



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201038573 A1

(43)公開日：中華民國 99 (2010) 年 11 月 01 日

(21)申請案號：099104949

(22)申請日：中華民國 99 (2010) 年 02 月 22 日

(51)Int. Cl. :	<i>C07D471/22 (2006.01)</i>	<i>C07D487/22 (2006.01)</i>
	<i>C07D498/22 (2006.01)</i>	<i>C07D513/22 (2006.01)</i>
	<i>C07F1/08 (2006.01)</i>	<i>C07F3/06 (2006.01)</i>
	<i>C07F15/00 (2006.01)</i>	<i>H01M4/86 (2006.01)</i>

(30)優先權：2009/02/23	日本	2009-038937
2009/06/23	日本	2009-148555

(71)申請人：住友化學股份有限公司 (日本) SUMITOMO CHEMICAL COMPANY, LIMITED  
(JP)  
日本

(72)發明人：岩田真叔 IWATA, MASATOSHI (JP)；松永忠史 MATSUNAGA, TADAFUMI (JP)；古志野伸能 KOSHINO, NOBUYOSHI (JP)；東村秀之 HIGASHIMURA, HIDEYUKI (JP)

(74)代理人：洪武雄；陳昭誠

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：18 項 圖式數：0 共 48 頁

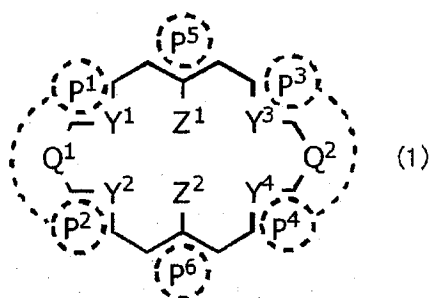
(54)名稱

環狀化合物

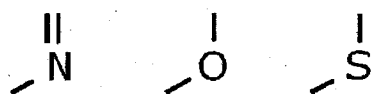
CYCLIC COMPOUND

(57)摘要

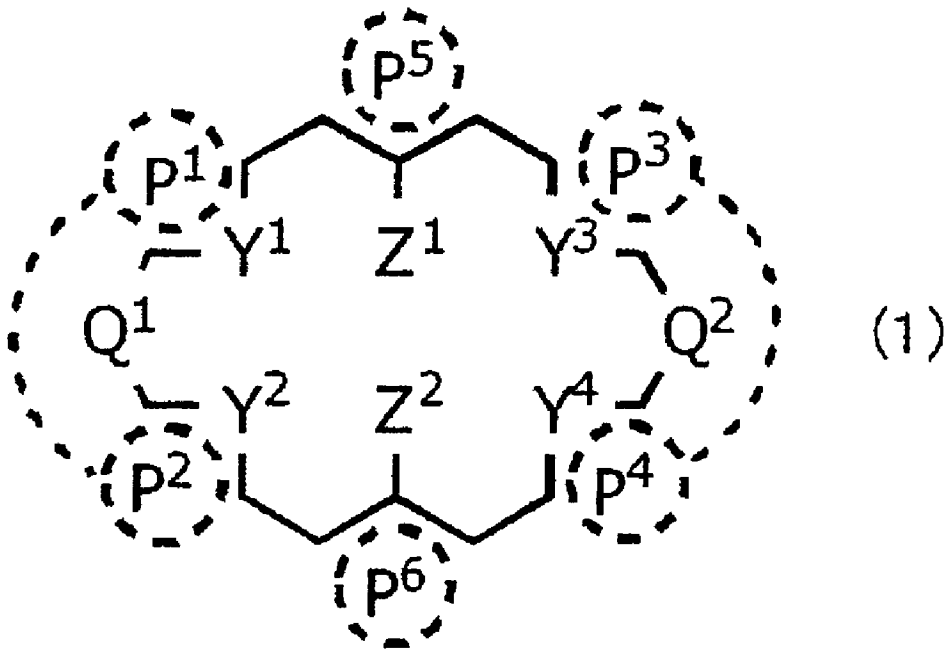
本發明是關於可將下述式(1)所示化合物作為金屬錯合物之配位基使用的金屬錯合物，而該金屬錯合物是有用之觸媒；



(式(1)中，Y<sup>1</sup>、Y<sup>2</sup>、Y<sup>3</sup> 及 Y<sup>4</sup> 表示下述式中任一式所示之基；



P<sup>1</sup>、P<sup>2</sup>、P<sup>3</sup> 及 P<sup>4</sup> 表示為了形成芳香族雜環所必需之原子群；P<sup>5</sup>、P<sup>6</sup> 表示為了形成芳香環所必需之原子群。Z<sup>1</sup> 及 Z<sup>2</sup> 表示-OR<sup>α</sup>、-SR<sup>α</sup> 或-NR<sup>α</sup><sub>2</sub>(在此，R<sup>α</sup> 表示氫原子或碳數 1 至 4 之烷基)；Q<sup>1</sup> 及 Q<sup>2</sup> 表示直接鍵結或連結基；含 P<sup>1</sup> 之環與含 P<sup>2</sup> 之環係結合而形成含 Q<sup>1</sup> 之縮環結構；含 P<sup>3</sup> 之環與含 P<sup>4</sup> 之環係結合而形成含 Q<sup>2</sup> 之縮環結構)。





(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201038573 A1

(43)公開日：中華民國 99 (2010) 年 11 月 01 日

(21)申請案號：099104949

(22)申請日：中華民國 99 (2010) 年 02 月 22 日

(51)Int. Cl. :	<i>C07D471/22 (2006.01)</i>	<i>C07D487/22 (2006.01)</i>
	<i>C07D498/22 (2006.01)</i>	<i>C07D513/22 (2006.01)</i>
	<i>C07F1/08 (2006.01)</i>	<i>C07F3/06 (2006.01)</i>
	<i>C07F15/00 (2006.01)</i>	<i>H01M4/86 (2006.01)</i>

(30)優先權：2009/02/23	日本	2009-038937
2009/06/23	日本	2009-148555

(71)申請人：住友化學股份有限公司 (日本) SUMITOMO CHEMICAL COMPANY, LIMITED  
(JP)  
日本

(72)發明人：岩田真叔 IWATA, MASATOSHI (JP)；松永忠史 MATSUNAGA, TADAFUMI (JP)；古志野伸能 KOSHINO, NOBUYOSHI (JP)；東村秀之 HIGASHIMURA, HIDEYUKI (JP)

(74)代理人：洪武雄；陳昭誠

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：18 項 圖式數：0 共 48 頁

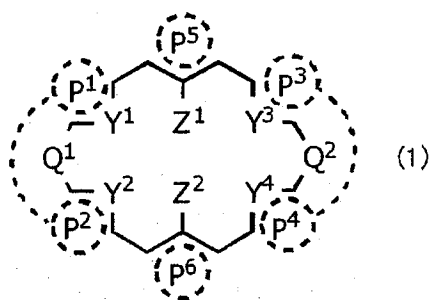
(54)名稱

環狀化合物

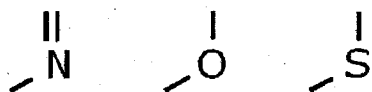
CYCLIC COMPOUND

(57)摘要

本發明是關於可將下述式(1)所示化合物作為金屬錯合物之配位基使用的金屬錯合物，而該金屬錯合物是有用之觸媒；



(式(1)中，Y<sup>1</sup>、Y<sup>2</sup>、Y<sup>3</sup> 及 Y<sup>4</sup> 表示下述式中任一式所示之基；



P<sup>1</sup>、P<sup>2</sup>、P<sup>3</sup> 及 P<sup>4</sup> 表示為了形成芳香族雜環所必需之原子群；P<sup>5</sup>、P<sup>6</sup> 表示為了形成芳香環所必需之原子群。Z<sup>1</sup> 及 Z<sup>2</sup> 表示-OR<sup>α</sup>、-SR<sup>α</sup> 或-NR<sup>α</sup><sub>2</sub>(在此，R<sup>α</sup> 表示氫原子或碳數 1 至 4 之烷基)；Q<sup>1</sup> 及 Q<sup>2</sup> 表示直接鍵結或連結基；含 P<sup>1</sup> 之環與含 P<sup>2</sup> 之環係結合而形成含 Q<sup>1</sup> 之縮環結構；含 P<sup>3</sup> 之環與含 P<sup>4</sup> 之環係結合而形成含 Q<sup>2</sup> 之縮環結構)。

## 六、發明說明：

### 【發明所屬之技術領域】

本發明是有關環狀化合物、具有該化合物作為配位基之金屬錯合物、以及其改質金屬錯合物。

### 【先前技術】

金屬錯合物是在加氧反應、氧化偶合反應、脫氫反應、加氫反應、氧化物分解反應、電極反應等伴隨有電子移動之氧化還原反應中作為觸媒(氧化還原觸媒)而發揮作用，並使用於製造低分子化合物及高分子化合物。又，最近除了添加劑、電池、感測器材料之外，也作為有機 EL 材料之磷光發光錯合物使用。

在該等金屬錯合物之中，相較於具有非環狀化合物作為配位基之金屬錯合物，已知具有環狀化合物作為配位基之金屬錯合物係較安定、且可抑制金屬離子之解離。又，在中心具有複數個過渡金屬原子的金屬錯合物係已知在當作氧化還原觸媒時會顯示優異之活性，例如，已提案如一種具有環狀化合物作為配位基的金屬錯合物，該環狀化合物係在中心具有複數個過渡金屬原子之席夫鹼(Schiff's base)型之環狀化合物(Angew. Chem. Int. Ed., 2003, 42, 6008)。

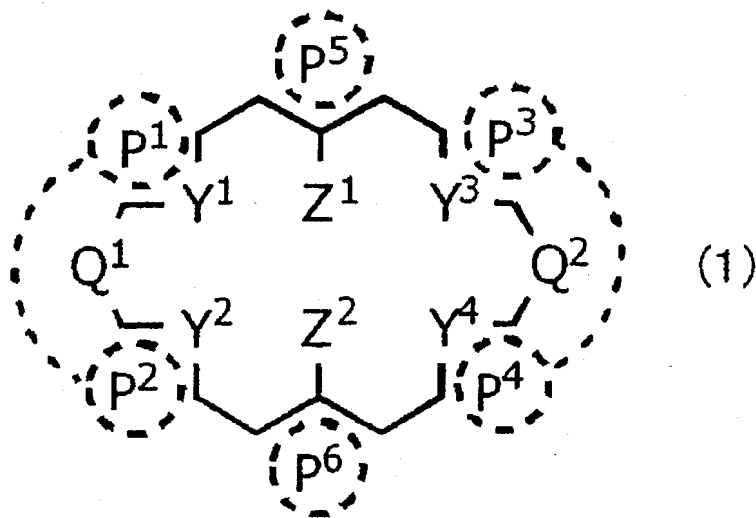
### 【發明內容】

然而，上述之金屬錯合物係由於具有席夫鹼型之環狀化合物當作配位基，故安定性不足，而殷切期望改善。

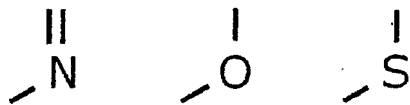
本發明提供具有優異安定性之金屬錯合物、及作為其

配位基的有用化合物。

第一，本發明提供下述式(1)所示之化合物。



(式(1)中， $Y^1$ 、 $Y^2$ 、 $Y^3$ 及 $Y^4$ 是相同或相異，表示下述式中任一式所示之基：



$P^1$ 是為了與 $Y^1$ 及 $Y^1$ 之2個鄰接碳原子一起形成芳香族雜環所必需的原子群。 $P^2$ 是為了與 $Y^2$ 及 $Y^2$ 之2個鄰接碳原子一起形成芳香族雜環所必需的原子群。 $P^3$ 是為了與 $Y^3$ 及 $Y^3$ 之2個鄰接碳原子一起形成芳香族雜環所必需的原子群。 $P^4$ 是為了與 $Y^4$ 及 $Y^4$ 之2個鄰接碳原子一起形成芳香族雜環所必需的原子群。 $P^5$ 是為了與 $Z^1$ 所結合之碳原子及該碳原子之2個鄰接碳原子一起形成芳香環所必需的原子群。 $P^6$ 是為了與 $Z^2$ 所結合之碳原子及該碳原子之2個鄰接碳原子一起形成芳香環所必需的原子群。 $Z^1$ 及 $Z^2$ 是相同或相異，表示 $-OR^a$ 、 $-SR^a$ 或 $-NR^a_2$ (在此， $R^a$ 表示氫原子或碳數1至4之烷基。複數存在之 $R^a$ 可為相同亦可為相異)。 $Q^1$ 及 $Q^2$

是相同或相異，表示直接鍵結或連結基。含  $P^1$  之環與含  $P^2$  之環係結合而形成含  $Q^1$  之縮環結構。含  $P^3$  之環與含  $P^4$  之環係結合而形成含  $Q^2$  之縮環結構。選自由含  $P^1$  之環與含  $P^5$  之環、含  $P^2$  之環與含  $P^6$  之環、含  $P^3$  之環與含  $P^5$  之環、及含  $P^4$  之環與含  $P^6$  之環所成群組中之 1 種以上亦可互相結合)。

第二，本發明提供一種金屬錯合物，其係由金屬原子與配位基所形成之金屬錯合物，而該配位基為前述之化合物。

第三，本發明提供一種改質金屬錯合物，其係經由下述操作而得者：將前述金屬錯合物，藉由加熱處理、放射線照射處理或放電處理而使其改質，直到在維持碳含有率在 5 重量%以上之狀態下使重量減少率成為 1 至 90 重量%為止。

第四，本發明提供一種改質金屬錯合物，其係經由下述操作而得者：將含有前述金屬錯合物、碳擔體、與沸點為  $200^{\circ}\text{C}$  以上之有機化合物或熱聚合起始溫度為  $250^{\circ}\text{C}$  以下之有機化合物的混合物，藉由加熱處理、放射線照射處理或放電處理而使其改質，直到在維持碳含有率在 5 重量%以上之狀態下使重量減少率成為 1 至 90 重量%為止。

