

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2012 年 11 月 1 日(01.11.2012)



(10) 国際公開番号

WO 2012/147952 A1

- (51) 国際特許分類:
H01M 12/08 (2006.01) *C07D 519/00* (2006.01)
C07D 257/10 (2006.01) *C07F 15/02* (2006.01)
C07D 471/22 (2006.01) *C07F 15/06* (2006.01)
C07D 487/22 (2006.01) *H01M 4/90* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2012/061459
- (22) 国際出願日: 2012 年 4 月 27 日(27.04.2012)
- (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 2011-100165 2011 年 4 月 27 日(27.04.2011) JP
特願 2011-100166 2011 年 4 月 27 日(27.04.2011) JP
- (71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 住友化学株式会社 (SUMITOMO CHEMICAL COMPANY, LIMITED) [JP/JP]; 〒1048260 東京都中央区新川二丁目 2 7 番 1 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 古志野 伸能(KOSHINO Nobuyoshi) [JP/JP]; 〒3003294 茨城県つくば市北原 6 住友化学株式会社内 Ibaraki (JP). 東村 秀之(HIGASHIMURA Hideyuki) [JP/JP]; 〒3003294 茨城県つくば市北原 6 住友化学株式会社内 Ibaraki (JP).
- (74) 代理人: 棚井 澄雄, 外(TANAI Sumio et al.); 〒1006620 東京都千代田区丸の内一丁目 9 番 2 号 Tokyo (JP).
- (81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, 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 (条約第 21 条(3))

(54) Title: CATHODE CATALYST FOR AIR SECONDARY BATTERY AND AIR SECONDARY BATTERY

(54) 発明の名称: 空気二次電池用正極触媒及び空気二次電池

(57) Abstract: The present invention provides a cathode catalyst for an air secondary battery having both excellent oxygen reduction activity and water oxidation activity. Also provided is an air secondary battery using said catalyst. The present invention relates to a cathode catalyst for an air secondary battery, wherein said catalyst incorporates a polynuclear metal complex.

(57) 要約: 本発明により、酸素の還元活性と、水の酸化活性と、の両方に優れた空気二次電池用正極触媒、及び前記触媒を用いた空気二次電池が提供される。本発明は、多核金属錯体を用いてなる空気二次電池用正極触媒に関する。



WO 2012/147952 A1

明 細 書

発明の名称： 空気二次電池用正極触媒及び空気二次電池

技術分野

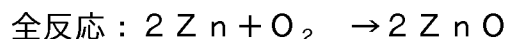
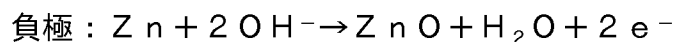
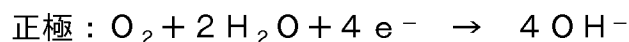
[0001] 本発明は、空気二次電池用正極触媒及び前記触媒を用いた空気二次電池に関する。

本願は、2011年4月27日に、日本に出願された特願2011-100165号及び特願2011-100166号に基づき優先権を主張し、その内容をここに援用する。

背景技術

[0002] 空気中の酸素を活物質として使用する空気電池は、高エネルギー密度化が可能であることから、電気自動車用等の種々の用途への応用が期待されている。

[0003] 空気電池は、酸素還元能を有する正極触媒と、亜鉛、鉄、アルミニウム、マグネシウム、リチウム、水素等を活物質とする負極活物質を使用する電池である。例えば、負極活物質が亜鉛の場合、アルカリ性条件下での空気電池の放電反応は、以下の式で表される。



[0004] 従来の空気電池としては、二酸化マンガンを正極触媒として用いたものが開示されている（非特許文献1参照）。

先行技術文献

非特許文献

[0005] 非特許文献1：Journal of Power Sources, Volume 91, 2000, Pages 83-85

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] 従来、充電することにより電気を蓄え、繰り返し使用することができる電池（二次電池、充電式電池、蓄電池）が知られており、これは、上述の空気電池のような、空気中の酸素を活物質として使用する電池においても開発が進められている。以下の説明においては、空気中の酸素を活物質として使用し、充電及び放電が繰り返し可能な電池を、上述した空気電池と区別するために「空気二次電池」と称する。

[0007] 空気二次電池の正極触媒には、放電のみを行う空気電池（一次電池）の正極触媒に求められる酸素の還元活性に加え、充電時に水の酸化活性が求められる。この観点から従来の空気電池の正極触媒を見ると、例えば、上述の二酸化マンガンは、酸素の還元反応に触媒活性を有するが、水の酸化反応（酸素発生）に対する活性が低い。そのため、空気二次電池の正極触媒としては使用が困難であった。

[0008] 本発明はこのような事情に鑑みてなされたものであり、酸素の還元活性と、水の酸化活性と、の両方に優れた空気二次電池用正極触媒を提供することを課題とする。また、このような空気二次電池用正極触媒を用いた空気二次電池を提供することを課題とする。

課題を解決するための手段

[0009] 上記課題を解決するため、本発明の一態様は、多核金属錯体を用いてなる空気二次電池用正極触媒を提供する。

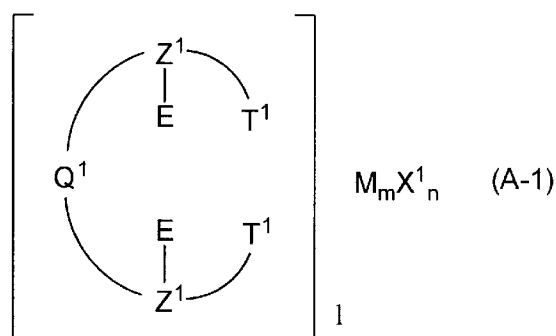
[0010] 本発明の一態様においては、前記多核金属錯体が、2つ以上の中心金属と、前記中心金属に配位結合する配位子と、を有するものであり、前記配位子が、前記中心金属に配位可能な4つ以上の原子で囲まれた空間を有し、前記4つ以上の原子は、窒素原子、酸素原子及び硫黄原子からなる群から選ばれる1種以上の原子であり、前記空間に前記中心金属を収容可能とする構造を、分子内に2つ以上有し、2つ以上の前記構造は、同一でも異なっているいてもよい有機化合物であるものが好ましい。

[0011] 本発明の一態様においては、前記多核金属錯体の中心金属の数が、2～6であることが好ましい。

[0012] 本発明の一態様においては、前記多核金属錯体の中心金属が、周期表の第4周期から第6周期に属する遷移金属原子又はそのイオンであることが好ましく、バナジウム、クロム、マンガン、鉄、コバルト、ニッケル、銅及びそれらのイオンからなる群より選ばれる一種以上であることがより好ましく、バナジウム、クロム、マンガン、鉄、コバルト、ニッケル及び銅からなる群より選ばれる一種以上であることが更に好ましい。

[0013] 本発明の一態様においては、前記多核金属錯体が、下記一般式（A-1）で表される多核金属錯体であるものが好ましい。

[化1]



（式中、

Z¹は3価の有機基であり、2以上のZ¹は互いに同一でも異なってもよい。

Eは酸素原子又は硫黄原子であり、2以上のEは互いに同一でも異なってもよい。

Q¹は少なくとも2つの窒素原子を有する2価の有機基である。

T¹は窒素原子を有する有機基であり、2以上のT¹は互いに同一でも異なってもよく、2以上のT¹は互いに結合していてもよい。

lは1以上の整数であり、lが2以上の場合、lが付された2以上の前記一般式は互いに同一でも異なってもよい。

Mは遷移金属原子又は遷移金属イオンであり、mは2以上の整数であり、2以上のMは互いに同一でも異なってもよい。

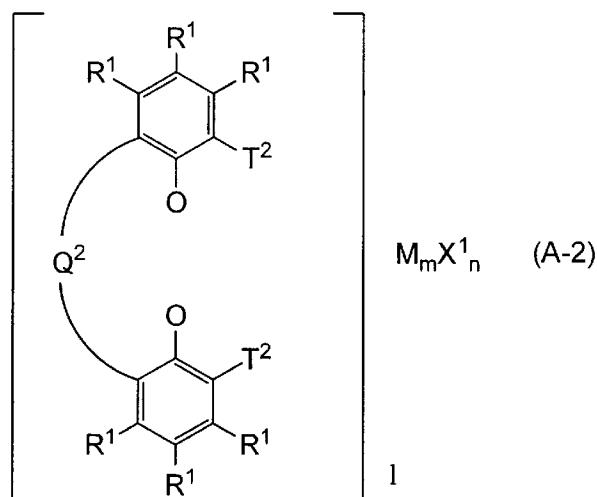
X¹は対イオン又は中性分子であり、nは0以上の整数であり、nが2以上の

場合、2以上の X^1 は互いに同一でも異なってもよい。）

[0014] 本発明の一態様においては、前記 T^1 が、含窒素芳香族複素環を有する有機基であることが好ましい。

[0015] 本発明の一態様においては、前記一般式（A-1）で表される多核金属錯体が、下記一般式（A-2）で表される多核金属錯体であるものが好ましい。

[化2]



（式中、

R^1 は水素原子又は置換基であり、2以上の R^1 は互いに同一でも異なってもよく、隣り合う R^1 同士は互いに結合して、それぞれが結合する炭素原子とともに環を形成してもよい。

Q^2 は少なくとも2つの窒素原子を有する2価の有機基である。

T^2 は窒素原子を有する有機基である。2以上の T^2 は互いに同一でも異なってもよく、2以上の T^2 は互いに結合していてもよい。

l は1以上の整数であり、 l が2以上の場合、 l が付された2以上の前記一般式は互いに同一でも異なってもよい。

M は遷移金属原子又は遷移金属イオンであり、 m は2以上の整数であり、2以上の M は互いに同一でも異なってもよい。

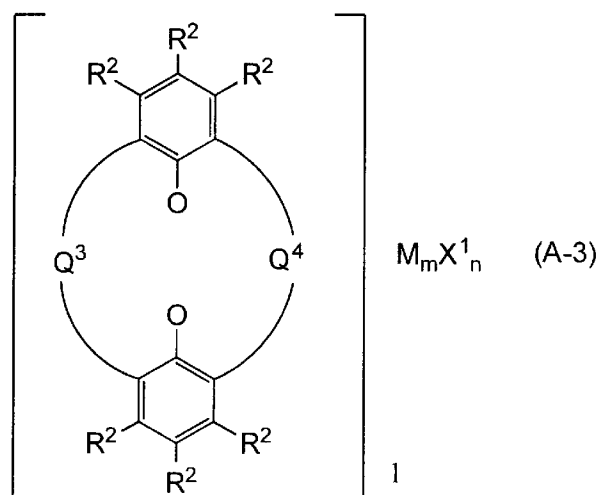
X^1 は対イオン又は中性分子であり、 n は0以上の整数であり、 n が2以上の

場合、2以上の X^1 は互いに同一でも異なってもよい。）

また、前記 T^2 は、含窒素芳香族複素環を有する有機基であることが好ましい。

[0016] 本発明の一態様においては、前記一般式（A-2）で表される多核金属錯体が、下記一般式（A-3）で表される多核金属錯体であるものが好ましい。

[化3]



（式中、

R^2 は水素原子又は置換基であり、2以上の R^2 は互いに同一でも異なってもよく、隣り合う R^2 同士は互いに結合して、それぞれが結合する炭素原子とともに環を形成してもよい。

Q^3 及び Q^4 は、それぞれ独立に下記一般式（A-3-1）、（A-3-2）、（A-3-3）、（A-3-4）、（A-3-5）又は（A-3-6）で表される2価の基である。

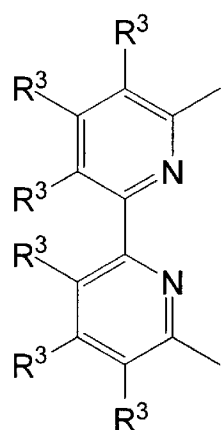
l は1以上の整数であり、 l が2以上の場合、 l が付された2以上の前記一般式は互いに同一でも異なってもよい。

M は遷移金属原子又は遷移金属イオンであり、 m は2以上の整数であり、2以上の M は互いに同一でも異なってもよい。

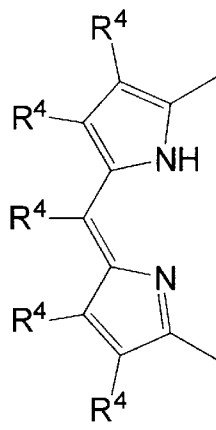
X^1 は対イオン又は中性分子であり、 n は0以上の整数であり、 n が2以上の

場合、2以上のX¹は互いに同一でも異なってもよい。）

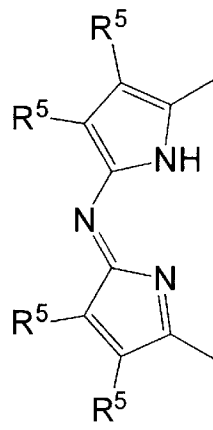
[化4]



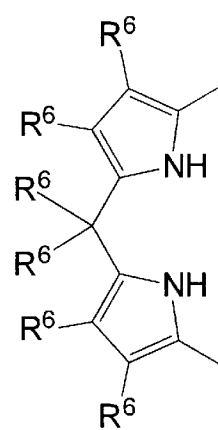
(A-3-1)



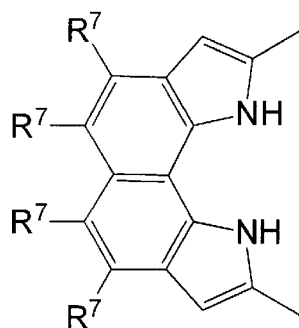
(A-3-2)



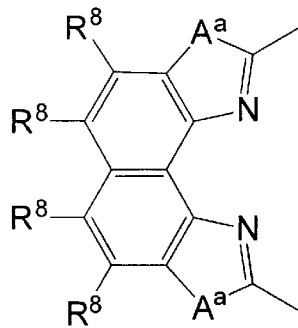
(A-3-3)



(A-3-4)



(A-3-5)



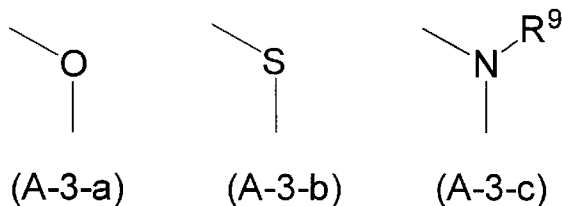
(A-3-6)

(式中、

R³、R⁴、R⁵、R⁶、R⁷及びR⁸は、それぞれ独立に水素原子又は置換基であり、2以上のR³、R⁴、R⁵、R⁶、R⁷及びR⁸は、それぞれ互いに同一でも異なってもよく、2以上のR³、R⁴、R⁵、R⁶、R⁷及びR⁸は、それぞれ互いに結合して、それぞれが結合する炭素原子とともに環を形成してもよい。

A^aは、下記式(A-3-a)、(A-3-b)又は下記一般式(A-3-c)で表される2価の基であり、2以上のA^aは、互いに同一でも異なってもよい。)

[化5]



(式中、 R^9 は水素原子又はヒドロカルビル基である。)

[0017] 本発明の一態様においては、前記Mが、バナジウム、クロム、マンガン、鉄、コバルト、ニッケル及び銅からなる群より選ばれる一種以上であるものが好ましい。

[0018] 本発明の一態様においては、前記mが2であるものが好ましい。

[0019] また、本発明の一態様においては、前記多核金属錯体が、2つ以上の中心金属と、前記中心金属に配位結合する配位子と、を有するものであり、前記配位子が、下記(a)及び(b)の要件を満たす芳香族化合物であるものであっても好ましい。

(a) 前記中心金属に配位可能な4つ以上の窒素原子で囲まれた空間を有し、前記空間に前記中心金属を収容可能とする構造を、分子内に2つ以上有する。2つ以上の前記構造は、同一でも異なってもよい。

(b) 前記構造を構成する窒素原子のうち少なくとも1つが含窒素複素六員環に含まれる窒素原子である。

[0020] 本発明の一態様においては、前記構造は、前記構造を構成する窒素原子の数 n と、前記空間の中心から前記構造を構成する各窒素原子の中心までの平均距離 r (Å)とが、下記式(A)で示される要件を満たすものが好ましい。

$$0 < r / n \leq 0.7 \quad \cdots (A)$$

[0021] 本発明の一態様においては、前記窒素原子の数 n と前記平均距離 r とが、下記式(B)で示される要件を満たすものが好ましい。

$$0.2 \leq r / n \leq 0.6 \quad \cdots (B)$$

[0022] 本発明の一態様においては、前記構造は、前記構造を構成する窒素原子の

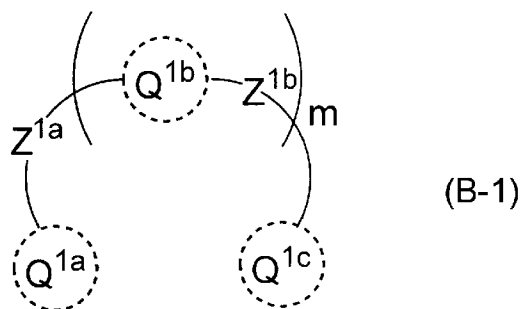
数 n が 4 以上 6 以下であるものが好ましい。

[0023] 本発明の一態様においては、前記配位子を構成する全炭素原子の質量 W_C と、前記配位子を構成する全窒素原子の質量 W_N とが、下記式 (C) で示される要件を満たすものが好ましい。

$$0 < W_N / W_C \leq 1.1 \quad \cdots (C)$$

[0024] 本発明の一態様においては、前記中心金属に配位可能な 4 つ以上の窒素原子で囲まれた空間を有し、前記空間に前記中心金属を収容可能とする構造が、下記一般式 (B-1) で表される芳香族化合物であるものが好ましい。

[化6]



(式中、

m は 1 以上の整数である。

Q^{1a} 、 Q^{1b} 及び Q^{1c} は、それぞれ独立に、置換基を有していてもよい含窒素芳香族複素環であり、前記配位可能な 4 つ以上の窒素原子をそれぞれ含む。

Q^{1b} が 2 以上の場合は、それらは同一でも異なってもよい。ただし、 Q^{1a} 、 Q^{1b} 及び Q^{1c} のうち少なくとも 1 つは、含窒素芳香族複素六員環である。

Z^{1a} 及び Z^{1b} は、それぞれ独立に、直接結合又は連結基であり、 Z^{1b} が 2 以上の場合は、それらは同一でも異なってもよい。

Q^{1a} 及び Q^{1b} 、並びに、 Q^{1b} 及び Q^{1c} は、各々、一体となって多環式芳香族複素環を形成していてもよい。

m が 2 以上の整数であり、かつ、 Z^{1b} が直接結合である場合、隣り合う 2 つの Q^{1b} は、一体となって多環式芳香族複素環を形成していてもよい。

Q^{1a} 及び Q^{1c} は直接結合して、又は、連結基を介して互いに結合していても

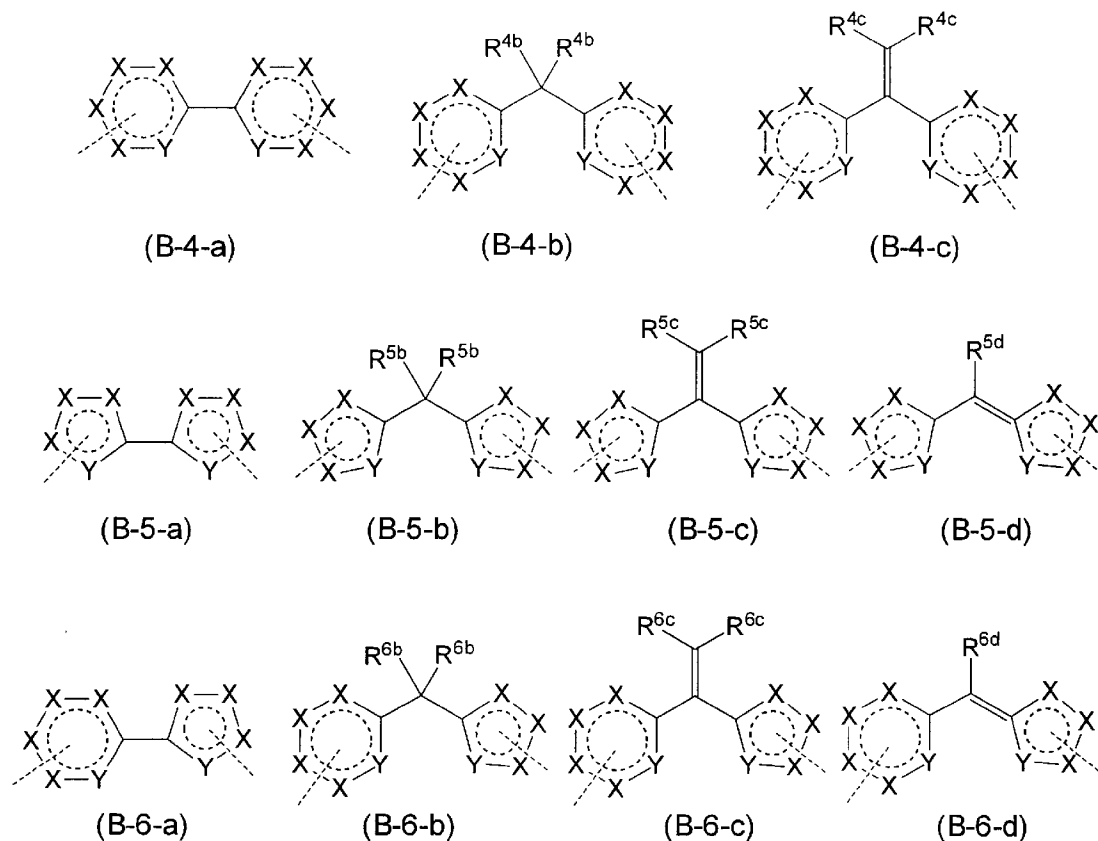
よく、一体となって多環式芳香族複素環を形成していてもよい。)

[0025] 本発明の一態様においては、前記式 (B-1) において、mが2又は4であるものが好ましい。

[0026] 本発明の一態様においては、前記 Q^{1a} 、 Q^{1b} 及び Q^{1c} が、それぞれ独立にピリジン環、ピラジン環、ピリミジン環、ピリダジン環、1, 3, 5-トリアジン環、1, 2, 4-トリアジン環、1, 2, 4, 5-テトラジン環、1H-ピロール環、2H-ピロール環、3H-ピロール環、イミダゾール環、ピラゾール環、1, 2, 3-トリアゾール環、1, 2, 4-トリアゾール環、オキサゾール環、イソオキサゾール環、チアゾール環、イソチアゾール環、1, 3, 4-オキサジアゾール環、1, 2, 5-オキサジアゾール環、1, 3, 4-チアジアゾール環、1, 2, 5-チアジアゾール環、及び、これらの環構造を有する多環式芳香族複素環、からなる群から選ばれる環であり、前記環は置換基を有していてもよいものが好ましい。

[0027] 本発明の一態様においては、2つの含窒素芳香族複素環である Q^{1a} と Q^{1b} 又は2つの含窒素芳香族複素環である Q^{1b} と Q^{1c} と、前記2つの含窒素芳香族複素環を互いに結合する直接結合又は連結基と、からなる有機基が、下記式 (B-4-a) ~ (B-4-c)、(B-5-a) ~ (B-5-d) 又は (B-6-a) ~ (B-6-d) のいずれかで表される2価の有機基であるものが好ましい。

[化7]



(式中、

Xは、 $=C(R^\alpha)-$ 、 $-N(R^\beta)-$ 、 $=N-$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ 又は $-Se-$ である。

Yは、 $-N(H)-$ 又は $=N-$ である。

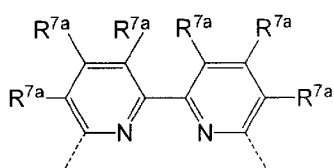
R^{4b}、R^{4c}、R^{5b}、R^{5c}、R^{5d}、R^{6b}、R^{6c}、R^{6d}、R^α及びR^βは、それぞれ独立に、水素原子又は置換基であり、隣り合う置換基同士は互いに結合して、それぞれが結合する炭素原子とともに環を形成してもよい。

2以上のX、Y、R^{4b}、R^{4c}、R^{5b}、R^{5c}、R^{6b}及びR^{6c}は、各々、同一でも異なってもよい。))

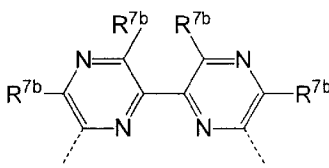
[0028] 本発明の一態様においては、2つの含窒素芳香族複素環であるQ^{1a}とQ^{1b}又は2つの含窒素芳香族複素環であるQ^{1b}とQ^{1c}と、前記2つの含窒素芳香族複素環を互いに結合する直接結合又は連結基と、からなる有機基が、下記一般式(B-7-a)～(B-7-e)、(B-8-a)～(B-8-e)、

(B-9-a) ~ (B-9-e) 又は (B-10-a) ~ (B-10-e) の
いずれかで表される2価の有機基であるものが好ましい。

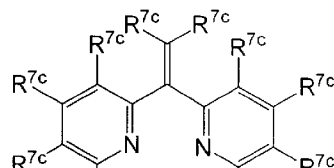
[化8]



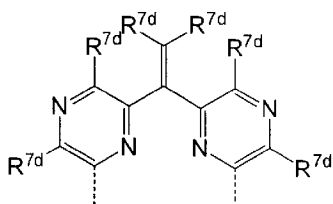
(B-7-a)



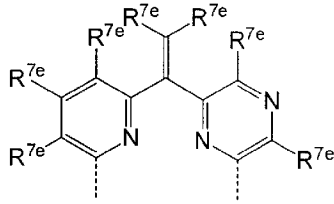
(B-7-b)



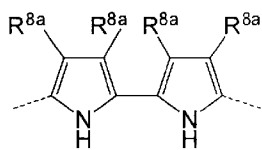
(B-7-c)



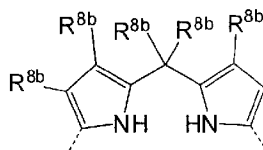
(B-7-d)



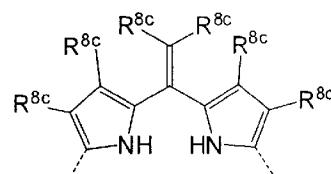
(B-7-e)



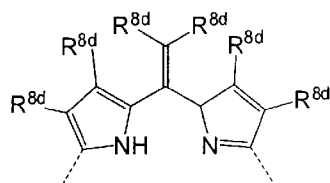
(B-8-a)



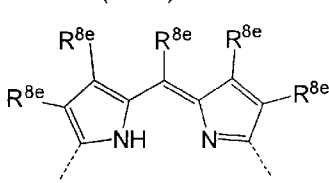
(B-8-b)



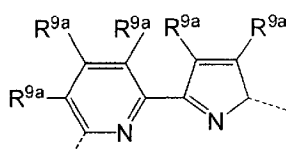
(B-8-c)



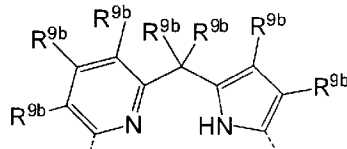
(B-8-d)



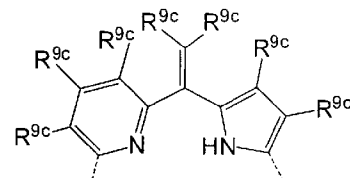
(B-8-e)



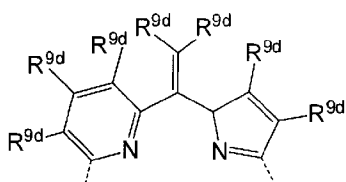
(B-9-a)



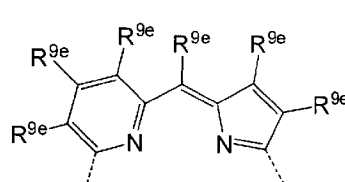
(B-9-b)



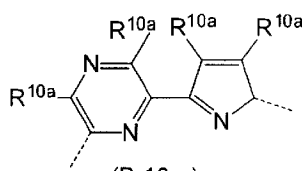
(B-9-c)



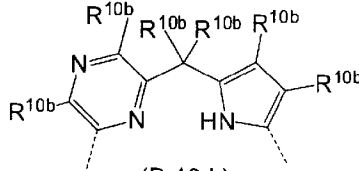
(B-9-d)



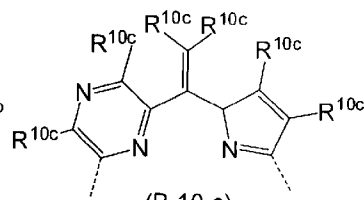
(B-9-e)



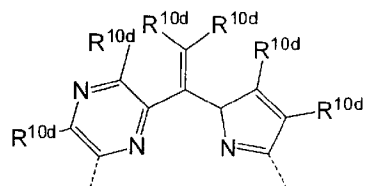
(B-10-a)



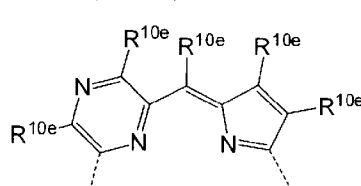
(B-10-b)



(B-10-c)



(B-10-d)

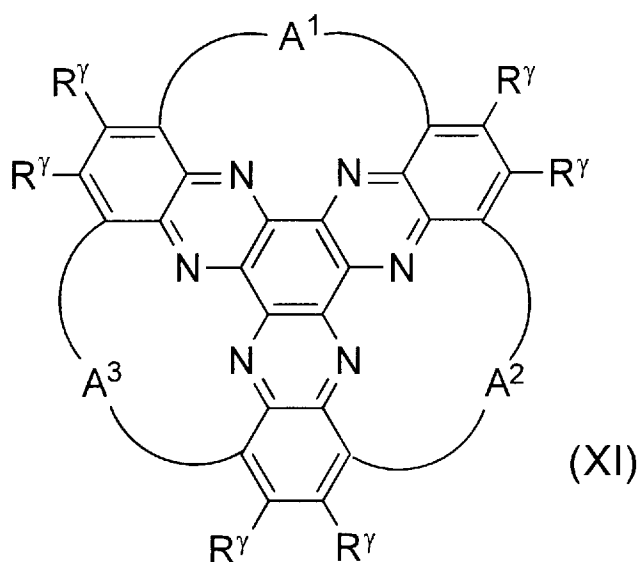


(B-10-e)

(式中、
 R^{7a} 、 R^{7b} 、 R^{7c} 、 R^{7d} 、 R^{7e} 、 R^{8a} 、 R^{8b} 、 R^{8c} 、 R^{8d} 、 R^{8e} 、 R^{9a} 、 R^{9b} 、 R^{9c} 、 R^{9d} 、 R^{9e} 、 R^{10a} 、 R^{10b} 、 R^{10c} 、 R^{10d} 及び R^{10e} は、それぞれ独立に、水素原子又は置換基であり、隣り合う置換基同士は互いに結合して、それぞれが結合する炭素原子とともに環を形成してもよい。
 2以上の R^{7a} 、 R^{7b} 、 R^{7c} 、 R^{7d} 、 R^{7e} 、 R^{8a} 、 R^{8b} 、 R^{8c} 、 R^{8d} 、 R^{8e} 、 R^{9a} 、 R^{9b} 、 R^{9c} 、 R^{9d} 、 R^{9e} 、 R^{10a} 、 R^{10b} 、 R^{10c} 、 R^{10d} 及び R^{10e} は、各々、同一でも異なってもよい。)

[0029] 本発明の一態様においては、前記配位子が、下記式(XI)で表される芳香族化合物であるものが好ましい。

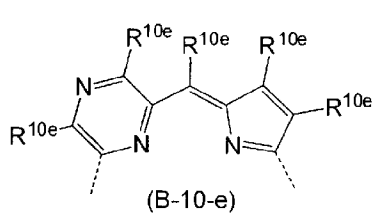
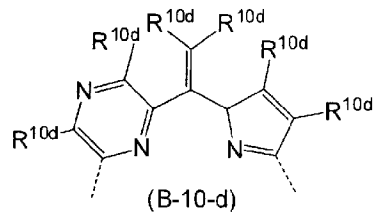
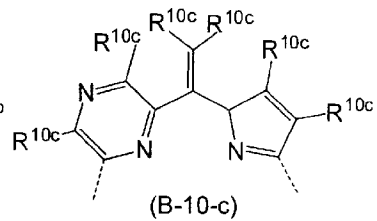
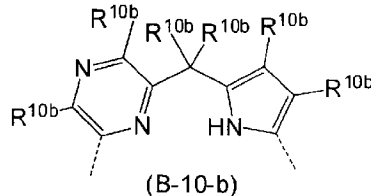
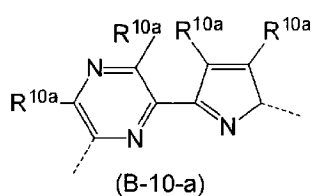
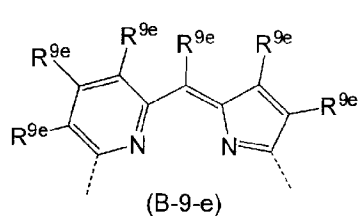
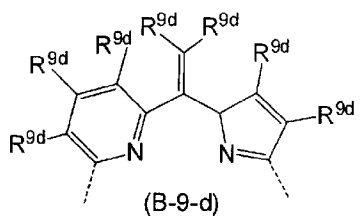
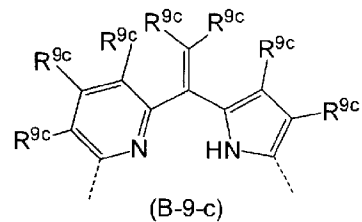
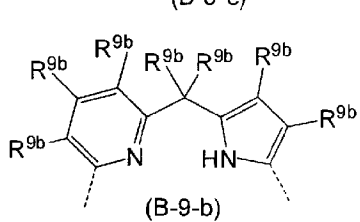
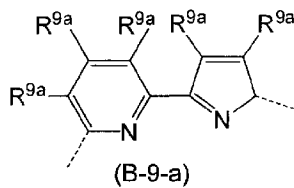
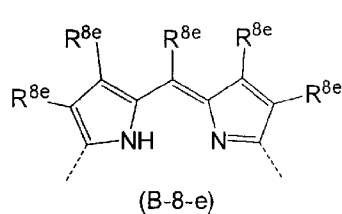
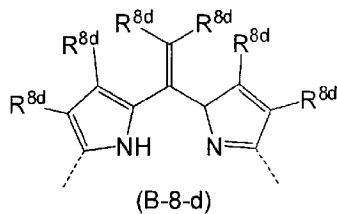
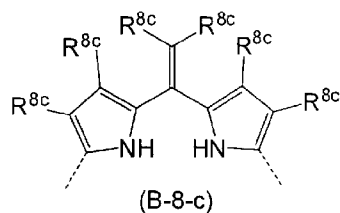
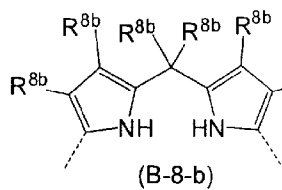
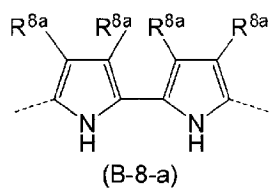
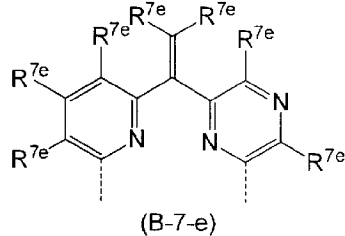
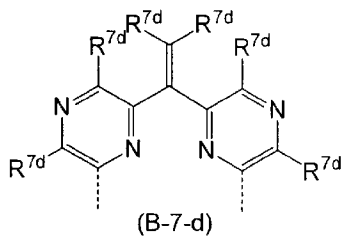
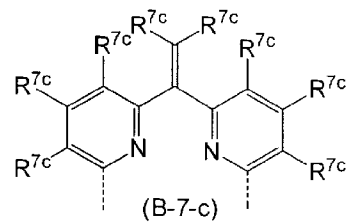
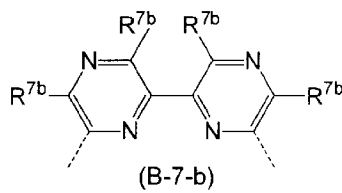
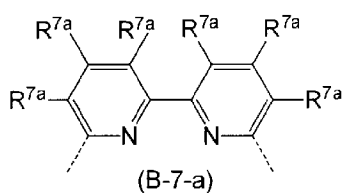
[化9]



(式中、
 R^γ は、水素原子又は置換基を表す。2以上の R^γ は、それぞれ同一でも異なってもよい。2以上の R^γ が置換基である場合にはそれぞれ同一でも異なってもよく、隣り合う置換基同士は互いに結合して、それぞれが結合する炭素原子とともに環を形成してもよい。
 A^1 、 A^2 及び A^3 は、それぞれ独立に下記一般式(B-7-a)～(B-7-e)、(B-8-a)～(B-8-e)、(B-9-a)～(B-9-e)又は

(B-10-a) ~ (B-10-e) のいずれかで表される 2 価の有機基である。

[化10]



(式中、

R^{7a} 、 R^{7b} 、 R^{7c} 、 R^{7d} 、 R^{7e} 、 R^{8a} 、 R^{8b} 、 R^{8c} 、 R^{8d} 、 R^{8e} 、 R^{9a} 、 R^{9b} 、 R^{9c} 、 R^{9d} 、 R^{9e} 、 R^{10a} 、 R^{10b} 、 R^{10c} 、 R^{10d} 及び R^{10e} は、それぞれ独立に、水素原子又は置換基であり、隣り合う置換基同士は互いに結合して、それぞれが結合する炭素原子とともに環を形成してもよい。

2以上の R^{7a} 、 R^{7b} 、 R^{7c} 、 R^{7d} 、 R^{7e} 、 R^{8a} 、 R^{8b} 、 R^{8c} 、 R^{8d} 、 R^{8e} 、 R^{9a} 、 R^{9b} 、 R^{9c} 、 R^{9d} 、 R^{9e} 、 R^{10a} 、 R^{10b} 、 R^{10c} 、 R^{10d} 及び R^{10e} は、各々、同一でも異なってもよい。))

[0030] 本発明の一態様においては、前記中心金属が、周期表の第4周期から第6周期に属する遷移金属原子又はそのイオンであるものが好ましい。

[0031] 本発明の一態様においては、前記中心金属の数が2～4であるものが好ましい。

[0032] 本発明の一態様においては、前記多核金属錯体とカーボンとを含む組成物を用いてなるものが好ましい。

[0033] 本発明の一態様においては、前記多核金属錯体の残基を有するポリマーとカーボンとを含む組成物を用いてなるものが好ましい。

[0034] 本発明の一態様においては、前記多核金属錯体、前記多核金属錯体とカーボンとを含む組成物、又は、前記多核金属錯体の残基を有するポリマーとカーボンとを含む組成物を、300℃以上1200℃以下の温度で加熱して得られた変性物を形成材料とすることが好ましい。

[0035] また、本発明の一態様は、上述の空気二次電池用正極触媒を正極触媒層に含み、亜鉛、鉄、アルミニウム、マグネシウム、リチウム、水素、及び、これらのイオンからなる群より選ばれる一種以上を負極活物質として用いた空気二次電池を提供する。

発明の効果

[0036] 本発明によれば、酸素の還元活性と、水の酸化活性と、の両方に優れた空気二次電池用正極触媒、及び前記触媒を用いた空気二次電池を提供できる。

図面の簡単な説明

[0037] [図1]本実施形態に係る空気二次電池の一実施形態を例示する概略断面図である。

[図2]実施例7における空気二次電池の充放電サイクル試験の結果を示すグラフである。

[図3]実施例8における空気二次電池の充放電サイクル試験の結果を示すグラフである。

[図4]実施例16における空気二次電池の充放電サイクル試験の結果を示すグラフである。

[図5]実施例17における空気二次電池の充放電サイクル試験の結果を示すグラフである。

[図6]実施例18における空気二次電池の充放電サイクル試験の結果を示すグラフである。

[図7]実施例19における空気二次電池の充放電サイクル試験の結果を示すグラフである。

発明を実施するための形態

[0038] 以下、本実施形態について詳細に説明する。本実施形態において「置換基を有する」とは、特に断りの無い限り、対象の基において、「1つ以上の水素原子が水素原子以外の基（置換基）で置換される」こと、そして「置換基の数及び位置は限定されず、すべての水素原子が置換基で置換されていてもよい」ことを意味するものとする。

[0039] <空気二次電池用正極触媒>

本実施形態の空気二次電池用正極触媒（以下、単に「正極触媒」と言うことがある。）は、多核金属錯体を用いてなる。ここで、多核金属錯体とは、2つ以上の金属原子又は金属イオンを有する金属錯体であり、金属原子のみを有していてもよいし、金属イオンのみを有していてもよく、金属原子及び金属イオンを有していてもよい。前記金属原子又は金属イオンは、配位結合可能な原子として、窒素原子、酸素原子及び硫黄原子の一種以上を有する配位子と共に、前記多核金属錯体を形成している。前記多核金属錯体は、酸素

の還元活性及び水の酸化活性の両方に優れ、空気二次電池への適用に有用である。

[0040] (多核金属錯体)

本実施形態の空気二次電池用正極触媒は、前記多核金属錯体が、2つ以上の中心金属と、前記中心金属に配位結合する配位子と、を有する多核金属錯体であり、前記配位子が、前記中心金属に配位可能な4つ以上の原子で囲まれた空間を有し、前記4つ以上の原子は、窒素原子、酸素原子及び硫黄原子からなる群から選ばれる1種以上の原子であり、前記空間に前記中心金属を収容可能とする構造を、分子内に2つ以上有する（2つ以上の前記構造は、同一でも異なってもよい。）。

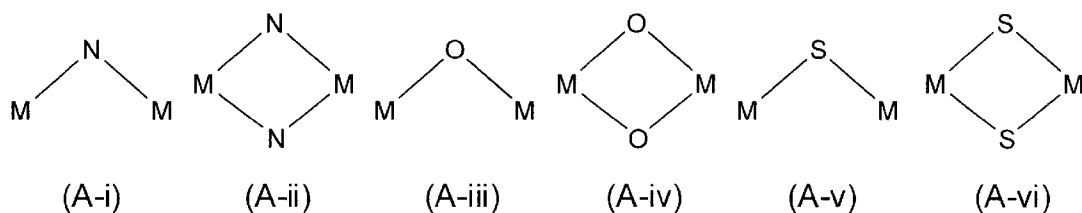
前記空間を囲む前記中心金属に配位可能な原子は、4～8であることが好ましく、4～6であることがより好ましい。前記構造は分子内に、2～6であることが好ましく、2～5がより好ましく、2～4であることがさらに好ましい。

[0041] 中心金属に配位可能な4つ以上の原子は、分子内に中心金属を収容可能とすることができる「空間」を形成している。このような空間に隣接し、前記空間の外縁を形成する分子構造が、「前記中心金属に配位可能な4つ以上の原子で囲まれた空間を有し、前記4つ以上の原子は、窒素原子、酸素原子及び硫黄原子からなる群から選ばれる1種以上の原子であり、前記空間に前記中心金属を収容可能とする構造」である。本実施形態の多核金属錯体に用いられる配位子は、分子内に前記構造を2つ以上有している。

[0042] 多核金属錯体としては、2つ以上の金属原子又は金属イオンが前記配位子と、結合（通常、配位結合）により形成された多核金属錯体であるが、一つの金属原子又は金属イオンと他の金属原子又は金属イオンとが架橋された構造を有していてもよい。金属原子及び金属イオンが合計2個である場合について、その部分構造を、以下（A-i）～（A-v i）に例示する。

[0043]

[化11]



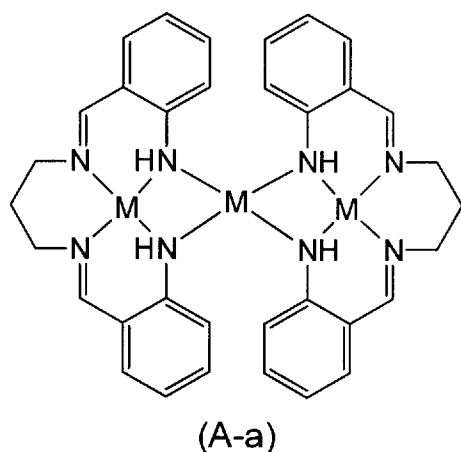
(Mは、金属原子又は金属イオンを表し、2つのMは、同じでも異なってもよい)

[0044] 多核金属錯体においては、中心金属の数が、2～6であることが好ましい。多核金属錯体においては、中心金属の数が、2～5であることがより好ましく、2～4であることがさらに好ましい。

また、多核金属錯体の中心金属は、周期表の第4周期から第6周期に属する遷移金属原子又はそのイオンであることが好ましく、バナジウム、クロム、マンガン、鉄、コバルト、ニッケル、銅及びそれらのイオンからなる群より選ばれる一種以上であることがより好ましく、バナジウム、クロム、マンガン、鉄、コバルト、ニッケル及び銅からなる群より選ばれる一種以上であることが更に好ましい。

[0045] 以下に、窒素原子で架橋された多核金属錯体として、下記一般式(A-a)で表される多核金属錯体を例示する。多核金属錯体の電荷は省略している。

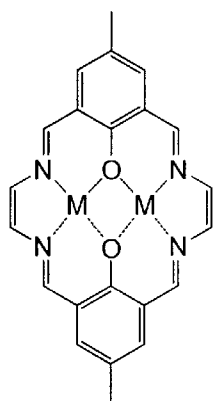
[0046] [化12]



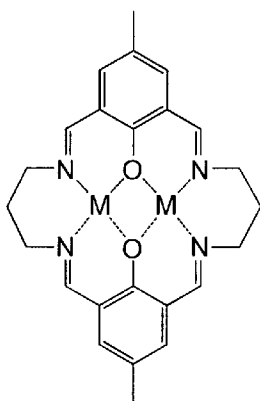
[0047] 以下に、酸素原子で架橋された多核金属錯体として、下記一般式（A－b）
～（A－h）で表される多核金属錯体を例示する。多核金属錯体の電荷は省略している。

[0048]

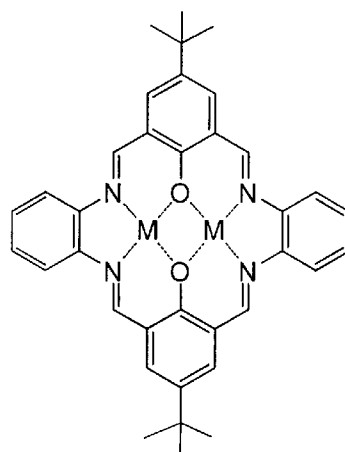
[化13]



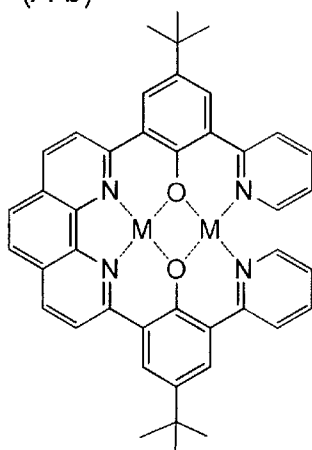
(A-b)



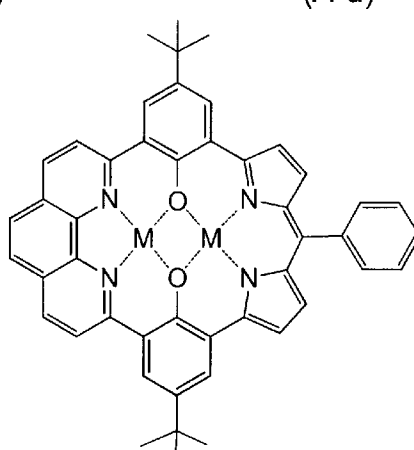
(A-c)



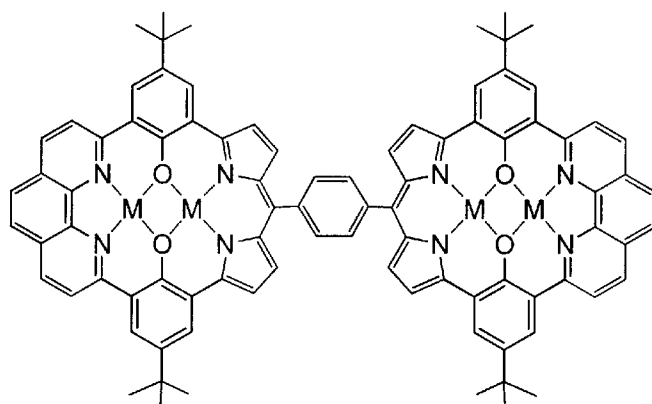
(A-d)



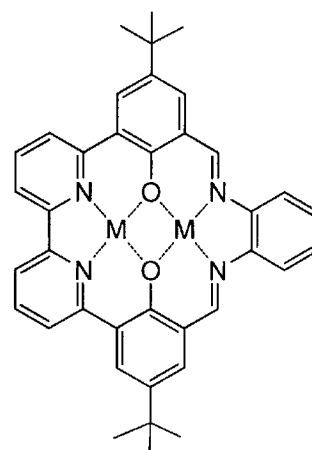
(A-e)



(A-f)



(A-g)

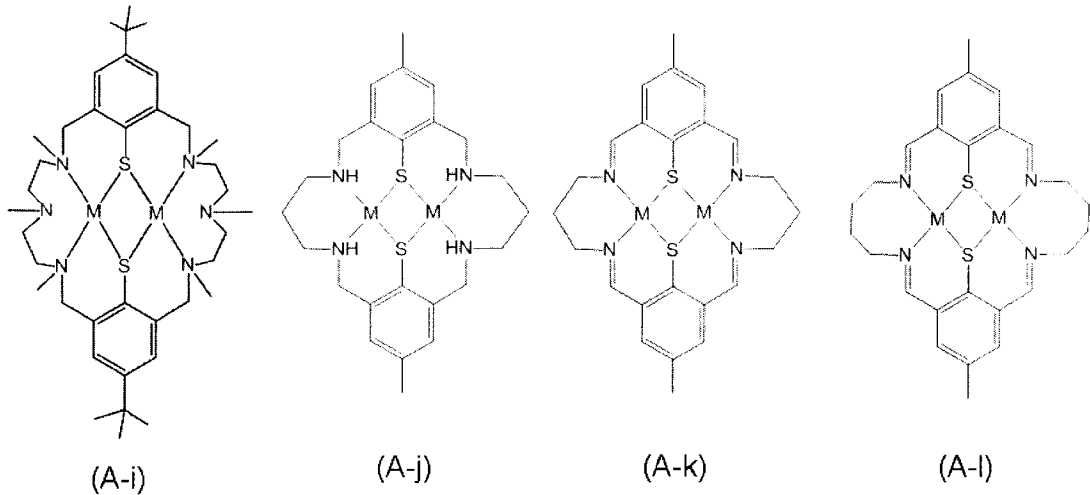


(A-h)

[0049] 以下に、硫黄原子で架橋された多核金属錯体として、下記一般式（A-i）～（A-l）で表される多核金属錯体を例示する。多核金属錯体の電荷は省

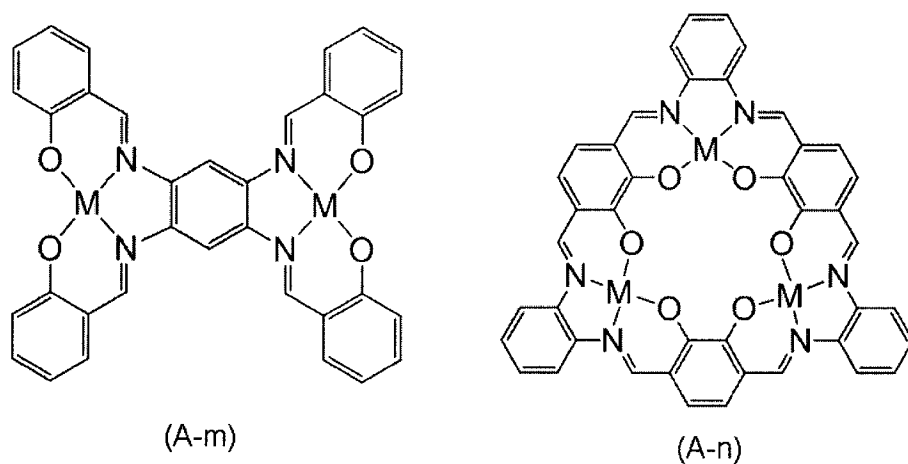
略している。

[0050] [化14]



[0051] また、本実施形態の多核金属錯体の配位子は、中心金属に配位可能な2つの窒素原子と2つの酸素原子で囲まれた空間を有し、前記空間に前記中心金属を収容可能とする構造を、分子内に2つ以上有していてもよい（2つ以上の前記構造は、同一でも異なってもよい。）。前記配位子を有する多核金属錯体として、下記一般式（A-m）、（A-n）で表される多核金属錯体を例示する。多核金属錯体の電荷は省略している。

[0052] [化15]

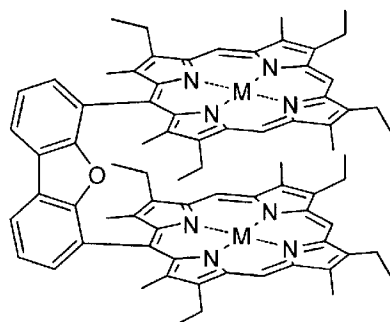


[0053] また、本実施形態の多核金属錯体の配位子は、中心金属に配位可能な4つの窒素原子で囲まれた空間を有し、前記空間に前記中心金属を収容可能とする

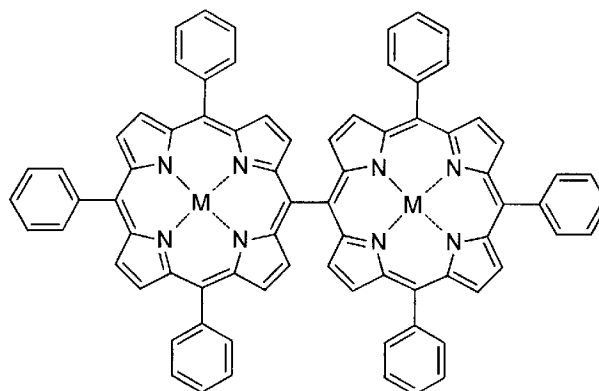
構造を、分子内に2つ以上有していてもよい（2つ以上の前記構造は、同一でも異なってもよい。）。前記配位子を有する多核金属錯体として、下記一般式（A－o）～（A－s）で表される多核金属錯体を例示する。多核金属錯体の電荷は省略している。

[0054]

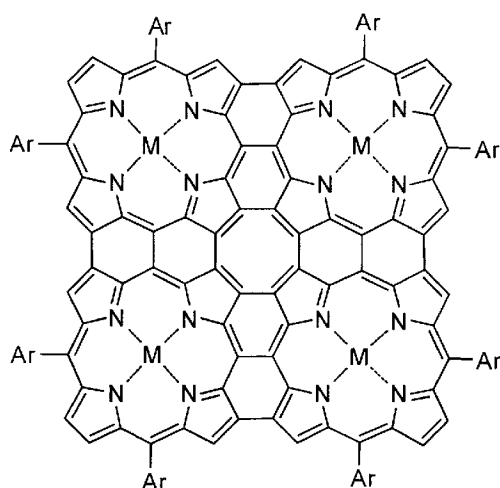
[化16]



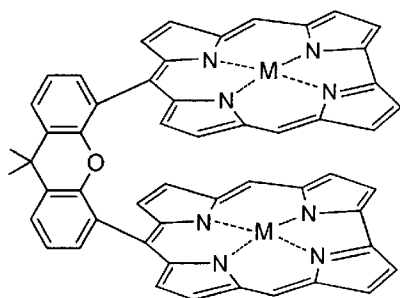
(A-o)



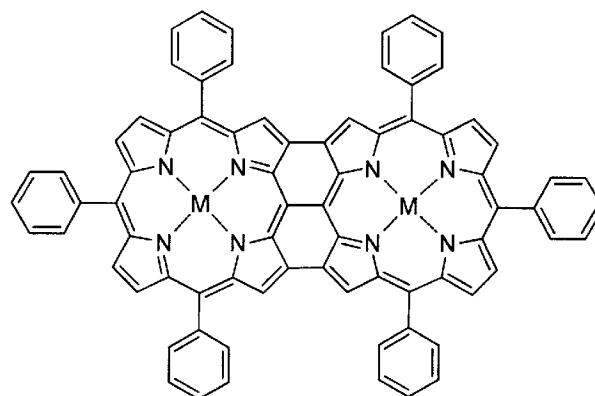
(A-p)



(A-q)



(A-r)



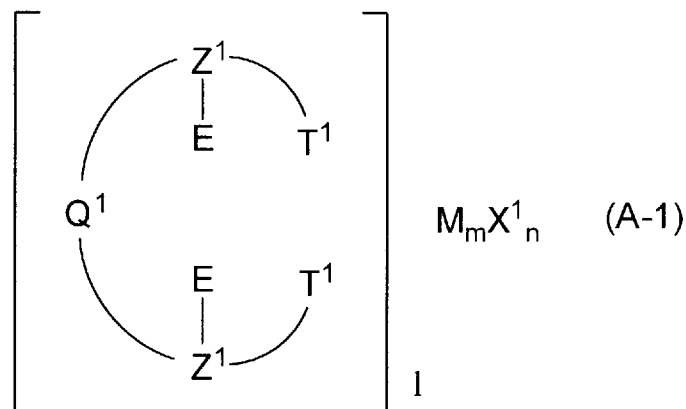
(A-s)

[0055] (第1の多核金属錯体)

本実施形態において、前記多核金属錯体は、下記一般式(A-1)で表されるものが好ましい。以下の説明においては、下記一般式(A-1)で表す

ことができる多核金属錯体を「第1の多核金属錯体」と称することがある。

[0056] [化17]



(式中、

Z^1 は3価の有機基であり、2以上の Z^1 は互いに同一でも異なってもよい。

E は酸素原子又は硫黄原子であり、2以上の E は互いに同一でも異なってもよい。

Q^1 は少なくとも2つの窒素原子を有する2価の有機基である。

T^1 は窒素原子を有する有機基であり、2以上の T^1 は互いに同一でも異なってもよく、2以上の T^1 は互いに結合していてもよい。

l は1以上の整数であり、 l が2以上の場合、 l が付された2以上の前記一般式は互いに同一でも異なってもよい。

M は遷移金属原子又は遷移金属イオンであり、 m は2以上の整数であり、2以上の M は互いに同一でも異なってもよい。

X^1 は対イオン又は中性分子であり、 n は0以上の整数であり、 n が2以上の場合、2以上の X^1 は互いに同一でも異なってもよい。)

[0057] 前記一般式(A-1)中、 Z^1 は3価の有機基であり、2以上(l が付された前記一般式中の2個)の Z^1 は互いに同一でも異なってもよい。

前記3価の有機基としては、置換基を有していてもよい芳香族基が例示される。

[0058] Z¹における前記芳香族基とは、芳香族化合物から（好ましくは、芳香族化合物の環を構成する炭素原子から）水素原子を3個除去して生じる3価の基である。ここで芳香族化合物とは、例えば、ベンゼン、ナフタレン、アントラセン、テトラセン、ビフェニル、ビナフチル、フェナントレン、ジベンゾフラン、チオフェン、ベンゾチオフェン、ジベンゾチオフェン、ピリジン、ピラジン、ピロール等の全炭素原子数が好ましくは3～60、より好ましくは3～40の芳香族化合物が挙げられ、単環式及び多環式のいずれでもよい。

[0059] 前記芳香族基が有していてもよい前記置換基（以下、「置換基G」と言う。）は、水素原子以外の基であり、置換基Gが2以上の場合、これら2以上の置換基Gは、互いに同一でも異なってもよく、隣り合う置換基G同士は互いに結合して、それぞれが結合する原子とともに環を形成してもよい。

好ましい置換基Gとしてとしては、水酸基、アミノ基、ニトロ基、シアノ基、カルボキシ基、ホルミル基、ヒドロシキスルホニル基、ハロゲン原子、置換基を有していてもよいヒドロカルビル基（置換基を有していてもよい1価の炭化水素基）、置換基を有していてもよいヒドロカルビルオキシ基（置換基を有していてもよい炭化水素オキシ基）、置換基を有していてもよいヒドロカルビルメルカプト基（置換基を有していてもよい炭化水素メルカプト基）、置換基を有していてもよいヒドロカルビルカルボニル基（置換基を有していてもよい炭化水素カルボニル基）、置換基を有していてもよいヒドロカルビルオキシカルボニル基（置換基を有していてもよい炭化水素オキシカルボニル基）、置換基を有していてもよいヒドロカルビルオキシスルホニル基（置換基を有していてもよい炭化水素スルホニル基）、置換基を有していてもよいヒドロカルビル基2つで置換されたアミノ基（すなわち、置換基を有していてもよい炭化水素二置換アミノ基であり、以下、「置換アミノ基」と言うことがある。）、置換基を有していてもよいヒドロカルビル基2つで置換されたアミノカルボニル基（すなわち、置換基を有していてもよい炭化水素二置換アミノカルボニル基であり、以下、「置換アミノカルボニル基

」と言うことがある。) が例示できる。

[0060] これらの中でも、置換基Gは、置換基を有していてもよいヒドロカルビル基、置換基を有していてもよいヒドロカルビルオキシ基、置換基を有していてもよいヒドロカルビル基2つで置換されたアミノ基、置換基を有していてもよいヒドロカルビルメルカプト基、置換基を有していてもよいヒドロカルビルカルボニル基、置換基を有していてもよいヒドロカルビルオキシカルボニル基がより好ましく、置換基を有していてもよいヒドロカルビル基、置換基を有していてもよいヒドロカルビルオキシ基、置換基を有していてもよいヒドロカルビル基2つで置換されたアミノ基が更に好ましく、置換基を有していてもよいヒドロカルビル基、置換基を有していてもよいヒドロカルビルオキシ基が特に好ましい。

置換基Gにおいて、水素原子が結合した窒素原子が存在する場合、前記水素原子はヒドロカルビル基で置換されていることが好ましい。また、置換基Gが2以上の置換基を有する場合には、これら2以上の置換基は、互いに同一でも異なってもよく、隣り合う置換基同士が互いに結合して、それぞれが結合する原子とともに環を形成してもよい。

[0061] 置換基Gにおける前記ヒドロカルビル基としては、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*tert*-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ウンデシル基、ドデシル基、ペンタデシル基、オクタデシル基、ドコシル基等の、炭素数が好ましくは1~50、より好ましくは1~20の直鎖状又は分岐鎖状のアルキル基；シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロノニル基、シクロドデシル基、ノルボルニル基、アダマンチル基等の、炭素数が好ましくは3~50、より好ましくは3~20の単環式又は多環式の環状のアルキル基；エテニル基、プロペニル基、3-ブテニル基、2-ブテニル基、2-ペンテニル基、2-ヘキセニル基、2-ノネニル基、2-ドデセニル基等の、炭素数が好ましくは2~50、より好ましくは2~20の直鎖状、分岐鎖

状又は環状（環状の場合には、単環式又は多環式）のアルケニル基；フェニル基、1-ナフチル基、2-ナフチル基、2-メチルフェニル基、3-メチルフェニル基、4-メチルフェニル基、4-エチルフェニル基、4-プロピルフェニル基、4-イソプロピルフェニル基、4-ブチルフェニル基、4-tert-ブチルフェニル基、4-ヘキシルフェニル基、4-シクロヘキシルフェニル基、4-アダマンチルフェニル基、4-フェニルフェニル基等の、炭素数が好ましくは6～50、より好ましくは6～20の単環式又は多環式のアリール基；フェニルメチル基、1-フェニルエチル基、2-フェニルエチル基、1-フェニル-1-プロピル基、1-フェニル-2-プロピル基、2-フェニル-2-プロピル基、3-フェニル-1-プロピル基、4-フェニル-1-ブチル基、5-フェニル-1-ペンチル基、6-フェニル-1-ヘキシル基等の、炭素数が好ましくは7～50、より好ましくは7～20のアラルキル基が例示でき、炭素数3～10のアルキル基が好ましい。

[0062] 置換基Gにおける前記ヒドロカルビル基は、炭素数が1～20のものが好ましく、炭素数が2～12のものがより好ましく、炭素数が3～10のものが更に好ましい。

[0063] 置換基Gにおける前記ヒドロカルビルオキシ基、ヒドロカルビルメルカプト基、ヒドロカルビルカルボニル基、ヒドロカルビルオキシカルボニル基、ヒドロカルビルスルホニル基は、それぞれ、オキシ基、メルカプト基、カルボニル基、オキシカルボニル基、スルホニル基に、前記ヒドロカルビル基が1個結合してなる1価の基である。

[0064] 置換基Gにおける前記置換アミノ基及び置換アミノカルボニル基は、それぞれアミノ基（ -NH_2 ）又はアミノカルボニル基（ -C(=O)-NH_2 ）中の2個の水素原子が、前記ヒドロカルビル基で置換された基である。ここでヒドロカルビル基は、置換基Gとしての前記ヒドロカルビル基と同じである。

[0065] 置換基Gにおける前記ヒドロカルビルオキシ基、ヒドロカルビルメルカプト基、ヒドロカルビルカルボニル基、ヒドロカルビルオキシカルボニル基、

ヒドロカルビルスルホニル基、置換アミノ基及び置換アミノカルボニル基が有していてもよい置換基としては、ハロゲン原子、水酸基、アミノ基、ニトロ基、シアノ基、置換基を有していてもよいヒドロカルビル基、置換基を有していてもよいヒドロカルビルオキシ基、置換基を有していてもよいヒドロカルビルメルカプト基、置換基を有していてもよいヒドロカルビルカルボニル基、置換基を有していてもよいヒドロカルビルオキシカルボニル基、置換基を有していてもよいヒドロカルビルスルホニル基が例示できる。

前記ハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子が例示できる。

前記置換基を有していてもよいヒドロカルビル基、置換基を有していてもよいヒドロカルビルオキシ基、置換基を有していてもよいヒドロカルビルメルカプト基、置換基を有していてもよいヒドロカルビルカルボニル基、置換基を有していてもよいヒドロカルビルオキシカルボニル基、置換基を有していてもよいヒドロカルビルスルホニル基は、置換基Gとして挙げたものと同じである。

[0066] 置換基Gは、上記の中でも、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*tert*-ブチル基、フェニル基、メチルフェニル基、1-ナフチル基、2-ナフチル基、ピリジル基であることが特に好ましい。

[0067] 隣り合う置換基G同士が互いに結合して、それぞれが結合する原子とともに環を形成している場合、このような環で好ましいものとしては、ベンゼン環、シクロヘキサン環、ピリジン環、ナフタレン環が例示できる。また、このような環は、上記で説明した置換基Gを置換基として有していてもよい。

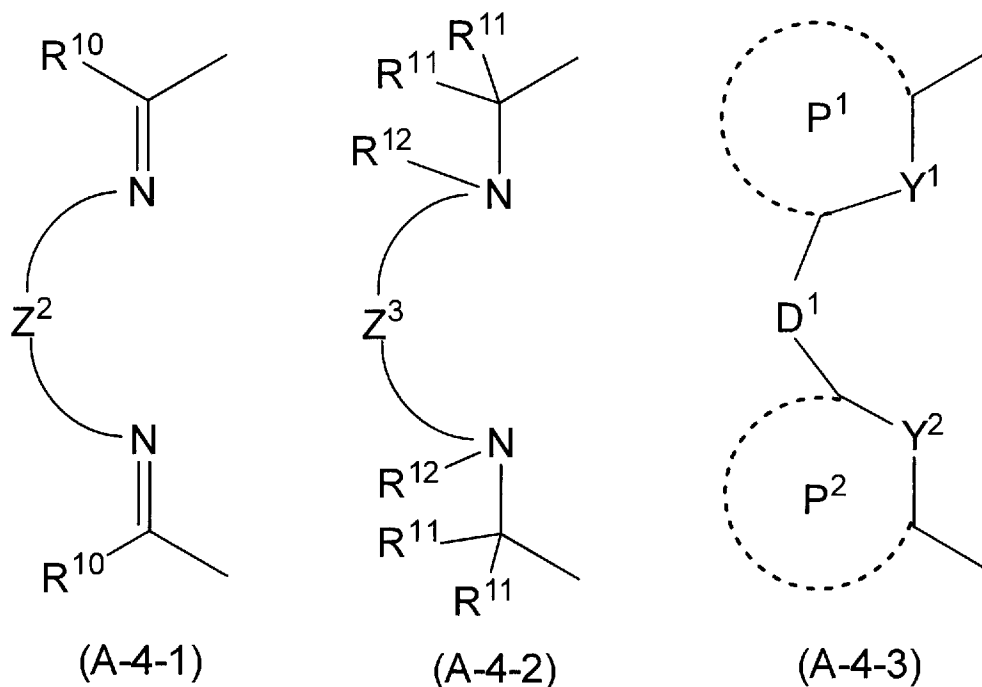
[0068] 前記一般式(A-1)中、Eは酸素原子又は硫黄原子であり、2以上(1が付された前記一般式中の2個)のEは互いに同一でも異なってもよい。

前記Eは、酸素原子であることが好ましい。

[0069] 前記一般式(A-1)中、Q¹は少なくとも2つの窒素原子を有する2価の

有機基であり、下記一般式（A-4-1）、（A-4-2）又は（A-4-3）で表される基が好ましい。

[0070] [化18]



（式中、

R^{10} 及び R^{11} は、それぞれ独立に水素原子又は置換基であり、2以上の R^{10} 及び R^{11} は、それぞれ互いに同一でも異なってもよい。

R^{12} は水素原子又は炭素数1～12のヒドロカルビル基である。

Z^2 及び Z^3 は、それぞれ独立に2価の有機基である。

Y^1 及び Y^2 は、それぞれ独立に式「 $-N=$ 」又は「 $-NH-$ 」で表される基である。

P^1 は、 Y^1 と Y^1 の隣接位の2つの炭素原子と一体となって複素環を形成する原子群である。 P^2 は、 Y^2 と Y^2 の隣接位の2つの炭素原子と一体となって複素環を形成する原子群である。

D^1 は単結合、二重結合又は2価の連結基である。）

[0071] 前記一般式（A-4-1）及び（A-4-2）中、 R^{10} 及び R^{11} は、それぞれ独立に水素原子又は置換基であり、2以上の R^{10} 及び R^{11} は、それぞれ

互いに同一でも異なってもよい。

R^{10} 及び R^{11} における前記置換基としては、前記置換基Gと同じものが例示できる。

[0072] 前記一般式(A-4-2)中、 R^{12} は水素原子又は炭素数1～12のヒドロカルビル基である。

R^{12} における前記ヒドロカルビル基は、炭素数が1～12である点以外は、置換基Gにおける前記ヒドロカルビル基と同じである。

[0073] 前記一般式(A-4-1)及び(A-4-2)中、 Z^2 及び Z^3 は、それぞれ独立に2価の有機基である。好ましい Z^2 及び Z^3 としては、置換基で置換されていてもよいアルキレン基又は2価の芳香族基が例示できる。

[0074] Z^2 及び Z^3 における前記アルキレン基は、飽和炭化水素から水素原子を2個除去して生じる2価の基であり、直鎖状、分岐鎖状及び環状のいずれでもよい。具体的には、メチレン基、エチレン基、1,1-プロピレン基、1,2-プロピレン基、1,3-プロピレン基、2,4-ブチレン基、2,4-ジメチル-2,4-ブチレン基、1,2-シクロペンチレン基、1,2-シクロヘキシレン基等の、全炭素数が好ましくは1～20、より好ましくは1～10、更に好ましくは2～10の直鎖状又は分岐鎖状のアルキレン基、及び全炭素数が好ましくは3～20の環状のアルキレン基が例示できる。

Z^2 及び Z^3 における前記アルキレン基は、置換基として前記置換基Gと同じものを有していてもよい。

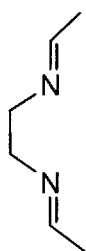
[0075] Z^2 及び Z^3 における前記2価の芳香族基は、芳香族化合物から（好ましくは、芳香族化合物の環を構成する炭素原子から）水素原子を2個除去して生じる2価の基であり、単環式及び多環式のいずれでもよい。ここで芳香族化合物としては、ベンゼン、ナフタレン、アントラセン、テトラセン、ビフェニル、ビナフチル、フェナントレン、ジベンゾフラン、チオフェン、ベンゾチオフェン、ジベンゾチオフェン、ピリジン、ピラジン等の、全炭素数が好ましくは3～60、より好ましくは3～40のものが例示できる。

