

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2006-517543

(P2006-517543A)

(43) 公表日 平成18年7月27日(2006.7.27)

(51) Int. Cl.		F I		テーマコード (参考)
<b>CO7D 487/22</b>	<b>(2006.01)</b>	CO7D 487/22	CSP	4CO50
<b>CO8G 61/12</b>	<b>(2006.01)</b>	CO8G 61/12		4JO32
<b>HO1L 31/04</b>	<b>(2006.01)</b>	HO1L 31/04	Z	5FO51

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 53 頁)

(21) 出願番号	特願2006-501343 (P2006-501343)	(71) 出願人	505287036
(86) (22) 出願日	平成16年1月30日 (2004.1.30)		ユニバーシティー オブ ウロンゴン
(85) 翻訳文提出日	平成17年9月28日 (2005.9.28)		オーストラリア国 2522 ニューサウスウェールズ、ウロンゴン、ノースフ
(86) 国際出願番号	PCT/AU2004/000111		イールズ アベニュー、オフィス オブ
(87) 国際公開番号	W02004/067533		リサーチ
(87) 国際公開日	平成16年8月12日 (2004.8.12)	(71) 出願人	505287302
(31) 優先権主張番号	2003900404		マッシー ユニバーシティー
(32) 優先日	平成15年1月31日 (2003.1.31)		ニュージーランド国 パーマーストン ノース、テナント ドライブ
(33) 優先権主張国	オーストラリア (AU)	(74) 代理人	100066692
			弁理士 浅村 皓
		(74) 代理人	100072040
			弁理士 浅村 肇

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ポルフィリン架橋体を有する導電性ポリマー

## (57) 【要約】

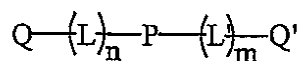
本発明は、構造  $Q - (L)_n - P - (L')_m - Q'$  を有する架橋モノマーであって、式中、 $Q$  及び  $Q'$  が重合可能な単位であり、 $L$  及び  $L'$  が  $Q$  と  $P$  の間、及び  $P$  と  $Q'$  の間に直接又は間接の電子伝達をもたらすリンカーであり、又  $P$  が電子機能性単位であるモノマーに関し、且つ又このようなモノマーから調製したポリマーに関する。 $Q$  は例えばチオフェン、フラン及びピロールなどのヘテロ芳香族環とすることができる。電子機能性基は、例えばポルフィリン、フタロシアニン、又は置換されたフタロシアニンとすることができる。本発明は又、基材と記述したものなどの架橋ポリマーとを含む電子機能材料にも関する。

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

構造：

## 【化 1】



( 式中、Q 及び Q' は重合可能な単位であり、  
 L 及び L' は P と Q と Q' の間に直接又は間接の電子伝達をもたらすリンカーであり、  
 P は電子機能性単位であり、  
 式中、n = 0、1、2 又は 3 であり、  
 式中、m = 0、1、2 又は 3 である )  
 を有する重合可能なモノマー単位の架橋対。

10

## 【請求項 2】

Q 及び Q' が、

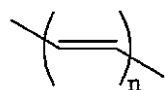
置換された芳香族、アニリン、置換されたアニリン、チオフェン、置換されたチオフェン、オリゴチオフェン、フラン、置換されたフラン、ピロール、及び置換されたピロールを含む群から選択される置換された芳香環又はヘテロ芳香環である、請求項 1 に記載の重合可能なモノマー単位の架橋対。

20

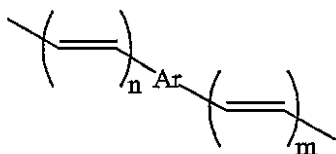
## 【請求項 3】

L 及び L' が、

## 【化 2】



及び



30

( 式中、n = 0、1、2 又は 3 であり、  
 式中、m = 0、1、2 又は 3 であり、  
 Ar はフェニル、ナフチル、ポリアリール、ヘテロアリール、及びフェロセニル又は類似の金属サンドイッチ錯体を含む群から選択される )  
 を含む群から選択される、請求項 1 又は 2 に記載の重合可能なモノマー単位の架橋対。

40

## 【請求項 4】

P が、

ポルフィリン、

置換されたポルフィリン、

フタロシアニン、

置換されたフタロシアニン、

四窒素含有マクロ環

を含む群から選択される、前記請求項のいずれか一項に記載の重合可能なモノマー単位の架橋対。

50

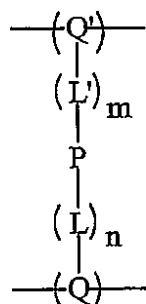
## 【請求項 5】

Q 及び Q' が、前記重合可能なモノマー単位の架橋対のモノマー単位がホモポリマーとして重合することを可能にする十分な分子の大きさのものである、請求項 1 から 4 までのいずれか一項に記載の重合可能なモノマー単位の架橋対。

## 【請求項 6】

構造：

## 【化 3】



10

(式中、Q 及び Q' は前記ポリマーのモノマー単位であり、

L 及び L' は Q と P の間、及び P と Q' の間に直接又は間接の電子伝達をもたらすリンカーであり、

20

P は電子機能性単位であり、

式中、n = 0、1、2 又は 3 であり、

式中、m = 0、1、2 又は 3 である)

を含む電子機能性単位架橋ポリマー。

## 【請求項 7】

Q 及び Q' が、

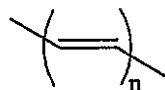
置換された芳香族、アニリン、置換されたアニリン、チオフェン、置換されたチオフェン、オリゴチオフェン、フラン、置換されたフラン、ピロール、及び置換されたピロールを含む群から選択される置換された芳香環又はヘテロ芳香環である、請求項 6 に記載の電子機能性単位架橋ポリマー。

30

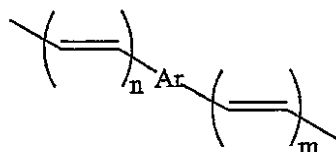
## 【請求項 8】

L が、

## 【化 4】



及び



40

(式中、n = 0、1、2 又は 3 であり、

式中、m = 0、1、2 又は 3 であり、

Ar はフェニル、ナフチル、ポリアリール、ヘテロアリール、及びフェロセニル又は類似の金属サンドイッチ錯体を含む群から選択される)

50

を含む群から選択される、請求項 6 又は 7 に記載の電子機能性単位架橋ポリマー。

【請求項 9】

P が、

ポルフィリン、

置換されたポルフィリン、

フタロシアニン、

置換されたフタロシアニン、

四窒素含有マクロ環

を含む群から選択される、請求項 6 から 8 までのいずれか一項に記載の電子機能性単位架橋ポリマー。

10

【請求項 10】

前記モノマー単位 Q 及び Q' と、少なくとも 1 種の他のモノマー単位とのコポリマーである、請求項 6 から 9 までのいずれか一項に記載の電子機能性単位架橋ポリマー。

【請求項 11】

前記他のモノマー単位が、置換された芳香環又はヘテロ芳香環である、請求項 10 に記載の電子機能性単位架橋ポリマー。

【請求項 12】

前記他のモノマー単位が、

置換された芳香族、アニリン、置換されたアニリン、チオフェン、置換されたチオフェン、オリゴチオフェン、フラン、置換されたフラン、ピロール、及び置換されたピロールを含む群から選択される、請求項 11 に記載の電子機能性単位架橋ポリマー。

20

【請求項 13】

前記他のモノマー単位が、テルチオフェンである、請求項 12 に記載の電子機能性単位架橋ポリマー。

【請求項 14】

前記電子機能性単位が金属を配位している、請求項 6 から 13 までのいずれか一項に記載の電子機能性単位架橋ポリマー。

【請求項 15】

前記金属が亜鉛である、請求項 14 に記載の電子機能性単位架橋ポリマー。

【請求項 16】

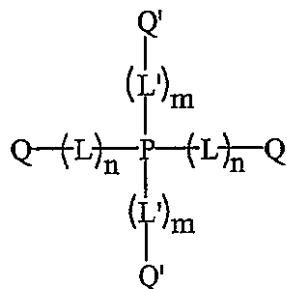
電解重合により調製された、請求項 6 から 15 までのいずれか一項に記載の電子機能性単位架橋ポリマー。

30

【請求項 17】

構造：

【化 5】



40

(式中、

Q 及び Q' は重合可能なモノマー単位であり、

L 及び L' は P と Q と Q' の間に直接又は間接の電子伝達をもたらすリンカーであり、

P は電子機能性単位であり、

50

$n = 0、1、2$  又は  $3$  であり、  
 $m = 0、1、2$  又は  $3$  である )

を有する重合可能なモノマー単位の架橋カルテット。

【請求項 18】

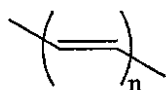
Q 及び Q' が、

置換された芳香族、アニリン、置換されたアニリン、チオフェン、置換されたチオフェン、オリゴチオフェン、フラン、置換されたフラン、ピロール、及び置換されたピロールを含む群から選択される置換された芳香環又はヘテロ芳香環である、請求項 17 に記載の重合可能なモノマー単位の架橋カルテット。

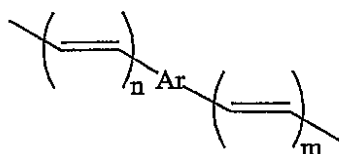
【請求項 19】

L が、

【化 6】



及び



10

20

30

40

( 式中、 $n = 0、1、2$  又は  $3$  であり、

式中、 $m = 0、1、2$  又は  $3$  であり、

Ar はフェニル、ナフチル、ポリアリール、ヘテロアリール、及びフェロセニル又は類似の金属サンドイッチ錯体を含む群から選択される )

を含む群から選択される、請求項 17 又は 18 に記載の重合可能なモノマー単位の架橋カルテット。

【請求項 20】

P が、

ポリフィリン、

置換されたポリフィリン、

フタロシアニン、

置換されたフタロシアニン、

四窒素含有マクロ環

を含む群から選択される、請求項 17 又は 18 に記載の重合可能なモノマー単位の架橋カルテット。

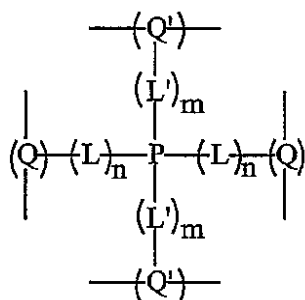
【請求項 21】

Q 及び Q' が、前記重合可能なモノマー単位の架橋カルテットのモノマー単位がホモポリマーとして重合することを可能にする十分な分子の大きさのものである、請求項 17 から 20 までのいずれか一項に記載の重合可能なモノマー単位の架橋カルテット。

【請求項 22】

構造：

## 【化 7】



10

( 式中、Q 及び Q' は前記ポリマーのモノマー単位であり、

L 及び L' は Q と P の間、及び P と Q' の間に直接又は間接の電子伝達をもたらすリンカーであり、

P は電子機能性単位であり、

式中、n = 0、1、2 又は 3 であり、

式中、m = 0、1、2 又は 3 である )

を含む電子機能性単位架橋ポリマー。

20

## 【請求項 2 3】

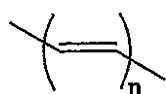
Q 及び Q' が、

置換された芳香族、アニリン、置換されたアニリン、チオフェン、置換されたチオフェン、オリゴチオフェン、フラン、置換されたフラン、ピロール、及び置換されたピロールを含む群から選択される置換された芳香環又はヘテロ芳香環である、請求項 2 2 に記載の電子機能性単位架橋ポリマー。

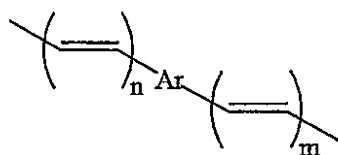
## 【請求項 2 4】

L が、

## 【化 8】



及び



30

40

( 式中、n = 0、1、2 又は 3 であり、

式中、m = 0、1、2 又は 3 であり、

Ar はフェニル、ナフチル、ポリアリール、ヘテロアリール、及びフェロセニル、又は類似の金属サンドイッチ錯体を含む群から選択される )

を含む群から選択される、請求項 2 2 又は 2 3 に記載の電子機能性単位架橋ポリマー。

## 【請求項 2 5】

P が、

ボルフィリン、

置換されたボルフィリン、

フタロシアニン、

50

置換されたフタロシアニン、  
四窒素含有マクロ環

を含む群から選択される、請求項 22 から 23 までのいずれか一項に記載の電子機能性単位架橋ポリマー。

【請求項 26】

前記モノマー単位 Q 及び Q' と、少なくとも 1 種の他のモノマー単位とのコポリマーである、請求項 22 から 25 までのいずれか一項に記載の電子機能性単位架橋ポリマー。

【請求項 27】

前記他のモノマー単位が、置換された芳香環又はヘテロ芳香環である、請求項 26 に記載の電子機能性単位架橋ポリマー。

10

【請求項 28】

前記他のモノマー単位が、

置換された芳香族、アニリン、置換されたアニリン、チオフェン、置換されたチオフェン、オリゴチオフェン、フラン、置換されたフラン、ピロール、及び置換されたピロールを含む群から選択される、請求項 27 に記載の電子機能性単位架橋ポリマー。

【請求項 29】

前記他のモノマー単位が、テルチオフェンである、請求項 28 に記載の電子機能性単位架橋ポリマー。

【請求項 30】

P の前記少なくとも 1 種の他のモノマー単位との比率が 1 : 2 である、請求項 26 から 29 までのいずれか一項に記載の電子機能性単位架橋ポリマー。

20

【請求項 31】

前記電子機能性単位が、金属を配位している、請求項 22 から 30 までのいずれか一項に記載の電子機能性単位架橋ポリマー。

【請求項 32】

前記金属が亜鉛である、請求項 31 に記載の電子機能性単位架橋ポリマー。

【請求項 33】

電解重合により調製された、請求項 22 から 32 までのいずれか一項に記載の電子機能性単位架橋ポリマー。

【請求項 34】

可溶化基をさらに含む前記請求項のいずれか一項に記載のモノマー単位の架橋対、モノマー単位の架橋カルテット、ポリマー、又はコポリマー。

30

【請求項 35】

前記可溶化基が  $\text{SO}_3^-$  部分を含む、請求項 34 に記載のモノマー単位の架橋対、モノマー単位の架橋カルテット、ポリマー、又はコポリマー。

【請求項 36】

基材と、請求項 6 から 16 まで又は 22 から 33 までのいずれか一項に記載の電子機能性単位架橋ポリマーとを含む電子機能材料。

【請求項 37】

基材と、請求項 10 から 16 まで又は 26 から 33 までのいずれか一項に記載のコポリマーとを含む電子機能材料。

40

【請求項 38】

請求項 1 から 5 まで又は 17 から 21 までのいずれか一項に記載の重合可能なモノマー単位の架橋対又はカルテットによって基材を処理するステップと、前記重合可能なモノマー単位の架橋対又はカルテットをその後重合させるステップとを含む電子機能材料を調製する方法。

【請求項 39】

重合させるステップの前に少なくとも 1 種の他のモノマー単位を付加するステップをさらに含む、それぞれ請求項 38 に記載の電子機能材料を調製する方法。

【請求項 40】

50

前記少なくとも１種の他のモノマー単位が、置換された芳香族、アニリン、置換されたアニリン、チオフェン、置換されたチオフェン、オリゴチオフェン、フラン、置換されたフラン、ピロール、及び置換されたピロールを含む群から選択される、請求項３９に記載の方法。

【請求項４１】

前記基材が織物、ガラス、又は金属である、請求項３６又は３７に記載の電子機能材料。

【請求項４２】

前記基材が織物、ガラス、又は金属である、請求項３８から４０までのいずれか一項に記載の方法。

10

【請求項４３】

前記重合させるステップが化学的又は電気化学的酸化によるものである、請求項３８から４０までのいずれか一項に記載の方法。

【請求項４４】

請求項６から１６まで又は２２から３３までのいずれか一項に記載のポリマー又はコポリマーを表面に塗布するステップと、得られた前記表面に光を当てるステップ又は前記表面を光に曝露するステップと、得られた電流を捕集するステップとを含む光捕集する方法。

【請求項４５】

それぞれ、請求項１から５まで又は１７から２１までのいずれか一項に記載の重合可能なモノマー単位の架橋対又はカルテットを含む群から選択された１つ又は複数の成分を表面に塗布するステップと、場合によって他のモノマー、ポリマー、又はコポリマーの存在下で、このような単位をそのまま（*in situ*）で重合させるステップと、得られた前記表面に光を当てるステップ又は前記表面を光に曝露するステップと、得られた電流を捕集するステップとを含む光捕集する方法。

20

【請求項４６】

前記他のモノマーが、ベンゼン、置換されたベンゼン、アニリン、置換されたアニリン、チオフェン、置換されたチオフェン、オリゴチオフェン、フラン、置換されたフラン、ピロール、及び置換されたピロールからなる群から選択される、請求項４４又は４５に記載の方法。

