

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5062711号
(P5062711)

(45) 発行日 平成24年10月31日 (2012.10.31)

(24) 登録日 平成24年8月17日 (2012.8.17)

(51) Int. Cl.

F I

C O 7 D 213/06 (2006.01)

C O 7 D 213/06 C S P

C O 8 G 61/12 (2006.01)

C O 8 G 61/12

C O 7 D 213/61 (2006.01)

C O 7 D 213/61

請求項の数 10 (全 23 頁)

(21) 出願番号 特願2005-308290 (P2005-308290)
 (22) 出願日 平成17年10月24日 (2005.10.24)
 (65) 公開番号 特開2007-112769 (P2007-112769A)
 (43) 公開日 平成19年5月10日 (2007.5.10)
 審査請求日 平成20年10月17日 (2008.10.17)

特許法第30条第1項適用 平成17年5月10日 社
 団法人高分子学会発行の「高分子学会予稿集 54巻1
 号」に発表

前置審査

(73) 特許権者 301023238
 独立行政法人物質・材料研究機構
 茨城県つくば市千現一丁目2番地1
 (72) 発明者 樋口 昌芳
 茨城県つくば市千現一丁目2番1号 独立
 行政法人物質・材料研究機構内
 (72) 発明者 大塚 雄紀
 茨城県つくば市千現一丁目2番1号 独立
 行政法人物質・材料研究機構内
 (72) 発明者 クルス ディルク ジー
 茨城県つくば市千現一丁目2番1号 独立
 行政法人物質・材料研究機構内

審査官 瀬下 浩一

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ターピリジン型モノマー、ビスターピリジン型モノマー、および、その製造方法

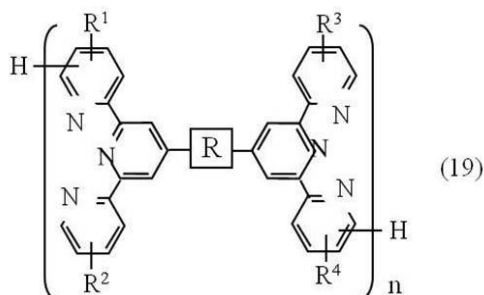
(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

有機高分子に金属原子Mが配位しており、

前記有機高分子は、式(19)で示され、ここで、Rは、少なくとも1つのベンゼン環を含むスペーサであり、R¹、R²、R³およびR⁴は、同一または異なる、水素原子、アリール基またはアルキル基であり、nは2以上の整数であり、

【化1】



10

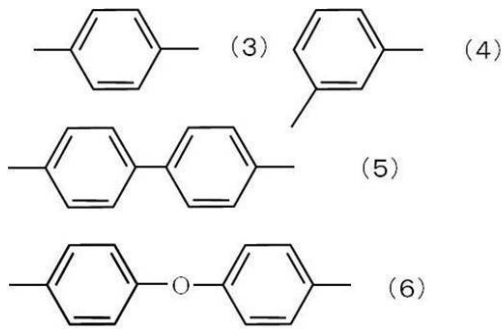
前記有機高分子の主鎖であるターピリジルのそれぞれが前記金属原子Mを包括している、有機高分子-金属複合材料。

【請求項2】

前記スペーサは、

20

【化 2】



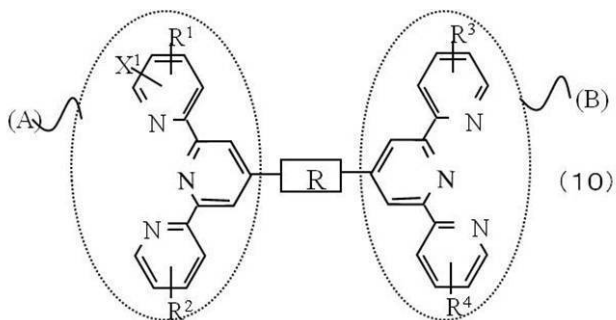
10

式(3)～式(6)からなる群から選択される、請求項1に記載の有機高分子-金属複合材料。

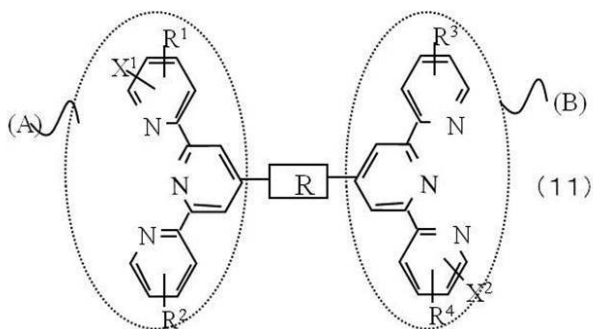
【請求項3】

前記有機高分子は、式(10)～(13)のいずれかのピスターピリジン型モノマーの縮合によって得られ、

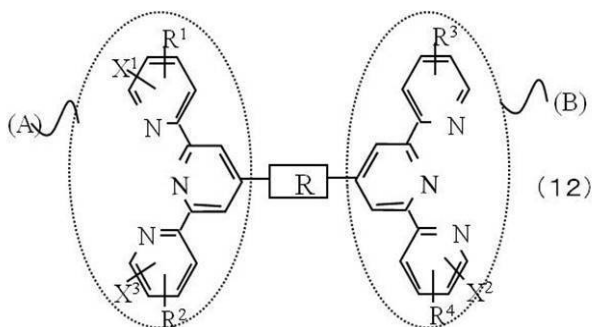
【化 3】



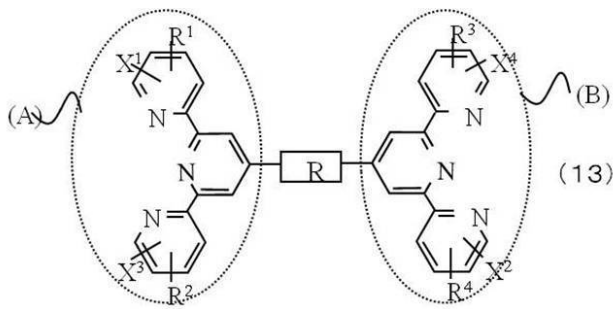
20



30



40



ここで、 X^1 、 X^2 、 X^3 および X^4 は、同一または異なるハロゲン元素である、請求項 10
1 に記載の有機高分子 - 金属複合材料。

【請求項 4】

前記 X^1 、 X^2 、 X^3 および X^4 は、それぞれ、末端ピリジンの窒素原子に隣接して位置する、請求項 3 に記載の有機高分子 - 金属複合材料。

【請求項 5】

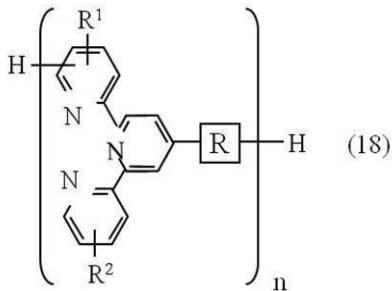
前記 X^1 、 X^2 、 X^3 および X^4 は、臭素である、請求項 3 に記載の有機高分子 - 金属複合材料。

【請求項 6】

有機高分子に金属原子 M が配位しており、

前記有機高分子は、式 (18) で示され、ここで、R は、少なくとも 1 つのベンゼン環を含むスペーサであり、 R^1 および R^2 は、同一または異なる、水素原子、アリール基またはアルキル基であり、n は 2 以上の整数であり、
20

