

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5106381号
(P5106381)

(45) 発行日 平成24年12月26日(2012.12.26)

(24) 登録日 平成24年10月12日(2012.10.12)

(51) Int.Cl.	F I
HO 1 L 31/04 (2006.01)	HO 1 L 31/04 Z
CO 9 B 23/00 (2006.01)	CO 9 B 23/00 B
	CO 9 B 23/00 L
	CO 9 B 23/00 M

請求項の数 27 (全 78 頁)

(21) 出願番号 特願2008-502838 (P2008-502838)
 (86) (22) 出願日 平成19年3月1日(2007.3.1)
 (86) 国際出願番号 PCT/JP2007/053885
 (87) 国際公開番号 W02007/100033
 (87) 国際公開日 平成19年9月7日(2007.9.7)
 審査請求日 平成21年10月2日(2009.10.2)
 (31) 優先権主張番号 特願2006-56884 (P2006-56884)
 (32) 優先日 平成18年3月2日(2006.3.2)
 (33) 優先権主張国 日本国(JP)

(73) 特許権者 000004086
 日本化薬株式会社
 東京都千代田区富士見1丁目11番2号
 (74) 代理人 100066692
 弁理士 浅村 皓
 (74) 代理人 100072040
 弁理士 浅村 肇
 (74) 代理人 100107504
 弁理士 安藤 克則
 (74) 代理人 100102897
 弁理士 池田 幸弘
 (72) 発明者 柴垣 晃一郎
 東京都北区志茂三丁目31番12号 日本
 化薬株式会社 機能化学品研究所内

最終頁に続く

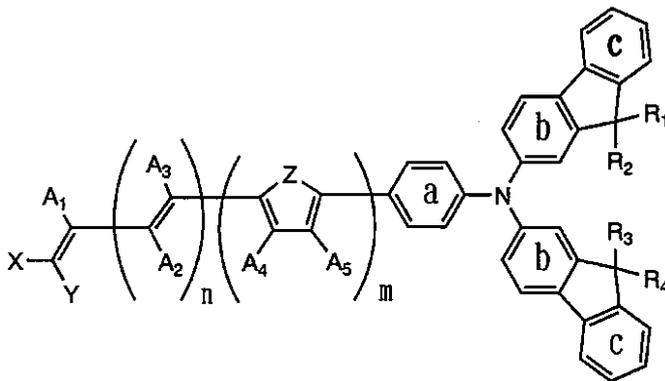
(54) 【発明の名称】 色素増感光電変換素子

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

基板上に設けられた酸化物半導体微粒子の薄膜に、下記式(1)で表されるメチン系色素を担持させてなる光电変換素子。

【化1】



(1)

(式(1)中、nは0乃至5の整数を、mは0乃至5の整数をそれぞれ表す。R₁~R₄はそれぞれ独立に水素原子、置換基を有しても良い芳香族残基又は置換基を有しても良い脂肪族炭化水素残基を表す。X及びYはそれぞれ独立に水素原子、置換基を有しても良い芳

香族残基、置換基を有しても良い脂肪族炭化水素残基、カルボキシル基、リン酸基、スルホン酸基、シアノ基、アシル基、アミド基又はアルコキシカルボニル基を表す。また、XとYは結合して、置換基を有しても良い環を形成しても良い。Zは酸素原子、硫黄原子、セレン原子又はNR₅を表す。R₅は水素原子、置換基を有しても良い芳香族残基又は置換基を有しても良い脂肪族炭化水素残基を表す。mが2以上でZが複数存在する場合、それぞれのZは互いに同じか又は異なっても良い。A₁、A₂、A₃、A₄及びA₅はそれぞれ独立に水素原子、置換基を有しても良い芳香族残基、置換基を有しても良い脂肪族炭化水素残基、ヒドロキシル基、リン酸基、シアノ基、ハロゲン原子、カルボキシル基、カルボンアミド基、置換基を有しても良いアルコキシカルボニル基、置換基を有しても良いアリールオキシ基、置換基を有しても良いアルコキシカルボニル基、置換基を有しても良いアリールカルボニル基又はアシル基を表す。また、nが2以上でA₂及びA₃のそれぞれが複数存在する場合には、それぞれのA₂及びA₃は互いに同じか又は異なっても良い。また、nが0以外の場合、A₁及び/又はA₂及び/又はA₃の複数個で置換基を有しても良い環を形成しても良い。また、nが0以外でかつmが0の場合、A₁及び/又はA₂及び/又はA₃はベンゼン環aを伴って置換基を有しても良い環を形成しても良い。mが2以上でA₄及びA₅のそれぞれが複数存在する場合には、それぞれのA₄及びA₅は互いに同じか又は異なっても良い。また、mが0以外の場合、A₄及びA₅の複数個で置換基を有しても良い環を形成しても良い。また、A₄及び/又はA₅はベンゼン環aを伴って置換基を有しても良い環を形成しても良い。ベンゼン環aは置換基を有しても良い芳香族残基、置換基を有しても良い脂肪族炭化水素残基、ヒドロキシル基、リン酸基、シアノ基、ニトロ基、ハロゲン原子、カルボキシル基、カルボンアミド基、アルコキシカルボニル基、アリールカルボニル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシ基、アミド基、アセトアミド基、アシル基及び置換又は非置換アミノ基からなる群から選ばれる1個乃至4個の置換基を有していても良い。ベンゼン環a上に複数の置換基が存在する場合それらの置換基は互いに、又はA₁及び/又はA₂及び/又はA₃、あるいはA₄及び/又はA₅と結合して置換基を有しても良い環を形成しても良い。ベンゼン環bは、置換基を有しても良い芳香族残基、置換基を有しても良い脂肪族炭化水素残基、ヒドロキシル基、リン酸基、シアノ基、ニトロ基、ハロゲン原子、カルボキシル基、カルボンアミド基、アルコキシカルボニル基、アリールカルボニル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシ基、アミド基、アセトアミド基、アシル基及び置換又は非置換アミノ基からなる群から選ばれる1個乃至3個の置換基を有していても良い。ベンゼン環cは、置換基を有しても良い芳香族残基、置換基を有しても良い脂肪族炭化水素残基、ヒドロキシル基、リン酸基、シアノ基、ニトロ基、ハロゲン原子、カルボキシル基、カルボンアミド基、アルコキシカルボニル基、アリールカルボニル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシ基、アミド基、アセトアミド基、アシル基及び置換もしくは非置換アミノ基からなる群から選ばれる1個乃至4個の置換基を有していても良い。但し、nが0で、mが1で、Zが硫黄原子で、Xがカルボキシル基で、Yがシアノ基で、A₁、A₄及びA₅がそれぞれ水素原子で、R₁~R₄がメチル基で、ベンゼン環a、b及びcがそれぞれ無置換である組み合わせの場合を除く。)

【請求項2】

式(1)のメチン系色素が下記式(2)で表されるメチン系色素である請求項1に記載の光電変換素子。

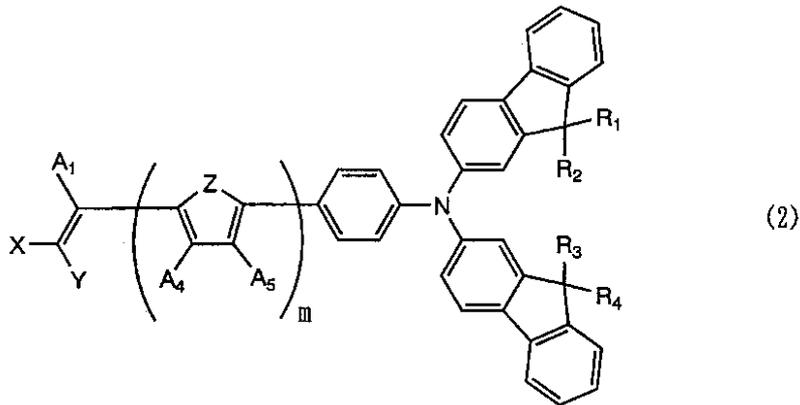
10

20

30

40

【化 2】



(式(2)中、 m 、 $R_1 \sim R_4$ 、 X 、 Y 、 Z 、 A_1 、 A_4 及び A_5 はそれぞれ式(1)と同様に定義される。但し、 m が1で、 Z が硫黄原子で、 X がカルボキシル基で、 Y がシアノ基で、 A_1 、 A_4 及び A_5 がそれぞれ水素原子で、 $R_1 \sim R_4$ がメチル基である組み合わせの場合を除く。)

【請求項 3】

式(1)又は式(2)における Z が硫黄原子である請求項1又は2に記載の光電変換素子。

【請求項 4】

式(1)又は式(2)における $R_1 \sim R_4$ が置換基を有していても良い脂肪族炭化水素残基である請求項3に記載の光電変換素子。

【請求項 5】

式(1)又は式(2)における $R_1 \sim R_4$ がそれぞれ炭素数1乃至18からなる飽和のアルキル基である請求項4に記載の光電変換素子。

【請求項 6】

式(1)又は式(2)における $R_1 \sim R_4$ がそれぞれ炭素数1乃至8からなる飽和の直鎖のアルキル基であることを特徴とする請求項5に記載の光電変換素子。

【請求項 7】

式(1)又は式(2)における m が1乃至5である請求項6に記載の光電変換素子。

【請求項 8】

式(1)又は式(2)における X 及び Y がそれぞれ独立にカルボキシル基、シアノ基又はアシル基である(但し、 X 、 Y のうちのいずれかはカルボキシル基である。)請求項7に記載の光電変換素子。

【請求項 9】

式(1)又は式(2)における X 、 Y の一方がカルボキシル基で他方がシアノ基である請求項8に記載の光電変換素子。

【請求項 10】

式(1)又は式(2)における X 又は Y のいずれか少なくとも一つ以上が、カルボキシル基、水酸基、リン酸基、スルホン酸基及びこれら酸性基の塩からなる群から選択される基を少なくとも一つ以上置換基として有する環構造の基である請求項7に記載の光電変換素子。

【請求項 11】

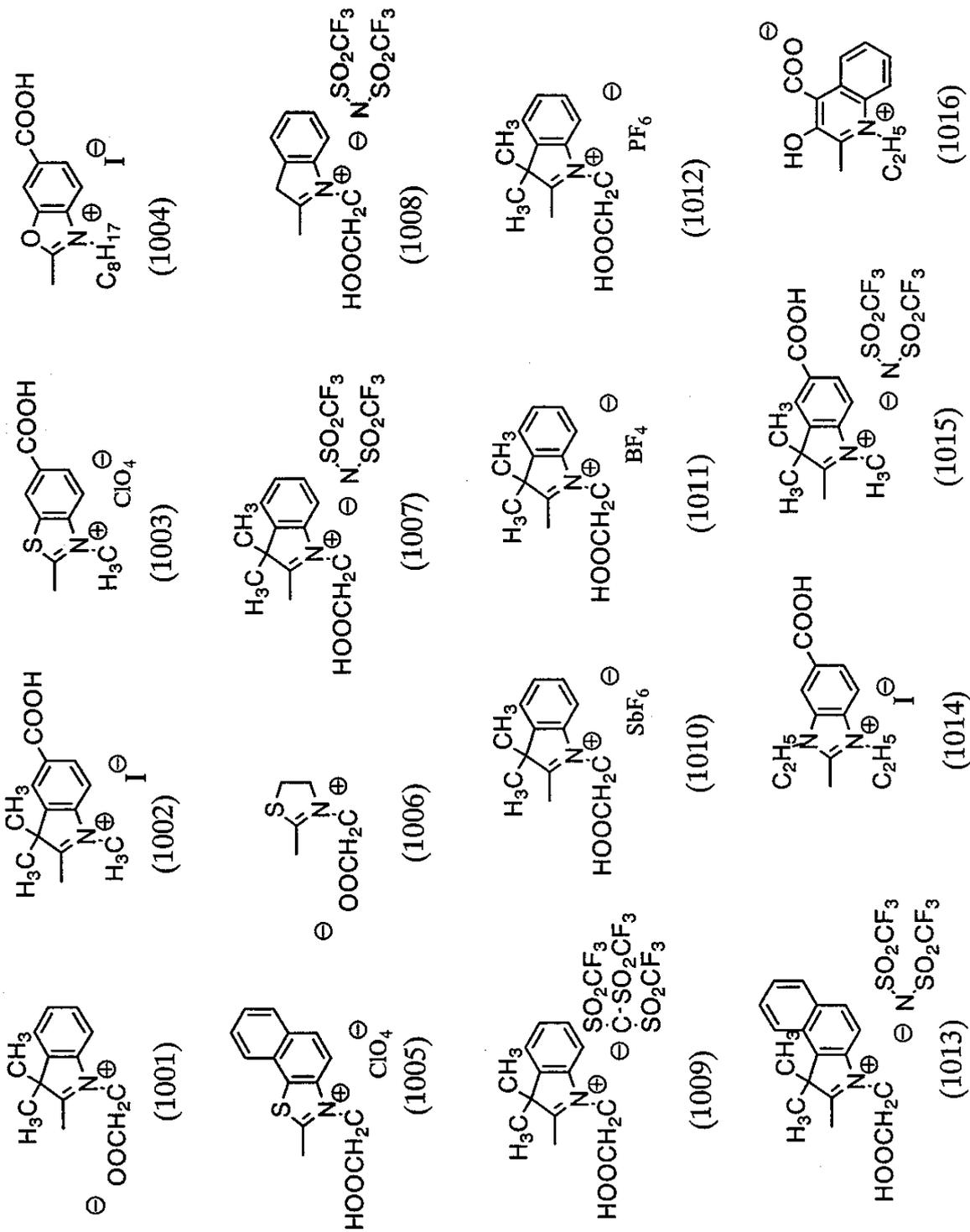
前記環構造の基が下記式(1001)~(1033)であることを特徴とする請求項10に記載の光電変換素子。

10

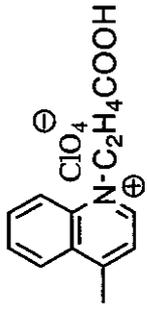
20

30

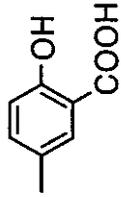
40



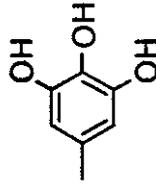
【化 3 - 2】



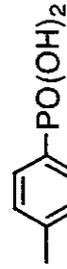
(1020)



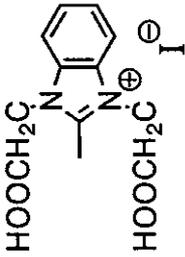
(1024)



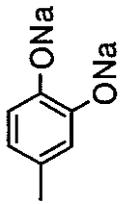
(1028)



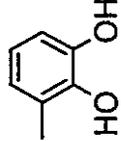
(1033)



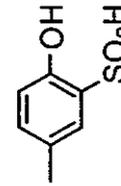
(1019)



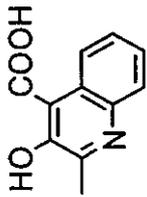
(1023)



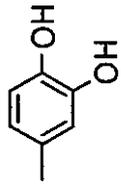
(1027)



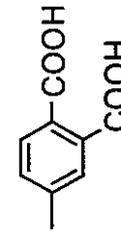
(1032)



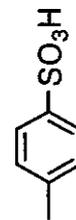
(1018)



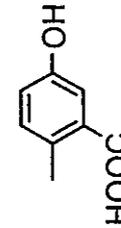
(1022)



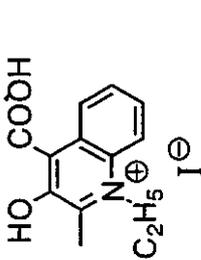
(1026)



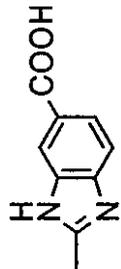
(1031)



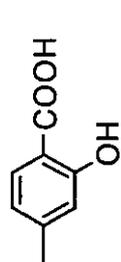
(1030)



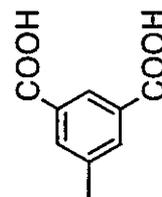
(1017)



(1021)



(1025)



(1029)

【請求項 1 2】

式(1)又は式(2)におけるXとYが結合して環構造を形成することを特徴とする請求項7に記載の光電変換素子。

【請求項 1 3】

XとYが結合して形成する環構造が下記式(2001)~(2044)で表される環構造である請求項12に記載の光電変換素子。

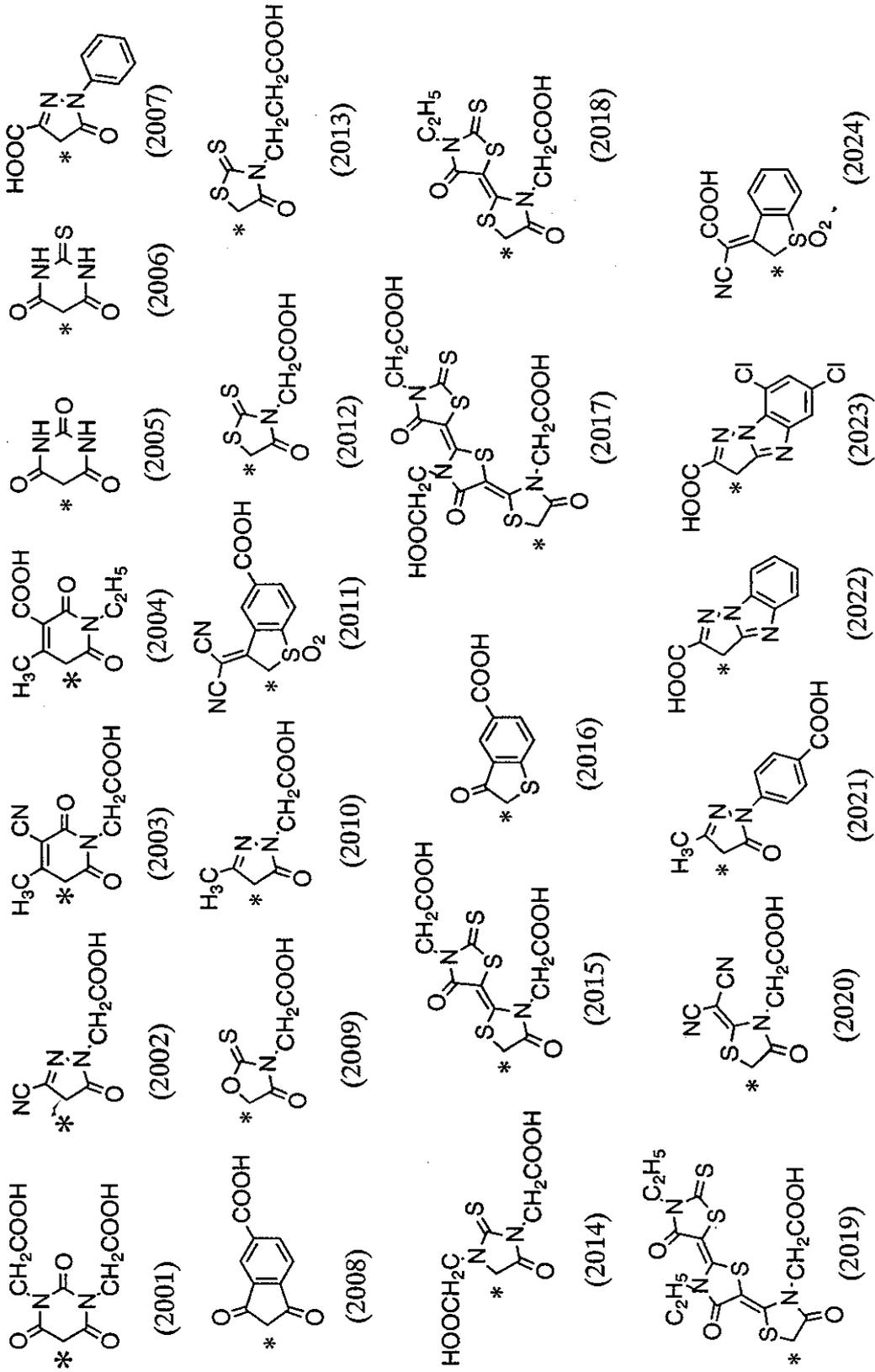
10

20

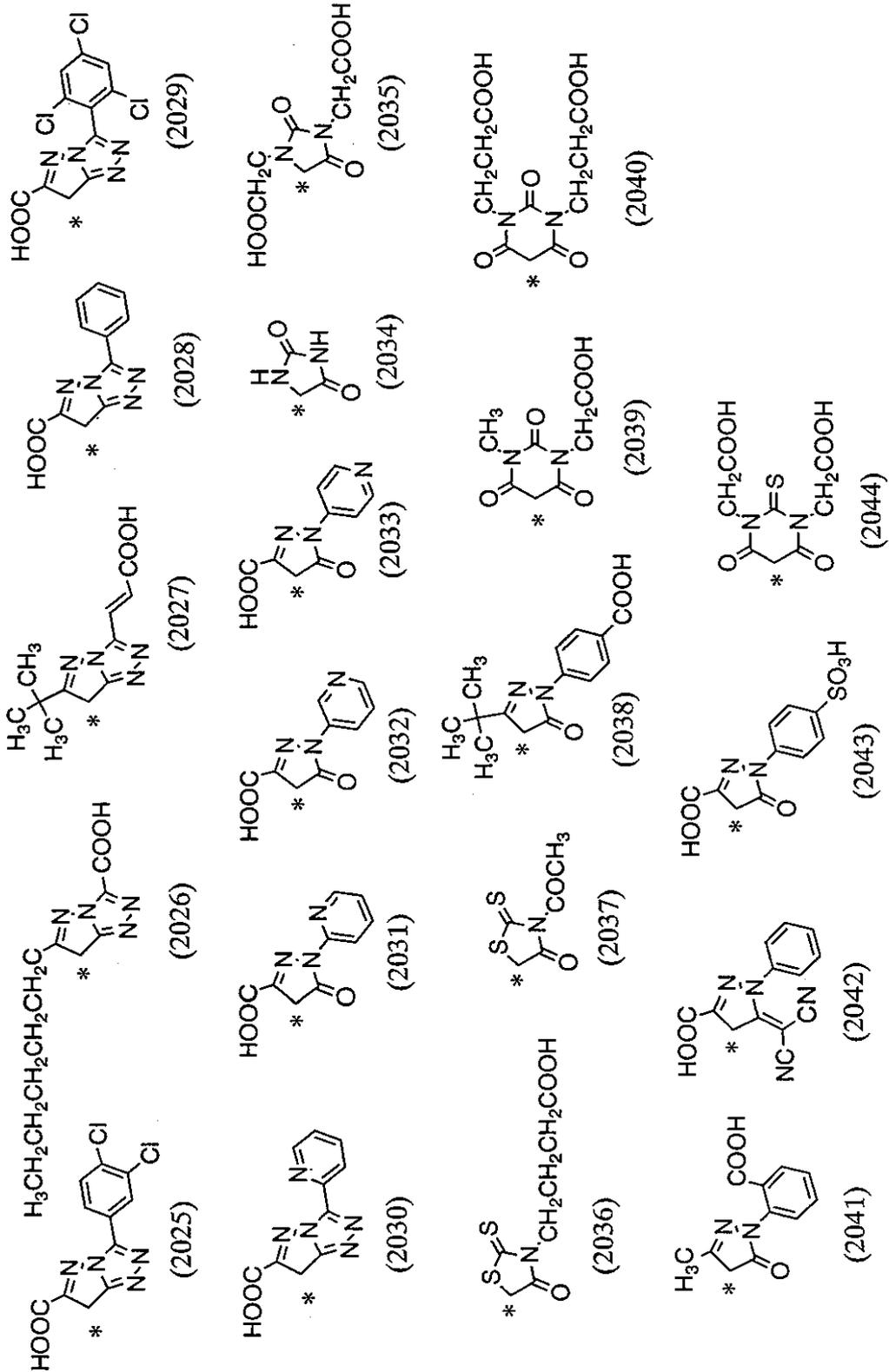
30

40

50



【化 4 - 2】



10

20

30

40

(式(2001)~(2044)において、*は式(1)又は式(2)におけるXとYが結合している炭素原子を示す)

【請求項14】

XとYが結合して形成する環構造がカルボキシル基を置換基として有していることを特徴とする請求項13記載の光電変換素子。

50

【請求項 15】

前記の X と Y が結合して形成しカルボキシル基を置換基として有する環構造が上記式 (2007) 又は (2012) であることを特徴とする請求項 14 記載の光電変換素子。

【請求項 16】

式 (1) 又は式 (2) において、m が 1 の場合、 A_4 及び A_5 のうちいずれか、又、m が 2 以上の場合、複数存在する A_4 及び A_5 のうち少なくとも一つ以上が、置換基を有していても良い脂肪族炭化水素残基であることを特徴とする請求項 1 ~ 15 のいずれか 1 項に記載の光電変換素子。

【請求項 17】

前記の置換基を有していても良い脂肪族炭化水素残基が、置換基を有していても良い飽和のアルキル基であることを特徴とする請求項 16 記載の光電変換素子。

10

【請求項 18】

前記の置換基を有していても良い飽和のアルキル基が、n-ヘキシル基であることを特徴とする請求項 17 記載の光電変換素子。

【請求項 19】

式 (1) 又は式 (2) における A_5 が n-ヘキシル基であることを特徴とする請求項 18 記載の光電変換素子。

【請求項 20】

式 (1) において n が 0 乃至 5 であり、m が 0 乃至 5 であり、Z が酸素原子、硫黄原子、セレン原子、アミノ、N-メチルアミノ及び N-フェニルアミノよりなる群から選択される基であり、 R_1 及び R_2 が同一であり、 R_3 及び R_4 が同一であり、かつ $R_1 \sim R_4$ が水素原子、直鎖の無置換 C1 ~ C18 アルキル、シクロペンチル、フェニル、クロロエチル及びアセチルよりなる群から選択される基であり、X 及び Y が水素原子、シアノ、カルボキシル、リン酸基、アセチル及びトリフルオロアセチルよりなる群から選択される基である (但しこの場合、X 及び Y のいずれか一方はカルボキシル基である)。もしくは X 及び Y の一方が上記式 (1001) ~ (1033) で示される基であり、他方が水素原子であるか、もしくは X と Y で環を形成し、その環は上記式 (2001) ~ (2044) で示される基よりなる群から選択される基である (式 (2001) ~ (2044) において、* は式 (1) における X と Y が結合している炭素原子を示す)。 $A_1 \sim A_5$ が水素原子、メチル、塩素原子、シアノ、n-ヘキシル及び n-ブチルよりなる群から選択される基であり、ベンゼン環 a、b 及び c が無置換であるメチン系色素を担持させてなる (但し、n が 0 で、m が 1 で、Z が硫黄原子で、X がカルボキシル基で、Y がシアノ基で、 A_1 、 A_4 及び A_5 がそれぞれ水素原子で、 $R_1 \sim R_4$ がメチル基で、ベンゼン環 a、b 及び c がそれぞれ無置換である組み合わせの場合を除く。) 請求項 1 に記載の光電変換素子。

20

30

【請求項 21】

請求項 1 に記載の式 (1) において、n が 0、m が 1 乃至 3 の整数であり、Z が硫黄原子であり、 $R_1 \sim R_4$ が無置換の直鎖 C1 ~ C18 アルキル基であり、ベンゼン環 a、b、c はいずれも無置換であり、X 及び Y の一方がカルボキシル基、他方がシアノ基であるか、または X 及び Y が結合して形成する環が請求項 13 に記載の式 (2005) 及び (2007) 及び (2012) から選択される基であり、 A_1 、 A_4 及び A_5 が水素原子であるメチン系色素を担持させてなる (但し、n が 0 で、m が 1 で、Z が硫黄原子で、X がカルボキシル基で、Y がシアノ基で、 A_1 、 A_4 及び A_5 がそれぞれ水素原子で、 $R_1 \sim R_4$ がメチル基で、ベンゼン環 a、b 及び c がそれぞれ無置換である組み合わせの場合を除く。) 光電変換素子。

40

【請求項 22】

式 (1) において、無置換の直鎖アルキルが C4 ~ C8 である請求項 21 に記載のメチン系色素を担持させてなる光電変換素子。

【請求項 23】

基板上に設けられた酸化物半導体微粒子の薄膜に、請求項 1 に記載の式 (1) で表されるメチン系色素の一種以上と金属錯体及び / 又は式 (1) 以外の構造を有する有機色素を

50

担持させた光電変換素子。

【請求項 2 4】

酸化物半導体微粒子の薄膜が二酸化チタン、酸化亜鉛又は酸化スズを含有する薄膜である請求項 1 乃至 2 3 のいずれか一項に記載の光電変換素子。

【請求項 2 5】

メチン系色素によって増感された酸化物半導体微粒子の薄膜が酸化物半導体微粒子の薄膜に包摂化合物の存在下、式(1)で表されるメチン系色素を担持させたものである請求項 1 乃至 2 4 のいずれか一項に記載の光電変換素子。

【請求項 2 6】

請求項 1 乃至 2 5 のいずれか一項に記載の光電変換素子を用いる事を特徴とする太陽電池。

10

【請求項 2 7】

請求項 2 に記載の式(2)で表されるメチン系化合物(但し、mが1で、Zが硫黄原子で、Xがカルボキシル基で、Yがシアノ基で、A₁、A₄及びA₅がそれぞれ水素原子で、R₁~R₄がメチル基である組み合わせの場合を除く)。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は有機色素で増感された半導体微粒子の薄膜を有する光電変換素子及びそれを用いた太陽電池に関する。詳しくは酸化物半導体微粒子の薄膜に特定の構造を有するメチン系化合物(色素)を担持させた光電変換素子及びそれを利用した太陽電池に関する。

20

【背景技術】

【0002】

石油、石炭等の化石燃料に代わるエネルギー資源として太陽光を利用する太陽電池が注目されている。現在、結晶又はアモルファスのシリコンを用いたシリコン太陽電池、あるいはガリウム、ヒ素等を用いた化合物半導体太陽電池等について、盛んに開発検討がなされている。しかしそれらは製造に要するエネルギー及びコストが高いため、汎用的に使用するのが困難であるという問題点がある。また色素で増感した半導体微粒子を用いた光電変換素子、あるいはこれを用いた太陽電池も知られ、これを作成する材料、製造技術が開示されている(特許文献1、非特許文献1、非特許文献2を参照)。この光電変換素子は酸化チタン等の比較的安価な酸化物半導体を用いて製造され、従来のシリコン等を用いた太陽電池に比べコストの安い光電変換素子が得られる可能性があり、またカラフルな太陽電池が得られることなどより注目を集めている。しかし変換効率の高い素子を得るために増感色素としてルテニウム系の錯体を使用されており、色素自体のコストが高く、またその供給にも問題が残っている。また増感色素として有機色素を用いる試みも既に行われているが、変換効率、安定性、耐久性が低いなどまだ実用化には至っていないというのが現状であり、更なる変換効率の向上が望まれている(特許文献2及び特許文献3参照)。また、本発明の光電変換素子に関しては、電解液の固体化等の試みも行われており(非特許文献3参照)、耐久性に優れた素子開発が必要となっている。

30

【0003】

40

【特許文献1】

特許第2664194号公報

【特許文献2】

WO2002/011213号公報

【特許文献3】

WO2004/082061号公報

【非特許文献1】

B.O'Regan and M.Graetzel Nature, 第353巻, 737頁(1991年)

【非特許文献2】

M.K.Nazeeruddin, A.Kay, I.Rodicio, R.Humphry-Baker, E.Muller, P.Liska, N.Vlachop

50

oulos, M.Graetzel, J.Am.Chem.Soc., 第 1 1 5 巻, 6 3 8 2 頁 (1 9 9 3 年)

【非特許文献 3】

W.Kubo, K.Murakoshi, T.Kitamura, K.Hanabusa, H.Shirai, and S.Yanagida, Chem.Lett., 1 2 4 1 頁(1 9 9 8 年)

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

有機色素で増感された酸化物半導体微粒子を用いた光電変換素子において、安価な有機色素を用い、安定かつ変換効率が高く実用性の高い光電変換素子の開発が求められている。

10

【課題を解決するための手段】

【0005】

本発明者等は上記の課題を解決すべく鋭意努力した結果、特定の構造を有するメチン系色素を用いて半導体微粒子の薄膜を増感し、光電変換素子を作成する事により安定かつ変換効率の高い光電変換素子が得られることを見出し、本発明を完成させるに至った。