30

【請求項４７】

請求項６から１６まで又は２２から３３までのいずれか一項に記載のポリマーを組み込んでいる光起電力装置。

【請求項４８】

実質的に、実施例のいずれか１つを参照して本明細書において記述されている重合可能なモノマー単位の架橋対。

【請求項４９】

実質的に、実施例のいずれか１つを参照して本明細書において記述されている電子機能性単位架橋ポリマー。

【請求項５０】

実質的に、実施例のいずれか１つを参照して本明細書において記述されている重合可能なモノマー単位の架橋カルテット。

40

【請求項５１】

実質的に、実施例のいずれか１つを参照して本明細書において記述されている基材と電子機能性単位架橋ポリマーとを含む電子機能材料。

【請求項５２】

実質的に、実施例のいずれか１つを参照して本明細書において記述されている電子機能材料を調製する方法。

【請求項５３】

実質的に、実施例のいずれか１つを参照して本明細書において記述されている光捕集す

50

る方法。

【請求項 5 4】

実質的に、実施例のいずれか 1 つを参照して本明細書において記述されている光起電力装置。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、導電性電子機能ポリマーにおける改良、このような電子機能ポリマーを合成する方法における改良、並びにこのようなポリマーの使用に関する。

【背景技術】

10

【0002】

本明細書全体にわたるどんな従来技術の考察も、このような従来技術が当分野において広く知られ、又通常の一般的知識の一部を形成することを容認するものと決して考えるべきではない。

【0003】

ポルフィリンは、電子移動媒介能力を有するほかに、クロロフィルの光捕集能力、及びヘムの酸素結合能力の基礎を提供する興味ある分子構造体である。

【0004】

ポルフィリンは、電子移動に参加することが可能ないくつかの電子機能性基又は単位の 1 つである。

20

【0005】

ポリマーの構造中へのポルフィリン基の導入は、ポリマー中にポルフィリンの性質を導入することを目的としている。これらの性質には、金属結合性、レドックス活性、光活性、及び光捕集性が含まれる。次いで、これらの性質を示すポリマーは、デバイス中に組み込み、又はデバイス表面に塗布することができる。このデバイスはある用途範囲に使用することができる。

【0006】

ポルフィリン基をポリマー鎖上に固定化し、又はポリマー鎖中に組み込むことを可能にする手順が知られている。この手順は：

( i ) ビニルモノマーとコポリマーを形成させること、

30

( i i ) 予め形成されたポリマーにポルフィリンを共有結合させることにより、又は

( i i i ) 天然若しくは合成ポルフィリンに結合した基 ( ビニル ) を重合させることにより達成できる。

【0007】

ポルフィリンは、導電性ポリマー混合物に、単に添加されてもいる。

【0008】

ポルフィリン含有ポリマーの合成及び用途が概説されている ( B a o , Z ; Y u , L . Trends in Polymer Science、1995、3、159、及びその中で引用されている参考文献 ) 。

【0009】

40

特に興味深い方法は、ポルフィリンに電解重合可能な基を結合させることを包含する。次いで、この方法の生成物を使用して、白金若しくはITOガラスなどの電極上にポリマー材料の薄い被膜を形成することができる

【0010】

ポルフィリン含有モノマーを使用して不溶性被膜を電着させ、且つ、化学的及び生物学的検知、太陽エネルギー変換などを含む、ある用途範囲向けに使用されるデバイスを生産することができる。

【0011】

スルホン化ポルフィリンが、導電性ポリマー構造体中に対イオンとして組み込まれている。

50

## 【0012】

従来のポルフィリン含有ポリマー及び重合可能なモノマーが有する限界の1つは、ポリマーに大きなポルフィリン部分を固定化し又は一体化することにより、ポリマー内の電子伝達性が甚だしく中断されていることである。このことは、これらのポルフィリン-ポリマー被膜が導電性に乏しいことに反映されている。

## 【0013】

さらに、ポリマー鎖中にポルフィリンを組み込むことにより、そのために選択されたポリマーの特性をしばしば変化させている。

## 【0014】

その上、知られているポルフィリン含有モノマーを重合させる能力に限界がある恐れがある。 10

## 【0015】

2つ以上の選択された重合可能なモノマー単位をポルフィリンに結合させ、且つそのモノマー単位をその後単独重合させ又は共重合させることは、ポリマー及びポルフィリン両者の所望の特性を保持しているポルフィリン架橋ポリマーをもたらす可能性を有する。

## 【発明の開示】

## 【発明が解決しようとする課題】

## 【0016】

このようなポルフィリン架橋ポリマーを提供し、それにより従来技術の少なくとも1つの欠点を克服し又は改良すること、或いは有用な代替物を少なくとも提供することが本発明の目的である。 20

## 【課題を解決するための手段】

## 【0017】

本発明は、ポリマーの重合されたモノマー単位に、電子機能性単位が架橋しているポリマーを提供する。

## 【0018】

典型的には、1対又は1カルテット（四つ組）の、ポリマーの重合されたモノマー単位に電子機能性単位が架橋している。

## 【0019】

本発明のいわゆる「電子機能性単位架橋ポリマー」を調製するのに有用な、重合可能なモノマー単位の架橋対、若しくは架橋カルテットをも提供する。 30

## 【0020】

特に本発明は、電子機能性単位架橋ポリマーであって、そのポリマーがホモポリマーと対照されるコポリマーとして調製される架橋ポリマーを提供する。

## 【0021】

他の性状の中でも、これらのコポリマーは向上した光起電力性能を示す。

## 【0022】

本明細書全体にわたって用語「電子機能性」は、電子を供与若しくは受容するのに適応された、又は、ポルフィリンにより例示される固有の光起電力性状又は化学的輸送性状を有する基若しくは単位を指すものと解釈される。 40

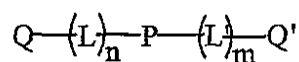
## 【0023】

他の電子機能性単位には、ドイツ特許第4242676A1号において参照されるテトラピロールボルフィン、クロリン、及びコリンから由来する四室素含有マクロ環が含まれる。

## 【0024】

第1の態様により、本発明は、重合可能なモノマー単位の架橋対であって、構造：

## 【化 1】



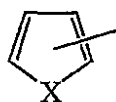
(式中、Q及びQ'は重合可能なモノマー単位であり、Pは電子機能性単位であり、又L及びL'はQとPの間、及びPとQ'の間に直接又は間接の電子伝達をもたらすリンカーであり、式中、 $n = 0、1、2$ 又は $3$ 、且つ $m = 0、1、2$ 又は $3$ である)を有する架橋対にある。

10

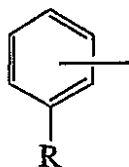
## 【0025】

Q及びQ'は一般式

## 【化 2】



又は



20

(式中、Rは任意の適切な重合可能な若しくは重合可能ではない官能基とすることができ、且つXは、S、NH又はOから選択することができる)のヘテロ芳香環であることが好ましい。適切なヘテロ芳香族化合物には、チオフエン、置換されたチオフエン、オリゴチオフエン、フラン、置換されたフラン、ピロール、及び置換されたピロールが含まれる。

## 【0026】

30

Q及びQ'は、架橋した重合可能なモノマー単位であるモノマー単位がホモポリマーとして重合することを可能にする分子の大きさのものであることがより好ましい。

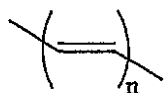
## 【0027】

Q及びQ'は同一とすることができ又は異なることができ、Q及びQ'は同一であることが好ましい。

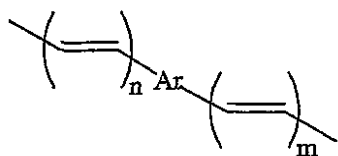
## 【0028】

リンカーL及びL'は、

## 【化 3】



及び



40

50

(式中、 $n = 0、1、2$  若しくは  $3$ 、 $m = 0、1、2$  若しくは  $3$  であり、 $Ar$  はフェニル、ナフチル、ポリアリール、ヘテロアリール、及びフェロセニル又は類似の金属サンドイッチ錯体を含む群から選択される)を含む群から選択されることが好ましい。

【0029】

$L$  及び  $L'$  は同一とすることができ又は異なることができ、 $L$  及び  $L'$  は同一であることが好ましい。

【0030】

電子機能性単位  $P$  は、ポルフィリン、置換されたポルフィリン、フタロシアニン、置換されたフタロシアニン、又は他の四窒素含有マクロ環を含む群から選択することが好ましい。

10

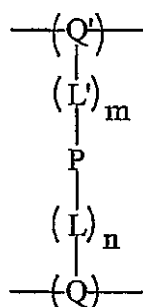
【0031】

電子機能性単位  $P$  は、金属に配位でき、又は配位しなくてもよい。電子機能性単位は、金属に配位することが好ましい。この金属は亜鉛であるのが好ましい。

【0032】

第2の態様により、本発明は、電子機能性単位架橋ポリマーであって、構造：

【化4】



20

(式中、 $P$  は電子機能性単位であり、 $Q$  及び  $Q'$  は本ポリマーのモノマー単位であり、 $L$  及び  $L'$  は  $Q$  と  $P$  の間、及び  $P$  と  $Q'$  の間に直接又は間接の電子伝達をもたらすリンカーであり、式中、 $n = 0、1、2$  又は  $3$ 、且つ  $m = 0、1、2$  又は  $3$  である)を含む架橋ポリマーにある。

30

【0033】

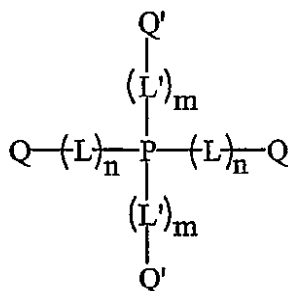
$Q$  及び  $Q'$ 、 $L$  及び  $L'$ 、並びに  $P$  の優先度 (preference) は、 $Q$  及び  $Q'$  の分子の大きさを、重合可能な架橋したモノマー単位のモノマー単位がホモポリマーとして重合することを可能にする分子の大きさとする優先度を除いて、第1の態様における優先度と同じである。

【0034】

第3の態様により、本発明は、重合可能なモノマー単位の架橋カルテットであって、構造：

40

## 【化 5】



10

(式中、Pは電子機能性単位であり、Q及びQ'は重合可能なモノマー単位であり、L及びL'はQとPの間、及びPとQ'の間に直接又は間接の電子伝達をもたらすリンカーであり、式中、 $n = 0、1、2$ 又は3、且つ $m = 0、1、2$ 又は3である)を有する架橋カルテットにある。

## 【0035】

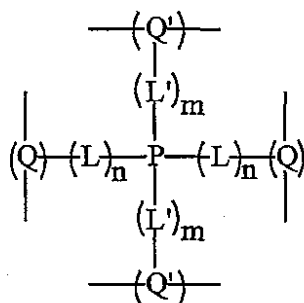
Q及びQ'、L及びL'、並びにPの優先度は、第1の態様についての優先度と同じである。

## 【0036】

20

第4の態様により、本発明は、電子機能性単位架橋ポリマーであって、構造：

## 【化 6】



30

(式中、Pは電子機能性単位であり、Q及びQ'はポリマーのモノマー単位であり、L及びL'はQとPの間、及びPとQ'の間に直接又は間接の電子伝達をもたらすリンカーであり、式中、 $n = 0、1、2$ 又は3、且つ $m = 0、1、2$ 又は3である)を含む架橋ポリマーにある。

## 【0037】

Q及びQ'、L及びL'、並びにPの優先度は、Q及びQ'の分子の大きさを、重合可能な架橋したモノマー単位であるモノマー単位がホモポリマーとして重合することを可能にする分子の大きさとする優先度を除いて、第1の態様における優先度と同じである。

40

## 【0038】

第5の態様により、本発明は、本発明の第2の態様による電子機能性単位架橋ポリマーであって、そのポリマーがQ及びQ'のモノマー単位と、少なくとも1種の他のモノマー単位とのコポリマーである架橋ポリマーにある。他のモノマー単位は置換された芳香族若しくはヘテロ芳香族環とすることが好ましい。他のモノマー単位は、ベンゼン、置換されたベンゼン、アニリン、置換されたアニリン、チオフエン、置換されたチオフエン、オリゴチオフエン、フラン、置換されたフラン、ピロール、及び置換されたピロールから構成される群から選択されることがより好ましい。

## 【0039】

50

第6の態様により、本発明は、本発明の第4の態様による電子機能性単位架橋ポリマーであって、そのポリマーがQ及びQ'のモノマー単位と、少なくとも1種の他のモノマー単位とのコポリマーである架橋ポリマーにある。他のモノマー単位は置換された芳香族若しくはヘテロ芳香族環とすることが好ましい。他のモノマー単位は、ベンゼン、置換されたベンゼン、アニリン、置換されたアニリン、チオフェン、置換されたチオフェン、オリゴチオフェン、フラン、置換されたフラン、ピロール、及び置換されたピロールから構成される群から選択されることがより好ましい。

【0040】

第7の態様により、本発明は、可溶化基をさらに含む前記の態様のいずれか一態様によるモノマー単位の架橋対、モノマー単位の架橋カルテット、ポリマー、又はコポリマーにある。好ましい可溶化基はSO<sub>3</sub><sup>-</sup>である。

10

【0041】

第8の態様により、本発明は、電子機能材料であって、基材と、第2の態様による又は第4～第7の態様のいずれか一態様による電子機能性単位架橋ポリマー又はコポリマーとを含む材料にある。この電子機能材料は、光起電性材料であることが好ましい。その基材は織物、ガラス、又は金属であることが好ましい。

【0042】

第9の態様により、本発明は、第1の態様によるモノマー単位の架橋対を調製する方法であって、前記方法がチオフェンカルボアルデヒドをジピリルメタン化合物と反応させるステップを含む方法にある。

20

【0043】

第10の態様により、本発明は、第2又は第4～第7の態様のいずれか一態様によるポリマーを形成する方法であって、それぞれ第1又は第3の態様による重合可能なモノマー単位の架橋対又はカルテットのモノマー単位を重合させるステップを含む方法にある。この重合は酸化によって実施でき、それは化学的又は電気化学的とすることができる。この重合は、電解重合であることが好ましい。

【0044】

第11の態様により、本発明は、電子機能材料を調製する方法であって、それぞれ第1又は第3の態様による重合可能なモノマー単位の架橋対又はカルテットに基材を接触させるステップと、そのモノマーをその後重合させるステップとを含む方法にある。

30

【0045】

第12の態様により、本発明は、第11の態様により電子機能材料を調製する方法であって、重合可能なモノマー単位の架橋対又はカルテットに、ベンゼン、置換されたベンゼン、アニリン、置換されたアニリン、チオフェン、置換されたチオフェン、オリゴチオフェン、フラン、置換されたフラン、ピロール、及び置換されたピロールから構成される群から選択された少なくとも1種の他のモノマー単位を付加するステップをさらに含む方法にある。

【0046】

第13の態様により、本発明は、光捕集する方法であって、第2又は第4～第7の態様のいずれか一態様によるポリマー又はコポリマーを表面に塗布するステップと、得られた表面に光を当てるステップ又は前記表面を光に曝露するステップと、得られた電流を捕集するステップとを含む方法にある。

40

【0047】

第14の態様により、本発明は、光捕集する方法であって、それぞれ第1又は第3の態様の重合可能なモノマー単位の架橋対又はカルテットを含む群から選択された1つ又は複数の成分を表面に塗布するステップと、場合によって他のモノマー、ポリマー、又はコポリマーの存在下で、このような単位をそのまま(in situ)重合させるステップと、得られた表面に光を当てるステップ又は前記表面を光に曝露するステップと、得られた電流を捕集するステップとを含む方法にある。適切な他のモノマー単位には、ベンゼン、置換されたベンゼン、アニリン、置換されたアニリン、チオフェン、置換されたチオフ

50

エン、オリゴチオフエン、フラン、置換されたフラン、ピロール、及び置換されたピロールが含まれる。

【0048】

第15の態様により、本発明は、第2又は第4～第7の態様のいずれか一態様によるポリマーを組み込んでいる光起電力装置にある。

【0049】

本発明のさらなる実施形態も構想され、それにはエレクトロクロミズム、サーモクロミズム、光学活性、金属キレート化、分子識別、化学検知、高陽極酸化安定性、及び液晶効果を呈する成分の付加、並びに又その後の化学的誘導体化、例えば酵素又は他の生物学的因子の結合、に適した官能性の付加が含まれる。

10

【0050】

文脈上明らかに他の方法を要しない限り、本説明及び特許請求範囲全体にわたり、語「含む (comprise)」、「含んでいる (comprising)」などは、排他的若しくは網羅的意味と対照される包括的意味として、すなわち「含んでいるが、限定されない (including, but not limited to)」の意味として解釈すべきである。

【発明を実施するための最良の形態】

【0051】

本発明に従って新規なポリマーの調製を可能にする有機合成手順及び重合プロトコルを開発してきている。ポリマー又はコポリマーは、直接的に、又は共役鎖若しくは芳香族基を経由するかいずれかによって、ポルフィリンにより架橋される。このような構造により、ポリマー又はコポリマーの中断性が著しく軽減されて、ポルフィリン部分と導電性ポリマー又はコポリマーとの間の相互作用が可能になる。これらのポルフィリン架橋ポリマーは、他のポルフィリン含有構造と比較して向上した光起電性及び電子移動性能を有し、且つ、ポルフィリン又は他のテトラピロール性マクロ環への結合が可能な化学薬品に対して敏感な導電性ポリマーをもたらす。

