

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2007 年 1 月 25 日 (25.01.2007)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2007/010990 A1

- (51) 国際特許分類:
C07D 317/70 (2006.01) C07B 61/00 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2006/314400
- (22) 国際出願日: 2006 年 7 月 20 日 (20.07.2006)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願2005-213226 2005 年 7 月 22 日 (22.07.2005) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 独立行政法人理化学研究所 (RIKEN) [JP/JP]; 〒3510198 埼玉県和光市広沢 2 番 1 号 Saitama (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 田島 右副 (TAJIMA, Yusuke) [JP/JP]; 〒3510198 埼玉県和光市広沢 2 番 1 号 独立行政法人理化学研究所内 Saitama (JP). 田中 克知 (TANAKA, Katutomo) [JP/JP]; 〒2270033 神奈川県横浜市青葉区鴨志田町 1 0 0 0 番地 フロンティアカーボン株式会社内 Kanagawa (JP).
- (74) 代理人: 特許業務法人特許事務所サイクス (SIKS & CO.); 〒1040031 東京都中央区京橋一丁目 8 番 7 号 京橋日殖ビル 8 階 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告書
- 2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: METHOD OF PRODUCING FULLERENE DERIVATIVE

(54) 発明の名称: フラーレン誘導体の製造方法

(57) Abstract: It is intended to provide a method whereby fullerene 1,3-dioxolane is conveniently produced at a high yield. Namely, fullerene 1,3-dioxolane is produced by reacting fullerene oxide with a carbonyl compound in the presence of a solid acid catalyst.

(57) 要約: フラーレン 1, 3-ジオキソランを簡便かつ高収率で製造する方法を提供する。固体酸触媒存在下で、フラーレンオキシドとカルボニル化合物とを反応させることにより、フラーレン 1, 3-ジオキソランを製造する。



WO 2007/010990 A1

明 細 書

フラーレン誘導体の製造方法

技術分野

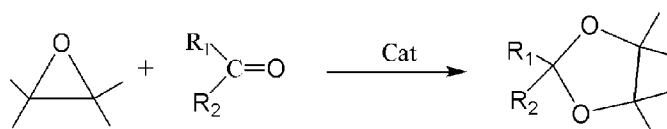
[0001] 本発明は、フラーレンオキシドからのフラーレン1, 3-ジオキソランの製造方法に関する。

背景技術

[0002] フラーレンおよびその誘導体は、包接化合物に関連するクラスター科学や医薬品、光電子デバイスへの応用の分野で注目されている。中でも、フラーレン1, 3-ジオキソランは、電子受容体であり、高機能性材料として注目されている。

[0003] エポキシドとカルボニル化合物から、

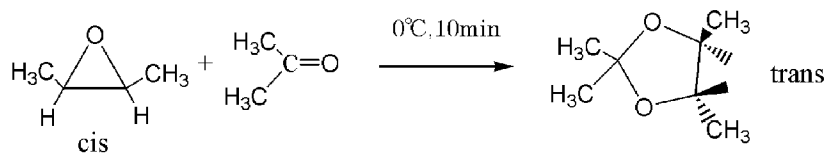
[化1]



の反応により、1, 3-ジオキソランを製造する方法が知られており、この反応において、ルイス酸触媒を使用することが提案されている。

例えば、B. N. Blackett, J. M. Coxon, M. P. Hartshorn, A. J. Lewis, G. R. Little and G. J. Wright, Tetrahedron, 26, 1311-1313 (1970) (以下、「文献1」という) には、B F₃ エーテレートに触媒として使用し、

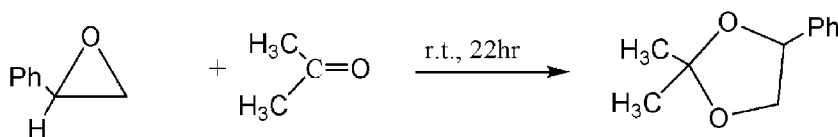
[化2]



の反応により、1, 3-ジオキソランを製造する方法が記載されている。

[0004] また、R. P. Hanzlik and M. Leinwetter, J. Org. Chem., 43, 438 (1978) (以下、「文献2」という) には、触媒として無水CuSO₄を使用し、

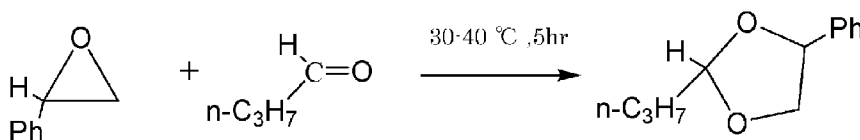
[化3]



の反応により、1, 3-ジオキソランを製造する方法が記載されている。

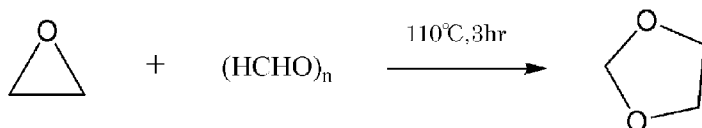
- [0005] 更に、H. Steinbrink, Ger. Patent (DOS) 1086241, Chemische Werke Huls AG (1959)(以下、「文献3」という)には、以下の反応により、1, 3-ジオキソランを製造する方法が記載されている。

[化4]



- [0006] F. Nerdel, J. Buddrus, G. Scherowsky, D. Klamann, and M. Fligge, Justus Liebig Ann. Chem. 710, 85 (1967)(以下、「文献4」という)には、

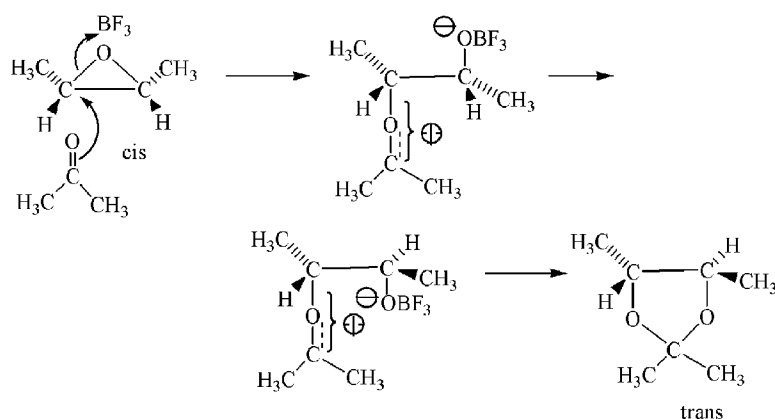
[化5]



の反応により、1, 3-ジオキソランを製造する方法が記載されている。触媒としては、文献3ではKSFクレイが、文献4では、テトラエチルアンモニウムブロマイドが使用されている。

