(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2016-129137
(P2016-129137A)
(43)公開日　平成28年7月14日(2016.7.14)

(51)Int.Cl.		F I			テーマコード（参考）
H01B 5/14	(2006.01)	H01B	5/14	A	4C071
C07D 495/04	(2006.01)	C07D	495/04	101	5G307
H01B 13/00	(2006.01)	H01B	13/00	503B	5G323
G06F 3/041	(2006.01)	G06F	3/041	400	
		G06F	3/041	410	

審査請求 有　請求項の数 11　ＯＬ　（全 61 頁）　最終頁に続く

(21)出願番号　特願2016-9287(P2016-9287)
(22)出願日　平成28年1月20日(2016.1.20)
(62)分割の表示　特願2014-511666(P2014-511666)の分割
原出願日　平成25年7月17日(2013.7.17)
(31)優先権主張番号　特願2012-227532(P2012-227532)
(32)優先日　平成24年10月13日(2012.10.13)
(33)優先権主張国　日本国(JP)
(31)優先権主張番号　特願2012-232451(P2012-232451)
(32)優先日　平成24年10月21日(2012.10.21)
(33)優先権主張国　日本国(JP)

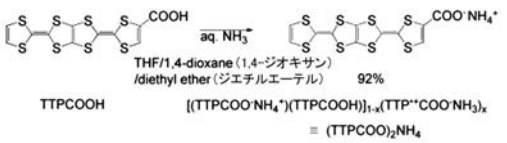
特許法第３０条第２項適用申請有り　特許法第１８４条の１４の規定により特許法第３０条第２項の規定を受けようとする特許出願

(71)出願人　301023238
国立研究開発法人物質・材料研究機構
茨城県つくば市千現一丁目２番地１
(74)代理人　110000855
特許業務法人浅村特許事務所
(72)発明者　小林　由佳
茨城県つくば市千現一丁目２番地１国立研究開発法人物質・材料研究機構内
(72)発明者　寺内　毅
茨城県つくば市千現一丁目２番地１国立研究開発法人物質・材料研究機構内
(72)発明者　鷲見　聡
茨城県つくば市千現一丁目２番地１国立研究開発法人物質・材料研究機構内

最終頁に続く

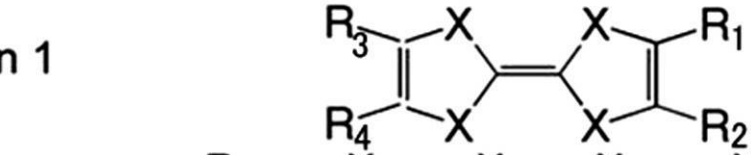
(54)【発明の名称】有機透明電極、有機透明電極の製造方法、タッチパネル、ディスプレイ、有機金属、有機金属の製造方法、化合物又はその塩、電線及び電子デバイス

(57)【要約】
【課題】有機透明電極を提供する。
【解決手段】本発明は、有機金属化合物であることを特徴とする有機透明電極である。
【選択図】図１

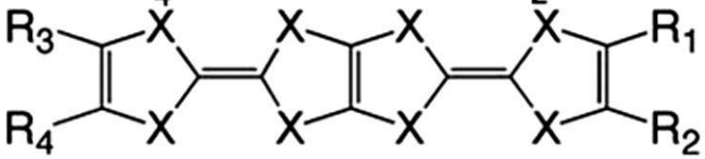


【特許請求の範囲】
【請求項１】
下記一般式で表されるいずれかの化合物（式中、Ｒ１、Ｒ２、Ｒ３、Ｒ４及びＲ’は同一であっても異なっていてもよい。）であることを特徴とする有機透明電極。
【化１】

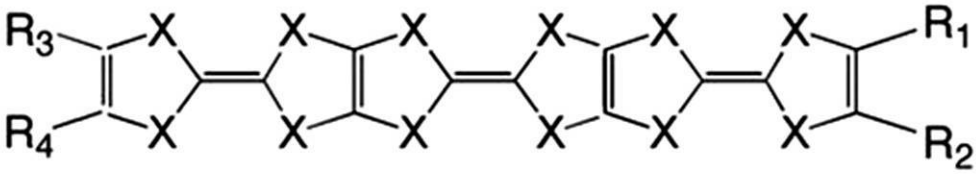
Pattern 1



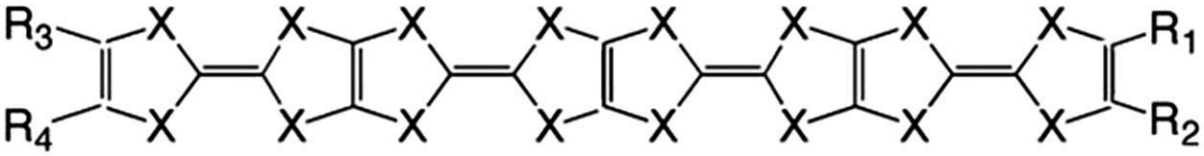
Pattern 2



Pattern 3

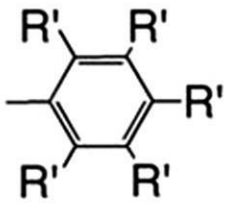


Pattern 4



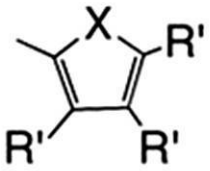
X = S, O, Se

R_1 = H, COOH, SO_3H, P(=O)OMOH, P(=S)OMOH, M = H, Me, Et, Pr, Bu, CnHm (n = 1~30, m = 3~61), QCnHm (Q = O, S, Se, n = 1~30, m = 3~61),
[Q(CnHm)i]j (Q = O, S, Se, n = 1~30, m = 3~61, i = 1~30, j = 1~30),

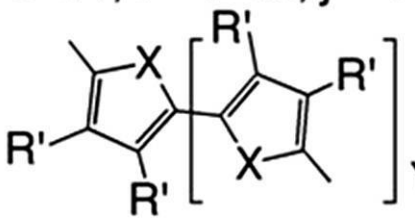


R' = H,
QCnHm (Q = O, S, Se, n = 1~30, m = 3~61),
[Q(CnHm)i]j (Q = O, S, Se, n = 1~30, m = 3~61, i = 1~30, j = 1~30)

,



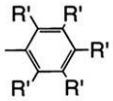
,



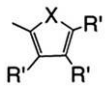
Y = 1 ~ 50

【化２】

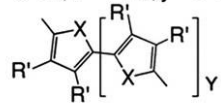
R_2 = COOH, SO_3H, P(=O)OMOH, P(=S)OMOH, M = H, Me, Et, Pr, Bu, CnHm (n = 1~30, m = 3~61),QCnHm (Q = O, S, Se, n = 1~30, m = 3~61),
[Q(CnHm)i]j (Q = O, S, Se, n = 1~30, m = 3~61, i = 1~30, j = 1~30),



R' = H, QCnHm (Q = O, S, Se, n = 1~30, m = 3~61), [Q(CnHm)i]j (Q = O, S, Se, n = 1~30, m = 3~61, i = 1~30, j = 1~30)

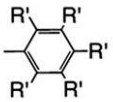


,

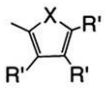


Y = 1 ~ 50

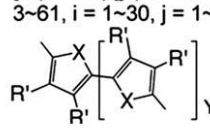
R_3 = H, COOH, SO_3H, P(=O)OMOH, P(=S)OMOH, M = H, Me, Et, Pr, Bu, CnHm (n = 1~30, m = 3~61), QCnHm (Q = O, S, Se, n = 1~30, m = 3~61),
[Q(CnHm)i]j (Q = O, S, Se, n = 1~30, m = 3~61, i = 1~30, j = 1~30),



R' = H, QCnHm (Q = O, S, Se, n = 1~30, m = 3~61), [Q(CnHm)i]j (Q = O, S, Se, n = 1~30, m = 3~61, i = 1~30, j = 1~30)



,

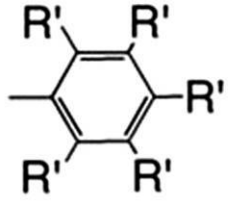


Y = 1 ~ 50

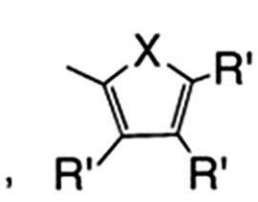
【化３】

R_4 = H, COOH, SO_3H, P(=O)OMOH, P(=S)OMOH, M = H, Me, Et, Pr, Bu, CnHm (n = 1~30, m = 3~61), QCnHm (Q = O, S, Se, n = 1~30, m = 3~61),

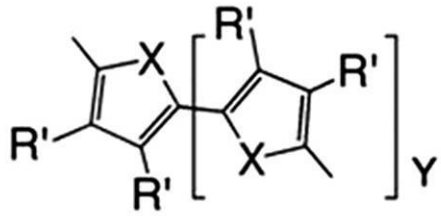
[Q(CnHm)i]j (Q = O, S, Se, n = 1~30, m = 3~61, i = 1~30, j = 1~30),



R' = H,
QCnHm (Q = O, S, Se, n = 1~30, m = 3~61)
[Q(CnHm)i]j (Q = O, S, Se, n = 1~30, m = 3~61, i = 1~30, j = 1~30)



,



Y = 1 ~ 50

R_1 =



CnHm (n = 1~30, m = 3~61)

R_2 =



R_1 =



Q = O, S, Se,
CnHm (n = 1~30, m = 3~61)

R_2 =



R_1 =



QCnHm (Q = O, S, Se, n = 1~30, m = 3~61)

R_2 =



R_1 =

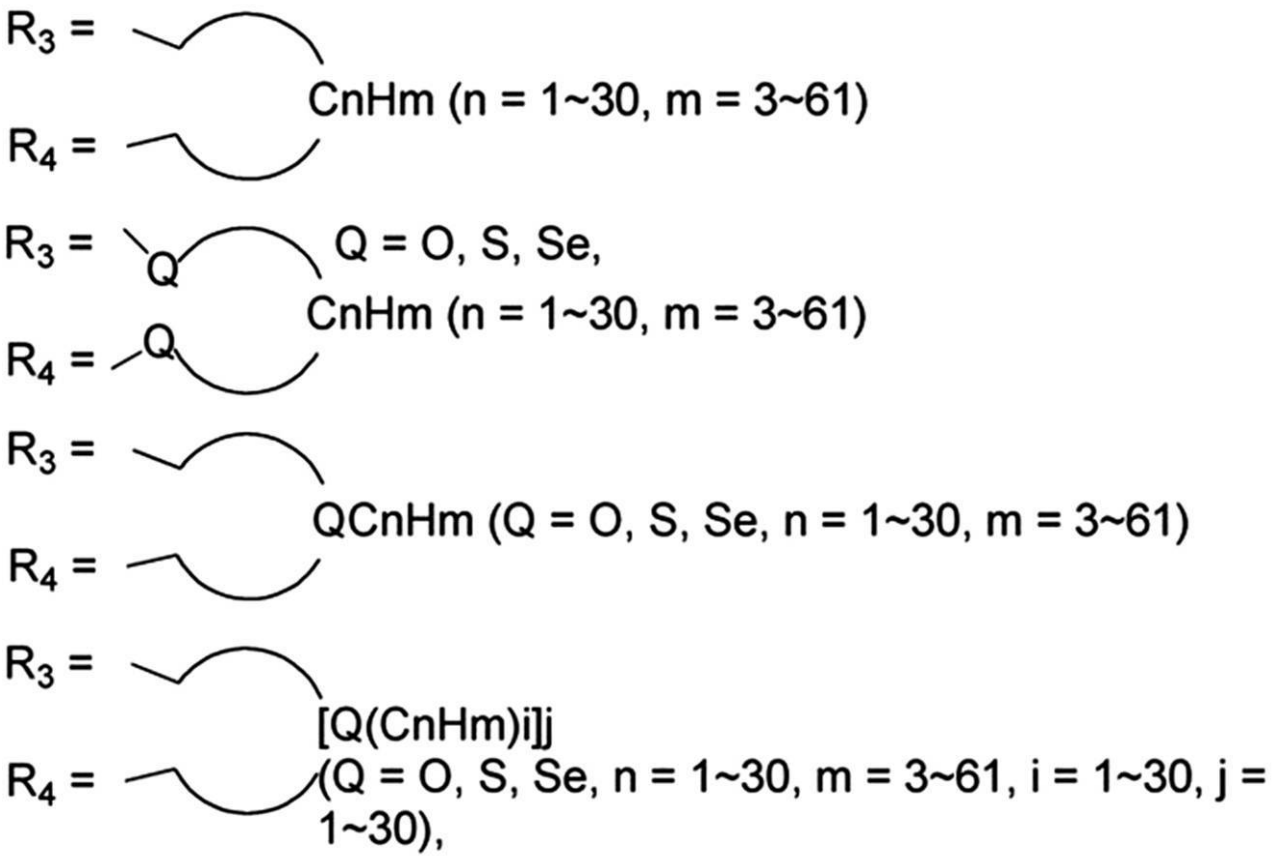


[Q(CnHm)i]j
(Q = O, S, Se, n = 1~30, m = 3~61, i = 1~30, j = 1~30),

R_2 =



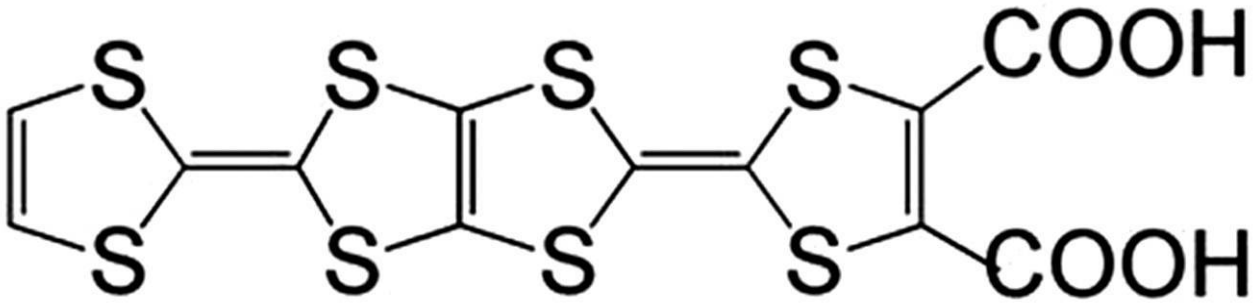
【化４】



【請求項２】

下記式で表される化合物であることを特徴とする有機透明電極。

【化１０】

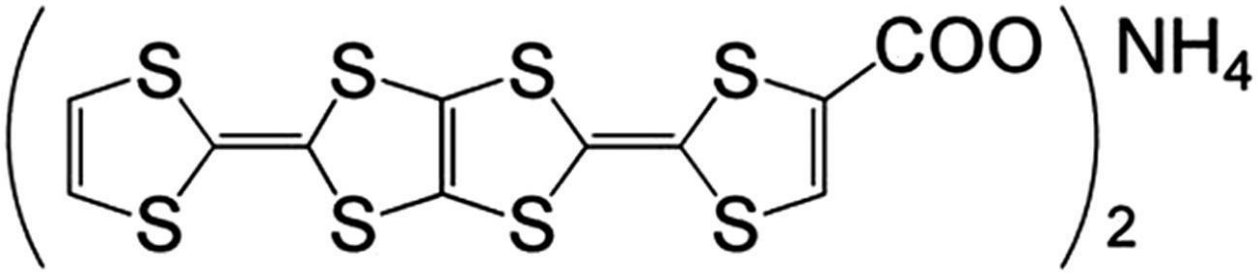


2

【請求項３】

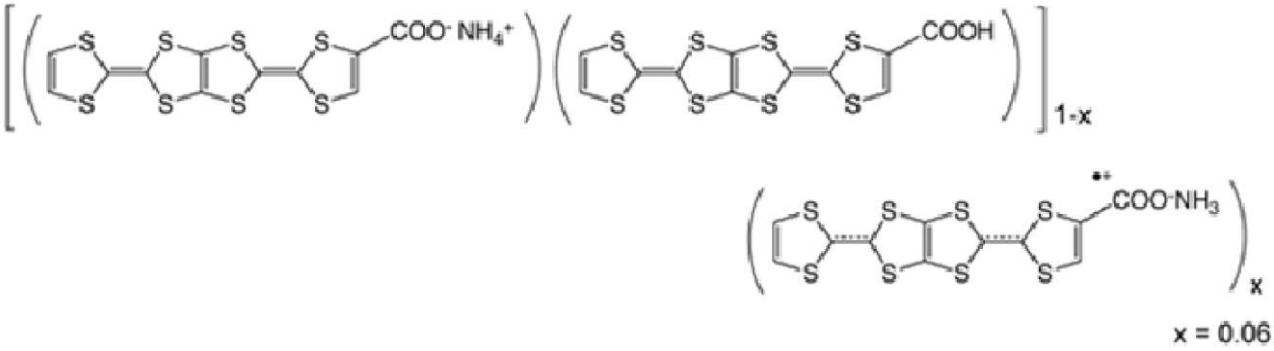
下記式で表される化合物であることを特徴とする有機透明電極。

【化１１】



3

【請求項４】
下記で表される化合物であることを特徴とする有機透明電極。
【化１２】



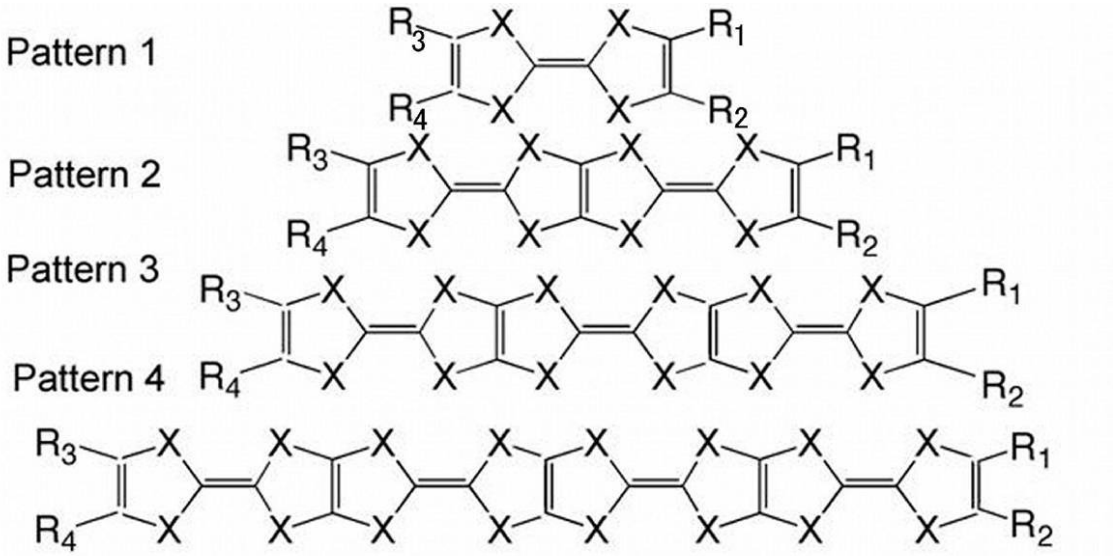
x = 0.06

【請求項５】
カルボン酸官能基が導入された請求項１から４のいずれか一項に記載の縮環テトラチアフルバレン誘導体部位を骨格に含む化合物を有機溶媒から再結晶する有機透明電極の製造方法。
【請求項６】
カルボン酸官能基が導入された請求項１から４のいずれか一項に記載の縮環テトラチアフルバレンを、アンモニア溶液を添加した有機溶媒から再結晶する有機透明電極の製造方法。
【請求項７】
請求項１から４のいずれか一項に記載の有機透明電極を含有するタッチパネル。
【請求項８】
請求項１から４のいずれか一項に記載の有機透明電極を含有するディスプレイ。
【請求項９】
請求項１から４のいずれか一項に記載の有機透明電極を含有する電子デバイス。
【請求項１０】
水素結合ネットワーク内にプロトン欠陥を含む有機化合物であって、損失した電荷を補うためにラジカルカチオンまたはラジカルアニオンを発生した有機化合物であることを特徴とする請求項１～４のいずれか一項に記載の有機透明電極。
【請求項１１】
水素結合ネットワーク中でカチオンとアニオンの存在比が１：１から外れることにより電荷が不釣り合いとなり、損失した電荷を補うためにラジカルカチオンまたはラジカルアニオンを発生した請求項１～４のいずれか一項に記載の有機透明電極。

