

(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 2012/147398 A1

- (51) 国際特許分類:
C08G 61/12 (2006.01) H01M 4/137 (2010.01)
C07C 251/24 (2006.01) H01M 4/60 (2006.01)
C08G 73/00 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2012/054167
- (22) 国際出願日: 2012 年 2 月 21 日(21.02.2012)
- (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 2011-097422 2011 年 4 月 25 日(25.04.2011) JP
特願 2011-097409 2011 年 4 月 25 日(25.04.2011) JP
特願 2011-097480 2011 年 4 月 25 日(25.04.2011) JP
特願 2011-097499 2011 年 4 月 25 日(25.04.2011) JP
- (71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 株式会社豊田自動織機(KABUSHIKI KAISHA TOYOTA JIDOSHOKKI) [JP/JP]; 〒4488671 愛知県刈谷市豊田町 2 丁目 1 番地 Aichi (JP). 国立大学法人東京工業大学(Tokyo Institute of Technology) [JP/JP]; 〒1528550 東京都目黒区大岡山 2-1-2 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: および
- (75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 島 晃子(SHIMA, Akiko) [JP/JP]; 〒4488671 愛知県刈谷市豊田町 2 丁目 1 番地 株式会社豊田自動織機内 Aichi (JP). 大森 修(OHMORI, Osamu) [JP/JP]; 〒4488671 愛知県刈谷市豊田町 2 丁目 1 番地 株式会社豊田自動織機内 Aichi (JP). 山元 公寿(YAMAMOTO, Kimihisa) [JP/JP]; 〒1528550 東京都目黒区大岡山 2-1-2-1 国立大学法人東京工業大学内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 青木 篤, 外(AOKI, Atsushi et al.); 〒1058423 東京都港区虎ノ門三丁目 5 番 1 号 虎ノ門 3 7 森ビル 青和特許法律事務所 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, JP, 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,

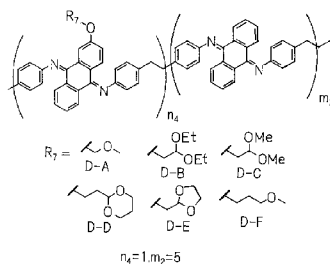
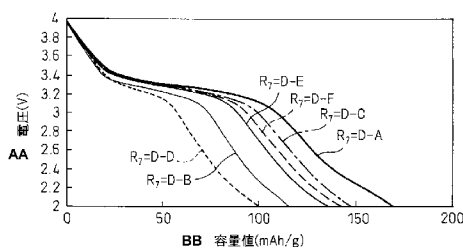
[続葉有]

(54) Title: ANTHRAQUINONE DERIVATIVE AND POSITIVE ELECTRODE ACTIVE MATERIAL FOR LITHIUM ION SECONDARY CELL CONTAINING SAME

(54) 発明の名称: アントラキノン誘導体、及びそれを含有するリチウムイオン二次電池用の正極活物質

[図12]

図12



AA VOLTAGE (V)
BB CAPACITY (mAh/g)

(57) Abstract: The purpose of the present invention is to provide an anthraquinone derivative whereby it is possible to simultaneously achieve a weight reduction, capacity increase, and service life extension (cycle suitability) in a lithium ion secondary cell, as well as to provide a positive electrode active material for a lithium ion secondary cell containing the anthraquinone derivative, a positive electrode comprising the positive electrode active material, and a lithium ion secondary cell having the positive electrode as a constituent element. This positive electrode active material for a lithium ion secondary cell is characterized in containing anthraquinone derivatives A, B, C1, C2, and D according to the present invention.

(57) 要約: リチウムイオン二次電池の軽量化と高容量化と長寿命化(サイクル適性)とを同時に達成することができるアントラキノン誘導体を提供することを目的とし、並びに、アントラキノン誘導体を含有するリチウムイオン二次電池用の正極活物質、正極活物質を備える正極、及び正極を構成要素とするリチウムイオン二次電池を提供すること。本発明によるリチウムイオン二次電池用の正極活物質は、本発明によるアントラキノン誘導体A、B、C1、C2及びDを含有することを特徴とする。



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, MD, 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))

明 細 書

発明の名称：

アントラキノン誘導体、及びそれを含有するリチウムイオン二次電池用の正極活物質

技術分野

[0001] 本発明は、アントラキノン誘導体、及びそのアントラキノン誘導体を含有するリチウムイオン二次電池用の正極活物質に関し、並びにその正極活物質を備える正極、及びその正極を構成要素とするリチウムイオン二次電池に関する。

背景技術

[0002] ノート型パソコン、携帯電話等の電子機器類の小型化及び高機能化に伴い、これらに用いられるリチウムイオン二次電池の軽量化、高容量化及び長寿命化（サイクル適性）に対する要求が高まっている。しかし、現在、主に用いられているリチウムイオン二次電池の正極活物質は、比重の大きなコバルトやマンガンの酸化物が用いられているため、リチウムイオン二次電池全体の重量は大きい。そこで、リチウムイオン二次電池全体の重量を小さくするために、リチウムイオン二次電池全体に占める正極活物質の割合を小さくすることが考えられるが、その場合、軽量化は達成できても高容量化及び長寿命化（サイクル適性）は望むことができない可能性が大きい。

[0003] 近年、軽量な元素からなる有機化合物等を電極活物質として適用できないかどうかについて盛んに検討がされている。特に、 π 電子共役系の導電性高分子は電極活物質として有望である。例えば、特許文献1には、1段階2電子移動が可能である導電性高分子の新規ポリアニリン誘導体化合物及びその化合物をプロトン化したものを正極に用いた二次電池について記載されている。特許文献1によると、その新規ポリアニリン誘導体の化合物を用いた電極材料は高エネルギー密度を有するので、その電極材料を正極とすることは、亜鉛板を負極とし、硫酸亜鉛水溶液を電解液とする二次電池において有用

であると述べられている。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開2005-2278号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] しかし、リチウムイオン二次電池の軽量化を図りながら、更なる高容量化及び長寿命化（サイクル適性）を達成する目的のために、リチウムイオン二次電池用の電極活物質の更なる改良が望まれているのが現状である。そのため、新規な有機化合物等をリチウム二次電池用の電極活物質に応用できないかどうかについて盛んに研究がなされている。

[0006] 本発明は、リチウムイオン二次電池の軽量化と高容量化と長寿命化（サイクル適性）とを同時に達成することができるアントラキノン誘導体を提供することを目的とし、並びに、アントラキノン誘導体を含有するリチウムイオン二次電池用の正極活物質、正極活物質を備える正極、及び正極を構成要素とするリチウムイオン二次電池を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0007] 本発明者らは、上記目的を達成するために、鋭意研究を重ねた結果、アントラセン骨格とエチレンジアニリンのユニットからなる化合物に対してエチレンジアニリン部位の構造変換を行うことができることを見出し、新規なアントラキノン誘導体Aを合成して本発明を完成するに至った。

[0008] また、本発明者らは、上記目的を達成するために、鋭意研究を重ねた結果、アントラセン骨格とエチレンジアニリンのユニットからなる化合物に対して、出発物質のアントラキノンの2位に置換又は無置換の炭化水素基を導入する構造変換を行うことができることを見出し、新規なアントラキノン誘導体Bを合成して本発明を完成するに至った。

[0009] さらに、本発明者らは、上記目的を達成するために、鋭意研究を重ねた結

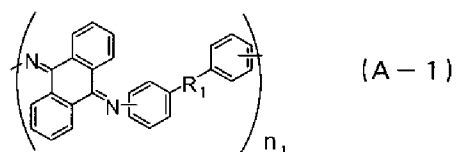
果、アントラセン骨格とエチレンジアニリンのユニットからなる化合物に対して、出発物質のアントラキノンの2位又は2位と6位とに置換又は無置換のアルコキシ基を導入する構造変換を行うことができることを見出し、新規なアントラキノン誘導体C 1 及びC 2 を合成して本発明を完成するに至った。

[0010] またさらに、本発明者らは、上記目的を達成するために、鋭意研究を重ねた結果、出発物質の無置換アントラキノンと、アントラキノンの2位に置換又は無置換のアルコキシ基を導入して構造変換した置換アントラキノンとを共重合することができることを驚くべきことに見出し、新規なアントラキノン誘導体Dを合成して本発明を完成するに至った。

[0011] 上記目的を達成するための具体的な手段は、以下のとおりである。

(1) 下記一般式(A-1)で表されることを特徴とする、アントラキノン誘導体A。

[化1]



(その一般式(A-1)中、R₁は、置換若しくは無置換の脂肪族炭化水素基、又は置換若しくは無置換の芳香族炭化水素基を示し、n₁は1～100の整数である。)

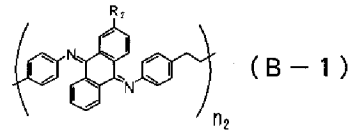
(2) そのR₁が置換若しくは無置換のフェニレン基又は置換若しくは無置換のチエニレン基であることを特徴とする、第(1)項に記載のアントラキノン誘導体A。

(3) 第(1)項又は第(2)項に記載のアントラキノン誘導体Aを含有することを特徴とする、リチウムイオン二次電池用の正極活物質。

(4) 下記一般式(B-1)で表されることを特徴とする、アントラキノ

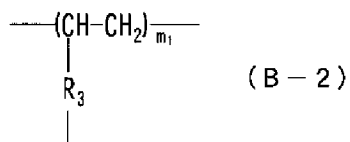
ン誘導体 B。

[化2]



(その一般式 (B-1) 中、 R_2 は、置換若しくは無置換の脂肪族炭化水素基、置換若しくは無置換の芳香族炭化水素基、又は下記一般式 (B-2) で表される基を示し、 n_2 は1～100の整数である。)

[化3]



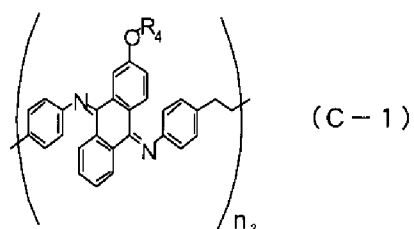
(その一般式 (B-2) 中、 R_3 は、連結基又は単結合を示し、 m_1 は1～10の整数である。)

(5) その R_3 が置換又は無置換のフェニレン基であることを特徴とする、第(4)項に記載のアントラキノン誘導体 B。

(6) 第(4)項又は第(5)項に記載のアントラキノン誘導体 B を含有することを特徴とする、リチウムイオン二次電池用の正極活物質。

(7) 下記一般式 (C-1) で表されることを特徴とする、アントラキノン誘導体 C 1。

[化4]

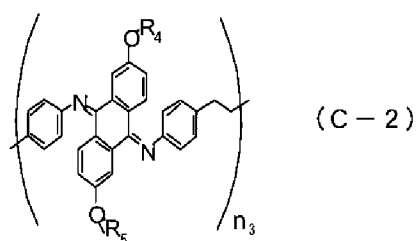


(その一般式 (C-1) 中、 R_4 は、置換若しくは無置換の脂肪族炭化水素基、又は置換若しくは無置換の芳香族炭化水素基を示し、 n_3 は1～100の整数である。)

(8) その R_4 が、メトキシメチル基又はp-メトキシベンジル基であることを特徴とする、第(7)項に記載のアントラキノン誘導体C1。

(9) 下記一般式 (C-2) で表されることを特徴とする、アントラキノン誘導体C2。

[化5]



(その一般式 (C-2) 中の R_4 はその一般式 (C-1) 中の R_4 と同義であり、その一般式 (C-2) 中、 R_5 は置換若しくは無置換の脂肪族炭化水素基、又は置換若しくは無置換の芳香族炭化水素基を示し、 n_3 は1～100の整数である。)

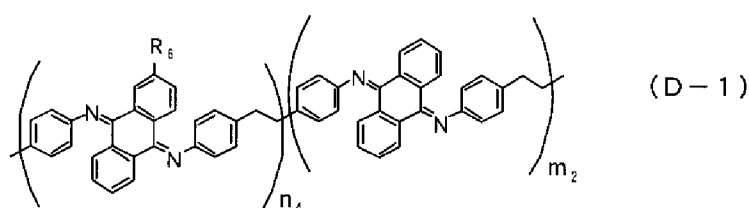
(10) その R_4 及び／又はその R_5 が、メトキシメチル基及び／又はp-メトキシベンジル基であることを特徴とする、第(9)項に記載のアントラキノン誘導体C2。

(11) 第(7)項又は第(8)項に記載のアントラキノン誘導体C1を含有することを特徴とする、リチウムイオン二次電池用の正極活物質。

(12) 第(9)項又は第(10)項に記載のアントラキノン誘導体C2を含有することを特徴とする、リチウムイオン二次電池用の正極活物質。

(13) 下記一般式(D-1)で表されることを特徴とする、アントラキノン誘導体D。

[化6]



(その一般式(D-1)中、R₆は、置換若しくは無置換の脂肪族炭化水素基、置換若しくは無置換の芳香族炭化水素基、又は下記一般式(D-2)で表される基を示し、n₄は1～100の整数であり、m₂は0又は1～100の整数である。)

[化7]



(その一般式(D-2)中、R₇は、置換若しくは無置換の脂肪族炭化水素基、又は置換若しくは無置換の芳香族炭化水素基を示す。)

(14) そのR₆がヘテロ原子を有する置換基であることを特徴とする、第(13)項に記載のアントラキノン誘導体D。

(15) そのR₇がヘテロ原子を有する置換基であることを特徴とする、第(13)項又は第(14)項に記載のアントラキノン誘導体D。

(16) 第(13)項から第(15)項のいずれか1項に記載のアントラキノン誘導体Dを含有することを特徴とする、リチウムイオン二次電池用の

正極活物質。

(17) 第(3)項、第(6)項、第(11)項、第(12)項又は第(16)項に記載の正極活物質が集電体の少なくとも表面に備えられることを特徴とする、リチウムイオン二次電池用の正極。

(18) 正極と、負極と、電解質とを少なくとも構成要素とするリチウムイオン二次電池において、該正極が第(17)項に記載の正極であることを特徴とする、リチウムイオン二次電池。

(19) 第(18)項に記載のリチウムイオン二次電池を搭載した車両。

発明の効果

[0012] 本発明によれば、多電子移動性に優れ、リチウムイオン二次電池用途に適したアントラキノン誘導体が提供され、並びに、アントラキノン誘導体を含有するリチウムイオン二次電池用の正極活物質、正極活物質を備える正極、及び正極を構成要素とするリチウムイオン二次電池が提供される。

図面の簡単な説明

[0013] [図1]図1は、実施例Aで実施した、本発明のアントラキノン誘導体Aの電池特性評価の結果を示す図である。

[図2]図2は、実施例Aで実施した、比較例のアントラキノンポリマーの電池特性評価の結果を示す図である。

[図3]図3は、実施例Bで実施した、本発明のアントラキノン誘導体Bの電池特性評価の結果を示す図である。

[図4]図4は、実施例Bで実施した、比較例のアントラキノンポリマーの電池特性評価の結果を示す図である。

[図5]図5は、実施例Bで実施した、本発明のアントラキノン誘導体Bと比較例のアントラキノンポリマーとの100サイクル目の電池容量の結果を示す図である。

[図6]図6は、実施例Cで実施した、本発明のアントラキノン誘導体C1及びC2の電池特性評価の結果を示す図である。

[図7]図7は、実施例Cで実施した、本発明のアントラキノン誘導体C1の電

池特性評価の結果を示す図である。

[図8]図8は、実施例Cで実施した、本発明のアントラキノン誘導体C1の電池特性評価の結果を示す図である。

[図9]図9は、実施例Cで実施した、比較例のアントラキノンポリマーの電池特性評価の結果を示す図である。

[図10]図10は、実施例Cで実施した、本発明のアントラキノン誘導体C1と比較例のアントラキノンポリマーとの100サイクル目の電池容量の結果を示す図である。

[図11]図11は、実施例Dで実施した、本発明のアントラキノン誘導体Dの電池特性評価の結果を示す図である。

[図12]図12は、実施例Dで実施した、本発明のアントラキノン誘導体Dの電池特性評価の結果を示す図である。

[図13]図13は、実施例Dで実施した、比較例のアントラキノンポリマーの電池特性評価の結果を示す図である。

[図14]図14は、実施例Dで実施した、本発明のアントラキノン誘導体Dと比較例のアントラキノンポリマーとの100サイクル目の電池容量の結果を示す図である。

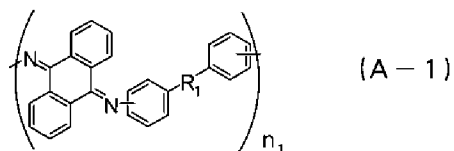
発明を実施するための形態

[0014] 以下、本発明について更に詳しく説明をする。

[0015] (1) アントラキノン誘導体A

本発明によるアントラキノン誘導体Aは、下記一般式(A-1)で表されることを特徴とする。

[0016] [化8]



[0017] 一般式 (A-1) 中、 R_1 は、置換若しくは無置換の脂肪族炭化水素基、又は置換若しくは無置換の芳香族炭化水素基を示し、 n_1 は1～100の整数である。ここで、置換の脂肪族炭化水素基、又は置換の芳香族炭化水素基とは、脂肪族炭化水素基、又は芳香族炭化水素基が、更に置換基で置換されることを意味し、例えば、置換のアリーレン基又は置換の環状置換基である場合は、そのアリーレン基部分又はその環状置換基の環上部分に少なくとも1つの置換基を有することを意味する。

[0018] R_1 は、2価の置換若しくは無置換の脂肪族炭化水素基、又は2価の置換若しくは無置換の芳香族炭化水素基であれば、特に限定されることはないが、例えば、置換又は無置換のメチレン基、置換又は無置換のエチレン基、置換又は無置換のプロピレン基、置換又は無置換のエーテル基、置換又は無置換のチオエーテル基、置換又は無置換のフェニレン基、置換又は無置換のビフェニレン基、置換又は無置換のチオフェニレン基、置換又は無置換のチエニレン基、置換又は無置換のフラニレン基、置換又は無置換のピロリレン基等が挙げられる。

[0019] R_1 が、置換基で置換される時の置換基としては、特に限定されることはないが、例えば、置換又は無置換のメチル基、置換又は無置換のエチル基、置換又は無置換のプロピル基、置換又は無置換のフェニル基、置換又は無置換のビフェニル基、置換又は無置換のチオフェニル基、置換又は無置換のチエニル基、置換又は無置換のフラニル基、置換又は無置換のピロリル基等が挙げられる。

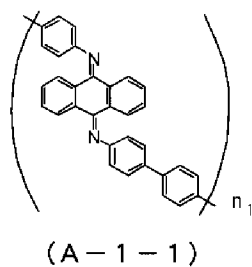
[0020] R_1 は、置換若しくは無置換のフェニレン基又は置換若しくは無置換のチエニレン基であることが好ましく、無置換のフェニレン基又は無置換のチエニレン基であることがより好ましい。

[0021] n_1 は重合度を示す1～100の整数である。 n_1 は、2以上の整数であることが好ましい。

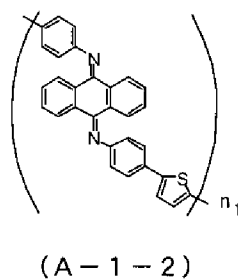
[0022] 本発明によるアントラキノン誘導体Aの好ましい具体的例示化合物を示すが、本発明によるアントラキノン誘導体Aは、これらの化合物に限定される

ことはない。

[0023] [化9]



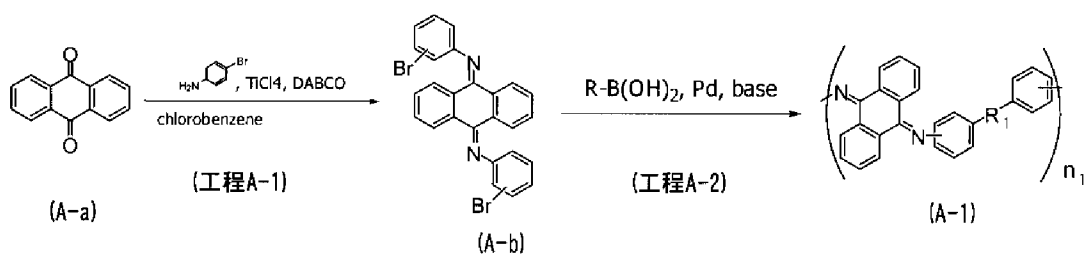
[化10]



[0024] 次に、本発明によるアントラキノン誘導体 A の合成方法について述べる。

本発明によるアントラキノン誘導体 A の合成経路は以下である。

[0025] [化11]



[0026] 本発明によるアントラキノン誘導体 A の合成方法は、アントラキノン (A-a)、4-ブロモアニリン及び1,4-ジアザビシクロ[2,2,2]オクタンのクロロ

ホルム溶液に、塩化チタン（IV）クロロホルム溶液を添加して、イミン（A－b）を合成して（工程A－1）、そのイミン（A－b）と、置換ジボロン酸と、塩基との溶媒の溶液にPd触媒を添加して、本発明によるアントラキノン誘導体（A－1）が合成される（工程A－2）。

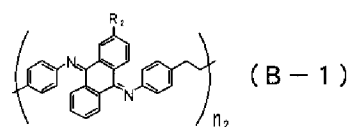
[0027] （2）リチウムイオン二次電池用のアントラキノン誘導体Aを含有する正極活物質

本発明によるリチウムイオン二次電池用の正極活物質は、本発明によるアントラキノン誘導体Aを含有することを特徴とする。ここで、リチウムイオン二次電池用のアントラキノン誘導体Aを含有する正極活物質とは、リチウムイオン二次電池の充電反応及び放電反応などの電極反応において、リチウムイオン二次電池の正極で直接寄与する物質のことをいう。

[0028] （3）アントラキノン誘導体B

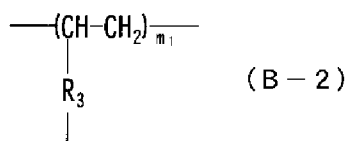
本発明によるアントラキノン誘導体Bは、下記一般式（B－1）で表されることを特徴とする。

[0029] [化12]



[0030] 一般式（B－1）中、 R_2 は、置換若しくは無置換の脂肪族炭化水素基、置換若しくは無置換の芳香族炭化水素基、又は下記一般式（B－2）で表される基を示し、 n_2 は1～100の整数である。ここで、 R_2 における置換の脂肪族炭化水素基、又は置換の芳香族炭化水素基とは、脂肪族炭化水素基、又は芳香族炭化水素基が、置換基で更に置換されることを意味し、例えば、置換のアリール基又は置換の環状置換基である場合は、そのアリール基部分又はその環状置換基の環上部分に少なくとも1つの置換基を有することを意味する。

[0031] [化13]



[0032] 一般式 (B-2) 中、 R_3 は、連結基又は単結合を示し、 m_1 は1～10の整数である。

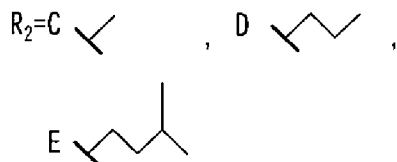
[0033] R_2 が置換若しくは無置換の脂肪族炭化水素基又は置換若しくは無置換の芳香族炭化水素基である場合、1価の置換若しくは無置換の脂肪族炭化水素基、置換若しくは無置換の芳香族炭化水素基であれば、特に限定されることはないが、例えば、置換又は無置換のメチル基、置換又は無置換のエチル基、置換又は無置換の*n*-プロピル基、置換又は無置換のイソプロピル基、置換又は無置換の*n*-ブチル基、置換又は無置換の*sec*-ブチル基、置換又は無置換のイソブチル基、置換又は無置換の*tert*-ブチル基、置換又は無置換の*n*-ペンチル基、置換又は無置換のイソペンチル基等の置換又は無置換のアルキル基、置換又は無置換のシクロペンチル基、置換又は無置換のシクロヘキシル基等の置換又は無置換の環状アルキル基、置換又は無置換のビニル基、置換又は無置換のアリル基等の置換又は無置換のアルケニル基、置換又は無置換のフェニル基、置換又は無置換のトリル基、置換又は無置換のナフチル基等の置換又は無置換のアリール基が挙げられる。

[0034] R_2 が置換若しくは無置換の脂肪族炭化水素基又は置換若しくは無置換の芳香族炭化水素基である場合、置換基で更に置換される時の置換基としては、特に限定されることはないが、例えば、置換又は無置換のフェニル基、置換又は無置換のトリル基、置換又は無置換のナフチル基等の置換又は無置換のアリール基、置換又は無置換のメトキシ基、置換又は無置換のエトキシ基、置換又は無置換のプロピオキシ基、置換又は無置換のイソプロピオキシ基、置換又は無置換のブトキシ基、置換又は無置換の*sec*-ブトキシ基、置換又は無置換の*tert*-ブトキシ基等の置換又は無置換のアルコキシ基が挙げられる。

。

[0035] R_2 が置換若しくは無置換の脂肪族炭化水素基又は置換若しくは無置換の芳香族炭化水素基である場合、 R_2 は、下記の構造式を有することが好ましい。

[0036] [化14]



[0037] R_2 が一般式 (B-2) で表される基である場合、 R_3 は連結基又は単結合を示す。 R_3 が連結基である場合、2価の置換基であれば、特に限定されることはないが、例えば、置換又は無置換のメチレン基、置換又は無置換のエチレン基、置換又は無置換のプロピレン基、置換又は無置換のエーテル基、置換又は無置換のチオエーテル基、置換又は無置換のフェニレン基、置換又は無置換のビフェニレン基、置換又は無置換のチオフェニレン基、置換又は無置換のチエニレン基、置換又は無置換のフラニレン基、置換又は無置換のピロリレン基、置換又は無置換のアミド基等が挙げられる。ここで、置換のメチレン基等とは、メチレン基部分等に少なくとも1つの置換基を更に有することを意味する。

[0038] R_3 が、2価の置換基である場合、置換基で更に置換される時の置換基としては、特に限定されることはないが、例えば、置換又は無置換のメチル基、置換又は無置換のエチル基、置換又は無置換のプロピル基、置換又は無置換のフェニル基、置換又は無置換のビフェニル基、置換又は無置換のチオフェニル基、置換又は無置換のチエニル基、置換又は無置換のフラニル基、置換又は無置換のピロリル基等が挙げられる。

[0039] R_3 は置換又は無置換のフェニレン基であることが好ましく、無置換のフェニレン基であることがより好ましい。

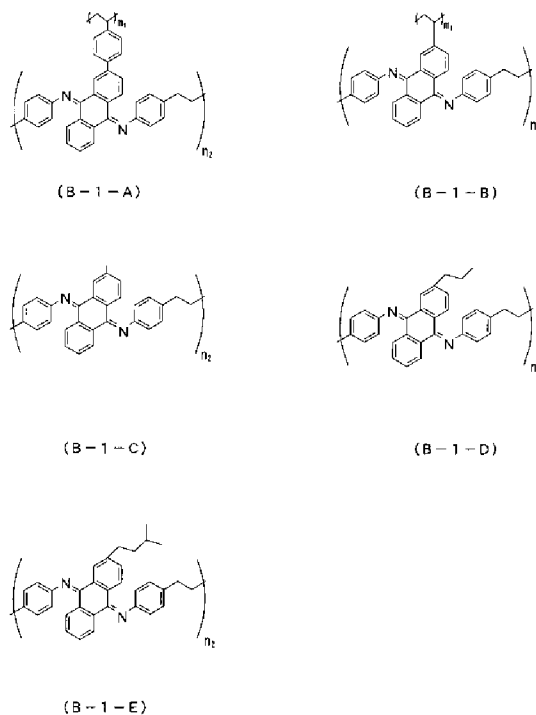
[0040] n_2 は重合度を示す1～100の整数である。 n_2 は、6以上の整数であるこ

