

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6510527号
(P6510527)

(45) 発行日 令和1年5月8日 (2019. 5. 8)

(24) 登録日 平成31年4月12日 (2019. 4. 12)

(51) Int. Cl.

F I

C O 7 D 487/22 (2006. 01)
H O 1 L 51/44 (2006. 01)C O 7 D 487/22 C S P
H O 1 L 31/04 1 1 2 C

請求項の数 15 (全 39 頁)

(21) 出願番号 特願2016-538059 (P2016-538059)
 (86) (22) 出願日 平成26年12月4日 (2014. 12. 4)
 (65) 公表番号 特表2017-502004 (P2017-502004A)
 (43) 公表日 平成29年1月19日 (2017. 1. 19)
 (86) 国際出願番号 PCT/IB2014/066581
 (87) 国際公開番号 W02015/087210
 (87) 国際公開日 平成27年6月18日 (2015. 6. 18)
 審査請求日 平成29年11月28日 (2017. 11. 28)
 (31) 優先権主張番号 13197269. 7
 (32) 優先日 平成25年12月13日 (2013. 12. 13)
 (33) 優先権主張国 欧州特許庁 (EP)

(73) 特許権者 514095985
 エコール ポリテクニーク フェデラル
 ドゥ ローザンヌ (エーペーエフエル)
 スイス国, 1 0 1 5 ローザンヌ, エーペー
 エフエル イノバティオン パル ジ,
 エーペーエフエルーテテオ
 (74) 代理人 100099759
 弁理士 青木 篤
 (74) 代理人 100077517
 弁理士 石田 敬
 (74) 代理人 100087413
 弁理士 古賀 哲次
 (74) 代理人 100128495
 弁理士 出野 知

最終頁に続く

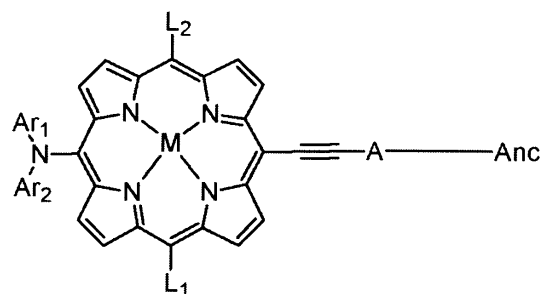
(54) 【発明の名称】 色素増感太陽電池のためのポルフィリンベースの増感剤

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

式 (I)

【化 1】

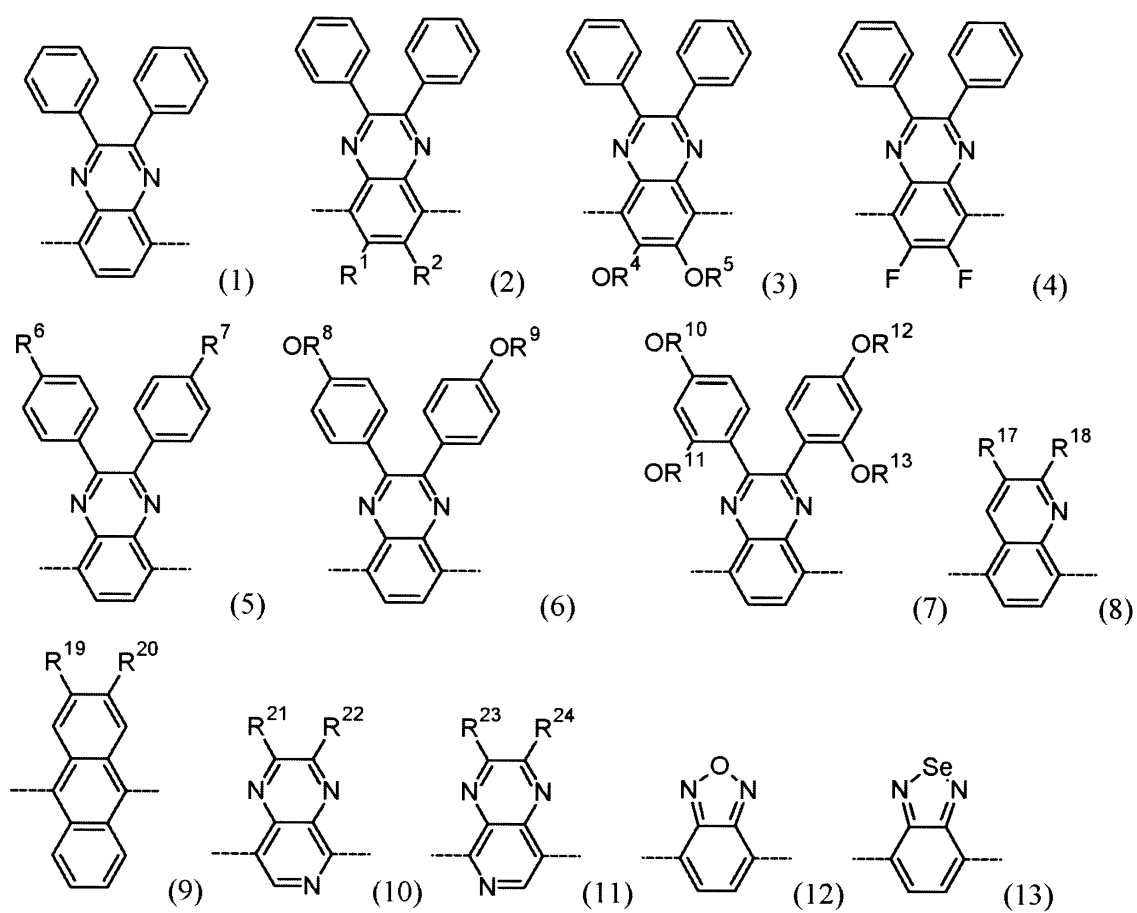


(I)

(式中、

- MはCo、Cu、Fe、Mg、Mn、Ni、Si若しくはZnから選択され、又はMはポルフィリンコアを構成する2つのピロール部分を置換する2つのH（水素）であり、
- Aは式(1)～(36)及び(103)～(107)

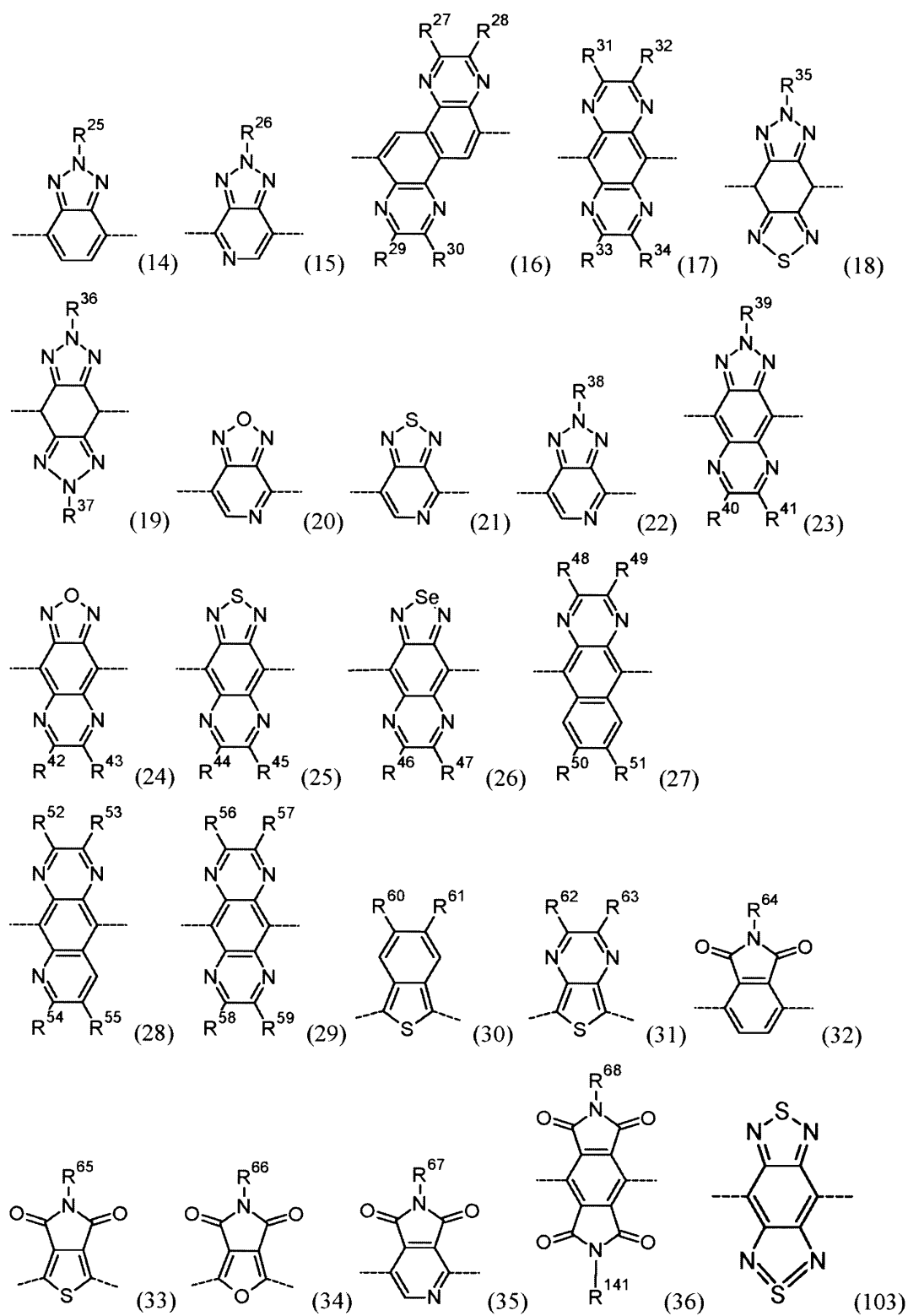
【化 2】



10

20

【化 3】



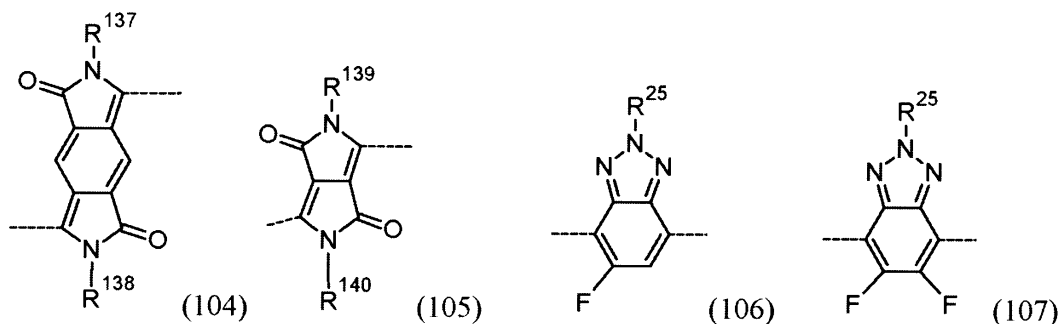
10

20

30

40

【化 4】



10

(式中、 $R^1 \sim R^{68}$ 及び $R^{137} \sim R^{141}$ はH、C1～C16アルキル、C1～C16アルコキシ、C1～C16チオアルキル、C1～C16アルコキシアルキル、C6～C16アリール、C7～C16アリールアルキル又はC4～C16ヘテロアリール、C4～C16ヘテロアリールアルキル（ヘテロ原子はO、S、又はNから選択される）から独立に選択される置換基である）のいずれか1つによる部分から選択されるアクセプター基であり、
 - Ancはさらに置換されたC6～C16アリール又はC4～C16ヘテロアリール（ヘテロ原子はO、S、又はNから選択される）から選択されるアンカー基であり、さらなる置換基はCOOH、=O（ケト）、C4～C16シアノアルケニルカルボン酸から選択され、

20

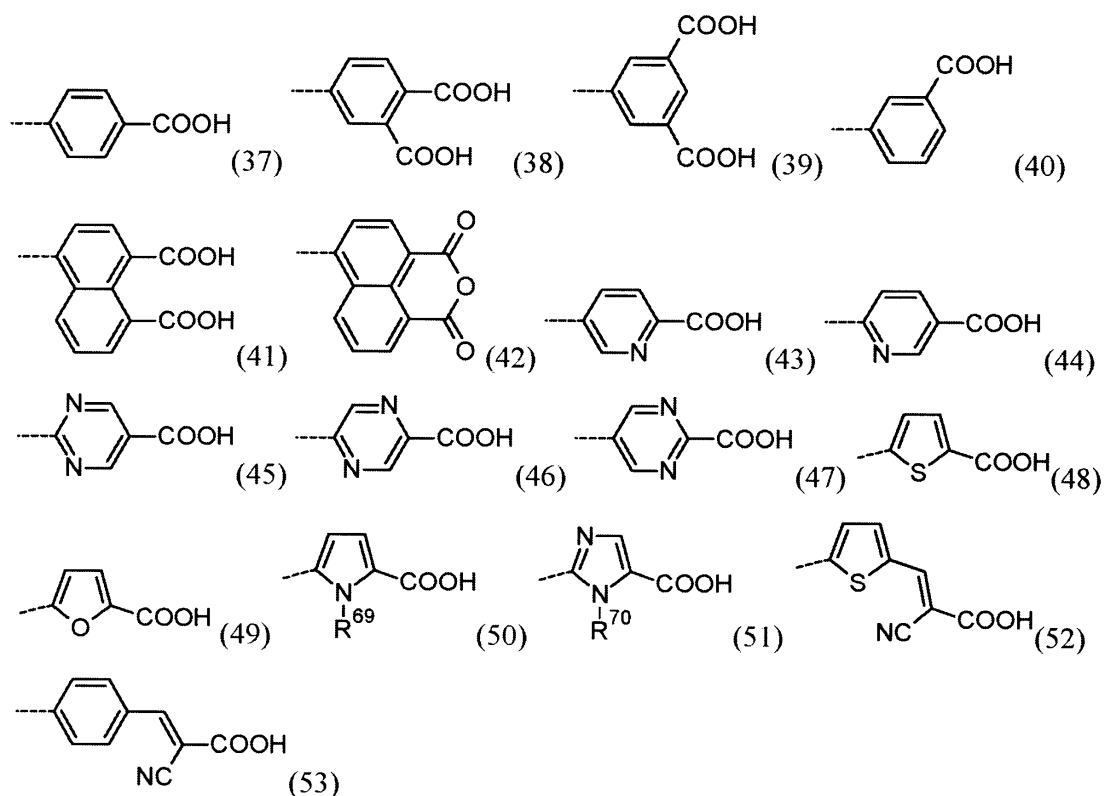
- L_1 及び L_2 は、さらに置換された又は置換されていないC6～C16アリール又はC4～C16ヘテロアリール（ヘテロ原子はO、S、又はNから選択される）から独立に選択される置換基であり、さらなる置換基はH、C1～C16アルキル、C1～C16アルコキシ、C1～C16チオアルキル、C1～C16アルコキシアルキル、C6～C16アリール、C7～C16アリールアルキル、又はC4～C16ヘテロアリール、C4～C16ヘテロアリールアルキル（ヘテロ原子はO、S、又はNから選択される）から選択され、
 - Ar_1 及び Ar_2 は、さらに置換された又は置換されていないC6～C16アリール、C12～C32ジアリール、C4～C16ヘテロアリール（ヘテロ原子はO、S、又はNから選択される）から選択されるドナー置換基であり、さらなる置換基はH、C1～C16アルキル、C1～C16アルコキシ、C1～C16チオアルキル、C1～C16アルコキシアルキル、C6～C16アリール、C7～C16アリールアルキル又はC4～C16ヘテロアリール、C4～C16ヘテロアリールアルキル（ヘテロ原子はO、S、又はNから選択される）から選択される）の化合物。

30

【請求項 2】

Ancが、式(37)～(53)

【化 5】



(式中、R⁶⁹及びR⁷⁰はH、C1～C16アルキル、C1～C16アルコキシ、C1～C16チオアルキル、C1～C16アルコシアルキル、C6～C16アリール、C7～C16アリールアルキル、又はC4～C16ヘテロアリール、C4～C16ヘテロアリールアルキル（ヘテロ原子はO、S、又はNから選択される）から独立に選択される置換基である）のいずれか1つによる1つの部分から選択される、請求項1に記載の式（I）の化合物。

