

(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
2012 年 10 月 4 日(04.10.2012)



(10) 国際公開番号
WO 2012/132732 A1

- (51) 国際特許分類:
H01M 14/00 (2006.01) *H01L 31/04* (2006.01)
C09B 23/00 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2012/055105
- (22) 国際出願日: 2012 年 2 月 29 日(29.02.2012)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2011-081000 2011 年 3 月 31 日(31.03.2011) JP
特願 2012-042467 2012 年 2 月 28 日(28.02.2012) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 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 2 6 番 3 0 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 薄 達也 (SU-SUKI, Tatsuya) [JP/JP]; 〒2500001 神奈川県小田原市扇町 2 丁目 1 2 番 1 号 富士フイルム株式会社内 Kanagawa (JP). 佐藤 寛敬 (SATOU, Hirotaka) [JP/JP]; 〒2500001 神奈川県小田原市扇町 2 丁目 1 2 番 1 号 富士フイルム株式会社内 Kanagawa (JP). 小林 克 (KOBAYASHI, Katsumi) [JP/JP]; 〒2500001 神奈川県小田原市扇町 2 丁目 1 2 番 1

号 富士フイルム株式会社内 Kanagawa (JP). 木村桂三 (KIMURA, Keizo) [JP/JP]; 〒2500001 神奈川県小田原市扇町 2 丁目 1 2 番 1 号 富士フイルム株式会社内 Kanagawa (JP).

(74) 代理人: 飯田 敏三, 外 (IIDA, Toshizo et al.); 〒1050004 東京都港区新橋 3 丁目 1 番 1 0 号 石井ビル 3 階 Tokyo (JP).

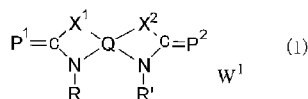
(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK,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

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, 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),

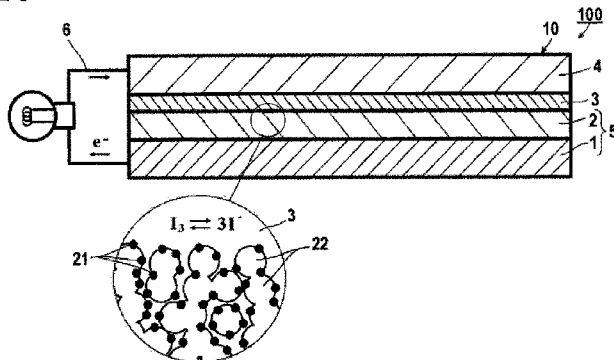
[続葉有]

(54) Title: PHOTOELECTRIC CONVERSION ELEMENT, PHOTOELECTROCHEMICAL CELL, AND PIGMENT

(54) 発明の名称: 光電変換素子、光電気化学電池及び色素



[図1]



(57) Abstract: This photoelectric conversion element is characterized in being provided with a photoreceptor layer having a pigment comprising at least a compound represented by general formula (I), and semiconductor microparticles. (In general formula (I), Q represents a benzene ring group or a naphthalene ring group, and X¹ and X² represent a sulfur atom, an oxygen atom, or C(R^a)R^b. R^a and R^b represent a hydrogen atom, an aliphatic group, an aromatic group, or a heterocyclic group bonded by a carbon atom. R and R' represent an alkyl group or an aromatic group. P¹ and P² represent a nonmetallic atom group needed to form a polymethine pigment having a specific structure. W¹ is a counterion when a counterion is needed to neutralize a charge.)

(57) 要約: 少なくとも下記一般式 (1) で表される化合物からなる色素と、半導体微粒子とを有する感光体層を具備することを特徴とする光電変換素子。[一般式 (1) において、Q は、ベンゼン環基又はナフタレン環基を表し、X¹、X² は硫黄原子、酸素原子、または C (R^a) R^b を表す。R^a、R^b は水素原子、脂肪族基、芳香族基又は炭素原子で結合

するヘテロ環基を表す。R、R' はアルキル基又は芳香族基を表す。P¹ 及び P² は特定の構造のポリメチン色素を形成するのに必要な非金属原子群を示す。W¹ は電荷を中和させるのに必要な場合の対イオンを表す。]

WO 2012/132732 A1



OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

明 細 書

発明の名称：光電変換素子、光電気化学電池及び色素

技術分野

[0001] 本発明は、変換効率が高く、耐久性に優れた光電変換素子、光電気化学電池及び色素に関する。

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。中でも、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、無尽蔵なクリーンエネルギーを利用したものとして、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、スループット及び分子修飾には自ずと限界がある。

