

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局



(43) 国際公開日  
2008年7月10日 (10.07.2008)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 2008/081762 A1

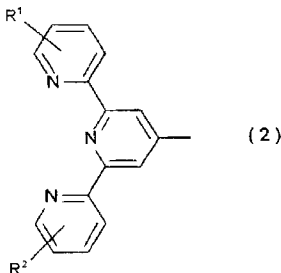
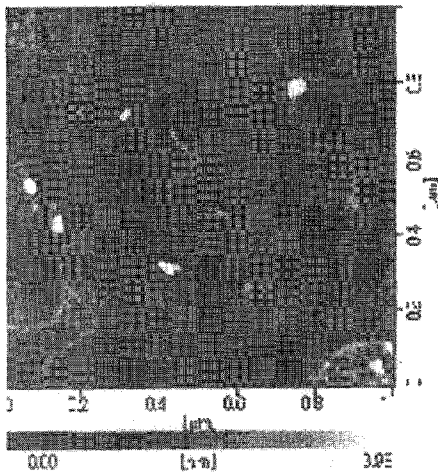
- (51) 国際特許分類:  
C08G 79/00 (2006.01) C09K 9/02 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2007/074761
- (22) 国際出願日: 2007年12月21日 (21.12.2007)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:  
特願 2006-356365  
2006年12月28日 (28.12.2006) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 独立行政法人物質・材料研究機構 (NATIONAL INSTITUTE FOR MATERIALS SCIENCE) [JP/JP]; 〒3050047 茨城県つくば市千現一丁目2番地1 Ibaraki (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 樋口 昌芳 (HIGUCHI, Masayoshi) [JP/JP]; 〒3050047 茨城県つ

- くば市千現一丁目2番地1 独立行政法人物質・材料研究機構内 Ibaraki (JP). 赤坂 夢 (AKASAKA, Yumeno) [JP/JP]; 〒3050047 茨城県つくば市千現一丁目2番地1 独立行政法人物質・材料研究機構内 Ibaraki (JP). クルス デイルク (KURTH, Dirk) [DE/JP]; 〒3050047 茨城県つくば市千現一丁目2番地1 独立行政法人物質・材料研究機構内 Ibaraki (JP).
- (74) 代理人: 西澤 利夫 (NISHIZAWA, Toshio); 〒1020073 東京都千代田区九段北4丁目3番14号 九段堀江ビル6F Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK,

[ 続葉有 ]

(54) Title: BIS(TERPYRIDINE) COMPOUND METAL ASSEMBLED BODY, HYBRID POLYMER, METHOD FOR PRODUCING THE SAME AND USE OF THE SAME

(54) 発明の名称: ビス (ターピリジン) 化合物金属集積体およびハイブリッドポリマーとその製造方法ならびに用途



(57) Abstract: Disclosed is a bis(terpyridine) compound metal assembled body wherein some kinds of metals are precisely assembled by complexation. This bis(terpyridine) compound metal assembled body can be multi-colored when used as an electrochromic material. Also disclosed are a hybrid polymer, a method for producing the hybrid polymer and use of the hybrid polymer. Specifically disclosed is a bis(terpyridine) compound metal assembled body, which is characterized by being composed of an asymmetric bis(terpyridine) compound represented by the formula (1) below and at least two kinds of transition metal ions complexing with the compound. (In the formula (1), A represents a hydrocarbon group; and B<sup>1</sup> and B<sup>2</sup> represent different terpyridyl groups represented by the following formula (2): (wherein R<sup>1</sup> and R<sup>2</sup> independently represent a hydrogen atom or a substituent).)

(57) 要約: 複数種の金属を精密に錯形成によって集積することができ、エレクトロクロミック材料として用いた場合にはマルチカラー化も可能とされるビス (ターピリジン) 化合物金属集積体およびハイブリッドポリマーとその製造方法ならびに用途を提供する。本発明のビス (ターピリジン) 化合物金属集積体は、次式 (1) (式中のAは炭化水素基を示し、B<sup>1</sup> およびB<sup>2</sup> は、次式 (2) (式中のR<sup>1</sup> およびR<sup>2</sup> はそれぞれ独立に水素原子または置換基を示す。) で表される互いに別異のターピリジル基である。) で表される非対称型ビス (ターピリジン) 化合物と、これと錯形成している少なくとも2種の遷移金属イオンとからなることを特徴とする。



WO 2008/081762 A1



SL, SM, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US,  
UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE,  
IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK,  
TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW,  
ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可  
能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD,  
SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY,  
KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG,

添付公開書類:  
— 国際調査報告書

## 明 細 書

ビス(ターピリジン)化合物金属集積体およびハイブリッドポリマーとその製造方法ならびに用途

### 技術分野

[0001] 本発明は、ビス(ターピリジン)化合物金属集積体およびハイブリッドポリマーとその製造方法ならびに用途に関するものである。

### 背景技術

[0002] 従来より、ビス(ターピリジン)ベンゼン誘導体は金属イオンと錯形成してハイブリッドポリマーとなり(非特許文献1-2参照)、このハイブリッドポリマーは優れたエレクトロクロミック特性を示すことが知られている。そしてこのハイブリッドポリマーは電子ペーパー等の表示材料としての技術展開が期待されている。

[0003] 一方、従来より各種ポリマーと金属との錯体がエレクトロクロミック材料として提案されているが、実際のデバイスへ応用するためにはエレクトロクロミックのマルチカラー化が望まれているものの、これら従来のものにおいては、分子構造の検討と合成の自由度が小さいため、多彩な色の表現が困難であった。

[0004] そこで、ビス(ターピリジン)化合物と金属との錯体からなるハイブリッドポリマーにおいて、各種の金属、特に複数種の金属を自在に集積することで、色を自由に表現することが考えられるが、これまでのところ、このような自在集積とこれによるハイブリッドポリマーは実現されていないのが現状である。

