

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2006-232793

(P2006-232793A)

(43) 公開日 平成18年9月7日(2006.9.7)

(51) Int. Cl.	F I	テーマコード (参考)
C O 7 D 487/04 (2006.01)	C O 7 D 487/04 1 4 7	4 C O 5 O
C O 8 G 61/12 (2006.01)	C O 8 G 61/12	4 J O 3 2

審査請求 未請求 請求項の数 5 書面 (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願2005-82589 (P2005-82589) (22) 出願日 平成17年2月21日 (2005.2.21) 特許法第30条第1項適用申請有り 2004年9月24日 錯体化学会・日本化学会主催の「第54回 錯体化学討論会」において文書をもって発表	(71) 出願人 505103943 田所 誠 大阪府吹田市山田西1丁目7番 ルネ・ヒューマンスガーデン万博公園南A605 (72) 発明者 田所 誠 大阪府吹田市山田西1丁目7番 ルネ・ヒューマンスガーデン万博公園南A605 Fターム(参考) 4C050 AA01 AA07 BB08 CC08 EE04 FF01 GG01 HH01 4J032 BA15 CG01
--	---

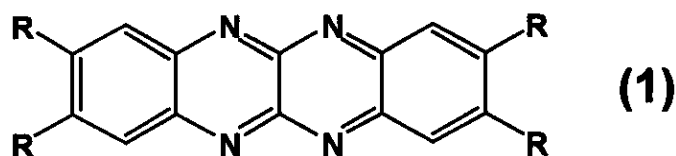
(54) 【発明の名称】新規機能性電子受容体及びその機能性金属錯体高分子

(57) 【要約】

【課題】 有機導電性材料あるいは磁性体材料に使用可能な新たな骨格構造を持つ良好な伝電性を有する機能性金属錯体を提供することである。

【解決手段】

下記(1)式の



を電子受容体とし、他の金属イオンを電子供与体として得られる機能性金属錯体高分子である。

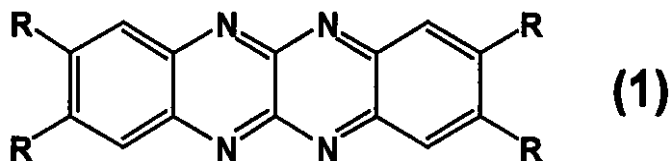
【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

式 (1) で示される機能性電子受容体化合物。

【化 1】



$C_{14}H_4N_4R_x$ ($x = 2, 4$)

10

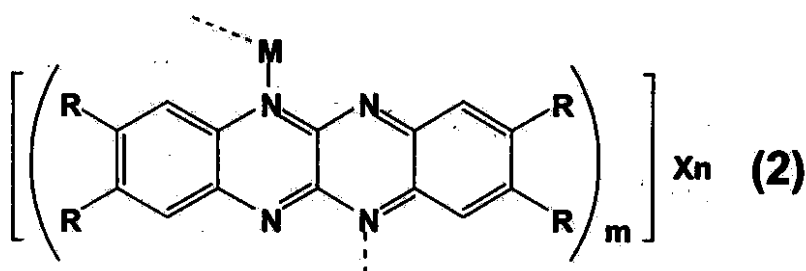
5,6,11,12-tetra-azanaphthacene (以下「TANC」という)

(式中、R は、H、Cl、Br、F、NO₂、CN、Ph 基である)

【請求項 2】

式 (1) で示される TANC 化合物を電子受容体とし、他の成分の電子供与体金属イオンとから合成される式 (2) で示される機能性金属錯体高分子。

【化 2】



20

$[M(TANC)_m]X_n$

(式中、M は、Cu、Ag、Au であり、m は 1 ~ 3 である。X は、F⁻、Cl⁻、Br⁻、

30

I⁻ 等のハロゲンイオンおよび BF₄⁻、PF₆⁻、ClO₄⁻、CN⁻ であり、n は、0.5 ~ 1.0

である。)

【請求項 3】

請求項 2 で示される TANC より得られる式 (2) で表される伝導度 ~ 100 S cm⁻¹ 乃至を有する M が Cu であり、X が F であり、n が 0.5 である機能性金属錯体高分子。

【請求項 4】

請求項 2 で示される TANC より得られる式 (2) で現される磁性体乃至を有する M が Cu であり、m が 1、X が I であり、n が 1.0 である機能性金属錯体高分子。

