

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2015 年 11 月 5 日(05.11.2015)



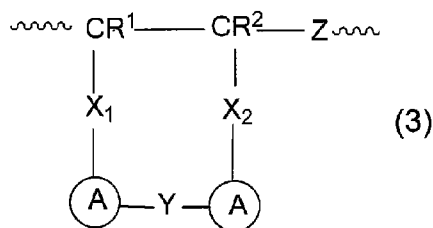
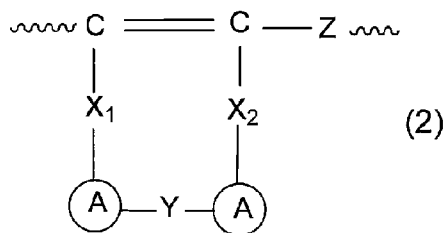
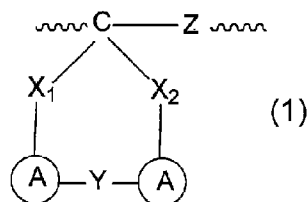
(10) 国際公開番号
WO 2015/166935 A1

- (51) 国際特許分類:
C08G 61/12 (2006.01) *C07C 53/02* (2006.01)
B01J 31/22 (2006.01) *C07B 61/00* (2006.01)
B01J 35/02 (2006.01) *C07F 13/00* (2006.01)
C07C 51/00 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2015/062762
- (22) 国際出願日: 2015 年 4 月 28 日(28.04.2015)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2014-095545 2014 年 5 月 2 日(02.05.2014) JP
- (71) 出願人: 国立大学法人北海道大学 (NATIONAL UNIVERSITY CORPORATION HOKKAIDO UNIVERSITY) [JP/JP]; 〒0600808 北海道札幌市北区北 8 条西 5 丁目 Hokkaido (JP).
- (72) 発明者: 中野 環 (NAKANO Tamaki); 〒0600808 北海道札幌市北区北 8 条西 5 丁目 国立大学法人北海道大学内 Hokkaido (JP).
- (74) 代理人: 特許業務法人特許事務所サイクス (SIKS & CO.); 〒1040031 東京都中央区京橋一丁目 8 番 7 号 京橋日殖ビル 8 階 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ユーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR),

[続葉有]

(54) Title: π -STACKED POLYMER AND COMPLEX POLYMER

(54) 発明の名称: π スタック型ポリマー及び錯体ポリマー



(57) Abstract: Provided are: a polymer comprising any of structural units represented by general formulae (1) to (3) in the polymer chain thereof, wherein at least a part of the structural unit has been stacked; a complex polymer wherein the aforesaid polymer is coordinated with a transition metal; and a photoreduction catalyst for carbon dioxide, said catalyst comprising the complex polymer. Also provided is a novel catalyst system that enables the synthesis of an organic matter having a C-C bond.

(57) 要約: 本発明は、ポリマー鎖中に下記一般式 (1) ~ (3) のいずれかで表される構造単位を含むポリマーであって、かつ前記構造単位の少なくとも一部がスタッキングしたポリマー、及びこのポリマーが、遷移金属に配位している錯体ポリマー、及びこの錯体ポリマーを含有する二酸化炭素光還元用触媒を提供する。本発明は、C-C 結合を有する有機物の合成を実現できる新規触媒系を提供する。



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

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

明 細 書

発明の名称： π スタック型ポリマー及び錯体ポリマー

技術分野

[0001] 本発明は、 π スタック型ポリマー及び π スタック型ポリマーを含有する錯体ポリマーに関する。さらに本発明は、 π スタック型ポリマーを含有する錯体ポリマーの用途に関する。

関連出願の相互参照

本出願は、2014年5月2日出願の日本特願2014-95545号の優先権を主張し、その全記載は、ここに特に開示として援用される。

背景技術

[0002] ビピリジン(bpy)-Re錯体の光触媒機能は1986年にLehnによって初めて報告され、その後これに基づく様々な低分子系錯体が作られており、反応効率の向上、反応機構の解明などの研究が行われてきた。例えば、特許文献1には、bpy-Re錯体との組合せにより還元生成物への選択性を向上させる方法が記載されている。

[0003] bpy-ReによるCO₂の還元機構には不明な点が多く、反応の活性種のすべてが明らかにはなっていない。現在までの主な報告としては、光還元の機構は反応中心としてRe-CO種を含むものであることが非特許文献1に記載されている。さらに、Re-C結合はラジカル開裂することも報告されている(非特許文献2および3)。

[0004] 特許文献1：日本特開2010-64066号公報

[0005] 非特許文献1：Fujita et al., Acc. Chem. Res., 2009, 42, 1983

非特許文献2：Vlcek, Organometallics, 2006, 25, 2148

非特許文献3：Kuninobu, Takai, Bull. Chem. Soc. Jpn., 2012, 85, 656

特許文献1及び非特許文献1～3の全記載は、ここに特に開示として援用される。

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] しかし、既報の単体低分子のbpy-ReによるCO₂の還元成物は、依然としてCOおよびギ酸であり、その他の還元生成物が得られていないのが実状である。

[0007] そこで、本発明は、CO₂を効率的に還元して従来のbpy-Re触媒によるCO₂の還元生成物として知られるCO、およびギ酸だけでなく、C-C結合を有する有機物の合成を実現できる新規触媒系を提供することを目的とする。

[0008] 本発明者らは、上記目的を達成するために、ビピリジン(bpy)-Re型錯体が稠密に集積した π スタック型錯体ポリマーを合成し、ポリマーのスタッキングによりReが集積した反応の場を提供することを考えた。 π スタック型錯体ポリマーに含まれるReが配位する π スタック型の構造単位を用いて、Reを含む反応中心を究極まで近づけることにより、ラジカルカップリングによるC-C結合生成を実現することを試みた。その結果、CO、およびギ酸だけでなく、C-C結合を有する有機物の合成を実現できる新規触媒反応が可能であることを見出して、本発明を完成させた。

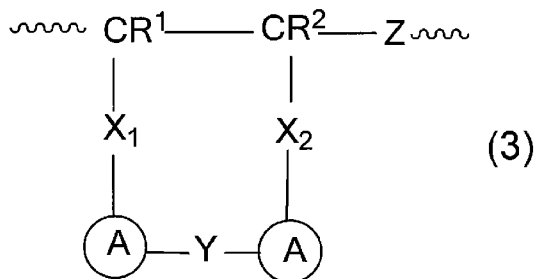
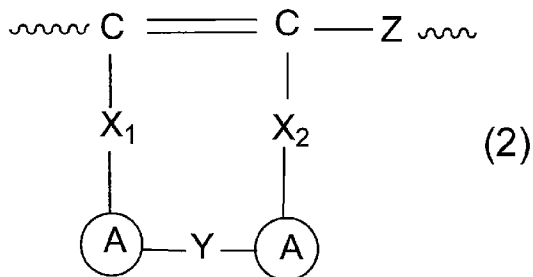
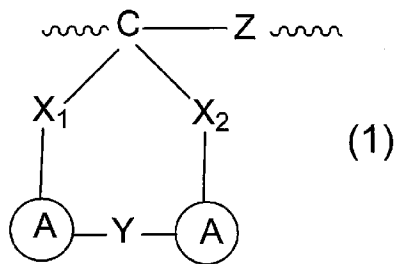
課題を解決するための手段

[0009] 本発明は以下のとおりである。

[1]

ポリマー鎖中に下記一般式(1)～(3)のいずれかで表される構造単位を含むポリマーであって、かつ前記構造単位の少なくとも一部がスタッキングしたポリマー。

[化1]



一般式 (1) ~ (3) 中、 X_1 及び X_2 は、独立に共有結合または $(CH_2)_{m1}$ であり、 $(CH_2)_{m1}$ における $m1$ は 1 ~ 3 の整数であり、

Y は、無結合であるか、または共有結合または $(CH_2)_{m2}$ であり、 $(CH_2)_{m2}$ における $m2$ は 1 ~ 3 の整数であり、

Z は共有結合または 2 価の基であり、

[化2]

ヘテロ環



は、置換基を有することができる窒素原子 (N) 含有芳香族 3 ~ 8 員環であり、

R^1 、及び R^2 、は、独立に水素原子又は炭素数 1 ~ 6 のアルキル基であり、

は、ポリマー鎖を示し、

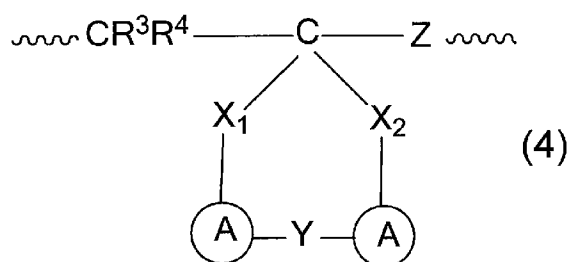
一般式（２）において、Ｙが共有結合または（ＣＨ_２）_{ｍ２}である場合、Ｃ＝Ｃ、
 Ｘ_１、Ｘ_２、２つのヘテロ環及びＹは、共同して電子共鳴構造を形成してもよく、

一般式（３）において、Ｒ^１及びＲ^２は、独立に水素原子又は炭素数１～６のアルキル基である。

[２]

一般式（１）の構造単位が、下記の式４である、[１]記載のポリマー。

[化３]



式中、Ｘ_１及びＸ_２は、独立に共有結合または（ＣＨ_２）_{ｍ１}であり、（ＣＨ_２）_{ｍ１}におけるｍ１は１～３の整数であり、

Ｙは、無結合であるか、または共有結合または（ＣＨ_２）_{ｍ２}であり、（ＣＨ_２）_{ｍ２}におけるｍ２は１～３の整数であり、

Ｚは共有結合または２価の炭化水素基であり、

[化４]

ヘテロ環



は、置換基を有することができる窒素原子（Ｎ）含有芳香族３～８員環であり、

Ｒ^３、Ｒ^４は、独立に水素原子又は炭素数１～６のアルキル基であり、

は、ポリマー鎖を示す。

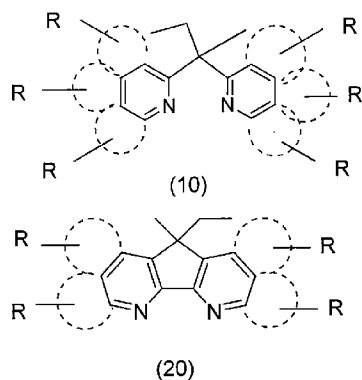
[３]

ヘテロ環は、ピリジル環である〔１〕又は〔２〕に記載のポリマー。

〔４〕

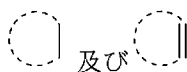
一般式（１）又は（４）の構造単位が、下記式（１０）又は（２０）で示される〔１〕又は〔２〕に記載のポリマー。

〔化５〕



ここで、Rは独立に水素原子又は置換基であり、

〔化６〕



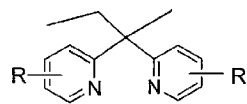
及び

は、共鳴環若しくは非共鳴環を表すか、又は破線部分は存在しなくてもよく、破線部分が存在しない場合は、Rはピリジン環に結合する。

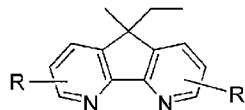
〔５〕

一般式（１）又は（４）の構造単位が、下記式（１１）又は（２１）で示される〔１〕又は〔２〕に記載のポリマー。

[化7]



(11)



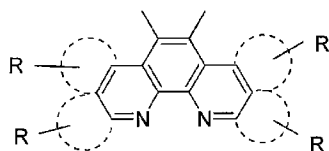
(21)

ここで、Rは独立に水素原子又は置換基である。

[6]

一般式（２）の構造単位が、下記式（３０）で示される〔１〕に記載のポリマー。

[化8]



(30)

ここで、Rは独立に水素原子又は置換基であり、

[化9]



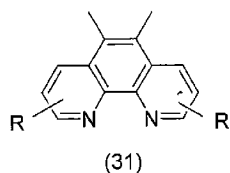
及び

は、共鳴環若しくは非共鳴環を表すか、又は破線部分は存在しなくてもよく、破線部分が存在しない場合は、Rはピリジン環に結合する。

[7]

一般式（２）の構造単位が、下記式（３１）で示される〔１〕に記載のポリマー。

[化10]



ここで、Rは独立に水素原子又は置換基である。

[8]

Zが2価の基の場合、2価の基が、炭素数1～4のアルキレン基、オキソアルキレン基、チオアルキレン基又はアザアルキレン基である[1]～[7]のいずれか1項に記載のポリマー。

[9]

数平均分子量が、500～1,000,000である[1]～[8]のいずれか1項に記載のポリマー。

[1 0]

[1]～[9]のいずれか1項に記載のポリマーが、遷移金属に配位していることを特徴とする錯体ポリマー。

[1 1]

遷移金属がレニウム又はルテニウムである、[1 0]に記載のポリマー。

[1 2]

CO及びハロゲン分子からなる少なくとも1つを配位子としてさらに含有する[1 0]又は[1 1]に記載の錯体ポリマー。

[1 3]

[1 0]～[1 2]のいずれか1項に記載の錯体ポリマーを含有する二酸化炭素光還元用触媒。

[1 4]

[1 0]～[1 3]のいずれか1項に記載の錯体ポリマーと二酸化炭素とを水素提供化合物の存在下に接触させて、二酸化炭素の還元生成物を得ることを含む、二酸化炭素の還元生成物の製造方法。

[1 5]

二酸化炭素の還元生成物が、炭素－炭素の共有結合を有する化合物を含むものである [1 4] の二酸化炭素の還元生成物の製造方法。

発明の効果

[0010] 本発明によれば、 π スタック型ポリマー及びこのポリマーを用いた π スタック型錯体ポリマーを用い、二酸化炭素のC-C結合を有する還元生成物を製造することができる。また、 π スタック型錯体ポリマーを用いて、二酸化炭素を還元してC-C結合を有する有機物の合成を実現できる新規触媒を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0011] [図1]BPM（モノマー単位モデル）とpoly(BPE)のUVスペクトル（MeOH溶液中）
（左）およびpoly(BPE)の ^1H NMRスペクトル（ CD_3OD 溶液中）
[図2]標準試料としてのシュウ酸、ギ酸と CO_2 の光還元反応生成物のHPLC分析結果[カラム Phenomex Synergy $4\mu\text{Hydro-RP}$ $80\text{\AA}$ $25\text{ cm} \times 0.46\text{ cm}$ (i.d.), 溶離液 リン酸バッファー pH 2.9, 流速 0.8 mL/min , temp. 30°C]
[図3]標準試料としてのシュウ酸、ギ酸と CO_2 の光還元反応生成物のイオンクロマト分析結果[カラム IonPac^(R) AS12A $20\text{ cm} \times 0.4\text{ cm}$ (i.d.), 溶離液 $0.3\text{ M aq. NaHCO}_3/2.7\text{ mM aq. Na}_2\text{CO}_3$, 流速 1.2 mL/min , temp. 35°C]
[図4]4,5-Diazafluoreneの ^1H NMRスペクトル (400 MHz , CDCl_3 with TMS, RT)
[図5]poly(DADBF)の ^1H NMR スペクトル (from Run1. 400 MHz , CD_3OD , RT)
[図6]polyDADBF のUVスペクトル (in DMF)
[図7]poly(DADBF) の2D NMR HMQC スペクトル (from Run1 (400 MHz , CD_3OD , RT))
[図8]poly(DADBF)の2D NMR HMBCスペクトル (from Run1 (400 MHz , CD_3OD , RT))
[図9] ^1H NMR spectra of coordination experiment. (400 MHz , DMF-d_7 , RT)
左図: poly(DADBF) (下図), Re-poly(DADBF) after 13 h from UV irradiation (上図). 右図: DAF (下図), Re-DAF (上図).