20

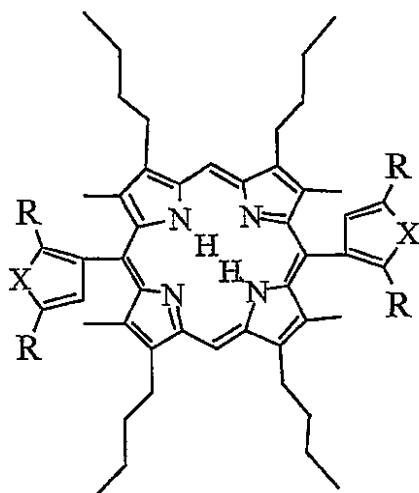
【0052】

このポリマーが、選択された架橋した重合可能モノマー単位の重合によって調製したホモポリマー、又は本明細書において記述するコポリマーである場合、ポリマーを形成する能力を向上できる。理論に捉われようとすることなく、ポルフィリン部分の間隔によりポリマーの中断性が軽減されると考えられる。この間隔は、ホモポリマーを形成する場合適正な寸法のモノマー単位を選択することにより、又は適正なモノマー比率のコポリマーを形成することにより、達成できると考えられる。

30

【0053】

## 【化 7】



X = S, NH 又は O  
R = H, アリール, 又はヘテロアリール

10

## 【0054】

20

モノマーとしてチオフェン (X = S、R = H) 又はテルチオフェン (X = S、R = チオフェン) を有する重合可能なモノマー単位の架橋した 1 対を、上記に示している。電気化学的又は化学的重合により上述のポルフィリン架橋ポリマーがもたらされる。このポリマーは、ポルフィリン部分の光を捕集する能力、及び導電性ポリマー「主鎖」に空孔を通す能力のために、良好な光起電力性能を示す。

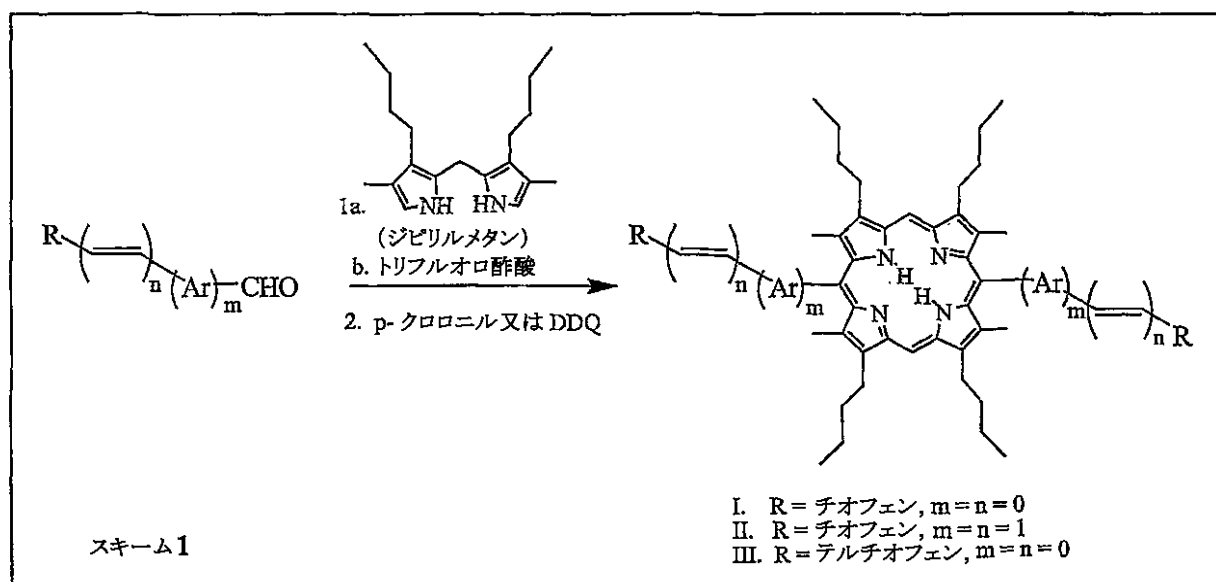
## 【0055】

スキーム 1 に例示する合成方法論を開発しており、それにより重合可能なモノマー単位である広く様々な架橋対の合成が可能になっている。具体的には、I ~ III が合成されている。

## 【0056】

30

## 【化 8】



40

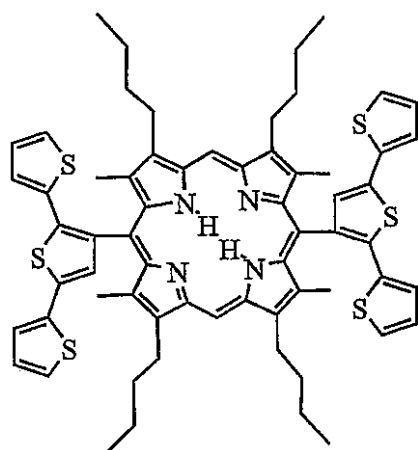
## 【0057】

テルチオフェン誘導体 (III) を電気化学的に重合させて、その CV が導電性ポリマーに見合うものである青色被膜を形成することができる。

50

【 0 0 5 8 】

【 化 9 】



(III)

10

【 0 0 5 9 】

これだけでなく、ポルフィリン架橋コポリマーの調製に使用する場合これらの材料は大いに興味がある。すなわち、( I I I ) 及びテルチオフェンを含有するコポリマー（元素分析を使用して確認した比率 1 : 2 ）を生成させている。このポリマーは電子機能性であり、導電性ポリマーに期待される UV - 可視スペクトルを示す。このポルフィリンテルチオフェンの、他のチオフェンとの共重合だけでなく、ピロール及びその誘導体との共重合も可能である。

20

【 0 0 6 0 】

ポルフィリンチオフェン（ I 及び I I ）について同様の化学作用を起こすこともできる。したがって、電子機能性ポリマー及びコポリマーの調製においてこれらの材料は極めて価値がある。

【 0 0 6 1 】

ポルフィリン部分を使用する最大の利点の 1 つは、適正な金属原子を挿入することにより、ポルフィリンの電子状態を「調整」する能力である。したがって、銅及び亜鉛誘導体、（銅 - I I I ）及び（亜鉛 - I I I ）を調製しており、又上記に示した方法でテルチオフェンとのコポリマー架橋剤として作用することを示している。

30

【 0 0 6 2 】

重合反応に注入したエネルギーの、より正確な *i n s i t u* での制御をもたらすので、電気化学的方法による重合が好ましい。ポリピロール及びポリアニリンについて、得られた材料の性状を操作し且つ改良するためこの方法を有利に使用することができることが実証されている。

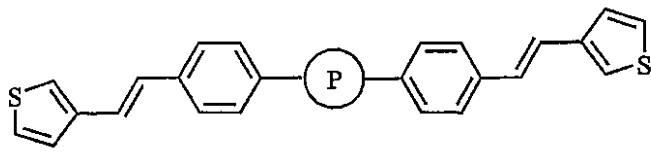
【 0 0 6 3 】

スキーム 1 において概説した化学作用及び化合物を利用することにより、本発明に従って様々なポルフィリン誘導体を作製することができる。したがってチオフェンアルデヒドを伸張させることにより、より短いポルフィリン - チオフェン構造体（ I V ）を調製することができるように、伸張したポルフィリン - チオフェン構造体（ I I ）として、重合可能なモノマー単位の架橋対を調製することができる。

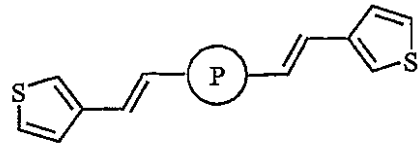
40

【 0 0 6 4 】

## 【化 1 0】



(II)



(IV)

(P) = ポルフィリン

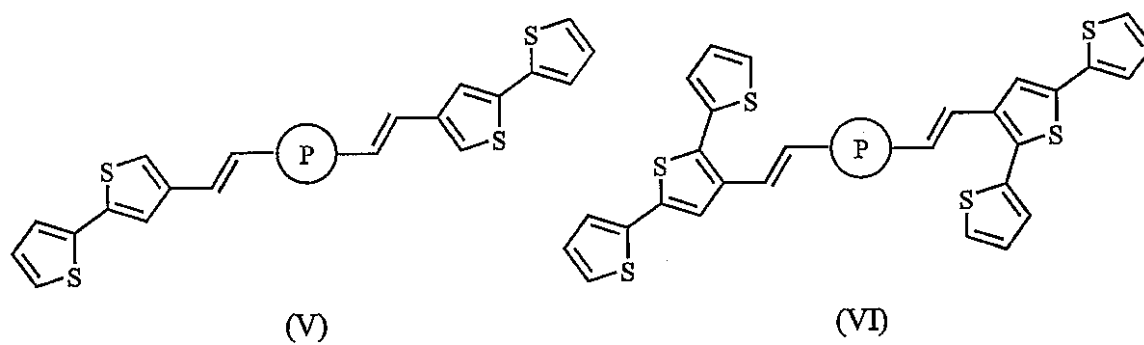
10

## 【 0 0 6 5】

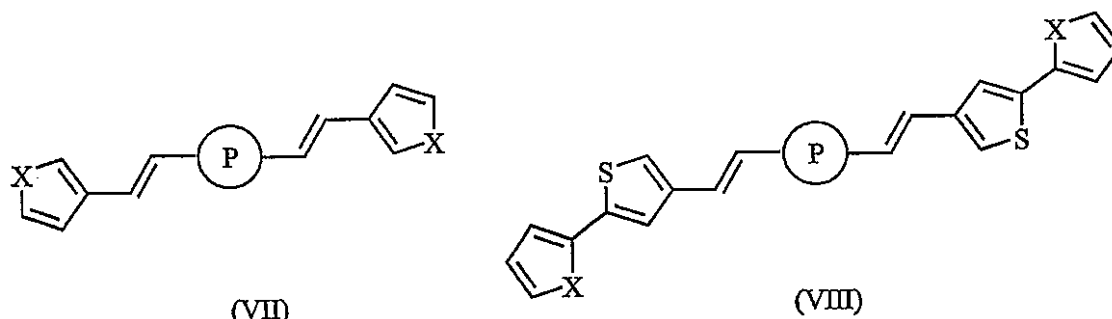
この化学作用を用いて同様に、置換されたピチオフェン、テルチオフェン及びオリゴマーを作ることにもできる。したがって、対応するアルデヒドからピチオフェン (V) 及びテルチオフェン (VI) が容易に入手可能である。ピロール又はフラン誘導体 (VII a、b)、(VIII a、b) 及び (IX) を同様に調製することができる。

## 【 0 0 6 6】

## 【化 1 1】

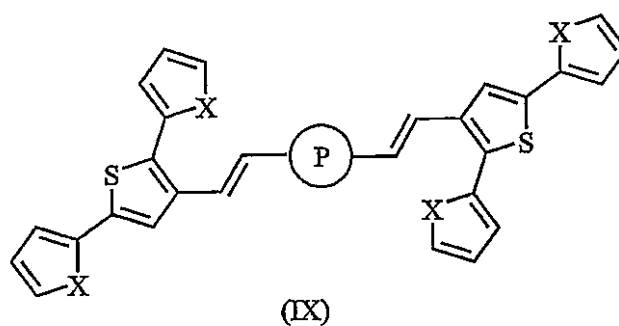


10

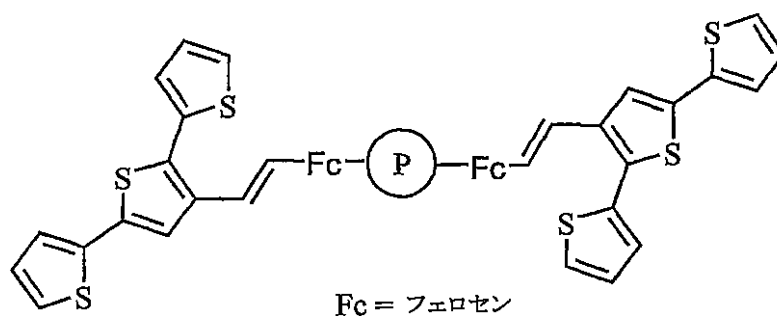


20

a. X = N  
b. X = O



30



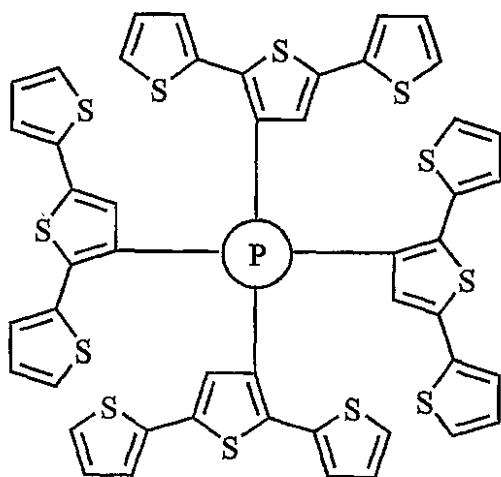
(X)

40

(II)などの生成物における芳香環を、フェロセンなどの様々な他の有用な誘導体で置き換えることができる。したがって、スキーム1に概説した手順を用いて、適正なテルチオフェン-フェロセンアルデヒドから、ビステルチオフェン-フェロセン-ポルフィリン(X)を容易に調製することができる。このことは、ポルフィリン部分に極めて接近して、架橋モノマー単位にレドックス活性官能性を導入する方法を提供する。

【0067】

## 【化 1 2】



(XI)

10

## 【0068】

スキーム 1 におけるジピリルメタン反応物をピロールで置き換えるステップは、重合可能なモノマー単位の架橋したカルテットを作製する方法を提供する。テトラテルチオフェンボルフィリン (XI) がこうして容易に調製されており、電気化学的に重合されて、青色の導電性ポリマー被膜を生じることが示されている。

20

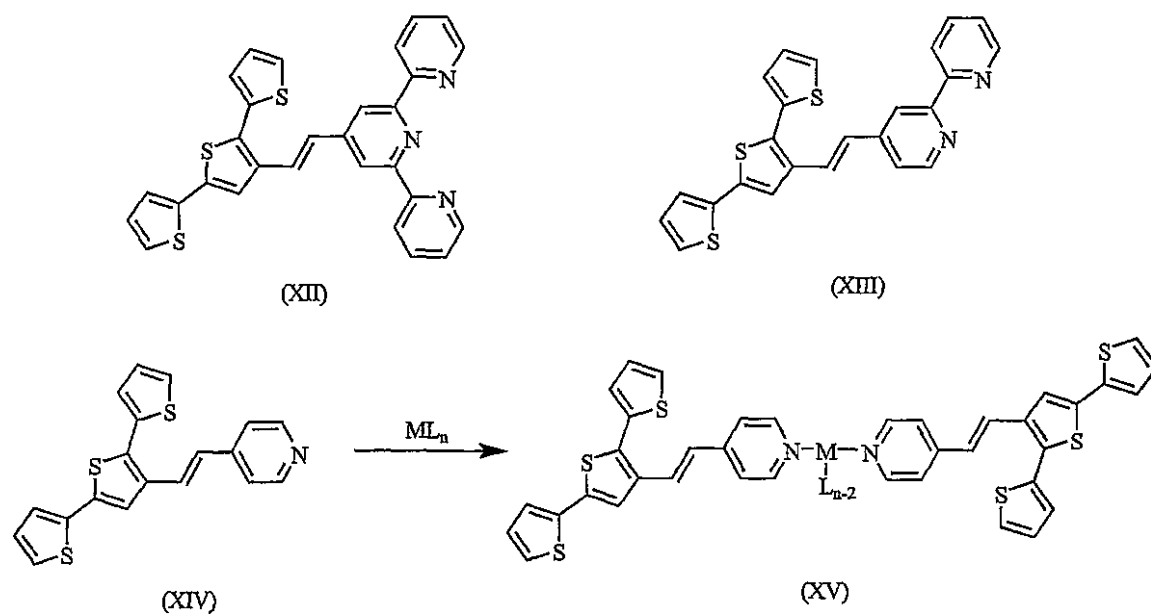
## 【0069】

このアプローチを用いて、他の光活性な官能性を開発することができる。例えば、テルチオフェンメチルホスホネートのピリジナルデヒド、ピピリジナルデヒド、又はテルピリジナルデヒドとの反応によりポリピリジン官能基化テルチオフェン (XII ~ XIV) が得られる (Collis, G. E., Burrell, A. K., 及び Officer, D. L., Tetrahedron Letters, 2001, 42, 8733 ~ 8735)。適切な金属配位子誘導体によるこれらの架橋モノマー単位の錯化は、(XV) などのビステルチオフェン金属錯体架橋モノマー単位をもたらす。これらの架橋モノマー単位は、ボルフィリンテルチオフェンに類似した光捕集性架橋導電性ポリマーを提供する可能性を有する。

30

## 【0070】

## 【化 1 3】



10

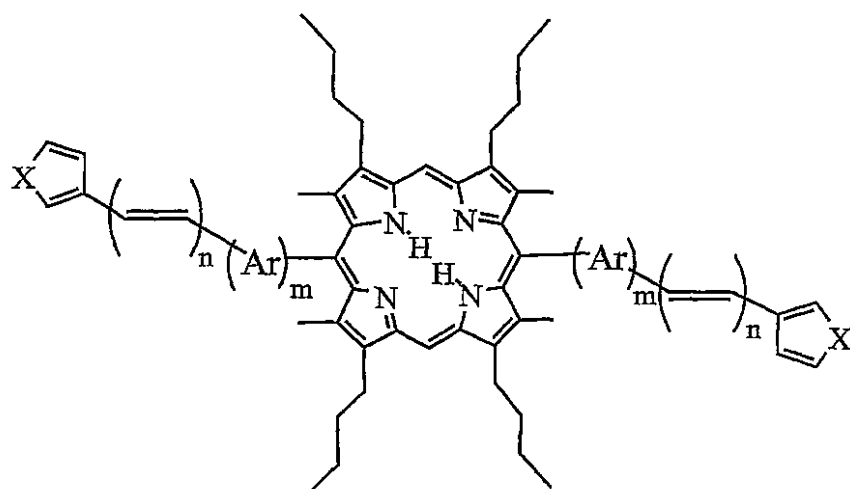
## 【0071】

本明細書における好ましい実施形態を、チオフェン系モノマー単位の架橋対又は架橋カルテットに関して記述しているが、すべてのこの化学作用は、ピロール及びフランなどの他のヘテロ芳香族誘導体に適用可能であることを当分野における技術者は理解するであろう。例えば、ヘテロ芳香族 - ポルフィリンモノマー (XVI) は、チオフェン、ピロール、及びフランにより調製し、且つ重合させることができる。したがって、記述した方法論を用い (XVII) などのオリゴマーを得ることが可能である。

