

(43) 国際公開日
2006年4月13日 (13.04.2006)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2006/038587 A1

(51) 国際特許分類:

C07D 213/79 (2006.01) C07D 215/12 (2006.01)
C07D 239/28 (2006.01) C07D 215/50 (2006.01)
C07D 213/22 (2006.01) H01L 31/04 (2006.01)
C07D 235/20 (2006.01) C07F 15/00 (2006.01)
C07D 471/04 (2006.01) H01M 14/00 (2006.01)
C07D 233/54 (2006.01)

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 角田 剛久
(KAKUTA, Yoshihisa) [JP/JP]; 〒2900045 千葉県市原
市五井南海岸8番の1 宇部興産株式会社 高分子
研究所内 Chiba (JP). 岩佐 貴文 (IWASA, Takafumi)
[JP/JP]; 〒2900045 千葉県市原市五井南海岸8番の1
宇部興産株式会社 高分子研究所内 Chiba (JP).

(21) 国際出願番号:

PCT/JP2005/018289

(22) 国際出願日:

2005年10月3日 (03.10.2005)

(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2004-290075 2004年10月1日 (01.10.2004) JP
特願2004-290076 2004年10月1日 (01.10.2004) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 宇部
興産株式会社 (UBE INDUSTRIES, LTD.) [JP/JP]; 〒
7558633 山口県宇部市大字小串1978番地の9 6
Yamaguchi (JP).

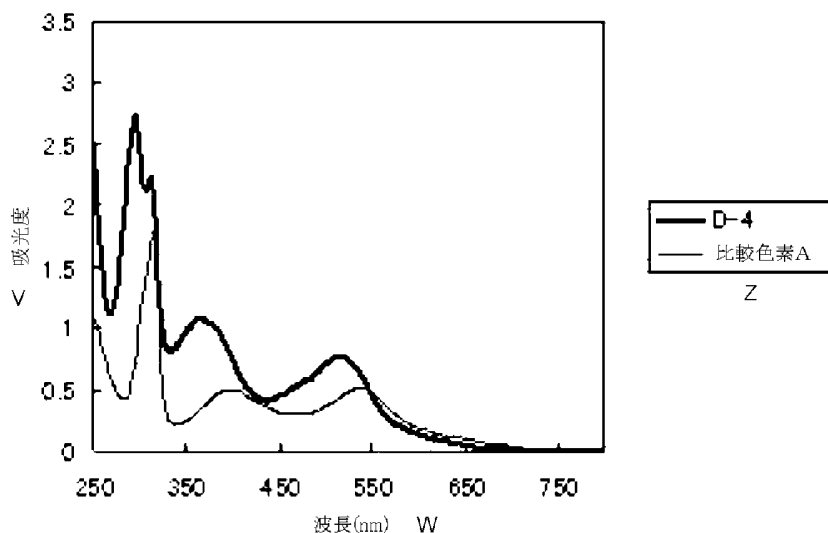
(74) 代理人: 伊藤 克博, 外 (ITO, Katsuhiro et al.); 〒
1040032 東京都中央区八丁堀3丁目11番8号ニ
チト八丁堀ビル4階 Tokyo (JP).

(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, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR,
BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM,
DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU,
ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KP, KR, KZ, LC, LK, LR,
LS, LT, LU, LV, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX,
MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU,
SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT,
TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

/ 続葉有 /

(54) Title: BINUCLEAR METAL COMPLEX, METAL COMPLEX DYE, PHOTOELECTRIC TRANSDUCER AND PHOTO-CHEMICAL BATTERY

(54) 発明の名称: 二核金属錯体、金属錯体色素、光電変換素子、及び光化学電池



V... ABSORBANCE

Z... COMP. DYE A

W... WAVELENGTH (nm)

(57) Abstract: A novel binuclear metal complex being an asymmetric binuclear metal complex of the general formula: $(L^1)_2M^1(BL)M^2(L^2)_2(X)_n$ (wherein M^1 and M^2 are each a transition metal and may be identical with or different from each other; L^1 and L^2 are each a chelate ligand capable of polydentate coordination and are different from each other; two L^1 's may be identical with or different from each other and two L^2 's may be identical with or different from each other; BL is a crosslink ligand having at least two heteroatom-containing cyclic structures, the heteroatoms contained in the cyclic structures being atoms coordinating to M^1 and M^2 ; X is a counter ion; and n is the number of counter ions needed to neutralize the charge of the complex). The binuclear metal complex is useful as a metal complex dye.

/ 続葉有 /



WO 2006/038587 A1



(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, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, 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

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(57) 要約: 本発明の新規な二核金属錯体は、一般式: $(L^1)_2M^1(BL)M^2(L^2)_2(X)_n$ (但し、 M^1 及び M^2 は、遷移金属であって、同一でも異なってもよく、 L^1 及び L^2 は、多座配位可能なキレート型配位子であって、 L^1 と L^2 は異なるものであり、二つの L^1 は異なるものであってもよく、二つの L^2 も異なるものであってもよく、 BL はヘテロ原子を含む環状構造を少なくとも二つ有する架橋配位子であって、 M^1 及び M^2 に配位する配位原子がこの環状構造に含まれるヘテロ原子である。 X は対イオンである。 n は錯体の電荷を中和するのに必要な対イオンの数を表す。) で示される非対称な二核金属錯体であり、金属錯体色素として有用である。

明 細 書

二核金属錯体、金属錯体色素、光電変換素子、及び光化学電池

技術分野

[0001] 本発明は、新規な二核金属錯体に関する。

[0002] さらに、本発明は、高い吸光係数を有する、電子移動に優れた金属錯体色素、またこの金属錯体色素によって光増感された酸化物半導体を用いた光電変換素子、ならびにそれを用いた光化学電池に関する。

背景技術

[0003] 太陽電池はクリーンな再生型エネルギー源として大きく期待されており、単結晶シリコン系、多結晶シリコン系、アモルファスシリコン系の太陽電池やテルル化カドミウム、セレン化インジウム銅などの化合物からなる太陽電池の実用化をめざした研究がなされている。しかし、家庭用電源として普及させるためには、いずれの電池も製造コストが高いことや原材料の確保が困難なことやリサイクルの問題、また大面積化が困難であるなど克服しなければならない多くの問題を抱えている。そこで、大面積化や低価格化を目指し有機材料を用いた太陽電池が提案されてきたが、いずれも変換効率が1%程度と実用化にはほど遠いものであった。

[0004] こうした状況の中、1991年にグレッツェルらによりNatureに色素によって増感された半導体微粒子を用いた光電変換素子および太陽電池、ならびにこの太陽電池の作製に必要な材料および製造技術が開示された。(例えば、Nature、第353巻、737頁、1991年(非特許文献1)、特開平1-220380号公報(特許文献1)など)。この電池はルテニウム色素によって増感された多孔質チタニア薄膜を作用電極とする湿式太陽電池である。この太陽電池の利点は、安価な材料を高純度に精製する必要がなく用いられるため、安価な光電変換素子として提供できること、さらに用いられる色素の吸収がブロードであり、広い可視光の波長域にわたって太陽光を電気に変換できることである。しかしながら実用化のためにはさらなる変換効率の向上が必要であり、より高い吸光係数を有し、より高波長域まで光を吸収する色素の開発が望まれている。

- [0005] 本出願人による特開2003-261536号公報(特許文献2)には、光電変換素子として有用な金属錯体色素であるジピリジル配位子含有金属単核錯体が開示されている。
- [0006] また、色素増感太陽電池の最新技術(株式会社シーエムシー、2001年5月25日発行、117頁)(非特許文献2)には、多核 β -ジケトナート錯体色素が開示されている。
- [0007] また、2004年12月24日に公開された特開2004-359677号公報(特許文献3)には、光などの活性光線のエネルギーを受けて電子を取り出す光電変換機能の優れた新規な複核錯体として、複数の金属と複数の配位子を有し、その複数の金属に配位する橋かけ配位子(BL)が複素共役環を有する配位構造と複素共役環を有しない配位構造を有する複核錯体が開示されている。
- [0008] 光電変換素子として、有用かつ新規な金属錯体色素が望まれている。

特許文献1:特開平1-220380号公報

特許文献2:特開2003-261536号公報

特許文献3:特開2004-359677号公報

非特許文献1:Nature、第353巻、737頁、1991年

非特許文献2:色素増感太陽電池の最新技術(株式会社シーエムシー、2001年5月25日発行、117頁)

発明の開示

発明が解決しようとする課題

- [0009] 本発明の目的は、金属錯体色素として有用かつ新規な二核金属錯体を提供することである。
- [0010] 本発明の他の目的は、金属錯体色素の多核化により吸光係数の向上を目指し、電子遷移の方向を電解液側から多孔質半導体へ調整することでスムーズな電子移動を実現させ、効率良く半導体微粒子を光増感し得る色素を得ることである。さらに、かかる色素を用いることにより高い光電変換効率を有する光電変換素子ならびこの光電変換素子からなる光化学電池を提供することである。

課題を解決するための手段

[0011] 本発明は、一般式： $(L^1)_2 M^1 (BL) M^2 (L^2)_2 (X)_n$ で示される非対称な二核金属錯体に関する。(但し、 M^1 及び M^2 は、遷移金属であって、同一でも異なってもよく、 L^1 及び L^2 は、多座配位可能なキレート型配位子であって、 L^1 と L^2 は異なるものであり、二つの L^1 は異なるものであってもよく、二つの L^2 も異なるものであってもよく、BLはヘテロ原子を含む環状構造を少なくとも二つ有する架橋配位子であって、 M^1 及び M^2 に配位する配位原子がこの環状構造に含まれるヘテロ原子である。Xは対イオンである。nは錯体の電荷を中和するのに必要な対イオンの数を表す。)

また、本発明は、 L^1 及び L^2 が二座もしくは三座もしくは四座配位可能なキレート型配位子であることを特徴とする上記の二核金属錯体に関する。

[0012] また、本発明は、 L^1 及び L^2 が、ビピリジル、ピリジルキノリン、ビキノリン、またはフェナントロリンの誘導体である二座配位子であることを特徴とする上記の二核金属錯体に関する。

[0013] また、本発明は、 L^1 が、カルボキシル基($-COOH$)または $-COO^-$ で少なくとも一つ置換された配位子であることを特徴とする上記の二核金属錯体に関する。

[0014] また、本発明は、BLが、四座配位子であることを特徴とする上記の二核金属錯体に関する。

[0015] また、本発明は、 M^1 及び M^2 が、第VIII族～第XI族の遷移金属であることを特徴とする上記の二核金属錯体に関する。

[0016] また、本発明は、 M^1 及び M^2 が、ルテニウム(Ru)、オスmium(Os)、コバルト(Co)、ニッケル(Ni)、銅(Cu)または鉄(Fe)であることを特徴とする上記の二核金属錯体に関する。

[0017] さらに、本発明は、一般式： $(L^1)_2 M^1 (BL) M^2 (L^2)_2 (X)_n$ で示される非対称な二核金属錯体(但し、 M^1 及び M^2 は、遷移金属であって、同一でも異なってもよく、 L^1 及び L^2 は、多座配位可能なキレート型配位子であって、 L^1 と L^2 は異なるものであり、二つの L^1 は異なるものであってもよく、二つの L^2 も異なるものであってもよく、Xは対イオンであり、nは錯体の電荷を中和するのに必要な対イオンの数を表し、BLはヘテロ原子を含む環状構造を少なくとも二つ有する架橋配位子であって、 M^1 及び M^2 に配位する配位原子がこの環状構造に含まれるヘテロ原子であり、 L^1 が半導体微粒子に

固定され得る置換基を有し、かつ主に $(L^1)_2 M^1$ に LUMO が分布する構造である。) からなることを特徴とする金属錯体色素に関する。

[0018] また、本発明は、上記の金属錯体色素により増感された半導体微粒子を含むことを特徴とする光電変換素子に関する。

[0019] また、本発明は、上記の半導体微粒子が、酸化チタン、酸化亜鉛、または酸化錫であることを特徴とする光電変換素子に関する。

[0020] また、本発明は、上記の光電変換素子を用いることを特徴とする光化学電池に関する。

発明の効果

[0021] 本発明の金属錯体色素は、比較色素として用いた現行で高い光電変換効率を示す色素に比べ、より高い吸光係数を有しており、錯体 1mol (1 分子) あたりの短絡電流密度が向上した。また、適切な分子軌道分布をもつ色素を用いることにより高い光電変換効率を得られた。かかる光電変換素子からなる光化学電池は太陽電池として極めて有効である。しかも、本発明の金属錯体色素は、現行で高い光電変換効率を示す色素とは違い、分子内に分解しやすい $-NCS$ 基を有しておらず、耐熱性にも優れている。

図面の簡単な説明

[0022] [図1] 図1は本発明の実施例1で得られた二核金属錯体 (D-1) のジメチルスルホキシド-d6 中での 1H -NMR スペクトルである。

[図2] 図2は本発明の実施例2で得られた二核金属錯体 (D-2) のジメチルスルホキシド-d6 中での 1H -NMR スペクトルである。

[図3] 図3は本発明の実施例3で得られた二核金属錯体 (D-3) のジメチルスルホキシド-d6 中での 1H -NMR スペクトルである。

[図4] 図4は本発明の実施例4で得られた二核金属錯体 (D-4) のジメチルスルホキシド-d6 中での 1H -NMR スペクトルである。

[図5] 図5は本発明の実施例5で得られた二核金属錯体 (D-5) のジメチルスルホキシド-d6 中での 1H -NMR スペクトルである。

[図6] 図6は本発明の実施例5で得られた二核金属錯体 (D-6) のジメチルスルホキシド-d6 中での 1H -NMR スペクトルである。

シド-d6中での ^1H -NMRスペクトルである。

[図7]図7は本発明の実施例5で得られた二核金属錯体(D-7)のジメチルスルホキシド-d6中での ^1H -NMRスペクトルである。

[図8]図8は本発明の実施例5で得られた二核金属錯体(D-8)のジメチルスルホキシド-d6中での ^1H -NMRスペクトルである。

[図9]図9は本発明の実施例5で得られた二核金属錯体(D-9)のジメチルスルホキシド-d6中での ^1H -NMRスペクトルである。

[図10]図10は本発明の実施例5で得られた二核金属錯体(D-10)のジメチルスルホキシド-d6中での ^1H -NMRスペクトルである。

[図11]図11は本発明の実施例6で得られた二核金属錯体(D-11)のジメチルスルホキシド-d6中での ^1H -NMRスペクトルである。

[図12]図12は本発明の実施例7で得られた二核金属錯体(D-12)のジメチルスルホキシド-d6中での ^1H -NMRスペクトルである。

[図13]図13は本発明の実施例8で得られた二核金属錯体(D-13)のジメチルスルホキシド-d6中での ^1H -NMRスペクトルである。

[図14]図14は本発明の実施例9で得られた二核金属錯体(D-14)のジメチルスルホキシド-d6中での ^1H -NMRスペクトルである。

[図15]図15は本発明の実施例10で得られた二核金属錯体(D-15)のジメチルスルホキシド-d6中での ^1H -NMRスペクトルである。

[図16]図16は実施例4で得られた二核金属錯体色素(D-4)と比較色素Aの紫外可視吸収スペクトルの比較である。

[図17]図17は実施例6で得られた二核金属錯体色素(D-11)と比較色素Aの紫外可視吸収スペクトルの比較である。

[図18]図18は実施例7で得られた二核金属錯体色素(D-12)と比較色素Aの紫外可視吸収スペクトルの比較である。

[図19]図19は実施例8で得られた二核金属錯体色素(D-13)と比較色素Aの紫外可視吸収スペクトルの比較である。

[図20]図20は本発明で作製した光化学電池の構成を示す断面図である。(符号の

説明) (1) ガラス (2) 透明導電層 (3) 白金層 (4) 電解液 (5)
色素吸着多孔質酸化半導体膜

[図21] 図21は実施例18で得られた二核金属錯体(D-16)のジメチルスルホキシド-d6中での ^1H -NMRスペクトルである。

[図22] 図22は実施例4で得られた二核金属錯体色素(D-4)に示される構造のHOMO(ネクストHOMOを含む)軌道の形を視覚化した図である。

[図23] 図23は実施例4で得られた二核金属錯体色素(D-4)に示される構造のLUMO(ネクストLUMOを含む)軌道の形を視覚化した図である。

[図24] 図24は実施例18で得られた二核金属錯体色素(D-16)に示される構造のHOMO(ネクストHOMOを含む)軌道の形を視覚化した図である。

[図25] 図25は実施例18で得られた二核金属錯体色素(D-16)に示される構造のLUMO(ネクストLUMOを含む)軌道の形を視覚化した図である。

[図26] 図26は本発明の好ましい二核金属錯体色素のHOMO-LUMOの電子遷移の方向と光化学電池回路内部の電子の流れを概念的に示した図である。

[図27] 図27は実施例4で得られた二核金属錯体色素(D-4)および実施例18で得られた二核金属錯体色素(D-16)を用いて作製した光化学電池の電流電圧特性曲線を示した図である。

[図28] 図28は実施例4で得られた二核金属錯体色素(D-4)および実施例18で得られた二核金属錯体色素(D-16)を用いて作製した光化学電池の電流電圧特性曲線を示した図である。

発明を実施するための最良の形態

[0023] 本発明の一般式: $(\text{L}^1)_2 \text{M}^1 (\text{BL}) \text{M}^2 (\text{L}^2)_2 (\text{X})_n$ で示される非対称な二核金属錯体において、 M^1 及び M^2 は、遷移金属であり、好ましくは第VIII族～第XI族の遷移金属であり、具体的には、ルテニウム(Ru)、オスmium(Os)、コバルト(Co)、ニッケル(Ni)、銅(Cu)または鉄(Fe)が好ましい。中でも、ルテニウム(Ru)、オスmium(Os)が好ましく、ルテニウム(Ru)が特に好ましい。

[0024] M^1 及び M^2 は、同一金属でも異なった金属であってもよい。

[0025] L^1 及び L^2 は、多座配位可能なキレート型配位子であり、好ましくは二座もしくは三

座もしくは四座配位可能なキレート型配位子、さらに好ましくは二座配位可能なキレート型配位子である。具体的には、2, 2'-ビピリジン、1, 10-フェナントロリン、2-(2-ピリジニル)キノリンまたは2, 2'-ビキノリンなどの誘導体などが挙げられる。 L^1 と L^2 は、異なるものである。また、二つの L^1 は異なるものであってもよく、二つの L^2 も異なるものであってもよい。

[0026] 本発明の二核金属錯体が光電変換素子に用いる金属錯体色素である場合、 L^1 は、半導体微粒子に固定され得る置換基を少なくとも一つ有している。

[0027] L^1 の半導体微粒子に固定され得る置換基としては、カルボキシル基($-\text{COOH}$)、アミノ基($-\text{NH}_2$)、水酸基($-\text{OH}$)、硫酸基($-\text{SO}_3\text{H}$)、リン酸基($-\text{PO}_3\text{H}_2$)、ニトロ基($-\text{NO}_2$)などが挙げられる。中でも、カルボキシル基($-\text{COOH}$)が好ましい。カルボキシル基の水素は、テトラブチルアンモニウムなどの4級アンモニウム、ナトリウムイオンなどのアルカリ金属イオンなどのカチオンで交換されていてもよい。また、水素は脱離していてもよい。

[0028] さらに、 L^1 は、半導体微粒子に固定され得る置換基以外の置換基を有しても、有しなくてもよい。このような置換基としては、アルキル基(メチル基、エチル基など)、アルコキシ基(メキシ基、エトキシ基など)などが挙げられる。

[0029] また、本発明の二核金属錯体が光電変換素子に用いる金属錯体色素である場合、 L^1 は、主に $(L^1)_2M^1$ 部分にLUMOが分布するような配位子であることが好ましい。「主に $(L^1)_2M^1$ 部分にLUMOが分布する」とは、 $(L^2)_2M^2$ 部分よりも $(L^1)_2M^1$ 部分にLUMOが多く分布していることを意味する。主に $(L^1)_2M^1$ が太陽光などの光照射により電子が励起するLUMOを有する構造であることによって、この二核金属錯体により増感された半導体微粒子を含む光電変換素子を用いて光化学電池を製造したときに、電解質から光電変換素子(負極)へのスムーズな電子移動を起こすことができ、効率のよい光化学電池を構成することができる。

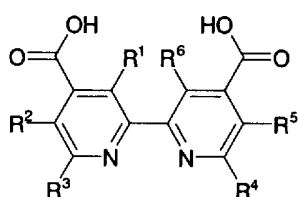
[0030] LUMOの算出は、ソフトウェアはCerius²あるいはMaterial Studioを用いた。その方法は、DMol³モジュールを用いてDFT(密度汎関数法)によって金属錯体の構造最適化を行った。そのときの交換相関関数は特に限定はしないがVWN法またはBLYP法が好適に用いられる。基底関数は特に限定はしないがDNPが好適に用い

られる。

[0031] エネルギー状態計算は得られた構造を用い、交換相関関数としては特に限定はしないがBLYP, PBEが用いられ、基底関数系としては特に限定はしないがDNPが好適に用いられる。

[0032] L^1 としては、下式(L^1-A)で表される配位子が挙げられる。

[0033] [化1]



($L^1 - A$)

式中、 $-COOH$ のHは脱離していてもよく、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 及び R^6 は水素原子、アルコキシ基または置換もしくは無置換の炭化水素基を表すか、または、これらの二つ以上が一緒になってそれらが結合する炭素原子と共に置換もしくは無置換の芳香族炭化水素環または置換もしくは無置換の脂肪族炭化水素環を形成している。

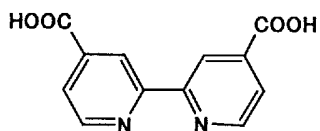
[0034] $R^1 \sim R^6$ は好ましくは水素原子、アルキル基、アルコキシ基であり、水素原子、アルキル基であることがより好ましい。アルキル基としては、炭素数6以下のものが好ましく、メチル基、エチル基がより好ましい。また、アルコキシ基としては、炭素数6以下のものが好ましく、メキシ基、エトキシ基がより好ましい。