【化 4】



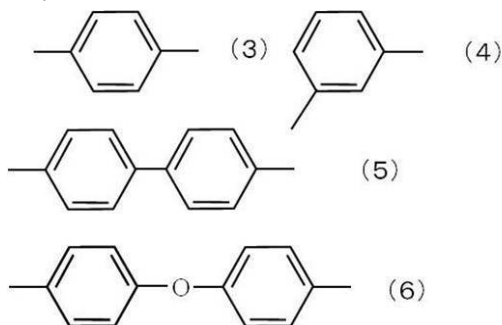
30

前記有機高分子の主鎖であるターピリジル基のそれぞれが前記金属原子 M を包括している、有機高分子 - 金属複合材料。

【請求項 7】

前記スペーサは、

【化 5】



40

式 (3) ~ 式 (6) からなる群から選択される、請求項 6 に記載の有機高分子 - 金属複合材料。

【請求項 8】

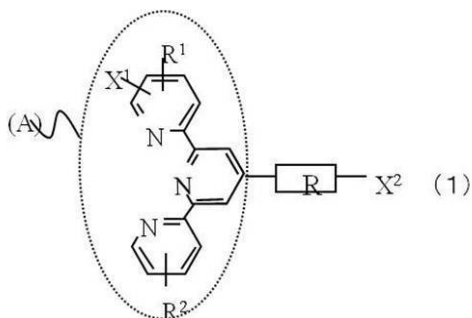
50

前記スペーサは、前記式(3)または(4)のアリール基である、請求項7に記載の有機高分子-金属複合材料。

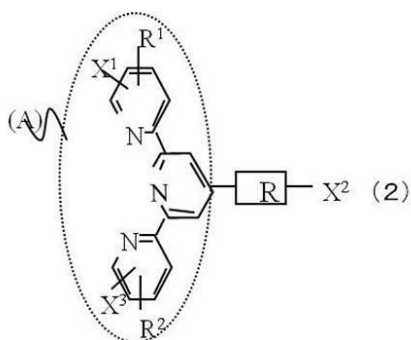
【請求項9】

前記有機高分子は、式(1)または(2)のいずれかのターピリジン型モノマーの縮合によって得られ、

【化6】



10



20

ここで、 X^1 、 X^2 および X^3 は、同一または異なるハロゲン元素である、請求項6に記載の有機高分子-金属複合材料。

【請求項10】

前記 X^1 、 X^2 および X^3 は、それぞれ、末端ピリジンの窒素原子に隣接して位置する、請求項9に記載の有機高分子-金属複合材料。

30

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、ターピリジン型モノマー、ビスターピリジン型モノマーおよびこれらの製造方法に関する。より詳細には、本発明は、金属に対して強い配位性能を有するターピリジン型モノマー、ビスターピリジン型モノマーおよびこれらの製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

近年、新たな特性を有する機能性材料の研究が盛んに行われている。有機高分子と金属とを組み合わせることによって、これらの特性を利用した光、電子、磁気、触媒機能の発現が期待されている。このような有機高分子-金属複合材料は、発光素子、エネルギー変換材料、薬剤輸送、センサ、高機能触媒、太陽電池等に応用可能である。

40

【0003】

有機高分子は、ソフトマテリアルと呼ばれており、極めて自由度の高いスパゲッティ状分子構造を有する。有機高分子は、また、分子量分布を有するので、単純に金属と複合化させても、統計的な混合物を与えるに過ぎない。そのため上記のような機能を発現させた有機高分子-金属複合材料を得るための有機高分子として、金属と配位可能な配位子ポリマーが必要である。このような配位性ポリマーとして、ビピリジル誘導体を用いた技術がある(例えば、特許文献1を参照。)。

50

【 0 0 0 4 】

【特許文献 1】特開 2 0 0 5 - 2 0 0 3 8 4 号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【 0 0 0 5 】

特許文献 1 に記載の有機高分子 - 金属複合材料は、金属原子を介してポリマーを形成してなる。そのため、金属原子の価数の変化、酸等の環境の変化によって、金属原子とピリジル誘導体との間の結合力が低下し、ポリマーが分解し得る。したがって、金属原子とより強固に配位可能な配位子ポリマーが望ましい。

【 0 0 0 6 】

10

また、特許文献 1 に記載の有機高分子 - 金属複合材料とは異なり、ポリマーの主鎖が金属原子を包括できれば、ポリマーの強度を向上させることができるだけでなく、金属原子とポリマーとのさらなる相互作用も期待できる。

したがって、本発明の目的は、金属とより強固に配位可能なポリマーを合成するに好ましいターピリジン型モノマー、および、その製造方法を提供することである。

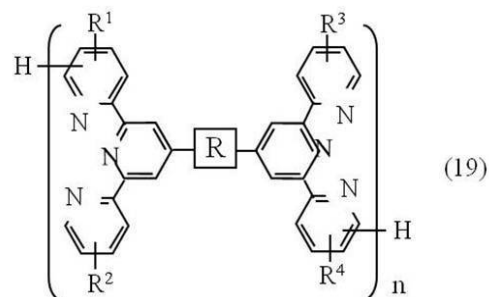
【課題を解決するための手段】

【 0 0 2 1 】

本発明による、有機高分子 - 金属複合材料は、有機高分子に金属原子 M が配位しており、前記有機高分子は、式 (1 9) で示され、ここで、R は、少なくとも 1 つのベンゼン環を含むスペーサであり、R¹、R²、R³ および R⁴ は、同一または異なる、水素原子、

20

【化 1 9 】

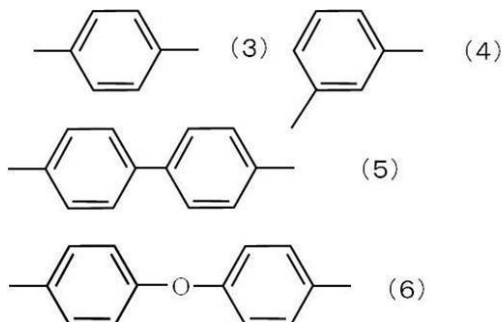


30

前記有機高分子の主鎖であるターピリジル基のそれぞれが前記金属原子 M を包括しており、これにより上記目的を達成する。

前記スペーサは、

【化 2 0 】

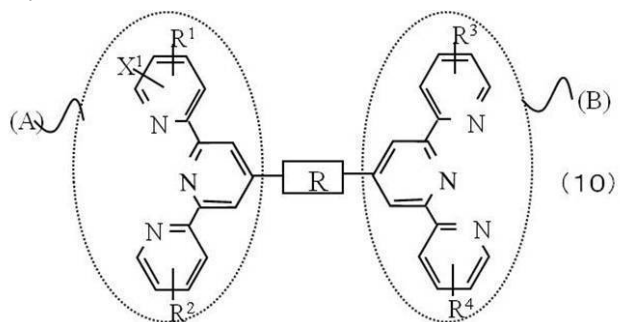


40

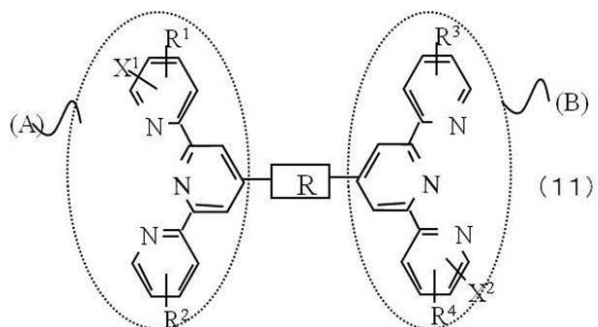
式 (3) ~ 式 (6) からなる群から選択されてもよい。

前記有機高分子は、式 (1 0) ~ (1 3) のいずれかのビスターピリジン型モノマーの縮合によって得られ、

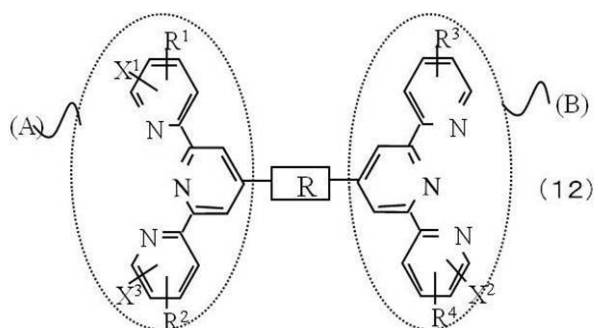
【化 2 1】



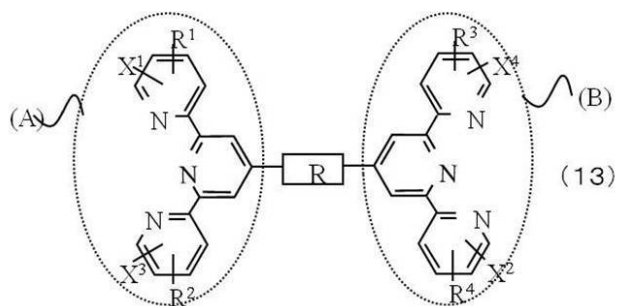
10



20



30



40

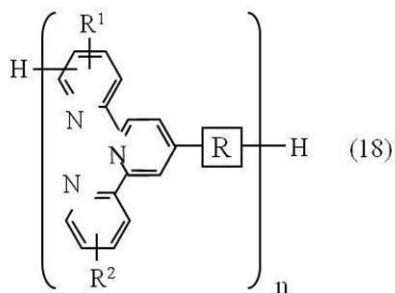
ここで、 X^1 、 X^2 、 X^3 および X^4 は、同一または異なるハロゲン元素であってもよい。

前記 X^1 、 X^2 、 X^3 および X^4 は、それぞれ、末端ピリジンの窒素原子に隣接して位置してもよい。

前記 X^1 、 X^2 、 X^3 および X^4 は、臭素であってもよい。

本発明による、有機高分子 - 金属複合材料は、有機高分子に金属原子Mが配位しており、前記有機高分子は、式(18)で示され、ここで、Rは、少なくとも1つのベンゼン環を含むスペーサであり、 R^1 および R^2 は、同一または異なる、水素原子、アリール基またはアルキル基であり、nは2以上の整数であり、

