

(19)日本国特許庁 (J P)

(12)特許公報 (B 2)

(11)特許番号

特許第3440294号

(P 3 4 4 0 2 9 4)

(45)発行日 平成15年 8月25日(2003.8.25)

(24)登録日 平成15年 6月20日(2003.6.20)

(51)Int.Cl.⁷

識別記号

F I

C07D409/14

C07D409/14

C09D 4/00

C09D 4/00

H01B 1/12

H01B 1/12

Z

請求項の数 2 (全 6 頁)

(21)出願番号 特願平11 - 57838

(22)出願日 平成11年 3月 5日(1999.3.5)

(65)公開番号 特開2000 - 256357(P 2000 - 256357 A)

(43)公開日 平成12年 9月19日(2000.9.19)

審査請求日 平成13年 5月10日(2001.5.10)

(73)特許権者 394010252
千葉大学長
千葉県千葉市稲毛区弥生町 1 番33号

(72)発明者 小倉 克之
千葉県習志野市津田沼 2 丁目 6 番10 - 40
3号

(74)代理人 100072051
弁理士 杉村 興作 (外 6 名)

審査官 富永 保

(58)調査した分野(Int.Cl.⁷, D B 名)

C07D 409/14

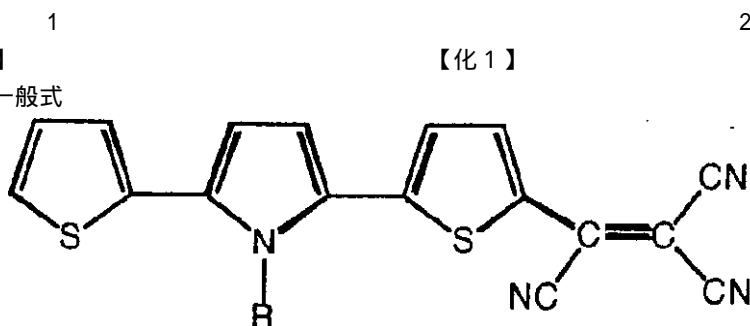
C A (S T N)

R E G I S T R Y (S T N)

(54)【発明の名称】 2 , 5 - ジチエニルピロール誘導体および被膜形成材料

(57)【特許請求の範囲】

【請求項 1】 下記の一般式



(R は、水素、置換もしくは無置換のアルキル基、置換もしくは無置換のフェニル基、置換もしくは無置換のナフチル基、置換もしくは無置換のチエニル基、置換もしくは無置換のベンゾチエニル基、置換もしくは無置換のインドリル基、置換もしくは無置換のピリジル基、ホルミル基、アシル基、アルコキシカルボニル基、またはアルケニル基である。) によって表されることを特徴とす

る、 2 , 5 - ジチエニルピロール誘導体。

10 【請求項 2】 請求項 1 記載の 2 , 5 - ジチエニルピロール誘導体からなることを特徴とする、被膜形成材料。

【発明の詳細な説明】

【 0 0 0 1 】

【発明の属する技術分野】 本発明は、塗装材料、有機金属メッキ材料、有機半導体等として使用できる、金属光

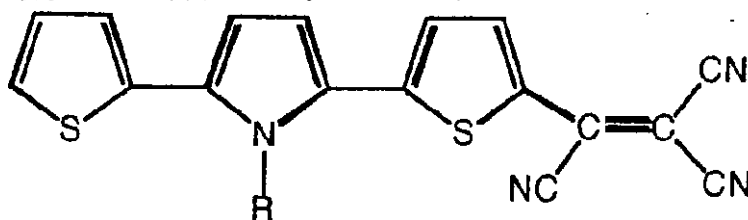
沢を有する 2, 5 - ジチエニルピロール誘導体に関するものである。

【 0 0 0 2 】

【従来の技術】同一分子内に、連続する電子系を有する高分子化合物が、金属光沢を示すことが知られている。このような高分子化合物の金属光沢は電子系の自由電子に基づくものであり、半導体としての性質を示すことも期待されている。こうした高分子化合物としては、例えばポリアセチレンやポリ窒化硫黄が知られている。