第五，本發明提供一種組合物，其含有：前述金屬錯合物或改質金屬錯合物與碳擔體或高分子。

又，本發明提供前述金屬錯合物或改質金屬錯合物之作為觸媒之用途，尤其是作為燃料電池用電極觸媒之用途。

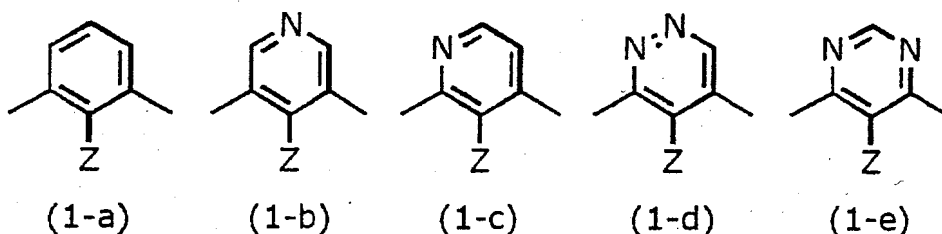
## 【實施方式】

首先，說明有關本發明之式(1)所示的化合物。

從形成錯合物時與金屬原子之相互作用的觀點而言，式(1)中， $Y^1$ 、 $Y^2$ 、 $Y^3$ 及 $Y^4$ 是以 $-N=$ 為佳。

式(1)中， $P^1$ 、 $P^2$ 、 $P^3$ 及 $P^4$ 所示之原子群所形成之芳香族雜環的例子是：吡啶、吡嗪、嘧啶、咪喃、噻吩、噻唑、咪唑、嘮唑、苯并咪唑、苯并咪喃、苯并噻吩、異喹啉之環，而以吡啶、吡嗪、嘧啶、咪喃、噻吩、噻唑、咪唑、及嘮唑之環為佳，以吡啶、噻唑、咪唑及嘮唑之環為更佳。

前述式(1)中，將 $P^5$ 及 $P^6$ 所示之原子群所形成之芳香環的例子以包含相當於 $Z^1$ 、 $Z^2$ 之基而表示時，列示如以下之式(1-a)、(1-b)、(1-c)、(1-d)及(1-e)。而以式(1-a)、(1-b)及(1-c)為佳，以式(1-a)及(1-b)更佳。



(式中， $Z$ 係與 $Z^1$ 及 $Z^2$ 具有相同之定義，表示 $-OR^a$ 、 $-SR^a$ 或 $-NR^a_2$ 。在此， $R^a$ 表示氫原子或碳數1至4之烷基。複數存在時的 $R^a$ 可為相同亦可為相異)。

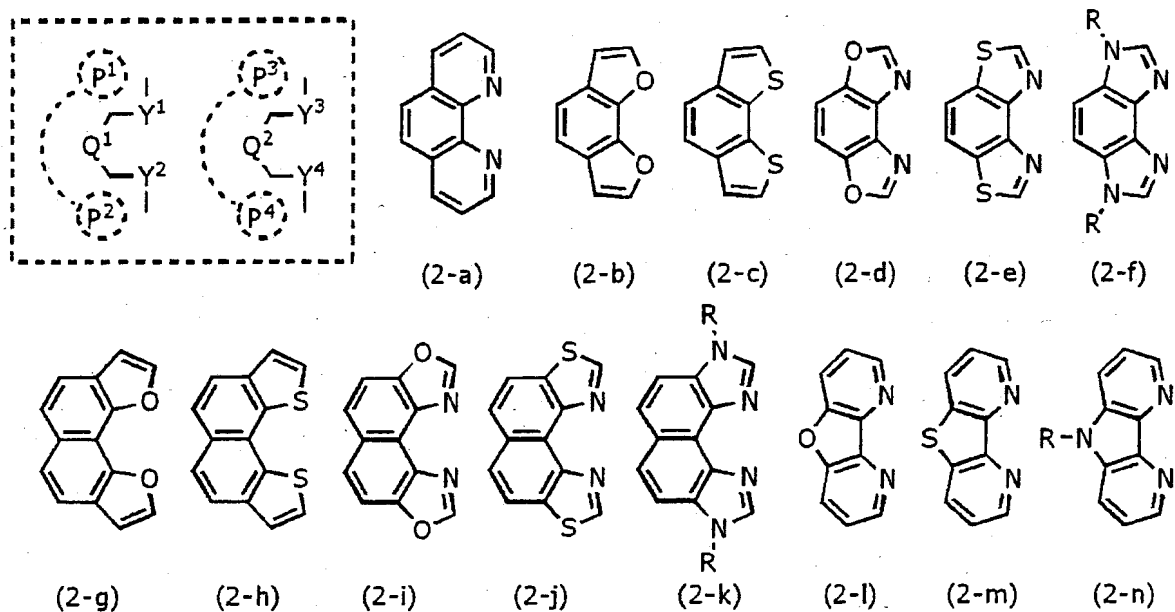
從合成時控制反應之觀點而言，式(1)中， $Z^1$ 及 $Z^2$ 是以 $-OR^a$ 、 $-SR^a$ 為佳，以 $-OR^a$ 為特佳。

$P^1$ 、 $P^2$ 、 $P^3$ 及 $P^4$ 所示之芳香族雜環、 $P^5$ 及 $P^6$ 所示之芳香環亦可具有取代基。取代基可列舉如：氟原子、氯原子、

溴原子、碘原子等鹵原子；羥基；羧基；巰基；磺酸基 (sulfo)；硝基；磷醯基 (phospho)；三(碳數 1 至 4 之烷基) 矽烷基；甲基、乙基、丙基、異丙基、環丙基、丁基、異丁基、第三丁基、戊基、環戊基、己基、環己基、降冰片基 (norbornyl)、壬基、環壬基、癸基、3,7-二甲基辛基、金剛烷基、十二烷基 (dodecyl)、環十二烷基、十五烷基、十八烷基、二十二烷基等碳數 1 至 50 之直鏈、分枝或環狀之烷基；甲氧基、乙氧基、丙氧基、丁氧基、戊氧基、環己氧基、降冰片氧基、癸氧基、十二烷氧基等碳數 1 至 50 之直鏈、分枝或環狀之烷氧基；苯基、4-溴苯基、2,6-二甲基苯基、4-聯苯基、2-甲基苯基、3-乙烯基苯基、五氟苯基、4-三氟甲基苯基、3,5-二溴苯基、3,5-二甲氧基苯基、3,5-二羥基苯基、4-第三丁基-2,6-甲氧基甲基苯基、4-第三丁基苯基、4-辛基苯基、4-十二烷基苯基、4-甲基苯基、1-萘基、2-萘基、9-蒽基等全碳數 6 至 60 之芳香族基等，較佳為氟原子、氯原子、溴原子、碘原子等鹵原子；巰基；羥基；羧基；甲基、乙基、丙基、異丙基、丁基、戊基、第三丁基、環己基、降冰片基、金剛烷基等碳數 1 至 20 之烷基；甲氧基、乙氧基、丙氧基、丁氧基、戊氧基等碳數 1 至 10 之直鏈、分枝之烷氧基；苯基、4-溴苯基、2,6-二甲基苯基、4-聯苯基、2-甲基苯基、3-乙烯基苯基、五氟苯基、4-三氟甲基苯基、3,5-二溴苯基、3,5-二甲氧基苯基、3,5-二羥基苯基、4-第三丁基-2,6-甲氧基甲基苯基、4-第三丁基苯基、4-辛基苯基、4-十二烷基苯基、1-

萘基、2-萘基、9-蒽基等碳數 6 至 30 之芳香族基，更佳為  
 氯原子、溴原子、羥基、羧基、甲基、乙基、第三丁基、  
 環己基、降冰片基、金剛烷基、甲氧基、乙氧基、苯基、  
 4-溴苯基、2,6-二甲基苯基、4-聯苯基、2-甲基苯基、3-  
 乙烯基苯基、五氟苯基、4-三氟甲基苯基、3,5-二溴苯基、  
 3,5-二甲氧基苯基、3,5-二羥基苯基、4-第三丁基-2,6-  
 甲氧基甲基苯基、4-第三丁基苯基、4-辛基苯基、4-十二  
 烷基苯基、2-萘基、9-蒽基等。又，若無特別限制，本說  
 明書中之「取代基」之例是與上述相同。

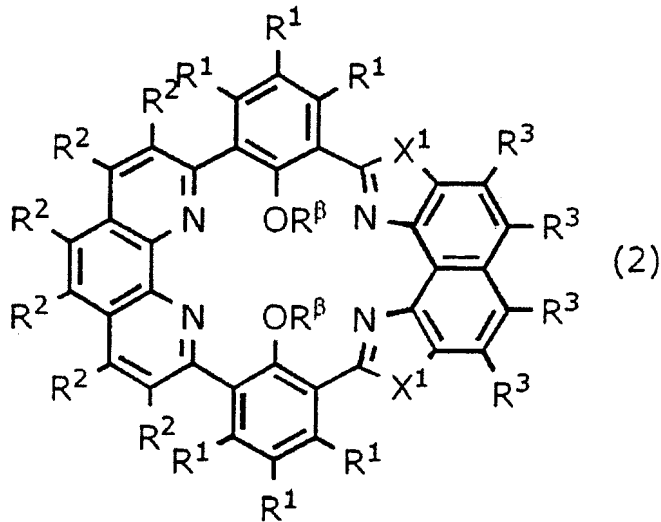
式(1)中，由含  $P^1$  之環與含  $P^2$  之環所形成的含  $Q^1$  之縮  
 環結構、由含  $P^3$  之環與含  $P^4$  之環所形成的含  $Q^2$  之縮環結  
 構，可列舉如以下之式(2-a)至(2-n)所示之結構，而以  
 (2-a)、(2-g)至(2-k)所示之結構為佳，以(2-a)、(2-i)  
 至(2-k)所示之結構較佳。又，此等結構亦可具有取代基。



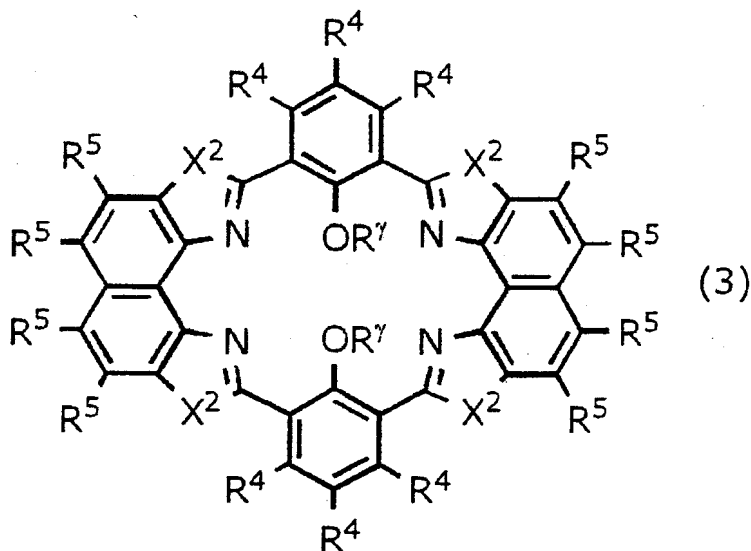
(式(2-a)至(2-n)中，R表示氫原子或取代基)。

作為前述式(1)所示之化合物者，從與金屬原子形成

錯合物之觀點而言，以下述式(2)或(3)所示之化合物為佳，當考慮到合成之容易度時，以下述式(2)所示之化合物較佳，當考慮到金屬錯合物之安定性時，以下述式(3)所示之化合物較佳。



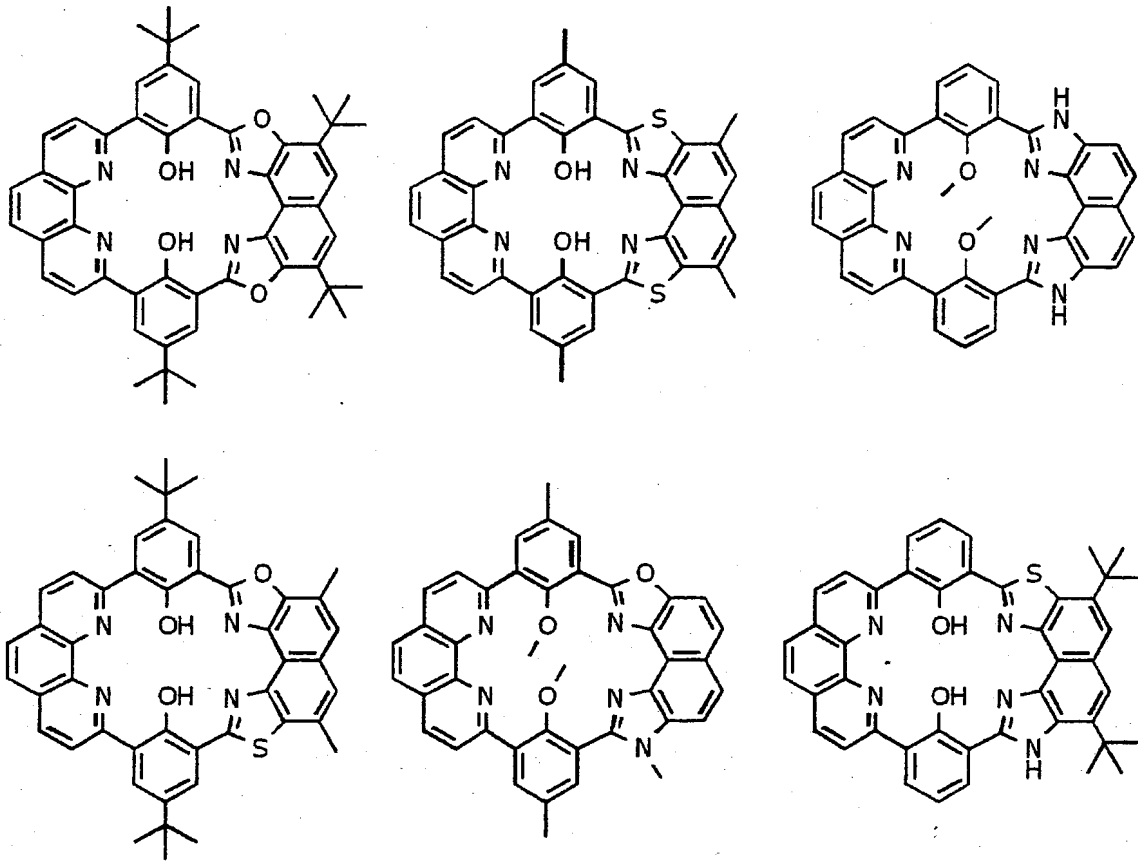
(式(2)中， $R^1$ 、 $R^2$ 及 $R^3$ 可為相同亦可為相異，表示氫原子或取代基。複數存在的 $R^1$ 、 $R^2$ 及 $R^3$ 係分別可為相同亦可為相異。複數存在的 $R^1$ 、 $R^2$ 及 $R^3$ 之2個以上亦可互相結合。 $X^1$ 表示 $-O-$ 、 $-S-$ 或 $-N(R^A)-$ (在此， $R^A$ 表示氫原子或取代基)；2個存在之 $X^1$ 可為相同亦可為相異。 $R^\beta$ 表示氫原子或碳數1至4之烷基。2個存在之 $R^\beta$ 可為相同亦可為相異)。



