じ条件で C₆₀(C₇H₇)₃H₃ を合成した。単離収率は 41% であった。

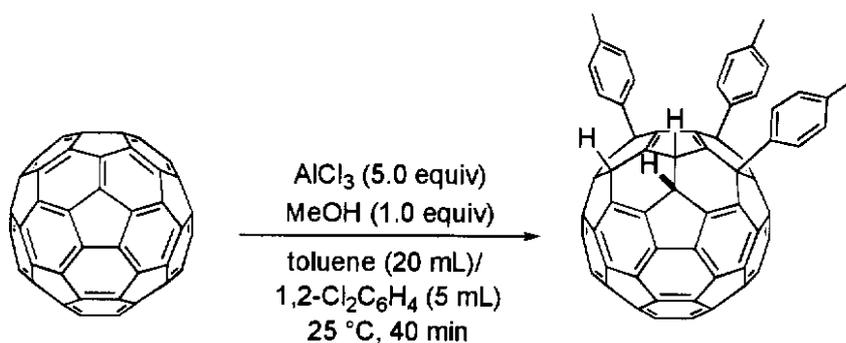
20

【 0 0 5 8 】

[実施例 4] C₆₀(C₇H₇)₃H₃ の製造

【 化 1 2 】

スキーム 2



30

水の代わりにメタノールを用いた以外は実施例 1 と同じ条件で C₆₀(C₇H₇)₃H₃ を合成した (単離収率 53%)。

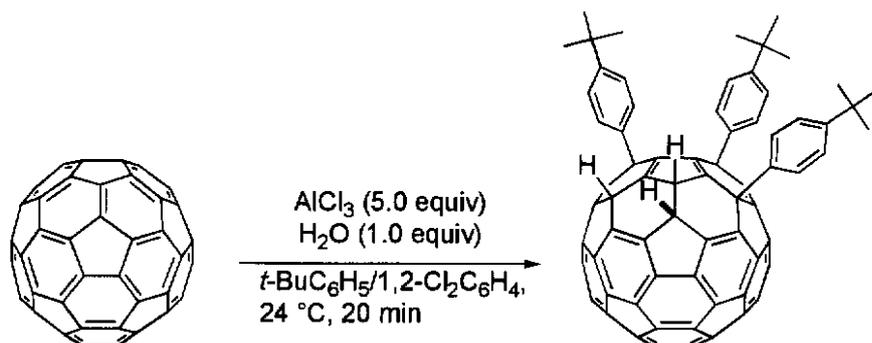
【 0 0 5 9 】

40

[実施例 5] C₆₀((CCH₃)₃C₆H₄)₃H₃ の製造

【化 1 3】

スキーム 3



10

スキーム 3 に示すように、トルエンの代わりに *t*-ブチルベンゼン 20 mL を用い、また、*o*-ジクロロベンゼン 5 mL を添加し、反応時間を 20 分としたこと以外は実施例 1 と同様の手順で $C_{60}((CCH_3)_3C_6H_4)_3H_3$ を合成した。本実施例での単離収率は 17 % であった。

【 0 0 6 0 】

得られたフラレン誘導体 $C_{60}((CCH_3)_3C_6H_4)_3H_3$ について、 1H -NMR、 ^{13}C -NMR および TOF 法による APCI-HRMS の測定を行った。結果を以下に示す。