非特許文献1: Angew. Chem. Int. Ed., vol. 41, pp 2893-2926 (2002)

非特許文献2: Thin Solid Films, vol. 354, pp 208-214 (1999)

### 発明の開示

#### 発明が解決しようとする課題

[0005] 本発明は、以上のとおりの事情に鑑みてなされたものであり、複数種の金属を精密に錯形成によって集積することができ、エレクトロクロミック材料として用いた場合にはマルチカラー化も可能とされるビス(ターピリジン)化合物金属集積体およびハイブリッドポリマーとその製造方法ならびに用途を提供することを課題としている。

## 課題を解決するための手段

[0006] 本発明は、上記の課題を解決するものとして、以下のことを特徴としている。

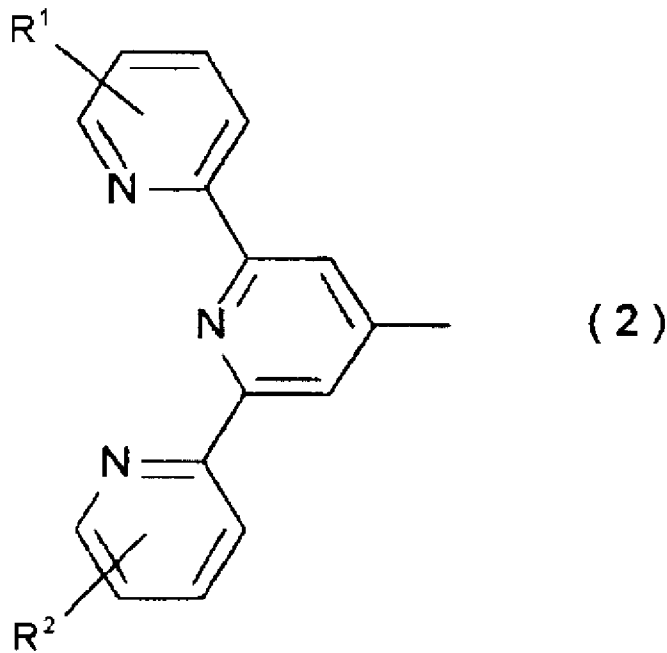
[0007] 第1:次式(1)

[0008] [化1]



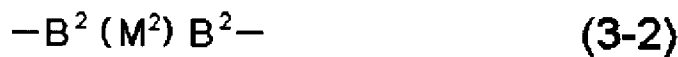
[0009] (式中のAは炭化水素基を示し、B<sup>1</sup>およびB<sup>2</sup>は、次式(2)

[0010] [化2]



[0011] (式中のR<sup>1</sup>およびR<sup>2</sup>はそれぞれ独立に水素原子または置換基を示す。)で表される互いに別異のターピリジル基である。)で表される非対称型ビス(ターピリジン)化合物と、非対称型ビス(ターピリジン)化合物と錯形成している少なくとも2種の遷移金属イオンとからなり、次式(3-1)および(3-2)

[0012] [化3]



[0013] (式中のB<sup>1</sup>およびB<sup>2</sup>は上記と同義であり、M<sup>1</sup>は1種または2種以上の遷移金属イオン

を示し、 $M^2$ は、 $M^1$ とは別異の1種または2種以上の遷移金属イオンを示す。)で表される錯形成ユニットを有することを特徴とするビス(ターピリジン)化合物金属集積体。

- [0014] 第2: 上記第1のビス(ターピリジン)化合物金属集積体からなり、非対称型ビス(ターピリジン)化合物と遷移金属イオンとが交互に連結して高分子を形成していることを特徴とするハイブリッドポリマー。
- [0015] 第3: 上記第2のハイブリッドポリマーを含有するエレクトロクロミック材料を備えることを特徴とするエレクトロクロミック装置。
- [0016] 第4: エレクトロクロミック材料は、エレクトロクロミック層を形成していることを特徴とする上記第3のエレクトロクロミック装置。
- [0017] 第5: 上記第1のビス(ターピリジン)化合物金属集積体の製造方法であって、式(1)の非対称型ビス(ターピリジン)化合物と少なくとも2種の遷移金属化合物とを、溶媒中で加熱しながら攪拌混合することによって錯形成反応させることを特徴とするビス(ターピリジン)化合物金属集積体の製造方法。
- [0018] 第6: 上記第2のハイブリッドポリマーの製造方法であって、式(1)の非対称型ビス(ターピリジン)化合物と少なくとも2種の遷移金属化合物とを、溶媒中で加熱しながら攪拌混合することによって錯形成反応させ、ビス(ターピリジン)化合物と遷移金属イオンとの配位結合力に基づいてビス(ターピリジン)化合物と遷移金属イオンとを交互に連結させて高分子を形成することを特徴とするハイブリッドポリマーの製造方法。

### 発明の効果

- [0019] 本発明によれば、ポテンシャル勾配を有する有機モジュールとして非対称型ビス(ターピリジン)化合物を用いて、その錯形成能を制御することによって、複数種の金属種を精密に位置選択的に集積することができる。そして、マルチカラー化が可能とされる新しいエレクトロクロミック材料を提供することができる。

### 図面の簡単な説明

- [0020] [図1]実施例1におけるLC-TOF-MSの分析結果を示したスペクトルである。  
[図2]実施例2における紫外可視吸収スペクトルである。  
[図3]実施例3における原子間力顕微鏡像の写真である。

