

(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
2013年5月23日(23.05.2013)



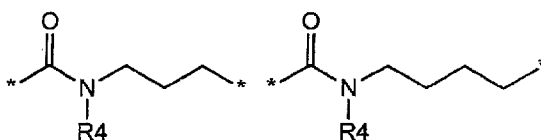
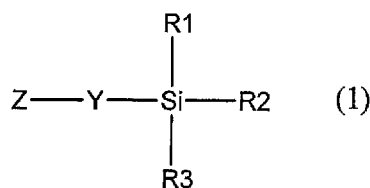
(10) 国際公開番号
WO 2013/073243 A1

- (51) 国際特許分類:
C09B 23/00 (2006.01) *C09B 57/10* (2006.01)
C07F 7/18 (2006.01) *H01L 31/04* (2006.01)
C09B 29/08 (2006.01) *H01M 14/00* (2006.01)
C09B 47/00 (2006.01) *C07F 15/00* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2012/071093
- (22) 国際出願日: 2012年8月21日(21.08.2012)
- (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 2011-253132 2011年11月18日(18.11.2011) JP
- (71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 株式会社 A D E K A (ADEKA CORPORATION) [JP/JP]; 〒1168554 東京都荒川区東尾久7丁目2番35号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 青山 洋平 (AOYAMA, Yohei) [JP/JP]; 〒1168554 東京都荒川区東尾久7丁目2番35号 株式会社 A D E K A 内 Tokyo (JP). 野田 和幸 (NODA, Kazuyuki) [JP/JP]; 〒1168554 東京都荒川区東尾久7丁目2番35号 株式会社 A D E K A 内 Tokyo (JP). 長田 広幸 (OSADA, Hiroyuki) [JP/JP]; 〒1168554 東京都荒川区東尾久7丁目2番35号 株式会社 A D E K A 内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 羽鳥 修 (HATORI, Osamu); 〒1070052 東京都港区赤坂一丁目8番6号赤坂 H K N ビル 6階 Tokyo (JP).
- (81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, 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, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI

[続葉有]

(54) Title: NOVEL COMPOUND AND SUPPORT SUPPORTING THIS NOVEL COMPOUND

(54) 発明の名称: 新規化合物及びこの新規化合物を担持した担持体



(Y-11)

(Y-12)

(57) Abstract: A novel compound represented by general formula (1), a support supporting this novel compound, and a photoelectric transduction element using this support. (In the formula, Y is an optionally substituted hydrocarbon group having 1-20 carbon atoms having -CO-NR₄- or -SO₂-NR₄- in the group; Z is a group of a conjugated system; R₁, R₂, and R₃ represent optionally substituted hydrocarbon groups or optionally substituted hydrocarbon-oxy groups; at least one of R₁, R₂, and R₃ is an optionally substituted hydrocarbon-oxy group; R₄ represents a hydrogen atom or an optionally substituted hydrocarbon group having 1-20 carbon atoms; R₄ and Z may join together to form a ring. However, Y excludes groups represented by partial structural formulas (Y-11) and (Y-12).)

(57) 要約:

[続葉有]



WO 2013/073243 A1

(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))

下記一般式 (1) で表される新規化合物、該新規化合物を担持した担持体、該担持体を用いた光電変換素子。(式中、Yは、基中に $-CO-NR_4-$ 又は $-SO_2-NR_4-$ を有する置換されていてもよい炭素原子数 1~20 の炭化水素基であり、Zは共役系の基であり、R1、R2及びR3は、置換されていてもよい炭化水素基又は置換されていてもよい炭化水素オキシ基を表し、R1、R2及びR3の少なくとも一つが置換されていてもよい炭化水素オキシ基であり、R4は、水素原子又は置換基を有していてもよい炭素原子数 1~20 の炭化水素基を表し、R4とZは、互いに連結して環を形成してもよい。但し、Yは、下記の部分構造式 (Y-11) 及び (Y-12) で表わされる基を除く。)

明 細 書

発明の名称：新規化合物及びこの新規化合物を担持した担持体
技術分野

[0001] 本発明は、新規化合物、該新規化合物を担体に担持した担持体、及び該担持体を用いた光電変換素子に関する。

背景技術

[0002] 従来、多様な技術分野において、色素が広く使用されている。一例を挙げると、太陽電池等の光電変換素子の分野では、光増感作用を有する色素が、色素増感型光電変換素子に用いられている。この色素増感型光電変換素子は、理論的に高い効率が期待でき、従来のシリコン半導体を用いた光電変換素子より、低コストで製造できると考えられている。

[0003] 色素増感型光電変換素子は、色素の担体を用いた酸化物半導体を有する電極を有している。この色素増感型光電変換素子では、素子に入射した光を色素が吸収して励起され、励起された色素が担体に電子を注入することにより、光電変換が行われる。

[0004] 色素増感型光電変換素子の変換効率及び耐久性を向上させる手法として、担体と色素の担持性向上の検討がなされている。つまり、物理的・化学的吸着性を向上させることで、色素の励起エネルギーを高効率で担体へ移動させることが可能となり、また、素子中へ色素が溶出する（具体的には、電解液等に溶出する）ことを抑止できる。担持性を向上させる手法として、色素分子にカルボン酸基をアミド結合させたもの（特許文献1）、トリアリールアミンに反応性シリル基を持たせたもの（特許文献2）などが開示されている。

色素増感型光電変換素子の主たる用途の一つである太陽電池においては、その用途の特性上高い耐久性が要求されており、公知の色素及び該色素を用いた光電変換素子では未だ十分な特性を得られていない。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特開2011-122088号公報

特許文献2：特開2011-132163号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

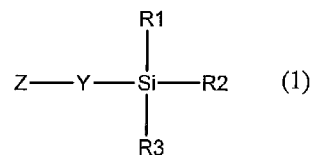
[0006] 従って、本発明の目的は、新規化合物、特に担体に対して高い吸着性を示す色素としての新規化合物、該新規化合物を担体に担持した担持体及び高効率・高耐久性の光電変換素子を提供することである。

課題を解決するための手段

[0007] 本発明者らは、鋭意検討した結果、特定の構造を有する新規化合物を見出し、斯かる化合物が上記目的を達成し得ることを知見し、本発明に至った。

[0008] 即ち、本発明は、下記一般式(1)で表される新規化合物を提供するものである。

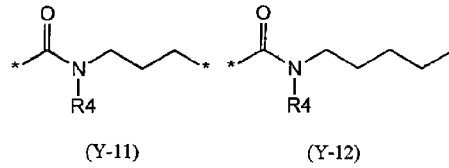
[0009] [化1]



(式中、Yは、基中に-CO-NR₄-又は-SO₂-NR₄-を有する置換されていてもよい炭素原子数1～20の炭化水素基であり、Zは共役系の基であり、R₁、R₂及びR₃は、置換されていてもよい炭化水素基又は置換されていてもよい炭化水素オキシ基を表し、R₁、R₂及びR₃の少なくとも一つが置換されていてもよい炭化水素オキシ基であり、R₄は、水素原子又は置換基を有していてもよい炭素原子数1～20の炭化水素基を表し、R₄とZは、互いに連結して環を形成してもよい。但し、Yは、下記の部分構造式(Y-11)及び(Y-12)で表わされる基を除く。)

[0010]

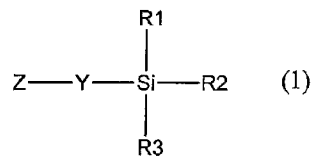
[化2]



(式中、R₄は上記一般式(1)において説明したR₄と同じであり、式中の水素原子は、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子、シアノ基、ニトロ基、-OR₇基、-SR₇基又は-NR₇R₈基により置換されていてもよく、式中のベンゼン環は炭素原子数1~4の脂肪族炭化水素基により置換されていてもよい。)

[0011] また、本発明は、下記一般式(1)で表される化合物を担持した担持体を提供するものである。

[0012] [化3]



(式中、Yは、基中に-CO-NR₄-又は-SO₂-NR₄-を有する置換されていてもよい炭素原子数1~20の炭化水素基であり、Zは共役系の基であり、R₁、R₂及びR₃は、置換されていてもよい炭化水素基又は置換されていてもよい炭化水素オキシ基を表し、R₁、R₂及びR₃の少なくとも一つが置換されていてもよい炭化水素オキシ基であり、R₄は、水素原子又は置換基を有していてもよい炭素原子数1~20の炭化水素基を表し、R₄とZは、互いに連結して環を形成してもよい。)

[0013] また、本発明は、上記担持体を有する電極を備えた光電変換素子を提供するものである。

発明の効果

[0014] 本発明の新規化合物は、炭化水素オキシ基とSiとが結合したシリル基を

有することで担体への吸着性に優れ、それゆえ、該新規化合物を担持した本発明の担持体は、色素の剥離を抑止したものであり、また、該担持体を用いた光電変換素子は、高効率、高耐久の素子であり、太陽電池等の高耐久性が求められる用途に好適なものである。

図面の簡単な説明

- [0015] [図1]図1は、本発明の光電変換素子の一例の断面構成を示す模式図である。
[図2]図2は、図1に示した本発明の光電変換素子の主要部の拡大図である。

発明を実施するための形態

- [0016] 以下、本発明の新規化合物、本発明の担持体、及び該担持体を用いてなる光電変換素子について、好ましい実施形態に基づき説明する。尚、本発明の担持体が担持する化合物である上記〔化3〕に記載の一般式(1)で表される化合物としては、後述するように、Yが、前記部分構造式(Y-11)及び(Y-12)である化合物も、好ましい化合物として用いられる。

- [0017] まず、本発明の新規化合物及び本発明の担持体について説明する。

本発明の担持体に用いられる材料(担体)としては、アクリル樹脂、フッ素樹脂等の有機樹脂、酸化チタン、酸化亜鉛、酸化アルミニウム等の金属酸化物、酸化ケイ素、ゼオライト、活性炭等が挙げられ、表面が多孔質であるものが好ましい。担持させる化合物としては、上記一般式(1)で表される化合物であることを特徴としている。該化合物は、炭化水素オキシ基とSiとが結合したシリル基を有することで、担体への吸着力が高い。該化合物を担体に担持させる方法としては、公知の気層吸着、液層吸着等の方法を用いることが可能であるが、例えば、液層吸着の例として、本発明の化合物を溶媒に溶解し、その溶液に上記担体を浸漬することで吸着させる方法が挙げられる。

- [0018] 上記担体の形状は、特に制限されず、例えば、膜状、粉状、粒状等の形状から、担持体の用途によって適宜選択すればよい。また、上記担体の大きさ及び本発明の担持体における本発明の化合物の担持量についても、特に制限されず、担持体の用途によって適宜選択すればよい。

[0019] 上記一般式(1)におけるYが表す基は、2価の基であり、 $-CO-NR_4-$ 又は $-SO_2-NR_4-$ を有する置換されていてもよい炭素原子数1~20の炭化水素基である。

置換されていてもよい炭化水素基としては、脂肪族炭化水素基、無置換芳香族炭化水素基、脂肪族炭化水素基で置換された芳香族炭化水素基、無置換ヘテロ環基及び脂肪族炭化水素基で置換されたヘテロ環基が挙げられる。

[0020] 2価の脂肪族炭化水素基としては、直鎖、分岐鎖及び環状の脂肪族炭化水素基であり、具体的には、メタン-1, 1-ジイル、エタン-1, 2-ジイル、1-メチルエタン-1, 2-ジイル、プロパン-1, 3-ジイル、ブタン-1, 4-ジイル、2-メチルプロパン-1, 3-ジイル、ペンタン-1, 5-ジイル、ヘキサン-1, 6-ジイル、ヘプタン-1, 7-ジイル、オクタン-1, 8-ジイル、ノナン-1, 9-ジイル、デカン-1, 10-ジイル、シクロヘキサン-1, 4-ジイル等が挙げられる。中でも、メタン-1, 1-ジイル、エタン-1, 2-ジイル、1-メチルエタン-1, 2-ジイルは、後で説明する光電変換素子の変換効率が高くなるため好ましい。

[0021] 2価の無置換芳香族炭化水素基としては、1, 2-フェニレン、1, 3-フェニレン、1, 4-フェニレン等が挙げられる。

[0022] 2価の無置換ヘテロ環基としては、フラン-2, 5-ジイル、フラン-3, 5-ジイル、チオフェン-2, 5-ジイル、チオフェン-3, 5-ジイル、2H-クロメン-3, 7-ジイル、ベンゾチオフェン-2, 6-ジイル、ベンゾチオフェン-2, 5-ジイル等が挙げられる。

[0023] 脂肪族炭化水素基で置換された2価の芳香族炭化水素基及び脂肪族炭化水素基で置換された2価のヘテロ環基としては、例えば、上記2価の無置換芳香族炭化水素基及び無置換ヘテロ環基の水素原子が炭素原子数1~4の脂肪族炭化水素基で1~3箇所置換されたものが挙げられる。

炭素原子数1~4の脂肪族炭化水素基としては、例えば、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、s-ブチル、t-ブチル、イソブチル、シクロプロピル、シクロブチル等の直鎖、分岐及び環状のアルキル基が挙

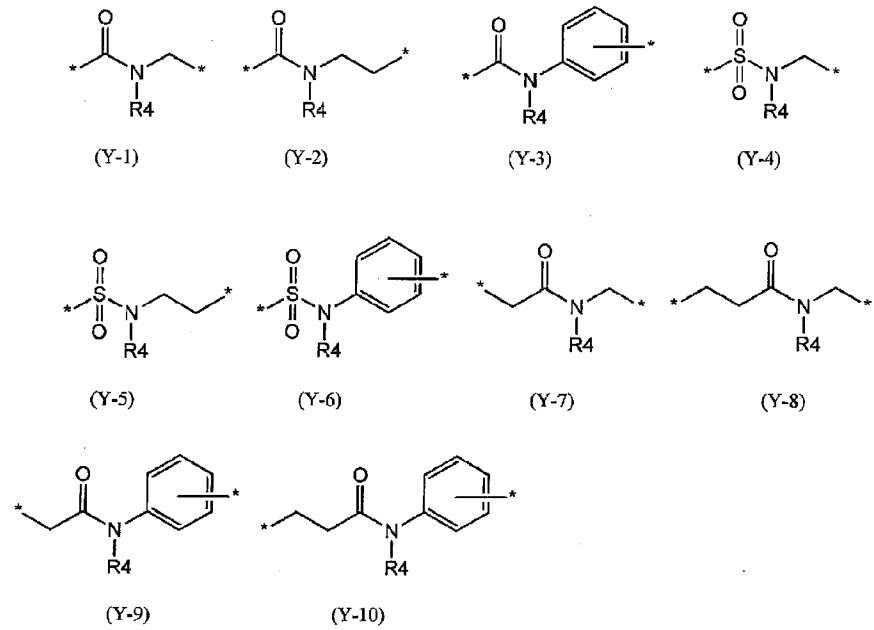
げられ、炭素原子数 1～4 の脂肪族炭化水素基は、 $-O-$ 、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-CO-$ 、 $-S-$ 、 $-SO-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-NR_{12}-$ 、 $-C=C-$ 、 $-C\equiv C-$ で中断されていてもよく、 R_{12} は炭素原子数 1～4 の脂肪族炭化水素基であり、その例としては上記炭素原子数 1～4 の脂肪族炭化水素基と同じであり、中断する基に炭素原子を含む場合、中断される基を含めた炭素原子数が 1～4 である。