[0035] また、 R^2 と R^3 、 R^4 と R^5 、 R^1 と R^6 が一緒になってそれらが結合する炭素原子と共に6員の芳香族炭化水素環(置換基を有していてもよい)を形成していることも好ましい。芳香族炭化水素環の置換基としては、アルキル基(メチル基、エチル基など)、アルコキシ基(メキシ基、エトキシ基など)などが挙げられる。

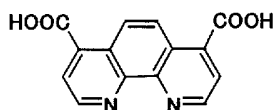
[0036] $R^1 \sim R^6$ は水素原子であることが特に好ましい。

[0037] L^1 の具体例としては、下式(L^1-1)～(L^1-4)で表される配位子が挙げられるが、本発明はこれらに限定されるものではない。

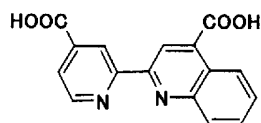
[0038] [化2]

(L¹ - 1)2, 2'-ビピリジン-4, 4'-ジカルボン酸(H₂ dcbpy)

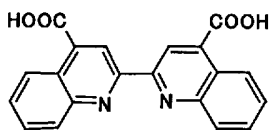
[0039] [化3]

(L¹ - 2)1, 10-フェナントロリン-4, 7-ジカルボン酸(H₂ dcphen)

[0040] [化4]

(L¹ - 3)2-(2-(4-カルボキシピリジル))-4-カルボキシキノリン(H₂ dcpq)

[0041] [化5]



(L¹ - 4)

2, 2'-ビキノリン-4, 4'-ジカルボン酸(H₂dcbiq)

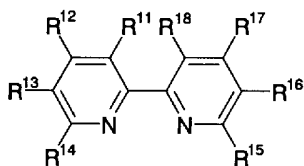
但し、式(L¹-1)～(L¹-4)中の複素環およびベンゼン環は置換基を有していてもよく、また、-COOHのHは脱離していてもよい。置換基としては、メチル基、エチル基などの炭素数6以下のアルキル基、メキシ基、エトキシ基などの炭素数6以下のアルコキシ基などが挙げられる。

[0042] 前述の通り、L²は、多座配位可能なキレート型配位子であり、好ましくは二座もしくは三座もしくは四座配位可能なキレート型配位子、さらに好ましくは二座配位可能なキレート型配位子である。具体的には、2, 2'-ビピリジン、1, 10-フェナントロリン、2-(2-ピリジニル)キノリンまたは2, 2'-ビキノリンなどの誘導体などが挙げられる。

[0043] L²は、置換基を有しても、有してなくてもよい。L²の置換基としては、アルキル基(メチル基、エチル基など)、アリール基(フェニル基、トリル基など)、アルコキシ基(メキシ基、エトキシ基など)、および水酸基(-OH)などが挙げられる。特に、電子供与性を示す基が好ましい。

[0044] L²としては、下式(L²-A)で表される配位子が挙げられる。

[0045] [化6]



(L² - A)

式中、 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} 、 R^{16} 、 R^{17} 及び R^{18} は水素原子、アルコキシ基、水酸基または置換もしくは無置換の炭化水素基を表すか、または、これらの二つ以上が一緒になってそれらが結合する炭素原子と共に置換もしくは無置換の芳香族炭化水素環または置換もしくは無置換の脂肪族炭化水素環を形成している。

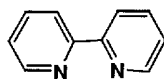
[0046] $R^{11} \sim R^{18}$ は好ましくは水素原子、アルキル基、アルコキシ基であり、水素原子、アルキル基であることがより好ましい。アルキル基としては、炭素数6以下のものが好ましく、メチル基、エチル基がより好ましい。また、アルコキシ基としては、炭素数6以下のものが好ましく、メトキシ基、エトキシ基がより好ましい。

[0047] また、 $R^{11} \sim R^{18}$ の隣接する二つ、または R^{11} と R^{18} が一緒になってそれらが結合する炭素原子と共に6員の芳香族炭化水素環(置換基を有していてもよい)を形成していることも好ましい。芳香族炭化水素環の置換基としては、アルキル基(メチル基、エチル基など)、アルコキシ基(メトキシ基、エトキシ基など)などが挙げられる。

[0048] $R^{11} \sim R^{18}$ は水素原子またはメチル基であることが特に好ましい。また、 R^{11} と R^{18} が一緒になってそれらが結合する炭素原子と共に6員の芳香族炭化水素環(メチル基などの置換基を有していてもよい)を形成しており、 $R^{12} \sim R^{17}$ は水素原子またはメチル基、より好ましくは水素原子であることも特に好ましい。

[0049] L^2 の具体例としては、下式(L^2-1)～(L^2-4)で表される配位子が挙げられるが、本発明はこれらに限定されるものではない。

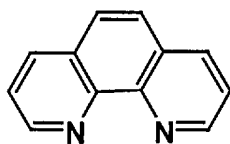
[0050] [化7]



($L^2 - 1$)

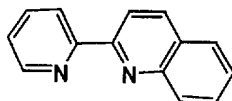
2, 2' - ビピリジン (bpy)

[0051] [化8]

(L² - 2)

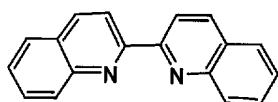
1, 10-フェナントロリン(phen)

[0052] [化9]

(L² - 3)

2-(2-ピリジニル)キノリン(pq)

[0053] [化10]

(L² - 4)

2, 2'-ビキノリン(biq)

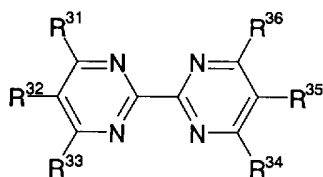
但し、式(L²-1)～(L²-4)中の複素環およびベンゼン環は置換基を有していてもよい。置換基としては、炭素数6以下のアルキル基、炭素数6以下のアルコキシ基、メチル基などの置換基を有していてもよいフェニル基、水酸基などが挙げられる。

[0054] BLは架橋配位子であって、ヘテロ原子を含む環状構造を有するものである。そして、この環状構造(複素共役環)に含まれるヘテロ原子がM¹及びM²に配位する配位原子である。ヘテロ原子としては、窒素、酸素、硫黄、磷などが挙げられる。

[0055] BLは、四座配位子であることが好ましく、さらに好ましくはアニオン性である。また、BLは、環状構造(複素共役環)上に置換基を有しても、有しなくてもよい。

[0056] BLとしては、下式(BL-A)で表されるものが挙げられる。

[0057] [化11]



(BL-A)

式中、R³¹、R³²及びR³³は水素原子または置換もしくは無置換の炭化水素基を表すか、または、これらの二つ以上が一緒になってそれらが結合する炭素原子と共に置換もしくは無置換の芳香族炭化水素環または置換もしくは無置換の脂肪族炭化水素環を形成しており、R³⁴、R³⁵及びR³⁶は水素原子または置換もしくは無置換の炭化水素基を表すか、または、これらの二つ以上が一緒になってそれらが結合する炭素原子と共に置換もしくは無置換の芳香族炭化水素環または置換もしくは無置換の脂肪族炭化水素環を形成している。

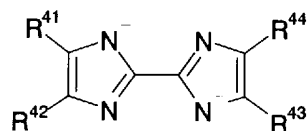
[0058] R³¹～R³⁶は好ましくは水素原子、アルキル基、アルコキシ基であり、水素原子、アルキル基であることがより好ましい。アルキル基としては、炭素数6以下のものが好ましく、メチル基、エチル基がより好ましい。また、アルコキシ基としては、炭素数6以下のものが好ましく、メトキシ基、エトキシ基がより好ましい。

[0059] また、R³¹～R³⁶の隣接する二つが一緒になってそれらが結合する炭素原子と共に6員の芳香族炭化水素環(置換基を有していてもよい)を形成していることも好ましい。芳香族炭化水素環の置換基としては、アルキル基(メチル基、エチル基など)、アルコキシ基(メトキシ基、エトキシ基など)などが挙げられる。

[0060] R³¹～R³⁶は水素原子またはメチル基であることが特に好ましく、R³¹～R³⁶は水素原子であることがさらに好ましい。

[0061] また、BLとしては、下式(BL-B)で表されるものも挙げられる。

[0062] [化12]



(BL-B)

式中、 R^{41} 及び R^{42} は水素原子または置換もしくは無置換の炭化水素基を表すか、または、これらが一緒になってそれらが結合する炭素原子と共に置換もしくは無置換の芳香族炭化水素環または置換もしくは無置換の脂肪族炭化水素環を形成しており、 R^{43} 及び R^{44} は水素原子または置換もしくは無置換の炭化水素基を表すか、または、これらが一緒になってそれらが結合する炭素原子と共に置換もしくは無置換の芳香族炭化水素環または置換もしくは無置換の脂肪族炭化水素環を形成している。

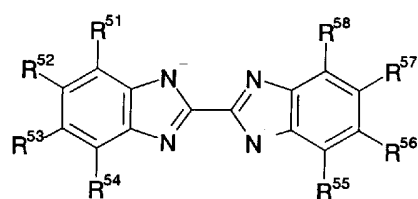
[0063] $R^{41} \sim R^{44}$ は好ましくは水素原子、アルキル基、アルコキシ基であり、水素原子、アルキル基であることがより好ましい。アルキル基としては、炭素数6以下のものが好ましく、メチル基、エチル基がより好ましい。また、アルコキシ基としては、炭素数6以下のものが好ましく、メトキシ基、エトキシ基がより好ましい。

[0064] また、 R^{41} と R^{42} 、 R^{43} と R^{44} が一緒になってそれらが結合する炭素原子と共に6員の芳香族炭化水素環(置換基を有していてもよい)を形成していることも好ましい。芳香族炭化水素環の置換基としては、アルキル基(メチル基、エチル基など)、アルコキシ基(メトキシ基、エトキシ基など)などが挙げられる。

[0065] $R^{41} \sim R^{44}$ は水素原子またはメチル基であることが特に好ましく、 $R^{41} \sim R^{44}$ は水素原子であることがさらに好ましい。また、 R^{41} と R^{42} 、 R^{43} と R^{44} が一緒になってそれらが結合する炭素原子と共に6員の芳香族炭化水素環(メチル基などの置換基を有していてもよい)を形成していることも特に好ましい。

[0066] 上式(BL-B)で表されるものの中では、下式(BL-C)で表されるものが好ましい。

[0067] [化13]



(BL-C)

式中、 R^{51} 、 R^{52} 、 R^{53} 及び R^{54} は水素原子または置換もしくは無置換の炭化水素基を表すか、または、これらの二つ以上が一緒になってそれらが結合する炭素原子と共に置換もしくは無置換の芳香族炭化水素環または置換もしくは無置換の脂肪族炭化水素環を形成しており、 R^{55} 、 R^{56} 、 R^{57} 及び R^{58} は水素原子または置換もしくは無置換の炭化水素基を表すか、または、これらの二つ以上が一緒になってそれらが結合する炭素原子と共に置換もしくは無置換の芳香族炭化水素環または置換もしくは無置換の脂肪族炭化水素環を形成している。

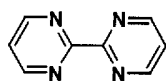
[0068] $R^{51} \sim R^{58}$ は好ましくは水素原子、アルキル基、アルコキシ基であり、水素原子、アルキル基であることがより好ましい。アルキル基としては、炭素数6以下のものが好ましく、メチル基、エチル基がより好ましい。また、アルコキシ基としては、炭素数6以下のものが好ましく、メトキシ基、エトキシ基がより好ましい。

[0069] また、 $R^{51} \sim R^{58}$ の隣接する二つが一緒になってそれらが結合する炭素原子と共に6員の芳香族炭化水素環(置換基を有していてもよい)を形成していることも好ましい。芳香族炭化水素環の置換基としては、アルキル基(メチル基、エチル基など)、アルコキシ基(メトキシ基、エトキシ基など)などが挙げられる。

[0070] $R^{51} \sim R^{58}$ は水素原子またはメチル基であることが特に好ましく、 $R^{51} \sim R^{58}$ は水素原子であることがさらに好ましい。

[0071] BLの具体例としては、下式(BL-1)～(BL-4)で表されるものが挙げられるが、本発明はこれらに限定されるものではない。

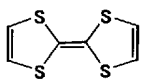
[0072] [化14]



(B L - 1)

2, 2' -ビピリミジン (bpm)

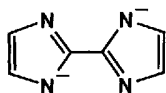
[0073] [化15]



(B L - 2)

テトラチアフルバレン (TTF)

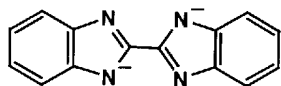
[0074] [化16]



(B L - 3)

2, 2' -ビイミダゾラト (BiIm)

[0075] [化17]



(B L - 4)

2, 2' -ビベンズイミダゾラト (BiBzIm)

但し、式(BL-1)～(BL-4)中の複素環およびベンゼン環は置換基を有していてもよい。置換基としては、炭素数6以下のアルキル基、炭素数6以下のアルコキシ基などが挙げられ、また、式(BL-4)中のベンゼン環上の隣接する二つの炭素原子が一緒になって新たなベンゼン環(置換基を有していてもよい)を形成していてもよい。

[0076] 光電変換素子に用いる金属錯体色素である場合、BLが上式(BL-3)、または(BL-4)で表される配位子であることが好ましい。

[0077] また、 $(L^1)_2 M^1 (BL) M^2 (L^2)_2 (X)_n$ は、水または有機溶媒を結晶溶媒として含んでもよい。有機溶媒としては、DMSO、アセトニトリル、DMF、DMAC、メタノールなどが挙げられる。尚、結晶溶媒の数は特に規定されない。

[0078] Xは対イオンであり、錯体 $[(L^1)_2 M^1 (BL) M^2 (L^2)_2]$ がカチオンであれば対イオンはアニオン、錯体 $[(L^1)_2 M^1 (BL) M^2 (L^2)_2]$ がアニオンであれば対イオンはカチオンである。ここにnは、錯体の電荷を中和するのに必要な対イオンの数を表す。

[0079] Xの具体例として、対イオンがアニオンの場合、ヘキサフルオロリン酸イオン、過塩素酸イオン、テトラフェニルホウ酸イオン、テトラフルオロホウ酸イオン、トリフルオロメタンスルホン酸イオン、チオシアン酸イオン、硫酸イオン、硝酸イオン、および塩化物イオン、ヨウ化物イオンなどのハロゲン化物イオンなどが挙げられる。

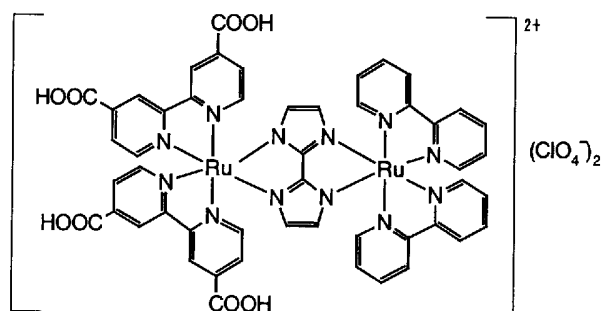
[0080] Xの具体例として、対イオンがカチオンの場合、アンモニウムイオン、テトラブチルアンモニウムイオン、ナトリウムイオンなどのアルカリ金属イオン、およびプロトンなどが挙げられる。

[0081] 金属錯体色素としては、特に、 L^1 が上式(L^1-1)で表される配位子($-COOH$ のHが脱離しているもの、複素環およびベンゼン環がさらに置換基を有しているものも含む)であり、 L^2 が上式(L^2-1)または(L^2-2)で表される配位子(複素環およびベンゼン環が置換基を有しているものも含む)であり、BLが上式(BL-3)または(BL-4)で表される配位子(複素環およびベンゼン環が置換基を有しているものも含む)であり、 M^1 及び M^2 がルテニウム(Ru)、オスmium(Os)、コバルト(Co)、ニッケル(Ni)、銅(Cu)または鉄(Fe)であるものが好ましい。

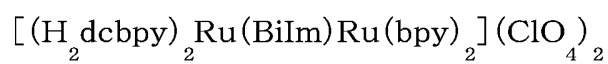
[0082] 本発明の $(L^1)_2 M^1 (BL) M^2 (L^2)_2 (X)_n$ で示される非対称な二核金属錯体の具体例としては、下式(D-1)～(D-16)で表されるものが挙げられるが、本発明はこれら

に限定されるものではない。

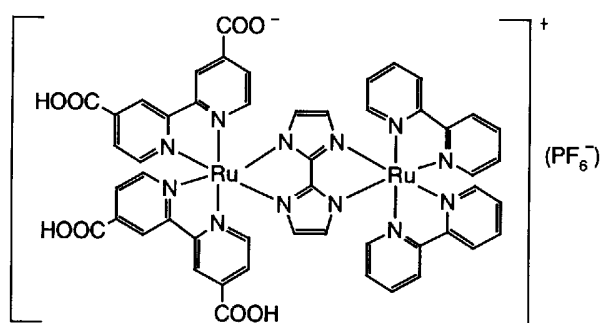
[0083] [化18]



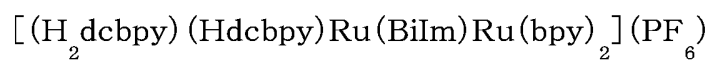
(D-1)



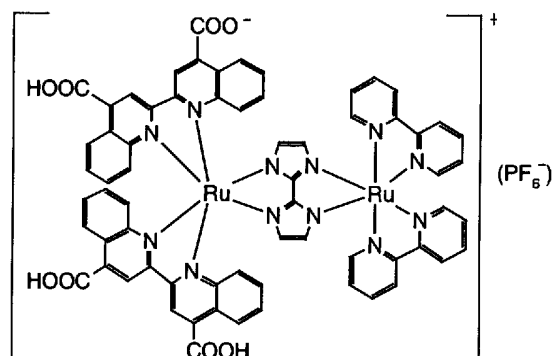
[0084] [化19]



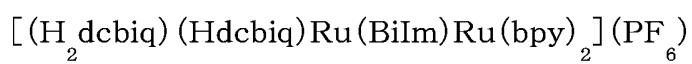
(D-2)



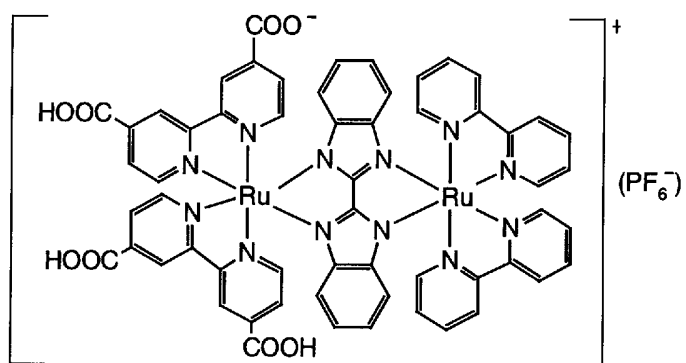
[0085] [化20]



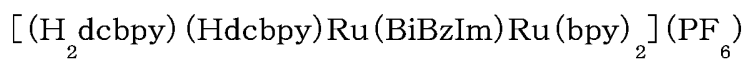
(D-3)



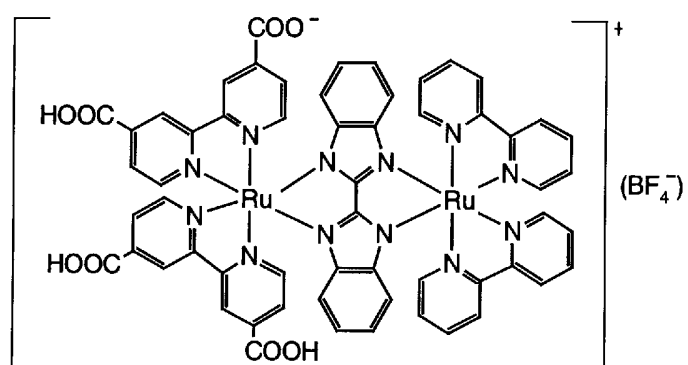
[0086] [化21]



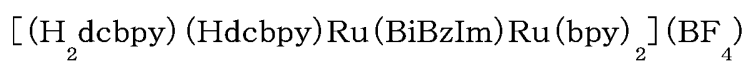
(D-4)



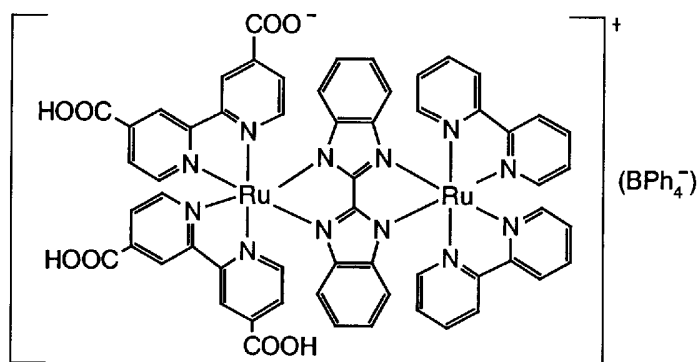
[0087] [化22]



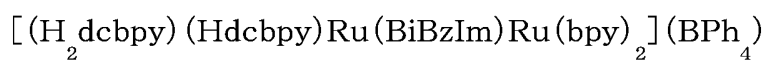
(D - 5)



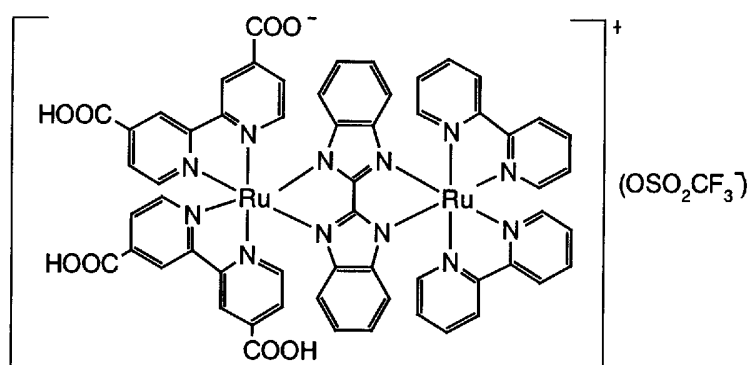
[0088] [化23]



