(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2012-188519
(P2012-188519A)
(43)公開日　平成24年10月4日(2012.10.4)

(51)Int.Cl.		F I		テーマコード（参考）
C09K 11/06	(2006.01)	C09K 11/06	680	4C055
C07D 213/22	(2006.01)	C07D 213/22		

審査請求 未請求　請求項の数 12　ＯＬ　（全 23 頁）

(21)出願番号　特願2011-52361(P2011-52361)
(22)出願日　平成23年3月10日(2011.3.10)

（特許庁注：以下のものは登録商標）
１．テフロン

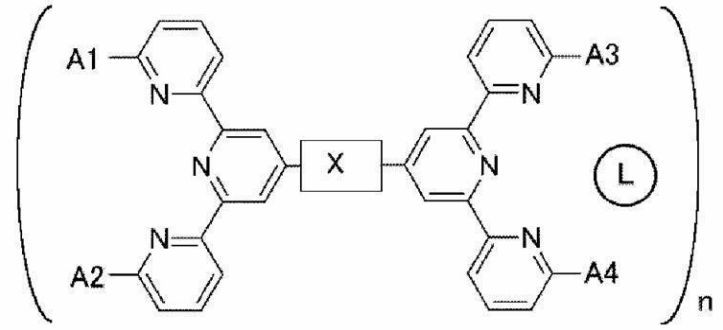
（出願人による申告）平成２２年度、独立行政法人科学技術振興機構、戦略的創造研究推進事業委託事業、産業技術力強化法第１９条の適用を受ける特許出願

(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
(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
(72)発明者　佐藤　敬
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

Ｆターム(参考)　4C055 AA01 BA02 BA03 BA25 BA57 BB19 CA01 DA01 DA16 DB15 EA03

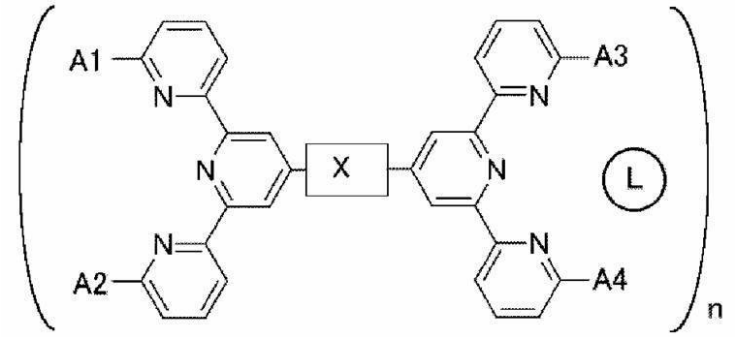
(54)【発明の名称】有機／蛍光性金属ハイブリッドポリマー及びその配位子

(57)【要約】
【課題】簡単な処理で蛍光性を失わせまた復活させることのできる、有機／金属ハイブリッドポリマーを提供する。
【解決手段】下式で表される有機／金属ハイブリッドポリマーが与えられる。

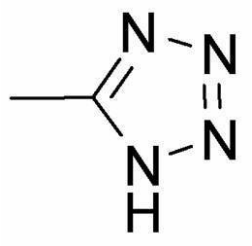


ここで、Ｌはユーロピウムなどの希土類金属イオン、Ｘはスペーサ、Ａ１とＡ２の少なくとも一方、及びＡ３とＡ４の少なくとも一方はカルボキシル基である。
このポリマーはＨＣｌガスなどの雰囲気に曝露することによって蛍光性をほとんど失うが、トリエチルアミン雰囲気などに曝露することで蛍光性が復活する。更に、このサイクルを多数回繰り返すことができる。
【選択図】なし

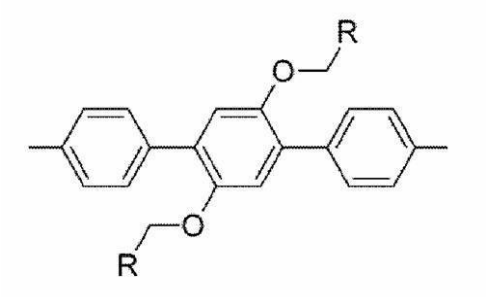
【特許請求の範囲】
【請求項１】
ビスターピリジン誘導体の配位子と、希土類金属イオンと、カウンターカチオンとを含む、以下の一般式で表される構造を有する有機／蛍光性金属ハイブリッドポリマー。
【化１】



ただし、Ｌは希土類金属イオン、Ｘは２つのターピリジル置換基の間にあり少なくとも１つの芳香環を有するスペーサ、置換基Ａ１とＡ２の少なくとも一方、及び置換基Ａ３とＡ４の少なくとも一方はカルボキシル基である。
【請求項２】
前記置換基Ａ１からＡ４はカルボキシル基または以下の構造式で表される置換基である、請求項１に記載の有機／蛍光性金属ハイブリッドポリマー。
【化２】

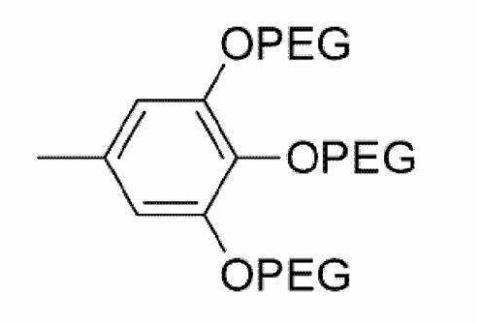


【請求項３】
前記スペーサは以下の構造を有する、請求項１または２に記載の有機／蛍光性金属ハイブリッドポリマー。
【化３】



ただし、Ｒは側鎖にＰＥＧ基を有する、以下の構造式で表される置換基である。

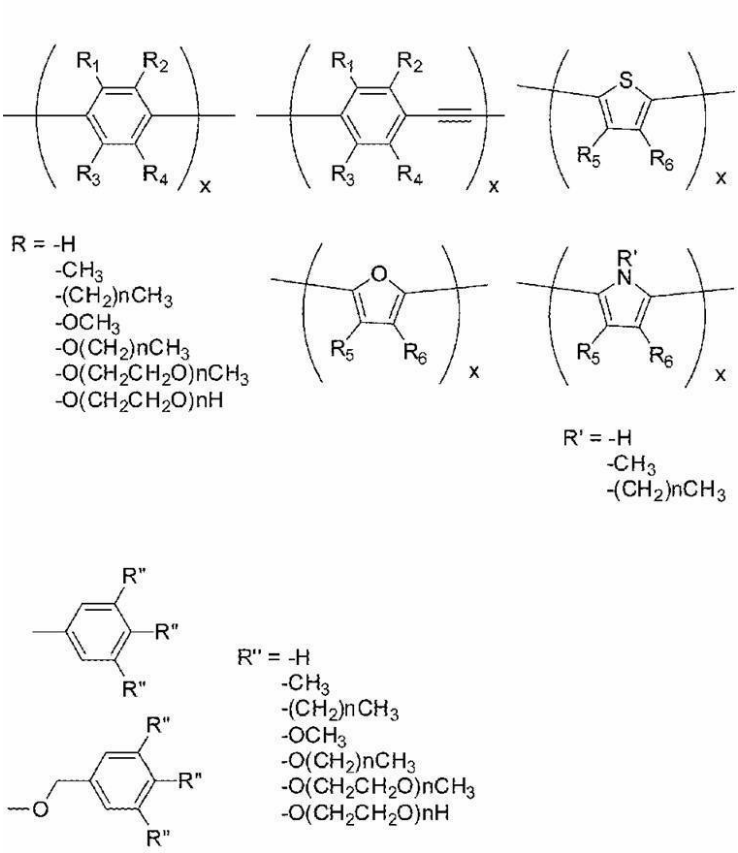
【化４】



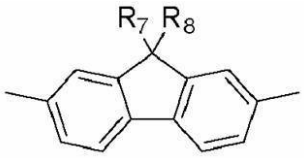
【請求項４】

前記スペーサは以下の何れかの構造を有する、請求項１または２に記載の有機／蛍光性金属ハイブリッドポリマー。

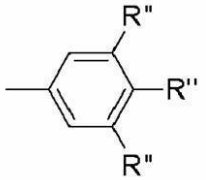
【化５】



【化６】



R_7, R_8 = -H
-CH_3
-$(CH_2)nCH_3$
-$CH_2CH_2O(CH_2CH_2O)nCH_3$
-$CH_2CH_2O(CH_2CH_2O)nH$



R" = -H
-CH_3
-$(CH_2)nCH_3$
-OCH_3
-$O(CH_2)nCH_3$
-$O(CH_2CH_2O)nCH_3$
-$O(CH_2CH_2O)nH$

ただし、R_1～R_6は夫々上記Ｒで表される複数の構造からなる群から互いに独立に選択され、R_7及びR_8は上記R_7及びR_8の選択肢として示された複数の構造からなる群から互いに独立に選択され、前記複数のＲ”は前記Ｒ”の選択肢として示されている複数の構造からなる群から互いに独立に選択され、１≦Ｘ≦１００，０００であり、１≦ｎ≦２０である。