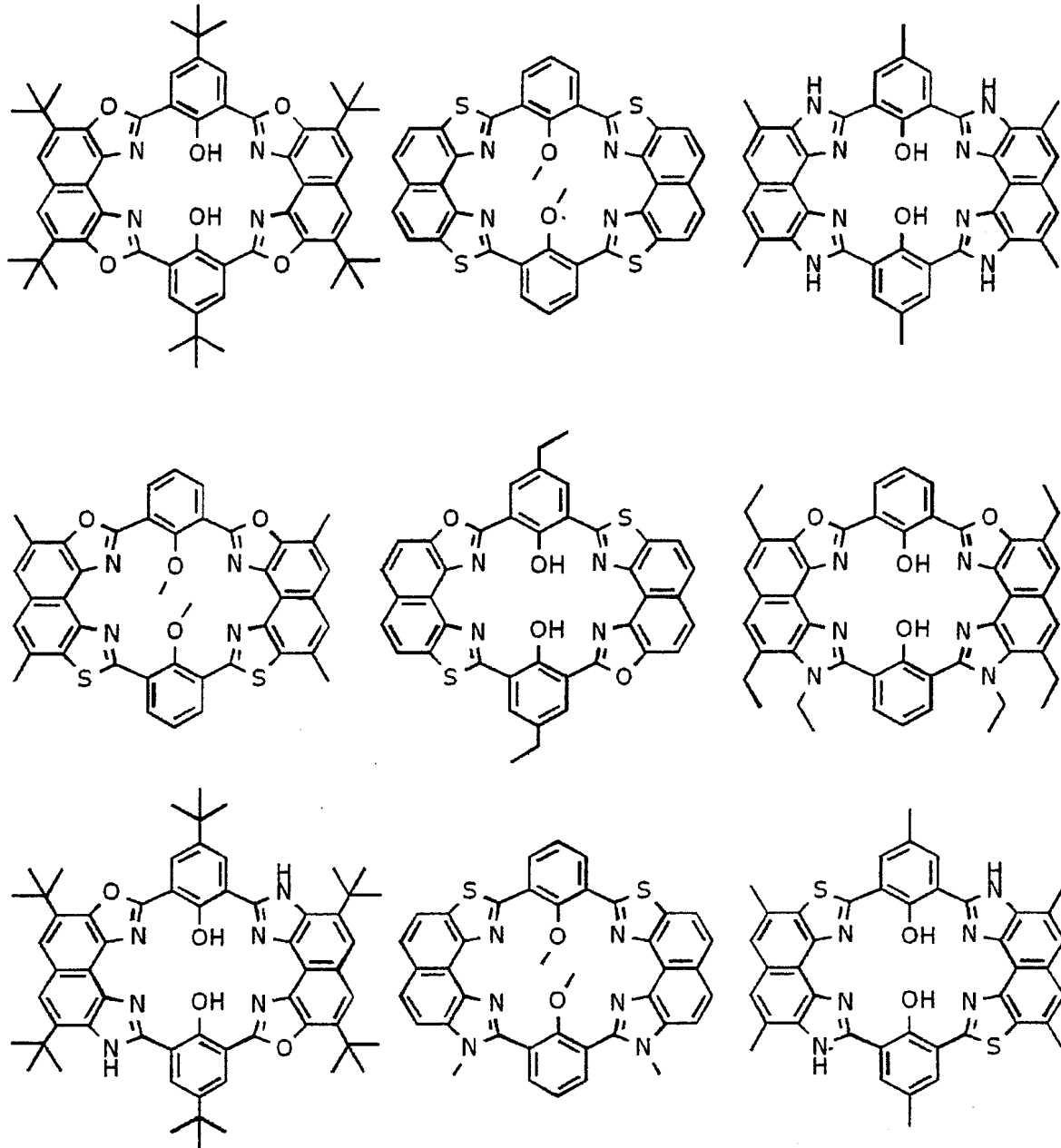
(式(3)中， $R^4$ 及 $R^5$ 可為相同亦可為相異，表示氫原子或取代基。複數存在的 $R^4$ 及 $R^5$ 係分別可為相同亦可為相異。複數存在的 $R^4$ 及 $R^5$ 之2個以上亦可互相結合。 $X^2$ 表示 $-O-$ 、 $-S-$ 或 $-N(R^B)-$ (在此， $R^B$ 表示氫原子或取代基)。4個存在的 $X^2$ 可為相同亦可為相異。 $R^r$ 表示氫原子或碳數1至4之烷基。2個存在的 $R^r$ 可為相同亦可為相異)。

式(2)中的 $X^1$ 、式(3)中的 $X^2$ 是以 $-O-$ 為佳。

式(2)所示之化合物可列舉如以下之化合物。



式(3)所示之化合物可列舉如以下之化合物。

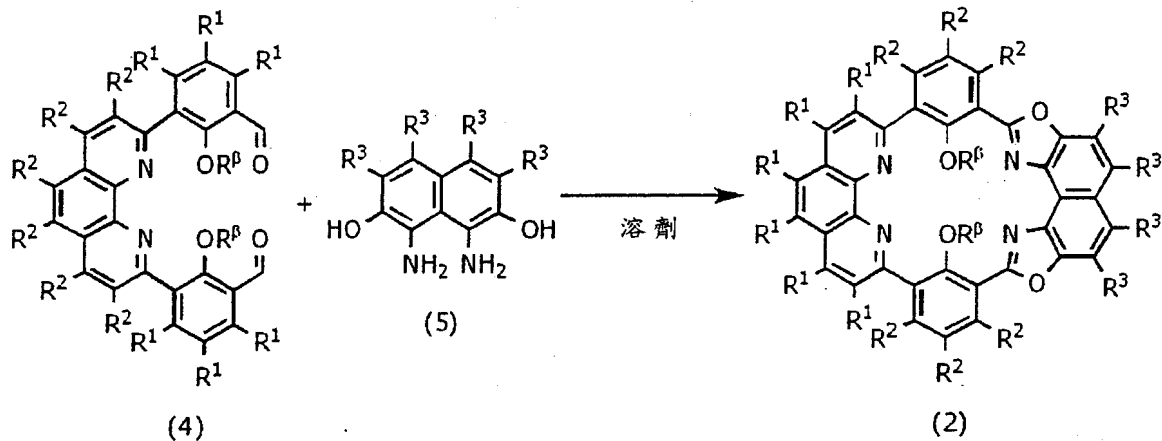


其次，關於本發明之化合物的合成方法，將較佳之實施形態的式(2)及(3)所示化合物之合成方法當作例子而加以說明。

式(2)所示化合物，係例如可藉由將如 Tetrahedron, 1999, 55, 8377 至 8384 所記載般進行有機金屬試劑的對於雜環式化合物之加成反應及氧化反應後再進行鹵化反應、使用過渡金屬觸媒之交聯偶合反應及甲醯基化反應後所得的化合物，與如 Polyhedron, 2005,

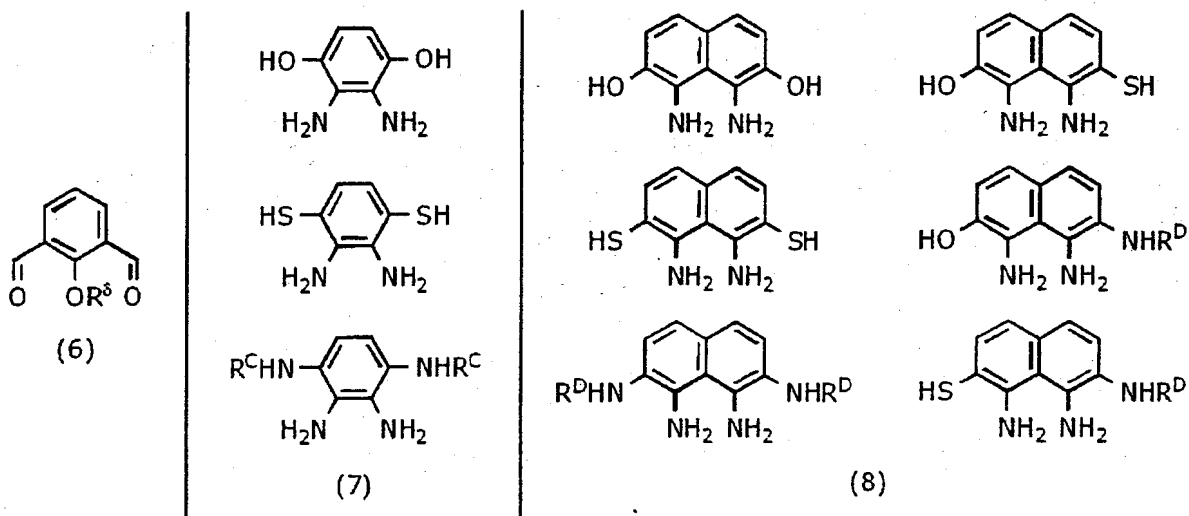
24, 2618 至 2624 所記載般進行脫甲基化及還原反應後所得之化合物，以進行縮合反應及脫氫反應而合成之。

更具體而言，式(2)所示化合物係例如可藉由將下述式(4)所示化合物與下述式(5)所示化合物進行縮合反應及脫氫反應而合成之。



(式(4)至(6)中， $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$  及  $R^\beta$  係與前述具有相同之定義)。

式(3)所示化合物係可藉由將下述式(6)所示之 2,6-二甲醯基酚衍生物與下述式(7)所示之 1,2-二胺基苯衍生物或下述式(8)所示之 1,8-二胺基萘衍生物進行縮合反應及脫氫反應而合成之。



(式(6)至(8)中， $R^\delta$  表示氫原子或碳數 1 至 4 之烷基。 $R^c$

及  $R^D$  係相同或相異，表示氫原子或取代基)。

在式(2)及式(3)所示化合物之合成中，以使用含有典型金屬之化合物為佳。典型金屬係如後所述。作為含有該典型金屬之化合物者，從合成後之生成物的精製容易度的觀點而言，以含有第 13 族或第 14 族之典型金屬的化合物為佳，從處理的容易度的觀點而言，以含有錫或鉛之化合物為佳，以含有錫之化合物更佳。

含有錫之化合物係以乙酸錫(II)、乙酸錫(IV)、氯化錫(II)、氯化錫(IV)為佳，以乙酸錫(II)、乙酸錫(IV)、氯化錫(II)較佳。

縮合反應及脫氫反應是以使原料化合物溶解到適當之溶劑中再進行為佳。溶劑可列舉如：甲苯、二甲苯(xylene)、甲醇、乙醇、異丙醇、二氯甲烷、氯仿及此等之混合溶劑。

縮合反應雖亦可在觸媒不存在下加熱而進行，但使用觸媒時可更有效率地進行。觸媒可列舉如：對甲苯磺酸、三氟乙酸、三氟甲磺酸、磷酸等酸。

脫氫反應可使用氧化劑來進行。氧化劑可使用氧、過氧化氫、碘、四乙酸鉛、2,3-二氯-5,6-二胺基-1,4-苯醌、四氯苯醌(chloranil)、氧化鉻(VI)、四氧化鐵、過錳酸鉀、氧化錳(IV)、二乙酸碘苯、[雙(三氟乙醯氧基)碘]苯、在活性碳或矽膠擔持鈀或鉑者等來進行。

縮合反應及脫氫反應之反應溫度通常是 0 至 300°C，以 0 至 250°C 為佳，以 0 至 200°C 為特佳。縮合反應及脫氫

反應之反應時間通常是 1 分鐘至 1 週，以 5 分鐘至 100 小時為佳，以 1 小時至 48 小時為特佳。又，反應溫度及反應時間係可依酸、溶劑之組合而適當調整。

式(1)所示化合物之聚合物也與式(1)所示化合物同樣地可利用於後述之用途中。

該聚合物是具有式(1)所示化合物的殘基之聚合物。

該聚合物是具有式(1)所示化合物的殘基之聚合物，亦即，係具有由除去式(1)所示化合物中之 1 個以上之氫原子(通常為 1 個)而成的原子團所構成之基的聚合物。聚合物的例子可列舉：導電性高分子、樹枝狀聚合物(dendrimer)、天然高分子、固體高分子電解質、聚乙烯、聚苯乙烯、聚丙烯腈、聚乙二醇、聚丙烯。其中，以導電性高分子、固體高分子電解質、聚苯乙烯、及聚丙烯腈為佳，以聚苯乙烯及聚丙烯腈更佳。在此，導電性高分子是顯示金屬性或半金屬性之導電性高分子物質的總稱。導電性高分子可列舉如「導電性聚合物」(吉村進著，共立出版，1987 年)或「導電性高分子的最新應用技術」(小林征男監修，CMC 出版，2004 年)記載之導電性高分子，例如聚乙炔及其衍生物、聚對伸苯基(polyphenylene)及其衍生物、聚對伸苯基伸乙烯基(polyphenylenevinylene)及其衍生物、聚苯胺及其衍生物、聚噻吩及其衍生物、聚吡咯及其衍生物、聚萸及其衍生物、聚咪唑及其衍生物、聚吡啶及其衍生物、以及前述導電性高分子之共聚合物等。固體高分子電解質可列舉如全氟磺酸、聚醚醚酮、聚醯亞胺、聚伸苯基、聚伸芳基

