(19)日本国特許庁(JP)　(12)公開特許公報(A)　(11)特許出願公開番号
特開2012-17265
(P2012-17265A)
(43)公開日　平成24年1月26日(2012.1.26)

(51)Int.Cl.		F I		テーマコード（参考）
C07D 213/22	(2006.01)	C07D 213/22		2K101
G02F 1/15	(2006.01)	G02F 1/15		4C055
C09K 9/02	(2006.01)	C09K 9/02	A	4H050
C07F 15/02	(2006.01)	C07F 15/02	CSP	

審査請求 未請求　請求項の数 11　ＯＬ　（全 31 頁）

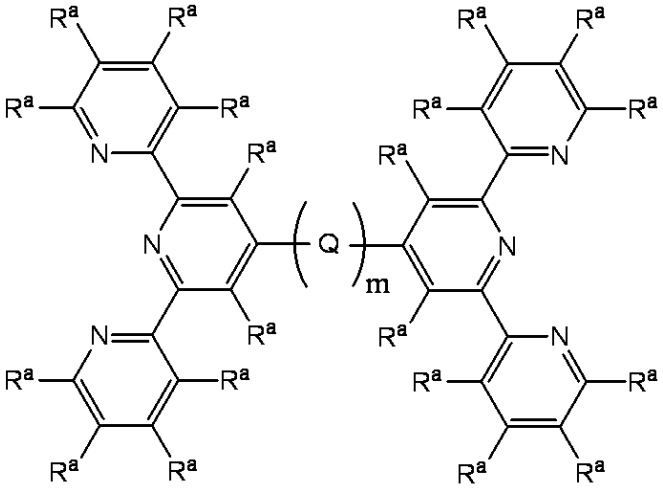
(21)出願番号　特願2010-153792 (P2010-153792)
(22)出願日　平成22年7月6日 (2010.7.6)

(71)出願人　000002093
住友化学株式会社
東京都中央区新川二丁目２７番１号
(71)出願人　301023238
独立行政法人物質・材料研究機構
茨城県つくば市千現一丁目２番地１
(74)代理人　100084308
弁理士　岩見谷　周志
(74)代理人　100141759
弁理士　阿部　亮敦
(72)発明者　樋口　昌芳
茨城県つくば市千現一丁目２番地１　独立行政法人物質・材料研究機構内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】エレクトロクロミック錯体化合物、およびそれを使用するエレクトロクロミック素子

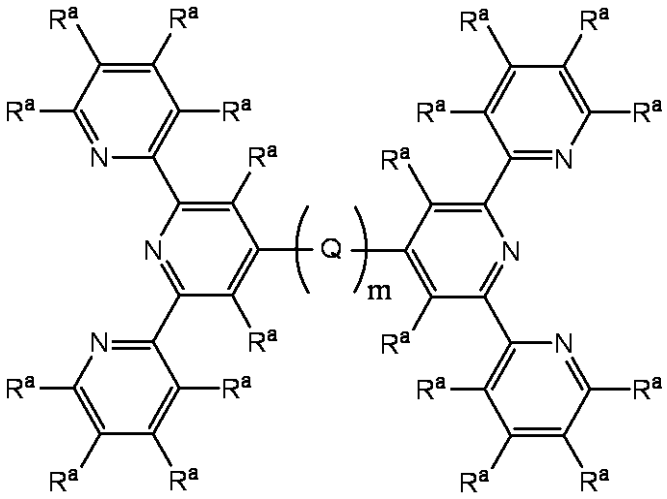
(57)【要約】　（修正有）
【課題】電位制御により容易に対照色への変化が制御可能、かつ加工容易な高分子材料及びそれを用いたエレクトロクロミック素子を提供する。
【解決手段】下式の構造を有する配位子と、鉄、コバルト、バナジウム、クロム、マンガン及びニッケルから選ばれる金属イオンを含む塩からなる錯体化合物。



（１）

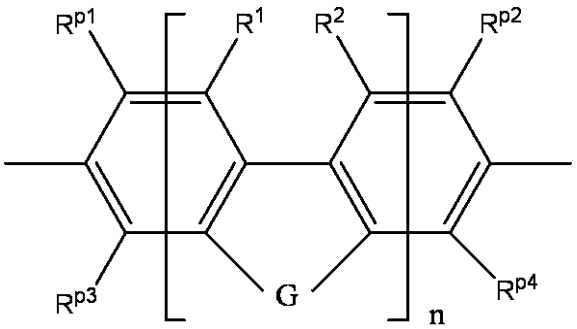
【選択図】なし

【特許請求の範囲】
【請求項１】
下式(１)で表される構造を有する配位子と、鉄イオン、コバルトイオン、バナジウムイオン、クロムイオン、マンガンイオンおよびニッケルイオンからなる群から選ばれる少なくとも１種の金属イオンを含む塩とからなる錯体化合物。
【化１】



(1)

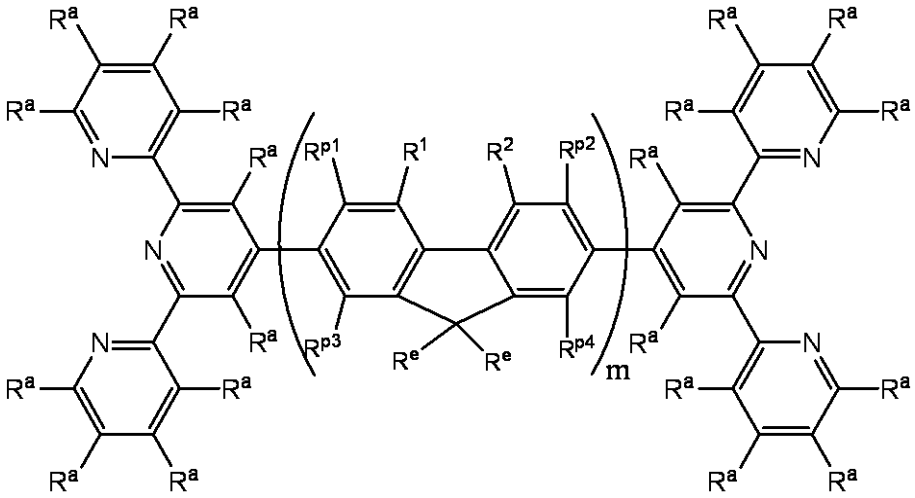
〔式中、Ｒ^{a}は水素原子または置換基を表し、複数のＲ^{a}は同一または異なり、ｍは１以上５０以下の整数を表し、Ｑは式（２）：
【化２】



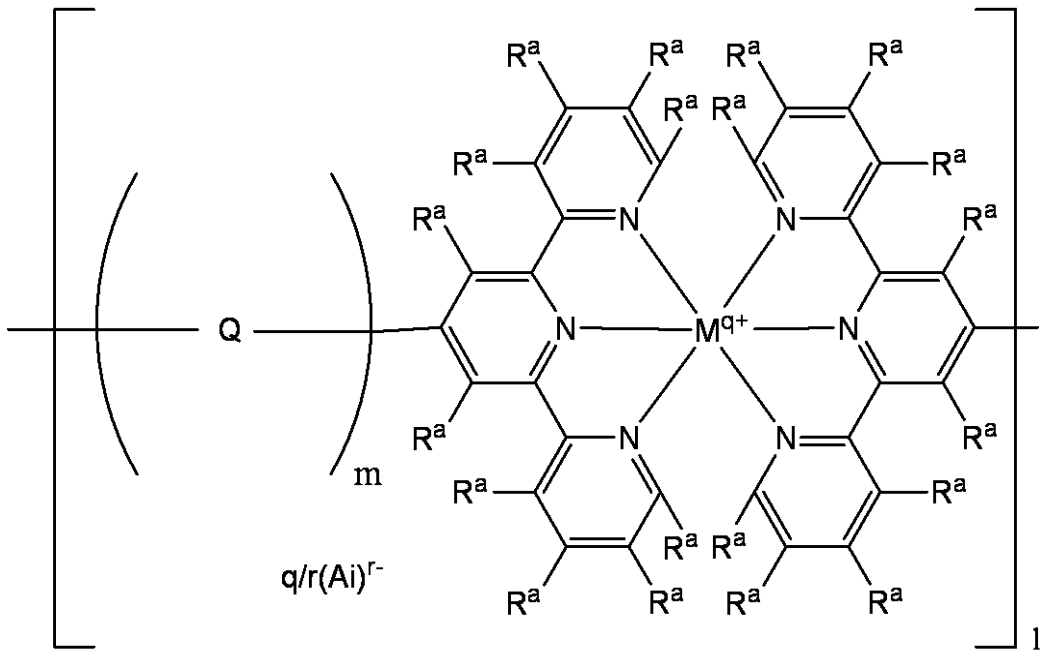
(2)

（ここで、
Ｇは２価の連結基であり、
Ｒ^{1}およびＲ^{2}は相互に独立に水素原子または置換基であるか、あるいは、Ｒ^{1}とＲ^{2}は結合して共に２価の基を形成する；
Ｒ^{p1}、Ｒ^{p2}、Ｒ^{p3}およびＲ^{p4}は相互に独立に水素原子または置換基であり、
但し、同一のベンゼン環に結合したＲ^{1}とＲ^{p1}は結合して共に２価の基を形成してもよく、また、同一のベンゼン環に結合したＲ^{2}とＲ^{p2}は結合して共に２価の基を形成してもよい。
ｎは１～９の整数である。
なお、Ｇ、Ｒ^{1}、Ｒ^{2}、Ｒ^{p1}、Ｒ^{p2}、Ｒ^{p3}、Ｒ^{p4}およびｎは、それぞれ、複数存在するときは同一でも異なっていてもよい。）
で表される２価の基を示す。〕
【請求項２】
請求項１に記載の錯体化合物であって、２価の連結基Ｇが置換されてもよい２価の炭化水素基である錯体化合物。
【請求項３】
請求項１または２に記載の錯体化合物であって、２価の連結基ＧがＣＲ$_{2}$またはＣＲ$_{2}$ＣＲ$_{2}$（ただしＲは水素原子または置換されてもよい炭化水素基。）で表される２価の基である錯体化合物。

【請求項４】
請求項１～３のいずれか１項に記載の錯体化合物であって、配位子が下式(３)で表される構造を有する錯体化合物。
【化３】



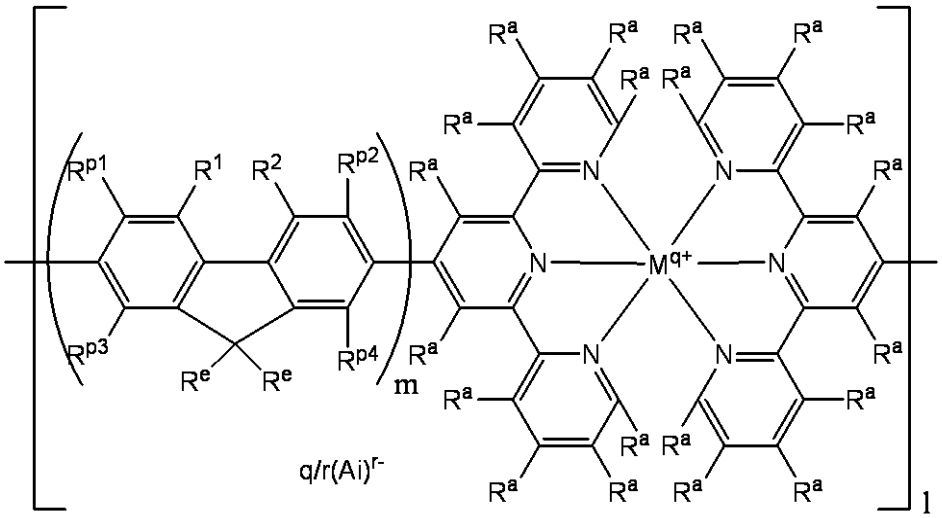
（３）
（式中、Ｒ^{a}、Ｒ^{1}，Ｒ^{2}、Ｒ^{p1}～Ｒ^{p4}およびｍは前記の通りであり、Ｒ^{e}は水素原子または置換基である。複数のＲ^{e}は同一でも異なってもよい。）
【請求項５】
請求項１～３のいずれか１項に記載の錯体化合物であって、下記式（４）で表される構造を有する錯体化合物。
【化４】



（４）
（ただし、Ｒ^{a}およびＱは前記の通りであり、ｍは１以上５０以下の整数を表し、ｌは２以上１０００００以下の整数を表し、Ｍ$^{q+}$は鉄イオン、コバルトイオン、バナジウムイオン、クロムイオン、マンガンイオン、およびニッケルイオンからなる群から選ばれる少なくとも１種のｑ価の陽イオンであり、（Ａｉ）$^{r-}$はｒ価の陰イオンであり、ｑは１～５の整数であり、（ｑ／ｒ）個の（Ａｉ）$^{r-}$の中から選ばれる少なくとも２個は共有結合によってＭ$^{q+}$と結合していてもよい。複数あるＭ$^{q+}$、ｑおよび（Ａｉ）$^{r-}$はそれぞれ同一でも異なっていてもよい。）
【請求項６】
請求項５に記載の錯体化合物であって、下記式（５）で表される構造を有する錯体化合

物。

【化５】



(5)

（式中、Ｒａ、Ｒ１，Ｒ２、Ｒｐ１～Ｒｐ４、Ｒｅ、Ｍｑ＋、ｍ、ｌ、（Ａｉ）ｒ－、ｒおよびｑは前記の通りである。）

【請求項７】

請求項１～６のいずれか１項に記載の錯体化合物を含むエレクトロクロミック特性を有する膜。

【請求項８】

請求項１～６のいずれか１項に記載の錯体化合物をエレクトロクロミック物質として備えるエレクトロクロミック素子。

【請求項９】

第１の電極と、第２の電極と、第１および第２の電極間に配置された請求項１～６のいずれか１項に記載の錯体化合物を含む層とを備える、請求項８に記載のエレクトロクロミック素子。

【請求項１０】

前記の第１および第２の電極間にさらに電解質層を含み、前記の錯体化合物が該電解質層に分散されているか、または、該電解質層とは異なる層に含まれている、請求項８に記載のエレクトロクロミック素子。

【請求項１１】

第１および第２の電極の少なくとも一方が透明または半透明の電極であり、また、一方の電極の上に前記の錯体化合物を含む層が膜状に形成されている請求項９または１０に記載のエレクトロクロミック素子。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【０００１】

