

【公報種別】特許法第 17 条の 2 の規定による補正の掲載

【部門区分】第 3 部門第 2 区分

【発行日】平成20年7月31日(2008.7.31)

【公表番号】特表2008-507570(P2008-507570A)

【公表日】平成20年3月13日(2008.3.13)

【年通号数】公開・登録公報2008-010

【出願番号】特願2007-522897(P2007-522897)

【国際特許分類】

C 0 7 D 213/30 (2006.01)

C 0 9 K 3/00 (2006.01)

H 0 1 L 31/04 (2006.01)

C 0 7 D 213/79 (2006.01)

C 0 7 D 405/06 (2006.01)

H 0 1 M 14/00 (2006.01)

C 0 7 F 15/00 (2006.01)

【F I】

C 0 7 D 213/30 C S P

C 0 9 K 3/00 T

H 0 1 L 31/04 Z

C 0 7 D 213/79

C 0 7 D 405/06

H 0 1 M 14/00 P

C 0 7 F 15/00 A

【手続補正書】

【提出日】平成20年6月11日(2008.6.11)

【手続補正 1】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正の内容】

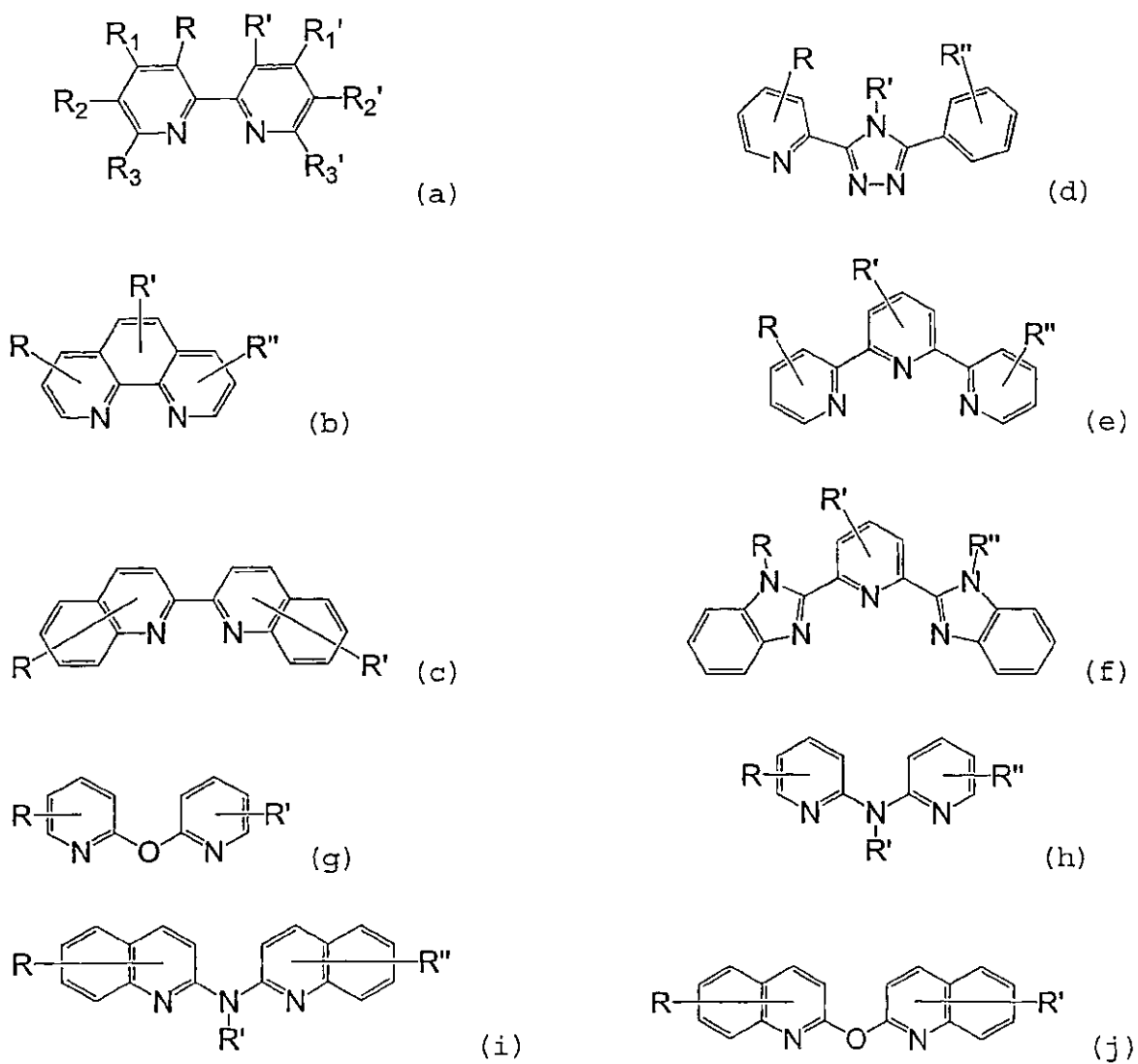
【特許請求の範囲】

【請求項 1】

配位子として化合物 L 1 を含み、R u、O s 及び F e から成る群から選択される金属 M e の有機金属錯体であって、

L 1 が次の式 ( a )、( b )、( c )、( d )、( g )、( h )、( i ) 又は ( j ) の化合物：