【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
本発明は、有機透明電極又は有機金属に関する。
【背景技術】
【０００２】
インジウム酸化物(ITO(Indium Tin Oxide))を始めとする透明電極は、携帯電話のディスプレイなどの電子機器に用いられる大変有用な材料である。ところが、中心元素であるインジウムは稀少金属であり、近年は価格が高騰している。今後の需要を考えると、安価な他物質で代替することが望ましい。
炭素、窒素、酸素、水素、硫黄原子などの典型元素から金属（有機金属）を得るには、電解酸化法を用いる電荷移動錯体による方法、又は、ドーピング剤を添加した化学ドーピング法による伝導性高分子による方法の2種類がある。
これまで、これらの方法以外では有機透明電極はできなかった。
【先行技術文献】
【非特許文献】
【０００３】
【非特許文献１】(a) Mulliken, R. S. J. Am. Chem. Soc. 1952, 74, 811-824.
【非特許文献２】(b) Akamatsu, H.; Inokuchi, H.; Matsunaga, Y. Nature 1954, 4395, 168-169.
【非特許文献３】(c) Shirakawa, H.; Louis, E. J.; MacDiarmid, A. G.; Chiang, C. K.; Heeger, A. J. J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1977, 578.
【非特許文献４】(d) Batail, P. Ed. Chem. Rev. 2004, 104, 11 (special issue for molecular conductors), 4887-5782.
【非特許文献５】(e) Walzer, K.; Maennig, B.; Pfeiffer, M.; Leo, K. Chem. Rev. 2007, 107, 1233-1271.
【非特許文献６】(f) Kirtley, J. R.; Mann-hart, J. Nature Mat. 2008, 7, 520-521.
【非特許文献７】(a) Kobayashi, Y.; Yoshioka, M.; Saigo, K.; Hashizume, D.; Ogura, T. J. Am. Chem. Soc. 2009, 131, 9997-10002.
【非特許文献８】(b) Kobayashi, Y.; Yoshioka, M.; Saigo, K.; Hashizume, D.; Ogura, T. Physica B 2010, 405, S23-S26.
【非特許文献９】(c) Kobayashi, Y.; Suzuki, A.; Yamada, Y.; Saigo, K.; Shibue, T. Syn. Met. 2010, 160, 575-583,
【非特許文献１０】(d) Furukawa, K.; Nakamura, T.; Kobayashi, Y.; Ogura, T. J. Phys. Soc. Jpn. 2010, 79, 053701-4.
【非特許文献１１】(e) Terauchi, T.; Kobayashi, Y.; Iwai, H.; Tanaka, A. Syn. Met. 2012, 162, 531-535.
【発明の概要】
【発明が解決しようとする課題】
【０００４】
本発明は、上述の背景技術に鑑みてなされたものであり、有機透明電極となり得る化合物又は有機透明電極となり得る化合物などを提供することを目的とする。
【課題を解決するための手段】
【０００５】
この発明によれば、上述の目的を達成するために、特許請求の範囲に記載のとおりの構成を採用している。以下、この発明を詳細に説明する。
本発明の第1の側面は、
ブレンステッド酸官能基、電子供与性及びπ共役平面を有する有機分子によって形成され、
自己集積することを特徴とする有機透明電極

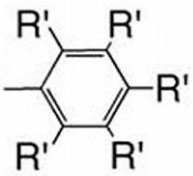
にある。
【０００６】
本発明の第2の側面は、
前記ブレンステッド酸官能基は、カルボン酸官能基、スルホン酸官能基、ホスホン酸官能基、チオホスホン酸官能基のいずれかであることを特徴とする第１の側面記載の有機透明電極にある。
【０００７】
本発明の第3の側面は、
自己集積した状態で前記ブレンステッド酸官能基に対して水素結合がなされることを特徴とする第２の側面記載の有機透明電極
にある。
【０００８】
本発明の第4の側面は、
縮環テトラチアフルバレン誘導体部位を骨格に含みプロトン酸官能基を有する化合物によって形成されることを特徴とする有機透明電極
にある。
【０００９】
本発明の第5の側面は、
下記一般式で表されるいずれかの化合物（式中、R_1、R_2、R_3、 R_4及びR’は同一であっても異なっていてもよい。）又はその塩であることを特徴とする有機透明電極

【化４】

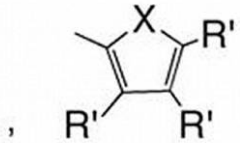


X = S, O, Se

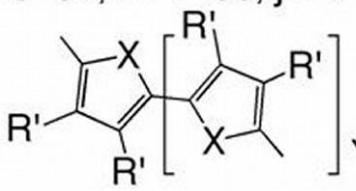
R_1 = H, COOH, SO_3H, P(=O)OWOH, P(=S)OWOH, W = H, Me, Et, Pr, Bu, CnHm (n = 1~30, m = 3~61), QCnHm (Q = O, S, Se, n = 1~30, m = 3~61),
[Q(CnHm)i]j (Q = O, S, Se, n = 1~30, m = 3~61, i = 1~30, j = 1~30),



R' = H,
QCnHm (Q = O, S, Se, n = 1~30, m = 3~61),
[Q(CnHm)i]j (Q = O, S, Se, n = 1~30, m = 3~61, i = 1~30, j = 1~30)



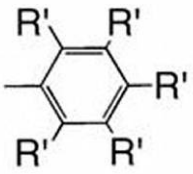
,



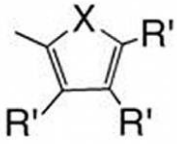
Y Y = 1 ~ 50

【化５】

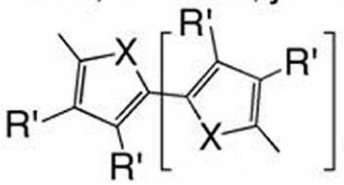
R_2 = H, COOH, SO_3H, P(=O)OWOH, P(=S)OWOH, W = H, Me, Et, Pr, Bu, CnHm (n = 1~30, m = 3~61),QCnHm (Q = O, S, Se, n = 1~30, m = 3~61),
[Q(CnHm)i]j (Q = O, S, Se, n = 1~30, m = 3~61, i = 1~30, j = 1~30),



R' = H,
QCnHm (Q = O, S, Se, n = 1~30, m = 3~61),
[Q(CnHm)i]j (Q = O, S, Se, n = 1~30, m = 3~61, i = 1~30, j = 1~30)

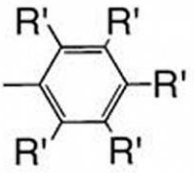


,

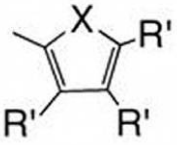


Y Y = 1 ~ 50

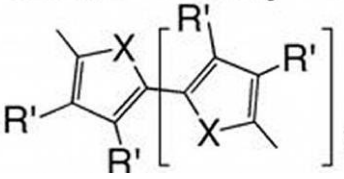
R_3 = H, COOH, SO_3H, P(=O)OWOH, P(=S)OWOH, W = H, Me, Et, Pr, Bu, CnHm (n = 1~30, m = 3~61), QCnHm (Q = O, S, Se, n = 1~30, m = 3~61),
[Q(CnHm)i]j (Q = O, S, Se, n = 1~30, m = 3~61, i = 1~30, j = 1~30),



R' = H,
QCnHm (Q = O, S, Se, n = 1~30, m = 3~61),
[Q(CnHm)i]j (Q = O, S, Se, n = 1~30, m = 3~61, i = 1~30, j = 1~30)



,

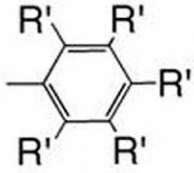


Y Y = 1 ~ 50

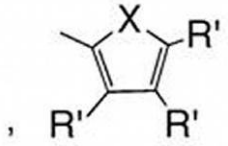
【化６】

R_4 = H, COOH, SO_3H, P(=O)OWOH, P(=S)OWOH, W = H, Me, Et, Pr, Bu, CnHm (n = 1~30, m = 3~61), QCnHm (Q = O, S, Se, n = 1~30, m = 3~61),

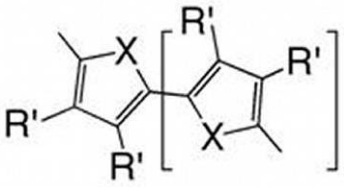
[Q(CnHm)i]j (Q = O, S, Se, n = 1~30, m = 3~61, i = 1~30, j = 1~30),



R' = H,
QCnHm (Q = O, S, Se, n = 1~30, m = 3~61)
[Q(CnHm)i]j (Q = O, S, Se, n = 1~30, m = 3~61, i = 1~30, j = 1~30)



,



Y = 1 ~ 50

R_1 =



CnHm (n = 1~30, m = 3~61)

R_2 =



R_1 =



Q = O, S, Se,
CnHm (n = 1~30, m = 3~61)

R_2 =



R_1 =



QCnHm (Q = O, S, Se, n = 1~30, m = 3~61)

R_2 =



R_1 =

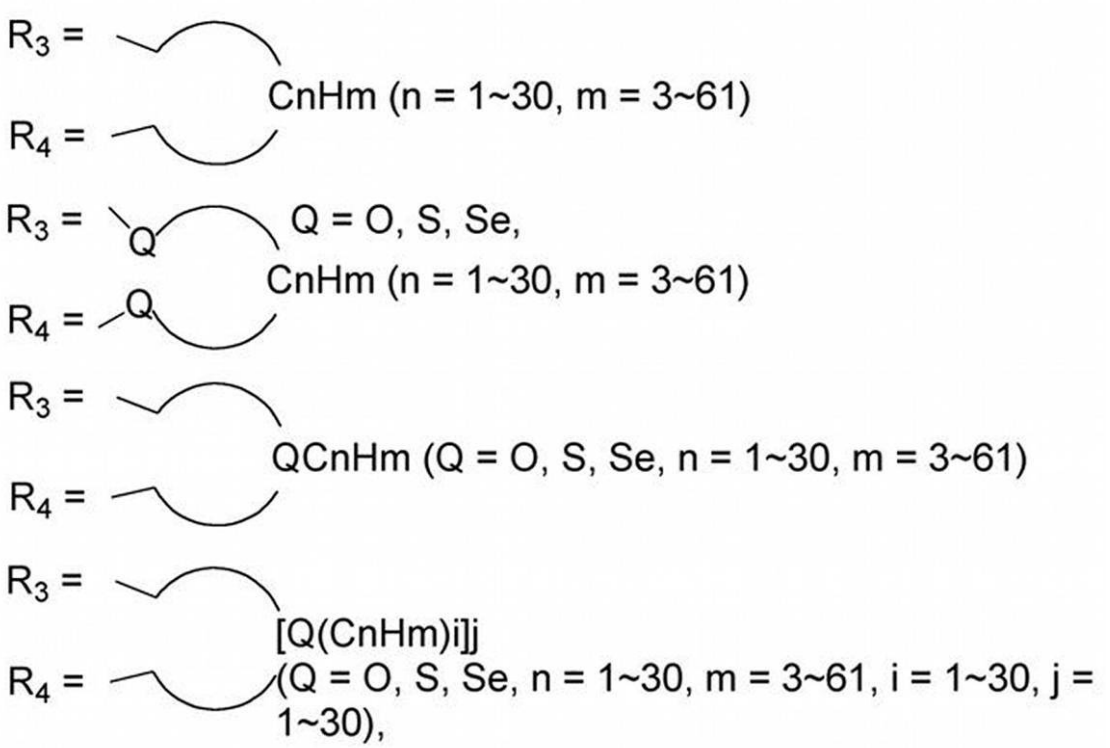


[Q(CnHm)i]j
(Q = O, S, Se, n = 1~30, m = 3~61, i = 1~30, j = 1~30),

R_2 =



【化７】



にある。

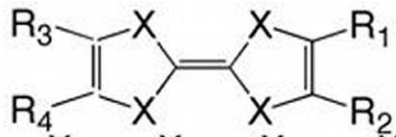
【００１０】

本発明の第6の側面は、

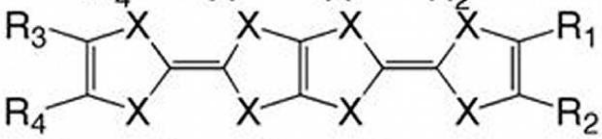
下記一般式で表されるいずれかの化合物（式中、R_1、R_2、R_3、 R_4及びR’は同一であっても異なっていてもよい。）又はその塩であることを特徴とする有機透明電極

【化８】

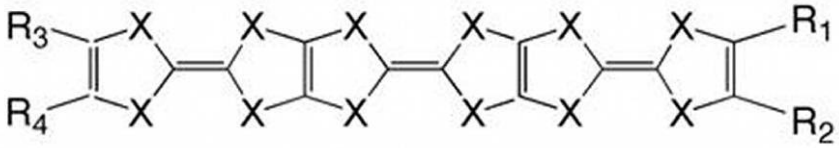
Pattern 1



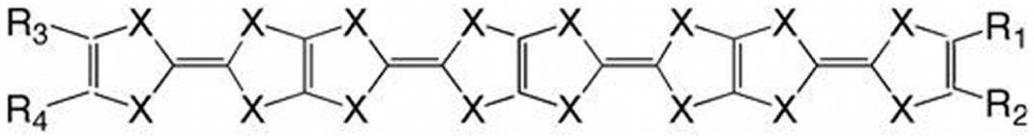
Pattern 2



Pattern 3



Pattern 4

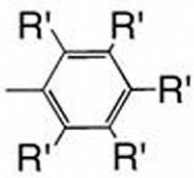


X = S, O, Se

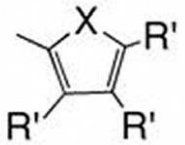
R_1 = H, $COONH_4$, $COONH_3OH$, $COONH_3Z$, SO_3NH_4, SO_3NH_3OH, SO_3NH_3Z, $P(=O)OWONH_4$, $P(=O)OWONH_3OH$, $P(=O)OWONH_3Z$, $P(=S)OWONH_4$, $P(=S)OWONH_3OH$, $P(=S)OWONH_3Z$, NH_3A, $CH(W)NH_3A$, (Z = Ph, Ar, W, A = F, Cl, Br, I, BF_4, W = H, Me, Et, Pr, Bu),CnHm (n = 1~30, m = 3~61),

QCnHm (Q = O, S, Se, n = 1~30, m = 3~61),

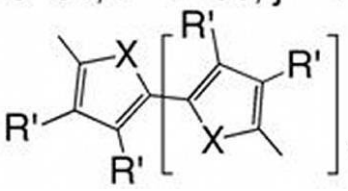
[Q(CnHm)i]j (Q = O, S, Se, n = 1~30, m = 3~61, i = 1~30, j = 1~30),



R' = H,
QCnHm (Q = O, S, Se, n = 1~30, m = 3~61),
[Q(CnHm)i]j (Q = O, S, Se, n = 1~30, m = 3~61, i = 1~30, j = 1~30)



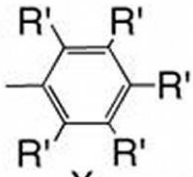
,



Y = 1 ~ 50

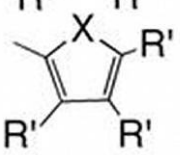
【化９】

R_2 = H, $COONH_4$, $COONH_3OH$, $COONH_3Z$, SO_3NH_4, SO_3NH_3OH, SO_3NH_3Z, $P(=O)OWONH_4$, $P(=O)OWONH_3OH$, $P(=O)OWONH_3Z$, $P(=S)OWONH_4$, $P(=S)OWONH_3OH$, $P(=S)OWONH_3Z$, NH_3A, $CH(W)NH_3A$, (Z = Ph, Ar, W, A = F, Cl, Br, I, BF_4, W = H, Me, Et, Pr, Bu), C_nH_m (n = 1~30, m = 3~61), QC_nH_m (Q = O, S, Se, n = 1~30, m = 3~61), $[Q(C_nH_m)_i]_j$ (Q = O, S, Se, n = 1~30, m = 3~61, i = 1~30, j = 1~30),

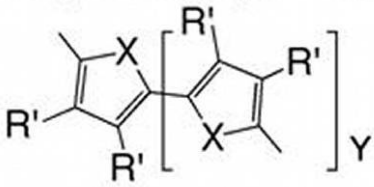


R' = H, QC_nH_m (Q = O, S, Se, n = 1~30, m = 3~61), $[Q(C_nH_m)_i]_j$ (Q = O, S, Se, n = 1~30, m = 3~61, i = 1~30, j = 1~30)

,

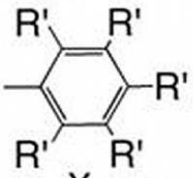


,



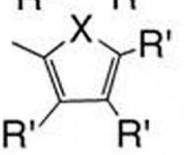
Y = 1 ~ 50

R_3 = H, $COONH_4$, $COONH_3OH$, $COONH_3Z$, SO_3NH_4, SO_3NH_3OH, SO_3NH_3Z, $P(=O)OWONH_4$, $P(=O)OWONH_3OH$, $P(=O)OWONH_3Z$, $P(=S)OWONH_4$, $P(=S)OWONH_3OH$, $P(=S)OWONH_3Z$, NH_3A, $CH(W)NH_3A$, (Z = Ph, Ar, W, A = F, Cl, Br, I, BF_4, W = H, Me, Et, Pr, Bu), C_nH_m (n = 1~30, m = 3~61), QC_nH_m (Q = O, S, Se, n = 1~30, m = 3~61), $[Q(C_nH_m)_i]_j$ (Q = O, S, Se, n = 1~30, m = 3~61, i = 1~30, j = 1~30),

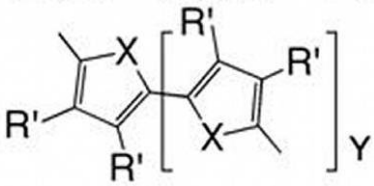


R' = H, QC_nH_m (Q = O, S, Se, n = 1~30, m = 3~61), $[Q(C_nH_m)_i]_j$ (Q = O, S, Se, n = 1~30, m = 3~61, i = 1~30, j = 1~30)

,



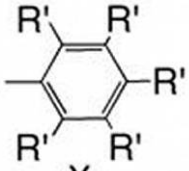
,



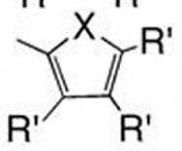
Y = 1 ~ 50

【化１０】

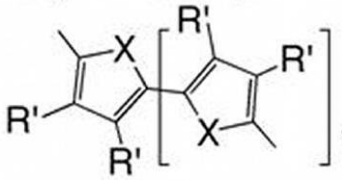
R_4 = H, $COONH_4$, $COONH_3OH$, $COONH_3Z$, SO_3NH_4, SO_3NH_3OH, SO_3NH_3Z, $P(=O)OWONH_4$, $P(=O)OWONH_3OH$, $P(=O)OWONH_3Z$, $P(=S)OWONH_4$, $P(=S)OWONH_3OH$, $P(=S)OWONH_3Z$, NH_3A, $CH(W)NH_3A$, (Z = Ph, Ar, W, A = F, Cl, Br, I, BF_4, W = H, Me, Et, Pr, Bu), CnHm (n = 1~30, m = 3~61), QCnHm (Q = O, S, Se, n = 1~30, m = 3~61), [Q(CnHm)i]j (Q = O, S, Se, n = 1~30, m = 3~61, i = 1~30, j = 1~30),



R' = H, QCnHm (Q = O, S, Se, n = 1~30, m = 3~61), [Q(CnHm)i]j (Q = O, S, Se, n = 1~30, m = 3~61, i = 1~30, j = 1~30)



,



Y = 1 ~ 50

R_1 =  CnHm (n = 1~30, m = 3~61)

R_2 = 

R_1 =  Q = O, S, Se, CnHm (n = 1~30, m = 3~61)

