(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2014 年 10 月 2 日(02.10.2014)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2014/156953 A1

(51) 国際特許分類:
H01G 9/20 (2006.01) *C09K 3/00* (2006.01)
C09B 57/10 (2006.01) *H01L 51/44* (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2014/057758

(22) 国際出願日: 2014 年 3 月 20 日(20.03.2014)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願 2013-062893 2013 年 3 月 25 日(25.03.2013) JP
特願 2014-050910 2014 年 3 月 13 日(13.03.2014) JP

(71) 出願人: 富士フイルム株式会社(**FUJIFILM CORPORATION**) [JP/JP]; 〒1068620 東京都港区西麻布２丁目２６番３０号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 谷　征夫(**TANI Yukio**); 〒2588577 神奈川県足柄上郡開成町牛島５７７番地　富士フイルム株式会社内 Kanagawa (JP). 小林　克(**KOBAYASHI Katsumi**); 〒2588577 神奈川県足柄上郡開成町牛島５７７番地　富士フイルム株式会社内 Kanagawa (JP). 渡辺　康介(**WATANABE Kohsuke**); 〒2588577 神奈川県足柄上郡開成町牛島５７７番地　富士フイルム株式会社内 Kanagawa (JP). 杉浦　寛記(**SUGIURA Hiroki**); 〒2588577 神奈川県足柄上郡開成町牛島５７７番地　富士フイルム株式会社内 Kanagawa (JP).

(74) 代理人: 小田原　修一, 外(**ODAHARA Shuichi** et al.); 〒2500111 神奈川県南足柄市竹松１２５０番地　ＦＦＴＰ　Ｍ０棟６Ｆ Kanagawa (JP).

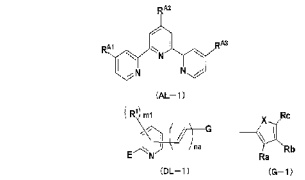
(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

[続葉有]

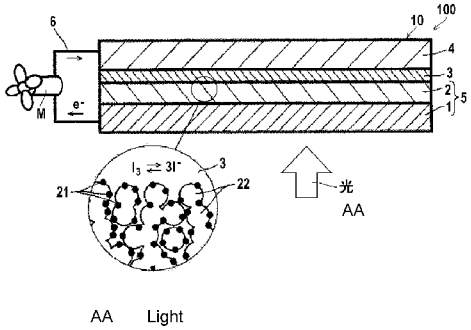
(54) **Title**: PHOTOELECTRIC CONVERSION ELEMENT, DYE-SENSITIZED SOLAR CELL, AND METAL-COMPLEX DYE USED IN SAME

(54) 発明の名称 : 光電変換素子、色素増感太陽電池およびこれに用いる金属錯体色素



[図1]

FIG.1



AA Light

(57) **Abstract**: This metal-complex dye can be represented by formula (I). (I) $M^1(LA)(LD)Z^1$ In formula (I), M^1 represents a metal atom; Z^1 represents a monodentate ligand; LA represents a tridentate ligand that can be represented by formula (AL-1); LD represents a bidentate ligand that can be represented by formula (DL-1); R^{A1} through R^{A3} each represent a hydrogen atom, an alkyl group, a heteroaryl group, an aryl group, or an acidic group; at least one of R^{A1}, R^{A2}, and R^{A3} represents an acidic group; R^1 represents an alkyl group, an alkylthio group, an alkoxy group, a halogen atom, or an aryl group; m1 represents an integer from 0 to 3; na represents either 0 or 1; and G represents a group that can be represented by formula (G-1) and exhibits a log P between 3.0 to 20.0, inclusive.

(57) 要約: 金属錯体色素は、下記式（Ｉ）で表される。Ｍ１（ＬＡ）（ＬＤ）Ｚ１ 式（Ｉ）Ｍ１は金属原子、Ｚ１は１座配位子、ＬＡは下記式（ＡＬ－１）で表される３座配位子、ＬＤは下記式（ＤＬ－１）で表される２座配位子を表す。R^{A1}～R^{A3}は水素原子、アルキル基、ヘテロアリール基、アリール基又は酸性基を表す。ただし、R^{A1}、R^{A2}およびR^{A3}のうち少なくとも１つは酸性基である。R^1はアルキル基、アルキルチオ基、アルコキシ基、ハロゲン原子又はアリール基を表す。ｍ１は０～３の整数、ｎａは０又は１を表す。Ｇは上記式（Ｇ－１）で表され、かつＬｏｇＰが３．０～２０．０である基を表す。

WO 2014/156953 A1

添付公開書類:

— 国際調査報告（条約第 21 条(3)）

明　細　書

発明の名称 ：

光電変換素子、色素増感太陽電池およびこれに用いる金属錯体色素

技術分野

[0001] 本発明は、光電変換素子、色素増感電池およびこれに用いる金属錯体色素に関する。

背景技術

[0002] 光電変換素子は各種の光センサー、複写機、太陽電池等に用いられている。この光電変換素子には金属を用いたもの、半導体を用いたもの、有機顔料や色素を用いたもの、あるいはこれらを組み合わせたものなどの様々な方式が実用化されている。非枯渇性の太陽エネルギーを利用した太陽電池は、燃料が不要であり、無尽蔵のクリーンエネルギーを利用するものとして、その本格的な実用化が大いに期待されている。この中でも、シリコン系太陽電池は古くから研究開発が進められてきた。各国の政策的な配慮もあって普及が進んでいる。しかし、シリコンは無機材料であり、スループットおよび分子修飾には自ずと限界がある。

[0003] そこで色素増感太陽電池の研究が精力的に行われている。特にその契機となったのは、スイス　ローザンヌ工科大学のＧｒａｅｔｚｅｌ等の研究成果である。彼らは、ポーラス酸化チタン薄膜の表面にルテニウム錯体からなる色素を固定した構造を採用し、アモルファスシリコン並の光電変換効率を実現した。これにより、色素増感太陽電池が一躍世界の研究者から注目を集めるようになった。

[0004] 特許文献１には、この技術を応用し、ルテニウム錯体色素によって増感された半導体微粒子を用いた色素増感光電変換素子が記載されている。さらに、その後も光電変換効率の向上に向け、ルテニウム錯体系増感色素の開発が継続されている（特許文献２参照）。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：米国特許第５，４６３，０５７号明細書

特許文献2：米国特許出願公開第２０１０／０２５８１７５号明細書

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] ターピリジル系の色素としてＮ７４９が多く用いられている。上記特許文献２はこれを改良したものである。これらにおいては、光電変換効率の向上が認められたものの、耐久性、特に耐熱性においては改良の余地が残されていた。

上記本技術分野の現状に鑑み、本発明は、高い光電変換効率と高い耐熱耐久性を両立することができる光電変換素子、色素増感太陽電池およびこれに用いられる金属錯体色素を提供することを目的とする。さらに、本発明は、上記色素を用い、高い光電変換効率を達成し、吸収スペクトルの長波長領域でのモル吸光係数εとＩＰＣＥ（Ｉｎｃｉｄｅｎｔ　Ｐｈｏｔｏｎ－ｔｏ－Ｃｕｒｒｅｎｔ　Ｅｆｆｉｃｉｅｎｃｙ）の高い光電変換素子、色素増感太陽電池およびそれらに用いられる金属錯体色素の提供を目的とする。

課題を解決するための手段

[0007] 上記の課題は以下の手段により解決された。

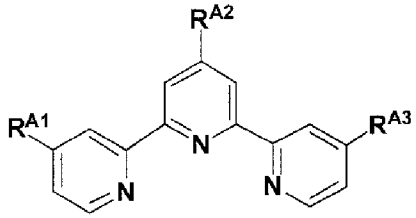
（１）導電性支持体、電解質を含む感光体層、電解質を含む電荷移動体層および対極を有する光電変換素子であって、感光体層が、下記式（Ｉ）で表される金属錯体色素が担持された半導体微粒子を有する光電変換素子。

[0008] $M^1(LA)(LD)Z^1$ 式（Ｉ）

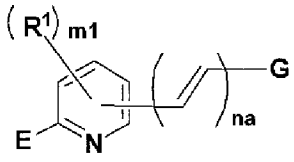
[0009] 式（Ｉ）において、M^1は金属原子を表し、Z^1は１座の配位子を表す。ＬＡは下記式（ＡＬ－１）で表される３座の配位子を表す。ＬＤは下記式（ＤＬ－１）で表される２座の配位子を表す。

[0010]

[化1]



式(AL−1)



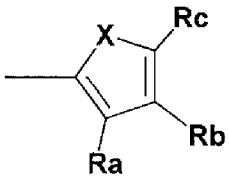
式(DL−1)

[0011] 式（ＡＬ－１）において、R^{A1}、R^{A2}およびR^{A3}は各々独立に水素原子、アルキル基、ヘテロアリール基、アリール基または酸性基を表す。ただし、R^{A1}、R^{A2}およびR^{A3}のうち少なくとも１つは酸性基である。

式（ＤＬ－１）において、R^{1}はアルキル基、アルキルチオ基、アルコキシ基、ハロゲン原子またはアリール基を表す。ｍ１は０～３の整数を表す。ｎａは０または１を表す。

Ｇは下記式（Ｇ－１）で表され、かつＬｏｇＰが３．０～２０．０である基を表す。Ｅは下記式（Ｅ－１）～（Ｅ－６）のいずれかで表される基を表す。

[0012] [化2]

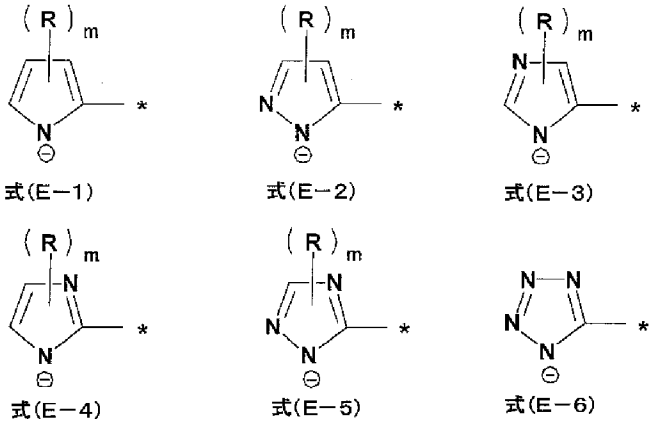


式(G−1)

[0013] 式（Ｇ－１）において、Ｘは酸素原子、硫黄原子、Ｎ（R^{2}）、Ｃ（R^{2}）（R^{3}）またはＳｉ（R^{2}）（R^{3}）を表す。ここで、R^{2}およびR^{3}は各々独立に、水素原子、アルキル基またはアリール基を表す。Ｒａ、ＲｂおよびＲｃは各々独立に、水素原子または置換基を表す。ＲａとＲｂ、ＲｂとＲｃが互

いに結合して環を形成してもよい。

[0014] [化3]



[0015] 式（Ｅ－１）～（Ｅ－５）において、Ｒはハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基、アリール基またはヘテロ環基を表す。ｍは０以上の整数を表す。ここで、＊はピリジン環の２位に結合する結合位置を示す。

（２）前記式（Ｇ－１）において、ＲａおよびＲｂが各々独立に、水素原子、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アミノ基またはアリール基であり、かつＲｃが水素原子、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基またはアミノ基である（１）に記載の光電変換素子。

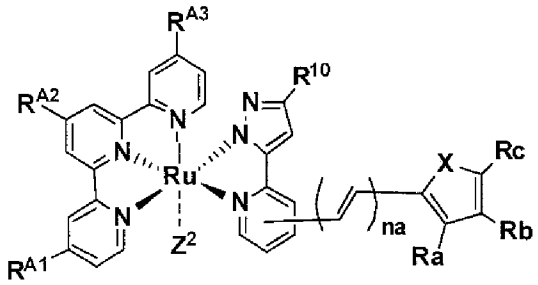
（３）式（Ｇ－１）において、ＲａおよびＲｂが水素原子、アルキル基、アルキルチオ基またはアミノ基であり、かつＲｃがアリール基である（１）に記載の光電変換素子。

（４）式（Ｇ－１）において、ＲａおよびＲｂが鎖状のアルコキシ基またはアリールオキシ基であり、かつＲｃが水素原子、アルキル基、アルケニル基、アリール基、ヘテロアリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基またはアミノ基である（１）に記載の光電変換素子。

（５）M^1がＲｕである（１）～（４）のいずれかに記載の光電変換素子。

（６）式（Ｉ）で表される金属錯体色素が、下記式（ＩＩ）で表される（１）～（５）のいずれかに記載の光電変換素子。

[0016] [化4]



式（Ⅱ）

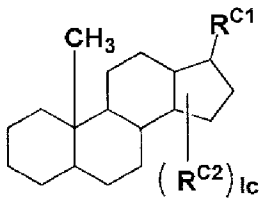
[0017] 式（ＩＩ）において、R^{A1}～R^{A3}は式（ＡＬ－１）におけるR^{A1}～R^{A3}と同義である。Z^2はイソチオシアネート基、イソセレノシアネート基、イソシアネート基、ハロゲン原子またはシアノ基を表す。R^{10}は水素原子、アリール基、ヘテロ環基またはハロゲン原子で置換されてもよいアルキル基を表す。Ｘ、Ｒａ～Ｒｃは式（Ｇ－１）におけるＸ、Ｒａ～Ｒｃと同義である。ｎａは式（ＤＬ－１）におけるｎａと同義である。

（７）半導体微粒子に、複数の色素が担持されている（１）～（６）のいずれかに記載の光電変換素子。

（８）半導体微粒子に、酸性基を１つ以上有する共吸着剤がさらに担持されてなる（１）～（７）のいずれかに記載の光電変換素子。

（９）共吸着剤が下記式（ＣＡ）で表される（８）に記載の光電変換素子。

[0018] [化5]



式（CA）

[0019] 式（ＣＡ）において、R^{C1}は酸性基を有する置換基を表す。R^{C2}は置換基を表す。Ｉｃは０以上の整数を表す。

（１０） （１）～（９）のいずれかに記載の光電変換素子を具備する色

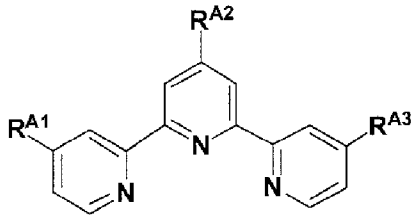
素増感太陽電池。

（１１）下記式（Ｉ）で表される金属錯体色素。

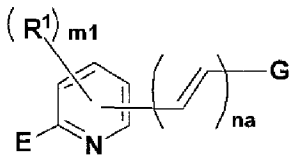
[0020] $M^1(LA)(LD)Z^1$ 式（Ｉ）

[0021] 式（Ｉ）において、M^1は金属原子を表し、Z^1は１座の配位子を表す。ＬＡは下記式（ＡＬ－１）で表される３座の配位子を表す。ＬＤは下記式（ＤＬ－１）で表される２座の配位子を表す。

[0022] [化6]



式(AL-1)



式(DL-1)

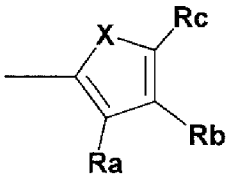
[0023] 式（ＡＬ－１）において、R^{A1}、R^{A2}およびR^{A3}は各々独立に水素原子、アルキル基、ヘテロアリール基、アリール基または酸性基を表す。ただし、R^{A1}、R^{A2}およびR^{A3}のうち少なくとも１つは酸性基である。

式（ＤＬ－１）において、R^1はアルキル基、アルキルチオ基、アルコキシ基、ハロゲン原子またはアリール基を表す。ｍ１は０～３の整数を表す。ｎａは０または１を表す。

Ｇは下記式（Ｇ－１）で表され、かつＬｏｇＰが３．０～２０．０である基を表す。Ｅは下記式（Ｅ－１）～（Ｅ－６）のいずれかで表される基を表す。

[0024]

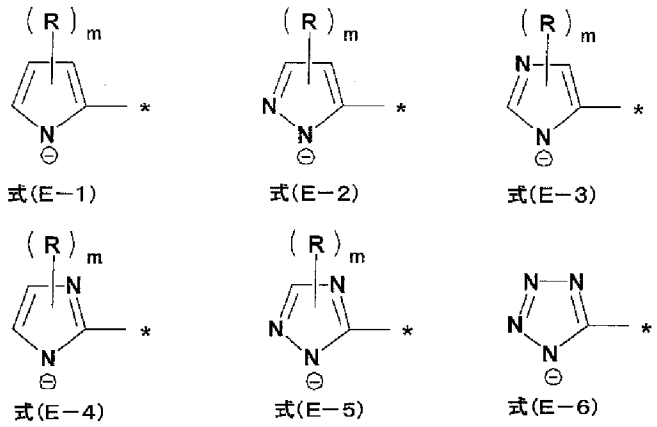
[化7]



式(G－1)

[0025] 式（Ｇ－１）において、Ｘは酸素原子、硫黄原子、Ｎ（Ｒ^2）、Ｃ（Ｒ^2）（Ｒ^3）またはＳｉ（Ｒ^2）（Ｒ^3）を表す。ここで、Ｒ^{2}およびＲ^{3}は各々独立に、水素原子、アルキル基またはアリール基を表す。Ｒａ、ＲｂおよびＲｃは各々独立に、水素原子または置換基を表す。ＲａとＲｂ、ＲｂとＲｃが互いに結合して環を形成してもよい。

[0026] [化8]



[0027] 式（Ｅ－１）～（Ｅ－５）において、Ｒはハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基、アリール基またはヘテロ環基を表す。ｍは０以上の整数を表す。ここで、＊はピリジン環の２位に結合する結合位置を示す。

（１２）式（Ｇ－１）において、ＲａおよびＲｂが各々独立に、水素原子、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アミノ基またはアリール基であり、かつＲｃが水素原子、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基またはアミノ基である（１１）に記載の金属錯体色

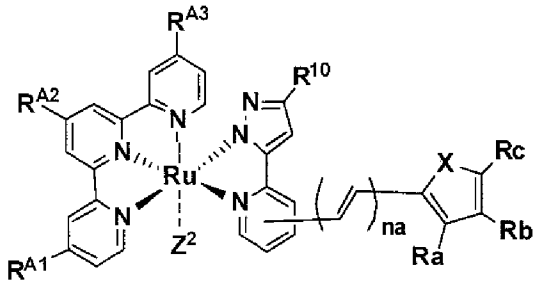
素。

（１３）式（Ｇ－１）において、ＲａおよびＲｂが水素原子、アルキル基、アルキルチオ基またはアミノ基であり、かつＲｃがアリール基である（１１）に記載の金属錯体色素。

（１４）式（Ｇ－１）において、ＲａおよびＲｂが鎖状のアルコキシ基またはアリールオキシ基であり、かつＲｃが水素原子、アルキル基、アルケニル基、アリール基、ヘテロアリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基またはアミノ基である（１１）に記載の金属錯体色素。

（１５）式（Ｉ）で表される金属錯体色素が、下記式（ＩＩ）で表される（１１）～（１４）のいずれかに記載の金属錯体色素。

[0028] [化9]



式（Ⅱ）

[0029] 式（ＩＩ）において、R^{A1}～R^{A3}は式（ＡＬ－１）におけるR^{A1}～R^{A3}と同義である。Z^2はイソチオシアネート基、イソセレノシアネート基、イソシアネート基、ハロゲン原子またはシアノ基を表す。R^{10}は水素原子、アリール基、ヘテロ環基またはハロゲン原子で置換されてもよいアルキル基を表す。Ｘ、Ｒａ～Ｒｃは式（Ｇ－１）におけるＸ、Ｒａ～Ｒｃと同義である。ｎａは式（ＤＬ－１）におけるｎａと同義である。