(D - 6)



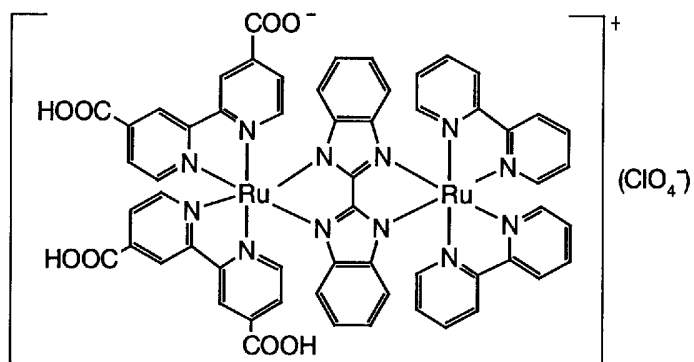
[0089] [化24]



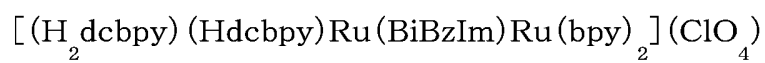
(D - 7)



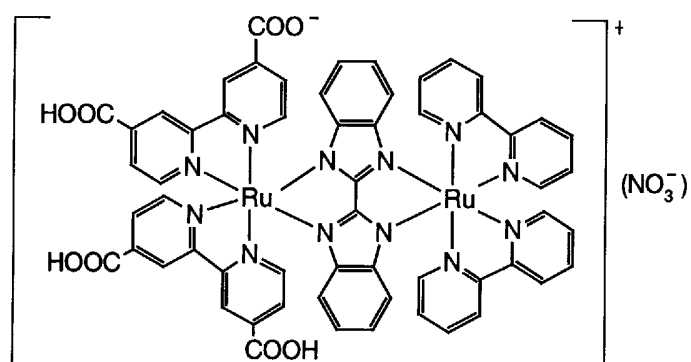
[0090] [化25]



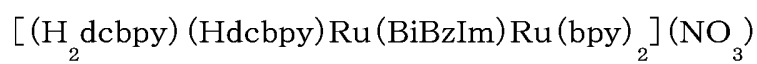
(D - 8)



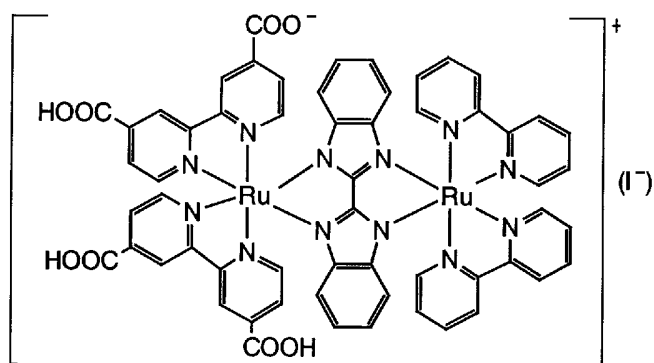
[0091] [化26]



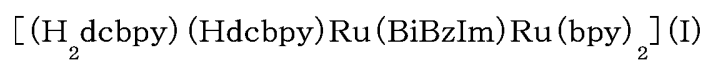
(D-9)



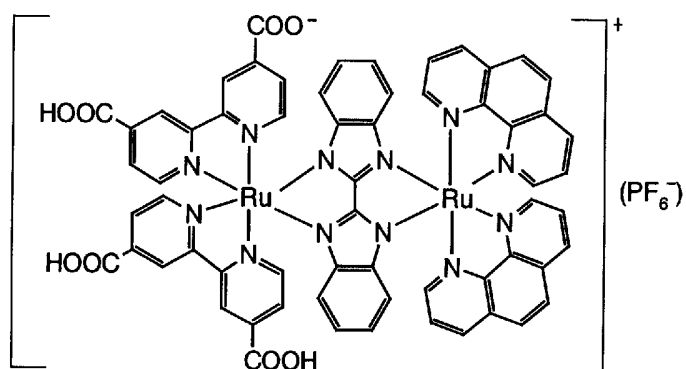
[0092] [化27]



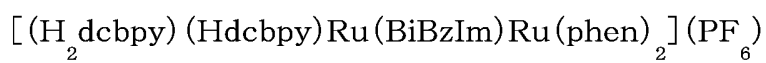
(D-10)



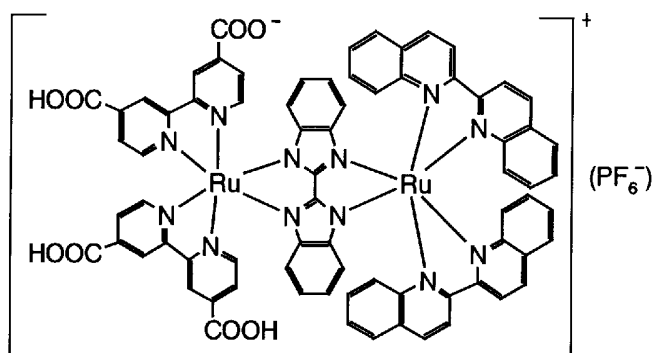
[0093] [化28]



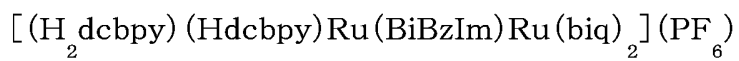
(D-11)



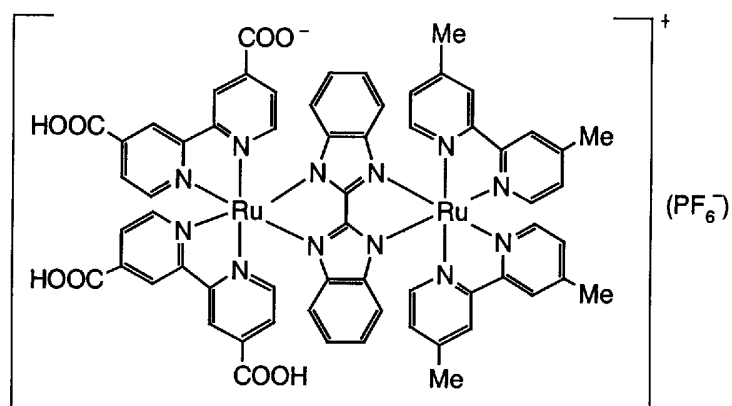
[0094] [化29]



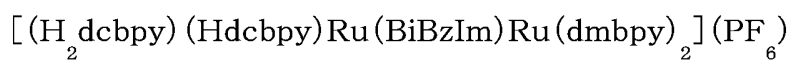
(D-12)



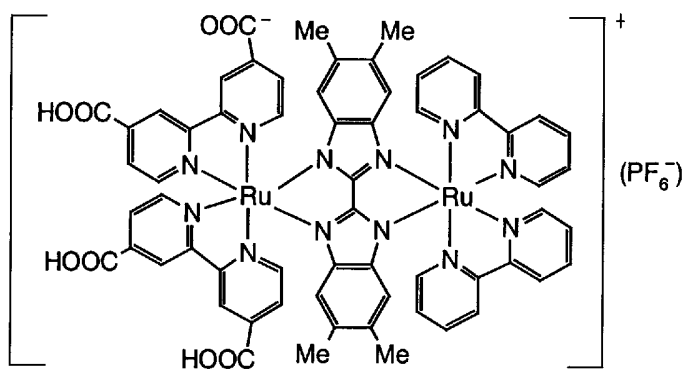
[0095] [化30]



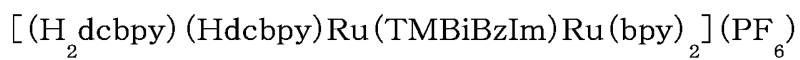
(D-13)



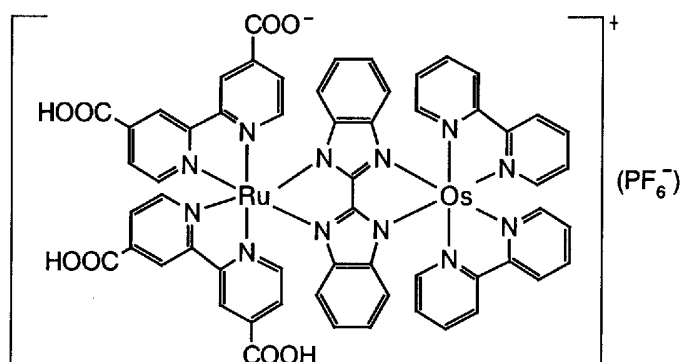
[0096] [化31]



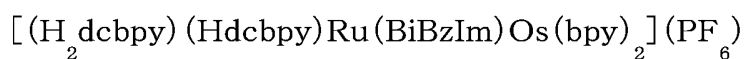
(D-14)



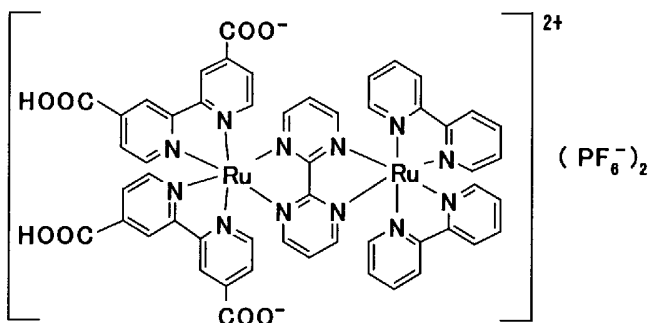
[0097] [化32]



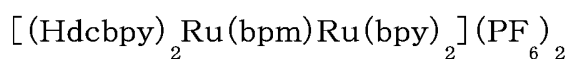
(D-15)



[0098] [化33]



(D-16)

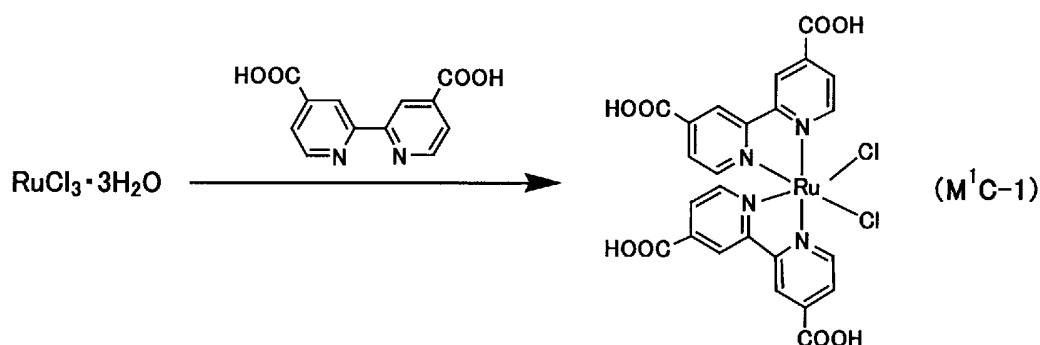


本発明の金属錯体は、Inorganic Chemistry、第17巻、第9号、第2660～2666頁、1978年、Journal of the American Chemical Society、第115巻、第6382～6390頁、1993年等の文献中に引用された方法を参考にして製造することができる。

[0099] 本発明の金属錯体 $(L^1)_2M^1(BL)M^2(L^2)_2(X)_n$ は、例えば、次のようにして二つの単核金属錯体 $(L^1)_2M^1Cl_2$ と $(BL)M^2(L^2)_2$ を合成し、これらを反応させることにより合成することができる。

[0100] L^1 が上式(L¹-1)であり、 M^1 がRuである単核金属錯体(L¹)₂M¹Cl₂(M¹C-1)は次の合成スキームに従って合成することができる。

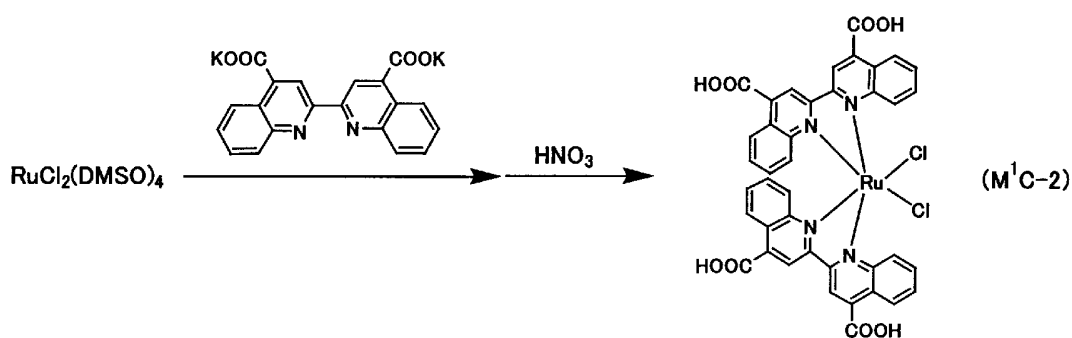
[0101] [化34]



上式において、 L^1 がカルボキシル基以外の置換基を有するもの、 M^1 がRu以外の遷移金属であるものも同様にして合成することができる。

[0102] また、 L^1 が上式(L¹-4)であり、 M^1 がRuである単核金属錯体(L¹)₂M¹Cl₂(M¹C-2)は次の合成スキームに従って合成することができる。

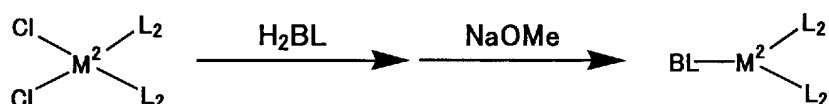
[0103] [化35]



上式において、 L^1 がカルボキシル基以外の置換基を有するもの、 M^1 がRu以外の遷移金属であるものも同様にして合成することができる。

[0104] 一方、単核金属錯体(BL)M²(L²)₂は次の合成スキームに従って合成することができる。

[0105] [化36]



スキーム中の H_2BL はBL中の二つのヘテロ原子(窒素原子など)がプロトン化された状態を示す。

[0106] 尚、BLが上式(BL-1)～(BL-4)で表されるもの(置換基を有しているものも含む)、 L^2 が上式(L^2-1)～(L^2-4)で表されるもの(置換基を有しているものも含む)は何れも、この合成スキームに従って合成することができる。但し、BLが上式(BL-1)で表されるもの(置換基を有しているものも含む)については、後段のNaOMeによる反応工程は不要で、 $\text{M}^2(\text{L}^2)_2\text{Cl}_2$ とBLを反応させると $(\text{BL})\text{M}^2(\text{L}^2)_2$ が得られる。

[0107] このようにして合成した $(\text{L}^1)_2\text{M}^1\text{Cl}_2$ (M^1C)と $(\text{BL})\text{M}^2(\text{L}^2)_2$ (M^2C)を次の合成スキームに従って反応させ、 $(\text{L}^1)_2\text{M}^1(\text{BL})\text{M}^2(\text{L}^2)_2$ (X)_nを合成することができる。

[0108] [化37]



上記の金属錯体は、金属錯体色素として用いることができ、金属錯体色素により増感された半導体微粒子を用いて、光化学電池を製造することができる。

[0109] 本発明の光電変換素子は、上記の金属錯体色素により増感された半導体微粒子を含むものである。より具体的には、上記の金属錯体色素により増感された半導体微粒子を電極上に固定したものである。

[0110] 導電性電極は、透明基板上に形成された透明電極であることが好ましい。導電剤としては、金、銀、銅、白金、パラジウムなどの金属、錫をドーブした酸化インジウム(ITO)に代表される酸化インジウム系化合物、フッ素をドーブした酸化錫(FTO)に代表される酸化錫系化合物、酸化亜鉛系化合物などが挙げられる。

- [0111] 半導体微粒子としては、酸化チタン、酸化亜鉛、または酸化錫などが挙げられる。また、酸化インジウム、酸化ニオブ、酸化タングステン、酸化バナジウムや、チタン酸ストロンチウム、チタン酸カルシウム、チタン酸バリウム、ニオブ酸カリウムなどの複合酸化物半導体、カドミウムまたはビスマスの硫化物、カドミウムのセレン化物またはテルル化物、ガリウムのリン化物またはヒ素化物なども挙げられる。半導体微粒子としては、酸化物が好ましく、酸化チタン、酸化亜鉛、または酸化錫、およびこれらのいずれか1種以上を含む混合物が特に好ましい。
- [0112] 半導体微粒子の一次粒子径は特に限定されないが、通常、1～5000nm、好ましくは2～500nm、特に好ましくは5～300nmである。
- [0113] 本発明の光化学電池は、上記の光電変換素子を用いたものである。より具体的には、電極として上記の本発明の光電変換素子と対極とを有し、その間に電解質層を有するものである。本発明の光電変換素子に用いた電極と対極の少なくとも片方は透明電極である。
- [0114] 対極は光電変換素子と組み合わせて光化学電池としたときに正極として作用するものである。対極としては、上記導電性電極と同様に導電層を有する基板を用いることもできるが、金属板そのものを使用すれば、基板は必ずしも必要ではない。対極に用いる導電剤としては、白金や炭素などの金属、フッ素をドーピングした酸化錫などの導電性金属酸化物が挙げられる。
- [0115] 電解質(酸化還元対)としては特に限定されず、公知のものをいずれも用いることができる。例えば、ヨウ素とヨウ化物(例えば、ヨウ化リチウム、ヨウ化カリウム等の金属ヨウ化物、またはヨウ化テトラブチルアンモニウム、ヨウ化テトラプロピルアンモニウム、ヨウ化ピリジニウム、ヨウ化イミダゾリウム等の4級アンモニウム化合物のヨウ化物)の組み合わせ、臭素と臭化物の組み合わせ、塩素と塩化物の組み合わせ、アルキルビオローゲンとその還元体の組み合わせ、キノン／ハイドロキノ、鉄(II)イオン／鉄(III)イオン、銅(I)イオン／銅(II)イオン、マンガン(II)イオン／マンガン(III)イオン、コバルトイオン(II)／コバルトイオン(III)等の遷移金属イオン対、フェロシアン／フェリシアン、四塩化コバルト(II)／四塩化コバルト(III)、四臭化コバルト(II)／四臭化コバルト(III)、六塩化イリジウム(II)／六塩化イリジウム(III)、六シアノ化ルテニウム(II)

／六シアノ化ルテニウム(III)、六塩化ロジウム(II)／六塩化ロジウム(III)、六塩化レニウム(III)／六塩化レニウム(IV)、六塩化レニウム(IV)／六塩化レニウム(V)、六塩化オスミウム(III)／六塩化オスミウム(IV)、六塩化オスミウム(IV)／六塩化オスミウム(V)等の錯イオンの組み合わせ、コバルト、鉄、ルテニウム、マンガン、ニッケル、レニウムといった遷移金属とビピリジンやその誘導体、ターピリジンやその誘導体、フェナントロリンやその誘導体といった複素共役環及びその誘導体で形成されているような錯体類、フェロセン／フェロセニウムイオン、コバルトセン／コバルトセニウムイオン、ルテノセン／ルテノセウムイオンといったシクロペンタジエン及びその誘導体と金属の錯体類、ポルフィリン系化合物類等が使用できる。好ましい電解質は、ヨウ素とヨウ化リチウムや4級アンモニウム化合物のヨウ化物とを組み合わせた電解質である。電解質の状態は、有機溶媒に溶解した液体であっても、熔融塩、ポリマーマトリックスに含浸漬したいわゆるゲル電解質や、固体電解質であってもよい。

[0116] 本発明の光化学電池は、従来から適用されている方法によって製造することができる。

[0117] 例えば、透明電極上に酸化物等の半導体微粒子のペーストを塗布し、加熱焼成し半導体微粒子の薄膜を作製する。半導体微粒子の薄膜がチタニアの場合、温度450℃、反応時間30分で焼成する。この薄膜の付いた透明電極を色素溶液に浸漬し、色素を担持して光電変換素子を作製する。さらにこの光電変換素子と対極として白金あるいは炭素を蒸着した透明電極を合わせ、その間に電解質溶液を入れることにより本発明の光化学電池を製造することが出来る。

また、本発明の二核金属錯体は、有機ELの電子輸送層の材料としても用いられる。

実施例

[0118] 本発明を以下の実施例によりさらに詳細に説明するが、本発明はそれらに限定されるものではない。

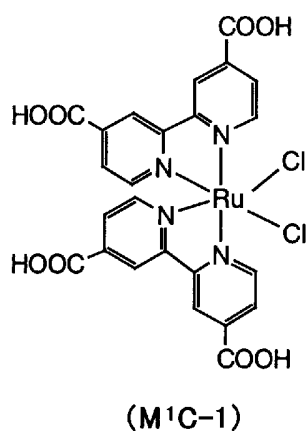
[0119] 尚、構造の確認に用いた元素分析測定は株式会社柳本製作所製ヤナコMT-5、あるいは株式会社ジェイ・サイエンス・ラボ製マイクロコーダーJM10を、¹H-NMR測定は日本電子株式会社製AL-400型FT-NMRを用いて測定を行った。

[0120] (実施例1) 二核金属錯体 $[(H_2 dcbpy)_2 Ru(Bilm) Ru(bpy)_2](ClO_4)_2$ (D-1) の合成

1. 単核金属錯体 $(H_2 dcbpy)_2 RuCl_2$ (M^1C-1) の合成

窒素雰囲気下、500ml三口フラスコに、市販の $RuCl_3 \cdot 3H_2O$ (2.53g, 9.68mmol)、 $H_2 dcbpy$ (4.50g, 18.4mmol)、およびN, N-ジメチルホルムアミドを300ml加え、2.45GHzのマイクロ波照射下45分間還流した。放冷後ろ過し、得られたろ液を減圧乾固した。得られた残留物をアセトン/ジエチルエーテル(1:4)で洗浄後、2mol/l塩酸300mlを加え、20分間超音波攪拌、さらに超音波攪拌止め2時間攪拌した。攪拌終了後、不溶物をろ取し、2mol/l塩酸、アセトン/ジエチルエーテル(1:4)およびジエチルエーテルで洗浄した。真空乾燥後、5.75gの M^1C-1 を得た(収率85%)。