R_2 = 

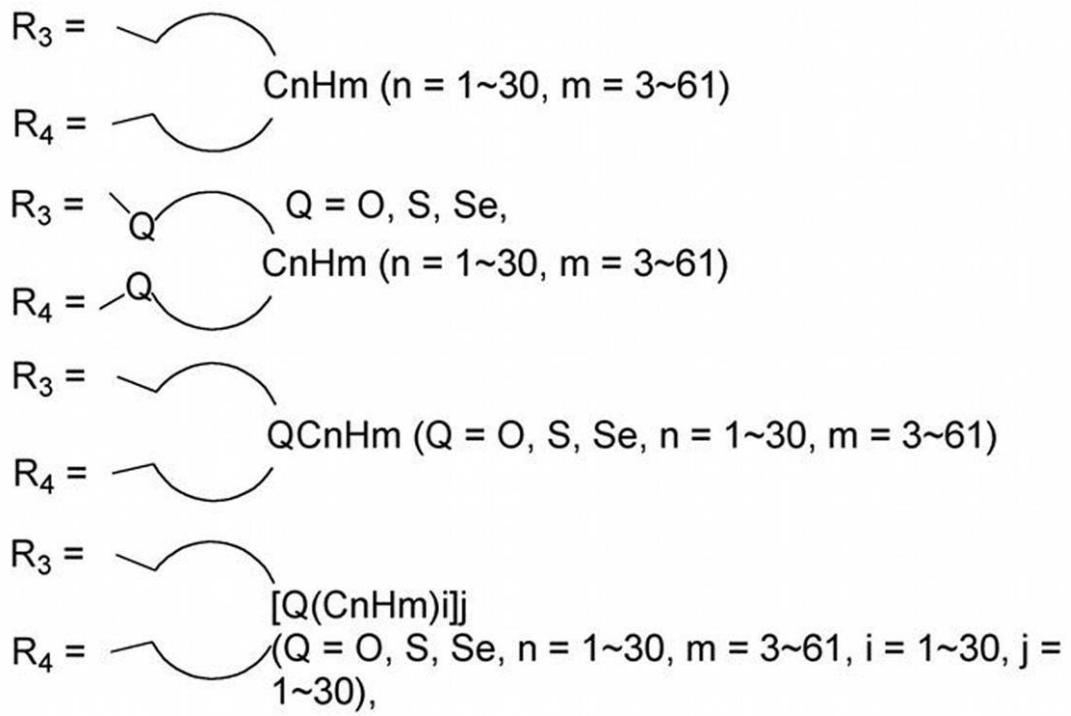
R_1 =  QCnHm (Q = O, S, Se, n = 1~30, m = 3~61)

R_2 = 

R_1 =  [Q(CnHm)i]j (Q = O, S, Se, n = 1~30, m = 3~61, i = 1~30, j = 1~30),

R_2 = 

【化１１】



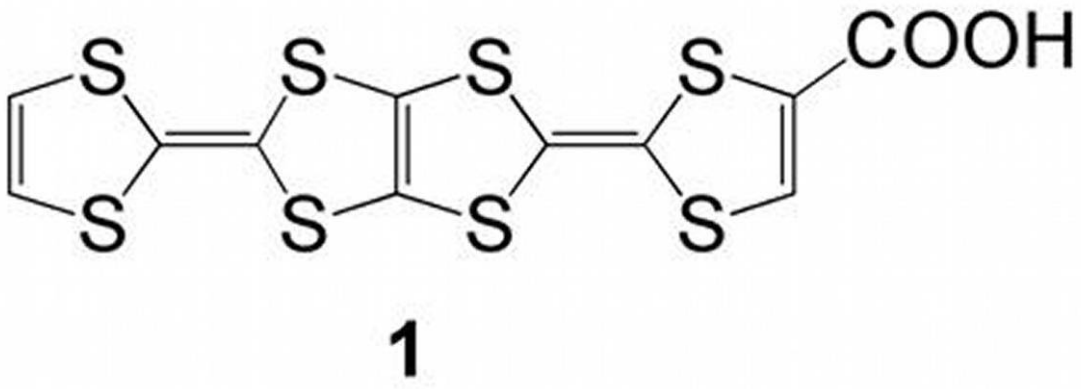
にある。

【００１１】

本発明の第7の側面は、

（化1）で表される化合物又はその塩であることを特徴とする有機透明電極

【化１】



1

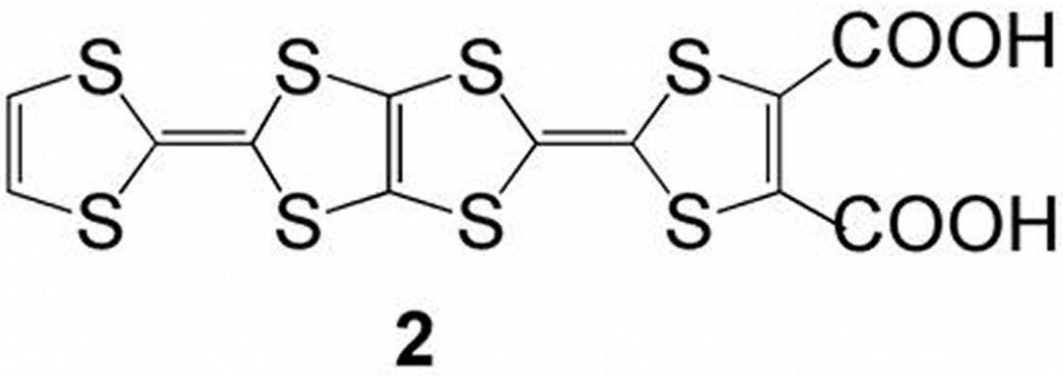
にある。

【００１２】

本発明の第8の側面は、

（化2）で表される化合物又はその塩であることを特徴とする有機透明電極

【化２】



2

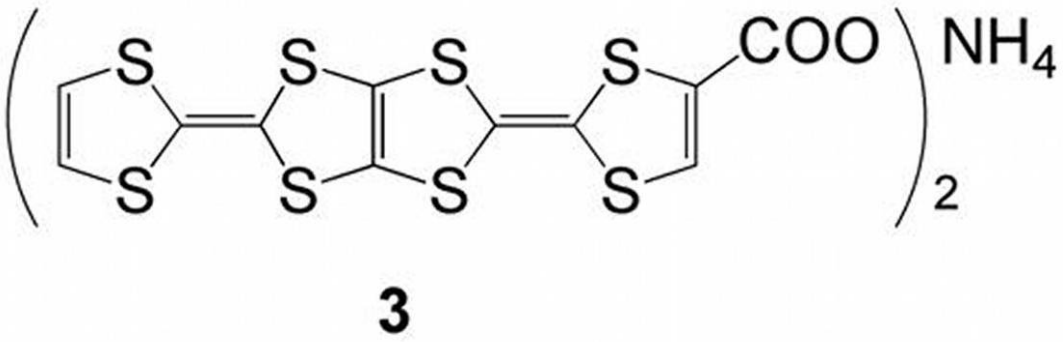
にある。

【００１３】

本発明の第9の側面は、

（化3）で表される化合物又はその塩であることを特徴とする有機透明電極

【化３】



3

にある。

【００１４】

本発明の第10の側面は、

テトラチアフルバレン-2-カルボン酸アニリン塩であることを特徴とする有機透明電極

にある。

【００１５】

本発明の第11の側面は、

テトラチアフルバレン-2-カルボン酸ヒドロキシアミン塩であることを特徴とする有機透明電極

にある。

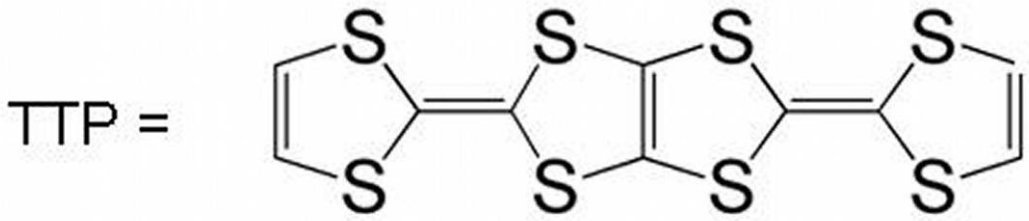
【００１６】

本発明の第12の側面は、

下記で表される化合物であることを特徴とする有機透明電極

$[(TTPCOO^{-}NH_4^{+})(TTPCOOH)]_{1-x}(TTP^{\cdot+}COO^{-}NH_3)_x$, x = 0.06

【化１２】



にある。

【００１７】

本発明の第13の側面は、

カルボン酸官能基が導入された縮環した含硫黄π化合物を有機溶媒から再結晶する有機透明電極の製造方法

にある。

【００１８】

本発明の第14の側面は、

カルボン酸官能基が導入された縮環テトラチアフルバレンを、アンモニア溶液を添加した有機溶媒から再結晶する有機透明電極の製造方法

にある。

【００１９】

本発明の第15の側面は、

第１０の側面又は第１１の側面に記載の有機透明電極を含有するタッチパネル

にある。

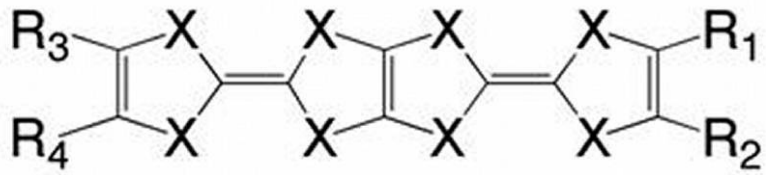
【００２０】

本発明の第16の側面は、

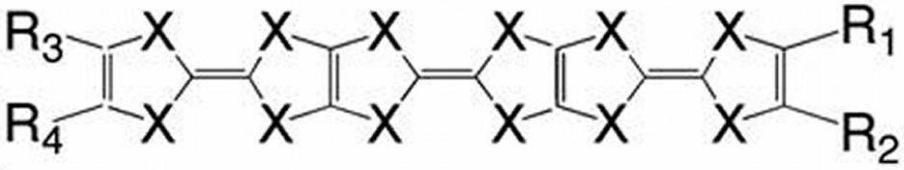
第１０の側面又は第１１の側面に記載の有機透明電極を含有するディスプレイ
にある。
【００２１】
本発明の第17の側面は、
第１０の側面又は第１１の側面に記載の有機透明電極を含有する電子デバイス
にある。
【００２２】
本発明の第18の側面は、
水素結合ネットワーク内にプロトン欠陥を含む有機化合物であって、損失した電荷を補うためにラジカルカチオンまたはラジカルアニオンを発生した有機透明電極
にある。
【００２３】
本発明の第19の側面は、
水素結合ネットワーク中でカチオンとアニオンの存在比が1:1から外れることにより電荷が不釣り合いとなり、損失した電荷を補うためにラジカルカチオンまたはラジカルアニオンを発生した有機透明電極
にある。
【００２４】
本発明の第20の側面は、
ブレンステッド酸官能基、電子供与性及びπ共役平面を有する有機分子によって形成され、自己集積することを特徴とする有機金属
にある。
本発明の第21の側面は、
前記ブレンステッド酸官能基は、カルボン酸官能基、スルホン酸官能基、ホスホン酸官能基、チオホスホン酸官能基のいずれかであることを特徴とする第２０の側面に記載の有機金属
にある。
本発明の第22の側面は、
自己集積した状態で前記ブレンステッド酸官能基に対して水素結合がなされることを特徴とする第２１の側面に記載の有機金属
にある。
本発明の第23の側面は、
縮環テトラチアフルバレン誘導体部位を骨格に含みプロトン酸官能基を有する化合物によって形成されることを特徴とする有機金属
にある。
本発明の第24の側面は、
（化4A）で表されるいずれかの化合物（式中、R_1、R_2、R_3及びR_4は同一であっても異なっていてもよい。）又はその塩であることを特徴とする有機金属

【化４Ａ】

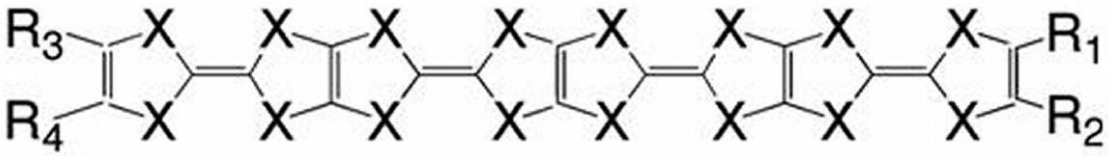
Pattern 1



Pattern 2



Pattern 3



X = S, Se

R_1 = $COONH_4$, SO_3NH_4, P(=O)ORONH_4, P(=S)ORONH_4, R = H, Me, Et, Pr, Bu

R_2 = $COONH_4$, SO_3NH_4, P(=O)ORONH_4, P(=S)ORONH_4, R = H, Me, Et, Pr, Bu

R_3 = $COONH_4$, SO_3NH_4, P(=O)ORONH_4, P(=S)ORONH_4, R = H, Me, Et, Pr, Bu

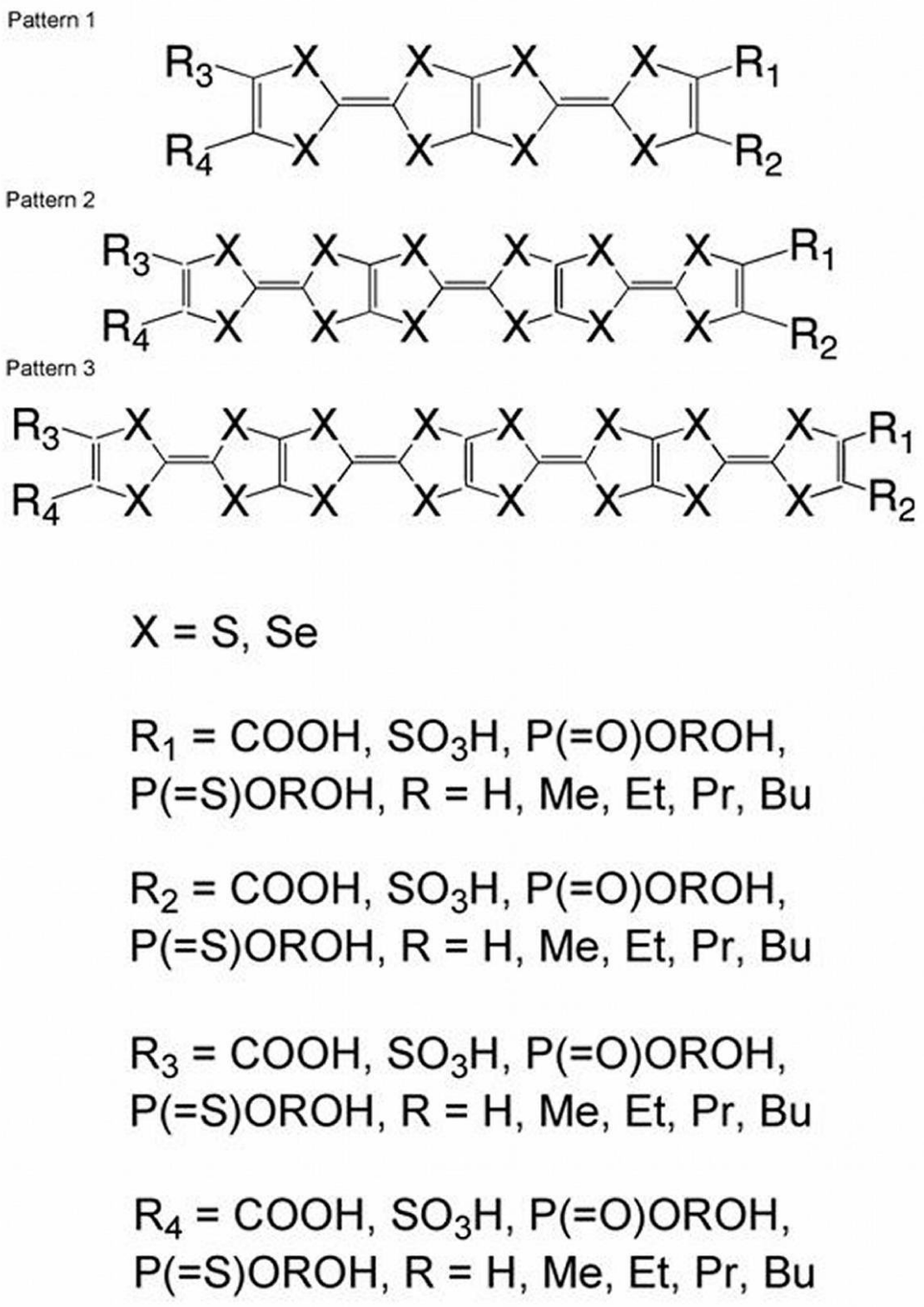
R_4 = $COONH_4$, SO_3NH_4, P(=O)ORONH_4, P(=S)ORONH_4, R = H, Me, Et, Pr, Bu

にある。

本発明の第25の側面は、

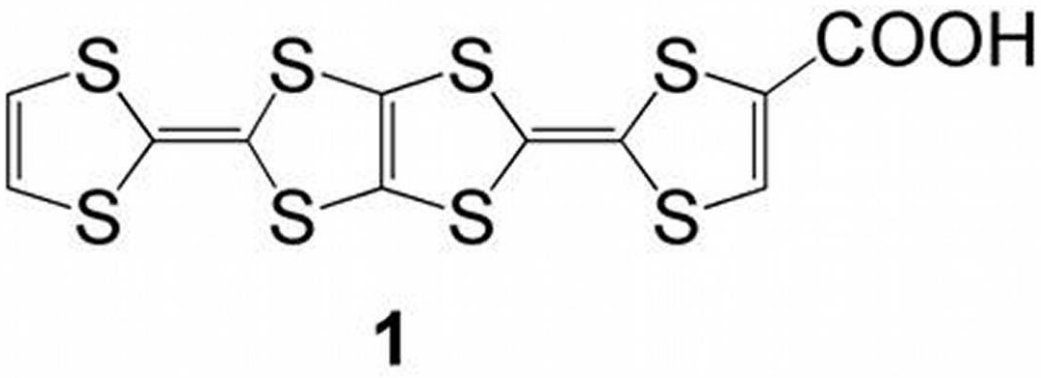
（化5A）で表されるいずれかの化合物（式中、R_1、R_2、R_3及びR_4は同一であっても異なっ