本発明は、エレクトロクロミック材料として有用な錯体化合物、それを利用する機能性の膜、素子、特にエレクトロクロミック素子に関する。

【背景技術】

【０００２】

地球環境の悪化の原因としては、化石燃料の過度の使用による二酸化炭素の増加が最も大きいとされており、依然として火力発電に頼っている電気も、使用量を減らす努力が必要である。すでに、家庭用テレビに代表されるディスプレイの消費電力を下げる努力が進められている。しかしながら、屋外での電光表示については、そのような努力はまだ始まったばかりといえる。屋外の掲示板であれば、速い応答速度は必ずしも必要ではなく、エレクトロクロミック素子でも十分に活用できる。エレクトロクロミック素子は電圧を印加することによって可逆的に発色、消色または発色物性の変化を生じさせることができる素

子であり、変化の少ない電光掲示板への活用が望まれており、すでにポリチオフェン骨格を有するエレクトロクロミック材料が提案されている（非特許文献１）。ポリチオフェン類は溶解性が低く加工が難しい問題があるが、ビスターピリジン誘導体と金属イオンとカウンターアニオンを含む材料は加工性がよいことが知られている（特許文献１）。

【先行技術文献】

【特許文献】

【０００３】

【特許文献１】特開２００７－１１２９５７号公報

【非特許文献】

【０００４】

【非特許文献１】Chem. Rev. 2010, 110, 268-320

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【０００５】

屋外で掲示板として使用するためには色の明度の変化が少ないままで、色度の変化が大きくなることが好ましい。例えば黄色と青や赤と緑といった対照色（即ち、補色）関係にある有色から別の有色へと変化を生じさせれば遠くからの視認性が高くなり、特に交通安全用の掲示板での使用において優れる。しかし、すでに提案されているビスターピリジン誘導体系のエレクトロクロミック材料では、色の変化が有色から無色であるか、有色から有色であっても色が薄く、色の明度の変化が大きすぎる。

【０００６】

本発明の目的は、電位を制御することによって、容易に対照色への変化が制御可能、かつ、加工容易なエレクトロクロミック材料およびそれを用いたエレクトロクロミック素子を提供することである。

【課題を解決するための手段】

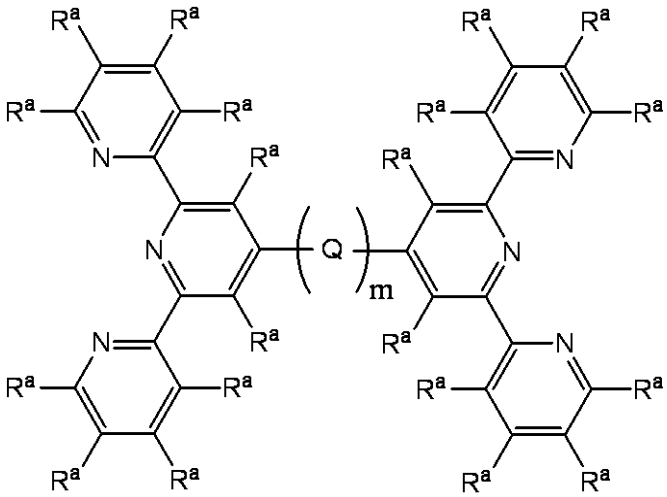
【０００７】

本発明は第一に、かかるエレクトロクロミック材料として、

下式(１)で表される構造を有する配位子と、鉄イオン、コバルトイオン、バナジウムイオン、クロムイオン、マンガンイオンおよびニッケルイオンからなる群から選ばれる少なくとも１種の金属イオンを含む塩とからなる錯体化合物を提供する。

【０００８】

【化１】

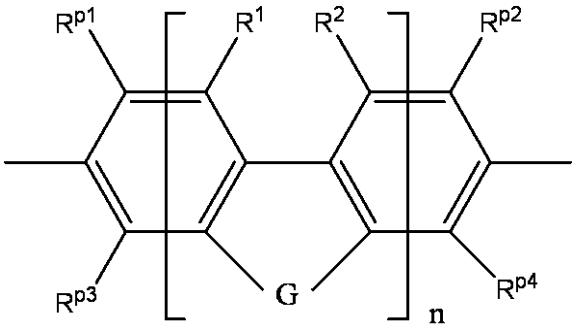


(１)

〔式中、Ｒ^{a}は水素原子または置換基を表し、複数のＲ^{a}は同一または異なり、ｍは１以上５０以下の整数を表し、Ｑは式（２）：

【０００９】

【化２】



(2)

（ここで、
Ｇは２価の連結基であり、
Ｒ^{1}およびＲ^{2}は相互に独立に水素原子または置換基であり、
Ｒ^{p1}、Ｒ^{p2}、Ｒ^{p3}およびＲ^{p4}は相互に独立に水素原子または置換基であり、
但し、同一のベンゼン環に結合したＲ^{1}とＲ^{p1}は結合して共に２価の基を結合して環を形成してもよく、また、同一のベンゼン環に結合したＲ^{2}とＲ^{p2}は結合して共に２価の基を結合して環を形成してもよい。
ｎは１～９の整数である。
なお、Ｇ、Ｒ^{1}、Ｒ^{2}、Ｒ^{p1}、Ｒ^{p2}、Ｒ^{p3}、Ｒ^{p4}およびｎは、それぞれ、複数存在するときは同一でも異なっていてもよい。）
で表される２価の基を示す。〕

【００１０】
本発明は第二に、前記錯体化合物を含むエレクトロクロミック特性を有する膜を提供する。

【００１１】
本発明は第三に、前記錯体化合物をエレクトロクロミック物質として備えるエレクトロクロミック素子を提供する。

【発明の効果】

【００１２】
本発明の錯体化合物は成膜で得られる膜の平面性が高く、π電子の共役が広い面積に渡って得られるため発色が強くなる。そのため、該化合物をエレクトロクロミック材料として用いれば、色の明度の変化が少ないままで色度の変化が大きくなるため、視認性が高くなる。

【発明を実施するための形態】

【００１３】
以下、本発明を実施の形態に即して詳細に説明する。

【００１４】
＜配位子化合物＞
本発明において式（１）で表される配位子において、Ｒ^{a}は水素原子または置換基を表し、この置換基としては、ハロゲン原子、置換または非置換の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、置換または非置換の炭化水素チオ基、置換または非置換の炭化水素チオカルボニル基、置換または非置換の炭化水素ジチオ基、水酸基、置換または非置換の炭化水素オキシ基、カルボキシル基、アルデヒド基、置換または非置換の炭化水素カルボニル基、置換または非置換の炭化水素オキシカルボニル基、置換または非置換の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、置換または非置換の炭化水素一置換アミノ基、置換または非置換の炭化水素二置換アミノ基、ホスフィノ基、置換または非置換の炭化水素一置換ホスフィノ基、置換または非置換の炭化水素二置換ホスフィノ基、式：－Ｐ(＝Ｏ)(ＯＨ)$_{2}$で表される基、カルバモイル基、置換または非置換の炭化水素一置換カルバモイル基、置換または非置換の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、置換または非置換の炭化水素スルホ基、置換または非置換の炭化水素スルホニル基、置換または非置換の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、金属カチオンまたは置換または非置換の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。）、および、第４級化された窒素原子を複素環内に有する置換または非置換の１価の複素環基等が挙げられ、R^aとしては、ハロゲン原子、置換または非置換の炭化水素基、水酸基、置換または非置換の炭化水素オキシ基、カルボキシル基、置換または非置換の炭化水素カルボニル基、シアノ基、アミノ基、置換または非置換の炭化水素一置換アミノ基、置換または非置換の炭化水素二置換アミノ基、スルホ基、置換または非置換の１価の複素環基、および、水素原子が好ましく、ハロゲン原子、置換または非置換の炭化水素基、水酸基、カルボキシル基、シアノ基、アミノ基、置換または非置換の１価の複素環基、および、水素原子がより好ましく、置換または非置換の１価の炭化水素基、置換または非置換の１価の複素環基、および、水素原子がさらに好ましく、１価の炭化水素基、および水素原子が特に好ましく、水素原子がとりわけ好ましい。

【００１５】

置換基(置換原子)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。

【００１６】

置換基である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のシクロアルキル基；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。これらの１価炭化水素基は水素原子の少なくとも一部（特には１～３個、とりわけ１個または２個）が置換されていてもよく、置換基としてはフッ素、塩素、臭素等のハロゲン原子；メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基等の炭素原子１～4のアルコキシ基；メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、ｎ－プロポキシカルボニル基、イソプロポキシカルボ二ル基、ｎ－ブトキシカルボニル基、ｔ－ブトキシカルボニル基等のアルコキシカルボニル基；シアノ基等が挙げられる。

【００１７】

置換基である、炭化水素チオ基、炭化水素チオカルボニル基、炭化水素ジチオ基、炭化

水素オキシ基、炭化水素カルボニル基、炭化水素オキシカルボニル基、および炭化水素カルボニルオキシ基に含まれる炭化水素基部分は「１価の炭化水素基」として説明し、例示した通りである。これらの基に含まれる炭化水素基部分の水素原子の少なくとも一部は上記した１価の炭化水素基の場合と同様に置換されていてもよく、置換基としては同様のものを例示することができる。

【００１８】

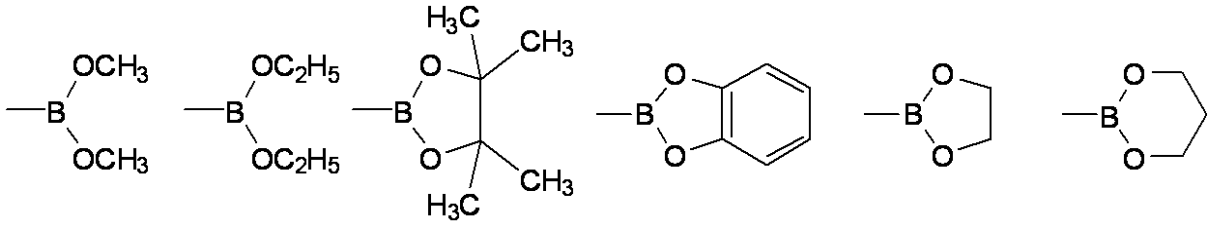
置換基である、炭化水素一置換アミノ基、炭化水素二置換アミノ基、炭化水素一置換ホスフィノ基、炭化水素二置換ホスフィノ基、炭化水素一置換カルバモイル基、炭化水素二置換カルバモイル基に含まれる炭化水素基部分は「１価の炭化水素基」として説明し、例示した通りである。これらの基に含まれる炭化水素基部分の水素原子の少なくとも一部は上記した１価の炭化水素基の場合と同様に置換されていてもよく、置換基としては同様のものを例示することができる。

【００１９】

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。

【００２０】

【化３】



【００２１】

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、または、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。該１価の複素環基は置換されていてもよく、置換基としては、上述した１価の炭化水素基について挙げた置換基を例示することができる。

【００２２】

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。

【００２３】

【化４】



【００２４】

（式中、Ｒ’は、置換または非置換の２価の炭化水素基を表す。ｐは、２以上の整数である。複数あるＲ’は、同一であっても異なっていてもよい。）

【００２５】

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、および、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２価の炭化水素基が有する水素原子の少なくとも一部は置換基で置換されていてもよい。置換基としては、上述した１価の炭化水素基について挙げた置換基を例示することができる。

【００２６】

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。

【００２７】

【化５】



（式中、Ｒ’およびｐは、前記と同じ意味を有する。）

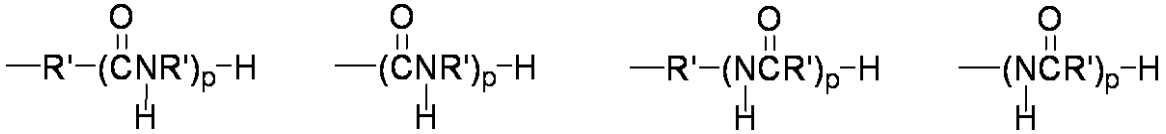
ここで、Ｒ’で表される２価の炭化水素基は上で説明し例示した通りであり、同様に置換されていてもよい。

【００２８】

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。

【００２９】

【化６】



（式中、Ｒ’およびｐは、前記と同じ意味を有する。）

ここで、Ｒ’で表される２価の炭化水素基は上で説明し例示した通りであり、同様に置換されていてもよい。

【００３０】

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で表されるアンモニウムカチオンは非置換でも置換されていてもよく、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。

【００３１】

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。

【００３２】

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。

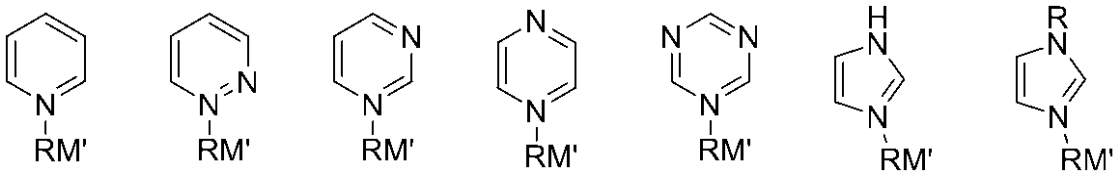
【００３３】

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、

例えば、以下の式で表される基が挙げられる。

【００３４】

【化７】



（式中、ＲおよびＭ’は、前記と同じ意味を有する。）

【００３５】

式（１）において複数のＲ^{a}が置換基である場合は、複数の（通常２個の）Ｒ^{a}同士が結合して共に２価の基を形成して環を形成してもよく、形成された環の構成原子の数は５～１０個が好ましく、５～７個がさらに好ましく、６個が特に好ましい。形成された環には、発色性の観点から共役が分子内に広く広がるべく、π軌道が存在していることが好ましく、π軌道が２個以上あることがさらに好ましく、芳香環となっていることが特に好ましい。

【００３６】

式（１）において、Ｑは式（２）で表される２価の基である。

【００３７】

式（２）において、Ｒ^{p1}～Ｒ^{p4}（以下において、Ｒ^{p1}～Ｒ^{p4}が定義上識別することに意味がないときは、これらを「Ｒ^{p}」と総称する。）は水素原子または置換基を表す。ここで置換基は、Ｒ^{a}について説明した通りであり、例および好ましい例に同じである。

【００３８】

式（２）において、ｎは１以上９以下の整数を表し、１以上５以下の整数が好ましく、１以上３以下の整数がより好ましく、１が特に好ましい。

【００３９】

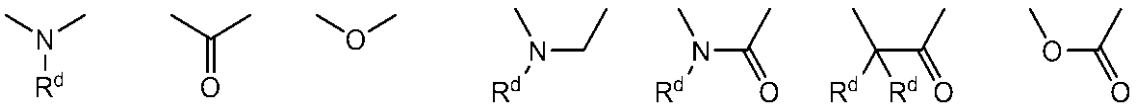
式（１）において、ｍは１以上５０以下の整数を表し、１以上２０以下の整数が好ましく、１以上１０以下の整数がより好ましく、１以上４以下の整数がさらに好ましく、１または２が特に好ましく、１がとりわけ好ましい。

