

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4995731号

(P4995731)

(45) 発行日 平成24年8月8日(2012.8.8)

(24) 登録日 平成24年5月18日(2012.5.18)

(51) Int.Cl.		F I		
CO7D 401/04	(2006.01)	CO7D 401/04	CSP	
CO7F 1/10	(2006.01)	CO7F 1/10	ZNM	

請求項の数 3 (全 11 頁)

(21) 出願番号	特願2007-543395 (P2007-543395)	(73) 特許権者	505005049
(86) (22) 出願日	平成17年11月22日(2005.11.22)		スリーエム イノベイティブ プロパティ
(65) 公表番号	特表2008-521811 (P2008-521811A)		ズ カンパニー
(43) 公表日	平成20年6月26日(2008.6.26)		アメリカ合衆国, ミネソタ州 55133
(86) 国際出願番号	PCT/US2005/042283		-3427, セント ポール, ポスト オ
(87) 国際公開番号	W02007/011417		フィス ボックス 33427, スリーエ
(87) 国際公開日	平成19年1月25日(2007.1.25)		ム センター
審査請求日	平成20年11月12日(2008.11.12)	(74) 代理人	100099759
(31) 優先権主張番号	10/996, 834		弁理士 青木 篤
(32) 優先日	平成16年11月24日(2004.11.24)	(74) 代理人	100077517
(33) 優先権主張国	米国 (US)		弁理士 石田 敬
		(74) 代理人	100087413
			弁理士 古賀 哲次
		(74) 代理人	100147212
			弁理士 小林 直樹