【 0 0 0 3 】

【発明が解決しようとする課題】しかし、これらの公知の高分子化合物は、いずれも、ドーブ状態で不安定であるだけでなく、未ドーブ状態でさえも不安定である。こ



(R は、水素、置換もしくは無置換のアルキル基、置換もしくは無置換のフェニル基、置換もしくは無置換のナフチル基、置換もしくは無置換のチエニル基、置換もしくは無置換のベンゾチエニル基、置換もしくは無置換のインドリル基、置換もしくは無置換のピリジル基等の芳香族基と、ホルミル基、アシル基、アルコキシカルボニル基、またはアルケニル基である。) によって表されることを特徴とする、 2, 5 - ジチエニルピロール誘導体に係るものである。

【 0 0 0 6 】また、本発明は、前記の 2, 5 - ジチエニルピロール誘導体からなることを特徴とする、被膜形成材料に係るものである。

【 0 0 0 7 】前述したように、金属光沢を有する高分子化合物は幾つか知られているが、金属光沢を有する有機低分子化合物はまったく報告されていない。本発明者は、前述の特定構造の電子共役系を同一分子内に有する低分子化合物が、安定して金属光沢を示し、空气中で安定であり、かつ一般的な有機溶媒に対して可溶性であって、被膜形成材料としても優れていることを見だし、本発明に到達した。

【 0 0 0 8 】前述のトリシアノエチニル基を含む化合物群は、結晶状態、あるいは薄膜状態において、鮮やかな金色、ブロンズ色等を呈した。しかも、アセトン、ベンゼン、クロロホルム等の一般の有機溶媒に対して可溶性であるにもかかわらず、その有機溶媒中に溶解させた後に、有機溶媒から容易に結晶を析出させることができる。例えば、この溶液を放置すると、金属色の結晶を析出する。また、前記化合物群を溶解させた有機溶媒を、適当な基材の表面に展開、塗布し、乾燥することによって、金属光沢を有する被膜を容易に形成できる。

のため、空气中においても安定な、金属光沢を示す有機化合物が求められていた。また、共役系を有する高分子化合物は、一般に有機溶媒に対する溶解度が低いため、有機溶媒を溶解させて溶液を製造し、この溶液を展開、塗布することによって被膜を形成することが困難であった。

【 0 0 0 4 】本発明の課題は、金属光沢を示しつつ、空气中においても安定な有機化合物を提供することである。また、本発明の課題は、有機溶媒に対して溶解し易い、被膜形成材料として優れた有機化合物を提供することである。

【 0 0 0 5 】

【課題を解決するための手段】本発明は、下記の一般式【化 2】

【 0 0 0 9 】本発明の化合物は、熱に対しても驚くべく安定であるので、蒸着膜の形成にも利用できる。また、この化合物を融点以上に加熱し、熔融させ、ついでこの熔融物を冷却することによって、結晶を得ることができる。更に、本発明の化合物群は、安定な熔融状態を保つことができる上、比較的の高い電気伝導性を示す。

【 0 0 1 0 】なお、本発明の化合物群に対して、ヨウ素等をドーブすることによって、その電気伝導度を一層向上させることができる。

【 0 0 1 1 】前述の一般式において、 R は、水素、置換もしくは無置換のアルキル基（シクロアルキル基を含む）、置換もしくは無置換のフェニル基、置換もしくは無置換のナフチル基、置換もしくは無置換のチエニル基、置換もしくは無置換のベンゾチエニル基、置換もしくは無置換のインドリル基、置換もしくは無置換のピリジル基等の芳香族基、ホルミル基、アシル基、アルコキシカルボニル基、またはアルケニル基である。ここで、 R を構成するアルキル基としては、炭素数 1 - 1 8 のアルキル基が好ましく、炭素数 1 - 1 2 のアルキル基が特に好ましい。アルキル基の置換基としては、炭素数 1 - 1 8 のアルコキシ基、フェニル基、ナフチル基、ベンゾチエニル基、インドリル基、ピリジル基等の芳香族基、フェノキシ基、ナフチルオキシ基、臭素、ヨウ素、塩素、フッ素が特に好ましい。

