

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2015年11月5日(05.11.2015)



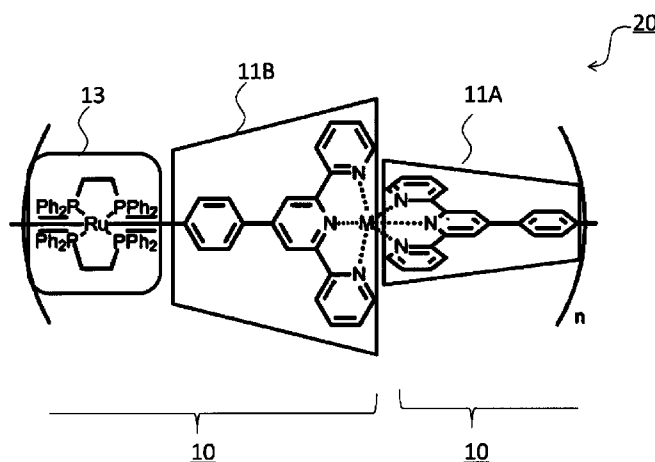
(10) 国際公開番号
WO 2015/167010 A1

- (51) 国際特許分類:
C08G 79/14 (2006.01) C08J 5/18 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2015/063084
- (22) 国際出願日: 2015年5月1日(01.05.2015)
- (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 2014-095275 2014年5月2日(02.05.2014) JP
特願 2015-012448 2015年1月26日(26.01.2015) JP
- (71) 出願人: 国立研究開発法人物質・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: 樋口 昌芳 (HIGUCHI Masayoshi); 〒3050047 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 Ibaraki (JP). 佐藤 敬 (SATO Takashi); 〒3050047 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 Ibaraki (JP).
- (74) 代理人: 志賀 正武, 外 (SHIGA Masatake et al.); 〒1006620 東京都千代田区丸の内一丁目9番2号 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, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, 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, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (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, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR),

[続葉有]

(54) Title: ORGANIC/HETEROMETALLIC HYBRID POLYMER, PROCESS FOR PRODUCING SAME, FILM OF ORGANIC/HETEROMETALLIC HYBRID POLYMER, ORGANIC/MULTIMETALLIC HYBRID POLYMER, PROCESS FOR PRODUCING SAME, AND FILM OF ORGANIC/MULTIMETALLIC HYBRID POLYMER

(54) 発明の名称: 有機/ヘテロ金属ハイブリットポリマー、その製造方法、有機/ヘテロ金属ハイブリットポリマーの膜、有機/マルチ金属ハイブリットポリマー、その製造方法、及び有機/マルチ金属ハイブリットポリマーの膜



(57) Abstract: The present invention relates to an organic/heterometallic hybrid polymer comprising multiple moieties of an organic metal complex and multiple atoms of a transition metal, characterized in that the multiple moieties of an organic metal complex have been connected in a long-chain arrangement, with the individual transition-metal atoms sandwiched therebetween, that the organic metal complex comprises two ligands each having a terpyridyl group and one bonding element having both Ru(dppe)₂ and two ethynylene groups, the ligands having been coupled so that each 1'-position nitrogen atom of the terpyridyl groups faces toward the end of the molecule of the organic metal complex, and that terpyridyl groups of at least two different moieties of the organic metal complex have coordinated to one atom of the transition metal, thereby alternately connecting the multiple moieties of the organic metal complex and the multiple atoms of the transition metal.

(57) 要約:

[続葉有]



WO 2015/167010 A1



OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

本発明は、複数の有機金属錯体と、複数の遷移金属からなる有機／ヘテロ金属ハイブリットポリマーであって、前記複数の有機金属錯体が前記複数の遷移金属の各遷移金属を挟んで長鎖状に連結されており、前記有機金属錯体は、ターピリジル基を有する 2 つの配位子が、前記ターピリジル基の 1' 位の窒素原子を前記有機金属錯体の分子の末端側に向けるようにして、 $Ru(dppe)_2$ と 2 つのエチニレン基とを有する 1 つの結合子で連結されており、前記遷移金属 1 つに対して、前記複数の有機金属錯体の少なくとも 2 つの異なる前記有機金属錯体のターピリジル基が配位結合することにより、前記複数の有機金属錯体が前記複数の遷移金属を交互に挟んで連結されていることを特徴とする有機／ヘテロ金属ハイブリットポリマー等に関する。

明 細 書

発明の名称：

有機／ヘテロ金属ハイブリットポリマー、その製造方法、有機／ヘテロ金属ハイブリットポリマーの膜、有機／マルチ金属ハイブリットポリマー、その製造方法、及び有機／マルチ金属ハイブリットポリマーの膜

技術分野

[0001] 本発明は、有機／ヘテロ金属ハイブリットポリマー、その製造方法、有機／ヘテロ金属ハイブリットポリマーの膜、有機／マルチ金属ハイブリットポリマー、その製造方法、及び有機／マルチ金属ハイブリットポリマーの膜に関する。

本願は、2014年5月2日に、日本に出願された特願2014-095275、及び2015年1月26日に、日本に出願された特願2015-012448に基づき優先権を主張し、その内容をここに援用する。

背景技術

[0002] 有機／金属ハイブリットポリマーは、金属を高分子主鎖構造に精密に並べた超分子ポリマーであり、有機配位子と金属との電子的相互作用、あるいは隣接する金属間の電子的相互作用により、電気・光機能が発現することが知られている。

[0003] 例えば、鉄(Fe)やルテニウム(Ru)等の遷移金属を含む有機／金属ハイブリットポリマーは可視領域においてエレクトロクロミック特性を示し、表示デバイス材料として検討されている(非特許文献1)。なお、エレクトロクロミック特性とは、物質に電荷を印加することによってその色が変わる特性のことをいう。

また、非対称な有機配位子を用いてユウロピウム(Eu)とFeを精密に交互に導入した有機／ヘテロ金属ハイブリットポリマーについては、Feの酸化還元によるエレクトロクロミックに対応したEuの発光スイッチングの表示デバイスとして機能することが報告されている(非特許文献2)。

また、エレクトロクロミック特性を有する有機／金属ハイブリットポリマーがいくつか合成されている（特許文献 1、2）。

[0004] このように可視光領域のエレクトロクロミック材料の研究開発は進んでいるが、紫外領域や赤外領域のエレクトロクロミック材料の研究開発はあまり進んでいない。特に、赤外領域のエレクトロクロミック材料を開発できれば、部屋の内部に入る太陽光のうち近赤外光を自在に遮蔽可能な近赤外光遮蔽エレクトロクロミック・ウインドウに応用でき、部屋の冷房効果を高め、省エネルギー化させることができる。また、光通信に使用されている近赤外光に対しては、近赤外光シャッターの光デバイスとして製品開発できる可能性もある。

[0005] そこで、本発明者は、金属間の電子的相互作用を利用した近赤外領域でのエレクトロクロミズムを目指し、 π 共役有機部位を介して異種の金属をポリマー内に近接配置させた有機／ヘテロ金属ハイブリットポリマーを新規に合成した。この有機／ヘテロ金属ハイブリットポリマーは、電圧印加によって、近赤外領域に異種の金属（亜鉛（Zn）－Ru）間の原子価間電荷移動（*inter valence charge transfer: IVCT*）吸収を発現した。電圧印加のオンオフにより、本吸収の吸光度は可逆に変化するため、光デバイス材料としての可能性を示した。

[0006] しかし、異種金属間で発現する IVCT のエネルギーは比較的大きいため、吸収波長は 900 nm から 1500 nm の近赤外領域に限定される。そのため、1500 nm より長波長の赤外領域でのエレクトロクロミズムの実現は困難である。

また、エレクトロクロミズム自体も、単純な吸収のオンオフであるため、近赤外光シャッターの光デバイスで求められる複数の吸収波長の切り替えは困難である。

更に、上記直鎖状有機／ヘテロ金属ハイブリットポリマーは、電圧印加のオンオフを繰り返すとポリマー膜が徐々に溶解する。つまり、繰り返しのエレクトロクロミック変化に対するポリマー膜の耐久性が十分でない。

先行技術文献

特許文献

[0007] 特許文献1：特開2012-188517号公報

特許文献2：特開2009-265437号公報

非特許文献

[0008] 非特許文献1：Higuchi M. Polym. J. 2009, 41, 511-520.

非特許文献2：Sato T; Higuchi M. Chem. Commun. 2013, 49, 5256-5258.

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0009] 本発明は、エレクトロクロミック特性（特に近赤外光のエレクトロクロミック特性）を有し、長鎖で安定な有機／ヘテロ金属ハイブリットポリマー、その製造方法及び有機／ヘテロ金属ハイブリットポリマーの膜を提供することを課題とする。

[0010] また、本発明は、1500nm以上の赤外領域においてエレクトロクロミズムを示し、近赤外から赤外領域内の少なくとも2波長でスイッチして光遮断できる機能を有し、繰り返しのエレクトロクロミック変化に対する膜耐久性の高い有機／マルチ金属ハイブリットポリマー、その製造方法及び有機／マルチ金属ハイブリットポリマーの膜を提供することを課題とする。

課題を解決するための手段

[0011] 本発明の1つの側面において、上記事情に鑑みて、試行錯誤することにより、本発明者らは、新規な有機／ヘテロ金属ハイブリットポリマー及びその膜を合成した。特に、異種の金属を導電性ポリマー内で近接配置させた材料は、電圧印加により、異種の金属間での原子価電荷移動（Intervalence charge transfer: IVCT）される構造へ変換可能で、光吸収スペクトルを可視光領域から近赤外光領域へ変換自在である

。また、前記有機／ヘテロ金属ハイブリットポリマーが、近赤外光遮蔽エレクトロクロミック・ウインドウや近赤外光シャッターとして利用可能であることを見出して、本発明を完成した。

[0012] 上記事情に鑑みて、試行錯誤することにより、本発明者らは、遷移金属を2個有する有機金属配位子を合成し、これを別の金属と錯形成させて、直鎖状の有機／マルチ金属ハイブリットポリマーの合成を行った。有機／マルチ金属ハイブリットポリマーとは、有機化合物と、2種以上の金属もしくは2種以上の異なる配位状態を有する金属が連結された超分子ポリマーである。また、有機／マルチ金属ハイブリットポリマーの1つの側面は、分子内に少なくとも2つの配位子と、少なくとも1つの金属を含む有機化合物が、前記有機化合物外の遷移金属と錯体を形成することにより、複数連結された超分子ポリマーである。また、有機／マルチ金属ハイブリットポリマーの別の側面では、前記有機化合物中の金属が少なくとも2つ含まれる。有機／ヘテロ金属ハイブリットポリマーとは、前記金属と、有機化合物外の遷移金属とが別種である超分子ポリマーである。

[0013] また、本発明のさらに別の側面において、本発明者らは、ガラス基板及びITO基板上に有機／マルチ金属ハイブリットポリマーを成膜した。単位構造中にZnと、2個のRuを含む有機／マルチ金属ハイブリットポリマーの膜は、印加電圧を変えることで、近赤外から赤外領域において、異種の金属（Zn－Ru）間のIVCT吸収だけでなく、同種の金属（Ru－Ru）間のIVCT吸収を示した。即ち、近赤外から赤外領域において吸収を有しない初期状態から、酸化電圧を印加することで、同種の金属（Ru－Ru）間のIVCT吸収が発現した。更に、より高い酸化電圧を印加すると、同種の金属（Ru－Ru）間のIVCT吸収が消失し、異種の金属（Zn－Ru）間のIVCT吸収が出現した。この結果、印加電圧を変えることで、近赤外から赤外領域での吸収のない状態、及び2つの異なる波長の吸収の発現を、電気化学的に可逆的にスイッチングできることを見出した。

[0014] 更に、本発明のさらに別の側面において、有機金属2個を有する有機金属配

位子と別の金属を錯形成させる際に、3方向で連結可能な分岐型有機配位子を用いてポリマーに分岐部を導入することにより、3次元ネットワーク構造の分岐状の有機／マルチ金属ハイブリットポリマーを合成した。また、これらをガラス基板及びITO基板上に成膜した。

[0015] これらの有機／マルチ金属ハイブリットポリマーの膜は、少なくとも50回の電圧印加のオンオフの繰り返しに対して、安定して可逆的なエレクトロクロミック変化を示した。また、3方向で連結可能な分岐型有機配位子の混合割合を増やすと、分岐部を有しない直鎖状の有機／マルチ金属ハイブリットポリマーの膜のIVCT吸収に比べ、吸収強度が増加し、エレクトロクロミズムにおける吸光度差（コントラスト）を高めることができた。

[0016] 以上のように、本発明者らは、新規な有機金属配位子を合成し、それを用いて、新規な有機／マルチ金属ハイブリットポリマーを合成した。有機／マルチ金属ハイブリットポリマーの膜が赤外領域のエレクトロクロミック特性を有すること、近赤外から赤外領域内の2波長でスイッチして光遮断できる機能を有すること、分岐型有機配位子を用いてポリマーに分岐部を導入すれば、電圧印加のオンオフを繰り返しても、安定して可逆的なエレクトロクロミック変化を示すことを見出して、本発明を完成した。

本発明は、例えば、以下の構成を有する。

[0017] 「1」複数の有機金属錯体と、複数の遷移金属からなる有機／ヘテロ金属ハイブリットポリマーであって、

前記複数の有機金属錯体が前記複数の遷移金属の各遷移金属を挟んで長鎖状に連結されており、

前記有機金属錯体は、ターピリジル基を有する2つの配位子が、前記ターピリジル基の1'位の窒素原子を前記有機金属錯体の分子の末端側に向けるようにして、 $Ru(dppf)_2$ と2つのエチニレン基とを有する1つの結合子で連結されており、

前記遷移金属1つに対して、前記複数の有機金属錯体の少なくとも2つの異なる前記有機金属錯体のターピリジル基が配位結合することにより、前記複

数の有機金属錯体が前記複数の遷移金属を交互に挟んで連結されていることを特徴とする有機／ヘテロ金属ハイブリットポリマー。

〔２〕前記遷移金属がRu、Fe又はZnのいずれかであることを特徴とする〔１〕に記載の有機／ヘテロ金属ハイブリットポリマー。

〔３〕分子量 M_w が 10.5×10^4 以上 29.2×10^4 以下であることを特徴とする〔１〕又は〔２〕に記載の有機／ヘテロ金属ハイブリットポリマー。

〔４〕有機溶媒中、エチニル基とターピリジル基とを持つターピリジン化合物と、 $Ru(dppe)_2$ を含む化合物とを反応させて、 $Ru(dppe)_2$ を有し、かつ末端にターピリジル基を持つ有機金属錯体を合成する工程と、有機溶媒中、前記有機金属錯体と遷移金属化合物を反応させて、有機／ヘテロ金属ハイブリットポリマーを合成する工程と、を有することを特徴とする有機／ヘテロ金属ハイブリットポリマーの合成方法。

〔５〕前記有機金属錯体に対して１．０モル当量以上の遷移金属化合物を反応させることを特徴とする〔４〕に記載の有機／ヘテロ金属ハイブリットポリマーの製造方法。

〔６〕前記遷移金属化合物が $RuCl_2$ 、 $Fe(BF_4)_2$ 、又は $Zn(NTf_2)_2$ のいずれかであることを特徴とする〔４〕又は〔５〕に記載の有機／ヘテロ金属ハイブリットポリマーの製造方法。

〔７〕前記有機金属錯体と前記遷移金属化合物との反応時間が１２時間以上であることを特徴とする〔４〕～〔６〕のいずれか１項に記載の有機／ヘテロ金属ハイブリットポリマーの製造方法。

〔８〕〔１〕～〔３〕のいずれか１項に記載の有機／ヘテロ金属ハイブリットポリマーからなることを特徴とする有機／ヘテロ金属ハイブリットポリマーの膜。

〔９〕膜厚が１００nm以上１mm以下であることを特徴とする〔８〕に記載の有機／ヘテロ金属ハイブリットポリマーの膜。

〔１０〕前記有機／ヘテロ金属ハイブリットポリマーに含まれる遷移金属が

Fe又はZnのいずれかの遷移金属であることを特徴とする[8]又は[9]に記載の有機／ヘテロ金属ハイブリットポリマーの膜。

[11] 複数の有機金属配位子と、複数の遷移金属とを含む有機／マルチ金属ハイブリットポリマーであって、
前記複数の有機金属配位子が前記複数の遷移金属の各遷移金属を挟んで直鎖状に連結された直鎖部を有し、

前記有機金属配位子は1つの結合子に対し2つの配位子が連結されてなり、
前記結合子はベンゼン環を中心にしてベンゼン環に結合した2つのエチニレン基を介して2つのRu(dppe)₂が連結され、前記2つのRu(dppe)₂に他の2つのエチニレン基を介して2つのフェニル基が連結されてなり、
前記配位子はターピリジル基であり、前記結合子の前記2つのフェニル基にそれぞれ連結されてなり、
前記遷移金属1つに対して、前記複数の有機金属配位子の少なくとも2つの異なる前記有機金属配位子の前記ターピリジル基が配位結合することにより、前記複数の有機金属配位子が、前記複数の遷移金属を交互に挟んで連結されていることを特徴とする有機／マルチ金属ハイブリットポリマー。

[12] 前記遷移金属がFe、Zn、Co又はRuであることを特徴とする[11]に記載の有機／マルチ金属ハイブリットポリマー。

[13] 直鎖状であることを特徴とする[11]又は[12]に記載の有機／マルチ金属ハイブリットポリマー。

[14] 分岐状であることを特徴とする[11]又は[12]に記載の有機／マルチ金属ハイブリットポリマー。

[15] 1, 3, 5-Tris[4-(2, 2'-bipyridin-4'-yl)phenyl]benzeneからなる分岐部を有することを特徴とする[14]に記載の有機／マルチ金属ハイブリットポリマー。

[16] 前記分岐部の含有量が、有機／マルチ金属ハイブリットポリマーを構成する直鎖部及び分岐部の合計モル数に対し、10mol部以上30mol部以下であることを特徴とする[14]又は[15]に記載の有機／マルチ金属ハイブリットポリマー。

[17] 有機溶媒中、1モル当量のジエチルベンゼンと2モル当量のRu(dppe)₂Cl(OTf)を反応させて、2つのRu(dppe)₂を含む二核有機金属部位を合成する工程と、
有機溶媒中、エチル基及びターピリジル基を持つ2モル当量のターピリジン化合物と1モル当量の二核有機金属部位を反応させて、末端にターピリジル基を有し、2つのRu(dppe)₂を有する有機金属配位子を合成する工程と、

有機溶媒中、前記有機金属配位子と遷移金属化合物を反応させて、直鎖状の有機／マルチ金属ハイブリットポリマーを合成する工程と、を有することを特徴とする有機／マルチ金属ハイブリットポリマーの合成方法。

[18] 前記直鎖状の有機／マルチ金属ハイブリットポリマーと、分岐子を中心に3方向以上に分岐され、分岐した分子の末端に配位子を有する分岐化合物と、遷移金属化合物とを反応させて、分岐状の有機／マルチ金属ハイブリットポリマーを合成することを特徴とする[17]に記載の有機／マルチ金属ハイブリットポリマーの合成方法。

[19] 前記分岐化合物が1, 3, 5-Tris[4-(2, 2'-bipyridin-4'-yl)phenyl]benzeneであることを特徴とする[18]に記載の有機／マルチ金属ハイブリットポリマーの合成方法。

[20] 前記分岐化合物の混合量が直鎖状の有機／マルチ金属ハイブリットポリマーを構成する直鎖部の合計100mol部に対して10mol部以上30mol部以下であることを特徴とする[18]又は[19]に記載の有機／マルチ金属ハイブリットポリマーの合成方法。

[21] 前記有機金属配位子に対して1.0モル当量以上の遷移金属化合物

を反応させることを特徴とする〔17〕に記載の有機／マルチ金属ハイブリットポリマーの合成方法。

〔22〕前記遷移金属化合物が $\text{Fe}(\text{BF}_4)_2$ 又は $\text{Zn}(\text{NTf}_2)_2$ であることを特徴とする〔17〕～〔21〕のいずれか1項に記載の有機／マルチ金属ハイブリットポリマーの合成方法。

〔23〕前記有機金属配位子と前記遷移金属化合物との反応時間が6時間以上であることを特徴とする〔17〕～〔22〕のいずれか1項に記載の有機／マルチ金属ハイブリットポリマーの合成方法。

〔24〕〔11〕～〔16〕のいずれか1項に記載の有機／マルチ金属ハイブリットポリマーからなることを特徴とする有機／マルチ金属ハイブリットポリマーの膜。

〔25〕膜厚が100nm以上1mm以下であることを特徴とする〔24〕に記載の有機／マルチ金属ハイブリットポリマーの膜。

[0018] また、本発明は以下の側面を有する。

(1) 複数の有機金属錯体が遷移金属を挟んで長鎖状に連結されたポリマーであって、前記有機金属錯体は、ターピリジン基を有する2つの配位子が、前記ターピリジン基を外側に向けるようにして、 $\text{Ru}[\text{PPh}_2]_4$ とアセチレンを有する結合子で連結されており、異なる有機金属錯体のターピリジン基が一の遷移金属と配位結合して連結されていることを特徴とする有機／ヘテロ金属ハイブリットポリマー。

(2) 前記遷移金属がRu、Fe又はZnのいずれかであることを特徴とする(1)に記載の有機／ヘテロ金属ハイブリットポリマー。

(3) 分子量 M_w が 10.5×10^4 以上 29.2×10^4 以下であることを特徴とする(1)又は(2)に記載の有機／ヘテロ金属ハイブリットポリマー。

[0019] (4) 有機溶媒中、エチニル基を持つターピリジンとRu錯体を混合・攪拌して、末端ターピリジン基を持つ有機金属錯体を合成する工程と、有機溶媒中、前記有機金属錯体と遷移金属化合物を混合・攪拌して、有機／ヘテロ

金属ハイブリットポリマーを合成する工程と、を有することを特徴とする有機／ヘテロ金属ハイブリットポリマーの製造方法。

(5) 前記有機金属錯体に対して1.0当量以上の遷移金属化合物を混合・攪拌することを特徴とする(4)に記載の有機／ヘテロ金属ハイブリットポリマーの製造方法。

(6) 前記遷移金属化合物が RuCl_2 、 $\text{Fe}(\text{BF}_4)_2$ 、 $\text{Zn}(\text{NTf}_2)_2$ のいずれかであることを特徴とする(4)又は(5)に記載の有機／ヘテロ金属ハイブリットポリマーの製造方法。

(7) 有機金属錯体と遷移金属化合物の混合・攪拌時間が12時間以上であることを特徴とする(4)～(6)のいずれか一項に記載の有機／ヘテロ金属ハイブリットポリマーの製造方法。

[0020] (8) (1)～(3)のいずれか一項に記載の有機／ヘテロ金属ハイブリットポリマーからなることを特徴とする有機／ヘテロ金属ハイブリットポリマー膜。

(9) 膜厚が100nm以上1mm以下であることを特徴とする(8)に記載の有機／ヘテロ金属ハイブリットポリマー膜。

(10) 前記有機／ヘテロ金属ハイブリットポリマーに含まれる遷移金属がFe又はZnであることを特徴とする(8)又は(9)に記載の有機／ヘテロ金属ハイブリットポリマー膜。

[0021] (11) 有機金属配位子が遷移金属を挟んで直鎖状に連結された直鎖部を有し、前記有機金属配位子は、結合子と配位子が連結されてなり、前記結合子は、ベンゼン環を中心にして、アセチレンを介して2つの $\text{Ru}[1,2\text{-bis}(\text{diphenylphosphino})\text{ethane}]_2$ (以降、 $\text{Ru}(\text{dpppe})_2$ と略す。)が連結され、各 $\text{Ru}(\text{dpppe})_2$ にそれぞれアセチレンでフェニル基が連結されてなり、前記配位子はターピリジン基であり、前記結合子のフェニル基に連結されてなり、前記ターピリジン基が遷移金属と配位結合して連結されていることを特徴とする有機／マルチ金属ハイブリットポリマー。

[0022] (12) 前記遷移金属がFe、Zn、Co又はRuであることを特徴とする(11)に記載の有機／マルチ金属ハイブリットポリマー。

(13) 直鎖状であることを特徴とする(11)又は(12)に記載の有機／マルチ金属ハイブリットポリマー。

(14) 分岐状であることを特徴とする(11)又は(12)に記載の有機／マルチ金属ハイブリットポリマー。

[0023] (15) 1, 3, 5-Tris[4-(2, 2':6', 2''-terpyridin-4'-yl)phenyl]benzeneからなる分岐部を有することを特徴とする(14)に記載の有機／マルチ金属ハイブリットポリマー。

(16) 前記分岐部の含有量が10mol部以上30mol部以下であることを特徴とする(14)又は(15)に記載の有機／マルチ金属ハイブリットポリマー。

[0024] (17) 有機溶媒中、1当量のジエチルベンゼンと2当量のRu(dppe)₂Cl(OTf)を混合・攪拌して、2つのRu(dppe)₂を含む二核有機金属部位を合成する工程と、有機溶媒中、2当量のエチル基を持つターピリジンと1当量の二核有機金属部位を混合・攪拌して、末端にターピリジン基を有し、2つのRu(dppe)₂を有する有機金属配位子を合成する工程と、有機溶媒中、前記有機金属配位子と遷移金属化合物を混合・攪拌して、直鎖状の有機／マルチ金属ハイブリットポリマーを合成する工程と、を有することを特徴とする有機／マルチ金属ハイブリットポリマーの合成方法。

[0025] (18) 前記直鎖状の有機／マルチ金属ハイブリットポリマーを合成後、3方向以上に分岐され、分岐末端に配位子を有する分岐化合物と、遷移金属化合物とともに混合・攪拌して、分岐状の有機／マルチ金属ハイブリットポリマーを合成することを特徴とする(17)に記載の有機／マルチ金属ハイブリットポリマーの合成方法。

(19) 前記分岐化合物が1, 3, 5-Tris[4-(2, 2':6', 2''-terpyridin-4'-yl)phenyl]benzeneからなる分岐部を有することを特徴とする(18)に記載の有機／マルチ金属ハイブリットポリマーの合成方法。

, 2'-terpyridin-4'-yl] phenyl] benzeneであることを特徴とする(18)に記載の有機／マルチ金属ハイブリットポリマーの合成方法。

(20) 前記分岐化合物の混合量が直鎖状の有機／マルチ金属ハイブリットポリマーに対して10mol部以上30mol部以下であることを特徴とする(18)又は(19)に記載の有機／マルチ金属ハイブリットポリマーの合成方法。

[0026] (21) 前記有機金属配位子に対して1.0当量以上の遷移金属化合物を混合・攪拌することを特徴とする(17)に記載の有機／マルチ金属ハイブリットポリマーの合成方法。

(22) 前記遷移金属化合物が $\text{Fe}(\text{BF}_4)_2$ 又は $\text{Zn}(\text{NTf}_2)_2$ であることを特徴とする(17)～(21)のいずれか一項に記載の有機／マルチ金属ハイブリットポリマーの合成方法。

(23) 有機金属配位子と遷移金属化合物の混合・攪拌時間が6時間以上であることを特徴とする(17)～(22)のいずれか一項に記載の有機／マルチ金属ハイブリットポリマーの合成方法。

[0027] (24) (11)～(16)のいずれか一項に記載の有機／マルチ金属ハイブリットポリマーからなることを特徴とする有機／マルチ金属ハイブリットポリマー膜。

[0028] (25) 膜厚が100nm以上1mm以下であることを特徴とする(24)に記載の有機／マルチ金属ハイブリットポリマー膜。

発明の効果

[0029] 本発明の有機／ヘテロ金属ハイブリットポリマーは、複数の有機金属錯体と、複数の遷移金属とからなる。本発明の有機／ヘテロ金属ハイブリットポリマーでは、複数の有機金属錯体が複数の遷移金属の各遷移金属を挟んで長鎖状に連結されている。前記有機金属錯体は、ターピリジル基を有する2つの配位子が、前記ターピリジル基の1'位の窒素原子を有機金属錯体の分子の末端側に向けるようにして、と $\text{Ru}(\text{dppf})_2$ と2つのエチニレン基とを

有する1つの結合子で連結されてなる。遷移金属1つに対して、複数の有機金属錯体の少なくとも2つの異なる有機金属錯体のターピリジル基が配位結合することにより、複数の有機金属錯体が複数の遷移金属をそれぞれ交互に挟んで連結されている。そのため、有機金属錯体と遷移金属を交互に連結し、エレクトロクロミック反応をさせることが可能な、長鎖の超分子高分子とすることができる。

[0030] 本発明の有機／ヘテロ金属ハイブリットポリマーの製造方法は、有機溶媒中、エチニル基、及びターピリジル基を持つターピリジン化合物と $Ru(dpppe)_2$ を含む化合物とを反応させて、末端にターピリジル基を持つ有機金属錯体を合成する工程と、有機溶媒中、前記有機金属錯体と遷移金属化合物とを反応させて、有機／ヘテロ金属ハイブリットポリマーを合成する工程と、を有する構成である。そのため、有機金属錯体と遷移金属を交互に連結し、エレクトロクロミック反応をさせることが可能な、長鎖の超分子高分子と収率高く合成することができる。

[0031] 本発明の有機／ヘテロ金属ハイブリットポリマーの膜は、先に記載の有機／ヘテロ金属ハイブリットポリマーからなる構成である。そのため、エレクトロクロミック反応をさせることが可能な膜とすることができ、光デバイスに応用できる。特に、前記有機／ヘテロ金属ハイブリットポリマーに含まれる遷移金属が Fe 又は Zn である構成とすれば、近赤外光のエレクトロクロミック反応をさせることが可能な膜とすることができ、光デバイスに応用できる。

[0032] 本発明の有機／マルチ金属ハイブリットポリマーは、複数の有機金属配位子と、複数の遷移金属とを含む。本発明の有機／マルチ金属ハイブリットポリマーは、複数の有機金属配位子が複数の遷移金属の各遷移金属を挟んで直鎖状に連結された直鎖部を有し、前記有機金属配位子は、1つの結合子と2つの配位子が連結されてなる。前記結合子は、ベンゼン環を中心にして、ベンゼン環に結合した2つのエチニレン基を介して2つの $Ru[1,2-bis(diphenylphosphino)ethane]_2$ (本明細書では、

$Ru(dppe)_2$ と略す場合がある。)が連結され、前記2つの $Ru(dppe)_2$ に他のエチニレン基を介して2つのフェニル基が連結されてなる。前記配位子はターピリジル基であり、前記結合子のフェニル基にそれぞれ連結されている。前記遷移金属1つに対して、複数の有機金属配位子の少なくとも2つの異なる有機金属配位子の前記ターピリジル基が配位結合することにより、複数の有機金属配位子が複数の遷移金属を交互に挟んで連結されている構成である。そのため、赤外光のエレクトロクロミック特性を有し、繰り返し安定性を高くすることができる。