とが好ましい。

[0041] m_1 は重合度を示す1～10の整数である。 m_1 は、2以上の整数であることが好ましい。

[0042] 本発明によるアントラキノン誘導体Bの好ましい具体的例示化合物を示すが、本発明によるアントラキノン誘導体Bは、これらの化合物に限定されることはない。

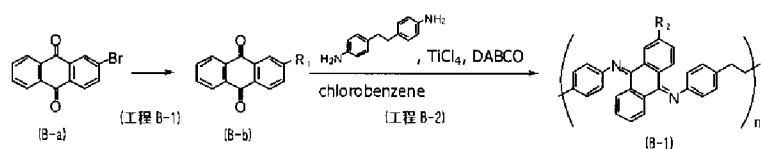
[0043] [化15]



[0044] 次に、本発明によるアントラキノン誘導体Bの合成方法について述べる。

本発明によるアントラキノン誘導体Bの合成経路は以下である。

[0045] [化16]



[0046] 2-ブロモアントラキノン（B-a）、4-ビニルフェニルボロン酸及びリン酸ナトリウム三塩基性12水のトルエン溶液に、テトラキス[トリフェニルホスフィン]パラジウム（0）を室温で添加してキニン（B-b）を合成し（工程B-1）、そのキニン（B-b）と、1,4-ジアザビスクロ[2,2,2]オクタン（78mg、0.70mmol）と、アニリンとのクロロベンゼン溶液に塩化チタン（IV）クロロベンゼン溶液を添加して、アントラキノン誘導体（B-1）を合成する（工程B-2）。

[0047] さらに、工程B-3として（上記の合成経路では図示されていない。）、オレフィンを導入したアントラキノン誘導体（B-1）のテトラヒドロフラン溶液（2ml）に、2,2'-アゾビス（イソブチロニトリル）（10mg、0.06mmol）を室温で添加して、アントラキノン誘導体（B-1）のオレフィン部を架橋させることができる。

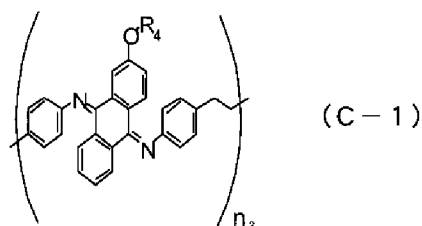
[0048] （4）リチウムイオン二次電池用のアントラキノン誘導体Bを含有する正極活物質

本発明によるリチウムイオン二次電池用の正極活物質は、本発明によるアントラキノン誘導体Bを含有することを特徴とする。ここで、リチウムイオン二次電池用のアントラキノン誘導体Bを含有する正極活物質とは、リチウムイオン二次電池の充電反応及び放電反応などの電極反応において、リチウムイオン二次電池の正極で直接寄与する物質のことをいう。

[0049] （5）アントラキノン誘導体C 1 及びC 2

本発明によるアントラキノン誘導体C 1 は、下記一般式（C-1）で表されることを特徴とする。

[0050] [化17]



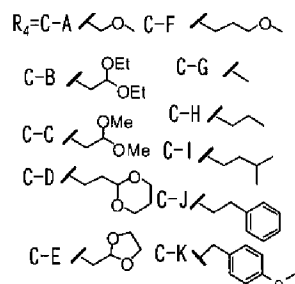
[0051] 一般式 (C-1) 中、 R_4 は、置換若しくは無置換の脂肪族炭化水素基、又は置換若しくは無置換の芳香族炭化水素基を示し、 n_3 は1～100の整数である。ここで、 R_4 における置換の脂肪族炭化水素基、又は置換の芳香族炭化水素基とは、脂肪族炭化水素基、又は芳香族炭化水素基が、置換基で更に置換されることを意味し、例えば、置換のアリール基又は置換の環状置換基である場合は、そのアリール基部分又はその環状置換基の環上部分に少なくとも1つの置換基を有することを意味する。

[0052] R_4 は、1価の置換若しくは無置換の脂肪族炭化水素基、置換若しくは無置換の芳香族炭化水素基であれば、特に限定されることはないが、例えば、置換又は無置換のメチル基、置換又は無置換のエチル基、置換又は無置換の n -プロピル基、置換又は無置換のイソプロピル基、置換又は無置換の n -ブチル基、置換又は無置換のsec-ブチル基、置換又は無置換のイソブチル基、置換又は無置換のtert-ブチル基、置換又は無置換の n -ペンチル基、置換又は無置換のイソペンチル基等の置換又は無置換のアルキル基、置換又は無置換のシクロペンチル基、置換又は無置換のシクロヘキシル基等の置換又は無置換の環状アルキル基、置換又は無置換のビニル基、置換又は無置換のアリル基等の置換又は無置換のアルケニル基、置換又は無置換のフェニル基、置換又は無置換のトリル基、置換又は無置換のナフチル基等の置換又は無置換のアリール基、置換又は無置換のベンジル基等の置換又は無置換の芳香族アルキル基等が挙げられる。

[0053] R_4 が、置換基で更に置換される時の置換基としては、特に限定されることはないが、例えば、置換又は無置換のフェニル基、置換又は無置換のトリル基、置換又は無置換のナフチル基等の置換又は無置換のアリール基、置換又は無置換のメトキシ基、置換又は無置換のエトキシ基、置換又は無置換のプロピオキシ基、置換又は無置換のイソプロピオキシ基、置換又は無置換のブトキシ基、置換又は無置換のsec-ブトキシ基、置換又は無置換のtert-ブトキシ基等の置換又は無置換のアルコキシ基、置換又は無置換のジオキソラニル基、置換又は無置換のジオキサニル基等が挙げられる。

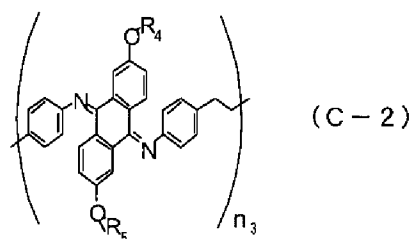
[0054] R_4 は、下記の構造式（C-A～C-K）を有することが好ましく、構造式C-A（メトキシメチル基）及びC-K（p-メトキシベンジル基）がより好ましい。

[0055] [化18]



[0056] 本発明によるアントラキノン誘導体C 2は、下記一般式（C-2）で表されることを特徴とする。

[0057] [化19]



[0058] 一般式（C-2）中の R_4 は一般式（1）中の R_4 と同義であり、その一般式（2）中、 R_5 は置換若しくは無置換の脂肪族炭化水素基、又は置換若しくは無置換の芳香族炭化水素基を示し、 n_3 は1～100の整数である。ここで、 R_5 における置換の脂肪族炭化水素基、又は置換の芳香族炭化水素基とは、上記で述べた R_4 についてと同様に、脂肪族炭化水素基、又は芳香族炭化水素基が、置換基で更に置換されることを意味し、例えば、置換のアリール基又は置換の環状置換基である場合は、そのアリール基部分又はその環状置換基の環上部分に少なくとも1つの置換基を有することを意味する。

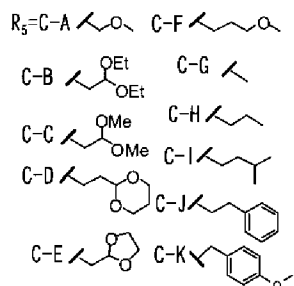
[0059] R_5 は、1価の置換若しくは無置換の脂肪族炭化水素基、置換若しくは無置換の芳香族炭化水素基であれば、特に限定されることはないが、例えば、置換又は無置換のメチル基、置換又は無置換のエチル基、置換又は無置換のn-プロピル基、置換又は無置換のイソプロピル基、置換又は無置換のn-ブチル基、置換又は無置換のsec-ブチル基、置換又は無置換のイソブチル基、置換又は無置換のtert-ブチル基、置換又は無置換のn-ペンチル基、置換又は無置換のイソペンチル基等の置換又は無置換のアルキル基、置換又は無置換のシクロペンチル基、置換又は無置換のシクロヘキシル基等の置換又は無置換の環状アルキル基、置換又は無置換のビニル基、置換又は無置換のアリル基等の置換又は無置換のアルケニル基、置換又は無置換のフェニル基、置換又は無置換のトリル基、置換又は無置換のナフチル基等の置換又は無置換のアリール基、置換又は無置換のベンジル基等の置換又は無置換の芳香族アルキル基等が挙げられる。

[0060] R_5 が、置換基で更に置換される時の置換基としては、特に限定されることはないが、例えば、置換又は無置換のフェニル基、置換又は無置換のトリル基、置換又は無置換のナフチル基等の置換又は無置換のアリール基、置換又は無置換のメトキシ基、置換又は無置換のエトキシ基、置換又は無置換のプロピオキシ基、置換又は無置換のイソプロピオキシ基、置換又は無置換のブトキシ基、置換又は無置換のsec-ブトキシ基、置換又は無置換のtert-ブトキシ基等の置換又は無置換のアルコキシ基、置換又は無置換のジオキサニル基、置換又は無置換のジオキサニル基等が挙げられる。

[0061] R_5 は下記の構造式(C-A~C-K)であることが好ましく、構造式C-A(メトキシメチル基)及びC-K(p-メトキシベンジル基)であることがより好ましい。

[0062]

[化20]



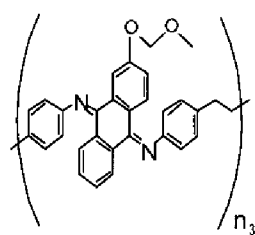
[0063] R_4 及び R_5 が、構造式A（メトキシメチル基）及び／又は構造式K（p-メトキシベンジル基）であることが更に好ましい。

[0064] n_3 は重合度を示す1～100の整数である。 n_3 は、6以上の整数であることが好ましい。

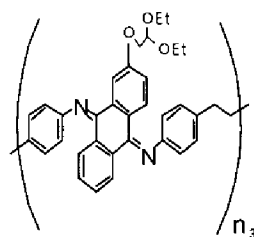
[0065] 本発明によるアントラキノン誘導体C1及びC2の好ましい具体的例示化合物（C-1-A～C-1-K、C-2-A～C-2-K）を示すが、本発明によるアントラキノン誘導体C1及びC2は、これらの化合物に限定されることはない。

[0066]

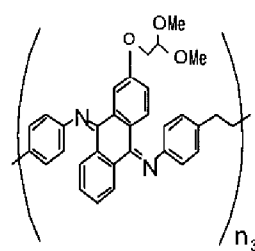
[化21]



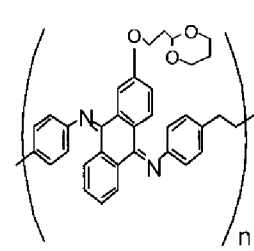
(C-1-A)



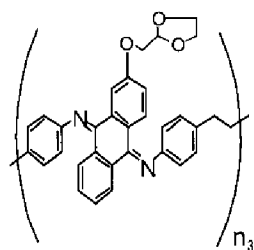
(C-1-B)



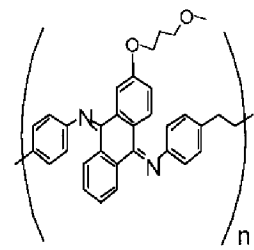
(C-1-C)



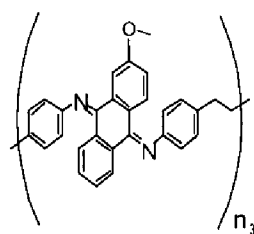
(C-1-D)



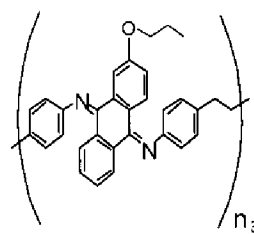
(C-1-E)



(C-1-F)

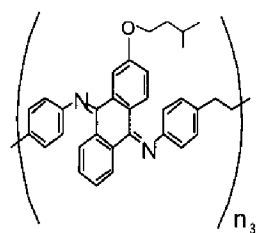


(C-1-G)

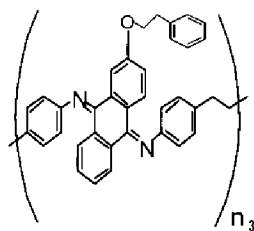


(C-1-H)

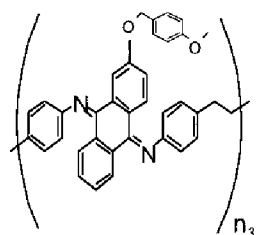
[化22]



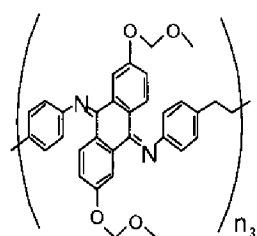
(C-1-I)



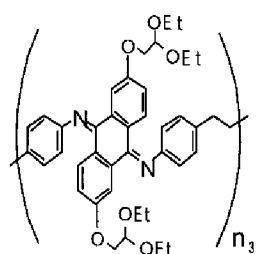
(C-1-J)



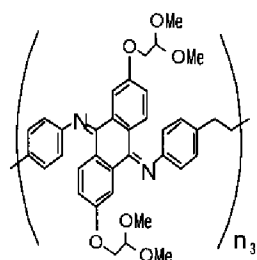
(C-1-K)



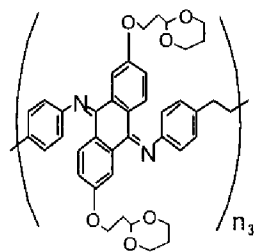
(C-2-A)



(C-2-B)

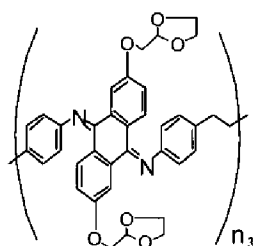


(C-2-C)

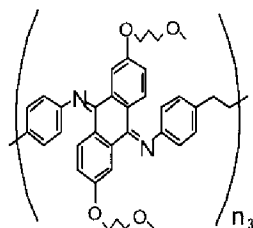


(C-2-D)

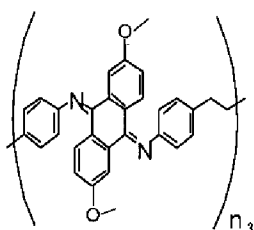
[化23]



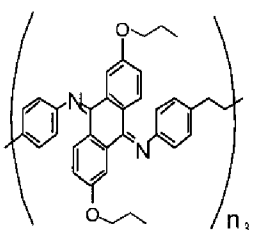
(C-2-E)



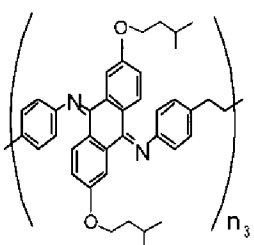
(C-2-F)



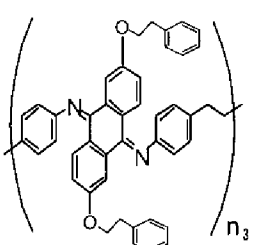
(C-2-G)



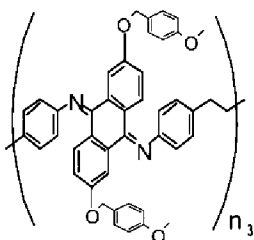
(C-2-H)



(C-2-I)



(C-2-J)



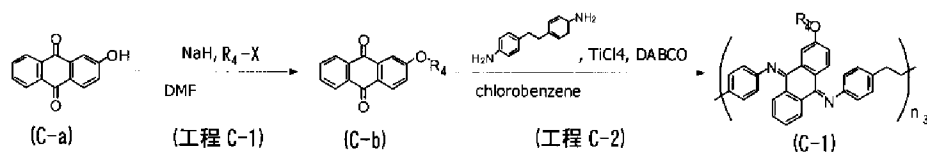
(C-2-K)

[0067] 次に、本発明によるアントラキノン誘導体C 1 及びC 2 の合成方法について述べる。

[0068] 一般式 (C-1) で表される、本発明によるアントラキノン誘導体C 1 の

合成経路は以下である。

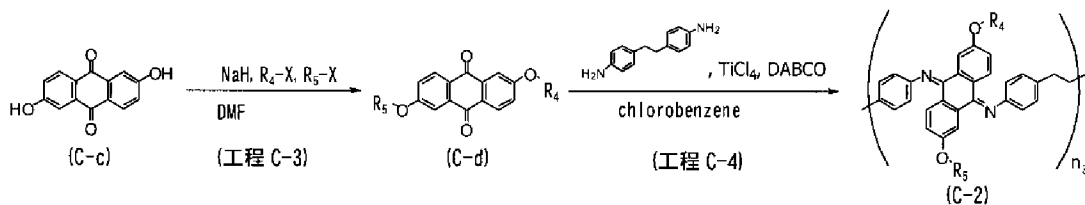
[0069] [化24]



[0070] 2-ヒドロキシアントラキノン (C-a) のジメチルホルムアミド溶液に、水素化ナトリウムを0℃で添加して、その反応混合物にハロゲン化物 ($R_4\text{-X}$) を添加して、 R_4 の置換基を有するアントラキノン (C-b) を合成し (工程 C-1)、その2位に R_4 の置換基を有するアントラキノン (C-b) と、エチレンジアニリンと、1,4-ジアザビシクロ[2,2,2]オクタンとのクロロベンゼン溶液に塩化チタン (IV) クロロベンゼン溶液を添加して、アントラキノン誘導体 (C-1) を合成する。

[0071] 一般式 (C-2) で表される、本発明によるアントラキノン誘導体 C 2 の合成経路は以下である。

[0072] [化25]



[0073] 2, 6-ジヒドロキシアントラキノン (C-c) のジメチルホルムアミド溶液に、水素化ナトリウムを0℃で添加して、その反応混合物に2つのハロゲン化物 ($R_4\text{-X}$ 、 $R_5\text{-X}$) を添加して、2位に R_4 の置換基を有し、さらに6位に R_5 の置換基を有するアントラキノン (C-d) を合成し (工程 C-3)、2位に R_4 の置換基を有し、さらに6位に R_5 の置換基を有するアントラキノン (

C－d) と、エチレンジアニリンと、1,4-ジアザビシクロ[2,2,2]オクタンとのクロロベンゼン溶液に塩化チタン (IV) クロロベンゼン溶液を添加して、アントラキノン誘導体 (C－2) を合成した。

[0074] (6) リチウムイオン二次電池用のアントラキノン誘導体 C 1 を含有する正極活物質

本発明によるリチウムイオン二次電池用の正極活物質は、本発明によるアントラキノン誘導体 C 1 を含有することを特徴とする。ここで、リチウムイオン二次電池用のアントラキノン誘導体 C 1 を含有する正極活物質とは、リチウムイオン二次電池の充電反応及び放電反応などの電極反応において、リチウムイオン二次電池の正極で直接寄与する物質のことをいう。

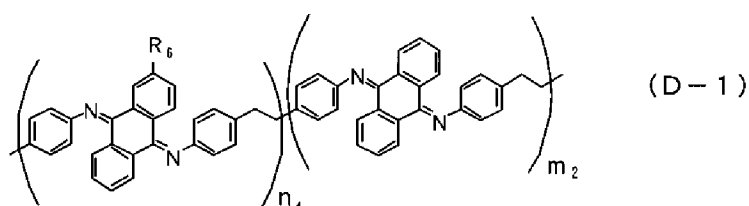
[0075] (7) リチウムイオン二次電池用のアントラキノン誘導体 C 2 を含有する正極活物質

本発明によるリチウムイオン二次電池用の正極活物質は、本発明によるアントラキノン誘導体 C 2 を含有することを特徴とする。ここで、リチウムイオン二次電池用のアントラキノン誘導体 C 2 を含有する正極活物質とは、リチウムイオン二次電池の充電反応及び放電反応などの電極反応において、リチウムイオン二次電池の正極で直接寄与する物質のことをいう。

[0076] (8) アントラキノン誘導体 D

本発明によるアントラキノン誘導体 D は、下記一般式 (D－1) で表されることを特徴とする。

[0077] [化26]



[0078] 一般式 (D－1) 中、R₆は、置換若しくは無置換の脂肪族炭化水素基、置換若しくは無置換の芳香族炭化水素基、又は下記一般式 (D－2) で表され

る基を示し、 n_4 及び m_2 は1～100の整数である。ここで、 R_6 における置換の脂肪族炭化水素基、又は置換の芳香族炭化水素基とは、脂肪族炭化水素基、又は芳香族炭化水素基が、置換基で更に置換されることを意味し、例えば、置換のアリール基又は置換の環状置換基である場合は、そのアリール基部分又はその環状置換基の環上部分に少なくとも1つの置換基を有することを意味する。

[0079] [化27]



[0080] 一般式(D-2)中、 R_7 は、置換若しくは無置換の脂肪族炭化水素基、又は置換若しくは無置換の芳香族炭化水素基を示す。ここで、 R_7 における置換の脂肪族炭化水素基、又は置換の芳香族炭化水素基とは、脂肪族炭化水素基、又は芳香族炭化水素基が、置換基で更に置換されることを意味し、例えば、置換のアリール基又は置換の環状置換基である場合は、そのアリール基部分又はその環状置換基の環上部分に少なくとも1つの置換基を有することを意味する。

[0081] R_6 が置換若しくは無置換の脂肪族炭化水素基又は置換若しくは無置換の芳香族炭化水素基である場合、1価の置換若しくは無置換の脂肪族炭化水素基、置換若しくは無置換の芳香族炭化水素基であれば、特に限定されることはないが、例えば、置換又は無置換のメチル基、置換又は無置換のエチル基、置換又は無置換の n -プロピル基、置換又は無置換のイソプロピル基、置換又は無置換の n -ブチル基、置換又は無置換のsec-ブチル基、置換又は無置換のイソブチル基、置換又は無置換のtert-ブチル基、置換又は無置換の n -ペンチル基、置換又は無置換のイソペンチル基等の置換又は無置換のアルキル基、置換又は無置換のシクロペンチル基、置換又は無置換のシクロヘキシル基等の置換又は無置換の環状アルキル基、置換又は無置換のビニル基、置換又は無置換のアリル基等の置換又は無置換のアルケニル基、置

換又は無置換のフェニル基、置換又は無置換のトリル基、置換又は無置換のナフチル基等の置換又は無置換のアリール基等が挙げられる。

[0082] R_6 が置換若しくは無置換の脂肪族炭化水素基又は置換若しくは無置換の芳香族炭化水素基である場合、置換基で更に置換される時の置換基としては、特に限定されることはないが、例えば、置換又は無置換のフェニル基、置換又は無置換のトリル基、置換又は無置換のナフチル基等の置換又は無置換のアリール基、置換又は無置換のメトキシ基、置換又は無置換のエトキシ基、置換又は無置換のプロピオキシ基、置換又は無置換のイソプロピオキシ基、置換又は無置換のブトキシ基、置換又は無置換のsec-ブトキシ基、置換又は無置換のtert-ブトキシ基等の置換又は無置換のアルコキシ基等が挙げられる。

[0083] R_6 が一般式 (D-2) で表される基である場合、 R_7 は、1価の置換若しくは無置換の脂肪族炭化水素基、置換若しくは無置換の芳香族炭化水素基であれば、特に限定されることはないが、例えば、置換又は無置換のメチル基、置換又は無置換のエチル基、置換又は無置換のn-プロピル基、置換又は無置換のイソプロピル基、置換又は無置換のn-ブチル基、置換又は無置換のsec-ブチル基、置換又は無置換のイソブチル基、置換又は無置換のtert-ブチル基、置換又は無置換のn-ペンチル基、置換又は無置換のイソペンチル基等の置換又は無置換のアルキル基、置換又は無置換のシクロペンチル基、置換又は無置換のシクロヘキシル基等の置換又は無置換の環状アルキル基、置換又は無置換のビニル基、置換又は無置換のアリル基等の置換又は無置換のアルケニル基、置換又は無置換のフェニル基、置換又は無置換のトリル基、置換又は無置換のナフチル基等の置換又は無置換のアリール基、置換又は無置換のベンジル基等の置換又は無置換の芳香族アルキル基等が挙げられる。

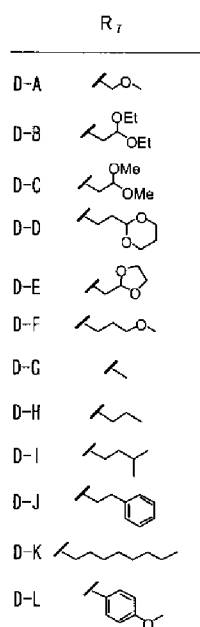
[0084] R_7 が、置換基で更に置換される時の置換基としては、特に限定されることはないが、例えば、置換又は無置換のフェニル基、置換又は無置換のトリル基、置換又は無置換のナフチル基等の置換又は無置換のアリール基、置換又

は無置換のメトキシ基、置換又は無置換のエトキシ基、置換又は無置換のプロピオキシ基、置換又は無置換のイソプロピオキシ基、置換又は無置換のブトキシ基、置換又は無置換のsec-ブトキシ基、置換又は無置換のtert-ブトキシ基等の置換又は無置換のアルコキシ基、置換又は無置換のジオキサニル基、置換又は無置換のジオキサニル基等が挙げられる。

[0085] R_6 はヘテロ原子を有する置換基であることが好ましい。

[0086] R_7 はヘテロ原子を有する置換基であることが好ましく、さらに、下記の構造式(D-A~D-L)であることが好ましく、さらに、構造式D-A(メトキシメチル基)であることがより好ましい。

[0087] [化28]