[0121] [化38]



2. 単核金属錯体 $(Bilm) Ru(bpy)_2$ (M^2C-1) の合成

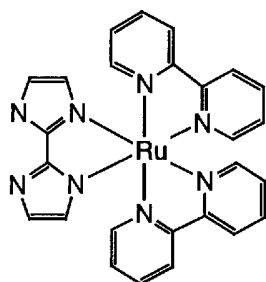
窒素雰囲気下、100ml三口フラスコに、Inorg. Synth., volXXIV, 291 (1986) に記載の方法で合成した $Ru(bpy)_2 Cl_2$ (0.501g, 0.96mmol)、J. Chem. Soc., 4790 (1961) に記載の方法で合成した2, 2'-ビイミダゾール ($BilmH_2$) (0.156g, 1.16mmol)、およびエタノール/水(1:1)を50ml加え、2.45GHzのマイクロ波照射下30分間還流した。放冷後ろ過し、得られたろ液のエタノールを減圧留去した。得られた水溶液に $NH_4 PF_6$ 水溶液を加え、対アニオン PF_6^- の塩として錯体を析出させた。析出物をろ取後水洗し、メタノールから再結晶した。析出した結晶をろ別

後、冷メタノールおよびジエチルエーテルで洗浄した。真空乾燥後、0.575gの $[(\text{BiImH}_2)\text{Ru}(\text{bpy})_2](\text{PF}_6)_2$ を得た(収率70%)。

[0122] 次に、窒素雰囲気下、50mlシュレンク管に上記により得られた $[(\text{BiImH}_2)\text{Ru}(\text{bpy})_2](\text{PF}_6)_2$ (0.505g, 0.59mmol)、およびメタノールを30ml加え、4mol/lナトリウムメトキシドメタノール溶液を1.48ml滴下した。この懸濁液を30分間還流し、その後室温に冷却した。不溶解物をろ取し、冷メタノール、およびジエチルエーテルで洗浄した。真空乾燥後、濃褐色粉末を0.251g得た。

[0123] さらに、窒素雰囲気下、20mlシュレンク管に得られた濃褐色粉末0.139g、およびメタノールを5ml加え、4mol/lナトリウムメトキシドメタノール溶液を0.5ml滴下し、再度1時間還流した。放冷後、不溶解物をろ取し、冷メタノール、およびジエチルエーテルで洗浄した。真空乾燥後、 $\text{M}^2\text{C}-1$ を96.8mg得た。

[0124] [化39]



($\text{M}^2\text{C}-1$)

3. D-1の合成

窒素雰囲気下、100ml三口フラスコに、 $\text{M}^1\text{C}-1$ (83.9mg, 0.12mmol)、およびエタノール/水(2:1)を60ml加え、1mol/l水酸化ナトリウム水溶液を0.5ml滴下し溶解させた。この溶液に $\text{M}^2\text{C}-1$ (78.1mg, 0.13mmol)を加え、2.45GHzのマイクロ波照射下15分間還流した。放冷後、極少量の不溶解物をろ別後、ろ液のエタノールを減圧留去した。得られた水溶液に0.5mol/l過塩素酸水溶液をpH2.5になるまで滴下した。析出した錯体をろ取し、pH2.5過塩素酸水溶液、アセトン/ジエチルエーテル(4:1)、およびジエチルエーテルで洗浄した。真空乾燥後、D-1を0.110g得た(収率66%)。元素分析値は三水和物として良好な一致を示した。

[0125] 元素分析 観測値 C:43.50, H:3.50, N:12.30、

理論値 C:43.30, H:3.10, N:12.10。

[0126] ^1H -NMRスペクトルを図1に示す。

[0127] (実施例2) 二核金属錯体 $[(\text{H}_2\text{dcbpy})(\text{Hdcbpy})\text{Ru}(\text{BiIm})\text{Ru}(\text{bpy})_2](\text{PF}_6)_2$ (D-2)の合成

窒素雰囲気下、100ml三口フラスコに、 $\text{M}^1\text{C}-1$ (62.4mg, 0.090mmol)、およびエタノール/水(1:1)を30ml加え、1mol/l水酸化ナトリウム水溶液を0.4ml滴下し溶解させた。この溶液に $\text{M}^2\text{C}-1$ (58.4mg, 0.097mmol)を加え、2.45GHzのマイクロ波照射下15分間還流した。放冷後ろ過し、ろ液のエタノールを減圧留去した。得られた水溶液に0.5mol/lヘキサフルオロリン酸水溶液をpH2.5になるまで滴下した。析出した錯体をろ取し、pH2.5ヘキサフルオロリン酸水溶液、アセトン/ジエチルエーテル(4:1)、およびジエチルエーテルで洗浄した。真空乾燥後、D-2を49.3mg得た(収率41%)。元素分析値は四水和物として良好な一致を示した。

[0128] 元素分析 観測値 C:44.60, H:3.50, N:12.60、

理論値 C:44.50, H:3.20, N:12.40。

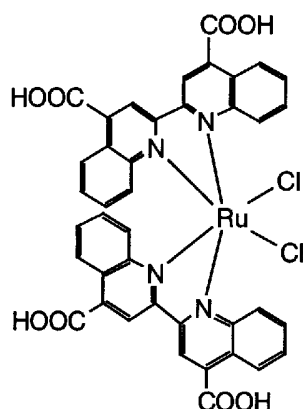
[0129] ^1H -NMRスペクトルを図2に示す。

[0130] (実施例3) 二核金属錯体 $[(\text{H}_2\text{dcbiq})(\text{Hdcbiq})\text{Ru}(\text{BiIm})\text{Ru}(\text{bpy})_2](\text{PF}_6)_2$ (D-3)の合成

1. 単核金属錯体 $(\text{H}_2\text{dcbiq})_2\text{RuCl}_2$ ($\text{M}^1\text{C}-2$)の合成

窒素雰囲気下、100ml三口フラスコに、J. Chem. Soc., Dalton Trans. 204 (1973)に記載の方法で合成した $\text{RuCl}_2(\text{DMSO})_4$ (0.468g, 0.97mmol)、市販の K_2dcbiq (0.91g, 1.92mmol)、およびエチレングリコールを40ml加え、2.45GHzのマイクロ波照射下3分間還流した。放冷後ろ過し、得られたろ液に0.1mol/l硝酸をpH2.5になるまで滴下した。析出した錯体をろ取し、pH2.5硝酸、アセトン/ジエチルエーテル(4:1)、およびジエチルエーテルで洗浄した。真空乾燥後、 $\text{M}^1\text{C}-2$ を0.72g得た(収率83%)。

[0131] [化40]



(M¹C-2)

2. D-3の合成

窒素雰囲気下、100ml三口フラスコに、M¹C-2 (96.0mg, 0.11mmol)、およびエタノール/水(1:1)を100ml加え、1mol/l水酸化ナトリウム水溶液を0.45ml滴下し溶解させた。この溶液にM²C-1 (70.8mg, 0.12mmol)を加え、2.45GHzのマイクロ波照射下15分間還流した。放冷後ろ過し、ろ液のエタノールを減圧留去した。得られた懸濁液をろ過し、ろ液に0.5mol/lヘキサフルオロリン酸水溶液をpH2.5になるまで滴下した。析出した錯体をろ取し、pH2.5ヘキサフルオロリン酸水溶液、アセトン/ジエチルエーテル(4:1)、およびジエチルエーテルで洗浄した。真空乾燥後、D-3を95.2mg得た(収率60%)。元素分析値は無水物として良好な一致を示した。

[0132] 元素分析 観測値 C:54.30, H:3.20, N:11.40、

理論値 C:53.59, H:2.93, N:11.36。

[0133] ¹H-NMRスペクトルを図3に示す。

[0134] (実施例4)二核金属錯体[(H₂dcbpy)(Hdcbpy)Ru(BiBzIm)Ru(bpy)₂](PF₆)₂(D-4)の合成

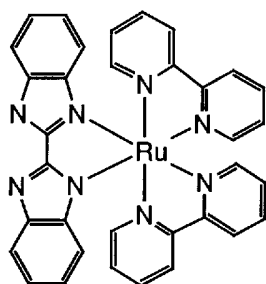
1. 単核金属錯体(BiBzIm)Ru(bpy)₂(M²C-2)の合成

窒素雰囲気下、100ml三口フラスコに、Ru(bpy)₂Cl₂ (0.505g, 0.97mmol)、Inorg. Chem., 34, 5979(1995)を参照して合成した2,2'-ビベンズイミダゾール(BiBzImH₂) (0.343g, 1.46mmol)、およびエチレングリコールを20ml加え、2

. 45GHzのマイクロ波照射下5分間還流した。放冷後、20mlの水を加え、未反応のビベンズイミダゾールを析出させた。ろ過後得られたろ液に NH_4PF_6 水溶液を加え、対アニオン PF_6^- の塩として錯体を析出させた。析出物をろ取後水洗し、メタノールから再結晶した。析出した結晶をろ別後、冷メタノールおよびジエチルエーテルで洗浄した。真空乾燥後、0.905gの $[(\text{BiBzImH}_2)\text{Ru}(\text{bpy})_2](\text{PF}_6)_2$ を得た(収率96%)。

[0135] 次に、窒素雰囲気下、50mlシュレンク管に上記により得られた $[(\text{BiBzImH}_2)\text{Ru}(\text{bpy})_2](\text{PF}_6)_2$ (0.877g, 0.90mmol)、およびメタノールを30ml加え、28%ナトリウムメトキシメタノール溶液を1.8ml滴下した。この懸濁液を1時間還流し、その後室温に冷却した。不溶解物をろ取し、水、冷メタノール、およびジエチルエーテルで洗浄した。真空乾燥後、 $\text{M}^2\text{C}-2$ を0.587g得た(収率96%)。

[0136] [化41]



($\text{M}^2\text{C}-2$)

2. D-4の合成

窒素雰囲気下、300ml三口フラスコに、 $\text{M}^1\text{C}-1$ (0.509g, 0.73mmol)、およびエタノール/水(1:1)を100ml加え、1mol/l水酸化ナトリウム水溶液を3.2ml滴下し溶解させた。この溶液に $\text{M}^2\text{C}-2$ (0.522g, 0.77mmol)を加え、2.45GHzのマイクロ波照射下30分間還流した。放冷後、少量の不溶解物をろ別後、ろ液のエタノールを減圧留去した。得られた懸濁液をろ過し、ろ液に0.5mol/lヘキサフルオロリン酸水溶液をpH2.5になるまで滴下した。析出した錯体をろ取し、pH2.5ヘキサフルオロリン酸水溶液、アセトン/ジエチルエーテル(4:1)、およびジエチルエーテルで洗浄した。真空乾燥後、D-4を0.873g得た(収率85%)。元素分析値は二

水和物として良好な一致を示した。

[0137] 元素分析 観測値 C:49.07, H:3.29, N:11.89、

理論値 C:49.23, H:3.06, N:11.88。

[0138] ^1H -NMRスペクトルを図4に示す。

[0139] (実施例5)D-5, D-6, D-7, D-8, D-9およびD-10の合成

上記実施例4のD-4の合成において、0.5mol/lヘキサフルオロリン酸水溶液およびpH2.5ヘキサフルオロリン酸水溶液の代わりに対アニオンに対応する酸をそれぞれ用いた以外は同様にしてD-5, D-7, D-8, D-9およびD-10を合成した。D-6については対応する酸がないため、0.5mol/l塩酸水溶液およびpH2.5塩酸水溶液を用い、0.5mol/l塩酸水溶液の滴下前に $\text{M}^1\text{C}-1$ の10倍モルのテトラフェニルほう酸ナトリウムを加えて合成した。D-5, D-6, D-7, D-8, D-9およびD-10の構造は元素分析および ^1H -NMRスペクトルにて同様に確認した。

[0140] D-5の元素分析値は、三水和物として良好な一致を示した。

[0141] 元素分析 観測値 C:50.66, H:3.26, N:12.18、

理論値 C:50.66, H:3.30, N:12.22。

[0142] D-6の元素分析値は、四水和物として良好な一致を示した。

[0143] 元素分析 観測値 C:60.15, H:3.81, N:10.34、

理論値 C:60.59, H:4.15, N:10.34。

[0144] D-7の元素分析値は、四水和物として良好な一致を示した。

[0145] 元素分析 観測値 C:48.87, H:3.04, N:11.60、

理論値 C:48.69, H:3.26, N:11.55。

[0146] D-8の元素分析値は、四水和物として良好な一致を示した。

[0147] 元素分析 観測値 C:49.40, H:3.10, N:11.85、

理論値 C:49.56, H:3.37, N:11.96。

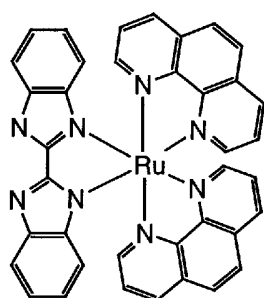
[0148] D-9の元素分析値は、六水和物として良好な一致を示した。

[0149] 元素分析 観測値 C:49.46, H:3.34, N:12.41、

理論値 C:49.61, H:3.66, N:12.97。

[0150] D-10の元素分析値は、二水和物として良好な一致を示した。

- [0151] 元素分析 観測値 C:49.70, H:3.23, N:11.89、
理論値 C:49.86, H:3.10, N:12.03。
- [0152] D-5, D-6, D-7, D-8, D-9およびD-10の¹H-NMRスペクトルをそれぞれ図5, 図6, 図7, 図8, 図9および図10に示す。
- [0153] (実施例6)二核金属錯体 $[(H_2dcbpy)(Hdcbpy)Ru(BiBzIm)Ru(phen)_2](PF_6)_2$ (D-11)の合成
1. 単核金属錯体 $(BiBzIm)Ru(phen)_2$ (M²C-3)の合成
- 窒素雰囲気下、100ml三口フラスコに、Inorg. Synth., volXXIV, 291(1986)を参照して合成した $Ru(phen)_2Cl_2$ (0.509g, 0.90mmol)、2,2'-ビベンズイミダゾール $(BiBzImH_2)$ (0.252g, 1.08mmol)、およびエタノール/水(1:1)を50ml加え、2.45GHzのマイクロ波照射下30分間還流した。放冷後ろ過し、得られたろ液のエタノールを減圧留去した。得られた懸濁液をろ過し、ろ液に NH_4PF_6 水溶液を加え、対アニオン PF_6^- の塩として錯体を析出させた。析出物をろ取後水洗し、メタノールから再結晶した。析出した結晶をろ別後、冷メタノールおよびジエチルエーテルで洗浄した。真空乾燥後、0.545gの $[(BiBzImH_2)Ru(phen)_2](PF_6)_2$ を得た(収率62%)。
- [0154] 次に、窒素雰囲気下、50mlシュレンク管に上記により得られた $[(BiBzImH_2)Ru(phen)_2](PF_6)_2$ (0.483g, 0.49mmol)、およびメタノールを20ml加え、28%ナトリウムメトキシドメタノール溶液を0.95ml滴下した。この懸濁液を1時間還流し、その後室温に冷却した。不溶解物をろ取し、冷メタノール、水、およびジエチルエーテルで洗浄した。真空乾燥後、M²C-3を0.334g得た(収率91%)。
- [0155] [化42]

(M²C-3)

2. D-11の合成

窒素雰囲気下、100ml三口フラスコに、M¹C-1 (0.106g, 0.15mmol)、およびエタノール／水(2:1)を60ml加え、1mol/l水酸化ナトリウム水溶液を0.61ml滴下し溶解させた。この溶液にM²C-3 (0.114g, 0.15mmol)を加え、2.45GHzのマイクロ波照射下15分間還流した。放冷後、少量の不溶解物をろ別後、ろ液のエタノールを減圧留去した。得られた懸濁液をろ過し、ろ液に0.5mol/lヘキサフルオロリン酸水溶液をpH2.5になるまで滴下した。析出した錯体をろ取し、pH2.5ヘキサフルオロリン酸水溶液、アセトン／ジエチルエーテル(4:1)、およびジエチルエーテルで洗浄した。真空乾燥後、D-11を0.173g得た(収率76%)。元素分析値は四水和物として良好な一致を示した。

[0156] 元素分析 観測値 C:49.60, H:3.10, N:11.20、

理論値 C:49.67, H:3.16, N:11.21。

[0157] ¹H-NMRスペクトルを図11に示す。

[0158] (実施例7)二核金属錯体[(H₂dc bpy)(Hdc bpy)Ru(BiBzIm)Ru(biq)₂](PF₆)₂ (D-12)の合成

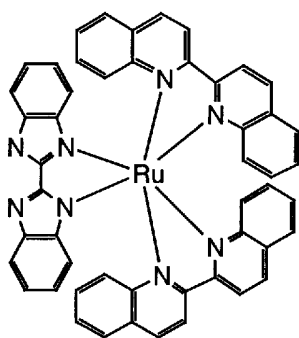
1. 単核金属錯体(BiBzIm)Ru(biq)₂ (M²C-4)の合成

窒素雰囲気下、100ml三口フラスコに、Inorg. Synth., volXXIV, 291(1986)を参照して合成したRu(biq)₂Cl₂ (0.228g, 0.33mmol)、2,2'-ビベンズイミダゾール(BiBzImH₂) (0.153g, 0.65mmol)、およびエチレングリコールを10ml加え、2.45GHzのマイクロ波照射下5分間還流した。放冷後、10mlの水を加え、未反応のビベンズイミダゾールを析出させた。ろ過後得られたろ液にNH₄PF₆水溶液を加

え、対アニオン PF_6^- の塩として錯体を析出させた。析出物をろ取し、水およびジエチルエーテルで洗浄した。真空乾燥後、0.242gの $[(\text{BiBzImH})_2\text{Ru}(\text{biq})_2](\text{PF}_6)_2$ を得た(収率64%)。

[0159] 次に、窒素雰囲気下、20mlシュレンク管に上記により得られた $[(\text{BiBzImH})_2\text{Ru}(\text{phen})_2](\text{PF}_6)_2$ (0.205g, 0.18mmol)、およびメタノールを20ml加え、28%ナトリウムメトキシドメタノール溶液を0.43ml滴下した。この懸濁液を1.5時間還流し、その後室温に冷却した。不溶解物をろ取し、冷メタノール、水、およびジエチルエーテルで洗浄した。真空乾燥後、 $\text{M}^2\text{C}-4$ を0.140g得た(収率81%)。

[0160] [化43]



($\text{M}^2\text{C}-4$)

2. D-12の合成

窒素雰囲気下、100ml三口フラスコに、 $\text{M}^1\text{C}-1$ (75.4mg, 0.11mmol)、およびN,N-ジメチルホルムアミド/水(3:1)を40ml加え、1mol/l水酸化ナトリウム水溶液を0.45ml滴下し溶解させた。この溶液に $\text{M}^2\text{C}-4$ (0.114g, 0.12mmol)を加え、2.45GHzのマイクロ波照射下15分間還流した。放冷後ろ過し、ろ液を減圧乾固した。得られた残留物に水30mlを加え溶解し、不溶解物をろ過により除去した。得られたろ液に0.5mol/lヘキサフルオロリン酸水溶液をpH2.5になるまで滴下した。析出した錯体をろ取し、pH2.5ヘキサフルオロリン酸水溶液、アセトン/ジエチルエーテル(4:1)、およびジエチルエーテルで洗浄した。真空乾燥後、D-12を0.143g得た(収率82%)。元素分析値は二水和物として良好な一致を示した。

[0161] 元素分析 観測値 C:55.00, H:3.40, N:10.50、

理論値 C:55.02, H:3.18, N:10.41。

[0162] ^1H -NMRスペクトルを図12に示す。

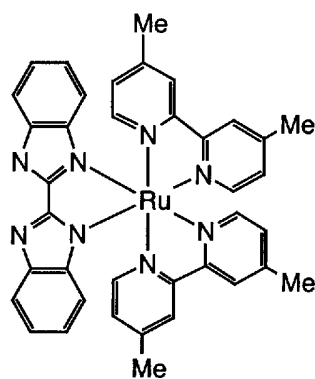
[0163] (実施例8) 二核金属錯体 $[(\text{H}_2\text{dcbpy})(\text{Hdcbpy})\text{Ru}(\text{BiBzIm})\text{Ru}(\text{dmbpy})_2](\text{PF}_6)_2$ (D-13) の合成

1. 単核金属錯体 $(\text{BiBzIm})\text{Ru}(\text{dmbpy})_2$ ($\text{M}^2\text{C}-5$) の合成

窒素雰囲気下、100ml三口フラスコに、Inorg. Synth., volXXIV, 291 (1986) を参照して合成した $\text{Ru}(\text{dmbpy})_2\text{Cl}_2$ (1.00g, 1.79mmol)、2,2'-ビベンズイミダゾール (BiBzImH_2) (0.49g, 2.09mmol)、およびエチレングリコールを40ml加え、2.45GHzのマイクロ波照射下5分間還流した。放冷後、40mlの水を加え、未反応のビベンズイミダゾールを析出させた。ろ過後得られたろ液に NH_4PF_6 水溶液を加え、対アニオン PF_6^- の塩として錯体を析出させた。析出物をろ取し、水およびジエチルエーテルで洗浄した。真空乾燥後、1.58gの $[(\text{BiBzImH}_2)\text{Ru}(\text{dmbpy})_2](\text{PF}_6)_2$ を得た(収率89%)。