[0033] 本発明の有機／マルチ金属ハイブリットポリマーの合成方法は、有機溶媒中、1当量のジエチニルベンゼンと2当量の $Ru(dppe)_2Cl(OTf)$ を反応させて、2つの $Ru(dppe)_2$ を含む二核有機金属部位を合成する工程と、有機溶媒中、エチニル基、及びターピリジル基を持つ2当量のターピリジン化合物と1当量の二核有機金属部位を反応させて、末端にターピリジル基を有し、2つの $Ru(dppe)_2$ を有する有機金属配位子を合成する工程と、有機溶媒中、前記有機金属配位子と遷移金属化合物を反応させて、直鎖状の有機／マルチ金属ハイブリットポリマーを合成する工程と、を有する構成である。そのため、赤外光のエレクトロクロミック特性を有し、繰り返し安定性の高い有機／マルチ金属ハイブリットポリマーを収率高く合成することができる。

[0034] 本発明の有機／マルチ金属ハイブリットポリマーの膜は、先に記載の有機／マルチ金属ハイブリットポリマーからなる構成なので、赤外光のエレクトロクロミック特性を有し、繰り返し安定性の高い膜を形成できる。これにより、近赤外から赤外領域内の2波長でスイッチして光遮断可能な光デバイスに応用できる。

図面の簡単な説明

[0035] [図1]本発明の実施形態である有機／ヘテロ金属ハイブリットポリマーの一例を示す図である。

[図2]有機金属錯体の一例を示す図である。

[図3]本発明の実施形態である有機／ヘテロ金属ハイブリットポリマーの酸化還元反応の一例を示す図である。

[図4]有機／ヘテロ金属ハイブリットポリマー合成工程の化学反応式である。

[図5]紫外可視吸収スペクトルにおける滴定試験結果を示すグラフである。

[図6]605nmの光吸収変化と添加量の関係を示すグラフである。

[図7]クロロホルム中のRu(II)-M(有機金属錯体10)の¹H-NMR測定結果と、ジメチルスルホキシド中のpolyRuZnの¹H-NMR測定結果を比較した図である。

[図8]SEC-RALLS-Viscometryの測定結果を示すグラフである。

[図9A]CV測定による、溶液状態の電気化学測定結果を示すグラフである。

[図9B]DPV測定による、溶液状態の電気化学測定結果を示すグラフである。

[図10A]polyRuRuの溶液状態の紫外／可視／近赤外吸収スペクトルの印加電圧依存性を示すグラフである。

[図10B]polyRuFeの溶液状態の紫外／可視／近赤外吸収スペクトルの印加電圧依存性を示すグラフである。

[図10C]polyRuZnの溶液状態の紫外／可視／近赤外吸収スペクトルの印加電圧依存性を示すグラフである。

[図11]作用電極の一例を示す斜視図である。

[図12A]polyRuZn膜のCV測定結果のスキャン速度依存性を示すグラフであって、測定データを示すグラフである。

[図12B]polyRuZn膜のCV測定結果のスキャン速度依存性を示すグラフであって、スキャン速度と電流値の関係を示すグラフである。

[図13]polyRuZnのフィルム状態での電気分光測定結果を示すグラフであり、電圧の印加の前後の吸光度(Abs)の変化を示すものである。

[図14]フィルム状態のpolyRuZnの電圧印加なし(0V)時と、0.5V印加時の外観を示す写真である。

[図15A]フィルム状態の polyRuZn の電圧オンオフに伴う物性値の変化を示すグラフであって、電圧オンオフに伴う電流値の変化である。

[図15B]フィルム状態の polyRuZn の電圧オンオフに伴う物性値の変化を示すグラフであって、 1147 nm の波長の光透過率の変化である。

[図16]フィルム状態の polyRuZn の 0 V と 0.5 V の間で電圧を変化させる間隔を 20 秒 として、電圧オンオフに伴う 1147 nm の波長の光透過率の変化を示すグラフである。

[図17]有機／ヘテロ金属ハイブリットポリマー (polyRuZn) 膜に対して、 3000 s の間に、 600 回、電圧を $0\text{ V} - 0.5\text{ V}$ で変化させた時の透過率の変化を示すグラフである。

[図18A]本発明の実施形態である有機／マルチ金属ハイブリットポリマーの膜の一例を示す図である。

[図18B]本発明の有機／マルチ金属ハイブリットポリマーの膜の一例を示す図である。

[図19]図18AのB部拡大図の一例を示す図である。

[図20]図19のC部を構成する直鎖状の有機／マルチ金属ハイブリットポリマーの構造式の一例を示す図である。

[図21]本発明の実施形態である直鎖状の有機／マルチ金属ハイブリットポリマー5'の一例を示す化学式である。

[図22]二核有機金属部位を合成するための化学反応式の例である。

[図23]有機金属配位子を合成するための化学反応式の例である。

[図24]直鎖状の有機／マルチ金属ハイブリットポリマーを合成するための化学反応式の例である。

[図25]図18AのB部拡大図の別の一例を示す図である。

[図26]図25のD部を構成する分岐状の有機／マルチ金属ハイブリットポリマーの構造式の一例を示す図である。

[図27]本発明の実施形態である分岐状の有機／マルチ金属ハイブリットポリマー6'の一例を示す化学式である。

[図28]分岐状の有機／マルチ金属ハイブリットポリマー合成工程の化学反応式である。

[図29] $\text{poly}(\text{Ru}_2\text{Zn})_{100}$ 、 $\text{poly}(\text{Ru}_2\text{Zn})_{90}$ 、 $\text{poly}(\text{Ru}_2\text{Zn})_{80}$ 及び $\text{poly}(\text{Ru}_2\text{Zn})_{70}$ のTGA測定結果を示すグラフである。

[図30A] $\text{poly}(\text{Ru}_2\text{Zn})_{100}$ 膜のAFM像である。

[図30B] $\text{poly}(\text{Ru}_2\text{Zn})_{90}$ 膜のAFM像である。

[図30C] $\text{poly}(\text{Ru}_2\text{Zn})_{80}$ 膜のAFM像である。

[図30D] $\text{poly}(\text{Ru}_2\text{Zn})_{70}$ 膜のAFM像である

[図31] $\text{poly}(\text{Ru}_2\text{Zn})_{70}$ 膜の電気化学測定結果を示すCVスペクトルである。

[図32] $\text{poly}(\text{Ru}_2\text{Zn})_{70}$ 膜のスキャン速度依存性を示すCVスペクトルである。

[図33]スキャン速度と電流値の関係を示すグラフである。

[図34] $\text{poly}(\text{Ru}_2\text{Zn})_{100}$ 膜の電気分光測定結果を示すグラフであり、電圧の印加の前後の紫外／可視／近赤外吸収スペクトルの変化を示すものである。

[図35] $\text{poly}(\text{Ru}_2\text{Zn})_{90}$ 膜の電気分光測定結果を示すグラフであり、電圧の印加の前後の紫外／可視／近赤外吸収スペクトルの変化を示すものである。

[図36] $\text{poly}(\text{Ru}_2\text{Zn})_{70}$ 膜の電気分光測定結果を示すグラフであり、電圧の印加の前後の紫外／可視／近赤外吸収スペクトルの変化を示すものである。

[図37] $\text{poly}(\text{Ru}_2\text{Zn})_{70}$ 膜の、電圧オンオフに伴う1844nmの光透過率変化の印加間隔依存性を示すグラフである。

[図38] $\text{poly}(\text{Ru}_2\text{Zn})_{70}$ 膜の、電圧オンオフに伴う1844nmの光透過率変化の繰り返し特性を示すグラフである。

[図39] $\text{poly}(\text{Ru}_2\text{Zn})_{70}$ 膜の、電圧オンオフに伴う1174nmの光

透過率変化の印加間隔依存性を示すグラフである。

[図40] $\text{poly}(\text{Ru}_2\text{Zn})_{70}$ 膜の、電圧オンオフに伴う 1174 nm の光透過率変化の繰り返し特性を示すグラフである。

[図41] $\text{poly}(\text{Ru}_2\text{Zn})_{70}$ 膜の、 1844 nm の光吸収の変化の電圧オンオフに伴う電流値の変化を示すグラフである。

[図42] $\text{poly}(\text{Ru}_2\text{Zn})_{70}$ 膜の、 1174 nm の光吸収の変化の電圧オンオフに伴う電流値の変化を示すグラフである。

[図43A] -0.20 V から 0.05 V までの段階的に印加電圧を変化させたとき、有機／マルチ金属ハイブリットポリマー ($\text{poly}(\text{Ru}_2\text{Zn})_{70}$) 膜の紫外可視吸収スペクトルの印加電圧依存性を示すグラフである。

[図43B] 0.10 V から 0.40 V までの段階的に印加電圧を変化させたとき、有機／マルチ金属ハイブリットポリマー ($\text{poly}(\text{Ru}_2\text{Zn})_{70}$) 膜の紫外可視吸収スペクトルの印加電圧依存性を示すグラフである。

[図44A] 0.05 V から -0.20 V までの段階的に印加電圧を変化させたとき、有機／マルチ金属ハイブリットポリマー ($\text{poly}(\text{Ru}_2\text{Zn})_{70}$) 膜の紫外可視吸収スペクトルの印加電圧依存性を示すグラフである。

[図44B] 0.40 V から 0.10 V までの段階的に印加電圧を変化させたとき、有機／マルチ金属ハイブリットポリマー ($\text{poly}(\text{Ru}_2\text{Zn})_{70}$) 膜の紫外可視吸収スペクトルの印加電圧依存性を示すグラフである。

発明を実施するための形態

[0036] (有機／ヘテロ金属ハイブリットポリマー)

まず、本発明の第一の実施形態である有機／ヘテロ金属ハイブリットポリマーについて説明する。

図1は、本発明の第一の実施形態である有機／ヘテロ金属ハイブリットポリマーの構造式の一例を示す図である。図1中、 n は2以上の整数である。

図1に示すように、本発明の第一の実施形態である有機／ヘテロ金属ハイブリットポリマー20は、複数の有機金属錯体10が遷移金属Mを挟んで長鎖状に連結された超分子ポリマーである。遷移金属M1つに対して複数の有機

金属錯体 10 の少なくとも 2 つの異なる有機金属錯体中のターピリジル基が配位結合することにより、複数の有機金属錯体が遷移金属 M を介して連結されている。図 1 に示すように、有機／ヘテロ金属ハイブリットポリマー 20 は、有機金属錯体 10 と、遷移金属 M とを含む単位構造（かっこで囲まれた構造）を有する。

[0037] 遷移金属 M は、Ru、Fe 又は Zn のいずれかである。これにより、有機金属錯体 10 を効率よく連結して、長鎖の有機／ヘテロ金属ハイブリットポリマー 20 を形成できる。

有機／ヘテロ金属ハイブリットポリマー 20 の分子量 M_w としては、 10.5×10^4 以上 29.2×10^4 以下が好ましい。これにより、安定な膜を形成できる。ここで超分子高分子の分子量とは、ポリマー鎖 1 本あたりの平均分子量を意味する。分子量は SEC-RALLS-Viscometry 法で測定することができる。

[0038] 図 2 は、有機金属錯体の一例を示す図である。

図 2 に示すように、有機金属錯体 10 は、ターピリジル基を有する 2 つの配位子 11 A、11 B が、前記ターピリジル基の 1' 位の窒素原子を有機金属錯体の分子の末端側に向けるようにして、 $Ru(dppe)_2$ とエチニレン基とを有する 1 つの結合子 13 で連結されている。図 2 中、配位子は、4-(2,2':6',2''-terpyridin-4'-yl)phenyl 基である。ここでは、配位子 11 A、11 B 中のフェニル基と、結合子 13 中のエチニレン基が連結されている。

[0039] 図 3 は、本発明の実施形態である有機／ヘテロ金属ハイブリットポリマーの酸化還元反応の一例を示す図である。

本発明の実施形態である有機／ヘテロ金属ハイブリットポリマー 20 を酸化することにより、 $Ru(II)$ が $Ru(III)$ に酸化され、電解質中のアニオンが近接した酸化型有機／ヘテロ金属ハイブリットポリマー 20_{ox} となる。

[0040] 遷移金属 M として、Ru と異種の遷移金属である Fe 又は Zn を選択する

ことにより、Ru(III)とFe(II)又はRu(III)とZn(II)との間で、原子価間電荷移動(Intervalence charge transfer: IVCT)により、近赤外光を吸収させることができる。

[0041] (有機／ヘテロ金属ハイブリットポリマーの製造方法)

次に、本発明の実施形態である有機／ヘテロ金属ハイブリットポリマーの製造方法の一例について説明する。

本発明の実施形態である有機／ヘテロ金属ハイブリットポリマーの製造方法は、有機金属錯体合成工程S1と、有機／ヘテロ金属ハイブリットポリマー合成工程S2と、を有する。

[0042] (有機金属錯体合成工程S1)

この工程では、有機溶媒中、エチニル基、及びターピリジル基を持つターピリジン化合物とRu(dppe)₂を含む化合物とを反応させて、Ru(dppe)₂と、末端にターピリジル基とを持つ有機金属錯体を合成する。反応させる方法としては、攪拌・混合が挙げられる。

Ru(dppe)₂を含む化合物としては、Ru(dppe)₂Cl(OTf)が挙げられる。

有機溶媒としては、塩化メチレンが挙げられる。

添加剤としては、ヘキサフルオロリン酸ナトリウム及びトリエチルアミンが挙げられる。

反応温度としては、10～40℃が好ましい。

反応時間としては2～36時間が好ましい。

反応終了後の後処理としては、カラムクロマトグラフィーを行うことが好ましい。

ここでターピリジン化合物の例としては、4'-((4-ethynylphenyl)-2,2':6',2''-terpyridine)が挙げられる。

[0043] (有機／ヘテロ金属ハイブリットポリマー合成工程S2)

この工程では、有機溶媒中、有機金属錯体と遷移金属化合物とを反応させて、有機／ヘテロ金属ハイブリットポリマーを合成する。

有機溶媒としては、エチレングリコール、エタノール、メタノール、クロロホルム、NMP、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシドが挙げられる。

反応温度としては、60～140℃が好ましい。

反応終了後の後処理としては、ろ過と洗浄を行うことが好ましい。

図4は、有機／ヘテロ金属ハイブリットポリマー合成工程の化学反応式である。配位子中のターピリジル基が遷移金属Mと錯体を形成することにより、複数の有機金属錯体を遷移金属Mを介して直鎖状に連結させる。

[0044] 前記有機金属錯体に対して1.0モル当量以上1.1モル当量以下の遷移金属化合物を反応させることが好ましい。これにより、有機／ヘテロ金属ハイブリットポリマーを収率高く合成できる。

[0045] 前記遷移金属化合物が $RuCl_2$ 、 $Fe(BF_4)_2$ 、又は $Zn(NTf_2)_2$ のいずれかであることが好ましい。これにより、対応する遷移金属を有するポリマーを合成できる。

$Zn(NTf_2)_2$ は、亜鉛ジ[ビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミド]、(Zinc di[(trifluoromethylsulfonyl)imide])である。

[0046] 有機金属錯体と遷移金属化合物の反応時間は12時間以上36時間以下が好ましい。これにより、有機／ヘテロ金属ハイブリットポリマーの収率を90%以上に高めて合成できる。

[0047] (有機／ヘテロ金属ハイブリットポリマーの膜)

次に、本発明の実施形態である有機／ヘテロ金属ハイブリットポリマーの膜について説明する。

本発明の実施形態である有機／ヘテロ金属ハイブリットポリマーの膜は、本発明の実施形態である有機／ヘテロ金属ハイブリットポリマーからなる。これにより、エレクトロクロミック反応をさせることが可能な膜とすることが

でき、光デバイスに応用できる。

膜厚は100nm以上1mm以下であることが好ましい。より好ましくは100nm以上400nm以下である。膜厚は100nm以上とすることにより、膜を安定して保持できる。また、膜厚1mm以下とすることにより、電極に接続して用いたときに、電圧操作に対するエレクトロクロミック反応の応答速度を速めることができる。なお、膜厚は断面を走査型電子顕微鏡で観察することで測定することができる。

有機／ヘテロ金属ハイブリットポリマーに含まれる遷移金属がFe又はZnであることが好ましい。これにより、近赤外光のエレクトロクロミック反応をさせることができる。

有機／ヘテロ金属ハイブリットポリマーの膜には、任意成分として対アニオンが含まれていてもよい。対アニオンとしては、塩化物イオン、テトラフルオロホウ酸アニオン、ヘキサフルオロリン酸アニオン、ビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミドアニオン、過塩素酸イオン、酢酸イオンが挙げられる。

[0048] 有機／ヘテロ金属ハイブリットポリマーの膜は、有機／ヘテロ金属ハイブリットポリマーを有機溶媒に溶解させ、透明電極基板上に塗布し、乾燥させて製造することができる。

有機溶媒としては、メタノール、アセトニトリル、ジメチルスルホキシド、ジメチルホルムアミドが挙げられる。

[0049] 本発明の実施形態である有機／ヘテロ金属ハイブリットポリマーは、複数の有機金属錯体が遷移金属を挟んで長鎖状に連結されたポリマーである。前記有機金属錯体は、ターピリジル基を有する2つの配位子が、前記ターピリジル基の1'位の窒素原子を有機金属錯体の分子の末端側に向けるようにして、 $Ru(dppf)_2$ と2つのエチニレン基とを有する1つの結合子で連結されてなる。また、記遷移金属1つに対して、複数の有機金属錯体の少なくとも2つの異なる前記有機金属錯体のターピリジル基が配位結合することにより、複数の有機金属錯体が複数の遷移金属を交互に挟んで連結されている。

そのため、有機金属錯体と遷移金属を交互に連結し、エレクトロクロミック反応をさせることが可能な、長鎖の超分子高分子とすることができる。

[0050] 本発明の実施形態である有機／ヘテロ金属ハイブリットポリマーは、前記遷移金属がRu、Fe又はZnのいずれかである構成であってもよい。これにより、有機金属錯体と遷移金属を交互に連結し、エレクトロクロミック反応をさせることが可能な、長鎖の超分子高分子とすることができる。

[0051] 本発明の実施形態である有機／ヘテロ金属ハイブリットポリマーは、分子量 M_w が 10.5×10^4 以上 29.2×10^4 以下である構成であってもよい。これにより、エレクトロクロミック反応をさせることが可能な安定な膜を形成することができる。

[0052] 本発明の実施形態である有機／ヘテロ金属ハイブリットポリマーの製造方法は、有機溶媒中、エチニル基とターピリジル基とを持つターピリジン化合物と $Ru(dppe)_2$ を含む化合物とを反応させて、末端にターピリジル基を持つ有機金属錯体を合成する工程と、有機溶媒中、前記有機金属錯体と遷移金属化合物とを反応させて、有機／ヘテロ金属ハイブリットポリマーを合成する工程と、を有する構成である。そのため、有機金属錯体と遷移金属を交互に連結し、エレクトロクロミック反応をさせることが可能な、長鎖の超分子高分子と収率高く合成することができる。

[0053] 本発明の実施形態である有機／ヘテロ金属ハイブリットポリマーの製造方法は、前記有機金属錯体に対して1.0当量以上の遷移金属化合物を反応させる構成であってもよい。これにより、有機金属錯体と遷移金属を交互に連結し、エレクトロクロミック反応をさせることが可能な、長鎖の超分子高分子と収率高く合成することができる。

[0054] 本発明の実施形態である有機／ヘテロ金属ハイブリットポリマーの製造方法は、前記遷移金属化合物が $RuCl_2$ 、 $Fe(BF_4)_2$ 、 $Zn(NTf_2)_2$ のいずれかである構成であってもよい。これにより、有機金属錯体と遷移金属を交互に連結し、エレクトロクロミック反応をさせることが可能な、長鎖の超分子高分子を収率高く合成することができる。

[0055] 本発明の実施形態である有機／ヘテロ金属ハイブリットポリマーの製造方法は、有機金属錯体と遷移金属化合物の反応時間が12時間以上である構成であってもよい。これにより、有機金属錯体と遷移金属を交互に連結し、エレクトロクロミック反応をさせることが可能な、長鎖の超分子高分子を収率高く合成することができる。

[0056] 本発明の実施形態である有機／ヘテロ金属ハイブリットポリマーの膜は、先に記載の有機／ヘテロ金属ハイブリットポリマーからなる構成である。そのため、エレクトロクロミック反応をさせることが可能な膜とすることができ、光デバイスに応用できる。

本発明の実施形態である有機／ヘテロ金属ハイブリットポリマーの膜は、膜厚が100nm以上1mm以下である構成であってもよい。これにより、膜を安定保持でき、エレクトロクロミック反応の応答速度を速めることができる。

[0057] 本発明の実施形態である有機／ヘテロ金属ハイブリットポリマーの膜は、前記有機／ヘテロ金属ハイブリットポリマーに含まれる遷移金属がFe又はZnの遷移金属である構成であってもよい。これにより、近赤外光のエレクトロクロミック反応をさせることが可能な膜とすることができ、光デバイスに応用できる。

[0058] (直鎖状の有機／マルチ金属ハイブリットポリマーの膜)

まず、本発明の第二の実施形態である直鎖状の有機／マルチ金属ハイブリットポリマーの膜について説明する。

図18A及び18Bは、本発明の第二の実施形態である直鎖状の有機／マルチ金属ハイブリットポリマーの膜の一例を示す図である。

本発明の第二の実施形態である直鎖状の有機／マルチ金属ハイブリットポリマーの膜1'は、ガラス基板50'の透明導電膜51'上に平面視略矩形状に形成されている。平面視形状はこれに限られるものではなく、また、透明導電膜51'上に形成される態様に限られるものでもない。透明導電膜51'としては、ITO膜等を挙げることができる。

[0059] 直鎖状の有機／マルチ金属ハイブリットポリマーの膜の膜厚は100nm以上1mm以下であることが好ましい。より好ましくは100nm以上400nm以下である。膜厚は100nm以上とすることにより、膜を安定して保持できる。また、膜厚1mm以下とすることにより、電極に接続して用いたときに、電圧操作に対するエレクトロクロミック反応の応答速度を速めることができる。

[0060] 図19は、図18AのB部拡大図の一例を示す図である。

図19に示すように、本発明の実施形態である直鎖状の有機／マルチ金属ハイブリットポリマーの膜1'は、本発明の実施形態である直鎖状の有機／マルチ金属ハイブリットポリマー5'が網の目状に混合されて形成されている。

[0061] 直鎖状の有機／マルチ金属ハイブリットポリマーの膜は、直鎖状の有機／マルチ金属ハイブリットポリマーを有機溶媒に溶解させ、透明電極基板上に塗布し、乾燥させて製造することができる。

有機溶媒としては、メタノール、アセトニトリル、ジメチルスルホキシド、ジメチルホルムアミドが挙げられる。

[0062] (直鎖状の有機／マルチ金属ハイブリットポリマー)

次に、本発明の第二の実施形態である直鎖状の有機／マルチ金属ハイブリットポリマーについて説明する。

図20は、図19のC部を構成する直鎖状の有機／マルチ金属ハイブリットポリマーの構造式の一例を示す図である。

図20に示すように、本発明の実施形態である直鎖状の有機／マルチ金属ハイブリットポリマー5'は、直鎖状の超分子ポリマーである。具体的には、本発明の実施形態である直鎖状の有機／マルチ金属ハイブリットポリマー5'は、有機金属配位子21'が、遷移金属M'を挟んで直鎖状に連結された直鎖部31'のみからなり、概略構成されている。

[0063] 有機金属配位子21'は、結合子13'と、配位子11'A、11'Bとが連結されてなる。

結合子 1 3' は、ベンゼン環を中心にして、ベンゼン環に結合した 2 つのエチニレン基を介して 2 つの $Ru(dppe)_2$ が連結され、各 $Ru(dppe)_2$ にそれぞれ他のエチニレン基が連結され、このエチニレン基にフェニル基が連結されてなる。

配位子 1 1' A、1 1' B はターピリジル基であり、ターピリジル基の 4' 位が結合子 1 3' の両端末端のフェニル基のパラ位に連結されてなる。

前記ターピリジル基が遷移金属 M' と配位結合して、複数の有機金属配位子 2 1' が連結されている。

[0064] 図 2 1 は、本発明の実施形態である直鎖状の有機／マルチ金属ハイブリットポリマー 5' の一例を示す化学式である。

図 2 1 に示すように、本発明の実施形態である直鎖状の有機／マルチ金属ハイブリットポリマー 5' は、複数の有機金属 $poly(Ru_2Zn)_x$ で表記される。X は有機／マルチ金属ハイブリットポリマーを構成する直鎖部及び分岐部の合計を 100 モル%としたときの、直鎖部の割合（モル%）を意味する。図 2 1 においては、有機／マルチ金属ハイブリットポリマーが直鎖状であるため、 $X = 100$ である。すなわち、 $poly(Ru_2Zn)_{100}$ である。図 2 1 中、 n は 2 以上の自然数である。図 2 1 に示すように、直鎖状の有機／マルチ金属ハイブリットポリマー 5' は、直鎖部に由来する単位構造、すなわち、有機金属配位子 2 1' と、遷移金属 M' とを含む単位構造（かっこで囲まれた構造）を有する。

[0065] 本発明の実施形態である直鎖状の有機／マルチ金属ハイブリットポリマー 5' を酸化することにより、 $Ru(II)$ が $Ru(III)$ に酸化され、電解質中のアニオンが近接した酸化型有機／マルチ金属ハイブリットポリマーとなる。

[0066] 遷移金属 M' としては、Fe、Zn、Co、または Ru を挙げることができる。これにより、 $Ru(III)$ と $Fe(II)$ 又は $Ru(III)$ と $Zn(II)$ との間で、原子価間電荷移動 (Intervalence charge transfer: IVCT) により、近赤外光を吸収させるこ

とができ、近赤外光のエレクトロクロミック反応をさせることができる。

[0067] 本発明の実施形態である直鎖状の有機／マルチ金属ハイブリットポリマー5'は、異種の遷移金属ZnとRuを近接配置するとともに、同種の遷移金属RuとRuを近接配置する構成なので、例えば、異種の金属Zn－Ru間のI V C Tの吸収だけでなく、同種の金属Ru－Ru間のI V C Tの吸収も有する。これにより、近赤外から赤外領域の2波長でエレクトロクロミック反応をさせることが可能な膜とすることができ、電圧印加のオンオフにより、一方の吸収ピーク波長における吸光度を低下させるとともに他方の吸収ピーク波長における吸光度を増加させること、及びその逆を行うことができ、近赤外から赤外領域の2波長でスイッチして光遮断できる。

[0068] (直鎖状の有機／マルチ金属ハイブリットポリマーの合成方法)

次に、本発明の実施形態である直鎖状の有機／マルチ金属ハイブリットポリマーの合成方法について説明する。

[0069] 本発明の実施形態である直鎖状の有機／マルチ金属ハイブリットポリマーの製造方法は二核有機金属部位合成工程S1と、有機金属配位子合成工程S2と、直鎖状の有機／マルチ金属ハイブリットポリマー合成工程S3と、を有する。

[0070] (二核有機金属部位合成工程S1)

図22は、二核有機金属部位合成の化学反応式である。

まず、ジエチルベンゼンとRu(dppe)₂Cl(OTf)とを、有機溶媒中、反応させる。

有機溶媒としては、塩化メチレン、クロロホルム、四塩化炭素、クロロベンゼンが挙げられる。なかでも塩化メチレン、クロロホルムが好ましい。

反応温度としては、室温～80℃が好ましく、より好ましくは室温～40℃である。

反応時間としては、24～72時間が好ましく、より好ましくは24～48時間である。

次に、沈殿物をろ過により回収し、有機溶媒（例えば、冷やした塩化メチレ

ン)で洗浄後、乾燥させて、 $\text{Ru}(\text{I}) (\text{dppe})_2 = \text{C} = \text{CH} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{HC} = \text{C} = \text{Ru}(\text{I}) (\text{dppe})_2 \text{Cl}_2$ の塩である $[\text{ClRu}(\text{I}) (\text{dppe})_2 = \text{C} = \text{CH} - \text{Ph} - \text{CH} = \text{C} = (\text{dppe})_2 \text{Ru}(\text{I}) \text{Cl}] (\text{OTf})_2$ を得る。これが、二核有機金属部位である。

[0071] (有機金属配位子合成工程S2)

図23は、有機金属配位子合成の化学反応式である。

有機溶媒中、エチニル基、及びターピリジル基を持つターピリジン化合物と、 $[\text{ClRu}(\text{I}) (\text{dppe})_2 = \text{C} = \text{CH} - \text{Ph} - \text{CH} = \text{C} = (\text{dppe})_2 \text{Ru}(\text{I}) \text{Cl}] (\text{OTf})_2$ とを、塩基と無機塩の存在下、窒素雰囲気下で反応させる。

ここでターピリジン化合物の例としては、 $4' - (4 - \text{ethynylphenyl}) - 2, 2' : 6', 2'' - \text{terpyridine}$ が挙げられる。

有機溶媒としては、塩化メチレン、クロロホルム、四塩化炭素、クロロベンゼンが挙げられる。なかでも塩化メチレン、クロロホルムが好ましい。

塩基としては、トリエチルアミン、トリプロピルアミン、トリブチルアミン、トリヘキシルアミン、ジメチルアニリンが挙げられる。なかでも、トリエチルアミンが好ましい。

無機塩としては、ヘキサフルオロリン酸ナトリウム、ヘキサフルオロリン酸リチウム、ヘキサフルオロリン酸アンモニウム、テトラフルオロホウ酸ナトリウム、過塩素酸ナトリウム、過塩素酸アンモニウムが挙げられる。なかでもヘキサフルオロリン酸ナトリウムが好ましい。

反応時間は、1～14日であることが好ましく、より好ましくは5～9日である。

反応温度は、10～60℃が好ましく、より好ましくは室温～40℃である。

次に、反応溶液に貧溶媒を加え、沈殿を析出させた後、ろ過を行い、固体を貧溶媒で洗浄することで、末端にターピリジル基を有し、2つの $\text{Ru}(\text{dppe})_2$

$\text{pe})_2$ を有する有機金属配位子 ($\text{L}-\text{Ru}(\text{I})_2-\text{L}$) を合成する。

貧溶媒としては、ジエチルエーテル、アセトンが挙げられる。なかでもジエチルエーテルが好ましい。

[0072] (直鎖状の有機／マルチ金属ハイブリットポリマー合成工程 S 3)

図 2 4 は、直鎖状の有機／マルチ金属ハイブリットポリマー合成の化学反応式である。

この工程では、有機溶媒中、有機金属配位子 ($\text{L}-\text{Ru}(\text{I})_2-\text{L}$) と遷移金属化合物 (例えば、 $\text{Zn}(\text{NTf}_2)_2$) を反応させて、直鎖部のみからなる直鎖状の有機／マルチ金属ハイブリットポリマー ($\text{poly}(\text{Ru}_2\text{Zn})_x$ 、 $x=100$) を合成する。