Z^2 及び Z^3 における前記芳香族基は、置換基として前記置換基Gと同じも

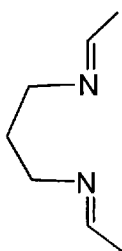
のを有していてもよい。

[0076] 前記一般式 (A-4-1) で表される Q^1 としては、下記式 (A-4-1-1) ~ (A-4-1-11) で表される基が好ましく、下記式 (A-4-1-1) ~ (A-4-1-6) で表される基がより好ましい。下記式 (A-4-1-1) ~ (A-4-1-11) で表される Q^1 は、置換基として前記置換基 G と同じものを有していてもよい。

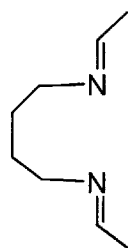
[0077] [化19]



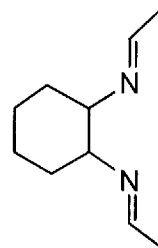
(A-4-1-1)



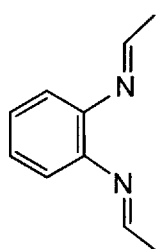
(A-4-1-2)



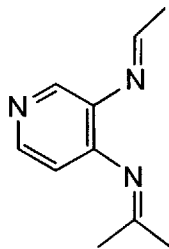
(A-4-1-3)



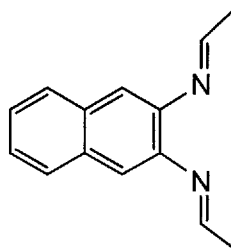
(A-4-1-4)



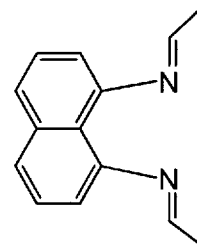
(A-4-1-5)



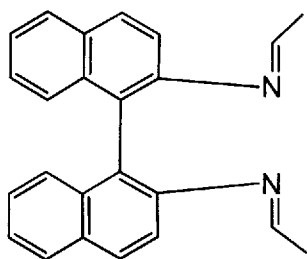
(A-4-1-6)



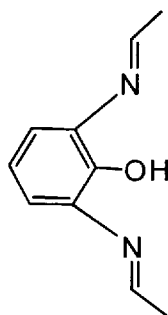
(A-4-1-7)



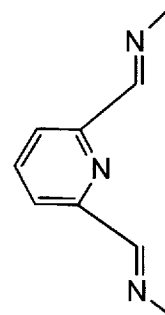
(A-4-1-8)



(A-4-1-9)



(A-4-1-10)

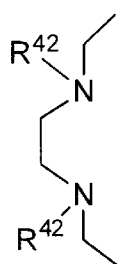


(A-4-1-11)

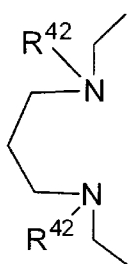
[0078] 前記一般式 (A-4-2) で表される Q^1 としては、下記一般式 (A-4-

2-1) ~ (A-4-2-11) で表される基が好ましく、下記一般式 (A-4-2-1) ~ (A-4-2-6) で表される基がより好ましい。下記一般式 (A-4-2-1) ~ (A-4-2-11) で表される Q^1 は、置換基として前記置換基 G と同じものを有していてもよい。

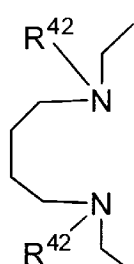
[0079] [化20]



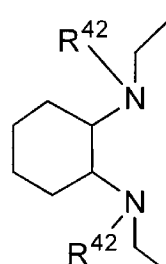
(A-4-2-1)



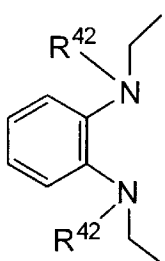
(A-4-2-2)



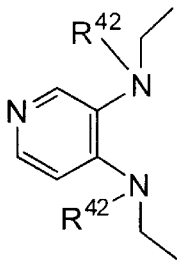
(A-4-2-3)



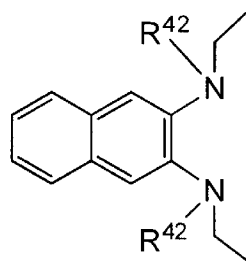
(A-4-2-4)



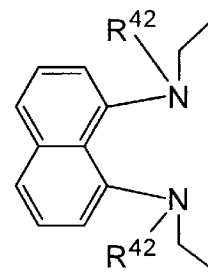
(A-4-2-5)



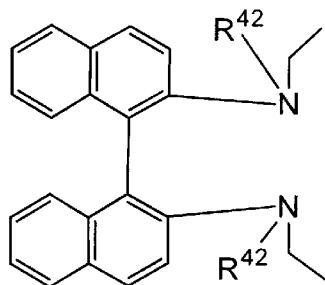
(A-4-2-6)



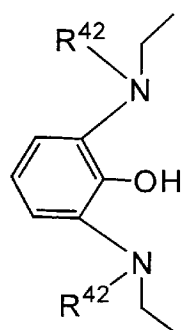
(A-4-2-7)



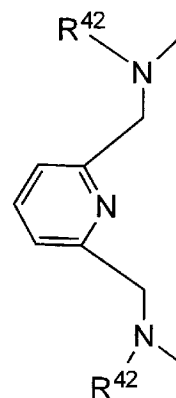
(A-4-2-8)



(A-4-2-9)



(A-4-2-10)



(A-4-2-11)

(式中、 R^{42} は水素原子又は炭素数 1 ~ 12 のヒドロカルビル基であり、 R^{42} が 2 以上の場合、これら 2 以上の R^{42} は互いに同一でも異なってもよい)

。)

[0080] 式中、 R^{42} は、水素原子又は炭素数1～12のヒドロカルビル基であり、前記ヒドロカルビル基は、 R^{12} における前記ヒドロカルビル基と同じである。

また、 R^{42} が2以上の場合、これら2以上の R^{42} は互いに同一でも異なってもよい。

[0081] 前記一般式(A-4-3)中、 Y^1 及び Y^2 は、それぞれ独立に式「 $-N=$ 」又は「 $-NH-$ 」で表される基である。式「 $-N=$ 」で表される基である場合、その二重結合の位置、すなわち、 Y^1 及び Y^2 それぞれの隣接位の2つの炭素原子のどちら側に二重結合が位置するかは、限定されない。

[0082] 前記一般式(A-4-3)中、 P^1 は、 Y^1 と Y^1 の隣接位の2つの炭素原子と一体となって複素環を形成する原子群である。

前記一般式(A-4-3)中、 P^2 は、 Y^2 と Y^2 の隣接位の2つの炭素原子と一体となって複素環を形成する原子群である。

P^1 等が形成する前記複素環、及び、 P^2 等が形成する前記複素環は、単環式及び多環式のいずれでもよいが、芳香族複素環であることが好ましく、含窒素芳香族複素環であることがより好ましい。好ましい前記複素環として、具体的には、ピロール、ピリジン、ピラジン、ピリミジン、ピリダジン、チアゾール、イミダゾール、オキサゾール、トリアゾール、インドールが例示でき、ピロール、ピリジン、チアゾール、イミダゾール、オキサゾールがより好ましい。

[0083] P^1 等が形成する前記複素環、及び、 P^2 等が形成する前記複素環は、置換基として前記置換基Gと同じものを有していてもよい。置換基が2以上の場合、隣り合う置換基同士が互いに結合して、それぞれが結合する原子とともに環を形成してもよい。これら置換基、 P^1 、 P^2 及び D^1 が環を形成している場合には、このような環で好ましいものとしては、ベンゼン環、シクロヘキサン環、ピリジン環、ナフタレン環が例示できる。また、このような環は、更に上記で説明した置換基Gを置換基として有していてもよい。

[0084] 前記一般式 (A-4-3) 中、D¹は単結合、二重結合又は2価の連結基である。

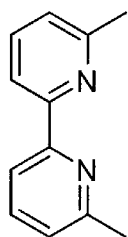
D¹における前記連結基は、アルキレン基であることが好ましく、Z²及びZ³における前記アルキレン基と同じものが例示でき、置換基として前記置換基Gと同じものを有していてもよい。

[0085] P¹等が形成する前記複素環、及びP²等が形成する前記複素環は、前記D¹以外の結合又は連結基を介して互いに結合し、多環式複素環を形成していてもよい。

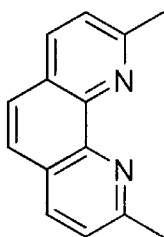
[0086] 前記一般式 (A-4-3) で表されるQ¹としては、下記一般式 (A-4-3-1) ~ (A-4-3-13) で表される基が好ましく、下記一般式 (A-4-3-1) ~ (A-4-3-6) で表される基がより好ましい。下記一般式 (A-4-3-1) ~ (A-4-3-13) で表されるQ¹は、置換基として前記置換基Gと同じものを有していてもよい。

[0087]

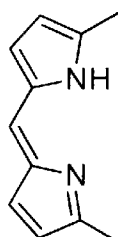
[化21]



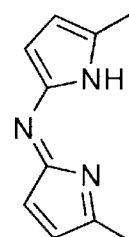
(A-4-3-1)



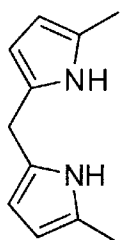
(A-4-3-2)



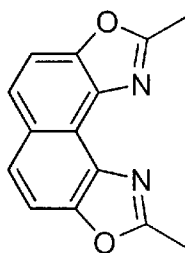
(A-4-3-3)



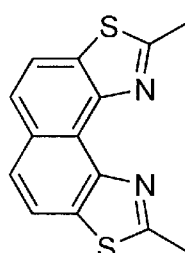
(A-4-3-4)



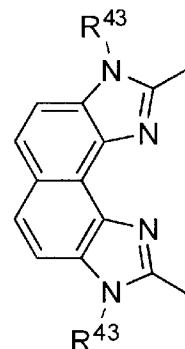
(A-4-3-5)



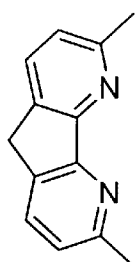
(A-4-3-6)



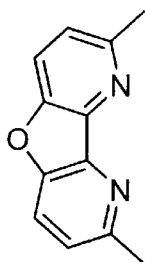
(A-4-3-7)



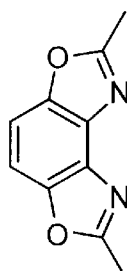
(A-4-3-8)



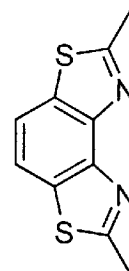
(A-4-3-9)



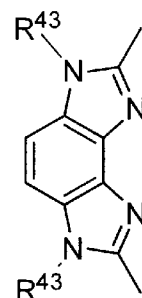
(A-4-3-10)



(A-4-3-11)



(A-4-3-12)



(A-4-3-13)

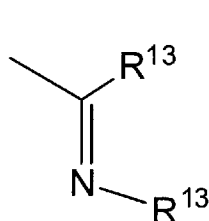
(式中、 R^{43} は水素原子又は炭素数1～12のヒドロカルビル基であり、2以上の R^{43} は互いに同一でも異なってもよい。)

[0088] 式中、 R^{43} は、前記 R^{42} と同じである。

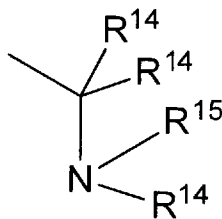
[0089] 前記一般式(A-1)中、 T^1 は窒素原子を有する有機基であり、2以上(1が付された前記一般式中の2個)の T^1 は互いに同一でも異なってもよく、2以上の T^1 は互いに結合していてもよい。

[0090] 好ましい前記 T^1 としては、下記一般式(A-5-a)、(A-5-b)又は(A-5-c)で表される基が例示できる。

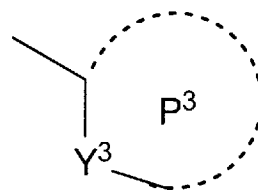
[0091] [化22]



(A-5-a)



(A-5-b)



(A-5-c)

(式中、

R^{13} 及び R^{14} は、それぞれ独立に水素原子又は置換基であり、2以上の R^{13} 及び R^{14} は、それぞれ互いに同一でも異なってもよい。

R^{15} は水素原子又は炭素数1～12のヒドロカルビル基である。

Y^3 は式「 $-N=$ 」又は「 $-NH-$ 」で表される基である。

P^3 は、 Y^3 と Y^3 の隣接位の2つの炭素原子と一体となって含窒素芳香族複素環を形成する原子群である。)

[0092] 前記一般式(A-5-a)及び(A-5-b)中、 R^{13} 及び R^{14} は、それぞれ独立に水素原子又は置換基であり、前記置換基としては、前記置換基Gと同じものが例示できる。2以上の R^{13} 及び R^{14} は、それぞれ互いに同一でも異なってもよい。

前記一般式(A-5-b)中、 R^{15} は水素原子又は炭素数1～12のヒドロカルビル基であり、前記 R^{42} と同じである。

[0093] 前記一般式(A-5-c)中、 Y^3 は、式「 $-N=$ 」又は「 $-NH-$ 」で表される基であり、前記一般式(A-4-3)中の Y^1 及び Y^2 と同じである。したがって、 Y^3 が式「 $-N=$ 」で表される基である場合、その二重結合の位置、すなわち、 Y^3 の隣接位の2つの炭素原子のどちら側に二重結合が位置するかは、限定されない。

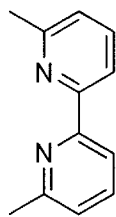
[0094] P^3 等が形成する前記含窒素芳香族複素環は、単環式及び多環式のいずれでもよく、好ましいものとして、具体的には、ピリジン、ピロール、ピラジン、ピリミジン、ピリダジン、チアゾール、イミダゾール、オキサゾール、ト

リアゾール、インドール、ベンゾイミダゾール、キノリン、イソキノリン、シンノリン、フタラジン、キナゾリン、キノキサリン、ベンゾジアジンが例示でき、ピリジン、ピロール、ピラジン、ピリミジン、ピリダジン、チアゾール、イミダゾール、オキサゾール、トリアゾール、インドール、ベンゾイミダゾール、ピロールがより好ましく、ピリジン、ピロール、チアゾール、イミダゾール、オキサゾールが更に好ましい。前記含窒素芳香族複素環は、置換基として前記置換基Gと同じものを有していてもよい。

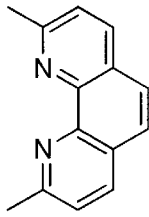
[0095] 2つのT¹が互いに結合して形成された2価の有機基で好ましいものとしては、下記式(A-5-1)～(A-5-35)で表されるものが例示できる。下記式(A-5-1)～(A-5-35)で表される有機基は、置換基として前記置換基Gと同じものを有していてもよい。

[0096]

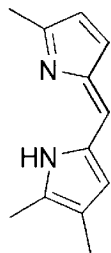
[化23]



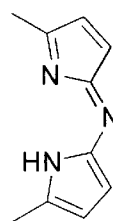
(A-5-1)



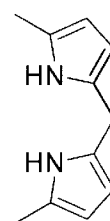
(A-5-2)



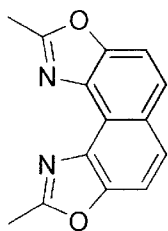
(A-5-3)



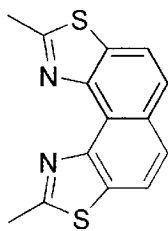
(A-5-4)



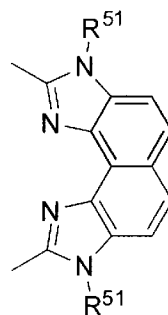
(A-5-5)



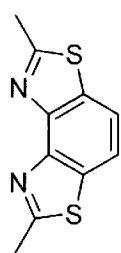
(A-5-6)



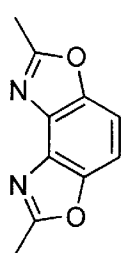
(A-5-7)



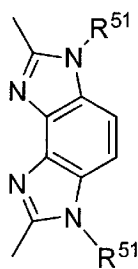
(A-5-8)



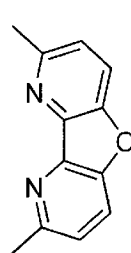
(A-5-9)



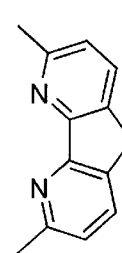
(A-5-10)



(A-5-11)



(A-5-12)

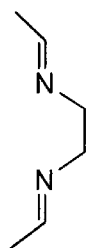


(A-5-13)

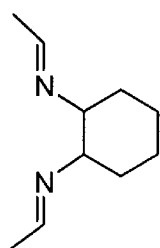
(式中、 R^{51} は水素原子又は炭素数1～12のヒドロカルビル基であり、2以上の R^{51} は互いに同一でも異なってもよい。)

[0097]

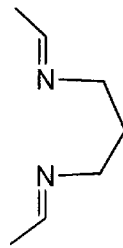
[化24]



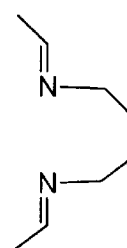
(A-5-14)



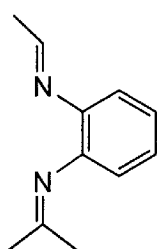
(A-5-15)



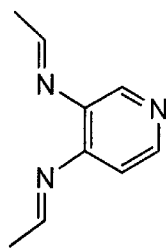
(A-5-16)



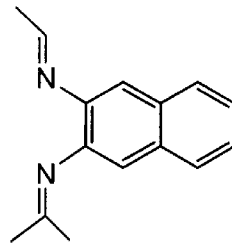
(A-5-17)



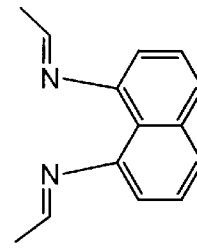
(A-5-18)



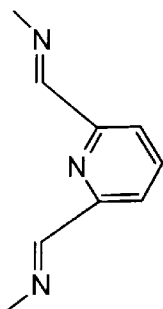
(A-5-19)



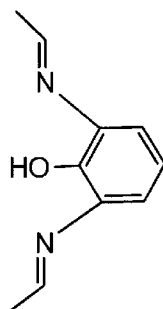
(A-5-20)



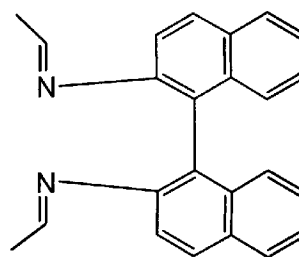
(A-5-21)



(A-5-22)



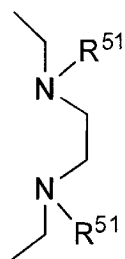
(A-5-23)



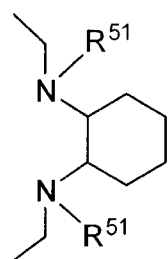
(A-5-24)

[0098]

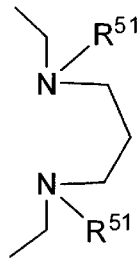
[化25]



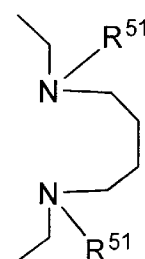
(A-5-25)



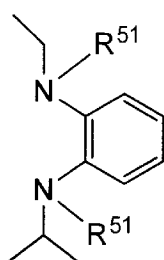
(A-5-26)



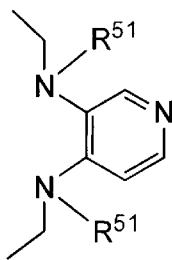
(A-5-27)



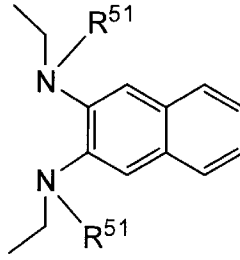
(A-5-28)



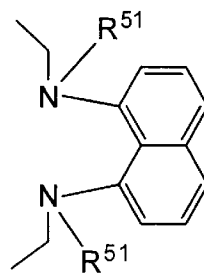
(A-5-29)



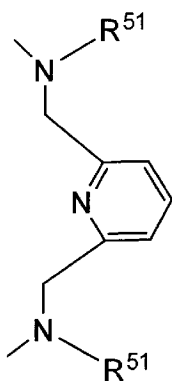
(A-5-30)



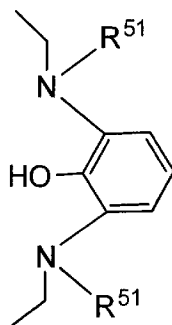
(A-5-31)



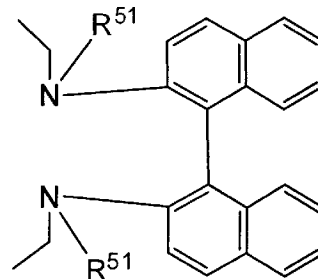
(A-5-32)



(A-5-33)



(A-5-34)



(A-5-35)

(式中、 R^{51} は水素原子又は炭素数1～12のヒドロカルビル基であり、2以上の R^{51} は互いに同一でも異なってもよい。)

[0099] 前記式中、 R^{51} は、水素原子又は炭素数1～12のヒドロカルビル基であり、前記 R^{42} と同じである。

[0100] 前記一般式(A-1)中、 l は1以上の整数であり、前記多核金属錯体を構成する配位子の数を表し、好ましくは1～4、より好ましくは1又は2、特に好ましくは1である。

1 が 2 以上の場合、1 が付された 2 以上の前記一般式 (Z^1 、 E 、 Q^1 及び T^1 を含む、配位子を表す一般式) は互いに同一でも異なってもよい。

[0101] 前記一般式 ($A-1$) 中、 M は遷移金属原子又は遷移金属イオンであり、前記多核金属錯体において、少なくとも前記 E との間で配位結合又はイオン結合している。また、 M は一般式 ($A-1$) 中の Q^1 が有する 2 以上の窒素原子との間でも配位結合し、 E と合わせて 4 つ以上の原子との間で配位結合している。さらに、 M は、一般式 ($A-1$) 中の T^1 が有する窒素原子との間でも配位結合し、 E と合わせて 4 つ以上の原子との間で配位結合している。

[0102] すなわち、一般式 ($A-1$) における配位子 (Z^1 、 E 、 Q^1 及び T^1 を含む配位子) は、 M に配位可能な 4 つ以上の原子で囲まれた空間 (2 つの E と Q^1 が有する 2 以上の窒素原子とで囲まれた空間、及び 2 つの E と 2 つの T^1 が有する窒素原子とで囲まれた空間) を有し、前記空間に前記中心金属を収容可能とする構造 (2 つの E と Q^1 が有する 2 以上の窒素原子とで囲まれた空間を構成する構造、及び 2 つの E と 2 つの T^1 が有する窒素原子とで囲まれた空間を構成する構造) を、分子内に 2 つ以上有している。

[0103] 前記遷移金属原子としては、周期表の第 4 周期から第 6 周期に属する遷移金属原子が好ましい。

具体的には、スカンジウム、チタン、バナジウム、クロム、マンガン、鉄、コバルト、ニッケル、銅、イットリウム、ジルコニウム、ニオブ、モリブデン、ルテニウム、ロジウム、パラジウム、銀、ランタン、セリウム、プラセオジウム、ネオジウム、サマリウム、ユウロピウム、ガドリニウム、テルビウム、ジスプロシウム、ホルミウム、エルビウム、ツリウム、イッテルビウム、ルテチウム、ハフニウム、タンタル、タングステン、レニウム、オスミウム、イリジウム、白金、金が例示できる。

これらの中でも、好ましいものとしては、スカンジウム、チタン、バナジウム、クロム、マンガン、鉄、コバルト、ニッケル、銅、イットリウム、ジルコニウム、ニオブ、モリブデン、銀、ランタン、セリウム、プラセオジウム、ネオジウム、サマリウム、ユウロピウム、ガドリニウム、テルビウム、ジス

プロシウム、ホルミウム、エルビウム、ツリウム、イッテルビウム、ルテチウム、ハフニウム、タンタル、タングステンからなる群より選ばれる一種以上が例示でき、スカンジウム、チタン、バナジウム、クロム、マンガン、鉄、コバルト、ニッケル、銅、ジルコニウム、ニオブ、モリブデン、タンタル、タングステンからなる群より選ばれる一種以上がより好ましく、バナジウム、クロム、マンガン、鉄、コバルト、ニッケル、銅からなる群より選ばれる一種以上が更に好ましく、マンガン、鉄、コバルト、ニッケル、銅からなる群より選ばれる一種以上が特に好ましい。

[0104] 前記遷移金属イオンとしては、周期表の第4周期から第6周期に属する遷移金属原子のイオンが好ましい。

[0105] 前記一般式 (A-1) 中、 m は2以上の整数であり、前記多核金属錯体を構成する遷移金属原子及び遷移金属イオンの総数を表し、好ましくは2~6、より好ましくは2~4、更に好ましくは2又は3、特に好ましくは2である。

[0106] 2以上の M は互いに同一でも異なってもよく、遷移金属原子のみでもよいし、遷移金属イオンのみでもよく、遷移金属原子及び遷移金属イオンが共存してもよい。 M 同士の間で架橋配位していてもよい。

[0107] 本実施形態においては、触媒活性がより向上するので、少なくとも1つの M がコバルト原子又はコバルトイオンであることが好ましい。すべての M がコバルト原子又はコバルトイオンであってもよい。

[0108] 前記一般式 (A-1) 中、 X^1 は対イオン又は中性分子であり、前記対イオンとは、前記多核金属錯体を電氣的に中性にするものであり、前記中性分子とは、それ自体が電氣的に中性の分子である。

[0109] 前記 X^1 のうち、中性分子（中性化合物）としては、アンモニア、ピリジン、ピロール、ピリダジン、ピリミジン、ピラジン、1, 2, 4-トリアジン、ピラゾール、イミダゾール、1, 2, 3-トリアゾール、オキサゾール、イソオキサゾール、1, 3, 4-オキサジアゾール、チアゾール、イソチアゾール、インドール、インダゾール、キノリン、イソキノリン、フェナント

リジン、シンノリン、フタラジン、キナゾリン、キノキサリン、1, 8-ナフチリジン、アクリジン、2, 2'-ビピリジン、4, 4'-ビピリジン、1, 10-フェナントロリン、エチレンジアミン、プロピレンジアミン、フェニレンジアミン、シクロヘキサレンジアミン、ピリジンN-オキシド、2, 2'-ビピリジンN, N'-ジオキシド、オキサミド、ジメチルグリオキシム、o-アミノフェノール等の窒素原子含有化合物；水、メタノール、エタノール、1-プロパノール、2-プロパノール、n-ブチルアルコール、イソブチルアルコール、sec-ブチルアルコール、tert-ブチルアルコール、2-メトキシエタノール、フェノール、シュウ酸、カテコール、サリチル酸、フタル酸、2, 4-ペンタンジオン、1, 1, 1-トリフルオロ-2, 4-ペンタンジオン、ヘキサフルオロペンタンジオン、1, 3-ジフェニル-1, 3-プロパンジオン、2, 2'-ビナフトール等の酸素原子含有化合物；ジメチルスルホキシド、尿素等の硫黄原子含有化合物；1, 2-ビス（ジメチルホスフィノ）エタン、1, 2-フェニレンビス（ジメチルホスフィン）等のリン原子含有化合物が例示できる。

[0110] これらの中でも、好ましい中性分子は、アンモニア、ピリジン、ピロール、ピリダジン、ピリミジン、ピラジン、1, 2, 4-トリアジン、ピラゾール、イミダゾール、1, 2, 3-トリアゾール、オキサゾール、イソオキサゾール、1, 3, 4-オキサジアゾール、インドール、インダゾール、キノリン、イソキノリン、フェナントリジン、シンノリン、フタラジン、キナゾリン、キノキサリン、1, 8-ナフチリジン、アクリジン、2, 2'-ビピリジン、4, 4'-ビピリジン、1, 10-フェナントロリン、エチレンジアミン、プロピレンジアミン、フェニレンジアミン、シクロヘキサレンジアミン、ピリジンN-オキシド、2, 2'-ビピリジンN, N'-ジオキシド、オキサミド、ジメチルグリオキシム、o-アミノフェノール、水、フェノール、シュウ酸、カテコール、サリチル酸、フタル酸、2, 4-ペンタンジオン、1, 1, 1-トリフルオロ-2, 4-ペンタンジオン、ヘキサフルオロペンタンジオン、1, 3-ジフェニル-1, 3-プロパンジオン、2, 2'

ービナフトールであり、より好ましくはアンモニア、ピリジン、ピロール、ピリダジン、ピリミジン、ピラジン、1, 2, 4-トリアジン、ピラゾール、イミダゾール、1, 2, 3-トリアゾール、オキサゾール、イソオキサゾール、1, 3, 4-オキサジアゾール、インドール、インダゾール、キノリン、イソキノリン、フェナントリジン、シンノリン、フタラジン、キナゾリン、キノキサリン、1, 8-ナフチリジン、アクリジン、2, 2'-ビピリジン、4, 4'-ビピリジン、1, 10-フェナントロリン、エチレンジアミン、プロピレンジアミン、フェニレンジアミン、シクロヘキサレンジアミン、ピリジンN-オキシド、2, 2'-ビピリジンN, N'-ジオキシド、o-アミノフェノール、フェノール、カテコール、サリチル酸、フタル酸、1, 3-ジフェニル-1, 3-プロパンジオン、2, 2'-ビナフトールであり、ピリジン、ピロール、ピリダジン、ピリミジン、ピラジン、ピラゾール、イミダゾール、オキサゾール、インドール、キノリン、イソキノリン、アクリジン、2, 2'-ビピリジン、4, 4'-ビピリジン、1, 10-フェナントロリン、フェニレンジアミン、ピリジンN-オキシド、2, 2'-ビピリジンN, N'-ジオキシド、o-アミノフェノール、フェノールが更に好ましい。

[0111] 前記X¹のうち、対イオンは、アニオン性を有する対イオン及びカチオン性を有する対イオンのいずれでもよい。

アニオン性を有する対イオンとしては、水酸化物イオン；ペルオキシド；スーパーオキシド；シアン化物イオン；チオシアン酸イオン；フッ化物イオン、塩化物イオン、臭化物イオン、ヨウ化物イオン等のハロゲン化物イオン；硫酸イオン；硝酸イオン；炭酸イオン、過塩素酸イオン；テトラフルオロボレートイオン；テトラフェニルボレートイオン等のテトラアリアルボレートイオン；ヘキサフルオロホスフェイトイオン；メタンスルホン酸イオン；トリフルオロメタンスルホン酸イオン；p-トルエンスルホン酸イオン；ベンゼンスルホン酸イオン；リン酸イオン；亜リン酸イオン；酢酸イオン；トリフルオロ酢酸イオン；プロピオン酸イオン；安息香酸イオン；金属酸化物

イオン；メトキサイドイオン；エトキサイドイオンが例示できる。

これらの中でも、好ましいものとしては、水酸化物イオン、硫酸イオン、硝酸イオン、炭酸イオン、過塩素酸イオン、テトラフルオロボレートイオン、テトラフェニルボレートイオン、ヘキサフルオロホスフェイトイオン、メタンスルホン酸イオン、トリフルオロメタンスルホン酸イオン、p-トルエンスルホン酸イオン、ベンゼンスルホン酸イオン、リン酸イオン、酢酸イオン、トリフルオロ酢酸イオンが挙げられ、水酸化物イオン、硫酸イオン、硝酸イオン、炭酸イオン、テトラフェニルボレートイオン、トリフルオロメタンスルホン酸イオン、p-トルエンスルホン酸イオン、酢酸イオン、トリフルオロ酢酸がより好ましい。

[0112] カチオン性を有する対イオンとしては、アルカリ金属イオン；アルカリ土類金属イオン、；テトラ（n-ブチル）アンモニウムイオン、テトラエチルアンモニウムイオン等のテトラアルキルアンモニウムイオン；テトラフェニルホスホニウムイオン等のテトラアリールホスホニウムイオンが例示できる。

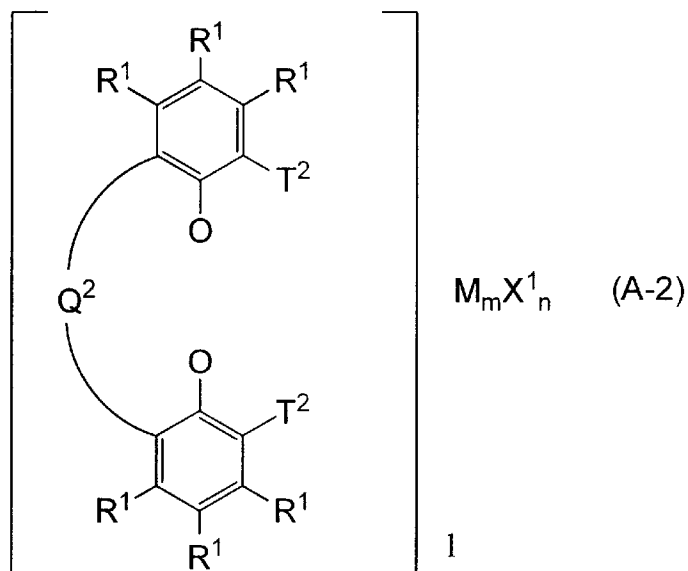
これらの中でも、好ましいものとしては、リチウムイオン、ナトリウムイオン、カリウムイオン、ルビジウムイオン、セシウムイオン、マグネシウムイオン、カルシウムイオン、ストロンチウムイオン、バリウムイオン、テトラ（n-ブチル）アンモニウムイオン、テトラエチルアンモニウムイオン、テトラフェニルホスホニウムイオンが挙げられ、テトラ（n-ブチル）アンモニウムイオン、テトラエチルアンモニウムイオン、テトラフェニルホスホニウムイオンがより好ましく、テトラ（n-ブチル）アンモニウムイオン、テトラエチルアンモニウムイオンが更に好ましい。

[0113] 前記一般式（A-1）中、nは0以上の整数であり、前記多核金属錯体を構成するX¹の数を表す。

nが2以上の場合、2以上のX¹は互いに同一でも異なってもよい。また、2以上のX¹は、対イオンのみでもよいし、中性分子のみでもよく、対イオン及び中性分子が共存してもよい。

[0114] 前記一般式 (A-1) で表される多核金属錯体は、下記一般式 (A-2) で表される多核金属錯体であることが好ましい。

[0115] [化26]



(式中、

R^1 は水素原子又は置換基であり、2以上の R^1 は互いに同一でも異なってもよく、隣り合う R^1 同士は互いに結合して、それぞれが結合する炭素原子とともに環を形成してもよい。

Q^2 は少なくとも2つの窒素原子を有する2価の有機基である。

T^2 は窒素原子を有する有機基であり、前記 T^1 と同じ基である。2以上の T^2 は互いに同一でも異なってもよく、2以上の T^2 は互いに結合していてもよい。

l は1以上の整数であり、 l が2以上の場合、 l が付された2以上の前記一般式は互いに同一でも異なってもよい。

M は遷移金属原子又は遷移金属イオンであり、 m は2以上の整数であり、2以上の M は互いに同一でも異なってもよい。

X^1 は対イオン又は中性分子であり、 n は0以上の整数であり、 n が2以上の場合、2以上の X^1 は互いに同一でも異なってもよい。)

[0116] 前記一般式 (A-2) 中、 M 、 X^1 、 l 、 m 及び n は、前記一般式 (A-1

）中のM、 X^1 、 l 、 m 及び n と同じである。例えば、 l が2以上の場合、 l が付された2以上の前記一般式（ R^1 、 Q^2 及び T^2 を含む、配位子を表す一般式）は互いに同一でも異なってもよい。

[0117] 前記一般式（A-2）中、 Q^2 は少なくとも2つの窒素原子を有する2価の有機基であり、前記一般式（A-1）中の Q^1 と同じである。

前記一般式（A-2）中、 T^2 は窒素原子を有する有機基であり、前記一般式（A-1）中の T^1 と同じである。したがって、2以上の T^2 は互いに同一でも異なってもよく、2以上の T^2 は互いに結合していてもよい。

[0118] 前記一般式（A-2）中、 R^1 は、水素原子又は置換基であり、2以上の R^1 は互いに同一でも異なってもよく、隣り合う R^1 同士は互いに結合して、それぞれが結合する炭素原子とともに環を形成してもよい。 R^1 は、水素原子でもよい点を除けば、前記置換基Gと同じである。すなわち、 R^1 における前記置換基は、前記置換基Gと同じである。

[0119] R^1 は、水素原子、メチル基、エチル基、 n -プロピル基、イソプロピル基、 n -ブチル基、イソブチル基、 $tert$ -ブチル基、フェニル基、メチルフェニル基、1-ナフチル基、2-ナフチル基又はピリジル基であることが特に好ましい。

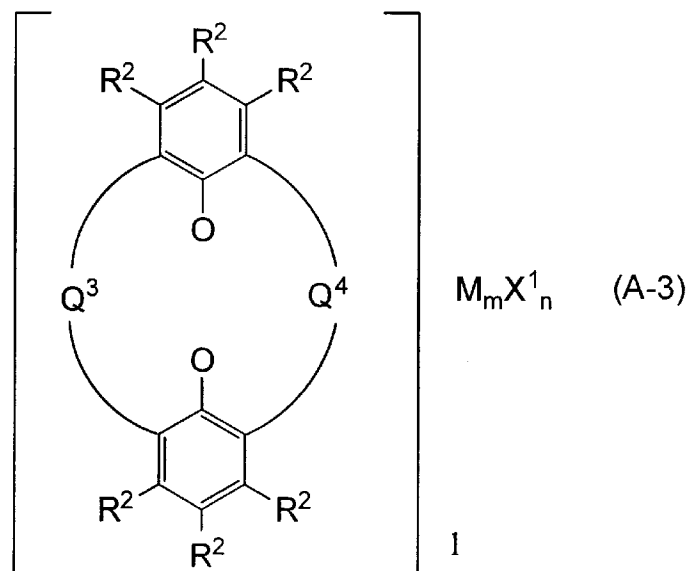
[0120] 前記一般式（A-2）中、Mは一般式（A-2）中の Q^2 が有する2以上の窒素原子、及び2つの酸素原子との間で配位結合し、合わせて4つ以上の原子との間で配位結合している。またMは、一般式（A-2）中の T^2 が有する窒素原子、及び2つの酸素原子との合いだ配位結合し、合わせて4つ以上の原子との間で配位結合している。

[0121] すなわち、一般式（A-2）における配位子は、Mに配位可能な4つ以上の原子で囲まれた空間（2つの酸素原子と Q^2 が有する2以上の窒素原子とで囲まれた空間、及び2つの酸素原子と2つの T^2 が有する窒素原子とで囲まれた空間）を有し、前記空間に前記中心金属を収容可能とする構造（2つの酸素原子と Q^2 が有する2以上の窒素原子とで囲まれた空間を構成する構造、及び2つの酸素原子と2つの T^2 が有する窒素原子とで囲まれた空間を構成する構

造)を、分子内に2つ以上有している。

[0122] 前記一般式(A-2)で表される多核金属錯体は、下記一般式(A-3)で表される多核金属錯体であることが好ましい。

[0123] [化27]



(式中、

R^2 は水素原子又は置換基であり、2以上の R^2 は互いに同一でも異なってもよく、隣り合う R^2 同士は互いに結合して、それぞれが結合する炭素原子とともに環を形成してもよい。

Q^3 及び Q^4 は、それぞれ独立に下記一般式(A-3-1)、(A-3-2)、(A-3-3)、(A-3-4)、(A-3-5)又は(A-3-6)で表される2価の基である。

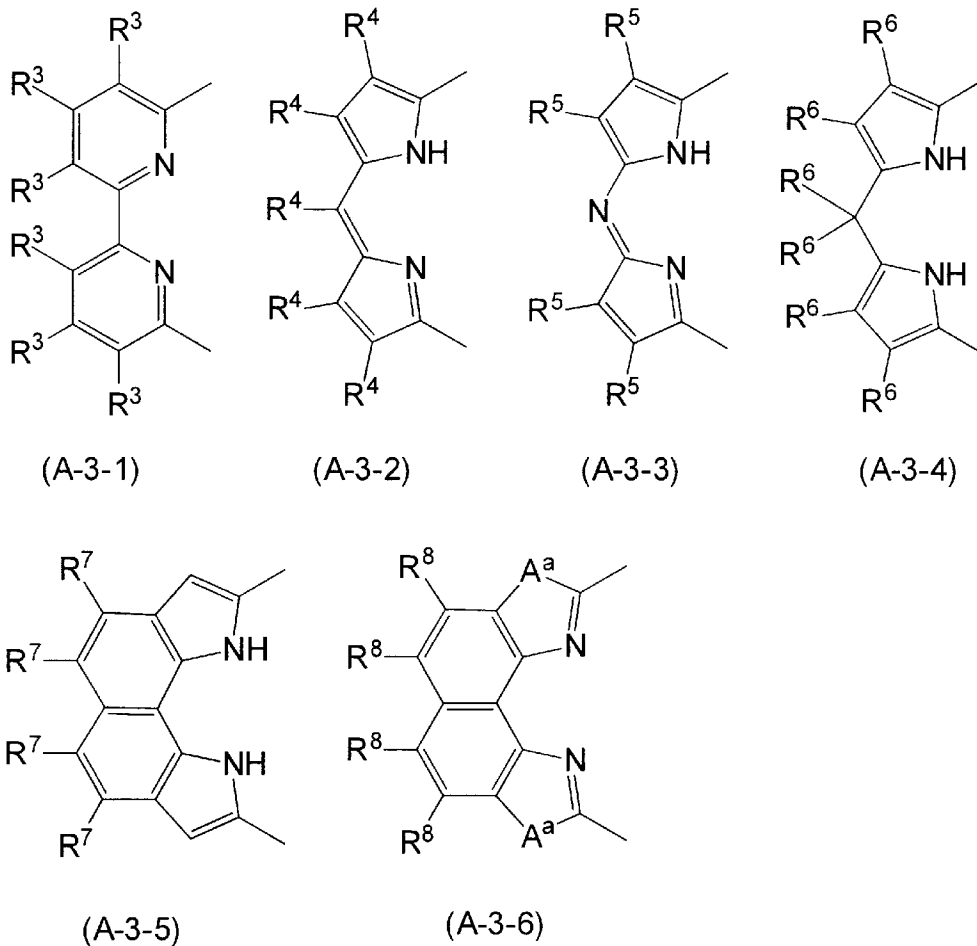
l は1以上の整数であり、 l が2以上の場合、 l が付された2以上の前記一般式は互いに同一でも異なってもよい。

M は遷移金属原子又は遷移金属イオンであり、 m は2以上の整数であり、2以上の M は互いに同一でも異なってもよい。

X^1 は対イオン又は中性分子であり、 n は0以上の整数であり、 n が2以上の場合、2以上の X^1 は互いに同一でも異なってもよい。)

[0124]

[化28]



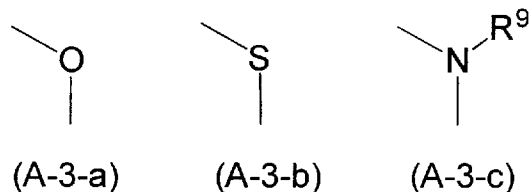
(式中、

R³、R⁴、R⁵、R⁶、R⁷及びR⁸は、それぞれ独立に水素原子又は置換基であり、2以上のR³、R⁴、R⁵、R⁶、R⁷及びR⁸は、それぞれ互いに同一でも異なってもよく、2以上のR³、R⁴、R⁵、R⁶、R⁷及びR⁸は、それぞれ互いに結合して、それぞれが結合する炭素原子とともに環を形成してもよい。

A^aは、下記式(A-3-a)若しくは(A-3-b)又は下記一般式(A-3-c)で表される2価の基であり、2以上のA^aは、互いに同一でも異なってもよい。)

[0125]

[化29]



(式中、 R^9 は水素原子又はヒドロカルビル基である。)

[0126] 前記一般式 (A-3) 中、 M 、 X^1 、 l 、 m 及び n は、前記一般式 (A-1) 中の M 、 X^1 、 l 、 m 及び n と同じである。例えば、 l が2以上の場合、 l が付された2以上の前記一般式 (R^2 、 Q^3 及び Q^4 を含む、配位子を表す一般式) は互いに同一でも異なってもよい。

[0127] 前記一般式 (A-3) 中、 R^2 は水素原子又は置換基であり、前記一般式 (A-2) 中の R^1 と同じである。したがって、2以上の R^2 は互いに同一でも異なってもよく、隣り合う R^2 同士は互いに結合して、それぞれが結合する炭素原子とともに環を形成してもよい。

[0128] 前記一般式 (A-3) 中、 Q^3 及び Q^4 は、それぞれ独立に前記一般式 (A-3-1)、(A-3-2)、(A-3-3)、(A-3-4)、(A-3-5) 又は (A-3-6) で表される2価の基である。

[0129] 前記一般式 (A-3-1) ~ (A-3-6) 中、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 及び R^8 は、それぞれ独立に水素原子又は置換基であり、前記一般式 (A-2) 中の R^1 と同じである。したがって、2以上の R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 及び R^8 は、それぞれ互いに同一でも異なってもよく、2以上の R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 及び R^8 は、それぞれ互いに結合して、それぞれが結合する炭素原子とともに環を形成してもよい。

前記一般式 (A-3-6) 中、 A^a は、前記式 (A-3-a) 若しくは (A-3-b) 又は前記一般式 (A-3-c) で表される2価の基であり、2以上の A^a は、互いに同一でも異なってもよい。

[0130] 前記一般式 (A-3-c) 中、 R^9 は水素原子又はヒドロカルビル基である。

R⁹における前記ヒドロカルビル基は、置換基Gにおける前記ヒドロカルビル基と同じである。

[0131] 前記一般式(A-3)で表される多核金属錯体において、R²、Q³及びQ⁴を含む前記一般式で表される配位子は、後述する式(A-6-7)～(A-6-14)で表される配位子が好ましく、式(A-6-7)～(A-6-9)で表される配位子がより好ましい。

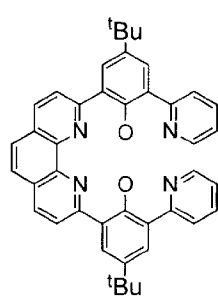
[0132] 前記一般式(A-3)中、Mは一般式(A-3)中のQ³が有する2つの窒素原子、及び2つの酸素原子との間で配位結合し、合わせて4つの原子との間で配位結合している。またMは、一般式(A-3)中のQ⁴が有する2つの窒素原子、及び2つの酸素原子との合いだ配位結合し、合わせて4つの原子との間で配位結合している。

[0133] すなわち、一般式(A-3)における配位子は、Mに配位可能な4つの原子で囲まれた空間(2つの酸素原子とQ³が有する2つの窒素原子とで囲まれた空間、及び2つの酸素原子とQ⁴が有する2つの窒素原子とで囲まれた空間)を有し、前記空間に前記中心金属を収容可能とする構造(2つの酸素原子とQ³が有する2つの窒素原子とで囲まれた空間を構成する構造、及び2つの酸素原子とQ⁴が有する2つの窒素原子とで囲まれた空間を構成する構造)を、分子内に2つ有している。

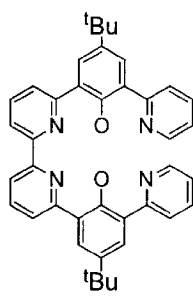
[0134] 本実施形態において、前記多核金属錯体を構成する配位子で好ましいものとしては、下記式(A-6-1)～(A-6-34)で表される配位子が例示でき、これらの中でも、式(A-6-1)～(A-6-22)で表される配位子がより好ましく、(A-6-1)～(A-6-14)で表される配位子が特に好ましい。下記式(A-6-1)～(A-6-34)において、電荷は省略している。

[0135]

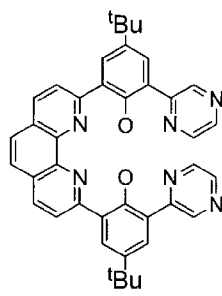
[化30]



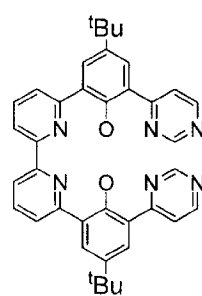
(A-6-1)



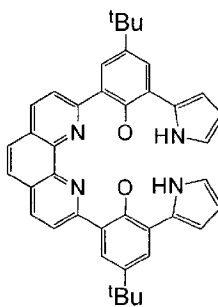
(A-6-2)



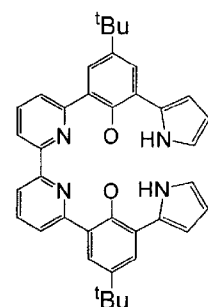
(A-6-3)



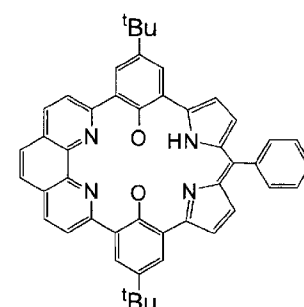
(A-6-4)



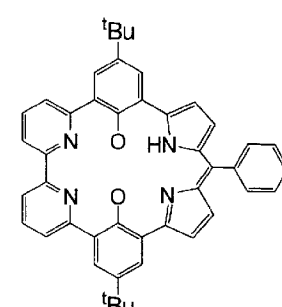
(A-6-5)



(A-6-6)



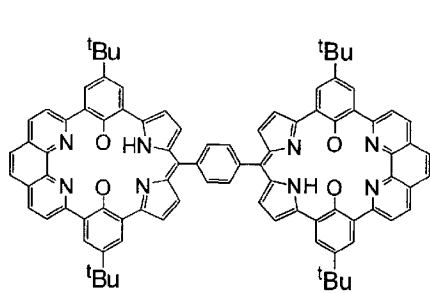
(A-6-7)



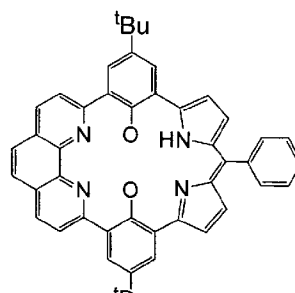
(A-6-8)

(式中、^tBuはtert-ブチル基である。)

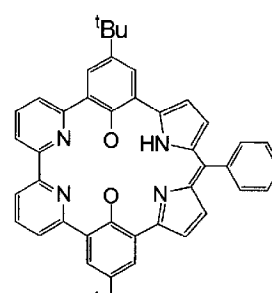
[0136] [化31]



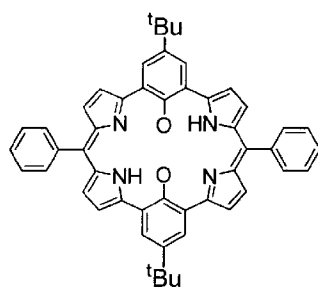
(A-6-9)



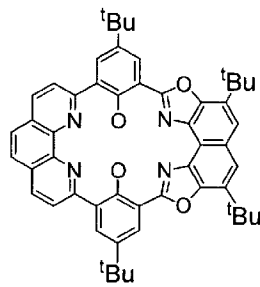
(A-6-10)



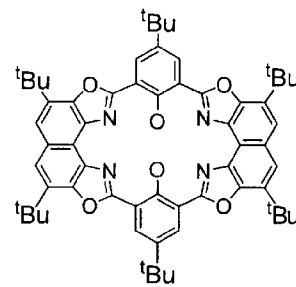
(A-6-11)



(A-6-12)



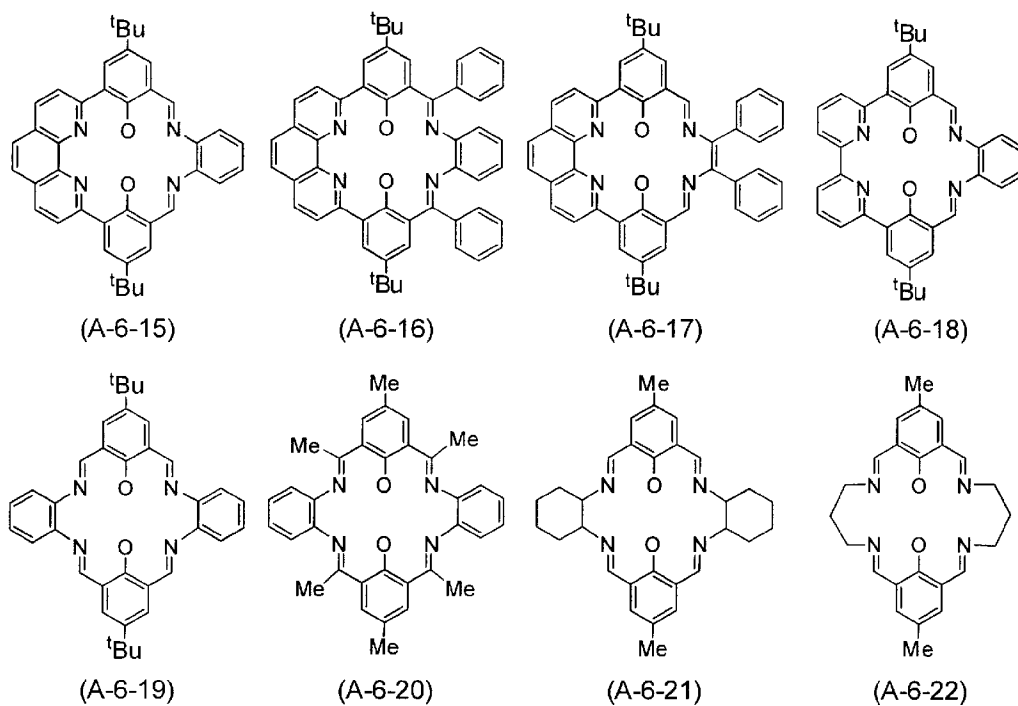
(A-6-13)



(A-6-14)

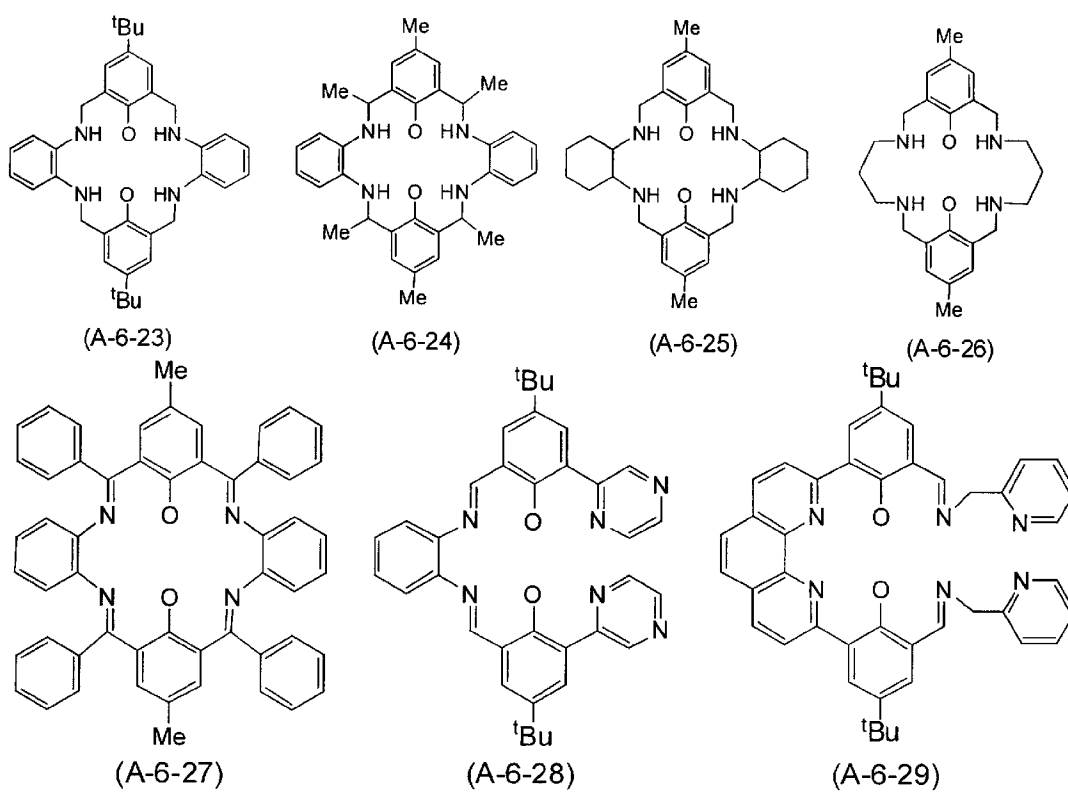
(式中、Meはメチル基であり、^tBuはtert-ブチル基である。)

[0137] [化32]



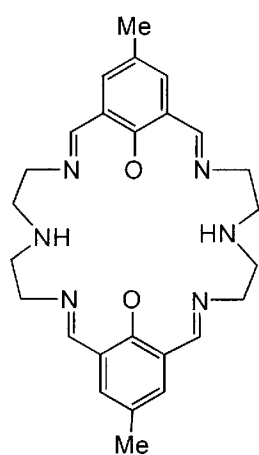
(式中、Meはメチル基であり、^tBuはtert-ブチル基である。)

[0138] [化33]

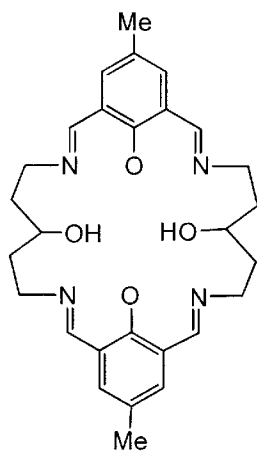


(式中、Meはメチル基であり、^tBuはtert-ブチル基である。)

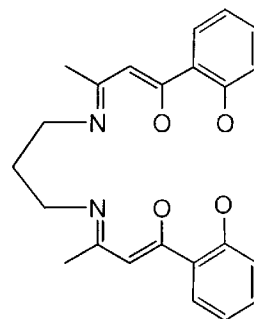
[0139] [化34]



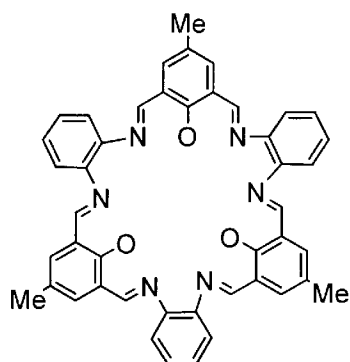
(A-6-30)



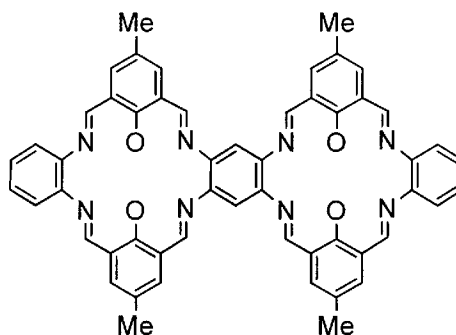
(A-6-31)



(A-6-32)



(A-6-33)



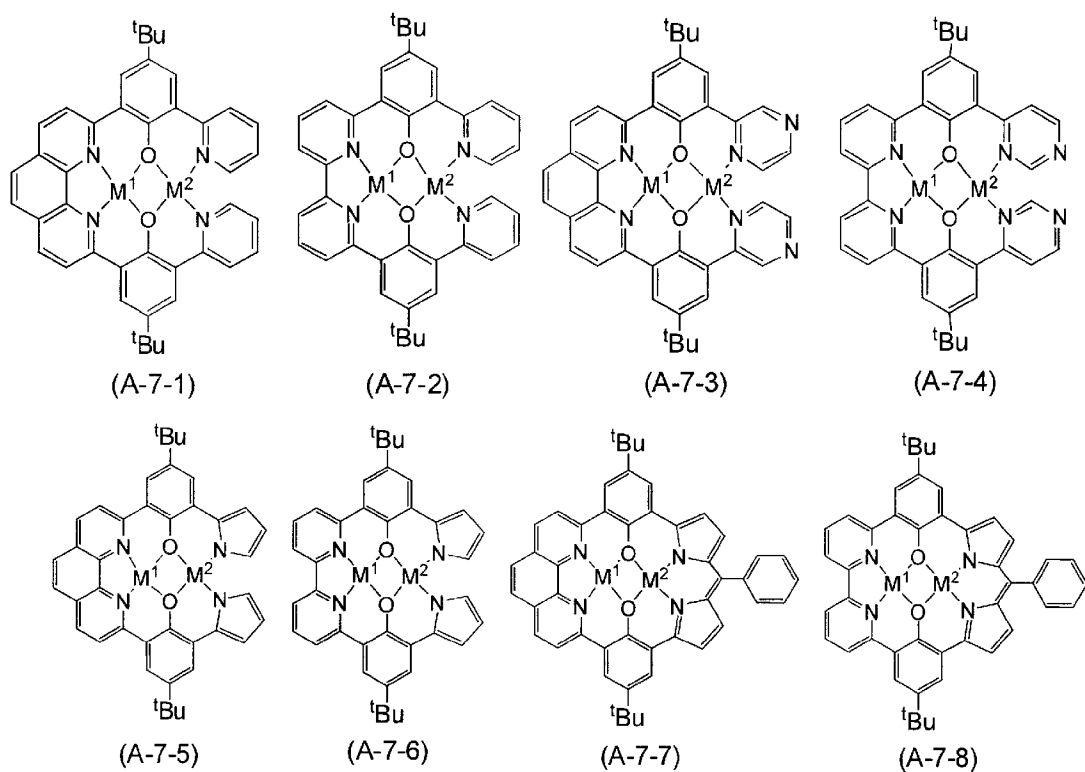
(A-6-34)

(式中、Meはメチル基である。)

[0140] 本実施形態において、好ましい前記多核金属錯体としては、下記一般式（A-7-1）～（A-7-34）で表される多核金属錯体が例示できる。下記一般式（A-7-1）～（A-7-34）において、電荷、並びに対イオン及び中性分子（X¹）は省略している。

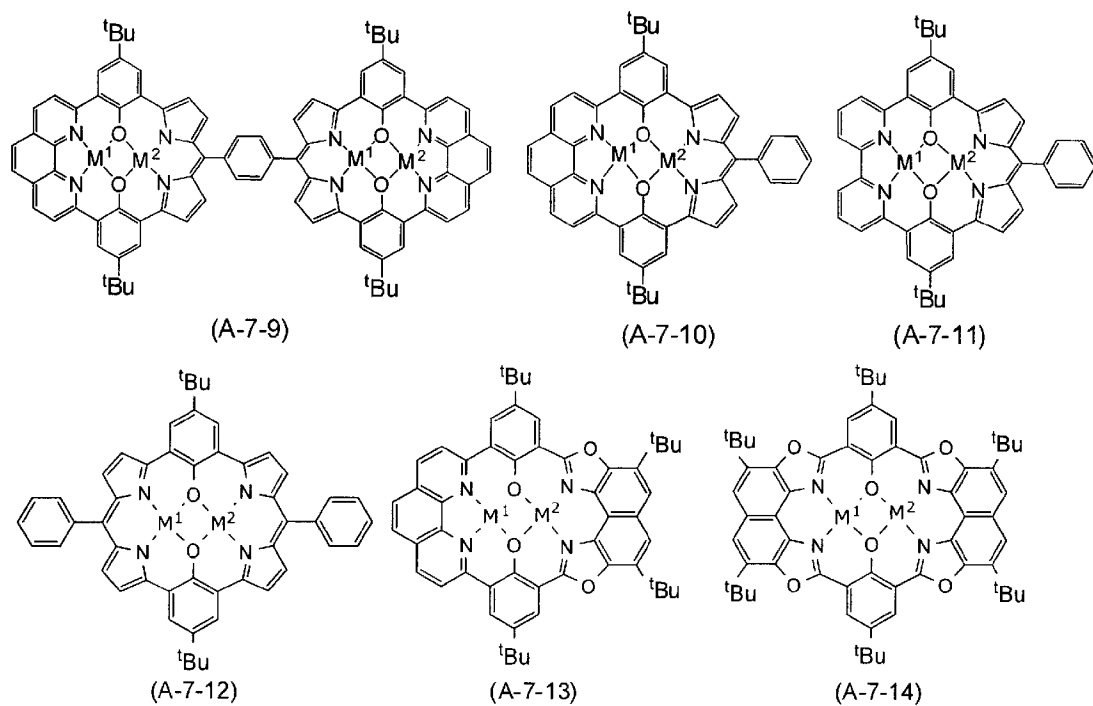
[0141]

[化35]



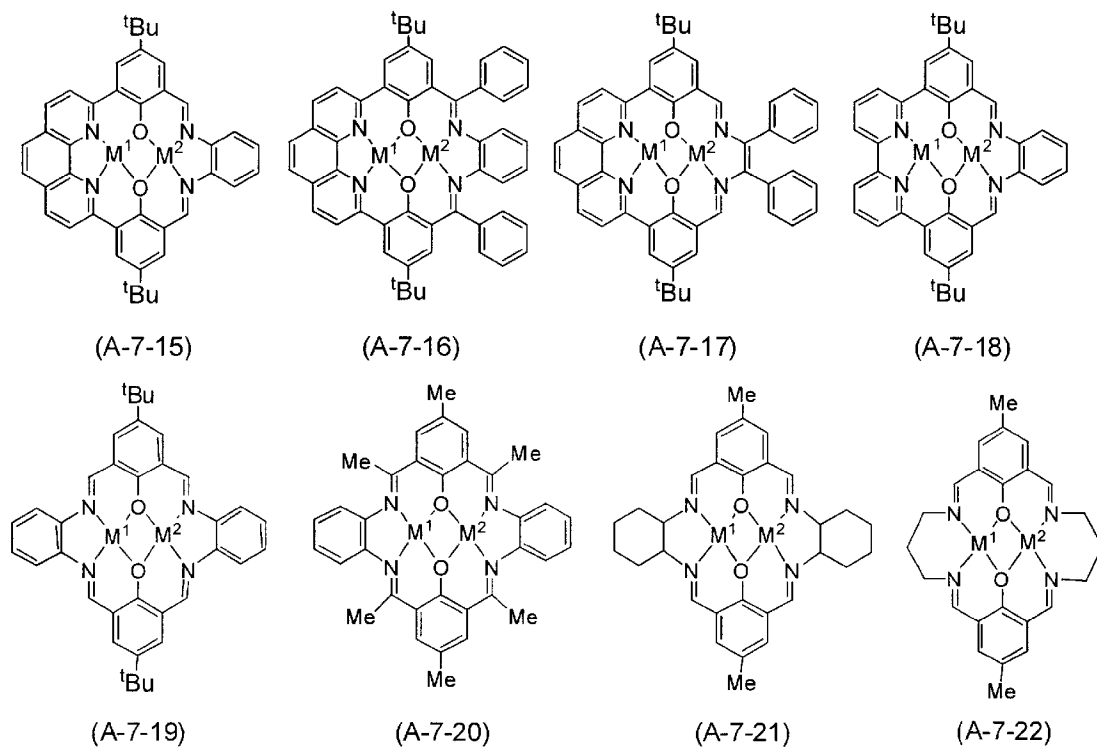
(式中、 M^1 及び M^2 は、それぞれ独立に遷移金属原子又は遷移金属イオンであり、 tBu はtert-ブチル基である。)

[0142] [化36]



(式中、 M^1 及び M^2 は、それぞれ独立に遷移金属原子又は遷移金属イオンであり、 tBu はtert-ブチル基である。)

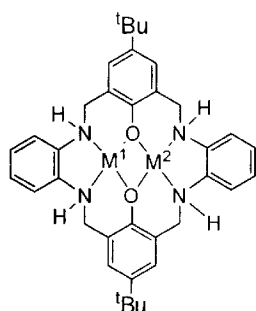
[0143] [化37]



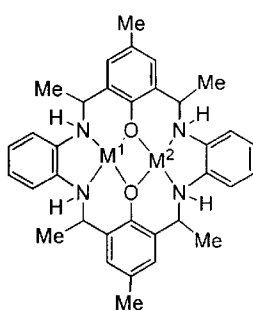
(式中、 M^1 、 M^2 、 M^3 及び M^4 は、それぞれ独立に遷移金属原子又は遷移金属イオンであり、 Me はメチル基であり、 tBu はtert-ブチル基である。)

[0144]

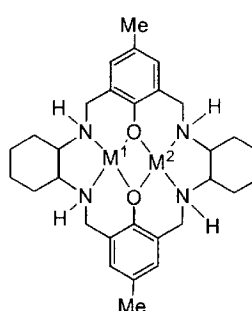
[化38]



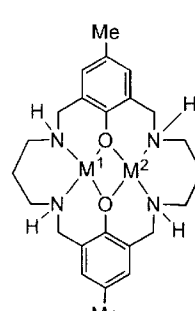
(A-7-23)



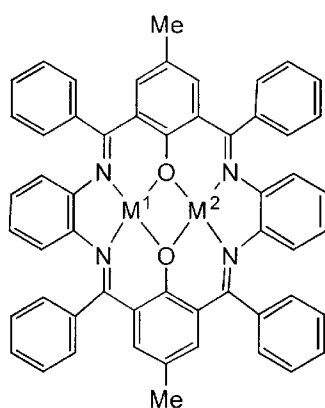
(A-7-24)



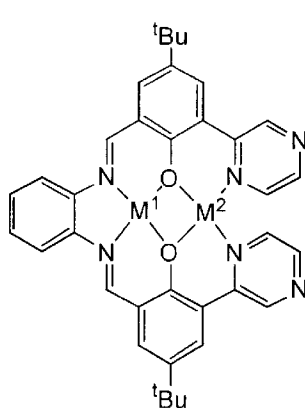
(A-7-25)



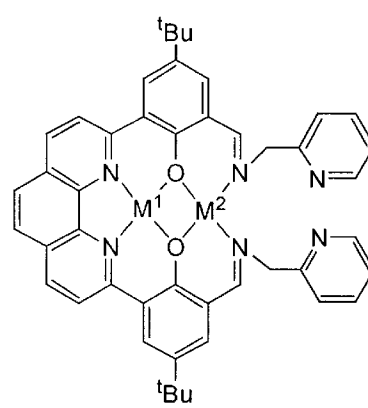
(A-7-26)



(A-7-27)



(A-7-28)

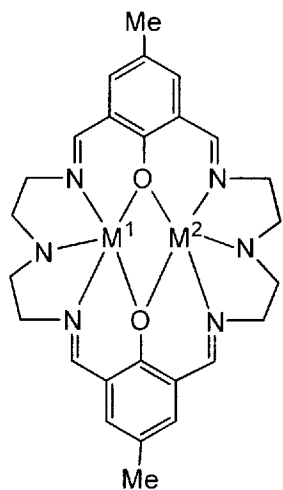


(A-7-29)

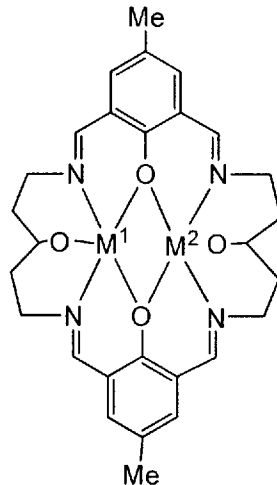
(式中、 M^1 及び M^2 は、それぞれ独立に遷移金属原子又は遷移金属イオンであり、Meはメチル基であり、 tBu はtert-ブチル基である。)

[0145]

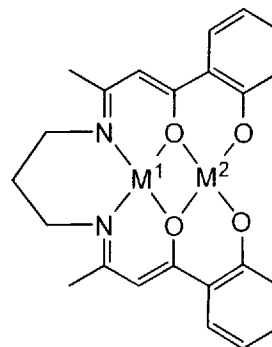
[化39]



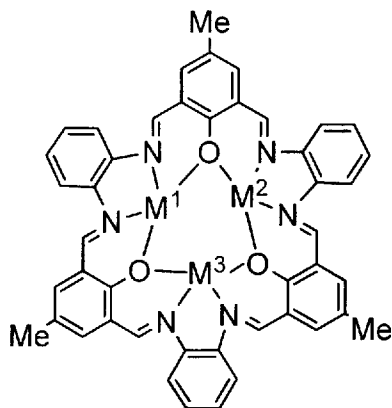
(A-7-30)



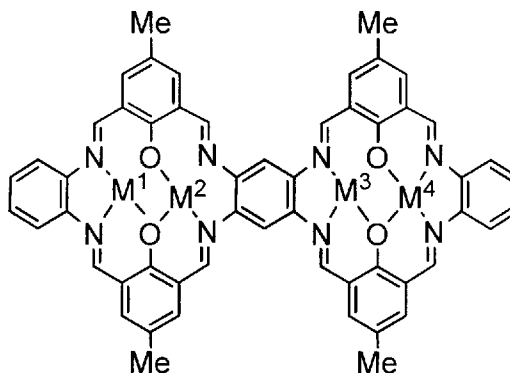
(A-7-31)



(A-7-32)



(A-7-33)



(A-7-34)

(式中、 M^1 、 M^2 、 M^3 及び M^4 は、それぞれ独立に遷移金属原子又は遷移金属イオンであり、Meはメチル基である。)

[0146] 前記一般式(A-7-1)～(A-7-34)中、 M^1 、 M^2 、 M^3 及び M^4 は、それぞれ独立に遷移金属原子又は遷移金属イオンであり、前記一般式(A-1)中のMと同じである。

