

【公報種別】特許法第 17 条の 2 の規定による補正の掲載

【部門区分】第 7 部門第 1 区分

【発行日】平成24年12月13日 (2012.12.13)

【公表番号】特表2012-508450(P2012-508450A)

【公表日】平成24年4月5日 (2012.4.5)

【年通号数】公開・登録公報2012-014

【出願番号】特願2011-543872(P2011-543872)

【国際特許分類】

H 0 1 M 14/00 (2006.01)

C 0 9 B 57/10 (2006.01)

H 0 1 L 31/04 (2006.01)

【F I】

H 0 1 M 14/00 P

C 0 9 B 57/10

H 0 1 L 31/04 Z

【手続補正書】

【提出日】平成24年10月24日 (2012.10.24)

【手続補正 1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0 0 8 1

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0 0 8 1】

表 1：合成された増感剤 K 9 および K 2 3 の吸収ピークおよびモル吸収係数と Z 9 0 7 との比較

【表 1】

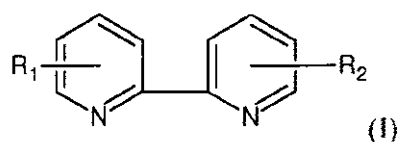
増感剤 ^a	λ_{max} (nm), $[\epsilon_{\text{max}} (10^4 \text{M}^{-1} \text{cm}^{-1})]$
Z907	375 (1.24), 515 (1.26)
K9	413 (1.35), 530 (1.38)
K23	433 (1.75), 533 (1.74)

エタノール中で測定された

(態様 1)

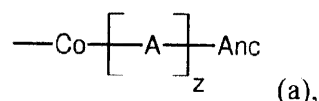
式 (I) の少なくとも 1 種の化合物の染料で増感された光電子変換機器の増感染料中における配位子としての使用であって：

【化 1 5】



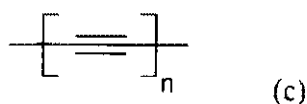
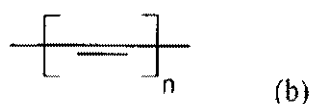
式中、 R_1 および R_2 は、式 (a) の置換基から相互に独立して選択され、

【化 1 6】



式中、C o は、(b) または (c) から独立して選択され：

【化 1 7】



式中、n は、独立して、1 ~ 4 の整数であり；

A は、任意選択的芳香族部分であり、該芳香族部分は、存在する場合、C 4 ~ C 1 8 の芳香族環または芳香族環系から選択され、該芳香族部分は、任意選択的に 1 つまたは 2 つ以上のヘテロ原子を含み、そして該芳香族部分は、- A n c に加えてさらに置換されていることができるが、ただし、A が C 4 の芳香族部分の場合、該芳香族部分は、1 つまたは 2 つ以上のヘテロ原子を含み；

z は 0 または 1 ~ 3 から選択された整数であり；

A n c は、固着基であり、該固着基は、z = 0 の場合、C o に単一の共有結合によって結合しており、そして、z が 1 以上の場合、A に単一の共有結合によって結合しており、ここで、該固着基は、無機表面および / または半導体表面に、式 (I) の該配位子を接続するのに好適である、使用。

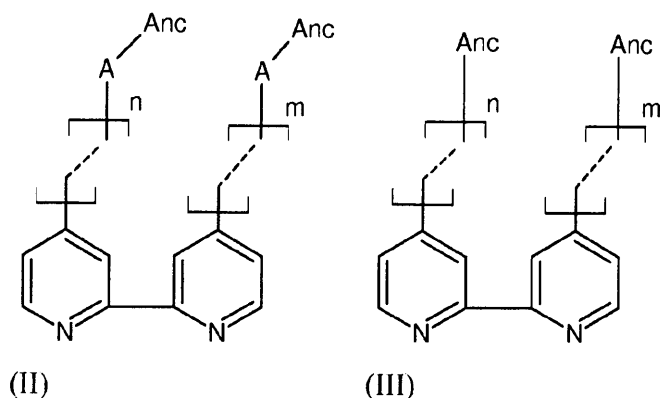
(態様 2)

該固着基 A n c が、- C O O H、- P O₃ H₂、- P O₄ H₂、- S O₃ H₂、C O N H O H⁻、アセチルアセトネート、前記の脱プロトン化された形態、これらの脱プロトン化された形態の塩、および 導電特性を有するキレート基から選択される、態様 1 に記載の使用。

(態様 3)

式 (I) の該化合物が、式 (I I) および (I I I)

