

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5294397号  
(P5294397)

(45) 発行日 平成25年9月18日 (2013. 9. 18)

(24) 登録日 平成25年6月21日 (2013. 6. 21)

(51) Int.Cl.

F I

C O 7 C 251/24 (2006. 01)

C O 7 C 251/24 C S P

C O 7 F 1/08 (2006. 01)

C O 7 F 1/08 C

C O 7 F 3/06 (2006. 01)

C O 7 F 3/06

C O 7 F 15/04 (2006. 01)

C O 7 F 15/04

C O 7 F 15/06 (2006. 01)

C O 7 F 15/06

請求項の数 8 (全 17 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2008-227072 (P2008-227072)  
 (22) 出願日 平成20年9月4日 (2008. 9. 4)  
 (65) 公開番号 特開2010-59103 (P2010-59103A)  
 (43) 公開日 平成22年3月18日 (2010. 3. 18)  
 審査請求日 平成23年5月20日 (2011. 5. 20)

(73) 特許権者 504137912  
 国立大学法人 東京大学  
 東京都文京区本郷七丁目3番1号  
 (74) 代理人 100078662  
 弁理士 津国 肇  
 (74) 代理人 100113653  
 弁理士 東田 幸四郎  
 (74) 代理人 100116919  
 弁理士 齋藤 房幸  
 (74) 代理人 100122747  
 弁理士 田中 洋子  
 (72) 発明者 北條 博彦  
 東京都文京区本郷七丁目3番1号 国立大  
 学法人東京大学内

最終頁に続く

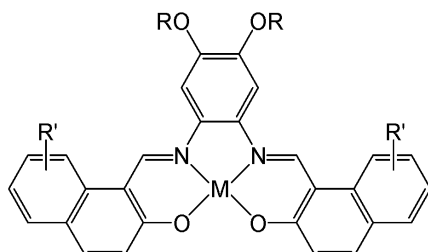
(54) 【発明の名称】 金属錯体化合物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

式 I :

【化 1】



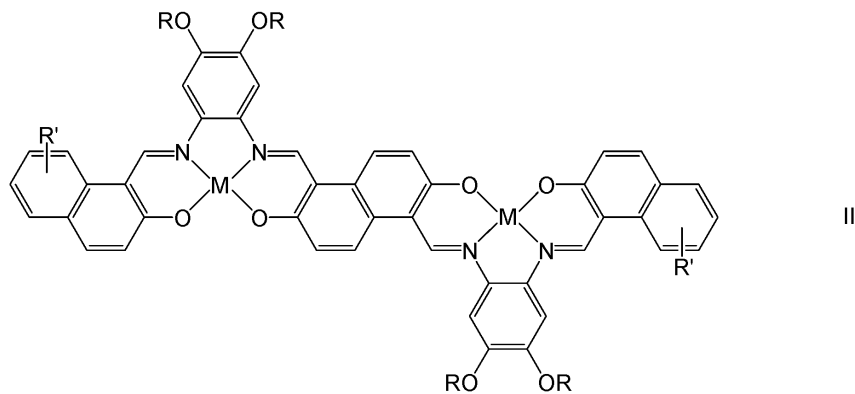
I

(式中、R は、互いに独立して、水素、C<sub>1</sub> - C<sub>18</sub> アルキル基またはアリール基であり、R' は、互いに独立して、水素、水酸基、C<sub>1</sub> - C<sub>8</sub> アルキル基、C<sub>1</sub> - C<sub>8</sub> アルコシル基またはアリール基であり、そしてMは、2価もしくは3価の遷移金属カチオンである) で表される単核錯体化合物。

【請求項 2】

式 II :

## 【化 2】



10

(式中、R は、互いに独立して、水素、 $C_1 - C_{18}$  アルキル基またはアリール基であり、R' は、互いに独立して、水素、水酸基、 $C_1 - C_8$  アルキル基、 $C_1 - C_8$  アルコキシ基またはアリール基であり、そしてMは、2 価もしくは3 価の遷移金属カチオンである)

で表される二核錯体化合物。

## 【請求項 3】

遷移金属カチオンが、周期表第 4 周期の遷移金属から選択されるものである、請求項 1 または 2 に記載の錯体化合物。

20

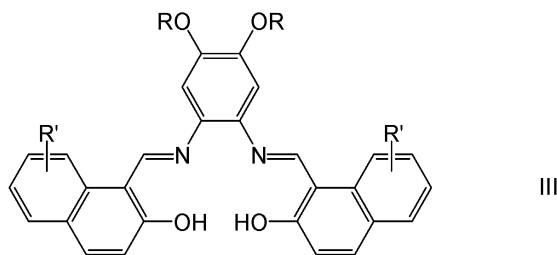
## 【請求項 4】

遷移金属カチオンが、亜鉛(II)、銅(II)、ニッケル(II)、コバルト(II)、マンガ(II)または鉄(III)である、請求項 3 に記載の錯体化合物。

## 【請求項 5】

式 III :

## 【化 3】



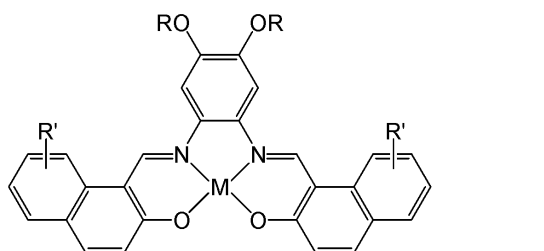
30

(式中、R および R' は、請求項 1 に定義したとおりである) で表される化合物。

## 【請求項 6】

請求項 1 に記載の式 I :

## 【化 4】



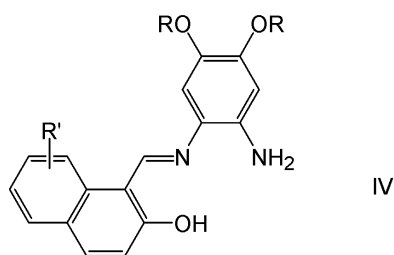
40

(式中、R、R' およびMは、請求項 1 に定義したとおりである) で表される単核錯体化

50

合物の製造方法であって、式 I V :

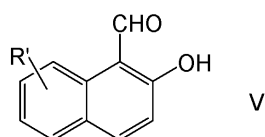
【化 5】



10

(式中、R および R' は、請求項 1 に定義したとおりである) で表される N - ( 2 - ヒドロキシ - 1 - ナフタリデン ) - o - フェニレンジアミン化合物と、式 V :

【化 6】



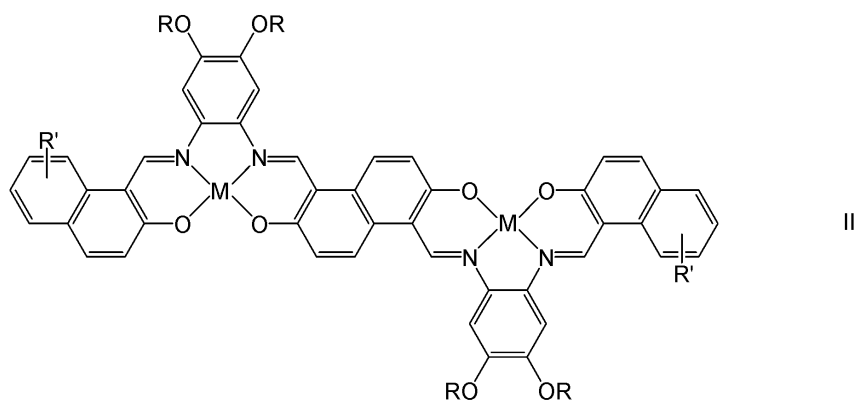
20

(式中、R' は、請求項 1 に定義したとおりである) で表される 2 - ヒドロキシ - 1 - ナフトアルデヒド化合物の混合物を、遷移金属化合物と反応させることを特徴とする、方法。