[図10]phenおよび Re錯体の¹H NMRスペクトル[400MHz, CDCl₃, r.t.]

[図11]DBPhenおよびRe錯体の¹H NMRスペクトル[400MHz, CDCl₃, r.t.]

[図12]Poly(DBPhen)およびRe錯体の¹H NMRスペクトル[400MHz, CDCl₃, r.t.]

[図13]Poly(DBPhen)およびRe錯体CHCl₃-Solの¹H NMRスペクトル[400MHz, CDCl₃, r.t.]

[図14]Poly(DBPhen)およびRe錯体CHCl₃-Insol.[400MHz, DMF-d₇, r.t.]

[図15]phenおよびRe錯体のUVスペクトル[DMF, Cell 2 mm, r.t.]

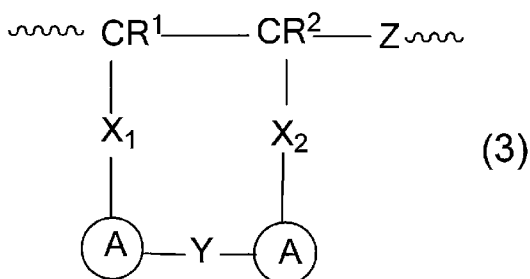
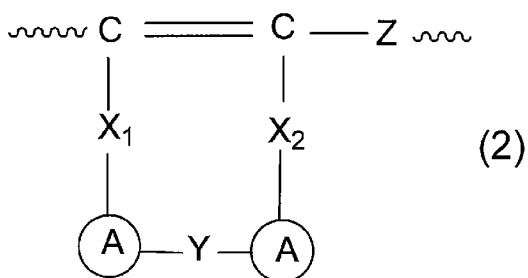
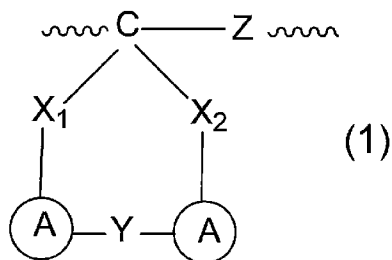
[図16]poly(DBPhen) (135-2 DMF-Sol) およびRe錯体(147-2CHCl₃-Insol). のUVスペクトル[DMF, Cell 2 mm, r.t.]

発明を実施するための形態

[0012] <ポリマーおよび錯体ポリマー>

本発明は、ポリマー鎖中に下記一般式(1)～(3)のいずれかで表される構造単位を含むポリマーであって、かつ前記構造単位の少なくとも一部がスタッキングしたポリマーに関する。

[化11]



[0013] 一般式(1)～(3)中、 X_1 及び X_2 は、独立に共有結合または $(CH_2)_{m1}$ であり、 $(CH_2)_{m1}$ における $m1$ は1～3の整数である。 X_1 及び X_2 は、好ましくは共有結合であり、 X_1 及び X_2 が $(CH_2)_{m1}$ である場合、 $m1$ は好ましくは1または2である。

Y は、無結合であるか、または共有結合または $(CH_2)_{m2}$ であり、 $(CH_2)_{m2}$ における $m2$ は1～3の整数である。 Y は、好ましくは無結合であるか、または共有結合である。無結合とは、2つの Y ヘテロ環の間に直接的な化学結合は存在しないことを意味する。 Y が $(CH_2)_{m2}$ である場合、 $m2$ は好ましくは1または2である。

さらに好ましくは、式(1)の場合、 X_1 及び X_2 が CH_2 で、 Y は無結合又は共有結合の場合である。また、式2の場合、 $(X)_m$ が共有結合で、 Y が共有

結合の場合である。

一般式(1)～(3)におけるZは、2価の基である(以下、Z基と記すこともある。)。2価の基としては、例えば、アルキレン基、オキソアルキレン基、チオアルキレン基、アゾアルキレン基を挙げることがである。アルキレン基、オキソアルキレン基、チオアルキレン基、アザアルキレン基の炭素数は1～4が好ましく、1、2、3又は4のいずれであることもでき、直鎖であっても分岐であっても好ましい。

[0014] 一般式(1)～(3)中のヘテロ環

[化12]



は、置換基を有することができる窒素原子(N)含有の芳香族3～8員環であり、好ましくは5、6又は7員環であり、より好ましくは6員環(ピリジン環)である。ヘテロ環は、芳香族であることで、近接する芳香族ヘテロ環の π 結合が相互作用してスタッキングを生じるものと考えられる。ヘテロ環が有することができる置換基は、例えば、炭素数1～6のアルキル基、アリール基、アルコキシ基、アルキルカルボニル基、アルコシカルボニル基、シアノ基、アミノ基、ハロゲン分子などを挙げることができる。置換基の数に限定はない。

[0015] 一般式(1)～(3)中、は、ポリマー鎖を示し、このポリマー鎖は、一般式(1)～(3)のいずれかで表される構造単位を含むポリマー鎖であることができる。一般式(1)中での示されるポリマー鎖は、一般式(1)で表される構造単位を含むポリマー鎖であり、さらに好ましくは一般式(1)で表される構造単位からなるポリマー鎖である。一般式(2)中での示されるポリマー鎖は、一般式(2)で表される構造単位を含むポリマー鎖であり、さらに好ましくは一般式(2)で表される構造単位からなるポリマー鎖である。一般式(3)中での示されるポリマー鎖は、一般式(3)で表される構造単位を含むポリマー鎖であり、さらに好ましくは一般式(3)で表され

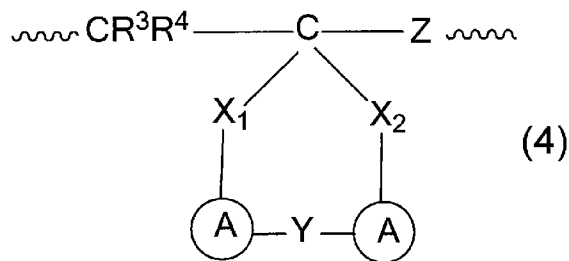
る構造単位からなるポリマー鎖である。本発明のポリマーの数平均分子量は500～100,000であることが好ましく、500～10,000がより好ましく、特に500～10,000であることが好ましい。

[0016] 一般式(3)において、 R^1 、及び R^2 、は、独立に水素原子又は炭素数1～6のアルキル基である。

[0017] 一般式(2)において、Yが共有結合または $(CH_2)_{m2}$ である場合、 $C=C$ 、 X_1 、 X_2 、2つのヘテロ環及びYは、共同して電子共鳴構造を形成してもよい。

[0018] 一般式(1)で示される構造単位は、下記の一般式(4)であることができる。式中 R^3 、 R^4 以外の定義は、一般式(1)についての定義と同様である。

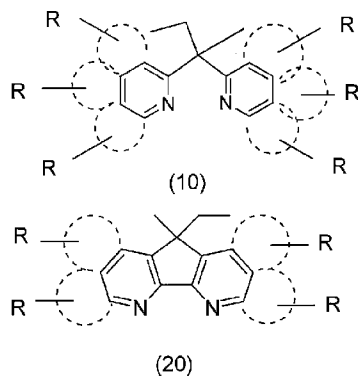
[化13]



R^3 、 R^4 は、独立に水素原子又は炭素数1～6のアルキル基である。

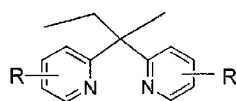
[0019] 一般式(1)又は(4)の構造単位は、下記式(10)又は(20)で示されることができる。

[化14]

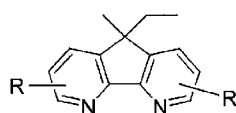


[0020] さらに、一般式（１）又は（４）の構造単位は、下記式（１１）又は（２１）で示されることができる。

[化15]



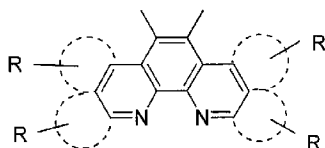
(11)



(21)

[0021] さらに、一般式（２）の構造単位は、下記式（３０）で示されることができる。

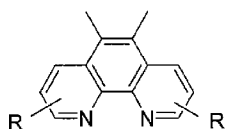
[化16]



(30)

[0022] さらに一般式（２）の構造単位は、下記式（３１）で示されることができる。

[化17]



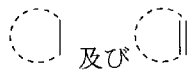
(31)

[0023] 上記一般式（１０）、（１１）、（２０）、（２１）、（３０）及び（３１）におけるRは、独立に水素原子又は置換基である。Rが置換基である場合、置換基としては、例えば、炭素数１～１０の直鎖、分岐、環状のアルキル基、アリール基、アルコキシ基、アルキルカルボニル基、アルコキシカルボニル基、シアノ基、アミノ基、ハロゲン分子などを挙げることができる。置換基の数に限定はなく、一方のヘテロ環が有する置換基の数は、例えば、１

又は２個以上であることができ、２個以上である場合の置換基は同一でも異なってもよい。また、各ヘテロ環に結合する置換基も同一でも異なってもよい。

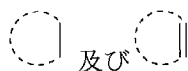
[0024] 上記一般式（１０）、（２０）、及び（３０）において、

[化18]



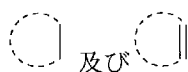
は、共鳴環若しくは非共鳴環を表すか、又は破線部分は存在しなくてもよく、破線部分が存在しない場合は、Rはピリジン環に結合する。共鳴環及び非共鳴環の炭素数は、例えば、４～７であることができる。上記一般式（１０）において、

[化19]



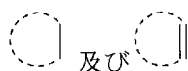
の破線部分が存在しない態様は、上記一般式（１１）で表されるポリマーに相当する。上記一般式（２０）において、

[化20]



の破線部分が存在しない態様は、上記一般式（２１）で表されるポリマーに相当する。上記一般式（３０）において、

[化21]



が存在しない態様は、上記一般式（３１）で表されるポリマーに相当する。

[0025] 本発明のポリマーにおいては、構造単位は有機溶媒中、水中、固体状でスタッキングし得る。ここでスタック構造とは、側鎖の官能基中のヘテロ環同

士が積層している構造を意味する。例えば、構造単位がスタッキングすることは、吸収ピークを測定し、淡色化（モル吸収係数が小さくなる。）ことを観測することで確認できる。スタッキングした状態では、スタッキングした構造単位が、Re等の遷移金属に配位し得る。本発明のポリマーがスタッキングを生じ得る有機溶媒としては、例えば、N，N-ジメチルホルムアミド、アセトニトリル、メタノール、エタノール、THF、クロロホルム、ジオキシサン、ジメチルスルホキシド、ジメチルアセトアミドなどが好ましく挙げられる。

[0026] 本発明の錯体ポリマーは、上記一般式（１）～（４）のいずれかで表される構造単位を含むポリマーが遷移金属に配位したポリマーである。錯体ポリマーは、例えば、有機溶媒中で本発明のポリマーが遷移金属に配位することで製造することができる。

[0027] 遷移金属としては、錯体ポリマーの用途に応じて選択することができる。遷移金属としては、例えば、第一遷移元素（3d遷移元素）、第二遷移元素（4d遷移元素）及び第三遷移元素（5d遷移元素）を挙げることができる。第一遷移元素としては、Sc スカンジウム、Ti チタン、V バナジウム、Cr クロム、Mn マンガン、Fe 鉄、Co コバルト、Ni ニッケル、Cu 銅、及びZn 亜鉛を例示できる。第二遷移元素としては、Y イットリウム、Zr ジルコニウム、Nb ニオブ、Mo モリブデン、Tc テクネチウム、Ru ルテニウム、Rh ロジウム、Pd パラジウム、Ag 銀、及びCd カドミウム を例示できる。第三遷移元素（5d遷移元素）としては、W タングステン、Re レニウム、Os オスミウム、Ir イリジウム、Pt 白金、Au 金、Pb鉛を例示できる。本発明においては、例えば、二酸化炭素の還元生成物を製造するための触媒として錯体ポリマーを用いるには、遷移金属は、レニウム（Re）、ルテニウム（Ru）が好ましく、特にレニウムが好ましい。

[0028] 二酸化炭素の還元生成物を製造するには、前記ポリマーに含まれる構造単位の少なくとも一部がレニウムに配位していることが好ましい。レニウムが配位している構造単位の数、両者の含有比率によって変化する。本発明に

おいては、レニウム：構造単位の数、1 : 0.1 ~ 1 の範囲であることができ、活性が高い触媒とするという観点からは、1 : 0.5 ~ 1 の範囲である。レニウム (Re) は、0 価 ~ + 7 価の価数を取り得る金属である。

[0029] 本発明の錯体ポリマーにおいては、本発明のポリマー中の構造単位に含まれるヘテロ環中の窒素原子が、レニウムに対して配位結合をする。さらにレニウムは、他の配位子として、CO、Cl 等のハロゲン分子が配位されている。これらの追加の配位子は、上記レニウム含有錯体から導入されたものであることができる。

[0030] <ポリマーの製造方法>

一般式 (1) ~ (4) で表される構造単位を含むポリマーの調製について、式 (1) 又は (4) で示される構造単位の例である式 (11) および (21) で示されるポリマーの調製方法を例として以下に示す。

[0031] 式 (11) で示されるポリマーの調製方法

[化22]