40

【請求項 5】

請求項 2 で示される TANC より得られる式 (2) で示される機能性金属錯体高分子を膜化し得られるスイッチング素子、磁性体素子。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、分子回路等の配線、各種有機導電性材料に使用可能な新たな骨格構造を持つ有機受容体を用いた高伝導性金属錯体高分子あるいは新しい分子磁性化合物に関するものである。

【背景技術】

50

【0002】

金属錯体高分子に基づいた伝導体・磁性体は、銅、アルミニウム等の金属材料に比べて軽量であり、腐食しない等の特徴を有しているので、注目されてきている。さらに、金属材料に比べて分子骨格を基盤とした物質であるため、機能性をデザインすることが可能であり、また豊富に存在する資源を原料にして製造されることも優れた点である。

【0003】

金属錯体自身は、電気絶縁体であり、これに伝導性を付与するには、金属イオンとその有機化合物部位あるいはその有機化合物同士の電荷移動相互作用を利用するのが、一般的である。これまで金属イオンと相互作用する有機電子受容体の骨格構造の種類は、例えばテトラシアノキノジメタン(DCNQI) (非特許文献1参照) 及びジシアノベンゾキノ

10

ンジイミン(TCNQ) (非特許文献2参照) など、ほんの数例しか存在しないため、新規な骨格構造を持つ有機電子受容体の開発が待たれていた。

【非特許文献1】Z. Hanhua, et. al., Inorg. Chem. 38 (1), 144-156 (1999)

【非特許文献2】A. Alexander, et. al., Angew. Chem. 98 (8), 759-761 (1986)

【非特許文献3】K. M. Dumber et. al. Inorg. Chem., 38, 144-156 (1999)

20

【発明の開示】

【0004】

しかしながら、従来の伝導性錯体高分子を作る有機電子受容体では、DCNQIのCu錯体(非特許文献1参照)以外、良好な伝導性は得られるものはなかった。そのため、すでに多くの誘導体が合成・調査されて、新しい物性現象が望めなくなっていた。

【0005】

比較的容易に化学合成でき、新規な化学構造を持ち、しかも高い伝電性及び磁性を得ることが出来る機能性金属錯体高分子を得ることである。

【課題を解決するための手段】

【0006】

この新規Cu-TANCの高伝導性錯体は伝導性でも磁性でもCu-DCNQIのものとは全く違った性質を示し、その伝導性や磁性を新しい物質開発に適用することができる。

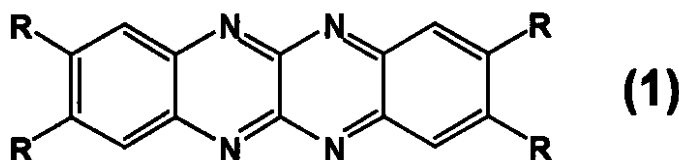
30

【0007】

即ち、本発明は下記式(1)で示される新規有機物電子受容体である。

【化1】

C₁₄H₈N₄R_x (x = 2 or 4)



40

5,6,11,12-tetra-azanaphthacene (以下「TANC」という)

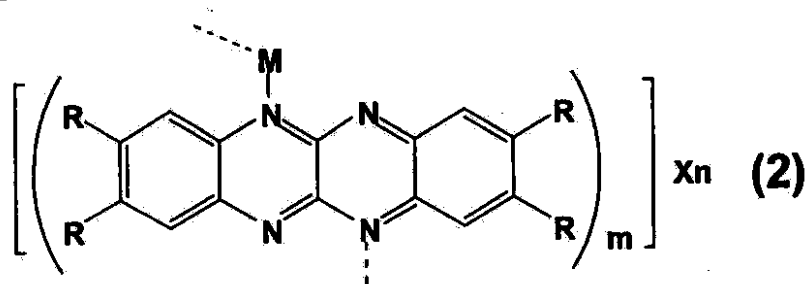
(式中、Rは、H、Cl、Br、Me、CN、Ph基である)

【0008】

さらに、本発明は前記式(1)で示される化合物を電子受容体とし、他の金属イオンを電子供与体とする式(2)で示される伝導性錯体高分子および機能性分子磁性体である。

50

【化 2】



10

[M(TANC)_m]_n

(式中、Mは、Cu、Ag、Auであり、mは1～3である。Xは、F⁻、Cl⁻、Br⁻、I⁻等のハロゲンイオンおよびBF₄⁻、PF₆⁻、ClO₄⁻、CN⁻であり、nは、0.5～1.0である。mが1から3へ、またはnが0.5から1.0へと移るに従って伝導体から磁性体へと変わる。)