ていてもよい。）又はその塩であることを特徴とする有機金属
【化５Ａ】



にある。
本発明の第26の側面は、
（化1A）で表される化合物又はその塩

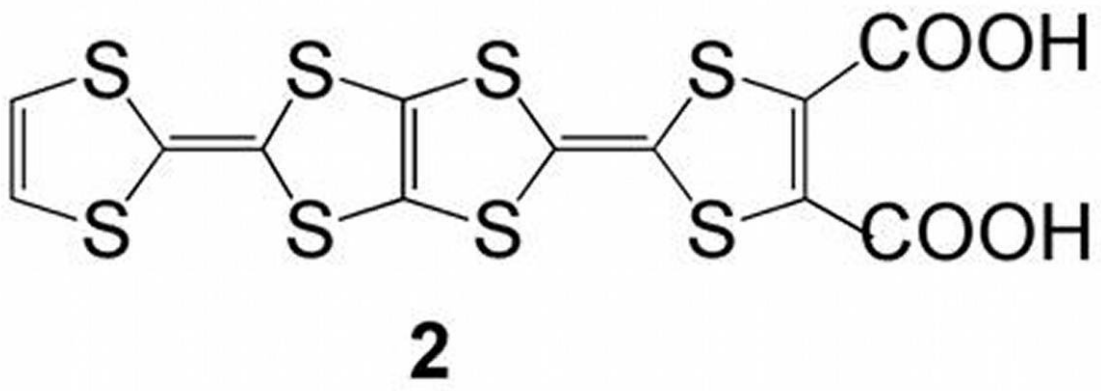
【化１Ａ】



1

にある。
本発明の第27の側面は、
（化2A）で表される化合物又はその塩

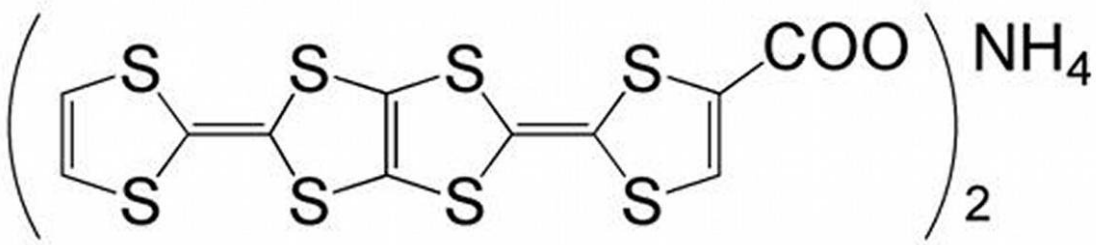
【化２Ａ】



2

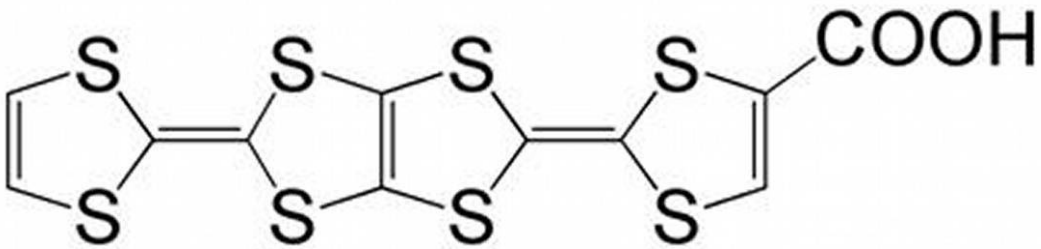
にある。
本発明の第28の側面は、
（化3A）で表される化合物又はその塩

【化３Ａ】



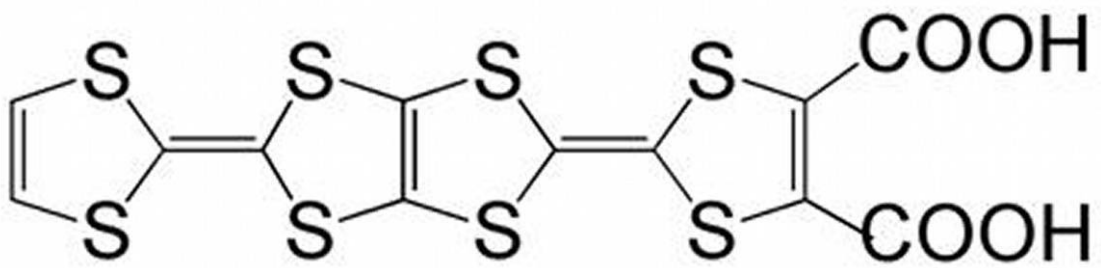
3

にある。
本発明の第29の側面は、
（化1A）で表される化合物又はその塩であることを特徴とする有機金属
【化１Ａ】



1

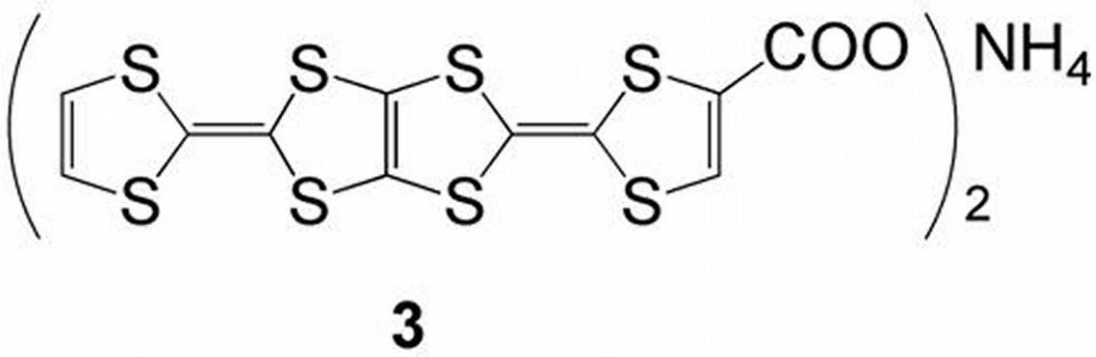
にある。
本発明の第30の側面は、
（化2A）で表される化合物又はその塩であることを特徴とする有機金属
【化２Ａ】



2

にある。
本発明の第31の側面は、
（化3A）で表される化合物又はその塩であることを特徴とする有機金属

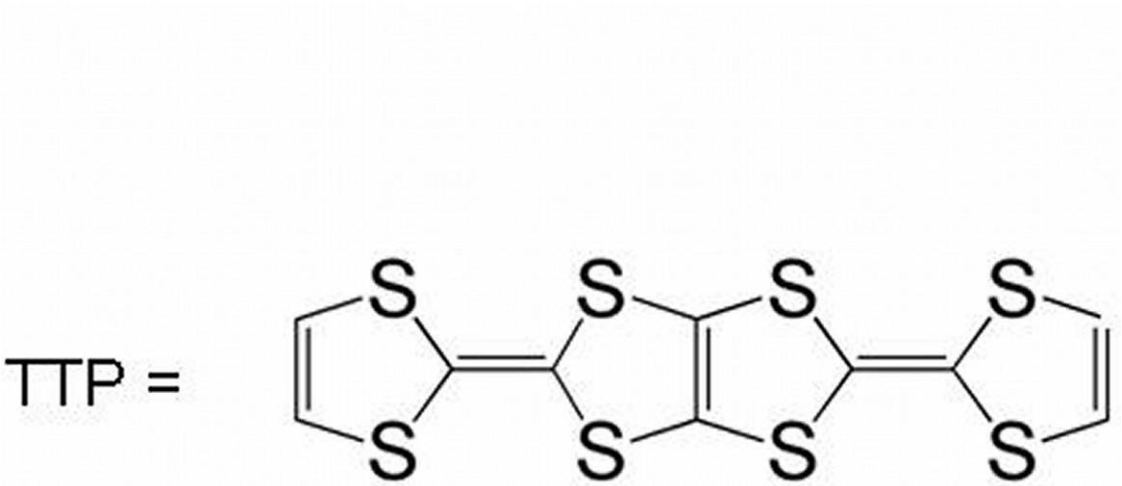
【化３Ａ】



3

にある。
本発明の第32の側面は、
下記で表される化合物であることを特徴とする有機金属
$[(TTPCOO^{-}NH_4^{+})(TTPCOOH)]_{1-x}(TTP^{\cdot+}COO^{-}NH_3)_x$, x = 0.06

【化６Ａ】



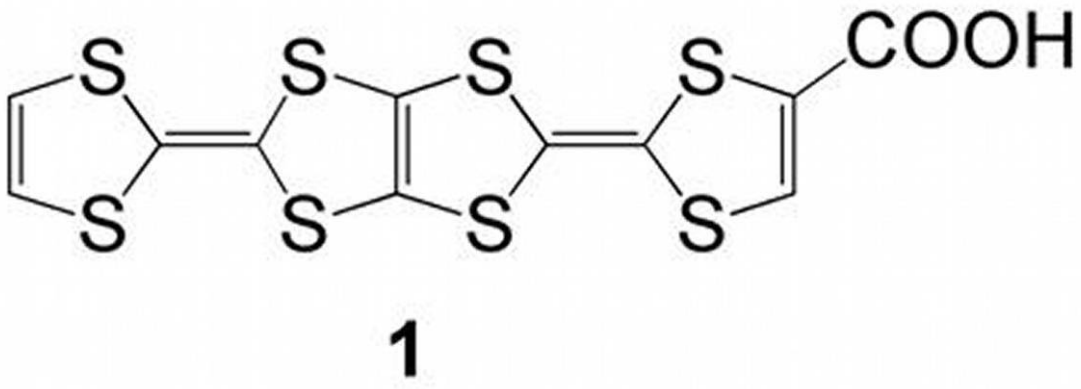
にある。
本発明の第33の側面は、
カルボン酸官能基が導入された縮環した含硫黄π化合物を有機溶媒から再結晶する有機金属の製造方法
にある。
本発明の第34の側面は、
カルボン酸官能基が導入された縮環テトラチアフルバレンを、アンモニア溶液を添加した有機溶媒から再結晶する有機金属の製造方法
にある。
本発明の第35の側面は、
第３０の側面に記載の有機金属を含有する電線
にある。
本発明の第36の側面は、
第３０の側面に記載の有機金属を含有する電子デバイス
にある。

本発明の第37の側面は、
水素結合ネットワーク内にプロトン欠陥を含む有機化合物であって、損失した電荷を補うためにラジカルカチオンまたはラジカルアニオンを発生した有機金属。
にある。
本発明の第38の側面は、
水素結合ネットワーク中でカチオンとアニオンの存在比が1:1から外れることにより電荷が不釣り合いとなり、損失した電荷を補うためにラジカルカチオンまたはラジカルアニオンを発生した有機金属
にある。
【００２５】
ここで、ブレンステッド酸官能基には、例えば、-COOH、$-SO_3H$、-P(=X)OROH (X=O or S, R = H, Me, Et, Pr, Bu)がある。第一級アミンは例えば$-NH_nD_{3-n}$(n=2～0)（ここでDは重水素）で表される。また、無機酸には、例えばHBF_4, $HClO_4$, HCl, HBr, HI, DBF_4, $DClO_4$, DCl, DBr, DIがある。無機塩基には、例えばNH_nD_{3-n} (n=3～0), $NH_nD_{2-n}OH$ (n=2～0), $NH_nD_{2-n}OD$ (n=2～0)がある。
【００２６】
なお、金属とは、電気を良く通す導体を指す。例えば、室温付近で、加圧成形ペレットの電気伝導度がほぼ1S/cmより大きいものである。透明とは、例えば、広域な波長領域（例：500-2000 nm）で80%程度以上の透過率を示すものを指す。電極とは、例えば、室温付近にて0.0001 S/cm程度以上の伝導率を有するものである。
【００２７】
ドナーとは電子供与体（電子供与分子ないしは電子供与基）を指す。また、アクセプターとは電子受容体（電子受容分子ないしは電子受容基）を指す。
【００２８】
室温とは300K(27℃)を指し、室温付近はその±10℃程度を意味する。
【００２９】
また、本明細書及び本特許請求の範囲の化合物には、同等の構造を有し、重水素などの元素同位体で元素が置換された化合物も含まれる。
【発明の効果】
【００３０】
本発明によれば、有機透明電極又は有機金属となり得る化合物などが得られる。本発明のさらに他の目的、特徴又は利点は、後述する本発明の実施の形態や添付する図面に基づく詳細な説明によって明らかになるであろう。
【図面の簡単な説明】
【００３１】
【図１】合成スキームを示す図である。
【図２】（化1）、（化2）及び（化3）の電気抵抗の温度依存性を示す図である。
【図３】（化1）、（化2）及び（化3）の室温におけるESRスペクトルを示す図である。
【図４】（化3）の窒素原子内殻レベル(1s)の室温におけるXPSスペクトルを示す図である。
【図５】$(TTPCOO)_2NH_4$とTTPCOOHの規格化された近赤外吸収スペクトルを示す図である。
【図６】$(TTPCOO)_2NH_4$とTTPCOOHとの電気的性質を示す図である。
【図７】分子間結合と分子間相互作用に着目した立体構造を示す模式図である。
【図８】合成スキームを示す図である。
【図９】NMRスペクトルを示す図である。
【図１０】NMRスペクトルを示す図である。
【図１１】NMRスペクトルを示す図である。
【図１２】NMRスペクトルを示す図である。
【図１３】化合物A及び化合物Bの紫外可視近赤外領域における光学透過率を示す図である。

【図１４】化合物A及び化合物Bの電気伝導度の温度依存性を示す図である。
【図１５】（化2）の紫外可視近赤外領域における光学透過率を示す図である。
【発明を実施するための形態】
【００３２】
以下、本発明の実施の形態について図面を参照しながら詳細に説明する。
【００３３】
[概要]
【００３４】
本実施形態では、稀少金属を用いることなく、典型元素のみから成る有機物で高い透過率を有する電極材料を製造する方法などについて説明する。有機物は原料が安価であるだけでなく、軽量で柔軟な特性を有するため、工業的な利得が大きい。この方法によれば、金属化しただけで有機透明電極を得ることができる。
【００３５】
また、本実施形態で示す化合物は、広域な波長範囲の光に対して高い透過率を有する。
【００３６】
有機透明電極の材料は必ずしも有機金属に限られるものではないが、有機金属であれば有機透明電極として使用できる。したがって、以下では、有機金属の製造方法などについて多くのスペースを割いて記載する。
【００３７】
本実施形態では、電解酸化法や化学ドーピング法を用いないで有機金属を合成する新しい製造方法を用いる。ここでは、縮環した含硫黄π化合物（縮環テトラチアフルバレン）にカルボン酸官能基を導入し、アンモニア溶液を添加した有機溶媒から再結晶するだけで金属化した有機物を得ることができる。
【００３８】
この製造方法は、電解酸化法に必要とされる大掛かりな装置を必要としないだけでなく、化学ドーピングの際に発生する物質の劣化や不安定性を併発しないために、安定な有機金属が一度に大量に簡便に得られる。故に、工業スケールでの大量生産が可能となる画期的な製造方法である。これにより、金属資源の代替物質としての有機材料の可能性を大きく拡げるものである。
【００３９】
具体的には、本発明者らは、高い伝導性を有する有機アンモニウム塩を電解酸化やドーパントの添加なしで合成した。電子輸送や分光分析により、この塩は、少なくとも4Kまで金属であり、さらに、室温における磁化率は典型的な電荷移動錯体よりも1桁高く、25K以下で反強磁性的な振る舞いを見せるものである。
【００４０】
[本発明に至る経緯]
【００４１】
純粋に軽元素からなる有機金属は、学術的にも工業的にも大変注目されるものである。しかしながら、工業的規模の応用を考えると電解酸化なしで合成することが望ましい。
【００４２】
【非特許文献１】(a) Mulliken, R. S. J. Am. Chem. Soc. 1952, 74, 811-824.
【非特許文献２】(b) Akamatsu, H.; Inokuchi, H.; Matsunaga, Y. Nature 1954, 4395, 168-169.
【非特許文献３】(c) Shirakawa, H.; Louis, E. J.; MacDiarmid, A. G.; Chiang, C. K.; Heeger, A. J. J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1977, 578.
【非特許文献４】(d) Batail, P. Ed. Chem. Rev. 2004, 104, 11 (special issue for molecular conductors), 4887-5782.
【非特許文献５】(e) Walzer, K.; Maennig, B.; Pfeiffer, M.; Leo, K. Chem. Rev. 2007, 107, 1233-1271.
【非特許文献６】(f) Kirtley, J. R.; Mann-hart, J. Nature Mat. 2008, 7, 520-521.

【００４３】
本発明者らは、ある電子供与分子と共存したアンモニウム塩が自発的にドープされ、アンモニウム塩形成段階でホールキャリアを発生することを近年見出した。
【非特許文献７】(a) Kobayashi, Y.; Yoshioka, M.; Saigo, K.; Hashizume, D.; Ogura, T. J. Am. Chem. Soc. 2009, 131, 9997-10002.
【非特許文献８】(b) Kobayashi, Y.; Yoshioka, M.; Saigo, K.; Hashizume, D.; Ogura, T. Physica B 2010, 405, S23-S26.
【非特許文献９】(c) Kobayashi, Y.; Suzuki, A.; Yamada, Y.; Saigo, K.; Shibue, T. Syn. Met. 2010, 160, 575-583,
【非特許文献１０】(d) Furukawa, K.; Nakamura, T.; Kobayashi, Y.; Ogura, T. J. Phys. Soc. Jpn. 2010, 79, 053701-4.
【非特許文献１１】(e) Terauchi, T.; Kobayashi, Y.; Iwai, H.; Tanaka, A. Syn. Met. 2012, 162, 531-535.
【００４４】
このドーピング法では、（これまでの伝導性高分子のように）ドーパントの添加を必要としない代わりに、アンモニウムイオン部のプロトンが一部欠損することにより電荷の中性を保たれている。テトラチアフルバレンカルボン酸アンモニウム塩$(TTFCOO^{-}NH_4^{+})_{1-x}(TTF^{\cdot+}COO^{-}NH_3)_x$, x = 0.16, (本明細書ではTTFCOONH$_4$と略す)は最初に報告されたホールドープの半導体であり、キャリア発生の機構や伝導性発現の起源などが説明された。さらにごく最近には、テトラチアフルバレンカルボン酸アニリニウム塩の単結晶が得られ、このドーピング現象が表面効果によるものだけでなく物質のバルクの性質であることが明らかとなった。これらの事実は、“電荷欠損”ドーパントは電解酸化を用いずに新しい有機金属を創製する高い可能性を示す。
【００４５】
本発明者らは、新規の分子系テトラチアペンタレン（縮環テトラチアフルバレン）カルボン酸アンモニウム塩$(TTPCOO)_2NH_4$ を設計した。ここでは、π軌道部分の重なりを拡げることにより、原子価バンドのバンド幅を広くする狙いがある。
[化合物の物性など]
【００４６】
以下では、特定の化合物を例示しながら、それらの化合物の物性などを詳細に説明する。
【００４７】
図1は、合成スキームを示す図である。前駆体であるTTPCOOHは合成経路の全段階で一度も金属触媒を用いずに合成された。塩は、TTPCOOHとアンモニア水溶液を有機溶媒（THF/1,4-ジオキサン／ジエチルエーテル）から再結晶することによって92％の収率で黒茶色固体として得られる。
【００４８】
その組成は酸：塩基＝2：1である。すべてのTTPCOOHがアンモニウム塩へと変換されていることを^{1}H-NMRスペクトルにより確認した。X線光電子分光でこの塩のN(1s)内殻レベルの測定を行うと、401.3eV, 399.6 eVにピークを有し、これがアンモニウムイオンとアンモニアと同定された。アンモニアは6％程度であることから、正式な記述は$[(TTPCOO^{-}NH_4^{+})(TTPCOOH)]_{1-x}(TTP^{\cdot+}COO^{-}NH_3)_x$, x = 0.06. となる。一方、ESRスペクトルは32％の大きなラジカルスピン濃度を示す。これはg値2.00575からTTPラジカルカチオンと同定された。
【００４９】
次に、本発明者らが合成した3種の縮環テトラチアフルバレン誘導体を示す。
【００５０】
1、TTPCOOH, TTPCOOD

【化１】

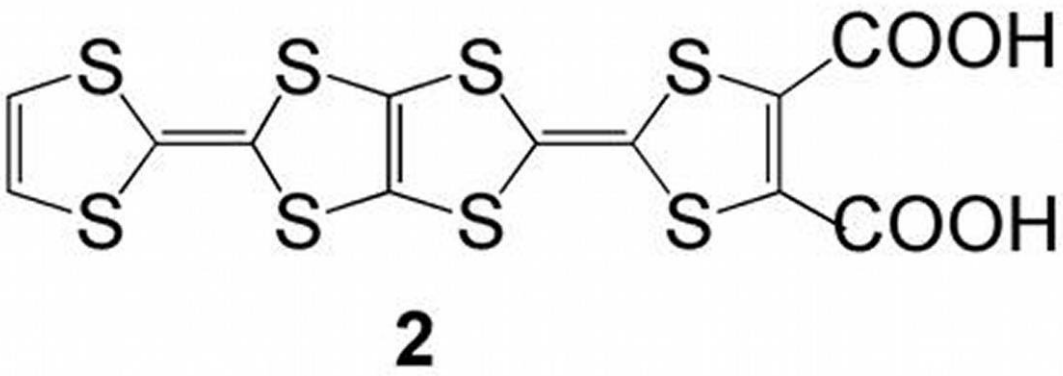


1

【００５１】

2、$TTP(COOH)_2$, $TTP(COOD)_2$

【化２】

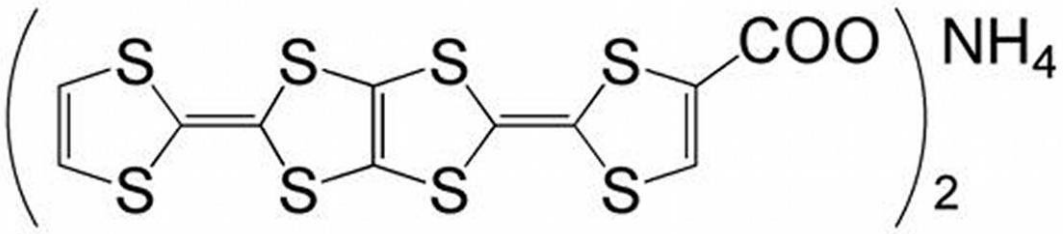


2

【００５２】

3、$(TTPCOO)_2NH_4$，$(TTPCOO)_2ND_4$

【化３】



3

【００５３】
ここで、図2は、（化1）、（化2）及び（化3）の電気抵抗の温度依存性を示す図である。そのうち、（化2）及び（化3）は、粉末を加圧成形したペレット試料において金属化が確認された。重水素置換体についてはほぼ同じ挙動であるため、（化2）の例のみ示す。
【００５４】
図3は、（化1）、（化2）及び（化3）の室温におけるESRスペクトルを示す図である。（化1）、（化2）及び（化3）については、室温で電子スピン共鳴(ESR)により標準物質DPPHを基準としてスピン濃度を定量するとそれぞれ、37%，32%，12%である。
【００５５】
図4は、（化3）の窒素原子内殻レベル(1s)の室温におけるXPSスペクトルを示す図である。金属化の起源は、塩橋結合内に生じるプロトン欠陥の損失電荷を補填するためにセルフドープされるためである。そのことは、（化3）（$TTPCOO)_2NH_4$についてX線光電子分光法により確認された。ここでは、物質中にNH_3種を6%含むため、これがプロトン欠陥の証拠となる。
【００５６】
言い換えれば、図4は、化3のN(1s)の結合エネルギーを示している。最も代表的な物質である化3に含まれるプロトン欠陥量は、光電子分光法（XPS）による窒素1s軌道のNH_3種の混入割合より6%と見積もられる。このプロトン欠陥の存在が結晶中に分子スピンを生じさせる。
【００５７】