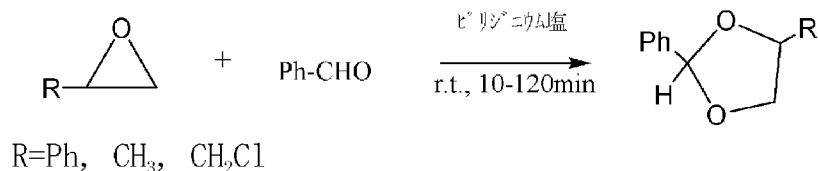
- [0007] これら文献に記載の反応の反応機構については、文献1に記載の方法による生成物の立体化学およびO¹⁸アセトンを用いた実験結果により、以下に示すように、カルボニル酸素のバックサイドアタックに続いてC-C結合の回転を経て、第2のC-O結合が生成することにより、1, 3-ジオキソランが生成すると考えられている。しかし、この反応は、エポキシドやアルデヒドの副反応により1, 3-ジオキソランの収率が低下するという問題があった。また、使用する触媒は、吸湿性が高く、取り扱いが容易ではなかった。

[化6]



[0008] また、触媒としてピリジニウム塩を用いて、以下の反応により、1, 3-ジオキソランを製造する方法が、S-B. Lee, T. Tanaka, and T. Endo, Chem. Lett., 2019-2022 (1990) (以下、「文献5」という)に記載されている。

[化7]



上記文献5に記載の方法における反応機構も、前述と同様と推定される。

[0009] 一方、フラーレンを出発物質としてフラーレン1, 3-ジオキソランを得る方法が、文献6～8 (文献6: Y. Achiba et al., Tetrahedron Lett., 34, 7629-7632 (1993)、文献7: C. S. Foote et al., Angew. Chem. Int. Ed. 31, 351-353 (1992)、文献8: S-H. Wu et al., J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1995, 1071) に報告されている。しかし、文献6～8に記載の方法では、フラーレン1, 3-ジオキソランが他のフラーレン誘導体とともに得られることが多い。そのため、これらの方法では、フラーレン1, 3-ジオキソランを高収率で得ることはできなかった。また、使用する試薬、例えば過酸化物の取り扱いが困難であるという問題もあった。

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0010] 本発明の目的は、フラーレン1, 3-ジオキソランを簡便かつ高収率で製造する方法を提供することである。

課題を解決するための手段

[0011] 本発明者らは、上記目的を達成するために鋭意検討を重ねた結果、固体酸触媒存在下でフラーレンオキシドとカルボニル化合物とを反応させることにより、簡便かつ高収率でフラーレン1, 3-ジオキソランを製造することができることを見出し、本発明を完成するに至った。

[0012] 即ち、本発明は、固体酸触媒存在下で、フラーレンオキシドとカルボニル化合物とを反応させることにより、フラーレン1, 3-ジオキソランを製造する方法に関する。

[0013] 前記固体酸触媒は、プロトン供与体であることができる。

前記固体酸触媒は、スルホン酸基を含有するものであることができる。

前記固体酸触媒は、陽イオン交換樹脂であることができる。

前記カルボニル化合物は、芳香族アルデヒド、脂肪族アルデヒドおよび脂環式アルデヒド等のアルデヒド、または芳香族ケトン、脂肪族ケトン、炭素環式ケトンおよび複素環式ケトン等のケトンであることができる。

前記反応におけるフラーレンオキシドとカルボニル化合物との混合比(フラーレンオキシド:カルボニル化合物)は、1:1~1:1000、好ましくは1:10~1:100の範囲であることができる。

前記反応におけるフラーレンオキシドの濃度は、 10^{-1} ~ 10^{-4} M、好ましくは 10^{-2} ~ 10^{-3} Mの範囲であることができる。

前記固体酸触媒は、フラーレンオキシドに対して0.1モル%~100モル%、好ましくは1モル%~50モル%の量で使用するすることができる。

前記反応は、 -10°C ~ 110°C 、好ましくは 20°C ~ 100°C の範囲の温度で行うことができる。

[0014] 本発明によれば、高機能性材料として有用なフラーレン1, 3-ジオキソランを簡便かつ高収率で得ることができる。

発明を実施するための最良の形態

[0015] 本発明は、固体酸触媒存在下で、フラーレンオキシドとカルボニル化合物とを反応させることにより、フラーレン1, 3-ジオキソランを製造する方法に関する。本発明において、「固体酸」とは、常温(25°C)、常圧(1atm)下において固体状態を保持する

酸をいうものとする。

[0016] 本発明の製造方法によれば、出発物質としてフラーレンオキシドを使用し、カルボニル化合物との簡便な反応により、高収率でフラーレン1, 3-ジオキソランを得ることができる。更に、本発明の製造方法は、1, 3-ジオキソランの位置を制御できるという利点も有する。

前述の文献6～8に記載の技術のように、出発物質としてフラーレンを使用すると、1, 3-ジオキソランが生成する位置を制御することは困難である。一方、フラーレンオキシドを出発物質として使用すれば、エポキシドの位置に1, 3-ジオキソランが生成するため、1, 3-ジオキソランの位置を制御することが可能になる。更に、本発明者らは、特定の位置にエポキシドが存在するフラーレンオキシドを得る方法を確認した(特開2003-277373号公報参照)。この方法により得られたフラーレンオキシドを出発物質として用いれば、特定の位置に1, 3-ジオキソランを有するフラーレン1, 3-ジオキソランを得ることができる。

[0017] 一方、前述のように、エポキシドとカルボニル化合物から1, 3-ジオキソランを得る反応の反応機構は、カルボニル酸素のバックサイドアタックに続いてC-C結合の回転を経て、第2のC-O結合が生成することにより、1, 3-ジオキソランが生成すると推定されている。しかし、フラーレンオキシドの場合、カルボニル酸素がバックサイドアタックする位置に、フラーレンが存在するため、カルボニル酸素のバックサイドアタックによりC-C結合を回転させることは不可能と考えられる。つまり、この反応機構では、フラーレンオキシドとカルボニル化合物から、フラーレン1, 3-ジオキソランを得ることは不可能である。

[0018] しかし、驚くべきことに、本発明者らの検討の結果、フラーレンオキシドとカルボニル化合物とを反応させることにより、フラーレン1, 3-ジオキソランが得られることが判明した。しかも、本発明の方法によれば、高い収率でフラーレン1, 3-ジオキソランを得ることができる。本発明の方法では、従来推定されていた反応機構とは異なる反応機構によって、フラーレンオキシドとカルボニル化合物との反応が進行することにより、フラーレン1, 3-ジオキソランを高収率で得ることができると考えられる。