[0003] そこで色素増感型太陽電池の研究が精力的に行われている。とくに、スイスのローザンヌ工科大学の G r a e t z e l 等が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色素増感型太陽電池を開発し、アモルファスシリコン並の変換効率を実現した。これにより、色素増感型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。しかしながら従来のルテニウム錯体色素は、可視光線を用いて光電変換できるものの、700nmより長波長の赤外光をほとんど吸収することができないため、赤外域での光電変換能が低いという問題点がある。

そこで特定のポリメチン色素を用いることにより、800nmでの光吸収を多くし、変換効率の高い光電変換素子を提供する提案がされ（例えば、特

許文献 2、3 参照)、さらに長波長域の光を吸収することのできる増感色素(長波長化色素)を用いた光電変換素子が求められている。しかし長波長化色素を用いて、光電変換素子や光電気化学電池とした場合、一般的に、短絡電流密度を出すための添加剤等によって開放電圧が低くなり、変換効率として低くなる問題が生じる。また、光電気化学電池内部の内部損失が大きくなるため、フィルファクター(F F)は低くなる。このため、高波長化色素を用いた場合は、開放電圧(V_{oc})やフィルファクター(F F)が低くなる。

そこで、例えば、850 nm を越える波長域の光を吸収し、従来の長波長化色素の場合と比較して、開放電圧(V_{oc})やフィルファクター(F F)が高く、光電変換効率の高い光電変換素子、光電気化学電池及びそれに用いるのが好適な色素が必要とされている。

先行技術文献

特許文献

- [0005] 特許文献1：米国特許第 5 4 6 3 0 5 7 号明細書
特許文献2：特開 2 0 0 0 - 1 9 5 5 7 0 号公報
特許文献3：特開 2 0 0 9 - 2 4 2 3 7 9 号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0006] 本発明の課題は、例えば、850 nm を越える波長域の光を吸収し、従来の長波長化色素と比較して、開放電圧(V_{oc})やフィルファクター(F F)が高く、光電変換効率の高い光電変換素子、光電気化学電池及び色素を提供することにある。

課題を解決するための手段

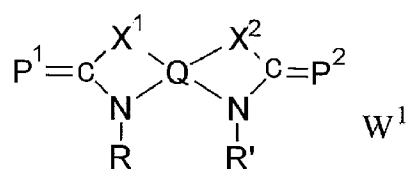
- [0007] 本発明者等は、鋭意検討を重ねた結果、酸性基又は酸性基を有する基を 1 つ有し、かつ酸性基又は酸性基以外の電子吸引基を有する特定の構造のポリメチン色素が、半導体微粒子への電子注入効率を向上させ、850 nm を越

える波長域においても高い変換効率を得ることができ、開放電圧（ V_{oc} ）やフィルファクター（ FF ）と光電変換効率をともに高くできることを見出した。本発明はこの知見に基づきなされたものである。

本発明の課題は、以下の手段によって達成された。

[0008] <1>少なくとも下記一般式（1）で表される化合物からなる色素と、半導体微粒子とを有する感光体層を具備する光電変換素子。

[0009] [化1]



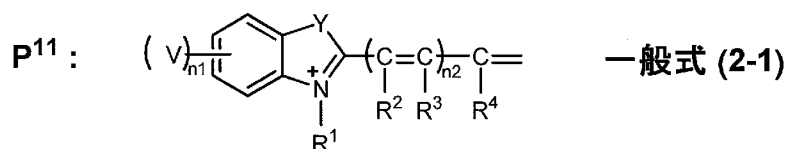
一般式(1)

[0010] [一般式（1）において、Qは、ベンゼン環基又はナフタレン環基を表し、 X^1 、 X^2 はそれぞれ独立に、硫黄原子、酸素原子、または $C(R^a)R^b$ を表す。ここで R^a 、 R^b はそれぞれ独立に、水素原子、脂肪族基、芳香族基又は炭素原子で結合するヘテロ環基を表す。R、 R' はそれぞれ独立に、アルキル基又は芳香族基を表す。

P^1 及び P^2 はそれぞれ独立に、下記一般式（2-1）の P^{11} 又は下記一般式（2-2）の P^{12} で表されるポリメチン色素を形成するのに必要な非金属原子群を示す。

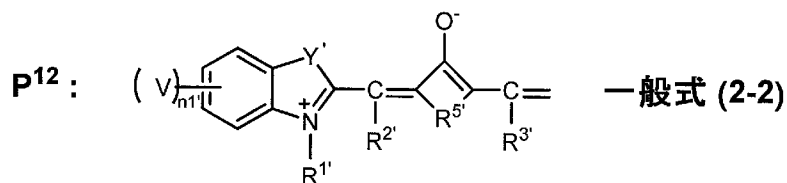
W^1 は電荷を中和させるのに必要な場合の対イオンを表す。]

[0011] [化2]



[0012]

[化3]