図5は、$(TTPCOO)_2NH_4$とTTPCOOHの規格化された近赤外吸収スペクトルを示す図である。これらはいずれも800nm以上に混合原子価状態にあるTTP部の分子間遷移を示す大きな吸収がある。これらは共にフリーキャリアを持ち、分子配列中で非局在化した両性イオンラジカル種$[(TTP)^{0.5+}]COO^-$と関連する。自己プロトン化種$TTPH^+COO^-$はTTPCOOHの中に発生し、アンモニウム塩でプロトン欠陥が担った役割を代替していると考えられる。

【００５８】

図6は、$(TTPCOO)_2NH_4$とTTPCOOHとの電気的性質を示す図である。電気抵抗は加圧成形したサンプルを用いて金ペーストを接触端子として用いて4端子法により4から320Kまで測定した（図6a）。TTPCOOHの抵抗が100K以下で急峻に上昇していて、半導体的である。一方、$(TTPCOO)_2NH_4$の抵抗値は測定温度範囲でほとんど変わらない。25K以下で緩やかに抵抗値が上昇しているのは、ペレットサンプル内での粒界抵抗値の増大によるものである。室温における直流伝導度(dc伝導度)は$(TTPCOO)_2NH_4$が2.3 S/cmで、TTPCOOHは1.2 S/cmである。これらの伝導度は$TTFCOONH_4$のペレットサンプルよりも4桁高い値である。

【００５９】

図6bは、0.1Tの磁場を印加した際の磁化率の温度依存性を示す。有機物の内殻電子由来の反磁性効果は差し引いてある。室温における磁化率の絶対値はTTPCOOH が4.0×10^{-4} emu/mol, $(TTPCOO)_2NH_4$が1.5×10^{-3}emu/molで、後者は典型的な純粋有機物からなる電荷移動錯体よりも1桁高い値である。さらに、後者は25K以下で反磁性的振る舞いを示す。広幅固体^{1}H-NMR測定では、$(TTPCOO)_2NH_4$の核スピンの緩和時間の温度依存性がT_1^{-1}に従っており、金属化していることを証明している。

【００６０】

TTP骨格はその拡張されたπ共役部により2次元に集積する傾向があり、このことが両性イオンラジカル種を分子配列中で非局在化させ、金属化を可能にしたのであろう。

【００６１】

次に、分子集合構造の概要などについて説明する。

【００６２】

図7は、分子間結合と分子間相互作用に着目した立体構造を示す模式図である。図に示すとおり、水素結合ネットワークが形成されている。

【００６３】

電気伝導に関しては、重水素化サンプルの誘電分散の周波数依存性から、水素結合が電子伝導にあらわに関与していることが明らかとなっている。

【００６４】

アンモニウムは物性発現の鍵になるだけでなく、TTF（ドナー）分子をキャリア輸送現象に適した分子配列に有効に自己集積させる役割を担っている。

【００６５】

それらの化合物は、主として、塩橋結合内に生じるプロトン欠陥の損失電荷を補填するためにキャリアドープされる有機物である。

【００６６】

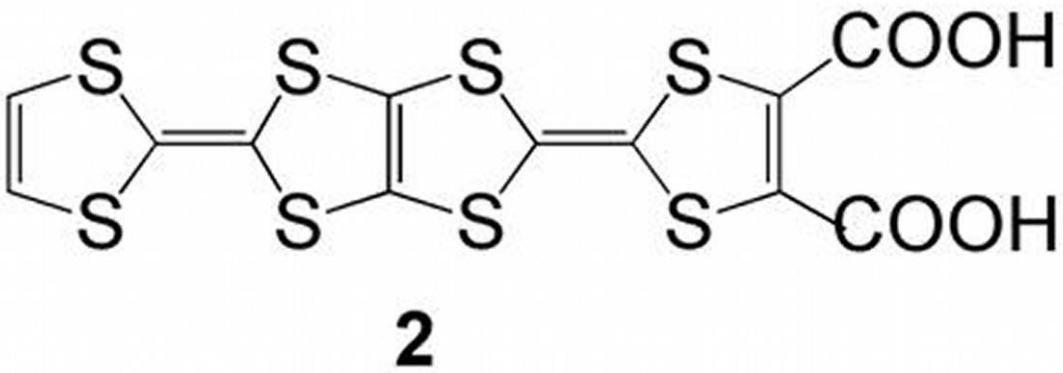
有機ラジカル種は、ラジカルスピンの電子状態がHOMO準位にあるために反応性に富み、空気中の酸素等の外的要因により分解する傾向が強い。そこで、有機ラジカル種を化学的に安定な電子状態にするために、一般にシアノ基やニトロ基などの電子吸引性基を分子中に導入して安定化する工夫がなされる。そのように、電子状態に工夫を施して空気中において長期保存しても、合成当初の分子の組成や電子状態を保ち、容易に分解しないラジカルスピンを発生した状態を「ラジカル種が安定に発生」とここで表現している。

【００６７】

遷移金属元素のd軌道や希土類金属元素のf軌道は、最外殻のs軌道またはp軌道より内殻に位置し、高い局在性を有する原子軌道であり、より低い軌道エネルギーを有する。このd軌道やf軌道の電子状態を擬似閉殻配置というが、これらの軌道の高い局在性から、そこに占有されたd電子やf電子は化学結合に関与しない傾向にあるため、奇電子を安定化する。擬似閉殻配置をとり、化学結合に参加せず、強く安定化された奇電子の性質が磁性の原

因になることが多い。擬似閉殻配置についてはあらためて後述する。
【００６８】
なお、有機金属としては、例えば、下記のものが好ましい。
【００６９】
（1）電子ドナーもしくは電子アクセプター分子中にプロトン化されうる多重結合を有する塩橋物質で、塩橋形成の際に全体の0.1%以上のラジカル種が安定に発生するもの。さらに好ましくは、ラジカルスピンの電子状態が擬似閉殻配置を有するもの。
【００７０】
その根拠は、0.1%以上の濃度でラジカルスピンが発生し、その電子状態が擬似閉殻配置を有する場合には、ラジカルスピン上の電子がフリーキャリアとして動き回り、10^{-5}S/cm程度以上の電子伝導性を示すようになることが実験によって確認されているためである。
【００７１】
（2）水素結合自己集積部を含み、分子量20000以下の低分子量有機化合物にブレンステッド酸または塩基を添加することにより全体の0.1%以上のラジカル種が安定に発生する物質。さらに好ましくは、ラジカルスピンの電子状態が擬似閉殻配置を有するもの。
【００７２】
高分子であっても一部水素結合官能基による自己集積部位を有することが好ましく、これを満たすためには分子量20000以下が望ましい。磁気特性を十分に発揮するためには、プロトン欠陥が物質中に均一に導入され、均一なドープ状態が得られることが望ましく、極端に大きい分子量では難易度が上昇することが推測されるため、分子量は10000以下であることがさらに好ましい。
【００７３】
次に、下記の2つの化合物の物性について説明する。
【００７４】
化合物A：　テトラチアフルバレン-2-カルボン酸アニリン塩単結晶 ($TTFCOONH_3Ph$)
化合物B：　テトラチアフルバレン-2-カルボン酸ヒドロキシアミン塩単結晶 ($TTFCOONH_3OH$)
【００７５】
図13は、化合物A及び化合物Bの紫外可視近赤外領域における光学透過率を示す図である。図によれば、これらはいずれも、500 nm付近から高い透過率を示し、530 nmにおいてはいずれも80%を超える高い透過率を有する。また、可視-近赤外領域に至るまで70%前後の透過率を示すことから、光の透過率に関しては実用レベルである。
【００７６】
図14は、化合物A及び化合物Bの電気伝導度の温度依存性を示す図である。図によれば、室温ではいずれも0.1 S/cm程度である。共に熱活性化型の温度依存性を示し、バンドギャップはそれぞれ0.11 eV（1）と0.13 eV（2）である。
【００７７】
次に、下記の化合物の物性について説明する。

【化２】



2

【００７８】
図15は、（化2）の紫外可視近赤外領域における光学透過率を示す図である。図によれば、これらはいずれも、350nm付近から80%以上の高い透過率を有する。この化合物もまた、光の透過率に関しては実用レベルである。
【００７９】
光学透過率を測定するに際し使用した試料は薄膜であった。$TTP(COOH)_2$有機透明薄膜の作製法は次のとおりである。
【００８０】
$TTP(COOH)_2$ (0.47 mg, 1 mmol)をジメチルスルフォキシド(dimethyl sulfoxide(DMSO), 5 mL)に溶解させて調整した溶液をガラス基板上に0.1 μL-1μLを滴下することで300-2000 nmの波長領域で透過率80％を超える透明薄膜電極を得た。なお、図中の写真は、2 μLを滴下して作製された薄膜電極である。
【００８１】
[擬似閉殻配置]
【００８２】
擬似閉殻配置は、キャリア発生の鍵となる酸と塩基とからなる水素結合ネットワークによる自己集積化によって有機ラジカル種を閉殻分子配列の間に埋め込むというシンプルな手法により実現している。擬似閉殻配置(quasi-closed-shell configuration)とは、例えば、遷移金属d軌道や特に希土類金属f軌道で見られる電子配置のことであり、この配置で

は、スピンは化学結合に関与せず、低い軌道エネルギーを有し、他のエネルギー状態の高い電子に遮蔽されているため原子軌道内部に孤立、局在する。これは、固体状態において強い電子相関効果を誘引し、強相関系金属に特有の種々の高い物性発現の源となる。また、この系のことは、強い電子相関効果から電子の有効質量を増大させるため「重い電子系」とも呼ばれる。これまで説明してきた一連の化合物群は、有機固体で初めて実現されたf電子系金属に位置づけられる。

【００８３】

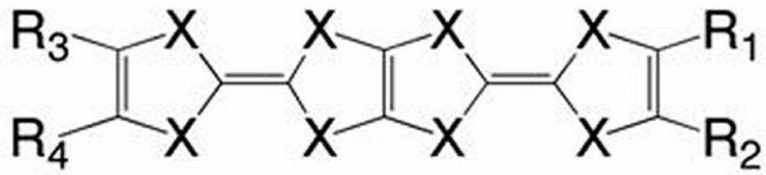
TTPCOO・NH_4塩の４量体中に１分子のラジカル種TTP$^{\cdot}$$^{+}$COO・$NH_4$が埋没されたモデルを用いた非制限Hartree-Fock法(UHF)/6-31G*による電子状態について説明する。ラジカル種の単占有軌道(singly occupied molecular orbital: SOMO)はフロンティア軌道にはおらず、より安定化された軌道に局在することが明らかとなった。この擬似閉殻配置は、ラジカル種が水素結合を利用した超分子配列中に埋め込まれた形を有する化合物について発現する。

【００８４】

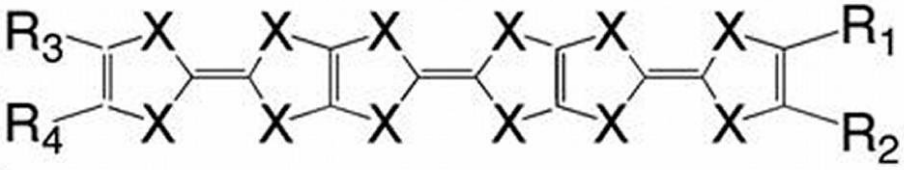
例として、有機金属としての効果を発現すると考えられるものを以下列挙する。式中、R_1、R_2、R_3及びR_4は同一であっても異なっていてもよい。これらの化合物が上述の合成した化合物と同様に有機金属としての効果を奏する理由は、これまでの物質科学の知見から、これらの物質群は水素結合による自己集積が可能であり、かつ、そこにプロトン欠陥を発生しうる可能性が高いこと、そのことが同様に拡張したπ共役部位に非局在化した分子スピンを発生して有機金属となることが予想されるからである。

【化４Ａ】

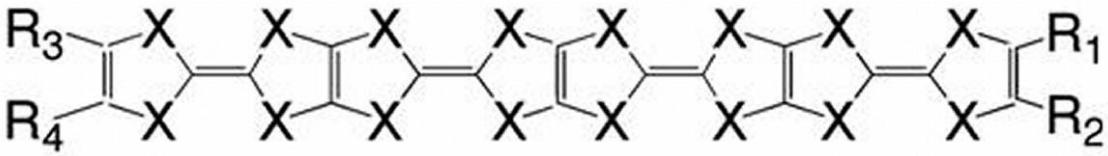
Pattern 1



Pattern 2



Pattern 3



X = S, Se

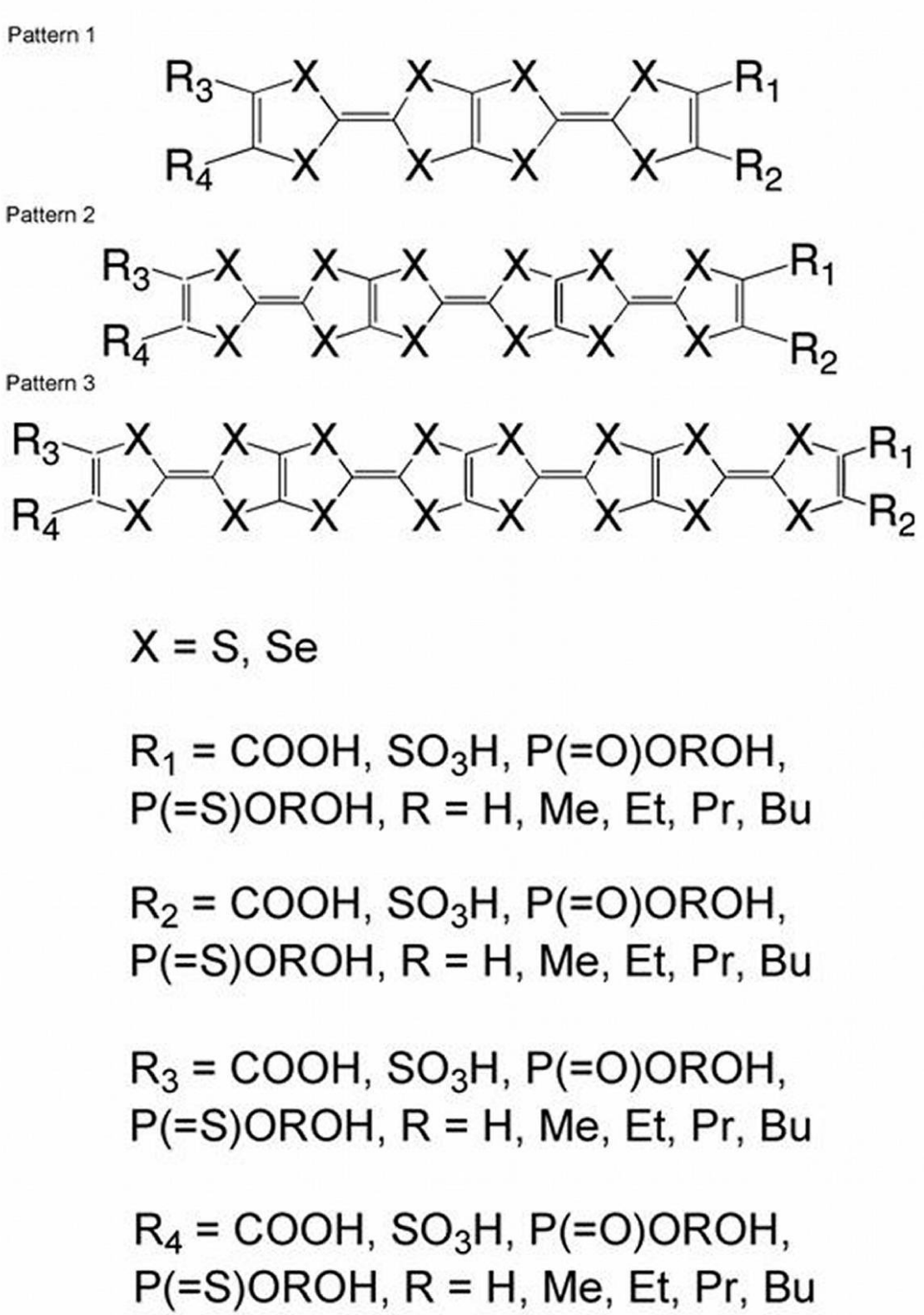
R_1 = $COONH_4$, SO_3NH_4, P(=O)ORONH_4, P(=S)ORONH_4, R = H, Me, Et, Pr, Bu

R_2 = $COONH_4$, SO_3NH_4, P(=O)ORONH_4, P(=S)ORONH_4, R = H, Me, Et, Pr, Bu

R_3 = $COONH_4$, SO_3NH_4, P(=O)ORONH_4, P(=S)ORONH_4, R = H, Me, Et, Pr, Bu

R_4 = $COONH_4$, SO_3NH_4, P(=O)ORONH_4, P(=S)ORONH_4, R = H, Me, Et, Pr, Bu

【化５Ａ】



【００８５】

有機金属となる材料であれば有機透明電極として使用できる。

【００８６】

さらに、有機金属としての特性を備えていなくても有機透明電極になる化合物がある。これらの化合物もまた、有機透明電極としての使用できる理由は、室温付近において材料としての応用範囲が広い0.0001 S/cm程度以上の伝導率を保つことが可能であるからである

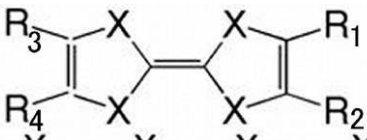
。

【００８７】

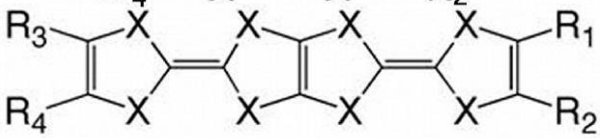
これらの化合物の例として、有機透明電極としての効果を発現すると考えられるものを以下列挙する。

【化４】

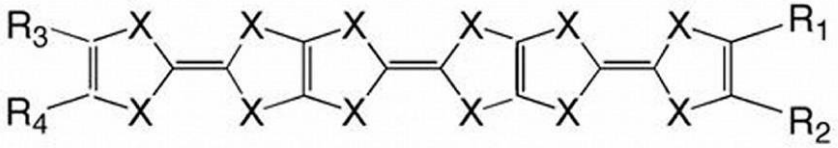
Pattern 1



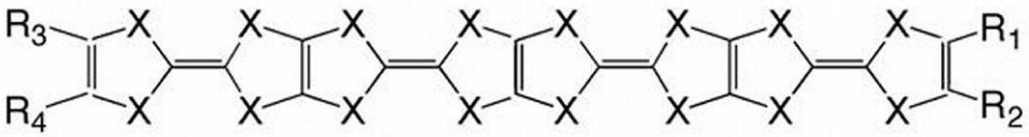
Pattern 2



Pattern 3



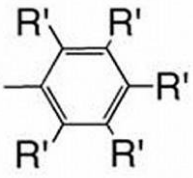
Pattern 4



X = S, O, Se

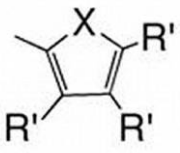
R_1 = H, COOH, SO_3H, P(=O)OWOH, P(=S)OWOH, W = H, Me, Et, Pr, Bu, CnHm (n = 1~30, m = 3~61), QCnHm (Q = O, S, Se, n = 1~30, m = 3~61),

[Q(CnHm)i]j (Q = O, S, Se, n = 1~30, m = 3~61, i = 1~30, j = 1~30),

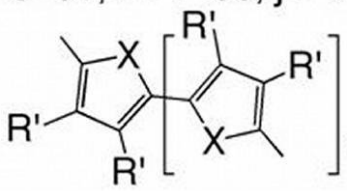


R' = H, QCnHm (Q = O, S, Se, n = 1~30, m = 3~61), [Q(CnHm)i]j (Q = O, S, Se, n = 1~30, m = 3~61, i = 1~30, j = 1~30)