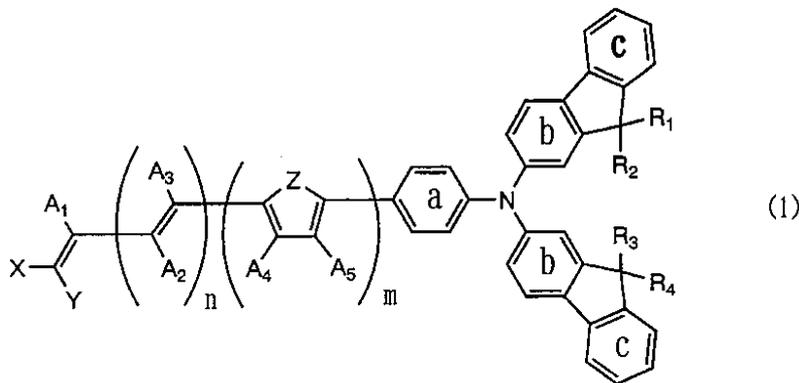
すなわち本発明は、

(1) 基板上に設けられた酸化物半導体微粒子の薄膜に、下記式(1)で表されるメチン系色素を担持させてなる光電変換素子、

【0006】

【化1】

20



30

【0007】

(式(1)中、 n は0乃至5の整数を、 m は0乃至5の整数をそれぞれ表す。 $R_1 \sim R_4$ はそれぞれ独立に水素原子、置換基を有しても良い芳香族残基又は置換基を有しても良い脂肪族炭化水素残基を表す。 X 及び Y はそれぞれ独立に水素原子、置換基を有しても良い芳香族残基、置換基を有しても良い脂肪族炭化水素残基、カルボキシル基、リン酸基、スルホン酸基、シアノ基、アシル基、アミド基又はアルコキシカルボニル基を表す。また、 X と Y は結合して、置換基を有しても良い環を形成しても良い。 Z は酸素原子、硫黄原子、セレン原子又は NR_5 を表す。 R_5 は水素原子、置換基を有しても良い芳香族残基又は置換基を有しても良い脂肪族炭化水素残基を表す。 m が2以上で Z が複数存在する場合、それぞれの Z は互いに同じか又は異なっても良い。 A_1 、 A_2 、 A_3 、 A_4 及び A_5 はそれぞれ独立に水素原子、置換基を有しても良い芳香族残基、置換基を有しても良い脂肪族炭化水素残基、ヒドロキシル基、リン酸基、シアノ基、ハロゲン原子、カルボキシル基、カルボンアミド基、置換基を有しても良いアルコキシカルボニル基、置換基を有しても良いアリールカルボニル基又はアシル基を表す。また、 n が2以上で A_2 及び A_3 のそれぞれが複数存在する場合には、それぞれの A_2 及び A_3 は互いに同じか又は異なっても良い。また、 n が0以外の場合、 A_1 及び/又は A_2 及び/又は A_3 の複数個で置換基を有しても良い環を形成しても良い。また、 n が0以外でかつ m が0の場合、 A_1 及び/又は A_2 及び/又は A_3 は

40

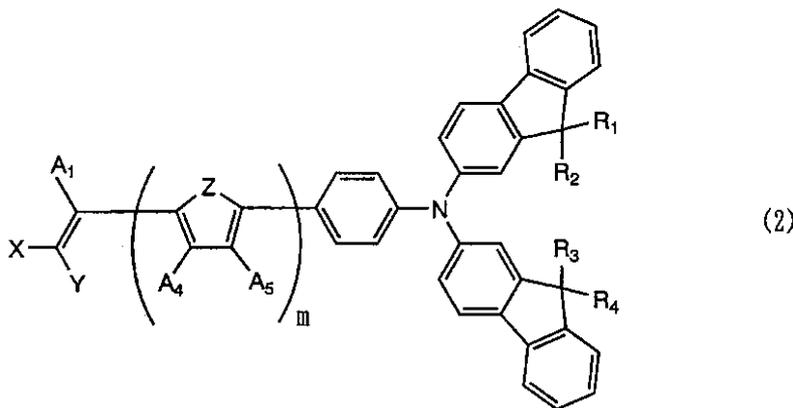
50

ベンゼン環 a を伴って置換基を有しても良い環を形成しても良い。m が 2 以上で A₄ 及び A₅ のそれぞれが複数存在する場合には、それぞれの A₄ 及び A₅ は互いに同じか又は異なっても良い。また、m が 0 以外の場合、A₄ 及び A₅ の複数個で置換基を有しても良い環を形成しても良い。また、A₄ 及び / 又は A₅ はベンゼン環 a を伴って置換基を有しても良い環を形成しても良い。ベンゼン環 a は置換基を有しても良い芳香族残基、置換基を有しても良い脂肪族炭化水素残基、ヒドロキシル基、リン酸基、シアノ基、ニトロ基、ハロゲン原子、カルボキシル基、カルボンアミド基、アルコキシカルボニル基、アリアルカルボニル基、アルコキシ基、アリアルオキシ基、アミド基、アセトアミド基、アシル基及び置換又は非置換アミノ基からなる群から選ばれる 1 個乃至 4 個の置換基を有していても良い。ベンゼン環 a 上に複数の置換基が存在する場合それらの置換基は互いに、又は A₁ 及び / 又は A₂ 及び / 又は A₃、あるいは A₄ 及び / 又は A₅ と結合して置換基を有しても良い環を形成しても良い。ベンゼン環 b は、置換基を有しても良い芳香族残基、置換基を有しても良い脂肪族炭化水素残基、ヒドロキシル基、リン酸基、シアノ基、ニトロ基、ハロゲン原子、カルボキシル基、カルボンアミド基、アルコキシカルボニル基、アリアルカルボニル基、アルコキシ基、アリアルオキシ基、アミド基、アセトアミド基、アシル基及び置換又は非置換アミノ基からなる群から選ばれる 1 個乃至 3 個の置換基を有していても良い。ベンゼン環 c は、置換基を有しても良い芳香族残基、置換基を有しても良い脂肪族炭化水素残基、ヒドロキシル基、リン酸基、シアノ基、ニトロ基、ハロゲン原子、カルボキシル基、カルボンアミド基、アルコキシカルボニル基、アリアルカルボニル基、アルコキシ基、アリアルオキシ基、アミド基、アセトアミド基、アシル基及び置換もしくは非置換アミノ基からなる群から選ばれる 1 個乃至 4 個の置換基を有していても良い。但し、n が 0 で、m が 1 で、Z が硫黄原子で、X がカルボキシル基で、Y がシアノ基で、A₁、A₄ 及び A₅ がそれぞれ水素原子で、R₁ ~ R₄ がメチル基で、ベンゼン環 a、b 及び c がそれぞれ無置換である組み合わせの場合を除く。)

(2) 式(1)のメチン系色素が下記式(2)で表されるメチン系色素である(1)項に記載の光電変換素子、

【0008】

【化2】



【0009】

(式(2)中、m、R₁ ~ R₄、X、Y、Z、A₁、A₄ 及び A₅ はそれぞれ式(1)と同様に定義される。但し、m が 1 で、Z が硫黄原子で、X がカルボキシル基で、Y がシアノ基で、A₁、A₄ 及び A₅ がそれぞれ水素原子で、R₁ ~ R₄ がメチル基である組み合わせの場合を除く。)

(3) 式(1)又は式(2)における Z が硫黄原子である(1)項又は(2)項に記載の光電変換素子、

(4) 式(1)又は式(2)における R₁ ~ R₄ が置換基を有していても良い脂肪族炭化水素残基である(3)項に記載の光電変換素子、

(5) 式(1)又は式(2)における $R_1 \sim R_4$ がそれぞれ炭素数1乃至18からなる飽和のアルキル基である(4)項に記載の光電変換素子、

(6) 式(1)又は式(2)における $R_1 \sim R_4$ がそれぞれ炭素数1乃至8からなる飽和の直鎖のアルキル基であることを特徴とする(5)項記載の光電変換素子、

(7) 式(1)又は式(2)における m が1乃至5である(6)項に記載の光電変換素子、

(8) 式(1)又は式(2)における X 及び Y がそれぞれ独立にカルボキシル基、シアノ基又はアシル基である(但し、 X 、 Y のうちのいずれかはカルボキシル基である。)(7)項に記載の光電変換素子、

(9) 式(1)又は式(2)における X 、 Y の一方がカルボキシル基で他方がシアノ基である(8)項に記載の光電変換素子、

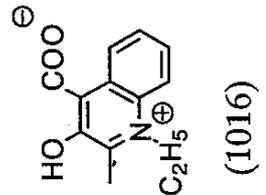
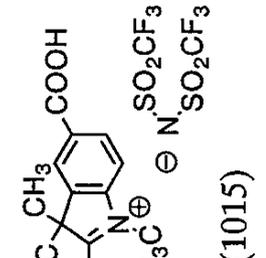
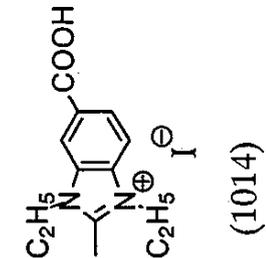
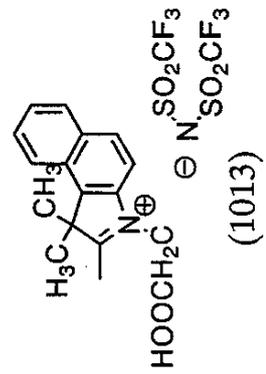
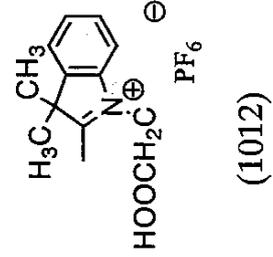
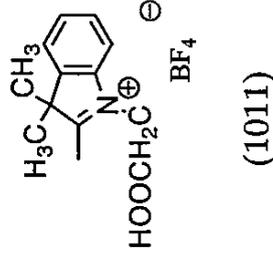
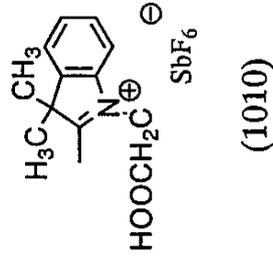
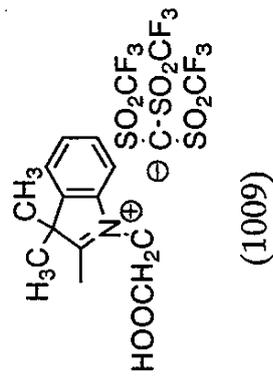
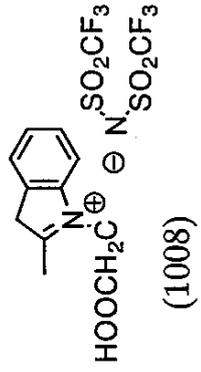
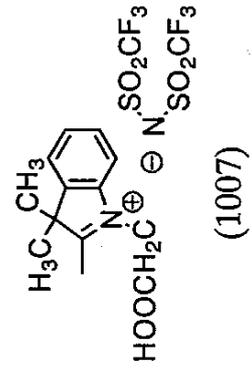
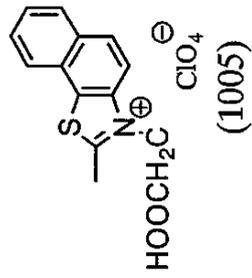
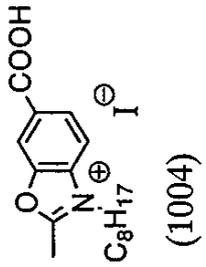
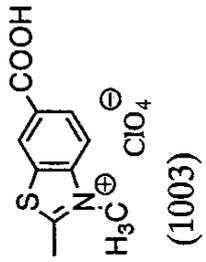
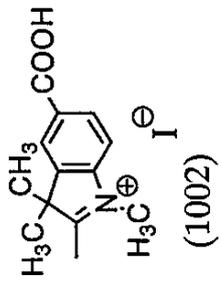
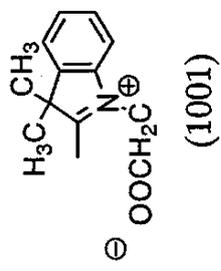
(10) 式(1)又は式(2)における X 又は Y のいずれか少なくとも一つ以上が、カルボキシル基、水酸基、リン酸基、スルホン酸基及びこれら酸性基の塩からなる群から選択される基を少なくとも一つ以上置換基として有する環構造の基である(7)項に記載の光電変換素子、

(11) 前記環構造の基が下記式(1001)~(1033)であることを特徴とする(10)項記載の光電変換素子、

【0010】

【化3-1】

【化 3 - 2】

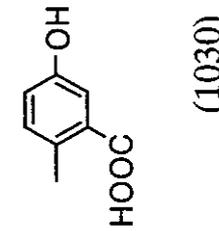
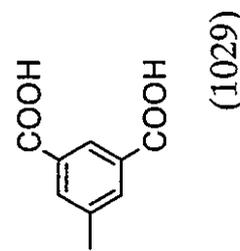
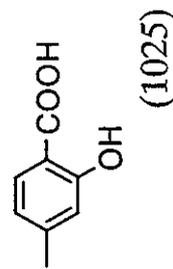
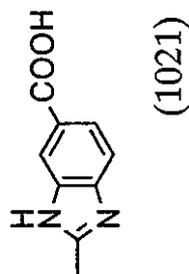
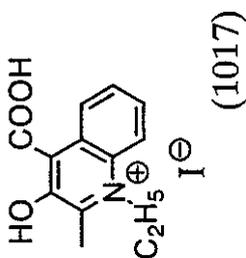
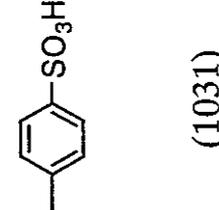
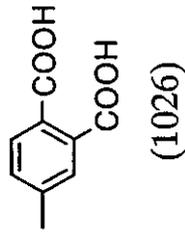
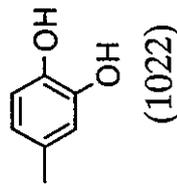
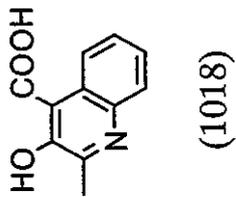
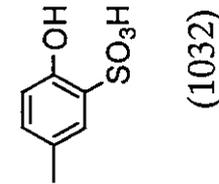
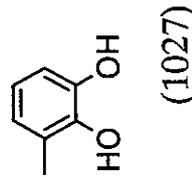
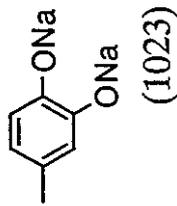
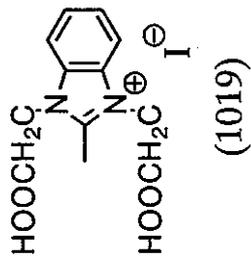
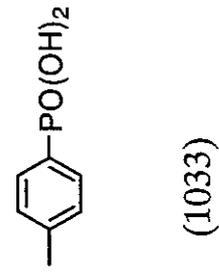
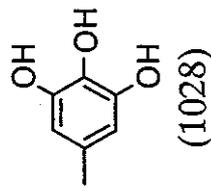
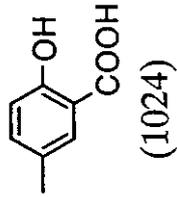
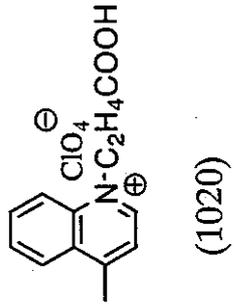


10

20

30

40



10

20

30

40

【 0 0 1 1 】

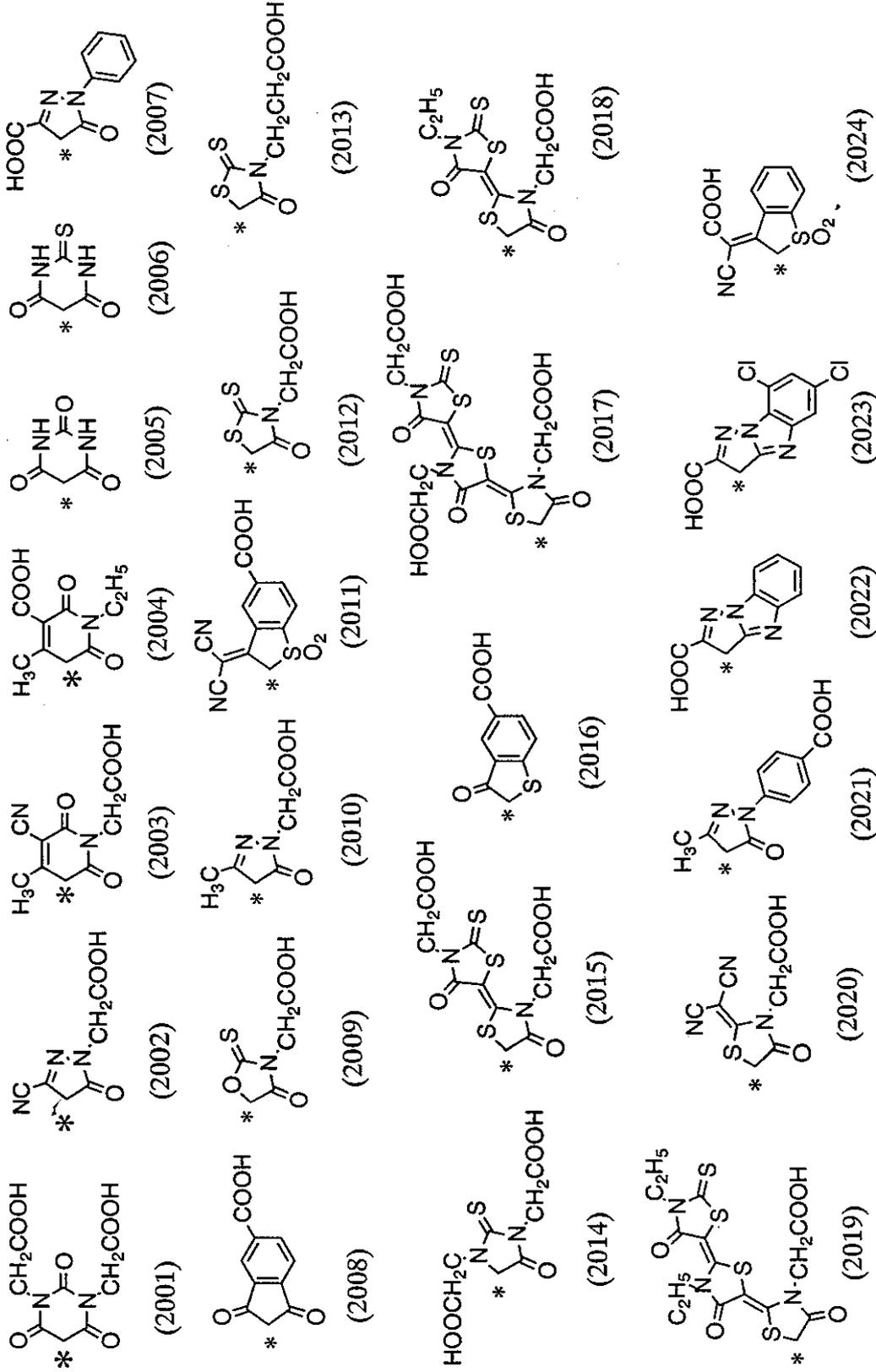
(1 2) 式 (1) 又は式 (2) における X と Y が結合して環構造を形成することを特徴とする (7) 項に記載の光電変換素子、

(1 3) X と Y が結合して形成する環構造が下記式 (2 0 0 1) ~ (2 0 4 4) で表される環構造である (1 2) 項に記載の光電変換素子、

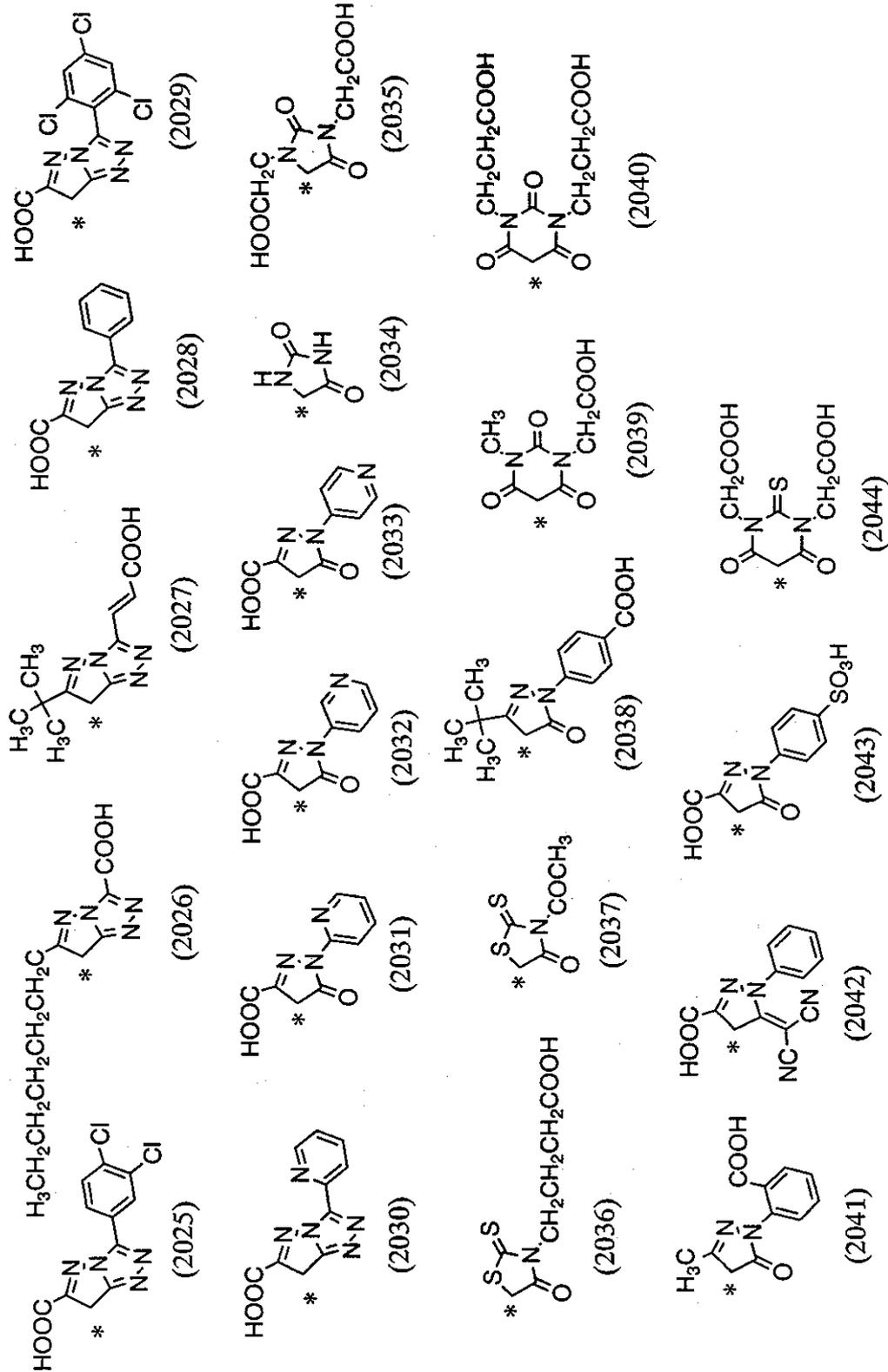
【 0 0 1 2 】

【 化 4 - 1 】

50



【化 4 - 2】



10

20

30

40

【 0 0 1 3 】

(式(2001)~(2044)において、*は式(1)又は式(2)におけるXとYが結合している炭素原子を示す)

(14) XとYが結合して形成する環構造がカルボキシル基を置換基として有していることを特徴とする(13)項記載の光電変換素子、

(15) 前記のXとYが結合して形成しカルボキシル基を置換基として有する環構造が上

50

記式(2007)又は(2012)であることを特徴とする(14)項記載の光電変換素子、

(16)式(1)又は式(2)において、 m が1の場合、 A_4 及び A_5 のうちいずれか、又、 m が2以上の場合、複数存在する A_4 及び A_5 のうち少なくとも一つ以上が、置換基を有していても良い脂肪族炭化水素残基であることを特徴とする(1)~(15)項のいずれか1項に記載の光電変換素子、

(17)前記の置換基を有していても良い脂肪族炭化水素残基が、置換基を有していても良い飽和のアルキル基であることを特徴とする(16)項記載の光電変換素子、

(18)前記の置換基を有していても良い飽和のアルキル基が、 n -ヘキシル基であることを特徴とする(17)項記載の光電変換素子、

(19)式(1)又は式(2)における A_5 が n -ヘキシル基であることを特徴とする(18)項記載の光電変換素子、

(20)式(1)において n が0乃至5であり、 m が0乃至5であり、 Z が酸素原子、硫黄原子、セレン原子、アミノ、 N -メチルアミノ及び N -フェニルアミノよりなる群から選択される基であり、 R_1 及び R_2 が同一であり、 R_3 及び R_4 が同一であり、かつ R_1 ~ R_4 が水素原子、直鎖の無置換 C_1 ~ C_{18} アルキル、シクロペンチル、フェニル、クロロエチル及びアセチルよりなる群から選択される基であり、 X 及び Y が水素原子、シアノ、カルボキシル、リン酸基、アセチル及びトリフルオロアセチルよりなる群から選択される基である(但しこの場合、 X 及び Y のいずれか一方はカルボキシル基である)。もしくは X 及び Y の一方が上記式(1001)~(1033)で示される基であり、他方が水素原子であるか、もしくは X と Y で環を形成し、その環は上記式(2001)~(2044)で示される基よりなる群から選択される基である(式(2001)~(2044)において、*は式(1)における X と Y が結合している炭素原子を示す)。 A_1 ~ A_5 が水素原子、メチル、塩素原子、シアノ、 n -ヘキシル及び n -ブチルよりなる群から選択される基であり、ベンゼン環 a 、 b 及び c が無置換であるメチン系色素を担持させてなる(但し、 n が0で、 m が1で、 Z が硫黄原子で、 X がカルボキシル基で、 Y がシアノ基で、 A_1 、 A_4 及び A_5 がそれぞれ水素原子で、 R_1 ~ R_4 がメチル基で、ベンゼン環 a 、 b 及び c がそれぞれ無置換である組み合わせの場合を除く。)(1)項に記載の光電変換素子、

(21)(1)項に記載の式(1)において、 n が0、 m が1乃至3の整数であり、 Z が硫黄原子であり、 R_1 ~ R_4 が無置換の直鎖 C_1 ~ C_{18} アルキル基であり、ベンゼン環 a 、 b 、 c はいずれも無置換であり、 X 及び Y の一方がカルボキシル基、他方がシアノ基であるか、または X 及び Y が結合して形成する環が(13)項に記載の式(2005)及び(2007)及び(2012)から選択される基であり、 A_1 、 A_4 及び A_5 が水素原子であるメチン系色素を担持させてなる(但し、 n が0で、 m が1で、 Z が硫黄原子で、 X がカルボキシル基で、 Y がシアノ基で、 A_1 、 A_4 及び A_5 がそれぞれ水素原子で、 R_1 ~ R_4 がメチル基で、ベンゼン環 a 、 b 及び c がそれぞれ無置換である組み合わせの場合を除く。)(1)項に記載の光電変換素子、

(21)(1)項に記載の式(1)において、 n が0、 m が1乃至3の整数であり、 Z が硫黄原子であり、 R_1 ~ R_4 が無置換の直鎖 C_1 ~ C_{18} アルキル基であり、ベンゼン環 a 、 b 、 c はいずれも無置換であり、 X 及び Y の一方がカルボキシル基、他方がシアノ基であるか、または X 及び Y が結合して形成する環が(13)項に記載の式(2005)及び(2007)及び(2012)から選択される基であり、 A_1 、 A_4 及び A_5 が水素原子であるメチン系色素を担持させてなる(但し、 n が0で、 m が1で、 Z が硫黄原子で、 X がカルボキシル基で、 Y がシアノ基で、 A_1 、 A_4 及び A_5 がそれぞれ水素原子で、 R_1 ~ R_4 がメチル基で、ベンゼン環 a 、 b 及び c がそれぞれ無置換である組み合わせの場合を除く。)光電変換素子、

(22)式(1)において、無置換の直鎖アルキルが C_4 ~ C_8 である(21)項に記載のメチン系色素を担持させてなる光電変換素子、

(23)基板上に設けられた酸化物半導体微粒子の薄膜に、(1)項に記載の式(1)で表されるメチン系色素の一種以上と金属錯体及び/又は式(1)以外の構造を有する有機

10

20

30

40

50

色素を担持させた光電変換素子、

(24) 酸化物半導体微粒子の薄膜が二酸化チタン、酸化亜鉛又は酸化スズを含有する薄膜である(1)乃至(23)項のいずれか一項に記載の光電変換素子、

(25) メチン系色素によって増感された酸化物半導体微粒子の薄膜が酸化物半導体微粒子の薄膜に包摂化合物の存在下、式(1)で表されるメチン系色素を担持させたものである(1)乃至(24)項のいずれか一項に記載の光電変換素子、

(26) (1)乃至(25)項のいずれか一項に記載の光電変換素子を用いる事を特徴とする太陽電池、

(27) (2)項に記載の式(2)で表されるメチン系化合物(但し、 m が1で、 Z が硫黄原子で、 X がカルボキシル基で、 Y がシアノ基で、 A_1 、 A_4 及び A_5 がそれぞれ水素原子で、 $R_1 \sim R_4$ がメチル基である組み合わせの場合を除く)、
に関する。

10

【発明の効果】

【0014】

特定の構造を有するメチン系色素を用いることにより、変換効率が高く安定性の高い太陽電池を提供する事が出来た。さらに2種以上の色素により増感された酸化物半導体微粒子を用いることにより、変換効率の一層の向上が見られた。

【発明を実施するための最良の形態】

【0015】

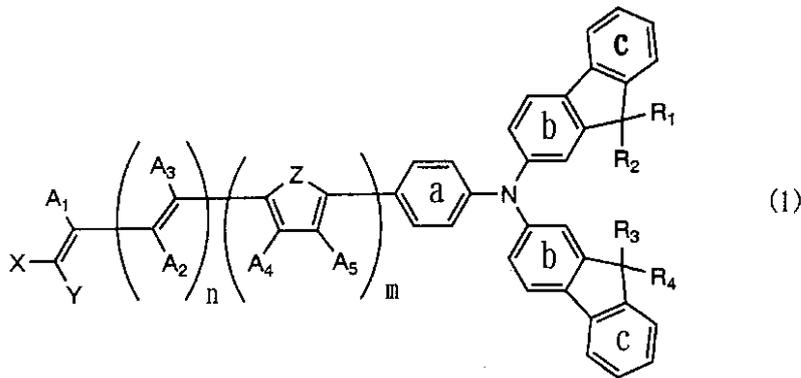
以下に本発明を詳細に説明する。

20

本発明の光電変換素子は、基板上に設けられた酸化物半導体微粒子の薄膜に下記式(1)で表されるメチン系色素を担持させたものである。

【0016】

【化5】



30

【0017】

上記式(1)において、 n は0乃至5の整数を表し、0乃至4であることが好ましく、0乃至2であることが更に好ましく、0であることが特に好ましい。

【0018】

40

上記式(1)において、 m は0乃至5の整数を表し、1乃至5であることが好ましく、1乃至3であることが更に好ましい。

【0019】

上記式(1)において、 $R_1 \sim R_4$ はそれぞれ独立に水素原子、置換基を有しても良い芳香族残基又は置換基を有しても良い脂肪族炭化水素残基を表す。 $R_1 \sim R_4$ としては、水素原子及び置換基を有しても良い脂肪族炭化水素残基であることが好ましく、置換基を有しても良い脂肪族炭化水素残基であることがさらに好ましく、炭素数1乃至18からなる飽和のアルキル基であることが特に好ましく、炭素数1乃至8からなる飽和の直鎖のアルキル基であることが極めて好ましい。また、 R_1 は R_2 と、 R_3 は R_4 とそれぞれ結合して置換基を有していても良い環を形成しても良い。

50

[0 0 2 0]

上記において、「置換基を有しても良い芳香族残基」における芳香族残基とは、芳香環から水素原子1個を除いた基を意味する。芳香環の具体例としてはベンゼン、ナフタレン、アントラセン、フェナンスレン、ピレン、ペリレン、テリレン等の芳香族炭化水素環、インデン、アズレン、ピリジン、ピラジン、ピリミジン、ピラゾール、クロメン、ピロール、ベンゾイミダゾール、イミダゾール、ピラゾール、トリアゾール、トリアジン、ジアゾール、インドリン、チオフェン、チエノチオフェン、フラン、オキサゾール、オキサジアゾール、チアゾール、インドール、ベンゾチアゾール、ベンゾチアジアゾール、ナフトチアゾール、ベンゾオキサゾール、ナフトオキサゾール、インドレニン、ベンゾインドレニン、ピラジン、キノリン、キナゾリン等の複素芳香環、フルオレン、カルバゾール等の縮合型芳香環等が挙げられる。炭素数5乃至16の芳香環（芳香環及び芳香環を含む縮合環）を有する芳香族残基であることが好ましい。

10

[0 0 2 1]

上記において、「置換基を有しても良い脂肪族炭化水素残基」における脂肪族炭化水素残基としては飽和及び不飽和の直鎖、分岐及び環状のアルキル基が挙げられる。炭素数としては1から36が好ましく、さらに好ましくは炭素数が1から18である。環状のアルキル基としては、例えば炭素数3乃至8のシクロアルキルなどが挙げられる。これら脂肪族炭化水素残基の具体的な例としてはメチル、エチル、*n*-プロピル、イソプロピル、*n*-ブチル、*i*s*o*-ブチル、*s*e*c*-ブチル、*t*-ブチル、*n*-ペンチル、*n*-ヘキシル、*n*-ヘプチル、*n*-オクチル、*n*-ノニル、*n*-デシル、*n*-ウンデシル、*n*-ドデシル、*n*-トリデシル、*n*-テトラデシル、*n*-ペンタデシル、*n*-ヘキサデシル、*n*-ヘプタデシル、*n*-オクタデシル、シクロヘキシル、ピニル、プロペニル、ペンチニル、ブテニル、ヘキセニル、ヘキサジエニル、イソプロペニル、イソヘキセニル、シクロヘキセニル、シクロペンタジエニル、エチニル、プロピニル、ペンチニル、ヘキシニル、イソヘキシニル、シクロヘキシニル等が挙げられる。特に好ましくは上記炭素数が1から8の直鎖のアルキル基である。