【請求項５】

前記カウンターカチオンはＮａ、Ｋ，ＨＮ(Ｒ)$_3$、Ｎ(Ｒ)$_4$からなる群から選択され、ただし、Ｒは

－ＣＨ$_3$

－(ＣＨ$_2$)$_n$ＣＨ$_3$

－ＣＨ$_2$ＣＨ$_2$Ｏ(ＣＨ$_2$ＣＨ$_2$)$_n$ＣＨ$_3$

（ただし、１≦ｎ≦５）

からなる群から選択される、請求項１から４の何れかに記載の有機／蛍光性金属ハイブリッドポリマー。

【請求項６】

前記希土類金属はＥｕまたはＴｂである、請求項１から５の何れかに記載の、有機／蛍光性金属ハイブリッドポリマー。

【請求項７】

酸の蒸気に曝露することにより蛍光性を失う、請求項１から６の何れかに記載の有機／蛍光性金属ハイブリッドポリマー。

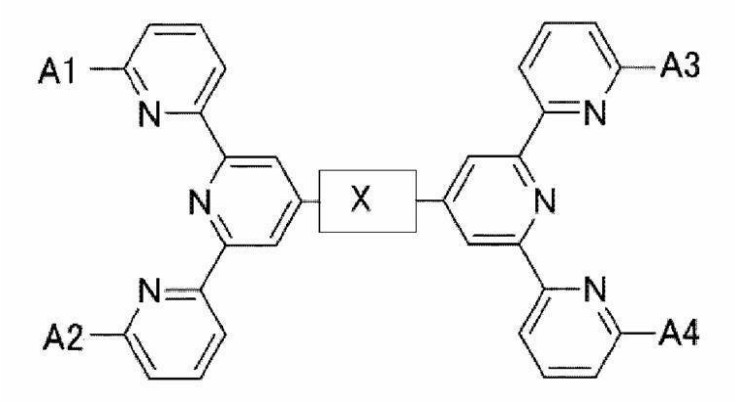
【請求項８】

アミン類またはアンモニアの蒸気に曝露することにより、失われた蛍光性が復活する、請求項７に記載の有機／蛍光性金属ハイブリッドポリマー。

【請求項９】

以下の一般式で表される構造を有する、ビスターピリジン誘導体からなる配位子。

【化７】

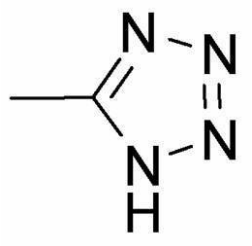


ただし、Ｘは２つのターピリジル置換基の間にあり少なくとも１つの芳香環を有するスペーサ、置換基Ａ１とＡ２の少なくとも一方、及び置換基Ａ３とＡ４の少なくとも一方はカルボキシル基である。

【請求項１０】

前記置換基Ａ１からＡ４はカルボキシル基または以下の構造式で表される置換基である、請求項９に記載の配位子。

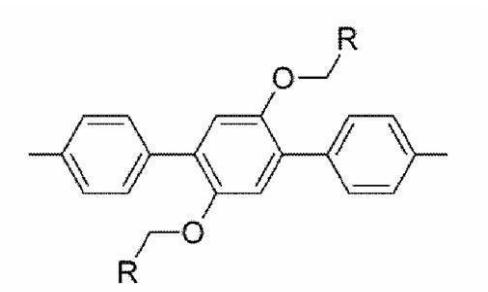
【化８】



【請求項１１】

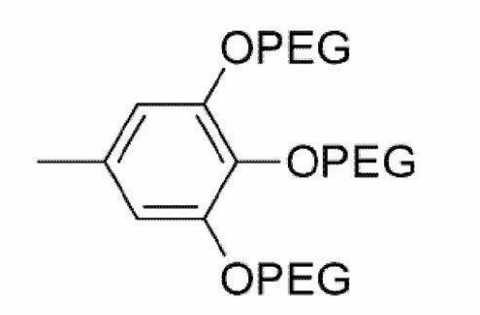
前記スペーサは以下の構造を有する、請求項９または１０に記載の配位子。

【化９】

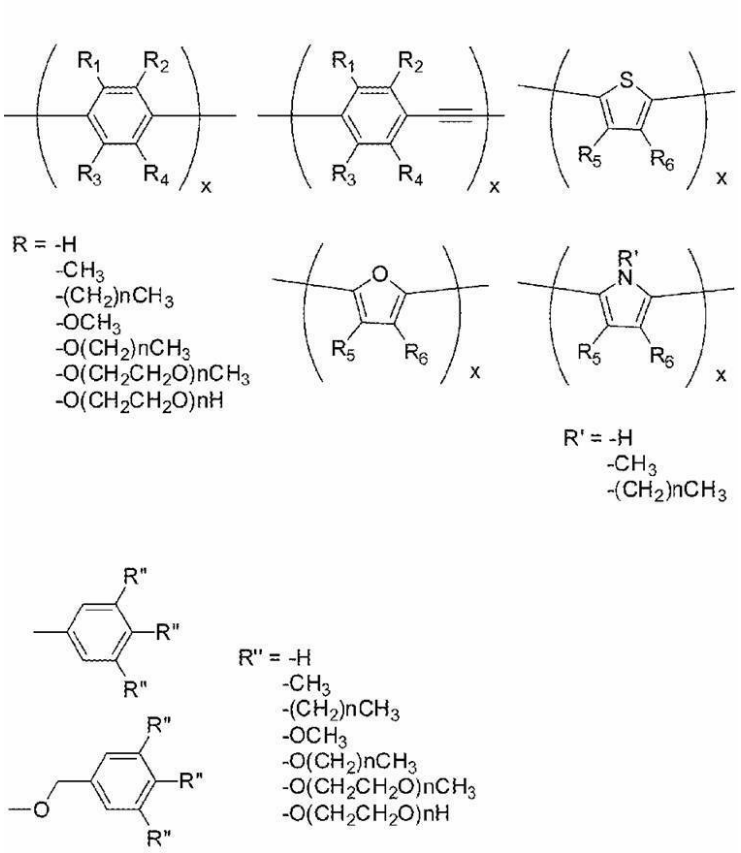


（ここでＲは側鎖にＰＥＧ基を有する、以下の構造式で表される置換基である）

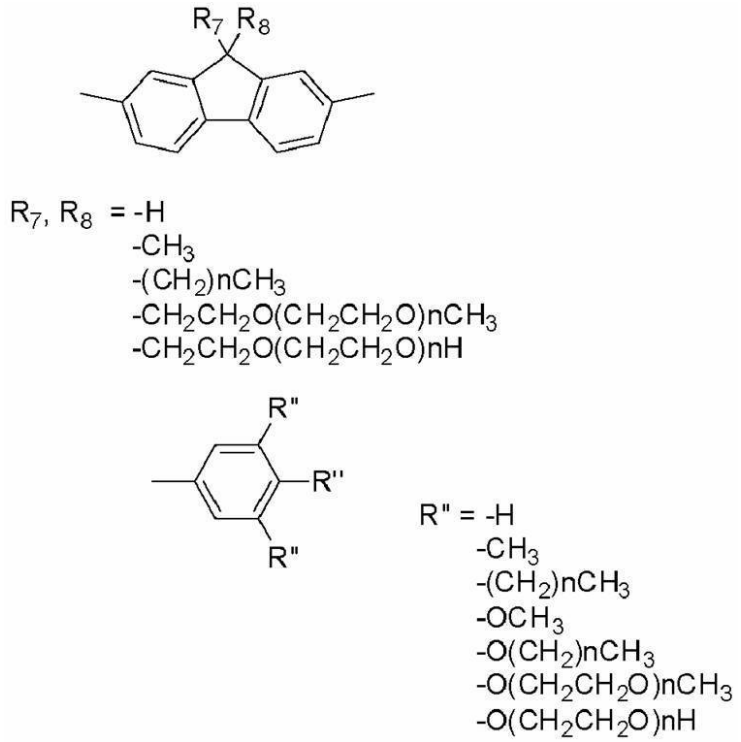
【化１０】



【請求項１２】
前記スペーサは以下の何れかの構造を有する、請求項９または１０に記載の配位子。
【化１１】



【化１２】



ただし、Ｒ１～Ｒ６は夫々上記Ｒで表される複数の構造からなる群から互いに独立に選択され、Ｒ７及びＲ８は上記Ｒ７及びＲ８の選択肢として示された複数の構造からなる群

から互いに独立に選択され、前記複数のＲ”は前記Ｒ”の選択肢として示されている複数の構造からなる群から互いに独立に選択され、１≦Ｘ≦１００，０００であり、１≦ｎ≦２０である。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【０００１】