20

【 0 0 6 1 】

1H NMR (500 MHz, $CDCl_3$): d 1.33 (s, 9H, CH₃), 1.36 (s, 9H, CH₃), 1.37 (s, 9H, CH₃), 4.98 (1H, dd, 3J = 12 Hz, 4J = 3.4 Hz, C₆₀H), 5.29 (1H, d, br, 3J = 12 Hz, C₆₀H), 5.48 (1H, d, 5J = 3.4 Hz, C₆₀H), 7.32 (2H, d, 3J = 8.6 Hz, C₆H₄), 7.41 (2H, d, 3J = 8.6 Hz, C₆H₄), 7.50 (2H, d, 3J = 8.6 Hz, C₆H₄), 7.59 (2H, d, 3J = 8.6 Hz, C₆H₄), 7.71 (2H, d, 3J = 8.6 Hz, C₆H₄), 7.79 (2H, d, 3J = 8.6 Hz, C₆H₄); ^{13}C [1H] NMR (125 MHz, $CDCl_3$): d 31.31 (3C, CH₃), 31.35 (3C, CH₃), 31.37 (3C, CH₃), 34.50 (1C, CCH₃), 34.57 (1C, CCH₃), 34.60 (1C, CCH₃), 44.11 (1C, C₆₀H), 44.91 (1C, C₆₀H), 51.46 (1C, C₆₀H), 58.42 (1C, C₆₀(C₆H₄)), 60.42 (1C, C₆₀(C₆H₄)), 60.58 (1C, C₆₀(C₆H₄)), 126.68 (2C, C₆H₄), 127.27 (2C, C₆H₄), 127.34 (2C, C₆H₄), 126.68 (2C, C₆H₄), 127.27 (2C, C₆H₄), 127.34 (2C, C₆H₄), 137.01 (1C, C₆H₄), 137.68 (1C, C₆H₄), 137.74 (1C, C₆H₄), 141.03 (1C, C₆₀), 143.18 (1C+1C, C₆₀), 143.92 (1C, C₆₀), 144.13 (1C+1C, C₆₀), 144.18 (1C, C₆₀), 144.27 (1C, C₆₀), 144.30 (1C, C₆₀), 144.40 (1C, C₆₀), 144.41 (1C, C₆₀), 144.45 (1C, C₆₀), 144.56 (1C, C₆₀), 144.66 (1C, C₆₀), 144.92 (1C, C₆₀), 144.99 (1C, C₆₀), 145.22 (1C, C₆₀), 145.36 (1C, C₆₀), 145.42 (1C, C₆₀), 145.60 (1C, C₆₀), 146.52 (1C, C₆₀), 146.81 (1C, C₆₀), 146.84 (1C, C₆₀), 146.87 (1C, C₆₀), 146.89 (1C, C₆₀), 146.94 (1C, C₆₀), 146.97 (1C, C₆₀), 147.12 (1C, C₆₀), 147.41 (1C, C₆₀), 147.76 (1C, C₆₀), 147.78 (1C, C₆₀), 147.78 (1C, C₆₀), 148.07 (1C, C₆₀), 148.10 (1C+1C, C₆₀), 148.11 (1C, C₆₀), 148.13 (1C, C₆₀), 148.25 (1C, C₆₀), 148.29 (1C, C₆₀), 148.44 (1C, C₆₀), 148.53 (1C, C₆₀), 148.63 (1C, C₆₀), 148.65 (1C+1C, C₆₀), 148.68 (1C, C₆₀), 149.40 (1C, C₆₀), 149.45 (1C, C₆₀), 149.93 (1C, C₆₀), 150.51 (1C, C₆H₄), 150.56 (1C, C₆H₄), 150.70 (1C, C₆H₄), 150.72 (1C, C₆₀), 151.62 (1C, C₆₀), 152.25 (1C, C₆₀), 152.52 (1C, C₆₀), 156.70 (1C, C₆₀), 156.86 (1C, C₆₀); APCI-HRMS (-): calcd for C₈₁H₂₃ (M-H⁺), 1121.32083; found, 1121.31870.

30

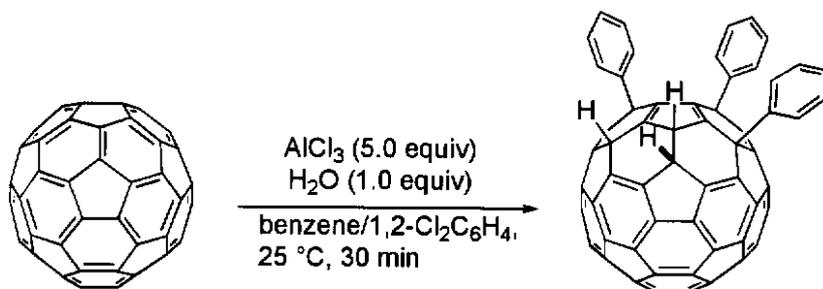
40

【 0 0 6 2 】

[実施例 6] $C_{60}(C_6H_5)_3H_3$ の製造

【化 1 4】

スキーム 4



10

スキーム 4 に示すように、トルエンの代わりにベンゼン 20 mL を用い、また *o*-ジクロロベンゼン 5 mL を添加し、反応時間を 30 分としたこと以外は実施例 1 と同様の手順で C₆₀(C₆H₅)₃H₃ を合成した。本実施例での単離収率は 51 % であった。

