

(19) 日本国特許庁(JP)

再公表特許(A1)

(11) 国際公開番号

W02008/059771

発行日 平成22年3月4日 (2010.3.4)

(43) 国際公開日 **平成20年5月22日 (2008.5.22)**

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
C07C 1/32 (2006.01)	C O 7 C 1/32	4 H 0 0 6
C07C 13/64 (2006.01)	C O 7 C 13/64	4 H 0 4 9
C07C 41/30 (2006.01)	C O 7 C 41/30	
C07C 43/21 (2006.01)	C O 7 C 43/21	
C07F 7/08 (2006.01)	C O 7 F 7/08	C
審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 33 頁) 最終頁に続く		

出願番号	特願2008-544124 (P2008-544124)	(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
(21) 国際出願番号	PCT/JP2007/071868	(74) 代理人	100092783 弁理士 小林 浩
(22) 国際出願日	平成19年11月6日 (2007.11.6)	(74) 代理人	100095360 弁理士 片山 英二
(31) 優先権主張番号	特願2006-308357 (P2006-308357)	(74) 代理人	100114409 弁理士 古橋 伸茂
(32) 優先日	平成18年11月14日 (2006.11.14)	(74) 代理人	100104282 弁理士 鈴木 康仁
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)	(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】

フルーレンまたはフルーレン誘導体に、少なくともグリニャール試薬と極性物質とを反応させて有機基を付加する有機基付加工程 A によって水素原子と有機基とが付加されて得られたフルーレン誘導体に、さらに、少なくとも塩基性化合物とハロゲン化合物とを反応させて有機基を付加する有機基付加工程 B を含むフルーレン誘導体の製造方法。

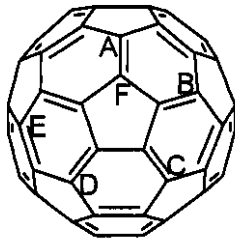
【特許請求の範囲】

【請求項 1】

フラレンまたはフラレン誘導体に、少なくともグリニャール試薬と極性物質とを反応させて有機基を付加する工程であって、有機基が付加されるフラレンまたはフラレン誘導体に対して極性物質を 3 ~ 100 当量用いる有機基付加工程 A を含む、フラレン誘導体の製造方法。

【請求項 2】

有機基付加工程 A で有機基が付加されるフラレンまたはフラレン誘導体が、下記式 (1)



(1)

[式中、A ~ E の位置にある 5 つの炭素の中の 0 ~ 4 の炭素に、それぞれ独立して有機基が付加されている；F の位置にある炭素に水素原子もしくは $C_{1} \sim C_{30}$ 炭化水素基が付加されている、または、何も付加されていない。]

で表されるフラレンまたはフラレン誘導体である、請求項 1 に記載のフラレン誘導体の製造方法。

【請求項 3】

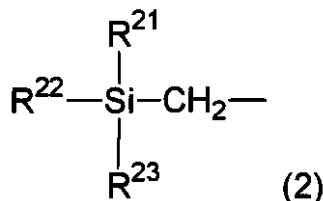
有機基付加工程 A において、式 (1) で表される前記フラレンまたはフラレン誘導体の A ~ E の位置にあり有機基が付加されていない炭素の少なくとも 1 つに有機基を付加する、請求項 2 に記載のフラレン誘導体の製造方法。

【請求項 4】

有機基付加工程 A において付加される有機基が水素原子、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。) および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。) からなる群から選ばれる 1 以上である、請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載のフラレン誘導体の製造方法。

【請求項 5】

有機基付加工程 A において付加される有機基が、下記式 (2)



[式中、 $R^{21} \sim R^{23}$ 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

10

20

30

40

50

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。）である]

で表される基である、請求項1～3のいずれかに記載のフラレン誘導体の製造方法。

【請求項6】

$R^{21} \sim R^{23}$ が、それぞれ独立して $C_1 \sim C_{20}$ アルキル基である、請求項5に記載のフラレン誘導体の製造方法。

10

【請求項7】

グリニャール試薬が、下記式(3)



[式中、 R^3 は有機基を示し； X はCl、BrまたはIを示す。]

で表される、請求項1～6のいずれかに記載のフラレン誘導体の製造方法。

【請求項8】

式(3)中の R^3 が、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。）または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。）である、請求項7に記載のフラレン誘導体の製造方法。

20

【請求項9】

R^3 が、それぞれ独立して $C_1 \sim C_{20}$ アルキル基である、請求項8に記載のフラレン誘導体の製造方法。

30

【請求項10】

グリニャール試薬を、有機基付加工程Aで有機基が付加されるフラレンまたはフラレン誘導体に対して1～20当量用いる、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】

極性物質が、ドナー数が25以上である、請求項1～10のいずれかに記載のフラレン誘導体の製造方法。

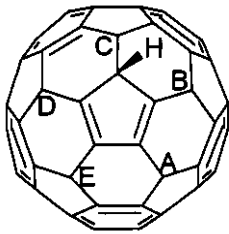
【請求項12】

極性物質が、N,N-ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシドまたはピリジンである、請求項1～10のいずれかに記載のフラレン誘導体の製造方法。

40

【請求項13】

有機基付加工程Aによって有機基が付加されたフラレン誘導体が、下記式(1A)



(1A)

[式中、A ~ E の位置にある 5 つの炭素の中の 1 ~ 5 の炭素に、それぞれ独立して有機基が付加されている。]

で表されるフラーレン誘導体である、請求項 1 ~ 12 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 14】

式 (1A) 中、A ~ E の位置にある炭素に付加している有機基が、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 $C_1 \sim C_{30}$ アルキル基、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。) または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。) である、請求項 13 に記載のフラーレン誘導体の製造方法。

【請求項 15】

有機基付加工程 A によって水素原子と有機基とが付加されて得られたフラーレン誘導体に、さらに、少なくとも塩基性化合物とハロゲン化合物とを反応させて有機基を付加する有機基付加工程 B を含む、請求項 1 ~ 14 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 16】

有機基付加工程 B で用いられる塩基性化合物が、金属ヒドリド、金属アルコキシド、アルカリ金属試薬、アルカリ金属および有機アルカリからなる群から選ばれる 1 以上を含む、請求項 15 に記載のフラーレン誘導体の製造方法。

【請求項 17】

有機基付加工程 B で用いられる塩基性化合物が、K または Na を含むアルコキシドである、請求項 15 に記載のフラーレン誘導体の製造方法。

【請求項 18】

有機基付加工程 B で用いられる塩基性化合物が、 $t-BuOK$ または $t-BuONa$ である、請求項 15 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 19】

有機基付加工程 B で用いられるハロゲン化合物が、下記式 (4)



[式中、 R^4 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 15 ~ 18 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 20】

式 (4) 中、 R^4 が水素原子、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 $C_1 \sim C_{20}$

10

20

30

40

50

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 (- S Y ² 、式中、Y ² は置換基を有してもよい C ₆ ~ 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 (- S O ₂ Y ³ 、式中、Y ³ は置換基を有してもよい C ₁ ~ C ₂₀ アルキル基を示す。) または置換基を有してもよいアリールスルホニル基 (- S O ₂ Y ⁴ 、式中、Y ⁴ は置換基を有してもよい C ₆ ~ C ₁₈ アリール基を示す。) であり、X が Cl、Br または I である、請求項 19 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する。具体的には、フラレンまたはフラレン誘導体に、有機基を付加する工程を含むフラレン誘導体の製造方法である。

10

【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」ともいう) 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。

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)]。

20

5 重付加フラレン誘導体の製造方法としては、例えば、フェニルグリニヤール試薬と CuBr · S (CH₃)₂ 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 C₆₀ 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 (C₆₀Ph₅H) が定量的に得られることが知られている [例えば、特開平 10 - 167994 号公報 (特許文献 1)]。

しかしながら、フェニルグリニヤール試薬と前記有機銅試薬を用いるフラレン誘導体の製造方法は、フラレンの 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高く極めて有効であるが、モノ付加体、2 重付加体、3 重付加体、4 重付加体等の付加する置換基が少ないフラレン誘導体を合成する場合には収率が低いという問題があった。

30

【発明の開示】

【0003】

上記の状況の下、例えば、モノ付加体、2 重付加体、3 重付加体、4 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。

本発明者等は、フラレンまたはフラレン誘導体に、少なくともグリニヤール試薬と極性物質とを反応させて、位置選択的にさらに有機基をフラレン (誘導体) に付加する工程 (有機基付加工程 A) を含むフラレン誘導体の製造方法を見出した。さらに、本発明者等は、有機基付加工程 A の後に、さらに少なくとも塩基性化合物とハロゲン化合物とを反応させて有機基を付加する工程 (有機基付加工程 B) を含むフラレン誘導体の製造方法を見出した。そして、本発明者等はこれらの知見に基づいて本発明を完成した。

40

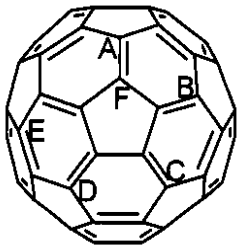
本発明は以下のようなフラレン誘導体の製造方法等を提供する。

[1] フラレンまたはフラレン誘導体に、少なくともグリニヤール試薬と極性物質とを反応させて有機基を付加する工程であって、有機基が付加されるフラレンまたはフラレン誘導体に対して極性物質を 3 ~ 100 当量用いる有機基付加工程 A を含む、フラレン誘導体の製造方法。すなわち、[1] の方法では、有機基が付加される反応工程が

50

行われる反応系において、フラレンまたはフラレン誘導体に対して極性物質が3～100当量投入される。

[2] 有機基付加工程Aで有機基が付加されるフラレンまたはフラレン誘導体が、下記式(1)



(1)

10

[式中、A～Eの位置にある5つの炭素の中の0～4の炭素に、それぞれ独立して有機基が付加されている；Fの位置にある炭素に水素原子もしくは $C_{1} \sim C_{30}$ 炭化水素基が付加されている、または、何も付加されていない。]