[0019] 更に、本発明の方法は、固体酸触媒を使用するため、反応終了後の精製が非常に

容易になるという工業的利点もある。固体酸を用いる場合には、固液系での反応となるため、生成物であるフラーレン1, 3-ジオキソランと触媒とをろ過等の簡便な方法によって容易に分離することができ、工業的にも非常に有用である。

[0020] 本発明において使用されるフラーレンオキシドは、フラーレンを酸化することにより得ることができる。原料フラーレンとしては、 C_{60} を用いることができ、 C_{70} 、 C_{76} 、 C_{78} 、 C_{82} 、 C_{84} 等を用いることもできる。原料フラーレンは、公知の方法で得ることができ、また、市販品として入手可能なものもある。

[0021] フラーレンの酸化は、例えば、フラーレン C_{60} をm-クロル過安息香酸(m-CPBA)で酸化することにより行うことができる。m-CPBAによる酸化反応は、例えば、以下の条件で行うことができる。

フラーレン C_{60} とm-CPBAとのモル比:1:10~1:100、好ましくは1:30~1:60

反応温度:80~120℃

反応時間:1分~60分、好ましくは10~30分

[0022] フラーレンオキシドの調製は、上記m-CPBAのような過安息香酸を用いる方法以外に例えば、酸化剤としては、フランペルオキシド等の有機過酸、ジオキシラン化合物、オゾン、 P_{450} :チトクロームオキシダーゼ等を用いる方法を用いることもできる。

[0023] 前記方法により調製されたフラーレンオキシドは、フラーレンオキシドの混合物であり、分画工程に付すことにより、所望のフラーレンオキシド(モノオキシド、ジオキシド、トリオキシド等)を単離することができる。分画工程は、公知の方法で行うことができる。以下、 C_{60} のフラーレンオキシドを例にとり、分画工程について説明する。

[0024] フラーレンオキシドの混合物には、一般に未反応のフラーレンや低次および高次のエポキシドが混在する。例えば、フラーレンオキシドの混合物をHPLCにかけると、種々のフラグメントが存在する。そして、これらの各フラグメントは、例えば、LC-APCI-MS(Liquid chromatography-Atmospheric pressure chemical ionization(APCI)-Mass-spectroscopy(MS)、大気圧化学イオン化質量分析器を接続した高速液体クロマトグラフィー)を用いることで質量数を決定できる。

[0025] 例えば、上記LC-APCI-MSを用いて、フラーレンオキシドの混合物の中から、所望のエポキシド(モノオキシド、ジオキシド、トリオキシド等)のみを含む画分を、シリカゲ

ルを用いて分離することができる。具体的には、シリカゲルを充填したカラムにフラーレンオキシドの混合物を供給し、次いで、適当な溶出液を用いて各フラグメントを順次溶出させ、目的とするフラーレンエポキシドのみを含む画分を得ることができる。

[0026] 使用するシリカゲルには特に制限はないが、例えば、アルカン基結合シリカゲルであることが好ましく、アルカン基結合シリカゲルとしては、C18(オクタドデシル)基結合シリカゲル、C30基結合シリカゲル等を挙げることができる。

また、溶出液は、使用するシリカゲルの種類により適宜決定されるが、例えば、疎水性移動相という観点から、トルエンとアセトニトリルとの混合溶媒、トルエンとメタノールとの混合溶媒、オルトジクロロベンゼンとメタノールとの混合溶媒等を使用することができる。また、フラーレンオキシドの異性体の分離方法については、特開2003-277373号公報を参照することができる。

また、本発明では、フラーレンの酸化により得られたフラーレンオキシド混合物を、カルボニル化合物との反応に用いることもできる。但し、この混合物には、未反応のフラーレンも含まれる場合があるため、前述のように、シリカゲルを充填したカラムを用いて、未反応フラーレンを除いた後に、反応に付すことが好ましい。

[0027] 本発明の方法では、前述の方法によって得られたフラーレンオキシドを、固体酸触媒存在下でカルボニル化合物と反応させることにより、フラーレン1, 3-ジオキソランを製造する。

カルボニル化合物としては、アルデヒドを使用することができ、ケトンを使用することもできる。カルボニル化合物の構造は、最終生成物であるフラーレン1, 3-ジオキソランの物性(溶剤溶解性や樹脂との親和性等)を考慮して適宜設定することができる。また、カルボニル化合物として、環構造をもつものを使用することもできる。

[0028] 具体的には、フラーレンオキシドとの反応に用いるアルデヒドとしては、芳香族アルデヒド、脂肪族アルデヒド、脂環式アルデヒド等を挙げることができる。芳香族アルデヒドとしては、ベンズアルデヒド、3-または4-アルキルベンズアルデヒド(アルキル基は $C_1 \sim C_{20}$ で置換されていてもよい)、3-または4-アルコキシアルデヒド(アルコキシは $C_1O \sim C_{20}O$ で置換されていてもよい)等を挙げることができる。脂肪族アルデヒドとしては、ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、 R_1-CHO (R_1 は $C_1 \sim C_{20}$ の置

換基を有してもよいアルキル基)等を挙げることができる。脂環式アルデヒドとしては、シクロペンタンカルバルデヒド、シクロヘキサンカルバルデヒド、シクロヘプタンカルバルデヒド、シクロオクタンカルバルデヒド等を挙げることができる。更に、ヘテロ環含有アルデヒドとしては、フルフラール、ニコチンアルデヒド、2-テトラヒドフランカルバルデヒド、2-チオフェンカルバルデヒド等を挙げることができる。