[0073] 前記有機金属配位子に対して 1.0 モル当量から 2.0 モル当量の遷移金属化合物を反応させることが好ましい。これにより、直鎖状の有機／マルチ金属ハイブリットポリマーを収率高く合成できる。

図 2 4 中、重合度 (n の数) は、有機金属配位子に対して加える遷移金属化合物のモル当量数を変えることにより調節することができる。すなわち、前記有機金属配位子に対して 1.0 モル当量の遷移金属化合物を反応させた場合には、重合度 (n) が大きくなり、反応させる遷移金属化合物のモル当量が大きくなるにつれ、重合度 (n) は小さくなる。

[0074] 前記遷移金属化合物として、 $\text{Zn}(\text{NTf}_2)_2$ の他 $\text{Zn}(\text{BF}_4)_2$ 、 $\text{Zn}(\text{OAc})_2$ 、 ZnCl_2 が挙げられる。なかでも $\text{Zn}(\text{NTf}_2)_2$ が好ましい。 $\text{Zn}(\text{NTf}_2)_2$ は、亜鉛ジ[ビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミド]、($\text{Zinc di}[(\text{trifluoromethylsulfonyl})\text{imide}]$) である。

また、前記遷移金属化合物として、 $\text{Fe}(\text{BF}_4)_2$ 、 $\text{Fe}(\text{OAc})_2$ 、 FeCl_2 も用いることができる。これにより、Fe を有するポリマーを合成できる。

[0075] 有機金属配位子と遷移金属化合物の反応時間は 3～24 時間が好ましく、6～12 時間がより好ましい。これにより、直鎖状の有機／マルチ金属ハイブ

リットポリマーの収率を80%以上に高めて合成できる。

有機溶媒としては、NMP、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、クロロベンゼン、プロピレンカーボネートが好ましく、なかでもNMP、ジメチルホルムアミドがより好ましい。

反応温度は80～160℃が好ましく、100～120℃がより好ましい。

反応終了後の後処理としては、貧溶媒中に沈殿させ、ろ過した後、貧溶媒で洗浄を行うことが好ましい。

貧溶媒としては、ジエチルエーテル、アセトン、塩化メチレン、クロロホルム、水が挙げられる。なかでもジエチルエーテル、クロロホルム、水が好ましい。

[0076] (分岐状の有機／マルチ金属ハイブリットポリマーの膜)

次に、本発明の実施形態である分岐状の有機／マルチ金属ハイブリットポリマーの膜について説明する。

[0077] 図25は、図18AのB部拡大図の別の一例を示す図である。

図25に示すように、本発明の実施形態である分岐状の有機／マルチ金属ハイブリットポリマーの膜2'は、本発明の実施形態である分岐状の有機／マルチ金属ハイブリットポリマー6'が網の目状に混合されて形成されている構成としてもよい。

分岐状の有機／マルチ金属ハイブリットポリマー6'は、直鎖部を2以上の別の直鎖部と連結し、3方向以上に分岐する分岐部41'を有しており、網の目構造をより強固に形成できる。これにより、耐熱性が向上し、膜の安定性が高められる。

[0078] 分岐状の有機／マルチ金属ハイブリットポリマーの膜は、分岐状の有機／マルチ金属ハイブリットポリマーを有機溶媒に溶解させ、透明電極基板上に塗布し、乾燥させて製造することができる。

有機溶媒としては、加熱したジメチルスルホキシド、加熱したジメチルホルムアミド、加熱したクロロベンゼンが挙げられる。

[0079] (分岐状の有機／マルチ金属ハイブリットポリマー)

次に、本発明の実施形態である分岐状の有機／マルチ金属ハイブリットポリマーについて説明する。

図26は、図25のD部を構成する分岐状の有機／マルチ金属ハイブリットポリマーの構造式の一例を示す図である。

図26に示すように、本発明の実施形態である分岐状の有機／マルチ金属ハイブリットポリマー6'は、分岐状の超分子ポリマーである。具体的には、本発明の実施形態である分岐状の有機／マルチ金属ハイブリットポリマー6'は、有機金属配位子21'が、遷移金属M'を挟んで直鎖状に連結された直鎖部31'だけでなく、直鎖部31'を2つの別の直鎖部(31')、(31')と連結する分岐部41'を有して、概略構成されている。

分岐部41'は、分岐子(トリフェニルベンゼン)15'に配位子11'Cが連結されてなり、分岐子を中心に3方向以上に分岐した構造を有し、分岐した末端に配位子を有する。これにより、直鎖部を2以上の別の直鎖部と連結し、3方向以上に分岐した有機／マルチ金属ハイブリットポリマーにすることができる。

[0080] 有機金属配位子21'は、本発明の実施形態である直鎖状の有機／マルチ金属ハイブリットポリマーの説明で示した構成と同様の構成とされている。つまり、有機金属配位子は、1つの結合子13'と、2つの配位子11'A、11'Bとが連結されてなる。結合子13'は、ベンゼン環を中心にして、ベンゼン環に結合した2つのエチニレン基を介して2つのRu(dppe)₂が連結され、各Ru(dppe)₂にそれぞれ他のエチニレン基が結合しており、このエチニレン基にそれぞれフェニル基が連結されてなる。配位子11'A、11'Bはターピリジル基であり、ターピリジル基の4'位が結合子13'の両端末端のフェニル基のパラ位に連結されている。遷移金属M' 1つに対して、複数の有機金属配位子21'の少なくとも2つの異なる有機金属配位子21'の前記ターピリジル基が配位結合することにより、複数の有機金属配位子21'が複数の遷移金属M'を交互に挟んで直鎖状に連結されている。

[0081] 図27は、本発明の実施形態である分岐状の有機／マルチ金属ハイブリットポリマー6'の一例を示す化学式である。

図27に示すように、本発明の実施形態である分岐状の有機／マルチ金属ハイブリットポリマー6'は、 $\text{poly}(\text{Ru}_2\text{Zn})_x$ で表記され、 x は、 $70 \leq x < 100$ である。図27中、 n 、 m は2以上の自然数である。 n は直鎖状の部分であり、 m は分岐状の部分である。従って、 x 、 n 、 m は、 $x = 100n / (n+m)$ と関連付けられる。

例えば、 $\text{poly}(\text{Ru}_2\text{Zn})_{90}$ 、 $\text{poly}(\text{Ru}_2\text{Zn})_{80}$ 、 $\text{poly}(\text{Ru}_2\text{Zn})_{70}$ 等である。図27に示すように、分岐状の有機／マルチ金属ハイブリットポリマー6'は、直鎖部由来の単位構造（即ち、有機金属配位子21'と、遷移金属M'を含む単位構造）と、分岐部由来の単位構造とを有する。

[0082] 本発明の実施形態である分岐状の有機／マルチ金属ハイブリットポリマー6'を酸化することにより、 $\text{Ru}(\text{II})$ が $\text{Ru}(\text{III})$ に酸化され、電解質中のアニオンが近接した酸化型有機／マルチ金属ハイブリットポリマーとなる。

[0083] 遷移金属Mとしては、Fe又はZnを挙げることができる。これにより、 $\text{Ru}(\text{III})$ と $\text{Fe}(\text{II})$ 又は $\text{Ru}(\text{III})$ と $\text{Zn}(\text{II})$ との間で、原子価間電荷移動(Intervalence charge transfer: IVCT)により、近赤外光を吸収させることができ、近赤外光のエレクトロクロミック反応をさせることができる。

[0084] 本発明の実施形態である分岐状の有機／マルチ金属ハイブリットポリマー6'は、異種の遷移金属ZnとRuを近接配置するとともに、同種の遷移金属RuとRuを近接配置する構成なので、例えば、異種の金属Zn-Ru間のIVCTの吸収だけでなく、同種の金属Ru-Ru間のIVCTの吸収も有する。これにより、近赤外から赤外領域の2波長でエレクトロクロミック反応をさせることが可能な膜とすることができ、電圧印加のオンオフにより、一方の吸収ピーク波長における吸光度を低下させるとともに他方の吸収ピーク

ク波長における吸光度を増加させること、及びその逆を行うことができ、近赤外から赤外領域の2波長でスイッチして光遮断できる。

[0085] (分岐状の有機／マルチ金属ハイブリットポリマーの合成方法)

次に、本発明の実施形態である分岐状の有機／マルチ金属ハイブリットポリマーの合成方法について説明する。

[0086] 本発明の実施形態である分岐状の有機／マルチ金属ハイブリットポリマーの製造方法は、二核有機金属部位合成工程S1と、有機金属配位子合成工程S2と、直鎖状の有機／マルチ金属ハイブリットポリマー合成工程S3と、分岐状の有機／マルチ金属ハイブリットポリマー合成工程S4とを有する。

[0087] (二核有機金属部位合成工程S1)

本発明の実施形態である直鎖状の有機／マルチ金属ハイブリットポリマーの製造方法に記載の二核有機金属部位合成工程S1と同様にして、二核有機金属部位の合成を行う。

[0088] (有機金属配位子合成工程S2)

本発明の実施形態である直鎖状の有機／マルチ金属ハイブリットポリマーの製造方法に記載の有機金属配位子合成工程S2と同様にして、有機金属配位子の合成を行う。

[0089] (直鎖状の有機／マルチ金属ハイブリットポリマー合成工程S3)

本発明の実施形態である直鎖状の有機／マルチ金属ハイブリットポリマーの製造方法の直鎖状の有機／マルチ金属ハイブリットポリマー合成工程S3と同様にして、直鎖状の有機／マルチ金属ハイブリットポリマーの合成を行う。

[0090] (分岐状の有機／マルチ金属ハイブリットポリマー合成工程S4)

図28は、分岐状の有機／マルチ金属ハイブリットポリマー合成工程の化学反応式である。

この工程では、有機溶媒（例えばNMP）中、直鎖状の有機／マルチ金属ハイブリットポリマー5'と、遷移金属化合物（例えば $Zn(Ntf_2)_2$ ）と、3方向で連結可能な分岐化合物（例えば、1,3,5-Tris[4-(

2, 2' : 6', 2''-terpyridin-4'-yl) phenyl] benzene) とを反応させて、分岐状の有機／マルチ金属ハイブリットポリマーを合成する。

- [0091] 遷移金属化合物（例えば $Zn(N Tf_2)_2$ ）の混合量は、直鎖状の有機／マルチ金属ハイブリットポリマーを構成する同種の遷移金属（例えば $Zn(N Tf_2)_2$ ）を混合する場合は Zn を指す）と混合する遷移金属（例えば $Zn(N Tf_2)_2$ ）を混合する場合は Zn を指す）の合計 100 mol 部に対して 10 mol 部以上 60 mol 部以下であってよい。なかでも 10 mol 部以上 30 mol 部以下であることが好ましい。
- [0092] 前記遷移金属化合物として、 $Zn(N Tf_2)_2$ の他 $Zn(BF_4)_2$ 、 $Zn(OAc)_2$ 、 $ZnCl_2$ が挙げられる。なかでも $Zn(N Tf_2)_2$ が好ましい。また、前記遷移金属化合物として、 $Fe(BF_4)_2$ 、 $Fe(OAc)_2$ 、 $FeCl_2$ も用いることができる。これにより、分岐部分において Fe を有するポリマーを合成できる。
- [0093] 有機金属配位子と遷移金属化合物の反応時間は 6～48 時間が好ましく、より好ましくは 12～24 時間である。これにより、分岐状の有機／マルチ金属ハイブリットポリマーの収率を 80% 以上に高めて合成できる。
- 有機溶媒としては、例えば、NMP : N-Methyl-pyrrolidone、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、クロロベンゼン、プロピレンカーボネートが挙げられる。なかでも NMP、ジメチルホルムアミドが好ましい。
- 反応温度は 80～150℃ が好ましく、より好ましくは 100～120℃ である。
- [0094] 分岐化合物は、分岐子を中心に 3 方向以上に分岐され、分岐した分子の末端に配位子を有する。分岐化合物としては、例えば、1, 3, 5-Tris[4-(2, 2' : 6', 2''-terpyridin-4'-yl) phenyl] benzene（以下、「3D-M」）ということもある）が挙げられる。

分岐子としては、トリフェニルベンゼン以外にトリフェニルメタンを用いることができる。また、4方向以上の分岐化合物であるテトラフェニルメタンを用いてもよい。

[0095] 分岐化合物の混合量が、直鎖状の有機／マルチ金属ハイブリットポリマーを構成する直鎖部と分岐化合物の合計100mol部に対して10mol部以上30mol部以下であることが好ましい。

[0096] 本発明の実施形態である直鎖状又は分岐状の有機／マルチ金属ハイブリットポリマー5'、6'は、有機金属配位子21'が遷移金属M'を挟んで直鎖状に連結された直鎖部31'を有する。有機金属配位子21'は、結合子13'と配位子11'A、11'Bとが連結されてなる。結合子13'は、ベンゼン環を中心にして、ベンゼン環に結合した2つのエチニレン基を介して2つのRu(dppe)₂が連結され、各Ru(dppe)₂にそれぞれ他のエチニレン基が結合しており、このエチニレン基にそれぞれフェニル基が連結されている。配位子11'A、11'Bはターピリジル基であり、結合子13'のフェニル基に連結されている。遷移金属M'1つに対して、複数の有機金属配位子21'のうち少なくとも2つの異なる有機金属配位子21'の前記ターピリジル基が配位結合することにより、複数の有機金属配位子21'が複数の遷移金属M'を交互に挟んで連結されている構成である。そのため、直鎖状又は分岐状のポリマーとすることができ、膜安定性を高め、赤外光のエレクトロクロミック特性を有し、繰り返し安定性を高くすることができる。

[0097] 本発明の実施形態である直鎖状又は分岐状の有機／マルチ金属ハイブリットポリマー5'、6'は、遷移金属MがFe、Zn、Co又はRuである構成であってもよい。これにより、直鎖部を長鎖にして、膜安定性を高め、赤外光のエレクトロクロミック特性を有し、繰り返し安定性を高くすることができる。

[0098] 本発明の実施形態である直鎖状の有機／マルチ金属ハイブリットポリマー5'は、直鎖状である構成であってもよい。これにより、赤外光のエレクトロ

クロミック特性を有し、繰り返し安定性を高くすることができる。

[0099] 本発明の実施形態である分岐状の有機／マルチ金属ハイブリットポリマー 6' は、分岐状である構成であってもよい。これにより、膜安定性を高め、繰り返し安定性を高くすることができる。

[0100] 本発明の実施形態である分岐状の有機／マルチ金属ハイブリットポリマー 6' は、1, 3, 5-Tris [4-(2, 2':6', 2''-terpyridin-4'-yl) phenyl] benzene からなる分岐部 4 1' を有する構成であってもよい。これにより、直鎖部を 2 以上の別の直鎖部と連結し、3 方向以上に分岐でき、膜安定性を高め、繰り返し安定性を高くすることができる。

[0101] 本発明の実施形態である分岐状の有機／マルチ金属ハイブリットポリマー 6' は、分岐部 4 1' の含有量が、有機／マルチ金属ハイブリットポリマーを構成する直鎖部及び分岐部の合計モル数に対し、10 mol 部以上 30 mol 部以下である構成であってもよい。これにより、膜安定性を高め、繰り返し安定性を高くすることができる。

[0102] 本発明の直鎖状又は分岐状の実施形態である有機／マルチ金属ハイブリットポリマー 5'、6' の合成方法は、有機溶媒中、1 当量のジエチルベンゼンと 2 当量の $\text{Ru}(\text{dppf})_2\text{Cl}(\text{OTf})$ を反応させて、2 つの $\text{Ru}(\text{dppf})_2$ を含む二核有機金属部位を合成する工程 S 1 と、有機溶媒中、2 当量のエチル基、及びターピリジル基を持つターピリジン化合物と 1 当量の二核有機金属部位を反応させて、末端にターピリジル基を有し、2 つの $\text{Ru}(\text{dppf})_2$ を有する有機金属配位子を合成する工程 S 2 と、有機溶媒中、前記有機金属配位子と遷移金属化合物を反応させて、直鎖状の有機／マルチ金属ハイブリットポリマーを合成する工程 S 3 と、を有する構成である。そのため、赤外光のエレクトロクロミック特性を有し、繰り返し安定性の高い有機／マルチ金属ハイブリットポリマーを収率高く合成することができる。

[0103] 本発明の実施形態である分岐状の有機／マルチ金属ハイブリットポリマー 6

’の合成方法は、前記直鎖状の有機／マルチ金属ハイブリットポリマーと、分岐子を中心に3方向以上に分岐され、分岐した分子の末端に配位子を有する分岐化合物と、遷移金属化合物と、をともに反応させて、分岐状の有機／マルチ金属ハイブリットポリマーを合成する構成である。そのため、赤外光のエレクトロクロミック特性を有し、繰り返し安定性の高い分岐状の有機／マルチ金属ハイブリットポリマーを収率高く合成することができる。

[0104] 本発明の実施形態である分岐状の有機／マルチ金属ハイブリットポリマー6’の合成方法は、前記分岐化合物が1, 3, 5-Tris[4-(2, 2’-bipyridin-4’-yl)phenyl]benzeneである構成であってもよい。これにより、赤外光のエレクトロクロミック特性を有し、繰り返し安定性の高い分岐状の有機／マルチ金属ハイブリットポリマーを収率高く合成することができる。

[0105] 本発明の実施形態である分岐状の有機／マルチ金属ハイブリットポリマー6’の合成方法は、前記分岐化合物の混合量が直鎖状の有機／マルチ金属ハイブリットポリマーを構成する直鎖部の合計100mol部に対して10mol部以上30mol部以下である構成であってもよい。これにより、赤外光のエレクトロクロミック特性を有し、繰り返し安定性の高い分岐状の有機／マルチ金属ハイブリットポリマーを収率高く合成することができる。

[0106] 本発明の実施形態である直鎖状又は分岐状の有機／マルチ金属ハイブリットポリマー5’、6’の合成方法は、前記有機金属配位子に対して1.0当量以上の遷移金属化合物を反応させる構成であってもよい。これにより、赤外光のエレクトロクロミック特性を有し、繰り返し安定性の高い有機／マルチ金属ハイブリットポリマーを収率高く合成することができる。

[0107] 本発明の直鎖状又は分岐状の実施形態である有機／マルチ金属ハイブリットポリマー5’、6’の合成方法は、前記遷移金属化合物がFe(BF₄)₂又はZn(Ntf₂)₂である構成であってもよい。これにより、赤外光のエレクトロクロミック特性を有し、繰り返し安定性の高い有機／マルチ金属ハイブリットポリマーを収率高く合成することができる。

- [0108] 本発明の実施形態である直鎖状又は分岐状の有機／マルチ金属ハイブリットポリマー 5'、6' の合成方法は、有機金属配位子と遷移金属化合物の反応時間が6時間以上である構成であってもよい。これにより、赤外光のエレクトロクロミック特性を有し、繰り返し安定性の高い有機／マルチ金属ハイブリットポリマーを収率高く合成することができる。
- [0109] 本発明の実施形態である直鎖状又は分岐状の有機／マルチ金属ハイブリットポリマーの膜 1'、2' は、直鎖状又は分岐状の有機／マルチ金属ハイブリットポリマー 5'、6' からなる構成である。そのため、赤外光のエレクトロクロミック特性を有し、繰り返し安定性の高い膜を形成できる。これにより、近赤外から赤外領域の2波長でスイッチして光遮断可能な光デバイスに応用できる。
- [0110] 本発明の実施形態である直鎖状又は分岐状の有機／マルチ金属ハイブリットポリマーの膜 1'、2' は、膜厚が100nm以上1mm以下である構成であってもよい。これにより、赤外光のエレクトロクロミック特性を有し、繰り返し安定性の高い膜を形成できる。これにより、近赤外から赤外領域の2波長でスイッチして光遮断可能な光デバイスに応用できる。

実施例

- [0111] 本発明の実施形態である有機／ヘテロ金属ハイブリットポリマー、その製造方法及び有機／ヘテロ金属ハイブリットポリマーの膜は、上記実施形態に限定されるものではなく、本発明の技術的思想の範囲内で、種々変更して実施することができる。本発明の具体例を以下の実施例で示す。しかし、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。
- [0112] 本発明の実施形態である有機／マルチ金属ハイブリットポリマー、その製造方法及び有機／マルチ金属ハイブリットポリマーの膜は、上記実施形態に限定されるものではなく、本発明の技術的思想の範囲内で、種々変更して実施することができる。本発明の具体例を以下の実施例で示す。しかし、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。
- [0113] (実施例1)

まず、エチニル基、及びターピリジル基を持つターピリジン化合物（4'-（4-ethynylphenyl）-2,2':6',2''-terpyridine）（100mg）と、Ru(dppe)₂Cl(OTf)（153.6mg）を、ヘキサフルオロリン酸ナトリウム（126mg）及びトリエチルアミン（110μL）存在下、塩化メチレン（20mL）中、室温で24時間攪拌し、反応終了後、ろ過し、ろ液を濃縮した後、得られた固体をジエチルエーテルで洗浄し、その後、アルミナのカラムクロマトグラフィーにより精製して、末端にターピリジル基を持つ有機金属錯体10を合成した（283mg、収率55.5%）。

次に、¹H-、¹³C-NMR、MSスペクトル測定を行い、有機金属錯体10の構造を確認した。

[0114] 次に、10μMの有機金属錯体10のクロロホルム溶液に、0.1当量のFe(BF₄)₂を分散したメタノール溶液を段階的に加えて、有機金属錯体10の紫外可視吸収スペクトルにおける滴定試験を行った。

[0115] 図5は、紫外可視吸収スペクトルにおける滴定試験結果を示すグラフである。また、図6は、図5の605nmの吸光度変化と添加量の関係を示すグラフである。

図5、6に示すように、有機金属錯体10にFe(BF₄)₂を加えると、605nm付近に特徴的な金属-配位子電荷移動（MLCT）吸収が現れ、添加量を増すに従い、吸光度は増加し、1.0当量以上では吸光度は一定となった。

紫外可視吸収スペクトルにおける滴定試験結果は、有機金属錯体10が、1.0当量の遷移金属と錯形成して、有機／ヘテロ金属ハイブリットポリマー（polyRuFe）となることを示した。

[0116] 有機金属錯体10のクロロホルム溶液に、1.0モル当量のFe(BF₄)₂を分散したメタノール溶液を段階的に加えて、約60℃で還流させながら、12時間、攪拌することにより、有機／ヘテロ金属ハイブリットポリマー（polyRuFe）を収率94%で得た。

得られた polyRuFe は、ジメチルスルホキシド、ジメチルホルムアミド、アセトニトリル、塩化メチレンに溶解した。

[0117] (実施例 2)

有機金属錯体 10 のエチレングリコール溶液に 1.0 モル当量の RuCl_2 を加えて、 120°C で、24 時間、攪拌した他は実施例 1 と同様にして、有機／ヘテロ金属ハイブリットポリマー (polyRuRu) を収率 92% で得た。

得られた polyRuRu は、ジメチルスルホキシド、ジメチルホルムアミド、アセトニトリル、塩化メチレンに溶解した。

[0118] (実施例 3)

有機金属錯体 10 の NMP (N-Methyl-pyrrolidone) 溶液に 1.0 モル当量の $\text{Zn}(\text{NTf}_2)_2$ を加えて、 100°C で、24 時間、攪拌した他は実施例 1 と同様にして、有機／ヘテロ金属ハイブリットポリマー (polyRuZn) を収率 92% で得た。

polyRuZn は、ジメチルスルホキシド、ジメチルホルムアミドに溶解したが、アセトニトリルや塩化メチレンには不溶であった。

[0119] <NMR 測定>

polyRuZn の構造は、 ^1H -NMR スペクトルにより確認した。

図 7 は、クロロホルム中の有機金属錯体 10 (ここでは $\text{Ru}(\text{II})-\text{M}$ と表す) の ^1H -NMR スペクトルと、ジメチルスルホキシド中の polyRuZn の ^1H -NMR スペクトルを比較した図である。

ターピリジル基の 6, 6'' 位のプロトンの高磁場シフトとターピリジンのそれ以外のプロトンの低磁場シフトから Zn とターピリジンが錯形成したことが分かり、有機／ヘテロ金属ハイブリットポリマーが合成されたことが分かった。

[0120] <SEC-RALLS-Viscometry>

各ポリマーの分子量は、SEC-RALLS-Viscometry 法により算出した。

図8は、SEC-RALLS-Viscometryの測定結果である。

各ポリマーの分子量 M_w は、polyRuRuが 10.5×10^4 、polyRuFeが 24.3×10^4 、polyRuZnが 29.2×10^4 であった。

[0121] <溶液の電気化学特性>

各有機／ヘテロ金属ハイブリットポリマー溶液を調製し、サイクリックボルタモメトリー (Cyclic voltammetry: CV) 測定、及び微分パルスボルタンメトリー (Differential pulse voltammetry: DPV) 測定を行った。

測定条件は、0.1 Mの過塩素酸テトラブチルアンモニウム (TBAP) のジメチルホルムアミド溶液中、作用電極: Ptメッシュ (mesh) 電極、カウンター電極: Pt wire電極、参照電極: Ag/Ag⁺とした。溶液は、測定前に窒素飽和させた。スキャン速度は 100 mV s^{-1} とした。

[0122] 図9Aは、CV測定による溶液状態の電気化学測定結果を示すグラフである。図9Bは、DPV測定による溶液状態の電気化学測定結果を示すグラフである。

各ポリマーは0.25 V付近に有機金属錯体10中のRuの可逆的な酸化還元波を示した。また、polyRuRuは0.72 Vにターピリジン部位と錯形成しているRuの可逆的な酸化還元波を示した。同様に、polyRuFeは0.70 Vにターピリジン部位と錯形成しているFeの可逆的な酸化還元波を示した。

[0123] 次に、電圧印加前後の溶液を厚さ1 mmの石英セルに入れ、電圧を印加しながら、溶液の紫外／可視／近赤外吸収スペクトル測定を行った。

図10Aは、polyRuRuの溶液状態の紫外／可視／近赤外吸収スペクトルの印加電圧依存性を示すグラフである。図10Bは、polyRuFeの溶液状態の紫外／可視／近赤外吸収スペクトルの印加電圧依存性を示すグラフである。図10Cは、polyRuZnの溶液状態の紫外／可視／近赤外吸収スペクトルの印加電圧依存性を示すグラフである。

[0124] polyRuFe と polyRuZn は、0.5 V印加したとき、近赤外領域に吸収がみられた。 polyRuFe では更に電圧値を上げ、1.0 Vを印加すると、近赤外領域の吸収は消失した。この近赤外領域のエレクトロクロミズム現象は、Ruの酸化反応により $\text{Ru(III)}/\text{Fe(II)}$ および $\text{Ru(III)}/\text{Zn(II)}$ の原子価間電荷移動(IVCT)による吸収であると推察した。 polyRuFe と polyRuZn において、この近赤外領域のエレクトロクロミズム現象は30回以上可逆的に現れた。

[0125] 一方、 polyRuRu では、近赤外領域のエレクトロクロミズム現象を観測できなかった。

[0126] <薄膜の電気化学特性>

次に、2.5 mgの有機／ヘテロ金属ハイブリットポリマー(polyRuRu)のジメチルホルムアミド溶液を調製し、これを用いて、溶媒キャスト法により、ITOガラス上に有機／ヘテロ金属ハイブリットポリマー(polyRuRu)薄膜を成膜した。膜厚は25 μm とした。

次に、ITO膜(透明電極膜)に配線を接続して、 polyRuRu 作用電極を作製した。

図11は、作用電極の一例を示す斜視図である。

[0127] 有機／ヘテロ金属ハイブリットポリマーの種類を変えた他は同様にして、 polyRuFe 作用電極及び polyRuZn 作用電極を作製した。

[0128] 次に、膜状態のサイクリックボルタモメトリー(CV)および電気分光測定を行った。

測定条件は、0.1 Mの過塩素酸テトラブチルアンモニウム(TBAP)のアセトニトリル溶液中、作用電極：ITOガラス+有機／ヘテロ金属ハイブリットポリマー薄膜、カウンター電極：ITOガラス、参照電極： Ag/Ag^+ とした。

[0129] 図12Aは、 polyRuZn 膜のCV測定結果のスキャン速度依存性の測定データを示すグラフである。図12Bは、スキャン速度と電流値の関係を示すグラフである。

スキャン速度は10、20、50、100、200、300、400、500、600、800、1000、1200、1500 mV s⁻¹とした。速度を上げるに従い、流れる電流値は大きくなった。

[0130] 電流値は、スキャン速度の1/2乗と1次線形の依存性を示した。これにより、このシステムでは電子移動が、ポリマーと電極の間の電子移動が律速ではなく、溶液中のマイナスイオンがポリマー内のRu(II)に接する過程による拡散律速で支配されることが分かった。

[0131] 次に、フィルム状態のpolyRuZnの電気分光測定を行った。

図13は、polyRuZnのフィルム状態での電気分光測定結果を示すグラフであり、電圧の印加前後の吸光度(Abs)の変化を示すものである。0V及び0.01Vでは、350nm付近の吸収と、510nm付近の吸収を有するが、1147nm付近にはほとんど吸収が現れなかった。一方、0.5Vを印加したとき、510nmの吸収が低下し、1147nmの吸収が増加した。0Vと0.5V印加時の近赤外領域の透過率の変化ΔTは60%以上となった。

[0132] 図14は、フィルム状態のpolyRuZnの電圧印加なし(0V)時と、0.5V印加時の外観を示す写真である。電圧印加なし(0V)時は透明赤紫色の膜であり、0.5V印加時は透明薄黄色の膜であった。

[0133] <再現性試験>

次に、有機／ヘテロ金属ハイブリットポリマー(polyRuZn)に、5秒間隔で0.5Vと0.01Vを交互に印加することを繰り返して、1147nmの光吸収の変化を観測した。

図15Aは、フィルム状態のpolyRuZnの電圧オンオフに伴う物性値の変化を示すグラフであって、電圧オンオフに伴う電流値の変化である。図15Bは、1147nmの波長の光透過率の変化である。電流値に対応して透過率が変化した。電流値の変化と、1147nmの波長の光透過率の変化は再現性高く対応した。

[0134] 図16は、フィルム状態のpolyRuZnの0Vと0.5Vの間で電圧を

変化させる間隔を20秒として、電圧オンオフに伴う1147nmの波長の光透過率の変化を示すグラフである。約3秒という高速で透過率が80%から20%に変化し、20%から89%への変化も同程度の高速で変化した。

[0135] 図17は、有機／ヘテロ金属ハイブリットポリマー (polyRuZn) の膜に対して、3000sの間に、600回、電圧を0V-0.5Vで変化した時の透過率の変化を示すグラフである。透過率の変化は可逆的に安定であり、透過率(絶対値)は徐々に劣化したが、透過率の変化 ΔT はほぼ一定であり、3000s後でも、NIR領域の透過率の変化 ΔT は60%以上であった。

[0136] (実施例4)

$Ru(I)(dppe)_2=C=CH-C_6H_4-HC=C-Ru(dppe)_2Cl_2$ の塩である $[ClRu(dppe)_2=C=CH-C_6H_4-HC=C=(dppe)_2RuCl](OTf)_2$ (二核有機金属部位)は下記の既報に従い合成した。

Benamer, A.; Brignou, P.; Di Piazza, E.; Hervault, Y.-M.; Norel, L.; Rigaut, S., New J. Chem. 2011, 35 (10), 2105-2113.