20

[0 0 2 2]

上記「置換基を有していてもよい芳香族残基」及び「置換基を有していてもよい脂肪族炭化水素残基」における置換基としては、特に制限はないが、スルホン酸、スルファモイル、シアノ、イソシアノ、チオシアナト、イソチオシアナト、ニトロ、ニトロシル、ハロゲン原子、ヒドロキシル、リン酸、リン酸エステル基、置換もしくは非置換アミノ基、置換されていてもよいメルカプト基、置換されていてもよいアミド基、置換基を有していてもよいアルコキシ基、置換基を有していてもよいアリーロキシ基、カルボキシル、カルバモイル、アシル基、アルデヒド、アルコキシカルボニル基、アリーロカルボニル等の置換カルボニル基の他に上記の置換基を有していてもよい芳香族残基、置換基を有していてもよい脂肪族炭化水素残基等が挙げられる。上記ハロゲン原子としてはフッ素、塩素、臭素、ヨウ素等の原子が挙げられる。臭素原子及び塩素原子が好ましい。上記リン酸エステル基としてはリン酸(C1~C4)アルキルエステル基等が挙げられる。好ましい具体例としては、リン酸メチル、リン酸エチル、リン酸(*n*-プロピル)、リン酸(*n*-ブチル)である。上記置換もしくは非置換アミノ基として好ましいものは、アミノ、モノ又はジメチルアミノ、モノ又はジエチルアミノ、モノ又はジ(*n*-プロピル)アミノ等のアルキル置換アミノ基、モノ又はジフェニルアミノ、モノ又はジナフチルアミノ等の芳香族置換アミノ基、モノアルキルモノフェニルアミノ等のアルキル基と芳香族炭化水素残基が一つずつ置換したアミノ基又はベンジルアミノ、またアセチルアミノ、フェニルアセチルアミノ等が挙げられる。上記置換されていてもよいメルカプト基として好ましいものはメルカプト、アルキルメルカプト基、具体的にはメチルメルカプト、エチルメルカプト、*n*-プロピルメルカプト、イソプロピルメルカプト、*n*-ブチルメルカプト、イソブチルメルカプト、*s*e*c*-ブチルメルカプト、*t*-ブチルメルカプトなどのC1~C4アルキルメルカプト基、又はフェニルメルカプト等が挙げられる。上記置換されていてもよいアミド基としてはアミド、アセトアミド、アルキルアミド基が挙げられる。具体的に好ましいもの

30

40

50

はアミド、アセトアミド、N - メチルアミド、N - エチルアミド、N - (n - プロピル) アミド、N - (n - ブチル) アミド、N - イソブチルアミド、N - (s e c - ブチルアミド)、N - (t - ブチル) アミド、N , N - ジメチルアミド、N , N - ジエチルアミド、N , N - ジ (n - プロピル) アミド、N , N - ジ (n - ブチル) アミド、N , N - ジイソブチルアミド、N - メチルアセトアミド、N - エチルアセトアミド、N - (n - プロピル) アセトアミド、N - (n - ブチル) アセトアミド、N - イソブチルアセトアミド、N - (s e c - ブチル) アセトアミド、N - (t - ブチル) アセトアミド、N , N - ジメチルアセトアミド、N , N - ジエチルアセトアミド、N , N - ジ (n - プロピル) アセトアミド、N , N - ジ (n - ブチル) アセトアミド、N , N - ジイソブチルアセトアミドが挙げられる。またはアリールアミド基、具体的に好ましくはフェニルアミド、ナフチルアミド、フェニルアセトアミド、ナフチルアセトアミド等が挙げられる。上記置換基を有していても良いアルコキシ基として好ましくはメトキシ、エトキシ、n - プロポキシ、イソプロポキシ、n - ブトキシ、イソブトキシ、s e c - ブトキシ、t - ブトキシ等が挙げられる。上記置換基を有していても良いアリールオキシ基としては、フェノキシ基、ナフトキシ基等が好ましく挙げられる。これらはフェニル基、メチル基を置換基として有していても良い。

10

【 0 0 2 3 】

上記アシル基としては、例えば炭素数 1 乃至 1 0 のアルキルカルボニル基、アリールカルボニル基等が挙げられる。好ましくは炭素数 1 乃至 4 のアルキルカルボニル基であり、具体的にはアセチル、プロピオニル、トリフルオロメチルカルボニル、ペンタフルオロエチルカルボニル、ベンゾイル、ナフトイル等が挙げられる。上記アルコキシカルボニル基としては例えば炭素数 1 乃至 1 0 のアルコキシカルボニル基等が挙げられる。具体例としてはメトキシカルボニル、エトキシカルボニル、n - プロポキシカルボニル、イソプロポキシカルボニル、n - ブトキシカルボニル、イソブトキシカルボニル、s e c - ブトキシカルボニル、t - ブトキシカルボニル、n - ペントキシカルボニル、n - ヘキシルオキシカルボニル、n - ヘプチルオキシカルボニル、n - ノニルオキシカルボニル、n - デシルオキシカルボニルが挙げられる。上記アリールカルボニル基は例えばベンゾフェノン、ナフトフェノン等のアリール基とカルボニルが連結した基を表す。「置換基」としての上記置換基を有していても良い芳香族残基及び置換基を有していても良い脂肪族炭化水素残基は、上で挙げられたものと同様で良い。

20

30

【 0 0 2 4 】

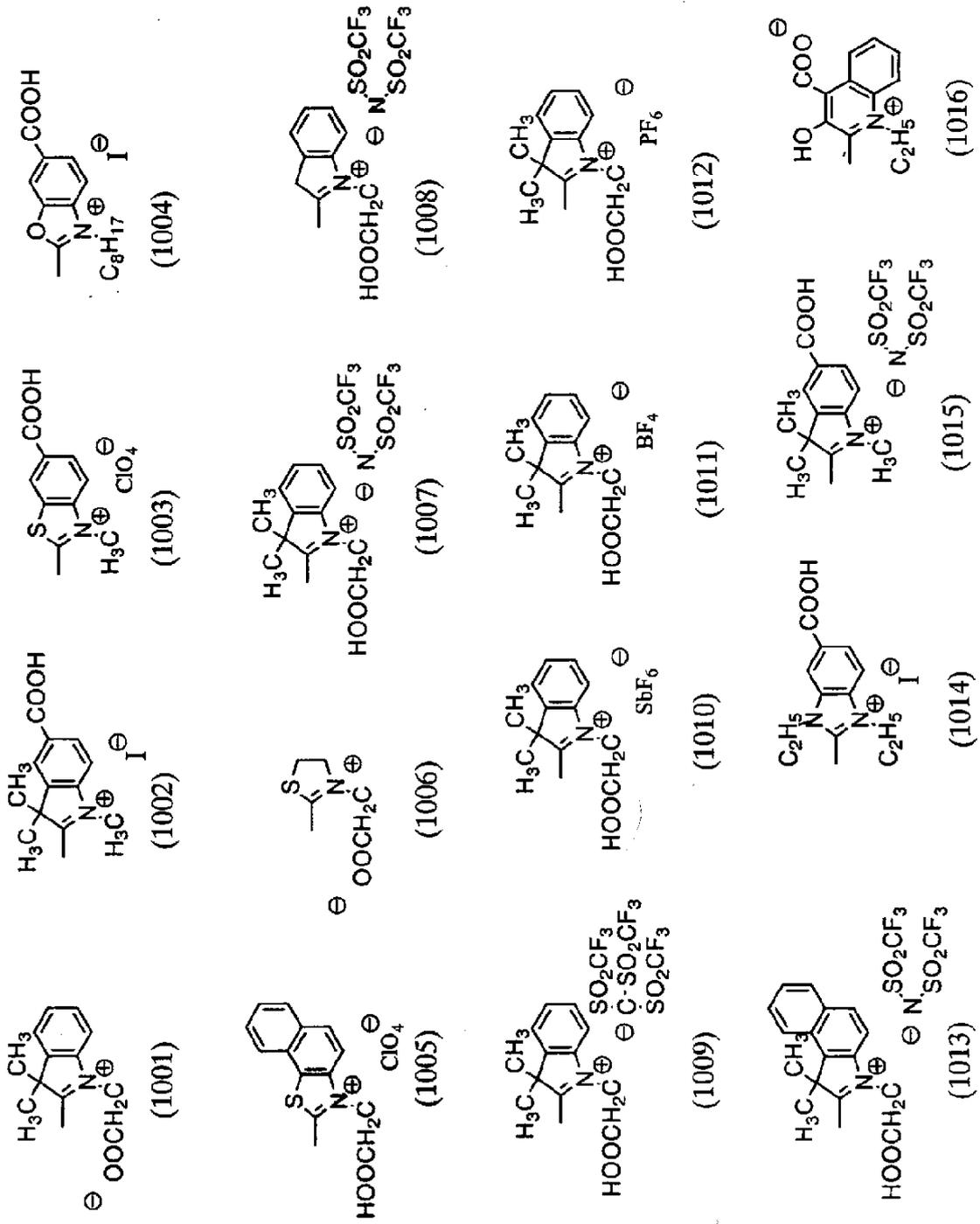
上記式 (1) において、X 及び Y はそれぞれ独立に水素原子、置換基を有しても良い芳香族残基、置換基を有しても良い脂肪族炭化水素残基、カルボキシル、リン酸、スルホン酸、シアノ基、アシル基、置換されていても良いアミド基又はアルコキシカルボニル基を表す。ここで言う置換基を有しても良い芳香族残基、置換基を有しても良い脂肪族炭化水素残基、アシル基、置換されていても良いアミド基及びアルコキシカルボニル基は上記 R₁ ~ R₄ の項で述べたものと同様で良い。上記 X 及び Y としては、カルボキシル、リン酸、シアノ及びアシル基であることが好ましく、X 及び Y がそれぞれ独立にカルボキシル基、シアノ基又はアシル基である (但し、X、Y のうちのいずれかはカルボキシル基である。) であることがさらに好ましく、一方がカルボキシルでかつ他方がシアノ又はアシルであることが特に好ましく、一方がカルボキシルでかつ他方がシアノであることが極めて好ましい。また、X 及び Y のいずれか少なくとも一つ以上が、カルボキシル基、水酸基、リン酸基、スルホン酸基からなる群から選択される基を少なくとも一つ以上置換基として有する環構造の基であっても良く、さらにその環構造の基が下記式 (1 0 0 1) ~ (1 0 3 3) で表されることが好ましい。

40

【 0 0 2 5 】

【 化 6 - 1 】

【化 6 - 2】

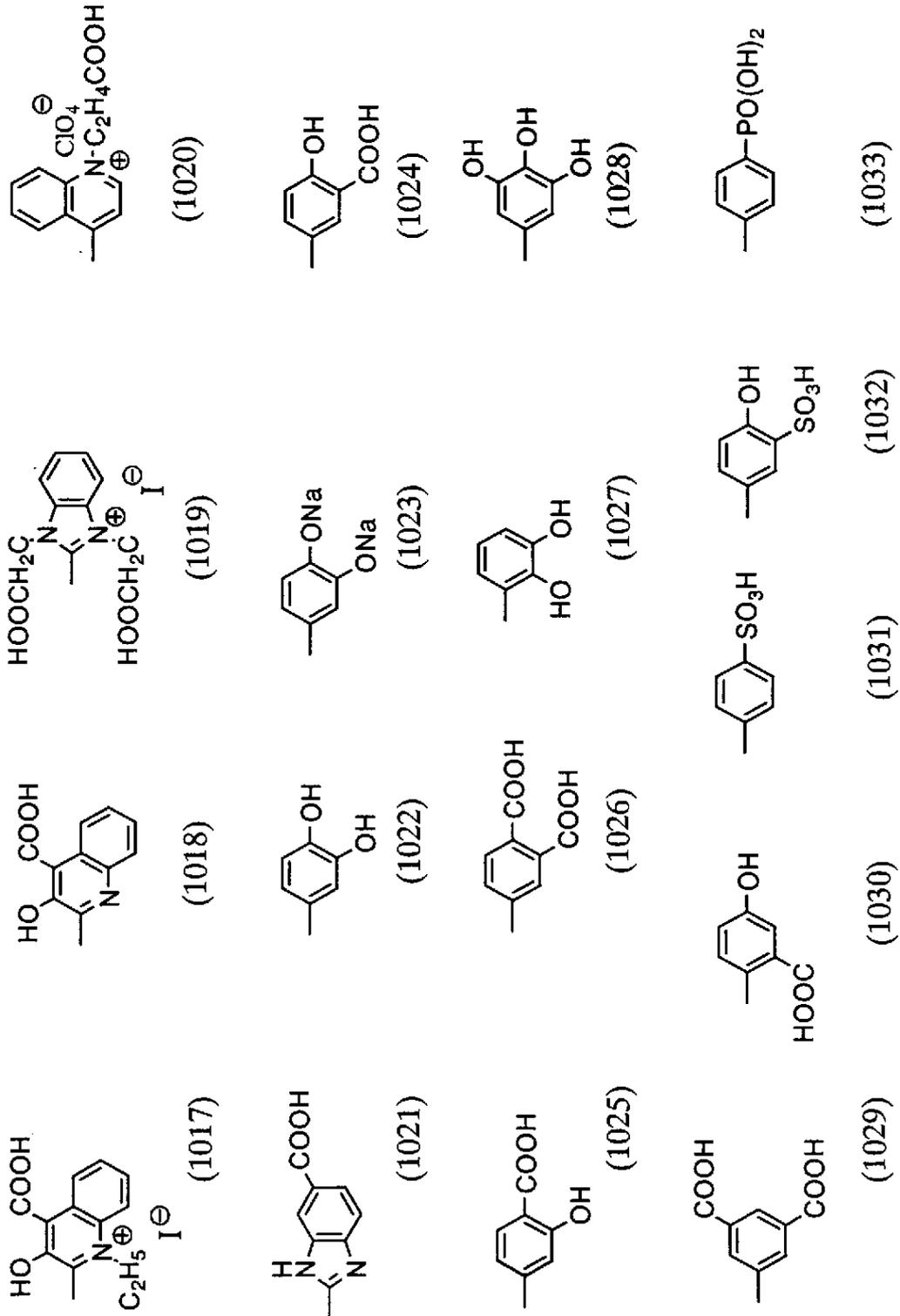


10

20

30

40



10

20

30

40

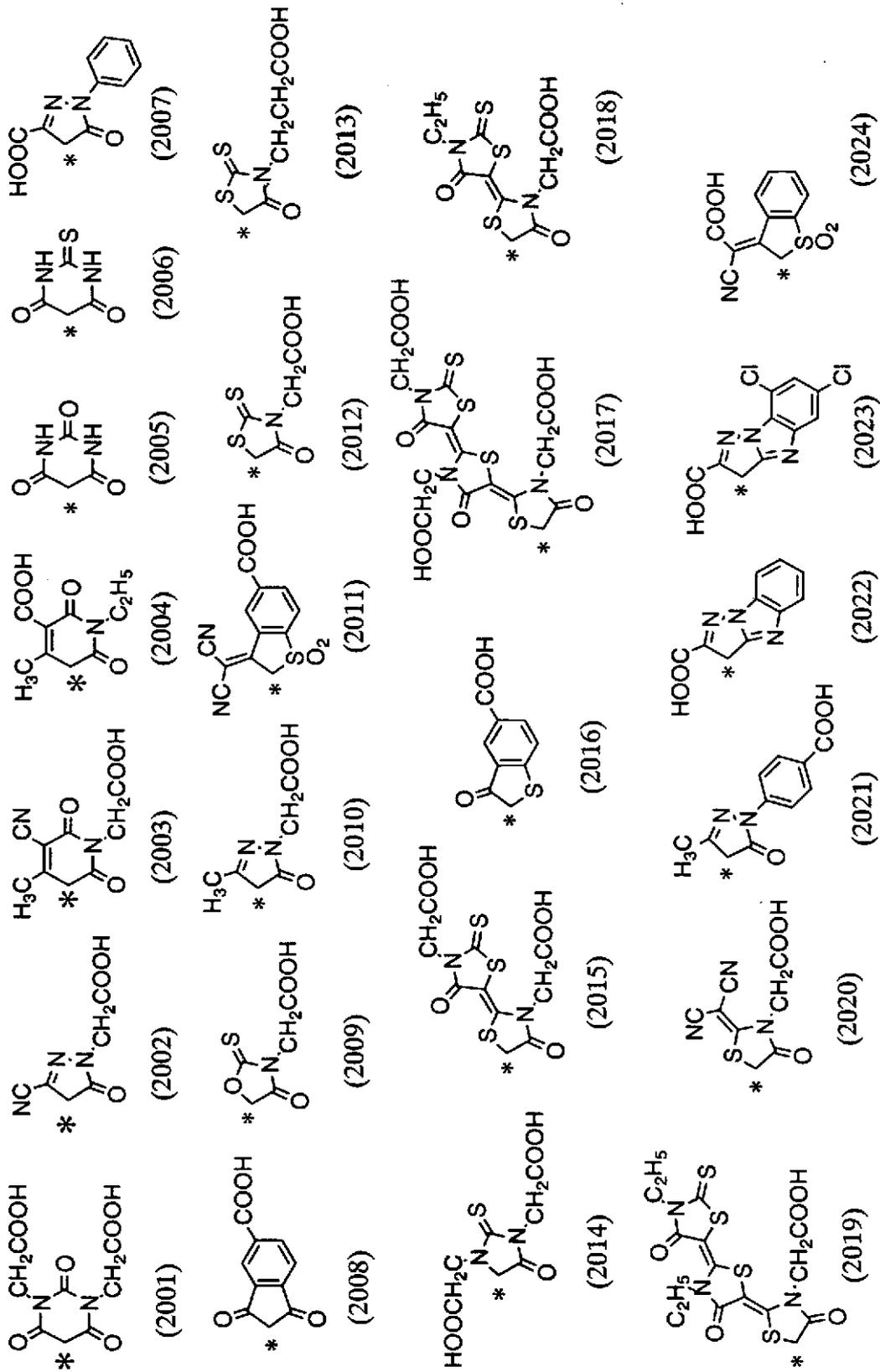
【 0 0 2 6 】

また、XとYは結合して、置換基を有しても良い環を形成しても良い。XとYが結合して形成しても良い環としては、下記式(2001)~(2044)で表される環等が挙げられる。このうち環構造がカルボキシル基を置換基として有しているものが好ましく、環構造が(2007)又は(2012)であることが特に好ましく、(2007)であることが極めて好ましい。

【 0 0 2 7 】

50

【化7 - 1】



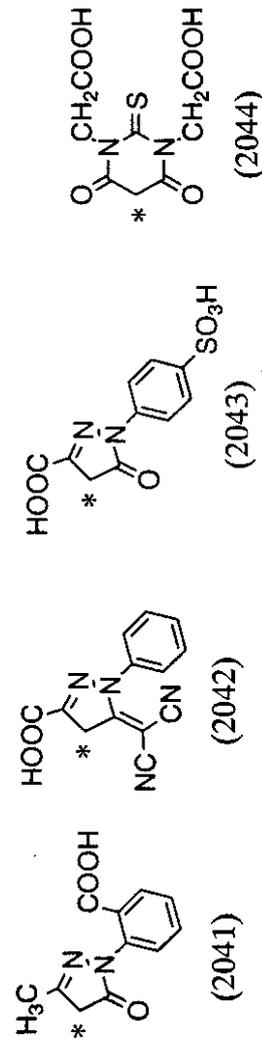
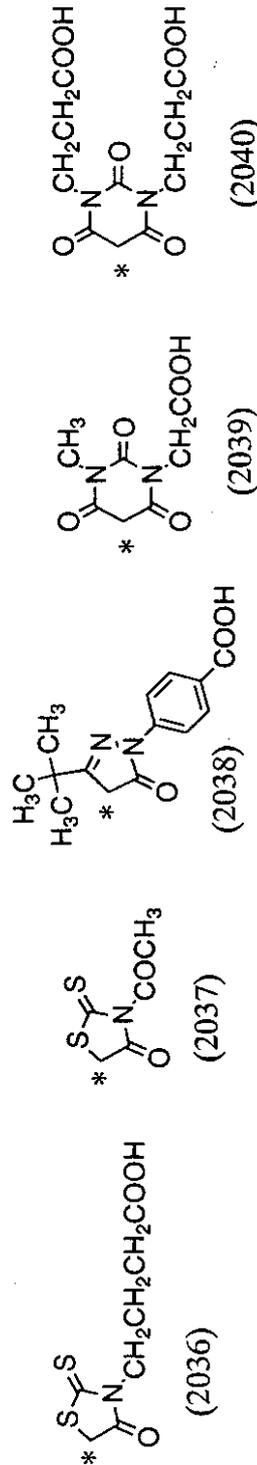
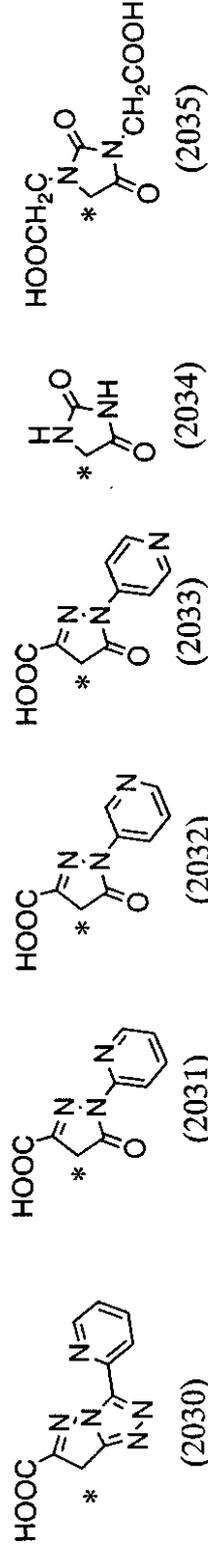
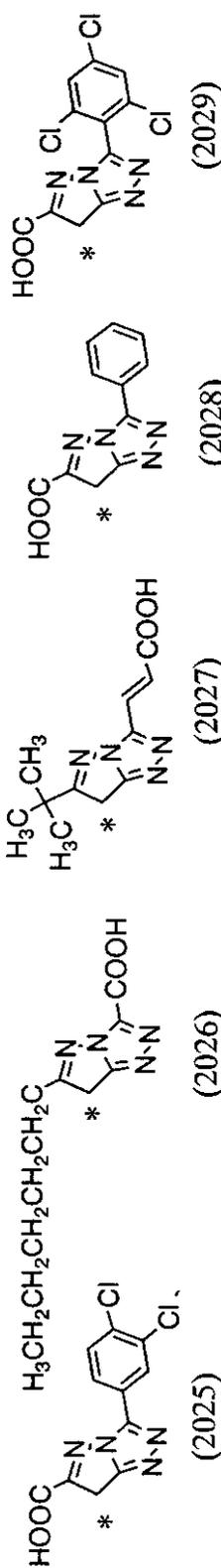
10

20

30

40

【化7 - 2】



【 0 0 2 8 】

上記式(2001)~(2044)における*部位は式(1)におけるXとYが結合している炭素原子を示す。

【 0 0 2 9 】

上記式(1)において、Zは酸素原子、硫黄原子、セレン原子又はNR₅を表す。Zは酸素原子、硫黄原子及びセレン原子であることが好ましく、硫黄原子であることが更に好

10

20

30

40

50

ましい。R₅は水素原子、置換基を有しても良い芳香族残基又は置換基を有しても良い脂肪族炭化水素残基を表す。置換基を有しても良い芳香族残基及び置換基を有しても良い脂肪族炭化水素残基としてはそれぞれ前記R₁～R₄の項で述べたものと同様で良い。また、mが2以上で、Zが複数存在する場合、それぞれのZは互いに同じ、または異なっても良い。

【0030】

上記式(1)において、A₁、A₂、A₃、A₄及びA₅はそれぞれ同じか又は異なってもよく、水素原子、置換基を有してもよい芳香族残基、置換基を有しても良い脂肪族炭化水素残基、ヒドロキシル、リン酸、シアノ、ハロゲン原子、カルボキシル、カルボンアミド基、置換基を有していても良いアミド基、アルコキシル基、アリーロキシ基、アルコキシカルボニル基、アリールカルボニル基又はアシル基を表す。

10

上記置換基を有しても良い芳香族残基、置換基を有しても良い脂肪族炭化水素残基、ハロゲン原子、置換基を有していても良いアミド基、アルコキシル基、アリーロキシ基、アルコキシカルボニル基、アリールカルボニル基及びアシル基としては上記R₁～R₄の項で述べたものと同様で良い。A₁、A₂、A₃、A₄及びA₅の好ましいものとしては、水素原子及び置換基を有しても良い脂肪族炭化水素残基が挙げられる。また、nが2以上でA₂及びA₃のそれぞれが複数存在する場合には、それぞれのA₂及びそれぞれのA₃は互いに同じか又は異なってもよい。また、nが0以外の場合、A₁及び/又はA₂及び/又はA₃の複数個で置換基を有しても良い環を形成しても良い。置換基を有しても良い環としては、置換基を有していても良い不飽和炭化水素環又は置換基を有していても良い複素環等が

20

【0031】

上記不飽和炭化水素環の例としてはベンゼン、ナフタレン、アントラセン、フェナンスレン、ピレン、インデン、アズレン、フルオレン、シクロブテン、シクロヘキセン、シクロペンテン、シクロヘキサジエン、シクロペンタジエン等が挙げられる。複素環の例としては、ピラン、ピリジン、ピラジン、ピペリジン、インドリン、オキサゾール、チアゾール、チアジアゾール、オキサジアゾール、インドール、ベンゾチアゾール、ベンゾオキサゾール、キノリン、カルバゾール、ベンゾピラン等が挙げられる。これらのうちベンゼン、シクロブテン、シクロペンテン、シクロヘキセンであることが好ましい。また、これらは前記したように置換基を有しても良く、置換基としては前記「置換基を有していても良い芳香族残基」及び「置換基を有していても良い脂肪族炭化水素残基」における置換基の項で述べたものと同様で良い。形成しうる環が置換基を有していても良い複素環で且つ、それらがカルボニル、チオカルボニル等を有する場合には、環状ケトン又は環状チオケトンなどを形成しても良く、これらの環は更に置換基を有しても良い。その場合の置換基としては前記「置換基を有しても良い芳香族残基」及び「置換基を有してもよい脂肪族炭化水素残基」における置換基の項で述べたものと同様でよい。

30

【0032】

また、nが0以外でかつmが0の場合、A₁及び/又はA₂及び/又はA₃はベンゼン環aを伴って置換基を有しても良い環を形成しても良い。mが2以上でA₄及びA₅のそれぞれが複数存在する場合には、それぞれのA₄及びA₅は互いに同じか又は異なっても良い。また、mが0以外の場合、A₄及びA₅で置換基を有しても良い環を形成しても良い。また、A₄及び/又はA₅はベンゼン環aを伴って置換基を有しても良い環を形成しても良い。置換基を有しても良い環としては、置換基を有していても良い不飽和炭化水素環又は置換基を有していても良い複素環等が挙げられる。

40

【0033】

また、上記式(1)において、mが1の場合、A₄及びA₅のうちいずれか、また、mが2以上の場合、複数存在するA₄及びA₅のうち少なくとも一つ以上が、置換基を有していても良い脂肪族炭化水素残基であることが好ましい。置換基を有していても良い脂肪族炭化水素残基が置換基を有していても良い飽和のアルキル基であることがさらに好ましく、飽和のアルキル基がn-ヘキシル基であることが特に好ましく、式(1)又は式(2)に

50

おける A_5 が n -ヘキシル基であることが極めて好ましい。

【0034】

上記式(1)において、ベンゼン環 a は置換基を有してもよい芳香族残基、置換基を有してもよい脂肪族炭化水素残基、ヒドロキシル基、リン酸基、シアノ基、ニトロ基、ハロゲン原子、カルボキシル基、カルボンアミド基、アルコキシカルボニル基、アリールカルボニル基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アミド基、アセトアミド基、アシル基及び置換もしくは非置換アミノ基からなる群から選ばれる1個乃至4個の置換基を有していても良い。また、ベンゼン環 a 上に複数の置換基が存在する場合それらの置換基は互いに、又は A_1 及び/又は A_2 及び/又は A_3 、あるいは A_4 及び/又は A_5 と結合して置換基を有してもよい環を形成しても良い。置換基を有してもよい芳香族残基、置換基を有してもよい脂肪族炭化水素残基、ハロゲン原子、アルコキシカルボニル基、アリールカルボニル基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アミド基、アシル基及び置換もしくは非置換アミノ基としてはそれぞれ前記 $R_1 \sim R_4$ の項で述べたものと同様で良い。

10

【0035】

上記式(1)において、ベンゼン環 b は、置換基を有してもよい芳香族残基、置換基を有してもよい脂肪族炭化水素残基、ヒドロキシル基、リン酸基、シアノ基、ニトロ基、ハロゲン原子、カルボキシル基、カルボンアミド基、アルコキシカルボニル基、アリールカルボニル基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アミド基、アセトアミド基、アシル基及び置換又は非置換アミノ基からなる群から選ばれる1個乃至3個の置換基を有していても良い。置換基を有してもよい芳香族残基、置換基を有してもよい脂肪族炭化水素残基、ハロゲン原子、アルコキシカルボニル基、アリールカルボニル基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アミド基、アシル基及び置換又は非置換アミノ基としてはそれぞれ前記 $R_1 \sim R_4$ の項で述べたものと同様で良い。

20

【0036】

上記式(1)において、ベンゼン環 c は、置換基を有してもよい芳香族残基、置換基を有してもよい脂肪族炭化水素残基、ヒドロキシル基、リン酸基、シアノ基、ニトロ基、ハロゲン原子、カルボキシル基、カルボンアミド基、アルコキシカルボニル基、アリールカルボニル基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アミド基、アセトアミド基、アシル基及び置換又は非置換アミノ基からなる群から選ばれる1個乃至4個の置換基を有していても良い。置換基を有してもよい芳香族残基、置換基を有してもよい脂肪族炭化水素残基、ハロゲン原子、アルコキシカルボニル基、アリールカルボニル基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アミド基、アシル基及び置換又は非置換アミノ基としてはそれぞれ前記 $R_1 \sim R_4$ の項で述べたものと同様で良い。

30

【0037】

但し、上記式(1)において、 n が0で、 m が1で、 Z が硫黄原子で、 X がカルボキシル基で、 Y がシアノ基で、 A_1 、 A_4 及び A_5 がそれぞれ水素原子で、 $R_1 \sim R_4$ がメチル基で、ベンゼン環 a 、 b 及び c がそれぞれ無置換である組み合わせの場合は除く。

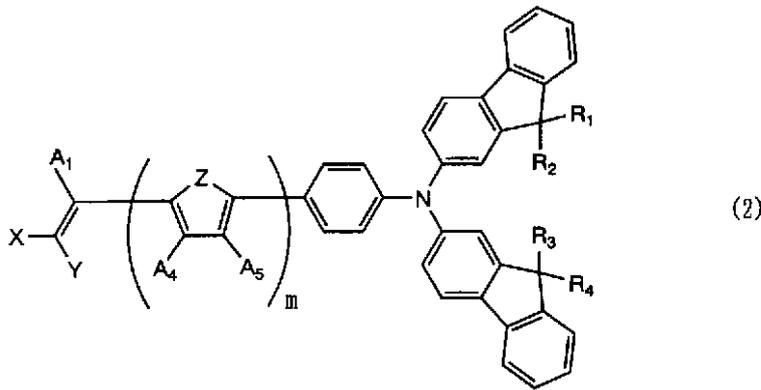
【0038】

上記式(1)は下記式(2)であることがさらに好ましい。

【0039】

【化8】

40



10

【0040】

上記式(2)において、 m 、 X 、 Y 、 Z 、 A_1 、 A_4 、 A_5 、 $R_1 \sim R_4$ はそれぞれ上記式(1)と同様で良い。

【0041】

また、上記式(1)又は式(2)で表されるメチン系色素がカルボキシル基、リン酸基、ヒドロキシル基及びスルホン酸等の酸性基を置換基として有する場合は、それぞれ塩を形成しても良い。塩としては例えばリチウム、ナトリウム、カリウムなどのアルカリ金属、又はマグネシウム、カルシウムなどのアルカリ土類金属などの塩、又は有機塩基、例えばテトラメチルアンモニウム、テトラブチルアンモニウム、ピリジニウム、イミダゾリウム、ピペラジニウム、ピペリジニウムなどの4級アンモニウム塩のような塩を挙げることができる。

