

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2019-513825

(P2019-513825A)

(43) 公表日 令和1年5月30日(2019.5.30)

(51) Int.Cl.

C07D 471/22

(2006.01)

F 1

H01G 7/02

(2006.01)

C07D 471/22

H01G 7/02

C S P

A

テーマコード(参考)

4 C 0 6 5

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 43 頁)

(21) 出願番号 特願2019-503391 (P2019-503391)
 (86) (22) 出願日 平成29年3月28日 (2017.3.28)
 (85) 翻訳文提出日 平成30年11月29日 (2018.11.29)
 (86) 國際出願番号 PCT/US2017/024600
 (87) 國際公開番号 WO2017/176510
 (87) 國際公開日 平成29年10月12日 (2017.10.12)
 (31) 優先権主張番号 15/090,509
 (32) 優先日 平成28年4月4日 (2016.4.4)
 (33) 優先権主張国 米国(US)
 (31) 優先権主張番号 15/163,595
 (32) 優先日 平成28年5月24日 (2016.5.24)
 (33) 優先権主張国 米国(US)

(71) 出願人 518350543
 キャパシタ サイエンシス インコーポレ
 イテッド
 アメリカ合衆国、カリフォルニア州 94
 025、メンロ パーク、1605 アダ
 ムス ドライブ、スイート ビー
 (74) 代理人 100114775
 弁理士 高岡 亮一
 (74) 代理人 100121511
 弁理士 小田 直
 (74) 代理人 100202751
 弁理士 岩堀 明代
 (74) 代理人 100191086
 弁理士 高橋 香元

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】電気分極性化合物及びコンデンサー

(57) 【要約】

電気分極性化合物が、一般式(I)を有する。コア1は、芳香族多環式共役分子である。R1及びR1'は、それぞれ電子供与基及び受容基である；m、m'は、0、1、2、3、4、5、6であり得るが、m=m'=0ではない。R2は、イオン性置換基であり、p=0、1、2、3、4である。フラグメントNLEは、分極の非線形効果を有する。コア2は、自己組織化導電性オリゴマーであり、n=0、2又は4である。R3は、イオン性置換基であり、s=0、1、2、3、4である。R4は、抵抗性置換基であり、k=0、1、2、3、4、5、6、7、8である。

【選択図】図1A

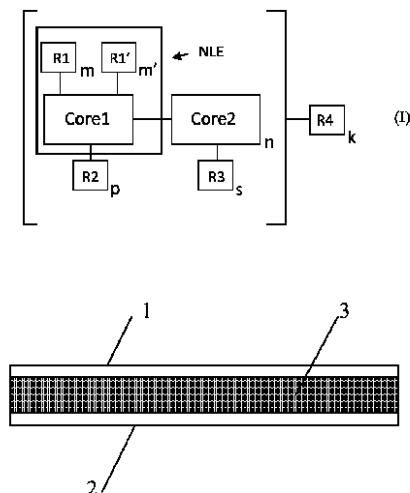


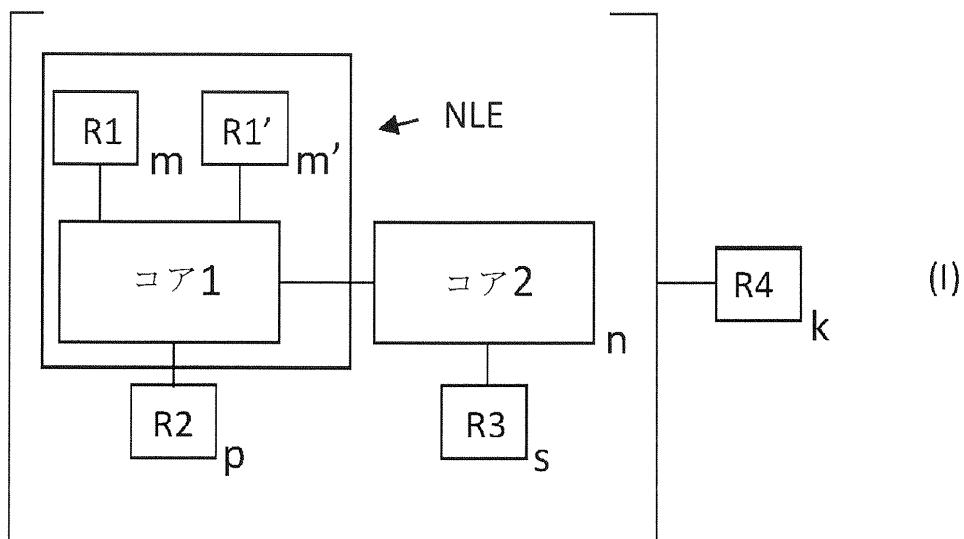
Figure 1A

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

電気分極性化合物であって、次の一般式 (I) を有し、

【化 1】



10

20

30

40

式中、コア 1 は、2 次元の平面的な形態を有し、カラム様超分子の $p_i - p_i$ スタッキングによって自己組織化した芳香族多環式共役分子であり、R 1 は、前記芳香族多環式共役分子（コア 1）に結合した電子供与基であり、R 1' は、前記芳香族多環式共役分子（コア 1）に結合した電子受容基であり、m は、受容基 R 1 の数であり、m' は、供与基 R 1' の数であり、m 及び m' は、0、1、2、3、4、5 又は 6 に等しく、式中、m 及び m' の双方が、0 に等しくなく、R 2 は、前記芳香族多環式共役分子（コア 1）に直接又は連結基を介して結合した、イオン性液体に使用されるある種類のイオン性化合物からの、1 つ以上のイオン基を含む置換基であり、p は、イオン基 R 2 の数であり、0、1、2、3 又は 4 に等しく。

式中、少なくとも 1 つの基 R 1 及び / 又は R 1' を有する前記コア 1 を含有する NLE と印がつけられたフラグメントは、分極の非線形効果を有し、

式中、コア 2 は、導電性オリゴマーであり、n は、前記導電性オリゴマーの数であり、0、2 又は 4 に等しく、R 3 は、前記電気導電性オリゴマー（コア 2）に直接又は連結基を介して結合した、イオン性液体に使用されるある種類のイオン性化合物からの、1 つ以上のイオン基を含む置換基であり、s は、前記イオン基 R 3 の数であり、0、1、2、3 又は 4 に等しく。

式中、R 4 は、溶媒中における有機化合物の溶解性をもたらし、前記カラム様超分子を互いに電気的に絶縁させ、前記芳香族多環式共役分子（コア 1）及び / 又は前記導電性オリゴマー（コア 2）に直接又は連結基を介して結合した抵抗性置換基であり、k は、置換基 R 4 の数であり、0、1、2、3、4、5、6、7 又は 8 に等しい、電気分極性化合物。

【請求項 2】

式中、前記芳香族多環式共役分子（コア 1）が、1 つ以上のリレン（rylene）フラグメントを含む、請求項 1 に記載の電気分極性化合物。

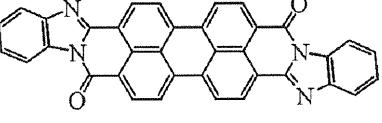
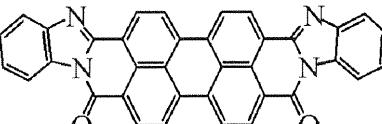
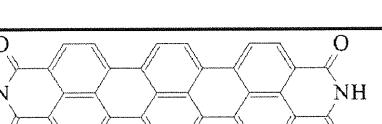
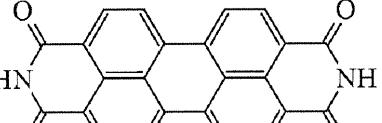
【請求項 3】

式中、1 つ以上の前記リレン（rylene）フラグメントが、1 つ以上のフェニル基及び / 又は 1 つ以上のナフチル基及び / 又は 1 つ以上のアントリル基と共に共役している、請求項 2 に記載の電気分極性化合物。

【請求項 4】

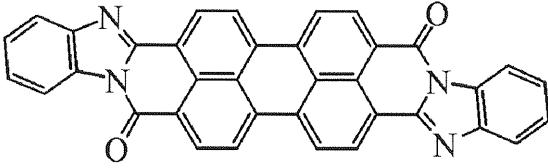
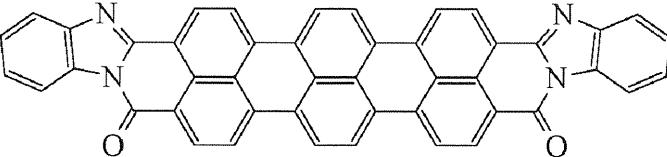
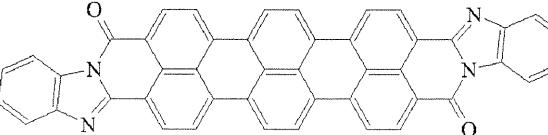
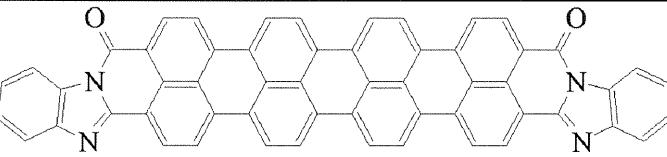
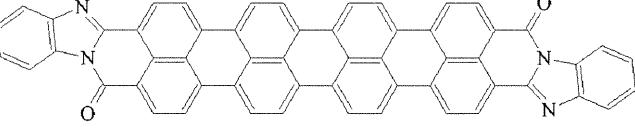
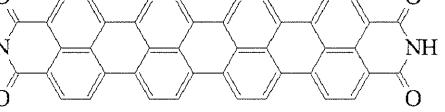
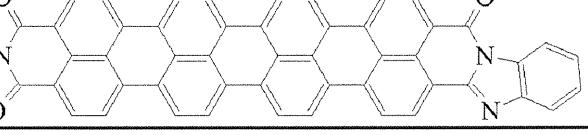
式中、前記リレン（rylene）フラグメントが、構造 1 ~ 12 から選択される、請求項 2 に記載の電気分極性化合物。

【表1】

	1
	2
	3
	4
	5

10

20

	6
	7
	8
	9
	10
	11
	12

【請求項 5】

40

式中、前記受容基 (R1') は、-NO₂、-NH₃⁺ 及び -NR₃⁺ (第4級窒素の塩)、対イオンCl⁻ 又はBr⁻、-CHO (アルデヒド)、-CRO (ケト基)、-SO₃H (スルホン酸)、-SO₃R (スルホン酸塩)、-SO₂NH₂ (スルホンアミド)、-COOH (カルボン酸)、-COOR (カルボン酸側からのエステル)、-COCl (カルボン酸塩化物)、-CONH₂ (カルボン酸側からのアミド)、-CF₃、-C₁Cl₃、-CN、-C(CN)₂ から選択され、式中、Rは、アルキル (メチル、エチル、イソプロピル、tert-ブチル、ネオペンチル、シクロヘキシル等)、アリル (-CH₂-CH=CH₂)、ベンジル (-CH₂C₆H₅) 基、フェニル (+置換フェニル) 及びその他のアリール (芳香族) 基を含む一覧から選択されるラジカルである、請求項1に記載の電気分極性化合物。

50

【請求項 6】

式中、前記供与基 (R1) が、-O- (-ONa 又は -OK) のようなフェノキシド)、-NH₂、-NHR、-NR₂、-OH、-OR (エーテル)、-NHCOR (アミン側からのアミド)、-OCOR (アルコール側からのエステル)、アルキル、-C₆H₅、ビニルから選択され、式中、Rが、アルキル (メチル、エチル、イソプロピル、tert-ブチル、ネオペンチル、シクロヘキシル等)、アリル (-CH₂-CH=CH₂)、ベンジル (-CH₂C₆H₅) 基、フェニル (+置換フェニル) 及びその他のアリール (芳香族) 基を含む一覧から選択されるラジカルである、請求項 1 に記載の電気分極性化合物。

【請求項 7】

式中、少なくとも 1 つの前記連結基が、次の構造 13 ~ 23 を含む一覧から選択され、式中、X は、水素 (H) 又はアルキル基である、請求項 1 に記載の電気分極性化合物。

【表 2】

	13
	14
	15
	16
	17

10

20

30

40

	19	
	20	10
	21	20
	22	30

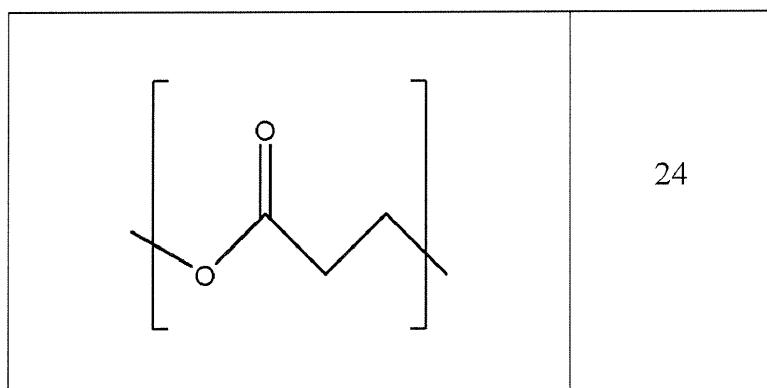
【請求項 8】

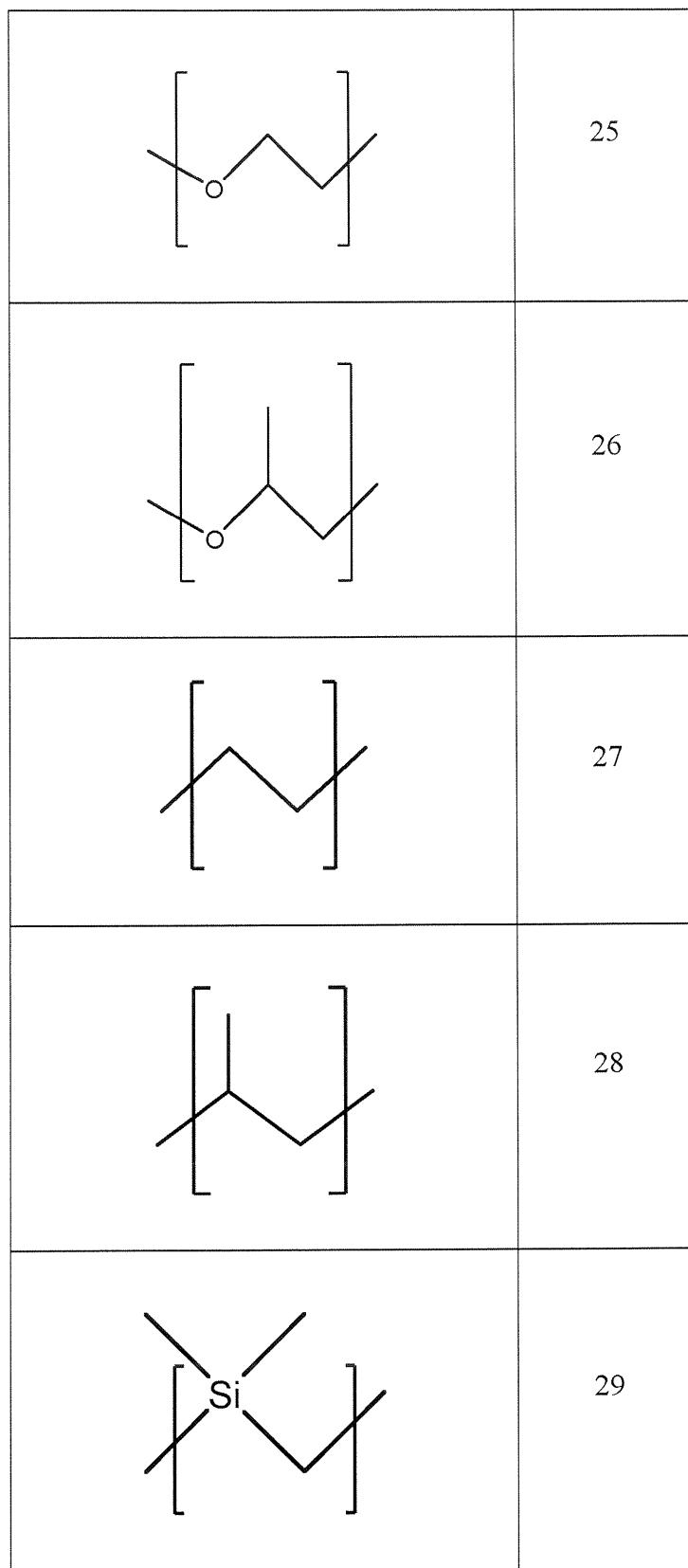
式中、少なくとも 1 つの前記連結基が、 CH_2 、 CF_2 、 SiR_2O 、 $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$ の群から選択され、式中、R が、H、アルキル及びフッ素を含む一覧から選択される、請求項 1 に記載の電気分極性化合物。

【請求項 9】

式中、少なくとも 1 つの前記連結基が、構造 24 ~ 29 から選択される、請求項 1 に記載の電気分極性化合物。

【表 3】





【請求項 10】

式中、前記抵抗性置換基 R 4 が、アルキル、アリール、置換アルキル、置換アリール、フッ素化アルキル、塩素化アルキル、分岐鎖及び錯体のアルキル、分岐鎖及び錯体のフッ素化アルキル、分岐鎖及び錯体の塩素化アルキル基並びに任意のそれらの組合せの群から選択される、請求項 1 に記載の電気分極性化合物。