【化 2 2】

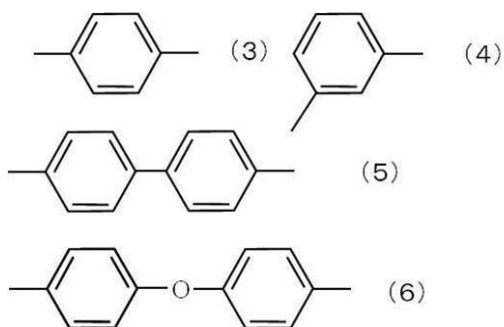


10

前記有機高分子の主鎖であるターピリジル基のそれぞれが前記金属原子Mを包括しており、これにより上記目的を達成する。

前記スペーサは、

【化 2 3】



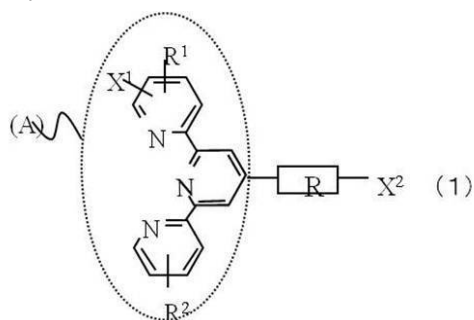
20

式(3)～式(6)からなる群から選択されてもよい。

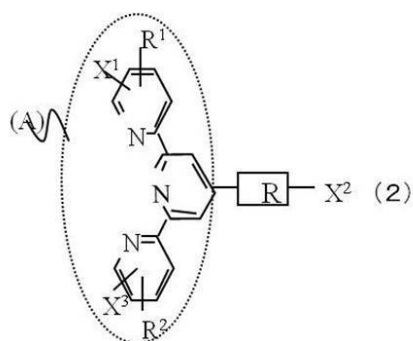
前記スペーサは、前記式(3)または(4)のアリール基であってもよい。

前記有機高分子は、式(1)または(2)のいずれかのターピリジン型モノマーの縮合によって得られ、

【化 2 4】



30



40

ここで、 X^1 、 X^2 および X^3 は、同一または異なるハロゲン元素であってもよい。

50

前記 X^1 、 X^2 および X^3 は、それぞれ、末端ピリジンの窒素原子に隣接して位置してもよい。

【発明の効果】

【0044】

本発明によるターピリジン型モノマーは、ハロゲン元素 X^1 および X^2 を式 (1) に示される位置に有する。このようなハロゲン元素は他の置換基への置換も容易である。これによって種々の置換基を有する誘導体の合成が可能となる。このようなモノマーは、容易に縮合され、その結果、従来得られなかった、金属に対して高配位能を有するポリマーが得られ得る。

10

【発明を実施するための最良の形態】

【0045】

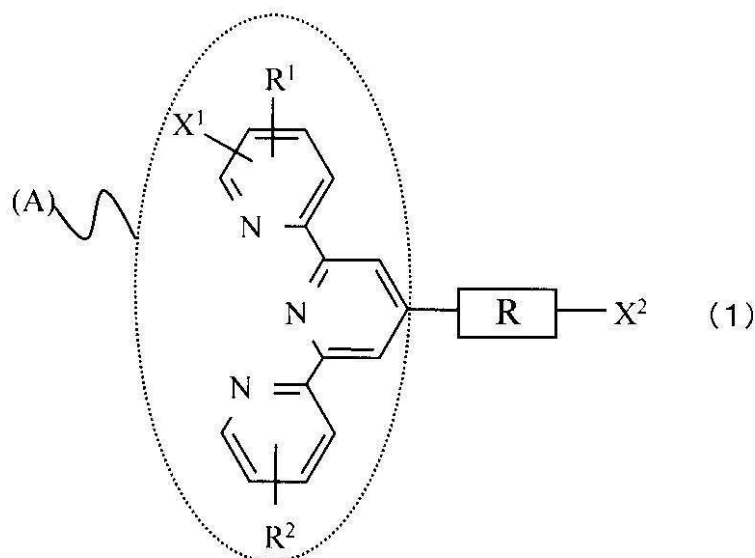
以下、本発明の実施の形態を説明する。

【0046】

(実施の形態1)

本発明によるターピリジン型モノマーは、式 (1) に示される。

【化27】



20

30

【0047】

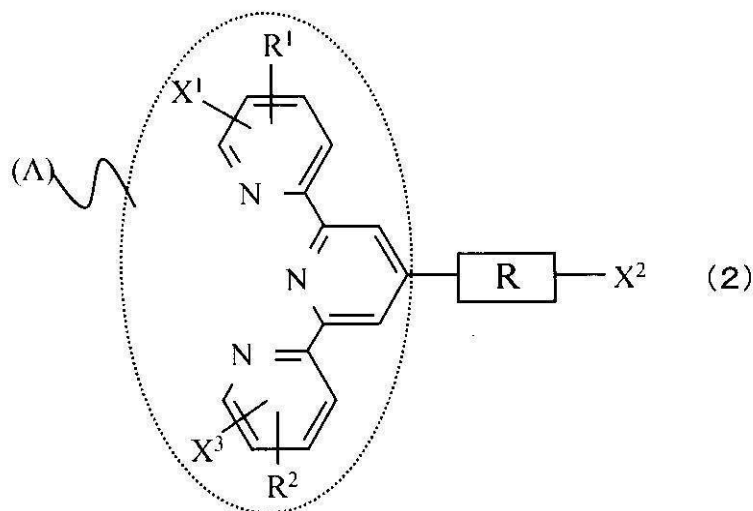
ここで、 X^1 および X^2 は、同一または異なるハロゲン元素であり、好ましくは、臭素、塩素、ヨウ素であり、もっとも好ましくは臭素である。これは、臭素がもっとも反応性が高いためである。また、 X^1 は、末端ピリジンの任意の位置に位置し得るが、好ましくは、末端ピリジンの窒素原子に隣接して位置し得る。これによって、 X^1 と X^2 とが、水平方向に配列した状態となるので、ターピリジン型モノマーを縮合した際に直線状のポリマーを得ることができる。

40

【0048】

本発明のターピリジン型モノマーは、さらに式 (2) で示されるさらなるハロゲン元素 X^3 を含んでもよい。ここでも X^3 は、 X^1 および / または X^2 と同一または異なるハロゲン元素であり、末端ピリジンの任意の位置に位置し得るが、好ましくは、上述と同様の理由により末端ピリジンの窒素原子に隣接して位置し得る。

【化 28】



10

【0049】

Rは、ターピリジル置換基(A)とX²とを結合する少なくとも1つのベンゼン環を含むスペーサである。

20

【0050】

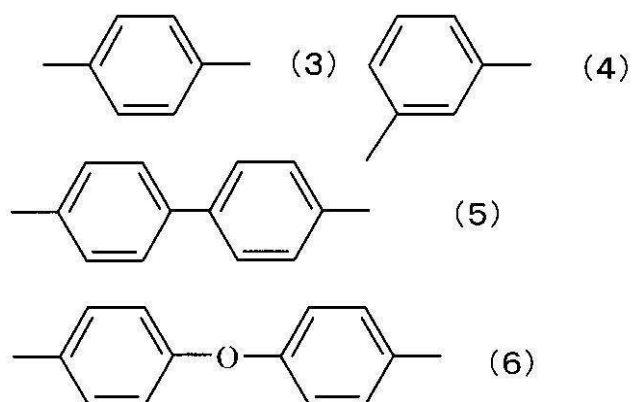
スペーサは、例えば、任意のアルキル基、アリール基であり得る。

【0051】

スペーサは、好ましくは、式(3)～式(6)からなる群から選択される。これらは、分解点(融点)が高いため、得られるターピリジン型モノマーの温度耐性を向上させることができる。また、いずれも共役系アリール基であるため、電子の受け渡しが容易である。このようなアリール基を用いたターピリジン型モノマーは、電子材料として有利である。また、これらアリール基は、アルキル基に比べて骨格形状が明瞭であるため、ターピリジン型モノマーの方向性を制御することができ、材料設計に有利であり得る。

【化 29】

30



40

【0052】

R¹およびR²は、同一または異なる、水素原子、アリール基またはアルキル基であり、例えば、メチル基、エチル基、n-ブチル基、t-ブチル基、フェニル基、トルイル基があるが、これらに限定されない。また、これらアリール基またはアルキル基は、さらに置換基を有していてもよい。このような置換基は、例えば、メチル基、エチル基、ヘキシル基等のアルキル基、メトキシ基、ブトキシ基等のアルコキシ基、および、塩素、臭素等の