[0024] 以上に挙げた脂肪族炭化水素基、芳香族炭化水素基又はヘテロ環基は、さらに置換されていてもよく、脂肪族炭化水素基、芳香族炭化水素基及びヘテロ環基を置換してもよい基としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子、シアノ基、ニトロ基、 $-OR_7$ 基、 $-SR_7$ 基、 $-NR_7R_8$ 基等が挙げられる。 R_7 及び R_8 は、後述する式 (A2-1)～(A2-15) における R_7 及び R_8 と同様の基を表す。また、脂肪族炭化水素基、芳香族炭化水素基又はヘテロ環基中にメチレンを有する場合、二つの水素原子は同一の酸素原子で置換されカルボニルであってもよい。

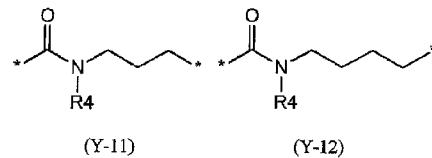
[0025] 本発明の新規化合物について、 Y が表す基の好ましい具体例としては、下記部分構造式 (Y-1)～(Y-10) で表されるものが挙げられる。本発明の担持体が担持する化合物について、 Y が表す基の好ましい具体例としては、下記部分構造式 (Y-1)～(Y-10) と共に、前述したように、下記部分構造式 (Y-11)、(Y-12) で表されるものが挙げられる。下記式 (Y-1)～(Y-10) 及び (Y-11)、(Y-12) 中、 R_4 は、上記一般式 (1) で説明したものと同一であり、式中、水素原子は、上記の脂肪族炭化水素基、芳香族炭化水素基及びヘテロ環基を置換してもよい基によって置換されていてもよく、式中のベンゼン環は、上記炭素原子数 1～4 の脂肪族炭化水素基に置換されていてもよい。

[0026]

[化4]



[0027] [化5]

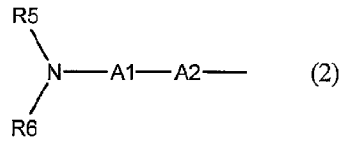


[0028] Zは π 共役基であれば特に限定されず、置換基を有していてもよい。本発明においては、Zが表す π 共役基に窒素原子を含む又はZを置換する基がアミノ基であることが好ましい。本発明において、 π 共役基とは、不飽和結合が連なって形成されていることを表し、Zが表す π 共役基の中でも、後に説明する光電変換素子の変換効率が高くなる点で、連なって形成されている不飽和結合の炭素数が4～60であることが好ましく、12～40であることが更に好ましい。尚、Zが複数の窒素原子を有する場合、最も小さい不飽和結合炭素の連結数が上記好ましい範囲を表す。

[0029] また、Zが表す π 共役基の好ましい具体例としては、部分構造式(2)で表されるものが挙げられる。

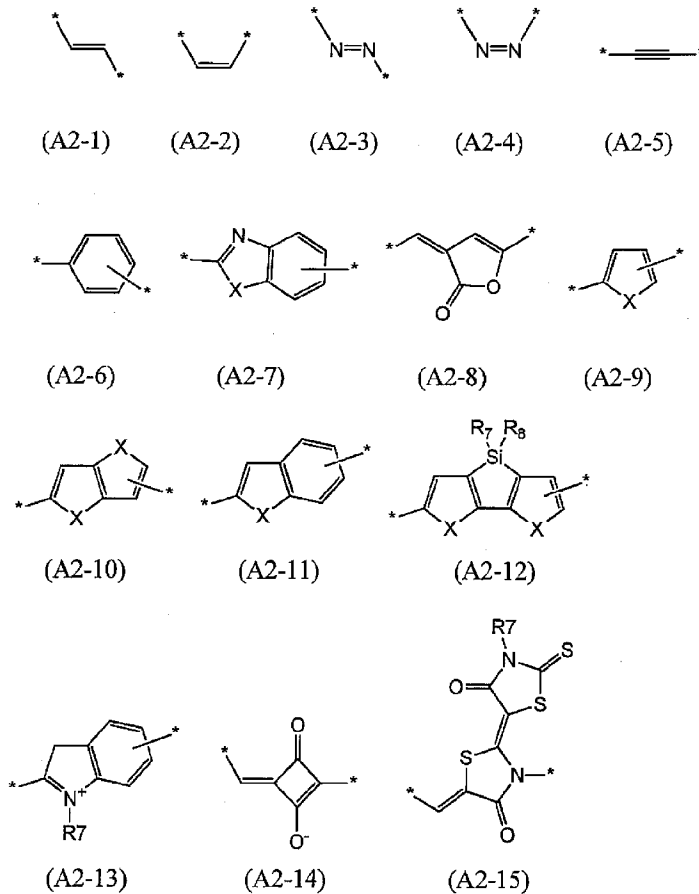
[0030]

[化6]



(式中、A 1 は置換されていてもよい芳香族炭化水素環基又は置換されていてもよい芳香族ヘテロ環基であり、A 2 は直接結合又は下記式 (A 2 - 1) ~ (A 2 - 15) で表される基から選ばれる基を 1 ~ 7 個連結した基であり、R 5 及び R 6 は、置換されていてもよい炭化水素基を表し、R 5 及び R 6 は、互いに連結して環を形成してもよく、R 5 及び R 6 は互いに独立して A 1 と連結して環を形成してもよい。)

[0031] [化7]



(式中、X は、S、O、NR を表し、R は水素原子又は置換されていてもよい炭化水素基を表し、式中の水素原子は、フッ素原子、塩素原子、ヨウ素原

子、シアノ基、ニトロ基、 $-OR_7$ 基、 $-SR_7$ 基、 $-NR_7R_8$ 基又は置換されていてもよい脂肪族炭化水素基で置換されていてもよく、 R_7 及び R_8 は、水素原子又は置換されていてもよい炭化水素基を表す。）

[0032] 上記部分構造式(2)におけるA1が表す基は、2価の基であり、置換されていてもよい芳香族炭化水素環基又は置換されていてもよい芳香族ヘテロ環基である。

上記芳香族炭化水素環基としては、無置換芳香族炭化水素環基、脂肪族炭化水素基で置換された芳香族炭化水素環基等が挙げられ、上記芳香族ヘテロ環基としては、無置換芳香族ヘテロ環基、脂肪族炭化水素基で置換された芳香族ヘテロ環基等が挙げられる。

[0033] 2価の無置換芳香族炭化水素環基としては、1,2-フェニレン、1,3-フェニレン、1,4-フェニレン、ナフタレン-1,2-ジイル、ナフタレン-1,3-ジイル、ナフタレン-1,4-ジイル、ナフタレン-1,5-ジイル、ナフタレン-1,6-ジイル、ナフタレン-1,7-ジイル、ナフタレン-1,8-ジイル、ナフタレン-2,3-ジイル、ナフタレン-2,6-ジイル、アントラセン-1,4-ジイル、アントラセン-1,5-ジイル、アントラセン-1,10-ジイル、アントラセン-9,10-ジイル、ペリレン-3,10-ジイル、ペリレン-3,10-ジイル、ピレン-1,6-ジイル、ピレン-2,7-ジイル等が挙げられる。

[0034] 脂肪族炭化水素基で置換された2価の芳香族炭化水素環基としては、例えば、上記2価の無置換芳香族炭化水素環が炭素原子数1~20の脂肪族炭化水素基で1~3箇所置換されたものが挙げられる。

炭素原子数1~20の脂肪族炭化水素基としては、例えば、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、s-ブチル、t-ブチル、イソブチル、アミル、イソアミル、t-アミル、ヘキシル、ヘプチル、イソヘプチル、t-ヘプチル、n-オクチル、イソオクチル、t-オクチル、ノニル、シクロプロピル、シクロブチル、シクロペンチル、シクロヘキシル、シクロヘプチル、シクロオクチル、シクロノニル、シクロデシル等の直鎖、分岐及び

環状のアルキル基が挙げられ、炭素原子数 1～20 の脂肪族炭化水素基は、
 -O-、-COO-、-OCO-、-CO-、-S-、-SO-、-SO₂-
 、-NR₁₃-、-C=C-、-C≡C-で中断されていてもよく、R₁₃
 は炭素原子数 1～20 の脂肪族炭化水素基であり、その例としては上記炭素
 原子数 1～20 の脂肪族炭化水素基と同じであり、中断する基に炭素原子を
 含む場合、中断される基を含めた炭素原子数が 1～20 である。

[0035] 2 価の無置換芳香族ヘテロ環基としては、フラン-2, 5-ジイル、フラン-3, 5-ジイル、チオフェン-2, 5-ジイル、チオフェン-3, 5-ジイル、2H-クロメン-3, 7-ジイル、ベンゾチオフェン-2, 6-ジイル、ベンゾチオフェン-2, 5-ジイル等が挙げられる。

[0036] 脂肪族炭化水素基で置換された 2 価の芳香族ヘテロ環基としては、例えば、1-アルキル-ピロール-2, 5-ジイル、1-アルキル-ピロール-3, 5-ジイル、上記 2 価の無置換芳香族ヘテロ環基が炭素原子数 1～20 の脂肪族炭化水素基で 1～3 箇所置換されたものが挙げられる。また、炭素原子数 1～20 の脂肪族炭化水素基は、上記と同様の基である。

[0037] 以上に挙げた芳香族炭化水素環基又は芳香族ヘテロ環基は、さらに置換されていてもよく、芳香族炭化水素環基及び芳香族ヘテロ環基を置換してもよい基としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子、シアノ基、ニトロ基、水酸基、チオール基、-NR₇R₈基等が挙げられる。R₇及びR₈は、上記式(A₂-1)～(A₂-12)におけるR₇及びR₈と同様の基を表す。また、芳香族炭化水素環基又は芳香族ヘテロ環基中にメチレンを有する場合、二つの水素原子は同一の酸素原子で置換されカルボニルであってもよい。

[0038] 上記部分構造式(2)におけるA₂は、直接結合又は上記式(A₂-1)～(A₂-15)で表される基から選ばれる基を 1～7 個連結した基であり、好ましくは 2～4 個連結した基である。上記式(A₂-1)～(A₂-15)で表される基は、それぞれ連結する方向は自由である。尚、上記式(A₂-1)～(A₂-15)中の*は、これらの式で表される基が、*部分で

、隣接する基と結合することを意味する（以下同様）。

[0039] 上記式（A 2 - 1）～（A 2 - 1 5）において、Xは、S、O又はNRを表し、Rは水素原子又は置換されていてもよい炭化水素基を表す。Rで表される置換されていてもよい炭化水素基は、R 1、R 2及びR 3で表される置換されていてもよい炭化水素基として後に挙げるものと同様である。

[0040] 上記式（A 2 - 1）～（A 2 - 1 5）で表される基に含まれる水素原子は、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子、シアノ基、ニトロ基、-OR 7基、-SR 7基、-NR 7R 8基又は置換されていてもよい脂肪族炭化水素基で置換されていてもよく、R 7及びR 8は、水素原子又は置換されていてもよい炭化水素基を表す。これらA 2を置換する基は互いに連結して環を形成してもよい。

上記の置換されていてもよい脂肪族炭化水素基としては、例えば前述の炭素原子数1～20の脂肪族炭化水素基が挙げられ、それらを置換してもよい置換基は、芳香族炭化水素環基及び芳香族ヘテロ環基を置換してもよい基として挙げたものと同様である。

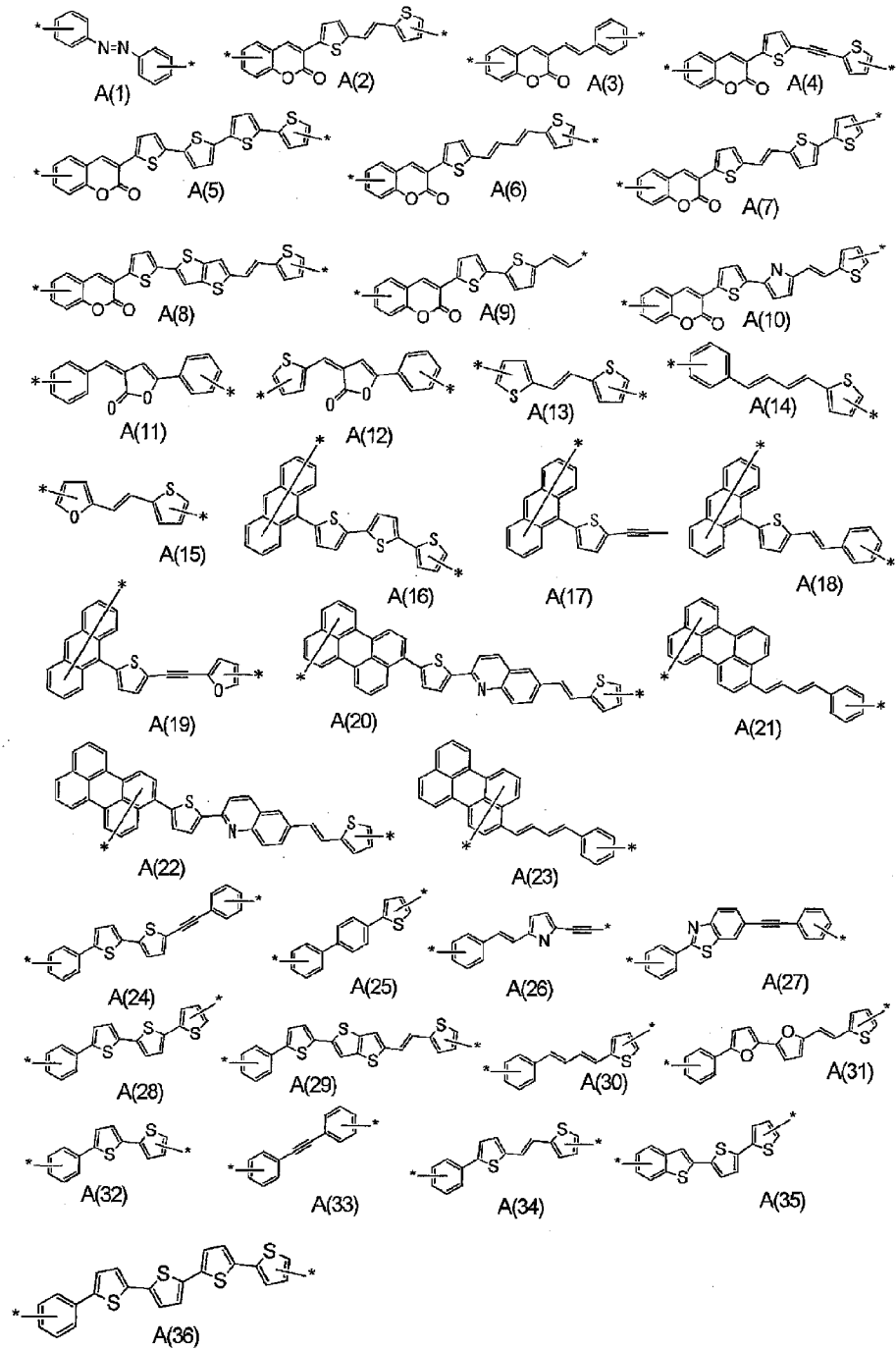
R 7及びR 8で表される上記の置換されていてもよい炭化水素基は、R 1、R 2及びR 3で表される置換されていてもよい炭化水素基として後に挙げるものと同様である。