[0137] エチニル基、及びターピリジル基を持つターピリジン化合物(4'-ethynylphenyl)-2,2':6',2''-terpyridine(308.2mg)と、 $[ClRu(dppe)_2=C=CH-C_6H_4-HC=C=(dppe)_2RuCl](OTf)_2$ (708.7mg)を、トリエチルアミン(1.85mL)とヘキサフルオロリン酸ナトリウム(206.5mg)存在下、塩化メチレン(80mL)中、室温、窒素雰囲気下で7日間攪拌した。その後、ジエチルエーテルを加え、析出物をろ過した後、ジエチルエーテルで洗浄した。アルミナのカラムクロマトグラフィーにより精製し、末端にターピリジル基を持つ有機金属配位子($L-Ru(I)I_2-L$)を黄色の固体として単離した(744mg、収率:80.8%)。

1H -、 ^{31}P -NMR、high-resolution mass スペク

トル (HRMS) 測定を行い、有機金属配位子 ($L-Ru(II)_2-L$) の構造を確認した。

[0138] 次に、アルゴン雰囲気下、有機金属配位子 ($L-Ru(II)_2-L$) の NMP (N-Methyl-pyrrolidone) 溶液に、等モル量の $Zn(NTf_2)_2$ を分散した NMP 溶液を段階的に加えて、約 $120^{\circ}C$ で還流させながら、6 時間、撹拌することにより、暗赤色の固体からなる直鎖状の有機／マルチ金属ハイブリットポリマー ($poly(Ru_2Zn)_{100}$) を収率 82% で得た。

得られた $poly(Ru_2Zn)_{100}$ は、ジメチルホルムアミドやジメチルスルホキシドに溶解した。

[0139] 次に、ジメチルスルホキシドに直鎖状の有機／マルチ金属ハイブリットポリマーを溶解させ、濃度 0.5 mg/mL の溶液を作成し、drop-coating 法により、スライドガラス上に、直鎖状の有機／マルチ金属ハイブリットポリマー ($poly(Ru_2Zn)_{100}$) の膜を形成した。

[0140] 次に、ジメチルスルホキシドに 2.5 mg の有機／マルチ金属ハイブリットポリマーを溶解させ、濃度 0.5 mg/mL の溶液を作成し、drop-coating 法により、ITO ガラス (active area: $0.8 \times 2.5\text{ cm}^2$) 上に、直鎖状の有機／マルチ金属ハイブリットポリマー ($poly(Ru_2Zn)_{100}$) の膜を形成して、作用電極を作成した。

膜厚は $25\text{ }\mu\text{m}$ とした。

[0141] (実施例 5)

次に、 $poly(Ru_2Zn)_{100}$ を構成する直鎖部の合計 100 mol 部に対して 10 mol 部となるように前もって調製しておいた 3D-M の NMP 溶液を、暗赤色の固体からなる直鎖状の有機／マルチ金属ハイブリットポリマー ($poly(Ru_2Zn)_{100}$) に加えた。

次に、3D-M と当モル量の $Zn(NTf_2)_2$ を混合して、約 $120^{\circ}C$ で還流させながら、18 時間、撹拌して、ジエチルエーテル中で沈殿させ、クロロホルム、水、ジエチルエーテルで洗浄後、乾燥して、暗赤色の固体からな

る分岐状の有機／マルチ金属ハイブリットポリマー ($\text{poly}(\text{Ru}_2\text{Zn})_{90}$) を収率85%で得た。

得られた $\text{poly}(\text{Ru}_2\text{Zn})_{90}$ は、加熱したジメチルスルホキシドに溶解したが。室温のジメチルホルムアミドやジメチルスルホキシドには不溶であった。3Dネットワーク構造により、耐熱性が向上したと推察した。

[0142] 次に、ジメチルスルホキシドに分岐状の有機／マルチ金属ハイブリットポリマーを溶解させ、濃度0.5mg/mLの溶液を作成し、drop-coating法により、スライドガラス上に、分岐状の有機／マルチ金属ハイブリットポリマー ($\text{poly}(\text{Ru}_2\text{Zn})_{90}$) の膜を形成した。

[0143] 次に、ジメチルスルホキシドに2.5mgの分岐状の有機／マルチ金属ハイブリットポリマーを溶解させ、濃度0.5mg/mLの溶液を作成し、drop-coating法により、ITOガラス (active area: $0.8 \times 2.5 \text{ cm}^2$) 上に、分岐状の有機／マルチ金属ハイブリットポリマー ($\text{poly}(\text{Ru}_2\text{Zn})_{90}$) の膜を形成して、作用電極を作成した。膜厚は25 μm とした。

[0144] (実施例6)

次に、 $\text{poly}(\text{Ru}_2\text{Zn})_{100}$ を構成する直鎖部の合計100mol部に対して20mol部となるように前もって調製しておいた3D-MのNMP溶液を、暗赤色の固体からなる直鎖状の有機／マルチ金属ハイブリットポリマー ($\text{poly}(\text{Ru}_2\text{Zn})_{100}$) に加えた。

次に、3D-Mと当量の $\text{Zn}(\text{NTf}_2)_2$ を混合して、約120°Cで還流させながら、18時間、攪拌して、ジエチルエーテル中で沈殿させ、クロロホルム、水、ジエチルエーテルで洗浄後、乾燥して、暗赤色の固体からなる分岐状の有機／マルチ金属ハイブリットポリマー ($\text{poly}(\text{Ru}_2\text{Zn})_{80}$) を収率80%で得た。

得られた $\text{poly}(\text{Ru}_2\text{Zn})_{80}$ は、加熱したジメチルスルホキシドに溶解したが。室温のジメチルホルムアミドやジメチルスルホキシドには不溶であった。3Dネットワーク構造により、耐熱性が向上したと推察した。

[0145] 次に、ジメチルスルホキシドに分岐状の有機／マルチ金属ハイブリットポリマーを溶解させ、濃度0.5 mg/mLの溶液を作成し、drop-coating法により、スライドガラス上に、分岐状の有機／マルチ金属ハイブリットポリマー (poly (Ru₂Zn)₈₀) の膜を形成した。

[0146] 次に、ジメチルスルホキシドに2.5 mgの分岐状の有機／マルチ金属ハイブリットポリマーを溶解させ、濃度0.5 mg/mLの溶液を作成し、drop-coating法により、ITOガラス (active area : 0.8 × 2.5 cm²) 上に、分岐状の有機／マルチ金属ハイブリットポリマー (poly (Ru₂Zn)₈₀) の膜を形成して、作用電極を作成した。膜厚は25 μmとした。

[0147] (実施例7)

次に、poly (Ru₂Zn)₁₀₀を構成する直鎖部の合計100 mol部に対して30 mol部となるように前もって調製しておいた3D-MのNMP溶液を、暗赤色の固体からなる直鎖状の有機／マルチ金属ハイブリットポリマー (poly (Ru₂Zn)₁₀₀) に加えた。

次に、3D-Mと当量のZn (NTf₂)₂を混合して、約120℃で還流させながら、18時間、攪拌して、ジエチルエーテル中で沈殿させ、クロロホルム、水、ジエチルエーテルで洗浄後、乾燥して、暗赤色の固体からなる分岐状の有機／マルチ金属ハイブリットポリマー (poly (Ru₂Zn)₇₀) を81%という高収率で得た。

得られたpoly (Ru₂Zn)₇₀は、加熱したジメチルスルホキシドに溶解したが、室温のジメチルホルムアミドやジメチルスルホキシドには不溶であった。3Dネットワーク構造により、耐熱性が向上したと推察した。

[0148] 次に、ジメチルスルホキシドに分岐状の有機／マルチ金属ハイブリットポリマーを溶解し、濃度0.5 mg/mLの溶液を作成し、drop-coating法により、スライドガラス上に、分岐状の有機／マルチ金属ハイブリットポリマー (poly (Ru₂Zn)₇₀) の膜を形成した。

[0149] 次に、ジメチルスルホキシドに2.5 mgの分岐状の有機／マルチ金属ハイ

ブリットポリマーを溶解し、濃度 0.5 mg/mL の溶液を作成し、drop-coating 法により、ITO ガラス (active area: $0.8 \times 2.5 \text{ cm}^2$) 上に、分岐状の有機／マルチ金属ハイブリットポリマー ($\text{poly}(\text{Ru}_2\text{Zn})_{70}$) の膜を形成して、作用電極を作成した。

膜厚は $25 \mu\text{m}$ とした。

[0150] <Thermogravimetric analysis: TGA 測定>

次に、TGA 測定した。

図 29 は、 $\text{poly}(\text{Ru}_2\text{Zn})_{100}$ 、 $\text{poly}(\text{Ru}_2\text{Zn})_{90}$ 、 $\text{poly}(\text{Ru}_2\text{Zn})_{80}$ 及び $\text{poly}(\text{Ru}_2\text{Zn})_{70}$ の TGA 測定結果を示すグラフである。

いずれの試料も加熱すると質量が減少した。

T_{d10} は、質量が 10% 減少した時点の加熱温度である。

$\text{poly}(\text{Ru}_2\text{Zn})_{100}$ の T_{d10} が 321.5°C であり、最も低かった。

Zn の割合を増加するに従い、 T_{d10} は高くなり、 $\text{poly}(\text{Ru}_2\text{Zn})_{70}$ の T_{d10} が 372.4°C であり、最も高かった。

[0151] <Atomic force microscopy: AFM 観察>

次に、スライドガラス上に形成した各有機／マルチ金属ハイブリットポリマーの膜の表面を AFM 観察した。

図 30A は、 $\text{poly}(\text{Ru}_2\text{Zn})_{100}$ 膜の AFM 像であり、図 30B は $\text{poly}(\text{Ru}_2\text{Zn})_{90}$ 膜の AFM 像であり、図 30C は $\text{poly}(\text{Ru}_2\text{Zn})_{80}$ 膜の AFM 像であり、図 30D は $\text{poly}(\text{Ru}_2\text{Zn})_{70}$ 膜の AFM 像である。

$\text{poly}(\text{Ru}_2\text{Zn})_{100}$ 膜は多孔質膜であった。root-mean square 粗さ R_{rms} は 1.1 nm と小さかった。

$\text{poly}(\text{Ru}_2\text{Zn})_{90}$ 膜～ $\text{poly}(\text{Ru}_2\text{Zn})_{70}$ 膜は、 $\text{poly}(\text{Ru}_2\text{Zn})_{100}$ 膜と全く異なり、粗い膜であった。

$\text{poly}(\text{Ru}_2\text{Zn})_{90}$ 膜の R_{rms} は 1.3 nm 、 $\text{poly}(\text{Ru}_2\text{Zn})_{80}$ 膜の R_{rms} は 1.4 nm 、 $\text{poly}(\text{Ru}_2\text{Zn})_{70}$ 膜の R_{rms} は 4.3 nm

となった。 $\text{poly}(\text{Ru}_2\text{Zn})_{70}$ 膜が最も多孔性の膜であった。

[0152] <膜の電気化学特性>

次に、ITOガラス上に形成した各有機／マルチ金属ハイブリットポリマーの膜のサイクリックボルタモメトリー (Cyclic voltammetry: CV) 測定を行った。

測定条件は、0.1 Mの LiClO_4 の CH_3CN 溶液中、作用電極： $\text{poly}(\text{Ru}_2\text{Zn})_{70}$ ／ITO電極、カウンター電極：ITO電極、参照電極： Ag / Ag^+ とした。溶液は、測定前に窒素飽和させた。スキャン速度は 20 mV s^{-1} とした。

[0153] 図31は、 $\text{poly}(\text{Ru}_2\text{Zn})_{70}$ 膜の電気化学測定結果を示すCVスペクトルである。

21 mV と 255 mV にリバーシブルなピークが見られた。これらは、 Ru -アセチリド錯体の中の $\text{Ru}(\text{II}) / (\text{III})$ 間の酸化還元によるものである。

[0154] 酸化ピーク間ポテンシャル ΔE は 234 mV であり、 $K_c = \exp(\Delta E F / RT) = 1.1 \times 10^4$ であった。これは、一方が酸化された種が安定であることを示している。共役鎖に沿って、電子が非局在化したためと推察した。

[0155] 図32は、 $\text{poly}(\text{Ru}_2\text{Zn})_{70}$ 膜のスキャン速度依存性を示すCVスペクトルである。

スキャン速度 10 、 20 、 50 、 100 、 300 、 400 、 500 、 600 、 800 、 1000 、 1200 、 1500 mV s^{-1} とした場合である。

スキャン速度を増加するに従い、ピーク電流値が増加した。

[0156] 図33は、スキャン速度と電流値の関係を示すグラフである。

First oxidize current、Second oxidize current、First reduced current、Second reduced currentの各電流値はスキャン速度の $1/2$ 乗と1次線形関係で得られた。スキャン速度のルート・スクエア R^2 は

、0.99791、0.99717、0.99926、0.99839であった。

[0157] これから、Ruの酸化還元反応が、ポリマーと電極の間の電子移動が律速ではなく、溶液中のマイナスイオンがポリマー内のRu(II)に接する過程による拡散律速で支配されていることを推察できた。

一方、他のポリマーの膜は電気化学特性を示さなかった。LiClO₄のような電解質を含む電解液中では容易に溶解してしまったためである。

[0158] <紫外／可視／近赤外領域での電気分光測定>

次に、poly(Ru₂Zn)₁₀₀膜の電気分光測定を行った。

図34は、poly(Ru₂Zn)₁₀₀膜の電気分光測定結果を示すグラフであり、電圧印加の前後の紫外／可視／近赤外吸収スペクトルの変化を示すものである。0.50Vでは、1174nm付近の吸収を有するが、1844nm付近にはほとんど吸収が現れなかった。一方、0.05V及び-0.50Vを印加したとき、1174nmの吸収が低下し、1844nmの吸収がわずかに増加した。

[0159] 次に、poly(Ru₂Zn)₉₀膜の電気分光測定を行った。

図35は、poly(Ru₂Zn)₉₀膜の電気分光測定結果を示すグラフであり、電圧印加の前後の紫外／可視／近赤外吸収スペクトルの変化を示すものである。0.50Vでは、1174nm付近の吸収を有するが、1844nm付近にはほとんど吸収が現れなかった。一方、0.05Vを印加したとき、1174nmの吸収が低下し、1844nmの吸収がわずかに立ち上がった。-0.50Vを印加したとき、1174nmの吸収が大きく低下し、1844nmの吸収が大きく増加した。

[0160] 次に、poly(Ru₂Zn)₇₀膜の電気分光測定を行った。

図36は、poly(Ru₂Zn)₇₀膜の電気分光測定結果を示すグラフであり、電圧印加の前後での紫外／可視／近赤外吸収スペクトルの変化を示すものである。0.40Vでは、1174nm付近の吸収を有するが、1844nm付近にはほとんど吸収が現れなかった。一方、0.05Vを印加したと

き、1174 nmの吸収が低下し、1844 nmの吸収がわずかに増加した。
 -0.20 Vを印加したとき、1174 nmの吸収が大きく低下し、1844 nmの吸収が大きく増加した。

[0161] <再現性試験>

次に、分岐状の有機／マルチ金属ハイブリットポリマー（poly (Ru₂Zn)₇₀）の膜に、5秒間隔、10秒間隔、15秒間隔、20秒間隔、で0.05 Vと0.4 Vを交互に印加することを繰り返して、1844 nmの光透過率の変化を観測した。

図37は、poly (Ru₂Zn)₇₀膜の電圧オンオフに伴う1844 nmの光透過率変化の印加電圧依存性を示すグラフである。

[0162] 次に、分岐状の有機／マルチ金属ハイブリットポリマー（poly (Ru₂Zn)₇₀）の膜に、20秒間隔、で0.05 Vと-0.2 Vを交互に印加することを50回繰り返して、1844 nmの光透過率の変化を観測した。

図38は、poly (Ru₂Zn)₇₀膜の電圧オンオフに伴う1844 nmの光透過率変化の繰り返し特性を示すグラフである。

着色効率 $\eta = 337$ (cm²/C)、 $\Delta T > 60\%$ となった。

なお、着色効率 η は次式(1)で規定される。着色効率 η は、どれだけの面積の吸光度を変えられるかを示す指数である。ここで、 ΔOD は、光学密度の変化であり、 Q_d は、注入／排出電子の変化である。 T_b は(81.5)であり、 T_c は(19.5)である。

[0163] [数1]

$$\eta = \frac{\Delta OD}{Q_d} = \log \frac{T_b}{T_c} / Q_d \cdots (1)$$

[0164] 次に、分岐状の有機／マルチ金属ハイブリットポリマー（poly (Ru₂Zn)₇₀）の膜に、5秒間隔、10秒間隔、15秒間隔で0.05 Vと0.4 Vを交互に印加することを繰り返して、1174 nmの光透過率の変化を観測した。

図39は、 $\text{poly}(\text{Ru}_2\text{Zn})_{70}$ 膜の電圧オンオフに伴う1174 nmの光透過率変化の印加電圧依存性を示すグラフである。

[0165] 次に、分岐状の有機／マルチ金属ハイブリットポリマー ($\text{poly}(\text{Ru}_2\text{Zn})_{70}$) の膜に、15秒間隔、で0.05 Vと0.4 Vを交互に印加することを50回繰り返して、1174 nmの光透過率の変化を観測した。

図40は、 $\text{poly}(\text{Ru}_2\text{Zn})_{70}$ 膜の電圧オンオフに伴う1174 nmの光透過率変化の繰り返し特性を示すグラフである。

着色効率 $\eta = 272 \text{ (cm}^2/\text{C)}$ 、 $\Delta T > 70\%$ となった。

以上のように、光透過率の変化は高速で、再現性が高かった。

[0166] 図41は、 $\text{poly}(\text{Ru}_2\text{Zn})_{70}$ 膜の1844 nmの光吸収の変化の電圧オンオフに伴う電流値の変化を示すグラフである。

図42は、 $\text{poly}(\text{Ru}_2\text{Zn})_{70}$ 膜の1174 nmの光吸収の変化の電圧オンオフに伴う電流値の変化を示すグラフである。

[0167] 図43Aは、-0.20 Vから0.05 Vまでの段階的に印加電圧を変化させたとき、分岐状の有機／マルチ金属ハイブリットポリマー ($\text{poly}(\text{Ru}_2\text{Zn})_{70}$) の膜の紫外／可視／近赤外吸収スペクトルの印加電圧依存性を示すグラフである。図43Bは0.10 Vから0.40 Vまでの段階的に印加電圧を変化させたとき、分岐状の有機／マルチ金属ハイブリットポリマー ($\text{poly}(\text{Ru}_2\text{Zn})_{70}$) の膜の紫外／可視／近赤外吸収スペクトルの印加電圧依存性を示すグラフである。

[0168] 図44Aは、0.05 Vから-0.20 Vまでの段階的に印加電圧を変化させたとき、分岐状の有機／マルチ金属ハイブリットポリマー ($\text{poly}(\text{Ru}_2\text{Zn})_{70}$) の膜の紫外／可視／近赤外吸収スペクトルの印加電圧依存性を示すグラフである。図44Bは、0.40 Vから0.10 Vまでの段階的に印加電圧を変化させたとき、分岐状の有機／マルチ金属ハイブリットポリマー ($\text{poly}(\text{Ru}_2\text{Zn})_{70}$) の膜の紫外／可視／近赤外吸収スペクトルの印加電圧依存性を示すグラフである。

[0169] 表1は、0.1 Mの LiClO_4 のアセトニトリル溶液中の有機／マルチ金属

ハイブリットポリマー（（polyRu₂Zn）₇₀）膜の電気化学特性である。

[0170] [表1]

Sample	T _{bleached} [%][a]	T _{colored} [%][a]	ΔT [%][a]	t _{coloring} [s][b]	t _{bleaching} [s][b]	Charge/Discharge [mC][c]	η [cm ² /C][d]
poly(Ru ₂ Zn) ₇₀ (at 1844 nm)	81.5	19.5	62.0	20	20	3.7 / 1.8	272
poly(Ru ₂ Zn) ₇₀ (at 1174 nm)	75.3	6.1	69.2	15	15	8.0 / 6.4	337

[a]The transmittances (T_{bleached} and T_{colored}) of the NIR absorption at 1844 and 1174 nm in the bleached and colored states of the polymer film coated on an ITO glass were measured by *in-situ* UV/vis/NIR spectroscopy between - 0.02 and + 0.05, and + 0.05 and + 0.40 V vs. Ag/Ag⁺ with a interval time of 20 s and 15 s, respectively (electrolyte: 0.1 M LiClO₄/CH₃CN the ITO working area: 0.8 x 2.5 cm²). The difference (ΔT) was calculated from T_{bleached} and T_{colored}. [b]The times for coloring and bleaching (t_{coloring} and t_{bleaching}) were defined as the time taken 95% of ΔT to change. [c]The charge/discharge values were the integration of the coulomb number in the current response during the redox. [d]The coloration efficiency(η) was defined as the relationship between electron charge used and the change of ΔT.

産業上の利用可能性

- [0171] 本発明の有機／ヘテロ金属ハイブリットポリマー、その製造方法及び有機／ヘテロ金属ハイブリットポリマーの膜は、エレクトロクロミック特性を有し、長鎖で安定な有機／ヘテロ金属ハイブリットポリマーに関するものである。特に、光吸収スペクトルを可視光領域から近赤外光領域へ変換自在である。そのため、近赤外光遮蔽エレクトロクロミック・ウインドウや近赤外光シャッターとして利用可能であり、光通信産業、光デバイス産業、窓産業等において利用可能性がある。
- [0172] 本発明の有機／マルチ金属ハイブリットポリマーは、新規に合成した化合物であり、2つのRu(dppf)₂を連結した有機金属配位子を構成因子とし、赤外光のエレクトロクロミック特性を有し、金属の酸化還元の繰り返し安定性の高い有機／マルチ金属ハイブリットポリマーである。特に、光通信で用いられている1310nmと1550nmの2波長で切り替えて光遮断可能な光通信デバイスとして利用可能である。そのため、光通信産業、光デバイス産業、スマートウインドウ産業等において利用可能性がある。その製造方法及び有機／マルチ金属ハイブリットポリマーの膜も同産業等において利用可能性がある。

符号の説明

- [0173] 10…有機金属錯体、11A、11B…配位子、13…連結子、13…多孔質膜、20…有機／ヘテロ金属ハイブリットポリマー、20_{ox}…酸化型有機／ヘテロ金属ハイブリットポリマー、1'…直鎖状の有機／マルチ金属ハイブリットポリマーの膜、2'…分岐状の有機／マルチ金属ハイブリットポリマーの膜、5'…直鎖状の有機／マルチ金属ハイブリットポリマー、6'…分岐状の有機／マルチ金属ハイブリットポリマー、11'A、11'B、11'C…配位子、13'…結合子、15'…分岐子（トリフェニルベンゼン）、21'…有機金属配位子、31'…直鎖部、41'…分岐部（分岐化合物）、50'…ガラス基板、51'…透明導電膜、M'…遷移金属。

請求の範囲

- [請求項1] 複数の有機金属錯体と、複数の遷移金属からなる有機／ヘテロ金属ハイブリットポリマーであって、
前記複数の有機金属錯体が前記複数の遷移金属の各遷移金属を挟んで長鎖状に連結されており、
前記有機金属錯体は、ターピリジル基を有する2つの配位子が、前記ターピリジル基の1'位の窒素原子を前記有機金属錯体の分子の末端側に向けるようにして、 $Ru(dpppe)_2$ と2つのエチニレン基とを有する1つの結合子で連結されており、
前記遷移金属1つに対して、前記複数の有機金属錯体の少なくとも2つの異なる前記有機金属錯体のターピリジル基が配位結合することにより、前記複数の有機金属錯体が前記複数の遷移金属を交互に挟んで連結されていることを特徴とする有機／ヘテロ金属ハイブリットポリマー。
- [請求項2] 前記遷移金属がRu、Fe又はZnのいずれかであることを特徴とする請求項1に記載の有機／ヘテロ金属ハイブリットポリマー。
- [請求項3] 分子量 M_w が 10.5×10^4 以上 29.2×10^4 以下であることを特徴とする請求項1又は2に記載の有機／ヘテロ金属ハイブリットポリマー。
- [請求項4] 有機溶媒中、エチニル基とターピリジル基とを持つターピリジン化合物と、 $Ru(dpppe)_2$ を含む化合物とを反応させて、 $Ru(dpppe)_2$ を有し、かつ末端にターピリジル基を持つ有機金属錯体を合成する工程と、
有機溶媒中、前記有機金属錯体と遷移金属化合物を反応させて、有機／ヘテロ金属ハイブリットポリマーを合成する工程と、を有することを特徴とする有機／ヘテロ金属ハイブリットポリマーの合成方法。
- [請求項5] 前記有機金属錯体に対して1.0モル当量以上の遷移金属化合物を反応させることを特徴とする請求項4に記載の有機／ヘテロ金属ハイブ

リットポリマーの製造方法。

[請求項6] 前記遷移金属化合物が RuCl_2 、 $\text{Fe}(\text{BF}_4)_2$ 、又は $\text{Zn}(\text{NTf}_2)_2$ のいずれかであることを特徴とする請求項4又は5に記載の有機／ヘテロ金属ハイブリットポリマーの製造方法。

[請求項7] 前記有機金属錯体と前記遷移金属化合物との反応時間が12時間以上であることを特徴とする請求項4～6のいずれか1項に記載の有機／ヘテロ金属ハイブリットポリマーの製造方法。

[請求項8] 請求項1～3のいずれか1項に記載の有機／ヘテロ金属ハイブリットポリマーからなることを特徴とする有機／ヘテロ金属ハイブリットポリマーの膜。

[請求項9] 膜厚が100nm以上1mm以下であることを特徴とする請求項8に記載の有機／ヘテロ金属ハイブリットポリマーの膜。

[請求項10] 前記有機／ヘテロ金属ハイブリットポリマーに含まれる遷移金属が Fe 又は Zn のいずれかであることを特徴とする請求項8又は9に記載の有機／ヘテロ金属ハイブリットポリマーの膜。

[請求項11] 複数の有機金属配位子と、複数の遷移金属とを含む有機／マルチ金属ハイブリットポリマーであって、
前記複数の有機金属配位子が前記複数の遷移金属の各遷移金属を挟んで直鎖状に連結された直鎖部を有し、

前記有機金属配位子は1つの結合子に対し2つの配位子が連結されてなり、

前記結合子はベンゼン環を中心にしてベンゼン環に結合した2つのエチニレン基を介して2つの $\text{Ru}(\text{dppf})_2$ が連結され、前記2つの $\text{Ru}(\text{dppf})_2$ に他の2つのエチニレン基を介して2つのフェニル基が連結されてなり、

前記配位子はターピリジル基であり、前記結合子の前記2つのフェニル基にそれぞれ連結されてなり、

前記遷移金属1つに対して、前記複数の有機金属配位子の少なくとも

2つの異なる前記有機金属配位子の前記ターピリジル基が配位結合することにより、前記複数の有機金属配位子が、前記複数の遷移金属を交互に挟んで連結されていることを特徴とする有機／マルチ金属ハイブリットポリマー。

[請求項12] 前記遷移金属がFe、Zn、Co又はRuであることを特徴とする請求項11に記載の有機／マルチ金属ハイブリットポリマー。

[請求項13] 直鎖状であることを特徴とする請求項11又は12に記載の有機／マルチ金属ハイブリットポリマー。

[請求項14] 分岐状であることを特徴とする請求項11又は12に記載の有機／マルチ金属ハイブリットポリマー。

[請求項15] 1, 3, 5-Tris[4-(2, 2'-bipyridin-4'-yl)phenyl]benzeneからなる分岐部を有することを特徴とする請求項14に記載の有機／マルチ金属ハイブリットポリマー。

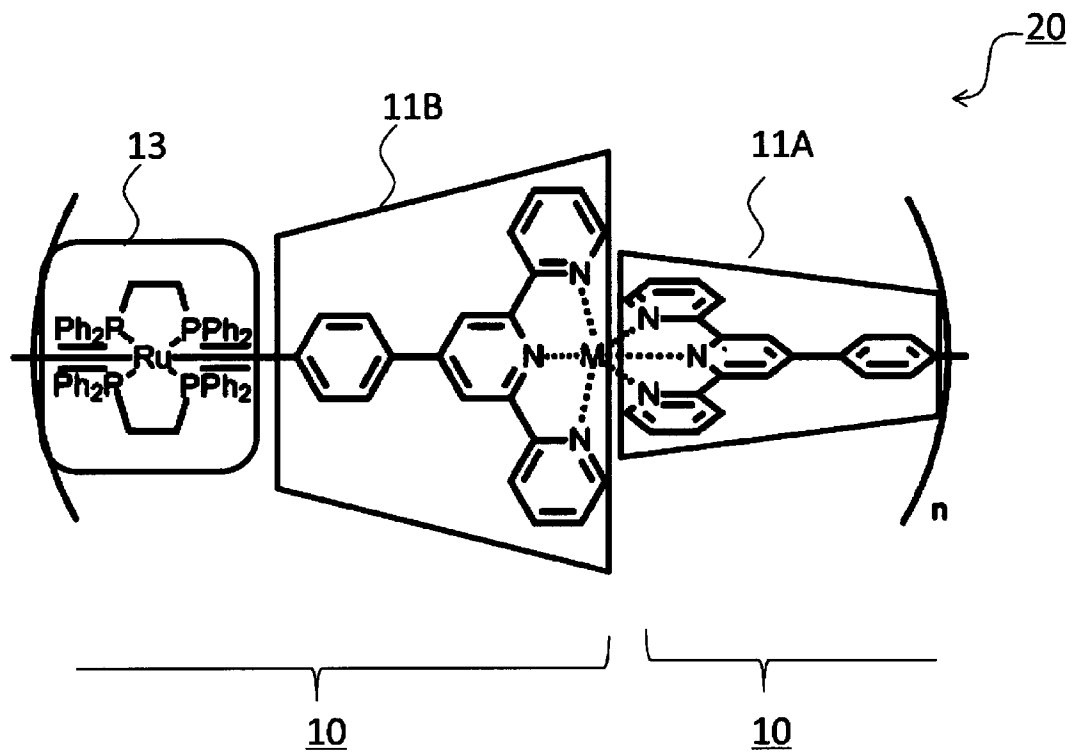
[請求項16] 前記分岐部の含有量が、有機／マルチ金属ハイブリットポリマーを構成する直鎖部及び分岐部の合計モル数に対し、10mol部以上30mol部以下であることを特徴とする請求項14又は15に記載の有機／マルチ金属ハイブリットポリマー。