50

ハロゲン基がある。

【 0 0 5 3 】

式 (1) に示されるターピリジン型モノマーにおいて、従来、ターピリジル基自身への金属原子の配位を阻害するため、ターピリジル基に X^1 または X^3 で示されるハロゲン元素または置換基を設ける発想はなかった。当然のことながら、従来のターピリジル基を用いて、実施の形態 3 で後述するような金属原子を包括するポリマーを得ることは想到し得なかったのを理解されたい。

【 0 0 5 4 】

次に、式 (1) に示されるターピリジン型モノマーの製造方法を説明する。

【 0 0 5 5 】

図 1 は、ターピリジン型モノマーの製造工程を示す図である。

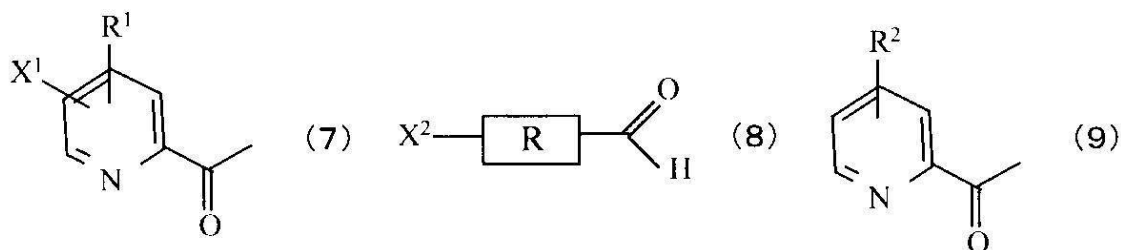
工程ごとに説明する。

工程 S 1 1 0 : 式 (7) で示される 2 - アセチルピリジン誘導体とヨウ素とをピリジン中で還流させる。これによってピリミジウム塩が得られる。

工程 S 1 2 0 : 式 (8) で示されるアリールアルデヒド誘導体と、式 (9) で示される 2 - アセチルピリジン誘導体とをアルカリ溶液中で反応させる。アルカリ溶液は、2 - アセチルピリジン誘導体をエノール化し得る。反応は、室温にて少なくとも 2 4 時間以上攪拌すればよい。

工程 S 1 3 0 : 工程 S 1 1 0 および工程 S 1 2 0 で得られた反応物を酢酸アンモニアおよびメタノール中で還流させる。ここで、酢酸アンモニアは反応剤として機能し、メタノールは溶媒である。

【 化 3 0 】



【 0 0 5 6 】

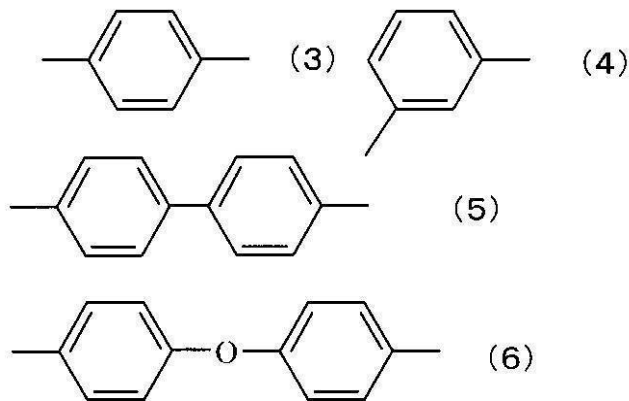
ここで、 X^1 および X^2 は、同一または異なるハロゲン元素であり、好ましくは、臭素、塩素、ヨウ素であり、もっとも好ましくは臭素である。また、 X^1 は、末端ピリジンの任意の位置に位置し得るが、好ましくは、窒素原子に隣接して位置し得る。これによって、工程 S 1 3 0 で得られる最終生成物において、 X^1 と X^2 とが、水平方向に配列した状態となる。

【 0 0 5 7 】

式 (9) に示される 2 - アセチルピリジン誘導体は、さらに、ハロゲン元素 X^3 を含んでもよい。ここでも X^3 は、 X^1 および X^2 と同一または異なるハロゲン元素であり、末端ピリジンの任意の位置に位置し得るが、好ましくは、窒素原子に隣接して位置し得る。これによって、工程 S 1 3 0 で得られる最終生成物において、 X^1 および X^3 と X^2 とが、水平方向に配列した状態となる。

R は、アルデヒドと X^2 とを結合する少なくとも 1 つのベンゼン環を含むスペーサである。スペーサは、式 (3) ~ 式 (6) からなる群から選択される。

【化 3 1】



10

【 0 0 5 8 】

R^1 および R^2 は、同一または異なる、水素原子、アリール基またはアルキル基であり、例えば、メチル基、エチル基、 n -ブチル基、 t -ブチル基、フェニル基、トリイル基があるが、これらに限定されない。また、これらアリール基またはアルキル基は、さらに置換基を有していてもよい。このような置換基は、例えば、メチル基、エチル基、ヘキシル基等のアルキル基、メトキシ基、ブトキシ基等のアルコキシ基、および、塩素、臭素等のハロゲン基がある。

20

【 0 0 5 9 】

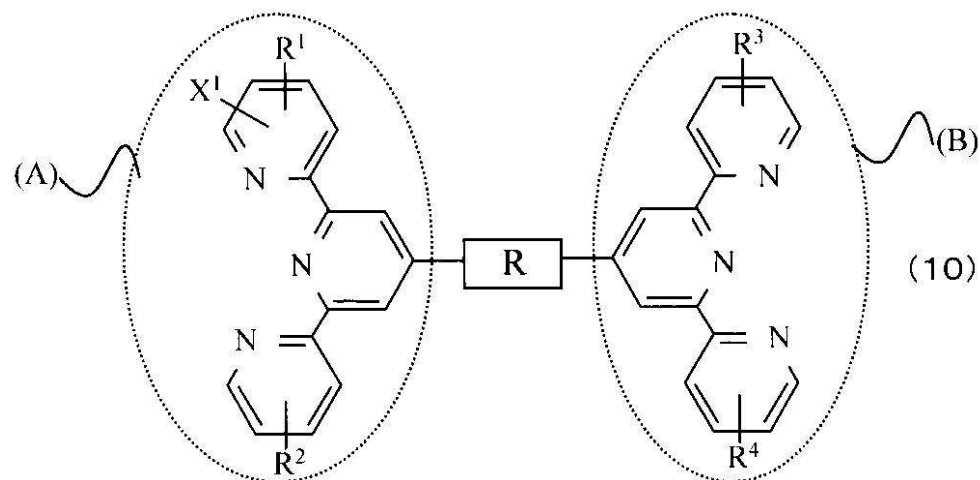
本発明によるターピリジン型モノマーは、ターピリジル基にハロゲン元素を有しているため、金属原子を介した配位性ポリマーだけでなく、金属原子を主鎖に包括可能なポリマーを合成するに好ましい。

【 0 0 6 0 】

(実施の形態 2)

本発明によるビスターピリジン型モノマーは、式(10)に示される。

【化 3 2】



30

40

【 0 0 6 1 】

ビスターピリジン型モノマーは、第1のターピリジル置換基(A)と、第2のターピリジル置換基(B)と、第1のターピリジル置換基(A)と第2のターピリジル置換基(B)とを結合するスペーサ R とを含む。

第1のターピリジル置換基(A)における X^1 は、実施の形態1と同様に、ハロゲン元

50

素であり、好ましくは、臭素、塩素、ヨウ素であり、もっとも好ましくは臭素である。これは、実施の形態 1 と同様に反応性が高いためである。また、 X^1 は、末端ピリジンの任意の位置に位置し得るが、好ましくは、末端ピリジンの窒素原子に隣接して位置し得る。

【 0 0 6 2 】

R^1 、 R^2 、 R^3 および R^4 は、すべて同一、すべて異なる、または、一部同一の水素原子、アリール基またはアルキル基であり、例えば、メチル基、エチル基、 n -ブチル基、 t -ブチル基、フェニル基、トルイル基があるが、これらに限定されない。また、これらアリール基またはアルキル基は、さらに置換基を有していてもよい。このような置換基は、例えば、メチル基、エチル基、ヘキシル基等のアルキル基、メトキシ基、ブトキシ基等のアルコキシ基、および、塩素、臭素等のハロゲン基がある。