【請求項 7】

請求項 2 に記載の式 I I :

【化 7】

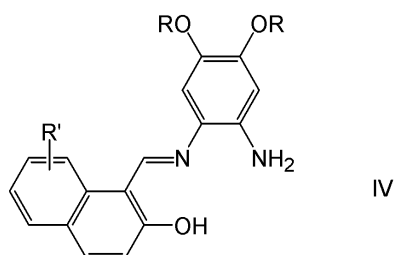


30

(式中、R、R' および M は、請求項 2 に定義したとおりである) で表される二核錯体化合物の製造方法であって、式 I V :

40

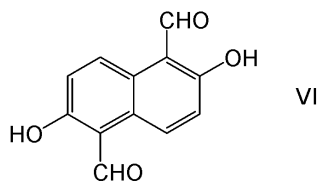
【化 8】



50

(式中、R および R' は、請求項 1 に定義したとおりである) で表される N - (2 - ヒドロキシ - 1 - ナフタリデン) - o - フェニレンジアミン化合物と、式 V I :

【化 9】

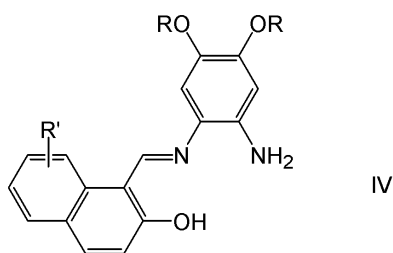


の 2, 6 - ジヒドロキシ - 1, 5 - ナフタレンジカルバルデヒドとの混合物を、遷移金属化合物と反応させることを特徴とする、方法。

【請求項 8】

式 I V :

【化 10】



(式中、R および R' は、請求項 1 に定義したとおりである) で表される N - (2 - ヒドロキシ - 1 - ナフタリデン) - o - フェニレンジアミン化合物。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、有機電子材料として有用な金属錯体化合物、そのリガントとしての化合物、ならびにそれらの金属錯体化合物の製造方法と、その製造方法に有用な中間体化合物に関するものである。

【背景技術】

【0002】

共役系が長くつながった有機分子、およびその金属錯体化合物は、有機電子材料などに应用可能な材料として注目されている。例えば、ポリアセチレン、ポリチオフェン、ポリピロール、ポリパラフェニレン、ポリパラフェニレンビニレンなどの共役系高分子は、有機半導体、導電性高分子又は発光性高分子として働くことが知られており、また近年、有機 E L (Electroluminescence) 又は有機 L E D (Light-Emitting Diode) 素子の発光層への応用や、有機 T F T (Thin Film Transistor) としての応用が検討されている。

【0003】

また、金属原子を共役系が長くつながった有機分子の主鎖に直接結合(配位)させた金属錯体化合物は、半導体特性、導電性、レドックス活性、光ルミネセンス活性などの特性を有することが期待され、同様に、有機 E L 又は有機 L E D 素子の発光層への応用や、有機 T F T として液晶ディスプレイへの応用が期待されている。そのような金属錯体化合物として、イミン化合物であるサレン(salen: N, N - ジサリチリデンセチレンジアミン)およびサルフェン(salphen: N, N - ジサリチリデン - o - フェニレンジアミン)リガンドと、遷移金属カチオンとを含むもの(以下、サレン系錯体化合物という)が知られている。そして、例えば、Ni - サレン系錯体化合物を電解重合より電極上で導電性フィルムとする製造手順が報告されている(例えば、非特許文献 1 - 3 参照)。

【0004】

さらにサレン系錯体化合物は、従来から、シアニン色素やオキソノール染料などの再生劣化を改善する目的で、光学記録媒体などへの使用が検討されている（例えば、特許文献1、2参照）。しかしながら、そのような化合物は合成の煩雑さ、溶解性の低さなどにより取り扱いに難点があるものが多い。

【特許文献1】特開昭60-44390号公報

【特許文献2】特表2007-513064号公報

【非特許文献1】P. Audebertら, New J. Chem. 15 (1991) p235-237

【非特許文献2】C. E. Dahmら, Anal. Chem., 66 (1994) p3117-3123

【非特許文献3】E. A. Dmitrievaら, Russ. J. Electrochem. 41 (2005) p381-387

【発明の開示】

10

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

本発明は、共役系が長くつながった、新規な金属錯体化合物を提供することを目的とする。具体的に、本発明は、式Iおよび式IIで表される単核および二核錯体化合物、そのリガントとしての式IIIで表される化合物、ならびに式Iおよび式IIで表される錯体化合物の製造方法と、その製造方法に有用な式IVで表される中間体化合物を提供する。

【課題を解決するための手段】

【0006】

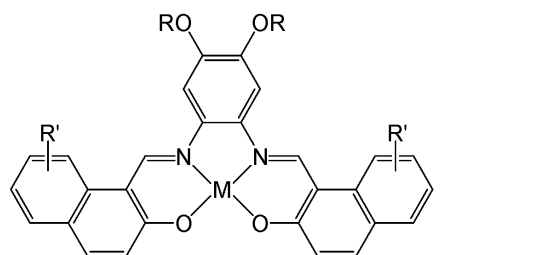
本発明者らは、サリチルアルデヒドまたはその類縁体から誘導されるサレン系錯体化合物に着目し、その共役系を伸展させて、半導体特性、導電性、レドックス活性、光ルミネセンス活性などの特性を有する新規な金属錯体化合物の探索を鋭意行なった結果、サリチルアルデヒドに代えて、2-ヒドロキシ-1-ナフトアルデヒド化合物から誘導される単核錯体化合物、および2,6-ジヒドロキシ-1,5-ナフタレンジカルバルデヒド化合物から誘導される二核錯体化合物を見出し、以下の本発明を完成させた。

20

【0007】

(1)式I:

【化11】



30

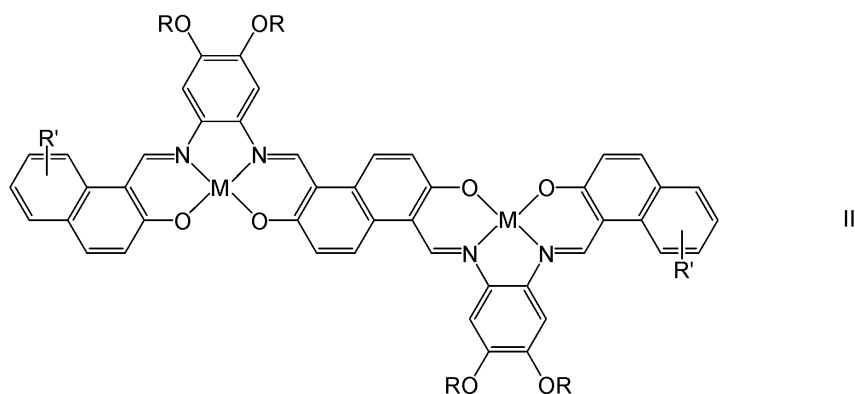
(式中、Rは、互いに独立して、水素、 $C_1 - C_{18}$ アルキル基またはアリール基であり、R'は、互いに独立して、水素、水酸基、 $C_1 - C_8$ アルキル基、 $C_1 - C_8$ アルコキシル基またはアリール基であり、そしてMは、2価もしくは3価の遷移金属カチオンである)で表される単核錯体化合物。

40

【0008】

(2)式II:

## 【化 1 2】



10

(式中、Rは、互いに独立して、水素、 $C_1 - C_{18}$ アルキル基またはアリール基であり、R'は、互いに独立して、水素、水酸基、 $C_1 - C_8$ アルキル基、 $C_1 - C_8$ アルコキシ基またはアリール基であり、そしてMは、2価もしくは3価の遷移金属カチオンである)