[0041] 上記部分構造式（2）におけるA 1 - A 2部分の構造の具体例としては、以下のA（1）～（36）が挙げられる。以下に示すA部分において、左端の環構造がA 1であり、それ以外の部分がA 2に該当する。

尚、以下には、置換基を有していないものを示しているが、上記の通り、A 1は置換基を有していてもよく、A 2中の水素原子は置換基で置換されていてもよい。また、以下のA（16）～（23）において、複数の環にまたがって記載されている結合手は、それらの環を構成する炭素原子のいずれかに結合することを意味する（以下同様）。

[0042]

[化8]



[0043] 上記一般式 (1) における R₁、R₂ 及び R₃ で表される置換されていてもよい炭化水素基の炭化水素基としては、芳香族炭化水素基、脂肪族炭化水素で置換された芳香族炭化水素基、脂肪族炭化水素基等が挙げられる。

上記芳香族炭化水素基としては、フェニル、ナフチル、シクロヘキシルフ

ェニル、ビフェニル、ターフェニル、フルオレイル、チオフェニルフェニル、フラニルフェニル、2'-フェニルプロピルフェニル、ベンジル、ナフチルメチル等が挙げられ、上記脂肪族炭化水素基としては、例えばA1の説明で用いた炭素原子数1~20の脂肪族炭化水素基が挙げられ、上記脂肪族炭化水素基で置換された芳香族炭化水素基としては、上記脂肪族炭化水素基で置換されたフェニル、ナフチル、ベンジル等が挙げられる。

これらの炭化水素基を置換してもよい基としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子、シアノ基、ニトロ基、水酸基、チオール基、-NRR7R8基等が挙げられ、R7及びR8が表す基は、A2において説明したR7及びR8と同様である。

[0044] 上記一般式(1)におけるR1、R2及びR3で表される置換されていてもよい炭化水素オキシ基とは、上記R1が表す置換されていてもよい炭化水素基とSi原子との間が-O-で中断されるものである。

[0045] R1、R2及びR3が表す基は、少なくとも一つが置換されていてもよい炭化水素オキシ基である。後で説明する担体への吸着性が優れる点で、好ましくは、R1、R2及びR3の少なくとも一つが脂肪族炭化水素オキシ基又はR1、R2及びR3のすべてが置換されていてもよい炭化水素オキシ基である。更に好ましくは、R1、R2及びR3の2~3個が直鎖又は分岐鎖脂肪族炭化水素オキシ基(特に炭素原子数1~5のもの)であり、0~1個が直鎖又は分岐鎖脂肪族炭化水素基(特に炭素原子数1~5のもの)であり、最も好ましくは、R1、R2及びR3のすべてが直鎖又は分岐鎖脂肪族炭化水素オキシ基(特に炭素原子数1~5のもの)である。

[0046] 上記部分構造式(2)におけるR5及びR6で表される置換されていてもよい炭化水素基としては、R1の説明で用いた基が挙げられ、R5及びR6は、互いに連結して環を形成してもよく、R5及びR6は互いに独立してAと連結して環を形成してもよい。

[0047] 上記一般式(1)で表される化合物の中でも下記部分構造(3)が、下記部分構造(3-1)~(3-12)の何れかである化合物は、光電変換用途

として特に良好な特性を示すため好ましい。特に下記部分構造（3-1）、（3-2）又は（3-10）の骨格を有するものは、製造が容易であり、担体への電子注入効率が高いため好ましい。

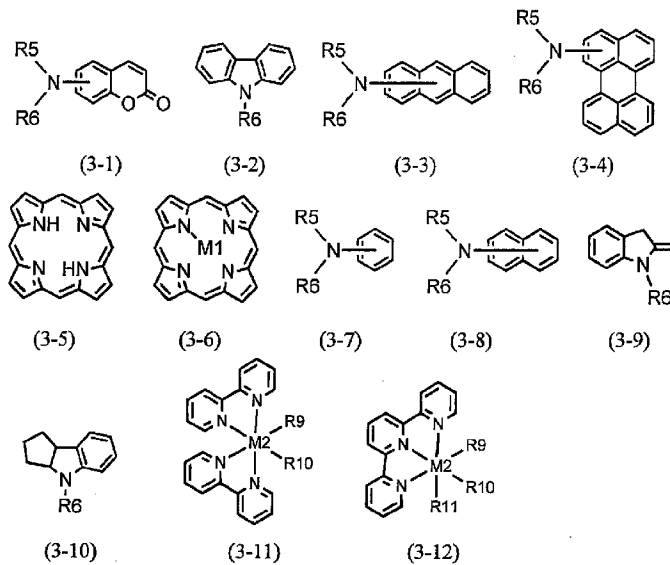
尚、下記部分構造（3）及び（3-1）～（3-12）において、A1からA2への結合手は記載を省略している。下記部分構造（3-1）～（3-12）においては、A1からA2への結合手は、芳香族炭化水素環及び芳香族ヘテロ環を構成するいずれの炭素原子に付いていてもよい。

[0048] [化9]



（式中、A1、R5及びR6は上記部分構造式（2）と同じである。）

[0049] [化10]



（式中、R5及びR6は上記部分構造式（2）と同じであり、R9、R10及びR11は、M2に配位する公知の配位子を表し、M1及びM2は金属元素を表し、式中の水素原子は、フッ素原子、塩素原子、ヨウ素原子、シアノ基、ニトロ基、-OR7基、-SR7基又は置換されていてもよい脂肪族炭化水素基で置換されていてもよく、R7及びR8は、水素原子又は置換され

ていてもよい炭化水素基を表す。)

[0050] 上記部分構造(3)を表す(3-6)において、M1の金属元素としては、具体的には、Mg、Ca、Sr、Ba、Sc、Y、La、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Sn、Yb、Ti、Zr、Hf、V、Nb、Ta、Th、U、Mn、Cu、Cr、Fe、Co、Zn、Mo、Ni、Rh等が挙げられ、これらの中でも、Cu、Ti、Ni、Fe、Znが好ましく、Cu又はZnがより好ましい。

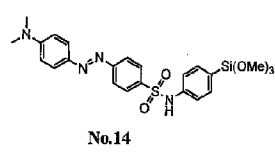
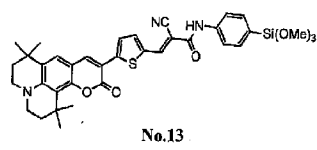
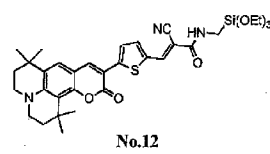
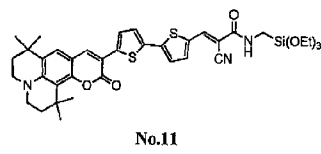
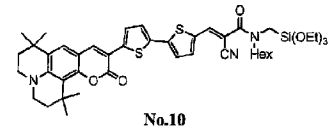
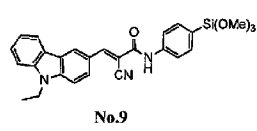
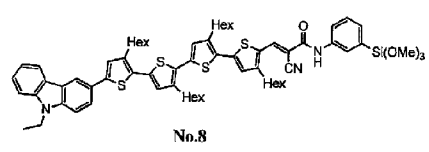
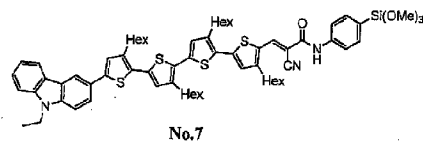
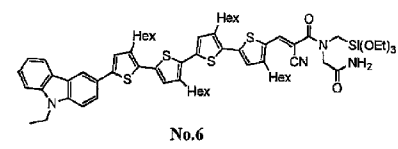
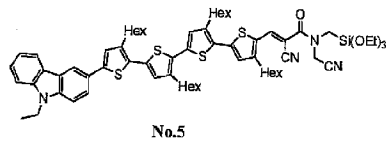
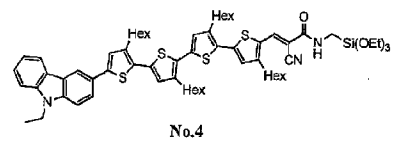
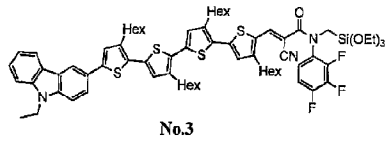
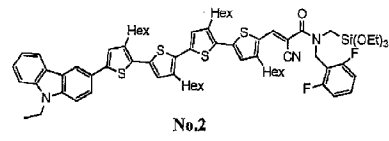
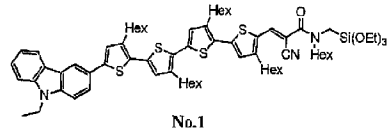
上記部分構造(3)を表す(3-11)及び(3-12)において、M2の金属元素としては、4配位又は6配位が可能な金属が挙げられ、より好ましくはRu、Fe、Os、Cu、W、Cr、Mo、Ni、Pd、Pt、Co、Ir、Rh、Re、Mn、Znであり、更に好ましくはRu、Fe、Os、Cuであり、特に好ましくはRuである。

[0051] 上記部分構造(3)を表す(3-11)及び(3-12)において、R9、R10及びR11で表されるM2に配位する公知の配位子としては、単座、二座又は三座の配位子であり、また、配位子は中性配位子であっても陰イオン性の配位子であってもよい。具体的な配位子としては、特に限定されないが、好ましくはハロゲン原子、-NCS、シュウ酸等が挙げられ、より好ましくはハロゲン原子、-NCSである。

[0052] 上記一般式(1)で表される新規化合物の具体例としては、以下のNo. 1~73の化合物が挙げられるが、これらに限定されるものではない。尚、式中Meはメチル基、Etはエチル基、Prはプロピル基、Buはブチル基、Hexはヘキシル基、Octはオクチル基、Nonはノニル基、Decはデシル基、TBAはテトラブチルアンモニウム基を表す。

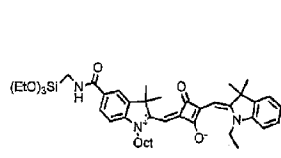
[0053]

[化11]

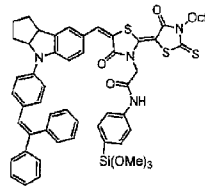


[0054]

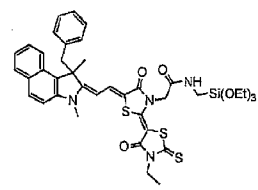
[化12]



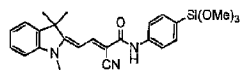
No.15



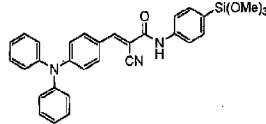
No.16



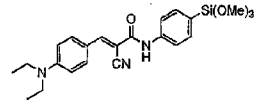
No.17



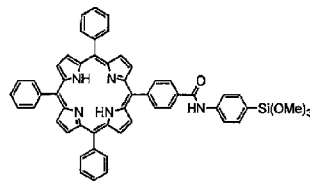
No.18



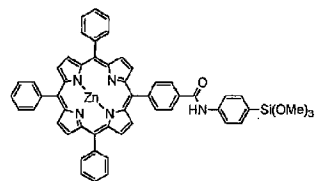
No.19



No.20



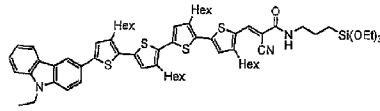
No.21



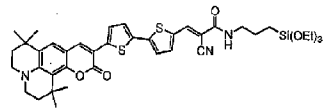
No.22

[0055]

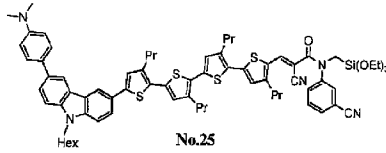
[化13]



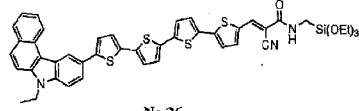
No.23



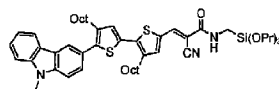
No.24



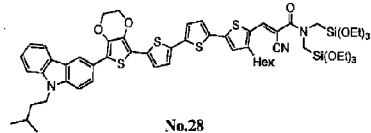
No.25



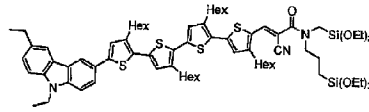
No.26



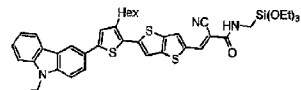
No.27



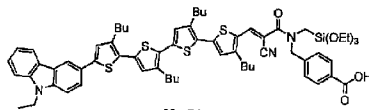
No.28



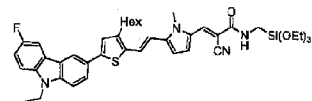
No.29



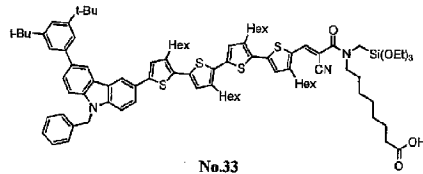
No.30



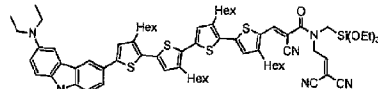
No.31



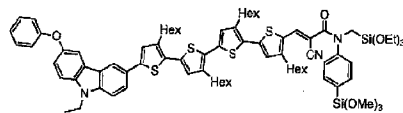
No.32



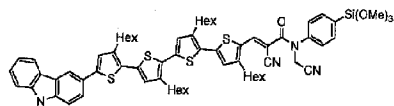
No.33



No.34



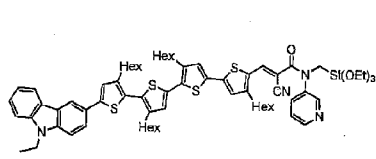
No.35



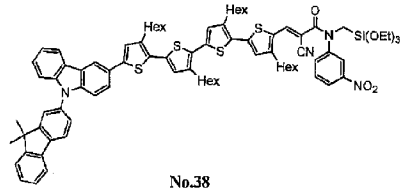
No.36

[0056]

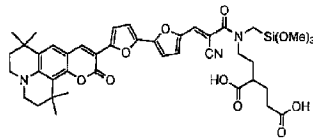
[化14]