[0030] 本明細書において、芳香環とは、芳香族環及び複素環（芳香族複素環および芳香族でない複素環）を含む意味に用い、単環であっても複環であってもよい。炭素－炭素二重結合については、分子内にＥ型及びＺ型が存在する場合、そのいずれであってもよい。特定の符号で表示された置換基が複数ある

とき、あるいは複数の置換基や配位子（置換基数を含む）等を同時もしくは択一的に規定するときには、それぞれの置換基ないし配位子等は互いに同一でも異なっていてもよい。また、複数の置換基や配位子が近接するときにはそれらが互いに連結したり縮環したりして環を形成していてもよい。

発明の効果

[0031] 本発明の光電変換素子、色素増感太陽電池およびこれに用いられる金属錯体色素により、吸収スペクトルの長波長領域でのモル吸光係数εが向上し、しかも高い耐熱耐久性を実現することができる。さらに本発明によれば、高い光電変換効率を達成し、長波長領域におけるεとＩＰＣＥ（Ｉｎｃｉｄｅｎｔ Ｐｈｏｔｏｎ－ｔｏ－Ｃｕｒｒｅｎｔ Ｅｆｆｉｃｉｅｎｃｙ）の高い優れた素子性能を発揮する。

図面の簡単な説明

[0032] [図1]本発明の光電変換素子の一実施態様について模式的に示した断面図である。

[図2]実施例１で作製した色素増感太陽電池を模式的に示す断面図である。

発明を実施するための形態

[0033] 本発明の金属錯体色素は、中心金属に対して窒素を含む３座配位子と窒素を含む２座配位子とが配位した構造を有し、これにより、光電変換素子の高い光電変換効率と高い耐熱性の両立を実現した。

この理由は未解明の点を含むが、推定を含めて下記のように説明できる。

本発明の金属錯体色素はＬｏｇＰ値の高い基を有する。ＬｏｇＰ値は、化合物の脂溶性の指標として知られており、ＬｏｇＰ値の高い基を有することにより、脂溶性の向上とともに疎水性が向上し、水分による光電変換素子の劣化が抑えられる。特に、チオフェン環を有する構造であると、一電子酸化状態が非局在化によって安定化されることから、更なる耐久性向上の効果が期待できる。

以下に、本発明についてその好ましい実施態様に基づき、詳細に説明する。

[0034] ＜＜光電変換素子および色素増感太陽電池＞＞

図１に示すように、本発明の一実施態様の光電変換素子１０は、導電性支持体１と、色素（金属錯体色素）２１が担持されることにより増感された半導体微粒子２２を含む感光体層２と、正孔輸送層である電荷移動体層３と、対極４とを有する。感光体層２を設置した導電性支持体１は、光電変換素子１０において作用電極として機能する。本実施形態においては、この光電変換素子１０は、色素増感太陽電池を利用したシステム１００に含まれる。色素増感太陽電池を利用したシステム１００は、外部回路６で動作手段Ｍ（電動モーター）に仕事をさせる電池用途として使用できるようにしている。

[0035] 本実施形態において受光電極５は、導電性支持体１と、色素（金属錯体色素）２１が吸着した半導体微粒子２２とを含む感光体層２よりなる。感光体層２は目的に応じて設計され、単層構成でも多層構成でもよい。一層の感光体層中の色素（金属錯体色素）２１は一種類でも多種類の混合でもよいが、そのうちの少なくとも１種には、後述する本発明の金属錯体色素を用いる。感光体層２に入射した光は色素（金属錯体色素）２１を励起する。励起された色素はエネルギーの高い電子を有しており、この電子が色素（金属錯体色素）２１から半導体微粒子２２の伝導帯に渡され、さらに拡散によって導電性支持体１に到達する。このとき色素（金属錯体色素）２１は酸化体となっている。電極上の電子が外部回路６で仕事をしながら、対極４を経由して、色素（金属錯体色素）２１の酸化体および電解質が存在する感光体層２に戻ることで太陽電池として働く。

なお、光電変換素子の上下は特に定めなくてもよいが、本明細書において、図示したものに基づいて言えば、対極４の側を上部（天部）の方向とし、受光側となる支持体１の側を下部（底部）の方向とする。

[0036] 本発明において、光電変換素子もしくは色素増感太陽電池に用いられる材料および各部材の作製方法については、光電変換素子もしくは色素増感太陽電池において通常なされる作製方法を採用すればよい。

この作製方法としては、例えば米国特許第４，９２７，７２１号明細書、

米国特許第４，６８４，５３７号明細書、米国特許第５，０８４，３６５号明細書、米国特許第５，３５０，６４４号明細書、米国特許第５，４６３，０５７号明細書、米国特許第５，５２５，４４０号明細書、特開平７－２４９７９０号公報、特開２００４－２２０９７４号公報、特開２００８－１３５１９７号公報を参照することができる。

以下、主たる部材について概略を説明する。

[0037] ＜感光体層＞

感光体層は後述する電解質を含み、下記本発明の金属錯体色素を含む増感色素が担持された半導体微粒子を含む層である。

増感色素は一部電解質中に解離したもの等があってもよい。感光体層は目的に応じて設計され、単層構成でも多層構成でもよい。本発明では、本発明の金属錯体色素が吸着した半導体微粒子を含むことから、感度が高く、色素増感太陽電池として使用する場合に、高い光電変換効率を得ることができる。

[0038] ［式（Ｉ）で表される金属錯体色素］

本発明の金属錯体色素は下記式（Ｉ）で表される。

[0039] $M^1(LA)(LD)Z^1$ 式（Ｉ）

[0040] ＜M^1＞

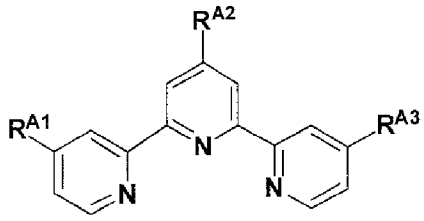
M^1は金属原子を表す。M^1は好ましくは４配位または６配位が可能な金属であり、より好ましくはＲｕ、Ｆｅ、Ｏｓ、Ｃｕ、Ｗ、Ｃｒ、Ｍｏ、Ｎｉ、Ｐｄ、Ｐｔ、Ｃｏ、Ｉｒ、Ｒｈ、Ｒｅ、ＭｎまたはＺｎである。特に好ましくは、Ｒｕ、Ｏｓ、ＺｎまたはＣｕであり、最も好ましくはＲｕである。

[0041] ＜ＬＡ＞

ＬＡは下記式（ＡＬ－１）で表される。

[0042]

[化10]



式(AL－1)

[0043] ・R^{A1}、R^{A2}、R^{A3}

R^{A1}～R^{A3}は各々独立に、水素原子、アルキル基、ヘテロアリール基、アリール基または酸性基を表す。これらのアルキル基、ヘテロアリール基、アリール基は後述の置換基Ｔで挙げた基が好ましい。なお、ヘテロアリール基は、５または６員環で、環構成原子が酸素原子、硫黄原子、窒素原子、セレン原子から選択されるヘテロ原子であることが好ましく、ベンゼン環やヘテロアリール環を含むヘテロ環で縮環されていてもよい。酸性基は下記の酸性基Ａｃとして挙げた基が好ましい。

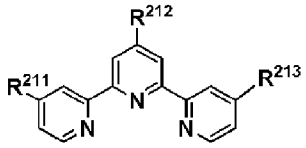
[0044] R^{A1}～R^{A3}のうち少なくとも１つは酸性基であり、２つが酸性基であることが好ましく、３つが酸性基であることがより好ましい。

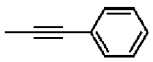
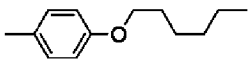
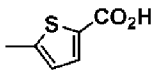
[0045] ・酸性基Ａｃ

本発明において酸性基とは、解離性のプロトンを有する置換基であり、例えば、カルボキシ基、ホスホニル基、ホスホリル基、スルホ基、ホウ酸基など、あるいはこれらのいずれかを有する基が挙げられ、好ましくはカルボキシ基あるいはこれを有する基である。また酸性基はプロトンを放出して解離した形を採っていてもよく、塩であってもよい。塩となるときの対イオンとしては特に限定されないが、例えば、下記対イオンＣＩにおける正のイオンの例が挙げられる。本発明では、酸性基は、連結基を介して結合した基でもよく、例えば、カルボキシビニレン基、ジカルボキシビニレン基、シアノカルボキシビニレン基、カルボキシフェニル基などを好ましい酸性基として挙げることができる。なお、ここで挙げた酸性基およびその好ましい範囲を酸性基Ａｃということがある。

[0046] 以下に、ＬＡの具体例を示すが、本発明は、これに限定して解釈されない。

[0047] [化11]

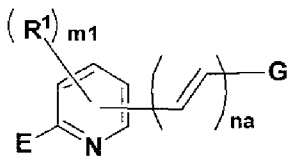


	R^{211}	R^{212}	R^{213}
B-1-1	—H	$-CO_2H$	—H
B-1-2	$-CO_2H$	$-CO_2H$	—H
B-1-3	—H	$-CO_2H$	$-CH=CH_2$
B-1-4	$-CO_2H$	$-CO_2H$	
B-1-5	$-CO_2H$	$-CO_2H$	
B-1-6	—H		—H
B-1-7	—H	$-PO_3H_2$	—H
B-1-8	$-CO_2H$	—H	$-CO_2H$
B-1-9	$-CO_2H$	$-CO_2H$	$-CO_2H$

[0048] ＜ＬＤ＞

ＬＤは下記式（ＤＬ－１）で表される。

[0049] [化12]



式(DL－1)

[0050] ・R^1

R^1はアルキル基、アルキルチオ基、アルコキシ基、ハロゲン原子またはアリール基を表す。これらの各基は後述の置換基Ｔで挙げられた対応する基が好ましい。

[0051] ・ｍ１

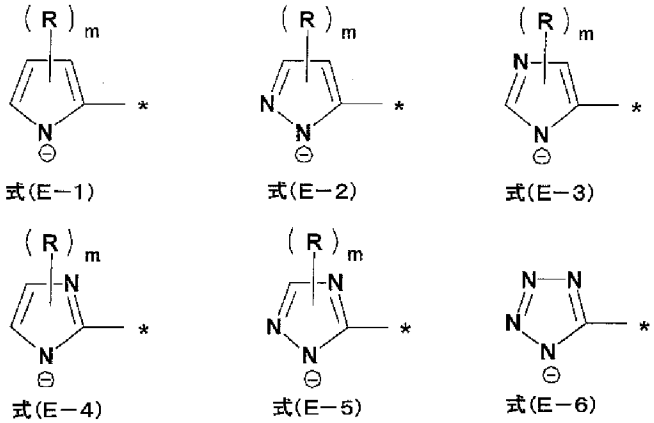
ｍ１は０～３の整数を表す。

ｍ１が２以上のとき複数のＲ[1]は同一でも異なっていてもよく、互いに結合して環を形成していてもよい。ｍ１は、０または１が好ましく、０がより好ましい。

[0052] ・Ｅ

Ｅは下記式（Ｅ－１）～（Ｅ－６）のいずれかで表される基を表す。

[0053] [化13]



[0054] 式（Ｅ－１）～（Ｅ－５）において、Ｒはハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基、アリール基またはヘテロ環基を表す。

これらの各基は後述する置換基Ｔの対応する基が好ましい。

Ｒはなかでも、ハロゲン原子、またはハロゲン原子で置換されてもよいアルキル基が好ましい。ハロゲン原子で置換されたアルキル基はフッ素原子で置換されたアルキル基が好ましい。また、ハロゲン原子の置換数からは、パーハロゲン化アルキル基が好ましく、パーフルオロアルキル基がさらに好ましく、なかでもパーフルオロメチル基が特に好ましい。

[0055] ｍは０以上の整数を表す。ｍの上限は各式中で置換が可能な数であり、例えば、式（Ｅ－１）であれば３である。ｍは０または１が好ましく、１がより好ましい。

ここで、複数のＲが存在する場合、これらは互いに同一でも異なってもよい。

なお、＊はピリジン環の２位に結合する結合位置を示す。

[0056] 式（Ｅ－１）～（Ｅ－６）のうち、式（Ｅ－１）、（Ｅ－２）、（Ｅ－４）～（Ｅ－６）が好ましく、式（Ｅ－１）、（Ｅ－２）、（Ｅ－４）、（Ｅ－５）がより好ましく、式（Ｅ－２）、（Ｅ－４）、（Ｅ－５）がさらに好ましく、式（Ｅ－２）が特に好ましい。

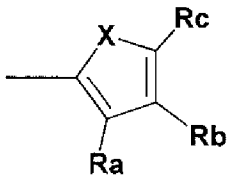
[0057] ・ｎａ

ｎａは０または１を表す。ｎａは１が好ましい。

[0058] ・Ｇ

Ｇは下記式（Ｇ－１）で表され、かつＬｏｇＰが３．０～２０．０である基を表す。

[0059] [化14]



式(G－1)

[0060] 式（Ｇ－１）において、Ｘは酸素原子、硫黄原子、Ｎ（Ｒ^2）、Ｃ（Ｒ^2）（Ｒ^3）またはＳｉ（Ｒ^2）（Ｒ^3）を表す。ここで、Ｒ^{2}およびＲ^{3}は各々独立に、水素原子、アルキル基またはアリール基を表す。Ｒａ、ＲｂおよびＲｃは各々独立に、水素原子または置換基を表す。ＲａとＲｂ、ＲｂとＲｃが互いに結合して環を形成してもよい。形成される環は、５または６員環が好ましく、飽和炭化水素環、不飽和炭化水素環、飽和ヘテロ環、不飽和ヘテロ環でもよく、芳香環でもヘテロ芳香環でも構わない。好ましい環としては、シクロヘキサン環、ジオキサン環、ジチオジオキサン環、ベンゼン環などが挙げられる。

Ｘは、酸素原子、硫黄原子、Ｎ（Ｒ^2）、Ｃ（Ｒ^2）（Ｒ^3）が好ましく、酸素原子、硫黄原子、Ｃ（Ｒ^2）（Ｒ^3）がさらに好ましく、硫黄原子が特に好ましい。

[0061] ＧはＬｏｇＰ値が３．０～２０．０である。

ＬｏｇＰは、分配係数Ｐ（Ｐａｒｔｉｔｉｏｎ　Ｃｏｅｆｆｉｃｉｅｎｔ）の常用対数を意味し、ある化学物質が油（一般的に１－オクタノール）と水の２相系の平衡でどのように分配されるかを定量的な数値として表す物性値であり、次式で表される。

[0062] $$LogP = Log(C_{oil}/C_{water})$$

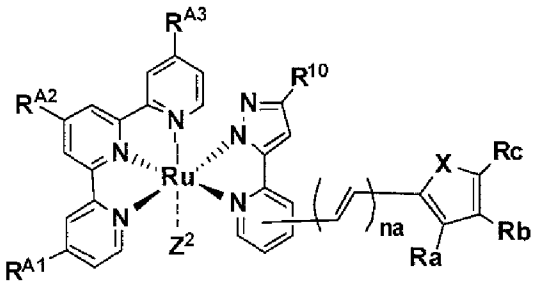
[0063] 上記式において、C_{oil}は油相中のモル濃度を表し、C_{water}は水相中のモル濃度を表す。ＬｏｇＰの値が０をはさんでプラスに大きくなると油溶性が増し、マイナスで絶対値が大きくなると水溶性が増す。ＬｏｇＰは化学物質の水溶性と負の相関があり、親水性および疎水性を見積るパラメータとして広く利用されている。その定義から考えて分配実験で実測するのが原則であるが、実験自体がかなり面倒なため、構造式からの推算は有効な手段である。

[0064] このため、計算による推算のＬｏｇＰ値が多用されている。

本発明では、ＬｏｇＰ値は、ＣａｍｂｒｉｄｇｅＳｏｆｔ社製ＣｈｅｍＤｒａｗＰｒｏｖｅｒ．１２．０により計算された値である。ＧのＬｏｇＰ値は、３．０～２０．０であるが、３．５～１５．０が好ましく、４．０～１４．０がより好ましく、４．２～１２．０がさらに好ましく、４．３～１０．０が特に好ましく、４．４～９．０が最も好ましい。

[0065] 本発明では、前記式（Ｉ）で表される金属錯体色素は、下記式（ＩＩ）で表される金属錯体色素が好ましい。

[0066] [化15]



式（Ⅱ）

[0067] 式（ＩＩ）において、R^{A1}～R^{A3}は前記式（ＡＬ－１）におけるR^{A1}～R

^{A3}と同義であり、好ましい範囲も同じである。Z^2はイソチオシアネート基、イソセレノシアネート基、イソシアネート基、ハロゲン原子またはシアノ基を表す。R^{10}は水素原子、アリール基、ヘテロ環基、またはハロゲン原子で置換されてもよいアルキル基を表す。Ｘ、Ｒａ～Ｒｃは前記式（Ｇ－１）におけるＸ、Ｒａ～Ｒｃと同義であり、好ましい範囲も同じである。ｎａは式（ＤＬ－１）におけるｎａと同義であり、好ましい範囲も同じである。以下に共通に説明する。

[0068] 式（Ｉ）で表される金属錯体色素と式（ＩＩ）で表される金属錯体色素とは、共通して、式（Ｇ－１）で表される基を有する。

[0069] 式（Ｇ－１）で表される基は、光電変換効率および耐久性の観点から、以下の態様Ａ～態様Ｃのいずれかであることが好ましく、態様Ａまたは態様Ｂであることがより好ましく、態様Ａであることがさらに好ましい。

[0070] ＜態様Ａ＞

ＲａおよびＲｂは、各々独立に、水素原子、アルキル基、アミノ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基のいずれかであり、かつ、Ｒｃが水素原子、アルキル基、アルキルアミノ基、アリールアミノ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、ヘテロアリール基、アルケニル基、アルキニル基のいずれかである。ただし、ｎａが０で、かつ、ＲａおよびＲｂがともに水素原子のとき、Ｒｃは水素原子、アルキルアミノ基、アリールアミノ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、ヘテロアリール基、アルケニル基、アルキニル基のいずれかである。

[0071] ＲａおよびＲｂは、各々独立に、水素原子、アルキル基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基であることが好ましく、水素原子、アルキル基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アリール基であることがより好ましく、水素原子、アルキル基、アルキルチオ基、アリール基であることがさらに好ましい。

[0072] Ｒｃは水素原子、アルキル基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルキ

ルチオ基、アリールチオ基、アルケニル基、ヘテロアリール基であることが好ましく、水素原子、アルキル基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アルケニル基、ヘテロアリール基であることがより好ましく、水素原子、アルキル基、アルキルチオ基、アリールチオ基、ヘテロアリール基であることがさらに好ましく、水素原子、アルキル基、アルキルチオ基、ヘテロアリール基であることが特に好ましい。Ｒａが置換基である場合、Ｒｂは水素原子であることが好ましく、Ｒｃは水素原子、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基またはヘテロアリール基であることが好ましく、水素原子またはヘテロアリール基であることがより好ましい。Ｒｂが前述の置換基である場合、Ｒａ、Ｒｃは水素原子であることが好ましい。