[0013] [一般式 (2 - 1) 及び (2 - 2) において、Vは置換基を表す。

一般式 (1) における P^1 及び P^2 の V のうち、いずれか 1 つ (V a とする) は酸性基又は酸性基を有する基であり、該 V a を P^1 と P^2 のいずれか一方のみに有す。 $\text{R}^{5'}$ はエキソ (環外) に二重結合で原子もしくは置換基と結合するメテニル基を表す。 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 $\text{R}^{1'}$ 、 $\text{R}^{2'}$ 及び $\text{R}^{3'}$ はそれぞれ独立に、水素原子、脂肪族基、芳香族基又は炭素原子で結合するヘテロ環基を表す。 V a 以外の V、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 $\text{R}^{1'}$ 、 $\text{R}^{2'}$ 、 $\text{R}^{3'}$ および $\text{R}^{5'}$ のうち 1 つ以上は、Hammett 則における σ_p 値が正の置換基もしくは Hammett 則における σ_p 値が正の置換基を有する基である。

Y 及び Y' はそれぞれ独立に、硫黄原子、 $\text{N}(\text{R}^d)$ 又は $\text{C}(\text{R}^6)$ ($\text{R}^{6'}$) を表す。 R^6 、 $\text{R}^{6'}$ は置換基を表す。 R^d はアルキル基を表す。 n_1 及び n_1' は 1 以上の整数を表し、 n_2 は 0 以上の整数を表す。炭素－炭素二重結合は、E 型又は Z 型のいずれであってもよい。 n_1 、 n_1' が 2 以上の整数のとき、複数の V は同じであっても異なってもよく、また複数の V が互いに結合して環を形成してもよい。]

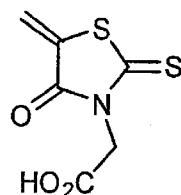
< 2 > 前記酸性基又は酸性基を有する基 (V a) と Hammett 則における σ_p 値が正の置換基もしくはその置換基を有する基が結合しているポリメチン色素を形成するのに必要な非金属原子群が、 P^{11} 及び P^{12} の一方である < 1 > に記載の光電変換素子。

< 3 > 前記 n_2 が 0 又は 1 である < 1 > 又は < 2 > に記載の光電変換素子。

< 4 > 前記 $\text{R}^{5'}$ のメテニル基のエキソ二重結合部分が下記一般式 (3 - 1) 又は (3 - 2) で表される < 1 > ~ < 3 > のいずれか 1 項に記載の光電変換素子。

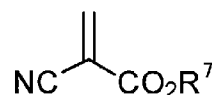
[0014]

[化4]



一般式(3-1)

[0015] [化5]



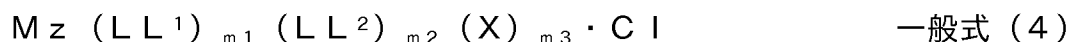
一般式(3-2)

[0016] [一般式(3-2)において、 R^7 は水素原子、アルキル基又はアルカリ金属を表す。炭素-炭素二重結合は、E型又はZ型のいずれであってもよい。]

<5>前記 $R^{5'}$ がカルボニル基である<1>~<3>のいずれか1項に記載の光電変換素子。

<6>前記Vaが、5-カルボキシ基、5-スルホン酸基、5-ホスホニル基若しくは5-ホスホリル基又はこれらの塩である<1>~<5>のいずれか1項に記載の光電変換素子。

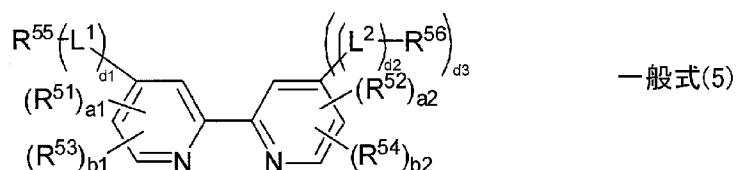
<7>前記感光体層が、さらに下記一般式(4)で表される化合物からなる色素を含む<1>~<8>のいずれか1項に記載の光電変換素子。



[一般式(4)において、 M_z は金属原子を表し、 $L L^1$ は下記一般式(5)で表される2座又は3座の配位子を表し、 $L L^2$ は下記一般式(6)で表される2座又は3座の配位子を表す。 X はアシルオキシ基、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、シアノ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アルコキシ基及びアリールオキシ基からなる群から選ばれた基で配位する1座又は2座の配位子、又はハロゲン原子、カルボニル、