[0147] 上述した多核金属錯体における配位子は、例えば、「Journal of Organic Chemistry, 69, 5419 (2004)」に記載されているように、アルデヒド基を有するフェノール化合物と、アミ

ノ基を有する化合物とを、アルコール等の溶媒中で反応させる工程を有する方法で製造できる。また、例えば、「Australian Journal of Chemistry, 23, 2225 (1970)」に記載されているように、反応時に金属塩を添加しておく方法で、目的とする前記多核金属錯体を直接製造することもできる。また、「Tetrahedron, 1999, 55, 8377.」に記載されているように、有機金属反応剤の複素環への付加及び酸化反応を行い、ハロゲン化反応、次いで遷移金属触媒を用いたクロスカップリング反応を行う工程を有する方法で製造できる。また、複素環のハロゲン化物を用いて、段階的にクロスカップリング反応を行う工程を有する方法でも製造できる。

[0148] (第2の多核金属錯体)

また、前記多核金属錯体に用いられる配位子は、下記(a)及び(b)の要件を満たす芳香族化合物であってもよい。

(a) 前記中心金属に配位可能な4つ以上の窒素原子で囲まれた空間を有し、前記空間に前記中心金属を収容可能とする構造を、分子内に2つ以上有する(2つ以上の前記構造は、同一でも異なってもよい。)。

(b) 前記構造を構成する窒素原子のうち少なくとも1つが含窒素複素六員環に含まれる窒素原子である。

[0149] 以下の説明においては、上述の要件(a)及び(b)を満たす配位子を有する多核金属錯体を、「第2の多核金属錯体」と称することがある。

[0150] 要件(a)における「中心金属に配位可能」な窒素原子とは、1つの孤立電子対を有しており、中心金属(金属原子又は金属イオン)と配位結合を形成することができる窒素原子である。金属原子又は金属イオンへ配位する前の窒素原子は、孤立電子対をプロトンへ供与してN-H結合を形成していてもよい。

[0151] 中心金属に配位可能な4つ以上の窒素原子は、分子内に中心金属を収容可能とすることができる空間を形成している。このような空間に隣接し、前記空間の外縁を形成する分子構造が、要件(a)における「前記中心金属に配位

可能な4つ以上の窒素原子で囲まれた空間を有し、前記空間に前記中心金属を収容可能とする構造」である。本実施形態の多核金属錯体に用いられる配位子は、分子内に前記構造を2つ以上有している。

[0152] 各構造には（すなわち、各構造が有する空間には）、中心金属を好ましくは1～3個、より好ましくは1個又は2個、特に好ましくは1個収容することができる。

[0153] このような構造は、前記構造を含む化合物を配位子とする多核金属錯体を形成した後、再結晶等の通常知られた方法により得られた結晶についてX線結晶構造解析等の構造解析を行うことで確認することができる。

[0154] 要件（b）における含窒素複素六員環としては、ピリジン環、ピラジン環、ピリミジン環、プリダジン環、1, 3, 5-トリアジン環、1, 2, 4-トリアジン環、1, 2, 4, 5-テトラジン環、ペリジン環、ペラジン環、モルホリン環が例示され、好ましくは、ピリジン環、ピラジン環、ピリミジン環、プリダジン環、1, 3, 5-トリアジン環、1, 2, 4-トリアジン環、1, 2, 4, 5-テトラジン環であり、より好ましくは、ピリジン環、ピラジン環、ピリミジン環、プリダジン環である。

[0155] 触媒活性をより向上させることができるので、配位子の分子内に含まれる全ての含窒素芳香族複素六員環には、ヘテロ原子としての窒素原子が1個又は2個のみ含まれることが好ましい。

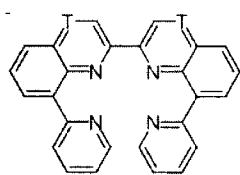
[0156] このような配位子は、中心金属を収容する空間が形成された「構造」が、線対称、点対称、回転対称のいずれかの対称性を有することが好ましい。ここでいう対称性とは、上述した「中心金属が収容される空間の外縁を形成する分子構造」にのみ着目した場合の対称性であり、前記分子構造を構成する芳香環等の置換基については考慮しないものとする。また、構造の対称性は、構造を形成する窒素原子から、前記窒素原子に結合する水素原子（プロトン）が脱離した分子構造について検討するものとする。

[0157] 「構造」が回転対称性を有する場合、2回対称（ C_2 対称）以上であり、好ましくは2～12回対称であり、より好ましくは2～6回対称である。

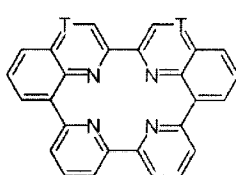
[0158] このような対称性を有する構造を分子内に1つ有する芳香族化合物（配位子）として、下記一般式（B-a）～（B-x）で表される化合物が例示できる。本実施形態の多核金属錯体に含まれる配位子は、このような構造を分子内に2つ以上有する。

[0159]

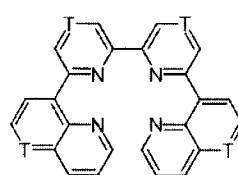
[化40]



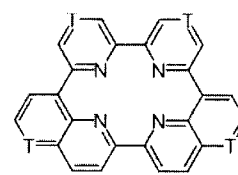
(B-a)



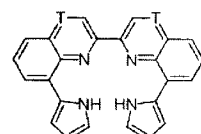
(B-b)



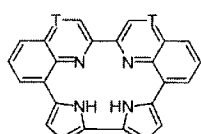
(B-c)



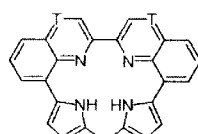
(B-d)



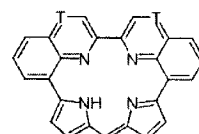
(B-e)



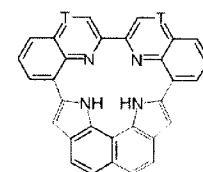
(B-f)



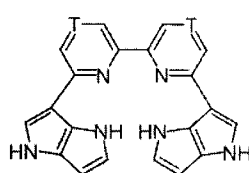
(B-g)



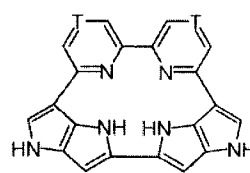
(B-h)



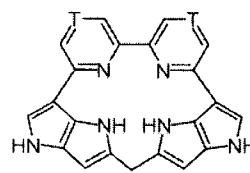
(B-i)



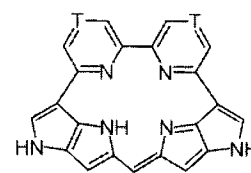
(B-j)



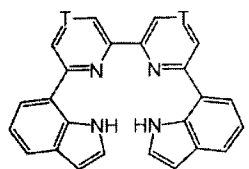
(B-k)



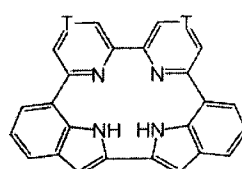
(B-l)



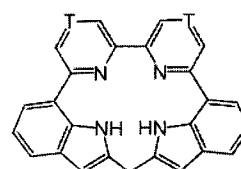
(B-m)



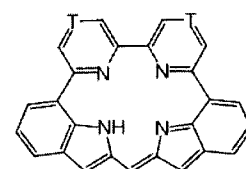
(B-n)



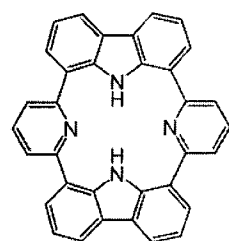
(B-o)



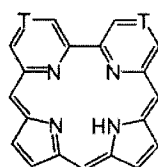
(B-p)



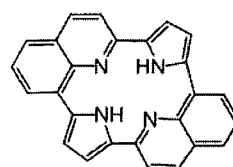
(B-q)



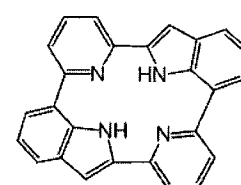
(B-r)



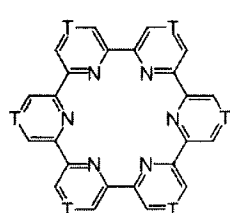
(B-s)



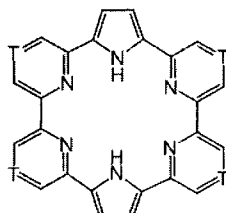
(B-t)



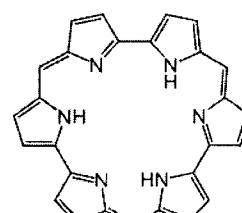
(B-u)



(B-v)



(B-w)



(B-x)

(式中のTは、 $-C(H)=$ 又は $-N=$ を示す。)

[0160] 本実施形態の多核金属錯体の配位子として用いることのできる芳香族化合物において、芳香族化合物を構成する全炭素原子の質量 W_C に対する全窒素原子の質量 W_N の比(W_N/W_C)が、0より大きく1.1以下である($0 < W_N/W_C \leq 1.1$)と好ましい。 W_N/W_C の値は、より好ましくは0.05以上、更に好ましくは0.1以上である。また、より好ましくは1.0以下であり、更に好ましくは0.9以下である。上限値と下限値は任意に組み合わせることができる。

[0161] 本実施形態の多核金属錯体の配位子として用いることのできる芳香族化合物において、各々の上記構造を構成する窒素原子の数 n と、各々の上記構造において、構造が形成する空間の中心から各窒素原子の中心までの平均距離 r (Å)との関係は、 r/n の値が0より大きく0.7以下である($0 < r/n \leq 0.7$)と好ましい。 r/n の値は、より好ましくは0.1以上であり、更に好ましくは0.2以上である。また、より好ましくは0.65以下であり、更に好ましくは0.6以下である。上限値と下限値は任意に組み合わせることができる。

[0162] 配位可能な4つ以上の窒素原子で囲まれた空間の中心は、以下のように定義される。

すなわち、上記構造が線対称性を有する場合、上記中心は、対称軸上にあり、各窒素原子からの平均距離が最も短くなる点である。

上記構造が点対称性を有する場合、上記中心は対称点である。

上記構造が回転対称性を有する場合、上記中心は、回転対称軸上にあり、各窒素原子の中心からの平均距離が最も短くなる点である。

[0163] 上記 n は、好ましくは4~10であり、より好ましくは4~8であり、特に好ましくは4~6である。

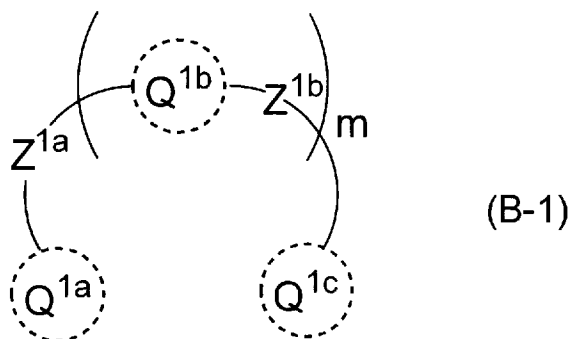
[0164] 上記 r の下限値は、好ましくは1.5 Åであり、より好ましくは1.7 Åであり、更に好ましくは1.9 Åであり、上限値は、好ましくは3.5 Åであり、より好ましくは3.3 Åであり、更に好ましくは3.1 Åである。

[0165] 本実施形態の多核金属錯体の配位子として用いることのできる芳香族化合物は、より触媒活性を向上させることができるので、多環式芳香族複素環を有することが好ましい。

[0166] 以下、本実施形態の多核金属錯体の配位子として用いることのできる芳香族化合物について、分子構造を示しながら説明する。

[0167] 本実施形態において、中心金属に配位可能な4つ以上の窒素原子で囲まれた空間を有し、前記空間に前記中心金属を収容可能とする構造が、下記一般式（B-1）で表されることが好ましい。前記空間を囲む前記中心金属に配位可能な窒素原子は、4～8であることが好ましく、4～6であることがより好ましい。

[0168] [化41]



（式中、

m は1以上の整数である。

Q^{1a} 、 Q^{1b} 及び Q^{1c} は、それぞれ独立に、置換基を有していてもよい含窒素芳香族複素環であり、前記配位可能な4つ以上の窒素原子をそれぞれ含む。

Q^{1b} が2以上の場合は、それらは同一でも異なってもよい。ただし、 Q^{1a} 、 Q^{1b} 及び Q^{1c} のうち少なくとも1つは、含窒素芳香族複素六員環である。

Z^{1a} 及び Z^{1b} は、それぞれ独立に、直接結合又は連結基であり、 Z^{1b} が2以上の場合は、それらは同一でも異なってもよい。

Q^{1a} 及び Q^{1b} 、並びに、 Q^{1b} 及び Q^{1c} は、各々、一体となって多環式芳香族複素環を形成していてもよい。

mが2以上の整数であり、かつ、Z^{1b}が直接結合である場合、隣り合う2つのQ^{1b}は、一体となって多環式芳香族複素環を形成していてもよい。

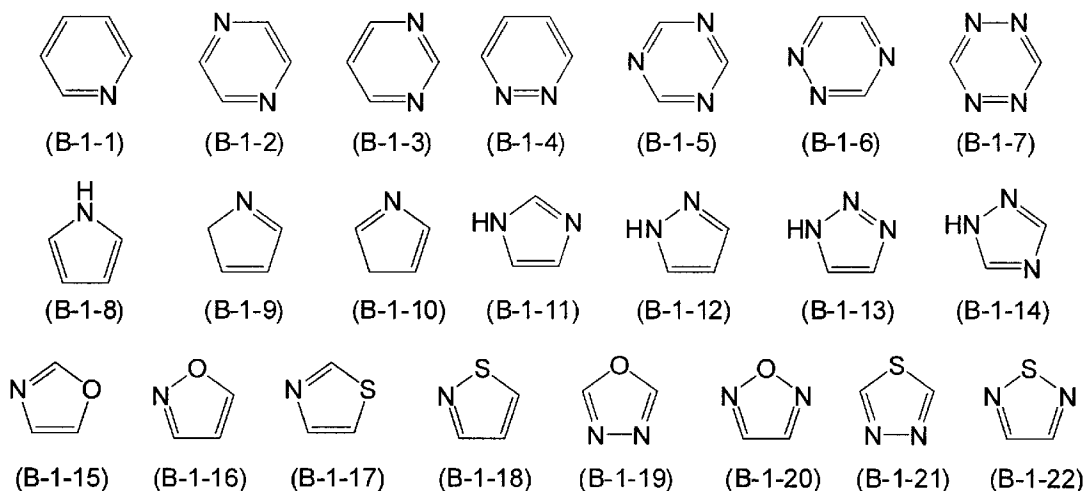
Q^{1a}及びQ^{1c}は直接結合して、又は、連結基を介して互いに結合していてもよく、一体となって多環式芳香族複素環を形成していてもよい。）

[0169] 一般式(B-1)中のmの値は、より好ましくは1~5の整数であり、更に好ましくは2~4の整数であり、特に好ましくは2又は4である。

[0170] 一般式(B-1)におけるQ^{1a}、Q^{1b}及びQ^{1c}は、それぞれ独立に、置換基を有していてもよい含窒素芳香族複素環であり、下記式(B-1-1)~(B-1-22)で表される、ピリジン環、ピラジン環、ピリミジン環、ピリダジン環、1,3,5-トリアジン環、1,2,4-トリアジン環、1,2,4,5-テトラジン環、1H-ピロール環、2H-ピロール環、3H-ピロール環、イミダゾール環、ピラゾール環、1,2,3-トリアゾール環、1,2,4-トリアゾール環、オキサゾール環、イソオキサゾール環、チアゾール環、イソチアゾール環、1,3,4-オキサジアゾール環、1,2,5-オキサジアゾール環、1,3,4-チアジアゾール環、及びこれらの環を有する多環式芳香族複素環からなる群から選ばれることが好ましく、より好ましくはピリジン環、ピラジン環、ピリミジン環、ピリダジン環、1,3,5-トリアジン環、1,2,4-トリアジン環、1,2,4,5-テトラジン環、1H-ピロール環、2H-ピロール環、3H-ピロール環、イミダゾール環、ピラゾール環、1,2,3-トリアゾール環、1,2,4-トリアゾール環、並びにこれらの環を有する多環式芳香族複素環であり、特に好ましくは、ピリジン環、ピラジン環、ピリミジン環、1H-ピロール環、2H-ピロール環、並びにこれらの環構造を有する多環式芳香族複素環である。

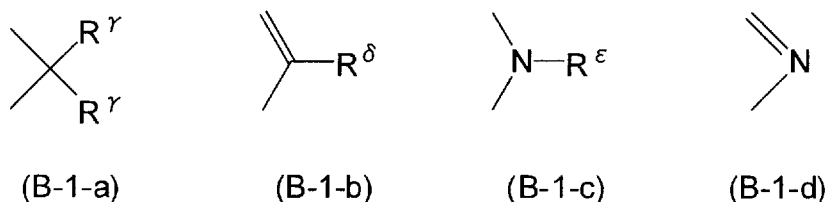
[0171]

[化42]



[0172] Z^{1a} 及び Z^{1b} は、それぞれ独立に、直接結合又は連結基である。直接結合としては、単結合及び二重結合が挙げられる。連結基としては、2価又は3価の連結基が挙げられる。 Z^{1a} 及び Z^{1b} は、単結合、二重結合、及び $-C(R^\gamma)_2-$ 、 $=C(R^\delta)-$ 、 $=N(R^\epsilon)-$ 又は $=N-$ で表される連結基（下記式 (B-1-a) ~ (B-1-d) で表される連結基）であると好ましく、単結合、二重結合、 $-C(R^\gamma)_2-$ 又は $=C(R^\delta)-$ で表される連結基であると特に好ましい。

[0173] [化43]



(式中、 R^γ 、 R^δ 及び R^ϵ は、それぞれ独立に、水素原子又は置換基であり、隣接する置換基同士は互いに結合して、それぞれが結合する炭素原子とともに環を形成してもよい。)

[0174] 上記置換基としては、ハロゲン基、ヒドロキシ基、カルボキシル基、メルカプト基、スルホン酸基、ニトロ基、アミノ基、シアノ基、ホスホン酸基、

炭素数 1 ～ 4 のアルキル基で置換されたシリル基、炭素数 1 ～ 50 の直鎖状又は分岐鎖状のアルキル基、炭素数 3 ～ 50 の環状のアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アルコキシ基、炭素数 6 ～ 60 のアリール基、炭素数 7 ～ 50 のアラルキル基、1 価の複素環基等が挙げられ、好ましくは、ハロゲノ基、メルカプト基、ヒドロキシ基、カルボキシル基、炭素数 1 ～ 20 の直鎖状又は分岐鎖状のアルキル基、炭素数 3 ～ 20 の環状のアルキル基、アルコキシ基、炭素数 6 ～ 30 のアリール基、1 価の複素環基である。本明細書における置換基は、特記しない限り、上記と同様の基を示す。

[0175] 上記ハロゲノ基としては、フルオロ基、クロロ基、ブロモ基、ヨード基が挙げられる。

[0176] 上記炭素数 1 ～ 4 のアルキル基で置換されたシリル基としては、トリメチルシリル基、トリエチルシリル基、tert-ブチルジメチルシリル基、トリイソプロピルシリル基等が挙げられる。

[0177] 上記直鎖状又は分岐鎖状のアルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、tert-ブチル基、sec-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ドデシル基、ペンタデシル基、オクタデシル基、ドコシル基等が挙げられる。

[0178] 上記環状のアルキル基としては、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロノニル基、シクロドデシル基、ノルボルニル基、アダマンチル基等が挙げられる。

[0179] 上記アルケニル基としては、前記直鎖状又は分岐鎖状のアルキル基において、いずれか 1 つの炭素原子間の単結合 (C-C) が、二重結合に置換されたものが例示でき、二重結合の位置は限定されない。上記アルケニル基の好ましいものとしては、エテニル基、プロペニル基、3-ブテニル基、2-ブテニル基、2-ペンテニル基、2-ヘキセニル基、2-ノネニル基、2-ドデセニル基等が挙げられる。

[0180] 上記アルキニル基としては、前記直鎖状又は分岐鎖状のアルキル基におい

て、いずれか1つの炭素原子間の単結合（C—C）が、三重結合に置換されたものが例示でき、三重結合の位置は限定されない。前記アルキニル基としては、エチニル基、1-プロピニル基、2-プロピニル基、1-ブチニル基、2-ブチニル基、1-ペンチニル基、2-ペンチニル基、1-ヘキシニル基、2-ヘキシニル基、1-オクチニル基が好ましく、エチニル基がより好ましい。

[0181] 上記アルコキシ基としては、前記直鎖状又は分岐鎖状のアルキル基又は前記環状のアルキル基が酸素原子に結合した一価の基が例示できる。上記アルコキシ基の好ましいものとしては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、tert-ブチル基、sec-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ドデシル基、ペンタデシル基、オクタデシル基、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基が酸素原子に結合した一価の基が挙げられる。

[0182] 上記アリール基としては、フェニル基、1-ナフチル基、2-ナフチル基、1-アントラセニル基、2-アントラセニル基、9-アントラセニル基、1-テトラセニル基、2-テトラセニル基、5-テトラセニル基、1-ピレニル基、2-ピレニル基、4-ピレニル基、2-ペリレニル基、3-ペリレニル基、2-フルオレニル基、3-フルオレニル基、4-フルオレニル基、1-ビフェニレニル基、2-ビフェニレニル基、2-フェナンスレニル基、9-フェナンスレニル基、6-クリセニル基、1-コロネニル基等が挙げられる。前記アリール基における水素原子は、ハロゲノ基、ヒドロキシ基、カルボキシ基、メルカプト基、スルホン酸基、ニトロ基、アミノ基、シアノ基、ホスホン酸基、上記アルキル基、上記アルケニル基、上記アルキニル基、上記アルコキシ基、上記アリール基、上記アラルキル基等で置換されていてもよい。

[0183] 上記1価の複素環基としては、ピリジル基、ピラジル基、ピリミジル基、ピリダジル基、ピロリル基、フリル基、チエニル基、イミダゾリル基、ピラ

ゾリル基、チアゾリル基、オキサゾリル基等が挙げられる。1価の複素環基とは、複素環式化合物から1個の水素原子を取り除いた残りの原子団を意味する。1価の複素環基としては、1価の芳香族複素環基が好ましい。

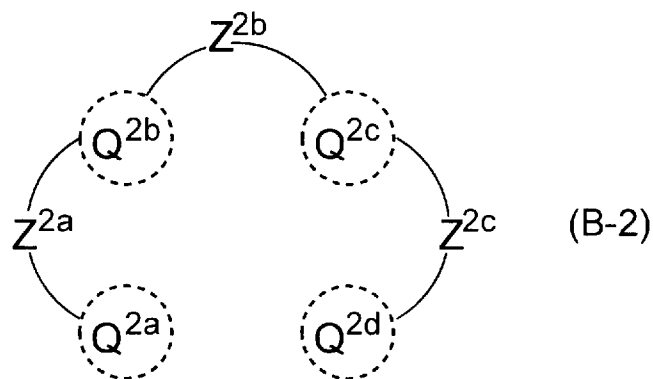
[0184] 上記アラルキル基としては、ベンジル基、1-フェニルエチル基、2-フェニルエチル基、1-フェニル-1-プロピル基、1-フェニル-2-プロピル基、2-フェニルプロピル基、3-フェニル-1-プロピル基等が挙げられる。

[0185] 上記 R^{γ} 、 R^{δ} 及び R^{ϵ} で表される置換基は互いに結合して、又は前記置換基の結合する炭素原子若しくは窒素原子における他の結合と一緒に環を形成してもよい。ここで、環としては、シクロヘキセン環、ベンゼン環、ピリジン環、ピラジン環、ピリミジン環、ピリダジン環、1H-ピロール環、2H-ピロール環、3H-ピロール環、イミダゾール環、ピラゾール環、1, 2, 3-トリアゾール環、1, 2, 4-トリアゾール環、オキサゾール環、イソオキサゾール環、チアゾール環、イソチアゾール環、1, 3, 4-オキサジアゾール環、1, 2, 5-オキサジアゾール環、1, 3, 4-チアジアゾール環、1, 2, 5-チアジアゾール環、フラン環、チオフェン環等が挙げられる。これらの環を構成する水素原子の一部又は全部は、置換基を有していてもよく、また、それら置換基同士が結合して、それぞれが結合する炭素原子とともに更に環を形成してもよい。

[0186] 本実施形態の中心金属に配位可能な4つ以上の窒素原子で囲まれた空間を有し、前記空間に前記中心金属を収容可能とする構造が、上述したように、上記一般式(B-1)においてmが2又は4である芳香族化合物、すなわち、下記一般式(B-2) (一般式(B-1)において $m=2$)、又は一般式(B-3) (一般式(B-1)において $m=4$)で表される芳香族化合物であると、好ましい。

[0187]

[化44]



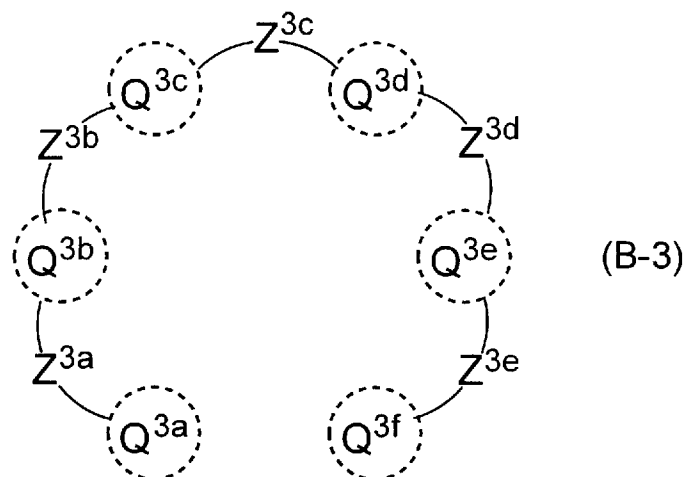
(式中、

Q^{2a} 、 Q^{2b} 、 Q^{2c} 及び Q^{2d} は、それぞれ独立に、置換基を有していてもよい含窒素芳香族複素環であり、前記配位可能な4つ以上の窒素原子をそれぞれ含む。ただし、 Q^{2a} 、 Q^{2b} 、 Q^{2c} 及び Q^{2d} のうち少なくとも1つは、含窒素芳香族複素六員環である。

Z^{2a} 、 Z^{2b} 及び Z^{2c} は、それぞれ独立に、直接結合又は連結基である。

Q^{2a} 及び Q^{2b} 、 Q^{2b} 及び Q^{2c} 、並びに、 Q^{2c} 及び Q^{2d} は、各々、一体となって多環式芳香族複素環を形成していてもよい。 Q^{2a} 及び Q^{2d} は直接結合又は連結基を介して互いに結合していてもよく、一体となって多環式芳香族複素環を形成していてもよい。)

[0188] [化45]



(式中、

Q^{3a} 、 Q^{3b} 、 Q^{3c} 、 Q^{3d} 、 Q^{3e} 及び Q^{3f} は、それぞれ独立に、置換基を有していてもよい含窒素芳香族複素環であり、前記配位可能な4つ以上の窒素原子をそれぞれ含む。ただし、 Q^{3a} 、 Q^{3b} 、 Q^{3c} 、 Q^{3d} 、 Q^{3e} 及び Q^{3f} のうち少なくとも1つは、含窒素芳香族複素六員環である。

Z^{3a} 、 Z^{3b} 、 Z^{3c} 、 Z^{3d} 及び Z^{3e} は、それぞれ独立に、直接結合又は連結基である。

Q^{3a} 及び Q^{3b} 、 Q^{3b} 及び Q^{3c} 、 Q^{3c} 及び Q^{3d} 、 Q^{3d} 及び Q^{3e} 、並びに、 Q^{3e} 及び Q^{3f} は、各々、一体となって多環式芳香族複素環を形成していてもよい。 Q^{3a} 及び Q^{3f} は直接結合又は連結基を介して互いに結合していてもよく、一体となって多環式芳香族複素環を形成していてもよい。)

[0189] 一般式(B-2)の Q^{2a} は、一般式(B-1)の Q^{1a} に対応し、一般式(B-2)の Q^{2b} 及び Q^{2c} は、一般式(B-1)の Q^{1b} に対応し、一般式(B-2)の Q^{2d} は、一般式(B-1)の Q^{1c} に対応する。また、一般式(B-2)の Z^{2a} は、一般式(B-1)の Z^{1a} に対応し、一般式(B-2)の Z^{2b} 及び Z^{2c} は、一般式(B-1)の Z^{1b} に対応する。

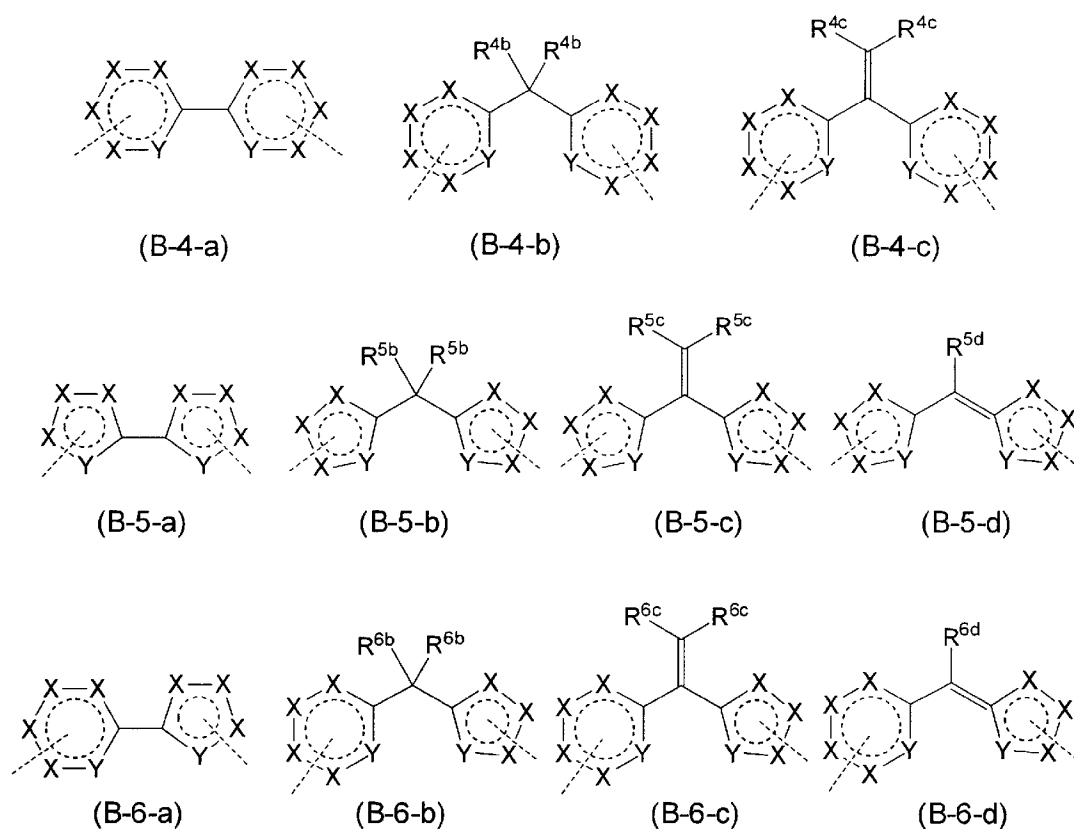
[0190] 同様に、一般式(B-3)の Q^{3a} は、一般式(B-1)の Q^{1a} に対応し、一般式(B-3)の $Q^{3b} \sim Q^{3e}$ は、一般式(B-1)の Q^{1b} に対応し、一般式(B-3)の Q^{3f} は、一般式(B-1)の Q^{1c} に対応する。また、一般式(B-3)の Z^{3a} は、一般式(B-1)の Z^{1a} に対応し、一般式(B-3)の $Z^{3b} \sim Z^{3e}$ は、一般式(B-1)の Z^{1b} に対応する。

[0191] 一般式(B-2)の Q^{2a} 、 Q^{2b} 、 Q^{2c} 及び Q^{2d} 、並びに一般式(B-3)の Q^{3a} 、 Q^{3b} 、 Q^{3c} 、 Q^{3d} 、 Q^{3e} 及び Q^{3f} は、それぞれ独立に、置換基を有していてもよい含窒素芳香族複素環であり、好ましい例示は、上述の一般式(B-1)の Q^{1a} 、 Q^{1b} 及び Q^{1c} と同じである。

[0192] 2つの含窒素芳香族複素環である Q^{1a} と Q^{1b} 、2つの含窒素芳香族複素環である Q^{1b} と Q^{1c} 、2つの含窒素芳香族複素環である Q^{2a} と Q^{2b} 、2つの含窒素芳香族複素環である Q^{2b} と Q^{2c} 、2つの含窒素芳香族複素環である Q^{2c}

と Q^{2d} 、2つの含窒素芳香族複素環である Q^{3a} と Q^{3b} 、2つの含窒素芳香族複素環である Q^{3b} と Q^{3c} 、2つの含窒素芳香族複素環である Q^{3c} と Q^{3d} 、2つの含窒素芳香族複素環である Q^{3d} と Q^{3e} 又は2つの含窒素芳香族複素環である Q^{3e} と Q^{3f} と、前記2つの含窒素芳香族複素環を互いに結合する直接結合又は連結基と、からなる有機基は、下記式(B-4-a)～(B-4-c)、(B-5-a)～(B-5-d)又は(B-6-a)～(B-6-d)のいずれかで表される2価の有機基であると好ましい。

[0193] [化46]



(式中、

Xは、 $=C(R^\alpha)-$ 、 $-N(R^\beta)-$ 、 $=N-$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ 又は $-Se-$ であり、好ましくは、 $=C(R^\alpha)-$ 、 $-N(R^\beta)-$ 、 $=N-$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ であり、より好ましくは、 $=C(R^\alpha)-$ 、 $-N(R^\beta)-$ 、 $=N-$ である。

2以上のX、 R^{4b} 、 R^{4c} 、 R^{5b} 、 R^{5c} 、 R^{6b} 及び R^{6c} は、各々、同一でも

異なってもよい。

Yは、 $-N(H)-$ 又は $=N-$ である。2以上のYは、それぞれ同一でも異なってもよい。

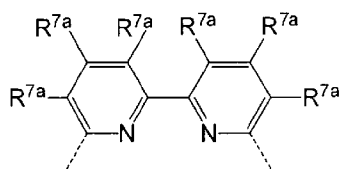
式中の直線の点線は、前記点線部分で上述した一般式(B-1)、(B-2)、(B-3)における Z^{1a} 等と結合していることを示す。

[0194] 上記式中の R^{4b} 、 R^{4c} 、 R^{5b} 、 R^{5c} 、 R^{5d} 、 R^{6b} 、 R^{6c} 、 R^{6d} 、 R^{α} 及び R^{β} は、それぞれ独立に、水素原子又は置換基である。置換基は、上述の置換基と同義である。また、隣り合う置換基同士は互いに結合して、それぞれが結合する炭素原子とともに環を形成してもよい。

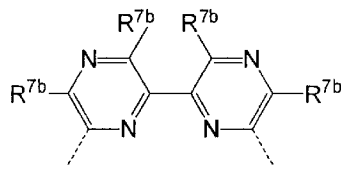
[0195] 更に、2つの含窒素芳香族複素環である Q^{1a} と Q^{1b} 、2つの含窒素芳香族複素環である Q^{1b} と Q^{1c} 、2つの含窒素芳香族複素環である Q^{2a} と Q^{2b} 、2つの含窒素芳香族複素環である Q^{2b} と Q^{2c} 、2つの含窒素芳香族複素環である Q^{2c} と Q^{2d} 、2つの含窒素芳香族複素環である Q^{3a} と Q^{3b} 、2つの含窒素芳香族複素環である Q^{3b} と Q^{3c} 、2つの含窒素芳香族複素環である Q^{3c} と Q^{3d} 、2つの含窒素芳香族複素環である Q^{3d} と Q^{3e} 又は2つの含窒素芳香族複素環である Q^{3e} と Q^{3f} と、前記2つの含窒素芳香族複素環を互いに結合する直接結合又は連結基と、からなる有機基は、下記一般式(B-7-a)～(B-7-e)、(B-8-a)～(B-8-e)、(B-9-a)～(B-9-e)又は(B-10-a)～(B-10-e)のいずれかで表される2価の有機基であるとより好ましい。

[0196]

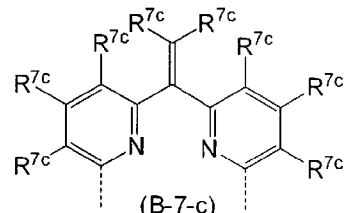
[化47]



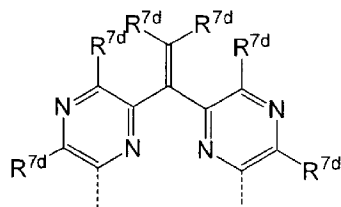
(B-7-a)



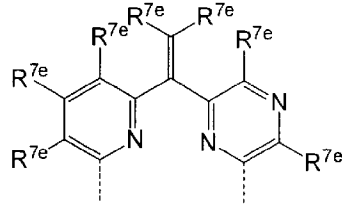
(B-7-b)



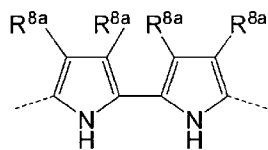
(B-7-c)



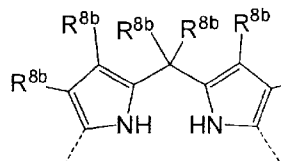
(B-7-d)



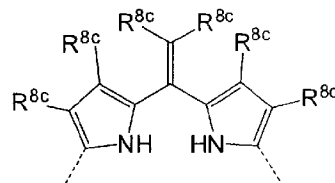
(B-7-e)



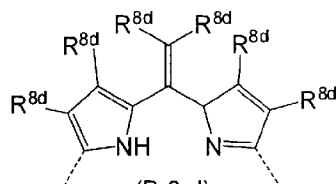
(B-8-a)



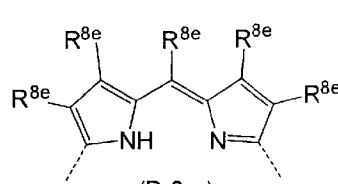
(B-8-b)



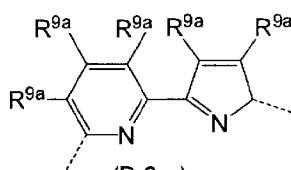
(B-8-c)



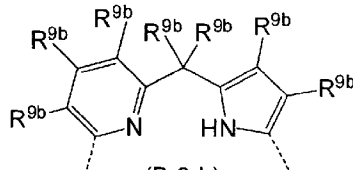
(B-8-d)



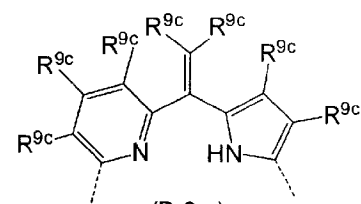
(B-8-e)



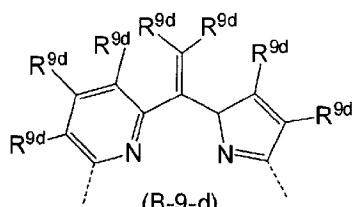
(B-9-a)



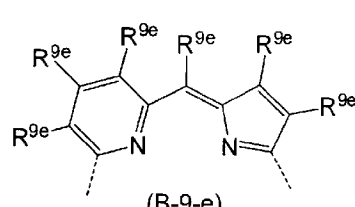
(B-9-b)



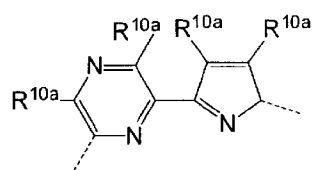
(B-9-c)



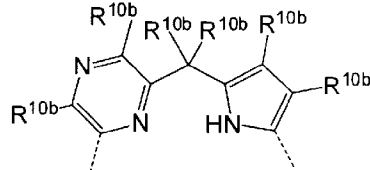
(B-9-d)



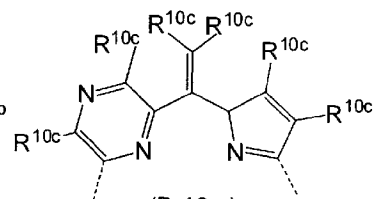
(B-9-e)



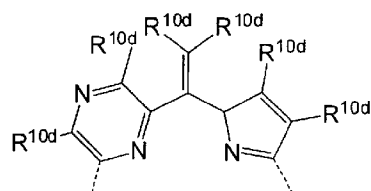
(B-10-a)



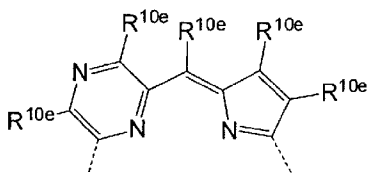
(B-10-b)



(B-10-c)



(B-10-d)



(B-10-e)

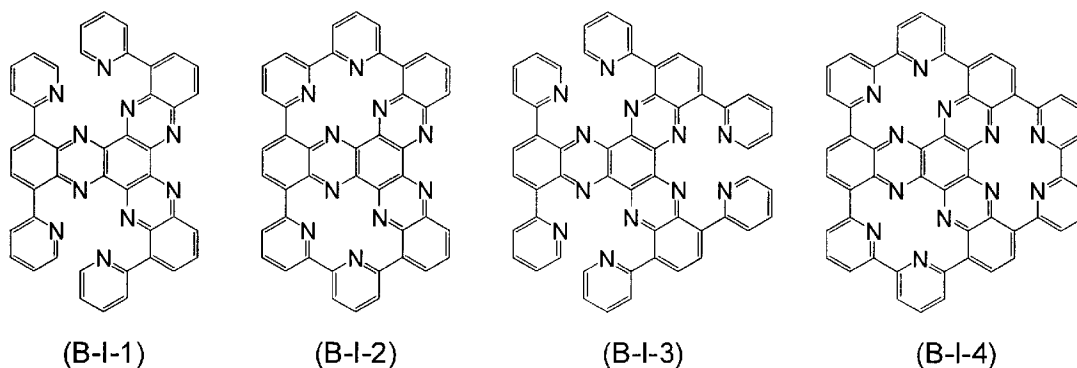
(式中、

$R^{7a} \sim R^{10e}$ は、それぞれ独立に、水素原子又は置換基であり、隣り合う置換基同士は互いに結合して、それぞれが結合する炭素原子とともに環を形成してもよい。2以上の $R^{7a} \sim R^{10e}$ は、各々、同一でも異なってもよい。置換基は上述の置換基と同義である。

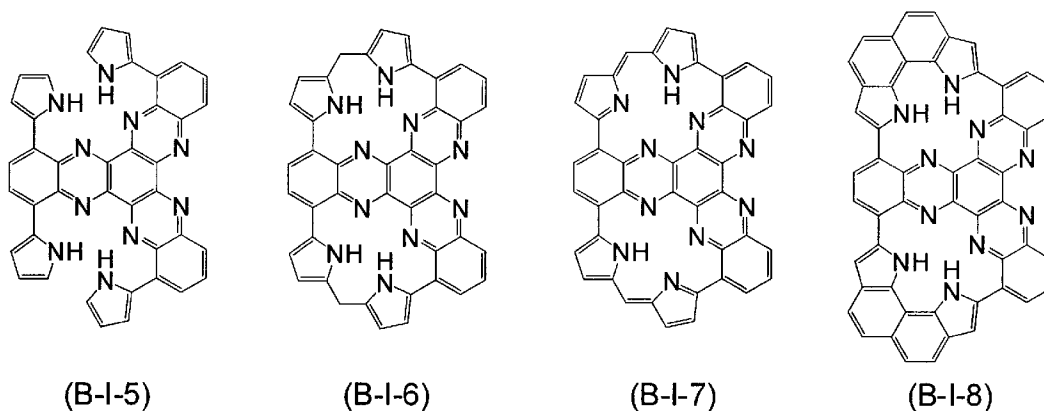
式中の直線の点線は、前記点線部分で上述した一般式 (B-1)、(B-2)、(B-3) における Z^{1a} 等と結合していることを示す。)

[0197] 本実施形態の多核金属錯体の配位子としては、以下の一般式 (B-1-1) ~ (B-1-41) で表される構造式で表される化合物が例示される。式中的水素原子は、上述の置換基で置換されていてもよい。

[0198] [化48]

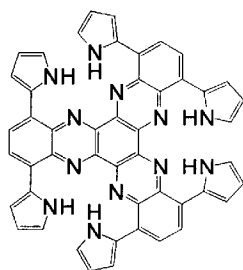


[0199] [化49]

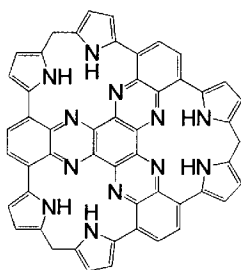


[0200]

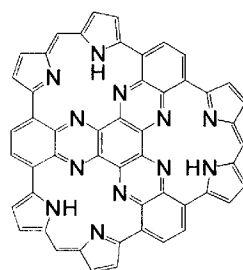
[化50]



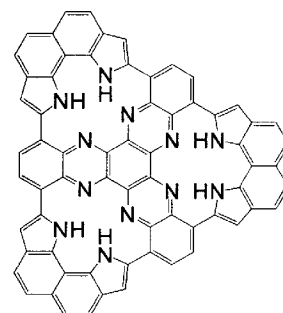
(B-I-9)



(B-I-10)

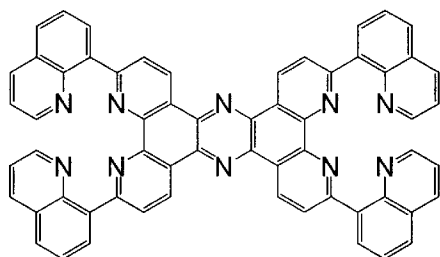


(B-I-11)

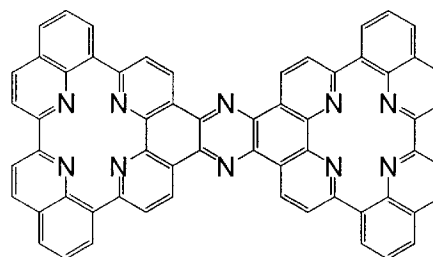


(B-I-12)

[0201] [化51]

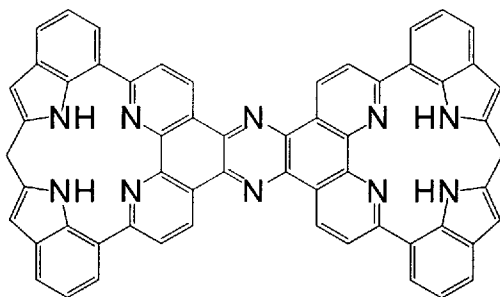


(B-I-13)

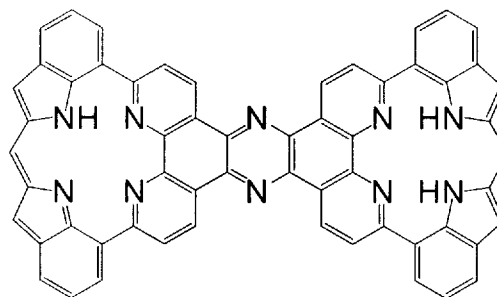


(B-I-14)

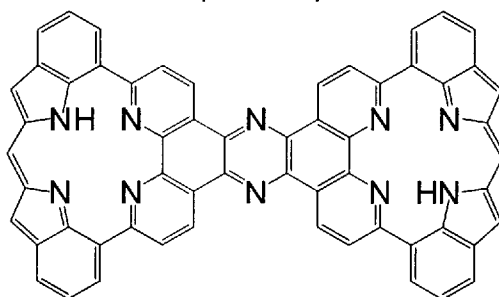
[0202] [化52]



(B-I-15)

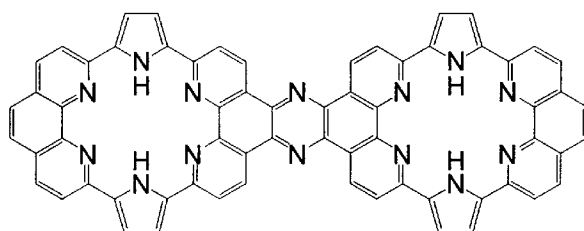


(B-I-16)

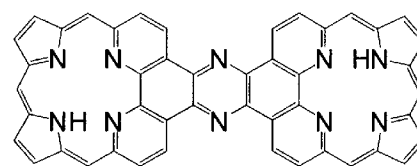


(B-I-17)

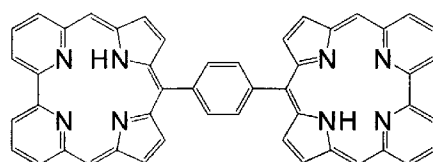
[0203] [化53]



(B-I-18)

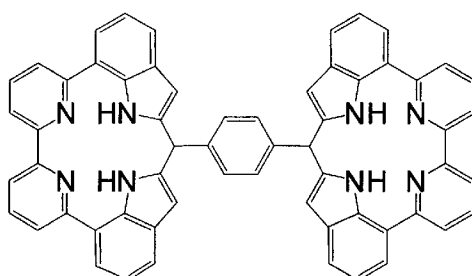


(B-I-19)

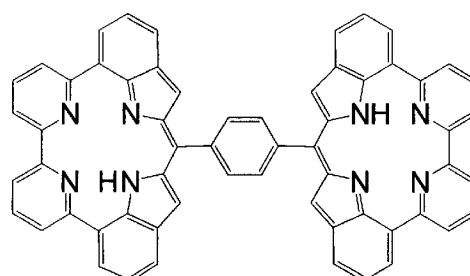


(B-I-20)

[0204] [化54]



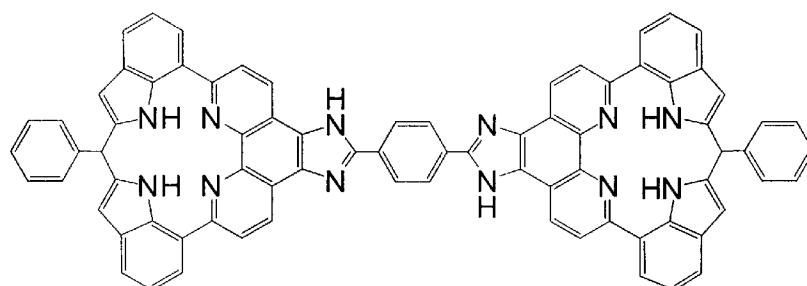
(B-I-21)



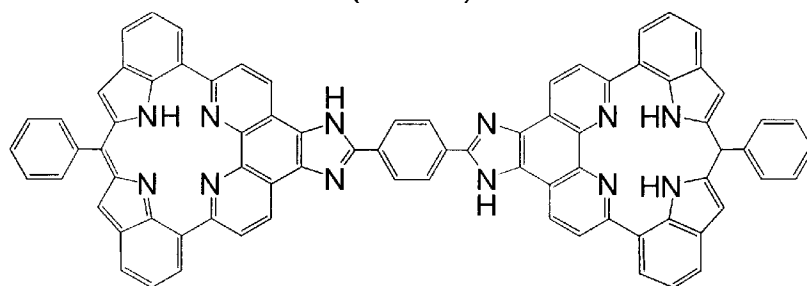
(B-I-22)

[0205]

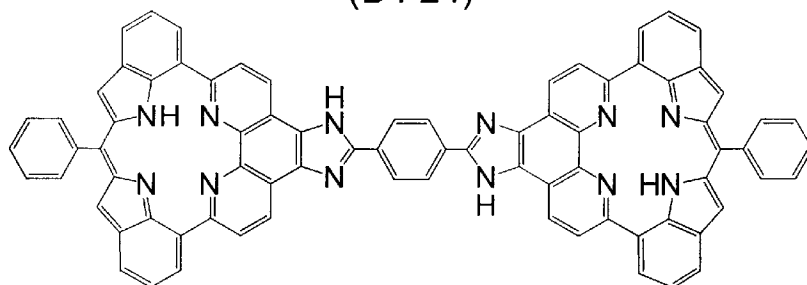
[化55]



(B-I-23)



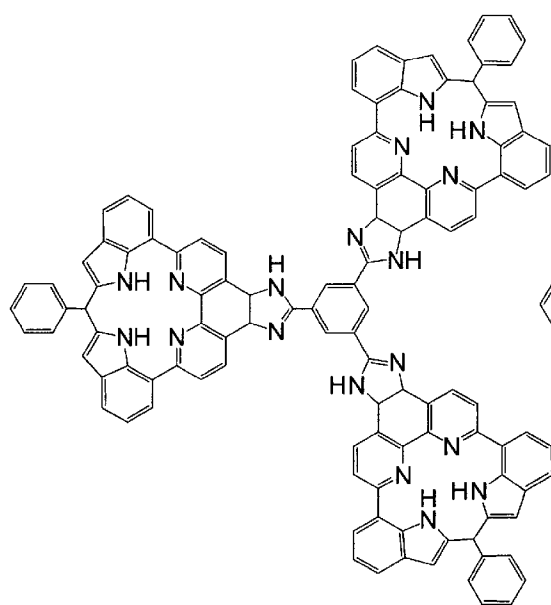
(B-I-24)



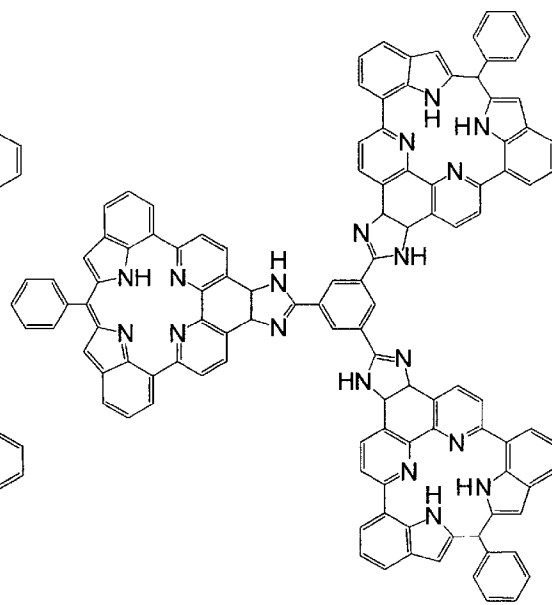
(B-I-25)

[0206]

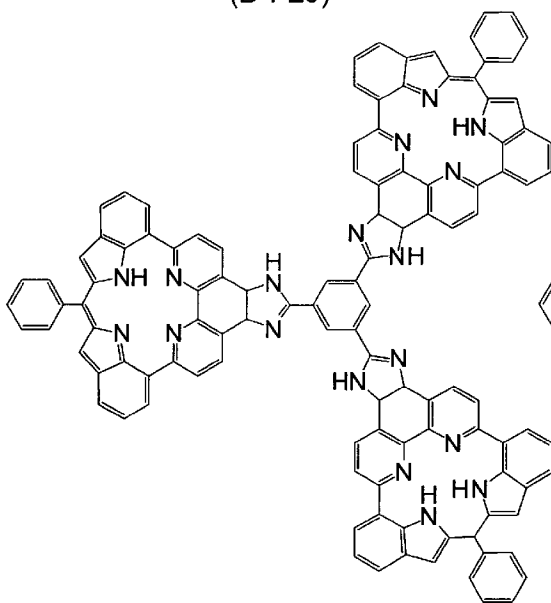
[化56]



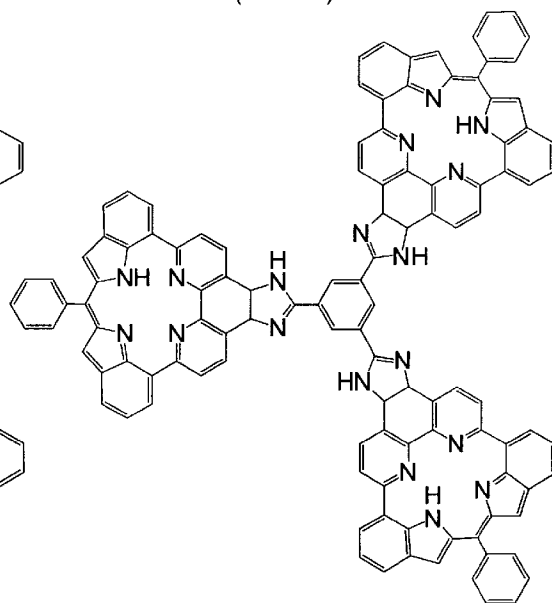
(B-I-26)



(B-I-27)



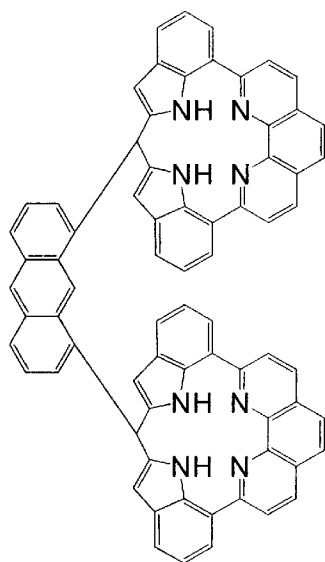
(B-I-28)



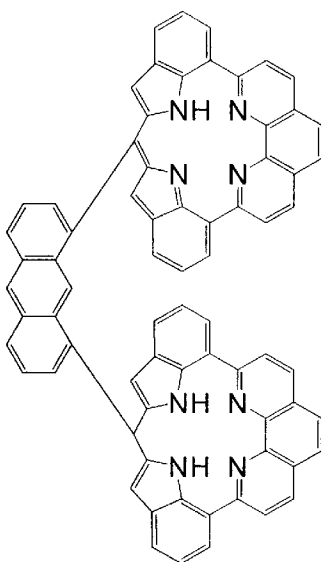
(B-I-29)

[0207]

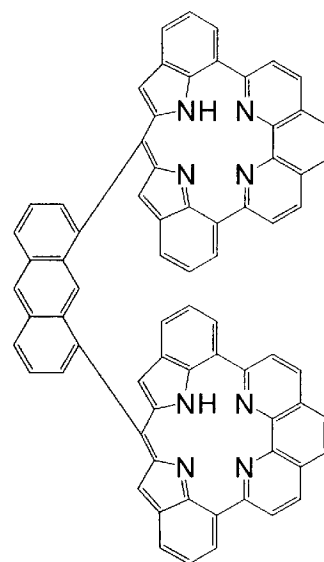
[化57]



(B-I-30)



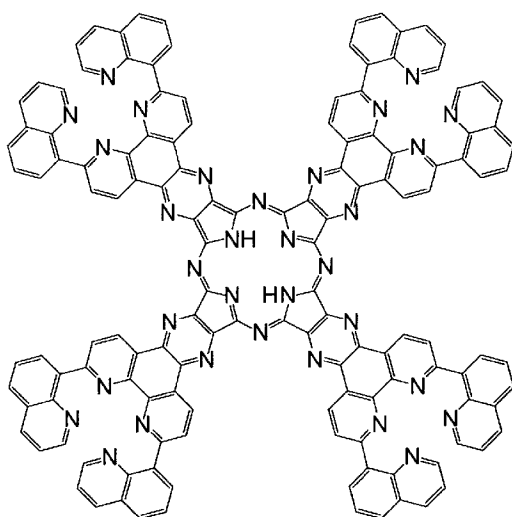
(B-I-31)



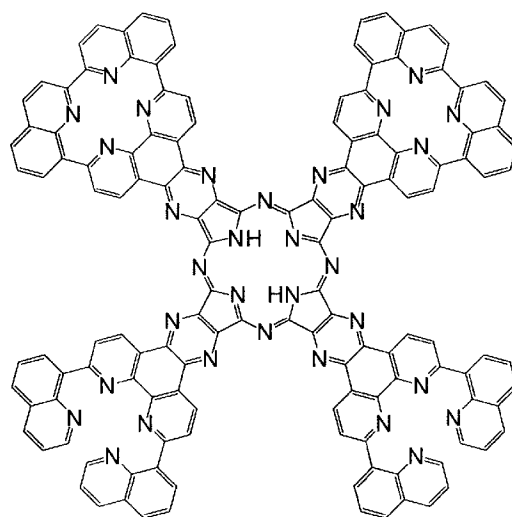
(B-I-32)

[0208]

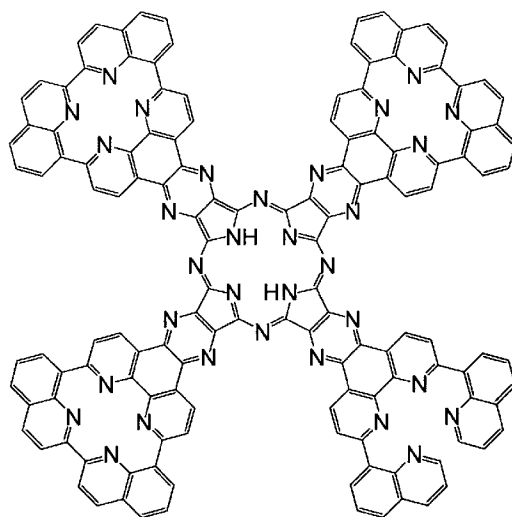
[化58]



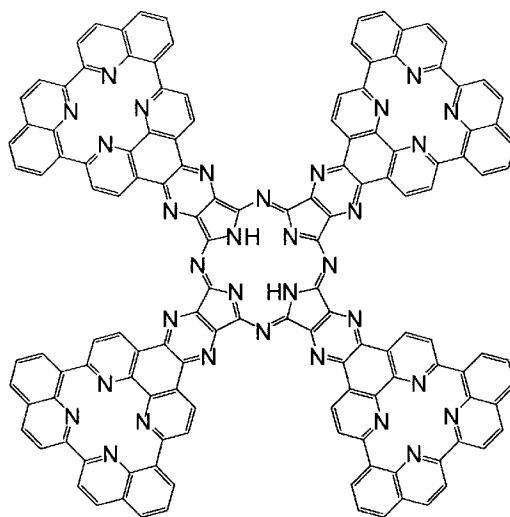
(B-I-33)



(B-I-34)



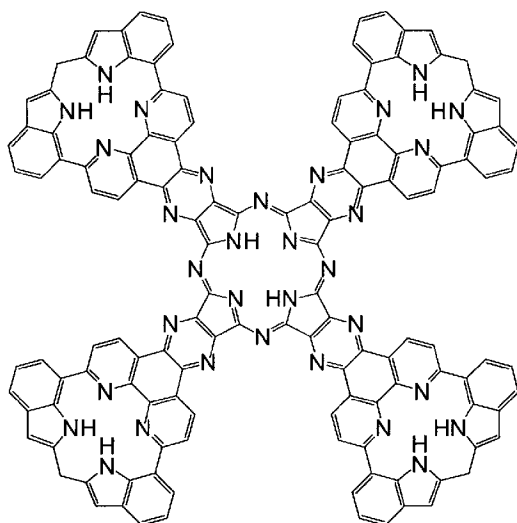
(B-I-35)



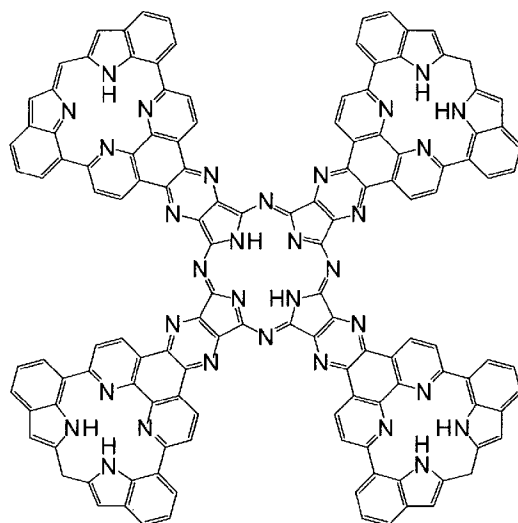
(B-I-36)

[0209]

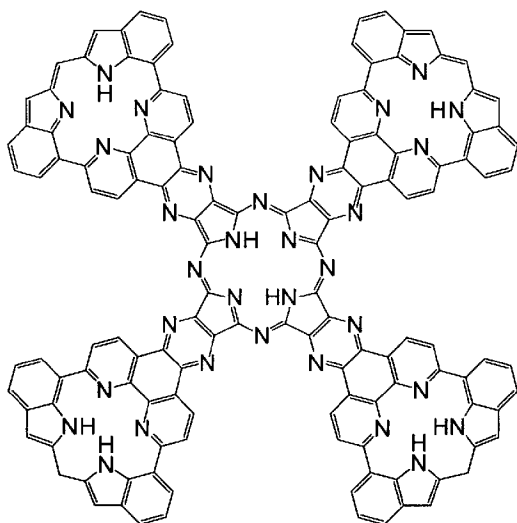
[化59]



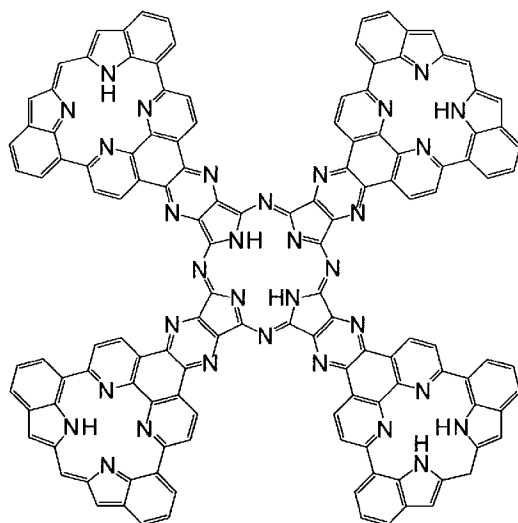
(B-I-37)



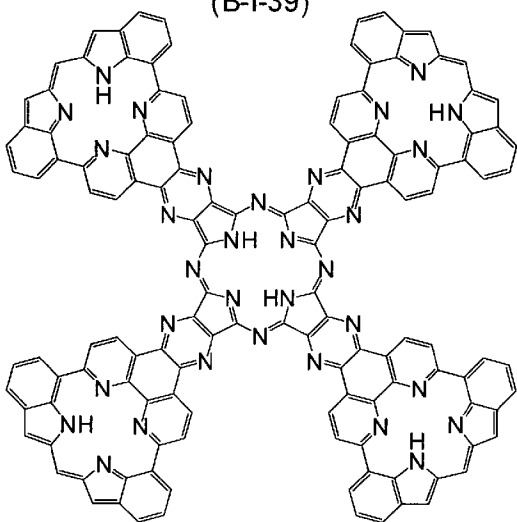
(B-I-38)



(B-I-39)



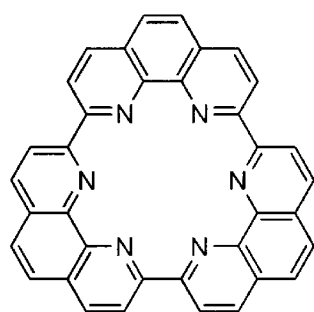
(B-I-40)



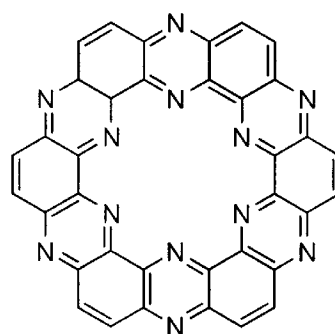
(B-I-41)

[0210] 本実施形態の多核金属錯体の配位子としては、以下の一般式（B-I-42）～（B-I-62）で表される単位構造を有する芳香族化合物も例示される。配位子は、以下の単位構造を2つ以上有し、2つ以上の単位構造は同一でも異なってもよい。式中の水素原子は、上述の置換基で置換されていてもよい。

[0211] [化60]

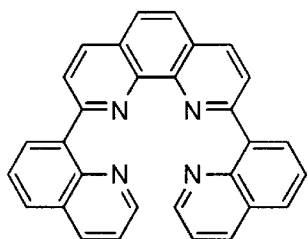


(B-I-42)

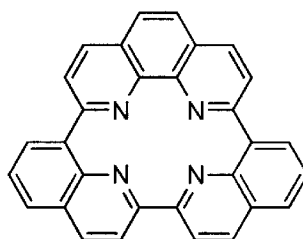


(B-I-43)

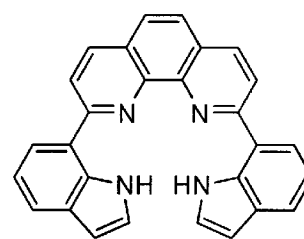
[0212] [化61]



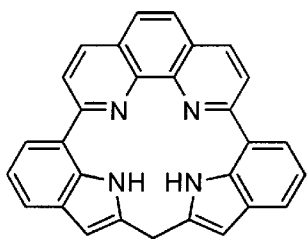
(B-I-44)



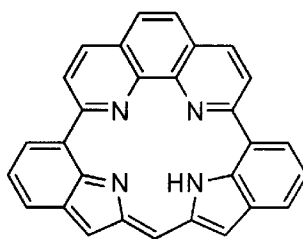
(B-I-45)



(B-I-46)



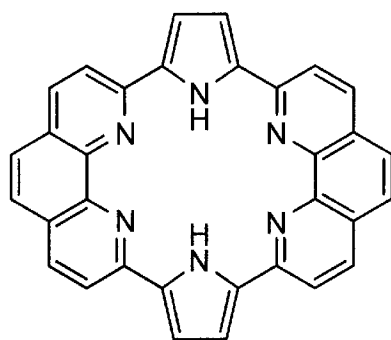
(B-I-47)



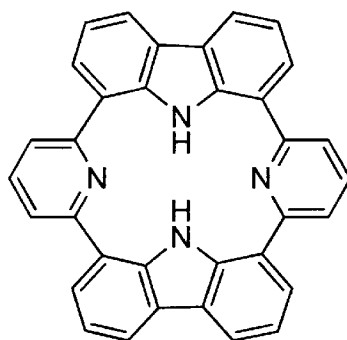
(B-I-48)

[0213]

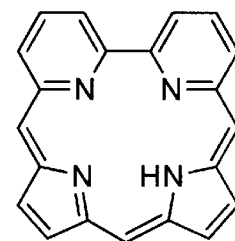
[化62]



(B-I-49)

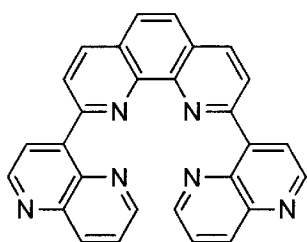


(B-I-50)

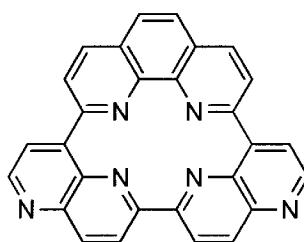


(B-I-51)

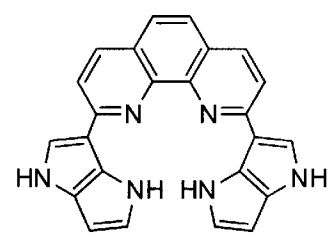
[0214] [化63]



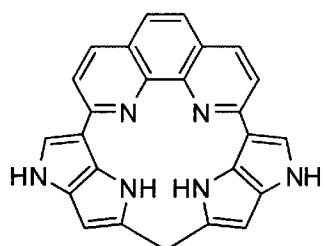
(B-I-52)



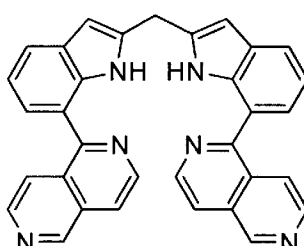
(B-I-53)



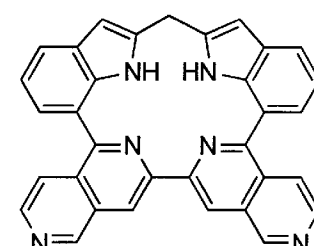
(B-I-54)



(B-I-55)



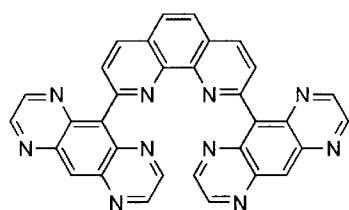
(B-I-56)



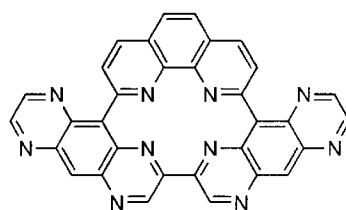
(B-I-57)

[0215]

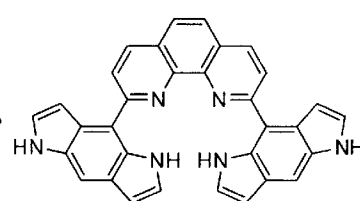
[化64]



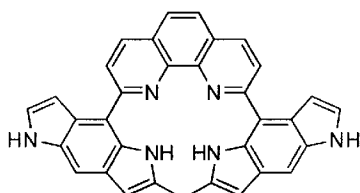
(B-I-58)