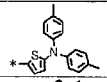
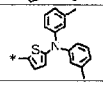
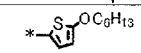
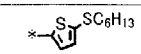
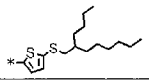
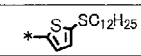
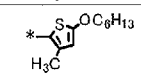
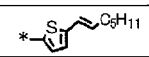
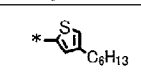
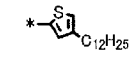
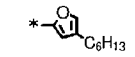
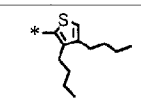
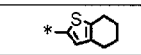
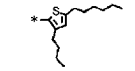
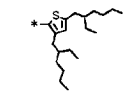
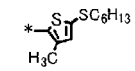
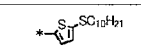
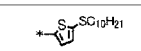
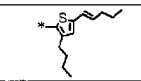
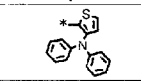
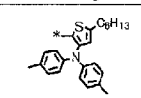
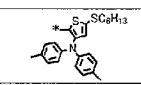
[0073] ここで、ヘテロアリール基のヘテロ環は、５員環の芳香環が好ましく、チオフェン環、フラン環、ピロール環がより好ましく、チオフェン環が最も好ましい。

[0074] 態様Ａにおける Ｇの具体例とともに、－（ＣＨ＝ＣＨ）ｎａ－Ｇの具体例を以下に示す。ただし、本発明の範囲は、これにより限定されない。

なお、ｎａが０のとき、＊の位置において、Ｅで置換されたピリジン環に結合し、ｎａが１のとき、＊の位置で－（ＣＨ＝ＣＨ）－と結合する。

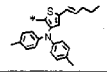
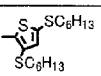
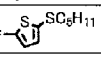
[0075]

[化16]

化合物	G	GのLogP値	na
Ru－1A		6. 82	1
Ru－2A		6. 49	1
Ru－3A		4. 10	1
Ru－4A		4. 66	1
Ru－5A		7. 15	0
Ru－6A		7. 17	1
Ru－7A		4. 59	1
Ru－8A		4. 69	1
Ru－9A		4. 53	1
Ru－10A		7. 04	1
Ru－11A		3. 17	1
Ru－12A		5. 44	1
Ru－13A		3. 19	1
Ru－14A		6. 19	1
Ru－15A		8. 52	1
Ru－16A		5. 15	1
Ru－17A		6. 33	1
Ru－18A		6. 33	0
Ru－19A		5. 93	1
Ru－20A		5. 32	1
Ru－21A		8. 79	1
Ru－22A		9. 0	1

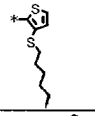
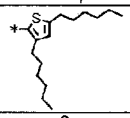
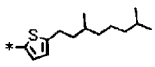
[0076]

[化17]

化合物	G	GのLogP値	na
Ru−23A		8. 19	1
Ru−24A		4. 48	1
Ru−25A		5. 09	1
Ru−26A		7. 12	1
Ru−27A		7. 18	1
Ru−28A		6. 37	1
Ru−29A		5. 34	1
Ru−30A		8. 74	1
Ru−31A		8. 74	0
Ru−32A		6. 16	1
Ru−33A		6. 16	0
Ru−34A		4. 25	0
Ru−35A		6. 11	1
Ru−36A		6. 11	0
Ru−37A		4. 38	1
Ru−38A		4. 38	0
Ru−39A		4. 63	1
Ru−40A		4. 63	0
Ru−41A		5. 84	1
Ru−42A		6. 41	1

[0077]

[化18]

化合物	G	GのLogP値	na
Ru－43A		4.48	0
Ru－44A		7.03	0
Ru－45A		5.28	0
Ru－46A		6.20	0
Ru－47A		3.28	0
Ru－48A		5.63	0
Ru－49A		6.95	0

[0078] ＜態様Ｂ＞

ＲａおよびＲｂは、水素原子、アルキル基、アミノ基、アルキルチオ基、アリールチオ基のいずれかであり、かつ、Ｒｃがアリール基である。ＲａおよびＲｂが水素原子、アルキル基、アルキルチオ基、アリールチオ基のいずれかであり、かつ、Ｒｃがアリール基であることが好ましく、ＲａおよびＲｂが水素原子、アルキル基のいずれかであり、かつ、Ｒｃがアリール基であることがより好ましい。

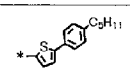
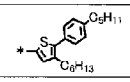
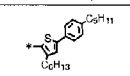
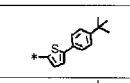
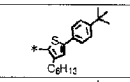
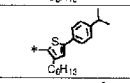
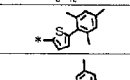
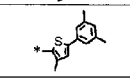
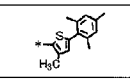
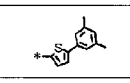
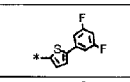
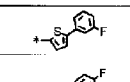
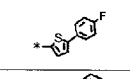
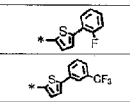
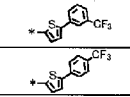
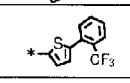
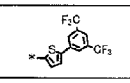
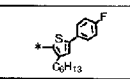
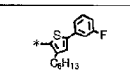
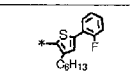
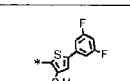
[0079] Ｒｃのアリール基は、置換基を有してもよいフェニル基、５または６員環のシクロアルカン、５または６員環のヘテロ環などが縮環したアリール基、例えば、フルオレン環基やカルバゾール環基が挙げられる。なお、置換基としては、ハロゲン原子、アルキル基が好ましく、アルキル基はフッ素原子で置換されたアルキル基（例えば、トリフルオロメチル基）が好ましい。

[0080] 態様ＢにおけるＧの具体例とともに、－（ＣＨ＝ＣＨ）ｎａ－Ｇの具体例

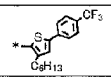
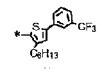
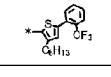
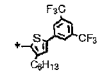
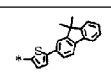
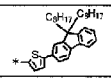
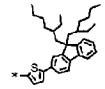
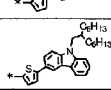
を以下に示す。ただし、本発明の範囲は、これにより限定されない。

なお、ｎａが０のとき、＊の位置において、Ｅで置換されたピリジン環に結合し、ｎａが１のとき、＊の位置で－（ＣＨ＝ＣＨ）－と結合する。

[0081] [化19]

化合物	G	GのClogP値	na
Ru−1B		5. 85	1
Ru−2B		8. 42	1
Ru−3B		8. 42	1
Ru−4B		5. 73	1
Ru−5B		7. 97	1
Ru−6B		7. 50	1
Ru−7B		5. 15	1
Ru−8B		5. 15	1
Ru−9B		7. 73	1
Ru−10B		4. 67	1
Ru−11B		4. 01	1
Ru−12B		3. 85	1
Ru−13B		3. 85	1
Ru−14B		3. 85	1
Ru−15B		4. 61	1
Ru−16B		4. 61	1
Ru−17B		4. 61	1
Ru−18B		5. 53	1
Ru−19B		6. 42	1
Ru−20B		6. 42	1
Ru−21B		6. 42	1
Ru−22B		6. 58	1

[0082] [化20]

化合物	G	GのLogP値	na
Ru−23B		7. 52	1
Ru−24B		7. 19	1
Ru−25B		7. 52	1
Ru−26B		8. 11	1
Ru−27B		6. 22	1
Ru−28B		12. 07	1
Ru−29B		11. 89	1
Ru−30B		9. 92	1

[0083] ＜態様Ｃ＞

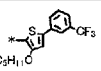
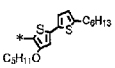
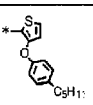
ＲａおよびＲｂが鎖状のアルコキシ基またはアリールオキシ基であり、かつ、Ｒｃが水素原子、アルキル基、アルキルアミノ基、アリールアミノ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アルケニル基、アリール基、ヘテロアリール基のいずれかである。ＲａおよびＲｂにおける鎖状のアルコキシ基またはアリールオキシ基としては、置換もしくは無置換の炭素数５～３０の直鎖または分岐アルコキシ基、置換もしくは無置換の炭素数６～３０のアリールオキシ基であることが好ましく、置換もしくは無置換の炭素数５～２０の直鎖または分岐アルコキシ基、置換もしくは無置換の炭素数６～２０のアリールオキシ基であることがより好ましく、置換もしくは無置換の炭素数５～１５の直鎖または分岐アルコキシ基、置換もしくは無置換の炭素数６～１５のアリールオキシ基であることが更に好ましい。

[0084] 態様Ｃにおける Ｇの具体例とともに、－（ＣＨ＝ＣＨ）ｎａ－Ｇの具体例を以下に示す。ただし、本発明の範囲は、これにより限定されない。

なお、ｎａが０のとき、＊の位置において、Ｅで置換されたピリジン環に

結合し、ｎａが１のとき、＊の位置で－（ＣＨ＝ＣＨ）－と結合する。

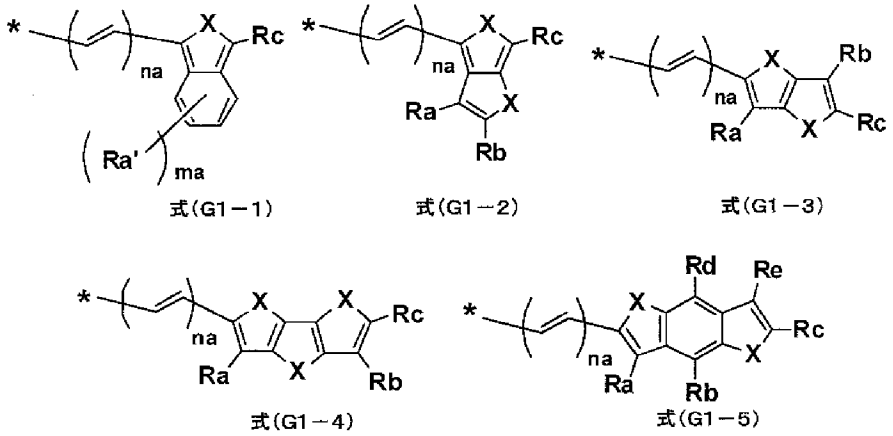
[0085] [化21]

化合物	G	GのLogP値	na
Ru－1C		3. 49	1
Ru－2C		5. 58	1
Ru－3C		6. 32	1
Ru－4C		8. 02	1
Ru－5C		8. 02	1
Ru－6C		5. 21	1
Ru－7C		6. 20	1
Ru－8C		5. 39	1
Ru－9C		7. 38	1
Ru－10C		6. 93	1
Ru－11C		5. 38	1
Ru－12C		5. 38	1
Ru－13C		5. 38	1
Ru－14C		5. 88	1
Ru－15C		6. 14	1
Ru－16C		6. 14	1
Ru－17C		6. 14	1
Ru－18C		7. 07	1
Ru－19C		7. 70	1
Ru－20C		5. 65	1

[0086] Ｇは下記式（Ｇ１－１）～（Ｇ１－５）のいずれかで表される場合も好ま

しい。

[0087] [化22]



[0088] 式（Ｇ１－１）～（Ｇ１－５）において、Ｘ、Ｒａ、Ｒｂ、Ｒｃ、ｎａは式（Ｇ－１）におけるＸ、Ｒａ、Ｒｂ、Ｒｃ、ｎａと同義であり、好ましい範囲も同じである。Ｒｄ、ＲｅはＲａ、Ｒｂと同義であり、好ましい範囲も同じである。Ｒａ’は置換基を表す。該置換基はＲａにおける好ましい置換基が好ましい。

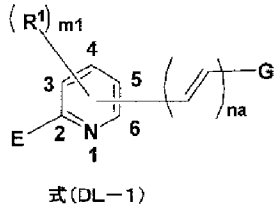
[0089] これらのうち、好ましくは（Ｇ１－１）、（Ｇ１－３）、（Ｇ１－４）、（Ｇ１－５）であり、さらに好ましくは（Ｇ１－１）、（Ｇ１－４）である。

[0090] ＬＤの具体例を以下に示すが、本発明は、これらの例に限定して解釈されない。

[0091] 態様Ａの具体例を以下に示す。

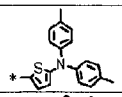
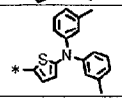
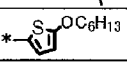
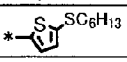
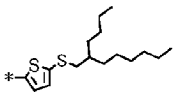
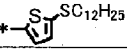
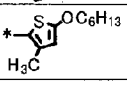
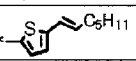
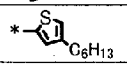
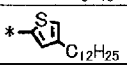
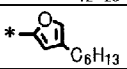
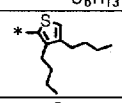
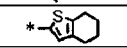
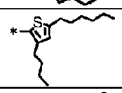
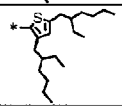
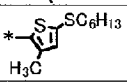
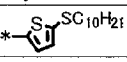
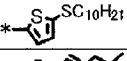
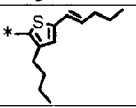
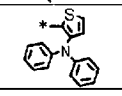
なお、－（ＣＨ＝ＣＨ）ｎａ－Ｇが、Ｅで置換されたピリジン環に結合する位置を「Ｇ含有基の置換位置」として記載した。

[0092] [化23]



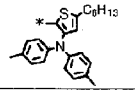
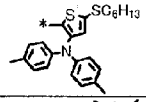
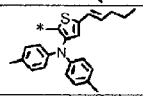
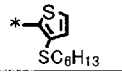
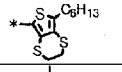
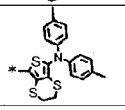
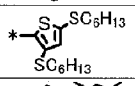
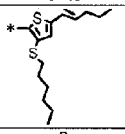
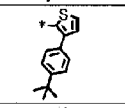
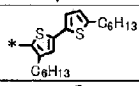
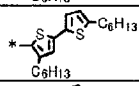
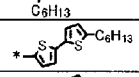
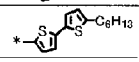
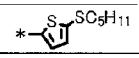
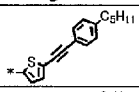
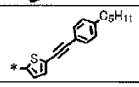
[0093]

[化24]

化合物	M^1	Z^1	(DL−1)のE	m1	G含有基の置換位置	G	Gの LogP値	na
Ru−1A	Ru	NCS	(E−2)	0	4位		6.82	1
Ru−2A	Ru	NCS	(E−2)	0	5位		6.49	1
Ru−3A	Ru	NCS	(E−2)	0	4位		4.10	1
Ru−4A	Ru	NCS	(E−2)	0	4位		4.66	1
Ru−5A	Ru	NCS	(E−2)	0	4位		7.15	0
Ru−6A	Ru	NCS	(E−2)	0	4位		7.17	1
Ru−7A	Ru	NCS	(E−2)	0	4位		4.59	1
Ru−8A	Ru	NCS	(E−2)	0	4位		4.69	1
Ru−9A	Ru	NCS	(E−2)	0	4位		4.53	1
Ru−10A	Ru	NCS	(E−2)	0	4位		7.04	1
Ru−11A	Ru	NCS	(E−2)	0	4位		3.17	1
Ru−12A	Ru	NCS	(E−2)	0	4位		5.44	1
Ru−13A	Ru	NCS	(E−2)	0	4位		3.19	1
Ru−14A	Ru	NCS	(E−2)	0	4位		6.19	1
Ru−15A	Ru	NCS	(E−2)	0	4位		8.52	1
Ru−16A	Ru	NCS	(E−2)	0	4位		5.15	1
Ru−17A	Ru	NCS	(E−2)	0	4位		6.33	1
Ru−18A	Ru	NCS	(E−2)	0	4位		6.33	0
Ru−19A	Ru	NCS	(E−2)	0	4位		5.93	1
Ru−20A	Ru	NCS	(E−5)	0	4位		5.32	1

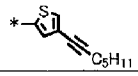
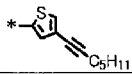
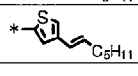
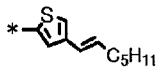
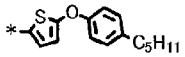
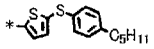
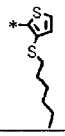
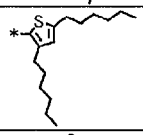
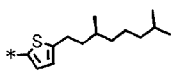
[0094]

[化25]

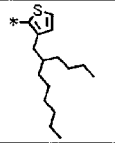
化合物	M^1	Z^1	(DL−1)のE	m1	G含有基の置換位置	G	GのLogP値	na
Ru−21A	Ru	NCS	(E−2)	0	4位		8.79	1
Ru−22A	Ru	NCS	(E−2)	0	4位		9.0	1
Ru−23A	Ru	NCS	(E−5)	0	4位		8.19	1
Ru−24A	Ru	NCS	(E−2)	0	4位		4.48	1
Ru−25A	Ru	NCS	(E−2)	0	4位		5.09	1
Ru−26A	Ru	NCS	(E−2)	0	4位		7.12	1
Ru−27A	Ru	NCS	(E−2)	0	4位		7.18	1
Ru−28A	Ru	NCS	(E−2)	0	4位		6.37	1
Ru−29A	Ru	NCS	(E−2)	0	4位		5.34	1
Ru−30A	Ru	NCS	(E−2)	0	4位		8.74	1
Ru−31A	Ru	NCS	(E−2)	0	4位		8.74	0
Ru−32A	Ru	NCS	(E−2)	0	4位		6.16	1
Ru−33A	Ru	NCS	(E−2)	0	4位		6.16	0
Ru−34A	Ru	NCS	(E−2)	0	4位		4.25	0
Ru−35A	Ru	NCS	(E−2)	0	4位		6.11	1
Ru−36A	Ru	NCS	(E−2)	0	4位		6.11	0

[0095]

[化26]

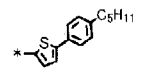
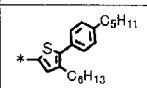
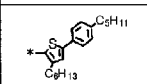
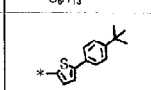
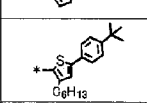
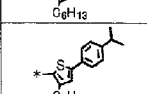
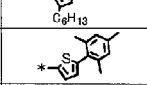
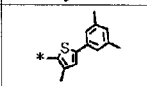
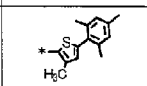
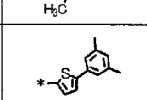
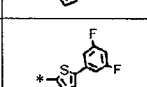
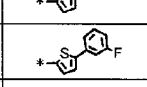
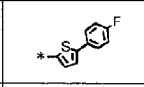
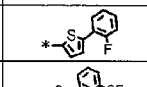
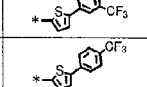
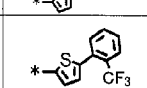
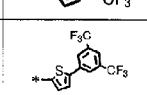
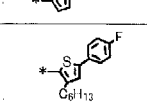
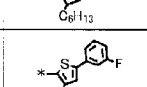
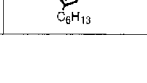
化合物	M^1	Z^1	(DL−1)のE	m1	G含有基の置換位置	G	Gの LogP値	na
Ru−37A	Ru	NCS	(E−2)	0	4位		4.38	1
Ru−38A	Ru	NCS	(E−2)	0	4位		4.38	0
Ru−39A	Ru	NCS	(E−2)	0	4位		4.63	1
Ru−40A	Ru	NCS	(E−2)	0	4位		4.63	0
Ru−41A	Ru	NCS	(E−2)	0	4位		5.84	1
Ru−42A	Ru	NCS	(E−2)	0	4位		6.41	1
Ru−43A	Ru	NCS	(E−2)	0	4位		4.48	0
Ru−44A	Ru	NCS	(E−2)	0	4位		7.03	0
Ru−45A	Ru	NCS	(E−2)	0	4位		5.28	0
Ru−46A	Ru	NCS	(E−2)	0	4位		6.20	0
Ru−47A	Ru	NCS	(E−2)	0	4位		3.28	0
Ru−48A	Ru	NCS	(E−2)	0	4位		5.63	0

[0096] [化27]

