

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2008年11月27日 (27.11.2008)

PCT

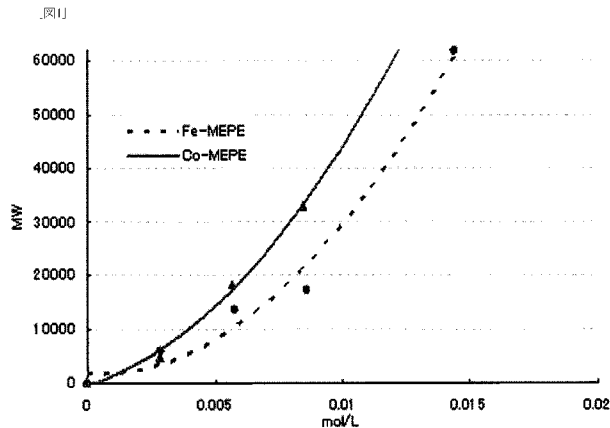
(10) 国際公開番号
WO 2008/143324 A1

- (51) 国際特許分類:
C08G 79/00 (2006.01) C07D 213/22 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2008/059475
- (22) 国際出願日: 2008年5月22日 (22.05.2008)
- (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2007-137308 2007年5月24日 (24.05.2007) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 独立行政法人物質・材料研究機構 (NATIONAL INSTITUTE FOR MATERIALS SCIENCE) [JP/JP]; 〒3050047 茨城県つくば市千現一丁目2番地1 Ibaraki (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 樋口 昌芳 (HIGUCHI, Masayoshi) [JP/JP]; 〒3050047 茨城県つくば市千現一丁目2番地1 独立行政法人物質・材料研究機構内 Ibaraki (JP). 赤坂 夢 (AKASAKA, Yumeno) [JP/JP]; 〒3050047 茨城県つくば市千現一丁目2番地1 独立行政法人物質・材料研究機構内 Ibaraki (JP). クルス デイルク (KURTH, Dirk) [DE/JP]; 〒3050047 茨城県つくば市千現一丁目2番地1 独立行政法人物質・材料研究機構内 Ibaraki (JP).
- (74) 代理人: 西澤 利夫 (NISHIZAWA, Toshio); 〒1020073 東京都千代田区九段北4丁目3番14号 九段堀ビル6F Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG,

[続葉有]

(54) Title: ORGANIC-INORGANIC HYBRID POLYMER, METHOD FOR PRODUCTION THEREOF, AND METHOD FOR CONTROL OF MOLECULAR WEIGHT

(54) 発明の名称: 有機-無機ハイブリッドポリマーとその製造方法ならびに分子量調整方法



(57) Abstract: Disclosed are: an organic-inorganic hybrid polymer which comprises a bis(terpyridine) compound and a transition metal ion and which exhibits an extremely narrow range of molecular weight variation; a method for producing an organic-inorganic hybrid polymer, which can adjust the molecular weight of the organic-inorganic hybrid polymer to a desired level and can reduce the variation in the molecular weight of the organic-inorganic hybrid polymer; and a method for controlling a molecular weight. An organic-inorganic hybrid polymer can be produced by a method comprising the steps of: deriving the (molecular weight)-(concentration) correspondence relationship between the molecular weight determined by dissolving a synthesized organic-inorganic hybrid polymer in a solvent and the concentration of the polymer dissolved in the solvent; and, after the synthesis of the organic-inorganic hybrid polymer, dissolving the organic-inorganic hybrid polymer in the solvent at a concentration corresponding to a desired molecular weight based on the (molecular weight)-(concentration) correspondence relationship to produce the organic-inorganic hybrid polymer having a desired molecular weight at a distribution value of 2.0 or less.

(57) 要約: ビス(ターピリジン)化合物と遷移金属イオンとからなる有機-無機ハイブリッドポリマーにおいて、分子量の分散が極めて小さい有機-無機ハイブリッドポリマーおよび、所望の分子量に調整でき分子量の分散も極めて小さくできる有機-無機ハイブリッドポリマーの製造方法ならびに分子量調整方法を提供する。合成後の有機-無機ハイブリッドポリマーを溶媒に溶解することにより得られるポリマー分子量と、当該溶媒に溶解させるポリマー濃度との

[続葉有]

WO 2008/143324 A1



BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SV, SY, 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, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY,

KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告書

分子量-濃度対応関係を予め導出する工程と、有機-無機ハイブリッドポリマーを合成後、予め導出した前記分子量-濃度対応関係に基づき、得ようとする分子量に対応する濃度で有機-無機ハイブリッドポリマーを溶媒に溶解させ、分散値が2.0以下である所望の分子量の有機-無機ハイブリッドポリマーを得る工程とにより有機-無機ハイブリッドポリマーを製造する。

明 細 書

有機－無機ハイブリッドポリマーとその製造方法ならびに分子量調整方法

技術分野

[0001] 本発明は、有機－無機ハイブリッドポリマーとその製造方法ならびに分子量調整方法に関するものである。

背景技術

[0002] 近年、新たな特性を有する機能性材料の研究が盛んに行われているが、有機－無機ハイブリッドポリマーは、ワイドバンドギャップ半導体デバイス(特許文献1参照)、マイクロレンズ(特許文献2参照)、塗料組成物(特許文献3参照)、光触媒含有塗膜(特許文献4参照)、ガスバリアフィルム(特許文献5参照)などの各種の分野での応用が検討されている。

[0003] 中でも、ビス(ターピリジン)化合物と遷移金属イオンとを錯形成して形成された有機－無機ハイブリッドポリマー(特許文献6、7参照)は、優れたエレクトロクロミック特性を示すことが知られており、電子ペーパーなどの表示材料としての技術展開が期待されている。

特許文献1:特開2007-53379号公報

特許文献2:特開2006-072349号公報

特許文献3:特開2005-350515号公報

特許文献4:特開2005-113063号公報

特許文献5:特開2004-148626号公報

特許文献6:特開2007-112769号公報

特許文献7:特開2007-112957号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0004] しかしながら、このビス(ターピリジン)化合物と遷移金属イオンとからなる有機－無機ハイブリッドポリマーは、各種の分野での応用が期待されている一方で、その実用

化は必ずしも十分には進んでいないのが現状である。その要因の一つとして、従来の製法では分子量の調整が困難であること、具体的には分散を小さくし且つ所望の分子量に調整することが困難であることが挙げられる。

[0005] 本発明は、以上の通りの事情に鑑みてなされたものであり、ビス(ターピリジン)化合物と遷移金属イオンとからなる有機-無機ハイブリッドポリマーにおいて、分子量の分散が極めて小さい有機-無機ハイブリッドポリマー、および、実用性の高い範囲内の所望の分子量に調整することができ、分子量の分散も極めて小さくすることができる有機-無機ハイブリッドポリマーの製造方法ならびに分子量調整方法を提供することを課題としている。