【請求項 3】

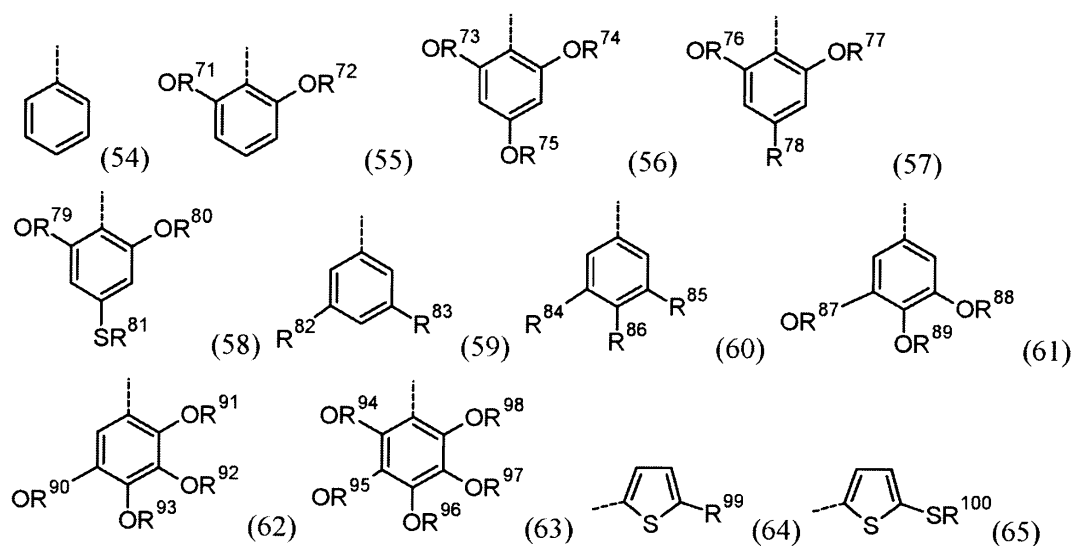
L₁及びL₂が、式（54）～（65）

10

20

30

【化 6】



10

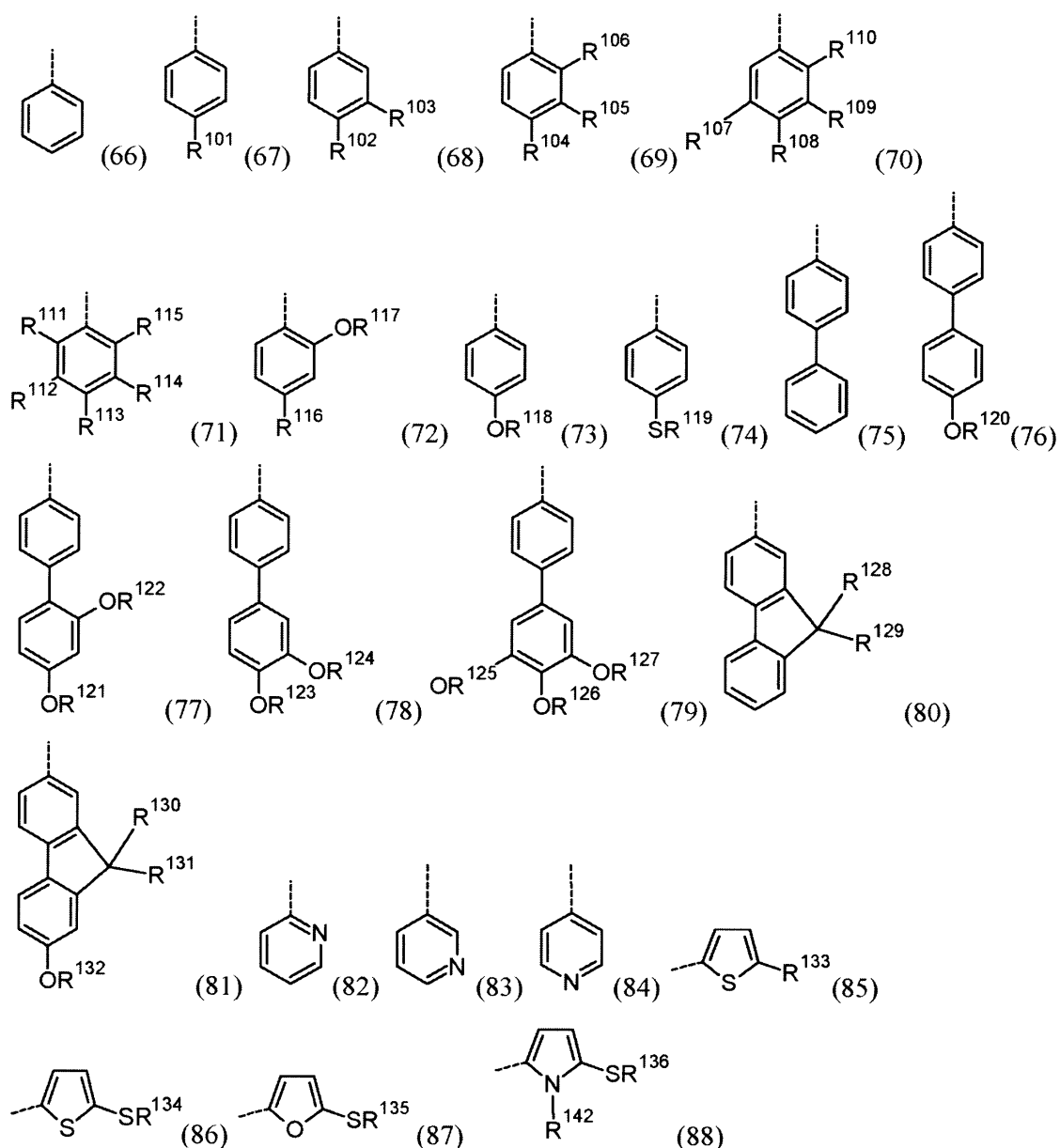
(式中、R⁷¹～R¹⁰⁰はH、C 1～C 1 6 アルキル、C 1～C 1 6 アルコキシ、C 1～C 1 6 チオアルキル、C 1～C 1 6 アルコキシアルキル、C 6～C 1 6 アリール、C 7～C 1 6 アリールアルキル、又はC 4～C 1 6 ヘテロアリール、C 4～C 1 6 ヘテロアリールアルキル（ヘテロ原子はO、S、又はNから選択される）から独立に選択される置換基である）のいずれか1つによる部分から独立に選択される、請求項1又は2に記載の式（I）の化合物。

20

【請求項 4】

A r₁及びA r₂が、式（6 6）～（8 8）

【化 7】



(式中、 $R^{101} \sim R^{136}$ 及び R^{142} はH、C1～C16アルキル、C1～C16アルコキシ、C1～C16チオアルキル、C1～C16アルコシアルキル、C6～C16アリール、C7～C16アリールアルキル、又はC4～C16ヘテロアリール、C4～C16ヘテロアリールアルキル(ヘテロ原子はO、S、又はNから選択される)から独立に選択される置換基である)のいずれか1つによる部分から独立に選択される、請求項1～3のいずれか1項に記載の式(I)の化合物。

【請求項5】

Aが、式(1)～(12)、(14)、(15)、(25)、(27)、(30)、及び(31)のいずれか1つによる部分から選択される、請求項1～4のいずれか1項に記載の式(I)の化合物。

【請求項6】

Ancが、式(37)～(47)のいずれか1つによる部分から選択される、請求項1～5のいずれか1項に記載の式(I)の化合物。

【請求項7】

10

20

30

40

50

$A r_1$ 及び $A r_2$ が、式(67)、(75)～(81)のいずれか1つによる部分から選択される、請求項1～6のいずれか1項に記載の式(I)の化合物。

【請求項8】

L_1 及び L_2 が、式(55)～(58)のいずれか1つによる部分から選択される、請求項1～7のいずれか1項に記載の式(I)の化合物。

【請求項9】

$A r_1$ 及び $A r_2$ が、同一の部分である、請求項1～8のいずれか1項に記載の式(I)の化合物。

【請求項10】

L_1 及び L_2 が、同一の部分である、請求項1～9のいずれか1項に記載の式(I)の化合物。 10

【請求項11】

$A r_1$ 及び $A r_2$ が、部分(77)である、請求項1～10のいずれか1項に記載の式(I)の化合物。

【請求項12】

L_1 及び L_2 が、部分(55)である、請求項1～11のいずれか1項に記載の式(I)の化合物。

【請求項13】

電気化学又は光電子デバイスにおける色素又は増感性化合物としての請求項1～12のいずれか1項に記載の式(I)の化合物の使用。 20

【請求項14】

請求項1～12のいずれか1項に記載の式(I)の化合物である色素を含む電気化学又は光電子デバイス。

【請求項15】

前記デバイスが、電気化学デバイス、光電気化学デバイス、光電子デバイス、光放出デバイス、エレクトロクロミック若しくはフォトエレクトロクロミックデバイス、電気化学センサー、電気化学ディスプレイ又は色素増感太陽電池から選択される、請求項14に記載のデバイス。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

30

【0001】

本発明は、増感剤として用いるポルフィリンベースの化合物、又は電子アクセプターとして働く酸化物骨格の表面に色素を固定するアクセプター部分へのドナーからの効率的な電荷移動の流れを与える亜鉛ポルフィリンベースの光増感性化合物に関する。さらに、本発明は光電変換効率を増大させる高い吸収係数を有するUV-可視全体から近赤外領域のスペクトルをカバーするポルフィリン光増感性色素、光電気化学、電気化学又は光電子デバイス、特に、係る亜鉛ポルフィリンベースの光増感剤化合物を含む色素増感太陽電池(DSC)におけるその使用に関する。

【発明の概要】

【0002】

40

従来技術と本発明の基本的な課題

世界は、エネルギー及び世界的な温度上昇の我々への警鐘に関し、化石燃料の使用を低減し、代替の再生可能なエネルギー源を見つけることをますます必要としている。太陽エネルギーの電気への変換の分野において、色素増感太陽電池(DSC)は、その低コストと高効率のために、近年かなりの注目を集めている。例えば、ルテニウム増感剤をベースとするDSCは、標準エアマス1.5G照射の下で11%を超える全体の電力変換効率(PCE)に到達している。

【0003】

近年、その高いモル吸収係数、合成の容易さ、及び構造の修正のために、また、制限された利用可能性を有するコストの高い金属の使用を回避するために、実用的な有機増感剤 50

の開発に多くの努力が捧げられている。

【0004】

したがって、ドナー- π -アクセプター (D- π -A) 有機増感剤のPCEは、DSCに関する増感剤として用いられる魅力的な候補である。なぜなら、それは10%を超える電力変換に到達するからである (Itō et al., Chem Commun, 2008, 5194)。

【0005】

ポルフィリンは、可視領域において、そのソレー及びQバンドの大きな吸収係数を有する。また、それらは非常に魅力的な増感剤であると考えられている。さらに、これらのポルフィリン増感剤を発色団のメソ及びベータ位にて官能化して、ポルフィリンのスペクトル特性及びエネルギー論を調節してよい。

10

【0006】

ポルフィリンのファミリーにおいて、ドナー及びアクセプター部分の導入と、 π ブリッジストラテジーとしての亜鉛ポルフィリン発色団の使用は、電子アクセプターとして働く酸化物骨格の表面に色素を固定するアクセプター部分へのドナーからの賢明な方向性のある電子の流れを作り出すことにより、効率的な増感剤の新たなファミリーを作り出してきた (US 2010/0125136、US 2013/0090469)。しかし、係る増感剤を含むDSCの電力変換効率とは低く、10%未満のみである。

【0007】

ポルフィリンの吸収スペクトルにおいて、ソレーバンドとQバンドとの間に約500 nmのバレー又はギャップがある。このバレーは、Luet al. (Phys. Chem. Chem. Phys., 2009, 第10270-10274頁) にも記載され、ここではポルフィリン色素は π 共役ブリッジ及びカルボキシアンカー基で構成されたアクセプターを含む。このバレーを乗り越え、広範なスペクトル応答の吸収を得るために、コバルトレドックス電解質を併用する、ドナーアクセプター亜鉛ポルフィリンと有機共増感剤色素とを組み合わせることによる共増感剤アプローチを用いてデバイス性能を向上させた (Yella et al., Science, 2011, 334, 629-634)。

20

【0008】

本発明は、有機増感剤の欠点、特にルテニウムベースの色素及びポルフィリンベースの色素のスペクトル応答に対処する。本発明は、相補的な吸収スペクトルを含む2種の色素による共増感剤アプローチを回避することにより、500 nm周辺の光吸収の低下 (「バレー」) の課題にも対処して前記ポルフィリン色素のスペクトル応答を広範化する。

30

【0009】

本発明は、制限された利用可能性を有するコストの高い金属を使用せず、ポルフィリンベースの色素の光吸収スペクトルを補完する共増感剤色素をさらに必要としない新規のポルフィリン増感剤又はポルフィリン色素を提供することを目的とする。本発明の前記ポルフィリン色素は、広範な光吸収スペクトルを有し、ソレーバンドとQバンドとの間のバレーを埋める追加の電荷遷移バンドを有する。したがって、相補的な吸収スペクトルを有する色素を含む共増感剤は、高いPCEを得ること、及び係る色素を含む光電気化学デバイスを向上させるのに必要とされない。さらに、ポルフィリン色素は、高度に効率的で低コストであり、集光性の近赤外への拡張を示すことに加えて良好な安定性を示す。

40

【0010】

本発明は、上記の課題に対処する。

【0011】

発明の概要

驚くべきことに、本発明者らは、アンカー基及びポルフィリン発色団すなわちコア間の π 共役リンカーとしての電子アクセプターの導入が、ソレーバンドとQバンドとの間のバレーを埋める追加の電荷遷移バンドに寄与することを見出した。ポルフィリンコア及び安息香酸由来のアンカー基間のキノキサリンベースのスペーサー等の電子アクセプターの導入は、UV-可視スペクトル全体から近赤外 (IR) スペクトルをカバーする広範な吸収

50

を有する新規のポルフィリン増感性化合物を提供する。

【0012】

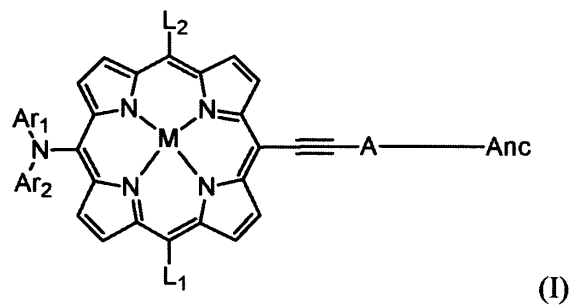
驚くべきことに、本発明の化合物はまた、キナキサリンベース (quinaxoline) の電子アクセプターなしの参照ポルフィリン増感剤と比較して、ソレーバンドとQバンドとの間の吸収ギャップを埋めることに加えてレッドシフトしたスペクトルを示し、係る色素を含むポルフィリン色素増感太陽電池のエネルギー変換効率を向上させることが観察されている。そのうちの1種が前のポルフィリン色素である2種の色素を含む共増感剤は、エネルギー変換効率を増大させるのに必要とされない。本発明の1種の色素を含む増感剤は、12%を超える電力変換効率を有するデバイスを得るのに十分である。

【0013】

ある側面において、本発明は式Iの化合物を提供する。

【0014】

【化1】



【0015】

(式中、

- MはCo、Cu、Fe、Mg、Mn、Ni、Si若しくはZnから選択され、又はMはポルフィリンコアを構成する2つのピロール部分を置換する2つのH（水素）であり、
- Aは式(1)～(36)及び(103)～(107)