化合物	M^1	Z^1	(DL−1)のE	m1	G含有基の置換位置	G	Gの LogP値	na
Ru−49A	Ru	NCS	(E−2)	0	4位		6.95	0

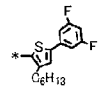
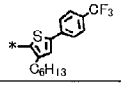
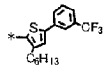
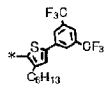
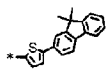
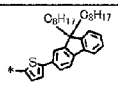
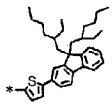
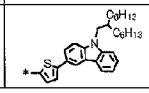
[0097] 態様Ｂの具体例を以下に示す。

[0098] [化28]

化合物	M^1	Z^1	(DL—1)のE	m1	G含有基の置換位置	G	GのLogP値	na
Ru−1B	Ru	NCS	(E−2)	0	4位		5.85	1
Ru−2B	Ru	NCS	(E−2)	0	4位		8.42	1
Ru−3B	Ru	NCS	(E−2)	0	4位		8.42	1
Ru−4B	Ru	NCS	(E−2)	0	4位		5.73	1
Ru−5B	Ru	NCS	(E−2)	0	4位		7.97	1
Ru−6B	Ru	NCS	(E−2)	0	4位		7.50	1
Ru−7B	Ru	NCS	(E−2)	0	4位		5.15	1
Ru−8B	Ru	NCS	(E−2)	0	4位		5.15	1
Ru−9B	Ru	NCS	(E−2)	0	4位		7.73	1
Ru−10B	Ru	NCS	(E−2)	0	4位		4.67	1
Ru−11B	Ru	NCS	(E−2)	0	4位		4.01	1
Ru−12B	Ru	NCS	(E−2)	0	4位		3.85	1
Ru−13B	Ru	NCS	(E−2)	0	4位		3.85	1
Ru−14B	Ru	NCS	(E−2)	0	4位		3.85	1
Ru−15B	Ru	NCS	(E−2)	0	4位		4.61	1
Ru−16B	Ru	NCS	(E−2)	0	4位		4.61	1
Ru−17B	Ru	NCS	(E−2)	0	4位		4.61	1
Ru−18B	Ru	NCS	(E−2)	0	4位		5.53	1
Ru−19B	Ru	NCS	(E−2)	0	4位		6.42	1
Ru−20B	Ru	NCS	(E−2)	0	4位		6.42	1

[0099]

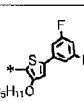
[化29]

化合物	M^1	Z^1	(DL—1)のE	m1	G含有基の置換位置	G	GのLogP値	na
Ru−21B	Ru	NCS	(E−2)	0	4位		6.42	1
Ru−22B	Ru	NCS	(E−2)	0	4位		6.58	1
Ru−23B	Ru	NCS	(E−2)	0	4位		7.52	1
Ru−24B	Ru	NCS	(E−2)	0	4位		7.19	1
Ru−25B	Ru	NCS	(E−2)	0	4位		7.52	1
Ru−26B	Ru	NCS	(E−2)	0	4位		8.11	1
Ru−27B	Ru	NCS	(E−2)	0	4位		6.22	1
Ru−28B	Ru	NCS	(E−2)	0	4位		12.07	1
Ru−29B	Ru	NCS	(E−2)	0	4位		11.89	1
Ru−30B	Ru	NCS	(E−2)	0	4位		9.92	1

[0100] 態様Cの具体例を以下に示す。

[0101]

[化30]

化合物	M1	Z1	(DL−1)のE	m1	G含有基の置換位置	G	GのLogP値	na
Ru−1C	Ru	NCS	(E−2)	0	4位		3.49	1
Ru−2C	Ru	NCS	(E−2)	0	4位		5.58	1
Ru−3C	Ru	NCS	(E−2)	0	4位		6.32	1
Ru−4C	Ru	NCS	(E−2)	0	4位		8.02	1
Ru−5C	Ru	NCS	(E−2)	0	4位		8.02	1
Ru−6C	Ru	NCS	(E−2)	0	4位		5.21	1
Ru−7C	Ru	NCS	(E−2)	0	4位		6.20	1
Ru−8C	Ru	NCS	(E−2)	0	4位		5.39	1
Ru−9C	Ru	NCS	(E−2)	0	4位		7.38	1
Ru−10C	Ru	NCS	(E−2)	0	4位		6.93	1
Ru−11C	Ru	NCS	(E−2)	0	4位		5.38	1
Ru−12C	Ru	NCS	(E−2)	0	4位		5.38	1
Ru−13C	Ru	NCS	(E−2)	0	4位		5.38	1
Ru−14C	Ru	NCS	(E−2)	0	4位		5.88	1
Ru−15C	Ru	NCS	(E−2)	0	4位		6.14	1
Ru−16C	Ru	NCS	(E−5)	0	4位		6.14	1
Ru−17C	Ru	NCS	(E−2)	0	4位		6.14	1
Ru−18C	Ru	NCS	(E−2)	0	4位		7.07	1
Ru−19C	Ru	NCS	(E−2)	0	4位		7.70	1
Ru−20C	Ru	NCS	(E−2)	0	4位		5.65	1

[0102] 式（ＤＬ－１）で表される配位子は、Ｃｈｅｍ．Ｃｏｍｍｕｎ．，２００９，５８４４－５８４６に記載の方法で合成することができる。

[0103] ＜Ｚ[1]＞

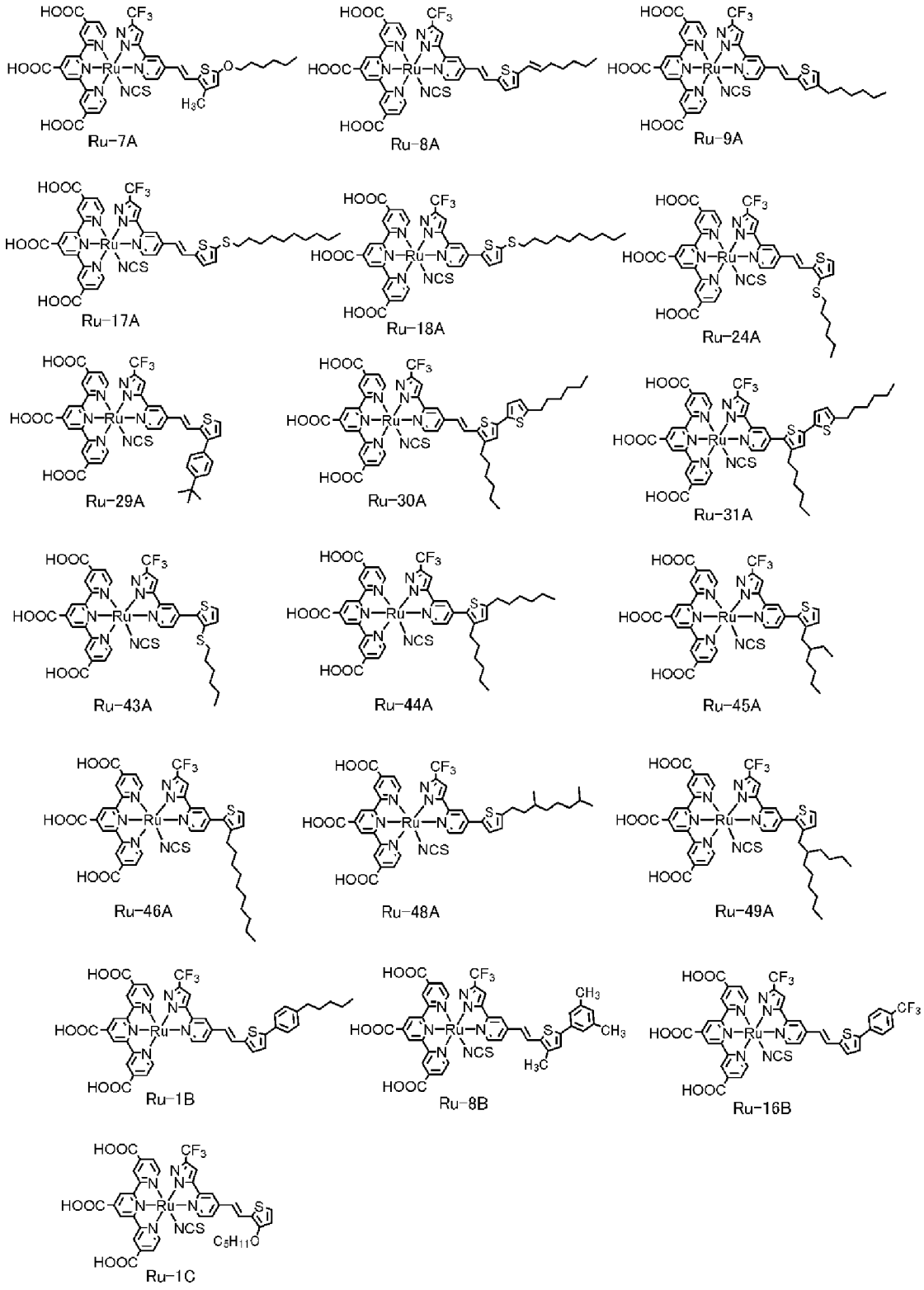
Ｚ[1]は、１座の配位子を表す。Ｚ[1]は、例えば、アシルオキシ基、アシルチオ基、チオアシルオキシ基、チオアシルチオ基、アシルアミノオキシ基、チオカルバメート基、ジチオカルバメート基、チオカルボネート基、ジチオカルボネート基、トリチオカルボネート基、アシル基、チオシアネート基、イソチオシアネート基、シアネート基、イソシアネート基、セレネート基、イソセレネート基、イソセレノシアネート基、シアノ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アルコキシ基およびアリールオキシ基からなる群より選ばれた基で配位する１座の配位子、またはハロゲン原子、ホスフィン配位子、カルボニル、ジアルキルケトン、カルボンアミド、チオカルボンアミドおよびチオ尿素からなる群より選ばれる１座の配位子を挙げることができる。

Ｚ[1]は、好ましくは、イソチオシアネート基、イソセレノシアネート基、イソシアネート基、ハロゲン原子またはシアノ基である。なお配位子Ｚ[1]がアルキル部位、アルケニル部位、アルキニル部位、アルキレン部位等を含む場合、それらは直鎖状でも分岐状でもよく、置換されていても無置換でもよい。またアリール部位、ヘテロ環部位、シクロアルキル部位等を含む場合、それらは置換されていても無置換でもよく、単環でも縮環していてもよい。

[0104] 以下に、本発明の式（Ｉ）で表される金属錯体色素の具体例を示すが、本発明は、これに限定されない。

[0105]

[化31]



[0106] 本発明の式（Ｉ）で表される金属錯体色素は、米国特許出願公開第２０１０／０２５８１７５Ａ１号明細書、特許第４２９８７９９号公報、Ａｎｇｅ

ｗ．Ｃｈｅｍ．Ｉｎｔ．Ｅｄ．，２０１１，５０，２０５４－２０５８、Ｃｈｅｍ．Ｃｏｍｍｕｎ．，２００９，５８４４－５８４６に記載の方法、該文献で挙げられている参照文献に記載の方法、またはこれらに準じた方法で合成することができる。

[0107] 本発明の金属錯体色素は、溶液における極大吸収波長が、好ましくは３００～１０００ｎｍの範囲であり、より好ましくは３５０～９５０ｎｍの範囲であり、特に好ましくは３７０～９００ｎｍの範囲である。

[0108] 本発明においては、本発明の金属錯体色素と他の色素を併用してもよい。

併用する色素としては、特表平７－５００６３０号公報に記載のＲｕ錯体色素（特に第５頁左下欄５行目～第７頁右上欄７行目に例１～例１９で合成された色素）、特表２００２－５１２７２９号公報に記載のＲｕ錯体色素（特に第２０頁の下から３行目～第２９頁２３行目に例１～例１６で合成された色素）、特開２００１－５９０６２号公報に記載のＲｕ錯体色素（特に、段落番号００８７～０１０４に記載の色素）、特開２００１－６７６０号公報に記載のＲｕ錯体色素（特に、段落番号００９３～０１０２に記載の色素）、特開２００１－２５３８９４号公報に記載のＲｕ錯体色素（特に、段落番号０００９～００１０に記載の色素）、特開２００３－２１２８５１号公報に記載のＲｕ錯体色素（特に、段落番号０００５に記載の色素）、国際公開第２００７／９１５２５号パンフレットに記載のＲｕ錯体色素（特に、［００６７］に記載の色素）、特開２００１－２９１５３４号公報に記載のＲｕ錯体色素（特に、段落番号０１２０～０１４４に記載の色素）、特開２０１２－０１２５７０号公報に記載のＲｕ錯体色素（特に、段落番号００９５～０１０３に記載の色素）、特開平１１－２１４７３０号公報に記載のスクアリリウムシアニン色素（特に、段落番号００３６～００４７に記載の色素）、特開２０１２－１４４６８８号公報に記載のスクアリリウムシアニン色素（特に、段落番号００３９～００４６および段落番号００５４～００６０に記載の色素）、特開２０１２－８４５０３号公報に記載のスクアリリウムシアニン色素（特に、段落番号００６６～００７６などに記載の色素）、特

開２００４－０６３２７４号公報に記載の有機色素（特に、段落番号００１７～００２１に記載の色素）、特開２００５－１２３０３３号公報に記載の有機色素（特に、段落番号００２１～００２８に記載の色素）、特開２００７－２８７６９４号公報に記載の有機色素（特に、段落番号００９１～００９６に記載の色素）、特開２００８－７１６４８号公報に記載の有機色素（特に、段落番号００３０～００３４に記載の色素）、国際公開第２００７／１１９５２５号パンフレットに記載の有機色素（特に、［００２４］に記載の色素）、Ａｎｇｅｗ．Ｃｈｅｍ．Ｉｎｔ．Ｅｄ．，４９，１～５（２０１０）等に記載のポルフィリン色素、Ａｎｇｅｗ．Ｃｈｅｍ．Ｉｎｔ．Ｅｄ．，４６，８３５８（２００７）等に記載のフタロシアニン色素が挙げられる。

併用する色素として好ましくは、Ｒｕ錯体色素、スクアリリウムシアニン色素、または有機色素が挙げられる。

[0109] 本発明の金属錯体色素と他の色素を併用する場合、本発明の金属錯体色素の質量／他の色素の質量の比は、９５／５～１０／９０が好ましく、９５／５～５０／５０がより好ましく、９５／５～６０／４０がさらに好ましく、９５／５～６５／３５が特に好ましく、９５／５～７０／３０が最も好ましい。

[0110] －　導電性支持体　－

導電性支持体は、金属のように支持体そのものに導電性があるものか、または表面に導電膜層を有するガラスもしくはプラスチックの支持体であるのが好ましい。プラスチックの支持体としては、例えば、特開２００１－２９１５３４号公報の段落番号０１５３に記載の透明ポリマーフィルムが挙げられる。支持体としては、ガラスおよびプラスチックの他、セラミック（特開２００５－１３５９０２号公報）、導電性樹脂（特開２００１－１６０４２５号公報）を用いてもよい。導電性支持体上には、表面に光マネージメント機能を施してもよく、例えば、特開２００３－１２３８５９号公報に記載の高屈折膜および低屈折率の酸化物膜を交互に積層した反射防止膜を有しても

よく、特開２００２－２６０７４６号公報に記載のライトガイド機能を有してもよい。

[0111] 導電膜層の厚さは０．０１～３０μｍであることが好ましく、０．０３～２５μｍであることが更に好ましく、特に好ましくは０．０５～２０μｍである。

[0112] 導電性支持体は実質的に透明であることが好ましい。実質的に透明であるとは光の透過率が１０％以上であることを意味する。導電性支持体の光の透過率は、５０％以上であることが好ましく、８０％以上であることが特に好ましい。透明導電性支持体としては、ガラスもしくはプラスチックに導電性の金属酸化物を塗設したものが好ましい。金属酸化物としてはスズ酸化物が好ましく、インジウム－スズ酸化物、フッ素ドープド酸化物が特に好ましい。このときの導電性の金属酸化物の塗布量は、ガラスもしくはプラスチックの支持体１ｍ^{2}当たり０．１～１００ｇが好ましい。透明導電性支持体を用いる場合、光は支持体側から入射させることが好ましい。

[0113] －　半導体微粒子　－

半導体微粒子は、好ましくは金属のカルコゲニド（例えば酸化物、硫化物、セレン化物等）またはペロブスカイトの微粒子である。金属のカルコゲニドとしては、好ましくはチタン、スズ、亜鉛、タングステン、ジルコニウム、ハフニウム、ストロンチウム、インジウム、セリウム、イットリウム、ランタン、バナジウム、ニオブ、またはタンタルもしくはこれらの酸化物、硫化カドミウム、セレン化カドミウム等が挙げられる。ペロブスカイトとしては、好ましくはチタン酸ストロンチウム、チタン酸カルシウム等が挙げられる。これらのうち酸化チタン（チタニア）、酸化亜鉛、酸化スズ、酸化タングステンが特に好ましい。

[0114] チタニアの結晶構造としては、アナターゼ型、ブルッカイト型、またはルチル型が挙げられ、アナターゼ型、ブルッカイト型が好ましい。チタニアナノチューブ、チタニアナノワイヤー、またはナノロッドをチタニア微粒子に混合するか、または半導体電極として用いてもよい。

[0115] 半導体微粒子の粒径は、投影面積を円に換算したときの直径を用いた平均粒径において、１次粒子として０．００１～１μｍ、分散物の平均粒径として０．０１～１００μｍであることが好ましい。半導体微粒子を導電性支持体上に塗設する方法として、湿式法、乾式法、その他の方法が挙げられる。

[0116] 透明導電膜と半導体層（感光体層）の間には、電解質と電極が直接接触することによる逆電流を防止するため、短絡防止層を形成することが好ましい。光電極と対極の接触を防ぐために、スペーサーやセパレータを用いることが好ましい。半導体微粒子は、多くの色素を吸着することができるように表面積の大きいものが好ましい。例えば半導体微粒子を支持体上に塗設した状態で、その表面積が投影面積に対して１０倍以上であることが好ましく、１００倍以上であることがより好ましい。この上限には特に制限はないが、通常５０００倍程度である。一般に、半導体微粒子を含む層（感光体層）の厚みが大きいほど単位面積当たりに担持できる色素の量が増えるため光の吸収効率が高くなるが、発生した電子の拡散距離が増すため電荷再結合によるロスも大きくなる。半導体層である感光体層の好ましい厚みは素子の用途によって異なるが、典型的には０．１～１００μｍである。色素増感太陽電池として用いる場合は、感光体層の厚みは１～５０μｍが好ましく、３～３０μｍがより好ましい。半導体微粒子は、支持体に塗布した後に粒子同士を密着させるために、１００～８００℃の温度で１０分～１０時間焼成してもよい。支持体としてガラスを用いる場合、製膜温度は６０～４００℃が好ましい。

[0117] なお、半導体微粒子の支持体１ｍ^{2}当たりの塗布量は０．５～５００ｇ、さらには５～１００ｇが好ましい。色素の使用量は、全体で、支持体１ｍ^{2}当たり０．０１～１００ミリモルが好ましく、より好ましくは０．１～５０ミリモル、特に好ましくは０．１～１０ミリモルである。この場合、本発明の金属錯体色素の使用量は５モル％以上とすることが好ましい。また、色素の半導体微粒子に対する吸着量は、半導体微粒子１ｇに対して０．００１～１ミリモルが好ましく、より好ましくは０．１～０．５ミリモルである。このよ

うな色素量とすることによって、半導体微粒子における増感効果が十分に得られる。

色素が塩である場合、特定の金属錯体色素の対イオンは特に限定されず、例えばアルカリ金属イオンまたは４級アンモニウムイオン等が挙げられる。

[0118] 色素を吸着させた後に、アミン類を用いて半導体微粒子の表面を処理してもよい。好ましいアミン類としてピリジン類（例えば４－ｔ－ブチルピリジン、ポリビニルピリジン）等が挙げられる。これらは液体の場合はそのまま用いてもよいし、有機溶媒に溶解して用いてもよい。