[0164] 次に、窒素雰囲気下、50mlシュレンク管に上記により得られた $[(\text{BiBzImH}_2)\text{Ru}(\text{dmbpy})_2](\text{PF}_6)_2$ (1.00g, 1.01mmol)、およびメタノールを30ml加え、28%ナトリウムメトキシドメタノール溶液を1.9ml滴下した。この懸濁液を1時間還流し、その後室温に冷却した。不溶解物をろ取し、冷メタノール、水、およびジエチルエーテルで洗浄した。真空乾燥後、 $\text{M}^2\text{C}-5$ を0.74g得た(収率95%)。

[0165] [化44]



($\text{M}^2\text{C}-5$)

2. D-13の合成

窒素雰囲気下、100ml三口フラスコに、 M^1C-1 (0.204g, 0.29mmol)、およびエタノール/水(1:1)を50ml加え、1mol/l水酸化ナトリウム水溶液を1.2ml滴下し溶解させた。この溶液に M^2C-5 (0.228g, 0.29mmol)を加え、2.45GHzのマイクロ波照射下15分間還流した。放冷後ろ過し、ろ液のエタノールを減圧留去した。得られた懸濁液をろ過し、ろ液に0.5mol/lヘキサフルオロリン酸水溶液をpH2.5になるまで滴下した。析出した錯体をろ取し、pH2.5ヘキサフルオロリン酸水溶液、アセトン/ジエチルエーテル(4:1)、およびジエチルエーテルで洗浄した。真空乾燥後、D-13を0.366g得た(収率87%)。元素分析値は無水和物として良好な一致を示した。

[0166] 元素分析 観測値 C:51.80, H:3.40, N:11.50、

理論値 C:51.89, H:3.30, N:11.71。

[0167] 1H -NMRスペクトルを図13に示す。

[0168] (実施例9)二核金属錯体 $[(H_2dcbpy)(Hdcbpy)Ru(TMBiBzIm)Ru(bpy)_2](PF_6)_2$ (D-14)の合成

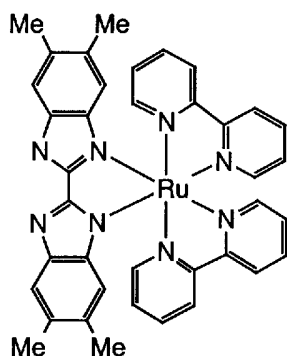
1. 単核金属錯体 $(TMBiBzIm)Ru(bpy)_2(M^2C-6)$ の合成

窒素雰囲気下、100ml三口フラスコに、 $Ru(bpy)_2Cl_2$ (0.508g, 0.98mmol)、Inorg. Chem., 34, 5981-5982(1995)に記載の方法で合成した5, 6, 5', 6'-テトラメチル-2, 2'-ビベンズイミダゾール($TMBiBzImH_2$) (0.343g, 1.18mmol)、およびエチレングリコールを20ml加え、2.45GHzのマイクロ波照射下5分間還流した。放冷後、20mlの水を加え、未反応の $TMBiBzImH_2$ を析出させた。ろ過後得られたろ液に NH_4PF_6 水溶液を加え、対アニオン PF_6^- の塩として錯体を析出させた。析出物をろ取し、水およびジエチルエーテルで洗浄した。真空乾燥後、0.969gの $[(TMBiBzImH_2)Ru(bpy)_2](PF_6)_2$ を得た(収率99%)。

[0169] 次に、窒素雰囲気下、50mlシュレンク管に上記により得られた $[(TMBiBzImH_2)Ru(bpy)_2](PF_6)_2$ (0.93g, 0.93mmol)、およびメタノールを30ml加え、28%ナトリウムメキシドメタノール溶液を1.9ml滴下した。この懸濁液を1時間還流し、その後室温に冷却した。不溶解物をろ取し、冷メタノール、水、およびジエチルエーテル

で洗浄した。真空乾燥後、 M^2C-6 を0.58g得た(収率81%)。

[0170] [化45]



(M^2C-6)

2. D-14の合成

窒素雰囲気下、100ml三口フラスコに、 M^1C-1 (0.102g, 0.15mmol)、およびN, N-ジメチルホルムアミド/水(5:1)を60ml加え、1mol/l水酸化ナトリウム水溶液を0.62ml滴下し溶解させた。この溶液に M^2C-6 (0.115g, 0.16mmol)を加え、2.45GHzのマイクロ波照射下25分間還流した。放冷後ろ過し、得られたろ液を減圧乾固した。得られた残留物に水50mlを加え溶解し、不溶解物をろ過により除去した。得られたろ液に0.5mol/lヘキサフルオロリン酸水溶液をpH2.5になるまで滴下した。析出した錯体をろ取し、pH2.5ヘキサフルオロリン酸水溶液、アセトン/ジエチルエーテル(4:1)、およびジエチルエーテルで洗浄した。真空乾燥後、D-14を0.145g得た(収率67%)。元素分析値は二水和物として良好な一致を示した。

[0171] 元素分析 観測値 C:50.62, H:3.53, N:11.35、
理論値 C:50.61, H:3.49, N:11.42。

[0172] 1H -NMRスペクトルを図14に示す。

[0173] (実施例10) 二核金属錯体 $[(H_2 dcbpy)(Hdcbpy)Ru(BiBzIm)Os(bpy)_2](PF_6)_2$ (D-15)の合成

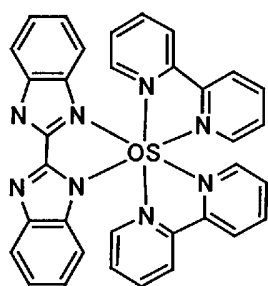
1. 単核金属錯体 $(BiBzIm)Os(bpy)_2$ (M^2C-7)の合成

窒素雰囲気下、100ml三口フラスコに、Inorg. Chem., 27, 3195(1988)を参照して合成した $Os(bpy)_2Cl_2$ (0.501g, 0.87mmol)、 $BiBzImH_2$ (0.613g, 2.6

2mmol)、およびエチレングリコールを20ml加え、2.45GHzのマイクロ波照射下5分間還流した。放冷後、20mlの水を加え、未反応のBiBzImH₂を析出させた。ろ過後得られたろ液にNH₄PF₆水溶液を加え、対アニオンPF₆⁻の塩として錯体を析出させた。析出物をろ取し、水およびジエチルエーテルで洗浄した。真空乾燥後、0.790gの[(BiBzImH₂)Os(bpy)₂](PF₆)₂を得た(収率87%)。

[0174] 次に、窒素雰囲気下、50mlシュレンク管に上記により得られた[(BiBzImH₂)Os(bpy)₂](PF₆)₂(0.77g, 0.74mmol)、およびメタノールを30ml加え、28%ナトリウムメキシドメタノール溶液を1.45ml滴下した。この懸濁液を1時間還流し、その後室温に冷却した。不溶解物をろ取し、冷メタノール、水、およびジエチルエーテルで洗浄した。真空乾燥後、M²C-7を0.51g得た(収率89%)。

[0175] [化46]



(M²C-7)

2. D-15の合成

窒素雰囲気下、100ml三口フラスコに、M¹C-1(0.101g, 0.15mmol)、およびN,N-ジメチルホルムアミド/水(3:1)を40ml加え、1mol/l水酸化ナトリウム水溶液を0.61ml滴下し溶解させた。この溶液にM²C-7(0.168g, 0.22mmol)を加え、2.45GHzのマイクロ波照射下15分間還流した。放冷後ろ過し、得られたろ液を減圧乾固した。得られた残留物に水30mlを加え溶解し、不溶解物をろ過により除去した。得られたろ液に0.5mol/lヘキサフルオロリン酸水溶液をpH2.5になるまで滴下した。析出した錯体をろ取し、pH2.5ヘキサフルオロリン酸水溶液、アセトン/ジエチルエーテル(4:1)、およびジエチルエーテルで洗浄した。真空乾燥後、D-15を0.172g得た(収率79%)。元素分析値は二水和物として良好な一致を示した。

[0176] 元素分析 観測値 C:46.80, H:3.30, N:10.90、

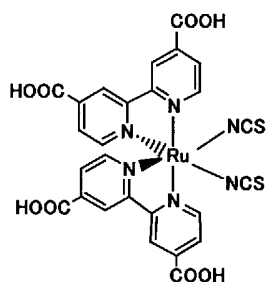
理論値 C:46.31, H:2.88, N:11.17。

[0177] ^1H -NMRスペクトルを図15に示す。

[0178] (実施例11)吸収スペクトルの測定

D-4, D-11, D-12, D-13および既存の単核金属錯体色素である下記の比較色素A (N3dye, 小島化学薬品社製ルテニウム有機錯体)について、濃度 3×10^{-5} mol/lのエタノール溶液を調製し、波長が250nmから800nmの紫外可視吸収スペクトル(日本分光株式会社製V-570)を用いて測定した。結果を図16, 図17, 図18および図19に示す。

[0179] [化47]



比較色素A

図16, 図17, 図18および図19から明らかなように、本発明の二核金属錯体色素はいずれも現行で高い光電変換効率を示す比較色素Aと同様の吸収波長域を有し、さらにより高い吸光係数を有していた。従って、本発明の二核金属錯体色素を光化学電池に用いると、光をより多く吸収して光電流に変換できるため大変好ましい。

[0180] (実施例12)

1. 多孔質チタニア電極の作製

(多孔質チタニア電極(T-1)の作製)

30wt%チタニア微粒子分散スラリー5.0g(チタン工業株式会社製、20nm微粒子)にアセチルアセトン0.2ml、2wt%のヒドロキシエチルセルローズ1mlと10wt%のポリオキシエチレンオクチルフェニルエーテル水溶液1mlを加え1時間攪拌と伴に超

音波を与え、チタニアペーストを作製した。このペーストをペーストAとする。更に、チタニア微粒子3.0gをpH0.7の硝酸7mlに混合し、この混合物にアセチルアセトン0.2ml、界面活性剤0.2ml、更に分子量20000のポリエチレングリコールを加え攪拌と超音波を1時間加え、チタニアペーストを作製した。このチタニアペーストをペーストBとする。まず、ペーストAを旭硝子株式会社製透明導電性ガラス電極上に、電極の一部をマスクして、100 μ mのドクターブレードで塗布した。次に、得られた膜を室温乾燥した後、70 μ mのドクターブレードを用いた以外はペーストAの塗布法と同様の方法を用いてペーストBを塗布し二層化した。乾燥後この膜を450°C、30分間焼成し、1cm²の多孔質チタニア電極(T-1)を作製した。

[0181] (多孔質チタニア電極(T-2)の作製)

旭硝子株式会社製透明導電性ガラス電極上に、電極の一部をマスクして、200 μ mのドクターブレードで昭和電工製チタニアペーストSP-100を塗布した。この塗布した膜を5分間室温で風乾した後450°Cで30分間焼成し、1cm²の多孔質チタニア電極(T-2)を作製した。

[0182] (多孔質チタニア電極(T-3)の作製)

チタニア微粒子3.0gをpH0.7の硝酸7gに分散させた。このペーストにアセチルアセトン0.2mlと界面活性剤である10%トリトンXを0.2ml添加した。次に分子量20000のポリエチレングリコール1.2gを添加し、最後にこのペーストにエタノール1mlを添加、そしてこのペーストに超音波を照射しながら、15分間攪拌、分散化させた。この超音波攪拌作業を4回繰り返しペーストを得た。得られたペーストを旭硝子株式会社製透明導電性ガラス電極上に、電極の一部をマスクして、100 μ mのドクターブレードで塗布した。得られた膜を25°C、60%の雰囲気下で10分間エージングし、このエージングした膜を450°Cで30分間焼成した。冷却した膜に対し、同じ作業を再度行い二層化し、1cm²の多孔質チタニア電極(T-3)を作製した。

[0183] 2. 色素を吸着した多孔質チタニア電極の作製

(D-1, D-2および比較色素Aを吸着した多孔質チタニア電極の作製)

D-1およびD-2それぞれのエタノール/ジメチルスルホキシド(95:5)飽和色素溶液(3×10^{-4} mol/l未満)に多孔質チタニア電極(T-1)を50°Cで15時間浸漬し

た。次に、エタノールで洗浄し乾燥後、色素吸着多孔質チタニア電極を得た。

[0184] また、 $3 \times 10^{-4} \text{ mol/l}$ のエタノール溶液に 50°C で4時間浸漬した以外は同様にして、比較色素Aを吸着した多孔質チタニア電極を得た。

[0185] (D-4, D-11, D-13, D-14および比較色素Aを吸着した多孔質チタニア電極の作製)

D-4, D-11, D-13およびD-14それぞれのt-ブタノール/アセトニトリル(1:1)飽和色素溶液($3 \times 10^{-4} \text{ mol/l}$ 未満)に多孔質チタニア電極(T-2)を 30°C で10時間浸漬した。次に、アセトニトリルで洗浄し乾燥後、色素吸着多孔質チタニア電極を得た。

[0186] また、 $3 \times 10^{-4} \text{ mol/l}$ のt-ブタノール/アセトニトリル(1:1)にした以外は同様にして、比較色素Aを吸着した多孔質チタニア電極を得た。

[0187] (D-4, D-5, D-6, D-7, D-8, D-9およびD-10を吸着した多孔質チタニア電極の作製)

D-4, D-5, D-6, D-7, D-8, D-9およびD-10それぞれのt-ブタノール/アセトニトリル(1:1)飽和色素溶液($3 \times 10^{-4} \text{ mol/l}$ 未満)に多孔質チタニア電極(T-3)を 30°C で20時間浸漬した。次に、アセトニトリルで洗浄し乾燥後、色素吸着多孔質チタニア電極を得た。

[0188] 3. 光化学電池の作製

以上のようにして得られた色素吸着多孔質チタニア電極と白金板(対極)を重ね合わせた。次に、電解質溶液として3-メトキシプロピオニトリルにヨウ化リチウム、ヨウ素、4-t-ブチルピリジン、および1, 2-ジメチル-3-プロピルイミダゾリウムアイオダイドをそれぞれ0. 1、0. 05、0. 5、および0. 6mol/lとなるように溶解、調整したものをを用い、両電極の隙間に毛細管現象を利用して染み込ませることにより光化学電池を作製した。図20に本実施例で作製した光化学電池の構造を示す。

[0189] 4. 光電変換効率の測定

得られた光化学電池の光電変換効率を英弘精機株式会社製のソーラーシミュレーターを用い、 100 mW/cm^2 の擬似太陽光を照射し測定した。表1および表2にそれぞれの色素の光電変換効率をまとめて示す。また、表3にD-4および比較色素Aの

1モル当たりの短絡電流密度および光電変換効率を示す。

[0190] [表1]

多孔質チタニア電極		光電変換効率(%)
D-1	T-1	1.8
D-2	T-1	2.6
D-4	T-2	4.6
D-11	T-2	4.4
D-13	T-2	3.7
D-14	T-2	2.8
比較色素A	T-1	4.1
比較色素A	T-2	4.3

[0191] [表2]

多孔質チタニア電極		光電変換効率(%)
D-4	T-3	5.4
D-5	T-3	4.9
D-6	T-3	3.3
D-7	T-3	4.4
D-8	T-3	4.2
D-9	T-3	4.7
D-10	T-3	4.3

[0192] [表3]

	短絡電流密度 ($\times 10^8 \text{mA/mol}\cdot\text{cm}^2$)	光電変換効率 ($\times 10^7 \text{\%/mol}$)
D-4	2.2	8.6
比較色素A	1.4	5.4

表1より、本発明の金属錯体色素D-4およびD-11において比較色素Aよりも高い光電変換効率を得られた。また、表2より、本発明の金属錯体色素D-4の対アニ

オンを代えた錯体(D-5, D-6, D-7, D-8, D-9およびD-10)においても高い光電変換効率が得られた。また、表3より本発明の金属錯体色素は分子当たりの短絡電流密度および放電変換効率が比較色素Aよりも向上しており、光電変換能が優れていることがわかる。

[0193] (実施例13)色素の熱安定性評価

D-4, D-11, D-13および比較色素Aについて、TG-MS測定により擬似Air (He:80%+O₂:20%) 下における各色素の熱安定性を分解ガス成分の発生温度によって評価した。尚、TGは、株式会社リガク製のThermo plus TG8120を用い、昇温速度10℃/min、擬似Air流量100ml/minの条件で測定し、トランスファーライン温度200℃でMS装置に導入した。MSは、株式会社島津製作所製の質量分析装置QP-5000複合システムを用い、注入口温度250℃、インターフェイス温度300℃、イオン化法EI(70eV)、走査質量範囲10~300の条件で測定した。

[0194] 表4にそれぞれの色素を熱分解した際に発生する配位子由来のガス成分の発生開始温度を示す。

[0195] [表4]

	ガス成分	ガス発生開始温度(℃)
D-4	CO ₂	280
D-11	CO ₂	300
D-13	CO ₂	280
比較色素A	CO ₂	250
比較色素A	SO ₂	240

表4より、本発明の二核金属錯体はいずれもカルボキシル基(-COOH)由来のガス成分と考えられるCO₂の発生開始温度が比較色素Aよりも30℃以上高いことがわかる。さらに、比較色素Aの場合はカルボキシル基の分解温度よりも低温でイソチオシアナート基(-NCS)由来のガス成分であると考えられるSO₂の発生が観測されたが、本発明の二核金属錯体では、カルボキシル基の分解温度よりも低温側では他のガス成分は観測されなかった。したがって、本発明の二核金属錯体は、分解部位が少ないことから熱安定性に優れているため、大変好ましい。

[0196] (実施例14)色素を吸着した多孔質チタニア電極の作製

実施例4により得られた本発明の二核金属錯体色素(D-4)を吸着した多孔質チタニア電極を作製した。以下にその手順を示す。

[0197] 多孔質チタニア電極の作製 30wt%チタニア微粒子分散スラリー5.0004g(チタン工業株式会社製、20nm微粒子)にアセチルアセトン0.2ml、2wt%のヒドロキシエチルセルロース1mlと10wt%のポリオキシエチレンオクチルフェニルエーテル水溶液1mlを加え1時間攪拌と共に超音波を与え、チタニアペーストを作製した。このペーストをペーストAとする。更に、チタニア微粒子2.9997gをpH0.7の硝酸7mlに混合、この混合物にアセチルアセトン0.2ml、界面活性剤0.2ml、更に分子量20000のポリエチレングリコールを加え攪拌と超音波を1時間加え、チタニアペーストを作製した。このチタニアペーストをペーストBとする。ペーストAを50 μ mのスペーサーを用い透明導電性ガラス電極上にドクターブレードを用い塗布し膜を作製した。この膜を室温乾燥した後ペーストBを同様に塗布し乾燥後この膜を450℃、30分間焼成し、1cm²および5cm²の多孔質チタニア電極を作製した。

[0198] 次に、色素溶液として、実施例4により得られた本発明の二核金属錯体色素(D-4)のエタノール飽和溶液(3×10^{-4} mol/l以下)を作製し、50℃で15時間浸漬した。浸漬後、エタノールで洗浄し、窒素気流下で乾燥することにより、1cm²および5cm²の色素吸着多孔質チタニア電極を得た。

[0199] (比較例1)

色素として上述の式(A)で表された比較色素Aの色素溶液を 3×10^{-4} mol/lのエタノール溶液にした以外は、実施例14と同様にして、1cm²および5cm²の色素吸着多孔質チタニア電極を得た。

[0200] (実施例15)色素の吸着量測定

実施例14および比較例1で得られた5cm²の色素吸着多孔質チタニア電極のそれぞれの色素吸着量を測定した。次にその手順を示す。

[0201] 色素吸着多孔質チタニア電極を0.01mol/l水酸化ナトリウムのエタノール/水(1:1)溶液に一晩浸漬することにより色素を脱着させた。この脱着液の吸収スペクトルを測定(日本分光社製V-570)することにより、1cm²当たりの色素吸着量を算出し

た。実施例4により得られた二核金属錯体色素(D-4)および比較色素Aのそれぞれの吸着量の結果を、表5にまとめて示す。

[0202] [表5]

金属錯体色素	色素吸着量 ($10^{-8}\text{mol}/\text{cm}^2$)
D-4	6.5
比較色素A	8.8

(実施例16) 光化学電池の作製

光化学電池の作製手順を以下に示す。

[0203] 実施例14および比較例1で作製した 1cm^2 の色素吸着多孔質チタニア電極と白金板(対極)を重ね合わせた。次に、電解質溶液として3-メトキシプロピオニトリルにヨウ化リチウム、ヨウ素、4-tert-ブチルピリジン、1,2-ジメチル-3-プロピルイミダゾリウムアイオダイドをそれぞれ0.1、0.05、0.5、0.6mol/lとなるように溶解、調整したものをを用い、両電極の隙間に毛細管現象を利用して染み込ませることにより光化学電池を作製した。

[0204] (実施例17) 光化学電池の評価測定

光化学電池の評価測定は、英弘精機社製のソーラーシミュレーターを用い、実施例16で作製した光化学電池に、 $100\text{mW}/\text{cm}^2$ の擬似太陽光を照射した。表6に、実施例4により得られた本発明の二核金属錯体色素(D-4)および比較色素A、それぞれの特性値をまとめて示す。表6中の J_{sc} および V_{oc} は、それぞれ金属錯体色素1モル当たりの短絡電流密度、および開放電圧を示す。尚、色素1モル当たりの短絡電流密度は、表5の結果をもとに算出した。

[0205] [表6]

金属錯体色素	J_{sc} ($10^5 \text{A} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$)	V_{oc} (V)
D-4	1.72	0.71
比較色素A	1.49	0.66

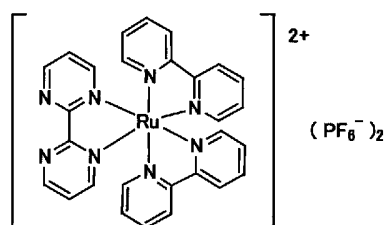
表6より、一分子当たりの短絡電流密度は、実施例4により得られた本発明の二核金属錯体色素(D-4)の方が比較色素Aより高くなっており、光電変換能が向上したことが明白である。

[0206] (実施例18) 二核金属錯体 $[(\text{Hdcbpy})_2\text{Ru}(\text{bpm})\text{Ru}(\text{bpy})_2](\text{PF}_6)_2$ (D-16) の合成