### 発明を実施するための最良の形態

- [0021] 本発明は上記のとおりの特徴をもつものであるが、以下にその実施の形態について説明する。
- [0022] 本発明のビス(ターピリジン)化合物金属集積体は、上記式(1)、(2)で表わされるように、互いに別異のターピリジル基 $B^1$ および $B^2$ を有する $B^1-A-B^2$ の非対称型ビス(ターピリジン)化合物と、少なくとも2種の遷移金属イオンとの錯形成によって構成されている。
- [0023] 式(1)における符号Aは、スペーサー分子鎖としての性格を有しており、適宜な二価の炭化水素基が選択される。このような二価の炭化水素基の具体例としては、脂肪族炭化水素基、脂環式炭化水素基、芳香族炭化水素基、複素環基などが挙げられる。中でも、フェニレン基、ビフェニレン基などのアリーレン基が好ましい。また、これらの炭化水素基は置換基を有していてもよい。
- [0024] 式(2)における符号 $R^1$ および $R^2$ は、水素原子または置換基を示し、この置換基の具体例としては、ハロゲン原子、炭化水素基、ヒドロキシル基(OH)、アルコキシ基、カルボニル基、カルボン酸エステル基、アミノ基、置換アミノ基、アミド基、置換アミド基、シアノ基、ニトロ基などが挙げられる。
- [0025] ただし本発明においては、 $R^1$ および $R^2$ の組合せの相違によって $B^1$ と $B^2$ とが別異のものでされていることが必須である。これにより、ポテンシャル勾配を有する有機モジュールとしての非対称型ビス(ターピリジン)化合物の錯形成能が制御されて、複数種の金属種を精密に位置選択的に集積することができるようになる。
- [0026] 本発明に適用可能な $B^1$ と $B^2$ および $R^1$ と $R^2$ の組合せの具体例を表1に示す。
- [0027] [表1]

例	B <sup>1</sup>		B <sup>2</sup>	
	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>
1	H	H	Br	H
2	H	H	OMe	H
3	H	H	CN	H
4	OMe	H	H	Br
5	Cl	H	CN	H
6	OEt	H	H	CN
7	H	H	Br	Br
8	NH <sub>2</sub>	H	OMe	H

[0028] 錯形成能がこのようにして制御されることで、本発明のビス(ターピリジン)化合物金属集積体は、式(3-1)、(3-2)に示されるように、互いに別異の遷移金属イオンM<sup>1</sup>、M<sup>2</sup>の各々に対応した錯形成ユニットが形成される。

[0029] 遷移金属イオンM<sup>1</sup>、M<sup>2</sup>は、多価イオンであれば各種のものであつてよく、たとえばエレクトロクロミックの色を調製する観点から選択することができる。中でも、2価または3価の遷移金属イオンが好ましいものとして例示され、その具体例としては、Fe、Co、Ni、Cu、Cd、Sn、Mn、Ti、Ba、Ge、Ga、Y、La、Eu、Sc、Pd、Pt、Rh、Ru、Bi、V、Mg、Zn、Sr、Mo、W、Teなどの2価または3価のイオンが挙げられる。

[0030] 本発明のビス(ターピリジン)化合物金属集積体においては、隣接する2つのターピリジル基B<sup>1</sup>と錯形成する金属種M<sup>1</sup>と、隣接する2つのターピリジル基B<sup>2</sup>と錯形成する金属種M<sup>2</sup>のそれぞれは、1種に限られることはなく、任意の種類であつてよい。ターピリジル基B<sup>1</sup>とB<sup>2</sup>との錯形成能の差異によって、本発明のビス(ターピリジン)化合物金属集積体を様々な色とすることが可能となる。

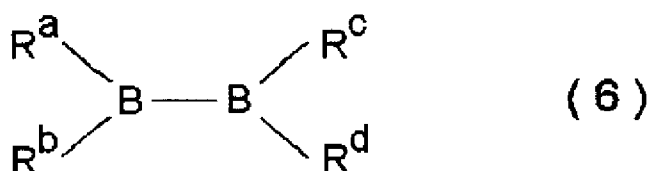
[0031] 本発明に用いられる非対称型ビス(ターピリジン)化合物は、たとえば、次式(4)、(5)で表されるターピリジル化合物を、次式(6)で表わされるホウ素化合物の存在下、好ましくはパラジウム錯体化合物と塩基(K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>、KHCO<sub>3</sub>、KOAc、KF、Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>、NaHCO<sub>3</sub>、KOH等)の共存下に、溶媒中において60~120°C程度の温度範囲に加熱しながら反応させることで合成することができる。

[0032] [化4]



[0033] (式中の $A^1$ および $A^2$ は、上記のAを形成する基であり、Xはハロゲン原子を示す。 $B^1$ および $B^2$ は上記と同義である。)

[0034] [化5]



[0035] (式中の $R^a$ 、 $R^b$ 、 $R^c$ 、 $R^d$ は炭化水素基を示し、 $R^a$ と $R^b$ 、 $R^c$ と $R^d$ は結合して環を形成していてもよい。)

本発明のビス(ターピリジン)化合物金属集積体は、非対称型ビス(ターピリジン)化合物と、複数種の遷移金属化合物とを用いて合成することができる。好適には、水、メタノール等のアルコール、酢酸等の有機酸などの溶媒中にて、所望により加熱しながら、攪拌混合して錯形成反応させることによって合成することができる。

[0036] 反応原料として用いる非対称型ビス(ターピリジン)化合物と遷移金属化合物全体との使用割合は、通常はモル比で1:1である。

[0037] 2種類の遷移金属化合物を用いる場合は、たとえば酢酸鉄と酢酸コバルトを用いる場合を例にすると、非対称型ビス(ターピリジン)化合物:酢酸鉄:酢酸コバルト=1:0.5:0.5(モル比)となる。