最終頁に続く

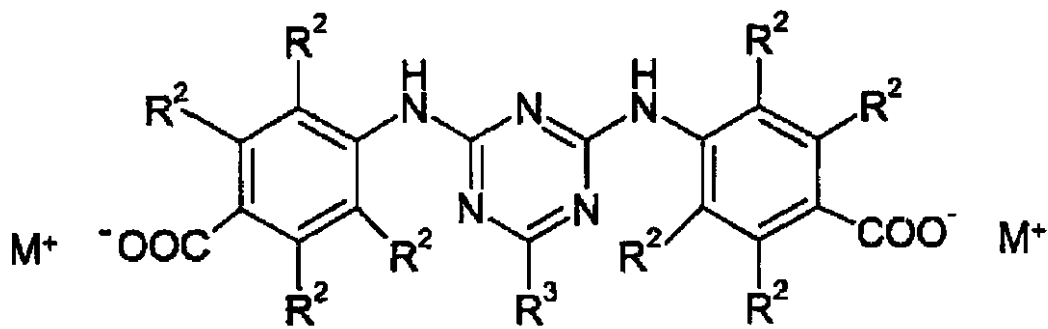
(54) 【発明の名称】 金属性クロモニック化合物

(57) 【特許請求の範囲】

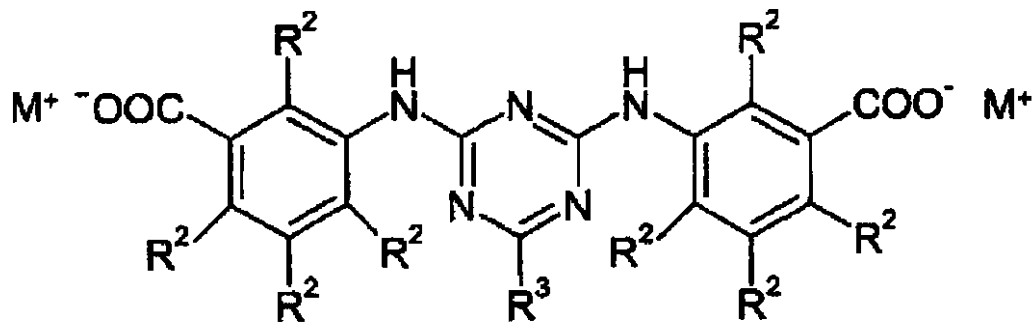
【請求項 1】

以下の一般構造：

【化1】



10



20

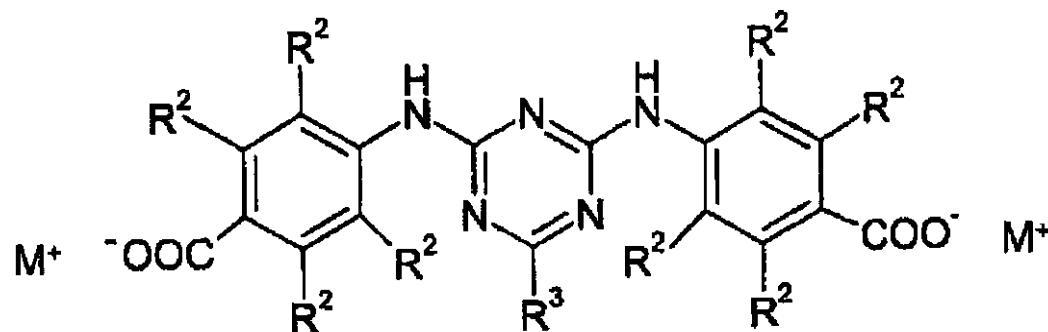
(式中、
各 R^2 が、H であり、
 R^3 が、置換および非置換の芳香族複素環ならびに置換および非置換の複素環からなる群から選択され、前記環が、 R^3 の環内の窒素原子を介してトリアジン基に結合し、そして M^+ が、貴金属カチオンまたは遷移金属カチオンである)
の1つによって表される化合物およびそれらの双性イオン。

【請求項2】

30

以下の構造：

【化2】



40

によって表される請求項1に記載の化合物およびそれらの双性イオン。

【請求項3】

(a) 請求項1に記載の化合物を含む溶液を基材の表面に適用する工程と、(b) 該金属を還元する工程とを含む、配向金属性ナノ構造の生成方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

50

【0001】

本発明は、クロモニック化合物に関し、別の態様においては、クロモニック化合物を使用する金属性ナノ構造の生成方法に関する。

【背景技術】

【0002】

近年、種々の技術的応用（例えば、電子および光学デバイス、生物学的材料の標識、磁気記録媒体ならびに量子計算など）についてナノスケール範囲（すなわち、0.1～100nmの範囲）における金属構造を開発するためのより一層の研究努力がなされている。

【0003】

多数のアプローチによって、金属ナノ構造（例えば、金属ナノワイヤー、ナノロッド、ナノチューブおよびナノリボンなど）の合成/加工が発展してきた。最近のアプローチとしては、例えば、金属増幅プロセス（metal amplification process）によるナノ多孔膜の細孔への金属の無電解めっきによる金属ナノワイヤーの加工（例えば、バービック（Barbic）ら、ジャーナル・オブ・アプライド・フィジックス（J. Appl. Phys.）、91、9341頁（2002年）を参照のこと）および金属溶媒のナノサイズ液滴における、気体の反応物の溶解に続く、単一の結晶性ワイヤーの核生成および成長を含む蒸気液体固体（VLS）プロセスによる金属ナノワイヤー/ナノチューブの加工（例えば、ディング（Ding）ら、ジャーナル・オブ・フィジカル・ケミストリー（J. Phys. Chem.）B108、12280頁（2004年）を参照のこと）が挙げられる。しかしながら、金属性ナノ構造の大きさおよび形状ならびにそれらの配向および分布を、特に大規模で制御することが難題として残されている。