【００４０】

式（２）において、２価の連結基Ｇは置換されてもよい２価の炭化水素基の他、以下の式（Ａ－１）～（Ａ－７）で表される２価の基が例示され、置換または非置換の２価の炭化水素基、（Ａ－１）～（Ａ－３）（Ａ－６）、および（Ａ－７）で表される２価の基が好ましく、置換または非置換の２価の炭化水素基、（Ａ－１）、（Ａ－２）、および（Ａ－３）で表される２価の基がより好ましく、置換または非置換の２価の炭化水素基がさらに好ましい。

【００４１】

【化８】



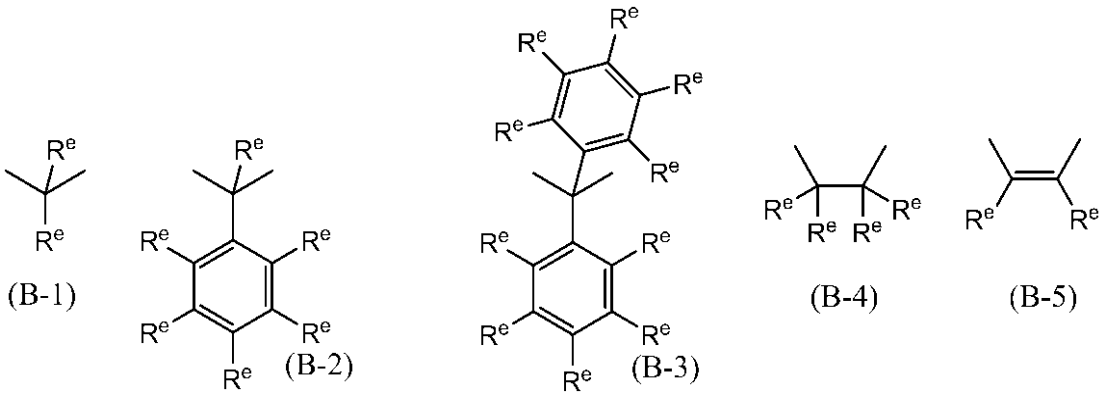
(A-1) (A-2) (A-3) (A-4) (A-5) (A-6) (A-7)

（ただしＲ^{d}は水素原子または置換基を表す。該置換基はＲ^{a}について説明した通りであり、例の説明も同じであり、好ましくは水素原子または炭素数が１～２０個のアルキル基である。）

【００４２】

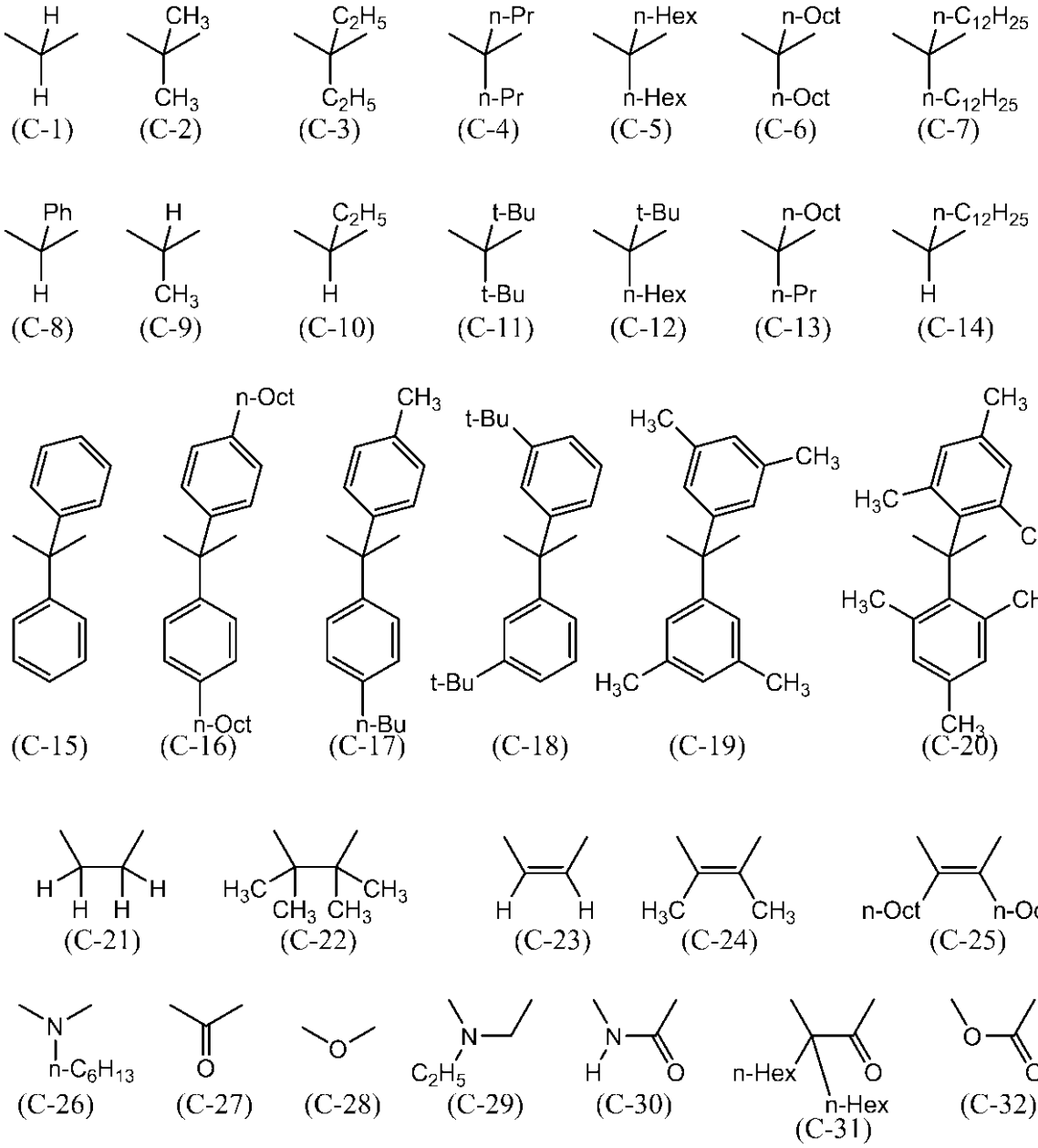
上記の置換または非置換の２価の炭化水素基としては、以下の式（Ｂ－１）～（Ｂ－５）で表される２価の基が例示される。

【００４３】
【化９】



（ただし、Ｒ^{e}は水素原子または置換基を表す。該置換基は、Ｒ^{a}が置換基である場合に説明し例示した通りであり、好ましくは炭素数が１～２０個のアルキル基または水素原子である。）
【００４４】
結合基Ｇの具体例としては以下の式（Ｃ－１）～（Ｃ－３２）で表される２価の基が例示でき、これらの中でも、合成が容易である点では（Ｃ－１）～（Ｃ－２５）で表される２価の基が好ましく、（Ｃ－１）～（Ｃ－１４）で表される２価の基がより好ましい。
【００４５】

【化１０】



【００４６】

式（２）において、Ｒ^{1}およびＲ^{2}はそれぞれ独立に、水素原子または置換基を表す。ここで置換基は、Ｒ^{a}について説明した通りであり、例および好ましい例も同じである。

Ｒ^{1}とＲ^{2}とは、結合して共に２価の基を形成することができる。該２価の基は上述したＧと同一であり、例および好ましい例も同じである。

【００４７】

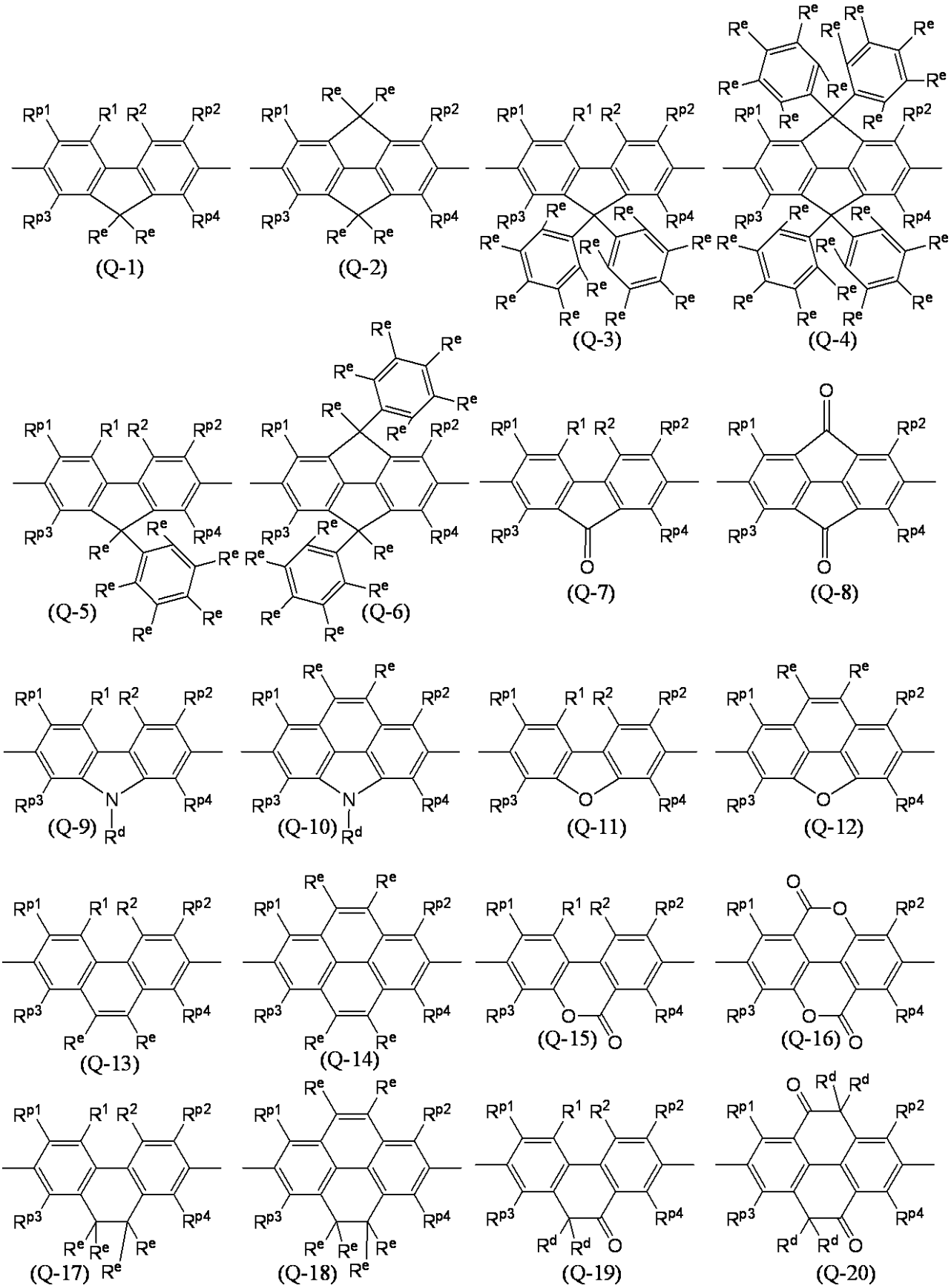
式（２）において、同一のベンゼン環に結合したＲ^{1}とＲ$^{p\,1}$は結合して共に２価の基を形成してもよく、また、同一のベンゼン環に結合したＲ^{2}とＲ$^{p\,2}$は結合して共に２価の基を形成してもよい。こうして形成された２価の基はそれが結合した当該ベンゼン環上の２個の炭素原子と共に新たな環を形成する。

【００４８】

Ｒ^{1}とＲ$^{p\,1}$とで、または、Ｒ^{2}とＲ$^{p\,2}$とで構成する２価の基の例としては、
－ＣＨ＝ＣＨ－ＣＨ＝ＣＨ－、－ＣＨ＝ＣＨ－Ｓ－、－ＣＨ＝ＣＨ－Ｏ－、
－Ｎ＝ＣＨ－ＣＨ＝ＣＨ－、－ＣＨ＝Ｎ－ＣＨ＝ＣＨ－、－Ｎ＝ＣＨ－Ｎ＝ＣＨ－、
－Ｎ＝ＣＨ－ＣＨ＝Ｎ－が挙げられ、－ＣＨ＝ＣＨ－ＣＨ＝ＣＨ－が好ましい。これらの２価の基は置換されていてもよい。

【００４９】
Ｑの具体例としては以下の式（Ｑ－１）～（Ｑ－２０）で表される２価の基が挙げられ、これらの中でも、合成が容易であるので、（Ｑ－１）、（Ｑ－３）、（Ｑ－５）、（Ｑ－７）、（Ｑ－９）、（Ｑ－１１）、（Ｑ－１３）、（Ｑ－１４）、（Ｑ－１５）、（Ｑ－１７）および（Ｑ－１９）で表される２価の基が好ましく、（Ｑ－１）、（Ｑ－３）、（Ｑ－７）、（Ｑ－９）、（Ｑ－１１）、および（Ｑ－１７）で表される２価の基がより好ましく、（Ｑ－１）、（Ｑ－３）、（Ｑ－７）、および（Ｑ－１７）で表される２価の基がさらに好ましく、（Ｑ－１）、および（Ｑ－３）で表される２価の基が特に好ましく、（Ｑ－１）で表される２価の基が特に好ましい。
【００５０】