で表される二核錯体化合物。

## 【0009】

(3) 遷移金属カチオンが、周期表第4周期の遷移金属から選択されるものである、上記(1)または(2)の錯体化合物。

20

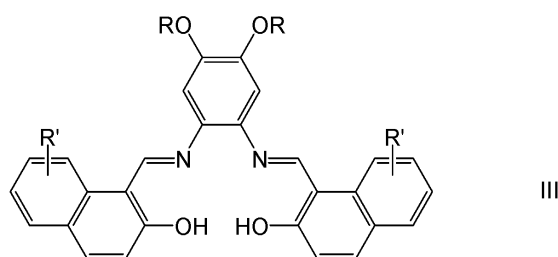
## 【0010】

(4) 遷移金属カチオンが、亜鉛(II)、銅(II)、ニッケル(II)、コバルト(II)、マンガン(II)または鉄(III)である、上記(3)の錯体化合物。

## 【0011】

(5) 式III:

## 【化 1 3】



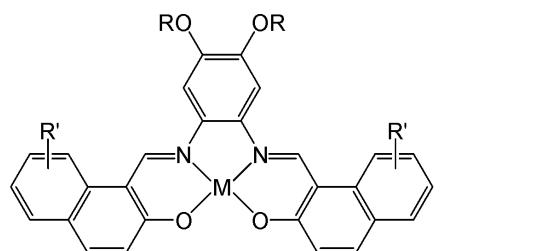
30

(式中、RおよびR'は、上記に定義したとおりである)で表される化合物。

## 【0012】

(6) 上記(1)の式I:

## 【化 1 4】



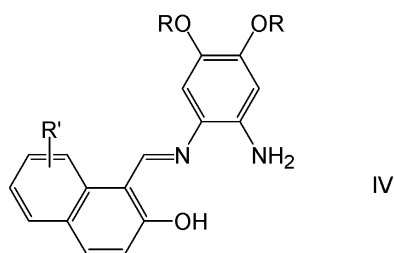
40

(式中、R、R'およびMは、上記に定義したとおりである)で表される単核錯体化合物

50

の製造方法であって、式 I V :

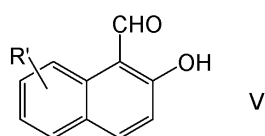
【化 1 5】



10

(式中、R および R' は、上記に定義したとおりである) で表される N - ( 2 - ヒドロキシ - 1 - ナフタリデン ) - o - フェニレンジアミン化合物と、式 V :

【化 1 6】



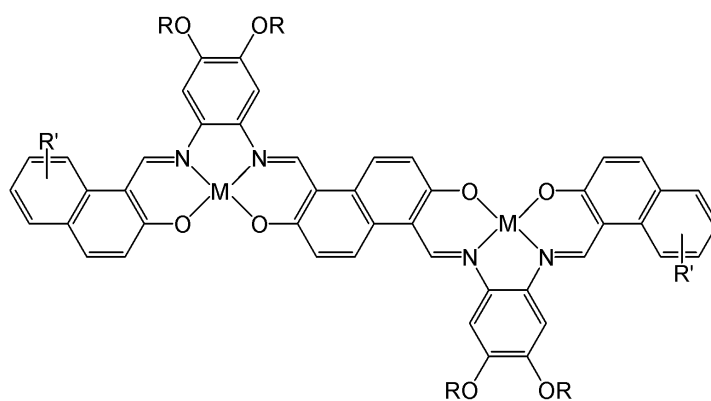
(式中、R' は、上記に定義したとおりである) で表される 2 - ヒドロキシ - 1 - ナフトアルデヒド化合物との混合物を、遷移金属化合物と反応させることを特徴とする、方法。

20

【0013】

(7) 上記(2)の式 I I :

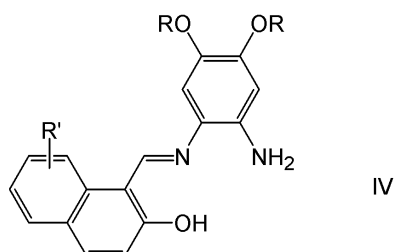
【化 1 7】



30

(式中、R、R' および M は、上記に定義したとおりである) で表される二核錯体化合物の製造方法であって、式 I V :

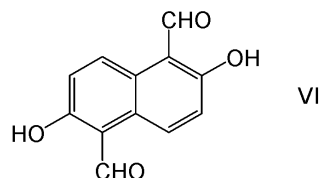
【化 1 8】



40

(式中、R および R' は、上記に定義したとおりである) で表される N - ( 2 - ヒドロキシ - 1 - ナフタリデン ) - o - フェニレンジアミン化合物と、式 V I :

## 【化 19】

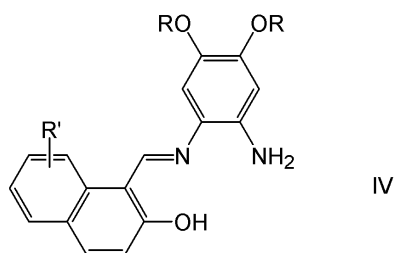


の 2, 6 - ジヒドロキシ - 1, 5 - ナフタレンジカルバルデヒドとの混合物を、遷移金属化合物と反応させることを特徴とする、方法。

## 【0014】

(8) 式 I V :

## 【化 20】



(式中、R および R' は、上記に定義したとおりである) で表される N - (2 - ヒドロキシ - 1 - ナフトアリデン) - o - フェニレンジアミン化合物。

## 【発明の効果】

## 【0015】

本発明により、共役系が長くつながった、式 I および式 I I の新規錯体化合物を提供することができる。本発明の錯体化合物は、複雑な反応を必要とすることなく、2 - ヒドロキシ - 1 - ナフトアルデヒド化合物から、または 2, 6 - ジヒドロキシ - 1, 5 - ナフタレンジカルバルデヒドから、容易に製造することができる。特に、2, 6 - ジヒドロキシ - 1, 5 - ナフタレンジカルバルデヒドと、ハーフリガンドである式 I V の化合物とを用いることにより、共役系がより伸張した二核錯体化合物を、ワンポット反応により容易に製造することができる。また、本発明の錯体化合物は、添付の図面に示すように、600 nm を超える長波長領域に吸収を示す。このような長波長領域に吸収を示す従来の有機化合物は、自らが吸収した光エネルギーにより分解し易く、一般に不安定なものが多い。これに対して本発明の化合物は、芳香族化合物と遷移金属カチオンからなる錯体によるものであることから、非常に安定である。したがって、本発明の錯体化合物は有機電子材料として、半導体特性、導電性又は発光性などの特性とその安定性を発揮することが期待される。

## 【発明を実施するための最良の形態】

## 【0016】

本発明の新規なサレン系錯体化合物である式 I および式 I I の錯体化合物において、R は、互いに独立して、水素、C<sub>1</sub> - C<sub>18</sub> アルキル基またはアリール基であり、R' は、互いに独立して、水素、水酸基、C<sub>1</sub> - C<sub>8</sub> アルキル基、C<sub>1</sub> - C<sub>8</sub> アルコキシ基またはアリール基である。

## 【0017】

R における C<sub>1</sub> - C<sub>18</sub> アルキル基は、直鎖状または分岐鎖状の C<sub>1</sub> - C<sub>18</sub> アルキル基を意味し、例えば、メチル、エチル、n - プロピルまたはイソプロピル、あるいは直鎖状または分岐鎖状のブチル、ペンチル、ヘキシル、ヘプチル、オクチル、ノニル、デシル、ウンデシル、ドデシル、トリデシル、テトラデシル、ペンタデシル、ヘキサデシル、ヘ