1. 単核金属錯体 $[(\text{bpm})\text{Ru}(\text{bpy})_2](\text{PF}_6)_2$ ($\text{M}^2\text{C}-8$) の合成

窒素雰囲気下、100ml三口フラスコに、実施例1で得られた $\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{Cl}_2$ (0.216g, 0.42mmol)、2,2'-ビピリミジン(bpm) (0.133g, 0.84mmol)、およびエタノール/水(1:1)40mlを加え、2.45GHzのマイクロ波照射下30分間還流した。放冷後、 NH_4PF_6 水溶液を加え、対アニオン PF_6^- の塩として錯体を析出させた。析出物をろ取後水洗し、アセトン/ジエチルエーテルから再結晶した。析出した結晶をろ別後、ジエチルエーテルで洗浄した。真空乾燥後、 $\text{M}^2\text{C}-8$ を0.259g得た(収率71%)。

[0207] [化48]



($\text{M}^2\text{C}-8$)

2. D-16の合成

窒素雰囲気下、100ml三口フラスコに $\text{M}^1\text{C}-1$ (0.102g, 0.15mmol)、および

エタノール／水(1:1)を40ml加え、1mol/l水酸化ナトリウム溶液を0.6ml滴下し溶解させた。この溶液に M^2C-8 (0.135g, 0.15mmol)を加え、2.45GHzのマイクロ波照射下10分間還流した。放冷後ろ過し、ろ液のエタノールを減圧乾固した。得られた懸濁液を濾過し、ろ液に0.5mol/lヘキサフルオロリン酸水溶液をpH2.5になるまで滴下した。析出した錯体をろ取し、pH2.5ヘキサフルオロリン酸水溶液、アセトン／ジエチルエーテル(4:1)、およびジエチルエーテルで洗浄した。真空乾燥後、D-16を0.108g得た(収率42%)。元素分析値は四水和物として良好な一致を示した。

[0208] 元素分析 観測値 C:41.30, H:3.40, N:10.90、

理論値 C:41.06, H:2.92, N:11.05。

[0209] 1H -NMRスペクトルを図21に示す。

[0210] (実施例19)二核金属錯体色素の量子化学計算

二核金属錯体モデルに対し、量子化学計算により構造最適化を行った。ソフトウェアとしてはMaterial Studio2.0を用いた。計算手法としては密度汎関数法(DFT)を用い、このときの交換相関関数としてVWN、基底関数系にはDNPを用いた。また、計算を簡略化するために、有効内核ポテンシャル近似を用いた。(構造最適化においてエネルギーに対する収束条件は 10^{-5} a. u. 以下とした。構造最適計算で行われるSCFに対し、その収束条件はエネルギーに対して 10^{-6} a. u. 以下とした。)

上記の構造最適化で得られた錯体モデルに対し、量子化学計算によりエネルギー状態計算を行った。計算手法としては密度汎関数法を用いた。このときの具体的な交換相関関数としてはBLYPを用いた。このときの基底関数系としてはDNPを用いた。さらには計算を簡略化するために、有効内核ポテンシャル近似を用いた。(SCF計算に対し、その収束条件はエネルギーに対して 10^{-6} a. u. 以下とし、各状態の電子の占有数について0以上2以下の整数を条件とした。)

上記の結果に対し、実施例4により得られた本発明の二核金属錯体色素(D-4)に示される構造のHOMO(ネクストHOMOを含む)軌道の形を視覚化したものを図22、LUMO(ネクストLUMOを含む)軌道の形を視覚化したものを図23に、実施例18により得られた二核金属錯体色素(D-16)に示される構造のHOMO(ネクストH

OMOを含む)軌道の形を視覚化したものを図24、LUMO(ネクストLUMOを含む)軌道の形を視覚化したものを図25に示す。尚、視覚化は、ソフトウェアMaterial Studio2.0を用い、Iso-Value=±0.03の条件で行った。また、一般式: $(L^1)_2 M^1(BL) M^2(L^2)_2 (X)_n$ (式中、 L^1 、 M^1 、 BL 、 M^2 、 L^2 、およびXは前記と同義である。)で示される非対称な二核金属錯体のHOMO-LUMOの電子遷移の方向と光化学電池回路内部の電子の流れを図26に概念的に示す。尚、図26中においてXは省略する。

[0211] 図26で示されるようにHOMO-LUMOの電子遷移の方向と光化学電池回路内部の電子の流れ方向が一致するようなHOMOおよびLUMOの軌道配置をとることが好ましく、図22および図23から本発明の二核金属錯体色素(D-4)は上記二方向が一致しており、図24および図25から実施例18により得られた二核金属錯体色素(D-16)は上記二方向が一致していない。したがって、本発明の二核金属錯体色素(D-4)はよりスムーズな電子移動を起こすことができ、効率のよい光化学電池を構成することができることがわかる。

[0212] (比較例2)

実施例18で得られた二核金属錯体色素(D-16)の光電変換効率は、実施例12のD-1、D-2および比較色素Aを吸着した多孔質チタニア電極の作製において、エタノール/ジメチルスルホキシド(95:5)飽和色素溶液の代わりにエタノール飽和色素溶液を用いた以外は同様にして光化学電池を作製し測定を行った。表7に光電変換効率の結果を、図27に電流電圧特性曲線を示す。また、実施例12で得られたD-4の光電変換効率および電流電圧特性曲線を、それぞれ表7および図27に合わせて示す。

[0213] [表7]

光電変換効率(%)	
D-4	4.6
D-16	<0.1

表7、図27および実施例19の結果より、適切なHOMO－LUMOの軌道配置を有する本発明の二核金属錯体色素(D－4)は、HOMO－LUMOの軌道配置が適切でない実施例18で得られた二核金属錯体色素(D－16)より、明らかに光化学電池特性が優れていることがわかる。

[0214] (比較例3)

実施例18で得られた二核金属錯体色素(D－16)の光化学電池の評価測定は、実施例14と同様にして1cm²の色素吸着多孔質チタニア電極を、実施例16と同様にして光化学電池を作製し、実施例17と同様にして光化学電池の評価測定を行った。表8に光電変換効率(η)の結果を、図28に電流電圧特性曲線を示す。また、実施例17で得られた本発明の二核金属錯体色素(D－4)の光電変換効率(η)の結果および電流電圧特性曲線を、それぞれ表8および図28に合わせて示す。

[0215] [表8]

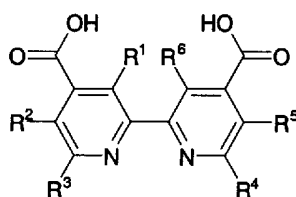
金属錯体色素	η (%)
D－4	4.0
D－16	< 0.1

表8、図28および実施例19の結果より、適切なHOMO－LUMOの軌道配置を有する実施例4により得られた本発明の二核金属錯体色素(D－4)は、HOMO－LUMOの軌道配置が適切でない実施例18で得られた二核金属錯体色素(D－16)より、明らかに光化学電池特性が優れていることがわかる。

請求の範囲

- [1] 一般式: $(L^1)_2 M^1 (BL) M^2 (L^2)_2 (X)_n$ で示される非対称な二核金属錯体。(但し、 M^1 及び M^2 は、遷移金属であって、同一でも異なってもよく、 L^1 及び L^2 は、多座配位可能なキレート型配位子であって、 L^1 と L^2 は異なるものであり、二つの L^1 は異なるものであってもよく、二つの L^2 も異なるものであってもよく、BL はヘテロ原子を含む環状構造を少なくとも二つ有する架橋配位子であって、 M^1 及び M^2 に配位する配位原子がこの環状構造に含まれるヘテロ原子である。X は対イオンである。n は錯体の電荷を中和するのに必要な対イオンの数を表す。)
- [2] L^1 及び L^2 が二座もしくは三座もしくは四座配位可能なキレート型配位子であることを特徴とする請求項1記載の二核金属錯体。
- [3] L^1 及び L^2 が、ビピリジル、ピリジルキノリン、ビキノリン、またはフェナントロリンの誘導体である二座配位子であることを特徴とする請求項1記載の二核金属錯体。
- [4] L^1 が、カルボキシル基 ($-COOH$) または $-COO^-$ で少なくとも一つ置換された配位子であることを特徴とする請求項1記載の二核金属錯体。
- [5] L^1 が、下式 ($L^1 - A$) で表される配位子であることを特徴とする請求項1記載の二核金属錯体。

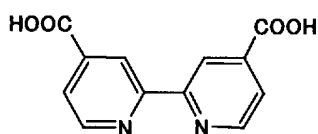
[化1]

($L^1 - A$)

(式中、 $-COOH$ の H は脱離していてもよく、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 及び R^6 は水素原子、アルコキシ基または置換もしくは無置換の炭化水素基を表すか、または、これらの二つ以上が一緒になってそれらが結合する炭素原子と共に置換もしくは無置換の芳香族炭化水素環または置換もしくは無置換の脂肪族炭化水素環を形成している。)

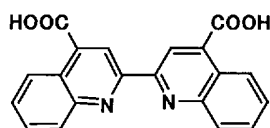
- [6] L^1 が、下式(L^1-1)、または(L^1-4)で表される配位子であることを特徴とする請求項1記載の二核金属錯体。(但し、式(L^1-1)及び(L^1-4)中、複素環は置換基を有していてもよく、 $-COOH$ のHは脱離していてもよい。)

[化2]



(L^1-1)

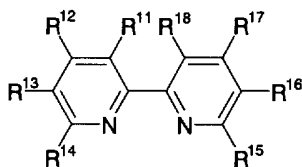
[化3]



(L^1-4)

- [7] L^2 が、下式(L^2-A)で表される配位子であることを特徴とする請求項1記載の二核金属錯体。

[化4]



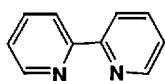
(L^2-A)

(式中、 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} 、 R^{16} 、 R^{17} 及び R^{18} は水素原子、アルコキシ基、水酸基または置換もしくは無置換の炭化水素基を表すか、または、これらの二つ以上が

一緒になってそれらが結合する炭素原子と共に置換もしくは無置換の芳香族炭化水素環または置換もしくは無置換の脂肪族炭化水素環を形成している。)

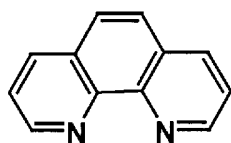
- [8] L^2 が、下式(L^2-1)、(L^2-2)、または(L^2-4)のいずれかで表される配位子であることを特徴とする請求項1記載の二核金属錯体。(但し、式(L^2-1)、(L^2-2)及び(L^2-4)中、複素環およびベンゼン環は置換基を有していてもよい。)

[化5]



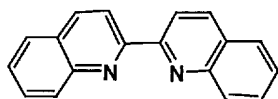
($L^2 - 1$)

[化6]



($L^2 - 2$)

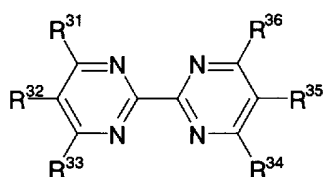
[化7]



($L^2 - 4$)

- [9] BLが、四座配位子であることを特徴とする請求項1記載の二核金属錯体。
- [10] BLが、下式(BL-A)、または(BL-B)で表される配位子であることを特徴とする請求項1記載の二核金属錯体。

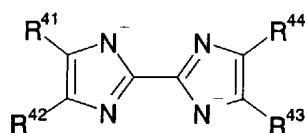
[化8]



(BL-A)

(式中、 R^{31} 、 R^{32} 及び R^{33} は水素原子または置換もしくは無置換の炭化水素基を表すか、または、これらの二つ以上が一緒になってそれらが結合する炭素原子と共に置換もしくは無置換の芳香族炭化水素環または置換もしくは無置換の脂肪族炭化水素環を形成しており、 R^{34} 、 R^{35} 及び R^{36} は水素原子または置換もしくは無置換の炭化水素基を表すか、または、これらの二つ以上が一緒になってそれらが結合する炭素原子と共に置換もしくは無置換の芳香族炭化水素環または置換もしくは無置換の脂肪族炭化水素環を形成している。)

[化9]

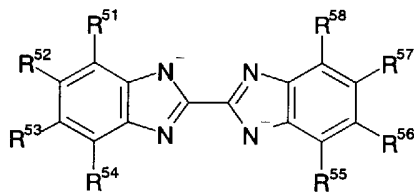


(BL-B)

(式中、 R^{41} 及び R^{42} は水素原子または置換もしくは無置換の炭化水素基を表すか、または、これらが一緒になってそれらが結合する炭素原子と共に置換もしくは無置換の芳香族炭化水素環または置換もしくは無置換の脂肪族炭化水素環を形成しており、 R^{43} 及び R^{44} は水素原子または置換もしくは無置換の炭化水素基を表すか、または、これらが一緒になってそれらが結合する炭素原子と共に置換もしくは無置換の芳香族炭化水素環または置換もしくは無置換の脂肪族炭化水素環を形成している。)

- [11] BLが、下式(BL-C)で表される配位子であることを特徴とする請求項10記載の二核金属錯体。

[化10]

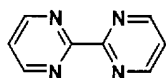


(BL-C)

(式中、 R^{51} 、 R^{52} 、 R^{53} 及び R^{54} は水素原子または置換もしくは無置換の炭化水素基を表すか、または、これらの二つ以上が一緒になってそれらが結合する炭素原子と共に置換もしくは無置換の芳香族炭化水素環または置換もしくは無置換の脂肪族炭化水素環を形成しており、 R^{55} 、 R^{56} 、 R^{57} 及び R^{58} は水素原子または置換もしくは無置換の炭化水素基を表すか、または、これらの二つ以上が一緒になってそれらが結合する炭素原子と共に置換もしくは無置換の芳香族炭化水素環または置換もしくは無置換の脂肪族炭化水素環を形成している。)

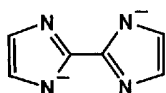
- [12] BLが、下式(BL-1)、(BL-3)、または(BL-4)で表される配位子であることを特徴とする請求項1記載の二核金属錯体。(但し、式(BL-1)、(BL-3)及び(BL-4)中、複素環およびベンゼン環は置換基を有していてもよい。)

[化11]



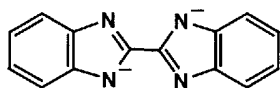
(BL-1)

[化12]



(BL-3)

[化13]



(BL-4)

- [13] M^1 及び M^2 が、第VIII族～第XI族の遷移金属であることを特徴とする請求項1記載の二核金属錯体。
- [14] M^1 及び M^2 が、ルテニウム(Ru)、オスmium(Os)、コバルト(Co)、ニッケル(Ni)、銅(Cu)または鉄(Fe)であることを特徴とする請求項1記載の二核金属錯体。
- [15] L^1 が、上式(L^1-1)、または(L^1-4)で表される配位子であり、
 L^2 が、上式(L^2-1)、(L^2-2)、または(L^2-4)のいずれかで表される配位子であり、
 BLが、上式(BL-1)、(BL-3)、または(BL-4)で表される配位子であり、
 M^1 及び M^2 が、ルテニウム(Ru)、オスmium(Os)、コバルト(Co)、ニッケル(Ni)、銅(Cu)または鉄(Fe)であることを特徴とする請求項1記載の二核金属錯体。
- [16] 一般式: $(L^1)_2 M^1 (BL) M^2 (L^2)_2 (X)_n$ で示される非対称な二核金属錯体(但し、 M^1 及び M^2 は、遷移金属であって、同一でも異なってもよく、 L^1 及び L^2 は、多座配位可能なキレート型配位子であって、 L^1 と L^2 は異なるものであり、二つの L^1 は異なるものであってもよく、二つの L^2 も異なるものであってもよく、Xは対イオンであり、nは錯体の電荷を中和するのに必要な対イオンの数を表し、BLはヘテロ原子を含む環状構造を少なくとも二つ有する架橋配位子であって、 M^1 及び M^2 に配位する配位原子がこの環状構造に含まれるヘテロ原子であり、 L^1 が半導体微粒子に固定され得る置換基を有し、かつ主に $(L^1)_2 M^1$ にLUMOが分布する構造である。)からなることを特徴とする金属錯体色素。
- [17] L^1 が、上式(L^1-1)で表される配位子であり、
 L^2 が、上式(L^2-1)、または(L^2-2)で表される配位子であり、
 BLが、上式(BL-3)、または(BL-4)で表される配位子であり、

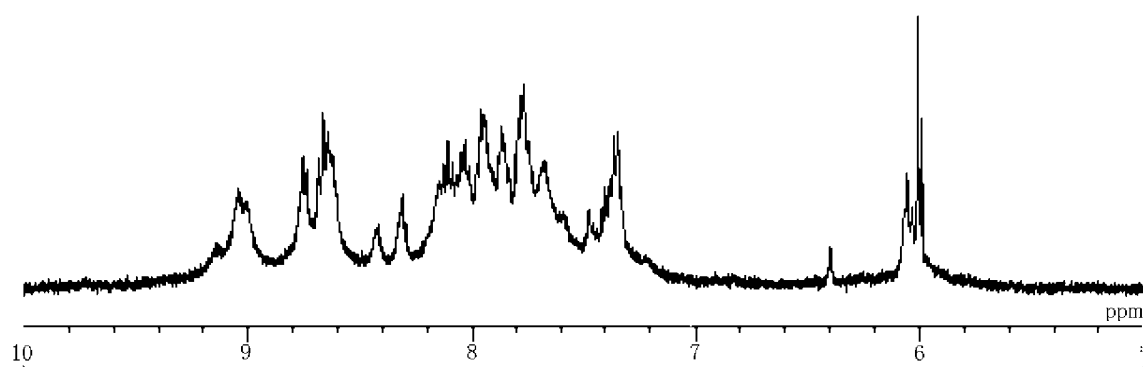
M^1 及び M^2 が、ルテニウム(Ru)、オスミウム(Os)、コバルト(Co)、ニッケル(Ni)、銅(Cu)または鉄(Fe)であることを特徴とする請求項16記載の金属錯体色素。

[18] 請求項16記載の金属錯体色素により増感された半導体微粒子を含むことを特徴とする光電変換素子。

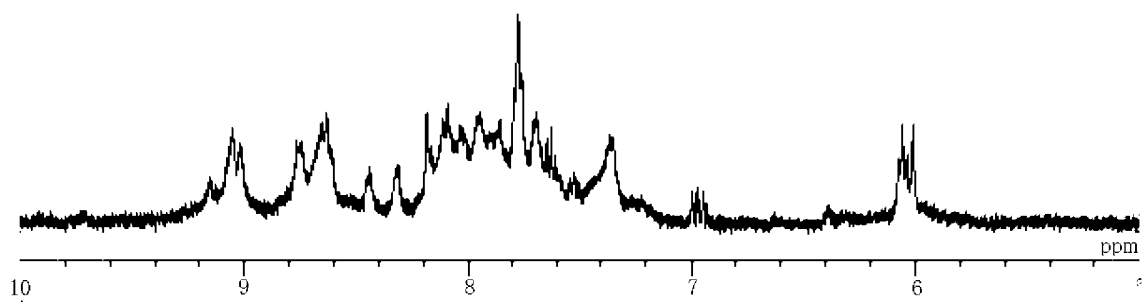
[19] 前記半導体微粒子が、酸化チタン、酸化亜鉛、または酸化錫であることを特徴とする請求項18記載の光電変換素子。

[20] 請求項18記載の光電変換素子を用いることを特徴とする光化学電池。

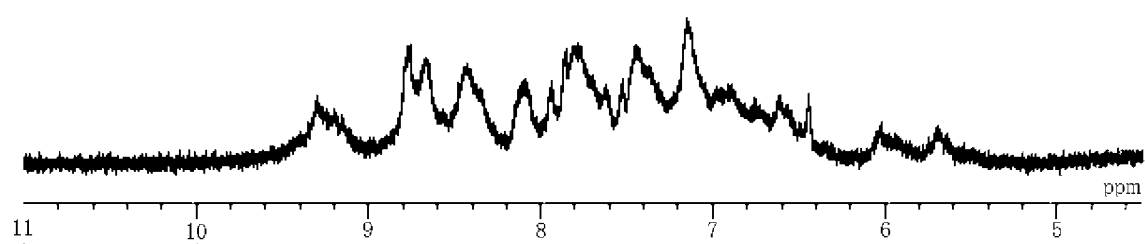
[図1]



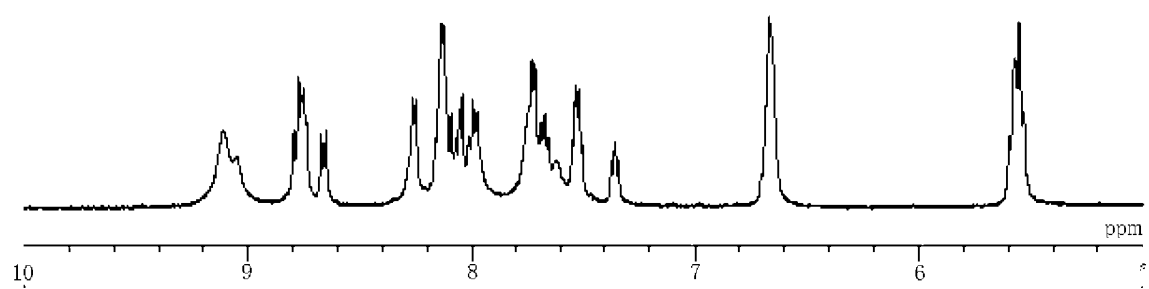
[図2]



