

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2005年12月8日 (08.12.2005)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2005/116006 A1

- (51) 国際特許分類: C07D 317/70, 493/04, 493/10 // C07B 61/00
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2005/009653
- (22) 国際出願日: 2005年5月26日 (26.05.2005)
- (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2004-159095 2004年5月28日 (28.05.2004) 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): 重光 靖郎 (SHIGEMITSU, Yasuo) [JP/JP]; 〒3300804 埼玉県さいたま市大宮区堀の内町 1-5-55 グランドシティ N-6 1 6 Saitama (JP). 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).
- (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, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, 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, 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。



WO 2005/116006 A1

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING FULLERENE DERIVATIVE

(54) 発明の名称: フラーレン誘導体の製造方法

(57) Abstract: Disclosed is a method for simply producing fullerene 1,3-dioxolane with high yield. Specifically, fullerene 1,3-dioxolane is produced by reacting a fullerene oxide with a carbonyl compound in the presence of a 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。触媒存在下でフル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、フルーレン 1, 3-ジオキソランを製造する。

明 細 書

フラーレン誘導体の製造方法

技術分野

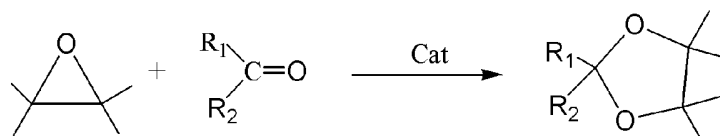
[0001] 本発明は、フラーレンオキシドからのフラーレン1, 3-ジオキソランの製造方法に関する。

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、

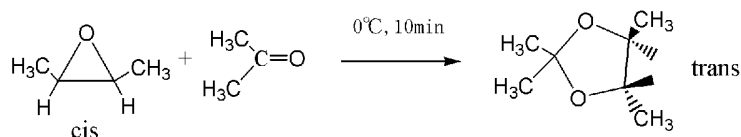
[化1]



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、文献1 (B. N. Blackett, J. M. Coxon, M. P. Hartshorn, A. J. Lewis, G. R. Little and G. J. Wright, *Tetrahedron*, **26**, 1311-1313 (1970)) には、BF₃ エーテレート触媒として使用し、

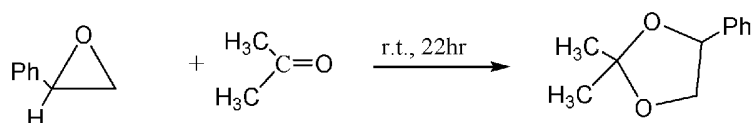
[化2]



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、文献2 (R. P. Hanzlik and M. Leinwetter, *J. Org. Chem.*, **43**, 438 (1978)) には、触媒として無水CuSO₄を使用し、

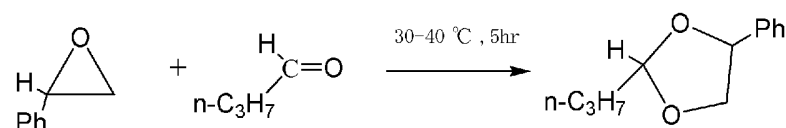
[化3]



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。

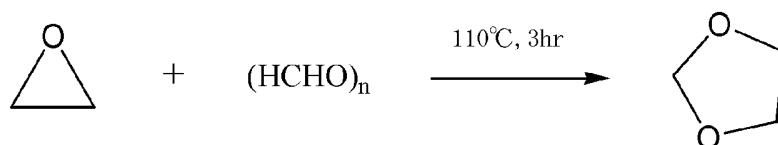
[0005] 更に、文献3(H. Steinbrink, Ger. Patent (DOS) 1086241, Chemische Werke Huls AG (1959))には、以下の反応により、1, 3-ジオキソランを製造する方法が記載されている。

[化4]