プタデシルまたはオクタデシルを意味する。式 I および式 I I の錯体化合物の溶解性の点からは、少なくとも 1 つの R が、直鎖状または分岐鎖状の  $C_6 - C_{18}$  アルキル基であるのが好ましく、特に、オクチル、デシル、ドデシル、オクタデシルのような直鎖状または分岐鎖状の  $C_8 - C_{18}$  アルキル基であるのが好ましい。

【0018】

R における  $C_1 - C_8$  アルキル基は、直鎖状または分岐鎖状の  $C_1 - C_8$  アルキル基を意味し、例えば、メチル、エチル、n - プロピルまたはイソプロピル、あるいは直鎖状または分岐鎖状のブチル、ペンチル、ヘキシル、ヘプチルまたはオクチルを意味する。メチル、エチル、n - プロピル、イソプロピル、イソブチル、sec - ブチルまたは t - ブチルのような直鎖状または分岐鎖状の  $C_1 - C_4$  アルキル基であるのが好ましい。

10

【0019】

R における  $C_1 - C_8$  アルコキシ基は、 $-O - C_1 - C_8$  アルキルを意味し、ここで  $C_1 - C_8$  アルキルは、上記に定義したとおりである。R および R におけるアリールは、フェニルまたはナフチルを意味する。

【0020】

本発明の新規なサレン系錯体化合物である、式 I および式 I I の単核および二核錯体化合物において、M は、リガンドである上記式 I I I の化合物に結合（配位）する、2 価若しくは 3 価の遷移金属カチオンであり、好ましくは、周期表第 4 周期の遷移金属元素から選択されるものであり、特に、亜鉛（II）、銅（II）、ニッケル（II）、コバルト（II）、マンガン（II）または鉄（III）である。

20

【0021】

本発明の新規なサレン系錯体化合物である、式 I および式 I I の単核および二核錯体化合物において、R は、両方共に、水素または  $C_1 - C_8$  アルキル基、特に直鎖状または分岐鎖状の  $C_6 - C_{18}$  アルキル基であるのが好ましく；R は、両方共に、水素、水酸基または  $C_1 - C_8$  アルキル基、特に水酸基であるのが好ましく；M は、亜鉛（II）、銅（II）、ニッケル（II）または鉄（III）であるのが好ましい。

【0022】

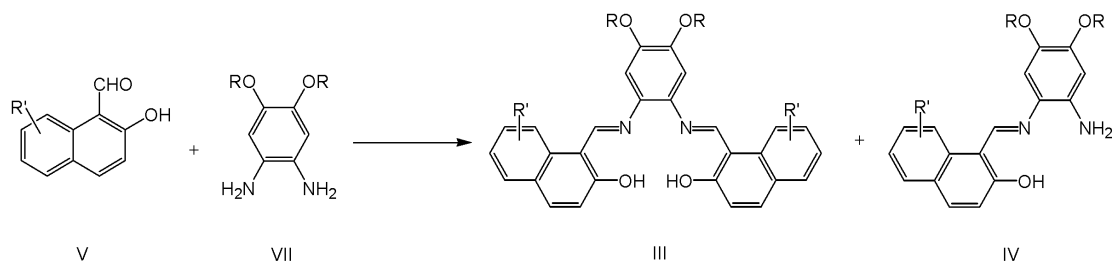
本発明の新規なサレン系錯体化合物である式 I の単核錯体化合物は、以下に示すスキーム 1 および 2 にしたがって製造することができる。

【0023】

30

【化 2 1】

スキーム 1



40

【0024】

スキーム 1 では、先ず式 I の単核錯体化合物のリガンドである、式 I I I の化合物の合成について概説する。かかる合成は、アルデヒドとアミンを反応させてイミンを形成する公知の方法に従って行なうことができる。例えば、メタノール、エタノール、THF またはそれらの混合溶媒のような不活性溶媒中の式 V I I のフェニレンジアミン化合物（市販されているか、公知の方法、例えば文献：D. T. Rosa ら、Inorg. Synth. 33 (2002) p112 -119 に記載の方法に従って合成される）に、式 V の 2 - ヒドロキシ - 1 - ナフトアルデヒド化合物（市販されているか、公知の方法、例えば文献：C. Schiele ら、Tetrahedron 24 (1968) p2293-2296 に記載の方法に従って合成される）を加え、0 ~ 使用する溶媒の還流温度までの温度で、好ましくは室温（約 25 °C）~ 使用する溶媒の還流温度までの

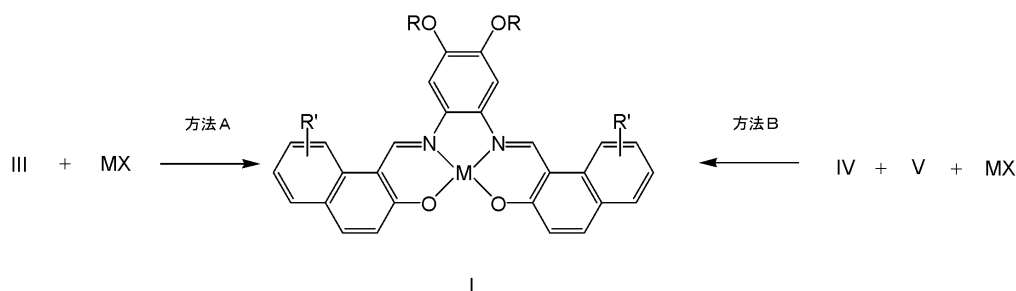
50

温度で、1～24時間反応させることによって製造することができる。この反応では、式ⅢⅢのリガンドを単独で、又はハーフリガンドである式ⅤⅤの化合物と共に得ることができる。あるいは、式Ⅴのアルデヒド化合物と、式ⅤⅢⅢのフェニレンジアミン化合物とを等モル量で反応させることにより、式ⅤⅤの化合物をほぼ単独で得ることができる。このように、式ⅢⅢのリガンドまたは式ⅤⅤのハーフリガンドのいずれが優位に形成されるかの決定は、原料である式Ⅴのアルデヒド化合物と式ⅤⅢⅢのフェニレンジアミン化合物との仕込み量のモル比を所望に応じて調整することにより行うことができる。また、式ⅤⅤのハーフリガンドの形成が優位になるようこの反応を実施するには、形成した式ⅤⅤのハーフリガンドのさらなる反応の進行（すなわち、式ⅢⅢのリガンドへの反応の進行）を阻害するため、形成したハーフリガンドが反応系から順次析出するように、溶媒の種類や使用量を適宜調整することにより行なうこともできる。式ⅤⅤの化合物は、後述するように、式Ⅰおよび式ⅢⅢの錯体化合物の製造において使用しうる中間体である。

【0025】

【化22】

スキーム2



【0026】

スキーム2の方法Aにおいて、式Ⅰの単核錯体化合物は、式ⅢⅢのリガンドと遷移金属化合物：MXを直接反応させる、公知の方法に従って得ることができる。例えば、メタノール、エタノール、THFまたはそれらの混合溶媒のような不活性溶媒中の式ⅢⅢのリガンドに、遷移金属化合物：MXを加え、0～使用する溶媒の還流温度までの温度で、好ましくは室温（約25℃）～使用する溶媒の還流温度までの温度で、1～24時間攪拌することによって製造することができる。かかる反応は、必要に応じて、トリエチルアミンのような塩基の存在下に行なってもよい。

【0027】

一方、スキーム2の方法Bにおいて、式Ⅰの単核錯体化合物は、ハーフリガンドとして式ⅤⅤの化合物と、式Ⅴの2-ヒドロキシ-1-ナフトアルデヒド化合物との混合物に、遷移金属化合物：MXを順次加えて反応させることにより得ることができる。例えば、メタノール、エタノール、THFまたはそれらの混合溶媒のような不活性溶媒中の式ⅤⅤの化合物に、式Ⅴの2-ヒドロキシ-1-ナフトアルデヒド化合物を加え、次いで遷移金属化合物：MXを加え、0～使用する溶媒の還流温度までの温度で、好ましくは室温（約25℃）～使用する溶媒の還流温度までの温度で、1～24時間攪拌することによって製造することができる。かかる反応は、必要に応じて、トリエチルアミンのような塩基の存在下に行なってもよい。