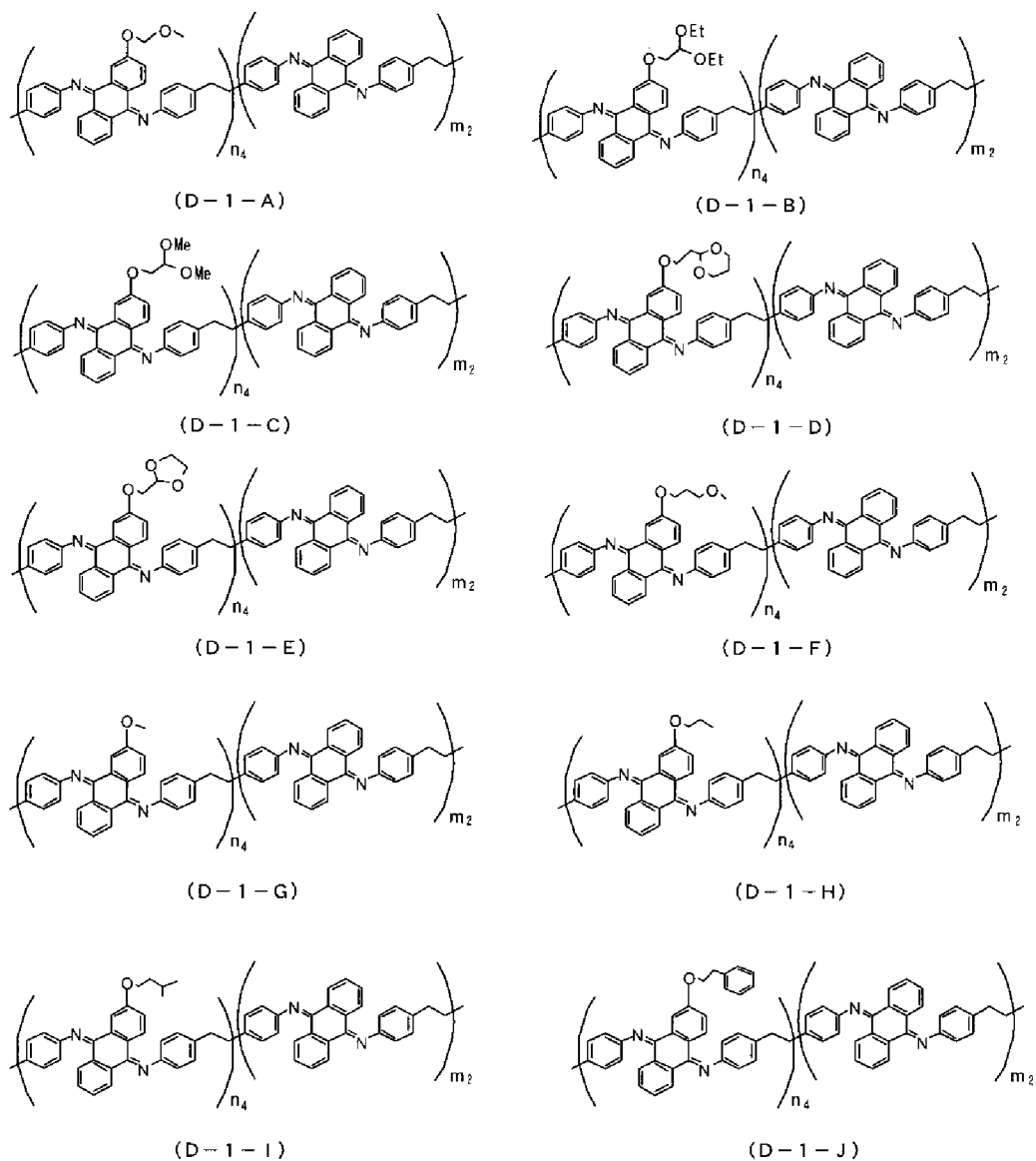
[0088] n_4 は重合度を示す1~100の整数である。 n_4 は、2以上の整数であることが好ましい。

[0089] m_2 は0又は重合度を示す1~100の整数である。 m_2 は、2以上の整数であることが好ましい。

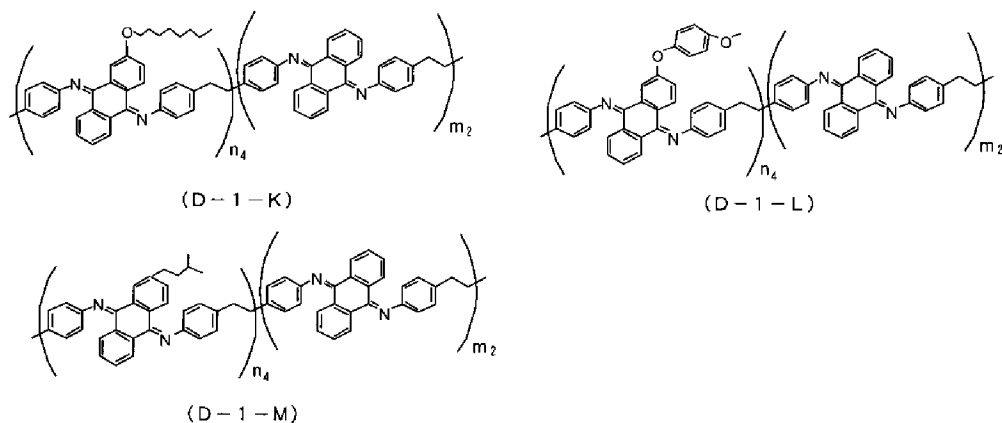
[0090] n_4 と m_2 との比率($n_4 : m_2$)は任意の比率値でよいが、 $n_4 : m_2 = 1 : 5$ であることが好ましい。

[0091] 次に、本発明によるアントラキノン誘導体Dの好ましい具体的例示化合物(D-1-A~D-1-M)を示すが、本発明によるアントラキノン誘導体Dは、これらの化合物に限定されることはない。

[0092] [化29]



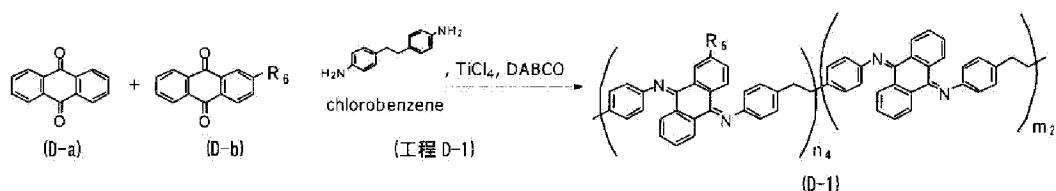
[化30]



[0093] 次に、本発明によるアントラキノン誘導体Dの合成方法について述べる。

本発明によるアントラキノン誘導体（D-1）の合成経路は以下である。

[0094] [化31]



[0095] アントラキノン（D-a）、キノン（D-b）、4,4'-エチレンジアニリン及び1,4-ジアザビスクロ[2,2,2]オクタン（323mg、2.88mmol）のクロロベンゼン（3ml）溶液に、塩化チタン（IV）のクロロベンゼン溶液を添加して、アントラキノン誘導体（D-1）を合成する。

[0096] （9）リチウムイオン二次電池用のアントラキノン誘導体Dを含有する正極活物質

本発明によるリチウムイオン二次電池用の正極活物質は、本発明によるアントラキノン誘導体Dを含有することを特徴とする、ここで、リチウムイオン二次電池用のアントラキノン誘導体Dを含有する正極活物質とは、リチウムイオン二次電池の充電反応及び放電反応などの電極反応において、リチウ

ムイオン二次電池の正極で直接寄与する物質のことをいう。

[0097] (10) リチウムイオン二次電池用の正極

本発明によるリチウムイオン二次電池用の正極は、本発明によるリチウムイオン二次電池用の正極活物質が集電体の少なくとも表面に備えられることを特徴とする。

[0098] 集電体とはリチウムイオン二次電池の放電又は充電の間、電極に電流を流し続けるための化学的に不活性な電子高伝導体のことである。集電体はその電子高伝導体で形成された箔、板等の形状となる。目的に応じた形状であれば特に限定されないが、例えば、銅箔、アルミニウム箔、アルミメッシュが挙げられる。

[0099] 正極活物質を集電体の少なくとも表面に備えるための一つの方法としては、例えば、集電体の表面に正極活物質を塗布することが挙げられる。ここで、塗布するとは集電体に正極活物質を載せることである。塗布する方法としては、例えば、ロールコート法、ディップコート法、ドクターブレード法、スプレーコート法、カーテンコート法等が挙げられるが、リチウムイオン二次電池用電極を作製する際に一般的に用いられる塗布方法であれば、特に限定されることはない。

[0100] 本発明によるリチウムイオン二次電池用の正極は、本発明の正極活物質と合わせて導電助剤を、集電体の少なくとも表面に備えてよい。導電助剤は導電性を高めるために添加されるものである。導電助剤としては、例えば、炭素質微粒子であるカーボンブラック、黒鉛、アセチレンブラック、ケチエンブラック、カーボンファイバが挙げられる。それらを単独で添加してもよいし、又はそれらを二種以上組み合わせて添加してもよい。添加量は、本発明の正極活物質100質量部当たり、10～2000質量部であることが好ましく、100～1000質量部であることがより好ましく、200～800質量部であることが更に好ましい。

[0101] (11) リチウムイオン二次電池

本発明によるリチウムイオン二次電池は、正極と、負極と、電解質とを少

なくとも構成要素とし、正極が本発明の正極であることを特徴とする。

[0102] 本発明によるリチウムイオン二次電池の負極はリチウム系負極であることが好ましい。リチウム系負極は、金属リチウムやリチウム合金（例えば、 $\text{Li}-\text{Al}$ 合金）のようなリチウム系金属材料、又はリチウムインターカレーション炭素材料により構成することができる。リチウム系金属材料は、箔の形態で使用する事が電池の軽量化の点で好ましい。

[0103] 本発明によるリチウムイオン二次電池の電解質は、正極と負極との間に配置されてよく、電解質の層として配置されてもよい。電解質は、電解質の溶液を含むポリマーゲルで構成すること（ポリマーゲル電解質）が好ましい。ポリマー電解質に含まれる電解質としては、例えば、 $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$ 、 $\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_3\text{Li}$ 、 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{NLi}$ 、 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3\text{CLi}$ 、 LiBF_4 、 LiPF_6 、 LiClO_4 等のリチウム塩が挙げられる。電解質を溶解する溶媒は非水溶媒であることが好ましい。そのような非水溶媒には、鎖状カーボネート、環状カーボネート、環状エステル、ニトリル化合物、酸無水物、アミド化合物、ホスフェート化合物、アミン化合物等が含まれる。非水溶媒の具体例としては、例えば、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ジエチルカーボネート、ジメトキシエタン、 γ -ブチロラクトン、 N -メチルピロリジノン、 N 、 N' -ジメチルアセトアミド、プロピレンカーボネートとジメトキシエタンとの混合物、エチレンカーボネートとジエチルカーボネートとの混合物、スルホランとテトラヒドロフランとの混合物が挙げられる。

[0104] ポリマーゲルとしては、光重合開始剤（例えば、IRGACURE 184が挙げられる。）で重合するプレポリマーTA210（ポリオキシアルキレン鎖を有する多官能アクリレートポリマー）を用いることが好ましく、また、アクリロニトリルと、アクリル酸メチル若しくはメタアクリル酸とのコポリマーを用いることも好ましい。ポリマーゲル電解質は、ポリマーを電解質溶液中に浸漬するか、又は電解質溶液の存在下でポリマーの構成単位（モノマー／化合物）を重合することによって得ることができる。さらに、特開2002-198095号公報に記載のポリオレフィン系ゲルも好適に用いられ

る。このゲルは、ポリエチレンのモル比で約10%がポリエチレングリコールなどのポリエチレンオキシドのオリゴマーを含有する化合物でグラフト化されている非架橋ポリマーのゲルである。このポリマーは、非グラフト化ポリエチレンと物性が全く異なり、大量の有機電解液を吸収してゲル化し、その吸収液を保持する能力を有する。したがって、そのポリマーを電解質溶液に浸漬することによってゲル電解質を得ることができる。また、前述の非架橋ポリマーを有機溶媒中の電解質溶液に溶解した溶液に架橋性モノマーを添加してなる反応混合物を基材に適用し、その架橋性モノマーを架橋重合させる反応条件に供することによって、その基材と一体化されたポリマーゲル電解質を得ることもできる。

[0105] 本発明によるリチウムイオン二次電池は、一つの構成要素としてセパレーターを含んでもよい。セパレーターは、リチウムイオン二次電池の正極及び負極が接触しないようにする目的で用いることができ、電解質を含んでもよい。そして、セパレーターとしては、例えば、ポリプロピレン多孔質フィルム、不織布が挙げられ、ポリプロピレン多孔質フィルムが好ましい。

[0106] 本発明によるリチウムイオン二次電池の構成形態（積層形態）は任意のものでよい。例えば、電解質溶液に本発明の正極を含浸させ、その正極上にセパレーター、ガラスフィルターを積層し、さらに負極を積層する形態が挙げられ、さらに、正極、電解質を含むセパレーター、負極を順に重ね合わせた形態が挙げられる。

[0107] 本発明によるリチウムイオン二次電池の形状は、公知の形状でよく、例えば、電極積層体、巻回体を金属ケース、樹脂ケース、又はアルミニウム箔などの金属箔と合成樹脂フィルムからなるラミネートフィルムによって封止したものが挙げられる。さらに、リチウムイオン二次電池の外観形状は、例えば、円筒型、角型、コイン型、シート型等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

[0108] (12) 車両

本発明による車両は、本発明によるリチウムイオン二次電池を搭載したこ

とを特徴とする。

[0109] 車両は、例えば、自動車、原動機付き自転車、軽車両、トロリーバス、鉄道車両、軍用車両、建設車両、農業車両、産業車両等が挙げられる。

実施例

[0110] 以下、本発明をより具体的に説明するための実施例を提供する。なお、本発明は、その目的及び主旨を逸脱しない範囲で以下の実施例に限定されるものではない。

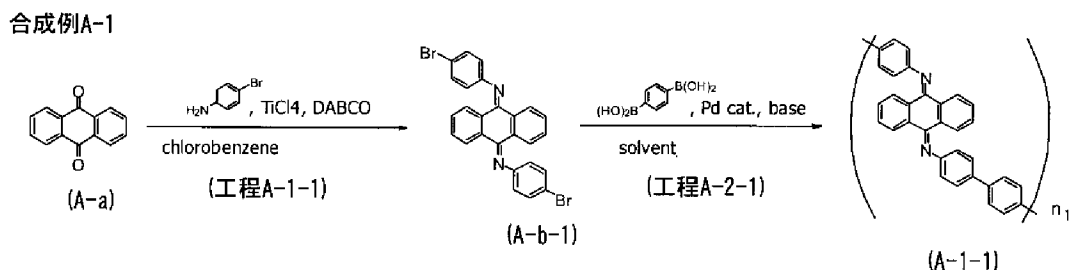
[0111] 実施例A

(実施例A-1)

(実施例A-1-1)

<合成例A-1：アントラキノン誘導体(A-1-1)の合成>

[0112] [化32]



[0113] (工程A-1-1) イミン(A-b-1)の合成

アントラキノン(1.0g、4.8mmol)(A-a)、4-ブロモアニリン(1.65g、9.6mmol)及び1,4-ジアザビシクロ[2,2,2]オクタン(2.7g、24.0mmol)のクロロホルム(45ml)溶液に、塩化チタン(IV)(1.3ml、12.0mmol)クロロホルム溶液(5ml)を50℃で添加して、1日間、75℃のAr下で攪拌した。その反応混合物を、室温まで冷却してセライトでろ過をした。ろ液を減圧下で蒸発させた。残留物をシリカゲルカラムクロマトグラフィー(クロロホルム)によって精製して、イミン(A-b-1)を得た(2.14g、収率：86%、スペクトルデータ：¹H NMR(500 MHz, CDCl₃) δ 6.81 (d, J = 8.6 Hz, 4H), 7.08-7.19 (m, 4H), 7.45-7.52 (m, 5H), 7.61 (br, 1H), 8.30 (br, 2H) ;

^{13}C -NMR (125 MHz, CDCl_3) δ 121.1, 121.5, 127.0, 128.3, 129.1, 129.4, 130.6, 132.5, 144.1, 150.0, 157.1)。

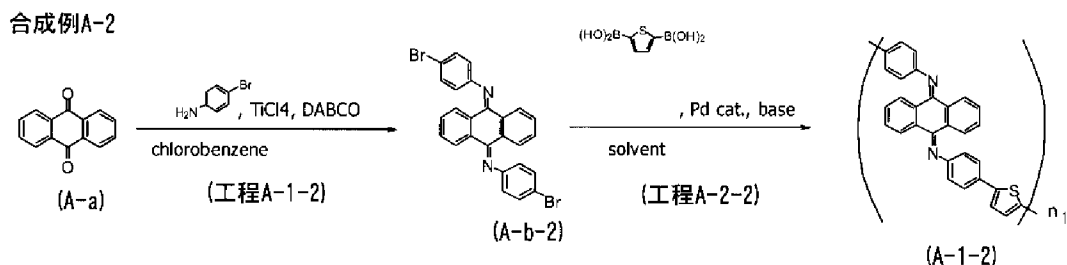
[0114] (工程 A-2-1) アントラキノン誘導体 (A-1-1) の合成

室温において、イミン (A-b-1) (1eq. (当量))、1,4-ベンゼンジボロン酸 (1eq. (当量)) 及び塩基 (3.5eq. (当量)) の溶媒 (0.1M) の溶液に Pd 触媒 (0.04eq. (当量)) を添加して、その混合物を 80°C で 18 時間、攪拌をした。その反応混合物を室温まで冷却してセライトでろ過をした。ろ液を減圧下で蒸発させて、メタノールで再沈殿させてアントラキノン誘導体 (A-1-1) を得た。

[0115] (実施例 A-1-2)

<合成例 A-2 : アントラキノン誘導体 (A-1-2) の合成>

[0116] [化33]



[0117] (工程 A-1-2) イミン (A-b-2) の合成

アントラキノン (1.0g、4.8mmol) (A-a)、4-ブロモアニリン (1.65g、9.6 mmol) 及び 1,4-ジアザビシクロ[2,2,2]オクタン (2.7g、24.0mmol) のクロロホルム (45ml) 溶液に、塩化チタン (IV) (1.3ml、12.0mmol) クロロホルム溶液 (5ml) を 50°C で添加して、1 日間、 75°C の Ar 下で攪拌した。その反応混合物を、室温まで冷却してセライトでろ過をした。ろ液を減圧下で蒸発させた。残留物をシリカゲルカラムクロマトグラフィー (クロロホルム) によって精製して、イミン (A-b-2) を得た (2.14g、収率 : 86%、スペクトルデータ : ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3) δ 6.81 (d, $J = 8.6$ Hz, 4H), 7.08-7.19 (m, 4H), 7.45-7.52 (m, 5H), 7.61 (br, 1H), 8.30 (br, 2H) ;

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃) δ 121.1, 121.5, 127.0, 128.3, 129.1, 129.4, 130.6, 132.5, 144.1, 150.0, 157.1)。

[0118] (工程 A-2-2) アントラキノ誘導体 (A-1-2) の合成

室温において、イミン (A-b-2) (1eq. (当量))、1,4-チオフェンジボロン酸 (1eq. (当量)) 及び塩基 (3.5eq. (当量)) の溶媒 (0.1M) の溶液に、Pd触媒 (0.04eq. (当量)) を添加して、その混合物を 80℃ で 18 時間、攪拌をした。その反応混合物を室温まで冷却してセライトでろ過をした。ろ液を減圧下で蒸発させて、メタノールで再沈殿させてアントラキノ誘導体 (A-1-2) を得た。

[0119] (実施例 A-2) <電池特性評価>

(実施例 A-2-1)

<リチウムイオン二次電池用の正極用電極の作製>

上記で合成されたアントラキノ誘導体 (A-1-1) (2mg) と、ケッチェンブラック (ケッチェンブラックインターナショナル社製) (4mg) と、導電性バインダー (TAB-2) (宝泉製) (4mg) とを混合してシート化し、集電体であるアルミメッシュ (14φ) (ニラコ製) の表面上に圧着した。それを 120℃ 6 時間で真空乾燥し、アントラキノ誘導体 (A-1-1) を備えた電極を作製した。

[0120] <コイン型リチウムイオン二次電池の作製>

上記電極をコイン型リチウムイオン二次電池の正極とし、1M (mol/l) の LiPF₆ (六フッ化リン酸リチウム) 電解質塩を含むエチレンカーボネート (EC) / ジエチルカーボネート (DEC) (EC : DEC = 1 : 1 (体積比)) の混合溶液である電解液 (キシダ化学製) にその正極を含浸させた。そして、その正極上にポリプロピレン多孔質フィルムからなるセパレーター (セルガード製)、ガラスフィルター (アドバンテック製) を積層し、さらに負極となるリチウム箔 (本城金属製) を積層した。その後、周囲に絶縁パッキンを配置した状態でコイン型電池のアルミ外装を重ね、しめ機によって加圧し、正極活物質としてアントラキノ誘導体 (A-1-1)、負

極活物質として金属リチウムを用いた密閉型のコイン型リチウムイオン二次電池を作製した。

[0121] (実施例 A-2-2)

〈リチウムイオン二次電池用の正極用電極の作製〉

アントラキノン誘導体 (A-1-1) の替わりにアントラキノン誘導体 (A-1-2) を用いた以外は、実施例 A-2-1 と同様な方法でアントラキノン誘導体 (A-1-2) を備えた電極を作製した。

[0122] 〈コイン型リチウムイオン二次電池の作製〉

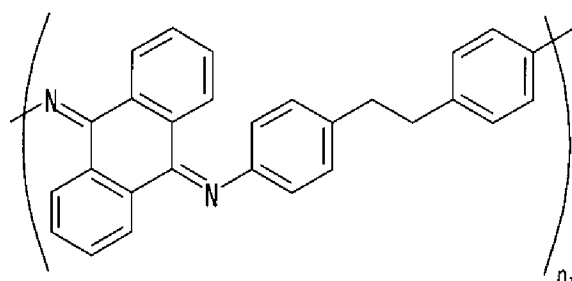
実施例 A-2-1 と同様な方法で、上記電極をコイン型電池の正極とし、正極活物質としてアントラキノン誘導体 (A-1-2) 及び負極活物質として金属リチウムを用いた密閉型のコイン型リチウムイオン二次電池を作製した。

[0123] (比較例 A-1)

〈リチウムイオン二次電池用の正極用電極の作製〉

アントラキノン誘導体 (A-1-1) の替わりに、アントラキノンポリマーを用いた以外は、実施例 A-2-1 と全く同様な方法でアントラキノンポリマーを備えた電極を作製した。

[0124] [化34]



アントラキノンポリマー

[0125] 〈コイン型リチウムイオン二次電池の作製〉

実施例 A-2-1 と全く同様な方法で、上記電極をコイン型電池の正極とし、正極活物質としてアントラキノンポリマー及び負極活物質として金属リ

チウムを用いた密閉型のコイン型リチウムイオン二次電池を作製した。

[0126] <実施例 A-2-1 ~ A-2-2、及び比較例 A-1 で作製したコイン型リチウムイオン二次電池を用いた電池特性評価>

[0127] 実施例 A-2-1 ~ A-2-2、及び比較例 A-1 で作製したコイン型リチウムイオン二次電池を用いて、次の方法にしたがって充放電又は放電試験を行った。

[0128] 温度 25℃ の環境下、実施例 A-2-1 ~ A-2-2 で作製したコイン型リチウムイオン二次電池を 0.05 ミリアンペア (mA) の定電流で 2 ボルト (V) に達するまで放電し、5 分間の休止後、0.05 ミリアンペア (mA) の定電流で 4 ボルト (V) に達するまで充電した。これを 1 サイクルとして、100 サイクルまで充放電試験を行った。

[0129] 温度 25℃ の環境下、比較例 A-1 で作製したコイン型リチウムイオン二次電池を 0.05 ミリアンペア (mA) の定電流で 2 ボルト (V) に達するまで放電をした。

[0130] <実施例 A-2-1 ~ A-2-2、及び比較例 A-1 で作製したコイン型リチウムイオン二次電池の電池特性の評価結果>

[0131] 実施例 A-2-1 及び A-2-2 で作製したコイン型リチウムイオン二次電池を用いた充放電試験の結果を図 1 に示す。図 1 は、30 サイクル目の充放電曲線 (充放電容量値 (mAh/g)) v s. 電圧 (V)) を表す。次に、比較例 A-1 で作製したコイン型リチウムイオン二次電池を用いた放電試験の結果を図 2 に示す。図 2 は、放電曲線 (放電容量値 (mAh/g)) v s. 電圧 (V)) を表す。図 1 及び図 2 から明らかなように、実施例 A-2-1 及び A-2-2 で作製したコイン型リチウムイオン二次電池は、比較例 A-1 で作製したコイン型リチウムイオン二次電池に比べて平均電圧が低い特性を示した。

[0132] 自動車等の車両に、実施例 A-2-1 ~ A-2-2 で作製したコイン型リチウムイオン二次電池を搭載したところ、実施例 A-2-1 ~ A-2-2 で作製したコイン型リチウムイオン二次電池が、信頼性の高い安定な電源とし

て重要な役割を果たしていることを確認した。

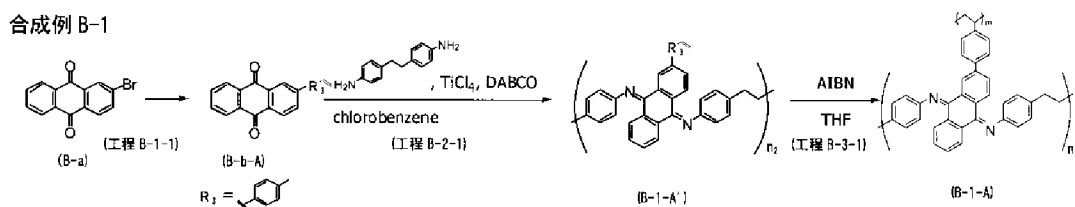
[0133] 実施例 B

(実施例 B-1)

(実施例 B-1-1)

<合成例 B-1 : アントラキノン誘導体 (B-1-A) の合成>

[0134] [化35]



[0135] (工程 B-1-1) キノン (B-b-A) の合成

2-ブロモアントラキノン (200mg、0.70mmol)、4-ビニルフェニルボロン酸 (103 mg、0.70mmol) 及びリン酸ナトリウム三塩基性12水 (927mg、2.44mmol) のトルエン溶液 (7ml) に、テトラキス[トリフェニルホスフィン]パラジウム (0) (40mg、0.03mmol) を室温で添加して、その混合物を100℃で1日間攪拌した。その反応混合物を室温まで冷却して減圧下で蒸発させた。残留物をシリカゲルカラムクロマトグラフィー (ヘキサン:酢酸エチル=10:1) によって精製して、キノン (B-b-A) を得た (175mg、81%、スペクトルデータ : ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3) δ 3.50 (s, 6H) , 4.20 (d, J = 5.2 Hz, 2H) , 4.79 (t, J = 5.2 Hz, 1H) , 7.32 (dd, J = 2.9, 8.6 Hz, 1H) , 7.75–7.80 (m, 3H) , 8.27 (d, J = 8.6 Hz, 1H) , 8.28–8.31 (m, 2H) ; ^{13}C -NMR (125 MHz, CDCl_3) δ 54.4, 68.1, 101.8, 110.7, 121.5, 127.2, 127.4, 129.8 , 133.5, 133.6, 133.7, 134.2, 135.5, 163.2, 182.1, 183.1)) 。

[0136] (工程 B-2-1) アントラキノン誘導体 (B-1-A') の合成

キノン (B-b-A) (36mg、0.12mmol)、1,4-ジアザビシクロ[2,2,2]オクタン (78mg、0.70mmol) 及びアニリン (21ml、0.23mmol) のクロロベンゼン

ン溶液 (1ml) に塩化チタン (IV) (32ml、0.29mmol) クロロベンゼン溶液 (1ml) を90℃で添加して、1日間、130℃のAr下で攪拌した。その反応混合物を、室温まで冷却してセライトでろ過をした。ろ液を減圧下で蒸発させ、残留物をシリカゲルカラムクロマトグラフィー (ヘキサン:酢酸エチル=10:1) によって精製して、アントラキノン誘導体 (B-1-A') を得た (46mg、収率: 86%、スペクトルデータ: ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃) δ 5.27-5.31 (m, 1H), 5.77-5.82 (m, 1H), 6.64-6.82 (m, 1H), 6.84-7.93 (m, 19H), 8.34-8.8.42 (m, 2H))。