【0063】

得られたフラレン誘導体 C₆₀(C₆H₅)₃H₃ について、¹H-NMR、¹³C-NMR および TOF 法による APCI-HRMS の測定を行った。結果を以下に示す。

【0064】

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): d 5.00 (1H, dd, 3J = 12 Hz, 4J = 3.7 Hz, C60H), 5.33 (1H, d, br, 3J = 12 Hz, C60H), 5.51 (1H, d, 4J = 3.7 Hz, C60H), 7.31-7.51 (6H, m, Ph), 7.69 (2H, quasi-dd, 3J = 8.3 Hz, 4J = 1.8 Hz, C6H₄), 7.80 (2H, quasi-dd, 3J = 8.3 Hz, 4J = 1.8 Hz, C6H₄), 7.89 (2H, quasi-dd, 3J = 8.3 Hz, 4J = 1.8 Hz, C6H₄); ¹³C[¹H] NMR (100 MHz, CDCl₃): d 44.10 (1C, C60H), 44.90 (1C, C60H), 51.46 (1C, C60H), 58.69 (1C, C60Ph), 60.69 (1C, C60Ph), 60.84 (1C, C60Ph), 127.01 (2C, C6H₅), 127.48 (2C, C6H₅), 127.52 (2C, C6H₅), 127.59 (1C, C6H₅), 127.65 (1C, C6H₅), 127.71 (1C, C6H₅), 128.93 (2C, C6H₅), 129.02 (2C, C6H₅), 129.25 (2C, C6H₅), 139.88 (1C, C6H₅), 140.56 (1C, C6H₅), 140.65 (1C, C6H₅), 141.02 (1C, C60), 143.18 (1C+1C, C60), 143.82 (1C, C60), 144.13 (1C, C60), 144.17 (1C, C60), 144.21 (1C, C60), 144.24 (1C, C60), 144.31 (1C+1C, C60), 144.43 (1C, C60), 144.44 (1C, C60), 144.51 (1C, C60), 144.56 (1C, C60), 144.65 (1C, C60), 144.75 (1C, C60), 144.89 (1C, C60), 145.19 (1C, C60), 145.33 (1C, C60), 145.47 (1C, C60), 146.50 (1C, C60), 146.62 (1C, C60), 146.78 (1C, C60), 146.85 (1C, C60), 146.88 (1C, C60), 146.96 (1C, C60), 147.12 (1C, C60), 147.33 (1C, C60), 147.44 (1C, C60), 147.77 (1C, C60), 147.99 (1C, C60), 148.05 (1C, C60), 148.10 (1C, C60), 148.11 (1C, C60), 148.14 (1C, C60), 148.25 (1C, C60), 148.29 (1C, C60), 148.40 (1C, C60), 148.42 (1C, C60), 148.54 (1C, C60), 148.65 (1C+1C, C60), 148.66 (1C+1C, C60), 148.70 (1C, C60), 149.22 (1C, C60), 149.40 (1C, C60), 149.77 (1C, C60), 150.50 (1C, C60), 151.57 (1C, C60), 152.00 (1C, C60), 152.55 (1C, C60), 156.54 (1C, C60), 156.61 (1C, C60); APCI-HRMS (-): calcd for C₇₈H₁₇ (M-H⁺), 953.13303; found, 953.12872.

20

30

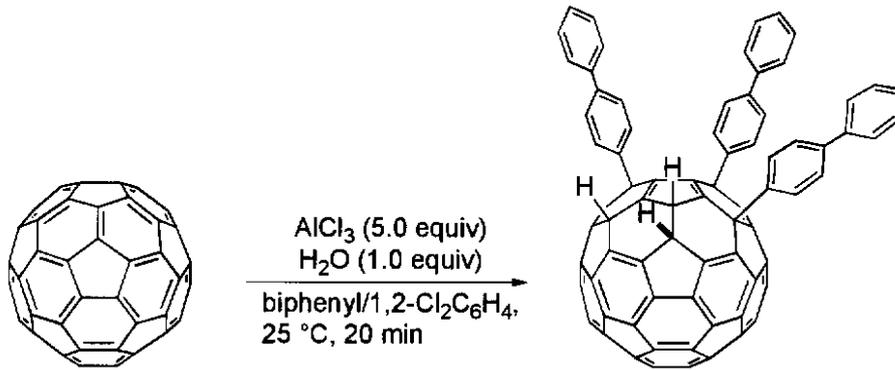
40

【0065】

[実施例 7] C₆₀((C₆H₄)C₆H₅)₃H₃ の製造

【化15】

スキーム5



10

【0066】

スキーム5に示すように、トルエンの代わりにビフェニル(1.54g, 10.0 mmol)を用い、またo-ジクロロベンゼン5 mLを添加し、反応時間を20分としたこと以外は実施例1と同様の手順でC₆₀((C₆H₅)C₆H₅)₃H₃を合成した。本実施例での単離収率は27%であった。