【0016】

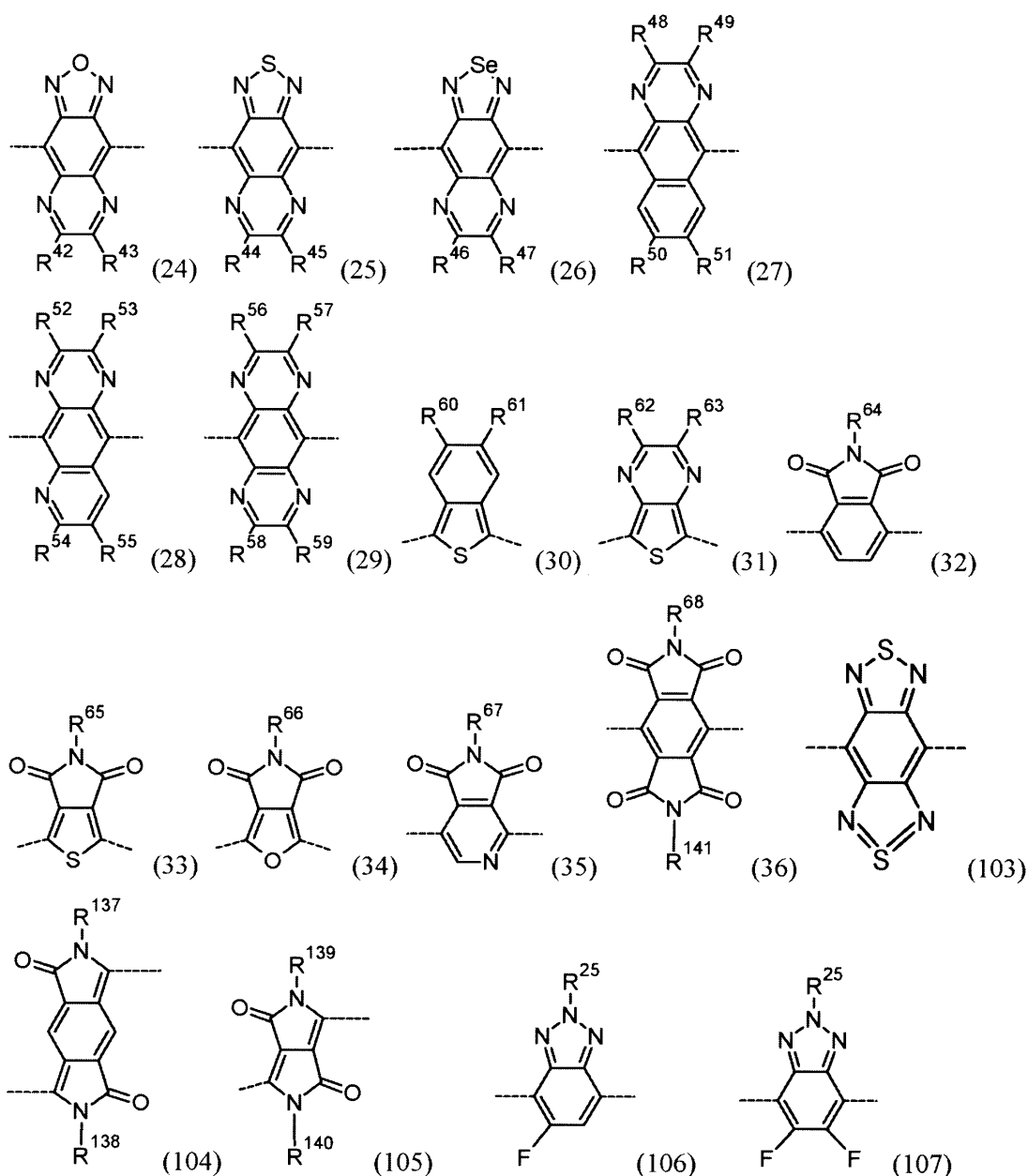
10

20

【化 2】



【化 3】



【0017】

(式中、 $R^1 \sim R^{68}$ 及び $R^{137} \sim R^{141}$ は、H、C1～C16アルキル、C1～C16アルコキシ、C1～C16チオアルキル、C1～C16アルコシアルキル、C4～C16アリール、C1～C16アリールアルキル、又はC4～C16ヘテロアリール、C4～C16ヘテロアリールアルキル（ヘテロ原子はO、S、又はNから選択される）から独立に選択される置換基である）のいずれか1つによる部分から選択されるアクセプター基であり、

- Ancはさらに置換されたC4～C16アリール又はC4～C16ヘテロアリール（ヘテロ原子はO、S、又はNから選択される）から選択されるアンカー基であり、さらなる置換基はCOOH、=O（ケト）、C4～C16シアノアルケニルカルボン酸から選択され、

- L_1 及び L_2 は、さらに置換された又は置換されていないC4～C16アリール又はC4～C16ヘテロアリール（ヘテロ原子はO、S、又はNから選択される）から独立に選択

10

20

30

40

50

される置換基であり、さらなる置換基はH、C1～C16アルキル、C1～C16アルコキシ、C1～C16チオアルキル、C1～C16アルコキシアルキル、C4～C16アリール、C1～C16アリールアルキル、又はC4～C16ヘテロアリール、C4～C16ヘテロアリールアルキル（ヘテロ原子はO、S、又はNから選択される）から選択され、
 $-Ar_1$ 及び Ar_2 は、さらに置換された又は置換されていないC4～C16アリール、C8～C32ジアリール、C4～C16ヘテロアリール（ヘテロ原子はO、S、又はNから選択される）から選択されるドナー置換基であり、さらなる置換基はH、C1～C16アルキル、C1～C16アルコキシ、C1～C16チオアルキル、C1～C16アルコキシアルキル、C4～C16アリール、C1～C16アリールアルキル、又はC4～C16ヘテロアリール、C14～C16ヘテロアリールアルキル（ヘテロ原子はO、S、又はNから選択される）から選択される。）

10

【0018】

さらなる側面において、本発明は電気化学又は光電子デバイスにおける色素又は増感性化合物としての前記式（I）の化合物の使用を提供する。

【0019】

別の側面において、本発明は前記式（I）の化合物である色素を含む電気化学、好ましくは光電気化学、又は光電子デバイスを提供する。

【0020】

本発明のさらなる側面及び好ましい実施態様は、本開示の以下及び添付の特許請求の範囲において規定される。本発明のさらなる特徴及び利点は、以下に与えられる好ましい実施態様の記載から当業者に明らかとなるであろう。

20

【図面の簡単な説明】

【0021】

【図1】図1は、式（89）すなわち色素Y789の本発明の化合物の合成のスキームを示す。

【図2】図2は、色素Y789-OC6及びY789-OC8を示す。

【図3】図3は、色素Y350を示す。

【図4】図4は、色素350（図4A）及び色素Y789（式（89）の化合物 - 図4B）の波長の関数としての吸収スペクトルを示す。

【図5】図5は、シミュレーションされた1種の太陽照射（AM1.5G、100mW/cm²）下における色素Y350（図5A）及び色素Y789（式（89）の化合物 - 図5B）のJ-V（光電流密度 - 電圧）曲線を示す。

30

【図6】図6は、色素Y350（暗い線）及び色素Y789（明るい線）増感DSCの波長の関数としてIPCE（入射光子から電流への変換）スペクトルを示す。

【図7】図7は、本発明による色素を含むDSCの概略図である。

【図8】図8は、半導体ナノ粒子層4及び色素層5を含む、図7に示された光吸着層3の概略図である。

【発明を実施するための形態】

【0022】

好ましい実施態様の詳細な説明

40

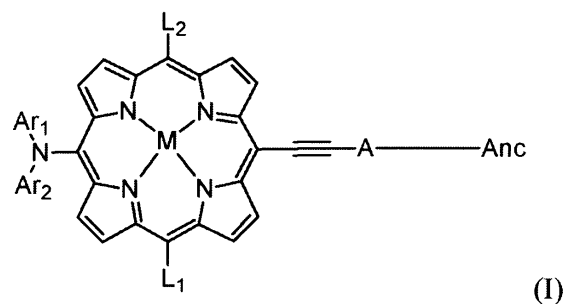
本発明は、増感剤の必要性なしにUV - 可視の全体のスペクトル及び近赤外光スペクトルを吸収するポルフィリンコアをベースとする化合物、電気化学又は光電子デバイスにおける増感性化合物又は色素としてのその使用、及び本発明の化合物を含む電気化学又は光電子デバイスに関する。

【0023】

特に、本発明の化合物は、式（I）の化合物である。

【0024】

【化 4】



10

【0025】

理論にとらわれることなく、ポルフィリンコアは、電気化学、光電気化学、又は光電子デバイスのため、特にDSCのための増感剤として、アンカー基（Anc）及びポルフィリン発色団間の π 共役リンカーとしての電子アクセプター（A）の導入により、予想を上回る電力変換効率（PCE）を提供するように調節される。前記ポルフィリン発色団は、C4～C12アリール又はC4～C12ヘテロアリール（ヘテロ原子はSである）であるL₁及びL₂により、前記ポルフィリンコアのメソ10、20位がさらに置換されており、前記アリール又はヘテロアリールは、凝集から色素を保護するために、アルコキシ鎖によりさらに置換されている。したがって、分子間の立体障害は増大し、ポルフィリン環自体の π - π 相互作用は低減され、分子溶解度は向上し、分子の凝集は防止される。ポルフィリンコアは、ドナー基により置換され、式中、アミノ基は芳香族基、ドナー置換基Ar₁及びAr₂によりさらに置換される。

20

【0026】

Mは二価金属であり、それは存在してもしなくてもよく、存在する場合は、MはCo、Cu、Fe、Mg、Mn、Ni、Si、又はZnから選択される。好ましくは、MはCo、Cu、又はZnから選択される。最も好ましくは、MはZnである。Mが存在しない場合は、Mはポルフィリンコアを構成する2つのピロール部分を置換する2つのH（水素）に置き換えられる。

