(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
2011 年 10 月 13 日(13.10.2011)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2011/126063 A1

(51) 国際特許分類:
C08G 61/10 (2006.01) *C07D 251/38* (2006.01)
B22F 1/02 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2011/058746

(22) 国際出願日: 2011 年 3 月 31 日(31.03.2011)

(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 2010-086738 2010 年 4 月 5 日(05.04.2010) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 住友化学株式会社(SUMITOMO CHEMICAL COMPANY, LIMITED) [JP/JP]; 〒1048260 東京都中央区新川二丁目２７番１号 Tokyo (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 田中 健太 (TANAKA, Kenta) [JP/JP]; 〒3050045 茨城県つくば市梅園２－１３－１－５－３０３ Ibaraki (JP). 藤岡 正洋 (FUJIOKA, Masahiro) [JP/JP]; 〒6408286 和歌山県和歌山市湊御殿２－７－１３－５０１ Wakayama (JP).

(74) 代理人: 中山 亨, 外(NAKAYAMA, Tohru et al.); 〒5418550 大阪府大阪市中央区北浜四丁目５番３３号住友化学知的財産センター株式会社内 Osaka (JP).

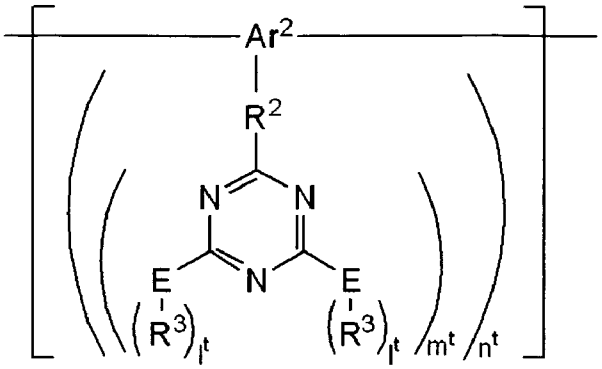
(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, 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, 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 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR,

[続葉有]

(54) **Title**: METAL COMPOSITES AND COMPOUND USEFUL FOR PREPARATION THEREOF

(54) 発明の名称 : 金属複合体及びその調製に有用な化合物



(P-a)

(57) **Abstract**: A high-molecular compound having a molecular weight of 5×10^2 to 1×10^7, which comprises structural units represented by general formula (P-a). In general formula (P-a), Ar^2 is an optionally substituted aromatic group; R^2 is a direct bond or an organic group wherein only oxygen may be contained as heteroatom; E is a heteroatom; R^3 is a monovalent hydrocarbon group or a hydrogen atom; m^t and n^t are each independently an integer of 1 or more; l^t is an integer of 1 to 3; multiple R^3s, Es and l^ts may each be the same or different from each other; when multiple m^ts are present, the m^ts may be the same or different from each other; and when multiple groups in the parentheses with m^t or n^t are present, the multiple groups may be the same or different from each other.

(57) 要約: 下記式（Ｐ－ａ）で表される構成単位を有する、分子量が５×１０^2～１×１０^{7}の高分子化合物。（式中、Ａｒ^{2}は、置換基を有していてもよい芳香族基を表し、Ｒ^{2}は、直接結合、又は、ヘテロ原子としては酸素原子のみを有していてもよい有機基を表し、Ｅは、ヘテロ原子を表し、Ｒ^{3}は、１価の炭化水素基又は水素原子を表し、ｍ^{t}及びｎ^{t}はそれぞれ独立に、１以上の整数であり、ｌ^{t}は、１～３の整数である。複数あるＲ^3、Ｅ及びｌ^{t}は、各々、互いに同一であっても異なっていてもよい。ｍ^{t}は、複数ある場合には、それらは互いに同一であっても異なっていてもよい。ｍ^t、ｎ^{t}が付された括弧内の基が複数ある場合には、それらは互いに同一であっても異なっていてもよい。）

WO 2011/126063 A1

GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告（条約第 21 条(3)）

明　細　書

金属複合体及びその調製に有用な化合物

技術分野

本発明は、金属複合体及びその調製に有用な化合物に関する。

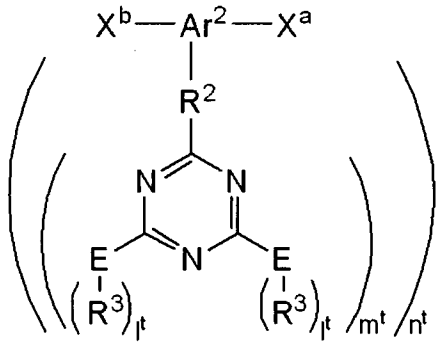
背景技術

熱伝導性、電気伝導性、耐熱性等の特性を有する共役化合物は金属と複合化させて、お互いの弱点を補ったり、新規な機能を発現したりするため、複合化により得られる金属複合体は、新世代の材料として注目されている。そして、金属複合体を製造するには、異種の材料である共役化合物と金属とを、効率よく強固に吸着させることが不可欠である（非特許文献１：Ｊ．Ｅ．Ｋａｔｏｎ、高分子有機半導体、２章）。

発明の概要

そこで、本発明は、金属と効率よく強固に吸着できる化合物、及び、それを用いた金属複合体を提供することを目的とする。

本発明は第一に、下記式（ＩＩ－ａ）で表される化合物を提供する。

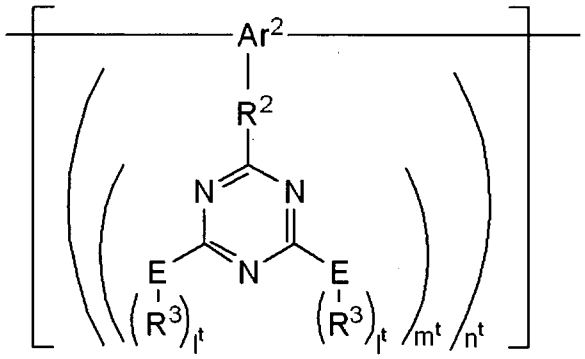


(II-a)

（式中、Ａｒ^{2}は、置換基を有していてもよい芳香族基を表し、Ｒ^{2}は、直接結合、又は、ヘテロ原子としては酸素原子のみを有していてもよい有機基を表し、Ｅは、ヘテロ原子を表し、Ｒ^{3}は、１価の炭化水素基又は水素原子を表し、ｍ^{t}及び

n^tはそれぞれ独立に、１以上の整数であり、l^tは、１～３の整数である。複数あるR^3、E及びl^tは、各々、互いに同一であっても異なっていてもよい。m^tは、複数ある場合には、それらは互いに同一であっても異なっていてもよい。X^a及びX^bはそれぞれ独立に、ハロゲン原子、ニトロ基、－SO_3Q（ここで、Qは置換又は非置換の１価の炭化水素基を表す。）、－$B(OQ^1)_2$（ここで、Q^1は、水素原子又は１価の炭化水素基を表すか、２個のQ^1が結合して一緒に環を形成する。２個あるQ^1は、互いに同一であっても異なっていてもよい。）、－$B(OQ^{01})_3 \cdot M^a$（式中、Q^{01}は、水素原子又は１価の炭化水素基を表すか、２～３個のQ^{01}が結合して一緒に環を形成する。３個あるQ^{01}は、互いに同一であっても異なっていてもよい。M^aは、金属カチオン又は置換基を有していてもよいアンモニウムカチオンを表す。）、－$Si(Q^2)_3$（ここで、Q^2は、１価の炭化水素基を表す。）、又は、－$Sn(Q^3)_3$（ここで、Q^3は、１価の炭化水素基を表す。）を表す。m^t、n^tが付された括弧内の基が複数ある場合には、それらは互いに同一であっても異なっていてもよい。）

本発明は第二に、下記式（Ｐ－ａ）で表される構成単位を有する、分子量が５×１０^2～１×１０^{7}の高分子化合物を提供する。



(P-a)

（式中、Ａｒ^{2}は、置換基を有していてもよい芳香族基を表し、R^{2}は、直接結合、又は、ヘテロ原子としては酸素原子のみを有していてもよい有機基を表し、Eは、ヘテロ原子を表し、R^{3}は、１価の炭化水素基又は水素原子を表し、m^t及びn^tはそれぞれ独立に、１以上の整数であり、l^tは、１～３の整数である。複数あるR^3、E及びl^tは、各々、互いに同一であっても異なっていてもよい。m^tは、複数ある場合には、それらは互いに同一であっても異なっていてもよい。m^t、n^tが付された括弧内の基が複数ある場合には、それらは互いに同一であって

も異なっていてもよい。）

本発明は第三に、前記高分子化合物と、膜状若しくは板状の金属、又は、膜状若しくは板状の金属化合物とを接触させることにより得られる金属複合体を提供する。

本発明は第四に、前記高分子化合物と、アスペクト比が１．５未満の金属ナノ粒子、又は、アスペクト比が１．５未満の金属化合物ナノ粒子とを接触させることにより得られる金属複合体を提供する。

本発明は第五に、前記金属複合体を含む電子素子を提供する。

本発明により、金属と効率よく強固に吸着できる化合物、及び、それを用いた金属複合体が得られる。また、本発明の化合物は、電子複合材料等の先端機能材料の原料として、特に有用である。

発明を実施するための形態

次に、本発明を詳細に説明する。

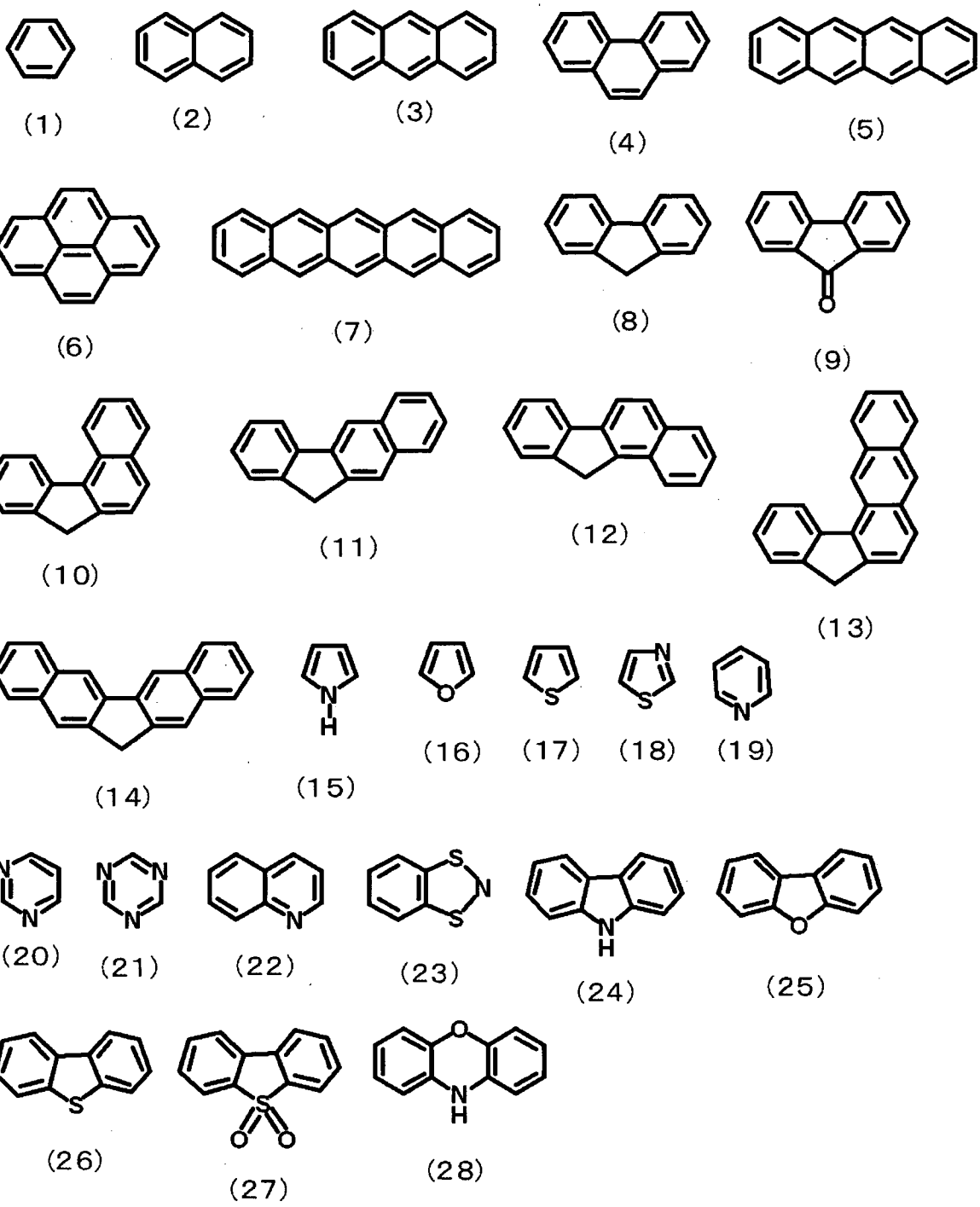
本明細書において、「吸着」とは、化学吸着、物理吸着を意味する。

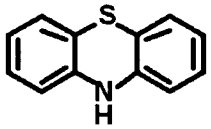
＜化合物＞

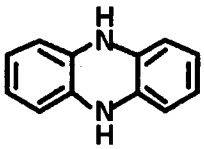
本発明の化合物は、前記式（ＩＩ－ａ）で表される化合物である。

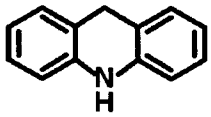
前記式（ＩＩ－ａ）中、Ar^2で表される芳香族基としては、以下の式（１）～（９１）で表される化合物から水素原子を２個取り除いた残りの原子団等が挙げられる。この芳香族基は、置換基を有していてもよい。

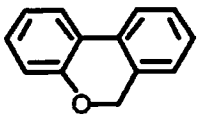
以下の式（１）～（９１）で表される化合物の中でも、合成が容易であるので、式（１）～（１２）、（１５）～（２２）、（２４）～（３１）、（３７）～（４０）、（４３）～（４６）、（４９）、（５０）、（５９）～（７６）で表される化合物が好ましく、式（１）～（３）、（８）～（１０）、（１５）～（２１）、（２４）～（３１）、（３７）、（３９）、（４３）～（４５）、（４９）、（５０）、（５９）～（７６）で表される化合物がより好ましく、式（１）～（３）、（８）、（１０）、（１５）、（１７）、（２１）、（２４）、（３０）、（５９）、（６０）、（６１）で表される化合物が更に好ましく、式（１）～（３）、（８）、（１０）、（５９）で表される化合物が特に好ましい。

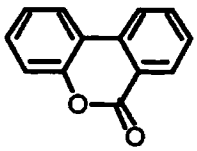

(1)
(2)
(3)
(4)
(5)
(6)
(7)
(8)
O
(9)
(10)
(11)
(12)
(13)
(14)
N
H
(15)
O
(16)
S
(17)
N
S
(18)
N
(19)
N
(20)
N
N
(21)
N
(22)
S
N
S
(23)
N
H
(24)
O
(25)
S
(26)
S
O
O
(27)
O
N
H
(28)

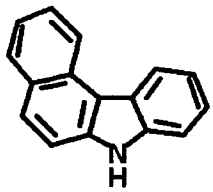

(29)

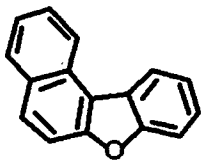

(30)

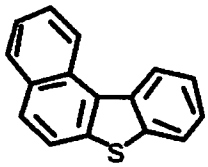

(31)


(32)

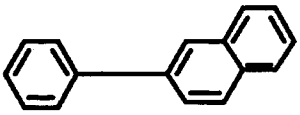

(33)

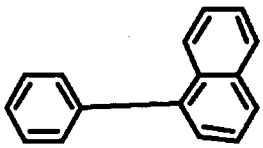

(34)

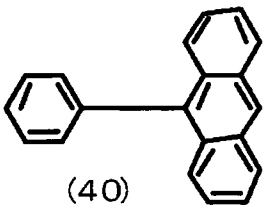

(35)

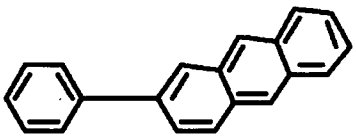

(36)

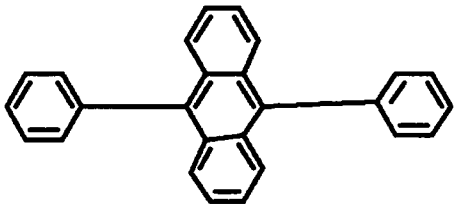

(37)

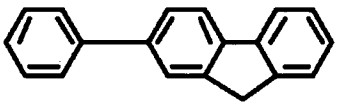

(38)

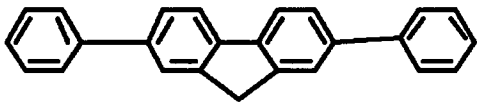

(39)

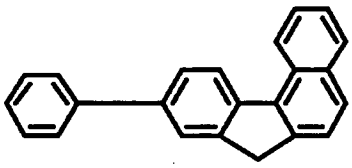

(40)

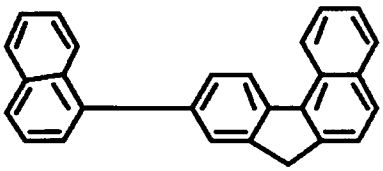

(41)