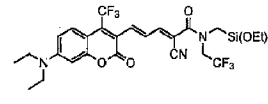
No.37



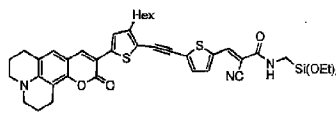
No.38



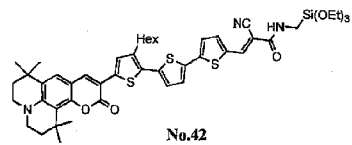
No.39



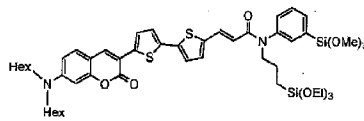
No.40



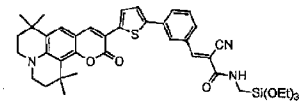
No.41



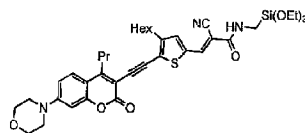
No.42



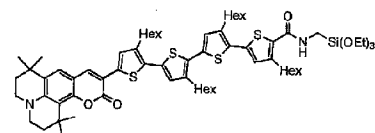
No.43



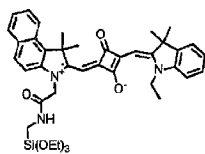
No.44



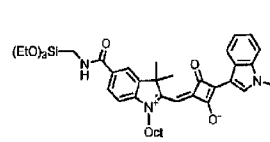
No.45



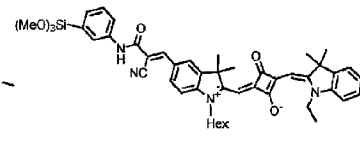
No.46



No.47



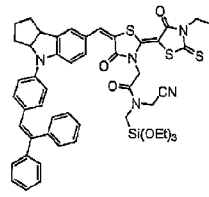
No.48



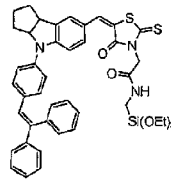
No.49

[0057]

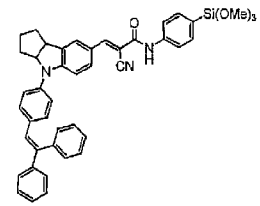
[化15]



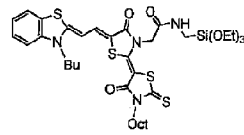
No.50



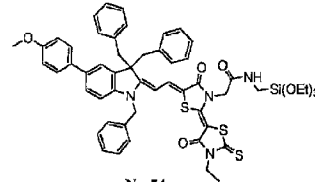
No.51



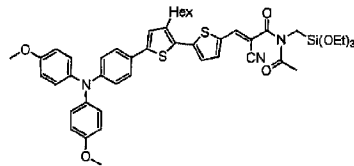
No.52



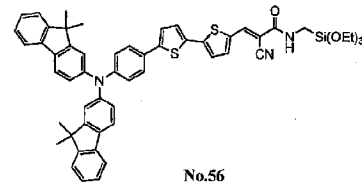
No.53



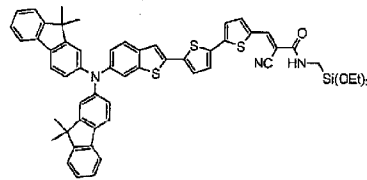
No.54



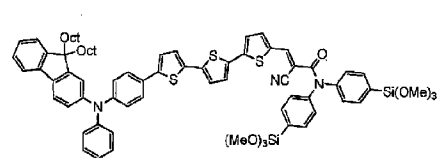
No.55



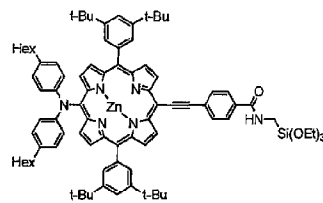
No.56



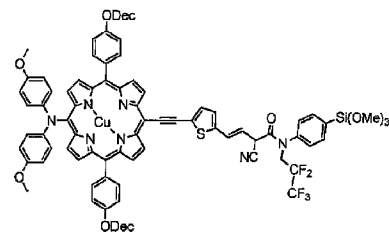
No.57



No.58



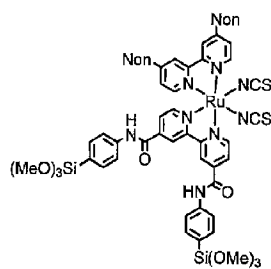
No.59



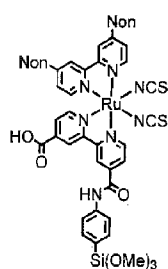
No.60

[0058]

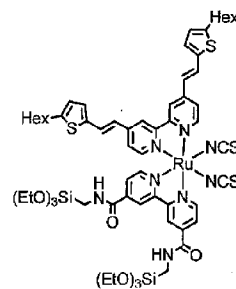
[化16]



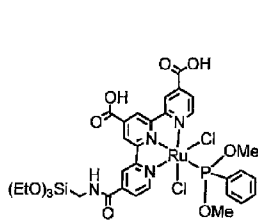
No.61



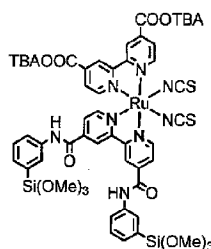
No.62



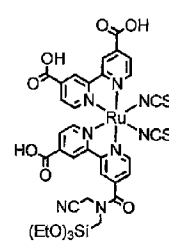
No.63



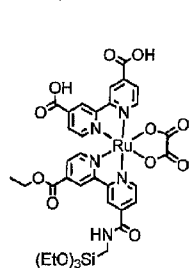
No.64



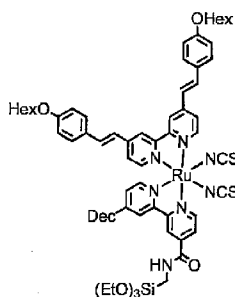
No.65



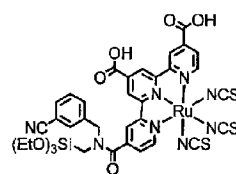
No.66



No.67

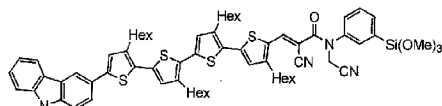


No.68

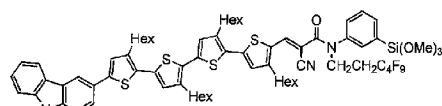


No.69

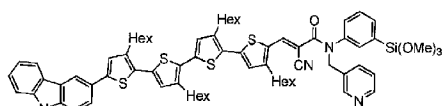
[0059] [化16A]



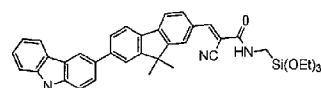
No.70



No.71



No.72



No.73

[0060] 本発明の一般式(1)で表される化合物は、公知或いは周知一般の反応を利用した方法で得ることができ、その合成方法には特に限定されない。代表

的な合成方法の一例を挙げると、カルボン酸基を有する共役体のカルボン酸を酸クロリドへ変換した後、シリル基を有する1級又は2級アミン化合物を反応させることにより、上記一般式(1)で表される化合物を合成することができる。尚、反応に用いる試薬は必要に応じて変更してもよく、また、カルボン酸の代わりにスルホン酸を用いた場合も同様に合成できる。

[0061] 本発明の新規化合物を担持した本発明の担持体は、以下で説明する光電変換素子に好適に用いられるほか、触媒、トナー等にも用いることができる。

[0062] 次に、本発明の光電変換素子について説明する。

本発明の光電変換素子は、色素増感型光電変換素子であり、色素として本発明の新規化合物を用いる点以外は、従来の色素増感型光電変換素子と同様とすることができる。以下、本発明の光電変換素子の代表的な構成例について、図1及び図2を参照して説明する。

[0063] 図1は、本発明の光電変換素子の一例の断面構成を模式的に表すものであり、図2は、図1に示した光電変換素子の主要部を抜粋し拡大して表すものである。図1及び図2に示した光電変換素子は、いわゆる色素増感型太陽電池の主要部である。この光電変換素子は、作用電極10と対向電極20とが電解質含有層30を介して対向配置されたものであり、作用電極10及び対向電極20のうちの少なくとも一方は、光透過性を有する電極である。

[0064] 作用電極10は、例えば、導電性基板11と、その一方の面(対向電極20の側の面)に設けられた金属酸化物半導体層12と、金属酸化物半導体層12に担持された色素13とを有している。本発明の光電変換素子においては、色素13が、上記一般式(1)で表される本発明の新規化合物であり、色素としての本発明の新規化合物と、それを担持する金属酸化物半導体層12との複合体が、本発明の担持体である。

作用電極10は、外部回路に対して、負極として機能するものである。導電性基板11は、例えば、絶縁性の基板11Aの表面に導電層11Bを設けたものである。

[0065] 基板11Aの材料としては、例えば、ガラス、プラスチック等の絶縁性材

料が挙げられる。プラスチックは、例えば透明ポリマーフィルムの形態で用いられ、透明ポリマーフィルムを形成するプラスチックとしては、例えば、テトラアセチルセルロース（TAC）、ポリエチレンテレフタレート（PET）、ポリエチレンナフタレート（PEN）、シンジオタクチックポリスチレン（SPS）、ポリフェニレンスルフィド（PPS）、ポリカーボネート（PC）、ポリアリレート（PAR）、ポリスルフォン（PSF）、ポリエステルスルフォン（PES）、ポリエーテルイミド（PEI）、環状ポリオレフィンあるいはブロム化フェノキシ等が挙げられる。

[0066] 導電層 11B としては、例えば、酸化インジウム、酸化スズ、インジウムスズ複合酸化物（ITO）あるいは酸化スズにフッ素をドーピングしたもの（FTO： $F-SnO_2$ ）等を含む導電性金属酸化物薄膜や、金（Au）、銀（Ag）あるいは白金（Pt）等を含む金属薄膜及び金属メッシュ、導電性高分子等で形成されたもの等が挙げられる。

[0067] なお、導電性基板 11 は、例えば、導電性を有する材料によって単層構造となるように構成されていてもよく、その場合、導電性基板 11 の材料としては、例えば、酸化インジウム、酸化スズ、インジウムスズ複合酸化物あるいは酸化スズにフッ素をドーピングしたもの等の導電性金属酸化物や、金、銀あるいは白金等の金属や、導電性高分子等が挙げられる。

[0068] 金属酸化物半導体層 12 は、色素 13 を担持する担体であり、例えば、図 2 に示したように多孔質構造を有している。金属酸化物半導体層 12 は、緻密層 12A と多孔質層 12B とから形成されている。緻密層 12A は、導電性基板 11 との界面において形成され、緻密で空隙の少ないものであることが好ましく、膜状であることがより好ましい。多孔質層 12B は、電解質含有層 30 と接する表面において形成され、空隙が多く、表面積の大きな構造であることが好ましく、特に、多孔質の微粒子が付着している構造であることがより好ましい。なお、金属酸化物半導体層 12 は、例えば、膜状の単層構造となるように形成されていてもよい。本発明において、担持とは、色素 13 が、多孔質層 12B と化学的、物理的又は電氣的に結合又は吸着してい

る状態である。

[0069] 金属酸化物半導体層 1 2 に含まれる材料（金属酸化物半導体材料）としては、例えば、酸化チタン、酸化亜鉛、酸化スズ、酸化ニオブ、酸化インジウム、酸化ジルコニウム、酸化タンタル、酸化バナジウム、酸化イットリウム、酸化アルミニウムあるいは酸化マグネシウム等が挙げられる。中でも、金属酸化物半導体材料としては、高い変換効率が得られるため、酸化チタン及び酸化亜鉛が好ましい。また、これらの金属酸化物半導体材料は、いずれか 1 種を単独で用いてもよいが、2 種以上を複合（混合、混晶、固溶体、表面被覆等）させて用いてもよく、例えば、酸化チタンと酸化亜鉛等の組み合わせで使用することもできる。

[0070] 多孔質構造を有する金属酸化物半導体層 1 2 の形成方法としては、例えば、電解析出法や、塗布法や、焼成法等が挙げられる。電解析出法により金属酸化物半導体層 1 2 を形成する場合には、金属酸化物半導体材料の微粒子を含む電解浴液中において、導電性基板 1 1 の導電層 1 1 B 上にその微粒子を付着させると共に金属酸化物半導体材料を析出させる。塗布法により金属酸化物半導体層 1 2 を形成する場合には、金属酸化物半導体材料の微粒子を分散させた分散液（金属酸化物スラリー）を導電性基板 1 1 の上に塗布したのち、分散液中の分散媒を除去するために乾燥させる。焼結法により金属酸化物半導体層 1 2 を形成する場合には、塗布法と同様にして金属酸化物スラリーを導電性基板 1 1 の上に塗布、乾燥したのち、焼成する。中でも、電解析出法あるいは塗布法により金属酸化物半導体層 1 2 を形成すれば、基板 1 1 A として耐熱性が低いプラスチック材料やポリマーフィルム材料を用いることができるため、フレキシブル性の高い電極を作製することができる。

[0071] また、金属酸化物半導体層 1 2 は、有機塩基、尿素誘導体、環状糖鎖を用いて処理してもよい。有機塩基としては、ジアリールアミン、トリアリールアミン、ピリジン、4-*t*-ブチルピリジン、ポリビニルピリジン、キノリン、ピペリジン、アミジン等の有機塩基が挙げられる。該処理は、下記で説明する色素 1 3 を吸着させる前でも後でもよい。処理方法としては浸漬処理

が挙げられ、処理剤が固体の場合、有機溶媒に溶解した上で浸漬処理すればよい。

[0072] 色素13は、金属酸化物半導体層12に対して、例えば吸着しており、光を吸収して励起されることにより、電子を金属酸化物半導体層12へ注入することが可能な1種あるいは2種以上の色素（増感色素）を含んでいる。本発明の光電変換素子において、上記一般式（1）で表される本発明の新規化合物が色素13に該当するものである。色素13として本発明の新規化合物を用いると、色素13全体として、照射された光量に対する金属酸化物半導体層12への電子注入量の割合が高くなるため、変換効率が向上する。

[0073] 色素13は、上記一般式（1）で表される本発明の新規化合物を少なくとも一種含んでいればよく、他の色素を含んでいてもよい。他の色素としては有機色素（以下、他の有機色素という）及び有機金属錯体化合物が挙げられ、好ましくは、金属酸化物半導体層12（担体）に吸着できる基を有する色素が好ましい。

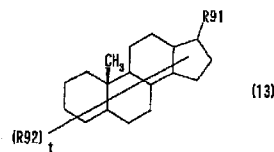
[0074] 他の有機色素としては、エオシンY、ジブロモフルオレセイン、フルオレセイン、ローダミンB、ピロガロール、ジクロロフルオレセイン、エリスロシンB（エリスロシンは登録商標）、フルオレシン、マーキュロクロム、シアニン系色素、メロシアニンジスアゾ系色素、トリスアゾ系色素、アントラキノン系色素、多環キノ系色素、インジゴ系色素、ジフェニルメタン系色素、トリメチルメタン系色素、キノリン系色素、ベンゾフェノン系色素、ナフトキノ系色素、ペリレン系色素、フルオレノン系色素、スクワリリウム系色素、アズレニウム系色素、ペリノン系色素、キナクリドン系色素、無金属フタロシアニン系色素、無金属ポルフィリン系色素又は無金属アザポルフィリン系色素等が挙げられる。

有機金属錯体化合物としては、芳香族複素環内にある窒素アニオンと金属カチオンとで形成されるイオン性の配位結合と、窒素原子又はカルコゲン原子と金属カチオンとの間に形成される非イオン性配位結合の両方を有する有機金属錯体化合物や、酸素アニオン又は硫黄アニオンと金属カチオンとで形