20

【0042】

上記式(1)又は式(2)で示されるメチン系色素はシス体、トランス体、ラセミ体等の構造異性体を取り得るが、特に限定されない。いずれの異性体も本発明における光増感用色素として良好に使用しうるものである。

【0043】

上記式(1)における置換基の好ましい組み合わせは以下の通りである。

30

すなわち、 n が0~5であり、 m が0~5であり、 Z が酸素原子、イオウ原子、セレン原子、アミノ、 N -メチルアミノ及び N -フェニルアミノよりなる群から選択される基であり、 R_1 及び R_2 が同一であり、 R_3 及び R_4 が同一であり、かつ $R_1 \sim R_4$ が水素原子、直鎖の無置換 $C_1 \sim C_{18}$ アルキル、シクロペンチル、フェニル、クロロエチル及びアセチルよりなる群から選択される基であり、 X 及び Y が水素原子、シアノ、カルボキシル、リン酸基、アセチル及びトリフルオロアセチルよりなる群から選択される基である(但しこの場合、 X 及び Y のいずれか一方はカルボキシル基である)。もしくは X 及び Y の一方が上記式(1001)~(1033)で示される基であり、他方が水素原子であるか、もしくは X と Y で環を形成し、その環は上記式(2001)~(2044)で示される基よりなる群から選択される基である(式(2001)~(2044)において、*は式(1)における X と Y が結合している炭素原子を示す)。 $A_1 \sim A_5$ が水素原子、メチル、塩素原子、シアノ、 n -ヘキシル及び n -ブチルよりなる群から選択される基であり、ベンゼン環 a 、 b 及び c が無置換である(但し、 n が0で、 m が1で、 Z が硫黄原子で、 X がカルボキシル基で、 Y がシアノ基で、 A_1 、 A_4 及び A_5 がそれぞれ水素原子で、 $R_1 \sim R_4$ がメチル基で、ベンゼン環 a 、 b 及び c がそれぞれ無置換である組み合わせの場合を除く)。

40

【0044】

特に好ましい上記の組み合わせとしては、 n が0、 m が1乃至3であり、 Z が硫黄原子であり、 $R_1 \sim R_4$ が無置換の直鎖 $C_1 \sim C_{18}$ アルキル基であり、ベンゼン環 a 、 b 、 c はいずれも無置換であり、 X 及び Y の一方がカルボキシル基、他方がシアノ基であるか、または X 及び Y が結合して形成する環が上記の式(2005)及び(2007)及び(2

50

012) から選択される基であり、 A_1 、 A_4 及び A_5 が水素原子の組み合わせである(但し、 n が0で、 m が1で、 Z が硫黄原子で、 X がカルボキシル基で、 Y がシアノ基で、 A_1 、 A_4 及び A_5 がそれぞれ水素原子で、 $R_1 \sim R_4$ がメチル基で、ベンゼン環 a 、 b 及び c がそれぞれ無置換である組み合わせの場合を除く)。

【0045】

上記式(1001)~(1017)、(1019)及び(1020)に示されるように、窒素原子の陽電荷を中和するための対イオンは分子間または分子内のいずれで形成しても良い。分子間の好ましい対イオンとしてはヨウ素、過塩素酸、ピストリフルオロメチルスルホンイミド、トリストリフルオロメチルスルホニルメタン、6-フッ化アンチモン酸、テトラフルオロホウ酸などの各アニオンが挙げられる。また分子内の好ましい対イオンとしては陽電荷を有する窒素原子に結合した酢酸-2-イル、プロピオン酸-3-イル、スルホエタン-2-イルの各アニオン等が挙げられる。

10

【0046】

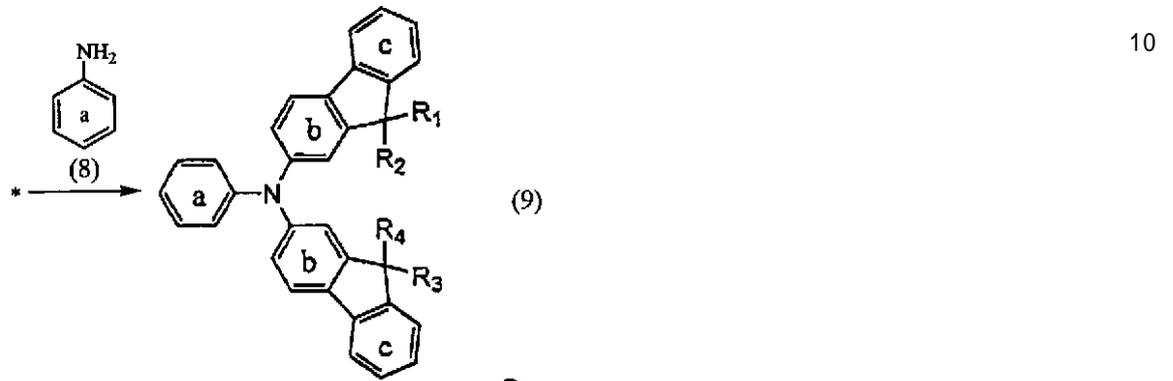
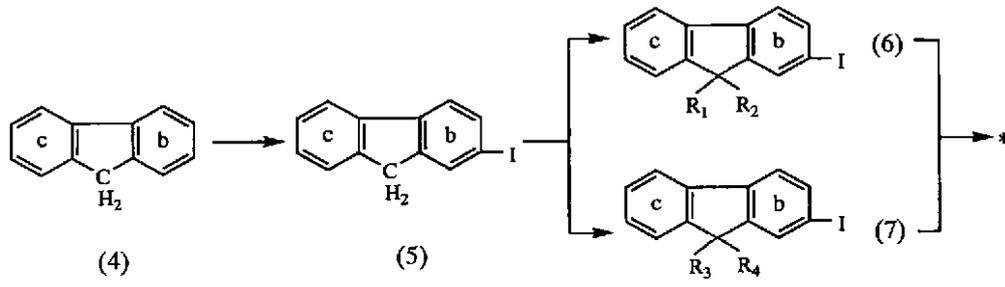
上記式(1)で表されるメチン系色素は、例えば、以下に示す反応式によって製造できる。化合物(4)のヨウ素化を行い化合物(5)を得る。化合物(5)を置換反応等により化合物(6)又は(7)に誘導し、これらと化合物(8)をウルマン反応等により化合物(9)とする。次に、式(1)における m が0の場合は、化合物(9)をビルスマイヤー反応等によりホルミル化等を行いカルボニル化合物(10)とする。この式(10)と式(11)で表される活性メチレンを有する化合物を必要であれば苛性ソーダ、ナトリウムメチラート、酢酸ナトリウム、ジエチルアミン、トリエチルアミン、ピペリジン、ピペラジン、ジアザピシクロウンデセンなどの塩基性触媒の存在下、メタノール、エタノール、イソプロパノール、ブタノールなどのアルコール類やジメチルホルムアミド、 N -メチルピロリドンなどの非プロトン性極性溶媒やトルエン、無水酢酸、アセトニトリルなどの溶媒中、20 ~ 180 好ましくは50 ~ 150 で縮合することにより本発明の式(1)で表されるメチン系化合物(色素)が得られる。式(1)における m が1以上の場合は、化合物(9)をヨウ素化等のハロゲン化を行い化合物(12)とし、ボロン酸体(13)と縮合させることにより化合物(14)とし、この化合物(14)をビルスマイヤー反応等によりホルミル化等を行いカルボニル化合物(15)とする。この式(15)と式(11)で表される活性メチレンを有する化合物を必要であれば苛性ソーダ、ナトリウムメチラート、酢酸ナトリウム、ジエチルアミン、トリエチルアミン、ピペリジン、ピペラジン、ジアザピシクロウンデセンなどの塩基性触媒の存在下、メタノール、エタノール、イソプロパノール、ブタノールなどのアルコール類やジメチルホルムアミド、 N -メチルピロリドンなどの非プロトン性極性溶媒やトルエン、無水酢酸、アセトニトリルなどの溶媒中、20 ~ 180 好ましくは50 ~ 150 で縮合することにより本発明の式(1)で表されるメチン系化合物(色素)が得られる。上記反応において、活性メチレンを有する化合物(11)がエステル基を有する場合、縮合反応後、加水分解等を行うことによりカルボン酸体を得ることも可能である。

20

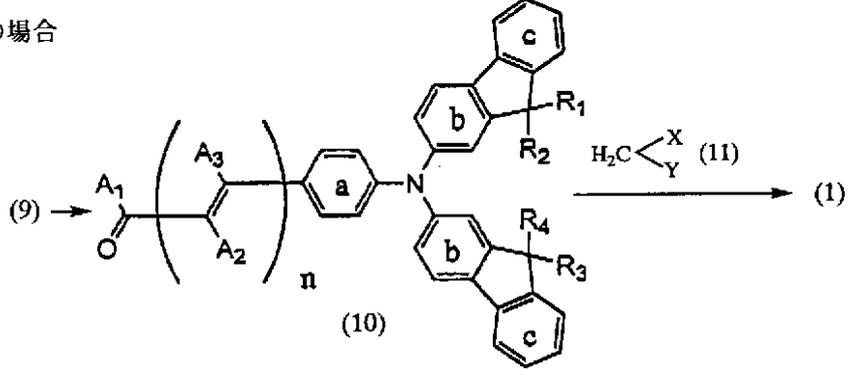
30

【0047】

【化9】



m=0の場合



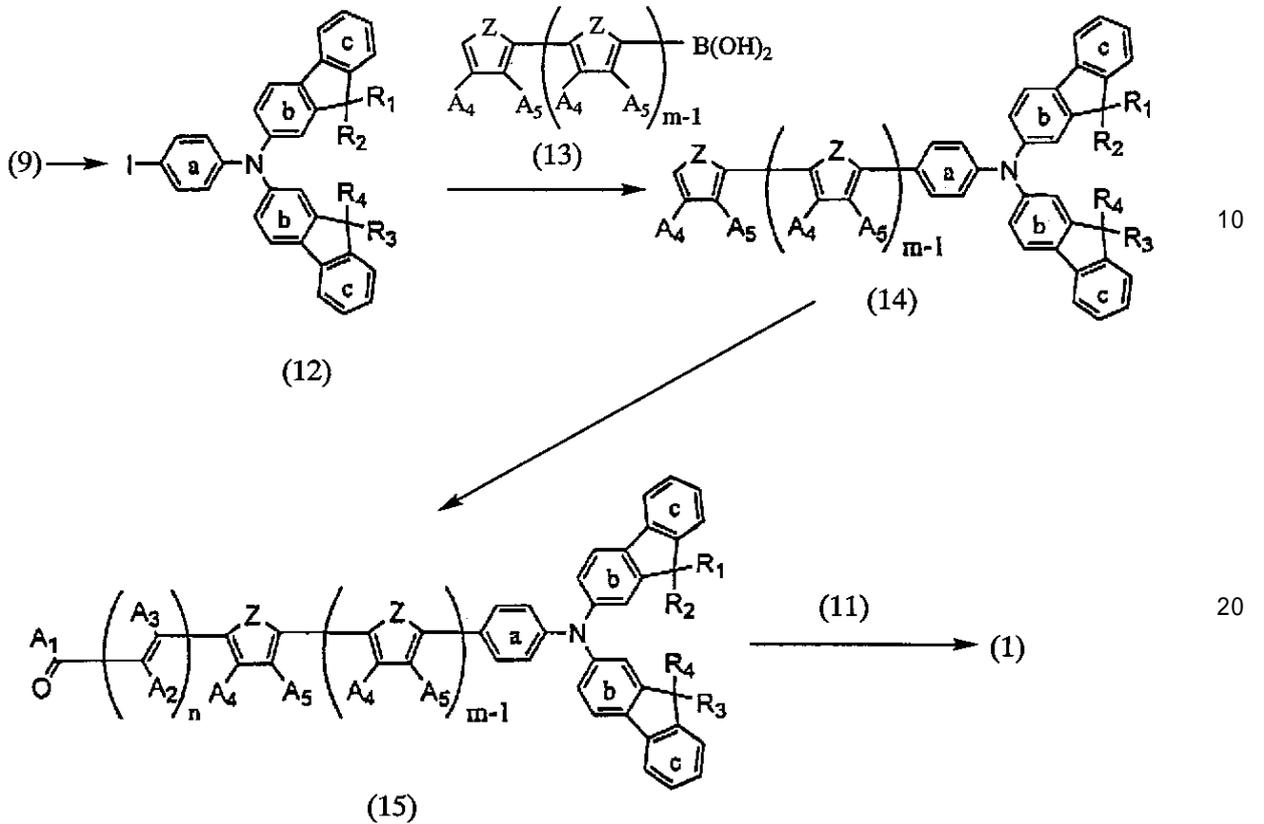
【 0 0 4 8 】
【 化 1 0 】

10

20

30

mが1以上の場合

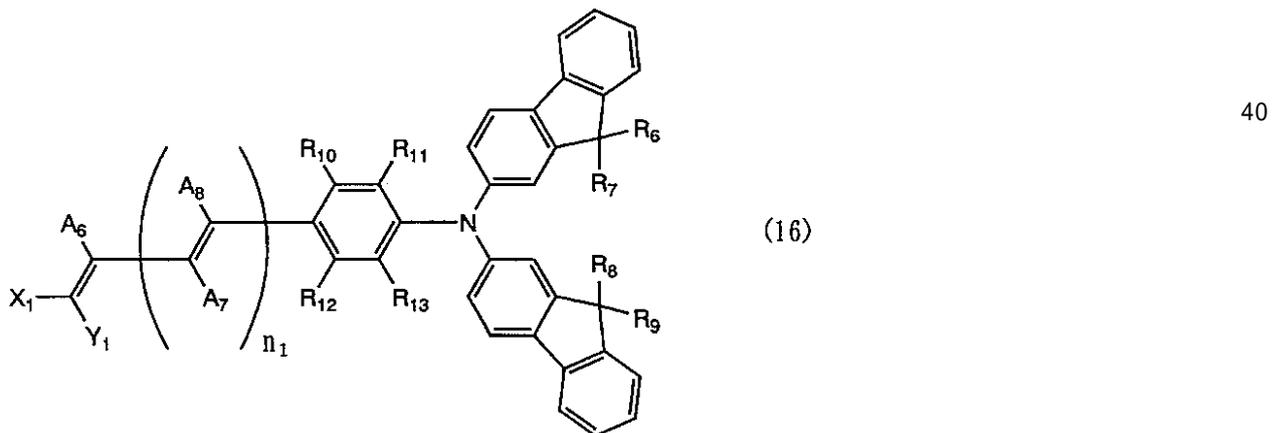


【0049】

以下に式(1)で表されるメチン系色素の具体例を挙げる。まず、下記式(16)で表されるメチン系色素の具体例を表1乃至表5に示す。各表において、Phはフェニル基を意味する。また、(1001)~(1033)と表記したものは上記式(1001)~(1033)に対応し、(2001)~(2017)と表記したものは上記式(2001)~(2017)に対応し、 X_1 と Y_1 が置換基を有しても良い環を形成する場合の環を表す。

【0050】

【化11】



10

20

30

40

50

【 0 0 5 1 】

【 表 1 】

表 1

化合物	n_1	X_1	Y_1	A_6	A_7	A_8	R_6	R_7	R_8	R_9	R_{10}	R_{11}	R_{12}	R_{13}
1	0	COOH	CN	H	—	—	H	H	H	H	H	H	H	H
2	0	COOH	COOH	H	—	—	H	H	H	H	H	H	H	H
3	0	COOH	COCH ₃	H	—	—	H	H	H	H	H	H	H	H
4	0	COOH	CN	H	—	—	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	H	H	H	H
5	0	COOLi	CN	H	—	—	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	H	H	H	H
6	0	COONa	CN	H	—	—	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	H	H	H	H
7	0	COOK	CN	H	—	—	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	H	H	H	H
8	0	PO(OH) ₂	CN	H	—	—	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	H	H	H	H
9	0	COOH	COCH ₃	H	—	—	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	H	H	H	H
10	0	COOH	COCF ₃	H	—	—	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	H	H	H	H
11	0	COOH	CN	H	—	—	C ₂ H ₅	H	H	H	H			
12	0	COOH	CN	H	—	—	C ₃ H ₇	H	H	H	H			
13	0	COOH	CN	H	—	—	C ₄ H ₉	H	H	H	H			
14	0	COOH	CN	H	—	—	C ₅ H ₁₁	H	H	H	H			
15	0	COOH	CN	H	—	—	C ₆ H ₁₃	H	H	H	H			
16	0	COOH	CN	H	—	—	C ₈ H ₁₇	H	H	H	H			
17	0	COOH	CN	H	—	—	C ₁₈ H ₃₇	H	H	H	H			
18	0	COOH	CN	H	—	—	CH ₃	C ₄ H ₉	CH ₃	C ₄ H ₉	H	H	H	H
19	0	COOH	CN	H	—	—	CH ₃	CH ₃	C ₄ H ₉	C ₄ H ₉	H	H	H	H
20	0	COOH	CN	CH ₃	—	—	C ₄ H ₉	H	H	H	H			
21	0	COOH	CN	H	—	—	C ₄ H ₉	CH ₃	H	H	H			
22	0	COOH	CN	H	—	—	C ₄ H ₉	CH ₃	H	H	CH ₃			
23	0	COOH	CN	H	—	—	C ₄ H ₉	OH	H	H	H			
24	0	COOH	CN	CH ₃	—	—	C ₄ H ₉	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃			
25	0	COOH	CN	Cl	—	—	C ₄ H ₉	H	H	H	H			
26	0	COOH	COOH	H	—	—	C ₄ H ₉	H	H	H	H			
27	0	COOH	CN	H	—	—	C ₄ H ₉	OCH ₃	H	H	H			
28	0	COOH	CN	H	—	—	C ₄ H ₉	OCH ₃	H	H	CH ₃			
29	0	COOH	CN	H	—	—	C ₄ H ₉	Cl	H	H	H			
30	0	COOH	CN	H	—	—	C ₄ H ₉	Br	H	H	H			

10

20

30

【 0 0 5 2 】

【 表 2 】

表2

化合物	n_1	X_1	Y_1	A_6	A_7	A_8	R_6	R_7	R_8	R_9	R_{10}	R_{11}	R_{12}	R_{13}
31	1	COOH	CN	H	H	H	C_4H_9	C_4H_9	C_4H_9	C_4H_9	H	H	H	H
32	2	COOH	CN	H	H	H	C_4H_9	C_4H_9	C_4H_9	C_4H_9	H	H	H	H
33	3	COOH	CN	H	H	H	C_4H_9	C_4H_9	C_4H_9	C_4H_9	H	H	H	H
34	4	COOH	CN	H	H	H	C_4H_9	C_4H_9	C_4H_9	C_4H_9	H	H	H	H
35	5	COOH	CN	H	H	H	C_4H_9	C_4H_9	C_4H_9	C_4H_9	H	H	H	H
36	1	COOH	CN	CH_3	CH_3	CH_3	C_4H_9	C_4H_9	C_4H_9	C_4H_9	H	H	H	H
37	0	(1001)	H	H	—	—	C_4H_9	C_4H_9	C_4H_9	C_4H_9	H	H	H	H
38	0	(1002)	H	H	—	—	C_4H_9	C_4H_9	C_4H_9	C_4H_9	H	H	H	H
39	0	(1003)	H	H	—	—	C_4H_9	C_4H_9	C_4H_9	C_4H_9	H	H	H	H
40	0	(1004)	H	H	—	—	C_4H_9	C_4H_9	C_4H_9	C_4H_9	H	H	H	H
41	0	(1005)	H	H	—	—	C_4H_9	C_4H_9	C_4H_9	C_4H_9	H	H	H	H
42	0	(1006)	H	H	—	—	C_4H_9	C_4H_9	C_4H_9	C_4H_9	H	H	H	H
43	0	(1007)	H	H	—	—	C_4H_9	C_4H_9	C_4H_9	C_4H_9	H	H	H	H
44	0	(1008)	H	H	—	—	C_4H_9	C_4H_9	C_4H_9	C_4H_9	H	H	H	H
45	0	(1009)	H	H	—	—	C_4H_9	C_4H_9	C_4H_9	C_4H_9	H	H	H	H
46	0	(1010)	H	H	—	—	C_4H_9	C_4H_9	C_4H_9	C_4H_9	H	H	H	H
47	0	(1011)	H	H	—	—	C_4H_9	C_4H_9	C_4H_9	C_4H_9	H	H	H	H
48	0	(1012)	H	H	—	—	C_4H_9	C_4H_9	C_4H_9	C_4H_9	H	H	H	H
49	0	(1013)	H	H	—	—	C_4H_9	C_4H_9	C_4H_9	C_4H_9	H	H	H	H
50	0	(1014)	H	H	—	—	C_4H_9	C_4H_9	C_4H_9	C_4H_9	H	H	H	H
51	0	(1015)	H	H	—	—	C_4H_9	C_4H_9	C_4H_9	C_4H_9	H	H	H	H
52	0	(1016)	H	H	—	—	C_4H_9	C_4H_9	C_4H_9	C_4H_9	H	H	H	H
53	0	(1017)	H	H	—	—	C_4H_9	C_4H_9	C_4H_9	C_4H_9	H	H	H	H
54	0	(1018)	H	H	—	—	C_4H_9	C_4H_9	C_4H_9	C_4H_9	H	H	H	H
55	0	(1019)	H	H	—	—	C_4H_9	C_4H_9	C_4H_9	C_4H_9	H	H	H	H
56	0	(1020)	H	H	—	—	C_4H_9	C_4H_9	C_4H_9	C_4H_9	H	H	H	H
57	0	(1021)	H	H	—	—	C_4H_9	C_4H_9	C_4H_9	C_4H_9	H	H	H	H
58	0	(1022)	H	H	—	—	C_4H_9	C_4H_9	C_4H_9	C_4H_9	H	H	H	H
59	0	(1023)	H	H	—	—	C_4H_9	C_4H_9	C_4H_9	C_4H_9	H	H	H	H
60	0	(1024)	H	H	—	—	C_4H_9	C_4H_9	C_4H_9	C_4H_9	H	H	H	H

10

20

30

【 0 0 5 3 】

【 表 3 】

表3

化合物	n_1	X_1	Y_1	A_6	A_7	A_8	R_6	R_7	R_8	R_9	R_{10}	R_{11}	R_{12}	R_{13}
61	0	(1025)	H	H	—	—	C_4H_9	C_4H_9	C_4H_9	C_4H_9	H	H	H	H
62	0	(1026)	H	H	—	—	C_4H_9	C_4H_9	C_4H_9	C_4H_9	H	H	H	H
63	0	(1027)	H	H	—	—	C_4H_9	C_4H_9	C_4H_9	C_4H_9	H	H	H	H
64	0	(1028)	H	H	—	—	C_4H_9	C_4H_9	C_4H_9	C_4H_9	H	H	H	H
65	0	(1029)	H	H	—	—	C_4H_9	C_4H_9	C_4H_9	C_4H_9	H	H	H	H
66	0	(1030)	H	H	—	—	C_4H_9	C_4H_9	C_4H_9	C_4H_9	H	H	H	H
67	0	(1031)	H	H	—	—	C_4H_9	C_4H_9	C_4H_9	C_4H_9	H	H	H	H
68	0	(1032)	H	H	—	—	C_4H_9	C_4H_9	C_4H_9	C_4H_9	H	H	H	H
69	0	(1033)	H	H	—	—	C_4H_9	C_4H_9	C_4H_9	C_4H_9	H	H	H	H
70	0	(2001)		H	—	—	C_4H_9	C_4H_9	C_4H_9	C_4H_9	H	H	H	H
71	0	(2002)		H	—	—	C_4H_9	C_4H_9	C_4H_9	C_4H_9	H	H	H	H
72	0	(2003)		H	—	—	C_4H_9	C_4H_9	C_4H_9	C_4H_9	H	H	H	H
73	0	(2004)		H	—	—	C_4H_9	C_4H_9	C_4H_9	C_4H_9	H	H	H	H
74	0	(2005)		H	—	—	C_4H_9	C_4H_9	C_4H_9	C_4H_9	H	H	H	H
75	0	(2006)		H	—	—	C_4H_9	C_4H_9	C_4H_9	C_4H_9	H	H	H	H
76	0	(2007)		H	—	—	C_4H_9	C_4H_9	C_4H_9	C_4H_9	H	H	H	H
77	0	(2008)		H	—	—	C_4H_9	C_4H_9	C_4H_9	C_4H_9	H	H	H	H
78	0	(2009)		H	—	—	C_4H_9	C_4H_9	C_4H_9	C_4H_9	H	H	H	H
79	0	(2010)		H	—	—	C_4H_9	C_4H_9	C_4H_9	C_4H_9	H	H	H	H
80	0	(2011)		H	—	—	C_4H_9	C_4H_9	C_4H_9	C_4H_9	H	H	H	H
81	0	(2012)		H	—	—	C_4H_9	C_4H_9	C_4H_9	C_4H_9	H	H	H	H
82	0	(2013)		H	—	—	C_4H_9	C_4H_9	C_4H_9	C_4H_9	H	H	H	H
83	0	(2014)		H	—	—	C_4H_9	C_4H_9	C_4H_9	C_4H_9	H	H	H	H
84	0	(2015)		H	—	—	C_4H_9	C_4H_9	C_4H_9	C_4H_9	H	H	H	H
85	0	(2016)		H	—	—	C_4H_9	C_4H_9	C_4H_9	C_4H_9	H	H	H	H
86	0	(2017)		H	—	—	C_4H_9	C_4H_9	C_4H_9	C_4H_9	H	H	H	H
87	1	(1001)	H	H	H	H	C_4H_9	C_4H_9	C_4H_9	C_4H_9	H	H	H	H
88	1	(1002)	H	H	H	H	C_4H_9	C_4H_9	C_4H_9	C_4H_9	H	H	H	H
89	1	(1003)	H	H	H	H	C_4H_9	C_4H_9	C_4H_9	C_4H_9	H	H	H	H
90	1	(1004)	H	H	H	H	C_4H_9	C_4H_9	C_4H_9	C_4H_9	H	H	H	H

10

20

30

【 0 0 5 4 】

【 表 4 】

表4

化合物	n_1	X_1	Y_1	A_6	A_7	A_8	R_6	R_7	R_8	R_9	R_{10}	R_{11}	R_{12}	R_{13}
91	1	(1005)	H	H	H	H	C_4H_5	C_4H_9	C_4H_9	C_4H_9	H	H	H	H
92	1	(1006)	H	H	H	H	C_4H_9	C_4H_9	C_4H_9	C_4H_9	H	H	H	H
93	1	(1007)	H	H	H	H	C_4H_5	C_4H_9	C_4H_9	C_4H_9	H	H	H	H
94	1	(1008)	H	H	H	H	C_4H_9	C_4H_9	C_4H_9	C_4H_9	H	H	H	H
95	1	(1009)	H	H	H	H	C_4H_9	C_4H_9	C_4H_9	C_4H_9	H	H	H	H
96	1	(1010)	H	H	H	H	C_4H_9	C_4H_9	C_4H_9	C_4H_9	H	H	H	H
97	1	(1011)	H	H	H	H	C_4H_9	C_4H_9	C_4H_9	C_4H_9	H	H	H	H
98	1	(1012)	H	H	H	H	C_4H_9	C_4H_9	C_4H_9	C_4H_9	H	H	H	H
99	1	(1013)	H	H	H	H	C_4H_9	C_4H_9	C_4H_9	C_4H_9	H	H	H	H
100	1	(1014)	H	H	H	H	C_4H_9	C_4H_9	C_4H_9	C_4H_9	H	H	H	H
101	1	(1015)	H	H	H	H	C_4H_9	C_4H_9	C_4H_9	C_4H_9	H	H	H	H
102	1	(1016)	H	H	H	H	C_4H_9	C_4H_9	C_4H_9	C_4H_9	H	H	H	H
103	1	(1017)	H	H	H	H	C_4H_9	C_4H_9	C_4H_9	C_4H_9	H	H	H	H
104	1	(1018)	H	H	H	H	C_4H_9	C_4H_9	C_4H_9	C_4H_9	H	H	H	H
105	1	(1019)	H	H	H	H	C_4H_9	C_4H_9	C_4H_9	C_4H_9	H	H	H	H
106	1	(1020)	H	H	H	H	C_4H_9	C_4H_9	C_4H_9	C_4H_9	H	H	H	H
107	1	(1021)	H	H	H	H	C_4H_9	C_4H_9	C_4H_9	C_4H_9	H	H	H	H
108	1	(1022)	H	H	H	H	C_4H_9	C_4H_9	C_4H_9	C_4H_9	H	H	H	H
109	1	(1023)	H	H	H	H	C_4H_9	C_4H_9	C_4H_9	C_4H_9	H	H	H	H
110	1	(1024)	H	H	H	H	C_4H_9	C_4H_9	C_4H_9	C_4H_9	H	H	H	H
111	1	(1025)	H	H	H	H	C_4H_9	C_4H_9	C_4H_9	C_4H_9	H	H	H	H
112	1	(1026)	H	H	H	H	C_4H_9	C_4H_9	C_4H_9	C_4H_9	H	H	H	H
113	1	(1027)	H	H	H	H	C_4H_9	C_4H_9	C_4H_9	C_4H_9	H	H	H	H
114	1	(1028)	H	H	H	H	C_4H_9	C_4H_9	C_4H_9	C_4H_9	H	H	H	H
115	1	(1029)	H	H	H	H	C_4H_9	C_4H_9	C_4H_9	C_4H_9	H	H	H	H
116	1	(1030)	H	H	H	H	C_4H_9	C_4H_9	C_4H_9	C_4H_9	H	H	H	H
117	1	(1031)	H	H	H	H	C_4H_9	C_4H_9	C_4H_9	C_4H_9	H	H	H	H
118	1	(1032)	H	H	H	H	C_4H_9	C_4H_9	C_4H_9	C_4H_9	H	H	H	H
119	1	(1033)	H	H	H	H	C_4H_9	C_4H_9	C_4H_9	C_4H_9	H	H	H	H
120	1	(2001)	H	H	H	H	C_4H_9	C_4H_9	C_4H_9	C_4H_9	H	H	H	H

10

20

30

【 0 0 5 5 】

【 表 5 】

表5

化合物	n ₁	X ₁	Y ₁	A ₆	A ₇	A ₈	R ₆	R ₇	R ₈	R ₉	R ₁₀	R ₁₁	R ₁₂	R ₁₃
121	1		(2002)	H	H	H	C ₄ H ₉	H	H	H	H			
122	1		(2003)	H	H	H	C ₄ H ₉	H	H	H	H			
123	1		(2004)	H	H	H	C ₄ H ₉	H	H	H	H			
124	1		(2005)	H	H	H	C ₄ H ₉	H	H	H	H			
125	1		(2006)	H	H	H	C ₄ H ₉	H	H	H	H			
126	1		(2007)	H	H	H	C ₄ H ₉	H	H	H	H			
127	1		(2008)	H	H	H	C ₄ H ₉	H	H	H	H			
128	1		(2009)	H	H	H	C ₄ H ₉	H	H	H	H			
129	1		(2010)	H	H	H	C ₄ H ₉	H	H	H	H			
130	1		(2011)	H	H	H	C ₄ H ₉	H	H	H	H			
131	1		(2012)	H	H	H	C ₄ H ₉	H	H	H	H			
132	1		(2013)	H	H	H	C ₄ H ₉	H	H	H	H			
133	1		(2014)	H	H	H	C ₄ H ₉	H	H	H	H			
134	1		(2015)	H	H	H	C ₄ H ₉	H	H	H	H			
135	1		(2016)	H	H	H	C ₄ H ₉	H	H	H	H			
136	2		(2007)	H	H	H	C ₄ H ₉	H	H	H	H			
137	3		(2007)	H	H	H	C ₄ H ₉	H	H	H	H			
138	4		(2007)	H	H	H	C ₄ H ₉	H	H	H	H			
139	5		(2007)	H	H	H	C ₄ H ₉	H	H	H	H			
140	1		(2007)	H	H	H	Ph	Ph	Ph	Ph	H	H	H	H
141	1		(2007)	H	H	H	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	H	H	H	H
142	1		(2007)	H	H	H	C ₂ H ₅	H	H	H	H			
143	1		(2007)	H	H	H	C ₈ H ₁₇	H	H	H	H			
144	1		(2007)	CN	H	H	C ₄ H ₉	H	H	H	H			
145	1		(2007)	CH ₃	H	H	C ₄ H ₉	H	H	H	H			
146	1		(2007)	H	H	H	C ₄ H ₉	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃			
147	1		(2007)	CH ₃	CH ₃	CH ₃	C ₄ H ₉	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃			
148	1		(2007)	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃
149	1		(2007)	H	H	H	C ₁₈ H ₃₇	H	H	H	H			
150	1		(2007)	H	H	H	C ₂ H ₄ Cl	H	H	H	H			