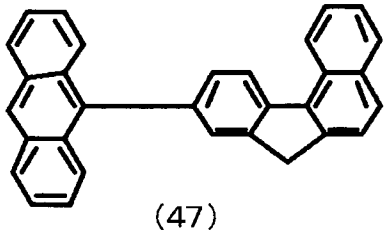

(42)

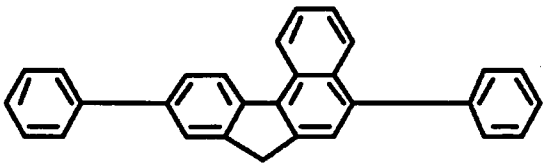

(43)

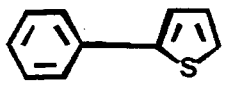

(44)


(45)


(46)


(47)

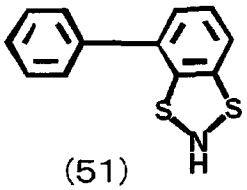

(48)



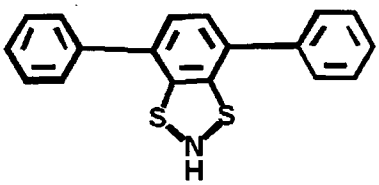
(49)



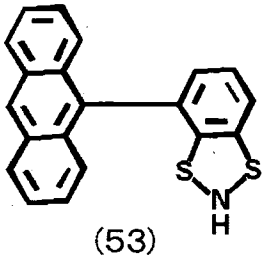
(50)



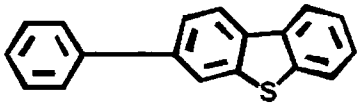
(51)



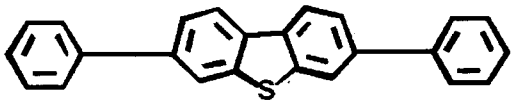
(52)



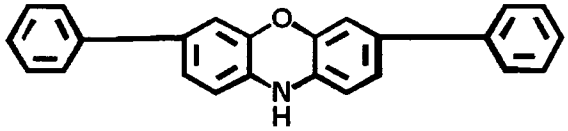
(53)



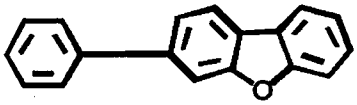
(54)



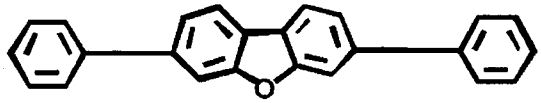
(55)



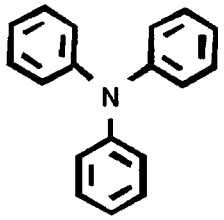
(56)



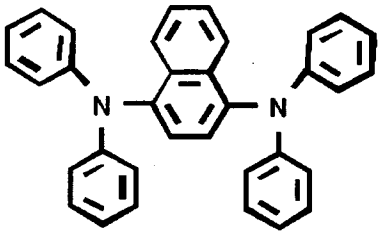
(57)



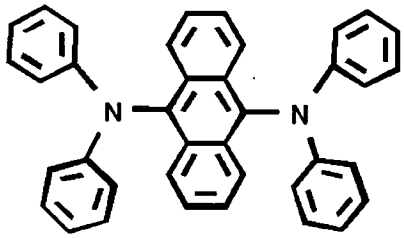
(58)



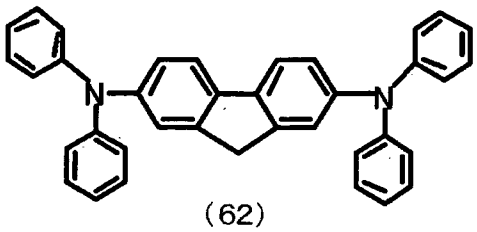
(59)

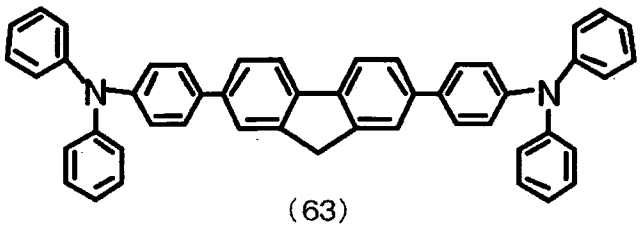


(60)

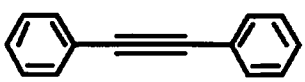


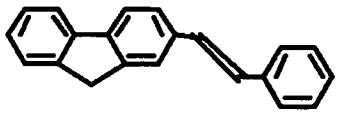
(61)

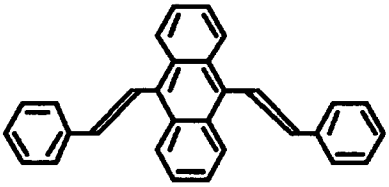

(62)

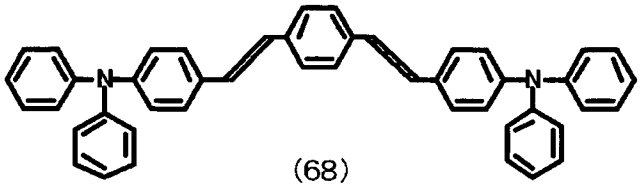

(63)

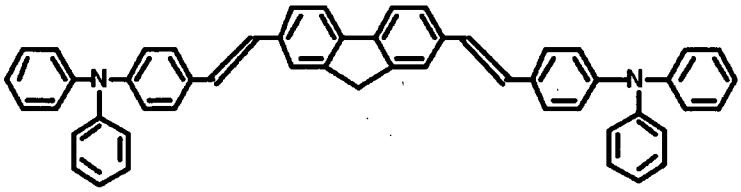

(64)

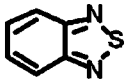

(65)

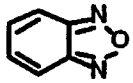

(66)

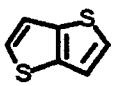

(67)

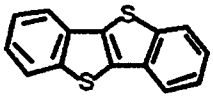

(68)

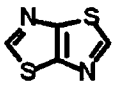

(69)

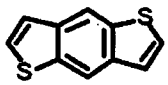

(70)


(71)

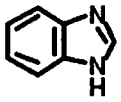

(72)

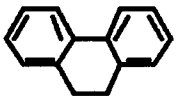

(73)

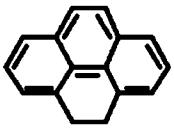

(74)

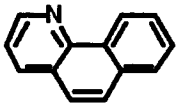

(75)

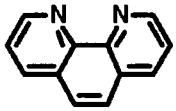

(76)


(77)


(78)

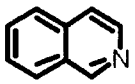

(79)

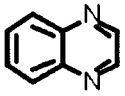

(80)

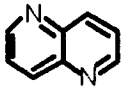

(81)

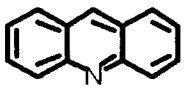

(82)

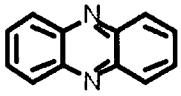

(83)


(84)


(85)


(86)


(87)


(88)


(89)


(90)


(91)

前記Ａｒ^{2}で表される芳香族基が有していてもよい置換基としては、ハロゲン原子、置換基を有していてもよい１価の炭化水素基、メルカプト基、カルボニルメルカプト基、チオカルボニルメルカプト基、置換基を有していてもよい炭化水素チオ基、置換基を有していてもよい炭化水素チオカルボニル基、置換基を有していてもよい炭化水素ジチオ基、水酸基、置換基を有していてもよい炭化水素オ

キシ基、カルボキシル基、アルデヒド基、置換基を有していてもよい炭化水素カルボニル基、置換基を有していてもよい炭化水素オキシカルボニル基、置換基を有していてもよい炭化水素カルボニルオキシ基、シアノ基、ニトロ基、アミノ基、置換基を有していてもよい炭化水素一置換アミノ基、置換基を有していてもよい炭化水素二置換アミノ基、ホスフィノ基、置換基を有していてもよい炭化水素一置換ホスフィノ基、置換基を有していてもよい炭化水素二置換ホスフィノ基、式：－P(＝O)(OH)$_2$、カルバモイル基、置換基を有していてもよい炭化水素一置換カルバモイル基、置換基を有していてもよい炭化水素二置換カルバモイル基、式：－B(OH)$_2$で表される基、ホウ酸エステル残基、スルホ基、置換基を有していてもよい炭化水素スルホ基、置換基を有していてもよい炭化水素スルホニル基、置換基を有していてもよい１価の複素環基、２個以上のエーテル結合を有する炭化水素基、２個以上のエステル結合を有する炭化水素基、２個以上のアミド結合を有する炭化水素基、式：－CO_2Mで表される基、式：－PO_3Mで表される基、式：－PO_2Mで表される基、式：－PO_3M_2で表される基、式：－OMで表される基、式：－SMで表される基、式：－B(OM)$_2$で表される基、式：－SO_3Mで表される基、式：－SO_2Mで表される基（式中、Mは、金属カチオン又は置換基を有していてもよいアンモニウムカチオンを表す。）、式：－NR_3M'で表される基、式：－BR_3M'で表される基、式：－PR_3M'で表される基、式：－SR_2M'で表される基（式中、Rは、１価の炭化水素基を表し、M'は、アニオンを表す。）、及び、第４級化された窒素原子を複素環内に有し、置換基を有していてもよい１価の複素環基等が挙げられ、ハロゲン原子、置換基を有していてもよい炭化水素基、メルカプト基、置換基を有していてもよい炭化水素チオ基、置換基を有していてもよい炭化水素ジチオ基、水酸基、置換基を有していてもよい炭化水素オキシ基、カルボキシル基、置換基を有していてもよい炭化水素カルボニル基、シアノ基、アミノ基、置換基を有していてもよい炭化水素一置換アミノ基、置換基を有していてもよい炭化水素二置換アミノ基、式：－P(＝O)(OH)$_2$、スルホ基、置換基を有していてもよい１価の複素環基、式：－CO_2Mで表される基、式：－PO_3Mで表される基、式：－SO_3Mで表される基、又は、式：－NR_3M'で表される基が好ましく、ハロゲン原子、置換

基を有していてもよい炭化水素基、メルカプト基、水酸基、カルボキシル基、シアノ基、アミノ基、式：－P(＝O)(OH)$_2$、スルホ基、置換基を有していてもよい１価の複素環基、式：－CO_2Mで表される基、式：－PO_3Mで表される基、式：－NR_3M'で表される基がより好ましく、置換基を有していてもよい炭化水素基、メルカプト基、カルボキシル基、置換基を有していてもよい１価の複素環基、式：－CO_2Mで表される基が特に好ましい。

前記Ar^2で表される芳香族基は、これらの置換基を一種のみ有していても二種以上有していてもよい。また、複数の置換基がある場合には、それらが一緒になって環を形成していてもよい。

置換基であるハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子が挙げられ、フッ素原子、塩素原子、臭素原子が好ましく、塩素原子、臭素原子が更に好ましい。

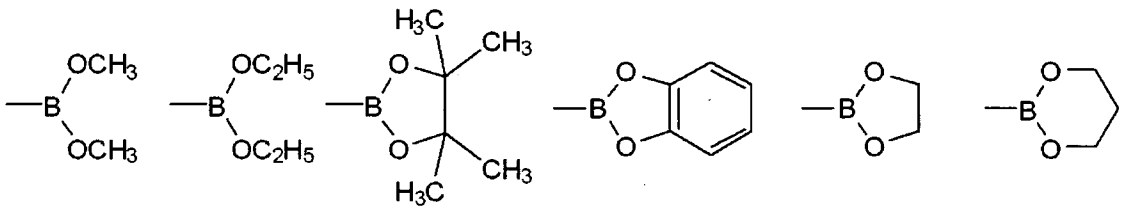
置換基である、置換基を有していてもよい１価の炭化水素基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、ｔ－ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ノニル基、ドデシル基、ペンタデシル基、オクタデシル基、ドコシル基等の炭素数１～５０のアルキル基；シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロノニル基、シクロドデシル基、ノルボニル基、アダマンチル基等の炭素数３～５０の環状飽和炭化水素基；エテニル基、プロペニル基、３－ブテニル基、２－ブテニル基、２－ペンテニル基、２－ヘキセニル基、２－ノネニル基、２－ドデセニル基等の炭素数２～５０のアルケニル基；フェニル基、１－ナフチル基、２－ナフチル基、２－メチルフェニル基、３－メチルフェニル基、４－メチルフェニル基、４－エチルフェニル基、４－プロピルフェニル基、４－イソプロピルフェニル基、４－ブチルフェニル基、４－ｔ－ブチルフェニル基、４－ヘキシルフェニル基、４－シクロヘキシルフェニル基、４－アダマンチルフェニル基、４－フェニルフェニル基等の炭素数６～５０のアリール基；フェニルメチル基、１－フェニレンエチル基、２－フェニルエチル基、１－フェニル－１－プロピル基、１－フェニル－２－プロピル基、２－フェニル－２－プロピル基、３－フェニル－１－プロピル基、４－フェニル－１－ブチル基、５－フェニル－１－ペンチ

ル基、６－フェニル－１－ヘキシル基等の炭素数７～５０のアラルキル基が挙げられ、炭素数１～５０のアルキル基、炭素数６～５０のアリール基が好ましく、炭素数１～１２のアルキル基、炭素数６～１８のアリール基がより好ましく、炭素数１～６のアルキル基、炭素数６～１２のアリール基が特に好ましい。

置換基である、置換基を有していてもよい炭化水素チオ基、置換基を有していてもよい炭化水素チオカルボニル基、置換基を有していてもよい炭化水素ジチオ基、置換基を有していてもよい炭化水素オキシ基、置換基を有していてもよい炭化水素カルボニル基、置換基を有していてもよい炭化水素オキシカルボニル基、置換基を有していてもよい炭化水素カルボニルオキシ基は、各基を構成する水素原子の一部又は全部（特には１～３個、とりわけ１個又は２個）が、前記「置換基を有していてもよい１価の炭化水素基」で置換されていてもよい基である。

置換基である、炭化水素一置換アミノ基、炭化水素二置換アミノ基、炭化水素一置換ホスフィノ基、炭化水素二置換ホスフィノ基、炭化水素一置換カルバモイル基、炭化水素二置換カルバモイル基は、各基を構成する水素原子の１個又は２個が、前記「置換基を有していてもよい１価の炭化水素基」で置換されていてもよい基である。

置換基であるホウ酸エステル残基は、例えば、以下の式で表される基である。



置換基である１価の複素環基は、複素環式化合物から水素原子を１個取り除いた残りの原子団である。複素環式化合物としては、ピリジン、１，２－ジアジン、１，３－ジアジン、１，４－ジアジン、１，３，５－トリアジン、フラン、ピロール、チオフェン、ピラゾール、イミダゾール、オキサゾール、チアゾール、オキサジアゾール、チアジアゾール、アザジアゾール等の単環式複素環式化合物；単環式複素環式化合物を構成する複素環の２個以上が縮合した縮合多環式複素環式化合物；単環式複素環式化合物を構成する複素環２個を、又は、芳香環１個と単環式複素環式化合物を構成する複素環１個とを、メチレン基、エチレン基、

カルボニル基等の２価の基で橋かけした構造を有する有橋多環式複素環式化合物等が挙げられ、ピリジン、１，２－ジアジン、１，３－ジアジン、１，４－ジアジン、１，３，５－トリアジンが好ましく、ピリジン、１，３，５－トリアジンがより好ましい。

置換基である２個以上のエーテル結合を有する炭化水素基は、例えば、以下の式で表される基である。



（式中、Ｒ’は、置換基を有していてもよい２価の炭化水素基を表す。ｎは、２以上の整数である。複数あるＲ’は、互いに同一であっても異なっていてもよい。）

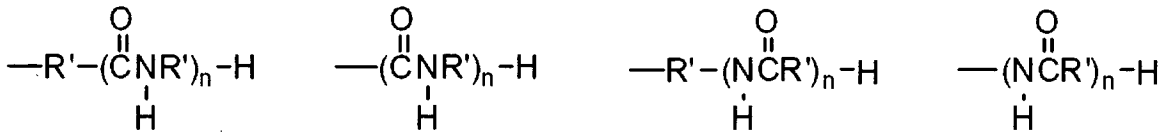
Ｒ’で表される２価の炭化水素基としては、メチレン基、エチレン基、１，２－プロピレン基、１，３－プロピレン基、１，２－ブチレン基、１，３－ブチレン基、１，４－ブチレン基、１，５－ペンチレン基、１，６－ヘキシレン基、１，９－ノニレン基、１，１２－ドデシレン基等の炭素原子数１～５０の２価の飽和炭化水素基；エテニレン基、プロペニレン基、３－ブテニレン基、２－ブテニレン基、２－ペンテニレン基、２－ヘキセニレン基、２－ノネニレン基、２－ドデセニレン基等のアルケニレン基、及び、エチニレン基等の炭素原子数２～５０の２価の不飽和炭化水素基；シクロプロピレン基、シクロブチレン基、シクロペンチレン基、シクロヘキシレン基、シクロノニレン基、シクロドデシレン基、ノルボニレン基、アダマンチレン基等の炭素原子数３～５０の２価の環状飽和炭化水素基；１，３－フェニレン基、１，４－フェニレン基、１，４－ナフチレン基、１，５－ナフチレン基、２，６－ナフチレン基、ビフェニル－４，４’－ジイル基等の炭素原子数６～５０のアリーレン基等が挙げられる。これらの基における水素原子は、置換基で置換されていてもよい。