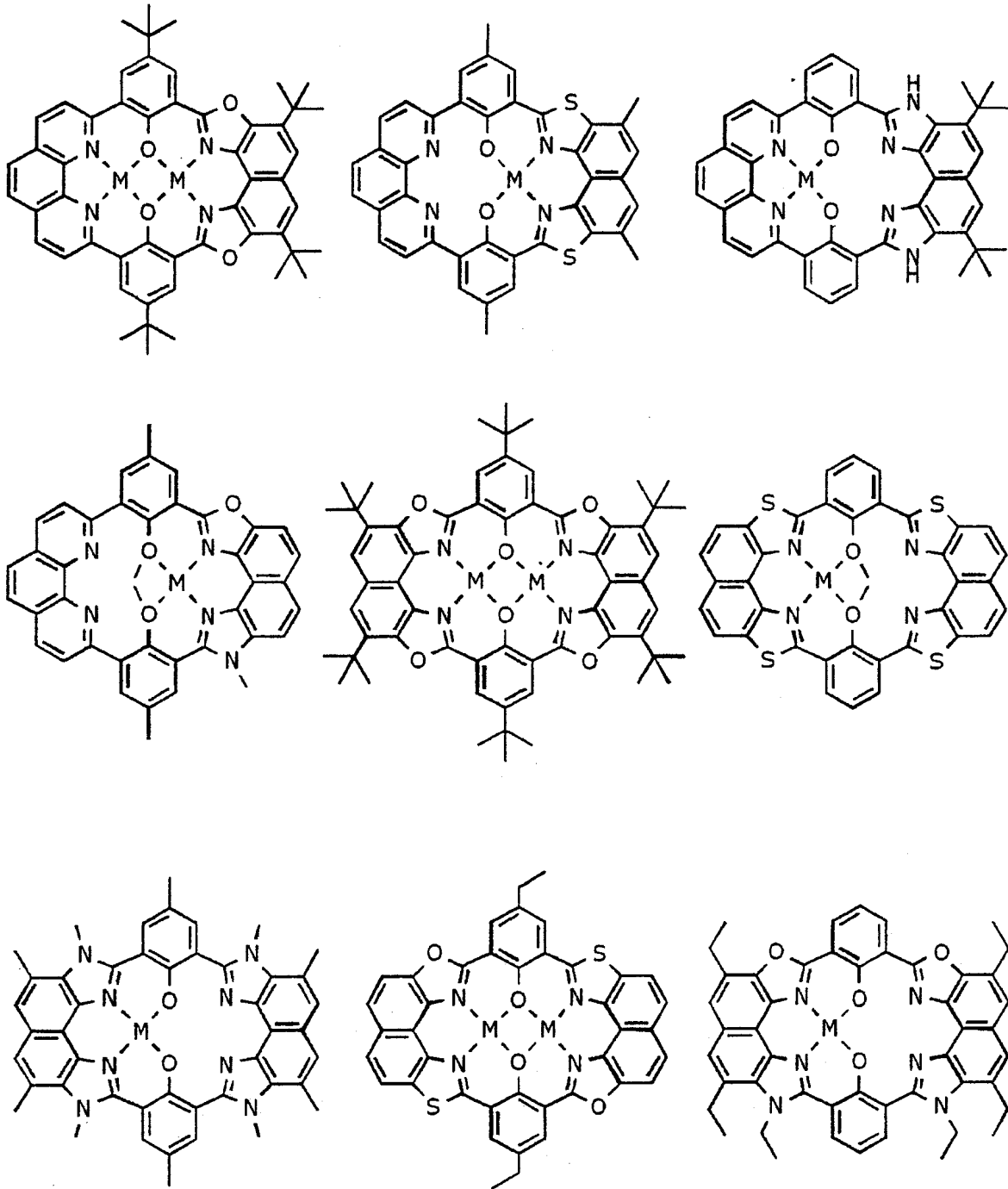


式(1)所示化合物以外之配位基的化合物。中性分子之例子有：水、甲醇、乙醇、丙醇、異丙醇、2-甲氧基乙醇、1,1-二甲基乙醇、乙二醇、N,N'-二甲基甲醯胺、N,N'-二甲基乙醯胺、N-甲基-2-吡咯啉酮、二甲基亞砷、丙酮、氯仿、乙腈、苯甲腈、三乙基胺、吡啶、吡啶、二氮雜雙環[2.2.2]辛烷、4,4'-聯吡啶、四氫呋喃、二乙基醚、二甲氧基乙烷、甲基乙基醚、1,4-二噁烷、乙酸、丙酸、2-乙基己酸，而以水、甲醇、乙醇、異丙醇、乙二醇、N,N'-二甲基甲醯胺、N,N'-二甲基乙醯胺、N-甲基-2-吡咯啉酮、氯仿、乙腈、苯甲腈、三乙基胺、吡啶、吡啶、二氮雜雙環[2.2.2]辛烷、4,4'-聯吡啶、四氫呋喃、二甲氧基乙烷、1,4-二噁烷、乙酸、丙酸、2-乙基己酸為佳。

又，作為相對離子者，因為過渡金屬原子及典型金屬原子具有正電荷，故選用使該等成為電性中性之陰離子。如此之相對離子可列舉如氟化物離子、氯化物離子、溴化物離子、碘化物離子、硫化物離子、氧化物離子、氫氧化物離子、氫化物離子、亞硫酸離子、磷酸離子、氰化物離子、乙酸離子、2-乙基己酸離子、碳酸離子、硫酸離子、硝酸離子、碳酸氫離子、三氟乙酸離子、硫氰化物離子、三氟甲磺酸離子、乙醯丙酮根離子、四氟硼酸離子、六氟磷酸離子、四苯基硼酸離子，而以氯化物離子、溴化物離子、碘化物離子、氧化物離子、氫氧化物離子、氫化物離子、磷酸離子、氰化物離子、乙酸離子、2-乙基己酸離子、碳酸離子、硫酸離子、硝酸離子、乙醯丙酮根離子、四苯

基硼酸離子為佳。又，相對離子為複數存在時，該等可為相同也可為相異，亦可為中性分子與對離子共存之形態。

本發明之金屬錯合物可列舉如以下之金屬錯合物。



(式中，M表示金屬原子。M所示之金屬原子係與在前述金屬原子項目所說明例示者相同。當M存在2個時，該等可為相同亦可為相異)。

其次，說明本發明之金屬錯合物的合成方法。

本發明之金屬錯合物係例如可藉由將本發明之化合物與成為金屬原子源之試劑(以下，稱為「金屬試劑」)混合而調製。又，金屬試劑是具有金屬原子之化合物，典型之例子為該金屬之鹽。

本發明之金屬錯合物係可藉由將式(1)所示化合物及金屬試劑在適當之反應溶劑中混合而得到。

反應溶劑之例有水、乙酸、氨水、甲醇、乙醇、丙醇、異丙醇、2-甲氧基乙醇、1-丁醇、1,1-二甲基乙醇、乙二醇、二乙基醚、1,2-二甲氧基乙烷、甲基乙基醚、1,4-二噁烷、四氫呋喃、苯、甲苯、二甲苯、1,3,5-三甲苯(mesitylene)、1,2,4,5-四甲苯(durene)、十氫萘(decalin)、二氯甲烷、氯仿、四氯化碳、氯苯、1,2-二氯苯、N,N'-二甲基甲醯胺、N,N'-二甲基乙醯胺、N-甲基-2-吡咯啉酮、二甲基亞砷、丙酮、乙腈、苯甲腈、三乙基胺、吡啶、吡啶、二氮雜雙環[2.2.2]辛烷、及此等之混合物，而以可溶解式(1)所示化合物及金屬試劑者為佳。

反應溫度通常是-10至250°C，以0至200°C為佳，以0至150°C為特佳。

反應時間通常是1分鐘至1週，以5分鐘至24小時為佳，以1小時至12小時為特佳。又，反應溫度及反應時間可依式(1)所示化合物及金屬試劑之種類而最適化。從反應後之反應液中將生成之金屬錯合物予以單離精製之方法，可從習知的再結晶法、再沉澱法及層析法中選擇使用

最適之方法。也可組合此等方法。又，依反應溶劑之種類而有可能析出生成之金屬錯合物之情形，亦可藉由以過濾等將已析出之金屬錯合物分離，因應需要而進行洗淨操作或乾燥操作，以單離精製金屬錯合物。

將式(1)所示化合物當作配位基之金屬錯合物，由於其骨幹係全部由芳香族雜環及芳香環所構成，故顯示優異之安定性，例如顯示耐熱性，即使在高溫下錯合物結構也維持安定，有高的觸媒作用。該金屬錯合物係適合作為氧化還原觸媒等之用途，具體上，可列舉如：過氧化氫之分解觸媒、芳香族化合物之氧化偶合聚合觸媒、排氣・排水淨化用觸媒、色素增感太陽電池之氧化還原觸媒層、二氧化碳還原觸媒、改質氫製造用觸媒、氧感測器等之用途。又，由於共軛係擴展至金屬錯合物之分子全體，故也可作為有機 EL 之發光材料、有機電晶體及色素增感太陽電池等之有機半導體材料使用。

本發明之金屬錯合物雖可以其原本之狀態直接使用，但亦可藉由進行改質處理而作為改質金屬錯合物來使用。在此，本發明之金屬錯合物的改質處理係可經由下述操作而進行：將本發明之金屬錯合物藉由加熱處理、放射線照射處理或放電處理而使其改質，直到在維持碳含有率在 5 重量%以上之狀態下使重量減少率(相對於處理前之重量，處理後之重量的減少率)成為 1 至 90 重量%為止。如此所得之改質金屬錯合物是安定性更為提高的金屬錯合物。在改質處理中使用之金屬錯合物，可僅為 1 種也可為 2 種以上。

在進行前述改質處理之前，就前處理而言，係以先將本發明之金屬錯合物在 15 至 200°C 之溫度、1333 Pa 以下之減壓下進行乾燥 6 小時以上為佳。該前處理可利用真空乾燥機等來進行。

金屬錯合物之改質處理，係以在氫、氮、氧、氫、氧、氫、氮、氫、氫、或乙腈、或是此等之混合氣體之存在下進行為佳，以在氫、氮、氧、氫、氧、氫、或氫、或是此等之混合氣體之存在下進行較佳，以在氫、氮、氧、或氫、或是此等之混合氣體之存在下進行更佳。又，在進行改質處理時的壓力，只要因應選擇之改質處理而變更即可。

加熱處理是指將金屬錯合物加熱之意。將金屬錯合物加熱時的溫度只要是可使重量減少率達到 1 至 90 重量%之溫度即可，而以在 200°C 以上為佳，例如在 200 至 1200°C，較佳是在 300°C 以上。加熱處理的溫度上限只要是使作為改質處理後之改質物的改質金屬錯合物之碳含有率(碳原子之含有率，例如藉由元素分析而求得)維持在 5 重量%以上之溫度即可，以 1200°C 為佳，較佳為 1000°C，更佳是 800°C。

加熱處理之時間只要依使用之氣體種類、溫度等而設定即可。

又，在使氣體於密閉或通氣之狀態中，從室溫緩慢地使溫度上昇，可藉由(1)在到達目的溫度後立即降溫、或(2)到達目的溫度後仍維持溫度而緩慢地處理金屬錯合物，但從耐久性之觀點而言，以(2)為佳。在目的溫度下維持溫度

之時間，以 1 至 100 小時為佳，較佳是 1 至 40 小時，更佳是 2 至 10 小時，特佳是 2 至 3 小時。

加熱處理也可使用烤箱(oven)、熔爐(furnace)、IH 加熱盤等裝置。

取代加熱處理之改質處理有：放射線照射處理、放電處理。

放射線照射處理是指對於本發明之金屬錯合物照射選自電磁波( $\alpha$  線、 $\beta$  線、中性子線、電子束、 $\gamma$  線、X 線、真空紫外線、紫外線、可見光線、紅外線、微波、電波、雷射)及粒子線中之放射線的意思。放射線照射處理係以照射選自 X 線、電子束、紫外線、可見光線、紅外線、微波及雷射之放射線為佳，以照射選自紫外線、可見光線、紅外線、微波及雷射之放射線較佳。

放電處理是指對於本發明之金屬錯合物進行選自電暈放電、輝光放電(glow discharge)、電漿放電(包含低溫電漿放電)之放電的意思。放電處理係以低溫電漿放電為佳。

放射線照射處理、放電處理係可依據高分子薄膜之表面改質處理所使用的機器、處理方法來進行，可藉由「表面解析・改質之化學」(日本接著學會，日刊工業新聞社，2003 年)等記載之方法進行。

放射線照射處理、放電處理之處理時間係以在 10 小時以內為佳，較佳是在 3 小時之內，更佳是在 1 小時之內，特佳是在 30 分鐘以內。

加熱處理、放射線照射處理、放電處理係以進行至使重量減少率達到 2 至 90 重量%為止為佳，但因為若重量減少太多時，錯合結構之維持有變困難之傾向，故以進行到成為 2 至 80 重量%為止較佳，以進行到 3 至 70 重量%為止更佳。

又，改質金屬錯合物的碳含有率只要維持在 5 重量%以上即可，從改質金屬錯合物中之金屬原子之聚集度的觀點而言，以維持在 10 重量%以上為佳，以維持在 20 重量%以上較佳，以維持在 30 重量%以上更佳，以維持在 40 重量%以上為特佳。因此，以迴避在會使碳含有率下降之氧氣環境下的長時間加熱等之條件為宜。

本發明之改質金屬錯合物係亦可經由下述操作而獲得：將含有金屬錯合物、碳擔體、與沸點為 200°C 以上之有機化合物或熱聚合起始溫度為 250°C 以下之有機化合物的混合物(以下，稱為「金屬錯合物混合物」)，藉由加熱處理、放射線照射處理或放電處理而使其改質，直到在維持碳含有率在 5 重量%以上之狀態下使重量減少率(相對於處理前之混合物之重量，處理後之混合物之重量的減少率)成為 1 至 90 重量%為止。

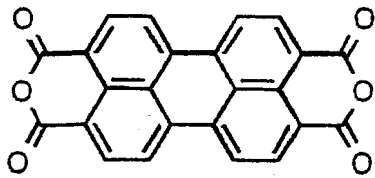
金屬錯合物混合物中之金屬錯合物之含量是以 1 至 70 重量%為佳，以 2 至 60 重量%較佳，以 3 至 50 重量%為特佳。又，碳擔體與沸點為 200°C 以上之有機化合物或熱聚合起始溫度為 250°C 以下之有機化合物在金屬錯合物混合物中之總含量，通常是 30 至 99 重量%，而以 50 至 90 重量%為

佳。

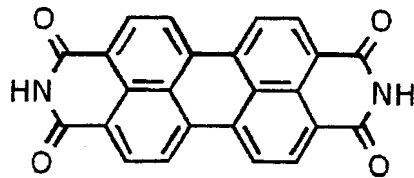
碳擔體之例子有：諾得活性碳(norit(商品名))、科琴碳黑(Ketjen Black)、伏爾甘(Vulcan)、黑珍珠(black pearl)、乙炔黑等碳粒子，C60 或 C70 等富勒烯(Fullerene)、碳奈米管(carbon nanotubes)、碳奈米角(carbon nanohorn)、碳纖維。

沸點為 200°C 以上之有機化合物可列舉如：萘

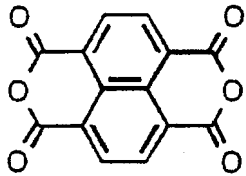
-3, 4, 9, 10-四羧酸二酐、3, 4, 9, 10-萘四羧酸二醯亞胺、1, 4, 5, 8-萘四羧酸二酐、1, 4, 5, 8-萘四羧酸二醯亞胺、1, 4, 5, 8-萘四羧酸、均苯四甲酸(pyromellitic acid)、均苯四甲酸二酐等芳香族系化合物羧酸衍生物等。此等化合物之結構式表示在以下。在下述結構式的下面記載之沸點(b. p.)附註有「calc」之值，是登錄在由 chemical abstract service 所提供之軟體的 SciFinder(version 2007.2)中的沸點之計算值，其他為實測值。又，融點係用以參考。



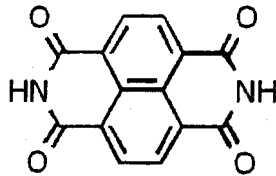
b.p. 755 °C (calc)  
m.p. > 300 °C



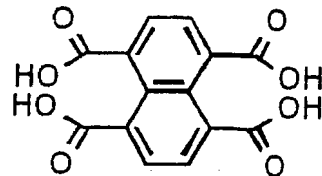
b.p. 787 °C (calc)