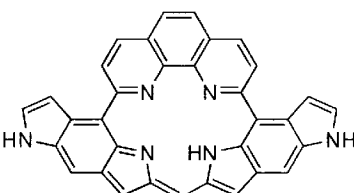
(B-I-59)



(B-I-60)



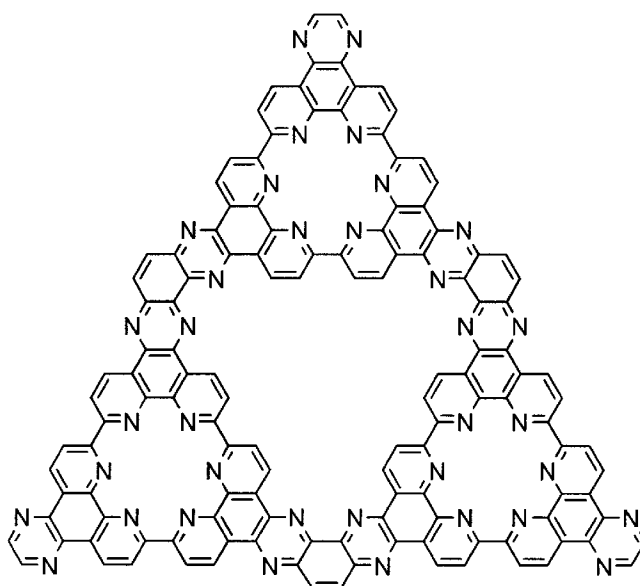
(B-I-61)



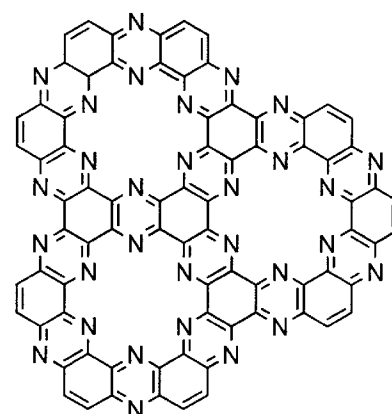
(B-I-62)

[0216] 上記単位構造を有し、本実施形態の多核金属錯体の配位子として用いることができる芳香族化合物として、以下の一般式（B-I-63）～（B-I-97）で表される化合物が例示される。これらの化合物において、式中の水素原子は、上述の置換基で置換されていてもよく、近接する2つの水素結合を取り除いて直接結合又は連結基を形成してもよい。

[0217] [化65]

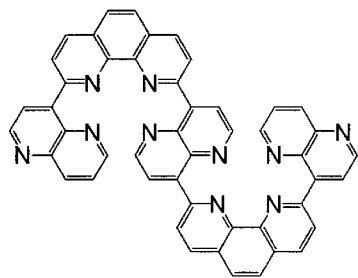


(B-I-63)

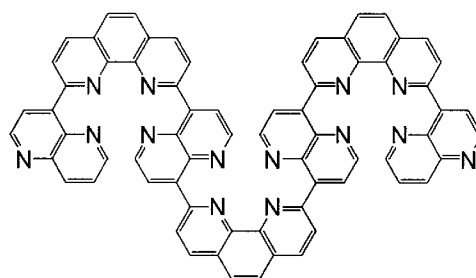


(B-I-64)

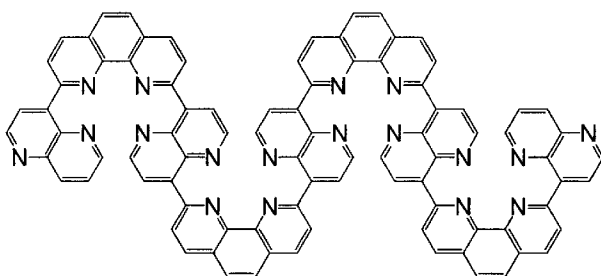
[0218] [化66]



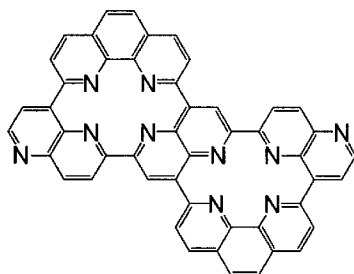
(B-I-65)



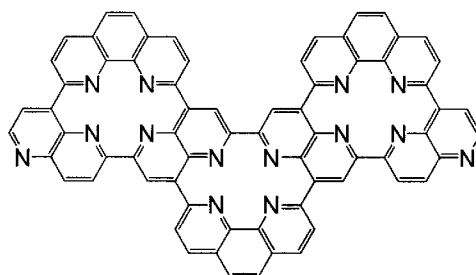
(B-I-66)



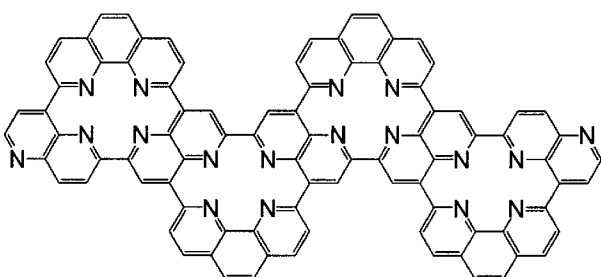
(B-I-67)



(B-I-68)



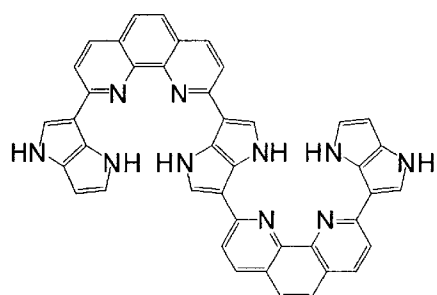
(B-I-69)



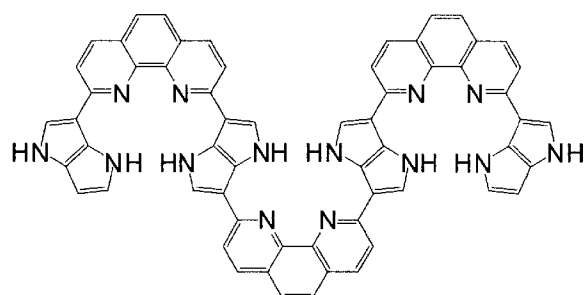
(B-I-70)

[0219]

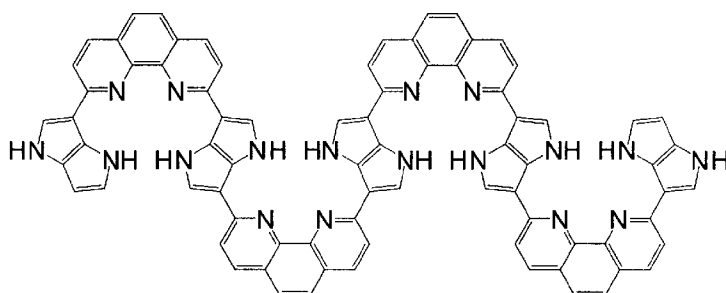
[化67]



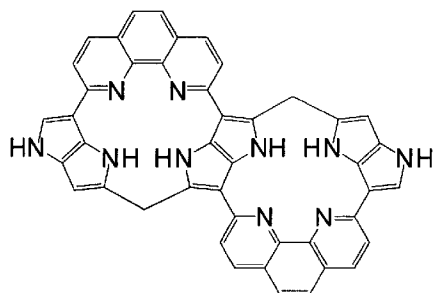
(B-I-71)



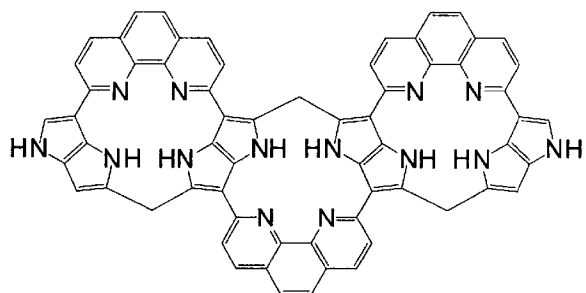
(B-I-72)



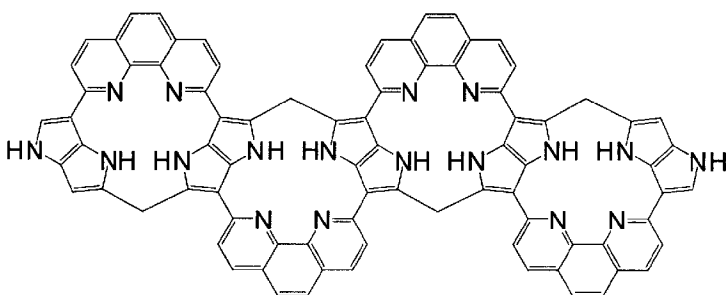
(B-I-73)



(B-I-74)



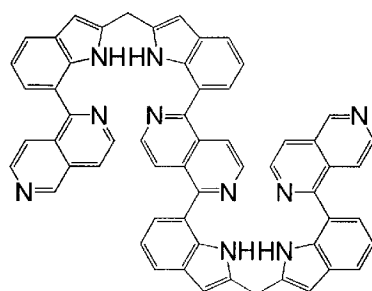
(B-I-75)



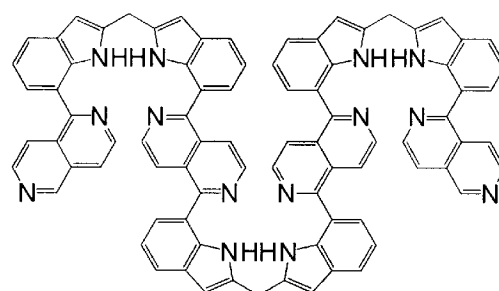
(B-I-76)

[0220]

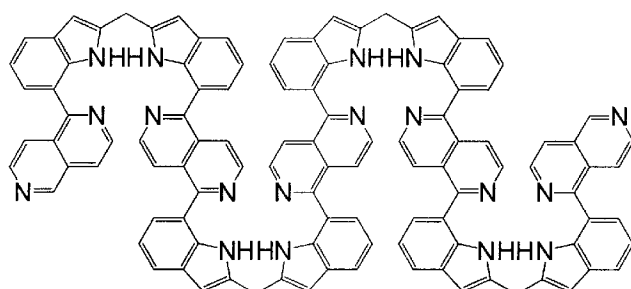
[化68]



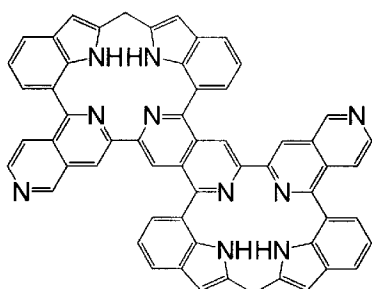
(B-I-77)



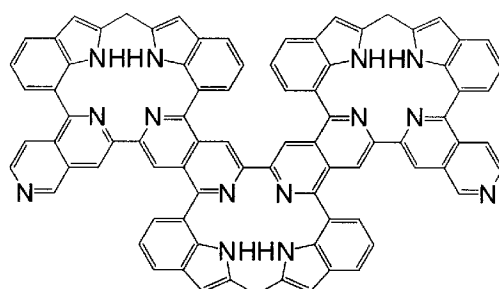
(B-I-78)



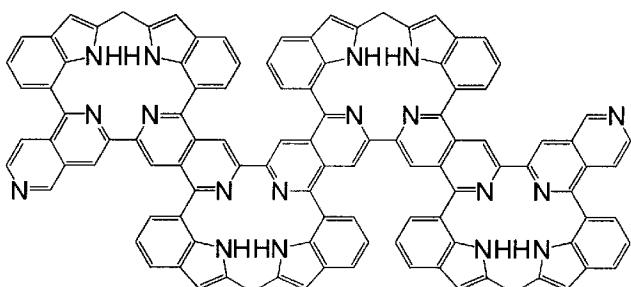
(B-I-79)



(B-I-80)



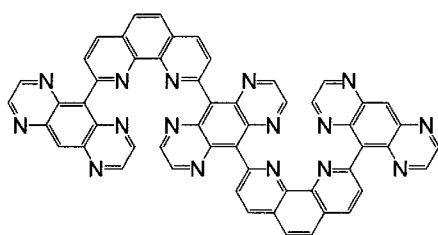
(B-I-81)



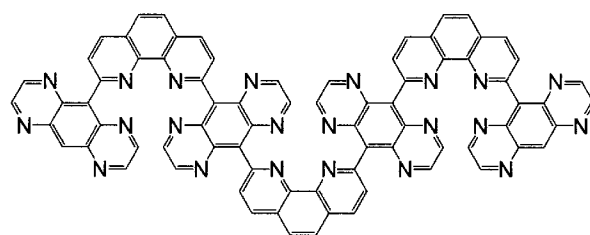
(B-I-82)

[0221]

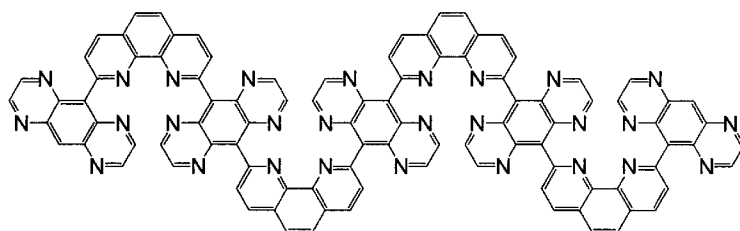
[化69]



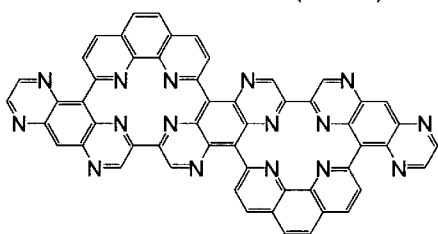
(B-I-83)



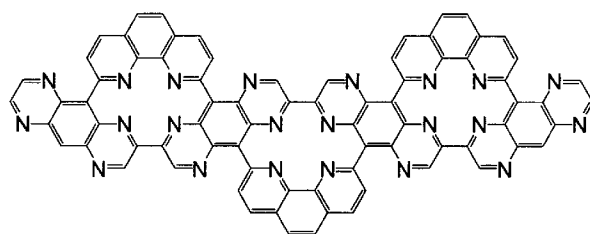
(B-I-84)



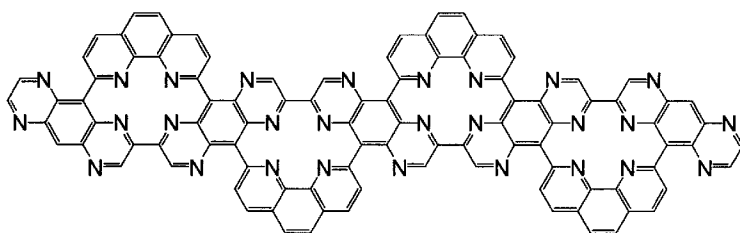
(B-I-85)



(B-I-86)



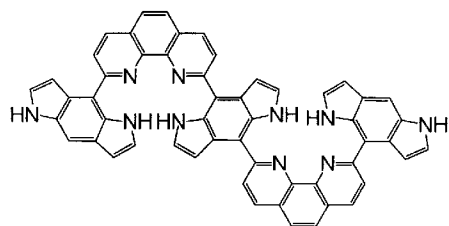
(B-I-87)



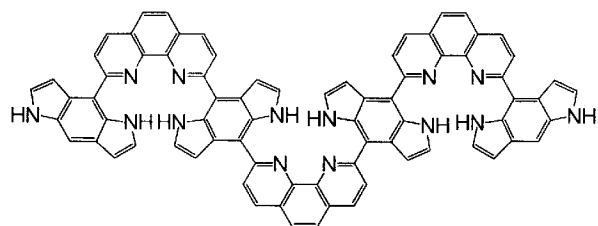
(B-I-88)

[0222]

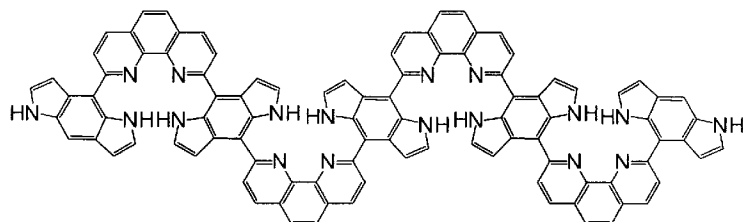
[化70]



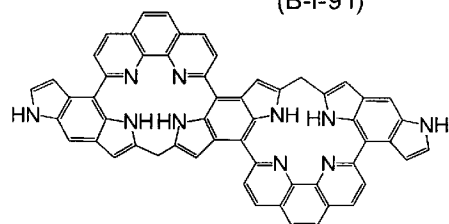
(B-I-89)



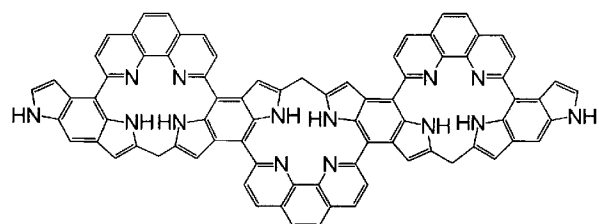
(B-I-90)



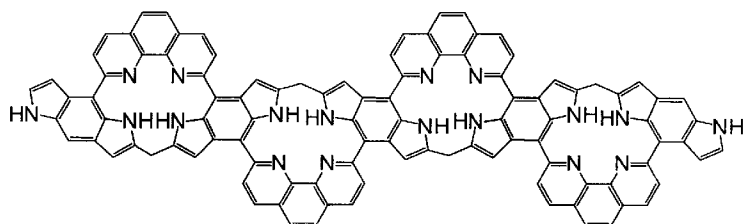
(B-I-91)



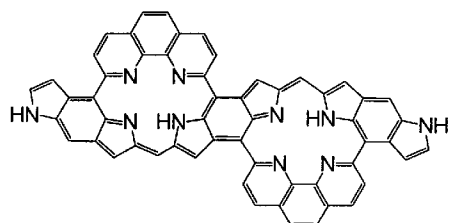
(B-I-92)



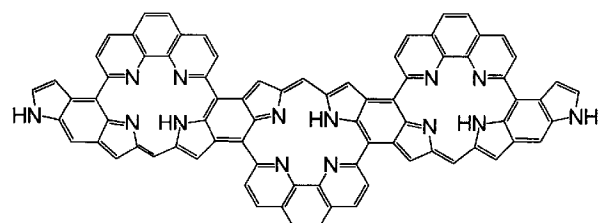
(B-I-93)



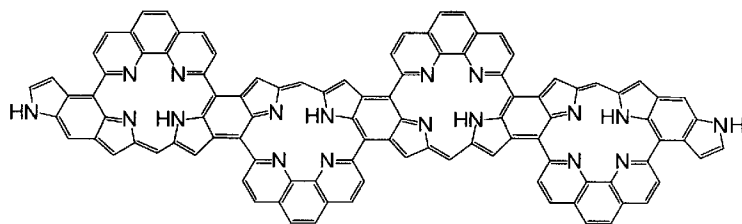
(B-I-94)



(B-I-95)



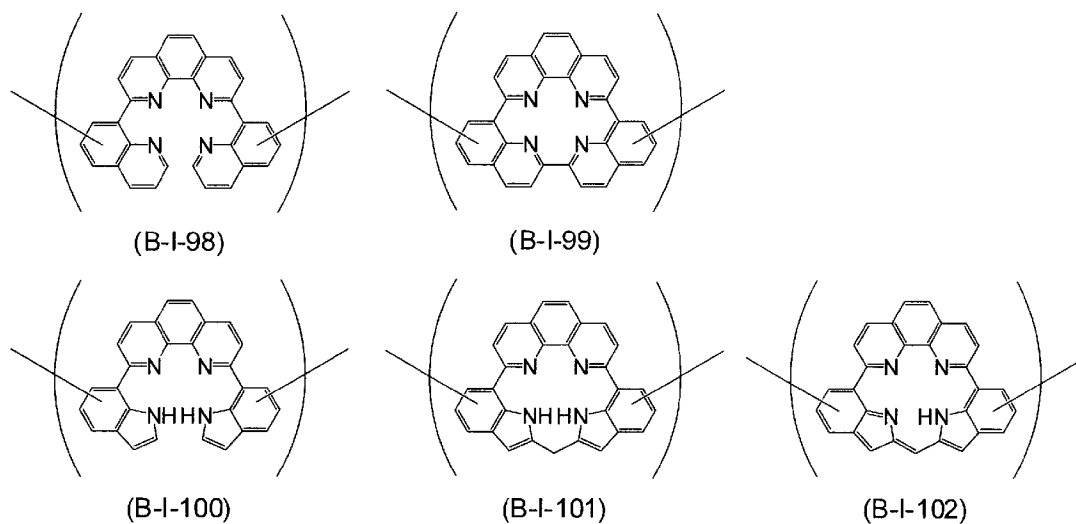
(B-I-96)



(B-I-97)

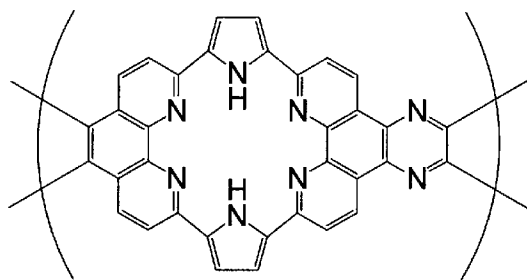
[0223] 更に、本実施形態の多核金属錯体の配位子としては、以下の一般式（B-I-98）～（B-I-111）で表される繰り返し単位を有する高分子化合物も例示される。これらの高分子化合物において、式中の水素原子は、上述の置換基で置換されていてもよく、近接する2つの水素結合を取り除いて直接結合又は連結基を形成してもよい。

[0224] [化71]

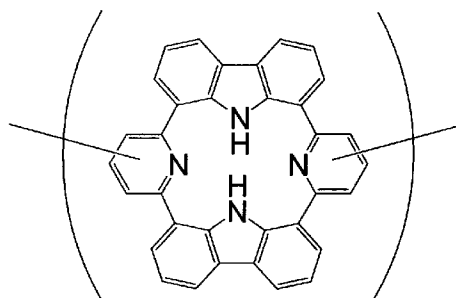


[0225]

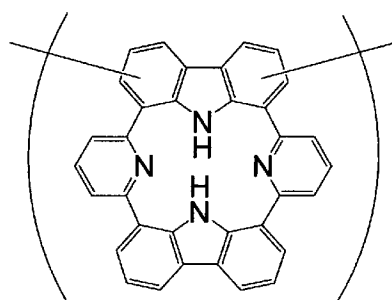
[化72]



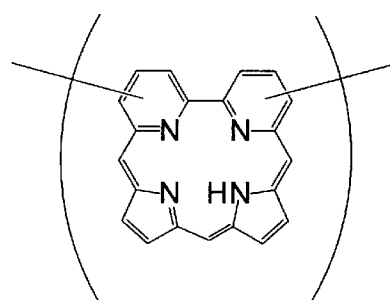
(B-I-103)



(B-I-104)



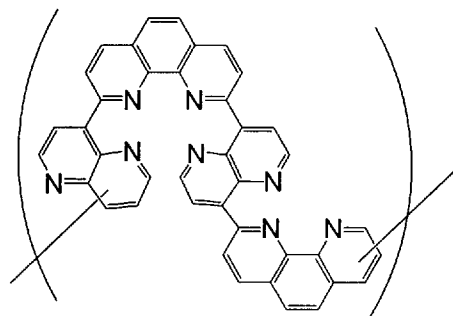
(B-I-105)



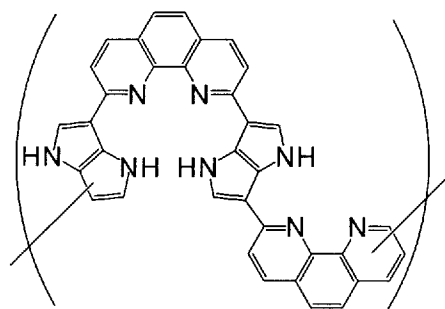
(B-I-106)

[0226]

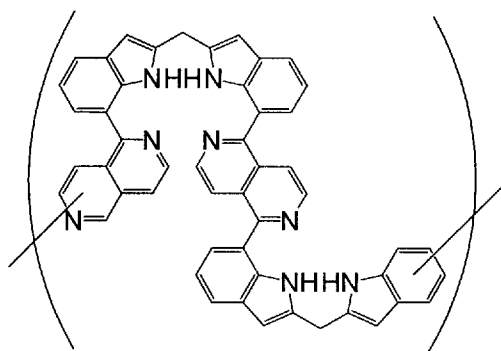
[化73]



(B-I-107)

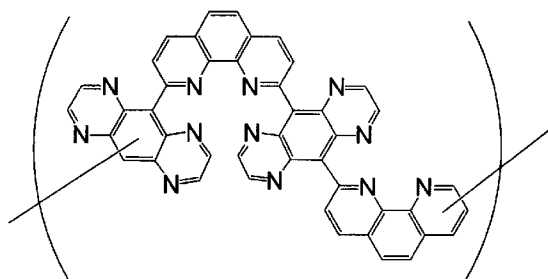


(B-I-108)

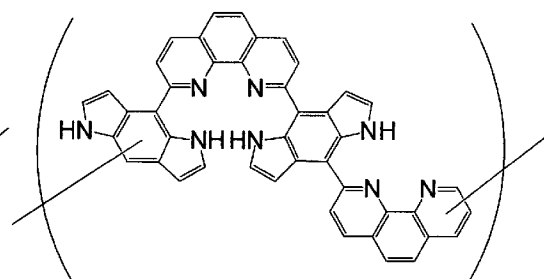


(B-I-109)

[0227] [化74]



(B-I-110)

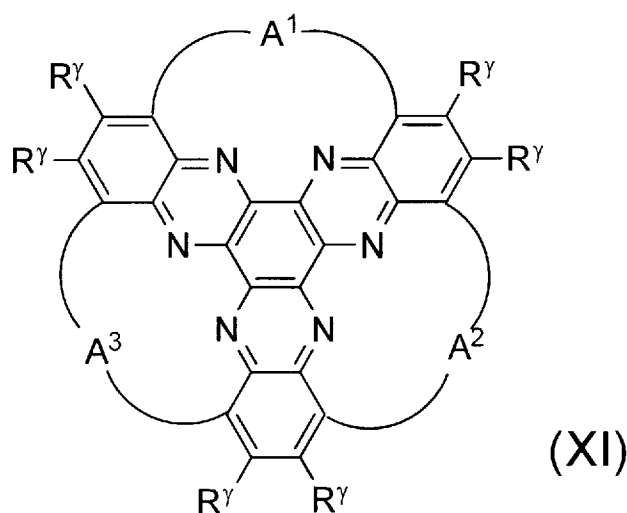


(B-I-111)

[0228] 本実施形態の多核金属錯体の配位子が、上述のような繰り返し単位を有する高分子化合物である場合、前記高分子化合物のポリスチレン換算の数平均分子量は、好ましくは $1 \times 10^3 \sim 1 \times 10^8$ であり、より好ましくは $2 \times 10^3 \sim 1 \times 10^6$ である。また、前記高分子化合物のポリスチレン換算の重量平均分子量は、好ましくは $2 \times 10^3 \sim 1 \times 10^8$ であり、より好ましくは $3 \times 10^3 \sim 2 \times 10^6$ である。

[0229] 更に、本実施形態の空気二次電池用正極触媒に用いる多核金属錯体は、下記式 (X I) で表される芳香族化合物を配位子として有することが、特に好ましい。

[0230] [化75]

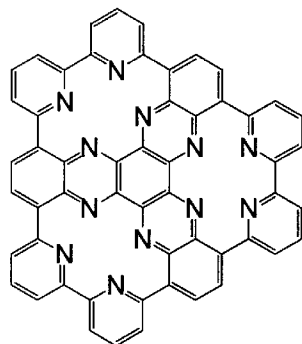


[0231] R^γ は、水素原子又は置換基を表す。2以上の R^γ が置換基である場合にはそれぞれ同一でも異なってもよく、隣り合う置換基同士は互いに結合して、それぞれが結合する炭素原子とともに環を形成してもよい。2以上の R^γ は、それぞれ同一でも異なってもよい。 A^1 、 A^2 及び A^3 は、それぞれ独立に前記一般式 (B-7-a) ~ (B-7-e)、(B-8-a) ~ (B-8-e)、(B-9-a) ~ (B-9-e) 又は (B-10-a) ~ (B-10-e) のいずれかで表される2価の有機基である。

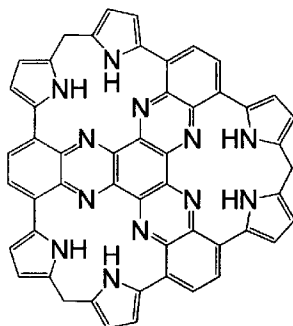
[0232] 式 (X I) で表される芳香族化合物としては、以下の一般式 (B-1-112) ~ (B-1-116) で表される化合物が例示される。式中の水素原子は、上述の置換基で置換されていてもよい。

[0233]

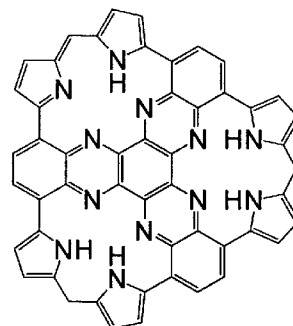
[化76]



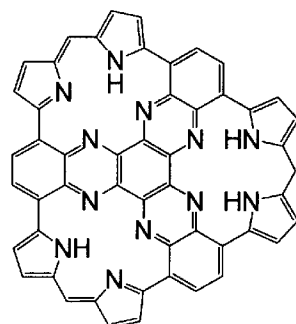
(B-I-112)



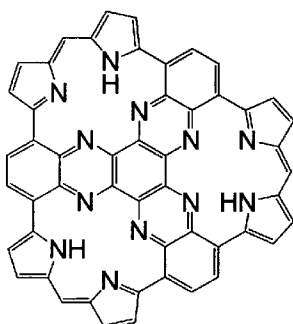
(B-I-113)



(B-I-114)



(B-I-115)



(B-I-116)

[0234] 第2の多核金属錯体の中心金属として用いることができる金属原子又は金属イオンとしては、アルカリ金属、アルカリ土類金属、遷移金属のいずれかの金属原子又はそのイオンを用いることができるが、特に好ましくは、周期表第4周期から第6周期の遷移金属又はそのイオンである。

[0235] 具体的には、スカンジウム、チタン、バナジウム、クロム、マンガン、鉄、コバルト、ニッケル、銅、亜鉛、イットリウム、ジルコニウム、ニオブ、モリブデン、テクネチウム、ルテニウム、ロジウム、パラジウム、銀、カドミウム、ハフニウム、タンタル、タングステン、レニウム、オスミウム、イリジウム、白金、金、水銀の原子及びそのイオンが挙げられ、好ましくは、チタン、バナジウム、クロム、マンガン、鉄、コバルト、ニッケル、銅、亜鉛、ジルコニウム、ニオブ、モリブデン、ルテニウム、ロジウム、パラジウム、銀、タンタル、タングステン、レニウム、オスミウム、イリジウム、白金、金の原子及びそのイオンであり、より好ましくは、チタン、バナジウム、

クロム、マンガン、鉄、コバルト、ニッケル、銅、亜鉛、ジルコニウム、ニオブ、モリブデン、ルテニウム、ロジウム、パラジウム、銀等の原子及びそのイオンであり、特に好ましくは、バナジウム、クロム、マンガン、鉄、コバルト、ニッケル、銅、亜鉛の原子及びそのイオンである。また、金属原子又は金属イオンの種類は1種類であってもよいし、2種以上の金属原子又は金属イオンを組み合わせ用いてもよい。

[0236] 中心金属が金属イオンである場合、金属イオンの価数は、好ましくは1～4、より好ましくは2～4、特に好ましくは2又は3である。

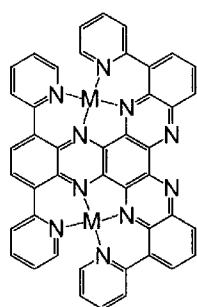
[0237] 通常、金属イオンは、正の電荷を有するので、本実施形態の多核金属錯体は、前記多核金属錯体を全体として電氣的に中性にする陰イオンを含んでもよい。対イオンとしては、フッ化物イオン、塩化物イオン、臭化物イオン、ヨウ化物イオン、硫化物イオン、酸化物イオン、水酸化物イオン、水素化物イオン、亜硫酸イオン、リン酸イオン、シアン化物イオン、酢酸イオン、炭酸イオン、硫酸イオン、硝酸イオン、炭酸水素イオン等の無機イオン、トリフルオロ酢酸イオン、チオシアン化物イオン、トリフルオロメタンスルホン酸イオン、アセチルアセトナート、テトラフルオロホウ酸イオン、ヘキサフルオロリン酸イオン、テトラフェニルホウ酸イオン、フェノレート、ピコリン酸及びそれらの誘導体のイオン等の有機酸イオンが挙げられ、好ましくは、塩化物イオン、臭化物イオン、ヨウ化物イオン、酸化物イオン、水酸化物イオン、水素化物イオン、リン酸イオン、シアン化物イオン、酢酸イオン、炭酸イオン、硫酸イオン、硝酸イオン、アセチルアセトナート、テトラフェニルホウ酸イオンである。対イオンが2以上存在する場合、それらは同一でも異なってもよい。

[0238] 本実施形態の多核金属錯体としては、以下の一般式 (B-11-1) ~ (B-11-76) で表される多核金属錯体、及び以下の一般式 (B-11-77) ~ (B-11-89) で表される式で表される繰り返し単位を有する高分子化合物が例示される。式中の水素原子は、上述の置換基で置換されていてもよい。また、本実施形態の多核金属錯体の分子量は、上述の芳香族化

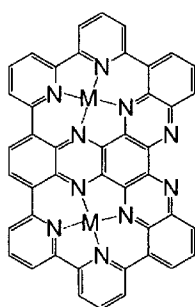
化合物の分子量に準ずる。

これらの多核金属錯体において、式中のMは金属原子を表す。Mで表される金属原子は、上述の金属原子と同じである。Mが2個以上存在する場合には、それらは同一であっても異なってもよい。また、式中の多核金属錯体の電荷は省略してある。

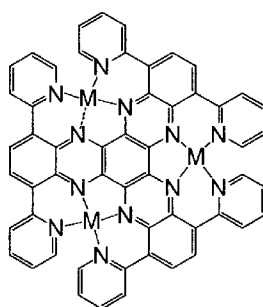
[0239] [化77]



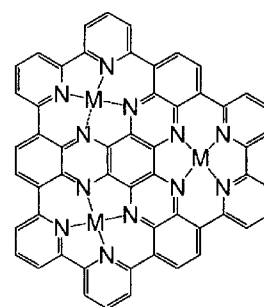
(B-II-1)



(B-II-2)

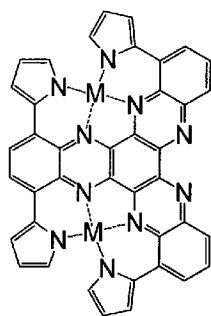


(B-II-3)

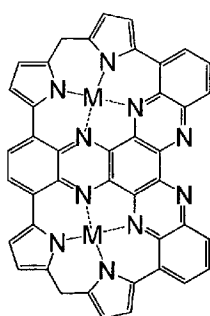


(B-II-4)

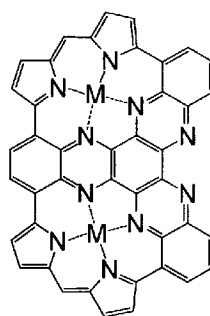
[0240] [化78]



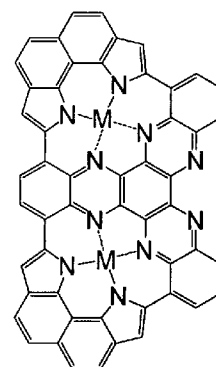
(B-II-5)



(B-II-6)

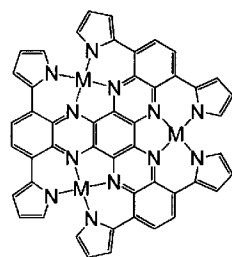


(B-II-7)

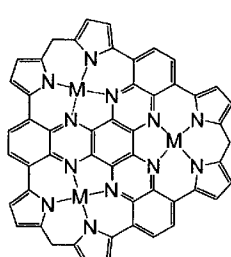


(B-II-8)

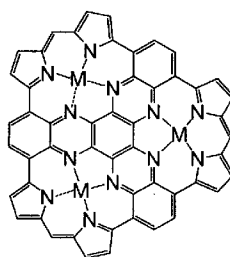
[0241] [化79]



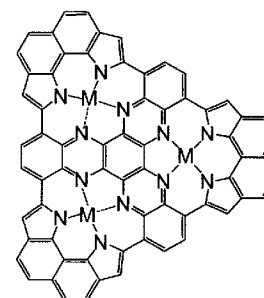
(B-II-9)



(B-II-10)

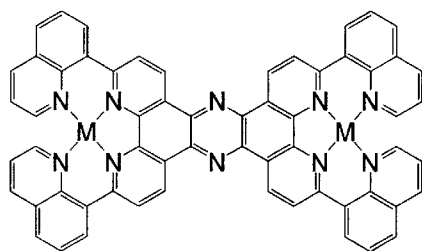


(B-II-11)

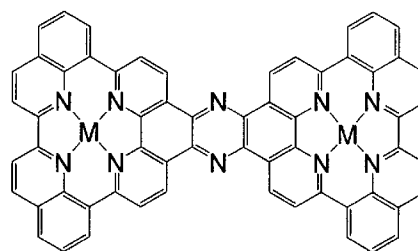


(B-II-12)

[0242] [化80]

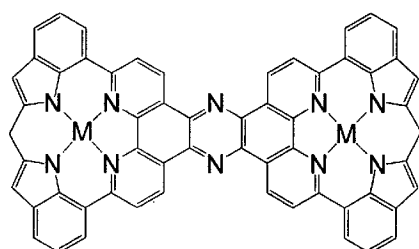


(B-II-13)

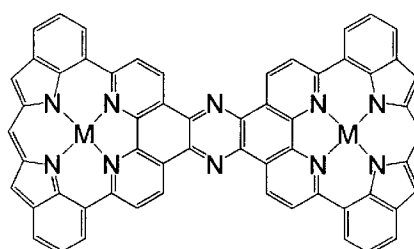


(B-II-14)

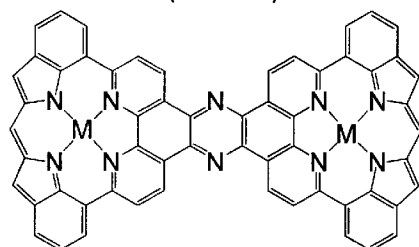
[0243] [化81]



(B-II-15)

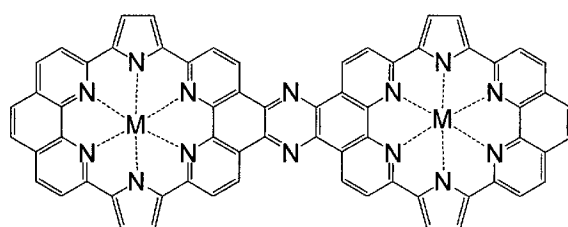


(B-II-16)

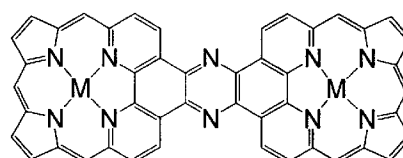


(B-II-17)

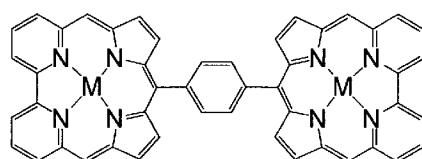
[0244] [化82]



(B-II-18)

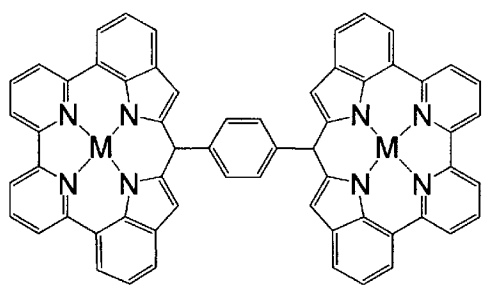


(B-II-19)

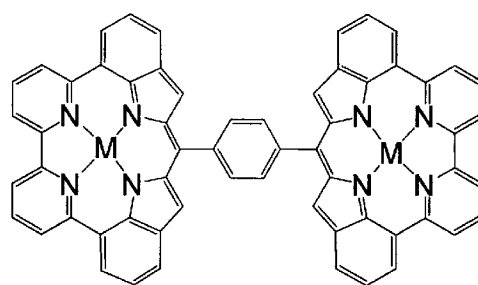


(B-II-20)

[0245] [化83]

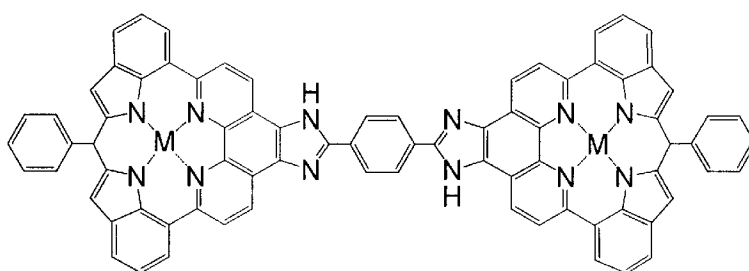


(B-II-21)

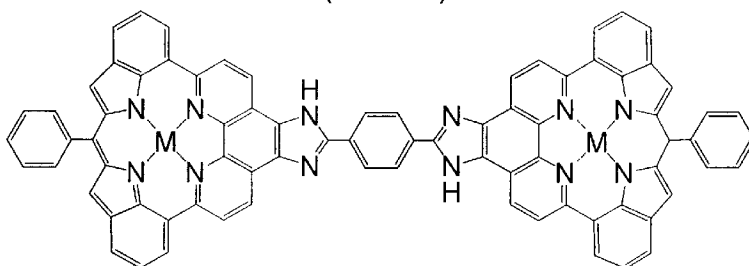


(B-II-22)

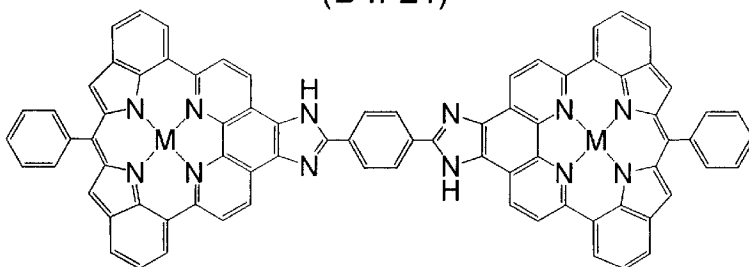
[0246] [化84]



(B-II-23)



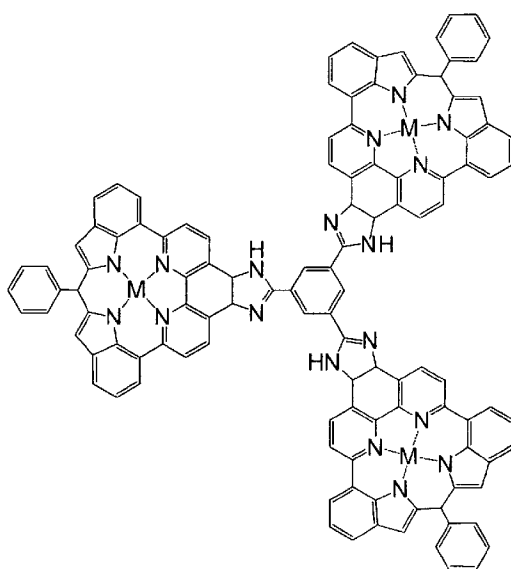
(B-II-24)



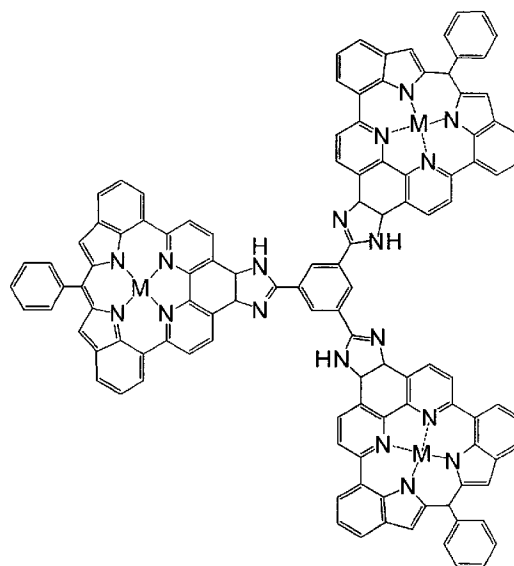
(B-II-25)

[0247]

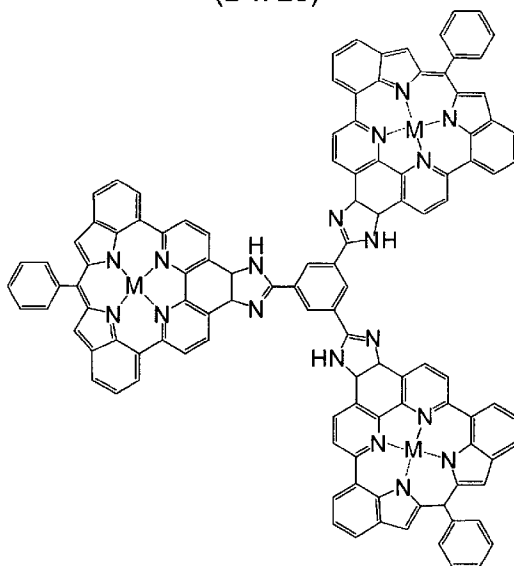
[化85]



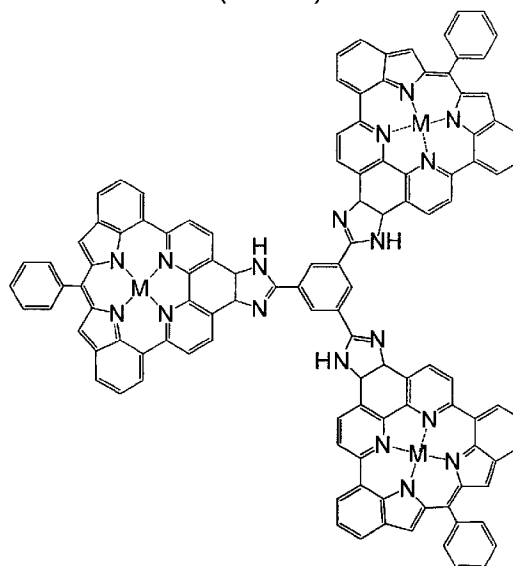
(B-II-26)



(B-II-27)



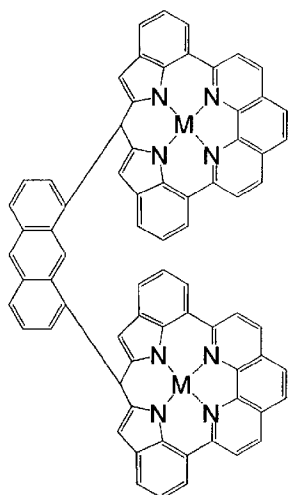
(B-II-28)



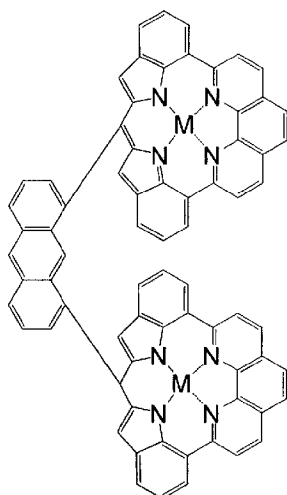
(B-II-29)

[0248]

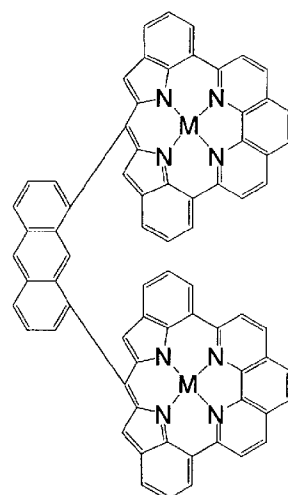
[化86]



(B-II-30)



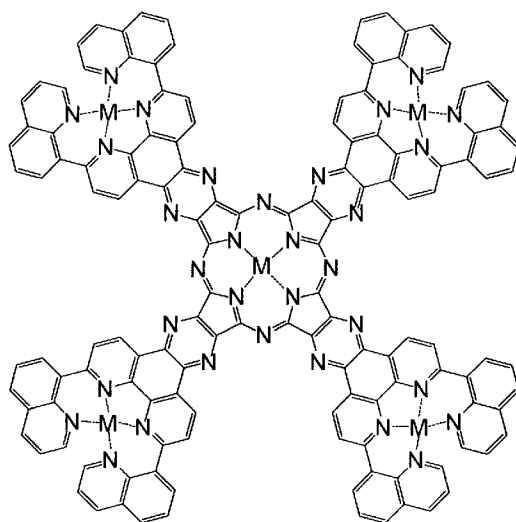
(B-II-31)



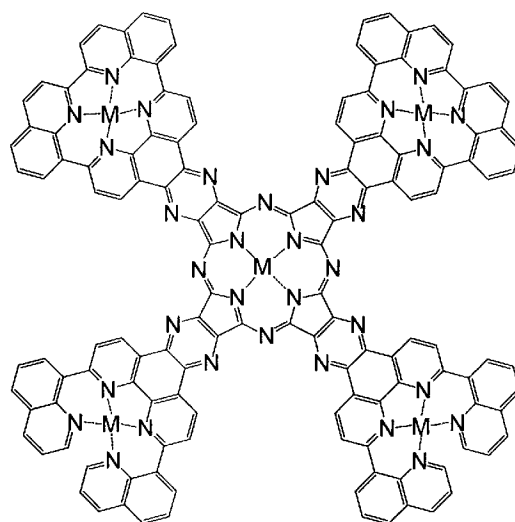
(B-II-32)

[0249]

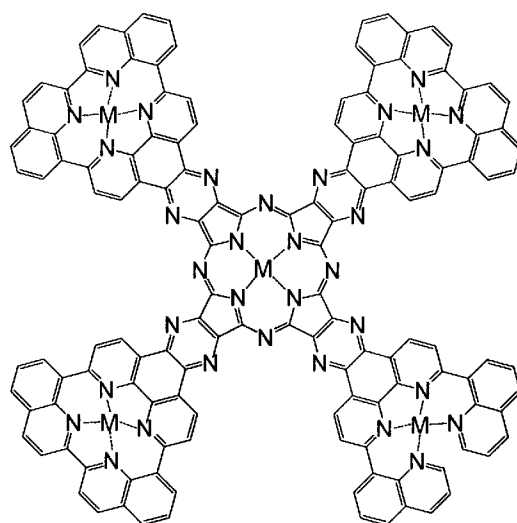
[化87]



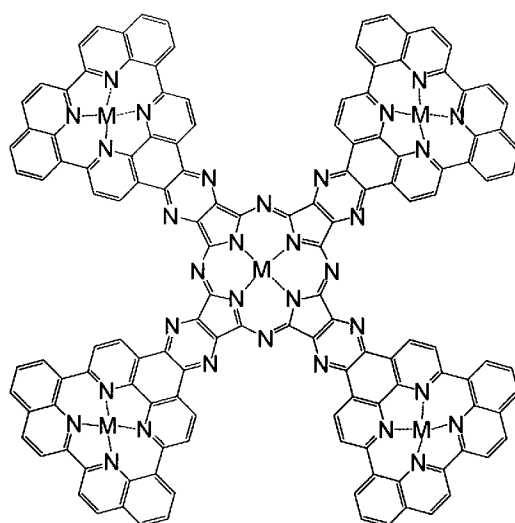
(B-II-33)



(B-II-34)



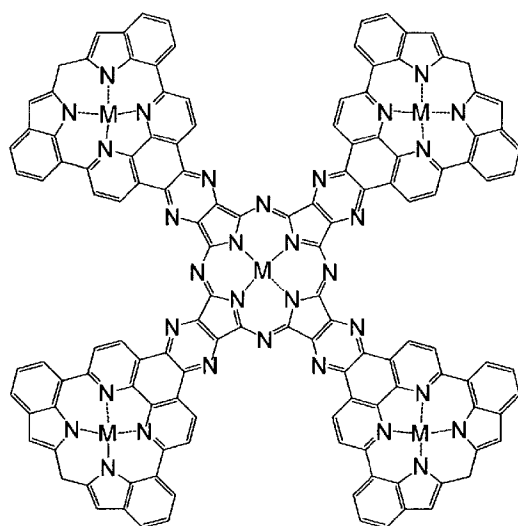
(B-II-35)



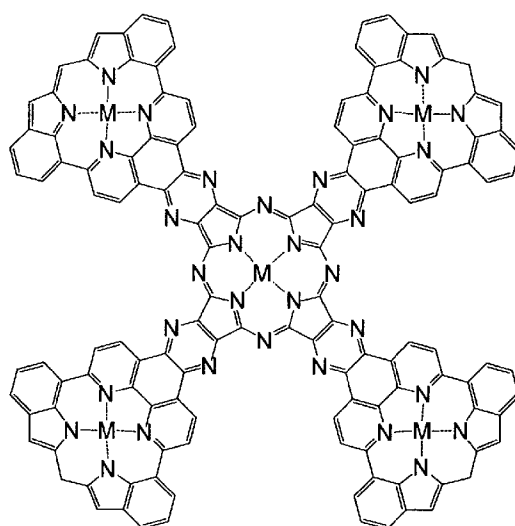
(B-II-36)

[0250]

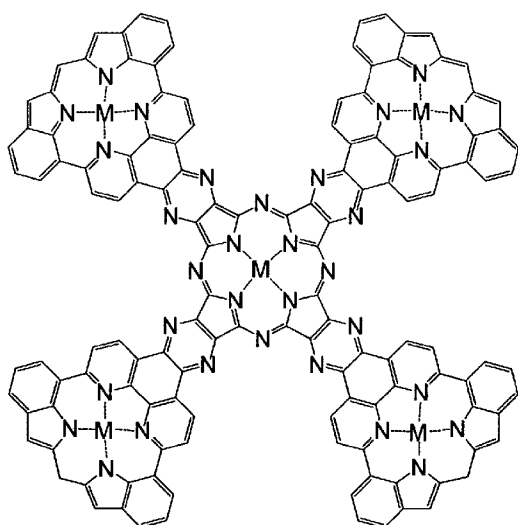
[化88]



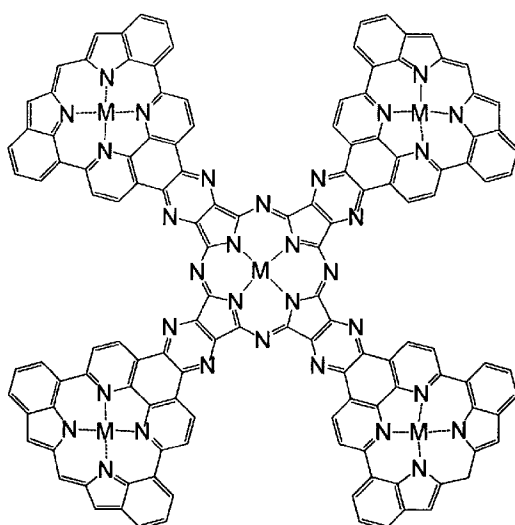
(B-II-37)



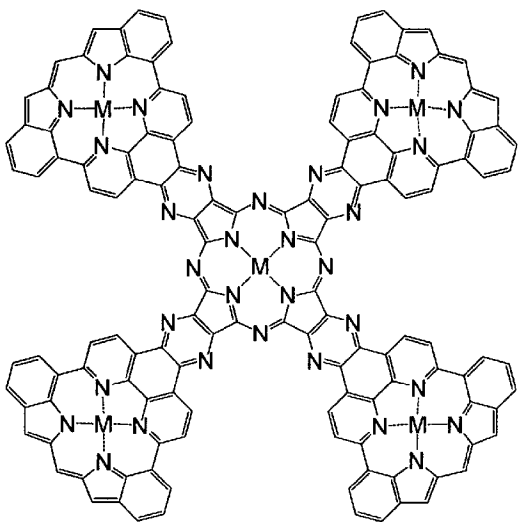
(B-II-38)



(B-II-39)

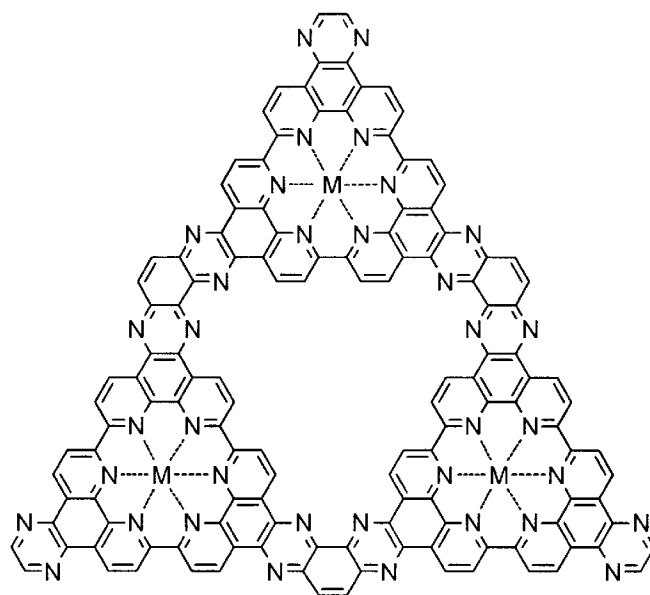


(B-II-40)

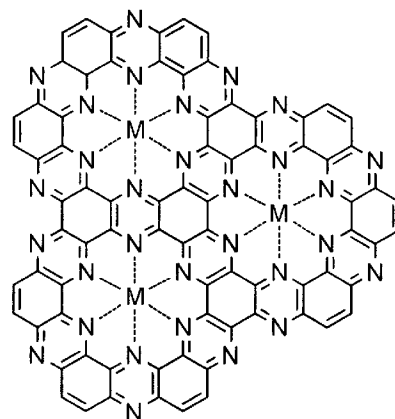


(B-II-41)

[0251] [化89]



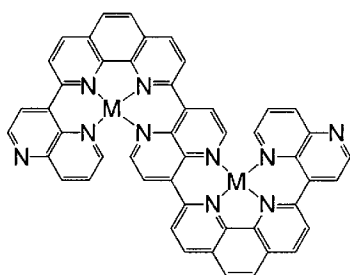
(B-II-42)



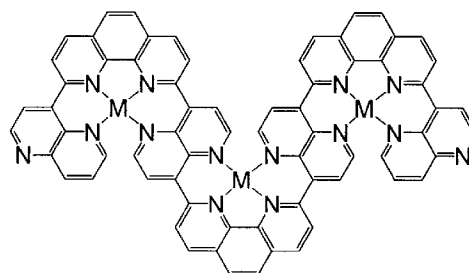
(B-II-43)

[0252]

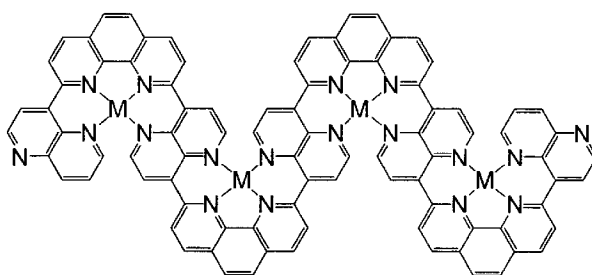
[化90]



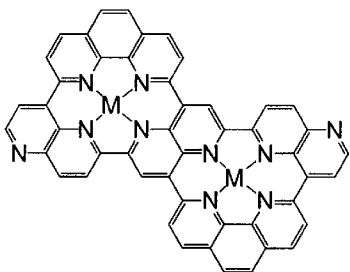
(B-II-44)



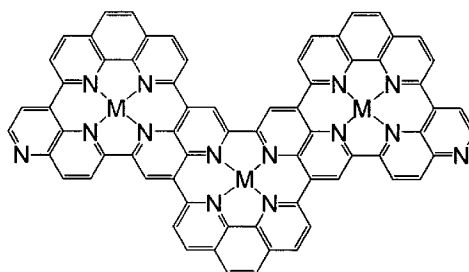
(B-II-45)



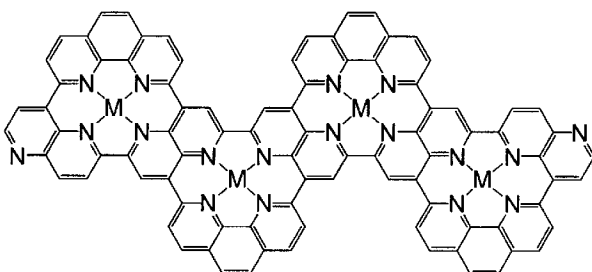
(B-II-46)



(B-II-47)



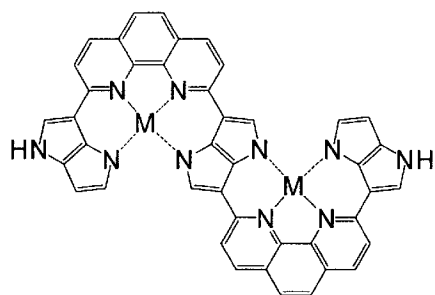
(B-II-48)



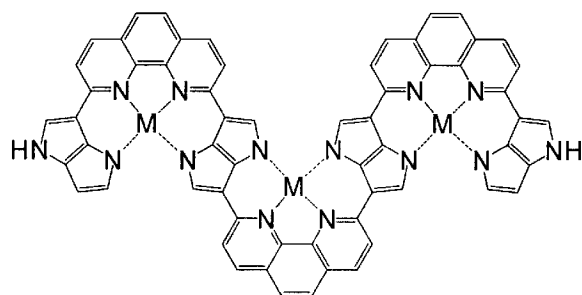
(B-II-49)

[0253]

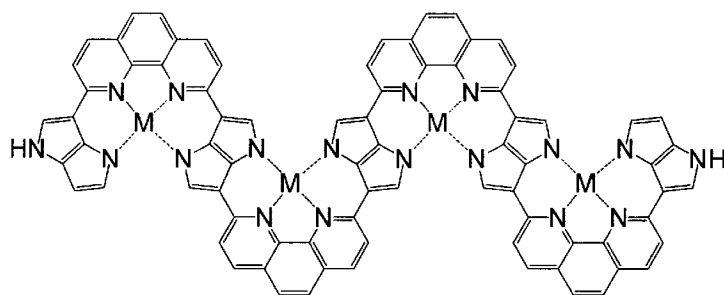
[化91]



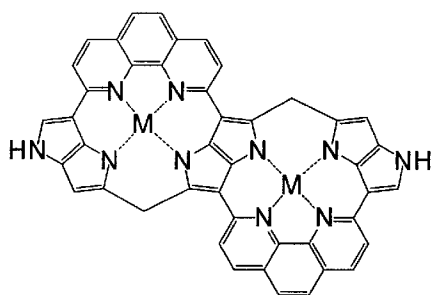
(B-II-50)



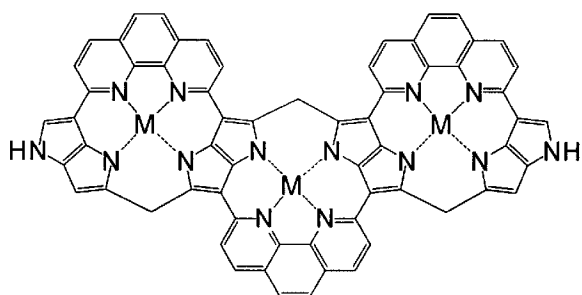
(B-II-51)



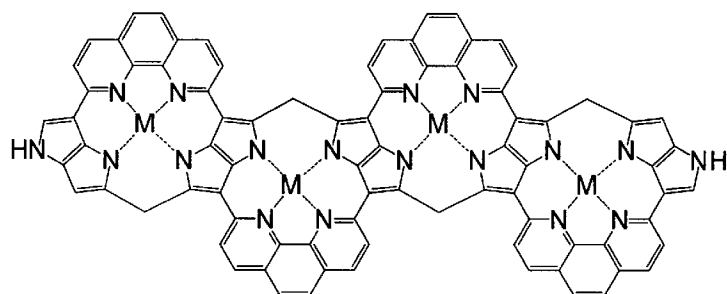
(B-II-52)



(B-II-53)



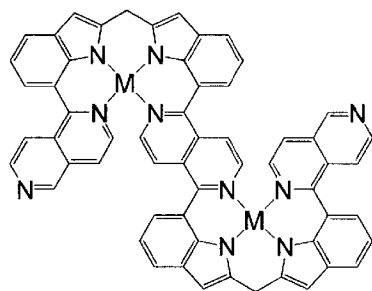
(B-II-54)



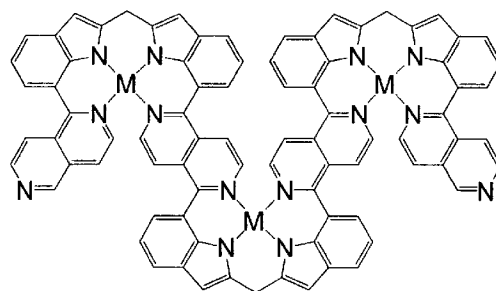
(B-II-55)

[0254]

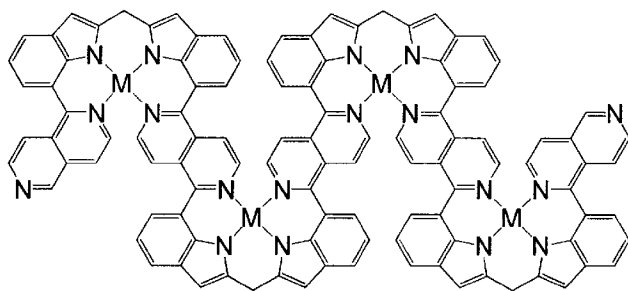
[化92]



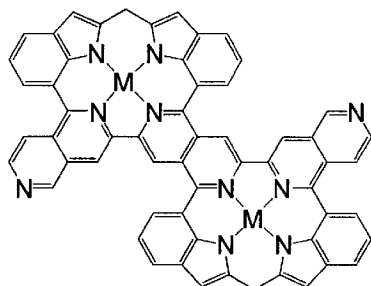
(B-II-56)



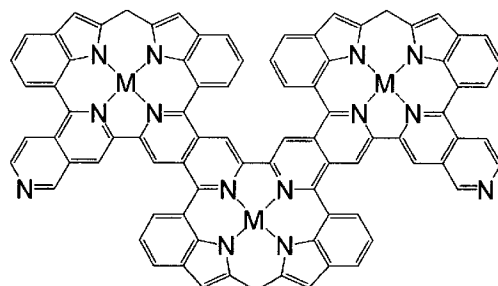
(B-II-57)



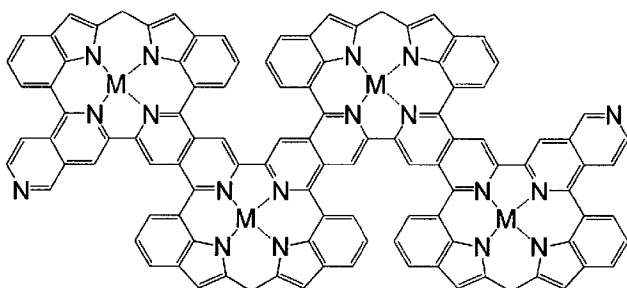
(B-II-58)



(B-II-59)



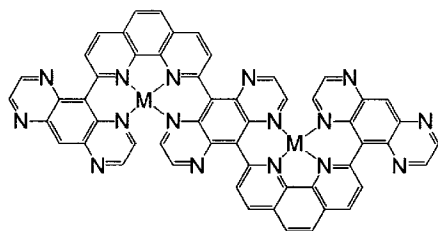
(B-II-60)



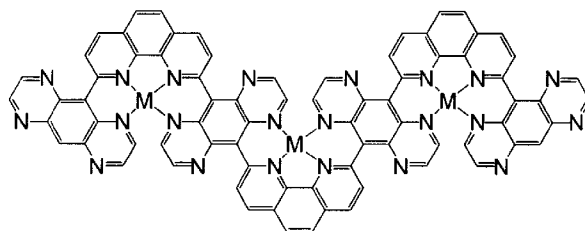
(B-II-61)

[0255]

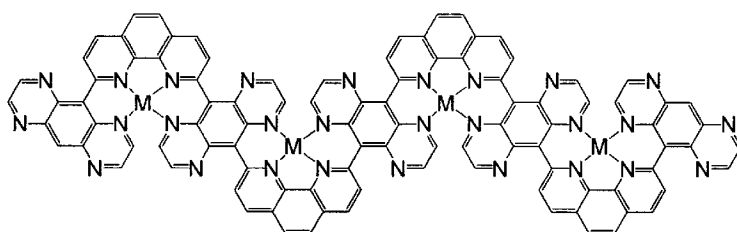
[化93]



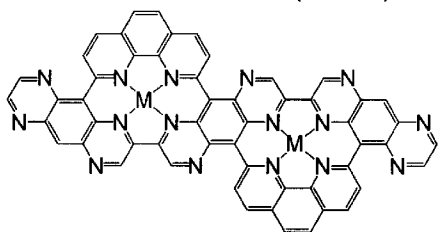
(B-II-62)



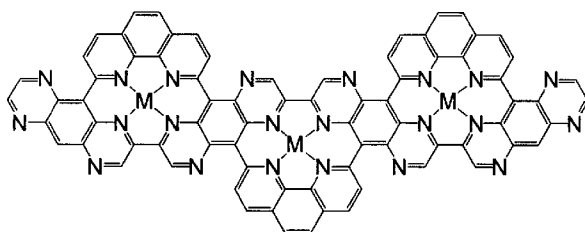
(B-II-63)



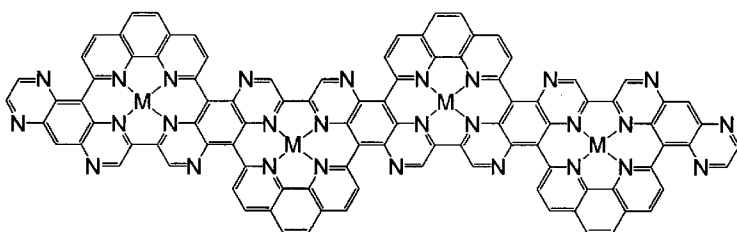
(B-II-64)



(B-II-65)



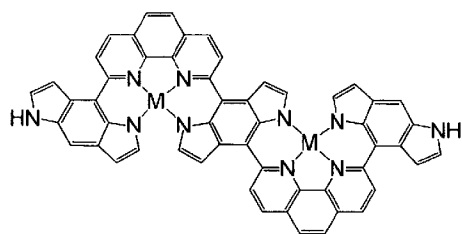
(B-II-66)



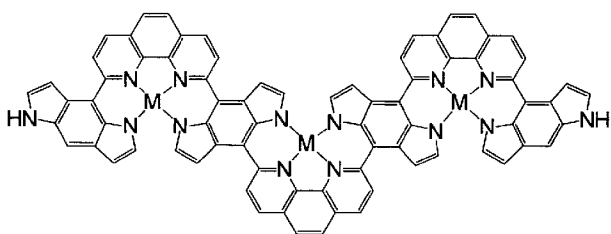
(B-II-67)

[0256]

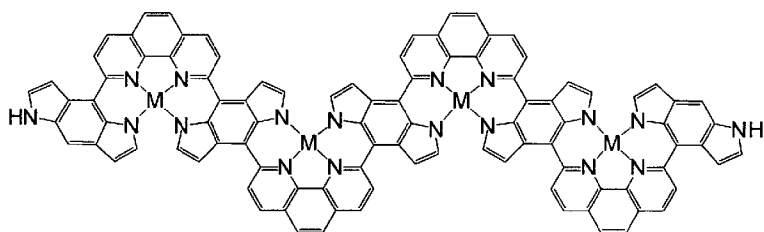
[化94]



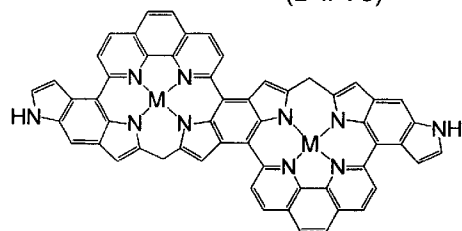
(B-II-68)



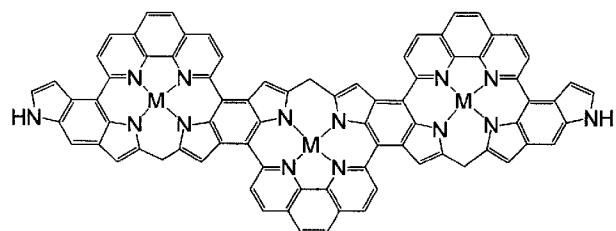
(B-II-69)