置換基である２個以上のエステル結合を有する炭化水素基は、例えば、以下の式で表される基である。



（式中、Ｒ’及びｎは、前記と同じ意味を有する。）

置換基である２個以上のアミド結合を有する炭化水素基は、例えば、以下の式で表される基である。



（式中、R’及びｎは、前記と同じ意味を有する。）

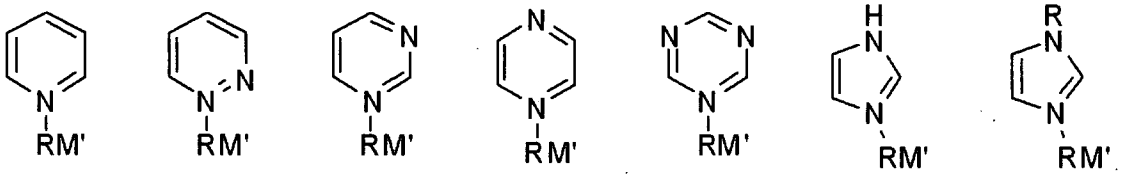
前記Ｍで表される金属カチオンとしては、１～３価のイオンが好ましく、Li、Na、K、Cs、Be、Mg、Ca、Ba、Ag、Al、Bi、Cu、Fe、Ga、Mn、Pb、Sn、Ti、V、W、Y、Yb、Zn、Zr等の金属のイオンが挙げられる。

前記Ｍで表される置換基を有していてもよいアンモニウムカチオンにおいて、該置換基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、ｔ－ブチル基等の炭素原子数１～１０のアルキル基が挙げられる。

前記Ｒで表される１価の炭化水素基としては、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基等が挙げられる。

前記Ｍ’で表されるアニオンとしては、F^-、Cl^-、Br^-、I^-、OH^-、ClO^-、ClO_2^-、ClO_3^-、ClO_4^-、SCN^-、CN^-、NO_3^-、SO_4^{2-}、HSO_4^-、PO_4^{3-}、HPO_4^{2-}、$H_2PO_4^-$、BF_4^-、PF_6^-、$CH_3SO_3^-$、$CF_3SO_3^-$、テトラキス（イミダゾリル）ボレートアニオン、８－キノリノラトアニオン、２－メチル－８－キノリノラトアニオン、２－フェニル－８－キノリノラトアニオン等が挙げられる。

置換基である第４級化された窒素原子を複素環内に有する１価の複素環基としては、以下の式で表される基が挙げられる。



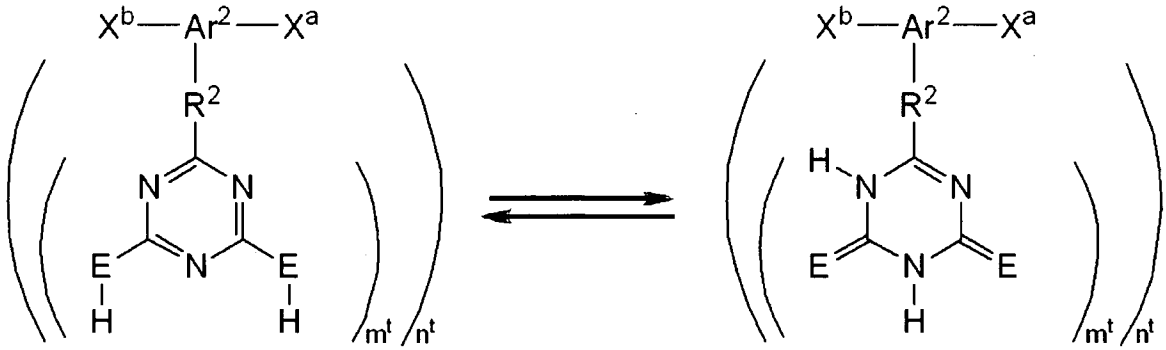
（式中、Ｒ及びＭ’は、前記と同じ意味を有する。）

前記式（ＩＩ－ａ）中、R^2で表されるヘテロ原子としては酸素原子のみを有していてもよい有機基としては、前記置換基を有していてもよい１価の炭化水素

基のCH_2を酸素原子で置き換えた基から水素原子の一部を取り除いた残りの原子団、及び、前記置換基を有していてもよい１価の炭化水素基から水素原子の一部を取り除いた残りの原子団が挙げられ、これらの基同士は環を形成してもよい。R^2としては、好ましくは、置換基を有していてもよいアルキル基から水素原子の一部を取り除いた残りの原子団、置換基を有していてもよいアリール基から水素原子の一部を取り除いた残りの原子団であり、より好ましくは、炭素数１～１２のアルキル基から水素原子の一部を取り除いた残りの原子団、フェニル基から水素原子の一部を取り除いた残りの原子団であり、更に好ましくは、炭素数１～６のアルキル基から水素原子の一部を取り除いた残りの原子団、フェニル基から水素原子の一部を取り除いた残りの原子団である。

前記式（ＩＩ－ａ）中、Ｅで表されるヘテロ原子としては、酸素原子、硫黄原子、窒素原子、リン原子、ケイ素原子、セレン原子、テルル原子が挙げられ、好ましくは酸素原子、硫黄原子、窒素原子であり、更に好ましくは酸素原子、硫黄原子であり、特に好ましくは硫黄原子である。

なお、Ｅが酸素原子又は硫黄原子であり、かつ、R^3が水素原子の場合は、下記反応式で表される異性化反応が起こることがある。この異性化反応で生成する化合物も本発明の化合物と同等の効果を発揮する。



また、Ｅが硫黄原子であり、かつ、R^3が水素原子の場合は、二分子の－Ｅ－Ｈ同士の反応で－Ｅ－Ｅ－の構造が生成しやすい。この反応で生成した化合物も本発明の化合物と同等の効果を発揮する。

前記式（ＩＩ－ａ）中、R^3で表される１価の炭化水素基としては、前記置換基の項で説明し例示した、置換基を有していてもよい１価の炭化水素基と同じである。複数あるR^3は互いに同一でも異なっていてもよく、複数のR^3同士は環を

形成してもよい。

前記式（ＩＩ－ａ）中、X^a及びX^bで表されるハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子が挙げられ、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子が好ましい。

X^a及びX^bで表される－SO_3Qにおいて、Ｑで表される置換又は非置換の１価の炭化水素基は、前記置換基の項で説明し例示した、置換基を有していてもよい１価の炭化水素基と同じである。ここで、置換基としては、フッ素原子が挙げられる。

X^a及びX^bで表される－SO_3Qとしては、メタンスルホネート基、ベンゼンスルホネート基、ｐ-トルエンスルホネート基、トリフルオロメタンスルホネート基が挙げられる。

X^a及びX^bで表される－$B(OQ^1)_2$及び－$B(OQ^{01})_3 \cdot M^a$において、Q^1又はQ^{01}で表される１価の炭化水素基としては、前記置換基の項で説明し例示した、置換基を有していてもよい１価の炭化水素基が挙げられるが、アルキル基が好ましく、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ノニル基がより好ましく、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基が更に好ましい。２個のQ^1が一緒に環を形成する場合には、２個のQ^1からなる２価の炭化水素基としては、１，２－エチレン基、１，１，２，２－テトラメチル－１，２－エチレン基、１，３－プロピレン基、２，２－ジメチル－１，３－プロピレン基、１，２－フェニレン基が好ましい。

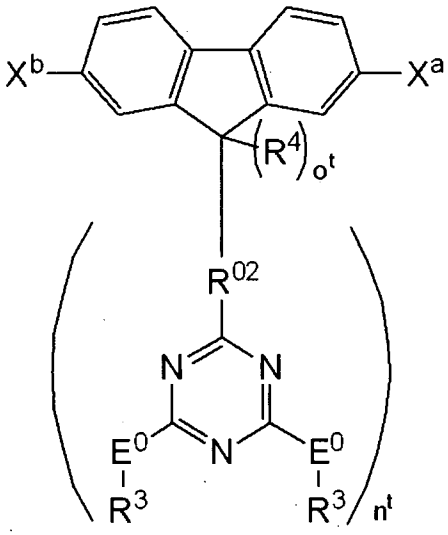
X^a及びX^bで表される－$B(OQ^{01})_3 \cdot M^a$において、M^aは、前記Ｍとして説明し例示したものと同じである。

X^a及びX^bで表される－$Si(Q^2)_3$、－$Sn(Q^3)_3$において、Q^2、Q^3で表される１価の炭化水素基としては、前記置換基の項で説明し例示した、置換基を有していてもよい１価の炭化水素基が挙げられるが、アルキル基が好ましく、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ノニル基がより好ましく、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基が更に好ましい。

前記式（ＩＩ－ａ）中、X^a及びX^bは、好ましくは、ハロゲン原子、$-SO_3Q$、$-B(OQ^1)_2$、$-B(OQ^{01})_3 \cdot M^a$であり、より好ましくは、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子、$-SO_3Q$であり、更に好ましくは、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子、トリフルオロメタンスルホネート基であり、特に好ましくは、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子であり、とりわけ好ましくは臭素原子である。

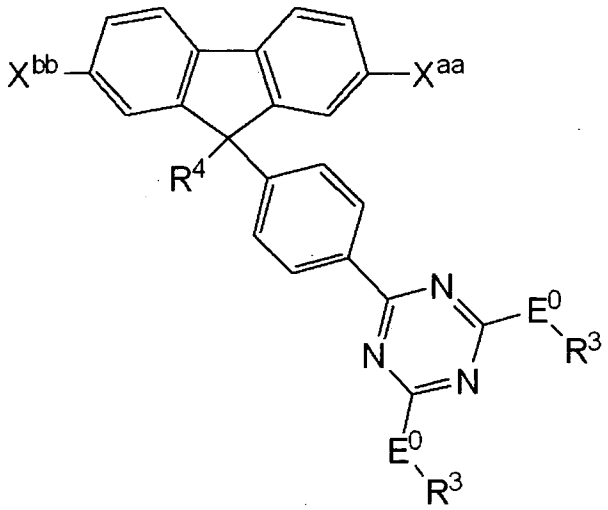
前記式（ＩＩ－ａ）中、l^tは、１～３の整数である。Ｅがケイ素原子である場合、Ｅに直結するR^3の数を表すl^tは３であり、Ｅが窒素原子又はリン原子である場合、Ｅに直結するR^3の数を表すl^tは２であり、Ｅが酸素原子、硫黄原子、セレン原子又はテルル原子である場合、Ｅに直結するR^3の数を表すl^tは１である。

前記式（ＩＩ－ａ）で表される化合物の中でも、下記式（ＩＩ－ｂ）で表される化合物が好ましく、下記式（ＩＩ－ｃ）で表される化合物がより好ましい。



(II-b)

（式中、R^{02}は、２価の炭化水素基を表し、E^0は、硫黄原子又は酸素原子を表す。R^4は、１価の炭化水素基又は水素原子を表し、n^tは１又は２であり、o^t＝２－n^tである。複数あるR^3及びE^0は、各々、互いに同一であっても異なっていてもよい。R^{02}は、複数ある場合には、それらは互いに同一であっても異なっていてもよい。R^3、X^a及びX^bは、前記と同じ意味を有する。n^tが付された括弧内の基が複数ある場合には、それらは互いに同一であっても異なっていてもよい。）



(II-c)

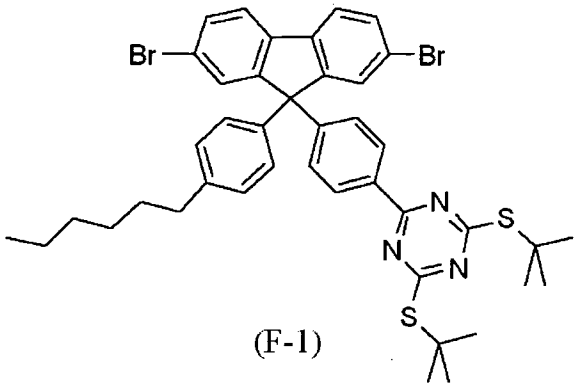
（式中、R^3、R^4及びE^0は、前記と同じ意味を有する。X^{aa}及びX^{bb}はそれぞれ独立に、塩素原子、臭素原子又はヨウ素原子を表す。）

前記式（ＩＩ－ｂ）中のR^{02}で表される２価の炭化水素基としては、前記Ｒ’で表される２価の炭化水素基の項で説明し例示した２価の炭化水素基と同じであるが、フェニレン基が好ましい。

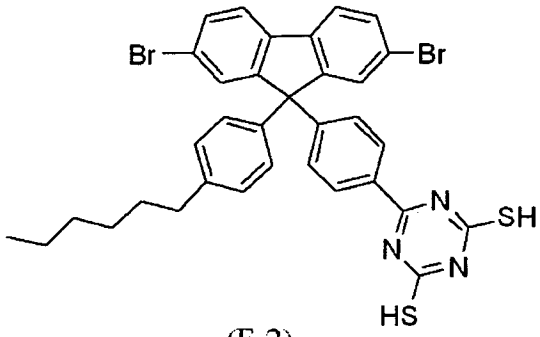
前記式（ＩＩ－ｂ）中のX^a及びX^bで表されるハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子が挙げられ、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子が好ましい。

前記式（ＩＩ－ｂ）、（ＩＩ－ｃ）中のR^4で表される１価の炭化水素基は、前記置換基の項で説明し例示した、置換基を有していてもよい１価の炭化水素基と同じである。

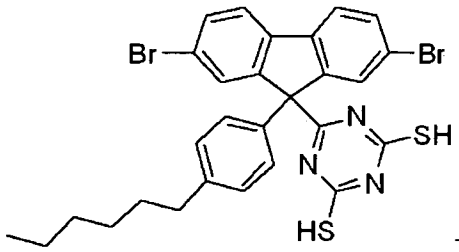
本発明の化合物の例としては、以下の式（Ｆ－１）～（Ｆ－２９）で表される化合物が挙げられ、以下の式（Ｆ－１）～（Ｆ－１２）で表される化合物が好ましい。



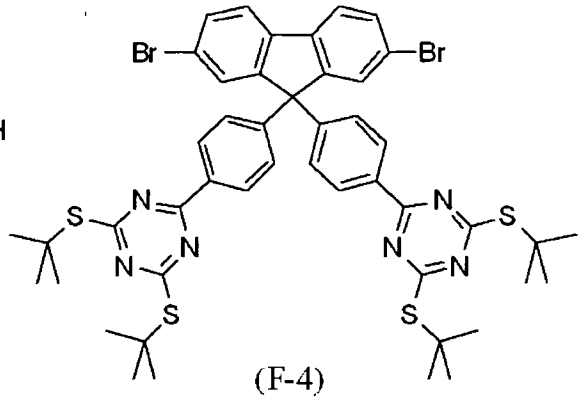
(F-1)



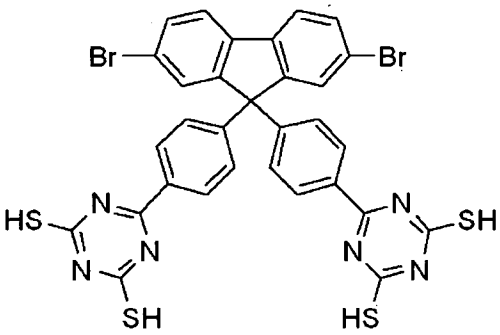
(F-2)



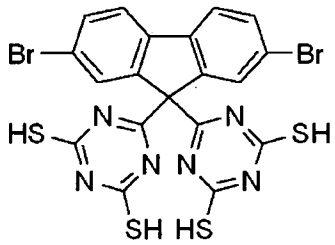
(F-3)



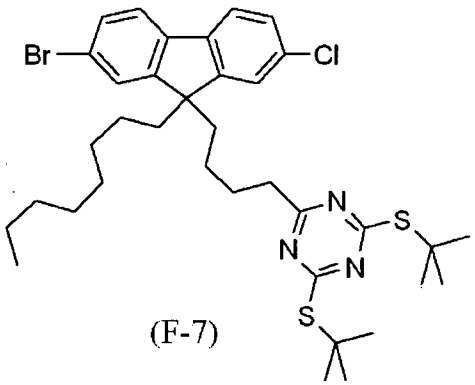
(F-4)



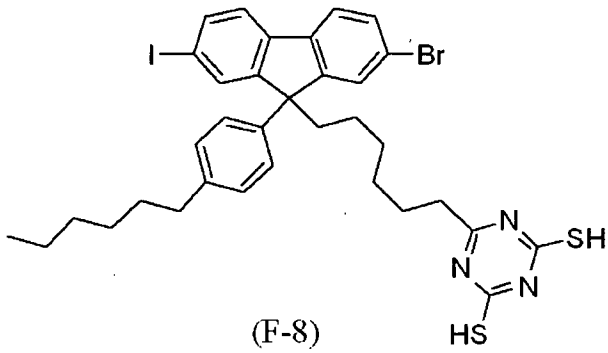
(F-5)



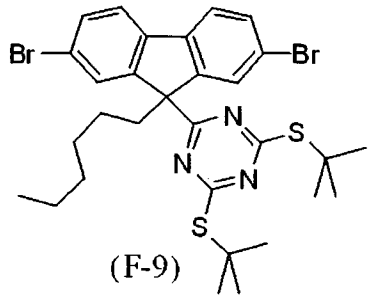
(F-6)