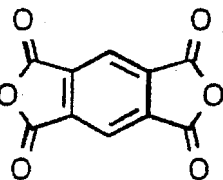
b.p. 617 °C (calc)  
m.p. 450 °C



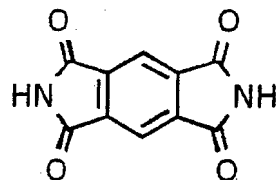
b.p. 656 °C (calc)  
m.p. > 410 °C



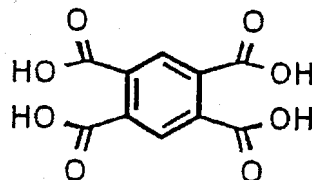
b.p. 738 °C (calc)  
m.p. 180 °C



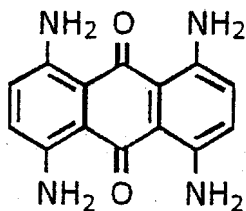
b.p. 397-400 °C (calc)  
m.p. 238-286 °C



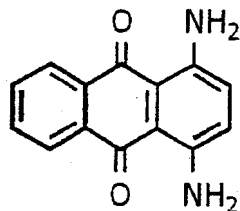
m.p. 440 °C



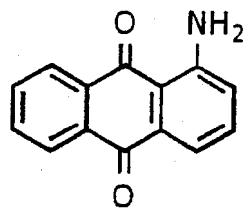
b.p. 585 °C (calc)  
m.p. 272-276 °C



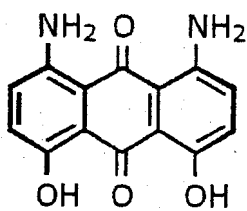
b.p. 712 °C (calc)  
m.p. 332 °C



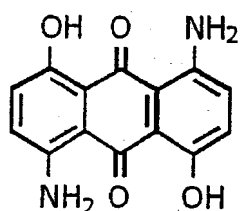
b.p. 544 °C (calc)  
m.p. 269 °C



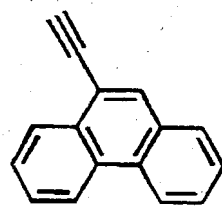
b.p. 465 °C (calc)  
m.p. 254 °C



b.p. 649 °C (calc)



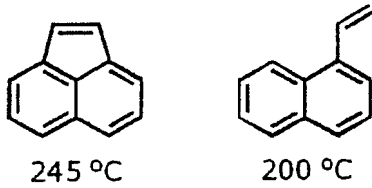
b.p. 649 °C (calc)



b.p. 377 °C

熱聚合起始溫度為 250°C 以下之有機化合物係具有芳香環與不飽和鍵(雙鍵、三鍵)之有機化合物，為下式所示之芴烯(acenaphthylene)、乙烯基萘等有機化合物。化合物之下面所記載之溫度是各化合物之聚合起始溫度的實測

值。茚烯之五員環並非芳香環，在環內具有作為不飽和鍵的雙鍵。



將金屬錯合物混合物以加熱處理、放射線照射處理或放電處理而改質的條件，係與將金屬錯合物單獨地以加熱處理、放射線照射處理或放電處理而改質的條件相同。又，金屬錯合物混合物中，金屬錯合物、碳擔體、沸點為 200 °C 以上之有機化合物、熱聚合起始溫度為 250 °C 以下之有機化合物係分別可使用單獨 1 種，亦可併用 2 種以上。

又，本發明之金屬錯合物及改質金屬錯合物可單獨使用，從該金屬錯合物及改質金屬錯合物之安定性、觸媒活性之觀點而言，亦可與碳擔體、高分子、或此等之組合併用，亦可作成組成物而使用。

進一步，本發明之金屬錯合物及改質金屬錯合物係可單獨或與其他之化合物組合，而作為燃料電池用電極觸媒等觸媒來使用。

本發明之組成物含有金屬錯合物或改質金屬錯合物與碳擔體或高分子，組成物中之金屬錯合物或改質金屬錯合物的含量通常是 1 至 70 重量%，而以 3 至 50 重量%為佳，碳擔體或高分子之總含量通常是 30 至 99 重量%，而以 50 至 90 重量%為佳。

本發明之組成物中的碳擔體是與上述者相同。

高分子之例子是：聚乙烯、聚丙烯、聚丙烯腈、聚酯、聚乙炔、聚苯胺、聚吡咯、聚噻吩。

本發明之組成物中，金屬錯合物、改質金屬錯合物、碳擔體、高分子係分別可使用單獨 1 種，也可併用 2 種以上。

本發明之金屬錯合物、改質金屬錯合物、組成物，除了可作為燃料電池用電極觸媒、膜劣化防止劑、芳香族化合物之氧化偶合觸媒、排氣·排水淨化用觸媒、色素增感太陽電池之氧化還原觸媒層、二氧化碳還原觸媒、改質氫製造用觸媒、氧感測器來使用之外，也可作為有機 EL 發光材料、有機電晶體、色素增感太陽電池等有機半導體材料、過氧化氫分解觸媒等過氧化物分解觸媒來使用。作為過氧化氫分解觸媒使用時，可抑制羥基自由基的發生，同時可分解成水及氧。

又，本發明之金屬錯合物、改質金屬錯合物、組成物亦有用於作為芳香族化合物之氧化偶合觸媒。此時，在製造聚苯醚(polyphenylene ether)、聚碳酸酯等聚合物時，可作為氧化偶合觸媒使用。

再者，本發明之金屬錯合物、改質金屬錯合物、組成物也有用於作為用以將從工廠或汽車之排氣中所含之硫氧化物或氮氧化物轉換成硫化氫、硫酸或氨的氫化脫硫·脫氮觸媒。

除此之外，本發明之金屬錯合物、改質金屬錯合物、組成物也有用於作為將改質氫中之一氧化碳變更之觸媒。

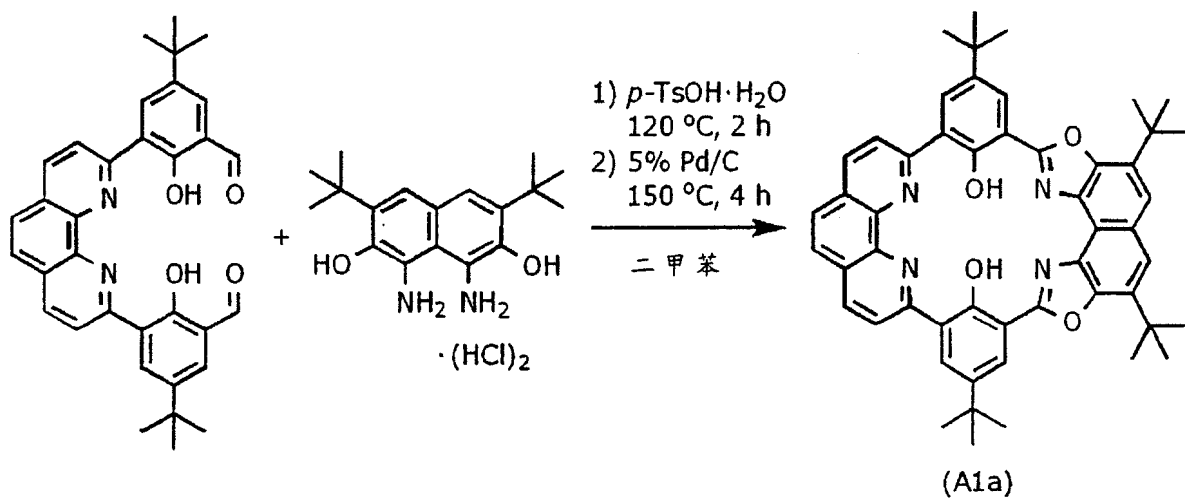
在改質氫中含有一氧化碳，當在燃料電池中使用改質氫時，燃料極有時會受到一氧化碳之毒害。藉由使用前述觸媒，可降低該一氧化碳之濃度。

(實施例)

以下，藉由實施例更詳細說明本發明。

實施例 1(環狀化合物(A1a)之合成)

環狀化合物(A1a)是根據以下之反應式而合成。



起始原料之醛化合物係根據 Tetrahedron, 1999, 55, 8377 至 8384 之記載而調製。1,8-二氨基-2,7-二羥基萘是根據 Polyhedron, 2005, 24, 2618 至 2624 之記載而調製。1,8-二硝基-2,7-二甲氧基萘後，藉由進行甲氧基之脫甲基化及硝基之還原反應，而得到二鹽酸鹽。具體上係如下述。

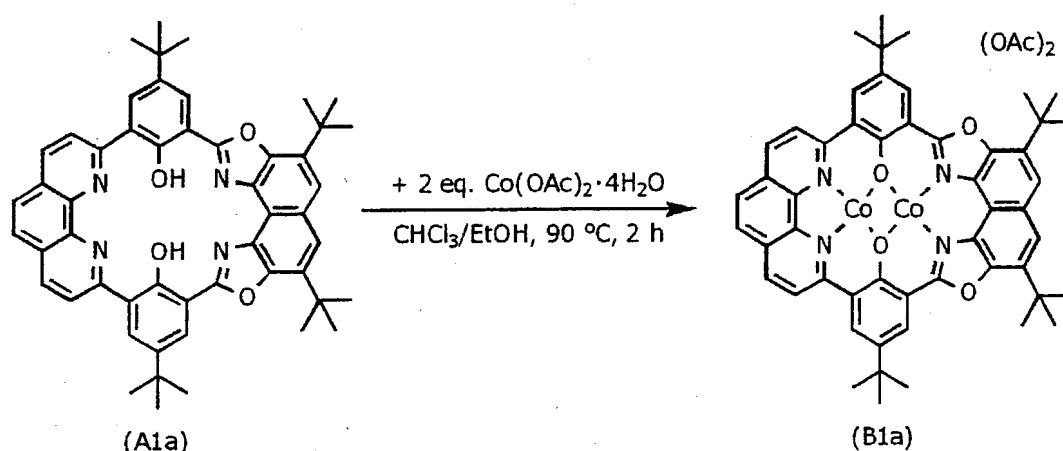
在氮氣環境下，在 20mg 之醛化合物與 20mg 之 1,8-二氨基-2,7-二羥基萘·二鹽酸鹽的 5mL 二甲苯溶液中，加入 5mg 之對甲苯磺酸·一水合物而製成混合物，將該混合物在 120°C 攪拌 2 小時後，冷卻到室溫為止。在所得溶液中於室溫下添加 50mg 之 5 重量% Pd/C，在 150°C 中攪拌 4

小時。將所得溶液冷卻到室溫後，藉由過濾而除去不溶物，進一步，藉由蒸發器而餾去揮發成分，回收略帶綠色之茶色殘渣，得到環狀化合物(A1a)。

$^1\text{H NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz,  $\delta$ ): 1.50 (s, 18H,  $^t\text{Bu}$ ), 1.63 (s, 18H,  $^t\text{Bu}$ ), 7.72, 8.07, 8.10, 8.43, 8.92, 9.13 (2H, ArH). APPI-MS: 795.3 ( $[\text{M}+\text{H}]^+$ )

### (金屬錯合物(B1a)之合成)

金屬錯合物(B1a)是根據以下之反應式而合成。



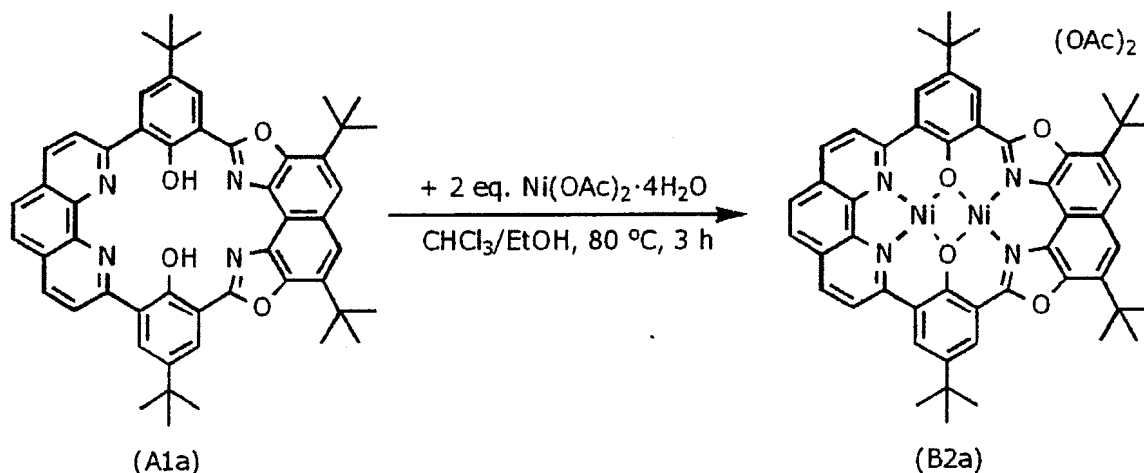
(式中，OAc 表示乙酸離子。以下相同)

於氮氣環境下，在 38mg 之環狀化合物(A1a)與 25mg 之乙酸鈷·四水合物中，加入 10mL 之氯仿／乙醇(1:1(體積比))的混合溶劑。在  $90^\circ\text{C}$  將所得溶液攪拌 2 小時，析出黃色粉末。過濾取得該黃色粉末，經由乾燥而得到金屬錯合物(B1a)。

ESI-MS: 969.2 ( $[\text{M}-\text{OAc}]^+$ ), 455.1 ( $[\text{M}-2\text{OAc}]^{2+}$ )

### 實施例 2(金屬錯合物(B2a)之合成)

金屬錯合物(B2a)是根據以下之反應式而合成。

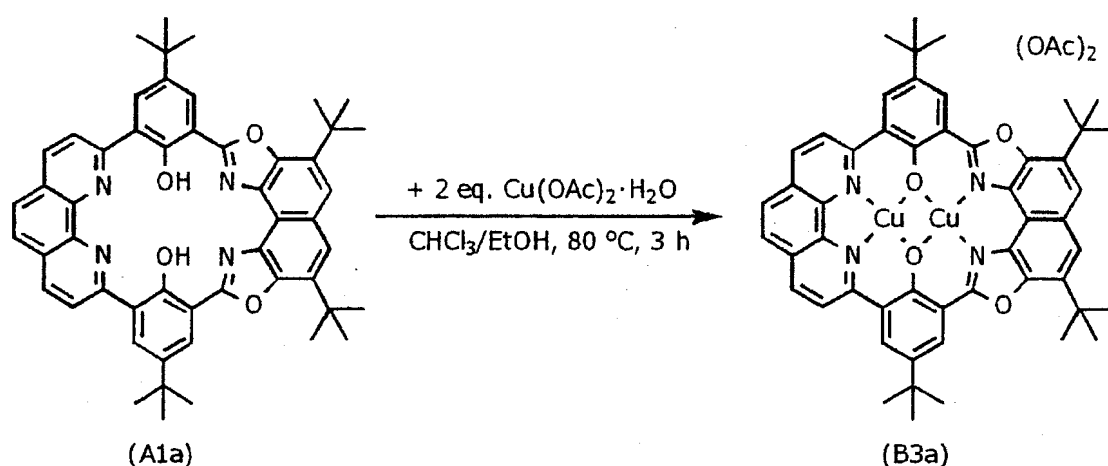


於氮氣環境下，在 20mg 之環狀化合物(A1a)與 13mg 之乙酸鎳·四水合物中，加入 6mL 之氯仿／乙醇(1：1(容量比))的混合溶劑。在  $80^\circ\text{C}$  將所得溶液攪拌 3 小時後，藉由蒸發器而餾去揮發成分時，得到茶色粉末。將該茶色粉末以二乙基醚洗淨，經由乾燥而得到金屬錯合物(B2a)。

