

有機／金属ハイブリッドポリマーの特異な物性とデバイス応用

Unique Properties of Organic-Metallic Hybrid Polymers and the Device Application

物材機構¹, JST-CREST² °樋口 昌芳^{1,2}

NIMS¹, JST-CREST², °Masayoshi Higuchi^{1,2}

E-mail: HIGUCHI.Masayoshi@nims.go.jp

1. 緒言 有機／金属ハイブリッドポリマーは、金属イオンと有機配位子の錯形成によって得られる超分子ポリマーであり、金属イオンと有機配位子間の電子的相互作用によって、新奇な機能の発現が期待される。今回、鉄、ルテニウム、ユウロピウム等の金属イオンを導入した有機／金属ハイブリッドポリマーの合成と、その電子物性（マルチカラーエレクトロクロミック特性、ベイポルミネセンス特性、発光の電気化学的スイッチング特性）及びデバイス応用を紹介する。¹⁻⁷

2. 方法 金属の配位数を考慮に入れた分子設計により合成したビス（ターピリジン）誘導体と、鉄、ルテニウム、ユウロピウム等の金属イオンを 1 : 1 で混合し、溶液中で攪拌することで、有機／金属ハイブリッドポリマーを合成した。得られたポリマーは、スプレーコート法などにより製膜した。このポリマーフィルムを用いて、物性測定及びデバイス化を行った。

3. 結果 鉄やルテニウムイオンは六配位八面体の配位構造を有するため、それらの金属イオンと過不足なく 1 : 1 で結合できる有機配位子として三座配位のターピリジン部位を 2 ヶ所有するビス（ターピリジン）誘導体を設計した。ターピリジン部位の結合には鈴木カップリング反応を用いた。一方、8 ～ 10 と多様な配位数を有するユウロピウムイオンを導入するために、カルボキシレートを導入したビス（ターピリジン）を合成した。得られた有機配位子と金属イオンを錯形成させることで、有機配位子と金属イオンが交互に連結した構造を有する有機／金属ハイブリッドポリマーをほぼ定量的に得た。有機配位子と金属イオンが 1 : 1 で錯形成することは、紫外可視吸収スペクトルにおける滴定実験から明らかにした。また、原子間力顕微鏡観察からポリマー鎖の形成を確認した。鉄やルテニウムイオンを含む有機／金属ハイブリッドポリマーは、金属イオンから有機配位子への電荷移動吸収に基づく色を有した。更に、この色が金属イオンの電気化学的酸化還元により可逆的に変わる現象（エレクトロクロミック特性）を見出した。そこで、このポリマーフィルムをITOガラス上に塗布し、リチウム塩を含むゲル電解質、及びもう一枚のITOガラスを重ね合わせることでエレクトロクロミックデバイスを作製した。得られた電気化学デバイスは、3 Vの直流電圧が印加されることで、可逆に色を変えることが可能であった。一方、ユウロピウムイオンを導入した有機／金属ハイブリッドポリマーにおいては、ユウロピウム錯体由来の発光が観測された。このポリマーフィルムに酸の蒸気を触れさせると、発光が消光した。消光したフィルムにアルカリ性の蒸気を触れさせると、再び発光が現れた（ベイポルミネセンス特性）。

References: (1) *Chem. Rec.*, **2007**, 7, 203. (2) *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, 130, 2073. (3) *J. Am. Chem. Soc.*, **2011**, 133, 1168. (4) *Chem. Commun.*, **2012**, 48, 4947. (5) *Chem. Asian-J.*, **2013**, 8, 76. (6) *Chem. Commun.*, **2013**, 49, 5256. (7) *J. Mater. Chem. C*, **2013**, 1, 3408.