[0137] (工程 B-3-1) アントラキノン誘導体 (B-1-A) の合成

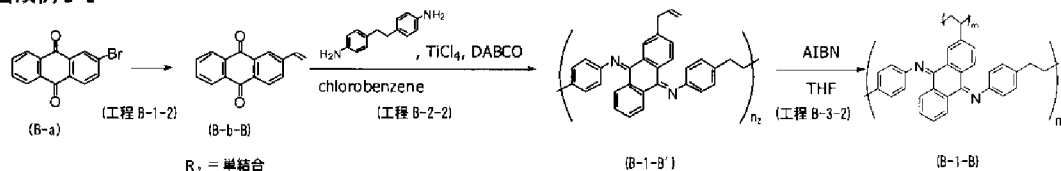
アントラキノン誘導体 (B-1-A') (40mg、0.09mmol) のテトラヒドロフラン溶液 (2ml) に、2,2'-アゾビス (イソブチロニトリル) (10mg、0.06mmol) を室温で添加して、その混合物を70℃で2日間攪拌をした。その反応混合物を室温まで冷却して減圧下で蒸発させて、アントラキノン誘導体 (B-1-A) を得た (35mg、収率: 93%)。

[0138] (実施例 B-1-2)

<合成例 B-2: アントラキノン誘導体 (B-1-B) の合成>

[0139] [化36]

合成例 B-2



[0140] (工程 B-1-2) キノン (B-b-B) の合成

2-ブromoアントラキノン (200mg、0.70mmol)、2-アレニル-4,4,5,5-テトラメチル-1,3,2-ジオキサボロラン (107mg、0.70mmol) 及びリン酸ナトリウム三塩基性12水 (927mg、2.44mmol) のトルエン溶液 (7ml) に、テトラキス[トリフェニルホスフィン]パラジウム (0) (40mg、0.03mmol) を室温で添加して、その混合物を100℃で1日間攪拌した。その反応混合物を室温まで冷却

して減圧下で蒸発させた。残留物をシリカゲルカラムクロマトグラフィー（ヘキサン：酢酸エチル＝10：1）によって精製して、キノン（B-b-B）を得た（138mg、収率：85%、スペクトルデータ：¹H NMR（500 MHz, CDCl₃）δ 5.53（d, J = 10.9 Hz, 1H）, 6.04（d, J = 17.8 Hz, 1H）, 6.87（dd, J = 10.9, 17.8 Hz, 1H）, 7.80–7.84（m, 3H）, 8.28（d, J = 8.5 Hz, 1H）, 8.31–8.33（m, 3H）；¹³C-NMR（125 MHz, CDCl₃）δ 118.4, 124.8, 127.2, 127.3, 127.8, 131.4, 132.6, 133.7, 133.8, 134.0, 134.2, 135.4, 143.3, 182.7, 183.）。

[0141] （工程B-2-2）アントラキノ誘導体（B-1-B'）の合成

キノン（B-b-B）（73mg、0.31mmol）、4,4'-エチレンジアニリン（66mg、0.31mmol）及び1,4-ジアザビシクロ[2,2,2]オクタン（208mg、0.77mmol）のクロロベンゼン溶液（2ml）に塩化チタン（IV）（85ml、0.77mmol）クロロベンゼン溶液（1ml）を90℃で添加して、1日間、130℃のAr下で攪拌した。その反応混合物を、室温まで冷却してセライトでろ過をした。ろ液を減圧下で蒸発させ、メタノールで再沈殿させてアントラキノ誘導体（B-1-B'）を得た（22mg、収率：17%）。

[0142] （工程B-3-2）アントラキノ誘導体（B-1-B）の合成

アントラキノ誘導体（B-1-B'）（12mg、0.03mmol）のテトラヒドロフラン溶液（2ml）に、2,2'-アゾビス（イソブチロニトリル）（10mg、0.06mmol）を室温で添加して、その混合物を70℃で2日間攪拌をした。その反応混合物を室温まで冷却して減圧下で蒸発させて、アントラキノ誘導体（B-1-B）を得た（11mg、収率：93%）。

[0143] （実施例B-2）＜電池特性評価＞

（実施例B-2-1）

＜リチウムイオン二次電池用の正極用電極の作製＞

上記で合成されたアントラキノ誘導体（B-1-A）（2mg）と、ケッチェンブラック（ケッチェンブラックインターナショナル社製）（4mg）と、導電性バインダー（TAB-2）（宝泉製）（4mg）とを混合してシート化し、集電体

であるアルミメッシュ（14φ）（ニラコ製）の表面上に圧着した。それを120℃6時間で真空乾燥し、アントラキノン誘導体（B-1-A）を備えた電極を作製した。

[0144] <コイン型リチウムイオン二次電池の作製>

上記電極をコイン型リチウムイオン二次電池の正極とし、1M（mol/l）のLiPF₆（六フッ化リン酸リチウム）電解質塩を含むエチレンカーボネート（EC）／ジエチルカーボネート（DEC）（EC：DEC＝1：1（体積比））の混合溶液である電解液（キシダ化学製）にその正極を含浸させた。そして、その正極上にポリプロピレン多孔質フィルムからなるセパレーター（セルガード製）、ガラスフィルター（アドバンテック製）を積層し、さらに負極となるリチウム箔（本城金属製）を積層した。その後、周囲に絶縁パッキンを配置した状態でコイン型電池のアルミ外装を重ね、しめ機によって加圧し、正極活物質としてアントラキノン誘導体（B-1-A）、負極活物質として金属リチウムを用いた密閉型のコイン型リチウムイオン二次電池を作製した。

[0145] （実施例B-2-2）

<リチウムイオン二次電池用の正極用電極の作製>

アントラキノン誘導体（B-1-A）の替わりにアントラキノン誘導体（B-1-B）を用いた以外は、実施例B-2-1と同様な方法でアントラキノン誘導体（B-1-B）を備えた電極を作製した。

[0146] <コイン型リチウムイオン二次電池の作製>

実施例B-2-1と同様な方法で、上記電極をコイン型電池の正極とし、正極活物質としてアントラキノン誘導体（B-1-B）及び負極活物質として金属リチウムを用いた密閉型のコイン型リチウムイオン二次電池を作製した。

[0147] （実施例B-2-3）

<リチウムイオン二次電池用の正極用電極の作製>

アントラキノン誘導体（B-1-A）の替わりにアントラキノン誘導体（

B-1-C)を用いた以外は、実施例B-2-1と同様な方法でアントラキノン誘導体(B-1-C)を備えた電極を作製した。

[0148] <コイン型リチウムイオン二次電池の作製>

実施例B-2-1と同様な方法で、上記電極をコイン型電池の正極とし、正極活物質としてアントラキノン誘導体(B-1-C)及び負極活物質として金属リチウムを用いた密閉型のコイン型リチウムイオン二次電池を作製した。

[0149] (実施例B-2-4)

<リチウムイオン二次電池用の正極用電極の作製>

アントラキノン誘導体(B-1-A)の替わりにアントラキノン誘導体(B-1-D)を用いた以外は、実施例B-2-1と同様な方法でアントラキノン誘導体(B-1-D)を備えた電極を作製した。

[0150] <コイン型リチウムイオン二次電池の作製>

実施例B-2-1と同様な方法で、上記電極をコイン型電池の正極とし、正極活物質としてアントラキノン誘導体(B-1-D)及び負極活物質として金属リチウムを用いた密閉型のコイン型リチウムイオン二次電池を作製した。

[0151] (実施例B-2-5)

<リチウムイオン二次電池用の正極用電極の作製>

アントラキノン誘導体(B-1-A)の替わりにアントラキノン誘導体(B-1-E)を用いた以外は、実施例B-2-1と同様な方法でアントラキノン誘導体(B-1-E)を備えた電極を作製した。

[0152] <コイン型リチウムイオン二次電池の作製>

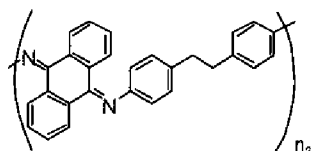
実施例B-2-1と同様な方法で、上記電極をコイン型電池の正極とし、正極活物質としてアントラキノン誘導体(B-1-E)及び負極活物質として金属リチウムを用いた密閉型のコイン型リチウムイオン二次電池を作製した。

[0153] (比較例B-1)

〈リチウムイオン二次電池用の正極用電極の作製〉

アントラキノン誘導体（B-1-A）の替わりに、アントラキノンポリマーを用いた以外は、実施例B-2-1と全く同様な方法でアントラキノンポリマーを備えた電極を作製した。

[0154] [化37]



アントラキノンポリマー

[0155] 〈コイン型リチウムイオン二次電池の作製〉

実施例B-2-1と全く同様な方法で、上記電極をコイン型電池の正極とし、正極活物質としてアントラキノンポリマー及び負極活物質として金属リチウムを用いた密閉型のコイン型リチウムイオン二次電池を作製した。

[0156] 〈実施例B-2-1～B-2-5、及び比較例B-1で作製したコイン型リチウムイオン二次電池を用いた電池特性評価〉

[0157] 実施例B-2-1～B-2-5、及び比較例B-1で作製したコイン型リチウムイオン二次電池を用いて、次の方法にしたがって充放電又は放電試験を行った。

[0158] 温度25℃の環境下、実施例B-2-1～B-2-5で作製したコイン型リチウムイオン二次電池を0.05ミリアンペア（mA）の定電流で2ボルト（V）に達するまで放電し、5分間の休止後、0.05ミリアンペア（mA）の定電流で4ボルト（V）に達するまで充電した。これを1サイクルとして、100サイクルまで充放電試験を行った。

[0159] 温度25℃の環境下、比較例B-1で作製したコイン型リチウムイオン二次電池を0.05ミリアンペア（mA）の定電流で2ボルト（V）に達するまで放電した。

[0160] 〈実施例B-2-1～B-2-5、及び比較例B-1で作製したコイン型リ

チウムイオン二次電池の電池特性の評価結果>

[0161] 実施例B-2-2で作製したコイン型リチウムイオン二次電池を用いた充放電試験の結果を図3に示す。図3は、1サイクル目と20サイクル目の充放電曲線（充放電容量値（mA h/g））v s. 電圧（V）を表す。次に、比較例B-1で作製したコイン型リチウムイオン二次電池を用いた放電試験の結果を図4に示す。実施例B-2-1～B-2-5、及び比較例B-1で作製したコイン型リチウムイオン二次電池を用いた充放電試験の結果を図5に示す。図5は、本発明のアントラキノン誘導体（B-1-A～B-1-E）を用いたコイン型リチウムイオン二次電池と比較例のアントラキノンポリマーを用いたコイン型リチウムイオン二次電池との100サイクル目の電池容量の結果である。本発明のアントラキノン誘導体（B-1-A～B-1-E）を用いたコイン型リチウムイオン二次電池の電池容量の値は、アントラキノンポリマーを用いたコイン型リチウムイオン二次電池の電池容量値を1.0としたときの比率値である。

[0162] 図3及び図4から明らかなように、実施例B-2-2で作製したコイン型リチウムイオン二次電池は、比較例B-1で作製したコイン型リチウムイオン二次電池に比べて平均電圧が低い特性を示した。また、図5を参照すると、実施例B-2-5で作製したコイン型リチウムイオン二次電池の電池容量値が一番高い値を示し、高容量化と長寿命化（サイクル適性）との両方を達成したことが確認された。

[0163] 自動車等の車両に、実施例B-2-1～B-2-5で作製したコイン型リチウムイオン二次電池を搭載したところ、実施例B-2-1～B-2-5で作製したコイン型リチウムイオン二次電池が、信頼性の高い安定な電源として重要な役割を果たしていることを確認した。

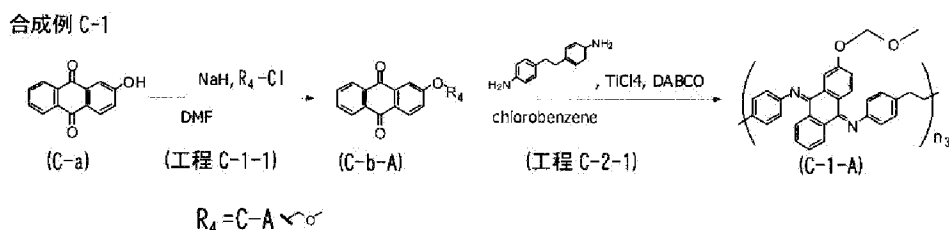
[0164] 実施例C

（実施例C-1）

（実施例C-1-1）

<合成例C-1：アントラキノン誘導体（C-1-A）の合成>

[0165] [化38]



[0166] (工程 C-1-1) 2-メトキシメチルアントラキノン (C-b-A) の合成

2-ヒドロキシアントラキノン (C-a) (1.0g、4.46mmol) のジメチルホルムアミド溶液 (40ml) に、水素化ナトリウム (290mg、6.69mmol) を 0℃ で添加して 10 分間攪拌をした。攪拌後、反応混合物に塩化メトキシメチル (0.4 ml、5.35mmol) を 0℃ で添加して、その混合物を 70℃ で 1 日間攪拌をした。その反応混合物を室温まで冷却して減圧下で蒸発させた。その残留物をクロロホルムで 3 回抽出して MgSO₄ で乾燥させてろ過した。ろ液を減圧下で蒸発させ、その混合物をカラムクロマトグラフィー (シリカゲル、クロロホルム) によって精製して、2-メトキシメチルアントラキノン (b-A) を得た (1.1g、93%、スペクトルデータ: %)。¹H NMR (500 MHz, DMSO-d₆) δ 3.44 (s, 3H), 5.43 (s, 2H), 7.52 (dd, J = 2.9, 8.6 Hz, 1H), 7.74 (d, J = 2.3 Hz, 1H), 7.0-7.95 (m, 2H), 8.20 (t, J = 6.9 Hz, 1H), 8.20 (d, J = 6.9 Hz, 2H); ¹³C-NMR (125 MHz, DMSO-d₆) δ 56.0, 93.9, 112.2, 112.2, 126.6, 126.7, 127.1, 129.4, 133.0, 134.2, 134.5, 134.9, 161.4, 181.3, 182.2; Elem. Anal. Calcd for C₁₆H₁₂O₄: C, 71.64; H, 4.51. Found: C, 71.8; H, 4.8.)。

[0167] (工程 C-2-1) MOM (メトキシメチル) アントラキノン誘導体 (C-1-A) の合成

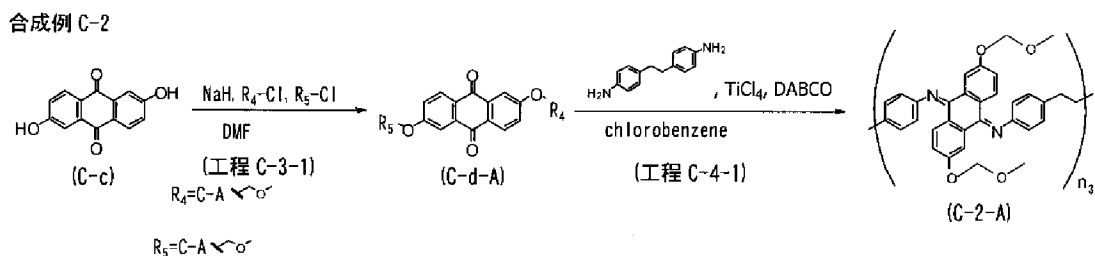
[0168] 2-メトキシメチルアントラキノン (C-b-A) (300mg、1.12mmol)、エチレンジアニリン (237mg、1.12mmol) 及び 1,4-ジアザビシクロ[2,2,2]オク

タン (753mg、6.71mmol) のクロロベンゼン (10ml) 溶液に塩化チタン (IV) (0.18ml、1.68mmol) クロロベンゼン溶液 (2ml) を90℃で添加して、1日間、125℃のAr下で攪拌した。その反応混合物を室温まで冷却してセライトでろ過をした。ろ液を減圧下で蒸発させてメタノールで再沈澱させて、MOM (メトキシメチルアントラキノン誘導体 (C-1-A) を得た (291mg、収率：58、MW=8800、Mw/Mn=1.437)。

[0169] (実施例 C-1-2)

〈合成例 C-2：ジ-MOM (メトキシメチル) アントラキノン誘導体 (C-2-A) の合成〉

[0170] [化39]



[0171] (工程 C-3-1) 2,6-ジメトキシメチルアントラキノン (C-d-A) の合成

2,6-ジヒドロキシアントラキノン (C-c) (1.0g、4.16mmol) のジメチルホルムアミド溶液 (40ml) に、水素化ナトリウム (450mg、10.4mmol) を0℃で添加して10分間攪拌をした。攪拌後、反応混合物に塩化メトキシメチル (0.78ml、10.4mmol) を0℃で添加して、その混合物を70℃で1日間攪拌をした。その反応混合物を室温まで冷却して減圧下で蒸発させた。その残留物をクロロホルムで3回抽出してMgSO₄で乾燥させてろ過した。ろ液を減圧下で蒸発させ、その混合物をカラムクロマトグラフィー (シリカゲル、クロロホルム) によって精製して、2,6-ジメトキシメチルアントラキノン (C-d-A) を得た (1.5g、適量、スペクトルデータ: ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃) δ 3.52 (s, 6H), 5.34 (s, 4H), 7.37 (dd, J = 2.9, 8.6 Hz, 2H), 7.87 (d, J

= 2.9 Hz, 2H) , 8.25 (d, J = 8.6 Hz, 2H)) 。

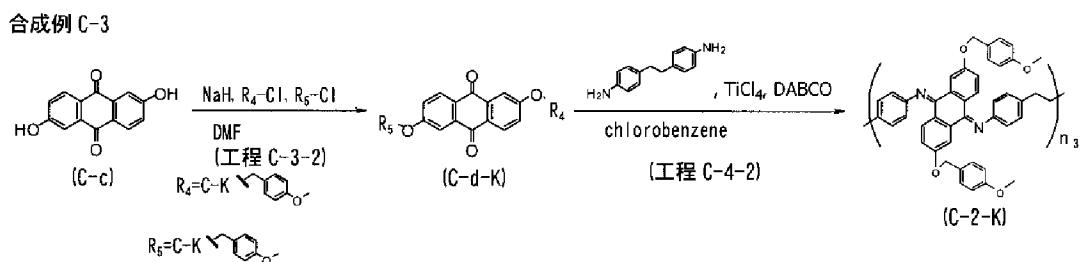
[0172] (工程C-4-1) ジ-MOM (メトキシメチル) アントラキノン誘導体 (C-2-A) の合成

[0173] 2,6-ジメトキシメチルアントラキノン (C-d-A) (250mg、0.76mmol)、エチレンジアニリン (162mg、0.76mmol) 及び1,4-ジアザビシクロ[2,2,2]オクタン (510mg、4.57mmol) のクロロベンゼン (5ml) 溶液に塩化チタン (IV) (0.13ml、1.14mmol) クロロベンゼン溶液 (2ml) を90℃で添加して、1日間、130℃のAr下で攪拌した。その反応混合物を室温まで冷却してセライトでろ過をした。ろ液を減圧下で蒸発させてメタノールで再沈澱させて、ジ-MOM (メトキシメチル) アントラキノン誘導体 (C-2-A) を得た (68mg、収率：18%、MW=34340、Mw/Mn=1.244) 。

[0174] (実施例C-1-3)

<合成例C-3：ジ-PMB (p-メトキシベンジル) アントラキノン誘導体 (C-2-K) の合成>

[0175] [化40]



[0176] (工程C-3-2) 2,6-ジ- (p-メトキシベンジル) アントラキノン (C-d-K) の合成

[0177] 2,6-ジヒドロキシアントラキノン (C-c) (300mg、1.25mmol) のジメチルホルムアミド溶液 (12ml) に、水素化ナトリウム (110mg、2.75mmol) を0℃で添加して10分間攪拌をした。攪拌後、反応混合物にp-メトキシベンジルクロライド (0.37ml、2.75mmol) を0℃で添加して、その混合物を70℃で1日間攪拌をした。その反応混合物を室温まで冷却して減圧下で蒸発させた。そ

の残留物をクロロホルムで3回抽出してMgSO₄で乾燥させてろ過した。ろ液を減圧下で蒸発させて、2,6-ジ-（p-メトキシベンジル）アントラキノン（d-K）を得た（600mg、適量、スペクトルデータ：¹³C-NMR（125 MHz, DMSO-d₆）δ 56.0, 93.9, 112.2, 112.2, 126.6, 126.7, 127.1, 129.4, 133.0, 134.2, 134.5, 134.9, 161.4, 181.3, 182.2）。

[0178] （工程C-4-2）ジ-PMB（p-メトキシベンジル）アントラキノン誘導体（C-2-K）の合成

[0179] 2,6-ジ-（p-メトキシベンジル）アントラキノン（C-d-K）（100mg、0.21mmol）、エチレンジアニリン（44mg、0.21mmol）及び1,4-ジアザビシクロ[2,2,2]オクタン（140mg、1.25mmol）のクロロベンゼン（1ml）溶液に塩化チタン（IV）（35ml、0.31mmol）クロロベンゼン溶液（1ml）を90℃で添加して、1日間、130℃のAr下で攪拌した。その反応混合物を室温まで冷却してセライトでろ過をした。ろ液を減圧下で蒸発させてメタノールで再沈澱させて、ジ-PMB（p-メトキシベンジル）アントラキノン誘導体（C-2-K）を得た（21mg、収率18%、MW =9870、Mw/Mn=1.178）。

[0180] （実施例C-2）＜電池特性評価＞

（実施例C-2-1）

＜リチウムイオン二次電池用の正極用電極の作製＞

上記実施例C-1-1で合成されたアントラキノン誘導体（C-1-A）（2mg）と、ケッチェンブラック（ケッチェンブラックインターナショナル社製）（4mg）と、導電性バインダー（TAB-2）（宝泉製）（4mg）とを混合してシート化し、集電体であるアルミメッシュ（14φ）（ニラコ製）の表面上に圧着した。それを120℃6時間で真空乾燥し、アントラキノン誘導体（C-1-A）を備えた電極を作製した。

[0181] ＜コイン型リチウムイオン二次電池の作製＞

上記電極をコイン型リチウムイオン二次電池の正極とし、1M（mol/l）のLiPF₆（六フッ化リン酸リチウム）電解質塩を含むエチレンカーボネート（EC）／ジエチルカーボネート（DEC）（EC：DEC=1：1

(体積比))の混合溶液である電解液(キシダ化学製)にその正極を含浸させた。そして、その正極上にポリプロピレン多孔質フィルムからなるセパレーター(セルガード製)、ガラスフィルター(アドバンテック製)を積層し、さらに負極となるリチウム箔(本城金属製)を積層した。その後、周囲に絶縁パッキンを配置した状態でコイン型電池のアルミ外装を重ね、しめ機によって加圧し、正極活物質としてアントラキノン誘導体(C-1-A)、負極活物質として金属リチウムを用いた密閉型のコイン型リチウムイオン二次電池を作製した。

[0182] (実施例C-2-2)

＜リチウムイオン二次電池用の正極用電極の作製＞

アントラキノン誘導体(C-1-A)の替わりに、実施例C-1-2で合成されたアントラキノン誘導体(C-2-A)を用いた以外は、実施例C-2-1と同様な方法でアントラキノン誘導体(C-2-A)を備えた電極を作製した。

[0183] ＜コイン型リチウムイオン二次電池の作製＞

実施例C-2-1と同様な方法で、上記電極をコイン型電池の正極とし、正極活物質としてアントラキノン誘導体(C-2-A)及び負極活物質として金属リチウムを用いた密閉型のコイン型リチウムイオン二次電池を作製した。

[0184] (実施例C-2-3)

＜リチウムイオン二次電池用の正極用電極の作製＞

アントラキノン誘導体(C-1-A)の替わりに、実施例C-1-3で合成されたアントラキノン誘導体(C-2-K)を用いた以外は、実施例C-2-1と同様な方法でアントラキノン誘導体(C-2-K)を備えた電極を作製した。

[0185] ＜コイン型リチウムイオン二次電池の作製＞

実施例C-2-1と同様な方法で、上記電極をコイン型電池の正極とし、正極活物質としてアントラキノン誘導体(C-2-K)及び負極活物質とし

て金属リチウムを用いた密閉型のコイン型リチウムイオン二次電池を作製した。

[0186] (実施例C-2-4)

＜リチウムイオン二次電池用の正極用電極の作製＞

アントラキノン誘導体 (C-1-A) の替わりに、実施例C-1-1の合成法を参照しながら合成したアントラキノン誘導体 (C-1-B) を用いた以外は、実施例C-2-1と同様な方法でアントラキノン誘導体 (C-1-B) を備えた電極を作製した。

[0187] <コイン型リチウムイオン二次電池の作製>

実施例C-2-1と同様な方法で、上記電極をコイン型電池の正極とし、正極活物質としてアントラキノン誘導体 (C-1-B) 及び負極活物質として金属リチウムを用いた密閉型のコイン型リチウムイオン二次電池を作製した。

[0188] (実施例C-2-5)

＜リチウムイオン二次電池用の正極用電極の作製＞

アントラキノン誘導体 (C-1-A) の替わりに、実施例C-1-1の合成法を参照しながら合成したアントラキノン誘導体 (C-1-C) を用いた以外は、実施例C-2-1と同様な方法でアントラキノン誘導体 (C-1-C) を備えた電極を作製した。

[0189] <コイン型リチウムイオン二次電池の作製>

実施例C-2-1と同様な方法で、上記電極をコイン型電池の正極とし、正極活物質としてアントラキノン誘導体 (C-1-C) 及び負極活物質として金属リチウムを用いた密閉型のコイン型リチウムイオン二次電池を作製した。

[0190] (実施例C-2-6)

＜リチウムイオン二次電池用の正極用電極の作製＞

アントラキノン誘導体 (C-1-A) の替わりに、実施例C-1-1の合成法を参照しながら合成したアントラキノン誘導体 (C-1-D) を用いた

以外は、実施例C-2-1と同様な方法でアントラキノン誘導体（C-1-D）を備えた電極を作製した。

[0191] <コイン型リチウムイオン二次電池の作製>

実施例C-2-1と同様な方法で、上記電極をコイン型電池の正極とし、正極活物質としてアントラキノン誘導体（C-1-D）及び負極活物質として金属リチウムを用いた密閉型のコイン型リチウムイオン二次電池を作製した。

[0192] （実施例C-2-7）

<リチウムイオン二次電池用の正極用電極の作製>

アントラキノン誘導体（C-1-A）の替わりに、実施例C-1-1の合成法を参照しながら合成したアントラキノン誘導体（C-1-E）を用いた以外は、実施例C-2-1と同様な方法でアントラキノン誘導体（C-1-E）を備えた電極を作製した。

[0193] <コイン型リチウムイオン二次電池の作製>

実施例C-2-1と同様な方法で、上記電極をコイン型電池の正極とし、正極活物質としてアントラキノン誘導体（C-1-E）及び負極活物質として金属リチウムを用いた密閉型のコイン型リチウムイオン二次電池を作製した。