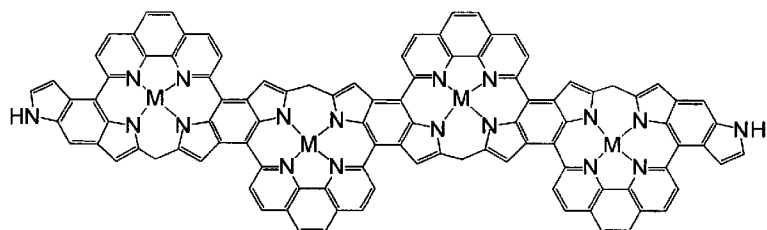
(B-II-70)



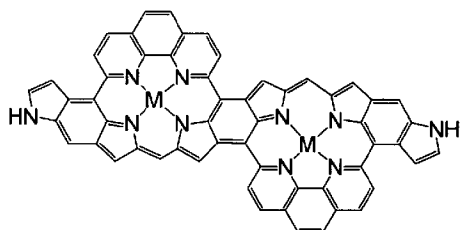
(B-II-71)



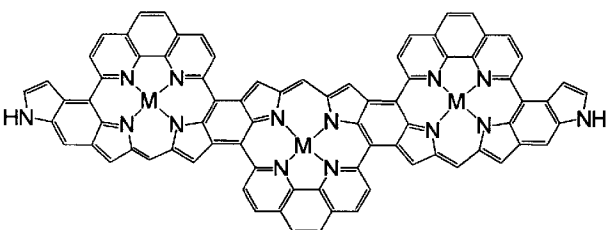
(B-II-72)



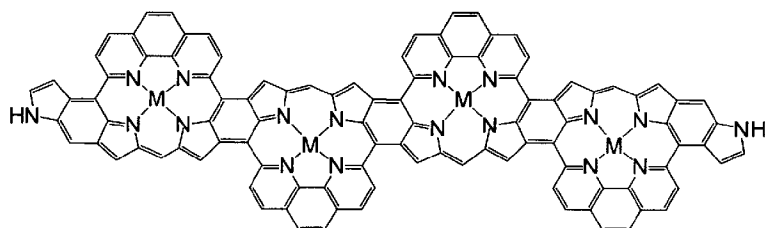
(B-II-73)



(B-II-74)

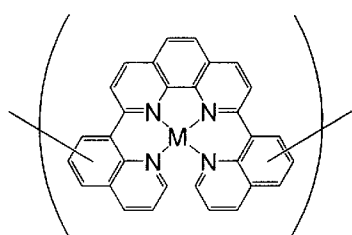


(B-II-75)

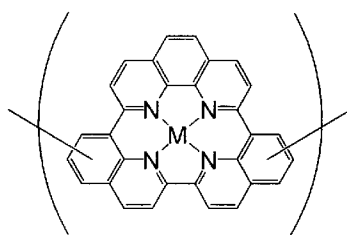


(B-II-76)

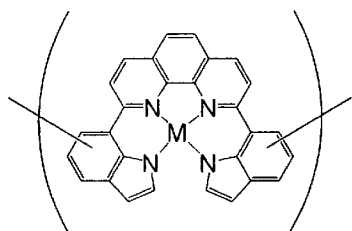
[0257] [化95]



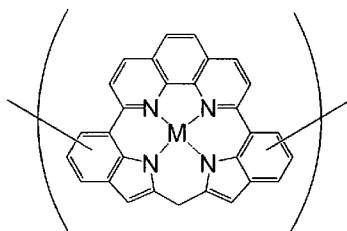
(B-II-77)



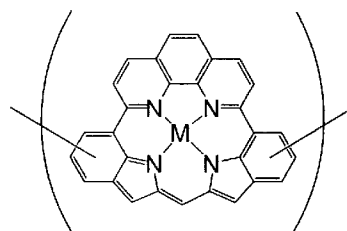
(B-II-78)



(B-II-79)

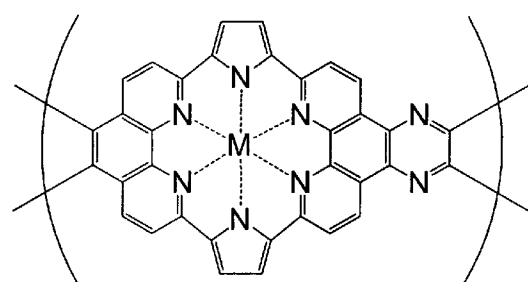


(B-II-80)

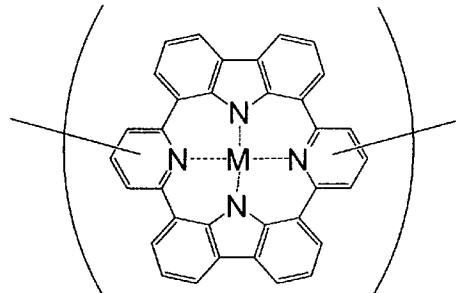


(B-II-81)

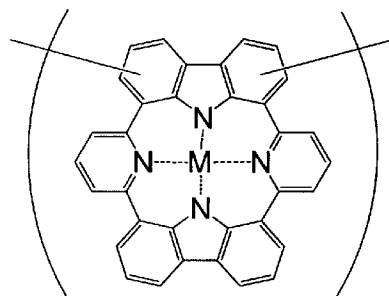
[0258] [化96]



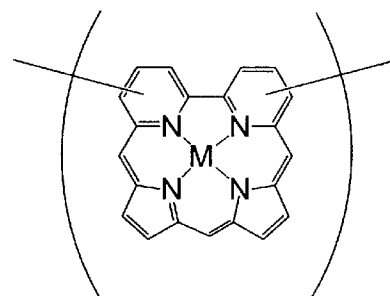
(B-II-81)



(B-II-82)



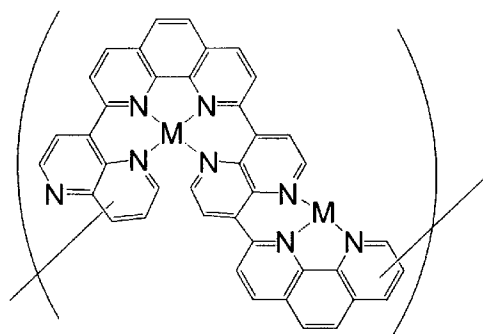
(B-II-83)



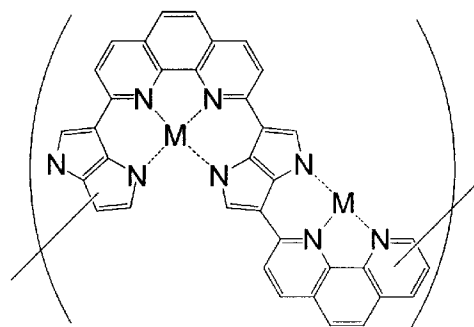
(B-II-84)

[0259]

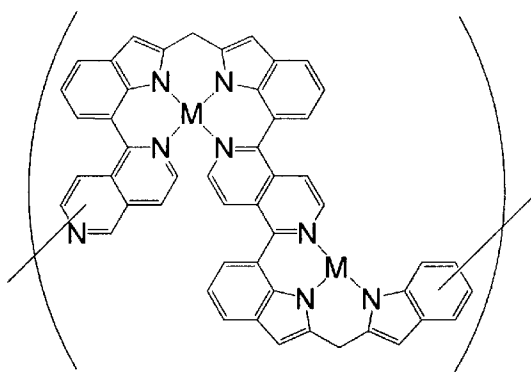
[化97]



(B-II-85)

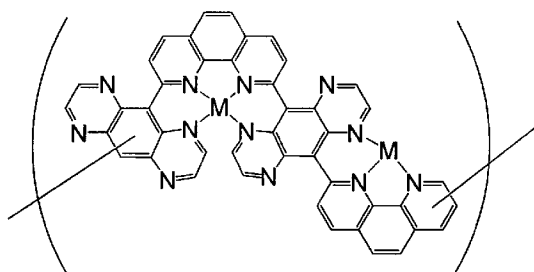


(B-II-86)

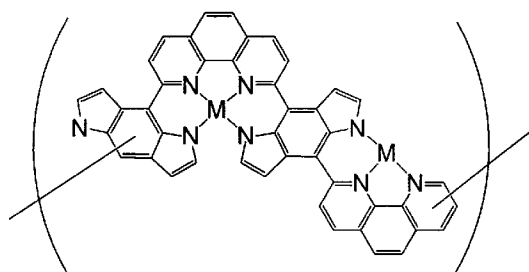


(B-II-87)

[0260] [化98]



(B-II-88)



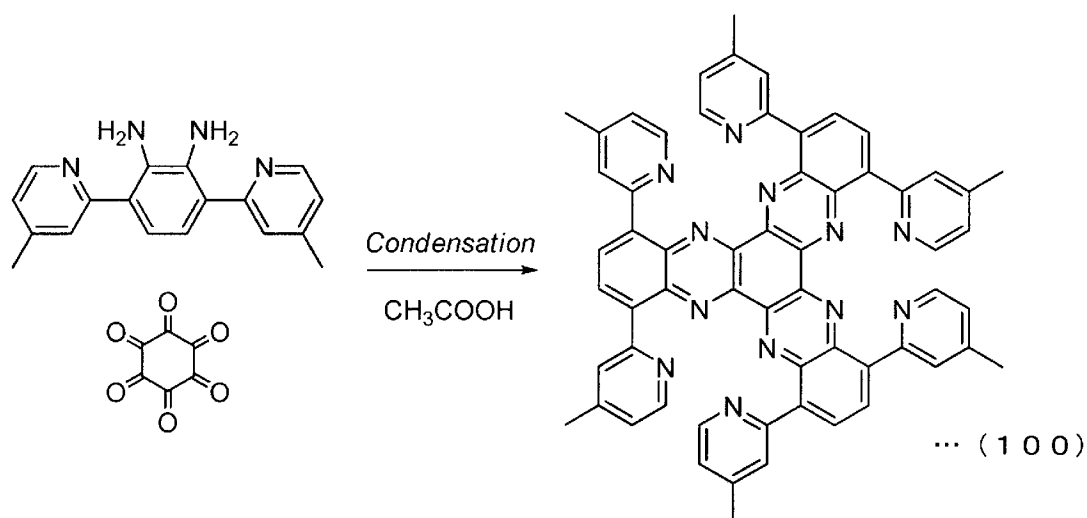
(B-II-89)

[0261] また、本実施形態の多核金属錯体を製造する時、前記芳香族化合物と反応させる金属原子又は金属イオンの量を調節し、得られる多核金属錯体の機能を制御することができる。多核金属錯体の製造方法については後述する。

[0262] 次に、上述した第2の多核金属錯体の配位子として用いることのできる芳香族化合物の製造方法を説明する。前記芳香族化合物は、如何なる方法で製

造してもよいが、例えば、下記反応式（１００）に示すジアミン化合物とヘキサケトシクロヘキサンとの酢酸中における縮合反応により、製造することができる。

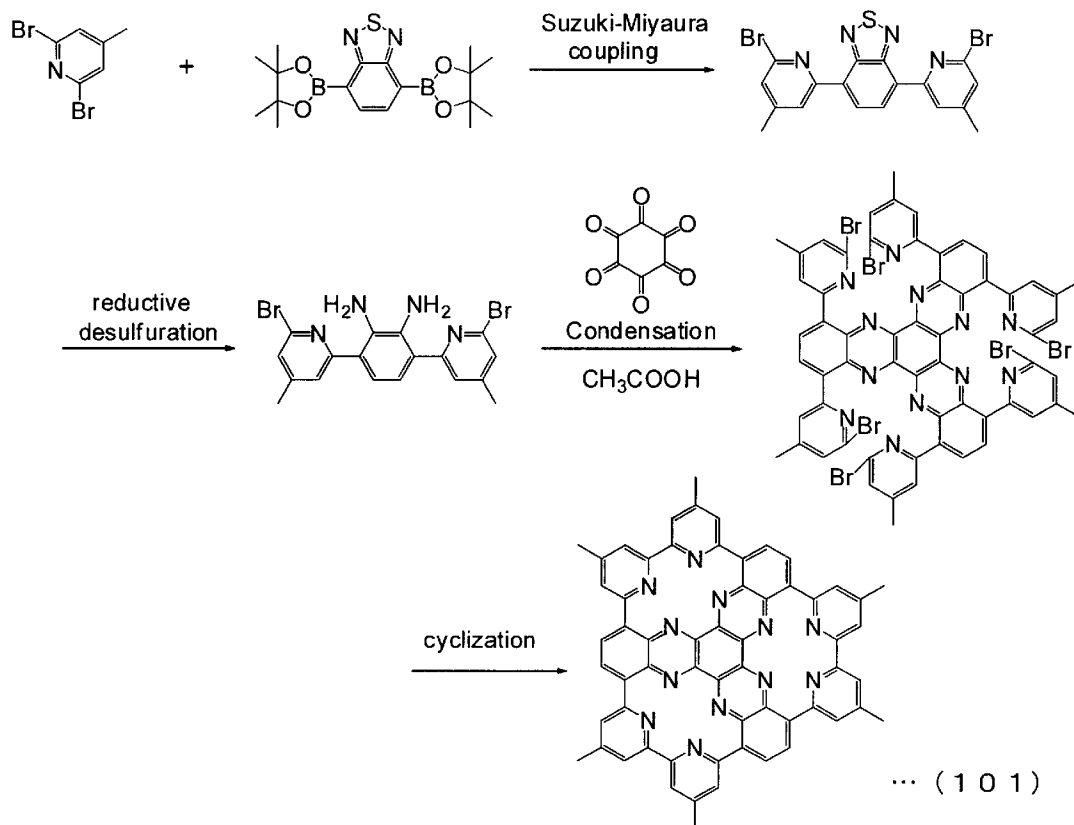
[0263] [化99]



[0264] 本実施形態の多核金属錯体の配位子として用いることのできる芳香族化合物の製造方法として、下記反応式（１０１）のように、あらかじめブロモ基等のハロゲノ基を導入しておき、その後、環化させてもよい。環化反応には、山本カップリングやウルマンカップリング等の反応を用いることができる。

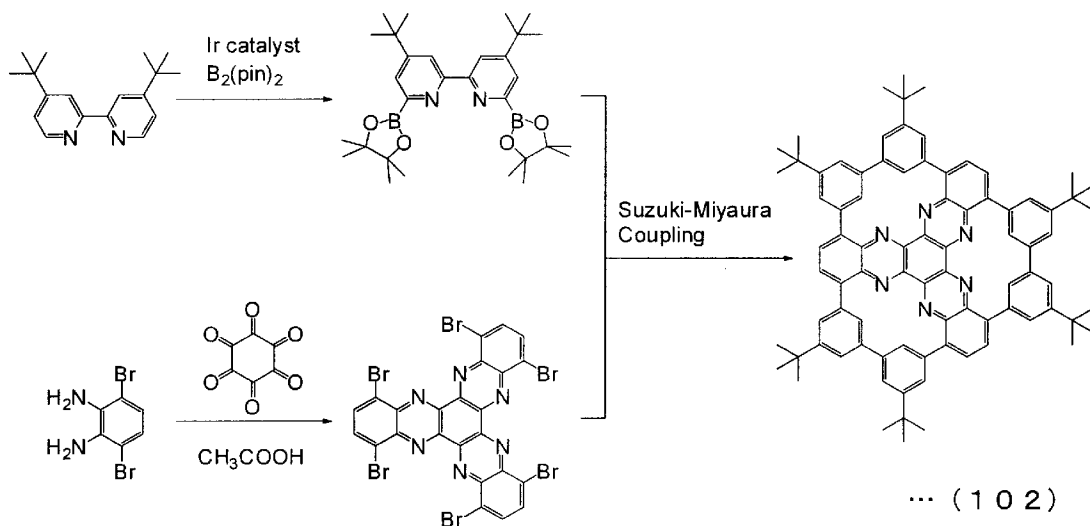
[0265]

[化100]



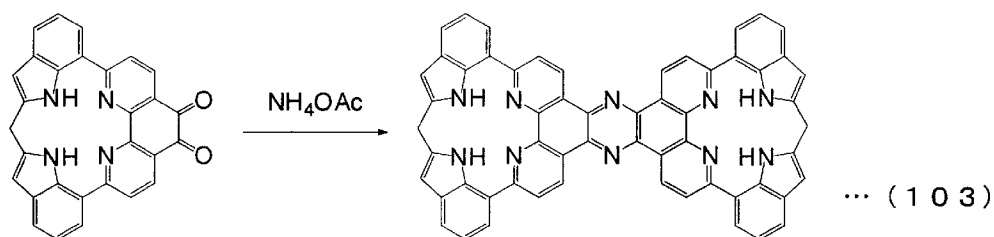
[0266] 本実施形態の多核金属錯体の配位子として用いることのできる芳香族化合物は、下記反応式（102）のように、鈴木・宮浦カップリング反応を用いて製造することもできる。

[0267] [化101]

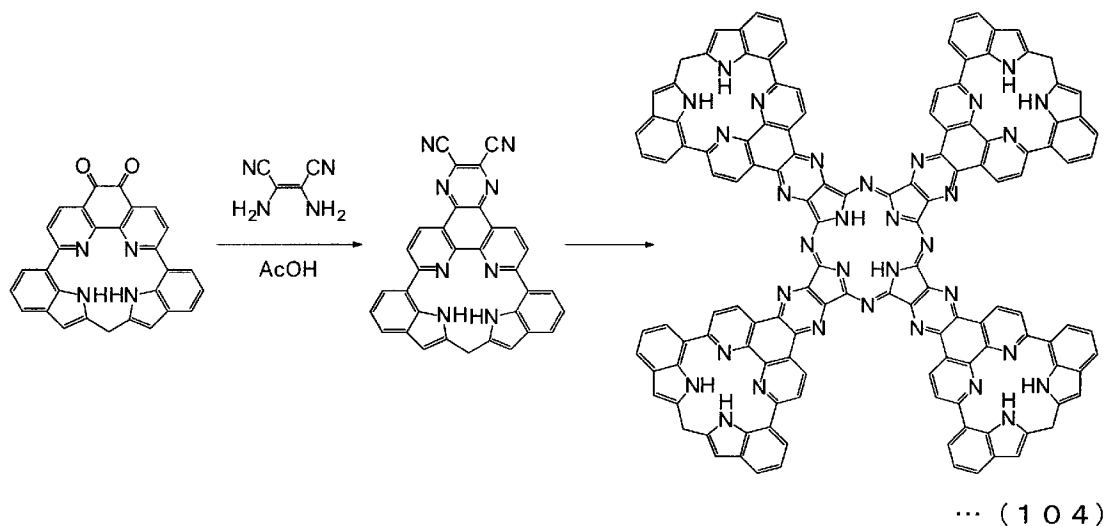


[0268] 本実施形態の多核金属錯体の配位子として用いることのできる芳香族化合物は、下記反応式（１０３）のように、ジケトン化合物とアンモニウム塩との反応を用いて製造することもできる。または、下記反応式（１０４）のように、ジケトン化合物と１，２－ジアミノ－１，２－ジシアノエチレンを反応させた後、環化反応させて製造することもできる。

[0269] [化102]



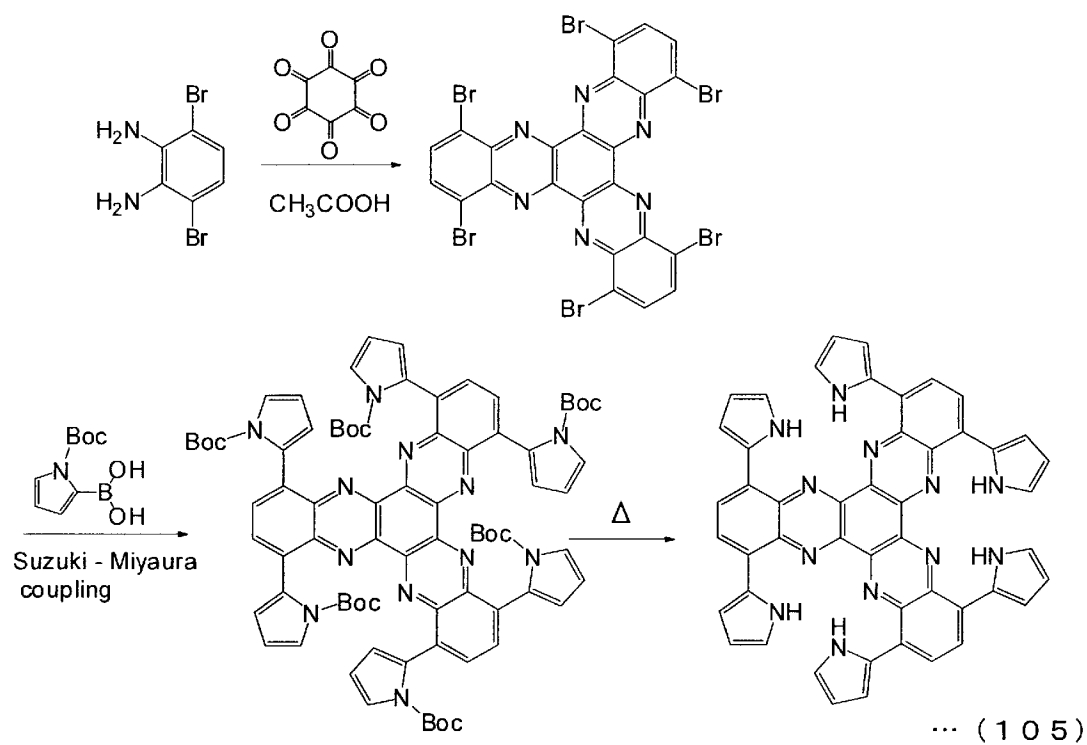
[0270] [化103]



[0271] 本実施形態の多核金属錯体の配位子として用いることのできる芳香族化合物は、下記反応式（１０５）に示すようにブロモ基等のハロゲン基を有するジアミン化合物とヘキサケトシクロヘキサンとの縮合反応生成物へ、ピロール等の含窒素芳香族化合物のボロン酸体をカップリング反応等により導入することで製造することもできる。

[0272]

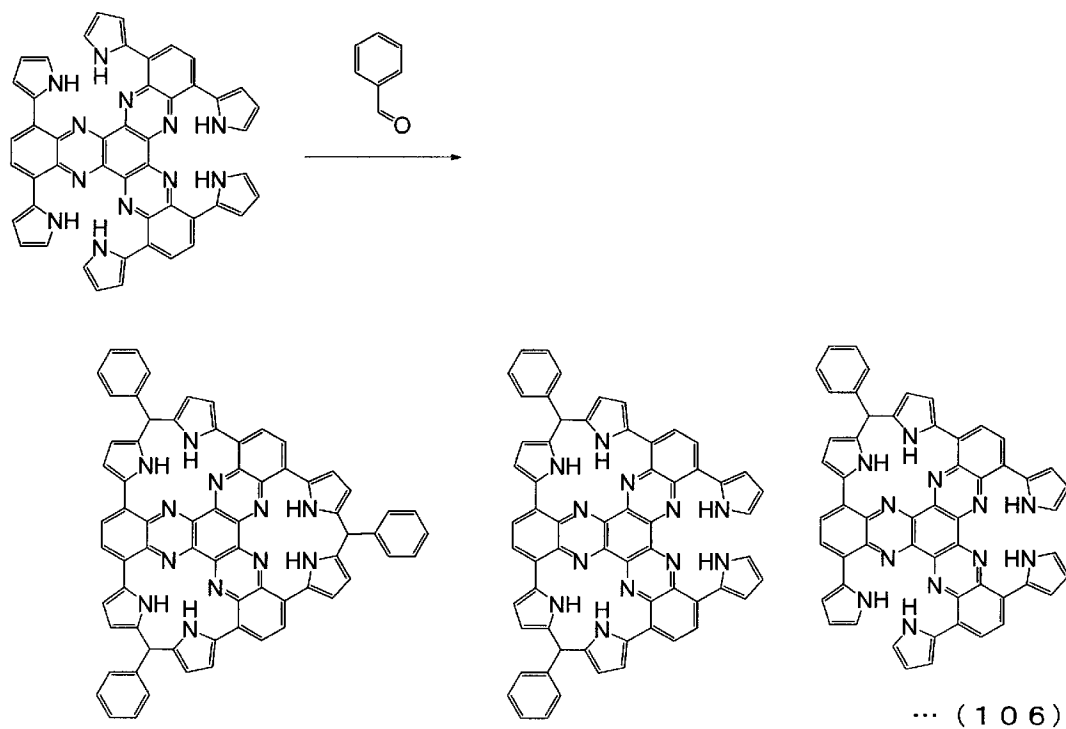
[化104]



[0273] 下記反応式 (106) に示すように、上記反応式 (105) で得られる化合物をアルデヒドと反応させて、閉環させてもよい。

[0274]

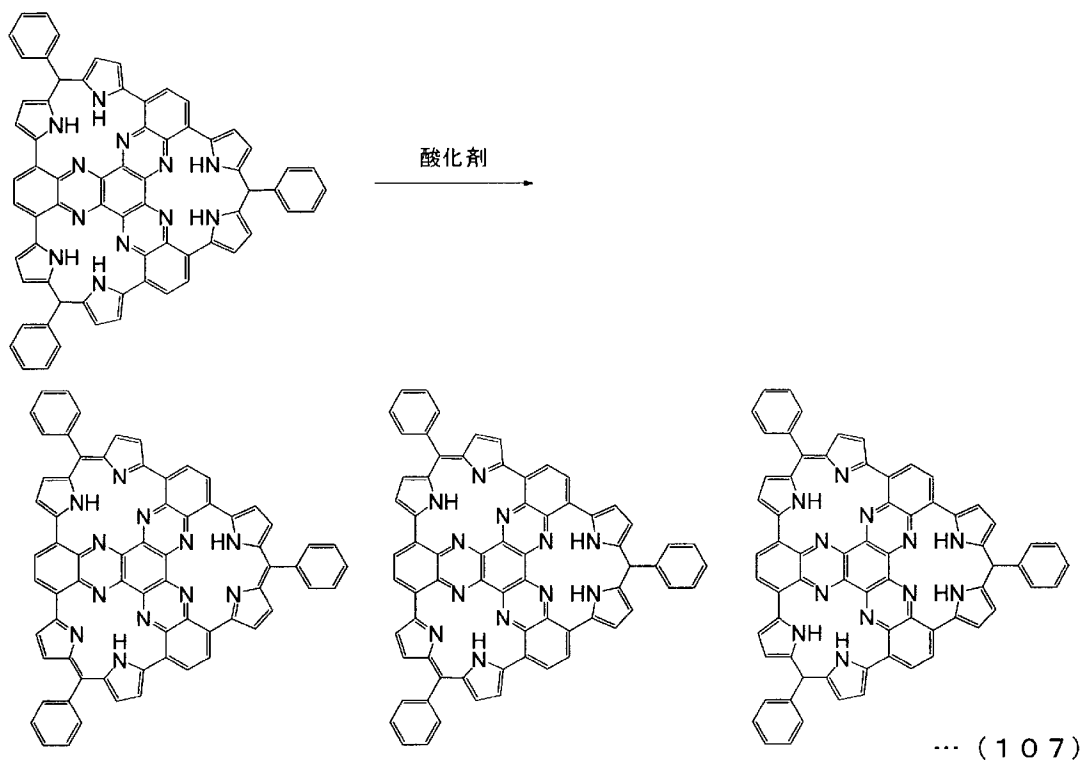
[化105]



[0275] 上記のような構造を有する芳香族化合物は、下記反応式（107）に示すように、適当な酸化剤を用いて酸化させることができる。酸化剤としては、2，3－ジクロロ－5，6－ジシアノ－p－ベンゾキノン（DDQ）や酸素等を用いることができる。また、酸化剤の加える量や反応時間を調節することで、反応段階を調節することができる。

[0276]

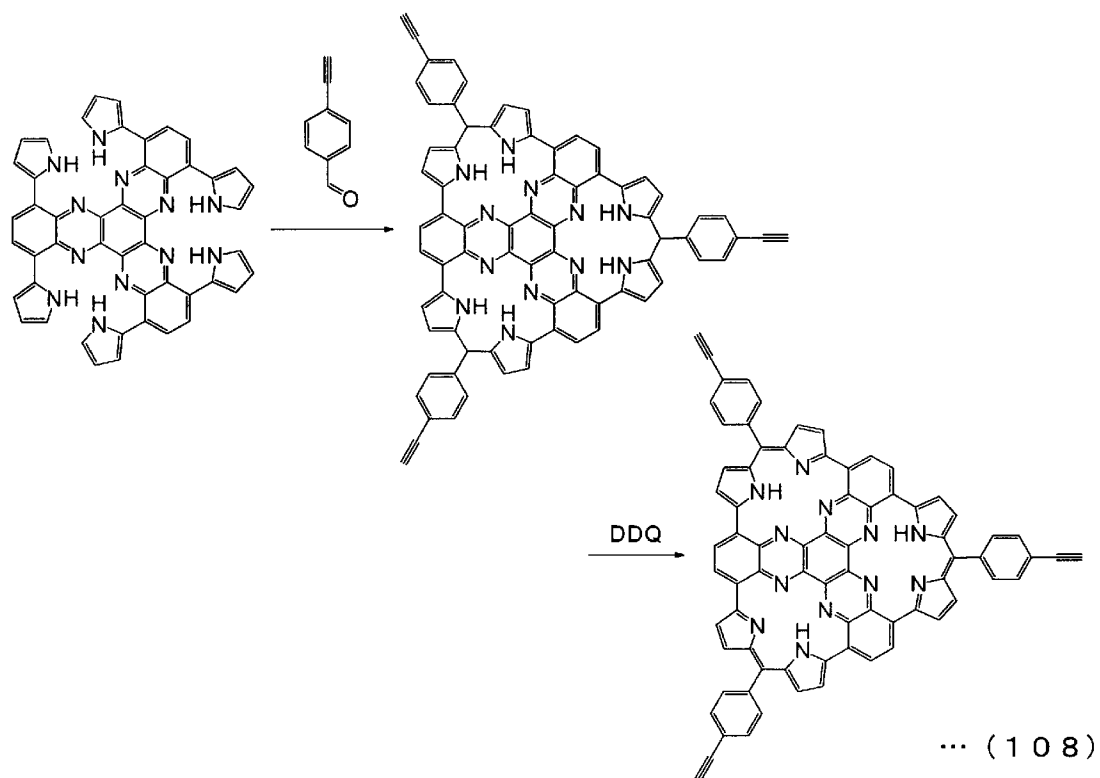
[化106]



[0277] 本実施形態の多核金属錯体の配位子として用いることのできる芳香族化合物が、エチニル基等の反応性基を有していてもよい。反応性基の導入は、多核金属錯体の触媒活性をより向上することができるので好ましい。例えば、下記反応式(108)に示すように、エチニル基を有するアルデヒドと反応させて反応性基を導入することができる。

[0278]

[化107]

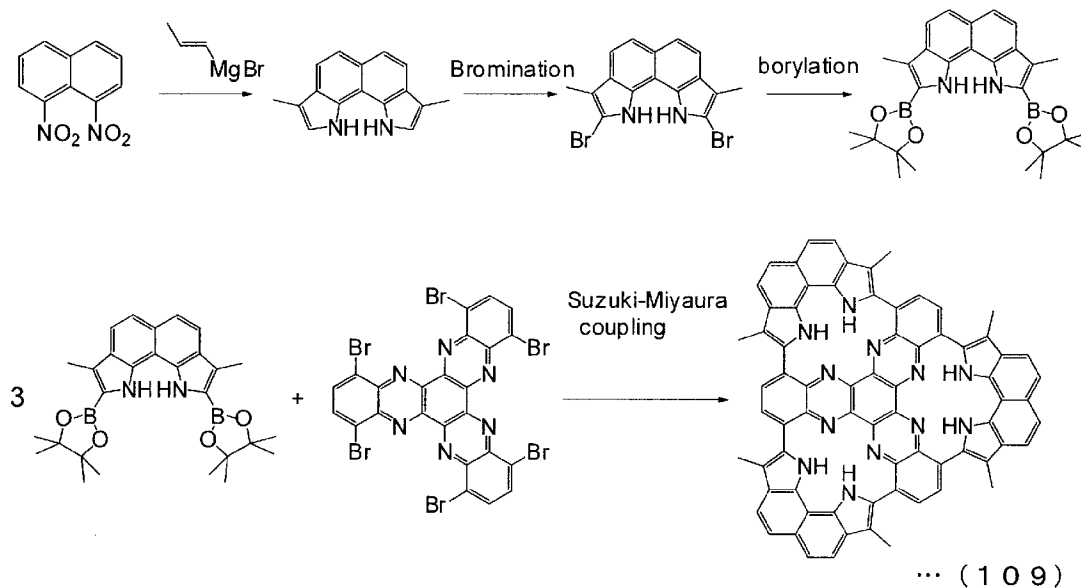


[0279] 上記反応式(108)でエチニル基を導入する際、トリメチルシリル(TMS)基、トリエチルシリル(TEs)基、tert-ブチルジメチルシリル(TBS又はTBDMs)基、トリイソプロピルシリル(TIPS)基、tert-ブチルジフェニルシリル(TBDPS)基等の保護基でエチニル基を保護しておき、含窒素芳香族化合物に導入後、酸性条件とするか、あるいは、フッ化物イオンを反応させることで脱保護してもよい。

[0280] 本実施形態の多核金属錯体の配位子として用いることのできる芳香族化合物は、下記反応式(109)のように製造することもできる。

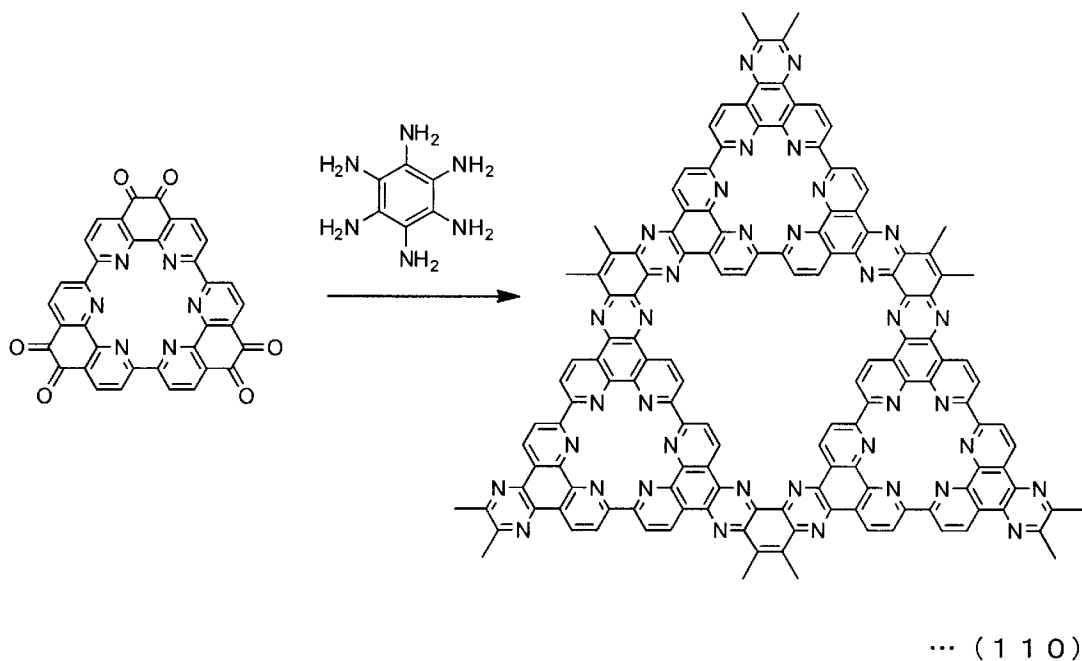
[0281]

[化108]



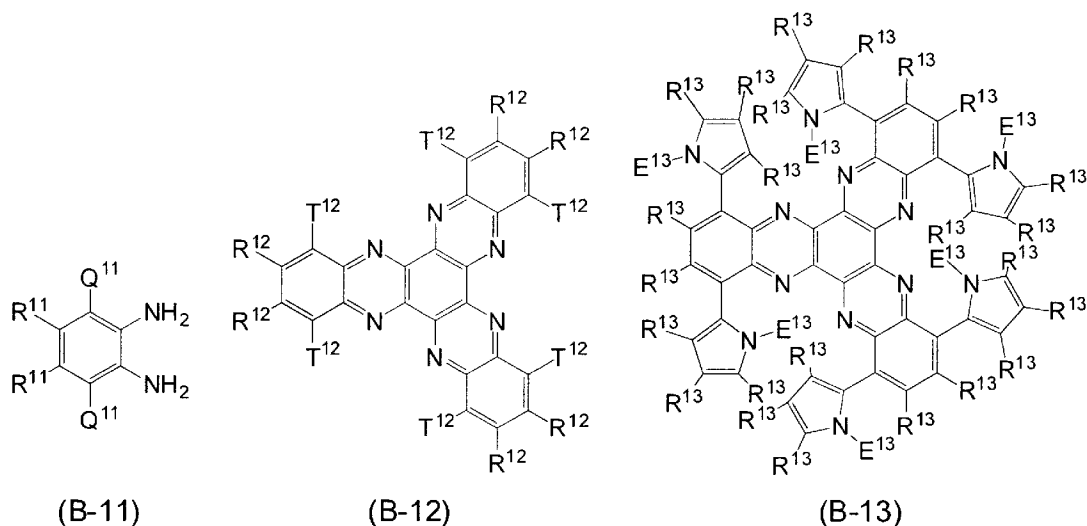
[0282] また、下記反応式（110）に示すように、金属に配位可能な4つ以上の窒素原子で囲まれた空間を形成する構造を1つ有し、かつ、前記窒素原子の少なくとも1つが含窒素複素六員環に含まれる窒素原子である芳香族化合物を原料として、本実施形態の多核金属錯体の配位子として用いることのできる芳香族化合物を製造してもよい。

[0283] [化109]

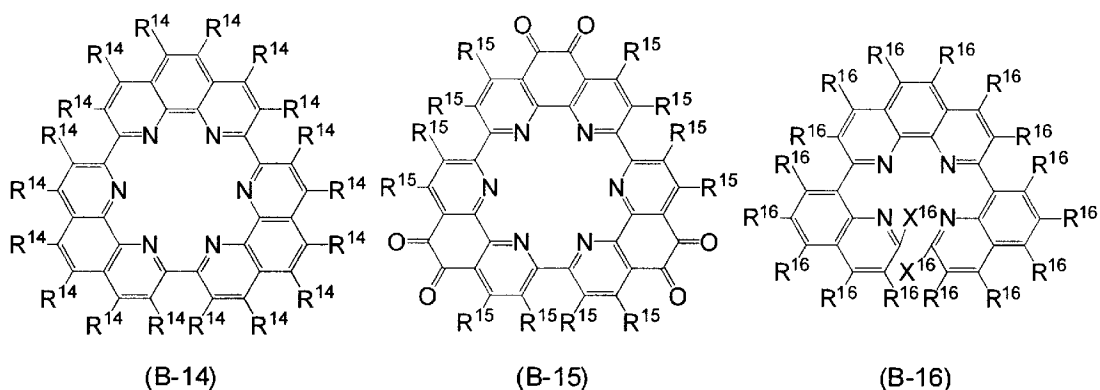


[0284] 本実施形態の多核金属錯体の配位子として用いることのできる芳香族化合物の製造方法において、一般式 (B-11) ~ (B-20)、(B-22)、(B-23) で表される化合物は、本実施形態の多核金属錯体の配位子となる芳香族化合物の原料として用いることができる。また、前記芳香族化合物は、一般式 (B-11) ~ (B-20)、(B-22)、(B-23) で表される構造式中の水素原子又は置換基の1つ又は2以上を取り去り連結させることで製造することもできる。連結させる方法としては、一般的に用いられているカップリング反応を用いることができ、パラジウムを触媒として用いる鈴木・宮浦カップリングや溝呂木・ヘック反応、ニッケルを触媒として用いる山本カップリングや熊田・玉尾カップリング、銅を触媒として用いるウルマン反応が例示される。

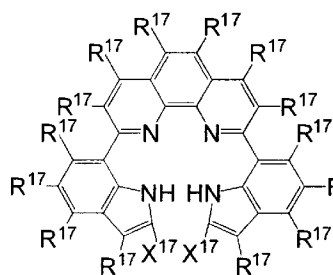
[0285] [化110]



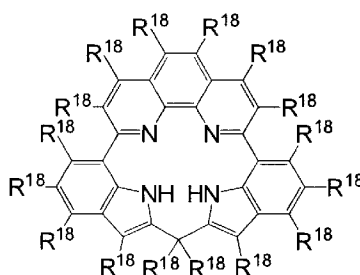
[0286] [化111]



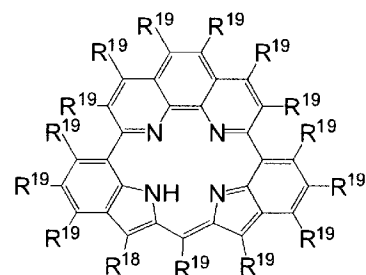
[0287] [化112]



(B-17)

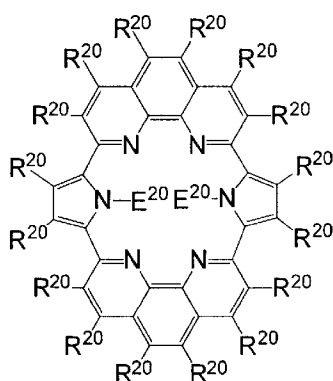


(B-18)

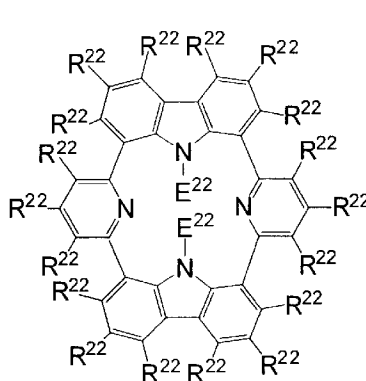


(B-19)

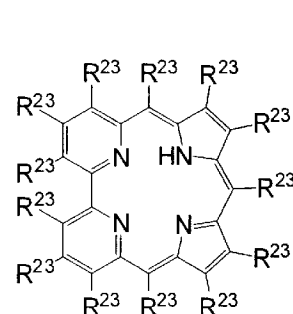
[0288] [化113]



(B-20)



(B-22)



(B-23)

(一般式 (B-11) ~ (B-20)、(B-22)、(B-23) 中、
 $R^{11} \sim R^{20}$ 、 R^{22} 及び R^{23} は、それぞれ独立に、水素原子又は置換基であり、
 隣り合う置換基は互いに結合して、それぞれが結合する炭素原子とともに環を形成してもよい。

Q^{11} は、含窒素芳香族複素環である。

T^{12} は、ブロモ基、クロロ基又はヨード基である。

E^{13} 、 E^{20} 及び E^{22} は、それぞれ独立に、水素原子又は保護基である。

X^{16} 及び X^{17} は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲノ基、又は、 X^{16} 同士若しくは X^{17} 同士が互いに結合した直接結合である。

2 以上の $R^{11} \sim R^{20}$ 、 R^{22} 、 R^{23} 、 Q^{11} 、 T^{12} 、 E^{13} 、 E^{20} 、 E^{22} 、 X^{16} 及び X^{17} は、各々、同一でも異なってもよい。))

[0289] $R^{11} \sim R^{20}$ 、 R^{22} 及び R^{23} で表される置換基は、上述の置換基の説明及び

例示と同様である。

[0290] Q^{11} は、含窒素芳香族複素環であり、ピリジン環、ピラジン環、ピリミジン環、ピリダジン環、1, 3, 5-トリアジン環、1, 2, 4-トリアジン環、1, 2, 4, 5-テトラジン環、1H-ピロール環、2H-ピロール環、3H-ピロール環、イミダゾール環、ピラゾール環、1, 2, 3-トリアゾール環、1, 2, 4-トリアゾール環、オキサゾール環、イソオキサゾール環、チアゾール環、イソチアゾール環、1, 3, 4-オキサジアゾール環、1, 2, 5-オキサジアゾール環、1, 3, 4-チアジアゾール環、1, 2, 5-チアジアゾール環及びこれらの環を有する多環式芳香族複素環が好ましく、ピリジン環、ピラジン環、ピリミジン環、ピリダジン環、1H-ピロール環、2H-ピロール環、3H-ピロール環、イミダゾール環、ピラゾール環、1, 2, 3-トリアゾール環、1, 2, 4-トリアゾール環がより好ましく、ピリジン環、ピラジン環、ピリミジン環、ピリダジン環、1H-ピロール環が特に好ましい。

[0291] T^{12} は、好ましくは、ブロモ基又はクロロ基であり、より好ましくは、ブロモ基である。

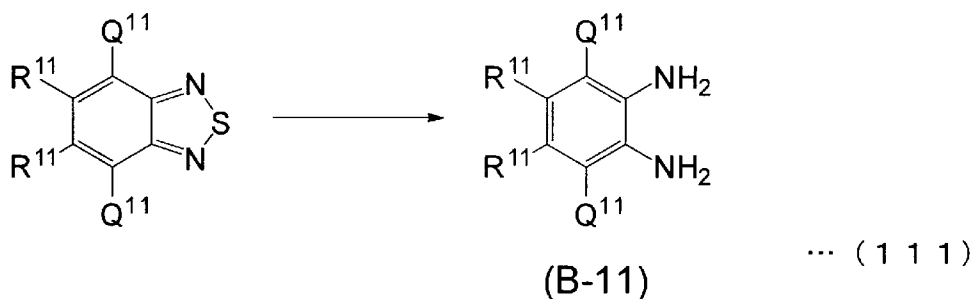
[0292] E^{13} 、 E^{20} 及び E^{22} は、それぞれ独立に、水素原子又は保護基である。

前記保護基としては、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、2, 2, 2-トリクロロエトキシカルボニル基、tert-ブトキシカルボニル(Boc)基等のアルコキシカルボニル基、ビニルオキシカルボニル基等のアルケニルオキシカルボニル基、ベンジルオキシカルボニル基、9-フルオレニルメトキシカルボニル基等のアラルキルオキシカルボニル基、ベンジル基、4-メトキシベンジル基等の置換されていてもよいアラルキル基、ホルミル基、アセチル基、トリフルオロアセチル基、ベンゾイル基等のアシル基、p-トルエンシルホニル基、ベンゼンシルホニル基等のアリールスルホニル基、メタンシルホニル基等のアルキルスルホニル基等が挙げられ、tert-ブトキシカルボニル基が好ましい。

[0293] 一般式(B-11)で表される化合物は、例えば、以下の反応式(111)

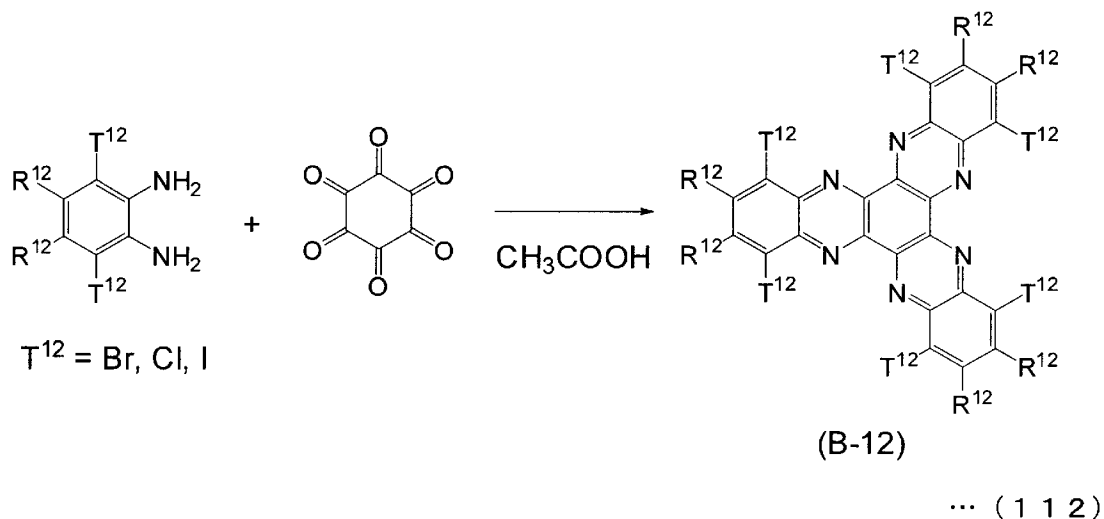
）に示すように、*o*-ジアミノベンゼン誘導体とヘキサケトシクロヘキサンとを酢酸中で反応させることにより製造することができる。

[0294] [化114]



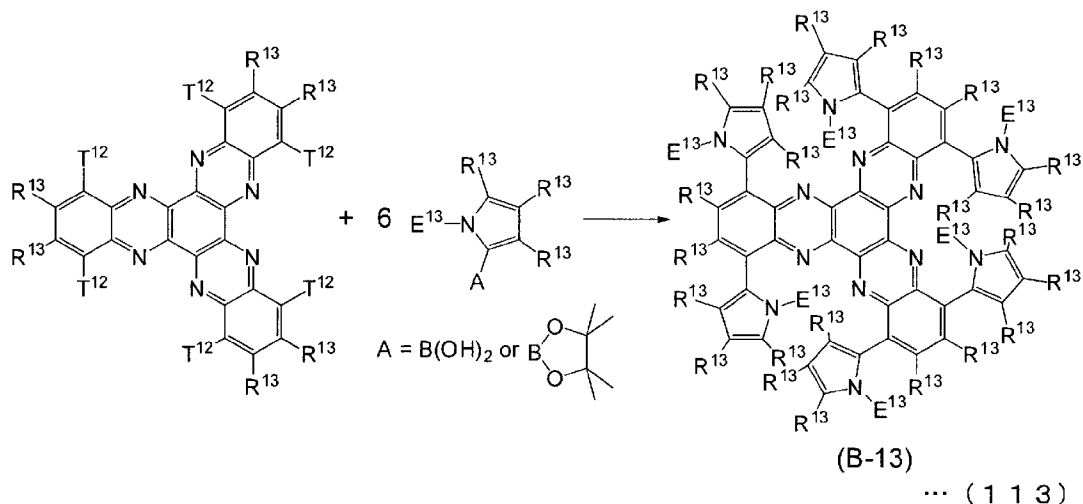
[0295] 一般式 (B-12) で表される化合物は、例えば、以下の反応式 (1 1 2) に示すように、オルト-ジアミノベンゼン誘導体とヘキサケトシクロヘキサンとを酢酸中で反応させることにより製造することができる。

[0296] [化115]



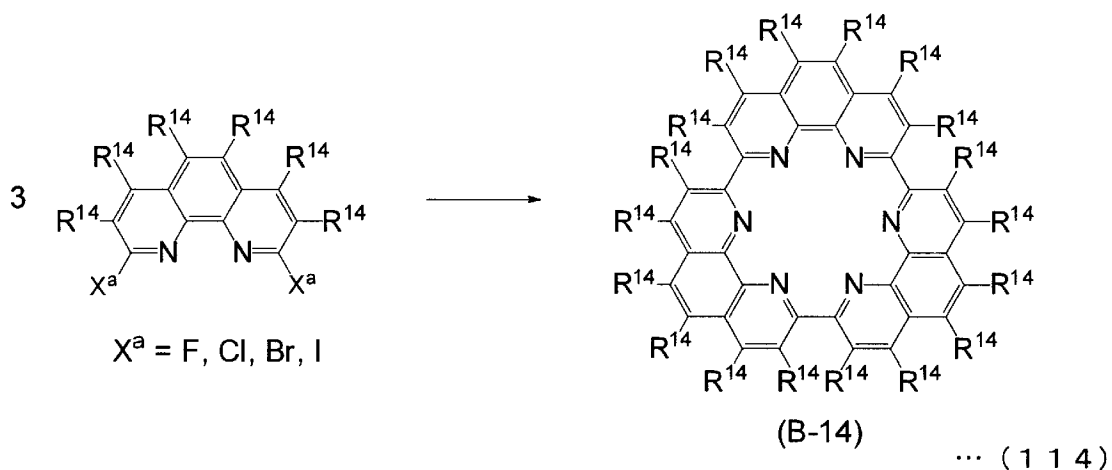
[0297] 一般式 (B-13) で表される化合物は、例えば、以下の反応式 (1 1 3) に示すように、一般式 (B-12) で表される化合物と6分子のピロールホウ酸体とを、それぞれ連結することにより製造することができる。連結方法としては、一般的なクロスカップリング反応が挙げられ、特に鈴木カップリングが好ましい。

[0298] [化116]



[0299] 一般式 (B-14) で表される化合物は、例えば、以下の反応式 (114) に示すように、3分子の2,9-ジハロゲノ-1,10-フェナントロリンを環状に連結することで製造することができる。連結方法としては、ニッケルを触媒として用いる山本カップリングや熊田・玉尾カップリング、銅を触媒として用いるウルマン反応が例示される。

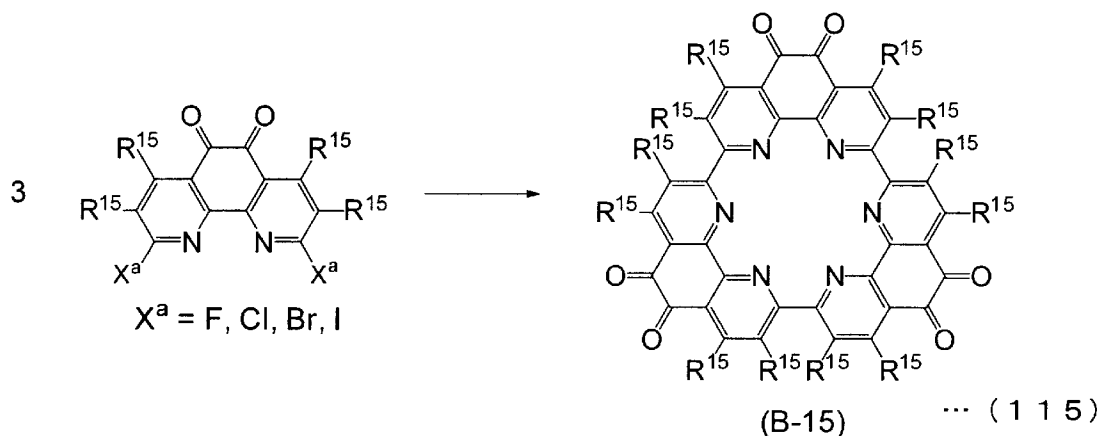
[0300] [化117]



[0301] 一般式 (B-15) で表される化合物は、例えば、以下の反応式 (115) に示すように、3分子の2,9-ジハロゲノ-1,10-フェナントロリン-5,6-ジオンを環状に連結することで製造することができる。連結方法としては、ニッケルを触媒として用いる山本カップリングや熊田・玉尾カ

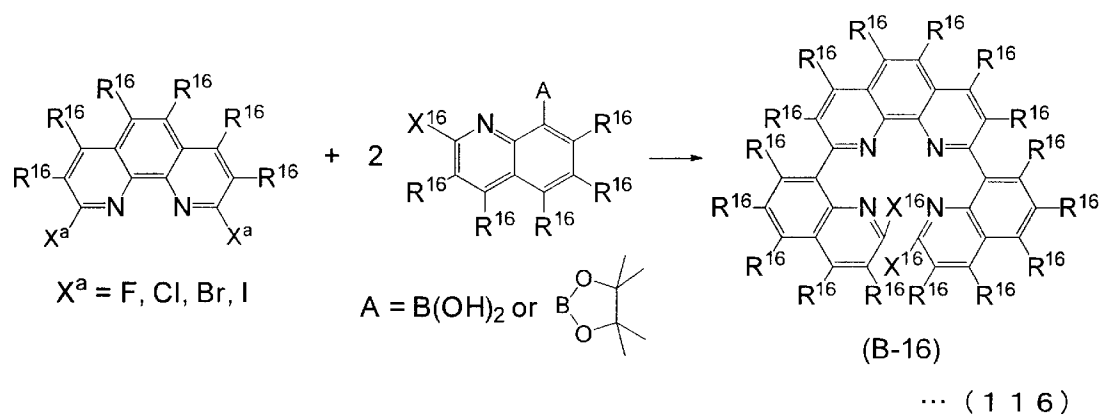
カップリング、銅を触媒として用いるウルマン反応が例示される。

[0302] [化118]



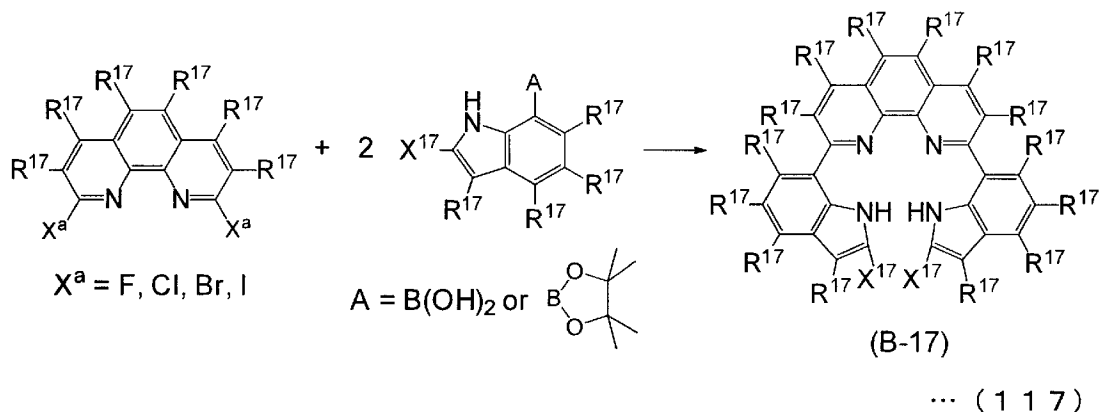
[0303] 一般式 (B-16) で表される化合物は、例えば、以下の反応式 (116) に示すように、2,9-ジハロゲノ-1,10-フェナントロリンと2分子のキノリンハウ酸体を連結することで製造することができる。連結方法としては、一般的なクロスカップリング反応が挙げられ、特に鈴木カップリングが好ましい。

[0304] [化119]



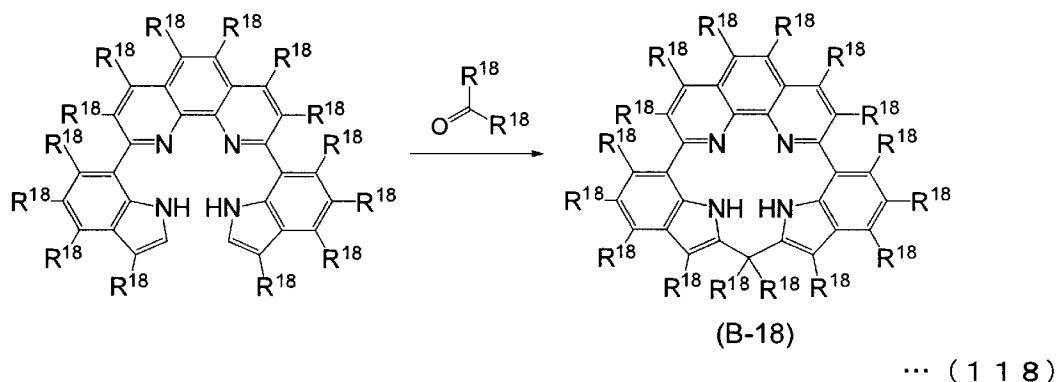
[0305] 一般式 (B-17) で表される化合物は、例えば、以下の反応式 (117) に示すように、2,9-ジハロゲノ-1,10-フェナントロリンと2分子のインドールハウ酸体を連結することで製造することができる。連結方法としては、一般的なクロスカップリング反応が挙げられ、特に鈴木カップリングが好ましい。

[0306] [化120]



[0307] 一般式 (B-18) で表される化合物は、例えば、以下の反応式 (118) に示すように、一般式 (B-17) で表される化合物の誘導体とアルデヒド又はケトンを反応させることで製造することができる。

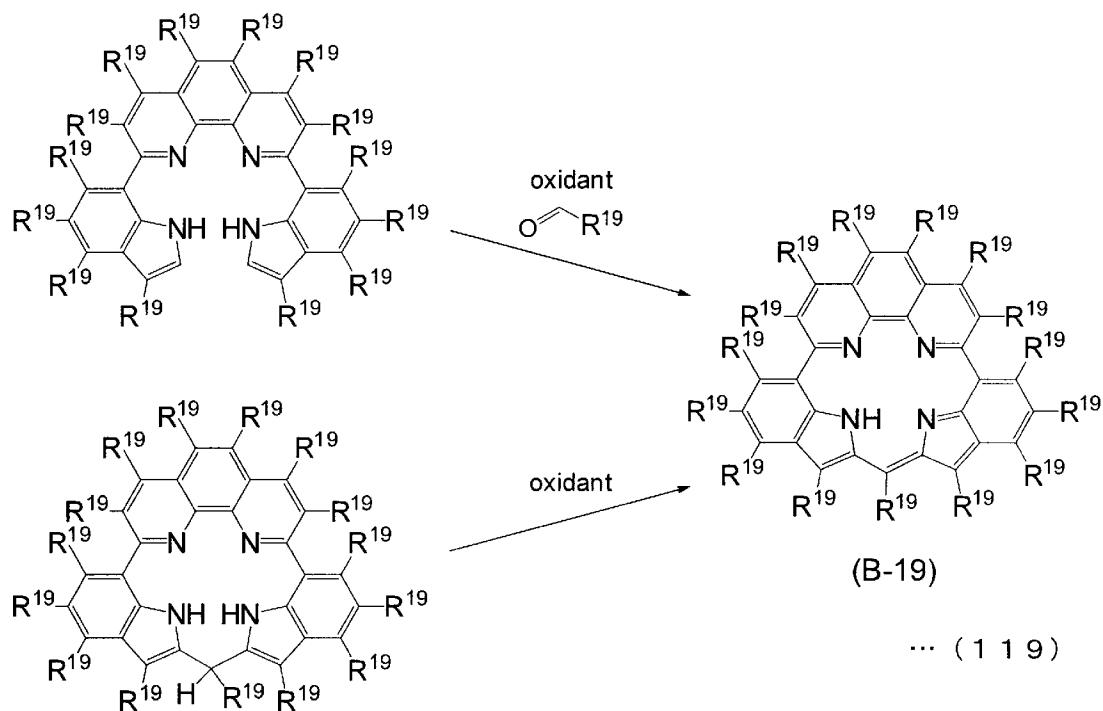
[0308] [化121]



[0309] 一般式 (B-19) で表される化合物は、例えば、以下の反応式 (119) に示すように、一般式 (B-17) で表される化合物の誘導体とアルデヒドを、酸化剤存在下で反応させることで製造することができる。一般式 (B-19) で表される化合物の別の製造方法としては、一般式 (B-18) で表される化合物の誘導体を酸化剤で酸化する方法を用いることができる。

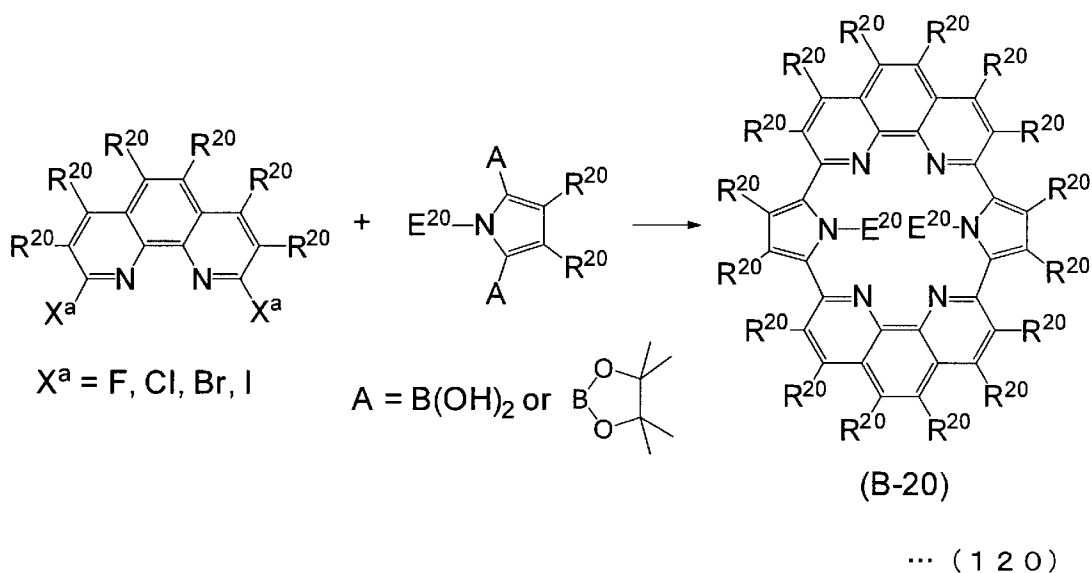
[0310]

[化122]



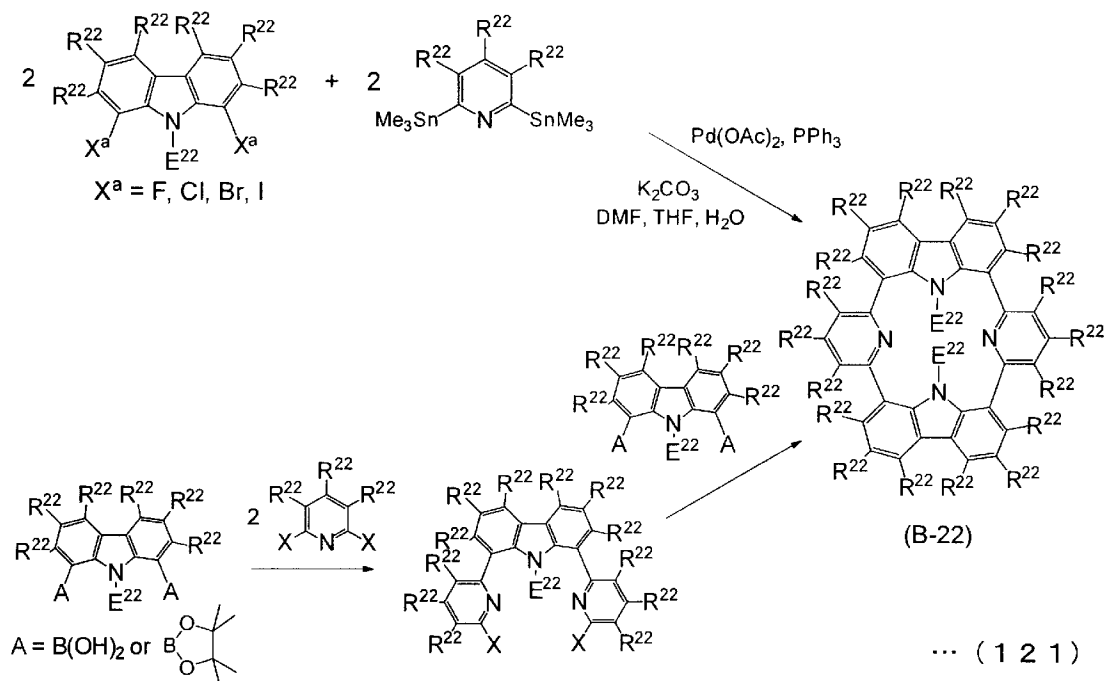
[0311] 一般式 (B-20) で表される化合物は、例えば、以下の反応式 (120) に示すように、2,9-ジハロゲノ-1,10-フェナントロリンとピロールボロン酸との2分子ずつを環状に連結することで製造することができる。連結方法としては、クロスカップリング反応が挙げられ、鈴木カップリングが好ましい。

[0312] [化123]



[0313] 一般式 (B-22) で表される化合物は、例えば、カルバゾール誘導体とピロール誘導体とを2分子ずつを環状に連結することで製造することができる。連結方法としては、クロスカップリング反応が挙げられ、鈴木カップリングが好ましい。

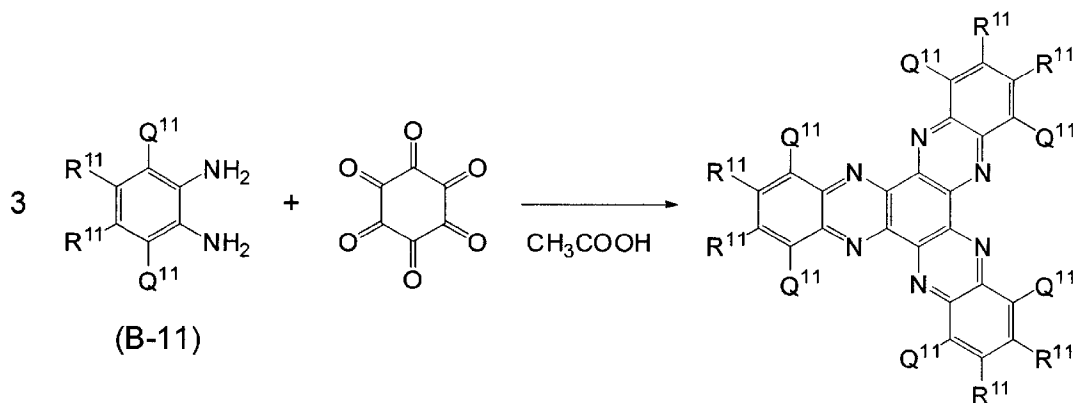
[0314] [化124]



[0315] 一般式 (B-11) で表される化合物を原料とした場合には、例えば、以下の反応式 (122) に示すように、一般式 (B-11) で表される化合物とヘキサケトシクロヘキサンとを酢酸中で反応させることにより、前記本実施形態の多核金属錯体の配位子として用いることのできる芳香族化合物を製造することができる。

[0316]

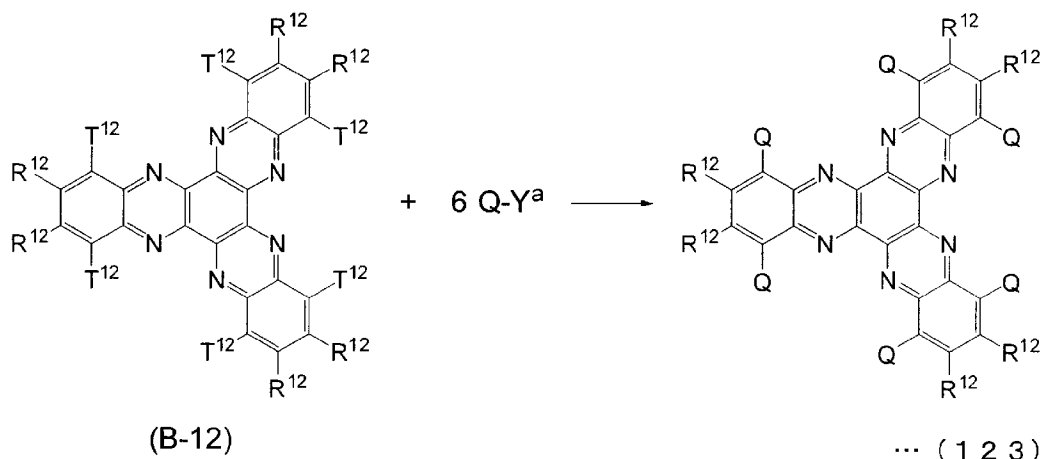
[化125]



… (122)

[0317] 一般式 (B-12) で表される化合物を原料とした場合には、例えば、以下の反応式 (123) に示すように、一般式 (B-12) で表される化合物に6つの含窒素芳香族複素環を結合させることで、前記本実施形態の多核金属錯体の配位子として用いることのできる芳香族化合物を製造することができる。結合させる方法としては、クロスカップリング反応が挙げられる。

[0318] [化126]

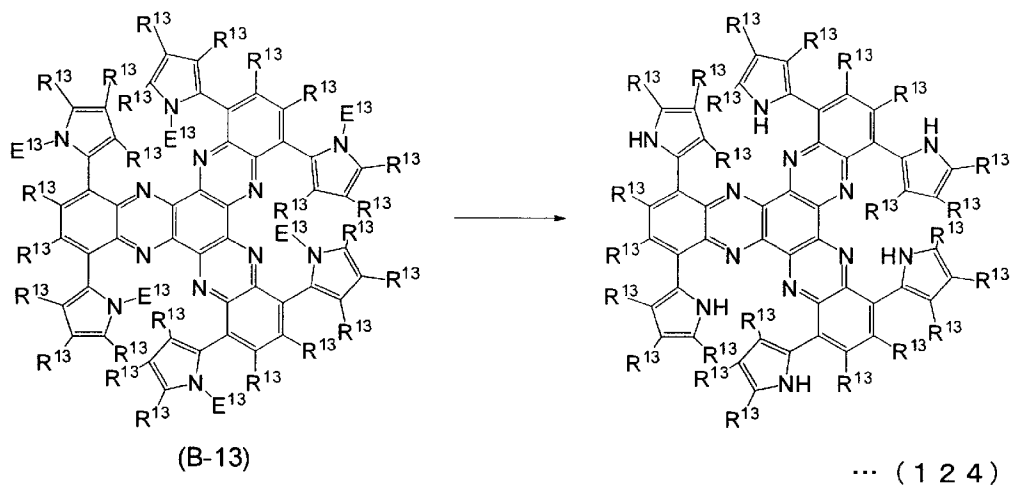


(式中、Qは含窒素芳香族複素環であり、Y^aはボリル基やスタニル基等のクロスカップリングに適した基である。)