,



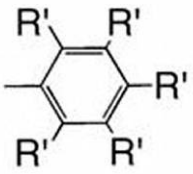
,



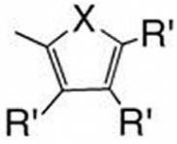
Y Y = 1 ~ 50

【化５】

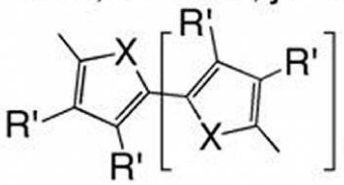
R_2 = H, COOH, SO_3H, P(=O)OWOH, P(=S)OWOH, W = H, Me, Et, Pr, Bu, CnHm (n = 1~30, m = 3~61),QCnHm (Q = O, S, Se, n = 1~30, m = 3~61),
[Q(CnHm)i]j (Q = O, S, Se, n = 1~30, m = 3~61, i = 1~30, j = 1~30),



R' = H,
QCnHm (Q = O, S, Se, n = 1~30, m = 3~61),
[Q(CnHm)i]j (Q = O, S, Se, n = 1~30, m = 3~61, i = 1~30, j = 1~30)

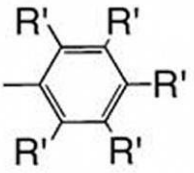


,

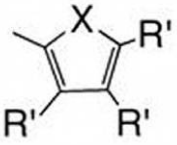


Y Y = 1 ~ 50

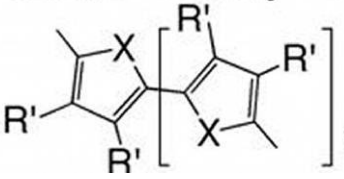
R_3 = H, COOH, SO_3H, P(=O)OWOH, P(=S)OWOH, W = H, Me, Et, Pr, Bu, CnHm (n = 1~30, m = 3~61), QCnHm (Q = O, S, Se, n = 1~30, m = 3~61),
[Q(CnHm)i]j (Q = O, S, Se, n = 1~30, m = 3~61, i = 1~30, j = 1~30),



R' = H,
QCnHm (Q = O, S, Se, n = 1~30, m = 3~61),
[Q(CnHm)i]j (Q = O, S, Se, n = 1~30, m = 3~61, i = 1~30, j = 1~30)



,

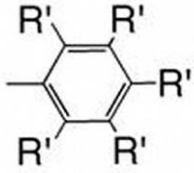


Y Y = 1 ~ 50

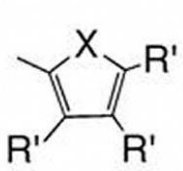
【化６】

R_4 = H, COOH, SO_3H, P(=O)OWOH, P(=S)OWOH, W = H, Me, Et, Pr, Bu, CnHm (n = 1~30, m = 3~61), QCnHm (Q = O, S, Se, n = 1~30, m = 3~61),

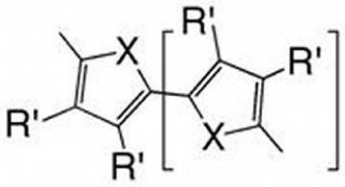
[Q(CnHm)i]j (Q = O, S, Se, n = 1~30, m = 3~61, i = 1~30, j = 1~30),



R' = H,
QCnHm (Q = O, S, Se, n = 1~30, m = 3~61)
[Q(CnHm)i]j (Q = O, S, Se, n = 1~30, m = 3~61, i = 1~30, j = 1~30)



,



Y Y = 1 ~ 50

R_1 =



CnHm (n = 1~30, m = 3~61)

R_2 =



R_1 =



Q = O, S, Se,
CnHm (n = 1~30, m = 3~61)

R_2 =



R_1 =



QCnHm (Q = O, S, Se, n = 1~30, m = 3~61)

R_2 =



R_1 =

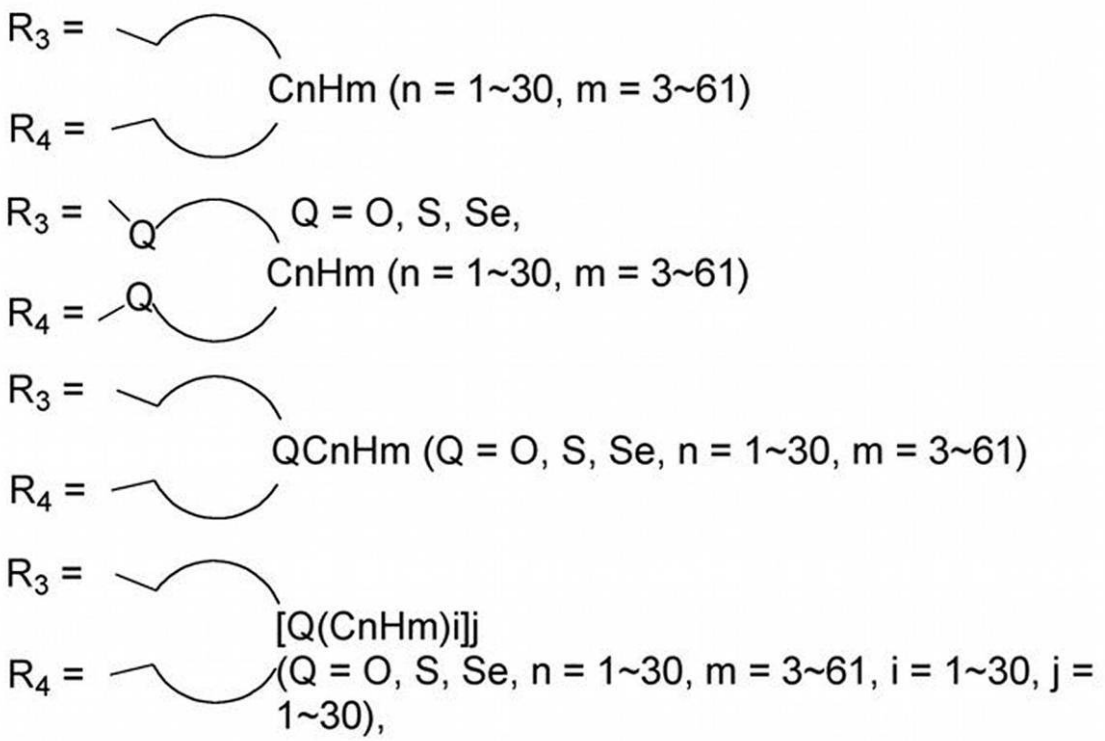


[Q(CnHm)i]j
(Q = O, S, Se, n = 1~30, m = 3~61, i = 1~30, j = 1~30),

R_2 =



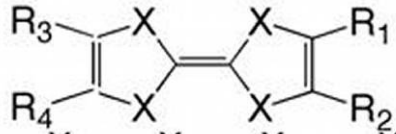
【化７】


R3 =
CnHm (n = 1~30, m = 3~61)
R4 =
R3 =
Q
Q = O, S, Se,
CnHm (n = 1~30, m = 3~61)
R4 =
Q
R3 =
QCnHm (Q = O, S, Se, n = 1~30, m = 3~61)
R4 =
R3 =
[Q(CnHm)i]j
R4 =
(Q = O, S, Se, n = 1~30, m = 3~61, i = 1~30, j = 1~30),

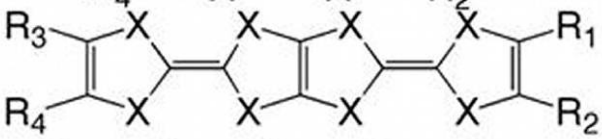
【００８８】

【化８】

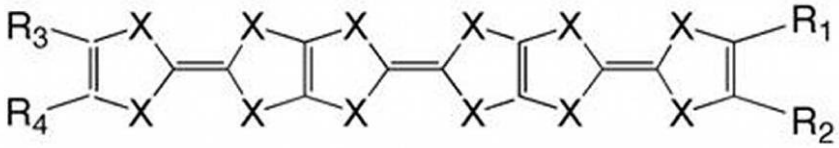
Pattern 1



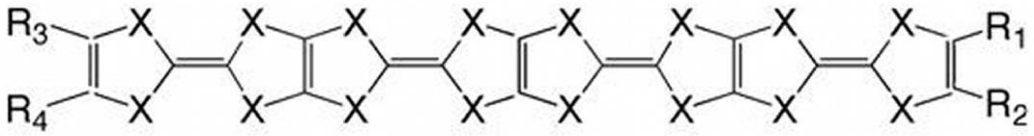
Pattern 2



Pattern 3



Pattern 4

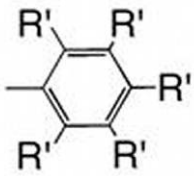


X = S, O, Se

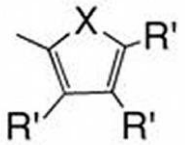
R_1 = H, $COONH_4$, $COONH_3OH$, $COONH_3Z$, SO_3NH_4, SO_3NH_3OH, SO_3NH_3Z, $P(=O)OWONH_4$, $P(=O)OWONH_3OH$, $P(=O)OWONH_3Z$, $P(=S)OWONH_4$, $P(=S)OWONH_3OH$, $P(=S)OWONH_3Z$, NH_3A, $CH(W)NH_3A$, (Z = Ph, Ar, W, A = F, Cl, Br, I, BF_4, W = H, Me, Et, Pr, Bu),CnHm (n = 1~30, m = 3~61),

QCnHm (Q = O, S, Se, n = 1~30, m = 3~61),

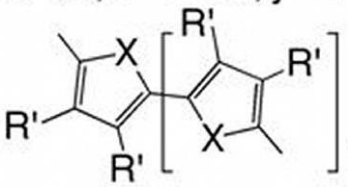
[Q(CnHm)i]j (Q = O, S, Se, n = 1~30, m = 3~61, i = 1~30, j = 1~30),



R' = H,
QCnHm (Q = O, S, Se, n = 1~30, m = 3~61),
[Q(CnHm)i]j (Q = O, S, Se, n = 1~30, m = 3~61, i = 1~30, j = 1~30)



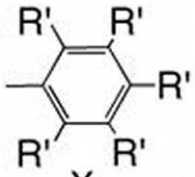
,



Y = 1 ~ 50

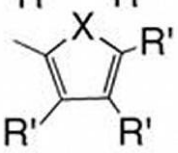
【化９】

R_2 = H, $COONH_4$, $COONH_3OH$, $COONH_3Z$, SO_3NH_4, SO_3NH_3OH, SO_3NH_3Z, $P(=O)OWONH_4$, $P(=O)OWONH_3OH$, $P(=O)OWONH_3Z$, $P(=S)OWONH_4$, $P(=S)OWONH_3OH$, $P(=S)OWONH_3Z$, NH_3A, $CH(W)NH_3A$, (Z = Ph, Ar, W, A = F, Cl, Br, I, BF_4, W = H, Me, Et, Pr, Bu), CnHm (n = 1~30, m = 3~61), QCnHm (Q = O, S, Se, n = 1~30, m = 3~61), [Q(CnHm)i]j (Q = O, S, Se, n = 1~30, m = 3~61, i = 1~30, j = 1~30),

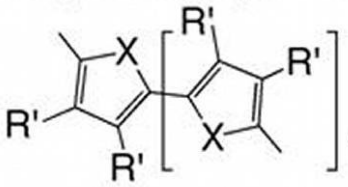


R' = H, QCnHm (Q = O, S, Se, n = 1~30, m = 3~61), [Q(CnHm)i]j (Q = O, S, Se, n = 1~30, m = 3~61, i = 1~30, j = 1~30)

,

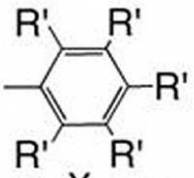


,



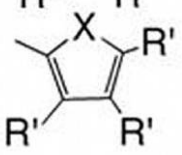
Y = 1 ~ 50

R_3 = H, $COONH_4$, $COONH_3OH$, $COONH_3Z$, SO_3NH_4, SO_3NH_3OH, SO_3NH_3Z, $P(=O)OWONH_4$, $P(=O)OWONH_3OH$, $P(=O)OWONH_3Z$, $P(=S)OWONH_4$, $P(=S)OWONH_3OH$, $P(=S)OWONH_3Z$, NH_3A, $CH(W)NH_3A$, (Z = Ph, Ar, W, A = F, Cl, Br, I, BF_4, W = H, Me, Et, Pr, Bu), CnHm (n = 1~30, m = 3~61), QCnHm (Q = O, S, Se, n = 1~30, m = 3~61), [Q(CnHm)i]j (Q = O, S, Se, n = 1~30, m = 3~61, i = 1~30, j = 1~30),

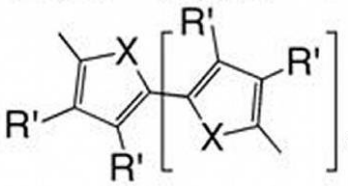


R' = H, QCnHm (Q = O, S, Se, n = 1~30, m = 3~61), [Q(CnHm)i]j (Q = O, S, Se, n = 1~30, m = 3~61, i = 1~30, j = 1~30)

,



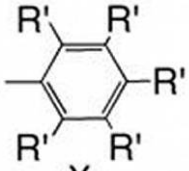
,



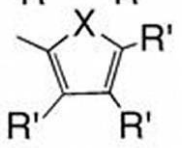
Y = 1 ~ 50

【化１０】

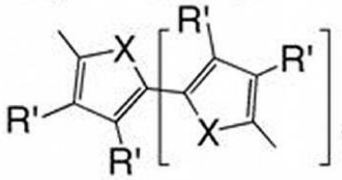
R_4 = H, $COONH_4$, $COONH_3OH$, $COONH_3Z$, SO_3NH_4, SO_3NH_3OH, SO_3NH_3Z, $P(=O)OWONH_4$, $P(=O)OWONH_3OH$, $P(=O)OWONH_3Z$, $P(=S)OWONH_4$, $P(=S)OWONH_3OH$, $P(=S)OWONH_3Z$, NH_3A, $CH(W)NH_3A$, (Z = Ph, Ar, W, A = F, Cl, Br, I, BF_4, W = H, Me, Et, Pr, Bu), CnHm (n = 1~30, m = 3~61), QCnHm (Q = O, S, Se, n = 1~30, m = 3~61), [Q(CnHm)i]j (Q = O, S, Se, n = 1~30, m = 3~61, i = 1~30, j = 1~30),



R' = H, QCnHm (Q = O, S, Se, n = 1~30, m = 3~61), [Q(CnHm)i]j (Q = O, S, Se, n = 1~30, m = 3~61, i = 1~30, j = 1~30)



,



Y = 1 ~ 50

R_1 =



CnHm (n = 1~30, m = 3~61)

R_2 =



R_1 =



Q = O, S, Se,

CnHm (n = 1~30, m = 3~61)

R_2 =



R_1 =



QCnHm (Q = O, S, Se, n = 1~30, m = 3~61)

R_2 =



R_1 =

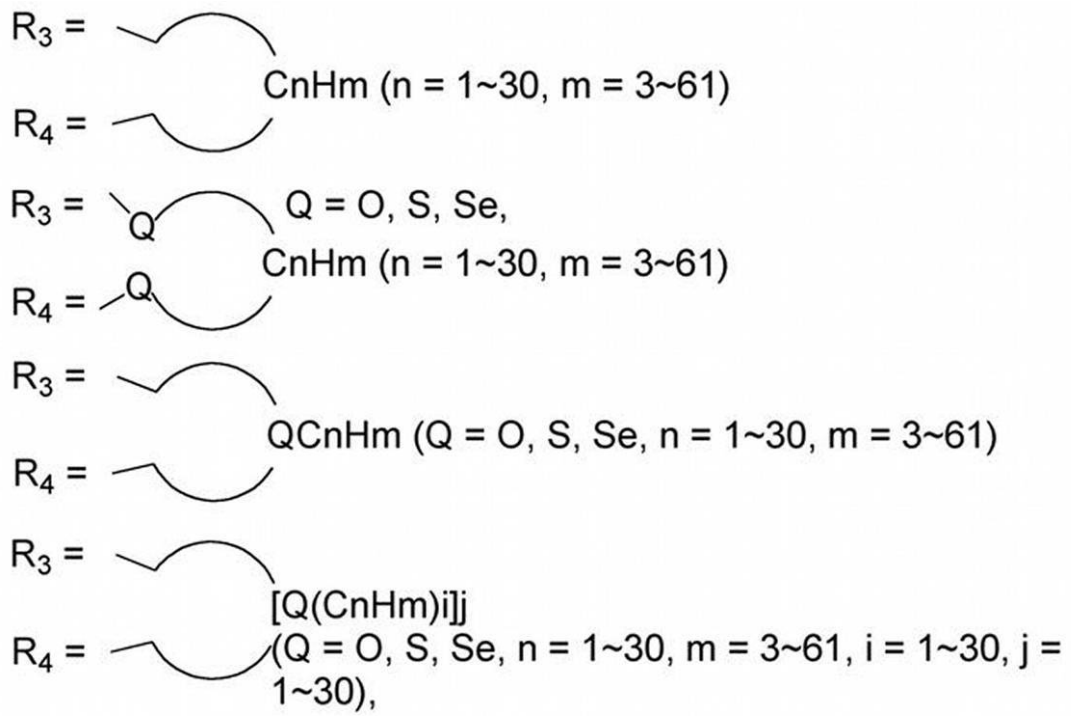


[Q(CnHm)i]j (Q = O, S, Se, n = 1~30, m = 3~61, i = 1~30, j = 1~30),

R_2 =



【化１１】



【００８９】

各化合物中のR_1、R_2、R_3、R_4及びR’などの置換基は同一であっても異なっていてもよい。

【００９０】

[合成方法]

【００９１】

次に、化合物の具体的な合成方法について説明する。

【００９２】

図8は、　合成スキームを示す図である。

【００９３】

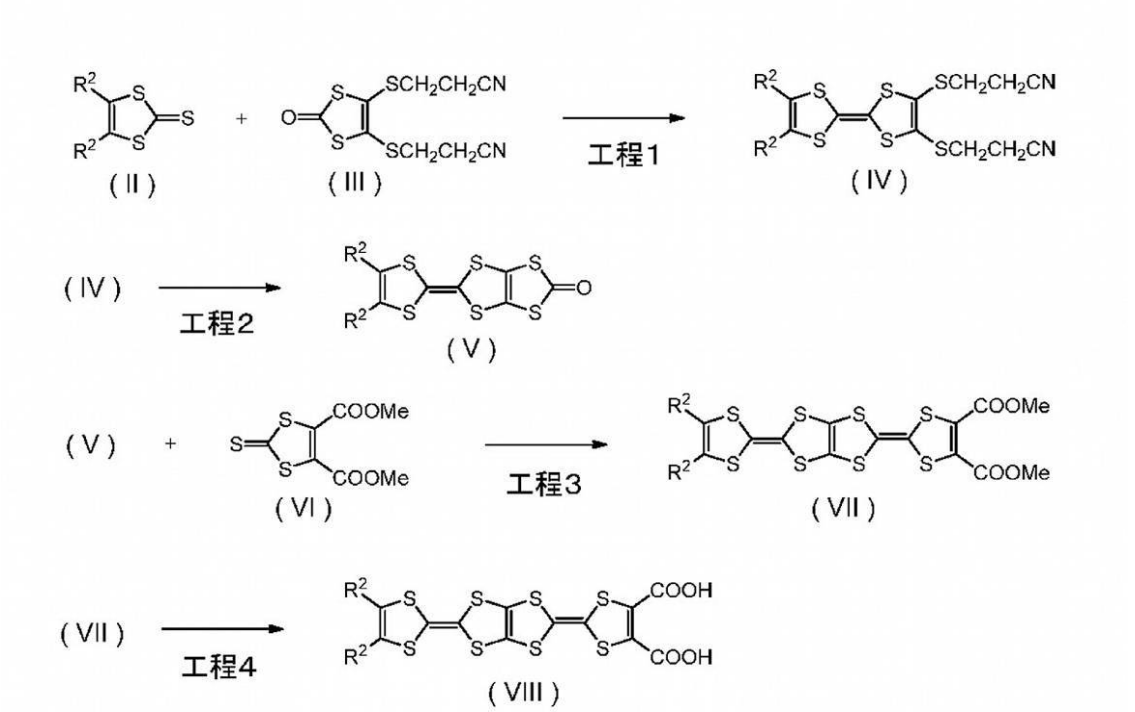
　Methyl 2-{5-(1,3-dithiol-2-ylidene)-[1,3]dithiolo[4,5-d][1,3]dithiol-2-ylidene}-1,3-dithiole-4-carboxylate (10). 4[1)] (45.8 mg, 0.238 mmol) 及び9[2)](58.4 mg, 0.198 mmol) をtrimethyl phosphite (3 ml) と トルエン (3 ml)の混合溶媒に懸濁させた。120 °C で１５時間加熱還流後、室温まで放冷し、n-hexane (6 ml)を加えた。5 °C で２時間静置した後、メンブランフィルター (H010A047A, ADVANTEC) を用いて析出物を濾過した。濾物をトルエン、メタノール、クロロホルムの順に洗浄した。濾物を減圧下で乾燥させ、茶色固体10 (35.8　mg, 9を基準とした収率41%)を得た。

【００９４】

^{1}H NMR (600 MHz, DMSO-d6): δ 3.76 (s, 3H), 6.80 (s, 2H), 7.88 (s, 1H); Anal. calcd. for $C_{12}H_6O_2S_8$: C, 32.85; H, 1.38. Found: C, 32.47; H, 1.18.