[請求項17] 有機溶媒中、1モル当量のジエチルベンゼンと2モル当量のRu(dppe)₂Cl(OTf)を反応させて、2つのRu(dppe)₂を含む二核有機金属部位を合成する工程と、
有機溶媒中、エチル基及びターピリジル基を持つ2モル当量のターピリジン化合物と1モル当量の二核有機金属部位を反応させて、末端にターピリジル基を有し、2つのRu(dppe)₂を有する有機金属配位子を合成する工程と、
有機溶媒中、前記有機金属配位子と遷移金属化合物を反応させて、直鎖状の有機／マルチ金属ハイブリットポリマーを合成する工程と、を有することを特徴とする有機／マルチ金属ハイブリットポリマーの合

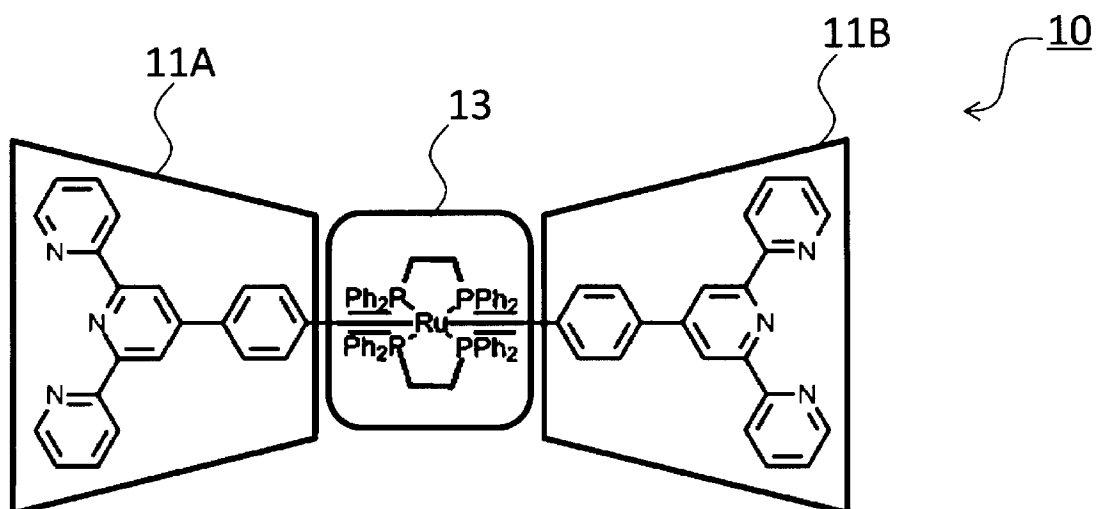
成方法。

- [請求項18] 前記直鎖状の有機／マルチ金属ハイブリットポリマーと、分岐子を中心に3方向以上に分岐され、分岐した分子の末端に配位子を有する分岐化合物と、遷移金属化合物とを反応させて、分岐状の有機／マルチ金属ハイブリットポリマーを合成することを特徴とする請求項17に記載の有機／マルチ金属ハイブリットポリマーの合成方法。
- [請求項19] 前記分岐化合物が1, 3, 5-Tris[4-(2, 2': 6', 2''-terpyridin-4'-yl)phenyl]benzeneであることを特徴とする請求項18に記載の有機／マルチ金属ハイブリットポリマーの合成方法。
- [請求項20] 前記分岐化合物の混合量が直鎖状の有機／マルチ金属ハイブリットポリマーを構成する直鎖部の合計100mol部に対して10mol部以上30mol部以下であることを特徴とする請求項18又は19に記載の有機／マルチ金属ハイブリットポリマーの合成方法。
- [請求項21] 前記有機金属配位子に対して1.0モル当量以上の遷移金属化合物を反応させることを特徴とする請求項17に記載の有機／マルチ金属ハイブリットポリマーの合成方法。
- [請求項22] 前記遷移金属化合物が $\text{Fe}(\text{BF}_4)_2$ 又は $\text{Zn}(\text{NTf}_2)_2$ であることを特徴とする請求項17～21のいずれか1項に記載の有機／マルチ金属ハイブリットポリマーの合成方法。
- [請求項23] 前記有機金属配位子と前記遷移金属化合物との反応時間が6時間以上であることを特徴とする請求項17～22のいずれか1項に記載の有機／マルチ金属ハイブリットポリマーの合成方法。
- [請求項24] 請求項11～16のいずれか1項に記載の有機／マルチ金属ハイブリットポリマーからなることを特徴とする有機／マルチ金属ハイブリットポリマーの膜。
- [請求項25] 膜厚が100nm以上1mm以下であることを特徴とする請求項24に記載の有機／マルチ金属ハイブリットポリマーの膜。

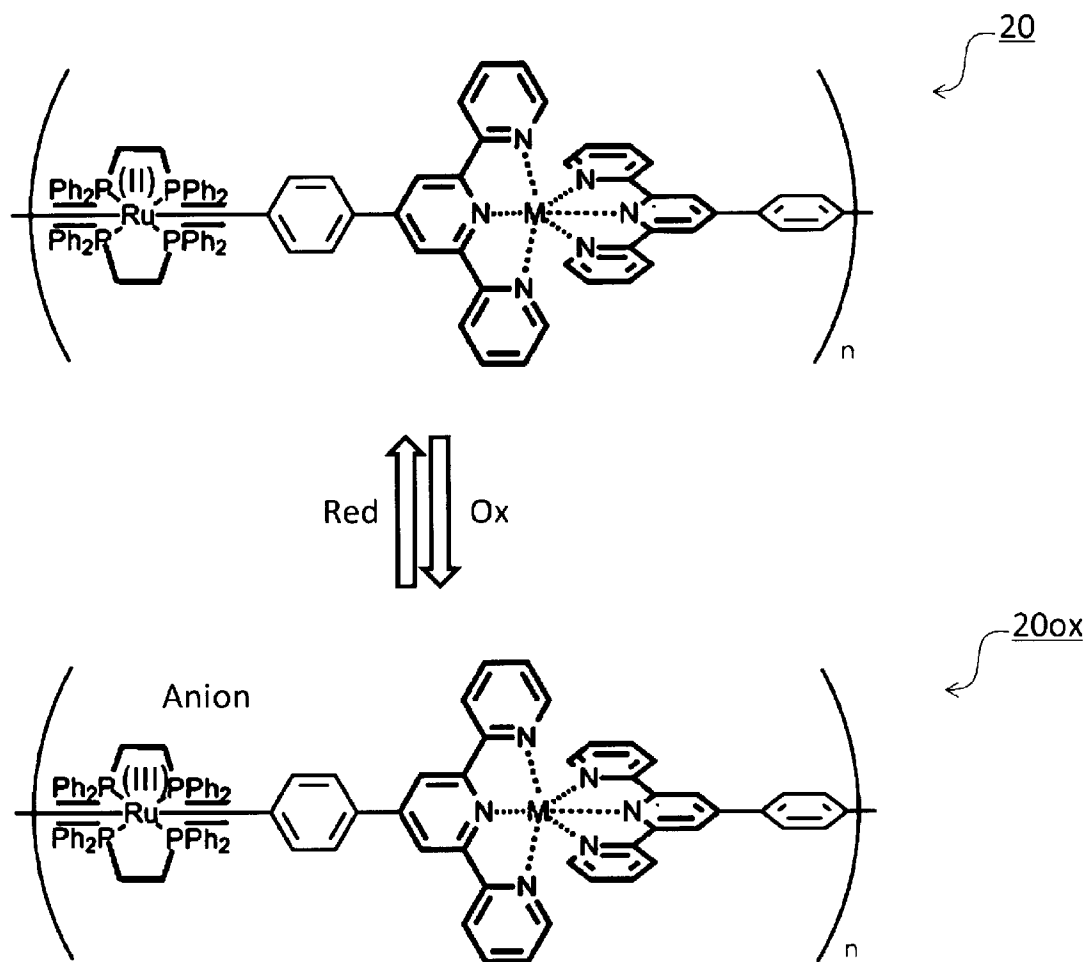
[図1]



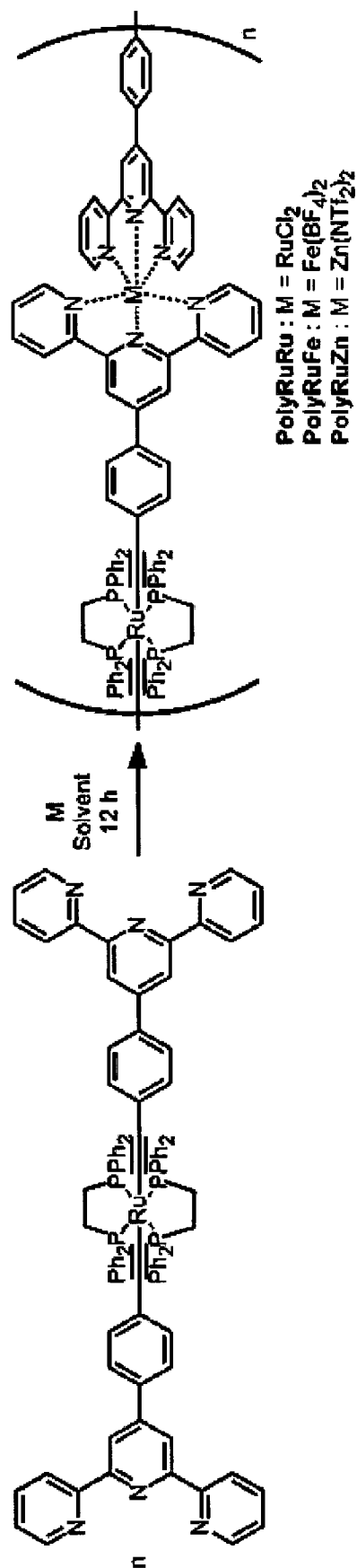
[図2]



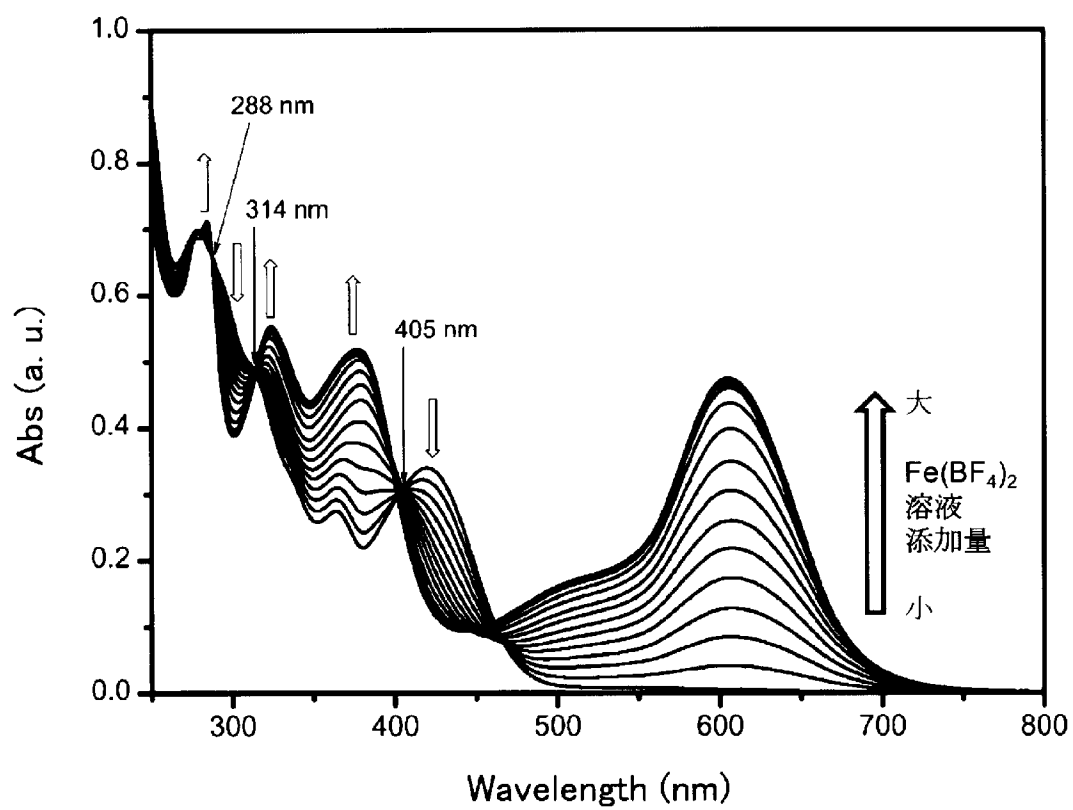
[図3]



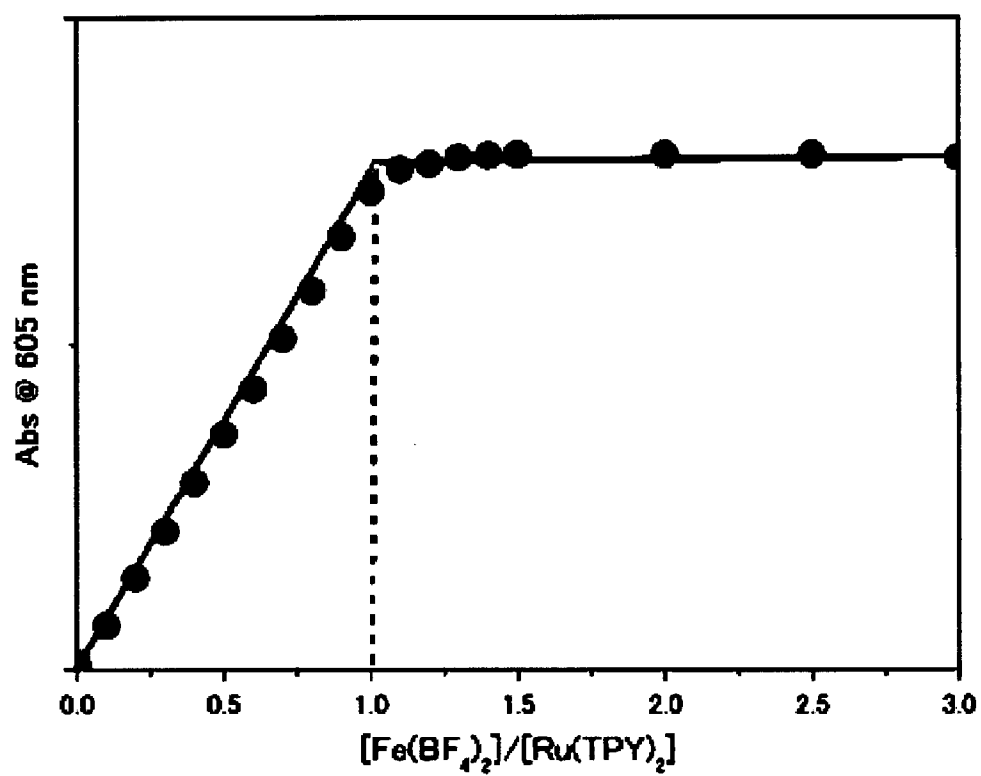
[図4]



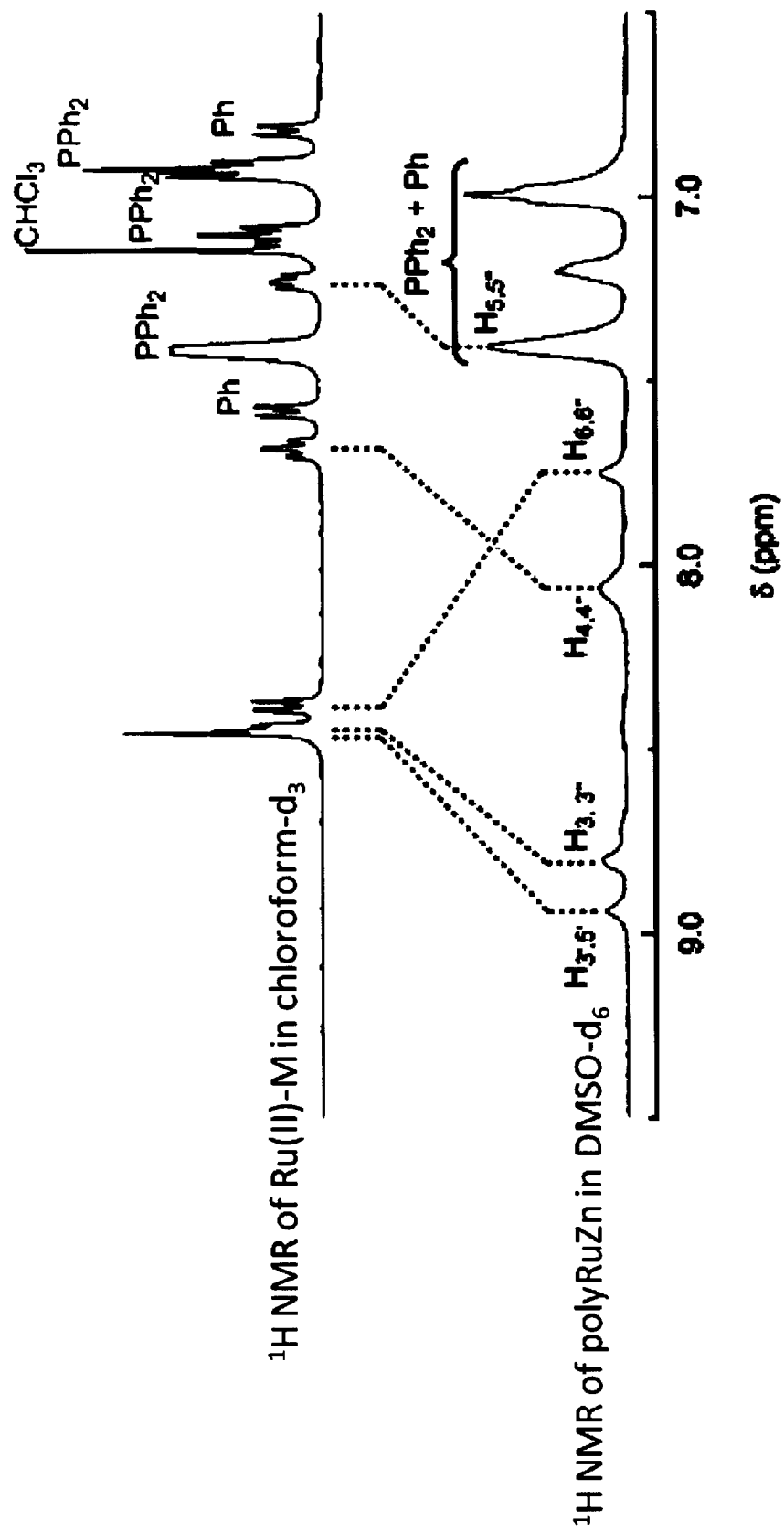
[図5]



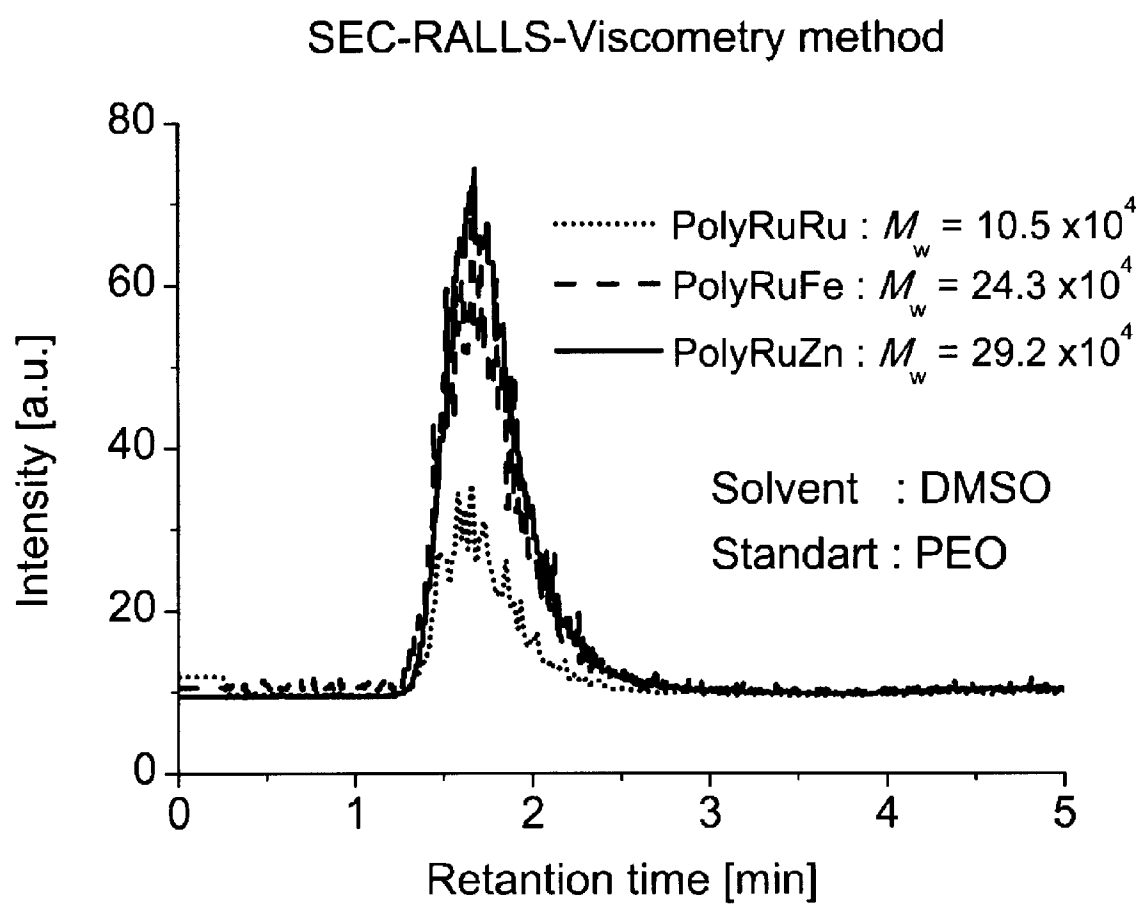
[図6]



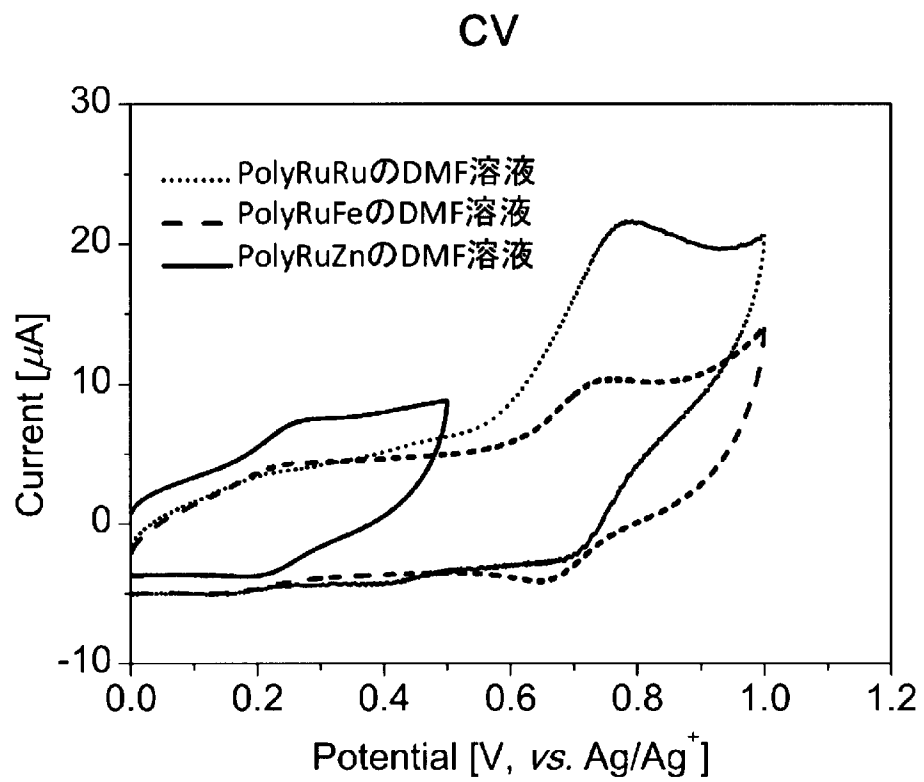
[図7]



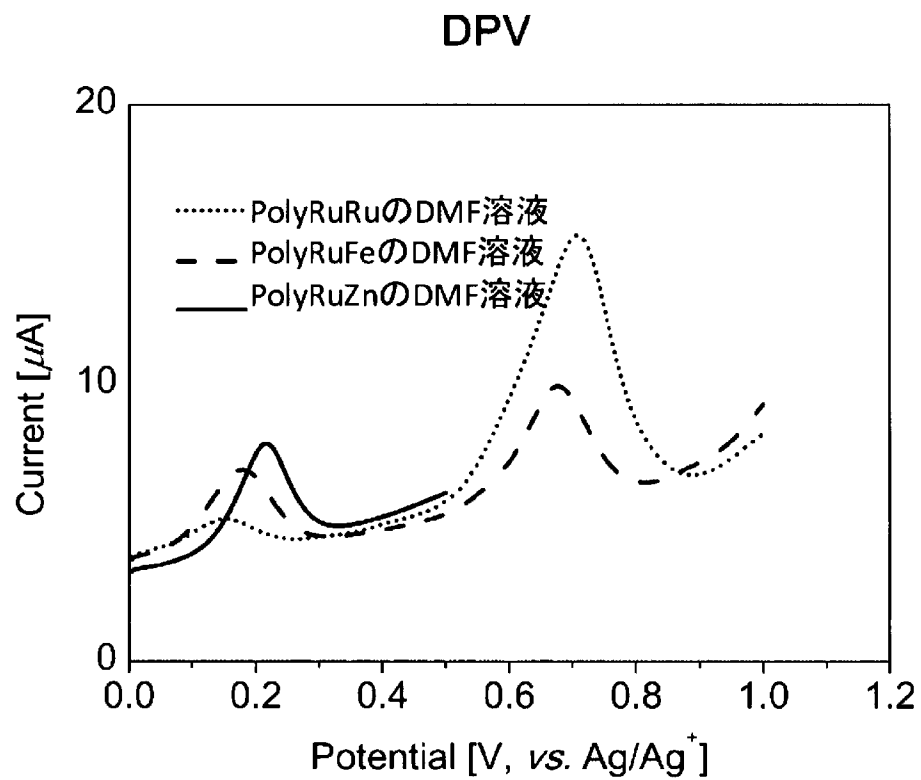
[図8]



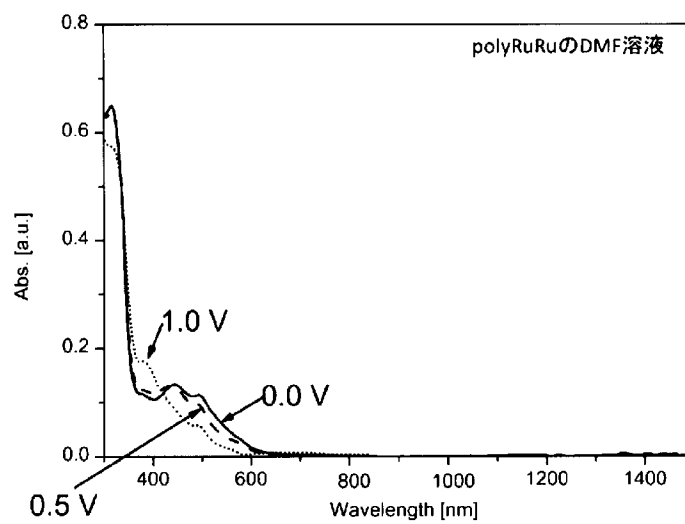
[図9A]



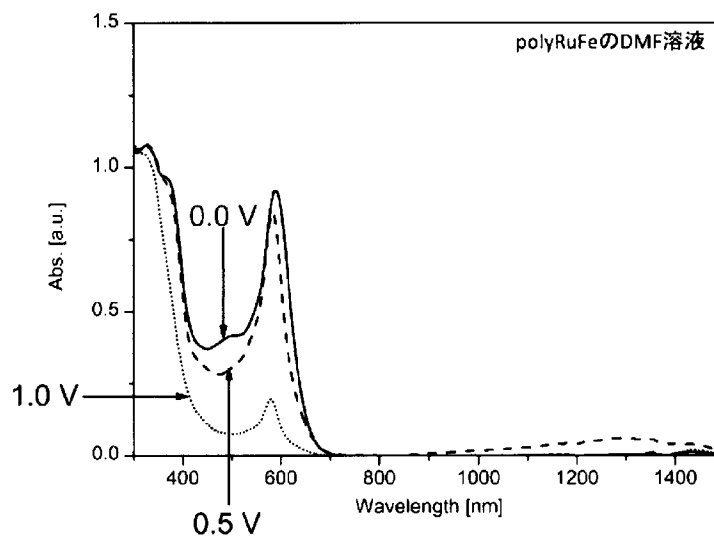
[図9B]



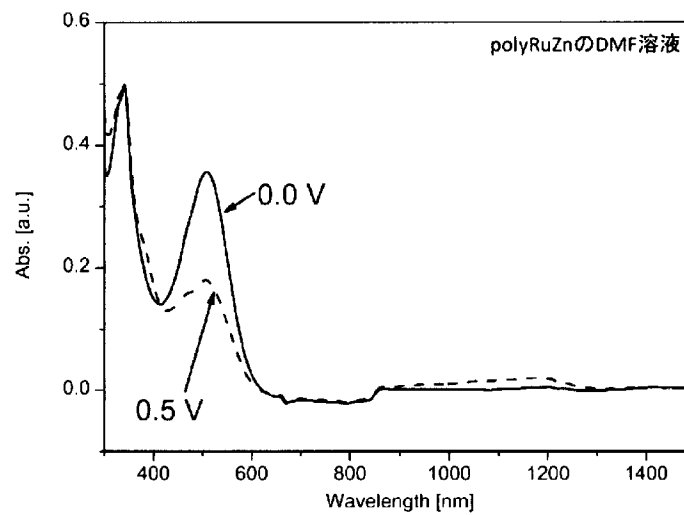
[図10A]