【化１１】



（上記の式中、R^{p1}～R^{p4}，R^1、R^2、R^eおよびR^dは前記の通りである。）

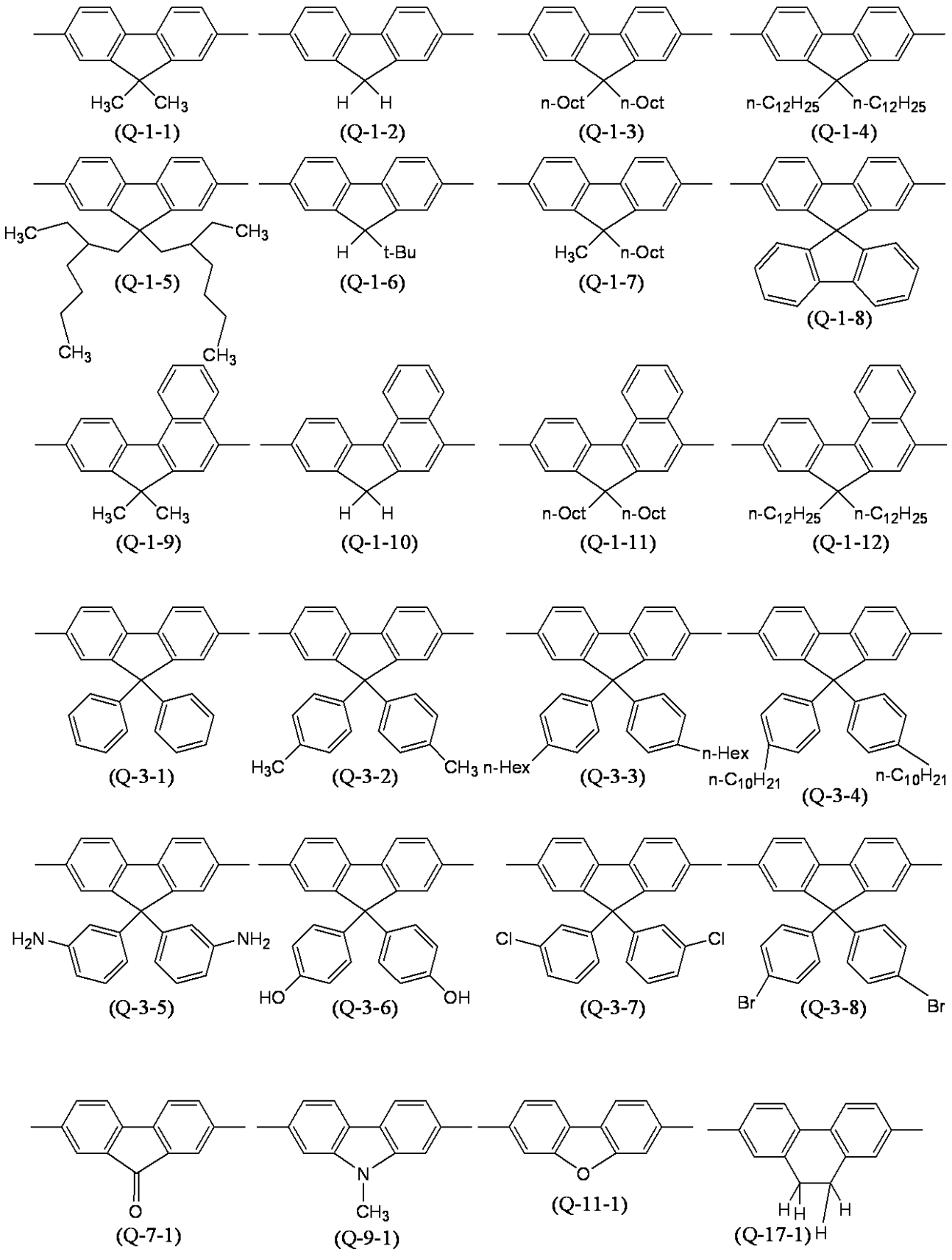
【００５１】

Ｑのより具体的な例としては以下の式（Ｑ－１－１）～（Ｑ－１－１２）、（Ｑ－３－１）～（Ｑ－３－８）、（Ｑ－７－１）、（Ｑ－９－１）および（Ｑ－１７－１）で表さ

れる２価の基が例示でき、（Ｑ－１－１）～（Ｑ－１－１２）および（Ｑ－３－１）～（Ｑ－３－８）で表される２価の基が好ましく、（Ｑ－１－１）～（Ｑ－１－８）および（Ｑ－３－１）～（Ｑ－３－４）で表される２価の基がより好ましく、（Ｑ－１－１）～（Ｑ－１－７）で表される２価の基がさらに好ましい。

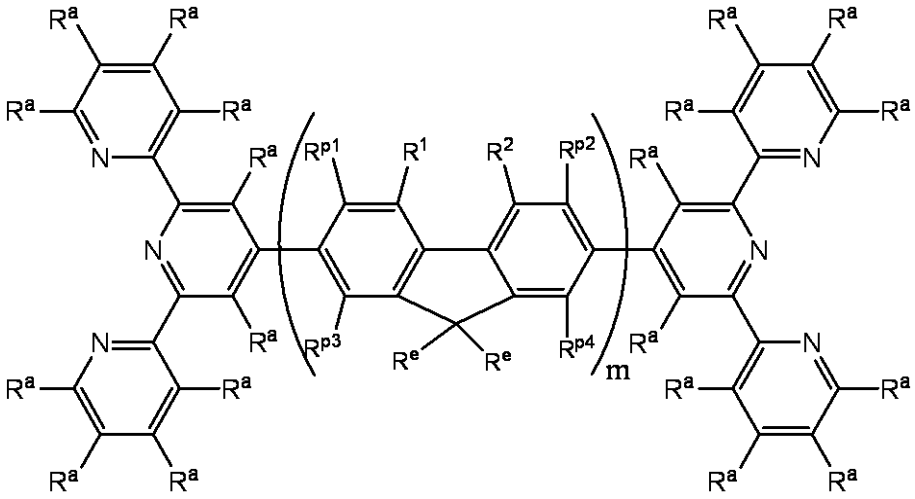
【００５２】

【化１２】



【００５３】
本発明に用いられる式（１）で表される配位子の好ましい実施の形態として、式（３）：

【００５４】
【化１３】



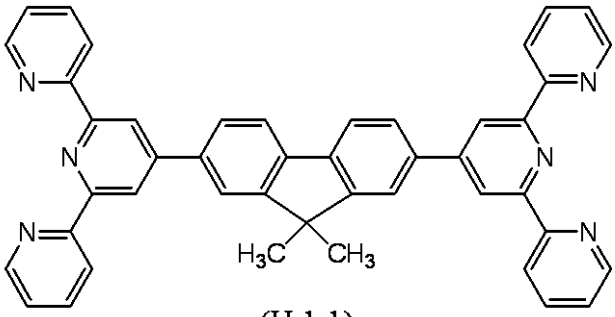
（３）

（式中、Ｒ^{a}、Ｒ^{1}，Ｒ^{2}、Ｒ^{p1}～Ｒ^{p4}、Ｒ^{e}およびｍは前記の通りである。）で表される配位子が挙げられる。

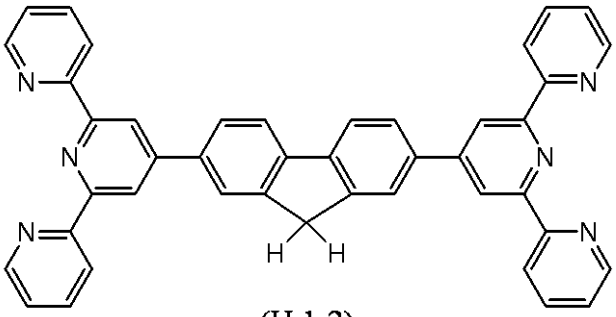
【００５５】
本発明において式（１）で表される配位子の具体例としては以下の式（Ｈ－１－１）～（Ｈ－１－１２）、（Ｈ－３－１）～（Ｈ－３－８）、（Ｈ－７－１）、（Ｈ－９－１）、（Ｈ－１１－１）、（Ｈ－１７－１）、（Ｈ－１－１－２）～（Ｈ－１－１２－２）、（Ｈ－３－１－２）～（Ｈ－３－８－２）、（Ｈ－７－１－２）、（Ｈ－９－１－２）、（Ｈ－１１－１－２）および（Ｈ－１７－１－２）で表される２価の基が挙げられ、（Ｈ－１－１）～（Ｈ－１－１２）、（Ｈ－３－１）～（Ｈ－３－８）、（Ｈ－１－１－２）～（Ｈ－１－１２－２）および（Ｈ－３－１－２）～（Ｈ－３－８－２）で表される２価の基が好ましく、（Ｈ－１－１）～（Ｈ－１－８）および（Ｈ－３－１）～（Ｈ－３－４）で表される２価の基がより好ましく、（Ｈ－１－１）～（Ｈ－１－７）で表される２価の基がさらに好ましい。

【００５６】

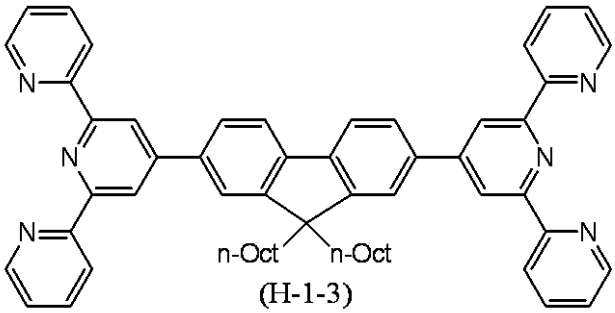
【化１４】



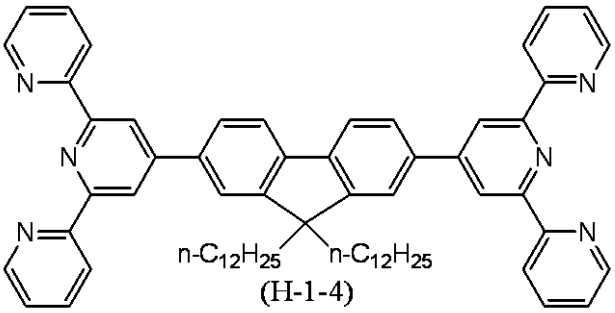
(H-1-1)



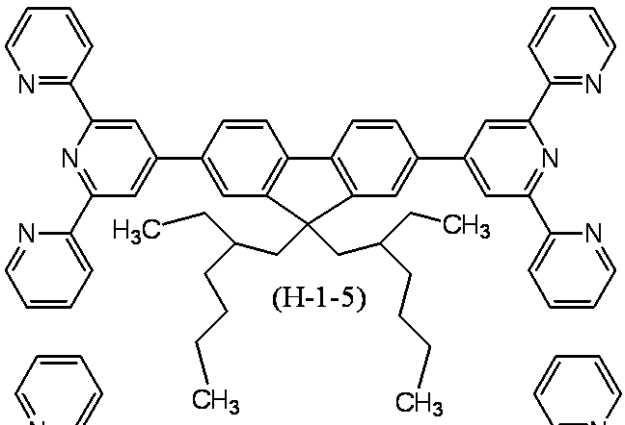
(H-1-2)



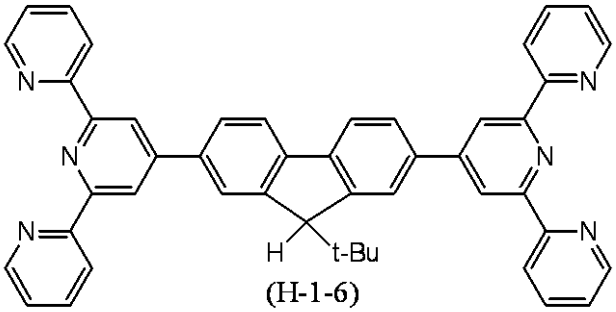
(H-1-3)



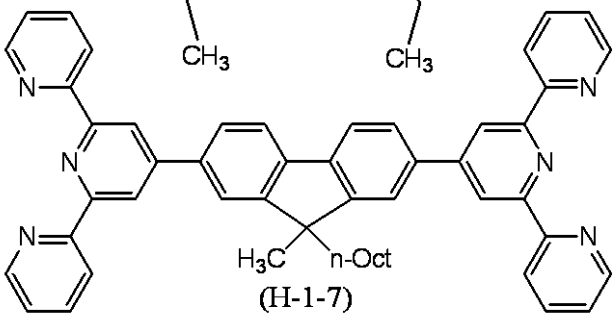
(H-1-4)



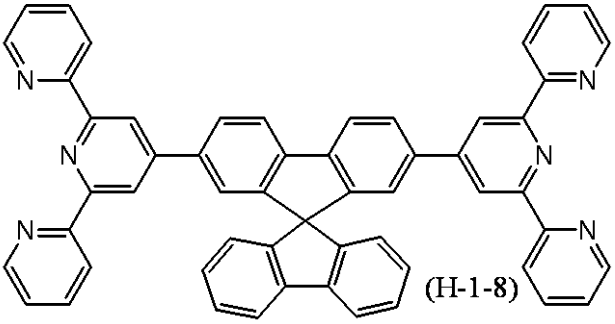
(H-1-5)



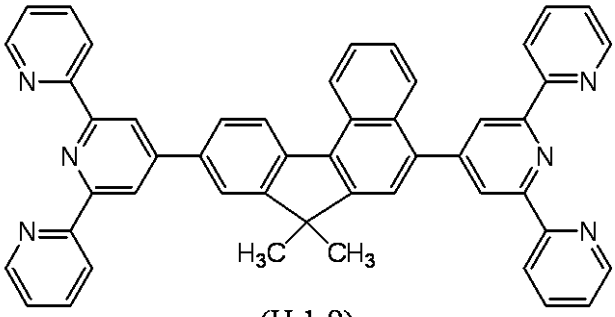
(H-1-6)



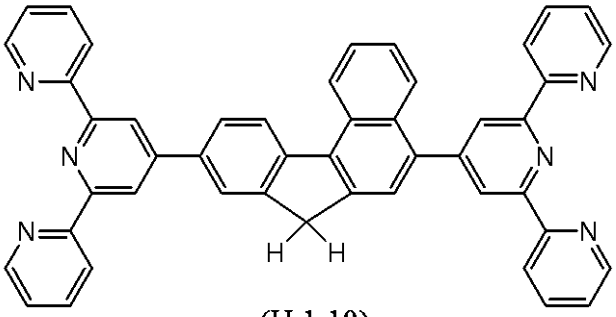
(H-1-7)



(H-1-8)



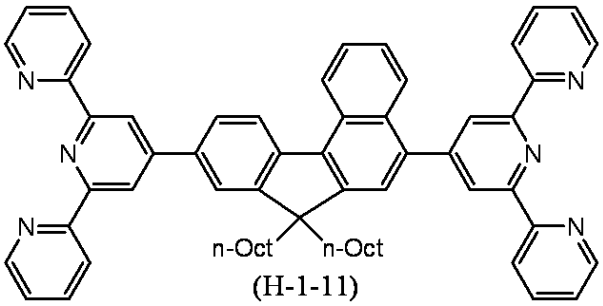
(H-1-9)