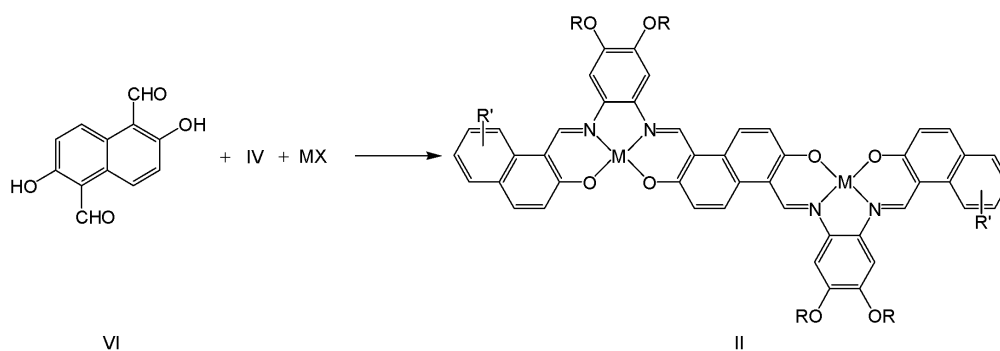
【0028】

本発明の新規なサレン系錯体化合物である式ⅢⅢの二核錯体化合物は、以下に示すスキーム3にしたがって製造することができる。

【0029】

## 【化 2 3】

スキーム 3



10

## 【0030】

スキーム 3 において、式 I I の二核錯体化合物は、ハーフリガンドとして式 I V の化合物と、式 V I の 2, 6 - ジヒドロキシ - 1, 5 - ナフタレンジカルバルデヒド（公知の方法、例えば文献：A. P. Kuriakose et al., Jour. Indian Chem. Soc., Vol. 43, No. 6, 1966 に記載の方法に従って合成される）との混合物に、遷移金属化合物：MX を順次加えて反応させることにより得ることができる。例えば、メタノール、エタノール、THF またはそれらの混合溶媒のような不活性溶媒中の式 I V の化合物に、式 V I のジカルバルデヒド化合物を加え、次いで遷移金属化合物：MX を加え、0 ~ 使用する溶媒の還流温度までの温度で、好ましくは室温（約 25 °C）~ 使用する溶媒の還流温度までの温度で、1 ~ 24 時間撹拌することによって製造することができる。かかる反応は、必要に応じて、トリエチルアミンのような塩基の存在下に行なってもよい。

20

## 【0031】

本発明において遷移金属化合物：MX は、2 価もしくは 3 価の遷移金属カチオンを、好ましくは、周期表第 4 周期の遷移金属から選択されるものを、特には、亜鉛（II）、銅（II）、ニッケル（II）、コバルト（II）、マンガン（II）または鉄（III）を、リガンドに供給し、式 I および式 I I の錯体化合物を形成しうる化合物であればよい。本発明に使用する遷移金属化合物の例としては、上記遷移金属の低価数の無機酸塩、有機酸塩または錯塩の形で一般に使用されるものが挙げられる。そのような遷移金属化合物としては、アセチルアセトン亜鉛（II）、アセチルアセトン銅（II）、アセチルアセトンニッケル（II）、アセチルアセトンコバルト（II）、アセチルアセトンマンガン（II）、塩化亜鉛（II）、塩化コバルト（II）、塩化鉄（III）、炭酸亜鉛（II）、炭酸コバルト（II）、炭酸マンガン（II）、酸化コバルト（II）、酸化鉄（III）、酢酸亜鉛（II）、酢酸銅（II）、酢酸ニッケル（II）、酢酸コバルト（II）、酢酸マンガン（II）、ステアリン酸亜鉛（II）、ステアリン酸コバルト（II）、ステアリン酸マンガン（II）、乳酸亜鉛（II）等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。酢酸亜鉛（II）、酢酸銅（II）、酢酸ニッケル（II）または塩化鉄（III）の使用が好ましい。

30

## 【実施例】

## 【0032】

以下に実施例を示し、本発明の詳細を説明するが、これらの実施例は本発明を限定することを意図するものではない。

40

## 【0033】

実施例で得られた、式 I の単核錯体化合物および式 I I の二核錯体化合物の各スペクトルデータは、以下のように測定した。

## - 電子吸収スペクトル

測定機器：JASCO V-630 spectrophotometer

測定試料：各実施例化合物の  $1 \times 10^{-4}$  M ピリジン（分析用グレード）溶液

## - NMR スペクトル

測定機器：JEOL JNM-AL400 (400 MHz for  $^1\text{H}$ )

50

- I R スペクトル

測定機器：Shimadzu FTIR-8700

- M S スペクトル

測定機器：JEOL JMS-600H

- 元素分析

測定機器：FUSION INSTRUMENTS EA1108

【 0 0 3 4 】

また、実施例で示した化合物の融点は、顕微鏡用の冷却・加熱装置である、Linkam LK - 600を用いて、昇温速度 2 K / 分にて測定したものである。

【 0 0 3 5 】

実施例 1：リガンド（R が、共に n - ドデシル基であり、R が、共に水酸基である、式 I I I の化合物）の合成

2, 6 - ジヒドロキシナフトアルデヒド (207 mg, 1.1 mmol; C. Schieleら, Tetrahedron 24 (1968) p2293-2296 に従って合成した) を、THF (4 mL) に溶解し、これを 4, 5 - ビス (デシルオキシ) - 1, 2 - フェニレンジアミン (239 mg, 0.5 mmol; D. T. Rosaら, Inorg. Synth. 33 (2002) p112-119 に従って合成した) の THF / メタノール (v / v = 1 / 1, 5 mL) 溶液に、室温で加えた。12 時間撹拌した後、反応混合物にメタノールを加え、沈殿を促した。析出した沈殿物をろ取り、赤紫色の結晶性固体として目的化合物 139 mg (収率 34%) を得た。

【 0 0 3 6 】

mp. 244-246 ;

IR (KBr) 3365 (O-H), 1611 (C=N) cm<sup>-1</sup>;

FAB(+) MS m/z 817.8 (817.5 calcd. for M+H<sup>+</sup>);

Elemental Analysis Calcd. for C<sub>52</sub>H<sub>68</sub>N<sub>2</sub>O<sub>6</sub>: C, 76.44; H, 8.39; N, 3.43. Found: C, 76.15; H, 8.40; N, 3.41.;

<sup>1</sup>H NMR (DMSO-d<sub>6</sub>) 0.85 (t (7.3 Hz), CH<sub>3</sub>, 6H), 1.20-1.40 (m, -CH<sub>2</sub>-, 32H), 1.42-1.51 (m, -CH<sub>2</sub>-, 4H), 1.73-1.80 (m, -CH<sub>2</sub>-, 4H), 4.15 (t (5.9 Hz), -CH<sub>2</sub>O-, 4H), 7.01 (d (9.2 Hz), ArH, 2H), 7.10-7.12 (m, ArH, 4H), 7.38 (s, ArH, 2H), 7.76 (d (9.3 Hz), ArH, 2H), 8.39 (d (9.7 Hz), ArH, 2H), 9.54 (br, ArOH, 2H), 9.56 (s, -CH=N-, 2H), 15.05 (br, ArOH, 2H).