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

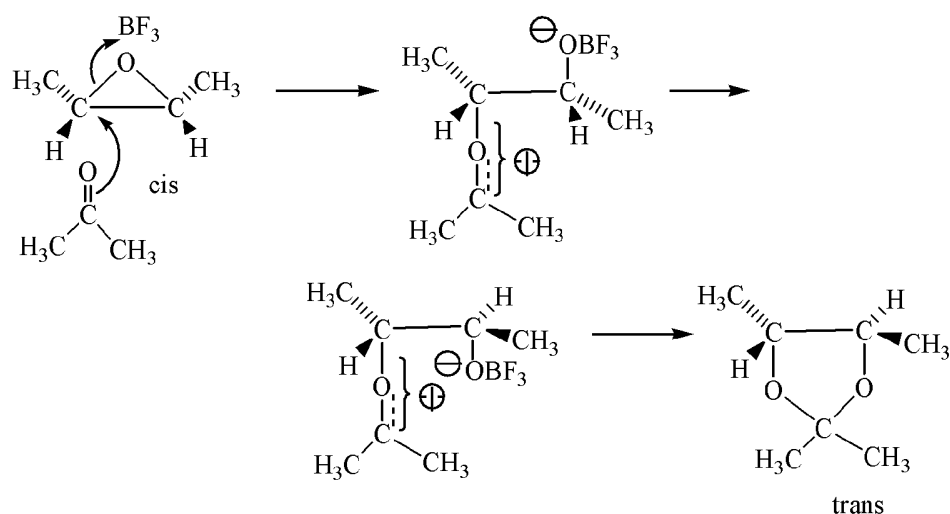
[化5]



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。

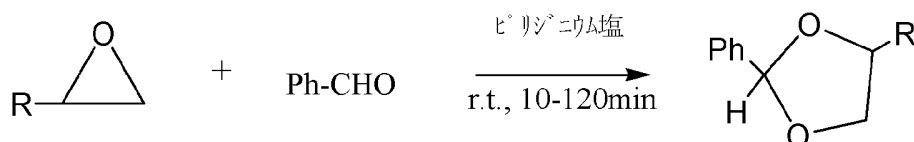
[0007] これら文献に記載の反応の反応機構については、文献1に記載の方法による生成物の立体化学およびO¹⁸アセトンを用いた実験結果により、以下に示すように、カルボニル酸素のバックサイドアタックに続いてC-C結合の回転を経て、第2のC-O結合が生成することにより、1, 3-ジオキソランが生成すると考えられている。しかし、この反応は、エポキシドやアルデヒドの副反応により1, 3-ジオキソランの収率が低下するという問題があった。また、使用する触媒は、吸湿性が高く、取り扱いが容易ではなかった。

[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、文献5(S-B. Lee, T. Tanaka, and T. Endo, Chem. Lett., 2019-2022 (1990))に記載されている。

[化7]



R=Ph, CH_3 , CH_2Cl

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、フラレンを出発物質としてフラレン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、フラレン1, 3-ジオキソランが他のフラ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、フラーレンオキシドを出発物質として使用することにより、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。

即ち、上記本発明の目的を達成する手段は、以下の通りである。

[1] 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] 前記触媒がルイス酸触媒である、[1]に記載の方法。

[3] 前記触媒がオニウム塩である、[2]に記載の方法。

[4] 前記オニウム塩がピリジニウム塩である、[3]に記載の方法。

[5] 前記カルボニル化合物が、アルデヒドである、[1]～[4]のいずれかに記載の方法。

[6] 前記カルボニル化合物が、ケトンである、[1]～[4]のいずれかに記載の方法。

[0012] 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

[0013] 本発明の製造方法は、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である。

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立した(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。

[0014] 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。

[0015] 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。

[0016] 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、C₆₀を用いることができ、C₇₀、C₇₆、C₇₈、C₈₂、C₈₄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。

[0017] フラーレンの酸化は、例えば、フラーレンC₆₀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C₆₀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°C

反応時間:1分～60分、好ましくは10～30分

- [0018] 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。
- [0019] 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。
- [0020] 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及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。
- [0021] 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。
- [0022] 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。

[0023] 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、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。

[0024] 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- から $C_{20}O-$ 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 $C_2 \sim C_{20}$ 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。

[0025] 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($R(C_6H_4)$

$\text{CH}_2\text{CO}(\text{C}_6\text{H}_4)_2\text{R}_1\text{R}_2$; R_1, R_2 は、それぞれ独立に H 、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{20}$ のアルキル基、または $\text{C}_1 \sim \text{C}_{10}$ のアルコキシ基)、 $\text{R}_1(\text{C}_6\text{H}_4)\text{COR}_2$ ($\text{R}_1 = \text{C}_1 \sim \text{C}_{20}$ のアルキル基、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{10}$ のアルコキシ基、 $\text{R}_2 = \text{C}_3 \sim \text{C}_{10}$ のアルキル基)、ベンゾフェノン誘導体 ($\text{R}_1(\text{C}_6\text{H}_4)\text{CO}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{R}_2$ (R_1, R_2 はそれぞれ独立に水素、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{20}$ のアルキル基、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{10}$ 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 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{20}$ 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 t -ブチルケトン、エチル t -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。