で表されるフラレンまたはフラレン誘導体である、[1]に記載のフラレン誘導体の製造方法。

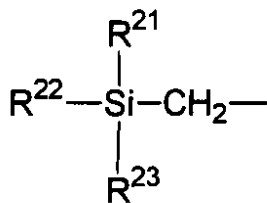
[3] 有機基付加工程Aにおいて、式(1)で表される前記フラレンまたはフラレン誘導体のA～Eの位置にあり有機基が付加されていない炭素の少なくとも1つに有機基を付加する、[2]に記載のフラレン誘導体の製造方法。

20

[4] 有機基付加工程Aにおいて付加される有機基が水素原子、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。)および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。)からなる群から選ばれる1以上である、[1]～[3]のいずれかに記載のフラレン誘導体の製造方法。

30

[5] 有機基付加工程Aにおいて付加される有機基が、下記式(2)



40

[式中、 $R^{21} \sim R^{23}$ 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。)で

50

ある]

で表される基である、[1] ~ [3] のいずれかに記載のフラレン誘導体の製造方法。

[6] $R^{21} \sim R^{23}$ が、それぞれ独立して $C_1 \sim C_{20}$ アルキル基である、[5] に記載のフラレン誘導体の製造方法。

[7] グリニャール試薬が、下記式 (3)



[式中、 R^3 は有機基を示し； X は Cl 、 Br または I を示す。]

で表される、[1] ~ [6] のいずれかに記載のフラレン誘導体の製造方法。

[8] 式 (3) 中の R^3 が、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。) または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。) である、[7] に記載のフラレン誘導体の製造方法。

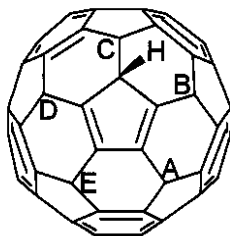
[9] R^3 が、それぞれ独立して $C_1 \sim C_{20}$ アルキル基である、[8] に記載のフラレン誘導体の製造方法。

[10] グリニャール試薬を、有機基付加工程 A で有機基が付加されるフラレンまたはフラレン誘導体に対して 1 ~ 20 当量用いる、[1] ~ [9] のいずれかに記載のフラレン誘導体の製造方法。すなわち、[10] の方法では、有機基が付加される反応工程が行われる反応系において、フラレンまたはフラレン誘導体に対してグリニャール試薬が 1 ~ 20 当量投入される。

[11] 極性物質が、ドナー数が 2.5 以上である、[1] ~ [10] のいずれかに記載のフラレン誘導体の製造方法。

[12] 極性物質が、 N, N -ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシドまたはピリジンである、[1] ~ [10] のいずれかに記載のフラレン誘導体の製造方法。

[13] 有機基付加工程 A によって有機基が付加されたフラレン誘導体が、下記式 (1A)



(1A)

[式中、A ~ E の位置にある 5 つの炭素の中の 1 ~ 5 の炭素に、それぞれ独立して有機基が付加されている。]

で表されるフラレン誘導体である、[1] ~ [12] のいずれかに記載のフラレン誘導体の製造方法。

[14] 式 (1A) 中、A ~ E の位置にある炭素に付加している有機基が、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。) または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。) である、[13] に記載のフラレン誘導体の製造方法。

[15] 有機基付加工程 A によって水素原子と有機基とが付加されて得られたフラレン誘導体に、さらに、少なくとも塩基性化合物とハロゲン化合物とを反応させて有機基を付加する有機基付加工程 B を含む、[1] ~ [14] のいずれかに記載のフラレン誘導体の製造方法。

[16] 有機基付加工程 B で用いられる塩基性化合物が、金属ヒドリド、金属アルコキシド、アルカリ金属試薬、アルカリ金属および有機アルカリからなる群から選ばれる 1 以上を含む、[15] に記載のフラレン誘導体の製造方法。

[17] 有機基付加工程 B で用いられる塩基性化合物が、K または Na を含むアルコキシドである、[15] に記載のフラレン誘導体の製造方法。

[18] 有機基付加工程 B で用いられる塩基性化合物が、 $t-BuOK$ または $t-BuONa$ である、[15] のいずれかに記載のフラレン誘導体の製造方法。

[19] 有機基付加工程 B で用いられるハロゲン化合物が、下記式 (4)



[式中、 R^4 は有機基を示し、 X はハロゲン原子を示す。]

で表される、[15] ~ [18] のいずれかに記載のフラレン誘導体の製造方法。

[20] 式 (4) 中、 R^4 が水素原子、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。) または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。) であり、 X が Cl、Br または I である、[19] に記載のフラレン誘導体の製造方法。

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 2000 年 6 月号 46 頁, *Chemical Reviews*, 98, 2527 (1998) 参照)、例えば、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。

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を用いると、例えば、モノ付加体、2 重付加体、3 重付加体、4 重付加体等、付加されている基が少ないフラレン誘導体を高い収率で製造することができる。

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を用いると、フラレンまたはフラレン誘導体に、特定の有機基を段階的に付加することができ、さらには、前記有機基を位置選択的に付加することもできる。

また、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を用いると、特定の有機基が特定の位置に付加されたフラレン誘導体を選択的に製造できる。

【発明を実施するための最良の形態】

【 0004 】

I 本発明の有機基付加工程 A

本発明の有機基付加工程 A は、フラレンまたはフラレン誘導体に、少なくともグリ

10

20

30

40

50

ニヤール試薬と極性物質とを反応させて有機基を付加する工程である。

1 有機基付加工程 A で有機基が付加されるフラレンまたはフラレン誘導体

1.1 有機基付加工程 A で有機基が付加されるフラレン

本発明の有機基付加工程 A で有機基が付加されるフラレンは特に限定されないが、例えば、フラレン C₆₀ (いわゆるバックミンスター・フラレン)、フラレン C₇₀、フラレン C₇₆、フラレン C₇₈、フラレン C₈₂、フラレン C₈₄、フラレン C₉₀、フラレン C₉₄、フラレン C₉₆ 等が挙げられる。これらの中でも、上記式 (1) において、A ~ F の位置にある全ての炭素に何も付加されていないフラレンが特に好ましい。

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。1種のフラレンであっても、2種類以上のフラレン混合物であっても好適に用いることができる。

1.2 有機基付加工程 A で有機基が付加されるフラレン誘導体

本発明の有機基付加工程 A で有機基が付加されるフラレン誘導体は、フラレンに有機基が付加されたものである。そして、当該フラレン誘導体の基本骨格となるフラレンは、本発明の製造方法において出発物質となるフラレンと同様である。

有機基付加工程 A で有機基が付加されるフラレン誘導体は、有機基が1つ付加されているモノ付加体または、有機基が2つ付加されている二重付加体が好ましいが、これらに限定されない。

有機基付加工程 A で有機基が付加されるフラレン誘導体としては、上記式 (1) において、A ~ F の位置にある1つ以上の炭素に水素原子や有機基が付加されているフラレン誘導体が好ましい。

本発明の有機基付加工程 A で有機基が付加されるフラレン誘導体において、フラレン骨格に付加する有機基は特に限定されないが、例えば、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 ~ C₂₀ アルコキシ基、置換基を有してもよい C₆ ~ C₂₀ アリールオキシ基、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 (- S Y¹、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 (- S Y²、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 (- S O₂ Y³、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 (- S O₂ Y⁴、式中、Y⁴ は置換基を有してもよい C₆ ~ C₁₈ アリール基等が挙げられる。

本明細書において、「C₁ ~ C₃₀ 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。C₁ ~ C₃₀ 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。「C₁ ~ C₃₀ 炭化水素基」には、C₁ ~ C₃₀ アルキル基、C₂ ~ C₃₀ アルケニル基、C₂ ~ C₃₀ アルキニル基、C₄ ~ C₃₀ アルキルジエニル基、C₆ ~ C₂₈ アリール基、C₇ ~ C₃₀ アルキルアリール基、C₇ ~ C₃₀ アリールアルキル基、C₄ ~ C₃₀ シクロアルキル基、C₄ ~ C₃₀ シクロアルケニル基、(C₃ ~ C₁₅ シクロアルキル) C₁ ~ C₁₅ アルキル基などが含まれる。

本明細書において、「C₁ ~ C₃₀ アルキル基」は、C₁ ~ C₂₀ アルキル基であることが好ましく、C₁ ~ C₁₀ アルキル基であることが更に好ましい。アルキル基の例としては、制限するわけではないが、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、n-ブチル、sec-ブチル、tert-ブチル、ペンチル、ヘキシル、ドデカニル等を挙げることができる。

本明細書において、「C₂ ~ C₃₀ アルケニル基」は、C₂ ~ C₂₀ アルケニル基であることが好ましく、C₂ ~ C₁₀ 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

10

20

30

40

50

る。

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。

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。

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、アントリル、フェナントリル等を挙げることができる。

本明細書において、「 $C_7 \sim C_{30}$ 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。

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。

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。

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。

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。

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。

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。

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、Y²及びY⁴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

10

20

30

40

50

ル、アントリル、フェナントリル等を挙げることができる。

「 $C_1 \sim C_{30}$ 炭化水素基」、「 $C_1 \sim C_{30}$ アルコキシ基」、「 $C_6 \sim C_{30}$ アリアルオキシ基」、「アミノ基」、「シリル基」、「アルキルチオ基」、「アリアルチオ基」、「アルキルスルホニル基」、「アリアルスルホニル基」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

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。

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。

本明細書において、「芳香族基」の例としては、フェニル基、ピフェニル基、ターフェニル基等がある。

20

本明細書において、「複素環基」の例としては、チエニル基、ピロリル基、ピリジル基、ピピリジル基、オキサゾリル基、オキサジアゾリル基、チアゾリル基、チアジアゾリル基、ターチエニル基等がある。