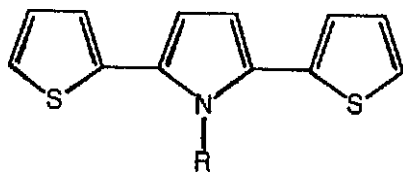
【 0 0 1 2 】芳香族基としては、前記のように、置換もしくは無置換のフェニル基、置換もしくは無置換のナフチル基、置換もしくは無置換のチエニル基、置換もしくは無置換のベンゾチエニル基、置換もしくは無置換のインドリル基、置換もしくは無置換のピリジル基等が好ましい。芳香族基の置換基としては、炭素数 1 - 1 8 (特

に好ましくは1 - 12) のアルキル基、炭素数1 - 18 (特に好ましくは1 - 12) のアルコキシ基、フェノキシ基、ナフチルオキシ基、臭素、ヨウ素、塩素、フッ素、モノアルキルアミノ基、ジアルキルアミノ基、チオアルキル基が特に好ましい。アシル基、アルコキシカルボニル基の炭素数は、1 - 18 (特に好ましくは1 - 12) が好ましい。モノアルキルアミノ基、ジアルキルアミノ基、チオアルキル基を構成するアルキル基の炭素数は、1 - 18 が好ましい。

【0013】特にRをアルキルフェニル基、あるいはアルコキシフェニル基とし、アルキル基あるいはアルコキシ基の炭素数を4 - 12とすると、本発明の化合物をスピコートし、鏡面を形成することができる。

【0014】本発明の化合物を製造する際には、例えば、下記の一般式

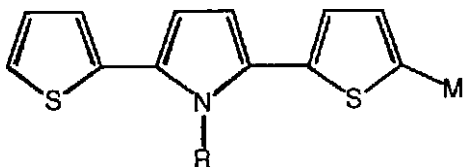
【化3】



で表される化合物を、有機溶媒中でテトラシアノエチレンと反応させる。

【0015】あるいは、上記の化合物を用い、ブチルリチウムやリチウムジイソプロピルアシドなどの塩基の作用で、下記の一般式

【化4】



で表される金属化合物を得る。これをテトラシアノエチレンと反応させることによって、本発明の化合物を得る。

【0016】本発明の化合物において、Rがt - ブトキシカルボニル基である場合には、化合物を加熱することにより、Rを水素に置換することができる。

【0017】

【実施例】以下、本発明の実施例を具体的に説明するが、本発明はこれらに限られるものではない。

(実施例1) 1 - [(4 - n - ヘキシルオキシ)フェニル] - 2, 5 - ビス(2 - チエニル)ピロール(205 mg)を、N, N - ジメチルホルムアミド(30 ml)に溶かし、テトラシアノエチレン(126 mg)を加えた後、室温で24時間攪拌した。反応物に対して水を加えた後、トルエンで抽出した。有機層を無水硫酸ナトリウムで乾燥し、減圧濃縮し、シリカゲルカラムクロマトグラフィーによって、溶出溶媒としてトルエンを使用して分離し、1 - [(4 - n - ヘキシルオキシ)フェニ

ル] - 2 - (2 - チエニル) - 5 - (5 - トリシアノエテニル - 2 - チエニル)ピロール(212 mg、収率83%)を得た。クロロホルム - ヘキサン混合溶媒によって再結晶させ、ブロンズ色の金属光沢を有する結晶を得た。この結晶の外観を図1の写真に示す。また、この理化学的性質を以下に示す。

【0018】融点 215.2 - 216.5

¹H NMR(CDCl₃, 300 MHz) 0.94(3H, t, J = 7.0 Hz, 1.35 - 1.54(6H, m)、1.85(2H, tt, J = 7.1 Hz)、4.06(2H, t, J = 6.5 Hz)、6.74(1H, d, J = 4.4 Hz)、6.86(1H, dd, J = 1.1および3.8 Hz)、6.90(d, 1H, J = 3.8および5.0 Hz)、7.07(d, 1H, J = 4.4 Hz)、7.07(d, 2H, J = 8.8 Hz)、7.08(d, 1H, J = 4.5 Hz)、7.17(dd, 1H, J = 1.1および5.0 Hz)、7.29(d, 2H, J = 8.9 Hz)、7.73(d, 1H, J = 4.7 Hz)