本発明は蛍光性を有する有機／金属ハイブリッドポリマーに関し、特に蛍光性を可逆的に消失させることができる、すなわち蛍光性の消失とその復活を繰り返すことができる有機／金属ハイブリッドポリマー及びその配位子に関する。

【背景技術】

【０００２】

有機／金属ハイブリッドポリマーは、有機部位（有機モジュール）と金属種がナノスケールでハイブリッド化（複合化）したポリマーであり、従来の有機ポリマーにない電子・光・磁気・触媒機能の発現が期待されている。本願発明者らはある種の有機／金属ハイブリッドポリマーにおいては、電圧の印加によるその金属イオンの酸化／還元によって特定の色で発色／脱色するという優れたエレクトロクロミック特性を有することを見出し、これに基づき、このような特性を有する各種の有機／金属ハイブリッドポリマー、その配位子として使用されるビスターピリジン誘導体、及びその表示素子などへの各種応用について特許出願等を行ってきた（特許文献１～１０）。

【０００３】

しかし、有機／金属ハイブリッドポリマーによる視覚的・光学的効果を、上述したような電圧の印加以外の方法で達成することについてはこれまで知られていなかった。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【０００４】

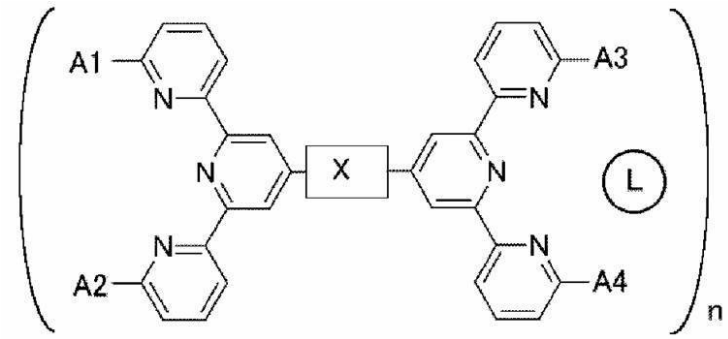
本発明の課題は、蛍光性を有するとともに、特定の雰囲気に曝露することで蛍光性を可逆的に失わせまた復活させることができる有機／金属ハイブリッドポリマーを提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【０００５】

本発明の一側面によれば、ビスターピリジン誘導体の配位子と、希土類金属イオンと、カウンターカチオンとを含む、以下の一般式で表される構造を有する有機／蛍光性金属ハイブリッドポリマーが与えられる。

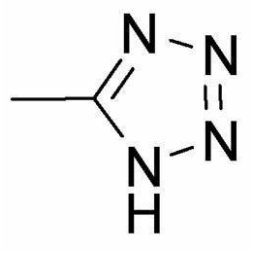
【化１】



ただし、Ｌは希土類金属イオン、Ｘは２つのターピリジル置換基の間にあり少なくとも１つの芳香環を有するスペーサ、置換基Ａ１とＡ２の少なくとも一方、及び置換基Ａ３とＡ４の少なくとも一方はカルボキシル基である。

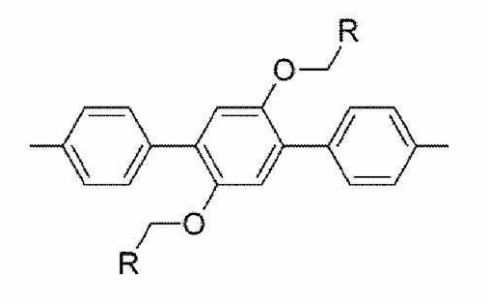
ここにおいて、前記置換基Ａ１からＡ４はカルボキシル基または以下の構造式で表される置換基であってよい。

【化２】



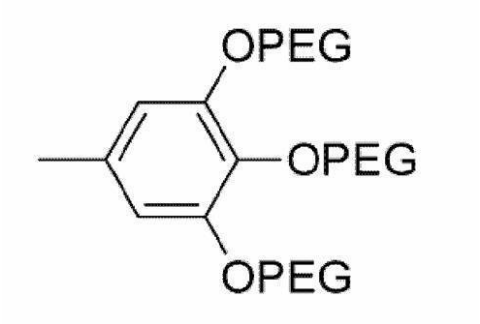
また、前記スペーサは以下の構造を有してよい。

【化３】



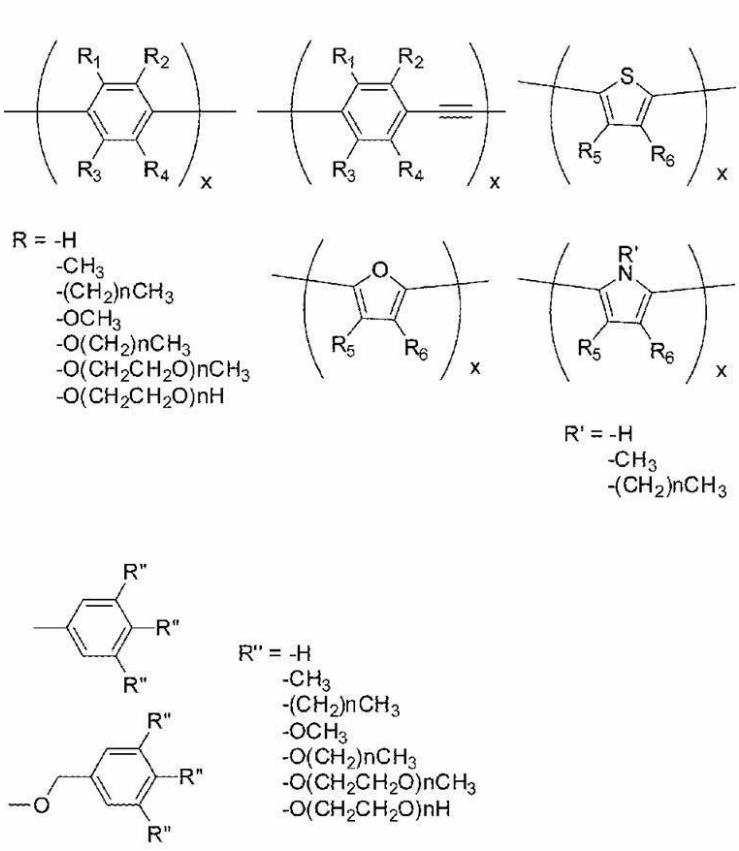
ただし、Ｒは側鎖にＰＥＧ基を有する、以下の構造式で表される置換基である。

【化４】

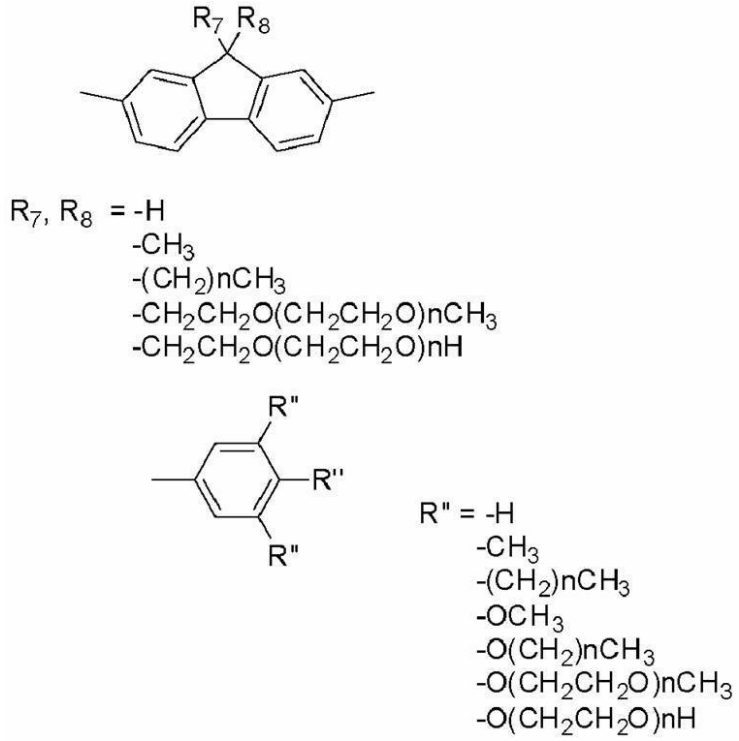


また、前記スペーサは以下の何れかの構造を有してよい。

【化５】



【化６】



ただし、R_1～R_6は夫々上記Ｒで表される複数の構造からなる群から互いに独立に選択され、R_7及びR_8は上記R_7及びR_8の選択肢として示された複数の構造からなる群から互いに独立に選択され、前記複数のＲ”は前記Ｒ”の選択肢として示されている複数