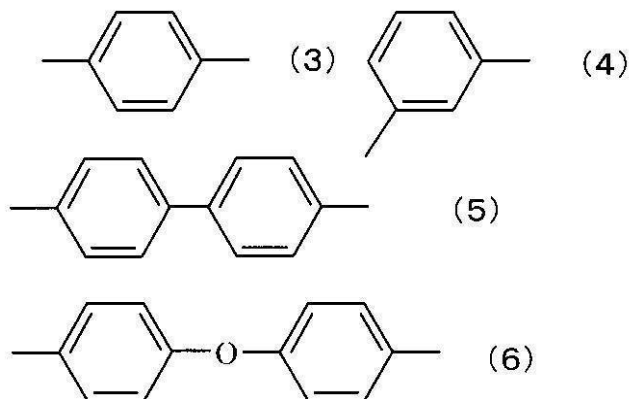
10

【 0 0 6 3 】

スペーサ R は、少なくとも 1 つのベンゼン環を含み、例えば、アリール基またはアルキル基であり得る。スペーサ R は、好ましくは、式 (3) ~ (6) からなる群から選択される。これは、実施の形態 1 と同様に、これらは、分解点 (融点) が高いため、得られるターピリジン型モノマーの温度耐性を向上させることができる。また、いずれも共役系アリール基であるため、電子の受け渡しが容易である。このようなアリール基を用いたターピリジン型モノマーは、電子材料として有利である。また、これらアリール基は、アルキル基に比べて骨格形状が明瞭であるため、ターピリジン型モノマーの方向性を制御することができ、材料設計に有利であり得る。

【 化 3 3 】

20

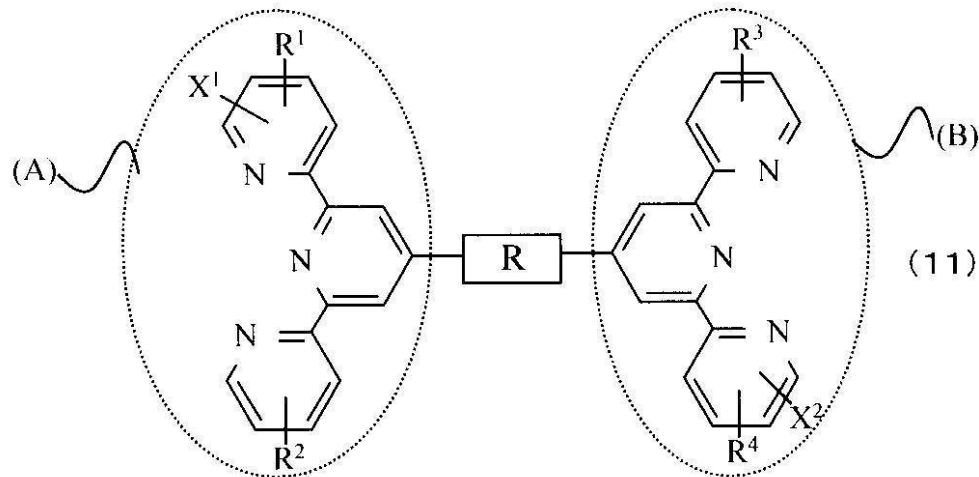


30

【 0 0 6 4 】

式 (1 0) に示されるビスターピリジン型モノマーの第 2 のターピリジル置換基 (B) は、式 (1 1) に示されるようにさらなるハロゲン元素 X^2 を含む。

【化 3 4】



10

【 0 0 6 5】

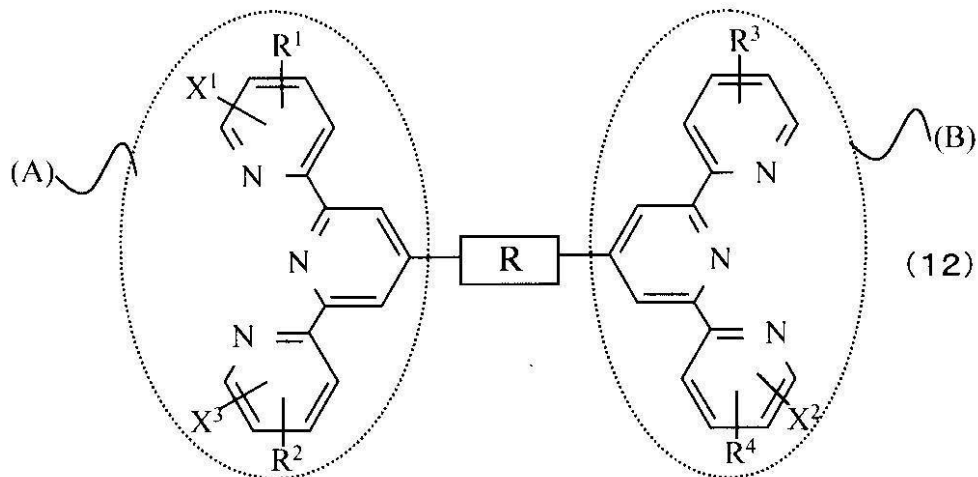
さらなるハロゲン元素 X^2 は、臭素、塩素、ヨウ素であり、もっとも好ましくは臭素であり、 X^1 と同一であってもよいし、異なってもよい。 X^2 は、末端ピリジンの任意の位置に位置し得るが、好ましくは、窒素原子に隣接して位置し得る。これにより、ビスターピリジル型モノマーが縮合すると、直鎖状のポリマーが得られる。

20

【 0 0 6 6】

式 (11) に示されるビスターピリジン型モノマーの第 1 のターピリジル置換基 (A) は、式 (12) に示されるようにさらなるハロゲン元素 X^3 を含む。

【化 3 5】



30

【 0 0 6 7】

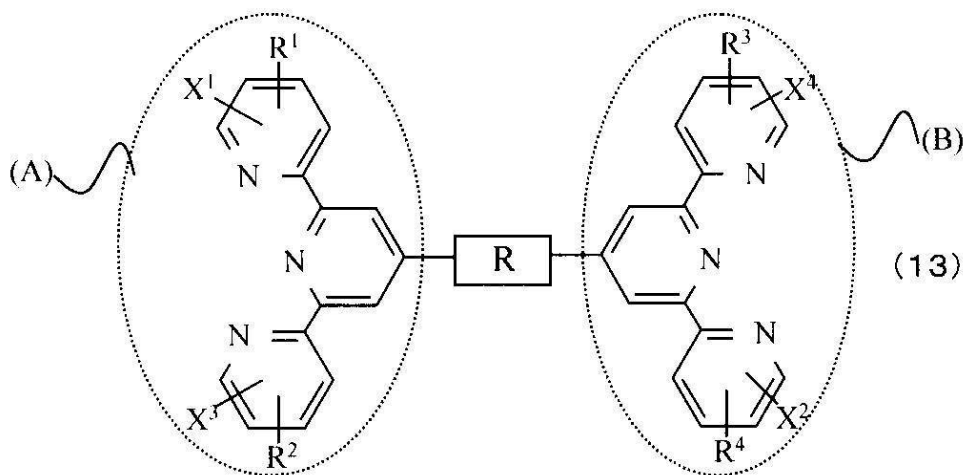
さらなるハロゲン元素 X^3 は、臭素、塩素、ヨウ素であり、もっとも好ましくは臭素であり、 X^1 および/または X^2 と同一であってもよいし、異なってもよい。 X^3 は、末端ピリジンの任意の位置に位置し得るが、好ましくは、窒素原子に隣接して位置し得る。これにより、ビスターピリジル型モノマーが縮合すると、直鎖状のポリマーが得られる。

【 0 0 6 8】

式 (12) に示されるビスターピリジン型モノマーの第 2 のターピリジル置換基 (B) は、式 (13) に示されるようにさらなるハロゲン元素 X^4 を含む。

40

【化 3 6】



10

【 0 0 6 9 】

さらなるハロゲン元素 X^4 は、臭素、塩素、ヨウ素であり、もっとも好ましくは臭素であり、 X^1 、 X^2 および / または X^3 と同一であってもよいし、異なってもよい。 X^4 は、末端ピリジンの任意の位置に位置し得るが、好ましくは、窒素原子に隣接して位置し得る。これにより、ビスターピリジル型モノマーが縮合すると、直鎖状のポリマーが得られる。

20

【 0 0 7 0 】

実施の形態 1 と同様に、式 (10) ~ (13) に示されるビスターピリジン型モノマーにおいても、ターピリジル基自身への金属原子の配位を阻害する $X^1 \sim X^4$ で示されるハロゲン元素または置換基を設ける発想はなかった。当然のことながら、実施の形態 3 で後述するような金属原子を包括するポリマーを得ることは想到し得なかった。実施の形態 2 によるビスターピリジン型モノマーは、実施の形態 1 の式 (1) に示されるターピリジン型モノマーと比べて、ターピリジル基が 2 つあるため、より多くの金属原子を包括できる。その結果、より大きな金属原子とポリマーとの相互作用が期待され、新規デバイスへ応用され得る。