10

20

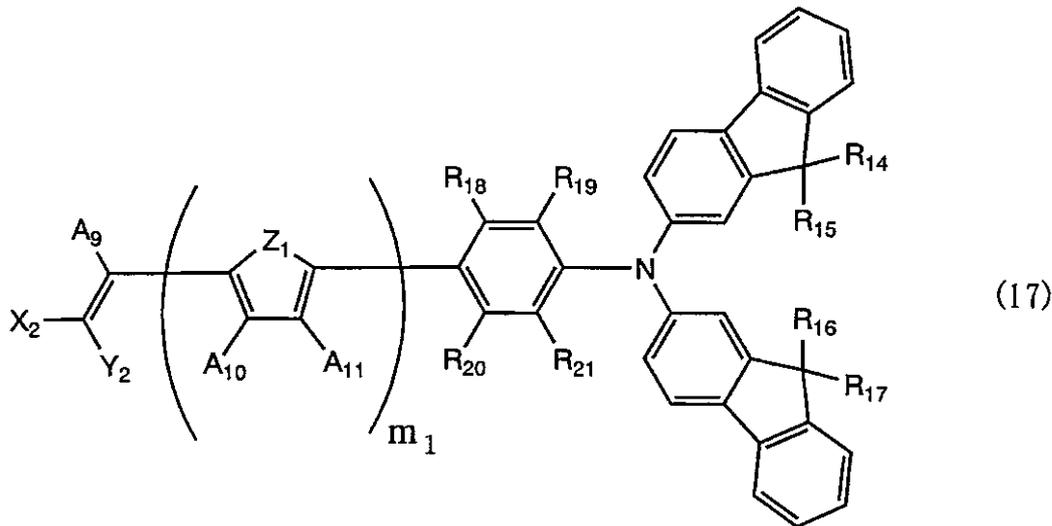
【0056】

式(1)で表されるメチン系色素が下記式(17)で表されるメチン系色素であるものの具体例を表6乃至表10に示す。各表において、Phはフェニル基を意味する。また、(1001)~(1033)と表記したものは上記式(1001)~(1033)に対応し、(2001)~(2017)と表記したものは上記式(2001)~(2017)に対応し、X₂とY₂が置換基を有しても良い環を形成する場合の環を表す。

【0057】

【化12】

30



10

【 0 0 5 8 】

【 表 6 】

表6

化合物	m ₁	X ₂	Y ₂	Z ₁	A ₉	A ₁₀	A ₁₁	R ₁₄	R ₁₅	R ₁₆	R ₁₇	R ₁₈	R ₁₉	R ₂₀	R ₂₁
151	1	COOH	CN	O	H	H	H	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	H	H	H	H
152	1	COOH	CN	S	H	H	H	C ₄ H ₉	H	H	H	H			
153	1	COOH	CN	Se	H	H	H	C ₄ H ₉	H	H	H	H			
154	1	COOH	CN	NH	H	H	H	C ₄ H ₉	H	H	H	H			
155	1	COOH	CN	NCH ₃	H	H	H	C ₄ H ₉	H	H	H	H			
156	1	COOH	CN	NPh	H	H	H	C ₄ H ₉	H	H	H	H			
157	1	COOLi	CN	S	H	H	H	C ₄ H ₉	H	H	H	H			
158	1	COONa	CN	S	H	H	H	C ₄ H ₉	H	H	H	H			
159	1	COOK	CN	S	H	H	H	C ₄ H ₉	H	H	H	H			
160	2	COOH	CN	S	H	H	H	C ₄ H ₉	H	H	H	H			
161	3	COOH	CN	S	H	H	H	C ₄ H ₉	H	H	H	H			
162	4	COOH	CN	S	H	H	H	C ₄ H ₉	H	H	H	H			
163	5	COOH	CN	S	H	H	H	C ₄ H ₉	H	H	H	H			
164	1	COOH	CN	S	CH ₃	H	H	C ₄ H ₉	H	H	H	H			
165	1	COOH	CN	S	H	CH ₃	CH ₃	C ₄ H ₉	H	H	H	H			
166	1	COOH	CN	S	CH ₃	CH ₃	CH ₃	C ₄ H ₉	H	H	H	H			
167	1	COOH	CN	S	H	C ₆ H ₁₃	H	C ₄ H ₉	H	H	H	H			
168	1	COOH	CN	S	H	H	C ₆ H ₁₃	C ₄ H ₉	H	H	H	H			
169	2	COOH	CN	S	H	CH ₃	CH ₃	C ₄ H ₉	H	H	H	H			
170	2	COOH	CN	S	CH ₃	CH ₃	CH ₃	C ₄ H ₉	H	H	H	H			
171	2	COOH	CN	S	H	H	H	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	H	H	H
172	2	CN	COOH	S	H	H	H	C ₈ H ₁₇	H	H	H	H			
173	2	COOH	CN	S	H	H	H	C ₄ H ₉	H	H	H	H			
174	2	COOH	CN	S	H	H	H	C ₄ H ₉	C ₄ H ₉	CH ₃	CH ₃	H	H	H	H
175	2	COOH	CN	S	H	H	H	C ₄ H ₉	C ₄ H ₉	H	H	H	H	H	H
176	2	COOH	CN	S	H	H	H	COCH ₃	COCH ₃	COCH ₃	COCH ₃	H	H	H	H
177	2	COOH	CN	S	H	H	H	Ph	Ph	Ph	Ph	H	H	H	H
178	2	COOH	CN	S	Cl	H	H	C ₄ H ₉	H	H	H	H			
179	2	COOH	CN	S	H	Cl	Cl	C ₄ H ₉	H	H	H	H			
180	2	COOH	CN	S	H	H	H	C ₄ H ₉	OH	H	H	H			

20

30

40

【 0 0 5 9 】

50

【表 7】

表 7

化合物	m_1	X_2	Y_2	Z_1	A_9	A_{10}	A_{11}	R_{14}	R_{15}	R_{16}	R_{17}	R_{18}	R_{19}	R_{20}	R_{21}
181	1	(1001)	H	S	H	H	H	C_4H_9	C_4H_9	C_4H_9	C_4H_9	H	H	H	H
182	1	(1002)	H	S	H	H	H	C_4H_9	C_4H_9	C_4H_9	C_4H_9	H	H	H	H
183	1	(1003)	H	S	H	H	H	C_4H_9	C_4H_9	C_4H_9	C_4H_9	H	H	H	H
184	1	(1004)	H	S	H	H	H	C_4H_9	C_4H_9	C_4H_9	C_4H_9	H	H	H	H
185	1	(1005)	H	S	H	H	H	C_4H_9	C_4H_9	C_4H_9	C_4H_9	H	H	H	H
186	1	(1006)	H	S	H	H	H	C_4H_9	C_4H_9	C_4H_9	C_4H_9	H	H	H	H
187	1	(1007)	H	S	H	H	H	C_4H_9	C_4H_9	C_4H_9	C_4H_9	H	H	H	H
188	1	(1008)	H	S	H	H	H	C_4H_9	C_4H_9	C_4H_9	C_4H_9	H	H	H	H
189	1	(1009)	H	S	H	H	H	C_4H_9	C_4H_9	C_4H_9	C_4H_9	H	H	H	H
190	1	(1010)	H	S	H	H	H	C_4H_9	C_4H_9	C_4H_9	C_4H_9	H	H	H	H
191	1	(1011)	H	S	H	H	H	C_4H_9	C_4H_9	C_4H_9	C_4H_9	H	H	H	H
192	1	(1012)	H	S	H	H	H	C_4H_9	C_4H_9	C_4H_9	C_4H_9	H	H	H	H
193	1	(1013)	H	S	H	H	H	C_4H_9	C_4H_9	C_4H_9	C_4H_9	H	H	H	H
194	1	(1014)	H	S	H	H	H	C_4H_9	C_4H_9	C_4H_9	C_4H_9	H	H	H	H
195	1	(1015)	H	S	H	H	H	C_4H_9	C_4H_9	C_4H_9	C_4H_9	H	H	H	H
196	1	(1016)	H	S	H	H	H	C_4H_9	C_4H_9	C_4H_9	C_4H_9	H	H	H	H
197	1	(1017)	H	S	H	H	H	C_4H_9	C_4H_9	C_4H_9	C_4H_9	H	H	H	H
198	1	(1018)	H	S	H	H	H	C_4H_9	C_4H_9	C_4H_9	C_4H_9	H	H	H	H
199	1	(1019)	H	S	H	H	H	C_4H_9	C_4H_9	C_4H_9	C_4H_9	H	H	H	H
200	1	(1020)	H	S	H	H	H	C_4H_9	C_4H_9	C_4H_9	C_4H_9	H	H	H	H
201	1	(1021)	H	S	H	H	H	C_4H_9	C_4H_9	C_4H_9	C_4H_9	H	H	H	H
202	1	(1022)	H	S	H	H	H	C_4H_9	C_4H_9	C_4H_9	C_4H_9	H	H	H	H
203	1	(1023)	H	S	H	H	H	C_4H_9	C_4H_9	C_4H_9	C_4H_9	H	H	H	H
204	1	(1024)	H	S	H	H	H	C_4H_9	C_4H_9	C_4H_9	C_4H_9	H	H	H	H
205	1	(1025)	H	S	H	H	H	C_4H_9	C_4H_9	C_4H_9	C_4H_9	H	H	H	H
206	1	(1026)	H	S	H	H	H	C_4H_9	C_4H_9	C_4H_9	C_4H_9	H	H	H	H
207	1	(1027)	H	S	H	H	H	C_4H_9	C_4H_9	C_4H_9	C_4H_9	H	H	H	H
208	1	(1028)	H	S	H	H	H	C_4H_9	C_4H_9	C_4H_9	C_4H_9	H	H	H	H
209	1	(1029)	H	S	H	H	H	C_4H_9	C_4H_9	C_4H_9	C_4H_9	H	H	H	H
210	1	(1030)	H	S	H	H	H	C_4H_9	C_4H_9	C_4H_9	C_4H_9	H	H	H	H

10

20

30

【 0 0 6 0 】

【表 8】

表8

化合物	m_1	X_2	Y_2	Z_1	A_9	A_{10}	A_{11}	R_{14}	R_{15}	R_{16}	R_{17}	R_{18}	R_{19}	R_{20}	R_{21}
211	1	(1031)	H	S	H	H	H	C_4H_9	C_4H_9	C_4H_9	C_4H_9	H	H	H	H
212	1	(1032)	H	S	H	H	H	C_4H_9	C_4H_9	C_4H_9	C_4H_9	H	H	H	H
213	1	(2001)		S	H	H	H	C_4H_9	C_4H_9	C_4H_9	C_4H_9	H	H	H	H
214	1	(2002)		S	H	H	H	C_4H_9	C_4H_9	C_4H_9	C_4H_9	H	H	H	H
215	1	(2003)		S	H	H	H	C_4H_9	C_4H_9	C_4H_9	C_4H_9	H	H	H	H
216	1	(2004)		S	H	H	H	C_4H_9	C_4H_9	C_4H_9	C_4H_9	H	H	H	H
217	1	(2005)		S	H	H	H	C_4H_9	C_4H_9	C_4H_9	C_4H_9	H	H	H	H
218	1	(2006)		S	H	H	H	C_4H_9	C_4H_9	C_4H_9	C_4H_9	H	H	H	H
219	1	(2007)		S	H	H	H	C_4H_9	C_4H_9	C_4H_9	C_4H_9	H	H	H	H
220	1	(2008)		S	H	H	H	C_4H_9	C_4H_9	C_4H_9	C_4H_9	H	H	H	H
221	1	(2009)		S	H	H	H	C_4H_9	C_4H_9	C_4H_9	C_4H_9	H	H	H	H
222	1	(2010)		S	H	H	H	C_4H_9	C_4H_9	C_4H_9	C_4H_9	H	H	H	H
223	1	(2011)		S	H	H	H	C_4H_9	C_4H_9	C_4H_9	C_4H_9	H	H	H	H
224	1	(2012)		S	H	H	H	C_4H_9	C_4H_9	C_4H_9	C_4H_9	H	H	H	H
225	1	(2013)		S	H	H	H	C_4H_9	C_4H_9	C_4H_9	C_4H_9	H	H	H	H
226	1	(2014)		S	H	H	H	C_4H_9	C_4H_9	C_4H_9	C_4H_9	H	H	H	H
227	1	(2015)		S	H	H	H	C_4H_9	C_4H_9	C_4H_9	C_4H_9	H	H	H	H
228	1	(2016)		S	H	H	H	C_4H_9	C_4H_9	C_4H_9	C_4H_9	H	H	H	H
229	1	(2017)		S	H	H	H	C_4H_9	C_4H_9	C_4H_9	C_4H_9	H	H	H	H
230	2	(1001)	H	S	H	H	H	C_4H_9	C_4H_9	C_4H_9	C_4H_9	H	H	H	H
231	2	(1002)	H	S	H	H	H	C_4H_9	C_4H_9	C_4H_9	C_4H_9	H	H	H	H
232	2	(1003)	H	S	H	H	H	C_4H_9	C_4H_9	C_4H_9	C_4H_9	H	H	H	H
233	2	(1004)	H	S	H	H	H	C_4H_9	C_4H_9	C_4H_9	C_4H_9	H	H	H	H
234	2	(1005)	H	S	H	H	H	C_4H_9	C_4H_9	C_4H_9	C_4H_9	H	H	H	H
235	2	(1006)	H	S	H	H	H	C_4H_9	C_4H_9	C_4H_9	C_4H_9	H	H	H	H
236	2	(1007)	H	S	H	H	H	C_4H_9	C_4H_9	C_4H_9	C_4H_9	H	H	H	H
237	2	(1008)	H	S	H	H	H	C_4H_9	C_4H_9	C_4H_9	C_4H_9	H	H	H	H
238	2	(1009)	H	S	H	H	H	C_4H_9	C_4H_9	C_4H_9	C_4H_9	H	H	H	H
239	2	(1010)	H	S	H	H	H	C_4H_9	C_4H_9	C_4H_9	C_4H_9	H	H	H	H
240	2	(1011)	H	S	H	H	H	C_4H_9	C_4H_9	C_4H_9	C_4H_9	H	H	H	H

10

20

30

【 0 0 6 1 】

【 表 9 】

表9

化合物	m_1	X_2	Y_2	Z_1	A_9	A_{10}	A_{11}	R_{14}	R_{15}	R_{16}	R_{17}	R_{18}	R_{19}	R_{20}	R_{21}
241	2	(1012)	H	S	H	H	H	C ₄ H ₉	H	H	H	H			
242	2	(1013)	H	S	H	H	H	C ₄ H ₉	H	H	H	H			
243	2	(1014)	H	S	H	H	H	C ₄ H ₉	H	H	H	H			
244	2	(1015)	H	S	H	H	H	C ₄ H ₉	H	H	H	H			
245	2	(1016)	H	S	H	H	H	C ₄ H ₉	H	H	H	H			
246	2	(1017)	H	S	H	H	H	C ₄ H ₉	H	H	H	H			
247	2	(1018)	H	S	H	H	H	C ₄ H ₉	H	H	H	H			
248	2	(1019)	H	S	H	H	H	C ₄ H ₉	H	H	H	H			
249	2	(1020)	H	S	H	H	H	C ₄ H ₉	H	H	H	H			
250	2	(1021)	H	S	H	H	H	C ₄ H ₉	H	H	H	H			
251	2	(1022)	H	S	H	H	H	C ₄ H ₉	H	H	H	H			
252	2	(1023)	H	S	H	H	H	C ₄ H ₉	H	H	H	H			
253	2	(1024)	H	S	H	H	H	C ₄ H ₉	H	H	H	H			
254	2	(1025)	H	S	H	H	H	C ₄ H ₉	H	H	H	H			
255	2	(1026)	H	S	H	H	H	C ₄ H ₉	H	H	H	H			
256	2	(1027)	H	S	H	H	H	C ₄ H ₉	H	H	H	H			
257	2	(1028)	H	S	H	H	H	C ₄ H ₉	H	H	H	H			
258	2	(1029)	H	S	H	H	H	C ₄ H ₉	H	H	H	H			
259	2	(1030)	H	S	H	H	H	C ₄ H ₉	H	H	H	H			
260	2	(1031)	H	S	H	H	H	C ₄ H ₉	H	H	H	H			
261	2	(1032)	H	S	H	H	H	C ₄ H ₉	H	H	H	H			
262	2	(1033)	H	S	H	H	H	C ₄ H ₉	H	H	H	H			
263	2	(2001)		S	H	H	H	C ₄ H ₉	H	H	H	H			
264	2	(2002)		S	H	H	H	C ₄ H ₉	H	H	H	H			
265	2	(2003)		S	H	H	H	C ₄ H ₉	H	H	H	H			
266	2	(2004)		S	H	H	H	C ₄ H ₉	H	H	H	H			
267	2	(2005)		S	H	H	H	C ₄ H ₉	H	H	H	H			
268	2	(2006)		S	H	H	H	C ₄ H ₉	H	H	H	H			
269	2	(2007)		S	H	H	H	C ₄ H ₉	H	H	H	H			
270	2	(2008)		S	H	H	H	C ₄ H ₉	H	H	H	H			

10

20

30

【 0 0 6 2 】

【 表 1 0 】

表10

化合物	m ₁	X ₂	Y ₂	Z ₁	A ₉	A ₁₀	A ₁₁	R ₁₄	R ₁₅	R ₁₆	R ₁₇	R ₁₈	R ₁₉	R ₂₀	R ₂₁
271	2	(2009)		S	H	H	H	C ₄ H ₉	H	H	H	H			
272	2	(2010)		S	H	H	H	C ₄ H ₉	H	H	H	H			
273	2	(2011)		S	H	H	H	C ₄ H ₉	H	H	H	H			
274	2	(2012)		S	H	H	H	C ₄ H ₉	H	H	H	H			
275	2	(2013)		S	H	H	H	C ₄ H ₉	H	H	H	H			
276	2	(2014)		S	H	H	H	C ₄ H ₉	H	H	H	H			
277	2	(2015)		S	H	H	H	C ₄ H ₉	H	H	H	H			
278	2	(2016)		S	H	H	H	C ₄ H ₉	H	H	H	H			
279	2	(2017)		S	H	H	H	C ₄ H ₉	H	H	H	H			
280	2	(2007)		S	H	H	H	C ₄ H ₉	H	H	H	H			
281	3	(2007)		S	H	H	H	C ₄ H ₉	H	H	H	H			
282	4	(2007)		S	H	H	H	C ₄ H ₉	H	H	H	H			
283	5	(2007)		S	H	H	H	C ₄ H ₉	H	H	H	H			
284	2	(2007)		S	H	H	H	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	H	H	H	H
285	2	(2007)		S	CH ₃	H	H	C ₄ H ₉	H	H	H	H			
286	2	(2007)		S	H	H	H	C ₄ H ₉	OH	H	H	H			
287	2	(2007)		S	H	H	H	C ₄ H ₉	CH ₃	H	H	H			
288	2	(2007)		S	H	H	H	C ₄ H ₉	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃			
289	2	(2007)		S	H	H	H	C ₄ H ₉	Cl	Cl	Cl	Cl			
290	2	(2007)		S	H	H	H	C ₄ H ₉	Br	Br	Br	Br			
291	2	(2007)		S	H	CH ₃	CH ₃	C ₄ H ₉	H	H	H	H			
292	2	(2007)		S	H	CH ₃	H	C ₄ H ₉	H	H	H	H			
293	2	(2007)		S	CH ₃	CH ₃	CH ₃	C ₄ H ₉	H	H	H	H			
294	2	(2007)		S	Cl	H	H	C ₄ H ₉	H	H	H	H			
295	2	(2007)		S	Cl	Cl	Cl	C ₄ H ₉	H	H	H	H			
296	2	(2007)		S	H	H	CH ₃	C ₄ H ₉	H	H	H	H			
297	2	(2007)		S	H	H	H	C ₈ H ₁₇	H	H	H	H			
298	2	(2007)		S	H	H	H	C ₁₈ H ₃₇	H	H	H	H			
299	2	(2007)		S	H	H	H	Ph	Ph	Ph	Ph	H	H	H	H
300	2	(2007)		S	H	H	H	C ₄ H ₉	C ₄ H ₉	H	H	H			

10

20

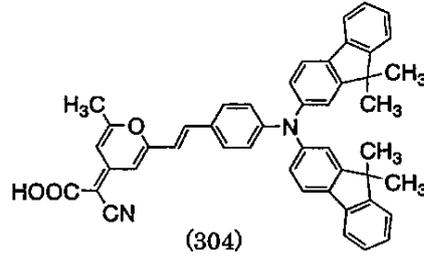
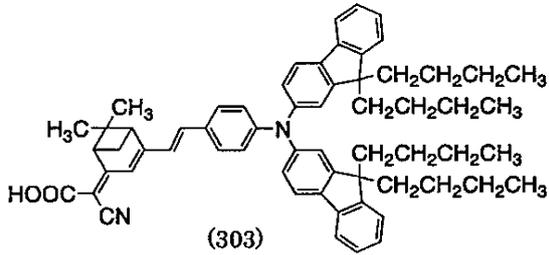
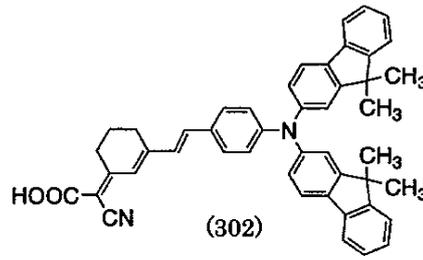
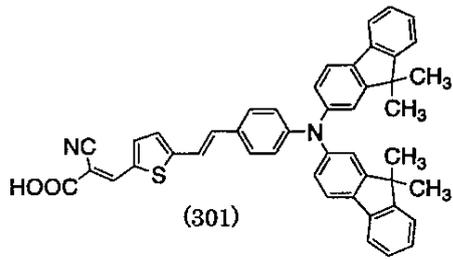
30

【0063】

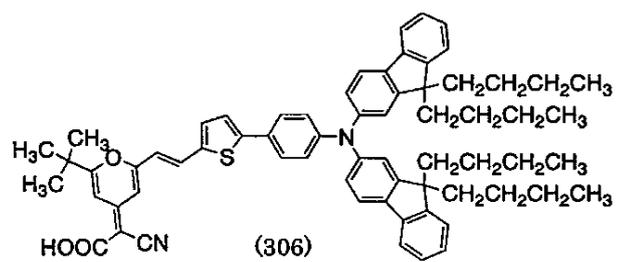
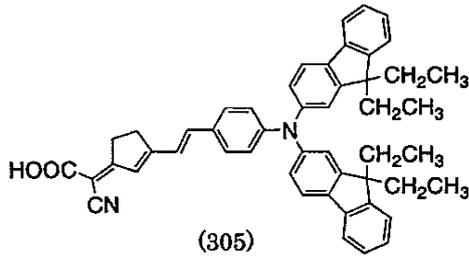
式(1)で表されるメチン系色素のその他の具体例を以下に示す。

【0064】

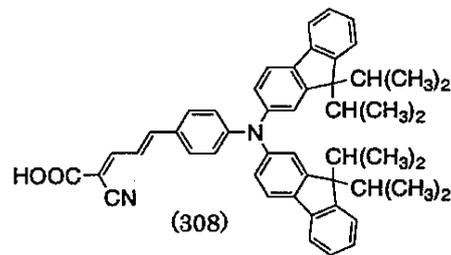
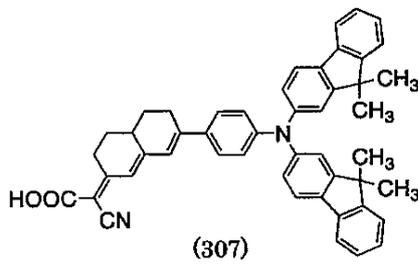
【化13】



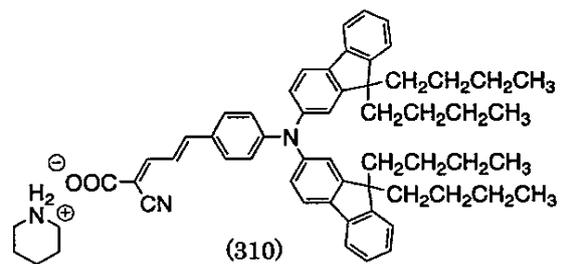
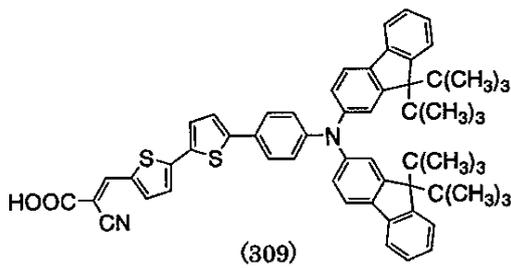
10



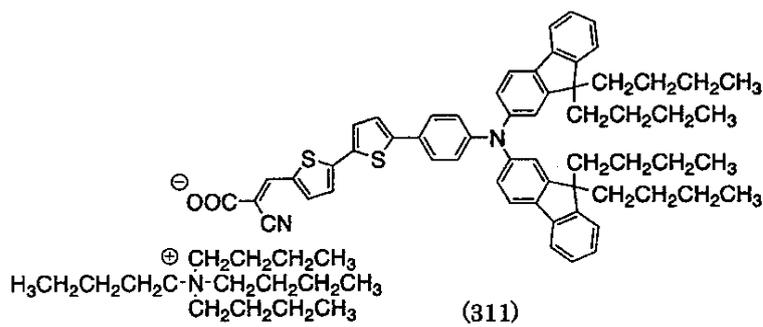
20

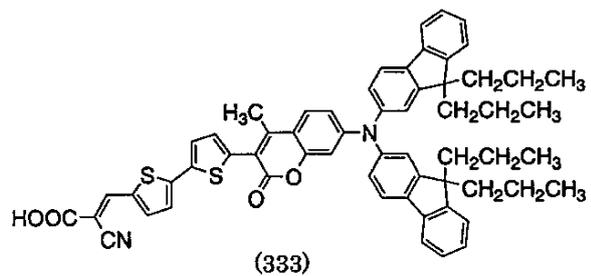
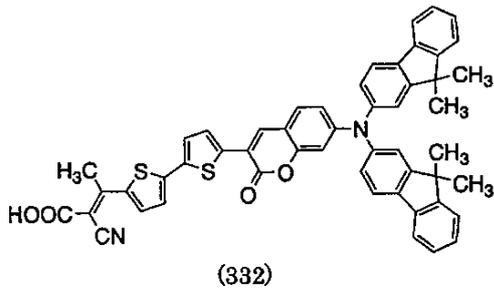
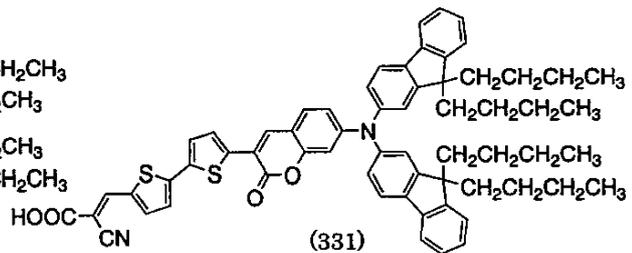
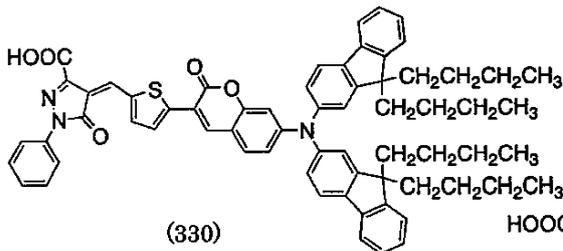
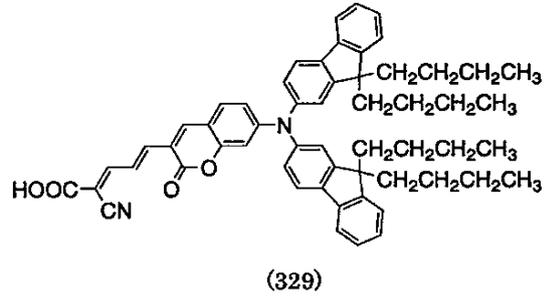
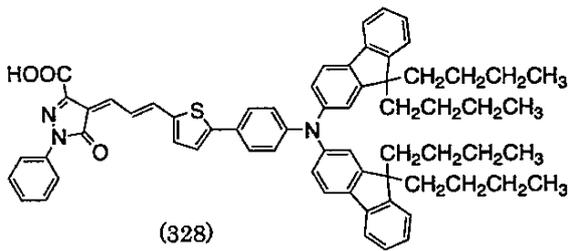
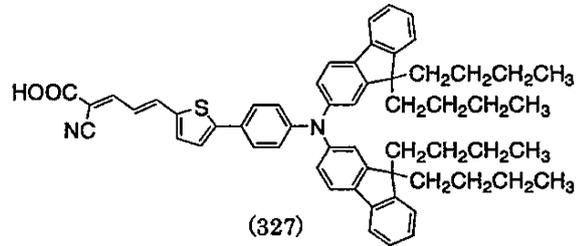
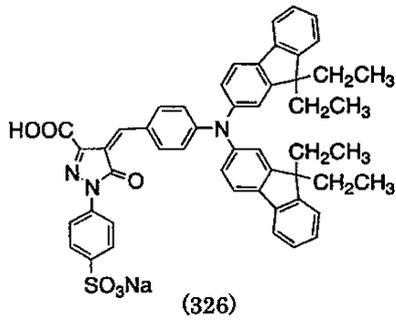
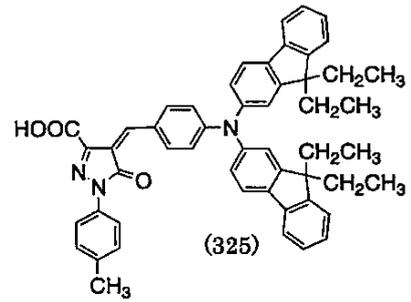
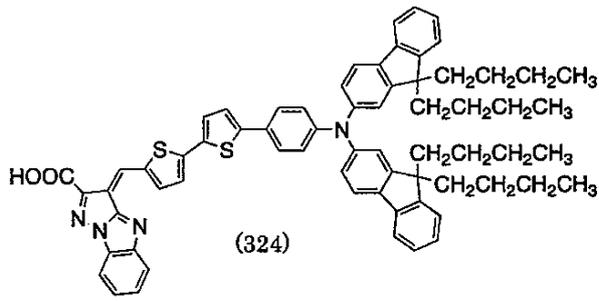


30



40





10

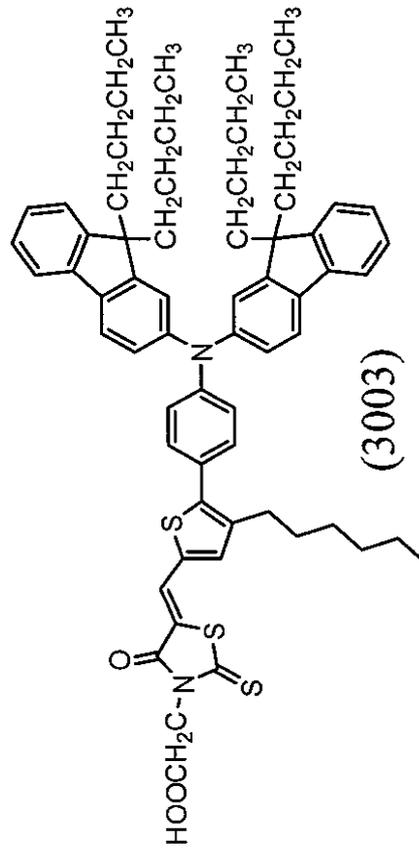
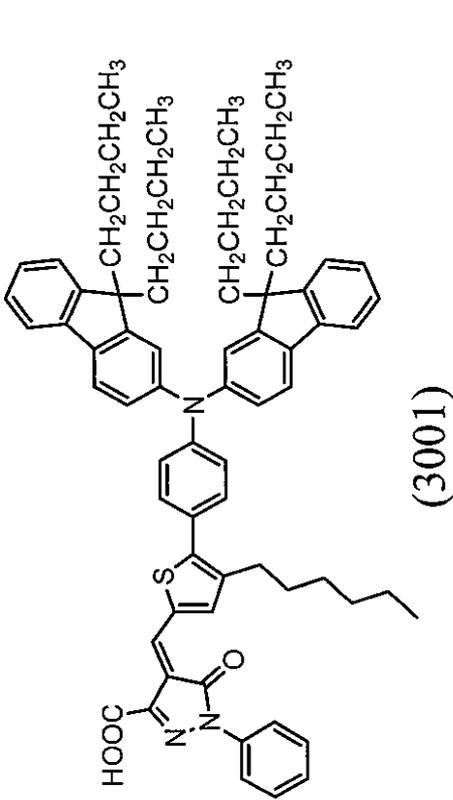
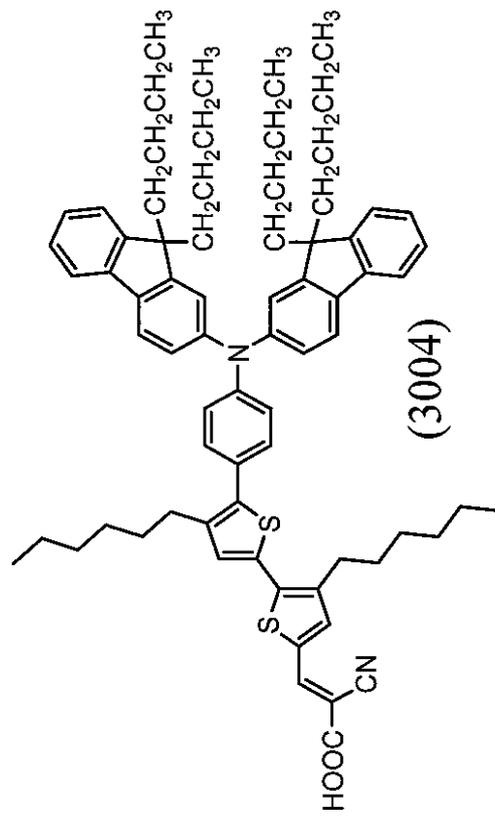
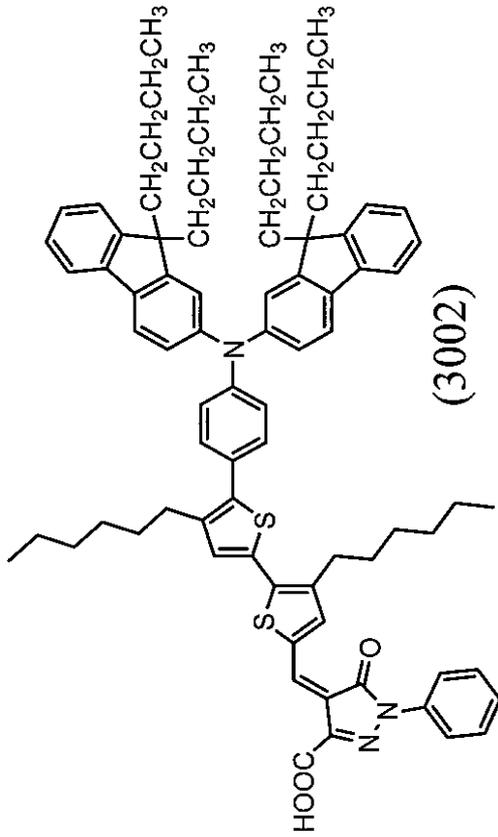
20