【請求項 11】

式中、前記アルキル基が、メチル、エチル、プロピル、n-ブチル、i-s-o-ブチル及びt-e-r-t-ブチル基から選択され、前記アリール基が、フェニル、ベンジル及びナフチル基又はシロキサン並びに/又は直鎖又は分岐鎖としてのポリエチレングリコールから選択される、請求項10に記載の電気分極性化合物。

【請求項12】

式中、前記抵抗性置換基R4が、 C_xQ_{2x+1} であり、式中、X1及びQが、水素(H)、フッ素(F)又は塩素(Cl)である、請求項1に記載の電気分極性化合物。

【請求項13】

式中、前記芳香族多環式共役分子(コア1)並びに前記の基R1及びR1'が、非中心対称性分子構造を形成する、請求項1に記載の電気分極性化合物。

10

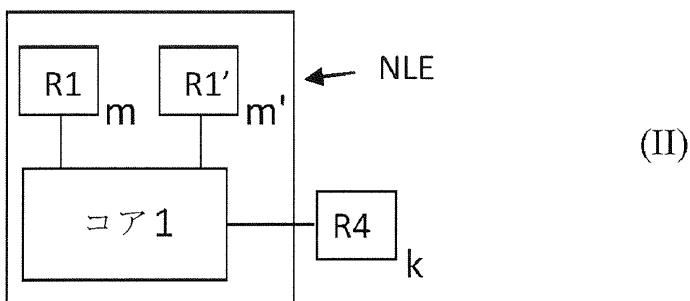
【請求項14】

式中、前記芳香族多環式共役分子(コア1)、前記の基R1及びR1'並びに前記抵抗性置換基(R4)が、非中心対称性分子構造を形成する、請求項1に記載の電気分極性化合物。

【請求項15】

次の一般式(II)を有し、

【化2】



20

式中、前記コア1が、前記芳香族多環式共役分子であり、抵抗性置換基R4が、化合物IIの非共役部分であり、単環式又は縮合多環式のいずれかであり、式中、前記単環式又は多環式が、H、F、Cl及び/又はBrで飽和したSP3炭素の高密度の充填を有する堅い空間的構造を形成する、飽和炭化水素又は飽和ハロ炭素のいずれかであり、式中、kが、置換基R4の数であり、0、1、2、3、4、5、6、7又は8に等しく、パラメータ-n=p=s=0である、請求項1に記載の電気分極性化合物。

30

【請求項16】

式中、前記非共役部分の長さが、前記電気分極性化合物の抵抗率が、 $10^{1-8}\Omega\text{hm}$ ・cm超であるように選択される、請求項16に記載の電気分極性化合物。

【請求項17】

式中、前記非共役部分の長さが、前記電気分極性化合物の抵抗率が、 $10^{1-8}\Omega\text{hm}$ ・cm及び $10^{2-4}\Omega\text{hm}$ ・cmの間であるように選択される、請求項16に記載の電気分極性化合物。

40

【請求項18】

式中、前記抵抗性置換基R4が、多環式アルキル基及び多環式ハロ-アルキル基であり、式中、前記多環式ハロ-アルキル基では、前記求電子基(アクセプター)R1が結合した前記コア1の先端又は前記求核性基(ドナー)R1'が結合した前記コア1の先端に結合するが、両方ではない、請求項16に記載の電気分極性化合物。

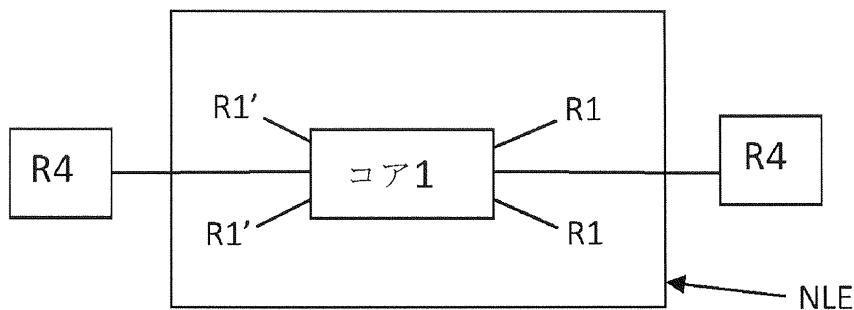
【請求項19】

式中、前記抵抗性置換基R4が、長い $C_{2-5}H_{3-4}$ 及び $C_{2-5}H_{3-5}$ 又は $C_{2-5}F_{3-4}$ 及び $C_{2-5}F_{3-5}$ を含む一覧から選択され、コア1の前記フェニル、ナフチル又はアントリル環の先端に位置する、抵抗性多環式置換基である、請求項16に記載の電気分極性化合物。

【請求項20】

50

次の一般式 (I I I) を有し、
【化 3】



10

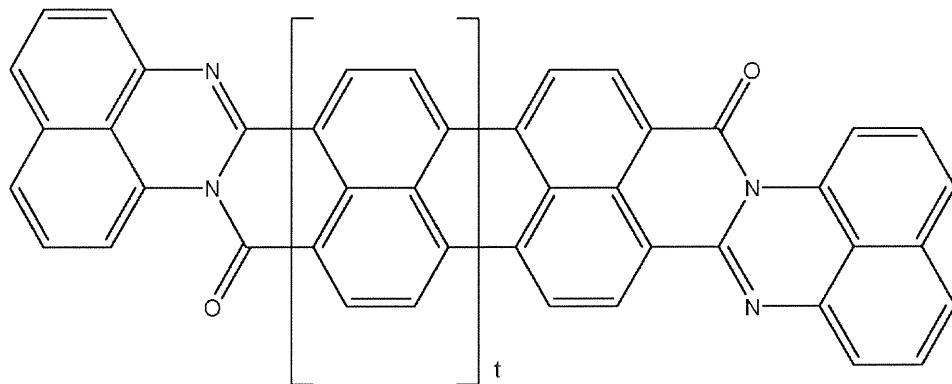
(III)

式中、R1' が受容基であり、R1 が供与基である、請求項 16 に記載の電気分極性化合物。

【請求項 21】

式中、t が 1 ~ 5 で変化する繰り返しパラメーターである場合、前記コア1 が、次の構造式を有するリレン (rylene) フラグメントであり、

【化 4】

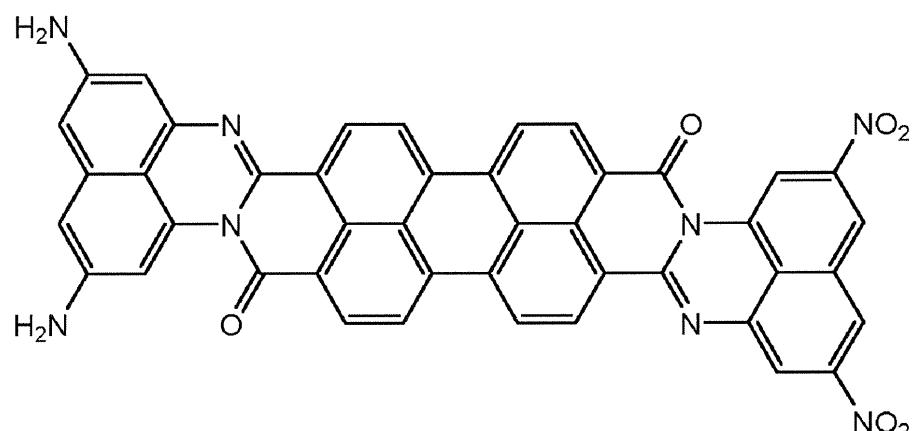


20

30

式中、前記一連の前記電子供与基及び受容基が、分極 (NLE) の非線形効果を有する前記フラグメントが、次の化学構造 (t = 1 のとき) によって示されるように、前記コア1 のリレン (rylene) 環若しくはフェニル、ナフチル及び / 若しくはアントリル環の先端位置又はリレン (rylene) 環とフェニル、ナフチル及び / 若しくはアントリル環の先端位置の双方に位置する 2 つの供与基 - NH₂ 及び 2 つの受容基 - NO₂ (m は、4 に等しい) を含み、

【化 5】

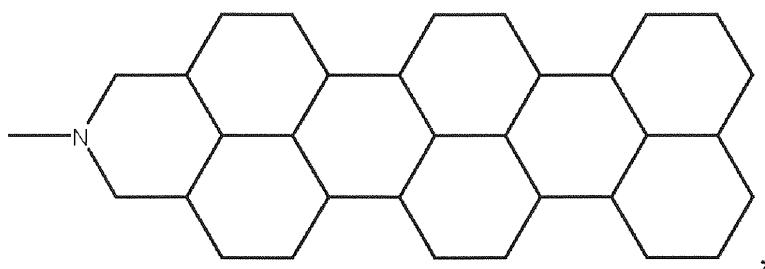


40

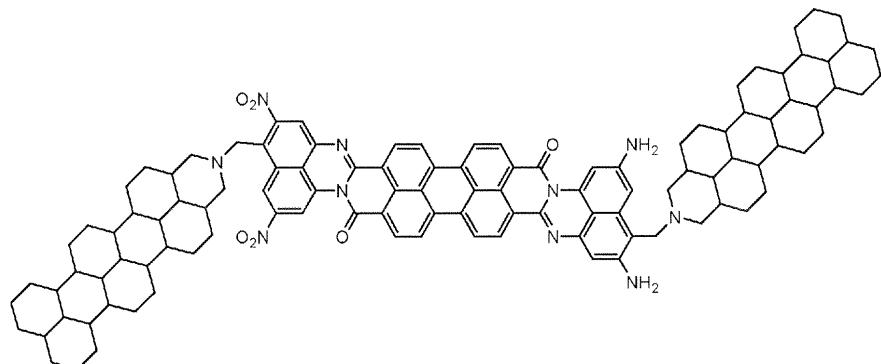
式中、前記抵抗性置換基 (R4) が、次の種類の式を有するアミン構造であり、

50

【化6】



それによって、前記電気分極性化合物が、次の構造式（IV）を有し、
【化7】



10

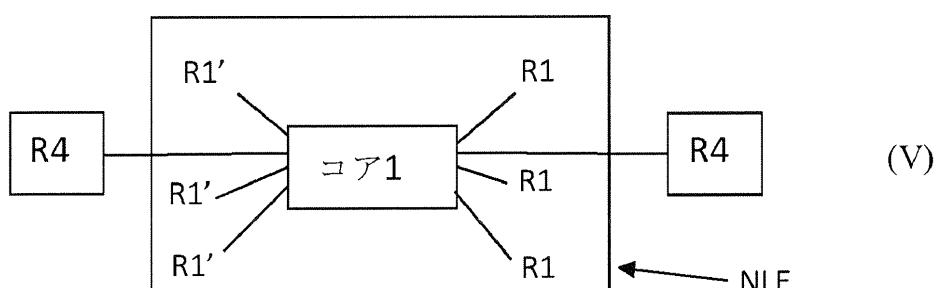
20

式中、前記抵抗性置換基R4が、前記コア1に連結基を介して結合される、請求項21に記載の電気分極性化合物。

【請求項22】

一般式（V）を有し、

【化8】



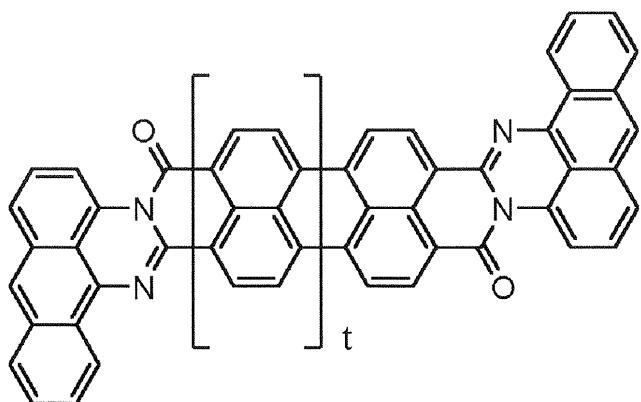
30

式中、前記コア1が、前記芳香族多環式共役分子であり、R1が、供与基であり、R1'が、受容基である、請求項16に記載の前記電気分極性化合物。

【請求項23】

式中、繰り返しパラメーターtが1~5で変化する場合、前記コア1が、次の構造式を有するリレン（rylene）フラグメントであり、

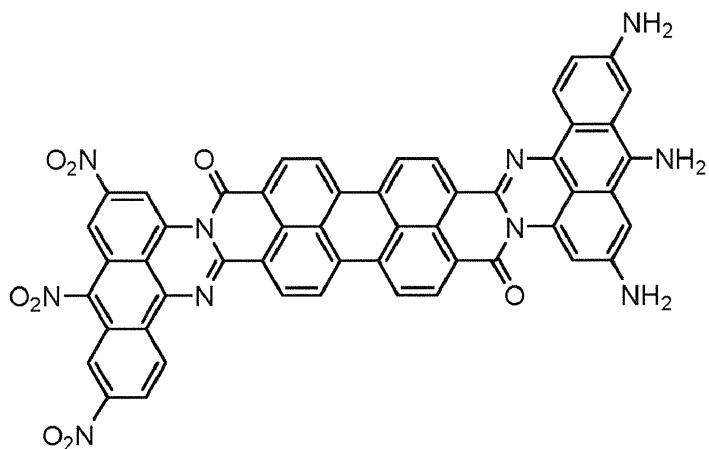
【化9】



10

式中、前記電子供与基 R 1 が、3つの供与基 - NH₂ を含み、前記電子受容基 R 1' が、3つの受容基 - NO₂ を含み、式中、前記フラグメントが、次の化学構造 (t = 1 のとき) によって示されるような分極 (N L E) の非線形効果を有するよう、3つの前記供与基 R 1 及び3つの前記受容基 R 1' が、コア 1 のフェニル環のリレン (r y l e n e) 位置又はコア 1 のフェニル、ナフチル及びノ若しくはアントリル環の先端位置に位置し、

【化10】

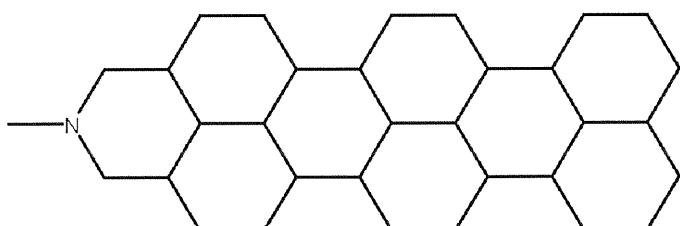


20

30

式中、前記抵抗性置換基 (R 4) が、アミン構造であり、

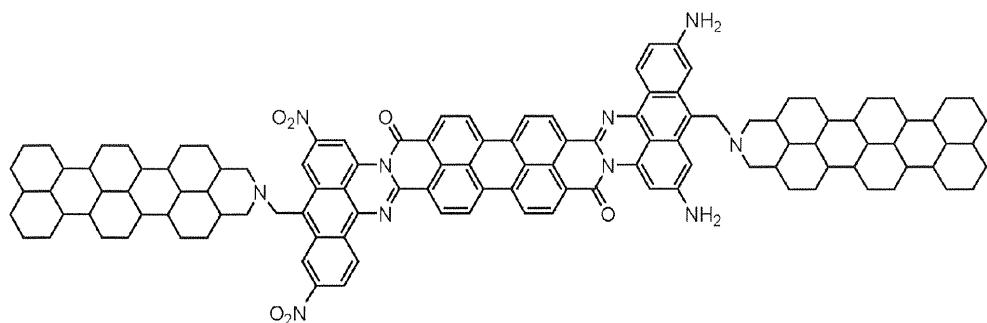
【化11】



40

それによって、前記電気分極性化合物が、次の構造式 (V I) を有し、

【化12】



(VI)

10

式中、前記抵抗性置換基が、連結基を介して結合される、請求項23に記載の電気分極性化合物。

【請求項24】

有機溶媒及び請求項1に記載の少なくとも1種類の電気分極性化合物を含む、溶液。

【請求項25】

異なる電気分極性化合物の混合物を含む、請求項24に記載の溶液。

【請求項26】

式中、前記電気分極性化合物の前記混合物が、異なる長さのリレン(rylene)フラグメントを含む、請求項24に記載の溶液。

【請求項27】

前記有機溶媒が、ケトン、カルボン酸、炭化水素、環式炭化水素、塩化炭化水素、アルコール、エーテル、エステル及び任意のそれらの組合せを含む一覧から選択される、請求項24に記載の溶液。

【請求項28】

前記有機溶媒が、アセトン、キシレン、トルエン、エタノール、メチルシクロヘキサン、エチルアセテート、ジエチルエーテル、オクタン、クロロホルム、塩化メチレン、ジクロロエタン、トリクロロエテン、テトラクロロエテン、四塩化炭素、1,4-ジオキサン、テトラヒドロフラン、ピリジン、トリエチルアミン、ニトロメタン、アセトニトリル、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド及び任意のそれらの組合せを含む一覧から選択される、請求項24に記載の溶液。