課題を解決するための手段

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

[0007] 第1:ビス(ターピリジン)化合物と遷移金属イオンとが錯形成して交互に連結している有機-無機ハイブリッドポリマーであって、分子量の分散値が2.0以下であることを特徴とする有機-無機ハイブリッドポリマー。

[0008] 第2:ビス(ターピリジン)化合物と遷移金属イオンとが錯形成して交互に連結している有機-無機ハイブリッドポリマーの製造方法であって、ビス(ターピリジン)化合物と遷移金属化合物とを溶液中で錯形成反応させて有機-無機ハイブリッドポリマーを合成した後に当該有機-無機ハイブリッドポリマーを溶媒に溶解することにより得られる有機-無機ハイブリッドポリマーの分子量と、当該溶媒に溶解させる有機-無機ハイブリッドポリマーの濃度との分子量-濃度対応関係を予め導出する工程と、ビス(ターピリジン)化合物と遷移金属化合物とを溶液中で錯形成反応させて有機-無機ハイブリッドポリマーを合成した後、予め導出した前記分子量-濃度対応関係に基づき、得ようとする分子量に対応する濃度で有機-無機ハイブリッドポリマーを溶媒に溶解させ、分散値が2.0以下である所望の分子量の有機-無機ハイブリッドポリマーを得る工程とを含むことを特徴とする有機-無機ハイブリッドポリマーの製造方法。

[0009] 第3:ビス(ターピリジン)化合物と遷移金属化合物とを錯形成反応させる溶液が酢酸溶液であることを特徴とする上記第2の有機-無機ハイブリッドポリマーの製造方法。

- [0010] 第4:溶液中で錯形成反応させて得られた有機-無機ハイブリッドポリマーを溶解させる溶媒がメタノールであることを特徴とする上記第2または第3の有機-無機ハイブリッドポリマーの製造方法。
- [0011] 第5:ビス(ターピリジン)化合物と遷移金属イオンとが錯形成して交互に連結している有機-無機ハイブリッドポリマーの分子量調整方法であって、ビス(ターピリジン)化合物と遷移金属化合物とを溶液中で錯形成反応させて有機-無機ハイブリッドポリマーを合成した後に当該有機-無機ハイブリッドポリマーを溶媒に溶解することにより得られる有機-無機ハイブリッドポリマーの分子量と、当該溶媒に溶解させる有機-無機ハイブリッドポリマーの濃度との分子量-濃度対応関係を予め導出する工程と、ビス(ターピリジン)化合物と遷移金属化合物とを溶液中で錯形成反応させて有機-無機ハイブリッドポリマーを合成した後、予め導出した前記分子量-濃度対応関係に基づき、得ようとする分子量に対応する濃度で有機-無機ハイブリッドポリマーを溶媒に溶解させることにより、有機-無機ハイブリッドポリマーの分子量を分散値が2.0以下である所望の値に調整する工程とを含むことを特徴とする有機-無機ハイブリッドポリマーの分子量調整方法。
- [0012] 第6:ビス(ターピリジン)化合物と遷移金属化合物とを錯形成反応させる溶液が酢酸溶液であることを特徴とする上記第5の有機-無機ハイブリッドポリマーの分子量調整方法。
- [0013] 第7:溶液中で錯形成反応させて得られた有機-無機ハイブリッドポリマーを溶解させる溶媒がメタノールであることを特徴とする上記第5または第6の有機-無機ハイブリッドポリマーの分子量調整方法。

発明の効果

- [0014] 本発明によれば、異常な分子量の成分がなく分子量の分散が極めて小さい有機-無機ハイブリッドポリマーが提供される。
- [0015] また本発明の有機-無機ハイブリッドポリマーの製造方法および分子量調整方法によれば、実用性の高い範囲内の所望の分子量に調整することができ、分子量の分散も極めて小さくすることができる。また、このような分散の小さい所望の分子量の有機-無機ハイブリッドポリマーを量産することも可能である。従って、有機-無機ハイ

ブリッドポリマーの利用に際し、所望の値に揃えた分散の小さい分子量による機能を発揮させることができる。

図面の簡単な説明

[0016] [図1]実施例の試験において、メタノール溶媒への溶解濃度と、有機-無機ハイブリッドポリマーの分子量との関係を示すグラフである。

[図2]酢酸溶液中での合成において1, 4-ビス(ターピリジル)ベンゼンに対する遷移金属化合物のモル比を変更した場合の結果を示す図1と同様のグラフである。

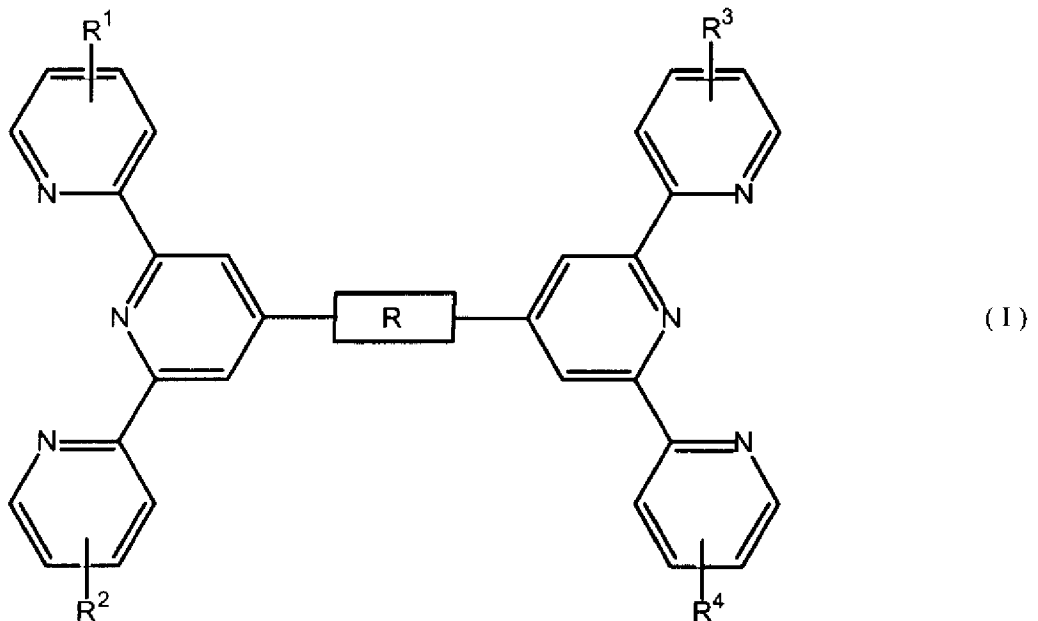
発明を実施するための最良の形態

[0017] 以下、本発明を詳細に説明する。

[0018] 本発明において、遷移金属化合物との錯形成反応に用いられるビス(ターピリジン)化合物としては、例えば、特願2005-308290、特願2005-308291、特願2006-356255、特願2006-355963、特願2006-356186、特願2006-356365に記載のビス(ターピリジン)化合物を用いることができる。