20

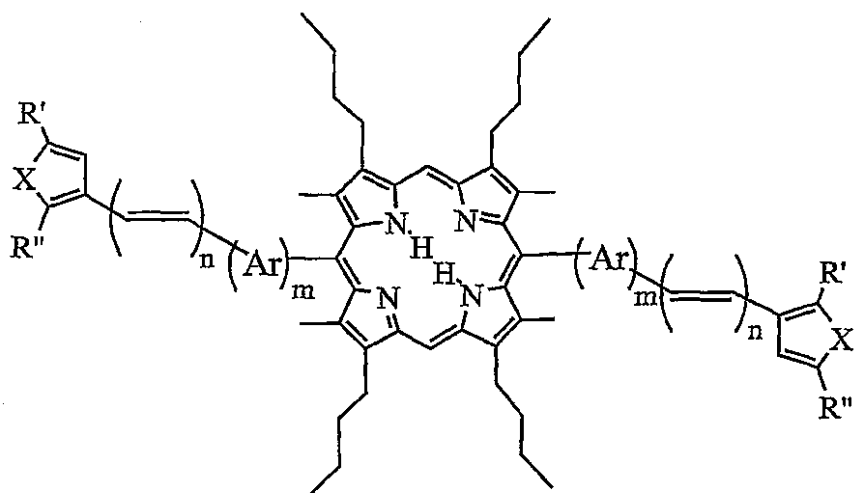
## 【0072】

## 【化 1 4】



(XVI)

(X = S, NH, 又は O)



(XVII)

(X = S, NH, 又は O; R' = オリゴチオフエン, オリゴピロール, 又はオリゴフラン;

R'' = オリゴチオフエン, オリゴピロール, 又はオリゴフラン)

## 【 0 0 7 3 】

ポルフィリン基を電子伝達で結合した導電性ポリマーの多くの用途は、「可溶性」形態のポリマーを生成させることから利益を得る。そうすると、本発明のこのような材料は、塗料としての又はデバイス製作のための、その後の処理を受けやすくなる。電解流体力学的処理方法により、所望される場合コロイドでも又は真に可溶性のポリマーでも生成させることが可能になる。これらの処理方法は、本発明のポリマーのコロイド状の形態、ナノ粒子、又はナノ繊維を生成させるのに使用することができる。別法として、(XVIIII)

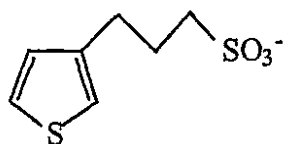
10

20

30

40

## 【化 15】



(XVIII)

10

などのモノマーによりコポリマーを形成することによって、又は溶解性を誘発するため対イオンとして高分子電解質を使用することによって、可溶性の形態の光活性ポリマーを調製することができる。

## 【0074】

本発明のポリマー又特にコポリマーの好ましい用途は、光起電性の材料、又特に織物を生産することにある。本発明のモノマー中に基材を浸漬し引き続いて酸化剤に曝すことにより、基材上への直接的な化学的重合が達成される。この方法は、布地、ガラス、又は他の構造材料を含む導電性若しくは非導電性基材のいずれにも適用可能である。

## 【0075】

下記の図及び実施例を参照して、ここに好ましい実施形態を記述するであろう。

20

## 【実施例】

## 【0076】

実施例において、<sup>1</sup>H核磁気共鳴(NMR)スペクトルは、Tecmag Libra 拡張を有するJEOL社JMN-GX270 FT-NMR分光計を使用し270.19 MHzで、又Bruker社400Avance実行X-WIN-NMRソフトウェアを使用し400.132 MHzで得られた。化学シフトはTMSに対する、又はTMSが存在しない場合重水素化溶媒中の残留プロチウム(CDCl<sub>3</sub>、7.25 ppm; ピリジン-d<sub>5</sub>、7.00、7.35、8.50 ppm; DMSO-d<sub>6</sub>、2.50 ppm; MeOD-d<sub>4</sub>、3.35 ppm)に対するものである。<sup>13</sup>C NMR化学シフトは、CDCl<sub>3</sub> (77.0 ppm)、ピリジン-d<sub>5</sub> (123.4、135.3、149.8 ppm)、MeOD-d<sub>4</sub> (49.0 ppm)に対するものである。電子吸収スペクトルは、Shimadzu社UV-3101PC UV-可視-NIR走査分光光度計を使用して得られた。質量スペクトルは、Varian社VG70-250S二重点磁場型質量分析計を使用して記録した。高速原子衝撃(FAB)高分解度質量スペクトル(HRMS)により分析した試料は、p-ニトロベンジルアルコールマトリックス中に支持し、又VG-OPUSソフトウェアを通したデータは、誤差±5 ppmで分子イオン配合を示した。主要なフラグメンテーションは、基準ピーク強度に対する百分率として示される。シリカ(0.032~0.063 mm、Merck社Kieselgel 60)を使用してクロマトグラフィを実施した。前被覆シリカプレート(Merck社Kieselgel 60 F<sub>254</sub>)を使用して薄層クロマトグラフィを実施した。

30

40

## 【0077】

実施例において使用したクロマトグラフィ溶媒は、実験室グレードであった。逆浸透により水を精製した。使用したすべての他の溶媒は、他に指定しない限りARグレードであった。ヨウ素はM&B社を供給源とし、純度>99.8%まで再昇華させた。Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>・5H<sub>2</sub>OはBDH社を供給源とし、GPグレードであった。3-チオフェンカルボキシアルデヒド(98%)はAldrich社を供給源としていた。3'-ホルミル-2,2':5',2''-テルチオフェンは、Masse y大学で開発した手順(Collis, G.E., Burrell, A.K., 及びOfficer, D.L., Tetrahedron Letters, 2001, 42, 8733~8735)により調製した。ジピリルメタンは、報告された手順(Sessler, J.L., Johnson, M

50

. R .、 Creager , S . E .、 Fettingner , J . C .、 及び Ibers , J . A .、 Journal of the American Chemical Society、 1990、 112、 9310 ~ 9329 ) により調製した。

# 【 0078 】

反応は、不活性雰囲気下で実施し、且つ周囲光から遮断した。

# 【 0079 】

## ( 実施例 1 )

5 , 15 - ビス ( 3 ' - チエニル ) - 2 , 8 , 12 , 18 - テトラ - n - ブチル - 3 , 7 , 13 , 17 - テトラメチルポルフィン ( I ) の合成

室温において 3 - ホルミルチオフェン ( 30 . 6 mL、 0 . 349 ミリモル ) 及びジピ  
 リルメタン ( 100 mg、 0 . 349 ミリモル ) を脱気した無水  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  ( 35 mL ) 中に溶解した。次いで、TFA ( 26 . 9 mL、 0 . 349 ミリモル、 1 . 0 当量 ) を  
 添加し、この溶液を  $\text{N}_2$  下で攪拌した。TLC によるベースライン材料の最初の兆候にお  
 いて ( 15 分 ; シリカゲル、 $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  )、DBU ( 52 . 2 mL、 0 . 349 ミリ  
 モル、 1 . 0 当量 ) の添加により反応を止めた。次いで、p - クロラニル ( 214 mg、  
 0 . 873 ミリモル、 2 . 5 当量 ) を添加し、この溶液を室温で 4 時間攪拌した。次に  $\text{Et}_3\text{N}$  ( 36 mL、 0 . 258 ミリモル ) を添加し、反応液を激しく 1 . 5 時間攪拌した。  
 次いで過剰の  $\text{Et}_3\text{N}$  ( 0 . 723 mL、 5 . 190 ミリモル ) を添加し、反応液を 1  
 5 分攪拌した ( p - クロラニルによりメタノール中に可溶である錯体を形成させる )。メ  
 タノールによる溶液から生成物を沈殿させ、ろ過し、且つ高真空下で乾燥して、紫色結晶  
 性固体として生成物 ( I ) ( 69 . 3 mg、 53 % ) をもたらした。

$^1\text{H}$  NMR (270 MHz)  $\square$  -2.41 (br

s, 2H, NH), 1.13 (t, 12H,  $J = 7.3$  Hz,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 1.78-1.90 ( 見掛け上 6 重, 8H,  $J = 7.6$  Hz,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 2.13-2.28 (m, 8H,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 2.66 (s, 12H,  $\text{CH}_3$ ), 4.03 (t, 8H,  $J = 7.6$  Hz,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 7.77 (br s, 6H, H チオフェン), 10.26 (s, 2H, H 10, H 20).

$^{13}\text{C}$  NMR (68.1 MHz)  $\square$  13.7, 14.3, 23.4, 26.5, 35.6, 97.0, 111.7, 124.4, 126.8, 132.6, 136.2, 141.3, 142.0, 143.1, 145.4. UV-vis ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\lambda_{\text{max}}$  [nm] ( $\epsilon \times 10^{-3}$ ) 408 (210), 507  
 (20), 542 (9.1), 574 (10), 627 (5.4), 674 (3.7), 725 (3.7). FAB-LRMS: m/z

(帰属%) 755 (100%,  $\text{MH}^+$ ). HRMS:  $\text{MH}^+$  ( $\text{C}_{48}\text{H}_{59}\text{N}_4\text{S}_2$ ) の計算値 : 755.4181, 実測値 :

755.4162.

# 【 0080 】

## ( 実施例 2 )

5 , 15 - ビス ( [ 2 ' , 2 " : 5 " , 2 " " - テルチオフェン ] - 3 " - イル ) - 2 , 8 , 12 , 18 - テトラ - n - ブチル - 3 , 7 , 13 , 17 - テトラメチルポルフィン ( I I I ) の合成

RT において 3 ' - ホルミル - 2 , 2 ' : 5 ' , 2 " - テルチオフェン ( 96 . 5 mg、 349 マイクロモル ) 及びジピリルメタン ( 100 mg、 349 マイクロモル ) を脱気した乾燥  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  ( 35 mL ) 中に溶解した。TFA ( 26 . 9  $\mu\text{L}$ 、 349 マイクロモル、 1 . 0 当量 ) を添加し、この溶液を  $\text{N}_2$  下で攪拌した。TLC によるベースライン材料の最初の兆候において ( 15 分 ; シリカゲル、 $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  )、DBU ( 52 . 2  $\mu\text{L}$ 、 349 マイクロモル、 1 . 0 当量 ) の添加により反応を止めた。次いで、p - クロラニル ( 214 . 5 mg、 873 マイクロモル、 2 . 5 当量 ) を添加し、この溶液を RT で 4 時間攪拌した。次に  $\text{Et}_3\text{N}$  ( 36  $\mu\text{L}$ 、 258 マイクロモル ) を添加し、反応液を激しく 1 時間攪拌した。過剰の  $\text{Et}_3\text{N}$  ( 723  $\mu\text{L}$ 、 5 . 190 ミリモル ) を添加し、反応液を 15 分攪拌した。次いで MeOH による溶液から生成物を沈殿させ、褐紫色固

体として生成物 ( I I I ) ( 76.9 mg、41% ) をもたらした。

$^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , TMS):  $\delta$  -2.309 (br d, 4H, [-2.304 ( $\text{NH}_{(\alpha\alpha \text{ or } \alpha\beta)}$ ), -2.314 ( $\text{NH}_{(\alpha\beta \text{ or } \alpha\alpha)}$ )]), 1.067 (t, 24H,  $^3J = 7.3$  Hz,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 1.65-1.78 (見掛け上6重, 16H,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 2.11-2.26 (見掛け上5重, 16H,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 2.898 (s, 24H,  $\text{H}_{\text{Me-TBMP}}$ ), 3.90-4.10 (m, 16H,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 6.40-6.48 (m, 8H,  $\text{H}_4'$ , 5', テニール A), 6.753 (dd, 2H,  $^3J = 3.4$ ,  $^4J = 1.5$  Hz,  $\text{H}_{3'} (\alpha\beta \text{ or } \alpha\alpha)$ , thienyl A), 6.786 (dd, 2H,  $^3J = 3.4$ ,  $^4J = 1.5$  Hz,  $\text{H}_{3'} (\alpha\alpha \text{ or } \alpha\beta)$ , thienyl A), 7.12-7.15 (4H, [7.129 (dd,  $^3J = 5.1$ , 3.6 Hz,  $\text{H}_{4''} (\alpha\alpha \text{ or } \alpha\beta)$ ), 7.136 (dd,  $^3J = 5.1$ , 3.6 Hz,  $\text{H}_{4''} (\alpha\beta \text{ or } \alpha\alpha)$ )],  $\text{H}_{\text{thienyl C}}$ ), 7.29-7.31 [4H, [7.294 (dd,  $^3J = 5.2$  Hz,  $^4J = 1.1$  Hz,  $\text{H}_{5''} (\alpha\alpha \text{ or } \alpha\beta)$ ), 7.304 (dd,  $^3J = 5.2$  Hz,  $^4J = 1.1$  Hz,  $\text{H}_{5''} (\alpha\beta \text{ or } \alpha\alpha)$ )],  $\text{H}_{\text{thienyl C}}$ ], 7.44-7.46 (4H, [7.448 (dd,  $^3J = 3.7$  Hz,  $^4J = 1.1$  Hz,  $\text{H}_{3''} (\alpha\alpha \text{ or } \alpha\beta)$ ), 7.458 (dd,  $^3J = 3.7$  Hz,  $^4J = 1.1$  Hz,  $\text{H}_{3''} (\alpha\beta \text{ or } \alpha\alpha)$ ),  $\text{H}_{\text{thienyl C}}$ ], 7.630 (app d, 4H, [7.629 ( $\text{H}_{4''} (\alpha\alpha \text{ or } \alpha\beta)$ ), 7.631 ( $\text{H}_{4''} (\alpha\beta \text{ or } \alpha\alpha)$ )],  $\text{H}_{\text{thienyl B}}$ ), 10.227 (app d, 4H, [10.224 ( $\text{H}_{10, 20} (\alpha\alpha \text{ or } \alpha\beta)$ ), 10.230 ( $\text{H}_{10, 20} (\alpha\beta \text{ or } \alpha\alpha)$ )],  $\text{H}_{\text{meso}}$ ). 帰属は COSY スペクトルの助けによる。 $^{13}\text{C}$  NMR (101 MHz):  $\delta$  13.71, 13.72, 14.2, 23.3, 26.5, 35.6, 97.2, 108.6, 110.18, 110.21, 124.1, 124.2, 124.8, 124.9, 125.4, 126.2, 126.3, 128.1, 130.0, 130.1, 134.1, 134.2, 135.4, 135.5, 136.0, 136.1, 136.5, 137.2, 138.5, 141.9, 143.5, 145.4, 145.5. UV-vis ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\lambda_{\text{max}}$  [nm] ( $\epsilon \times 10^{-3}$ ) 415 (203), 511 (17.8), 546 (7.06), 577 (7.59), 630 (3.23). FAB-LRMS:  $m/z$  (帰属%) 1083 (100,  $\text{MH}^+$ ). HRMS: 計算値  $\text{MH}^+$  ( $\text{C}_{64}\text{H}_{67}\text{N}_4\text{S}_6$ ): 1083.3690, 実測値: 1083.3719.