[0029] フラーレンオキシドとの反応に用いるケトンとしては、芳香族ケトン、脂肪族ケトン、炭素環式ケトン、複素環式ケトン等を挙げることができる。芳香族ケトンとしては、アセトフェノン、3-または4-アルキル置換アセトフェノン($R(C_6H_4)COCH_3$; $R=C_1 \sim C_{20}$ の置換されていてもよいアルキル基)、3-または4-アルコキシ置換アセトフェノン($RO(C_6H_4)COCH_3$; $R=C_1 \sim C_{10}$ の置換されていてもよいアルキル基)、プロピオフェノン誘導体($R(C_6H_4)COC_2H_5$; $R=C_1 \sim C_{20}$ の置換されていてもよいアルキル基または $C_1 \sim C_{10}$ の置換されていてもよいアルコキシ基)、デオキシベンゾイン類($R_1(C_6H_4)CH_2CO(C_6H_4)R_2$; R_1, R_2 は、それぞれ独立にH、 $C_1 \sim C_{20}$ のアルキル基、または $C_1 \sim C_{10}$ のアルコキシ基)、 $R_1(C_6H_4)COR_2$ ($R_1=C_1 \sim C_{20}$ のアルキル基、 $C_1 \sim C_{10}$ のアルコキシ基、 $R_2=C_1 \sim C_{10}$ のアルキル基)、ベンゾフェノン誘導体($R_1(C_6H_4)CO(C_6H_4)R_2$ (R_1, R_2 はそれぞれ独立に水素、 $C_1 \sim C_{20}$ のアルキル基、 $C_1 \sim C_{10}$ のアルコキシ基、またはハロゲン原子)等を挙げることができる。脂肪族ケトンとしては、 R_1COR_2 (R_1, R_2 はそれぞれ独立に $C_1 \sim C_{20}$ の置換基を有してもよいアルキル基)、例えば、アセトン、メチルエチルケトン、ジエチルケトン、メチルプロピルケトン、エチルプロピルケトン、ジプロピルケトン、メチルイソブチルケトン、エチルイソブチルケトンなどを挙げることができる。炭素環式ケトンとしては、シクロペンタン、シクロヘキサン、シクロヘプタン、シクロオクタン、インデン-1-オン、インダノン、9-フルオレノン、アンスロン、1-オキソ-1, 2, 3, 4-テトラヒドロナフタレン等を挙げることができる。複素環式ケトンとしては、酸素原子、窒素原子、硫黄原子を含むもの、より好ましくは、エステル構造を有するもの、例えば、 γ -ブチロラクトン、 δ -バレロラクトン、 γ -バレロラクトン等を挙げることができる。

[0030] 反応に使用する固体酸触媒は、常温、常圧下で固体状態を保持するものである。前述のように、固体酸触媒を使用することにより、反応終了後の精製が容易になると

いう工業的利点を得ることができる。

[0031] 前記固体酸触媒としては、一分子内にプロトン (H^+) として供与可能な水素原子を少なくとも1つ有し、反応においてプロトン供与体として作用するものを用いることが好ましい。そのようなものとしては、一般にブレンステッド酸とよばれる酸を挙げることができる。なお、ブレンステッド酸とは、1923年にブレンステッドとローリーが提案した定義である。これによると、ブレンステッド酸とはプロトンを与える物質であり、ブレンステッド塩基とはプロトンを受け取る物質をいう。

[0032] 具体的には、本発明において固体酸触媒として使用可能な酸としては、以下のものを例示できる：リン酸、ポリリン酸等公知のプロトン酸；ベンゼンスルホン酸(融点45–50°C)、トルエンスルホン酸類等各種スルホン酸類； $CsHSO_4$ 、 $Cs_2(HSO_4)_2$ 等のセシウム塩類； $Rb_3H(SeO_4)_2$ のようなルビジウム塩類； $(NH_4)_3H(SO_4)_2$ のようなアンモニウム塩類； $K_3H(SO_4)_2$ のような硫酸水素塩類； $HZr_2(PO_4)_3$ のようなリン酸水素塩；各種ヘテロポリ酸類；各種陽イオン交換樹脂；ゼオライト類；シリカ、アルミナ、ジルコニア、チタニア、含水酸化ニオブ、含水酸化タンタル等の各種の無機酸化物；Zr、Sn等の金属酸化物；スメクタイト、カオリナイト、バイミキュライト等の各種層状化合物をアルミニウムおよびケイ素、チタン、ジルコニウムの中から選ばれる一種類以上の金属酸化物で処理したイオン交換型層状化合物等。なお、本発明においては、固体酸触媒を一種単独で用いることができ、また二種以上を併用することも可能である。

[0033] 本発明におけるヘテロポリ酸とは、遊離酸ならびにその中性および酸性塩を含む概念である。ここで、酸性塩とは、水素イオンの幾つかが塩基性カチオン、例えばアルカリ金属カチオンで置き換えられたヘテロポリ酸(HPA)の塩を意味する。従って、本発明における触媒に使用されるヘテロポリ酸には、遊離酸およびその配位型の塩が含まれ、該塩中でアニオンは錯体高分子量物質として存在する。典型的には、該アニオンは2～18個の酸素が結合した多価金属原子を含み、それは周辺原子と呼ばれる。これらの周辺原子は、1個またはそれ以上の中心原子を対称的に取り囲む。該周辺原子は通常、1個またはそれ以上のモリブデン、タングステン、バナジウム、ニオブ、タンタル、およびその他の金属からなる群から選ばれる少なくとも一種である。中心原子は通常、ケイ素またはリンであるが、元素の周期表の第IA～VIIA族および

第VIII族に属する元素を含んでいても良い。これら元素のイオンとしては、例えば、第二銅イオン；二価のベリリウム、亜鉛、コバルトまたはニッケルの各イオン；三価のホウ素、アルミニウム、ガリウム、鉄、セリウム、ヒ素、アンチモン、リン、ビスマス、クロムまたはロジウムの各イオン；四価のケイ素、ゲルマニウム、錫、チタン、ジルコニウム、バナジウム、イオウ、テルル、マンガン、ニッケル、白金、トリウム、ハフニウム、セリウムの各イオン、およびその他の稀土類イオン；五価のリン、ヒ素、バナジウム、アンチモンの各イオン；六価のテルルイオン；ならびに七価のヨウ素イオンが挙げられる。ヘテロポリ酸はまた、“ポリオキソアニオン”、“ポリオキソメタレート”または“金属酸化物クラスター”として知られる。代表的なアニオン構造として、ケギン (Keggin) 構造、ウエルズーダウソン (Wells-Dawson) 構造、アンダーソン－エヴァンズ－ペルロフ (Anderson-Evans-Perloff) 構造 (何れも当該分野の先駆的研究者に因んで命名された) が挙げられる。

[0034] ヘテロポリ酸は通常、例えば700～8500程度の高分子量を有し、二量錯体の構造を採る場合もある。また、ヘテロポリ酸は水やその他の酸素含有溶媒等の極性溶媒に比較的高い溶解性を有する。この溶解性は、ヘテロポリ酸が遊離酸やある種の塩の形態を採る場合に高くなることが知られており、適当な対イオンを選択することにより調節することができる。本発明において固体酸触媒として使用し得るヘテロポリ酸としては、下記のを例示できる；リン－12－タングステン酸 ($\text{H}_3[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]\text{xH}_2\text{O}$)、リン－12－モリブデン酸 ($\text{H}_3[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]\text{xH}_2\text{O}$)、ケイ－12－タングステン酸 ($\text{H}_4[\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}]\text{xH}_2\text{O}$)、ケイ－12－タングステン酸モノナトリウム ($\text{H}_3\text{Na}[\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}]\text{xH}_2\text{O}$)、ケイ－12－モリブデン酸 ($\text{H}_4[\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}]\text{xH}_2\text{O}$)、リンタングステン酸カリウム ($\text{K}_6[\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}]\text{xH}_2\text{O}$)、リンモリブデン酸ナトリウム ($\text{Na}_3[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]\text{xH}_2\text{O}$)、二リン－モリブデン酸アンモニウム ($(\text{NH}_4)_6[\text{P}_2\text{Mo}_{18}\text{O}_{62}]\text{xH}_2\text{O}$)、ニッケル－タングステン酸ナトリウム ($\text{Na}_4[\text{NiW}_6\text{O}_{24}]\text{xH}_2\text{O}$)、ニコバルト－モリブデン酸アンモニウム ($(\text{NH}_4)_4[\text{CoMo}_{10}\text{O}_{36}]\text{xH}_2\text{O}$)、ケイタングステン酸セシウム水素 ($\text{Cs}_3\text{H}[\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}]\text{xH}_2\text{O}$)、リンモリブドジバナジウム酸カリウム ($\text{K}_5[\text{PMoV}_2\text{O}_{40}]\text{xH}_2\text{O}$)。