20

30

【請求項29】

式中、前記溶液が、リオトロピック液晶溶液である、請求項24に記載の溶液。

【請求項30】

式中、前記非線形分極性フラグメントが、1つ以上のR1基を有する芳香族多環式共役分子を含み、式中、前記1つ以上のR1及び/又はR1'基が、抵抗性エンベロープを形成して、前記有機化合物を溶媒に溶解させ、前記カラム様超分子を互いに電気的に絶縁させる、請求項1に記載の電気分極性化合物の混合物を含む、メタ誘電体(metadielectric)層。

【請求項31】

式中、前記カラム様超分子が、異なる長さのリレン(rylene)フラグメントを含む前記電気分極性化合物によって形成される、請求項30に記載のメタ誘電体(metadielectric)層。

40

【請求項32】

式中、前記メタ誘電体(metadielectric)層の比誘電率が、1000以上である、請求項30に記載のメタ誘電体(metadielectric)層。

【請求項33】

式中、前記層の抵抗率が、 10^{13} ohm/cm以上である、請求項30に記載のメタ誘電体(metadielectric)層。

【請求項34】

メタコンデンサー(meta-capacitor)であって、互いに平行に位置する

50

2つの金属電極を含み、これは、前記電極間に前記メタ誘電体 (meta dielectric) 層を有し、巻いているか又は平面及び平板であり得、前記メタ誘電体 (meta dielectric) 層が、1種類以上の、請求項1に記載の電気分極性化合物を含み、少なくとも1つの基R1又はR1'、前記導電性オリゴマー及び電子及び/又はイオン型分極率を有する前記イオン基を有する芳香族多環式共役分子を含む前記非線形分極性フラグメントが、溶媒中における前記有機化合物の溶解性をもたらし、前記カラム様超分子を互いに電気的に絶縁させる、抵抗性置換基R1及び/又はR1'によって形成される抵抗誘電性エンベロープに設置される、メタコンデンサー (meta - capacitor)。

【発明の詳細な説明】

10

【技術分野】

【0001】

優先権の主張

本出願は、2016年4月4日出願の米国特許出願第15/090,509号の優先利益を主張し、その内容全体が、参考として本明細書に組み込まれている。本出願は、2016年5月24日出願の米国特許出願第15/163,595号の優先利益を主張し、その内容全体が、参考として本明細書に組み込まれており、これは、米国特許出願第15/090,509号の一部継続出願である。

【0002】

本開示は一般に、電気回路の受動素子及びより詳細には電気分極性化合物及びこの材料に基づき、エネルギーの蓄積を意図したコンデンサーに関する。

20

【背景技術】

【0003】

コンデンサーは、静電場の形態でエネルギーを蓄積するために使用される受動電子部品であり、誘電体層によって分けられた一対の電極を備える。2つの電極間に電位差が存在するとき、誘電体層に電場が存在する。理想的なコンデンサーは、単一の静電容量の値によって特徴付けられ、それは、それぞれの電極におけるそれらの間の電位差に対する電荷の比率である。高电压用途用にはるかに大きなコンデンサーを使用しなければならない。

【0004】

誘電体材料の重要な特徴の1つは、その絶縁電界である。絶縁電界は、材料が、壊滅的な破損を受け、電極間で電気を伝導する電場強度の値に相当する。大部分のコンデンサーの配置に関して、誘電体の電場は、通常、誘電体層の厚みである、電極間の間隔によって分けられる、2つの電極間の電圧によって近似できる。厚みは通常一定なので、絶縁電界よりも絶縁破壊電圧に言及する方がより一般的である。絶縁破壊電圧を急激に減少させる多数の因子がある。特に、導電性の電極の形態が、コンデンサー用途に対する、絶縁破壊電圧に影響する重要な因子である。特に、鋭角又は鋭い先端は、局所的に電場強度が非常に増大し、局所的な絶縁破壊をもたらし得る。局所的な絶縁破壊が、任意の位置で始まるとき、絶縁破壊は、反対の電極に達し、短絡を引き起こすまで、誘電体層をすぐさま「たどる (trace)」。

30

【0005】

誘電体層の絶縁破壊は通常、以下の通り生じる。電場の強度が、誘電体材料の原子から電子を「引き抜く」ほど十分に高くなり、1つの電極から別の電極に電流を伝導させる。誘電体中の不純物の存在又は結晶構造の不完全性は、半導体デバイスで観察されるようにアバランシェ降伏をもたらし得る。

40

【0006】

誘電体材料の別の重要な特徴は、その誘電体の誘電率である。異なる種類の誘電体材料が、コンデンサーに使用され、セラミック、ポリマーフィルム、紙及び異なる種類の電解コンデンサーが挙げられる。最も広く使用されるポリマーフィルム材料は、ポリプロピレン及びポリエチルである。誘電体の誘電率が増大することによって、体積エネルギー密度の増大が可能になり、それが重要な技術的課題となっている。

50

【0007】

有機分子における2次の非線形光学(NLO)効果は、無機結晶を通じたそれらの利点に関して、広範囲にわたって研究されてきた。研究されてきた特性として、例えば、それらの大きな光学非線形性、超高速応答速度、高い損傷閾値及び低い吸収損失等が挙げられる。特に、優れた光学特性を有する有機薄膜は、光学スイッチ、データ操作及び情報処理などの集積型光学素子に非常に大きな可能性を有する。有機NLO分子のうち、アゾ染料発色団は、p電子雲の非局在化によるそれらの比較的大きな分子の超分極(b)のため、多くの研究者が、特別の関心を示してきた。それらは、過去10年間、最も頻繁には、ポリマー・マトリックスにゲストとして組み込まれる(ゲスト-ホストポリマー)か又はポリマー・マトリックスにグラフト化(官能化ポリマー)されてきた。

10

【0008】

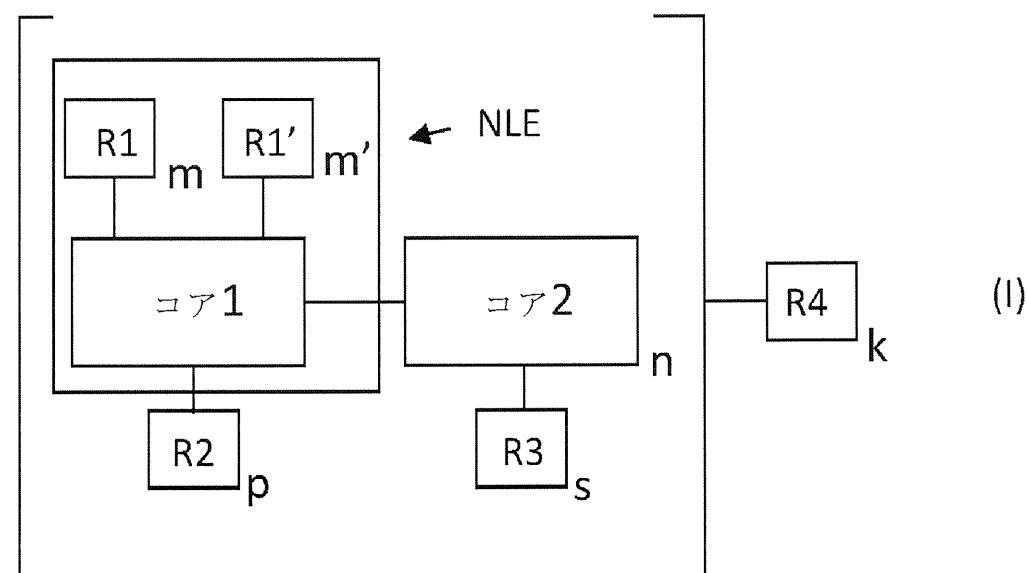
有機化合物の超電子分極は、Roger D. Hartman and Herbert A. Pohlの「Hyper-electronic Polarization in Macromolecular Solids」, Journal of Polymer Science: Part A-1 Vol. 6, pp. 1135-1152(1968)に詳細に記載されている。超電子分極は、電荷が分子的に分離され、分子的に制限された領域に及ぶ励起子の電荷対との柔軟な相互作用による電気分極の外部電場と見なしてよい。この論文では、4つのポリアセニンのキノンラジカルポリマーについて研究された。これらのポリマーは、100Hzで1800~2400の誘電率を有し、100,000Hzで約58~100に減少する。記載された材料の製造方法について本質的な欠点は、誘電率の測定を目的とする試料を形成するために高圧(最大20kbar)を使用することである。

20

【0009】

本開示は、次の一般式(I)を有する電気分極性化合物を提供する。

【化1】



30

【0010】

コア1は、2次元の平面的な形態を有し、カラム様超分子のpi-piスタッキングによって自己組織化した芳香族多環式共役分子であり、R1は、芳香族多環式共役分子(コア1)に結合した電子供与基であり、R1'は、芳香族多環式共役分子(コア1)に結合した電子受容基であり、mは、受容基R1の数であり、m'は、供与基R1'の数であり、m及びm'は、0、1、2、3、4、5又は6に等しく、式中、m及びm'の双方が、0に等しくはなく、R2は、芳香族多環式共役分子(コア1)に直接又は連結基を介して結合した、イオン性液体に使用されるある種類のイオン性化合物からの、1つ以上のイオン基を含む置換基であり、pは、イオン基R2の数であり、0、1、2、3又は4に等しい。少なくとも1つの基R1及び/又はR1'を有するコア1を含有するNLEと印がつけ

40

50

られたフラグメントは、分極による非線形効果を有する。

【0011】

コア2は、導電性オリゴマーであり、導電性オリゴマーの数nは、0、2又は4に等しい。R3は、導電性オリゴマー(コア2)に直接又は連結基を介して結合した、イオン性液体に使用されるある種類のイオン性化合物からの、1つ以上のイオン基を含む置換基であり、sは、イオン基R3の数であり、0、1、2、3又は4に等しい。

【0012】

R4は、溶媒中における有機化合物の溶解性をもたらし、カラム様超分子を互いに電気的に絶縁させ、芳香族多環式共役分子(コア1)及び/又は導電性オリゴマー(コア2)に直接又は連結基を介して結合した抵抗性置換基である。パラメーターkは、置換基R4の数であり、0、1、2、3、4、5、6、7又は8に等しい。

10

【0013】

一態様では、本開示は、有機溶媒及び少なくとも1種類の開示された電気分極性化合物を含む溶液を提供する。

【0014】

別の態様では、本開示は、上記に開示されるような電気分極性化合物の混合物を含む結晶メタ誘電体(metadielectric)層を提供する。少なくとも1つの基R1を有する芳香族多環式共役分子を含む非線形フラグメントは、溶媒中における有機化合物の溶解性をもたらし、カラム様超分子を互いに電気的に絶縁させる、抵抗性置換基R4によって形成される抵抗誘電性エンベロープに設置される。

20

【0015】

更に別の態様では、本発明は、互いに平行に位置する2つの金属電極を含むメタコンデンサー(metacapacitor)を提供し、これは、前記電極間に前記メタ誘電体(metadielectric)層を有し、巻いているか又は平面及び平板であり得、メタ誘電体(metadielectric)層は、1種類以上の本開示の電気分極体を含む。少なくとも1つの基R1、導電性オリゴマー及び電子及び/又はイオン型分極率を有するイオン基を有する芳香族多環式共役分子を含む非線形の分極性フラグメントは、溶媒中における有機化合物の溶解性をもたらし、カラム様超分子を互いに電気的に絶縁させる、抵抗性置換基によって形成される抵抗誘電性エンベロープに設置される。

30

参照による組み込み

【0016】

本明細書で言及した全ての出版物、特許及び特許出願は、それぞれ個々の出版物、特許又は特許出願が、具体的及び個別に示され、参照により組み込まれるのと同程度に、参照により本明細書に組み込まれる。

【図面の簡単な説明】

【0017】

【図1A】本開示の態様による平面的で平板な電極を有するコンデンサーを概略的に示す。

【図1B】本開示の別の態様による巻いた(円形)電極を有するコンデンサーを概略的に示す。

40

【発明を実施するための形態】

【0018】

本発明の様々な実施形態を本明細書に示し、説明したが、こうした実施形態はあくまで例として与えられたものであることは当業者には明らかであろう。当業者であれば、本発明から逸脱することなく多くの変形、変更及び代用を想到し得る。本明細書に記載した本発明の実施形態には、様々な代替例を用い得ることが理解されるべきである。

【0019】

本開示は、電気分極性化合物を提供する。芳香族多環式共役分子(コア1)における求電子基(アクセプター)及び求核性基(ドナー)の存在は、共役分子における電子密度の不均一分布を促進する。：ある場所(供与帯)における過剰な電子及び他の場所(受

50

容帶)における電子の不足。共役分子に沿った電子密度の不均一分布への外部電場の影響は、誘起された分極 P_{ind} をもたらす。一般的な場合、誘起された分極は、局所的な電場 E_{loc} の強度の非線形関数である。弱い非線形性の仮定では、誘起された分極を一連の局所的な電場強度に分解することを幾つかの項に限定することが可能であるとき、誘起された分極の(分子の)環境を次の形態で記すことができる。

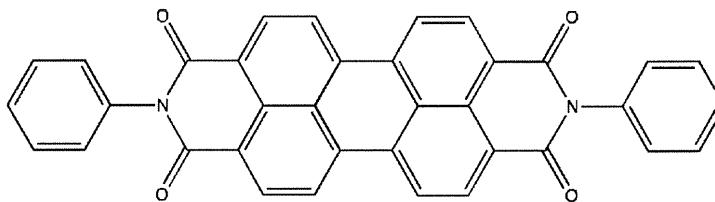
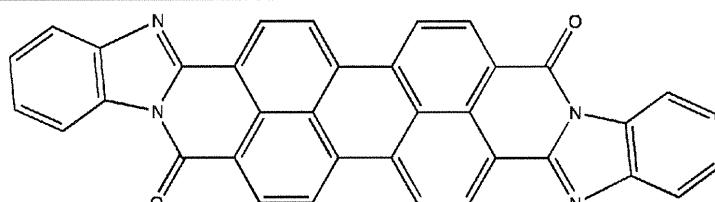
【数1】

$$P_{ind} = \alpha \cdot E_{loc} + \beta \cdot E_{loc}^2 + \dots$$

式中、 α - 線形分極率、 β - 二乗分極率である。電場が小さいという過程が必ずしも適切ではないものの、それでもパラメーター α 及び β は、本開示の化合物における分極率の定性分析に使用できる。本開示では、本開示の化合物について誘起された分極を増大させる方法、したがって線形分極率 α 及び二乗分極率 β を増大させる方法に主な関心が払われている。一定の双極子及び四極子電気モーメントが、このような共役分子の自己組織化で相互に中性化されているということにより、このような関心が示されている。分析では、線形分極率は、分子の平均電子密度の大きさに依存し、非線形分極率は、電子密度の不均一性の大きさに依存することが示されている。電子供与基及び受容基の非中心対称の配置は、電場の存在下において化合物の電子分極の強い非線形応答をもたらすことができることもまた示されている。線形分極率 α 及び二乗分極率 β に対する化学構造の影響を以下の表1に示す。

【表1】

表1

化学構造	α	β
 1	945	0.041
 2	1348	0.165

	1537	862	
	1252	21107	10
	1908	40221	20
	1431	35189	30

	2057	168081
	3397	582843
	4604	1002570

【0020】

本開示の本質的な特徴は、抵抗性置換基としての堅い非共役末端炭素構造の使用である。このような構造は、「太った」尾（アルキル、アリール、置換アルキル、置換アリール、フッ素化アルキル、塩素化アルキル、分岐鎖及び錯体のアルキルなど）によって形成される誘電性構造から区別することで完全に決定され、これは、屈曲（湾曲する）することができ、その電気絶縁破壊をもたらす誘電性構造における電子密度の確率分布をもたらす。したがって、シクロヘキサン、シクロペンタン及び空隙／空間を含有せず、環式分子からタイルとして構築され、；H及びFの置換を有するS P 3炭素による高密度の充填を有する、平面的構造のような堅い／固定した空間的構造を有する環式炭化水素などの非共役化合物が、抵抗性置換基R4として使用される。そうでなければ太った尾の使用は、もろい誘電性構造（フィルム、層及びエンベロープ）の形成をもたらす。もろい構造では常に電子密度が、ゼロに等しく、自由電子で占められ得る（電気絶縁破壊をもたらす）、局所的な領域（「ホール」）が発生する可能性がある。1つの分子が、規則的な構造（結晶格子）から「取り除かれる」とき、分子ホールの概念を提起することが可能である。この場合、空の（非占有）エネルギーレベルである、量子物体（量子ホール、量子ポイント）が形成される。一連のこののような物体によって、電子による伝導性及び誘電性構造の電気絶縁破壊の状態が生じる。したがって、本開示では、規則的な結晶誘電層を形成する、明らかにされた構造が、開示されており、その構造では、電子が物質を通り抜けることが不可能である。

【0021】

導電性オリゴマーの存在は、導電性オリゴマーにおける電子の非常に優れた伝導性のため、本開示の電気分極性化合物における分極率の増大をもたらす。イオン基は、本開示の電気分極性化合物におけるイオン性成分の分極を増大させる。少なくとも1つのドーパント基、導電性オリゴマー及びイオン基を有する芳香族多環式共役分子を含む非線形の分極