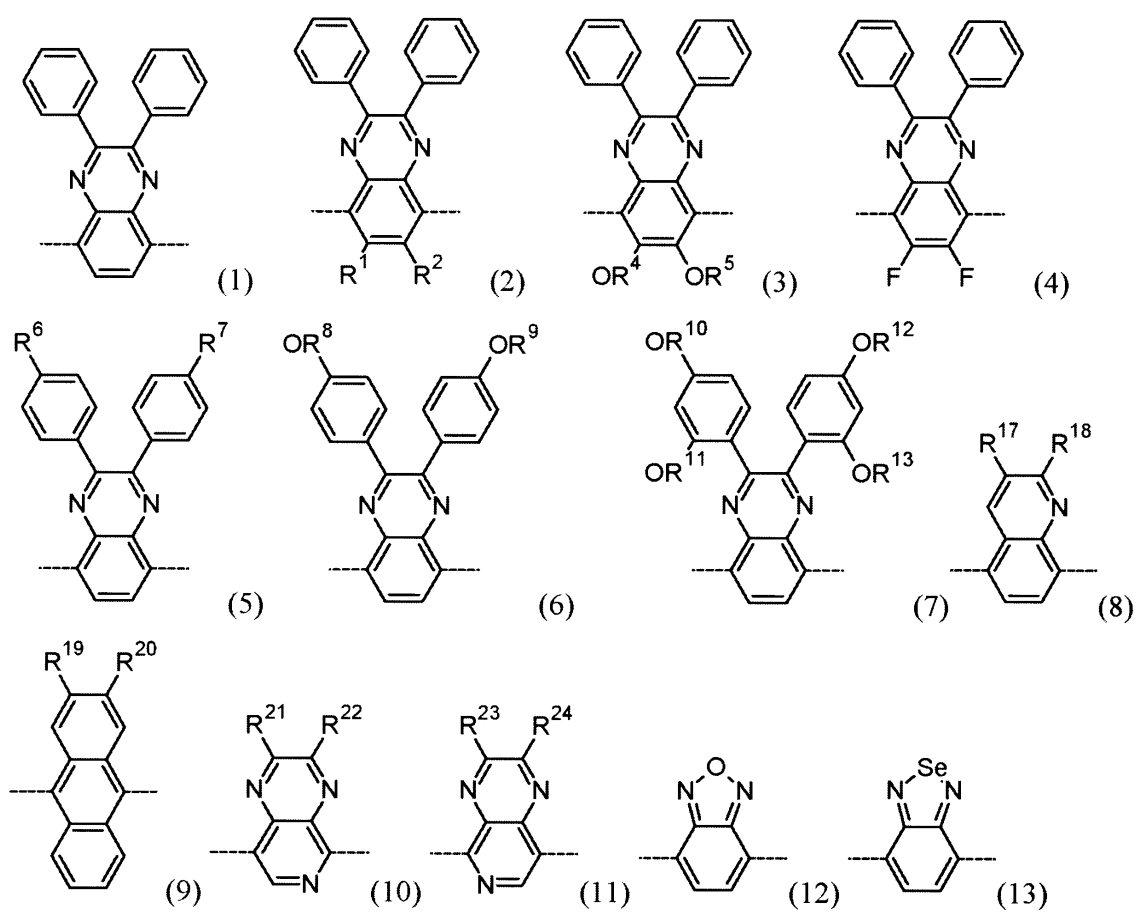
30

【0027】

Aは式（1）～（36）及び（103）～（107）のいずれか1つによる部分から選択されるアクセプター基である。

【0028】

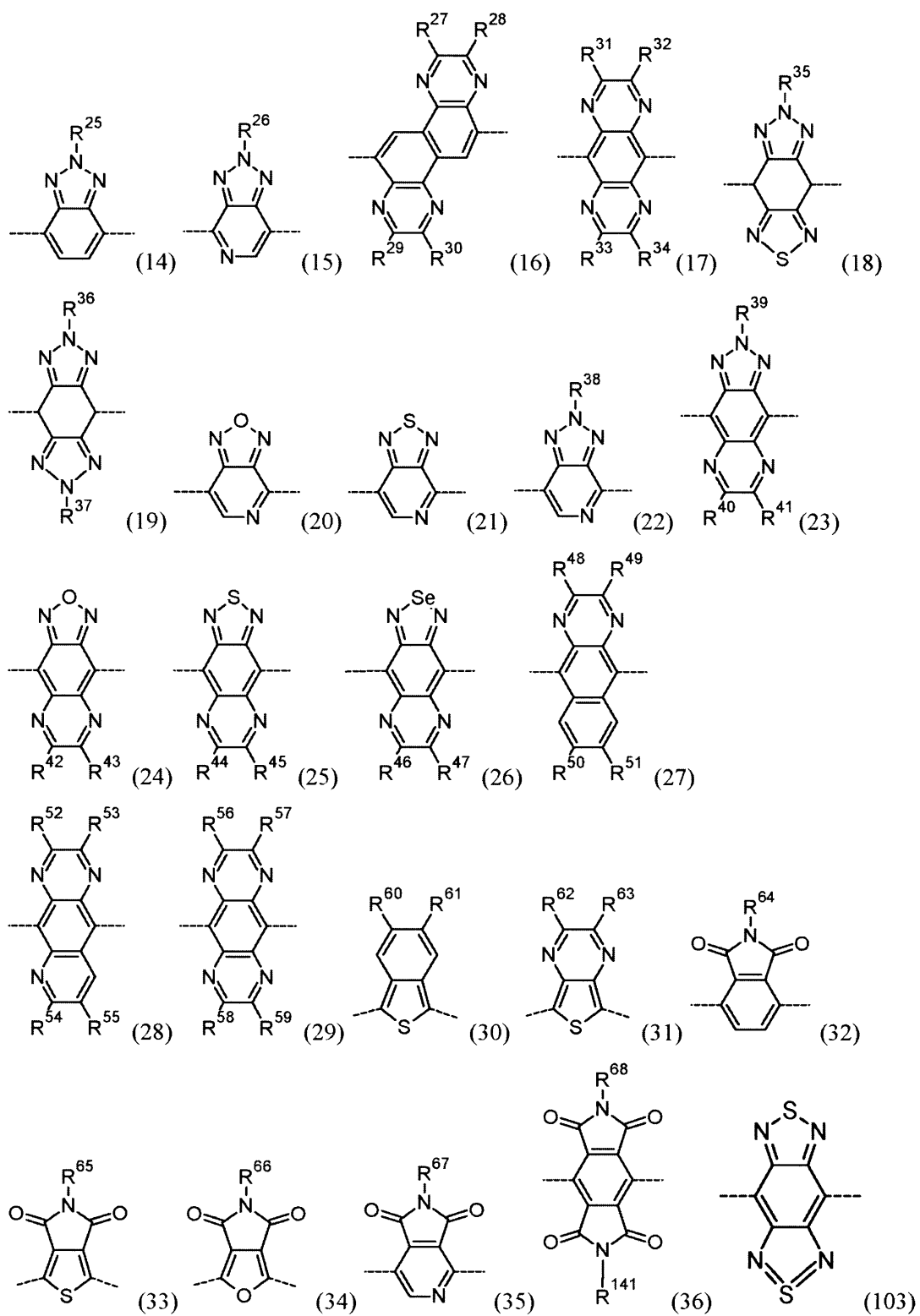
【化 5】



10

20

【化 6】



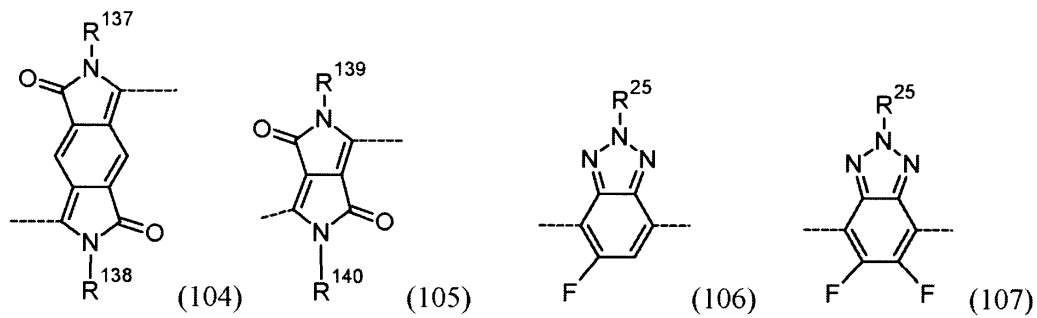
10

20

30

40

【化 7】



10

【0029】

(式中、 $R^1 \sim R^{68}$ 及び $R^{137} \sim R^{141}$ はH、C1～C16アルキル、C1～C16アルコキシ、C1～C16チオアルキル、C1～C16アルコキシアルキル、C4～C16アリール、C1～C16アリールアルキル又はC4～C16ヘテロアリール、C4～C16ヘテロアリールアルキル（ヘテロ原子はO、S、又はNから選択される）から独立に選択される置換基である。）アルキル、アルコキシ、チオアルキル、アルコキシアルキル、アリールアルキル及びヘテロアリール基が3又はそれより多くの炭素を含む場合、それは直鎖、分岐又は環状であってよい。好ましくは、アルキル、アルコキシ、チオアルキル、アルコキシアルキル、アリールアルキル及びヘテロアリールは、1～16の炭素、1～12の炭素又は1～8の炭素を含む炭化水素から選択される。同じ式の同じ部分を置換する $R^1 \sim R^{68}$ 及び $R^{137} \sim R^{141}$ からの置換基は、同じ式の同じ部分を置換する他の置換基と同一又は異なってよい。例えば、式(2)の部分を置換する R^1 及び R^2 は、同一又は異なってよい。

20

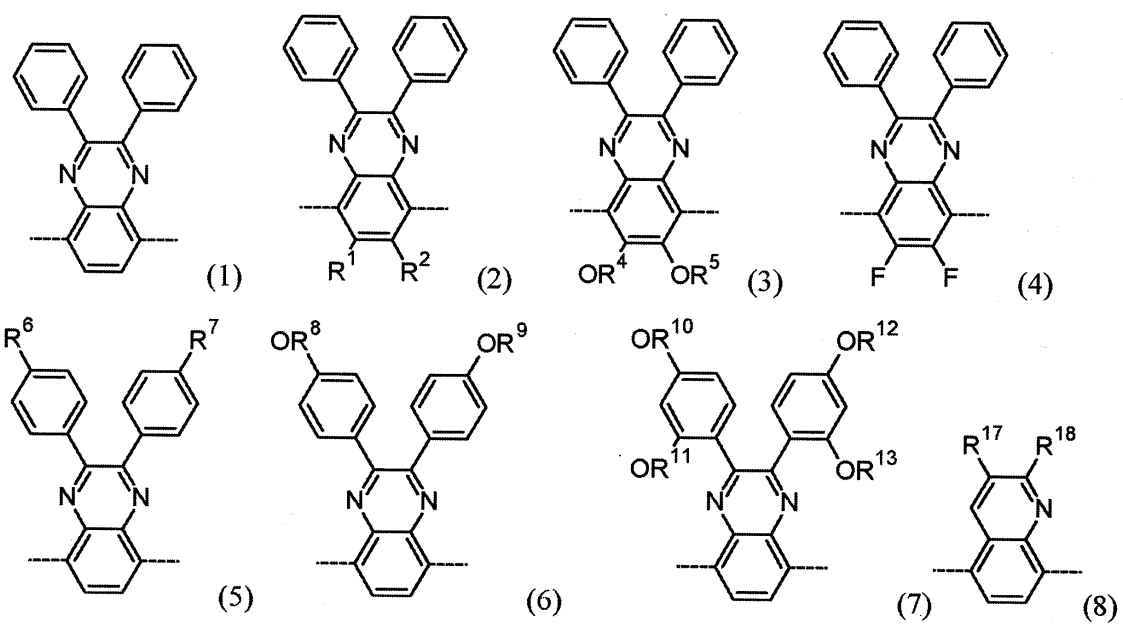
【0030】

さらなる実施態様において、Aは式(1)～(36)及び(103)～(105)のいずれか1つによる部分から選択されるアクセプター基である。

【0031】

30

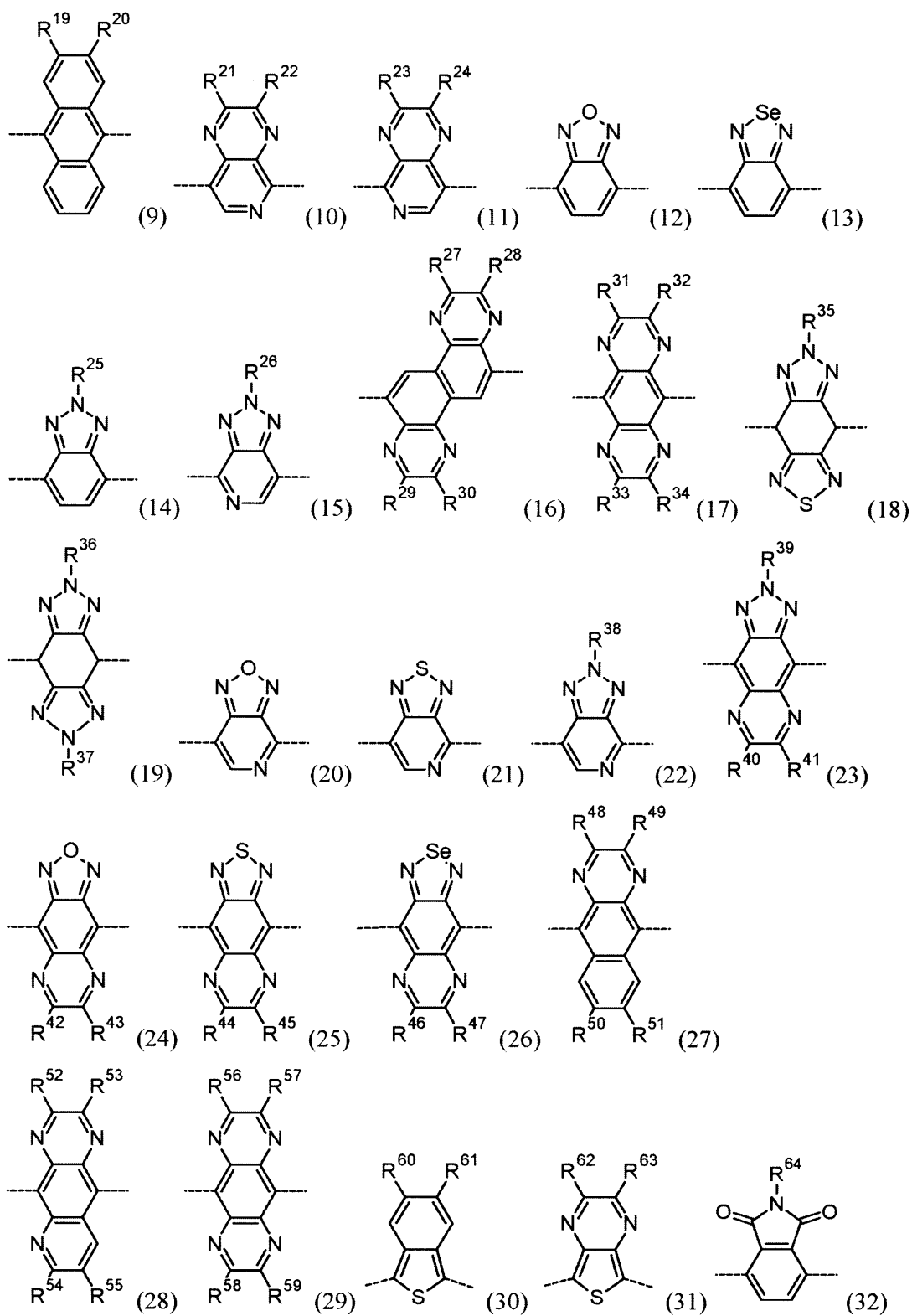
【化 8】



10

20

【化 9】



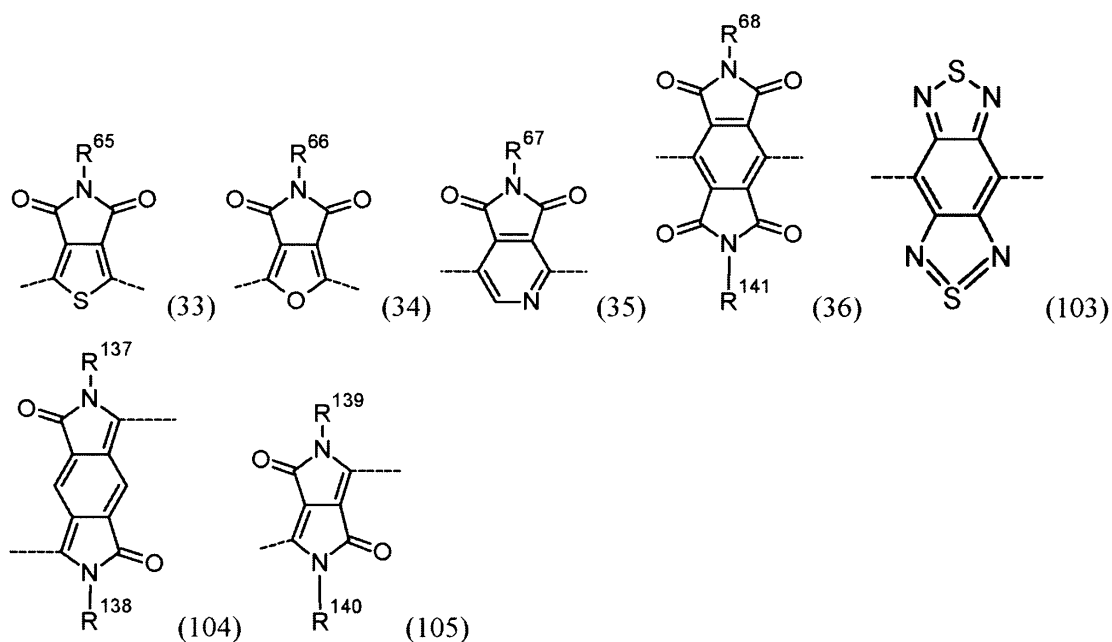
10

20

30

40

【化 10】



【0032】

(式中、R¹～R⁶⁸及びR¹³⁷～R¹⁴¹はH、C1～C16アルキル、C1～C16アルコキシ、C1～C16チオアルキル、C1～C16アルコキシアルキル、C4～C16アリール、C1～C16アリールアルキル、又はC14～C16ヘテロアリール、C4～C16ヘテロアリールアルキル(ヘテロ原子はO、S、又はNから選択される)から独立に選択される置換基である。)アルキル、アルコキシ、チオアルキル、アルコキシアルキル、アリールアルキル及びヘテロアリール基が3又はそれより多くの炭素を含む場合、それは直鎖、分岐又は環状であってよい。好ましくは、アルキル、アルコキシ、チオアルキル、アルコキシアルキル、アリールアルキル及びヘテロアリールは、1～16の炭素、1～12の炭素又は1～8の炭素を含む炭化水素から選択される。同じ式の同じ部分を置換するR¹～R⁶⁸及びR¹³⁷～R¹⁴¹からの置換基は、同じ式の同じ部分を置換する他の置換基と同一又は異なってよい。例えば、式(2)の部分を置換するR¹及びR²は、同一又は異なってよい。

【0033】

本発明の化合物のさらなる実施態様において、アクセプターAは式(1)～(12)、(14)、(15)、(25)、(27)、(30)及び(31)のいずれか1つによる部分から選択される。さらに、Aは式(1)～(11)、(16)、(17)及び(27)～(29)のいずれか1つによる部分から選択される。好ましくは、Aは式(1)～(11)のいずれか1つによる部分から選択され、最も好ましくは式(1)及び(2)のいずれか1つによる部分から選択される。

【0034】

An cは、さらに置換されたC4～C16アリール又はC4～C16ヘテロアリール(ヘテロ原子はO、S、又はNから選択される)から選択されるアンカー基であり、さらなる置換基はCOOH、=O(ケト)、C4～C16シアノアルケニルカルボン酸から選択される。

【0035】

式(I)の化合物中のアンカー基An cのアンカー部分(好ましくは-COOHである)は、-COOH、PO₃H₂、-PO₄H₂、-P(R₈)O₂H、-SO₃H₂、-SO₄H₂、-CONHOH⁻、1,2-ヒドロキシベンゼン、1-ヒドロキシ-2-カルボキシベ

10

20

30

40

50

ンゼン、アセチルアセトネート、上記の脱プロトン化形態、前記脱プロトン化形態の有機及び／又は無機塩、並びにπ共役特性を有するキレート基から独立に選択されるアンカー部分と置き換えられてよい。R_gは1～50の炭素及びO、N、又はSから選択される0～25のヘテロ原子を含む炭化水素であってよく、前記炭化水素は前記ホスフィン酸基のP原子に炭素原子で共有結合している。R_gは、置換された、又は置換されていない直鎖、分岐又は環状のC1～C20アルキル、C2～C20アルケニル、C2～C20アルキニル、及びC4～C20アリールであってよい。

【0036】

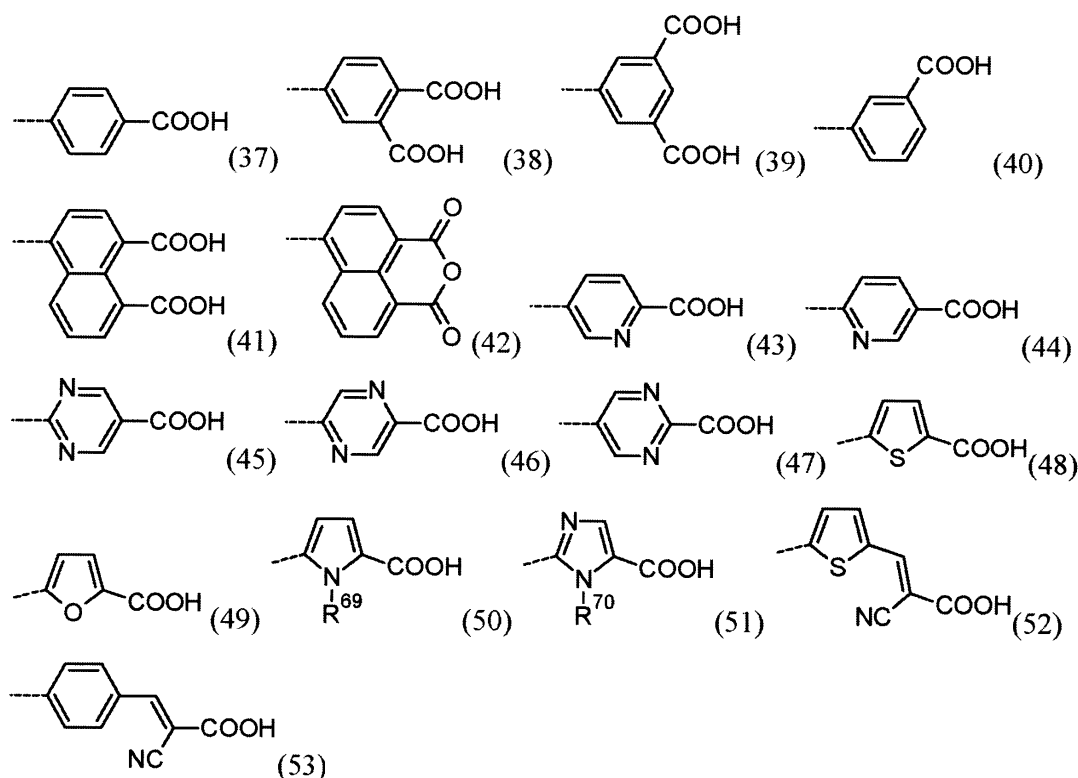
本発明によれば、アリール又はヘテロアリール部分は、アリール又はヘテロアリールのメタ-、オルト-又はパラ-位上で上記の置換基により置換されてよい。