IR(KBr) 2363, 2215, 1655, 1560, 1491, 1362, 1252, 1182 cm⁻¹
紫外 - 可視吸収スペクトル(THF) : max (/M - 1 cm⁻¹) : 328(14000), 624(41000)

【0019】(実施例2) 窒素雰囲気下、1 - (2 - イソプロピル) - 2, 5 - ジ(2 - チエニル)ピロール(240 mg、0.878 mmol)のTHF溶液(30 ml)を - 78 に冷却し、n - ブチルリチウム(0.6 ml、1.5 M、0.9 mmol)を滴下し、15分間攪拌した。その溶液を、テトラシアノエチレン(342 mg、1.25 mmol)のTHF溶液(50 ml)中に - 78 で滴下し、15分間攪拌した。この反応溶液を室温に昇温し、30分間攪拌した後、飽和塩化アンモニウム水溶液(10 ml)を加えて反応を停止させ、更に水(100 ml)を加え、100 mlのクロロホルムで3回抽出した。有機層を無水硫酸ナトリウムで乾燥し、減圧濃縮し、シリカゲルカラムクロマトグラフィーによって、溶出溶媒として混合溶媒(クロロホルム - ヘキサン = 5 : 1)を使用して分離し、1 - (2 - イソプロピル) - 2 - (2 - チエニル) - 5 - (5 - トリシアノエテニル - 2 - チエニル)ピロール(219 mg、0.584 mmol、収率67%)を金色結晶として得た。この理化学的性質を以下に示す。

【0020】融点 179.0 - 180.0

¹H NMR(CDCl₃) 1.50(d, 6H, J = 7.0 Hz)、4.83(セブテット, 1H, J = 7.0 Hz)、6.35(d, 1H, J = 4.0 Hz)、6.67(d, 1H, J = 4.0 Hz)、7.11(dd, 1H, J = 3.6および5.1 Hz)、7.44(dd, 1H, J = 1.4および3.6 Hz)、

7.27 (d, 1H, J = 4.4 Hz)、7.44 (d, 1H, J = 1.4 および 5.1 Hz)、8.03 (d, 1H, J = 4.4 Hz)

IR (KBr) 2210、1500、1450、1430、1405、1380、1355、1290、1178、1105 cm^{-1}

紫外 - 可視吸収スペクトル (THF)

max (/M - 1 cm^{-1}) : 585 (39500)

【0021】(実施例 3 - 34) 実施例 1 あるいは 2 と同様の操作に従って、表 1、表 2 に掲げた各実施例の化合物を製造し、それぞれの融点、性状、 ^1H NMR、紫外 - 可視吸収スペクトルを測定した。表 1、2 には、各化合物の置換基 R、融点、性状を示す。

【0022】

【表 1】

実施例	R	融点 (°C)	性状
3	p-CH ₃ O-C ₆ H ₄	219.6 - 220.4	ブロンズ色 結晶
4	p-C ₂ H ₅ O-C ₆ H ₄	201.5 - 202.4	黄金色結晶
5	p-n-C ₄ H ₉ O-C ₆ H ₄	174.5 - 175.3	ブロンズ色 結晶
6	p-n-C ₁₂ H ₂₅ O-C ₆ H ₄	153.2 - 153.6	茶褐色結晶
7	p-CH ₃ -C ₆ H ₄	222 - 222.5	金色結晶
8	m-CH ₃ -C ₆ H ₄	213.5 - 214	金色結晶
9	p-n-C ₄ H ₉ -C ₆ H ₄	171.5 - 172.5	ブロンズ色 結晶
10	p-tert-C ₄ H ₉ - C ₆ H ₄	235.5 - 236	金色結晶
11	p-sec-C ₄ H ₉ -C ₆ H ₄	188 - 189	暗緑金色結 晶
12	p-n-C ₆ H ₁₃ -C ₆ H ₄	156 157	ブロンズ色 結晶
13	p-n-C ₁₂ H ₂₅ -C ₆ H ₄	138 - 139	赤紫色粉末
14	CH ₃	209 - 210	金色結晶
15	シクロヘキシル	186.5 - 187	赤褐色結晶
16	p-F-C ₆ H ₄	246.2 - 247	金色結晶
17	m-F-C ₆ H ₄	241.5 - 242.5	緑金色結晶
18	o-F-C ₆ H ₄	225 - 226	緑金色結晶