[0194] （実施例C-2-8）

<リチウムイオン二次電池用の正極用電極の作製>

アントラキノン誘導体（C-1-A）の替わりに、実施例C-1-1の合成法を参照しながら合成したアントラキノン誘導体（C-1-F）を用いた以外は、実施例C-2-1と同様な方法でアントラキノン誘導体（C-1-F）を備えた電極を作製した。

[0195] <コイン型リチウムイオン二次電池の作製>

実施例C-2-1と同様な方法で、上記電極をコイン型電池の正極とし、正極活物質としてアントラキノン誘導体（C-1-F）及び負極活物質として金属リチウムを用いた密閉型のコイン型リチウムイオン二次電池を作製し

た。

[0196] (実施例C-2-9)

〈リチウムイオン二次電池用の正極用電極の作製〉

アントラキノン誘導体(C-1-A)の替わりに、実施例C-1-1の合成法を参照しながら合成したアントラキノン誘導体(C-1-G)を用いた以外は、実施例C-2-1と同様な方法でアントラキノン誘導体(C-1-G)を備えた電極を作製した。

[0197] 〈コイン型リチウムイオン二次電池の作製〉

実施例C-2-1と同様な方法で、上記電極をコイン型電池の正極とし、正極活物質としてアントラキノン誘導体(C-1-G)及び負極活物質として金属リチウムを用いた密閉型のコイン型リチウムイオン二次電池を作製した。

[0198] (実施例C-2-10)

〈リチウムイオン二次電池用の正極用電極の作製〉

アントラキノン誘導体(C-1-A)の替わりに、実施例C-1-1の合成法を参照しながら合成したアントラキノン誘導体(C-1-H)を用いた以外は、実施例C-2-1と同様な方法でアントラキノン誘導体(C-1-H)を備えた電極を作製した。

[0199] 〈コイン型リチウムイオン二次電池の作製〉

実施例C-2-1と同様な方法で、上記電極をコイン型電池の正極とし、正極活物質としてアントラキノン誘導体(C-1-H)及び負極活物質として金属リチウムを用いた密閉型のコイン型リチウムイオン二次電池を作製した。

[0200] (実施例C-2-11)

〈リチウムイオン二次電池用の正極用電極の作製〉

アントラキノン誘導体(C-1-A)の替わりに、実施例C-1-1の合成法を参照しながら合成したアントラキノン誘導体(C-1-I)を用いた以外は、実施例C-2-1と同様な方法でアントラキノン誘導体(C-1-

1) を備えた電極を作製した。

[0201] <コイン型リチウムイオン二次電池の作製>

実施例 C-2-1 と同様な方法で、上記電極をコイン型電池の正極とし、正極活物質としてアントラキノン誘導体 (C-1-1) 及び負極活物質として金属リチウムを用いた密閉型のコイン型リチウムイオン二次電池を作製した。

[0202] (実施例 C-2-1 2)

<リチウムイオン二次電池用の正極用電極の作製>

アントラキノン誘導体 (C-1-A) の替わりに、実施例 C-1-1 の合成法を参照しながら合成したアントラキノン誘導体 (C-1-J) を用いた以外は、実施例 C-2-1 と同様な方法でアントラキノン誘導体 (C-1-J) を備えた電極を作製した。

[0203] <コイン型リチウムイオン二次電池の作製>

実施例 C-2-1 と同様な方法で、上記電極をコイン型電池の正極とし、正極活物質としてアントラキノン誘導体 (C-1-J) 及び負極活物質として金属リチウムを用いた密閉型のコイン型リチウムイオン二次電池を作製した。

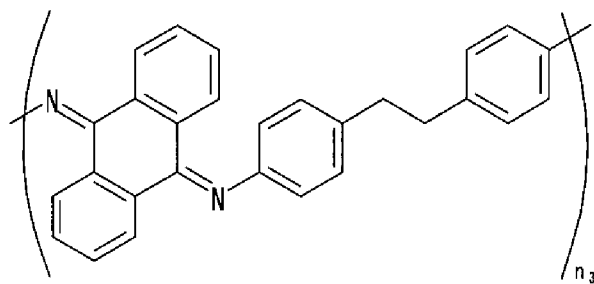
[0204] (比較例 C-1)

<リチウムイオン二次電池用の正極用電極の作製>

アントラキノン誘導体 (1-A) の替わりに、アントラキノンポリマーを用いた以外は、実施例 2-1 と全く同様な方法でアントラキノンポリマーを備えた電極を作製した。

[0205]

[化41]



アントラキノンポリマー

[0206] <コイン型リチウムイオン二次電池の作製>

実施例C-2-1と全く同様な方法で、上記電極をコイン型電池の正極とし、正極活物質としてアントラキノンポリマー及び負極活物質として金属リチウムを用いた密閉型のコイン型リチウムイオン二次電池を作製した。

[0207] <実施例C-2-1～C-2-12、及び比較例C-1で作製したコイン型リチウムイオン二次電池を用いた電池特性評価>

[0208] 実施例C-2-1～C-2-12、及び比較例C-1で作製したコイン型リチウムイオン二次電池を用いて、次の方法にしたがって放電試験又は充放電試験を行った。

[0209] 温度25℃の環境下、実施例C-2-1～C-2-12、及び比較例C-1で作製したコイン型リチウムイオン二次電池を0.05ミリアンペア(mA)の定電流で2ボルト(V)に達するまで放電した。

[0210] 温度25℃の環境下、実施例C-2-1、C-2-5及びC-2-8で作製したコイン型リチウムイオン二次電池を0.05ミリアンペア(mA)の定電流で2ボルト(V)に達するまで放電し、5分間の休止後、0.05ミリアンペア(mA)の定電流で4ボルト(V)に達するまで充電した。これを1サイクルとして、100サイクルまで充放電試験を行った。

[0211] <実施例C-2-1～C-2-12、及び比較例C-1で作製したコイン型リチウムイオン二次電池の電池特性の評価結果>

[0212] 実施例C-2-1～C-2-3で作製したコイン型リチウムイオン二次電

池を用いた放電試験の結果を図6に示す。図6は放電曲線（放電容量値（mA h / g）） v s . 電圧（V））を表す。実施例C-2-1、C-2-4～C-2-8で作製したコイン型リチウムイオン二次電池を用いた放電試験の結果を図7に示す。図7は放電曲線（放電容量値（mA h / g）） v s . 電圧（V））を表す。実施例C-2-9～C-2-12で作製したコイン型リチウムイオン二次電池を用いた放電試験の結果を図8に示す。図8は放電曲線（放電容量値（mA h / g）） v s . 電圧（V））を表す。比較例C-1で作製したコイン型リチウムイオン二次電池を用いた放電試験の結果を図9に示す。図9は、放電曲線（放電容量値（mA h / g）） v s . 電圧（V））を表す。実施例C-2-1、C-2-5、C-2-8及び比較例C-1で作製したコイン型リチウムイオン二次電池を用いた充放電試験の結果を図10に示す。図10は、本発明のアントラキノン誘導体（C-1-A、C-1-C及びC-1-F）を用いたコイン型リチウムイオン二次電池と比較例のアントラキノンポリマーを用いたコイン型リチウムイオン二次電池との100サイクル目の電池容量の結果である。本発明のアントラキノン誘導体（C-1-A、C-1-C及びC-1-F）を用いたコイン型リチウムイオン二次電池の電池容量の値は、比較例のアントラキノンポリマーを用いたコイン型リチウムイオン二次電池の電池容量値を1.0としたときの比率値である。

[0213] 図6及び図9から明らかなように、実施例C-2-1のアントラキノン誘導体（C-1-A）を用いたコイン型リチウムイオン二次電池の電池容量は増加して比較例C-1のアントラキノンポリマーを用いたコイン型リチウムイオン二次電池の電池容量に対して1.3倍の値であった。実施例C-2-2及びC-2-3のアントラキノン誘導体（C-2-A及びC-2-K）を用いたコイン型リチウムイオン二次電池の電池容量は、比較例C-1のアントラキノンポリマーを用いたコイン型リチウムイオン二次電池の電池容量とほぼ同等の値であった。

[0214] 図7、図8及び図9から明らかなように、実施例C-2-11のアントラ

キノン誘導体（C-1-1）を用いたコイン型リチウムイオン二次電池の電池容量は、実施例C-2-1のアントラキノン誘導体（C-1-A）を用いたコイン型リチウムイオン二次電池の電池容量とほぼ同等の値であり非常に良好であった。また、実施例C-2-4～C-2-10、C-2-12のアントラキノン誘導体（C-1-B～C-1-H、C-1-J）を用いたコイン型リチウムイオン二次電池の電池容量も、比較例C-1のアントラキノンポリマーを用いたコイン型リチウムイオン二次電池の電池容量とほぼ同等の値であり、良好であった。

[0215] 図10を参照すると、実施例C-2-1のアントラキノン誘導体（C-1-A）を用いたコイン型リチウムイオン二次電池の電池容量値が一番高い値を示し、高容量化と長寿命化（サイクル適性）との両方を同時に達成したことが確認された。また、実施例C-2-5及びC-2-8のアントラキノン誘導体（C-1-C及びC-1-F）を用いたコイン型リチウムイオン二次電池の電池容量値は比較例C-1のアントラキノンポリマーを用いたコイン型リチウムイオン二次電池の電池容量とやや高い～やや低いレベルであり、サイクル適性に問題ないことが確認された。

[0216] 自動車等の車両に、実施例C-2-1～C-2-12で作製したコイン型リチウムイオン二次電池を搭載したところ、実施例C-2-1～C-2-12で作製したコイン型リチウムイオン二次電池が、信頼性の高い安定な電源として重要な役割を果たしていることを確認した。

[0217] 実施例D

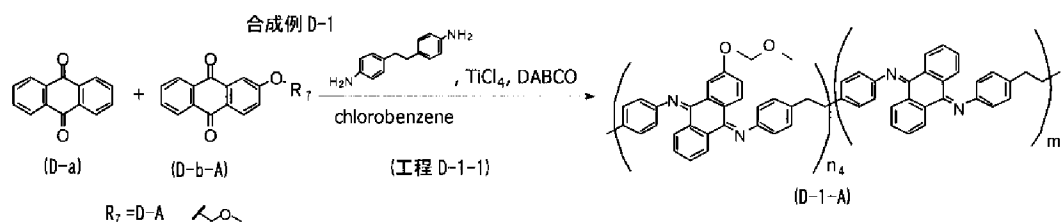
（実施例D-1）

（実施例D-1-1）

<合成例D-1：アントラキノン誘導体（D-1-A）の合成>

[0218]

[化42]



[0219] キノン (D-b-A) の合成

2-ヒドロキシアントラキノン (1.0g、4.46mmol) のジメチルホルムアミド (40ml) 溶液に、水素化ナトリウム (290mg、6.69mmol) を0℃で添加して、10分間攪拌をした。攪拌後、反応混合物に塩化メトキシメチル (0.4ml、5.35mmol) を0℃で添加して、その混合物を70℃で1日間攪拌をした。その反応混合物を室温まで冷却して減圧下で蒸発させた。その残留物をクロロホルムで3回抽出してMgSO₄で乾燥させてろ過した。ろ液を減圧下で蒸発させ、その混合物をカラムクロマトグラフィー (シリカゲル、クロロホルム) によって精製して、キノン (b-A) を得た (1.1 g、収率：93%、スペクトルデータ：¹H NMR (500 MHz, DMSO-d₆) δ 3.44 (s, 3H) , 5.43 (s, 2H) , 7.52 (dd, J = 2.9, 8.6 Hz, 1H) , 7.74 (d, J = 2.3 Hz, 1H) , 7.0–7.95 (m, 2H) , 8.20 (t, J = 6.9 Hz, 1H) , 8.20 (d, J = 6.9 Hz, 2H) ; ¹³C-NMR (125 MHz, DMSO-d₆) δ 56.0, 93.9, 112.2, 112.2, 126.6, 126.7, 127.1, 129.4, 133.0, 134.2, 134.5, 134.9, 161.4, 181.3, 182.2; Elem. Anal. Calcd for C₁₆H₁₂O₄: C, 71.64; H, 4.51. Found: C, 71.8; H, 4.8)。

[0220] (工程D-1-1) アントラキノン誘導体 (D-1-A) の合成

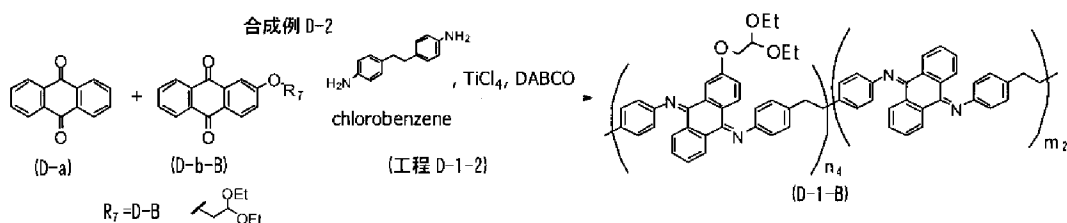
アントラキノン (100mg、0.48mmol) 、キノン (D-b-A) (29mg、0.10mmol) 、4,4'-エチレンジアニリン (122mg、0.58mmol) 及び1,4-ジアザビスクロ[2,2,2]オクタン (323mg、2.88mmol) のクロロベンゼン (3ml) 溶液に、塩化チタン (IV) (0.16ml、1.44mmol) のクロロベンゼン (2ml) 溶液を90℃で添加して、1日間、125℃のAr下で攪拌した。その反応混合物を室温まで冷却してセライトでろ過をした。ろ液を減圧下で蒸発させてメタノールで再沈

澱させて、アントラキノン誘導体 (D-1-A) を得た ($M_w = 3200$; $M_w/M_n = 1.32$. Elem. Anal. Calcd for $C_{36}H_{28}N_2O$: C, 85.69; H, 5.59; N, 5.55)。

[0221] (実施例 D-1-2)

〈合成例 D-2 : アントラキノン誘導体 (D-1-B) の合成〉

[0222] [化43]



[0223] キノン (D-b-B) の合成

2-ヒドロキシアントラキノン (500mg、2.23mmol) のジメチルホルムアミド (22ml) 溶液に、水素化ナトリウム (146mg、3.35mmol) を0℃で添加して、10分間攪拌をした。攪拌後、反応混合物にジエチルクロロアセタール (0.5ml、3.35mmol) を0℃で添加して、その混合物を70℃で1日間攪拌をした。その反応混合物を室温まで冷却して減圧下で蒸発させた。その残留物をクロロホルムで3回抽出して $MgSO_4$ で乾燥させてろ過した。ろ液を減圧下で蒸発させて、その混合物をカラムクロマトグラフィー (シリカゲル、クロロホルム) によって精製して、キノン (b-B) を得た (487mg、収率 : 64%、スペクトルデータ : 1H NMR (500 MHz, $CDCl_3$) δ 1.28 (t, $J = 6.9$ Hz, 6H), 3.67 (dq, $J = 9.2, 6.2$ Hz, 2H), 3.81 (dq, $J = 9.8, 6.9$ Hz, 2H), 4.20 (d, $J = 5.2$ Hz, 2H), 4.90 (t, $J = 5.2$ Hz, 1H), 7.31 (dd, $J = 2.9, 8.6$ Hz, 1H), 7.75 (d, $J = 2.0$ Hz, 1H), 7.77–7.82 (m, 2H), 8.27 (d, $J = 8.0$ Hz, 1H), 8.29–8.31 (m, 2H); ^{13}C -NMR (125 MHz, $CDCl_3$) δ 15.3, 29.7, 62.9, 69.0, 100.2, 110.9, 121.4, 127.1, 127.3, 129.8, 133.5, 133.6, 133.7, 134.2, 135.5, 163.3, 182.2, 183.1; Elem. Anal. Calcd for $C_{20}H_{20}O_5$: C, 70.57; H, 5.92; O, 23.5. Found: C, 71.7; H, 6.6)。

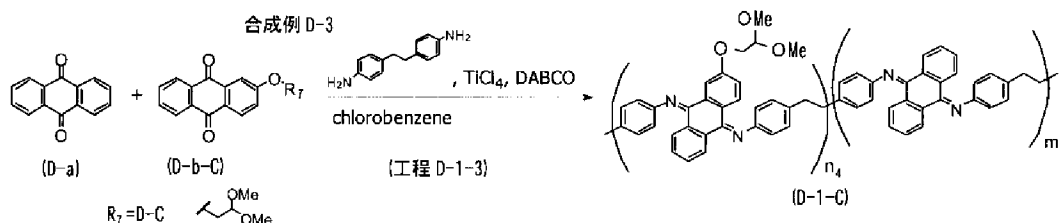
[0224] (工程D-1-2) アントラキノン誘導体 (D-1-B) の合成

アントラキノン (150mg、0.72mmol)、キノン (D-b-B) (49mg、0.14mmol)、4,4'-エチレンジアニリン (184mg、0.86mmol) 及び1,4-ジアザビスクロ[2,2,2]オクタン (565mg、5.04mmol) のクロロベンゼン (5ml) 溶液に、塩化チタン (IV) (0.16ml、1.44mmol) のクロロベンゼン (2ml) 溶液を90℃で添加して、2日間、130℃のAr下で攪拌した。その反応混合物を室温まで冷却してセライトでろ過をした。ろ液を減圧下で蒸発させてメタノールで再沈澱させて、アントラキノン誘導体 (D-1-B) を得た (251mg、収率：72%、Mw = 9600; Mw/Mn = 1.63. Elem. Anal. Calcd for C₁₇₄H₁₃₂N₁₂O₃: C, 85.69; H, 5.46; N, 6.89. Found: C, 79.3; H, 5.3; N, 6.3.)。

[0225] (実施例D-1-3)

<合成例D-3：アントラキノン誘導体 (D-1-C) の合成>

[0226] [化44]



[0227] キノン (D-b-C) の合成

2-ヒドロキシアントラキノン (500mg、2.23mmol) のジメチルホルムアミド (22ml) 溶液に、水素化ナトリウム (146mg、3.35mmol) を0℃で添加して、10分間攪拌をした。攪拌後、反応混合物に2,2-ジメトキシエチルブロミド (0.4ml、3.35mmol) を0℃で添加して、その混合物を130℃で1日間攪拌をした。その反応混合物を室温まで冷却して減圧下で蒸発させた。その残留物をクロロホルムで3回抽出してMgSO₄で乾燥させてろ過した。ろ液を減圧下で蒸発させ、その混合物をカラムクロマトグラフィー (シリカゲル、クロロホルム) によって精製して、キノン (D-b-C) を得た (532mg、収率：76%、ス

ペクトルデータ： ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3) δ 3.50 (s, 6H), 4.20 (d, J = 5.2 Hz, 2H), 4.79 (t, J = 5.2 Hz, 1H), 7.32 (dd, J = 2.9, 8.6 Hz, 1H), 7.75–7.80 (m, 3H), 8.27 (d, J = 8.6 Hz, 1H), 8.28–8.31 (m, 2H); ^{13}C -NMR (125 MHz, CDCl_3) δ 54.4, 68.1, 101.8, 110.7, 121.5, 127.2, 127.4, 129.8, 133.5, 133.6, 133.7, 134.2, 135.5, 163.2, 182.1, 183.1; Elem. Anal. Calcd for $\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{O}_5$: C, 69.22; H, 5.16. Found: C, 69.0; H, 5.1)。

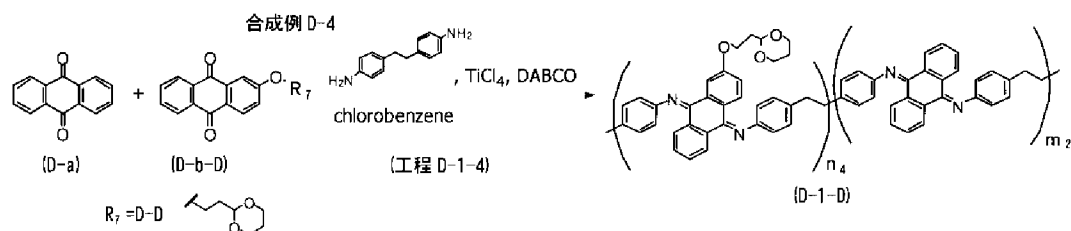
[0228] (工程 D-1-3) アントラキノン誘導体 (D-1-C) の合成

アントラキノン (100mg、0.48mmol)、キノン (D-b-C) (30mg、0.10 mmol)、4,4'-エチレンジアニリン (122mg、0.58mmol) 及び1,4-ジアザビシクロ[2,2,2]オクタン (323mg、2.88mmol) のクロロベンゼン (2ml) 溶液に、塩化チタン (IV) (0.1ml、0.96mmol) のクロロベンゼン (2ml) 溶液を90℃で添加して、1日間、130℃のAr下で攪拌した。その反応混合物を室温まで冷却してセライトでろ過をした。ろ液を減圧下で蒸発させてメタノールで再沈澱させて、アントラキノン誘導体 (D-1-C) を得た (162mg、収率：70%、 M_w = 7800; M_w/M_n = 1.57. Elem. Anal. Calcd for $\text{C}_{172}\text{H}_{128}\text{N}_{12}\text{O}_3$: C, 85.69; H, 5.35; N, 6.97. Found: C, 80.4; H, 5.2; N, 6.4)。

[0229] (実施例 D-1-4)

<合成例 D-4 : アントラキノン誘導体 (D-1-D) の合成>

[0230] [化45]



[0231] キノン (D-b-D) の合成

2-ヒドロキシアントラキノン (500mg、2.23mmol) のジメチルホルムアミド

(22ml) 溶液に、水素化ナトリウム (146mg、3.35mmol) を0℃で添加して、10分間攪拌をした。攪拌後、反応混合物に2-(2-ブロモエチル)-1,3-ジオキサン (0.45ml、3.35mmol) を0℃で添加して、その混合物を130℃で1日間攪拌をした。その反応混合物を室温まで冷却して減圧下で蒸発させた。その残留物をクロロホルムで3回抽出してMgSO₄で乾燥させてろ過した。ろ液を減圧下で蒸発させ、その混合物をカラムクロマトグラフィー (シリカゲル、クロロホルム) によって精製して、キノン (D-b-D) を得た (532mg、収率: 76%、スペクトルデータ: ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃) δ 1.37-1.40 (m, 1H), 2.08-2.17 (m, 3H), 3.81 (dt, J = 2.3, 12.6 Hz, 2H), 4.14 (dd, J = 5.2, 10.3 Hz, 2H), 4.27 (dd, J = 6.3, 6.3 Hz, 2H), 4.81 (t, J = 5.2 Hz, 1H), 7.27 (dd, J = 2.3, 8.6 Hz, 1H), 7.74-7.81 (m, 3H), 8.25 (d, J = 8.6 Hz, 1H), 8.28-8.31 (m, 2H); Elem. Anal. Calcd for C₂₀H₁₈O₅: C, 70.99; H, 5.36. Found: C, 71.1; H, 5.4)。

[0232] (工程D-1-4) アントラキノン誘導体 (D-1-D) の合成

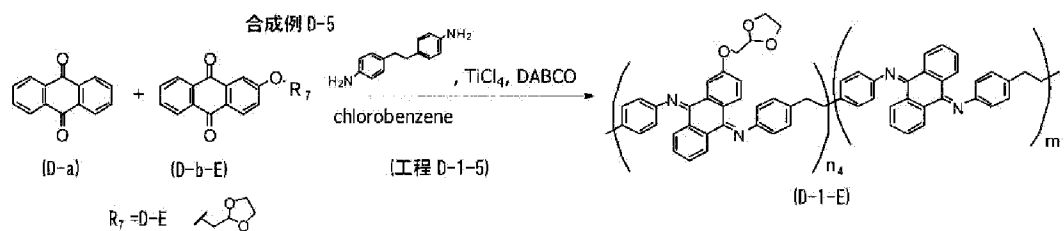
アントラキノン (150mg、0.72mmol)、キノン (D-b-D) (49mg、0.14mmol)、4,4'-エチレンジアニリン (184mg、0.86mmol) 及び1,4-ジアザビシクロ[2,2,2]オクタン (565mg、5.04mmol) のクロロベンゼン (5ml) 溶液に、塩化チタン (IV) (0.16ml、1.44mmol) のクロロベンゼン (2ml) 溶液を90℃で添加して、1日間、130℃のAr下で攪拌した。その反応混合物を室温まで冷却してセライトでろ過をした。ろ液を減圧下で蒸発させてメタノールで再沈澱させて、アントラキノン誘導体 (D-1-D) を得た (256mg、収率: 73%、Mw = 9300; Mw/Mn = 1.53. Elem. Anal. Calcd for C₁₇₃H₁₂₈N₁₂O₃: C, 85.76; H, 5.38; N, 6.90. Found: C, 80.8; H, 5.2; N, 6.3)。

[0233] (実施例D-1-5)

<合成例D-5: アントラキノン誘導体 (D-1-E) の合成>

[0234]

[化46]



[0235] キノン (D-b-E) の合成

2-ヒドロキシアントラキノン (500mg、2.23mmol) のジメチルホルムアミド (22ml) 溶液に、水素化ナトリウム (146mg、3.35mmol) を0℃で添加して、10分間攪拌をした。攪拌後、反応混合物に2-ブロモメチル-1,3-ジオキソラン (0.35ml、3.35mmol) を0℃で添加して、その混合物を130℃で1日間攪拌をした。その反応混合物を室温まで冷却して減圧下で蒸発させた。その残留物をクロロホルムで3回抽出してMgSO₄で乾燥させてろ過した。ろ液を減圧下で蒸発させ、その混合物をカラムクロマトグラフィー (シリカゲル、クロロホルム) によって精製して、キノン (D-b-E) を得た (560mg、収率：81%、スペクトルデータ：¹H NMR (500 MHz, CDCl₃) δ 3.99-4.04 (m, 2H), 4.06-4.11 (m, 2H), 4.23 (d, J = 3.5 Hz, 2H), 5.37 (t, J = 3.5 Hz, 1H), 7.33 (dd, J = 2.9, 8.6 Hz, 1H), 7.76-7.81 (m, 3H), 8.26-8.31 (m, 3H); ¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃), Elem. Anal. Calcd for C₁₈H₁₄O₅: C, 69.67; H, 4.55. Found: C, 69.2; H, 4.5)。

[0236] (工程D-1-5) アントラキノン誘導体 (D-1-E) の合成

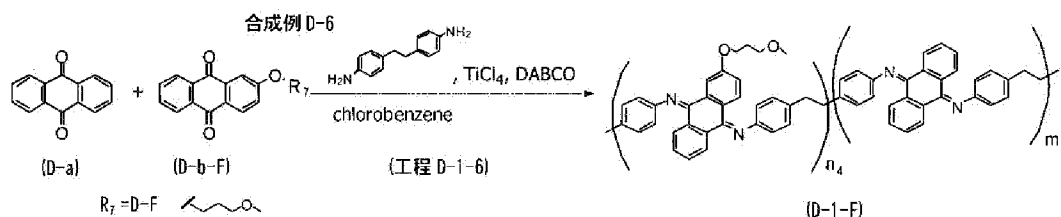
アントラキノン (100mg、0.48mmol)、キノン (D-b-E) (30mg、0.10mmol)、4,4'-エチレンジアニリン (122mg、0.58mmol) 及び1,4-ジアザビシクロ[2,2,2]オクタン (337mg、3.36mmol) のクロロベンゼン (4ml) 溶液に、塩化チタン (IV) (0.1ml、0.86mmol) のクロロベンゼン (2ml) 溶液を90℃で添加して、1日間、130℃のAr下で攪拌した。その反応混合物を室温まで冷却してセライトでろ過をした。ろ液を減圧下で蒸発させてメタノールで再沈