## 【化 1】



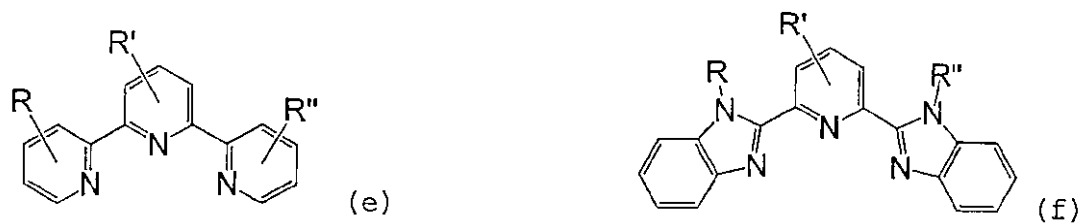
である場合には、

式： $M e L 1 L ( Z ) _ 2$  (I)

であり、

そしてL 1が式(e)又は(f)の化合物：

## 【化 2】



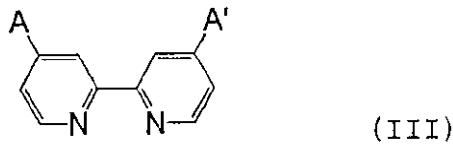
である場合には、

式： $\text{MeL1LZ}$  (II)

であり、

式中、Lは、次の式の配位子群；

【化3】



(式中、A及びA'は、 $\text{COOH}$ 、 $\text{PO}_3\text{H}_2$ 、 $\text{PO}_4\text{H}_2$ 、 $\text{SO}_3\text{H}_2$ 、 $\text{SO}_4\text{H}_2$ 、 $\text{CONHOH}$ 、それらの脱プロトン化形態及び導電特性を有するキレート基から選択されるアンカー基である。)

から選択される配位子であり、

Zは、 $\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Cl}$ 、 $\text{Br}$ 、 $\text{CN}$ 、 $\text{NCO}$ 、 $\text{NCS}$ 及び $\text{NCSe}$ から成る群から選択され、そして

置換基 $-\text{R}$ 、 $-\text{R}_1$ 、 $-\text{R}_2$ 、 $-\text{R}_3$ 、 $-\text{R}'$ 、 $-\text{R}_1'$ 、 $-\text{R}_2'$ 、 $-\text{R}_3'$ 、 $-\text{R}''$ の少なくとも一つは、式(a)～式(j)の二座又は三座のそれぞれの系と共役関係にある系を含み、そして