成されるイオン性の配位結合と、窒素原子又はカルコゲン原子と金属カチオンとの間に形成される非イオン性配位結合の両方を有する有機金属錯体化合物等が挙げられる。具体的には、銅フタロシアニン、チタニルフタロシアニン、コバルトフタロシアニン、ニッケルフタロシアニン、鉄フタロシアニン等の金属フタロシアニン系色素、金属ナフタロシアニン系色素、金属ポルフィリン系色素、金属アザポルフィリン系色素ならびにルテニウム、鉄、オスミウムを用いたビピリジル金属錯体、ターピリジル金属錯体、フェナントロリン金属錯体、ビスンコニン酸金属錯体、アゾ金属錯体あるいはキノリノール金属錯体等のルテニウム錯体等が挙げられる。

[0075] また、色素 13 は、上記した色素の他に、1 種あるいは 2 種以上の添加剤を含んでいてもよい。この添加剤としては、例えば、色素中の化合物の会合を抑制する会合抑制剤が挙げられ、具体的には、化学式 (13) で表されるコール酸系化合物等である。これらは単独で用いてもよいし、複数種を混合して用いてもよい。

[0076] [化17]



(式中、R 9 1 は酸性基又はアルコキシシリル基を有するアルキル基である。R 9 2 は化学式中のステロイド骨格を構成する炭素原子の何れかに結合する基を表し、水酸基、ハロゲン基、アルキル基、アルコキシ基、アリール基、複素環基、アシル基、アシルオキシ基、オキシカルボニル基、オキソ基、酸性基あるいはアルコキシシリル基又はそれらの誘導体であり、それらは同一であってもよいし異なってもよい。t は 1 以上 5 以下の整数である。化学式中のステロイド骨格を構成する炭素原子と炭素原子との間の結合は、単結合であってもよいし、二重結合であってもよい。)

[0077] 対向電極 20 は、例えば、導電性基板 21 に導電層 22 が設けられたものであり、外部回路に対して正極として機能するものである。導電性基板 21

の材料としては、例えば、作用電極 10 の導電性基板 11 の基板 11A の材料と同様のものが挙げられる。導電層 22 は、1 種あるいは 2 種以上の導電材と、必要に応じて結着材を含んで構成されている。導電層 22 に用いられる導電材としては、例えば、白金、金、銀、銅 (Cu)、ロジウム (Rh)、ルテニウム (Ru)、アルミニウム (Al)、マグネシウム (Mg) あるいはインジウム (In) 等の金属、炭素 (C)、又は導電性高分子等が挙げられる。また、導電層 22 に用いられる結着材としては、例えば、アクリル樹脂、ポリエステル樹脂、フェノール樹脂、エポキシ樹脂、セルロース、メラミン樹脂、フロロエラストマー又はポリイミド樹脂等が挙げられる。なお、対向電極 20 は、例えば、導電層 22 の単層構造であってもよい。

[0078] 電解質含有層 30 は、例えば、酸化還元対を有するレドックス電解質を含んで構成されている。レドックス電解質としては、例えば、 I^-/I_3^- 系、 Br^-/Br_3^- 系、キノン/ヒドロキノン系、Co 錯体系又はニトロキシラジカル化合物系等が挙げられる。具体的には、ヨウ化物塩とヨウ素単体とを組み合わせたもの、又は臭化物塩と臭素とを組み合わせたもの等のハロゲン化物塩とハロゲン単体とを組み合わせたもの等である。このハロゲン化物塩としては、ハロゲン化セシウム、ハロゲン化四級アルキルアンモニウム類、ハロゲン化イミダゾリウム類、ハロゲン化チアゾリウム類、ハロゲン化オキサゾリウム類、ハロゲン化キノリニウム類あるいはハロゲン化ピリジニウム類等が挙げられる。具体的には、ヨウ化物塩としては、例えば、ヨウ化セシウムや、テトラエチルアンモニウムヨージド、テトラプロピルアンモニウムヨージド、テトラブチルアンモニウムヨージド、テトラペンチルアンモニウムヨージド、テトラヘキシルアンモニウムヨージド、テトラヘプチルアンモニウムヨージドあるいはトリメチルフェニルアンモニウムヨージド等の 4 級アルキルアンモニウムヨージド類や、3-メチルイミダゾリウムヨージドあるいは 1-プロピル-2, 3-ジメチルイミダゾリウムヨージド等のイミダゾリウムヨージド類や、3-エチル-2-メチル-2-チアゾリウムヨージド、3-エチル-5-(2-ヒドロキシエチル)-4-メチルチアゾリウムヨージド

ドあるいは3-エチル-2-メチルベンゾチアゾリウムヨージド等のチアゾリウムヨージド類や、3-エチル-2-メチル-ベンゾオキサゾリウムヨージド等のオキサゾリウムヨージド類や、1-エチル-2-メチルキノリニウムヨージド等のキノリニウムヨージド類や、ピリジニウムヨージド類等が挙げられる。また、臭化物塩としては、例えば、四級アルキルアンモニウムブロミド等が挙げられる。ハロゲン化物塩とハロゲン単体とを組み合わせたものの中でも、上記したヨウ化物塩のうちの少なくとも1種とヨウ素単体との組み合わせが好ましい。

[0079] また、レドックス電解質は、例えば、イオン性液体とハロゲン単体とを組み合わせたものでもよい。この場合には、さらに上記したハロゲン化物塩等を含んでいてもよい。イオン性液体としては、電池や太陽電池等において使用可能なものが挙げられ、例えば、「Inorg. Chem」1996, 35, p 1168~1178、「Electrochemistry」2002, 2, p 130~136、特表平9-507334号公報、又は特開平8-259543号公報等に開示されているものが挙げられる。中でも、イオン性液体としては、室温(25℃)より低い融点を有する塩、又は室温よりも高い融点を有していても他の溶融塩等と溶解することにより室温で液状化する塩が好ましい。このイオン性液体の具体例としては、以下に示したアニオン及びカチオン等が挙げられる。

[0080] イオン性液体のカチオンとしては、例えば、アンモニウム、イミダゾリウム、オキサゾリウム、チアゾリウム、オキサジアゾリウム、トリアゾリウム、ピロリジニウム、ピリジニウム、ペリジニウム、ピラゾリウム、ピリミジニウム、ピラジニウム、トリアジニウム、ホスホニウム、スルホニウム、カルバゾリウム、インドリウム、又はそれらの誘導体が挙げられる。これらは単独で用いられてもよいし、複数種を混合して用いられてもよい。具体的には、1-メチル-3-プロピルイミダゾリウム、1-ブチル-3-メチルイミダゾリウム、1,2-ジメチル-3-プロピルイミダゾリウムあるいは1-エチル-3-メチルイミダゾリウム等が挙げられる。

[0081] イオン性液体のアニオンとしては、 $AlCl_4^-$ あるいは $Al_2Cl_7^-$ 等の金属塩化物や、 PF_6^- 、 BF_4^- 、 $CF_3SO_3^-$ 、 $N(CF_3SO_2)_2^-$ 、 $F(HF)_n^-$ あるいは CF_3COO^- 等のフッ素含有物イオンや、 NO_3^- 、 CH_3COO^- 、 $C_6H_{11}COO^-$ 、 $CH_3OSO_3^-$ 、 $CH_3OSO_2^-$ 、 $CH_3SO_3^-$ 、 $CH_3SO_2^-$ 、 $(CH_3O)_2PO_2^-$ 、 $N(CN)_2^-$ あるいは SCN^- 等の非フッ素化合物イオンや、ヨウ化物イオンあるいは臭化物イオン等のハロゲン化物イオンが挙げられる。これらは単独で用いられてもよいし、複数種を混合して用いられてもよい。中でも、このイオン性液体のアニオンとしては、ヨウ化物イオンが好ましい。

[0082] 電解質含有層30には、上記したレドックス電解質を溶媒に対して溶解させた液状の電解質（電解液）を用いてもよいし、電解液を高分子物質中に保持させた固体高分子電解質を用いてもよい。また、電解液とカーボンブラック等の粒子状の炭素材料とを混合して含む擬固体状（ペースト状）の電解質を用いてもよい。なお、炭素材料を含む擬固体状の電解質では、炭素材料が酸化還元反応を触媒する機能を有するため、電解質中にハロゲン単体を含まなくてもよい。このようなレドックス電解質は、上記したハロゲン化物塩やイオン性液体等を溶解する有機溶媒のいずれか1種あるいは2種以上を含んでいてもよい。この有機溶媒としては、電気化学的に不活性なものが挙げられ、例えば、アセトニトリル、テトラヒドロフラン、プロピオニトリル、ブチロニトリル、メトキシアセトニトリル、3-メトキシプロピオニトリル、バレロニトリル、ジメチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、N-メチルピロリドン、ペンタノール、キノリン、N,N-ジメチルホルムアミド、 γ -ブチロラクトン、ジメチルスルホキシドあるいは1,4-ジオキサン等が挙げられる。

[0083] また、電解質含有層30には、光電変換素子の発電効率向上、耐久性向上等の目的で、非円環状糖類（特開2005-093313号公報）、ピリジン系化合物（特開2003-331936号公報）、尿素誘導体（特開2003-168493号公報）等を添加してもよい。

[0084] この光電変換素子では、作用電極10に担持された色素13に対して光（

太陽光又は、太陽光と同等の紫外光、可視光あるいは近赤外光)が照射されると、その光を吸収して励起した色素13が電子を金属酸化物半導体層12へ注入する。その電子が隣接した導電層11Bに移動したのち外部回路を經由して、対向電極20に到達する。一方、電解質含有層30では、電子の移動に伴い酸化された色素13を基底状態に戻す(還元する)ように、電解質が酸化される。この酸化された電解質が上記対向電極20に到達した電子を受け取ることによって還元される。このようにして、作用電極10及び対向電極20の間における電子の移動と、これに伴う電解質含有層30における酸化還元反応とが繰り返される。これにより、連続的な電子の移動が生じ、定常的に光電変換が行われる。

[0085] 本発明の光電変換素子は、例えば、以下のように製造することができる。

[0086] まず、作用電極10を作製する。最初に、導電性基板11の導電層11Bが形成されている面に多孔質構造を有する金属酸化物半導体層12を電解析出法や焼成法により形成する。電解析出法により形成する場合には、例えば、金属酸化物半導体材料となる金属塩を含む電解浴を、酸素や空気によるバブリングを行いながら、所定の温度とし、その中に導電性基板11を浸漬し、対極との間で一定の電圧を印加する。これにより、導電層11B上に、多孔質構造を有するように金属酸化物半導体材料を析出させる。この際、対極は、電解浴中において適宜運動させるようにしてもよい。また、焼成法により形成する場合には、例えば、金属酸化物半導体材料の粉末を分散媒に分散させることにより調製した金属酸化物スラリーを導電性基板11に塗布して乾燥させたのち焼成し、多孔質構造を有するようにする。続いて、有機溶媒に上記一般式(1)で表される本発明の新規化合物を含む色素13を溶解した色素溶液を調製する。この色素溶液に金属酸化物半導体層12が形成された導電性基板11を浸漬することにより、金属酸化物半導体層12に色素13を担持させる。

[0087] 上記色素溶液における本発明の新規化合物の濃度は、 $1.0 \times 10^{-5} \sim 1.0 \times 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$ が好ましく、 $5.0 \times 10^{-5} \sim 5.0 \times 10^{-4} \text{ mol}$

／d m³がより好ましい。上記色素溶液に用いる有機溶媒は、本発明の新規化合物を溶解できるものであれば特に制限はなく、具体例としては、トルエン、ベンゼン、キシレン等の炭化水素類；メタノール、エタノール、t-ブタノール等のアルコール類；メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、ブチルセロソルブ、ブチルジグリコール等のエーテルアルコール類；アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン、ジアセトンアルコール等のケトン類；酢酸エチル、酢酸ブチル、酢酸メトキシエチル等のエステル類；アクリル酸エチル、アクリル酸ブチル等のアクリル酸エステル類；2, 2, 3, 3-テトラフルオロプロパノール等のフッ化アルコール類；メチレンジクロライド、ジクロロエタン、クロロホルム等の塩素化炭化水素類；アセトニトリル、テトラヒドロフラン等が挙げられ、これらの有機溶媒を任意に混合してもよい。好ましくは、トルエン、アセトニトリルが挙げられる。

[0088] 次に、導電性基板21の片面に導電層22を形成することにより、対向電極20を作製する。導電層22は、例えば、導電材をスパッタリングすることにより形成する。

[0089] 最後に、作用電極10の色素13を担持した面と、対向電極20の導電層22を形成した面とが所定の間隔を保つと共に対向するように、封止剤等のスペーサ（図示せず）を介して貼り合わせ、例えば、電解質の注入口を除いて全体を封止する。続いて、作用電極10と対向電極20との間に、電解質を注入したのち注入口を封止することにより、電解質含有層30を形成する。これにより図1及び図2に示した光電変換素子が完成する。

[0090] 本発明の光電変換素子では、色素13が上記一般式(1)で表される本発明の化合物を含むため、本発明の化合物とは異なる化合物を用いた場合と比較して、色素13を担持させた担体（金属酸化物半導体層12）から色素13が電解質含有層30へ溶出することが抑制できる。ついては、金属酸化物半導体層12に担持した色素13の量が低下しないため、色素13から金属酸化物半導体層12への電子注入量が低下しない。このような効果により、

本発明の光電変換素子の耐久性を向上させることができる。

- [0091] なお、上記した光電変換素子では、作用電極10と対向電極20との間に電解質含有層30を設けた場合について説明したが、電解質含有層30に代えて固体電荷移動層を設けてもよい。この場合、固体電荷移動層は、例えば、固体中のキャリアー移動が電気伝導にかかわる材料を有している。この材料としては、電子輸送材料や正孔（ホール）輸送材料等が好ましい。
- [0092] 正孔輸送材料としては、芳香族アミン類や、トリフェニレン誘導体類等が好ましく、例えば、オリゴチオフェン化合物、ポリピロール、ポリアセチレンあるいはその誘導体、ポリ（p-フェニレン）あるいはその誘導体、ポリ（p-フェニレンビニレン）あるいはその誘導体、ポリチエニレンビニレンあるいはその誘導体、ポリチオフェンあるいはその誘導体、ポリアニリンあるいはその誘導体、ポリトルイジンあるいはその誘導体等の有機導電性高分子等が挙げられる。
- [0093] また、正孔輸送材料としては、例えば、p型無機化合物半導体を用いてもよい。このp型無機化合物半導体は、バンドギャップが2 eV以上であることが好ましく、さらに、2.5 eV以上であることがより好ましい。また、p型無機化合物半導体のイオン化ポテンシャルは色素の正孔を還元できる条件から、作用電極10のイオン化ポテンシャルより小さいことが必要である。使用する色素によってp型無機化合物半導体のイオン化ポテンシャルの好ましい範囲は異なってくるが、そのイオン化ポテンシャルは、4.5 eV以上5.5 eV以下の範囲内であることが好ましく、さらに4.7 eV以上5.3 eV以下の範囲内であることがより好ましい。
- [0094] p型無機化合物半導体としては、例えば、1価の銅を含む化合物半導体等が挙げられる。1価の銅を含む化合物半導体の一例としては、CuI、CuSCN、CuInSe₂、Cu(In, Ga)Se₂、CuGaSe₂、Cu₂O、CuS、CuGaS₂、CuInS₂、CuAlSe₂等がある。このほかのp型無機化合物半導体としては、例えば、GaP、NiO、CoO、FeO、Bi₂O₃、MoO₂又はCr₂O₃等が挙げられる。