[0019] 具体的には、例えば下記式(I)のビス(ターピリジン)化合物を用いることができる。

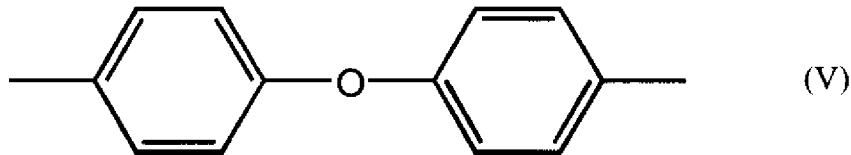
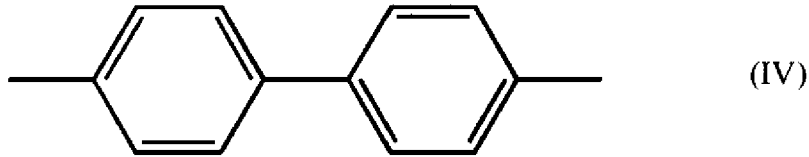
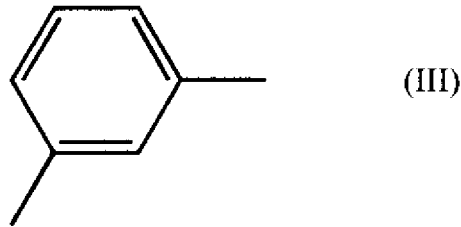
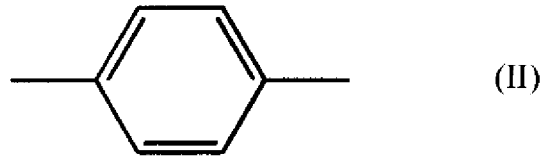
[0020] [化1]



[0021] 式(I)の符号Rは、スペーサとしての2価の炭化水素基であり、その具体例としては、脂肪族炭化水素基、脂環式炭化水素基、芳香族炭化水素基、芳香族複素環基など

が挙げられる。中でも、下記式(II)～(V)のアリーレン基が好ましい。

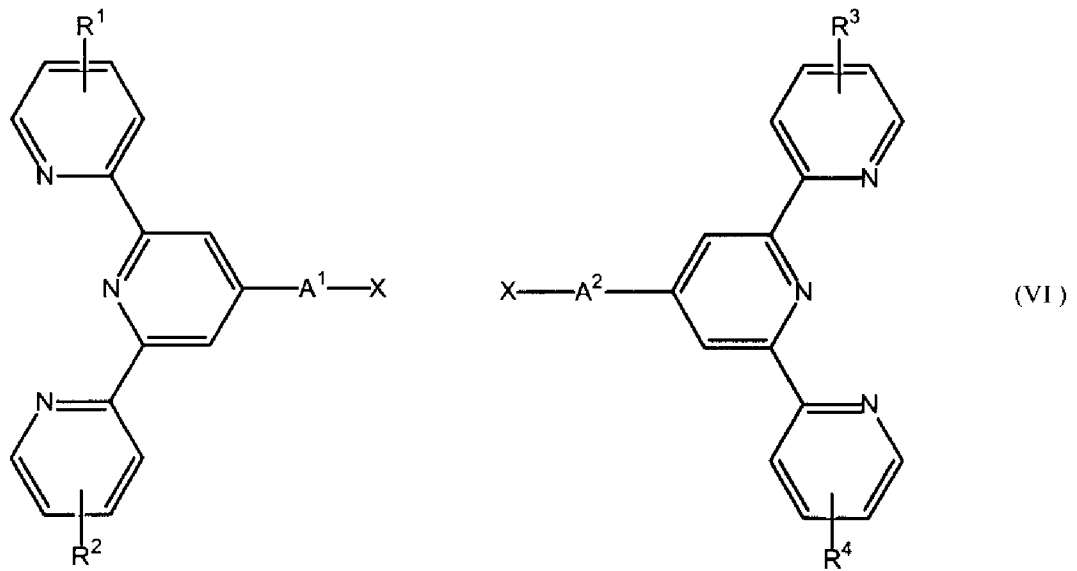
[0022] [化2]



[0023] 式(I)の R^1 、 R^2 、 R^3 、および R^4 は、それぞれ独立に水素原子または置換基を示し、この置換基の具体例としては、ハロゲン原子、炭化水素基、ヒドロキシル基、アルコキシ基、カルボニル基、カルボン酸エステル基、アミノ基、置換アミノ基、アミド基、置換アミド基、シアノ基、ニトロ基などが挙げられる。

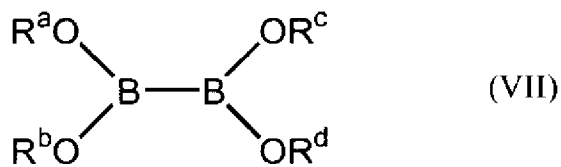
[0024] 本発明に用いられるビス(ターピリジン)化合物は、例えば、下記式(VI)で表されるターピリジン化合物を、下記式(VII)で表わされるホウ素化合物の存在下、好ましくはパラジウム錯体化合物と塩基(K_2CO_3 、 $KHCO_3$ 、 $KOAc$ 、 KF 、 Na_2CO_3 、 $NaHCO_3$ 、 KOH など)の共存下に、溶媒中において60～120℃の温度範囲に加熱しながら反応させることで合成することができる。

[0025] [化3]



[0026] (式(VI)中の A^1 、 A^2 は、それぞれ独立に上記式(I)のRを形成する基であり、Xはハロゲン原子を示す。 R^1 、 R^2 、 R^3 、および R^4 は、上記と同義である。)

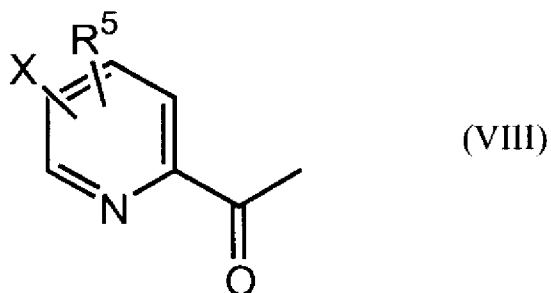
[0027] [化4]