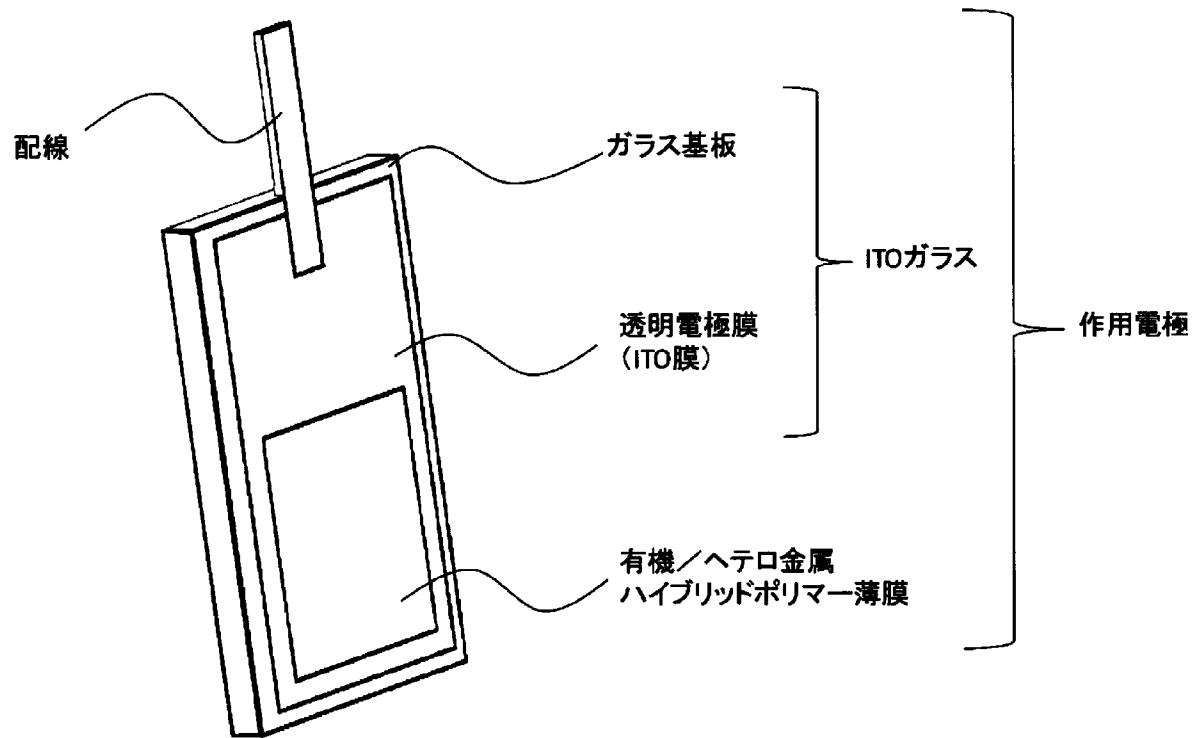
[図10B]



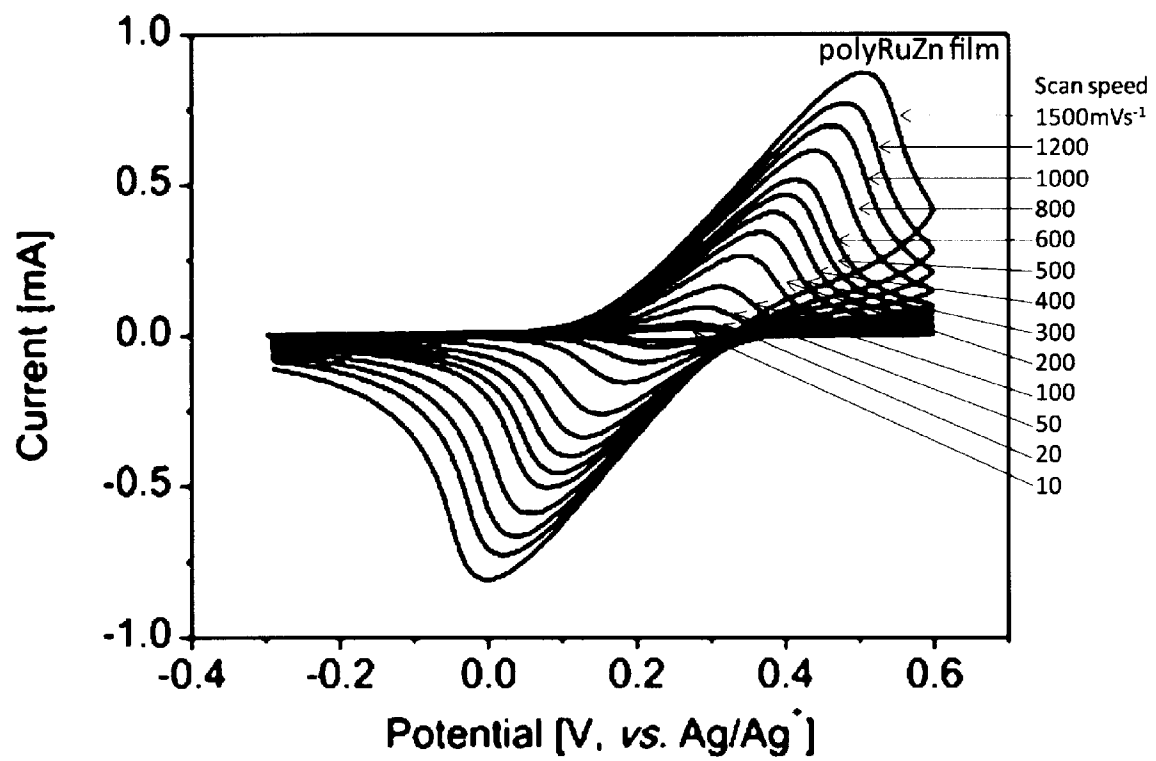
[図10C]



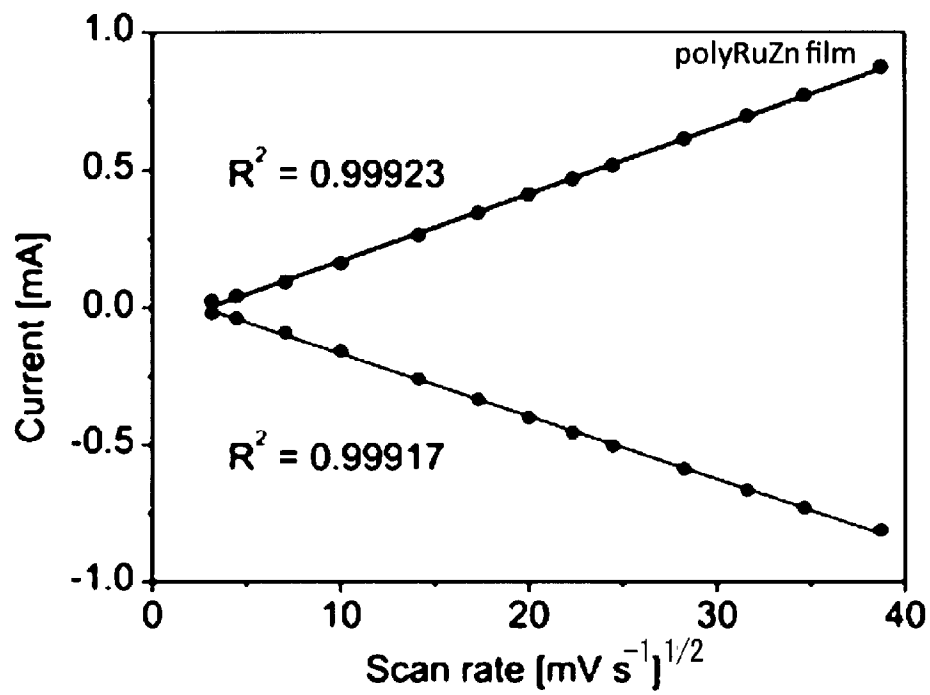
[図11]



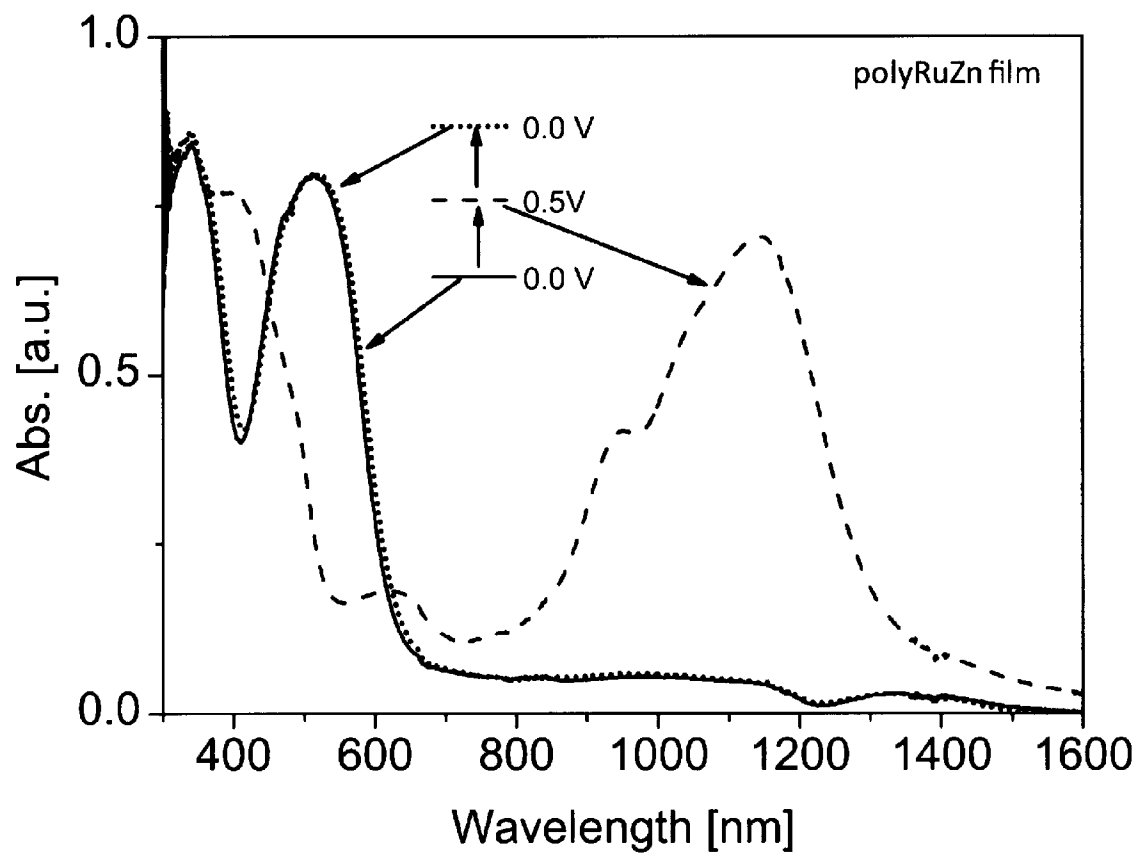
[図12A]



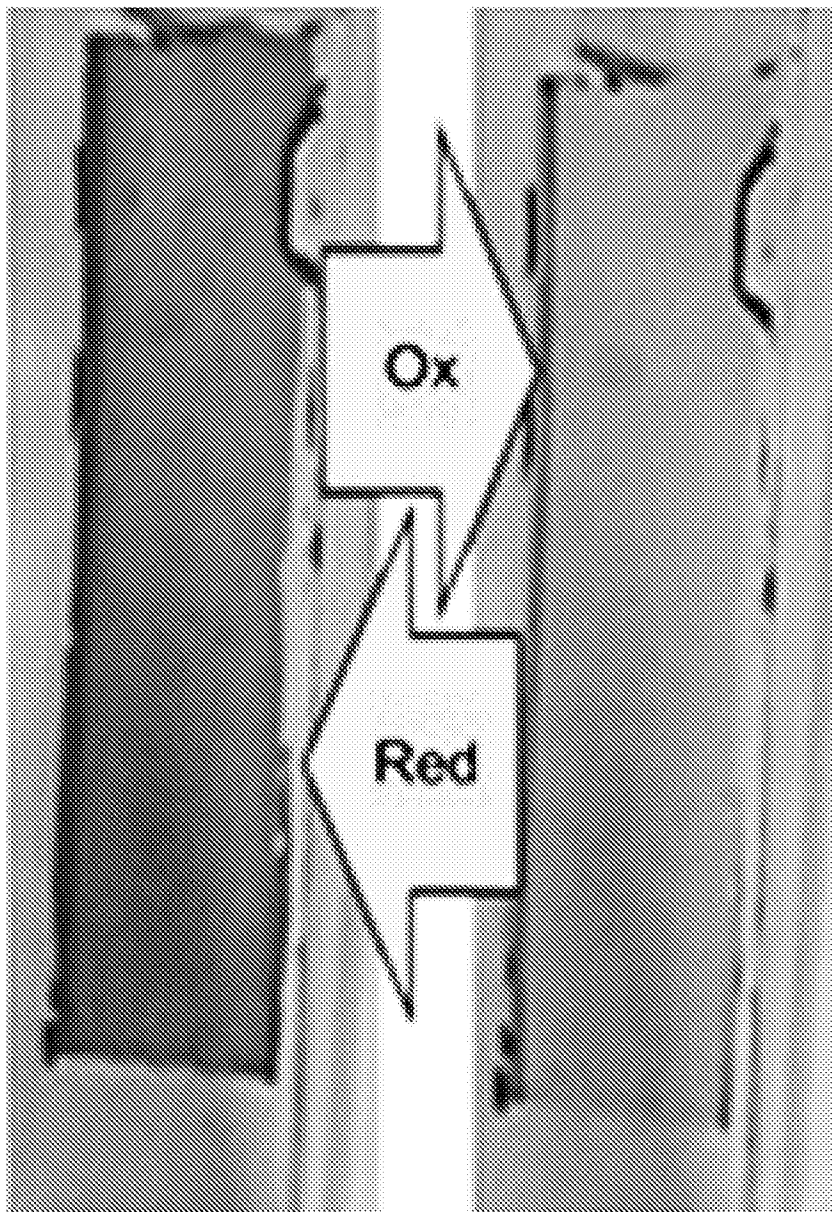
[図12B]



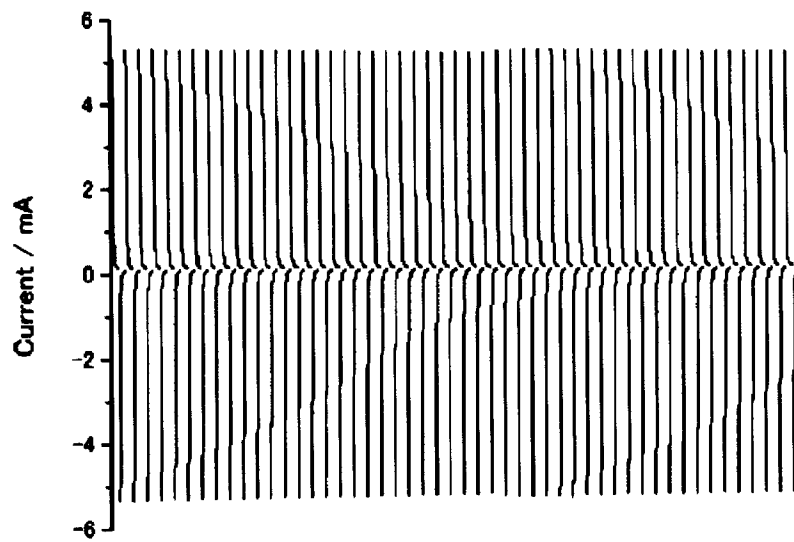
[図13]



[図14]

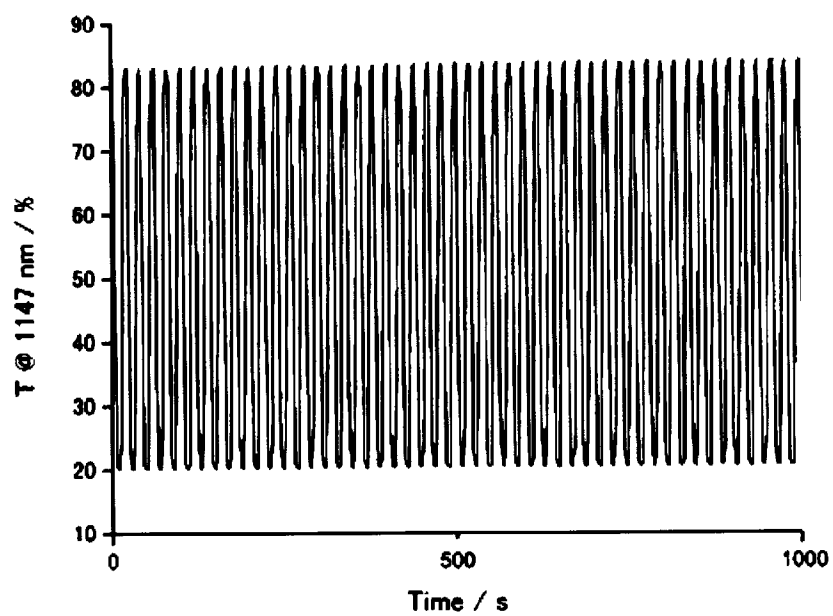


[図15A]

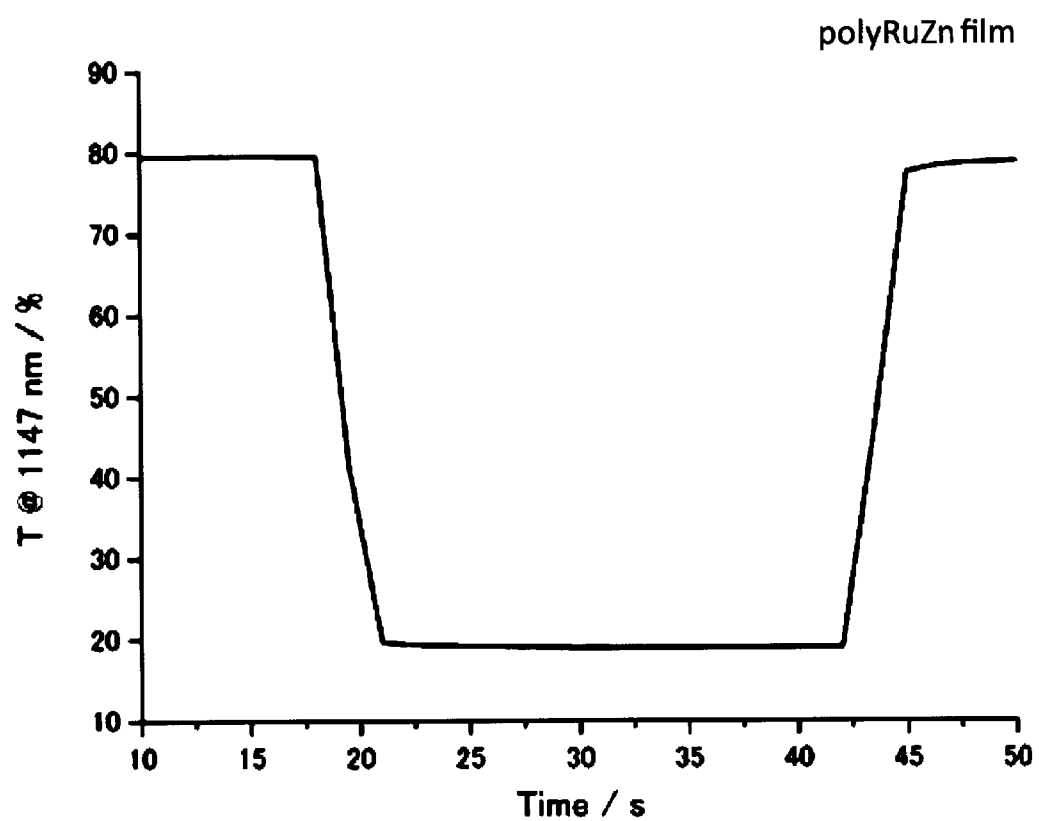


polyRuZn film

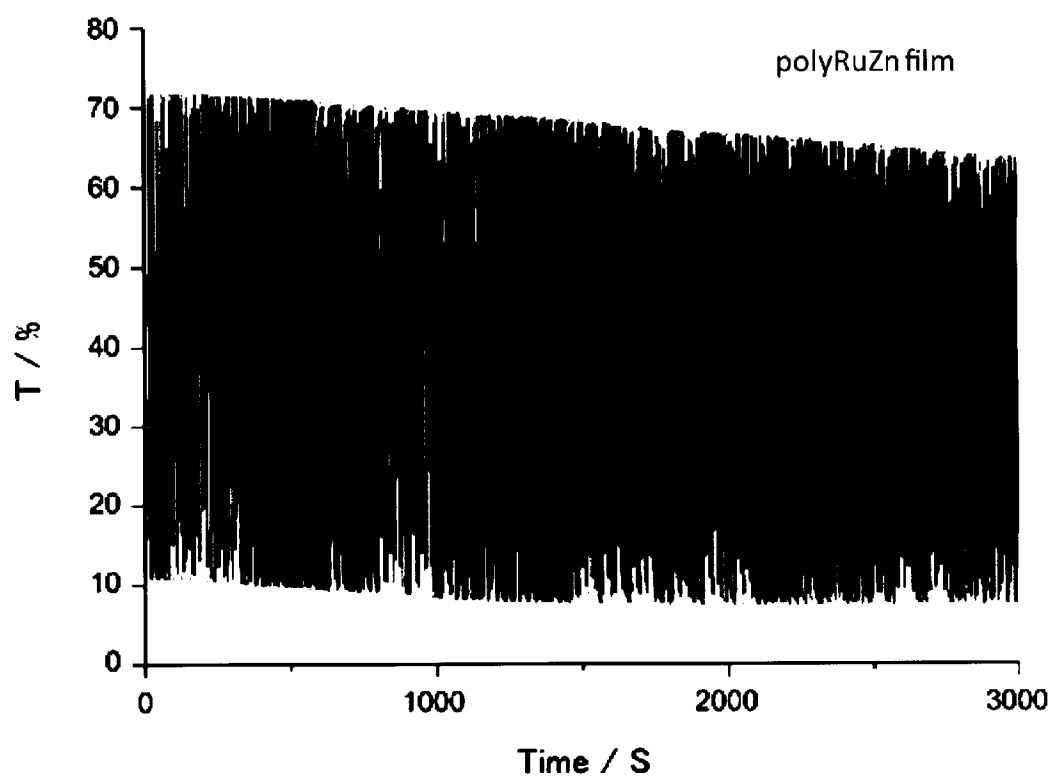
[図15B]



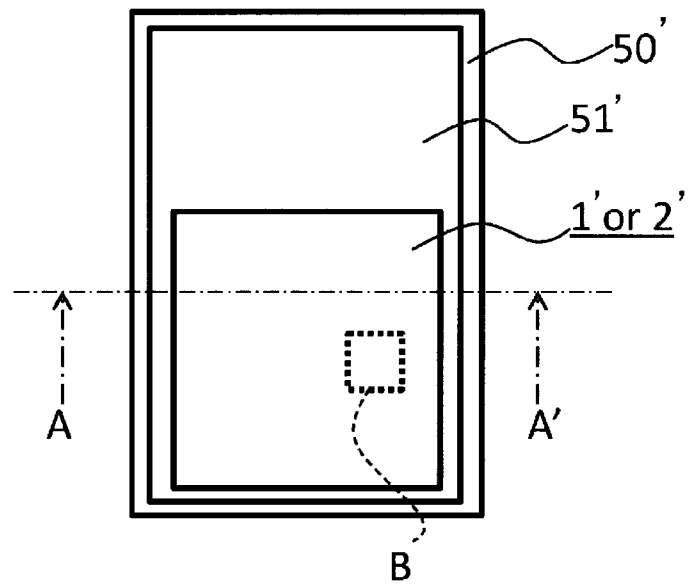
[図16]



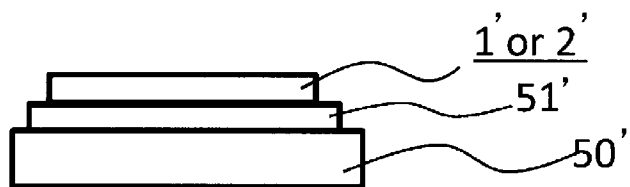
[図17]



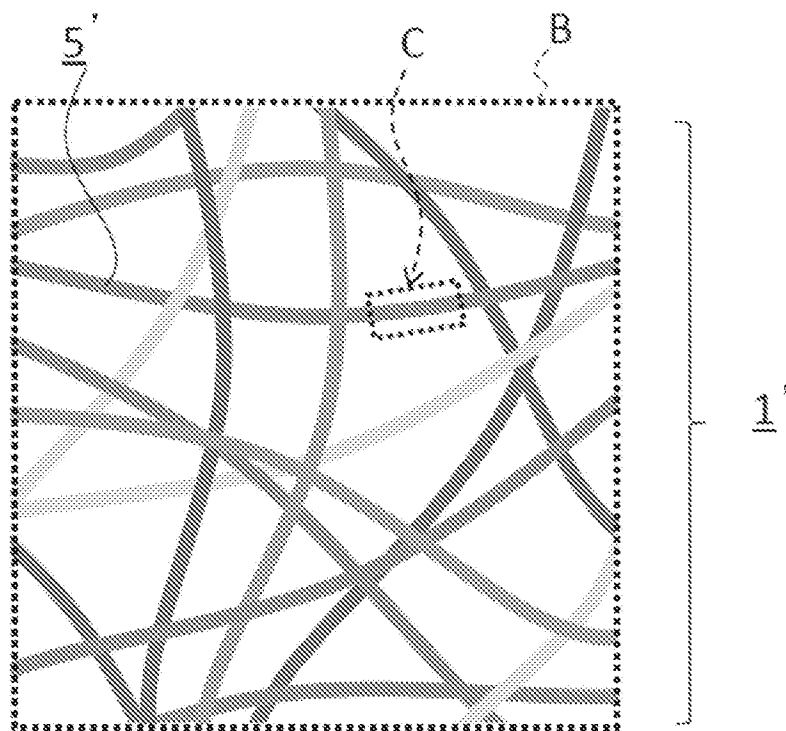
[図18A]



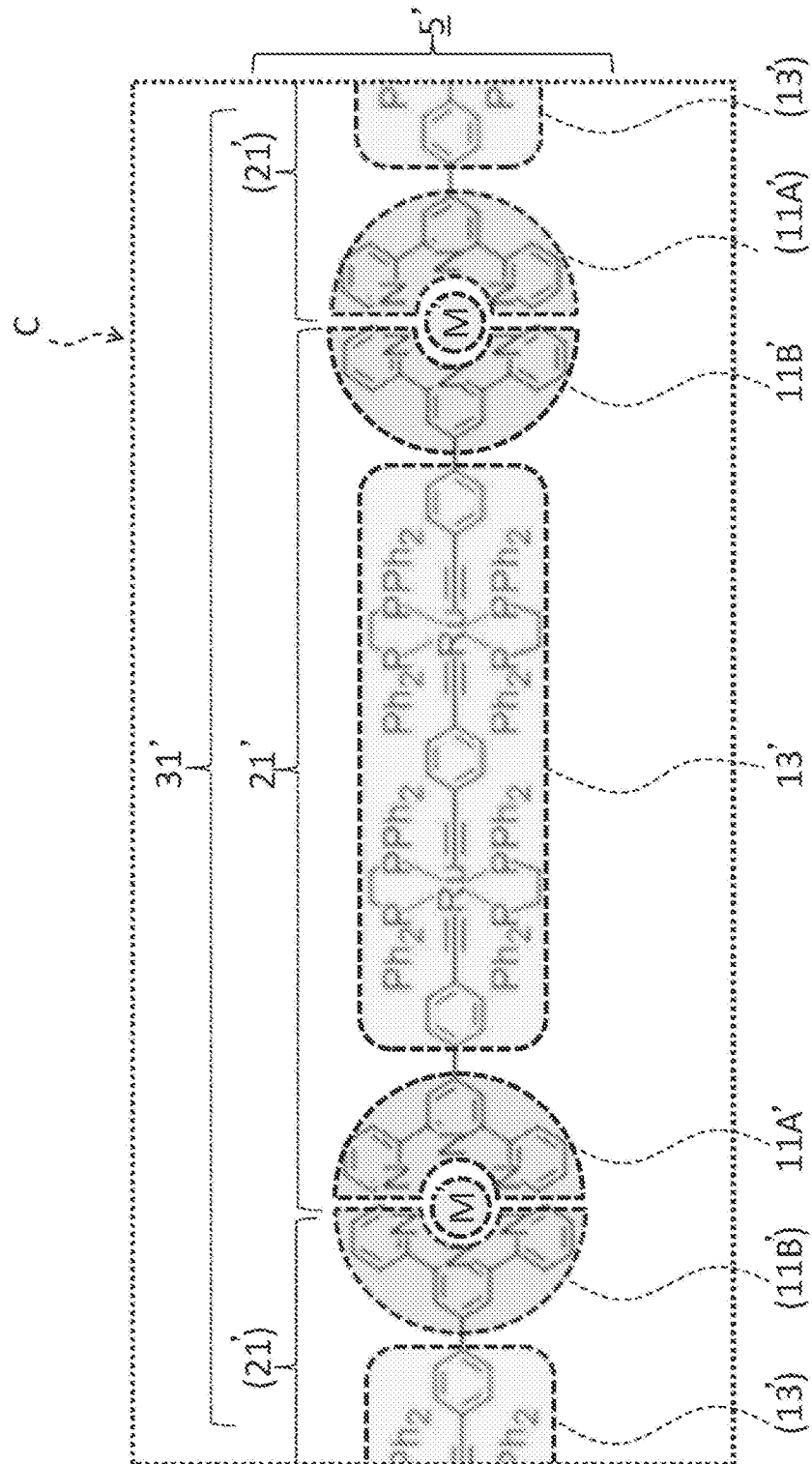
[図18B]



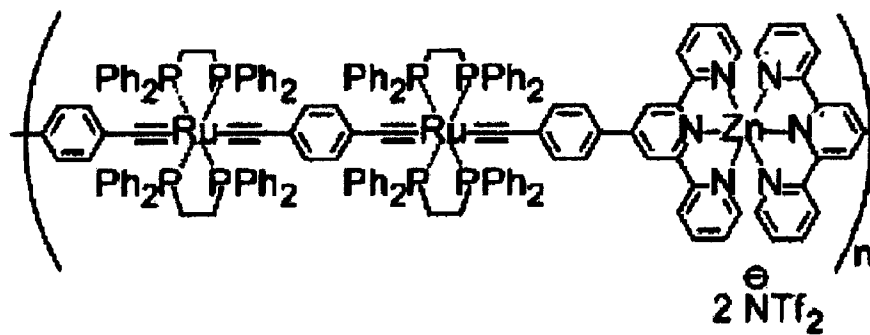
[図19]



[図20]