【0037】

実施態様において、Ancは式(37)～(53)のいずれか1つによる部分から選択される。

【0038】

【化11】



【0039】

(式中、R⁶⁹及びR⁷⁰はH、C1～C16アルキル、C1～C16アルコキシ、C1～C16チオアルキル、C1～C16アルコキシアルキル、C4～C16アリール、C1～C16アリールアルキル又はC4～C16ヘテロアリール、C4～C16ヘテロアリールアルキル(ヘテロ原子はO、S、又はNから選択される)から独立に選択される置換基である。)アルキル、アルコキシ、チオアルキル、アルコキシアルキル、アリールアルキル及びヘテロアリール基が3又はそれより多くの炭素を含む場合、それは直鎖、分岐又は環状であってよい。好ましくは、アルキル、アルコキシ、チオアルキル、アルコキシアルキル、アリールアルキル及びヘテロアリールは、1～16の炭素、1～12の炭素又は1～8の炭素を含む炭化水素から選択される。

【0040】

さらなる実施態様において、式 (I) の化合物中の Anc は、式 (37) ~ (47) のいずれか 1 つ、又は式 (37) ~ (40) のいずれか 1 つによる部分から選択される。

【0041】

本発明の化合物の半導体表面上への結合は、本発明の化合物のアンカー基により影響される。前記結合は、静電相互作用、及び／又は共有結合、及び／又は配位結合によるものであることができ、それは少なくとも 10 時間、好ましくは少なくとも 10 週間、より好ましくは少なくとも 10 月、理想的には最大 1 ~ 3 年を超える間安定である。アンカー基は、半導体の表面上への前記式 (I) の化合物の固定に好適である。特に、コア構造を有する化合物は、前記半導体の表面に好ましくは何らかの形で、特に前記アンカー基により吸着し、又は付着する。

10

【0042】

L_1 及び L_2 は、さらに置換され、又は置換されていない C4 ~ C16 アリール又は C4 ~ C16 ヘテロアリール（ヘテロ原子は O、S、又は N から選択される）から独立に選択される置換基であり、さらなる置換基は H、C1 ~ C16 アルキル、C1 ~ C16 アルコキシ、C1 ~ C16 チオアルキル、C1 ~ C16 アルコキシアルキル、C4 ~ C16 アリール、C1 ~ C16 アリールアルキル、又は C4 ~ C16 ヘテロアリール、C4 ~ C16 ヘテロアリールアルキル（ヘテロ原子は O、S、又は N から選択される）から選択される。

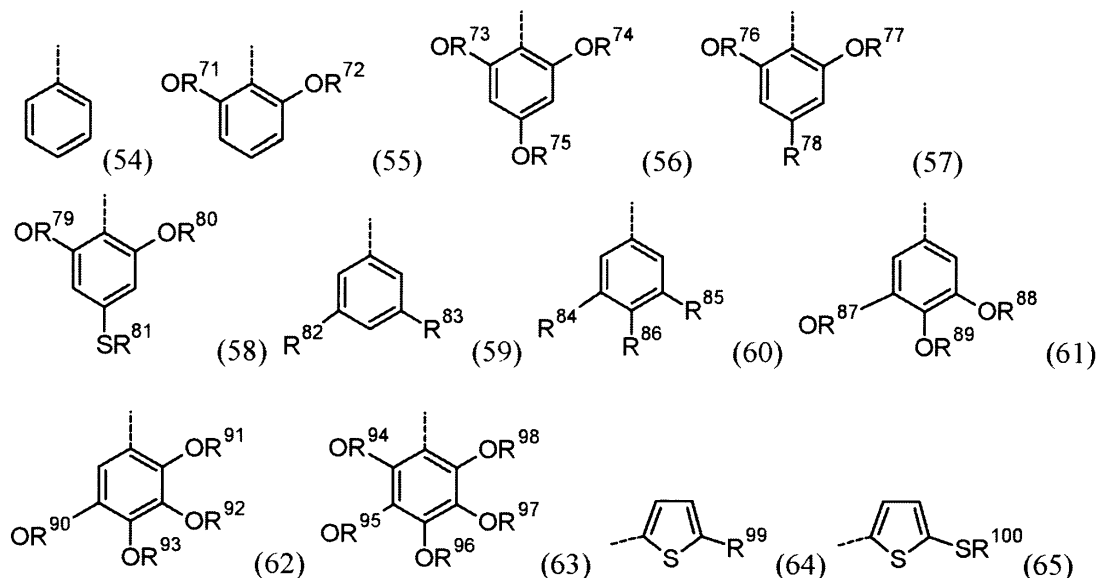
【0043】

実施態様において、 L_1 及び L_2 は、式 (54) ~ (65) のいずれか 1 つによる部分から独立に選択される。

20

【0044】

【化 12】



30

40

【0045】

(式中、 $R^{71} \sim R^{100}$ は H、C1 ~ C16 アルキル、C1 ~ C16 アルコキシ、C1 ~ C16 チオアルキル、C1 ~ C16 アルコキシアルキル、C4 ~ C16 アリール、C1 ~ C16 アリールアルキル又は C4 ~ C16 ヘテロアリール、C4 ~ C16 ヘテロアリールアルキル（ヘテロ原子は O、S、又は N から選択される）から独立に選択される置換基である。) アルキル、アルコキシ、チオアルキル、アルコキシアルキル、アリールアルキル及びヘテロアリール基が 3 又はそれより多くの炭素を含む場合、それは直鎖、分岐又は環状であってよい。好ましくは、アルキル、アルコキシ、チオアルキル、アルコキシアルキル、アリールアルキル及びヘテロアリールは、1 ~ 16 の炭素、1 ~ 12 の炭素、1 ~ 8 の

50

炭素、又は1～6の炭素を含む炭化水素から選択される。同じ式の同じ部分を置換する R^{71} ～ R^{100} からの置換基は、同じ式の同じ部分を置換する他の置換基と同一又は異なっておりよい。

【0046】

さらなる実施態様において、 L_1 及び L_2 は、式(55)～(58)のいずれか1つによる部分から選択される。 L_1 及び L_2 は、同一の部分又は異なる部分であってよい。好ましくは、 L_1 及び L_2 は同一であり、部分(55)から選択され、式中 R^{71} 及び R^{72} は同一である。最も好ましくは、 L_1 及び L_2 は、部分(55)から選択され、式中 R^{71} 及び R^{72} は同一であり、C1～C12アルキル、C1～C12アルコキシアルキル又はC1～C12アルコキシから選択される。

10

【0047】

Ar_1 及び Ar_2 は、さらに置換された又は置換されていないC4～C16アリール、C8～C32ジアリール、C4～C16ヘテロアリール（ヘテロ原子はO、S、又はNから選択される）から選択されるドナー置換基であり、さらなる置換基はH、C1～C16アルキル、C1～C16アルコキシ、C1～C16チオアルキル、C1～C16アルコキシアルキル、C4～C16アリール、C1～C16アリールアルキル、又はC4～C16ヘテロアリール、C4～C16ヘテロアリールアルキル（ヘテロ原子はO、S、又はNから選択される）から選択される。

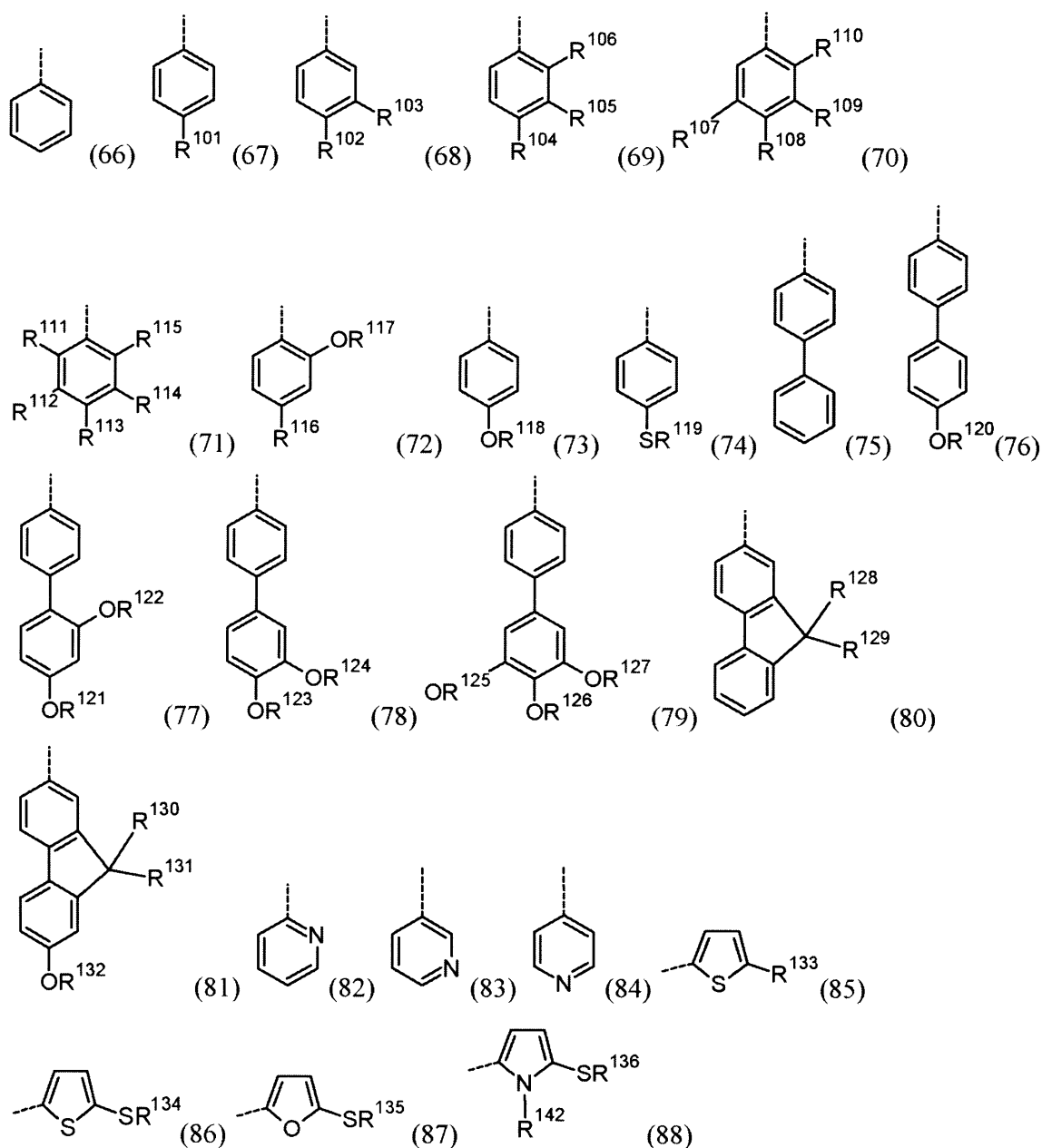
【0048】

さらなる実施態様において、 Ar_1 及び Ar_2 は、式(66)～(88)のいずれか1つによる部分から独立に選択される。

20

【0049】

【化 1 3】



【0050】

(式中、 $R^{101} \sim R^{136}$ 及び R^{142} は H、C1～C16 アルキル、C1～C16 アルコキシ、C1～C16 チオアルキル、C1～C16 アルコキシアルキル、C4～C16 アリール、C1～C16 アリールアルキル、又は C4～C16 ヘテロアリール、C4～C16 ヘテロアリールアルキル (ヘテロ原子は O、S、又は N から選択される) から独立に選択される置換基である。アルキル、アルコキシ、チオアルキル、アルコキシアルキル、アリールアルキル及びヘテロアリール基が 3 又はそれより多くの炭素を含む場合、それは直鎖、分岐又は環状であってよい。好ましくは、アルキル、アルコキシ、チオアルキル、アルコキシアルキル、アリールアルキル及びヘテロアリールは、1～16 の炭素、1～12 の炭素、1～8 の炭素、又は 1～6 の炭素を含む炭化水素から選択される。同じ式の同じ部分を置換する $R^{101} \sim R^{136}$ 及び R^{142} からの置換基は、同じ式の同じ部分を置換する他の置換基と同一又は異なってよい。

【0051】

さらなる実施態様において、 Ar_1 及び Ar_2 は、式(67)、(75)～(81)のいずれか1つによる部分から選択される。 Ar_1 及び Ar_2 は、同一の部分又は異なる部分であってよい。好ましくは、 Ar_1 及び Ar_2 は同一であり、部分(77)から選択され、式中 R^{121} 及び R^{122} は同一である。最も好ましくは、 Ar_1 及び Ar_2 は部分(77)から選択され、式中 R^{121} 及び R^{122} は同一であり、C1～C6アルキル、C1～C6アルコキシアルキル又はC1～C6アルコキシから選択される。

【0052】

式(I)の化合物のさらなる実施態様において、 L^1 及び L^2 は同一の部分であり、 Ar^1 及び Ar^2 は同一の部分である。したがって、ポルフィリンコアを含む対称な配置が形成される。

10

【0053】

式(1)～(88)の部分において、基本的な構造のポルフィリンコア又は上記の部分への任意の部分の結合は、ポルフィリンコアと以下の部分、又は上記の部分と以下の部分への部分の結合を示す結合を表す破線により示される。