の構造からなる群から互いに独立に選択され、１≦Ｘ≦１００，０００であり、１≦ｎ≦２０である。

また、前記カウンターカチオンはＮａ、Ｋ，ＨＮ(Ｒ)$_3$、Ｎ(Ｒ)$_4$からなる群から選択されてよい。ただし、Ｒは

－ＣＨ$_3$

－(ＣＨ$_2$)$_n$ＣＨ$_3$

－ＣＨ$_2$ＣＨ$_2$Ｏ(ＣＨ$_2$ＣＨ$_2$)$_n$ＣＨ$_3$

（ただし、１≦ｎ≦５）

からなる群から選択される。

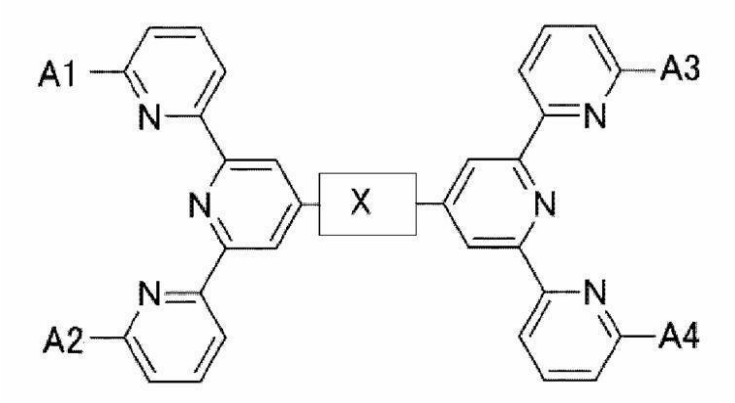
また、前記希土類金属はＥｕまたはＴｂであってよい。

また、この有機／蛍光性金属ハイブリッドポリマーは酸の蒸気に曝露することにより蛍光性を失ってよい。

また、アミン類またはアンモニアの蒸気に曝露することにより、失われた蛍光性が復活してよい。

本発明の他の側面によれば、以下の一般式で表される構造を有する、ビスターピリジン誘導体からなる配位子が与えられる。

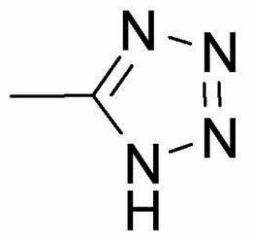
【化７】



ただし、Ｘは２つのターピリジル置換基の間にあり少なくとも１つの芳香環を有するスペーサ、置換基Ａ１とＡ２の少なくとも一方、及び置換基Ａ３とＡ４の少なくとも一方はカルボキシル基である。

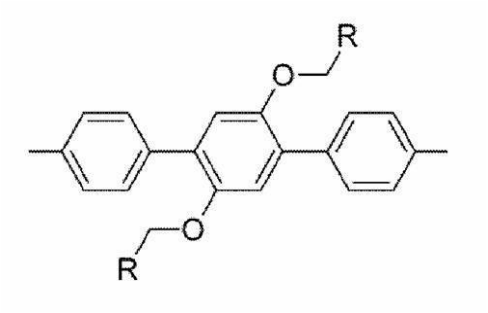
ここで、前記置換基Ａ１からＡ４はカルボキシル基または以下の構造式で表される置換基であってよい。

【化８】



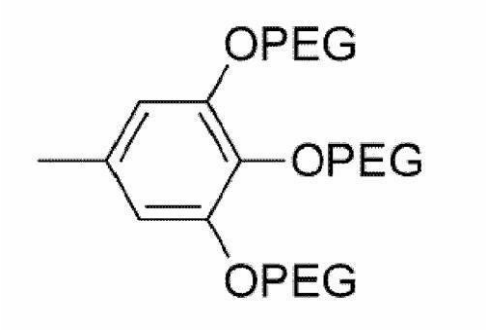
また、前記スペーサは以下の構造を有してよい。

【化９】



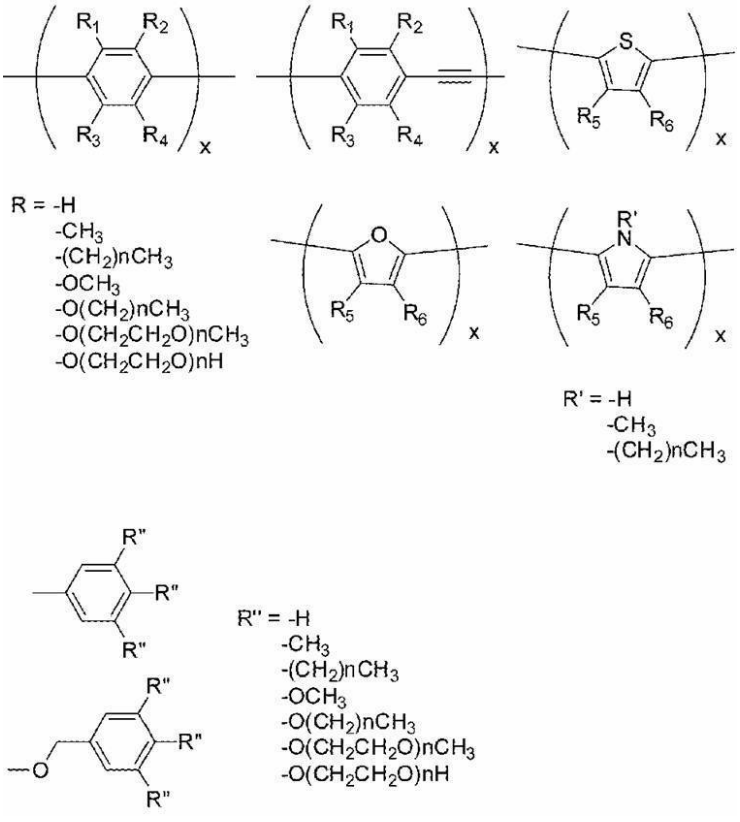
（ここでＲは側鎖にＰＥＧ基を有する、以下の構造式で表される置換基である）

【化１０】

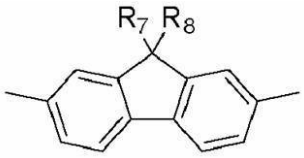


前記スペーサは以下の何れかの構造を有してよい。

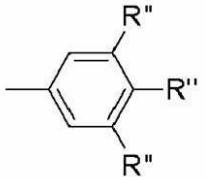
【化１１】



【化１２】



R_7, R_8 = -H
-CH_3
-$(CH_2)nCH_3$
-$CH_2CH_2O(CH_2CH_2O)nCH_3$
-$CH_2CH_2O(CH_2CH_2O)nH$



R" = -H
-CH_3
-$(CH_2)nCH_3$
-OCH_3
-$O(CH_2)nCH_3$
-$O(CH_2CH_2O)nCH_3$
-$O(CH_2CH_2O)nH$

ただし、R_1～R_6は夫々上記Ｒで表される複数の構造からなる群から互いに独立に選択され、R_7及びR_8は上記R_7及びR_8の選択肢として示された複数の構造からなる群から互いに独立に選択され、前記複数のＲ”は前記Ｒ”の選択肢として示されている複数の構造からなる群から互いに独立に選択され、１≦Ｘ≦１００，０００であり、１≦ｎ≦２０である。

【発明の効果】

【０００６】

本発明によれば、蛍光性を有する有機／金属ハイブリッドポリマーを提供することができる。また、この有機／金属ハイブリッドポリマーはその蛍光性を消失させまた復活させるという蛍光性消失－復活サイクルを繰り返すことができるという、これまでの蛍光性材料には見られない特有の性質を有する。また、本発明の有機／金属ハイブリッドポリマーは自己支持膜を形成することができるため、各種の応用に当たっての加工の自由度が大きい。