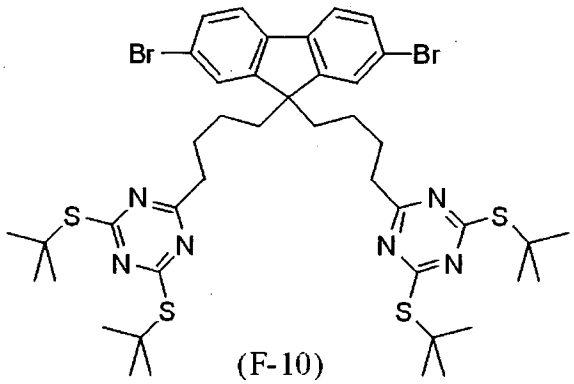
(F-7)



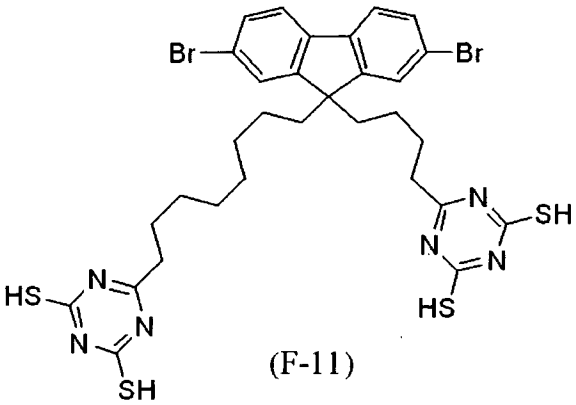
(F-8)



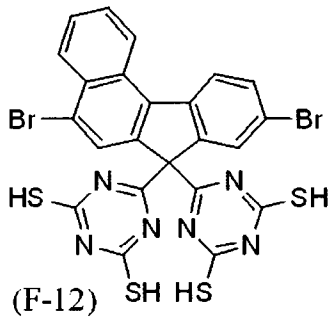
(F-9)



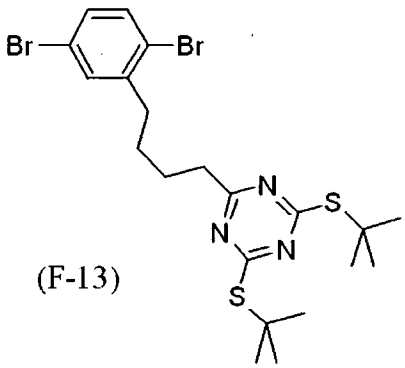
(F-10)



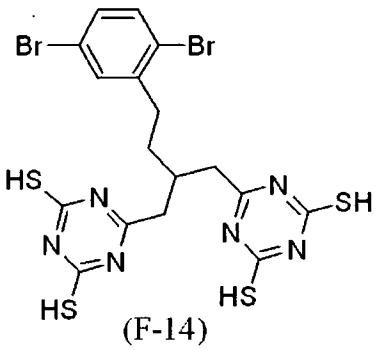
(F-11)



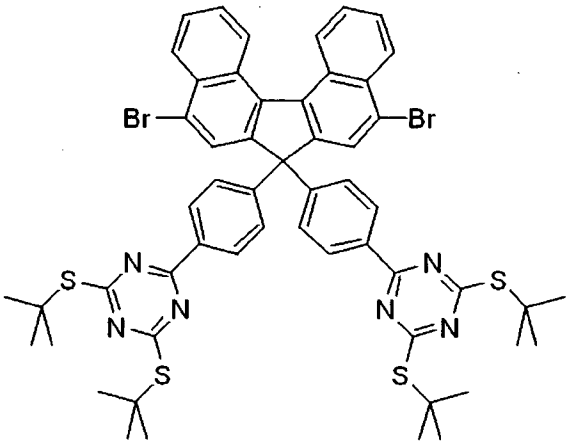
(F-12)



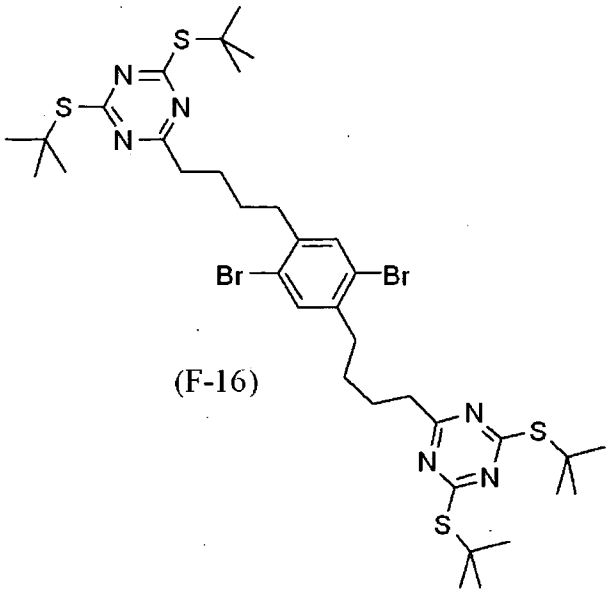
(F-13)



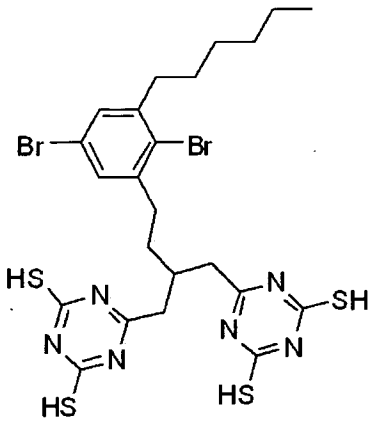
(F-14)



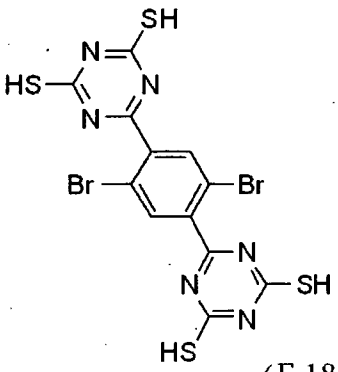
(F-15)



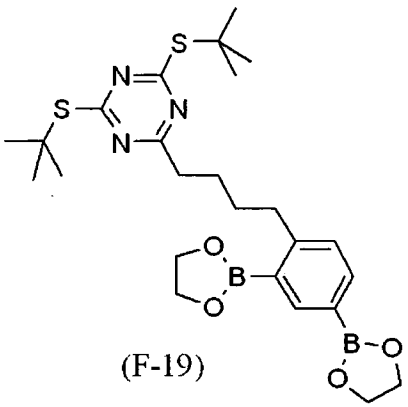
(F-16)



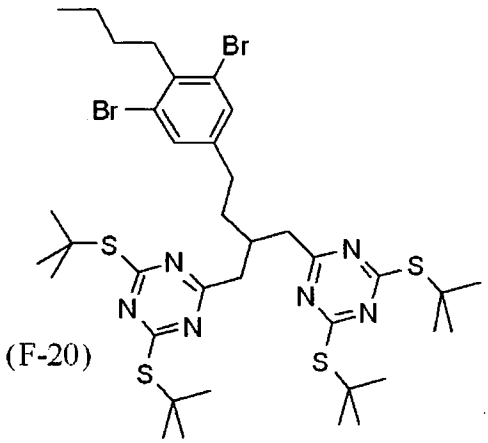
(F-17)



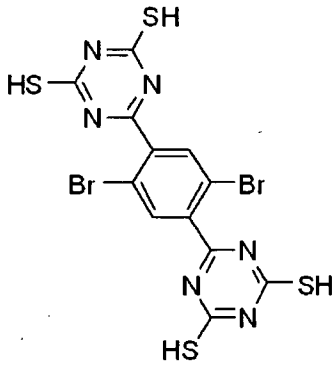
(F-18)



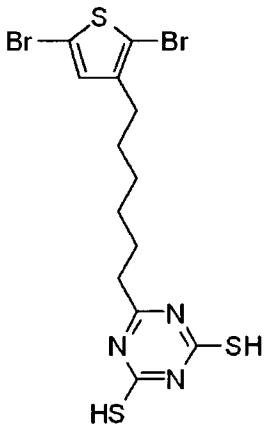
(F-19)



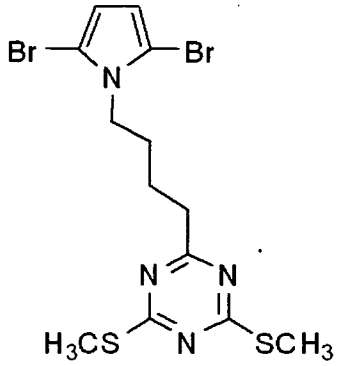
(F-20)



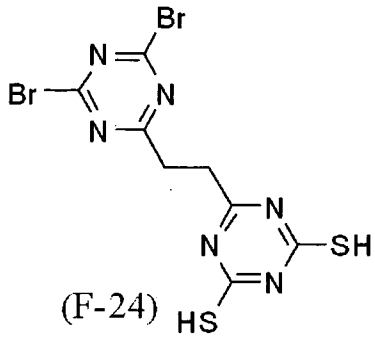
(F-21)



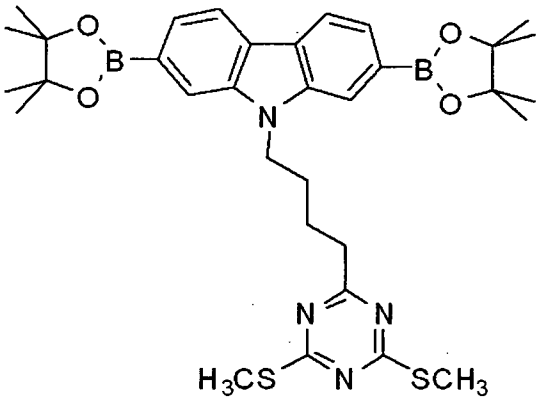
(F-22)



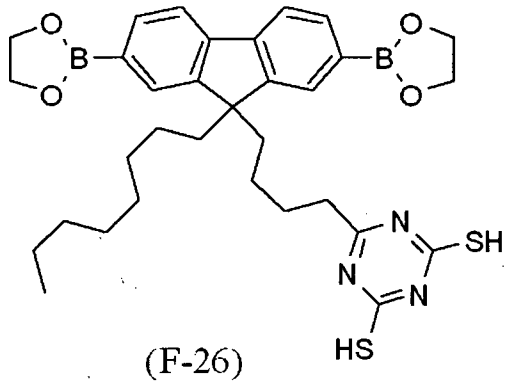
(F-23)



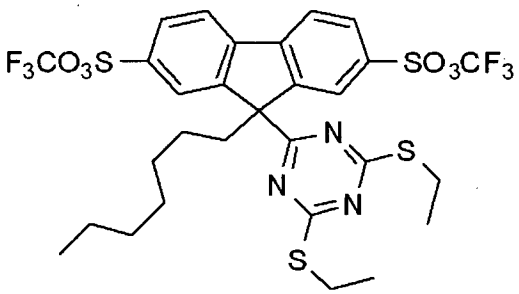
(F-24)



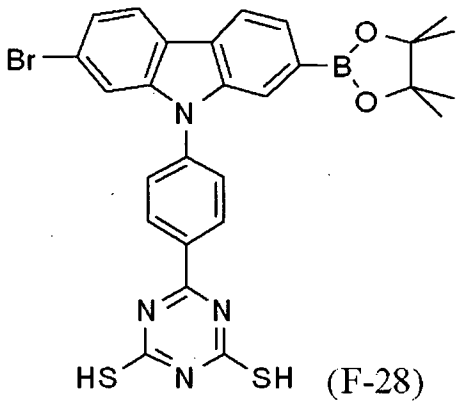
(F-25)



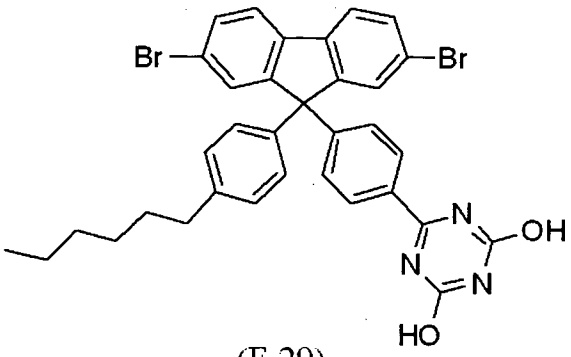
(F-26)



(F-27)



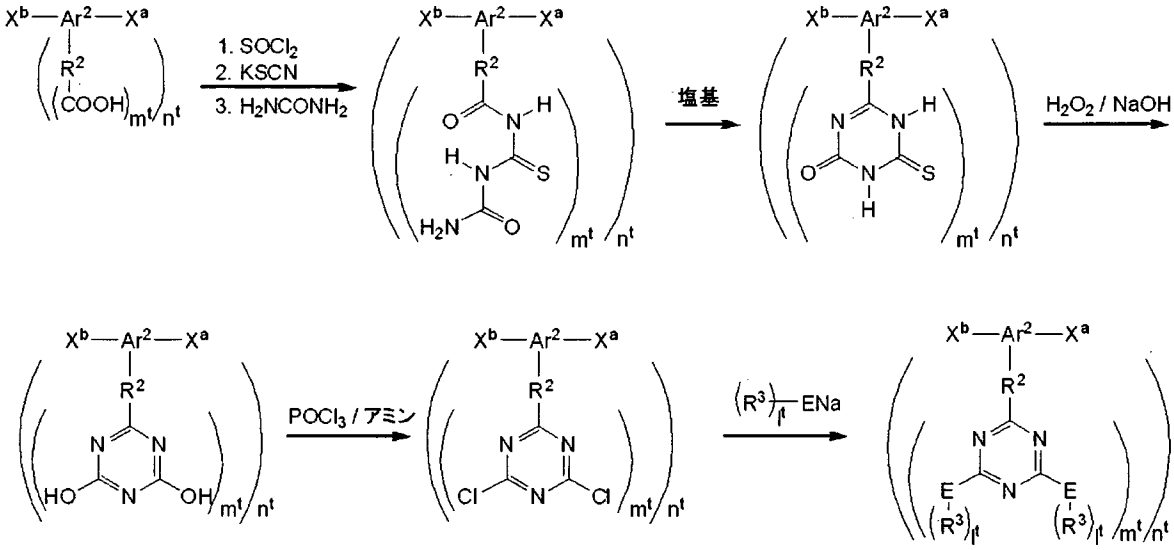
(F-28)



(F-29)

＜化合物の製造方法＞

本発明の化合物は、如何なる方法で合成したものであってもよいが、合成方法の一例を以下で説明する（スキームＡ）。



スキームA

このスキームＡは、X^a及びX^bがハロゲン原子である場合に適用できる。ここで、スキームＡの目的物において、X^a及びX^bが、－SO_3Q、－$B(OQ^1)_2$、－$Si(Q^2)_3$又は－$Sn(Q^3)_3$である場合には、スキームＡの適切な段階で、X^a及びX^bを対応する基に変換すればよい。変換方法としては、X^a及びX^bがハロゲン原子である化合物（スキームＡ中のいずれの段階でもよい。）に、ｎ－ブチルリチウム等の有機リチウムを反応させ、その後、

（１）$(Q^1O)_2B-B(OQ^1)_2$と反応させることにより、X^a及びX^bの少なくとも一方が－$B(OQ^1)_2$に変換された化合物が得られ、

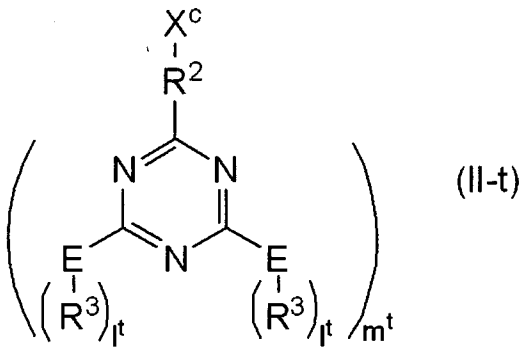
（２）$(Q^2)_3SiCl$と反応させることにより、X^a及びX^bの少なくとも一方が

－Ｓｉ$(Q^2)_3$に変換された化合物が得られ、

（３）$(Q^3)_3$ＳｎＣｌ又は$(Q^3)_3$Ｓｎ－Ｓｎ$(Q^3)_3$と反応させることにより、X^a及びX^bの少なくとも一方が－Ｓｎ$(Q^3)_3$に変換された化合物が得られる。

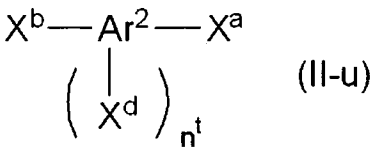
これらの変換方法における各反応は、パラジウム触媒の存在下で行うと、反応速度が向上する。なお、X^a及びX^bが、ヨウ素原子又は臭素原子である場合、前記有機リチウムの反応は省略可能である。

本発明の化合物の合成方法の他の一例としては、下記式（ＩＩ－ｔ）で表される化合物と下記式（ＩＩ－ｕ）で表される化合物とを反応させる方法が挙げられる。



(II-t)

（式中、R^2、R^3、Ｅ、l^t及びm^tは、前記と同じ意味を有する。X^cは、ハロゲン原子、ニトロ基、－SO_3Q、－Ｂ（OQ^1）$_2$、－Ｂ（OQ^{01}）$_3$・M^a、－Ｓｉ$(Q^2)_3$、又は、－Ｓｎ$(Q^3)_3$を表す。m^tが付された括弧内の基が複数ある場合には、それらは互いに同一であっても異なっていてもよい。）



(II-u)