- [0095] このような固体電荷移動層の形成方法としては、例えば、作用電極10の上に直接、固体電荷移動層を形成する方法があり、そののち対向電極20を形成付与してもよい。
- [0096] 有機導電性高分子を含む正孔輸送材料は、例えば、真空蒸着法、キャスト法、塗布法、スピコート法、浸漬法、電解重合法又は光電解重合法等の手法により電極内部に導入することができる。無機固体化合物の場合も、例えば、キャスト法、塗布法、スピコート法、浸漬法又は電解メッキ法等の手法により電極内部に導入することができる。このように形成される固体電荷移動層（特に、正孔輸送材料を有するもの）の一部は、金属酸化物半導体層12の多孔質構造の隙間に部分的に浸透し、直接接触する形態となることが好ましい。
- [0097] 本発明の化合物は、電解質含有層30に代えて固体電荷移動層を設けた光電変換素子においても、電解質含有層30を設けた場合と同様に、変換効率を向上させることができる。
- [0098] 本発明の光電変換素子の使用用途は、前述した太陽電池の用途に限らず、他の用途であってもよい。他の用途としては、例えば、光センサ等が挙げられる。
- [0099] 本発明の新規化合物は、上述のように、担体に担持させて担持体の形態として、光電変換素子等の用途に好適に用いることができる。本発明の新規化合物は、その他に、光学記録材料、医薬品、農薬、香料、染料等の合成中間体；各種機能性材料、各種ポリマー原料；光電気化学電池、非線形光学装置、エレクトロクロミックディスプレイ、ホログラム、有機半導体、有機EL；ハロゲン化銀写真感光材料、光増感剤；印刷インキ、インクジェット、電子写真カラートナー、化粧品、プラスチック等に用いられる着色剤；タンパク質用染色剤、物質検出のための発光染料；合成石英原料、塗料、合成触媒、触媒担体、表面コート薄膜材料、シリコーンゴム架橋剤、粘結剤等の用途に用いることもできる。

実施例

[0100] 以下、本発明の新規化合物の合成例、合成例で合成した化合物を用いた担持体（作用電極）の実施例及び比較例を挙げて、本発明を詳細に説明するが、本発明はこれらによって何ら限定されるものではない。

[0101] 以下の合成例により、上記化合物No. 1～No. 24、61、62、70～72を合成した。尚、前駆体であるカルボン酸体及びアミン化合物は、購入又は公知の方法により合成した。

[0102] (合成例1) 化合物No. 1の合成

MK-2 Dye (シグマアルドリッチ製、0.10 mmol、96 mg)、塩化オキサリル (0.11 mmol、14 mg)、ジメチルホルムアミド (0.01 ml) 及びクロロホルム (2 ml) をフラスコに仕込み、25℃で1時間攪拌した。10℃まで冷却した後、N,N-ジイソプロピルエチルアミン (0.20 mmol、26 mg) 及び(トリエトキシシリルメチル)ヘキシルアミン (0.10 mmol、28 mg) を加えて、更に1時間攪拌した。反応液に水 (2 ml) を加え、油水分液を行った。得られた有機層をシリカゲルカラムクロマトグラフィー (移動相; クロロホルム) により精製することにより、紫色固体を108 mg (収率89%) 得た。得られた固体が、化合物No. 1であることをUV-VIS (λ_{max})、¹H-NMRを用いて確認した。データを〔表1〕及び〔表2-1〕に示す。

[0103] (合成例2～29) 化合物No. 2～No. 24、61、62、70～72の合成

目的化合物に対応したカルボン酸又はスルホン酸を有する化合物及びアミン化合物を用いた以外は合成例1と同様の手法で化合物No. 2～No. 24、61、62、70～72を合成した。得られた化合物の外観及び収率を〔表1〕に示す。合成した化合物が目的化合物であることは、合成例1と同様に確認した。データを〔表1〕、〔表2-1〕、〔表2-2〕及び〔表2-3〕に示す。

[0104]

[表1]

	化合物	外觀	収率/%	λ max/nm
合成例 1	No. 1	紫色固体	89	473 (CHCl ₃)
合成例 2	No. 2	紫色固体	86	475 (CHCl ₃)
合成例 3	No. 3	紫色固体	69	506 (CHCl ₃)
合成例 4	No. 4	紫色固体	89	492 (CHCl ₃)
合成例 5	No. 5	紫色固体	59	492 (CHCl ₃)
合成例 6	No. 6	紫色固体	25	480 (CHCl ₃)
合成例 7	No. 7	紫色固体	82	504 (CHCl ₃)
合成例 8	No. 8	紫色固体	74	505 (CHCl ₃)
合成例 9	No. 9	黄色固体	30	381 (MeOH)
合成例 10	No. 10	深緑色固体	17	499 (CHCl ₃)
合成例 11	No. 11	深緑色固体	39	511 (CHCl ₃)
合成例 12	No. 12	赤色固体	28	484 (CHCl ₃)
合成例 13	No. 13	赤色固体	40	509 (CHCl ₃)
合成例 14	No. 14	橙色固体	34	443 (CHCl ₃)
合成例 15	No. 15	深青色固体	31	641 (CHCl ₃)
合成例 16	No. 16	赤紫色固体	57	554 (CHCl ₃)
合成例 17	No. 17	緑色固体	13	568 (CHCl ₃)
合成例 18	No. 18	茶色固体	76	435 (MeOH)
合成例 19	No. 19	橙色固体	8	423 (MeOH)
合成例 20	No. 20	橙色固体	15	426 (MeOH)
合成例 21	No. 21	紫色固体	81	419 (CHCl ₃)
合成例 22	No. 22	紫色固体	77	423 (CHCl ₃)
合成例 23	No. 23	紫色固体	96	497 (CHCl ₃)
合成例 24	No. 24	深緑色固体	79	516 (CHCl ₃)
合成例 25	No. 61	紫色固体	55	418 (CHCl ₃)
合成例 26	No. 62	紫色固体	78	418 (CHCl ₃)
合成例 27	No. 70	紫色固体	44	503 (CHCl ₃)
合成例 28	No. 71	紫色固体	70	490 (CHCl ₃)
合成例 29	No. 72	紫色固体	52	489 (CHCl ₃)

[0105]

[表2-1]

<¹H-NMR; CDC1₃>

実施例	¹ H NMR
No. 1	8.30 (s, 1H), 8.13 (d, 1H), 7.97 (s, 1H), 7.72 (d, 1H), 7.48 (t, 1H), 7.41 (t, 2H), 7.25 (s, 1H), 7.19 (s, 1H), 7.03-7.00 (m, 3H), 4.38 (q, 2H), 3.90 (q, 6H), 3.59 (t, 2H), 3.06 (br s, 2H), 2.87-2.71 (m, 8H), 1.77-1.23 (m, 52H), 0.93-0.88 (m, 15H)
No. 2	8.51 (s, 1H), 8.30 (s, 1H), 8.13 (d, 1H), 7.99 (s, 1H), 7.71 (d, 1H), 7.48 (t, 1H), 7.41 (t, 2H), 7.25 (s, 1H), 7.19 (s, 1H), 7.06-7.00 (m, 3H), 6.88 (t, 2H), 4.95 (s, 2H), 4.39 (q, 2H), 3.87 (q, 6H), 2.96-2.73 (m, 10H), 1.71-1.34 (m, 35H), 1.24 (t, 9H), 0.92-0.89 (m, 12H)
No. 3	8.55 (s, 1H), 8.30 (s, 1H), 8.13 (d, 1H), 7.71 (d, 1H), 7.48 (t, 1H), 7.41 (t, 3H), 7.27-7.19 (m, 3H), 7.11-6.97 (m, 4H), 4.38 (q, 2H), 4.31 (q, 6H), 2.84-2.75 (m, 8H), 1.74-1.24 (m, 35H), 1.20 (t, 9H), 0.92-0.88 (m, 12H)
No. 4	8.46 (s, 1H), 8.31 (s, 1H), 8.14 (d, 1H), 7.72 (d, 1H), 7.49 (t, 1H), 7.41 (t, 2H), 7.27-7.19 (m, 2H), 7.06-7.01 (m, 3H), 6.37 (t, 1H), 4.39 (q, 2H), 3.90 (q, 6H), 2.97 (d, 2H), 2.88-2.82 (m, 8H), 1.75-1.23 (m, 44H), 0.92-0.89 (m, 12H)
No. 5	8.40 (s, 1H), 8.30 (s, 1H), 8.14 (d, 1H), 7.72 (d, 1H), 7.49 (t, 1H), 7.41 (t, 2H), 7.25 (s, 1H), 7.19 (s, 1H), 7.09-7.00 (m, 3H), 4.70 (s, 2H), 4.39 (q, 2H), 4.22 (s, 2H), 4.31 (q, 6H), 2.89-2.76 (m, 8H), 1.72-1.24 (m, 44H), 0.92-0.88 (m, 8H)
No. 6	8.30 (s, 1H), 8.14 (d, 1H), 8.09 (s, 1H), 7.72 (d, 1H), 7.49 (t, 1H), 7.41 (t, 2H), 7.26 (s, 1H), 7.19 (s, 1H), 7.05 (s, 1H), 7.01 (d, 2H), 5.47 (br s, 2H), 4.39 (q, 2H), 4.27 (s, 2H), 3.91 (q, 6H), 3.13 (s, 2H), 2.88-2.73 (m, 8H), 1.79-1.31 (m, 35H), 1.25 (t, 9H), 0.93-0.88 (m, 12H)
No. 7	8.31 (s, 1H), 8.14 (d, 1H), 7.96 (s, 1H), 7.73-7.67 (m, 5H), 7.49 (t, 1H), 7.41 (t, 2H), 7.26 (s, 1H), 7.20 (s, 1H), 7.10 (s, 1H), 7.02 (s, 2H), 4.39 (q, 2H), 3.63 (s, 9H), 2.90-2.81 (m, 8H), 1.76-1.35 (m, 35H), 0.93-0.88 (m, 12H)
No. 8	8.59 (s, 1H), 8.31 (s, 1H), 8.14 (d, 1H), 7.94 (s, 1H), 7.88 (dt, 1H), 7.73 (s, 1H), 7.71 (s, 1H), 7.51-7.39 (m, 5H), 7.25 (s, 1H), 7.20 (s, 1H), 7.10 (s, 1H), 7.02 (s, 2H), 4.39 (q, 2H), 3.65 (s, 9H), 2.90-2.81 (m, 8H), 1.79-1.32 (m, 35H), 0.94-0.88 (m, 12H)
No. 9	8.18 (d, 1H), 8.13 (d, 1H), 7.98 (s, 1H), 7.94 (s, 1H), 7.81 (d, 1H), 7.70 (d, 1H), 7.54 (m, 2H), 7.29 (d, 2H), 7.18 (d, 2H), 4.49 (q, 2H), 3.45 (s, 9H), 1.34 (t, 3H)
No. 10	7.89-7.85 (m, 2H), 7.56-7.52 (m, 2H), 7.35-7.29 (m, 1H), 7.17-7.14 (m, 2H), 3.93 (q, 6H), 3.57 (t, 2H), 3.33 (t, 2H), 3.25 (t, 2H), 3.04 (s, 2H), 1.84-1.75 (m, 6H), 1.56 (s, 6H), 1.37-1.17 (m, 21H), 0.88 (t, 3H)
No. 11	8.31 (s, 1H), 7.89 (s, 1H), 7.58 (dd, 2H), 7.35 (d, 1H), 7.26 (s, 1H), 7.16 (s, 1H), 6.34 (s, 1H), 3.89 (q, 6H), 3.34 (t, 2H), 3.26 (t, 2H), 2.96 (d, 2H), 1.82 (t, 2H), 1.77 (t, 2H), 1.58 (s, 6H), 1.32-1.23 (m, 15H)
No. 12	8.32 (s, 1H), 8.00 (s, 1H), 7.79 (d, 1H), 7.73 (d, 1H), 7.36 (d, 1H), 6.63 (dd, 1H), 6.51 (d, 1H), 6.36 (s, 1H), 3.90 (q, 6H), 3.45 (q, 4H), 2.96 (s, 2H), 1.24 (m, 15H)

[0106]

[表2-2]

<¹H-NMR ; CDC1₃>

実施例	¹ H NMR
No. 13	8.45 (s, 1H), 8.06 (s, 1H), 7.93 (s, 1H), 7.82 (d, 2H), 7.67 (m, 4H), 7.39 (d, 1H), 6.65 (dd, 1H), 6.53 (d, 1H), 3.62 (s, 9H), 3.46 (q, 4H), 1.25 (t, 6H)
No. 14	7.87-7.80 (m, 5H), 7.52 (d, 2H), 7.43 (d, 2H), 7.11 (d, 2H), 6.74 (d, 2H), 3.60 (s, 9H), 3.11 (s, 6H)
No. 15	8.04 (d, 1H), 7.97 (s, 1H), 7.39 (m, 1H), 7.33 (d, 1H), 7.21 (dd, 1H), 7.06 (d, 1H), 6.94 (dd, 1H), 6.06 (s, 1H), 6.01 (s, 1H), 4.39 (q, 2H), 4.15 (m, 2H), 3.95 (m, 2H), 3.85 (q, 6H), 1.81 (s, 6H), 1.80 (s, 6H), 1.44 (m, 12H), 1.22 (m, 12H), 0.86 (t, 3H)
No. 16	7.73 (s, 1H), 7.62-7.56 (m, 3H), 7.41-7.25 (m, 13H), 7.07-7.01 (m, 4H), 6.95 (s, 1H), 6.93 (d, 1H), 4.91 (s, 2H), 4.06 (t, 2H), 3.60 (s, 9H), 2.17-1.25 (m, 18H), 0.88 (t, 3H)
No. 17	8.27 (d, 1H), 8.21 (d, 1H), 7.88 (d, 1H), 7.76 (d, 1H), 7.62 (t, 1H), 7.41 (t, 1H), 6.92-6.77 (m, 4H), 6.44 (t, 1H), 6.38 (d, 1H), 5.80 (t, 1H), 5.41 (d, 1H), 4.77 (d, 2H), 4.19 (q, 2H), 3.86 (q, 6H), 3.51 (d, 2H), 3.06 (s, 3H), 2.89 (d, 2H), 2.15 (s, 3H), 1.30 (t, 3H), 1.24 (t, 9H)
No. 18	7.63 (d, 1H), 7.42 (d, 1H), 7.29 (m, 4H), 7.10 (m, 3H), 6.90 (m, 1H), 6.69 (m, 1H), 3.62 (s, 3H), 3.59 (s, 3H), 3.45 (s, 9H), 3.37 (m, 3H)
No. 19	8.26 (s, 1H), 7.98 (s, 1H), 7.83 (m, 2H), 7.66 (m, 4H), 7.35 (m, 4H), 7.18 (m, 6H), 7.00 (d, 2H), 3.62 (s, 9H)
No. 20	8.20 (s, 1H), 7.89 (m, 2H), 7.65 (m, 1H), 7.49 (d, 1H), 7.16 (d, 1H), 6.66 (m, 3H), 3.62 (s, 9H), 3.43 (q, 4H), 1.22 (t, 6H)
No. 21	8.87-8.85 (m, 6H), 8.79 (d, 2H), 8.35 (d, 2H), 8.26 (d, 2H), 8.21-8.18 (m, 6H), 7.86 (d, 2H), 7.78-7.74 (m, 11H), 3.67 (s, 9H), -2.77 (s, 2H)
No. 22	8.98-8.95 (m, 6H), 8.90 (d, 2H), 8.36 (d, 2H), 8.25 (d, 2H), 8.22-8.18 (m, 6H), 7.85 (d, 2H), 7.77-7.75 (m, 11H), 3.68 (s, 9H)
No. 23	8.48 (s, 1H), 8.30 (s, 1H), 8.14 (d, 1H), 7.72 (d, 1H), 7.47 (t, 1H), 7.41 (t, 2H), 7.25 (s, 1H), 7.19 (s, 1H), 7.06 (s, 1H), 7.01 (d, 2H), 6.46 (t, 1H), 4.39 (q, 2H), 3.84 (q, 6H), 3.43 (q, 2H), 2.88-2.79 (m, 8H), 1.77-1.63 (m, 10H), 1.36 (t, 3H), 1.34-1.31 (m, 24H), 1.25 (t, 9H), 0.94-0.89 (m, 12H), 0.69 (t, 2H)
No. 24	8.32 (s, 1H), 7.89 (s, 1H), 7.59 (d, 1H), 7.56 (d, 1H), 7.35 (d, 1H), 7.26 (d, 1H), 7.16 (s, 1H), 6.45 (t, 1H), 3.85 (q, 6H), 3.44 (q, 2H), 3.34 (t, 2H), 3.26 (t, 2H), 1.84-1.69 (m, 6H), 1.58 (s, 6H), 1.32 (s, 6H), 1.23 (t, 9H), 0.68 (t, 2H)