30

【 0 0 7 1 】

次に、式 (10) に示されるビスターピリジン型モノマーの製造方法を説明する。

【 0 0 7 2 】

図 2 は、ビスターピリジン型モノマーの製造工程を示す図である。

工程ごとに説明する。

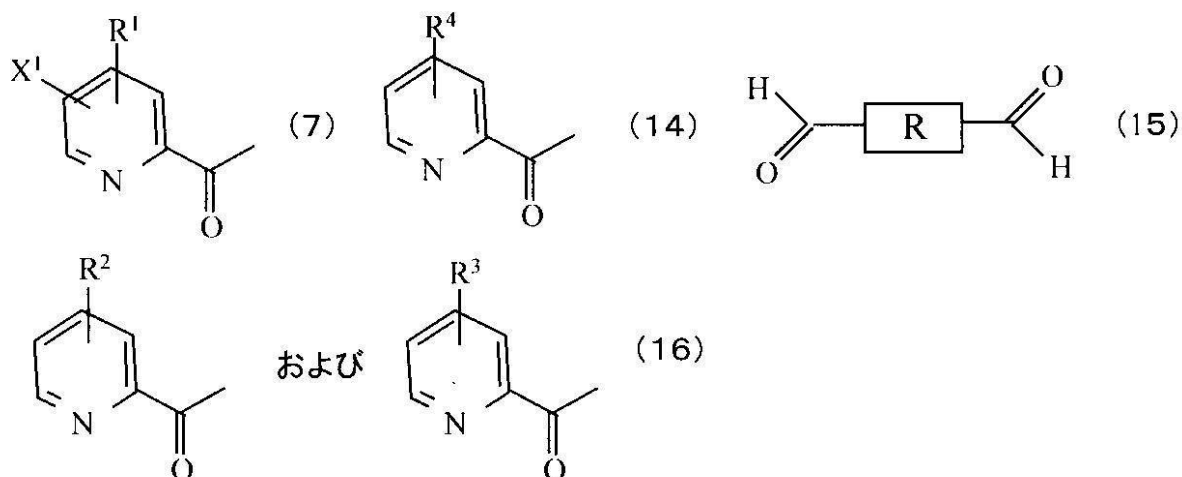
工程 S 2 1 0 : 式 (7) で示される 2 - アセチルピリジン誘導体と、式 (14) で示される 2 - アセチルピリジン誘導体とをヨウ素およびピリジン中で還流させる。これによって生成物 2 1 0 および生成物 2 2 0 が得られる。生成物 2 1 0 および 2 2 0 は、いずれも、ピリミジウム塩である。

40

工程 S 2 2 0 : 式 (15) で示されるアリアルジアルデヒド誘導体と、式 (16) で示される群から少なくとも 1 つ選択される 2 - アセチルピリジン誘導体とをアルカリ溶液中で反応させる。アルカリ溶液は、2 - アセチルピリジン誘導体をエノール化し得る。反応は、室温にて少なくとも 24 時間攪拌すればよい。2 - アセチルピリジン誘導体は、アリアルジアルデヒド誘導体に対して 2 当量となるように選択される。これによって生成物 2 3 0、生成物 2 4 0 または生成物 2 5 0 のいずれかが得られる。

工程 S 2 3 0 : 工程 S 2 1 0 および工程 S 2 2 0 で得られた反応物を酢酸アンモニアおよびメタノール中で還流させる。ここで、生成物 2 1 0 および生成物 2 2 0 は、生成物 2 3 0 ~ 2 5 0 のいずれかと反応し、ビスターピリジン型モノマー 2 0 0 を得る。

【化 3 7】



10

【 0 0 7 3 】

ここで、 X^1 は、ハロゲン元素であり、好ましくは、臭素、塩素、ヨウ素であり、もっとも好ましくは臭素である。また、 X^1 は、末端ピリジンの任意の位置に位置し得るが、好ましくは、窒素原子に隣接して位置し得る。

【 0 0 7 4 】

また、式(14)における2-アセチルピリジン誘導体は、さらなるハロゲン元素 X^2 を含んでもよい。ここで、ハロゲン元素 X^2 は、 X^1 と同一であってもよいし、異なってもよいが、好ましくは、臭素である。 X^2 は、末端ピリジンの任意の位置に位置し得るが、好ましくは、窒素原子に隣接して位置し得る。これによって、工程230で得られる最終生成物200において、 X^1 と X^2 とが、水平方向に配列した状態となる。

20

【 0 0 7 5 】

同様に、式(16)における2-アセチルピリジン誘導体は、それぞれ、式(17)で示されるさらなるハロゲン元素 X^3 および/または X^4 を含んでもよい。ハロゲン元素 X^1 、 X^2 、 X^3 および X^4 は、すべて同一、すべて異なるまたは一部同一のいずれでもよいが、好ましくは、臭素である。また、ハロゲン元素 X^3 および X^4 は、ピリジンの任意の位置に位置し得るが、好ましくは、窒素原子に隣接して位置し得る。これによって、最終生成物200において、すべてのハロゲン元素が水平方向に配列した状態となる。

30

【 0 0 7 6 】

本発明によるビスターピリジン型モノマーは、2つのターピリジル基のうち少なくとも1つにハロゲン元素を有しているので、金属原子を介した配位性ポリマーだけでなく、金属原子を主鎖に包括可能なポリマーを合成可能である。

【 0 0 7 7 】

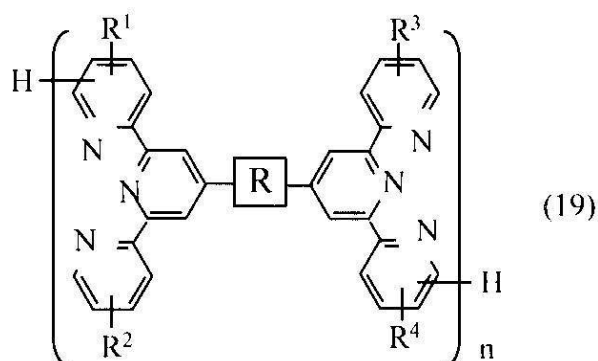
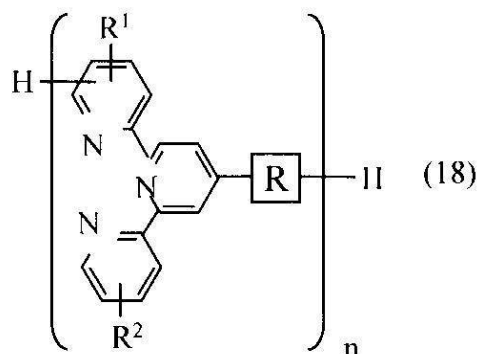
(実施の形態3)

実施の形態1または実施の形態2で得られたモノマーの応用例を示す。

実施の形態1で得られたモノマーから、例えば、式(18)で示されるポリマーが、実施の形態2で得られたモノマーから、例えば、式(19)で示されるポリマーが得られる。式(18)および(19)において、それぞれ、 n は、2以上の整数である。

40

【化 3 8】



10

【0078】

式(18)および(19)に示されるポリマーは、実施の形態1または実施の形態2で得られたモノマーを、ニッケル触媒または銅触媒の存在下で縮合することによって得られる。ニッケル触媒は、例えば、ビス(1,5-シクロオクタジエン)ニッケルと2,2'-ビピリジルとの混合物、テトラキス(トリフェニルホスフィン)ニッケルであり得る。銅触媒は、例えば、銅粉末であり得る。

20

【0079】

モノマーを溶媒(好ましくは有機溶媒)に溶解させ、窒素、アルゴン等の不活性ガス雰囲気下で縮合を行い得る。溶解は、例えば、脱水、脱気してもよい。縮合温度は、特に限定されないが、50 ~ 100 であれば反応が進行するため好ましい。

【0080】

図3は、本発明による有機高分子-金属複合材料の模式図を示す。

図3(A)は、式(18)のポリマーに金属原子Mを配位させた複合材料を示し、図3(B)は、式(19)のポリマーに金属原子Mを配位させた複合材料を示す。

【0081】

図3(A)および(B)に示されるように、式(18)または(19)に示されるポリマーは、それぞれのターピリジル部位310に金属原子Mを包括することができる。すなわち、主鎖が金属原子を包括するため、ポリマーが金属原子によって分解することはない。特に、スペーサが実施の形態1および2で示したアリアル基であれば、電子の授受も容易に行え、ポリマーの方向性も制御することができる。

30

【0082】

金属原子それ自体が電気化学的、分光学的、電磁気学的特性を有する。これらは、式(18)または(19)に示されるポリマーの影響を受けるため、適切な置換基を導入すれば、上記金属原子の特性を制御できる。これらポリマーに電気化学的、分光学的、電磁気学的特性を有する部位を導入した場合、金属原子が配位することによって、金属原子と上記部位との間で相互作用が起こり、ポリマーに由来する特性も制御できる。