[0035] 本発明において固体酸触媒として使用し得る無機酸化物や金属酸化物は、無水状態でも水を化学的または物理的に含有した状態で用いても構わない。また、シリカ

ーアルミナ、シリカージルコニア、シリカーチタニア等のように二種類以上の元素の混合酸化物や複合酸化物であっても構わない。

- [0036] 本発明において固体酸触媒として使用し得る陽イオン交換樹脂としては、スルホン酸基を有する強酸性陽イオン交換樹脂、カルボン酸基またはフェノール性ヒドロキシル基を有する弱酸性陽イオン交換樹脂を挙げることができる。なお、陽イオン交換樹脂は、通常プロトン交換型(H型)が用いられるが、その一部がNa、Ca等で交換されていてもよい。
- [0037] 本発明において固体酸触媒として使用し得る陽イオン交換樹脂としては、以下のものを例示できる:シグマアルドリッチ製のアンバーライトIR120 sodium form、アンバーライトIRP-69、アンバーリスト15 hydrogen form(以上スルホン酸基含有)、アンバーライトIRC-50 hydrogen form、アンバーライトIRP-64hydrogen form(以上カルボン酸基含有);オルガノ株式会社製のアンバーリスト15DRY、アンバーリスト15JWET、アンバーリスト16WET、アンバーリスト31WET、アンバーリスト35WET、アンバーライトIR120B Na、アンバーライトIR120BN Na、アンバーライトIR124 Na、アンバーライト1006FH、アンバーライト200CT Na、アンバーライト252 Na(以上スルホン酸基含有)、アンバーライトIRC50、アンバーライトIRC76(以上カルボン酸基含有);三菱化学株式会社製のダイヤイオンSK1B、ダイヤイオンSK104、ダイヤイオンSK110、ダイヤイオンSK112、ダイヤイオンSK116、ダイヤイオンUBK530、ダイヤイオンUBK550、ダイヤイオンUBK535、ダイヤイオンダイヤイオン555(以上スルホン酸基含有)、ダイヤイオンPK208、ダイヤイオンPK212、ダイヤイオンPK216、ダイヤイオンPK220、ダイヤイオンPK228、ダイヤイオンWK10、ダイヤイオンWK11、ダイヤイオンWK100、ダイヤイオンWT01S、ダイヤイオンWK40(以上カルボン酸基含有);米国ザ・ダウ・ケイミカル・カンパニー製のダウエックス50W×2、ダウエックス50W×4、ダウエックス50W×8、ダウエックスマラソンC、ダウエックスモノスフィアー650C、ダウエックスHCR-W2、ダウエックス88(以上スルホン酸基含有)、ダウエックスMAC-3(カルボン酸基含有)、ダウエックスHCR-2、ダウエックスマラソンMSC(以上スルホン酸基含有);米国ローム・アンド・ハース社製のデュオライトC20S、デュオライトC20、デュオライトC20LF、デュオライトC26A(以上スルホン酸基含有)

)、デュオライトC433LF、デュオライトC476(以上カルボン酸基含有)等を用いることが出来る。

[0038] 本発明において固体酸触媒として使用し得るゼオライト類は、プロトン酸性を有するゼオライトであることが好ましく、モルデナイト、エリオナイト、フェリエライト、モービル社発表のZSM-5、ZSM-4、ZSM-8、ZSM-11、ZSM-12、ZSM-20、ZSM-40、ZSM-35、ZSM-48系ゼオライトやMCM-41、MCM-48、MCM-50、FSM-16等のいわゆるM41Sメソポーラスゼオライト等の結晶性アルミノシリケート、およびボロシリケート、ガロシリケート、フェロアルミノシリケート、チタノシリケート等の異元素含有ゼオライト等の公知のゼオライトが例示できる。また、これらのゼオライトは、通常プロトン交換型(H型)が用いられるが、その一部がNa、K、Li等のアルカリ金属、Mg、Ca、Sr等のアルカリ土類元素、Fe、Co、Ni、Ru、Pd、Pt、Zr、Ti等の遷移金属元素から選ばれた少なくとも一種のカチオン種で交換されていてもよい。なお、ゼオライトの使用される形態はいかなるものでもよく、粉末状、顆粒状のものが使用できる。また、担体あるいはバインダーとして、アルミナ、チタニア、シリカ等を使用することもできる。

[0039] 本発明では、以上説明した固体酸触媒の中でも、スルホン酸基を含有する固体酸触媒を用いることが反応効率および収率の点で好ましい。なお、固体酸触媒の使用される形態は特に制限はないが、通常粉末状、顆粒状で使用する事ができる。また、担体あるいはバインダーとして、アルミナ、シリカ、チタニア等を使用してもよい。

[0040] 反応に使用する溶媒は、フラーレンオキシドに対して良溶媒であることが好ましい。具体的には、例えば、ベンゼン分子系溶媒、ナフタレン分子系溶媒、複素環分子系溶媒、アルカン分子系溶媒、ハロアルカン分子系溶媒、極性分子系溶媒等を挙げることができる。

[0041] ベンゼン分子系溶媒としては、ベンゼン、トルエン、エチルベンゼン、n-プロピルベンゼン、イソプロピルベンゼン、n-ブチルベンゼン、sec-ブチルベンゼン、tert-ブチルベンゼン、キシレン、o-キシレン、m-キシレン、p-キシレン、1, 2, 3-トリメチルベンゼン、1, 2, 4-トリメチルベンゼン、1, 3, 5-トリメチルベンゼン、1, 2, 3, 4-テトラメチルベンゼン、1, 2, 3, 5-テトラメチルベンゼン、テトラリン、o-クレ