【図面の簡単な説明】

【０００７】

【図１】本発明の実施例における配位子合成の過程を示す図。

【図２】Ｅｕ（NO_2）$_3$を本発明の実施例で合成した配位子に０．１ｍｏｌ当量ずつ段階的に添加した時のメタノール中での紫外可視吸収スペクトル変化を示す図。

【図３】図１に示すようにして得られた配位子から本発明の実施例における有機／金属ハイブリッドポリマーを合成する反応を示す図。

【図４】本発明の一実施例による有機／ユーロピウムハイブリッドポリマーのＡＦＭ像。

【図５】本発明の一実施例による有機／ユーロピウムハイブリッドポリマーの蛍光性を示す図。

【図６】本発明の一実施例による有機／ユーロピウムハイブリッドポリマーの蛍光性の可逆的な消失と復活を示す図。

【発明を実施するための形態】

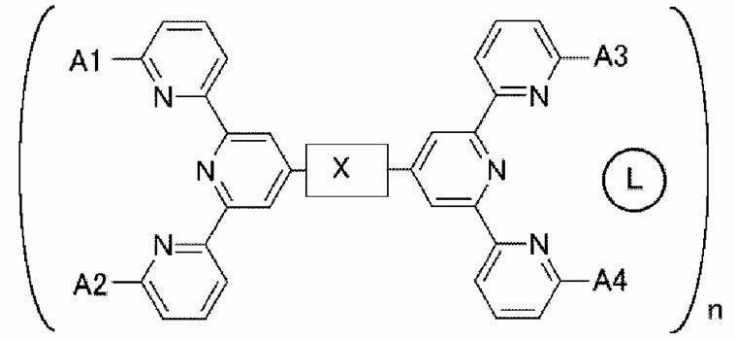
【０００８】

本発明の有機／金属ハイブリッドポリマーは、ビスターピリジン誘導体の配位子と、希

土類金属イオンと、カウンターカチオンとを含む、以下の一般式で表される構造を有する。

【０００９】

【化１３】

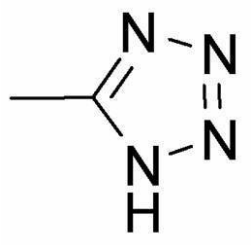


【００１０】

ここで、Ｌはユーロピウム、テルビウムなどの一般に蛍光体の付活物質として使用される希土類金属イオン、Ｘは２つのターピリジル置換基の間にあり、少なくとも１つの芳香環を有するスペーサ、Ａ１～Ａ４は夫々－ＣＯＯＨ、

【００１１】

【化１４】

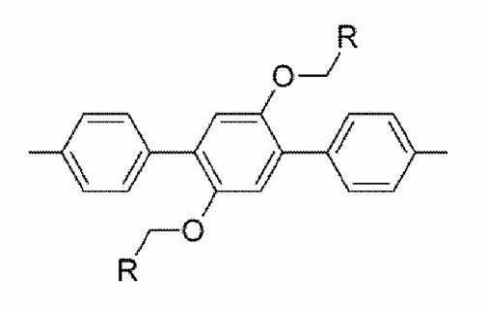


【００１２】

などの置換基から選択することができるが、Ａ１とＡ２の少なくとも一方、及びＡ３とＡ４の少なくとも一方はカルボキシル基である。スペーサＸは例えば以下の構造を有するものを使用してよいが、

【００１３】

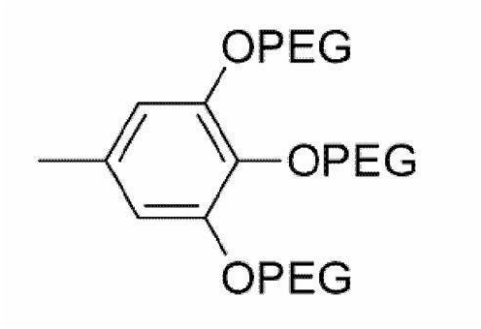
【化１５】



（ここでＲは側鎖にＰＥＧ基を有する、以下の構造式で表される置換基である）

【００１４】

【化１６】

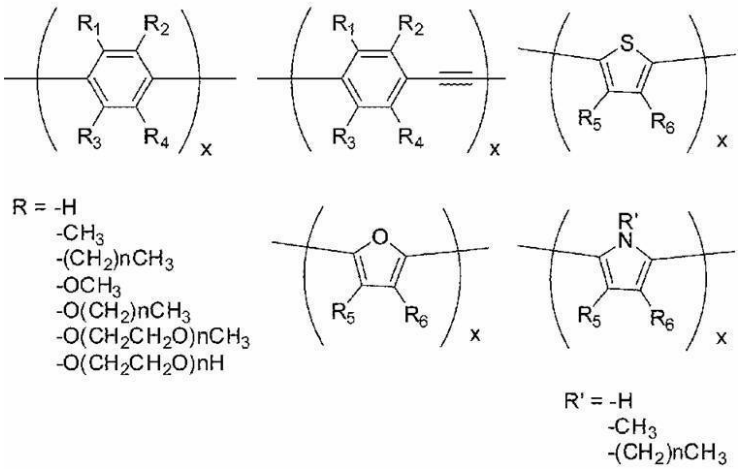


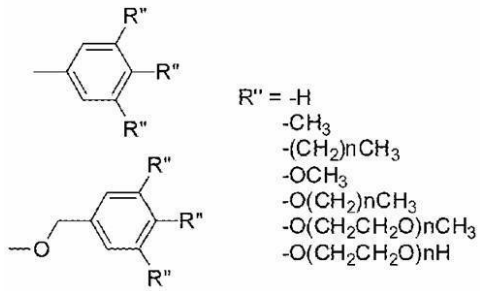
【００１５】

スペーサＸとしてはそれ以外にも多様な構造を取ることができる。スペーサの限定的でない例を以下に示す。

【００１６】

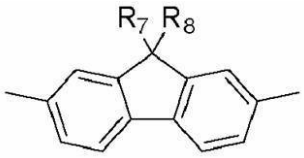
【化１７】



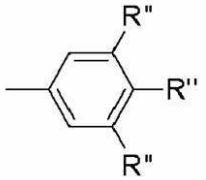


【００１７】

【化１８】



R_7, R_8 = -H
-CH_3
-$(CH_2)nCH_3$
-$CH_2CH_2O(CH_2CH_2O)nCH_3$
-$CH_2CH_2O(CH_2CH_2O)nH$



R" = -H
-CH_3
-$(CH_2)nCH_3$
-OCH_3
-$O(CH_2)nCH_3$
-$O(CH_2CH_2O)nCH_3$
-$O(CH_2CH_2O)nH$

【００１８】
なお、上に列挙したスペーサの構造において、Ｒ$_1$～Ｒ$_6$は夫々Ｒで表される任意の構造を互いに独立に取ることができる。Ｒ$_7$とＲ$_8$並びに複数のＲ”についてもその選択肢として示されている複数の構造中から互いに独立に任意に選択できる。また、１≦Ｘ≦１００，０００であり、また１≦ｎ≦２０である。

【００１９】
カウンターカチオンとしては例えば
Ｎａ、Ｋ，ＨＮ(Ｒ)$_3$、Ｎ(Ｒ)$_4$
などを使用することができる。ここで、Ｒは以下の構造を示す。
－ＣＨ$_3$
－(ＣＨ$_2$)$_n$ＣＨ$_3$
－ＣＨ$_2$ＣＨ$_2$Ｏ(ＣＨ$_2$ＣＨ$_2$)$_n$ＣＨ$_3$
（ただし、１≦ｎ≦５）

【００２０】
上で構造を説明した配位子と希土類金属塩とをメタノール中で還流させることにより、上述した本発明の有機／金属ハイブリッドポリマーが合成される。

【００２１】
なお、還流の際には、メタノールの他に、ＫＯＨ、ＮａＯＨなどの無機塩基やトリエチルアミンなどの有機塩基などを使用することができる。また、希土類金属塩としてはＥｕ、Ｔｂなどの希土類金属硝酸塩の他に、例えばランタノイドトリフラートなども使用することができる。

【００２２】
このようにして合成された有機／金属ハイブリッドポリマーは特に他のポリマーなどの膜の形成やその強度の改善などを助ける物質を混入しなくともそれ自体で自己支持膜を形成できるので、基板などの支持体を使用できない応用の場合にも、薄いにもかかわらず強い蛍光を発する膜を提供することができるという利点がある。

【００２３】
更に、この膜を塩酸などの各種の酸（一般にはプロトンを発生する酸であれば何でも良い）の蒸気の雰囲気中に曝露すると蛍光性がほとんど消光し、またこのような処理のため

に蛍光性が失われた膜をトリエチルアミンなどの各種のアミン類あるいはアンモニアの蒸気の雰囲気に曝露することで蛍光性がほとんど元の状態に復活する。この蛍光性消失－復活のサイクルは１０回以上繰り返すことができる。すなわち、本発明の有機／金属ハイブリッドポリマーにおける蛍光性消失は可逆的であることが確認された。

【実施例】

【００２４】

以下では蛍光を発する金属としてユーロピウム及びテルビウムを使用した有機／金属ハイブリッドポリマーの合成とその発光特性についての実施例を説明する。

【００２５】

先ず、側鎖にＰＥＧ鎖を有するビス（ターピリジン）配位子の合成を行った。この合成の一連の過程を図１に示す。このようにして得られた配位子と硝酸ユーロピウムを用いた滴定試験から、図２に示すように、配位子：金属＝１：１で錯形成することを確認した。図２は、配位子のみの溶液にユーロピウム金属塩を加えていった過程における紫外領域の吸光度のスペクトルの変化を示している。スペクトルのピークの変化が配位子：金属＝１：１のところまで見られるが、その後、更に金属塩を加えても変化しないことから、配位子：金属＝１：１で錯形成した状態が安定であることがわかる。