30

40

【 0 0 6 7 】

【 化 1 6 】

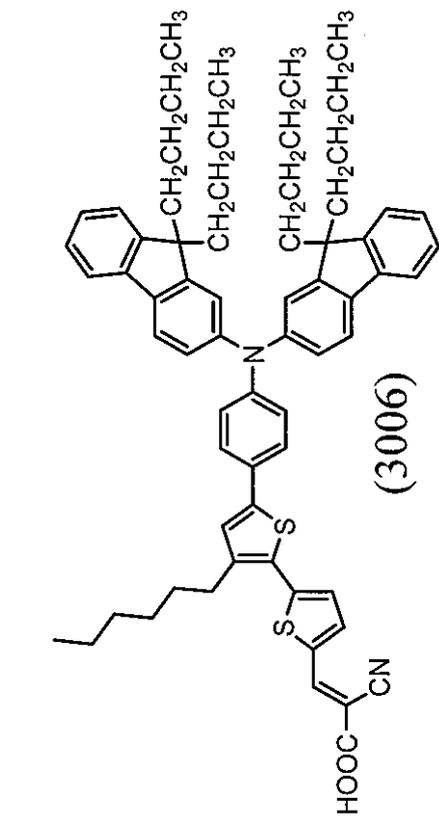


10

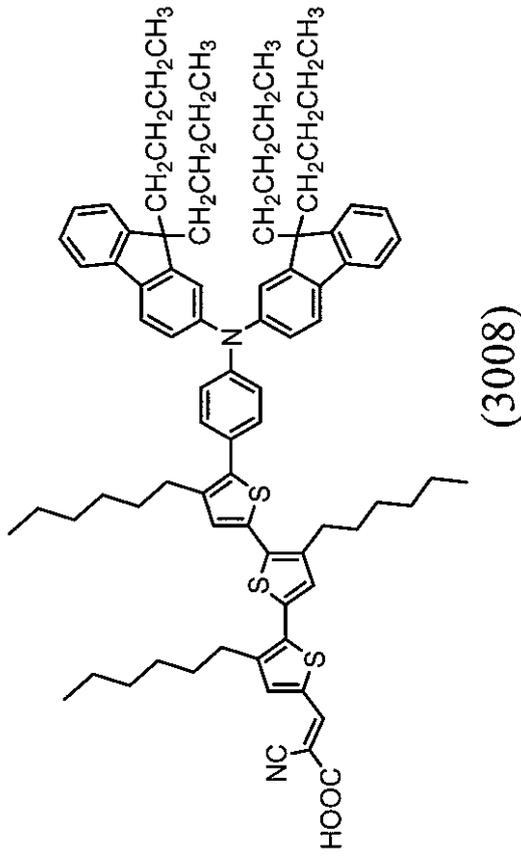
20

30

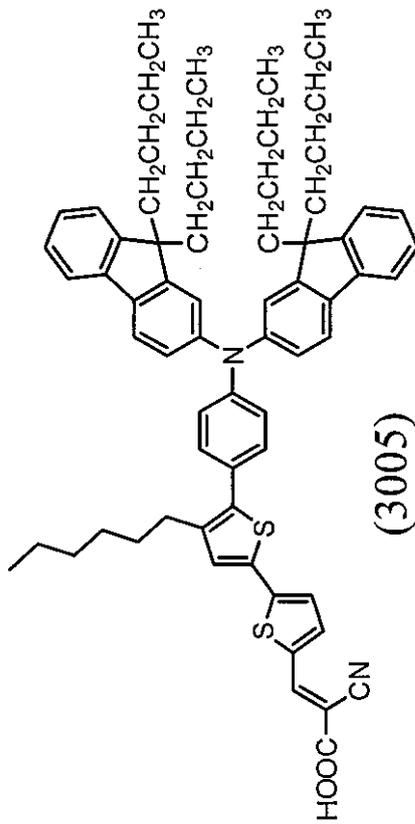
40



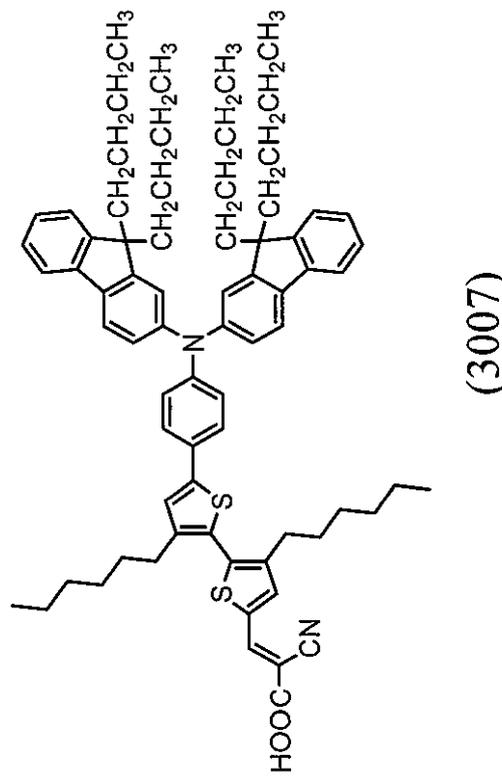
(3006)



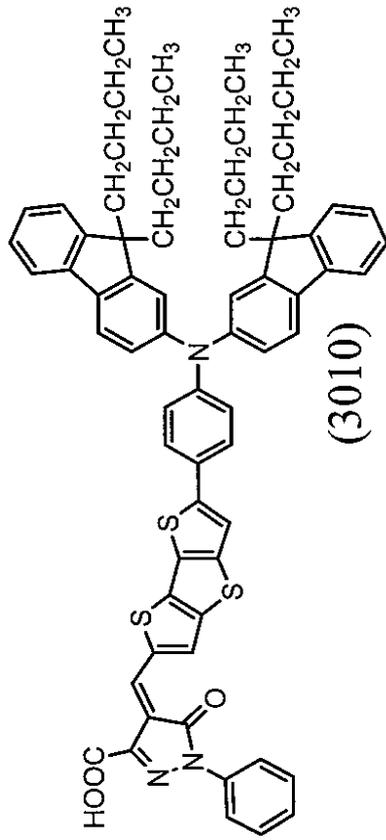
(3008)



(3005)

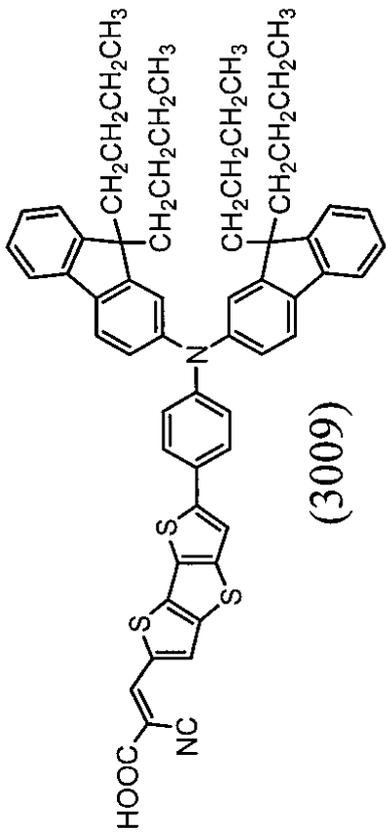


(3007)



10

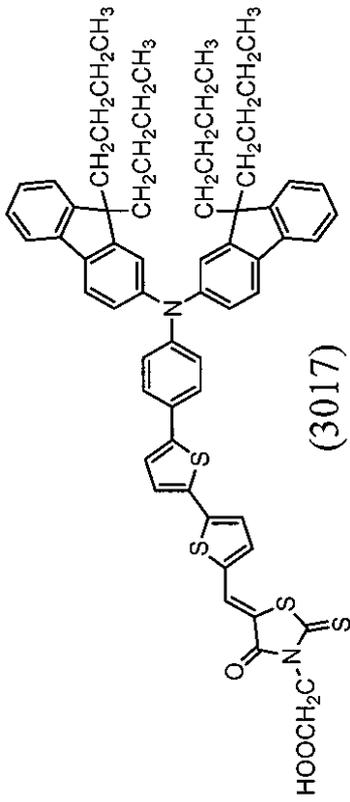
20



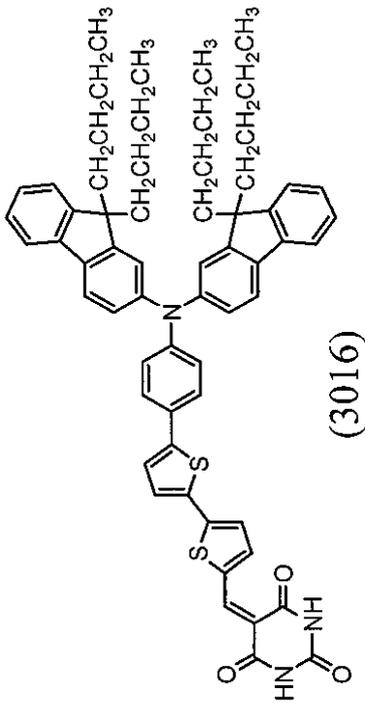
30

40

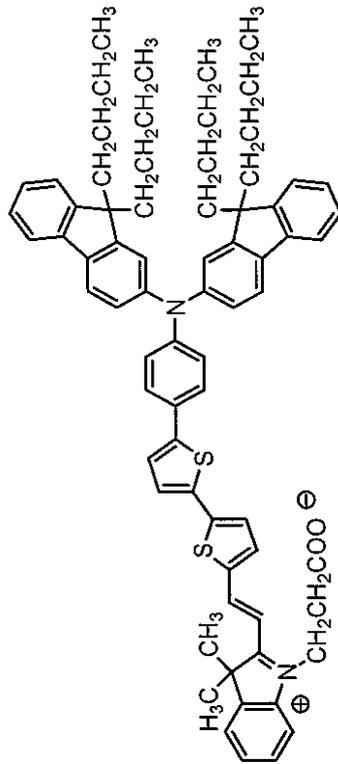
【 0 0 6 9 】
【 化 1 8 - 1 】



(3017)



(3016)



(3018)

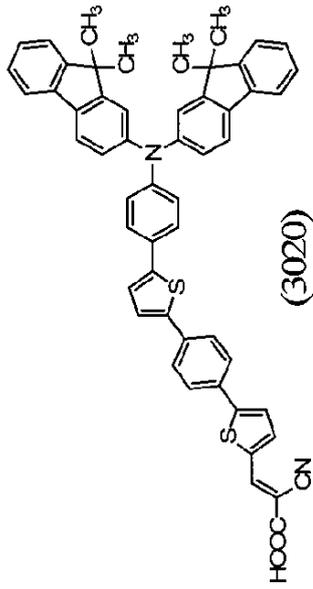
10

20

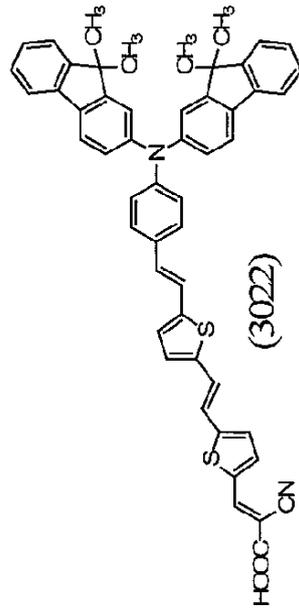
30

40

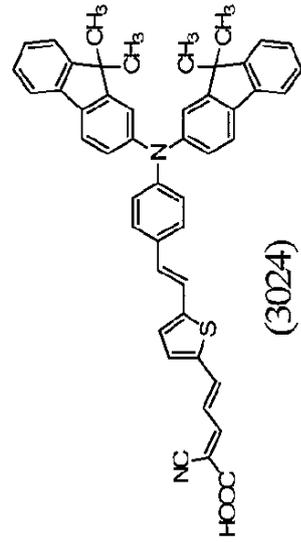
【 0 0 7 0 】
【 化 1 9 - 1 】



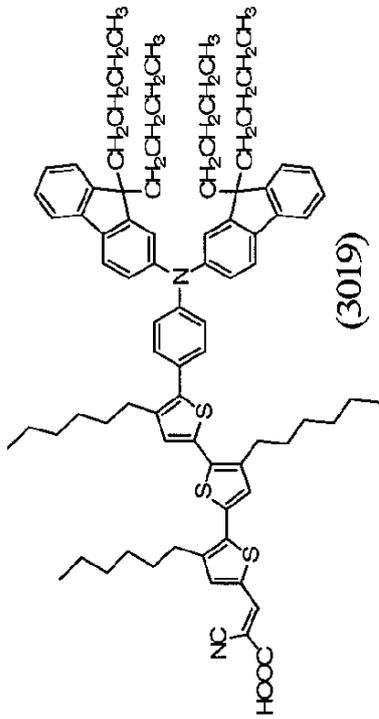
(3020)



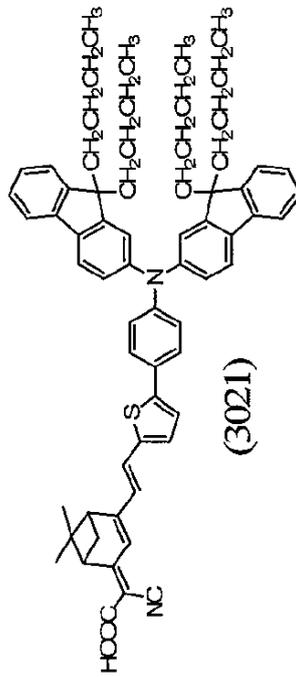
(3022)



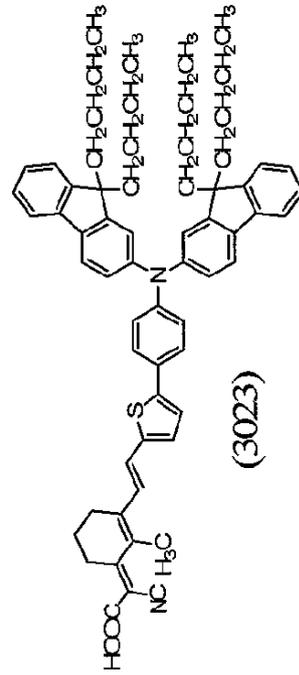
(3024)



(3019)



(3021)



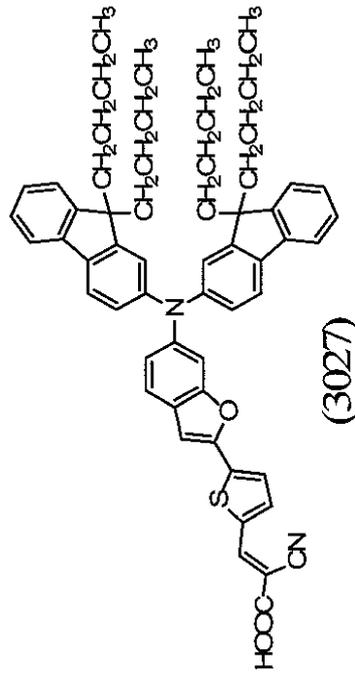
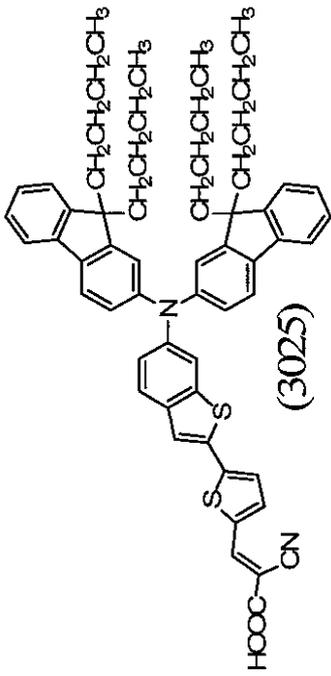
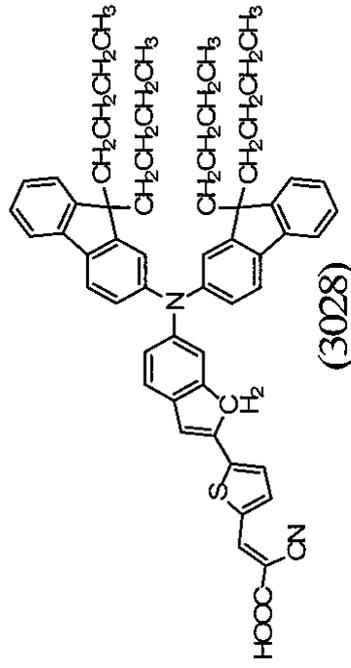
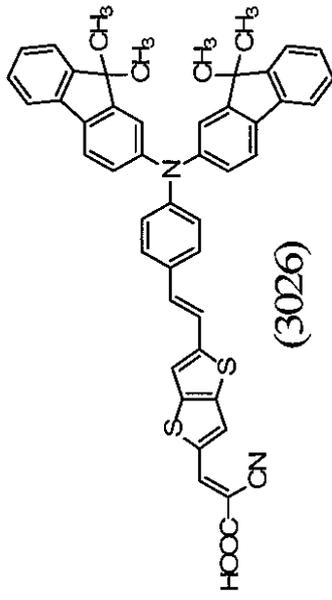
(3023)

【化 1 9 - 2】

10

20

30



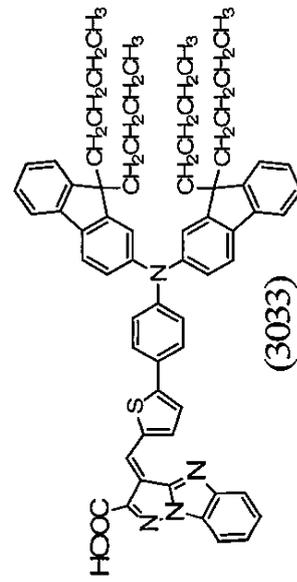
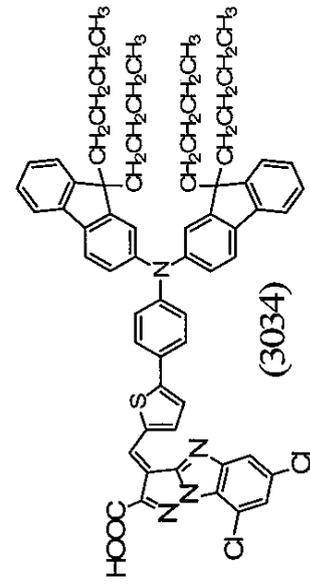
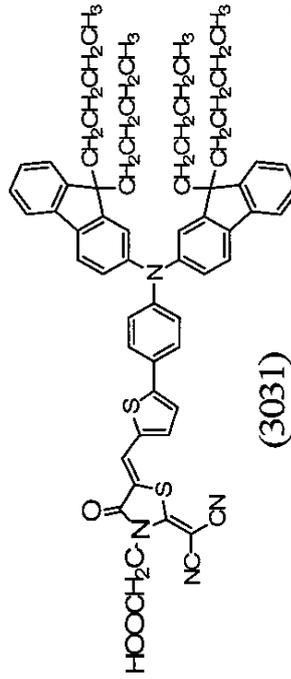
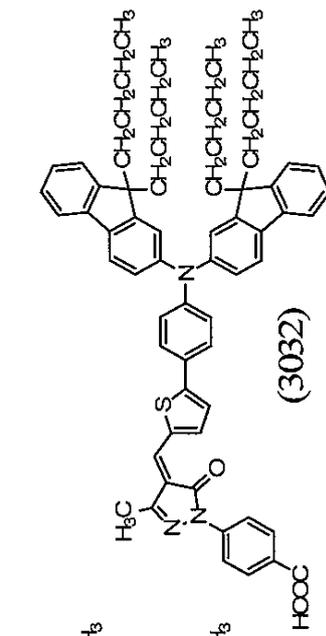
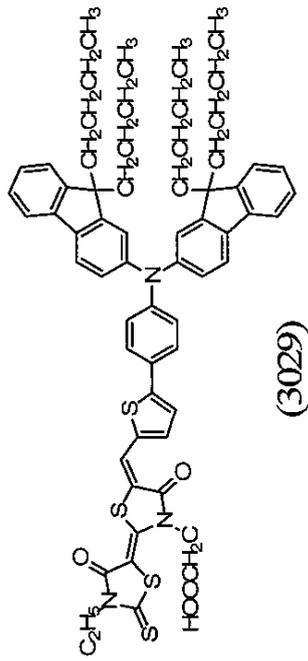
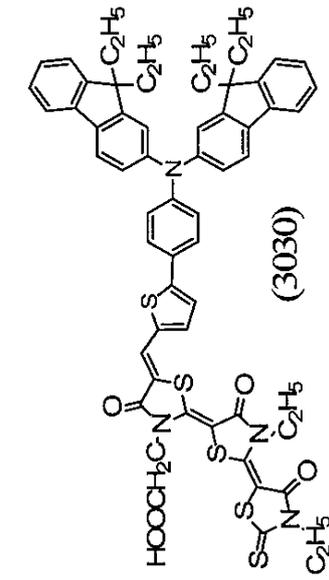
10

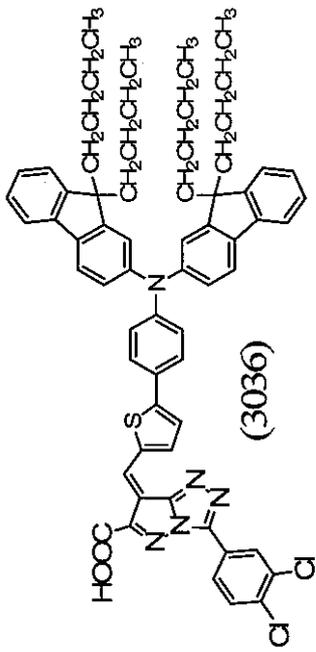
20

30

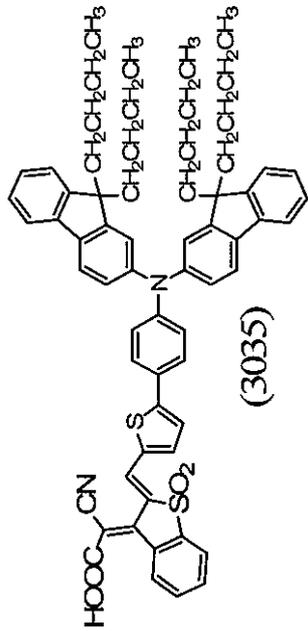
40

【 0 0 7 1 】
【 化 2 0 - 1 】

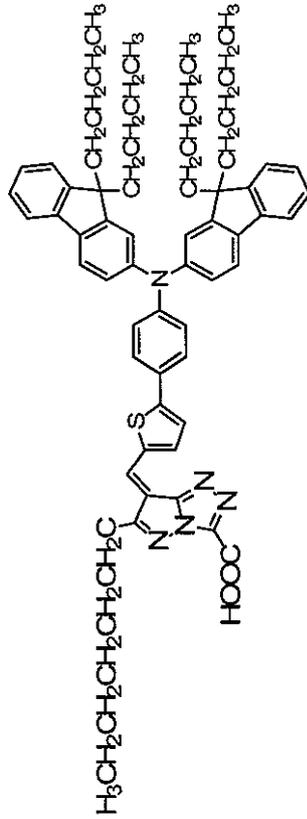




(3036)



(3035)



(3037)

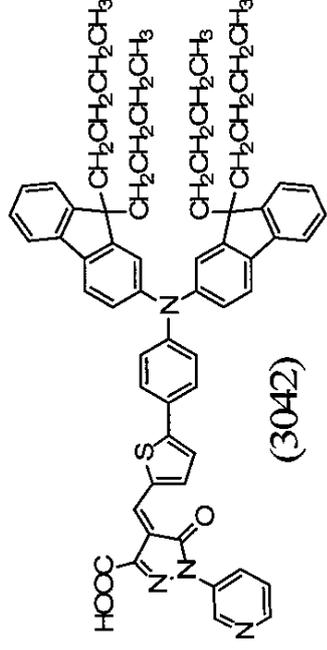
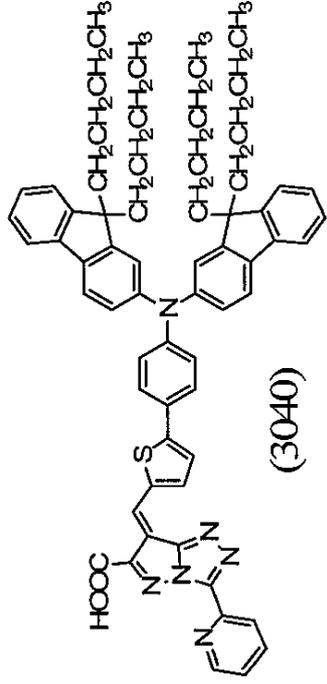
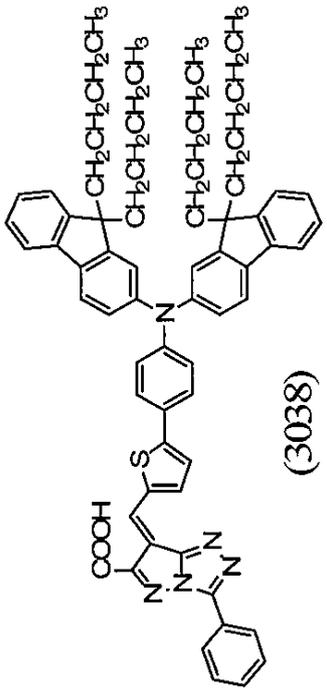
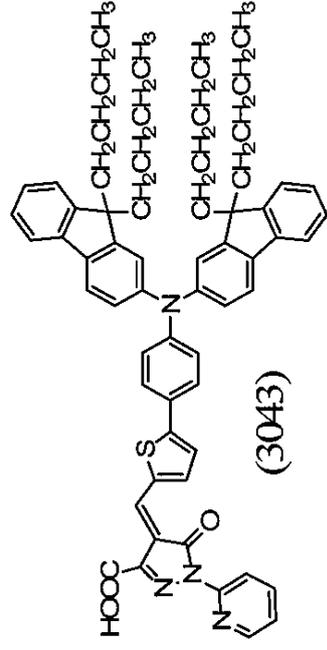
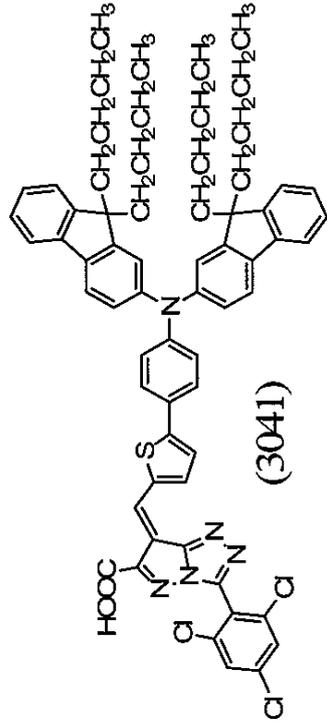
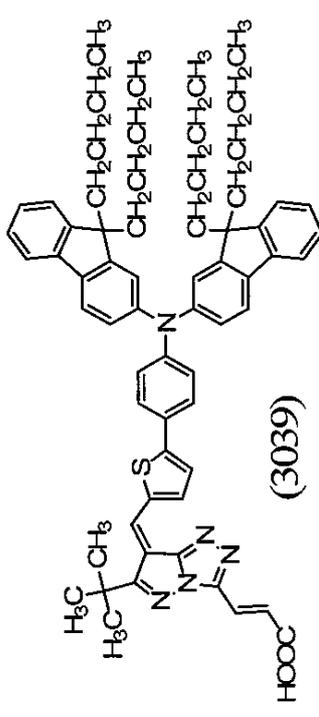
【 0 0 7 2 】
【 化 2 1 - 1 】

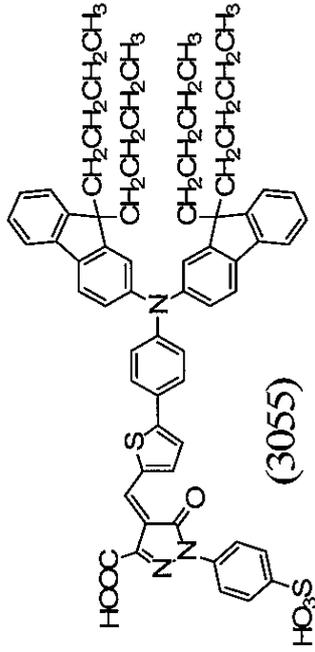
10

20

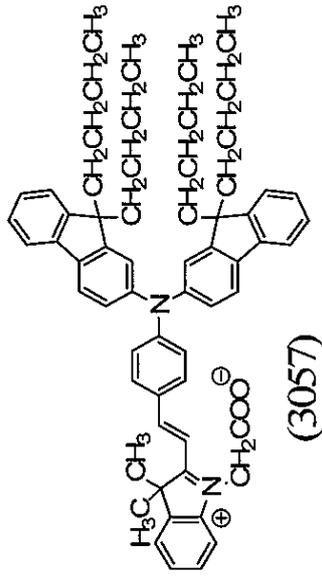
30

40

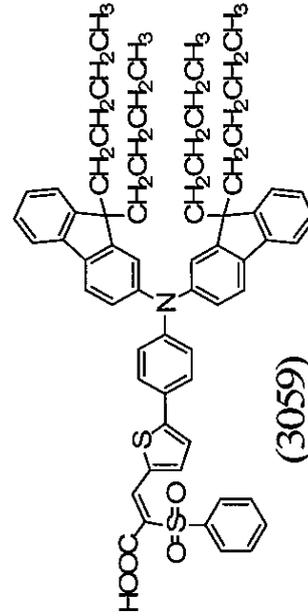




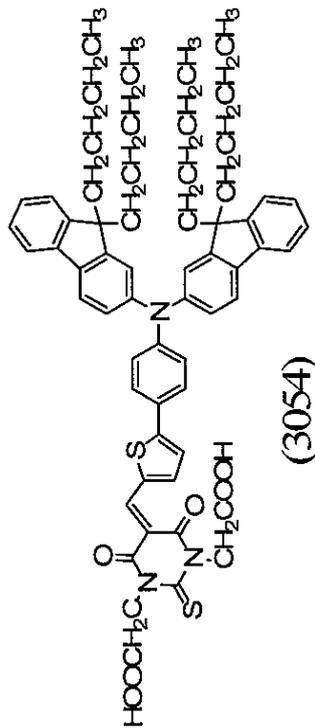
(3055)



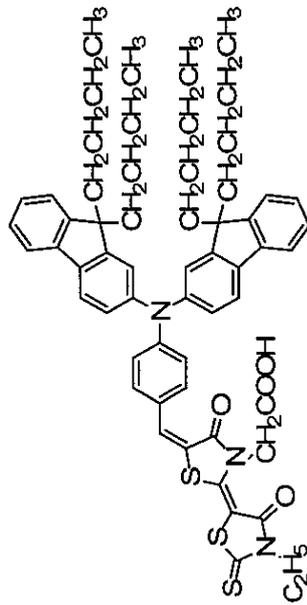
(3057)



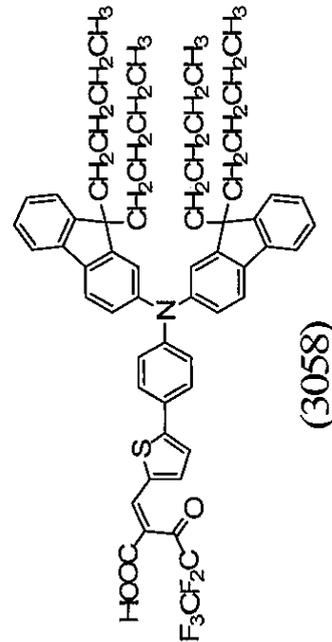
(3059)