【発明の開示】

【課題を解決するための手段】

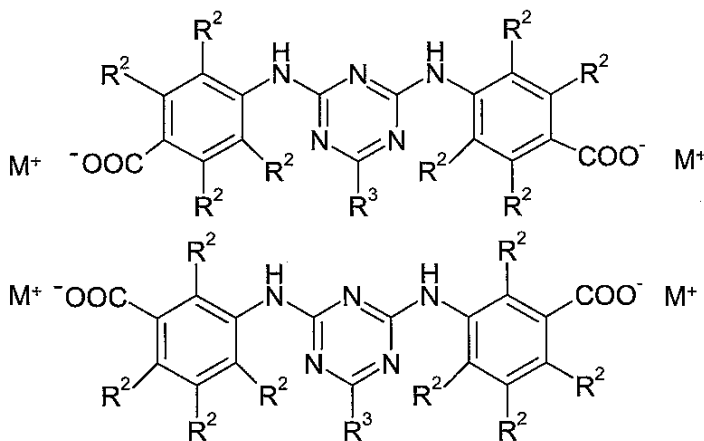
【0004】

上記を考慮して、比較的広範囲にわたる、金属性ナノ構造の大きさおよび形状ならびにその配向および分布の制御を提供するナノ構造の生成方法の必要性が認識されている。

【0005】

簡潔には、一態様において、本発明は、金属性ナノ構造の生成方法に有用であるクロモニック化合物を提供する。化合物は、以下の一般構造：

【化1】



(式中、

各 R²が、電子供与基、電子求引基および電子中性基からなる群から独立して選択され、

R³が、置換および非置換の芳香族複素環ならびに置換および非置換の複素環からなる群から選択され、前記環が、R³の環内の窒素原子を介してトリアジン基に結合し、そし

て

M⁺が貴金属カチオンまたは遷移金属カチオンである)
の1つによって表されることができる。

【0006】

本明細書中で使用されるとき、「クロモニック化合物」とは、種々の親水基によって包圍されている疎水性コアの存在によって典型的に特徴付けられる大きな多環分子のことをいう(例えば、アトウッド, T. K. (Attwood, T. K.) およびリドン, J. E. (Lydon, J. E.)、モレキュラー・クリスタル・リキッド・クリスタル (Molec. Crystals Liq. Crystals)、108、349頁(1984年)を参照のこと)。疎水性コアは、芳香族環および/または非芳香族環を含むことができる。溶液中である場合、これらのクロモニック材料は、長距離秩序によって特徴付けられるネマチック秩序に凝集する傾向にある。

10

【0007】

別の態様において、本発明は、本発明の化合物を使用した配向ナノ構造の生成方法を提供する。本方法は、本発明の化合物を含む溶液を基材の表面に適用する工程と、金属を還元する工程とを含む。

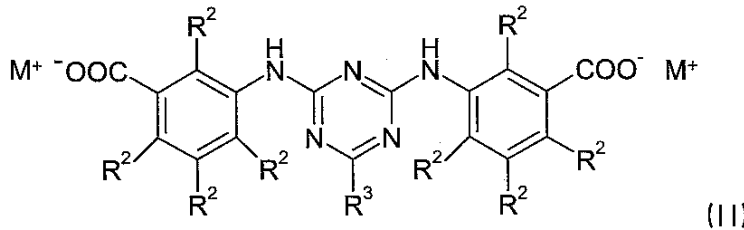
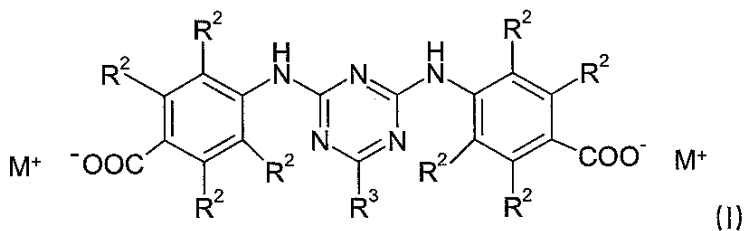
【発明を実施するための最良の形態】

【0008】

本発明の化合物は、以下の一般構造：

【化2】

20



30

(式中、

各 R²が、電子供与基、電子求引基および電子中性基からなる群から独立して選択され

、
R³が、置換および非置換の芳香族複素環ならびに置換および非置換の複素環からなる群から選択され、前記環が、R³の環内の窒素原子を介してトリアジン基に結合し、そして