【化 1 8】

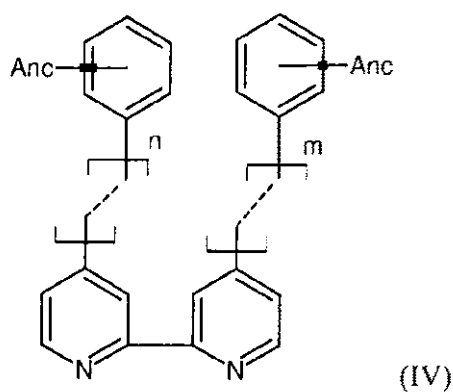


(式中、点線は、炭素 - 炭素二重結合または三重結合を表し、 n および m は、相互に独立して、1、2、3 または 4 から選択された整数であり、そして式 (I I) 中の A は、態様 1 中で規定されたような必須的芳香族部分であり、そして Anc は態様 1 または 2 中で規定されたようである。) の化合物の中から選択される、態様 1 または 2 に記載の使用。

(態様 4)

式 (I) または (I I) の化合物が、下記の式 (I V)

【化 1 9】

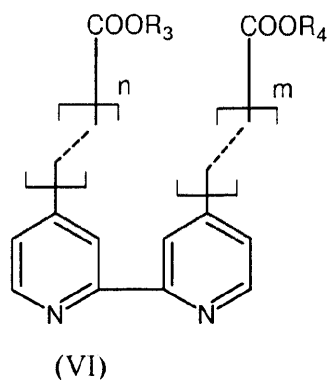
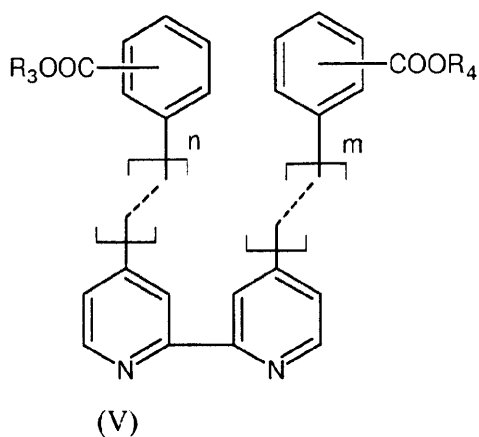


(式中、 Anc は、態様 1 中で規定されたようであり、そして n 、 m および点線は、態様 3 中で規定されたようである。) の化合物である、態様 1 ~ 3 のいずれか一項に記載の使用。

(態様 5)

式 (I) の化合物が、下記の式 (V) および (V I)

【化 2 0】

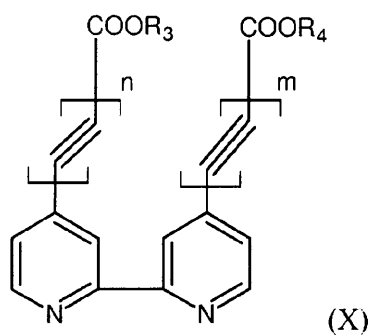
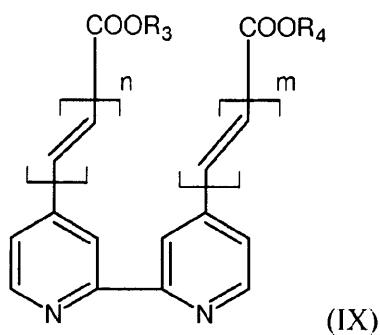
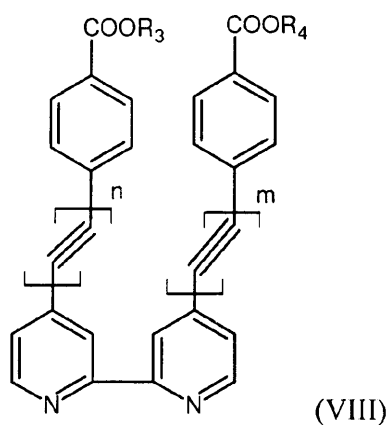
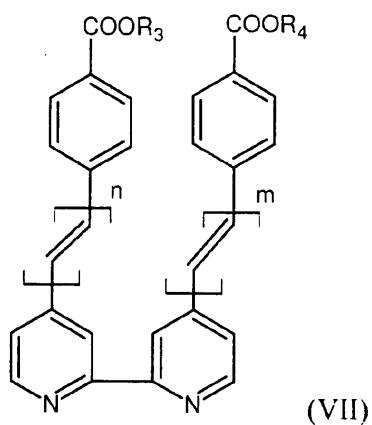


(式中、 R_3 および R_4 は、相互に独立して、 H^+ 、無機カチオン、および有機カチオンから選択され、そして n および m は、態様 3 中で規定されたようである。) の化合物のいずれか 1 種から選択される、態様 1 ~ 4 のいずれか一項に記載の使用。

(態様 6)

式 (I) の化合物が、下記の式 (VII)、(VIII)、(IX) および (X)