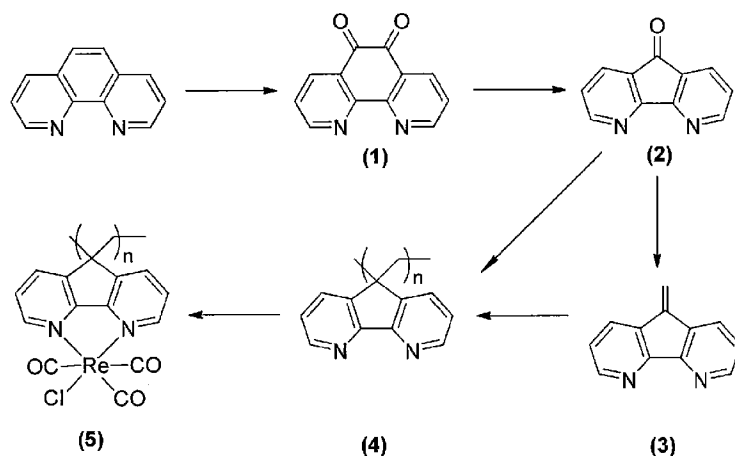


式 (11) で示されるポリマー [poly (BPE)] は、ビス(2-ピリジル)ケトン (BPy-ketone) から重合用モノマーであるビス(2-ピリジル)エチレン(BPE)を合成し、このモノマーを重合することで調製できる。ビス(2-ピリジル)ケトンは市販品を入手可能である。上記スキームに示すように、ビス(2-ピリジル)ケトンは、Wittig試薬と反応させることによりケトン部分を重合性のメチレン基に変換することができる。得られるビス(2-ピリジル)エチレン(BPE)は、種々の条件で重合することができるが、本発明者らの検討によれば、カチオン重合が、モノマー転換率が高いという観点で好ましい。カチオン重合は、例えば、 HClO_4 , H_2SO_4 , Cl_3CCOOH などのブレンステッド酸 ; BF_3 , AlCl_3 , AlBr_3 , SnCl_4 などのルイス酸を開始剤として用いて適宜実施できる。具体例は実施例 1 に記載する。

また、例えば、上式にあるBPEのビニル基の代わりに、一般式（１）又は（４）におけるZ基を含む環構造を導入し、これを開環重合すれば、Z基を有する式（１）一般の構造単位を有するポリマーを製造できる。

[0032] 式（２１）で示されるポリマーの調製方法

[化23]



[0033] 式（２１）で示されるポリマーは上記反応スキームでは、式（４）で表される重合体である。式（４）の重合体は、1,10-Phenanthroline monohydrateを原料として、1,10-Phenanthroline-5,6-dione（式（１））、4,5-Diazafluorene-9-one（式（２））、(3)4,5-Diazafluorene（式（３））を経て合成できる。但し、式（４）で表される重合体は、式（２）の化合物から直接合成することも可能である。原料である1,10-Phenanthroline monohydrateは、市販品を入手可能である。

各反応の詳細な条件は実施例２を参照のこと。

また、例えば、上式にある(3)のビニル基の代わりに、一般式（１）又は（４）におけるZ基を含む環構造を導入し、これを開環重合すれば、Z基を有する式（１）又は（４）の構造単位を有するポリマーを製造できる。

[0034] 一般式（２）で示される構造単位の例である式（３１）で示されるポリマーの調製方法を例として以下に示す。

5,6-ジブromo-1,10-フェナントロリンを1,10-フェナントロリンとBr₂を原料として既報の手法[(a) M. Feng, K. S. Chan, Organometallics, 21, 2743 (

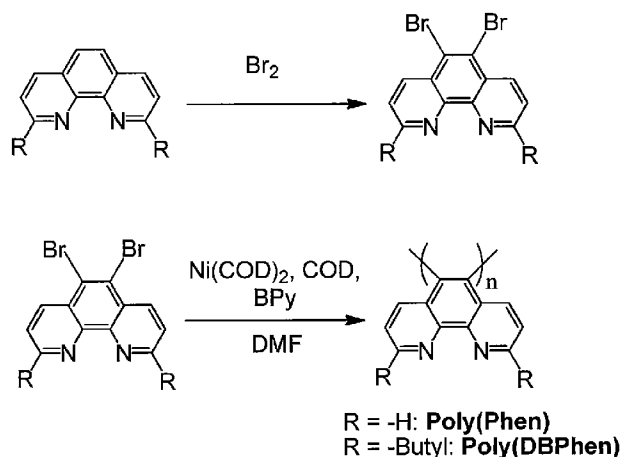
2002). (b) B. Chesneau, A. Passelande, P. Hudhomme, *Org. Lett.*, 11, 649-652 (2009).]を改良して合成することができる。原料である1,10-フェナントロリンは市販品を入手可能である。

この反応では目的化合物である5,6-ジブromo-1,10-フェナントロリンに加えて、5-bromo-1,10-フェナントロリンおよび1,10-フェナントロリン-5,6-ジオンを副成することがある。これら副生物はカラムクロマトグラフィー等で除去することができる。

1,10-フェナントロリンとn-BuLiの反応により2,9-ジブチル-1,10-フェナントロリンを得る。2,9-ジブチル-1,10-フェナントロリンとBr₂との反応により5,6-ジブromo-2,9-ジブチル-1,10-フェナントロリンを合成できる。いずれの化合物もカラムクロマトグラフィー及び再結晶により精製し、NMRスペクトルおよび質量分析により同定できる。

[0035] 重合反応はジメチルホルムアミド(DMF)中窒素雰囲気下でNi(シクロオクタジエン)₂ (Ni(COD)₂)を触媒としてシクロオクタジエンおよび2,2'-ビピリジル(BPy)の存在下で行うことができる。5,6-ジブromo-1,10-フェナントロリンの重合によりポリ(1,10-フェナントロリン-5,6-ジイル) (Poly(Phen)) を、5,6-ジブromo-2,9-ジブチル-1,10-フェナントロリンの重合によりポリ(5,6-ジブromo-2,9-ジブチル-1,10-フェナントロリン-5,6-ジイル) (Poly(DBPhen)) を得ることができる(下図)。

[0036] [化24]



[0037] また、例えば両末端にハロゲン基を有するZ基を有する化合物と重縮合反応すれば、一般式(2)のZ基を有するポリマーを製造することができる。この場合、好ましいZ基はアルキレン基である。

[0038] <錯体ポリマーの製造方法>

遷移金属を含有する錯体ポリマーは、遷移金属を含有しない、フリーのポリマーと遷移金属化合物とを所定の条件下で混合反応させることで調製することができる。遷移金属化合物は、遷移金属の種類に応じて適宜選択することができる。遷移金属がレニウムの場合、レニウム化合物としては、既存のレニウム錯体を挙げることができ、例えば、 $\text{Re}(\text{CO})_5\text{Cl}$ 、などを例示できる。錯体ポリマーの調製は、フリーのポリマー中の構造単位がスタッキングを形成した状態で行うことが適当であり、ポリマー中の構造単位がスタッキングを形成できる有機溶媒中で実施することが好ましい。有機溶媒としては、例えば、N,N-ジメチルホルムアミド、アセトニトリル、メタノール、エタノール、THF、クロロホルム、ジオキシサン、ジメチルスルホキシド、ジメチルアセトアミドなどを挙げることができる。

錯体ポリマーの調製のための反応温度は特に制限はないが、例えば、0℃から溶媒の沸点の範囲である。反応時間は、錯体の形成を適宜考慮して決定でき、例えば、1時間～24時間であることができる。

[0039] <二酸化炭素光還元用触媒>

本発明の錯体ポリマーは、二酸化炭素光還元用触媒として用いることができる。本発明の錯体ポリマーは、触媒作用を有し、二酸化炭素を還元して、一酸化炭素およびギ酸を生成することができ、これらの生成物に加えて、C-C結合を有する炭素数2以上の化合物である、例えばシュウ酸、酢酸、などの有機酸、アルデヒド、アルコール、さらに、炭化水素を製造することができる。

[0040] <二酸化炭素の還元生成物の製造方法>

本発明は、二酸化炭素の還元生成物の製造方法を包含し、この方法は、本発明の錯体ポリマーと二酸化炭素とを、水素提供化合物の存在下に光照射下

で接触させて、二酸化炭素の還元生成物を得ることを含む。照射される光は、錯体ポリマーの吸収波長によるが、例えば、紫外線および可視光線を利用することができる。本発明の錯体ポリマーにおいては、Reとポリマーとが錯形成することで、Reの吸収帯が長波長化する。そのため、可視光でも触媒反応が起きようになる。ここで、水素提供化合物とは、二酸化炭素の還元を利用させる水素提供源であるが、水、有機溶媒はもちろん、これにトリエタノールアミン、トリエチルアミン等のアミン等の水素提供源を加えたものであることもできる。

[0041] 本発明の錯体ポリマーと二酸化炭素とは、バッチ式また連続式の反応容器内で接触させることができ、反応容器内の錯体ポリマーに光を照射しつつ、二酸化炭素を接触させることで、二酸化炭素の還元生成物を生成させる。二酸化炭素は常圧（大気圧）であっても、減圧下又は加圧下であることもできる。二酸化炭素は、純品でもよく、また、これにヘリウム、窒素などの不活性ガスを含んで使用してもよい。錯体ポリマーと二酸化炭素との接触時間は、錯体ポリマーの触媒能と二酸化炭素の量（連続式の場合には流通量）を考慮して適宜決定できる。本発明の製造方法における二酸化炭素の還元生成物は、例えば、一酸化炭素およびギ酸である他、これらの生成物に加えて、例えばシュウ酸、酢酸、などの有機酸、アルデヒド、アルコール、さらに、炭化水素を製造することができる。

実施例

[0042] 以下、本発明を実施例に基づいて更に詳細に説明する。但し、実施例は本発明の例示であって、本発明は実施例に限定される意図ではない。

[0043] 実施例 1

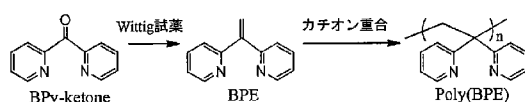
[スタック型Poly(BPE)の合成]

ビス(2-ピリジル)ケトン (BPy-ketone) から重合用モノマーであるビス(2-ピリジル)エチレン(BPE)を合成した。スキーム 1 に示すように、BPy-ketone をWittig試薬と反応させることによりケトン部分を重合性のメチレン基に変換することができた。BPEの化学構造はNMRと質量分析により確認した。

[0044] BPEの重合をラジカル、アニオン、カチオンの3種類の開始剤を用いて行い、ポリマーを得た（表1）。なかでもカチオン重合条件でより高い分子量を有する生成物が高いモノマー転換率で得られた（表1中run5-11）。次に、 $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$ を開始剤に用いて得られた比較的分子量の高いポリマーの立体構造についての知見を得るため、UVスペクトルおよび ^1H NMRスペクトルを測定した。UV吸収スペクトルにおいてpoly(BPE)はモノマーモデルとして別途合成したビス(2-ピリジル)メタン（DPM）に対して著しい淡色効果および吸収端の長波長シフトを示した（図1左）。この結果からpoly(BPE)が π スタック型構造を有すること分かる。NMRスペクトルには芳香環シグナルの幅広化と低磁場側へのシフトが見られた。この結果からポリマー側鎖のピリジン環がH-会合的なface-to-faceのスタッキング構造を取っていることが分かる（図1右）。

[0045] スキーム1. B P E の合成と重合

[化25]



[0046] [表1]

Table 1. Polymerization of BPE^a

run	solvent	initiator	$[\text{M}]_0$ (M)	$[\text{I}]_0$ (M)	temp (°C)	time (h)	conv. ^b (%)	M_n^c
1	THF	AIBN ^d	2.6	0.25	60	12	22	850
2	MeOH	AIBN ^d	2.6	0.28	60	12	14	790
3	THF	<i>n</i> -BuLi	0.55	0.055	-78	24	33	1250
4	toluene	<i>n</i> -BuLi	0.55	0.055	-78	24	38	1610
5	toluene	$\text{BF}_3\text{-OEt}_2$	0.55	0.55	60	24	>99	1380
6	toluene	$\text{BF}_3\text{-OEt}_2$	0.55	0.55	-20	24	>99	1200
7	nitrobenzene	$\text{BF}_3\text{-OEt}_2$	0.57	0.28	60	24	95	1480
8	toluene	$\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$	0.55	0.55	60	24	98	1480
9	toluene	$\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$	0.55	0.55	-20	24	94	1140
10	toluene	$\text{Sc}(\text{OTf})_3$	0.55	0.54	60	25	97	1310
11	toluene	$\text{Sn}(\text{OTf})_3$	0.55	0.55	60	25	97	1170

^aMonomer: 0.28-1.7 mmol. ^bDetermined by ^1H NMR analysis of the reaction

mixture. ^cDetermined by SEC using a Shodex KB-802-HQ column using

poly(ethylene glycol) standard samples (eluent, *N,N*-dimethylformamide). ^dAIBN = α,α' -azobisisobutyronitrile.

[0047] [ポリマー錯体の調製]

上記で調製した高分子配位子としての π スタック型Poly(BPE)と $\text{ClRe}(\text{CO})_5$ をN,N-ジメチルホルムアミド溶液中あるいはアセトニトリル溶液中で混合することにより高分子錯体を調製した。生成物はN,N-ジメチルホルムアミドによく溶け、アセトニトリルに概ね可溶であった。アセトニトリル中でのUVスペクトル測定よりビピリジル(bpy)-Re錯体について報告されている300-350nmの吸収帯(JACS, 1974, 96, 998)が観測され、この吸収体は配位子のみのスペクトルには見られないことから、ポリマーを構成するピリジル基とReの間で配位結合が生じていることが強く示唆される。加えて、次節に述べる CO_2 の光還元反応が進行することもRe-ピリジンの錯体形成を支持する。

[0048] [ポリマー錯体による CO_2 の光還元]

上記で調製した π スタック型Poly(BPE)-Re錯体を用いて CO_2 の光還元実験を行った。加えて、低分子系錯体でありこれまで最も広く研究されている触媒であるビピリジル(bpy)-Re錯体、および、Poly(BPE)-Re錯体に対応するモノマー単位モデルとしてのビス(2-ピリジル)ケトン(BPy-ketone)-Re錯体による反応も対照実験として検討した。反応は錯体と飽和 CO_2 ガスを含むN,N-ジメチルホルムアミド溶液中で行い、光源には500WのHg-Xeランプを用いた ([Re]/[Ligand] = 1/1 per residue, [Re] = 0.55 mM, room temp.)。

[0049] 24時間の反応の後、気相部分をGC(ガスクロマトグラフィー)により分析したところいずれの触媒を用いた場合にも成分の60~80%以上が CO であることが明らかになった。これらの結果から、低分子系だけでなく本発明の錯体ポリマー(高分子触媒)も光還元触媒として有効であることが分かった。N,N-ジメチルホルムアミド中での反応の液相の成分を逆相HPLC (Phenomex Synergy 4 Hydro-RP 80 Å型 C18カラム、リン酸酸性バッファー溶離液 (pH ~2.9)) で分析した。このHPLC条件によりシュウ酸、ギ酸、酢酸などの有機酸を完全に分離分析できる。

[0050] Poly(BPE)-Re錯体を用いて得られた生成物にはギ酸はほとんど含まれず、シュウ酸の溶出位置にピークが観測された (図 2 C)。bpy-Re錯体を用いて得られた生成物はこの位置にピークを示さなかった。また、シュウ酸の生成

を、さらにイオンクロマトグラフィーで確認した（図3B）。

[0051] 表2に光還元実験の条件と結果をまとめた。シュウ酸を製造することができた。触媒調製の際に熱アニーリング(thermal annealing、条件：ジメチルホルムアミド中80℃で12時間アニーリング)することにより還元効率を向上させることができた（Entry 1および2）。

[0052] 以上、 π スタック型高分子錯体がCO₂の光還元触媒となることを初めて証明し、モノマー単位モデル系とは全く異なる生成物を与えることを初めて明らかにした。この系では構造は不明だが他にも複数の二酸化炭素の還元生成物が見られた。

[0053] [表2]

Table 2. Conditions and results of CO₂ photo-reduction using a π -stacked polymer-Re catalyst in DMF^a

Entry	[Polymer] (mmol/L)	[ReClCO ₃] (mmol/L)	[TEOA] (mmol/L)	Thermal annealing	[CO]/[CO ₂] ^b in gas phase	[Oxalic acid] ^c in solution (mmol/L)	[Oxalic acid] ^d in solution (mmol/L)
1	0.5	0.5	1.1	No	69%/30%	0.0150	0.0240
2	0.5	0.5	1.1	Yes	84%/14%	0.0165	0.0521

^aPolymer 0.34 mg, DMF 3.3 mL, TEOA 0.7 mL. DMF and TEOA were distilled under vacuum.