[0026] 反応は、フラレーンオキシドとカルボニル化合物を溶媒に溶解し、触媒存在下で攪拌することによって行うことができる。ここで、フラレーンオキシド、カルボニル化合物、および触媒の添加順序は特に限定されない。例えば、フラレーンオキシドを溶媒に溶解した後にカルボニル化合物および触媒を添加して反応を行うことができる。

[0027] 反応に使用する触媒は、ルイス酸触媒であることができる。ルイス酸触媒としては、オニウム塩、 $\text{BF}_3\text{Et}_2\text{O}$ 、 AlCl_3 、 SnCl_4 、 ZnCl_2 、 FeCl_3 等を使用することができる。オニウム塩を形成するオニウムイオンとしては、ピリジニウム、キノリニウム、イソキノリニウム、ホスホニウム、スルホニウム、ヨードニウムを挙げることができる。また、オニウムイオンと塩を形成する対アニオンとしては、 SbF_6^- 、 PF_6^- 、 BF_4^- 、 AsF_6^- 、ハロゲンイオンを挙げることができる。中でも、本発明では、触媒としてピリジニウム塩を用いることが好ましい。これらの触媒は、公知の方法で合成することができ、また、市販品として入手可能なものもある。これらの触媒は、1種のみ用いることができ、2種以上を併用することもできる。例えば、触媒としてオニウム塩を使用する系に、少量の $\text{BF}_3\text{Et}_2\text{O}$ を添加することにより、反応が良好に進行する場合もある。

- [0028] 反応に使用する溶媒は、フラレンオキシドおよび使用する触媒に対して良溶媒であることが好ましい。具体的には、トルエン、クロルベンゼン、*o*-ジクロルベンゼン、ベンゼン、1, 2, 4-トリメチルベンゼン、アニソール等を用いることができる。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。
- [0029] フラ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、フラレンオキシド:カルボニル化合物=1:10~1:1000、好ましくは1:100~1:300とすることができる。フラレンオキシドの濃度は、溶媒に対するフラレンオキシドの溶解度に依存し、例えば、 10^{-2} ~ 10^{-4} Mとすることができ、 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、フラレンオキシドの濃度に応じて、フラレンオキシドとカルボニル化合物と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。
- [0030] 反応に使用する触媒量は、フラレンオキシドに対して1モル%~50モル%とすることができ、1モル%~30モル%とすることが好ましい。反応温度は、例えば50~110°Cとすることができ、好ましくは60~100°C、より好ましくは65~80°Cである。反応時間は反応温度に依存し、例えば30分~10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、不活性ガス雰囲気下で行うことができ、例えば、アルゴン、ヘリウム、または窒素雰囲気下で行うことができる。
- [0031] 前記反応後、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、フラレン1, 3-ジオキソランを得ることができる。原料としてフラレンジオキシドを使用した場合には、フラレンビス1, 3-ジオキソランが得られるが、反応初期には、フラレンモノ1, 3-ジオキソランとフラレンビス1, 3-ジオキソランの混合物が得られる。フラレンモノ1, 3-ジオキソランとフラレンビス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 1 H-NMRにより確認することができる。

[0032] 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。

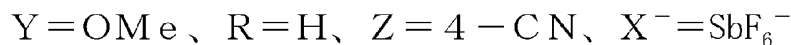
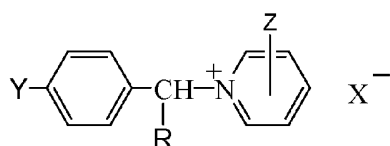
実施例

[0033] 以下、本発明を実施例により更に詳細に説明する。

[参考例1]

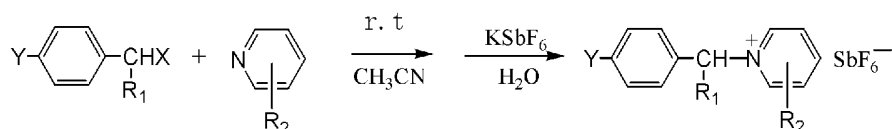
ピリジニウム SbF_6 塩(Ib)の製造

[化8]