40

【0083】

上記ポリマーを有機基盤材料として金属を集積させれば、新規特性を有する有機・金属複合高分子材料が得られ得る。そのような複合高分子材料は、発光素子、発光素子、エネルギー変換材料、薬剤輸送、センサ、高機能触媒、太陽電池等に利用可能である。また、実施の形態1または実施の形態2で説明したモノマーを出発原料としていけばよく、その形状、組成は限定されないし、種々のポリマーと共重合させてもよいし、充填剤等の材料を含有させて成形体にしてもよい。

【0084】

次に、実施例を述べるが、本発明は実施例に限定されるものではないことに留意された

50

い。

【実施例 1】

【0085】

200 ml のフラスコ中で、2 - アセチルピリジン誘導体として 2 - アセチル - 6 ブロモピリジン a (5.00 g、25 mmol) をピリジン (12 ml) に溶解させ、ヨウ素 (6.35 g、25 mmol) を加えて、100 で還流させた。還流によって混合物は固化した。得られた個体をジエチルエーテル、次いで、精製水で洗浄し、減圧乾燥させ、ピリジウム塩 b (8.61 g、収率 85%) を得た。

【0086】

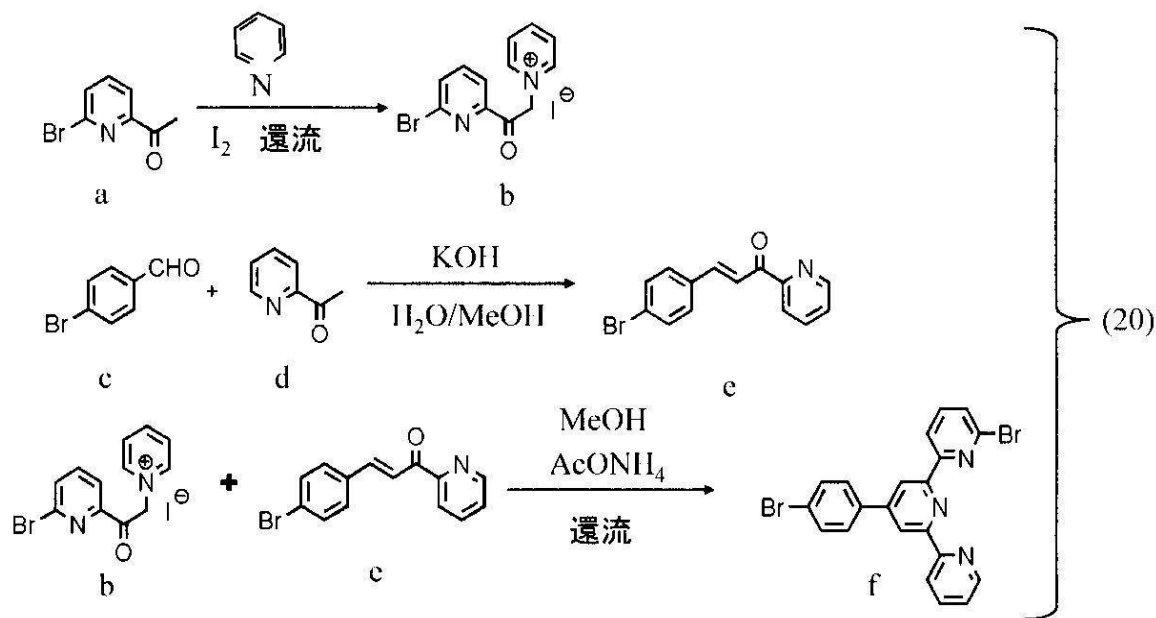
500 ml のフラスコ中で、アリールアルデヒド誘導体として 4 - ブロモベンズアルデヒド c (5.00 g、27 mmol) を、アルカリ溶液として水酸化カルシウム (1.52 g、27 mmol) と水 (10 ml) とメタノール (75 ml) とを含む溶液に溶解させた。4 - ブロモベンズアルデヒド c が完全に溶解した後、2 - アセチルピリジン誘導体として 2 - アセチルピリジン d (3.0 ml、27 mmol) をさらに加え、室温にて 2 日間攪拌させた。反応終了後、沈殿物を吸引ろ過し、固体をメタノールで洗浄し、減圧乾燥させ、エノン e (4.67 g、収率 60%) を得た。

【0087】

500 ml フラスコ中で、ピリジウム塩 b (4.92 g、12.1 mmol) とエノン e (3.50 g、12.1 mmol) とを、酢酸アンモニウム (23.4 g、304 mmol) および脱水メタノール (200 ml) に加えて、12 時間還流させた。

得られた沈殿物を吸引ろ過し、水、メタノールで洗浄した。クロロホルム / ノルマルヘキサンで再沈殿させ、減圧乾燥させ、ジブロモターピリジン f (2.27 g、収率 40%) を得た。以上の操作を式 (20) に示す。

【化 39】



【0088】

得られたジブロモターピリジン f を重クロロホルムに溶解させ、核磁気共鳴 (NMR 分光法) を用いて同定した。用いた装置は、FT - NMR 装置 (JNM - AL (300 / BZ)、JEOL、Japan) であった。同定結果を示す。

^1H NMR (CDCl_3) = 7.33 - 7.40 (1H, m)、7.51 - 7.56 (1H, m)、7.62 - 7.98 (2H, m)、7.70 - 7.79 (3H, m)、7.84 - 7.92 (1H, m)、8.60 - 8.66 (3H, m)、8.69 - 8.75 (2H, m)

【0089】

これらの結果から、所望のジプロモターピリジンが得られたことが分かった。

【0090】

次いで、ジプロモターピリジン f に液体クロマトグラフ質量分析計 LCMS (LCMS-IT-TOF、Shimadzu、Japan) を用いて高分解能質量分析 (HRMS) を行った。同定結果を示す。

分子式 $C_{21}H_{14}Br_2N_3$ の理論値は 465.9549 ($M+H^+$) であった。一方、実測値は、465.9559 (m/z) であった。理論値と実測値との差は、誤差範囲内であることから、上述の分子式を有するジプロモターピリジンが得られたことが示された。

【実施例 2】

【0091】

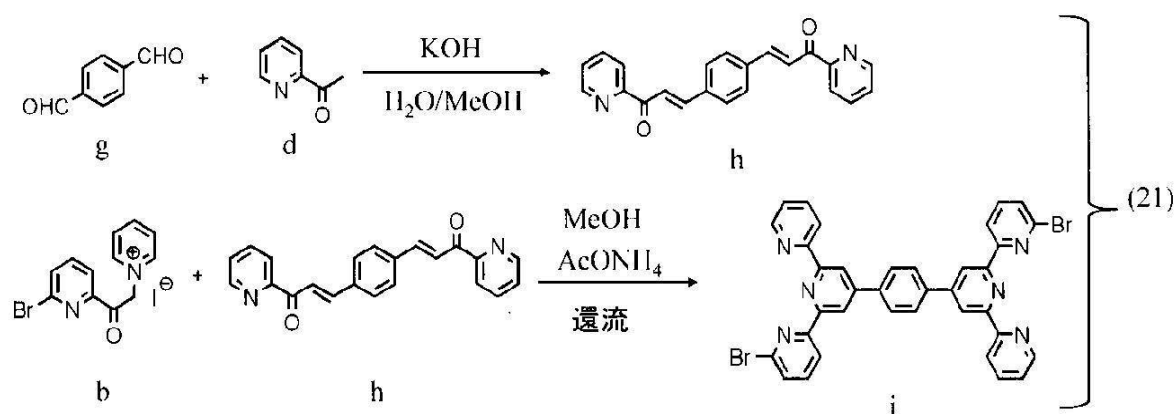
500 ml のフラスコ中で、アリールジアルデヒド誘導体としてテレフタルカルボキシアルデヒド g (3.62 g、27 mmol) を、アルカリ溶液として水酸化カルシウム (3.03 g、54 mmol) と水 (20 ml) とメタノール (150 ml) とを含む溶液に溶解させた。テレフタルカルボキシアルデヒド g が完全に溶解した後、2-アセチルピリジン誘導体として 2-アセチルピリジン d (6.0 ml、54 mmol) をさらに加え、室温にて 2 日間攪拌させた。反応終了後、沈殿物を吸引ろ過し、固体をメタノールで洗浄し、減圧乾燥させ、対称ジエノン h (8.09 g、収率 88%) を得た。

【0092】

500 ml フラスコ中で、実施例 1 で得られたピリジウム塩 b (7.89 g、19.5 mmol) と対称ジエノン h (3.32 g、9.74 mmol) とを、酢酸アンモニウム (37.5 g、487 mmol) および脱水メタノール (250 ml) に加えて、12 時間還流させた。

得られた沈殿物を吸引ろ過し、水、メタノール、次いで、酢酸で洗浄した。その後、沸騰したトルエンで抽出し、濃縮させた。得られた固体を、酢酸を用いて再結晶させ、減圧乾燥させ、ジプロモビスターピリジン i (1.36 g、収率 20%) を得た。以上の操作を式 (21) に示す。