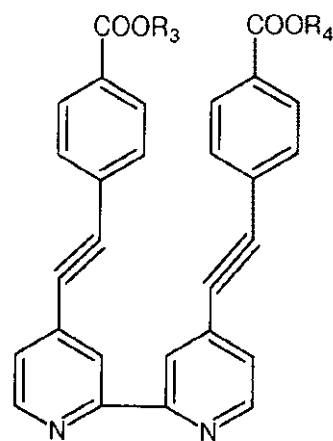
【化 2 1】



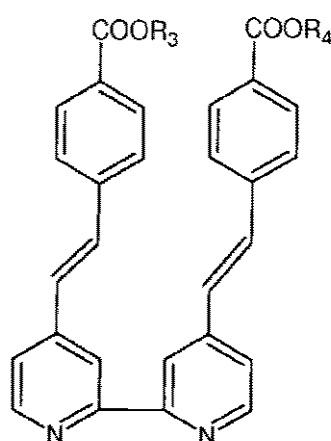
(式中、 n 、 m 、 R_3 、 R_4 は、態様 3 または 5 中で規定されたようである。) の化合物のいずれか 1 つから選択される、態様 1 ~ 5 のいずれか一項に記載の使用。

(態様 7)

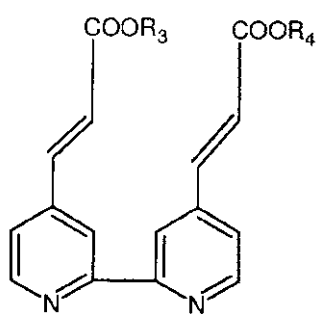
式 (I) の化合物が、下記の式 (X I) ~ (X I V)
【化 2 2 】



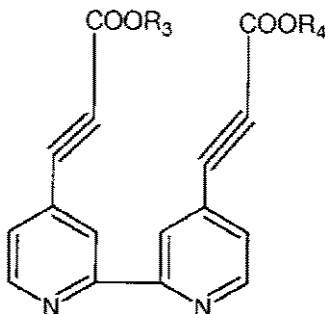
(XI)



(XII)



(XIII)



(XIV)

(式中、 R_3 および R_4 は、態様 5 中で規定されたようである。) の化合物のいずれか 1 種から選択される、態様 1 ~ 6 のいずれか一項に記載の使用。

(態様 8)

n が 1 であり、そして適用できる場合、 m が 1 である、態様 3 ~ 6 のいずれか一項に記載の使用。

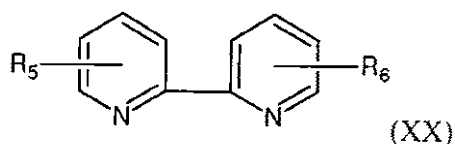
(態様 9)

増感染料であって、該染料が、金属原子、および該金属原子への配位子として、式 (I) ~ (X I V) のいずれか 1 種の化合物および / または態様 1 ~ 8 のいずれか一項中で規定された化合物を含む、増感染料。

(態様 10)

該金属原子への少なくとも 1 つの配位子をさらに含む、態様 8 に記載の増感染料であって、該さらなる配位子が式 (X X)

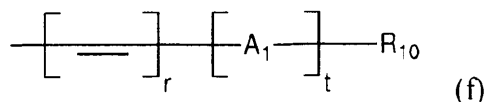
【化 2 3 】



(XX)

[式中、 R_5 および R_6 は、下記の式 (f)

【化 2 4】



(式中、 r は 0、1 または 2 であり； t は 0 または 1 ~ 3 の整数であり；

A_1 は、 $C_4 \sim C_{18}$ の芳香族部分であり、該芳香族部分は、 R_{10} に加えて、さらに置換されていることができ、そして 1 つまたは 2 つ以上のヘテロ原子を含むことができるが、ただし、 A_1 が C_4 の芳香族部分である場合、該芳香族部分は、1 つまたは 2 つ以上のヘテロ原子を含み；そして、

R_{10} は、もう一方から独立して、H または 1 つまたは 2 つ以上のヘテロ原子を含むことができる $C_1 \sim C_{18}$ の炭化水素である。)

の置換基から選択される。] の配位子から選択される、態様 8 に記載の増感染料。

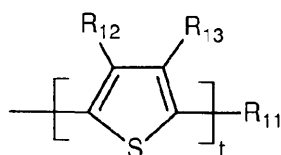
(態様 1 1)

A_1 および R_{10} の少なくとも 1 つは、電子対供与基を含む、態様 1 0 に記載の増感染料。

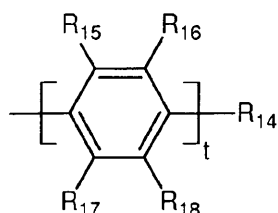
(態様 1 2)

置換基 - $[A_1]_t - R_{10}$ が、下記の式 (g) および (h)

【化 2 5】



(g)



(h)