[0119] 本発明の光電変換素子（例えば光電変換素子１０）および色素増感太陽電池（例えば色素増感太陽電池２０）においては、少なくとも上記の本発明の金属錯体色素を使用する。

[0120] －　電荷移動体層　－

本発明の光電変換素子に用いられる電荷移動体層は、色素の酸化体に電子を補充する機能を有する層であり、受光電極（光電極）と対極（対向電極）との間に設けられる。電荷移動体層は電解質を含む。電解質の例としては、酸化還元対を有機溶媒に溶解した液体電解質、酸化還元対を有機溶媒に溶解した液体をポリマーマトリクスに含浸した電解質（いわゆるゲル電解質）、酸化還元対を含有する溶融塩などが挙げられる。光電変換効率を高めるためには液体電解質が好ましい。液体電解質の溶媒はニトリル化合物、エーテル化合物、エステル化合物等が用いられる。液体電解質の溶媒としては、ニトリル化合物が好ましく、アセトニトリル、メトキシプロピオニトリルが特に好ましい。

[0121] 酸化還元対として、例えばヨウ素とヨウ化物（ヨウ化物塩、ヨウ化イオン性液体が好ましく、ヨウ化リチウム、ヨウ化テトラブチルアンモニウム、ヨウ化テトラプロピルアンモニウム、ヨウ化メチルプロピルイミダゾリウムが好ましい）との組み合わせ、アルキルビオローゲン（例えばメチルビオローゲンクロリド、ヘキシルビオローゲンブロミド、ベンジルビオローゲンテトラフルオロボレート）とその還元体との組み合わせ、ポリヒドロキシベンゼ

ン類（例えばハイドロキノン、ナフトハイドロキノン等）とその酸化体との組み合わせ、２価と３価の鉄錯体の組み合せ（例えば赤血塩と黄血塩の組み合せ）、２価と３価のコバルト錯体の組み合わせ等が挙げられる。酸化還元対としては、これらのうち、ヨウ素とヨウ化物との組み合わせまたは２価と３価のコバルト錯体の組み合わせが好ましい。

[0122] コバルト錯体は、なかでも下記式（ＣＣ）で表される錯体が好ましい。

[0123] Ｃｏ（ＬＬ）ｍａ（Ｘ）ｍｂ・ＣＩ 式（ＣＣ）

[0124] 式（ＣＣ）において、ＬＬは２座または３座の配位子を表す。Ｘは１座の配位子を表す。ｍａは０～３の整数を表す。ｍｂは０～６の整数を表す。ＣＩは電荷を中和させるのに対イオンが必要な場合の対イオンを表す。

[0125] ＣＩは電荷を中和させるのに対イオンが必要な場合の対イオンを表す。

一般に、錯体が陽イオンまたは陰イオンであるか、あるいは正味のイオン電荷を有するかどうかは、錯体中の金属、配位子および置換基に依存する。

対イオンＣＩが正の対イオンの場合、例えば、対イオンＣＩは、無機または有機のアンモニウムイオン（例えばテトラアルキルアンモニウムイオン、ピリジニウムイオン等）、アルカリ金属イオンまたはプロトンである。

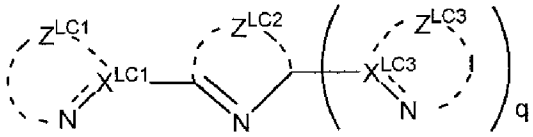
対イオンＣＩが負の対イオンの場合、例えば、対イオンＣＩは、無機陰イオンでも有機陰イオンでもよい。例えば、ハロゲン陰イオン（例えば、フッ化物イオン、塩化物イオン、臭化物イオン、ヨウ化物イオン等）、置換アリールスルホン酸イオン（例えばｐ－トルエンスルホン酸イオン、ｐ－クロロベンゼンスルホン酸イオン等）、アリールジスルホン酸イオン（例えば１，３－ベンゼンジスルホン酸イオン、１，５－ナフタレンジスルホン酸イオン、２，６－ナフタレンジスルホン酸イオン等）、アルキル硫酸イオン（例えばメチル硫酸イオン等）、硫酸イオン、チオシアン酸イオン、過塩素酸イオン、テトラフルオロホウ酸イオン、ヘキサフルオロホスフェートイオン、ピクリン酸イオン、酢酸イオン、トリフルオロメタンスルホン酸イオン等が挙げられる。さらに電荷均衡対イオンとして、イオン性ポリマーあるいは錯体と逆電荷を有する他の錯体を用いてもよく、金属錯イオン（例えばビスベン

ゼン－１，２－ジチオラトニッケル（ＩＩＩ）等）も使用可能である。

[0126] なお、本発明の金属錯体色素においても必要な場合はＣｌを含んでもよい。

[0127] ＬＬは下記式（ＬＣ）で表される配位子が好ましい。

[0128] [化32]



式(LC)

[0129] 式（ＬＣ）において、X^{LC1}およびX^{LC3}は各々独立に炭素原子または窒素原子を表す。ここで、X^{LC1}が炭素原子の場合、X^{LC1}と隣接するＮ原子の結合は二重結合（X^{LC1}＝Ｎ）を表し、X^{LC3}が炭素原子の場合、X^{LC3}と隣接するＮ原子の結合は二重結合（X^{LC3}＝Ｎ）を表し、X^{LC1}が窒素原子の場合、X^{LC1}と隣接するＮ原子の結合は単結合（X^{LC1}－Ｎ）を表し、X^{LC3}が窒素原子の場合、X^{LC3}と隣接するＮ原子の結合は単結合（X^{LC3}－Ｎ）を表す。

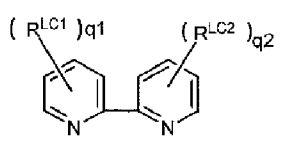
Z^{LC1}、Z^{LC2}およびZ^{LC3}は各々独立に、５員環または６員環を形成するのに必要な非金属原子群を表す。Z^{LC1}、Z^{LC2}およびZ^{LC3}は置換基を有していてもよく、置換基を介して隣接する環と閉環していてもよい。該置換基としては、後述の置換基Ｔが挙げられる。ｑは０または１を表す。なお、ｑが０の場合、X^{LC3}がZ^{LC2}で形成される５員環または６員環に結合する位置の炭素原子は、水素原子、またはZ^{LC3}で形成されるヘテロ環基以外の置換基が結合する。

[0130] 式（ＣＣ）中、Ｘは前記式（Ｉ）におけるZ^{1}が挙げられ、このなかでもハロゲンイオンが好ましい。

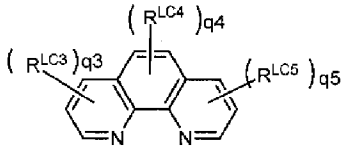
[0131] 上記式（ＬＣ）で表される配位子は、下記式（ＬＣ－１）～（ＬＣ－４）で表される配位子がより好ましい。

[0132]

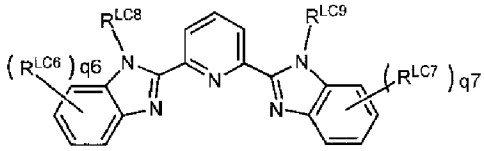
[化33]



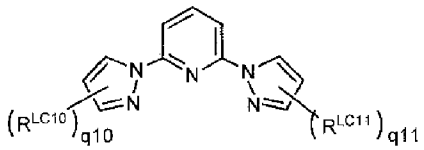
式(LC－1)



式(LC－2)



式(LC－3)



式(LC－4)

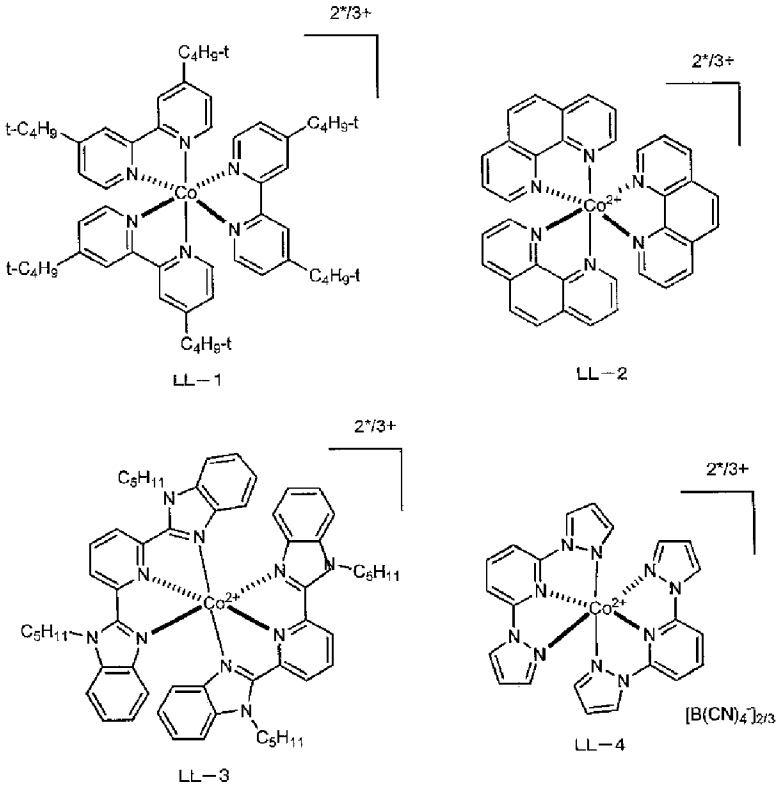
[0133] R^{LC1}～R^{LC11}は各々独立に置換基を表す。ｑ１、ｑ２、ｑ６およびｑ７は各々独立に、０～４の整数を表す。ｑ３、ｑ５、ｑ１０およびｑ１１は各々独立に、０～３の整数を表す。ｑ４は０～２の整数を表す。

[0134] 式（ＬＣ－１）～（ＬＣ－４）において、R^{LC1}～R^{LC11}における置換基は、例えば、脂肪族基、芳香族基、複素環基等が挙げられる。置換基の具体的な例としては、アルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリール基、アリールオキシ基、アリールチオ基、ヘテロ環等を挙げることができる。好ましい例としては、アルキル基（例えばメチル、エチル、ｎ－ブチル、ｎ－ヘキシル、イソブチル、ｓｅｃ－ブチル、ｔ－ブチル、ｎ－ドデシル、シクロヘキシル、ベンジル等）、アリール基（例えばフェニル、トリル、ナフチル等）、アルコキシ基（例えば、メトキシ、エトキシ、イソプロポキシ、ブトキシ等）、アルキルチオ基（例えば、メチルチオ、ｎ－ブチルチオ、ｎ－ヘキシルチオ、２－エチルヘキシルチオ等）、アリールオキシ基（例えば、フェノキシ、ナフトキシ等）、アリールチオ基（例えば、フェニルチオ、ナフチルチオ等）、ヘテロ環基（例えば、２－チエニル、２－フリル等）を挙げることができる。

[0135] 式（ＬＣ）で表される配位子を有するコバルト錯体の具体例としては、例えば以下の錯体が挙げられる。

[0136]

[化34]



[0137] 電解質として、ヨウ素とヨウ化物との組み合せを用いる場合、５員環または６員環の含窒素芳香族カチオンのヨウ素塩をさらに併用するのが好ましい。

[0138] 酸化還元対を溶かす有機溶媒としては、非プロトン性の極性溶媒（例えばアセトニトリル、炭酸プロピレン、炭酸エチレン、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、スルホラン、１，３－ジメチルイミダゾリノン、３－メチルオキサゾリジノン等）が好ましい。ゲル電解質のマトリクスに使用されるポリマー（ポリマーマトリクス）としては、例えばポリアクリロニトリル、ポリビニリデンフルオリド等が挙げられる。溶融塩としては、例えばヨウ化リチウムと他の少なくとも１種類のリチウム塩（例えば酢酸リチウム、過塩素酸リチウム等）にポリエチレンオキシドを混合することにより、室温での流動性を付与したもの等が挙げられる。この場合のポリマーの添加量は１～５０質量％である。また、γ－ブチロラクトンを電解液に含んでいてもよく、これによりヨウ化物イオンの拡散効率が高くなり変換効率が向上す

る。

[0139] 電解質への添加物として、前述の４－ｔ－ブチルピリジンのほか、アミノピリジン系化合物、ベンズイミダゾール系化合物、アミノトリアゾール系化合物およびアミノチアゾール系化合物、イミダゾール系化合物、アミノトリアジン系化合物、尿素誘導体、アミド化合物、ピリミジン系化合物および窒素を含まない複素環を加えることができる。

[0140] また、光電変換効率を向上するために、電解液の水分を制御する方法をとってもよい。水分を制御する好ましい方法としては、濃度を制御する方法や脱水剤を共存させる方法を挙げることができる。ヨウ素の毒性軽減のために、ヨウ素とシクロデキストリンの包摂化合物の使用をしてもよく、水分を常時補給する方法を用いてもよい。また環状アミジンを用いてもよく、酸化防止剤、加水分解防止剤、分解防止剤、ヨウ化亜鉛を加えてもよい。

[0141] 電解質として溶融塩を用いてもよく、好ましい溶融塩としては、イミダゾリウムまたはトリアゾリウム型陽イオンを含むイオン性液体、オキサゾリウム系、ピリジニウム系、グアニジウム系およびこれらの組み合わせが挙げられる。これらカチオン系に対して特定のアニオンと組み合わせてもよい。これらの溶融塩に対しては添加物を加えてもよい。液晶性の置換基を持っていてもよい。また、四級アンモニウム塩系の溶融塩を用いてもよい。

[0142] これら以外の溶融塩としては、例えば、ヨウ化リチウムと他の少なくとも１種類のリチウム塩（例えば酢酸リチウム、過塩素酸リチウム等）にポリエチレンオキシドを混合することにより、室温での流動性を付与したもの等が挙げられる。

[0143] 電解質と溶媒からなる電解液にゲル化剤を添加してゲル化させることにより、電解質を擬固体化してもよい（擬固体化された電解質を、以下、「擬固体電解質」ともいう。）。ゲル化剤としては、分子量１０００以下の有機化合物、分子量５００～５０００の範囲のＳｉ含有化合物、特定の酸性化合物と塩基性化合物からできる有機塩、ソルビトール誘導体、ポリビニルピリジンが挙げられる。

[0144] また、マトリックス高分子、架橋型高分子化合物またはモノマー、架橋剤、電解質および溶媒を高分子中に閉じ込める方法を用いてもよい。

マトリックス高分子として好ましくは、含窒素複素環を主鎖あるいは側鎖の繰り返し単位中に持つ高分子およびこれらの含窒素複素環を求電子性化合物と反応させた架橋体、トリアジン構造を持つ高分子、ウレイド構造をもつ高分子、液晶性化合物を含むもの、エーテル結合を有する高分子、ポリフッ化ビニリデン系、メタクリレート・アクリレート系、熱硬化性樹脂、架橋ポリシロキサン、ポリビニルアルコール（ＰＶＡ）、ポリアルキレングリコールとデキストリンなどの包摂化合物、含酸素または含硫黄高分子を添加した系、天然高分子などが挙げられる。これらにアルカリ膨潤型高分子、一つの高分子内にカチオン部位とヨウ素との電荷移動錯体を形成できる化合物を持った高分子などを添加してもよい。

[0145] マトリックス高分子としては、２官能以上のイソシアネートと、ヒドロキシ基、アミノ基、カルボキシ基などの官能基とを反応させた架橋ポリマーを含む系を用いてもよい。また、ヒドロシリル基と二重結合性化合物とによる架橋高分子、ポリスルホン酸またはポリカルボン酸などを２価以上の金属イオン化合物と反応させる架橋方法などを用いてもよい。

[0146] 上記擬固体電解質との組み合わせで好ましく用いることができる溶媒としては、特定のリン酸エステル、エチレンカーボネートを含む混合溶媒、特定の比誘電率を持つ溶媒等が挙げられる。固体電解質膜あるいは細孔に液体電解質溶液を保持させてもよく、その方法として好ましくは、導電性高分子膜、繊維状固体、フィルタなどの布状固体が挙げられる。

[0147] 以上の液体電解質および擬固体電解質の代わりに、ｐ型半導体あるいはホール輸送材料などの固体電荷輸送層、例えば、ＣｕＩ、ＣｕＮＣＳなどを用いることができる。また、Ｎａｔｕｒｅ，ｖｏｌ．４８６，ｐ．４８７（２０１２）等に記載の電解質を用いてもよい。固体電荷輸送層として有機ホール輸送材料を用いてもよい。有機ホール輸送材料として好ましくは、ポリチオフェン、ポリアニリン、ポリピロール、ポリシランなどの導電性高分子、

２個の環がＣ、Ｓｉなど四面体構造をとる中心元素を共有するスピロ化合物、トリアリールアミンなどの芳香族アミン誘導体、トリフェニレン誘導体、含窒素複素環誘導体、液晶性シアノ誘導体が挙げられる。

[0148] 酸化還元対は、電子のキャリアになるので、ある程度の濃度が必要である。好ましい濃度としては合計で０．０１モル／Ｌ以上であり、より好ましくは０．１モル／Ｌ以上であり、特に好ましくは０．３モル／Ｌ以上である。この場合の上限は特に制限はないが、通常５モル／Ｌ程度である。

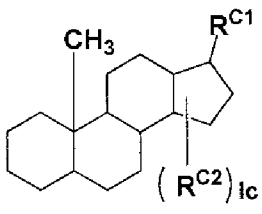
[0149] ［共吸着剤］

本発明の光電変換素子においては、本発明の金属錯体色素または必要により併用する色素とともに共吸着剤を使用することが好ましい。このような共吸着剤としては酸性基（好ましくは、カルボキシ基もしくはその塩）を１つ以上有する共吸着剤が好ましく、例えば、脂肪酸やステロイド骨格を有する化合物が挙げられる。脂肪酸は、飽和脂肪酸でも不飽和脂肪酸でもよく、例えばブタン酸、ヘキサン酸、オクタン酸、デカン酸、ヘキサデカン酸、ドデカン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、オレイン酸、リノール酸、リノレン酸等が挙げられる。

ステロイド骨格を有する化合物として、コール酸、グリココール酸、ケノデオキシコール酸、ヒオコール酸、デオキシコール酸、リトコール酸、ウルソデオキシコール酸等が挙げられる。好ましくはコール酸、デオキシコール酸、ケノデオキシコール酸であり、さらに好ましくはケノデオキシコール酸である。

[0150] 好ましい共吸着剤は、下記式（ＣＡ）で表される化合物である。

[0151] [化35]



式(CA)

[0152] 式（ＣＡ）において、R^{C1}は酸性基を有する置換基を表す。R^{C2}は置換基を表す。Ｉｃは０以上の整数を表す。

[0153] 酸性基は、前記式（Ｉ）における酸性基、Ａｃと同義であり、好ましい範囲も同じである。

R^{C1}は、これらの中でも、カルボキシ基またはスルホ基もしくはそれらの塩で置換されたアルキル基が好ましく、－ＣＨ（CH_3）$CH_2CH_2CO_2H$、－ＣＨ（CH_3）$CH_2CH_2CONHCH_2CH_2SO_3H$がさらに好ましい。

[0154] R^{C2}としては、後述の置換基Ｔが挙げられるが、中でもアルキル基、ヒドロキシ基、アシルオキシ基、アルキルアミノカルボニルオキシ基、アリールアミノカルボニルオキシ基が好ましく、アルキル基、ヒドロキシ基、アシルオキシ基がより好ましい。