ゾール、ベンゾニトリル、フルオロベンゼン、ニトロベンゼン、ヨードベンゼン、ブロモベンゼン、*o*-ジブロモベンゼン、*m*-ジブロモベンゼン、アニソール、クロロベンゼン、*o*-ジクロロベンゼン、*m*-ジクロロベンゼン、および1, 2, 4-トリクロロベンゼン等を挙げることができる。これらベンゼン分子系溶媒の中でも工業的に好ましいものは、ベンゼン、トルエン、キシレン、1, 2, 4-トリメチルベンゼン、および*o*-ジクロロベンゼンである。

[0042] ナフタレン分子系溶媒としては、1-メチルナフタレン、ジメチルナフタレン、1-フェニルナフタレン、1-クロロナフタレン、および1-ブロモ-2-メチルナフタレン等を挙げることができる。これらナフタレン分子系溶媒の中でも工業的に好ましいものは、1-メチルナフタレン、1-フェニルナフタレンである。

[0043] 複素環分子系溶媒としては、テトラヒドロフラン、テトラヒドロチオフェン、2-メチルチオフェン、ピリジン、キノリン、およびチオフェン等を挙げることができる。これら複素環分子系溶媒の中でも工業的に好ましいものは、テトラヒドロフラン、キノリンである。

[0044] アルカン分子系溶媒としては、*n*-ヘキサン、シクロヘキサン、*n*-オクタン、2, 2, 4-トリメチルペンタン、*n*-デカン、*n*-ドデカン、*n*-テトラデカン、デカリン、*cis*-デカリン、および*trans*-デカリン等を挙げることができる。これらアルカン分子系溶媒の中でも工業的に好ましいものは、*n*-ヘキサン、シクロヘキサン、*n*-デカン、*n*-ドデカン、*n*-テトラデカン、デカリンである。

[0045] ハロアルカン分子系溶媒としては、ジクロロメタン、クロロフォルム、四塩化炭素、1, 2-ジブロモエタン、トリクロロエチレン、テトラクロロエチレン、ジクロロジフルオロエタン、1, 1, 2-トリクロロ-1, 2, 2-トリフルオロエタン、および1, 1, 2, 2-テトラクロロエタンを挙げることができる。これらハロアルカン分子系溶媒の中でも工業的に好ましいものは、ジクロロメタン、クロロフォルムである。

[0046] 極性分子系溶媒としては、*N*-メチル-2-ピロリドン等を挙げることができる。また、その他の溶媒としては、二硫化炭素を挙げることができる。本発明では、使用するカルボニル化合物に応じて最適な溶媒を選択することにより、反応収率を向上させることができる。

[0047] これらの溶媒は、一種単独としても、または二種以上の混合溶媒としても使用するこ

とができ、またフラーレンオキシドの溶解性が確保できる範囲では、それ以外の溶媒との混合溶媒としても使用することができる。

[0048] フラーレンオキシドとカルボニル化合物との混合比は、カルボニル化合物が過剰になるように設定することが好ましい。フラーレンオキシドとカルボニル化合物との混合比は、例えばフラーレンオキシド:カルボニル化合物=1:1~1:1000、好ましくは1:10~1:100とすることができる。

[0049] フラーレンオキシドの濃度は、溶媒に対するフラーレンオキシドの溶解度に依存し、例えば、 10^{-1} ~ 10^{-4} Mとすることができ、 10^{-2} ~ 10^{-3} Mオーダーであることが好ましい。カルボニル化合物の濃度は、フラーレンオキシドの濃度に応じて、フラーレンオキシドとカルボニル化合物の混合比が上記範囲になるように設定することが好ましい。

[0050] 反応に使用する固体酸触媒量は、フラーレンオキシドに対して0.1モル%~100モル%とすることができ、1モル%~50モル%とすることが好ましい。反応温度は-10℃~110℃とすることができ、好ましくは20℃~100℃である。反応時間は反応温度に依存し、例えば30分~100時間とすることができ、好ましくは1時間~3時間である。反応は、空気下で行うことが可能であるが、不活性雰囲気下で行うこともできる。例えば、アルゴン、ヘリウム、または窒素雰囲気下でも行うことができる。

[0051] 前記反応後、固体酸触媒を予めろ過・デカンテーション等によって除去し、減圧下で溶媒を留去し、残渣を適当な溶媒で洗浄した後、シリカゲルカラムクロマトグラフィーによって精製することにより、フラーレン1,3-ジオキソランを得ることができる。本発明によれば、固体酸触媒をろ過・デカンテーション等によって容易に除去することができ、この点は、工業的にも非常に大きな利点である。なお、原料としてフラーレンジオキシドを使用した場合には、フラーレンビス1,3-ジオキソランが得られるが、反応初期には、フラーレンモノ1,3-ジオキソランとフラーレンビス1,3-ジオキソランの混合物が得られる。フラーレンモノ1,3-ジオキソランとフラーレンビス1,3-ジオキソランは、カラムクロマトグラフィーによってそれぞれを単離することができる。原料としてフラーレントリオキシドを使用した場合も同様である。目的のフラーレン1,3-ジオキソランが得られていることは、マススペクトル、FT-IR、 ^{13}C -NMR、および ^1H -NMRにより確認することができる。

[0052] フラーレン1, 3-ジオキソランは、太陽電池材料として好適であり、特に、バルクヘテロ接合型有機薄膜太陽電池用材料として使用することができる。本発明によれば、このように、太陽電池材料等の高機能性材料として有用なフラーレン1, 3-ジオキソランを、簡便かつ高収率で製造することができる。

実施例

[0053] 以下、本発明を実施例により更に詳細に説明する。

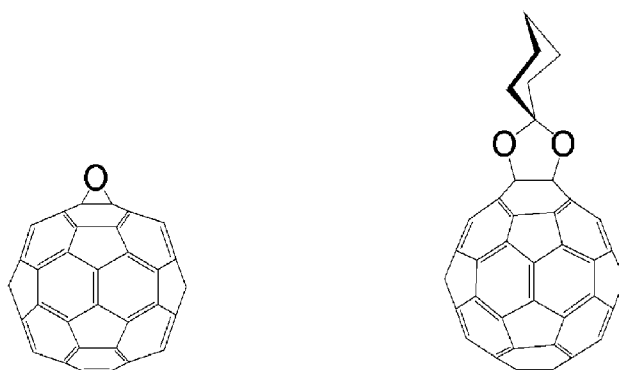
[例1]