^bDetermined by GC analyses on the gas phase.

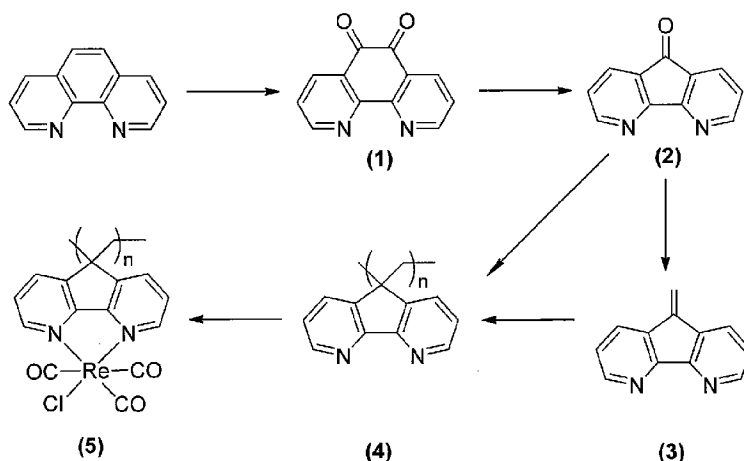
^cDetermined by ion chromatography analyses on the liquid phase with a reference sample (1.155 mmol/L) based on peak areas.

^dDetermined by high performance liquid chromatography analyses on the liquid phase with a reference sample (1.155 mmol/L) based on peak heights.

[0054] 実施例 2

[化26]

Rhenium-poly(4,5-diazafluorene) の合成



Synthesis of Rhenium-poly(4,5-diazafluorene)

[0055] (1) 1,10-Phenanthroline-5,6-dione(1)の合成

1,10-Phenanthroline monohydrate (20.0 g, 0.101 mol)とKBr (14.3 g, 0.181 mol)に混酸(濃HNO₃ 72 mL, 濃H₂SO₄ 144 mL)をゆっくり加え、3時間還流させた。反応溶液を氷(ca. 1 L)に少しずつ加えた後、水酸化カリウム水溶液(4 M 550 mL)を用いて徐々に中和した(オレンジ色に懸濁した)。懸濁溶液をろ過し、クロロホルムで洗い目的物を得た。ろ液はクロロホルム(500 mL×3回)で抽出し、硫酸ナトリウムで乾燥、ろ過後濃縮し目的物(17.8 g, 85%)を得た。

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃, TMS) : δ (ppm) : 9.14 (dd, J = 2.06 Hz, 2H); 8.52 (d, J = 3.21 Hz, 2H) ; 7.61 (dd, J = 4.10 Hz, 2H)

Lit. : J. F. Zhao et al., Tetrahedron, 67, 2011, 1977

[0056] (2) 4,5-Diazafluorene-9-one(2)の合成

1,10-Phenanthroline-5,6-dione (17.8 g, 84.8 mmol)をNaOH aq (5.0 L, 0.15 M)に溶解させ、反応溶液を穏やかに沸騰させ、水溶液が100 mLになるまで水を蒸発させた。析出した白色結晶をろ過後、再結晶(メタノール/ヘキサン)し目的物(10.1 g, 66%)を得た。

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃, TMS) : δ (ppm) : 8.81 (dd, J = 2.21 Hz, 2H); 8.01 (d, J = 3.03 Hz, 2H) ; 7.31 (dd, J = 4.20 Hz, 2H)

Lit. : George. E. I, G. F. Smith, J. Am. Chem. Soc., 72, 1950, 842

[0057] (3) 4,5-Diazafluorene(3)の合成

4,5-Diazafluorene-9-one (10.1 g, 55.5 mmol)とKOH (31.0 g, 55.6 mmol)をEthylene glycol (148 mL)に溶解させ、Hydrazine monohydrate (16.2 mL)を加え150 °Cで1.5時間攪拌後、180 °Cで5時間攪拌し水酸化カリウム水溶液(1 L, 0.1 M)を加えた。そして、クロロホルム(500 mL×3回)で抽出し、硫酸ナトリウムで乾燥、ろ過後濃縮し黒色固体を得た。シリカゲルクロマトグラフィー(酢酸エチル(トリエチルアミン 3 % v/v))により精製し、再結晶後(メタノール)、目的物(3.73g, 40%)を得た。

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃, TMS) : δ (ppm) : 8.75 (d, J = 4.87 Hz, 2H); 7

.89 (d, $J = 7.61$ Hz, 2H) ; 7.31 (dd, $J = 4.13$ Hz, 2H) ; 3.89 (s, 2H)

図4 参照

[0058] (4)Poly(4,5-Diazadibenzofulvene) (poly(DADBF))(4)の合成

(i)ジヨードメタンを用いた方法(Table3. Run1)

4,5-Diazafluorene (150 mg, 0.892 mmol)をTHF (6.0 mL)に溶解させ、凍結脱気法によって脱気し反応系内を窒素置換した。反応溶液を0 °Cに冷却したままt-BuOK (200 mg, 1.78 mmol)を加え(濃赤紫色溶液)、30分間攪拌後にC H₂I₂ (0.08 mL, 1.0 mmol)を加え20分間攪拌した(あずき色に徐々に変化)。そして溶媒を留去し得た粗生成物に再沈殿(良溶媒:メタノール 3 mL、貧溶媒:アセトン 300 mL)し、紫色のアセトン不溶部 (139 mg, 0.77 mmol)としてポリマーAを得た。Mn = 242 (GPC : DMF including LiCl 30mM)

[0059] (ii)パラホルムアルデヒドを用いた方法(Table3. Run3)

4,5-Diazafluorene (50.0 mg, 0.297 mmol)をTHF (3.0 mL)に溶解させ、凍結脱気法によって脱気し反応系内を窒素置換した。0 °Cでt-BuOK (68.9 mg, 0.614 mmol)を加え(濃赤紫色溶液)、室温に戻し30分間攪拌後に(CH₂O) (17.8 mg, 0.594 mmol)を加え50分間攪拌した。そして溶媒を留去し得た粗生成物に再沈殿(良溶媒:メタノール 4 mL、貧溶媒:アセトン 50 mL)し、アセトン不溶部 (27.1 mg, 0.150 mmol)としてポリマーBを得た。

[0060] (iii) Wittg試薬を用いた方法(Table3. Run4)

4,5-Diazafluorene-9-one(2) (300 mg, 1.65 mmol)とWittg試薬 (591 mg, 1.65 mmol)を入れ、DMF (3.0 mL)に溶解させた。溶液を0°Cに冷却し、MeONa(5 Mメタノール溶液) (0.39 mL, 2.0 mmol)を2分間かけて滴下した。0°Cで24時間攪拌後、反応溶液を脱気した水 (30 mL)に滴下し、生じた沈殿を窒素下でろ過した。ろ液は、クロロホルム (75 mL)で窒素下抽出を行い、有機層と水層を60°Cの湯浴中で濃縮し、粗生成物1と2を得た。沈殿、粗生成物1、粗生成物2について、¹H NMR [CD₃OD with TMS, r.t., 400 MHz]を測定した。その結果どの相にも、4,5-diazadibenzofulveneの信号は確認できず、ホスフィンオキシドとポリマーの信号が確認できた。沈殿、粗生成物1、粗生成物2を一

つにし、再沈殿を行った(アセトン : 300 mL, メタノール : 4 mL)。アセトン不溶部として黄白色固体(87 %)、アセトン可溶部として黄色オイルを得た。

[0061] [表3]

Table 3. Condition and results of synthesis of poly(DADBF).

Run	DAF Conc. /M	4,5-Diazafluorene-9-one Conc. /M	Base or Wittig Reagent Conc. /M	-CH ₂ - source Conc. /M	Conv. ^b / %	Acetone-insol. ^c / %	Acetone-sol. ^c / %
1	0.15	0	<i>t</i> -BuOK 0.30	CH ₂ I ₂ 0.17	> 99	87	13
2	0.22	0	<i>n</i> -BuLi 0.44	CH ₂ I ₂ 0.22	> 99	52	48
3	0.10	0	<i>t</i> -BuOK 0.20	-(CH ₂ O) _n - 0.22	> 99	50	50
4	0	0.38	Wittig Reagent 0.38	0	> 99	87	13

^aConditions: DAF 0.89 mmol, 0 °C, 20 min (Run 1); DAF 0.89 mmol, 0 °C, 10 min (Run 2); DAF 0.30 mmol, rt, 50 min (Run 3); 4,5-Diazafluorene-9-one 1.65 mmol, 0 °C, 24 h (Run 4). ^bDetermined by ¹H NMR analysis of crude product.

^cObtained by reprecipitation in mixture of acetone and MeOH (100/1, v/v).

[0062] ポリマーAの立体構造特定

合成したポリマーAは、UV吸光測定(図6)からπスタック型高分子であることがわかった。尚、Run2~4のポリマーについても、同様のUV吸光スペクトルが得られ、πスタック型高分子であることを確認した。

[0063] 2D NMR (HMQC, HMBC)測定を行った。HMQC測定(図7)から、ピリジン環部位の水素は反応していないということがわかり、¹H NMRにおける2.5~4.0 ppmのピーク群が主鎖のものであることが示唆された。

[0064] 主鎖のピークについて調べるためにHMBC測定を次に行った。HMBC測定(図8)から、主鎖のある炭素とその隣の水素との相関と、ジアザフルオレンの9位炭素と主鎖の水素との相関が確認できた。このことから、poly(DADBF)は、典型的なビニルポリマーであることがわかった。

[0065] (5)Rhenium-poly(DADBF)の合成

ポリマーA (10.8 mg, 60.0 μmol)をDMF-d₇ (0.6 mL)に溶解させ、Re(CO)₅Cl

(21.7 mg, 60.0 μ mol)を加え(DMF不溶)、 ^1H NMR測定(図9右)により、レニウムが低分子のジアザフルオレンに配位すると、ピークが低磁場へシフトすることがわかった。この結果をもとに、poly(DADBF)とレニウムの配位実験の ^1H NMR測定(図9左)において、低磁場シフトが観測されたことから錯形成反応が進行したと判断した。

[0066] 二酸化炭素還元反応

●装置

CERMAX Xe illuminator system, SHIMADZU GC-2014, DIONEX ICS-1500, Ion Pac AS12A, DIONEX A550 Autosampler

[0067] ●実験詳細

1 cm²光学石英セルにRhenium-Poly(DADBF) (0.5 mM)のDMF/TEOA (5/1)溶液を3 mL 入れゴム付きスクリュウキャップでふたをした。そして、二酸化炭素吹き込みを20分間以上行い、直後に光を照射した。6時間後、気相をガスクロマトグラフィー、液相をイオンクロマトグラフィーによって測定した。結果を表4に示す。二酸化炭素吹き込み及び光照射は室温で行った。

[0068] ●二酸化炭素還元反応まとめ

[表4]

Table 4. Condition and result of CO₂ photo-reduction using a π -stacked polymer-Re catalyst in DMF^a

[Polymer] (mmol/L)	[ReCl(CO) ₅] (mmol/L)	TEOA (mmol/L)	Light source	[CO]/[CO ₂] ^b in gas phase	[Oxalic acid] ^c in solution (micro mol/L)
1 0.5	0.5	1.3	Xe	9.6%/90.4%	0.17

^aPolymer 0.27 mg, DMF 2.5 mL, TEOA 0.5 mL, irradiation time 6 h. DMF and TEOA were distilled under vacuum.