30ml三角マイヤー中、4-メトキシベンジルクロリド4.7gと4-シアノピリジン3.12gをアセトニトリル5mlに溶解し、室温にて4日間攪拌して反応した。減圧下、反応液からアセトニトリルを留去し、残渣にジイソプロピルエーテル20mlを加え、析出してくる沈殿を減圧濾過し、ピリジニウムクロリド塩2.78gを得た(収率36%)。得られたピリジニウム塩を100mlの水に溶かし、5.9gの KSbF_6 を加えると直ちに沈澱が析出した。これを減圧濾過し、僅かに黄味を帯びたピリジニウム SbF_6 塩(Ib)4.14gを得た(収率84%、融点150.6-151.8°C)。反応スキームを以下に示す、

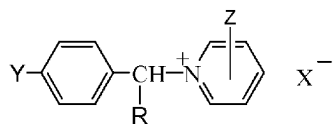
[化9]



[0034] [参考例2]

参考例1と同様の方法で、以下に示すピリジニウム SbF_6 塩(Ia)、(Ic)、(Id)、(Ie)を製造した。

[0035] [化10]



	Y	R	Z	X ⁻
Ia	OMe	H	2-CN	SbF ₆ ⁻
Ib	OMe	H	4-CN	SbF ₆ ⁻
Ic	H	CH ₃	2-CN	SbF ₆ ⁻
Id	H	H	2-CN	SbF ₆ ⁻
Ie	H	Ph	4-CN	SbF ₆ ⁻

各反応の反応条件、収率および得られた触媒の物性を表1に示す。

[0036] [表1]

表 1 ピリジニウム塩合成結果

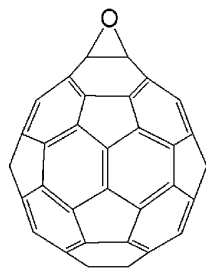
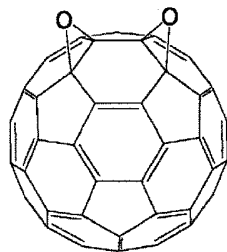
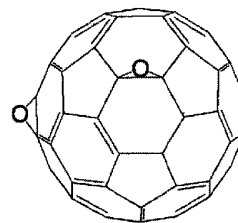
ピリジニウム塩	反応条件	収率 %	融点(°C)、性状
Ia	r t, 20days	<1	115.0-118.3, 灰色粉末
Ib	r t, 4days	30.0	150.6-151.8, 僅かに黄味を帯びた粉末
Ic	r t, 20days	15.1	117.8-120.3, 僅かに青味を帯びた粉末
Id	r. t., 4days	42.3	150.0-155.7, 無色の粉末
Ie	r t., 5 d a y s	80.3	156.5-159.4, 無色の粉末

[0037] [参考例3]

フラーレンオキシド(IIa,IIb,IIc)の製造

フラーレンC₆₀(純度99%以上、フロンティアカーボン製)をトルエン(特級、関東化学)に 1×10^{-3} モル/Lの濃度で溶解させ、100°Cに加熱しながら20g/m³のオゾン/酸素混合ガスを1L/分の流速で30秒間バブリングした。反応溶液にN₂ガスをバブリングしながら、室温まで放冷した後、不溶分を濾過で除去した。次いで、充填材としてシリカゲル(FC40、和光純薬製)を用いたフラッシュカラムクロマトグラフィ(展開溶媒:トルエン/n-ヘキサン=1:1)によって未反応物を除去し、フラーレンオキシド混合物の溶液を得た。得られたフラーレンオキシド混合物をDocosil C22カラム(センシュー科学製)を用いた高速液体クロマトグラフィで分取し、フラーレンオキシド(IIa,IIb,IIc)を単離、精製した。

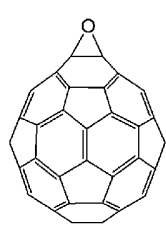
[化11]

**IIa****IIb****IIc**

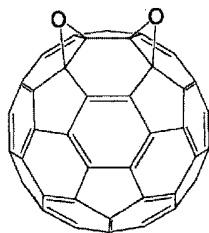
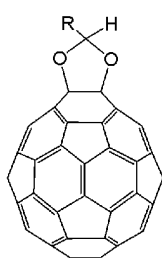
[0038] [実施例1]