[0028] (式(VII)中の R^a 、 R^b 、 R^c 、および R^d は炭化水素基を示し、 R^a と R^b 、 R^c と R^d は結合して環を形成していてもよい。)

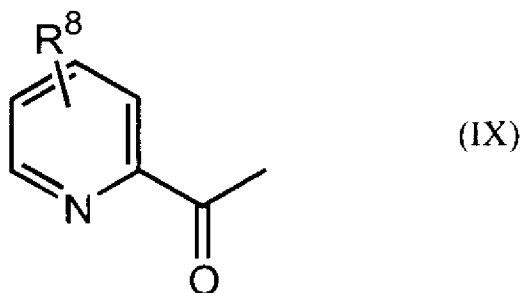
また、本発明に用いられるビス(ターピリジン)化合物は、例えば次の方法で製造することができる。下記式(VIII)で表される2-アセチルピリジン誘導体と、式(IX)で表される2-アセチルピリジン誘導体とをヨウ素およびピリジン中で還流させ、ピリミジウム塩を生成させる。

[0029] [化5]



[0030] (式(VIII)中、R⁵は水素原子、アリール基、またはアルキル基を示し、Xは臭素などのハロゲン原子を示す。Xは末端ピリジンの任意の炭素原子に位置し得るが、好ましくは、窒素原子に隣接して位置する。)

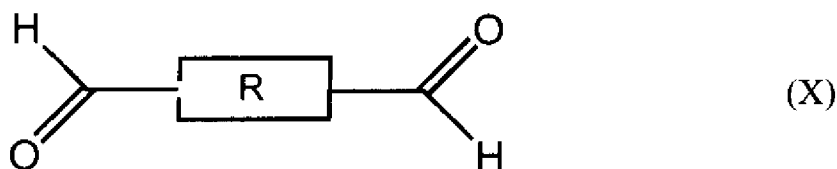
[0031] [化6]



[0032] (式(IX)中、R⁸は水素原子、アリール基、またはアルキル基を示す。)

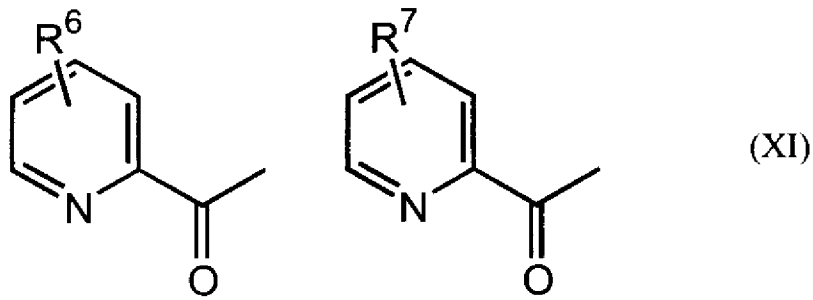
一方、下記式(X)で表されるアリールジアルデヒド誘導体と、式(XI)で表される2-アセチルピリジン誘導体とを、アルカリ溶液中、室温で24時間以上攪拌しながら反応させる。

[0033] [化7]



[0034] (式(X)中、Rは上記式(II)～(V)のアリーレン基を示す。)

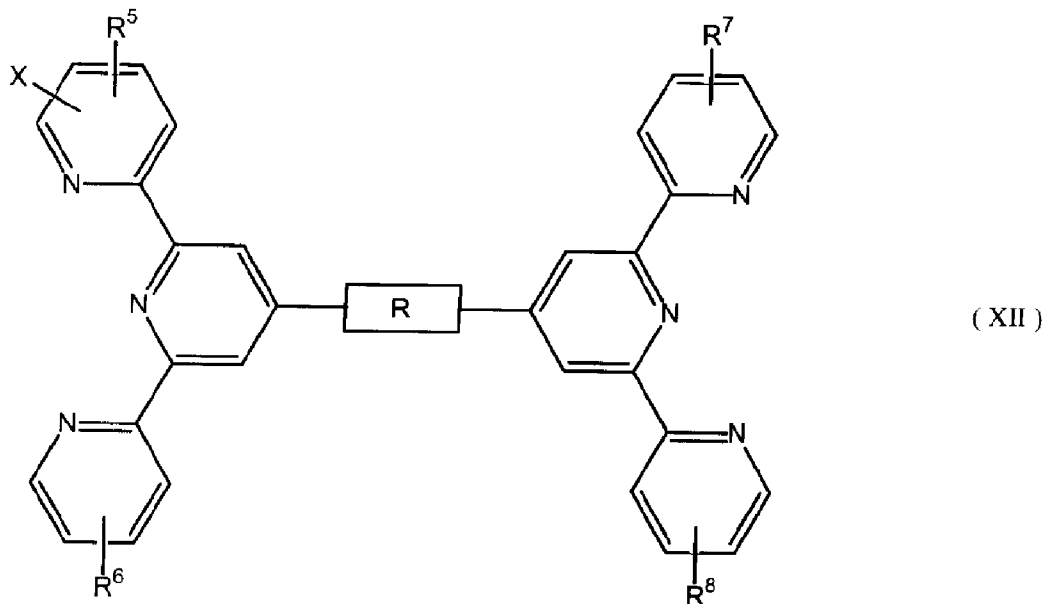
[0035] [化8]



[0036] (式(XI)中、 R^6 および R^7 は水素原子、アリール基、またはアルキル基を示す。)

得られた反応物を、上記のピリジウム塩と共に酢酸アンモニウムおよびメタノール中で還流させてこれらを反応させ、これにより下記式(XII)のビス(ターピリジン)化合物が得られる。

[0037] [化9]