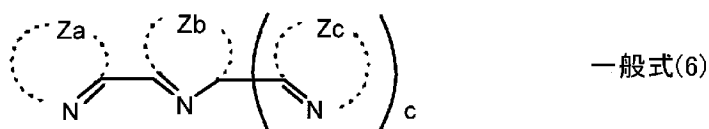
ジアルキルケトン、1, 3-ジケトン、カルボンイミン、チオカルボンイミン及びチオ尿素からなる群より選ばれる1座又は2座の配位子を表す。m 1は0～3の整数を表し、m 1が2以上のとき、L L¹は同じでも異なってもよい。m 2は1～3の整数を表し、m 2が2以上のとき、L L²は同じでも異なってもよい。m 3は0～3の整数を表し、m 3が2以上のとき、Xは同じでも異なってもよく、X同士が連結していてもよい。C lは、一般式(4)において電荷を中和させるのに対しイオンが必要な場合の対イオンを表す。]

[0017] [化6]



[0018] [一般式(5)において、R⁵¹及びR⁵²はそれぞれ独立に酸性基又は酸性基を有する基を表す。R⁵³及びR⁵⁴はそれぞれ独立に置換基を表し、R⁵⁵及びR⁵⁶はそれぞれ独立にアルキル基、アリール基又はヘテロ環基を表す。d₁及びd₂はそれぞれ0～5の整数を表す。L¹及びL²はそれぞれ独立に、エチニレン基及び／又はエチニレン基からなる共役鎖を表す。a₁及びa₂はそれぞれ独立に0～3の整数を表し、a₁が2以上のときR⁵¹は同じでも異なってもよく、a₂が2以上のときR⁵²は同じでも異なってもよい。b₁及びb₂はそれぞれ独立に0～3の整数を表し、b₁が2以上のときR⁵³は同じでも異なってもよく、R⁵³は互いに連結して環を形成してもよく、b₂が2以上のときR⁵⁴は同じでも異なってもよく、R⁵⁴は互いに連結して環を形成してもよい。b₁及びb₂が共に1以上のとき、R⁵³とR⁵⁴が連結して環を形成していてもよい。d₃は0又は1を表す。]

[0019] [化7]

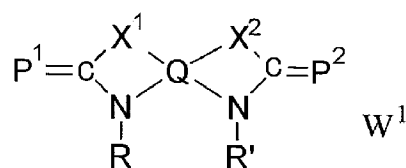


[0020] [一般式（６）において、Z a、Z b及びZ cはそれぞれ独立に、５員環又は６員環を形成しうる非金属原子群を表し、cは０又は１を表す。ただし、Z a、Z b及びZ cが形成する環のうち少なくとも１つは酸性基を有する。]

< 8 > 前記< 1 >～< 7 >のいずれか１項に記載の光電変換素子を備える光電気化学電池。

< 9 > 少なくとも下記一般式（１）で表される化合物からなる色素。

[0021] [化8]



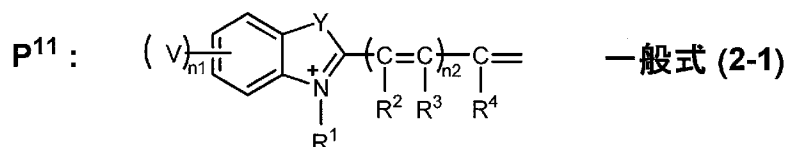
一般式(1)

[0022] [一般式（１）において、Qは、ベンゼン環基又はナフタレン基を表し、X¹、X²はそれぞれ独立に硫黄原子、酸素原子、またはC（R^a）R^bを表す。ここでR^a、R^bはそれぞれ独立に、水素原子、脂肪族基、芳香族基又は炭素原子で結合するヘテロ環基を表す。R、R'はそれぞれ独立に、アルキル基又は芳香族基を表す。

P¹及びP²はそれぞれ独立に、下記一般式（２－１）のP¹¹又は下記一般式（２－２）のP¹²で表されるポリメチン色素を形成するのに必要な非金属原子群を示す。

W¹は電荷を中和させるのに必要な場合の対イオンを表す。]

[0023] [化9]



[0024]

面図である。

発明を実施するための形態

[0028] 本発明者等は、鋭意検討を重ねた結果、酸性基又は酸性基を有する基を1つ有し、かつ酸性基又は酸性基以外の電子吸引基を1つ以上有する特定の構造のポリメチン色素が、半導体微粒子への電子注入効率を向上させ、850nmを越える波長域でも高い変換効率を得ることができ、開放電圧 (V_{oc}) やフィルファクター (FF) と光電変換効率をともに高くできることを見出した。その詳細な理由は定かではないが、ポリメチン色素に酸性基又は酸性基を有する基を1つ有することにより、分子中に結合している酸性基又は酸性基を有する基が半導体微粒子に効果的に吸着させることができ、Hammett則における σ_p 値が正の原子又は基が、色素のHOMO(最高被占軌道)/LUMO(最低空軌道)の局在化を促進するためと考えられる。以下、本発明の好ましい実施形態について説明する。