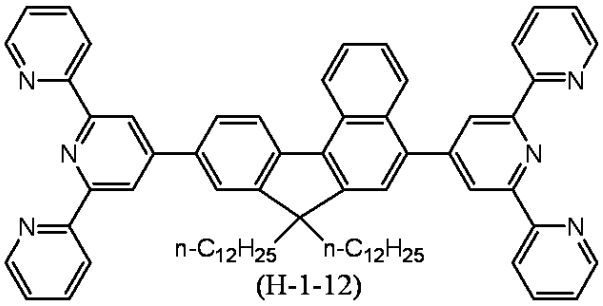
(H-1-10)

【００５７】

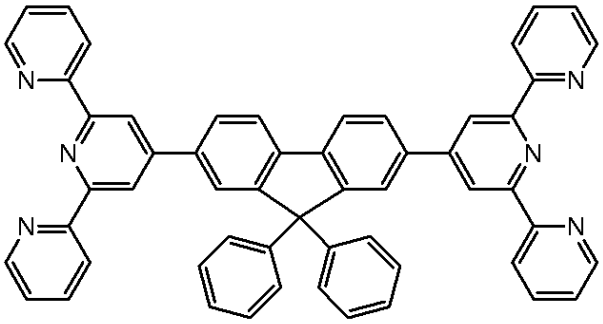
【化１５】

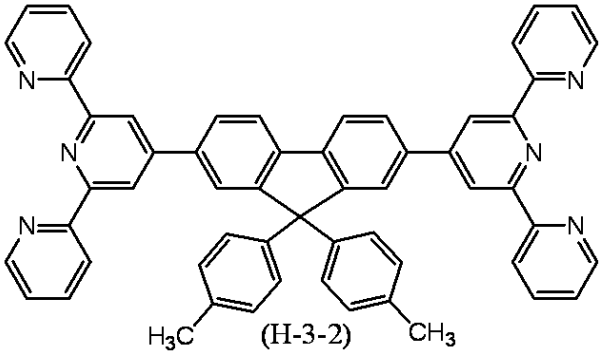


(H-1-11)

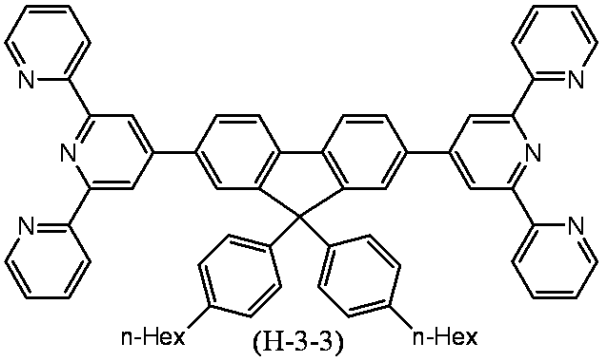


(H-1-12)

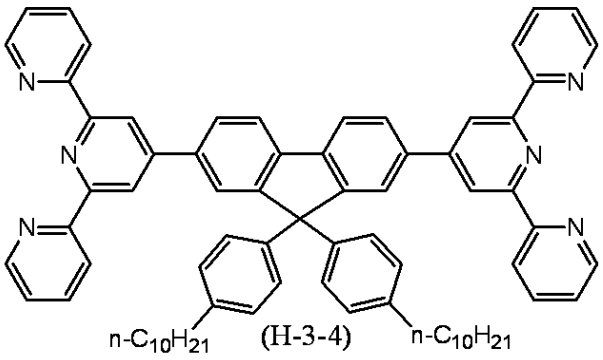

(H-3-1)



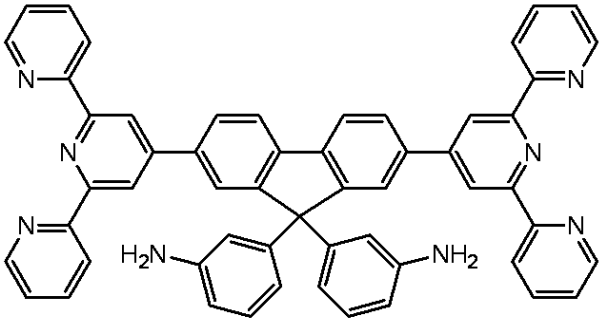
(H-3-2)



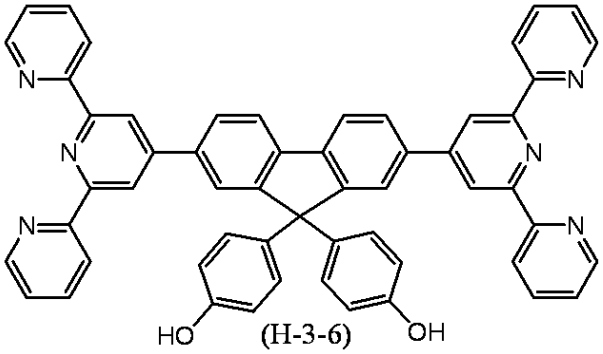
(H-3-3)



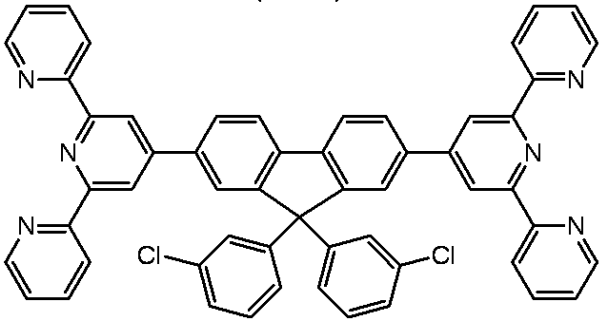
(H-3-4)



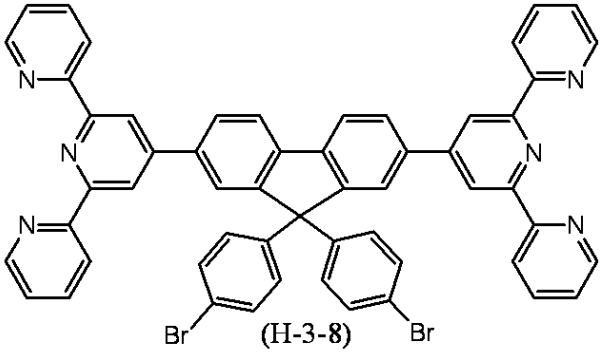
(H-3-5)



(H-3-6)



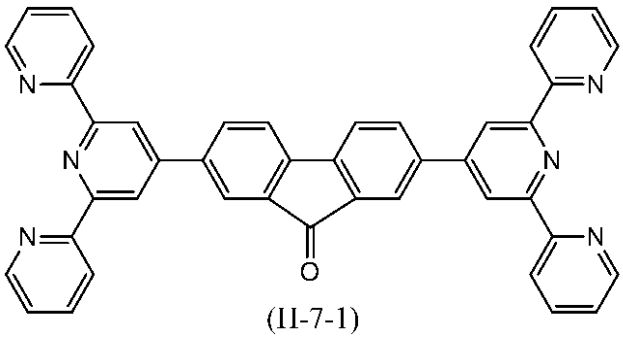
(H-3-7)



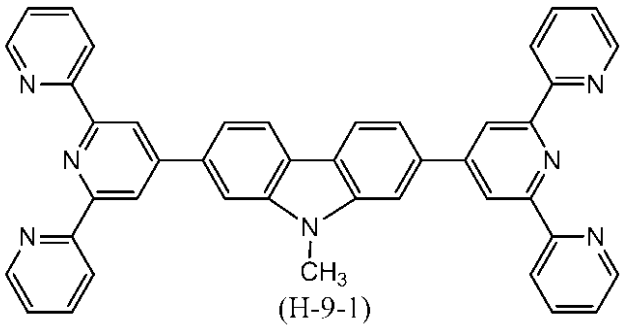
(H-3-8)

【００５８】

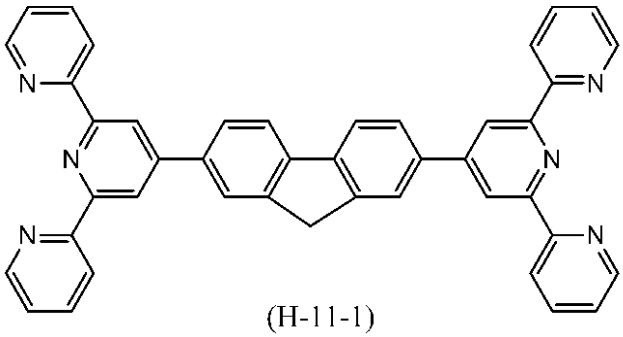
【化１６】



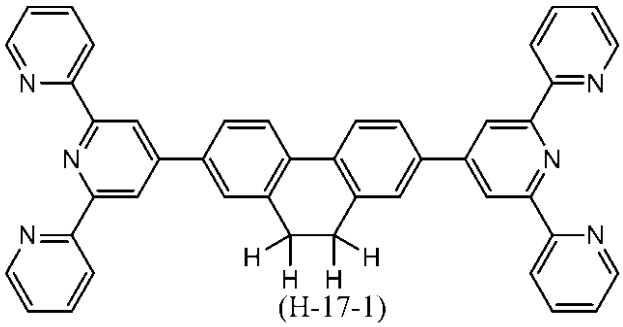
(II-7-1)



(H-9-1)



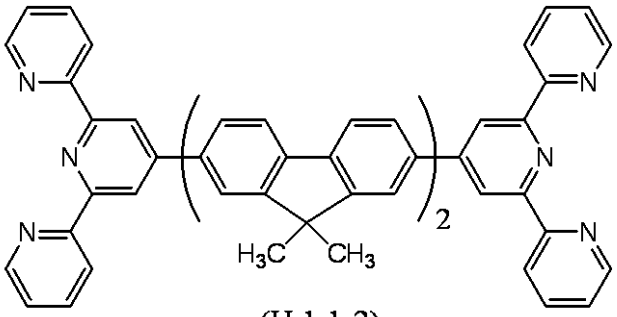
(H-11-1)

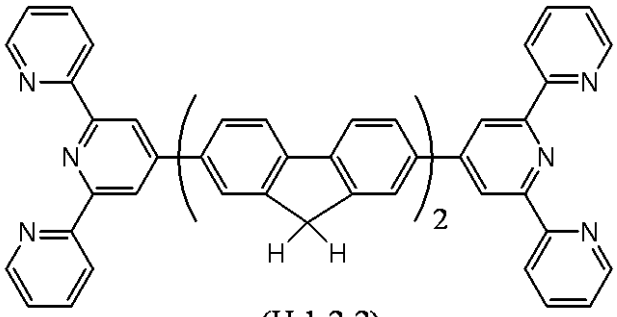


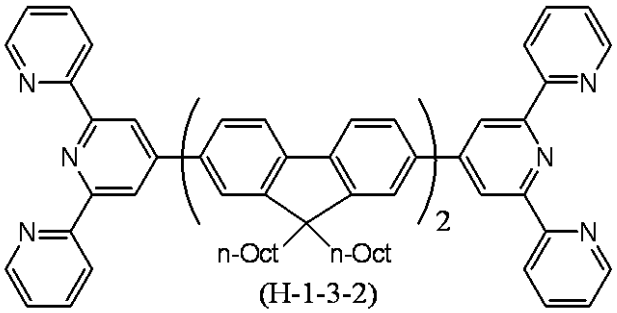
(H-17-1)

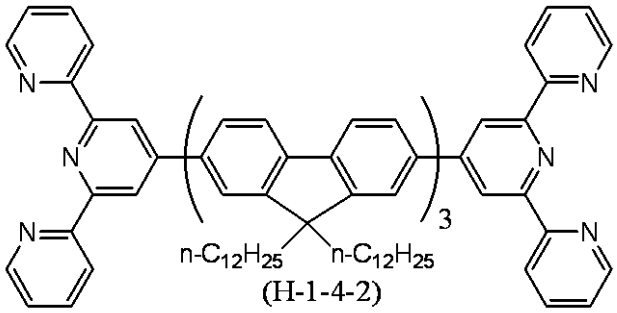
【００５９】

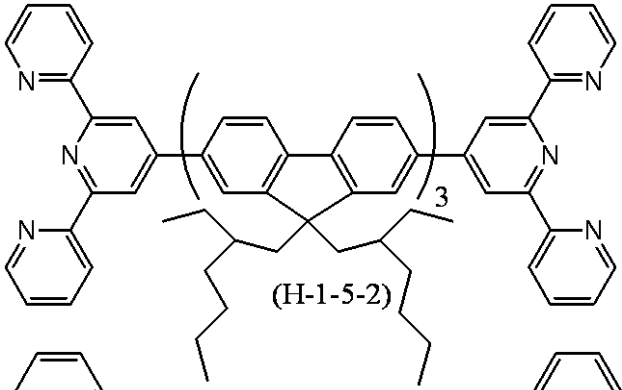
【化１７】

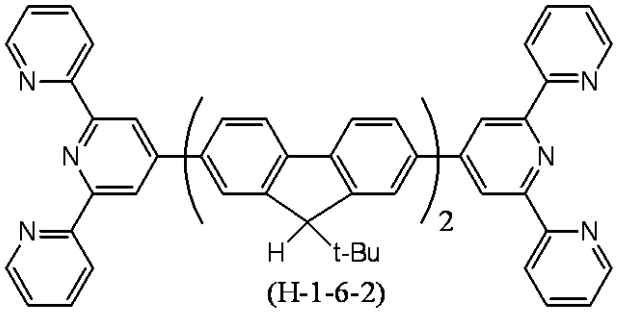

(H-1-1-2)

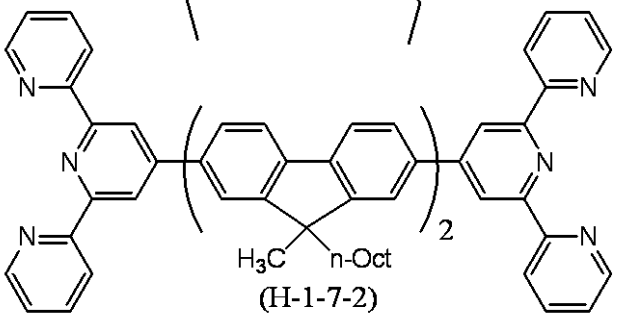

(H-1-2-2)