10

20

30

【 0 0 8 1 】

( 実施例 3 )

5, 15 - ビス ( [ 2' , 2'' : 5'' , 2''' - テルチオフェン ] - 3'' - イル ) - 2, 8, 12, 18 - テトラ - n - ブチル - 3, 7, 13, 17 - テトラメチルポルフィリナト亜鉛 ( I I ) ( Zn - I I I ) の合成

RTにおいて攪拌しながら  $\text{MeOH}$  ( 1.0 mL ) 中の  $\text{Zn}(\text{OAc})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  ( 42.9 mg、196 マイクロモル、1.2 当量 ) の溶液を、 $\text{CHCl}_3$  ( 18 mL ) 中のビステルチエニルポルフィリン ( I I ) ( 177 mg、163 マイクロモル ) の溶液に添加した。30分後に、TLC (  $R_f = 0.25$ 、シリカ、 $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  : ヘキサン ( 1 : 2 ) ) によって、反応が完結したことを判断した。 $\text{MeOH}$ により粗生成物を沈殿させ、得られた固体を  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  /  $\text{MeOH}$  から再結晶させ、れんが赤色粉末として ( Zn - I I I ) ( 189 mg、100% ) をもたらした。

40

$^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , TMS)  $\delta$  1.085 (t, 24H,  $^3J = 7.3$  Hz,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 1.68-1.79 (見掛け上6重, 16H,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 2.13-2.21 (見掛け上5重, 16H,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 2.915 (s, 24H,  $\text{H}_{\text{Me-TBMP}}$ ), 3.90-4.05 (m, 16H,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 6.34-6.44 (m, 8H,  $\text{H}_{\text{チエニルA}}$ ), 6.78-6.80 (m, 4H,  $\text{H}_{\text{チエニルA}}$ ), 7.12-7.15 (4H, [7.135 (dd,  $^3J = 5.1$ , 3.7 Hz,  $\text{H}_4^{\text{m}} (\alpha\alpha \text{ or } \alpha\beta)$ ), 7.137 (dd,  $^3J = 5.1$ , 3.7 Hz,  $\text{H}_4^{\text{m}} (\alpha\beta \text{ or } \alpha\alpha)$ )]),  $\text{H}_{\text{thienyl C}}$ ), 7.28-7.31 [4H, [7.293 (dd,  $^3J = 5.3$  Hz,  $^4J = 1.2$  Hz,  $\text{H}_5^{\text{m}} (\alpha\alpha \text{ or } \alpha\beta)$ ), 7.298 (dd,  $^3J = 5.3$  Hz,  $^4J = 1.2$  Hz,  $\text{H}_5^{\text{m}} (\alpha\beta \text{ or } \alpha\alpha)$ )]),  $\text{H}_{\text{thienyl C}}$ ), 7.45-7.47 (4H, [7.459 (dd,  $^3J = 3.6$  Hz,  $^4J = 1.3$  Hz,  $\text{H}_3^{\text{m}} (\alpha\alpha \text{ or } \alpha\beta)$ ), 7.463 (dd,  $^3J = 3.6$  Hz,  $^4J = 1.3$  Hz,  $\text{H}_3^{\text{m}} (\alpha\beta \text{ or } \alpha\alpha)$ )]),  $\text{H}_{\text{thienyl C}}$ ], 7.674 (s, 2H,  $\text{H}_4^{\text{r}} (\alpha\alpha \text{ or } \alpha\beta)$ , thienyl B), 7.696 (s, 2H,  $\text{H}_4^{\text{r}} (\alpha\beta \text{ or } \alpha\alpha)$ , thienyl B), 10.188 (s, 4H,  $\text{H}_{10, 20, \text{maso}}$ ). 帰属は *COSY* スペクトルの助けによる。  $^{13}\text{C}$  NMR (101 MHz):  $\delta$  14.2, 14.3, 23.3, 26.5, 35.6, 97.8, 111.4, 111.5, 124.0, 124.1, 124.58, 124.63, 124.7, 125.4, 126.02, 126.09, 128.1, 130.4, 130.5, 133.86, 133.92, 135.5, 135.6, 136.7, 137.4, 137.89, 137.92, 140.1, 143.7, 146.84, 146.86, 148.1. UV-vis ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\lambda_{\text{max}}$  [nm] ( $\epsilon \times 10^{-3}$ ) 353 (63.2), 418 (336), 504 (4.51), 543 (21.6), 581 (13.4). FAB-LRMS:  $m/z$  (帰属%) 1143~1151においてクラスタ, 1144 (80,  $\text{M}^+$ ). HRMS: 計算値  $\text{M}^+$  ( $\text{C}_{64}\text{H}_{64}\text{N}_4\text{S}_6\text{Zn}$ ): 1144.2747, 実測値: 1144.2791.

10

20

30

40

50

## 【 0 0 8 2 】

( 実施例 4 )

5, 15 - ビス ( [ 2 ' , 2 " : 5 " , 2 " " - テルチオフエン ] - 3 " - イル ) - 2 , 8 , 12 , 18 - テトラ - n - ブチル - 3 , 7 , 13 , 17 - テトラメチルポルフィリナト銅 ( I I ) (  $\text{Cu} - \text{I I I}$  ) の合成

$\text{N}_2$  雰囲気下で攪拌しながら  $\text{MeOH}$  ( 10 . 0 mL ) 中の  $\text{Cu} ( \text{OAc} )_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  ( 111 mg 、 508 マイクロモル 、 1 . 2 当量 ) の溶液を、 $\text{CHCl}_3$  ( 50 mL ) 中の遊離塩基 ( I I I ) ( 500 mg 、 461 マイクロモル ) の還流溶液に添加した。15 時間後、TLC 分析によりすべての ( I I I ) が金属化したことが示された。真空中で溶媒を除去し、残渣をカラムクロマトグラフ ( シリカ、37 mm 直径  $\times$  90 mm、 $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  : ヘキサン ( 1 : 2 ) ) に掛け、主要な赤色着色帯のものを集めた。 $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  :  $\text{MeOH}$  から再結晶させ、紫色固体として (  $\text{Cu} - \text{I I I}$  ) ( 437 . 5 mg 、 83 % ) をもたらした。UV - 可視 (  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  ) :  $m_{\text{ax}}$  [ nm ] (  $\times 10^{-3}$  ) 414 ( 379 ) 、 536 ( 22 . 0 ) 、 574 ( 20 . 3 ) 。FAB - LRMS :  $m/z$  ( 帰属 % ) 1142 ~ 1149 においてクラスタ、1143 ( 90、 $\text{M}^+$  ) 。HRMS :  $\text{M}^+$  (  $\text{C}_{64}\text{H}_{64}\text{N}_4\text{CuS}_6$  ) の計算値 : 1143 . 2751、実測 : 1143 . 2753。

## 【 0 0 8 3 】

( 実施例 5 )

5, 10, 15, 20 - テトラキス ( [ 2 ' , 2 " : 5 " , 2 " " - テルチオフエン ] 3 " - イル ) ポルフィン ( X I ) の合成

室温において  $\text{N}_2$  下で 3 ' - ホルミル - 2 , 2 ' : 5 ' , 2 " - テルチオフエン ( 158 mg 、 0 . 572 ミリモル ) 及びピロール ( 39 . 65  $\mu\text{L}$  、 0 . 572 ミリモル ) を脱気した無水  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  ( 57 mL ) 中に溶解した。 $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$  ( 7 . 0  $\mu\text{L}$  、 57 マイクロモル、0 . 1 当量 ) を添加し、この溶液を暗所で2時間攪拌した。 $p$  - クロラニル ( 105 mg 、 0 . 429 ミリモル、0 . 75 当量 ) を添加し、この溶液を還流温

度で2時間攪拌した。次に過剰の  $\text{Et}_3\text{N}$  を添加し、減圧下で溶媒を除去した。残渣をカラムクロマトグラフ (80 mm x 37 mm<sup>直径</sup>、 $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  : ヘキサン (1 : 1)) に掛け、最初の主なポルフィリン着色帯 ( $R_f = 0.15$ 、 $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  : ヘキサン (1 : 1)) のものを集めた。次いで、 $\text{MeOH}$  による  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  の溶液から生成物を析出させ、次いでろ過し、且つ高真空下で乾燥して、 $^1\text{H}$  NMR によると4つの異性体の分離不可能な混合物を含有する紫色粉末として生成物 (XI) (62.4 mg、34%) をもたらした。

$^1\text{H}$  NMR (270 MHz)  $\delta$  -2.52-2.44 (2H, [-2.47, br s, -2.50, br s] NH), 6.30-6.47 (m, 8H, H チオフェン), 6.66-6.79 (m, 4H, H thiophene), 7.06-7.13 (m, 4H, H thiophene), 7.23-7.30 (m, 4H, H thiophene), 7.39-7.46 (m, 4H, H thiophene), 7.76-7.90 (4H [7.77 (s), 7.78 (s), 7.82 (s), 7.84 (s), 7.86 (s), 7.90 (s), H 4']), 8.93-9.00 (m, 8H,  $\beta$ -ピロール性). UV-vis ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\lambda_{\text{max}}$  [nm] ( $\epsilon \times 10^{-3}$ ) 252 (43), 357 (100), 426 (220), 525 (21), 561 (6.4), 596 (7.5), 654 (1.7). LRMS:  $m/z$  (帰属%) 1295 (100%,  $\text{MH}^+$ ). HRMS: 計算値  $\text{MH}^+$  ( $\text{C}_{68}\text{H}_{39}\text{N}_4\text{S}_{12}$ ): 1294.9823, 実測値 : 1294.9798.

10

## 【0084】

20

(実施例6)

テルチオフェンによる III の電解共重合

好ましい重合可能なテルチオフェンモノマー単位の架橋対、すなわち実施例2において調製した III、のサイクリックボルタンメトリ及び電解共重合を、例としてのみここに記述する。0.1 M 過塩素酸テトラブチルアンモニウム支持電解質を含有するジクロロメタン中のサイクリックボルタンメトリにより、 $\text{Ag} / \text{Ag}^+$  に対し約 0.70 V でモノマー酸化が開始されることが判明した。

## 【0085】

サイクリックボルタンモグラムにおける交差の存在により証明されるように、この酸化過程は Pt 裸表面を幾分修飾する。これはオリゴマー又はポリマー生成物の堆積によるものである。

30

## 【0086】

Pt 作用電極を使用して電流密度  $0.5 \text{ mA} / \text{cm}^2$  を適用している間、クロノポテンシオグラムを記録した。Pt 上に 0.80 V の定常状態電位が発生した。重合時間の間この電位が上昇しなかったという事実は、導電性ポリマーが堆積したことを示す。

## 【0087】

一定の電位 0.90 V を印加している間 Pt 作用電極を使用して、クロノアンペログラムをも記録した。最初の立上げ後、電極上に導電性ポリマー生成物が堆積されるにつれ、電流が定常的に増加した。

## 【0088】

III とテルチオフェンとの等モル混合物溶液から電着されたコポリマーの元素分析は、その組成が III : テルチオフェン : 過塩素酸塩対イオンについて 1 : 2 : 4 であることを示した。

40

## 【0089】

(実施例7)

光起電力性能

導電性ポリマー又はコポリマーを組み込んでいる光電気化学セルの光起電力性能を検討している。光電気化学セルの可能な一実施形態を、図1に示す。

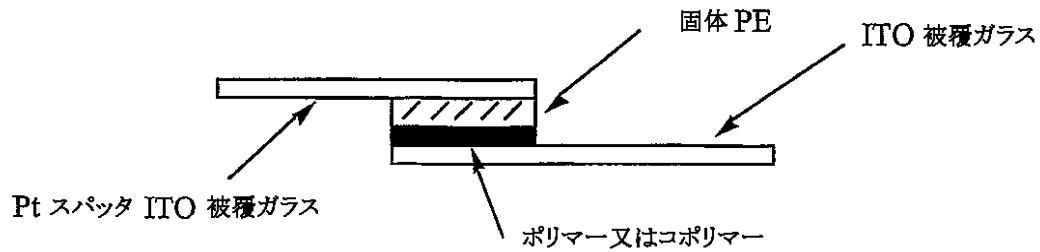


図1. 光電気化学セル

10

## 【 0 0 9 0 】

白色光源としてハロゲンランプを使用し、通常は光電気化学セルに  $500 \text{ W/m}^2$  の強度をふり向けた。線形掃引ボルタンメトリを用いることにより、暗所における又は明所における光電気化学セルから電流 - 電圧 (  $I - V$  ) 曲線が得られた。次いで  $I - V$  曲線を使用して開路電圧 (  $V_{oc}$  )、短絡電流 (  $I_{sc}$  )、フィルファクタ、及びエネルギー変換効率 (  $EC E$  ) を測定した。いくつかの結果を表 1 に示している。

## 【 0 0 9 1 】

【表 1】

表 1

導電性ポリマー又はコポリマーを組み込んでいる光電気化学セルの光起電力性能

ポリマー又は コポリマーの型	$V_{oc}$ (mV)	$I_{sc}$ ( $\mu A/cm^2$ )	フィルファクタ	ECE (%)
* ポリ (MeTh)	52	1.23	0.24	0.00005
* ポリ (BiTh)	247	13.4	0.33	0.0034
** ポリ (BiTh)	163	32.1	0.43	0.0071
* ポリ (TTh)	187	13.1	0.35	0.0027
** ポリ (TTh)	139	123.4	0.38	0.0205
* ポリ (TPP-TTh -co-TTh)	185	15.9	0.28	0.0026
** ポリ (TPP- TTh-co-TTh)	169	27.9	0.35	0.0052
* ポリ (TPP- TTh-co-BiTh)	218	4.74	0.30	0.0010
** ポリ (TPP- TTh-co-BiTh)	174	17.9	0.32	0.0031
** ポリ (BisTTh)	195	229.0	0.38	0.035
** ポリ (BisTTh- co-TTh)	212	475.0	0.35	0.069
** ポリ (III-co- TTh)	246	581.0	0.31	0.090
Zn 配位による ** ポリ (III-co- TTh)	185	881.0	0.36	0.116

注 \*: 固体高分子電解質。 \*\*: 液体電解質

表 1 は、III のテルチオフェン (TTh) とのコポリマーであるポリ (III-co-TTh) が最良の結果をもたらし、ポルフィリン部分への亜鉛の配位が光起電力性能を向上させたことを示す。

【0092】

(実施例 8)

10

20

30

40

50

## 光電気化学セル

ポリ(III-co-Th)の高められた光起電力性能をさらに研究した。

## 【0093】

ポルフィリン架橋コポリマーであるポリ(III-co-Th)を調製し且つ光電気化学セルに組み込んで、光起電力応答について試験した。

## 【0094】

ポルフィリン空洞中に亜鉛を配位する効果をも研究した。

## 【0095】

## 試薬及び材料

実施例2において記述するようにトランス-5,15-ビス([2,2';5',2"-テルチオフエン]-3'イル)-2,8,12,18-テトラ-n-ブチル-3,7,13,17-テトラメチルポルフィリン(III)を合成した。2,2';5',2"-テルチオフエン(Th)(Aldrich社)、過塩素酸テトラブチルアンモニウム(TBAP、Fluka社)、ヨウ素(Univar、Ajax、Aldrich社、99.8%)、メタノール(Univar、Ajax社)、アセトニトリル(ACN、Univar、Ajax社)、ジクロロメタン(DCM、Univar、Ajax社)、イソプロパノール(Univar、Ajax社)、ヨウ化テトラプロピルアンモニウム(Aldrich社、>=98%)、エチレンカーボネート(Aldrich社、99%)、酢酸亜鉛(Fluka社)、プロピレンカーボネート(Aldrich社、99%)。ITO被覆ガラス(= < 10 sq<sup>-1</sup>)は、Delta Technologies Limited社(米国)から購入し、所要の大きさに切断し、液体洗剤で洗浄し、ミリQ水で続いてイソプロパノールで完全にすすぎ、且つ乾燥させた。ポリマーで被覆する前に、UV洗浄機(Model No. 42-220、Jelight Co. Inc.社、米国)内でITO被覆ガラスを処理した。エチレンカーボネート/プロピレンカーボネート(1:1重量)中に、I<sub>2</sub>(60mM)及びヨウ化テトラプロピルアンモニウム(500mM)を溶解することにより液体電解質を調製した。Dynavac社MagnetronスパッタコートModel SC100MSを使用してITO被覆ガラス上に白金の薄層をスパッタ被覆した。電流50mA及びAr圧力2×10<sup>-3</sup>ミリバールでスパッタを実施した。Pt厚さ10をスパッタ被覆した。これらの試料は、ポリマー被覆したITO被覆ガラスに対する対向電極として使用した。

## 【0096】

## 設備及び方法

EG&G社PAR363ポテンシオスタット/ガルバノスタット、Bioanalytical Systems社CV27ポルタンモグラフ、Chart v3.5.7/EChem v1.3.2によるMacLab400ソフトウェア(ADInstruments社)及びMacintosh社コンピュータから構成される電気化学ハードウェア系を使用してコポリマーの電解合成及び試験を達成した。作用電極(白金円板、又はITO被覆ガラス、又はそれらの上にポリマー被覆を有するこれらの基材)、白金網補助電極、及び塩橋を有するAg/Ag<sup>+</sup>比較電極から構成される三電極型電気化学セルを使用した。コポリマー試料は、元素分析(The Campbell Microanalytical Laboratory、Otago大学、ニュージーランド)にも掛けた。Shimadzu社UV1601分光光度計を使用し、又300~1100nmの範囲にわたり走査して、コポリマー(酸化及び還元状態)のUV-可視スペクトルが得られた。Leica-stereo SS440顕微鏡を使用して、コポリマー被膜(溶液側)について走査電子顕微鏡観察(SEM)試験を行った。HP34401Aマルチメータ及び定電流電源系(EG&G社PAR363ポテンシオスタット/ガルバノスタット)に接続した4点プローブを使用して導電率測定を行った。新たに調製した被膜(デジタル測微計(Mitutoyo社、日本)を用い、厚さ7~33μm)を使用し、電気化学的に調製したポリマーを試験した。電流-電圧(I-V)曲線を得るために、ハロゲンランプ(Wiko Ltd社からのSolux MR-16)と、Macintosh社コンピュータ

/Chart v3.5.7/EChem v1.3.2によるMacLab400ソフトウェア(AD Instruments社)/CV27ボルタンモグラフ(Bioanalytical Systems社)から構成される設備とを使用して、光起電力装置試験を行った。 $500\text{ W m}^{-2}$ の光強度を使用した。