（式中、Ar^2、X^a、X^b及びn^tは、前記と同じ意味を有する。X^dは、ハロゲン原子、ニトロ基、－SO_3Q、－Ｂ（OQ^1）$_2$、－Ｂ（OQ^{01}）$_3$・M^a、－Ｓｉ$(Q^2)_3$、又は、－Ｓｎ$(Q^3)_3$を表す。）

前記式（ＩＩ－ｔ）中のX^c及び前記式（ＩＩ－ｕ）中のX^dがハロゲン原子である場合、熊田・玉尾カップリングを用いることができる。即ち、前記式（ＩＩ－ｔ）で表される化合物、又は、前記式（ＩＩ－ｕ）で表される化合物に対して、予めマグネシウムを反応させるか、アルキルマグネシウムクロライド等を反応

させることにより、X^c又はX^dを、－ＭｇＸ^c、－ＭｇＸ^{d}又は－ＭｇＣｌとした後、ニッケル触媒（例えば、$NiCl_2(dppe)_2$）又はパラジウム触媒（例えば、$Pd(PPh_3)_4$）の存在下で、他方と反応させることにより、前記式（ＩＩ－ａ）で表される化合物を得ることができる。

前記式（ＩＩ－ｔ）中のX^c及び前記式（ＩＩ－ｕ）中のX^dがハロゲン原子である場合、山本カップリングを用いることもできる。即ち、前記式（ＩＩ－ｔ）で表される化合物、及び、前記式（ＩＩ－ｕ）で表される化合物を、ニッケル触媒（例えば、ビス(1,5-シクロオクタジエン)ニッケル(0)）の存在下で反応させるカップリングにより、前記式（ＩＩ－ａ）で表される化合物を得ることができる。

前記式（ＩＩ－ｔ）中のX^c、前記式（ＩＩ－ｕ）中のX^dの一方がハロゲン原子であり、他方が$-B(OQ^1)_2$又は$-B(OQ^{01})_3 \cdot M^a$である場合、鈴木・宮浦カップリングを用いることができる。即ち、前記式（ＩＩ－ｔ）で表される化合物、及び、前記式（ＩＩ－ｕ）で表される化合物を、塩基及びパラジウム触媒（例えば、$Pd(PPh_3)_4$）の存在下で反応させるカップリングにより、前記式（ＩＩ－ａ）で表される化合物を得ることができる。

その他にも、前記式（ＩＩ－ｔ）で表される化合物、及び、前記式（ＩＩ－ｕ）で表される化合物を、ウルマン反応、グレーサー反応、溝呂木・ヘック反応、根岸カップリング、スティルカップリング、薗頭カップリング、ブッフバルト・ハートウィッグ反応等させることにより、前記式（ＩＩ－ａ）で表される化合物を得ることができる。

＜高分子化合物＞

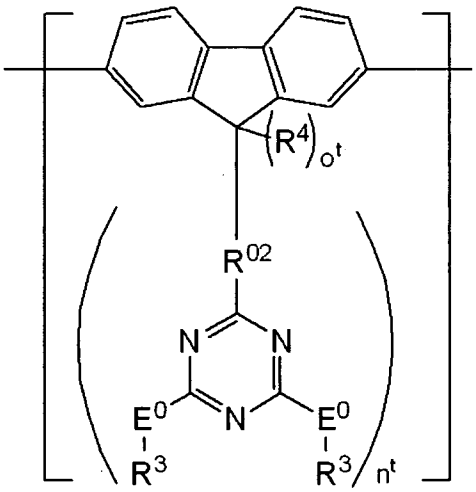
本発明の高分子化合物は、前記式（Ｐ－ａ）で表される構成単位を有する、分子量が５×１０^2～１×１０^7の高分子化合物である。本発明の高分子化合物は、電荷が分子内を移動し易くなるので、共役高分子化合物であることが好ましい。

本発明の高分子化合物の分子量は、電気伝導性及び塗布性が優れるので、１×１０^3～２×１０^6が好ましく、２×１０^3～１×１０^6がより好ましく、２×１０^3～５×１０^5が更に好ましい。得られる高分子化合物の分子量は均一ではないことがあり、また、正確な分子量を計測することが困難なことがある。この場合に

は、ＧＰＣ（ゲル浸透クロマトグラフィー）を用いて、ポリスチレン等の標準高分子化合物に換算した分子量の分布から、数平均分子量又は重量平均分子量を得て、共役化合物の分子量とする。

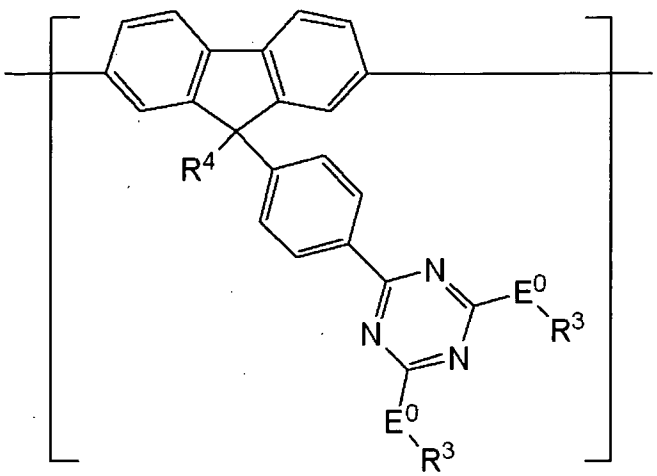
前記式（Ｐ－ａ）中のAr^2、R^2、Ｅ、R^3、m^t、n^t及びl^tは、前記式（Ｉ－ａ）中のAr^2、R^2、Ｅ、R^3、m^t、n^t及びl^tとして説明し例示したものと同じである。また、前記式（Ｐ－ａ）で表される構成単位の例としては、前記式（Ｆ－１）～（Ｆ－２８）で表される化合物のX^a及びX^bに対応する２個の原子又は基を取り除いてなる基が挙げられる。

前記式（Ｐ－ａ）で表される構成単位は、導電性、ＨＯＭＯのエネルギーレベル、ＬＵＭＯのエネルギーレベル、及び、合成のし易さが良好となるので、下記式（Ｐ－ｂ）で表される構成単位であることが好ましく、下記式（Ｐ－ｃ）で表される構成単位であることがより好ましい。



(P-b)

（式中、R^{02}は、２価の炭化水素基を表し、E^0は、硫黄原子又は酸素原子を表し、R^4は、１価の炭化水素基又は水素原子を表し、n^tは１又は２であり、o^t＝２－n^tである。R^3は、前記と同じ意味を有する。複数あるR^3及びE^0は、各々、互いに同一であっても異なっていてもよい。R^{02}は、複数ある場合には、それらは互いに同一であっても異なっていてもよい。n^tが付された括弧内の基が複数ある場合には、それらは互いに同一であっても異なっていてもよい。）



(P-c)

（式中、R^3、R^4及びE^0は、前記と同じ意味を有する。）

前記式（Ｐ－ｂ）中のR^{02}、E^0、R^3、R^4、o^t及びn^tは、前記式（ＩＩ－ｂ）中のR^{02}、E^0、R^3、R^4、o^t及びn^tとして説明し例示したものと同じである。

前記式（Ｐ－ｂ）中のR^{02}は、フェニレン基であることが好ましい。

前記式（Ｐ－ｃ）中のE^0、R^3及びR^4は、前記式（ＩＩ－ｃ）中のE^0、R^3及びR^4として説明し例示したものと同じである。

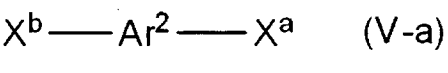
本発明の高分子化合物は、以上で説明した構成単位のみからなる単独重合体であってもよいし、その他の構成単位を含む共重合体であってもよい。その他の構成単位としては、ジオクチルフルオレンジイル基からなる構成単位、ビチオフェンジイル基からなる構成単位等の式、－Ａｒ^2－で表される構成単位（なお、この構成単位は、前記式（Ｐ－ａ）で表される構成単位とは異なる。）等が挙げられる。

本発明の高分子化合物が共重合体である場合、金属ナノ粒子又は金属化合物ナノ粒子への吸着がより強固になり、かつ、溶媒への溶解性が向上するので、該高分子化合物１分子に含まれる前記式（Ｐ－ａ）で表される構成単位の数は、１～２０００個が好ましく、１～１０００個がより好ましく、１～２００個が更に好ましく、１～５０個が特に好ましく、１～２０個がとりわけ好ましい。

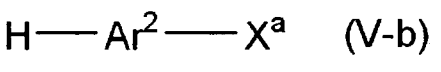
＜高分子化合物の製造方法＞

本発明の高分子化合物は、如何なる方法で合成したものであってもよいが、合成方法の一例として、本発明の化合物を用いた方法を以下で説明する。

本発明の高分子化合物は、例えば、本発明の化合物を単独で用いて反応させてもよいが、本発明の化合物と、下記式（Ｖ－ａ）で表される化合物及び／又は下記式（Ｖ－ｂ）で表される化合物とを併用して反応させてもよい。これらの各化合物は、１種単独で用いても２種以上を併用してもよい。



（式中、X^a、X^b及びAr^2は、前記と同じ意味を有する。）

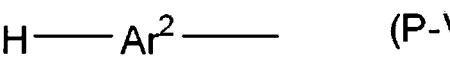


（式中、X^a及びAr^2は、前記と同じ意味を有する。）

本発明の化合物を単独で用いて反応させた場合、得られる高分子化合物は、前記式（Ｐ－ａ）で表される構成単位のみからなる高分子化合物である。一方、本発明の化合物と、式（Ｖ－ａ）で表される化合物及び／又は式（Ｖ－ｂ）で表される化合物とを併用して反応させた場合、得られる高分子化合物は、下記式（Ｐ－Ｖ－ａ）で表される構成単位及び／又は下記式（Ｐ－Ｖ－ｂ）で表される基を含む高分子化合物である。



（式中、Ar^2は、前記と同じ意味を有する。）



（式中、Ar^2は、前記と同じ意味を有する。）

得られる高分子化合物は、Ar^2で表される基が鎖状に連なった線状の構造となりやすく、前記式（Ｐ－Ｖ－ｂ）で表される基は、その末端として含まれる。また、前記式（Ｖ－ａ）で表される化合物及び／又は本発明の化合物（前記式（ＩＩ－ａ）で表される化合物）が、更に－X^aで表される基を有する場合には、得られる高分子化合物は、樹状や網目状の構造となる。

本発明の高分子化合物を得るための反応としては、本発明の化合物のX^a及びX^bがハロゲン原子である場合、熊田・玉尾カップリングを用いることができる。即ち、本発明の化合物に対して、予めマグネシウムを反応させるか、アルキルマグネシウムクロライド等を反応させることにより、X^a又はX^bを、－ＭｇX^a

、－ＭｇＸ^{b}又は－ＭｇＣｌとした後、ニッケル触媒（例えば、$NiCl_2(dppe)_2$）又はパラジウム触媒（例えば、$Pd(PPh_3)_4$）の存在下で、反応させることにより、本発明の高分子化合物を得ることができる。また、前記式（Ｖ－ａ）で表される化合物及び／又は前記式（Ｖ－ｂ）で表される化合物を系中に共存させる場合、それらの化合物のＸ^{a}及びＸ^{b}もハロゲン原子であることが好ましい。

本発明の化合物のＸ^{a}及びＸ^{b}がハロゲン原子である場合、山本カップリングを用いることもできる。即ち、本発明の化合物を、ニッケル触媒（例えば、ビス(1,5-シクロオクタジエン)ニッケル(0)）の存在下で反応させるカップリングにより、本発明の高分子化合物を得ることができる。また、前記式（Ｖ－ａ）で表される化合物及び／又は前記式（Ｖ－ｂ）で表される化合物を系中に共存させる場合、それらの化合物のＸ^{a}及びＸ^{b}もハロゲン原子であることが好ましい。

本発明の化合物のＸ^{a}及びＸ^{b}の一方がハロゲン原子であり、

（１）他方が$-B(OQ^1)_2$又は$-B(OQ^{01})_3 \cdot M^a$である場合、

（２）本発明の化合物のＸ^{a}及びＸ^{b}がハロゲン原子であり、共存する前記式（Ｖ－ａ）で表される化合物のＸ^{a}及びＸ^{b}、並びに、前記式（Ｖ－ｂ）で表される化合物のＸ^{a}が$-B(OQ^1)_2$又は$-B(OQ^{01})_3 \cdot M^a$である場合、又は、

（３）本発明の化合物のＸ^{a}及びＸ^{b}が$-B(OQ^1)_2$又は$-B(OQ^{01})_3 \cdot M^a$であり、共存する前記式（Ｖ－ａ）で表される化合物のＸ^{a}及びＸ^{b}、並びに／又は、前記式（Ｖ－ｂ）で表される化合物のＸ^{a}とＸ^{b}の両方がハロゲン原子である場合、

鈴木・宮浦カップリングを用いることができる。即ち、本発明の化合物を、塩基及びパラジウム触媒（例えば、$Pd(PPh_3)_4$）の存在下で反応させるカップリングにより、本発明の高分子化合物を得ることができる。

その他にも、本発明の化合物を、ウルマン反応、グレーサー反応、溝呂木・ヘック反応、根岸カップリング、スティルカップリング、薗頭カップリング、ブッフバルト・ハートウィッグ反応等させることにより、本発明の高分子化合物を得ることができる。

本発明の高分子化合物は、前記式（Ｐ－ａ）中のＲ^{3}が水素原子であると、金属ナノ粒子又は金属化合物ナノ粒子とより効率よく、より強固に吸着できるので

好ましい。しかし、前述の合成方法を適用した場合には、本発明の化合物としてR^3が水素原子である化合物を用いると、カップリング反応等が進みにくいことがある。その場合は、R^3が水素原子ではない本発明の化合物を用いて高分子化合物を合成した後、塩化アルミニウム、蟻酸等のカルボン酸、トリフルオロメタンスルホン酸等のスルホン酸等を用いて、前記式（Ｐ－ａ）中のR^3を水素原子に変換する反応を行うことが好ましい。

＜金属複合体＞

本発明の金属複合体は、本発明の高分子化合物と、膜状若しくは板状の金属、又は、膜状若しくは板状の金属化合物、或いは、アスペクト比が１．５未満の金属ナノ粒子又はアスペクト比が１．５未満の金属化合物ナノ粒子とを接触させることにより得られる金属複合体である。

前記膜状若しくは板状の金属、又は、膜状若しくは板状の金属複合体の厚さは、通常、０．０１ｎｍ～１０ｃｍであり、０．０１ｎｍ～０．５ｃｍが好ましく、０．０１ｎｍ～２００μｍがより好ましく、０．０１ｎｍ～２０μｍが更に好ましい。

前記金属、又は、金属化合物を構成する金属としては、アルミニウム、スカンジウム、チタン、バナジウム、クロム、マンガン、鉄、コバルト、ニッケル、銅、亜鉛、ガリウム、ゲルマニウム、イットリウム、ジルコニウム、ニオブ、モリブデン、ルテニウム、ロジウム、パラジウム、銀、カドミウム、インジウム、すず、アンチモン、ランタン、セリウム、ユウロピウム、ハフニウム、タンタル、タングステン、レニウム、オスミウム、イリジウム、白金、金、水銀、タリウム、鉛、ビスマスが挙げられ、アルミニウム、チタン、バナジウム、クロム、マンガン、鉄、コバルト、ニッケル、銅、亜鉛、ガリウム、ゲルマニウム、イットリウム、ジルコニウム、モリブデン、ルテニウム、ロジウム、パラジウム、銀、インジウム、すず、アンチモン、ランタン、セリウム、タンタル、タングステン、イリジウム、白金、金、鉛及びビスマスが好ましく、アルミニウム、チタン、バナジウム、クロム、マンガン、鉄、コバルト、ニッケル、銅、亜鉛、ガリウム、ロジウム、パラジウム、銀、インジウム、すず、タングステン、イリジウム、白金、金及び鉛が更に好ましく、アルミニウム、クロム、マンガン、鉄、コバルト

、ニッケル、銅、ロジウム、パラジウム、銀、インジウム、すず、イリジウム、白金、金が特に好ましい。

金属化合物としては、合金、金属酸化物、複合酸化物、金属窒化物、金属硫化物、金属塩が挙げられ、合金、金属酸化物、複合酸化物、金属硫化物が好ましい。

金属化合物としては、インジウムスズ酸化物（ITO）、インジウム亜鉛酸化物（IZO）、酸化モリブデン、酸化アルミニウム、酸化チタン、酸化亜鉛、酸化銅、二酸化銅、酸化マグネシウム、酸化イットリウム、酸化タングステン(VI)、酸化ケイ素、酸化スズ(IV)、ニッケルタングステン、酸化セリウム、酸化マンガン、硫化スズ、酸化コバルト、酸化ホルミウム、四三酸化コバルト、四三酸化鉄、アルミン酸コバルト（$CoAl_2O_4$）、スピネル（Al_2O_3/MgO）等が挙げられ、インジウムスズ酸化物、インジウム亜鉛酸化物、酸化モリブデン、酸化アルミニウム、酸化チタン、酸化亜鉛、酸化銅、二酸化銅、酸化マグネシウム、酸化イットリウム、酸化タングステン(VI)、酸化ケイ素、酸化スズ(IV)が好ましく、インジウムスズ酸化物（ITO）、インジウム亜鉛酸化物（IZO）、酸化モリブデン、酸化アルミニウム、酸化チタン、酸化亜鉛がより好ましい。