[0155] Ｉｃは０以上の整数を表し、Ｉｃが２以上の時、複数のR^{C2}は互いに同一でも異なっていてもよい。Ｉｃは２～４が好ましい。

[0156] これらの具体的化合物は、上述のステロイド骨格を有する化合物としてした化合物が挙げられる。

[0157] 本発明の共吸着剤は、半導体微粒子に吸着させることにより、色素の非効率な会合を抑制する効果および半導体微粒子表面から電解質中のレドックス系への逆電子移動を防止する効果がある。共吸着剤の使用量は特に限定されないが、上記色素１モルに対して、好ましくは１～２００モル、さらに好ましくは１０～１５０モル、特に好ましくは２０～５０モルであることが、上記の作用を効果的に発現させられ、好ましい。

[0158] ＜置換基Ｔ＞

本明細書において化合物（錯体、色素を含む）の表示については、当該化合物そのもののほか、その塩、そのイオンを含む意味に用いる。また、本明細書において置換または無置換を明記していない置換基（連結基および配位子についても同様）については、その基に任意の置換基を有していてもよい意味である。これは置換または無置換を明記していない化合物についても同

義である。好ましい置換基としては、下記置換基Ｔが挙げられる。

また、本明細書において、単に置換基としてしか記載されていない場合は、この置換基Ｔを参照するものであり、また、各々の基、例えば、アルキル基、が記載されているのみの場合は、この置換基Ｔの対応する基における好ましい範囲、具体例が適用される。

[0159] 置換基Ｔとしては、下記の基が挙げられる。

アルキル基（好ましくは炭素数１～２０で、例えばメチル、エチル、イソプロピル、ｔ－ブチル、ペンチル、ヘプチル、１－エチルペンチル、ベンジル、２－エトキシエチル、１－カルボキシメチル、トリフルオロメチル等）、アルケニル基（好ましくは炭素数２～２０で、例えば、ビニル、アリル、オレイル等）、アルキニル基（好ましくは炭素数２～２０で、例えば、エチニル、２－プロピニル、２－ブチニル、フェニルエチニル等）、シクロアルキル基（好ましくは炭素数３～２０で、例えば、シクロプロピル、シクロペンチル、シクロヘキシル、４－メチルシクロヘキシル等）、シクロアルケニル基（好ましくは炭素数５～２０で、例えばシクロペンテニル、シクロヘキセニル等）、アリール基（好ましくは炭素数６～２６で、例えば、フェニル、１－ナフチル、４－メトキシフェニル、２－クロロフェニル、３－メチルフェニル等）、ヘテロ環基（好ましくは炭素数２～２０で、少なくとも１つの酸素原子、硫黄原子、窒素原子を有する５員環または６員環のヘテロ環基がより好ましく、例えば、２－ピリジル、４－ピリジル、２－イミダゾリル、２－ベンゾイミダゾリル、２－チアゾリル、２－オキサゾリル等）、アルコキシ基（好ましくは炭素数１～２０で、例えば、メトキシ、エトキシ、イソプロピルオキシ、ベンジルオキシ等）、アルケニルオキシ基（好ましくは炭素数２～２０で、例えば、ビニルオキシ、アリルオキシ等）、アルキニルオキシ基（好ましくは炭素数２～２０で、例えば、２－プロピニルオキシ、４－ブチニルオキシ等）、シクロアルキルオキシ基（好ましくは炭素数３～２０で、例えば、シクロプロピルオキシ、シクロペンチルオキシ、シクロヘキシルオキシ、４－メチルシクロヘキシルオキシ等）、アリールオキシ基（

好ましくは炭素数６～２６で、例えば、フェノキシ、１－ナフチルオキシ、３－メチルフェノキシ、４－メトキシフェノキシ等）、ヘテロ環オキシ基（例えば、イミダゾリルオキシ、ベンゾイミダゾリルオキシ、チアゾリルオキシ、ベンゾチアゾリルオキシ、トリアジニルオキシ、プリニルオキシ）、

[0160] アルコキシカルボニル基（好ましくは炭素数２～２０で、例えば、エトキシカルボニル、２－エチルヘキシルオキシカルボニル等）、シクロアルコキシカルボニル基（好ましくは炭素数４～２０で、例えば、シクロプロピルオキシカルボニル、シクロペンチルオキシカルボニル、シクロヘキシルオキシカルボニル等）、アリールオキシカルボニル基（好ましくは炭素数６～２０で、例えば、フェニルオキシカルボニル、ナフチルオキシカルボニル等）、アミノ基（好ましくは炭素数０～２０で、アルキルアミノ基、アルケニルアミノ基、アルキニルアミノ基、シクロアルキルアミノ基、シクロアルケニルアミノ基、アリールアミノ基、ヘテロ環アミノ基を含み、例えば、アミノ、Ｎ，Ｎ－ジメチルアミノ、Ｎ，Ｎ－ジエチルアミノ、Ｎ－エチルアミノ、Ｎ－アリルアミノ、Ｎ－（２－プロピニル）アミノ、Ｎ－シクロヘキシルアミノ、Ｎ－シクロヘキセニルアミノ、アニリノ、ピリジルアミノ、イミダゾリルアミノ、ベンゾイミダゾリルアミノ、チアゾリルアミノ、ベンゾチアゾリルアミノ、トリアジニルアミノ等）、スルファモイル基（好ましくは炭素数０～２０で、アルキル、シクロアルキルもしくはアリールのスルファモイル基が好ましく、例えば、Ｎ，Ｎ－ジメチルスルファモイル、Ｎ－シクロヘキシルスルファモイル、Ｎ－フェニルスルファモイル等）、アシル基（好ましくは炭素数１～２０で、例えば、アセチル、シクロヘキシルカルボニル、ベンゾイル等）、アシルオキシ基（好ましくは炭素数１～２０で、例えば、アセチルオキシ、シクロヘキシルカルボニルオキシ、ベンゾイルオキシ等）、カルバモイル基（好ましくは炭素数１～２０で、アルキル、シクロアルキルもしくはアリールのカルバモイル基が好ましく、例えば、Ｎ，Ｎ－ジメチルカルバモイル、Ｎ－シクロヘキシルカルバモイル、Ｎ－フェニルカルバモイル等）、

[0161] アシルアミノ基（好ましくは炭素数１～２０のアシルアミノ基、例えば、アセチルアミノ、シクロヘキシルカルボニルアミノ、ベンゾイルアミノ等）、スルホンアミド基（好ましくは炭素数０～２０で、アルキル、シクロアルキルもしくはアリールのスルホンアミド基が好ましく、例えば、メタンスルホンアミド、ベンゼンスルホンアミド、Ｎ－メチルメタンスルホンアミド、Ｎ－シクロヘキシルスルホンアミド、Ｎ－エチルベンゼンスルホンアミド等）、アルキルチオ基（好ましくは炭素数１～２０で、例えば、メチルチオ、エチルチオ、イソプロピルチオ、ベンジルチオ等）、シクロアルキルチオ基（好ましくは炭素数３～２０で、例えば、シクロプロピルチオ、シクロペンチルチオ、シクロヘキシルチオ、４－メチルシクロヘキシルチオ等）、アリールチオ基（好ましくは炭素数６～２６で、例えば、フェニルチオ、１－ナフチルチオ、３－メチルフェニルチオ、４－メトキシフェニルチオ等）、アルキル、シクロアルキルもしくはアリールスルホニル基（好ましくは炭素数１～２０で、例えば、メチルスルホニル、エチルスルホニル、シクロヘキシルスルホニル、ベンゼンスルホニル等）、

[0162] シリル基（好ましくは炭素数１～２０で、アルキル、アリール、アルコキシおよびアリールオキシが置換したシリル基が好ましく、例えば、トリエチルシリル、トリフェニルシリル、ジエチルベンジルシリル、ジメチルフェニルシリル等）、シリルオキシ基（好ましくは炭素数１～２０で、アルキル、アリール、アルコキシおよびアリールオキシが置換したシリルオキシ基が好ましく、例えば、トリエチルシリルオキシ、トリフェニルシリルオキシ、ジエチルベンジルシリルオキシ、ジメチルフェニルシリルオキシ等）、ヒドロキシ基、シアノ基、ニトロ基、ハロゲン原子（例えばフッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等）、カルボキシ基、スルホ基、ホスホニル基、ホスホリル基、ホウ酸基であり、より好ましくはアルキル基、アルケニル基、シクロアルキル基、アリール基、ヘテロ環基、アルコキシ基、シクロアルコキシ基、アリールオキシ基、アルコキシカルボニル基、シクロアルコキシカルボニル基、上記アミノ基、アシルアミノ基、シアノ基またはハロゲン原子で

あり、特に好ましくはアルキル基、アルケニル基、ヘテロ環基、アルコキシ基、アルコキシカルボニル基、アミノ基、アシルアミノ基またはシアノ基が挙げられる。

[0163] 化合物ないし置換基等がアルキル基、アルケニル基等を含むとき、これらは直鎖状でも分岐状でもよく、置換されていても無置換でもよい。またアリール基、ヘテロ環基等を含むとき、それらは単環でも縮環でもよく、置換されていても無置換でもよい。

[0164] ＜対極（対向電極）＞

対極は、色素増感太陽電池（光電気化学電池）の正極として働くものであることが好ましい。対極は、通常前述の導電性支持体と同義であるが、強度が十分に保たれるような構成では支持体は必ずしも必要でない。対極の構造としては、集電効果が高い構造が好ましい。感光体層に光が到達するためには、前述の導電性支持体と対極との少なくとも一方は実質的に透明でなければならない。本発明の色素増感太陽電池においては、導電性支持体が透明であって太陽光を支持体側から入射させるのが好ましい。この場合、対極は光を反射する性質を有することがさらに好ましい。色素増感太陽電池の対極としては、金属もしくは導電性の酸化物を蒸着したガラス、またはプラスチックが好ましく、白金を蒸着したガラスが特に好ましい。色素増感太陽電池では、構成物の蒸散を防止するために、電池の側面をポリマーや接着剤等で密封することが好ましい。

[0165] 本発明は、特許第４２６０４９４号公報、特開２００４－１４６４２５号公報、特開２０００－３４０２６９号公報、特開２００２－２８９２７４号公報、特開２００４－１５２６１３号公報、特開平９－２７３５２号公報に記載の光電変換素子、色素増感太陽電池に適用することができる。また、特開２００４－１５２６１３号公報、特開２０００－９０９８９号公報、特開２００３－２１７６８８号公報、特開２００２－３６７６８６号公報、特開２００３－３２３８１８号公報、特開２００１－４３９０７号公報、特開２０００－３４０２６９号公報、特開２００５－８５５００号公報、特開２０

０４－２７３２７２号公報、特開２０００－３２３１９０号公報、特開２０００－２２８２３４号公報、特開２００１－２６６９６３号公報、特開２００１－１８５２４４号公報、特表２００１－５２５１０８号公報、特開２００１－２０３３７７号公報、特開２０００－１００４８３号公報、特開２００１－２１０３９０号公報、特開２００２－２８０５８７号公報、特開２００１－２７３９３７号公報、特開２０００－２８５９７７号公報、特開２００１－３２００６８号公報等に記載の光電変換素子、色素増感太陽電池に適用することができる。

[0166] ＜＜色素溶液、それを用いた色素吸着電極および色素増感太陽電池の製造方法＞＞

本発明においては、本発明の金属錯体色素を含有する色素溶液を使用して色素吸着電極を製造することが好ましい。

このような色素溶液には、本発明の金属錯体色素が溶媒に溶解されてなり、必要により共吸着剤や他の成分を含んでもよい。

使用する溶媒としては、特開２００１－２９１５３４号公報に記載の溶媒が挙げられるが特に限定されない。本発明においては有機溶媒が好ましく、さらにアルコール類、アミド類、ニトリル類、炭化水素類、および、これらの２種以上の混合溶媒が好ましい。混合溶媒としては、アルコール類と、アミド類、ニトリル類または炭化水素類から選択される溶媒との混合溶媒が好ましい。さらに好ましくはアルコール類とアミド類、アルコール類と炭化水素類の混合溶媒、特に好ましくはアルコール類とアミド類の混合溶媒である。具体的にはメタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミドが好ましい。

[0167] 色素溶液は共吸着剤を含有することが好ましく、共吸着剤としては、前述の共吸着剤が好ましく、なかでも前記式（ＣＡ）で表される化合物が好ましい。

ここで、本発明に用いられる色素溶液は、光電変換素子や色素増感太陽電池を製造する際に、この溶液をこのまま使用できるように、金属錯体色素や

共吸着剤の濃度が調整されている色素溶液が好ましい。本発明においては、本発明の金属錯体色素を０．００１～０．１質量％含有することが好ましい。

[0168] 色素溶液は、水分含有量を調整することが特に好ましく、従って、本発明では水の含有量（含有率）を０～０．１質量％に調整することが好ましい。

同様に、光電変換素子や色素増感太陽電池における電解質の水分含有量の調整も、本発明の効果を効果的に奏するために好ましく、このため、この電解液の水分含有量（含有率）を０～０．１質量％に調整することが好ましい。この電解質の調整は、色素溶液で行なうのが特に好ましい。

[0169] 本発明では、上記色素溶液を用いて、半導体電極が備える半導体微粒子表面に金属錯体色素を担持させてなる色素増感太陽電池用の半導体電極である色素吸着電極が好ましい。

すなわち、色素増感太陽電池用の色素吸着電極は、上記色素溶液から得られてなる組成物を、半導体微粒子を付与した導電性支持体上に塗布し、塗布後の該組成物を硬化させて感光体層としたものが好ましい。

本発明では、この色素増感太陽電池用の色素吸着電極を使用し、電解質、および対極を準備し、これらを用いて組み立てることで、色素増感太陽電池を製造することが好ましい。

実施例

[0170] 以下に実施例に基づき、本発明について更に詳細に説明するが、本発明がこれに限定して解釈されない。

[0171] ＜金属錯体色素の合成＞

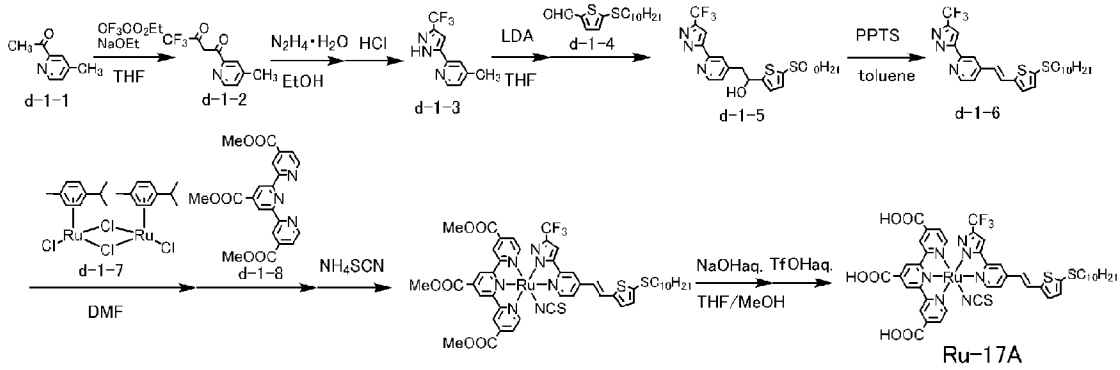
以下に、実施例により本発明の色素の合成法を詳しく説明するが、出発物質、色素中間体および合成ルートについて、なんら限定されない。

[0172] （金属錯体色素Ｒｕ－１７Ａの合成）

下記のスキームの方法に従って金属錯体色素Ｒｕ－１７Ａを合成した。

[0173]

[化36]



[0174] （ｉ）化合物ｄ－１－２の合成

化合物ｄ－１－１（２－アセチル－４－メチルピリジン）２５ｇをＴＨＦ（テトラヒドロフラン）２００ｍｌに溶解し、窒素雰囲気下、０℃で撹拌しながら、ナトリウムエトキシド１８．９ｇを添加し１５分間撹拌した。その後、攪拌後の溶液にトリフルオロ酢酸エチル２８．９ｇを滴下し、外温７０℃で２０時間撹拌した。室温に戻した後、そこへ塩化アンモニウム水溶液を滴下して、分液した。有機相を濃縮し、７２．６ｇの粗精製物ｄ－１－２を得た。

[0175] （ｉｉ）化合物ｄ－１－３の合成

７２．６ｇの化合物ｄ－１－２をエタノール２２０ｍｌに溶解した後、窒素雰囲気下、室温で撹拌しながら、ヒドラジン１水和物５．６ｍｌを添加し、外温９０℃で１２時間加熱した。その後、そこへ濃塩酸５ｍｌを添加し、１時間撹拌した。攪拌後の溶液を濃縮した後、重曹水１５０ｍｌと酢酸エチル１５０ｍｌを加えて反応生成物を抽出し、有機相を濃縮した。アセトニトリルで再結晶後、３１．５ｇの化合物ｄ－１－３を得た。

[0176] （ｉｉｉ）化合物ｄ－１－５の合成

ジイソプロピルアミン　４．１ｇとテトラヒドロフラン３０ｍｌを窒素雰囲気下、－４０℃で撹拌しながら、１．６Ｍのｎ－ブチルリチウムヘキサン溶液を２３．１ｍｌ滴下した後、２時間撹拌した。次いで、そこに、４．０ｇの化合物ｄ－１－３を添加し、０℃で８０分間撹拌した後、Ｊｏｕｒｎａｌ　ｏｆ　ｔｈｅ　Ｃｈｅｍｉｃａｌ　Ｓｏｃｉｅｔｙ，Ｐｅｒｋｉｎ　Ｔ

ｒａｎｓａｃｔｉｏｎｓ ２：Ｐｈｙｓｉｃａｌ Ｏｒｇａｎｉｃ Ｃｈｅｍｉｓｔｒｙ（１９７２－１９９９），１９９２，＃１１，ｐ．９５９～１９６３に記載の方法で合成した５．００ｇの化合物ｄ－１－４をテトラヒドロフラン１５ｍｌに溶解した溶液を滴下した。さらに、滴下後の溶液を０℃で８０分間撹拌し、室温で５時間撹拌した。その後、反応液に塩化アンモニウム溶液を添加し、反応生成物を酢酸エチルで抽出した。有機相を濃縮し、シリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製後、５．０ｇの化合物ｄ－１－５を得た。

[0177] （ｉｖ）化合物ｄ－１－６の合成

４．９ｇの化合物ｄ－１－５とＰＰＴＳ（ピリジニウムパラトルエンスルホン酸）４．１ｇを、トルエン５０ｍｌに加え、窒素雰囲気下で５時間加熱還流を行った。還流後の溶液を濃縮後、飽和重曹水および塩化メチレンを加え分液し、有機相を濃縮した。得られた結晶はメタノール及び塩化メチレンを用いて再結晶後、３．２ｇの化合物ｄ－１－６を得た。