フラーレンオキシド混合体 $C_{60}O_n$ ($n \geq 1$: フロンティアカーボン社製) をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで分離することによって得られたフラーレンモノオキシド $C_{60}O$ (下記(a)) の0.001モル%ベンゼン溶液20mLに、カルボニル化合物としてシクロヘキサノン200mg、固体酸触媒としてp-トルエンスルホン酸50mgを加え、窒素ガスで10分間置換した後、65℃に保って攪拌した。反応の進行はLC-MSで追跡し、 $C_{60}O$ の消失を確認した後、反応溶液から減圧下でベンゼンを留去し、残渣をメタノールで洗浄した。その後、シリカゲルカラムクロマトグラフィーにより精製し、分子量834.8の生成物を収率40%で得た。この生成物は、mass、UV-vis-NIR、FT-IR、 1H -、 ^{13}C -NMRの各スペクトル測定により所望の1,3-ジオキソラン(下記(b))であることを確認された。

[0054] [例2]

例1と同様の方法で得られたフラーレンモノオキシド $C_{60}O$ (下記(a)) の0.001モル%ベンゼン溶液20mLに、カルボニル化合物としてシクロヘキサノン200mg、固体酸触媒として陽イオン交換性樹脂Amberlyst15 hydrogen form (シグマアルドリッチ製) 250mgを加え、窒素ガスで10分間置換した後、65℃に保って攪拌した。反応の進行はLC-MSで追跡し、 $C_{60}O$ の消失を確認した後、反応溶液をろ過し、シリカゲルカラムクロマトグラフィーを用いた精製によって分子量834.8の生成物を収率60%で得た。この生成物は、例1と同様の1,3-ジオキソラン(下記(b))であった。

[0055] [化8]

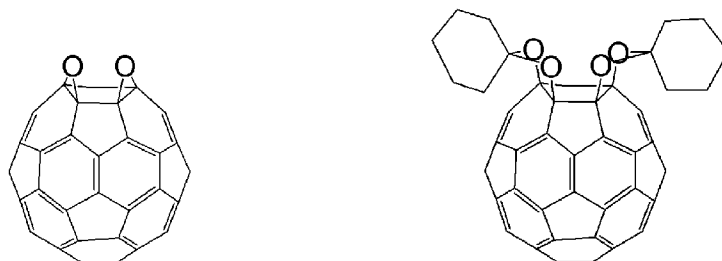


(a) フラーレンモノオキシド (b) 1,3-ジオキソラン

[0056] [例3]

フラーレンオキシド混合体 $C_{60}O_n$ ($n \geq 1$: フロンティアカーボン社製)をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで分離することによって得られたフラーレンジオキシド $C_{60}O_2$ (cis-1) (下記(c))の0.001モル%ベンゼン溶液20mLに、カルボニル化合物としてシクロヘキサノン400mg、固体酸触媒として陽イオン交換性樹脂Amberlyst15 hydrogen form (シグマアルドリッチ製) 250mgを加え、窒素ガスで10分間置換した後、65℃に保って攪拌した。反応の進行はLC-MSで追跡し、 $C_{60}O$ の消失を確認した後、反応溶液をろ過し、シリカゲルカラムクロマトグラフィーを用いた精製によって分子量948.9および834.8の生成物をそれぞれ収率12%及び5%で得た。これらの生成物は、ビス1,3-ジオキソラン(下記(d)) および1,3-ジオキソラン(上記(b))であった。

[化9]

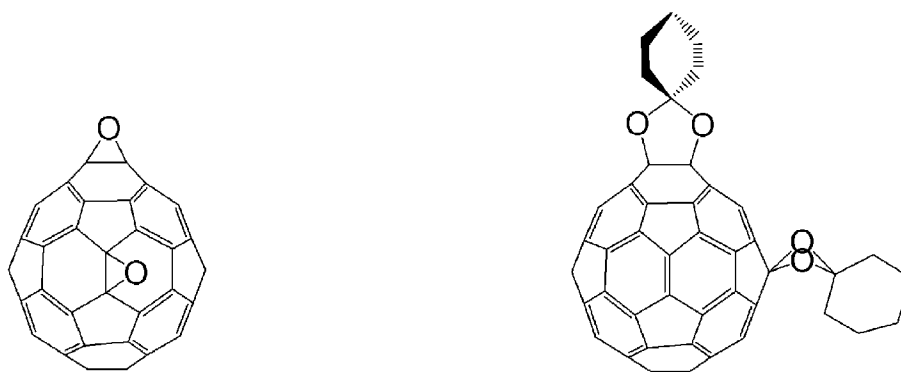


[0057] [例4]

フラーレンオキシド混合体 $C_{60}O_n$ ($n \geq 1$: フロンティアカーボン社製)をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで分離することによって得られたフラーレンジオキシド $C_{60}O_2$ (equatorial) (下記(e))を主成分とするフラーレンジオキシドの0.001モル%ベンゼン溶液20

mLに、カルボニル化合物としてシクロヘキサノン400mg、固体酸触媒として陽イオン交換性樹脂Amberlyst15(シグマアルドリッチ製)250mgを加え、窒素ガスで10分間置換した後、65°Cに保って攪拌した。反応の進行はLC-MSで追跡し、 $C_{60}O$ の消失を確認した後、反応溶液をろ過し、シリカゲルカラムクロマトグラフィーを用いた精製によって分子量948.9及び834.7の生成物をそれぞれ収率50%及び23%で得た。これらの生成物は、ビス1,3-ジオキソラン(下記(f))および1,3-ジオキソラン(上記(b))であった。

[0058] [化10]



(e) フラーレンジオキシド $C_{60}O_2$ (*equatorial*) (f) ビス 1,3-ジオキソラン

産業上の利用可能性

[0059] 本発明の方法によって得られるフラーレン1,3-ジオキソランは、太陽電池材料等の高機能性材料として好適である。

請求の範囲

- [1] 固体酸触媒存在下で、フラーレンオキシドとカルボニル化合物とを反応させることにより、フラーレン1, 3-ジオキソランを製造する方法。
- [2] 前記固体酸触媒は、プロトン供与体である請求項1に記載の方法。
- [3] 前記固体酸触媒は、スルホン酸基を含有する請求項1または2に記載の方法。
- [4] 前記固体酸触媒は、陽イオン交換樹脂である請求項1～3のいずれか1項に記載の方法。
- [5] 前記カルボニル化合物はアルデヒドまたはケトンである請求項1～4のいずれか1項に記載の方法。
- [6] 前記アルデヒドは、芳香族アルデヒド、脂肪族アルデヒドおよび脂環式アルデヒドからなる群から選ばれる少なくとも一種である請求項5に記載の方法。
- [7] 前記ケトンは、芳香族ケトン、脂肪族ケトン、炭素環式ケトンおよび複素環式ケトンからなる群から選ばれる少なくとも一種である請求項5に記載の方法。
- [8] 前記反応におけるフラーレンオキシドとカルボニル化合物との混合比(フラーレンオキシド:カルボニル化合物)は、1:1～1:1000の範囲である請求項1～7のいずれか1項に記載の方法。
- [9] 前記反応におけるフラーレンオキシドとカルボニル化合物との混合比(フラーレンオキシド:カルボニル化合物)は、1:10～1:100の範囲である請求項8に記載の方法。
- [10] 前記反応におけるフラーレンオキシドの濃度は、 10^{-1} ～ 10^{-4} Mの範囲である請求項1～9のいずれか1項に記載の方法。
- [11] 前記反応におけるフラーレンオキシドの濃度は、 10^{-2} ～ 10^{-3} Mの範囲である請求項10に記載の方法。
- [12] 前記固体酸触媒は、フラーレンオキシドに対して0.1モル%～100モル%の量で使用する請求項1～11のいずれか1項に記載の方法。
- [13] 前記固体酸触媒は、フラーレンオキシドに対して1モル%～50モル%の量で 사용되는請求項12に記載の方法。
- [14] 前記反応は、 -10°C ～ 110°C の範囲の温度で行われる請求項1～13のいずれか1項に記載の方法。