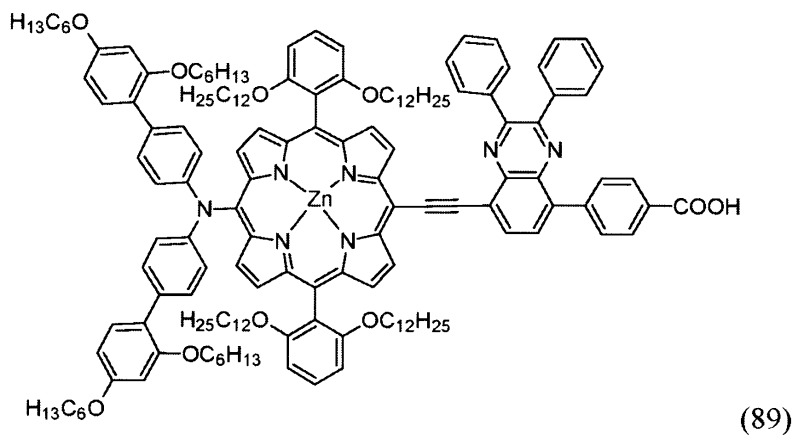
【0054】

実施態様によれば、式(I)の化合物は、式(89)～(102)のいずれか1つによる1種の化合物から選択される。

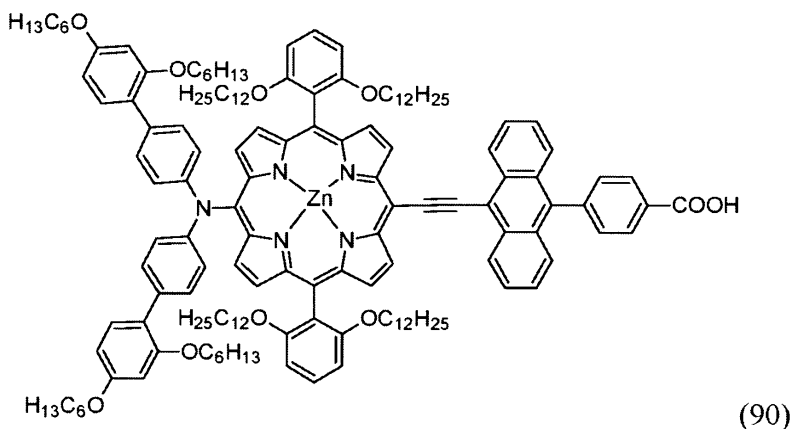
【0055】

【化14】

20

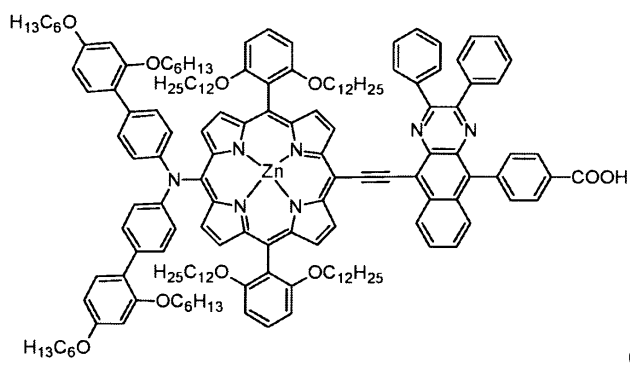


30

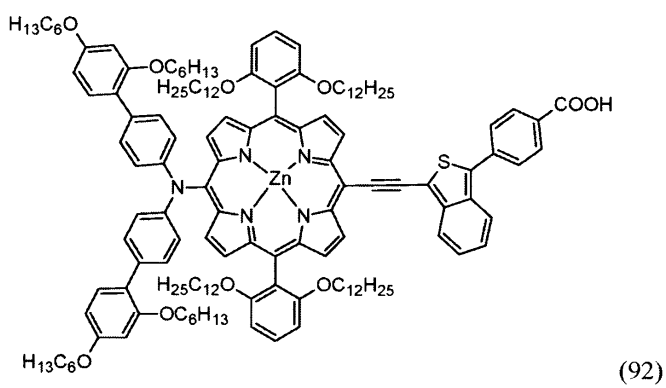


40

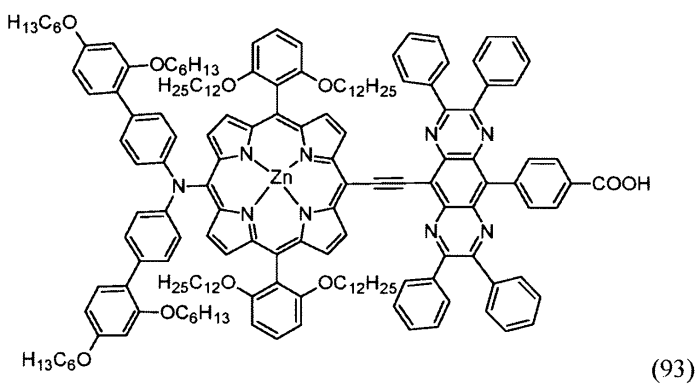
【化 1 5】



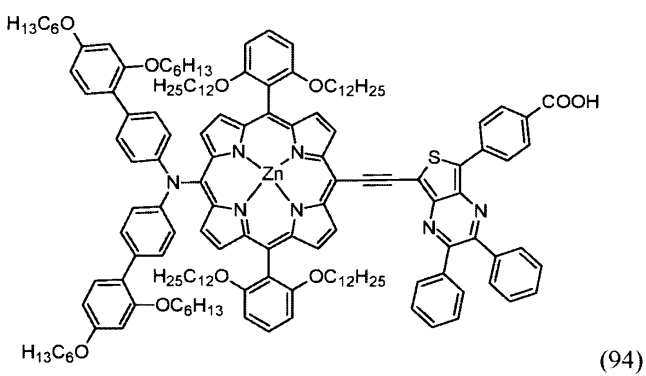
10



20

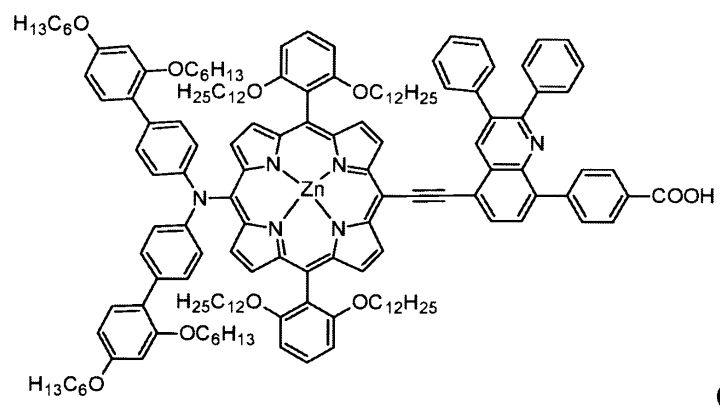


30

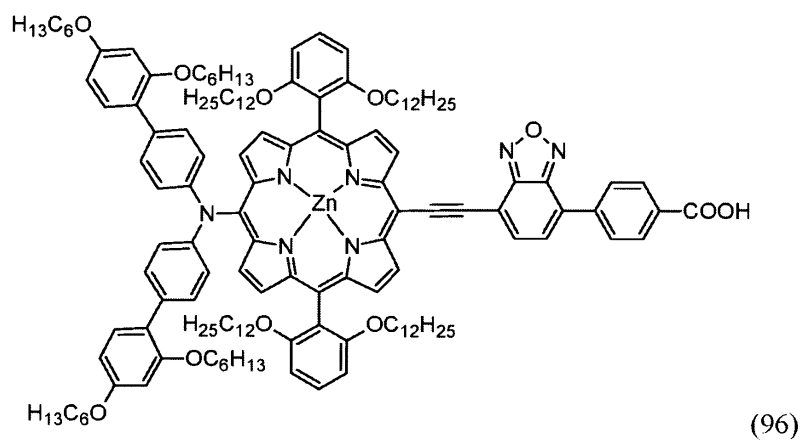


40

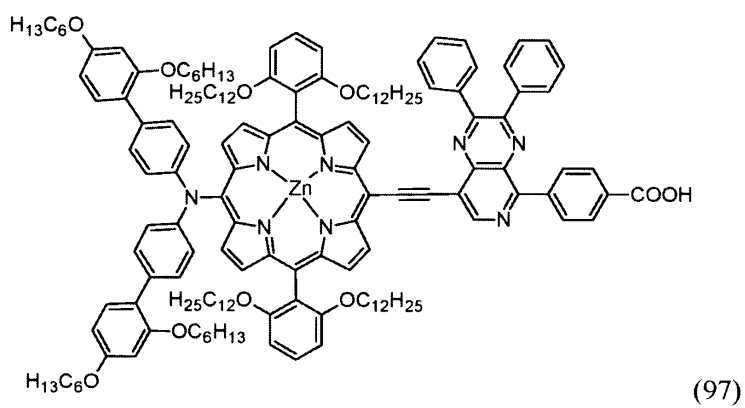
【化 1 6】



10

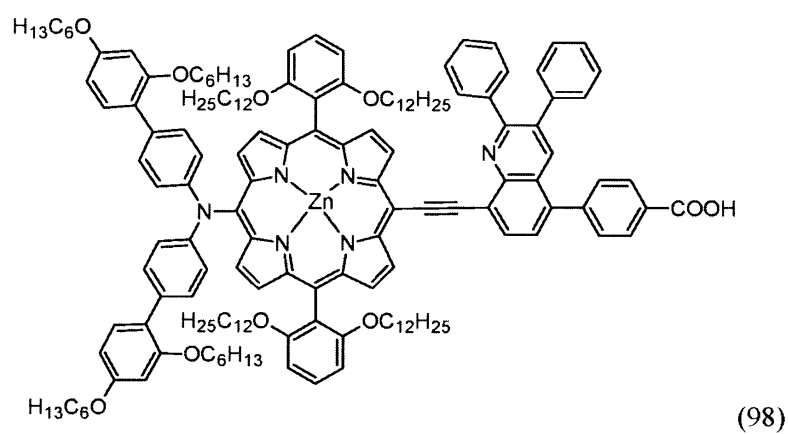


20

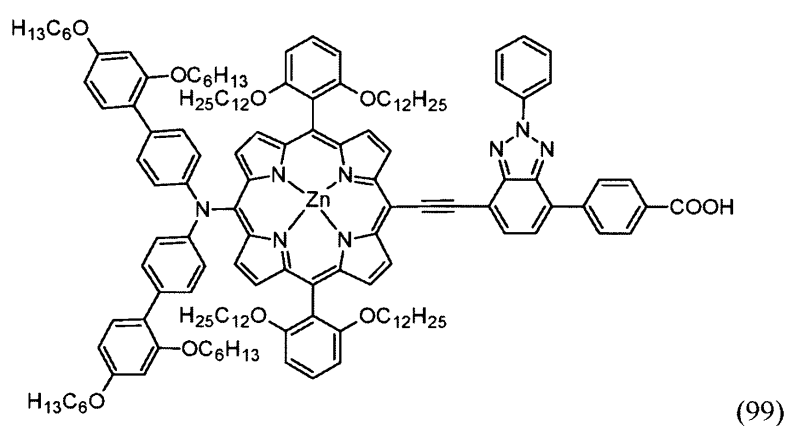


30

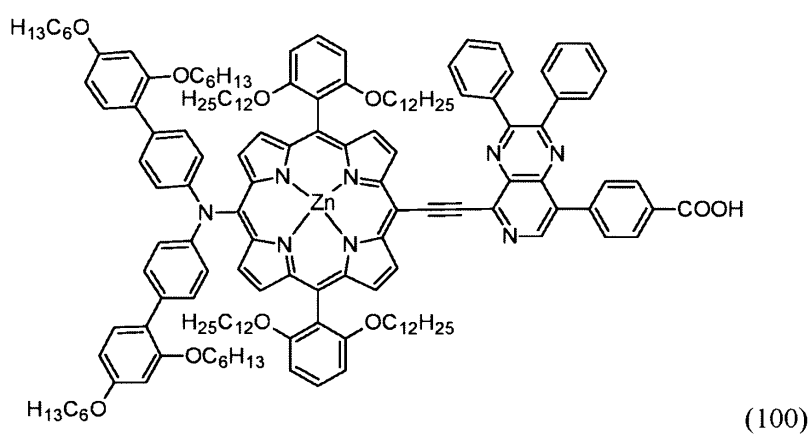
【化 1 7】



10



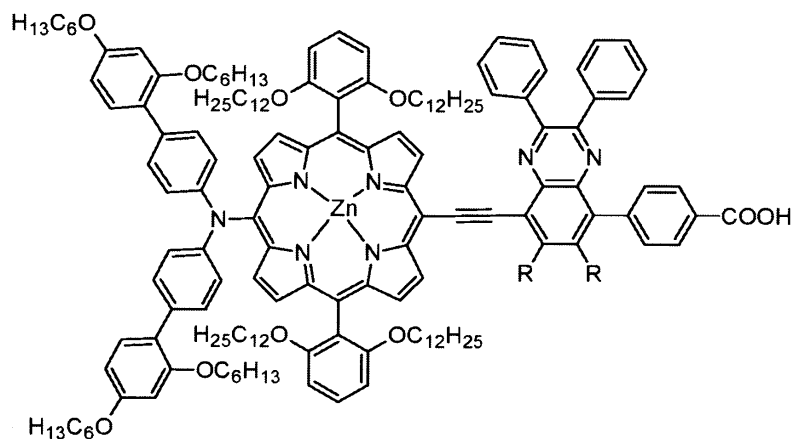
20



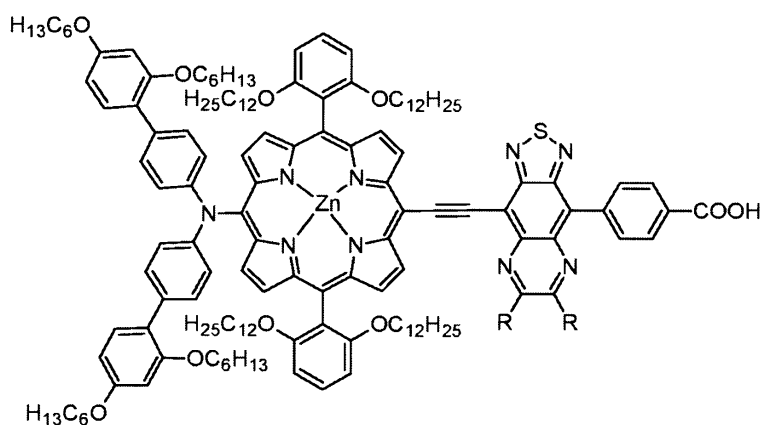
30

40

【化 1 8】



(101)



(102)

【0056】

本発明は、電気化学又は光電子デバイスにおける色素又は増感性化合物として式（I）の化合物の使用も提供する。

【0057】

「色素」、「増感剤」、「増感性色素又は化合物」、「光増感剤」、「色素増感材」の意味は、部分的に又は全体的に相互に重なり合ってよい。

【0058】

本発明はさらに、1つの側面において、本発明の式（I）の化合物である色素を含む電気化学又は光電子デバイスを提供する。

【0059】

説明の目的のために、本発明によるDSCの例示的な、非制限的な実施態様を図7及び8に示す。デバイスは、半導体材料4を含む光吸収層3、及びそこに併合された本発明による色素又は本発明の化合物を含む色素を含む層5を含む。

【0060】

実施態様によれば、半導体材料4はポーラス構造を含む。ポーラス構造は、図8のジグザグ線により示される。

【0061】

別の実施態様において、本発明のデバイスは半導体表面4を含み、その上で本発明の化合物が吸着される。

実施態様によれば、本発明のデバイスは、電気化学デバイス、光電気化学デバイス、光電子デバイス、光放出デバイス、エレクトロクロミック若しくはフォトエレクトロクロミックデバイス、電気化学センサー、電気化学ディスプレイ又は色素増感太陽電池から選択される。

10

20

30

40

50

【0062】

好ましい実施態様によれば、電気化学デバイスは、太陽電池、色素増感太陽電池（DSC）、再生式色素増感太陽電池、光起電性デバイス又は光電池から選択される光電変換デバイスである。本発明のデバイスは、最も好ましくは色素増感太陽電池（DSC）である。前記デバイスにおいて、半導体は、アンカー基Ancにより半導体表面上に結合されてよい式（I）の本発明の化合物により増感される。

【0063】

さらなる側面において、本発明は第一の電極がTiO₂のメソポーラス酸化物膜により覆われたアノードである第一（電極2）及び第二の電極（電極7）、前記TiO₂のメソポーラス酸化物膜に対する増感剤としての式（I）の化合物、及び固体状態デバイスのための電解質及びレドックス対又はホール輸送性材料を含む中間層（電荷輸送層6）を得る、電気化学又は光電子デバイス、好ましくはDSCを製造する方法を提供する。

10

【0064】

さらなる実施態様によれば、半導体材料（層4）は、ポーラス構造を含む。本発明のデバイスは、少なくとも1つの基材1、電極2とカウンター電極7、及び電荷輸送層6をさらに含み、前記電荷輸送層は、前記カウンター電極及び前記色素層5の間に与えられる。

【0065】

基材層1は、好ましくはガラス又はプラスチックから選択される輸送基材層である。図7に示されるように、2つの上部及び底部の基材層1があるが、上部又は底部の輸送基材層の1つだけを含むデバイスも包含される。概して、基材はしたがって前記カウンター電極7の側にある。例示的なプラスチック基材は、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート（PEN）、ポリカーボネート、ポリプロピレン、ポリイミド、3-アセチルセルロース、及びポリエーテルスルホン（PES）である。

20

【0066】

伝導層は、例えばインジウムスズ酸化物（ITO）、スズ酸化フッ化物（FTO）、ZnO-Ga₂O₃、ZnO-Al₂O₃、スズ-酸化物、アンチモンズズ酸化物（ATO）及び亜鉛酸化物の1種により与えられてよい。