【 0 0 3 7 】

実施例 2：ハーフリガンド（R が共に n - ドデシル基であり、R が水酸基である、式 I V の化合物）の合成

2, 6 - ジヒドロキシナフトアルデヒド (753 mg, 4.0 mmol) を、THF - エタノール (v / v = 1 / 4, 25 mL) に溶解し、これを 4, 5 - ビス (デシルオキシ) - 1, 2 - フェニレンジアミン (954 mg, 2.0 mmol) の THF / エタノール (v / v = 1 / 1, 35 mL) 溶液に、室温で加えた。12 時間撹拌した後、反応混合物を真空エバポレータで濃縮し、次いでメタノール 30 mL を加え、さらなる沈殿を促した。析出した沈殿物をろ取り、橙色の結晶性固体として目的化合物 946 mg (収率 73%) を得た。

【 0 0 3 8 】

mp. 140-142 ;

IR (KBr) 3192 (O-H), 1607 (C=N) cm<sup>-1</sup>;

FAB(+) MS m/z 647.5 (647.5 calcd. for M+H<sup>+</sup>);

Elemental Analysis Calcd. for C<sub>41</sub>H<sub>62</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> · 0.5H<sub>2</sub>O: C, 75.07; H, 9.68; N, 4.27. Found: C, 74.84; H, 9.71; N, 4.30.;

<sup>1</sup>H NMR (DMSO-d<sub>6</sub>) 0.85 (t (6.6 Hz), CH<sub>3</sub>, 6H), 1.19-1.38 (m, -CH<sub>2</sub>-, 32H), 1.40-1.48 (m, -CH<sub>2</sub>-, 4H), 1.64-1.74 (m, -CH<sub>2</sub>-, 4H), 3.90 (t (6.3 Hz), -CH<sub>2</sub>O-, 2H), 3.95 (t (6.4 Hz), -CH<sub>2</sub>O-, 2H), 4.76 (s, ArNH<sub>2</sub>, 2H), 6.50 (s, ArH, 1H), 7.04 (d (9.1 Hz), ArH, 1H), 7.10-7.13 (m, ArH, 2H), 7.22 (s, ArH, 1H), 7.72 (d (9.1 Hz), ArH, 1H), 8.41 (d (8.8 Hz), ArH, 1H), 9.49 (s, -CH=N-, 1H), 15.43 (s, ArOH, 1H).

## 【 0 0 3 9 】

実施例 3 : 亜鉛 (II) - 単核錯体化合物 ( [ Z n L <sup>1</sup> ] : R が共に n - ドデシル基であり、R が共に水酸基であり、M が Z n (II) である、式 I の化合物 ) の合成

実施例 1 で得られたリガンド ( 40 . 9 mg, 0 . 0 5 mmol ) を、T H F ( 5 mL ) に溶解し、それに酢酸亜鉛 (II) ・二水和物 ( 12 . 1 mg, 0 . 0 5 5 mmol ) のメタノール ( 1 mL ) 溶液を、室温で滴下した。18 時間攪拌した後、メタノール ( 6 mL ) を加え、次いで混合物を真空エバポレータで、固体が析出するまで濃縮した。析出した沈殿物をろ取し、赤紫色の結晶性固体として目的化合物 38 mg ( 収率 86 % ) を得た。

## 【 0 0 4 0 】

IR (KBr) 3368 ( <sub>O-H</sub> ), 1607 ( <sub>C=N</sub> ), 566 ( <sub>M-O</sub> ), 419 ( <sub>M-N</sub> ) cm<sup>-1</sup>;

FAB(+) MS m/z 879.6 (879.4 calcd. for M+H<sup>+</sup>);

Elemental Analysis Calcd. for C<sub>52</sub>H<sub>66</sub>N<sub>2</sub>O<sub>6</sub>Zn · 2H<sub>2</sub>O: C, 68.15; H, 7.70; N, 3.06. Found: C, 68.18; H, 7.44; N, 3.00.;

<sup>1</sup>H NMR (DMSO-d<sub>6</sub>) 0.85 (t (6.5 Hz), CH<sub>3</sub>, 6H), 1.20-1.42 (m, -CH<sub>2</sub>-, 32H), 1.48-1.56 (m, -CH<sub>2</sub>-, 4H), 1.75-1.83 (m, -CH<sub>2</sub>-, 4H), 4.20 (t (6.0 Hz), -CH<sub>2</sub>O-, 4H), 6.92 (d (9.1 Hz), ArH, 2H), 6.99 (s, ArH, 2H), 7.03 (d (8.9 Hz), ArH, 2H), 7.56 (s, ArH, 2H), 7.59 (d 9.3 Hz), ArH, 2H), 8.29 (d (9.3 Hz), ArH, 2H), 9.23 (s, -CH=N-, 2H), 9.58 (s, ArOH, 2H).

## 【 0 0 4 1 】

実施例 4 : 銅 (II) - 単核錯体化合物 ( [ C u L <sup>1</sup> ] : R が、共に n - ドデシル基であり、R が共に水酸基であり、M が C u (II) である、式 I の化合物 ) の合成

実施例 1 で得られたリガンド ( 40 . 9 mg, 0 . 0 5 mmol ) を、T H F ( 2 mL ) に溶解し、それに酢酸銅 (II) ・無水物 ( 10 . 0 mg, 0 . 0 5 5 mmol ) のメタノール ( 2 mL ) 溶液を、室温で滴下した。さらにメタノール ( 1 mL ) を加え、16 時間攪拌すると、沈殿物が得られた。それをろ取し、暗紫色の結晶性固体として目的化合物 45 mg ( 収率 100 % ) を得た。

## 【 0 0 4 2 】

IR (KBr) 3352 ( <sub>O-H</sub> ), 1605 ( <sub>C=N</sub> ), 569 ( <sub>M-O</sub> ), 419 ( <sub>M-N</sub> ) cm<sup>-1</sup>;

FAB(+) MS m/z 878.5 (878.4 calcd. for M+H<sup>+</sup>), 900.7 (900.4 calcd. for M+Na<sup>+</sup>); Ele

mental Analysis Calcd. for C<sub>52</sub>H<sub>66</sub>CuN<sub>2</sub>O<sub>6</sub> · H<sub>2</sub>O: C, 69.65; H, 7.64; N, 3.12. Found: C, 69.38; H, 7.64; N, 3.15.

## 【 0 0 4 3 】

実施例 5 : ニッケル (II) - 単核錯体化合物 ( [ N i L <sup>1</sup> ] : R が共に n - ドデシル基であり、R が共に水酸基であり、M が N i (II) である、式 I の化合物 ) の合成

実施例 1 で得られたリガンド ( 40 . 9 mg, 0 . 0 5 mmol ) を、T H F ( 5 mL ) に溶解し、それに酢酸ニッケル (II) ・四水和物 ( 13 . 7 mg, 0 . 0 5 5 mmol ) のメタノール ( 1 mL ) 溶液を、室温で滴下した。混合物は速やか沈殿を形成した。これをろ取し、暗紫色の結晶性固体として目的化合物 41 mg ( 収率 94 % ) を得た。

## 【 0 0 4 4 】

IR(KBr) 3354 ( <sub>O-H</sub> ), 1605 ( <sub>C=N</sub> ), 581 ( <sub>M-O</sub> ), 421 ( <sub>M-N</sub> ) cm<sup>-1</sup>;

FAB(+) MS m/z 873.7 (873.4 calcd. for M+H<sup>+</sup>), 895.7 (895.4 calcd. for M+Na<sup>+</sup>);

Elemental Analysis Calcd. for C<sub>52</sub>H<sub>66</sub>N<sub>2</sub>NiO<sub>6</sub> · H<sub>2</sub>O: C, 70.03; H, 7.69; N, 3.14. Found: C, 69.85; H, 7.54; N, 3.16.;

<sup>1</sup>H NMR (DMSO-d<sub>6</sub>) 0.84 (t (6.3 Hz), CH<sub>3</sub>, 6H), 1.20-1.40 (m, -CH<sub>2</sub>-, 32H), 1.45-1.54 (m, -CH<sub>2</sub>-, 4H), 1.73-1.80 (m, -CH<sub>2</sub>-, 4H), 4.18 (t (6.8 Hz), -CH<sub>2</sub>O-, 4H), 7.04 (d (9.1 Hz), ArH, 2H), 7.08 (s, ArH, 2H), 7.10 (d (8.9 Hz), ArH, 2H), 7.64 (d 9.2 Hz), ArH, 2H), 7.80 (s, ArH, 2H), 8.38 (d (8.5 Hz), ArH, 2H), 9.06 (s, -CH=N-, 2H), 9.44 (s, ArOH, 2H).