[0319] 一般式 (B-13) で表される化合物を原料とした場合には、例えば、以下の反応式 (124) に示すように、一般式 (B-13) で表される化合物

の窒素原子に結合している保護基を脱保護することで、前記本実施形態の多核金属錯体の配位子として用いることのできる芳香族化合物を製造することができる。脱保護の方法としては、一般的な脱保護の操作、加熱、マイクロ波照射等を用いることができる。

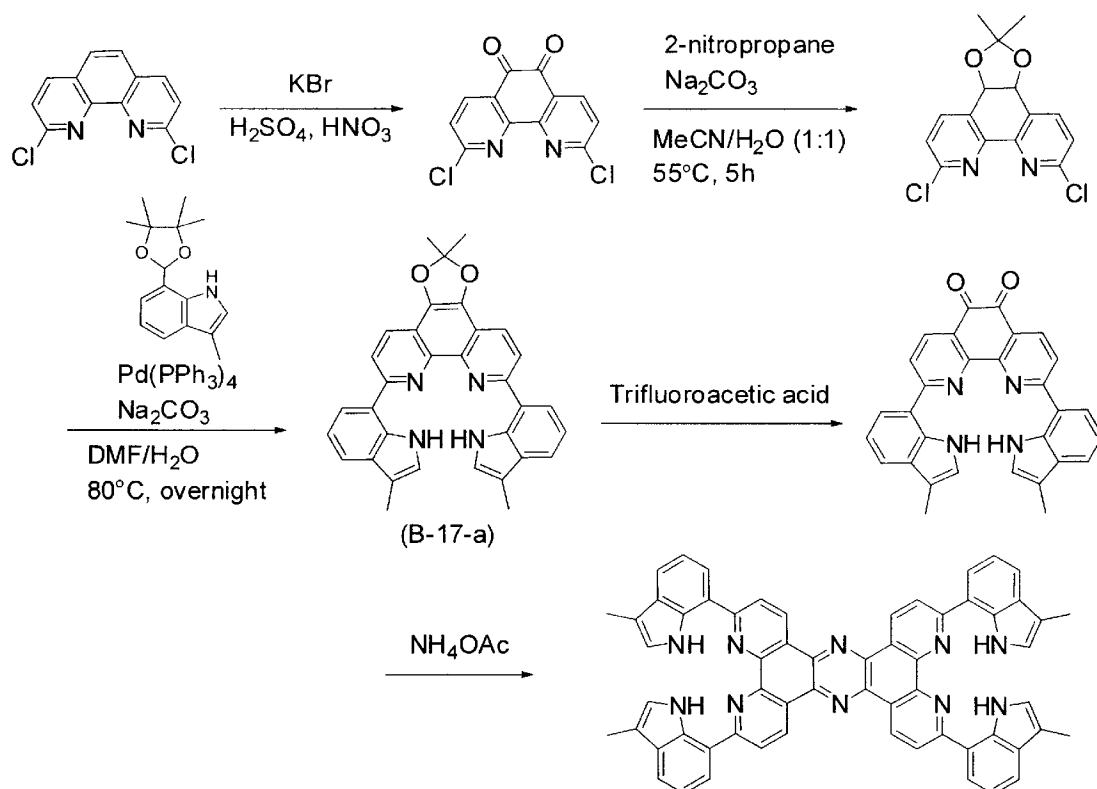
[0320] [化127]



[0321] 一般式 (B-17) で表される化合物を原料とした場合には、例えば、以下の反応式 (125) に示すように、一般式 (B-17-a) で表される化合物を合成した後、トリフルオロ酢酸でオキシ体とした後、酢酸アンモニウムと共に二分子を反応させることで、前記本実施形態の多核金属錯体の配位子として用いることのできる芳香族化合物を製造することができる。

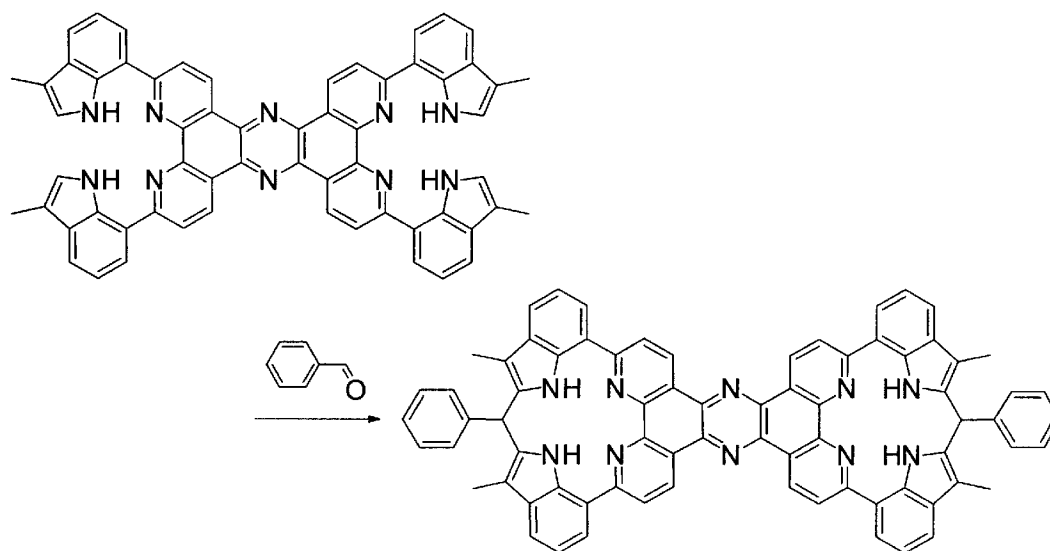
[0322]

[化128]



[0323] 前記本実施形態の多核金属錯体の配位子として用いることのできる芳香族化合物は、以下の反応式（126）のように、更に反応させて閉環構造としてもよい。

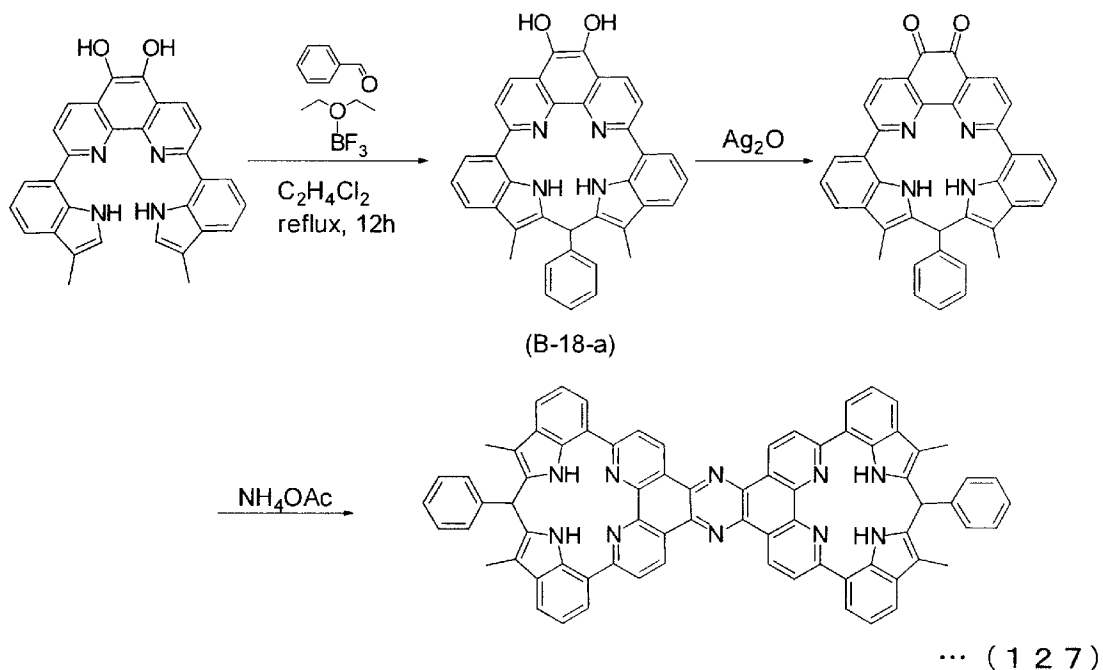
[0324] [化129]



... (126)

[0325] 前記本実施形態の多核金属錯体の配位子として用いることのできる芳香族化合物は、例えば、以下の反応式（１２７）のように、一般式（Ｂ－１８－ａ）で表される化合物を経由して製造することもできる。

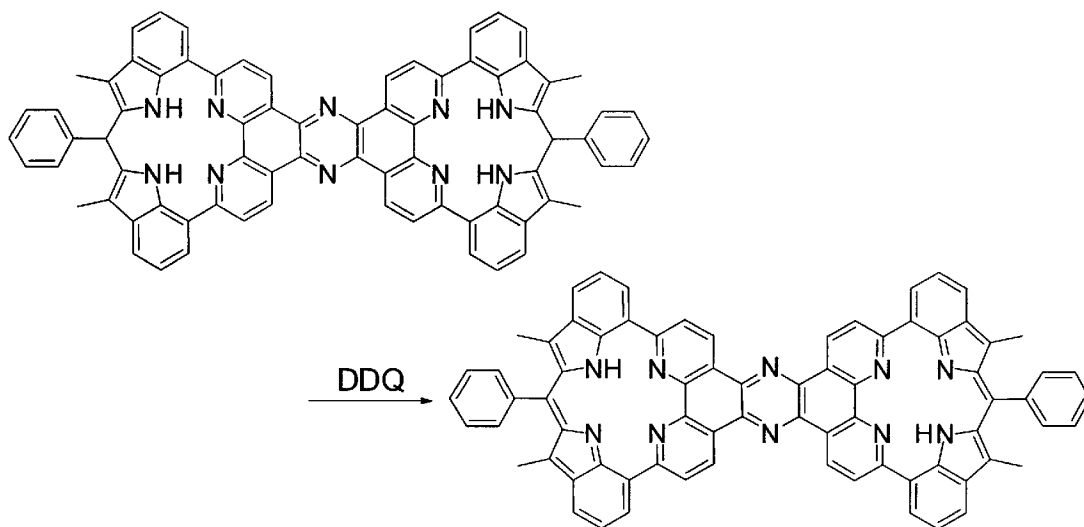
[0326] [化130]



[0327] 上記本実施形態の多核金属錯体の配位子として用いることのできる芳香族化合物は、以下の反応式（１２８）のように、２，３－ジクロロ－５，６－ジシアノ－*p*－ベンゾキノン（ＤＤＱ）等の酸化剤を用いて酸化体としてもよい。

[0328]

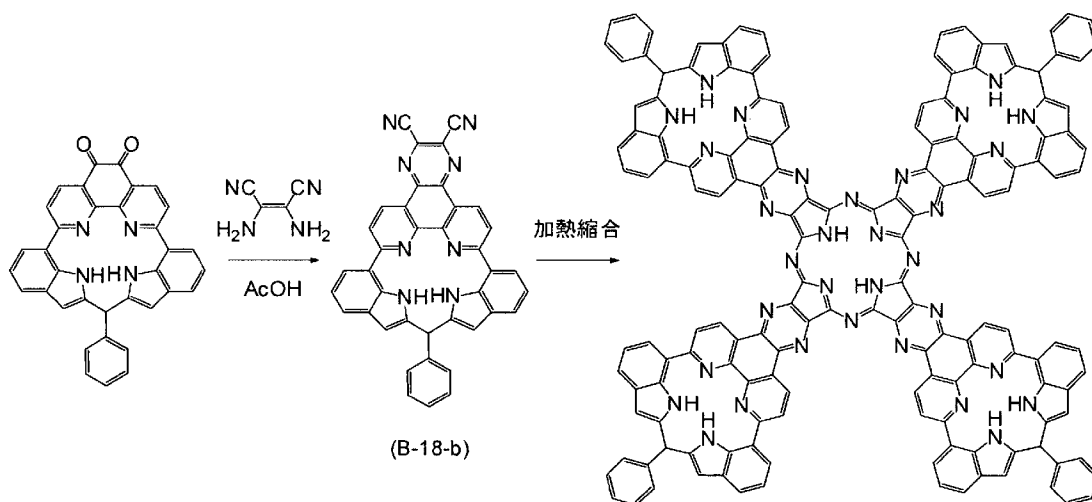
[化131]



… (1 2 8)

[0329] 前記本実施形態の多核金属錯体の配位子として用いることのできる芳香族化合物は、例えば、以下の反応式(129)に示すように、一般式(B-18-b)で表される化合物を合成した後、加熱縮合により製造することができる。

[0330] [化132]

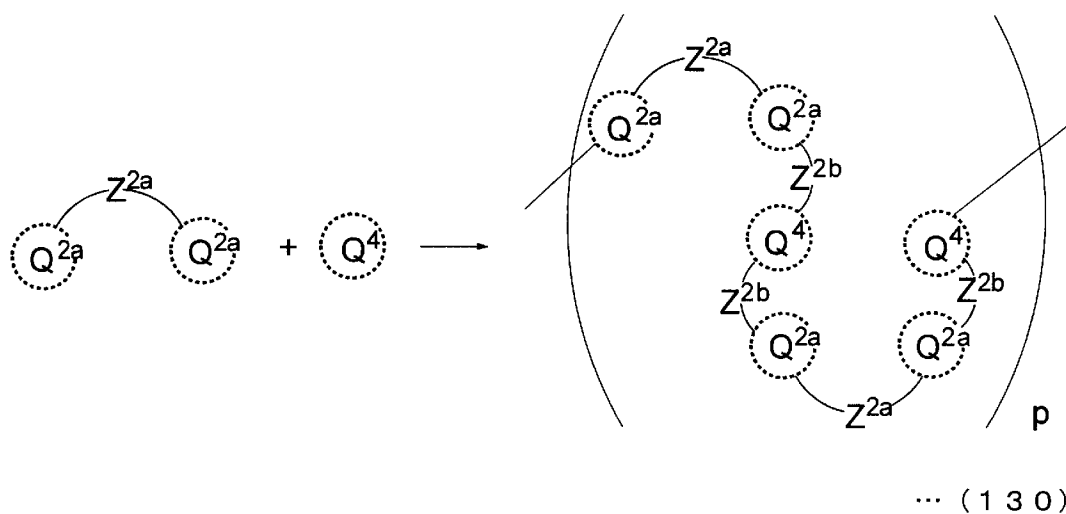


… (1 2 9)

[0331] 前記本実施形態の多核金属錯体の配位子として用いることのできる芳香族

化合物は、2以上の含窒素芳香族複素環を連結させた高分子化合物として製造することができる。その一例を下記反応式(130)に示す。

[0332] [化133]

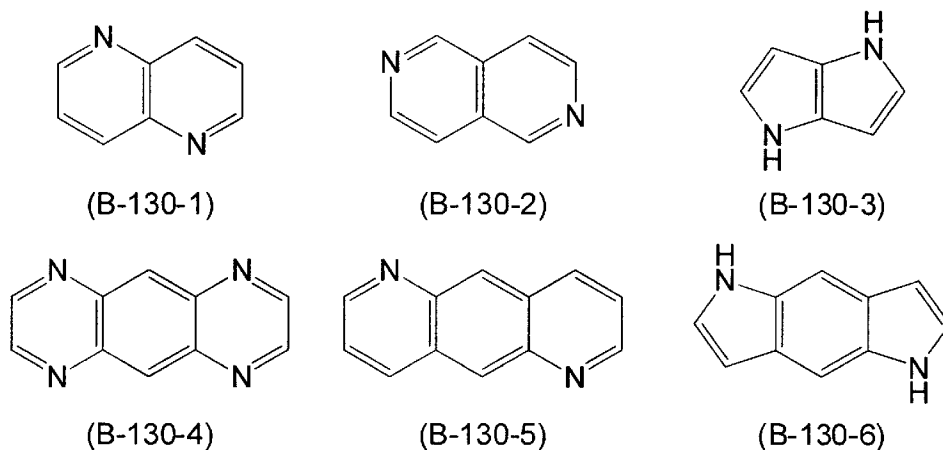


(式中、pは繰り返し単位数を表す。)

[0333] 上記反応式中のQ⁴は、配位可能な窒素原子を2つ有する含窒素芳香族複素環である。

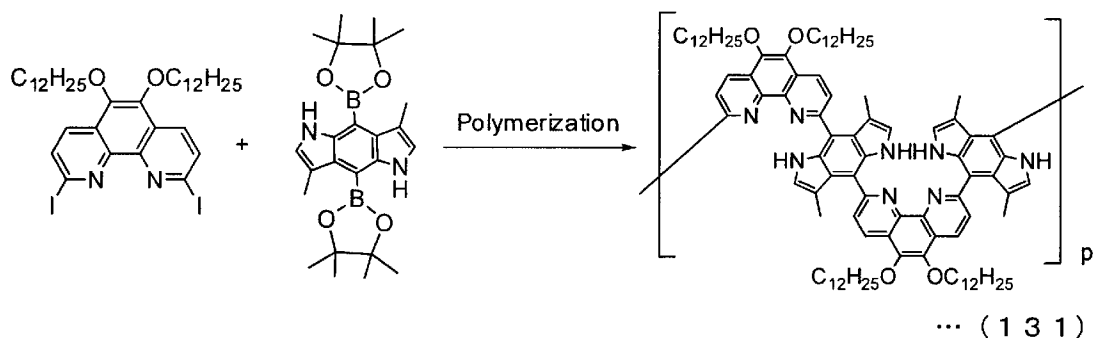
その具体的な構造式を以下に示す。これらの構造式における水素原子は上述の置換基で置換されてもよい。

[0334] [化134]



[0335] 本実施形態の芳香族化合物の製造方法として例示した上記反応式(130)について、より具体的な反応式を以下の反応式(131)に示す。

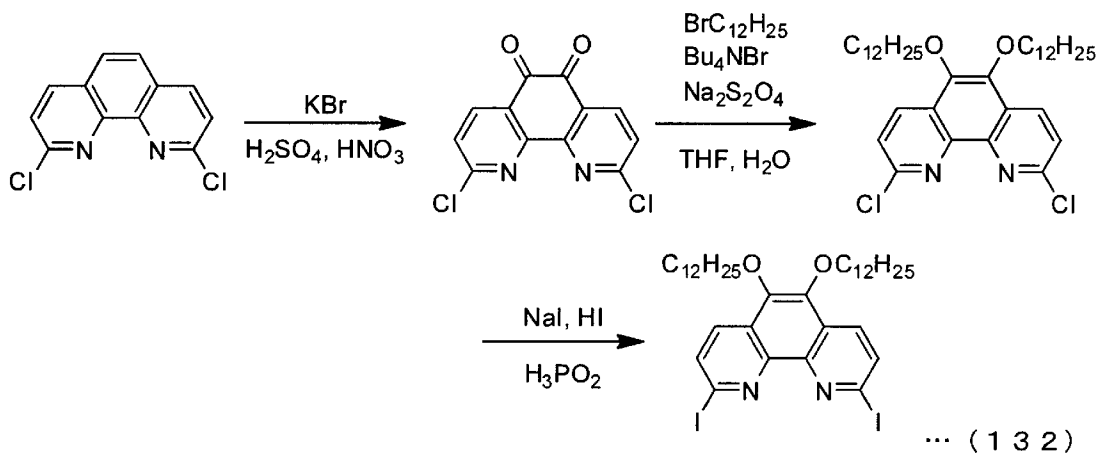
[0336] [化135]



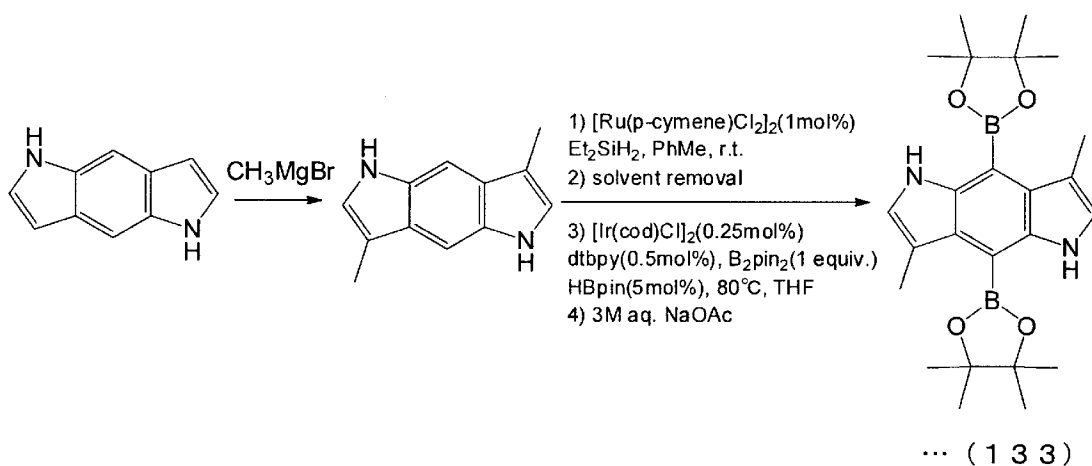
(式中、pは繰り返し単位数を表す。)

[0337] 上記反応の原料となる化合物は、それぞれ以下の反応式(132)、(133)に従って、合成することができる。

[0338] [化136]

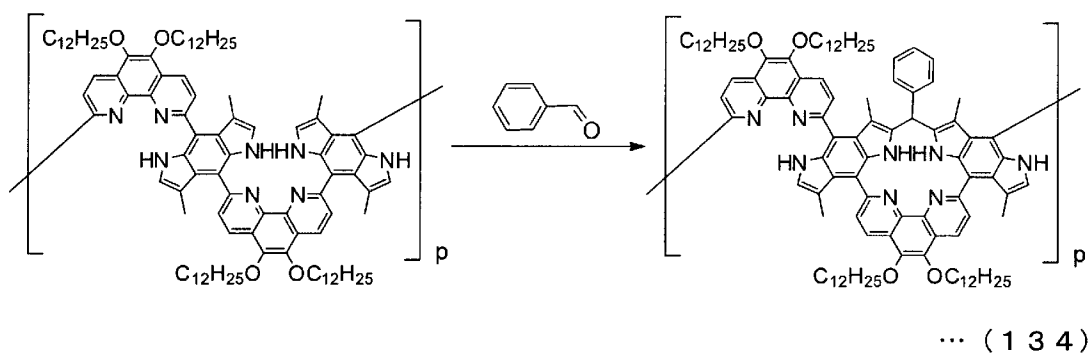


[0339] [化137]



[0340] 上記得られた芳香族化合物は、以下の反応式（１３４）に示すように、アルデヒド類と反応させて、中心金属を収容する空間を形成する構造が閉環型となる高分子化合物とすることができる。

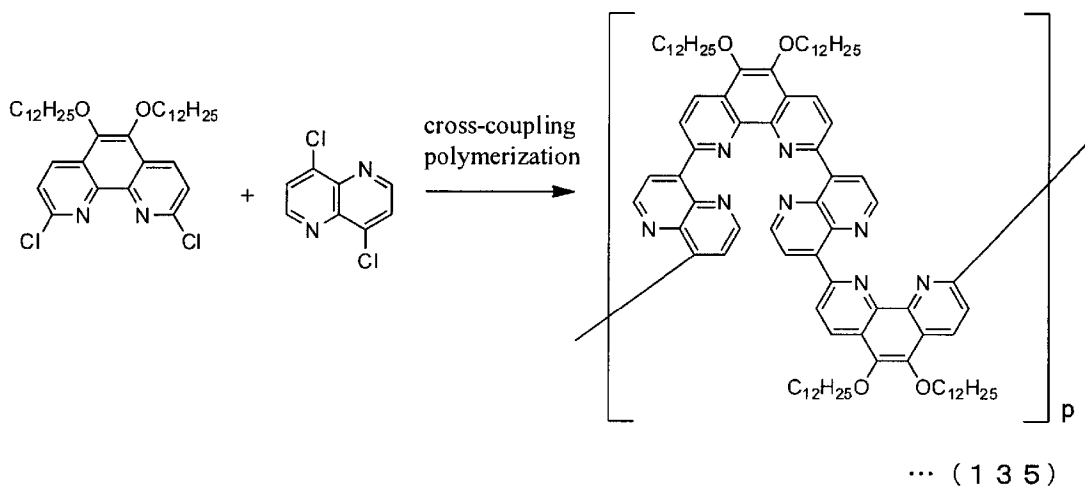
[0341] [化138]



（式中、pは繰り返し単位数を表す。）

[0342] 前記芳香族化合物は、以下の反応式（１３５）、（１３６）に従って製造される高分子化合物を用いて合成してもよい。

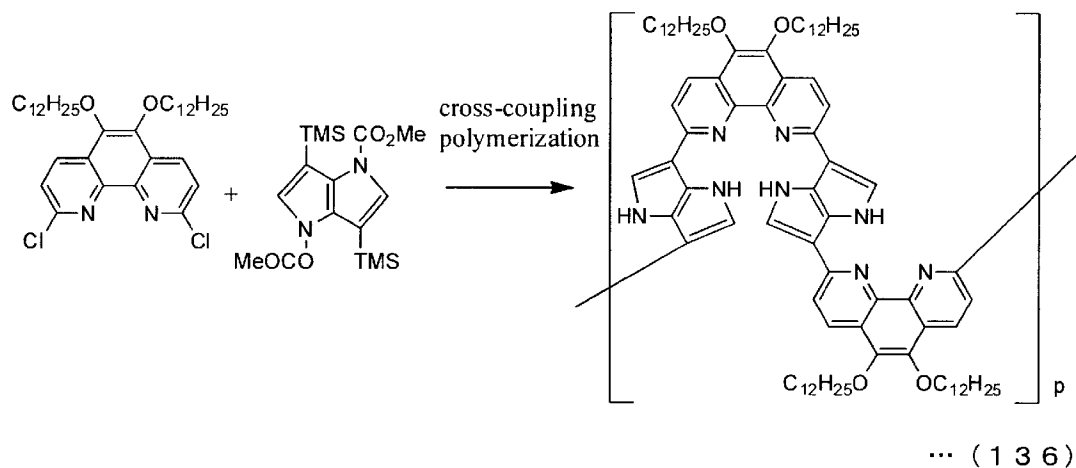
[0343] [化139]



（式中、pは繰り返し単位数を表す。）

[0344]

[化140]

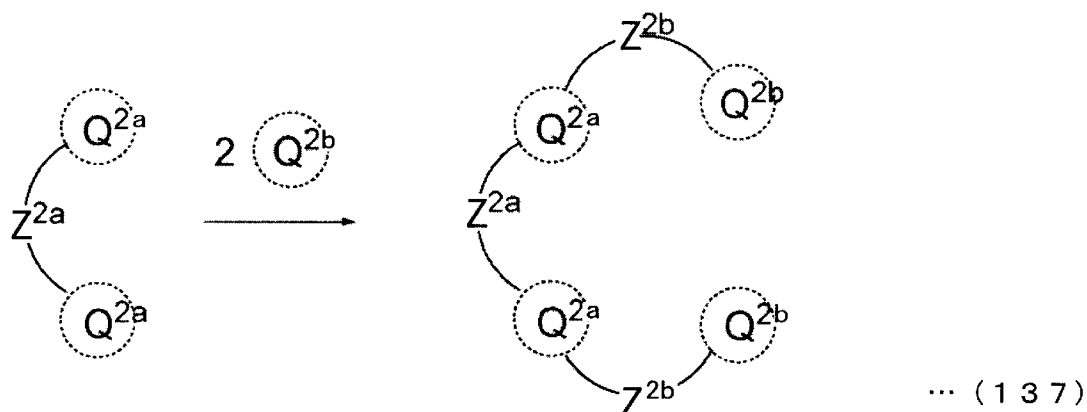


(式中、 p は繰り返し単位数を表す。)

[0345] 前記本実施形態の多核金属錯体の配位子として用いることのできる芳香族化合物は、上記構造を1つ有する化合物を合成した後、それらを連結することで製造することもできる。

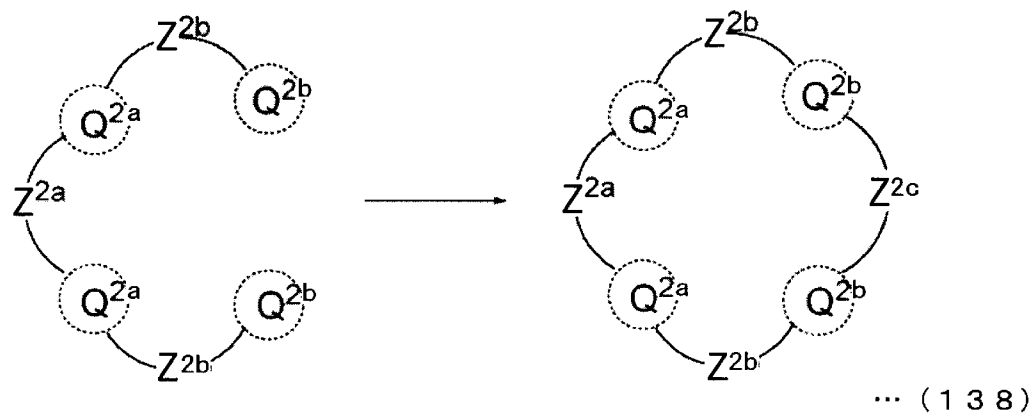
[0346] 上記構造を有する化合物は、例えば、下記反応式(137)に示すように、含窒素芳香族複素環を2つ有する化合物に、2つ以上の含窒素芳香族複素環を連結させることで製造することができる。連結方法としては、一般的なクロスカップリング反応が挙げられる。

[0347] [化141]



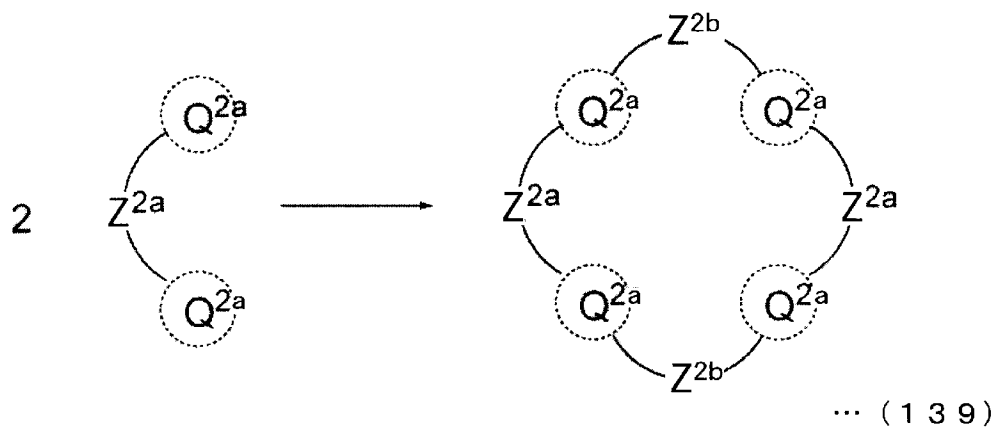
[0348] また、下記反応式(138)に示すように、上記反応式(137)で得られた化合物を更に反応させて環化させてもよい。

[0349] [化142]



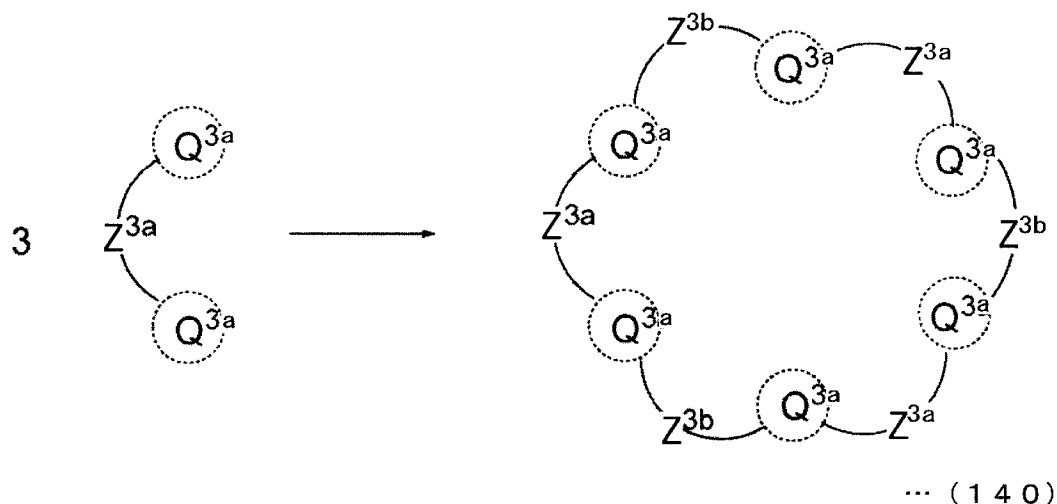
[0350] また、下記反応式 (139)、(140) に示すように含窒素芳香族複素環を2つ有する2以上の化合物を、環化させることで上記構造を有する化合物を製造することもできる。

[0351] [化143]



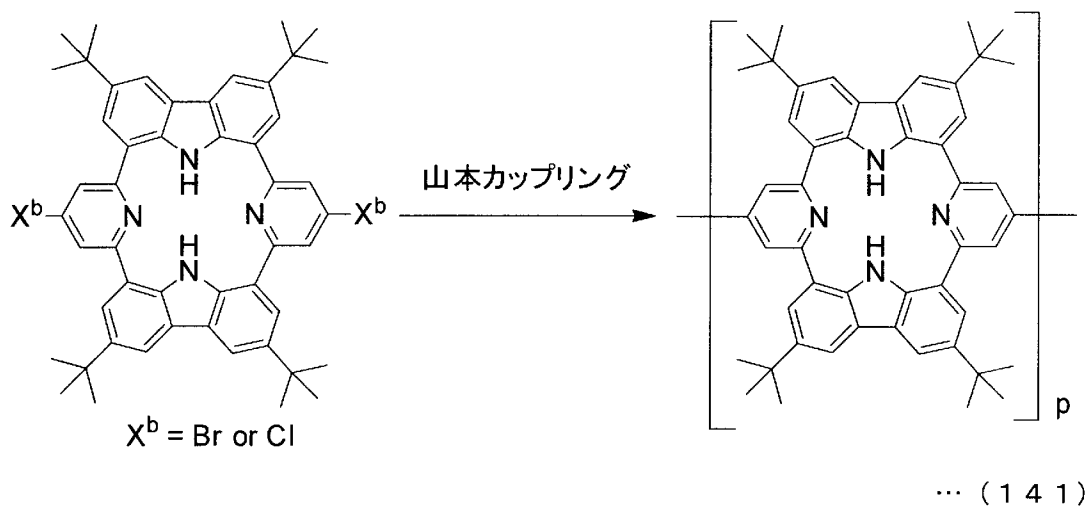
[0352]

[化144]



[0353] 下記反応式に示すように、中心金属を収容する空間を形成する構造を有する化合物を連結することで本実施形態の芳香族化合物を製造することもできる。連結方法としては、例えば、以下の反応式(141)に示すような、ハロゲノ基を有する化合物を山本カップリングで連結する方法が挙げられる。

[0354] [化145]

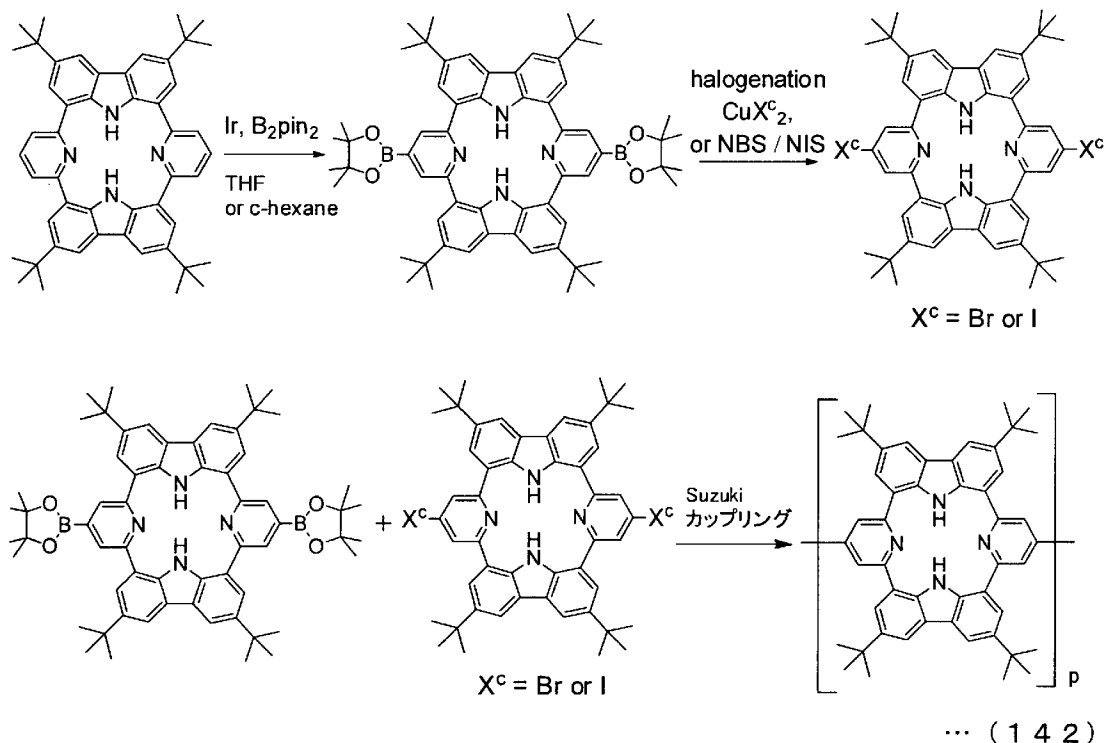


(式中、pは繰り返し単位数を表す。)

[0355] また、前記連結方法としては、以下の反応式(142)に示すように、例えば、ホウ酸エステル体とハロゲノ基を有する化合物をSuzukiカップリングで連結する方法が挙げられる。反応式(142)に示すホウ酸エステル体は

、例えば、Journal of the American Chemical Society, 129, 15434 (2007) . に記載された方法を参考にして製造することができる。

[0356] [化146]

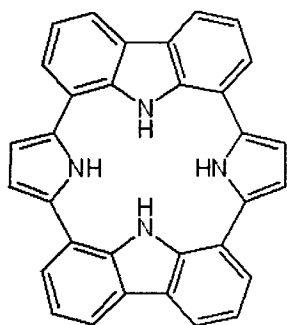


(式中、 p は繰り返し単位数を表す。)

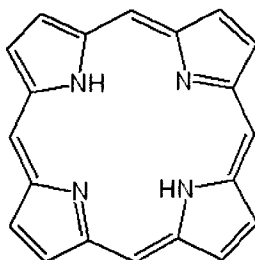
[0357] 前記本実施形態の多核金属錯体の配位子として用いることのできる芳香族化合物は、上記要件 (a)、(b) を満たす配位子に加えて、以下の式 (B-24) ~ (B-29) で表される分子構造を有する化合物から1つ又は2以上の水素原子が取り除かれた有機基を含んでいてもよい。下記構造式 (B-24) ~ (B-29) で表される化合物中の水素原子は、上述の置換基で置換されていてもよい。

[0358]

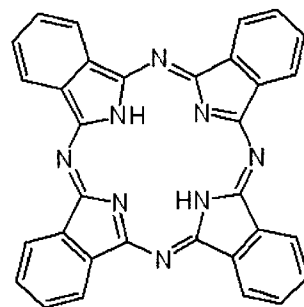
[化147]



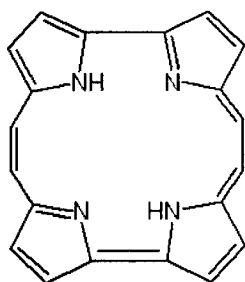
(B-24)



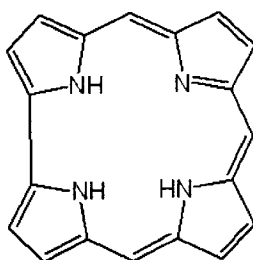
(B-25)



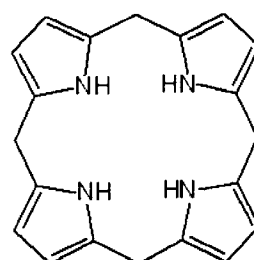
(B-26)



(B-27)



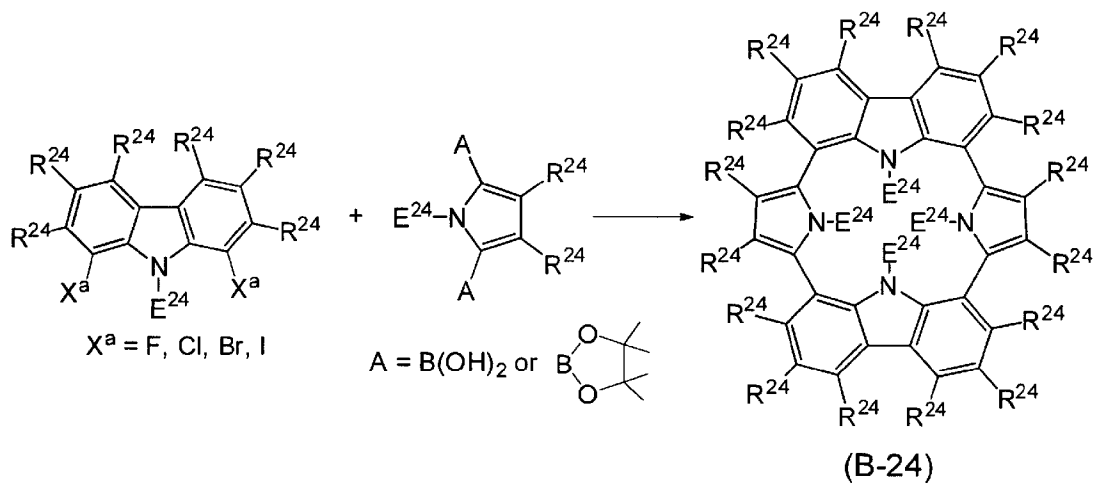
(B-28)



(B-29)

[0359] 上記式 (B-24) で示される化合物は、以下の反応式 (143) に示すようにジハロゲノールカルバゾールとピロールボロン酸との2分子ずつを環状に連結することで製造することができる。連結方法は、クロスカップリング反応を用いることができ、特に鈴木カップリングが好ましい。

[0360] [化148]



… (143)

(式中、 $R^{2,4}$ は、水素原子又は置換基であり、隣り合う置換基は互いに結合して、それぞれが結合する炭素原子とともに環を形成してもよい。2以上の $E^{2,4}$ は、それぞれ同一でも異なってもよい。)

[0361] (多核金属錯体の製造方法)

前記多核金属錯体は、例えば、以下に示すように、配位子となる化合物(以下、「配位子化合物」と言う。)を有機化学的に合成し、これを遷移金属原子又は遷移金属イオンを付与する反応剤(以下、「金属付与剤」と言う。)と混合する工程を有する方法で製造できる。

[0362] 前記金属付与剤は、前記金属原子を陽イオンとして有する塩が用いられる。金属付与剤としては、塩化物塩、臭化物塩、ヨウ化物塩、酢酸塩、硝酸塩、硫酸塩、炭酸塩が好ましい。

前記金属付与剤は、上述の第1の多核金属錯体においては、例えば、前記一般式(A-1)～(A-3)中の遷移金属原子であるMと対イオンである X^1 との組み合わせからなる金属塩であり、好ましいM及び X^1 は先に説明した通りであるが、マンガン、鉄、コバルト、ニッケル又は銅であるMと、酢酸イオン、塩化物イオン又は硝酸イオンである X^1 との組み合わせが好ましく、酢酸コバルトが特に好ましい。前記金属付与剤は、無水物であっても水和物であってもよい。

[0363] 前記配位子化合物及び金属付与剤を混合する工程は、適当な溶媒の存在下で行う。

反応で用いられる溶媒(反応溶媒)としては、水；酢酸、プロピオン酸等の有機酸類；アンモニア水、トリエチルアミン等のアミン類；メタノール、エタノール、*n*-プロパノール、イソプロピルアルコール、2-メトキシエタノール、1-ブタノール、1,1-ジメチルエタノール等のアルコール類；エチレングリコール、ジエチルエーテル、1,2-ジメトキシエタン、メチルエチルエーテル、1,4-ジオキサン、テトラヒドロフラン(以下、「THF」と言う。)、ベンゼン、トルエン、キシレン、メシチレン、デュレン、デカリン等の芳香族炭化水素；ジクロロメタン、クロロホルム、四塩化炭

素、クロロベンゼン、1,2-ジクロロベンゼン等のハロゲン系溶媒、N, N'-ジメチルホルムアミド（以下、「DMF」と言う。）、N, N'-ジメチルアセトアミド、N-メチル-2-ピロリドン、ジメチルスルホキシド、アセトン、アセトニトリル、ベンゾニトリル、トリエチルアミン、ピリジン、ピラジン、ジアザビスクロ[2, 2, 2]オクタン等が挙げられる。これらの反応溶媒は、一種単独で用いても二種以上を併用してもよい。また、前記溶媒としては、配位子となる芳香族化合物及び金属付与剤が溶解し得る溶媒が好ましい。

[0364] 前記配位子化合物及び金属付与剤の混合温度は、好ましくは-10℃以上250℃以下、より好ましくは0℃以上200℃以下であり、特に好ましくは0℃以上150℃以下である。

[0365] また、前記配位子化合物及び金属付与剤の混合時間は、好ましくは1分以上1週間以下、より好ましくは5分以上24時間以下、特に好ましくは1時間以上12時間以下である。前記混合温度及び混合時間は、前記配位子化合物及び金属付与剤の種類を考慮して調節することが好ましい。

[0366] 生成した前記多核金属錯体は、公知の再結晶法、再沈殿法、クロマトグラフィー法から適した方法を選択して適用することで、前記溶媒から取り出すことができ、この時、2以上の前記方法を組み合わせてもよい。前記溶媒の種類によっては、生成した前記多核金属錯体が析出することがあり、この場合には、析出した前記多核金属錯体を濾別等で分離した後、洗浄、乾燥等を行えばよい。

[0367] （空気二次電池用正極触媒及びその製造方法）

本実施形態の空気二次電池用正極触媒は、前記多核金属錯体を用いてなる。前記多核金属錯体は、一種を単独で用いてもよいし、二種以上を併用してもよい。また、前記多核金属錯体は、単独で用いてもよいし、その他の成分と併用し、組成物として用いてもよい。

[0368] 前記その他の成分としては、カーボンが例示できる。前記その他の成分は、一種を単独で用いてもよいし、二種以上を併用してもよい。

[0369] 前記カーボンとしては、「ノーリット」(N O R I T社製)、「ケッチェンブラック」(L i o n社製)、「バルカン」(C a b o t社製)、「ブラックパールズ」(C a b o t社製)、「アセチレンブラック」(電気化学工業社製)(いずれも商品名)等のカーボンブラック; C 6 0、C 7 0等のフラーレン; カーボンナノチューブ、マルチウォールカーボンナノチューブ、ダブルウォールカーボンナノチューブ、シングルウォールカーボンナノチューブ、カーボンナノホーン等のカーボン繊維、グラフェン、グラフェンオキシドが例示でき、カーボンブラックが好ましい。

前記カーボンは、ポリピロール、ポリアニリン等の導電性高分子と組み合わせて用いてもよい。

[0370] 前記多核金属錯体とカーボンとを含む組成物は、これら成分を混合することで調製できる。

前記組成物において、前記多核金属錯体の含有量は、前記組成物の量を100質量部とした時に、1質量部以上であることが好ましく、5質量部以上であることがより好ましく、10質量部以上であることが特に好ましい。また、前記含有量の上限值は、70質量部以下であることが好ましく、60質量部以下であることがより好ましく、50質量部以下であることが特に好ましい。上限値と下限値は任意に組み合わせることができる。

[0371] カーボンを含む前記組成物においては、前記多核金属錯体として、多核金属錯体の残基(前駆体となる多核金属錯体から誘導された構成単位)を有するポリマー(以下、「多核金属錯体ポリマー」と言うことがある。)を用いてもよい。

前記多核金属錯体ポリマーは、上記で説明した多核金属錯体において、1つ以上の水素原子を除去した構造の基を有するポリマーを意味し、すべての水素原子を除去してもよい。多核金属錯体としては、上記で説明した多核金属錯体が例示できる。

[0372] 前記多核金属錯体ポリマーの主骨格となるポリマーは、限定されないが、導電性高分子、 dendrimer、天然高分子、固体高分子電解質、ポリエチレ

ン、ポリエチレングリコール、ポリプロピレンが例示でき、導電性高分子、固体高分子電解質が好ましい。

前記導電性高分子とは、金属的又は半金属的な導電性を示す高分子物質の総称である。前記導電性高分子としては、「導電性ポリマー」（吉村進一著、共立出版）や「導電性高分子の最新応用技術」（小林征男監修、シーエムシー出版）に記載されているような、ポリアセチレン及びその誘導体、ポリパラフェニレン及びその誘導体、ポリパラフェニレンビニレン及びその誘導体、ポリアニリン及びその誘導体、ポリチオフェン及びその誘導体、ポリピロール及びその誘導体、ポリフルオレン及びその誘導体、ポリフルオレン及びその誘導体、ポリカルバゾール及びその誘導体、ポリインドール及びその誘導体、並びに二種以上のこれらポリマーの共重合体が例示できる。

前記固体高分子電解質としては、パーフルオロスルホン酸、ポリエーテルエーテルケトン、ポリイミド、ポリフェニレン、ポリアリーレン又はポリアリーレンエーテルスルホンをスルホン化した高分子化合物が例示できる。

[0373] 前記多核金属錯体ポリマーとカーボンとを含む組成物は、これら成分を混合することで調製できる。

前記組成物において、前記多核金属錯体ポリマーの含有量は、前記組成物の量を100質量部とした時に、1質量部以上であることが好ましく、5質量部以上であることがより好ましく、10質量部以上であることが特に好ましい。また、前記含有量の上限値は、70質量部以下であることが好ましく、60質量部以下であることがより好ましく、50質量部以下であることが特に好ましい。上限値と下限値は任意に組み合わせることができる。

[0374] 本実施形態の好ましい空気二次電池用正極触媒としては、（１）前記多核金属錯体からなるもの、（２）前記多核金属錯体とカーボンとを含む組成物からなるもの、（３）前記多核金属錯体ポリマーとカーボンとを含む組成物からなるもの等、多核金属錯体、又は多核金属錯体とその他の成分とを含む組成物が例示できる。

また、本実施形態の好ましい空気二次電池用正極触媒としては、（４）前

記多核金属錯体の加熱処理物からなるもの、(5) 前記多核金属錯体とカーボンとを含む組成物の加熱処理物からなるもの、(6) 前記多核金属錯体ポリマーとカーボンとを含む組成物の加熱処理物からなるもの等、多核金属錯体の加熱処理物、又は多核金属錯体とその他の成分とを含む組成物の加熱処理物(前記(1)～(3)の加熱処理物)からなるものが例示できる。

前記加熱処理は、例えば、対象物を加熱することで行う。

[0375] 前記加熱処理を行う場合には、その前処理として、温度を15～200℃とし、圧力を1333.22Pa以下とした条件下で、処理対象物を6時間以上乾燥させることが好ましい。このような前処理は、例えば、真空乾燥機を用いて行うことができる。

[0376] 前記加熱処理は、水素、一酸化炭素等の還元ガス雰囲気；酸素、二酸化炭素、水蒸気等の酸化ガス雰囲気；窒素、ヘリウム、ネオン、アルゴン、クリプトン、キセノン等の不活性ガス雰囲気；アンモニア、アセトニトリル等の含窒素化合物又はその蒸気等のガス雰囲気下；二種以上のこれらガスからなる混合ガス雰囲気下で行うことが好ましい。

なかでも、例えば、還元ガス雰囲気下であれば、水素、又は水素及び前記不活性ガスの混合ガス雰囲気下、酸化ガス雰囲気下であれば、酸素、又は酸素及び前記不活性ガスの混合ガス雰囲気下、不活性ガス雰囲気下であれば、窒素、ネオン、アルゴン、又は二種以上のこれらガスからなる混合雰囲気下が好ましい。

[0377] 前記加熱処理時の圧力は、限定されないが、50.7～152.0kPa(0.5～1.5気圧)等、常圧又はその近傍圧力が好ましい。

[0378] 前記加熱処理時の温度は、好ましくは250℃以上、より好ましくは300℃以上、更に好ましくは400℃以上、特に好ましくは500℃以上である。また、かかる温度は、好ましくは1500℃以下、より好ましくは1200℃以下、特に好ましくは1000℃以下である。上限値と下限値は任意に組み合わせることができる。

[0379] 前記加熱処理時の時間は、前記ガスの種類、温度等に応じて設定できる。

例えば、前記ガスを充填して密閉した環境下、又は前記ガスを通気させた環境下では、室温から徐々に昇温させて目的温度に到達させた後、すぐに降温させてもよい。ただし、目的温度に到達させた後、前記温度又はその近傍温度を所定時間維持することで、徐々に加熱することが好ましい。こうすることで、得られる触媒の耐久性をより向上させることができる。この時、前記温度を維持する時間は、好ましくは1時間～100時間、より好ましくは1～40時間、更に好ましくは2～10時間、特に好ましくは2～3時間である。

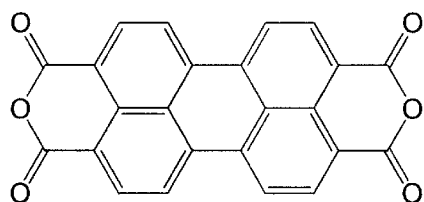
[0380] 前記加熱処理を行う装置としては、オーブン、ファーネス（管状炉等）、IHホットプレートが例示できる。

[0381] 前記加熱処理は、沸点若しくは融点が250℃以上である有機化合物、又は熱重合開始温度が250℃以下である有機化合物を添加して、行ってもよい。

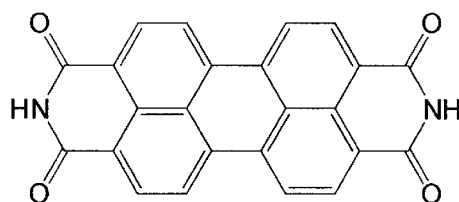
[0382] 沸点若しくは融点が250℃以上である前記有機化合物としては、ペリレン-3, 4, 9, 10-テトラカルボン酸二無水物、3, 4, 9, 10-ペリレンテトラカルボン酸ジイミド、1, 4, 5, 8-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、1, 4, 5, 8-ナフタレンテトラカルボン酸ジイミド、1, 4, 5, 8-ナフタレンテトラカルボン酸、ピロメリット酸、二無水ピロメリット酸等の、芳香族系化合物のカルボン酸誘導体が例示できる。以下（A-8-1）～（A-8-14）に、このような化合物を例示する。

[0383]

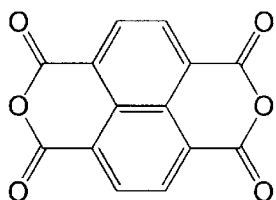
[化149]



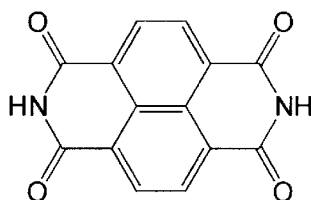
(A-8-1)



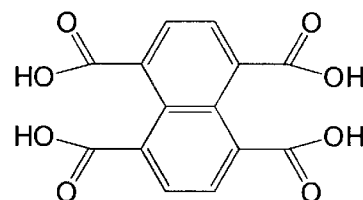
(A-8-2)



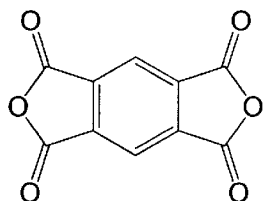
(A-8-3)



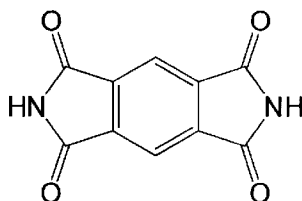
(A-8-4)



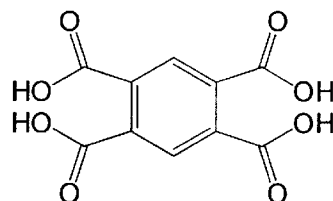
(A-8-5)



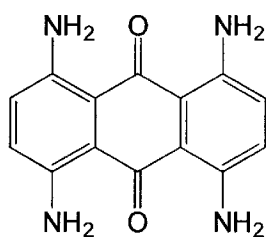
(A-8-6)



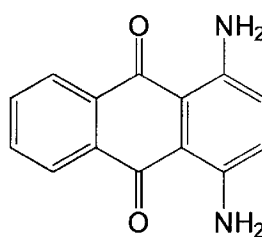
(A-8-7)



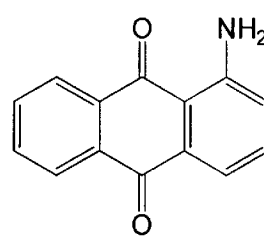
(A-8-8)



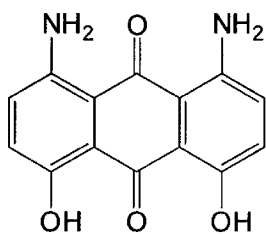
(A-8-9)



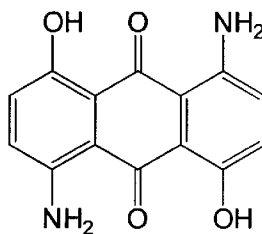
(A-8-10)



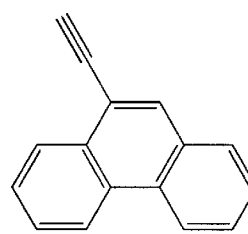
(A-8-11)



(A-8-12)



(A-8-13)



(A-8-14)

[0384] 熱重合開始温度が250℃以下である前記有機化合物は、芳香環と二重結合又は三重結合とを有する有機化合物であり、アセナフチレン及びその誘導体、ビニルナフタレン及びその誘導体が例示でき、アセナフチレン及びビニ

ルナフタレンが好ましい。

[0385] 以上の空気二次電池用正極触媒は、酸素還元活性と水の酸化活性との両方に優れたものである。

[0386] <空気二次電池>

本実施形態の空気二次電池は、上記本実施形態の空気二次電池用正極触媒を正極触媒層に含み、亜鉛、鉄、アルミニウム、マグネシウム、リチウム、水素、及びこれらのイオンからなる群より選ばれる一種以上を負極活物質として用いたものであり、亜鉛、鉄、アルミニウム、マグネシウム、リチウム及び水素からなる群より選ばれる一種以上を負極活物質として用いたものが好ましい。

[0387] 本実施形態の空気二次電池において、前記正極触媒は、一種を単独で用いてもよいし、二種以上を併用してもよい。

[0388] 図1は、本実施形態に係る空気二次電池の一実施形態を例示する概略断面図である。

ここに示す空気二次電池1は、前記正極触媒を含む正極触媒層11、正極集電体12、負極活物質層13、負極集電体14、電解質15、及びこれらを収容する容器（図示略）を備える。

正極集電体12は正極触媒層11に接触して配置され、これらにより正極が構成されている。また、負極集電体14は負極活物質層13に接触して配置され、これらにより負極が構成されている。また、正極集電体12には正極端子（リード線）120が接続され、負極集電体14には負極端子（リード線）140が接続されている。

正極触媒層11及び負極活物質層13は、対向して配置され、これらの間にこれらに接触するように電解質15が配置されている。

本実施形態に係る空気二次電池は、ここに示すものに限定されず、必要に応じて一部構成が変更されていてもよい。

[0389] 正極触媒層11は、前記正極触媒以外に、導電材及び結着材を含むものが好ましい。

前記導電材は、正極触媒層 11 の導電性を向上させることができるものであればよいが、カーボンが好ましい。ここでカーボンとは、前記その他の成分として説明及び例示したカーボンと同じである。

前記導電材は、ポリピロール、ポリアニリン等の導電性高分子と組み合わせて用いてもよい。

[0390] 前記結着材は、前記正極触媒、導電材等を正極集電体 12 に接着するものであり、例えば、電解質 15 として使用する電解液に溶解しないものが挙げられ、ポリテトラフルオロエチレン (PTFE)、テトラフルオロエチレン・パーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体、テトラフルオロエチレン・ヘキサフルオロプロピレン共重合体、テトラフルオロエチレン・エチレン共重合体、ポリビニリデンフルオライド、ポリクロロトリフルオロエチレン、クロロトリフルオロエチレン・エチレン共重合体等のフッ素樹脂が好ましい。

[0391] 正極触媒層 11 の前記正極触媒、導電材及び結着材の含有量は、限定されない。前記正極触媒の触媒活性をより向上させることができるので、導電材の配合量は、前記正極触媒 1 質量部に対して 0.5～30 質量部であることが好ましく、1～20 質量部であることがより好ましく、1～15 質量部であることが特に好ましく、結着材の配合量は、前記正極触媒 1 質量部に対して 0.1～10 質量部であることが好ましく、0.5～5 質量部であることがより好ましく、0.5～3 質量部であることが特に好ましい。

[0392] 正極触媒層 11 において、前記正極触媒、導電材及び結着材等の各構成成分は、それぞれ一種を単独で用いてもよいし、二種以上を併用してもよい。

[0393] 正極集電体 12 の材質は、導電性であればよい。好ましい正極集電体 12 としては、金属メッシュ、金属焼結体、カーボンペーパー、カーボクロスが例示できる。

前記金属メッシュ及び金属焼結体における金属としては、ニッケル、クロム、鉄、チタン等の金属の単体；二種以上のこれら金属を含む合金が例示でき、ニッケル、ステンレス（鉄－ニッケル－クロム合金）が好ましい。

[0394] 負極活物質層 13 における負極活物質は、亜鉛、鉄、アルミニウム、マグネシウム、リチウム、リチウムイオン、水素が好ましく、亜鉛、鉄、水素がより好ましく、亜鉛が特に好ましい。

[0395] 亜鉛、鉄、アルミニウム、マグネシウム、リチウムを活物質とする負極としては、従来の亜鉛-空気電池、鉄-空気電池、アルミニウム-空気電池、マグネシウム-空気電池、リチウム-空気電池に用いられている負極が例示できる。また、水素を活物質とする負極としては、水素の吸蔵放出が可能な水素吸蔵合金等からなる負極が例示できる。

[0396] 負極活物質層 13 において、負極活物質等の構成成分は、それぞれ一種を単独で用いてもよいし、二種以上を併用してもよい。

[0397] 負極集電体 14 は、正極集電体 12 と同様のものでよい。

[0398] 電解質 15 は、水系溶媒又は非水系溶媒に溶解されて電解液として用いることが好ましい。

水系溶媒に対する電解質は、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、塩化アンモニウムが好ましい。この場合、電解液中の電解質の濃度は、1~99 質量%であることが好ましく、5~60 質量%であることがより好ましく、5~40 質量%であることが特に好ましい。

[0399] 容器は、正極触媒層 11、正極集電体 12、負極活物質層 13、負極集電体 14 及び電解質 15 を収容するものである。容器の材質としては、ポリスチレン、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリ塩化ビニル、ABS 樹脂等の樹脂や、前記正極触媒層 11 等の収容物とは反応しない金属が例示できる。

[0400] 空気二次電池 1 においては、別途、酸素拡散膜を設けてもよい。酸素拡散膜は、正極集電体 12 の外側（正極触媒層 11 の反対側）に設けることが好ましい。こうすることで、酸素拡散膜を介して正極触媒層 11 に酸素（空気）が優先的に供給される。

前記酸素拡散膜は、酸素（空気）を好適に透過できる膜であればよく、樹脂製の不織布又は多孔質膜が例示でき、前記樹脂としては、ポリエチレン、ポリプロピレン等のポリオレフィン；ポリテトラフルオロエチレン、ポリフ

ッ化ビニリデン等のフッ素樹脂が例示できる。

[0401] 空気二次電池 1 においては、正極と負極との接触による短絡を防止するために、これらの間にセパレータを設けてもよい。

セパレータは、電解質 15 の移動が可能な絶縁材料からなるものであればよく、樹脂製の不織布又は多孔質膜が例示でき、前記樹脂としては、ポリエチレン、ポリプロピレン等のポリオレフィン；ポリテトラフルオロエチレン、ポリフッ化ビニリデン等のフッ素樹脂が例示できる。また、電解質 15 を水溶液として用いる場合には、前記樹脂として、親水性化されたものを用いることが好ましい。

[0402] 本実施形態の空気二次電池は、例えば、自動車用電源、家庭用電源、携帯電話又は携帯用パソコン等のモバイル機器用小型電源として有用である。

実施例

[0403] 以下、具体的実施例により、本発明について更に詳しく説明する。ただし、本発明は、以下に示す実施例に何ら限定されるものではない。

本実施例で用いた化合物は、以下の通りである。また、以下において、濃度の単位「M」は「mol/L」を表す。

プロピオン酸：Wako社製、メタノール無水物及びジクロロメタン無水物：Wako社製、酢酸コバルト 4 水和物：アルドリッチ社製、シリカゲル（ワコーゲル C300）：Wako社製

[0404] （水準 1）

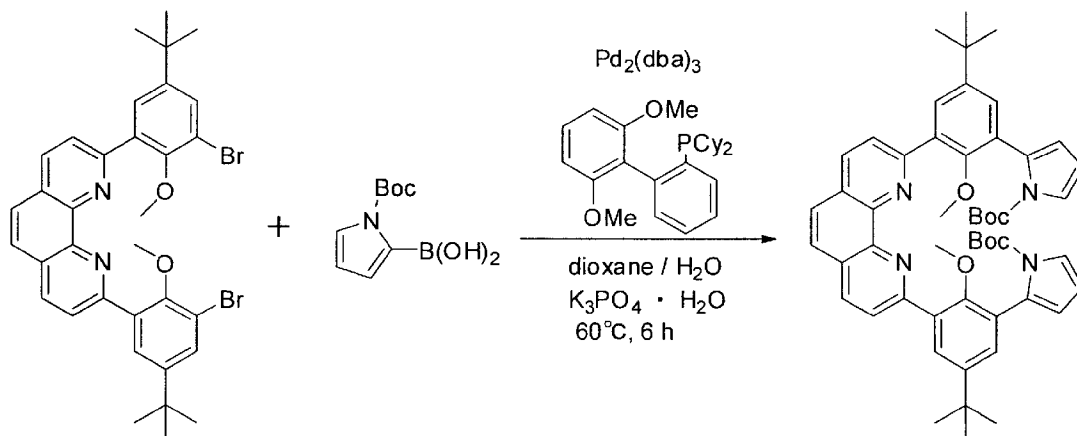
＜多核金属錯体の合成＞

[合成例 1]

以下の反応式（200）～（202）に従い、化合物（A）、及び化合物（B）を経由して配位子化合物（C）を合成した。そして、以下の反応式（203）に従い、配位子化合物（C）と金属付与剤とを用いて、多核金属錯体（D）を合成した。

[0405] （化合物（A）の合成）

[化150]



化合物 (A)

… (200)

(式中、Bocはtert-ブトキシカルボニル基であり、dbaはジベンジリデンアセトンである。)

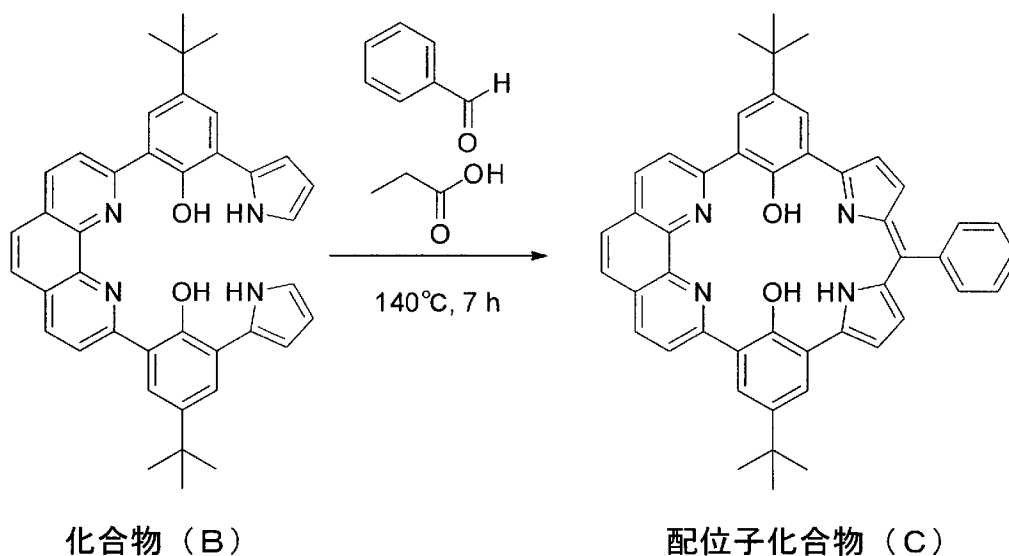
[0406] 反応容器内をアルゴンガス雰囲気とした後、3.945gの2,9-(3'-ブromo-5'-tert-ブチル-2'-メトキシフェニル)-1,10-フェナントリン (Tetrahedron, 1999, 55, 8377. の記載に従って合成した。)、3.165gの1-N-Boc-ピロール-2-ボロン酸、0.138gのトリス (ベンジリデンアセトン) ジパラジウム、0.247gの2-ジシクロヘキシルホスフィノ-2',6'-ジメトキシビフェニル、及び、5.527gのリン酸カリウムを、200mLのジオキサンと20mLの水との混合溶媒に加えて溶解させ、60℃にて6時間攪拌した。反応終了後、放冷して蒸留水及びクロロホルムを加えて、有機層を抽出した。得られた有機層を濃縮して、黒い残留物を得た。これを、シリカゲルカラムを用いて精製し、化合物(A)を得た。得られた化合物(A)の同定データを以下に示す。

[0407] $^1\text{H-NMR}$ (300MHz, CDCl_3) : δ (ppm) = 1.34 (s, 18H), 1.37 (s, 18H), 3.30 (s, 6H), 6.21 (m, 2H), 6.27 (m, 2H), 7.37 (m, 2H), 7.41 (s, 2H), 7.82 (s, 2H), 8.00 (s, 2H), 8.19 (d, J

H z, 2 H), 10.61 (s, 2 H), 15.88 (s, 2 H).

[0412] (配位子化合物 (C) の合成)

[0413] [化152]



… (202)

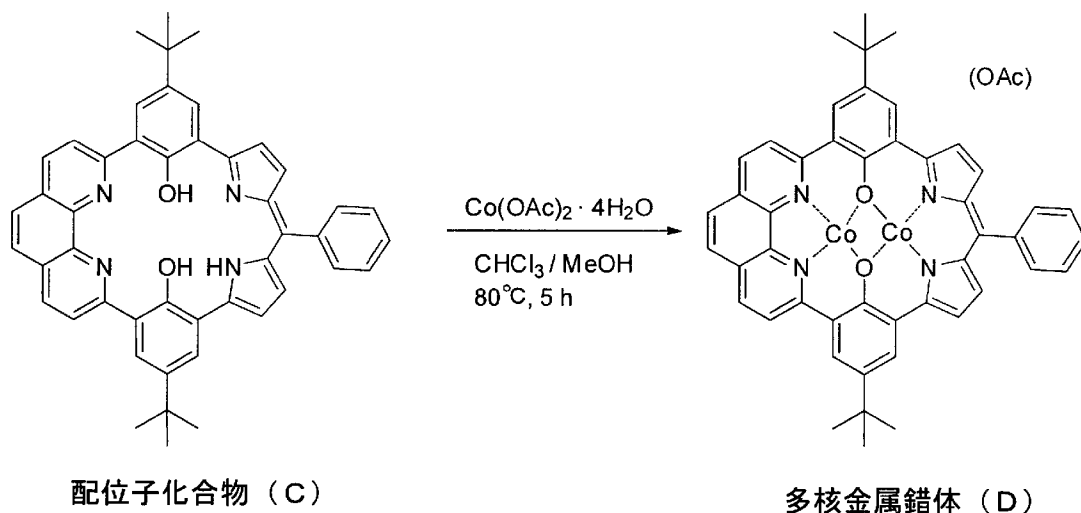
[0414] 反応容器内において、0.061 gの化合物 (B) と0.012 gのベンズアルデヒドを5 mLのプロピオン酸に溶解させ、140℃で7時間加熱した。その後、得られた反応液からプロピオン酸を留去して、得られた黒い残渣をシリカゲルカラムで精製して、配位子化合物 (C) を得た。得られた配位子化合物 (C) の同定データを以下に示す。

[0415] $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) : δ (ppm) = 1.49 (s, 18 H), 6.69 (d, $J=4.8$ Hz, 2 H), 7.01 (d, $J=4.8$ Hz, 2 H), 7.57 (m, 5 H), 7.90 (s, 4 H), 8.02 (s, 2 H), 8.31 (d, $J=8.1$ Hz, 2 H), 8.47 (d, $J=8.1$ Hz, 2 H).