置換基 $-\text{R}$ 、 $-\text{R}_1$ 、 $-\text{R}_2$ 、 $-\text{R}_3$ 、 $-\text{R}'$ 、 $-\text{R}_1'$ 、 $-\text{R}_2'$ 、 $-\text{R}_3'$ 、 $-\text{R}''$ の他のものは、系を含む同一又は異なる置換基であるか、あるいは、 $\text{H}$ 、 $\text{OH}$ 、 $\text{R}_2$ 、 $(\text{OR}_2)_n$ 、 $\text{N}(\text{R}_2)_2$ (式中、 $\text{R}_2$ は1～20の炭素原子のアルキルであるか、又は線状のRの環状ポリエーテルであり、 $0 < n < 5$ 。)から選択される、

前記錯体。

【請求項2】

前記錯体が、次の式：

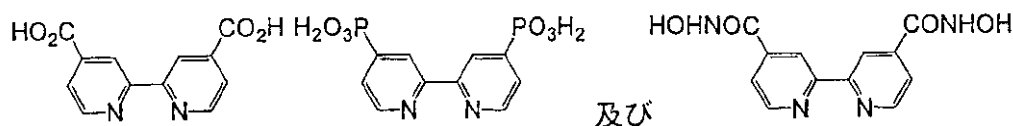
$\text{MeL1L}(\text{Z})_2$  (I)

であり、

Meは、 $\text{Ru}$ 、 $\text{Os}$ 又は $\text{Fe}$ を表し、

Lは、次の配位子：

【化4】

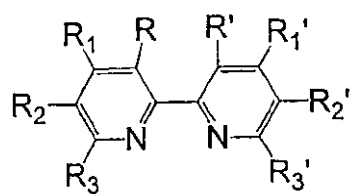


から選択され、

Zは、 $\text{H}_2\text{O}$ 、 $-\text{Cl}$ 、 $-\text{Br}$ 、 $-\text{I}$ 、 $-\text{CN}$ 、 $-\text{NCO}$ 、 $-\text{NCS}$ 及び $-\text{NCSe}$ から選択され、

L1は、次の式の置換されたピピリジンであり：

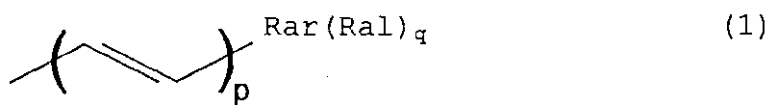
## 【化 5】



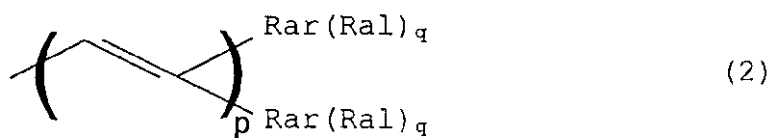
(a)

[ 式中、置換基 - R、- R<sub>1</sub>、- R<sub>2</sub>、- R<sub>3</sub>、- R'、- R'<sub>1</sub>、- R'<sub>2</sub>、- R'<sub>3</sub>、- R'' は、次の置換基 ( 1 )、( 2 ) 又は ( 3 ) の群から選択される置換基である；

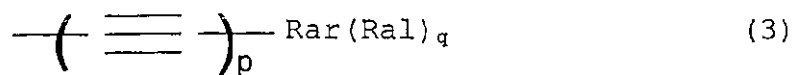
## 【化 6】



(1)