【0067】

20

得られたフラレン誘導体C₆₀((C₆H₅)C₆H₅)₃H₃について、¹H-NMR、¹³C-NMRおよびTOF法によるAPCI-HRMSの測定を行った。結果を以下に示す。

【0068】

¹H NMR (500 MHz, CDCl₃): d 5.10 (1H, dd, 3J = 12 Hz, 4J = 4.0 Hz, C60H), 5.39 (1H, d, br, 3J = 12 Hz, C60H), 5.58 (1H, d, 4J = 4.0 Hz, C60H), 7.35-7.73 (m, 24H, Ph), 7.81 (d, 1H, J = 8.6 Hz, Ph), 7.91 (d, J = 8.6 Hz, Ph), 7.98 (d, J = 8.6 Hz, Ph); ¹³C[¹H] NMR (125 MHz, CDCl₃): d 44.17 (1C, C60H), 44.98 (1C, C60H), 51.58 (1C, C60H), 60.52 (1C, C60C6H4), 60.65 (1C, C60C6H4), 60.84 (1C, C60C6H4), 127.12 (2C, Ar), 127.14 (2C, Ar), 127.18 (2C, Ar), 127.49 (2C, Ar), 127.52 (1C, Ar), 127.54 (1C, Ar), 127.56 (1C, Ar), 127.79 (2C, Ar), 127.97 (2C, Ar), 128.03 (2C, Ar), 128.06 (2C, Ar), 128.09 (2C, Ar), 128.85 (2C, Ar), 128.88 (2C, Ar), 128.90 (2C, Ar), 139.00 (1C, Ar), 139.64 (1C, Ar), 139.69 (1C, Ar), 140.41 (1C, Ar), 140.45 (1C, Ar), 140.53 (1C, Ar), 140.67 (1C, Ar), 140.68 (1C, Ar), 140.88 (1C, Ar), 141.21 (1C, C60), 143.27 (1C+1C, C60), 143.87 (1C, C60), 144.20 (1C, C60), 144.24 (1C, C60), 144.28 (1C+1C, C60), 144.39 (1C, C60), 144.42 (1C+1C, C60), 144.50 (1C, C60), 144.52 (1C, C60), 144.58 (1C, C60), 144.66 (1C, C60), 144.82 (1C, C60), 144.84 (1C+1C, C60), 144.96 (1C, C60), 145.23 (1C, C60), 145.39 (1C, C60), 145.50 (1C, C60), 146.56 (1C, C60), 146.62 (1C, C60), 146.85 (1C, C60), 146.91 (1C, C60), 146.94 (1C, C60), 147.02 (1C, C60), 147.19 (1C, C60), 147.40 (1C, C60), 147.45 (1C, C60), 147.85 (1C, C60), 148.07 (1C, C60), 148.12 (1C, C60), 148.19 (1C+1C, C60), 148.21 (1C, C60), 148.31 (1C, C60), 148.36 (1C, C60), 148.49 (1C, C60), 148.61 (1C, C60), 148.72 (1C+1C, C60), 148.73 (1C+1C, C60), 148.76 (1C, C60), 149.16 (1C, C60), 149.50 (1C, C60), 149.82 (1C, C60), 150.60 (1C, C60), 151.74 (1C, C60), 152.07 (1C, C60), 152.63 (1C, C60), 156.60 (1C, C60); APCI-HRMS (-): calcd for C₉₆H₂₉ (M-H⁺), 1181.22693; found, 1181.23222.