40

M⁺が貴金属カチオンまたは遷移金属カチオンである)
の1つによって表されることができる。

【0009】

上記の一般構造は、化合物のトリアジン骨格へのアミノ結合に関してカルボキシ基がパラであり(式I)、カルボキシ基がトリアジン骨格へのアミノ結合に関してメタである(式II)配向を示す。カルボキシ基はまた、パラおよびメタ配向の組み合わせであり得る(図示せず)。好ましくは、配向はパラである。

【0010】

50

好ましくは、各 R^2 は独立して、水素または置換もしくは非置換のアルキル基である。より好ましくは、 R^2 は、水素、非置換アルキル基、ヒドロキシまたはハロゲン化物官能基で置換されたアルキル基、およびエーテル、エステルまたはスルホニルを含むアルキル基からなる群から選択される。最も好ましくは、 R^2 は、水素である。

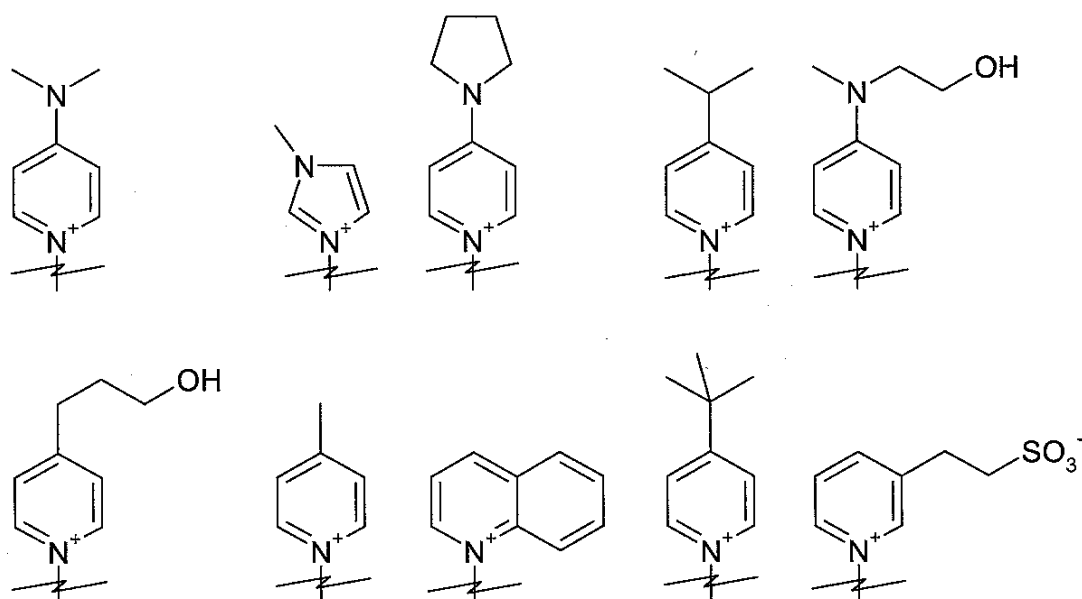
【0011】

R^3 は、ピリジン、ピリダジン、ピリミジン、ピラジン、イミダゾール、オキサゾール、イソオキサゾールチアゾール、オキサジアゾール、チアジアゾール、ピラゾール、トリアゾール、トリアジン、キノリンおよびイソキノリンから誘導される芳香族複素環であり得るが、これらに限定されない。好ましくは、 R^3 は、ピリジンまたはイミダゾールから誘導される芳香族複素環を含む。芳香族複素環 R^3 についての置換基は、置換および非置換のアルキル、カルボキシ、アミノ、アルコキシ、チオ、シアノ、アミド、スルホニル、ヒドロキシ、ハロゲン化物、ペルフルオロアルキル、アリール、エーテルおよびエステルからなる群から選択され得るが、これらに限定されない。好ましくは、 R^3 についての置換基は、アルキル、スルホニル、カルボキシ、ハロゲン化物、ペルフルオロアルキル、アリール、エーテルおよびヒドロキシ、スルホニル、カルボキシ、ハロゲン化物、ペルフルオロアルキル、アリールまたはエーテルで置換されたアルキルからなる群から選択される。 R^3 が、置換ピリジンである場合、置換基は、好ましくは4位に位置する。 R^3 が、置換イミダゾールである場合、置換基は、好ましくは3位に位置する。