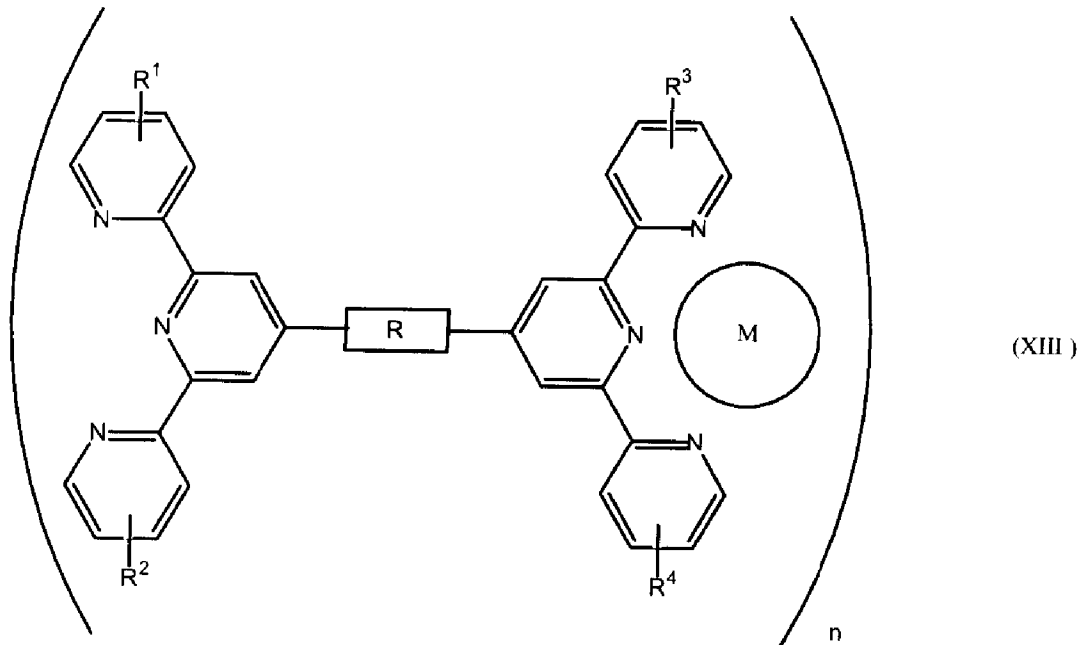
[0038] (式(XII)中、 $R^5 \sim R^8$ 、X、およびRは上記と同義である。)

以下、上記のビス(ターピリジン)化合物を用いた本発明の有機-無機ハイブリッドポリマーの製造方法および分子量調整方法について説明する。本発明では、ビス(ターピリジン)化合物と遷移金属化合物とを溶液中で錯形成反応させて有機-無機ハイブリッドポリマーを合成した後、得ようとする分子量に対応する濃度で有機-無機ハイブリッドポリマーを溶媒に溶解させることを特徴としている。

[0039] 有機-無機ハイブリッドポリマーの合成は、ビス(ターピリジン)化合物と、遷移金属

化合物とを、好ましくは酢酸中にて、所望により加熱しながら攪拌混合して錯形成反応させることにより行われる。これにより、ビス(ターピリジン)化合物と遷移金属イオンとが錯形成して交互に連結した有機-無機ハイブリッドポリマーが合成される。この有機-無機ハイブリッドポリマーは、例えば下記式(XIII)の構造を有する。

[0040] [化10]



[0041] (式(XIII)中、 $R^1 \sim R^4$ およびRは上記式(I)と同義であり、Mは遷移金属イオンを示し、nは錯形成構造の繰り返し数を示す。)

遷移金属化合物としては、2価または3価の遷移金属イオン化合物、例えば無機酸塩、有機酸塩、錯体等のイオン解離性の化合物が好ましいものとして例示され、遷移金属イオンの具体例としては、Fe、Co、Ni、Cu、Cd、Sn、Mn、Ti、Ba、Ge、Ga、Y、La、Eu、Sc、Pd、Pt、Rh、Ru、Bi、V、Mg、Zn、Sr、Mo、W、Teなどの2価または3価のイオンが挙げられる。

[0042] また、非対称型ビス(ターピリジン)化合物を用いることで、隣接する2つのターピリジン基に異種の遷移金属イオンが錯形成した有機-無機ハイブリッドポリマーを合成することもできる。

[0043] 錯形成反応は、好ましくは酢酸溶液中で行われる。反応温度は、例えば常温 \sim 120 $^{\circ}$ C、好ましくは60 \sim 120 $^{\circ}$ Cである。

- [0044] 本発明では、上記のようにして合成された有機－無機ハイブリッドポリマーを、得ようとする分子量に対応する濃度で溶媒に溶解させる。溶媒としては、水、メタノール、エタノール等の親水性溶媒、酢酸等の酸性溶媒などが好ましく用いられる。
- [0045] 例えば、合成後の有機－無機ハイブリッドポリマーの反応液から液分を除去し、乾燥してパウダー状またはフィルム状にしたものを、濃度調整用の溶媒に溶解させることができる。
- [0046] 本発明者らは、合成後の有機－無機ハイブリッドポリマーを溶媒に溶解することにより、分子量の分散を2.0以下と極めて小さくすることができ、さらに、得られる有機－無機ハイブリッドポリマーの分子量と、当該溶媒に溶解させる有機－無機ハイブリッドポリマーの濃度との間に一定の増減関係があることを見出した。この知見に基づき、合成後の有機－無機ハイブリッドポリマーを溶媒に溶解することにより得られる有機－無機ハイブリッドポリマーの分子量と、当該溶媒に溶解させる有機－無機ハイブリッドポリマーの濃度との分子量－濃度対応関係を予め導出しておくことで、有機－無機ハイブリッドポリマーを合成した後、予め導出した前記分子量－濃度対応関係に基づき、得ようとする分子量に対応する濃度で有機－無機ハイブリッドポリマーを溶媒に溶解させることで、分散値が2.0以下である所望の分子量の有機－無機ハイブリッドポリマーが得られることを見出し本発明を完成するに至った。
- [0047] 本発明の有機－無機ハイブリッドポリマーは、光、電子、磁気、触媒機能の発現が期待されている発光素子、エネルギー変換材料、薬剤輸送、センサ、高機能触媒、太陽電池等、各種の分野に応用することが可能である。

実施例

- [0048] 以下、実施例により本発明をさらに詳しく説明するが、本発明はこれらの実施例に何ら限定されるものではない。
- [0049] 以下の実施例において、分子量の分散値は光散乱測定および屈折率測定を用いて M_w/M_n として求めた。
- [0050] M_w は、光散乱測定により、以下の式より算出した。

$$KC/R_0 = 1/M_w + 2A_2C$$

(ここで、 R_0 は散乱角0でのレイリー比、 M_w は重量平均分子量、 C は溶液の濃度、 K

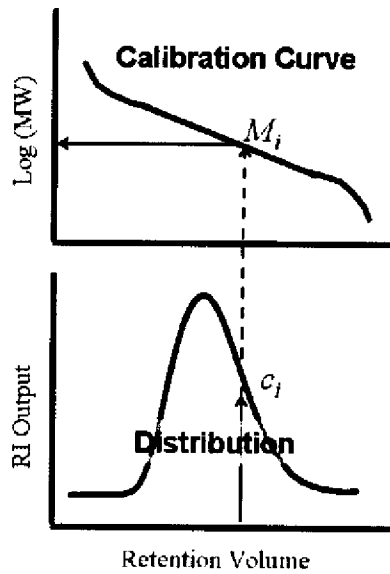
は光学定数、 A_2 は第2ビリアル係数を示す。)