10

20

30

40

50

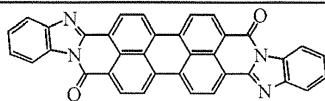
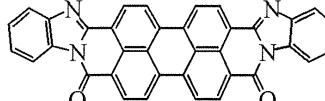
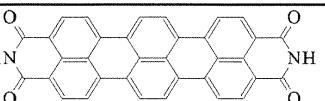
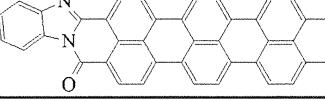
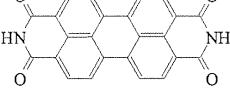
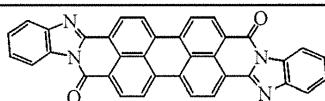
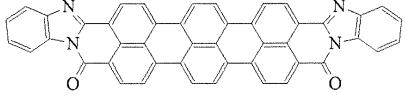
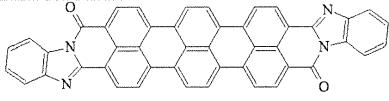
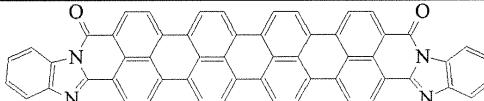
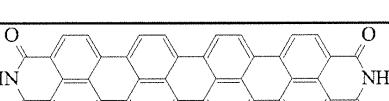
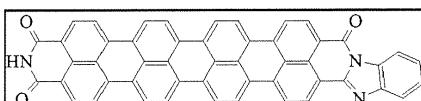
性フラグメントは、溶媒中における有機化合物の溶解性をもたらし、カラム様超分子を互いに電気的に絶縁させる、抵抗性置換基によって形成される抵抗誘電性エンベロープに設置される。抵抗性置換基は、これら電気分極性化合物の電気強度及びそれらに基づき作製される誘電体層の絶縁破壊電圧を増大させる。

【 0 0 2 2 】

本開示の一実施形態では、芳香族多環式共役分子（コア1）は、リレン（r y l e n e）フラグメントを含み、これは、フェニルアミド、ナフタレンアミド及び／又はアントラセンアミドと共に役してよい。本開示の電気分極性化合物の別の実施形態では、リレン（r y l e n e）フラグメントは、表2に示す1～12の構造から選択される。

【表2】

表2. リレン (rylene) フラグメントを含む芳香族多環式共役分子の実施例

	1
	2
	3
	4
	5
	6
	7
	8
	9
	10
	11
	12

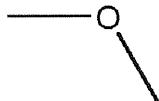
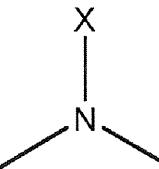
本開示の一実施形態では、電子供与基及び受容基(R_1)は、求核性基(ドナー)及び求電子基(アクセプター)から選択され、 m 要素を含有する一連の(様々な)基(R_1)_mは、ドナー(R_1')及び/又はアクセプター(R_1)を含む。求電子基(アクセプター)は、-NO₂、-NH₃⁺及び-NR₃⁺(第4級窒素の塩)、対イオンCl⁻又はBr⁻、-CHO(アルデヒド)、-CRO(ケト基)、-SO₃H(スルホン酸)、-SO₃R(スルホン酸塩)、-SO₂NH₂(スルホンアミド)、-COOH(カルボン酸)、-COOR(カルボン酸側からのエステル)、-COCl(カルボン酸塩化物)、-CONH₂(カルボン酸側からのアミド)、-CF₃、-CCl₃、-CN、-C(CN)₂から選択され、式中、Rは、アルキル(メチル、エチル、イソプロピル、tert-ブチル、ネオペンチル、シクロヘキシル等)、アリル(-CH₂-CH=CH₂)、ベンジル(-CH₂C₆H₅)基、フェニル(+置換フェニル)及びその他のアリール(芳香族)基を含む一覧から選択されるラジカルである。求核性基(ドナー)は、-O(-ONa又は-OKのようなフェノキシド)、-NH₂、-NHR、-NR₂、-OH、-OR(エーテル)、-NHCOR(アミン側からのアミド)、-OCOR(アルコール側からのエステル)、アルキル、-C₆H₅、ビニルから選択され、式中、Rは、アルキル(メチル、エチル、イソプロピル、tert-ブチル、ネオペンチル、シクロヘキシル等)、アリル(-CH₂-CH=CH₂)、ベンジル(-CH₂C₆H₅)基、フェニル(+置換フェニル)及びその他のアリール(芳香族)基を含む一覧から選択されるラジカルである。

【0024】

本開示の電気分極性化合物の更に別の実施形態では、少なくとも1つの連結基が、次の構造(表3に示す13~23、Xは、水素(H)又はアルキル基)を含む一覧から選択される。

【表3】

表3. 連結基の実施例

	13
	14

10

20

30

40

	15
	16
	17
	19
	20
	21
	22

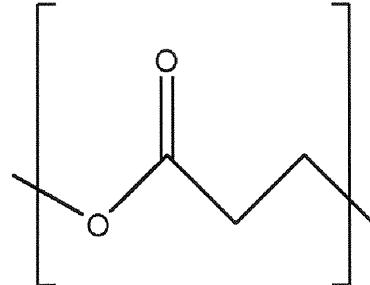
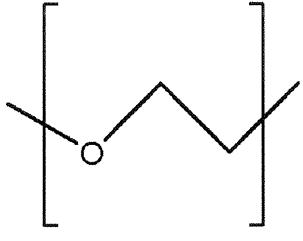
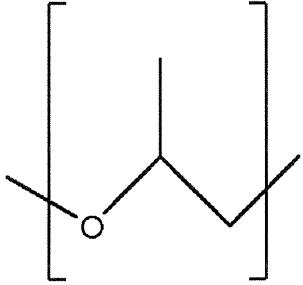
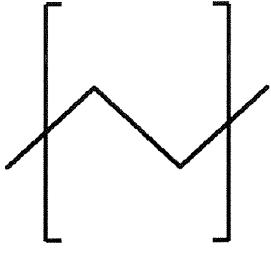
【0025】

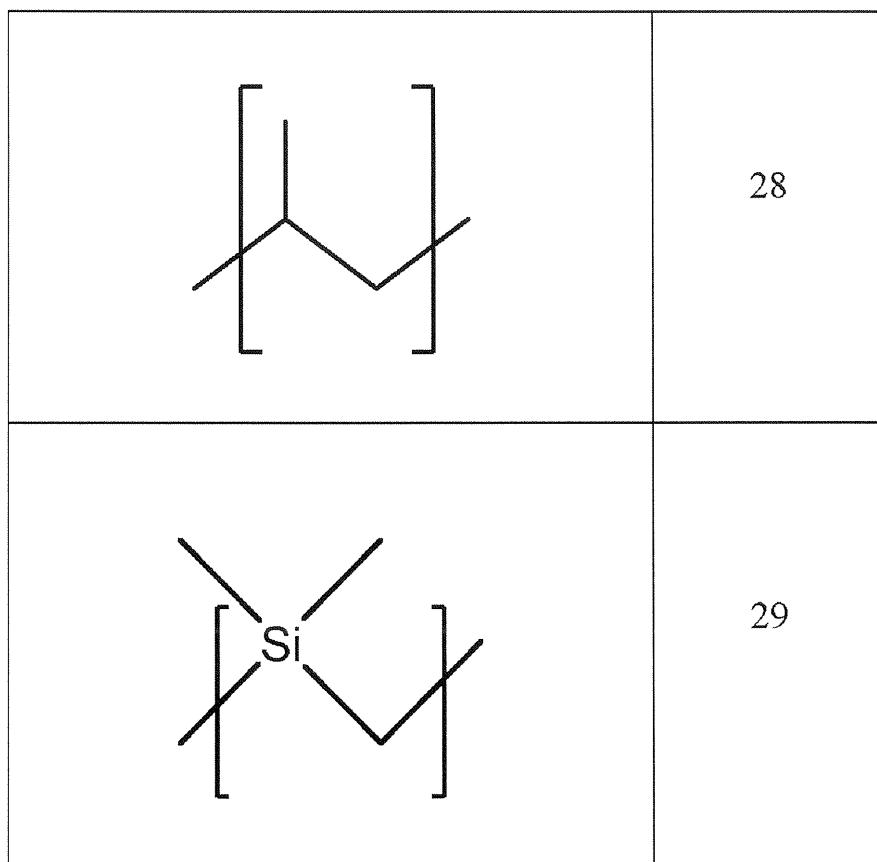
本開示の一実施形態では、少なくとも1つの連結基は、 CH_2 、 CF_2 、 SiR_2O 、 $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$ の群から選択され、式中、Rは、H、アルキル及びフッ素を含む一覧から

選択される。本開示の別の実施形態では、少なくとも 1 つの連結基は、表 4 に示す構造 24 ~ 29 からなる群から選択される。

【表 4】

表 4. 連結基の実施例

	24	10
	25	20
	26	30
	27	40



【0026】

本開示の更に別の実施形態では、抵抗性置換基 R 4 は、アルキル、アリール、置換アルキル、置換アリール、フッ素化アルキル、塩素化アルキル、分岐鎖及び錯体のアルキル、分岐鎖及び錯体のフッ素化アルキル、分岐鎖及び錯体の塩素化アルキル基並びに任意のそれらの組合せの群から選択され、式中、アルキル基は、メチル、エチル、プロピル、n-ブチル、iso-ブチル及びtert-ブチル基から選択され、アリール基は、フェニル、ベンジル及びナフチル基若しくはシロキサン並びに / 又は直鎖又は分岐鎖としてのポリエチレンギリコールから選択される。本開示の更に別の実施形態では、抵抗性置換基 R 4 は、 $C_x Q_{2x+1}$ であり、式中、 $x = 1$ であり、Q は、水素 (H)、フッ素 (F) 又は塩素 (Cl) である。

30

【0027】

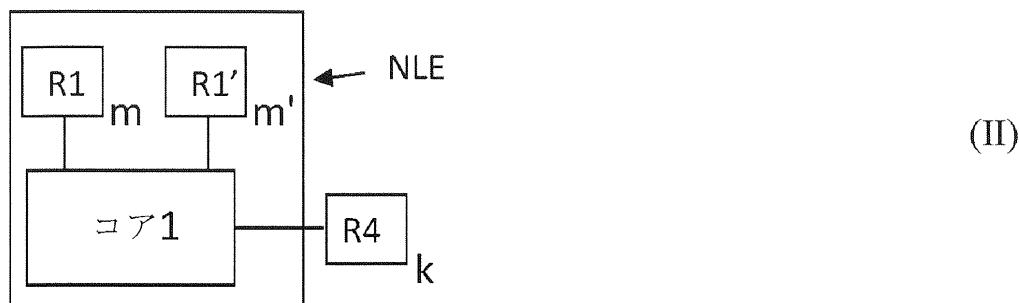
電気分極性化合物の一実施形態では、芳香族多環式共役分子 (コア 1) 及び基 (R 1) は、非中心対称性分子構造を形成する。電気分極性化合物の別の実施形態では、芳香族多環式共役分子 (コア 1)、基 (R 1) 及び抵抗性置換基 (R 4) は、非中心対称性分子構造を形成する。

40

【0028】

本開示の一実施形態では、電気分極性化合物は、次の一般式 (II) を有する。

【化2】



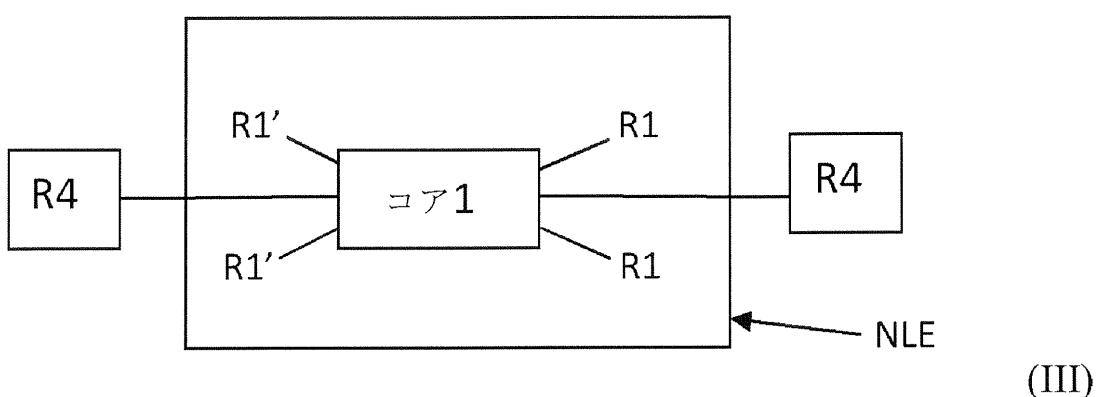
10

【0029】

一般式IIでは、コア1は、芳香族多環式共役分子であり、上述のように、抵抗性置換基R4は、開示した化合物の非共役部分であり、これは、シクロヘキサン、シクロヘキサノン、多環式ペルフルオロヘキシル、多環式ペルフルオロヘキサノンチル及び環式炭素分子のタイルから構築される構造が挙げられるが、これらに限定されない、堅い空間的構造を有する飽和及び縮合環式炭化水素又は飽和及び縮合環式ハロカーボンであってよい。式中、環式炭素分子のタイルは、H、F、C1、Brで飽和したSP3炭素の高密度の充填を有する。及び、式中、パラメーター $n = p = s = 0$ である。電気分極性化合物の別の実施形態では、非共役部分の長さは、その抵抗率が $10^{18} \Omega \text{hm} \cdot \text{cm}$ 超であるように選択される。電気分極性化合物の更に別の実施形態では、抵抗性置換基R4は、多環式アルキル基及び多環式ハロ-アルキルであり、式中、多環式ハロ-アルキル基では、求電子基(アクセプター)R1が結合したコア1の先端に結合するか又は求核性基(ドナー)R1'が結合したコア1の先端に結合するが、両方ではない。電気分極性化合物の更に別の実施形態では、抵抗性置換基R4は、長い $C_{25}H_{34}$ 及び $C_{25}H_{35}$ 又は $C_{25}F_{34}$ 及び $C_{25}F_{35}$ を含む一覧から選択され、コア1のフェニル環の先端に位置する抵抗性多環式置換基である。本開示の一実施形態では、電気分極性化合物は、次の一般式(III)を有する。

20

【化3】



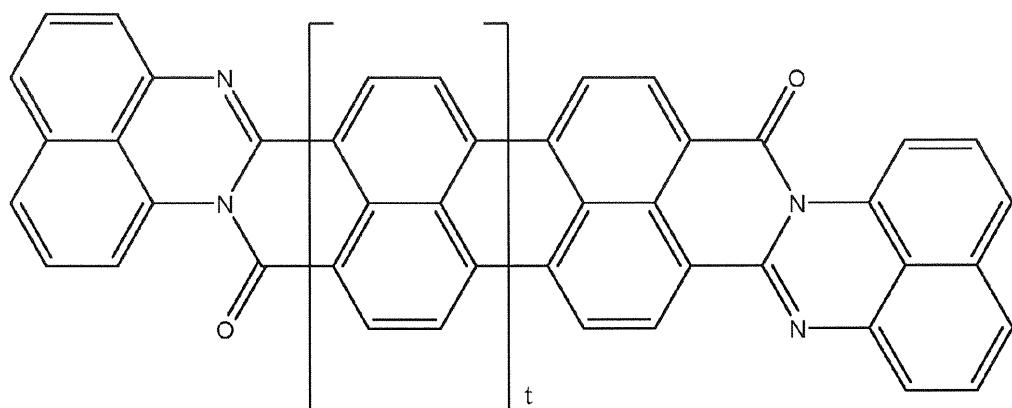
30

【0030】

40

一般式IIIでは、パラメーター m は、4に等しく、 $R1'$ は、供与基であり、 $R1$ は、受容基であり、 k は、2に等しい。電気分極性化合物の別の実施形態では、コア1は、繰り返しパラメーター t が、0~5で変化する整数である場合、次の構造式を有するリレン(rylene)フラグメントである。

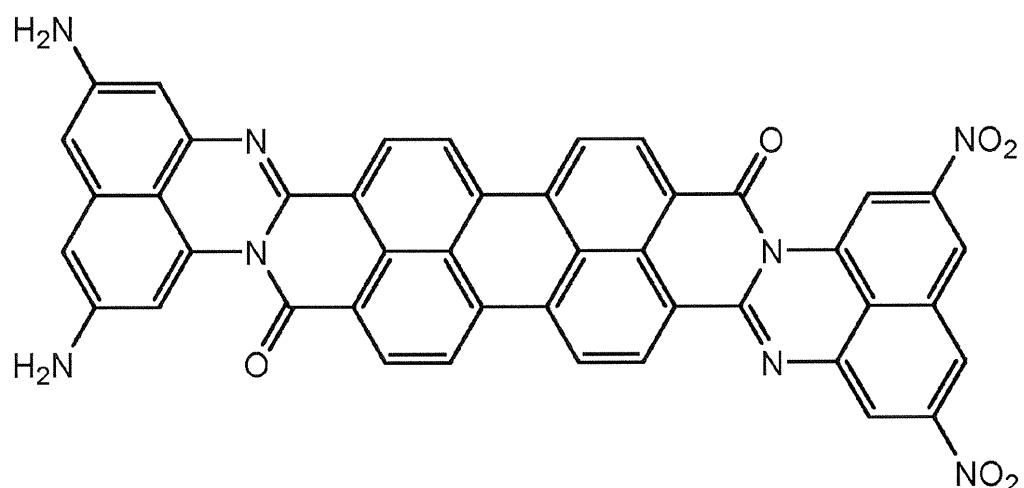
【化4】



10

式中、一連の電子供与基及び受容基は、分極（NLE）の非線形効果を有するフラグメントが、次の化学構造（ $t = 1$ のとき）によって示されるように、コア1のフェニル環のリエン（rylene）及び / 又はフェニル環の先端位置に位置する、2つの供与基 - NH₂ 及び 2つの受容基 - NO₂（ m は、4 に等しい）を含む。