[0029] 本発明の光電変換素子の好ましい実施態様を、図面を参照して説明する。図1に示すように、光電変換素子10は、導電性支持体1、導電性支持体1上にその順序で配された、感光体層2、電荷移動体層3、及び対極4からなる。前記導電性支持体1と感光体2とにより受光電極5を構成している。その感光体2は半導体微粒子22と色素(増感色素)21とを有しており、色素21はその少なくとも一部において半導体微粒子22に吸着している(色素は吸着平衡状態になっており、一部電荷移動体層に存在していてもよい)。感光体が形成された導電性支持体1は光電変換素子10において作用電極として機能する。この光電変換素子10を外部回路6で仕事をさせるようにして、光電気化学電池100として作動させることができる。

[0030] 受光電極5は、導電性支持体1および導電性支持体上に塗設される色素21の吸着した半導体微粒子22を含む感光体層(半導体膜)2よりなる電極である。感光体層2に入射した光は色素を励起する。励起色素はエネルギーの高い電子を有している。そこでこの電子が色素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 21 の分子は酸化体となっている。電極上の電子が外部回路で仕事をしながら、励起されて酸化された色素は電解質中の還元剤（例えば、 I^- ）から電子を受け取り、基底状態の色素に戻ることで、光電気化学電池として作用する。この際、受光電極 5 はこの電池の負極として働く。

[0031] 増感色素の増感域の長波長化を実現するためには、色素の HOMO / LUMO ギャップを小さくする必要がある。そこで、色素の HOMO のエネルギー準位を上げ、必要に応じて LUMO を下げることが考えられる。HOMO のエネルギー準位を上げることにより、色素の HOMO のエネルギー準位と電解液中の還元剤（例えば、 I^- ）のエネルギー準位との差が小さくなるため、還元剤による酸化された色素の還元速度が遅くなる。また、色素の LUMO のエネルギー準位を下げると、半導体微粒子（例えば、酸化チタン）の導電帯のエネルギー準位との差が小さくなるため、電子注入効率が低下し、短絡電流やフィルファクターが小さくなり、光電変換効率を高くすることは困難である。

一方、半導体微粒子の導電帯のエネルギー準位を下げ、電子注入効率を上げることが考えられる。この方法では、短絡電流を大きくすることはできるが、開放電圧は小さくなる。

これに対して、本発明は、例えば、850 nm を越える波長域においても光を吸収し、従来の長波長化色素と比較して、開放電圧（ V_{oc} ）やフィルファクター（FF）が高く、光電変換効率が高いという優れた効果を奏するものである。

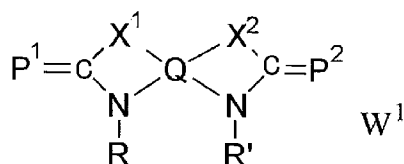
[0032] 本実施形態の光電変換素子は、導電性支持体上に後述の色素が吸着された多孔質半導体微粒子の層を有する感光体を有する。このとき色素において一部電解質中に解離したもの等があってもよい。感光体は目的に応じて設計され、単層構成でも多層構成でもよい。本実施形態の光電変換素子の感光体には、特定の複合増感色素が吸着した半導体微粒子を含み、感度が高く、光電気化学電池として使用する場合に、高い変換効率を得ることができる。

[0033] (A) 色素

(A1) 一般式(1)で表される化合物からなる色素

本発明の光電変換素子においては、少なくとも下記一般式（１）で表される化合物からなる色素が使用される。一般式（１）の色素は、共鳴構造式の１つが一般式（１）で表されるものも含まれる。

[0034] [化11]



一般式(1)

[0035] 一般式(1)中、Qはベンゼン環基又はナフタレン環基を表す。X¹、X²は、それぞれ独立に、硫黄原子、酸素原子又はC(R^a)R^bを表す。X¹、X²は好ましくは、硫黄原子またはC(R^a)R^bであり、最も好ましくはC(R^a)R^bである。ここでR^a及びR^bは、それぞれ独立に水素原子、脂肪族基、芳香族基(例えば、後述の一般式(5)におけるR⁵³、R⁵⁴で例示するアリール基が挙げられる)、又は炭素原子で結合するヘテロ環基(例えば、後述の一般式(5)におけるR⁵³、R⁵⁴で例示するヘテロ環基のヘテロ環が挙げられる)を表す。R^a、R^bは、好ましくは、脂肪族基、芳香族基であり、より好ましくは脂肪族基(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)であり、さらに好ましくはアルキル基又はシクロアルキル基であり、特に好ましくはアルキル基である。