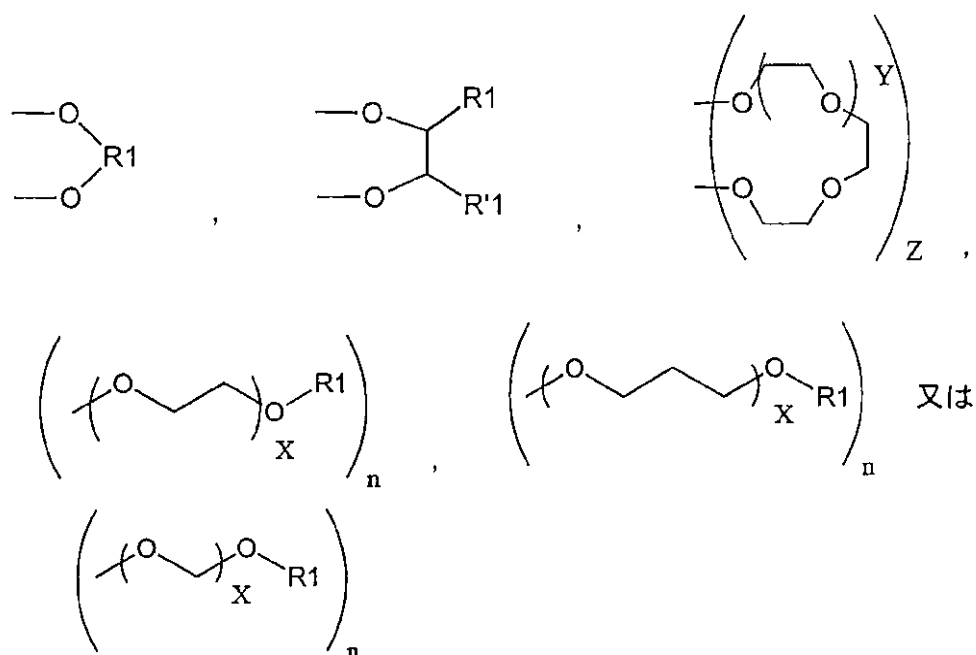
(2)



(3)

{ 式中、p は 1 ~ 4 の整数であるか又は 0 であり、q は 1 ~ 4 の整数であり、R a r は C 6 ~ C 2 2 の単環又は多環アリールであり、各 - R a l は、それぞれが他から独立して、- H、- R 1、- ( O - R 1 )<sub>n</sub>、- N H R 1、又は N ( R 1 )<sub>2</sub>、

## 【化 7】

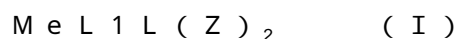


(式中、 $R_1$ 、 $R'_1$ は、1～10の炭素原子数のアルキルであり、 $2 \leq X \leq 10$ 、及び  $5 \leq n \leq 10$ 、 $Y = 1$ 、 $Z = 1$ 又は2である。)である。} ]、

請求項1に記載の有機金属錯体。

## 【請求項3】

前記錯体が次の式：

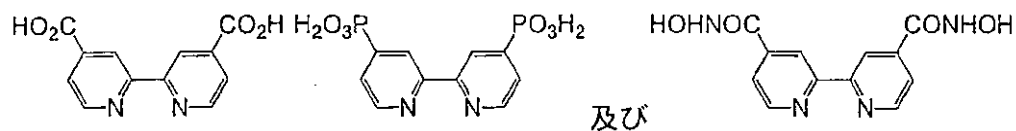


であり、

$Me$ は、 $Ru$ 、 $Os$ 又は $Fe$ を表し、

$L$ は、次の配位子：

## 【化 8】

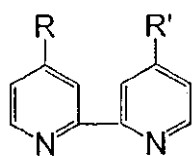


から選択され、

$Z$ は、 $H_2O$ 、 $-Cl$ 、 $-Br$ 、 $-I$ 、 $-CN$ 、 $-NCO$ 、 $-NCS$ 及び $-NCS_e$ から選択され、

$L_1$ は、次の式の4,4'-置換化ピリジンであり：

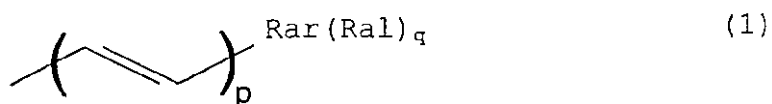
## 【化 9】



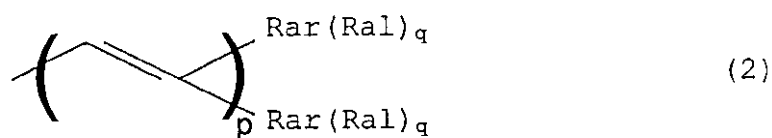
(a')

〔式中、Rは次の置換基(1)、(2)及び(3)から選択される置換基であり、そしてR'は上記と同じ意味を有する：

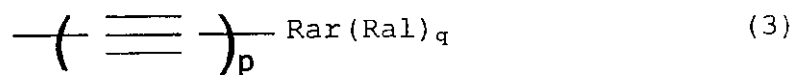
## 【化 10】



(1)