30

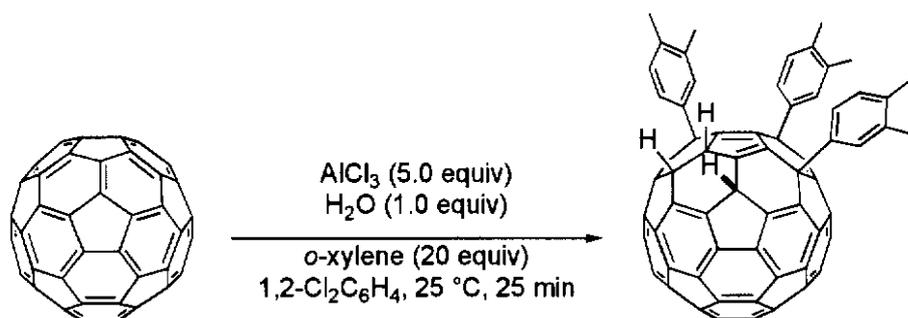
40

【0069】

[実施例8] C₆₀((3,4-(CH₃)₂)C₆H₃)₃H₃の製造

【化 1 6】

スキーム 6



10

【 0 0 7 0】

スキーム 6 に示すように、トルエンの代わりに *o*-キシレン 20 mL を用い、また *o*-ジクロロベンゼン 5 mL を添加し、反応時間を 25 分としたこと以外は実施例 1 と同様の手順で $\text{C}_{60}((3,4-(\text{CH}_3)_2)\text{C}_6\text{H}_3)_3\text{H}_3$ を合成した。本実施例での単離収率は 31% であった。

【 0 0 7 1】

得られたフラレン誘導体 $\text{C}_{60}((3,4-(\text{CH}_3)_2)\text{C}_6\text{H}_3)_3\text{H}_3$ について、 ^1H -NMR、 ^{13}C -NMR および TOF 法による APCI-HRMS の測定を行った。結果を以下に示す。

20

【 0 0 7 2】

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): d 2.16 (s, 3H, CH_3), 2.20 (s, 3H, CH_3), 2.28 (s, 3H, CH_3), 2.30 (s, 3H, CH_3), 2.32 (s, 3H, CH_3), 2.36 (s, 3H, CH_3), 4.99 (dd, 1H, $3J = 12\text{ Hz}$, $5J = 4.6\text{ Hz}$, C60H), 5.28 (d, 1H, $3J = 12\text{ Hz}$, C60H), 5.47 (d, 1H, $5J = 4.6\text{ Hz}$, C60H), 7.14 (d, 1H, $3J = 7.8\text{ Hz}$, Ph), 7.19 (d, 1H, $3J = 7.8\text{ Hz}$, Ph), 7.26 (d, 1H, $3J = 7.8\text{ Hz}$, Ph), 7.44 (d, 1H, $4J = 1.8\text{ Hz}$, Ph), 7.50 (dd, 1H, $3J = 7.8\text{ Hz}$, $4J = 1.8\text{ Hz}$, Ph), 7.52 (d, 1H, $4J = 1.8\text{ Hz}$, Ph), 7.57 (dd, 1H, $3J = 7.8\text{ Hz}$, $4J = 1.8\text{ Hz}$, Ph), 7.61 (dd, 1H, $3J = 7.8\text{ Hz}$, $4J = 1.8\text{ Hz}$, Ph), 7.62 (d, 1H, $4J = 1.8\text{ Hz}$, Ph); $^{13}\text{C}[^1\text{H}]$ NMR (100 MHz, CDCl_3): d 19.41 (1C, CH_3), 19.44 (1C, CH_3), 19.50 (1C, CH_3), 19.72 (1C, CH_3), 19.78 (1C, CH_3), 20.10 (1C, CH_3), 44.07 (1C, C60H), 44.90 (1C, C60H), 51.53 (1C, C60H), 58.52 (1C, C60C6H3), 60.49 (1C, C60C6H3), 60.57 (1C, C60C6H3), 124.42 (1C, Ar), 124.83 (1C, Ar), 124.97 (1C, Ar), 128.14 (1C, Ar), 129.01 (1C+1C, Ar), 130.12 (1C, Ar), 130.17 (1C, Ar), 136.01 (1C, Ar), 136.06 (1C, Ar), 136.27 (1C, Ar), 137.25 (1C, Ar), 137.35 (1C, Ar), 137.66 (1C, Ar), 137.67 (1C, Ar), 138.17 (1C, Ar), 138.25 (1C, Ar), 141.06 (1C, C60), 146.17 (1C, C60), 143.18 (1C, C60), 143.92 (1C, C60), 144.11 (1C+1C, C60), 144.17 (1C, C60), 144.24 (1C, C60), 144.30 (1C, C60), 144.38 (1C+1C, C60), 144.42 (1C, C60), 144.50 (1C, C60), 144.56 (1C, C60), 144.91 (1C, C60), 144.99 (1C, C60), 145.02 (1C, C60), 145.36 (1C, C60), 145.45 (1C, C60), 145.61 (1C, C60), 146.52 (1C, C60), 146.81 (1C, C60), 146.88 (1C, C60), 146.91 (1C, C60), 146.93 (1C, C60), 146.96 (1C, C60), 146.99 (1C, C60), 147.12 (1C, C60), 147.44 (1C, C60), 147.75 (1C, C60), 147.88 (1C, C60), 147.95 (1C, C60), 148.06 (1C, C60), 148.09 (1C+1C, C60), 148.13 (1C, C60), 148.23 (1C, C60), 148.29 (1C, C60), 148.43 (1C, C60), 148.51 (1C, C60), 148.61 (1C+1C, C60), 148.63 (1C+1C, C60), 148.66 (1C, C60), 149.30 (1C, C60), 149.43 (1C, C60), 149.82 (1C, C60), 150.46 (1C, C60), 151.47 (1C, C60), 152.28 (1C, C60), 152.43 (1C, C60), 156.82 (1C, C60), 156.98 (1C, C60); APCI-HRMS (-): calcd for $\text{C}_{84}\text{H}_{29}$ (M-H⁺), 1037.22693; found, 1037.22977.