[0107]

[表2-3]

<¹H-NMR ; C D C l₃>

実施例	¹ H NMR
No. 61	9.43 (d, 1H), 9.32 (d, 1H), 8.22-6.70 (m, 22H), 3.60 (s, 18H), 2.89 (t, 4H), 2.57(quin, 4H), 1.84-1.23 (m, 24H), 0.90-0.86 (m, 6H)
No. 62	9.52 (d, 1H), 9.39 (d, 1H), 8.01-6.73 (m, 17H), 3.64 (s, 9H), 2.88 (t, 4H), 2.59(quin, 4H), 1.82-1.23 (m, 24H), 0.90-0.86 (m, 6H)
No. 70	8.45 (s, 1H), 8.30 (d, 1H), 8.13 (d, 1H), 7.75 (d, 1H), 7.71 (dd, 1H), 7.59-7.39 (m, 6H), 7.25 (s, 1H), 7.19 (s, 1H), 7.06 (s, 1H), 7.00 (s, 1H), 6.97 (s, 1H), 4.67 (s, 2H), 4.38 (q, 2H), 3.60 (s, 9H), 2.84-2.74 (m, 8H), 1.76-1.59 (m, 8H), 1.48-1.27 (m, 27H), 0.94-0.85 (m, 12H)
No. 71	8.34 (s, 1H), 8.30 (s, 1H), 8.13 (d, 1H), 7.72-7.70 (m, 2H), 7.55-7.39 (m, 5H), 7.34 (d, 1H), 7.25 (s, 1H), 7.19 (s, 1H), 7.03 (s, 1H), 7.00 (s, 1H), 6.96 (s, 1H), 4.38 (q, 2H), 4.16 (t, 2H), 3.58 (s, 9H), 2.84-2.73 (m, 8H), 2.53 (quin, 2H), 1.74-1.60 (m, 8H), 1.48-1.27 (m, 27H), 0.92-0.85 (m, 12H)
No. 72	8.50 (d, 1H), 8.47 (s, 1H), 8.36 (s, 1H), 8.30 (s, 1H), 8.13 (d, 1H), 7.71 (d, 1H), 7.66-7.64 (m, 2H), 7.51-7.34 (m, 5H), 7.27-7.19 (m, 4H), 7.03 (s, 1H), 7.00 (s, 1H), 6.96 (s, 1H), 5.07 (s, 2H), 4.38 (q, 2H), 3.53 (s, 9H), 2.84-2.73 (m, 8H), 1.76-1.59 (m, 8H), 1.47-1.26 (m, 27H), 0.94-0.85 (m, 12H)

[0108] 上記で合成した化合物を用いて、本発明の担持体を以下の手順により作製した。

[0109] (実施例1) 化合物No. 1を用いた担持体(作用電極)

まず、縦2.0cm×横1.5cm×厚さ1.1mmの導電性ガラス基板(F-SnO₂)よりなる導電性基板11を用意した。続いて、導電性基板11に、縦0.5cm×横0.5cmの四角形を囲むように厚さ70μmのマスキングテープを貼り、この部分に金属酸化物スラリー3cm³を一様の厚さとなるように塗布して乾燥させた。金属酸化物スラリーとしては、10重量%となるように酸化チタン粉末(TiO₂、Solaronix社製Ti-NanoxideD)を、水に懸濁したものを用いた。続いて、導電性基板11上のマスキングテープを剥がし取り、この基板を電気炉により450℃で焼成し、厚さ約5μmの金属酸化物半導体層12を形成した。続いて、化合物No. 1を3×10⁻⁴mol/dm³の濃度になるようにトルエンに溶解させて、色素溶液を調製した。続いて、金属酸化物半導体層12が形成された導電性基板11を上記の色素溶液に浸漬し、色素13を担持させた作用電極1

0を作製した。

作製した作用電極10を25℃、24時間の条件で、剥離液（アセトニトリル：水＝99：1）に浸漬した。剥離液浸漬前の色素担持量（色素の λ_{max} におけるAbs.）を100としたときの、剥離液浸漬後の色素担持量（剥離液浸漬前の色素担持量に対する割合）を、耐剥離性として〔表3〕に示した。剥離後の色素担持量が100に近いほど耐剥離性が高いといえる。

[0110]（実施例2～29及び比較例1～4）

化合物No. 1を〔表3〕の化合物に替えた以外は実施例1と同様の操作により、各化合物を担持させた作用電極10を作製し、色素の耐剥離性を求めた。結果を〔表3〕に示す。

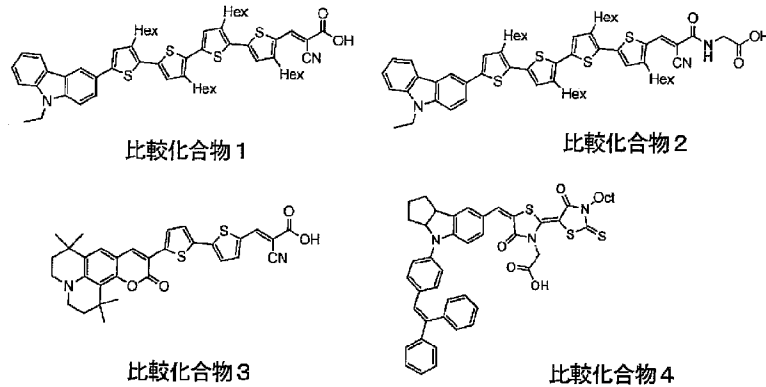
[0111]

[表3]

	合成例 1~29 の化合物	耐剥離性
実施例 1	No. 1	88
実施例 2	No. 2	91
実施例 3	No. 3	89
実施例 4	No. 4	89
実施例 5	No. 5	93
実施例 6	No. 6	88
実施例 7	No. 7	95
実施例 8	No. 8	99
実施例 9	No. 9	85
実施例 10	No. 10	93
実施例 11	No. 11	82
実施例 12	No. 12	93
実施例 13	No. 13	94
実施例 14	No. 14	86
実施例 15	No. 15	97
実施例 16	No. 16	99
実施例 17	No. 17	91
実施例 18	No. 18	88
実施例 19	No. 19	92
実施例 20	No. 20	87
実施例 21	No. 21	98
実施例 22	No. 22	86
実施例 23	No. 23	88
実施例 24	No. 24	84
実施例 25	No. 61	98
実施例 26	No. 62	99
実施例 27	No. 70	99
実施例 28	No. 71	91
実施例 29	No. 72	96
比較例 1	比較化合物 1	77
比較例 2	比較化合物 2	71
比較例 3	比較化合物 3	69
比較例 4	比較化合物 4	67

[0112]

[化18]



[0113] [表3]の耐剥離性の結果の通り、上記一般式(1)で表される本発明の化合物は、吸着耐久性が高い。

[0114] 次に、本発明の光電変換素子の実施例及び<光電変換素子の変換効率評価>を示す。

(実施例30~42及び比較例5~8)

図1に示すように、上記実施例1~11、27~29及び比較例1~4で作製した担持体(作用電極)を用いた作用電極10と、導電性基板21としてITO電極(西野田電工(株)製)上に黒鉛微粒子(導電層22)をコーティングして作製した対向電極20とを、スペーサー(63 μ m)を介して対向させ、それらの間に電解質含有層30を配し、これらをクリップで固定し、電解質含有層30に電解液〔アセトニトリルに対して、4-*t*-ブチルピリジン(0.5mol/dm³)、ヨウ化リチウム(0.5mol/dm³)、ヨウ素(0.05mol/dm³)を、それぞれ所定の濃度になるように混合したもの〕を浸透させ、光電変換素子を作製した。セル上部を開口部1cm²のマスクで覆い、AM-1.5(1000W/m²)のソーラーシミュレーターを用いて変換効率を測定した。結果を、[表4]に示す。

[0115]

[表4]

	作用電極の化合物		変換効率
実施例 30	実施例 1	No. 1	2.4
実施例 31	実施例 2	No. 2	2.2
実施例 32	実施例 3	No. 3	2.1
実施例 33	実施例 4	No. 4	3.2
実施例 34	実施例 5	No. 5	3.0
実施例 35	実施例 6	No. 6	2.7
実施例 36	実施例 7	No. 7	2.4
実施例 37	実施例 8	No. 8	2.5
実施例 38	実施例 10	No. 10	2.2
実施例 39	実施例 11	No. 11	2.4
実施例 40	実施例 27	No. 70	2.1
実施例 41	実施例 28	No. 71	2.3
実施例 42	実施例 29	No. 72	2.1
比較例 5	比較例 1	比較化合物 1	1.9
比較例 6	比較例 2	比較化合物 2	1.6
比較例 7	比較例 3	比較化合物 3	2.0
比較例 8	比較例 4	比較化合物 4	1.6

[0116] 次に、金属酸化物半導体を変更した本発明の光電変換素子の実施例及び<光電変換素子の変換効率評価>を示す。

(実施例 43～45 及び比較例 9)

化合物 No. 1 を [表 4 A] の化合物に替え、酸化チタン粉末を酸化亜鉛 (ZnO、ソーラー社製) に変更した以外は実施例 1 と同様の操作により、各化合物を担持させた作用電極 10 を作製した。得られた作用電極 10 を用いて、実施例 30 と同様の操作により変換効率を測定した。結果を [表 4 A] に示す。

[0117] [表4A]

	化合物	変換効率
実施例 43	No. 4	1.3
実施例 44	No. 7	1.3
実施例 45	No. 8	1.4
比較例 9	比較化合物 1	0.8

[0118] 上記光電変換素子の変換効率測定結果により、同様の化合物における比較 (実施例 30～37 及び 40～42 と比較例 5、6 との比較、実施例 38、39 と比較例 7 との比較、実施例 43～45 と比較例 9 との比較) において顕著なように、本発明の担持体、及び本発明の光電変換素子は高い変換効率

を示すことが明らかである。

[0119] <耐光性評価>

上記実施例4、7及び比較例1、2で作製した担持体（作用電極）について耐光性評価を行った。評価は、該作用電極に55000ルクスの光を4時間照射し、UV吸収スペクトルの λ_{max} の変化を、照射前を100として算出した。具体的には、 λ_{max} における照射後のAbs.及び照射前のAbs.を測定し、「(照射後のAbs. / 照射前のAbs.) × 100」を求め、耐光性の値とした。結果を〔表5〕に示す。

[表5]

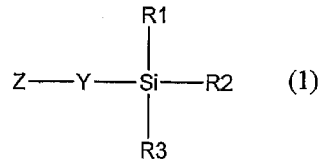
	化合物	耐光性
実施例4	No.4	79
実施例7	No.7	93
比較例1	比較化合物1	64
比較例2	比較化合物2	69

[0120] 以上の結果より、本発明の担持体は、耐剥離性及び耐光性に優れ、更に光電変換素子として用いた場合には、高い変換効率を示すことが明らかなため有用である。

請求の範囲

[請求項1] 下記一般式（1）で表される新規化合物。

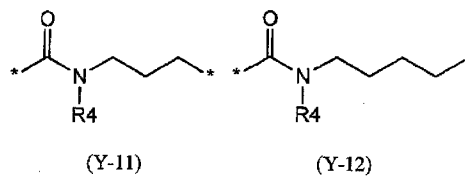
[化1]



（式中、Yは、基中に $-\text{CO}-\text{NR4}-$ 又は $-\text{SO}_2-\text{NR4}-$ を有する置換されていてもよい炭素原子数1～20の炭化水素基であり、Zは共役系の基であり、R1、R2及びR3は、置換されていてもよい炭化水素基又は置換されていてもよい炭化水素オキシ基を表し、R1、R2及びR3の少なくとも一つが置換されていてもよい炭化水素オキシ基であり、R4は、水素原子又は置換基を有していてもよい炭素原子数1～20の炭化水素基を表し、R4とZは、互いに連結して環を形成してもよい。）

但し、Yは、下記の部分構造式（Y-11）及び（Y-12）で表わされる基を除く。）

[化2]



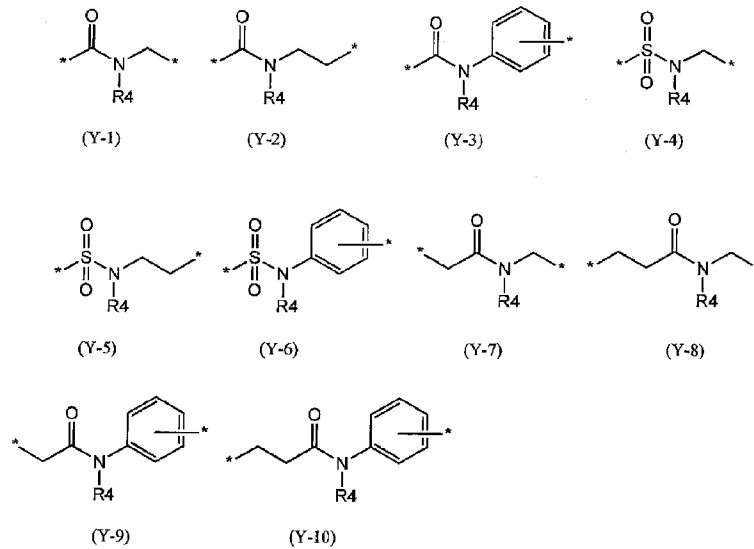
（式中、R4は上記一般式（1）において説明したR4と同じであり、式中の水素原子は、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子、シアノ基、ニトロ基、 $-\text{OR7}$ 基、 $-\text{SR7}$ 基又は $-\text{NR7R8}$ 基により置換されていてもよく、式中のベンゼン環は炭素原子数1～4の脂肪族炭化水素基により置換されていてもよい。）