澱させて、アントラキノン誘導体（D-1-E）を得た（183mg、収率：79%、 $M_w = 8800$ ； $M_w/M_n = 1.58$ 。Elem. Anal. Calcd for $C_{172}H_{126}N_{12}O_3$ ：C, 85.76；H, 5.27；N, 6.98。Found：C, 80.2；H, 5.1；N, 6.4）。

[0237] （実施例D-1-6）

〈合成例D-6：アントラキノン誘導体（D-1-F）の合成〉

[0238] [化47]



[0239] キノン（D-b-F）の合成

2-ヒドロキシアントラキノン（500mg、2.23mmol）のジメチルホルムアミド（22ml）溶液に、水素化ナトリウム（117mg、2.68mmol）を0℃で添加して、10分間攪拌をした。攪拌後、反応混合物に1-ブロモ-3-メトキシプロパン（0.3ml、2.68mmol）を0℃で添加して、その混合物を130℃で1日間攪拌をした。その反応混合物を室温まで冷却して減圧下で蒸発させた。その残留物をクロロホルムで3回抽出して MgSO_4 で乾燥させてろ過した。ろ液を減圧下で蒸発させ、その混合物をカラムクロマトグラフィー（シリカゲル、クロロホルム）によって精製して、キノン（D-b-F）を得た（619mg、収率：94%、スペクトルデータ： ^1H NMR（500 MHz, CDCl_3 ） δ 2.13 (ddd, $J = 6.3$ Hz, 2H), 3.38 (s, 3H), 3.59 (t, $J = 6.3$ Hz, 2H), 4.26 (t, $J = 6.3$ Hz, 2H), 7.27 (dd, $J = 2.9, 8.6$ Hz, 1H), 7.74 (d, $J = 2.9$ Hz, 1H), 7.75–7.81 (m, 2H), 8.26 (d, $J = 8.6$ Hz, 1H), 8.29 (m, 2H)； ^{13}C -NMR（125 MHz, CDCl_3 ） δ 29.4, 58.8, 65.7, 68.8, 110.7, 121.3, 129.7, 133.6, 133.6, 133.7, 134.1, 135.6, 163.8, 183.3；Elem. Anal. Calcd for $C_{18}H_{16}O_4$ ：C, 72.96；H, 5.44。Found：C, 73.0；H, 5.4）。

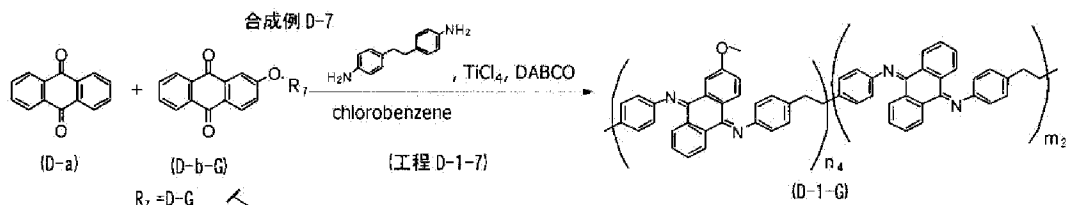
[0240] (工程 D-1-6) アントラキノン誘導体 (D-1-F) の合成

アントラキノン (100mg、0.48mmol)、キノン (D-b-F) (29mg、0.10 mmol)、4,4'-エチレンジアニリン (122mg、0.58mmol) 及び 1,4-ジアザビスクロ[2,2,2]オクタン (323mg、2.88mmol) のクロロベンゼン (4ml) 溶液に、塩化チタン (IV) (0.1ml、0.86mmol) のクロロベンゼン (2ml) 溶液を 90℃ で添加して、1 日間、130℃ の Ar 下で攪拌した。その反応混合物を室温まで冷却してセライトでろ過をした。ろ液を減圧下で蒸発させてメタノールで再沈澱させて、アントラキノン誘導体 (D-1-F) を得た (198mg、収率：86%、 $M_w = 11300$; $M_w/M_n = 1.72$. Elem. Anal. Calcd for $C_{172}H_{128}N_{12}O_2$: C, 86.26; H, 5.39; N, 7.02)。

[0241] (実施例 D-1-7)

<合成例 D-7：アントラキノン誘導体 (D-1-G) の合成>

[0242] [化48]



[0243] キノン (D-b-G) の合成

2-ヒドロキシアントラキノン (500mg、2.23mmol) のジメチルホルムアミド (22ml) 溶液に、水素化ナトリウム (117mg、2.68mmol) を 0℃ で添加して、10 分間攪拌をした。攪拌後、反応混合物にヨウ化メチル (0.17ml、2.68mmol) を 0℃ で添加して、その混合物を 130℃ で 1 日間攪拌をした。その反応混合物を室温まで冷却して減圧下で蒸発させた。その残留物をクロロホルムで 3 回抽出して MgSO_4 で乾燥させてろ過した。ろ液を減圧下で蒸発させ、その混合物をカラムクロマトグラフィー (シリカゲル、クロロホルム) によって精製して、キノン (D-b-G) を得た (503mg、収率：95%、スペクトルデータ： ^1H

NMR (500 MHz, CDCl_3) δ 3.99 (s, 3H) , 7.27 (dd, $J = 2.9, 8.6$ Hz, 1H) , 7.73 (d, $J = 2.9$ Hz, 1H) , 7.75–7.81 (m, 2H) , 8.26 (d, $J = 8.6$ Hz, 1H) , 8.28–8.31 (m, 2H) ; ^{13}C -NMR (125 MHz, CDCl_3) δ 56.0, 109.9, 121.2, 127.1, 129.8, 133.6, 133.7, 134.2, 135.6, 164.3, 182.2, 183.3; Elem. Anal. Calcd for $\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{O}_3$: C, 75.62; H, 4.23. Found: C, 76.2; H, 4.8)。

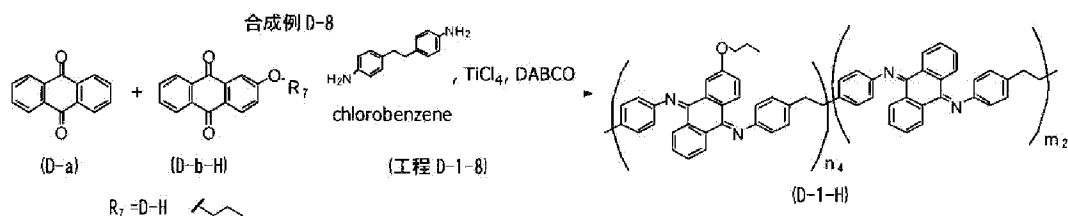
[0244] (工程 D-1-7) アントラキノン誘導体 (D-1-G) の合成

アントラキノン (100mg、0.48mmol)、キノン (D-b-G) (23mg、0.10 mmol)、4,4'-エチレンジアニリン (122mg、0.58mmol) 及び 1,4-ジアザビシクロ[2,2,2]オクタン (323mg、2.88mmol) のクロロベンゼン (4ml) 溶液に、塩化チタン (IV) (0.1ml、0.86mmol) のクロロベンゼン (2ml) 溶液を 90°C で添加して、1 日間、130°C の Ar 下で攪拌した。その反応混合物を室温まで冷却してセライトでろ過をした。ろ液を減圧下で蒸発させてメタノールで再沈澱させて、アントラキノン誘導体 (D-1-F) を得た (171mg、収率：76%、 $M_w = 10700$; $M_w/M_n = 1.58$. Elem. Anal. Calcd for $\text{C}_{169}\text{H}_{122}\text{N}_{12}\text{O}$: C, 86.86; H, 5.26; N, 7.19)。

[0245] (実施例 D-1-8)

<合成例 D-8 : アントラキノン誘導体 (D-1-H) の合成>

[0246] [化49]



[0247] キノン (D-b-H) の合成

2-ヒドロキシアントラキノン (500mg、2.23mmol) のジメチルホルムアミド (22ml) 溶液に、水素化ナトリウム (117mg、2.68mmol) を 0°C で添加して、

10分間攪拌をした。攪拌後、反応混合物に1-臭化プロパン (0.24ml、2.68mmol) を0℃で添加して、その混合物を130℃で1日間攪拌をした。その反応混合物を室温まで冷却して減圧下で蒸発させた。その残留物をクロロホルムで3回抽出してMgSO₄で乾燥させてろ過した。ろ液を減圧下で蒸発させ、その混合物をカラムクロマトグラフィー (シリカゲル、クロロホルム) によって精製して、キノン (D-b-H) を得た (571mg、収率：91%、スペクトルデータ：¹H NMR (500 MHz, CDCl₃) δ 1.09 (t, J = 7.5 Hz, 3H), 1.89 (dq, J = 7.5, 6.3 Hz, 2H), 4.12 (t, J = 6.3 Hz, 2H), 7.27 (dd, J = 2.9, 8.6 Hz, 1H), 7.72 (d, J = 2.9 Hz, 1H), 7.75-7.81 (m, 2H), 8.25 (d, J = 8.6 Hz, 1H), 8.28-8.31 (m, 2H); ¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃) δ 10.4, 22.4, 70.3, 110.5, 121.5, 126.9, 127.1, 129.7, 133.6, 133.7, 134.1, 135.5, 164.0, 182.2, 183.4; Elem. Anal. Calcd for C₁₇H₁₄O₃: C, 76.68; H, 5.30. Found: C, 76.6; H, 5.4)。

[0248] (工程D-1-8) アントラキノ誘導体 (D-1-H) の合成

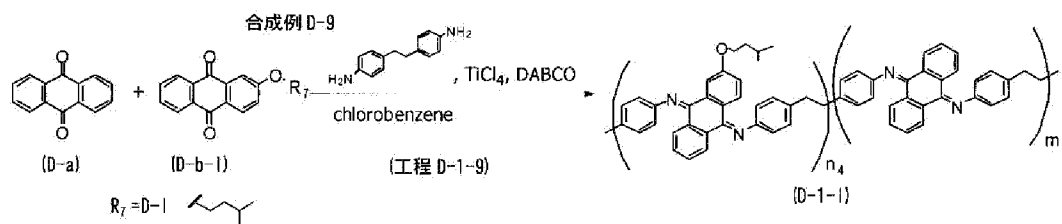
アントラキノ (100mg、0.48mmol)、キノン (D-b-H) (27mg、0.10mmol)、4,4'-エチレンジアニリン (122mg、0.58mmol) 及び1,4-ジアザビシクロ[2,2,2]オクタン (323mg、2.88mmol) のクロロベンゼン (4ml) 溶液に、塩化チタン (IV) (0.1ml、0.86mmol) のクロロベンゼン (2ml) 溶液を90℃で添加して、1日間、130℃のAr下で攪拌した。その反応混合物を室温まで冷却してセライトでろ過をした。ろ液を減圧下で蒸発させてメタノールで再沈澱させて、アントラキノ誘導体 (D-1-H) を得た (174mg、収率：76%、Mw = 7800; Mw/Mn = 1.50. Elem. Anal. Calcd for C₁₇₁H₁₂₆N₁₂O: C, 86.85; H, 5.37; N, 7.11)。

[0249] (実施例D-1-9)

<合成例D-9：アントラキノ誘導体 (D-1-I) の合成>

[0250]

[化50]



[0251] キノン (D-b-1) の合成

2-ヒドロキシアントラキノン (500mg、2.23mmol) のジメチルホルムアミド (22ml) 溶液に、水素化ナトリウム (117mg、2.68mmol) を0℃で添加して、10分間攪拌をした。攪拌後、反応混合物に1-ブロモ-3-メチルブタン (0.34ml、2.68mmol) を0℃で添加して、その混合物を130℃で1日間攪拌をした。その反応混合物を室温まで冷却して減圧下で蒸発させた。その残留物をクロロホルムで3回抽出してMgSO₄で乾燥させてろ過した。ろ液を減圧下で蒸発させて、その混合物をカラムクロマトグラフィー (シリカゲル、クロロホルム) によって精製して、キノン (D-b-1) を得た (633mg、収率：96%、スペクトルデータ：¹H NMR (500 MHz, CDCl₃) δ 1.75 (dt, J = 6.9 Hz, 2H), 1.88 (ddq, J = 6.9 Hz, 6H), 4.19 (t, J = 6.9 Hz, 2H), 7.26 (dd, J = 2.9, 8.6 Hz, 1H), 7.72 (d, J = 2.9 Hz, 1H), 7.75-7.81 (m, 2H), 8.25 (d, J = 8.6 Hz, 1H), 8.28-8.31 (m, 2H); ¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃) δ 22.5, 25.0, 37.7, 67.2, 110.5, 121.5, 126.9, 127.1, 129.7, 133.6, 133.7, 134.1, 135.5, 164.0, 182.2, 183.4; Elem. Anal. Calcd for C₁₉H₁₈O₃: C, 77.53; H, 6.16. Found: C, 77.2; H, 6.2)。

[0252] (工程 D-1-9) アントラキノン誘導体 (D-1-1) の合成

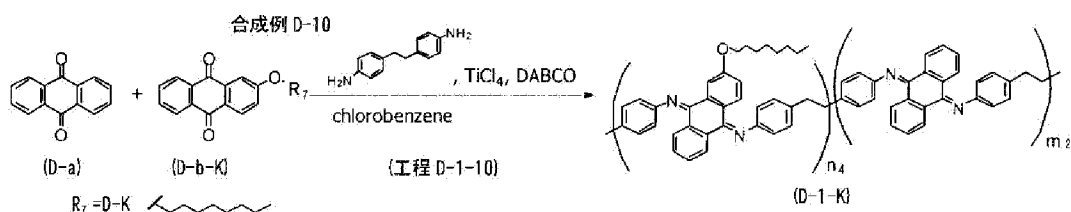
アントラキノン (100mg、0.48mmol)、キノン (D-b-1) (28mg、0.10mmol)、4,4'-エチレンジアニリン (122mg、0.58mmol) 及び1,4-ジアザビシクロ[2,2,2]オクタン (323mg、2.88mmol) のクロロベンゼン (4ml) 溶液に、塩化チタン (IV) (0.1ml、0.86mmol) のクロロベンゼン (2ml) 溶液を90℃

で添加して、1日間、130℃のAr下で攪拌した。その反応混合物を室温まで冷却してセライトでろ過をした。ろ液を減圧下で蒸発させてメタノールで再沈澱させて、アントラキノン誘導体 (D-1-I) を得た (179mg、収率：79%、 $M_w = 9100$; $M_w/M_n = 1.85$. Elem. Anal. Calcd for $C_{173}H_{130}N_{12}O$: C, 86.83; H, 5.48; N, 7.02)。

[0253] (実施例 D-1-10)

〈合成例 D-10：アントラキノン誘導体 (D-1-K) の合成〉

[0254] [化51]



[0255] キノン (D-b-K) の合成

2-ヒドロキシアントラキノン (500mg、2.23mmol) のジメチルホルムアミド (22ml) 溶液に、水素化ナトリウム (117mg、2.68mmol) を0℃で添加して、10分間攪拌をした。攪拌後、反応混合物に1-ブロモオクタン (0.47ml、2.68mmol) を0℃で添加して、その混合物を130℃で1日間攪拌をした。その反応混合物を室温まで冷却して減圧下で蒸発させた。その残留物をクロロホルムで3回抽出して MgSO_4 で乾燥させてろ過した。ろ液を減圧下で蒸発させ、その混合物をカラムクロマトグラフィー (シリカゲル、クロロホルム) によって精製して、キノン (D-b-K) を得た (753mg、適量、スペクトルデータ： ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3) δ 0.90 (t, $J = 6.9$ Hz, 3H), 1.25-1.40 (m, 8H), 1.46-1.52 (m, 2H), 1.85 (ddt, $J = 6.9$ Hz, 2H), 4.15 (t, $J = 6.9$ Hz, 2H), 7.26 (dd, $J = 2.3, 8.6$ Hz, 1H), 7.71 (d, $J = 2.3$ Hz, 1H), 7.75-7.81 (m, 2H), 8.25 (d, $J = 8.6$ Hz, 1H), 8.30 (ddd, $J = 1.7, 5.2, 6.9$ Hz, 2H); ^{13}C -NMR (125 MHz, CDCl_3) δ 14.1, 22.6, 29.0, 29.2, 29.

3, 31.8, 68.8, 110.5, 121.5, 126.9, 127.1, 129.7, 133.6, 133.7, 134.1, 164.0, 182.2, 183.3; Elem. Anal. Calcd for $C_{22}H_{24}O_3$: C, 78.54; H, 7.19. Found: C, 78.5; H, 7.2)。

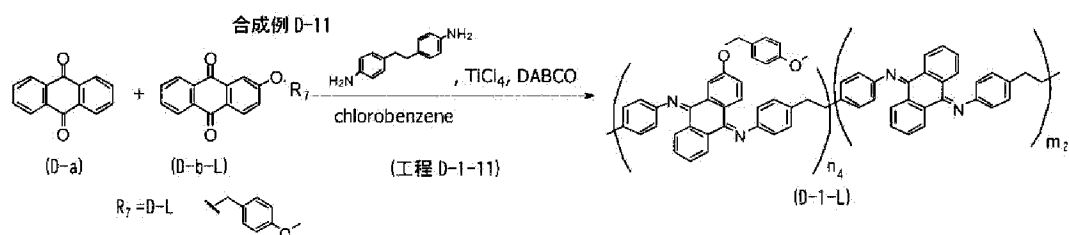
[0256] (工程D-1-10) アントラキノン誘導体 (D-1-K) の合成

アントラキノン (100mg、0.48mmol)、キノン (D-b-K) (32mg、0.10mmol)、4,4'-エチレンジアニリン (122mg、0.58mmol) 及び1,4-ジアザビスクロ[2,2,2]オクタン (377mg、3.36mmol) のクロロベンゼン (4ml) 溶液に、塩化チタン (IV) (0.11ml、0.96mmol) のクロロベンゼン (2ml) 溶液を90℃で添加して、1日間、130℃のAr下で攪拌した。その反応混合物を室温まで冷却してセライトでろ過をした。ろ液を減圧下で蒸発させてメタノールで再沈澱させて、アントラキノン誘導体 (D-1-K) を得た (179mg、収率: 77%、 $M_w = 8900$; $M_w/M_n = 1.65$. Elem. Anal. Calcd for $C_{176}H_{136}N_{12}O$: C, 86.81; H, 5.63; N, 6.90))。

[0257] (実施例D-1-11)

<合成例D-11: アントラキノン誘導体 (D-1-L) の合成>

[0258] [化52]



[0259] キノン (D-b-L) の合成

2-ヒドロキシアントラキノン (500mg、2.23mmol) のジメチルホルムアミド (22ml) 溶液に、水素化ナトリウム (117mg、2.68mmol) を0℃で添加して、10分間攪拌をした。攪拌後、反応混合物にp-メトキシベンジルククロライド (0.36 ml、2.68mmol) を0℃で添加して、その混合物を130℃で1日間攪拌をした。その反応混合物を室温まで冷却して減圧下で蒸発させた。その残留物

をクロロホルムで3回抽出してMgSO₄で乾燥させてろ過した。ろ液を減圧下で蒸発させ、その混合物をカラムクロマトグラフィー（シリカゲル、クロロホルム）によって精製して、キノン（D-b-L）を得た（771mg、適量、スペクトルデータ：¹H NMR（500 MHz, CDCl₃） δ 3.83 (s, 3H), 5.18 (s, 2H), 6.95 (d, J = 8.6 Hz, 2H), 7.33 (dd, J = 2.3, 8.6 Hz, 1H), 7.40 (d, J = 9.2 Hz, 2H), 7.75-7.81 (m, 2H), 7.82 (d, J = 2.3 Hz, 1H), 8.26 (d, J = 8.6 Hz, 1H), 8.28-8.31 (m, 2H); ¹³C-NMR（125 MHz, CDCl₃） δ 55.3, 70.5, 110.9, 114.2, 121.8, 127.1, 127.2, 127.7, 129.5, 129.8, 133.6, 133.7, 134.2, 135.6, 159.8, 163.5, 182.2, 183.3. Elem. Anal. Calcd for C₂₁H₁₄O₄: C, 76.35; H, 4.27)。

[0260] (工程D-1-1) アントラキノ誘導体（D-1-L）の合成

アントラキノ（100mg、0.48mmol）、キノン（D-b-L）（33mg、0.10mmol）、4,4'-エチレンジアニリン（122mg、0.58mmol）及び1,4-ジアザビスシクロ[2,2,2]オクタン（389mg、3.46mmol）のクロロベンゼン（4ml）溶液に、塩化チタン（IV）（0.1ml、0.86mmol）のクロロベンゼン（2ml）溶液を90℃で添加して、1日間、130℃のAr下で攪拌した。その反応混合物を室温まで冷却してセライトでろ過をした。ろ液を減圧下で蒸発させてメタノールで再沈澱させて、アントラキノ誘導体（D-1-L）を得た（134mg、収率：57%、Mw = 8200; Mw/Mn = 1.53. Elem. Anal. Calcd for C₁₇₅H₁₂₆N₁₂O₂: C, 86.53; H, 5.23; N, 6.92)。

[0261] (実施例2) <電池特性評価>

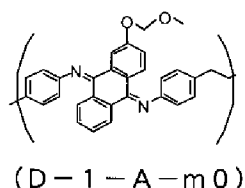
(実施例D-2-1)

<リチウムイオン二次電池用の正極用電極の作製>

上記実施例D-1-1を参照しながら合成されたアントラキノ誘導体（D-1-A-mO）（2mg）と、ケチエンブラック（ケッチエンブラックインターナショナル社製）（4mg）と、導電性バインダー（TAB-2）（宝泉製）（4mg）とを混合してシート化し、集電体であるアルミメッシュ（14φ）（ニラコ製）の表面上に圧着した。それを120℃6時間で真空乾燥し、アント

ラキノン誘導体（D-1-A-m0）を備えた電極を作製した。

[0262] [化53]



[0263] <コイン型リチウムイオン二次電池の作製>

上記電極をコイン型リチウムイオン二次電池の正極とし、1 M (mol/l) の LiPF_6 (六フッ化リン酸リチウム) 電解質塩を含むエチレンカーボネート (EC) / ジエチルカーボネート (DEC) (EC : DEC = 1 : 1 (体積比)) の混合溶液である電解液 (キシダ化学製) にその正極を含浸させた。そして、その正極上にポリプロピレン多孔質フィルムからなるセパレーター (セルガード製)、ガラスフィルター (アドバンテック製) を積層し、さらに負極となるリチウム箔 (本城金属製) を積層した。その後、周囲に絶縁パッキンを配置した状態でコイン型電池のアルミ外装を重ね、しめ機によって加圧し、正極活物質としてアントラキノン誘導体 (D-1-A-m0)、負極活物質として金属リチウムを用いた密閉型のコイン型リチウムイオン二次電池を作製した。

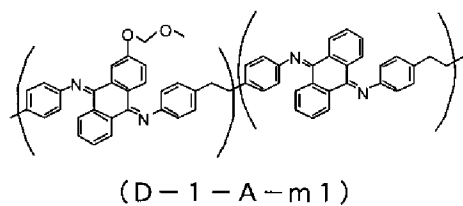
[0264] (実施例 D-2-2)

<リチウムイオン二次電池用の正極用電極の作製>

アントラキノン誘導体 (D-1-A-m0) の代わりに、実施例 D-1-1 を参照して合成されたアントラキノン誘導体 (D-1-A-m1) を用いた以外は、実施例 D-2-1 と同様な方法でアントラキノン誘導体 (D-1-A-m1) を備えた電極を作製した。

[0265]

[化54]



[0266] <コイン型リチウムイオン二次電池の作製>

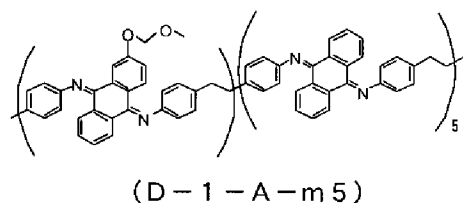
実施例D-2-1と同様な方法で、上記電極をコイン型電池の正極とし、正極活物質としてアントラキノン誘導体(D-1-A-m1)及び負極活物質として金属リチウムを用いた密閉型のコイン型リチウムイオン二次電池を作製した。

[0267] (実施例D-2-3)

<リチウムイオン二次電池用の正極用電極の作製>

アントラキノン誘導体(D-1-A-m0)の替わりに、実施例D-1-1を参照して合成されたアントラキノン誘導体(D-1-A-m5)を用いた以外は、実施例D-2-1と同様な方法でアントラキノン誘導体(D-1-A-m5)を備えた電極を作製した。

[0268] [化55]



[0269] <コイン型リチウムイオン二次電池の作製>

実施例D-2-1と同様な方法で、上記電極をコイン型電池の正極とし、正極活物質としてアントラキノン誘導体(D-1-A-m5)及び負極活物質として金属リチウムを用いた密閉型のコイン型リチウムイオン二次電池を

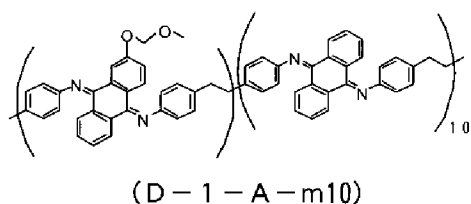
作製した。

[0270] (実施例D-2-4)

＜リチウムイオン二次電池用の正極用電極の作製＞

アントラキノン誘導体(D-1-A-m0)の替わりに、実施例D-1-1を参照して合成されたアントラキノン誘導体(D-1-A-m10)を用いた以外は、実施例D-2-1と同様な方法でアントラキノン誘導体(D-1-A-m10)を備えた電極を作製した。

[0271] [化56]



[0272] ＜コイン型リチウムイオン二次電池の作製＞

実施例D-2-1と同様な方法で、上記電極をコイン型電池の正極とし、正極活物質としてアントラキノン誘導体(D-1-A-m10)及び負極活物質として金属リチウムを用いた密閉型のコイン型リチウムイオン二次電池を作製した。

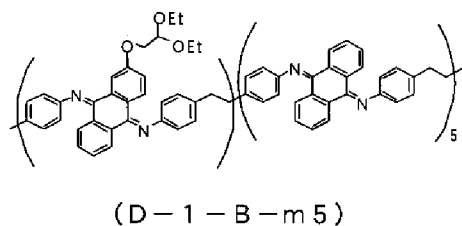
[0273] (実施例D-2-5)

＜リチウムイオン二次電池用の正極用電極の作製＞

アントラキノン誘導体(D-1-A-m0)の替わりに、実施例D-1-2を参照して合成されたアントラキノン誘導体(D-1-B-m5)を用いた以外は、実施例D-2-1と同様な方法でアントラキノン誘導体(D-1-B-m5)を備えた電極を作製した。

[0274]

[化57]