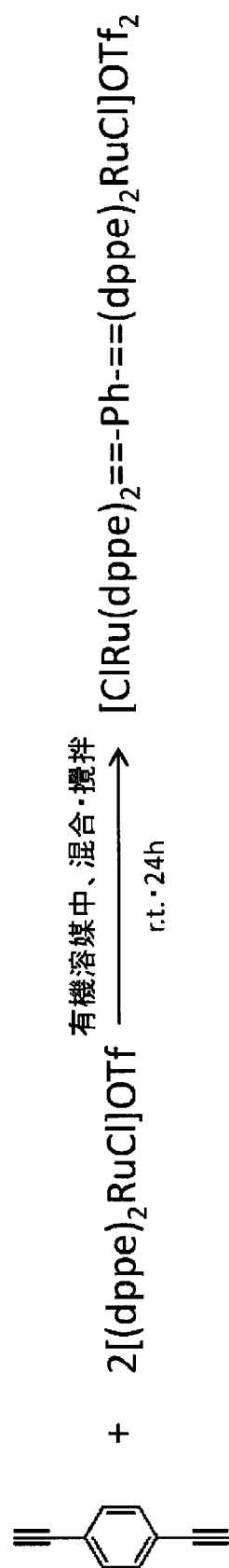


[図21]

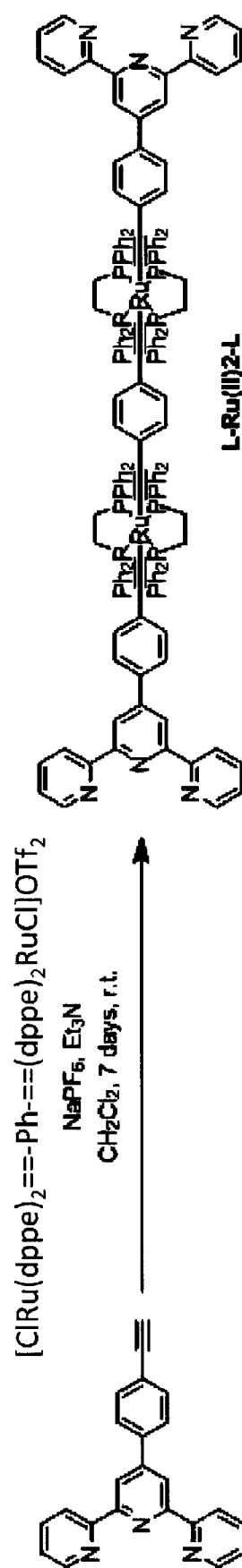


poly(Ru₂Zn)_x
 X=100

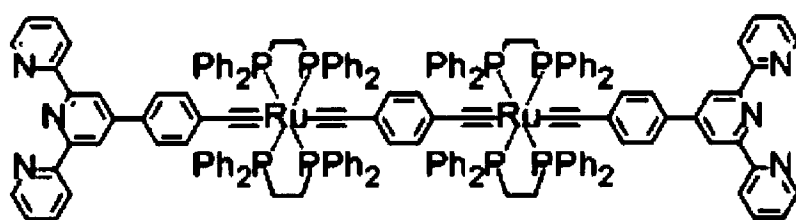
[図22]



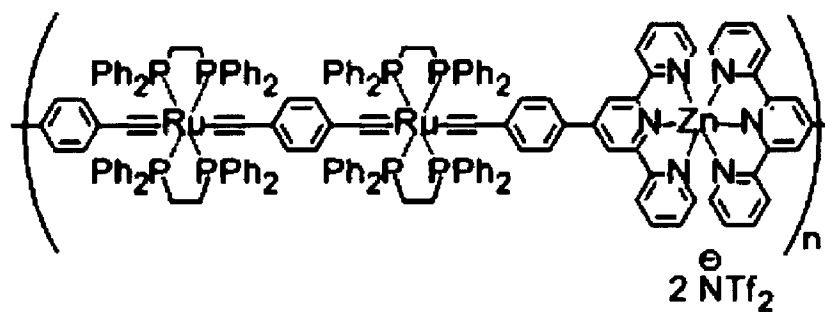
[図23]



[図24]

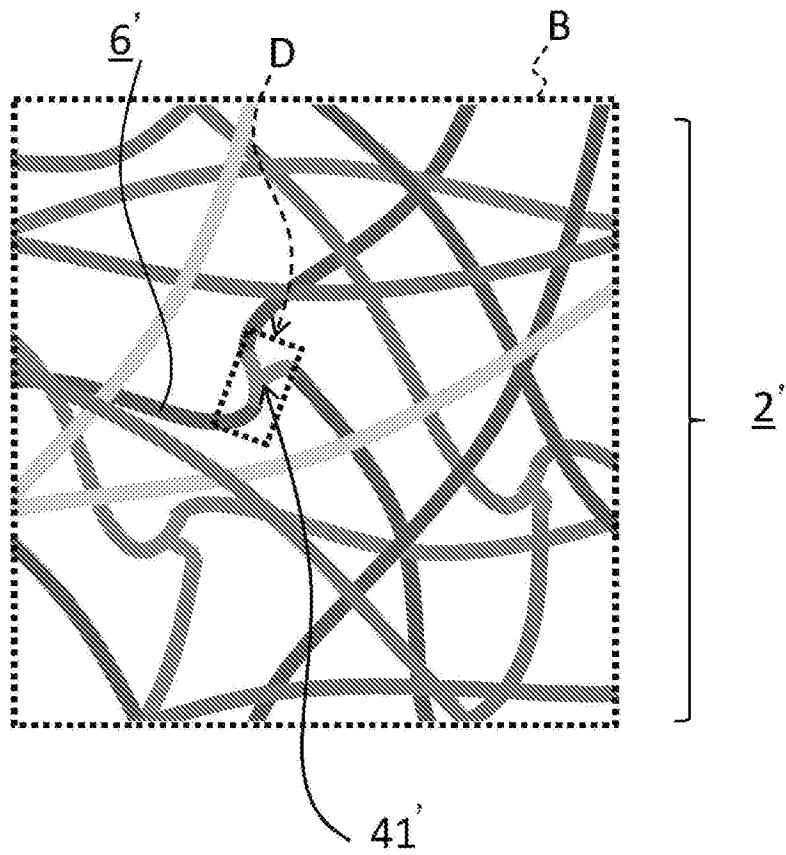
L-Ru(II)₂-L

Zn(NTf₂)₂
NMP, 24 h, 120 °C

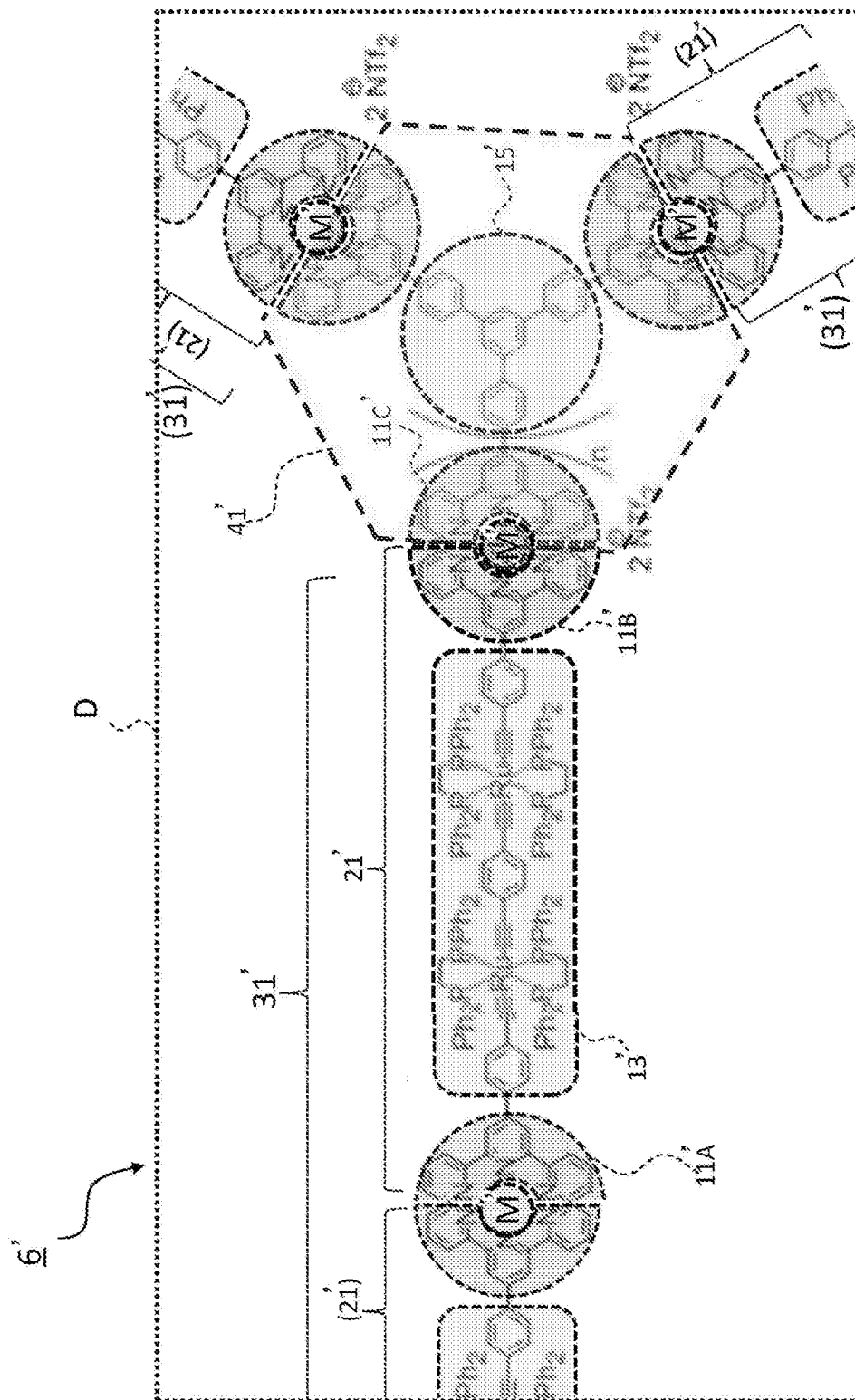


poly (Ru₂Zn)_x
X=100

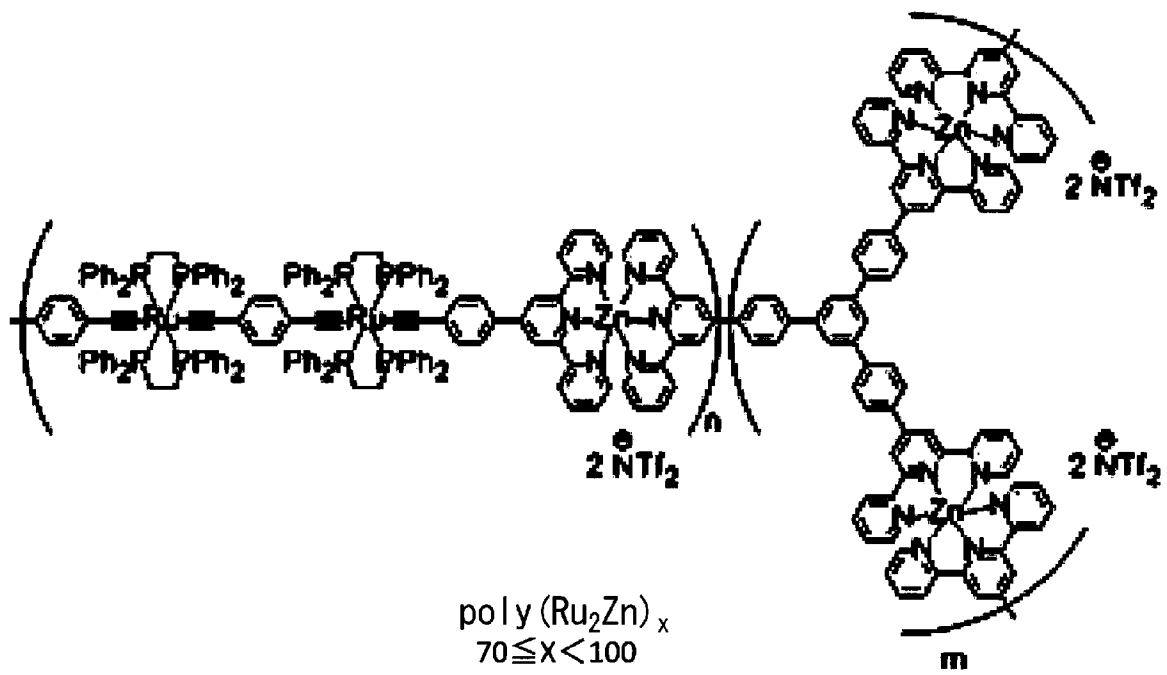
[図25]



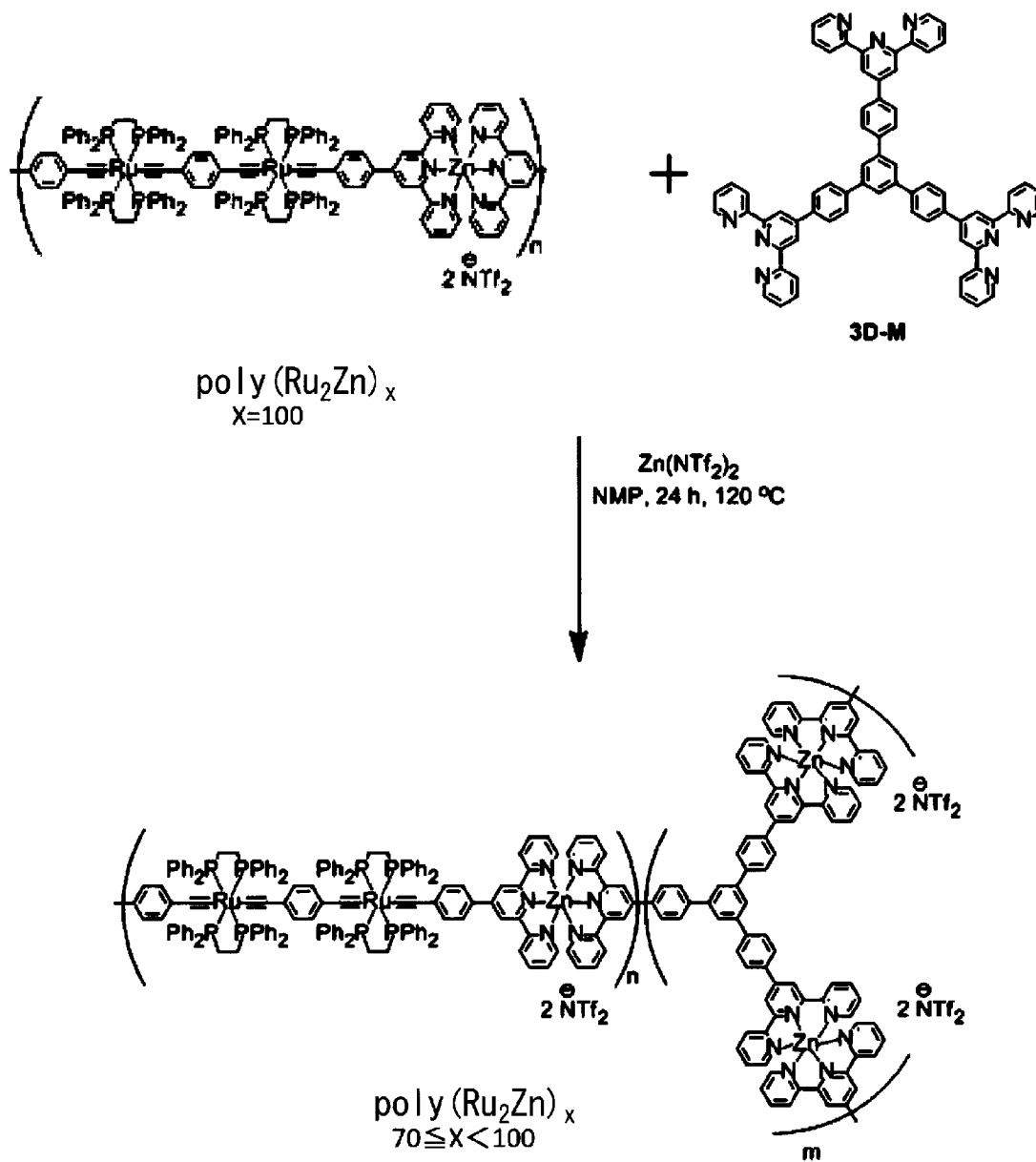
[図26]



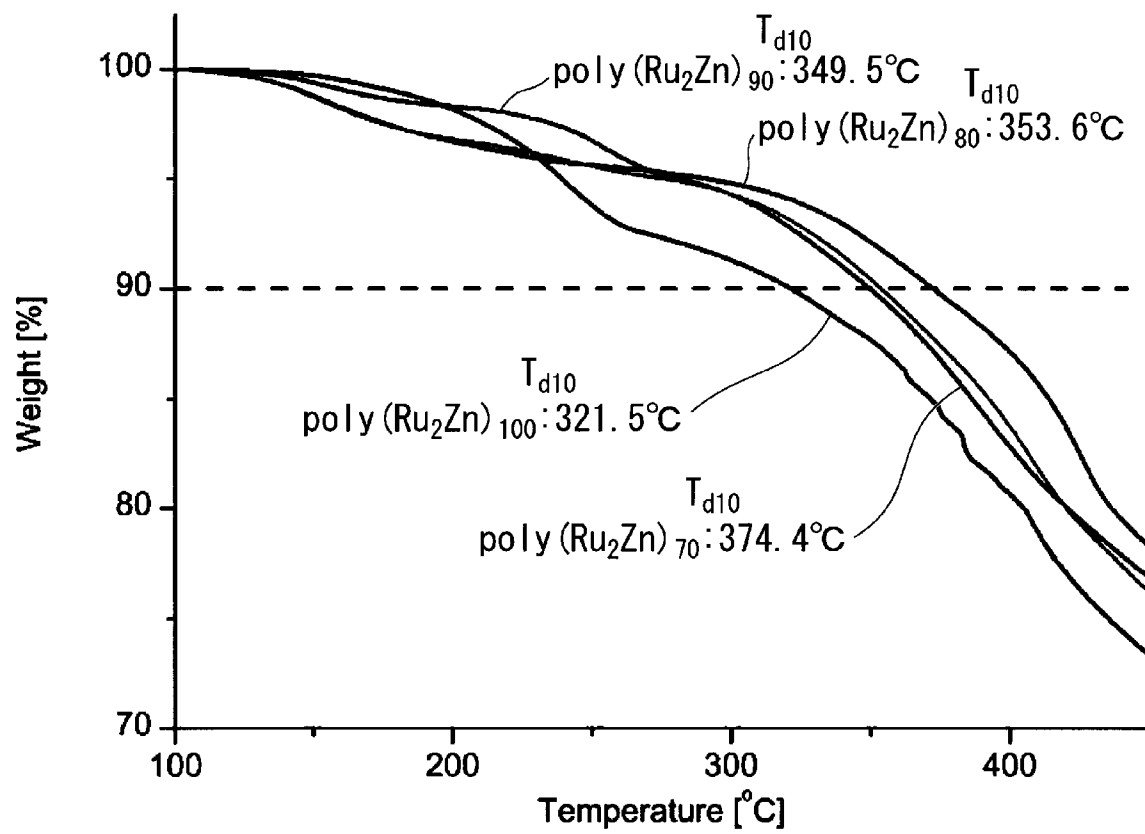
[図27]



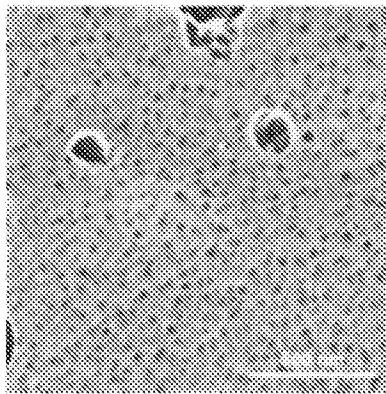
[図28]



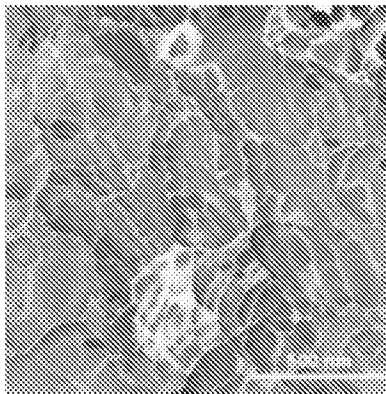
[図29]



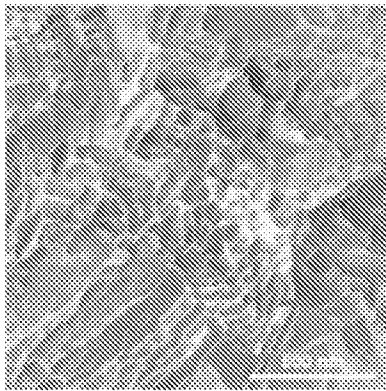
[図30A]



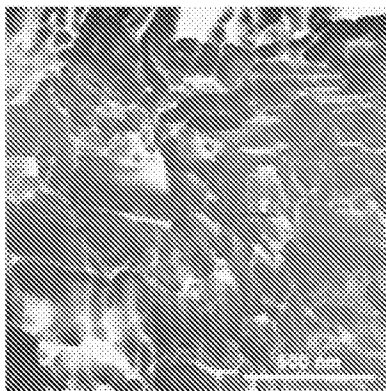
[図30B]



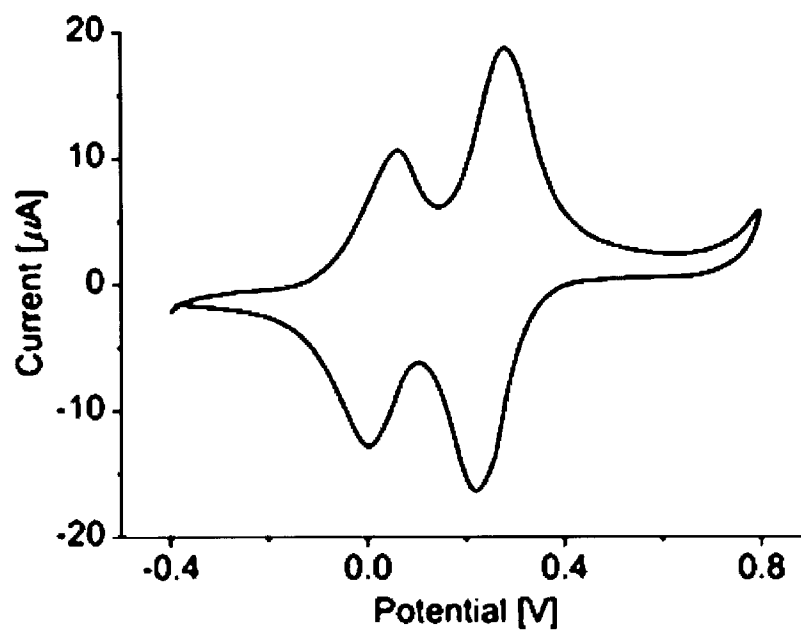
[図30C]



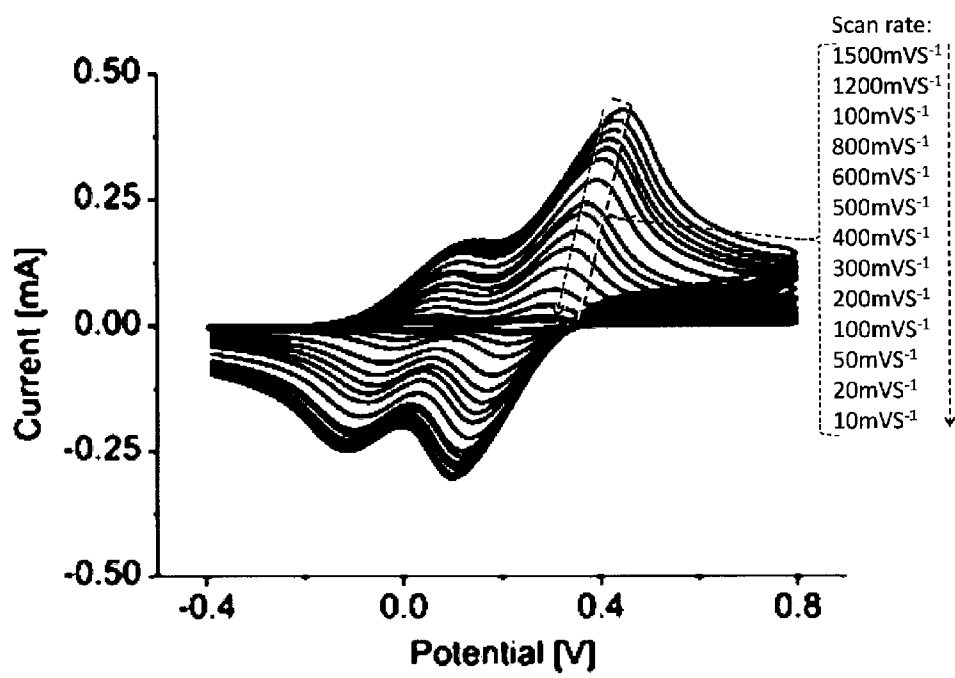
[図30D]



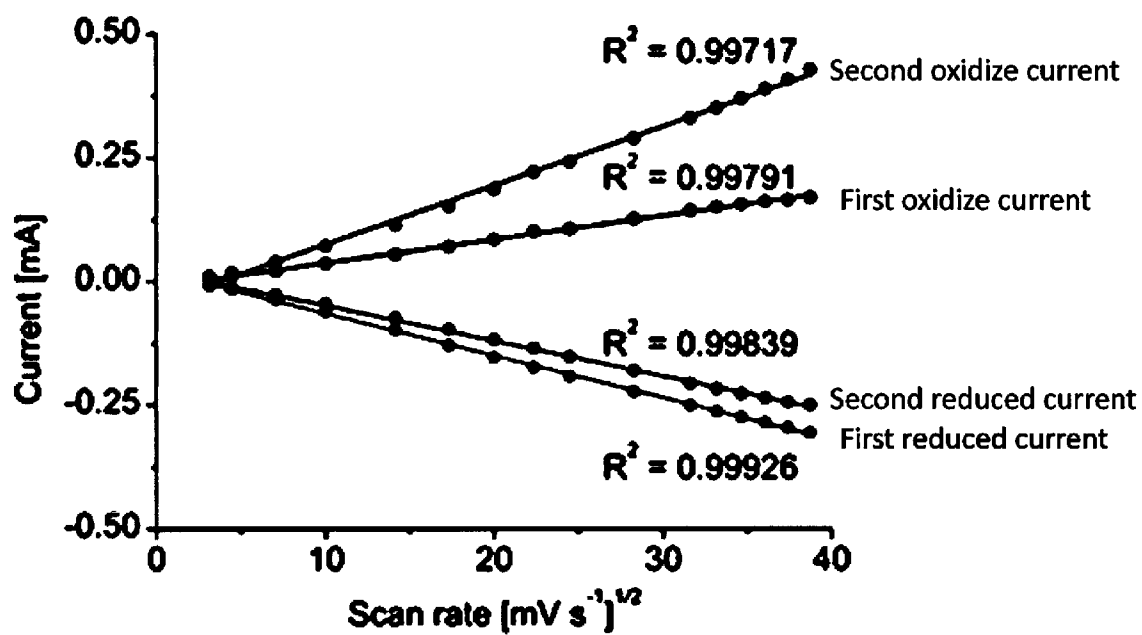
[図31]



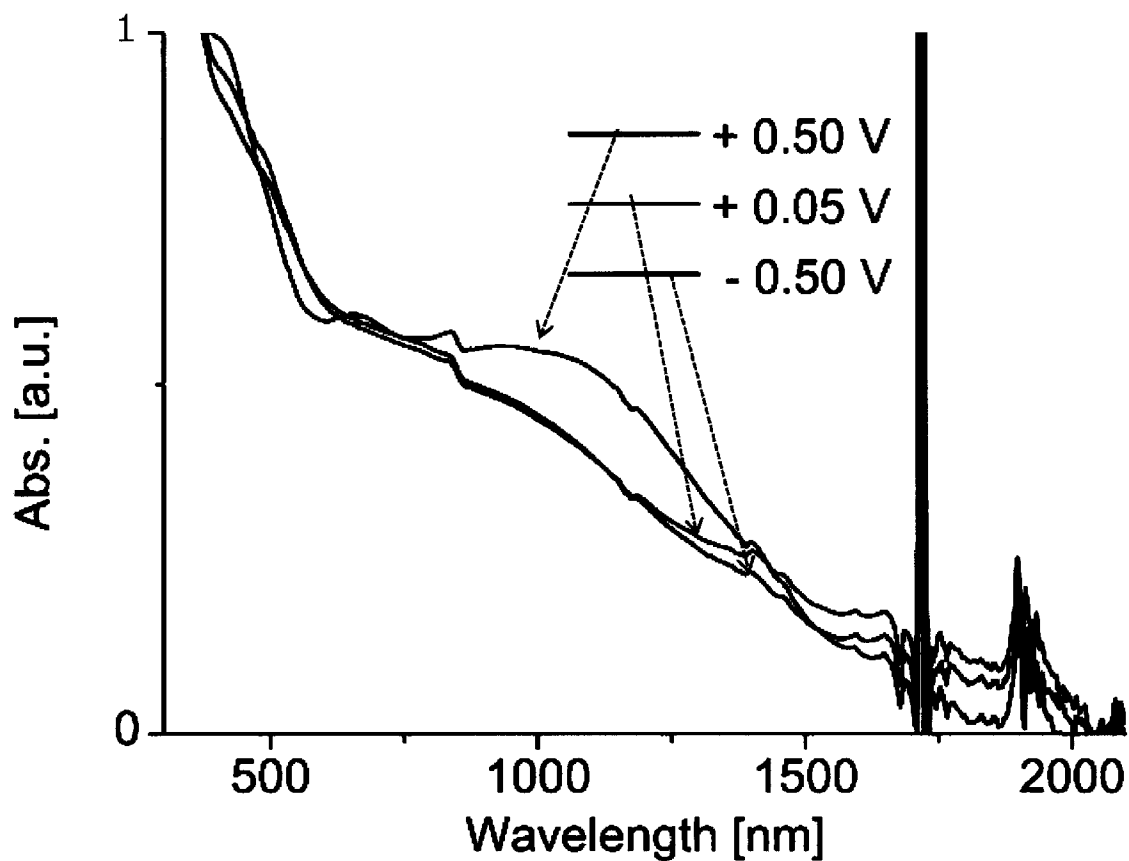
[図32]