[0178] （ｖ）金属錯体色素Ｒｕ－１７Ａの合成

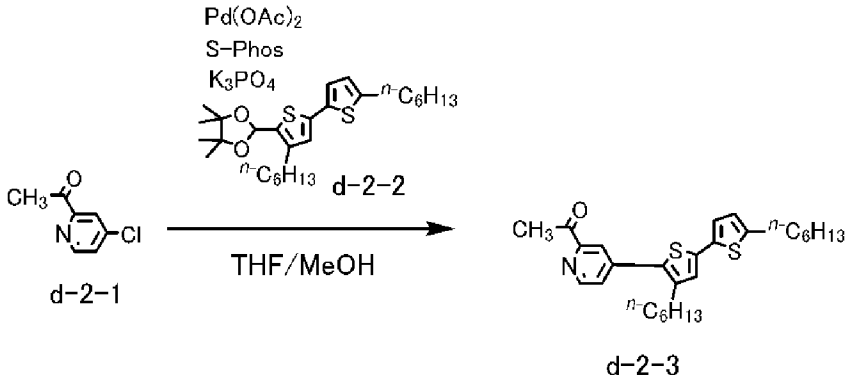
１．２２ｇの化合物ｄ－１－７、１．６２ｇの化合物ｄ－１－６、をＮ，Ｎ－ジメチルホルムアミド１５０ｍｌに加え、窒素雰囲気下、７０℃で３時間撹拌した。次いで、そこに、１．９９ｇの化合物ｄ－１－８を加え、１６０℃で８時間加熱撹拌した。その後チオシアン酸アンモニウム １０．７ｇを加え、１６０℃で８時間撹拌した。攪拌後の溶液を濃縮した後、水を加えろ過した。ろ物を、シリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製した後、テトラヒドロフラン１５ｍｌ、メタノール１５ｍｌ、および１Ｎ水酸化ナトリウム水溶液４０ｍｌの混合溶媒に加え、外温４０℃で２４時間撹拌した。反応後の溶液を室温に戻し、トリフルオロメタンスルホン酸０．１Ｍ溶液を加えて、ｐＨを３に調整した。生じた析出物をろ過することにより、０．３ｇの金属錯体色素Ｒｕ－１７Ａを得た。

得られた金属錯体色素Ｒｕ－１７Ａの構造はＭＳ測定により確認した。

ＥＳＩ－ＭＳ ｍ／ｚ＝１０１８（Ｍ－Ｈ）$^{+}$

[0179] （色素Ｒｕ－３１Ａの合成）

[0180] [化37]



[0181] １．０ｇの化合物ｄ－２－１、２．４ｇの化合物ｄ－２－２、化合物Ｓ－Ｐｈｏｓ　０．４ｇ、リン酸三カリウム　５．５ｇ、テトラヒドロフラン１０ｍｌ、およびメタノール５ｍｌを１００ｍｌの３つ口フラスコにいれ、脱気を施した。窒素置換し、そこへ酢酸パラジウムを０．０７ｇ加え、８０℃のオイルバスを用いて１２時間加熱還流させた。還流後の溶液を室温に戻した後、そこに蒸留水を加え、反応生成物を酢酸エチルで抽出した。有機相から溶媒を留去した後、シリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製することにより、１ｇの化合物ｄ－２－３を得た。

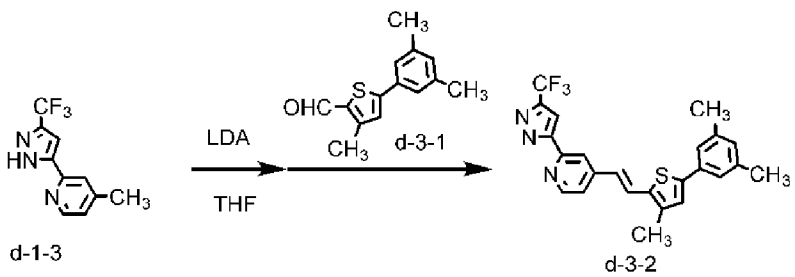
金属錯体色素Ｒｕ－１７Ａの合成における、化合物ｄ－１－１を化合物ｄ－２－３に変更した以外は、金属錯体色素Ｒｕ－１７Ａの合成と同様にして、金属錯体色素Ｒｕ－３１Ａを合成した。

得られた金属錯体色素Ｒｕ－３１Ａの構造はＭＳ測定により確認した。

ＥＳＩ－ＭＳ　ｍ／ｚ＝１０７０（Ｍ－Ｈ）$^{+}$

[0182] （ｖｉ）金属錯体色素Ｒｕ－８Ｂの合成

[0183] [化38]



[0184] Ｍｅｄｉｃｉｎａｌ Ｃｈｅｍｉｓｔｒｙ ｌｅｔｔｅｒｓ，２０１１，ｖｏｌ．２，＃１、ｐ．２～６に記載の方法を用いて化合物ｄ－３－２を合成した。次いで、金属錯体色素Ｒｕ－１７Ａの合成における、化合物ｄ－１－６を化合物ｄ－３－２に変更した以外は、金属錯体色素Ｒｕ－１７Ａの合成と同様にして、金属錯体色素Ｒｕ－８Ｂを合成した。

得られた金属錯体色素Ｒｕ－８Ｂの構造はＭＳ測定により確認した。

ＥＳＩ－ＭＳ　ｍ／ｚ＝９６４（Ｍ－Ｈ）$^{+}$

[0185] 金属錯体色素Ｒｕ－１７Ａ、Ｒｕ－３１Ａ、Ｒｕ－８Ｂの合成と同様にして、金属錯体色素Ｒｕ－７Ａ、Ｒｕ－８Ａ、Ｒｕ－９Ａ、Ｒｕ－１８Ａ、Ｒｕ－２４Ａ、Ｒｕ－２９Ａ、Ｒｕ－３０Ａ、Ｒｕ－４３Ａ～Ｒｕ－４９Ａ、金属錯体色素Ｒｕ－１Ｂ、Ｒｕ－１６Ｂ、金属錯体色素Ｒｕ－１Ｃを合成した。得られた金属錯体色素の同定はＥＳＩ－ＭＳにより行った。

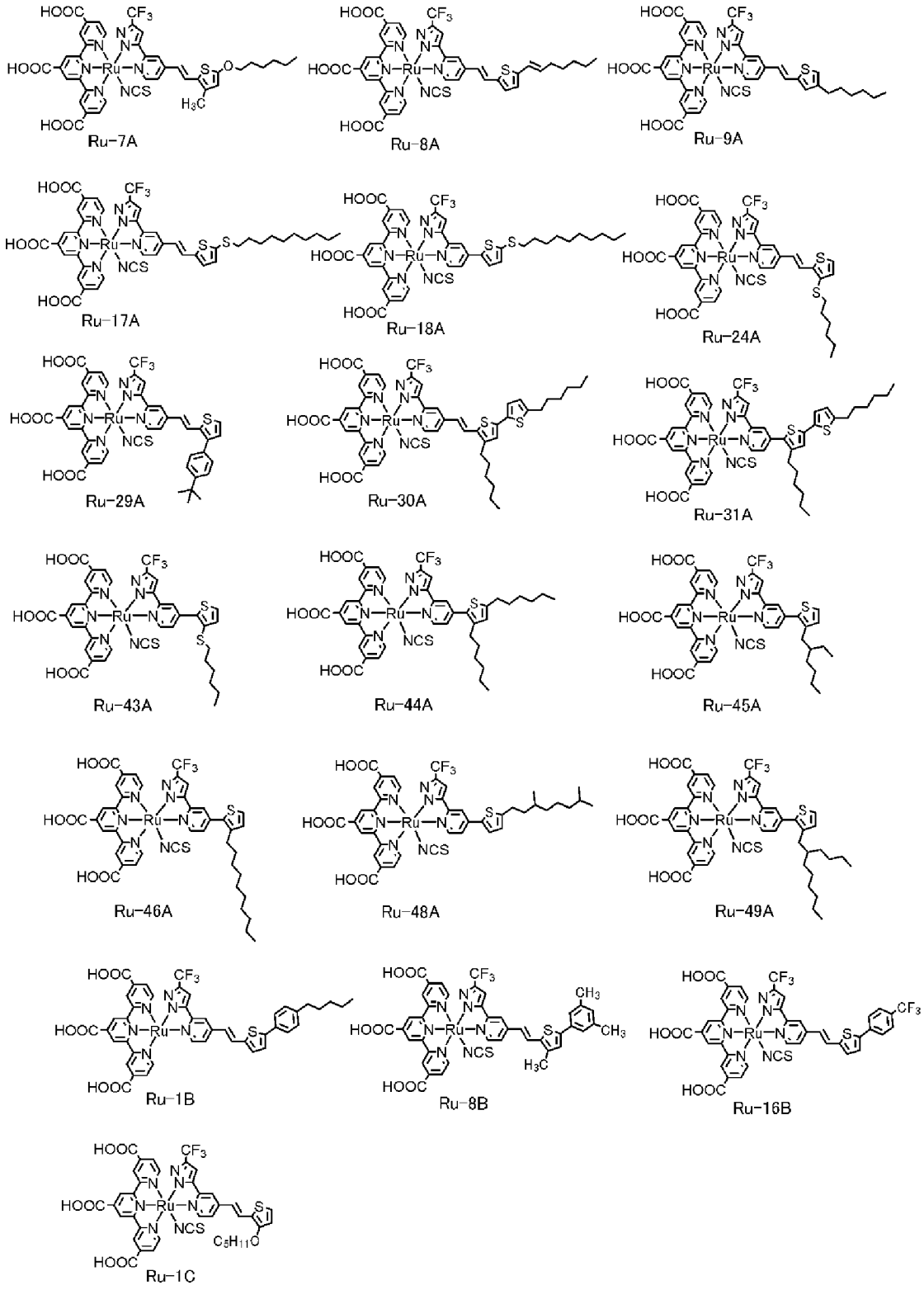
[0186] [表1]

金属錯体色素	ESI－MS [M-H]$^{+}$
Ru－7A	960
Ru－8A	942
Ru－9A	930
Ru－17A	1018
Ru－18A	992
Ru－24A	962
Ru－29A	978
Ru－30A	1096
Ru－31A	1070
Ru－43A	936
Ru－44A	988
Ru－45A	932
Ru－46A	960
Ru－47A	862
Ru－48A	960
Ru－49A	988
Ru－1B	934
Ru－8B	964
Ru－16B	990
Ru－1C	921

[0187] 合成した金属錯体色素を以下に示す。

[0188]

[化39]

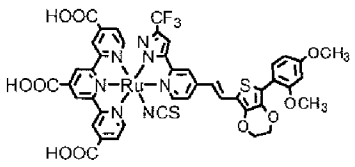


[0189] 比較化合物として、下記の金属錯体色素を用いた。

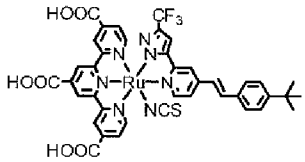
なお、比較化合物（２）は米国特許出願公開第２０１０／０２５８１７５

号明細書（引用文献２）に記載の化合物である。

[0190] [化40]



比較化合物(1)



比較化合物(2)

[0191] （実施例１）

［色素増感太陽電池の作製］

以下に示す手順により、特開２００２－２８９２７４号公報に記載の図５に示されている光電極１２と同様の構成を有する光電極を作製し、更に、同公報の図３の光電極に代えてこの光電極を用いた以外は図３の色素増感太陽電池２０と同様の構成を有する１０ｍｍ×１０ｍｍのスケールの色素増感太陽電池１を作製した。具体的な構成は図２に示した。４１が透明電極、４２が半導体電極、４３が透明導電膜、４４が基板、４５が半導体層、４６が光散乱層、４０が光電極、２０が色素増感太陽電池、ＣＥが対極、Ｅが電解質、Ｓがスペーサーである。

[0192] （ペーストの調製）

（ペーストＡ）

球形のＴｉＯ$_2$粒子（アナターゼ、平均粒径；２５ｎｍ、以下、球形ＴｉＯ$_2$粒子Ａという）とを硝酸溶液に入れて撹拌することによりチタニアスラリーを調製した。次に、チタニアスラリーに増粘剤としてセルロース系バインダーを加え、混練してペーストＡを調製した。

（ペースト１）

球形ＴｉＯ$_2$粒子Ａと、球形のＴｉＯ$_2$粒子（アナターゼ、平均粒径；２００ｎｍ、以下、球形ＴｉＯ$_2$粒子Ｂという）とを硝酸溶液に入れて撹拌することによりチタニアスラリーを調製した。次に、チタニアスラリーに増粘剤としてセルロース系バインダーを加え、混練してペースト１（ＴｉＯ$_2$粒子Ａの質量：ＴｉＯ$_2$粒子Ｂの質量＝３０：７０）を調製した。

（ペースト２）

ペーストＡに、棒状ＴｉＯ$_2$粒子（アナターゼ、直径；１００ｎｍ、アスペクト比；５、以下、棒状ＴｉＯ$_2$粒子Ｃという）を混合し、棒状ＴｉＯ$_2$粒子Ｃの質量：ペーストＡの質量＝３０：７０のペースト２を調製した。

[0193]（半導体電極の作成）

ガラス基板（基板４４）上にフッ素ドープされたＳｎＯ$_2$導電膜（透明導電膜４３、膜厚；５００ｎｍ）を形成した透明電極４１（導電性支持体）を準備した。そして、このＳｎＯ$_2$導電膜上に、上述のペースト１をスクリーン印刷し、次いで乾燥させた。その後、空気中、４５０℃の条件のもとで焼成した。更に、ペースト２を用いてこのスクリーン印刷と焼成とを繰り返すことにより、ＳｎＯ$_2$導電膜上に、図２に示す半導体電極４２と同様の構成の半導体電極（受光面の面積；１０ｍｍ×１０ｍｍ、層厚；１０μｍ、半導体層の層厚；６μｍ、光散乱層の層厚；４μｍ、光散乱層に含有される棒状ＴｉＯ$_2$粒子Ｃの含有率；３０質量％）（感光体層）を形成し、色素を含有していない光電極を作製した。

[0194]（色素吸着）

次に、半導体電極（色素を含有していない光電極）に色素を以下のようにして吸着させた。先ず、マグネシウムエトキシドで脱水した無水ｔ－ブタノールとジメチルホルムアミドの１：１（体積比）の混合物を溶媒として、下記表２に記載の金属錯体色素を、濃度が３×１０$^{-4}$モル／Ｌとなるように溶解し、さらに共吸着剤として、ケノデオキシコール酸とコール酸の等モル混合物を金属錯体色素１モルに対して２０モル加え、各色素溶液を調製した。この色素溶液をカール・フィッシャー滴定により水分量を測定したところ、水分量は０．０１質量％未満であった。次に、この溶液に半導体電極を４０℃１０時間浸漬し、引き上げ後５０℃で乾燥させることにより、半導体電極に色素が約２×１０$^{-7}$ｍｏｌ／ｃｍ^{2}吸着した光電極４０をそれぞれ完成させた。

[0195]（太陽電池の組み立て）

次に、対極ＣＥとして上記の光電極４０と同様の形状と大きさを有する白

金電極（Ｐｔ薄膜の厚さ；１００ｎｍ）、電解液として、ヨウ素０．１Ｍ、ヨウ化リチウム０．０５Ｍ、４－ｔ－ブチルピリジン０．２５Ｍを含むヨウ素系レドックスアセトニトリル溶液を調製した。更に、半導体電極の大きさに合わせた形状を有するデュポン社製のスペーサーＳ（商品名：「サーリン」）を準備し、光電極４０と対極ＣＥを、スペーサーＳを介して対向させ、内部に上記の電解質を充填し（電荷移動体層を形成し）、作製した色素増感太陽電池の外周および電解液注入口を、ナガセケムテック製レジンＸＮＲ－５５１６を用いて封止、硬化し、各色素増感太陽電池（試料番号１０１～１１９、ｃ１１およびｃ１２）をそれぞれ完成させた。得られた色素増感太陽電池の性能を下記のようにして評価した。

[0196] ＜光電変換効率の評価＞

電池特性試験は、ソーラーシミュレーター（ＷＡＣＯＭ製、ＷＸＳ－８５Ｈ）を用い、キセノンランプからＡＭ１．５フィルターを通して得られた１０００Ｗ／ｍ^{2}の擬似太陽光を照射し、Ｉ－Ｖテスターを用いて電流－電圧特性を測定し、光電変換効率を求めることにより行った。上記比較化合物（２）の光電変換効率と比較し、下記基準で評価した。

[0197] Ａ：光電変換効率が比較化合物（２）の光電変換効率の１．０５倍以上

Ｂ：光電変換効率が比較化合物（２）の光電変換効率の１．０１倍以上１．０５倍未満

Ｃ：光電変換効率が比較化合物（２）の光電変換効率の１．０１倍未満

[0198] ＜熱劣化の評価＞

作製した色素増感太陽電池を、４０℃の恒温槽に入れて耐熱試験を行った。耐熱試験前の色素増感太陽電池および耐熱試験１２時間後の色素増感太陽電池について、電流値を測定し、熱劣化率を評価した。熱劣化率は、耐熱試験前後の電流値の減少分を、耐熱試験前の電流値で割った値に１００を掛けることにより算出した。得られた熱劣化率を、上記比較化合物（２）の熱劣化率と比較し、以下の基準で評価した。

[0199] Ａ：熱劣化率が比較化合物（２）の熱劣化率の０．９倍未満

Ｂ：熱劣化率が比較化合物（２）の熱劣化率の０．９倍以上１倍未満

Ｃ：熱劣化率が比較化合物（２）の熱劣化率の１倍以上

[0200] 下記表２には熱劣化として示す。

[0201] ＜ヒートサイクル試験＞

作製した色素増感太陽電池を、－１０℃の冷凍庫と４０℃の恒温槽へ２時間毎に交互に入れて冷却と加温を繰り返し、ヒートサイクル試験を行った。ヒートサイクル試験前の色素増感太陽電池およびヒートサイクル試験２４時間後の色素増感太陽電池について、電流値を測定し、劣化率を評価した。劣化率は、ヒートサイクル試験前後の電流値の減少分を、ヒートサイクル試験前の電流値で割った値に１００を掛けることにより算出した。得られた劣化率を、上記比較化合物（１）の劣化率と比較し、以下の基準で評価した。

[0202] Ａ：劣化率が比較化合物（１）の劣化率の０．９倍未満

Ｂ：劣化率が比較化合物（１）の劣化率の０．９倍以上１倍未満

Ｃ：劣化率が比較化合物（１）の劣化率の１倍以上

[0203] 下記表２にはヒートサイクルとして示す。

[0204] [表2]

試料番号	金属錯体色素	Gの LogP値	光電変換効率	熱劣化	ヒートサイクル	備考
101	Ru－7A	4．59	B	B	B	本発明
102	Ru－8A	4．69	B	A	A	本発明
103	Ru－9A	4．53	B	A	A	本発明
104	Ru－17A	6．33	B	A	A	本発明
105	Ru－18A	6．33	B	A	A	本発明
106	Ru－24A	4．48	B	A	A	本発明
107	Ru－29A	5．34	B	A	A	本発明
108	Ru－30A	8．74	A	A	A	本発明
109	Ru－31A	8．74	A	A	A	本発明
110	Ru－43A	4．48	A	B	B	本発明
111	Ru－44A	7．03	A	A	A	本発明
112	Ru－45A	5．28	A	B	B	本発明
113	Ru－46A	6．20	B	B	B	本発明
114	Ru－48A	5．63	B	A	A	本発明
115	Ru－49A	6．95	A	A	A	本発明
116	Ru－1B	5．85	B	B	B	本発明
117	Ru－8B	5．15	B	B	B	本発明
118	Ru－16B	4．61	B	B	B	本発明
119	Ru－1C	3．49	B	B	B	本発明
c11	比較化合物（1）	2．94	B	C	C（基準）	比較例
c12	比較化合物（2）	4．11	C（基準）	C（基準）	C	比較例

[0205] 上記の結果から明らかなように、本発明の金属錯体色素を使用した光電変換素子を具備する色素増感太陽電池は、いずれも光電変換効率に優れ、しかも熱劣化しにくく、電池特性が優れていることがわかる。

比較化合物（１）における、ＧのＬｏｇＰ値は、２．９４であり、比較化合物（２）における、ＧのＬｏｇＰ値は、３．０以上であるものの、Ｇの構造が、本発明における式（Ｇ－１）で表される構造を有しない。

このことから明らかなように、本発明の金属錯体色素におけるＧの構造と、該ＧのＬｏｇＰ値を３．０～２０．０の範囲とすることが、光電変換効率向上と耐熱劣化性を向上させる上で重要な役割を果たしていることがわかる。