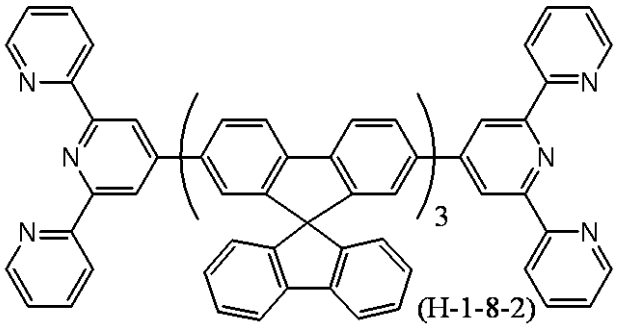

(H-1-3-2)

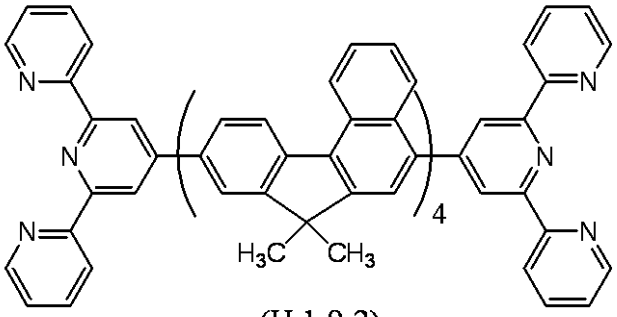

(H-1-4-2)

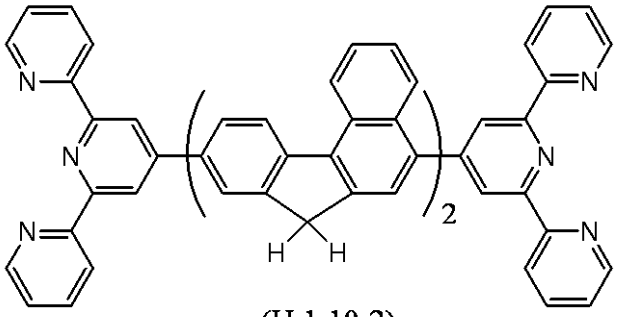

(H-1-5-2)


(H-1-6-2)


(H-1-7-2)

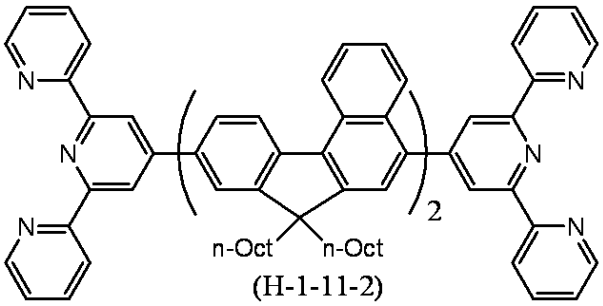

(H-1-8-2)


(H-1-9-2)

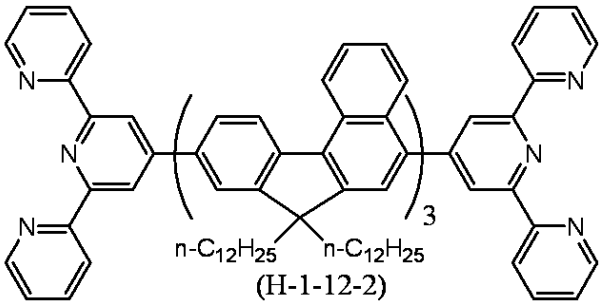

(H-1-10-2)

【００６０】

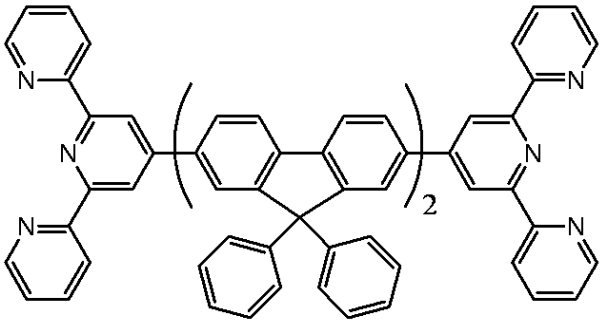
【化１８】



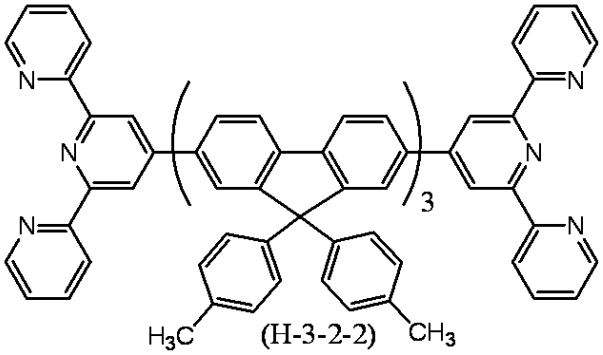
(H-1-11-2)



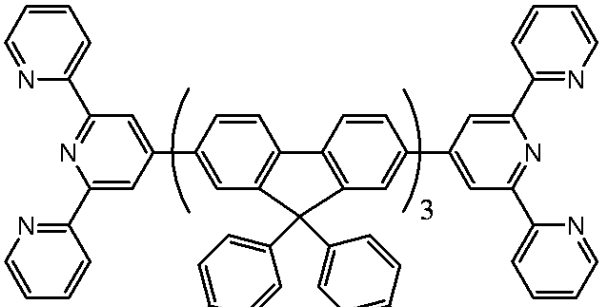
(H-1-12-2)



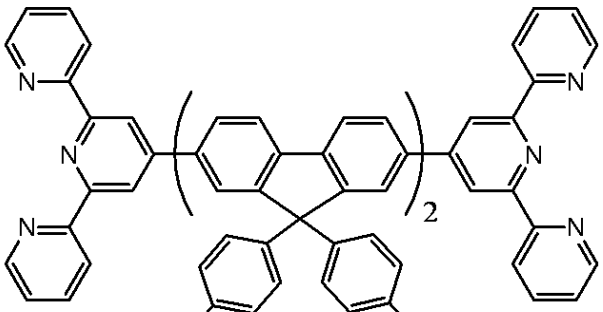
(H-3-1-2)



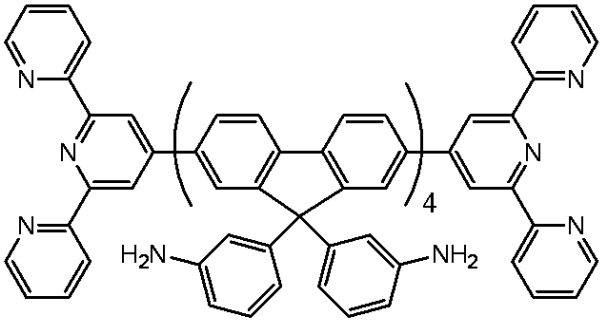
(H-3-2-2)



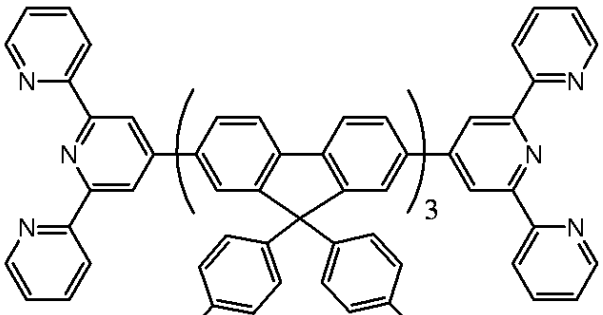
(H-3-3-2)



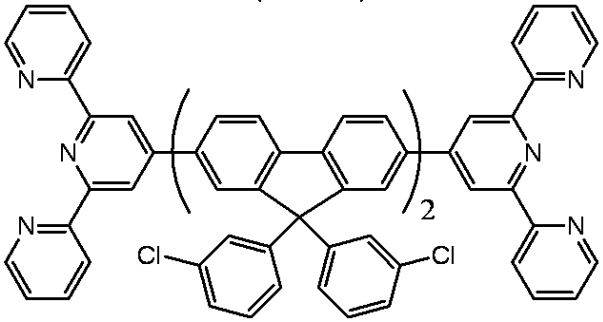
(H-3-4-2)



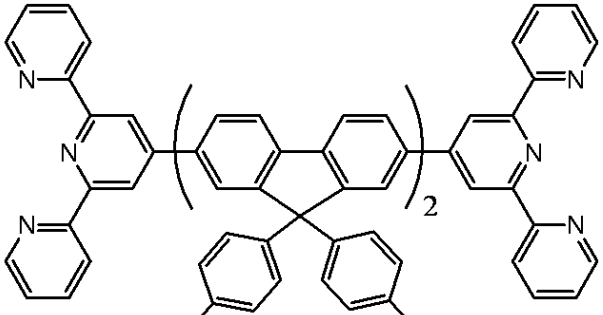
(H-3-5-2)



(H-3-6-2)



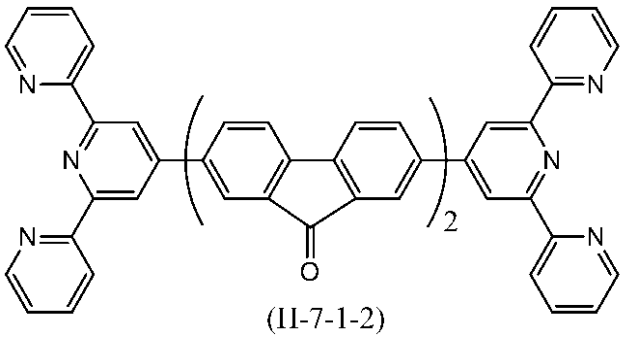
(H-3-7-2)

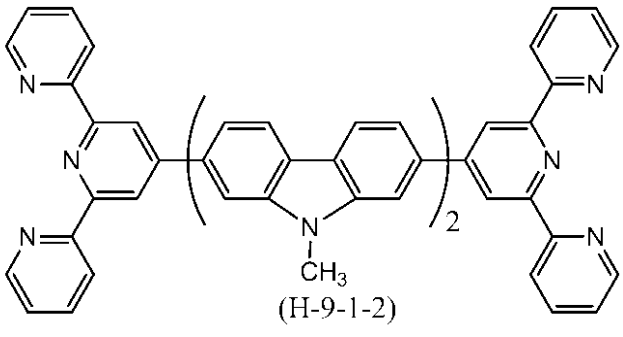


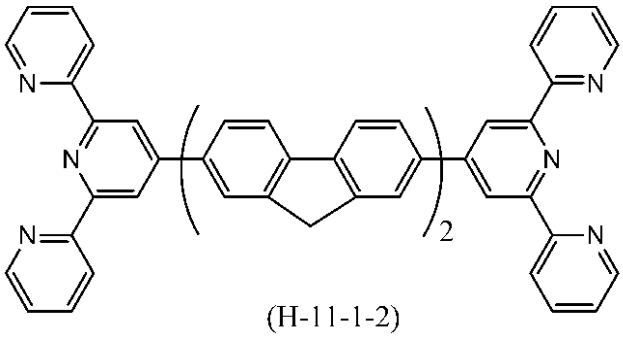
(H-3-8-2)

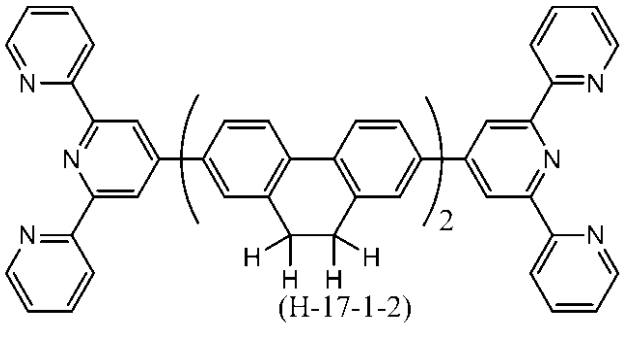
【００６１】

【化１９】









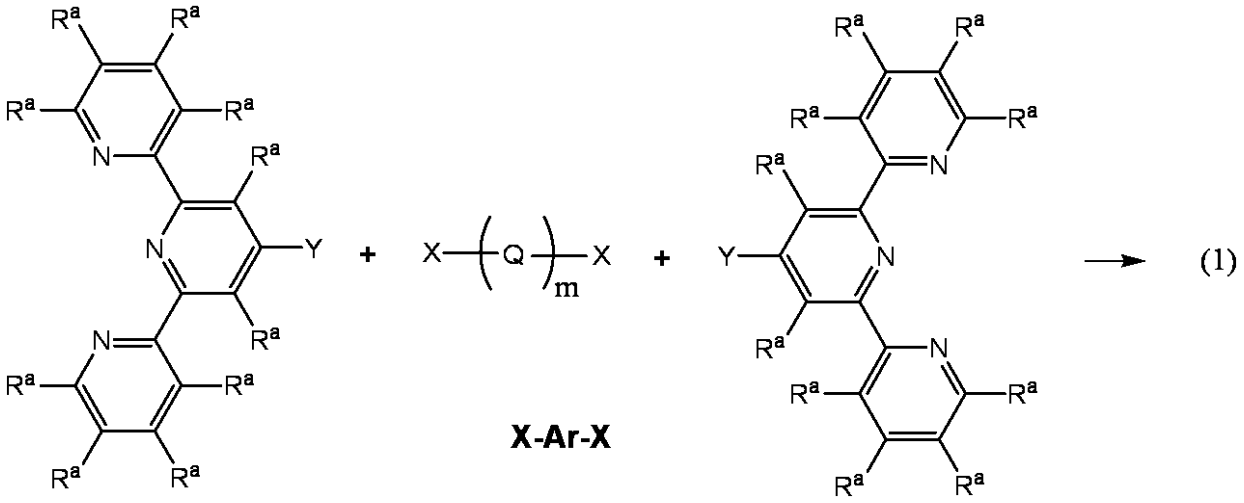
【００６２】

・配位子化合物の合成：

本発明に用いられる式（１）で表される配位子化合物は、下記反応式に沿って合成することができる。

【００６３】

【化２０】



Y-L-1 **Y-L-2**

（ここで、Ｒ^{a}およびＱは前記の通りであり、反応基ＸおよびＹの組み合わせ（Ｘ：Ｙ）としては、（ハロゲン原子：ハロゲン原子）、（ハロゲン原子：ホウ酸残基もしくはホウ酸エステル残基）または（ホウ酸残基もしくはホウ酸エステル残基：ハロゲン原子）などである。Ｙ－Ｌ－１とＹ－Ｌ－２は同一でも異なってもよい。）

【００６４】

上記のハロゲン原子としては、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子が例示でき、反応性の高い臭素原子またはヨウ素原子が好ましい。