なお、Qに結合する位置関係は、立体構造を図示するものでなく、Qへの結合が、N(R')の位置にX²が結合し、かつX²の位置にN(R')が結合するものも含む。

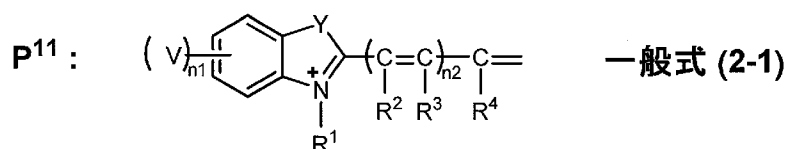
[0036] R、R' は、それぞれ独立に、アルキル基又は芳香族基を表す。これらは置換されていてもよい。芳香族基の炭素原子数は、好ましくは5～16、さらに好ましくは5又は6である。アルキル基の炭素原子数は、好ましくは1

～18、さらに好ましくは1～12である。無置換のアルキル基、芳香族基としては、例えば、メチル、エチル、*n*-プロピル、*n*-ブチル、シクロヘキシル、フェニル、ナフチル等が挙げられる。

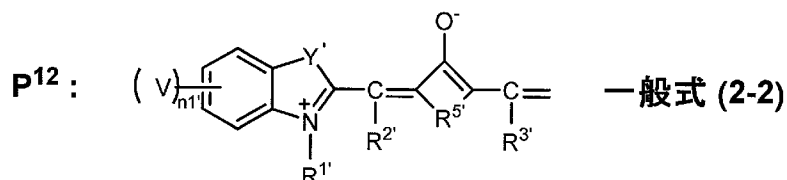
R、R' は好ましくはアルキル基である。

[0037] 前記一般式(1)において、P¹及びP²はそれぞれ独立に、下記一般式(2-1)のP¹¹又は下記一般式(2-2)のP¹²で表されるポリメチン色素を形成するのに必要な非金属原子群を示す。W¹は電荷を中和させるのに必要な場合の対イオンを表す。

[0038] [化12]



[0039] [化13]



[0040] 一般式(2-1)及び(2-2)において、Vは置換基を表す。Vにおける置換基は、後述の一般式(5)におけるR⁵¹～R⁵⁴で例示する置換基などが挙げられる。

一般式(1)におけるP¹及びP²のVのうち、いずれか1つ(V^aとする)は酸性基又は酸性基を有する基であり、該V^aをP¹とP²のいずれか一方のみに有す。R^{5'}はエキソ(環外)に二重結合で原子もしくは置換基と結合するメテニル基を表す。R¹、R²、R³、R⁴、R^{1'}、R^{2'}及びR^{3'}はそれぞれ独立に、水素原子、脂肪族基、芳香族基又は炭素原子で結合するヘテロ環基を表す。これらのうち、脂肪族基、芳香族基又は炭素原子で結合するヘテロ環基の具体的例示は、R^a及びR^bで挙げた脂肪族基、芳香族基又は炭素原子で結合するヘテロ環基で挙げたものが挙げられる。

V^a以外のV、R¹、R²、R³、R⁴、R^{1'}、R^{2'}、R^{3'}およびR^{5'}のう

ち1つ以上は、H a m m e t t 則における σp 値が正の置換基もしくはH a m m e t t 則における σp 値が正の置換基を有する基である。ここで、 $R^{5'}$ がH a m m e t t 則における σp 値が正の置換基もしくはH a m m e t t 則における σp 値が正の置換基を有する基である場合、好ましくは、エキソ(環外)に二重結合で原子もしくは置換基と結合するメテニル基の場合のエキソ(環外)の二重結合に結合する原子が酸素原子ではなく、酸素原子以外の置換基の置換基、例えば、後述する $=N$ 、 $=C$ の窒素原子や炭素原子に置換する置換基の σp 値をカウントすることが好ましい。

n_2 は0以上の整数を表すが、0又は1であることが好ましい。

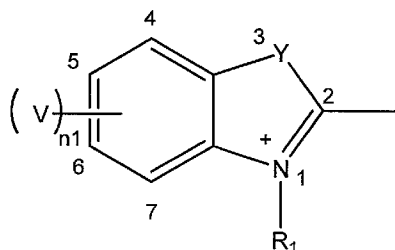
ここで、前記酸性基又は酸性基を有する基(V a)とH a m m e t t 則における σp 値が正の原子又は基が結合しているポリメチン色素を形成するのに必要な非金属原子群が、 P^{11} 及び P^{12} の一方であることが好ましく、この場合、これらの基を有さない P^{11} 及び P^{12} はVが少なくとも一つの電子供与性基を有することが好ましい。このような電子供与性基としては、アルコキシ基、アミノ基、アルキルアミノ基、アリールアミノ基、これらが置換したフェニル基が好ましい。