(式中、 t は、態様 1 0 中で規定されたようであり；

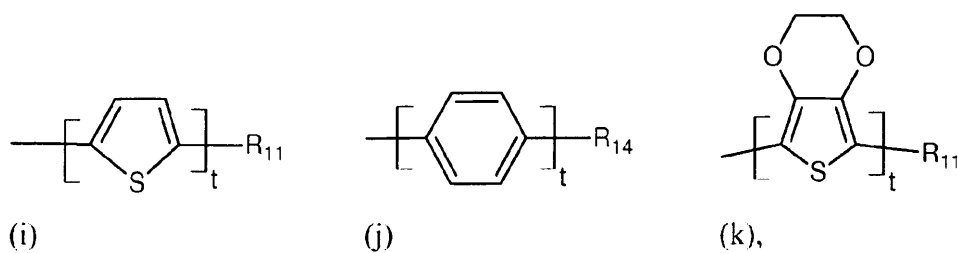
$R_{11} \sim R_{13}$ は、他のものから独立して H および $C_1 \sim C_{10}$ の炭化水素から選択される 1 つであり、該アルキルは、直鎖、分枝鎖または環状であり、そして任意選択的に 1 つまたは 2 つ以上のヘテロ原子を含み、ここで、 R_{12} および R_{13} は、チオフェン環に縮合環を形成するように接続されていることができ、

$R_{14} \sim R_{18}$ は、相互に独立して、H および $C_1 \sim C_{10}$ の炭化水素から選択され、該炭化水素は直鎖、分枝鎖または環状でありおよび任意選択的に 1 つまたは 2 つ以上のヘテロ原子を含む。) の置換基から選択される、態様 1 0 に記載の増感染料。

(態様 1 3)

R_5 および R_6 が、もう一方から独立して、式 (i)、(j)、および (k)

【化 2 6】

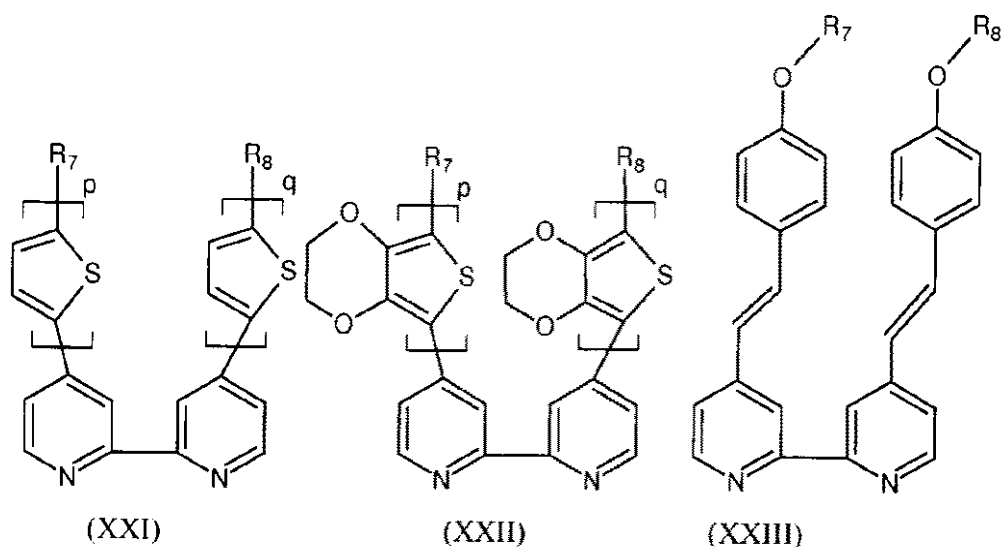


(式中、 R_{11} および R_{14} は、態様 12 中で規定されたようである。) の置換基から選択される、態様 10 ~ 12 のいずれか一項に記載の増感染料。

(態様 14)

式 (XX) の配位子が、下記の式 (XXI)、(XXII) および (XXIII)

【化 2 7】

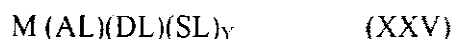


のいずれか 1 つから選択される、態様 10 ~ 13 のいずれか一項に記載の増感染料。

(態様 15)

式 (XXV)

【化 2 8】



(式中、

M は、ルテニウム、オスミウム、白金、鉄および銅から選択される金属であり；

AL は、態様 1 ~ 7 のいずれか一項中で規定された式 (I) ~ (XIV) のいずれか 1 つによる化合物から選択された固着配位子であり；

DL は、態様 10 ~ 14 のいずれか一項中で規定されたような式 (X) ~ (XIII) のいずれか 1 つによる化合物から選択された供与体配位子であり；

y は、1 または 2 であり、そして S L は、スペクテーター配位子であり、該 S L は、y が 2 である場合、2 種の単座のアニオン性配位子から独立して選択され、そして z が 1 である場合、二座のモノアニオン性配位子である。) を有する、態様 9 ~ 1 4 のいずれか一項に記載の増感染料。