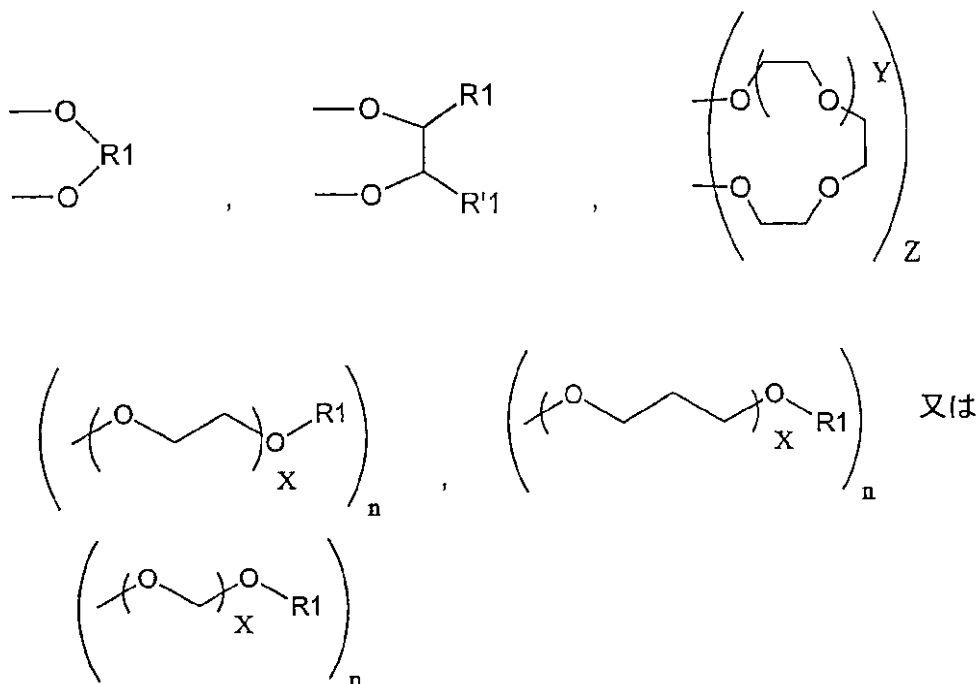
(2)



(3)

{ 式中、pは、1～4の整数であるか又は0であり、qは、1～4の整数であり、RarはC6～C22の単環又は多環アリールであり、各-Ralは、それぞれが他から独立して、-H、-R1、-(O-R1)<sub>n</sub>、-NHR1、又はN(R1)<sub>2</sub>、

## 【化 1 1】

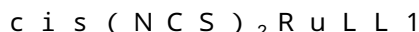


(式中、R<sub>1</sub>、R'<sub>1</sub>は、1～10の炭素原子数のアルキルであり、20 ≤ X ≤ 30、及び 5 ≤ n ≤ 10、8 ≤ Y ≤ 12、Z = 1又は2である。)である。} ]、

請求項2に記載の有機金属錯体。

## 【請求項4】

次の式：



(式中、L<sub>1</sub>は式(a')であり、Rは式(1)、(2)又は(3)であり、p = 1であり、R<sub>ar</sub>はベンゼン及びナフタレンから成る群から選択され、q = 1～4であり、R<sub>al</sub>はOR<sub>1</sub>であり、そしてR<sub>1</sub>は1～10の炭素原子数のアルキル又は線状のRの環状ポリエーテルである。)

の、請求項3に記載の有機金属錯体。

## 【請求項5】

Cis - ジチオシアナト - (2, 2' - ビピリジル - 4, 4' - ジカルボキシレート) - [4, 4' - ビス(4 - ヘキシルオキシスチリル) - 2, 2' - ビピリジル] - Ru (II)。

## 【請求項6】

Cis - ジチオシアナト - (2, 2' - ビピリジル - 4, 4' - ジカルボキシレート) - [4, 4' - ビス(4 - ヘキシルオキシナフタレン - 1 - ビニル) - 2, 2' - ビピリジル] - Ru (II)。