30

40

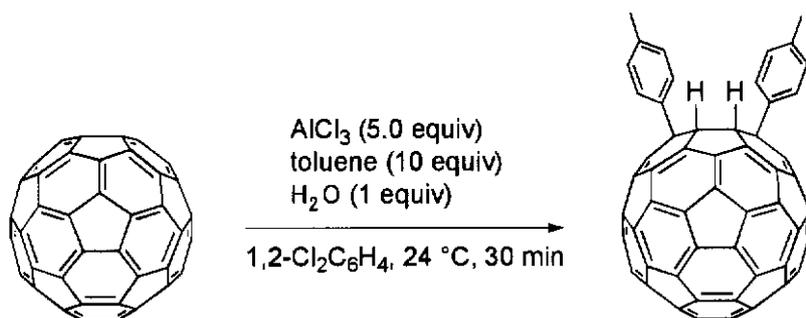
【 0 0 7 3】

50

[実施例 9] $C_{60}(C_7H_7)_2H_2$ の製造

【化 17】

スキーム 7



10

【0074】

スキーム 7 に示すように窒素雰囲気下室温にてフラーレン C_{60} (360 mg, 0.50 mmol) と塩化アルミニウム(III) (333 mg, 2.50 mmol) をまぜ、水 (9.0 μ L, 0.50 mmol) を含むように調整したトルエン (460 mg, 5.00 mmol) を加え、*o*-ジクロロベンゼン 5 mL を加えた後、30 分攪拌した。水 0.5 mL を加え反応を停止させた後、トルエンを展開溶媒としてシリカゲルショートパスを通し、アルミニウム残渣を取り除いた。溶媒をロータリーエバポレーター (10 mmHg, 85) で除去した後、シリカゲルカラム (展開溶媒: 二硫化炭素/ヘキサン = 2/1) にて精製を行った。フラーレン誘導体 $C_{60}(C_7H_7)_2H_2$ のフラクションを集めて濃縮した後、メタノールを加えて $C_{60}(C_7H_7)_2H_2$ を析出させ、濾過・乾燥により $C_{60}(C_7H_7)_2H_2$ を得た (単離収率 52%)。

20

【0075】

得られたフラーレン誘導体 $C_{60}(C_7H_7)_2H_2$ について、 1H -NMR、 ^{13}C -NMR および TOF 法による APCI-HRMS の測定を行った。結果を以下に示す。