[0275] <コイン型リチウムイオン二次電池の作製>

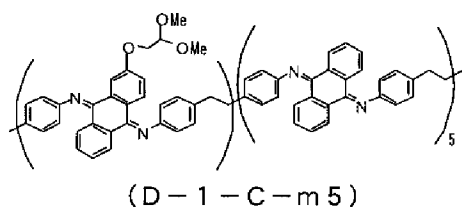
実施例D-2-1と同様な方法で、上記電極をコイン型電池の正極とし、正極活物質としてアントラキノン誘導体(D-1-B-m5)及び負極活物質として金属リチウムを用いた密閉型のコイン型リチウムイオン二次電池を作製した。

[0276] (実施例D-2-6)

<リチウムイオン二次電池用の正極用電極の作製>

アントラキノン誘導体(D-1-A-m0)の替わりに、実施例D-1-3を参照して合成されたアントラキノン誘導体(D-1-C-m5)を用いた以外は、実施例D-2-1と同様な方法でアントラキノン誘導体(D-1-C-m5)を備えた電極を作製した。

[0277] [化58]



[0278] <コイン型リチウムイオン二次電池の作製>

実施例D-2-1と同様な方法で、上記電極をコイン型電池の正極とし、正極活物質としてアントラキノン誘導体(D-1-C-m5)及び負極活物質として金属リチウムを用いた密閉型のコイン型リチウムイオン二次電池を作製した。

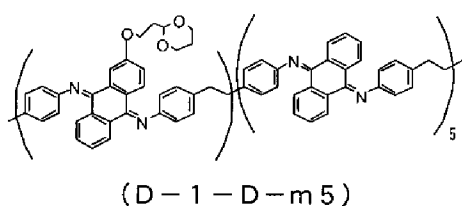
作製した。

[0279] (実施例 D-2-7)

＜リチウムイオン二次電池用の正極用電極の作製＞

アントラキノン誘導体 (D-1-A-m0) の替わりに、実施例 D-1-4 を参照して合成されたアントラキノン誘導体 (D-1-D-m5) を用いた以外は、実施例 D-2-1 と同様な方法でアントラキノン誘導体 (D-1-D-m5) を備えた電極を作製した。

[0280] [化59]



[0281] ＜コイン型リチウムイオン二次電池の作製＞

実施例 D-2-1 と同様な方法で、上記電極をコイン型電池の正極とし、正極活物質としてアントラキノン誘導体 (D-1-D-m5) 及び負極活物質として金属リチウムを用いた密閉型のコイン型リチウムイオン二次電池を作製した。

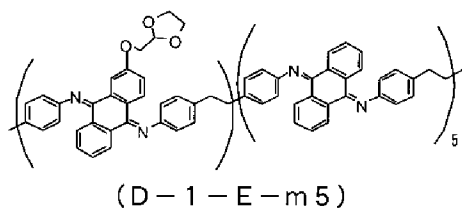
[0282] (実施例 D-2-8)

＜リチウムイオン二次電池用の正極用電極の作製＞

アントラキノン誘導体 (D-1-A-m0) の替わりに、実施例 D-1-5 を参照して合成されたアントラキノン誘導体 (D-1-E-m5) を用いた以外は、実施例 D-2-1 と同様な方法でアントラキノン誘導体 (D-1-E-m5) を備えた電極を作製した。

[0283]

[化60]



[0284] <コイン型リチウムイオン二次電池の作製>

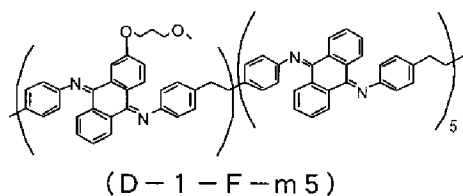
実施例D-2-1と同様な方法で、上記電極をコイン型電池の正極とし、正極活物質としてアントラキノン誘導体(D-1-E-m5)及び負極活物質として金属リチウムを用いた密閉型のコイン型リチウムイオン二次電池を作製した。

[0285] (実施例D-2-9)

<リチウムイオン二次電池用の正極用電極の作製>

アントラキノン誘導体(D-1-A-m0)の替わりに、実施例D-1-6を参照して合成されたアントラキノン誘導体(D-1-F-m5)を用いた以外は、実施例D-2-1と同様な方法でアントラキノン誘導体(D-1-F-m5)を備えた電極を作製した。

[0286] [化61]



[0287] <コイン型リチウムイオン二次電池の作製>

実施例D-2-1と同様な方法で、上記電極をコイン型電池の正極とし、正極活物質としてアントラキノン誘導体(D-1-F-m5)及び負極活物質として金属リチウムを用いた密閉型のコイン型リチウムイオン二次電池を作製した。

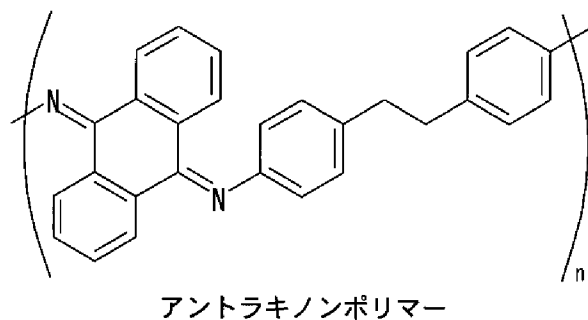
作製した。

[0288] (比較例 D-1)

〈リチウムイオン二次電池用の正極用電極の作製〉

アントラキノン誘導体 (D-1-A-m0) の替わりに、アントラキノンポリマーを用いた以外は、実施例 D-2-1 と全く同様な方法でアントラキノンポリマーを備えた電極を作製した。

[0289] [化62]



[0290] 〈コイン型リチウムイオン二次電池の作製〉

実施例 D-2-1 と全く同様な方法で、上記電極をコイン型電池の正極とし、正極活物質としてアントラキノンポリマー及び負極活物質として金属リチウムを用いた密閉型のコイン型リチウムイオン二次電池を作製した。

[0291] 〈実施例 D-2-1 ~ D-2-9、及び比較例 D-1 で作製したコイン型リチウムイオン二次電池を用いた電池特性評価〉

[0292] 実施例 D-2-1 ~ D-2-9、及び比較例 D-1 で作製したコイン型リチウムイオン二次電池を用いて、次の方法にしたがって放電試験又は充放電試験を行った。

[0293] 温度 25℃ の環境下、実施例 D-2-1 ~ D-2-9、及び比較例 D-1 で作製したコイン型リチウムイオン二次電池を 0.05 ミリアンペア (mA) の定電流で 2 ボルト (V) に達するまで放電した。

[0294] 温度 25℃ の環境下、実施例 D-2-3、D-2-6、D-2-9 及び比較例 D-1 で作製したコイン型リチウムイオン二次電池を 0.05 ミリアン

ペア (mA) の定電流で2ボルト (V) に達するまで放電し、5分間の休止後、0.05ミリアンペア (mA) の定電流で4ボルト (V) に達するまで充電した。これを1サイクルとして、100サイクルまで充放電試験を行った。

[0295] <実施例D-2-1~D-2-9、及び比較例D-1で作製したコイン型リチウムイオン二次電池の電池特性の評価結果>

[0296] 実施例D-2-1~D-2-4で作製したコイン型リチウムイオン二次電池を用いた放電試験の結果を図11に示す。図11は放電曲線(放電容量値 (mAh/g) vs. 電圧 (V))を表す。実施例D-2-3、D-2-5~D-2-9で作製したコイン型リチウムイオン二次電池を用いた放電試験の結果を図12に示す。図12は放電曲線(放電容量値 (mAh/g) vs. 電圧 (V))を表す。比較例D-1で作製したコイン型リチウムイオン二次電池を用いた放電試験の結果を図13に示す。図13は、放電曲線(放電容量値 (mAh/g) vs. 電圧 (V))を表す。実施例D-2-3、D-2-6、D-2-9及び比較例D-1で作製したコイン型リチウムイオン二次電池を用いた充放電試験の結果を図14に示す。図14は、本発明のアントラキノン誘導体(D-1-A-m5、D-1-C-m5、及びD-1-F-m5)を用いたコイン型リチウムイオン二次電池と比較例のアントラキノンポリマーを用いたコイン型リチウムイオン二次電池との100サイクル目の電池容量の結果である。本発明のアントラキノン誘導体(D-1-A-m5、D-1-C-m5、及びD-1-F-m5)を用いたコイン型リチウムイオン二次電池の電池容量の値は、比較例D-1のアントラキノンポリマーを用いたコイン型リチウムイオン二次電池の電池容量値を1.0としたときの比率値である。

[0297] 無置換のアントラキノンと2位にメトキシメチル基を有するキノンとの割合を任意に変更したところ、図11から明らかなように、アントラキノン(m):2位にメトキシメチルアントラキノン(n)が、5:1のとき、すなわち、実施例D-2-3のアントラキノン誘導体(D-1-A-m5)を用

いたコイン型リチウムイオン二次電池の電池容量が最大値を示した。図 1 1 及び図 1 3 から明らかなように、比較例 D-1 のアントラキノンポリマーを用いたコイン型リチウムイオン二次電池の電池容量に対して、実施例 D-2-1 及び 2-3 のアントラキノン誘導体 (D-1-A-m 0 及び D-1-A-m 5) を用いたコイン型リチウムイオン二次電池の電池容量は高い値を示し、リチウムイオン二次電池用途適性が良好であることが確認された。また、実施例 D-2-2 及び D-2-4 のアントラキノン誘導体 (D-1-A-m 0、D-1-A-m 1 及び D-1-A-m 10) を用いたコイン型リチウムイオン二次電池の電池容量は比較例 D-1 のアントラキノンポリマーを用いたコイン型リチウムイオン二次電池の電池容量に対して、ほぼ同等の値を示し、リチウムイオン二次電池用途適性に問題ないことが確認された。

[0298] 図 1 2 及び図 1 3 から明らかなように、実施例 D-2-3 のアントラキノン誘導体 (D-1-A-m 5)、実施例 D-2-6 のアントラキノン誘導体 (D-1-C-m 5)、実施例 D-2-9 のアントラキノン誘導体 (D-1-F-m 5)、及び実施例 D-2-8 のアントラキノン誘導体 (D-1-E-m 5) を用いたコイン型リチウムイオン二次電池の電池容量は、比較例 D-1 のアントラキノンポリマーを用いたコイン型リチウムイオン二次電池の電池容量に対して、高い値を示し、アントラキノン誘導体 (D-1-A-m 5)、アントラキノン誘導体 (D-1-C-m 5)、アントラキノン誘導体、及びアントラキノン誘導体 (D-1-E-m 5) は、リチウムイオン二次電池用途適性が良好であることが確認された。実施例 D-2-5 のアントラキノン誘導体 (D-1-B-m 5) を用いたコイン型リチウムイオン二次電池の電池容量は、比較例 D-1 のアントラキノンポリマーを用いたコイン型リチウムイオン二次電池の電池容量に対して、ほぼ同等の値を示し、実施例 D-2-4 のアントラキノン誘導体 (D-1-D-m 5) を用いたコイン型リチウムイオン二次電池の電池容量は、比較例 D-1 のアントラキノンポリマーを用いたコイン型リチウムイオン二次電池の電池容量に対して、やや低い値を示した。

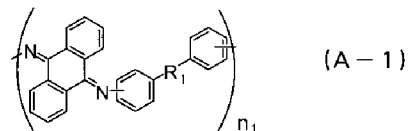
[0299] 図14を参照すると、実施例D-2-3のアントラキノン誘導体(D-1-A-m5)を用いたコイン型リチウムイオン二次電池の電池容量値が一番高い値を示し、高容量化と長寿命化(サイクル適性)との両方を同時に達成したことが確認された。また、実施例D-2-6及び2-9のアントラキノン誘導体(D-1-C-m5、及びD-1-F-m5)を用いたコイン型リチウムイオン二次電池の電池容量値は比較例D-1のアントラキノンポリマーを用いたコイン型リチウムイオン二次電池の電池容量とほぼ同等の値を示し、サイクル適性に問題ないことが確認された。

[0300] 自動車等の車両に、実施例D-2-1～D-2-9で作製したコイン型リチウムイオン二次電池を搭載したところ、実施例D-2-1～D-2-9で作製したコイン型リチウムイオン二次電池が、信頼性の高い安定な電源として重要な役割を果たしていることを確認した。

請求の範囲

[請求項1] 下記一般式（A－1）で表されることを特徴とする、アントラキノ
ン誘導体A。

[化1]



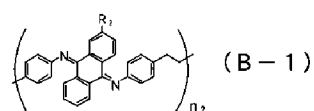
（該一般式（A－1）中、 R_1 は、置換若しくは無置換の脂肪族炭化水素基、又は置換若しくは無置換の芳香族炭化水素基を示し、 n_1 は1～100の整数である。）

[請求項2] 前記 R_1 が置換若しくは無置換のフェニレン基又は置換若しくは無置換のチエニレン基であることを特徴とする、請求項1に記載のアントラキノ
ン誘導体A。

[請求項3] 請求項1又は2に記載のアントラキノ
ン誘導体Aを含有することを特徴とする、リチウムイオン二次電池用の正極活物質。

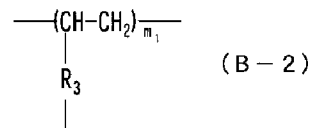
[請求項4] 下記一般式（B－1）で表されることを特徴とする、アントラキノ
ン誘導体B。

[化2]



（該一般式（B－1）中、 R_2 は、置換若しくは無置換の脂肪族炭化水素基、置換若しくは無置換の芳香族炭化水素基、又は下記一般式（B－2）で表される基を示し、 n_2 は1～100の整数である。）

[化3]



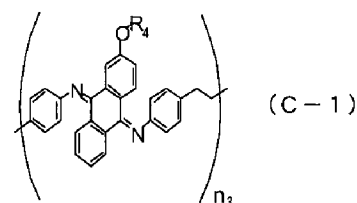
(該一般式 (B-2) 中、 R_3 は、連結基又は単結合を示し、 n_1 は 1 ~ 10 の整数である。)

[請求項5] 前記 R_3 が置換又は無置換のフェニレン基であることを特徴とする、請求項4に記載のアントラキノン誘導体B。

[請求項6] 請求項4又は5に記載のアントラキノン誘導体Bを含有することを特徴とする、リチウムイオン二次電池用の正極活物質。

[請求項7] 下記一般式 (C-1) で表されることを特徴とする、アントラキノン誘導体C1。

[化4]

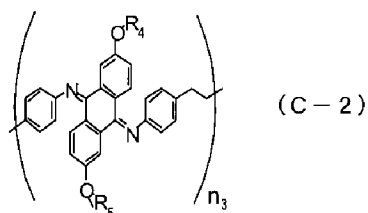


(該一般式 (C-1) 中、 R_4 は、置換若しくは無置換の脂肪族炭化水素基、又は置換若しくは無置換の芳香族炭化水素基を示し、 n_3 は 1 ~ 100 の整数である。)

[請求項8] 前記 R_4 が、メトキシメチル基又はp-メトキシベンジル基であることを特徴とする、請求項7に記載のアントラキノン誘導体C1。

[請求項9] 下記一般式 (C-2) で表されることを特徴とする、アントラキノン誘導体C2。

[化5]



(該一般式 (C-2) 中の R_4 は前記一般式 (C-1) 中の R_4 と同義であり、該一般式 (C-2) 中、 R_5 は置換若しくは無置換の脂肪族炭化水素基、又は置換若しくは無置換の芳香族炭化水素基を示し、 n_3 は 1 ~ 100 の整数である。)

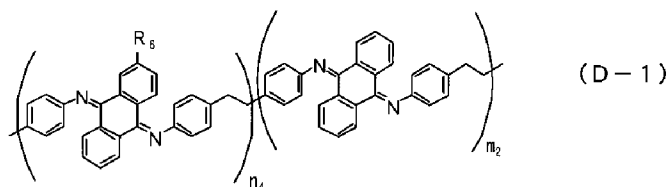
[請求項10] 前記 R_4 及び／又は前記 R_5 が、メトキシメチル基及び／又は *p*-メトキシベンジル基であることを特徴とする、請求項9に記載のアントラキノン誘導体C2。

[請求項11] 請求項7又は8に記載のアントラキノン誘導体C1を含有することを特徴とする、リチウムイオン二次電池用の正極活物質。

[請求項12] 請求項9又は10に記載のアントラキノン誘導体C2を含有することを特徴とする、リチウムイオン二次電池用の正極活物質。

[請求項13] 下記一般式 (D-1) で表されることを特徴とする、アントラキノン誘導体D。

[化6]



(該一般式 (D-1) 中、 R_6 は、置換若しくは無置換の脂肪族炭化水素基、置換若しくは無置換の芳香族炭化水素基、又は下記一般式 (D-2) で表される基を示し、 n_4 は 1 ~ 100 の整数であり、 m_2

は0又は1～100の整数である。)

[化7]



(該一般式 (D-2) 中、 R_7 は、置換若しくは無置換の脂肪族炭化水素基、又は置換若しくは無置換の芳香族炭化水素基を示す。)

[請求項14] 前記 R_6 がヘテロ原子を有する置換基であることを特徴とする、請求項13に記載のアントラキノン誘導体D。

[請求項15] 前記 R_7 がヘテロ原子を有する置換基であることを特徴とする、請求項13又は14に記載のアントラキノン誘導体D。

[請求項16] 請求項13から15のいずれか1項に記載のアントラキノン誘導体Dを含有することを特徴とする、リチウムイオン二次電池用の正極活物質。

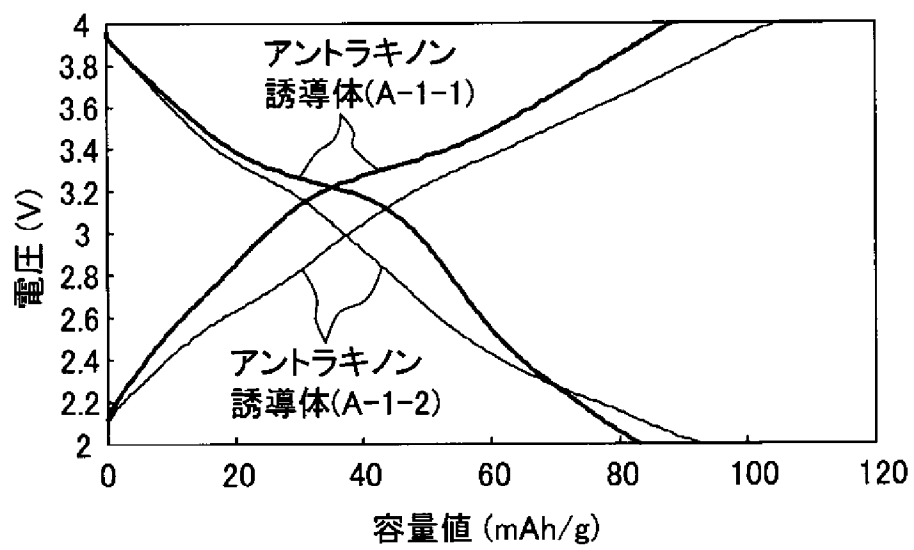
[請求項17] 請求項3、6、11、12又は16に記載の正極活物質が集電体の少なくとも表面に備えられることを特徴とする、リチウムイオン二次電池用の正極。

[請求項18] 正極と、負極と、電解質とを少なくとも構成要素とするリチウムイオン二次電池において、該正極が請求項17に記載の正極であることを特徴とする、リチウムイオン二次電池。

[請求項19] 請求項18に記載のリチウムイオン二次電池を搭載した車両。

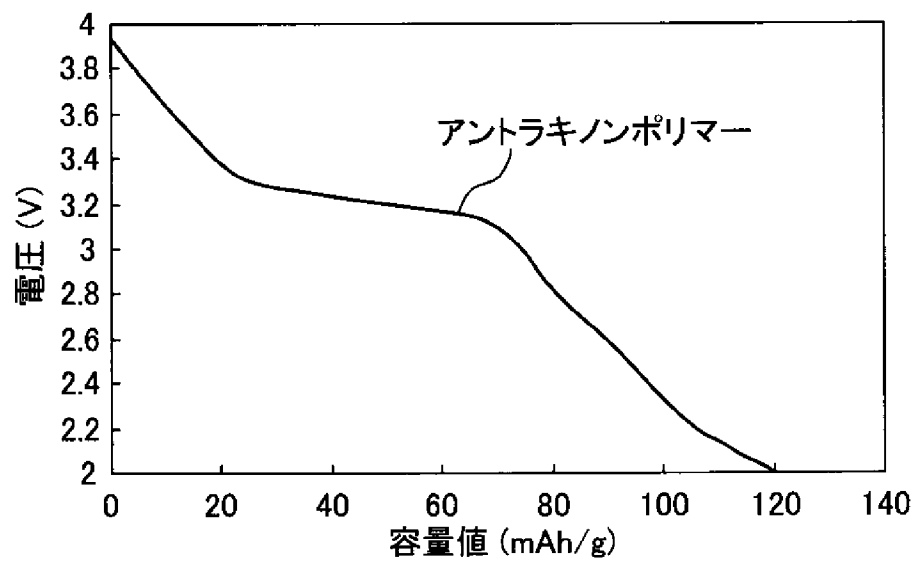
[図1]

図1



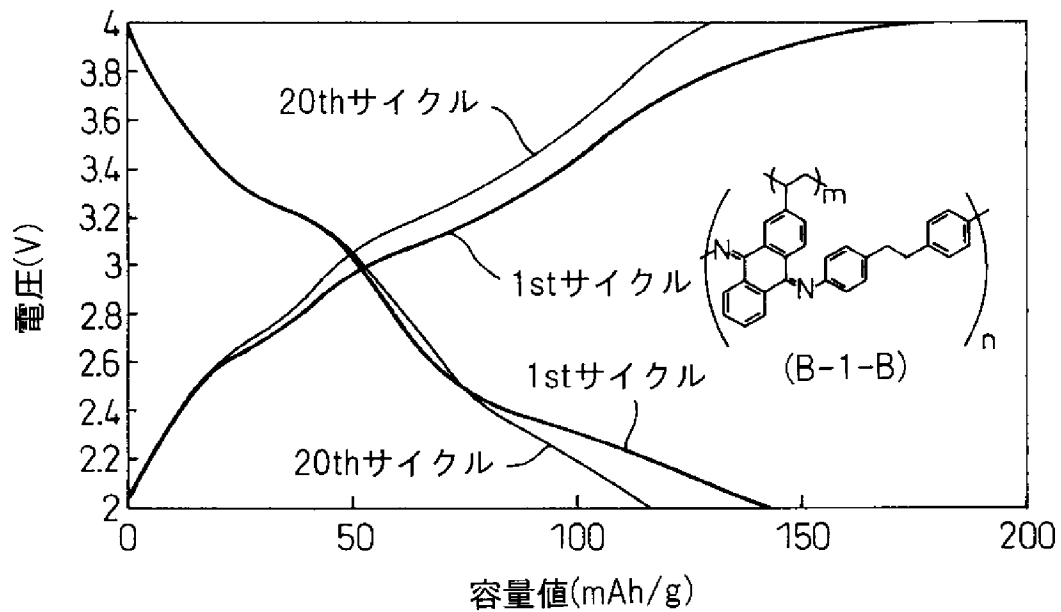
[図2]

図2



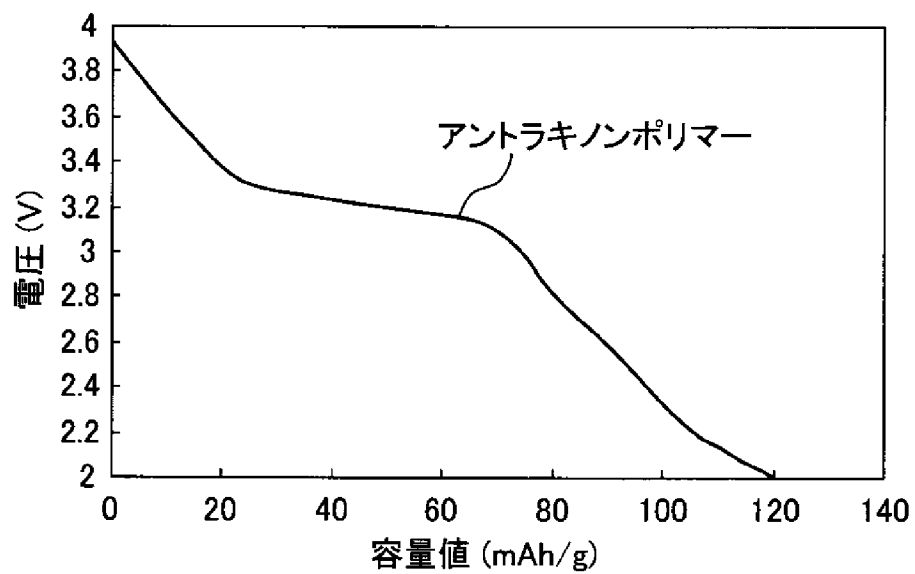
[図3]

図3



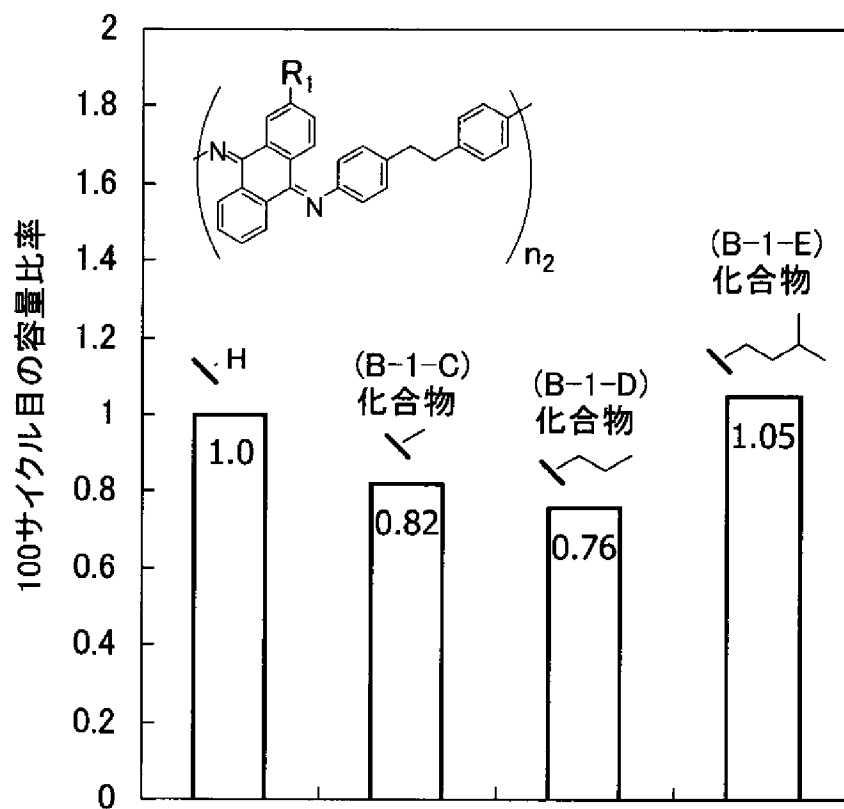
[図4]