## 【 0 0 4 5 】

実施例 6 : 鉄 (III) - 単核錯体化合物 ( [ F e L <sup>1</sup> C l ] : R が共に n - ドデシル基で

あり、R が共に水酸基であり、MがFe(III)である、式Iの化合物)の合成

実施例1で得られたリガンド(40.9mg, 0.055mmol)を、THF(2mL)に溶解し、それに塩化鉄(III)・六水和物(14.9mg, 0.055mmol)のメタノール(1mL)溶液を、室温で滴下した。トリエチルアミン(5μL)を加え、混合物を18時間放置した。メタノール(6mL)を加えた後、真空エバポレータで濃縮すると、沈殿が得られた。それをろ取し、暗褐色の結晶性固体として目的化合物29mg(収率64%)を得た。

【0046】

IR(KBr) 3366 (O-H), 1601 (C=N), 584 (M-O), 419 (M-N) cm<sup>-1</sup>;

FAB(+) MS m/z 870.6 (870.4 calcd. for M-Cl<sup>-</sup>), 905.6 (905.4 calcd. for M<sup>+</sup>);

Elemental Analysis Calcd. for C<sub>52</sub>H<sub>66</sub>ClFeN<sub>2</sub>O<sub>6</sub>·H<sub>2</sub>O: C, 67.56; H, 7.41; N, 3.03. Found: C, 67.44; H, 6.83; N, 2.80.

【0047】

実施例7: 亜鉛(II) - 二核錯体化合物([Zn<sub>2</sub>L<sup>2</sup>]: Rが共にn - ドデシル基であり、R が共に水酸基であり、MがZn(II)である、式IIの化合物)の合成

実施例2で得られたハーフリガンド(129.4mg, 0.2mmol)を、THF(5mL)に溶解し、それに2, 6 - ジヒドロキシ - 1, 5 - ナフタレンジカルバルデヒド(21.6mg, 0.1mmol; A. P. Kuriakose et al., Jour. Indian Chem. Soc., Vol. 43, No. 6, 1966 に記載の方法に従って合成した)のTHF(5mL)溶液を加えた。混合物が赤褐色の溶液に変化した後、酢酸亜鉛(II)・二水和物(48.3mg, 0.22mmol)のメタノール(3mL)溶液を、室温で滴下した。4時間攪拌した後、沈殿物が得られた。沈殿物をろ取し、メタノールで洗浄し、赤紫色の結晶性固体として目的化合物127.6mg(収率80%)を得た。

【0048】

IR(KBr) 3384 (O-H), 1607 (C=N), 569 (M-O), 415 (M-N) cm<sup>-1</sup>;

FAB(+) MS m/z 1599.7 (1597.8 calcd. for M+H<sup>+</sup>);

Elemental Analysis Calcd. for C<sub>94</sub>H<sub>124</sub>N<sub>4</sub>O<sub>10</sub>Zn<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O: C, 67.49; H, 7.95; N, 3.35. Found: C, 67.38; H, 7.46; N, 3.48.;

<sup>1</sup>H NMR (pyridine-d<sub>5</sub>) 0.89 (t (6.6 Hz), CH<sub>3</sub>, 12H), 1.20-1.39 (m, -CH<sub>2</sub>-, 72H), 1.48-1.58 (m, -CH<sub>2</sub>-, 8H), 1.77-1.87 (m, -CH<sub>2</sub>-, 8H), 4.18 (t (6.4 Hz), -CH<sub>2</sub>O-, 4H), 4.22 (t (6.3 Hz), -CH<sub>2</sub>O-, 4H), 7.48 (d (9.3 Hz), ArH, 2H), 7.51 (d (9.2 Hz), ArH, 2H), 7.56 (s, ArH, 2H), 7.77 (d (9.5 Hz), ArH, 2H), 7.85 (s, ArH, 2H), 7.92 (s, ArH, 2H), 8.65 (d (9.3 Hz), ArH, 2H), 8.74 (d, ArH, 2H), 8.83 (d (9.3 Hz), ArH, 2H), 10.16 (s, -CH=N-, 2H), 10.20 (s, -CH=N-, 2H), 11.44 (s, ArOH, 2H).

【0049】

実施例8: 銅(II) - 二核錯体化合物([Cu<sub>2</sub>L<sup>2</sup>]: Rが共にn - ドデシル基であり、R が共に水酸基であり、MがCu(II)である、式IIの化合物)の合成

実施例2で得られたハーフリガンド(129.4mg, 0.2mmol)を、THF(5mL)に溶解し、それに2, 6 - ジヒドロキシ - 1, 5 - ナフタレンジカルバルデヒド(21.6mg, 0.1mmol)のTHF(5mL)溶液を加えた。混合物が赤褐色の溶液に変化した後、酢酸銅(II)・無水物(40.0mg, 0.22mmol)のメタノール/THF(v/v = 1/3, 8mL)溶液を、室温で滴下した。11時間攪拌した後、沈殿物が得られた。沈殿物をろ取し、メタノールで洗浄し、暗紫色の結晶性固体として目的化合物137.5mg(収率86%)を得た。

【0050】

IR(KBr) 3378 (O-H), 1605 (C=N), 571 (M-O), 421 (M-N) cm<sup>-1</sup>;

FAB(+) MS m/z 1596.9 (1594.8 calcd. for M+H<sup>+</sup>);

Elemental Analysis Calcd. for C<sub>94</sub>H<sub>124</sub>Cu<sub>2</sub>N<sub>4</sub>O<sub>10</sub>·2H<sub>2</sub>O: C, 69.13; H, 7.90; N, 3.43. Found: C, 68.92; H, 7.81; N, 3.35.

【0051】

実施例9: ニッケル(II) - 二核錯体化合物([Ni<sub>2</sub>L<sup>2</sup>]: Rが共にn - ドデシル基

であり、R が水酸基であり、MがNi(II)である、式IIの化合物)の合成

実施例2で得られたハーフリガンド(129.4mg, 0.2mmol)を、THF(5mL)に溶解し、それに2,6-ジヒドロキシ-1,5-ナフタレンジカルバルデヒド(21.6mg, 0.1mmol)のTHF(5mL)溶液を加えた。混合物が赤褐色の溶液に変化した後、酢酸ニッケル(II)・四水和物(54.7mg, 0.22mmol)のメタノール/THF(v/v=1/3, 8mL)溶液を、室温で滴下した。12時間攪拌した後、沈殿物が得られた。沈殿物をろ取し、メタノールで洗浄し、赤紫色の結晶性固体として目的化合物132.2mg(収率83%)を得た。

【0052】

IR(KBr) 3354 ( $\nu_{\text{O-H}}$ ), 1603 ( $\nu_{\text{C=N}}$ ), 550 ( $\nu_{\text{M-O}}$ ), 424 ( $\nu_{\text{M-N}}$ )  $\text{cm}^{-1}$ ;

FAB(+) MS  $m/z$  1585.4 (1585.8 calcd. for  $\text{M}+\text{H}^+$ );

Elemental Analysis Calcd. for  $\text{C}_{94}\text{H}_{124}\text{N}_4\text{Ni}_2\text{O}_{10} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ : C, 68.78; H, 7.98; N, 3.41.