本明細書において、「縮合多環芳香族基」の例としては、フルオレニル基、ナフチル基、フルオランテニル基、アンスリル基、フェナンスリル基、ピレニル基、テトラセニル基、ペンタセニル基、トリフェニレニル基、ペリレニル基等がある。

本明細書において、「縮合多環複素環基」の例としては、カルバゾリル基、アクリジニル基、フェナントロリル基等がある。

また、これらの、「芳香族基」、「複素環基」、「縮合多環芳香族基」および「縮合多環複素環基」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）、 $C_6 \sim C_{10}$ アリアルオキシ基（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

2 有機基付加工程 A で用いられるグリニャール試薬

本発明の製造方法の有機基付加工程 A で用いられるグリニャール試薬は上記式 (3) で表される。

40

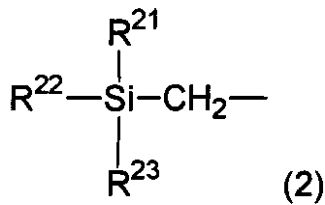
(3) 式中、 R^3 はグリニャール試薬の調整が可能な不活性置換基を有する有機基であれば特に限定されるものではない。

(3) 式中、 R^3 は $C_1 \sim C_{20}$ アルキル基、アリル基、ベンジル基、4-メトキシベンジル基、フェニル基、p-メトキシフェニル基、カルバゾリルフェニル基、ピフェニル基、1-ナフチル基、ピレニル基、ジ(アルキロキシ)ベンゾイロキシフェニル基等が好ましい。

また、(3) 式中、 R^3 はナフタレンテトラカルボン酸ジイミド誘導体含有基、アントラキノン誘導体含有基、テトラチアフルパレン誘導体含有基、ポリチオフェン誘導体含有基等が好ましい。

50

(3) 式中、 R^3 は下記式 (2)



[式中、 $R^{21} \sim R^{23}$ 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。) である]

で表される基であることが好ましい。これらの中でも、 R^3 はトリメチルシリルメチル基、(ヘキシル)ジメチルシリルメチル基、(ドデカ)ジメチルシリルメチル基等の(アルキル)ジメチルシリルメチル基、(イソプロポキシ)ジメチルシリルメチル基、(フェニル)ジメチルシリルメチル基、(4-メトキシフェニル)ジメチルシリルメチル基、(4-ピフェニル)ジメチルシリルメチル基、(1-ナフチル)ジメチルシリルメチル基、(ピレノキシフェニル)ジメチルシリルメチル基、((アルキロキシ)ベンゾイロキシフェニル)ジメチルシリルメチル基、(ジ(アルキロキシ)ベンゾイロキシフェニル)ジメチルシリルメチル基、(テルピリジニル)ジメチルシリルメチル基、(カルバゾリルフェニル)ジメチルシリルメチル基および(ピレニルフェニル)ジメチルシリルメチル基が好ましい。

有機基付加工程 A において、グリニャール試薬は、有機基付加工程 A で有機基が付加されるフラレンまたはフラレン誘導体に対して 1 ~ 20 当量を用いることが好ましく、1 ~ 10 当量を用いるとさらに好ましい。

本件発明の好ましい態様によれば、上記式 (3) の R^3 が、出発物質のフラレンまたはフラレン誘導体に付加されることになる。

3 有機基付加工程 A で用いられる極性物質

本発明の製造方法の有機基付加工程 A で用いられる極性物質は、そのような性質を有していれば特に限定されないが、ドナー数 (DN) が 25 以上であることが好ましい。

本発明の製造方法で用いられる極性物質としては、非プロトン性溶媒が好ましく、N, N - ジメチルホルムアミド (DMF)、ジメチルスルホキシド (DMSO)、ピリジン等を用いることがさらに好ましい。これらの中でも N, N - ジメチルホルムアミドを用いると得られるフラレン誘導体の収率が高くなるので特に好ましい。

有機基付加工程 A において、極性物質は、有機基付加工程 A で有機基が付加されるフラレンまたはフラレン誘導体に対して 3 ~ 100 当量を用いると、得られるフラレン誘導体の収率が高まるため好ましく、5 ~ 60 当量を用いるとさらに好ましく、10 ~ 50 当量を用いると特に好ましい。

4 有機基付加工程 A を用いたフラレン誘導体の製造

有機基付加工程 A で有機基が付加されるフラレンまたはフラレン誘導体に少なくとも前述のグリニャール試薬と前述の極性物質とを反応させて有機基を付加して、フラレン誘導体が製造される。

有機基付加工程 A の反応は、溶媒を用いて行われることが好ましい。溶媒としては、例えば、トルエン、テトラヒドロフラン、ジクロロベンゼンまたはそれらの混合溶媒等が用

いられるが、これらの中でもジクロロベンゼンを溶媒として用いることが好ましい。

有機基付加工程 A の反応を促進するために、種々の目的に応じた各種の添加剤を使用してもよい。触媒や添加剤の種類は特に限定されず、出発物質や製造するフラレン誘導体の種類（付加基の種類）に応じて適宜選択すればよい。

フラレンまたはフラレン誘導体とグリニャール試薬と極性物質との反応系は任意であり、密閉系，開放系，ガス流通系の何れでもよい。また、反応方式も特に限定されず、使用するフラレン、フラレン誘導体、グリニャール試薬および極性物質の種類、ならびにそれらの量等を勘案して、適切に選択することが可能である。

フラレンもしくはフラレン誘導体、グリニャール試薬ならびに極性物質の反応槽への添加順序および添加方法は任意であるが、フラレンもまたはフラレン誘導体が溶解した溶媒に極性物質を添加し、その後グリニャール試薬を添加することが好ましい。

反応温度は、通常 - 70 ~ 70、好ましくは - 50 ~ 50 の範囲である。反応温度が低すぎると反応速度が充分でなく、高すぎると副反応が優先して起こる傾向にある。反応圧力は特に制限されず、常圧でも高圧でもよいが、常圧が好ましい。反応時間は、使用するフラレンおよび有機金属化合物の種類や、溶媒の種類、酸化剤の種類、反応方式等によって適切な範囲を適宜選択すればよいが、通常、2分 ~ 2時間、好ましくは5分 ~ 1時間で行われる。

反応の停止は、例えば、塩化アンモニウム水溶液などを反応系中に添加することにより行われる。

本発明の有機基付加工程 A では、フラレンまたはフラレン誘導体とグリニャール試薬と極性物質とを反応させることにより、フラレンのモノ付加体や2重付加体、3重付加体、4重付加体等の付加体を選択的に製造できる。

反応により製造されたフラレン誘導体は、その選択生成率が高い場合には精製する必要はない。しかし、原料フラレンや微量のヒドロアルキル化体や酸化物等の副生成物と混在する粗生成物として得られる場合があるので、粗生成物から所定の有機基が付加されたフラレン誘導体を単離・精製することが好ましい。製造されたフラレン誘導体を単離・精製する手法としては、HPLCやカラムクロマトグラフィー等のクロマトグラフィーによる手法、有機溶媒等を用いて溶媒抽出する手法などが挙げられる。

有機基付加工程 A で有機基が付加されるフラレン誘導体に、予め有機基が付加されているフラレン誘導体を用いた場合、本発明の有機基付加工程 A の好ましい態様によれば、付加される有機基は特定の位置に付加できる。具体的には、出発物質として上記式(1)で表され A ~ E の位置にある5つの炭素の中の1 ~ 4 の炭素に有機基が付加しているフラレン誘導体を用いた場合、本発明の有機基付加工程 A によって、有機基が付加していない A ~ E の位置にある炭素に対して新たに有機基が付加される。

5 有機基付加工程 A によって製造されるフラレン誘導体

有機基付加工程 A によって製造されるフラレン誘導体は、フラレンを構成する炭素に有機基が付加されていれば特に限定されないが、本発明の好ましい態様によれば、上記式(1A)で表されるフラレン誘導体が製造される。

有機基付加工程 A によって製造される上記式(1A)で表されるフラレン誘導体において、A ~ E の位置にある5つの炭素の中の1 ~ 5 の炭素に付加される有機基は、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。)または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。)であることが好ましい。これらの中でも、C₁ ~ C₂₀ アルキル基、アリル基、ベンジル基、4-メトキシベンジル基、フ

10

20

30

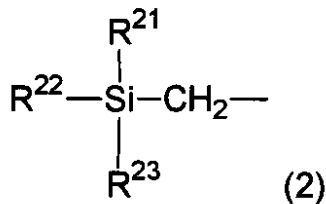
40

50

エニル基、p-メトキシフェニル基、カルバゾリルフェニル基、ビフェニル基、1-ナフチル基、ピレニル基またはジ(アルキロキシ)ベンゾイロキシフェニル基が好ましい。

有機基付加工程Aによって製造される上記式(1A)で表されるフラレン誘導体において、A~Eの位置にある5つの炭素の中の1~5の炭素に付加される有機基は、それぞれ独立して、ナフタレンテトラカルボン酸ジイミド誘導体含有基、アントラキノン誘導体含有基、テトラチアフルバレン誘導体含有基、ポリチオフェン誘導体含有基が好ましい。

また、有機基付加工程Aによって製造される上記式(1A)で表されるフラレン誘導体において、A~Eの位置にある5つの炭素の中の1~5の炭素に付加される有機基は、それぞれ独立して、好ましくは、下記式(2)



10

[式中、 $\text{R}^{21} \sim \text{R}^{23}$ は、それぞれ独立して水素原子、置換基を有してもよい $\text{C}_1 \sim \text{C}_{30}$ 炭化水素基、置換基を有してもよい $\text{C}_1 \sim \text{C}_{30}$ アルコキシ基、置換基を有してもよい $\text{C}_6 \sim \text{C}_{30}$ アリールオキシ基、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 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{20}$ 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 $\text{C}_6 \sim \text{C}_{18}$ 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 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{20}$ アルキル基を示す。)または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 $\text{C}_6 \sim \text{C}_{18}$ アリール基を示す。)である]