【００９５】
2-{5-(1,3-Dithiol-2-ylidene)-[1,3]dithiolo[4,5-d][1,3]dithiol-2-ylidene}-1,3-dithiole-4-carboxylic acid (1). 10 (125 mg, 0.285 mmol) を1,4-dioxane (50 ml)、THF (50 ml)、MeOH (50 ml)の混合溶媒に懸濁させ、2N LiOH (28.5 ml, 57.0 mmol)を加えた。室温で１５時間激しく撹拌した後、2N HCl (28.5 ml)をゆっくり滴下し、pHを確認しながらさらに2N HCl (2.0 ml)を加えpH 2-3にした。室温で２０分間撹拌した後、メンブランフィルター (H010A047A, ADVANTEC) を用いて濾過した。濾物を水、メタノール、クロロホルムの順に洗浄し、減圧下で乾燥させて目的の化合物1 (110 mg, 91%) を光沢のある銀赤色フィルム状固体として得た。
【００９６】
^{1}H NMR (600 MHz, DMSO-d6): δ6.80 (s, 2H), 7.73 (s, 1H); Anal. calcd. for $C_{11}H_4O_2S_8$: C, 31.11; H, 0.95. Found: C, 30.76; H, 0.82.
【００９７】
Ammonium 2-{5-(1,3-dithiol-2-ylidene)-[1,3]dithiolo[4,5-d][1,3]dithiol-2-ylidene}-1,3-dithiole-4-carboxylate (1-NH_4^+). 細かくすりつぶした1 (140 mg, 0.330 mmol) を1,4-dioxane (31.5 ml)、THF (31.5 ml)、Et_2O (7.0 ml)の混合溶媒に懸濁させ１５秒間超音波を照射した。さらに28% aq NH_3 (2.8 ml)を加え、１５秒間超音波を照射した。室温で１４時間激しく撹拌した後、5°C で１時間静置した。反応混合液をメンブランフィルター (H010A047A, ADVANTEC) を用いて濾過した。濾物を水、THF、Et_2Oの順に洗浄し、減圧下で乾燥させて目的の化合物1-NH_4^+ (134 mg, 92%) を暗赤色固体として得た。
【００９８】
^{1}H NMR (600 MHz, DMSO-d6): δ6.69 (brs, 1H), 6.79 (s, 2H), 6.96 (brs, 4H); Anal. calcd. for (TTFCOOH:NH3=2:1; $C_{22}H_{11}O_4NS_{16}$): C, 30.50; H, 1.28; N, 1.62. Found: C, 30.56; H, 1.03; N, 1.41.
【００９９】
2-{5-(1,3-Dithiol-2-ylidene)-[1,3]dithiolo[4,5-d][1,3]dithiol-2-ylidene}-1,3-dithiole-4,5-dicarboxylic acid (2). 11[2a)] (20 mg, 0.0403 mmol) を1,4-dioxane (4 ml)、THF (2 ml)、MeOH (2 ml) 、toluene (2 ml)、DMF (1 ml)の混合溶媒に懸濁させ、2N LiOH (800μl, 1.60 mmol)を加えた。室温で３日間激しく撹拌した後、2N HCl (800μl)をゆっくり滴下し、pHを確認しながらさらに2N HCl (100μl)を加えpH 4にした。室温で２０分間撹拌した後、メンブランフィルター (H010A047A, ADVANTEC) を用いて濾過した。濾物を水、メタノール、クロロホルムの順に洗浄し、減圧下で乾燥させて目的の化合物2 (17.2 mg, 91%) をこげ茶色固体として得た。
【０１００】
^{1}H NMR (600 MHz, DMSO-d6): δ6.79 (s, 2H); Anal. calcd. for $C_{12}H_4O_4S_8$: C, 30.75; H, 0.86. Found: C, 30.79; H, 1.19.
【０１０１】
1) Pittman, Jr. C. U.; Narita, M.; Liang, Y. F. J. Org. Chem. 1976, 41, 2855-2860.
2) (a) Misaki, Y.; Matsui, T.; Kawakami, K.; Nishikawa, H.; Yamabe, T.; Shiro, M. Chem. Lett. 1993, 1337-1340.
(b) Misaki, Y.; Matsui, T.; Kawakami, K.; Fujiwara, H.; Yamabe, T.; Mori, T.; Mori, H.; Tanaka, S.; Shiro, M. Synth. Met. 1995, 70, 1149-1150.
(c) Aragaki, M.; Mori, T.; Misaki, Y.; Tanaka, K.; Yamabe, T. Synth. Met. 1999, 102, 1601-1602.
(d) Bartlett, P. N.; Booth, S.; Caruana, D. J.; Kilburn, J. D.; Santamaria, C. Anal. Chem. 1997, 69, 734-742.
(e) Olivier, J.; Golhen, S.; Swietlik, R.; Cador, O.; Pointillart, F.; Ouahab, L. Eur. J. Inorg. Chem. 2009, 3282-3290.

【０１０２】
図9、図10、図11及び図12は、NMRスペクトルを示す図である。化合物の構造とともに図示する。
【０１０３】
なお、実験は自発的にキャリアドープされた塩の多結晶を加圧成型してペレット状にした小片を室温条件でESR測定し、そのESRシグナルを標準物質である2,2-ジフェニル-1-ピクリルヒドラジル(2,2-diphenyl -1-picrylhydrazyl) (通称DPPH)のピーク面積と比べてスピンの定量を行ったものである。使用したサンプル量はいずれも規格化されている。
【０１０４】
［置換ＴＴＰカルボン酸誘導体の製造方法］
【０１０５】
次に、本発明の置換ＴＴＰカルボン酸誘導体の製造方法について説明する。
本発明の置換ＴＴＰカルボン酸は、例えば、次に示す製造法により製造することができる。
【化１３】



【０１０６】
（式中、Ｒ^{2}　は、水素原子、アルキル基又はアリール基等を表す。）
【０１０７】
（工程１）
化合物（ＩＩ）と化合物（ＩＩＩ）を不活性溶媒の存在下又は非存在下、還元剤の存在下で反応させることにより、化合物（ＩＶ）を製造することができる。化合物（ＩＩ）は、市販品を使用するか、又は公知の方法（　例えば、P. Wu, G. Saito, K. Imaeda, Z. Shi, T. Mori, T. Enoki, H. Inokuchi, Chem. Lett., 15, 441-444 (1986), E. Gomar-Nadal, C. Rovira, D. B. Amabilino, Tetrahedron, 62, 3370-3379 (2006)など）　又はこれに記載の方法に準じて製造することができる。化合物（ＩＩＩ）は、市販品を使用するか、又は公知の方法（　例えば、H. Muller, C. Jou

an, F. Salhi, Synth. Met., 85, 1457-1458 (1997)など） 又はこれに記載の方法に準じて製造することができる。

【０１０８】

ここで必要に応じて使用される不活性溶媒としては、例えば、ベンゼン、トルエン、キシレン等の炭化水素類、テトラヒドロフラン、ジエチルエーテル、ジオキサン等のエーテル類、アセトニトリル、Ｎ，N-ジメチルホルムアミド、ヘキサメチルりん酸トリアミド等の極性有機溶媒又はこれらの有機溶媒の混合溶媒を好適に挙げることができる。

還元剤としては、例えば、亜りん酸トリメチルや、亜りん酸トリエチル、トリフェニルホスフィン、トリメチルホスフィン等の有機還元物質、亜鉛や錫、アルミニウム等の金属類又は無機塩類が好適に挙げられる

【０１０９】

反応温度は、主に原料化合物又は使用される溶媒の種類によって異なるが、通常、０℃～ ２００℃ で行われるが、好適には、室温～１２０℃ である。

反応時間は、主に反応温度、原料化合物又は使用される溶媒の種類によって異なるが、通常、１時間～４８時間であり、好適には ２時間～１２時間である。

【０１１０】

（工程２）

工程１により得た化合物（ＩＶ）を、不活性溶媒中、塩基の存在下で反応させた後、不活性溶媒中、カルボニル化剤の存在下で反応させることにより、化合物（Ｖ）を製造することができる。

ここで使用される不活性溶媒としては、例えば、ベンゼン、トルエン、キシレン等の炭化水素類、テトラヒドロフラン、ジエチルエーテル、ジオキサン等のエーテル類、クロロホルム、塩化メチレン等のハロゲン化炭化水素類、アセトニトリル、Ｎ，N-ジメチルホルムアミド、ヘキサメチルりん酸トリアミド等の極性有機溶媒又はこれらの有機溶媒の混合溶媒を好適に挙げることができる。

塩基としては、例えば、トリエチルアミンや、ジイソプロピルエチルアミン、ピリジン等の有機塩基類、炭酸カリウムや、炭酸水素ナトリウム、水酸化セシウム、水酸化ナトリウム、水酸化テトラブチルアンモニウム等の無機塩基類、ナトリウムメトキシド、カリウムｔ -ブトキシド等の金属アルコキシド等が好適に挙げられる。

カルボニル化剤としては、例えば、炭酸ビス（トリクロロメチル）や、炭酸ビス（4-ニトロフェニル）、Ｎ，N’-カルボニルジイミダゾール等が好適に挙げられる。

【０１１１】

反応温度は、主に原料化合物又は使用される溶媒の種類によって異なるが、通常、０℃～ ２００℃ で行われるが、好適には、室温～６０℃ である。

反応時間は、主に反応温度、原料化合物又は使用される溶媒の種類によって異なるが、通常、１時間～４８時間であり、好適には ２時間～２４時間である。

【０１１２】

（工程３）

工程２により得た化合物（Ｖ）と、化合物（ＶＩ）を、工程１ と同様に、不活性溶媒の存在下又は非存在下、還元剤の存在下で反応させることにより、化合物（ＶＩＩ）を製造することができる。化合物（ＶＩ）は、市販品を使用するか、又は公知の方法（ 例えば、M. Ngounda, H. L. Bozec, P. Dixneuf, J. Org. Chem., 47, 4000-4002 (1982), F. M. Benitez, J. R. Grunwell, J. Org. Chem., 43, 2917-2918 (1978), L. R. Melby, H. D. Hartzler, W. A. Sheppard, J. Org. Chem., 39, 2456-2458 (1974)など） 又はこれに記載の方法に準じて製造することができる。

【０１１３】

（工程４）

工程３により得た化合物（ＶＩＩ）を、不活性溶媒中、塩基の存在下で反応させることにより、化合物（ＶＩＩＩ）を製造することができる。

ここで、不活性溶媒としては、例えば、メタノールや、エタノール等のアルコール類、テトラヒドロフラン、ジエチルエーテル、ジオキサン等のエーテル類、ベンゼン、トルエン、キシレン等の炭化水素類、クロロホルム、塩化メチレン等のハロゲン化炭化水素類、Ｎ，Ｎ-ジメチルホルムアミド、ヘキサメチルりん酸トリアミド等の極性有機溶媒又はこれらの有機溶媒と水の混合溶媒を好適に挙げることができる。

塩基としては、例えば、トリエチルアミンや、ジイソプロピルエチルアミン、ピリジン等の有機塩基類、炭酸カリウムや、炭酸水素ナトリウム、水酸化セシウム、水酸化ナトリウム、水酸化テトラブチルアンモニウム等の無機塩基類、ナトリウムメトキシド、カリウムｔ-ブトキシド等の金属アルコキシド等が好適に挙げられる。

【０１１４】

反応温度は、主に原料化合物又は使用される溶媒の種類によって異なるが、通常、０℃～２００℃で行われるが、好適には、室温～６０℃である。

反応時間は、主に反応温度、原料化合物又は使用される溶媒の種類によって異なるが、通常、１時間～１２０時間であり、好適には１２時間～７２時間である。

［実施例］

【０１１５】

以下に、本発明について、実施例及び試験例を挙げて、更に具体的に詳述するが、本発明は、これらの実施例及び試験例によって何等限定されるものではない。尚、略号として、m.p. は融点を表す。

【０１１６】

＜実施例１＞

＜ジメチル 2-[5-{4,5-ビス(メチルチオ)-1,3-ジチオール-2-イリデン}-[1,3]ジチオロ[4,5-d] [1,3]ジチオール-2-イリデン]-1,3-ジチオール- 4,5-ジカルボキシレート（以下の表に示す化合物番号２の化合物２（ 以下、同様に表示））の調製＞

（a） 2,3-ビス(2-シアノエチルチオ)-6,7-ビス(メチルチオ)-テトラチアフルバレン（化合物(a)）の調製（工程１）

亜りん酸トリメチル（124 ml）に、4,5-ビス(メチルチオ)-1,3-ジチオール-2-チオン(3.26 g, 14.4 mmol)（化合物（ＩＩ）に対応）と、4,5-ビス(2-シアノエチルチオ)-1,3-ジチオール-2-オン(5.0 g, 17.3 mmol) （化合物（ＩＩＩ）に対応）を室温で加えた。１２０℃で３時間撹拌した後、不溶物を濾過により除去した。濾液を減圧乾燥後、シリカゲルカラムクロマトグラフィー（100%トルエン～トルエン：酢酸エチル＝10：1で溶出）により精製し、表題の化合物(a)(4.59 g, 68.3%)を茶色固体として得た。更に、トルエン/酢酸エチルから再結晶することにより、赤茶色針状結晶の表題化合物(a)を得た。

m.p. 118-121 °C; ^{1}H NMR (600 MHz, $CDCl_3$) δ 3.09 (t, J = 7.1 Hz, 4H), 2.75 (t, J = 7.1 Hz, 4H), 2.44 (s, 6H); ^{13}C NMR (125 MHz, $CDCl_3$): δ = 128.0, 127.6, 117.4, 114.6, 107.7, 31.3, 19.2, 18.9; IR (KBr) 2921, 2246, 1499, 1427, 1314, 1276, 1231, 975, 957, 896, 774 cm^{-1}; Anal. Calcd for $C_{14}H_{14}N_2S_8$: C, 36.02; H, 3.02; N, 6.00; Found: C 36.09; H, 2.70; N, 5.86.

（b） 5-(4,5-ビス(メチルチオ)-1,3-ジチオール-2-イリデン)-1,3,4,6-テトラチアペンタレン-2-オン（化合物(b)）の調製（工程２）

化合物(a) (1.00 g, 2.14 mmol)（化合物（ＩＶ）に対応）、アセトン(10 ml)及びメタノール(10 ml)の混合懸濁液に、28%ナトリウムメトキシドメタノール溶液(1.0 ml, 5.0 mmol)を加えた。室温で３０分間撹拌後、 得られた赤色溶液を０℃に冷却した。予めメタノール(5 ml)に溶解させた無水塩化亜鉛(175 mg, 1.28 mmol)及びメタノール(5 ml)に溶解させたテトラブチルアンモニウムブロミド(830 mg, 2.57 mmol)を加えた後、室温で２０分間撹拌した。溶媒を減圧下留去した後、非イオン水(30 ml)を加え懸濁させ、懸濁液を濾過し、漏斗上に得られた固形物を非イオン水及びメタノールで洗浄後、取り出し真空乾燥させた。これにテトラヒドロフラン(25 ml)を加え懸濁させ、

０℃に冷却後、予めテトラヒドロフラン(5 ml)に溶解させた炭酸ビス（トリクロロメチル）(520 mg, 1.75 mmol)を加えた。室温で 一晩撹拌後し、トルエン (30 ml) 及びメタノール(10 ml)を加え希釈し１０分間撹拌した後、溶媒を減圧下留去した。さらに、非イオン水(20 ml) 及びメタノール(20 ml)を加え室温で２０分間撹拌した。生じた懸濁液を濾過し、漏斗上に得られた固形物を非イオン水及びメタノールで洗浄後、取り出して真空乾燥させた。これにジエチルエーテル(250 ml) を加え、２０秒間超音波を照射し、室温で１０分間撹拌した。生じた懸濁液を濾過し、漏斗上に得られた固形物をジエチルエーテルで洗浄後、取り出し真空乾燥させることにより、表題の化合物(b)(388 mg, 46.9%)を茶色粉末として得た。

^{1}H NMR (600 MHz, $CDCl_3$) δ 2.44 (s, 6H); IR (KBr) 2918, 1667, 1618, 1428, 967, 893, 881, 764, 749 cm^{-1}; Anal. Calcd for $C_9H_6OS_8$: C, 27.96; H, 1.56; Found: C 27.65; H, 1.21.

（c） ジメチル 2-[5-{4,5-ビス(メチルチオ)-1,3-ジチオール-2-イリデン}-[1,3]ジチオロ[4,5-d] [1,3]ジチオール-2-イリデン]-1,3-ジチオール- 4,5-ジカルボキシレート（化合物２）の調製（工程３）

亜りん酸トリメチル（50 ml）に、化合物(b) (1.00 g, 2.59 mmol)（化合物（Ｖ）に対応）と1,3-ジチオール-2-チオン-4,5-ジカルボキシレート (1.00 g, 3.99 mmol) （化合物（ＶＩ）に対応）を室温で加えた。１２０℃で１４時間撹拌した後、室温に戻し溶媒を減圧下留去した。残渣をジエチルエーテル(50 ml)に懸濁させ、室温で３０分間撹拌した。この懸濁液を濾過し、漏斗上に得られた固形物をジエチルエーテルで洗浄した。この固形物を取り出してクロロホルム(350 ml)に溶解させ、シリカゲルカラムクロマトグラフィー（トルエンで溶出）により精製し、表題の化合物１(413 mg, 27.0%)を得た。更に、クロロホルムから再結晶することにより、こげ茶色平板状結晶の化合物２を得た。

m.p. 188 °C (分解); ^{1}H NMR (600 MHz, $CDCl_3$) δ 3.85 (s, 6H), 2.43 (s, 6H); ^{13}C NMR (125 MHz, $CDCl_3$): δ=159.7, 131.9, 127.7, 116.3, 115.9, 115.3, 113.7, 113.0, 53.5, 19.3; IR (KBr) 2953, 1730, 1709, 1574, 1433, 1295, 1263, 1189, 1090, 1034, 764 cm^{-1}; Anal. Calcd for $C_{16}H_{12}O_4S_{10}$: C, 32.63; H, 2.05; Found: C 32.60; H, 1.72; HRMS (ESI-TOF) m/z: $[M + H]^+$ Calcd for $C_{16}H_{13}O_4S_{10}$ 588.8015; Found 588.8024.

【０１１７】

＜実施例２＞

＜2-[5-{4,5-ビス(メチルチオ)-1,3-ジチオール-2-イリデン}-[1,3]ジチオロ[4,5-d] [1,3]ジチオール-2-イリデン]-1,3-ジチオール- 4,5-ジカルボン酸（化合物７）の調製（工程４）＞

化合物１(200 mg, 0.340 mmol) をテトラヒドロフラン(40 ml)、メタノール (4 ml)の混合溶媒に懸濁させ、2N 水酸化ナトリウム水溶液 (6.8 ml, 13.6 mmol)を加えた。２０℃で３時間撹拌した後、2N 塩酸水 (6.8 ml)をゆっくり滴下し、pHを確認しながらさらに2N塩酸水(0.2 ml)を加えpH 2-3にした。室温で３分間撹拌した後、この懸濁液を濾過した。漏斗上に得られた固形物を水、メタノール、少量のトルエンの順に洗浄し、取り出して真空乾燥させることにより、表題の化合物７(159 mg, 83.2%)を光沢のある銀赤色フィルム状固体として得た。

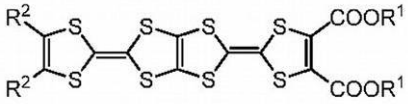
^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ2.43 (s, 6H).