[0041] ここで酸性基とは、解離性のプロトンを有する置換基であり、例えば、カルボキシル基、ホスホニル基、ホスホリル基、スルホ基、ホウ酸基などを有する基が挙げられ、好ましくはカルボキシル基を有する基である。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。Vはベンゼン環に直接上記の酸性基が結合していてもよく、連結基を介して酸性基が結合していてもよい。酸性基としては、5-カルボキシル基、5-スルホン酸基、5-ホスホニル基若しくは5-ホスホリル基又はこれらの塩のいずれかであることが好ましい。酸性基を有する基としては、連結基を介して上記の酸性基が結合した基であればよく、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ものとして挙げるができる。なお、位置番号(例えば5-カルボキシル基の場合の5)は、本明細書においては、N(

R¹) やN (R^{1'}) を1とし、YやY' を3とするように、反時計回りに付与するものとする。

例えば、一般式 (2 - 1) では以下の位置番号となる。

[0042] [化14]



[0043] 一般式 (1) におけるP¹及びP²のVのうち、上記のV_a以外のV、R¹、R²、R³、R⁴、R^{1'}、R^{2'}、R^{3'} およびR^{5'} のうち1つ以上は、H a m m e t t 則におけるσ_p値が正である。

ここでH a m m e t t 則における置換基定数σ_p値について説明する。H a m m e t t 則は、ベンゼン誘導体の反応または平衡に及ぼす置換基の影響を定量的に論ずるために1935年L. P. ハメットにより提唱された経験則であるが、これは今日広く妥当性が認められている。ハメット則に求められた置換基定数にはσ_p値とσ_m値があり、これらの値は多くの一般的な成書に見出すことができる。例えば、J. A. Dean編, 「L a n g e ' s H a n d b o o k o f C h e m i s t r y」第12版, 1979年 (M c G r a w - H i l l) や「化学の領域」増刊, 122号, 96~103頁, 1979年 (南光堂)、Chem. Rev., 1991年, 91巻, 165~195ページなどに詳しい。

置換基定数σ_p値が正のものとしては、ハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、スルホ基、カルボキシル基、ホルミル基、アシル基、カルバモイル基、スルファモイル基、メルカプト基、アルキルもしくはアリールスルホニル基、アルキルもしくはアリールスルフィニル基、アルキルオキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、パーフルオロアルキル基、ヘテロ環基 (例えば、ヘテロ環がピリジン環、ピリミジン環で、2-ピリミジニル基、4-

ピリミジニル基、5-ピリミジニル基、2-チエニル基、2-ピリジニル基、3-ピリジニル基、4-ピリジニル基)、電子吸引性基が置換したフェニル基(電子吸引性基としては上記置換基定数 σ_p が正の基として挙げた基で、特にカルボキシル基が好ましく、3-カルボキシルフェニル基又は4-カルボキシルフェニル基)等が挙げられる。

[0044] 一般式(1)における P^1 及び P^2 のVのうち、いずれか1つ(V_a)が酸性基又は酸性基を有する基であり、該 V_a を P^1 と P^2 のいずれか一方のみに有し、かつ V_a 以外のV、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 $R^{1'}$ 、 $R^{2'}$ 、 $R^{3'}$ および $R^{5'}$ のうち1つ以上が、Hammett則における σ_p 値が正のものが結合した色素を増感色素として使用することにより、光が照射された場合に励起状態の増感色素が吸着された半導体微粒子層に電子が存在する確率を高くすることができる。これにより、長波長の光を効率よく吸収できるだけでなく、半導体微粒子層への電子注入効率を向上させ、高い開放電圧(V_{oc})とフィルファクター(FF)を実現することができる。

また、 P^1 、 P^2 がいずれも一般式(2-2)である場合、 P^1 、 P^2 の $R^{5'}$ が異なったものが好ましい。

[0045] この機構については定かではないが、一般式(1)で表される色素においては、その分子中に結合している酸性基又は酸性基を有する基が半導体微粒子に吸着するとともに、Hammett則における σ_p 値が正の原子又は基が、色素のHOMO/LUMOの局在化を促進するためと考えられる。一般式(1)で表される色素を用いることにより、開放電圧(V_{oc})とフィルファクター(FF)を向上させるのは、色素の基底状態におけるドナー部位とアクセプター部位を分子内で分離して、色素に大きな双極子モーメントをもたせることにより、基底状態と励起状態との極性変化を小さくでき、電解液中における再配向エネルギーを下げて電子移動を抑制させやすいためと推測される。

[0046] 前記酸性基又は酸性基を有する基(V_a)とHammett則における σ_p 値が正の原子又は基が結合しているポリメチン色素を形成するのに必要な

非金属原子群が、 P^{11} 及び P^{12} のうち一方であることが好ましい。これらの基又は原子を P^{11} 及び P^{12} の一方とすることにより、半導体微粒子層からの逆電子移動を起こりにくくし、色素同士の配列を制御して半導体微粒子層の表面被覆率を向上させ、酸化還元対が半導体微粒子層に接近するのを抑制し、開放電圧 (V_{oc}) とフィルファクター (FF) を向上させることができる。