符号の説明

[0206] １　導電性支持体

２　感光体層

２１　色素

２２　半導体微粒子

３　電荷移動体層

４　対極

５　受光電極

６　回路

１０　光電変換素子

１００　色素増感太陽電池を利用したシステム

Ｍ　電動モーター

[0207] ４１　透明電極

４２　半導体電極

４３　透明導電膜

４４　基板

４５　半導体層

４６　光散乱層

４０　光電極

２０　色素増感太陽電池

ＣＥ　対極

Ｅ　電解質

Ｓ　スペーサー

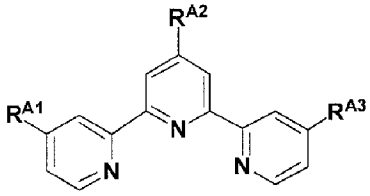
請求の範囲

[請求項1] 導電性支持体、電解質を含む感光体層、電解質を含む電荷移動体層および対極を有する光電変換素子であって、該感光体層が、下記式（Ｉ）で表される金属錯体色素が担持された半導体微粒子を有する光電変換素子。

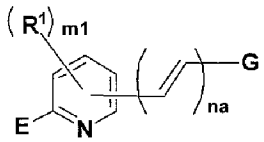
M^1（ＬＡ）（ＬＤ）Z^1 式（Ｉ）

式（Ｉ）において、M^1は金属原子を表し、Z^1は１座の配位子を表す。ＬＡは下記式（ＡＬ－１）で表される３座の配位子を表す。ＬＤは下記式（ＤＬ－１）で表される２座の配位子を表す。

[化1]



式(AL−1)



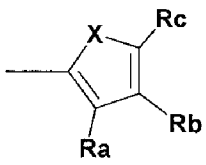
式(DL−1)

式（ＡＬ－１）において、R^{A1}、R^{A2}およびR^{A3}は各々独立に水素原子、アルキル基、ヘテロアリール基、アリール基または酸性基を表す。ただし、R^{A1}、R^{A2}およびR^{A3}のうち少なくとも１つは酸性基である。

式（ＤＬ－１）において、R^1はアルキル基、アルキルチオ基、アルコキシ基、ハロゲン原子またはアリール基を表す。ｍ１は０～３の整数を表す。ｎａは０または１を表す。

Ｇは下記式（Ｇ－１）で表され、かつＬｏｇＰが３．０～２０．０である基を表す。Ｅは下記式（Ｅ－１）～（Ｅ－６）のいずれかで表される基を表す。

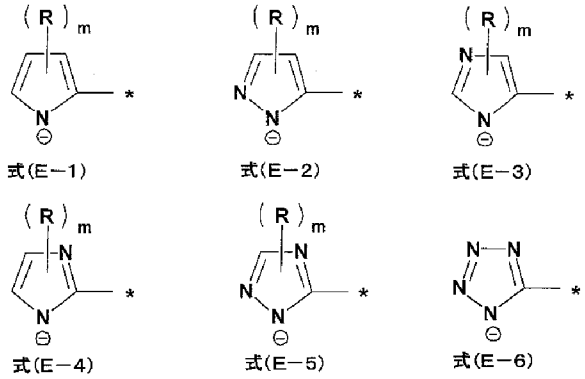
[化2]



式(G−1)

式（Ｇ－１）において、Ｘは酸素原子、硫黄原子、Ｎ（Ｒ^2）、Ｃ（Ｒ^2）（Ｒ^3）またはＳｉ（Ｒ^2）（Ｒ^3）を表す。ここで、Ｒ^{2}およびＲ^{3}は各々独立に、水素原子、アルキル基またはアリール基を表す。Ｒａ、ＲｂおよびＲｃは各々独立に、水素原子または置換基を表す。ＲａとＲｂ、ＲｂとＲｃが互いに結合して環を形成してもよい。

[化3]



式（Ｅ－１）～（Ｅ－５）において、Ｒはハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基、アリール基またはヘテロ環基を表す。ｍは０以上の整数を表す。ここで、＊はピリジン環の２位に結合する結合位置を示す。

[請求項2] 前記式（Ｇ－１）において、ＲａおよびＲｂが各々独立に、水素原子、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アミノ基またはアリール基であり、かつＲｃが水素原子、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基またはアミノ基であ

る請求項１に記載の光電変換素子。

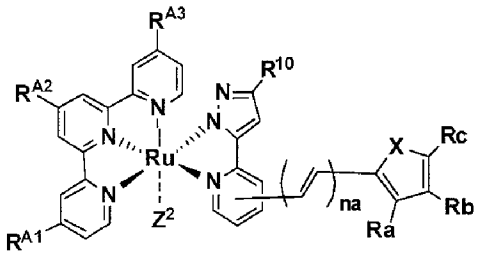
[請求項3] 前記式（Ｇ－１）において、ＲａおよびＲｂが水素原子、アルキル基、アルキルチオ基またはアミノ基であり、かつＲｃがアリール基である請求項１に記載の光電変換素子。

[請求項4] 前記式（Ｇ－１）において、ＲａおよびＲｂが鎖状のアルコキシ基またはアリールオキシ基であり、かつＲｃが水素原子、アルキル基、アルケニル基、アリール基、ヘテロアリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基またはアミノ基である請求項１に記載の光電変換素子。

[請求項5] 前記M^1がＲｕである請求項１～４のいずれか１項に記載の光電変換素子。

[請求項6] 前記式（Ｉ）で表される金属錯体色素が、下記式（ＩＩ）で表される請求項１～５のいずれか１項に記載の光電変換素子。

[化4]



式（Ⅱ）

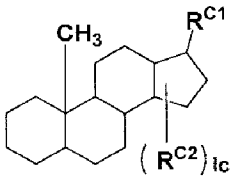
式（ＩＩ）において、R^{A1}～R^{A3}は式（ＡＬ－１）におけるR^{A1}～R^{A3}と同義である。Z^2はイソチオシアネート基、イソセレノシアネート基、イソシアネート基、ハロゲン原子またはシアノ基を表す。R^{10}は水素原子、アリール基、ヘテロ環基またはハロゲン原子で置換されてもよいアルキル基を表す。Ｘ、Ｒａ～Ｒｃは式（Ｇ－１）におけるＸ、Ｒａ～Ｒｃと同義である。ｎａは式（ＤＬ－１）におけるｎａと同義である。

[請求項7] 前記半導体微粒子に、複数の色素が担持されている請求項１～６のいずれか１項に記載の光電変換素子。

[請求項8] 前記半導体微粒子に、酸性基を１つ以上有する共吸着剤がさらに担持されてなる請求項１～７のいずれか１項に記載の光電変換素子。

[請求項9] 前記共吸着剤が下記式（ＣＡ）で表される請求項８に記載の光電変換素子。

[化5]



式(CA)

式（ＣＡ）において、R^{C1}は酸性基を有する置換基を表す。R^{C2}は置換基を表す。Ｉｃは０以上の整数を表す。

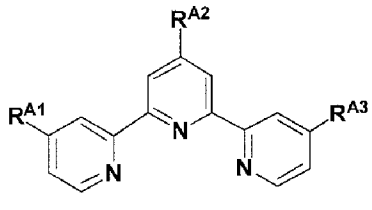
[請求項10] 請求項１～９のいずれか１項に記載の光電変換素子を具備する色素増感太陽電池。

[請求項11] 下記式（Ｉ）で表される金属錯体色素。

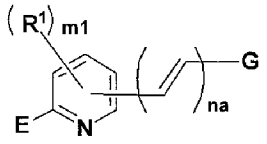
M^1（ＬＡ）（ＬＤ）Z^1 式（Ｉ）

式（Ｉ）において、M^1は金属原子を表し、Z^1は１座の配位子を表す。ＬＡは下記式（ＡＬ－１）で表される３座の配位子を表す。ＬＤは下記式（ＤＬ－１）で表される２座の配位子を表す。

[化6]



式(AL－1)



式(DL－1)

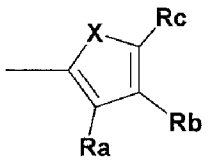
式（ＡＬ－１）において、R^{A1}、R^{A2}およびR^{A3}は各々独立に水

素原子、アルキル基、ヘテロアリール基、アリール基または酸性基を表す。ただし、R^{A1}、R^{A2}およびR^{A3}のうち少なくとも１つは酸性基である。

式（ＤＬ－１）において、R^{1}はアルキル基、アルキルチオ基、アルコキシ基、ハロゲン原子またはアリール基を表す。ｍ１は０～３の整数を表す。ｎａは０または１を表す。

Ｇは下記式（Ｇ－１）で表され、かつＬｏｇＰが３．０～２０．０である基を表す。Ｅは下記式（Ｅ－１）～（Ｅ－６）のいずれかで表される基を表す。

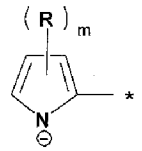
[化7]



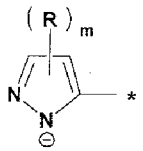
式(G－1)

式（Ｇ－１）において、Ｘは酸素原子、硫黄原子、Ｎ（R^{2}）、Ｃ（R^{2}）（R^{3}）またはＳｉ（R^{2}）（R^{3}）を表す。ここで、R^{2}およびR^{3}は各々独立に、水素原子、アルキル基またはアリール基を表す。Ｒａ、ＲｂおよびＲｃは各々独立に、水素原子または置換基を表す。ＲａとＲｂ、ＲｂとＲｃが互いに結合して環を形成してもよい。

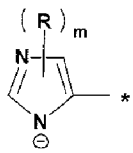
[化8]



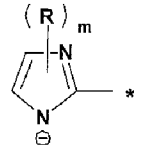
式(E－1)



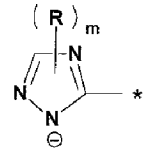
式(E－2)



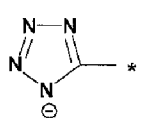
式(E－3)



式(E－4)



式(E－5)



式(E－6)

式（Ｅ－１）～（Ｅ－５）において、Ｒはハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基、アリール基またはヘテロ環基を表す。ｍは０以上の整数を表す。ここで、＊はピリジン環の２位に結合する結合位置を示す。

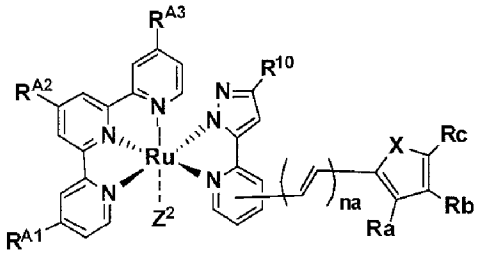
[請求項12] 前記式（Ｇ－１）において、ＲａおよびＲｂが各々独立に、水素原子、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アミノ基またはアリール基であり、かつＲｃが水素原子、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基またはアミノ基である請求項１１に記載の金属錯体色素。

[請求項13] 前記式（Ｇ－１）において、ＲａおよびＲｂが水素原子、アルキル基、アルキルチオ基またはアミノ基であり、かつＲｃがアリール基である請求項１１に記載の金属錯体色素。

[請求項14] 前記式（Ｇ－１）において、ＲａおよびＲｂが鎖状のアルコキシ基またはアリールオキシ基であり、かつＲｃが水素原子、アルキル基、アルケニル基、アリール基、ヘテロアリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基またはアミノ基である請求項１１に記載の金属錯体色素。

[請求項15] 前記式（Ｉ）で表される金属錯体色素が、下記式（ＩＩ）で表される請求項１１～１４のいずれか１項に記載の金属錯体色素。

[化9]



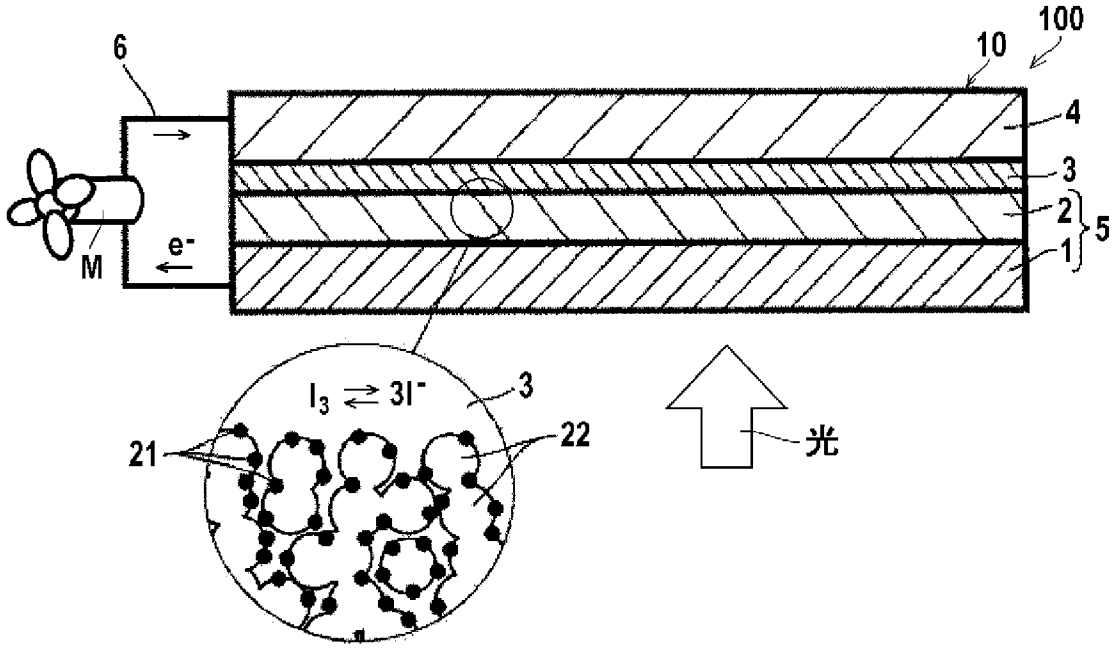
式（ＩＩ）

式（ＩＩ）において、R^{A1}～R^{A3}は式（ＡＬ－１）におけるR^{A1}～R^{A3}と同義である。Z^2はイソチオシアネート基、イソセレノシア

ネート基、イソシアネート基、ハロゲン原子またはシアノ基を表す。Ｒ^{10}は水素原子、アリール基、ヘテロ環基またはハロゲン原子で置換されてもよいアルキル基を表す。Ｘ、Ｒａ～Ｒｃは式（Ｇ－１）におけるＸ、Ｒａ～Ｒｃと同義である。ｎａは式（ＤＬ－１）におけるｎａと同義である。

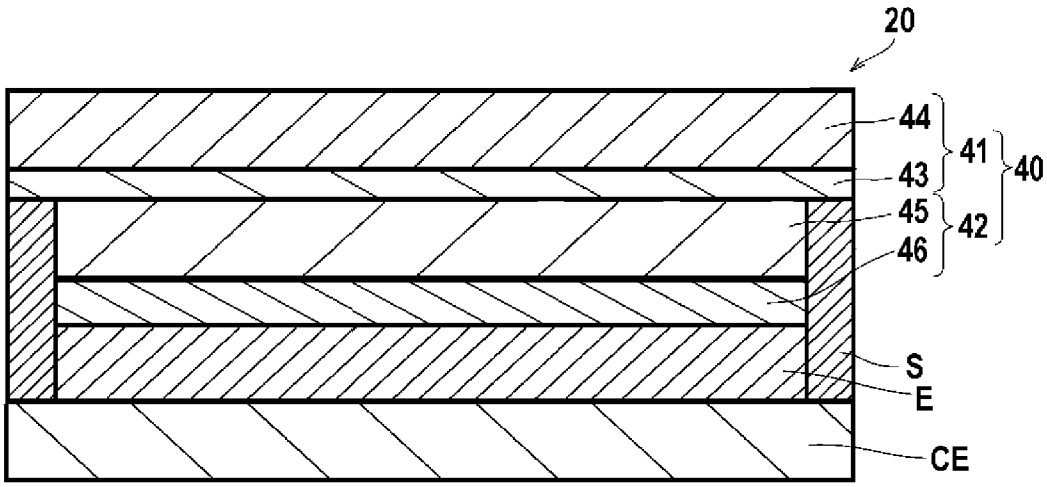
[図1]

FIG.1



[図2]

FIG.2



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2014/057758

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
H01G9/20(2006.01)i, *C09B57/10*(2006.01)i, *C09K3/00*(2006.01)i, *H01L51/44*(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
H01G9/20, C09B57/10, C09K3/00, H01L51/44, H01M14/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2014
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2014	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2014

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
CAplus/REGISTRY(STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP 2012-216496 A (Fujifilm Corp.), 08 November 2012 (08.11.2012), paragraphs [0078] to [0136] (Family: none)	1,2,5-12,15 3,4,13,14
A	JP 2012-36237 A (Fujifilm Corp.), 23 February 2012 (23.02.2012), claims; paragraphs [0006] to [0007], [0026] to [0028], [0093] to [0095] (Family: none)	1-15
A	JP 2012-36239 A (Fujifilm Corp.), 23 February 2012 (23.02.2012), paragraphs [0007], [0022] to [0028] (Family: none)	1-15

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
08 May, 2014 (08.05.14)	20 May, 2014 (20.05.14)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office Facsimile No.	Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2014/057758

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P,X P,A	WO 2013/047614 A1 (Fujifilm Corp.), 04 April 2013 (04.04.2013), paragraph [0157] & JP 2013-84593 A	1,2,5,6, 10-12,15 3,4,7-9,13, 14
P,X P,A	JP 2013-125711 A (Fujifilm Corp.), 24 June 2013 (24.06.2013), paragraphs [0059] to [0087]; particularly, coloring matter 5 & WO 2013/089087 A1	1,2,5-12,15 3,4,13,14

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１４／０５７７５８

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　H01G9/20(2006.01)i, C09B57/10(2006.01)i, C09K3/00(2006.01)i, H01L51/44(2006.01)i

Ｂ．　調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　H01G9/20, C09B57/10, C09K3/00, H01L51/44, H01M14/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	１９２２－１９９６年
日本国公開実用新案公報	１９７１－２０１４年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０１４年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０１４年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

CAplus/REGISTRY(STN)

Ｃ．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
X A	JP 2012-216496 A（富士フイルム株式会社）2012.11.08, 【0078】-【0136】（ファミリーなし）	1,2,5-12,15 3,4,13,14
A	JP 2012-36237 A（富士フイルム株式会社）2012.02.23, 【特許請求の範囲】,【0006】-【0007】,【0026】-【0028】,【0093】-【0095】（ファミリーなし）	1-15
A	JP 2012-36239 A（富士フイルム株式会社）2012.02.23, 【0007】,【0022】-【0028】（ファミリーなし）	1-15

☑　Ｃ欄の続きにも文献が列挙されている。

☐　パテントファミリーに関する別紙を参照。

＊　引用文献のカテゴリー
「Ａ」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「Ｅ」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「Ｌ」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「Ｏ」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「Ｐ」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献
「Ｔ」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「Ｘ」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Ｙ」特に関連のある文献であって、当該文献と他の１以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「＆」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日	国際調査報告の発送日
０８．０５．２０１４	２０．０５．２０１４

国際調査機関の名称及びあて先
日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ）
郵便番号１００－８９１５
東京都千代田区霞が関三丁目４番３号

特許庁審査官（権限のある職員）　４Ｘ　９３５４
井原　純
電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３４７７

Ｃ（続き）．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
P,X	WO 2013/047614 A1（富士フイルム株式会社）2013.04.04, [0157] & JP 2013-84593 A	1,2,5,6,10-12,15
P,A		3,4,7-9,13,14
P,X	JP 2013-125711 A（富士フイルム株式会社）2013.06.24,	1,2,5-12,15
P,A	【0059】-【0087】,特に、色素５ & WO 2013/089087 A1	3,4,13,14