【0067】

本発明のデバイスは、半導体層（4）を含む。この層は、単層又は幾つかの層により構成されてよく、概して最大100µmの全厚み、例えば最大60µmの全厚みを有する。しかし、本発明の実施態様によれば、半導体層4は半導体材料を含み、前記半導体層は、20µmより小さい厚みを有する。20ミクロンより小さい厚みを有する半導体層4は、単層からなってもよく、又は2つ若しくはそれより多くの別個の層、例えばサブ層を含んでもよい。例えば、サブ層は他の上に配された1つであり、各サブ層は、各々1つ又は2つの隣接するサブ層と連続的に接触している。例えば、半導体層は、比較的低い多孔性を有するベース半導体層、及びその上に比較的高い多孔性の半導体層含んでよく、増感剤は、好ましくは又は大体的場合、高い多孔性のサブ層中の半導体材料に吸収される。すなわち、異なる層は異なる多孔性を有してよく、例えばそれは異なるサイズのナノ粒子から製造されてよいが、好ましくはそのサイズはさらに以下に与えられる範囲にとどまる。全ての潜在的なサブ層を含む全体の半導体層の厚みは、好ましくは<20µm、より好ましくは≤17µm、一層好ましくは≤15、最も好ましくは≤13µmである。

30

40

【0068】

半導体材料層4は、Si、TiO₂、SnO₂、ZnO、WO₃、Nb₂O₅、及びTiSrO₃から選択される半導体材料を含んでよく、それは全て本発明の目的に関する例示的な半導体材料である。好ましくは、半導体材料層4は、半導体ナノ粒子、例えば上記の半導体材料で作製されたナノ粒子から作製されたポーラス層を含む。好ましくは、半導体ナノ粒子の平均直径は、0.5nm~2000nm、好ましくは1~1000nm、より好ましくは2~500nm、最も好ましくは5~100nmの範囲である。

【0069】

色素は、色素層5の形態で与えられ、それは本発明による色素分子、特に、式（I）に

50

より規定された化合物、及び／又は式(89)～(102)により規定された色素を含む色素を含む。色素分子は、好ましくは半導体層(4)のポーラスナノ粒子層の表面にそのアンカー基により固定され、その上に単分子層を形成する。

【0070】

電荷輸送層6は、好ましくは(a)電気伝導ホール及び／若しくは電子輸送材料又は(b)電解質を含む。前記電気伝導ホール及び／又は電子輸送材料により電荷が輸送される場合、電子及び／又はホールは、荷電分子の拡散の代わりに電子の動きにより移動する。係る電気伝導層は、好ましくはポリマーを含む有機化合物をベースとする。したがって、層6はアモルファス有機ホール輸送材料2, 2', 7, 7'-テトラキス(N, N'-ジ-p-メトキシフェニル-アミン)9, 9'-スピロフルオレン(OMeTAD)等の電子及び／又はホール伝導性材料であってよい。WO2007/107961において、室温にて液体である電荷輸送材料と、色素増感太陽電池におけるその適用が開示される。これらの材料を例えば本発明の目的のために用いてよい。

10

【0071】

電荷輸送層が電解質である場合、好ましいことには、それはレドックス対を含む。色素増感太陽電池に好適なレドックス対の好ましい例は、 I^-/I_3^- 対又は Co^{2+}/Co^{3+} レドックス対(コバルトトリス-ポリピリダイル(pyridyl)錯体)である。

【0072】

さらなる実施態様において、電解質は、1つ又はそれより多くのイオン性液体、複合イオン性液体又は共晶融液を含む。イオン性液体は、それが100℃以下の融点を有するという事実により概して規定される。例えば、好適なイオン性液体のアニオンは、 I^- 、 Br^- 、 Cl^- 、 $[N(CN)_2]^-$ 、 $[N(SO_2CF_3)_2]^-$ 、 $[PF_6]^-$ 、 $[BF_4]^-$ 、 $[NO_3]^-$ 、 $[C(CN)_3]^-$ 、 $[B(CN)_4]^-$ 、 $[CF_3COO]^-$ 、 $[ClO_4]^-$ 、 $[BF_3CF_3]^-$ 、 $[CF_3SO_3]^-$ 、 $[CF_3F_2SO_3]^-$ 、 $[CH_3H_2SO_3]^-$ 、 $[(CF_3SO_2)_2N]^-$ 、 $[(C_2H_5SO_2)_2N]^-$ 、 $[(CF_3SO_2)_3C]^-$ 、 $[(C_2F_5SO_2)_3C]^-$ 、 $[(FSO_2)_3C]^-$ 、 $[CH_3CH_2OSO_3]^-$ 、 $[CF_3C(O)O]^-$ 、 $[CF_3CF_2C(O)O]^-$ 、 $[CH_3CH_2C(O)O]^-$ 、 $[CH_3C(O)O]^-$ 、 $[P(C_2H_5)_3F_3]^-$ 、 $[P(CF_3)_3F_3]^-$ 、 $[P(C_2H_4H)(CF_3)_2F_3]^-$ 、 $[P(C_2F_3H_2)_3F_3]^-$ 、 $[P(C_2F_5)(CF_3)_2F_3]^-$ 、 $[P(CF_3)_3F_3]^-$ 、 $[P(C_6H_5)_3F_3]^-$ 、 $[P(C_3H_7)_3F_3]^-$ 、 $[P(C_4H_9)_3F_3]^-$ 、 $[P(C_2H_5)_2F_4]^-$ 、 $[(C_2H_5)_2P(O)O]^-$ 、 $[(C_2H_5)_2P(O)O_2]^{2-}$ 、 $[PC_6H_5]_2F_4]^-$ 、 $[(CF_3)_2P(O)O]^-$ 、 $[(CH_3)_2P(O)O]^-$ 、 $[(C_4H_9)_2P(O)O]^-$ 、 $[CF_3P(O)O_2]^{2-}$ 、 $[CH_3P(O)O_2]^{2-}$ 、 $[(CH_3O)_2P(O)O]^-$ 、 $[BF_2(C_2F_5)_2]^-$ 、 $[BF_3(C_2F_5)]^-$ 、 $[BF_2(CF_3)_2]^-$ 、 $[B(C_2F_5)_4]^-$ 、 $[BF_3(CN)]^-$ 、 $[BF_2(CN)_2]^-$ 、 $[B(CF_3)_4]^-$ 、 $[B(OCH_3)_4]^-$ 、 $[B(OCH_3)_2(C_2H_5)]^-$ 、 $[B(O_2C_2H_4)_2]^-$ 、 $[B(O_2C_2H_2)_2]^-$ 、 $[B(O_2CH_4)_2]^-$ 、 $[N(CF_3)_2]^-$ 、 $[AlCl_4]^-$ 、及び $[SiF_6]^{2-}$ から選択されてよい。

20

30

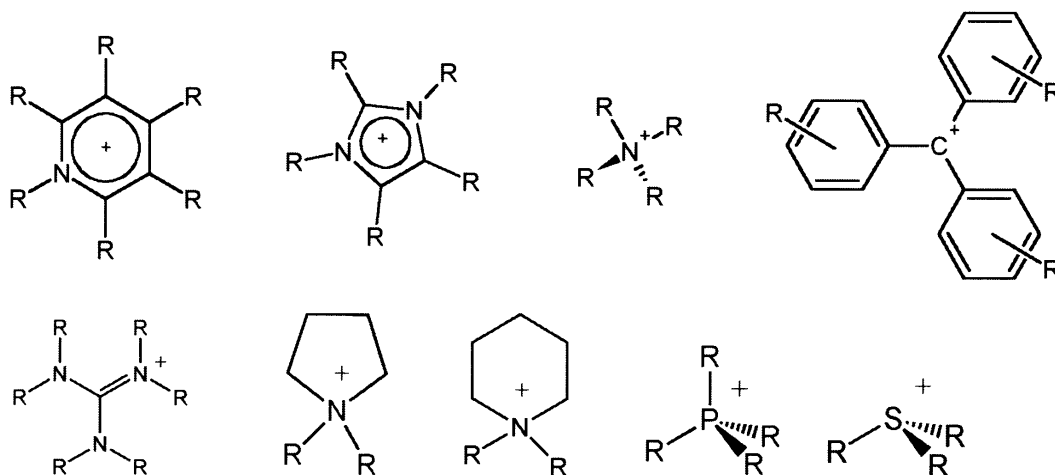
【0073】

本発明によるイオン性液体のカチオンは、例えば以下に示される構造を有する化合物から選択されてよい。

40

【0074】

【化 19】



10

【0075】

(ヘテロ原子に結合した少なくとも1つのRがHとは異なるという条件で、H、直鎖又は分岐のC1～C20アルキル、1つ又は幾つかの二重結合を含む直鎖又は分岐のC2～C20アルケニル、1つ又は幾つかの三重結合を含む直鎖又は分岐のC2～C20アルキニル、飽和、部分的に不飽和又は全体的に不飽和のC3～C7シクロアルキル、ハロゲン-ヘテロ原子結合がないという条件で、ハロゲン、好ましくはフッ素又は塩素、NO₂基と正に帯電したヘテロ原子の結合がなく、かつ、少なくとも1つのRがNO₂とは異なるという条件で、NO₂、CN基と正に帯電したヘテロ原子の結合がなく、かつ、少なくとも1つのRがCNとは異なるという条件で、CN、式中、Rは同一又は異なってよく、Rの対は単結合又は二重結合により結合されてよく、1つ又は幾つかのRは、全てのRが全体的にハロゲン化されていないという条件で、ハロゲン、好ましくは-F、及び／若しくは-Clにより部分的に若しくは全体的に置換されてよく、又は-CN若しくは-NO₂により部分的に置換されてよく、任意のRの1つ又は2つの炭素原子は、任意のヘテロ原子及び／又は-O-、-C(O)-、-C(O)O-、-S-、-S(O)-、SO₂-、-S(O)₂O-、-N=、-P=、-NR'-、-PR'-、-P(O)(OR')-、-P(O)(OR')O-、-P(O)(NR'R')-、-P(O)(NR'R')O-、P(O)(NR'R')NR'-、-S(O)NR'-、及び-S(O)₂NR'の基から選択される基により置き換えられ、又は置き換えられなくてよく、R'は、H、任意選択的に部分的に若しくは全体的にパーフルオロ化されたC1～C6アルキル、及び／又は任意選択的に部分的に若しくは全体的にパーフルオロ化されたフェニルであり、任意のRはH及びC1～C15アルキルから独立に選択される。)

20

30

40

【0076】

上記に示される有機カチオンの好ましい置換基は、WO2007/093961の第5～7頁に開示されている。これらの頁で規定された好ましいカチオンは、参照により本開示に全体的に組み入れられる。最も好ましい置換基Rは、H及びC1～C15アルキルから独立に選択される。置換基は、指示された正電荷が得られるように選択される。

【0077】

好ましい複合イオン性液体又は共晶融液及び係る複合イオン性液体を含む電解質は、W

50

〇 2 0 0 9 / 〇 8 3 9 0 1 の第 7 ～ 1 5 頁に開示され、参照により本開示に全体的に組み入れられる。

【 0 0 7 8 】

本明細書中で言及される任意のアルキル、アルケニル又はアルキニルは、直鎖、分岐又は環状であってよい。直鎖アルキル、アルケニル及びアルキニルが好ましい。

【 0 0 7 9 】

本発明のデバイスの電解質は、2 種又はそれより多くのイオン性液体を含んでよい。好ましくは、電解質は溶媒が実質的にない。実質的に溶媒がないとは、2 5 体積 % 未満の追加の高沸点 (2 0 0 ° C を超える) の溶媒があり、好ましくは追加の溶媒がないことを意味する。より好ましくは、溶媒が実質的にないとは、5 体積 % 未満の追加の溶媒があることを意味する。

10

【 0 0 8 0 】

カウンター電極 7 は、P t、A u、N i、C u、A g、I n、R u、P d、R h、I r、O s、C、C o S、伝導ポリマー又は上記の 2 種又はそれより多くを含む組み合わせを含んでよく、又はこれからなってよい。伝導ポリマー (これから好適なカウンター電極材料が選択されてよい) の例は、ポリアニリン、ポリピロール、ポリチオフェン、ポリベンゼン及びアセチレンを含むポリマーである。

【 0 0 8 1 】

本発明は、これより例により説明される。これらの例は、添付の特許請求の範囲により規定される本発明の範囲を制限しない。

20

【 0 0 8 2 】

例

例 1

式 (8 9) すなわち色素 Y 7 8 9 の化合物の合成

式 (8 9) すなわち色素 Y 7 8 9 の化合物の合成の基本的なスキームは、図 1 に示される。

【 0 0 8 3 】

[5 - プロモ - 1 5 - ビス (2 ' , 4 ' - ジヘキソキシビフェニル - 4 - イル) アミノ - 1 0 , 2 0 - ビス (2 , 6 - ジドデコキシフェニル) - ポルフィリナト] 亜鉛 (I I) (図 1 のスキームにおける化合物 2) の合成

30

不活性雰囲気において、1 4 0 m g (0 . 1 m M) の [5 , 1 5 - ジプロモ - 1 0 , 2 0 - ビス (2 , 6 - ジドデコキシフェニル) ポルフィリナト] 亜鉛 (I I) を、5 m L のトルエン中 1 1 0 ° C にて 1 2 時間 5 0 m g (0 . 5 m M) の t - B u O N a の存在下で 5 m g (0 . 0 1 m M) の P d (P t - B u ₃) ₂ により触媒された 1 1 0 m g (0 . 1 5 m M) のビス (2 ' , 4 ' - ジヘキソキシビフェニル - 4 - イル) アミンと反応させ、次いで混合物を室温に冷却し、5 0 m L の水に注いだ。混合物を 5 0 m L の C H ₂ C l ₂ により 2 回抽出した後、有機相を合わせて蒸発させた。残渣は、溶離剤として 1 : 1 の C H ₂ C l ₂ 及びヘキサンの混合物を用いるシリカゲルカラムクロマトグラフィーに供され、1 5 0 m g (7 5 %) の紫色のろう状の生成物が得られた。¹ H N M R (4 0 0 M H z、クロホルム - d) δ 9 . 6 8 (d、J = 4 . 6 H z、2 H)、9 . 2 9 (d、J = 4 . 6 H z、2 H)、8 . 8 8 (d、J = 4 . 6 H z、2 H)、8 . 7 4 (d、J = 4 . 6 H z、2 H)、7 . 6 6 (t、J = 8 . 4 H z、2 H)、7 . 3 7 (d、J = 1 . 7 H z、8 H)、7 . 1 6 (d、J = 8 . 5 H z、2 H)、6 . 9 7 (d、J = 8 . 5 H z、4 H)、6 . 5 4 - 6 . 4 0 (m、4 H)、4 . 0 1 - 3 . 7 5 (m、1 6 H)、1 . 8 4 - 1 . 6 2 (m、1 6 H)、1 . 6 1 - 0 . 3 7 (m、1 2 0 H)。

40

【 0 0 8 4 】

5 - エチニル - 1 5 ビス (2 ' , 4 ' - ジヘキソキシビフェニル - 4 - イル) アミノ - 1 0 , 2 0 - ビス (2 , 6 - ジドデコキシフェニル) - ポルフィリナト] 亜鉛 (I I) (図 1 のスキームにおける化合物 3) の合成

[5 - プロモ - 1 5 - ビス (2 ' , 4 ' - ジヘキソキシビフェニル - 4 - イル) アミノ

50

- 10, 20 - ビス (2, 6 - ジドデコキシフェニル) - ポルフィリナト] 亜鉛 (II) 200 mg (0.1 mM) 及び 50 mg (0.5 mM) のトリメチルシリルアセチレン、9 mg (0.01 mM) の $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ 及び 5.2 mg (0.02 mM) のトリフェニルホスフィンの混合物を 2 mL のトリエチルアミン中で 60 °C に 4 時間加熱し、次いで混合物を室温に冷却し、溶媒を蒸発させた。残渣は、シリカゲルカラムクロマトグラフィーにより精製され、1 : 1 の CH_2Cl_2 及びヘキサンにより洗浄されて緑色のオイルが得られた。次いで、オイルを 60 mg (0.2 mM) の Bu_4NF と THF 中で室温にて 1 時間反応させてトリメチルシリル保護基を除いた。減圧により溶媒が除去され、残渣は溶離剤として 1 : 1 の CH_2Cl_2 及びヘキサンを用いてシリカゲルカラムにより精製され、120 mg (60%) の生成物が得られた。 ^1H NMR (400 MHz、クロロホルム-d) δ 9.65 (d、 $J=4.6$ Hz、2H)、9.31 (d、 $J=4.6$ Hz、2H)、8.91 (d、 $J=4.6$ Hz、2H)、8.76 (d、 $J=4.6$ Hz、2H)、7.69 (t、 $J=8.4$ Hz、2H)、7.37 (s、8H)、7.17 (d、 $J=8.5$ Hz、2H)、6.99 (d、 $J=8.5$ Hz、4H)、6.58 - 6.40 (m、4H)、4.10 (s、1H)、4.01 - 3.79 (m、16H)、1.90 - 1.64 (m、16H)、1.57 - 0.44 (m、120H)。