[0416] (多核金属錯体 (D) の合成)

[0417]

[化153]



… (203)

(式中、Acはアセチル基であり、Meはメチル基である。)

[0418] 反応容器内を窒素ガス雰囲気とした後、0.045 gの配位子化合物 (C) と、0.040 gの酢酸コバルト4水和物を含んだ3 mLのメタノール及び3 mLのクロロホルムの混合溶液とを混合し、80℃に加熱しながら5時間攪拌した。得られた溶液を濃縮乾固させて、青色固体を得た。これを水で洗浄することにより、多核金属錯体 (D) を得た。前記反応式中の多核金属錯体 (D) において、「(OAc)」は、1当量の酢酸イオンが対イオンとして存在することを示す。得られた多核金属錯体 (D) の同定データを以下に示す。

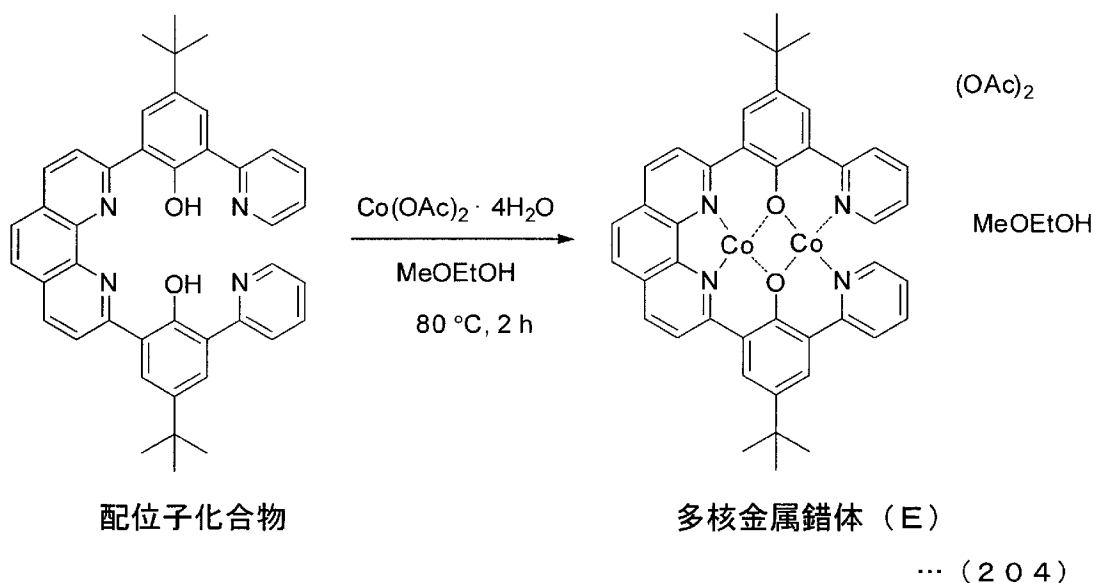
ESI-MS $[M + \cdot] : m/z = 866.0$

[0419] [合成例2]

以下の反応式 (204) に従って、多核金属錯体 (E) を合成した。

[0420]

[化154]



(式中、Acはアセチル基であり、MeOEtOHは2-メトキシエタノールである。)

[0421] 原料となる配位子化合物は、「Tetrahedron, Vol. 55, p. 8377 (1999)」に記載の方法に従って合成した。

次いで、反応容器内を窒素ガス雰囲気とした後、1.388gの配位子化合物と1.245gの酢酸コバルト4水和物とを含む2-メトキシエタノール(MeOEtOH)200mL溶液を、500mLのナスフラスコに入れ、80℃に加熱しながら2時間攪拌したところ、褐色固体が生成した。この褐色固体を濾取し、2-メトキシエタノール20mLで洗浄した後、乾燥させることで、多核金属錯体(E)を得た(収量1.532g、収率74%)。前記反応式中の多核金属錯体(E)において、「(OAc)₂」は、2当量の酢酸イオンが対イオンとして存在することを示し、「MeOEtOH」は、2-メトキシエタノール分子が配位子として存在することを示す。得られた多核金属錯体(E)の同定データを以下に示す。

元素分析値(%) : C₄₉H₅₀Co₂N₄O₈として

(計算値) C : 62.56、H : 5.36、N : 5.96、Co : 12.5

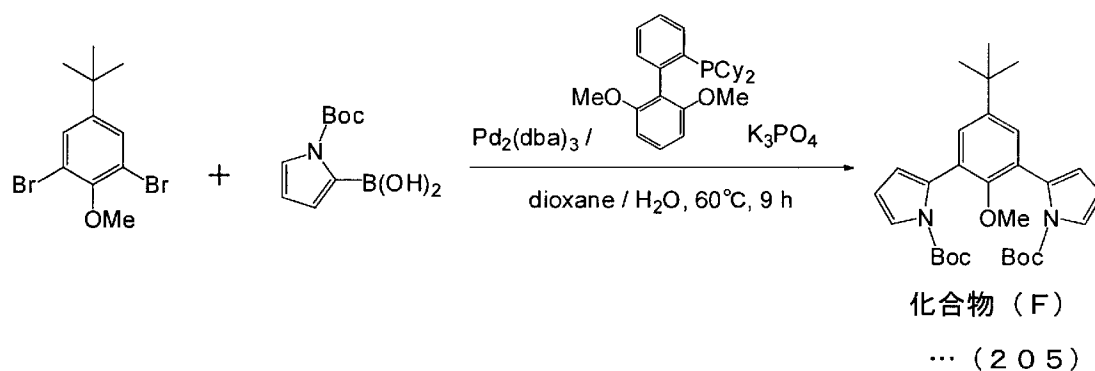
(実測値) C : 62.12、H : 5.07、N : 6.03、Co : 12.74

[0422] [合成例3]

以下の反応式(205)～(207)に従い、化合物(F)及び化合物(G)を経由して配位子化合物(H)を合成した。そして、以下の反応式(208)に従い、配位子化合物(H)と金属付与剤とを用いて、多核金属錯体(I)を合成した。

[0423] (化合物(F)の合成)

[0424] [化155]

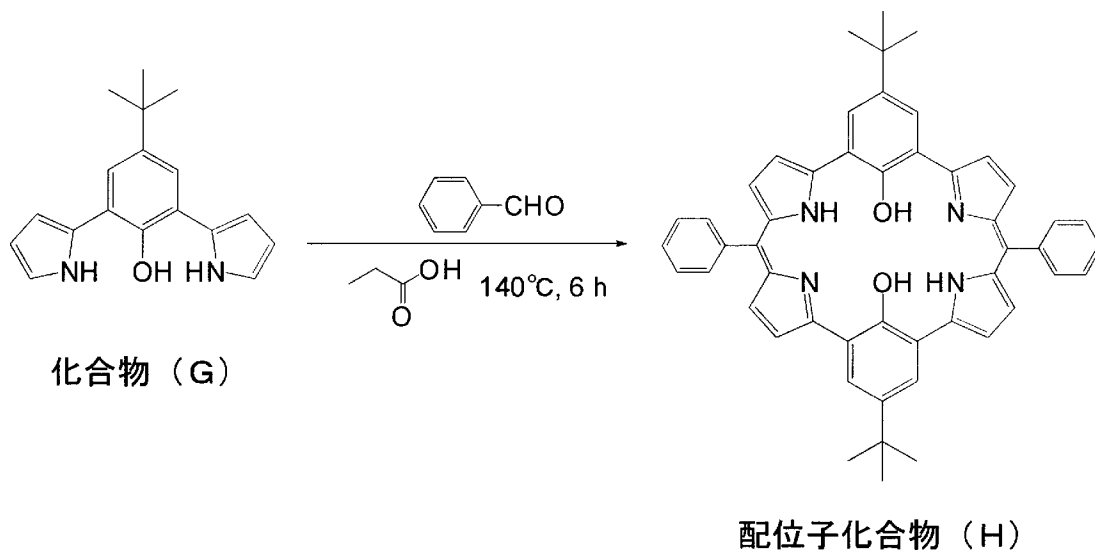


[0425] 反応容器内において、0.547 gの2,6-ジブロモ-4-tert-ブチルアニソール、0.844 gの1-N-Boc-ピロール-2-ボロン酸、0.138 gのトリス(ベンジリデンアセトン)ジパラジウム、0.247 gの2-ジシクロヘキシルホスフィノ-2',6'-ジメトキシビフェニル、5.527 gのリン酸カリウムを200 mLのジオキサンと20 mLの水の混合溶媒に溶解させ、60℃にて9時間攪拌した。反応終了後、放冷して蒸留水、クロロホルムを加えて、有機層を抽出した。得られた有機層を濃縮して、黒い残渣を得た。

これを、シリカゲルカラムを用いて精製し、化合物(F)を得た。得られた化合物(F)の同定データを以下に示す。

[0426] $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) : δ (ppm) = 1.30 (s, 18H), 1.31 (s, 9H), 3.19 (s, 3H), 6.19 (m, 2H), 6.25 (m, 2H), 7.22 (s, 2H), 7.38 (m, 2

[化157]



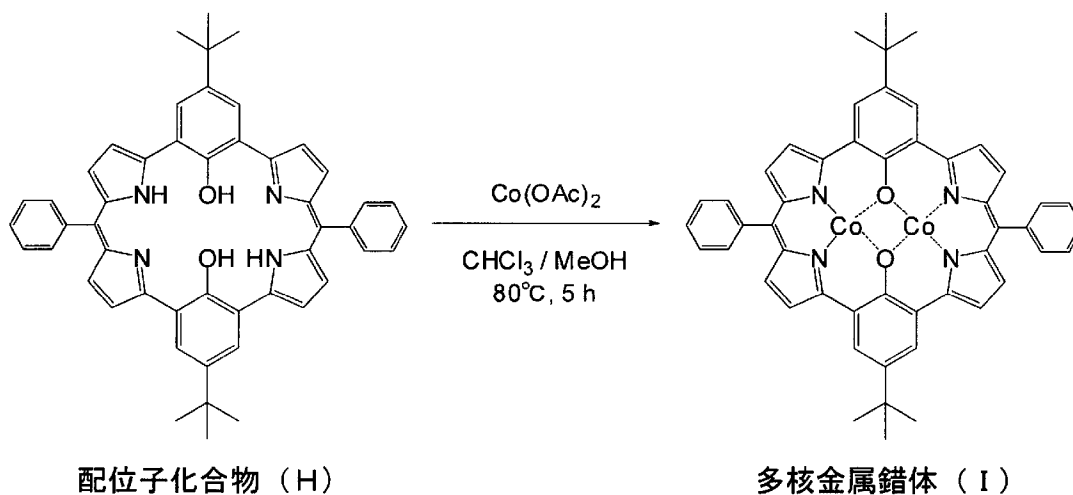
… (207)

[0433] 反応容器内において、0.051 gの化合物 (G) と0.019 gのベンズアルデヒドとを20 mLのプロピオン酸に溶解させ、140℃で7時間加熱した。その後、プロピオン酸を留去して、得られた黒い残渣をシリカゲルで精製して、配位子化合物 (H) を得た。得られた配位子化合物 (H) の同定データを以下に示す。

[0434] $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) : δ (ppm) = 1.38 (s, 18 H), 6.58 (d, $J=3.8$ Hz, 4 H), 6.92 (d, $J=3.8$ Hz, 4 H), 7.49 (m, 10 H), 7.71 (s, 4 H), 12.75 (br, 4 H) .

[0435] (多核金属錯体 (I) の合成)

[化158]



… (208)

[0436] 反応容器内を窒素ガス雰囲気とした後、0.057 gの配位子化合物 (H) と0.047 gの酢酸コバルト4水和物を含んだ、メタノール4 ml及びクロロホルム6 mlの混合溶液を、 80°C に加熱しながら5時間攪拌した。得られた溶液を濃縮乾固させると紫色固体を得た。これを水で洗浄することにより、多核金属錯体 (I) を得た。得られた多核金属錯体 (I) の同定データを以下に示す。

ESI-MS $[\text{M}^+]$ + : $m/z = 846.0$

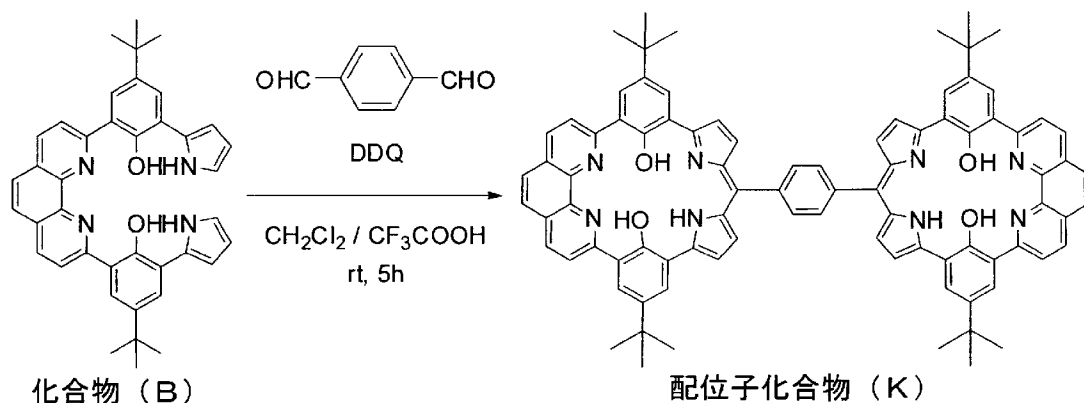
[0437] [合成例4]

以下の反応式 (209) に従い、配位子化合物 (K) を合成した。そして、以下の反応式 (210) に従い、配位子化合物 (K) と金属付与剤とを用いて、多核金属錯体 (L) を合成した。

[0438] (配位子化合物 (K) の合成)

[0439]

[化159]



… (209)

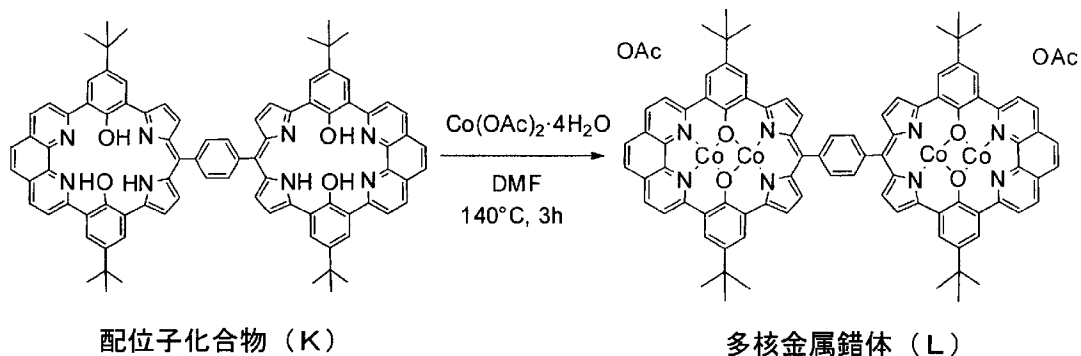
[0440] 反応容器内において、0.13 g (1 mmol) のテレフタルアルデヒド、1.21 g (2 mmol) の化合物 (B) を 300 ml のジクロロメタンに溶解し、トリフルオロ酢酸 0.2 ml を加えた。室温で 20 時間攪拌した後、0.49 g (2 mmol) のクロラニルを加え、室温で更に 28 時間攪拌した。得られた不溶物をろ取して、クロロホルム 100 ml で洗浄した後、得られた残渣をメタノール 300 ml に懸濁させ、得られた不溶物をろ取して粗生成物 1.23 g を得た。この粗生成物を 400 ml のジメチルホルムアミドに溶解し、メンブレンフィルターでろ過した後、真空ポンプで減圧し溶媒を留去した。得られた残渣にメタノール 500 ml を加え、超音波で分散させた後、不溶物をろ取し、配位子化合物 (K) を得た。得られた配位子化合物 (K) の同定データを以下に示す。

MS (FD) 実測値 (m/z) : 1307、理論値 : 1307

[0441] (多核金属錯体 (L) の合成)

[0442]

[化160]



... (210)

[0443] 反応容器内を窒素ガス雰囲気とした後、0.040gの配位子化合物 (K) と、0.040gの酢酸コバルト4水和物を含んだ20mLのジメチルホルムアミド溶液を、140℃に加熱しながら3時間攪拌した。得られた溶液を濃縮乾固させて、青色固体を得た。これを水で洗浄することにより、多核金属錯体 (L) を得た。

[0444] [合成例5]

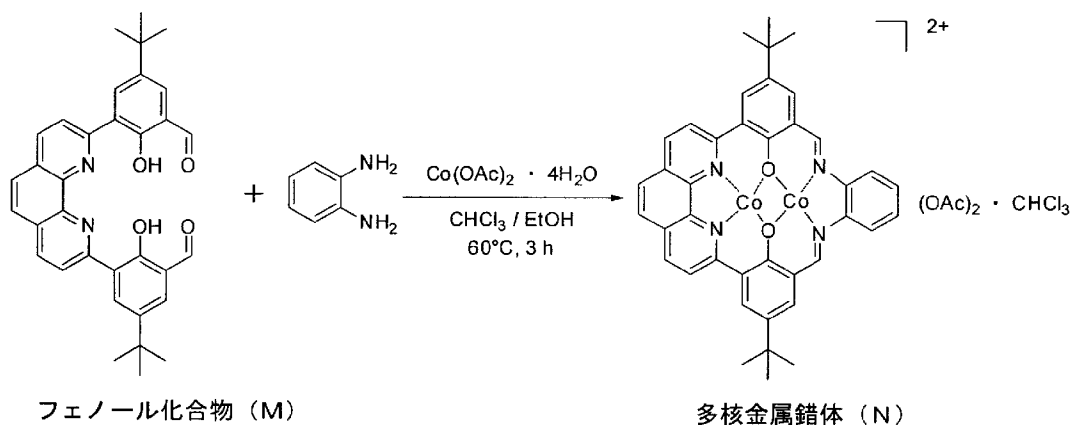
以下の反応式 (211) に従い、フェノール化合物 (M)、ジアミン、酢酸コバルト4水和物を含んだクロロホルム／エタノール混合溶液中で、60℃で3時間攪拌することにより、多核金属錯体 (N) を合成した。

原料となる下記フェノール化合物 (M) は Tetrahedron, 1999, 55, 8377 に基づき合成した。

[0445] (多核金属錯体 (N) の合成)

[0446]

[化161]



… (2 1 1)

[0447] 反応容器内を窒素ガス雰囲気とした後、0.199 gの酢酸コバルト4水和物と0.213 gのフェノール化合物 (M) を含んだ、5 mlのクロロホルムと5 mlのエタノールの混合溶液を、50 mlのナスフラスコに入れ、60℃にて攪拌した。この溶液に、0.043 gのo-フェニレンジアミンを含んだ5 mlエタノール溶液を徐々に添加した。得られた混合物を3時間還流することにより茶褐色沈殿が生成した。この沈殿を濾取し、乾燥することで多核金属錯体 (N) を得た (収量0.109 g : 収率28%)。得られた多核金属錯体 (N) の同定データを以下に示す。

[0448] 元素分析値 (%) : $C_{45}H_{41}Cl_3Co_2N_4O_6$ として

(計算値) C, 56.41 ; H, 4.31 ; N, 5.85.

(実測値) C, 58.28 ; H, 4.81 ; N, 5.85.

ESI-MS $[M-CH_3COO]^+$: 779.0

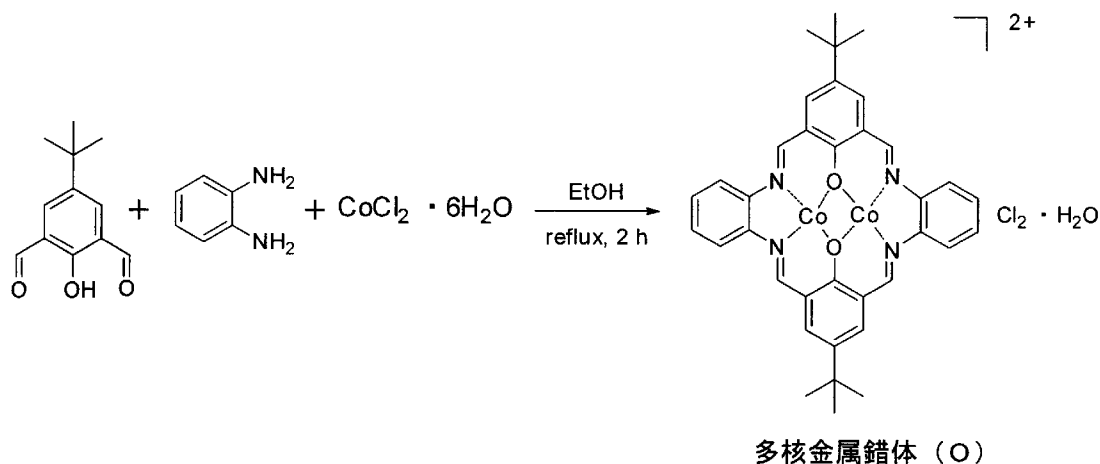
[0449] [合成例6]

以下の反応式 (2 1 2) に従い、フェノール化合物、ジアミン、塩化コバルト6水和物を含んだエタノール溶液中で、2時間還流させながら攪拌することにより、多核金属錯体 (O) を合成した。

[0450] (多核金属錯体 (O) の合成)

[0451]

[化162]



… (212)

[0452] 反応容器内を窒素ガス雰囲気とした後、0.476 gの塩化コバルト6水和物と0.412 gの4-tert-ブチル-2,6-ジホルミルフェノールを含んだ10 mlエタノール溶液を、50 mlのナスフラスコに入れ、室温にて攪拌した。得られた溶液に、0.216 gのo-フェニレンジアミンを含んだ5 mlエタノール溶液を徐々に添加した。得られた混合物を2時間還流することにより茶褐色沈殿が生成した。この沈殿を濾取し、乾燥することで多核金属錯体 (O) を得た (収量0.465 g : 収率63%)。得られた多核金属錯体 (O) の同定データを以下に示す。

[0453] 元素分析値 (%) : $C_{36}H_{38}Cl_2Co_2N_4O_4$ として
 (計算値) C, 55.47 ; H, 4.91 ; N, 7.19.
 (実測値) C, 56.34 ; H, 4.83 ; N, 7.23.

[0454] <空気二次電池用正極触媒の製造>

[実施例1]

(正極触媒 (1) の製造)

多核金属錯体 (D) をカーボンに担持させることで正極触媒 (1) を製造した。具体的には、2 mg の多核金属錯体 (D) と、8 mg のカーボン (商品名 : ケッチェンブラック EC600JD、ライオン社製) と、をメタノール中で混合し、15 分間超音波を照射した後、エバポレーターで溶媒を留去

し、200 Paの減圧下で一晩乾燥させて、正極触媒（1）を得た。

[0455] [実施例2]

（正極触媒（2）の製造）

多核金属錯体（E）と、カーボン（商品名：ケッチェンブラックEC600JD、ライオン社製）と、を質量比1：4で混合し、エタノール中、室温にて15分間攪拌後、室温にて200 Paの減圧下で12時間乾燥させた。得られた組成物を、石英を炉心管とする管状炉を用いて、200 mL／分の窒素気流下において、800℃で2時間加熱することにより、正極触媒（2）（加熱処理物）を得た。

[0456] [実施例3～7]

（正極触媒（3）～（7）の製造）

実施例1と同様の操作を行い、多核金属錯体（E）、多核金属錯体（I）、多核金属錯体（L）、多核金属錯体（N）、多核金属錯体（O）を用いて、それぞれ正極触媒（3）、正極触媒（4）、正極触媒（5）、正極触媒（6）、正極触媒（7）を得た。

[0457] [比較例1]

（正極触媒（R1）の製造）

二酸化マンガン（アルドリッチ社製、製品コード203750）と、カーボン（商品名：ケッチェンブラックEC600JD、ライオン社製）と、を質量比1：4で混合し、エタノール中、室温にて15分間攪拌後、室温にて200 Paの減圧下で12時間乾燥させることにより、正極触媒（R1）を得た。

[0458] <空気二次電池用正極触媒の評価>

（酸素還元活性の評価）

上記で得られた正極触媒（正極触媒（1）～（7）及び（R1））について、回転ディスク電極により、酸素還元活性を評価した。具体的には、以下の通りである。

電極には、ディスク部がグラッシーカーボン（直径6.0 mm）であるデ

ィスク電極を用いた。

正極触媒が1 mg 入ったサンプル瓶へ、0.5 質量%のナフィオン（登録商標）溶液（5 質量%ナフィオン（登録商標）溶液をエタノールにて10 倍希釈した溶液）を1 mL 加えた後、超音波を照射して15 分間分散させた。得られた懸濁液7.2 μ L を前記電極のディスク部に滴下して乾燥させた後、80℃に加熱した乾燥機にて3時間乾燥させることで、測定用電極を得た。

この測定用電極を用いて、下記測定装置及び測定条件において、酸素還元反応の電流値を測定した。電流値の測定は、窒素ガスを飽和させた状態（窒素ガス雰囲気下）、酸素ガスを飽和させた状態（酸素ガス雰囲気下）でそれぞれ行い、酸素ガス雰囲気下での測定で得られた電流値から、窒素ガス雰囲気下での測定で得られた電流値を引いた値を酸素還元反応の電流値とした。この電流値を測定用電極の表面積で除すことにより、電流密度を求めた。結果を表1 に示す。

電流密度は、銀／塩化銀電極に対して-0.8 Vのときの値である。

[0459] （測定装置）

日厚計測社製RRDE-1 回転リングディスク電極装置

ALSモデル701Cデュアル電気化学アナライザー

（測定条件）

セル溶液：0.1 mol/L 水酸化カリウム水溶液（酸素飽和又は窒素飽和）

溶液温度：25℃

参照電極：銀／塩化銀電極（飽和塩化カリウム）

カウンター電極：白金ワイヤー

掃引速度：10 mV/秒

電極回転速度：1600 rpm

[0460] （水の酸化活性の評価）

上記で得られた正極触媒（正極触媒（1）～（7）及び（R1））につい

て、酸素還元活性の評価の場合と同様の測定用電極を作製し、これを用いて、下記測定装置及び測定条件において、水の酸化反応の電流値を測定した。電流値の測定は、窒素ガスを飽和させた状態で行い、この電流値を測定用電極の表面積で除すことにより、電流密度を求めた。結果を表1に示す。電流密度は、銀／塩化銀電極に対して1 Vのときの値である。

[0461] (測定装置)

日厚計測社製 R R D E - 1 回転リングディスク電極装置

A L S モデル 7 0 1 C デュアル電気化学アナライザー

(測定条件)

セル溶液：1 m o l / L 水酸化ナトリウム水溶液（窒素飽和）

溶液温度：2 5 °C

参照電極：銀／塩化銀電極（飽和塩化カリウム）

カウンター電極：白金ワイヤー

掃引速度：1 0 m V / 秒

電極回転速度：9 0 0 r p m

[0462] (触媒活性の評価結果)

[表1]

	正極触媒		電流密度 (mA/cm ²)	
			酸素還元活性	水の酸化活性
実施例 1	正極触媒 (1)	多核金属錯体 (D) /カーボン (1/4、質量比)	5.1	106
実施例 2	正極触媒 (2)	多核金属錯体 (E) /カーボン (1/4、質量比) 熱処理物	4.4	84
実施例 3	正極触媒 (3)	多核金属錯体 (E) /カーボン (1/4、質量比)	4.0	51
実施例 4	正極触媒 (4)	多核金属錯体 (I) /カーボン (1/4、質量比)	4.6	103
実施例 5	正極触媒 (5)	多核金属錯体 (L) /カーボン (1/4、質量比)	5.1	79
実施例 6	正極触媒 (6)	多核金属錯体 (N) /カーボン (1/4、質量比)	5.0	72
実施例 7	正極触媒 (7)	多核金属錯体 (O) /カーボン (1/4、質量比)	4.7	70
比較例 1	正極触媒 (R1)	二酸化マンガ /カーボン (1/4、質量比)	2.9	24

[0463] 表1から分かるように、本発明の正極触媒(1)～(7)は、正極触媒(R1)よりも、酸素還元活性及び水の酸化活性のいずれにおいても顕著に優れていた。

[0464] <空気二次電池の製造>

[実施例8]

(空気二次電池用正極(1)の製造)

メノー乳鉢中で、正極触媒として多核金属錯体(D)(1質量部)、導電材としてアセチレンブラック(電気化学工業社製)(10質量部)、結着材としてPTFE粉末(ダイキン社製)(1質量部)、分散溶液としてエタノール(ピペットで5滴)を混合した後、薄膜化し、正極触媒層(1)を得た。

次いで、得られた正極触媒層(1)を、撥水性PTFEシートと、ステンレスメッシュとで両側から挟み、プレス機で圧着することで、空気二次電池用正極(1)を得た。

[0465] (負極(1)の製造)

負極となる水素吸蔵合金を以下の方法で取り出した。単3形充電式ニッケル水素電池(エネループ(登録商標)、三洋電機株式会社製、HR-3UTGA)を充放電試験機(東洋システム社製、製品名TOSCAT-3000U)に接続し、電池電圧が1.0Vとなるまで放電した。前記ニッケル水素電池を解体し、水素吸蔵合金を取り出した。

前記水素吸蔵合金を多孔質金属体(セルメット#8、富山住友電工社製)で挟み、プレス機でプレスすることで、負極(1)を得た。

[0466] (空気二次電池(1)の製造)

上記で得られた空気二次電池用正極(1)及び負極(1)を容器内に設置した後、電解液として8.0Mの水酸化カリウム水溶液を注液することで、図1に示す構成の空気二次電池(1)を得た。

[0467] <空気二次電池の性能評価>

(充放電サイクル試験)

上記で得られた空気二次電池(1)を充放電試験機(東洋システム社製、製品名TOSCAT-3000U)に接続し、充放電サイクル試験を行った。充放電サイクルは、以下のステップ1~4をこの順に10回繰り返すことで行った。この時の電圧の測定結果を図2に示す。

ステップ1: 定電流3mAにて20分間充電。

ステップ2: 5分間休止。

ステップ3: 定電流3mAにて放電。電圧が0.5Vとなった時点でステップ4へ移る。

ステップ4: 5分間休止。

[0468] 図2に示すように、空気二次電池(1)は、十分な充放電性能を有していた。

[0469] [実施例9]

(空気二次電池用正極(2)の製造)

メノー乳鉢中で、正極触媒及び導電材として正極触媒(2)(10質量部

）、結着材としてP T F E粉末（ダイキン社製）（1 質量部）、分散溶液としてエタノール（ピペットで5 滴）を混合した後、薄膜化し、正極触媒層（2）を得た。

次いで、得られた正極触媒層（2）を、撥水性P T F Eシートと、ステンレスメッシュとで両側から挟み、プレス機で圧着することで、空気二次電池用正極（2）を得た。

[0470] 実施例8において、正極触媒層（1）を正極触媒層（2）に変更した以外は、実施例8と同様にして、空気二次電池を作製し、評価を行った。

[0471] 図3に示すように、空気二次電池（1）は、十分な充放電性能を有していた。

[0472] （水準2）

＜多核金属錯体の合成＞

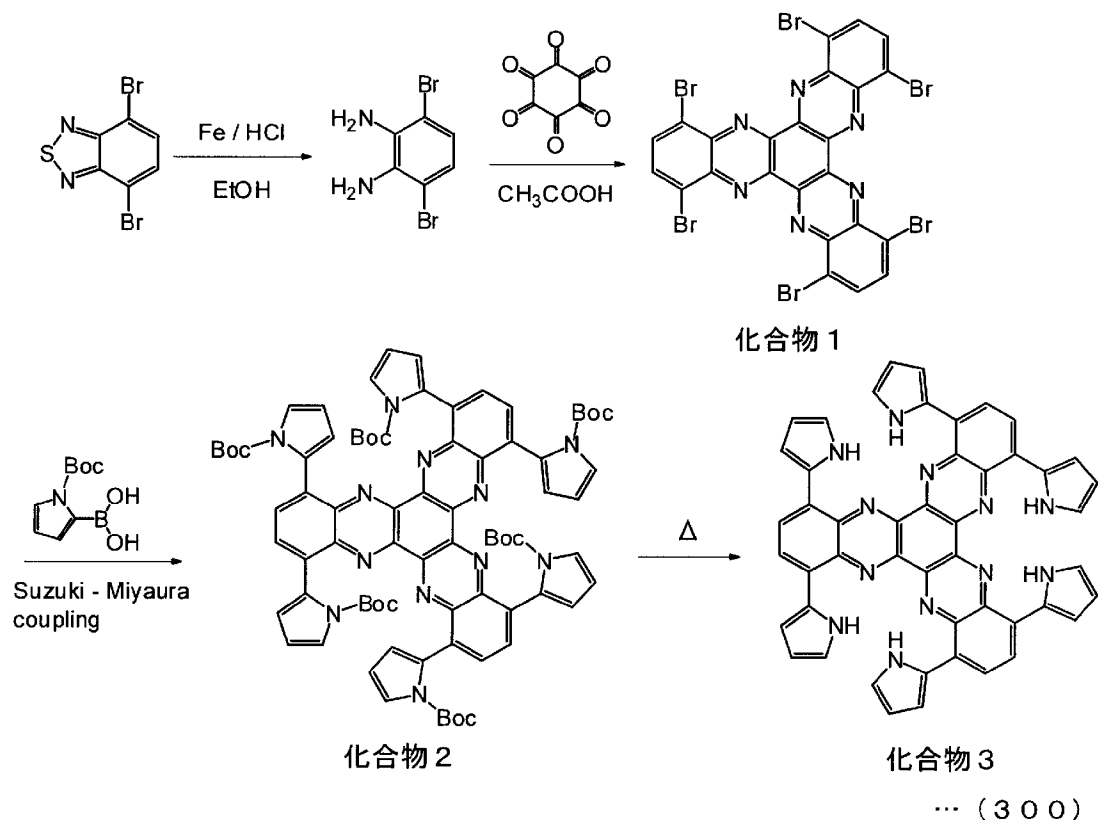
[合成例7]

以下の反応式（300）、（301）に従い、化合物1、化合物2、及び化合物3を経由して配位子化合物4を合成した。そして、以下の反応式（302）に従い、配位子化合物4と金属付与剤とを用いて、多核金属錯体MC1を合成した。

[0473] （化合物3の合成）

[0474]

[化163]



[0475] まず、原料となる化合物 1 を以下の方法で合成した。

1, 4-ジブロモ-2, 3-ジアミノベンゼンは、文献 (Journal of Organic Chemistry, 2006, 71, 3350) 記載の方法に従って合成した。次いで、フラスコ内において、0.600 g (2.256 mmol) の 1, 4-ジブロモ-2, 3-ジアミノベンゼンを含んだ 10 mL の酢酸溶液を 50℃ に加熱後、前記フラスコ内の気体を 1 時間かけてアルゴンガスで置換した。得られた溶液へ 0.234 g (0.752 mmol) のヘキサケトシクロヘキサンを加えた後、110℃ で 10 時間加熱した。得られた反応液を氷水へ注いだ後、水酸化ナトリウム水溶液で前記反応液をアルカリ性とした。その結果、薄緑色の生成物が沈殿物として得られ、沈殿物を濾取後、水とジクロロメタンで順番に洗浄することで、0.499 g の化合物 1 を得た。

次の工程に必要な量を確保するために、前記操作を数回繰り返して行った

。得られた化合物 1 の同定データを以下に示す。

[0476] MS (FD, 8 kV) 実測値 (m/z) : 857.5 (M^+) ; 429.7 (M^{2+})、理論値 : 857.57 (M^+)

MS (Maldi-ToF, TCNQ) : m/z 858 (M^+)

[0477] 次に、上記で得られた化合物 1 を用いて、化合物 2 を合成した。

フラスコ内において、1.835 g (2.140 mmol) の化合物 1 を含んだ 100 mL の THF と 40 mL のトルエンとの混合溶液へ、4.516 g (21.4 mmol) の 1-N-Boc-ピロール-2-ボロン酸、0.048 g の Aliquat 336 (登録商標、商品名) 及び 14.88 g (0.107 mol) の炭酸カリウムを加えた後、前記フラスコ内の気体を 1 時間かけてアルゴンガスで置換した。

得られた反応液へ 0.890 g (0.771 mmol) のテトラキス (トリフェニルホスフィン) パラジウム (0) を加えた後、95℃で 72 時間加熱した後、12 mL の脱気した水を加え、更に 2 日間加熱を続けることで粗生成物を得た。この粗生成物を、シリカゲルカラム (展開溶媒 : 酢酸エチル / ジクロロメタン / ヘキサン) により精製し、2.745 g の化合物 2 を得た。得られた化合物 2 の同定データを以下に示す。

[0478] MS (FD, 8 kV) 実測値 (m/z) : 1374.5、理論値 : 1374.59

[0479] その後、上記で得られた化合物 2 を加熱してピロール基を脱保護することで、化合物 3 を得た。

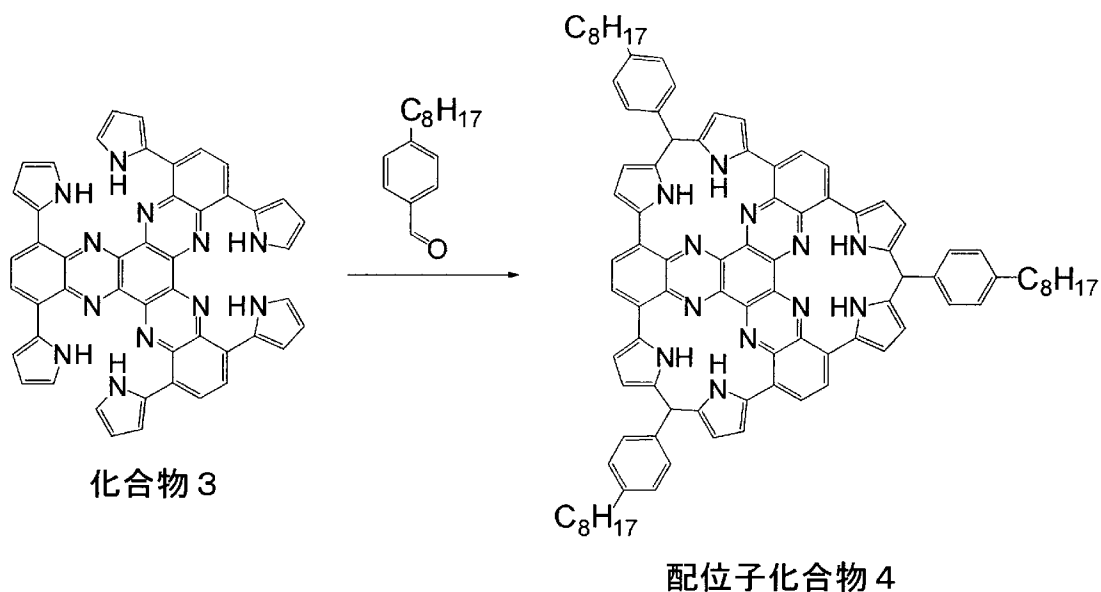
0.340 g の化合物 2 を 20 Pa の減圧下において 180℃で 30 分間加熱することにより、化合物 3 を得た。得られた化合物 3 の同定データを以下に示す。

[0480] MS (FD, 8 kV) 実測値 (m/z) : 386.6 (M^{2+}) ; 774, 0 (M^+)、理論値 : 387.14 (M^{2+}) ; 774.27 (M^+)

MS (Maldi-ToF, TCNQ) : m/z 775 (M^+) ; 1549 ($2M^+$)

[0481] (配位子化合物 4 の合成)

[0482] [化164]



… (301)

[0483] フラスコ内において、0.207 g (0.267 mmol) の化合物 3 を、1 mL のトリフルオロメタンスルホン酸、1.5 mL の *p*-*n*-オクチルベンズアルデヒド、及び、3 mL のジクロロメタンの混合溶液へ加えた後、前記フラスコ内の気体をアルゴンガスで置換した。得られた溶液をマイクロウェーブ反応装置に入れ、50 W で 2 時間反応させた。得られた反応液へ水酸化アンモニウムを加え、水で有機層を洗浄し、得られた有機層をエバポレーターで乾固させ、更に、水とヘキサンで順番に洗浄することにより、0.349 g (0.254 mmol) の配位子化合物 4 を 95 % の収率で得た。得られた配位子化合物 4 の同定データを以下に示す。

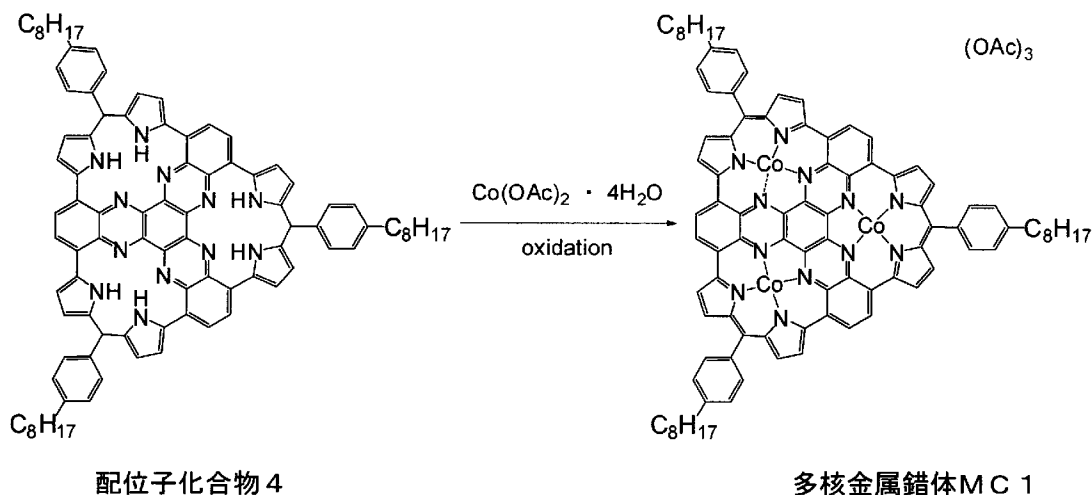
[0484] MS (FD, 8 kV) 実測値 (m/z) : 1375.5 (M^+)、理論値 : 1375.74 (M^+)

MS (Maldi-ToF, TCNQ) : m/z 1373 (M^+) ; 2746 ($2M^+$)

[0485] (多核金属錯体 MC 1 の合成)

以下の反応式 (302) に従って、多核金属錯体 MC 1 を合成した。

[0486] [化165]



… (302)

[0487] 0.125 g (0.091 mmol) の配位子化合物 4 と 0.079 g (0.318 mmol) の酢酸コバルト 4 水和物とをマイクロウェーブ用試験管に入れ、そこに、5 mL の N, N'-ジメチルホルムアミド（以下、「DMF」ということがある。）を加え、マイクロウェーブ装置を用いて 200℃、出力 200 W にて 2 時間反応させた。得られた反応液を 25 mL の冷水に注ぎ、生成した沈殿を濾取し、水及びヘキサンで順番に洗浄して、多核金属錯体 MC 1 を得た。得られた多核金属錯体 MC 1 の同定データを以下に示す。

[0488] MS (Maldi-ToF, TCNQ) 実測値 (m/z) : 1543 (M^+) ; 1569 ($M^+ + CN^-$) ; 1595 ($M^+ + 2CN^-$) ; 1621 ($M^+ + 3CN^-$)、理論値 : 1543.5 (M^+)

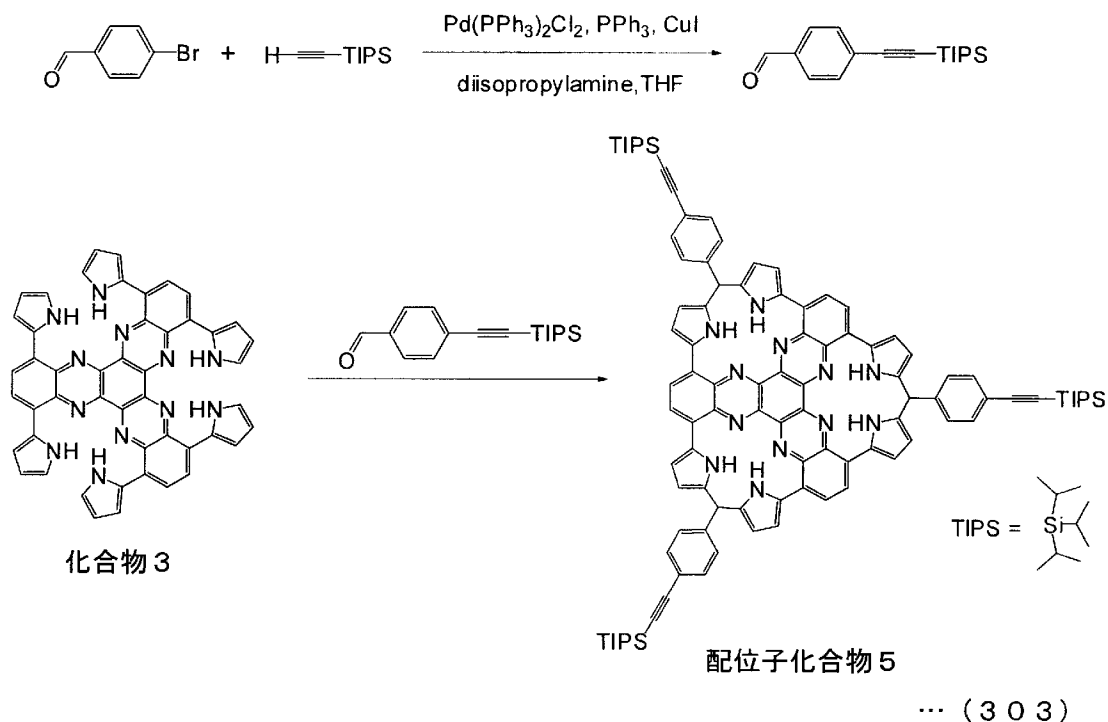
[0489] [合成例 8]

以下の反応式 (303) に従い、配位子化合物 5 を合成した。そして、以下の反応式 (304) に従い、配位子化合物 5 と金属付与剤とを用いて、多核金属錯体 MC 2 を合成した。

[0490] (配位子化合物 5 の合成)

[0491]

[化166]



[0492] まず、原料となる4-((トリイソプロピル)エチニル)ベンズアルデヒドを、以下の方法で合成した。

反応容器内をアルゴンガス雰囲気とした後、1 g (5.40 mmol) の4-ブロモベンズアルデヒドと38 mg (0.054 mmol) のジクロロビス(トリフェニルホスフィン)パラジウム(II) (「 $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$ 」で表される。)、10 mg (0.054 mmol) のヨウ化銅(I)、及び、33 mg (0.129 mmol) のトリフェニルホスフィン (「 PPh_3 」で表される。) を4 mL のTHFと16 mL のジイソプロピルアミンの混合溶液に溶解させた。得られた反応混合物を60℃で30分間攪拌した後、1.45 mL (6.49 mmol) のエチニルトリイソプロピルシランを加え、更に2時間攪拌した。得られた反応液から溶媒をエバポレーターで除去した後、粗生成物をシリカゲルカラム(展開溶媒: ヘキサン/ジクロロメタン)精製することで、4-((トリイソプロピル)エチニル)ベンズアルデヒドを得た。収量は1.3 gであり、収率は84%であった。得られた4-((トリイソプロピル)エチニル)ベンズアルデヒドの同定データを以下

に示す。

[0493] $^1\text{H-NMR}$ (CD_2Cl_2 , 300 MHz, 25°C) : δ (ppm) = 1.14 (s, 21H), 7.64 (d, $^3J=8.3\text{ Hz}$, 2H), 7.81 (d, $^3J=8.3\text{ Hz}$, 2H), 10.00 (s, 1H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CD_2Cl_2 , 75 MHz, 25°C) : δ (ppm) = 11.7, 18.8, 95.9, 106.3, 129.7, 129.9, 132.8, 136.1, 191.6.

[0494] 次に、配位子化合物5を以下の方法で合成した。

フラスコ内において、308.0 mg (0.40 mmol) の化合物3と、683.3 mg (2.38 mmol) の4-((トリイソプロピル)エチニル)ベンズアルデヒドと、を12 mL のジクロロメタン及び4 mL のTHFの混合溶液に分散させ、2 mL のトリフルオロ酢酸を加え、前記フラスコ内の気体をアルゴンガスで置換した。得られた反応液を、マイクロウェーブ用試験管に入れ、マイクロウェーブ装置を用いて、85°C、出力50 Wにて6時間反応させた。得られた反応液を濃縮後、得られた濃縮液にメタノールを加えることで粗生成物を沈殿物として得た。その後、アセトンを溶媒としたソックスレー抽出器を用いて得られた粗生成物を精製することにより、配位子化合物5を得た。収量は234 mgであり、収率は45%であった。得られた配位子化合物5の同定データを以下に示す。

[0495] $^1\text{H-NMR}$ ($\text{C}_3\text{D}_2\text{F}_6\text{O} + 0.1\% \text{C}_2\text{DF}_3\text{O}_2$, 500 MHz, 25°C) : δ (ppm) = 1.09 (s, 9H,), 1.10 (s, 54H,), 6.06 (d, 6H, $^3J=4.8\text{ Hz}$), 6.15 (d, 6H, $^3J=4.8\text{ Hz}$), 6.55 (s, 6H), 7.00 (d, 6H, $^3J=8.2\text{ Hz}$), 7.43 (d, 6H, $^3J=8.2\text{ Hz}$).

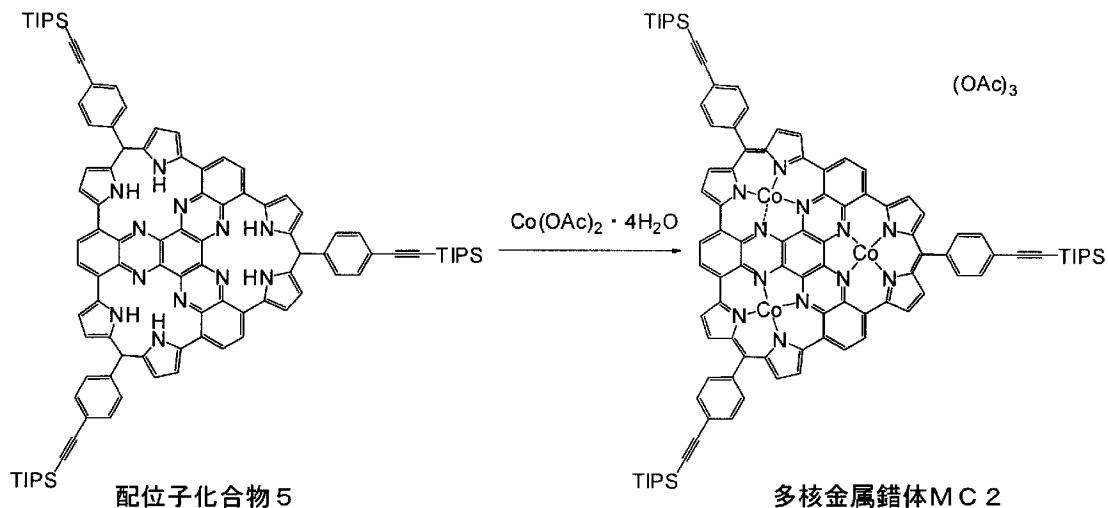
$^{13}\text{C-NMR}$ ($\text{C}_3\text{D}_2\text{F}_6\text{O} + 0.1\% \text{C}_2\text{DF}_3\text{O}_2$, 125 MHz, 25°C) : δ (ppm) = 9.2, 15.3, 95.3, 103.5, 127.6, 128.8, 130.0, 131.8, 133.9, 135.2, 143.5, 144.1, 146.9, 149.9.

MS (Maldi-Tof) 実測値 (m/z) : 1576.94、理論値 : 1578.77

[0496] (多核金属錯体MC2の合成)

以下の反応式(304)に従って、多核金属錯体MC2を合成した。

[0497] [化167]



… (304)

[0498] 化合物5と、化合物5に対して3当量の酢酸コバルト4水和物と、をマイクロウェーブ用試験管に入れ、さらに5 mLのDMFを加え、マイクロウェーブ装置を用いて200℃、出力200Wにて2時間反応させた。得られた反応液を25 mLの冷水に注ぎ、生成した沈殿を濾取し、水及びヘキサンで順番に洗浄して、多核金属錯体MC2を得た。得られた多核金属錯体MC2の同定データを以下に示す。

MS (Maldi-Tof, TCNQ) 実測値 (m/z) : 1748 (M^+)、理論値 : 1747.5 (M^+)

[0499] [合成例9]

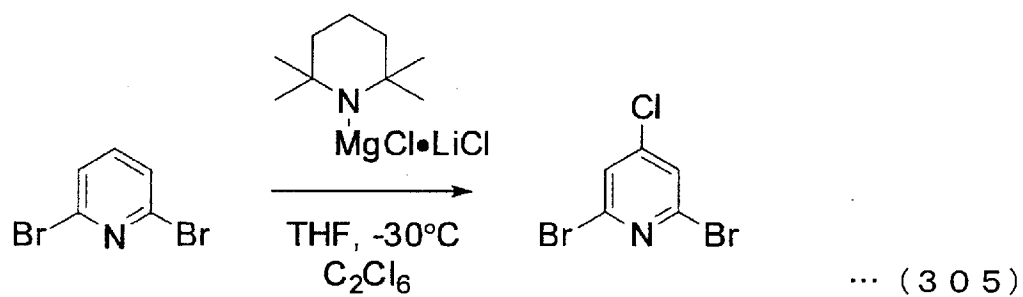
以下の反応式(305)、(306)、(307)に従って、配位子化合物7を合成した。

原料となる2,6-ジブロモ-4-クロロピリジンは、文献 (European Journal of Organic Chemistry, 2

009, 1781-1795)に記載されている方法に従って、以下の反応式(305)の通りに合成した。

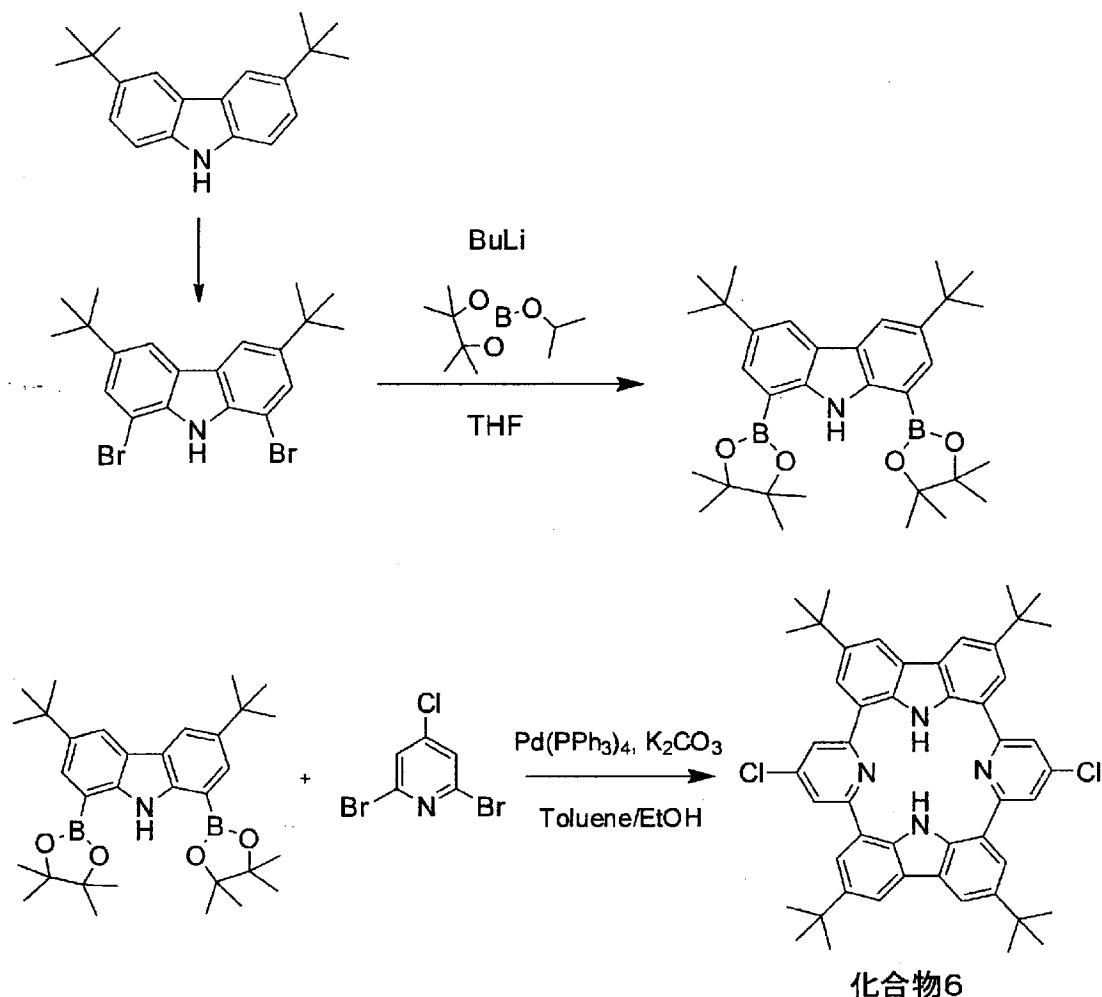
そして、以下の反応式(308)に従い、配位子化合物7と金属付与剤とを用いて、多核金属錯体MC3を合成した。

[0500] [化168]



[0501]

[化169]



… (306)

[0502] 反応容器内をアルゴンガス雰囲気とした後、5 g (21 mmol) の2, 6-ジブロモピリジン脱水THF 20 mLに溶解させ、 -30°C へ冷却した。この溶液へ2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジニルマグネシウムクロライド・リチウムクロライドの1 M THF溶液32 mL (32 mmol)を滴下して加え、 -30°C において30分間攪拌した。得られた反応液に、7.5 g (32 mmol)のヘキサクロロエタンを溶解させた10 mLのTHF溶液を加え、攪拌しながら溶液を室温まで温めた。得られた反応混合物に飽和塩化アンモニウム水溶液を加えて反応を停止させた後、酢酸エチルを加えた。得られた有機層を分取し、水層を酢酸エチルで2回抽出した溶液と

合わせ、前記有機層を食塩水で洗浄した。次いで、洗浄した有機層を硫酸マグネシウムで脱水し、ろ過し、得られたろ液から溶媒を留去した。得られた残渣をシリカゲルカラム（展開溶媒：ヘキサン／ジクロロメタン）で精製し、エタノールで再結晶することで、2,6-ジブロモ-4-クロロピリジンを得た。収量は1.8 gであり、収率は32%であった。得られた2,6-ジブロモ-4-クロロピリジンの同定データを以下に示す。

[0503] $^1\text{H-NMR}$ (CD_2Cl_2 , 300 MHz, 25°C) : δ (ppm) = 7.53 (s, 2H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CD_2Cl_2 , 75 MHz, 25°C) : δ (ppm) = 127.6, 141.2, 146.8.

MS (FD) 実測値 (m/z) : 268.9、理論値 : 268.8

[0504] 次に、3,6-ジ-tert-ブチル-1,8-ビス(4,4,5,5-テトラメチル-1,3,2-ジオキサボロラン-2-イル)-9H-カルバゾールを以下の方法で合成した。

5 gの1,8-ジブromoカルバゾール(11.5 mmol)を250 mLの脱気されたTHFに溶解させた溶液へ、0°Cにおいて、7.8 mLのn-ブチルリチウム(1.6 Mヘキサン溶液、12.5 mmol)を加えた。1時間攪拌した後、二酸化炭素ガスを通気しながら、反応液を室温まで温めた。得られた反応液から溶媒を留去した後、得られた残渣を脱気した250 mLのTHFに溶解させた。得られた反応液に、29.4 mLのtert-ブチルリチウム(1.7 Mペンタン溶液、49.9 mmol)を-78°Cにてゆっくりと加えた後、0°Cにて3時間攪拌した。得られた反応液を再び-78°Cに冷却した後、11.6 mLの2-イソプロピルオキシテトラメチルジオキサボロラン(57.5 mmol)を加え、得られた反応液をゆっくりと室温まで温めた。得られた反応液を0°Cに冷却し、1 M塩酸水溶液を加え、加水分解した後、酢酸エチルを加えた。得られた有機層を1 M水酸化ナトリウム溶液及び1 M炭酸水素ナトリウム溶液で順番に洗浄した後、硫酸マグネシウムで脱水した。溶媒をエバポレーターで留去した後、温めたヘキサンで再

結晶することで、3, 6-ジ-tert-ブチル-1, 8-ビス(4, 4, 5, 5-テトラメチル-1, 3, 2-ジオキサボロラン-2-イル)-9H-カルバゾールを得た。収量は2.7gであり、収率は50%であった。得られた化合物の同定データを以下に示す。

[0505] $^1\text{H-NMR}$ (CD_2Cl_2 , 300MHz, 25°C) : δ (ppm) = 1.47 (s, 42H), 7.85 (d, 2H), 8.24 (d, 2H), 9.99 (s, 1H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CD_2Cl_2 , 75MHz, 25°C) : δ (ppm) = 24.9, 31.8, 34.5, 83.76, 119.9, 121.7, 129.8, 140.9, 143.6.

[0506] 次に、以下の方法で、化合物6を合成した。

フラスコ内において、608.68mg (1.12mmol) の3, 6-ジ-tert-ブチル-1, 8-ビス(4, 4, 5, 5-テトラメチル-1, 3, 2-ジオキサボロラン-2-イル)-9H-カルバゾール、307.93mg (1.12mmol) の2, 6-ジブromo-4-クロロピリジン、及び、25mg (0.02mmol) のPd(PPh_3)₄を、1000mLのトルエンに溶解させ、そこに、400mLのエタノール、及び、2M炭酸カリウム水溶液60mLを加えた後、前記フラスコ内の気体をアルゴンガスで3回置換した。得られた反応混合物を、85°Cで3日間攪拌した。溶媒をエバポレーターで留去した後、得られた残渣をジクロロメタンに溶解させ、得られた有機層を水で洗浄し、続いて食塩水で洗浄した後、硫酸マグネシウムで脱水した。得られた有機層をろ過し、ろ液から溶媒を留去することで粗生成物を得た。この粗生成物についてシリカゲルカラム(展開溶媒: ヘキサン/ジクロロメタン)で精製し、温めたヘキサンで再結晶を行うことで、化合物6を得た。収量は40mgであり、収率は5%であった。得られた化合物6の同定データを以下に示す。

[0507] $^1\text{H-NMR}$ (CD_2Cl_2 , 300MHz, 25°C) : δ (ppm) = 1.52 (s, 36H), 7.61 (d, 4H, $^4J = 1.79\text{Hz}$), 7.72 (

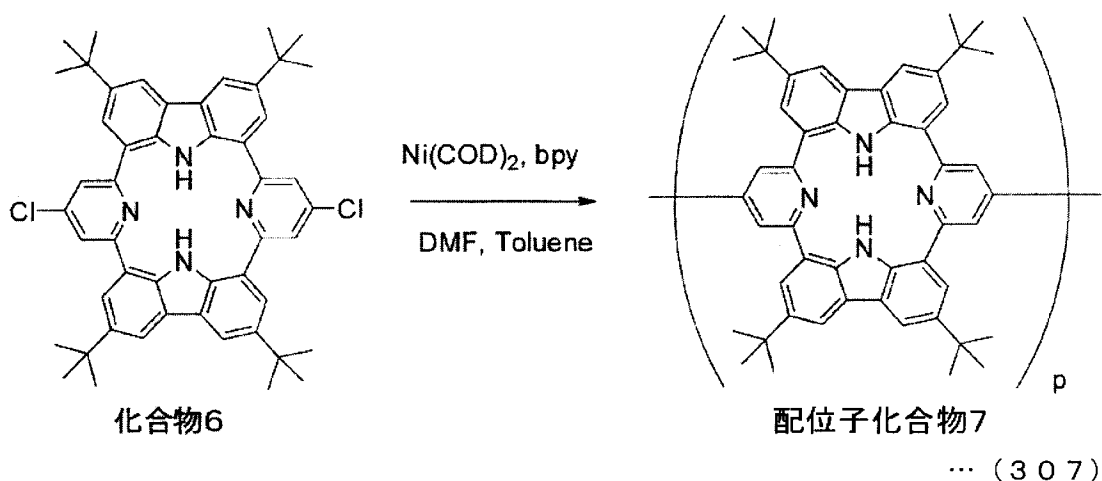
s, 4 H), 8.28 (t, 4 H, $^4J = 1.69 \text{ Hz}$), 9.59 (s, 2 H, -NH).

^{13}C -NMR (CD_2Cl_2 , 75 MHz, 25°C): δ (ppm) = 32.1, 35.1, 117.9, 122.5, 122.9, 124.9, 126.0, 136.1, 143.7, 146.3, 161.2.

MS (Maldi-ToF) 実測値 (m/z): 776.90、理論値: 776.34

[0508] (配位子化合物7の合成)

[0509] [化170]



(式中、pは繰り返し単位数を表す。)

[0510] フラスコ内において、22 mg (0.08 mmol) のビス[1, 5-シクロオクタジエン] ニッケル(0) ($\text{Ni}(\text{COD})_2$)、9 mg (0.08 mmol) の1, 5-シクロオクタジエン、12 mg (0.08 mmol) の2, 2-ビピリジン (bpy) を、0.3 mLのDMF及び0.45 mLのトルエン混合溶液へ溶解させ、60°Cで30分間攪拌した。さらに30 mg (0.04 mmol) の化合物6を溶解させた0.2 mLのトルエン溶液を加え、得られた反応液を60°Cで3日間攪拌した。得られた反応液へメタノールを加え、生成した沈殿を濾取することで、配位子化合物7を得た。得られた配位子化合物7の同定データを以下に示す。

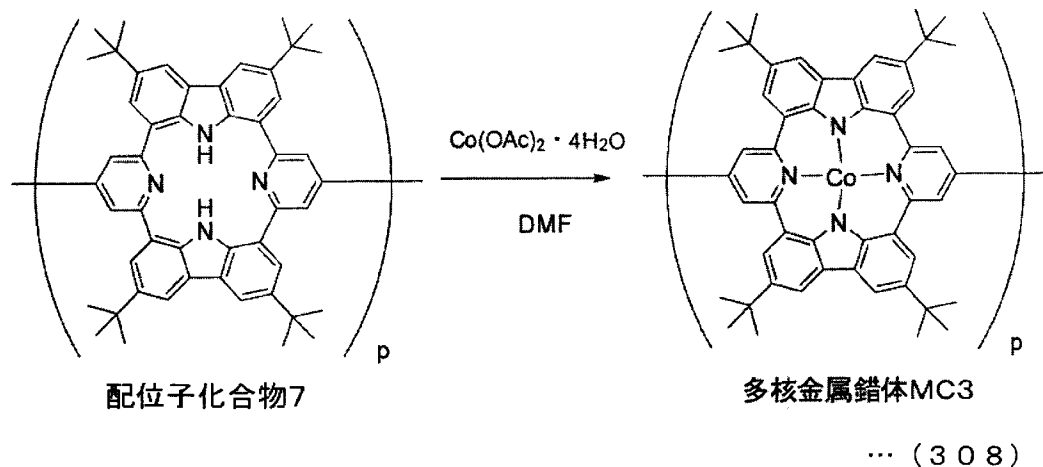
[0511] Mn (数平均分子量) = 3272.83 g/mol

M_w (重量平均分子量) = 13693.00 g/mol

PDI (多分散指数) = 4.18

[0512] (多核金属錯体MC3の合成)

[0513] [化171]



(式中、pは繰り返し単位数を表す。)

[0514] 配位子化合物7に対して、過剰量の酢酸コバルト4水和物をDMF中で反応させた後、得られた反応液を冷水に注ぎ、生成した沈殿を濾取し、水及びヘキサンで順番に洗浄して、多核金属錯体MC3を得た。

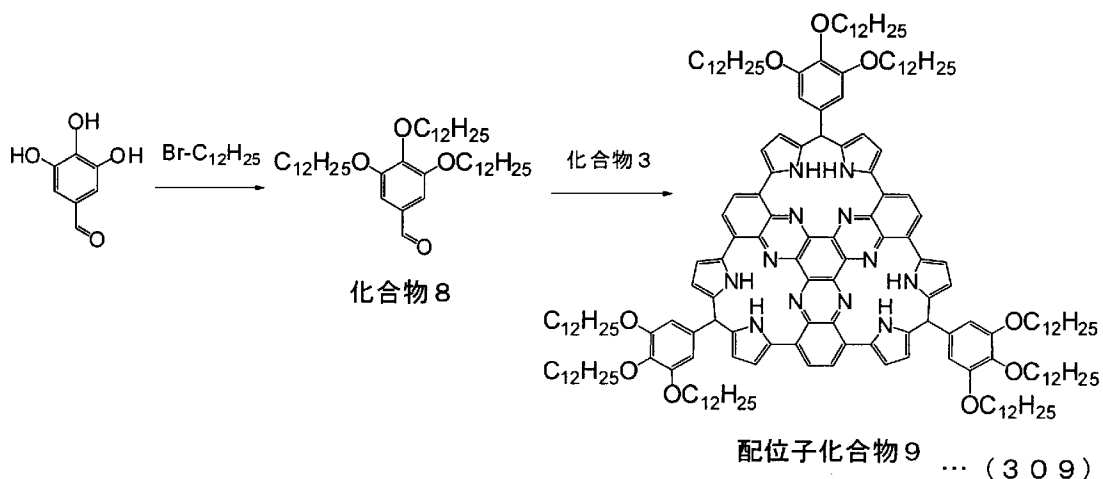
[0515] [合成例10]

以下の反応式(309)に従い、化合物8を経由して配位子化合物9を合成した。そして、以下の反応式(310)に従い、配位子化合物9と金属付与剤とを用いて、多核金属錯体MC4を合成した。

[0516] (配位子化合物9の合成)

[0517]

[化172]



[0518] フラスコ内において、1.0 g (5.9 mmol) の 3, 4, 5-トリヒドロシキベンズアルデヒド、8.7 g (35 mmol) の 1-ブロモドデカン、2.4 g (17.4 mmol) の炭酸カリウム、及び、60 mg (0.35 mmol) のヨウ化カリウム、を 35 mL のジメチルホルムアミドに溶解させ、得られた反応混合物を、70℃で18時間攪拌した。得られた反応溶液を室温まで放冷した後、水を加えて反応を停止させた。その後、ジクロロメタンで抽出を行い、得られた有機層を硫酸マグネシウムで脱水した。得られた有機層をろ過し、得られたろ液から溶媒を留去することで粗生成物を得た。この粗生成物についてシリカゲルカラム（展開溶媒：ヘキサン／ジクロロメタン＝3／1）で精製し、化合物 8 を得た。収量は 3.5 g であり、収率は 90% であった。得られた化合物 8 の同定データを以下に示す。

[0519] $^1\text{H-NMR}$ (CD_2Cl_2 , 300 MHz, 25℃) : δ (ppm) = 0.89 (t, 9H, $^2J = 6.7 \text{ Hz}$), 1.28 (m, 54H), 1.77 (m, 6H), 4.03 (t, 6H, $^2J = 6.5 \text{ Hz}$, $J = 6.4 \text{ Hz}$), 7.08 (s, 2H), 9.82 (s, 1H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CD_2Cl_2 , 75 MHz, 25℃) : δ (ppm) = 14.2, 23.0, 29.4, 30.8, 30.9, 32.01, 122.1, 126.1, 126.9, 130.7, 135.5, 140.6, 142.5, 145.4, 191.6.