【0012】

R^3 の典型的な例としては、以下に示される、4-(ジメチルアミノ)ピリジニウム-1-イル、3-メチルイミダゾリウム-1-イル、4-(ピロリジン-1-イル)ピリジニウム-1-イル、4-[(2-ヒドロキシエチル)メチルアミノ]ピリジニウム-1-イル、4-(3-ヒドロキシプロピル)ピリジニウム-1-イル、4-メチルピリジニウム-1-イル、キノリニウム-1-イル、4-tert-ブチルピリジニウム-1-イルおよび4-(2-スルホエチル)ピリジニウム-1-イルが挙げられる。

【化3】



【0013】

R^3 はまた、以下の一般構造：

10

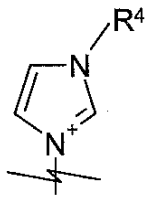
20

30

40

50

【化4】



10

(式中、 R^4 が水素または置換もしくは非置換のアルキル基である) によって表され得る。より好ましくは、 R^4 は、水素、非置換アルキル基およびヒドロキシ、エーテル、エステル、スルホネートまたはハロゲン化物官能基で置換されたアルキル基からなる群から選択される。最も好ましくは、 R^4 は、プロピルスルホン酸、メチルおよびオレイルからなる群から選択され得る。

【0014】

R^3 はまた、複素環(例えば、モルホリン、ピロリジン、ピペリジンおよびピペラジンなど)から選択される。

【0015】

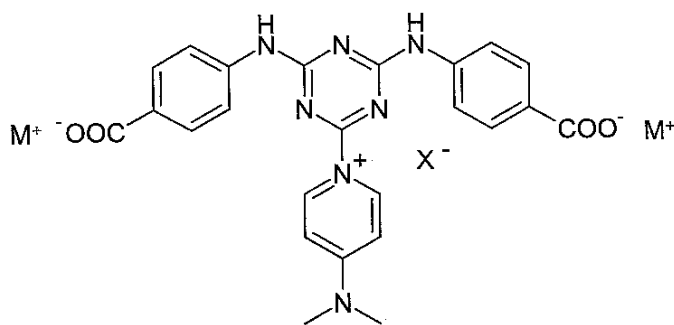
M^+ は、好ましくは貴金属カチオンである。より好ましくは、 M^+ は、 Ag^+ 、 Au^+ または Pt^+ である。最も好ましくは、 M^+ は、 Au^+ である。別の好ましい金属カチオンは、 Fe^+ である。

20

【0016】

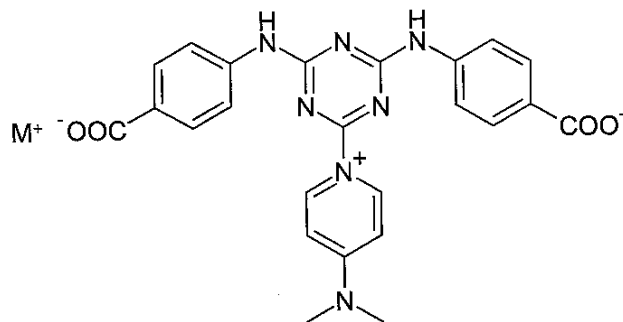
好ましいクロモニック化合物は、以下の構造:

【化5】



(III)

30



(IV)

40

(式中、 X^- が対イオンである) の1つによって表され得る。好ましくは、 X^- は、 HSO_4^- 、 Cl^- 、 CH_3COO^- および CF_3COO^- からなる群から選択される。