#### 【0097】

##### 光起電力装置の製作及び試験

I TO被覆ガラス上にコポリマーを電着させ、アセトニトリルですすぎ、次いで乾燥させた。一般に、ポリマー又はコポリマー被膜は、ポリマーの化学ポテンシャルの低下により高い開路電圧( $V_{oc}$ )を得るために[2]、光起電力装置として組み立てる前に、 $0.1\text{ M TBAP/DCM}$ 中で $-0.8\text{ V}$ において完全に電解還元した。コポリマーで被覆したI TO被覆ガラス電極と、PtスパッタしたI TO被覆ガラス電極との間に液体電解質をサンドイッチ状にはさむことにより、装置を組み立てた。このことは、これら2つの電極間のスペースとしてパラフィルムの縁取りをすることにより行った。線形掃引ボルタンメトリ(LSV)によって光起電力装置を試験した。電流がゼロである場合開路電圧( $V_{oc}$ )をもたらし、又電圧がゼロである場合短絡電流( $I_{sc}$ )をもたらす。

#### 【0098】

##### 結果

##### ポリ(III-co-TTh)

最初に、ポルフィリン架橋ビステルチオフェンであるIIIの電解活性を検討した(図1(a))。テルチオフェン単独のCV(図1(b))、及びIIIの類似体であるジフェニルポルフィリンのCV(図1(c))と比較すると、IIIは、ポルフィリン部分により2つのレドックス過程(ピークA/B及びC/D)を経ることが見出された。図1(a)におけるピークCの陽極性電位で、テルチオフェン部分の電解酸化が明らかになる。他の還元ピーク(図1(a)においてEと表示される)は、溶液中に溶解した $O_2$ の還元によるものであった。陽極性の上方限界を $1.2$ から $2.0\text{ V}$ まで変化させたが、これらの条件はどれも導電性、電解活性ポリマー被膜の形成をもたらさなかった。さらに、ガルバノスタット方法又はポテンシオスタット方法のいずれを使用しても白金電極上にホモポリマー被膜を得ることができなかった。これらの条件下でIIIがホモポリマーを形成することが可能ではないことはおそらく、分子サイズが大きいとすれば、立体障害によるものである。このため、IIIをテルチオフェン(TTh)と共重合させることを考慮した。

#### 【0099】

##### モノマーIIIとのテルチオフェンの電気化学的共重合

定電位若しくは定電流いずれかのサイクリックボルタンメトリ(CV)を使用して、白金電極上にTThとのIIIのコポリマーを首尾よく電着することができることを見出した。このコポリマーのポテンシオダイナミックな成長は、III( $5\text{ mM}$ )/テルチオフェン( $5\text{ mM}$ )/TBAP( $0.1\text{ M}$ )/DCMを含有するモノマー溶液から $-1.0 \sim +1.0\text{ V}$ の電位範囲にわたって $100\text{ mV s}^{-1}$ で行われた。成長の間に得られたサイクリックボルタンモグラム(図2)は、サイクル回数の増加による予想されたレドックス電流の増加を示し、導電性電解活性ポリマーの成長を示した。IIIとTThの等モル混合物を含有するモノマー溶液からのコポリマーの成長を、元素分析(ポルフィリン部分からの $N\ 2.52\%$ 、テルチオフェン部分からの $S\ 16.48\%$ 、及び $C\ 16.30\%$ )により確認した。この結果は、このポリマー材料がIII単位1:テルチオフェン単位2:過塩素酸塩対アニオン4の比率を有することを示唆している。この高い負荷量は、3チオフェン単位毎に1過塩素酸塩対アニオンを有するコポリマー形成を示すものである。その他の記述として、このコポリマーはポリ(III-co-TTh)と呼ぶ。図2における第1サイクルに基づいて、ポリ(III-co-TTh)のポテンシオスタット成長のため選択した電位は $+0.90\text{ V}$ であった。導電性ポリマー成長に典型的であるクロノアンペログラムが得られ;最初の立上りの後、コポリマーが成長を続けるにつれて電流が定常的に増加し、表面積の増加をもたらした。一定電流密度 $0.5\text{ mA cm}^{-2}$ でポリ(I

II-co-TTh)のガルバノスタット成長が行われた。得られたクロノポテンシオグラムは最初の立上り、次いで導電性電解活性ポリマーの成長について予想された電位の低下を示した。10分後、成長中に得られた電位は+0.80Vであった。

#### 【0100】

ポリ(III-co-TTh)の重合後サイクリックボルタンメトリ

コポリマー成長後、サイクリックボルタンメトリを使用して1.0M NaNO<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O溶液中における、又0.1M TBAP/ACN溶液中におけるポリ(III-co-TTh)修飾白金電極について検討した。しかし、0.1M TBAP/ACN中に非常に安定なレドックス対(図3においてA/Bと表示される)が観察されたが、1M NaNO<sub>3</sub>支持電解質を含有する水溶液中にはポリマー主鎖ピークは観察されなかった。このことは、一般にポリピロールよりもポリチオフェンが疎水性であり、したがって水性媒質では電気化学的スイッチングがあまり効率的ではない[3]事実による。観察されたレドックス対(A/Bと表示される)は、コポリマー主鎖の酸化/還元に帰されるものである。このサイクルボルタンモグラムは、Cutlerらにより得られた他の置換されたポリ(テルチオフェン)被膜のCVにおいて非定形的ではないものである[25、32]。

#### 【0101】

ポリ(III-co-TTh)のUV-可視分光法、導電率、及び走査電子顕微鏡法

ポリ(III-co-TTh)被膜(ITO被覆ガラス上に電着された)のUV-可視スペクトルを記録した(図4)。酸化された状態で、ポリ(III-co-TTh)のスペクトル(図4(a))は、導電性状態にあるポリチオフェンについて予想される330nmにおける鋭いピーク(A)、505nm(B)及び650nm(C)における2つのブロードピーク、及び890nmからより長い波長に伸びる自由キャリアテールを示す。その還元状態のスペクトル(図4(b))は、650nmにおけるピークCも、自由キャリアテールも失われていることを示す。これは導電率の低下と一致している。ポリ(テルチオフェン)[5]と比較するとポリ(III-co-TTh)は、酸化状態及び還元状態両方について505nmにおいて安定な吸収ピーク(B)を示し、このピークはポリ(テルチオフェン)のスペクトルには存在せず、ポルフィリン部分の吸収に帰属させることができる[34]。ポリ(III-co-TTh)の導電率が0.24Scm<sup>-1</sup>であることを測定した。又ポリ(III-co-TTh)の溶液側の走査電子顕微鏡写真(図5)は、開放気孔性の形態を示しており、このことは、大きな表面積によって光電気化学セルから得ることが可能な電流が増加されるはずである点で、光起電力装置に有利であろう。

#### 【0102】

ポリ(III-co-TTh)を組み込んだ装置の光起電力試験

光電気化学セル

光電気化学セルとして製作するために、白金円板電極の代わりにITO被覆ガラス電極上にコポリマー、ポリ(III-co-TTh)を電着させた。ポリ(III-co-TTh)被膜が成長した後、それらを組み立てて光起電力装置とする前に、0.10M TBAP/DCN溶液中において-0.8Vで還元した。すべての光電気化学セルは、走査速度100mVs<sup>-1</sup>で電位限界-0.4~+1.2Vの間においてサイクリックボルタンメトリによりITO被覆ガラス上に成長させたポリ(III-co-TTh)から組み立てた。

【表 2】

表 2

1:2 についてモル比 5:1 からサイクリックボルタメントリにより成長させたポリ(III-co-TTh)を組み込んだ光電気化学セルの特性

サイクルの回数	被膜の厚さ ( $\mu\text{m}$ )	ECE (%)	フィルファクタ	$V_{oc}(mV)$	$I_{sc}(\mu A\text{ cm}^{-2})$
5	0.910	0.041	0.29	217	317.8
10	1.284	0.042	0.27	214	368.0
15	1.458	0.055	0.30	212	435.3
20	1.865	0.055	0.28	239	403.8
25	2.420	0.043	0.29	242	303.8

10

最初、光起電力装置は、走査速度  $100\text{ mV s}^{-1}$  で電位限界  $-0.4 \sim +1.2\text{ V}$  の間において、III (5 mM) / 2 (1 mM) / TBAP (0.1 M) / DCM を含有するモノマー溶液からサイクリックボルタメントリにより成長させたコポリマーから作製した。ポリマー被膜の厚さは、成長の間サイクルの回数を制御することにより決定した(表 2)。光起電力装置を製作するとき液体電解質を使用した。表 2 は、光起電力装置として製作した場合、これらの完全に還元されたコポリマーから得られた光起電力特性を要約している。 $500\text{ W m}^{-2}$  ハロゲン光源によりこれらのセルを試験し、試験面積は  $0.04\text{ cm}^2$  であった。最良のセルは、CV により 15 サイクルの間成長させたコポリマーを組み込み、光起電力特性： $V_{oc} = 212\text{ mV}$ 、 $I_{sc} = 435\text{ }\mu\text{A cm}^{-2}$ 、フィルファクタ = 0.30、及びエネルギー変換効率 (ECE) = 0.055% を有していた。

20

## 【0103】

光起電力装置応答へのコポリマー成長間の III : TTh モノマーモル比の影響

30

最良の光起電力装置を得るためにコポリマー組成をさらに最適化させた。コポリマー成長について一連の III : TTh モノマーのモル比を検討した。次の III : TTh のコモノマーモル比：5 : 1、5 : 2、5 : 5、2 : 5、及び 1 : 5 mM を選択した。又、堆積させたコポリマーは、光電気化学セルとして組み立てる前に  $-0.8\text{ V}$  で完全に還元した。表 3 は、これらの還元したコポリマーから得られた光起電力特性結果を要約している。その結果は、エネルギー変換効率及び短絡電流 ( $I_{sc}$ ) が、コポリマー成長の間の被膜の厚さ及びモノマーモル比によって影響を受けることを示している。図 6 は、III : TTh についての種々のモノマーモル比から得られた最良のエネルギー変換効率結果を示している。最良の光起電力装置 (ECE = 0.090%) は、III (5 mM) / TTh (5 mM) / TBAP (0.1 M) / DCM を含有するモノマー溶液から  $100\text{ mV s}^{-1}$  で電位限界  $-0.4\text{ V} / +1.2\text{ V}$  によりサイクリックボルタメントリにより 20 サイクル成長させたコポリマーを組み込んでいた。この装置は、 $500\text{ W m}^{-2}$  のハロゲンランプ強度下で  $V_{oc} = 246\text{ mV}$ 、 $I_{sc} = 581\text{ }\mu\text{A cm}^{-2}$ 、フィルファクタ = 0.31、及び ECE = 0.090% を有していた。これらの結果は、ポリ(III-co-TTh) 成長の間に使用したモノマーモル比が、光起電力応答に影響することを示している。表 3 は又、ポリマー厚さ(成長サイクルの回数)の増加に関して、ECE 及び  $I_{sc}$  は共に同一の傾向を有することをも示している。一方他の 2 つの特性値、 $V_{oc}$  及びフィルファクタは、ポリマー被膜の厚さには独立であるように見える。これらの傾向は、被膜厚さ及び短絡電流が、これらの光電気化学セルのエネルギー変換効率に影響する 2 つの支

40

50

配的なパラメータであったことを示唆している。

【 0 1 0 4 】

亜鉛をポルフィリンの空洞中に組み込んだ光起電力装置

光合成系による太陽光の捕集は、クロロフィル分子の配列を使用することに掛かっている。

【 0 1 0 5 】

【表 3】

表 3

III:TTh について種々のモノマーモル比から成長させたポリ(III-co-TTh)を組み込んだ光電気化学セルの特性

成長サイクルの回数	$ECE$ (%)	フィルファクタ	$V_{oc}$ (mV)	$I_{sc}$ ( $\mu A\ cm^{-2}$ )
III:TTh = 5:1 について				
5	0.041	0.29	217	317.8
10	0.042	0.27	214	368.0
15	0.055	0.30	212	435.3
20	0.055	0.28	239	403.8
25	0.043	0.29	242	303.8
III:TTh = 5:2 について				
5	0.031	0.29	210	253.4
10	0.041	0.29	251	277.8
15	0.050	0.30	234	361.6
20	0.067	0.31	264	416.3
25	0.045	0.28	264	303.4
III:TTh = 5:5 について				
5	0.032	0.29	242	224.4
10	0.048	0.29	236	348.1
15	0.060	0.32	235	405.6
20	0.090	0.31	246	581.0
25	0.064	0.32	266	383.8
III:TTh = 2:5 について				
5	0.039	0.30	203	314.3
10	0.063	0.33	244	395.0
15	0.076	0.35	233	463.5
20	0.058	0.32	181	500.0
25	0.056	0.31	193	458.8
III:TTh = 1:5 について				
5	0.034	0.33	193	263.5
10	0.053	0.34	195	398.8
15	0.063	0.31	181	568.8
20	0.061	0.34	179	504.6
25	0.041	0.32	184	344.3

10

20

30

40

50

クロロフィルはマグネシウム含有ポルフィリンである。ポルフィリン化学における40年を超える研究を行っており、クロロフィルの光捕集過程の特定の態様に似せて機能させることを試み、その試みの大部分は亜鉛系ポルフィリン系を含む[6]。亜鉛はポルフィリンに導入しやすく、又亜鉛ポルフィリンはマグネシウムポルフィリンよりも安定なので、このような研究には亜鉛は好ましい金属である。

#### 【0106】

我々は、ポルフィリンコポリマーの使用が、ポリチオフェン系光起電力装置の光捕集能力を高めることの実証に着手してきている。遊離塩基ポルフィリンでこの効果を実証しており、次のステップは、分子フォトリックデバイスにおいて亜鉛ポルフィリンを広範に使用するものとし、ポルフィリンの空洞の中に亜鉛をキレート化することにより、包含されるポルフィリンの光捕集性状を改良する試みであった[7]。DCM中のモノマー濃度0.04mMにおいて、亜鉛を組み込んだ、若しくは亜鉛を組み込まないモノマーIIIの典型的なUV-可視スペクトルを記録した(図7)。それらのスペクトルは、亜鉛を配位したモノマーIIIが、亜鉛を組み込まないものよりも高い光吸収を有することを示している。モノマーIII内の亜鉛は、300~600nm間の光捕集性を高め、このことは光起電力性能をより良好に高めるのに有用であるはずである。ポリ(III-co-TTh)のさらなる検討は、亜鉛を組み込んだポリ(III-co-TTh)被膜の試料から得られたものと、結果を比較することにより行った。この研究において、すべての還元されたポリ(III-co-TTh)(5:5)修飾ITO被覆ガラス電極を、メタノール中の酢酸亜鉛(0.001M)+TBAP(0.1M)含有溶液に2日間曝露した。これらのコポリマー修飾ITO被覆ガラス電極はアセトニトリルで完全にすすぎ、且つ乾燥させた。

#### 【0107】

#### 【表4】

表4

III:TThについてモル比5:5から成長させた亜鉛浸漬及び遊離塩基ポリ(III-co-TTh)から得られた光電気化学セルの特性

サイクルの回数	ECE (%)		フィルファクタ		$V_{oc}$ (mV)		$I_{sc}$ ( $\mu A/cm^2$ )	
	遊離塩基	亜鉛浸漬	遊離塩基	亜鉛浸漬	遊離塩基	亜鉛浸漬	遊離塩基	亜鉛浸漬
5	0.032	0.069	0.29	0.35	242	210	224.4	487.5
10	0.048	0.100	0.29	0.39	236	216	348.1	615.0
15	0.060	<b>0.116</b>	0.32	<b>0.36</b>	23.5	<b>185</b>	405.6	<b>881.3</b>
20	<b>0.090</b>	0.113	<b>0.31</b>	0.34	<b>246</b>	202	<b>581.0</b>	797.5
25	0.064	0.079	0.32	0.31	266	198	383.8	626.8

表4は、亜鉛浸漬した、又亜鉛浸漬しないこれらの還元されたコポリマーから得られた光起電力特性結果を要約する。その結果は、コポリマーを亜鉛浸漬した後ECE、フィルファクタ、及び $I_{sc}$ の値はすべて増加するが、 $V_{oc}$ の値は低下することを示している。図8は、亜鉛浸漬ポリ(III-co-TTh)及び遊離塩基ポリ(III-co-TTh)の両方についてのECE値を比較している。最良の結果は、15回成長させたコポリマーについてであり、その場合、金属化しない試料と比較してECE値は2倍になった(0.06~0.12%)。

## 【0108】

コポリマーの厚さにかかわらず、遊離塩基コポリマーに対して、亜鉛を組み込んだポリ(III-co-TTh)についてのECE値は常に増加を示していた。これは、亜鉛がポルフィリン部分に配位され、それにより光起電力装置の量子収率を増加させるためであろう。このことは、ポリマー内の亜鉛の元素分析により支持され、元素分析は亜鉛：ポルフィリンのモル比が1：4であることを示している。これにより、ポルフィリン部位の4つに1つが金属化されている可能性が示唆される。

## 【0109】

## 結論

2, 2' : 5', 2'' - テルチオフエン(TTh)、ポリ(III-co-TTh)と共にトランス-5, 15 - ビス([2' 2'' 5'' 2'' - テルチオフエン]-3' イル)-2, 8, 12, 18 - テトラ-n-ブチル-3, 7, 13, 17 - テトラメチルポルフィリン(III)を含有するコポリマー堆積物を首尾よく電解合成した。一般に、このコポリマーは低い導電率を有していたが、UV-可視スペクトルは、完全に酸化された(導電性)状態と、完全に還元された(半導電性)状態との間の予想される吸光度の差異を依然示していた。ポリ(III-co-TTh)は、ポリマー主鎖に架橋している光捕集部分(ポルフィリン)を含有する。ポリ(III-co-TTh)が成長している間III：TThについてのモノマーモル比は、光起電力応答に大きな影響を有していた(図2)。光起電力装置向けのIII：TThについての最良のモル比は、1：1である。これは、成長中の種々のモノマーモル比から生成されるコポリマー主鎖におけるIIIとTThの種々の百分率のためである。Yohannesらにより記述されているポリ(3-メチルチオフエン)からのデバイス[1]( $V_{oc} = 140 \text{ mV}$ 、 $I_{sc} = 0.35 \mu\text{A cm}^{-2}$ )と比較して $V_{oc}$ 及び $I_{sc}$ における顕著な改良が得られている。その上、我々の最近の研究、例えばCutlerらなど[25、32]、と比較し、これらのデバイスのECE及び $I_{sc}$ 値も又、ポリ(テルチオフエン)及びポリ(ニトロスチリルテルチオフエン)について報告されているものよりも著しく高い。エネルギー変換効率対ポリマー厚さの傾向は、 $I_{sc}$  応答における傾向と類似している(表3)。このことから再び、 $I_{sc}$  がECEに影響を及ぼす支配的パラメータであることが確認される。モノマーIII：TThについてのモル比1：1からサイクリックボルトンメトリにより成長させ、光起電力装置として組み立てる前に亜鉛浸漬した本コポリマーから、最良の装置を作製した。この装置は、 $V_{oc} = 185 \text{ mV}$ 、 $I_{sc} = 881 \mu\text{A cm}^{-2}$  (Yohannesら[1]と比較して、半分の光強度で、2500倍を超える改良)、フィルファクタ=0.36、エネルギー変換効率=0.12%を有していた。

## 【0110】

本発明は、特定の実施形態を参照して記述しているが、当分野の技術者には、本発明の範囲から逸脱することなく変更及び修正を実施できることが理解されるであろう。

(参考文献)

## References

[1] T. Yohannes, T. Solomon, O. Inganaes, *Synth. Met.* 82 (1996) 215.