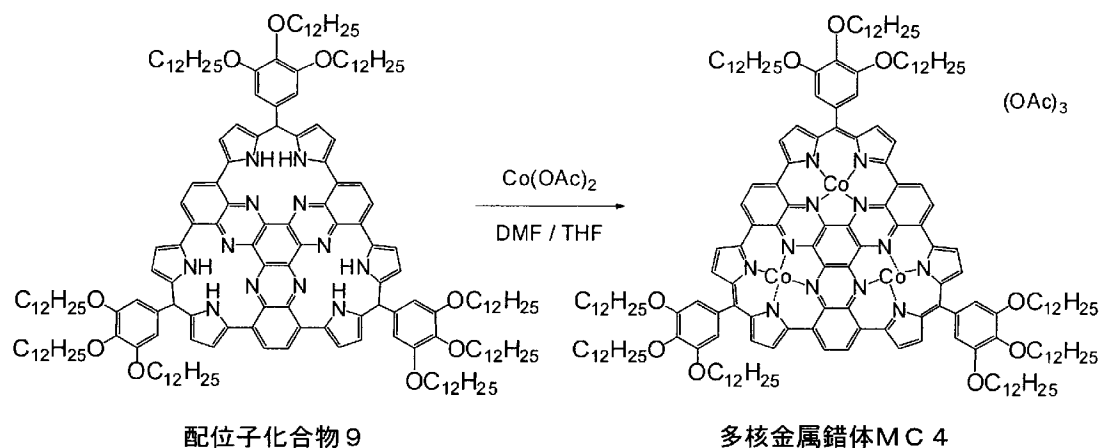
[0520] 続いて、以下の操作により、配位子化合物 9 を合成した。フラスコ内において、100 mg (0.13 mmol) の化合物 3 と、383 mg (0.56 mmol) の化合物 8 と、を 4 mL のジクロロメタン及び 2 mL の THF の混合溶液に分散させ、0.5 mL のトリフルオロ酢酸を加え、前記フラスコ内の気体をアルゴンガスで置換した。得られた反応液を、マイクロウェーブ用試験管に入れ、マイクロウェーブ装置を用いて、85℃、出力 50 W にて 18 時間反応させた。得られた反応液を濃縮後、メタノールを加えることで粗生成物を沈殿物として得た。その後、アセトンを溶媒としたソックスレー抽出器を用いて得られた沈殿物を精製することにより、配位子化合物 9 を得た。収量は 250 mg であり、収率は 71% であった。得られた配位子化合物 9 の同定データを以下に示す。

[0521] $^1\text{H-NMR}$ ($\text{C}_3\text{D}_2\text{F}_6\text{O} + 0.1\% \text{C}_2\text{DF}_3\text{O}_2$, 500 MHz, 25℃) : δ (ppm) = 0.84 (t, 27H, $^2J = 6.8 \text{ Hz}$), 1.24 (m, 144H), 1.43 (m, 18H), 1.75 (m, 18H), 3.89 (t, 12H, $^2J = 6.1 \text{ Hz}$), 4.12 (t, 6H, $^2J = 6.8 \text{ Hz}$), 6.12 (d, 6H, $^3J = 4.7 \text{ Hz}$), 6.18 (d, 6H, $^3J = 4.7 \text{ Hz}$), 6.37 (s, 6H), 6.59 (s, 6H).
MS (Maldi-ToF, TCNQ) 実測値 (m/z) : 2693.08 (M^+)、理論値 : 2696.01 (M^+)

[0522] (多核金属錯体 MC4 の合成)

[0523]

[化173]



… (310)

[0524] 0.305 g (0.13 mmol) の化合物 8 と 0.14 g (0.78 mmol) の無水酢酸コバルトと、をマイクロウェーブ用試験管に入れ、そこに、8 mL の DMF と 4 mL の THF を加え、マイクロウェーブ装置を用いて 180℃ において 2 時間反応させた。得られた反応液を 25 mL の冷水に注ぎ、生成した沈殿を濾取し、乾燥させることで、0.35 g の多核金属錯体 MC 4 を得た。得られた多核金属錯体 MC 4 の同定データを以下に示す。

MS (Maldi-Tof, TCNQ) 実測値 (m/z) : 2865.01 (M^+)、理論値 : 2866.76 (M^+)

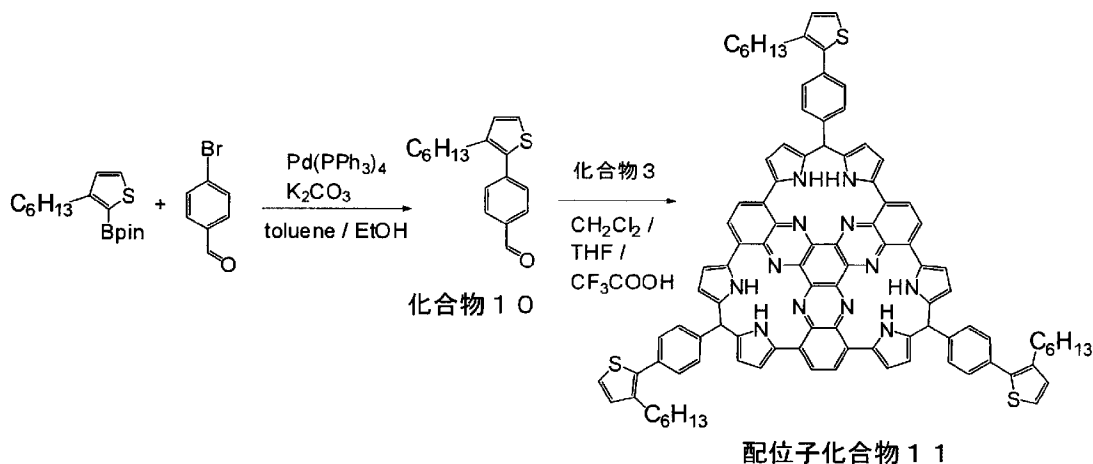
[0525] [合成例 11]

以下の反応式 (311) に従い、化合物 10 を経由して配位子化合物 11 を合成した。そして、以下の反応式 (312) に従い、配位子化合物 11 と金属付与剤とを用いて、多核金属錯体 MC 5 を合成した。

[0526] (配位子化合物 11 の合成)

[0527]

[化174]



... (3 1 1)

[0528] 反応容器内をアルゴンガス雰囲気とした後、1.0 g (5.4 mmol) の 4-ブロモベンズアルデヒド、1.4 g (8.2 mmol) の 2-(3-ヘキシルチオフェン-2-イル)-4,4,5,5-テトラメチル-1,3,2-ジオキサボロランを、10 mL の脱水トルエンに溶解させた後、5 mL のエタノール、5 mL の 2 M 炭酸カリウム数溶液、300 mg のパラジウムを加えた。得られた反応混合物を 85℃ で 16 時間攪拌した。得られた反応溶液を室温まで放冷した後、エバポレーターで溶媒を除去した。得られた残渣をジクロロメタンで抽出を行い、得られた有機層を水及び塩水で洗浄した後、硫酸マグネシウムで脱水した。得られた有機層をろ過し、得られたろ液から溶媒を留去することで粗生成物を得た。この粗生成物についてシリカゲルカラム（展開溶媒：ヘキサン／ジクロロメタン＝3／1）で精製し、化合物 10 を得た。収量は 817 mg であり、収率は 55% であった。得られた化合物 10 の同定データを以下に示す。

[0529] $^1\text{H-NMR}$ (CD_2Cl_2 , 300 MHz, 25℃) : δ (ppm) = 0.89 (t, 3H), 1.23–1.41 (m, 6H), 1.60–1.70 (m, 4H), 1.75 (m, 18H), 2.64 (t, 2H, $^3J = 7.5$ Hz), 7.02 (s, 1H), 7.35 (s, 1H), 7.75 (d, 2H

, $^2J = 8.4 \text{ Hz}$), 7.87 (d, 2H, $^2J = 8.4 \text{ Hz}$), 9.97 (s, 1H).

^{13}C -NMR (CD_2Cl_2 , 75 MHz, 25°C) : δ (ppm) = 14.2, 23.0, 29.4, 30.8, 30.9, 32.01, 122.1, 126.1, 126.9, 130.7, 135.5, 140.6, 142.5, 145.4, 191.6.

[0530] 続いて、以下の操作により、配位子化合物 11 を合成した。

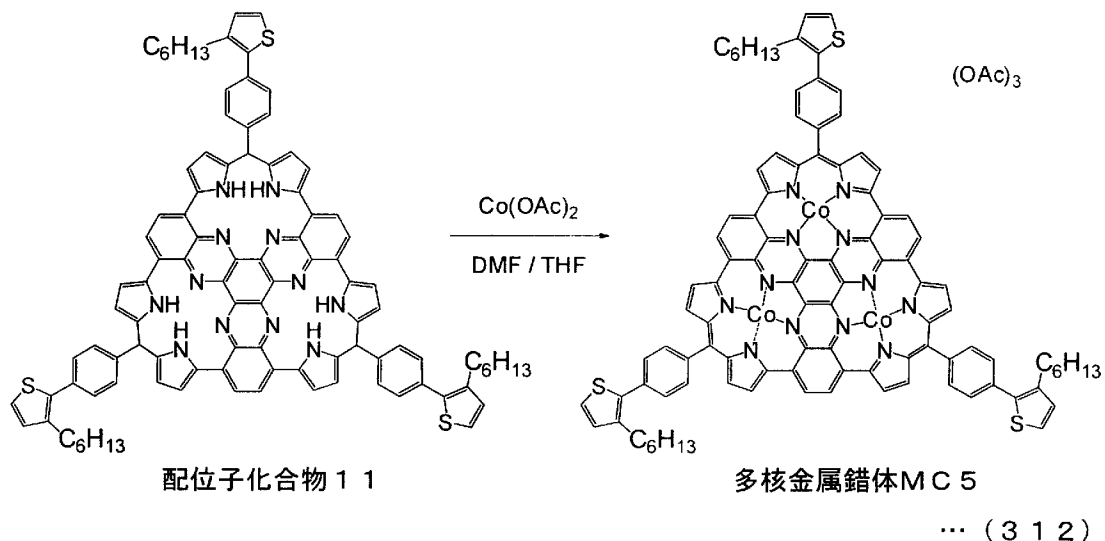
フラスコ内において、120 mg (0.15 mmol) の化合物 3 と、230 mg (0.85 mmol) の化合物 10 と、を 4 mL のジクロロメタン及び 2 mL の THF の混合溶液に分散させ、0.5 mL のトリフルオロ酢酸を加え、前記フラスコ内の気体をアルゴンガスで置換した。得られた反応液を、マイクロウェーブ用試験管に入れ、マイクロウェーブ装置を用いて、70°C にて 2 日間反応させた。得られた反応液を濃縮後、得られた濃縮液にメタノールを加えることで粗生成物を沈殿物として得た。その後、メタノールを溶媒としたソックスレー抽出器を用いて得られた沈殿物を精製することにより、配位子化合物 11 を得た。収量は 150 mg であり、収率は 65% であった。得られた配位子化合物 11 の同定データを以下に示す。

MS (Maldi-ToF, TCNQ) 実測値 (m/z) : 1533.03 (M^+)、理論値 : 1530.56 (M^+)

[0531] (多核金属錯体 MC5 の合成)

[0532]

[化175]



[0533] 0.203 g (0.13 mmol)の配位子化合物 1 1と0.14 g (0.78 mmol)の無水酢酸コバルトとをマイクロウェーブ用試験管に入れ、そこに、10 mLのDMFと3 mLのTHFを加え、マイクロウェーブ装置を用いて60℃にて2日間反応させた。得られた反応液を25 mLの冷水に注ぎ、生成した沈殿を濾取し、乾燥させることで、0.22 gの多核金属錯体MC 5を得た。得られた多核金属錯体MC 5の同定データを以下に示す。

MS (Maldi-Tof, TCNQ) 実測値 (m/z) : 1703.77 (M^+)、理論値 : 704.34 (M^+)

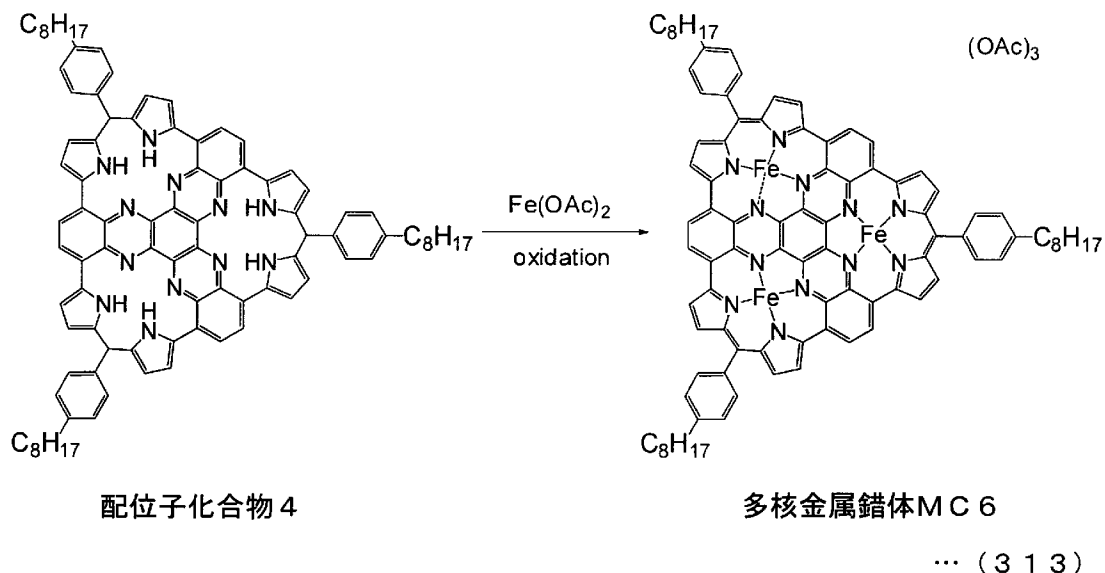
[0534] [合成例 1 2]

以下の反応式 (3 1 3) に従い、配位子化合物 4 と金属付与剤とを用いて、多核金属錯体MC 6を合成した。

[0535] (多核金属錯体MC 6の合成)

[0536]

[化176]



[0537] 0.133 g (0.097 mmol)の配位子化合物4と0.053 g (0.304 mmol)の酢酸鉄(Ⅲ)とをマイクロウェーブ用試験管に入れ、そこに、5 mLのDMFを加え、マイクロウェーブ装置を用いて200℃、出力200Wにて4時間反応させた。得られた反応液を25 mLの冷水に注ぎ、生成した沈殿を濾取し、水、ヘキサン及びジエチルエーテルで順番に洗浄して、多核金属錯体MC 6を得た。得られた多核金属錯体MC 6の同定データを以下に示す。

MS (Maldi-Tof, TCNQ) 実測値 (m/z) : 1534 (M^+)、理論値 : 1534.48 (M^+)

[0538] 0.10 g (0.073 mmol)の配位子化合物4と0.053 g (0.21 mmol)の酢酸マンガン(Ⅱ)四水和物とをマイクロウェーブ用試験管に入れ、そこに、5 mLのDMFを加え、マイクロウェーブ装置を用いて200℃、出力200Wにて4時間反応させた。反応液を25 mLの冷水に注ぎ、生成した沈殿を濾取し、水及びヘキサンで順番に洗浄して、多核金属錯体MC 7を得た。

[0539] <空気二次電池用正極触媒の製造>

[実施例10]

(正極触媒 10 の製造)

多核金属錯体 MC 1 及びカーボン (商品名: ケッチェンブラック EC 600 JD、ライオン社製) を質量比 1 : 4 で混合し、メタノール中、室温にて 15 分間攪拌した後、室温にて 200 Pa の減圧下で 12 時間乾燥させて正極触媒 10 を得た。

[0540] [実施例 11 ~ 15]

(正極触媒 11 ~ 15 の製造)

実施例 10 において、多核金属錯体 MC 1 を、それぞれ、多核金属錯体 MC 2 (実施例 11)、多核金属錯体 MC 3 (実施例 12)、多核金属錯体 MC 4 (実施例 13)、多核金属錯体 MC 5 (実施例 14)、多核金属錯体 MC 6 (実施例 15) に変更したこと以外は、実施例 10 と同様にして、正極触媒 11、正極触媒 12、正極触媒 13、正極触媒 14、正極触媒 15 を調製し、電極を作製し、酸素還元活性の評価を行った。得られた結果を表 2 に示す。

[0541] [比較例 2]

二酸化マンガン (アルドリッチ社製、製品コード: 203750) 及びカーボン (商品名: ケッチェンブラック EC 600 JD、ライオン社製) を質量比 1 : 4 で混合し、エタノール中、室温にて 15 分間攪拌後、室温にて 200 Pa の減圧下で 12 時間乾燥させて正極触媒 R 2 を得た。

[0542] <空気二次電池用正極触媒の評価>

(酸素還元活性の評価)

上記で得られた正極触媒 (正極触媒 10 ~ 15 及び正極触媒 R 2) について、回転ディスク電極により、酸素還元活性を評価した。具体的には、以下の通りである。

電極には、ディスク部がグラッシーカーボン (直径 6.0 mm) であるディスク電極を用いた。

正極触媒が 1 mg 入ったサンプル瓶へ、0.5 質量% のナフィオン (登録商標) 溶液 (5 質量% ナフィオン (登録商標) 溶液をエタノールにて 10 倍

希釈した溶液)を1 mL加えた後、超音波を照射して15分間分散させた。得られた懸濁液7.2 μ Lを前記電極のディスク部に滴下して乾燥させた後、80°Cに加熱した乾燥機にて3時間乾燥させることで、測定用電極を得た。

この測定用電極を用いて、下記測定装置及び測定条件において、酸素還元反応の電流値を測定した。電流値の測定は、窒素ガスを飽和させた状態(窒素ガス雰囲気下)、酸素ガスを飽和させた状態(酸素ガス雰囲気下)でそれぞれ行い、酸素ガス雰囲気下での測定で得られた電流値から、窒素ガス雰囲気下での測定で得られた電流値を引いた値を酸素還元反応の電流値とした。この電流値を測定用電極の表面積で除すことにより、電流密度を求めた。結果を表2に示す。

電流密度は、銀/塩化銀電極に対して-0.8 Vのときの値である。

[0543] (測定装置)

日厚計測社製RRDE-1回転リングディスク電極装置

ALSモデル701Cデュアル電気化学アナライザー

(測定条件)

セル溶液: 0.1 mol/L水酸化カリウム水溶液(酸素飽和又は窒素飽和)

溶液温度: 25°C

参照電極: 銀/塩化銀電極(飽和塩化カリウム)

カウンター電極: 白金ワイヤー

掃引速度: 10 mV/秒

電極回転速度: 1600 rpm

[0544] (水の酸化活性の評価)

上記で得られた正極触媒(正極触媒10~15及び正極触媒R2)について、酸素還元活性の評価の場合と同様の測定用電極を作製し、これを用いて、下記測定装置及び測定条件において、水の酸化反応の電流値を測定した。電流値の測定は、窒素ガスを飽和させた状態で行い、この電流値を測定用電

極の表面積で除すことにより、電流密度を求めた。結果を表2に示す。電流密度は、銀／塩化銀電極に対して1Vのときの値である。

[0545] (測定装置)

日厚計測社製R R D E - 1 回転リングディスク電極装置

A L S モデル 7 0 1 C デュアル電気化学アナライザー

(測定条件)

セル溶液：1 m o l / L 水酸化ナトリウム水溶液（窒素飽和）

溶液温度：25℃

参照電極：銀／塩化銀電極（飽和塩化カリウム）

カウンター電極：白金ワイヤー

掃引速度：10 m V / 秒

電極回転速度：900 r p m

[0546] [表2]

	正極触媒	電流密度 (mA/cm ²)	
		酸素還元活性	水の酸化活性
実施例10	正極触媒10	6.1	210
実施例11	正極触媒11	4.0	56
実施例12	正極触媒12	3.6	42
実施例13	正極触媒13	3.4	45
実施例14	正極触媒14	3.0	64
実施例15	正極触媒15	5.5	63
比較例2	正極触媒R2	2.9	25

[0547] [空気二次電池での充放電試験]

[実施例16]

・正極触媒層J1の作製

正極触媒としての多核金属錯体MC1と、導電材としてのアセチレンブラックと、結着材としてのPTFE粉末とを、多核金属錯体MC1：アセチレンブラック：PTFE=1：10：1（質量比）で混合し、そこにエタノールをピペットで5滴加え、これらをメノー乳鉢で混合した後、薄膜化し、正極

触媒層 J 1 を得た。

[0548] 上記正極触媒層 J 1 を、撥水性 P T F E シートと、ステンレスメッシュとで両側から挟み、プレス機で圧着することで、空気二次電池用正極を得た。

[0549] 負極となる水素吸蔵合金を以下の方法で取り出した。単 3 形充電式ニッケル水素電池（エネループ（登録商標）、三洋電機株式会社製、H R - 3 U T G A）を充放電試験機（東洋システム社製、製品名 T O S C A T - 3 0 0 0 U）に接続し、電池電圧が 1. 0 V となるまで放電した。前記ニッケル水素電池を解体し、水素吸蔵合金を取り出した。

前記水素吸蔵合金を多孔質金属体（セルメット # 8、富山住友電工株式会社製）で挟み、プレス機でプレスしたものを負極とし、充放電試験機（東洋システム社製、製品名：T O S C A T - 3 0 0 0 U）に接続し、電解液として 8. 0 M 水酸化カリウム水溶液を用いて、充放電サイクル試験を行った。

充放電サイクル試験は、以下のステップ 1 ~ 4 を 1 0 回繰り返して行った。

ステップ 1 : 定電流 3 m A にて 2 0 分間充電

ステップ 2 : 5 分間休止

ステップ 3 : 定電流 3 m A にて放電。電圧が 0. 5 V となった時点でステップ 4 へ移る。

ステップ 4 : 5 分間休止

[0550] 図 4 は、実施例 1 6 の空気二次電池用正極を用いた空気二次電池の充放電サイクル試験の結果を示すグラフである。図に示すように、本発明の多核金属錯体 M C 1 を用いた空気二次電池では、充電及び放電を良好に繰り返すことができ、更に、充放電を繰り返した後にも、物性低下が見られなかった。

[0551] [実施例 1 7、実施例 1 8]

正極触媒としての多核金属錯体 M C 4 又は多核金属錯体 M C 5、導電材としてのケッチェンブラックと、結着材としての P T F E 粉末とを、多核金属錯体 M C 4 又は多核金属錯体 M C 5 : ケッチェンブラック : P T F E = 1 : 1 0 : 1（質量比）で混合し、そこにエタノールをピペットで 5 滴加え、これ

らをメノー乳鉢で混合した後、薄膜化し、正極触媒層 J 2（実施例 1 7）、正極触媒層 J 3（実施例 1 8）を得た。

[0552] 実施例 1 6 と同様の測定法にて、充放電サイクルを 3 回に設定して評価を行った。

[0553] 図 5、図 6 は、実施例 1 7、実施例 1 8 の空気二次電池の充放電サイクル試験の結果を示すグラフである。図に示すように、本発明の多核金属錯体 MC 4 及び多核金属錯体 MC 5 を用いた空気二次電池では、充電及び放電を良好に繰り返すことができ、更に、充放電を繰り返した後にも、物性低下が見られなかった。

[0554] [実施例 1 9]

・ 正極触媒層 J 4 の作製

正極触媒としての多核金属錯体（D）及び多核金属錯体 MC 1 と、導電材としてのケッチェンブラックと、結着材としての P T F E 粉末とを、多核金属錯体（D）：多核金属錯体 MC 1：ケッチェンブラック：P T F E = 1：1：1 0：1（質量比）で混合し、そこにエタノールをピペットで 5 滴加え、これらをメノー乳鉢で混合した後、薄膜化し、正極触媒層 J 4 を得た。

[0555] 実施例 1 6 と同様にして、充放電サイクルを 3 回に設定して評価を行った。

[0556] 図 7 は、実施例 1 9 の空気二次電池の充放電サイクル試験の結果を示すグラフである。図に示すように、本発明の多核金属錯体（D）及び多核金属錯体 MC 1 の両方を用いた空気二次電池では、充電及び放電を良好に繰り返すことができ、更に、充放電を繰り返した後にも、物性低下が見られなかった。

[0557] 以上により、本発明の有用性が確かめられた。

符号の説明

[0558] 1・・・空気二次電池、1 1・・・正極触媒層、1 2・・・正極集電体、1 2 0・・・正極端子、1 3・・・負極活物質層、1 4・・・負極集電体、1 4 0・・・負極端子、1 5・・・電解質

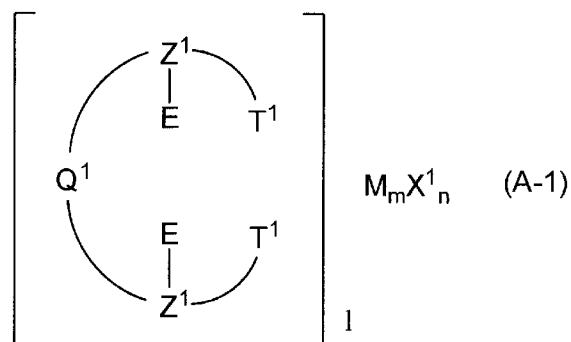
産業上の利用可能性

[0559] 本発明は、空気二次電池としてエネルギー分野で利用可能である。

請求の範囲

- [請求項1] 多核金属錯体を用いてなる空気二次電池用正極触媒。
- [請求項2] 前記多核金属錯体が、2つ以上の中心金属と、前記中心金属に配位結合する配位子と、を有するものであり、
前記配位子が、前記中心金属に配位可能な4つ以上の原子で囲まれた空間を有し、前記4つ以上の原子は、窒素原子、酸素原子及び硫黄原子からなる群から選ばれる1種以上の原子であり、前記空間に前記中心金属を収容可能とする構造を、分子内に2つ以上有し、2つ以上の前記構造は、同一でも異なってもよい有機化合物である請求項1に記載の空気二次電池用正極触媒。
- [請求項3] 前記多核金属錯体の中心金属の数が、2～6である請求項1又は2に記載の空気二次電池用正極触媒。
- [請求項4] 前記多核金属錯体の中心金属が、周期表の第4周期から第6周期に属する遷移金属原子又はそのイオンである請求項1～3のいずれか一項に記載の空気二次電池用正極触媒。
- [請求項5] 前記多核金属錯体が、下記一般式（A-1）で表される多核金属錯体である請求項1～4のいずれか一項に記載の空気二次電池用正極触媒。

[化1]



(式中、

Z¹は3価の有機基であり、2以上のZ¹は互いに同一でも異なっ

ていてもよい。

Eは酸素原子又は硫黄原子であり、2以上のEは互いに同一でも異なってもよい。

Q¹は少なくとも2つの窒素原子を有する2価の有機基である。

T¹は窒素原子を有する有機基であり、2以上のT¹は互いに同一でも異なってもよく、2以上のT¹は互いに結合していてもよい。

lは1以上の整数であり、lが2以上の場合、lが付された2以上の前記一般式は互いに同一でも異なってもよい。

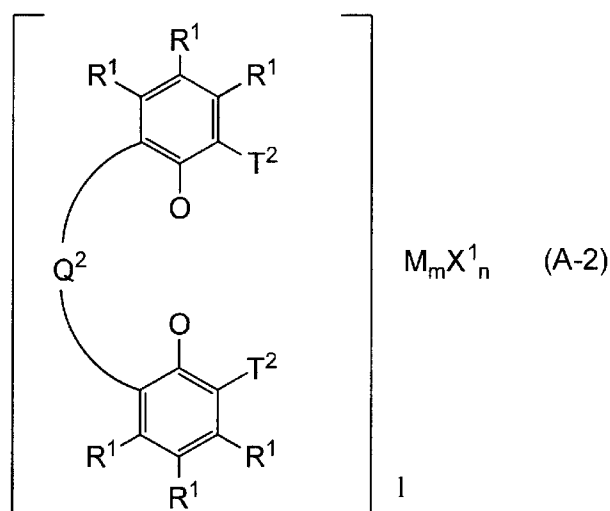
Mは遷移金属原子又は遷移金属イオンであり、mは2以上の整数であり、2以上のMは互いに同一でも異なってもよい。

X¹は対イオン又は中性分子であり、nは0以上の整数であり、nが2以上の場合、2以上のX¹は互いに同一でも異なってもよい。
)

[請求項6] 前記T¹が、含窒素芳香族複素環を有する有機基である請求項5に記載の空気二次電池用正極触媒。

[請求項7] 前記一般式(A-1)で表される多核金属錯体が、下記一般式(A-2)で表される多核金属錯体である請求項5に記載の空気二次電池用正極触媒。

[化2]



(式中、

R^1 は水素原子又は置換基であり、2以上の R^1 は互いに同一でも異なってもよく、隣り合う R^1 同士は互いに結合して、それぞれが結合する炭素原子とともに環を形成してもよい。

Q^2 は少なくとも2つの窒素原子を有する2価の有機基である。

T^2 は窒素原子を有する有機基である。2以上の T^2 は互いに同一でも異なってもよく、2以上の T^2 は互いに結合していてもよい。

l は1以上の整数であり、 l が2以上の場合、 l が付された2以上の前記一般式は互いに同一でも異なってもよい。

M は遷移金属原子又は遷移金属イオンであり、 m は2以上の整数であり、2以上の M は互いに同一でも異なってもよい。

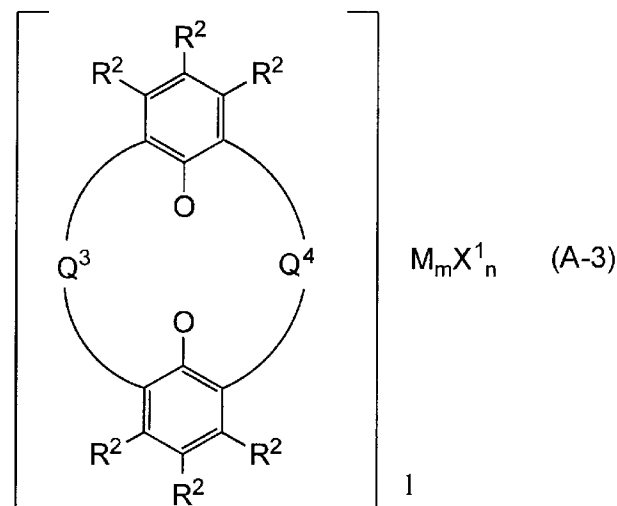
X^1 は対イオン又は中性分子であり、 n は0以上の整数であり、 n が2以上の場合、2以上の X^1 は互いに同一でも異なってもよい。

)

[請求項8] 前記 T^2 が、含窒素芳香族複素環を有する有機基である請求項7に記載の空気二次電池用正極触媒。

[請求項9] 前記一般式(A-2)で表される多核金属錯体が、下記一般式(A-3)で表される多核金属錯体である請求項7に記載の空気二次電池用正極触媒。

[化3]



(式中、

R^2 は水素原子又は置換基であり、2以上の R^2 は互いに同一でも異なってもよく、隣り合う R^2 同士は互いに結合して、それぞれが結合する炭素原子とともに環を形成してもよい。

Q^3 及び Q^4 は、それぞれ独立に下記一般式(A-3-1)、(A-3-2)、(A-3-3)、(A-3-4)、(A-3-5)又は(A-3-6)で表される2価の基である。

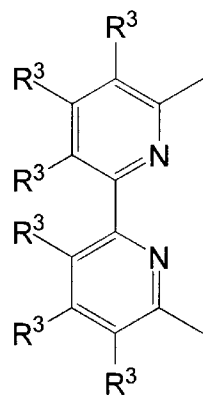
l は1以上の整数であり、 l が2以上の場合、 l が付された2以上の前記一般式は互いに同一でも異なってもよい。

M は遷移金属原子又は遷移金属イオンであり、 m は2以上の整数であり、2以上の M は互いに同一でも異なってもよい。

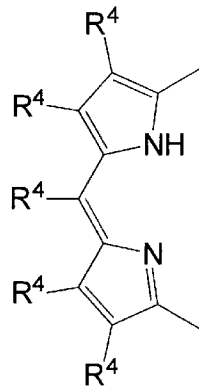
X^1 は対イオン又は中性分子であり、 n は0以上の整数であり、 n が2以上の場合、2以上の X^1 は互いに同一でも異なってもよい。

)

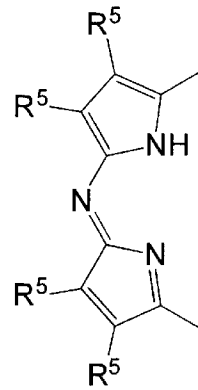
[化4]



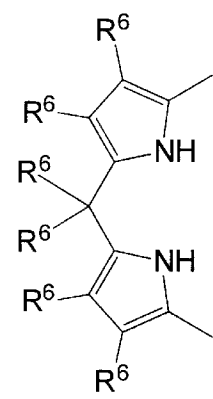
(A-3-1)



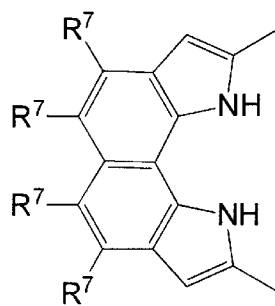
(A-3-2)



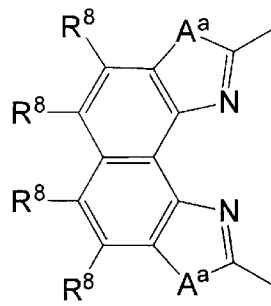
(A-3-3)



(A-3-4)



(A-3-5)



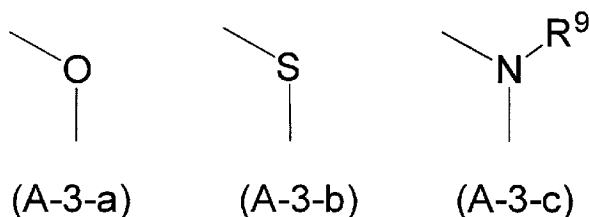
(A-3-6)

(式中、

R³、R⁴、R⁵、R⁶、R⁷及びR⁸は、それぞれ独立に水素原子又は置換基であり、2以上のR³、R⁴、R⁵、R⁶、R⁷及びR⁸は、それぞれ互いに同一でも異なってもよく、2以上のR³、R⁴、R⁵、R⁶、R⁷及びR⁸は、それぞれ互いに結合して、それぞれが結合する炭素原子とともに環を形成してもよい。

A^aは、下記式(A-3-a)、(A-3-b)又は下記一般式(A-3-c)で表される2価の基であり、2以上のA^aは、互いに同一でも異なってもよい。)

[化5]



(式中、 R^9 は水素原子又はヒドロカルビル基である。)

[請求項10] 前記Mが、バナジウム、クロム、マンガン、鉄、コバルト、ニッケル及び銅からなる群より選ばれる一種以上である請求項5～9のいずれか一項に記載の空気二次電池用正極触媒。

[請求項11] 前記mが2である請求項5～10のいずれか一項に記載の空気二次電池用正極触媒。

[請求項12] 前記多核金属錯体が、2つ以上の中心金属と、前記中心金属に配位結合する配位子と、を有するものであり、

前記配位子が、下記(a)及び(b)の要件を満たす芳香族化合物である請求項1又は2に記載の空気二次電池用正極触媒。

(a) 前記中心金属に配位可能な4つ以上の窒素原子で囲まれた空間を有し、前記空間に前記中心金属を収容可能とする構造を、分子内に2つ以上有する。2つ以上の前記構造は、同一でも異なってもよい。

(b) 前記構造を構成する窒素原子のうち少なくとも1つが含窒素複素六員環に含まれる窒素原子である。

[請求項13] 前記構造は、前記構造を構成する窒素原子の数 n と、前記空間の中心から前記構造を構成する各窒素原子の中心までの平均距離 r (Å)とが、下記式(A)で示される要件を満たす請求項12に記載の空気二次電池用正極触媒。

$$0 < r / n \leq 0.7 \quad \cdots (A)$$

[請求項14] 前記窒素原子の数 n と前記平均距離 r とが、下記式(B)で示される

要件を満たす請求項 1 3 に記載の空気二次電池用正極触媒。

$$0.2 \leq r/n \leq 0.6 \quad \dots (B)$$

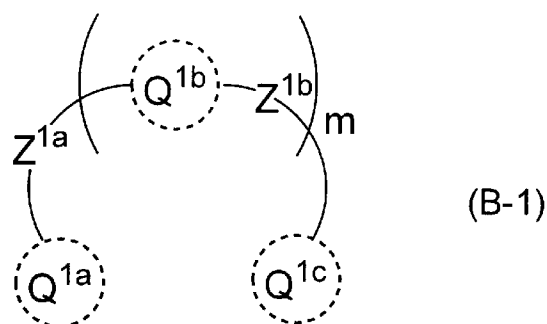
[請求項15] 前記構造は、前記構造を構成する窒素原子の数 n が 4 以上 6 以下である請求項 1 2 ～ 1 4 のいずれか一項に記載の空気二次電池用正極触媒。

[請求項16] 前記配位子を構成する全炭素原子の質量 W_C と、前記配位子を構成する全窒素原子の質量 W_N とが、下記式 (C) で示される要件を満たす請求項 1 2 ～ 1 5 のいずれか一項に記載の空気二次電池用正極触媒。

$$0 < W_N/W_C \leq 1.1 \quad \dots (C)$$

[請求項17] 前記構造が、下記一般式 (B-1) で表される芳香族化合物である請求項 1 2 ～ 1 6 のいずれか一項に記載の空気二次電池用正極触媒。

[化6]



(式中、

m は 1 以上の整数である。

Q^{1a} 、 Q^{1b} 及び Q^{1c} は、それぞれ独立に、置換基を有していてもよい含窒素芳香族複素環であり、前記配位可能な 4 つ以上の窒素原子をそれぞれ含む。 Q^{1b} が 2 以上の場合は、それらは同一でも異なってもよい。ただし、 Q^{1a} 、 Q^{1b} 及び Q^{1c} のうち少なくとも 1 つは、含窒素芳香族複素六員環である。

Z^{1a} 及び Z^{1b} は、それぞれ独立に、直接結合又は連結基であり、 Z^{1a}

b が2以上の場合は、それらは同一でも異なってもよい。

Q^{1a} 及び Q^{1b} 、並びに、 Q^{1b} 及び Q^{1c} は、各々、一体となって多環式芳香族複素環を形成していてもよい。

m が2以上の整数であり、かつ、 Z^{1b} が直接結合である場合、隣合う2つの Q^{1b} は、一体となって多環式芳香族複素環を形成していてもよい。

Q^{1a} 及び Q^{1c} は直接結合して、又は、連結基を介して互いに結合していてもよく、一体となって多環式芳香族複素環を形成していてもよい。)

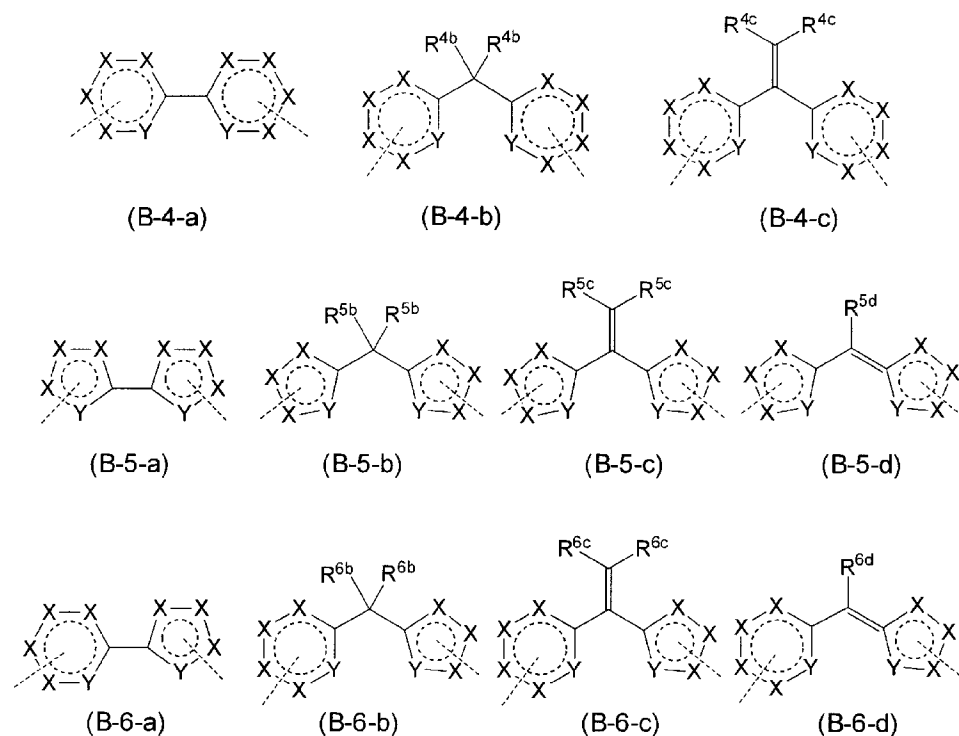
[請求項18] 前記式(B-1)において、 m が2又は4である請求項17に記載の空気二次電池用正極触媒。

[請求項19] 前記 Q^{1a} 、 Q^{1b} 及び Q^{1c} が、それぞれ独立にピリジン環、ピラジン環、ピリミジン環、ピリダジン環、1, 3, 5-トリアジン環、1, 2, 4-トリアジン環、1, 2, 4, 5-テトラジン環、1H-ピロール環、2H-ピロール環、3H-ピロール環、イミダゾール環、ピラゾール環、1, 2, 3-トリアゾール環、1, 2, 4-トリアゾール環、オキサゾール環、イソオキサゾール環、チアゾール環、イソチアゾール環、1, 3, 4-オキサジアゾール環、1, 2, 5-オキサジアゾール環、1, 3, 4-チアジアゾール環、1, 2, 5-チアジアゾール環、及び、これらの環構造を有する多環式芳香族複素環、からなる群から選ばれる環であり、前記環は置換基を有していてもよい請求項17又は18に記載の空気二次電池用正極触媒。

[請求項20] 2つの含窒素芳香族複素環である Q^{1a} と Q^{1b} 又は2つの含窒素芳香族複素環である Q^{1b} と Q^{1c} と、前記2つの含窒素芳香族複素環を互いに結合する直接結合又は連結基と、からなる有機基が、下記式(B-4-a)～(B-4-c)、(B-5-a)～(B-5-d)又は(B-6-a)～(B-6-d)のいずれかで表される2価の有機基である請求項17～19のいずれか一項に記載の空気二次電池用正

極触媒。

[化7]



(式中、

Xは、 $=C(R^{\alpha})-$ 、 $-N(R^{\beta})-$ 、 $=N-$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ 又は $-Se-$ である。

Yは、 $-N(H)-$ 又は $=N-$ である。

R^{4b} 、 R^{4c} 、 R^{5b} 、 R^{5c} 、 R^{5d} 、 R^{6b} 、 R^{6c} 、 R^{6d} 、 R^{α} 及び R^{β} は、それぞれ独立に、水素原子又は置換基であり、隣り合う置換基同士は互いに結合して、それぞれが結合する炭素原子とともに環を形成してもよい。

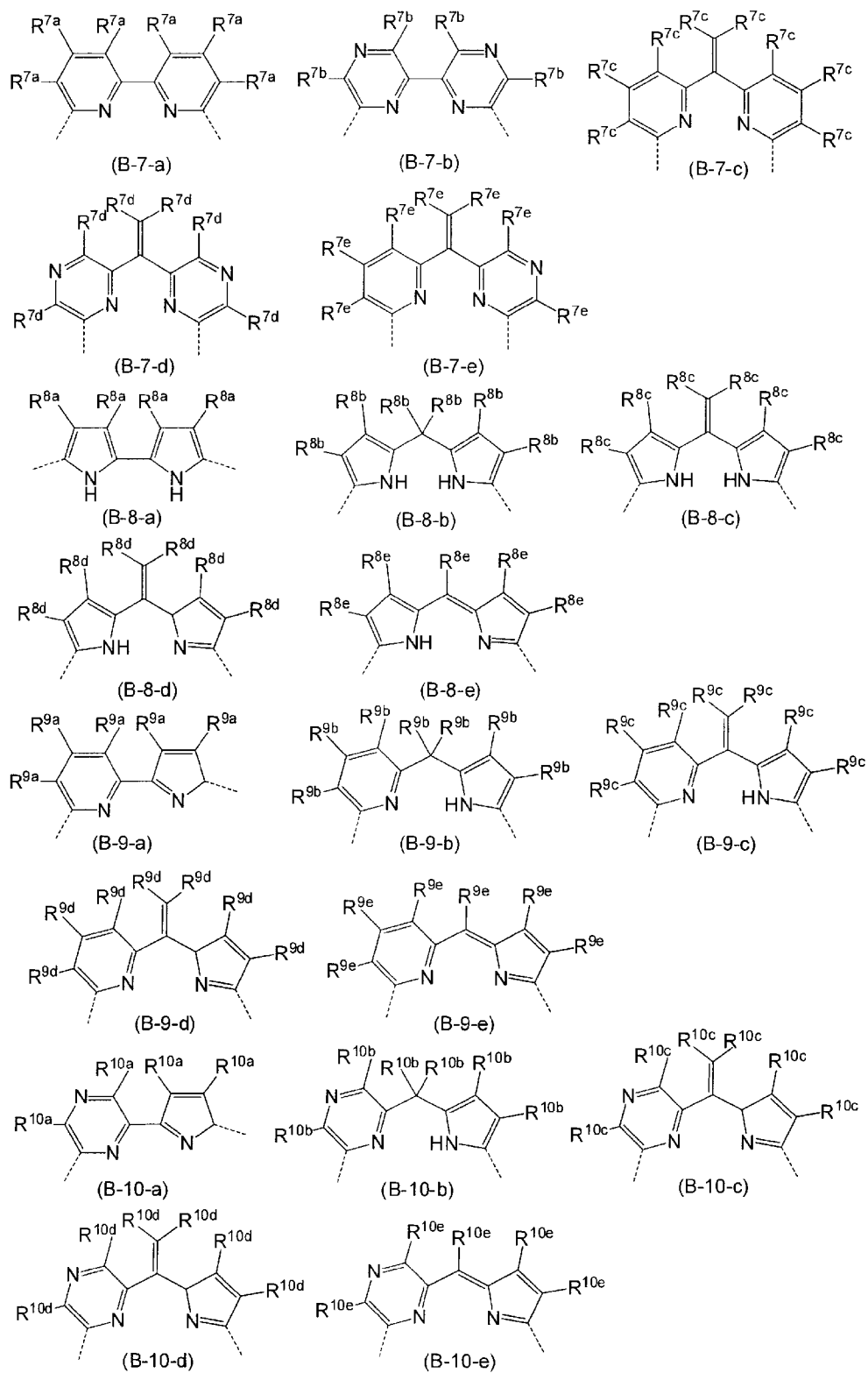
2以上のX、Y、 R^{4b} 、 R^{4c} 、 R^{5b} 、 R^{5c} 、 R^{6b} 及び R^{6c} は、各々、同一でも異なってもよい。)

[請求項21]

2つの含窒素芳香族複素環である Q^{1a} と Q^{1b} 又は2つの含窒素芳香族複素環である Q^{1b} と Q^{1c} と、前記2つの含窒素芳香族複素環を互いに結合する直接結合又は連結基と、からなる有機基が、下記一般式(B-7-a)～(B-7-e)、(B-8-a)～(B-8-e)

、(B-9-a)～(B-9-e)又は(B-10-a)～(B-10-e)のいずれかで表される2価の有機基である請求項20に記載の空気二次電池用正極触媒。

[化8]



(式中、

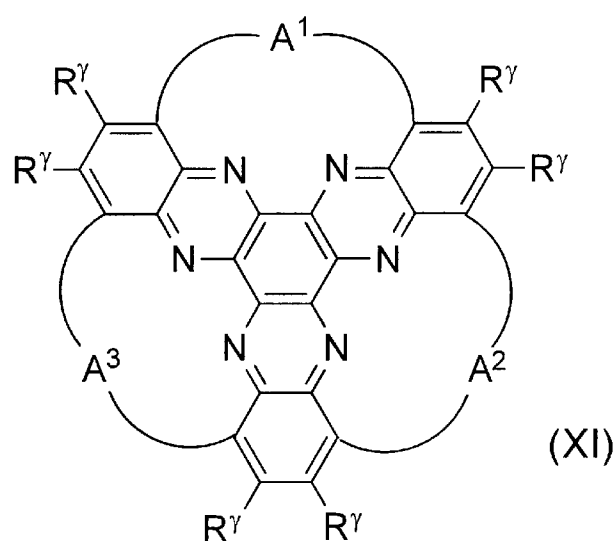
R^{7a}、R^{7b}、R^{7c}、R^{7d}、R^{7e}、R^{8a}、R^{8b}、R^{8c}、R^{8d}、R^{8e}

、 R^{9a} 、 R^{9b} 、 R^{9c} 、 R^{9d} 、 R^{9e} 、 R^{10a} 、 R^{10b} 、 R^{10c} 、 R^{10d} 及び R^{10e} は、それぞれ独立に、水素原子又は置換基であり、隣り合う置換基同士は互いに結合して、それぞれが結合する炭素原子とともに環を形成してもよい。

2以上の R^{7a} 、 R^{7b} 、 R^{7c} 、 R^{7d} 、 R^{7e} 、 R^{8a} 、 R^{8b} 、 R^{8c} 、 R^{8d} 、 R^{8e} 、 R^{9a} 、 R^{9b} 、 R^{9c} 、 R^{9d} 、 R^{9e} 、 R^{10a} 、 R^{10b} 、 R^{10c} 、 R^{10d} 及び R^{10e} は、各々、同一でも異なってもよい。）

[請求項22] 前記配位子が、下記式(XI)で表される芳香族化合物である請求項12～21のいずれか一項に記載の空気二次電池用正極触媒。

[化9]

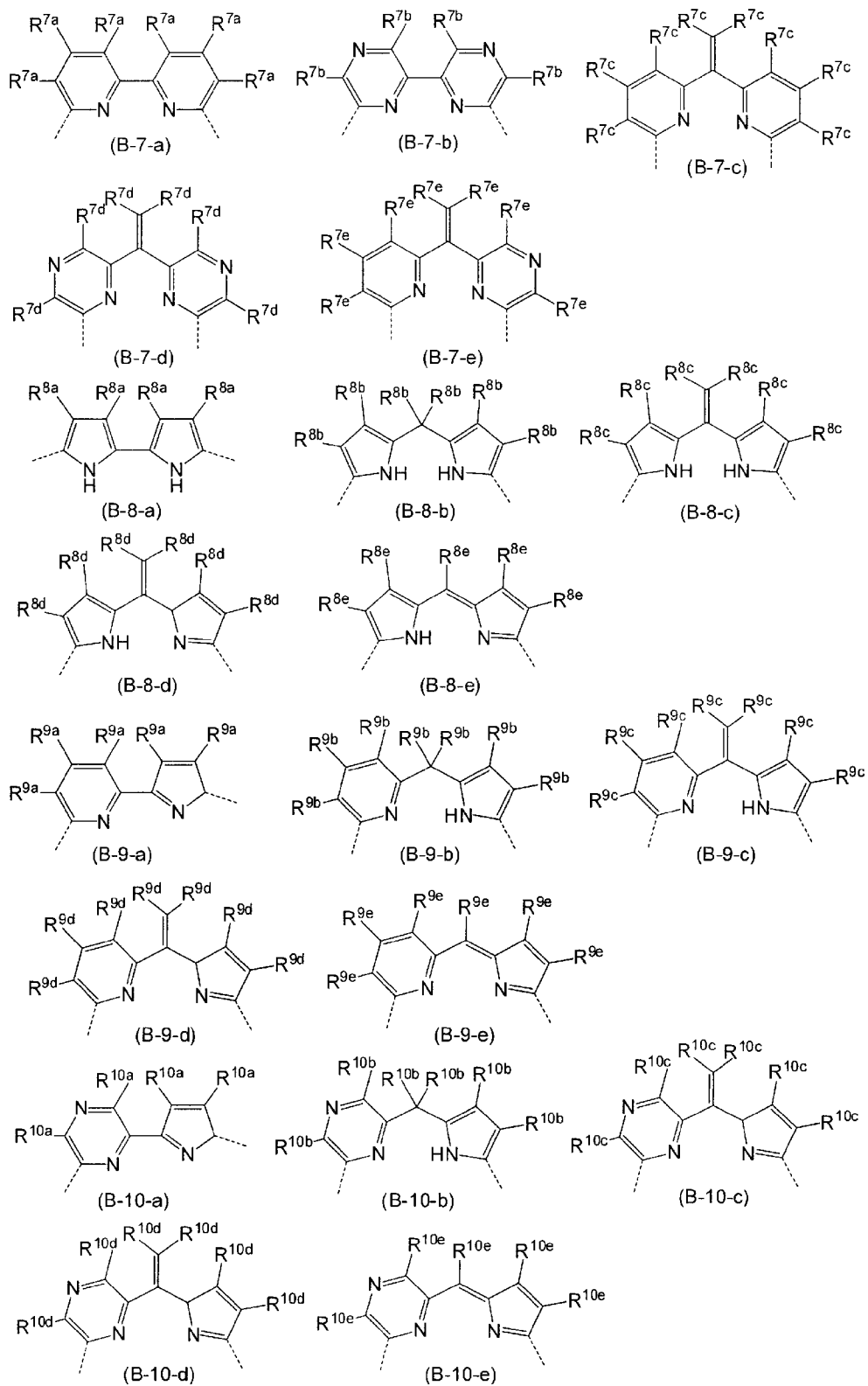


(式中、

R^γ は、水素原子又は置換基を表す。2以上の R^γ は、それぞれ同一でも異なってもよい。2以上の R^γ が置換基である場合には、それぞれ同一でも異なってもよく、隣り合う置換基同士は互いに結合して、それぞれが結合する炭素原子とともに環を形成してもよい。

A^1 、 A^2 及び A^3 は、それぞれ独立に下記一般式(B-7-a)～(B-7-e)、(B-8-a)～(B-8-e)、(B-9-a)～(B-9-e)又は(B-10-a)～(B-10-e)のいずれかで表される2価の有機基である。

[化10]



(式中、

R^{7a}、R^{7b}、R^{7c}、R^{7d}、R^{7e}、R^{8a}、R^{8b}、R^{8c}、R^{8d}、R^{8e}

、 R^{9a} 、 R^{9b} 、 R^{9c} 、 R^{9d} 、 R^{9e} 、 R^{10a} 、 R^{10b} 、 R^{10c} 、 R^{10d} 及び R^{10e} は、それぞれ独立に、水素原子又は置換基であり、隣り合う置換基同士は互いに結合して、それぞれが結合する炭素原子とともに環を形成してもよい。

2 以上の R^{7a} 、 R^{7b} 、 R^{7c} 、 R^{7d} 、 R^{7e} 、 R^{8a} 、 R^{8b} 、 R^{8c} 、 R^{8d} 、 R^{8e} 、 R^{9a} 、 R^{9b} 、 R^{9c} 、 R^{9d} 、 R^{9e} 、 R^{10a} 、 R^{10b} 、 R^{10c} 、 R^{10d} 及び R^{10e} は、各々、同一でも異なってもよい。))

[請求項23] 前記中心金属が、周期表の第4周期から第6周期に属する遷移金属原子又はそのイオンである請求項12～22のいずれか一項に記載の空気二次電池用正極触媒。

[請求項24] 前記中心金属の数が2～4である請求項12～23のいずれか一項に記載の空気二次電池用正極触媒。

[請求項25] 前記多核金属錯体とカーボンとを含む組成物を用いてなる請求項1～24のいずれか一項に記載の空気二次電池用正極触媒。

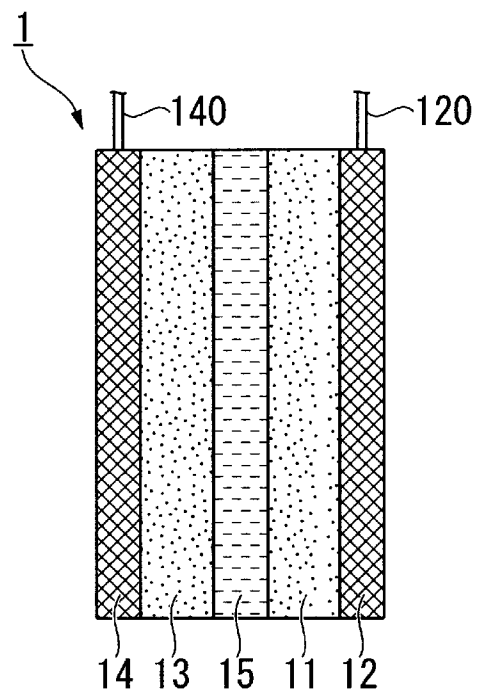
[請求項26] 前記多核金属錯体の残基を有するポリマーとカーボンとを含む組成物を用いてなる請求項1～24のいずれか一項に記載の空気二次電池用正極触媒。

[請求項27] 前記多核金属錯体、前記多核金属錯体とカーボンとを含む組成物、又は、前記多核金属錯体の残基を有するポリマーとカーボンとを含む組成物を、

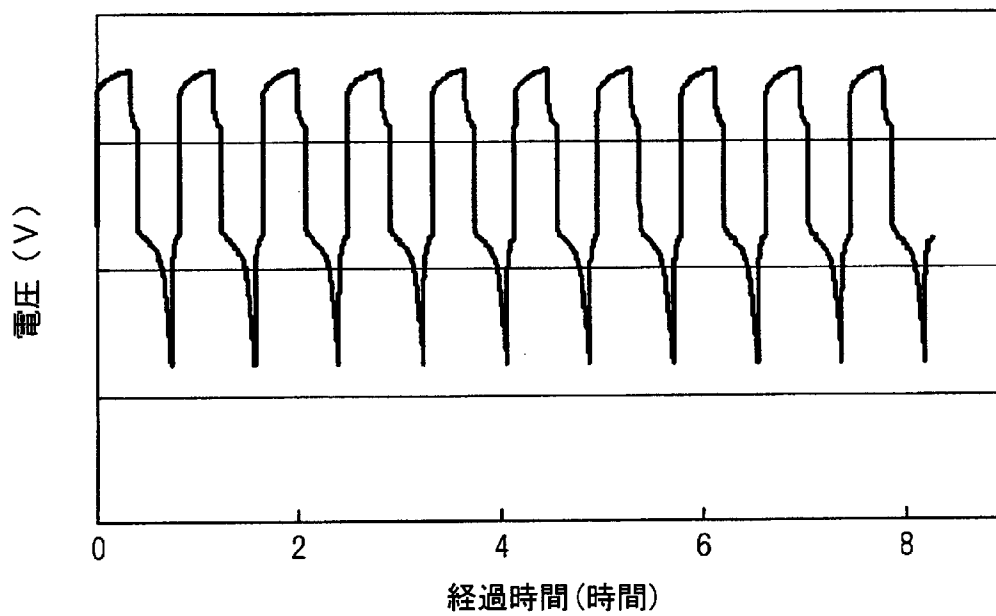
300℃以上1200℃以下の温度で加熱して得られた変性物を形成材料とする請求項1～26のいずれか一項に記載の空気二次電池用正極触媒。

[請求項28] 請求項1～27のいずれか一項に記載の空気二次電池用正極触媒を正極触媒層に含み、亜鉛、鉄、アルミニウム、マグネシウム、リチウム、水素、及び、これらのイオンからなる群より選ばれる一種以上を負極活物質として用いた空気二次電池。

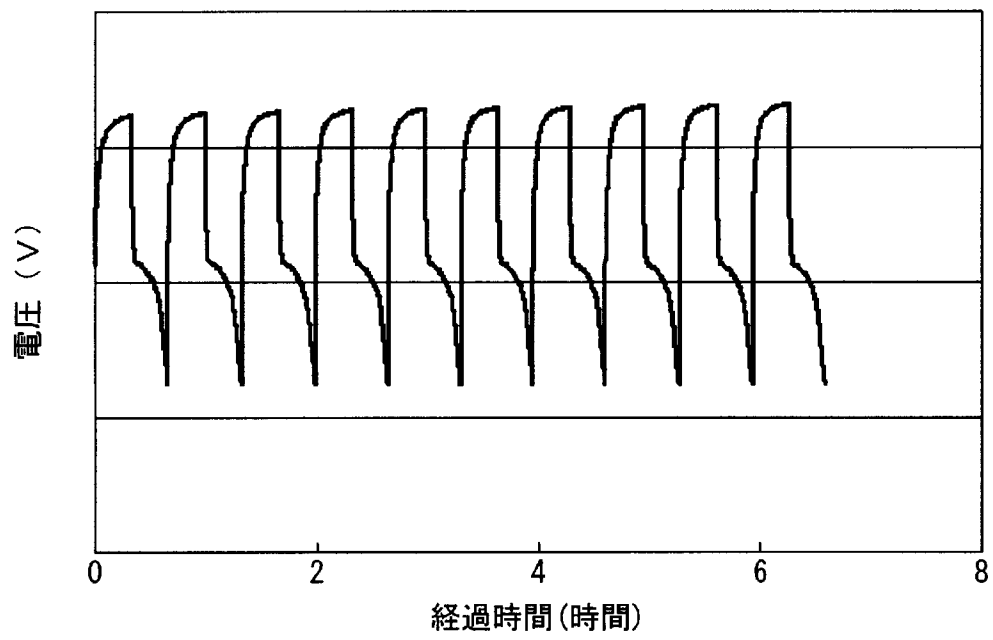
[図1]



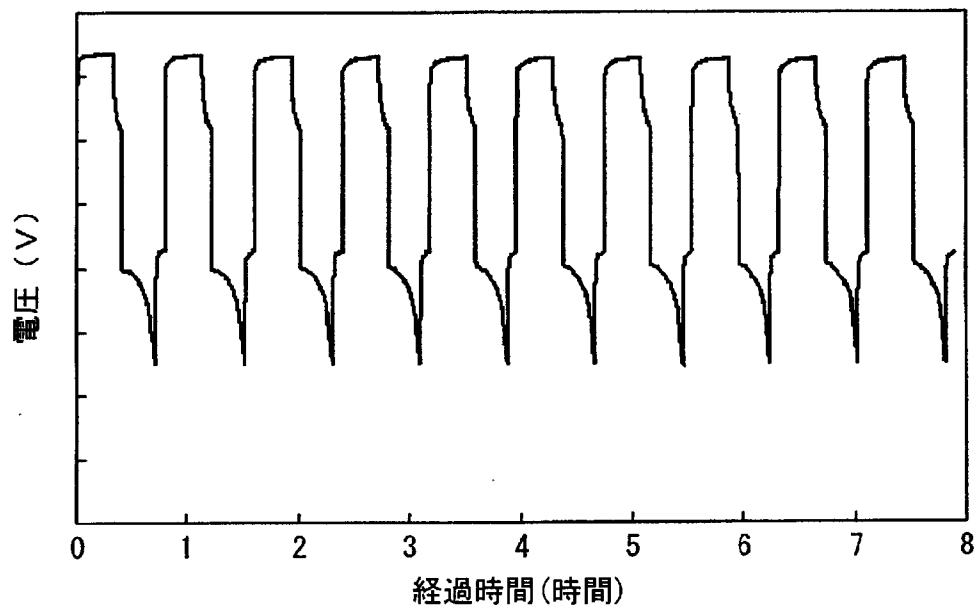
[図2]



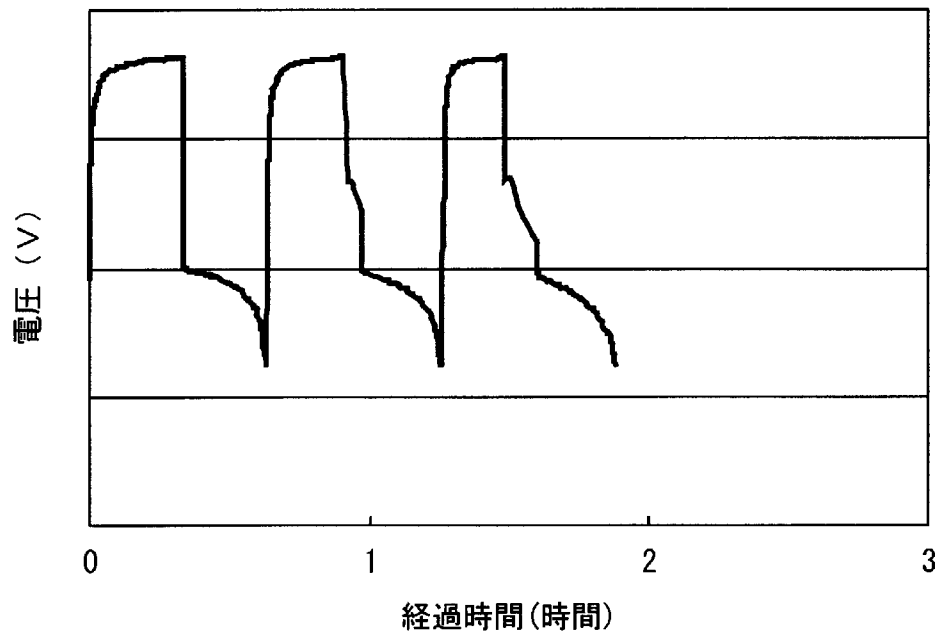
[図3]



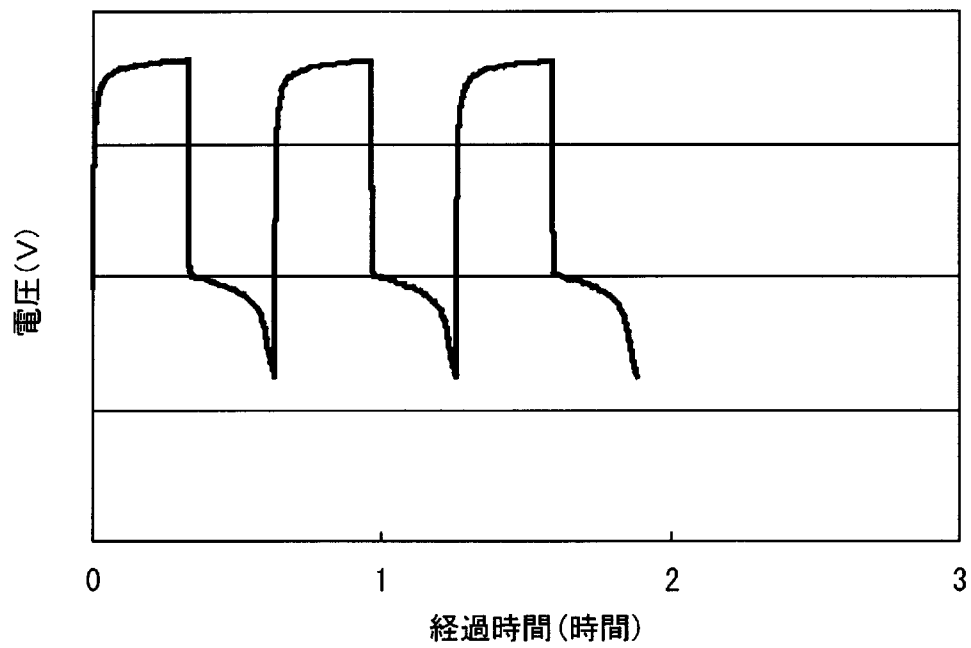
[図4]



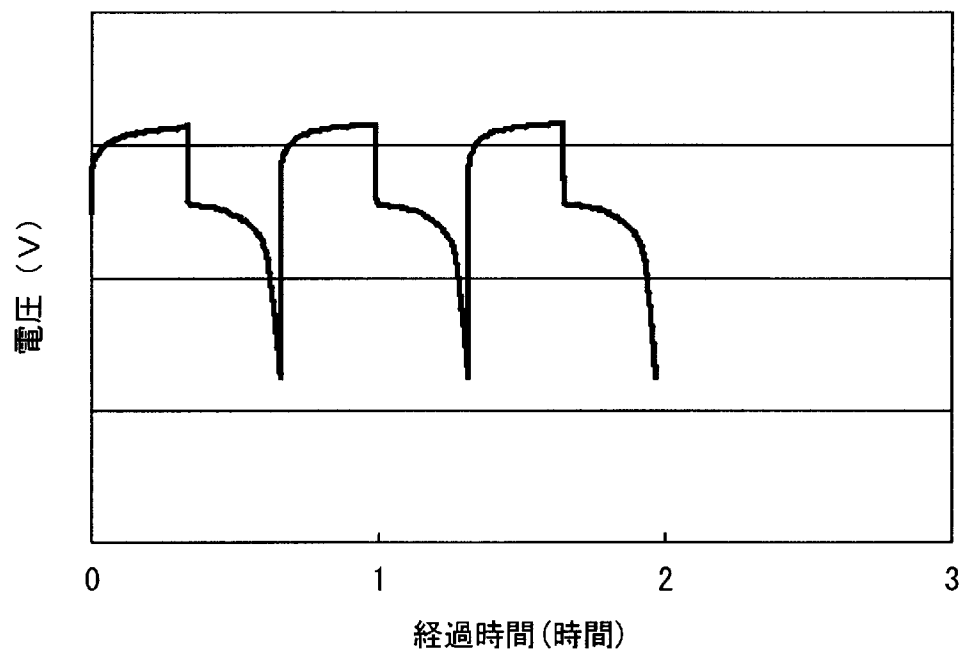
[図5]



[図6]



[図7]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/061459

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M12/08(2006.01)i, C07D257/10(2006.01)i, C07D471/22(2006.01)i,
C07D487/22(2006.01)i, C07D519/00(2006.01)i, C07F15/02(2006.01)i,
C07F15/06(2006.01)i, H01M4/90(2006.01)i

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)

H01M12/08, C07D257/10, C07D471/22, C07D487/22, C07D519/00, C07F15/02,
C07F15/06, H01M4/90

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2012
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2012	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2012

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	WO 2006/083029 A1 (Toyota Motor Corp.), 10 August 2006 (10.08.2006), claims; pages 9 to 15 & JP 4591504 B & US 2008/0233466 A1 & EP 1854539 A1	1-4, 12, 23-25, 28 5-11, 13-22, 26-27
X A	JP 2005-66592 A (Toyota Motor Corp.), 17 March 2005 (17.03.2005), claims; paragraphs [0034] to [0035] (Family: none)	1-4, 12, 23-25, 28 5-11, 13-22, 26-27
X	JP 57-208073 A (Tokyo Shibaura Electric Co., Ltd.), 21 December 1982 (21.12.1982), claims; page 2, lower right column, line 18 to page 3, upper left column, line 11 (Family: none)	1, 3, 25, 28



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
29 June, 2012 (29.06.12)

Date of mailing of the international search report
10 July, 2012 (10.07.12)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/061459

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 57-208074 A (Tokyo Shibaura Electric Co., Ltd.), 21 December 1982 (21.12.1982), claims; page 3, upper left column, lines 6 to 19 (Family: none)	1, 3, 25, 28
X	JP 2008-147123 A (NEC Corp.), 26 June 2008 (26.06.2008), claims; paragraph [0031] (Family: none)	1, 3, 25, 28
X	ENIYA Listiani Dewi, "Vanadium Takaku Sakutai o Seikyoku ni Mochiita Kuki Denchi no Hoden Tokusei", Polymer Preprints, Japan, 28 August 2001 (28.08.2001), vol.50, no.12, page 2994	1, 4, 25, 28

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. H01M12/08 (2006.01)i, C07D257/10 (2006.01)i, C07D471/22 (2006.01)i, C07D487/22 (2006.01)i, C07D519/00 (2006.01)i, C07F15/02 (2006.01)i, C07F15/06 (2006.01)i, H01M4/90 (2006.01)i

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 (I P C))

Int.Cl. H01M12/08, C07D257/10, C07D471/22, C07D487/22, C07D519/00, C07F15/02, C07F15/06, H01M4/90

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 2 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 2 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 2 年

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

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 請求項の番号
X A	WO 2006/083029 A1 (トヨタ自動車株式会社) 2006.08.10, 請求の範囲、第9 - 1 5 頁 & JP 4591504 B & US 2008/0233466 A1 & EP 1854539 A1	1-4, 12, 23-25, 28 5-11, 13-22, 26-27
X A	JP 2005-66592 A (トヨタ自動車株式会社) 2005.03.17, 【特許請求の範囲】、 【0 0 3 4】 - 【0 0 3 5】 (ファミリーなし)	1-4, 12, 23-25, 28 5-11, 13-22, 26-27

☒ 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

2 9 . 0 6 . 2 0 1 2

国際調査報告の発送日

1 0 . 0 7 . 2 0 1 2

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (I S A / J P)
郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5
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)

前田 寛之

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 7 7

4 X

2 9 3 0

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 請求項の番号
X	JP 57-208073 A (東京芝浦電気株式会社) 1982. 12. 21, 特許請求の範囲、第 2 頁右下欄第 1 8 行ー第 3 頁左上欄第 1 1 行 (ファミリーなし)	1, 3, 25, 28
X	JP 57-208074 A (東京芝浦電気株式会社) 1982. 12. 21, 特許請求の範囲、第 3 頁左上欄第 6 ー 1 9 行 (ファミリーなし)	1, 3, 25, 28
X	JP 2008-147123 A (日本電気株式会社) 2008. 06. 26, 【特許請求の範囲】、【0 0 3 1】 (ファミリーなし)	1, 3, 25, 28
X	ENIYA Listiani Dewi, バナジウム多核錯体を正極に用いた空気電池の放電特性, 高分子学会予稿集, 2001. 08. 28, 5 0 巻、1 2 号, 2 9 9 4 頁	1, 4, 25, 28