(態様 1 6)

ヘテロレプティック染料である、態様 9 ~ 1 5 のいずれか一項に記載の染料。

(態様 1 7)

態様 9 ~ 1 6 のいずれか一項に規定された増感染料を含む金属錯体を含む光電変換機器

。

(態様 1 8)

光電極、対電極および、該光電極と該対電極との間に、電解質または電荷輸送材料を含み、そして態様 8 ~ 1 3 のいずれか一項に記載の染料が、該光電極の表面上であって対電極に面する側上に吸収される、態様 1 7 に記載の光電変換機器。

【 手続補正 2 】

【 補正対象書類名 】 特許請求の範囲

【 補正対象項目名 】 全文

【 補正方法 】 変更

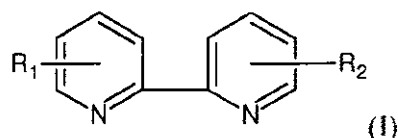
【 補正の内容 】

【 特許請求の範囲 】

【 請求項 1 】

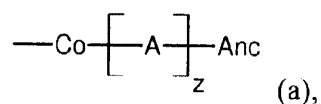
ヘテロレプティック染料であり、そして金属原子、該金属原子への配位子として式 (I) の化合物を含み：

【 化 1 】



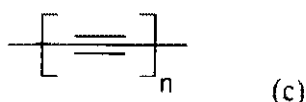
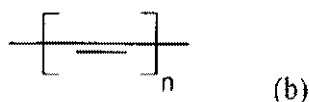
式中、R₁ および R₂ は、式 (a) の置換基から相互に独立して選択され、

【 化 2 】



式中、C o は、(b) または (c) から独立して選択され：

【化 3】



式中、 n は、独立して、1 ~ 4 の整数であり；

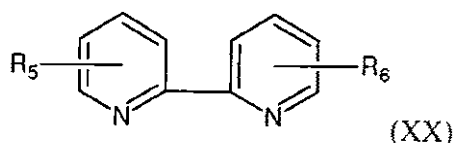
A は、芳香族部分であり、該芳香族部分は、存在する場合、C 4 ~ C 18 の芳香族環または芳香族環系から選択され、該芳香族部分は、0、1 つまたは 2 つ以上のヘテロ原子を含み、そして該芳香族部分は、 $-A_{nc}$ に加えてさらに置換されていることができるが、ただし、 A が C 4 の芳香族部分の場合、該芳香族部分は、1 つまたは 2 つ以上のヘテロ原子を含み；

z は 0 または 1 ~ 3 から選択された整数であり；

A_{nc} は、固着基であり、該固着基は、 $z = 0$ の場合、C o に単一の共有結合によって結合しており、そして、 z が 1 以上の場合、 A に単一の共有結合によって結合しており、ここで、該固着基は、無機表面および / または半導体表面に、式 (I) の該配位子を接続するのに好適であり、

そして該金属原子への少なくとも 1 種のさらなる配位子を含み、該さらなる配位子は、式 (XX)

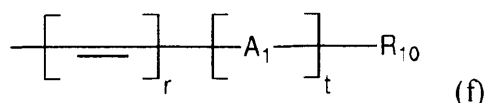
【化 4】



の配位子から選択され、

式中、 R_5 および R_6 は、もう一方から独立して、下記の式 (f)：

【化 5】



の置換基から選択され、

式中、 r は、0、1 または 2 であり； t は、0 または 1 ~ 3 の整数であり；

A_1 は、C 4 ~ C 18 の芳香族部分であり、該芳香族部分は、 R_{10} に加えて、さらに置換されていることができ、そして 1 つまたは 2 つ以上のヘテロ原子を含むことができ、ただし、 A_1 が C 4 の芳香族部分である場合、該芳香族部分は、1 つまたは 2 つ以上のヘテロ原子を含み、

そして R_{10} は、H または 1 つまたは 2 つ以上のヘテロ原子を含むことができる $C_{1} \sim C_{18}$ の炭化水素であり、

ただし、式 (I) および式 (XX) の配位子のピリジン環の C4 のみが置換されている、増感染料。

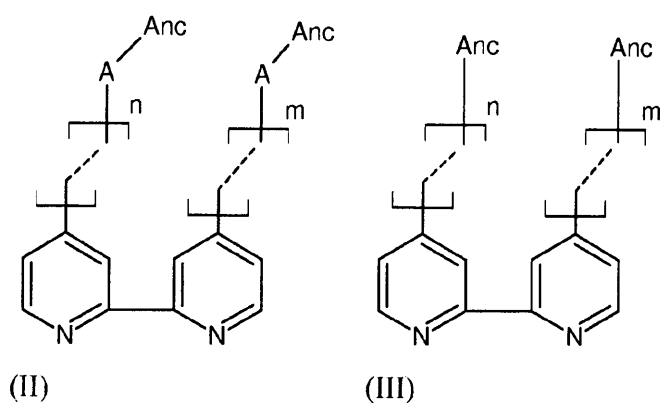
【請求項 2】

該式 (I) の化合物の固着基 Anc が、 $-COOH$ 、 $-PO_3H_2$ 、 $-PO_4H_2$ 、 $-SO_3H_2$ 、 $CONHOH^-$ 、アセチルアセトネート、前記の脱プロトン化された形態、これらの脱プロトン化された形態の塩、および 導電特性を有するキレート基から選択される、請求項 1 に記載の増感染料。