図4



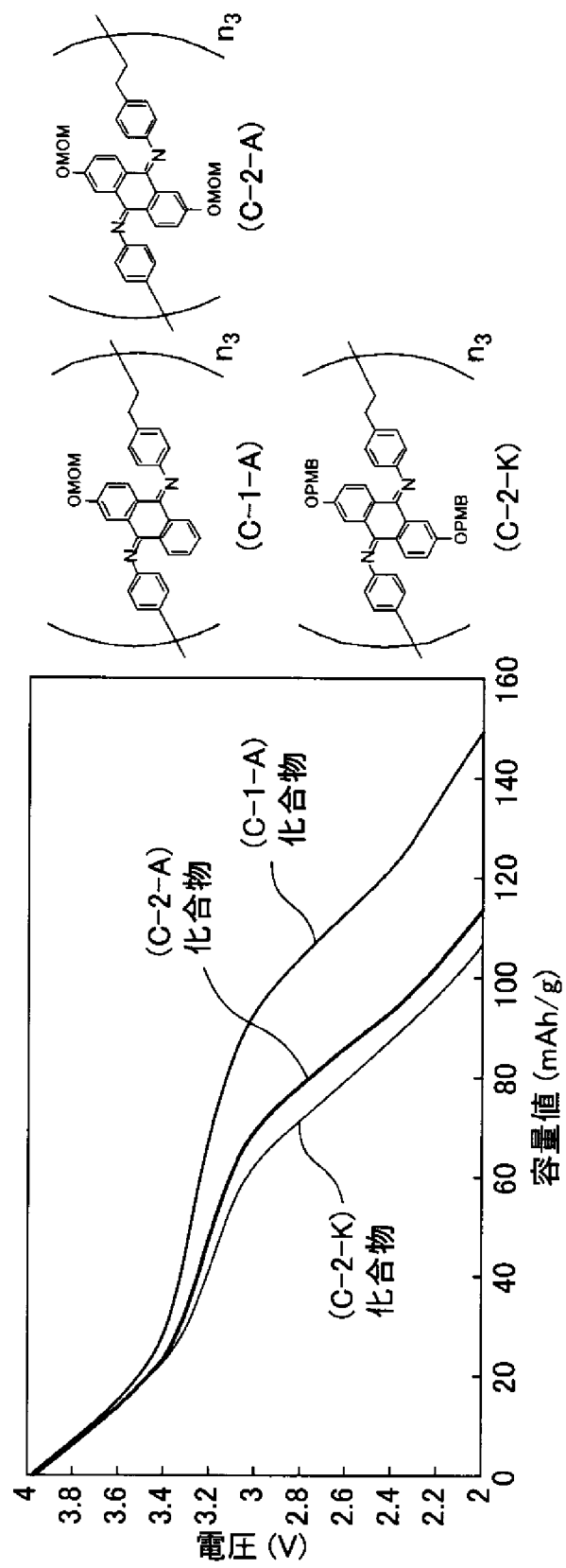
[図5]

図5



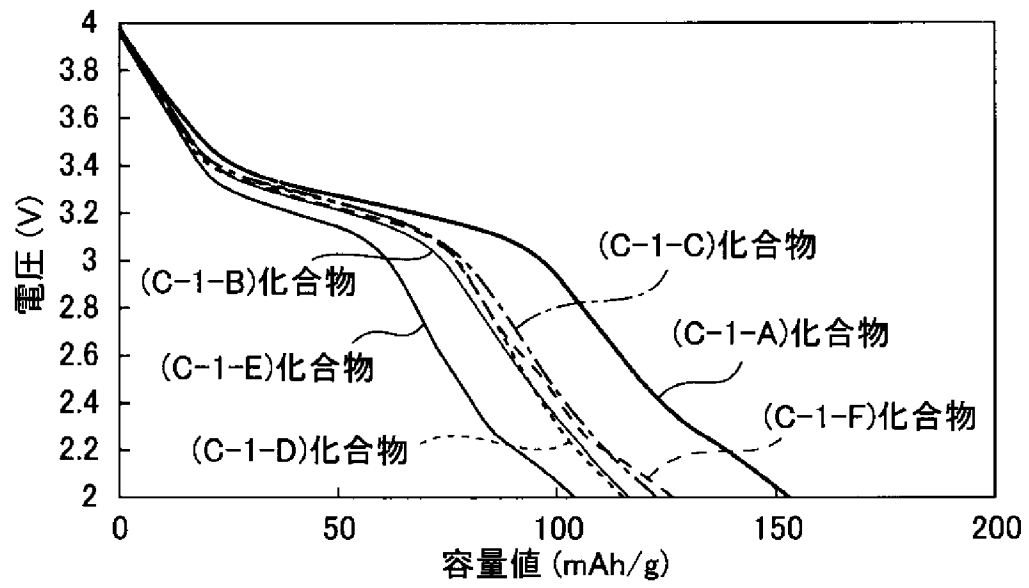
[図6]

図6



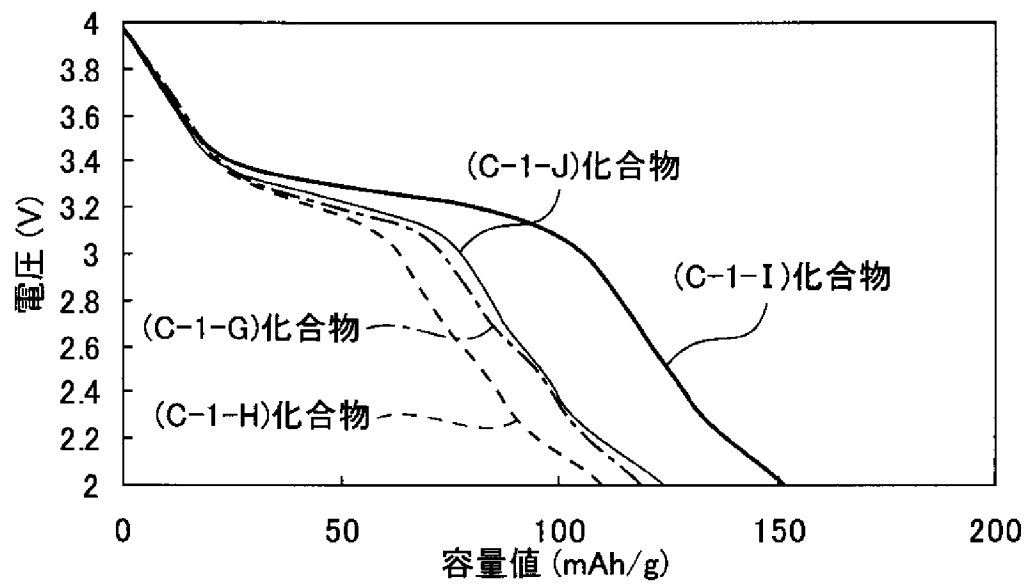
[図7]

図7



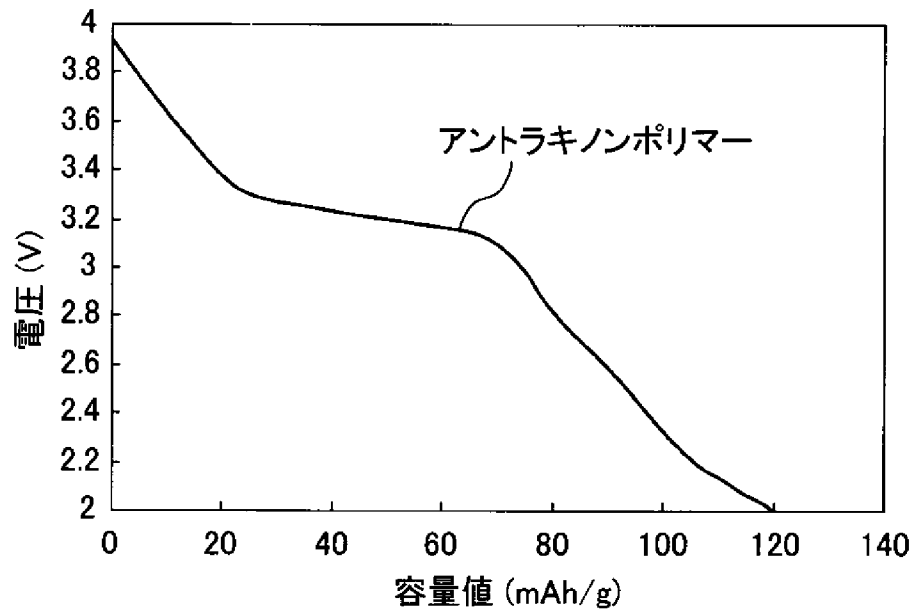
[図8]

図8



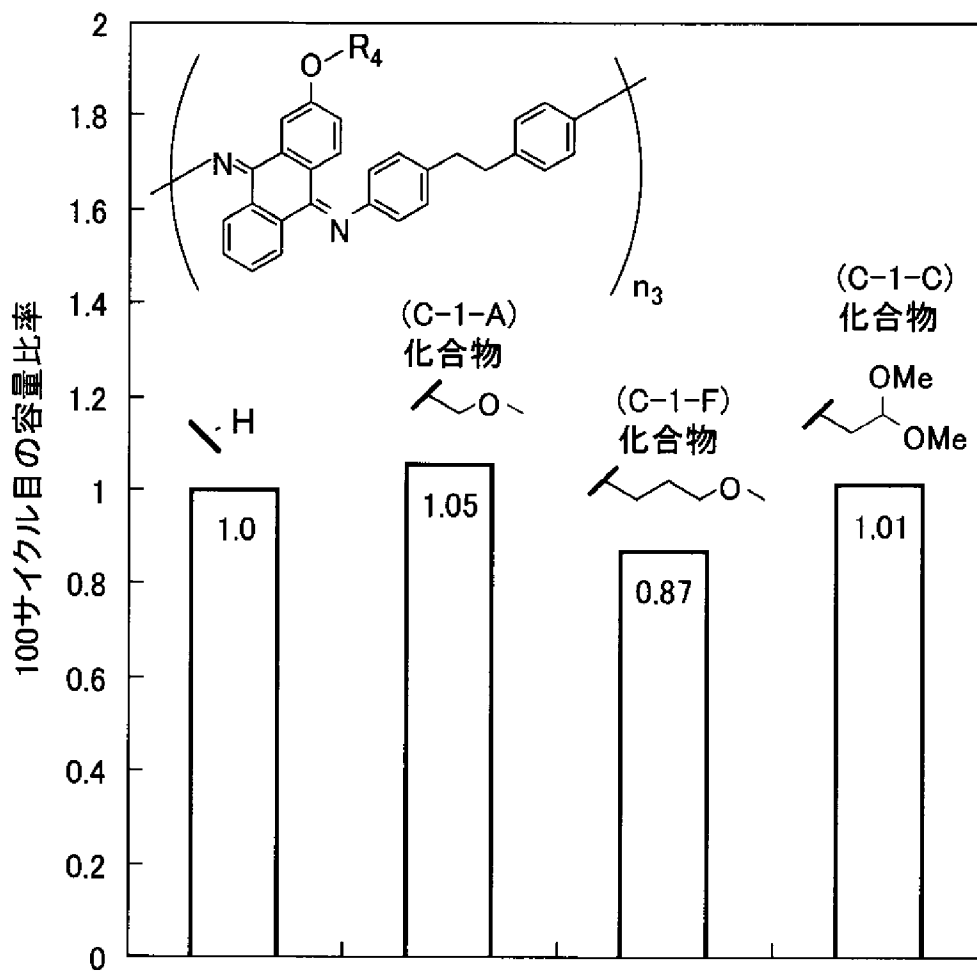
[図9]

図9



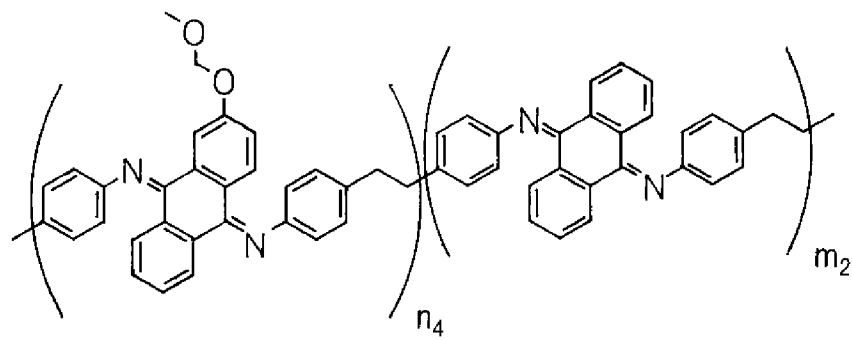
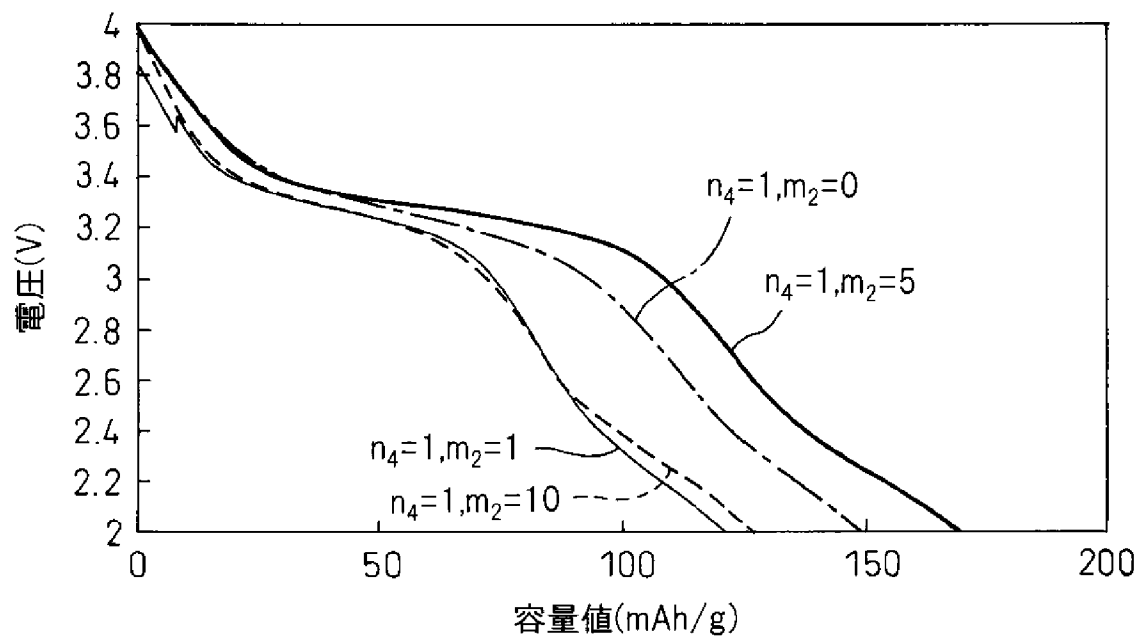
[図10]

図10



[図11]

図11

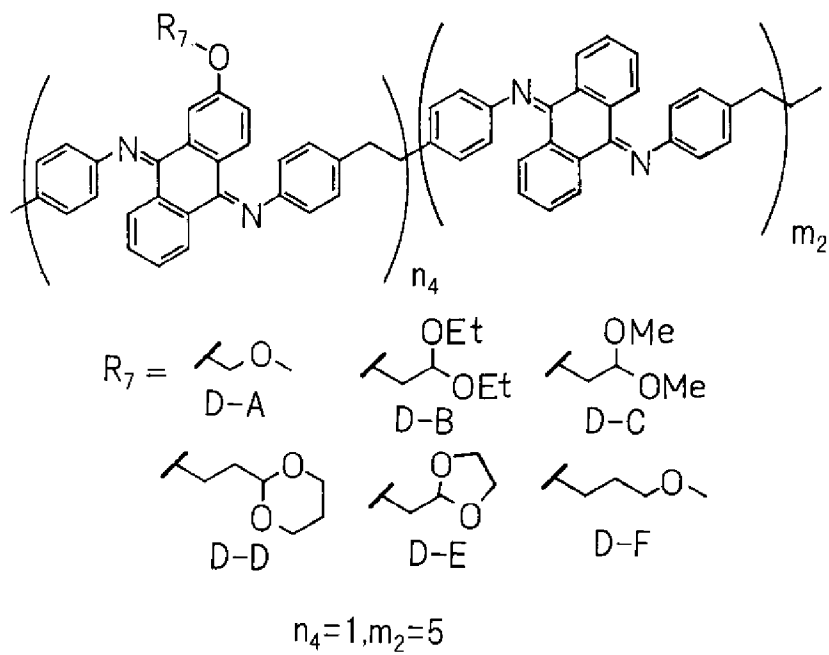
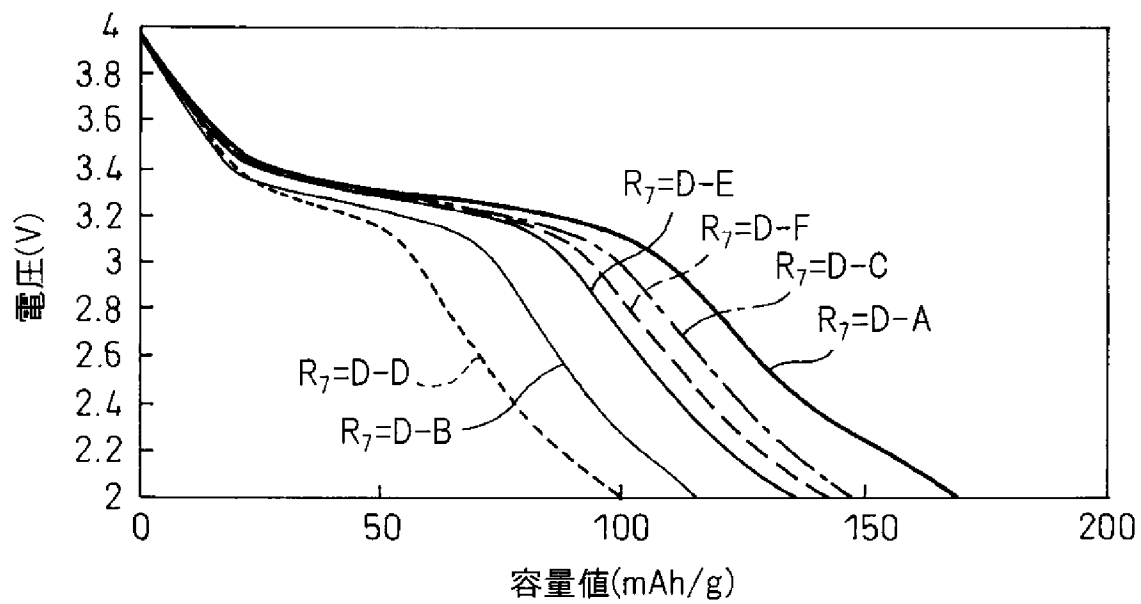


(D-1-A)

 $n_4=1, m_2=0, 1, 5, 10$

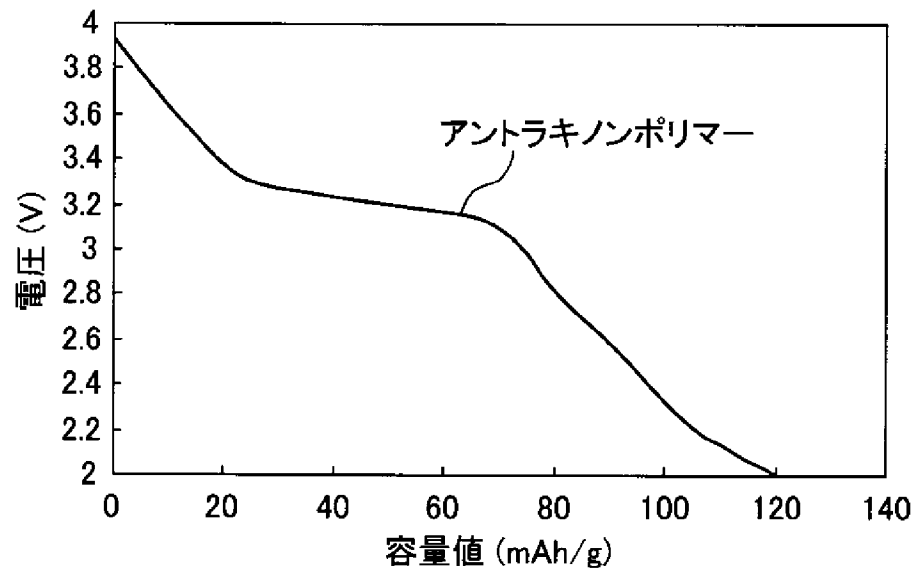
[図12]

図12



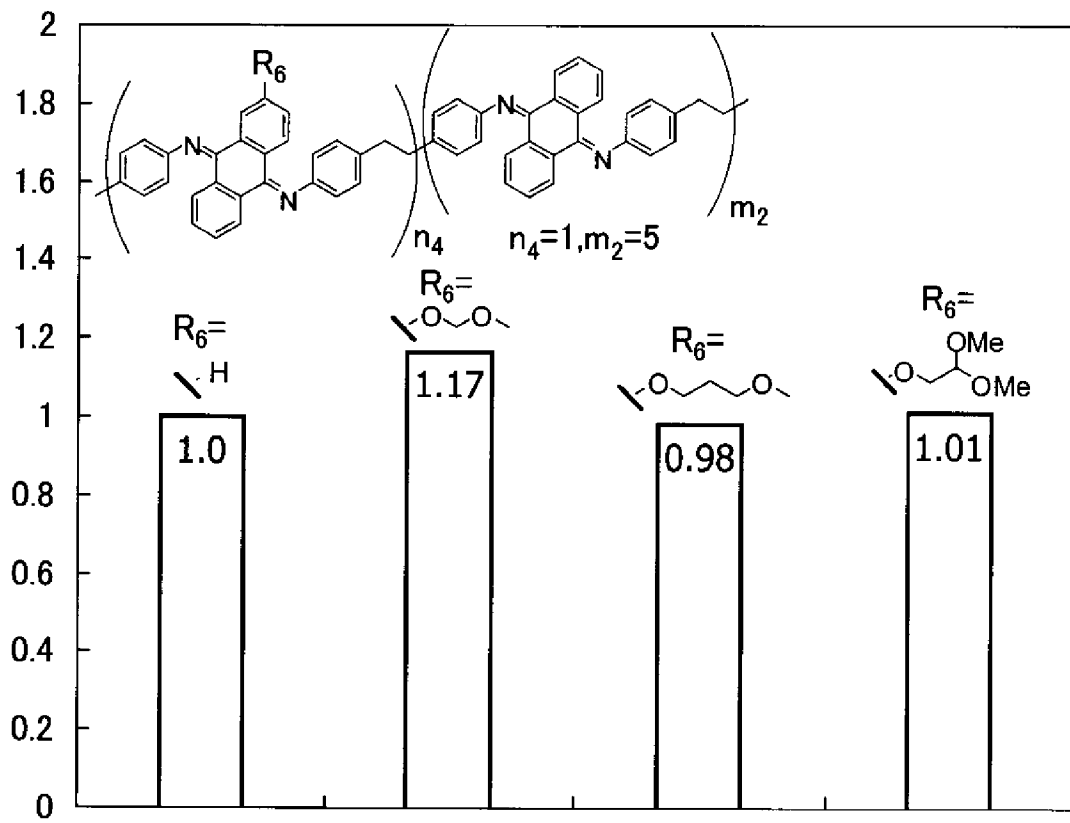
[図13]

図13



[図14]

図14



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/054167

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08G61/12(2006.01)i, C07C251/24(2006.01)i, C08G73/00(2006.01)i, H01M4/137(2010.01)i, H01M4/60(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)

C08G61/00-73/26, C07C251/24, H01M4/137, H01M4/60

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)

CAPLUS (STN), CASREACT (STN), REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP 2005-002278 A (Kanagawa Academy of Science and Technology), 06 January 2005 (06.01.2005), claims 1 to 7; paragraphs [0001] to [0002], [0022] to [0024] (Family: none)	1, 3, 17-19 2, 4-16
P, X P, A	JP 2011-222318 A (Toyota Industries Corp.), 04 November 2011 (04.11.2011), claims 1 to 8; paragraph [0052] (Family: none)	1, 3, 17-19 2, 4-16

☒ 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
14 May, 2012 (14.05.12)

Date of mailing of the international search report
29 May, 2012 (29.05.12)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/054167

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2008/143272 A1 (Sumitomo Chemical Co., Ltd.), 27 November 2008 (27.11.2008), claims 1 to 28 & JP 2008-308677 A & US 2010/0156284 A1 & EP 2159244 A1 & CN 101743265 A & KR 10-2010-0017794 A & TW 200906891 A	1-19
A	JP 11-279279 A (Nissan Chemical Industries, Ltd.), 12 October 1999 (12.10.1999), claims 1 to 24 & US 6153726 A & GB 9725648 A & GB 9725649 A & GB 9725650 A & GB 9725648 A0 & EP 921147 A2 & DE 69828573 D & DE 69828573 T	1-19
A	JP 49-052239 A (Dainichi-Nippon Cables, Ltd.), 21 May 1974 (21.05.1974), page 2, lower left column (Family: none)	1-19
A	JP 2004-006863 A (Ricoh Co., Ltd.), 08 January 2004 (08.01.2004), claim 1; table 2 (Family: none)	1-19
A	JP 2004-189949 A (Kanagawa Academy of Science and Technology), 08 July 2004 (08.07.2004), claims 1 to 9 (Family: none)	1-19

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. C08G61/12(2006.01)i, C07C251/24(2006.01)i, C08G73/00(2006.01)i, H01M4/137(2010.01)i,
H01M4/60(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. C08G61/00-73/26, C07C251/24, H01M4/137, H01M4/60

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)

CAplus (STN), CASREACT (STN), REGISTRY (STN)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X A	JP 2005-002278 A (財団法人神奈川科学技術アカデミー) 2005.01.06, 請求項 1-7、【0001】-【0002】、【0022】 - 【0024】 (ファミリーなし)	1, 3, 17-19 2, 4-16
P, X P, A	JP 2011-222318 A (株式会社豊田自動織機) 2011.11.04, 請求項 1 - 8、【0052】 (ファミリーなし)	1, 3, 17-19 2, 4-16

☒ 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

1 4 . 0 5 . 2 0 1 2

国際調査報告の発送日

2 9 . 0 5 . 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)

井津 健太郎

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

4 J

4 1 6 4

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
A	WO 2008/143272 A1 (住友化学株式会社) 2008. 11. 27, 請求項 1 - 2 8 & JP 2008-308677 A & US 2010/0156284 A1 & EP 2159244 A1 & CN 101743265 A & KR 10-2010-0017794 A & TW 200906891 A	1-19
A	JP 11-279279 A (日産化学工業株式会社) 1999. 10. 12, 請求項 1 - 2 4 & US 6153726 A & GB 9725648 A & GB 9725649 A & GB 9725650 A & GB 9725648 A0 & EP 921147 A2 & DE 69828573 D & DE 69828573 T	1-19
A	JP 49-052239 A (大日本電線株式会社) 1974. 05. 21, 第 2 頁左下 欄 (ファミリーなし)	1-19
A	JP 2004-006863 A (株式会社リコー) 2004. 01. 08, 請求項 1、【表 2】 (ファミリーなし)	1-19
A	JP 2004-189949 A (財団法人神奈川科学技術アカデミー) 2004. 07. 08, 請求項 1 - 9 (ファミリーなし)	1-19