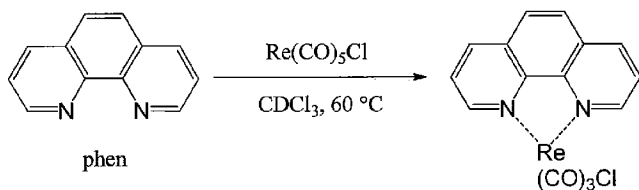
^bDetermined by GC analyses on the gas phase

^cDetermined by ion chromatography analyses on the liquid phase with a reference sample

[0069] 実施例3

[化27]

(1) Re 錯体合成



[0070] フェナントロリン無水物 (anhydrous phenanthroline) 溶液および $\text{Re(CO)}_5\text{Cl}$ in chloroform を反応管に充填した。反応は $60\text{ }^\circ\text{C}$ で反応が完了するまで行った。結果を図 10 および表 5 に示す。

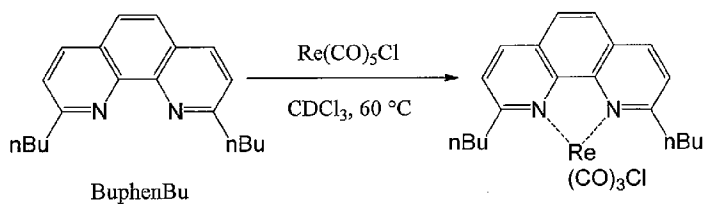
[0071] [表5]

条件および反応結果 (in CHCl_3)

Run	phen	$\text{Re(CO)}_5\text{Cl}$	CHCl_3	Yield
147-1	8 mg (0.04 mmol)	17 mg (1.1 eq.)	0.6 mL	21 mg (90 %)

[0072] [化28]

(2) Re 錯体合成



[0073] 2,9-ジブチル-1,10-フェナントロリン (2,9-dibutyl-1,10-phenanthroline) 溶液および $\text{Re(CO)}_5\text{Cl}$ in chloroform を反応管に充填した。反応は $60\text{ }^\circ\text{C}$ で反応が完了するまで行った。結果を図 11 および表 6 に示す。尚、2,9-ジブチル-1,10-フェナントロリンは、1,10-フェナントロリンと $n\text{-BuLi}$ の反応により合成した。

[0074] [表6]

条件および反応結果 (in CHCl_3)

Run	BuphenBu	$\text{Re(CO)}_5\text{Cl}$	CHCl_3	Yield
147-3	12 mg (0.04 mmol)	17 mg (1.1 eq.)	0.6 mL	20 mg (81 %)

[0075] (3)ポリマー合成

5,6-ジブromo-1,10-フェナントロリンを1,10-フェナントロリンとBr₂を原料として既報の手法[(a) M. Feng, K. S. Chan, *Organometallics*, 21, 2743 (2002). (b) B. Chesneau, A. Passelande, P. Hudhomme, *Org. Lett.*, 11, 649-652 (2009).]を改良して合成した。原料である1,10-フェナントロリンは市販品を入手可能である。この反応では目的化合物である5,6-ジブromo-1,10-フェナントロリンに加えて、5-bromo-1,10-フェナントロリンおよび1,10-フェナントロリン-5,6-ジオンを副成するが、これら副生物はカラムクロマトグラフィー等で除去した。生成物は、カラムクロマトグラフィー及び再結晶により精製し、NMRスペクトルおよび質量分析により、それぞれ目的生成物であることを同定した。

[0076] 1,10-フェナントロリンとn-BuLiの反応により2,9-ジブチル-1,10-フェナントロリンを得る。2,9-ジブチル-1,10-フェナントロリンとBr₂との反応により5,6-ジブromo-2,9-ジブチル-1,10-フェナントロリンを合成した。生成物は、カラムクロマトグラフィー及び再結晶により精製し、NMRスペクトルおよび質量分析により、それぞれ目的生成物であることを同定した。

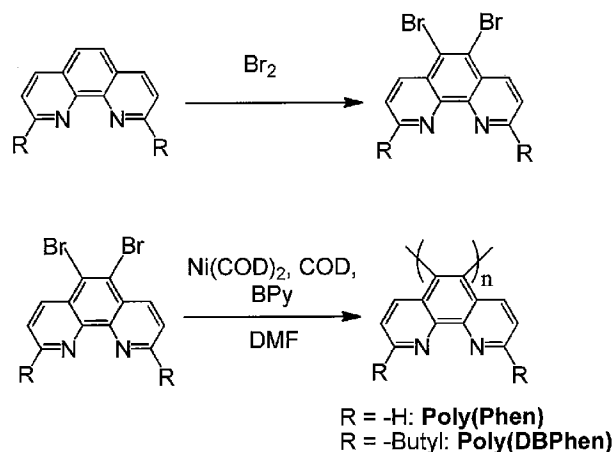
[0077] 重合反応はジメチルホルムアミド(DMF)中窒素雰囲気下でNi(シクロオクタジエン)₂ (Ni(COD)₂)を触媒としてシクロオクタジエンおよび2,2'-ビピリジル(BPy)の存在下で行った。重合条件は、以下のとおりである。

5,6-ジブromo-1,10-フェナントロリンの重合によりポリ(1,10-フェナントロリン-5,6-ジイル) (Poly(Phen)) を、5,6-ジブromo-2,9-ジブチル-1,10-フェナントロリンの重合によりポリ(5,6-ジブromo-2,9-ジブチル-1,10-フェナントロリン-5,6-ジイル) (Poly(DBPhen)) を得た (下記反応スキーム参照)。

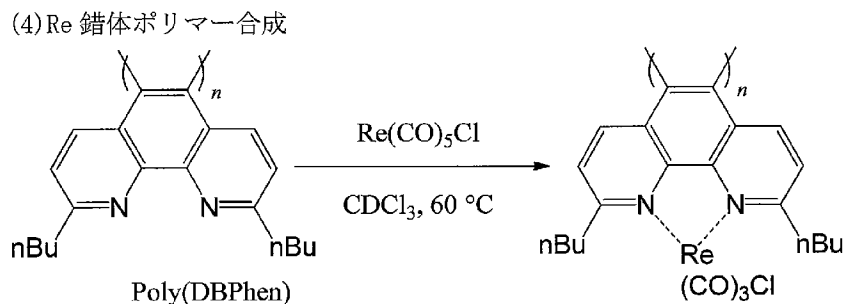
[0078] Poly(DBPhen)は次のように合成した。Ni(COD) (420 mg, 1.5mmol)、COD(0.18 mL, 1.5 mmol)および2,2'-ビピリジル (236 mg, 1.5 mmol) をDMF (3 mL) に窒素雰囲気下で溶解し、この溶液を85℃で30min攪拌した後、DMF (9 mL) に溶解した5,6-ジブromo-2,9-ジブチル-1,10-フェナントロリン (223 m

g, 0.5 mmol) をシリンジでくわえた。混合溶液を 85 °C で 24 時間攪拌した。1 mL の H₂O を加えて反応を停止し、反応混合物を遠心分離して DMF 不溶部と DMF 可溶部に分別した。DMF 可溶部からは溶媒を減圧溜去して固体を得た。DMF 不溶の固体および DMF 可溶の固体を、トルエン (20 mL)、KOH で酸性度を調製したエチレンジアミン四酢酸 (EDTA) 水溶液 (pH 9) (20 mL)、KOH で酸性度を調製したエチレンジアミン四酢酸 (EDTA) 水溶液 (pH 5) (20 mL)、KOH 水溶液 (2 mol/L) (20 mL)、水 (20 mL)、および、ベンゼン (20 mL) を用いて、この順番で洗浄し、乾燥した。DMF 不溶のポリマー 25 mg (17%) および DMF 可溶のポリマー 94 mg (65%) が得られた。DMF 可溶のポリマーをスペクトル測定および Re との錯形成に用いた。

[0079] [化29]



[0080] [化30]



[0081] Poly(DBPhen) 溶液および Re(CO)₅Cl in chloroform を反応管に充填した。反応は 60 °C で反応が完了するまで行った。結果を図 12 ~ 14 および表 7 に示す。

[0082] [表7]

条件および反応結果 (in CHCl_3)

Run	Poly (DBPhen)	$\text{Re}(\text{CO})_5\text{Cl}$	CHCl_3	Yield	
				CHCl_3 -Insol	CHCl_3 -Sol
147-2	12 mg (0.04 mmol)	17 mg (1.1 eq.)	0.6 mL	13 mg	10 mg

[0083] 図15に、phenおよびRe錯体のUVスペクトル[DMF, Cell 2 mm, r.t.]、並びに図16に、Poly(DBPhen) (135-2 DMF-Sol) およびRe錯体(147-2 CHCl_3 -Insol). のUVスペクトル[DMF, Cell 2 mm, r.t.]を示す。

図15からは、吸収の長波長化にもとづいてphenに対するReの錯体形成が確認される。図15からは、吸収の長波長化にもとづいてDBPhenのポリマーに対するReの錯体形成が確認される。

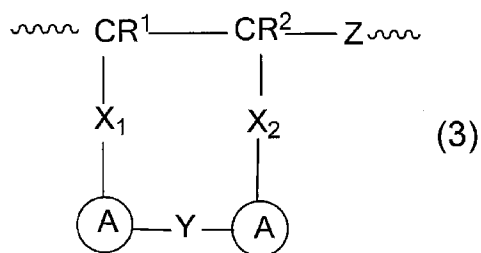
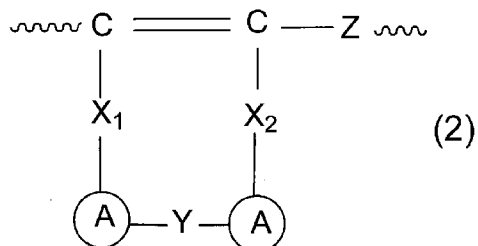
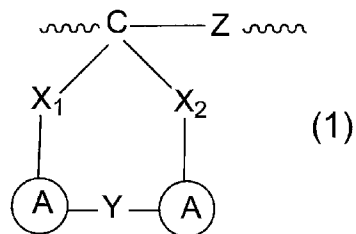
産業上の利用可能性

[0084] 本発明は、二酸化炭素還元用触媒および二酸化炭素還元生成物の製造に関する分野に有用である。

請求の範囲

[請求項1] ポリマー鎖中に下記一般式（１）～（３）のいずれかで表される構造単位を含むポリマーであって、かつ前記構造単位の少なくとも一部がスタッキングしたポリマー。

[化1]



一般式（１）～（３）中、 X_1 及び X_2 は、独立に共有結合または $(\text{CH}_2)_{m1}$ であり、 $(\text{CH}_2)_{m1}$ における $m1$ は１～３の整数であり、
 Y は、無結合、共有結合または $(\text{CH}_2)_{m2}$ であり、 $(\text{CH}_2)_{m2}$ における $m2$ は１～３の整数であり、
 Z は共有結合または２価の基であり、

[化2]

ヘテロ環



は、置換基を有することができる窒素原子（N）含有芳香族 3～8 員環であり、

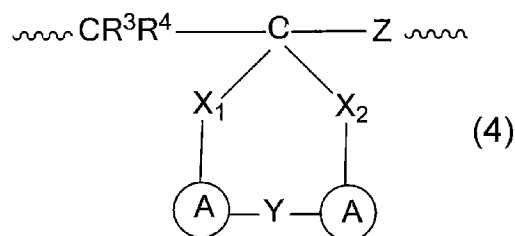
は、ポリマー鎖を示し、

一般式（2）において、Y が共有結合または $(CH_2)_{m2}$ である場合、 $C=C$ 、 X_1 、 X_2 、2 つのヘテロ環及び Y は、共同して電子共鳴構造を形成してもよく、

一般式（3）において、 R^1 及び R^2 は、独立に水素原子又は炭素数 1～6 のアルキル基である。

[請求項2] 一般式（1）の構造単位が、下記の一般式（4）で表される、請求項 1 記載のポリマー。

[化3]



式中、 X_1 及び X_2 は、独立に共有結合または $(CH_2)_{m1}$ であり、 $(CH_2)_{m1}$ における m_1 は 1～3 の整数であり、

Y は、無結合、共有結合または $(CH_2)_{m2}$ であり、 $(CH_2)_{m2}$ における m_2 は 1～3 の整数であり、

Z は共有結合または 2 価の炭化水素基であり、

[化4]

ヘテロ環



は、置換基を有することができる窒素原子（N）含有芳香族 3～8 員環であり、

R^3 及び R^4 は、独立に水素原子又は炭素数 1～6 のアルキル基であり、

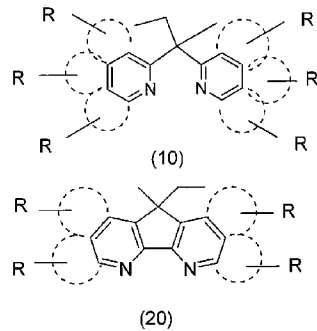
、

は、ポリマー鎖を示す。

[請求項3] ヘテロ環は、ピリジル環である請求項1又は2に記載のポリマー。

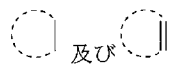
[請求項4] 一般式(1)又は(4)の構造単位が、下記式(10)又は(20)で示される請求項1又は2に記載のポリマー。

[化5]



ここで、Rは独立に水素原子又は置換基であり、

[化6]

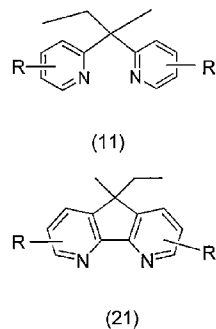


及び

は、共鳴環若しくは非共鳴環を表すか、又は破線部分は存在しなくてもよく、破線部分が存在しない場合は、Rはピリジン環に結合する。

[請求項5] 一般式(1)又は(4)の構造単位が、下記式(11)又は(21)で示される請求項1又は2に記載のポリマー。

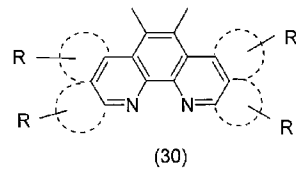
[化7]



ここで、Rは独立に水素原子又は置換基である。

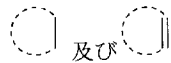
[請求項6] 一般式（２）の構造単位が、下記式（３０）で示される請求項１に記載のポリマー。

[化8]



ここで、Rは独立に水素原子又は置換基であり、

[化9]

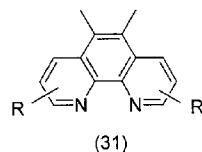


及び

は、共鳴環若しくは非共鳴環を表すか、又は破線部分は存在しなくてもよく、破線部分が存在しない場合は、Rはピリジン環に結合する。

[請求項7] 一般式（２）の構造単位が、下記式（３１）で示される請求項１に記載のポリマー。

[化10]



ここで、Rは独立に水素原子又は置換基である。

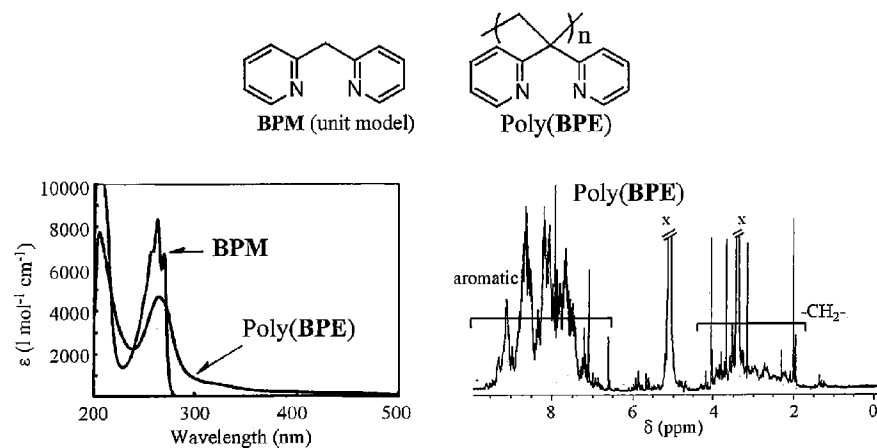
[請求項8] Zが２価の基の場合、２価の基が、炭素数１～４のアルキレン基、オキソアルキレン基、チオアルキレン基又はアザアルキレン基である請求項１～７のいずれか１項に記載のポリマー。