ESI-MS : 969.1 ( $[\text{M}-\text{OAc}]^+$ )

實施例 3(金屬錯合物(B3a)之合成)

金屬錯合物(B3a)是根據以下之反應式而合成。



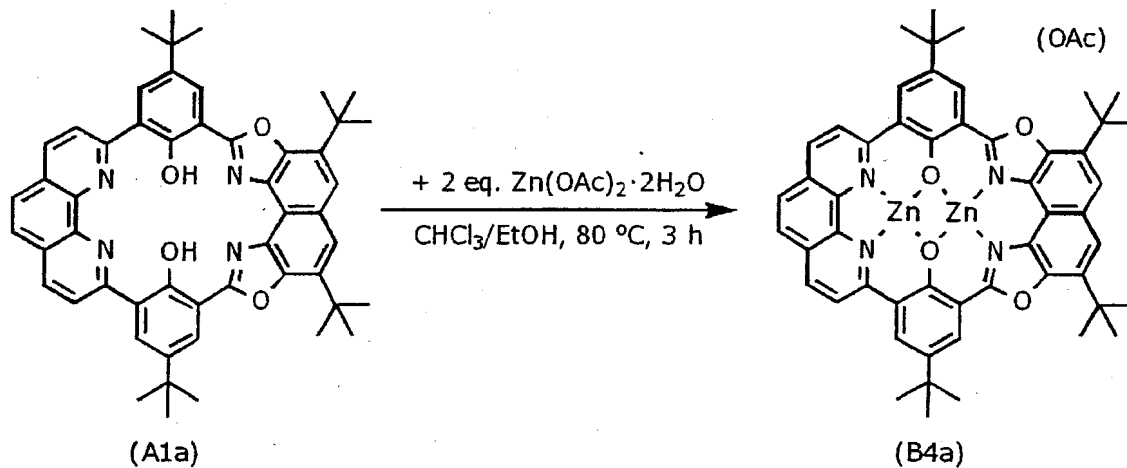
於氮氣環境下，在 20mg 之環狀化合物(A1a)與 10mg 之乙酸銅·一水合物中，加入 6mL 之氯仿／乙醇(1：1(容量比))的混合溶劑。在  $80^\circ\text{C}$  將所得溶液攪拌 3 小時後，藉由蒸發器而餾去揮發成分時，得到茶色粉末。將該茶色粉

末以二乙基醚洗淨，經由乾燥而得到金屬錯合物(B3a)。

ESI-MS : 979.1([M-OAc]<sup>+</sup>), 460.1([M-2OAc]<sup>2+</sup>)

實施例 4(金屬錯合物(B4a)之合成)

金屬錯合物(B4a)是根據以下之反應式而合成。

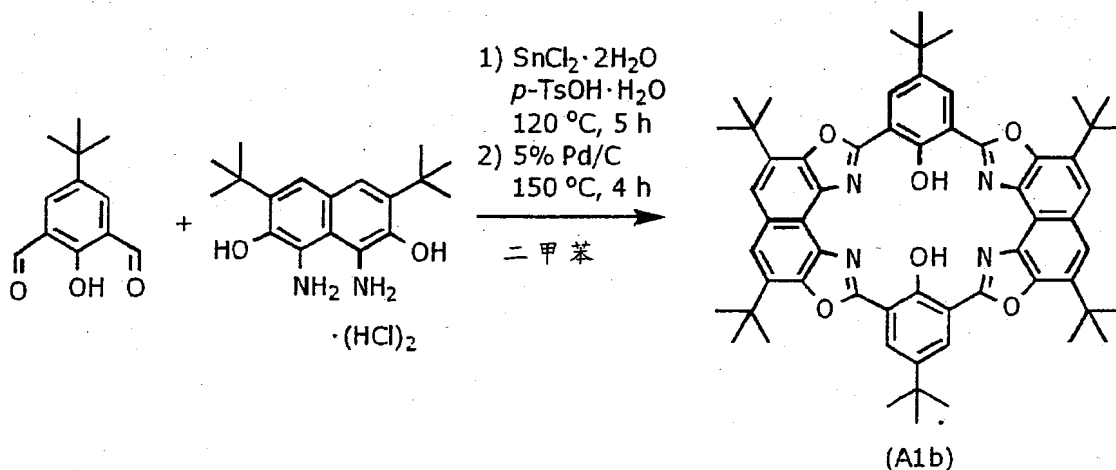


於氮氣環境下，在 10mg 之環狀化合物(A1a)與 8mg 之乙酸鋅·二水合物中，加入 2mL 之氯仿／乙醇(1：1(體積比))的混合溶劑。在 80°C 將所得溶液攪拌 3 小時，析出黃色粉末。過濾取得該黃色粉末，經由乾燥而得到金屬錯合物(B4a)。

ESI-MS : 983.2([M-OAc]<sup>+</sup>)

實施例 5(環狀化合物(A1b)之合成)

環狀化合物(A1b)是根據以下之反應式而合成。

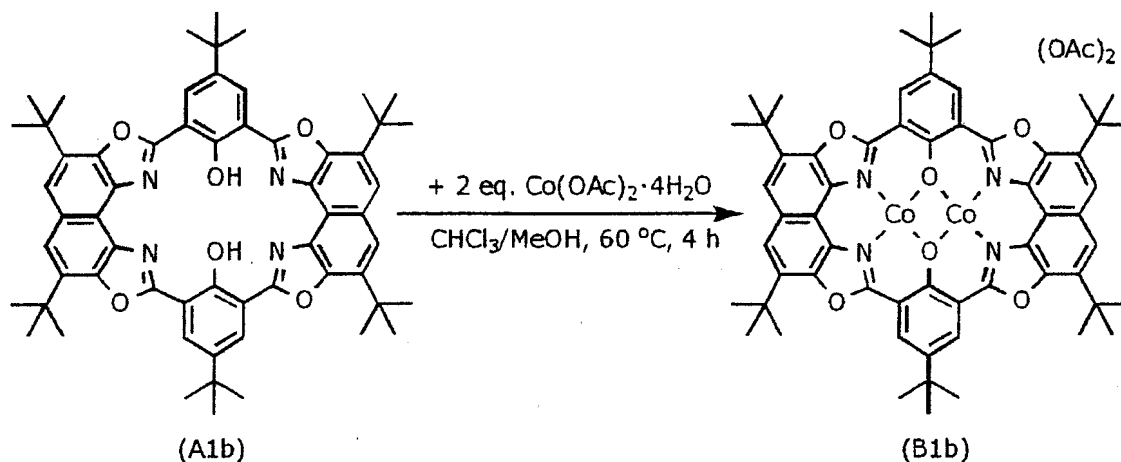


於氮氣環境下，在 100mL 之茄型燒瓶中調製 40mg 之 1,8-二胺基-2,7-二羥基萘·二鹽酸鹽及 20mg 之醛化化合物的二甲苯溶液 10mL，於其中加入 5mg 之對甲苯磺酸·一水合物及 4mg 之氯化錫(II)·二水合物，在 120°C 攪拌 5 小時。其次，停止加熱，放冷後，添加 10mg 之 5 重量% Pd/C，在 150°C 中攪拌 5 小時。將所得溶液冷卻到室溫後，藉由過濾除去不溶物，進一步，藉由蒸發器而餾去揮發成分。所得之殘渣藉由矽膠管柱精製時，得到褐色固體之環狀化合物(A1b)。

ESI-MS : 937.4([M+H]<sup>+</sup>)

(金屬錯合物(B1b)之合成)

金屬錯合物(B1b)是根據以下之反應式而合成。



於氮氣環境下，在 50ml 之茄型燒瓶中，在 7mg 之環狀化合物(A1b)與 4mg 之乙酸鈷·四水合物中添加入 10mL 之氯仿/乙醇(1:1(體積比))的混合溶劑。在 60°C 將所得溶液攪拌 4 小時後，藉由蒸發器而餾去揮發成分時，得到金屬錯合物(B1b)。

ESI-MS : 111.2([M-OAc]<sup>+</sup>)

## 實施例 6

將金屬錯合物(B1a)與碳擔體(商品名：Ketjen Black 600 JD，整體密度(bulk density)：15 至 50 kg/m<sup>3</sup>，Lion 公司製)以 1：4 之質量比混合。將所得之混合物在甲醇中於室溫下攪拌後，於 200 Pa 之減壓下乾燥 12 小時，得到金屬錯合物混合物(C1a)。

將金屬錯合物混合物(C1a)在管狀爐(製程控制開關式管狀爐，商品名：EPKRO-14R，ISUZU 製作所製)中，於氮氣環境下，使氮氣氣流為 200 mL/分鐘，昇溫速度設成 200°C/小時而昇溫到 600°C，之後，在 600°C 繼續加熱 2 小時，並使其改質，得到改質金屬錯合物(D1a)。

## 實施例 7

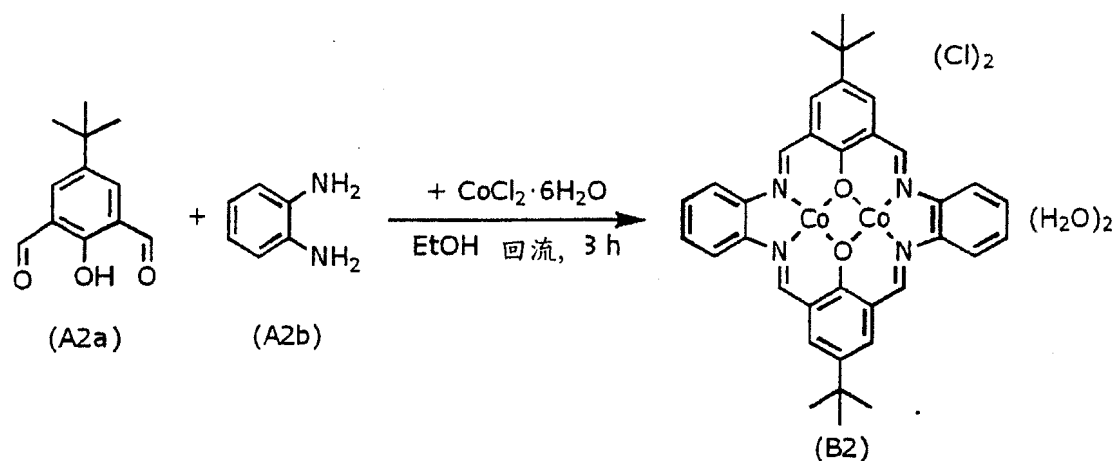
在實施例 6 中，除了將金屬錯合物(B1a)改用金屬錯合物(B1b)之外，其餘與實施例 6 同樣操作，得到對應之金屬錯合物混合物(C1b)、改質金屬錯合物(D1b1)。

## 實施例 8

在實施例 7 中，除了將金屬錯合物(C1b)之加熱溫度自 600°C 改成 800°C 之外，其餘與實施例 7 同樣操作，得到對應之改質金屬錯合物(D1b2)。

## 比較例 1(金屬錯合物(B2)之合成)

金屬錯合物(B2)是根據以下之反應式而合成。



於氮氣環境下，調製含有 0.238g 之氯化鈷·六水合物與 0.192g 之 4-第三丁基-2,6-二甲醯基酚(A2a)的 5mL 乙醇溶液，在室溫中攪拌。在此乙醇溶液中，將含有 0.108g 之 1,2-二胺基苯(A2b)的 10mL 乙醇溶液緩緩加入。所得混合物經過 3 小時的回流後，析出茶褐色粉末。過濾取得該茶褐色粉末，藉由乾燥而得到金屬錯合物(B2)。

$\text{C}_{36}\text{H}_{34}\text{Cl}_2\text{Co}_2\text{N}_4\text{O}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  的分析計算值：C, 55.47; H, 4.91; N, 7.19 測定值：C, 56.34; H, 4.83; N, 7.23。

### 比較例 2

將金屬錯合物(B2)與碳擔體(商品名：Ketjen Black 300 JD，整體密度：100 至 145  $\text{kg}/\text{m}^3$ ，Lion 公司製)以 1：4 之重量比混合。將所得之混合物在甲醇中於室溫下攪拌後，於 200 Pa 之減壓下乾燥 12 小時而得到金屬錯合物混合物(C2)。

將金屬錯合物混合物(C2)在管狀爐(製程控制開關式管狀爐，商品名：EPKRO-14R，ISUZU 製作所製)中，於氮氣環境下，使氮氣氣流為 200 mL/分鐘，昇溫速度設成 200  $^{\circ}\text{C}/\text{小時}$ 而昇溫到 600 $^{\circ}\text{C}$ ，之後，於氮氣環境下在 600 $^{\circ}\text{C}$ 繼

續加熱 2 小時，得到改質金屬錯合物(D2)。

#### 氧還原反應之測定

首先，將金屬錯合物混合物(C1a)2mg 放入樣品瓶中，加入水 0.6mL、乙醇 0.4mL 及 Nafion®(註冊商標)溶液 (Aldrich 製，5 重量%溶液)20  $\mu$ L，照射超音波 30 分鐘。將所得懸濁液 10.00  $\mu$ L 滴入環盤電極(ring-disk electrode)(日厚計測有限公司製，商品名：NRDE-4，盤部：玻璃碳(直徑 6.0mm)，環部：鉑(環內徑 7.0mm、環外徑 9.0mm)之盤部後，藉由在室溫中乾燥一個晚上，而製作測定用電極。

之後，藉由旋轉環盤電極(rotating ring-disk electrode)(日厚計測有限公司製，商品名：RRDE-1)，一邊使該測定用電極以 600rpm 旋轉，一邊在室溫中分別於氧氣環境下及氮氣環境下測定電流密度值。電流密度值之測定是使用 Dual 電化學分析器(ALS 公司製，商品名：ALS model 701C)，電池(cell)溶液設為 0.05 mol/L 硫酸水溶液(25°C)，參照電極設為銀/氯化銀電極(飽和氯化鈣溶液)，計數器電極設為鉑電極(線狀)，從 0.725V 至 -0.225V 為止以掃描速度 5mV/s 進行掃描。

從在氧氣環境下測定之電流密度值減去在氮氣環境下測定之電流密度值所得的值係當作氧還原反應之電流密度值，在氧氣環境下之 0.3V(vs RHE)之電位中的金屬錯合物混合物(C1a)之電流密度值係定為  $i_{c1a}$ 。

也對金屬錯合物混合物(C1b)、(C2)、改質金屬錯合

物(D1a)、(D1b1)、(D2)進行上述之一連串操作。在氧氣環境下之 0.3V(vs RHE)之電位中的金屬錯合物混合物(C1b)、(C2)、改質金屬錯合物(D1a)、(D1b1)、(D2)之電流密度值分別定為  $i_{C1b}$ 、 $i_{C2}$ 、 $i_{D1a}$ 、 $i_{D1b1}$ 、 $i_{D2}$ 。