【0085】

図1のスキームにおける化合物4の合成

5 mL のトリエチルアミン中の [5 - エチニル - 15 - ビス (2', 4' - ジヘキソキシビフェニル - 4 - イル) アミノ - 10, 20 - ビス (2, 6 - ジドデコキシフェニル) - ポルフィリナト] 亜鉛 (II) 200 mg (0.1 mM) 及びメチル4 - (8 - ブロモ - 2, 3 - ジフェニルキノキサリン - 5 - イル) ベンゾエート 50 mg (0.1 mM) の混合物に $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ 及び 5.2 mg (0.02 mM) のトリフェニルホスフィンを加えた。 N_2 ガスの保護下において、混合物を 60 °C にて 24 時間加熱した。溶媒を蒸発させた後、残渣をシリカゲルカラムにより精製し、2 : 1 の CH_2Cl_2 及びヘキサンの混合物により溶離させて 110 mg (50%) の暗緑色の固体生成物を得た。 ^1H NMR (400 MHz、クロロホルム-d) δ 10.16 (d、 $J=4.6$ Hz、2H)、9.28 (d、 $J=4.6$ Hz、2H)、8.82 (d、 $J=4.6$ Hz、2H)、8.76 (d、 $J=4.6$ Hz、2H)、8.51 (d、 $J=7.6$ Hz、1H)、8.25 (d、 $J=8.3$ Hz、2H)、8.09 - 8.00 (m、6H)、7.76 - 7.65 (m、5H)、7.49 (dd、 $J=5.1$ 、2.0 Hz、2H)、7.44 - 7.33 (m、10H)、7.17 (d、 $J=8.5$ Hz、2H)、7.02 (d、 $J=8.5$ Hz、4H)、6.54 - 6.41 (m、4H)、4.00 (s、3H)、3.98 - 3.83 (m、16H)、1.94 - 1.55 (m、24H)、1.50 - 0.39 (m、112H)。

【0086】

色素 Y789 (式 (89) の化合物) の合成

5 mL のエタノール及び 1 mL の水を 48 mg (0.02 mM) 及び LiOH 26 mg (1 mM) の混合物に加え、混合物を室温にて 4 時間攪拌した。混合物を 50 mL の水へ注ぎ、50 mL の CH_2Cl_2 により 2 回抽出し、有機相を合わせて蒸発させた。シリカゲルカラムにより精製した後、36 mg の暗緑色固体が製造された。 ^1H NMR (400 MHz、クロロホルム-d) δ 10.12 (d、 $J=4.5$ Hz、2H)、9.24 (d、 $J=4.5$ Hz、2H)、8.78 (d、 $J=4.5$ Hz、2H)、8.71 (d、 $J=4.6$ Hz、2H)、8.49 (d、 $J=7.6$ Hz、1H)、8.28 (d、 $J=8.0$ Hz、2H)、8.12 - 7.98 (m、6H)、7.77 - 7.63 (m、5H)、7.47 (dd、 $J=4.8$ 、2.3 Hz、2H)、7.43 - 7.31 (m、10H)、7.15 (d、 $J=8.5$ Hz、2H)、7.01 (d、 $J=8.4$ Hz、4H)、6.55 - 6.41 (m、4H)、4.11 - 3.75 (m、16H)、1.95 - 1.55 (m、24H)、1.55 - 1.20 (m、32H)、1.20 - 0.39 (m、80H)。APCI : m/z $\text{C}_{159}\text{H}_{197}\text{N}_7\text{O}_{10}\text{Zn}$ の計算値 2405.4447、観測 2

10

20

30

40

50

4 0 5 . 4 4 0 5 .

【0087】

例 2

化合物 Y 7 8 9 - O C 6 及び Y 7 8 9 - O C 8 の合成 (図 2)

Y 7 8 9 - O C 6 及び Y 7 8 9 - O C 8 を Y 7 8 9 、 すなわち式 (8 9) の化合物の合成手順にしたがって合成した。両方の化合物は図 2 に示される。

【0088】

Y 7 8 9 - O C 6 のキャラクタリゼーションデータは以下のとおりである：¹H NMR (400 MHz、クロロホルム - d) δ 10.13 (d、J = 4.4 Hz、2H)、9.26 (d、J = 4.5 Hz、2H)、8.80 (d、J = 4.5 Hz、2H)、8.73 (d、J = 4.5 Hz、2H)、8.51 (d、J = 7.5 Hz、1H)、8.30 (d、J = 8.2 Hz、2H)、8.13 - 8.07 (m、2H)、8.07 - 7.99 (m、4H)、7.74 - 7.65 (m、5H)、7.47 (dd、J = 5.2、2.0 Hz、2H)、7.39 - 7.33 (m、10H)、7.16 (d、J = 8.5 Hz、2H)、7.05 - 6.96 (m、4H)、6.52 - 6.41 (m、4H)、3.97 - 3.83 (m、16H)、1.86 - 1.62 (m、12H)、1.59 - 0.12 (m、76H)。APCI: m/z C₁₃₃H₁₄₉N₇O₁₀Zn の計算値 2068.0657、観測 2068.0651。

【0089】

Y 7 8 9 - O C 8 のキャラクタリゼーションデータは以下のとおりである：¹H NMR (400 MHz、クロロホルム - d) δ 10.12 (d、J = 4.5 Hz、2H)、9.18 (d、J = 4.5 Hz、2H)、8.79 (d、J = 4.6 Hz、2H)、8.70 (d、J = 4.6 Hz、2H)、8.50 (d、J = 7.6 Hz、1H)、8.28 (d、J = 8.1 Hz、2H)、8.12 - 7.99 (m、5H)、7.75 - 7.65 (m、4H)、7.47 (dd、J = 5.1、2.0 Hz、4H)、7.38 (dd、J = 5.6、3.7 Hz、2H)、7.25 - 7.20 (m、4H)、7.01 (d、J = 8.4 Hz、4H)、6.94 (d、J = 8.7 Hz、4H)、3.86 (t、J = 6.6 Hz、8H)、2.47 (t、J = 7.8 Hz、4H)、1.62 - 0.33 (m、82H)。APCI: m/z C₁₁₇H₁₃₃N₇O₆Zn の計算値 1795.9609、観測 1795.9615。

【0090】

例 3

色素 Y 7 8 9 及び色素 Y 3 5 0 の光起電特性

色素 Y 7 8 9 において、キナキソリン部分はポルフィリンコア及び安息香酸であるアンカー基の間のπ共役リンカーとして用いられる。前記π共役リンカー、キナキソリンベースのアクセプターには、構造が図 3 に示される色素 Y 3 5 0 が存在しない。

【0091】

両方のポルフィリンベースの色素は、400～500 nm 及び 600～700 nm に吸収極大を、色素 Y 7 8 9 に関して 300～400 nm にさらなる吸収極大を呈する (図 4 A 及び 4 B 参照)。色素 Y 7 8 9 の 600～700 nm 中の吸収は、これらの波長における Y 3 5 0 の吸収と比較して 2 倍程度である。この効果は、ポルフィリン及びアンカー基間のπ共役リンカーとしての電子吸引性キナキソリンベースのアクセプターの挿入の効果に起因する。

【0092】

2 種の色素 Y 7 8 9、Y 3 5 0 の光起電性性能は、アセトニトリル中のコバルトトリス - ビピリジンベースのレドックスメディエーターにより DSC においてそれらを用いることにより評価した。コバルト電解質の組成は以下のとおりである：0.1 M のリチウムトリフルオロメタンスルホンイミド (LiTFSI)、0.055 M の [Co(bpy)₃] (TFSI)₃、0.2 M [Co(bpy)₃] (TFSI)₂、0.8 M の tert - ブチルピリジン (TBP) (アセトニトリル中)。シミュレーションされたある太陽照射

(AM1.5G、100mW/cm²) 下におけるこれらのデバイス電流 - 電圧 (J - V) 特性は、図5A及び5B並びに図6に示され、対応する光起電性データは表1にまとめられる。

【0093】

【表1】

表1、コバルトトリスービピリジンレドックス電解質を用いてY350及びY789色素により得られた詳細な光起電性パラメータ

色素	レドックス	電力 _入 [mW/cm ²]	J _{sc} [mA/cm ²]	V _{oc} [mV]	FF	PCE [%]
Y350	Co ²⁺ /Co ³⁺	9.3	1.67	707	0.78	11.8
		50.6	8.92	722	0.71	11.5
		99	16.19	715	0.69	10.6
Y789	Co ²⁺ /Co ³⁺	9.6	1.92	712	0.76	13.2
		49.9	9.83	732	0.75	13.5
		96.7	17.38	712	0.72	12.0

【0094】

ポルフィリンコア及びアンカー安息香酸間の電子吸引性キノキサリンアクセプターの導入により、ポルフィリン色素Y789は可視全体から近赤外スペクトル範囲をカバーする広範な吸収を示す。キノキサリンアクセプターなしの参照ポルフィリン増感剤Y350と比較すると、新規のポルフィリン色素Y789は、ソレーバンドとQバンドとの間の吸収ギャップを埋め、レッドシフトしたスペクトルを示す(図4A及びB並びに図6参照)。

【0095】

最先端のCo^{+2/+3}(ビピリジン)₃錯体ベースの電解質を用いたDSCの研究において、ただか半分の太陽光に対応する電力_入にて高い開回路電圧及び13.5%の高いエネルギー変換効率が達成された。これは、単一色素増感DSCデバイスにより得られる最も高い電力変換効率である。

【0096】

従来は、相補的な吸収スペクトルを示す有機色素を含む共増感剤が、ソレーバンドとQバンドとの間のギャップを埋めるのに用いられていた。Y789色素の場合において、ソレーバンドの広範化が、典型的に以前のDSCにおいて用いられた全てのポルフィリンの場合において観察されないソレーバンドとQバンドとの間のギャップを埋めることをもたらすことは、IPCEスペクトルから明らかである。

【0097】

したがって、ポルフィリンコア及びアンカー基間の電子吸引性基の導入は、さらに吸収スペクトルをさらにレッドシフトさせる新たな方法を開き、ポルフィリン色素増感太陽電池のエネルギー変換効率を向上させる。

【図 1】

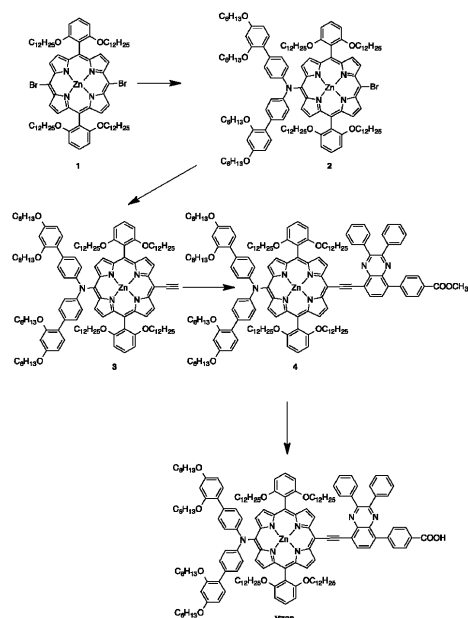


Figure 1

【図 2】

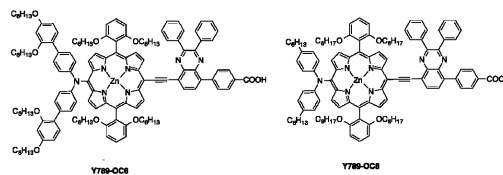


Figure 2

【図 3】

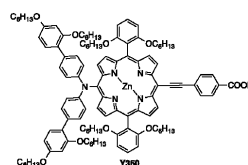
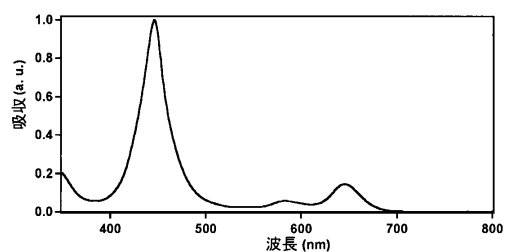
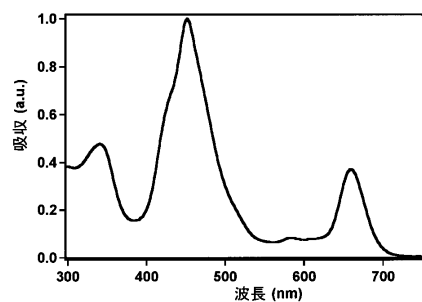


Figure 3

【図 4】



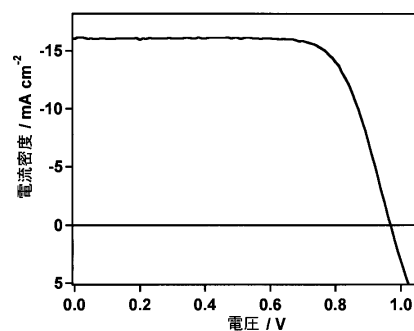
A



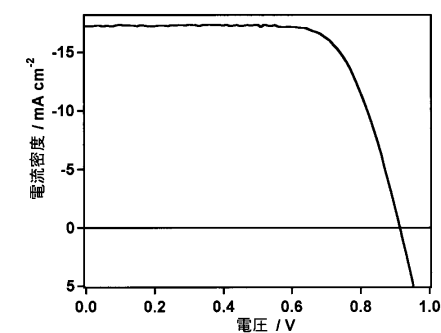
B

Figure 4

【図 5】



A



B

Figure 5

【図 6】

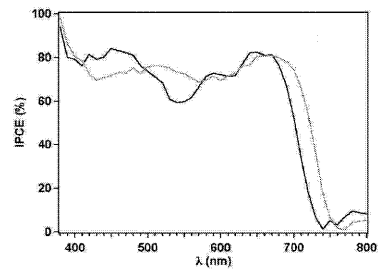


Figure 6

【図 7】

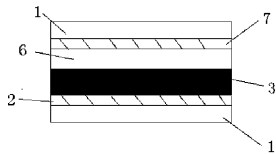


Figure 7

【図 8】



Figure 8

フロントページの続き

- (74)代理人 100173107
弁理士 胡田 尚則
- (74)代理人 100142387
弁理士 齋藤 都子
- (72)発明者 チェンイー イー
スイス国, セアシュー 1024 エキュブラン, シュマン デュ ボシェ 18
- (72)発明者 ファブリツィオ ジョルダノ
スイス国, セアシュー 1004 ローザンヌ, リュ デュ プティーボーリュ 7
- (72)発明者 シャイク モハンマド ザケールッディン
スイス国, セアシュー 1030 ビュシニーローザンヌ, リュ ドゥ アンドゥストリ 57
- (72)発明者 ミヒャエル グレツェル
スイス国, セアシュー 1025 サンーシュルピス, シュマン ドゥ マルキザ 7ア

審査官 薄井 慎矢

- (56)参考文献 韓国公開特許第10-2013-0066547 (KR, A)
米国特許出願公開第2013/0090469 (US, A1)
中国特許出願公開第103390504 (CN, A)
特表2013-532190 (JP, A)
Santhanamoorthi, N. et al., The Journal of Physical Chemistry Letters , 2013年, 4
, p.524-530
Warnan, J. et al., ChemSusChem, 2012年, 5, p.1568-1577
LU, H. P. et al., PHYSICAL CHEMISTRY CHEMICAL PHYSICS, 2009年, 11, p.10270-10274
HSIEH, C. P. et al., JOURNAL OF MATERIALS CHEMISTRY, 2010年, 20, p.1127-1134
BESSHO, T. et al., ANGEWANDTE CHEMIE INTERNATIONAL EDITION, 2010年, 49, p.6646-6649
YELLA, A. et al., SCIENCE, 2011年, 334, p.629-634
Sharma, S. et al., New Journal of Chemistry, 2011年, 35, p.1630-1639

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C07D
CAplus/REGISTRY (STN)