【００６５】

上記のホウ酸残基とは-$B(OH)_2$を表し、ホウ酸エステル残基は式（１）に関して説明し

たホウ酸エステル残基と同じである。
【００６６】
反応基ＸおよびＹの組み合わせ（Ｘ：Ｙ）が、（ハロゲン原子：ハロゲン原子）の場合の反応としては、山本反応、ウルマン反応、熊田-玉尾反応などを用いることができ、（ハロゲン原子：ホウ酸残基もしくはホウ酸エステル残基）または（ホウ酸残基もしくはホウ酸エステル残基：ハロゲン原子）の場合は鈴木反応などを用いることができる。各反応の条件としては、Ｃｈｅｍ．Ｒｅｖ．１０２，１３５９（２００２）、Ｃｈｅｍ．Ｌｅｔｔ．，１５３（１９８８）及び、Ｂｕｌｌ．Ｃｈｅｍ．Ｓｏｃ．Ｊｐｎ．，７２，６２１（１９９９）並びにそれらの参照文献に記載されている反応条件を採用することができる。
【００６７】
上記の反応においては、ＸとＸまたはＹとＹの反応が起こらず、ＸとＹの反応が起こることが望ましいため、（Ｘ：Ｙ）は（ハロゲン原子：ホウ酸残基もしくはホウ酸エステル残基）または（ホウ酸残基もしくはホウ酸エステル残基：ハロゲン原子）であることが好ましく、（ホウ酸エステル残基：ハロゲン原子）がより好ましく、反応は鈴木反応であることが好ましい。
【００６８】
鈴木反応を用いる場合は、まず、Ｘ-Ａｒ-ＸとＹ-Ｌ-１とＹ-Ｌ-２を混合し、相間移動触媒（例えば、Ａｌｉｑｕａｔ３３６（アルドリッチ）、テトラブチルアンモニウムブロマイドなど）とパラジウム触媒（例えばテトラキス（トリフェニルホスフィン）パラジウム）と溶媒（例えばベンゼン、トルエン、キシレン、ヘプタン、シクロヘキサン、クロロベンゼン、ジクロロベンゼン、ジクロロメタン、アセトニトリル、メタノール、エタノール、ｎ－プロピルアルコール、イソプロピルアルコール、ジオキサン、テトラヒドロフラン、エチレングリコール、ジメチルエーテル、Ｎ，Ｎ－ジメチルホルムアミド、Ｎ－メチルピロリドンなど）を加え、不活性ガス（例えば窒素、アルゴンなど）雰囲気下で攪拌し、塩基（例えば炭酸ナトリウム、炭酸カリウムのテトラエチルアンモニウムヒドロキシド、炭酸銀など）の水溶液またはアルコール溶液を加え、室温から１５０℃の適切な温度で攪拌することで配位子が生成する。これを、再結晶、カラムクロマトグラフィーなどの方法で精製し、目的の配位子を得ることができる。
【００６９】
＜金属イオン＞
本発明の錯体化合物に用いられる金属イオンは、鉄イオン、コバルトイオン、バナジウムイオン、クロムイオン、マンガンイオンおよびニッケルイオンからなる群から選ばれる少なくとも１種であり、鉄イオン、コバルトイオン、クロムイオンおよびマンガンイオンからなる群から選ばれる少なくとも１種が好ましく、鉄イオンおよびコバルトイオンからなる群から選ばれる少なくとも１種がより好ましく、鉄イオンが特に好ましい。
【００７０】
＜錯体化合物＞
上記配位子と、金属イオンを含む塩とを、その両方が溶ける単一または混合溶媒に加えて、その溶媒の沸点から室温までの温度にて攪拌することにより、本発明の錯体化合物が生成する。
【００７１】
上記溶媒としては、例えば極性溶媒を好ましく使用でき、例えば酢酸、蟻酸、メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、アセトニトリル、アセトン、メチルエチルケトン、テトラヒドロフラン、ジメチルスルホキシド、Ｎ，Ｎ－ジメチルホルムアミドから選ばれる少なくとも一種を含む溶媒を挙げることができる。中でも、酢酸、メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、アセトニトリル、アセトン、メチルエチルケトン、テトラヒドロフランから選ばれる少なくとも一種を含む溶媒が好ましく、酢酸、メタノール、エタノール、アセトニトリル、アセトンから選ばれる少なくとも一種を含む溶媒がより好ましく、酢酸、メタノールから選ばれる少なくとも一種を含む溶

媒がさらに好ましい。溶媒としては他の溶媒も混合して用いることができるが、溶媒全体に対する上記の極性溶媒の割合は体積比で５０％以上が好ましく、７０％以上がより好ましく、９０％以上がさらに好ましく、９５％以上が特に好ましい。

【００７２】

上記の反応は混合溶媒を用いて行い、上記反応温度は用いた溶媒の中で最低沸点を有するものの沸点よりも５０℃高い温度から、用いたいずれかの溶媒の融点のうち最も低い温度よりも２０℃低い温度までの範囲に設定することが好ましい。さらに、用いた溶媒の中で最低沸点のものの沸点よりも１０℃高い温度から室温までの範囲の温度とすることがより好ましい。温度が高いほど反応が進みやすいが、高すぎると逆反応も起こりやすくなる。

【００７３】

上記配位子は単一でも複数種を混合して用いてもよいが、１～５種が好ましく、１～３種がより好ましく、１～２種がさらに好ましく、単一が特に好ましい。

【００７４】

上記金属イオンを含む塩における陰イオンとしては、酢酸イオン、四フッ化ホウ素イオン、ポリオキシメタレート、および塩化物イオンからなる群から選ばれる少なくとも１種のイオンを含むことが好ましい。これらのイオン種およびその組成比の違いで、本発明の錯体化合物の発色性を調整することができる。

【００７５】

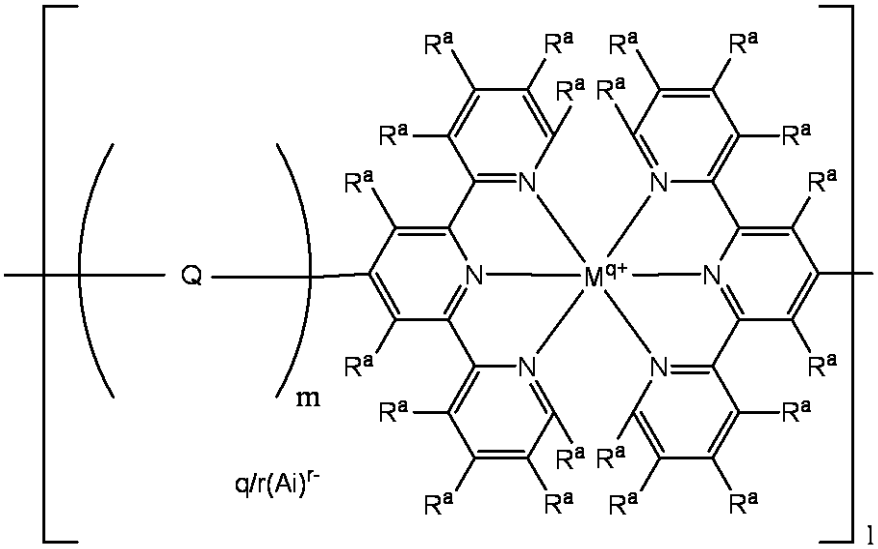
上記金属イオンを含む塩の具体例としては、酢酸鉄(II)、四フッ化ホウ素鉄（II）、酢酸コバルト(II)、塩化コバルト（II）、塩化ルテニウム（II）、塩化銅（II）、塩化パラジウム（II）、酢酸パラジウム（II）、塩化バナジウム（III）、酢酸バナジウム（III）、塩化銀（I）、塩化白金（II）等が挙げられる。

【００７６】

上記反応によって下式（４）で表される錯体化合物が生成する。

【００７７】

【化２１】



（４）

（ただし、R^aおよびQは前記の通りであり、mは１以上５０以下の整数を表し、lは２以上１０００００以下の整数を表し、M^{q+}は鉄イオン、コバルトイオン、バナジウムイオン、クロムイオン、マンガンイオン、およびニッケルイオンからなる群から選ばれる少なくとも１種のｑ価の陽イオンであり、$(Ai)^{r-}$はｒ価の陰イオンであり、ｑは１～５の整数であり、（ｑ／ｒ）個の$(Ai)^{r-}$の中から選ばれる少なくとも２個は共有結合によってM^{q+}と結合していてもよい。複数あるM^{q+}、ｑおよび$(Ai)^{r-}$はそれぞれ同一でも異なっていてもよい。）

【００７８】

陽イオンM^{q+}と陰イオン（Ａｉ）$^{r-}$は、上記反応に供する塩に由来する。

【００７９】

上記錯体化合物は、配位子とM^{q+}の間での配位結合によって電子の移動が生じ、発色する。

【００８０】

式（４）において、ｌは２以上１００，０００以下の整数を表す。上記配位結合は炭素-炭素共有結合のような強い結合ではなく、この結合の生成は可逆的である。溶媒へ溶解させたり、熱を与えることによって結合が切れる場合があるが、特に固体状態では結合は十分に強く、［－配位子－金属カチオン－］の繰り返しが連続してネットワークが形成され、配位子と金属カチオンとの間での電荷の授受が起こることによってネットワーク内での電荷の移動がなめらかに起こる。該配位結合の存在は上記の発色によって確認でき、ｌが２以上の本発明の錯体化合物が生成できていることは確認できる。

【００８１】

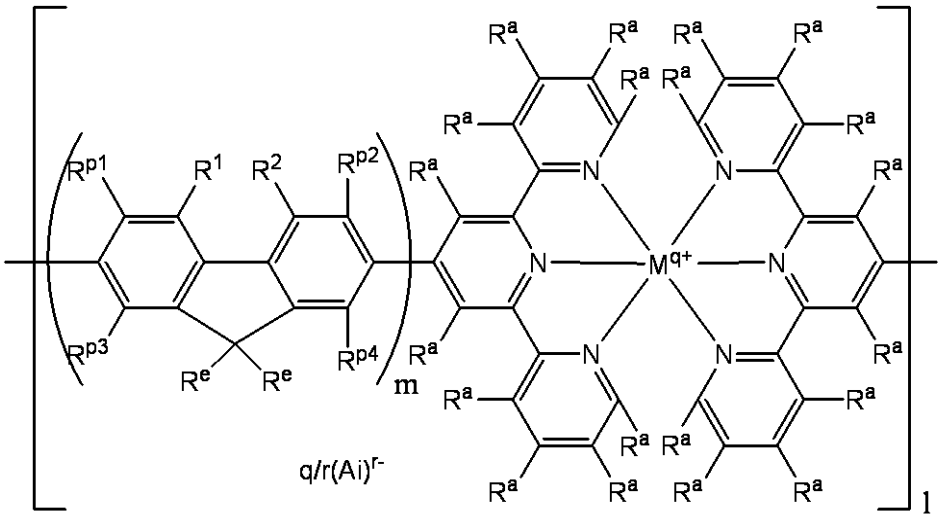
上記ネットワークは高分子化合物としてみることができる。一般的な高分子化合物と同様に取り扱うことが可能な場合があり、溶媒に溶かしてＧＰＣ（ゲル浸透クロマトグラフィー）測定もしくはＴＯＦ－ＭＳ測定によって標準高分子に換算した分子量、即ち、ｌをおおよそ算出することができるが、ｌは温度に依存する。特に、固体である場合は、固体の形成過程と熱履歴に依存し、溶液の場合は、溶媒の種類と溶液の動きに依存するため、特定の値を得ることはできない。したがって、本発明の錯体化合物の各分子のｌは同一ではなく、分布を有していると考えられる。

【００８２】

式（４）で表された、本発明の錯体化合物のうち、好ましい構造は下式（５）で示される。

【００８３】

【化２２】



（５）

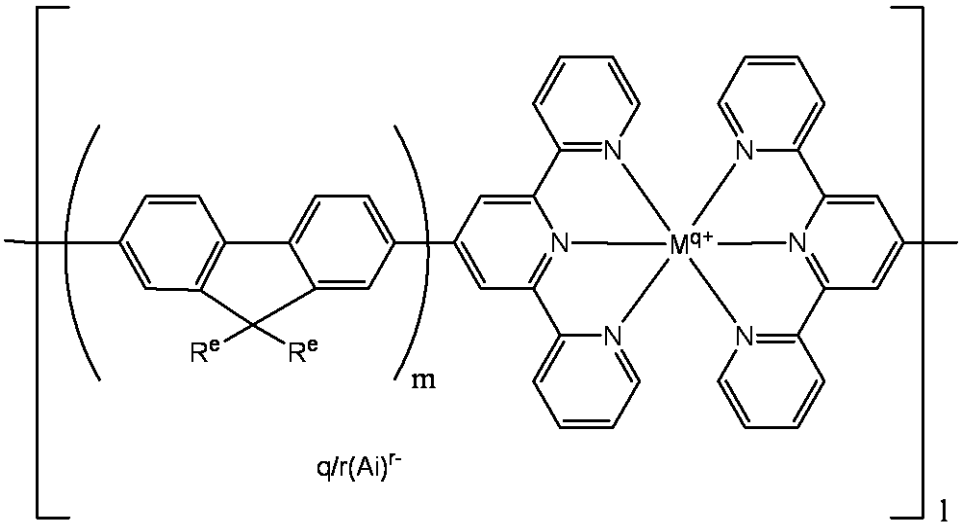
（式中、R^a、R^1，R^2、R^{p1}～R^{p4}、R^e、M^{q+}、ｍ、ｌ、（Ａｉ）$^{r-}$、ｒおよびｑは式（４）に関して記載の通りである。）

【００８４】

式（４）で表された、本発明の錯体化合物のうち、さらに好ましい構造は下式（６）で示される。

【００８５】

【化２３】



（６）

（式中、Ｒｅ、Ｍｑ＋、ｍ、ｌ、（Ａｉ）ｒ－、ｒ、およびｑは式（４）に関して記載の通りである。）

【００８６】

＜エレクトロクロミック特性を有する膜＞

本発明の膜は、上記の錯体化合物を含んでいる。膜厚は０．１ｎｍ～５ｍｍであり、１ｎｍ～１ｍｍが好ましく、２ｎｍ～１００μｍがより好ましい。該膜をエレクトロクロミック素子に用いる場合には、２０ｎｍ～１０μｍがさらに好ましく、３０ｎｍ～２μｍが特に好ましい。この膜はエレクトロクロミック素子を構成する際に有用である。