20

で表される基である。これらの中でも、トリメチルシリルメチル基、(ヘキシル)ジメチルシリルメチル基、(ドデカ)ジメチルシリルメチル基等の(アルキル)ジメチルシリルメチル基、(イソプロポキシ)ジメチルシリルメチル基、(フェニル)ジメチルシリルメチル基、(4-メトキシフェニル)ジメチルシリルメチル基、(4-ビフェニル)ジメチルシリルメチル基、(1-ナフチル)ジメチルシリルメチル基、(ピレノキシフェニル)ジメチルシリルメチル基、((アルキロキシ)ベンゾイロキシフェニル)ジメチルシリルメチル基、(ジ(アルキロキシ)ベンゾイロキシフェニル)ジメチルシリルメチル基、(テルピリジニル)ジメチルシリルメチル基、(カルバゾリルフェニル)ジメチルシリルメチル基または(ピレニルフェニル)ジメチルシリルメチル基が好ましい。

30

II 有機基付加工程B

本発明の有機基付加工程Bは、水素原子が付加されたフラレン誘導体に、少なくとも塩基性化合物とハロゲン化合物とを反応させて、フラレン誘導体に付加されていた水素を脱水素すると共に有機基を付加する工程である。

1 有機基付加工程Bで有機基が付加されるフラレン誘導体

40

有機基付加工程Bで有機基が付加されるフラレン誘導体は、有機基付加工程Aによって水素原子と有機基とが付加されたフラレン誘導体である。

2 有機基付加工程Bで用いられる塩基性化合物

本発明の製造方法の有機基付加工程Bで用いられる塩基性化合物は、塩基性を有する化合物であれば特に限定されない。

有機基付加工程Bで用いる塩基性化合物としては、金属ヒドリド(KH、NaH、CaH₂等)、金属アルコキシド[t-BuOK(カリウムt-ブトキシド)、t-BuONa(ナトリウムt-ブトキシド)]、アルカリ金属試薬(BuLi等)、アルカリ金属(K、Na、Li等)または有機アルカリ(テトラブチルアンモニウムヒドロキシド等)を用いることが好ましい。これらの中でも、NaまたはKを含む金属アルコキシド好ましく

50

、 t - B u O K または t - B u O N a が特に好ましい。

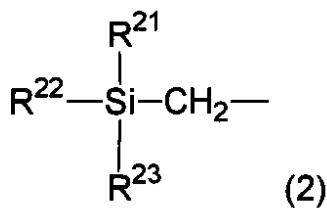
有機基付加工程 B において、塩基性化合物は、有機基付加工程 B で有機基が付加されるフラレン誘導体に対して 1 ~ 3 当量用いると、得られるフラレン誘導体の収率が高まるため好ましく、1 ~ 2 当量用いるとさらに好ましい。

3 有機基付加工程 B で用いられるハロゲン化合物

本発明の製造方法の有機基付加工程 B で用いられるハロゲン化合物は、上記式 (4) で表される化合物であることが好ましい。(4) 式中、 R^4 は $C_1 \sim C_{30}$ アルキル基、アリル基、ベンジル基、4 - メトキシベンジル基、フェニル基、p - メトキシフェニル基、カルバゾリルフェニル基、ピフェニル基、1 - ナフチル基、ピレニル基またはジ (アルキロキシ) ベンゾイロキシフェニル基が好ましい。

また、(4) 式中、 R^4 はナフタレンテトラカルボン酸ジイミド誘導体含有基、アントラキノン誘導体含有基、テトラチアフルバレン誘導体含有基またはポリチオフェン誘導体含有基等が好ましい。

(4) 式中、 R^4 は下記式 (2)



[式中、 $R^{21} \sim R^{23}$ 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 (- S Y¹、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 (- S Y²、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 (- S O₂ Y³、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 (- S O₂ Y⁴、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。) である]

で表される基等であることが好ましい。これらの中でも、 R^4 はトリメチルシリルメチル基、(ヘキシル)ジメチルシリルメチル基、(ドデカ)ジメチルシリルメチル基等の(アルキル)ジメチルシリルメチル基、(イソプロポキシ)ジメチルシリルメチル基、(フェニル)ジメチルシリルメチル基、(4 - メトキシフェニル)ジメチルシリルメチル基、(4 - ピフェニル)ジメチルシリルメチル基、(1 - ナフチル)ジメチルシリルメチル基、(ピレノキシフェニル)ジメチルシリルメチル基、((アルキロキシ)ベンゾイロキシフェニル)ジメチルシリルメチル基、(ジ(アルキロキシ)ベンゾイロキシフェニル)ジメチルシリルメチル基、(テルピリジニル)ジメチルシリルメチル基、(カルバゾリルフェニル)ジメチルシリルメチル基、(ピレニルフェニル)ジメチルシリルメチル基等が好ましい。

本件発明の好ましい態様によれば、上記式 (4) の R^4 が、有機基付加工程 B で有機基が付加されるフラレン誘導体に付加されることになる。

有機基付加工程 B において、ハロゲン化合物は、有機基付加工程 B で有機基が付加されるフラレン誘導体に対して 5 ~ 100 当量用いると、得られるフラレン誘導体の収率が高まるため好ましく、10 ~ 50 当量用いるとさらに好ましい。

4 有機基付加工程 B を用いたフラレン誘導体の製造

出発物質である水素原子が付加されたフラレン誘導体に、少なくとも前述の塩基性化合物と前述のハロゲン化合物とを反応させて有機基を付加する(有機基付加工程 B)。

有機基付加工程 B の反応は、不活性ガス雰囲気下、溶媒を用いて行われることが好まし

い。溶媒としては、出発物質であるフラレン誘導体を溶解できる溶媒が好ましく、例えば、ベンゾニトリルが挙げられる。

有機基付加工程 B の反応を促進するために、種々の目的に応じた各種の添加剤を使用してもよい。触媒や添加剤の種類は特に限定されず、出発物質や製造するフラレン誘導体の種類（付加基の種類）に応じて適宜選択すればよい。

フラレンまたはフラレン誘導体と塩基性化合物とハロゲン化合物との反応系は任意であり、密閉系、開放系、ガス流通系の何れでもよい。また、反応方式も特に限定されず、使用するフラレン誘導体、塩基性化合物およびハロゲン化合物ならびにそれらの量等を勘案して、適切に選択することが可能である。

出発物質のフラレン誘導体、塩基性化合物およびハロゲン化合物の反応槽への添加順序および添加方法は任意であるが、フラレン誘導体が溶解した溶媒に塩基性化合物を添加し、その後にハロゲン化合物を添加することが好ましい。本発明の有機基付加工程 B の好ましい態様では、フラレン誘導体が溶解した溶媒に塩基性化合物を滴下して 5 ~ 20 分間攪拌し、その後、ハロゲン化合物を添加して、通常 20 ~ 180、好ましくは 50 ~ 150 の温度範囲で 2 ~ 12 時間、好ましくは 4 ~ 10 時間で反応させる。反応圧力は特に制限されず、常圧付近でも高圧でもよいが、常圧付近が好ましい。

本発明の有機基付加工程 B では、フラレンまたはフラレン誘導体とグリニャール試薬と極性物質とを反応させることにより、フラレンのモノ付加体や 2 重付加体、3 重付加体、4 重付加体等の多重付加体を選択的に生成させる。

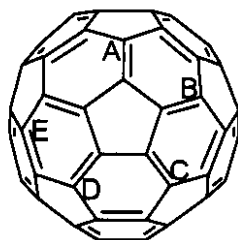
また、製造されたフラレン誘導体を単離・精製することが好ましいが、その手法は有機基付加工程 A と同様である。

本発明の有機基付加工程 B の好ましい態様によれば、付加される有機基は特定の位置に付加できる。具体的には、出発物質として上記式 (1A) で表されフラレン誘導体を用いた場合、本発明の有機基付加工程 B によって、有機基が付加していない A ~ E の位置にある炭素に対して新たに有機基が付加される。すなわち、水素原子が付加されている炭素原子を含む五角形を構成している炭素原子の周囲にある 5 つの炭素原子に対して新たな有機基が付加される。

反応により製造されたフラレン誘導体は、その選択生成率が高い場合には精製する必要はないが、HPLC やカラムクロマトグラフィー等のクロマトグラフィーによる手法、有機溶媒等を用いた溶媒抽出等によって、精製してもよい。

5 有機基付加工程 B によって製造されるフラレン誘導体

有機基付加工程 B によって製造されるフラレン誘導体は、フラレンを構成する炭素に有機基が付加されていれば特に限定されないが、本発明の好ましい態様によれば、下記式 (1B)



(1B)

で表わされるフラレン誘導体が製造される。有機基付加工程 B によって製造される上記式 (1B) で表されるフラレン誘導体において、A ~ E の位置にある 5 つの炭素の中の 1 ~ 5 の炭素に付加された有機基の例は、式 (1A) 中、A ~ E の位置にある炭素に付加される有機基の例と同様である。