[0038] 3種類の遷移金属化合物A、B、Cを用いる場合は、非対称型ビス(ターピリジン)化合物:A:B:C=1:0.33:0.33:0.33(モル比)となる。

[0039] 遷移金属化合物の具体例としては、無機酸塩、有機酸塩、錯体等のイオン解離性の化合物などが挙げられる。

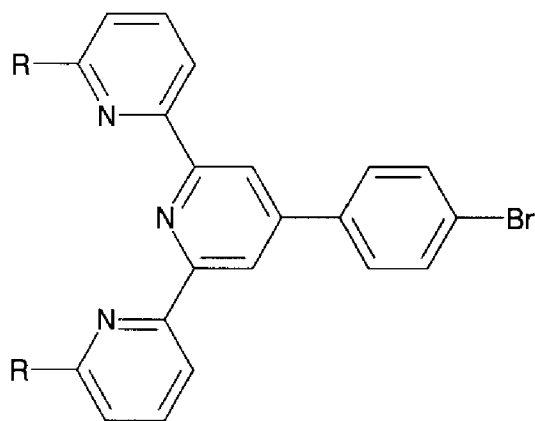
[0040] 反応溶媒は、非対称型ビス(ターピリジン)化合物と遷移金属化合物との両方が溶解し、均一溶液となるものが好ましい。たとえば、非対称型ビス(ターピリジン)化合物として臭素置換した非対称型ビス(ターピリジン)化合物を用い、遷移金属化合物とし

て酢酸鉄および酢酸コバルトを用いる場合、酢酸が最適な反応溶媒となる。

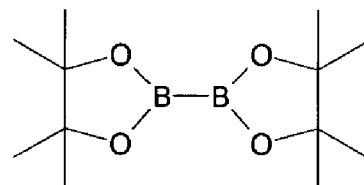
- [0041] 反応温度は、たとえば常温～120°C、好ましくは60～120°Cとすることができるが、酢酸鉄と酢酸コバルトの2種類を遷移金属化合物として用いる場合、100°Cが最適温度であり、鉄イオンとコバルトイオンが交互にポリマー主鎖に導入されたハイブリッドポリマーが得られる。
- [0042] 反応後の溶液から溶媒を除去し、あるいは反応後の溶液をキャスト等の手段として用いることで、ビス(ターピリジン)化合物金属集積体からなるハイブリッドポリマーを得ることができる。
- [0043] このハイブリッドポリマーは、非対称型ビス(ターピリジン)化合物と遷移金属イオンとが交互に連結して高分子を形成しており、反応原料や反応条件などに応じてその分子量は各種のものとするすることができるが、たとえばエレクトロクロミック材料としての用途などを考慮すれば、分子量5000～1000000、ビス(ターピリジン)化合物の繰り返し数6～1200個の範囲のものが例示される。
- [0044] 本発明のエレクトロクロミック装置は、上記のハイブリッドポリマーを含有するエレクトロクロミック材料を備えている。エレクトロクロミック材料は、典型的にはエレクトロクロミック層を形成しており、エレクトロクロミック装置の具体例としては、電子ペーパー、電子ポスター、電子看板等の表示デバイス;車や住宅等に用いられる調光ガラス;エレクトロクロミック現象を利用した玩具や娯楽装置などが挙げられる。
- [0045] そこで以下に実施例を示し、さらに詳しく説明する。もちろん、以下の例示によって発明が限定されることはない。

### 実施例

- [0046] <参考例>  
非対称型ビス(ターピリジン)化合物を、一例として以下の手順により合成した。
- [0047] すなわち、次式中の化合物1a、1b、1cのうちの異なる2種のものとはウ素化合物2とを用いて反応を行った。
- [0048] [化6]



1a R=H  
1b R=OMe  
1c R=CN

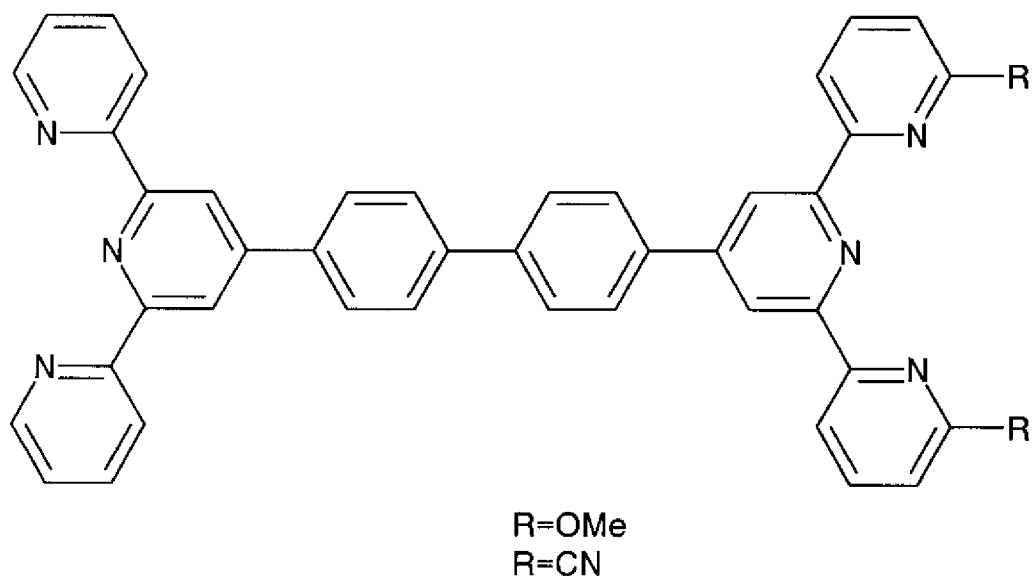


2

[0049] 化合物1a(100mg, 0.258mmol)の8mL DMSO溶液に、ホウ素化合物2(72mg, 0.283mmol)、KOAc(76mg, 0.773mmol)、およびPdCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(9.0mg, 0.013mmol)を加え、10分間脱気した後、80°Cで7時間攪拌した。次いで、化合物1b(115mg, 0.258mmol)、K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>(107mg, 0.773mmol)、およびPdCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(5% mol)を加え、8mL DMSOの添加により希釈した。