【００２６】

次に、このようにして合成された配位子を、図３に示すようにＥｕ（NO_2）$_3$（あるいはＴｂ（NO_2）$_3$）、Et_3N及びＭｅＯＨと混合して還流することにより、有機／ユーロピウムハイブリッドポリマー（あるいは有機／テルビウムハイブリッドポリマー）を定量的に（つまり、ほぼ１００％で）合成した。なお、希土類元素の供給源としてその硝酸塩の代わりにランタノイドトリフラートＬｎ（ＯＴｆ）$_3$などを使用することもできる。

【００２７】

以下では有機／ユーロピウムハイブリッドポリマーについてその蛍光特性などを説明するが、有機／テルビウムハイブリッドポリマーも、蛍光色は異なるものの、その他の特性については同じ傾向を示した。

【００２８】

なお、ここで金属塩に関しては、Ｅｕ塩やＴｂ塩以外に、希土類塩であれば代替可能である。塩基としては、Et_3N以外に、ＮａＯＨ、ＫＯＨなどの無機塩基、Bu_3Nなどの有機塩基で代替可能である。また、溶媒はエタノール、エチレングリコールなどのアルコール系であれば代替可能である。

【００２９】

上記配位子及び有機／金属ハイブリッドポリマーの具体的な合成過程は以下の通りであった。

【００３０】

○Diethnyl-4'-(4-bromophenyl)-2,2':6',2''-terpyridine-6,6''-dicarboxylateの合成

4'-(4-bromophenyl)-2,2':6',2''-terpyridine-6,6''-dicarbonitrile（８．７７ｇ，２０．０ｍｍｏｌ）の濃硫酸（９０ｍＬ）、酢酸（９０ｍＬ）、水（２０ｍＬ）混合溶媒を１００℃で１２時間撹拌した後、８００ｍＬの氷水に加えた。沈殿を回収し、水およびアセトニトリルで洗浄し、乾燥した。アイスバス中の６００ｍＬのエタノールに２４ｇの塩化チオチルを加え、室温で１５分撹拌した後に上記の沈殿を加え、１２時間還流撹拌した。溶媒留去後１０００ｍＬのクロロホルムを加え、５％$NaHCO_3$水溶液で洗浄した。有機層を分離し、$MgSO_4$で乾燥後、ろ過し、溶媒を留去後、シリカゲルカラムクロマトグラフィー（溶離液：CH_2Cl_2 : MeOH = 99 : 1）で精製し、dimethnyl-4'-(4-bromophenyl)-2,2': 6',2''-terpyridine-6,6''-dicarboxylateを得た。（５．０１ｇ，４７．１％）

【００３１】

^{1}H NMR (300 MHz, $CDCl_3$, 298 K) δ = 8.81 (d, 2H, J = 7.8 Hz), 8.80 (s, 2H), 8.16 (d, 2H, J = 7.8 Hz), 8.01 (t, 2H, J = 7.8 Hz), 7.76 (d, 2H, J = 8.8 Hz), 7.66

(d, 2H, J = 8.8 Hz), 4.52 (q, 4H, J = 7.1 Hz), 1.49 (t, 6H, J = 7.1 Hz); ^{13}C NMR (75 MHz, $CDCl_3$, 298 K) δ= 165.2, 156.2, 155.2, 149.5, 147.9, 137.8, 137.3, 132.1, 129.0, 125.1, 124.4, 123.6, 119.6, 61.9, 14.3.

【００３２】

○Diethnyl-4'-(4-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaboryl)phenyl)-2,2':6',2''-terpyridine-6,6''-dicarboxylateの合成

Dimethnyl-4'-(4-bromophenyl)-2,2':6',2''- terpyridine-6,6''-dicarboxylate（５．３２ｇ，１０．０ｍｍｏｌ）のＤＭＳＯ（４０ｍＬ）にビスピナコラトジボロン（bispinacolatodiboron）（２．７９ｇ，１１．０ｍｍｏｌ）、酢酸カリウム（４．９１ｇ，５０．０ｍｍｏｌ）及び$PdCl_2(PPh_3)_2$（７０２ｍｇ，１．０ｍｍｏｌ）を加え、窒素雰囲気下１２０℃１２時間撹拌した。室温に冷却した後にろ過で触媒を除き、クロロホルムで洗浄した。母液を水で洗浄し、有機層を分離後、硫酸マグネシウムで乾燥後、ろ過し、溶媒を留去後、シリカゲルカラムクロマトグラフィー（溶離液：CH_2Cl_2）で精製し、diethnyl-4'-(4-(4,4,5,5- tetramethyl-1,3,2-dioxaboryl)phenyl)-2,2':6',2''-terpyridine-6,6''-dicarboxylateを得た。（５．２１ｇ，８９．９％）

【００３３】

^{1}H NMR (300 MHz, $CDCl_3$, 298 K) δ= 8.87 (s, 2H), 8.83 (d, 2H, J = 7.8 Hz), 8.17 (d, 2H, J = 7.8 Hz), 8.01 (t, 2H, J = 7.8 Hz), 7.98 (d, 2H, J = 8.2 Hz), 7.92 (d, 2H, J = 8.2 Hz), 4.52 (q, 4H, J = 7.1 Hz), 1.49 (t, 6H, J = 7.1 Hz), 1.39 (s, 12H); ^{13}C NMR (75 MHz, $CDCl_3$, 298 K) δ=165.4, 156.3, 155.2, 150.5, 147.9, 140.9, 137.8, 135.4, 126.7, 125.0, 124.4, 120.0, 84.0, 61.9, 24.9, 14.3.

【００３４】

○配位子合成

Diethnyl-4'-(4-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaboryl)phenyl)-2,2':6',2''-terpyridine-6,6''-dicarboxylate（１２７ｍｇ，０．２２ｍｍｏｌ）のＤＭＳＯ（２ｍＬ）溶液に1,4-dibromo-2,5- bis(3,4,5-tris(2-(2-(2-methoxyethoxy)ethoxy)ethoxy)benzyloxy)benzene（１４２ｍｇ，０．１０ｍｍｏｌ）、potassium carbonate（６９．１ｍｇ，０．５０ｍｍｏｌ）及び$PdCl_2(PPh_3)_2$（７．０２ｍｇ，１０μｍｏｌ）を加え、窒素雰囲気下１２０℃で２４時間撹拌した。室温に冷却した後にろ過で触媒を除き、クロロホルムで洗浄した。母液を水で洗浄し、有機層を分離後硫酸マグネシウムで乾燥後、ろ過し、溶媒を留去後、シリカゲルカラムクロマトグラフィー（溶離液：CH_2Cl_2）とリサイクルＧＰＣで精製し、粘性の固体を得た。（３８．１ｍｇ，８．８％）

【００３５】

^{1}H NMR (300 MHz, $CDCl_3$, 298 K) δ= 8.93 (s, 4H), 8.87 (d, 4H, J = 7.9 Hz), 8.19 (d, 4H, J = 7.9 Hz), 8.04 (t, 4H, J = 7.9 Hz), 8.03 (d, 2H, J = 8.2 Hz), 7.84 (d, 2H, J = 8.2 Hz), 7.21 (s, 2H), 6.57 (s, 4H), 5.02 (s, 4H), 4.54 (q, 8H, J = 7.1 Hz), 4.07 (m, 12H), 3.79-3.40 (m, 60H) 3.34 (s, 6H), 3.29(s, 12H), 1.50 (t, 12H, J = 7.1 Hz); ^{13}C NMR (75 MHz, $CDCl_3$, 298 K) δ= 165.3, 156.3, 155.3, 152.6, 150.4, 150.2, 148.0, 139.2, 137.8, 137.0, 132.5, 131.2, 130.3, 127.1, 125.1, 124.4, 119.7, 117.2, 106.1, 72.3, 71.9, 71.8, 70.6, 70.5, 70.4, 69.6, 68.7, 61.9, 58.9, 14.4.

【００３６】

さらに、上記粘性固体(170 mg, 79 μmol)を5 mL のTHF-H_2O (v/v = 1 : 1) 混合溶媒に溶解させsodium hydroxide (12.6 mg, 314 μmol)を加え、12 時間還流撹拌した。室温に冷却後、1 M aqueous HClで中性化し、減圧下THFを除いた。水層をchloroformで抽出し、有機層を分離後$MgSO_4$で乾燥後、ろ過し、溶媒を留去後、リサイクルGPCで精製し、配位子(117mg, 71.8%)を得た。

【００３７】

^{1}H NMR (300 MHz, $CDCl_3$, 298 K) δ= 8.95 (d, 4H, J = 7.9 Hz), 8.82 (s, 4H), , 8.34 (d, 4H, J = 7.9 Hz), 8.17 (t, 4H, J = 7.9 Hz), 7.99 (d, 2H, J = 8.2 Hz), 7.