10mlナスフラスコ中で、 $2.21 \times 10^{-3} \text{M}$ 濃度のフラーレンモノオキシドIIa、フラーレンジオキシドIIbまたはIIcのトルエン溶液6mlにベンズアルデヒド誘導体 $\text{R}(\text{C}_5\text{H}_4)\text{CHO}$ 300mg及び1.7mgのピリジニウム塩(Ia)、1.6mgのピリジニウム塩(Ic)、または1.9mgのピリジニウム塩(Ie)を加え、アルゴンガスで10分間置換した後、75°Cで反応を行った。反応の進行はLC-MSで追跡した。クロマトグラフィーによってフラーレンオキシドの消失が確認された後、反応溶液から減圧下トルエンを留去し、残渣をメタノールで洗浄した。その後、シリカゲルクロマトグラフィーにより精製し、フラーレン1,3-ジオキサランを得た。マスペクトル、FT-IR、 ^{13}C -NMRにより化学構造の確認を行った。参考例2で合成した種々の触媒、および $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ (和光純薬製)の存在下で同様の反応を行った結果を表2に示す。フラーレンモノオキシドIIa、フラーレンジオキシドIIb、IIcから得られる1,3-ジオキサランの構造をそれぞれ以下に示す。

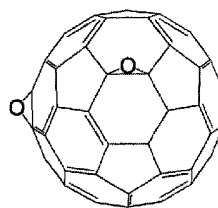
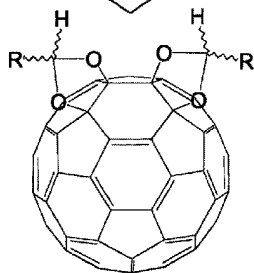
[化12]



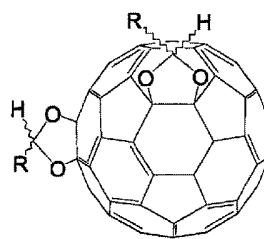
IIa



IIb



IIc



[0039] [表2]

表2 種々の触媒存在下ベンズアルデヒド誘導体とフラーレンオキシドの反応結果

フラーレンオキシド	R ₅	触媒	反応時間	ジオキソラン収率(%) ³⁾
IIa	n-C ₆ H ₁₃ O	Ia	4.5hr	88
IIb ¹⁾	H	Ia	3hr	92
IIc ¹⁾	H	Ia	3hr	76
IIc	C ₂ H ₅ O	Ic	3hr	73
IIc	n-C ₃ H ₇ O	Ic	3hr	82
IIc	n-C ₄ H ₉ O	Ic	3hr	73
IIc	n-C ₅ H ₁₁ O	Ic	5hr	61
IIa	n-C ₆ H ₁₃ O	Ie/BF ₃ ²⁾	45min	79
IIc	n-C ₆ H ₁₃ O	Ie/BF ₃ ²⁾	30min	66
IIa	n-C ₆ H ₁₃ O	BF ₃ ²⁾	3hr	44

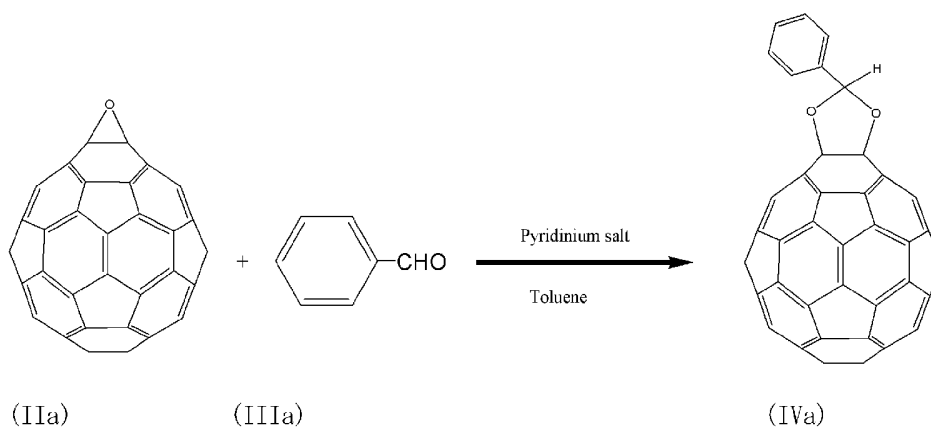
¹⁾ IIb、IIc は Cs 対称性を有するフラーレンジオキシドで互いに位置異性体である。

²⁾ BF₃Et₂O を一滴加えた。

³⁾ フラーレンジオキシド IIb または IIc を使用した場合は、フラーレンビス1, 3-ジオキソランの収率である。

[0040] [実施例2]

[化13]