[0050] この混合物を120°Cで16時間攪拌した。その後、室温まで冷却し、CHCl<sub>3</sub>で希釈した後、ろ過した。脱イオン水(30mL)で5回洗浄し、有機相をMgSO<sub>4</sub>で乾燥した後、ろ過、濃縮した。カラムクロマトグラフィー(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, basic)で、次式においてR=OMeの生成物である非対称型のビスターピリジン化合物88mg(51%)、(white solid)を単離した。

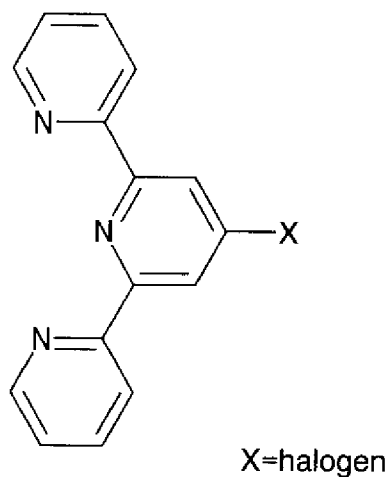
[0051] [化7]



[0052] 同様にして、化合物1aと化合物1cとを組合せた原料を用いて、上記式においてR=CNの生成物である非対称型ビス(ターピリジン)化合物を得た。

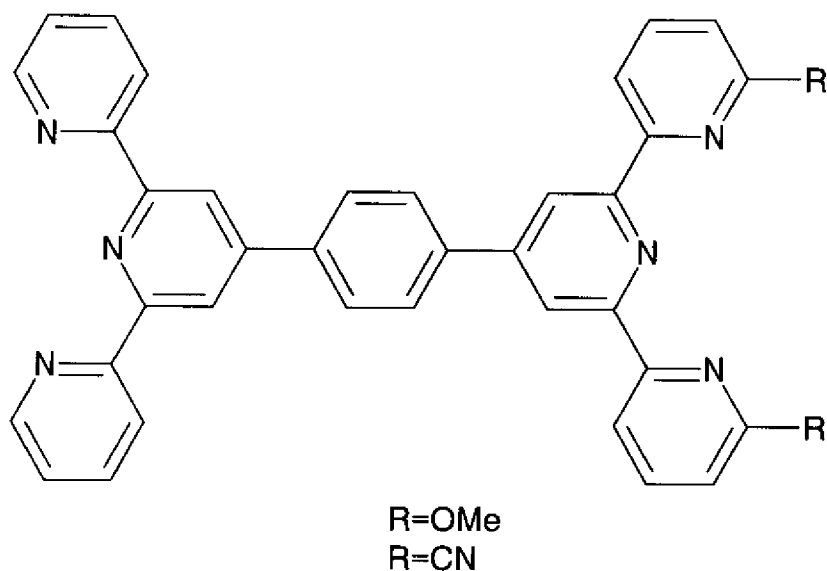
[0053] さらにまた、化合物1aに代えて、次式のターピリジン化合物

[0054] [化8]



[0055] を用い、次式で表わされる2種の非対称型ビス(ターピリジン)化合物を得た。

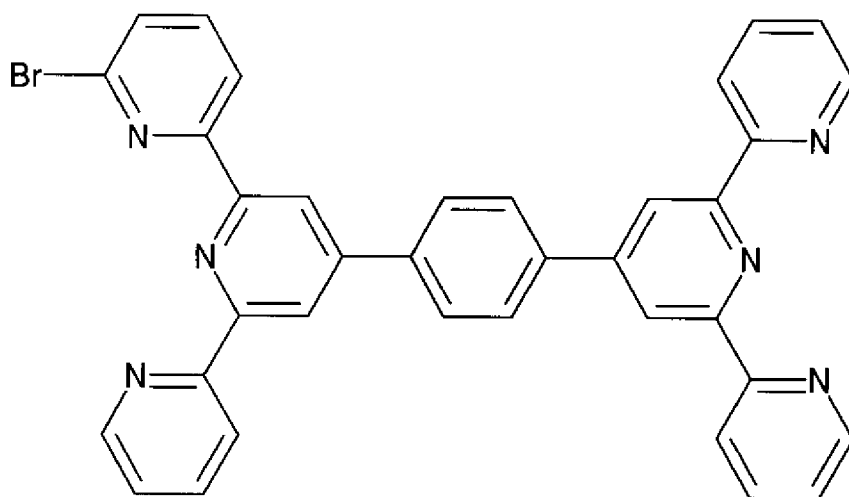
[0056] [化9]



[0057] <実施例1>

次式

[0058] [化10]



[0059] で表わされ、ブromo(臭素)基を一つ導入したターピリジル基(B<sup>1</sup>)と置換基を持たないターピリジル基(B<sup>2</sup>)を有し、スペーサー分子鎖(A)がフェニレン基である、B<sup>1</sup>-A-B<sup>2</sup>非対称型のビス(ターピリジル)ベンゼン2当量と、酢酸コバルト1当量と、酢酸鉄1当量とを酢酸溶液中に加え、温度100℃にて24時間攪拌混合した。得られた赤色溶液を濃縮乾固し、ハイブリッドポリマーを定量的に得た。

[0060] 得られたハイブリッドポリマーをLC-TOF-MSにより分析したところ、図1に示し

たように、493.5にピークを有するフラグメントの同位体ピークパターンが確認された。同位体ピークパターンの計算値の結果と比較することで、このピークパターンがブロモ基を1つ導入したビス(ターピリジル)ベンゼン3つと、コバルトイオン1つと、鉄イオン1つとからなる、 $B^1-A-B^2(Fe(II))B^2-A-B^1(Co(II))B^1-A-B^2$ として表わされるフラグメントであることを同定した。この結果、得られたハイブリッドポリマー内で、コバルトイオンと鉄イオンが交互に配列していることが示された。