【化5】

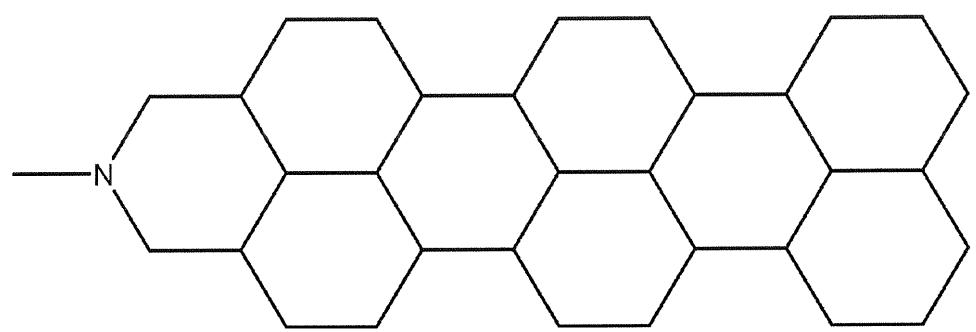


20

30

式中、抵抗性置換基（R4）は、次の種類のアミン構造であり、

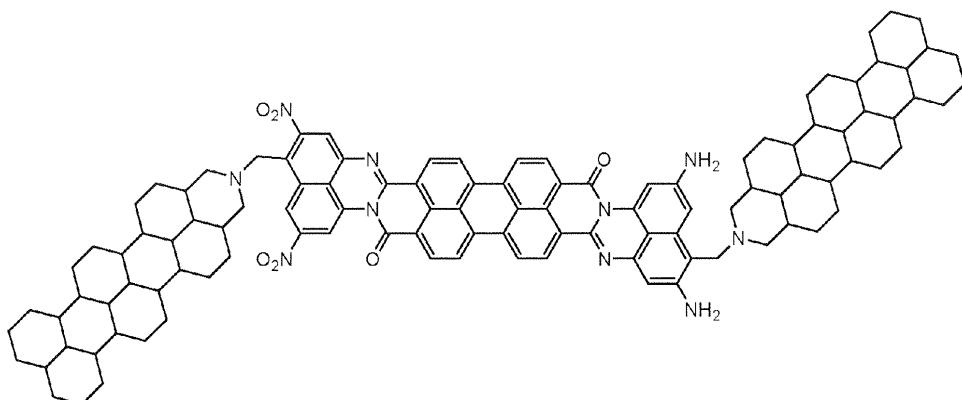
【化6】



40

次の構造式（IV）にいたる。

【化7】



10

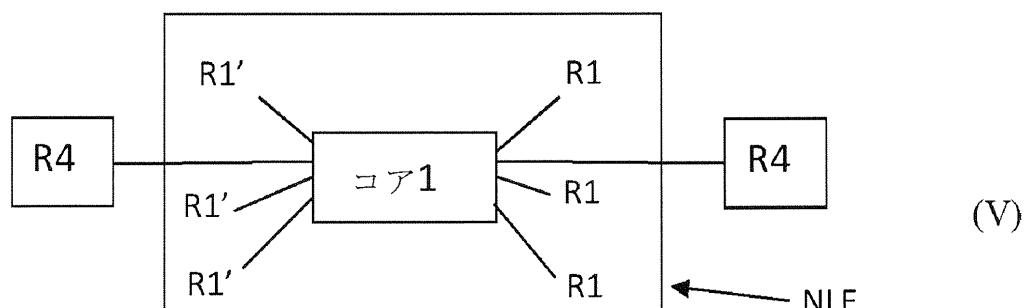
(IV)

式中、抵抗性置換基は、連結基を介して結合される。

【0031】

本開示の別の実施形態では、電気分極性化合物は、次の一般式(V)を有する。

【化8】

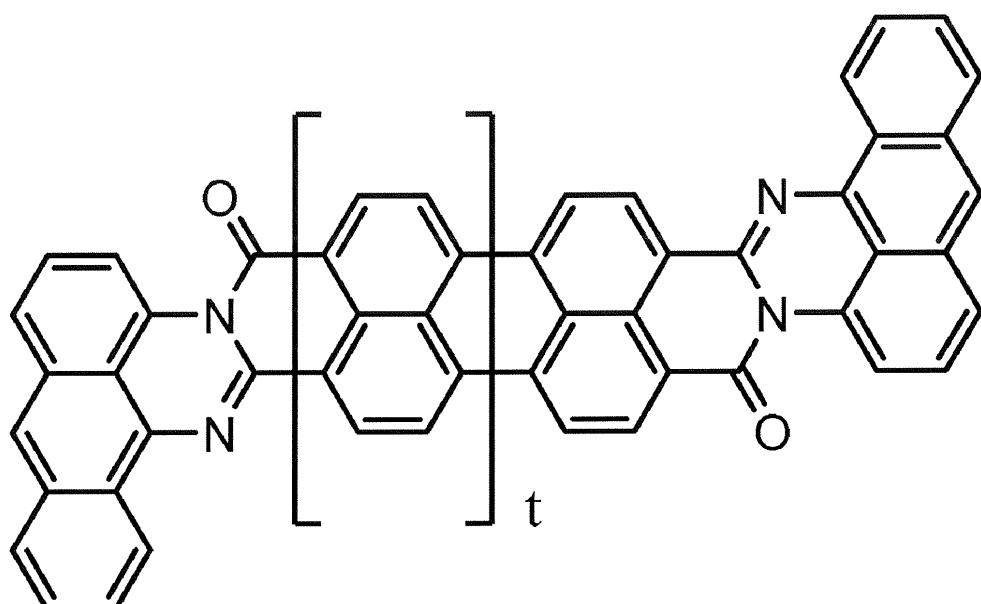


20

一般式Vでは、コア1は、上記の芳香族多環式共役分子であり、mは、6に等しく、R1'は、供与基であり、R1は、受容基であり、kは、2に等しい。電気分極性化合物の更に別の実施形態では、コア1は、繰り返しパラメーターtが、1~5で変化する場合、次の構造式を有するリレン(rylene)フラグメントである。

【化9】

30

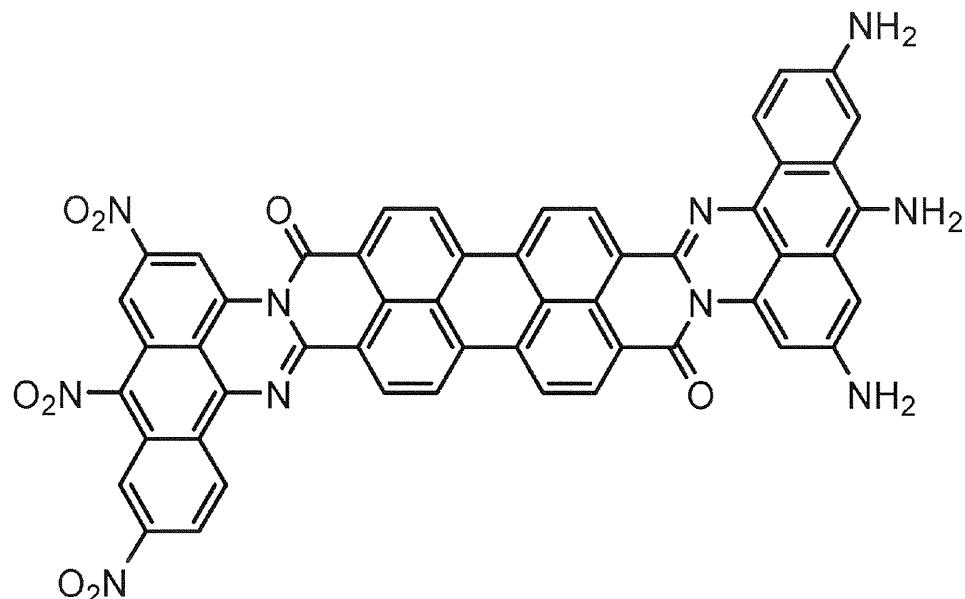


40

式中、一連の電子供与基及び受容基は、分極(NLE)の非線形効果を有するフラグメントが、次の化学構造(t=1のとき)によって示されるように、コア1のフェニル環のリレン(rylene)及び/又はフェニル環の先端位置に位置する、3つの供与基-NH₂及び3つの受容基-NO₂(mは、6に等しい)を含む。

50

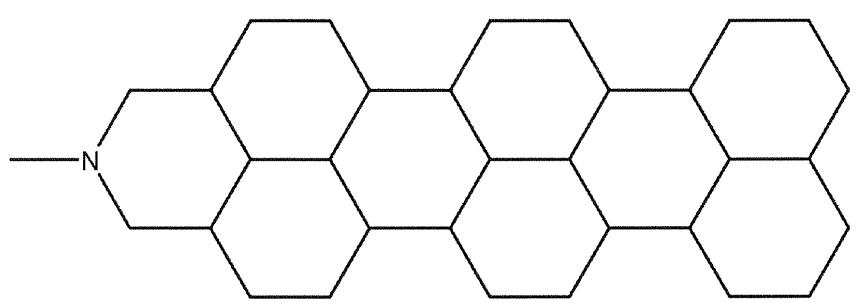
【化10】



10

式中、抵抗性置換基 (R4) は、次の種類のアミン構造であり、

【化11】

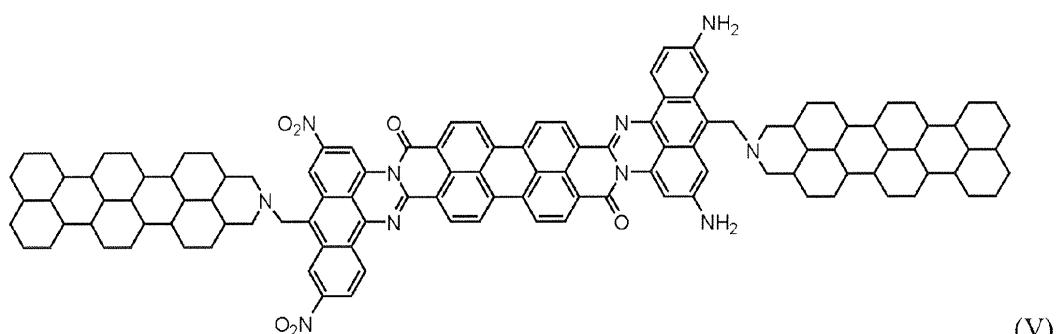


20

次の構造式 (VI) にいたる。

【化12】

30



(VI)

40

式中、抵抗性置換基は、連結基を介して結合される。

【0032】

本開示の一実施形態では、電気分極性化合物における誘起された分極 P_{ind} は、一連の局所的な電場 E_{loc} の強度に分解する形で記してよい。

【数2】

$$P_{ind} = \alpha \cdot E_{loc} + \beta \cdot E_{loc}^2 + \dots,$$

式中、 α は、線形分極率を示し、 β は、二乗分極率を示す。

【0033】

一態様では、本開示は、本開示の電気分極性化合物を含む有機溶媒を提供する。一実施

50

形態では、溶液は、異なる電気分極性化合物の混合物を含む。本開示の有機溶媒の別の実施形態では、電気分極性化合物の混合物は、異なる長さのリレン (rylene) フラグメントを含む。更に別の実施形態では、有機溶媒は、ケトン、カルボン酸、炭化水素、環式炭化水素、塩化炭化水素、アルコール、エーテル、エステル及び任意のそれらの組合せを含む一覧から選択される。更に別では、有機溶媒は、アセトン、キシレン、トルエン、エタノール、メチルシクロヘキサン、エチルアセテート、ジエチルエーテル、オクタン、クロロホルム、塩化メチレン、ジクロロエタン、トリクロロエテン、テトラクロロエテン、四塩化炭素、1,4-ジオキサン、テトラヒドロフラン、ピリジン、トリエチルアミン、ニトロメタン、アセトニトリル、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド及び任意のそれらの組合せを含む一覧から選択される。開示された更に別の実施形態では、溶液は、リオトロピック液晶溶液である。

10

【0034】

別の態様では、本開示の態様は、少なくとも1種類の本開示の電気分極性化合物を含む結晶メタ誘電体 (metadielectric) 層を提供する。結晶メタ誘電体 (metadielectric) 層は、カスケード結晶化によって本開示の有機化合物から作製される; Optivaプロセスとして既知の薄い結晶フィルム (又は薄い結晶層) の製造方法。米国特許第5,739,296号及び同第6,049,428号並びにP. Lazarevらの「X-ray Diffraction by Large Area Organic Crystalline Nano-films」, Molecular Materials, 14(4), 303-311(2001)、及びBobrovの「Spectral Properties of Thin Crystal Film Polarizers」, Molecular Materials, 14(3), 191-203(2001)を参照のこと。

20

【0035】

カスケード結晶化プロセスは、結晶メタ誘電体 (metadielectric) 層形成中における、化学修飾工程及び4つの配列工程を含む。化学修飾工程は、本開示の有機化合物の分子の周辺に親水性基を導入し、本分子に両親媒性特性付与する。両親媒性分子は、互いに超分子へとスタッキングし、これが、第1の配列工程である。ある濃度で、超分子は、液晶状態へと転換し、リオトロピック液晶を形成し、これが、第2の配列工程である。リオトロピック液晶は、せん断力 (又はメニスカス) 方向が、得られた固体結晶層の結晶軸方向を決定するように、せん断力 (又はメニスカス力) の作用下でMaye Rodのせん断技術に基づいて、基材に付着される。リオトロピック液晶に対する外部整列処理は任意のその他の手法を使用して、例えば、通常温度又は高温で、追加の、照度、磁場又は光学的な場 (例えば、コヒーレント光起電力効果) とともに又はそれなしで、外部電場を印加することによって行うことができ、; 外部整列処理の程度は、リオトロピック液晶の超分子に必要な配向を付与し、誘電体層の結晶格子の基礎として作用する構造を形成するために十分でなければならない。この方向性のある付着は、第3の配列工程であり、基材表面における結晶構造又は多結晶構造の広範囲の配列を示す。カスケード結晶化プロセスにおける最後の第4の工程は、乾燥 / 結晶化であり、この工程では、リオトロピック液晶を固体結晶誘電体層へと転換させる。用語、カスケード結晶化プロセスは、組合せのプロセスとして化学修飾及び4つの配列工程を意味するために使用される。

30

【0036】

カスケード結晶化プロセスは、結晶性メタ誘電体 (metadielectric) の薄層を作製するために使用される。カスケード結晶化プロセスによって作製された誘電体層は、広範囲の秩序性を有し、これは、基材表面全体にわたる層の結晶軸の方向が、本付着プロセスによって制御されることを意味する。付着した材料の分子は、拡散又は運動の自由が限定された超分子へとパッキングされる。結晶誘電体の薄層は、一光学軸の方向において3.4±0.3オングストローム (Å) の格子面間隔によって特徴付けられる。

40

【0037】

本開示の一実施形態では、結晶メタ誘電体 (metadielectric) 層は、異

50

なる長さのリレン (rylene) フラグメントを含む電気分極性化合物によって形成されるカラム様超分子を含む。リレン (rylene) フラグメントの様々な長さによって、スタッキングのランダム性が増大する。本開示における態様の一実施形態では、層の比誘電率は、1000以上である。一実施形態では、結晶メタ誘電体 (metadielectric) 層について比誘電率 (') の実数部分は、次式の1次 (') 及び2次 (') 誘電率を含む。

【数3】

$$\varepsilon' = \varepsilon^{(1)} + 2\varepsilon^{(2)} \frac{V_0}{d},$$

10

【0038】

式中、 V_0 は、結晶メタ誘電体 (metadielectric) 層に印加されるDC電圧であり、 d は、層厚みである。本発明の別の実施形態では、層の抵抗率は、 $10^{13} \Omega \text{hm} / \text{cm}$ 以上である。

【0039】

本開示は、互いに平行に位置する2つの金属電極を含むメタコンデンサー (metacapacitor) を提供し、これは、巻いているか又は平面及び平板であり得、前記電極間のメタ誘電体 (metadielectric) 層であり得る。この層は、上記に開示されるような電気分極性化合物を含む。