[2] C.A. Cutler, A.K. Burrell, G.E. Collis, P.C. Dastoor, D.L. Officer, C.O. Too, G.G. Wallace, *Synth. Met.* 123 (2001) 225.

[3] J. Ding, W.E. Price, S.F. Ralph, G.G. Wallace, *Synth. Met.* 129 (2002) 67.

[4] C.A. Cutler, A.K. Burrell, D.L. Officer, C.O. Too, G.G. Wallace, *Synth. Met.* 128 (2001) 35.

10

[5] J. Chen, A.K. Burrell, G.E. Collis, D.L. Officer, G.F. Swiegers, C.O. Too, G.G. Wallace, *Electrochim. Acta* 47 (17) (2002) 2715.

[6] D. Gust, T.A. Moore, porphyrin handbook, in: K.M. Kadish, K.M. Smith, R. Guilard (Eds.), vol. 8, Academic Press, San Diego, California, 2000, p. 153.

[7] D. Holten, D.F. Bocian, J.S. Lindsey, *Acc. Chem. Res.* 35 (2002) 57.

20

## 【図面の簡単な説明】

### 【 0 1 1 1 】

【図 1】白金円板電極におけるモノマー I I I ( a )、テルチオフエン ( b )、及びジフェニルボルフィリン ( c ) のサイクリックボルタンモグラムの図である。溶液：I I I 又はテルチオフエン又はジフェニルボルフィリン ( 1 0 m M ) / T B A P ( 0 . 1 M ) / D C M。走査速度：1 0 0 m V s<sup>-1</sup>。

【図 2】I I I ( 5 m M ) / T T h ( 5 m M ) / T B A P ( 0 . 1 M ) / D C M 中の白金円板電極におけるコポリマー、ポリ ( I I I - c o - T T h )、のポテンシオダイナミック成長を示すグラフである。範囲：- 1 . 0 ~ + 1 . 0 V。走査速度：1 0 0 m V s<sup>-1</sup>。

30

【図 3】0 . 1 M T B A P / C H<sub>3</sub> C N 溶液中のポリ ( i i i - c o - T T h ) の重合後サイクリックボルタンモグラムの図である。走査速度：1 0 0 m V s<sup>-1</sup>。

【図 4】I T O 被覆ガラス電極上にガルバノスタットにより成長させたポリ ( I I I - c o - T T h ) : ( a ) 酸化状態、( b ) 還元状態の UV - 可視スペクトルのグラフである。

【図 5】ポリ ( I I I - c o - T T h ) の走査電子顕微鏡写真の図である。

【図 6】重合溶液中における種々の I I I : T T h モノマーモル比によるポリ ( I I I - c o - T T h ) から得られた最良のエネルギー変換効率 ( E C E ) 結果を比較したグラフである。

40

【図 7】亜鉛を組み込み若しくは組み込まないモノマー I I I : ( a ) 遊離塩基、及び ( b ) 亜鉛を配位したものの UV - 可視スペクトルのグラフである。モノマー I の濃度は、D C M 中 0 . 0 4 m M であった。

【図 8】ポリ ( I I I - c o - T T h ) : ( a ) 遊離塩基、及び ( b ) 亜鉛浸漬したもの、についてのエネルギー変換効率 ( E C E ) のグラフである。

【 図 1 】

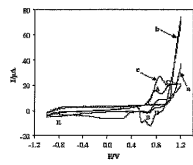
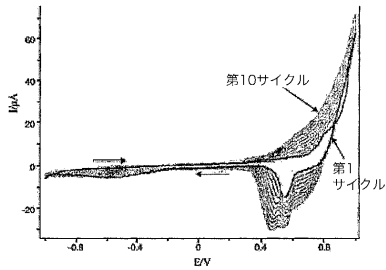
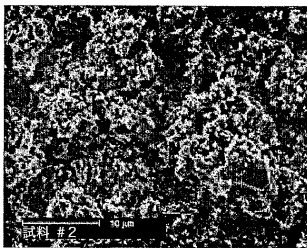


FIGURE 1

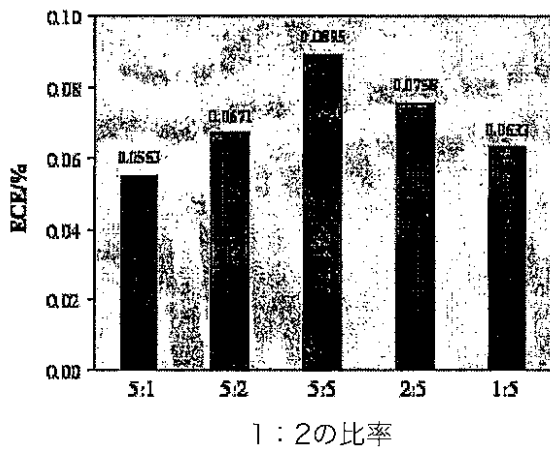
【 図 2 】



【 図 5 】



【 図 6 】



【 図 3 】

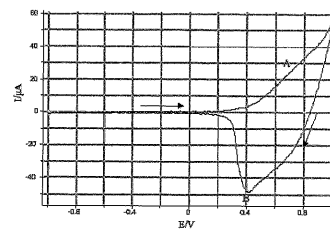
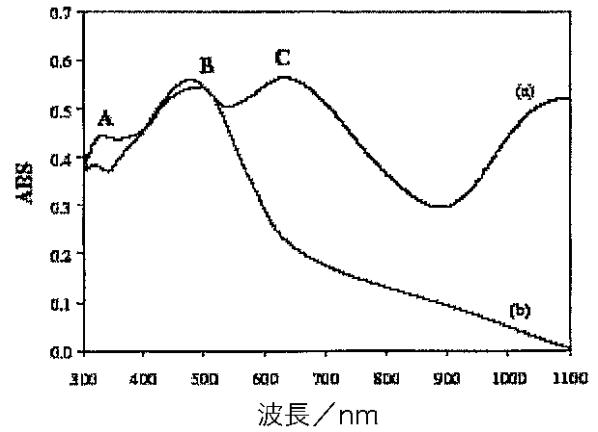
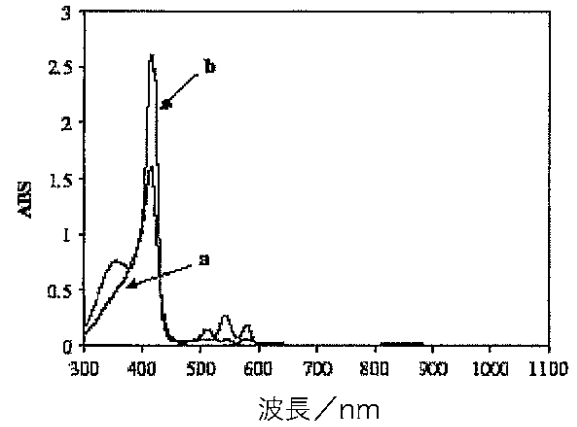


FIGURE 3

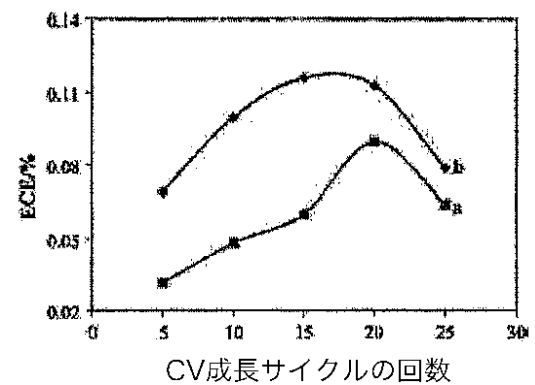
【 図 4 】



【 図 7 】



【 図 8 】



## 【手続補正書】

【提出日】平成16年11月30日(2004.11.30)

## 【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0010

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0010】

ポルフィリン含有モノマーを使用して不溶性被膜を電着させ、且つ、電気触媒作用、化学的及び生物学的検知、又は太陽エネルギー変換を含む、ある用途範囲向けに使用されるデバイスを生産することができる。

## 【手続補正書】

【提出日】平成17年3月15日(2005.3.15)

## 【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0024

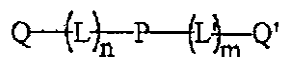
【補正方法】変更

【補正の内容】

【0024】

第1の態様により、本発明は、重合可能なモノマー単位の架橋対であって、構造：

【化1】



(式中、Q及びQ'は重合可能なモノマー単位であり、Pは電子機能性単位であり、又L及びL'はQとPの間、及びPとQ'の間に直接又は間接の電子伝達をもたらすリンカーであり、式中、n=1、2又は3、且つm=1、2又は3である)を有する架橋対にある。

## 【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0032

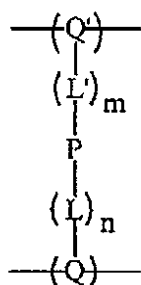
【補正方法】変更

【補正の内容】

【0032】

第2の態様により、本発明は、電子機能性単位架橋ポリマーであって、構造：

【化4】



(式中、Pは電子機能性単位であり、Q及びQ'は本ポリマーのモノマー単位であり、L及びL'はQとPの間、及びPとQ'の間に直接又は間接の電子伝達をもたらすリンカー

であり、式中、 $n = 0、1、2$  又は  $3$ 、且つ  $m = 0、1、2$  又は  $3$  であり、 $m$  及び  $n$  が  $0$  の場合、ポリマーはコポリマーである)を含む架橋ポリマーにある。

【手続補正 3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0036

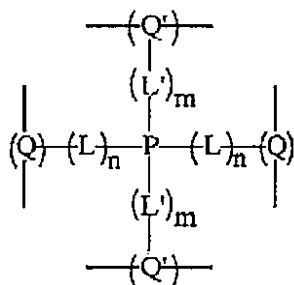
【補正方法】変更

【補正の内容】

【0036】

第4の態様により、本発明は、電子機能性単位架橋ポリマーであって、構造：

【化6】



(式中、 $P$  は電子機能性単位であり、 $Q$  及び  $Q'$  はポリマーのモノマー単位であり、 $L$  及び  $L'$  は  $Q$  と  $P$  の間、及び  $P$  と  $Q'$  の間に直接又は間接の電子伝達をもたらすリンカーであり、式中、 $n = 0、1、2$  又は  $3$ 、且つ  $m = 0、1、2$  又は  $3$  であり、 $m$  及び  $n$  が  $0$  の場合、ポリマーはコポリマーである)を含む架橋ポリマーにある。

【手続補正 4】

【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

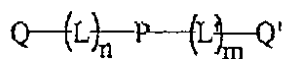
【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

構造：

【化 1】



(式中、 $Q$  及び  $Q'$  は重合可能な単位であり、

$L$  及び  $L'$  は  $P$  と  $Q$  と  $Q'$  の間に直接又は間接の電子伝達をもたらすリンカーであり、

$P$  は電子機能性単位であり、

式中、 $n = 1、2$  又は  $3$  であり、

式中、 $m = 1、2$  又は  $3$  である)

を有する重合可能なモノマー単位の架橋対。

【請求項 2】

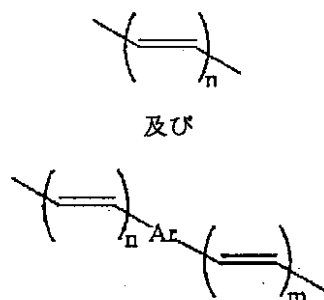
$Q$  及び  $Q'$  が、

置換された芳香族、アニリン、置換されたアニリン、チオフェン、置換されたチオフェン、オリゴチオフェン、フラン、置換されたフラン、ピロール、及び置換されたピロールを含む群から選択される置換された芳香環又はヘテロ芳香環である、請求項 1 に記載の重合可能なモノマー単位の架橋対。

## 【請求項 3】

L 及び L' が、

## 【化 2】



(式中、 $n = 1, 2$  又は  $3$  であり、

式中、 $m = 1, 2$  又は  $3$  であり、

Ar はフェニル、ナフチル、ポリアリーール、ヘテロアリーール、及びフェロセニル又は類似の金属サンドイッチ錯体を含む群から選択される)

を含む群から選択される、請求項 1 又は 2 に記載の重合可能なモノマー単位の架橋対。

## 【請求項 4】

P が、

ポルフィリン、

置換されたポルフィリン、

フタロシアニン、

置換されたフタロシアニン、

四窒素含有マクロ環

を含む群から選択される、前記請求項のいずれか一項に記載の重合可能なモノマー単位の架橋対。

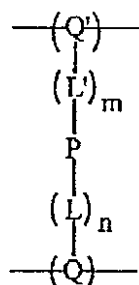
## 【請求項 5】

Q 及び Q' が、前記重合可能なモノマー単位の架橋対のモノマー単位がホモポリマーとして重合することを可能にする十分な分子の大きさのものである、請求項 1 から 4 までのいずれか一項に記載の重合可能なモノマー単位の架橋対。

## 【請求項 6】

構造：

## 【化 3】



(式中、Q 及び Q' は前記ポリマーのモノマー単位であり、

L 及び L' は Q と P の間、及び P と Q' の間に直接又は間接の電子伝達をもたらすリンカーであり、

P は電子機能性単位であり、

式中、 $n = 0, 1, 2$  又は  $3$ 、 $m = 0, 1, 2$  又は  $3$  であり、 $m$  及び  $n$  が 0 の場合、ポ

リマーはコポリマーである)

を含む電子機能性単位架橋ポリマー。

【請求項 7】

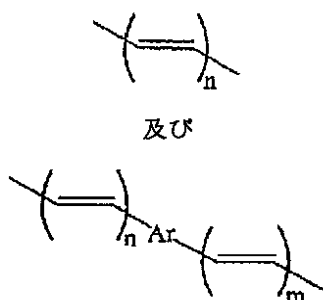
Q 及び Q' が、

置換された芳香族、アニリン、置換されたアニリン、チオフェン、置換されたチオフェン、オリゴチオフェン、フラン、置換されたフラン、ピロール、及び置換されたピロールを含む群から選択される置換された芳香環又はヘテロ芳香環である、請求項 6 に記載の電子機能性単位架橋ポリマー。

【請求項 8】

L が、

【化 4】



(式中、 $n = 0, 1, 2$  又は  $3$ 、 $m = 0, 1, 2$  又は  $3$  であり、 $m$  及び  $n$  が  $0$  の場合、ポリマーはコポリマーであり、

Ar はフェニル、ナフチル、ポリアリール、ヘテロアリール、及びフェロセニル又は類似の金属サンドイッチ錯体を含む群から選択される)

を含む群から選択される、請求項 6 又は 7 に記載の電子機能性単位架橋ポリマー。

【請求項 9】

P が、

ポルフィリン、

置換されたポルフィリン、

フタロシアニン、

置換されたフタロシアニン、

四窒素含有マクロ環

を含む群から選択される、請求項 6 から 8 までのいずれか一項に記載の電子機能性単位架橋ポリマー。

【請求項 10】

前記モノマー単位 Q 及び Q' と、少なくとも 1 種の他のモノマー単位とのコポリマーである、請求項 6 から 9 までのいずれか一項に記載の電子機能性単位架橋ポリマー。

【請求項 11】

前記他のモノマー単位が、置換された芳香環又はヘテロ芳香環である、請求項 10 に記載の電子機能性単位架橋ポリマー。

【請求項 12】

前記他のモノマー単位が、

置換された芳香族、アニリン、置換されたアニリン、チオフェン、置換されたチオフェン、オリゴチオフェン、フラン、置換されたフラン、ピロール、及び置換されたピロールを含む群から選択される、請求項 11 に記載の電子機能性単位架橋ポリマー。