由所得測定值，計算將加熱後的氧還原反應之電流密度值除以加熱前之電流密度值所得的值，作為加熱前後之電流密度比( $i_{D1a}/i_{C1a}$ 、 $i_{D1b1}/i_{C1b}$ 、 $i_{D2}/i_{C2}$ )，在表 1 中表示。

表 1

		加熱前後之電流密度比
實施例 6	$i_{D1a}/i_{C1a}$	2.72
實施例 7	$i_{D1b1}/i_{C1b}$	8.41
比較例 2	$i_{D2}/i_{C2}$	1.60

由表 1 可知，由於實施例 6 及 7 所製作的金屬錯合物係加熱前後之電流密度比為 2.72、8.41，相較於加熱前後之電流密度比僅為 1.60 之比較例 2 所製作的金屬錯合物，認為前者係在加熱後也維持安定之錯合物結構(作為改質金屬錯合物)。因此，認為本發明之金屬錯合物有優良之安定性。結果，認為本發明之金屬錯合物及改質金屬錯合物有優異之氧還原能。

#### [產業上之可利用性]

本發明之金屬錯合物有優良之安定性，尤其是有熱安定性。又，成為本發明之配位基的化合物，係以席夫鹼部位當作環結構之環狀化合物，在前述金屬錯合物之合成中為非常有用。於是，由於本發明之改質金屬錯合物顯示更

高活性之氧還原能，而可成為泛用性高的觸媒。又，在本發明之較佳的實施態樣中，本發明之改質金屬錯合物顯示高的氫氧化能。

【圖式簡單說明】

無

【主要元件符號說明】

無

# 發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：pp104p4p

COD 41/22

(2006.01)

※申請日：pp. 2. 22

※IPC 分類：

COD 48/22

(2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

環狀化合物

COD 49/22

(2006.01)

CYCLIC COMPOUND

COD 51/22

(2006.01)

二、中文發明摘要：

COD 6/23

(2006.01)

本發明是關於可將下述式(1)所示化合物作為金屬錯合物之配位基使用的金屬錯合物，而該金屬錯合物是有用之觸媒；

COD 3/6

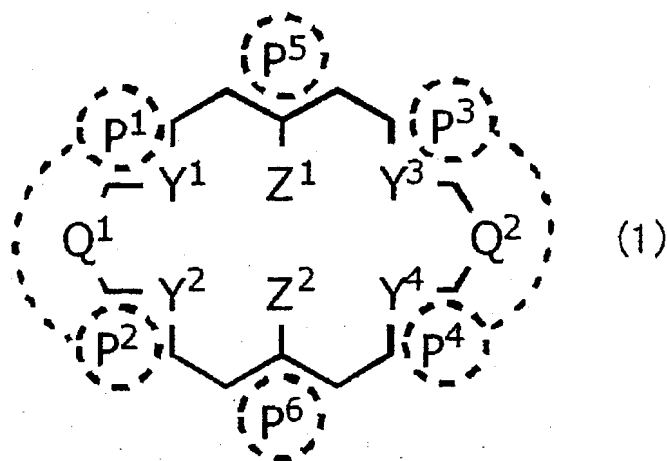
(2006.01)

COD 7/6

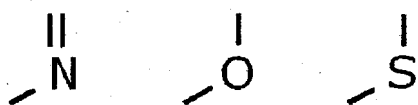
(2006.01)

HOA 4/6

(2006.01)



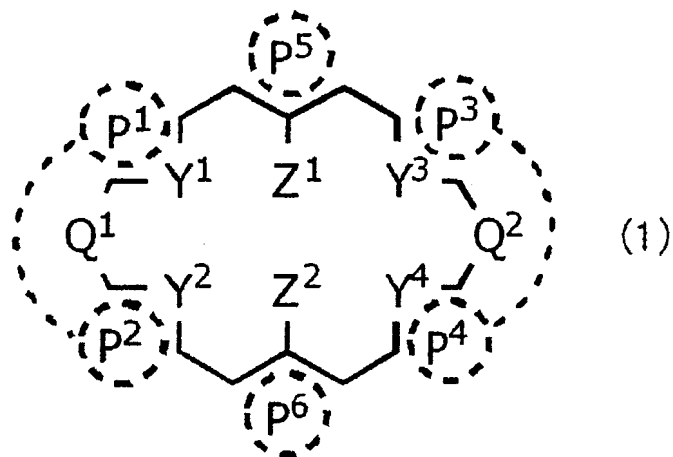
(式(1)中， $Y^1$ 、 $Y^2$ 、 $Y^3$ 及 $Y^4$ 表示下述式中任一式所示之基；



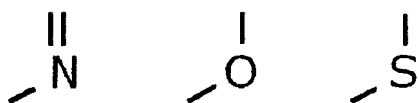
$P^1$ 、 $P^2$ 、 $P^3$ 及 $P^4$ 表示為了形成芳香族雜環所必需之原子群； $P^5$ 、 $P^6$ 表示為了形成芳香環所必需之原子群。 $Z^1$ 及 $Z^2$ 表示 $-OR^\alpha$ 、 $-SR^\alpha$ 或 $-NR^\alpha_2$ (在此， $R^\alpha$ 表示氫原子或碳數1至4之烷基)； $Q^1$ 及 $Q^2$ 表示直接鍵結或連結基；含 $P^1$ 之環與含 $P^2$ 之環係結合而形成含 $Q^1$ 之縮環結構；含 $P^3$ 之環與含 $P^4$ 之環係結合而形成含 $Q^2$ 之縮環結構)。

## 三、英文發明摘要：

Provided is a compound which can be used as a ligand for a metal complex and the metal complex is useful as a catalyst, wherein the compound is represented by the following formula (1):



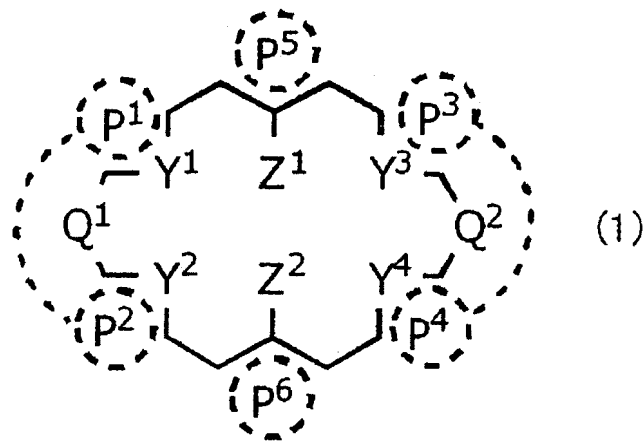
(in formula (1),  $Y^1$ ,  $Y^2$ ,  $Y^3$  and  $Y^4$  represent any group of the following formulas:



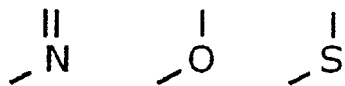
$P^1$ ,  $P^2$ ,  $P^3$  and  $P^4$  are atom groups required for forming aromatic hetero ring.  $P^5$  and  $P^6$  are atom groups required for forming aromatic ring.  $Z^1$  and  $Z^2$  represent  $-\text{OR}^\alpha$ ,  $-\text{SR}^\alpha$  or  $-\text{NR}^\alpha_2$  (wherein,  $R^\alpha$  represents a hydrogen atom or an alkyl group having carbon number of 1 to 4).  $Q^1$  and  $Q^2$  represent a direct linkage or a linker. The ring containing  $P^1$  and the ring containing  $P^2$  are combined to form a condensed ring structure containing  $Q^1$ . The ring containing  $P^3$  and the ring containing  $P^4$  are combined to form a condensed ring structure containing  $Q^2$ .)

## 七、申請專利範圍：

1. 一種化合物，係如下述式(1)所示者：



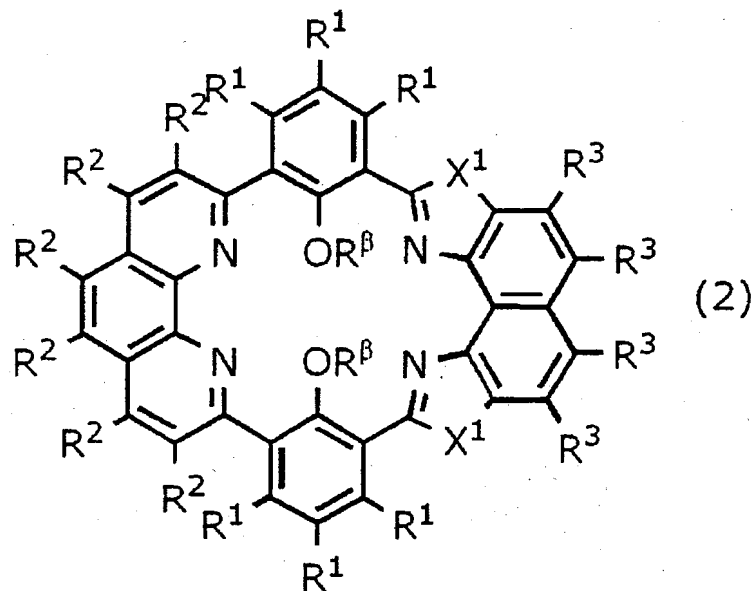
(式(1)中， $Y^1$ 、 $Y^2$ 、 $Y^3$ 及 $Y^4$ 是相同或相異，表示下述式中任一式所示之基；



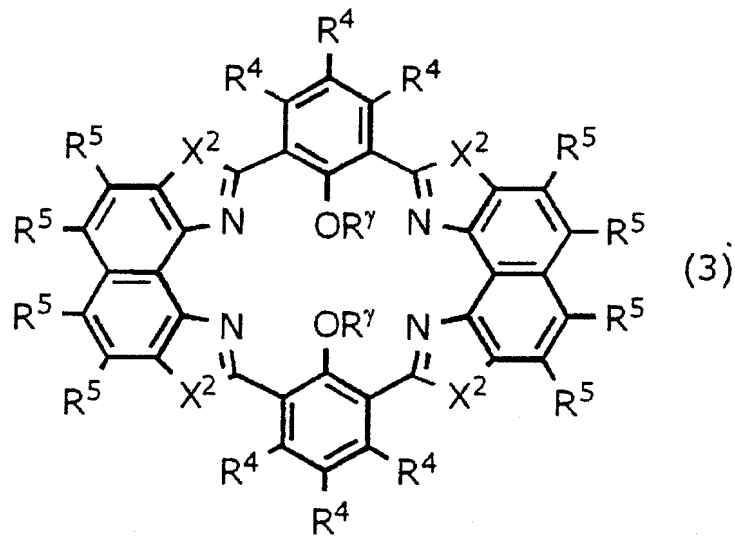
$P^1$ 是為了與 $Y^1$ 及 $Y^1$ 之2個鄰接碳原子一起形成芳香族雜環所必需的原子群， $P^2$ 是為了與 $Y^2$ 及 $Y^2$ 之2個鄰接碳原子一起形成芳香族雜環所必需的原子群， $P^3$ 是為了與 $Y^3$ 及 $Y^3$ 之2個鄰接碳原子一起形成芳香族雜環所必需的原子群， $P^4$ 是為了與 $Y^4$ 及 $Y^4$ 之2個鄰接碳原子一起形成芳香族雜環所必需的原子群， $P^5$ 是為了與 $Z^1$ 所結合之碳原子及該碳原子之2個鄰接碳原子一起形成芳香環所必需的原子群， $P^6$ 是為了與 $Z^2$ 所結合之碳原子及該碳原子之2個鄰接碳原子一起形成芳香環所必需的原子群； $Z^1$ 及 $Z^2$ 是相同或相異，表示 $-OR^\alpha$ 、 $-SR^\alpha$ 或 $-NR^\alpha_2$ (在此， $R^\alpha$ 表示氫原子或碳數1至4之烷基，複數存在之 $R^\alpha$ 可為相同亦可為相異)； $Q^1$ 及 $Q^2$ 是相同或相

異，表示直接鍵結或連結基；含  $P^1$  之環與含  $P^2$  之環係結合而形成含  $Q^1$  之縮環結構，含  $P^3$  之環與含  $P^4$  之環係結合而形成含  $Q^2$  之縮環結構；選自由含  $P^1$  之環與含  $P^5$  之環、含  $P^2$  之環與含  $P^6$  之環、含  $P^3$  之環與含  $P^5$  之環、及含  $P^4$  之環與含  $P^6$  之環所成群組中之 1 種以上係亦可互相結合)。

2. 如申請專利範圍第 1 項之化合物，其中，式(1)所示化合物為下述式(2)或(3)所示化合物：

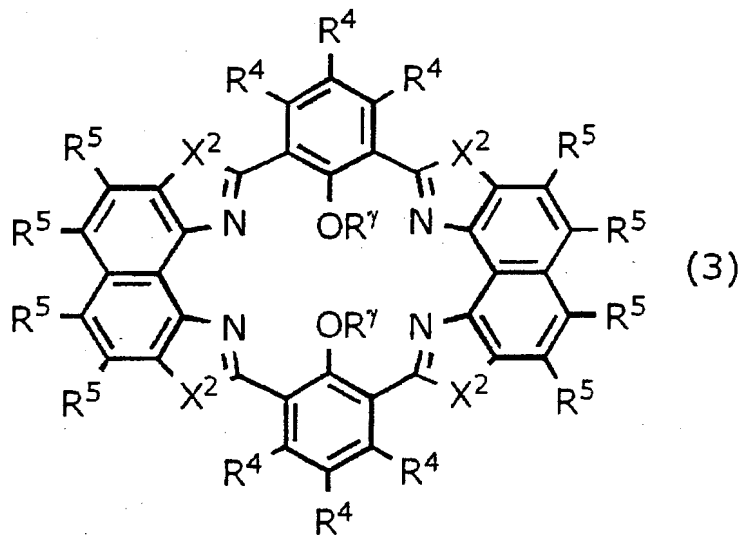


(式(2)中， $R^1$ 、 $R^2$ 及 $R^3$ 是相同或相異，表示氫原子或取代基；複數存在的 $R^1$ 、 $R^2$ 及 $R^3$ 係分別可為相同亦可為相異；複數存在的 $R^1$ 、 $R^2$ 及 $R^3$ 之 2 個以上亦可互相結合； $X^1$ 表示 $-O-$ 、 $-S-$ 或 $-N(R^A)-$ (在此， $R^A$ 表示氫原子或取代基)，2 個存在之 $X^1$ 可為相同亦可為相異； $R^\beta$ 表示氫原子或碳數 1 至 4 之烷基，2 個存在之 $R^\beta$ 可為相同亦可為相異)，