【0017】

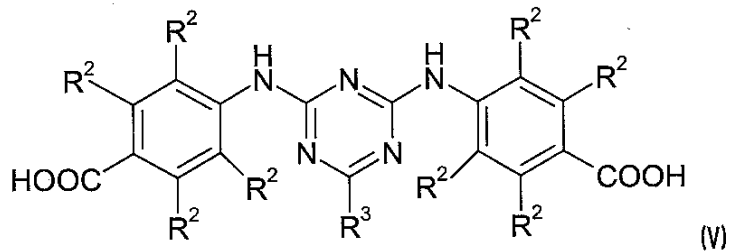
50

式IVは、双性イオンの形態の化合物を示す。従って、ピリジン窒素は、正電荷を保持し、そしてカルボキシ官能基の1つは、負電荷(COO⁻)を保持する。

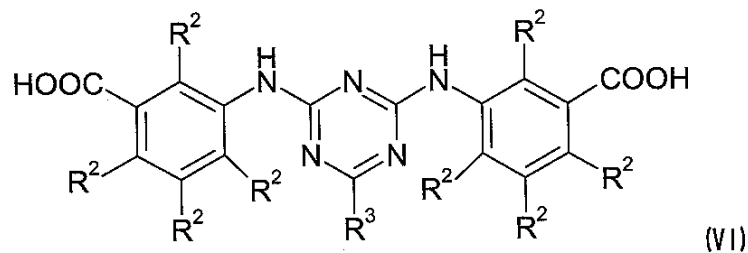
【0018】

本発明の化合物は、例えば、以下の構造：

【化6】



10



20

(式中、R²が、上記したものと同様である)

の1つによって表されるクロモニック出発化合物を用いて開始することによって調製され得る。

【0019】

米国特許第5,948,487号明細書(サホウアニ(Sahouani)ら)において記載されるように、式Vで示されるクロモニック出発化合物などのトリアジン誘導体は、水溶液として調製され得る。上記の式Vにおいて示されるトリアジン分子についての典型的な合成経路は、2工程プロセスを含む。塩化シアヌルは、4-アミノ安息香酸で処理されて、4-{[4-(4-カルボキシアニリノ)-6-クロロ-1,3,5-トリアジン-2-イル]アミノ}安息香酸が得られる。この中間体は、置換または非置換の窒素含有複素環で処理される。複素環の窒素原子は、対応する塩化物塩を形成するためにトリアジン上の塩素原子を置換する。双性イオン性誘導体は、水酸化アンモニウム中の塩化物塩を溶解し、そして塩化物を水酸化物で置換するためにアニオン交換カラムに通し、その後、溶媒を除去することによって調製され得る。上記の式VIに示されたような別の構造は、4-アミノ安息香酸の代わりに3-アミノ安息香酸を使用することによって得られる。

30

【0020】

これらの出発クロモニック出発化合物は、例えば、室温の水溶液中に入れられ得る。一般に、クロモニック出発化合物は、溶液の約5~約20(好ましくは、約10)重量パーセントの範囲の濃度を達成するように溶液に添加され得る。そして溶液中のクロモニック出発化合物は、過剰量の貴金属塩または遷移金属塩と混合され得る。

40

【0021】

好ましい金属塩としては、貴金属塩が挙げられる。より好ましい金属塩としては、銀塩(例えば、硝酸銀、酢酸銀など)、金塩(例えば、金チオリンゴ酸ナトリウム、塩化金など)、白金塩(例えば、硝酸白金、塩化白金など)およびこれらの混合物が挙げられる。最も好ましい金属塩としては、硝酸銀、酢酸銀、金チオリンゴ酸ナトリウム、塩化金およびこれらの混合物が挙げられる。鉄塩もまた好ましい。