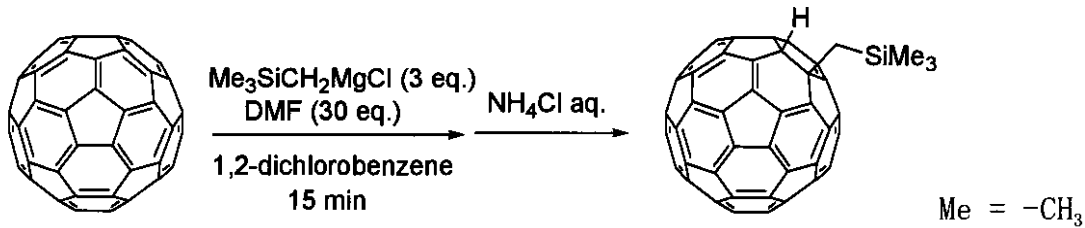
【実施例】

【0005】

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。

[実施例 1] $C_{60}(CH_2Si(CH_3)_3)H$ の製造
スキーム 1



10

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} (400 mg, 0.555 mmol) を *o*-ジクロロベンゼン (100 mL) に溶かし、フラーレンに対して 30 当量の *N,N*-ジメチルホルムアミド (DMF) (1.29 mL, 16.7 mmol) を加えた。得られた紫色の溶液にフラーレンに対して 3 当量の Me_3SiCH_2MgCl のテトラヒドロフラン (THF) 溶液 (2.81 mL, 0.592 M, 1.67 mmol) をシリンジで滴下した。10 分間攪拌して得られた黒褐色の溶液に飽和塩化アンモニウム水溶液 (0.2 mL) を加え反応を停止させた。展開溶媒をトルエンとしたシリカゲルショートパスカラムに得られた反応混合物を通して、副生するマグネシウム塩等を除去した後、高速液体クロマトグラフィ (HPLC) (カラム: Nakalalai Tesque 社製 Buckyprep, 20 mm x 250 mm, 溶離液: トルエン / 2-プロパノール = 7 / 3) で精製を行った。 $C_{60}(CH_2Si(CH_3)_3)H$ 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フラーレン誘導体 $C_{60}(CH_2Si(CH_3)_3)H$ を析出させ、濾過・乾燥により $C_{60}(CH_2Si(CH_3)_3)H$ を得た (単離収率 93%)。

20

得られたフラーレン誘導体 $C_{60}(CH_2Si(CH_3)_3)H$ について、 1H NMR、 ^{13}C NMR および TOF 法による AP CI - HRMS の測定を行った。結果を以下に示す。

1H NMR (400 MHz, $CDCl_3/CS_2$): 0.604 (s, 9H, SiMe), 2.96 (s, 2H, CH_2), 6.46 (s, 1H, $C_{60}H$);

30

^{13}C NMR (100 MHz, $CDCl_3/CS_2$): 0.819 (3C, Si CH_3), 38.96 (1C, CH_2), 61.72 (1C, $C_{60}H$), 62.28 (1C, $C_{60}CH_2$), 134.76 (2C, C_{60}), 136.57 (2C, C_{60}), 140.07 (2C, C_{60}), 140.30 (2C, C_{60}), 141.61 (2C, C_{60}), 141.62 (2C, C_{60}), 141.92 (2C, C_{60}), 141.99 (2C, C_{60}), 142.01 (2C, C_{60}), 142.07 (2C, C_{60}), 142.51 (2C, C_{60}), 142.52 (2C, C_{60}), 143.25 (2C, C_{60}), 144.63 (2C, C_{60}), 144.67 (2C, C_{60}), 145.25 (2C, C_{60}), 145.31 (2C, C_{60}), 145.36 (2C, C_{60}), 145.41 (2C, C_{60}), 145.59 (2C, C_{60}), 145.81 (2C, C_{60}), 146.14 (2C, C_{60}), 146.17 (2C, C_{60}), 146.24 (2C, C_{60}), 146.36 (2C, C_{60}), 149.90 (2C, C_{60}), 147.30 (1C, C_{60}), 147.42 (1C, C_{60}), 153.99 (2C, C_{60}), 158.07 (2C, C_{60});

40

AP CI - HRMS (-): calcd for $C_{64}H_{11}Si$ (M - H^+), 807.06300; found, 807.05929.

[実施例 2 ~ 4, 比較例 1]

出発物質のフラーレンに対して DMF を 3 当量用いた以外は、実施例 1 と同じ条件で $C_{60}(CH_2Si(CH_3)_3)H$ の合成した (実施例 2)。

出発物質のフラーレンに対して DMF を 10 当量用いた以外は、実施例 1 と同じ条件で

50

$C_{60}(CH_2Si(CH_3)_3)H$ の合成した(実施例3)。

出発物質のフラレンに対してDMFを100当量用いた以外は、実施例1と同じ条件で $C_{60}(CH_2Si(CH_3)_3)H$ の合成した(実施例4)。

DMF用いなかった以外は実施例1と同じ条件で $C_{60}(CH_2Si(CH_3)_3)H$ の合成した(比較例1)。

実施例1～実施例4および比較例1において、標準試料として $C_{60}(Ph)_5H$ (4.98mM/o-ジクロロベンゼン溶液)を用いて、高速液体クロマトグラフィ：HPLC(High Performance Liquid Chromatography)(カラム：ナカライテスク社製 Buckyprep, 溶離液：トルエン/2-プロパノール=7/3)で分析を行い、 C_{60} と $C_{60}(CH_2Si(CH_3)_3)H$ の収率を測定した。その結果は以下のとおりである。

10

【表1】

表1

	DMF当量	生成物の収率 (HPLC)	フラレン回収率 (HPLC)
比較例1	0 eq.	10 %	63 %
実施例2	3 eq.	47 %	49 %
実施例3	10 eq.	82 %	17 %
実施例1	30 eq.	91 %	7 %
実施例4	100 eq.	86 %	9 %

20

30

次に、極性物質のドナー数(DN)と、付加体がフラレン C_{60} に付加する率(生成物の収率)との関係を調べた。具体的には、極性物質としてDMFを用いた前述の試験例の他に、ジメチルスルホキシド(DMSO)を用いた試験例、ピリジンを用いた試験例、エタノールを用いた試験例の4つの試験例において、 C_{60} から $C_{60}(CH_2Si(CH_3)_3)H$ を合成し、上記と同様にHPLCを用いて分析を行い、生成物の収率ならびにフラレンの回収率を調べた。なお、 $C_{60}(CH_2Si(CH_3)_3)H$ の合成方法は前述の工程と同様であった。結果は表2のとおりであった。

【表 2】

表 2

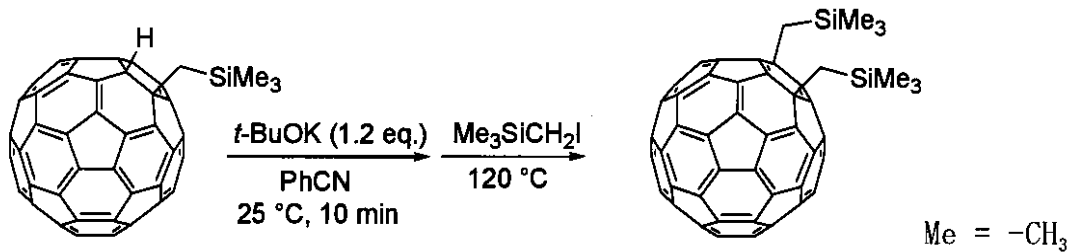
用いた極性物質	ドナー数	添加量 (当量)	生成物の収率 (HPLC)	フラーレン回収率 (HPLC)
DMF	26.6	30 eq.	91%	7%
DMSO	29.8	30 eq.	83%	14%
ピリジン	33.1	30 eq.	40%	47%
エタノール	20.0	30 eq.	2%	88%

10

この結果から、有機基付加工程 A において、非プロトン性でドナー数が高い極性物質を用いた方が、生成物の収率が高くなる傾向がわかった。

[実施例 5] $C_{60}(CH_2Si(CH_3)_3)_2$ の製造スキーム 2

20



実施例 1 で製造されたフラーレン誘導体 $C_{60}(CH_2Si(CH_3)_3)H$ (300 mg, 0.371 mmol) をベンズニトリル (60 mL) に溶かし、カリウム *t*-ブトキシド (*t*-BuOK) の THF 溶液 (0.445 mL, 0.445 mmol) を滴下し、10 分間攪拌した。得られた黒褐色の溶液に Me_3SiCH_2I (1.10 mL, 7.42 mmol) を加え 120 に加熱し、8 時間攪拌した。減圧下で溶媒を留去した後、シリカゲルカラムクロマトグラフィー (溶離液: 二硫化炭素/ヘキサン = 1/2) によって精製した。フラーレン誘導体 $C_{60}(CH_2Si(CH_3)_3)_2$ 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 $C_{60}(CH_2Si(CH_3)_3)_2$ を析出させ、濾過・乾燥により $C_{60}(CH_2Si(CH_3)_3)_2$ を得た (単離収率 93%)。

30

得られたフラーレン誘導体 $C_{60}(CH_2Si(CH_3)_3)_2$ 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。

40

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): 0.40 (s, 18H, SiMe), 2.47 (d, 2H, ²J = 15 Hz, CH₂), 2.61 (d, 2H, ²J = 15 Hz, CH₂);
¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃): 0.704 (6C, SiMe), 3.94 (2C, CH₂), 56.28 (2C, CCH₂), 138.42 (2C, C₆₀), 138.79 (2C, C₆₀), 140.85 (1C, C₆₀), 141.91 (2C, C₆₀), 141.95 (1C, C₆₀), 142.63 (2C, C₆₀), 142.68 (1C, C₆₀), 142.70 (2C, C₆₀), 142.92 (2C, C₆₀), 143.12 (2C, C₆₀), 143.28 (2C, C₆₀), 143.58 (2C, C₆₀), 143.79 (2C, C₆₀), 144.12 (2C, C₆₀), 14

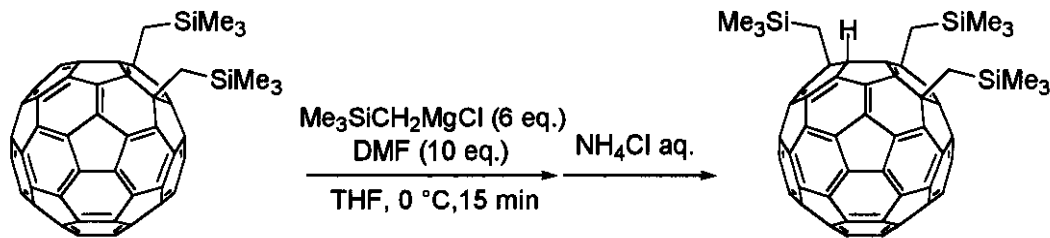
50

4.25 (2 C, C₆₀), 144.28 (2 C, C₆₀), 144.50 (2 C, C₆₀), 144.58 (1 C, C₆₀), 144.74 (2 C, C₆₀), 145.01 (2 C, C₆₀), 145.10 (2 C, C₆₀), 145.45 (2 C, C₆₀), 146.83 (2 C, C₆₀), 146.98 (2 C, C₆₀), 147.13 (2 C, C₆₀), 147.45 (2 C, C₆₀), 147.54 (2 C, C₆₀), 148.03 (2 C, C₆₀), 148.59 (2 C, C₆₀), 153.80 (2 C, C₆₀), 158.06 (2 C, C₆₀);

APCI-HRMS (-): calcd for C₆₈H₂₂Si₂(M-H⁺), 894.12600; found, 894.12492.