(3054)



(3056)



(3058)

【 0 0 7 4 】

本発明の色素増感光電変換素子は、例えば、酸化物半導体微粒子を用いて基板上に酸化物半導体微粒子の薄膜を設け、次いでこの薄膜に式(1)の色素を担持させたものである。

本発明で酸化物半導体微粒子の薄膜を設ける基板としてはその表面が導電性であるものが好ましいが、そのような基板は市場にて容易に入手可能である。例えば、ガラス又はポリエチレンテレフタレート若しくはポリエーテルスルホン等の透明性のある高分子材料等の表面にインジウム、フッ素、アンチモンをドーブした酸化スズなどの導電性金属酸化物や銅、銀、金等の金属の薄膜を設けたものを基板として用いることが出来る。その導電性としては通常1000以下であれば良く、特に100以下のものが好ましい。

10

20

30

40

50

又、酸化物半導体の微粒子としては金属酸化物が好ましく、その具体例としてはチタン、スズ、亜鉛、タングステン、ジルコニウム、ガリウム、インジウム、イットリウム、ニオブ、タンタル、バナジウムなどの酸化物が挙げられる。これらのうちチタン、スズ、亜鉛、ニオブ、インジウム等の酸化物が好ましく、これらのうち酸化チタン、酸化亜鉛、酸化スズが最も好ましい。これらの酸化物半導体は単一で使用することも出来るが、混合したり、半導体の表面にコーティングさせて使用することも出来る。また酸化物半導体の微粒子の粒径は平均粒径として、通常1～500nmで、好ましくは1～100nmである。またこの酸化物半導体の微粒子は大きな粒径のものと小さな粒径のものを混合したり、多層にして用いることも出来る。

【0075】

酸化物半導体微粒子の薄膜は酸化物半導体微粒子をスプレー噴霧などで直接前記基板上に半導体微粒子の薄膜として形成する方法；基板を電極として電氣的に半導体微粒子を薄膜状に析出させる方法；半導体微粒子のスラリー又は半導体アルコキサイド等の半導体微粒子の前駆体を加水分解することにより得られた微粒子を含有するペーストを基板の上に塗布した後、乾燥、硬化もしくは焼成する方法等によって製造することが出来る。酸化物半導体を用いる電極の性能上、スラリーを用いる方法が好ましい。この方法の場合、スラリーは2次凝集している酸化物半導体微粒子を常法により分散媒中に平均1次粒子径が1～200nmになるように分散させることにより得られる。

【0076】

スラリーを分散させる分散媒としては半導体微粒子を分散させ得るものであれば何でも良い。水、エタノール等のアルコール、アセトン、アセチルアセトン等のケトン、ヘキサン等の炭化水素等が用いられ、これらは混合して用いても良い。また水を用いることはスラリーの粘度変化を少なくするという点で好ましい。また酸化物半導体微粒子の分散状態を安定化させる目的で分散安定剤を用いることが出来る。用いる分散安定剤の例としては例えば酢酸、塩酸、硝酸等の酸、又はアセチルアセトン、アクリル酸、ポリエチレングリコール、ポリビニルアルコール等の有機溶媒等が挙げられる。

【0077】

スラリーを塗布した基板は焼成しても良い。その焼成温度は通常100以上、好ましくは200以上で、かつ上限はおおむね基材の融点（軟化点）以下である。通常上限は900であり、好ましくは600以下である。また焼成時間には特に限定はないがおおむね4時間以内が好ましい。基板上の薄膜の厚みは通常1～200 μ mで、好ましくは1～50 μ mである。

【0078】

酸化物半導体微粒子の薄膜に2次処理を施してもよい。すなわち例えば半導体と同一の金属のアルコキサイド、塩化物、硝化物、硫化物等の溶液に直接、基板ごと薄膜を浸漬させて乾燥もしくは再焼成することにより半導体微粒子の薄膜の性能を向上させることもできる。金属アルコキサイドとしてはチタンエトキサイド、チタンイソプロポキサイド、チタンt-ブトキサイド、n-ジブチル-ジアセチルスズ等が挙げられ、それらのアルコール溶液が用いられる。塩化物としては例えば四塩化チタン、四塩化スズ、塩化亜鉛等が挙げられ、その水溶液が用いられる。このようにして得られた酸化物半導体薄膜は酸化物半導体の微粒子から成っている。

【0079】

次に酸化物半導体微粒子の薄膜に本発明の前記式(1)で表されるメチン系色素を担持させる方法について説明する。

前記式(1)のメチン系色素を担持させる方法としては、該色素を溶解しうる溶媒にて色素を溶解して得た溶液、又は溶解性の低い色素にあっては色素を分散せしめて得た分散液に上記酸化物半導体微粒子の薄膜の設けられた基板を浸漬する方法が挙げられる。溶液又は分散液中の濃度は色素によって適宜決める。その溶液中に半導体微粒子の薄膜が設けられた基板を浸す。浸漬温度はおおむね常温から溶媒の沸点迄であり、また浸漬時間は1分から48時間程度である。色素を溶解させるのに使用しうる溶媒の具体例として、メタ

10

20

30

40

50

ノール、エタノール、イソプロパノール、テトラヒドロフラン(THF)、アセトニトリル、ジメチルスルホキシド(DMSO)、ジメチルホルムアミド(DMF)、アセトン、n-ブタノール、t-ブタノール、水、n-ヘキサン、クロロホルム、ジクロロメタン、トルエン等が挙げられる。色素の溶解度等に合わせて、単独または複数を混合して用いることができる。また、色素の溶解度が極めて低い場合等には、テトラメチルアンモニウムヨウダイド、テトラ-n-ブチルアンモニウムブロミド等の塩を添加して色素を溶解させ用いることも可能である。溶液の色素濃度は通常 $1 \times 10^{-6} \text{ M} \sim 1 \text{ M}$ が良く、好ましくは $1 \times 10^{-5} \text{ M} \sim 1 \times 10^{-1} \text{ M}$ である。浸漬が終わった後、風乾又は必要により加熱して溶媒を除去する。この様にして式(1)のメチン系色素で増感された酸化物半導体微粒子の薄膜を有した本発明の光電変換素子が得られる。

10

【0080】

担持する前記式(1)のメチン系色素は1種類でも良いし、数種類混合しても良い。又、混合する場合は本発明の式(1)のメチン系色素同士でも良いし、他の色素や金属錯体色素を混合しても良い。特に吸収波長の異なる色素同士を混合することにより、幅広い吸収波長を利用することが出来、変換効率の高い太陽電池が得られる。混合しうる金属錯体色素の例としては特に制限は無いが非特許文献2に示されているルテニウム錯体やその4級アンモニウム塩化合物、フタロシアニン、ポルフィリンなどが好ましい。混合利用する有機色素としては無金属のフタロシアニン、ポルフィリンやシアニン、メロシアニン、オキソノール、トリフェニルメタン系、特許文献2に示されるアクリル酸系色素などのメチン系色素や、キサンテン系、アゾ系、アンスラキノン系、ペリレン系等の色素が挙げられる。好ましくはルテニウム錯体やメロシアニン、アクリル酸系等のメチン系色素が挙げられる。色素を2種以上用いる場合は色素を半導体微粒子の薄膜に順次吸着させても、混合溶解して吸着させても良い。

20

【0081】

混合する色素の比率は特に限定は無く、それぞれの色素より最適化条件が適宜選択される。一般的に等モルずつの混合から、1つの色素につき、10%モル程度以上使用するのが好ましい。2種以上の色素を溶解又は分散した溶液を用いて、酸化物半導体微粒子の薄膜に色素を吸着する場合、溶液中の色素合計の濃度は1種類のみ担持する場合と同様で良い。色素を混合して使用する場合の溶媒としては前記したような溶媒が使用可能であり、使用する各色素用の溶媒は同一でも異なっても良い。

30

【0082】

酸化物半導体微粒子の薄膜に色素を担持する際、色素同士の会合を防ぐために包摂化合物の共存下、色素を担持することが有利である。ここで包摂化合物としてはコール酸等のステロイド系化合物、クラウンエーテル、シクロデキストリン、カリックスアレン、ポリエチレンオキサイドなどが挙げられる。好ましいものの具体例としてはデオキシコール酸、デヒドロデオキシコール酸、ケノデオキシコール酸、コール酸メチルエステル、コール酸ナトリウム等のコール酸類、ポリエチレンオキサイド等が挙げられる。また、色素を担持させた後、4-t-ブチルピリジン等のアミン化合物で半導体微粒子の薄膜を処理しても良い。処理の方法は例えばアミンのエタノール溶液に色素を担持した半導体微粒子の薄膜の設けられた基板を浸す方法等が採られる。

40

【0083】

本発明の太陽電池は上記酸化物半導体微粒子の薄膜に色素を担持させた光電変換素子を一方の電極とし、対極、レドックス電解質又は正孔輸送材料又はp型半導体等から構成される。レドックス電解質、正孔輸送材料、p型半導体等の形態としては、液体、凝固体(ゲル及びゲル状)、固体などそれ自体公知のものが使用出来る。液状のものとしてはレドックス電解質、熔融塩、正孔輸送材料、p型半導体等をそれぞれ溶媒に溶解させたものや常温熔融塩などが挙げられる。凝固体(ゲル及びゲル状)の場合は、これらをポリマーマトリックスや低分子ゲル化剤等に含ませたもの等がそれぞれ挙げられる。固体のものとしてはレドックス電解質、熔融塩、正孔輸送材料、p型半導体等を用いることができる。正孔輸送材料としてはアミン誘導体やポリアセチレン、ポリアニリン、ポリチオフェンなど

50

の導電性高分子、トリフェニレン系化合物などが挙げられる。又、p型半導体としてはCuI、CuSCN等が挙げられる。対極としては導電性を持っており、レドックス電解質の還元反応を触媒的に作用するものが好ましい。例えばガラス又は高分子フィルムに白金、カーボン、ロジウム、ルテニウム等を蒸着したり、導電性微粒子を塗り付けたものが用いられる。

【0084】

本発明の太陽電池に用いるレドックス電解質としてはハロゲンイオンを対イオンとするハロゲン化合物及びハロゲン分子からなるハロゲン酸化還元系電解質、フェロシアン酸塩-フェリシアン酸塩やフェロセン-フェリシニウムイオン、コバルト錯体などの金属錯体等の金属酸化還元系電解質、アルキルチオール-アルキルジスルフィド、ピオロゲン色素、ヒドロキノン-キノン等の有機酸化還元系電解質等を挙げることができる。その中でも、ハロゲン酸化還元系電解質が好ましい。ハロゲン化合物-ハロゲン分子からなるハロゲン酸化還元系電解質におけるハロゲン分子としては、例えばヨウ素分子や臭素分子等が挙げられる。その中でも、ヨウ素分子が好ましい。又、ハロゲンイオンを対イオンとするハロゲン化合物としては、例えばLiBr、NaBr、KBr、LiI、NaI、KI、CsI、CaI₂、MgI₂、CuI等のハロゲン化金属塩あるいはテトラアルキルアンモニウムヨード、イミダゾリウムヨード、ピリジニウムヨードなどのハロゲンの有機4級アンモニウム塩等が挙げられる。その中でも、ヨウ素イオンを対イオンとする塩類が好ましい。また、上記ヨウ素イオンの他にビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミドイオン、ジシアノイミドイオン等のイミドイオンを対イオンとする電解質を用いることも好ましい。

【0085】

また、レドックス電解質はそれを含む溶液の形で構成されている場合、その溶媒には電気化学的に不活性なものが用いられる。例えばアセトニトリル、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、3-メトキシプロピオニトリル、メトキシアセトニトリル、エチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、 γ -ブチロラクトン、ジメトキシエタン、ジエチルカーボネート、ジエチルエーテル、ジエチルカーボネート、ジメチルカーボネート、1,2-ジメトキシエタン、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキサイド、1,3-ジオキサラン、メチルフォルメート、2-メチルテトラヒドロフラン、3-メチル-オキサゾリジン-2-オン、スルフォラン、テトラヒドロフラン、水等が挙げられる。これらの中でも、特に、アセトニトリル、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、3-メトキシプロピオニトリル、メトキシアセトニトリル、エチレングリコール、3-メチル-オキサゾリジン-2-オン、 γ -ブチロラクトン等が好ましい。これらは単独もしくは2種以上組み合わせ用いても良い。ゲル状電解質の場合は、オリゴマ-及びポリマー等のマトリックスに電解質あるいは電解質溶液を含有させたものや、非特許文献3に記載の低分子ゲル化剤等に同じく電解質あるいは電解質溶液を含有させたもの等が挙げられる。レドックス電解質の濃度は通常0.01~99重量%で、好ましくは0.1~90重量%程度である。

【0086】

本発明の太陽電池は、基板上の酸化物半導体微粒子の薄膜に本発明の式(1)のメチン系色素を担持した光電変換素子の電極に、それを挟むように対極を配置する。その間にレドックス電解質を含んだ溶液を充填することにより得られる。

【実施例】

【0087】

以下に実施例に基づき、本発明を更に詳細に説明するが、本発明がこれらの実施例に限定されるものではない。実施例中、部は特に指定しない限り質量部を表す。溶液の濃度を表すMは、mol/Lを表す。又、化合物番号は前記の具体例における化合物番号である。更に最大吸収波長はUV-VIS RECORDING SPECTROPHOTOMETER(UV-2500PC、島津製作所製)により、核磁気共鳴はジェミニ 300(バリアン社製)により、MassスペクトルはLIQUID CHROMATOGRA

10

20

30

40

50

PH MASS SPECTROMETER (LCMS-2010EV、島津製作所製) でそれぞれ測定した。

【0088】

合成例 1

フルオレン 56.8 部、メタノール 200 部、63%硫酸水溶液 37 部、ヨウ素 31 部、34%ヨウ素酸水溶液 34 部を 60 で 5 時間攪拌した。攪拌終了後、ろ過し、水 100 部で二回洗浄し、70 で一晩乾燥した。乾燥後、メタノールで再結晶し、2-ヨードフルオレン 60 部を白色粉末として得た。

【0089】

合成例 2

2-ヨードフルオレン 20 部をジメチルスルホキシド (DMSO) 114 部とテトラヒドロフラン (THF) 23 部の混合溶液に溶解し、25 で 10 分攪拌した。その後、攪拌しながら、カリウム-tert-ブトキシド 8.6 部を添加した。20 分後、ヨウ化ブチル 14.6 部を添加し、さらに 20 分後、カリウム-tert-ブトキシド 8.6 部を添加した。その 20 分後、ヨウ化ブチル 14.6 部を添加し、25 で 2 時間攪拌した。攪拌終了後、反応液から THF を留去し、トルエン-水で抽出しトルエン相を硫酸マグネシウムで乾燥後、トルエンを留去し、褐色タール状固体を得た。この褐色タール状固体をカラムクロマト (ヘキサン-酢酸エチル) で分離、精製し、9,9-ジブチル-2-ヨードフルオレン 25 部を無色の結晶として得た。

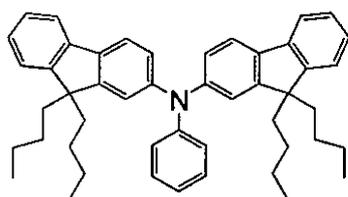
【0090】

合成例 3

9,9-ジブチル-2-ヨードフルオレン 40 部とアニリン 3.7 部、炭酸カリウム 30 部、銅粉 (200メッシュ) 6 部、18-クラウン-6 0.87 部をジメチルホルムアミド (DMF) 50 部に溶解し、窒素雰囲気下 160 で 24 時間反応させた。反応終了後、ろ過し、ろ液を酢酸エチル-水で抽出し、酢酸エチル相を硫酸マグネシウムで乾燥後、酢酸エチルを留去し、褐色のタール状物質を得た。この褐色タール物質をカラムクロマト (ヘキサン-酢酸エチル) で分離、精製し、9,9-ジブチル-N-(9,9-ジブチルフルオレニル)-N-フェニルフルオレンアミン 15 部 (下記化合物 (344)) を無色結晶として得た。

【0091】

【化 23】



(344)

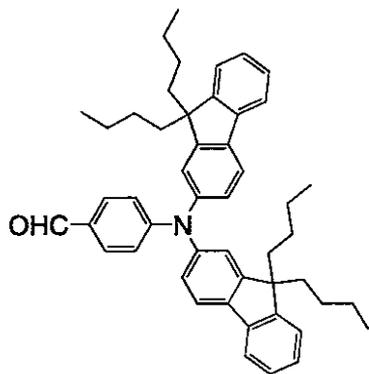
【0092】

合成例 4

ジメチルホルムアミド (DMF) 20 部を 5 に冷却し、オキシ塩化リン 0.3 部を、6 以下に保ちながら徐々に添加した。添加後、反応液を 25 に保ちながら、1 時間攪拌した。その後、9,9-ジブチル-N-(9,9-ジブチルフルオレニル)-N-フェニルフルオレンアミン (上記化合物 (344)) 1 部を添加し、25 で 2 時間攪拌し、その後 60 で 1 時間攪拌した。反応終了後、反応液を水 200 部に加え、さらに 5% 水酸化ナトリウム水溶液を pH が 12 以上になるまで添加した。析出した結晶をろ過し、水 100 部で洗浄し、70 で一晩乾燥、その後、カラムクロマト (ヘキサン-酢酸エチル) で分離、精製し、下記化合物 (345) 0.8 部を黄色結晶として得た。

【0093】

【化 2 4】



(345)

10

【 0 0 9 4】

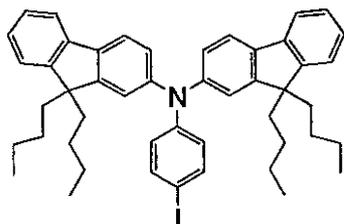
合成例 5

9,9-ジブチル-N-(9,9-ジブチルフルオレニル)-N-フェニルフルオレンアミン(上記化合物344)5部、ベンジルトリメチルアンモニウムジクロロヨウ素酸塩3部をメタノール36部、クロロホルム77部の混合溶液に溶解させ、攪拌しながら炭酸カルシウム1部を添加し、25℃で2時間攪拌した。攪拌終了後、反応液を5%チオ硫酸ナトリウム水溶液-クロロホルムで抽出しクロロホルム相を硫酸マグネシウムで乾燥後、クロロホルムを留去し、黄黒色タール状物質を得た。この黄黒色タール状固体をカラムクロマト(ヘキサン)で分離し、ヘキサン-エタノールで再結晶し、9,9-ジブチル-N-(9,9-ジブチルフルオレニル)-N-(4-ヨードフェニル)フルオレン-2-アミン6部(下記化合物(346))を無色の結晶として得た。

20

【 0 0 9 5】

【化 2 5】



(346)

30

【 0 0 9 6】

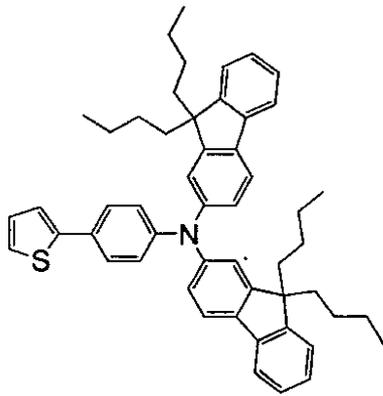
合成例 6

9,9-ジブチル-N-(9,9-ジブチルフルオレニル)-N-(4-ヨードフェニル)フルオレン-2-アミン(化合物(346))1部と2-チオフェンボロン酸0.2部を1,2-ジメトキシエタン20部に溶解した後、テトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウム(0)を0.05部と20%炭酸ナトリウム水溶液を10部加え、還流下3時間反応させた。反応混合物をトルエンで抽出、濃縮後、カラムクロマト(ヘキサン)で精製し、下記化合物(347)0.68部を淡黄色の固体として得た。

40

【 0 0 9 7】

【化 2 6】



(347)

10

【0098】

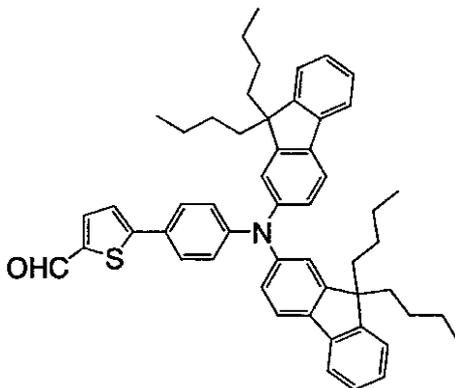
合成例 7

ジメチルホルムアミド (DMF) 10部を5 に冷却し、オキシ塩化リン 0.42部を、反応液を6 以下に保ちながら徐々に添加した。添加終了後、反応液を25 に保ちながら、1時間攪拌した。その後、上記化合物(347) 1部を添加し、25 で2時間攪拌し、その後60 で1時間攪拌した。反応終了後、反応液を水200部に加え、さらに5%水酸化ナトリウム水溶液をpHが12以上になるまで添加した。析出した結晶をろ過し、水10部で洗浄し、70 で一晩乾燥、その後、カラムクロマト(ヘキサン-酢酸エチル)で分離、精製し、下記化合物(348) 0.8部を黄色結晶として得た。

20

【0099】

【化27】



(348)

30

【0100】

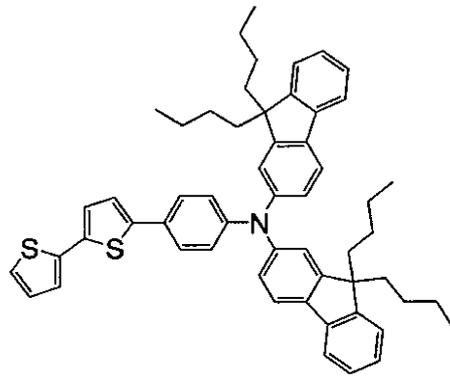
合成例 8

2-チオフェンボロン酸 0.2部を5 - (4, 4, 5, 5 - テトラメチル - 1, 3, 2 - ジオキサボロラン - 2 - イル) - 2, 2' - ピチオフェン 0.45部とすること以外は、合成例6と同様に処理して、下記化合物(349) 0.7部を黄色の固体として得た。

40

【0101】

【化28】



(349)

10

【0102】

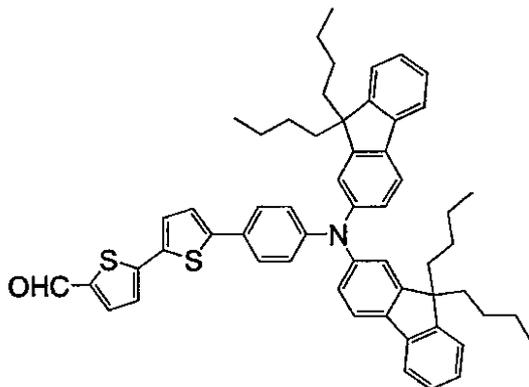
合成例 9

窒素雰囲気下、上記化合物(349)0.83部を無水テトラヒドロフラン(THF)24部に溶解させ、攪拌しながら -60°C に冷却した。10分後に、*n*-ブチルリチウム(1.6M:*n*-ヘキサン溶液)0.6部を添加し、 -60°C で40分攪拌した。その後、ジメチルホルムアミド0.5部を添加し -60°C でさらに30分攪拌した。反応温度を 25°C とし、さらに1時間攪拌した。攪拌終了後、反応液を酢酸エチル-水で抽出し、酢酸エチル相を硫酸マグネシウムで乾燥し、酢酸エチルを留去し、赤色のタール状物質を得た。この赤色タール状固体を、カラムクロマト(ヘキサン-酢酸エチル)で分離、精製し、下記化合物(350)0.7部を橙色の結晶として得た。

20

【0103】

【化29】



(350)

30

【0104】

実施例 1

上記化合物(345)0.44部とシアノ酢酸メチル0.15部をエタノール10部に溶解させ、加熱還流させた。無水ピペリジン0.01部を添加し、2時間加熱還流させた。その後、 25°C で1時間攪拌した。得られた反応液を、5%水酸化ナトリウム-エタノール溶液30部に注ぎ入れ、1時間加熱還流した。その後、反応液を水200部に注ぎ入れ、攪拌しながら10%塩酸水溶液を、pHが8になるまで添加した。析出した結晶をろ過、水10部で洗浄し、 70°C で一晩乾燥させた後、カラムクロマト(クロロホルム、クロロホルム-エタノール)で分離、精製し、さらにエタノールで再結晶し、上記化合物(13)(表1を参照)0.3部を黄色の結晶として得た。

40

この化合物(13)についての最大吸収波長、核磁気共鳴装置における測定値及びMassスペクトルは次のとおりである。

最大吸収波長； $\lambda_{\text{max}} = 408 \text{ nm}$ ($1.6 \times 10^{-5} \text{ M}$ 、エタノール溶液)

核磁気共鳴の測定値；

50

$^1\text{H-NMR}$ (PPM: CDCl_3): 0.65 (m, 8H), 0.70 (t, 12H), 1.08 (m, 8H), 1.91 (m, 8H), 7.08 (d, 2H), 7.14 (d, 2H), 7.245 (d, 2H), 7.33 (m, 6H), 7.67 (d, 4H), 7.90 (d, 2H), 8.15 (s, 1H)

Mass スペクトル測定; [M + 1] 824.3

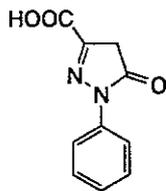
【0105】

実施例 2

上記化合物 (345) 0.21 部と下記化合物 (351) 0.05 部をエタノール 20 部中、6 時間加熱還流した。反応終了後、25 に冷却し、一晚放置し、析出した結晶をろ過、エタノール 10 部で洗浄、カラムクロマト (クロロホルム、クロロホルム - エタノール) で分離、精製し、さらにクロロホルム - エタノールで再結晶し、上記化合物 (76) (表 3 を参照) 0.15 部を黒色の結晶として得た。

【0106】

【化 30】



(351)

【0107】

この化合物 (76) についての最大吸収波長、核磁気共鳴装置における測定値及び Mass スペクトルは次のとおりである。

最大吸収波長; $\text{max} = 512 \text{ nm}$ ($1.6 \times 10^{-5} \text{ M}$, THF 溶液)

核磁気共鳴の測定値;

$^1\text{H-NMR}$ (PPM: d-DMSO): 0.55 (m, 8H), 0.64 (t, 12H), 1.01 (m, 8H), 1.87 (m, 8H), 7.03 (d, 4H), 7.19 (d, 2H), 7.29 (m, 4H), 7.43 (m, 5H), 7.59 (d, 2H), 7.67 (d, 1H), 7.73 (m, 4H), 8.09 (s, 1H)

Mass スペクトル測定; [M + 1] 944.9

【0108】

実施例 3

上記化合物 (345) 0.44 部を上記化合物 (348) 1 部とし、シアノ酢酸メチル 0.15 部を 0.27 部とすること以外は実施例 1 と同様に処理して、上記化合物 (152) (表 6 を参照) 0.35 部を橙色の結晶として得た。

この化合物 (152) についての最大吸収波長及び核磁気共鳴装置における測定値は次のとおりである。

最大吸収波長; $\text{max} = 428 \text{ nm}$ ($1.6 \times 10^{-5} \text{ M}$, THF 溶液)

核磁気共鳴の測定値;

$^1\text{H-NMR}$ (PPM: d-DMSO): 0.56 (m, 8H), 0.65 (t, 12H), 1.02 (m, 8H), 1.89 (m, 8H), 7.06 (m, 4H), 7.20 (d, 2H), 7.30 (m, 4H), 7.42 (m, 2H), 7.52 (d, 1H), 7.62 (d, 2H), 7.68 (d, 1H), 7.75 (m, 4H), 8.06 (s, 1H)

【0109】

実施例 4

上記化合物 (345) 0.21 部を上記化合物 (348) 0.25 部、上記化合物 (351) 0.05 部を 0.07 部とすること以外は実施例 2 と同様に処理して、上記化合物 (219) (表 8 を参照) 0.18 部を黒色の結晶として得た。

この化合物 (219) についての最大吸収波長及び核磁気共鳴装置における測定値は次のとおりである。

最大吸収波長; $\text{max} = 554 \text{ nm}$ ($1.6 \times 10^{-5} \text{ M}$, THF 溶液)

核磁気共鳴の測定値;

$^1\text{H-NMR}$ (PPM: d-DMSO): 0.57 (m), 0.66 (t), 1.02 (m), 1.90 (m), 3.71 (m), 6.95 (m), 7.08 (m), 7.34 (

10

20

30

40

50

m), 7.74(m), 7.97(d), 8.10(s),

【0110】

実施例 5

上記化合物(348)0.25部を0.05部、上記化合物(351)0.05部をロダニン-3-酢酸0.01部とすること以外は実施例4と同様に処理して、上記化合物(224)(表8を参照)0.12部を赤色の結晶として得た。

この化合物(224)についての最大吸収波長及び核磁気共鳴装置における測定値は次のとおりである。

最大吸収波長; max = 511 nm (1.6×10^{-5} M、THF 溶液)

核磁気共鳴の測定値;

$^1\text{H-NMR}$ (PPM:d-DMSO): 0.56(m), 0.66(t), 1.02(m), 1.89(m), 3.70(m), 4.66(s), 7.06(m), 7.21(s), 7.30(m), 7.42(m), 7.74(m), 8.13(s)

【0111】

実施例 6

上記化合物(345)0.44部を上記化合物(350)0.4部とし、シアノ酢酸メチル0.15部を0.14部、エタノール20部を30部とすること以外は実施例1と同様に処理して、上記化合物(160)(表6を参照)0.34部を褐色の結晶として得た。

この化合物(160)についての最大吸収波長及び核磁気共鳴装置における測定値は次のとおりである。

最大吸収波長; max = 467 nm (1.6×10^{-5} M、THF 溶液)

核磁気共鳴の測定値;

$^1\text{H-NMR}$ (PPM:d-DMSO): 0.55(m.8H), 0.64(t.12H), 1.01(m.8H), 1.87(m.8H), 7.03(d.4H), 7.19(d.2H), 7.29(m.4H), 7.43(m.5H), 7.59(d.2H), 7.67(d.1H), 7.73(m.4H), 8.09(s.1H)

【0112】

実施例 7

上記化合物(345)0.21部を上記化合物(350)0.2部、化合物(351)0.05部を0.04部とすること以外は実施例2と同様に処理して、上記化合物(269)(表9を参照)0.14部を黒色の結晶として得た。

この化合物(269)についての最大吸収波長及び核磁気共鳴装置における測定値は次のとおりである。

最大吸収波長; max = 556 nm (1.6×10^{-5} M、THF 溶液)

核磁気共鳴の測定値;

$^1\text{H-NMR}$ (PPM:CDCl₃): 0.68(m.8H), 0.72(t.12H), 1.10(m.8H), 1.90(m.8H), 7.09(dd.2H), 7.156(d.2H), 7.22(d.2H), 7.31(m.10H), 7.41(d.1H), 7.48(m.3H), 7.55(d.1H), 7.61(d.2H), 7.65(d.2H), 7.96(d.2H), 8.87(s.1H)

【0113】

実施例 8 ~ 21 及び比較例 1 ~ 5

表11に示される化合物番号の本発明のメチン系色素を 3.2×10^{-4} M になるように実施例8~13、及び比較例1(下記化合物Aを使用)、2(下記化合物Bを使用)、4(下記化合物Dを使用)及び5(下記化合物Eを使用)はエタノールに、又、実施例14~21及び比較例3(下記化合物Cを使用)はテトラヒドロフランにそれぞれ溶解した。これらの溶液中に多孔質基板(透明導電性ガラス電極上に多孔質酸化チタンを450にて30分焼結した半導体の薄膜)を室温(20)で12時間浸漬し、各色素を担持せしめ、実施例8~13、比較例1、2、4及び5はエタノール、又、実施例14~21、比較例3はテトラヒドロフランでそれぞれ洗浄、乾燥させ、色素増感された半導体微粒子の薄膜からなる本発明の光電変換素子を得た。実施例20及び実施例21については2種類の色素をそれぞれ 1.6×10^{-4} M になるように使用してテトラヒドロフラン溶液を調製し、2種類の色素を担持することにより同様に光電変換素子を得た。また実施例10、11、13、18~21、比較例1、3及び5においては半導体薄膜電極の酸化チタン薄膜

10

20

30

40

50

部分に 0.2 M 四塩化チタン水溶液を約 1 c c 滴下し、室温 (2 0) にて 2 4 時間静置後、水洗して、再度 4 5 0 にて 3 0 分焼成して得た四塩化チタン処理半導体薄膜電極を用いて色素を同様に担持した。更に実施例 9、11、15 ~ 21、比較例 1 ~ 5 については色素の担持時に包摂化合物として下記式 (3 5 2) で表されるコール酸を 3×10^{-2} M となるように加えて色素溶液を調製し、半導体薄膜に担持させて、コール酸処理色素増感半導体微粒子薄膜を得た。このようにして得られた色素増感半導体微粒子の薄膜を設けた基板上に半導体微粒子の薄膜と、白金でスパッタされた導電性ガラスのスパッタ面を対峙させて 2 0 マイクロメートルの空隙を設けて固定し、その空隙に電解質を含む溶液 (電解液) を注入し、空隙を満たした。電解液としては、3 - メトキシプロピオニトリルにヨウ素 / ヨウ化リチウム / 1、2 - ジメチル - 3 - n - プロピルイミダゾリウムアイオダイド / t - ブチルピリジンをそれぞれ 0.1 M / 0.1 M / 0.6 M / 1 M になるように溶解したものを使用した。