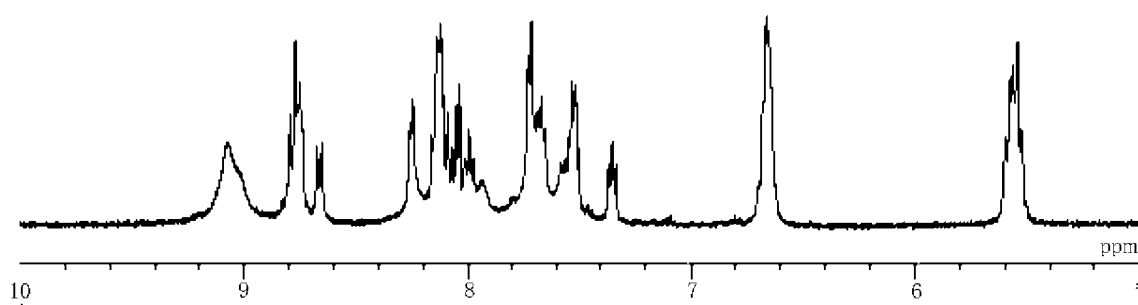
[図3]



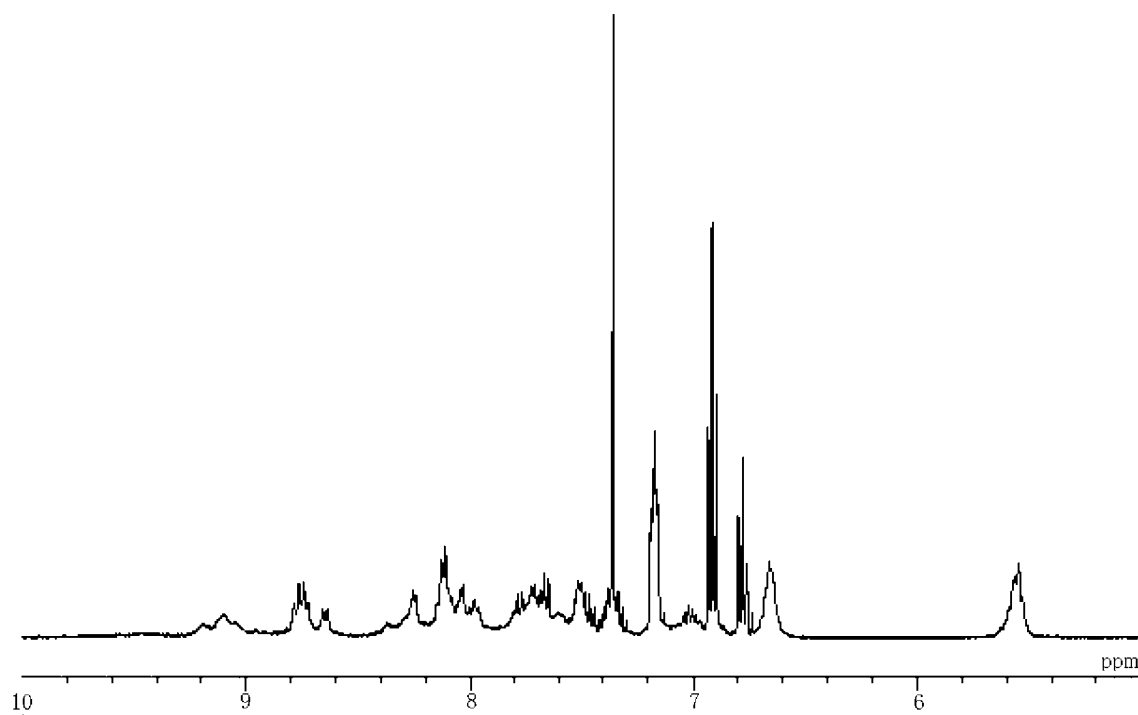
[図4]



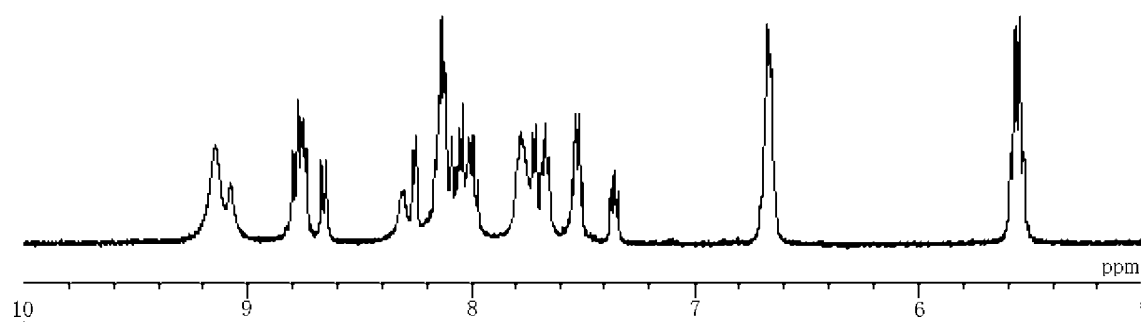
[図5]



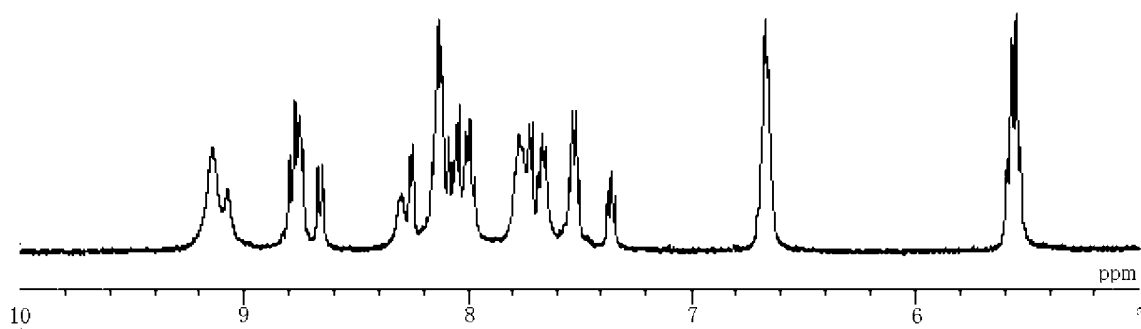
[図6]



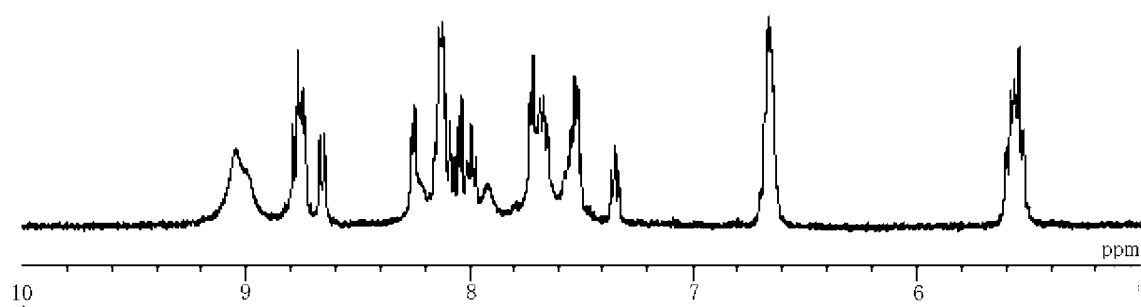
[図7]



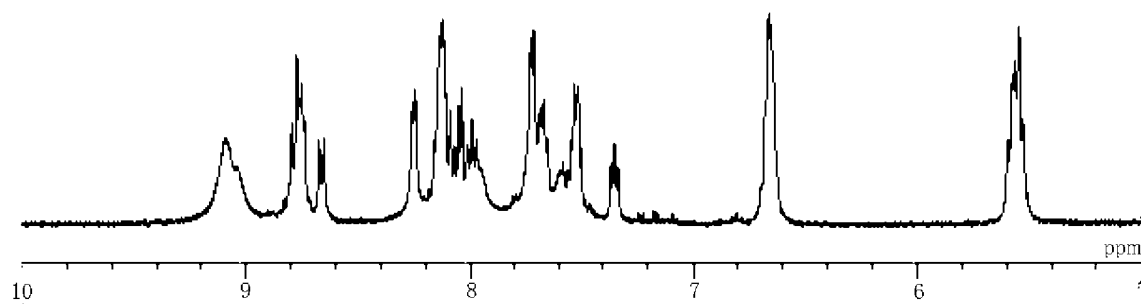
[図8]



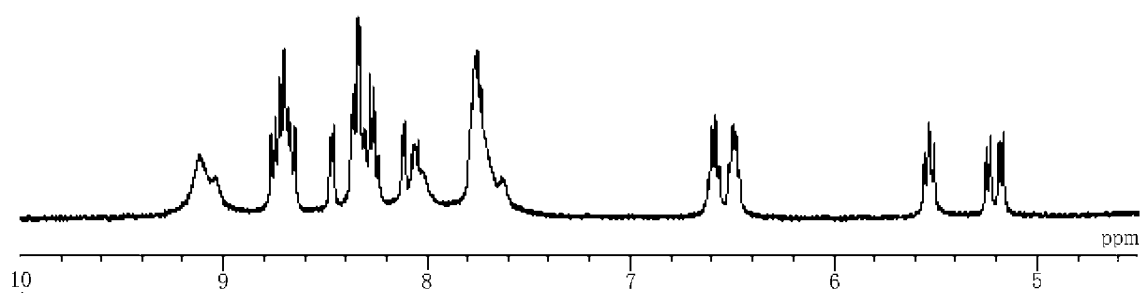
[図9]



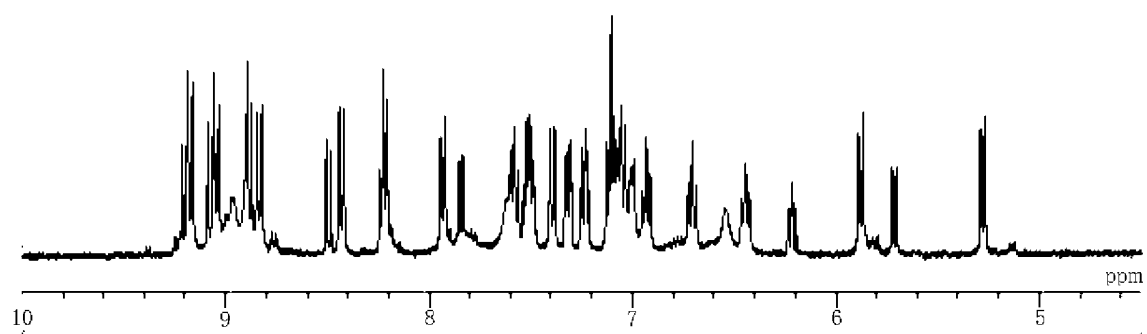
[図10]



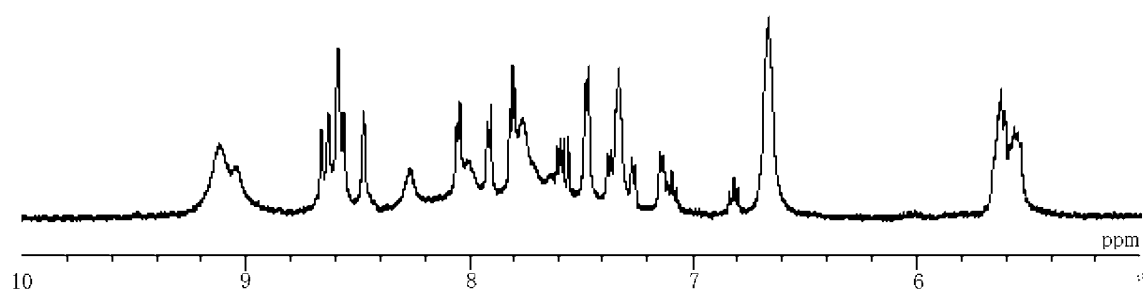
[図11]



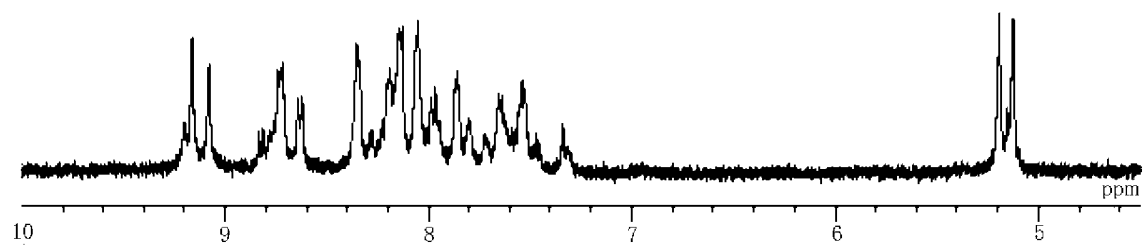
[図12]



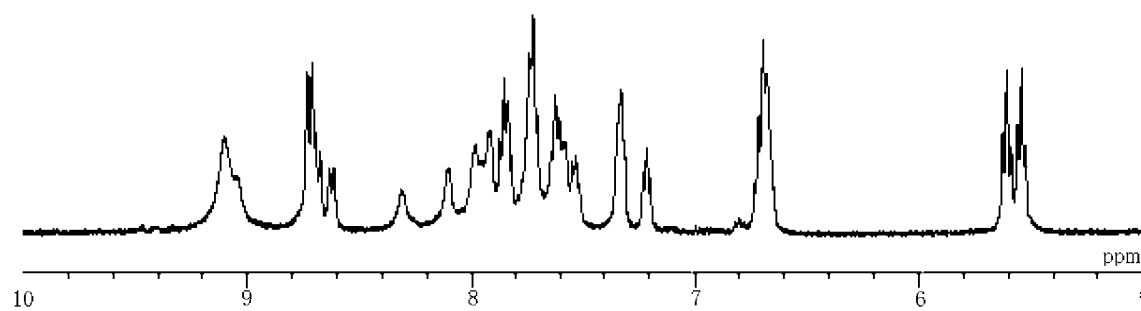
[図13]



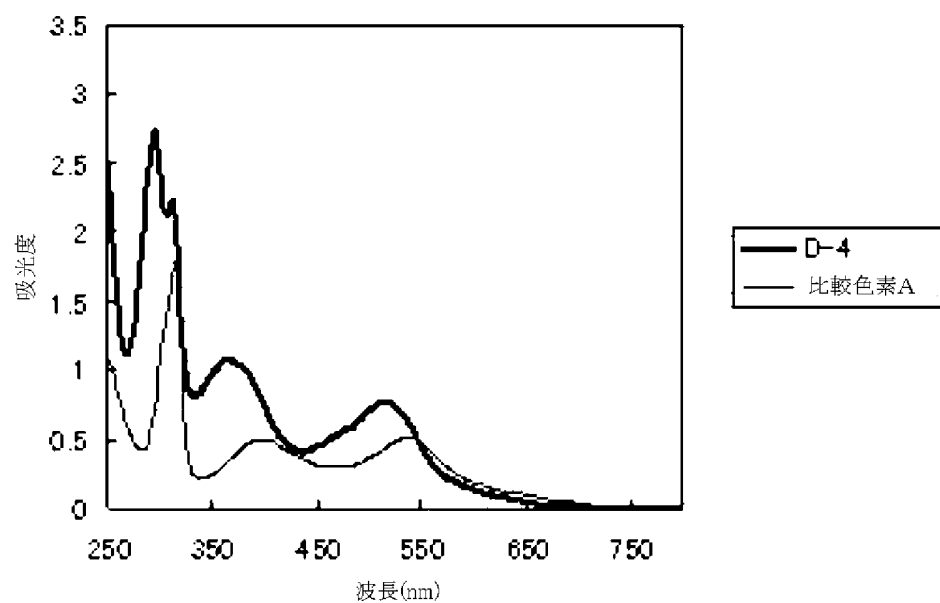
[図14]



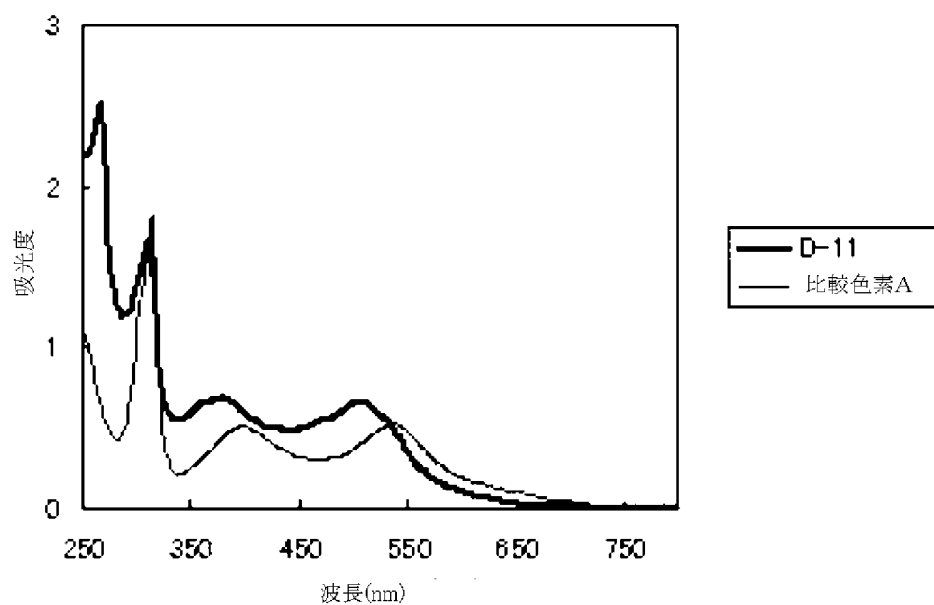
[図15]



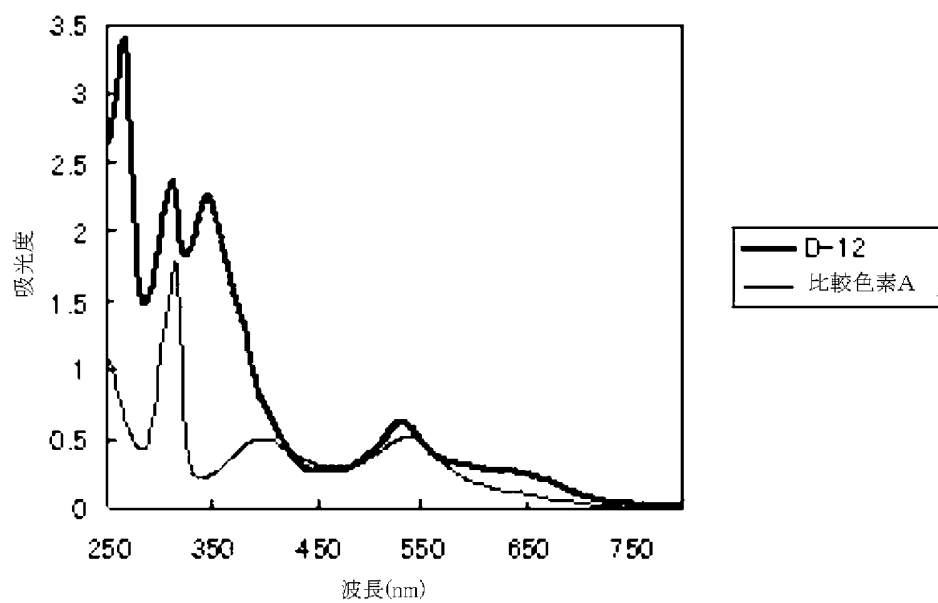
[図16]



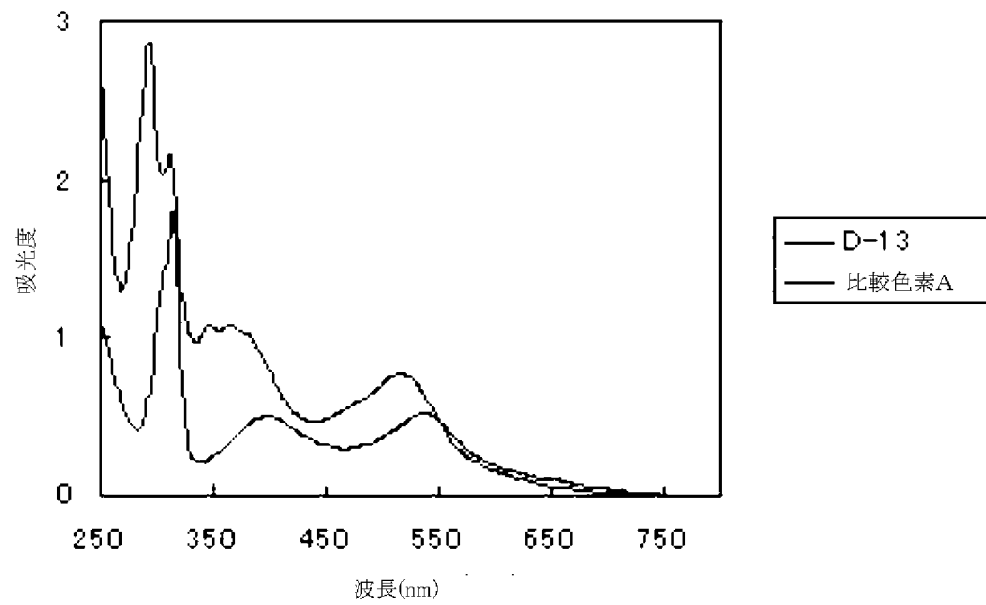
[図17]



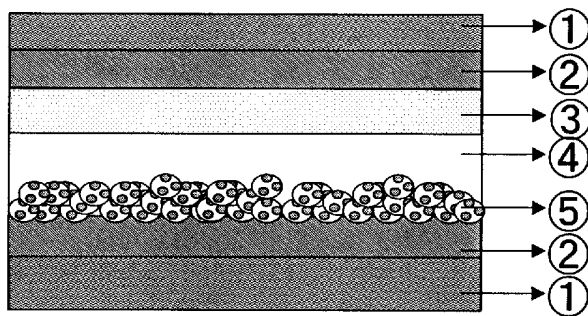
[図18]



[図19]