【0023】

【表 2】

実施例	R	融点 (°C)	性状
19	m-Br-C ₆ H ₄	258- 259.5	深緑金色 結晶
20	o-Br-C ₆ H ₄	202- 202.5	金色結晶
21	p-Cl-C ₆ H ₄	245 245.8	金色結晶
22	m-Cl-C ₆ H ₄	247.5- 248.5	緑金色結晶
23	o-Cl-C ₆ H ₄	188- 189	緑金色結晶
24	m-I-C ₆ H ₄	239.2- 240	茶金色結晶
25	p-Me ₂ N-C ₆ H ₄	252- 253	赤紫色粉末
26	p-tert-C ₄ H ₉ S- C ₆ H ₄	206- 207	青紫色結晶
27	p-n-C ₃ H ₇ -C ₆ H ₄	199- 200	金色結晶
28	2,6-(C ₂ H ₅) ₂ C ₆ H ₄	180.5- 181.5	金色結晶
29	3,5-(CH ₃) ₂ C ₆ H ₄	259- 260	黒緑色結晶
30	p-(CH ₃ S)C ₆ H ₄	228- 229	赤銅色結晶
31	3,5-(CH ₃ O)C ₆ H ₄	259- 260	黒緑色結晶
32	o-(CH ₃ O)C ₆ H ₄	202.1- 202.9	黒金色結晶
33	H	300以上	金色結晶
34	(CH ₃) ₃ C-OC(=O)-	138.5- 140	黒緑色結晶
35	CH ₂ =CHCH ₂	167- 167.5	ブロンズ色 結晶

【0024】なお、実施例13の化合物である1-(4-n-ドデシルフェニル)-2-(2-チエニル)-5-(5-トリシアノエテニル-2-チエニル)ピロールの赤紫粉末を、140-145 に加熱して熔融させ、次いで室温に冷却すると、金色結晶が得られた。

【0025】また、図2には、実施例20の化合物である1-(2-プロモフェニル)-2-(2-チエニル)-5-(5-トリシアノエテニル-2-チエニル)ピロールの外観性状を示し、図3には、実施例27の化合物である1-(4-n-プロピルフェニル)-2-(2-チエニル)-5-(5-トリシアノエテニル-2-チエニル)ピロールの外観性状を示す。

【0026】(実施例36)実施例9の化合物である1-(4-n-ブチルフェニル)-2-(2-チエニル)-5-(5-トリシアノエテニル-2-チエニル)ピロールのブロンズ色結晶のクロロホルム溶液を、200m

lのナスフラスコに入れ、フラスコを回転させながらゆっくりとクロロホルムを蒸発させた。この結果、図4に示すような、ブロンズ色から金色の薄膜がナスフラスコの底面に形成された。

【図面の簡単な説明】

【図1】 実施例1の化合物である1-[(4-n-ヘキシルオキシ)フェニル]-2-(2-チエニル)-5-(5-トリシアノエテニル-2-チエニル)ピロールの結晶を示す写真である。

【図2】 実施例20の化合物である1-(2-プロモフェニル)-2-(2-チエニル)-5-(5-トリシアノエテニル-2-チエニル)ピロールの外観性状を示す写真である。

【図3】 実施例27の化合物である1-(4-プロピルフェニル)-2-(2-チエニル)-5-(5-トリシアノエテニル-2-チエニル)ピロールの外観性状を

40

50

示す写真である。

【図 4】 実施例 9 の化合物である 1 - (4 - n - ブチルフェニル) - 2 - (2 - チエニル) - 5 - (5 - トリ

シアノエテニル - 2 - チエニル) ピロールのブロンズ色結晶から形成した被膜を示す写真である。

【図 1】



【図 2】



【図 3】



【図 4】