【0076】

1H NMR (400 MHz, $CS_2/CDCl_3$): d 2.50 (s, 6H, CH₃), 5.78 (s, 2H, C₆₀H), 7.42 (d, 4H, J = 8.0 Hz, C₆H₄), 8.09 (d, 4H, J = 8.0 Hz, C₆H₄); ^{13}C NMR (100 MHz, $CS_2/CDCl_3$): d 21.17 (2C, CH₃), 56.50 (2C, C₆₀H), 63.19 (2C, C₆₀C₆H₄), 127.77 (4C, C₆H₄), 130.10 (4C, C₆H₄), 134.42 (2C, C₆₀), 136.28 (2C, C₆₀), 137.16 (2C, C₆H₄), 137.20 (1C, C₆₀), 141.09 (2C, C₆₀), 141.20 (2C, C₆₀), 141.79 (2C, C₆₀), 142.34 (2C, C₆₀), 142.49 (2C, C₆₀), 142.56 (2C, C₆₀), 142.93 (1C, C₆₀), 143.13 (2C, C₆₀), 143.69 (2C, C₆₀), 144.20 (2C, C₆₀), 144.31 (2C, C₆₀), 144.44 (2C, C₆₀), 144.79 (2C, C₆₀), 145.18 (2C, C₆₀), 145.20 (2C, C₆₀), 145.27 (2C, C₆₀), 145.56 (2C, C₆H₄), 146.06 (2C, C₆₀), 146.60 (1C, C₆₀), 147.17 (2C, C₆₀), 147.28 (2C, C₆₀), 148.00 (2C, C₆₀), 148.11 (1C, C₆₀), 148.16 (2C, C₆₀), 149.19 (2C, C₆₀), 149.67 (2C, C₆₀), 151.91 (2C, C₆₀); APCI-HRMS (-): calcd for C₇₄H₁₅ (M-H⁺), 903.11738; found, 903.11504.

30

40

【0077】

また、合成されたフラーレン誘導体 $C_{60}(C_7H_7)_2H_2$ の X 線構造解析を行ったところ、下記の結果を得た。

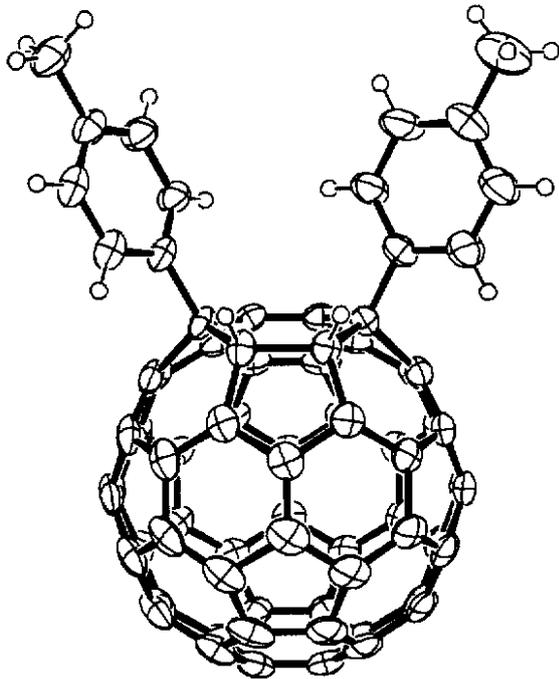
【表 1】

| | | | |
|-----------------------|-----------------|-------------------------------|------------------|
| 分子式 | $C_{74}H_{16}$ | β , deg | 90 |
| 晶系 | 三方晶系 | γ , deg | 120 |
| 空間群 | $R3c$ (No. 161) | Z | 6 |
| 信頼度因子 R, R_w | 0.077, 0.2142 | 温度, K | 180(2) |
| 信頼度因子 $R1, wR2$ (全反射) | 0.082, 0.2212 | 結晶サイズ, mm | 0.60, 0.20, 0.10 |
| 適合度 (GOF on F^2) | 1.092 | 密度, g/cm^{-3} | 1.53 |
| a , Å | 32.427 | 全反射数 | 8774 |
| b , Å | 32.427 | 独立反射数 | 7934 |
| c , Å | 19.412 | パラメータ数 | 668 |
| α , deg | 90 | Δ , $e\text{\AA}^{-3}$ | 0.844, -0.352 |