#### <実施例2>

実施例1により合成したハイブリッドポリマーをメタノールに溶かした溶液の紫外可視吸収スペクトルを測定した。図2はその結果を示している。

- [0061] この紫外可視吸収スペクトル測定の結果から、ハイブリッドポリマーが570nm付近に最大波長を有する吸収を有していることが示された。この吸収は鉄イオンからターピリジル基への電荷移動吸収であり、ターピリジル基が鉄イオンと結合し、ブロモが導入されたターピリジル基がコバルトイオンと結合していることが示された。

#### <実施例3>

実施例1で得られたハイブリッドポリマーをグラファイト基板上にキャストした。図3はキャスト後のグラファイト基板上の原子間力顕微鏡による観察結果を示したものである。

- [0062] 原子間力顕微鏡像より、高さ1.5nm、長さ300-400nmの紐状物質の存在を確認することができた。ハイブリッドポリマーの分子シミュレーションの結果と良く一致することから、この紐状物質がハイブリッドポリマーであると同定した。

- [0063] また、超遠心分析法を用いた溶液状態での分子量測定から、このハイブリッドポリマーは分子量約18000のポリマーであることを確認した。

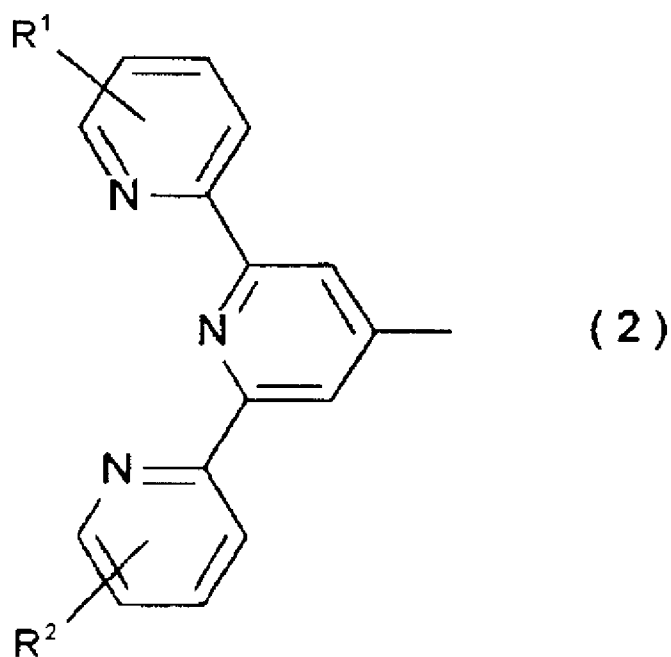
## 請求の範囲

[1] 次式(1)

[化1]

(式中のAは炭化水素基を示し、 $B^1$ および $B^2$ は、次式(2)

[化2]



(式中の $R^1$ および $R^2$ はそれぞれ独立に水素原子または置換基を示す。)で表される互いに別異のターピリジル基である。)で表される非対称型ビス(ターピリジン)化合物と、非対称型ビス(ターピリジン)化合物と錯形成している少なくとも2種の遷移金属イオンとからなり、次式(3-1)および(3-2)

[化3]

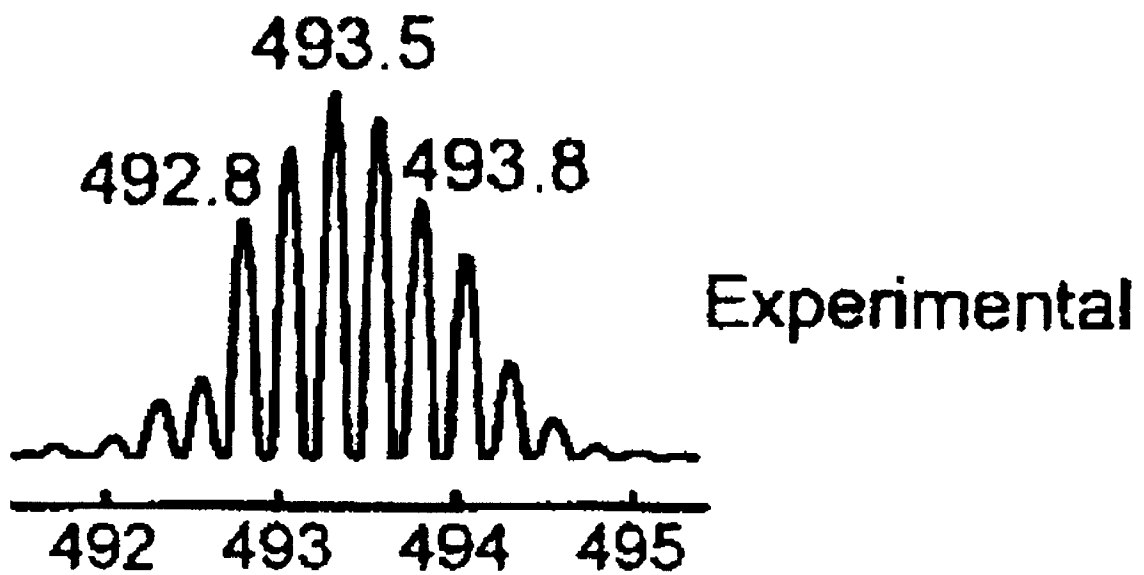


(式中の $B^1$ および $B^2$ は上記と同義であり、 $M^1$ は1種または2種以上の遷移金属イオンを示し、 $M^2$ は、 $M^1$ とは別異の1種または2種以上の遷移金属イオンを示す。)で表さ