(式(3)中， $R^4$ 及 $R^5$ 是相同或相異，表示氫原子或取代基；複數存在的 $R^4$ 及 $R^5$ 係分別可為相同亦可為相異；複數存在的 $R^4$ 及 $R^5$ 之2個以上亦可互相結合； $X^2$ 表示 $-O-$ 、 $-S-$ 或 $-N(R^B)-$ (在此， $R^B$ 表示氫原子或取代基)，4個存在的 $X^2$ 可為相同亦可為相異； $R^7$ 表示氫原子或碳數1至4之烷基，2個存在的 $R^7$ 可為相同亦可為相異)。

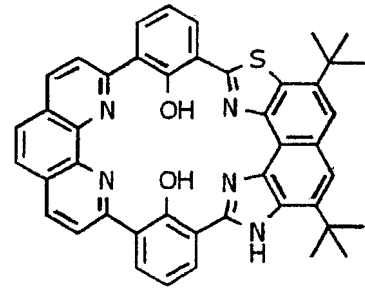
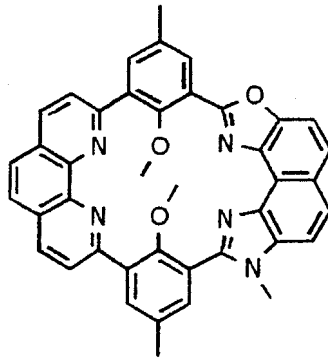
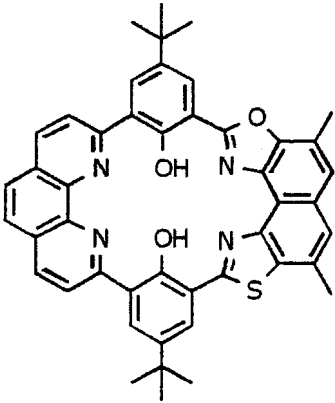
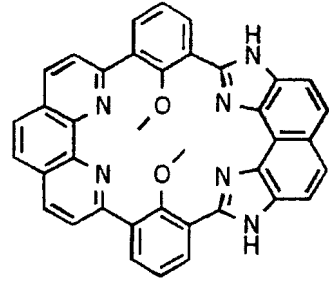
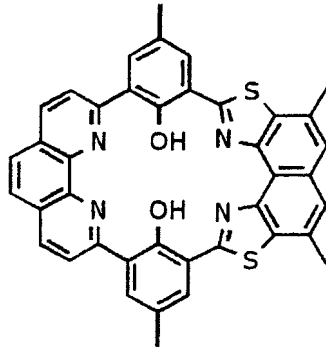
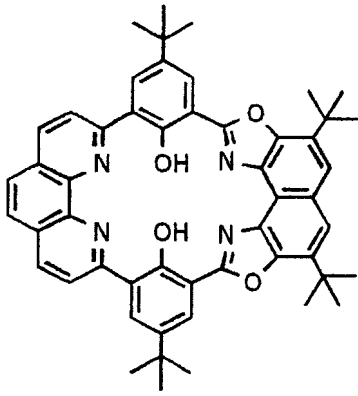
3. 如申請專利範圍第2項之化合物，其中，取代基為鹵原子、羥基、羧基、巰基、磺酸基、硝基、磷醯基、三(碳數1至4之烷基)矽烷基、碳數1至50之直鏈、分枝或環狀之烷基、碳數1至50之直鏈、分枝或環狀之烷氧基、或碳數6至60之芳香族基。
4. 如申請專利範圍第1項之化合物，其中，式(1)所示化合物為下述式(3)所示化合物，

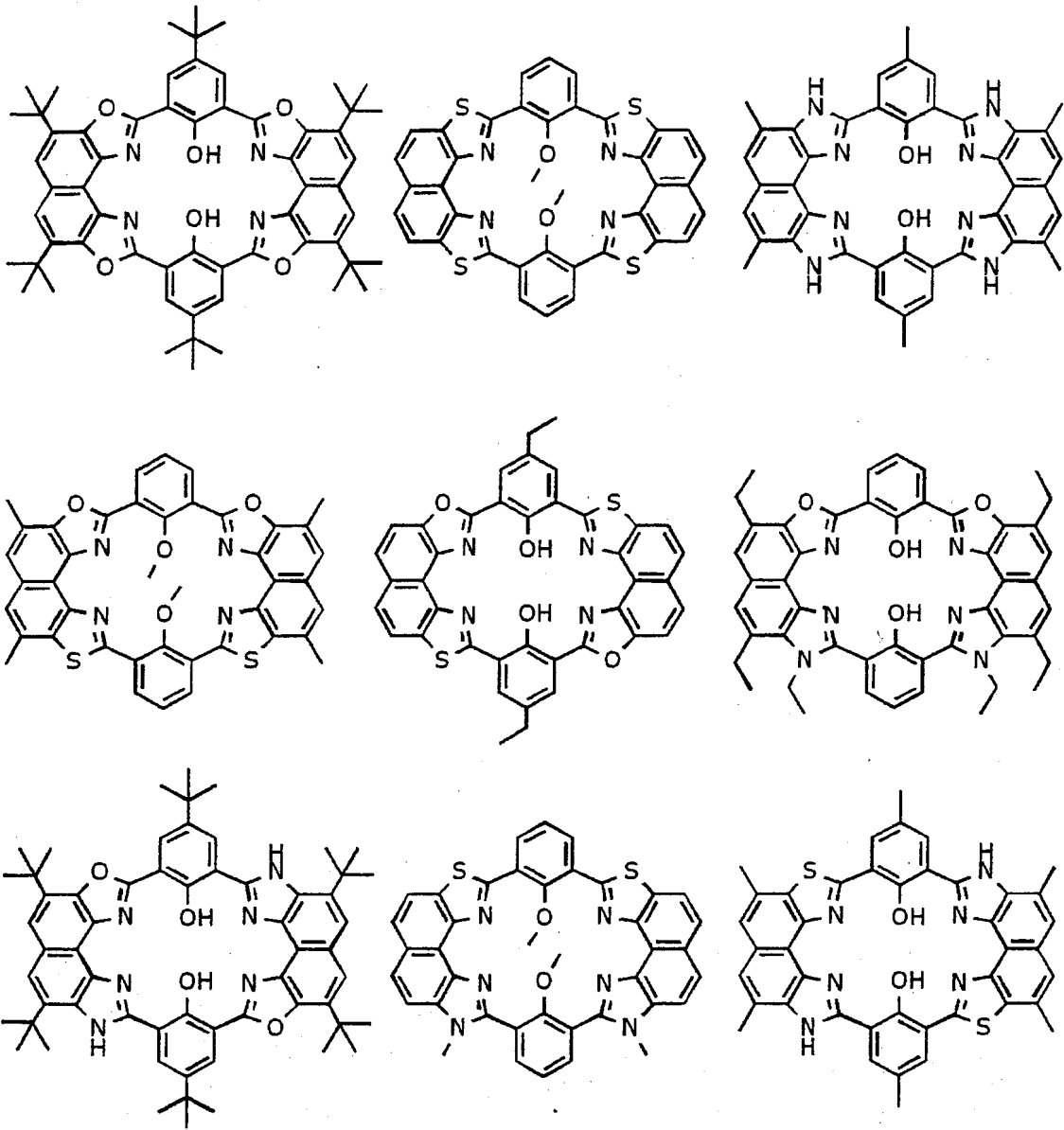


(式(3)中， $R^4$ 及 $R^5$ 是相同或相異，表示氫原子或取代基；複數存在的 $R^4$ 及 $R^5$ 係分別可為相同亦可為相異；複數存在的 $R^4$ 及 $R^5$ 之2個以上亦可互相結合； $X^2$ 表示 $-O-$ 、 $-S-$ 或 $-N(R^B)-$ (在此， $R^B$ 表示氫原子或取代基)，4個存在的 $X^2$ 可為相同亦可為相異； $R^7$ 表示氫原子或碳數1至4之烷基，2個存在的 $R^7$ 可為相同亦可為相異)。

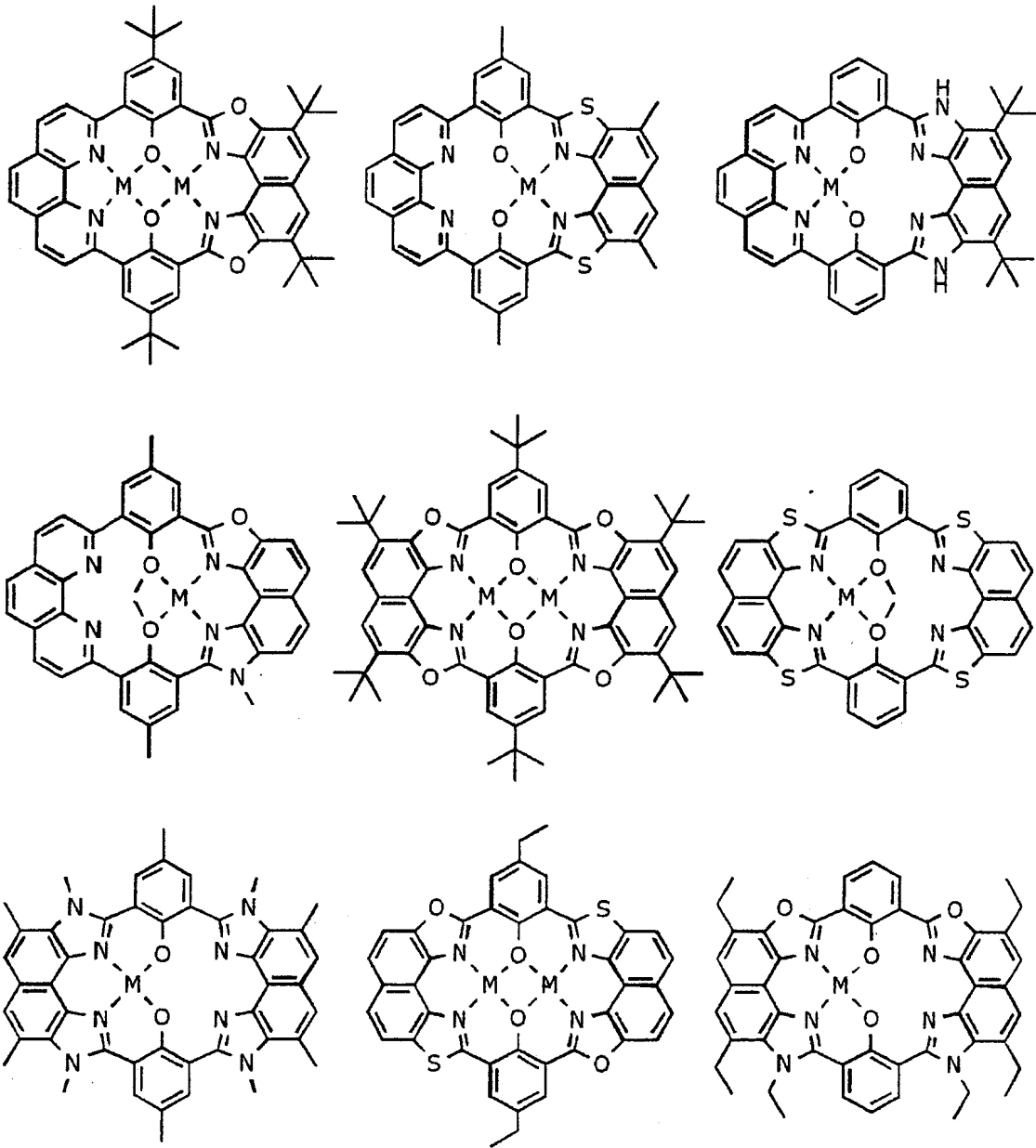
5. 如申請專利範圍第4項之化合物，其中，取代基為鹵原子、羥基、羧基、巰基、磺酸基、硝基、磷醯基、三(碳數1至4之烷基)矽烷基、碳數1至50之直鏈、分枝或環狀之烷基、碳數1至50之直鏈、分枝或環狀之烷氧基、或碳數6至60之芳香族基。
6. 如申請專利範圍第4項之化合物，其中， $X^2$ 為 $-O-$ ，取代基為鹵原子、羥基、羧基、巰基、磺酸基、硝基、磷醯基、三(碳數1至4之烷基)矽烷基、碳數1至50之直鏈、分枝或環狀之烷基、碳數1至50之直鏈、分枝或環狀之烷氧基、或碳數6至60之芳香族基。
7. 如申請專利範圍第1項之化合物，係如下述任一式所示

者：





8. 一種金屬錯合物，係由金屬原子與配位基所形成之金屬錯合物，而該配位基為申請專利範圍第 1 至 7 項中任一項之化合物。
9. 如申請專利範圍第 8 項之金屬錯合物，其中，金屬原子為屬於周期表之第 4 周期至第 6 周期之過渡金屬原子。
10. 如申請專利範圍第 8 項之金屬錯合物，其係如下述任一式所示者：



(式中，M 表示金屬原子；當 M 存在 2 個時，該等可為相同亦可為相異)。

11. 如申請專利範圍第 10 項之金屬錯合物，其中，金屬原子為鈦、鈮、錳、鐵、鈷、鎳、銅、鋅、鈮、鉬、鈉、銻、鈹、銀、鉭、鎢、銻、鐵、銻、鉑、或金。
12. 一種改質金屬錯合物，係經由下述操作而得者：將申請專利範圍第 8 項之金屬錯合物，藉由加熱處理、放射線照射處理或放電處理而使其改質，直到在維持碳含有率

在 5 重量%以上之狀態下使重量減少率成為 1 至 90 重量%為止。

13. 一種改質金屬錯合物，係經由下述操作而得者：將含有申請專利範圍第 8 項之金屬錯合物、碳擔體、與沸點為 200°C 以上之有機化合物或熱聚合起始溫度為 250°C 以下之有機化合物的混合物，藉由加熱處理、放射線照射處理或放電處理而使其改質，直到在維持碳含有率在 5 重量%以上之狀態下使重量減少率成為 1 至 90 重量%為止。
14. 如申請專利範圍第 13 項之改質金屬錯合物，係經由下述操作而得者：將含有申請專利範圍第 8 項之金屬錯合物、碳擔體、與沸點為 200°C 以上之有機化合物或熱聚合起始溫度為 250°C 以下之有機化合物的混合物，藉由在 200°C 至 1200°C 進行加熱處理而使其改質，直到在維持碳含有率在 5 重量%以上之狀態下使重量減少率成為 1 至 90 重量%為止。
15. 一種組成物，含有申請專利範圍第 8 項之金屬錯合物與碳擔體或高分子。
16. 一種組成物，含有申請專利範圍第 12 項之改質金屬錯合物與碳擔體或高分子。
17. 一種申請專利範圍第 8 項之金屬錯合物的用途，係用以作為燃料電池用電極觸媒。
18. 一種申請專利範圍第 12 或 13 項之改質金屬錯合物的用途，係用以作為燃料電池用電極觸媒。

四、指定代表圖：本案無圖式

(一)本案指定代表圖為：第 ( ) 圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