10mlナスフラスコ中で、 2.21×10^{-3} M 濃度のフラーレンモノオキシド(IIa)トルエン溶液6mlにベンズアルデヒド(IIIa)300mg及び1.7mgのピリジニウム塩(Ia)を加えアルゴンガス

で10分間置換した後、75°Cで反応を行った。反応の進行はLC-MSで追跡した。1時間30分後に、クロマトグラフィーにより、(IIa)の消失が確認された。その後、反応溶液から減圧下トルエンを留去し、残渣をメタノールで洗浄したのち、シリカゲルクロマトグラフィーにより精製し、フラーレン1,3-ジオキソラン(IVa)10.7mgを得た(収率91%)。マスペクトル、FT-IR、¹³C-NMRにより化学構造の確認を行った。種々の触媒存在下で同様の反応を行った結果を表3に示す。

[0041] [表3]

表3 種々の触媒存在下フラーレン1,3-ジオキソラン(IVa)合成結果

触媒/添加量	反応条件		(IVa)、収率(%)
	温度, °C	時間, hr	
Ia/1.7mg	75	1.5	90
Ib/1.7mg	100	4.0	70
Ic/1.6mg	75	1.0	92
Ic/1.6mg	60	4.0	89
Id/1.6mg	75	1.0	No reaction
Id ¹⁾ /1.6mg	75	0.5	81
Ie/1.9mg	100	2.5	82
Ic-BS ²⁾ /1.0mg	100	1.0	No reaction
Ic-BS ^{2),1)} /1.0mg	75	0.5	80

¹⁾BF₃・etherate 1滴添加して反応。

²⁾Icのブロミド塩

[0042] [比較例]

実施例2と同様の反応を、触媒不存在下、75°Cで5時間行った。反応は進行せず、収率は0%であった。

[0043] 表2および表3の結果から、本発明の方法により、フラーレンオキシドとカルボニル化合物との簡便な反応により、フラーレン1,3-ジオキソランが得られることがわかる。特に、触媒としてピリジニウム塩を使用した場合に、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た。また、触媒としてピリジニウム塩を使用した方が反応が良好

に進行しない系に、少量のBF₃エーテレートを追加することにより、迅速かつ高収率でフラレン1,3-ジオキソランを得ることができた。

[0044] [実施例3]

アルデヒド誘導体に替えケトン類についても75°Cにてフラレンオキシド(IIa)と同様の反応を行い、相当するフラレン1,3-ジオキソランを合成した。その結果を表4に示す。

[0045] [表4]

表4 ケトン類とフラレンオキシドから1,3-ジオキソランの合成

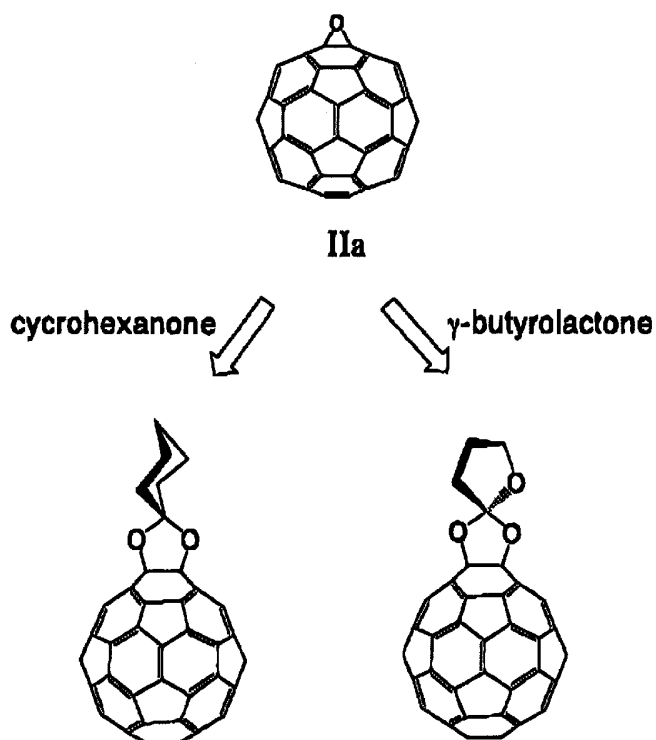
ケトン	II	触媒	反応時間	ジオキソラン収率(%)
アセトフェノン	IIa	Ia	3hr	45
アセトフェノン	IIa	Ic	30min	45
メチルエチルケトン	IIa	Ic	30min	44