[請求項9] 数平均分子量が、５００～１，０００，０００である請求項１～８のいずれか１項に記載のポリマー。

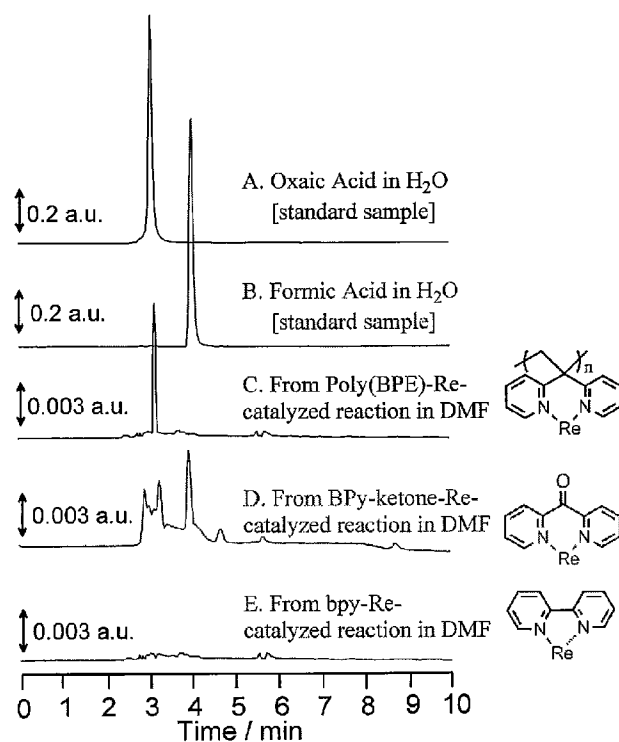
[請求項10] 請求項１～９のいずれか１項に記載のポリマーが、遷移金属に配位していることを特徴とする錯体ポリマー。

- [請求項11] 遷移金属がレニウム又はルテニウムである、請求項10に記載のポリマー。
- [請求項12] CO及びハロゲン分子からなる少なくとも1つを配位子としてさらに含有する請求項10又は11に記載の錯体ポリマー。
- [請求項13] 請求項10～12のいずれか1項に記載の錯体ポリマーを含有する二酸化炭素光還元用触媒。
- [請求項14] 請求項10～13のいずれか1項に記載の錯体ポリマーと二酸化炭素とを水素提供化合物の存在下に接触させて、二酸化炭素の還元生成物を得ることを含む、二酸化炭素の還元生成物の製造方法。
- [請求項15] 二酸化炭素の還元生成物が、炭素－炭素の共有結合を有する化合物を含むものである請求項14の二酸化炭素の還元生成物の製造方法。

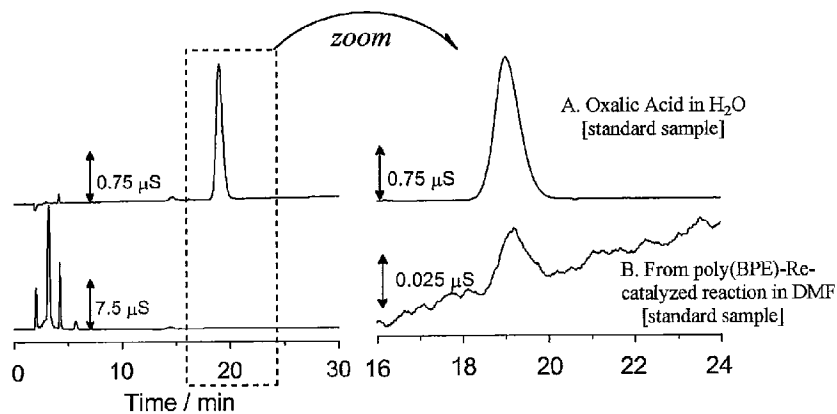
[図1]



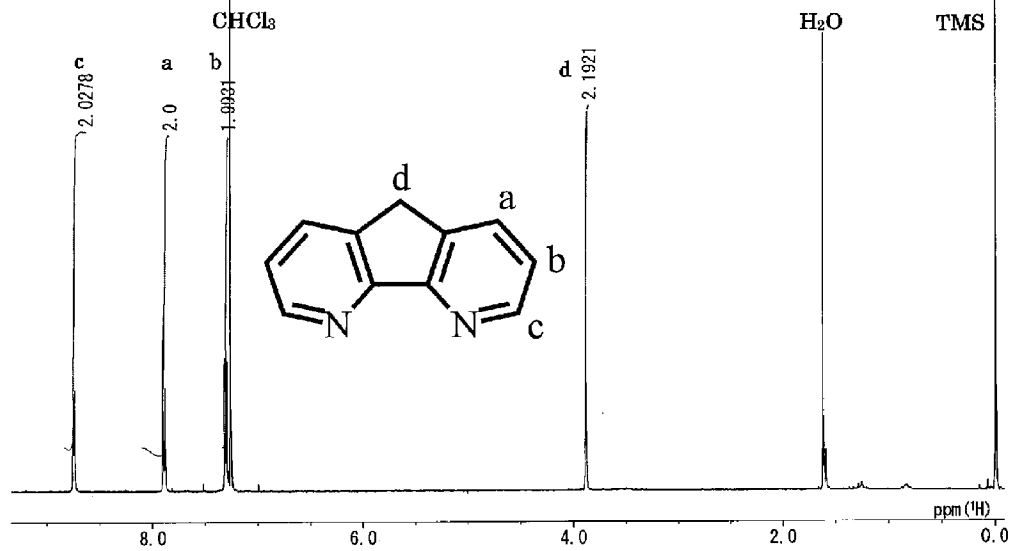
[図2]



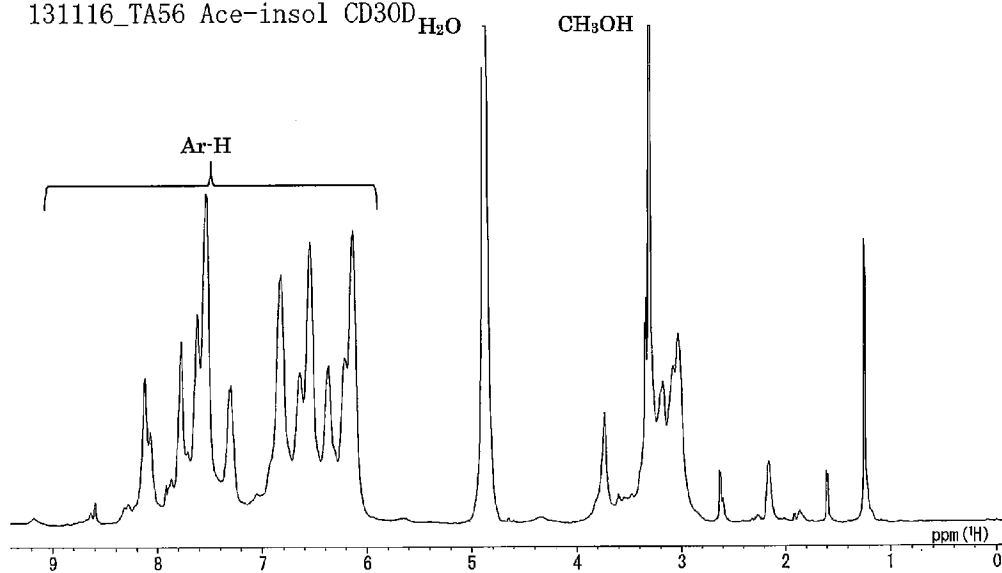
[図3]



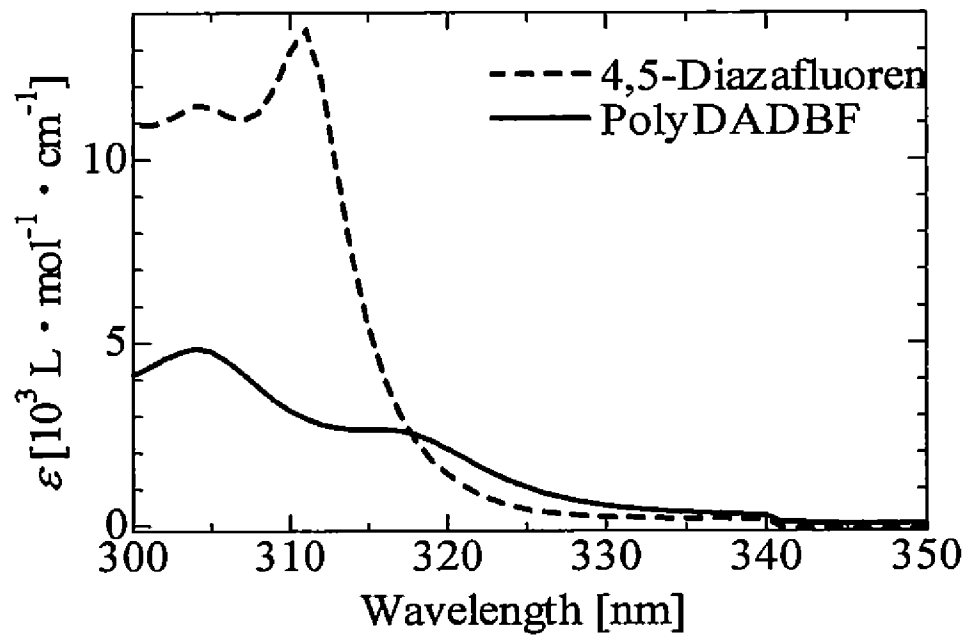
[図4]

4,5-Diazafluorene ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3 with TMS, r. t.)

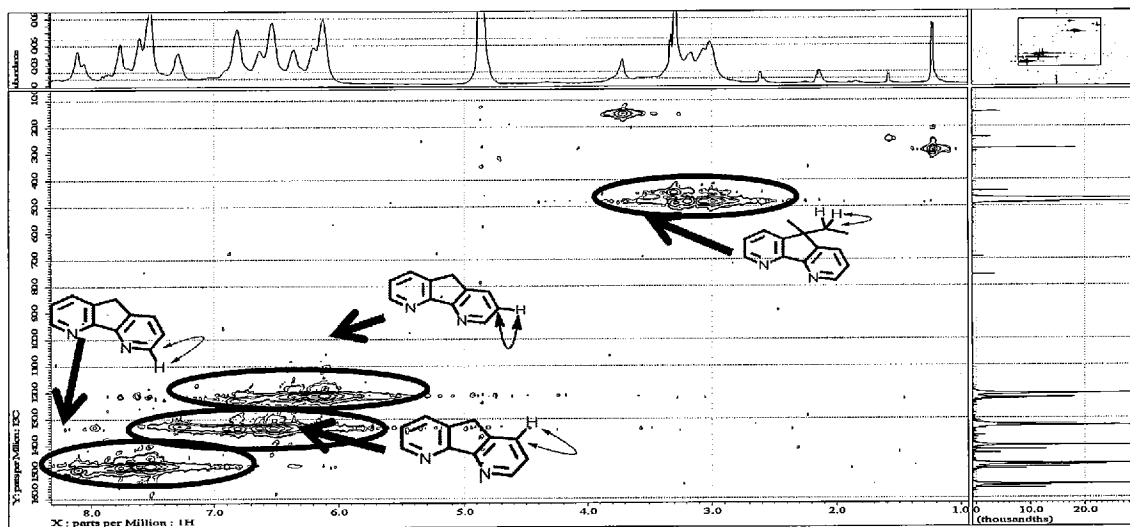
[図5]

131116_TA56 Ace-insol CD_3OD 

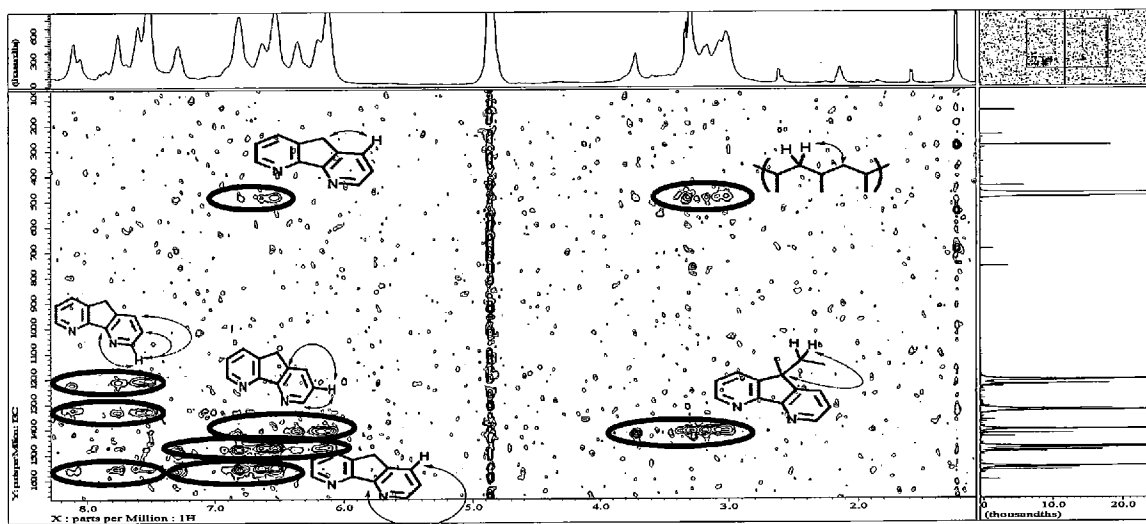
[図6]



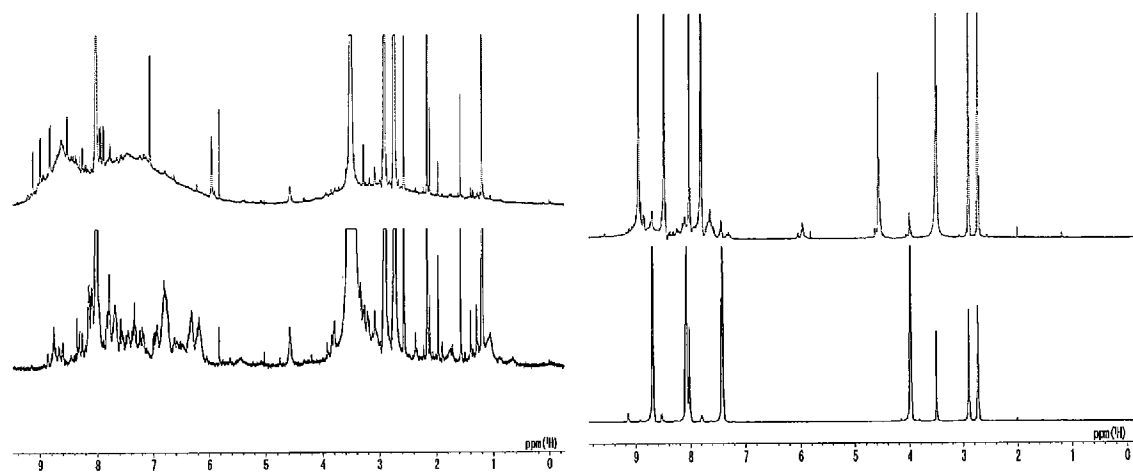
[図7]