Found: C, 69.15; H, 7.79; N, 3.41.

【0053】

実施例10:鉄(III)-二核錯体化合物( $[\text{Fe}_2\text{L}^2\text{Cl}_2]$ :Rが共にn-ドデシル基であり、R が水酸基であり、MがFe(III)である、式IIの化合物)の合成

実施例2で得られたハーフリガンド(64.7mg, 0.1mmol)を、THF(3mL)に溶解し、それに2,6-ジヒドロキシ-1,5-ナフタレンジカルバルデヒド(10.8mg, 0.05mmol)のTHF(4mL)溶液を加えた。混合物が赤褐色の溶液に変化した後、塩化鉄(III)・六水和物(29.7mg, 0.11mmol)のメタノール(2mL)溶液を、室温で滴下した。トリエチルアミン(10 $\mu\text{L}$ )を加え、混合物を16時間放置した。沈殿物が得られ、それをろ取し、メタノールで洗浄し、黒色の結晶性固体として目的化合物33.0mg(収率40%)を得た。

【0054】

IR(KBr) 3414 ( $\nu_{\text{O-H}}$ ), 1599 ( $\nu_{\text{C=N}}$ ), 573 ( $\nu_{\text{M-O}}$ ), 417 ( $\nu_{\text{M-N}}$ )  $\text{cm}^{-1}$ ;

FAB(+) MS  $m/z$  1580.7 (1580.8 calcd. for  $\text{M}^+-2\text{Cl}^-$ );

Elemental Analysis Calcd. for  $\text{C}_{94}\text{H}_{124}\text{Cl}_2\text{Fe}_2\text{N}_4\text{O}_{10} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ : C, 66.86; H, 7.64; N, 3.32. Found: C, 66.70; H, 7.09; N, 3.45.

【0055】

実施例11:電子吸収スペクトルの測定

実施例3~10で得られた単核および二核錯体化合物の電子吸収スペクトルを、紫外可視分光光度計(JASCO V-630 spectrophotometer)にて測定した。試料は、実施例3~10の化合物をピリジン(分析用グレード)に溶解し、 $1 \times 10^{-4}$  M溶液としたものを使用した。結果を図1~4に示す。この電子吸収スペクトルから明らかなように、本発明の錯体化合物は、添付の図面に示すように、600nmを超える長波長領域に吸収を示すことから、半導体特性、導電性又は発光性などの特性を発揮することが期待される。

【産業上の利用可能性】

【0056】

本発明の式Iおよび式IIの錯体化合物は、複雑な反応を必要とすることなく、2-ヒドロキシ-1-ナフトアルデヒド化合物から、あるいは2,6-ジヒドロキシ-1,5-ナフタレンジカルバルデヒドから、容易に製造することができる。特に、2,6-ジヒドロキシ-1,5-ナフタレンジカルバルデヒドと、ハーフリガンドである式IVの化合物とを用いることにより、共役系がより伸張した二核錯体化合物を、ワンポット反応により容易に製造することができる。また、本発明の錯体化合物は、上記で述べたように、600nmを超える長波長領域に吸収を示す。このような長波長領域に吸収を示す従来の有機化合物は、自らが吸収した光エネルギーにより分解し易く、一般に不安定なものが多い。これに対して本発明の化合物は、芳香族化合物と遷移金属カチオンからなる錯体によるものであることから、非常に安定である。したがって、本発明の錯体化合物は有機電子材料として、半導体特性、導電性又は発光性などの特性とその安定性を発揮することが期待される。したがって、例えば、一對の電極間に有機発光層を挟持する有機EL素子において

10

20

30

40

50

、その発光層に本発明の錯体化合物を含有させて、発光材料として使用することができる。そのような有機発光層は、必要に応じて、本発明の錯体化合物に加えて、慣用の発光材料、ドーピング材料、正孔注入材料等を含有させて、当業者に公知の方法に従って製造することができる。

【図面の簡単な説明】

【 0 0 5 7 】

【図 1】実施例 3 で得られた式 I の亜鉛 (II) - 単核錯体化合物 (破線) と、実施例 7 で得られた式 I の式 I I の亜鉛 (II) - 二核錯体化合物 (実線) の紫外 - 可視領域における電子吸収スペクトルである。

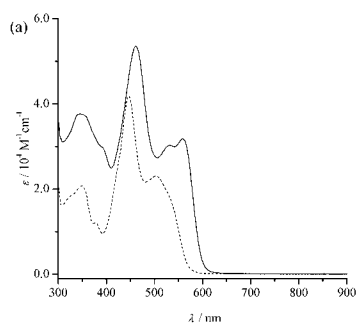
【図 2】実施例 4 で得られた式 I の銅 (II) - 単核錯体化合物 (破線) と、実施例 8 で得られた式 I の式 I I の銅 (II) - 二核錯体化合物 (実線) の紫外 - 可視領域における電子吸収スペクトルである。

10

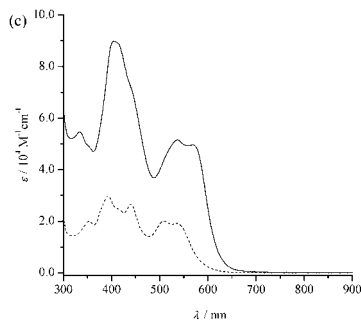
【図 3】実施例 5 で得られた式 I のニッケル (II) - 単核錯体化合物 (破線) と、実施例 9 で得られた式 I の式 I I のニッケル (II) - 二核錯体化合物 (実線) の紫外 - 可視領域における電子吸収スペクトルである。

【図 4】実施例 6 で得られた式 I の鉄 (III) - 単核錯体化合物 (破線) と、実施例 10 で得られた式 I の式 I I の鉄 (III) - 二核錯体化合物 (実線) の紫外 - 可視領域における電子吸収スペクトルである。

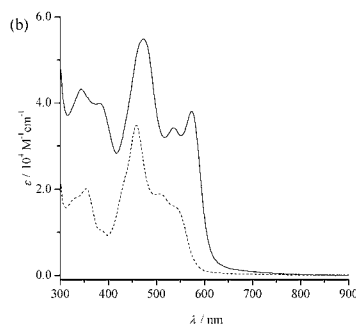
【図 1】



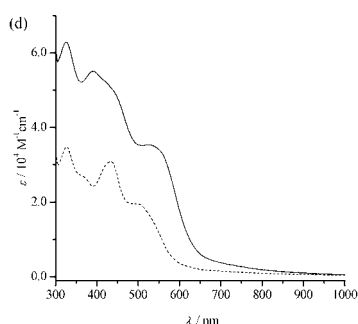
【図 3】



【図 2】



【図 4】





## フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I  
**C 0 7 F 15/02 (2006.01)** C 0 7 F 15/02  
**C 0 7 F 13/00 (2006.01)** C 0 7 F 13/00 A

(72)発明者 本山 貴逸  
 東京都文京区本郷七丁目3番1号 国立大学法人東京大学内

審査官 土橋 敬介

(56)参考文献 特表2001-527031(JP,A)  
 特開昭51-39726(JP,A)  
 独国特許出願公開第2460396(DE,A1)  
 Amanda J. Gallantほか, Tautomerization inNaphthalenediimines: A Keto-EnamineSchiff Base  
 Macrocycle, ORGANIC LETTERS, 2005年, Vol.7, No.22, p.4827-4830

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)  
 C 0 7 C 2 5 1 / 2 4  
 C 0 7 F 1 / 0 8  
 C 0 7 F 3 / 0 6  
 C 0 7 F 1 3 / 0 0  
 C 0 7 F 1 5 / 0 2  
 C 0 7 F 1 5 / 0 4  
 C 0 7 F 1 5 / 0 6  
 C A p l u s / R E G I S T R Y ( S T N )