【０１１８】

上記の実施例と同様にして得た化合物の構造を表１に示す。尚、表中の略号は、Meはメチル基を、nBuはノルマルブチル基を表す。

【０１１９】

【表１】



化合物番号	R^1	R^2
1	Me	H
2	Me	S-Me
3	Me	$S-CH_2-CH_2-S$
4	Me	S-nBu
5	Me	$S-nC_{12}H_{25}$
6	H	H
7	H	S-Me
8	H	$S-CH_2-CH_2-S$
9	H	S-nBu
10	H	$S-nC_{12}H_{25}$

【０１２０】

上記化合物の^{1}H NMRスペクトルを以下の表２に示す。

【０１２１】

【表２】

化合物番号	測定溶媒	^{1}H NMR [δ(ppm)]
2	$CDCl_3$	3.85 (s, 6H), 2.43 (s, 6H)
3	$CDCl_3$	3.85 (s, 6H), 3.30 (s, 4H)
4	$CDCl_3$	3.85 (s, 6H), 2.82 (t, J= 7.4 Hz, 4H), 1.61 (quin, J= 7.4 Hz, 4H), 1.44 (sext, J= 7.4 Hz, 4H), 0.93 (t, J= 7.4 Hz, 6H)
5	$CDCl_3$	3.85 (s, 6H), 2.81 (brt, J= 7.4 Hz, 4H), 1.65–1.58 (m, 4H), 1.42–1.36 (m, 4H), 1.32–1.22 (m, 32H), 0.88 (ddd, J= 7.1, 7.1, 1.6 Hz, 6H)
7	$CDCl_3$	2.43 (s, 6H)
8	DMSO-d_6	3.40 (s, 4H)
9	$CDCl_3$	2.82 (brt, J= 7.3 Hz, 4H), 1.70–1.52 (m, 4H), 1.52–1.38 (m, 4H), 0.93 (brt, J= 7.3 Hz, 6H)
10	$CDCl_3$	2.81 (br, 4H), 1.68–1.57 (m, 4H), 1.44–1.34 (m, 4H), 1.33–1.21 (m, 32H), 0.88 (brt, 6H)

【０１２２】
試験例１　室温電気伝導度測定試験
試験方法
化合物1および7、8、9、10については、粉末結晶を乳鉢中、乳棒で粉砕し、油圧ポンプを用いて加圧成形したペレットサンプル（A）を調整し、2,3については有機溶媒の穏やかな蒸発により得られた単結晶サンプル（B）について、それぞれ直径0.01mm純度99％以上の金ワイヤーを試料上に一列に4箇所、金ペーストを用いて端子付けした後に、0.1 μA程度の電流を印加した際の中央2点間にかかる電圧を室温条件で測定することにより評価した。これを試料サイズで規格化した値を試験値とした。
試験例２　室温移動度測定試験
試験方法
A,Bのサンプルの両端に直径0.01mm純度99％以上の金ワイヤーを金ペーストにより端子付けし、その2点を結ぶ線に直角の方向に更に2点、金ワイヤーを端子付けした後に、両端の端子間に0.1 μA程度の電流を印加した際の中央2点間にかかる電圧を室温条件で測定することにより評価した。ホール移動度(μ_h)は、伝導度(σ)、電荷量(e)、キャリア濃度(n)と次式により関係づけられており、これを用いて算出した値を試験値とした。
$\sigma = e^*n^*\mu_h$
【０１２３】
上記試験の結果を以下の表３に示す。尚、表中のサンプルの形状の記号は、Aは粉末結晶を加圧成形したペレットを、Bは単結晶を表す。
【０１２４】

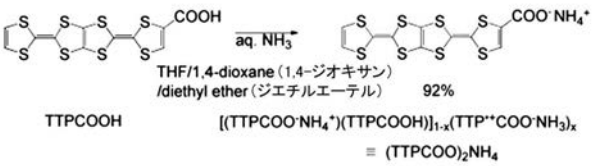
【表３】

化合物番号	サンプルの形状	室温電気伝導度 σ_{RT}(S/cm)	室温移動度 μ_{RT} ($cm^2/V•s$)
1	A	2.0×10^{-3}	0.0866
2	B	5.0×10^{-5}	0.786
3	B	2.0×10^{-4}	
7	A	8.6×10^{-2}	
8	A	4.0	
9	A	1.5×10^{-2}	
10	A	1.5×10^{-3}	

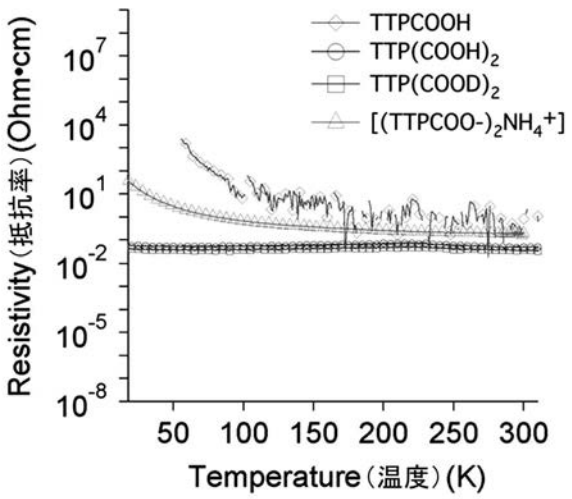
【０１２５】
化合物番号1-10はいずれも単分子かつ純物質でありながら、電荷輸送特性と有機溶媒への溶解性に優れ、薄膜化が可能であることから、タッチパネルや透明電極、および有機電界効果トランジスタへの工業的実施が期待されるものである。
[用途]
【０１２６】
本実施形態の化合物は多様な用途に使用することができる。電線、情報伝達媒体、電子デバイス、電子素子に利用する電極、スピントロニクス素子、情報通信素子、メモリ素子、磁気シールド、医療用磁気シールド、磁石、磁性半導体、電界効果トランジスタ（FET）、磁石入り絆創膏、ハードディスクドライブのヘッド、高感度再生用GMRヘッド、固体磁気メモリ、磁気抵抗メモリ（MRAM)、ファイバ通信用光アイソレータ、磁界で色が変わる材料、伝導電子スピンと原子磁気モーメントの相互作用を利用した材料などが例として挙げられる。さらに、タッチパネル、ディスプレイ、電子デバイス、液晶ディスプレイ、薄型テレビ、プラズマディスプレイ、電子インク、有機ELにおけるアノード(正孔注入層)、太陽電池、帯電防止剤、電磁波シールド材料、光学コーティング剤、赤外線反射材、ガスセンサー、反射防止膜、表面処理剤、半導体レーザー、光学デバイス、光学素子、曲げ耐性を利用したデバイス、電解コンデンサ、電子機器、リチウムイオン電池の電極、発光素子、有機トランジスタ、導電性高分子をインクとしてインクジェット技術などを利用し直接基板にパターンを作るプリンタブル回路なども例として挙げられる。
【０１２７】
なお、単結晶ではなくとも、微結晶加圧成形状態で高い物性値を示すことから、ポリマーや液晶へ形態変換し、薄膜化できる可能性が示唆される。塗布による薄膜形成は多くの用途への可能性を拓くものである。
【０１２８】
[権利解釈など]
【０１２９】
以上、特定の実施形態を参照しながら、本発明について説明してきた。しかしながら、本発明の要旨を逸脱しない範囲で当業者が実施形態の修正又は代用を成し得ることは自明である。すなわち、例示という形態で本発明を開示してきたのであり、本明細書の記載内容を限定的に解釈するべきではない。本発明の要旨を判断するためには、冒頭に記載した特許請求の範囲の欄を参酌すべきである。

【０１３０】
また、この発明の説明用の実施形態が上述の目的を達成することは明らかであるが、多くの変更や他の実施例を当業者が行うことができることも理解されるところである。特許請求の範囲、明細書、図面及び説明用の各実施形態のエレメント又はコンポーネントを他の１つまたは組み合わせとともに採用してもよい。特許請求の範囲は、かかる変更や他の実施形態をも範囲に含むことを意図されており、これらは、この発明の技術思想および技術的範囲に含まれる。

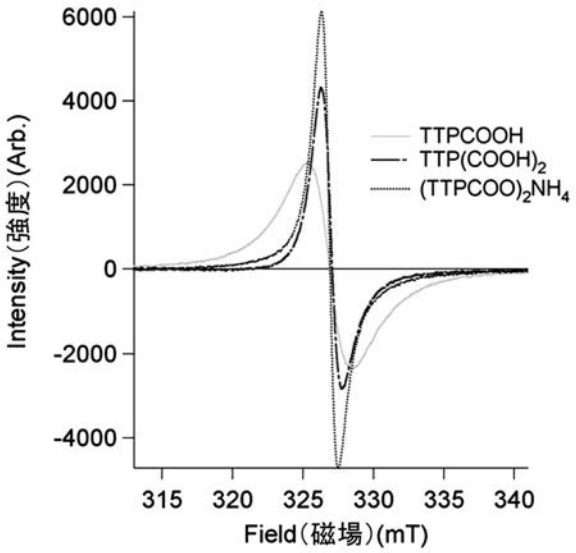
【図１】



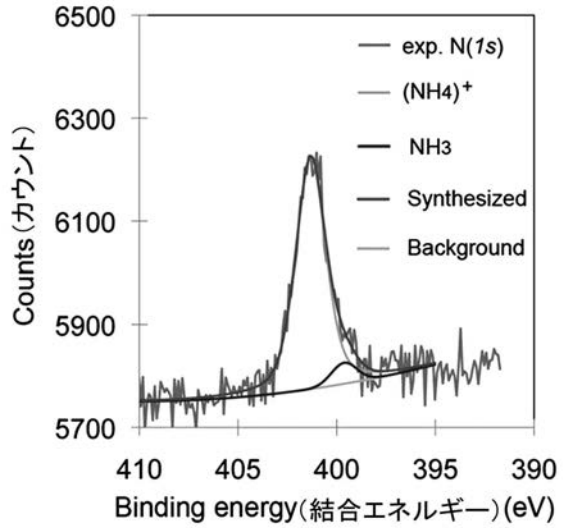
【図２】



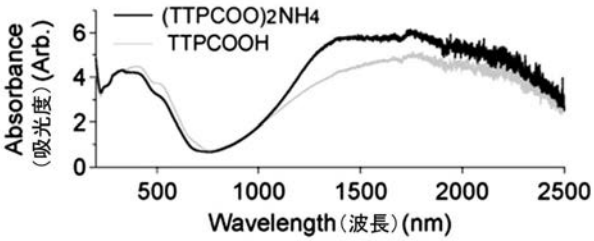
【図３】



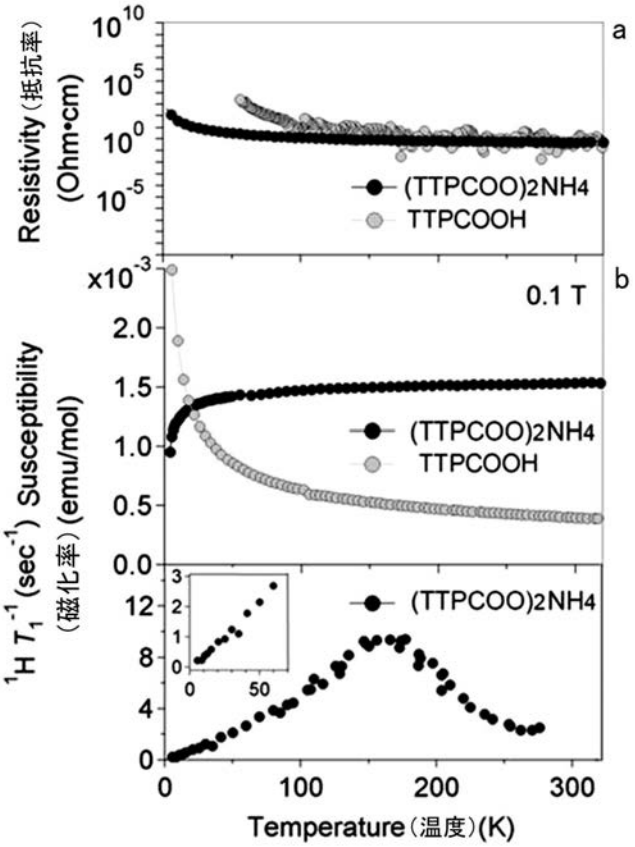
【図４】



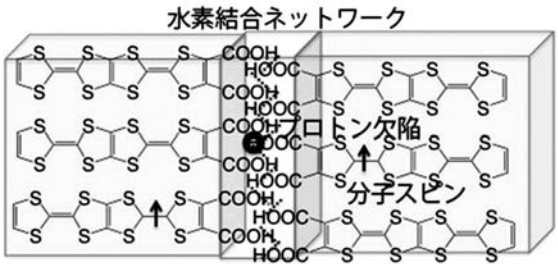
【図５】



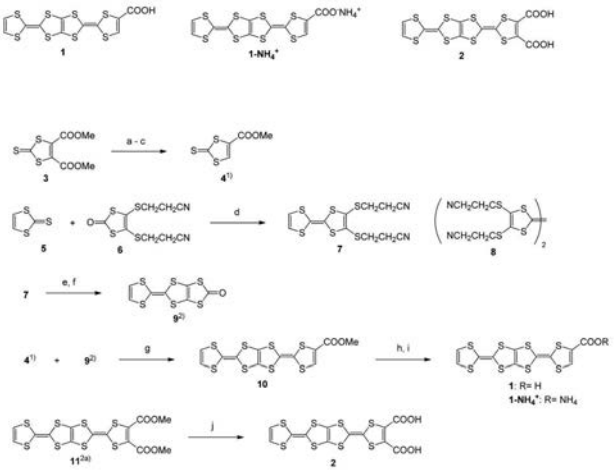
【図６】



【図７】



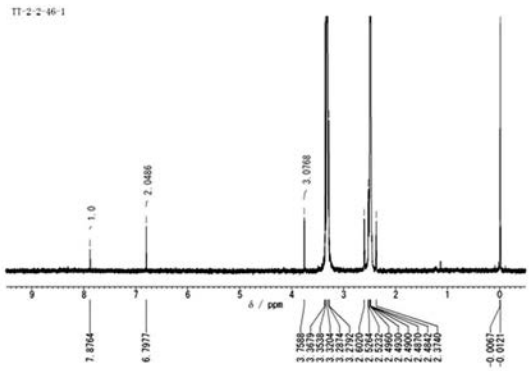
【図８】



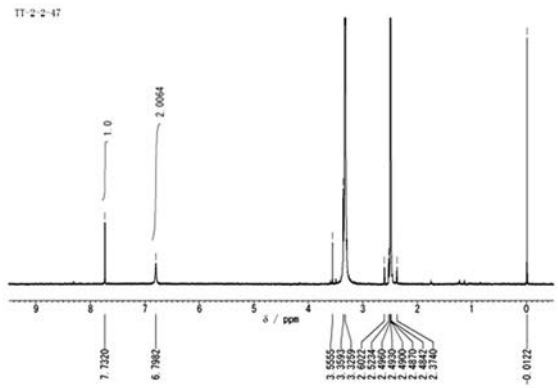
Scheme 1. The synthesis of **1**, **1-NH$_4^+$** and **2**. Reagents and conditions: (a) aq HCl, AcOH, reflux, 2 h, 93% for dicarboxylic acid; (b) neat, 170 °C, 15 min, 84% for monocarboxylic acid; (c) conc H_2SO_4, MeOH, 1,2-dichloroethane, reflux, 18 h, 90%; (d) $P(OMe)_3$, reflux, 3 h, **7**: 47%, **8**:53%; (e) NaOMe in MeOH, THF, rt, 1 h; (f) Triphosgene, THF, rt, 15 h, 75% (two steps); (g) $P(OMe)_3$, toluene, reflux, 15 h, 19% based on **9**; (h) aq LiOH, MeOH, 1,4-dioxane, THF, rt, 15 h, 91%; (i) 28% aq NH_3, 1,4-dioxane, THF, Et_2O, rt, 14 h, 92%; (j) aq LiOH, MeOH, 1,4-dioxane, THF, toluene, DMF, rt, 3 d, 91%.

スキーム1．1、1−NH_4^+、及び2の合成。試薬と条件：(a)HCl水溶液、AcOH、還流、2時間、ジカルボン酸に対して93%；(b)ニート、170℃、15分、モノカルボン酸に対して84%；(c)濃H_2SO_4、MeOH、1，2−ジクロロエタン、還流、18時間、90%；(d)$P(OMe)_3$、還流、3時間、7：47%、8：53%；(e)MeOH中NaOMe、THF、室温、1時間；(f)トリホスゲン、THF、室温、15時間、75%(2段階)；(g)$P(OMe)_3$、トルエン、還流、15時間、9について19%；(h)LiOH水溶液、MeOH、1，4−ジオキサン、THF、室温、15時間、91%；(i)28%NH_3水溶液、1，4−ジオキサン、THF、Et_2O、室温、14時間、92%；(j)LiOH水溶液、MeOH、1，4−ジオキサン、THF、トルエン、DMF、室温、3日、91%

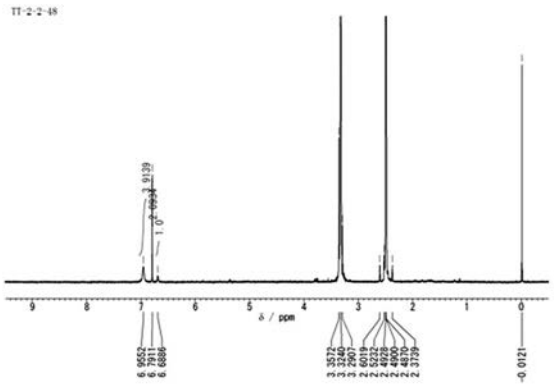
【図９】



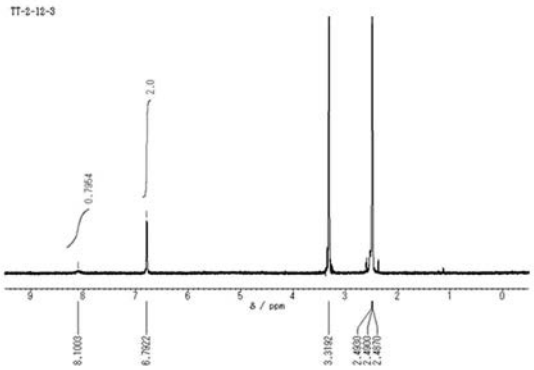
【図１０】



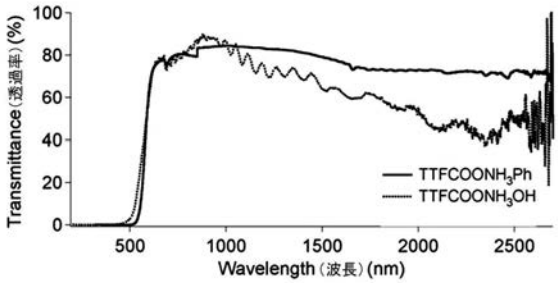
【図１１】



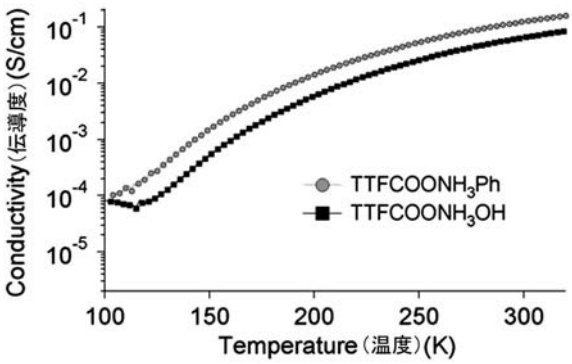
【図１２】



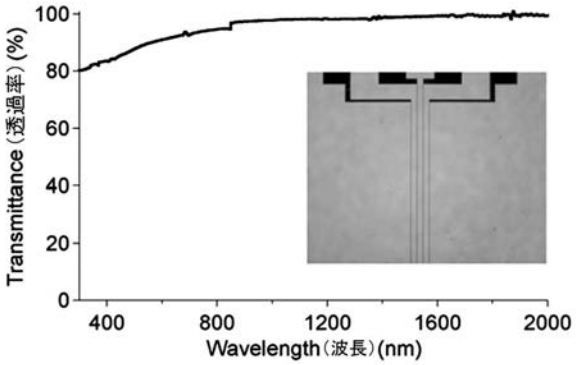
【図１３】



【図１４】



【図１５】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.	FI	テーマコード（参考）
	Ｇ０６Ｆ　3/041　４９５	

Ｆターム(参考) 4C071 AA01 BB01 CC24 DD40 EE12 FF22 GG10 JJ07 LL10
5G307 FA01 FA02 FB03 FC10
5G323 BA05 BB06