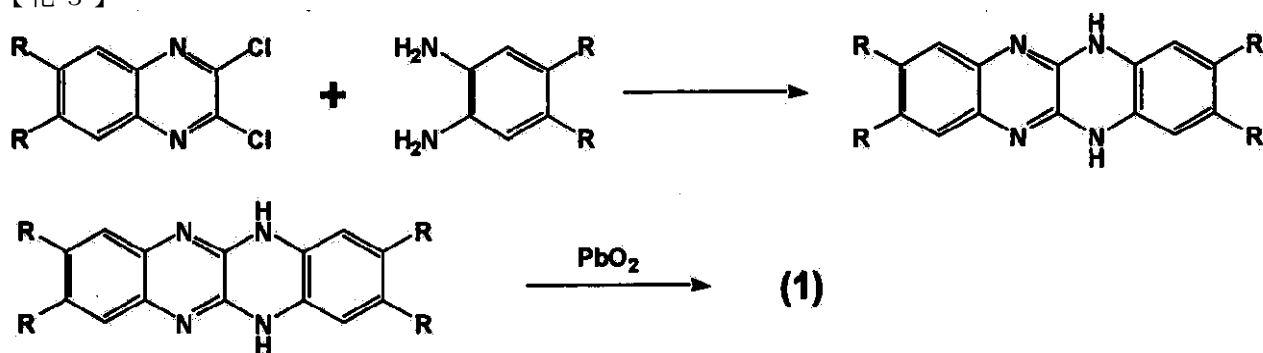
【0009】

本発明の式(1)の新規有機電子受容体(以下「化合物(1)」という)の合成は、例えば下記に示す方法で容易に合成することができる。

【0009】

20

【化 3】

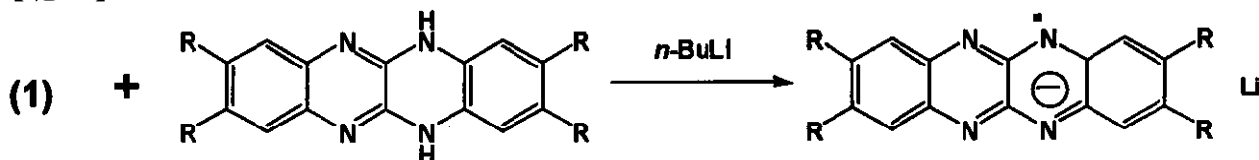


30

【0010】

本発明の化合物(1)は1電子還元することで安定なアニオンラジカルを発生することができる。

【化 4】

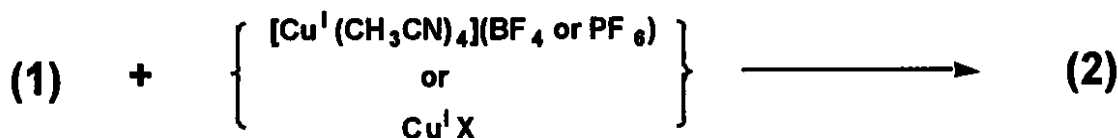


40

【0011】

本発明の式(2)の電子供与体(以下「化合物(2)」という)の合成は、例えば化合物(1)(TANC)を電子受容体とし下記に示す方法で容易に合成できる。

【化 5】



【発明の効果】

【0012】

本発明により得られる銅イオンを用いた高伝導性錯体高分子は、d軌道とπ軌道を絡めた高伝導物性を有している。例えば本発明の化合物では、およそ 100 Scm^{-1} に達する伝導性を有する結晶が得られている。これは化合物(1)と銅イオンが1:1で順次配位結合で連なっている1次元の構造をとり、この鎖が化合物(1)同士を積層した分離積層型をとった2次元のラダー型をもっているからである。この2次元ラダー間はディスオーダーしたフッ素イオンの層で隔てられている為にこのような高伝導性を有している。TCNQ-Cu錯体高分子のように膜化(非特許文献3参照)できるため、スイッチング素子やトランジスター機能を導くことができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0013】

本発明は、先ず式(1)で示される機能性電子受容体化合物(1)の合成からはじまり、かかる化合物はキノキサリンとオルトフェニレンジアミン誘導体からフルオロフラビン誘導体を得て、ついでこの化合物をトルエン中で酸化鉛あるいはDDQ(2,3-dichloro-5,6-dicyanoquinone)などの酸化剤の存在下で、酸化反応を行うと容易に合成することが出来る。他方、電子供与体化合物(2)は、化合物(1)と各種金属イオン化合物から有機溶媒中で容易に合成できる。