Viscotek社製、270 DUAL DETECTORを用い、標準サンプルとして、同社が精製したPolyCAL™ Polyethylene Oxide Std-PEO-22K ($M_w = 22396$)を用いてキャリブレーションを行ってから試料の測定を行った。すなわち、それぞれの濃度に溶解したポリマー試料20 μ Lを注入し、長さ10mのコイルを通した後(流速0.2 mL/sec)に測定を行った。

[0051] M_n は、屈折率測定により、以下の式で算出した。

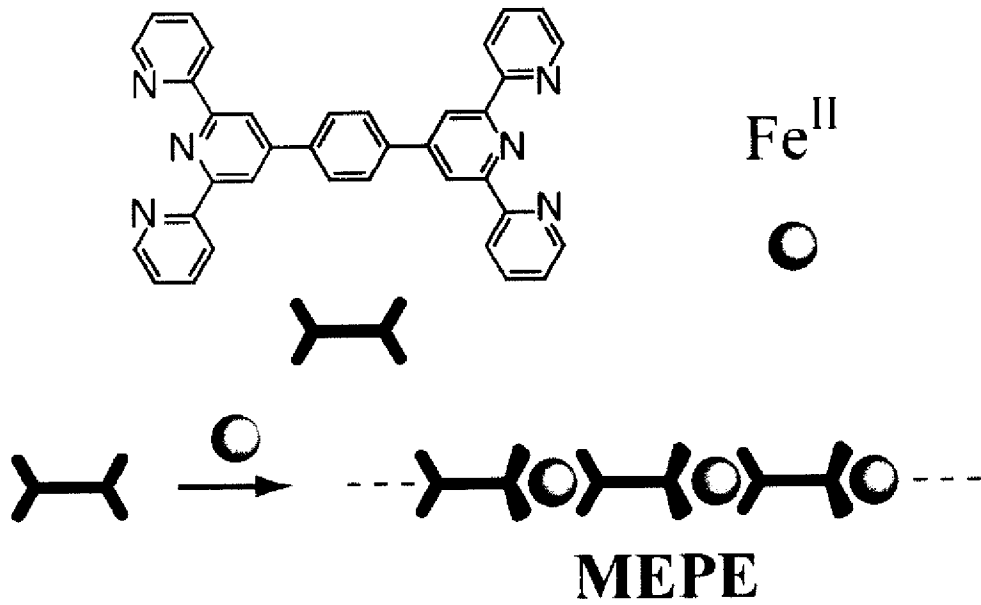
[0052] [数1]

$$\overline{Mn} = \frac{\sum c_i}{\sum c_i / M_i}$$



[0053] 1, 4-ビス(ターピリジル)ベンゼンと酢酸鉄または酢酸コバルトとを表1に示す割合で混合し、酢酸溶液中、100°Cで24時間加熱攪拌することで錯形成を行い、1, 4-ビス(ターピリジル)ベンゼンと鉄イオンまたはコバルトイオンとが交互に結合した下記に示す構造を持つ有機-無機ハイブリッドポリマー(MEPE)を合成した。

[0054] [化11]



[0055] なお、上記では鉄イオンを無機材とした場合を例示しているが、コバルトイオンを無機材とした場合も有機－無機繰り返し構造は同様である。

[0056] [表1]

物質No.	無機材		MEPE
	材質	1)	最大理論重合度
1	酢酸鉄	1.00	
2	酢酸コバルト	1.00	
3	酢酸鉄	0.95	100
4	酢酸コバルト	0.95	100
5	酢酸鉄	0.90	50
6	酢酸コバルト	0.90	50

1) ビス(ターピリジル)ベンゼン1に対する無機材の混合比(モル比)

[0057] 表1に示す物質No. 1～6のMEPEそれぞれについて、表2に示すようにメタノール溶媒に溶解させ、1時間室温で攪拌することにより、表2に示す通りの分子量とその分散値をもったMEPEを得た。

[0058] [表2]

実験No.	MEPENo.	溶媒	溶解 ¹⁾	攪拌	分子量 ($\times 10^3$)	分散値
1	1	メタノール	2.5	1H	61.8	1.3
2	"	"	1.5	"	17.2	1.2
3	"	"	1.0	"	13.4	1.8
4	"	"	0.5	"	5.9	1.9
5	2	"	2.5	"	37.3	1.3
6	"	"	1.5	"	32.9	1.2
7	"	"	1.0	"	18.4	1.2
8	"	"	0.5	"	4.9	1.5
9	3	"	2.5	"	2.4	1.1
10	"	"	1.5	"	2.3	1.3
11	"	"	1.0	"	1.5	1.1
12	"	"	0.5	"	1.4	1.1
13	4	"	2.5	"	1.3	1.1
14	"	"	1.5	"	1.1	1.3
15	"	"	1.0	"	1.0	1.3
16	"	"	0.5	"	0.8	1.1
17	5	"	2.5	"	4.2	1.1
18	"	"	1.5	"	2.3	1.0
19	"	"	1.0	"	1.0	1.3
20	"	"	0.5	"	0.1	2.3
21	6	"	2.5	"	8.4	1.2
22	"	"	1.5	"	6.4	1.2
23	"	"	1.0	"	3.0	1.1
24	"	"	0.5	"	1.0	1.1

1)溶媒 1.0ml に対するハイブリッドポリマーの混合量(mg)

[0059] 有機材と無機材とを等量混合して合成した物質No. 1、2では、溶媒中のポリマー濃度が高くなるにつれ分子量の著しい増加が観測された。分子量の分散値は1.3

程度に収束した。物質No. 1、2のそれぞれについて、ハイブリッドポリマーの分子量と溶媒濃度との関係を図1および表3に示す。

[0060] [表3]

MEPE No.	mg/ml	mol/L	分子量 ($\times 10^3$)	分散値
1	2.5	0.01437	61.8	1.3
"	1.5	0.00862	17.2	1.2
"	1	0.0575	13.4	1.8
"	0.5	0.0287	5.9	1.9
2	2.5	0.01412	37.3	1.3
"	1.5	0.00847	32.9	1.2
"	1	0.00565	18.4	1.2
"	0.5	0.00282	4.9	1.5

[0061] 以上の結果より、溶媒中のポリマー濃度を変更するだけで、所望の分子量を有する有機-無機ハイブリッドポリマーが得られることが明らかとなった。

[0062] 一方、有機材と無機材の混合比(モル比)を0.95、0.90として合成した物質No. 3、4、5、6においても、溶媒の濃度と分子量との関係に一定の増減傾向が見られた。さらに、合成時の1,4-ビス(ターピリジル)ベンゼンと金属イオンとのモル比を等量より変更することで、メタノール溶媒への溶解濃度が高い場合であっても分子量の著しい増加を防ぐことができ、所望の範囲の分子量をもつポリマーが得られることが明らかとなった。また分散値も1.3程度となった。物質No. 6について、ハイブリッドポリマーの分子量と溶媒濃度との関係を図2および表4に示す。