前記膜状若しくは板状の金属、又は、膜状若しくは板状の金属酸化物は、鋳造、圧延、面削、研磨等の成型、蒸着、スパッタリング、イオンプレーティング等の真空成膜、電気めっき、陽極酸化、無電解めっき、化学めっき等のめっき処理、粒子分散液の塗布等の塗装によって作製できるが、圧延、蒸着、スパッタリング、イオンプレーティングによって作製されたものが好ましい。

前記金属ナノ粒子、金属複合体ナノ粒子は、通常、最長軸の長さが１０μｍ以下であり、好ましくは０．１ｎｍ～１μｍであり、より好ましくは１ｎｍ～５００ｎｍである。

前記金属ナノ粒子、金属化合物ナノ粒子は、アスペクト比（即ち、最も長い径／最も短い径を意味し、アスペクト比に分布がある場合には平均値とする。）が１．５未満であるが、好ましくは１．４以下であり、より好ましくは１．３以下であり、更に好ましくは１．２以下であり、特に好ましくは１．１以下である。

前記金属ナノ粒子は、前記金属そのものであっても、前記金属にその他の物質

が吸着したものであってもよい。また、前記金属化合物ナノ粒子は、前記金属化合物そのものであっても、前記金属化合物にその他の物質が吸着したものであってもよい。

前記金属、前記金属化合物に吸着し得る物質としては、炭素数が１～５０のアルカンチオール（例えば、テトラデカンチオール、ドデカンチオール、デカンチオール、オクタンチオール）、無機多孔体、ポリアクリルアミド、ポリビニルピロリドン、ポリアクリル酸等が挙げられる。なお、これらの物質の少なくとも一部は、金属複合体の製造工程において、本発明の高分子化合物に置き換わる。

前記接触は、（１）本発明の高分子化合物を膜状若しくは板状の金属、又は、膜状若しくは板状の金属化合物に貼り付ける方法、（２）本発明の高分子化合物を膜状若しくは板状の金属、又は、膜状若しくは板状の金属化合物に塗布する方法、（３）本発明の高分子化合物と、金属ナノ粒子又は金属化合物ナノ粒子とを、攪拌又は混練させる方法により行うことができる。この接触の際には、溶媒を介在させることが好ましい。また、この接触の際には、系中にその他の成分を共存させてもよいし、超音波をかけてもよい。

前記（２）の場合には、本発明の高分子化合物を０．０００１～５０重量％含む溶液を調製し、膜状若しくは板状の金属、又は、膜状若しくは板状の金属化合物に塗布することが好ましい。

前記（３）の場合であって、接触の際に溶媒を介在させるときには、該溶媒としては、本発明の高分子化合物を溶解させることができ、金属ナノ粒子又は金属化合物ナノ粒子を溶解させないものが通常用いられる。この溶媒としては、メタノール、エタノール、ベンジルアルコール、アセトン、メチルエチルケトン、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキサイド、酢酸エチル、トルエン、キシレン、オルトジクロロベンゼン、クロロホルム、テトラヒドロフラン、ヘキサン、ベンゼン、ジエチルエーテル、アセトニトリル、酢酸、水、プロパノール、ブタノール、Ｎ－メチルピロリドンが挙げられ、共役化合物の溶解性の観点から、メタノール、エタノール、ベンジルアルコール、アセトン、メチルエチルケトン、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、酢酸エチル、トルエン、キシレン、クロロホルム、テトラヒドロフラン、ベンゼン、アセトニトリル、プロパノ

ール、ブタノール、Ｎ－メチルピロリドンが好ましい。なお、この溶媒は、一種単独で用いても二種以上を併用してもよい。

前記（３）の場合には、攪拌や混練の温度は、好ましくは－７０℃～２００℃、より好ましくは－１０℃～１２０℃、更に好ましくは０℃～１００℃であり、特に好ましくは２０℃～７０℃である。

前記（３）の場合には、攪拌や混練の時間は、好ましくは０．０１秒～１０００分、より好ましくは０．１秒～９００分、更に好ましくは１秒～５００分である。

前記接触によって、本発明の高分子化合物が金属又は金属化合物に吸着していることを確認する方法としては、高分子化合物と金属又は金属化合物との相互作用に起因する、化学結合（共有結合、配位結合、水素結合）の結合エネルギーの変化、原子の電子密度の変化、電子の軌道のエネルギーレベルの変化等を捉えることが好ましい。これらの変化を捉える方法としては、赤外分光法、近赤外分光法、ラマン分光法、紫外可視吸収分光法、蛍光分光法、燐光分光法、光電子分光法、示差走査熱量測定（ＤＳＣ）、熱重量分析（ＴＧ）核磁気共鳴（ＮＭＲ）法等が挙げられる。これらの変化は、見た目の色の変化としても現れる場合がある。また、溶解性が変化することで金属複合体となったことを確認できる場合もある。

前記接触の後に、得られた複合体を精製する工程（以下、「精製工程」と言う。）を行ってもよい。

前記（２）の場合には、得られた複合体を、加熱、乾燥させることで、溶媒を除去することができる。また、得られた複合体に過剰の高分子化合物が吸着している場合には、該高分子化合物を溶解できる溶媒を吹きかけたり、得られた複合体を溶媒に没入させたりすることにより、余剰の高分子化合物を除去することができる。

前記（３）の場合には、得られた複合体を、超音波分散、遠心分離、上澄み除去、再分散、透析、ろ過、洗浄、加熱、乾燥等させることにより、余剰の高分子化合物を除去することができる。

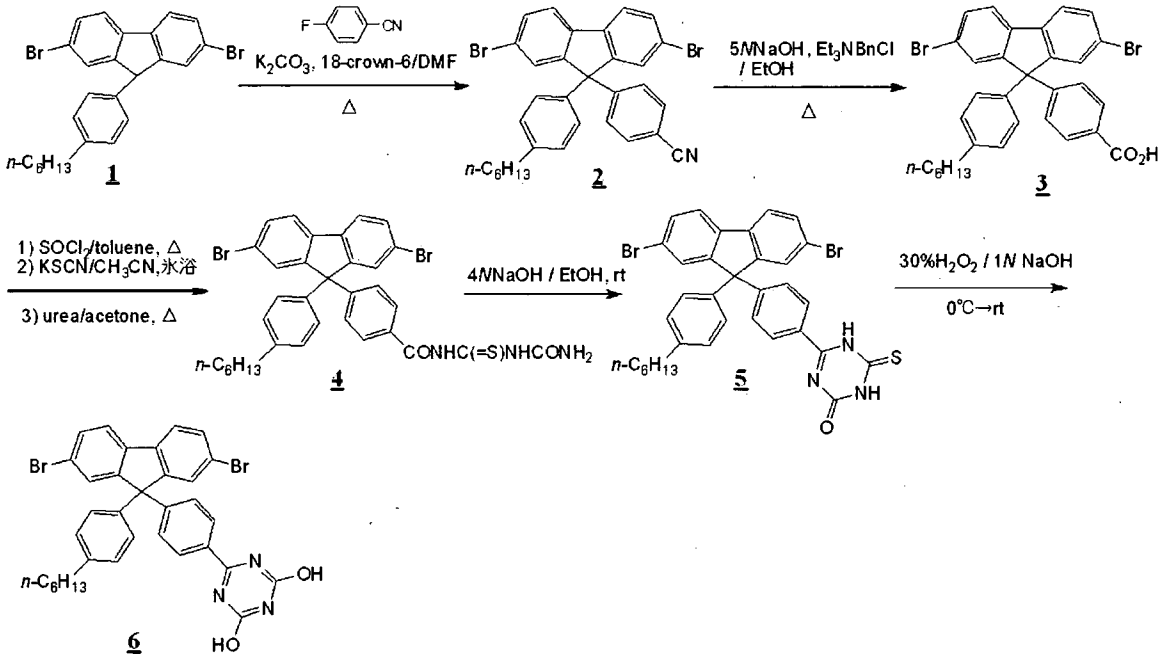
＜電子素子＞

本発明の金属複合体では、高分子化合物と金属又は金属化合物との間での電荷の移動が容易である。従って、本発明の金属複合体を含む電子素子、即ち、本発明の高分子化合物と金属又は金属化合物とを層状に積み重ねた電子素子は、層間での電荷の移動が容易であり、素子内に流れる電流が増加されたものとなる。本発明の電子素子としては、有機ＥＬ素子等の発光素子、トランジスタ、太陽電池等の光電変換素子等が挙げられる。

実施例

以下、本発明について、実施例を用いて説明するが、本発明はこれらに何ら限定されるものではない。

＜実施例１＞



[化合物２の合成]

窒素雰囲気下、化合物１（特開2009-149850号公報実施例１に記載のＭ１ａ）１６．４ｇ（３３．９mmol）、４－フルオロベンゾニトリル４．１１ｇ（３４．０mmol）、炭酸カリウム９．３６ｇ（６７．８mmol）及び１８－クラウン－６　８．９５ｇ（３３．９mmol）のＤＭＦ懸濁液（１６４ｍｌ）を１３５～１４０℃で２５時間加熱撹拌した。冷却後、水（４９２ｍｌ）で希釈し、１Ｎ塩酸（２０．３ｍｌ）を加えて酢酸エチルで抽出、分液した。水層を酢酸エチルで抽

出し、合わせた有機層を飽和食塩水で洗浄後、有機層を無水硫酸マグネシウムで乾燥させた。減圧下濃縮して得た残渣をシリカゲルクロマト精製（SiO_2、６００ｇ、ヘキサン：酢酸エチル＝３０：１→２５：１（体積比））して、化合物２　１３．３ｇ（２２．７mmol）を結晶として得た。収率は６７．２％であった。この化合物２について、ＮＭＲで構造を確認した。

［化合物３の合成］

窒素雰囲気下、化合物２　１３．９ｇ（２３．８mmol）、塩化トリエチルベンジルアンモニウム１．８１ｇ（７．９６mmol）、５Ｎ水酸化ナトリウム水溶液（１９２ｍｌ）及びエタノール（１９２ｍｌ）の混合物を１６時間半加熱還流した。冷却後、濃塩酸で中和し、減圧下エタノールを除いた。混合物に濃塩酸を加えてｐＨを２とし、ｔ－ブチルメチルエーテルで抽出、分液した。水層をｔ－ブチルメチルエーテルで抽出し、合わせた有機層を飽和食塩水で洗浄後、有機層を無水硫酸マグネシウムで乾燥させた。減圧下、濃縮して化合物３　１３．８ｇ（２２．９mmol）を結晶として得た。収率は９６．２％であった。この化合物３について、ＮＭＲで構造を確認した。

［化合物４の合成］

窒素雰囲気下、化合物３　１２．６ｇ（２０．９mmol）とトルエン（３８ｍｌ）との混合物に塩化チオニル２０．６ｇ（１７３mmol）を加え、８０℃で１時間加熱した。冷却後、減圧下で濃縮し、得られた残渣にトルエンを加え、更に減圧濃縮する操作を３回繰り返した後、更に減圧乾燥させることで酸塩化物１３．２ｇ（２１．２mmol）を得た。みかけ収率は１０１％であった。

窒素雰囲気下、イソチオシアン酸カリウム２．２７ｇ（２３．４mmol）のアセトニトリル溶液（５１ｍｌ）を氷浴で冷却しながら、前記酸塩化物１２．１ｇ（１９．５mmol）のトルエン溶液（１２ｍｌ）を１５分かけて滴下した。滴下終了後、同温度で１時間攪拌した。得られた混合物をろ過し、ろ液を減圧下、濃縮した。得られた残渣にアセトン（４７ｍｌ）を加え、更に尿素１．４０ｇ（２３．３mmol）を加えて還流温度で３時間加熱攪拌した。冷却後、混合物を減圧下濃縮し、水を加えて析出した結晶をろ過した。結晶を水で洗浄し、減圧乾燥させて、化合物４　１１．１ｇ（１５．８mmol）を結晶として得た。収率は８１

．０％であった。この化合物４について、ＮＭＲで構造を確認した。

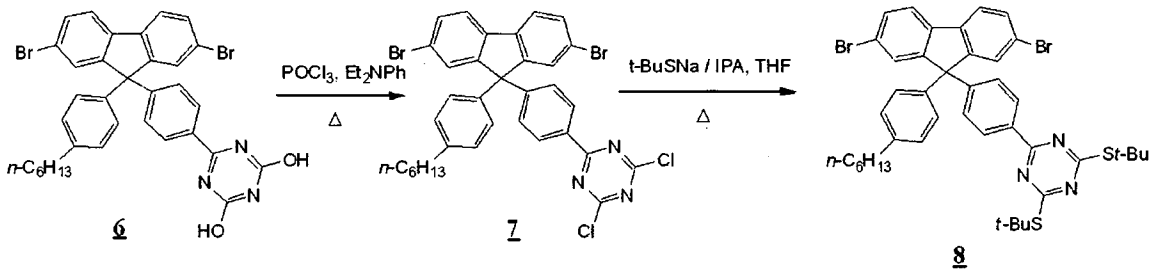
［化合物５の合成］

窒素雰囲気下、化合物４　１０．２ｇ（１４．５mmol）、エタノール（１３６ｍｌ）及び４Ｎ水酸化ナトリウム水溶液（２７２ｍｌ）の混合物を室温で終夜撹拌した。氷浴で冷却しながら、１Ｍ硫酸でｐＨ６とし、析出した結晶をろ過した。結晶を水で洗浄し、減圧乾燥させて、化合物５　１０．３ｇ（１５．０mmol）を結晶として得た。みかけ収率は１０３％であった。この化合物５について、ＮＭＲで構造を確認した。

［化合物６の合成］

窒素雰囲気下、化合物５　１０．３ｇ（１５．０mmol）と１Ｎ水酸化ナトリウム水溶液（１２１ｍｌ）の混合物を氷浴で冷却しながら、３０重量％過酸化水素水（３０．３ｍｌ）を滴下した。同温度で１５分撹拌後、室温で３０分撹拌した。ＴＬＣにて原料の消失を確認後、氷浴で冷却しながら１Ｍ硫酸でｐＨ７とした。析出した結晶をろ過し、結晶を水、ヘキサンと酢酸エチルとの混合溶媒（ヘキサン：酢酸エチル＝２：１（体積比））で洗浄後、減圧乾燥させて化合物６　６．６７ｇ（９．９４mmol）を結晶として得た。収率は６６．３％であった。この化合物６について、ＮＭＲで構造を確認した。

＜実施例２＞



［化合物７の合成］

窒素雰囲気下、化合物６　６．６１ｇ（９．８５mmol）、オキシ塩化リン１９．８ｍｌ（２１２mmol）及びＮ，Ｎ－ジエチルアニリン１．５１ｇ（１０．１mmol）の混合物を１０５℃で３時間加熱撹拌した。冷却後、減圧下に過剰のオキシ塩化リンを除き、残渣にクロロホルムと水を加え室温で１時間撹拌した。分液した有機層を水、炭酸水素ナトリウム水溶液（水層がｐＨ７となる程度）、

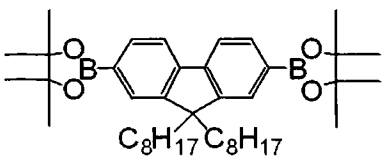
飽和食塩水の順に洗浄し、有機層を無水硫酸マグネシウムで乾燥させた。減圧下、濃縮して得られた結晶を更に減圧乾燥させて、化合物７　７．００ｇ（９．８５mmol）を得た。収率は１００％であった。この化合物７について、ＮＭＲで構造を確認した。

［化合物８の合成］

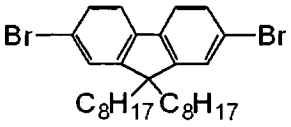
窒素雰囲気、氷浴下で５５重量％水素化ナトリウム０．９１ｇ（２０．９mmol）に脱水イソプロピルアルコール（２１０ｍｌ）を加え、水素化ナトリウムが消失、かつ水素発生が止むまで室温で攪拌した。再び氷浴で冷却しながらｔ－ブチルメルカプタン２．５４ｍｌ（２２．５mmol）を滴下した。滴下終了後、室温で化合物７　７．００ｇ（９．８９mmol）の脱水ＴＨＦ溶液（３７ｍｌ）を滴下した。得られた混合物を還流温度で２時間加熱撹拌した。冷却後、得られた混合物を減圧下で濃縮し、得られた残渣にヘキサンを加え、析出した結晶をろ過によって取り出し、ヘキサン及びアセトニトリルで洗浄、減圧乾燥させて化合物８（４．４０ｇ）を得た。また、そのろ液を濃縮し、得られた残渣をシリカゲルクロマト精製(SiO_2、３０ｇ、ヘキサン→ヘキサン：トルエン＝８：１→６：１（体積比）)して、化合物８を合わせて５．４６ｇ（６．７０mmol）結晶として得た（液体クロマトグラフィ純度：９７．２％）。ヘキサンとクロロホルムとの混合溶媒（ヘキサン：クロロホルム＝１０：１（体積比））を約５０ミリリットル用いて再結晶を行い、結晶をヘキサンで２回洗浄することにより、化合物８　３．０ｇを得た。収率は３７．２％であった。この化合物８について、ＮＭＲで構造を確認した。