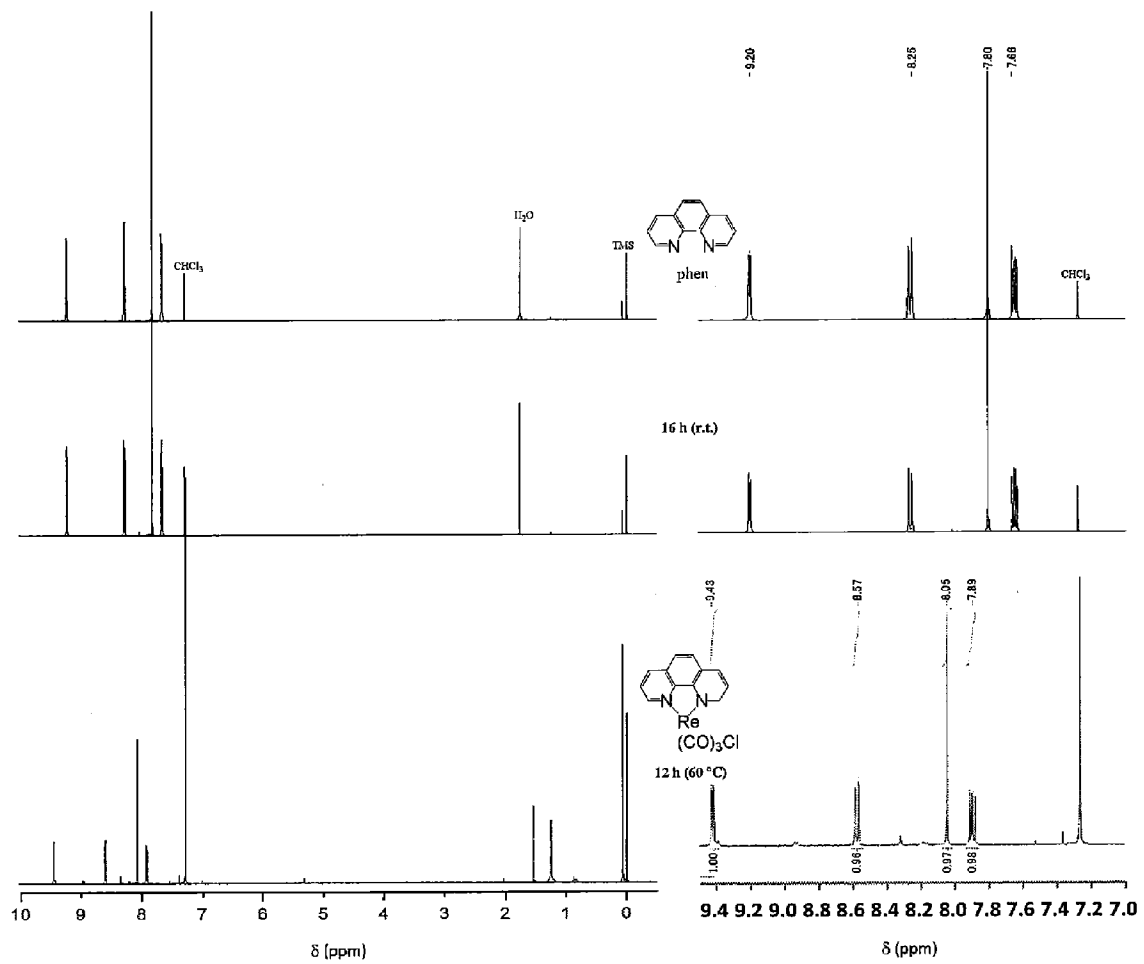
[図8]



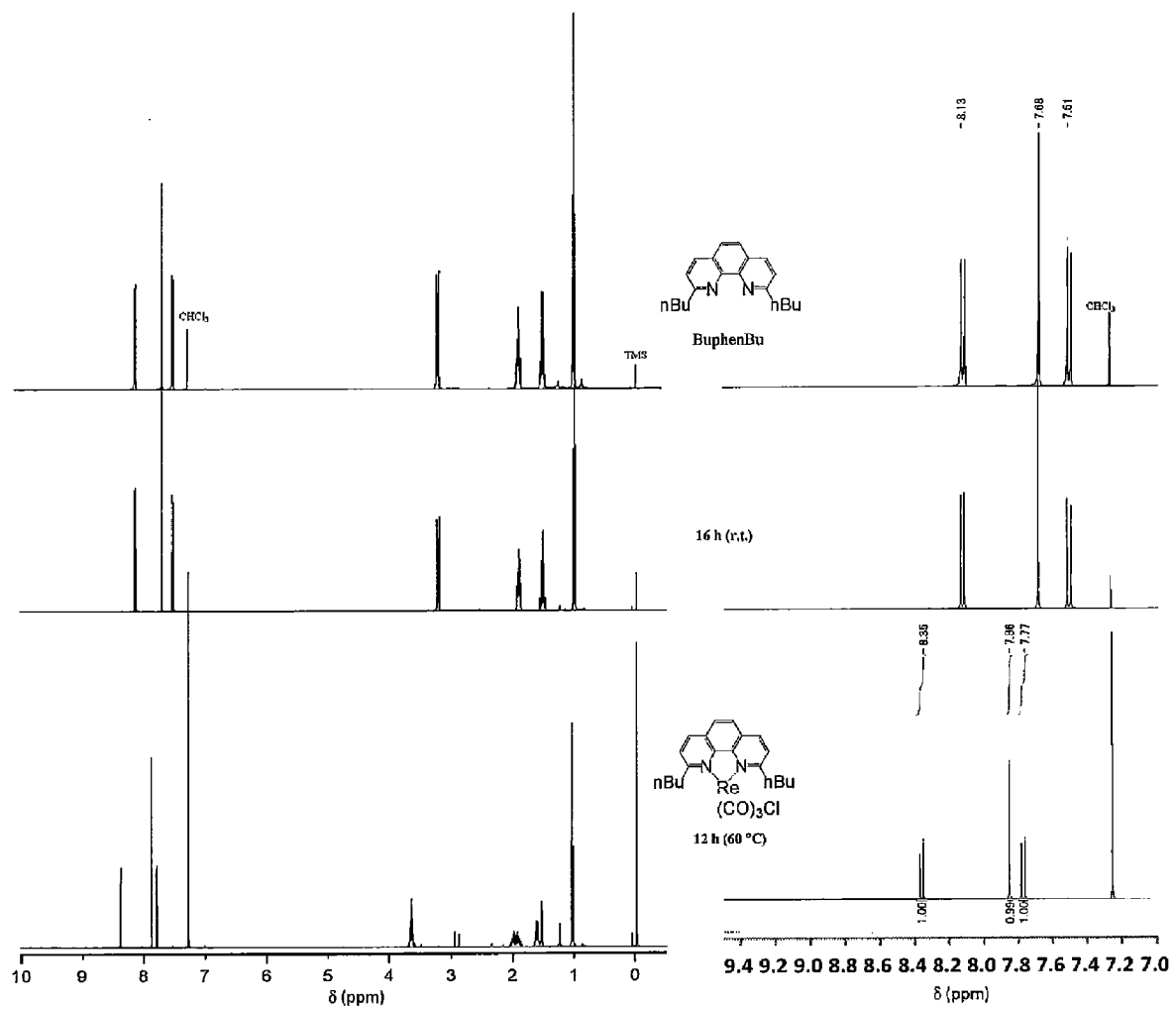
[図9]



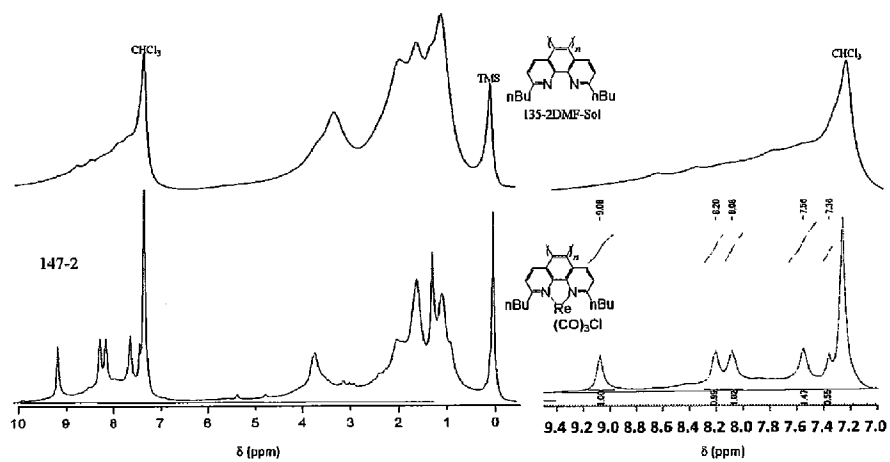
[図10]



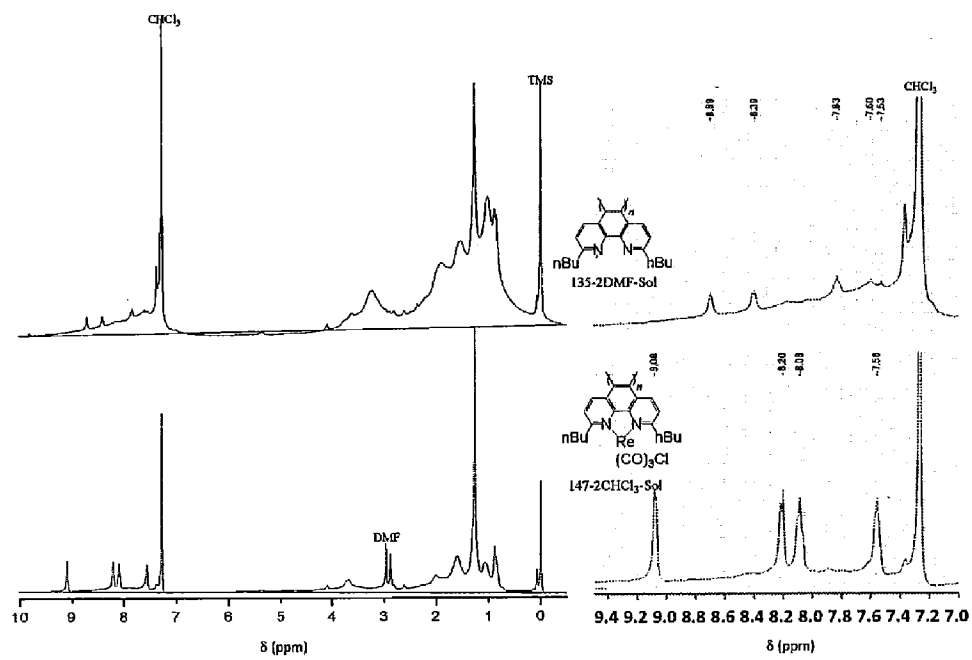
[図11]



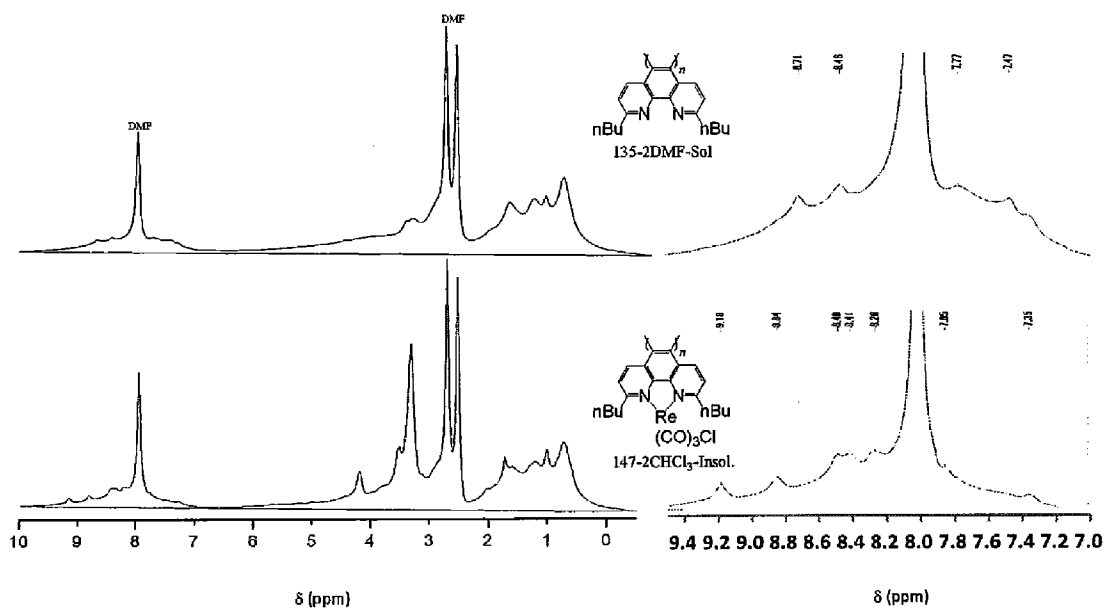
[図12]