[実施例6] C₆₀(CH₂Si(CH₃)₃)₃Hの製造
スキーム3

10



スキーム3に示すように示すように、実施例5で製造されたC₆₀(CH₂Si(CH₃)₃)₂(100 mg, 0.112 mmol)を窒素雰囲気下0 °CにてTHF(100 mL)に溶かし、DMF(86.7 mL, 1.12 mmol)を加えた。得られた褐色の溶液にMe₃SiCH₂MgClのTHF溶液(1.13 mL, 0.592 M, 0.670 mmol)をシリンジでゆっくりと滴下した。15分攪拌した後得られた黒褐色の溶液へ飽和塩化アンモニウム水溶液(0.1 mL)を加え反応を停止させた。展開溶媒をトルエンとしたシリカゲルショートパスカラムに得られた反応混合物を通して、副生するマグネシウム塩等を除去した。減圧下で溶媒を留去した後、シリカゲルカラムクロマトグラフィー(溶離液:二硫化炭素/ヘキサン=1/1)によって精製した。表題化合物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目的物を析出させ、濾過、乾燥により表題化合物を得た(単離収率64%)。

20

得られたフラーレン誘導体C₆₀(CH₂Si(CH₃)₃)₃H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。

30

¹H NMR(400 MHz, CDCl₃): 0.222(s, 9H, SiMe₃), 0.285(s, 9H, SiMe₃), 0.288(s, 9H, SiMe₃), 2.05(d, 1H, ²J = 14.2 Hz, CH₂), 2.23(d, ²J = 14.6 Hz, 1H, CH₂), 2.29(d, ²J = 14.2 Hz, 1H, CH₂), 2.28(d, ²J = 14.6 Hz, 1H, CH₂), 2.37(d, ²J = 14.6 Hz, 1H, CH₂), 2.40(d, ²J = 14.6 Hz, 1H, CH₂), 5.29(s, 1H, C₆₀H);

40

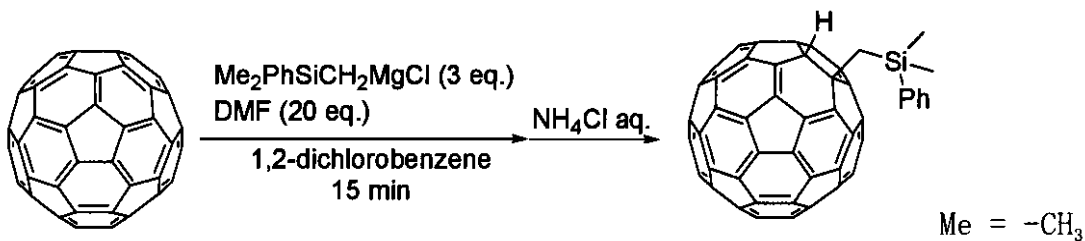
¹³C NMR(100 MHz, CDCl₃): 0.492(3C, SiMe₃), 0.540(3C, SiMe₃), 0.788(3C, SiMe₃), 31.92(1C, CH₂), 32.53(1C, CH₂), 37.97(1C, CH₂), 52.86(1C, C₆₀), 54.91(1C, C₆₀), 56.79(1C, C₆₀), 61.88(1C, C₆₀), 133.81(1C, C₆₀), 134.80(1C, C₆₀), 136.56(1C, C₆₀), 137.84(1C, C₆₀), 140.31(1C, C₆₀), 140.66(1C, C₆₀), 141.35(1C, C₆₀), 141.78(1C, C₆₀), 142.50(1C, C₆₀), 142.59(1C, C₆₀), 142.71(1C, C₆₀), 142.87(1C, C₆₀), 143.32(1C, C₆₀), 143.66(1C, C₆₀), 143.75(1C, C₆₀), 143.9

50

1 (1 C, C₆₀), 144.35 (1 C, C₆₀), 144.37 (1 C, C₆₀),
 144.45 (1 C, C₆₀), 144.50 (1 C, C₆₀), 144.54 (1 C,
 C₆₀), 144.69 (1 C, C₆₀), 144.76 (1 C, C₆₀), 144.7
 8 (1 C, C₆₀), 145.06 (1 C, C₆₀), 145.23 (1 C, C₆₀),
 145.26 (1 C, C₆₀), 145.37 (1 C, C₆₀), 145.60 (1 C,
 C₆₀), 145.75 (1 C, C₆₀), 145.77 (1 C, C₆₀), 146.4
 1 (1 C, C₆₀), 146.48 (1 C, C₆₀), 146.52 (1 C, C₆₀),
 146.55 (1 C, C₆₀), 146.69 (1 C + 1 C, C₆₀), 146.79 (1
 C, C₆₀), 146.87 (1 C, C₆₀), 147.40 (1 C, C₆₀), 14
 7.41 (1 C, C₆₀), 147.62 (1 C, C₆₀), 147.63 (1 C, C₆
 0), 147.78 (1 C, C₆₀), 148.65 (1 C, C₆₀), 149.01 (1
 C, C₆₀), 149.18 (1 C, C₆₀), 149.45 (1 C, C₆₀), 15
 0.03 (1 C, C₆₀), 152.35 (1 C, C₆₀), 155.03 (1 C, C₆
 0), 156.27 (1 C, C₆₀), 157.00 (1 C, C₆₀), 158.41 (1
 C, C₆₀), 159.94 (1 C, C₆₀), 162.94 (1 C, C₆₀);
 APCI-HRMS (-): calcd for C₇₂H₃₃Si₃(M-H⁺), 9
 81.18900; found, 981.18524.

10

[実施例7] C₆₀(Si(C₆H₅)(CH₃)₂)Hの製造
 スキーム4



20

スキーム4に示すように、Me₃SiCH₂MgClの代わりにMe₂PhSiCH₂MgCl (3.04 mL, 0.550 M, 1.67 mmol)をフラーレンに対して3当量用いたこと、および、N,N-ジメチルホルムアミド(DMF)をフラーレンに対して20当量用いたこと以外は、実施例1と同様の手順で、フラーレン誘導体C₆₀(Si(C₆H₅)(CH₃)₂)Hを合成した(415 mg, 単離収率86%)。

30

フラーレン誘導体について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。

¹H NMR (500 MHz, CDCl₃): 0.892 (s, 6 H, SiMe), 3.16 (s, 2 H, CH₂), 6.39 (s, 1 H, C₆₀H), 7.44 - 7.46 (m, 3 H, Ph), 7.88 - 7.90 (m, 2 H, Ph);

¹³C NMR (125 MHz, CDCl₃): -0.752 (2 C, SiCH₃), 38.03 (1 C, CH₂), 61.57 (1 C, C₆₀H), 62.23 (1 C, C₆₀CH₂), 128.19 (2 C, Ph), 129.68 (1 C, Ph), 134.16 (2 C, Ph), 134.89 (2 C, C₆₀), 136.57 (2 C, C₆₀), 138.22 (1 C, Ph), 140.05 (2 C, C₆₀), 140.20 (2 C, C₆₀), 141.63 (2 C, C₆₀), 141.64 (2 C, C₆₀), 141.94 (2 C, C₆₀), 141.97 (2 C, C₆₀), 142.03 (2 C, C₆₀), 142.06 (2 C, C₆₀), 142.54 (2 C + 2 C, C₆₀), 143.27 (2 C, C₆₀), 144.66 (2 C, C₆₀), 144.71 (2 C, C₆₀), 145.28 (2 C, C₆₀), 145.36 (2 C, C₆₀), 145.39 (2 C + 2 C, C₆₀), 145.64 (2 C, C₆₀), 145.88 (2 C, C₆₀), 146.18 (2 C, C₆₀), 146.22 (2 C, C₆₀), 146.30 (2 C, C₆₀), 146.41 (2 C, C₆₀), 149.92 (2 C, C₆₀), 147.35 (1 C, C

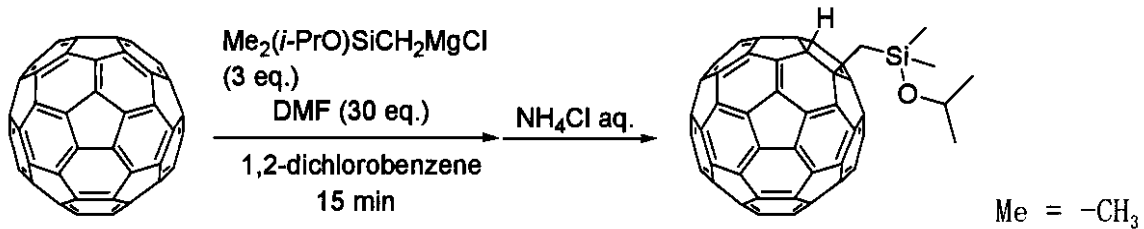
40

50

60), 147.49 (1C, C₆₀), 154.05 (2C, C₆₀), 157.86 (2C, C₆₀);

APCI-HRMS(-): calcd for C₆₉H₁₃Si(M-H⁺), 869.07865; found, 869.07425.