【化 40】



【0093】

得られたジプロモビスターピリジン i を、実施例 1 と同様に、核磁気共鳴 (NMR 分光法) を用いて同定した。同定結果を示す。

1H NMR ($CDCl_3$) = 7.35 - 7.41 (2H, m)、7.52 - 7.57 (2H, m)、7.71 - 7.78 (2H, m)、7.86 - 7.94 (2H, m)、8.05 (4H, s)、8.62 - 8.68 (4H, m)、8.74 - 8.78 (4H, m)、8.79 - 8.83 (2H, m)

【0094】

これらの結果から、所望のジプロモビスターピリジンが得られたことが分かった。

【 0 0 9 5 】

次いで、ジブロモビスターピリジン i に高分解能質量分析 (H R M S) を行った。同定結果を示す。

分子式 $C_{36}H_{23}Br_2N_6$ の理論値は、 $679.0345 (M + H^+)$ であった。一方、実測値は、 $679.0333 (m/z)$ であった。理論値と実測値との差は、誤差範囲内であることから、上述の分子式を有するジブロモビスターピリジンが得られたことが示された。

【 産業上の利用可能性 】

【 0 0 9 6 】

本発明によるターピリジン型モノマーは、金属原子に対して高い配位性能を有している。このようなモノマーを用いれば、種々の材料設計を可能にする。具体的には、本発明によるターピリジン型モノマーから、金属原子と強く配位した有機高分子 - 金属複合材料を容易に製造することができる。このような複合材料は、発光素子、エネルギー変換材料、薬剤輸送、センサ、高機能触媒、太陽電池等に利用可能である。

10

【 図面の簡単な説明 】

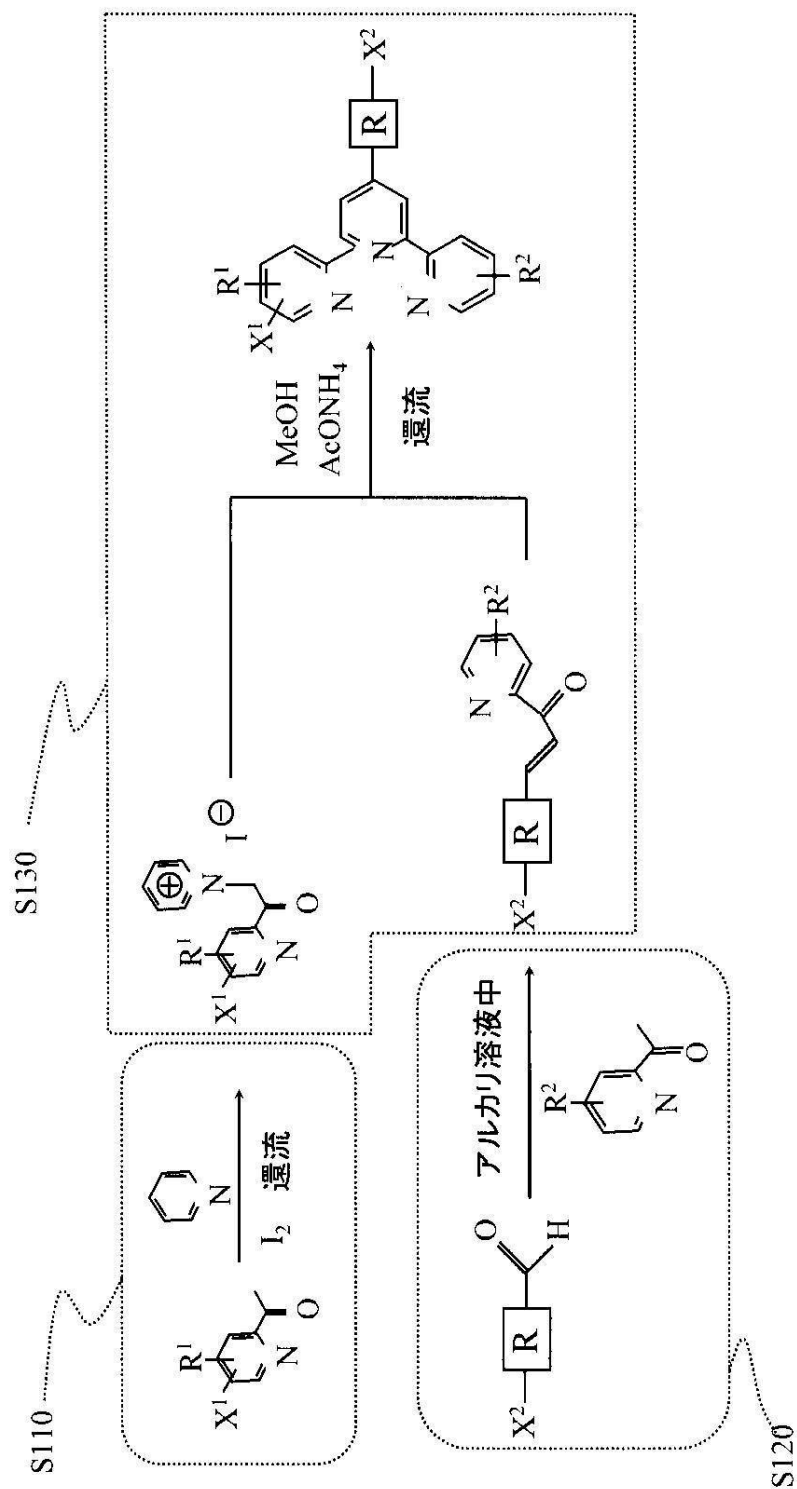
【 0 0 9 7 】

【 図 1 】 ターピリジン型モノマーの製造工程を示す図。

【 図 2 】 ビスターピリジン型モノマーの製造工程を示す図。

【 図 3 】 本発明による有機高分子 - 金属複合材料の模式図。

【図 1】

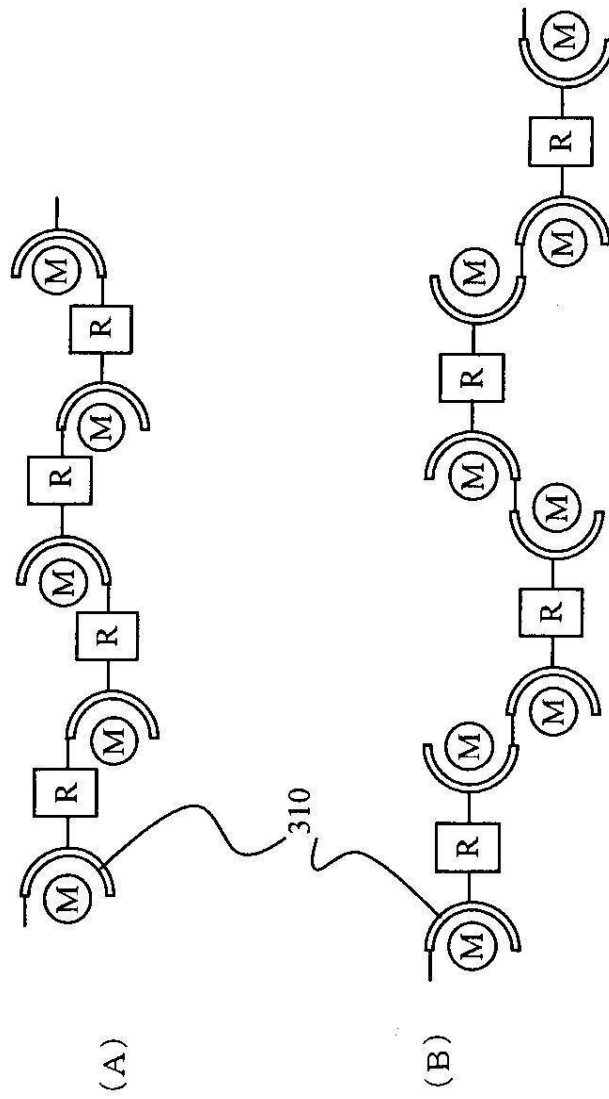


S230



S220

【図 3】



フロントページの続き

(56)参考文献 国際公開第2004/041913(WO, A1)

大塚雄紀 他, 共役骨格を有する有機-金属複合高分子の合成と機能(2), 日本化学会講演予稿集, 2005年 3月11日, vol.85, no.2, p.1012

Inorganic Chemistry, 2001年, Vol.40, p.4775-4779

J. Chem. Soc., Dalton Trans., 1996年, No.10, pp.2185-2186

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C07D 213/06

C08G 61/12

C07D 213/61

CA/REGISTRY(STN)

JSTPlus/JMEDPlus/JST7580(JDreamII)