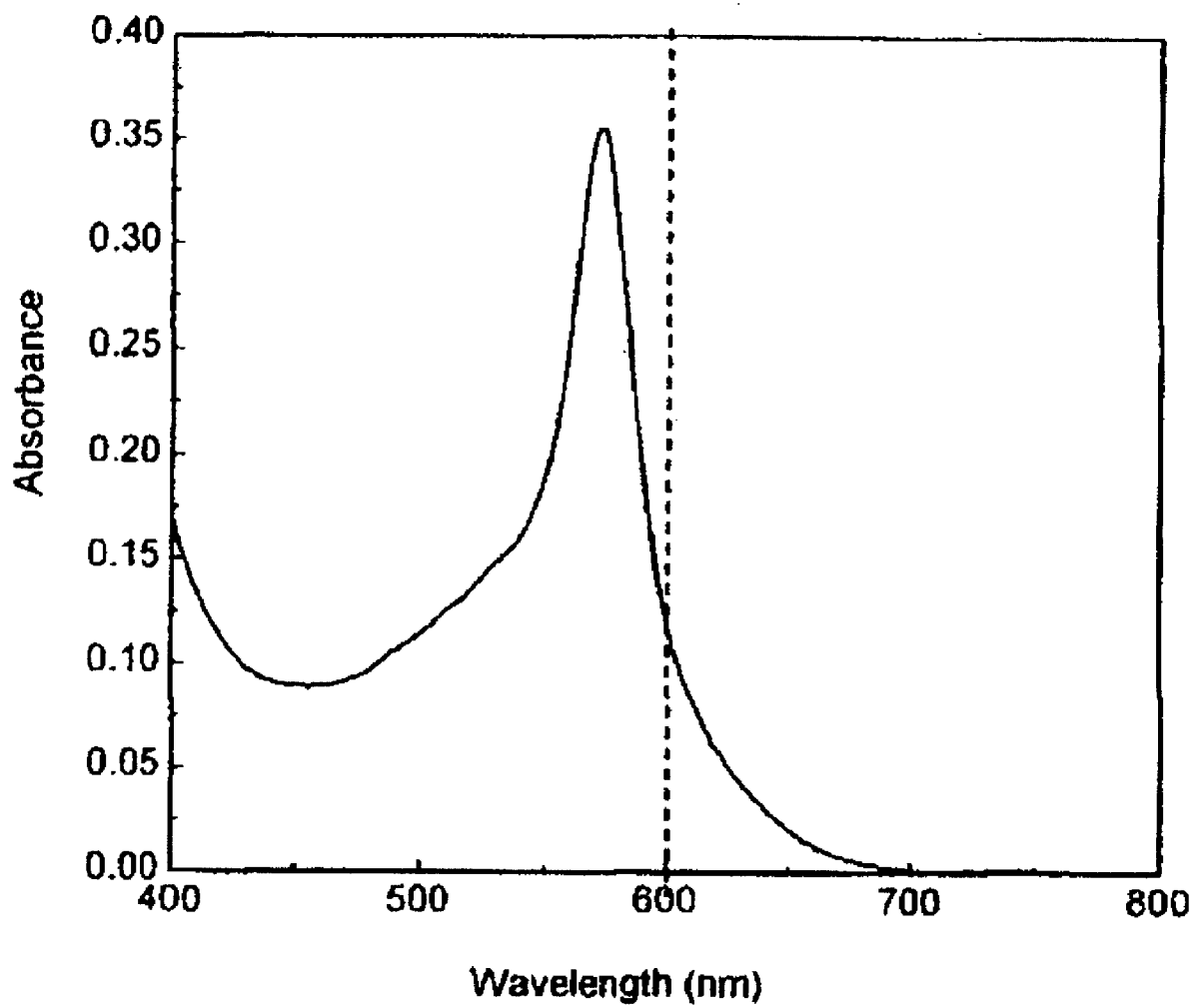
れる錯形成ユニットを有することを特徴とするビス(ターピリジン)化合物金属集積体。

- [2] 請求項1に記載のビス(ターピリジン)化合物金属集積体からなり、非対称型ビス(ターピリジン)化合物と遷移金属イオンとが交互に連結して高分子を形成していることを特徴とするハイブリッドポリマー。
- [3] 請求項2に記載のハイブリッドポリマーを含有するエレクトロクロミック材料を備えることを特徴とするエレクトロクロミック装置。
- [4] エレクトロクロミック材料は、エレクトロクロミック層を形成していることを特徴とする請求項3に記載のエレクトロクロミック装置。
- [5] 請求項1に記載のビス(ターピリジン)化合物金属集積体の製造方法であって、式(1)の非対称型ビス(ターピリジン)化合物と少なくとも2種の遷移金属化合物とを、溶媒中で加熱しながら攪拌混合することによって錯形成反応させることを特徴とするビス(ターピリジン)化合物金属集積体の製造方法。
- [6] 請求項2に記載のハイブリッドポリマーの製造方法であって、式(1)の非対称型ビス(ターピリジン)化合物と少なくとも2種の遷移金属化合物とを、溶媒中で加熱しながら攪拌混合することによって錯形成反応させ、ビス(ターピリジン)化合物と遷移金属イオンとの配位結合力に基づいてビス(ターピリジン)化合物と遷移金属イオンとを交互に連結させて高分子を形成することを特徴とするハイブリッドポリマーの製造方法。