【0022】

過剰な金属を除去するために沈殿物を洗い流すことができ、そしてその溶液を乾燥させ

50

ることができ（例えば、空気によっておおよび約70のオープン内で）、本発明のクロモニック化合物が得られる。

【0023】

クロモニック材料は、水溶液（好ましくは、アルカリ性水溶液）に溶解されるとき、クロモニック相またはクロモニック集合を形成することができる。クロモニック相またはクロモニック集合は、当該技術分野で周知であり（例えば、「液晶の手引き（Handbook of Liquid Crystals）」、2B巻、XVII章、クロモニック（Chromonics）、ジョン リドン（John Lydon）、981-1007頁、1998年を参照のこと）、そして平坦な多環芳香族分子の堆積からなる。この分子は、親水基に包囲された疎水性コアからなる。スタッキングは、多くの形態をとり得るが、典型的には層の堆積によって生成される柱を形成する傾向によって特徴付けられる。分子の秩序化された堆積は、濃度が上昇するに従って成長するように形成される。

10

【0024】

これらの傾向が、金属性ナノ構造の生成方法に有用であるクロモニック化合物を生成することが発見されている。金属性ナノ構造は、例えば、本発明のクロモニック化合物を含む溶液を基材の表面に付着させ、そしてその金属を還元することによって作製され得る。

【0025】

好ましくは、本発明のクロモニック化合物は、1以上のpH調節化合物および界面活性剤の存在下の水溶液に入れられる。pH調節化合物の添加により、クロモニック材料が水溶液により可溶性になることが可能になる。好適なpH調節化合物としては、任意の公知の塩基（例えば、水酸化アンモニウムまたは種々のアミンなど）が挙げられる。界面活性剤は、基材の表面に溶液のぬれを促進するために水溶液が添加され得る。好適な界面活性剤としては、イオン性界面活性剤および非イオン性界面活性剤（好ましくは、非イオン性）が挙げられる。粘度調節剤（例えば、ポリエチレングリコール）および/またはバインダー（例えば、低分子量の加水分解デンプン）などの任意の添加剤もまた添加されることができる。

20

【0026】

典型的には、クロモニック化合物は、約40未満の温度（より典型的には、室温）で水溶液に溶解される。しかしながら、当業者は、生じる金属性ナノ構造の幾何学および大きさを、温度を変化させることによってある程度制御することができることを認識し得る。

30

【0027】

水溶液中の各成分の相対的濃度は、生じるナノ構造の所望の配向およびそれらの意図される適用とともに変化し得る。しかしながら、一般に、クロモニック化合物は、溶液の約4～約20（好ましくは、約4～約8）重量パーセントの範囲の濃度を達成するように添加され得る。

【0028】

生じた溶液は、基材の表面に適用されることができる。好適な基材としては、混合物の適用を許容し得る任意の固体材料（例えば、ガラスまたは高分子フィルム）が挙げられる。

40

【0029】

溶液は、例えば、コーティング技術（巻き線型コーティングロッドまたは押出ダイ法など）によってクロモニック材料の規則配列を提供する任意の有用な手段によって適用され得る。好ましくは、ずり配向または磁気配向は、適用の間かまたはその後のいずれかに適用される。ずり力または磁力の適用は、乾燥する際、配向構造またはマトリックスが得られるようなクロモニック化合物の配列の促進に役立ち得る。

【0030】

金属は、基材の表面へ混合物を適用する前または後のいずれかに当該技術分野で公知の還元方法を介して還元され得る。例えば、還元は、還元剤（例えば、トリス（ジメチルアミノ）ボラン、水素化ホウ素ナトリウム、水素化ホウ素カリウムまたは水素化ホウ素アン

50

モニウム)、電子線(e-ビーム)加工または紫外(UV)光を使用することによって達成され得る。

【0031】

金属が還元された後、被覆層を乾燥することができる。被覆層の乾燥は、水性被覆剤を乾燥するのに適した任意の手段を使用して達成され得る。有用な乾燥方法は、被覆に損傷を与えないか、または被覆または適用の間に提供された被覆層の配向を著しく崩壊しないだろう。