＜実施例３＞（高分子化合物Ｐ－１の合成）

５０ｍｌフラスコに化合物８を１００ｍｇ（０．１２ｍｍｏｌ）と、下記式：

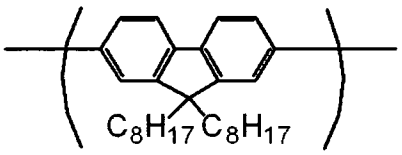


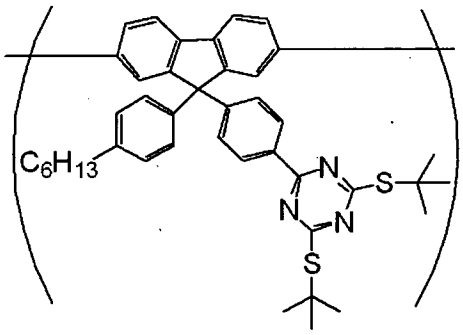
で表される化合物を５６０ｍｇ（１．０６ｍｍｏｌ）と、下記式：



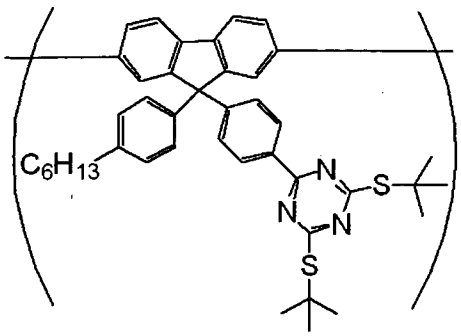
で表される化合物を４９６ｍｇ（０．８６ｍｍｏｌ）と、相間移動触媒（商品名：Ａｌｉｑｕａｔ３３６（登録商標）（アルドリッチ製））を７４ｍｇ仕込み、フラスコ内をアルゴンガスで置換した。次いで、トルエン２０ｍＬにテトラキス（トリフェニルホスフィン）パラジウム２２７ｍｇ（０．１９６ｍｍｏｌ）を加えた溶液を加え攪拌し、０．６０ｍｏｌ／Ｌの炭酸ナトリウム水溶液１０．０ｍＬを加えて攪拌した。次いで、１００℃で５時間攪拌した。その後、室温まで冷却した後、反応溶液の有機層と水層とを分離し、該有機層をメタノール１００ｍＬに滴下して沈殿を析出させ、該沈殿を濾過、乾燥させ、７１７ｍｇの高分子化合物Ｊを固体として得た。

ＮＭＲの結果から、高分子化合物Ｊは、下記式で表される繰り返し単位２種を有する。



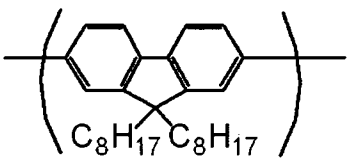


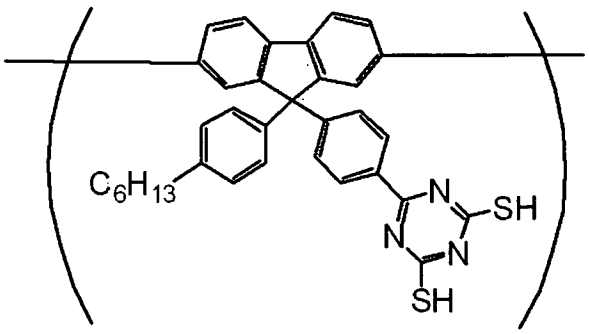
高分子化合物Ｊ中の下記式で表される構成単位：



は４．４ｍｏｌ％であった。また、高分子化合物Ｊのポリスチレン換算の数平均分子量は６．７×１０^{3}であり、ポリスチレン換算の重量平均分子量は１．３×１０^{4}であった。

５０ｍｌフラスコに高分子化合物Ｊを４８５ｍｇ、トルエン３１．５ｍｌ仕込み、室温で攪拌した。次いで塩化アルミニウムを加えた後、１１５℃で１時間攪拌した。冷却後、反応容器中の有機層をメタノール１００ｍｌに滴下し、沈殿を析出させた。該沈殿を濾過、乾燥させることにより、固体２６０ｍｇを得た。ＮＭＲの分析結果から高分子化合物Ｊのｔ－ブチル基由来のシグナルが完全に消失していることを確認した。固体は下記式で表される繰り返し単位２種を有する高分子化合物Ｐ－１（重合体）であると考えられる。

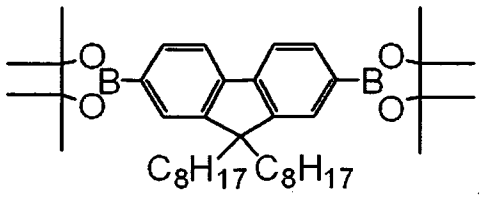




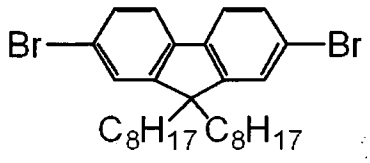
高分子化合物Ｐ－１のポリスチレン換算の数平均分子量は６．６×１０^{3}であり、ポリスチレン換算の重量平均分子量は１．６×１０^{4}であった。

＜実施例４＞（高分子化合物Ｐ－２の合成）

５０ｍｌフラスコに化合物８を１００ｍｇ（０．１２ｍｍｏｌ）と、下記式：

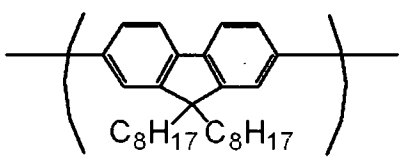


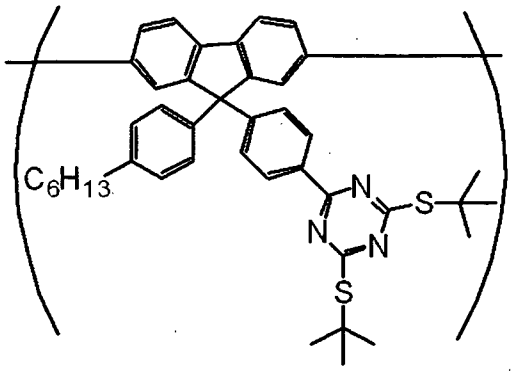
で表される化合物を１５８ｍｇ（０．２４ｍｍｏｌ）と、下記式：



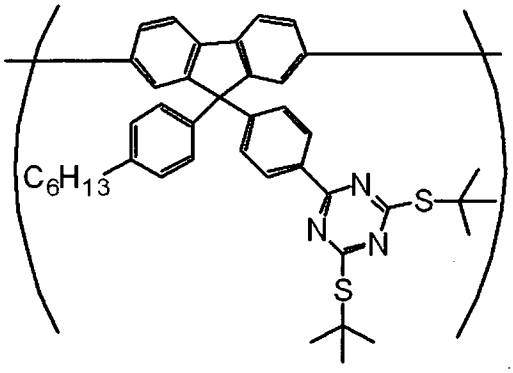
で表される化合物を６７．４ｍｇ（０．１２ｍｍｏｌ）と、相間移動触媒（商品名：Ａｌｉｑｕａｔ３３６（登録商標）（アルドリッチ製））を１９．３ｍｇ仕込み、フラスコ内をアルゴンガスで置換した。そこに、トルエン８ｍＬを仕込み、３０℃で５分間撹拌した。次いで、テトラキス（トリフェニルホスフィン）パラジウム１４．９ｍｇ（０．０４８ｍｍｏｌ）を加え３０℃で１０分間撹拌し、２Ｎ炭酸ナトリウム水溶液４．０ｍＬを加えた後、３０℃で５分間撹拌した。次いで、１００℃で８時間撹拌した。その後、室温まで冷却した後、反応溶液の有機層と水層とを分離し、該有機層をメタノール２００ｍＬに滴下して沈殿を析出させ、該沈殿を濾過、乾燥させ、黄色固体を得た。この黄色固体を３００ｍｌフラスコに仕込み、トルエン１００ｍＬをいれ溶解させ、３０℃で５分間撹拌した。次いで活性炭を１０ｇ仕込み１００℃で２時間撹拌した。その後、室温まで冷却した後、有機層をろ過し、５ｍｌに濃縮した。濃縮した有機層をメタノール２００ｍｌに滴下して沈殿を析出させ、沈殿をろ過、乾燥させることにより、高分子化合物Ｇを１００ｍｇ得た。

ＮＭＲの結果から高分子化合物Ｇは、下記式で表される繰り返し単位２種を有する。



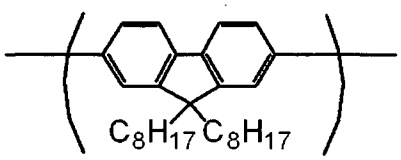


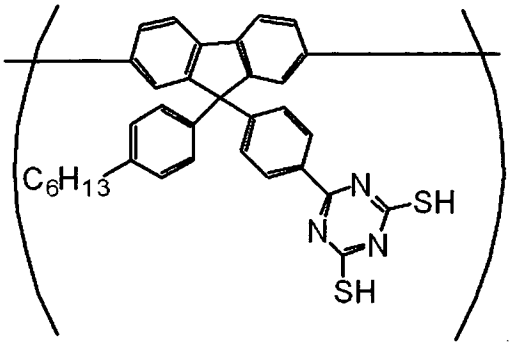
高分子化合物Ｇ中の下記式で表される構成単位：



は１５ｍｏｌ％であった。また、高分子化合物Ｇのポリスチレン換算の数平均分子量は７．９×１０^{3}であり、ポリスチレン換算の重量平均分子量は１．９×１０^{4}であった。

５０ｍｌフラスコに高分子化合物Ｇを８０ｍｇ、トルエン２０ｍｌ仕込み、１０分室温で攪拌した。次いで塩化アルミニウムを加えた後、更に１時間攪拌した。反応容器中の有機層をメタノール５００ｍｌに滴下し、沈殿を析出させた。該沈殿を濾過、乾燥させ、固体を４０ｍｇ得た。ＮＭＲの分析結果から高分子化合物Ｇのｔ－ブチル基由来のシグナルが完全に消失していることを確認した。固体は下記式で表される繰り返し単位２種を有する高分子化合物Ｐ－２（重合体）であると考えられる。

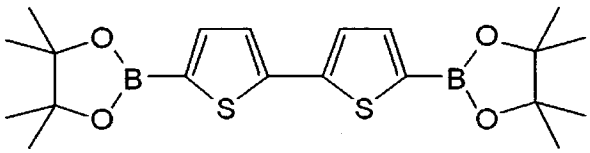




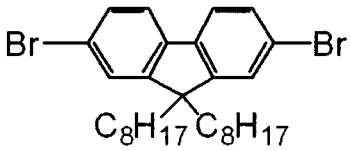
高分子化合物Ｐ－２のポリスチレン換算の数平均分子量、重量平均分子量は、高分子化合物Ｇと同様である。

＜実施例５＞（高分子化合物Ｐ－３の合成）

５０ｍｌフラスコに、化合物８を１００ｍｇ（０．１２ｍｍｏｌ）と、下記式：

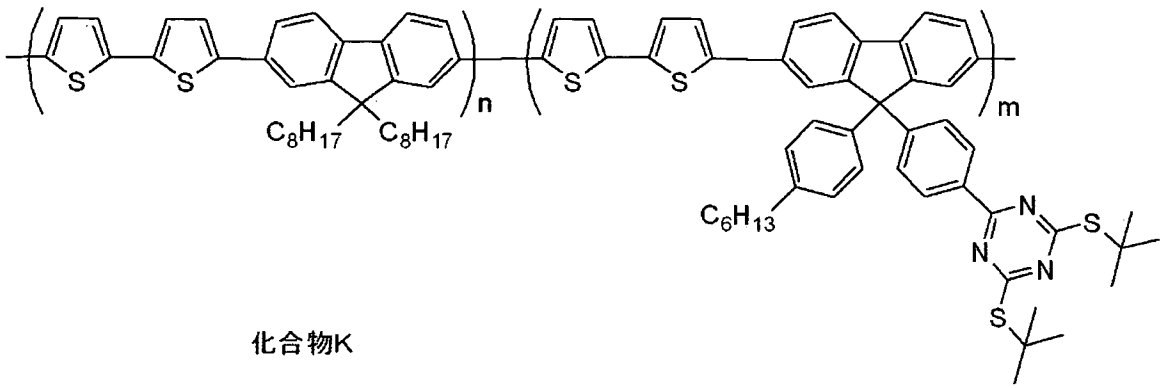


で表される化合物を４１０ｍｇ（０．９８ｍｍｏｌ）と、下記式：



で表される化合物を４９６ｍｇ（０．８６ｍｍｏｌ）と、相間移動触媒（商品名：Ａｌｉｑｕａｔ３３６（登録商標）（アルドリッチ製））を１９．３ｍｇ仕込み、フラスコ内をアルゴンガスで置換した。そこに、テトラキス（トリフェニルホスフィン）パラジウム２２７ｍｇ（０．２０ｍｍｏｌ）を溶かしたトルエン溶液２０ｍＬを仕込み攪拌した。次いで、０．５９ｍｏｌ／Ｌ炭酸ナトリウム水溶液１０．０ｍＬを加えた後、１００℃で５．５時間攪拌した。その後、室温まで冷却した後、反応溶液の有機層と水層とを分離し、該有機層をメタノール２００ｍＬに滴下して沈殿を析出させ、該沈殿を濾過、乾燥させ、高分子化合物Ｋを６０６ｍｇ得た。

ＮＭＲの結果から高分子化合物Ｋは下記式で表される。

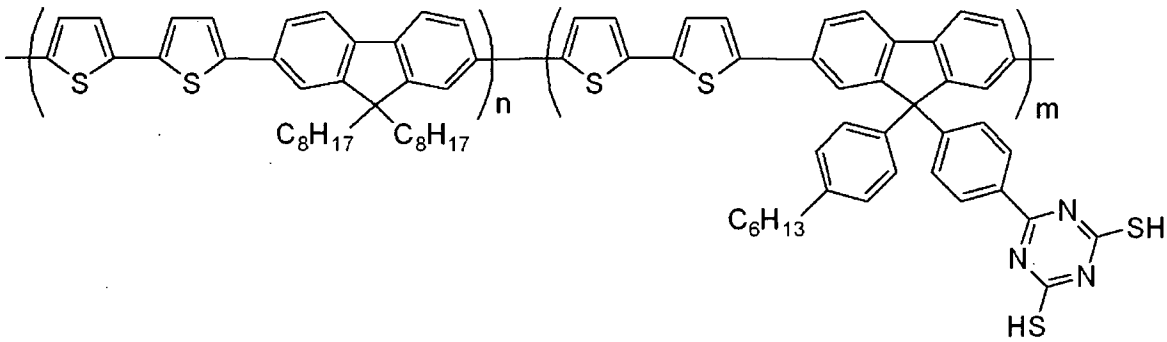


化合物K

（式中、ｎ及びｍは、繰り返し単位数を表す数である。ｎ：ｍは、仕込み比より推測すると７：１である。）

また、高分子化合物Ｋのポリスチレン換算の数平均分子量は３．５×１０^{3}であり、ポリスチレン換算の重量平均分子量は１．１×１０^{4}であった。

５０ｍｌフラスコに、高分子化合物Ｋを３００ｍｇ、トルエン３．９ｍｌ仕込み、氷水浴で冷却し、次いでトリフルオロメタンスルホン酸０．６ｍＬとトリフルオロ酢酸０．６ｍＬを加えた後、８０度に加熱し７時間攪拌した。室温まで冷却後、反応容器中の有機層をメタノール１００ｍｌに滴下し、沈殿を析出させた。該沈殿を濾過、乾燥させ、クロロホルムに溶かして、これをメタノール１００ｍｌに滴下し、沈殿を析出させた。該沈殿を濾過、乾燥させ、固体を２５０ｍｇ得た。ＮＭＲの分析結果から高分子化合物Ｇのｔ－ブチル基由来のシグナルが完全に消失していることを確認した。固体は下記式で表される高分子化合物Ｐ－３（重合体）であると考えられる。



（式中、ｎ及びｍは、繰り返し単位数を表す数である。ｎ：ｍは、仕込み比より推測すると７：１である。）

高分子化合物Ｐ－３のポリスチレン換算の数平均分子量は４．３×１０^{3}であ

り、ポリスチレン換算の重量平均分子量は１．５×１０^{4}であった。

＜実施例６＞

高分子化合物Ｐ－１の６．７ｍｇをトルエン３ｍＬに溶かした。ドデカンチオールで表面修飾された銀ナノ粒子のヘキサン溶液（粒子サイズ(DLS)：5-15nm、0.25%(w/v)ヘキサン溶液、アルドリッチ製）３ｍＬからヘキサンをエバポレーターで留去し、トルエン３ｍＬを加え、これを高分子化合物Ｐ－１トルエン溶液と混合して、１．５時間静置した。この溶液は安定であり、沈殿は生成しなかった。これを用いてスピンコーティング（事前にポアフィルターでろ過、５００ｒｐｍ、２分）を行うことにより、膜厚が１０ｎｍの膜を作製した。これは高分子化合物Ｐ－１と銀ナノ粒子との複合体である。

＜実施例７＞

銀ナノ粒子（ナノパウダー、粒子サイズ：<100 nm、99.5% trace metals basis、アルドリッチ製）を７ｍｇとり、トルエン１．５ｍＬに加え、容器ごと超音波洗浄機に入れて超音波によって銀粒子を拡散させた。この時、しばらく液は灰色に濁っていたが、１時間もすると銀ナノ粒子は沈殿して上澄みは透明となった。もう一度、超音波で銀粒子を拡散させた後、高分子化合物Ｐ－１を２ｍｇ加えて撹拌すると、得られた分散液は静置して１時間経っても濁っており、銀粒子が分散していた。このことから、高分子化合物Ｐ－１が銀粒子の表面に吸着することによって、銀ナノ粒子が安定化されていることが分かった。