10

また、合成されたフラーレン誘導体 $C_{60}(C_7H_7)_2H_2$ の X 線結晶構造解析を行った結果は、以下に示すとおりであった。

【化 18】



20

30

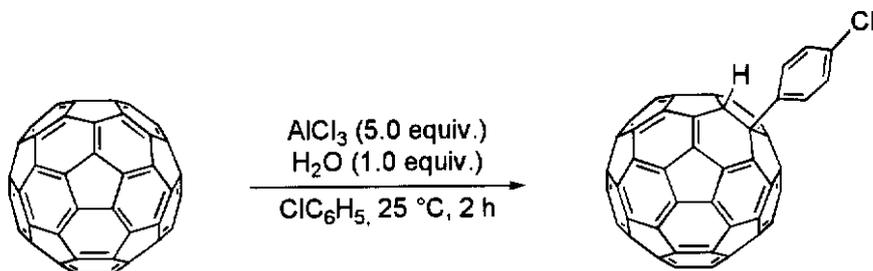
【0078】

[実施例 11] $C_{60}(C_6H_4-4-Cl)H$ の製造

【化 19】

40

スキーム 8



50

スキーム 8 に示すように窒素雰囲気下室温にてフラーレン C_{60} (72.0 mg, 0.10 mmol) と塩化アルミニウム(III) (三塩化アルミニウム) (66.7 mg, 0.50 mmol) をまぜ、水 (1.8 μ L, 0.10 mmol) を含むように調整したクロロベンゼン 20 mL を加えた後、室温 (25) で 2 時間攪拌して反応させた。その後、水 0.1 mL を加えて反応を停止した。

トルエンを展開溶媒としてシリカゲルショートパスを通し、アルミニウム残渣を取り除いた。溶媒をロータリーエバポレーター (10 mmHg, 50) で除去した後、シリカゲルカラム (展開溶媒: 二硫化炭素/ヘキサン = 1/1) にて精製を行った。フラーレン誘導体 C_{60} ($C_6H_4 - 4 - Cl$) H のフラクションを集めて濃縮した後、メタノールを加えて C_{60} ($C_6H_4 - 4 - Cl$) H を析出させ、濾過・乾燥により C_{60} ($C_6H_4 - 4 - Cl$) H を得た。本実施例での単離収率は 39% であった。

【 0 0 7 9 】

得られたフラーレン誘導体 C_{60} ($C_6H_4 - 4 - Cl$) H について、 1H NMR、 ^{13}C NMR および TOF 法による APCI-HRMS の測定を行った。結果を以下に示す。

【 0 0 8 0 】

1H NMR (400 MHz, $CS_2/CDCl_3$): d 2.50 (s, 6H, CH_3), 5.78 (s, 2H, $C_{60}H$), 7.42 (d, 4H, $J = 8.0$ Hz, C_6H_4), 8.09 (d, 4H, $J = 8.0$ Hz, C_6H_4); ^{13}C NMR (100 MHz, $CS_2/CDCl_3$): d 21.17 (2C, CH_3), 56.50 (2C, $C_{60}H$), 63.19 (2C, $C_{60}C_6H_4$), 127.77 (4C, C_6H_4), 130.10 (4C, C_6H_4), 134.42 (2C, C_{60}), 136.28 (2C, C_{60}), 137.16 (2C, C_6H_4), 137.20 (1C, C_{60}), 141.09 (2C, C_{60}), 141.20 (2C, C_{60}), 141.79 (2C, C_{60}), 142.34 (2C, C_{60}), 142.49 (2C+2C, C_{60}), 142.56 (2C, C_{60}), 142.93 (1C, C_{60}), 143.13 (2C, C_{60}), 143.69 (2C, C_{60}), 144.20 (2C, C_{60}), 144.31 (2C, C_{60}), 144.44 (2C, C_{60}), 144.79 (2C, C_{60}), 145.18 (2C, C_{60}), 145.20 (2C, C_{60}), 145.27 (2C, C_{60}), 145.56 (2C, C_6H_4), 146.06 (2C, C_{60}), 146.60 (1C, C_{60}), 147.17 (2C, C_{60}), 147.28 (2C, C_{60}), 148.00 (2C, C_{60}), 148.11 (1C, C_{60}), 148.16 (2C, C_{60}), 149.19 (2C, C_{60}), 149.67 (2C, C_{60}), 151.91 (2C, C_{60}); APCI-HRMS (-): calcd for $C_{74}H_{15}$ (M-H⁺), 903.11738; found, 903.11504.

【 産 業 上 の 利 用 可 能 性 】

【 0 0 8 1 】

本発明の活用法として、例えば、電子伝導材料、半導体材料、光機能材料、生理活性物質等の提供を挙げることができる。

10

20

30

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) 4H006 AA02 AC21 BA09 BA37 BA50 BB12 EA37
4H039 CA40 CF10