【請求項 3】

式 (I) の該化合物が、式 (II) および (III)

【化 6】

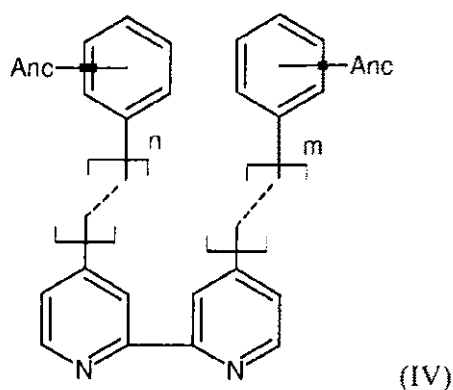


(式中、点線は、炭素 - 炭素二重結合または三重結合を表し、n および m は、相互に独立して、1、2、3 または 4 から選択された整数であり、そして式 (II) 中の A は、請求項 1 中で規定されたような必須的芳香族部分であり、そして Anc は請求項 1 または 2 中で規定されたようである。) の化合物の中から選択される、請求項 1 または 2 に記載の増感染料。

【請求項 4】

式 (I) または (II) の化合物が、下記の式 (IV)

【化 7】



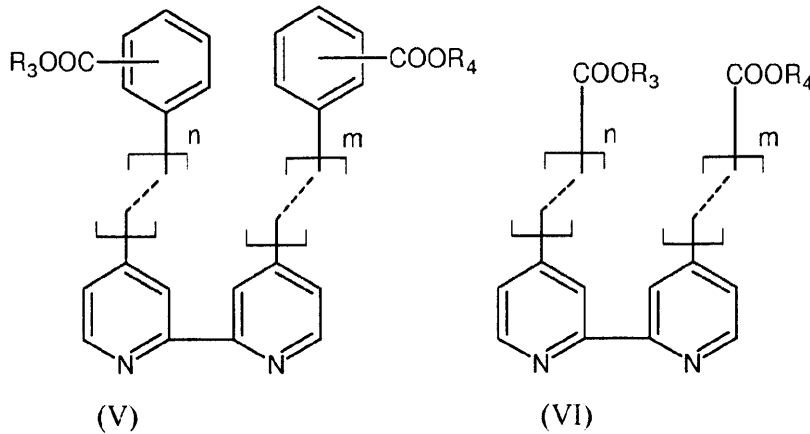
(式中、Anc は、請求項 1 中で規定されたようであり、そして n、m および点線は、請求項 3 中で規定されたようである。) の化合物である、請求項 1 ~ 3 のいずれか一項に

記載の増感染料。

【請求項 5】

式 (I) の化合物が、下記の式 (V) および (VI)