＜実施例８＞

高分子化合物Ｐ－３の８．６ｍｇをトルエン２．２ｇに溶かし、高分子化合物Ｐ－３トルエン溶液を調製した。ドデカンチオールで表面修飾された銀ナノ粒子のヘキサン溶液（粒子サイズ(DLS)：5-15nm、0.25%(w/v)ヘキサン溶液、アルドリッチ製）からヘキサンをエバポレーターで留去し（ここで、銀ナノ粒子の重量は８．６ｍｇ）、トルエン２．２ｇを加え、銀ナノ粒子のトルエン溶液を調製した。

銀ナノ粒子のトルエン溶液から１．３２ｇを取り、高分子化合物Ｐ－３トルエン溶液から１．２９ｇ取り、両者を混合した。得られた混合溶液は透明で均一であり、沈殿は生成しなかった。これをメタノールに滴下すると、茶色の沈殿が生

成し、上澄みは無色で透明であった。

一方、銀ナノ粒子のトルエン溶液をメタノールに滴下すると、沈殿は生成せず、茶色の透明な液体で均一となった。また、高分子化合物Ｐ－３のトルエン溶液をメタノールに滴下すると黄色の沈殿が生成し、上澄みは無色で透明であった。

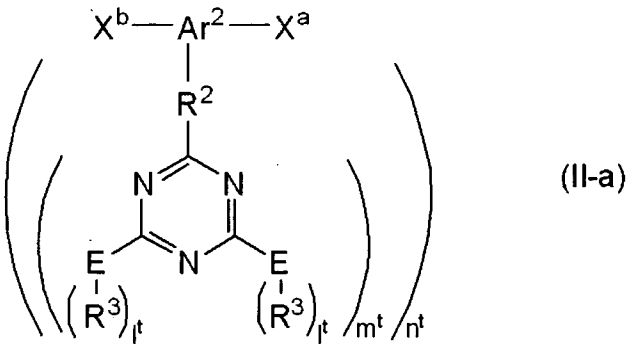
これらのことから考察すると、銀ナノ粒子のトルエン溶液と高分子化合物Ｐ－３のトルエン溶液との混合によって、銀ナノ粒子の表面にあったドデカンチオールは高分子化合物Ｐ－３によって置換され、メタノール中では高分子化合物Ｐ－３と共に銀ナノ粒子は沈殿し、液中に銀ナノ粒子は存在しない。この沈殿は高分子化合物Ｐ－３と銀ナノ粒子との複合体である。この沈殿を、遠心分離機を用いてメタノール溶液と分離し、乾燥させて^{1}Ｈ－ＮＭＲスペクトル（重クロロホルム中、ＴＭＳ標準）を測定すると、ドデカンチオールに帰属できるシグナルはなかった。一方、前記の銀ナノ粒子のトルエン溶液からトルエンをエバポレーターで留去し乾燥させて、^{1}Ｈ－ＮＭＲスペクトル（重クロロホルム中、ＴＭＳ標準）を測定すると、ドデカンチオールに帰属できるシグナル（例えば、２．６６ｐｐｍが特徴的である。）が確認できた。

これらのことから考察すると、銀ナノ粒子のトルエン溶液と高分子化合物Ｐ－３のトルエン溶液との混合によって、銀ナノ粒子の表面にあったドデカンチオールのほとんどは高分子化合物Ｐ－３によって置換され、高分子化合物Ｐ－３と銀ナノ粒子との複合体が生成しており、高分子化合物Ｐ－１は銀ナノ粒子に強く吸着していることが分かった。

請 求 の 範 囲

［請求項１］

下記式（ＩＩ－ａ）で表される化合物。

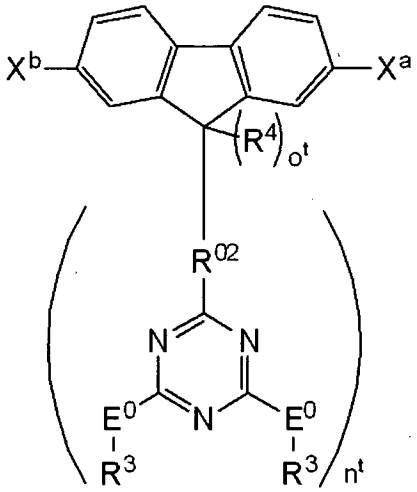


(II-a)

（式中、Ａｒ^{2}は、置換基を有していてもよい芳香族基を表し、Ｒ^{2}は、直接結合、又は、ヘテロ原子としては酸素原子のみを有していてもよい有機基を表し、Ｅは、ヘテロ原子を表し、Ｒ^{3}は、１価の炭化水素基又は水素原子を表し、ｍ^{t}及びｎ^{t}はそれぞれ独立に、１以上の整数であり、ｌ^{t}は、１～３の整数である。複数あるＲ^{3}、Ｅ及びｌ^{t}は、各々、互いに同一であっても異なっていてもよい。ｍ^{t}は、複数ある場合には、それらは互いに同一であっても異なっていてもよい。Ｘ^{a}及びＸ^{b}はそれぞれ独立に、ハロゲン原子、ニトロ基、－ＳＯ$_{3}$Ｑ（ここで、Ｑは置換又は非置換の１価の炭化水素基を表す。）、－Ｂ（ＯＱ^{1}）$_{2}$（ここで、Ｑ^{1}は、水素原子又は１価の炭化水素基を表すか、２個のＱ^{1}が結合して一緒に環を形成する。２個あるＱ^{1}は、互いに同一であっても異なっていてもよい。）、－Ｂ（ＯＱ^{01}）$_{3}$・Ｍ^{a}（式中、Ｑ^{01}は、水素原子又は１価の炭化水素基を表すか、２～３個のＱ^{01}が結合して一緒に環を形成する。３個あるＱ^{01}は、互いに同一であっても異なっていてもよい。Ｍ^{a}は、金属カチオン又は置換基を有していてもよいアンモニウムカチオンを表す。）、－Ｓｉ(Ｑ^{2})$_{3}$（ここで、Ｑ^{2}は、１価の炭化水素基を表す。）、又は、－Ｓｎ(Ｑ^{3})$_{3}$（ここで、Ｑ^{3}は、１価の炭化水素基を表す。）を表す。ｍ^{t}、ｎ^{t}が付された括弧内の基が複数ある場合には、それらは互いに同一であっても異なっていてもよい。）

［請求項２］

下記式（ＩＩ－ｂ）で表される、請求項１に記載の化合物。



(II-b)

（式中、R^{02}は、２価の炭化水素基を表し、E^0は、硫黄原子又は酸素原子を表す。R^4は、１価の炭化水素基又は水素原子を表し、n^tは１又は２であり、o^t＝２－n^tである。複数あるR^3及びE^0は、各々、互いに同一であっても異なっていてもよい。R^{02}は、複数ある場合には、それらは互いに同一であっても異なっていてもよい。R^3、X^a及びX^bは、前記と同じ意味を有する。n^tが付された括弧内の基が複数ある場合には、それらは互いに同一であっても異なっていてもよい。）

［請求項３］

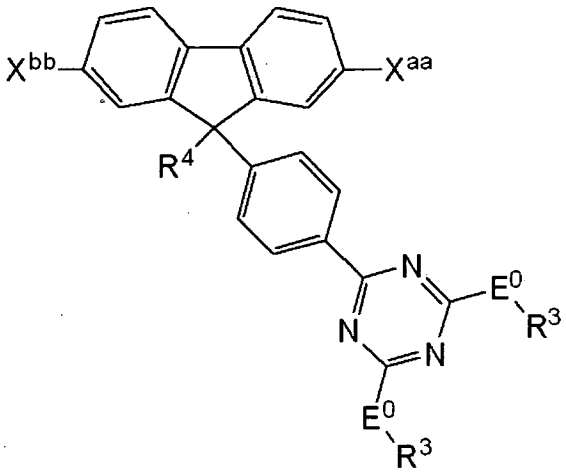
R^{02}がフェニレン基である、請求項２に記載の化合物。

［請求項４］

X^a及びX^bがそれぞれ独立に、塩素原子、臭素原子又はヨウ素原子である、請求項２又は３に記載の化合物。

［請求項５］

下記式（ＩＩ－ｃ）で表される、請求項４に記載の化合物。

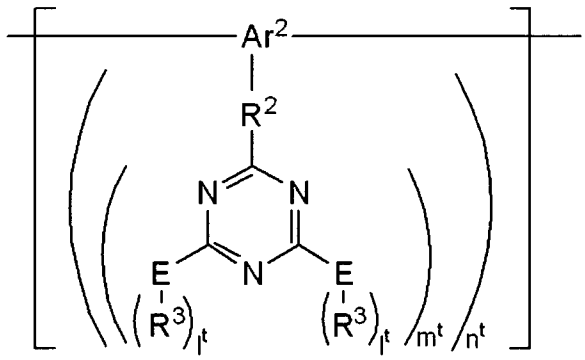


(II-c)

（式中、R^3、R^4及びE^0は、前記と同じ意味を有する。X^{aa}及びX^{bb}はそれぞれ独立に、塩素原子、臭素原子又はヨウ素原子を表す。）

［請求項６］

下記式（Ｐ－ａ）で表される構成単位を有する、分子量が５×１０^2～１×１０^{7}の高分子化合物。

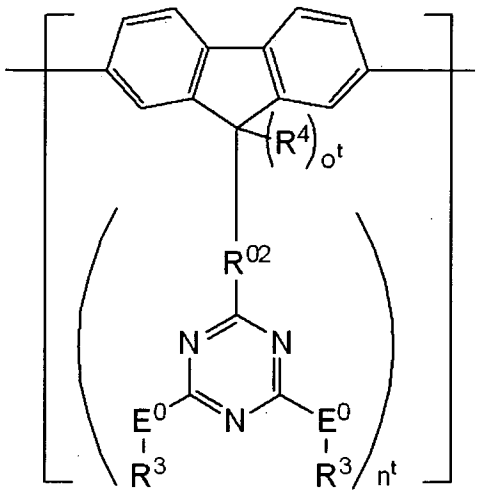


(P-a)

（式中、Ａｒ^{2}は、置換基を有していてもよい芳香族基を表し、R^2は、直接結合、又は、ヘテロ原子としては酸素原子のみを有していてもよい有機基を表し、Ｅは、ヘテロ原子を表し、R^3は、１価の炭化水素基又は水素原子を表し、m^t及びn^tはそれぞれ独立に、１以上の整数であり、l^tは、１～３の整数である。複数あるR^3、Ｅ及びl^tは、各々、互いに同一であっても異なっていてもよい。m^tは、複数ある場合には、それらは互いに同一であっても異なっていてもよい。m^t、n^tが付された括弧内の基が複数ある場合には、それらは互いに同一であっても異なっていてもよい。）

［請求項７］

前記式（Ｐ－ａ）で表される構成単位が、下記式（Ｐ－ｂ）で表される構成単位である、請求項６に記載の高分子化合物。



(P-b)

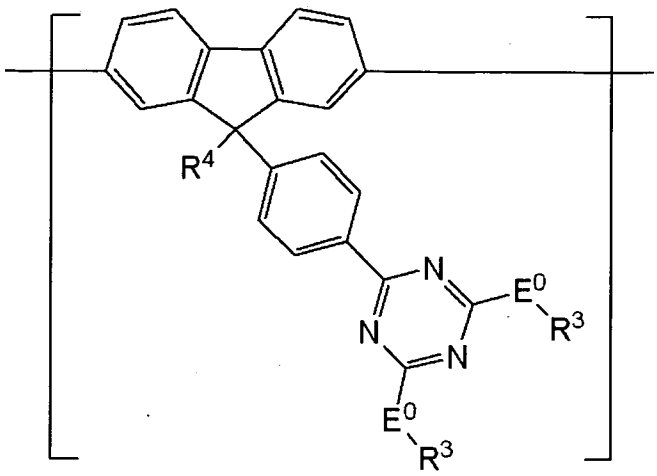
（式中、R^{02}は、２価の炭化水素基を表し、E^0は、硫黄原子又は酸素原子を表し、R^4は、１価の炭化水素基又は水素原子を表し、n^tは１又は２であり、o^t＝２－n^tである。R^3は、前記と同じ意味を有する。複数あるR^3及びE^0は、各々、互いに同一であっても異なっていてもよい。R^{02}は、複数ある場合には、それらは互いに同一であっても異なっていてもよい。n^tが付された括弧内の基が複数ある場合には、それらは互いに同一であっても異なっていてもよい。）

［請求項８］

R^{02}がフェニレン基である、請求項７に記載の高分子化合物。

［請求項９］

前記式（Ｐ－ｂ）で表される構成単位が、下記式（Ｐ－ｃ）で表される構成単位である、請求項８に記載の高分子化合物。



(P-c)

（式中、R^3、R^4及びE^0は、前記と同じ意味を有する。）

［請求項１０］

請求項６～９のいずれか一項に記載の高分子化合物と、膜状若しくは板状の金属、又は、膜状若しくは板状の金属化合物とを接触させることにより得られる金属複合体。

［請求項１１］

請求項６～９のいずれか一項に記載の高分子化合物と、アスペクト比が１．５未満の金属ナノ粒子、又は、アスペクト比が１．５未満の金属化合物ナノ粒子とを接触させることにより得られる金属複合体。

［請求項１２］

請求項１０に記載の金属複合体、及び／又は、請求項１１に記載の金属複合体を含む電子素子。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2011/058746

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
C08G61/10(2006.01)i, *B22F1/02*(2006.01)i, *C07D251/38*(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)
C08G61/00-61/12, B22F1/02, C07D251/38

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 1996-2011
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2011 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2011

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	WO 2009/124627 A1 (MERCK PATENT GMBH), 15 October 2009 (15.10.2009), claims 1 to 15 & EP 2260023 A & DE 102008017591 A & DE 102008017591 A1	1-2,4-7, 9-10,12 3,8,11
P,X	WO 2010/117075 A1 (Sumitomo Chemical Co., Ltd.), 14 October 2010 (14.10.2010), claims 1 to 25; example 3 & JP 2010-261102 A	1-12
A	JP 2006-225428 A (Tokyo Institute of Technology), 31 August 2006 (31.08.2006), claims 1 to 8 (Family: none)	1-12

☒ 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	Date of mailing of the international search report
28 June, 2011 (28.06.11)	12 July, 2011 (12.07.11)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office Facsimile No.	Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2011/058746

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 2001-167885 A (Konica Corp.), 22 June 2001 (22.06.2001), claims 1 to 18 (Family: none)	1-12
A	JP 09-302073 A (Director General, Agency of Industrial Science and Technology), 25 November 1997 (25.11.1997), claims 1 to 7 (Family: none)	1-12
P,A	WO 2010/136109 A1 (MERCK PATENT GMBH), 02 December 2010 (02.12.2010), claims 1 to 16 & DE 102009023155 A	1-12
P,A	WO 2010/087510 A1 (Sumitomo Chemical Co., Ltd.), 05 August 2010 (05.08.2010), claims 1 to 14 & JP 2010-196040 A	1-12
P,A	WO 2010/041559 A1 (Sumitomo Chemical Co., Ltd.), 15 April 2010 (15.04.2010), claims 1 to 22 & JP 2010-111851 A	1-12
P,A	WO 2010/131930 A2 (CHEIL INDUSTRIES INC.), 18 November 2010 (18.11.2010), claims 1 to 30 (Family: none)	1-12

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１１／０５８７４６

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　C08G61/10(2006.01)i, B22F1/02(2006.01)i, C07D251/38(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.　C08G61/00-61/12, B22F1/02, C07D251/38

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	１９７１－２０１１年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０１１年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０１１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）

CAplus(STN), REGISTRY(STN)

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
X	WO 2009/124627 A1 (MERCK PATENT GMBH) 2009.10.15, 請求項１－１５ & EP 2260023 A & DE 102008017591 A & DE 102008017591 A1	1-2,4-7,9-10,12
A		3,8,11
P,X	WO 2010/117075 A1 (住友化学株式会社) 2010.10.14, 請求項１－２５、実施例３ & JP 2010-261102 A	1-12
A	JP 2006-225428 A (国立大学法人東京工業大学) 2006.08.31, 請求項１－８ (ファミリーなし)	1-12

☑　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 ２８．０６．２０１１	国際調査報告の発送日 １２．０７．２０１１
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ） 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）　４Ｊ　４１６４ 井津　健太郎 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	関連する請求項の番号
A	JP 2001-167885 A（コニカ株式会社）2001.06.22，請求項１－１８（ファミリーなし）	1-12
A	JP 09-302073 A（工業技術院長）1997.11.25，請求項１－７（ファミリーなし）	1-12
P,A	WO 2010/136109 A1（MERCK PATENT GMBH）2010.12.02，請求項１－１６ & DE 102009023155 A	1-12
P,A	WO 2010/087510 A1（住友化学株式会社）2010.08.05，請求項１－１４ & JP 2010-196040 A	1-12
P,A	WO 2010/041559 A1（住友化学株式会社）2010.04.15，請求項１－２２ & JP 2010-111851 A	1-12
P,A	WO 2010/131930 A2（CHEIL INDUSTRIES INC.）2010.11.18，請求項１－３０（ファミリーなし）	1-12