【0032】

乾燥後、クロモニック化合物は、金属性ナノ構造だけが基材上に残っているように除去され得る。クロモニック化合物は、例えば、分解するまで加熱することによって(例えば、約300より高温に加熱することによって)任意の手段を使用して除去され得る。あるいは、基材がガラスである場合、クロモニック材料は、塩基性溶液を用いて除去され得る。

【0033】

上記の方法は、ナノ構造(例えば、ナノワイヤーおよびナノ構造の規則配列(すなわち、比較的均一な大きさおよび形状をしているナノ構造(例えば、球状のナノ粒子)が実質的に均等に離間されている配列)を生成するために使用され得る。本発明の方法は、広い範囲にわたるナノ構造の加工を促進し得、それは例えば、電磁干渉(EMI)フィルタなどの適用に有利であり得る。

【実施例】

【0034】

本発明の目的および利点を以下の実施例によってさらに説明するが、これらの実施例において列挙される特定の材料およびそれらの量ならびに他の条件および詳細は、本発明を不当に限定するように解釈されるべきではない。

【0035】

クロモニック集合における銀ナノワイヤーの調製

精製水(9.0g)、30重量パーセントの水溶液の水酸化アンモニウム(0.25g)および式IVの銀クロモニック化合物(1.0g)の混合物を、約15分間磁気攪拌した。この混合物に硝酸銀(0.6g)を添加し、混合物をさらに15分間磁気攪拌した。そして混合物を濾紙に通して濾過し、分離固体を精製水で洗浄した。分離固体を60にてオープン内で約1時間乾燥し、そして水酸化アンモニウムの約10重量パーセント水溶液に溶解した。この混合物を#3巻き線型コーティングロッドを使用してガラス顕微鏡用スライド上にコートした。コート物を約30分間、室温で空気乾燥し、そしてコートされたガラススライドをエタノール中の水素化ホウ素カリウムの3重量パーセント溶液中に約1分間浸漬した。そしてコートされたガラススライドをエタノールですすぎ、約5分間、室温で空気乾燥した。乾燥したコート物を、1000拡大能にてモデルDM4000M顕微鏡(イリノイ州バノックパーンのライカ・マイクロシステムズ(Leica Microsystems, Inc., Bannockburn, IL)から入手可能)を使用して光学顕微鏡によって解析した。コート物の光学顕微鏡写真を図として示す。図において、細く薄い線が銀ナノワイヤーである。

【0036】

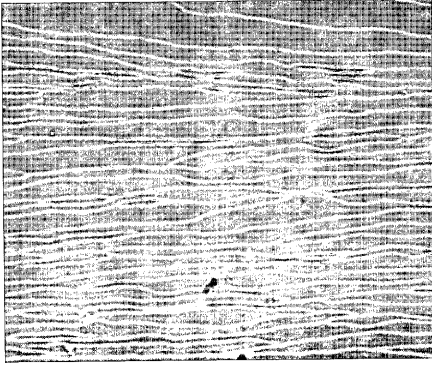
本発明に対する種々の改変および変更は、本発明の範囲および趣旨を逸脱することなく当業者に明らかであり得る。本発明が例示的な実施形態および本明細書中で説明した実施例によって不当に限定されないと意図されることならびにこのような実施例および実施形態が、冒頭に記載の特許請求の範囲によってのみ限定されると意図される本発明の範囲のみを有する例として示されることを理解されるべきである。

【図面の簡単な説明】

【0037】

【図1】銀ナノワイヤーを示す光学顕微鏡写真である。

【図 1】



フロントページの続き

(72)発明者 サホウアニ, ハッサン
アメリカ合衆国, ミネソタ 55133-3427, セント ポール, ポスト オフィス ボック
ス 33427, スリーエム センター

審査官 吉住 和之

(56)参考文献 特表2004-514018(JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
CA/REGISTRY(STN)