86 (d, 2H, J = 8.2 Hz), 7.20 (s, 2H), 6.60 (s, 4H), 5.04 (s, 4H), 4.11 (m, 12H), 3.83-3.40 (m, 60H) 3.34 (s, 6H), 3.21 (s, 12H)

【００３８】

○ポリマー合成

等モル量の配位子と$Eu(NO_2)_3$をアルゴンガスでバブリングした無水methanol中で24時間還流撹拌した。溶媒を留去後、methanolに溶解させ,chloroform-hexane混合溶媒に沈殿させ、ろ過により回収し、水およびchloroformで洗浄し、黄色固体を定量的に得た。

【００３９】

上述のようにして作成されたビス（ターピリジン）を配位子とする有機／ユーロピウムハイブリッドポリマー（以下、単に有機／金属ハイブリッドポリマーと称する）のＡＦＭ像を図４に示す。

【００４０】

得られた有機／金属ハイブリッドポリマーはそれ自体で自己支持膜形成が可能であった。このような膜は具体的には以下のようにして作成した。

【００４１】

○自己支持膜の作成

合成した有機／金属ハイブリッドポリマー（１０ｍｇ）をメタノール（０．５ｍＬ）に溶解し、テフロンシャーレにキャストしゆっくりと溶媒を留去することで自己支持膜を得、減圧下で乾燥した。

【００４２】

また、更に薄い膜も以下のようにして作製することができた。

【００４３】

○薄膜の作成

合成した有機／金属ハイブリッドポリマー(４１μｇ)のメタノール溶液（１ｍＬ）をガラス基板上にスピンキャストすることで得、減圧下で乾燥した。

また、以下で説明するように、この膜に紫外線を照射することで蛍光性があることを確認できた。

【００４４】

図５の左上の写真は、実験的に作成したこの有機／金属ハイブリッドポリマー膜をピンセットで保持した状態で可視光を左上方から照射した状態を撮影したものである。この状態ではこの膜は蛍光を発していないので、膜のうちの照射光の反射が撮影基材に入射する部分は明るく写っているが、そうでない箇所は暗い背景が膜を通して見えるため、暗く写っている。その結果、この写真中の膜は非常にコントラストが強いように見える。この状態で更に波長が３４５ｎｍの紫外線による照射を追加した状態を撮影した写真を図５の右上に示す。膜全体から蛍光を発するため、図５右上の写真中では膜は全体がほぼ一様の明るさであるように見える。図５はモノクローム写真であるため膜全体が明るく写っているが、実際にはこの膜全体が赤色の蛍光を発した。また、図５の右下の写真は台上に載置した本実施例の膜の断片に３４５ｎｍの紫外線のみを照射した場合の写真である。台上の膜の断片及び膜の微細な破片が上の写真の場合と同様に赤色に発光していることが確認できた。

【００４５】

図６の左上の写真はＨＣｌガスに曝露する前の本発明の実施例の有機／金属ハイブリッドポリマー膜に３４５ｎｍの紫外線を照射した状態を示す写真であり、赤色の強い蛍光が観測された。右上の写真はこの膜をＨＣｌガスに曝露した後に同様な紫外線照射を行った状態を示す。あらかじめＨＣｌ溶液でＨＣｌガス雰囲気にした容器内に５～１０秒入れることでＨＣｌ曝露した後は、蛍光はほとんど見られなくなった。このように蛍光性が失われた膜をトリエチルアミン（Et_3N）溶液でトリメチルアミン雰囲気にした容器内でその蒸気に３０秒～６０秒曝露することで、左上の写真のように蛍光性が復活した。

【００４６】

図６の左下のグラフは上で説明した蛍光消失－復活を５回繰り返したときの、蛍光スペ

クトルを示している。すなわち、このグラフ中には、３４５ｎｍの紫外線照射により強い蛍光を発している状態のスペクトルの曲線として、ＨＣｌ蒸気曝露前の１本の曲線と５回の復活時点でのグラフの５本の曲線の都合６本が、また同じ紫外線照射を行ってもほとんど蛍光を発していない状態のスペクトルの曲線として５回の蛍光消失状態の夫々に対応する５本が示されている。また、右下のグラフは、ＨＣｌ蒸気曝露前、５回の蛍光消失時、及び５回の傾向復活時の各々において、同様な紫外線照射を行った際に発せられる蛍光の６１２ｎｍにおける強度を示している。これらのグラフから、ＨＣｌ処理とトリエチルアミン処理を繰り返すことで、蛍光強度はやや低下する傾向があるものの、蛍光性を可逆的に消失－復活させることができることが確認できた。

【産業上の利用可能性】

【００４７】

本発明の有機／金属ハイブリッドポリマーは蛍光性を有するだけではなく、簡単な処理で蛍光性の消失と復活を繰り返すことができるという、これまで知られていなかった独自の特性を有するので、各種の表示装置、記憶装置、センサーなどへの多様な応用が期待される。

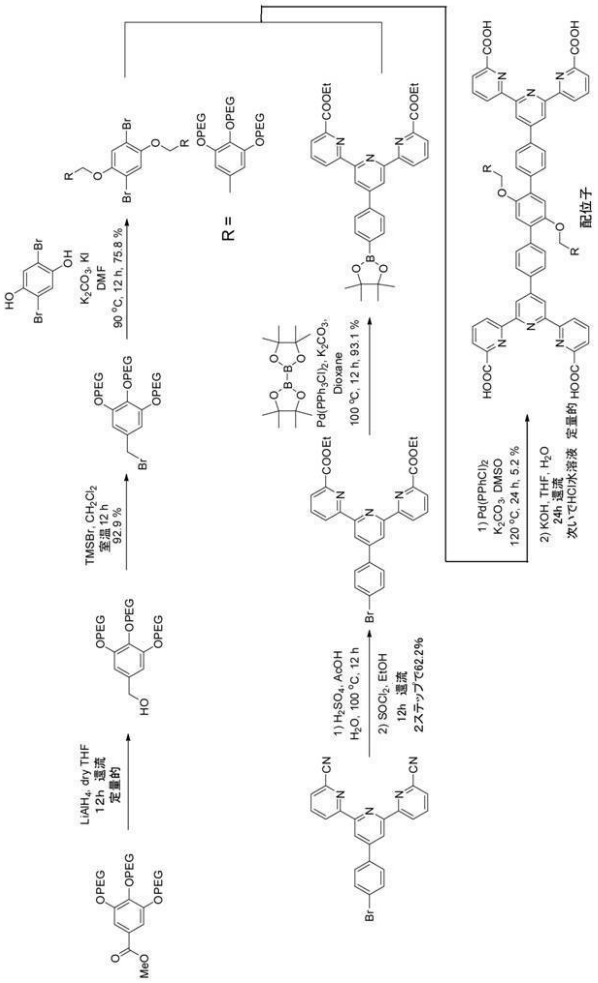
【先行技術文献】

【特許文献】

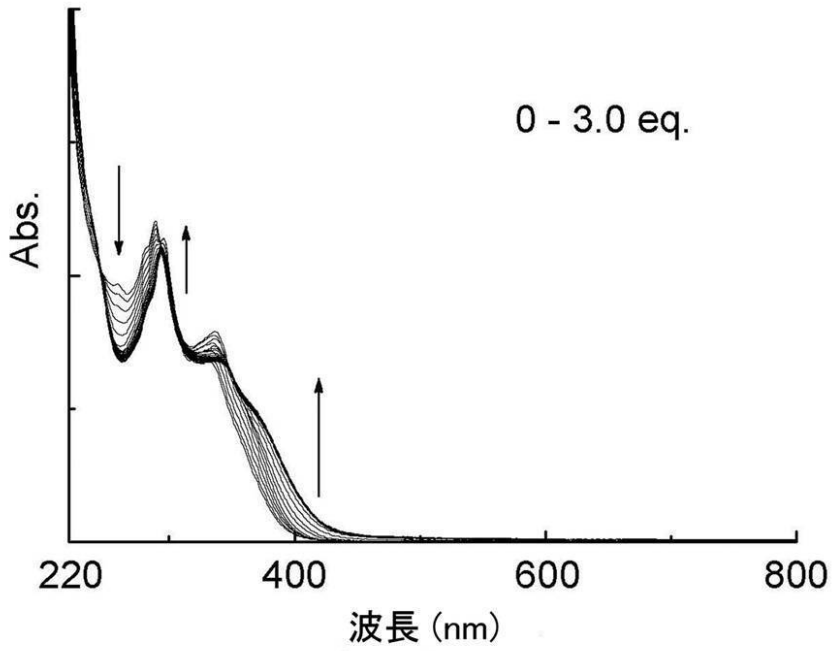
【００４８】

【特許文献１】国際公開公報２００７／０４９３７１
【特許文献２】特開２００７－１１２７６９
【特許文献３】特開２００７－１１２９５７
【特許文献４】国際公開公報２００８／０８１７６２
【特許文献５】特開２００８－１６２９６７
【特許文献６】特開２００８－１６２９７６
【特許文献７】特開２００８－１６２９７９
【特許文献８】国際公開公報２００８／１４３３２４
【特許文献９】特開２００９－２２３１５９
【特許文献１０】特開２００９－２６５４３７