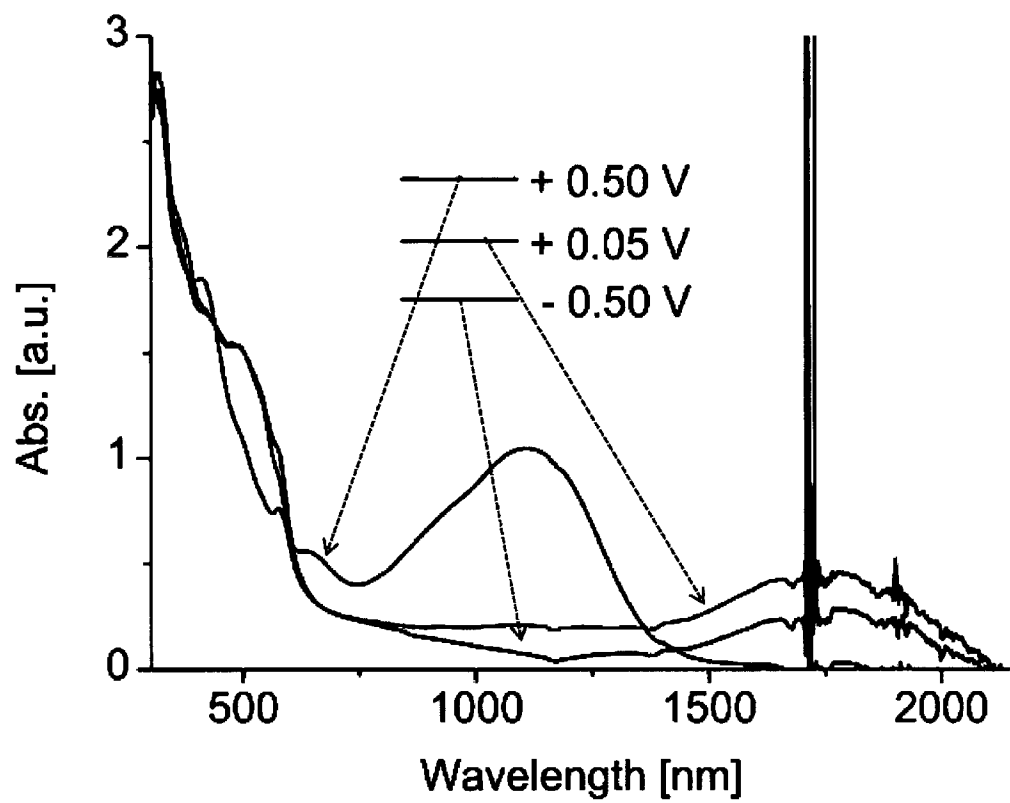
[図33]



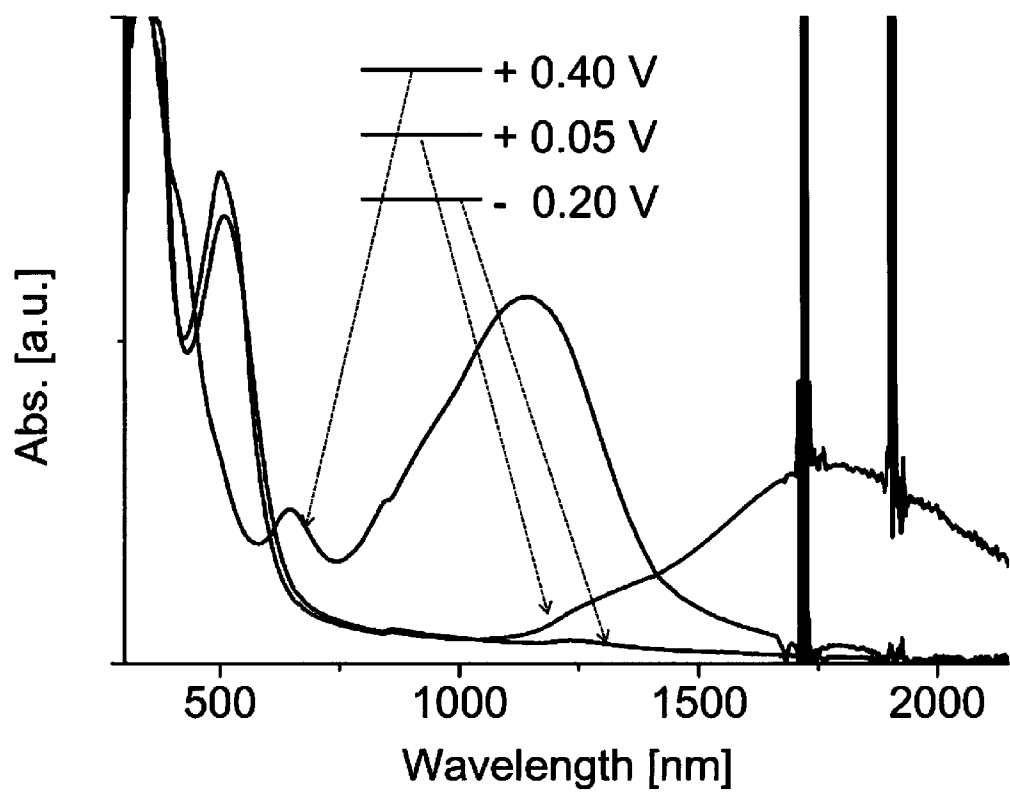
[図34]



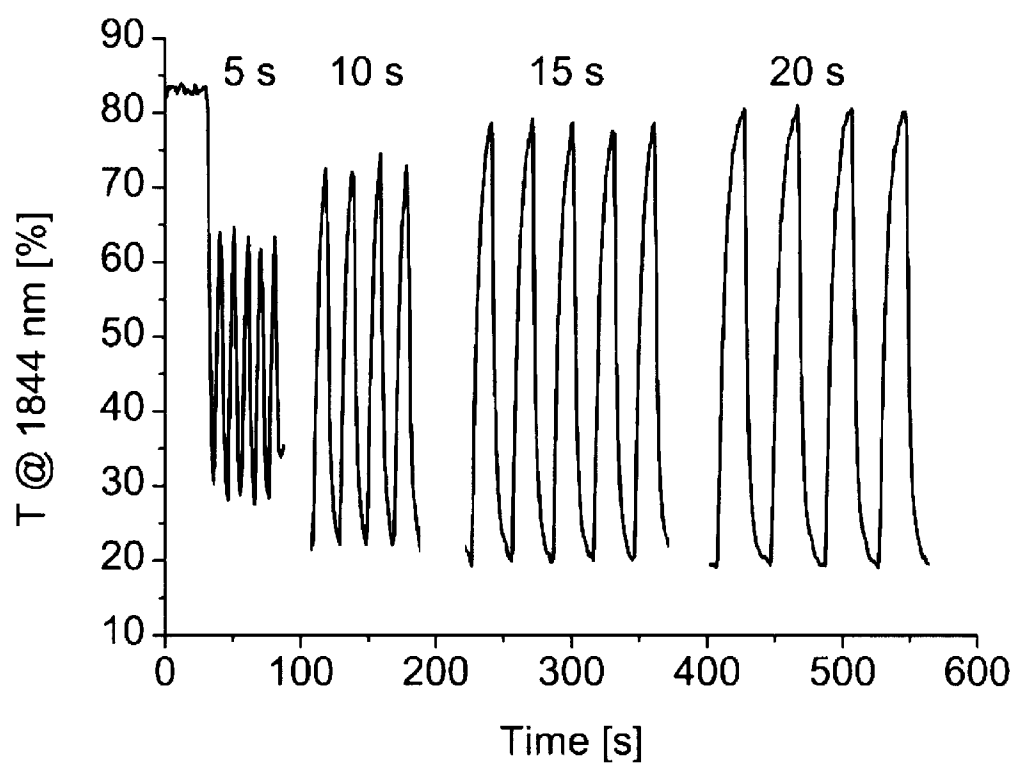
[図35]



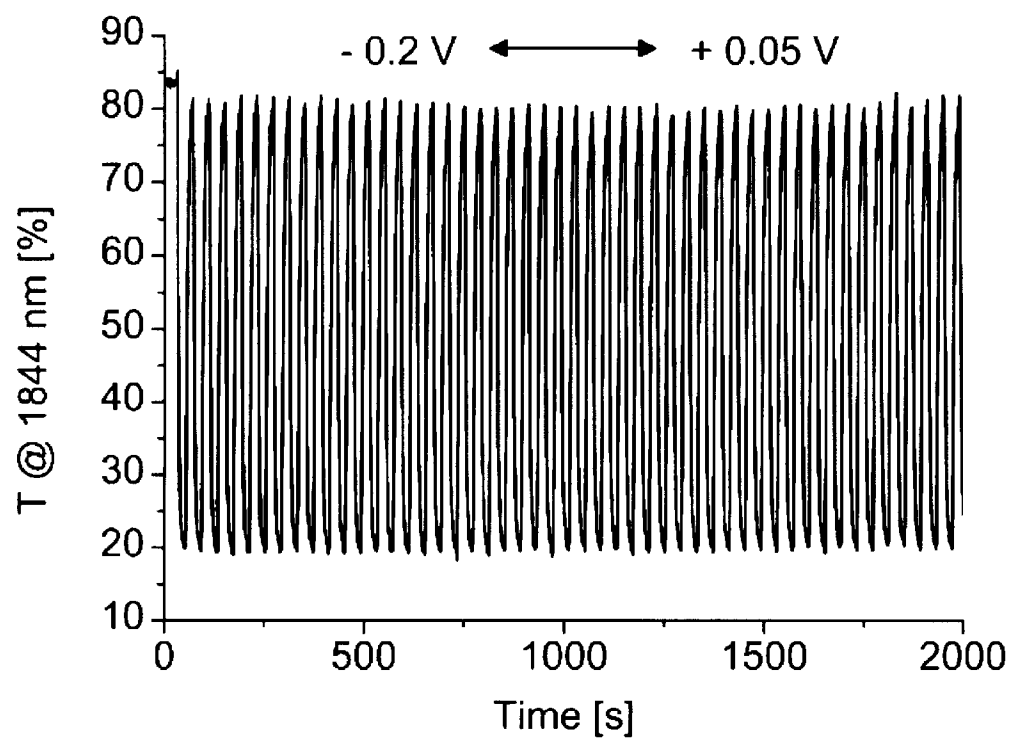
[図36]



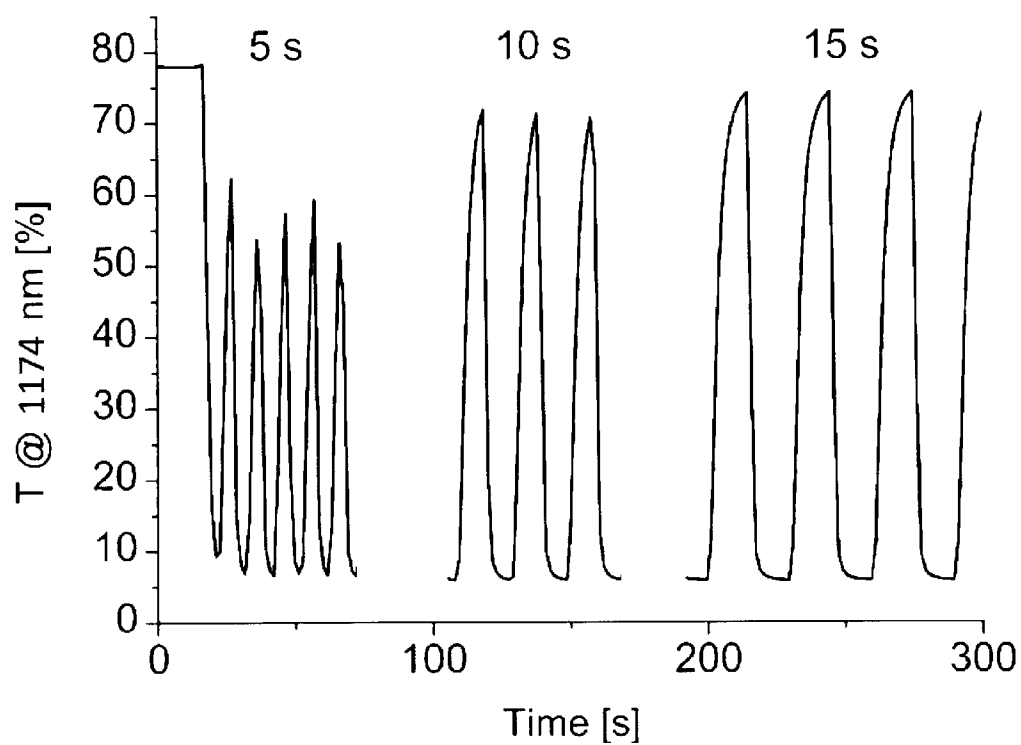
[図37]



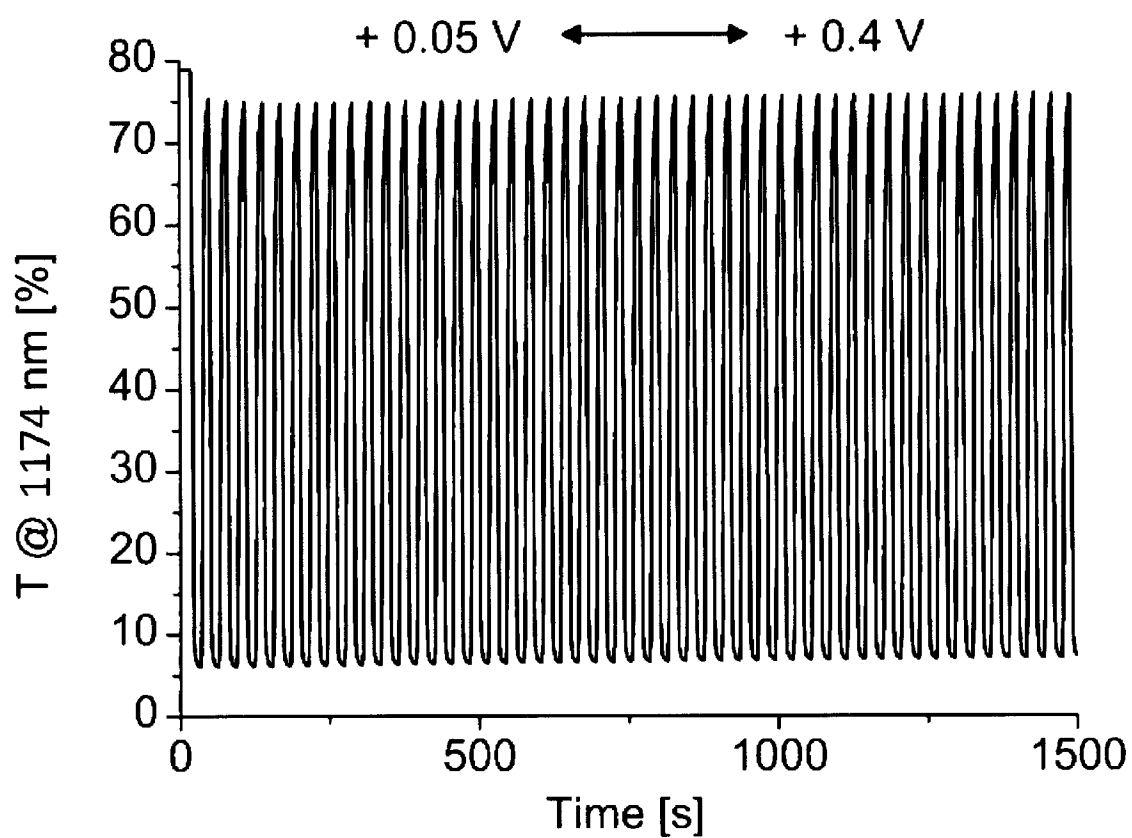
[図38]



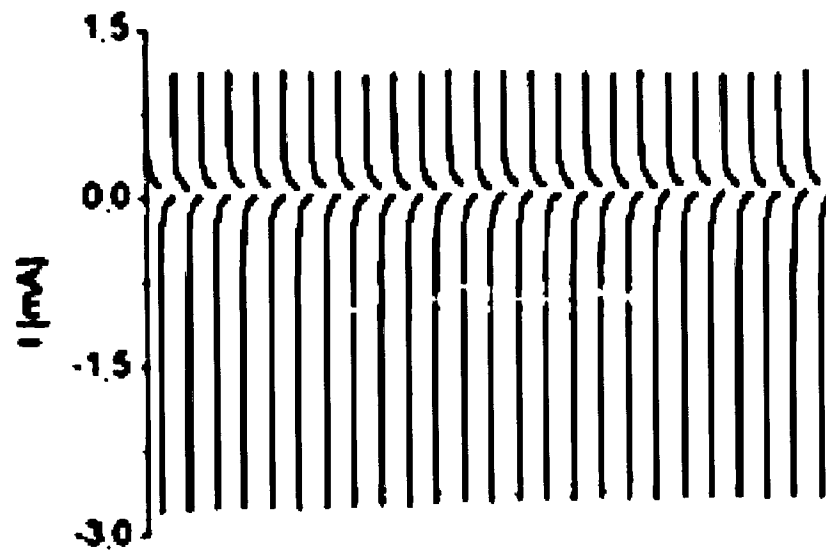
[図39]



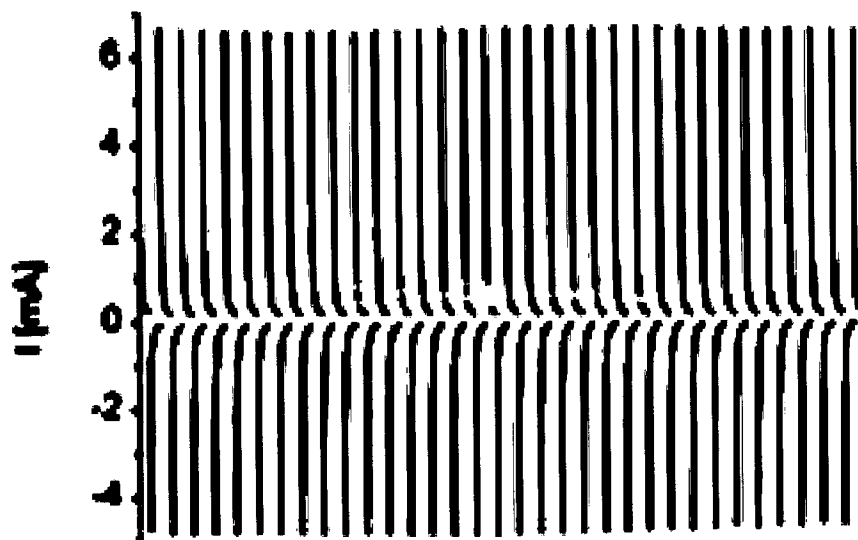
[図40]



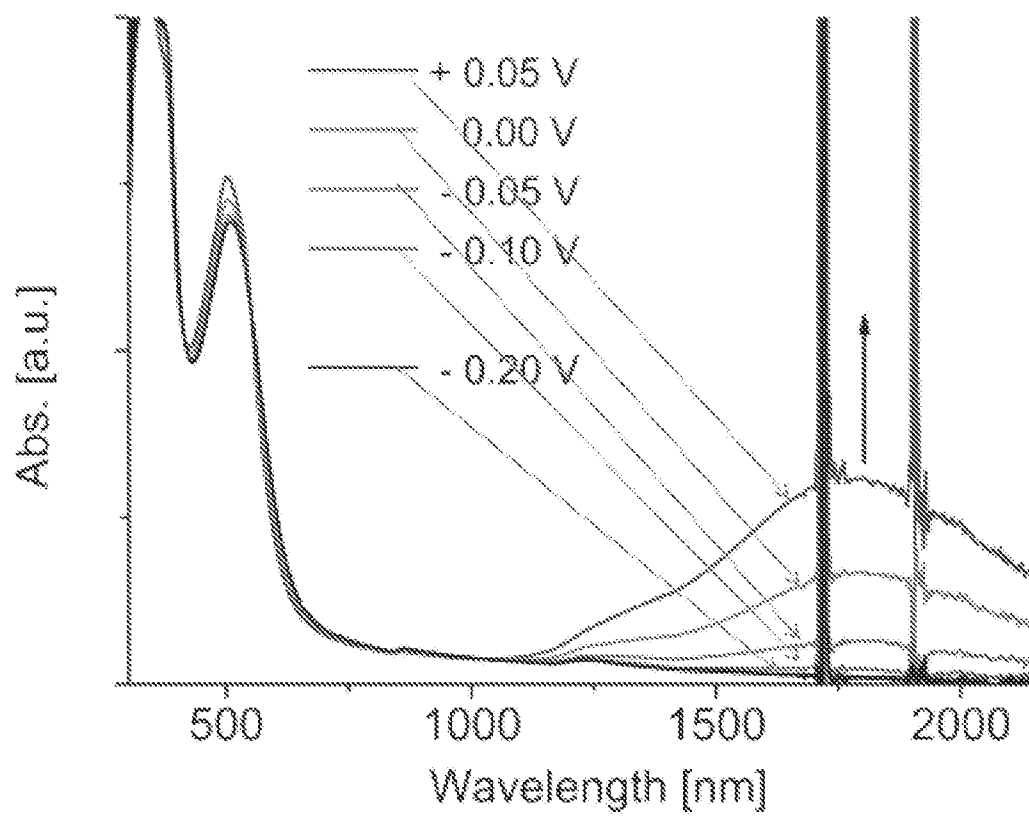
[図41]



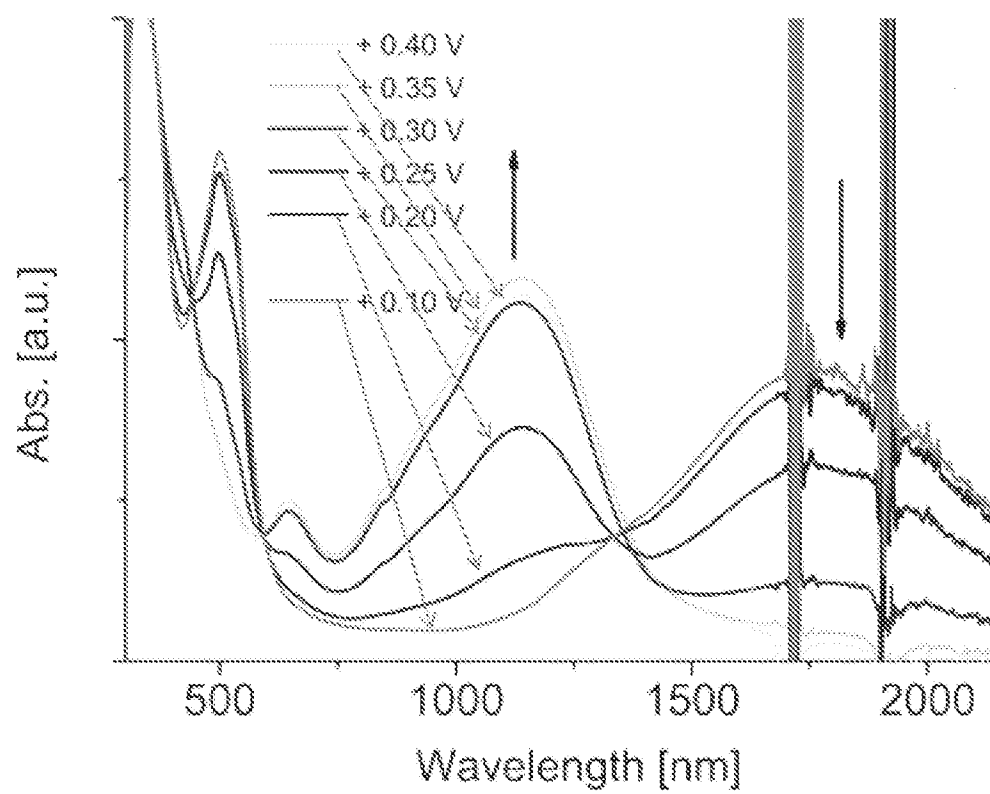
[図42]



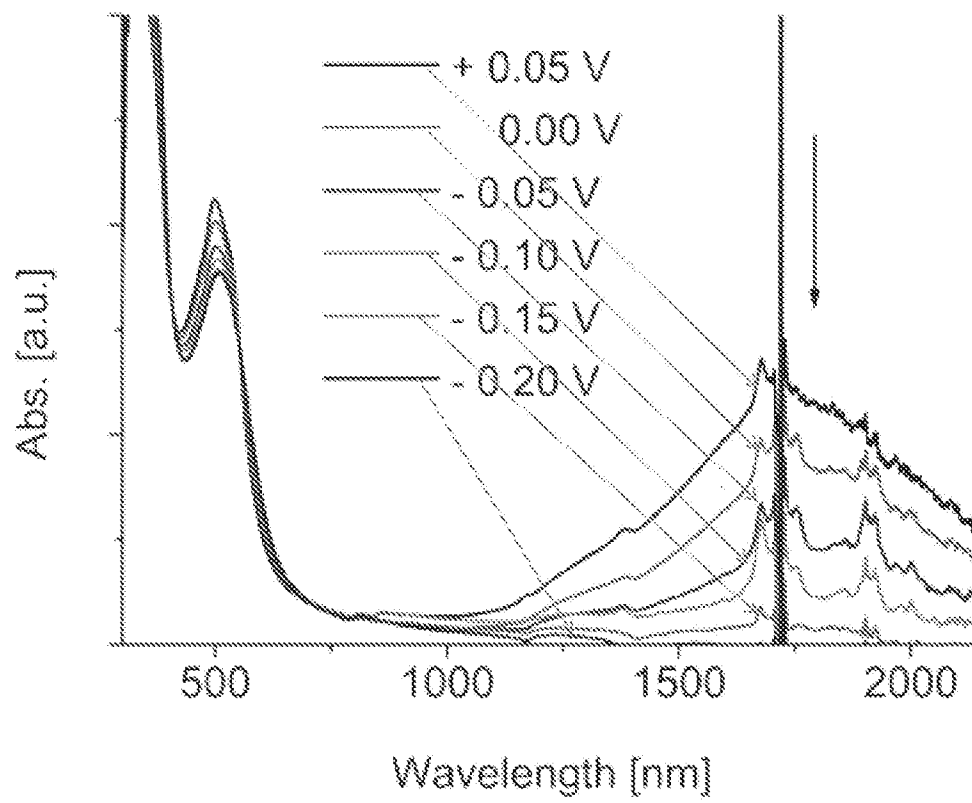
[図43A]



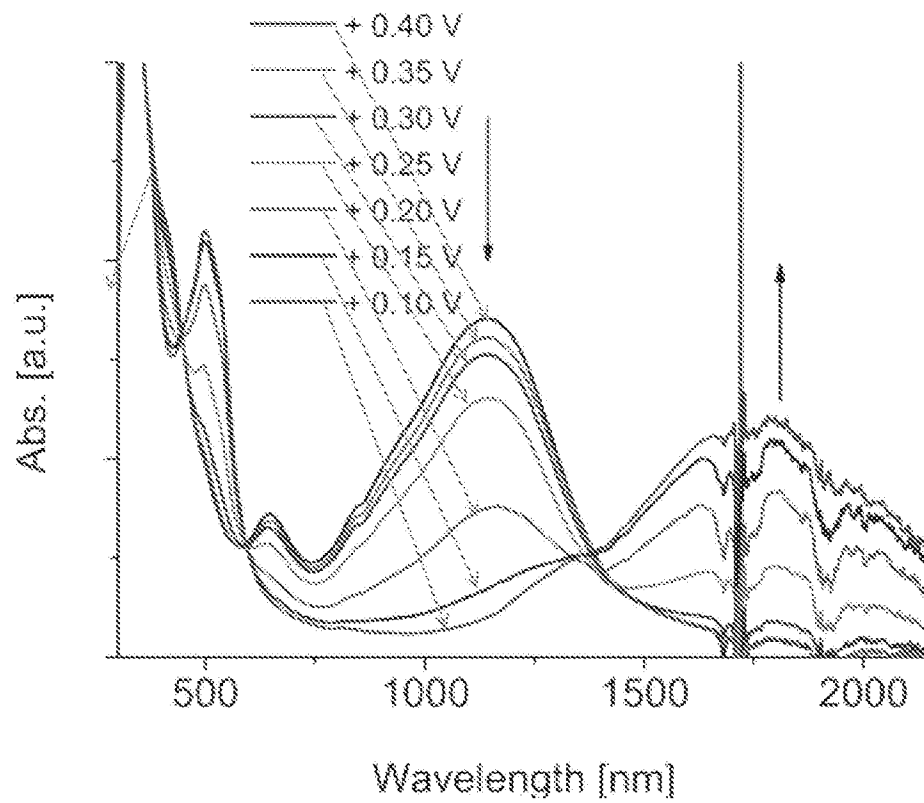
[図43B]



[図44A]



[図44B]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2015/063084

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08G79/14(2006.01) i, C08J5/18(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)

C08G79/14, C08J5/18

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	1996-2015
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2015	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2015

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

JSTPlus (JDreamIII)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2012-153714 A (Independent Administrative Institution National Institute for Materials Science), 16 August 2012 (16.08.2012), claims 1 to 4; paragraph [0006] (Family: none)	1-25
A	Masayoshi HIGUCHI, "Yuki Kinzoku Hybrid Polymer no Denshi Hikari Kino", Society of Nano Science and Technology Taikai Koen Yokoshu, 06 June 2013 (06.06.2013), The 11th Annual Meeting, page 47	1-25

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"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)

"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

"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

"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

"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

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
17 June 2015 (17.06.15)

Date of mailing of the international search report
30 June 2015 (30.06.15)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2015/063084

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	Masayoshi HIGUCHI, "Creation of Organic-Metallic Hybrid Polymers with Electrochromic Properties and the Device Application to Displays", Journal of Society of Synthetic Organic Chemistry, Japan, 01 March 2011 (01.03.2011), vol.69, no.3, pages 229 to 235	1-25
A	Masayoshi HIGUCHI, "Cho Bunshi Material no Shin Choryu Display Devices with Organic-Metallic Hybrid Polymers", Kagaku Kogyo, 01 December 2011 (01.12.2011), vol.62, no.12, pages 910 to 915	1-25

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C08G79/14(2006.01)i, C08J5/18(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（I P C））

Int.Cl. C08G79/14, C08J5/18

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	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 5 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 5 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 5 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）

JSTPlus (JDreamIII)

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 請求項の番号
A	JP 2012-153714 A（独立行政法人物質・材料研究機構）2012.08.16, [請求項 1]-[請求項 4], 段落[0006] (ファミリーなし)	1-25
A	樋口昌芳, 有機/金属ハイブリッドポリマーの電子・光機能, ナノ 学会大会講演予稿集, 2013.06.06, 第 11 回大会, p. 47	1-25
A	樋口昌芳, エレクトロクロミック機能を有する有機/無機ハイブリ ッドポリマーの開発と表示デバイスへの応用, 有機合成化学協会	1-25

☒ C 欄の続きにも文献が列挙されている。☐ 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

1 7 . 0 6 . 2 0 1 5

国際調査報告の発送日

3 0 . 0 6 . 2 0 1 5

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

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）

小森 勇

4 J

4 7 7 0

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 5 7

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 請求項の番号
A	誌, 2011. 03. 01, Vol. 69, No. 3, p. 229-235 樋口昌芳, 超分子マテリアルの新潮流 有機/金属ハイブリッドポ リマーを用いた表示デバイス応用, 化学工業, 2011. 12. 01, Vol. 62, No. 12, p. 910-915	1-25