20

【0040】

メタコンデンサー (metacapacitor) は、図1Aに示すように、第1電極1、第2電極2及び前記第1及び第2電極間に配置されたメタ誘電体 (metadielectric) 層3を備える。電極1及び2は、銅、亜鉛若しくはアルミニウムなどの金属又はグラファイト若しくはカーボンナノ材料などのその他の導電性材料から作製してよく、一般に平板な形状である。

20

【0041】

電極1、2は、平面的及び平板であって、互いに平行に位置してよい。あるいは、電極は、平板及び平行であってよいが、平面的である必要はなく、それらは、コイル状か、巻いているか、折れ曲がっているか、折りたたまれているか又はその他の形状であってよく、コンデンサーの全体的な波形率を減少させる。電極は、非平面的、非平板若しくは非平行又はこれらにおける2つ以上の幾つかの組合せもまた可能である。限定されないが例として、電極1及び2間の間隔は、約100nm～約100μmの範囲であってよい。電極1及び2間の最大電圧 V_{bd} は、およそ絶縁電界 E_{bd} 及び電極間隔 d の積である。電極1及び2間の $E_{bd} = 0.1 \text{ V} / \text{nm}$ 及び間隔 d が、100マイクロメートル (100,000nm) である場合、最大電圧 V_{bd} は、10,000ボルトになる。

30

【0042】

電極1及び2は、互いに同一形状、同一寸法及び同一面積 A を有してよい。限定されないが例として、それぞれの電極1及び2の面積 A は、約 0.01 m^2 ～約 1000 m^2 の範囲であってよい。巻いているコンデンサーに関して、限定されないが例として、電極は、最大で、例えば、1000m長さ及び1m幅である。

40

【0043】

これらの範囲は、限定されない。電極間隔 d 及び面積 A のその他の範囲は、本開示の態様の範囲内である。

【0044】

間隔 d が、電極における特有の直線上の寸法 (例えば、長さ及び/又は幅) と比較して小さい場合、コンデンサーの静電容量 C は、次式によって近似してよい。

【数4】

$$C = \varepsilon \varepsilon_0 A / d, \quad (\text{V})$$

50

式中、 ϵ_0 は、自由空間 (8.85×10^{-12} クーロン \cdot メートル 2) の誘電率であり、 ϵ は、誘電体層の誘電率である。コンデンサーのエネルギー蓄積容量 U は、次式のように近似してよい。

【数5】

$$U = 1/2 \epsilon \epsilon_0 A E_{bd}^2 d \quad (V1)$$

【0045】

エネルギーの蓄積容量 U は、誘電率 ϵ 、面積 A 及び絶縁電界 E_{bd} によって決定される。適切な工学技術によって、コンデンサー又はコンデンサー・バンクを任意の所望のエネルギー蓄積容量 U を有するように設計してよい。限定されないが例として、本開示の態様のコンデンサーについて、誘電率 ϵ 、電極面積 A 及び絶縁電界 E_{bd} に関して上記に示す範囲は、約 500 ジュール～約 2・1016 ジュールの範囲のエネルギー蓄積容量 U を有してよい。

10

【0046】

本明細書に記載される種類のコンデンサーは、実施する際にそれほど限定されないものの、例えば、約 100～約 1,000,000 の範囲の誘電率 及び例えば、約 0.1 及び 0.5 V / nm 間の定数である絶縁電界 E_{bd} に対して、約 10 W \cdot h / kg～最大約 100,000 W \cdot h / kg の範囲の、単位質量当たりの比エネルギー容量を有してよい。

20

【0047】

本開示は、例えば、図 1B に示すようなコイル状である、メタコンデンサー (meta capacitor) を含む。本実施例では、メタコンデンサー (meta capacitor) 20 は、第 1 電極 21、第 2 電極 22 及び前記第 1 及び第 2 電極間に配置され、本明細書で上記される種類のメタ誘電体 (metadielectric) 材料層 23 を備える。電極 21 及び 22 は、銅、亜鉛若しくはアルミニウムなどの金属又はグラファイト若しくはカーボンナノ材料などの他の導電性材料から作製してよく、一般に平板な形状である。一実施では、電極及びメタ誘電体 (metadielectric) 材料層 23 は、互いに挟まれた材料における長い帯状の形態であり、電極 21 及び 22 間の電気的短絡を防ぐために、絶縁材料、例えば、ポリプロピレン又はポリエチレンなどのプラスチックフィルムに沿ってコイル状に巻き付けられる。

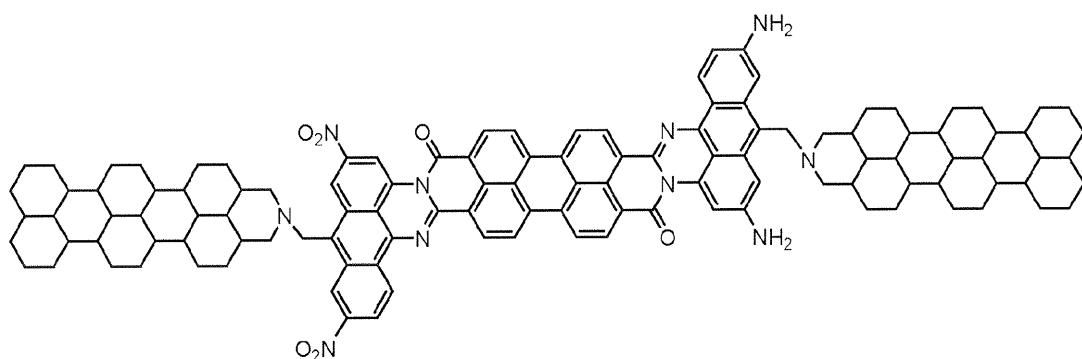
30

【0048】

本発明が、より容易に理解され得るために、本発明の例示を意図しているが、範囲を限定することを意図していない次の実施例を参照する。

実施例 1：本実施例は、次の構造の機構に従って本開示の有機化合物の合成を記載する。

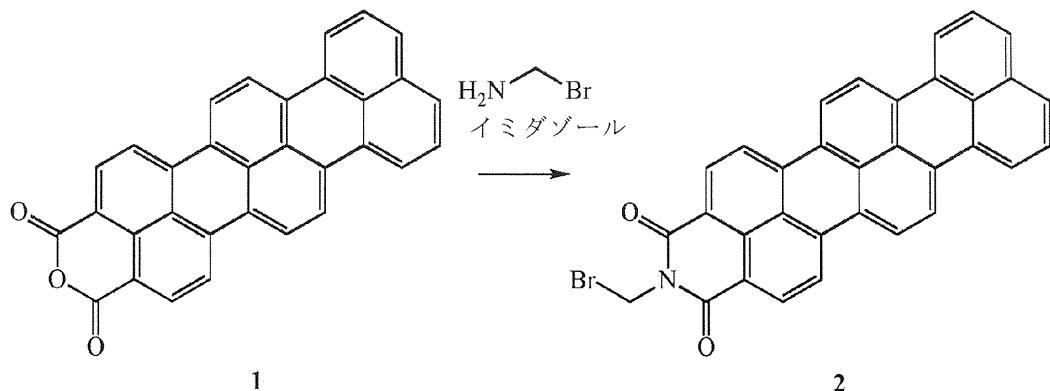
【化13】



40

手順：

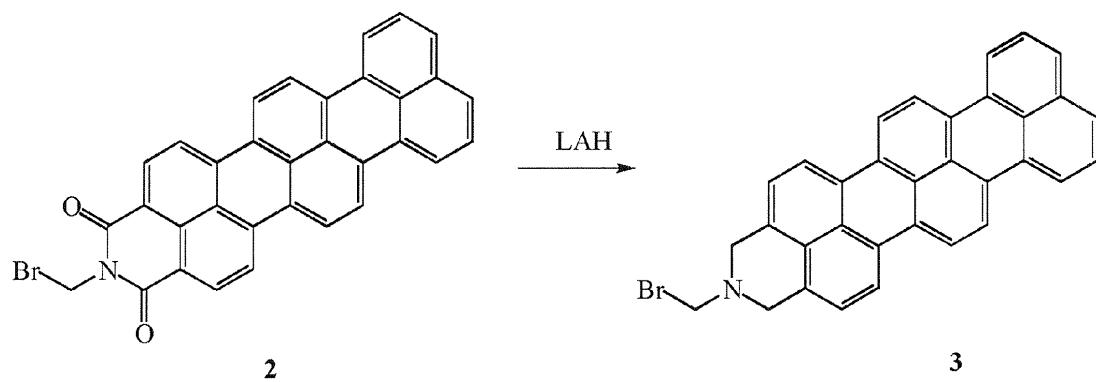
【化14】



【0049】

テリレン (Terrylene) 無水物 1 (1当量) 及び 1-ブロモメタンアミン (1当量) を、イミダゾール中において 130 °C で一晩攪拌した。混合物を THF に溶解させ、水で 3 回洗浄した。この有機物質を混ぜ合わせて、MgSO₄ 上で乾燥した。溶媒を減圧下で除去し、2を得た。

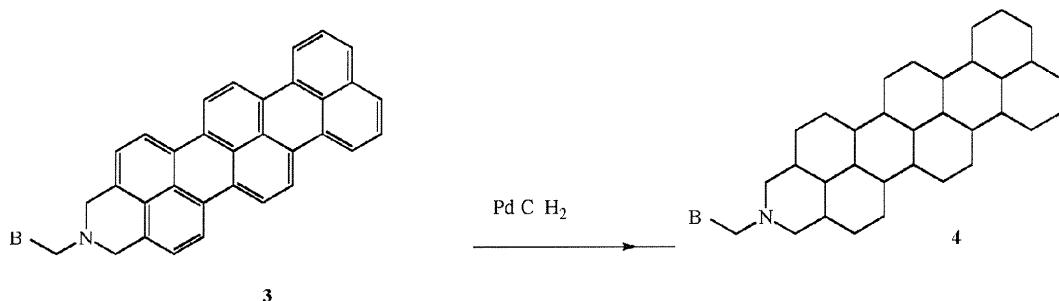
【化15】



【0050】

テリレン (Terrylene) イミド 2 (1当量) を、THF に溶解させ、氷浴で攪拌した。THF に溶解した水素化リチウムアルミニウム (5当量) をゆっくりと添加した。混合物を周囲温度まで暖め、18時間攪拌した。混合物を 2M NaOH でクエンチし、ろ過し、MgSO₄ 上で乾燥し、溶媒を減圧下で除去し、3を得た。

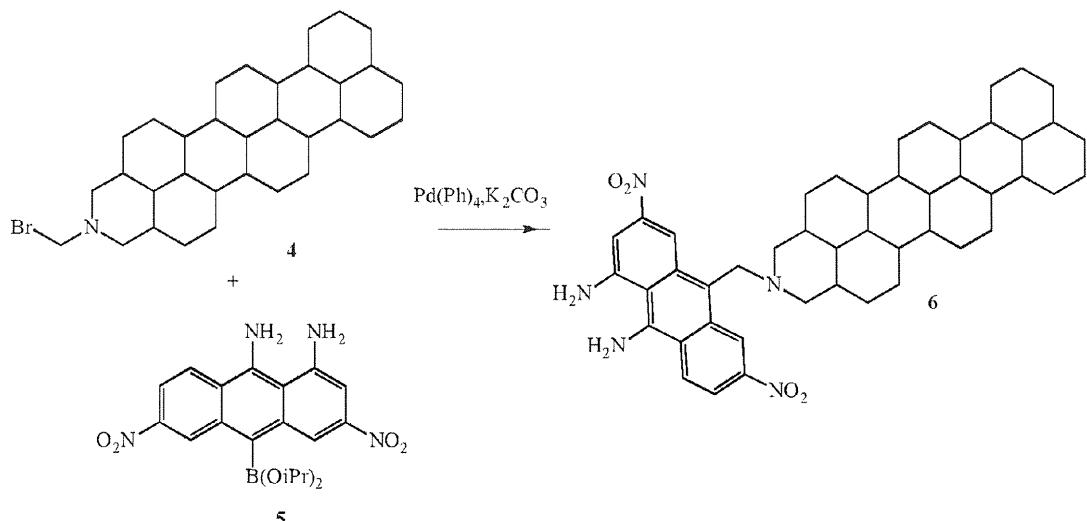
【化16】



【0051】

テリレン (Terrylene) 3 (1当量) 及び Pd/C (20% wt/wt) を、H₂ バルーンを取り付けた三つ口フラスコ内の THF 中で 18 時間攪拌した。混合物を、セライトを通してろ過し、溶媒を減圧下で除去し、4を得た。

【化17】

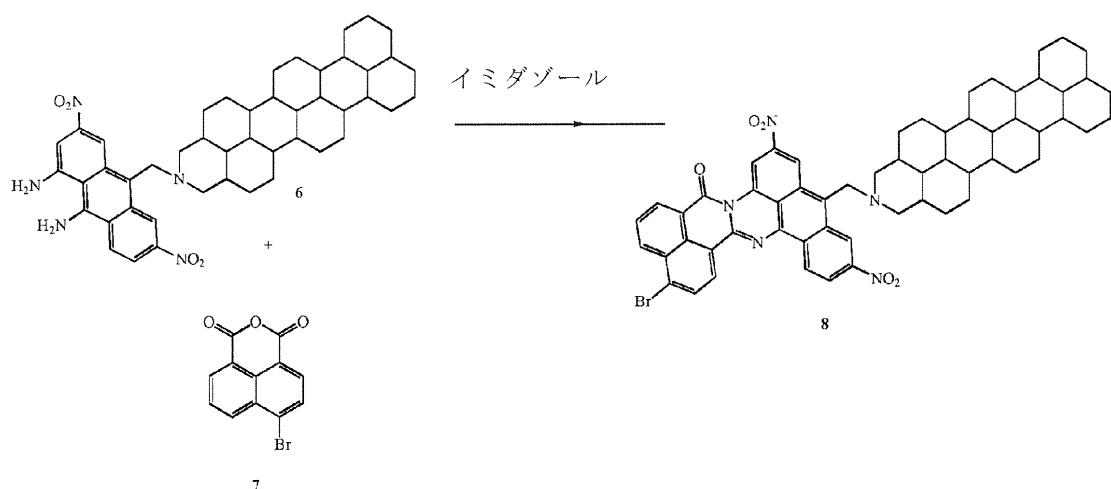


【0052】

プロモアミン4(1当量)、アントラセン5(1当量)、Pd(Ph)₄(10 mol %)、K₂CO₃(1.5当量)を、トルエン中において70で18時間攪拌した。混合物を、セライトを通してろ過し、ろ液をNaHCO₃及びブラインで洗浄した。この有機物質をMgSO₄上で乾燥し、溶媒を減圧下で除去し、6を得た。

20

【化18】

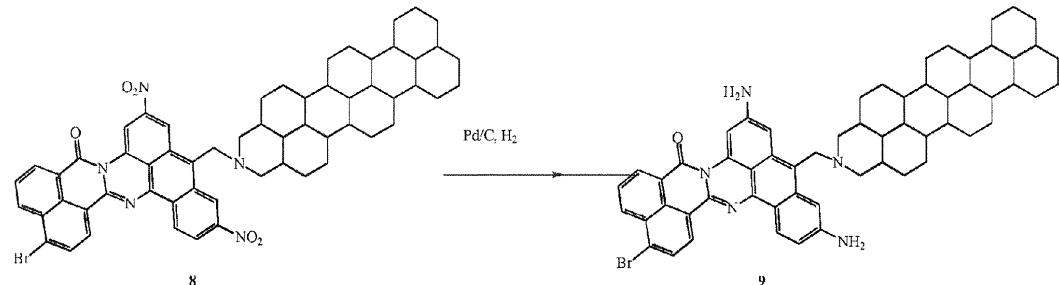


【0053】

ナフタレン無水物7(1当量)及びアントラセン6(1当量)を130にてイミダゾール中で一晩攪拌した。混合物をTHFに溶解させ、水で3回洗浄した。この有機物質を混ぜ合わせて、MgSO₄上で乾燥した。溶媒を減圧下で除去し、8を得た。

40

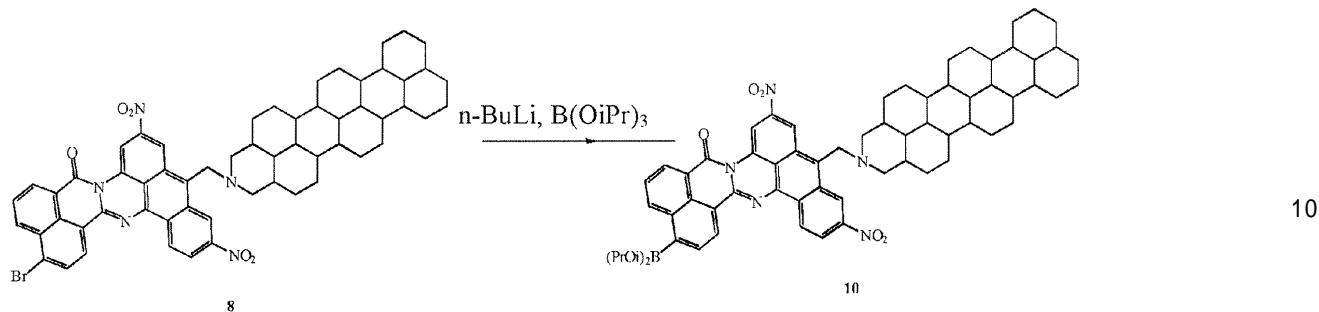
【化19】



【0054】

アミジン 8 (1当量) 及び Pd/C (20% w t / w t) を H₂ バルーンを取り付けた三つ口フラスコ内の THF 中で 18 時間攪拌した。混合物を、セライトを通してろ過し、溶媒を減圧下で除去し、9を得た。