[請求項2] 上記一般式（1）におけるR1、R2及びR3が、直鎖又は分岐鎖

脂肪族炭化水素オキシ基である請求項 1 に記載の新規化合物。

[請求項3] 上記一般式 (1) における Y が、下記部分構造式 (Y-1) ~ (Y-10) から選ばれる基である請求項 1 又は 2 に記載の新規化合物。

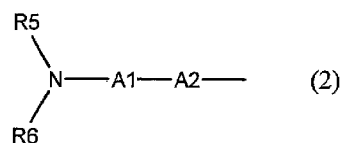
[化3]



(式中、R4 は上記一般式 (1) において説明した R4 と同じであり、式中の水素原子は、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子、シアノ基、ニトロ基、-OR7 基、-SR7 基又は-NR7R8 基により置換されていてもよく、式中のベンゼン環は炭素原子数 1~4 の脂肪族炭化水素基により置換されていてもよい。)

[請求項4] 上記一般式 (1) における Z が、下記部分構造式 (2) で表される請求項 1 ~ 3 の何れか一項に記載の新規化合物。

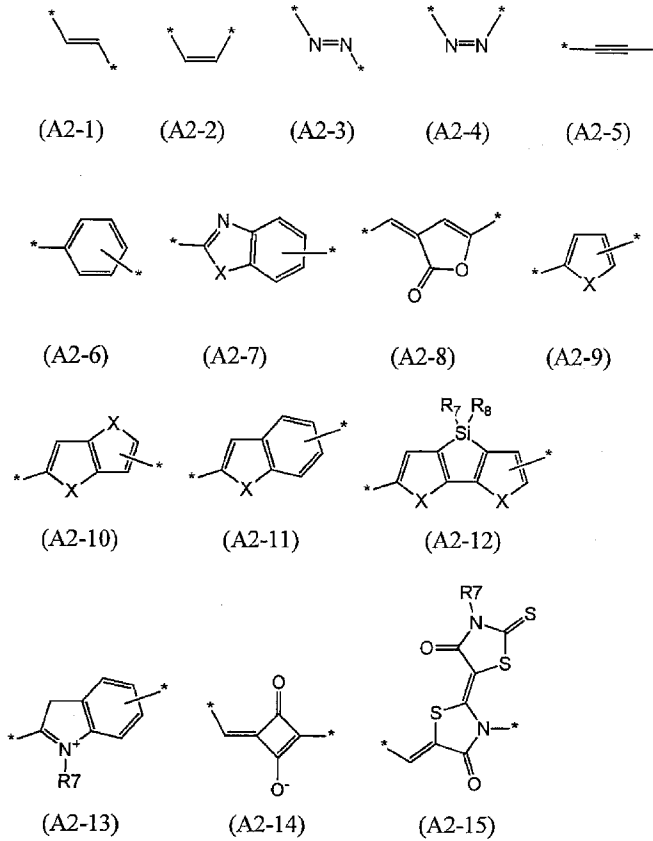
[化4]



(式中、A1 は置換されていてもよい芳香族炭化水素環基又は置換されていてもよい芳香族ヘテロ環基であり、A2 は直接結合又は下記式 (A2-1) ~ (A2-15) で表される基から選ばれる基を 1~7

個連結した基であり、R 5 及びR 6 は、置換されていてもよい炭化水素基を表し、R 5 及びR 6 は、互いに連結して環を形成してもよく、R 5 及びR 6 は互いに独立してA 1 と連結して環を形成してもよい。
)

[化5]

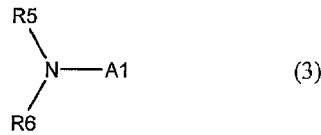


(式中、Xは、S、O、NRを表し、Rは水素原子又は置換されていてもよい炭化水素基を表し、式中の水素原子は、フッ素原子、塩素原子、ヨウ素原子、シアノ基、ニトロ基、 $-OR_7$ 基、 $-SR_7$ 基、 $-NR_7R_8$ 基又は置換されていてもよい脂肪族炭化水素基で置換されていてもよく、R 7 及びR 8 は、水素原子又は置換されていてもよい炭化水素基を表す。)

[請求項5]

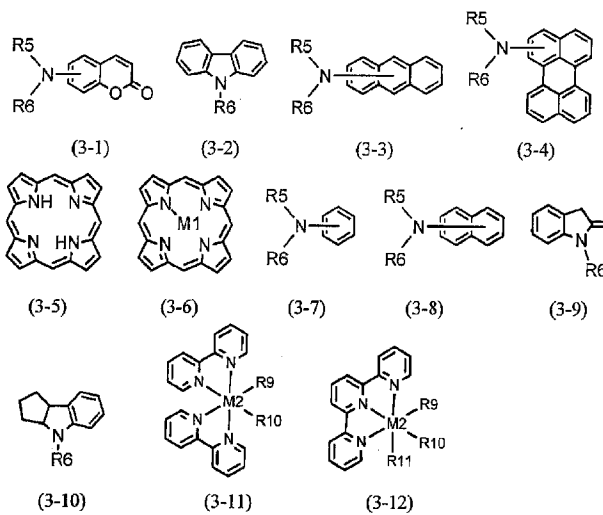
上記部分構造式(2)中の下記部分構造(3)が、下記部分構造(3-1)~(3-12)の何れかである請求項1~4の何れか一項に記載の新規化合物。

[化6]



(式中、A 1、R 5 及びR 6 は上記部分構造式 (2) と同じである。)

[化7]

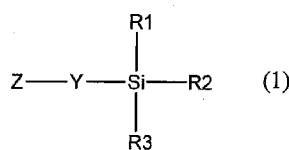


(式中、R 5 及びR 6 は上記部分構造式 (2) と同じであり、R 9、R 1 0 及びR 1 1 は、M 2 に配位する公知の配位子を表し、M 1 及びM 2 は金属元素を表し、式中的水素原子は、フッ素原子、塩素原子、ヨウ素原子、シアノ基、ニトロ基、-OR 7 基、-SR 7 基又は置換されていてもよい脂肪族炭化水素基で置換されていてもよく、R 7 及びR 8 は、水素原子又は置換されていてもよい炭化水素基を表す。)

[請求項6]

下記一般式 (1) で表される化合物を担持した担持体。

[化8]



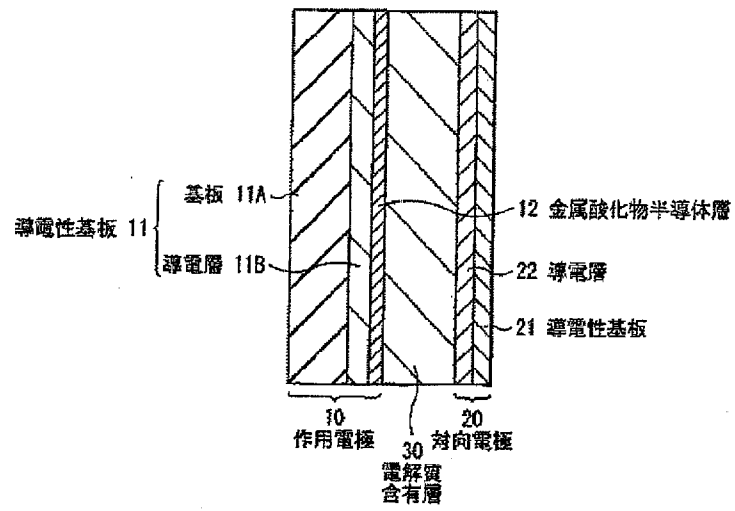
(式中、Y は、基中に -CO-NR 4 - 又は -SO 2 -NR 4 - を有

する置換されていてもよい炭素原子数1～20の炭化水素基であり、Zは共役系の基であり、R1、R2及びR3は、置換されていてもよい炭化水素基又は置換されていてもよい炭化水素オキシ基を表し、R1、R2及びR3の少なくとも一つが置換されていてもよい炭化水素オキシ基であり、R4は、水素原子又は置換基を有していてもよい炭素原子数1～20の炭化水素基を表し、R4とZは、互いに連結して環を形成してもよい。）

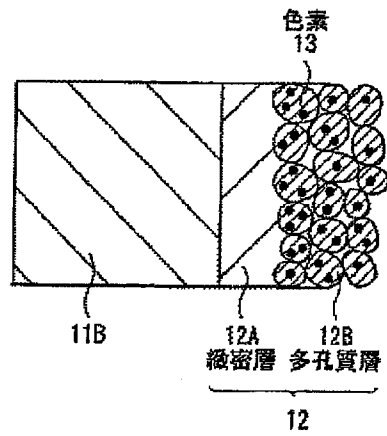
[請求項7] 上記一般式(1)におけるR1、R2及びR3が、直鎖又は分岐鎖脂肪族炭化水素オキシ基である請求項6に記載の担持体。

[請求項8] 請求項6又は7に記載の担持体を有する電極を備えた光電変換素子。
。

[图1]



[图2]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/071093

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C09B23/00(2006.01)i, C07F7/18(2006.01)i, C09B29/08(2006.01)i, C09B47/00(2006.01)i, C09B57/10(2006.01)i, H01L31/04(2006.01)i, H01M14/00(2006.01)i, C07F15/00(2006.01)n

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)

C09B23/00, C07F7/18, C09B29/08, C09B47/00, C09B57/10, H01L31/04, H01M14/00, C07F15/00

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)

CA/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	CS 215229 B1 (Stanislav Florovic, et al.), 10 September 1981 (10.09.1981), example 4 (Family: none)	1-3
X	JP 7-307133 A (Hitachi, Ltd.), 21 November 1995 (21.11.1995), claim 9 & KR 10-0264291 B	1-3
X	JP 2011-108527 A (Institute of Systems, Information Technologies and Nanotechnologies), 02 June 2011 (02.06.2011), claim 21 & EP 2503615 A1 & WO 2011/062226 A1	1-8

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
26 November, 2012 (26.11.12)

Date of mailing of the international search report
04 December, 2012 (04.12.12)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/071093

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP 2010-526897 A (BASF SE), 05 August 2010 (05.08.2010), claims 1 to 15 & US 2010/0162494 A1 & EP 2144918 A & WO 2008/138727 A1	1-7 8
A	JP 2011-132163 A (Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.), 07 July 2011 (07.07.2011), claims 1 to 5 (Family: none)	1-8
A	JP 2009-221059 A (The Furukawa Electric Co., Ltd.), 01 October 2009 (01.10.2009), claims 1 to 9 (Family: none)	1-8
A	JP 2011-122088 A (National Institute of Advanced Industrial Science and Technology), 23 June 2011 (23.06.2011), claims 1 to 5 (Family: none)	1-8

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/071093

Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:

3. Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

The invention of claim 1 of this international application is an invention of a plurality of compounds represented by formula (I), said compounds being set forth as choices among which one is selected. The choices, however, include publicly known compounds as set forth, for example, in the documents mentioned below.

(Continued to extra sheet)

1. As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. As all searchable claims could be searched without effort justifying additional fees, this Authority did not invite payment of additional fees.
3. As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

4. No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest

- The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, the payment of a protest fee.
- The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation.
- No protest accompanied the payment of additional search fees.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/071093

Continuation of Box No.III of continuation of first sheet(2)

Consequently, it cannot be considered that the chemical structure common to all the choices constitutes a structurally remarkable part from the prior art. The invention of claim 1 therefore cannot be considered to have a common important chemical structural element, and thus does not have a special technical feature.

Document 1: CS 215229 B1 (Stanislav Florovic, et al.), 10 September 1981 (10.09.1981), example 4, compound: p.4

Document 2: JP 7-307133 A (Hitachi, Ltd.), 21 November 1995 (21.11.1995), compounds 1 to 9: table 1

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C09B23/00(2006.01)i, C07F7/18(2006.01)i, C09B29/08(2006.01)i, C09B47/00(2006.01)i, C09B57/10(2006.01)i, H01L31/04(2006.01)i, H01M14/00(2006.01)i, C07F15/00(2006.01)n

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C09B23/00, C07F7/18, C09B29/08, C09B47/00, C09B57/10, H01L31/04, H01M14/00, C07F15/00

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	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2012年
日本国実用新案登録公報	1996-2012年
日本国登録実用新案公報	1994-2012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)

CA/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	CS 215229 B1 (Stanislav Florovic, et al.), 1981.09.10, 実施例 4等 (ファミリーなし)	1-3
X	JP 7-307133 A (株式会社日立製作所) 1995.11.21, 請求項9等 & KR 10-0264291 B	1-3
X	JP 2011-108527 A (財団法人九州先端科学技術研究所) 2011.06.02, 請求項21等 & EP 2503615 A1 & WO 2011/062226 A1	1-8

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、一般的な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

26. 11. 2012

国際調査報告の発送日

04. 12. 2012

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)
 郵便番号100-8915
 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

宮田 和彦

電話番号 03-3581-1101 内線 3443

4H

3971

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X A	JP 2010-526897 A (ビーエーエスエフ ソシエタス・ヨーロッパ) 2010.08.05, 請求項 1 ~ 15 等 & US 2010/0162494 A1 & EP 2144918 A & WO 2008/138727 A1	1 - 7 8
A	JP 2011-132163 A (信越化学工業株式会社) 2011.07.07, 請求項 1 ~ 5 等 (ファミリーなし)	1 - 8
A	JP 2009-221059 A (古河電気工業株式会社) 2009.10.01, 請求項 1 ~ 9 等 (ファミリーなし)	1 - 8
A	JP 2011-122088 A (独立行政法人産業技術総合研究所) 2011.06.23, 請求項 1 ~ 5 等 (ファミリーなし)	1 - 8

第II欄 請求の範囲の一部の調査ができないときの意見（第1ページの2の続き）

法第8条第3項（PCT17条(2)(a)）の規定により、この国際調査報告は次の理由により請求の範囲の一部について作成しなかった。

1. 請求項 _____ は、この国際調査機関が調査をすることを要しない対象に係るものである。つまり、
2. 請求項 _____ は、有意義な国際調査をすることができる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、
3. 請求項 _____ は、従属請求の範囲であってPCT規則6.4(a)の第2文及び第3文の規定に従って記載されていない。

第III欄 発明の単一性が欠如しているときの意見（第1ページの3の続き）

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるところの国際調査機関は認めた。

本願請求項1に係る発明は、一般式(I)で表される複数の化合物が択一的に記載された化合物の発明であるが、一例として下記文献の記載とおり、その選択肢には公知である化合物が含まれている。

そうすると、すべての選択肢において共有されている化学構造が従来技術から構造的に顕著な部分を構成しているとはいえず、重要な化学構造要素を共有しているものとは認められないから、請求項1に係る発明は特別な技術的特徴を有していない。

文献1：CS 215229 B1 (Stanislav Florovic, et al.), 1981.09.10 (実施例4の化合物:p.4)

文献2：JP 7-307133 A (株式会社日立製作所) 1995.11.21 (化合物1～9：表1)

1. 出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求項について作成した。
2. 追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求項について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。
3. 出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求項のみについて作成した。
4. 出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求項について作成した。

追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

- 追加調査手数料及び、該当する場合には、異議申立手数料の納付と共に、出願人から異議申立てがあった。
- 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあったが、異議申立手数料が納付命令書に示した期間内に支払われなかった。
- 追加調査手数料の納付はあったが、異議申立てはなかった。