【0014】

本発明において、化合物(2)の高伝導性化合物は、R=Hの誘導体が好ましく、化合物(2)の伝導体としての最適な金属イオンは銅であり、TANCの数は $m=1$ 、ハロゲンイオンはフッ素イオン、 n は0.5が好ましい。

【実施例】

【0015】

次に本発明の実施例を示し、具体的に説明する。なお、機器分析は以下の機器を使用した。

NMR: 日本電子JEOL-Lambda 300

IR: 日本分光JASCO FT/IR-420およびPERKIN-ELMER Spectrum One

MS: 日本電子JMA-700T

元素分析: PERKIN-ELMER 240C Elemental Analyzer

ICP: セイコー電子工業SPS-7700(ver. 1.02)

Fの定量: ダイオネスク社製DX-500

電気伝導性測定器: 定電流発生装置YOKOGAWA 7651

ESR: JEOL社のER041MR

【実施例1】

【0016】

2,3-ジヒドロキシキノキサリン9.5g(60mol)と5塩化リン25g(0.12mol)を外温 170°C で加熱した。15分間加熱反応した後、室温まで放冷し、氷水500mlに加え、これをろ過した。得られた結晶をエタノールから再結晶した。収量10.8g(92%)。

MS: m/e 199 (M^+)

元素分析 C=48.32%、H=2.27%、N=13.92%

10

20

30

40

50

($C_8H_4N_2Cl_2$ としての計算値： $C = 48.28\%$ 、 $H = 2.03\%$ 、 $N = 14.07\%$)

【実施例 2】

【0017】

2,3-ジクロロキノキサリン 2.00 g (10 mmol) と o-フェニレンジアミン 2.16 g (20 mmol) をエチレングリコール (10 ml) に加え、外温 200 °C で加熱反応させた。15 分間反応させ、室温まで放冷した後、熱水 250 ml に加えて、ろ過した。エタノールで洗浄した後、乾燥させた。

収量 1.77 g (76%)

MS: m/e 235 (M^+)

元素分析 $C = 71.37\%$ 、 $H = 4.21\%$ 、 $N = 23.78\%$

($C_{14}H_{10}N_4$ としての計算値： $C = 71.78\%$ 、 $H = 4.30\%$ 、 $N = 23.92\%$)

UV-vis. (DMSO): 423 nm

IR (KBr): ν_{NH} 2945 cm^{-1}

【実施例 3】

【0018】

5,11-ジヒドロ-5,6,11,12-テトラアザナフタセン 1.00 g (4.27 mmol) を含むトルエン 120 ml に PbO_2 を 15 g 加えて、外温 120 °C で 20 時間反応させた。得られた褐色溶液を濃縮乾固して目的物 (TANC) を得た。

収量 0.99 g (99%)

MS: m/e 233 (M^+)

元素分析 $C = 72.24\%$ 、 $H = 3.40\%$ 、 $N = 24.04\%$

($C_{14}H_8N_4$ としての計算値： $C = 72.40\%$ 、 $H = 3.47\%$ 、 $N = 24.12\%$)

UV-vis. (MeCN): 460 nm、402 nm

1H -NMR ($CDCl_3$ 、TMS): δ 7.98 (m、4H、4位と5位) δ 8.43 (m、4H、3位と6位)

サイクリックボルタンメトリー: $E_{1/2}^1 = -0.20$ V, $E_{1/2}^2 = -0.88$ V $\Delta E_{1/2} = 0.68$ V (vs. Ag/AgCl)

測定条件: Ar 雰囲気下、濃度 10^{-3} M

スキャン速度: 100 mV/s

支持電解質: nBu_4NPF_6 (0.1 M)

作用電極: Glassy carbon

対極: Pt wire

参照電極: Ag/AgCl

溶液: MeCN

なお同条件でとったフェロセンの半波電位は次の通りである。

$E_{1/2} = +0.44$ V (vs. Ag/AgCl)

【実施例 4】

【0019】

Ar 下 TANC (0.17 g、0.5 mmol) と 5,11-dihydro-5,6,11,12-tetraazaphthalene (0.17 g、0.5 mmol) を -85 °C に冷やした $n-BuLi$ のヘキサン溶液 (1.0 ml、1.57 mmol) を含む tetrahydrofran (30 ml) に加えると深緑色粉末が生成した。