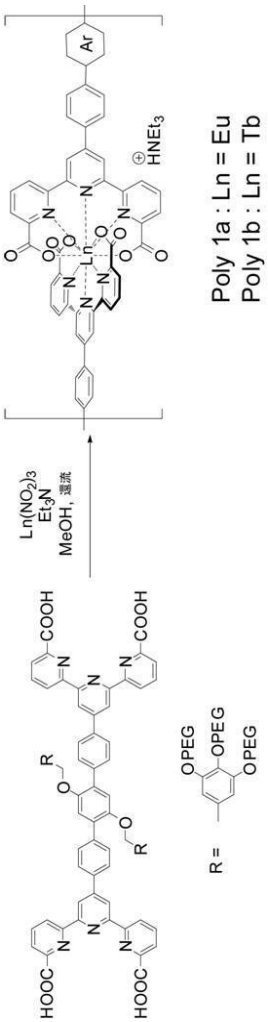
【図１】


R =
配位子
TMSBr, CH2Cl2
室温 12 h
92.9 %
LiAlH4, dry THF
12h 還流
定量的
1) H2SO4, AcOH
H2O, 100 °C, 12 h
2) SOCl2, EtOH
12h 還流
2ステップで62.2%
Pd(PPh3Cl)2, K2CO3,
Dioxane
100 °C, 12 h, 93.1 %
K2CO3, KI
DMF
90 °C, 12 h, 75.8 %
1) Pd(PPhCl)2
K2CO3, DMSO
120 °C, 24 h, 5.2 %
2) KOH, THF, H2O
24h 還流
次いで(HCl)水溶液 定量的

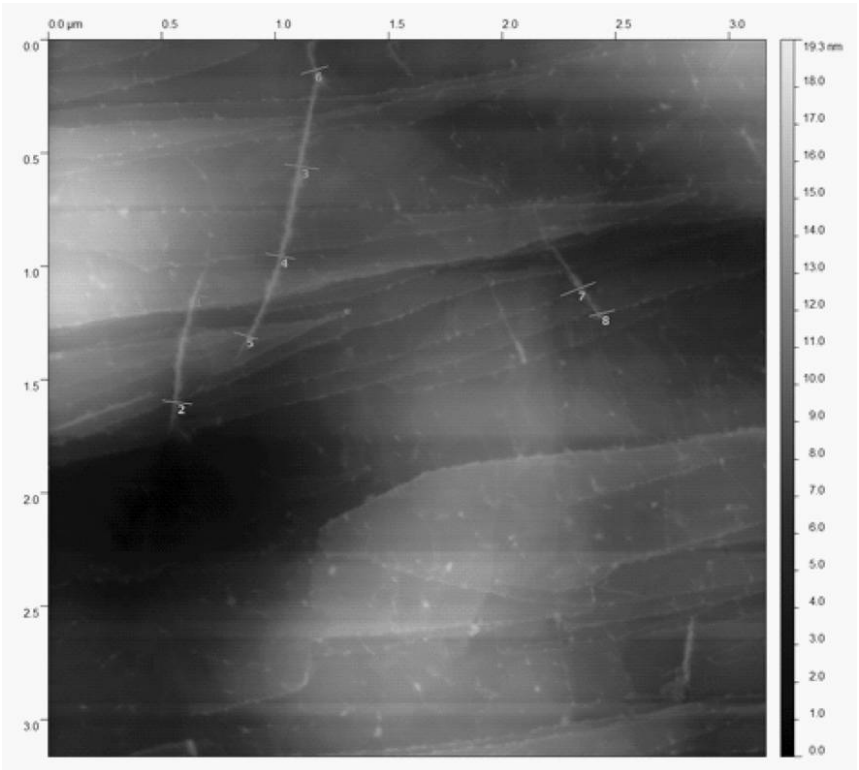
【図２】


0 - 3.0 eq.
Abs.
220
400
600
800
波長 (nm)

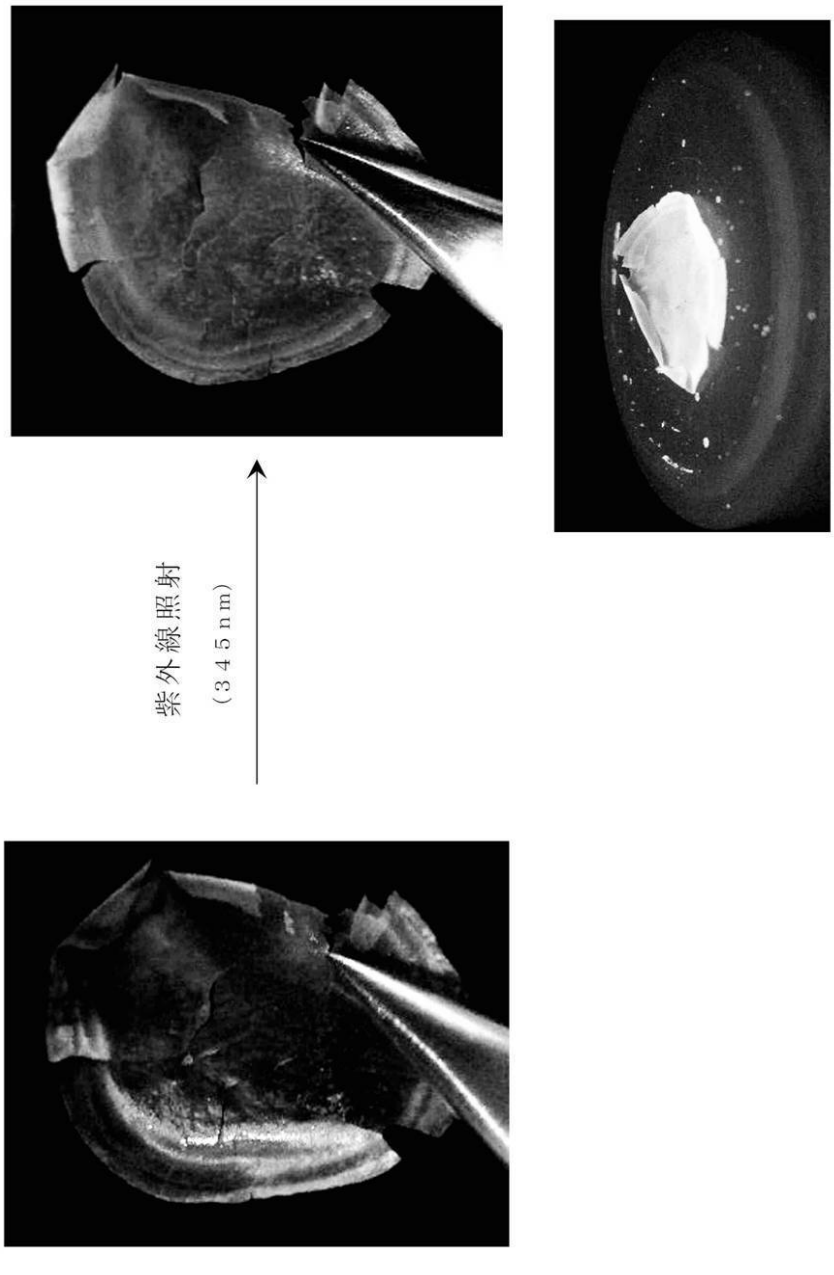
【図３】


Ar
HNEt3
Ln
Ln(NO2)3
Et3N
MeOH, 還流
COOH
HOOC
R
OPEG
R =
Poly 1a : Ln = Eu
Poly 1b : Ln = Tb

【図４】


0.0 µm
0.5
1.0
1.5
2.0
2.5
3.0
19.3 nm
18.0
17.0
16.0
15.0
14.0
13.0
12.0
11.0
10.0
9.0
8.0
7.0
6.0
5.0
4.0
3.0
2.0
1.0
0.0

【図５】



【図６】