【化 8】

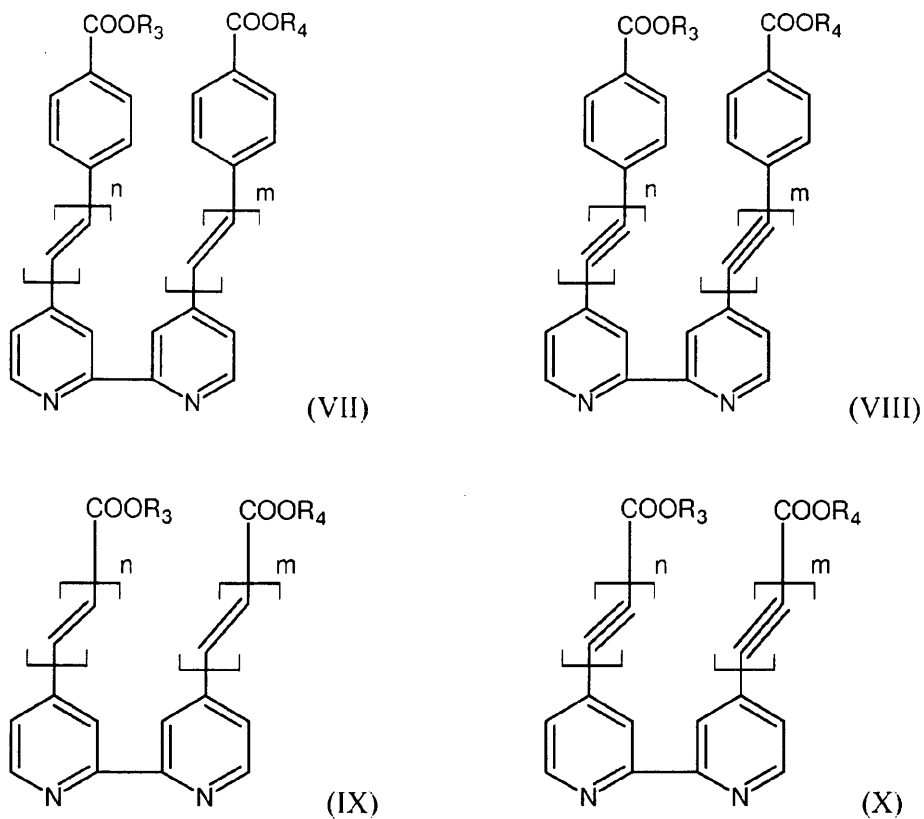


(式中、 R_3 および R_4 は、相互に独立して、 H^+ 、無機カチオン、および有機カチオンから選択され、そして n および m は、請求項 3 中で規定されたようである。) の化合物のいずれか 1 種から選択される、請求項 1 ~ 4 のいずれか一項に記載の増感染料。

【請求項 6】

式 (I) の化合物が、下記の式 (VII)、(VIII)、(IX) および (X)

【化 9】

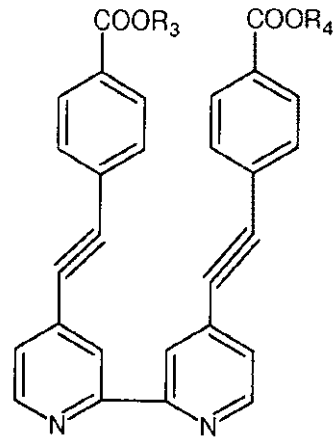


(式中、 n 、 m 、 R_3 、 R_4 は、請求項 3 または 5 中で規定されたようである。) の化合物のいずれか 1 つから選択される、請求項 1 ~ 5 のいずれか一項に記載の増感染料。

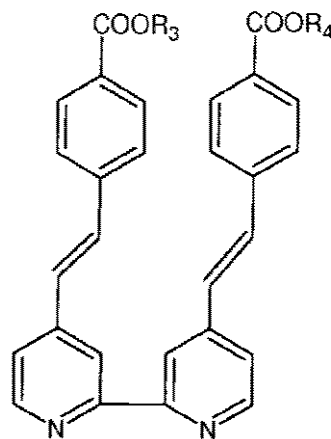
【請求項 7】

式 (I) の化合物が、下記の式 (XI) ~ (XIV)

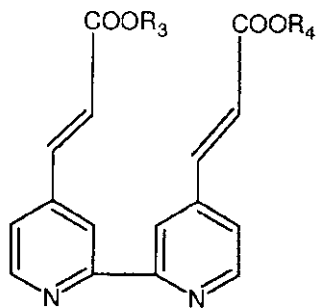
【化 10】



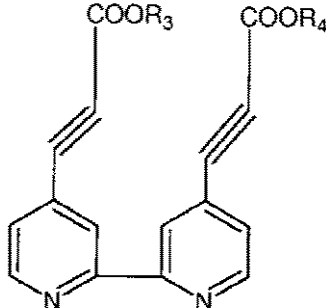
(XI)



(XII)



(XIII)



(XIV)

(式中、 R_3 および R_4 は、請求項 5 中で規定されたようである。) の化合物のいずれか 1 種から選択される、請求項 1 ~ 6 のいずれか一項に記載の増感染料。

【請求項 8】

n が 1 であり、そして適用できる場合、 m が 1 である、請求項 3 ~ 6 のいずれか一項に記載の増感染料。

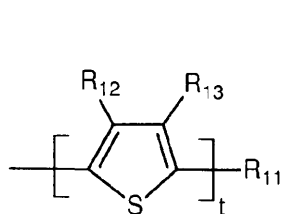
【請求項 9】

A_1 および R_{10} の少なくとも 1 つは、電子対供与基を含む、請求項 1 ~ 8 のいずれか一項に記載の増感染料。

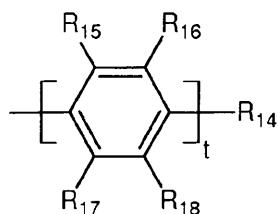
【請求項 10】

置換基 - $[A_1]_t - R_{10}$ が、下記の式 (g) および (h)

【化 1 1】



(g)



(h)