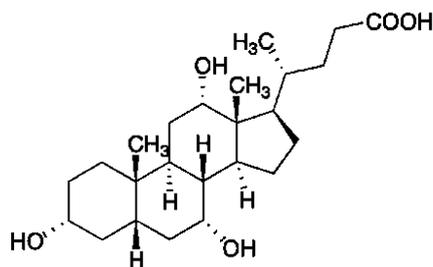
10

【 0 1 1 4 】

測定する電池の大きさは実効部分を 0.25 cm^2 とした。光源は 5 0 0 W キセノンランプを用いて、AM (大気圏通過空気量) 1.5 フィルターを通して $100 \text{ mW} / \text{cm}^2$ とした。短絡電流、解放電圧、変換効率はソーラシュミレータ W X S - 1 5 5 S - 1 0 , AM 1.5 G ((株) ワコム電創製) を用いて測定した。

【 0 1 1 5 】

【 化 3 1 】



(352)

20

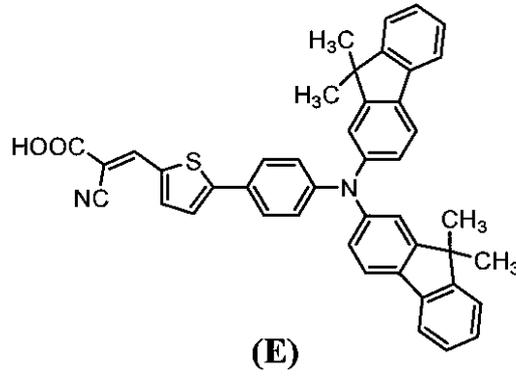
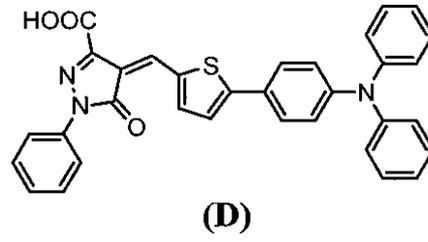
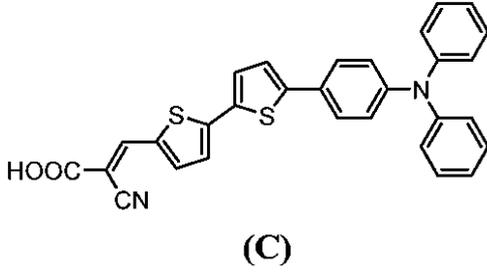
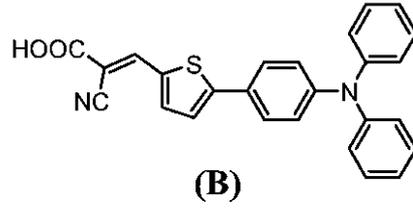
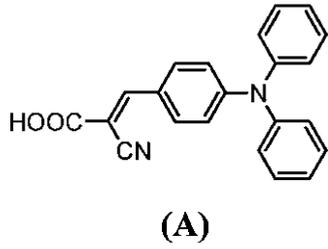
【 0 1 1 6 】

又、国際公開特許 W O 2 0 0 2 / 0 1 1 2 1 3 記載の化合物を化合物番号 A (該特許文献中では化合物番号 7)、国際特許出願 P C T / J P 2 0 0 4 / 0 0 3 2 0 3 記載の化合物をそれぞれ化合物番号 B (該特許文献中では化合物番号 2 0 5)、C (該特許文献中では化合物番号 2 4 6)、D (該特許文献中では化合物番号 2 7 6) 及び E (該特許文献中では化合物番号 5 1 3) として評価、比較した。

30

【 0 1 1 7 】

【 化 3 2 】



10

20

【 0 1 1 8 】
【 表 1 1 】

30

表 11 評価結果

実施例	化合物番号	短絡電流 (mA/cm ²)	開放電圧 (V)	変換効率 (%)	薄膜のTiCl ₄ 処理の有無	吸着時のコール酸の有無
実施例 8	13	9.5	0.77	5.0	無	無
実施例 9	13	10.1	0.76	5.3	無	有
実施例 10	13	10.4	0.77	5.4	有	無
実施例 11	13	11.1	0.77	5.8	有	有
実施例 12	76	9.2	0.69	4.4	無	無
実施例 13	76	11.5	0.69	5.6	有	無
実施例 14	152	10.5	0.75	5.4	無	無
実施例 15	152	13.8	0.72	6.6	無	有
実施例 16	219	15.1	0.69	6.9	無	有
実施例 17	224	11.6	0.64	5.0	無	有
実施例 18	160	14.2	0.65	6.3	有	有
実施例 19	269	14.7	0.66	6.9	有	有
実施例 20	152+160	14.7	0.65	6.8	有	有
実施例 21	219+269	15.4	0.66	7.0	有	有
比較例 1	A	9.8	0.76	4.9	有	有
比較例 2	B	11.7	0.69	5.5	無	有
比較例 3	C	13.9	0.65	6.1	有	有
比較例 4	D	14.6	0.68	6.7	無	有
比較例 5	E	11.4	0.78	5.5	有	有

10

20

【 0 1 1 9 】

表 11 の結果より、本発明の式 (1) で表されるメチン系色素によって増感された光電変換素子を用いることにより、可視光を効果的に電気に変換できることがわかる。又、本発明の複数のメチン系色素を混合して用いた場合変換効率が一層高められることが確認された。

具体的には、薄膜の四塩化チタン処理及び吸着時のコール酸をいずれも有りとし、同一の条件にて比較を行った実施例 11 (化合物 13 : 上記式 (1) において n が 0、 m が 0、 $R_1 \sim R_4$ が n -ブチル、 A_1 が水素原子、 X 及び Y の一方がカルボキシル、他方がシアノの化合物) と比較例 1 (化合物 A) の結果において、実施例 11 は短絡電流が 11.1 mA/cm^2 、開放電圧が 0.77 V 、変換効率は 5.8% であり、比較例 1 が同様に 9.8 mA/cm^2 、 0.76 V 、 4.9% であるのに対して開放電圧は同等であるものの、短絡電流で 13% 以上、変換効率においては実に 18% 以上もの電池性能の向上が観察された。

30

また薄膜の四塩化チタン処理は無し、吸着時のコール酸を有りとして同一の条件にて比較を行った実施例 15 (化合物 152 : 上記式 (1) において n が 0、 m が 1、 $R_1 \sim R_4$ が n -ブチル、 A_1 、 A_4 及び A_5 が水素原子、 X 及び Y の一方がカルボキシル、他方がシアノの化合物) と比較例 2 (化合物 B) の結果において、実施例 15 は短絡電流が 13.8 mA/cm^2 、開放電圧が 0.72 V 、変換効率は 6.6% であり、比較例 2 が同様に 11.7 mA/cm^2 、 0.69 V 、 5.5% であるのに対して短絡電流で 17% 以上、開放電圧で 4% 以上、変換効率においては実に 20% もの電池性能の向上が観察された。

40

また薄膜の四塩化チタン処理及び吸着時のコール酸をいずれも有りとし、同一の条件にて比較を行った実施例 18 (化合物 160 : 上記式 (1) において n が 0、 m が 2、 $R_1 \sim R_4$ が n -ブチル、 A_1 、 A_4 及び A_5 が水素原子、 X 及び Y の一方がカルボキシル、他方がシアノの化合物) と比較例 3 (化合物 C) の結果において、実施例 18 は短絡電流が 14.2 mA/cm^2 、開放電圧が 0.65 V 、変換効率は 6.3% であり、比較例 3 が同様に 13.9 mA/cm^2 、 0.65 V 、 6.1% であるのに対して開放電圧こそ同等であるものの、短絡電流で 2% 以上、変換効率においても 3% 以上の電池性能の向上が観察された。

50

また薄膜の四塩化チタン処理は無し、吸着時のコール酸を有りとして同一の条件にて比較を行った実施例 16 (化合物 219: 上記式 (1) において n が 0、 m が 1、 $R_1 \sim R_4$ が n -ブチル、 A_1 、 A_4 及び A_5 が水素原子、 X 及び Y で形成する環が上記式 (2007) の化合物) と比較例 4 (化合物 D) の結果において、実施例 16 は短絡電流が 15.1 mA/cm^2 、開放電圧が 0.69 V 、変換効率は 6.9% であり、比較例 4 が同様に 14.6 mA/cm^2 、 0.68 V 、 6.7% であるのに対して開放電圧はほぼ同等であるものの、短絡電流で 3% 以上、変換効率においても約 3% の電池性能の向上が観察された。

【0120】

合成例 10

2-ヨードフルオレン 20 部をジメチルスルホキシド (DMSO) 114 部とテトラヒドロフラン (THF) 23 部の混合溶液に溶解し、25℃ で 10 分攪拌した。その後、攪拌しながら、カリウム-tert-ブトキシド 8.7 部を添加した。20 分後、ヨウ化-n-オクチル 19.2 部を添加し、さらに 20 分後、カリウム-tert-ブトキシド 8.7 部を添加した。その 20 分後、ヨウ化-n-オクチル 19.2 部を添加し、25℃ で 2 時間攪拌した。攪拌終了後、反応液から THF を留去し、トルエン-水で抽出しトルエン相を硫酸マグネシウムで乾燥後、トルエンを留去し、褐色タール状固体を得た。この褐色タール状固体をカラムクロマト (ヘキサン-酢酸エチル) で分離、精製し、9,9-ジ-n-オクチル-2-ヨードフルオレン 30 部を無色の結晶として得た。

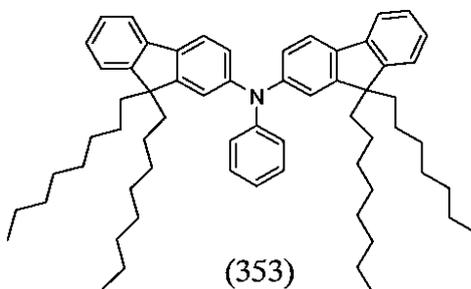
【0121】

合成例 11

9,9-ジ-n-オクチル-2-ヨードフルオレン 20 部とアニリン 1.2 部、炭酸カリウム 10 部、銅粉 (200メッシュ) 2 部、18-クラウン-6 0.3 部をジメチルホルムアミド (DMF) 60 部に溶解し、窒素雰囲気下 160℃ で 24 時間反応させた。反応終了後、ろ過し、ろ液を酢酸エチル-水で抽出し、酢酸エチル相を硫酸マグネシウムで乾燥後、酢酸エチルを留去し、褐色のタール状物質を得た。この褐色タール物質をカラムクロマト (ヘキサン-酢酸エチル) で分離、精製し、9,9-ジ-n-オクチル-N-(9,9-ジ-n-オクチルフルオレニル)-N-フェニルフルオレンアミン 7.5 部 (下記化合物 (353)) を無色結晶として得た。

【0122】

【化 33】



【0123】

合成例 12

9,9-ジ-n-オクチル-N-(9,9-ジ-n-オクチルフルオレニル)-N-フェニルフルオレンアミン (上記化合物 353) 2.4 部、ベンジルトリメチルアンモニウムジクロロヨウ素酸塩 1.1 部をメタノール 10 部、クロロホルム 30 部の混合溶液に溶解させ、攪拌しながら炭酸カルシウム 0.4 部を添加し、25℃ で 2 時間攪拌し、その後 70℃ で 1 時間加熱攪拌した。反応終了後、反応液を 5% チオ硫酸ナトリウム水溶液-クロロホルムで抽出しクロロホルム相を硫酸マグネシウムで乾燥後、クロロホルムを留去し、黄黒色タール状物質を得た。この黄黒色タール状固体をカラムクロマト (ヘキサン) で分離し、ヘキサン-エタノールで再結晶し、下記化合物 (354) 2.6 部を無色の結晶

10

20

30

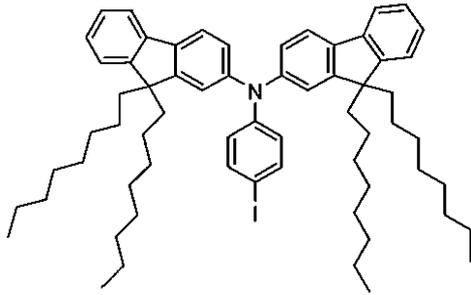
40

50

として得た。

【 0 1 2 4 】

【 化 3 4 】



(3 5 4)

10

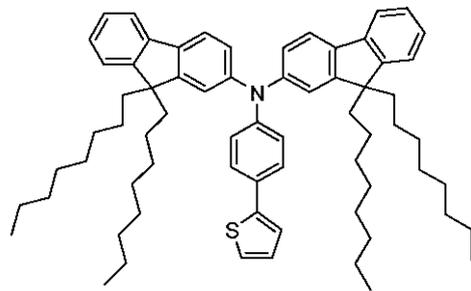
【 0 1 2 5 】

合成例 1 3

9,9-ジブチル-N-(9,9-ジブチルフルオレニル)-N-(4-ヨードフェニル)フルオレン-2-アミン(化合物(346))1部を上記化合物(354)1.3部とすること以外は合成例6と同様に処理して下記化合物(355)1.2部を淡黄色結晶として得た。

【 0 1 2 6 】

【 化 3 5 】



(3 5 5)

30

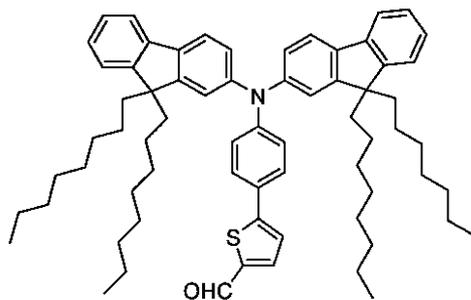
【 0 1 2 7 】

合成例 1 4

上記化合物(347)1部を上記化合物(355)1.2部とすること以外は合成例7と同様に処理して下記化合物(356)1.2部を黄色結晶として得た。

【 0 1 2 8 】

【 化 3 6 】



(3 5 6)

40

【 0 1 2 9 】

実施例 2 2

上記化合物(345)0.21部を上記化合物(356)0.24部とすること以外は

50

実施例 2 と同様に処理して上記化合物 (3 0 1 5) 0 . 2 部を黒紫結晶として得た。

この化合物 (3 0 1 5) についての最大吸収波長は次のとおりである。

最大吸収波長 ; max = 5 3 2 n m (1 . 6 × 1 0 ⁻⁵ M、T H F 溶液)

【 0 1 3 0 】

合成例 1 5

2 - ヨードフルオレン 2 0 部をジメチルスルホキシド (D M S O) 1 1 4 部とテトラヒドロフラン (T H F) 2 3 部の混合溶液に溶解し、2 5 °C で 1 0 分攪拌した。その後、攪拌しながら、カリウム - t e r t - ブトキシド 8 . 7 部を添加した。2 0 分後、ヨウ化メチル 1 3 . 2 部を添加し、さらに 2 0 分後、カリウム - t e r t - ブトキシド 8 . 7 部を添加した。その 2 0 分後、ヨウ化メチル 1 3 . 2 部を添加し、2 5 °C で 2 時間攪拌した。攪拌終了後、反応液から T H F を留去し、トルエン - 水で抽出しトルエン相を硫酸マグネシウムで乾燥後、トルエンを留去し、褐色タール状固体を得た。この褐色タール状固体をカラムクロマト (ヘキサン - 酢酸エチル) で分離、精製し、9 , 9 - ジメチル - 2 - ヨードフルオレン 2 1 部を無色の結晶として得た。

10

【 0 1 3 1 】

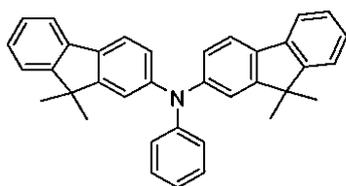
合成例 1 6

9 , 9 - ジメチル - 2 - ヨードフルオレン 2 0 部とアニリン 2 . 3 部、炭酸カリウム 1 9 部、銅粉 (2 0 0 メッシュ) 3 . 8 部、1 8 - クラウン - 6 0 . 5 7 部をジメチルホルムアミド (D M F) 1 0 0 部に溶解し、窒素雰囲気下 1 6 0 °C で 2 4 時間反応させた。反応終了後、ろ過し、ろ液を酢酸エチル - 水で抽出し、酢酸エチル相を硫酸マグネシウムで乾燥後、酢酸エチルを留去し、褐色のタール状物質を得た。この褐色タール物質をカラムクロマト (ヘキサン - 酢酸エチル) で分離、精製し、9 , 9 - ジメチル - N - (9 , 9 - ジメチルフルオレニル) - N - フェニルフルオレンアミン 9 . 4 部 (下記化合物 (3 5 7)) を無色結晶として得た。

20

【 0 1 3 2 】

【化 3 7 】



(3 5 7)

30

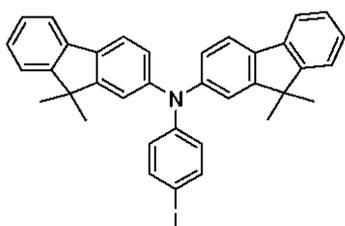
【 0 1 3 3 】

合成例 1 7

9 , 9 - ジメチル - N - (9 , 9 - ジメチルフルオレニル) - N - フェニルフルオレンアミン (上記化合物 3 5 7) 4 . 6 部、ベンジルトリメチルアンモニウムジクロロヨウ素酸塩 5 部をメタノール 3 0 部、クロロホルム 7 0 部の混合溶液に溶解させ、攪拌しながら炭酸カルシウム 1 . 8 部を添加し、2 5 °C で 2 時間攪拌し、その後 5 0 °C で 1 時間加熱攪拌した。反応終了後、反応液を 5 % チオ硫酸ナトリウム水溶液 - クロロホルムで抽出しクロロホルム相を硫酸マグネシウムで乾燥後、クロロホルムを留去し、黄黒色タール状物質を得た。この黄黒色タール状固体をカラムクロマト (ヘキサン) で分離し、ヘキサン - エタノールで再結晶し、下記化合物 (3 5 8) 5 . 1 部を無色の結晶として得た。

40

【化 3 8 】



(358)

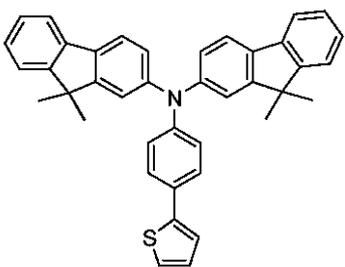
【0134】

合成例18

9,9-ジブチル-N-(9,9-ジブチルフルオレニル)-N-(4-ヨードフェニル)フルオレン-2-アミン(化合物(346))1部を上記化合物(358)1.0部とすること以外は合成例6と同様に処理して下記化合物(359)0.68部を淡黄色結晶として得た。

【0135】

【化39】



(359)

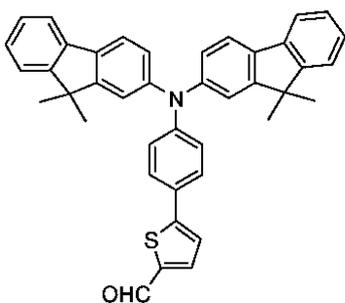
【0136】

合成例19

上記化合物(347)1部を上記化合物(359)0.77部とすること以外は合成例7と同様に処理して下記化合物(360)0.61部を黄色結晶として得た。

【0137】

【化40】



(360)

【0138】

実施例23

上記化合物(345)0.21部を上記化合物(360)0.16部とすること以外は実施例2と同様に処理して上記化合物(3013)0.14部を黒紫結晶として得た。

この化合物(3013)についての最大吸収波長、核磁気共鳴装置における測定値及びMassスペクトルは次のとおりである。

最大吸収波長; $\lambda_{\max} = 548 \text{ nm}$ ($1.6 \times 10^{-5} \text{ M}$, THF溶液)

核磁気共鳴の測定値;

$^1\text{H-NMR}$ (PPM:d-DMSO): 1.39(s), 7.11(m), 7.27(m), 7.45(t), 7.52(d), 7.71(d), 7.79(m), 7.96(

10

20

30

40

50

d), 8.13(d), 9.03(s)

M a s s スペクトル測定 ; [M + 1] 7 7 4 . 9

【 0 1 3 9 】

実施例 2 4

上記化合物 (3 5 1) 0 . 0 5 部をバルビツール酸 0 . 0 3 部とすること以外は実施例 7 と同様に処理して、上記化合物 (3 0 1 6) 0 . 1 4 部を黒色の結晶として得た。

この化合物 (3 0 1 6) についての最大吸収波長及び核磁気共鳴装置における測定値は次のとおりである。

最大吸収波長 ; max = 5 1 8 n m (1 . 6 × 1 0 ⁻⁵ M、T H F 溶液)

核磁気共鳴の測定値 ;

¹H-NMR (PPM:d-DMSO) : 0.56(m), 0.66(t), 1.89(m), 7.05(m), 7.20(s), 7.31(m), 7.42(d), 7.53(d), 7.64(m), 7.69(d), 7.76(m), 8.15(d), 8.47(s)

【 0 1 4 0 】

実施例 2 5

バルビツール酸 0 . 0 3 部をロダニン - 3 - 酢酸 0 . 0 4 7 部とすること以外は実施例 2 4 と同様に処理して、上記化合物 (3 0 1 7) 0 . 1 2 部を黒色の結晶として得た。

この化合物 (3 0 1 7) についての最大吸収波長及び核磁気共鳴装置における測定値は次のとおりである。

最大吸収波長 ; max = 5 0 6 n m (1 . 6 × 1 0 ⁻⁵ M、T H F 溶液)

核磁気共鳴の測定値 ;

¹H-NMR (PPM:d-DMSO) : 0.56(m), 0.65(t), 1.88(m), 4.36(s), 7.04(m), 7.20(s), 7.29(m), 7.41(d), 7.46(d), 7.52(d), 7.59(m), 7.74(m), 8.03(s)

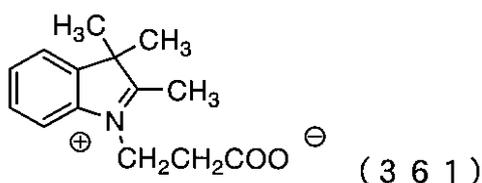
【 0 1 4 1 】

実施例 2 6

バルビツール酸 0 . 0 3 部を下記化合物 (3 6 1) 0 . 0 3 4 部とすること以外は実施例 2 4 と同様に処理して、上記化合物 (3 0 1 8) 0 . 0 9 部を黒色の結晶として得た。

【 0 1 4 2 】

【 化 4 1 】



【 0 1 4 3 】

この化合物 (3 0 1 8) についての最大吸収波長は次のとおりである。

最大吸収波長 ; max = 5 4 8 n m (1 . 6 × 1 0 ⁻⁵ M、T H F 溶液)

【 0 1 4 4 】

合成例 2 0

9 , 9 - ジブチル - N - (9 , 9 - ジブチルフルオレニル) - N - (4 - ヨードフェニル) フルオレン - 2 - アミン (化合物 (3 4 6)) 1 部と 3 - n - ヘキシルチオフェン - 2 - ボロン酸エチレングリコールエステル 0 . 3 8 部を 1 , 2 - ジメトキシエタン 6 部に溶解した後、テトラキス (トリフェニルホスフィン) パラジウム (0) を 0 . 0 4 部と 2 0 % 炭酸ナトリウム水溶液を 3 . 4 部加え、還流下 5 時間反応させた。反応混合物をトルエンで抽出、濃縮後、カラムクロマト (ヘキサン) で精製し、下記化合物 (3 6 2) 1 部を淡黄色の固体として得た。

【 0 1 4 5 】

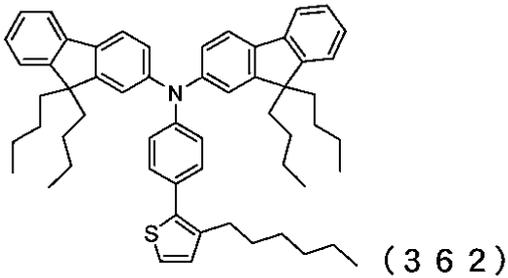
【 化 4 2 】

10

20

30

40



【 0 1 4 6 】

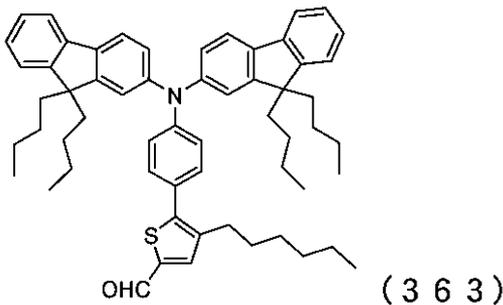
10

合成例 2 1

上記化合物 (3 4 9) 0 . 8 3 部を上記化合物 (3 6 2) 1 . 7 部とすること以外は合成例 9 と同様に処理して下記化合物 (3 6 3) 1 . 4 部を黄色固体として得た。

【 0 1 4 7 】

【化 4 3 】



20

【 0 1 4 8 】

実施例 2 7

上記化合物 (3 4 5) 0 . 4 4 部を上記化合物 (3 6 3) 0 . 4 9 部とすること以外は実施例 1 と同様に処理して上記化合物 (1 6 8) 0 . 3 部を黄色の結晶として得た。

この化合物 (1 6 8) についての最大吸収波長及び核磁気共鳴装置における測定値は次のとおりである。

30

最大吸収波長； max = 4 2 6 n m (1 . 6 × 1 0 ⁻⁵ M、エタノール溶液)

核磁気共鳴の測定値；

¹H-NMR (PPM:d-DMSO) : 0.55(m), 0.64(t), 0.81(m), 1.02(m), 1.20(s), 1.54(m), 1.88(m), 7.06(d), 7.19(s), 7.31(m), 7.40(d), 7.58(s), 7.74(m), 8.03(s)

【 0 1 4 9 】

実施例 2 8

上記化合物 (3 6 3) 0 . 2 1 部と上記化合物 (3 5 1) 0 . 0 5 部をエタノール 2 0 部中、6 時間加熱還流した。反応終了後、2 5 に冷却し、一晚放置し、析出した結晶をろ過、エタノール 1 0 部で洗浄、カラムクロマト (クロロホルム、クロロホルム - エタノール) で分離、精製し、さらにクロロホルム - エタノールで再結晶し、上記化合物 (3 0 0 1) 0 . 1 5 部を黒色の結晶として得た。

40

この化合物 (3 0 0 1) についての最大吸収波長及び核磁気共鳴装置における測定値は次のとおりである。

最大吸収波長； max = 5 2 2 n m (1 . 6 × 1 0 ⁻⁵ M、エタノール溶液)

核磁気共鳴の測定値；

¹H-NMR (PPM:d-DMSO) : 0.57(m), 0.65(t), 0.82(s), 1.01(m), 1.22(s), 1.59(m), 1.90(m), 7.09(d), 7.23(m), 7.42(d), 7.75(m), 7.97(m), 9.02(s)

【 0 1 5 0 】

実施例 2 9

上記化合物 (3 5 1) 0 . 0 5 部をロダニン - 3 - 酢酸 0 . 0 5 部とすること以外は実

50

施例 28 と同様に処理して上記化合物 (3003) 0.16 部を黒色の結晶として得た。

この化合物 (3003) についての最大吸収波長及び核磁気共鳴装置における測定値は次のとおりである。

最大吸収波長； max = 476 nm (1.6×10^{-5} M、エタノール溶液)

核磁気共鳴の測定値；

$^1\text{H-NMR}$ (PPM:d-DMSO): 0.57(m), 0.66(t), 0.82(m), 1.02(m), 1.23(m), 1.89(m), 4.33(s), 7.07(m), 7.22(s), 7.30(m), 7.40(m), 7.67(s), 7.76(m), 7.95(s)

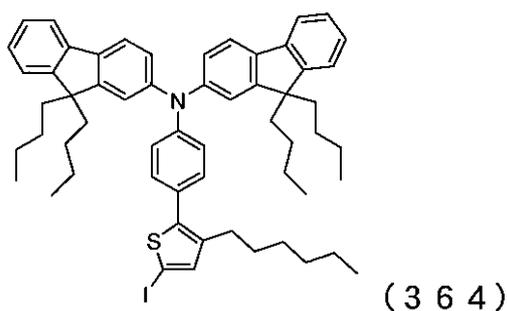
【0151】

合成例 22

上記化合物 (362) 1.4 部をクロロホルム 5 部に溶解し、酢酸 5 部と N - ヨードコハク酸イミド 0.39 部を加えた後、遮光して 4 時間還流させた。反応混合物をクロロホルムで抽出し、クロロホルム相を硫酸マグネシウムで乾燥後、クロロホルムを留去した。カラムクロマト (ヘキサン - 酢酸エチル) で分離、精製し、下記化合物 (364) 1.4 部を得た。

【0152】

【化 44】



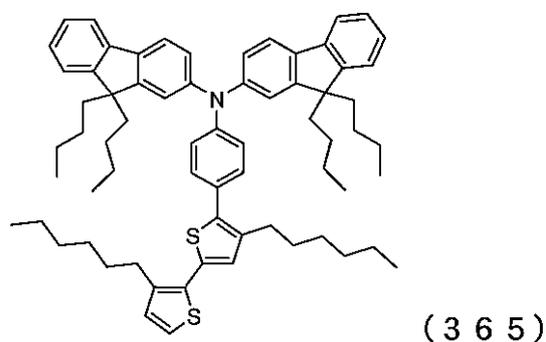
【0153】

合成例 23

上記化合物 (346) 1 部を上記化合物 (364) 0.26 部とすること以外は合成例 19 と同様に処理して下記化合物 (365) 0.26 部を黄色固体として得た。

【0154】

【化 45】



【0155】

合成例 24

上記化合物 (349) 0.83 部を上記化合物 (365) 1.6 部とすること以外は合成例 9 と同様に処理して下記化合物 (366) 1.3 部を黄色固体として得た。

【0156】

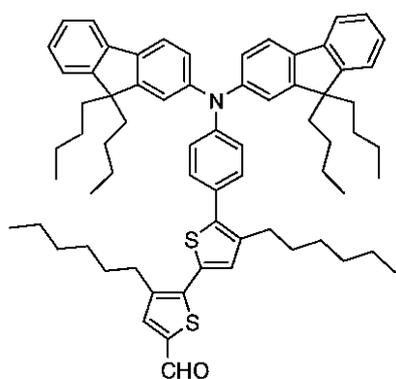
【化 46】

10

20

30

40



(366)

10

【0157】

実施例30

上記化合物(345)0.44部を上記化合物(366)0.53部とすること以外は実施例1と同様に処理して上記化合物(3004)0.4部を黄色の結晶として得た。

この化合物(3004)についての最大吸収波長及び核磁気共鳴装置における測定値は次のとおりである。

最大吸収波長； max = 420 nm (水：アセトニトリル = 1：1)

核磁気共鳴の測定値；

¹H-NMR (PPM:d-DMSO): 0.57(m), 0.65(t), 0.83(s), 1.03(m), 1.59(m), 1.88(m), 7.06(d), 7.20(s), 7.30(m), 7.41(d), 7.56(d), 7.75(t), 7.96(s)

20

【0158】

実施例31

上記化合物(366)0.21部と上記化合物(351)0.04部をエタノール20部中、6時間加熱還流した。反応終了後、25℃に冷却し、一晩放置し、析出した結晶をろ過、エタノール10部で洗浄、カラムクロマト(クロロホルム、クロロホルム-エタノール)で分離、精製し、さらにクロロホルム-エタノールで再結晶し、上記化合物(3002)0.15部を黒色の結晶として得た。

この化合物(3002)についての最大吸収波長及び核磁気共鳴装置における測定値は次のとおりである。

最大吸収波長； max = 539 nm (水：アセトニトリル = 1：1)

核磁気共鳴の測定値；

¹H-NMR (PPM:d-DMSO): 0.56(m), 0.66(t), 1.04(m), 1.26(m), 1.63(m), 1.89(m), 7.07(d), 7.21(s), 7.36(m), 7.75(m), 7.95(m), 9.00(s)

30

【産業上の利用可能性】

【0159】

本発明による特定の構造を有するメチン系色素を用いた光電変換素子は、変換効率が高く安定性の高い太陽電池として有用である。

フロントページの続き

- (72)発明者 金子 昌巖
東京都北区志茂三丁目3番12号 日本化薬株式会社 機能化学品研究所内
- (72)発明者 星 尚志
東京都北区志茂三丁目3番12号 日本化薬株式会社 機能化学品研究所内
- (72)発明者 井上 照久
東京都北区志茂三丁目3番12号 日本化薬株式会社 機能化学品研究所内

審査官 佐藤 俊彦

- (56)参考文献 特開2006-227376(JP,A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C09B 23/00
H01L31/04
H01M 14/00
CAplus(STN)
REGISTRY(STN)