元素分析 $C = 63.34\%$ 、 $H = 5.13\%$ 、 $N = 15.64\%$

($Li \cdot C_{14}H_8N_4 \cdot (H_2O) \cdot (THF)_{1.25}$ としての計算値： $C = 63.34\%$ 、 $H = 4.76\%$ 、 $N = 15.55\%$)

ESR: $g = 2.00$

【実施例 5】

10

20

30

40

50

【0020】

TANC 40 mg (0.17 mmol) とテトラフルオロテトラアセトニトリル銅 (I) 34 mg (1.0 mmol) をアセトニトリル／メタノール混合溶液に加えて室温でゆっくりと濃縮した。溶液から濃青色の結晶が単離された。

収量 25 mg (50%)

元素分析 C = 55.33%、H = 2.64%、N = 18.41%、Cu = 20.73%、F = 3.40%

(C₁₄H₈N₄CuF_{0.5}) としての計算値：C = 55.08%、H = 2.64%、N = 18.35%、Cu = 20.81%、F = 3.11%

UV-vis. (KBr) : 227 nm, 313 nm, 394 nm, 609 nm

10

電導度測定

75 S cm⁻¹ (25°C)

測定条件：直流四端子法（カーボンペースト、Au線（φ10 μm））

【実施例6】

【0021】

TANC 23 mg (0.1 mmol) と CuI 9.5 mg (0.05 mmol) をアセトニトリル溶液に加えて静置した。溶液から濃青色の結晶が単離された。

元素分析 C = 40.48%、H = 1.83%、N = 13.22%、Cu = 14.39%

(C₁₄H₈N₄CuI) としての計算値：C = 39.78%、H = 1.91%、N = 13.25%、Cu = 15.03%

20

UV-vis. (KBr) : 234 nm, 314 nm, 377 nm, 729 nm

ESR : active

Qバンド（粉末法）

【0022】

図1には、化合物(2) (R = H、M = Cu、m = 1、X = F、n = 0.5) は室温（～50 S cm⁻¹）から低温にするに連れて抵抗値が上がり、典型的な半導体挙動を示し、280 KのところでMI (metal-insulator transition) と見られる転移が見られる。また、40 Kを境に150 meVから45 meVへと活性化エネルギーの変化が見られた。

【0023】

30

図2には、化合物(2) (R = H、M = Cu、m = 1、X = I、n = 1.0) の10 KでのESRスペクトルを示す。Cu⁺の錯体はd¹⁰の電子配置をもつため、ESRのピークが通常観測されないが、TANCとの電荷移動相互作用により、ラジカルが発生しESRのピークを観測できる。

【産業上の利用可能性】

【0024】

本発明により得られる機能性電子受容体から作られる伝導性を有する機能性金属錯体化合物は、伝導性が高く、その結果分子回路の配線材料や導電性材料に使用できる。また、得られた伝導体は安定であり、膜化も可能である。

【0025】

40

他の金属イオンとTANCとの錯体はアニオンラジカルと金属イオンのスピンの相互作用のため磁性体として振る舞うことができる。やはり、膜化を行うことができ磁性デバイスとして使用可能である。

【図面の簡単な説明】

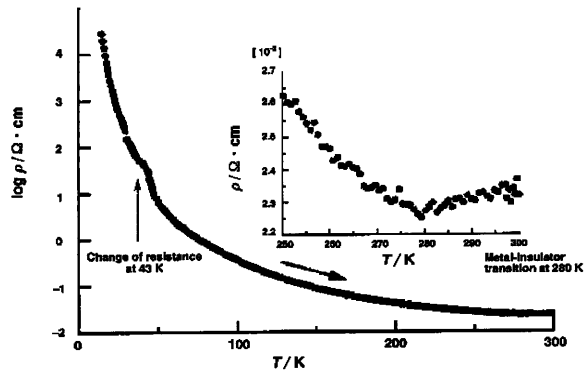
【0026】

【図1】本発明の化合物(2) (R = H、M = Cu、X = F、n = 0.5) の電子伝導度の温度変化を示すグラフである。

【図2】本発明の化合物(2) (R = H、M = Cu、m = 1、X = I、n = 1.0) のQバンドのESRスペクトルを示す。(10 K)

【図 1】

本発明の化合物 (2) の電子伝導度の温度変化を示すグラフ。



【図 2】

本発明の化合物 (2) の Q バンドの ESR スペクトルを示すグラフ。