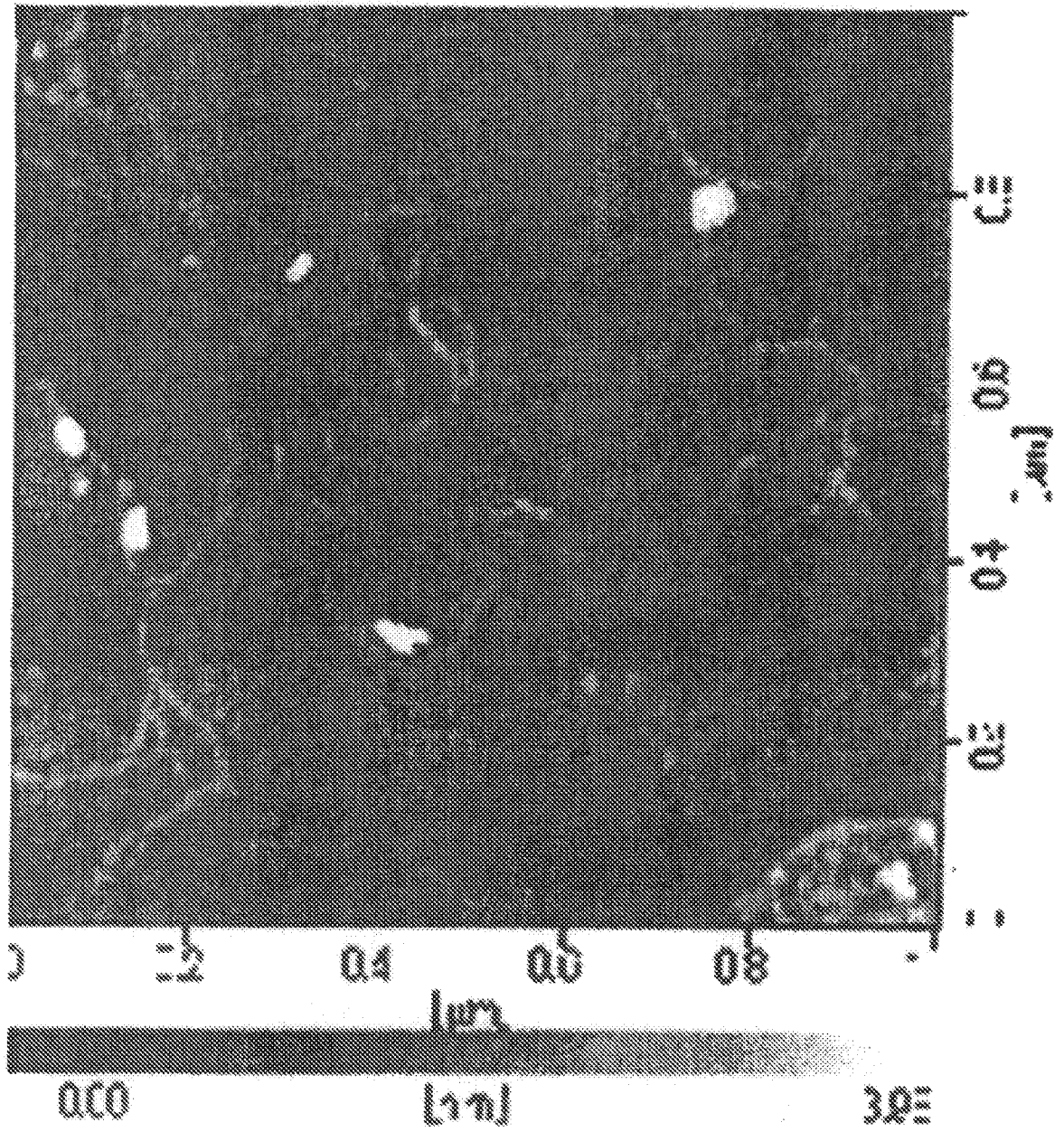
[図1]



[図2]



[図3]



**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

PCT/JP2007/074761

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
C08G79/00(2006.01) i, C09K9/02(2006.01) i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
C08G79/00, C09K9/02

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched  
 Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2008  
 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2008 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2008

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P, X	WO 2007/049371 A1 (Independent Administrative Institution National Institute for Materials Science), 03 May, 2007 (03.05.07), Claims 12 to 22; page 15, line 14 (mode 2 for carrying out the invention) to page 16, line 22; page 18, line 1 to page 35, the last line; Figs. 2 to 15 & JP 2007-112769 A & JP 2007-112957 A	1-6
A	JP 2006-016577 A (Japan Science and Technology Agency), 19 January, 2006 (19.01.06), Claims; Par. Nos. [0006] to [0012] (Family: none)	1-6

Further documents are listed in the continuation of Box C.  See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search  
20 February, 2008 (20.02.08)

Date of mailing of the international search report  
04 March, 2008 (04.03.08)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

PCT/JP2007/074761

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 10-081754 A (The Institute of Physical and Chemical Research), 31 March, 1998 (31.03.98), Claims; Par. Nos. [0011] to [0018] & JP 3552002 B2	1-6

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. C08G79/00(2006.01)i, C09K9/02(2006.01)i			
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. C08G79/00, C09K9/02			
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2008年 日本国実用新案登録公報 1996-2008年 日本国登録実用新案公報 1994-2008年			
国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)			
C. 関連すると認められる文献			
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号	
P, X	WO 2007/049371 A1 (独立行政法人物質・材料研究機構)2007.05.03, 請求の範囲 12-22, 15 頁 14 行(実施の形態 2) - 16 頁 22 行, 18 頁 1 行 - 35 頁末行, 図 2 - 図 15 & JP 2007-112769 A & JP 2007-112957 A	1-6	
A	JP 2006-016577 A (独立行政法人科学技術振興機構)2006.01.19, 特 許請求の範囲, 段落[0006] - [0012] (ファミリーなし)	1-6	
<input checked="" type="checkbox"/> C 欄の続きにも文献が列挙されている。		<input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。	
* 引用文献のカテゴリー 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願		の日の後に公表された文献 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の 1 以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」同一パテントファミリー文献	
国際調査を完了した日 20.02.2008		国際調査報告の発送日 04.03.2008	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/J P) 郵便番号 100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目 4 番 3 号		特許庁審査官 (権限のある職員) 佐々木 秀次	4 J   8930
		電話番号 03-3581-1101 内線 3457	

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 10-081754 A (理化学研究所)1998. 03. 31, 特許請求の範囲, 段落 [0011] - [0018] & JP 3552002 B2	1-6