[0063] [表4]

mg/ml	mol/L	分子量 ($\times 10^3$)	分散値
10.0	0.05649	10.3	1.1
5.0	0.02825	10.8	1.2
2.5	0.01412	8.4	1.2
1.5	0.00847	6.4	1.2
1.0	0.00565	3.0	1.1
0.5	0.00282	1.0	1.1

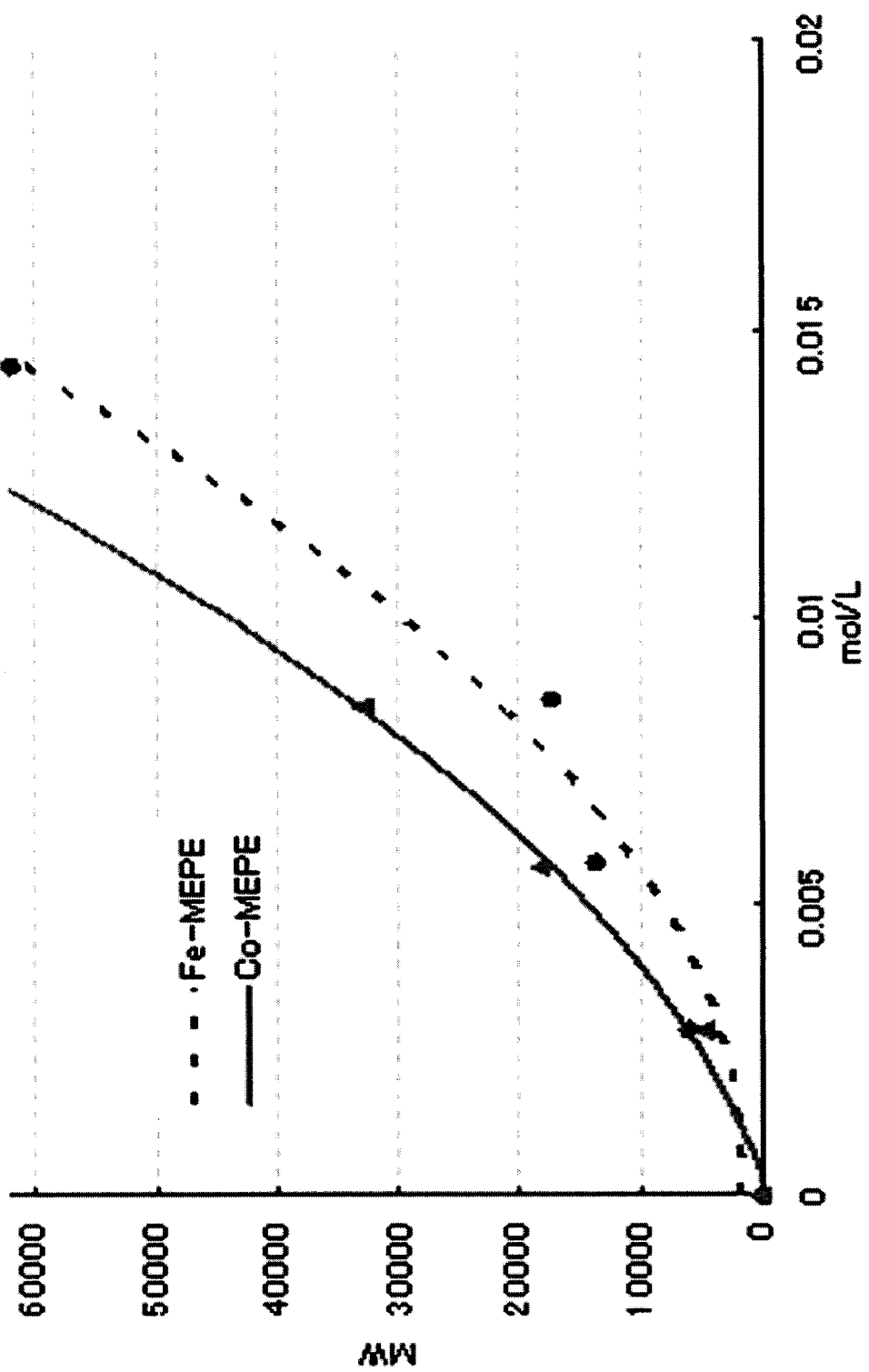
請求の範囲

- [1] ビス(ターピリジン)化合物と遷移金属イオンとが錯形成して交互に連結している有機-無機ハイブリッドポリマーであって、分子量の分散値が2.0以下であることを特徴とする有機-無機ハイブリッドポリマー。
- [2] ビス(ターピリジン)化合物と遷移金属イオンとが錯形成して交互に連結している有機-無機ハイブリッドポリマーの製造方法であって、ビス(ターピリジン)化合物と遷移金属化合物とを溶液中で錯形成反応させて有機-無機ハイブリッドポリマーを合成した後に当該有機-無機ハイブリッドポリマーを溶媒に溶解することにより得られる有機-無機ハイブリッドポリマーの分子量と、当該溶媒に溶解させる有機-無機ハイブリッドポリマーの濃度との分子量-濃度対応関係を予め導出する工程と、ビス(ターピリジン)化合物と遷移金属化合物とを溶液中で錯形成反応させて有機-無機ハイブリッドポリマーを合成した後、予め導出した前記分子量-濃度対応関係に基づき、得ようとする分子量に対応する濃度で有機-無機ハイブリッドポリマーを溶媒に溶解させ、分散値が2.0以下である所望の分子量の有機-無機ハイブリッドポリマーを得る工程とを含むことを特徴とする有機-無機ハイブリッドポリマーの製造方法。
- [3] ビス(ターピリジン)化合物と遷移金属化合物とを錯形成反応させる溶液が酢酸溶液であることを特徴とする請求項2に記載の有機-無機ハイブリッドポリマーの製造方法。
- [4] 溶液中で錯形成反応させて得られた有機-無機ハイブリッドポリマーを溶解させる溶媒がメタノールであることを特徴とする請求項2または3に記載の有機-無機ハイブリッドポリマーの製造方法。
- [5] ビス(ターピリジン)化合物と遷移金属イオンとが錯形成して交互に連結している有機-無機ハイブリッドポリマーの分子量調整方法であって、ビス(ターピリジン)化合物と遷移金属化合物とを溶液中で錯形成反応させて有機-無機ハイブリッドポリマーを合成した後に当該有機-無機ハイブリッドポリマーを溶媒に溶解することにより得られる有機-無機ハイブリッドポリマーの分子量と、当該溶媒に溶解させる有機-無機ハイブリッドポリマーの濃度との分子量-濃度対応関係を予め導出する工程と、ビス(ターピリジン)化合物と遷移金属化合物とを溶液中で錯形成反応させて有機-