[実施例8] C₆₀(CH₂SiMe₂(i-PrO))Hの製造
スキーム5



10

スキーム5に示すように、Me₃SiCH₂MgClの代わりにMe₂(i-PrO)SiCH₂MgCl (2.69 mL, 0.620 M, 1.67 mmol)をフラーレンに対して3当量用いたこと以外は実施例1と同様の手順で、フラーレン誘導体C₆₀(CH₂SiMe₂(i-PrO))Hを合成した。得られたフラーレン誘導体をシリカゲルラムクロマトグラフィー(溶離液: 二硫化炭素/ヘキサン=5/3)を用いて精製した(422 mg, 単離収率89%)。

20

得られたフラーレン誘導体C₆₀(CH₂SiMe₂(i-PrO))H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。

¹H NMR (500 MHz, CDCl₃): 0.664 (s, 6H, CH₂SiCH₃), 1.36 (d, J = 6.10 Hz, 6H, CHCH₃), 2.95 (s, 2H, CH₂), 4.38 (m, J = 6.10, 1H, CHCH₃), 6.82 (s, 1H, C₆₀H);

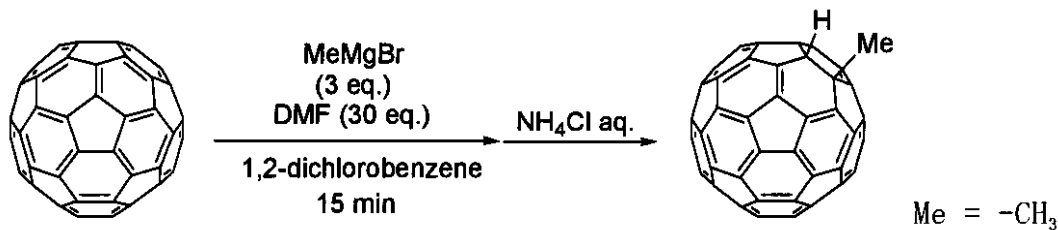
¹³C NMR (125 MHz, THF-d₈): 1.023 (2C, SiMe₂), 26.38 (2C, CHCH₃), 38.49 (1C, CH₂), 62.36 (1C, C₆₀H), 63.04 (1C, CCH₂), 66.72 (1C, CHCH₃), 136.10 (2C, C₆₀), 137.55 (2C, C₆₀), 140.88 (2C, C₆₀), 141.03 (2C, C₆₀), 142.45 (2C, C₆₀), 142.48 (2C, C₆₀), 142.83 (2C, C₆₀), 142.91 (2C, C₆₀), 142.99 (2C, C₆₀), 143.14 (2C, C₆₀), 143.38 (2C+2C, C₆₀), 144.14 (2C, C₆₀), 145.58 (2C, C₆₀), 145.67 (2C, C₆₀), 146.12 (2C, C₆₀), 146.17 (2C, C₆₀), 146.22 (2C, C₆₀), 146.23 (2C, C₆₀), 146.90 (2C, C₆₀), 147.03 (2C+2C, C₆₀), 147.04 (2C, C₆₀), 147.07 (1C, C₆₀), 147.16 (2C, C₆₀), 147.24 (2C, C₆₀), 148.20 (2C, C₆₀), 148.39 (1C, C₆₀), 156.49 (2C, C₆₀), 159.93 (2C, C₆₀);

30

40

APCI-HRMS(-): calcd for C₆₆H₁₅O₂Si(M-H⁺), 851.08922; found, 851.08765.

[実施例9] C₆₀(CH₃)Hの製造
スキーム6



C₆₀を40.0 mg、1,2-ジクロロベンゼンを10 mL、DMFを0.129 mLおよびMe₃SiCH₂MgClの代わりにMeMgBr (0.167 mL, 1.0 M, 0.167 mmol)を用いた以外は実施例1と同様の手順で、C₆₀(CH₃)Hを合成した(18.7 mg, 単離収率46%)。

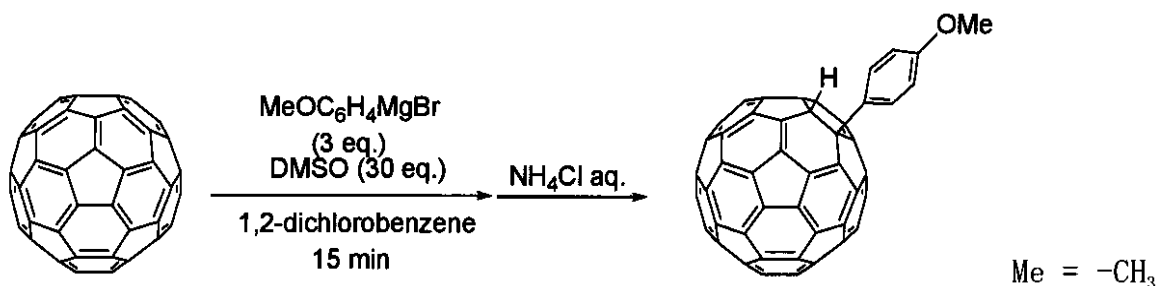
得られたC₆₀(CH₃)Hについて、¹H NMR、¹³C NMRおよびTOF法によるAPCI-HRMSの測定を行った。結果を以下に示す。

¹H NMR (500 MHz, CDCl₃/CS₂): 3.26 (s, 3H, CH₃), 6.40 (s, 1H, C₆₀H);

¹³C NMR (125 MHz, CDCl₃/CS₂): 35.05 (1C, CH₃), 60.12 (1C, C₆₀CH₃), 61.30 (1C, C₆₀H), 135.20 (2C, C₆₀), 136.33 (2C, C₆₀), 140.07 (2C, C₆₀), 140.32 (2C, C₆₀), 141.55 (2C, C₆₀), 141.56 (2C, C₆₀), 141.85 (2C, C₆₀), 141.90 (2C, C₆₀), 141.92 (2C, C₆₀), 142.06 (2C, C₆₀), 142.44 (2C+2C, C₆₀), 143.14 (2C, C₆₀), 144.51 (2C, C₆₀), 144.57 (2C, C₆₀), 145.26 (2C, C₆₀), 145.27 (2C, C₆₀), 145.33 (2C, C₆₀), 145.39 (2C, C₆₀), 145.71 (2C, C₆₀), 145.77 (2C, C₆₀), 146.06 (2C, C₆₀), 146.11 (2C, C₆₀), 146.22 (2C, C₆₀), 146.29 (2C, C₆₀), 146.82 (2C, C₆₀), 147.20 (1C, C₆₀), 147.32 (1C, C₆₀), 153.46 (2C, C₆₀), 156.84 (2C, C₆₀);

APCI-HRMS (-): calcd for C₆₁H₃ (M-H⁺), 735.02348; found, 735.02325.

[実施例10] C₆₀(C₆H₄OCH₃)Hの製造スキーム7



C₆₀を40.0 mg、1,2-ジクロロベンゼンを10 mL、Me₃SiCH₂MgClの代わりにMeOC₆H₄MgBr (0.211 mL, 0.790 M, 0.167 mmol)およびDMFの代わりにジメチルスルホキシド(DMSO)(118 μL, 1.67 mmol)を用いた以外は実施例1と同様の手順で合成を行った。精製はシリカゲルカラムクロマトグラフィー(溶離液:二硫化炭素/ヘキサン=2/1)を用い、C₆₀(C₆H₄OCH₃)Hを得た(24.5 mg, 単離収率53%)。

得られたフラーレン誘導体、C₆₀(C₆H₄OCH₃)H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。

10

20

30

40

50

^1H NMR (400 MHz, $\text{CDCl}_3 / \text{CS}_2$): 3.97 (s, 3H, CH_3), 6.71 (s, 1H, C_6H_0), 7.26 (m, 2H, C_6H_4), 8.34 (m, 2H, C_6H_4);

^{13}C NMR (100 MHz, $\text{CDCl}_3 / \text{CS}_2$): 55.21 (1C, CH_3), 63.77 (1C, C_6H_0), 67.21 (1C, C_6O), 115.13 (2C, C_6H_4), 128.62 (2C, C_6H_4), 135.59 (2C, C_6O), 136.21 (2C, C_6O), 140.13 (2C, C_6O), 140.20 (2C, C_6O), 140.40 (1C, C_6H_4), 141.48 (2C, C_6O), 141.55 (2C, C_6O), 141.86 (2C, C_6O), 141.92 (2C, C_6O), 141.94 (2C, C_6O), 142.21 (2C, C_6O), 142.46 (2C, C_6O), 142.47 (2C, C_6O), 143.17 (2C, C_6O), 144.46 (2C, C_6O), 144.55 (2C, C_6O), 145.28 (2C, C_6O), 145.31 (2C, C_6O), 145.39 (2C, C_6O), 145.42 (2C, C_6O), 145.71 (2C, C_6O), 145.82 (2C, C_6O), 146.08 (2C, C_6O), 146.10 (2C, C_6O), 146.25 (2C, C_6O), 146.30 (2C, C_6O), 146.75 (2C, C_6O), 147.17 (1C, C_6O), 147.40 (1C, C_6O), 152.53 (2C, C_6O), 154.02 (2C, C_6O), 159.20 (1C, C_6H_4);

APCI-HRMS (-): calcd for $\text{C}_{67}\text{H}_7\text{O}$ ($\text{M}-\text{H}^+$), 827.05096; found, 827.04969.