[0046] 表4に示すように、カルボニル化合物としてケトンを使用しても、簡便にフラレン1,3-ジオキソランを得ることができた。

[0047] [実施例4]

10mlナスフラスコ中で、表5に記載の各種溶媒を用いた、 $2.21 \times 10^{-3} \text{M}$ 濃度のフラレンモノオキシド(IIa)溶液6mlに、ベンズアルデヒド、シクロヘキサノンまたは γ -ブチロラクトン300mgおよびBF₃Et₂O 1滴を加え、アルゴンガスで10分間置換した後、75°Cで反応を行った。反応の進行は、実施例1と同様の方法で追跡した。フラレンオキシドの消失が確認された後、反応溶液を7% KOH水溶液で3回洗浄し、溶媒を減圧下留去した後、残渣をメタノールで洗浄した。その後、シリカゲルクロマトグラフィーにより精製し、フラレン1,3-ジオキソランを得た。マススペクトル、紫外可視吸収スペクトル、FT-IR、¹H-NMR、¹³C-NMRにより化学構造の確認を行った。シクロヘキサノン、 γ -ブチロラクトンを用いて得られるフラレン1,3-ジオキソランの構造を以下に示す。各反応の収率を表5に示す。

[0048] [化14]



[0049] [表5]

表5 種々の反応溶媒中、 $\text{BF}_3\text{Et}_2\text{O}$ 触媒存在下でフラーレンオキシド IIa と各種カルボニル化合物から得られるジオキソランの収率

カルボニル化合物	反応溶媒	ジオキソラン収率(%)
ベンズアルデヒド	ベンゼン	90
	クロルベンゼン	78
	トルエン	45
	アニソール	35
	1,2,4-トリメチルベンゼン	30
シクロヘキサノン	ベンゼン	86
	トルエン	41
γ -ブチロラクトン	ベンゼン	75

[0050] 表5から、使用するカルボニル化合物に応じて反応溶媒を選択することにより、収率を向上させることができることがわかる。

産業上の利用可能性

[0051] 本発明の方法により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] 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] 前記触媒がルイス酸触媒である、請求項1に記載の方法。
- [3] 前記触媒がオニウム塩である、請求項2に記載の方法。
- [4] 前記オニウム塩がピリジニウム塩である、請求項3に記載の方法。
- [5] 前記カルボニル化合物が、アルデヒドである、請求項1～4のいずれか1項に記載の方法。
- [6] 前記カルボニル化合物が、ケトンである、請求項1～4のいずれか1項に記載の方法。
。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/009653

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl.⁷ C07D317/70, 493/04, 493/10//C07B61/00

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)

Int.Cl.⁷ C07D317/70, 493/04, 493/10//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 1996-2005

Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2005 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2005

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

Caplus (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.
Y	FOOTE, Christopher. S., Photophysical, photochemical, and chemical reactions of fullerenes and dihydrofullerene derivatives, NATO ASI Series, Series C: Mathematical and Physical Sciences, 1994, 443, 79 to 96	1-6
Y	ELEMES, Yiannis et al., Reaction of C60 with dimethyldioxirane to give an epoxide and a 1,3-dioxolane adduct, Angewandte Chemie, 1992, 104(3), 364 to 366	1-6

 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

16 August, 2005 (16.08.05)

Date of mailing of the international search report

06 September, 2005 (06.09.05)

Name and mailing address of the ISA/

Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/009653

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WANG, Guan-Wu et al., Reaction of sodium alkoxide with [60]fullerene: formation of a 1,3-dioxolane derivative and involvement of O ₂ in a nucleophilic addition reaction of C ₆₀ , Journal of the Chemical Society, Chemical Communications, 1995, (10), 1071 to 1072	1-6
Y	YOSHIDA, Masato et al., Reaction of C ₆₀ with diacyl peroxides containing perfluoroalkyl groups., The first example of electron transfer reaction via C ₆₀ ⁺ in solution, Tetrahedron Letters, 1993, 34(47), 7629 to 7632	1-6
Y	JP 2003-277373 A (The Institute of Physical and Chemical Research), 02 October, 2003 (02.10.03), Full text & EP 1471062 A1	1-6
Y	LEE, Sang Bong et al., N-Benzylpyridinium salts as new useful catalysts for transformation of epoxides to cyclic acetals, ortho esters, and ortho carbonates, Chemistry Letters, 1990, (11), 2019 to 2022	1-6
Y	TOROK, Daniel S. et al., 1,3-Dioxolane formation via Lewis acid-catalyzed reaction of ketones with oxiranes, Journal of Organic Chemistry, 1993, 58(25), 7274 to 7276	1-6
Y	BLACKETT, B.N. et al., Mechanism of 1,3-dioxolane formation from the boron trifluoride-catalyzed reaction of epoxides with carbonyl compounds, Tetrahedron, 1970, 26(5), 1311 to 1313	1-6
P,X	SHIGEMITSU, Yasuo et al., Efficient acetalization of epoxy rings on a fullerene cage, Chemistry Letters, 2004 December, 33(12), 1604 to 1605	1-5