## 【請求項7】

Cis - ジチオシアナト - (2, 2' - ビピリジル - 4, 4' - ジカルボキシレート) - [4, 4' - ビス(3 - メトキシスチリル) - 2, 2' - ビピリジル] - Ru (II)。

## 【請求項8】

Cis - ジチオシアナト - (2, 2' - ビピリジル - 4, 4' - ジカルボキシレート) - [4, 4' - ビス[4 - (1, 4, 7, 10 - テトラオキシウンデシル)スチリル] - 2, 2' - ビピリジン] - Ru (II)。

**【請求項 9】**

光陽極を含む再生式の光電気化学電池であって、

前記光陽極は、光増感色素によって増感させた導電性基板上の少なくとも一つの半導体金属酸化物層、対極、及び前記半導体金属酸化物層と前記対極との間に配置させた電解質を含み、

前記光増感色素が、請求項 1～7 のいずれか一項に記載の有機金属錯体であることを特徴とする、

前記光電気化学電池。

**【請求項 10】**

分子構造に少なくとも一つのアンカー基、疎水性部分、及び末端基が含まれる両親媒性の緻密化化合物が、前記半導体金属酸化物層上で、混合された単層内に前記光増感色素と共吸着されていることを特徴とする、請求項 9 に記載の電池。

**【請求項 11】**

前記緻密化化合物が、アルキルカルボン酸、アルキルジカルボン酸、アルキルカルボキシレート、アルキルホスホン酸、アルキルホスホネート、アルキルジホスホン酸、アルキルジホスホネート、アルキルスルホン酸、アルキルスルホネート、アルキルヒドロキサム酸及びアルキルヒドロキサメートからなる群から選択され、ここで、前記アルキルは、C1～C20の線状又は分岐状であることを特徴とする、請求項 10 に記載の電池。

**【請求項 12】**

前記光増感色素の、前記共吸着させた緻密化化合物に対するモル比が 10～1/2 であること、そして

自己組織化単層が、80 超の秩序 - 無秩序遷移温度を有する高密度に詰まった単層であること

を特徴とする、請求項 10 又は 11 に記載の電池。

**【請求項 13】**

前記緻密化化合物の疎水性分子鎖部分の長さにより、前記末端基が、前記単層中の前記増感色素よりはみ出ることを特徴とする、請求項 10～12 のいずれか一項に記載の電池。

**【請求項 14】**

前記電解質がレドックス系を含むこと、そして

前記レドックス系が、電気化学的に活性な塩及び前記電気化学的に活性な塩のアニオン又はカチオンのどちらかとレドックス対を形成する第一の化合物を含むこと

を特徴とし、

ここで前記塩は室温溶融塩であり、前記溶融塩が、少なくとも一般的な室温から、前記室温を超え、80 で液状である、

請求項 9～13 のいずれか一項に記載の電池。

**【請求項 15】**

前記電解質が、標準大気圧において、100 以上の沸点を有する極性有機溶媒をさらに含むことを特徴とする、請求項 9～14 のいずれか一項に記載の電池。

**【請求項 16】**

前記溶媒が、3 - メトキシプロピオニトリル、3 - エトキシプロピオニトリル、3 - ブトキシプロピオニトリル、及びブチロニトリルから選択されるニトリルであることを特徴とする、請求項 15 に記載の電池。

**【請求項 17】**

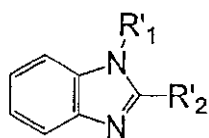
前記電解質が、添加剤として、孤立電子対を有する 1 つ又は 2 つ以上の窒素原子を含む中性分子により形成される化合物をさらに含むことを特徴とする、請求項 9～16 のいずれか一項に記載の電池。

**【請求項 18】**

前記中性分子が、次の式：



## 【化 1 2】



( 式中、 $R'_{1}$ 及び $R'_{2}$ は、H、アルキル、アルケニル、アルキニル、アルコキシル、ポリエーテル、及び/又はフェニルであることができ、それぞれ他と独立して、各置換基の炭素原子数は1～20の範囲にわたり、前記置換基は線状又は分岐状である。 )

ことを特徴とする、請求項17に記載の電池。