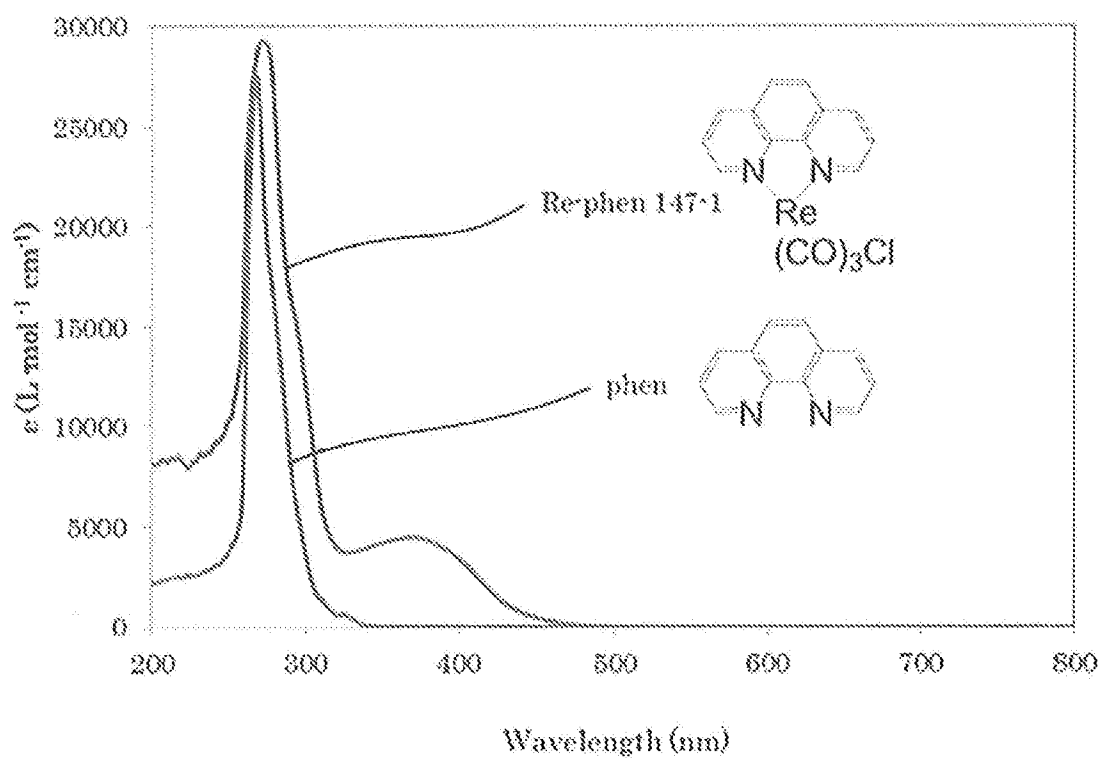
[図13]



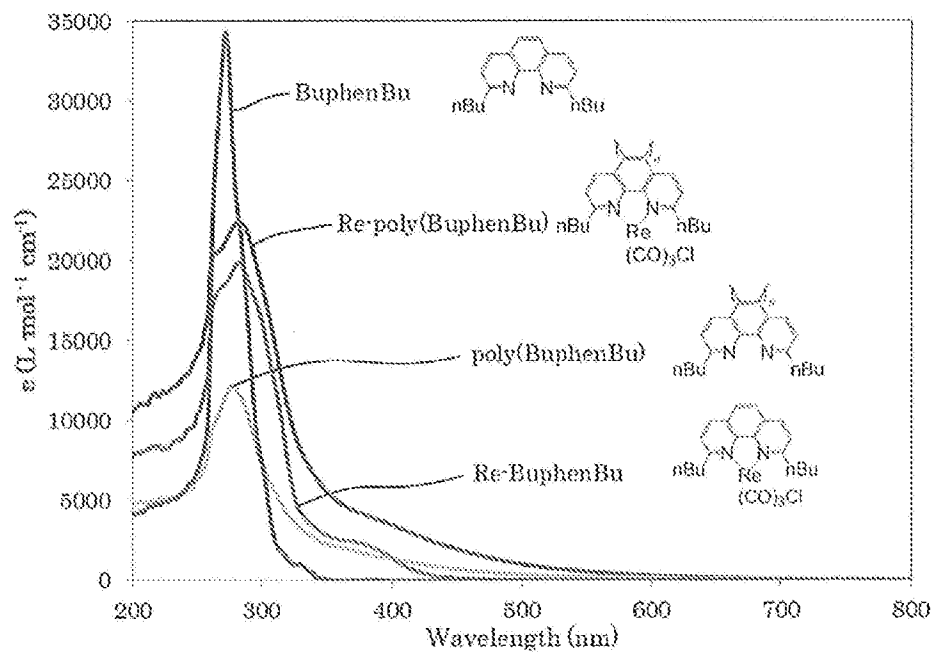
[図14]



[図15]



[図16]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2015/062762

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08G61/12(2006.01)i, B01J31/22(2006.01)i, B01J35/02(2006.01)i, C07C51/00(2006.01)i, C07C53/02(2006.01)i, C07B61/00(2006.01)n, C07F13/00(2006.01)n

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)

C08G61/12, B01J31/22, B01J35/02, C07C51/00, C07C53/02, C07B61/00, C07F13/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2015
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2015	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2015

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

JSTPlus/JMEDPlus/JST7580(JDreamIII), CAPLUS/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	JP 2005-174613 A (Fuji Photo Film Co., Ltd.), 30 June 2005 (30.06.2005), claims; paragraphs [0033] to [0045]; examples; particularly, example 6 (Family: none)	1-5, 8, 9 6, 7, 10-15
A	JP 2000-508686 A (Hoechst Research & Technology Deutschland GmbH & Co. KG.), 11 July 2000 (11.07.2000), claims; examples; particularly, example 7 & US 5763636 A & WO 1997/039045 A1 & EP 894107 A & DE 19614971 A & CN 1216556 A	1-15

☒ 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

"I" 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
15 July 2015 (15.07.15)

Date of mailing of the international search report
28 July 2015 (28.07.15)

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

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2015/062762

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 64-065105 A (Ciba-Geigy AG.), 10 March 1989 (10.03.1989), claims; examples; entire text & JP 57-64672 A & US 4424359 A & EP 45277 A2 & DE 3172522 D & CA 1175433 A	1-15
A	JP 03-081264 A (Sankyo Seiki Mfg. Co., Ltd.), 05 April 1991 (05.04.1991), claims; examples; entire text; fig. 1 to 4 & WO 1991/002723 A1	1-15
A	JP 2013-173130 A (Kanagawa University), 05 September 2013 (05.09.2013), claims; paragraphs [0028], [0040] to [0044]; examples; fig. 4 (Family: none)	1-15
A	JP 2013-180943 A (Nippon Telegraph and Telephone Corp.), 12 September 2013 (12.09.2013), claims; examples; entire text (Family: none)	1-15
A	JP 2013-006135 A (Nippon Telegraph and Telephone Corp.), 10 January 2013 (10.01.2013), claims; examples; entire text (Family: none)	1-15
A	JP 2013-017929 A (IHI Corp.), 31 January 2013 (31.01.2013), claims; examples; entire text (Family: none)	1-15
A	JP 2010-064066 A (Toyota Central Research and Development Laboratories, Inc.), 25 March 2010 (25.03.2010), claims; examples; entire text & US 2011/0143929 A1 & WO 2010/018871 A1 & EP 2310125 A & CN 102119055 A	1-15
P,X	Tsunemitsu ABE, Yasuhito KOYAMA, Tamaki NAKANO (Hokkaido University Graduate School), Tsunemitsu ABE, Yasuhito KOYAMA, Tamaki NAKANO (Hokkaido University, Catalysis Research Center), "Synthesis and properties of poly(4,5- diazadibenzofulvene) having a π -stacked structure", Polymer Preprints, Japan (CD-ROM), vol.63, no.1, 09 May 2014 (09.05.2014), page ROMBUNNO.1PA007	1-5, 8, 9

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2015/062762

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P,X	YANG Weixi, Yasuhito KOYAMA, Tamaki NAKANO (Hokkaido University Graduate School), YANG Weixi, Yasuhito KOYAMA, Tamaki NAKANO (Hokkaido University, Catalysis Research Center), "Synthesis and structure of conjugated polymers having 1,10-phenanthroline units in the main chain", Polymer Preprints, Japan (CD-ROM), vol.63, no.1, 09 May 2014 (09.05.2014), page ROMBUNNO.1PA011	1, 6-9

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2015/062762

Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. ☐ Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:

3. ☐ Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:
See extra sheet.

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. ☒ As all searchable claims could be searched without effort justifying additional fees, this Authority did not invite payment of additional fees.
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest

- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, the payment of a protest fee.
- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation.
- ☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2015/062762

Continuation of Box No.III of continuation of first sheet(2)

The invention according to claim 1 has a technical feature "a polymer comprising any of structural units represented by general formulae (1) to (3) in the polymer chain thereof".

Among these polymers, however, polymers comprising a structural unit represented by general formula (1) do not make a contribution over the prior art in the light of the disclosure in the document 1. Therefore, the above technical feature cannot be considered as a special technical feature.

Further, there is no other same or corresponding special technical feature among these inventions.

Accordingly, claims are classified into three inventions each of which has a special technical feature indicated below.

(Invention 1) claims 1-15

"A polymer comprising a structural unit represented by general formula (1) in the polymer chain thereof" set forth in claim 1 and the parts depending thereon in the inventions according to claims 2 to 15.

(Invention 2) claims 1-15

"A polymer comprising a structural unit represented by general formula (2) in the polymer chain thereof" set forth in claim 1 and the parts depending thereon in the inventions according to claims 2 to 15.

(Invention 3) claims 1-15

"A polymer comprising a structural unit represented by general formula (3) in the polymer chain thereof" set forth in claim 1 and the parts depending thereon in the inventions according to claims 2 to 15.

第Ⅱ欄 請求の範囲の一部の調査ができないときの意見（第1ページの2の続き）

法第8条第3項（P C T 17条(2)(a)）の規定により、この国際調査報告は次の理由により請求の範囲の一部について作成しなかった。

1. ☐ 請求項 _____ は、この国際調査機関が調査をすることを要しない対象に係るものである。
つまり、
2. ☐ 請求項 _____ は、有意義な国際調査をすることができる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、
3. ☐ 請求項 _____ は、従属請求の範囲であってP C T 規則6.4(a)の第2文及び第3文の規定に従って記載されていない。

第Ⅲ欄 発明の単一性が欠如しているときの意見（第1ページの3の続き）

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるところの国際調査機関は認めた。
特別ページを参照。

1. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求項について作成した。
2. ☒ 追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求項について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。
3. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求項のみについて作成した。
4. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求項について作成した。

追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

- ☐ 追加調査手数料及び、該当する場合には、異議申立手数料の納付と共に、出願人から異議申立てがあった。
- ☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあったが、異議申立手数料が納付命令書に示した期間内に支払われなかった。
- ☐ 追加調査手数料の納付はあったが、異議申立てはなかった。

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. C08G61/12(2006.01)i, B01J31/22(2006.01)i, B01J35/02(2006.01)i, C07C51/00(2006.01)i, C07C53/02(2006.01)i, C07B61/00(2006.01)n, C07F13/00(2006.01)n

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. C08G61/12, B01J31/22, B01J35/02, C07C51/00, C07C53/02, C07B61/00, C07F13/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

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

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

JSTPlus/JMEDPlus/JST7580 (JDreamIII), CPlus/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 A	JP 2005-174613 A (富士写真フイルム株式会社) 2005. 06. 30, 特許請求の範囲、[0033]-[0045]、実施例、特に実施例6 (ファミリーなし)	1-5, 8, 9 6, 7, 10-15
A	JP 2000-508686 A (ヘキスト・リサーチ・アンド・テクノロジー・ドイチュラント・ゲーエムベーハー・ウント・コンパニー・カーゲー) 2000. 07. 11, 特許請求の範囲、実施例、特に実施例7 & US 5763636 A & WO 1997/039045 A1 & EP 894107 A & DE 19614971 A & CN 1216556 A	1-15

☒ C 欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

1 5 . 0 7 . 2 0 1 5

国際調査報告の発送日

2 8 . 0 7 . 2 0 1 5

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (I S A / J P)
郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

大▲わき▼ 弘子

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

4 J

3 3 4 6

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 64-065105 A (チバーガイギー アクチエンゲゼルシャフト) 1989. 03. 10, 特許請求の範囲、実施例及び全文 & JP 57-64672 A & US 4424359 A & EP 45277 A2 & DE 3172522 D & CA 1175433 A	1-15
A	JP 03-081264 A (株式会社三協精機製作所) 1991. 04. 05, 特許請求の範囲、実施例及び全文、図 1 ~ 4 & WO 1991/002723 A1	1-15
A	JP 2013-173130 A (学校法人神奈川大学) 2013. 09. 05, 特許請求の範囲、[0028]、[0040] - [0044]、実施例、 図 4 (ファミリーなし)	1-15
A	JP 2013-180943 A (日本電信電話株式会社) 2013. 09. 12, 特許請求の範囲、実施例及び全文 (ファミリーなし)	1-15
A	JP 2013-006135 A (日本電信電話株式会社) 2013. 01. 10, 特許請求の範囲、実施例及び全文 (ファミリーなし)	1-15
A	JP 2013-017929 A (株式会社 I H I) 2013. 01. 31, 特許請求の範囲、実施例及び全文 (ファミリーなし)	1-15
A	JP 2010-064066 A (株式会社豊田中央研究所) 2010. 03. 25, 特許請求の範囲、実施例及び全文 & US 2011/0143929 A1 & WO 2010/018871 A1 & EP 2310125 A & CN 102119055 A	1-15
P, X	阿部常充, 小山靖人, 中野環 (北大 大学院), 阿部常充, 小山靖 人, 中野環 (北大 触化研セ), π スタック型構造を有するポリ(4,5 - ジアザジベンゾフルベン)の合成と性質, 高分子学会予稿集(CD- ROM), Vol. 63, No. 1, , 2014. 05. 09, Page. ROMBUNNO. 1PA007	1-5, 8, 9
P, X	YANG Weixi, 小山靖人, 中野環 (北大 大学院), YANG Weixi, 小山 靖人, 中野環 (北大 触化研セ), 1,10 - フェナントロリン構造を主 鎖中に有する共役型高分子の合成と構造, 高分子学会予稿集(CD- ROM), Vol. 63, No. 1, , 2014. 05. 09, Page. ROMBUNNO. 1PA011	1, 6-9

請求項 1 に係る発明は、「ポリマー鎖中に一般式 (1) ～ (3) で表される構造単位を含むポリマー」という技術的特徴を有している。しかしながら、該ポリマーのうち、一般式 (1) で表される構造単位を含むポリマーについては、文献 1 の開示内容に照らして、先行技術に対する貢献をもたらすものではないから、当該技術的特徴は、特別な技術的特徴であるとはいえない。また、これらの発明の間には、他に同一の又は対応する特別な技術的特徴は存在しない。そして、請求の範囲は、各々下記の特別な技術的特徴を有する 3 の発明に区分される。

(発明 1) 請求項 1 - 1 5

請求項 1 の「ポリマー鎖中に一般式 (1) で表される構造単位を含むポリマー」、及び、請求項 2 - 1 5 に係る発明のうち、該部分を引用する部分

(発明 2) 請求項 1 - 1 5

請求項 1 の「ポリマー鎖中に一般式 (2) で表される構造単位を含むポリマー」、及び、請求項 2 - 1 5 に係る発明のうち、該部分を引用する部分

(発明 3) 請求項 1 - 1 5

請求項 1 の「ポリマー鎖中に一般式 (3) で表される構造単位を含むポリマー」、及び、請求項 2 - 1 5 に係る発明のうち、該部分を引用する部分