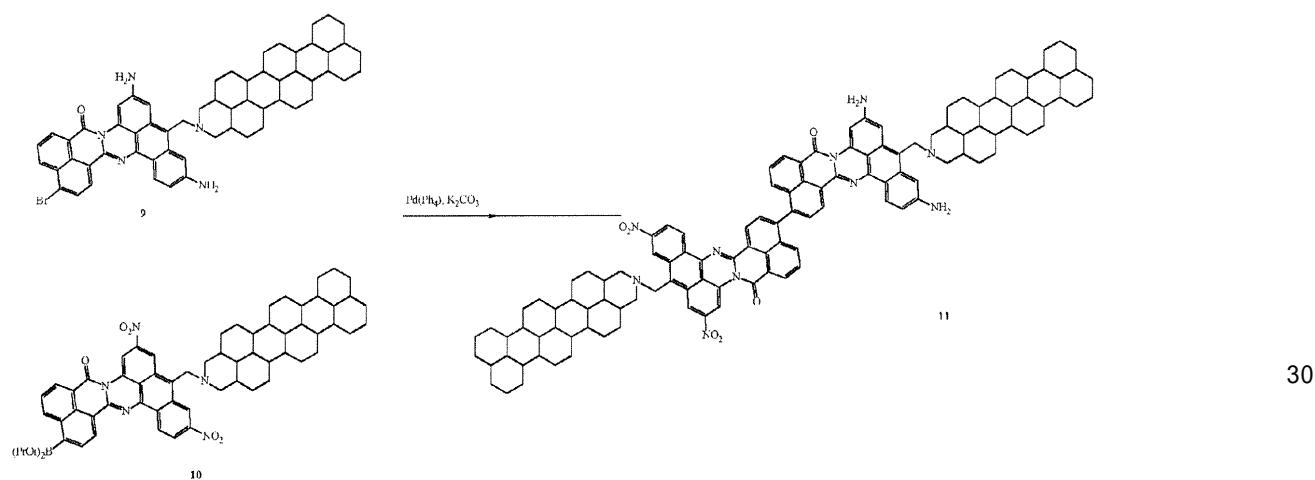
【化 2 0】



【0055】

アミジン 8 (1当量) を THF 中に溶解させ、-80°で攪拌した。N-ブチルリチウム (1.2当量、ヘキサン中 2.5M) を滴加した。1時間後、トリイソプロピルボランを滴加し、室温まで一晩暖めた。混合物を NaHCO₃ 及びブラインで洗浄し、MgSO₄ 上で乾燥した。溶媒を減圧下で除去し、10を得た。

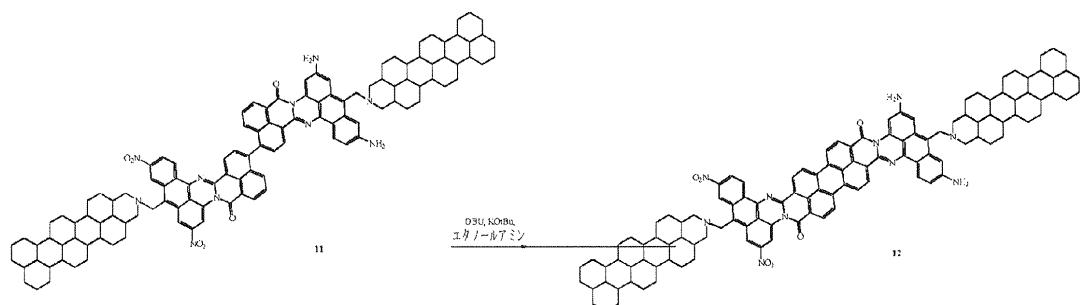
【化 2 1】



【0056】

プロモ-アミジン 9 (1当量)、アミジンボロン酸エステル 10 (1当量)、Pd(PPh₃)₄ (10 mol %)、K₂CO₃ (1.5当量) を、トルエン中において 70°で 18 時間攪拌した。混合物を、セライトを通してろ過し、ろ液を NaHCO₃ 及びブラインで洗浄した。この有機物質を MgSO₄ 上で乾燥し、溶媒を減圧下で除去し、11を得た。

【化 2 2】

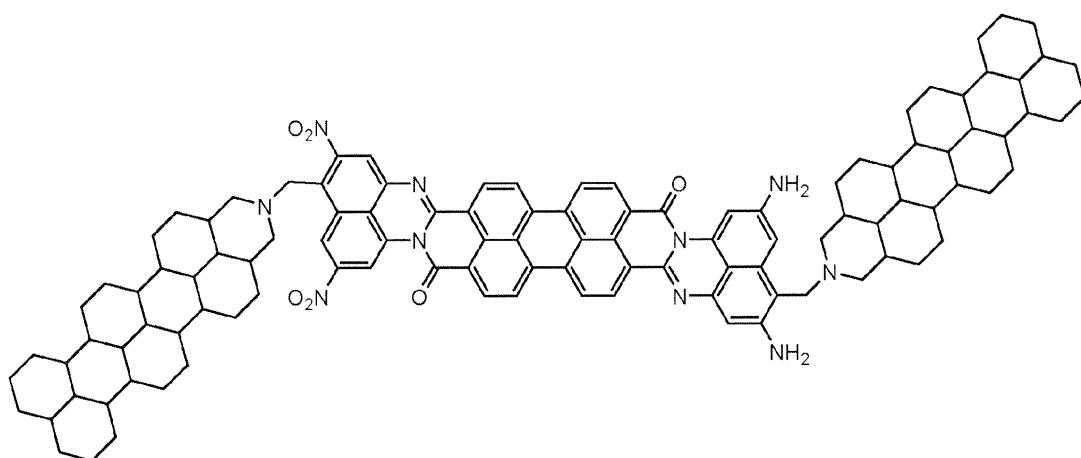


【0057】

1.48 g (13 mmol) のカリウム tert - プトキシド、2.30 g (15.1 mmol) のジアザビシクロ [5.4.0] ウンデカ - 7 - エン (DBU)、2.2 g で 36.3 mmol) のエタノールアミン及び 1.0 g の 11 の混合物を 140 まで 11 時間加熱した。その後、同一量のカリウム tert - プトキシド、DBU 及びエタノールアミンを添加し、混合物を 140 で 18 時間維持した。反応混合物を室温まで冷却し、250 mL の 1 M HCl に注ぎ、ろ過し、中性の pH まで洗浄し、次に乾燥し、最終生成物 12 を得た。

実施例 2：本実施例は、次の構造の機構に従って本開示の有機化合物の合成を記載する。

【化 2 3】

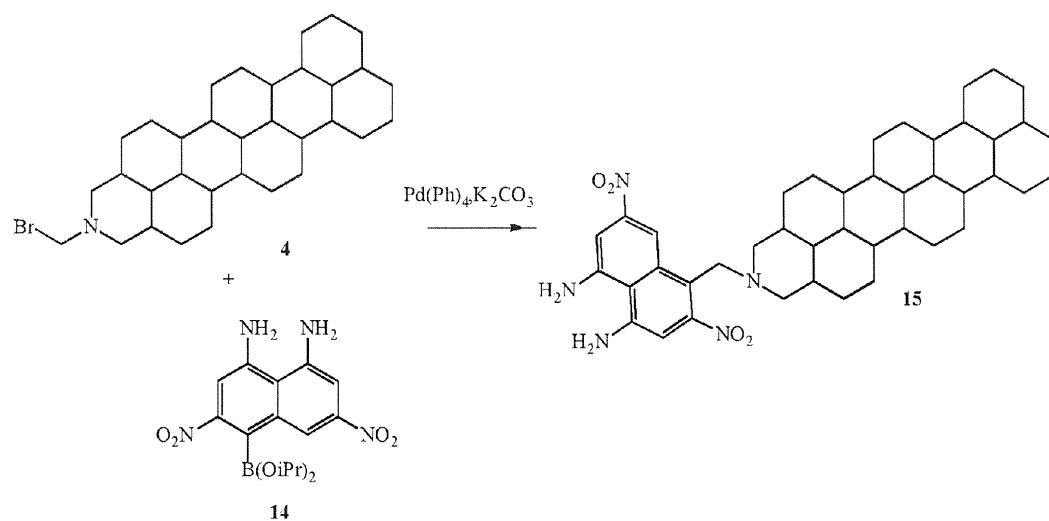


10

20

手順：

【化 2 4】



30

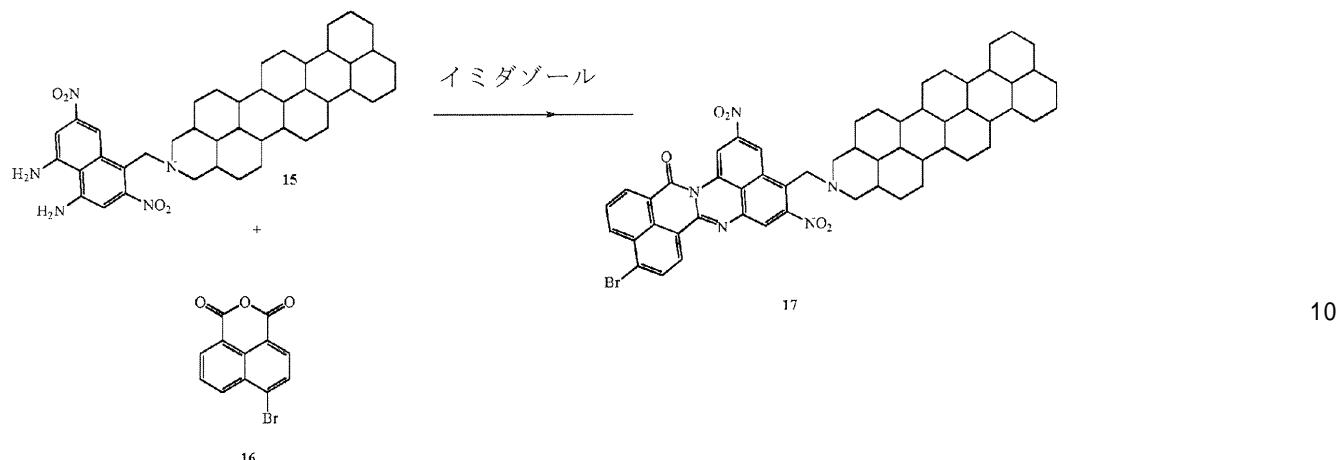
14

【0058】

プロモアミン 4 (1 当量)、ナフタレン 14 (1 当量)、Pd (Ph)₄ (10 mol %)、K₂CO₃ (1.5 当量) をトルエン中において 70 で 18 時間攪拌した。混合物を、セライトを通してろ過し、ろ液を NaHCO₃ 及びブラインで洗浄した。この有機物質を MgSO₄ 上で乾燥し、溶媒を減圧下で除去し、15 を得た。

40

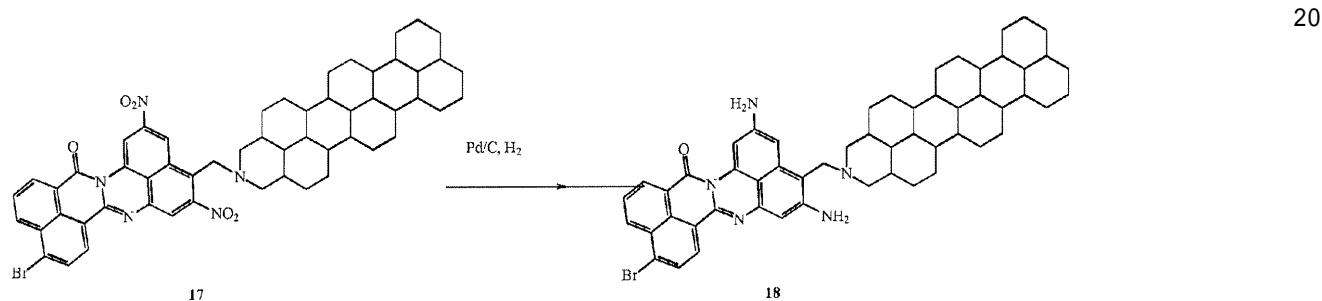
【化 2 5】



【0 0 5 9】

ナフタレン無水物 16 (1当量) 及びナフタレン 15 (1当量) をイミダゾール中において 130 °C で一晩攪拌した。混合物を THF に溶解させ、水で 3 回洗浄した。この有機物質を混ぜ合わせて、MgSO₄ 上で乾燥した。溶媒を減圧下で除去し、17 を得た。

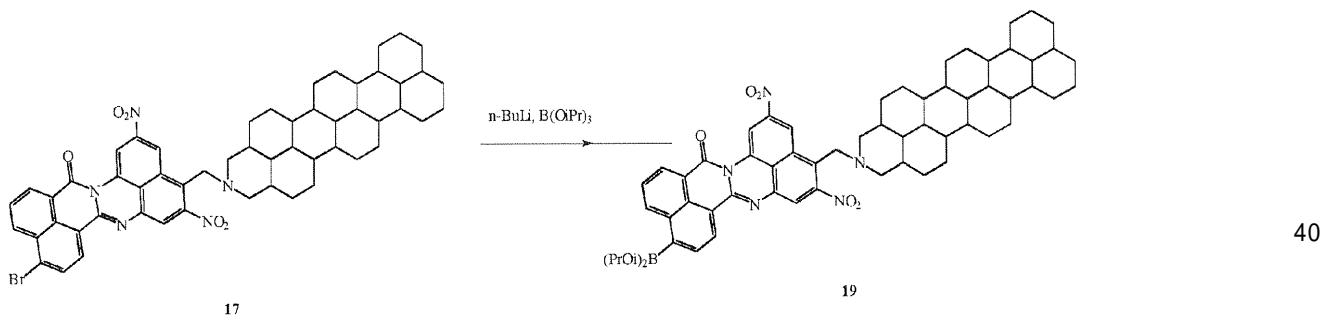
【化 2 6】



【0 0 6 0】

アミジン 17 (1当量) 及び Pd/C (20% w t / w t) を H₂ バルーンを取り付けた三つ口フラスコ内の THF 中で 18 時間攪拌した。混合物を、セライトを通してろ過し、溶媒を減圧下で除去し、18 を得た。

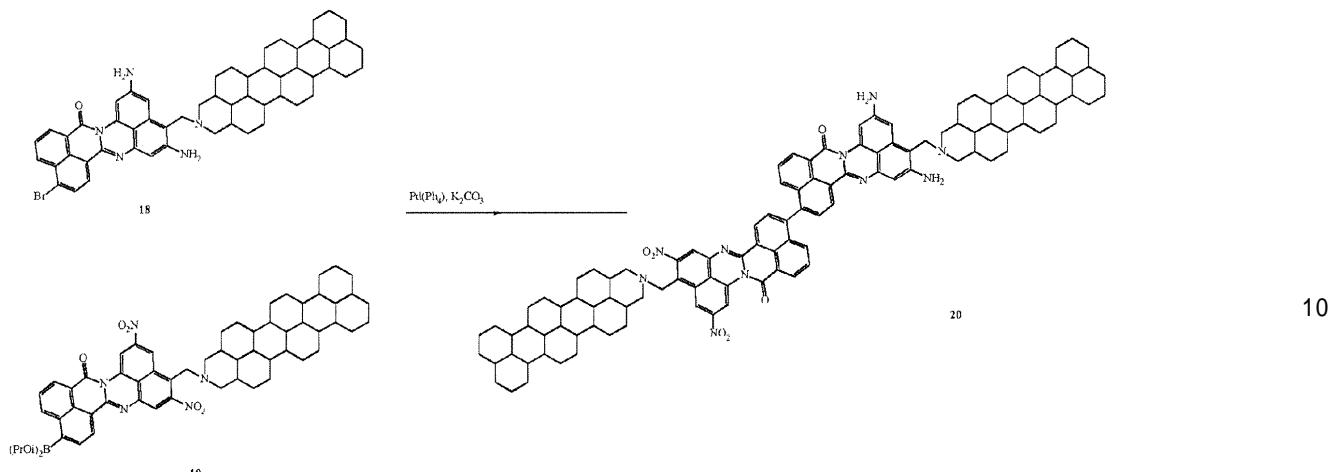
【化 2 7】



【0 0 6 1】

アミジン 17 (1当量) を THF 中に溶解させ、-80 °C で攪拌した。N-ブチルリチウム (1.2 当量、ヘキサン中 2.5 M) を滴加した。1 時間後、トリイソプロピルボランを滴加し、室温まで一晩暖めた。混合物を NaHCO₃ 及びブラインで洗浄し、MgSO₄ 上で乾燥した。溶媒を減圧下で除去し、19 を得た。