Table 3 of the description shows that the reaction does not proceed when a bromide salt which is not an onium salt is used as the catalyst. It also shows that the reaction does not proceed when Id is used without combination with BF₃ although Id is an onium salt.

Consequently, it is hard for a person skilled in the art to clearly understand what method using what catalyst is included within the scope of invention of the production methods of claims 1-6 wherein the catalyst to be used is not specifically defined. The present invention therefore is not clear. Furthermore, since the description only discloses the cases where a specific Lewis acid catalyst is used, it is not considered that the present invention is sufficiently disclosed or fully supported by the description.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))
 Int.Cl.7 C07D317/70, 493/04, 493/10 // C07B61/00

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.7 C07D317/70, 493/04, 493/10 // 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	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2005年
日本国実用新案登録公報	1996-2005年
日本国登録実用新案公報	1994-2005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
Y	FOOTE, Christopher. S., Photophysical, photochemical, and chemical reactions of fullerenes and dihydrofullerene derivatives, NATO ASI Series, Series C: Mathematical and Physical Sciences, 1994, 443, 79-96	1-6
Y	ELEMES, Yiannis et al., Reaction of C60 with dimethyldioxirane to give an epoxide and a 1,3-dioxolane adduct, Angewandte Chemie, 1992, 104(3), 364-366	1-6

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	「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
「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	「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
「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)	「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
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献	「&」 同一パテントファミリー文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願	

国際調査を完了した日 16.08.2005	国際調査報告の発送日 06.9.2005
--------------------------	-------------------------

国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/JP) 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) 淵野 留香 電話番号 03-3581-1101 内線 3492	4P	9048
--	--	----	------

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	WANG, Guan-Wu et al., Reaction of sodium alkoxide with [60]fullerene: formation of a 1,3-dioxolane derivative and involvement of O ₂ in a nucleophilic addition reaction of C ₆₀ , Journal of the Chemical Society, Chemical Communications, 1995, (10), 1071-1072	1-6
Y	YOSHIDA, Masato et al., Reaction of C ₆₀ with diacyl peroxides containing perfluoroalkyl groups. The first example of electron transfer reaction via C ₆₀ ⁺ in solution, Tetrahedron Letters, 1993, 34(47), 7629-7632	1-6
Y	JP 2003-277373 A (理化学研究所) 2003.10.02, 全文 & EP 1471062 A1	1-6
Y	LEE, Sang Bong et al., N-Benzylpyridinium salts as new useful catalysts for transformation of epoxides to cyclic acetals, ortho esters, and ortho carbonates, Chemistry Letters, 1990, (11), 2019-2022	1-6
Y	TOROK, Daniel S. et al., 1,3-Dioxolane formation via Lewis acid-catalyzed reaction of ketones with oxiranes, Journal of Organic Chemistry, 1993, 58(25), 7274-7276	1-6
Y	BLACKETT, B. N. et al., Mechanism of 1,3-dioxolane formation from the boron trifluoride-catalyzed reaction of epoxides with carbonyl compounds, Tetrahedron, 1970, 26(5), 1311-1313	1-6
P, X	SHIGEMITSU, Yasuo et al., Efficient acetalization of epoxy rings on a fullerene cage, Chemistry Letters, 2004 Dec, 33(12), 1604-1605	1-5

本明細書の表3の記載のよれば、触媒としてオニウム塩でないプロミド塩を採用する場合には、反応が進行しないことが示され、また、オニウム塩であってもI dを使用する場合には、BF₃を併用しないと反応が進行しないことが示されている。

してみると、触媒についての具体的な特定のない請求の範囲1-6の製造方法の発明の範囲として、どのような触媒を使用する方法が含まれるのかを当業者が明確に理解できず、発明が不明確となっている。また、明細書に特定のルイス酸触媒を使用する場合についてしか開示がない点で本発明が明細書に十分に開示され、また裏付けられているとはいえない。