【００８７】

本発明の膜は、本発明の錯体化合物を溶媒に溶解させてなる溶液から作製する。その方法には、スピンコート法、キャスティング法、マイクログラビアコート法、グラビアコート法、バーコート法、ロールコート法、ワイアーバーコート法、ディップコート法、スリットコート法、キャップコート法、キャピラリコート法、スプレーコート法、スクリーン印刷法、フレキソ印刷法、オフセット印刷法、インクジェットプリント法、ノズルコート法等の塗布法を用いることができる。

【００８８】

上記塗布法を用いる場合の溶媒は、錯体化合物を良好に溶解または分散するものが好ましく、極性溶媒を使用できる。例えば酢酸、蟻酸、メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、アセトニトリル、アセトン、メチルエチルケトン、テトラヒドロフラン、ジメチルスルホキシド、Ｎ，Ｎ－ジメチルホルムアミドから選ばれる少なくとも一種を含む溶媒を使用でき、酢酸、メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、アセトニトリル、アセトン、メチルエチルケトン、テトラヒドロフランから選ばれる少なくとも一種を含む溶媒が好ましく、酢酸、メタノール、エタノール、アセトニトリル、アセトンから選ばれる少なくとも一種を含む溶媒がより好ましく、酢酸、メタノールから選ばれる少なくとも一種を含む溶媒がさらに好ましい。二種以上の溶媒の混合溶媒を用いる場合には、混合溶媒全体に対する上記の極性溶媒の割合は体積比で５０％以上が好ましく、７０％以上がより好ましく、９０％以上がさらに好ましく、９５％以上が特に好ましい。

【００８９】

＜エレクトロクロミック素子＞

上述のように、本発明は、上記の錯体化合物をエレクトロクロミック物質として備えるエレクトロクロミック素子を提供する。

本発明のエレクトロクロミック素子は、好ましくは、第１の電極と、第２の電極と、第１および第２の電極間にエレクトロクロミック材料として配置された上記の錯体化合物を含む層とを備える。

その際に、第１および第２の電極間にさらに電解質層を含むことができ、前記の錯体化合物は該電解質層に分散されていてもよいし、または、該電解質層とは異なる層に含まれていてもよい。

【００９０】

上記の素子の具体的構成としては、

（１）基板上に、第１の電極、第１の電極上に上記の錯体化合物を含む層および電解質層（存在する場合）、そして第２の電極を層状に積み重ねた構成；

（２）一つの基板の上に、第１の電極、第１の電極に隣接させて金属錯体化合物層、そして、該金属錯体化合物層に隣接させて第２の電極を並べて設置する構成（必要に応じて、該電解質層を第１および／または第２の電極と金属錯体層との間に設けてもよい）

が例示できる。

【００９１】

発色面積が広くできることや印加する電圧を低くできることから、二つの電極と錯体化合物を含む材料を基板上に層状に積み重ねる（１）の構成が好ましい。特に、第１および第２の電極の少なくとも一方が透明または半透明の電極であり、また、一方の電極の上に前記の錯体化合物を含む層が膜状に形成されている実施形態が好ましい。以下はこのような層状に積み重ねて作製した素子について説明する。

【００９２】

本発明のエレクトロクロミック素子を形成する基板は、電極を形成し、有機物の層を形成する際に変化しないものであればよく、例えば、ガラス、プラスチック、高分子フィルム、シリコン等の基板が挙げられる。不透明な基板の場合には、反対の電極が透明または半透明であることが好ましい。

【００９３】

本発明において、通常は、一対の電極の少なくとも一方が透明または半透明であり、陽極側が透明または半透明であることが好ましい。

電極の材料としては、導電性の金属酸化物膜、半透明の金属薄膜等が用いられ、酸化インジウム、酸化亜鉛、酸化スズ、およびそれらの複合体であるインジウム・スズ・オキサイド（ITO）、インジウム・亜鉛・オキサイド等からなる導電性ガラスを用いて作製された膜NESAや、金、白金、銀、銅等が用いられ、ITO、インジウム・亜鉛・オキサイド、酸化スズが好ましい。作製方法としては、真空蒸着法、スパッタリング法、イオンプレーティング法、メッキ法等が挙げられる。また、該電極として、ポリアニリンおよびその誘導体、ポリチオフェンおよびその誘導体等の有機の透明導電膜を用いてもよい。

【００９４】

電極の膜厚は、光の透過性と電気伝導度とを考慮して、例えば、10ｎｍ～10μｍであり、好ましくは20ｎｍ～１μｍであり、さらに好ましくは50ｎｍ～500ｎｍである。

【００９５】

ここで使用される電解質層は液体状でも固体状でもよい。液体状の電解質層は電解質を有機溶媒に溶解させて調製することができる。固体電解質層は、電解質を高分子ゲルに混合させて調製することができる。

【００９６】

電解質としては、リチウム塩、ナトリウム塩、カリウム塩、アンモニウム塩等の化合物が好ましく、例えば、過塩素酸リチウム、四フッ化ホウ酸リチウム、六フッ化リン酸リチウム、トリフルオロ硫酸リチウム、六フッ化砒酸リチウム、過塩素酸テトラブチルアンモニウム、過塩素酸テトラエチルアンモニウム、過塩素酸テトラプロピルアンモニウム等の過塩素酸アンモニウム類、六フッ化リン酸テトラブチルアンモニウム、六フッ化リン酸テトラエチルアンモニウム、六フッ化リン酸テトラプロピルアンモニウム等の六フッ化リン酸アンモニウム類が挙げられる。

【００９７】

有機溶媒としては、例えば、沸点が１２０～３００℃の範囲にある有機溶媒を用いることができる。このような有機溶媒としては、例えば、プロピレンカーボネート、エチレン

カーボネート、エチルメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、ジメチルカーボネート、ブチレンカーボネート、γ－ブチロラクトン、テトラメチル尿素、スルホラン、ジメチルスルホキシド、１，３－ジメチル－２－イミダゾリジノン、２－（Ｎ－メチル）－２－ピロリジノン、ヘキサメチルホスホルトリアミド、Ｎ－メチルプロピオンアミド、Ｎ，Ｎ一ジメチルアセトアミド、Ｎ一メチルアセトアミド、Ｎ，Ｎ－ジメチルホルムアミド、Ｎ－メチルホルムアミド、ブチロニトリル、プロピオニトリル、アセトニトリル、アセチルアセトン、４－メチル－２－ペンタノン、２－ブタノール、１－ブタノール、２－プロパノール、１－プロパノール、無水酢酸、酢酸エチル、プロピオン酸エチル、ジメトキシエタン、ジエトキシフラン、テトラヒドロフラン、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコールモノブチルエーテル、トリクレジルホスフェート、２－エチルヘキシルホスフェート、ジオクチルフタレート、ジオクチルセバケート等が挙げられる。中でも、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、エチルメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、ジメチルカーボネート、ブチレンカーボネート、γ－ブチルラクトン等の環状カルボン酸エステル系化合物を用いることが好ましい。

【００９８】

上記高分子ゲルとしては、上記の有機溶媒を加えることで溶解または膨潤する（ゲル化する）透明度の高い高分子であることが好ましく、例えば、ポリメタクリル酸メチル、ポリメタクリル酸エチル、ポリメタクリル酸ブチル、ポリメタクリル酸シクロヘキシル、ポリメタクリル酸フェニル等のポリメタクリル酸エステル類、ポリカーボネート類が挙げられる。

【００９９】

次に、エレクトロクロミック素子の動作を説明する。

第１の電極と第２の電極とは、電源に接続されており、錯体化合物と高分子固体電解質に所定の電圧を印加する。これにより、錯体化合物の酸化還元を制御でき、それに応じて発色物性が変化する。

【０１００】

錯体化合物の金属イオンを酸化還元することによって、色の変化を制御することができる。また、錯体化合物が複数種の場合、すなわち金属イオン種が複数含まれる場合、それぞれの電位を別個に制御することによって、複数の発色を制御することができる。

【実施例】

【０１０１】

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

【０１０２】

〔合成例１〕

－配位子化合物の合成－

４’－ブロモ－２，２’：６’，２’’－ターピリジン（ＴＣＩ社製）０．９８ｇ（３．１ｍｍｏｌ）と２，２’－（９，９－ジメチル－９Ｈ－フルオレン－２，７－ジイル）ビス（４，４，５，５－テトラメチル－１，３，２－ジオキサボラン）０．５０ｇ（１．１ｍｍｏｌ）をＡｌｉｑｕａｔ３３６（アルドリッチ社製）０．０６ｇとテトラキス（トリフェニルホスフィン）パラジウム（アルドリッチ社製）０．１１ｇ（０．０９ｍｍｏｌ）の存在下で、トルエン１６．０ｍＬ中、アルゴン雰囲気下で攪拌した。そこに炭酸ナトリウム０．７１ｇの水溶液１６．０ｍＬを滴下し、１１０℃で４時間３０分還流させた。冷却後、有機相を水洗し、生成物をクロロホルム/ヘキサンで再結晶させ、化合物Ｙを得た。下記のように同定した化合物を、収量０．６１ｇ、収率８３％で得た。

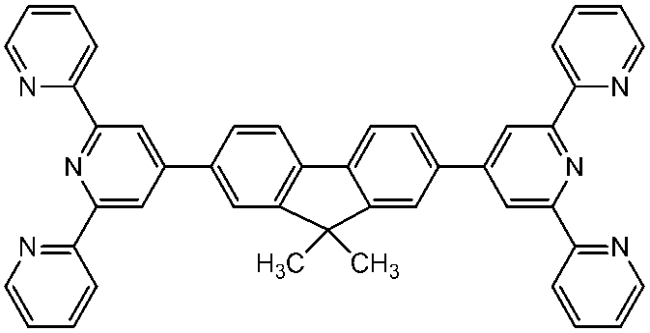
【０１０３】

以下のデータにより目的とする化合物であることを同定した。

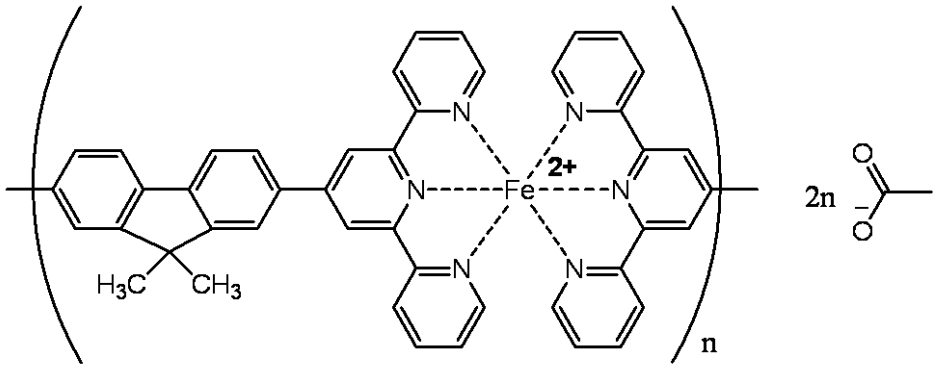
【０１０４】

^{1}Ｈ－ＮＭＲ（ｐｐｍ／３００ＭＨｚ，ＣＤＣｌ$_{3}$）：１．６９（６Ｈ），７．４（４Ｈ），７．８～８．０（１０Ｈ），８．７（４Ｈ），８．８（８Ｈ）

【０１０５】
【化２４】



【０１０６】
〔実施例１〕
－錯体化合物の合成－
化合物Ｙと酢酸鉄（II）を１：１のモル比で混合し、酢酸中（化合物Ｙ１ｍｇに対して約１ｍＬの溶媒濃度）、アルゴン雰囲気下、２４時間加熱還流させて錯形成を行った。その後、反応溶液をシャーレ上に移し、溶媒をゆっくり蒸発させることで、下記の構造を有するポリマーＹ－Ｆｅをほぼ定量的に得た（収率９７％）。
【０１０７】
【化２５】



Y-Fe

【０１０８】
〔実施例２〕
実施例１で得られたポリマーＹ－Ｆｅの０．５ｍＭメタノール溶液５００μＬをＩＴＯガラス膜上に滴下し、乾燥させ、ガラス上にポリマーＹ－Ｆｅの膜を作製した。不要部分はメタノールでふき取り、シルバーワイヤーを接続しポリマーＹ－Ｆｅ付きの電極を作製した。電解質溶液（テトラブチルアンモニウムホスフェイトの０．１Ｍアセトニトリル溶液）に上記のポリマーＹ－Ｆｅ付きの電極を入れ、対極として白金電極も入れた。参照電極としてＡｇ／Ａｇ$^{+}$電極を用いた。この時のポリマーＹ－Ｆｅの膜は鮮やかな紫色であった。この電極に＋１Ｖ（vs．Ag/Ag^{+}）の酸化電圧を印加して電流を流すとポリマーＹ－Ｆｅの膜はおよそ１秒で鮮やかな黄色に変化した。この電圧を０Ｖ（vs．Ag/Ag^{+}）に変えると、およそ１秒で元の鮮やかな紫色になった。
【０１０９】
・素子評価：
ポリマーＹ－Ｆｅの膜は、約０．８Ｖ（vs．Ag/Ag^{+}）（ポリマー中の鉄イオン（＋２価）が＋３価に酸化される電位））より高い電圧を印加されることによって、鮮やかな紫色から鮮やかな黄色に変化し、逆に、０．８Ｖより低い電圧を印加されることで、素早くもとに戻った。基板の上に電極、ポリマーＹ－Ｆｅ、電解質層、電極の順番で層を形成させて、これに電気を流しても同様の色変化が起こった。紫色と黄色は対照色の関係であり、いずれも鮮やかであったため、明度の変化もなかった。これらの結果から、本発明の錯体

化合物を含む膜を用いればエレクトロクロミック素子において、色の明度の変化が少ないままで、色度の変化が大きくなるため、屋外での看板、特に交通標識などで、電光掲示板として用いれば、視認性が格段に高いため有用となる。

【産業上の利用可能性】

【０１１０】

本発明の錯体化合物はエレクトロクロミック素子の製造に有用である。

フロントページの続き

(72)発明者　赤坂　夢
茨城県つくば市千現一丁目２番地１　独立行政法人物質・材料研究機構内
(72)発明者　田中　健太
茨城県つくば市北原６　住友化学株式会社内

Ｆターム(参考) 2K101 AA22 DA01 DB03 DB04 DC04 DC42 DC62 DD06 ED51 EE02
EJ14 EK31
4C055 AA01 BA02 BA03 BA08 BA25 BB17 CA01 DA01 DA08 DA25
DB04 DB10 DB17 GA02
4H050 AA01 AB92 WB14 WB23