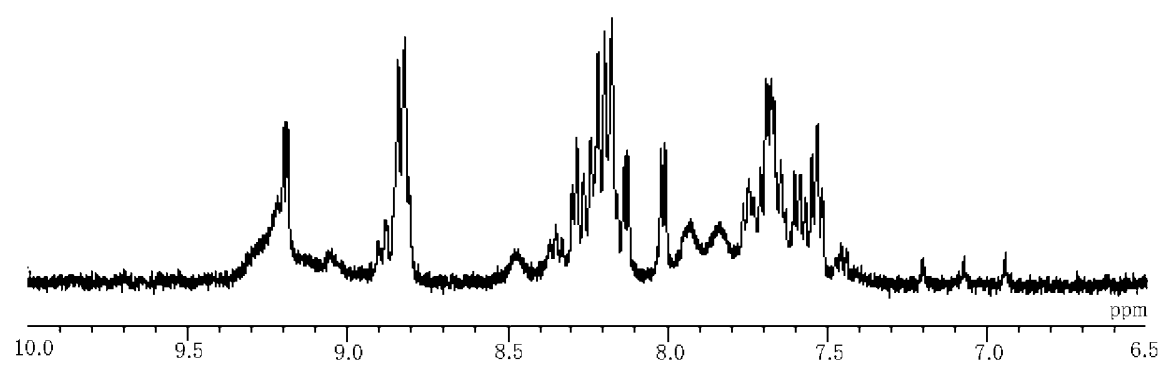


[図20]

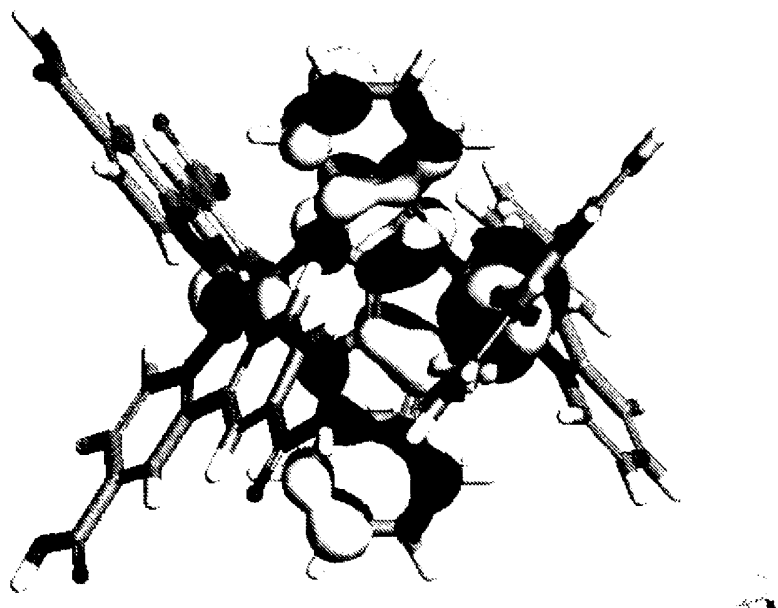


- ① ガラス
- ② 透明導電層
- ③ 白金層
- ④ 電解液
- ⑤ 色素吸着多孔質酸化物半導体膜

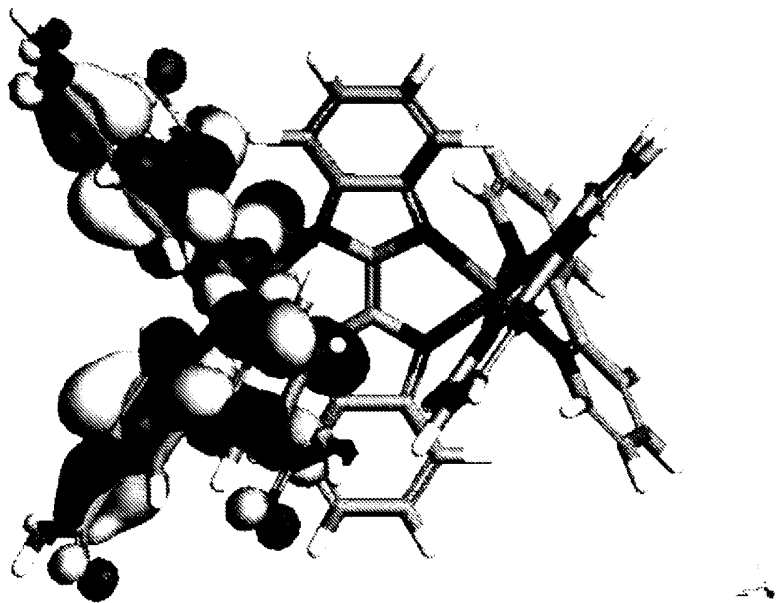
[図21]



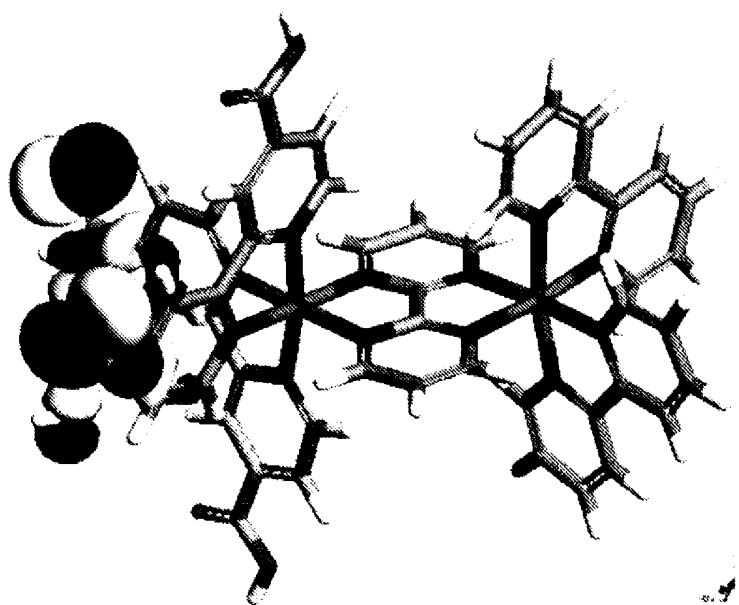
[図22]



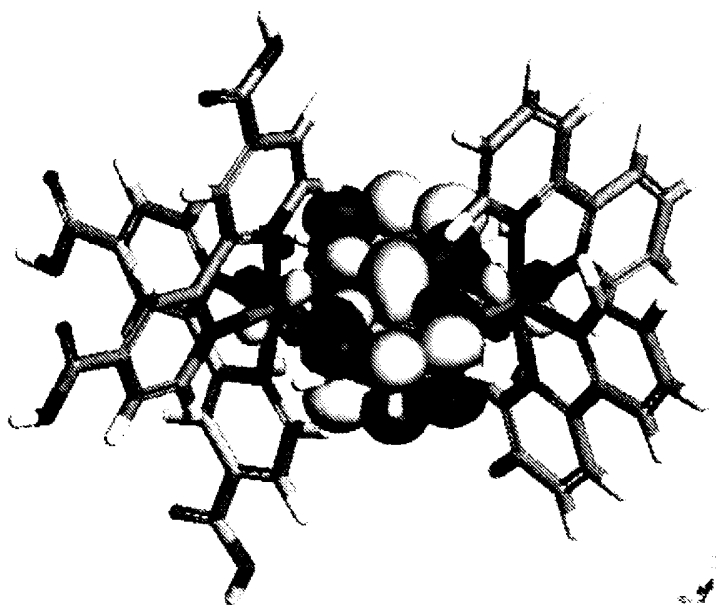
[図23]



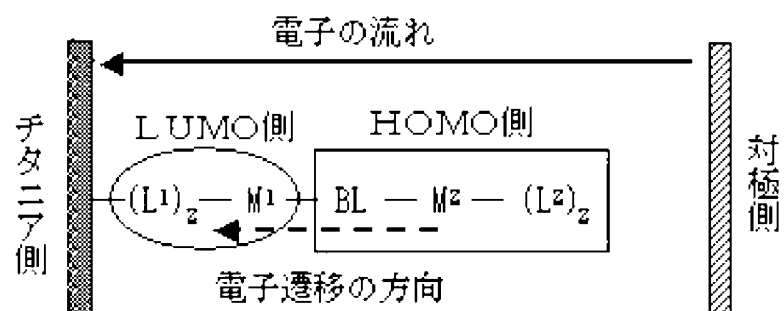
[図24]



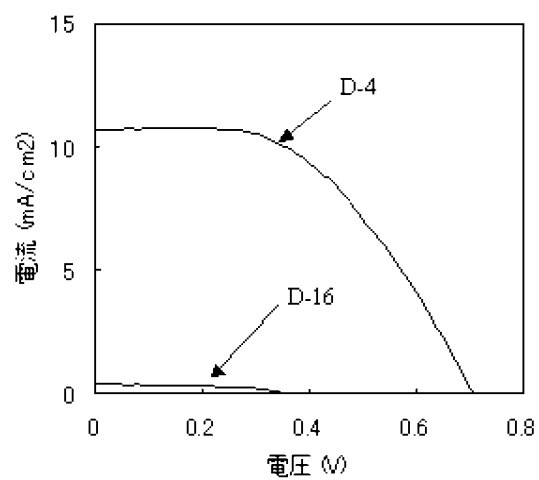
[図25]



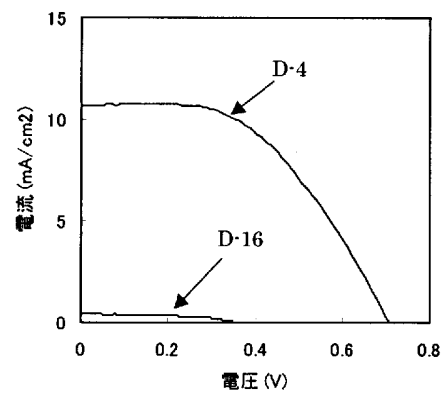
[図26]



[図27]



[図28]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/018289

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C07D213/79 (2006.01), **C07D239/28** (2006.01), **C07D213/22** (2006.01), **C07D235/20** (2006.01), **C07D471/04** (2006.01), **C07D233/54** (2006.01), **C07D215/12** (2006.01), **C07D215/50** (2006.01), **H01L31/04** (2006.01), **C07F15/00** (2006.01), **H01M14/00**
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)

C07D213/79 (2006.01), **C07D239/28** (2006.01), **C07D213/22** (2006.01), **C07D235/20** (2006.01), **C07D471/04** (2006.01), **C07D233/54** (2006.01), **C07D215/12** (2006.01), **C07D215/50** (2006.01), **H01L31/04** (2006.01), **C07F15/00** (2006.01), **H01M14/00**

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

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

CAOLD (STN), 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	JP 2000-323191 A (Fuji Photo Film Co., Ltd.), 24 November, 2000 (24.11.00),	1,2,4-14,16, 18-20
Y	Full text; particularly, Par. No. [0069], (D-115); Par. No. [0042], (L-1), (L-5), (L-10), (L-16), (L-17); Par. No. [0047], (B-7), (B-10); Par. No. [0052], (BL-18), (BL-20), (BL-30); Par. No. [0054] & EP 1052661 A2	18-20
X	KALYANASUNDARAM, K. et al., Tuning of the CT	1-10,12-17
Y	excited state and validity of the energy gap law in mixed ligand complexes of ruthenium(II) containing 4,4'-dicarboxy-2,2'- bipyridine, Chemical Physics Letters, 1992, Vol.193, No.4, p.292-7, full text, particularly, refer to the 4th complex from the lowest line on the table 1	18-20

☒ 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

"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

"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
21 November, 2005 (21.11.05)

Date of mailing of the international search report
06 December, 2005 (06.12.05)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/018289

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	HAGA, Masaaki et al., Electrochemistry of symmetrical and asymmetrical dinuclear ruthenium, osmium, and mixed-metal 2,2'-bipyridine complexes bridged by 2,2'-bibenzimidazolate, Inorganic Chemistry, 1991, Vol.30, No.3, p.475-80, full text, particularly, refer to the 2nd and 4th complexes on the table 1	1-3, 7-14, 16 18-20
X	LEES, Anthea C. et al., Photophysical Properties of TiO ₂ Surfaces Modified with Dinuclear RuRu and RuOs Polypyridyl Complexes, Inorganic Chemistry, 2001, Vol.40, No.21, pages 5343 to 5349, full text, particularly, Fig. 2, page 5343	1-9, 13, 14, 16, 18-20
X	GHOLAMKHASS, Bobak et al., Adjacent-versus Remote-Site Electron Injection in TiO ₂ Surfaces Modified with Binuclear Ruthenium Complexes, Inorganic Chemistry, 2003, Vol.42, No.9, pages 2919 to 2932, full text, particularly, refer to the 1st complex from the lowest line on the table II, 'Introduction'	1-9, 13, 14, 16, 18-20
X	KLEVERLAAN, Cornelis J. et al., Stepwise Charge Separation in Heterotriads. Binuclear Ru(II)-Rh(III) Complexes on Nanocrystalline Titanium Dioxide, Journal of the American Chemical Society, 2000, Vol.122, No.12, pages 2840 to 2849, full text, particularly, Fig. 2; refer to the paragraph of 'Photoelectrochemistry', 'Experimental Section'	1-9, 13, 16, 18-20
X Y	MAJUMDAR, Partha et al., Biimidazole complexes of ML ₂ ²⁺ [M=Ru or Os, L=2-(phenylazo)pyridine], Synthesis, structure and redox properties of mono- and di-nuclear complexes, Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions: Inorganic Chemistry, 1998, No.10, pages 1569 to 1574, full text, particularly, refer to the 1st and 3rd complexes from the lowest line on the table 3	1, 2, 7-10, 12-14, 16 18-20
A	RILLEMA, D. Paul et al., Multimetallic ruthenium(II) complexes based on biimidazole and bibenzimidazole: effect of dianionic bridging ligands on redox and spectral properties, Inorganic Chemistry, 1990, Vol.29, No.2, p.167-75	1-20
P, A	JP 2004-359677 A (Asahi Kasei Corp.), 24 December, 2004 (24.12.04), & WO 2004/102724 A1 & JP 2004-363096 A	1-20

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/018289

Continuation of A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

(International Patent Classification (IPC))

(2006.01)

(According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC)

Continuation of B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (International Patent Classification (IPC))

(2006.01)

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

<Subject of search>

The "metal complexes" recited in claims 1-14, 16 and 18-20 encompass a vast plurality of compounds. However, only some of the claimed compounds are supported by the description within the meaning of PCT Article 6 and disclosed therein within the meaning of PCT Article 5.

Therefore, in this international search report, search has been restricted to parts supported by and disclosed in the description, namely, those around compounds of the Examples.

<With respect to claim 3>

With respect to "derivatives of bipyridyl...phenanthroline" defining L^1 and L^2 as recited in claim 3, although some of L^1 and L^2 substituents are particularly mentioned in the description, there is no definition as to the above derivatives. Consequently, the scope of chemical structures had by compounds comprehended in the above derivatives cannot be clearly grasped.

Therefore, claim 3 cannot be stated as being clearly drafted.

<With respect to claim 16>

With respect to "structure wherein $L1$...and LUMO is mainly distributed in $(L^1)_2M^1$ " defining L^1 as recited in claim 16, even when definition provided in the description is taken into account, what chemical structure is had by L^1 cannot be clearly grasped.

Therefore, claim 16 cannot be stated as being clearly drafted.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/018289

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:

It appears that the technical feature common to the inventions of claims 1-20 is an asymmetric binuclear metal complex having the structure of the general formula shown in claim 1. However, as the metal complex having the above structure is publicly known (see, for example, HAGA, Masaaki et al., Inorganic Chemistry, 1991, vol.30, no.3, p.475-80), the above common matter cannot be a technical feature signifying contribution over the prior art.

Therefore, the inventions of claims 1-20 cannot be stated as constituting a group of invention linked so as to form a single general inventive concept.

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 an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee.
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.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl.⁷ **C07D213/79**(2006.01), **C07D239/28**(2006.01), **C07D213/22**(2006.01), **C07D235/20**(2006.01), **C07D471/04**(2006.01), **C07D233/54**(2006.01), **C07D215/12**(2006.01), **C07D215/50**(2006.01), **H01L31/04**(2006.01), **C07F15/00**(2006.01), **H01M14/00**(2006.01)

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.⁷ **C07D213/79**(2006.01), **C07D239/28**(2006.01), **C07D213/22**(2006.01), **C07D235/20**(2006.01), **C07D471/04**(2006.01), **C07D233/54**(2006.01), **C07D215/12**(2006.01), **C07D215/50**(2006.01), **H01L31/04**(2006.01), **C07F15/00**(2006.01), **H01M14/00**(2006.01)

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

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)

CAOLD(STN), 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	JP 2000-323191 A(富士写真フイルム株式会社)2000.11.24, 文献全体、特に、段落【0069】の(D-115)、段落【0042】の(L-1)、(L-5)、(L-10)、(L-16)及び(L-17)、段落【0047】の(B-7)及び(B-10)、段落【0052】の(BL-18)、(BL-20)及び(BL-30)、並びに、段落【0054】参照 & EP 1052661 A2	1、2、 4-14、 16、 18-20
Y		18-20

☒ 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

21.11.2005

国際調査報告の発送日

06.12.2005

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

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)

谷尾 忍

電話番号 03-3581-1101 内線 3492

4P

9550

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 請求の範囲の番号
X	KALYANASUNDARAM, K. et al., Tuning of the CT excited state and validity of the energy gap law in mixed ligand complexes of ruthenium(II) containing 4,4'-dicarboxy-2,2'-bipyridine, Chemical Physics Letters, 1992, vol.193, no. 4, p.292-7, 文献全体、特に、Table 1の下から4番目の錯体参照	1-10、 12-17
Y		18-20
X	HAGA, Masaaki et al., Electrochemistry of symmetrical and asymmetrical dinuclear ruthenium, osmium, and mixed-metal 2,2'-bipyridine complexes bridged by 2,2'-bibenzimidazolate, Inorganic Chemistry, 1991, vol.30, no. 3, p.475-80, 文献全体、特に、Table Iの2、4番目の錯体参照	1-3、 7-14、 16
Y		18-20
X	LEES, Anthea C. et al., Photophysical Properties of TiO ₂ Surfaces Modified with Dinuclear RuRu and RuOs Polypyridyl Complexes, Inorganic Chemistry, 2001, vol.40, no.21, p.5343-5349, 文献全体、特に、Figure 2、第5343頁参照	1-9、13、 14、16、 18-20
X	GHOLAMKHASS, Bobak et al., Adjacent-versus Remote-Site Electron Injection in TiO ₂ Surfaces Modified with Binuclear Ruthenium Complexes, Inorganic Chemistry, 2003, vol.42, no.9, p.2919-2932, 文献全体、特に、Table IIの下から1番目の錯体、「Introduction」の項参照	1-9、13、 14、16、 18-20
X	KLEVERLAAN, Cornelis J. et al., Stepwise Charge Separation in Heterotriads. Binuclear Ru(II)-Rh(III) Complexes on Nanocrystalline Titanium Dioxide, Journal of the American Chemical Society, 2000, vol.122, no.12, p.2840-2849, 文献全体、特に、Figure 2及び「Experimental Section」の「Photoelectrochemistry」の項参照	1-9、13、 16、 18-20
X	MAJUMDAR, Partha et al., Biimidazole complexes of ML ₂ ²⁺ [M = Ru or Os, L = 2-(phenylazo)pyridine]. Synthesis, structure and redox properties of mono- and di-nuclear complexes, Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions: Inorganic Chemistry, 1998, no.10, p.1569-1574, 文献全体、特に、Table 3の下から1、3番目の錯体参照	1、2、 7-10、 12-14、 16
Y		18-20

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 請求の範囲の番号
A	RILLEMA, D. Paul et al., Multimetallic ruthenium(II) complexes based on biimidazole and bibenzimidazole: effect of dianionic bridging ligands on redox and spectral properties, Inorganic Chemistry, 1990, vol.29, no.2, p.167-75	1 - 2 0
P A	JP 2004-359677 A (旭化成株式会社) 2004. 12. 24 & WO 2004/102724 A1 & JP 2004-363096 A	1 - 2 0

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（PCT17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. ☐ 請求の範囲_____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. ☐ 請求の範囲_____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. ☐ 請求の範囲_____は、従属請求の範囲であってPCT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。

請求の範囲1-20に記載された発明の共通の技術的特徴は、請求の範囲1に記載された一般式で表される構造を有する非対称な二核金属錯体であると認められるが、前記構造を有する金属錯体は公知であるから（例えば、HAGA, Masaaki et al., Inorganic Chemistry, 1991, vol. 30, no. 3, p. 475-80等参照）、前記共通点は従来技術に対して行う貢献を明示する技術的特徴とはなり得ない。

よって、請求の範囲1-20に記載された発明は、単一の一般的発明概念を形成するように連関する一群の発明であるとはいえない。

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の範囲について作成した。
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の範囲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の範囲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の範囲について作成した。

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を伴う異議申立てがなかった。

<調査範囲について>

請求の範囲1-14、16及び18-20に記載された「金属錯体」は、多数の化合物を包含している。しかしながら、PCT第6条の意味において明細書に裏付けられ、また、PCT第5条の意味において開示されているのは、請求の範囲に記載された化合物のごくわずかに過ぎない。

よって、本国際調査報告においては、明細書に裏付けられ、開示されている部分、つまり、実施例化合物を中心に調査を行った。

<請求の範囲3について>

請求の範囲3に記載された L^1 及び L^2 の定義である「ビピリジル・・・フェナントロリンの誘導体」は、明細書に L^1 及び L^2 の置換基の一部について例示されているものの、前記誘導体に関する定義は記載されておらず、前記誘導体に含まれる化合物として、いかなる化学構造を有する化合物まで含まれるのかを明確に把握することができない。

したがって、請求の範囲3の記載は、明確なものとはいえない。

<請求の範囲16について>

請求の範囲16に記載された L^1 の定義である「 L^1 が・・・かつ主に $(L^1)_2M^1$ にLUMOが分布する構造」は、明細書に記載された定義を参酌しても、 L^1 がいかなる化学構造を有するのかを明確に把握することができない。

よって、請求の範囲16の記載は、明確なものとはいえない。