【請求項 13】

前記他のモノマー単位が、テルチオフェンである、請求項 12 に記載の電子機能性単位架橋ポリマー。

## 【請求項 14】

前記電子機能性単位が金属を配位している、請求項 6 から 13 までのいずれか一項に記載の電子機能性単位架橋ポリマー。

## 【請求項 15】

前記金属が亜鉛である、請求項 14 に記載の電子機能性単位架橋ポリマー。

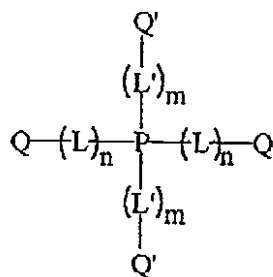
## 【請求項 16】

電解重合により調製された、請求項 6 から 15 までのいずれか一項に記載の電子機能性単位架橋ポリマー。

## 【請求項 17】

構造：

## 【化 5】



(式中、

Q 及び Q' は重合可能なモノマー単位であり、

L 及び L' は P と Q と Q' の間に直接又は間接の電子伝達をもたらすリンカーであり、

P は電子機能性単位であり、

n = 1、2 又は 3 であり、

m = 1、2 又は 3 である) を有する重合可能なモノマー単位の架橋カルテット。

## 【請求項 18】

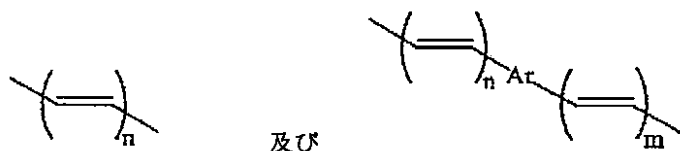
Q 及び Q' が、

置換された芳香族、アニリン、置換されたアニリン、チオフェン、置換されたチオフェン、オリゴチオフェン、フラン、置換されたフラン、ピロール、及び置換されたピロールを含む群から選択される置換された芳香環又はヘテロ芳香環である、請求項 17 に記載の重合可能なモノマー単位の架橋カルテット。

## 【請求項 19】

L が、

## 【化 6】



(式中、n = 1、2 又は 3、m = 1、2 又は 3 であり、Ar はフェニル、ナフチル、ポリアリール、ヘテロアリール、及びフェロセニル又は類似の金属サンドイッチ錯体を含む群から選択される)

を含む群から選択される、請求項 17 又は 18 に記載の重合可能なモノマー単位の架橋カルテット。

## 【請求項 20】

P が、  
 ポルフィリン、  
 置換されたポルフィリン、  
 フタロシアニン、  
 置換されたフタロシアニン、  
 四窒素含有マクロ環

を含む群から選択される、請求項 17 又は 18 に記載の重合可能なモノマー単位の架橋カルテット。

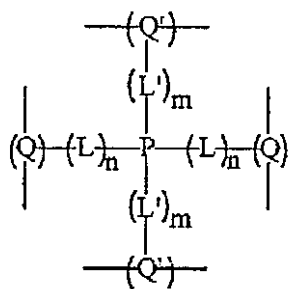
【請求項 21】

Q 及び Q' が、前記重合可能なモノマー単位の架橋カルテットのモノマー単位がホモポリマーとして重合することを可能にする十分な分子の大きさのものである、請求項 17 から 20 までのいずれか一項に記載の重合可能なモノマー単位の架橋カルテット。

【請求項 22】

構造：

【化 7】



(式中、Q 及び Q' は前記ポリマーのモノマー単位であり、

L 及び L' は Q と P の間、及び P と Q' の間に直接又は間接の電子伝達をもたらすリンカーであり、

P は電子機能性単位であり、

式中、 $n = 0, 1, 2$  又は  $3$ 、 $m = 0, 1, 2$  又は  $3$  であり、 $m$  及び  $n$  が  $0$  の場合、ポリマーはコポリマーである)

を含む電子機能性単位架橋ポリマー。

【請求項 23】

Q 及び Q' が、

置換された芳香族、アニリン、置換されたアニリン、チオフェン、置換されたチオフェン、オリゴチオフェン、フラン、置換されたフラン、ピロール、及び置換されたピロールを含む群から選択される置換された芳香環又はヘテロ芳香環である、請求項 22 に記載の電子機能性単位架橋ポリマー。

【請求項 24】

L が、

【化 8】



(式中、 $n = 0, 1, 2$  又は  $3$ 、 $m = 0, 1, 2$  又は  $3$  であり、 $m$  及び  $n$  が  $0$  の場合、ポ

リマーはコポリマーであり、Arはフェニル、ナフチル、ポリアリール、ヘテロアリール、及びフェロセニル、又は類似の金属サンドイッチ錯体を含む群から選択される)

を含む群から選択される、請求項22又は23に記載の電子機能性単位架橋ポリマー。

【請求項25】

Pが、

ポルフィリン、

置換されたポルフィリン、

フタロシアニン、

置換されたフタロシアニン、

四窒素含有マクロ環

を含む群から選択される、請求項22から23までのいずれか一項に記載の電子機能性単位架橋ポリマー。

【請求項26】

前記モノマー単位Q及びQ'と、少なくとも1種の他のモノマー単位とのコポリマーである、請求項22から25までのいずれか一項に記載の電子機能性単位架橋ポリマー。

【請求項27】

前記他のモノマー単位が、置換された芳香環又はヘテロ芳香環である、請求項26に記載の電子機能性単位架橋ポリマー。

【請求項28】

前記他のモノマー単位が、

置換された芳香族、アニリン、置換されたアニリン、チオフェン、置換されたチオフェン、オリゴチオフェン、フラン、置換されたフラン、ピロール、及び置換されたピロールを含む群から選択される、請求項27に記載の電子機能性単位架橋ポリマー。

【請求項29】

前記他のモノマー単位が、テルチオフェンである、請求項28に記載の電子機能性単位架橋ポリマー。

【請求項30】

Pの前記少なくとも1種の他のモノマー単位との比率が1:2である、請求項26から29までのいずれか一項に記載の電子機能性単位架橋ポリマー。

【請求項31】

前記電子機能性単位が、金属を配位している、請求項22から30までのいずれか一項に記載の電子機能性単位架橋ポリマー。

【請求項32】

前記金属が亜鉛である、請求項31に記載の電子機能性単位架橋ポリマー。

【請求項33】

電解重合により調製された、請求項22から32までのいずれか一項に記載の電子機能性単位架橋ポリマー。

【請求項34】

可溶化基をさらに含む前記請求項のいずれか一項に記載のモノマー単位の架橋対、モノマー単位の架橋カルテット、ポリマー、又はコポリマー。

【請求項35】

前記可溶化基がSO<sub>3</sub><sup>-</sup>部分を含む、請求項34に記載のモノマー単位の架橋対、モノマー単位の架橋カルテット、ポリマー、又はコポリマー。

【請求項36】

基材と、請求項6から16まで又は22から33までのいずれか一項に記載の電子機能性単位架橋ポリマーとを含む電子機能材料。

【請求項37】

基材と、請求項10から16まで又は26から33までのいずれか一項に記載のコポリマーとを含む電子機能材料。

【請求項38】

請求項 1 から 5 まで又は 17 から 21 までのいずれか一項に記載の重合可能なモノマー単位の架橋対又はカルテットによって基材を処理するステップと、前記重合可能なモノマー単位の架橋対又はカルテットをその後重合させるステップとを含む電子機能材料を調製する方法。

【請求項 39】

重合させるステップの前に少なくとも 1 種の他のモノマー単位を付加するステップをさらに含む、それぞれ請求項 38 に記載の電子機能材料を調製する方法。

【請求項 40】

前記少なくとも 1 種の他のモノマー単位が、置換された芳香族、アニリン、置換されたアニリン、チオフェン、置換されたチオフェン、オリゴチオフェン、フラン、置換されたフラン、ピロール、及び置換されたピロールを含む群から選択される、請求項 39 に記載の方法。

【請求項 41】

前記基材が織物、ガラス、又は金属である、請求項 36 又は 37 に記載の電子機能材料。

【請求項 42】

前記基材が織物、ガラス、又は金属である、請求項 38 から 40 までのいずれか一項に記載の方法。

【請求項 43】

前記重合させるステップが化学的又は電気化学的酸化によるものである、請求項 38 から 40 までのいずれか一項に記載の方法。

【請求項 44】

請求項 6 から 16 まで又は 22 から 33 までのいずれか一項に記載のポリマー又はコポリマーを表面に塗布するステップと、得られた前記表面に光を当てるステップ又は前記表面を光に曝露するステップと、得られた電流を捕集するステップとを含む光捕集する方法。

【請求項 45】

それぞれ、請求項 1 から 5 まで又は 17 から 21 までのいずれか一項に記載の重合可能なモノマー単位の架橋対又はカルテットを含む群から選択された 1 つ又は複数の成分を表面に塗布するステップと、場合によって他のモノマー、ポリマー、又はコポリマーの存在下で、このような単位をそのまま (in situ) で重合させるステップと、得られた前記表面に光を当てるステップ又は前記表面を光に曝露するステップと、得られた電流を捕集するステップとを含む光捕集する方法。

【請求項 46】

前記他のモノマーが、ベンゼン、置換されたベンゼン、アニリン、置換されたアニリン、チオフェン、置換されたチオフェン、オリゴチオフェン、フラン、置換されたフラン、ピロール、及び置換されたピロールからなる群から選択される、請求項 44 又は 45 に記載の方法。

【請求項 47】

請求項 6 から 16 まで又は 22 から 33 までのいずれか一項に記載のポリマーを組み込んでいる光起電力装置。

【請求項 48】

実質的に、実施例のいずれか 1 つを参照して本明細書において記述されている重合可能なモノマー単位の架橋対。

【請求項 49】

実質的に、実施例のいずれか 1 つを参照して本明細書において記述されている電子機能性単位架橋ポリマー。

【請求項 50】

実質的に、実施例のいずれか 1 つを参照して本明細書において記述されている重合可能なモノマー単位の架橋カルテット。

**【請求項 5 1】**

実質的に、実施例のいずれか 1 つを参照して本明細書において記述されている基材と電子機能性単位架橋ポリマーとを含む電子機能材料。

**【請求項 5 2】**

実質的に、実施例のいずれか 1 つを参照して本明細書において記述されている電子機能材料を調製する方法。

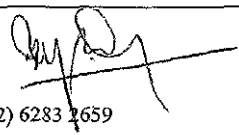
**【請求項 5 3】**

実質的に、実施例のいずれか 1 つを参照して本明細書において記述されている光捕集する方法。

**【請求項 5 4】**

実質的に、実施例のいずれか 1 つを参照して本明細書において記述されている光起電力装置。

## 【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No. PCT/AU2004/000111
<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> Int. Cl. <sup>7</sup> : C07D 487/22, C08G 61/12, H01L 31/18 According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b> Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) STN substructure search; STN File WPIDS #Keywords: Porphyrin, Phthalocyanine, Chlorophyll, Polymer?, Conduct?, Thiophene, Pyrrole, Furan, Aniline, Chloranil		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X, Y	Derwent Abstract Accession No. 2001-234912/24, Class A26 B04 D16 E14 L03 (A41 A85 E13), WO 200112699-A1 (UNIV FOURIER JOSEPH) 22 February 2001 See whole abstract	1-3, 5, 6-8, 16-19, 21-24, 33, 36-38
Y	Derwent Abstract Accession No. 93-137471/17, Class S06 JP 05072762-A (MATSUSHITA ELEC IND CO LTD) 26 March 1993 See whole abstract	36, 38, 41, 47
Y	Derwent Abstract Accession No. 93-137483/17, Class S06 JP 05072777-A (MATSUSHITA ELEC IND CO LTD) 26 March 1993 See whole abstract	36, 38, 41, 47
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance      "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date      "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)      "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means      "G" document member of the same patent family "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed		
Date of the actual completion of the international search 3 March 2004		Date of mailing of the international search report 10 MAR 2004
Name and mailing address of the ISA/AU AUSTRALIAN PATENT OFFICE PO BOX 200, WODEN ACT 2606, AUSTRALIA E-mail address: pct@ipaustalia.gov.au Facsimile No. (02) 6285 3929		Authorized officer  S.R. IDRUS Telephone No. : (02) 6283 2659

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/AU2004/000111

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	Derwent Abstract Accession No. 93-169909/21, JP 05100446-A (MATSUSHITA ELEC IND CO LTD) 23 April 1993 See whole abstract	36, 38, 41, 47
X	STN File CA, Abstract 138:169991, & D. F. SHI et al., Tetrahedron Letters (2002), 43 (51), 9341-9342 Abstract & CAS Registration No. 189193-81-5	17
X	STN File CA, Abstract 138:79883, & K. M. KADISH et al., Inorganic Chemistry (2002), 41 (25), 6673-6687 Abstract & CAS Registration Nos. 481693-97-4, 481694-06-8, 481694-17-1, 481694-27-3, 481693-79-2, 481693-89-4, 481693-65-6, 481693-70-3	17, 36-41
X	STN File CA, Abstract 136:355747, & G. L. MORETTO et al., Modern Physics Letters B (2001), 15 (28 & 29), 1411-1418 Abstract & CAS Registration Nos. 418327-07-8, 421596-88-5	1, 6, 36-41
X	STN File CA, Abstract 136:223185, & P. BHYRAPPA et al., Chemical Physics Letters (2001), 349 (5,6), 399-404 Abstract & CAS Registration Nos. 401899-45-4, 401899-46-5, 401899-68-1, 401899-70-5, 401899-72-7, 401899-74-9, 401899-61-4, 401899-63-6, 401899-65-8, 401899-76-1, 401899-87-4, 401899-90-9, 401913-14-2, 401899-85-2	17
X	STN File CA, Abstract 136:53617, & B. VAZ et al., Tetrahedron Letters (2001), 42 (42), 7409-7412 Abstract & CAS Registration Nos. 382138-84-3, 382138-85-4	17
X	STN File CA, Abstract 136:19977, & F. HIROYUKI, Japanese Patent JP 2001342190 Abstract & CAS Registration Nos. 259816-24-5, 259816-25-6, 259816-27-8, 259816-28-9, 259816-29-0, 259816-30-3, 259816-31-4, 260252-06-0, 260252-07-1, 378784-69-1,	17
X	STN File CA, Abstract 133:276369, & J. D. CRAPO et al., US Patent US 6,127,356 Abstract & CAS Registration No. 299398-45-1	17
X	STN File CA, Abstract 132:101945, & A. K. BURRELL et al., Journal of Inclusion Phenomena and Macrocyclic Chemistry (1999), 35 (1-2), 185-190 Abstract & CAS Registration No. 254443-78-2	1, 6, 8, 22, 24

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.  
**PCT/AU2004/000111**

C (Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	STN File CA, Abstract 130:245642, & W. J. BELCHER et al., Tetrahedron (1999), 55 (8), 2401-2418 Abstract & CAS Registration Nos. 163779-31-5, 221233-20-1, 221233-15-4, 221233-27-8, 163779-30-4, 221233-00-7	1, 6, 8, 22, 24

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No.

PCT/AU2004/000111

This Annex lists the known "A" publication level patent family members relating to the patent documents cited in the above-mentioned international search report. The Australian Patent Office is in no way liable for these particulars which are merely given for the purpose of information.

Patent Document Cited in Search Report				Patent Family Member			
WO	0112699	EP	1203047	FR	2798145	FR	2798146
JP	05072762		NONE				
JP	05072777		NONE				
JP	05100446		NONE				
JP	2001342190		NONE				
US	6127356	AU	63870/96	AU	79763/94	CA	2174236
		CA	2223407	EP	0723398	EP	0831891
		US	5747026	US	5994339	US	6583132
		US	2004019031	WO	9510185	WO	9640223
END OF ANNEX							

## フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), EP(AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW

(74)代理人 100102897

弁理士 池田 幸弘

(74)代理人 100088926

弁理士 長沼 暉夫

(72)発明者 オン トー、チー

オーストラリア国、ニューサウスウェールズ、ファームパロー ハイ츠、 ダンステープル ロード 13

(72)発明者 チェン、ジュン

オーストラリア国、ニューサウスウェールズ、セント ウロンゴン、 ウィルソン 12 / 2

(72)発明者 ウォレス、ゴードン

オーストラリア国、ニューサウスウェールズ、ヴィンヴェル、 アケイシャ アベニュー 55

(72)発明者 オフィサー、デビッド、エル.

ニュージーランド国、パーマーston ノース、 エドワーズ プレース 23

(72)発明者 キャンプベル、ウェイン、メイソン

ニュージーランド国、パーマーston ノース、 ランギターネ ストリート 14

(72)発明者 パレル、アンソニー、ケイラン

アメリカ合衆国、ニューメキシコ、ロス アラモス、 キャニオン グレン 2431

(72)発明者 コリス、ガヴィン、エロル

アメリカ合衆国、ニューメキシコ、ロス アラモス、 サーティシクス ストリート 2222  
エイ

F ターム(参考) 4C050 PA05

4J032 BA03 BA04 BA08 BA09 BA13 BA14 CA03 CA04 CG01

5F051 AA14 BA11 CB30 DA01 DA20 FA04 FA06 GA03 GA06 KA09