(式中、 t は、請求項 1 中で規定されたようであり；

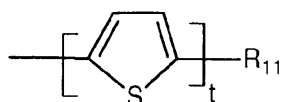
$R_{11} \sim R_{13}$ は、他のものから独立して H および C 1 ~ C 10 の炭化水素から選択される 1 つであり、該アルキルは、直鎖、分枝鎖または環状であり、そして 0、1 つまたは 2 つ以上のヘテロ原子を含み、ここで、 R_{12} および R_{13} は、チオフェン環に縮合環を形成するように接続されていることができ、

$R_{14} \sim R_{18}$ は、相互に独立して、H および C 1 ~ C 10 の炭化水素から選択され、該炭化水素は直鎖、分枝鎖または環状でありおよび 0、1 つまたは 2 つ以上のヘテロ原子を含む。) の置換基から選択される、請求項 1 ~ 9 のいずれか一項に記載の増感染料。

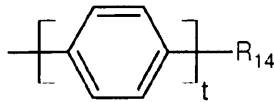
【請求項 1 1】

R_5 および R_6 が、もう一方から独立して、式 (i)、(j)、および (k)

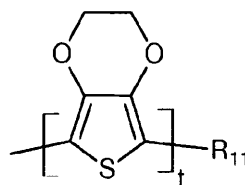
【化 1 2】



(i)



(j)



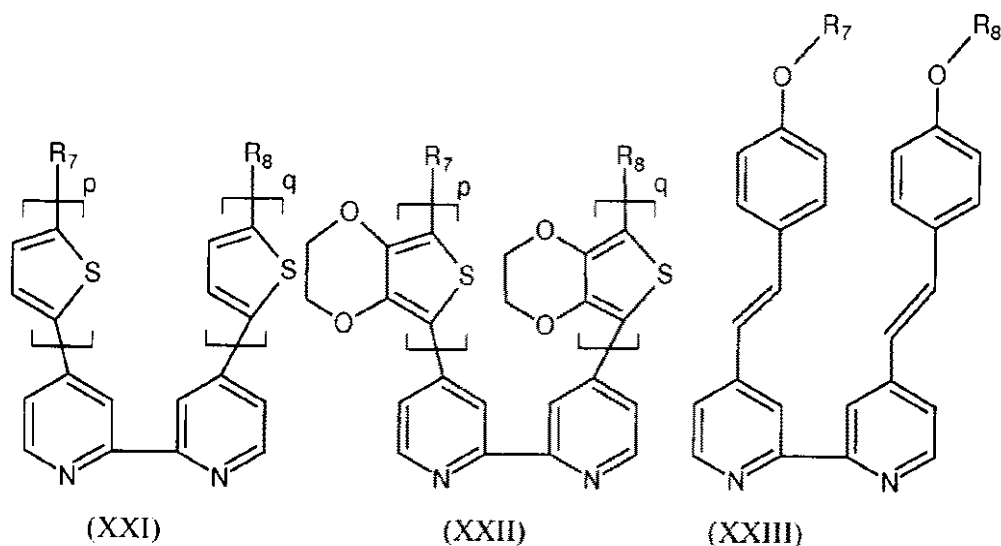
(k),

(式中、 R_{11} および R_{14} は、請求項 10 中で規定されたようである。) の置換基から選択される、請求項 1 ~ 10 のいずれか一項に記載の増感染料。

【請求項 1 2】

式 (XX) の配位子が、下記の式 (XXI)、(XXII) および (XXIII)

【化 1 3】

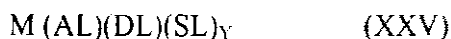


のいずれか 1 つから選択される、請求項 1 ~ 1 1 のいずれか一項に記載の増感染料。

【請求項 1 3】

式 (X X V)

【化 1 4】



(式中、

M は、ルテニウム、オスミウム、白金、鉄および銅から選択される金属であり；

AL は、請求項 1 ~ 7 のいずれか一項中で規定された式 (I) ~ (XIV) のいずれか 1 つによる化合物から選択された固着配位子であり；

DL は、請求項 1 ~ 1 2 のいずれか一項中で規定されたような式 (X) ~ (XII) のいずれか 1 つによる化合物から選択された供与体配位子であり；

y は、1 または 2 であり、そして SL は、スペクター配位子であり、該 SL は、y が 2 である場合、2 種の単座のアニオン性配位子から独立して選択され、そして z が 1 である場合、二座のモノアニオン性配位子である。) を有する、請求項 1 ~ 1 2 のいずれか一項に記載の増感染料。

【請求項 1 4】

請求項 1 ~ 1 3 のいずれか一項に規定された増感染料を含む金属錯体を含む光電変換機器。

【請求項 1 5】

光電極、対電極および、該光電極と該対電極との間に、電解質または電荷輸送材料を含み、そして請求項 1 ~ 1 3 のいずれか一項に記載の染料が、該光電極の表面上であって対電極に面する側上に吸収される、請求項 1 4 に記載の光電変換機器。