- [15] 前記反応は、20℃～100℃の範囲の温度で行われる請求項14に記載の方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2006/314400

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C07D317/70(2006.01) i, C07B61/00(2006.01) n

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C07D317/70, C07B61/00

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 1996-2006

Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2006 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2006

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

CAPLUS (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.
Y	SHIGEMITSU, Yasuo et al., Efficient acetalization of epoxy rings on a fullerene cage, Chemistry Letters, 2004, Vol.33, No.12, pages 1604 to 1605	1-15
Y	TAJIMA, Yusuke et al., Highly efficient acetalization of epoxide groups on fullerene, Fullerene-Nanotubes General Symposium Koen Yoshishu, 28 July, 2004 (28.07.04), Vol.27th, page 161	1-15
Y	SEO, Shizuka et al., Acetalization of fullerene epoxides with various carbonyl compounds, CSJ: The Chemical Society of Japan Koen Yokoshu, 11 March, 2005 (11.03.05), Vol.85th, No.2, page 1342	1-15

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
18 August, 2006 (18.08.06)Date of mailing of the international search report
29 August, 2006 (29.08.06)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2006/314400

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2005-126357 A (Asahi Denka Kogyo Kabushiki Kaisha), 19 May, 2005 (19.05.05), Claims; page 4, lines 24 to 50 (Family: none)	1-15
Y	JP 59-093022 A (Kao Soap Co., Ltd.), 29 May, 1984 (29.05.84), Page 8, lower left column, line 10 to page 9, lower left column, line 6 & US 4543258 A	1-15
A	JP 2003-277373 A (The Institute of Physical and Chemical Research), 02 October, 2003 (02.10.03), Full text & US 2005/0154219 A1 & EP 1471062 A1 & WO 2003/055870 A1	1-15
A	YOSHIDA, Masato et al., Reaction of C60 with diacyl peroxides containing perfluoroalkyl groups. The first example of electron transfer reaction via C60+· in solution, Tetrahedron Letters, 1993, Vol.34, No.47, pages 7629 to 7632	1-15
A	ELEMES, Yiannis et al., Reaction of C60 with dimethyldioxirane-Formation of an epoxide and a 1,3-dioxolane derivative, Angew.Chem.Int.Ed. Engl., 1992, Vol.31, No.3, pages 351 to 353	1-15
A	JP 2003-196881 A (Mitsui Chemicals, Inc.), 11 July, 2003 (11.07.03), Full text (Family: none)	1-15
A	WANG, Guan-Wu et al., Reaction of sodium alkoxides with [60]fullerene: Formation of a 1,3-dioxolane derivative and involvement of O2 in a nucleophilic addition reaction of C60, Journal of the Chemical Society, Chemical Communications, 1995, No.10, pages 1071 to 1072	1-15
P,X	WO 2005/116006 A1 (Riken, Japan), 08 December, 2005 (08.12.05), Full text (Family: none)	1-15

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））
Int.Cl. C07D317/70(2006.01)i, C07B61/00(2006.01)n

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C07D317/70, C07B61/00

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	1 9 2 2－1 9 9 6年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1－2 0 0 6年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6－2 0 0 6年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4－2 0 0 6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)、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
Y	SHIGEMITSU, Yasuo et al., Efficient acetalization of epoxy rings on a fullerene cage, Chemistry Letters, 2004, Vol.33, No.12, p.1604-1605	1-15
Y	TAJIMA, Yusuke et al., Highly efficient acetalization of epoxide groups on fullerene, フラーレン・ナノチューブ総合シンポジウム講演要旨集, 2004.07.28, Vol.27th, p.161	1-15

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「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日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

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

1 8 . 0 8 . 2 0 0 6

国際調査報告の発送日

2 9 . 0 8 . 2 0 0 6

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / 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）

大野 晃

電話番号 03-3581-1101 内線 3490

4 P

3 5 4 2

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
Y	SEO, Shizuka et al., Acetalization of fullerene epoxides with various carbonyl compounds, 日本化学会講演予稿集, 2005.03.11, Vol.85th, No.2, p.1342	1-15
Y	JP 2005-126357 A (旭電化工業株式会社) 2005.05.19, 特許請求の範囲、第4頁第24-50行 (ファミリーなし)	1-15
Y	JP 59-093022 A (花王石鹼株式会社) 1984.05.29, 第8頁左下欄第10行-第9頁左下欄第6行 & US 4543258 A	1-15
A	JP 2003-277373 A (理化学研究所) 2003.10.02, 文献全体 & US 2005/0154219 A1 & EP 1471062 A1 & WO 2003/055870 A1	1-15
A	YOSHIDA, Masato et al., Reaction of C60 with diacyl peroxides containing perfluoroalkyl groups. The first example of electron transfer reaction via C60+• in solution, Tetrahedron Letters, 1993, Vol.34, No.47, p.7629-7632	1-15
A	ELEMES, Yiannis et al., Reaction of C60 with dimethyldioxirane-Formation of an epoxide and a 1,3-dioxolane derivative, Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 1992, Vol.31, No.3, p.351-353	1-15
A	JP 2003-196881 A (三井化学株式会社) 2003.07.11, 文献全体 (ファミリーなし)	1-15
A	WANG, Guan-Wu et al., Reaction of sodium alkoxides with [60]fullerene: Formation of a 1,3-dioxolane derivative and involvement of O2 in a nucleophilic addition reaction of C60, Journal of the Chemical Society, Chemical Communications, 1995, No.10, p.1071-1072	1-15
P, X	WO 2005/116006 A1 (独立行政法人理化学研究所) 2005.12.08, 文献全体 (ファミリーなし)	1-15