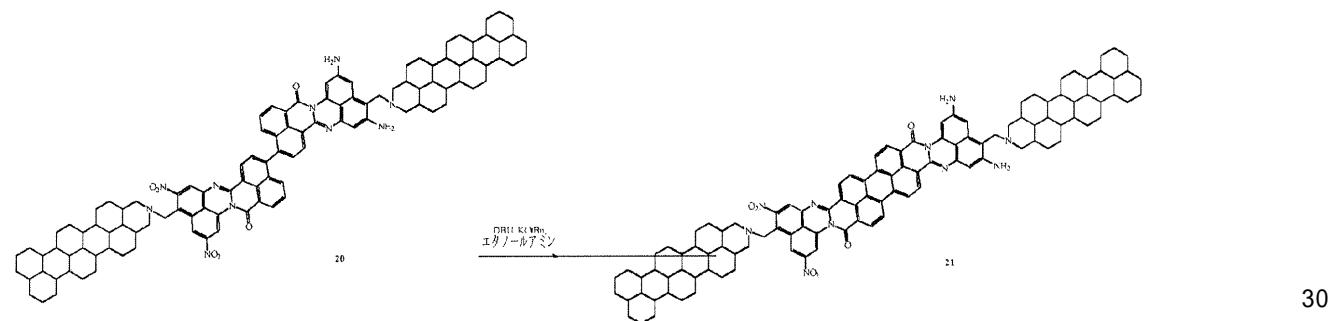
【化28】



【0062】

プロモ - アミジン 18 (1当量)、アミジンボロン酸エステル 19 (1当量)、Pd (PPh₃)₄ (10 mol %)、K₂CO₃ (1.5当量) をトルエン中において70で18時間攪拌した。混合物を、セライトを通してろ過し、ろ液をNaHCO₃及びブライൻで洗浄した。この有機物質をMgSO₄上で乾燥し、溶媒を減圧下で除去し、20を得た。

【化29】



【0063】

1.48 g (13 mmol) のカリウムtert-ブトキシド、2.30 g (15.1 mmol) のジアザビシクロ [5.4.0] ウンデカ - 7 - エン (DBU)、2.2 g で 36.3 mmol) のエタノールアミン及び 1.0 g の 20 の混合物を 140 まで 11 時間加熱した。その後、同一量のカリウムtert-ブトキシド、DBU 及びエタノールアミンを添加し、混合物を 140 で 18 時間維持した。反応混合物を室温まで冷却し、250 ml の 1 M HCl に注ぎ、ろ過し、中性の pH まで洗浄し、次に乾燥し、最終生成物 21 を得た。

【0064】

本開示の態様は、高い非線形電気分極率によって特徴付けられる化合物を提供する。このような化合物は、非常に高い静電容量及び非常に高いエネルギー蓄積容量を有するメタコンデンサー (meta-capacitor) 用の高い誘電率のメタ誘電体 (meta-dielectric) として有用である。上記が、本発明における好ましい実施形態の完成した記載であるものの、様々な代替、修正及び均等物に使用することが可能である。したがって、本発明の範囲は、上記を参考することなく決定されるべきであるが、その代わりに、添付の特許請求の範囲とそれらの完全な範囲の等価物を参照して決定されるべきである。好ましいか又はそうでないかいずれにせよ、本明細書に記載される任意の特徴は、好ましいか又はそうでないかいずれにせよ、本明細書に記載される任意のその他の特徴と組み合わせてよい。以下の特許請求の範囲では、不定冠詞「A」又は「An」は、明示

的に別段の指定がある場合を除いて、その冠詞に続く品目の1つ以上の量を意味する。本発明で使用する場合、代替要素として列挙されるときの用語「又は」は、明示的に別段の指定がある場合を除いて、論理的に包括する意味で使用され、例えば、「X又はY」は、Xのみ、Yのみ又はXとYの双方一緒に含む。代替として列挙される2つ以上の要素は、共に組み合わせてよい。添付の特許請求の範囲は、語句「～する手段(means for)」を使用する所定の特許請求の範囲でこのような限定が明示されない限り、ミーンズ・プラス・ファンクションの限定を含むと解釈されるべきでない。

【図1A】

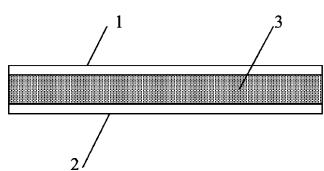


Figure 1A

【図1B】

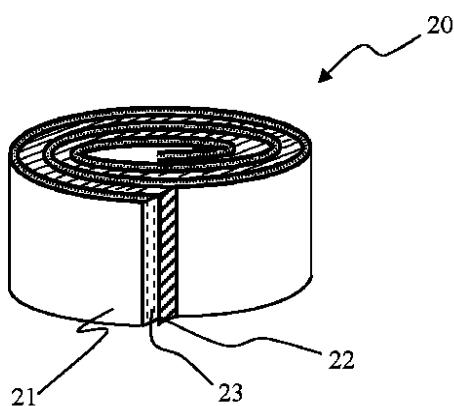


Figure 1B

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No. PCT/US 17/24600																								
<p>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</p> <p>IPC(8) - C07D 221/18 (2017.01) CPC - C08K 5/3437, C08K 5/0041, C07D 493/06, C07D 471/06</p>																										
<p>According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC</p>																										
<p>B. FIELDS SEARCHED</p> <p>Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)</p> <p>See Search History Document</p> <p>Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched</p> <p>See Search History Document</p> <p>Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)</p> <p>See Search History Document</p>																										
<p>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>Category*</th> <th>Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages</th> <th>Relevant to claim No.</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>X</td> <td>US 2011/0042649 A1 (Duvall et al.) 24 February 2011 (24.02.2011); para [0041], [0043], [0050], [0128]</td> <td>1-4, 6, 13, 15, 24-29</td> </tr> <tr> <td>X</td> <td>WO 2009/158553 A2 (CARBEN SEMICON LIMITED) 30 December 2009 (30.12.2009); pg. 9, ln 19-22, pg. 11-12, Table 1, pg. 37, ln 28-29</td> <td>1, 30-34</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>US 4,894,186 A (Gordon et al.) 16 January 1990 (16.01.1990); col 1, ln 45-57</td> <td>1-4, 6, 13, 15, 24-34</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>EP 0791849 A1 (ENICHEM S.p.A.) 27 August 1997 (27.08.1997); para [0003]</td> <td>1-4, 6, 13, 15, 24-34</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>WO 2015/175522 A1 (CAPACITOR SCIENCES INCORPORATED) 19 November 2015 (19.11.2105); entire document</td> <td>1-4, 6, 13, 15, 24-34</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>US 2011/0079773 A1 (Wasielewski et al.) 07 April 2011 (07.04.2011); entire document</td> <td>1-4, 6, 13, 15, 24-34</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>US 5,583,359 A (Ng et al.) 10 December 1996 (10.12.1996); col. 1, ln 13-21</td> <td>1-4, 6, 13, 15, 24-34</td> </tr> </tbody> </table>			Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.	X	US 2011/0042649 A1 (Duvall et al.) 24 February 2011 (24.02.2011); para [0041], [0043], [0050], [0128]	1-4, 6, 13, 15, 24-29	X	WO 2009/158553 A2 (CARBEN SEMICON LIMITED) 30 December 2009 (30.12.2009); pg. 9, ln 19-22, pg. 11-12, Table 1, pg. 37, ln 28-29	1, 30-34	A	US 4,894,186 A (Gordon et al.) 16 January 1990 (16.01.1990); col 1, ln 45-57	1-4, 6, 13, 15, 24-34	A	EP 0791849 A1 (ENICHEM S.p.A.) 27 August 1997 (27.08.1997); para [0003]	1-4, 6, 13, 15, 24-34	A	WO 2015/175522 A1 (CAPACITOR SCIENCES INCORPORATED) 19 November 2015 (19.11.2105); entire document	1-4, 6, 13, 15, 24-34	A	US 2011/0079773 A1 (Wasielewski et al.) 07 April 2011 (07.04.2011); entire document	1-4, 6, 13, 15, 24-34	A	US 5,583,359 A (Ng et al.) 10 December 1996 (10.12.1996); col. 1, ln 13-21	1-4, 6, 13, 15, 24-34
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.																								
X	US 2011/0042649 A1 (Duvall et al.) 24 February 2011 (24.02.2011); para [0041], [0043], [0050], [0128]	1-4, 6, 13, 15, 24-29																								
X	WO 2009/158553 A2 (CARBEN SEMICON LIMITED) 30 December 2009 (30.12.2009); pg. 9, ln 19-22, pg. 11-12, Table 1, pg. 37, ln 28-29	1, 30-34																								
A	US 4,894,186 A (Gordon et al.) 16 January 1990 (16.01.1990); col 1, ln 45-57	1-4, 6, 13, 15, 24-34																								
A	EP 0791849 A1 (ENICHEM S.p.A.) 27 August 1997 (27.08.1997); para [0003]	1-4, 6, 13, 15, 24-34																								
A	WO 2015/175522 A1 (CAPACITOR SCIENCES INCORPORATED) 19 November 2015 (19.11.2105); entire document	1-4, 6, 13, 15, 24-34																								
A	US 2011/0079773 A1 (Wasielewski et al.) 07 April 2011 (07.04.2011); entire document	1-4, 6, 13, 15, 24-34																								
A	US 5,583,359 A (Ng et al.) 10 December 1996 (10.12.1996); col. 1, ln 13-21	1-4, 6, 13, 15, 24-34																								
<p><input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex.</p>																										
<p>* Special categories of cited documents:</p> <p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date</p> <p>"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)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> <p>"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</p> <p>"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</p> <p>"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</p> <p>"&" document member of the same patent family</p>																										
Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report																									
21 July 2017	14 AUG 2017																									
Name and mailing address of the ISA/US Mail Stop PCT, Attn: ISA/US, Commissioner for Patents P.O. Box 1450, Alexandria, Virginia 22313-1450 Facsimile No. 571-273-8300	<p>Authorized officer: Lee W. Young</p> <p>PCT Helpdesk: 571-272-4300 PCT OSP: 571-272-7774</p>																									

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No. PCT/US 17/24600
Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)		
This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:		
1.	<input type="checkbox"/> Claims Nos.: because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:	
2.	<input type="checkbox"/> Claims Nos.: because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:	
3.	<input type="checkbox"/> Claims Nos.: because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).	
Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)		
This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows: (see supplemental page)		
1.	<input type="checkbox"/> As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.	
2.	<input type="checkbox"/> As all searchable claims could be searched without effort justifying additional fees, this Authority did not invite payment of additional fees.	
3.	<input type="checkbox"/> As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:	
4.	<input checked="" type="checkbox"/> No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.: 1-4, 6, 13, 15 and 24-34	
Remark on Protest		<input type="checkbox"/> The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, the payment of a protest fee. <input type="checkbox"/> The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation. <input type="checkbox"/> No protest accompanied the payment of additional search fees.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/US 17/24600

--continued from Box No. III--

This application contains the following inventions or groups of inventions which are not so linked as to form a single general inventive concept under PCT Rule 13.1.

Group I+: Claims 1-34, directed to an electro-polarizable compound having the general formula of claim 1, formula I. The compound of claim 1 will be searched to the extent that it encompasses the first species of claim 1, represented by the first formula of claim 1, having the first structure listed, where Core 1 is an aromatic polycyclic conjugated molecule having two-dimensional flat form and self-assembling by pi-pi stacking in a column-like supramolecule, R1 are electron donor groups connected to the aromatic polycyclic conjugated molecule (Core 1), m is 1 and m' is 0, wherein m and m' are not both equal to 0; p is 0; n is 0; s is 0 and k is 0. It is believed that claims 1-4, 6, 13, 15 and 24-34 read on this first named invention, and thus these claims will be searched without fee. Applicant is invited to elect additional compounds of claim 1, wherein each additional compound elected will require one additional invention fee. Applicants must specify the claims that encompass any additionally elected compound. Applicants must further indicate, if applicable, the claims which encompass the first named invention, if different than what was indicated above for this group. Failure to clearly identify how any paid additional invention fees are to be applied to the 'i' group(s) will result in only the first claimed invention to be searched. Additionally, an exemplary election wherein different actual variables are selected is suggested. An exemplary election would be a compound of claim 1, where Core 1 is an aromatic polycyclic conjugated molecule having two-dimensional flat form and self-assembling by pi-pi stacking in a column-like supramolecule, R1 are electron donor groups connected to the aromatic polycyclic conjugated molecule (Core 1), m is 1 and m' is 1, wherein m and m' are not both equal to 0; p is 0; n is 0; s is 0 and k is 0 (ie claims 1-6, 13, 15 and 24-34).

Special Technical Features:

Group I+ includes the technical feature of a unique compound of formula in claim 1, which is not required by any other invention of Group I+.

Common technical features:

The inventions of Group I+ share the technical feature of compound I in claim 1.

These shared technical features, however, do not provide a contribution over the prior art, as being obvious over US 2016/020027 A1 to Lazarev view of EP 0791849 A1 to ENICHEM S.p.A (hereinafter Enichem). Lazarev discloses an electro-polarizable (para [0022]: dielectric layer...polarizable conductive anisometric core) compound having general formula (I) where Core 1 is an aromatic polycyclic conjugated molecule (para [0033]; Table 1, compound 7; n equals 2) having two-dimensional flat form and self-assembling by pi-pi stacking in a column-like supramolecule (para [0033]; form molecular stacks due to pi-pi-interaction), R1 are electron donor groups connected to the aromatic polycyclic conjugated molecule (Core 1) (para [0033]; Table 1, compound 7 (OCH₃) substituent), m is 2 (2 thiophene units), m' is 0; p is 0; n is 0; s is 0 and k is 0, for use in materials for electronic/optical devices (para [0001]), but does not disclose wherein the fragment marked NLE containing the Core 1 has a nonlinear effect of polarization. However, Enichem discloses nonlinear optical compounds comprising an electron donating group on one aromatic ring conjugated to another aromatic ring containing an electron withdrawing group (pg. 2, In 32-36) in order to increase frequency of incident light for use in electro-optic devices (pg. 2, In 5-11). It would have been obvious to one with skill in the art to utilize the compound disclosed by Lazarev, comprising an electron withdrawing group positioned away from the electron donating group, as disclosed by Enichem, in order to achieve nonlinear polarization and increase frequency of incident light (higher energy).

As said compound and compositions were known in the art at the time of the invention, these cannot be considered special technical features that would otherwise unify the inventions of Groups I+. The inventions of Group I+ thus lack unity under PCT Rule 13.

フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW,GH,GM,KE,LR,LS,MW,MZ,NA,RW,SD,SL,ST,SZ,TZ,UG,ZM,ZW),EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,RU,TJ,TM),EP(AL,AT,BE,BG,CH,CY,CZ,DE,DK,EE,ES,FI,FR,GB,GR,HR,HU,IE,IS,IT,LT,LU,LV,MC,MK,MT,NL,NO,PL,PT,R0,RS,SE,SI,SK,SM,TR),OA(BF,BJ,CF,CG,CI,CM,GA,GN,GQ,GW,KM,ML,MR,NE,SN,TD,TG),AE,AG,AL,AM,AO,AT,AU,AZ,BA,BB,BG,BH,BN,BR,BW,BY,BZ,CA,CH,CL,CN,CO,CR,CU,CZ,DE,DJ,DK,DM,DO,DZ,EC,EE,EG,ES,FI,GB,GD,GE,GH,GM,GT,HN,HR,HU,ID,IL,IN,IR,IS,JP,KE,KG,KH,KN,KP,KR,KW,KZ,LA,LC,LK,LR,LS,LU,LY,MA,MD,ME,MG,MK,MN,MW,MX,MY,MZ,NA,NG,NI,NO,NZ,OM,PA,PE,PG,PH,PL,PT,QA,RO,RS,RU,RW,SA,SC,SD,SE,SG,SK,SL,SM,ST,SV,SY,TH,TJ,TM,TN,TR,TT,TZ

(72)発明者 ラザレフ , パヴェル , アイヴァン

アメリカ合衆国 , カリフォルニア州 94025 , メンロ パーク , 1605 アダムス ドライブ , スイート ビー , キャパシタ サイエンシス インコーポレイテッド内

(72)発明者 フルタ , ポール ティー .

アメリカ合衆国 , カリフォルニア州 94025 , メンロ パーク , 1605 アダムス ドライブ , スイート ビー , キャパシタ サイエンシス インコーポレイテッド内

(72)発明者 シャープ , バリー , ケー .

アメリカ合衆国 , カリフォルニア州 94025 , メンロ パーク , 1605 アダムス ドライブ , スイート ビー , キャパシタ サイエンシス インコーポレイテッド内

(72)発明者 リ , ヤン

アメリカ合衆国 , カリフォルニア州 94025 , メンロ パーク , 1605 アダムス ドライブ , スイート ビー , キャパシタ サイエンシス インコーポレイテッド内

(72)発明者 ケリー - モーガン , イアン エス . ジー .

アメリカ合衆国 , カリフォルニア州 94025 , メンロ パーク , 1605 アダムス ドライブ , スイート ビー , キャパシタ サイエンシス インコーポレイテッド内

F ターム(参考) 4C065 AA03 BB09 CC06 DD04 EE04 HH01 JJ04 KK01 LL08 PP18

QQ02