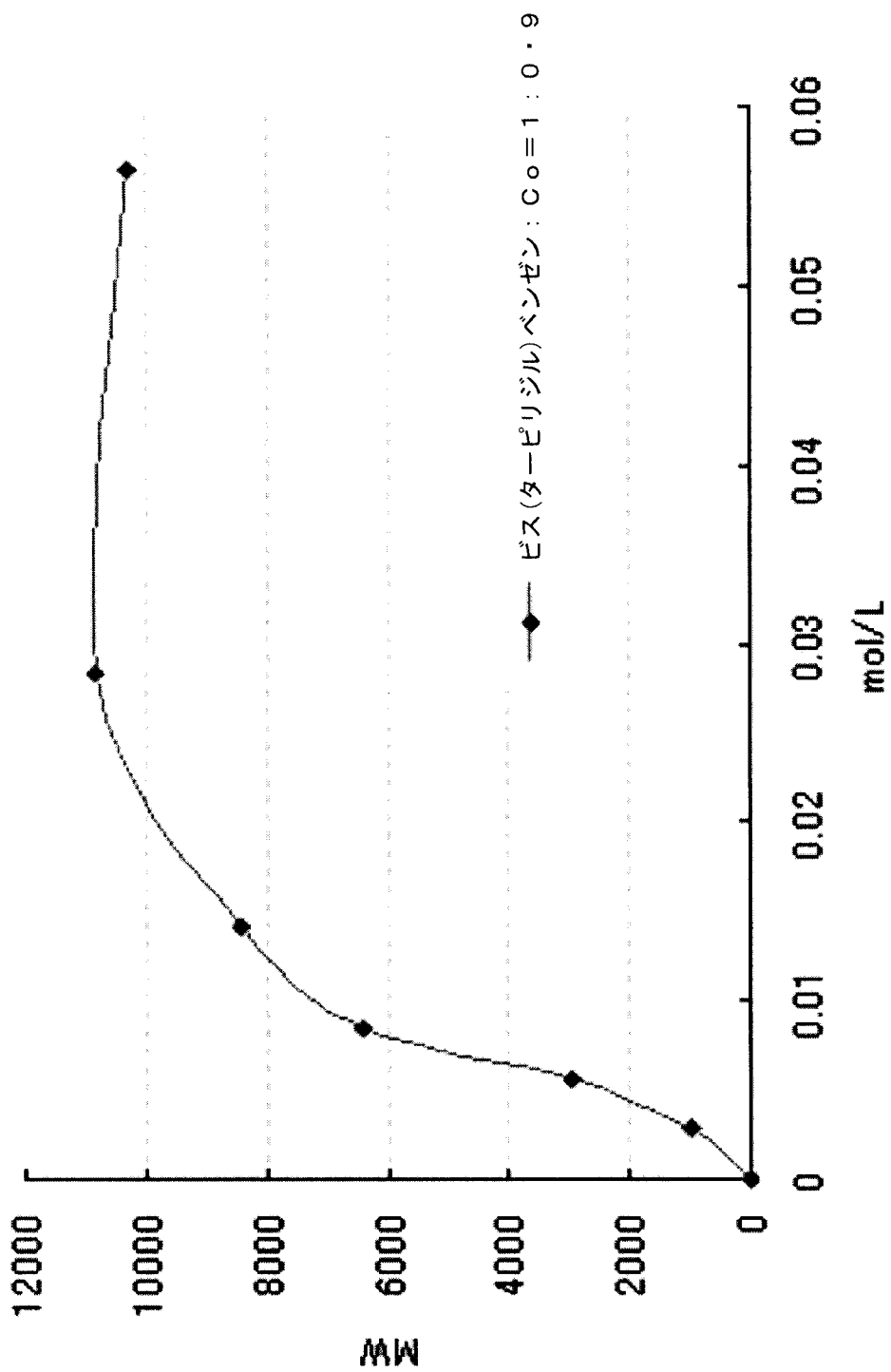
無機ハイブリッドポリマーを合成した後、予め導出した前記分子量－濃度対応関係に基づき、得ようとする分子量に対応する濃度で有機－無機ハイブリッドポリマーを溶媒に溶解させることにより、有機－無機ハイブリッドポリマーの分子量を分散値が2.0以下である所望の値に調整する工程とを含むことを特徴とする有機－無機ハイブリッドポリマーの分子量調整方法。

- [6] ビス(ターピリジン)化合物と遷移金属化合物とを錯形成反応させる溶液が酢酸溶液であることを特徴とする請求項5に記載の有機－無機ハイブリッドポリマーの分子量調整方法。
- [7] 溶液中で錯形成反応させて得られた有機－無機ハイブリッドポリマーを溶解させる溶媒がメタノールであることを特徴とする請求項5または6に記載の有機－無機ハイブリッドポリマーの分子量調整方法。

[図1]



[図2]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2008/059475

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
C08G79/00(2006.01)i, C07D213/22(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)
C08G79/00-79/14, C08G85/00, C07D213/22

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2008
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2008	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2008

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	WO 2007/049371 A1 (Independent Administrative Institution National Institute for Materials Science), 03 May, 2007 (03.05.07), Claims; examples; Figs. 1 to 4 & JP 2007-112769 A & JP 2007-112957 A	1 2-7
A	JP 2006-16577 A (Japan Science and Technology Agency), 19 January, 2006 (19.01.06), Claims; examples (Family: none)	1-7

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

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

Date of the actual completion of the international search 04 July, 2008 (04.07.08)	Date of mailing of the international search report 22 July, 2008 (22.07.08)
---	--

Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))
 Int.Cl. C08G79/00(2006.01)i, C07D213/22(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 (IPC))
 Int.Cl. C08G79/00-79/14, C08G85/00, C07D213/22

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2008年
日本国実用新案登録公報	1996-2008年
日本国登録実用新案公報	1994-2008年

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

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X A	WO 2007/049371 A1 (独立行政法人物質・材料研究機構) 2007.05.03 特許請求の範囲, 実施例, 第1-4図 &JP 2007-112769 A &JP 2007-112957 A	1 2-7
A	JP 2006-16577 A (独立行政法人科学技術振興機構) 2006.01.19 特許請求の範囲, 実施例 (ファミリーなし)	1-7

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	の日の後に公表された文献
「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技术水準を示すもの	「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
「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	「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
「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)	「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
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献	「&」同一パテントファミリー文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願	

国際調査を完了した日 04.07.2008	国際調査報告の発送日 22.07.2008
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/JP) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官 (権限のある職員) 大熊 幸治 電話番号 03-3581-1101 内線 3457