10

20

【産業上の利用可能性】

【0006】

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、生理活性物質等を挙げることができる。

【手続補正書】

【提出日】平成20年8月6日(2008.8.6)

【手続補正1】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】請求項1

【補正方法】変更

【補正の内容】

【請求項1】

フラレンまたはフラレン誘導体に、少なくともグリニャール試薬とドナー数が25~33.1の極性物質とを反応させて有機基を付加する工程であって、有機基が付加されるフラレンまたはフラレン誘導体に対して極性物質を3~100当量用いる有機基付加工程Aを含む、フラレン誘導体の製造方法。

【手続補正2】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】請求項11

【補正方法】変更

【補正の内容】

【請求項11】

極性物質のドナー数が26.6~33.1である、請求項1~10のいずれかに記載のフラレン誘導体の製造方法。

【手続補正書】

【提出日】平成21年6月2日(2009.6.2)

【手続補正1】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正の内容】

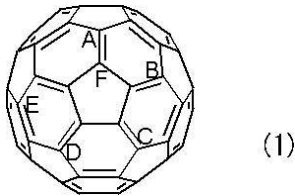
【特許請求の範囲】

【請求項 1】

フラレンまたはフラレン誘導体に、少なくともグリニヤール試薬とドナー数が 25 ~ 33 . 1 の極性物質とを反応させて有機基を付加する工程であって、有機基が付加されるフラレンまたはフラレン誘導体に対して極性物質を 3 ~ 100 当量用いる有機基付加工程 A を含む、モノ付加体、2重付加体、3重付加体または4重付加体のフラレン誘導体の製造方法。

【請求項 2】

有機基付加工程 A で有機基が付加されるフラレンまたはフラレン誘導体が、下記式 (1)



[式中、A ~ E の位置にある 5 つの炭素の中の 0 ~ 4 の炭素に、それぞれ独立して有機基が付加されている；F の位置にある炭素に水素原子もしくは $C_{1} \sim C_{30}$ 炭化水素基が付加されている、または、何も付加されていない。]

で表されるフラレンまたはフラレン誘導体である、請求項 1 に記載のフラレン誘導体の製造方法。

【請求項 3】

有機基付加工程 A において、式 (1) で表される前記フラレンまたはフラレン誘導体の A ~ E の位置にあり有機基が付加されていない炭素の少なくとも 1 つに有機基を付加する、請求項 2 に記載のフラレン誘導体の製造方法。

【請求項 4】

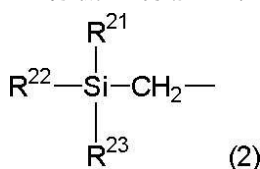
有機基付加工程 A でフラレンまたはフラレン誘導体の有機基が付加されていない炭素の 1 つに有機基を付加する、請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載のフラレン誘導体の製造方法。

【請求項 5】

有機基付加工程 A において付加される有機基が水素原子、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。) および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。) からなる群から選ばれる 1 以上である、請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載のフラレン誘導体の製造方法。

【請求項 6】

有機基付加工程 A において付加される有機基が、下記式 (2)



[式中、 $R^{21} \sim R^{23}$ 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。) である]

で表される基である、請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載のフラレン誘導体の製造方法。

【請求項 7】

$R^{21} \sim R^{23}$ が、それぞれ独立して $C_1 \sim C_{20}$ アルキル基である、請求項 6 に記載のフラレン誘導体の製造方法。

【請求項 8】

グリニャール試薬が、下記式 (3)



[式中、 R^3 は有機基を示し ; X は Cl、Br または I を示す。]

で表される、請求項 1 ~ 7 のいずれかに記載のフラレン誘導体の製造方法。

【請求項 9】

式 (3) 中の R^3 が、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。) または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。) である、請求項 8 に記載のフラレン誘導体の製造方法。

【請求項 10】

R^3 が、それぞれ独立して $C_1 \sim C_{20}$ アルキル基である、請求項 9 に記載のフラレン誘導体の製造方法。

【請求項 11】

グリニャール試薬を、有機基付加工程 A で有機基が付加されるフラレンまたはフラレン誘導体に対して 1 ~ 20 当量用いる、請求項 1 ~ 10 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】

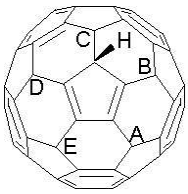
極性物質のドナー数が 2.6 ~ 3.3.1 である、請求項 1 ~ 11 のいずれかに記載のフラレン誘導体の製造方法。

【請求項 13】

極性物質が、N, N - ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシドまたはピリジンである、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 14】

有機基付加工程 A によって有機基が付加されたフラレン誘導体が、下記式 (1A)



(1A)

[式中、A ~ E の位置にある5つの炭素の中の1 ~ 5の炭素に、それぞれ独立して有機基が付加されている。]

で表されるフラレン誘導体である、請求項1 ~ 13のいずれかに記載のフラレン誘導体の製造方法。

【請求項15】

式(1A)中、A ~ E の位置にある炭素に付加している有機基が、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。)または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。)である、請求項14に記載のフラレン誘導体の製造方法。

【請求項16】

有機基付加工程Aによって水素原子と有機基とが付加されて得られたフラレン誘導体に、さらに、少なくとも塩基性化合物とハロゲン化合物とを反応させて有機基を付加する有機基付加工程Bを含む、請求項1 ~ 15のいずれかに記載のフラレン誘導体の製造方法。

【請求項17】

有機基付加工程Bで用いられる塩基性化合物が、金属ヒドリド、金属アルコキシド、アルカリ金属試薬、アルカリ金属および有機アルカリからなる群から選ばれる1以上を含む、請求項16に記載のフラレン誘導体の製造方法。

【請求項18】

有機基付加工程Bで用いられる塩基性化合物が、KまたはNaを含むアルコキシドである、請求項16に記載のフラレン誘導体の製造方法。

【請求項19】

有機基付加工程Bで用いられる塩基性化合物が、t-BuOKまたはt-BuONaである、請求項16のいずれかに記載のフラレン誘導体の製造方法。

【請求項20】

有機基付加工程Bで用いられるハロゲン化合物が、下記式(4)



[式中、 R^4 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16 ~ 19のいずれかに記載のフラレン誘導体の製造方法。

【請求項21】

式(4)中、 R^4 が水素原子、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。)または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。)であり、XがCl、BrまたはIである、請求項20に記載のフラレン誘導体の製造方法。

【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No. PCT/JP2007/071868
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER C07C2/64(2006.01)i, C07C13/64(2006.01)i, C07C41/30(2006.01)i, C07C43/21(2006.01)i, C07F7/08(2006.01)i, C07F7/18(2006.01)i According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C07C2/64, C07C13/64, C07C41/30, C07C43/21, C07F7/08, C07F7/18 Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2007 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2007 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2007 Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) CPlus (STN), CASREACT (STN), REGISTRY (STN)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP 11-255509 A (Mitsubishi Chemical Corp.), 21 September, 1999 (21.09.99), Examples 1, 2 (Family: none)	1-4, 7-11, 13-14 5-6, 12, 15-20
X A	JP 2003-212881 A (Eiichi NAKAMURA), 30 July, 2003 (30.07.03), Example 1 & US 2003/0139617 A1 & US 2005/0234252 A1 & EP 1331226 A2	1-8, 10, 13-14 9, 11-12, 15-20
X A	JP 2005-232165 A (Mitsubishi Chemical Corp.), 02 September, 2005 (02.09.05), Claims; Par. No. [0102]; examples 1, 5 (Family: none)	1-4, 7-8, 10-14 5-6, 9, 15-20
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 30 November, 2007 (30.11.07)		Date of mailing of the international search report 11 December, 2007 (11.12.07)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office		Authorized officer
Facsimile No.		Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2007/071868

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP 7-89972 A (Hamamatsu Photonics Kabushiki Kaisha), 04 April, 1995 (04.04.95), Example 1 (Family: none)	1-8, 10, 13-20 9, 11-12

国際調査報告		国際出願番号 PCT/J P 2 0 0 7 / 0 7 1 8 6 8	
A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. C07C2/64(2006.01)i, C07C13/64(2006.01)i, C07C41/30(2006.01)i, C07C43/21(2006.01)i, C07F7/08(2006.01)i, C07F7/18(2006.01)i			
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. C07C2/64, C07C13/64, C07C41/30, C07C43/21, C07F7/08, C07F7/18			
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2007年 日本国実用新案登録公報 1996-2007年 日本国登録実用新案公報 1994-2007年			
国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語) CAplus(STN), CASREACT(STN), REGISTRY(STN)			
C. 関連すると認められる文献			
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号	
X A	JP 11-255509 A (三菱化学株式会社) 1999.09.21, 実施例1, 実施例2 (ファミリーなし)	1-4, 7-11, 13-14 5-6, 12, 15-20	
X A	JP 2003-212881 A (中村栄一) 2003.07.30, 実施例1 & US 2003/0139617 A1 & US 2005/0234252 A1 & EP 1331226 A2	1-8, 10, 13-14 9, 11-12, 15-20	
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。			
* 引用文献のカテゴリー 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行者若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願		の日の後に公表された文献 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」 同一パテントファミリー文献	
国際調査を完了した日 30.11.2007		国際調査報告の発送日 11.12.2007	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/J P) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		特許庁審査官 (権限のある職員) 横引 智子	4V 3850
		電話番号 03-3581-1101 内線 3483	

国際調査報告		国際出願番号 PCT/JP2007/071868
C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X A	JP 2005-232165 A (三菱化学株式会社) 2005.09.02, 【特許請求の範囲】、【0102】、実施例1、実施例5 (ファミリーなし)	1-4, 7-8, 10-14 5-6, 9, 15-20
X A	JP 7-89972 A (浜松ホトニクス株式会社) 1995.04.04, 実施例1 (ファミリーなし)	1-8, 10, 13-20 9, 11-12

フロントページの続き

(51) Int.Cl. F I テーマコード(参考)
C 0 7 F 7/18 (2006.01) C 0 7 F 7/18 D

(81) 指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), EP(AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW

(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 AC22 BA51 BA52 GP03

4H049 VN01 VP01 VP02 VP03 VQ06 VQ21 VR23 VR24 VR41 VS96

VT03 VT26 VT47 VT49 VT50 VW02 VW38

(注) この公表は、国際事務局(WIPO)により国際公開された公報を基に作成したものである。なおこの公表に係る日本語特許出願(日本語実用新案登録出願)の国際公開の効果は、特許法第184条の10第1項(実用新案法第48条の13第2項)により生ずるものであり、本掲載とは関係ありません。