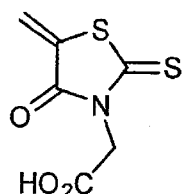
[0047] $R^{5'}$ は、エキソ(環外)に二重結合で原子もしくは置換基と結合するメテニル基を表し、 $>C=R^{5'1'}$ で表される。ここで、 $>C$ は4員環上の炭素原子であり、 $R^{5'1'}$ は、酸素原子または $N(R^{\circ})$ 又は、2つの置換基を有する炭素原子を表し、 R° は水素原子又は置換基を表す。 $R^{5'1'}$ は、酸素原子または2つの置換基を有する炭素原子である事が好ましく、酸素原子またはそれぞれの置換基のHammett則における σ_p の和が正である2つの置換基を有する炭素原子が好ましい。ここで炭素原子に置換する好ましい置換基としては、前述の置換基定数 σ_p 値が正のものとして挙げた基が挙げられる。また、2つの置換基を有する炭素原子の場合、これらの2つの置換基が互いに結合して環を形成してもよい。

$R^{5'1'}$ が $N(R^{\circ})$ の場合、 R° における置換基は、後述の一般式(5)における R^{53} 、 R^{54} で例示する置換基が挙げられる。 R° として水素原子、脂肪族基、芳香族基、エステル基(アルコキシカルボニル基、アリアルオキシカルボニル基など)からなる置換基群が好ましく、以下のものを挙げるができる。例えば水素原子、メチル、エチル、*n*-ブチル、*n*-ヘキシル、イソブチル、*sec*-ブチル、*tert*-ブチル、*n*-ドデシル、シクロヘキシル、ベンジルまたは、フェニル、トリル、ナフチル、アントラニル、チエニル、フラニル、エトキシカルボニルが挙げられる。 $R^{5'}$ のメテニル基のエキソ二重結合部分が酸素原子である(カルボニル基)ことが好ましい。これにより、安価・容易に合成する事が可能となる。

[0048] $R^{5'}$ のメテニル基のエキソ二重結合部分が下記一般式(3-1)又は(3-2)で表されることが好ましい。一般式(3-2)において、 R^7 は水素原

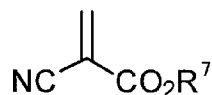
子又はアルキル基を表す。炭素－炭素二重結合は、E型又はZ型のいずれであってもよい。アルキル基としては、炭素数は1～6が好ましく、メチル、エチル、n－ブチル、n－ヘキシル、イソプロピル、t－ブチルが挙げられ、より好ましくは、メチル、n－ブチル、イソプロピルを挙げることができる。これにより、必要以上の共役のねじれを回避する事が出来る。

[0049] [化15]



一般式(3-1)

[0050] [化16]



一般式(3-2)

[0051] Y及びY'はそれぞれ独立に、硫黄原子、N(R^d)又はC(R⁶)(R^{6'})を表す。R⁶、R^{6'}は置換基を表す。R^dはアルキル基を表し、炭素数1～12のアルキル基が好ましく、炭素数1～6のアルキル基がより好ましく、炭素数1～4のアルキル基がさらに好ましく、メチル基が特に好ましい。R⁶及びR^{6'}はそれぞれ独立に置換基を表し、R⁶、R^{6'}の好ましい例は、脂肪族基（好ましくは炭素数1～12のもの、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）又は芳香族基（好ましくは炭素数4～14のもの、例えばフェニル、トリル、ナフチル等）である。R⁶、R^{6'}は、より好ましくは、脂肪族基（好ましくは炭素数1～12のもの、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）である。

n₁及びn_{1'}は1以上の整数を表し、n₂は0以上の整数を表す。炭素－炭素二重結合は、E型又はZ型のいずれであってもよい。n₁、n_{1'}が2以上の整数のとき、複数のVは同じであっても異なってもよく、また複数

のVが互いに結合して環を形成してもよい。ここで、複数のVが互いに結合して環を形成する場合、該環としては脂環、芳香環、ヘテロ環のいずれでもよいが、芳香環、特にベンゼン環が好ましい。

ここで、一般式(1)、一般式(2-1)、一般式(2-2)の各基で規定される「置換基」は、後述の一般式(5)の $R^{5.1} \sim R^{5.4}$ で説明する置換基の具体的な基や、ヒドロキシル基、メルカプト基、スルファモイル基が挙げられる。

[0052] 一般式(1)において、 W^1 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、色素が陽イオン、陰イオンであるか、あるいは正味のイオン電荷を持つかどうかは、色素中の助色団及び置換基に依存する。一般式(1)の構造を有する色素が解離性の置換基を有する場合、解離して負電荷を有していてもよい。この場合、分子全体の電荷は W^1 によって中和される。

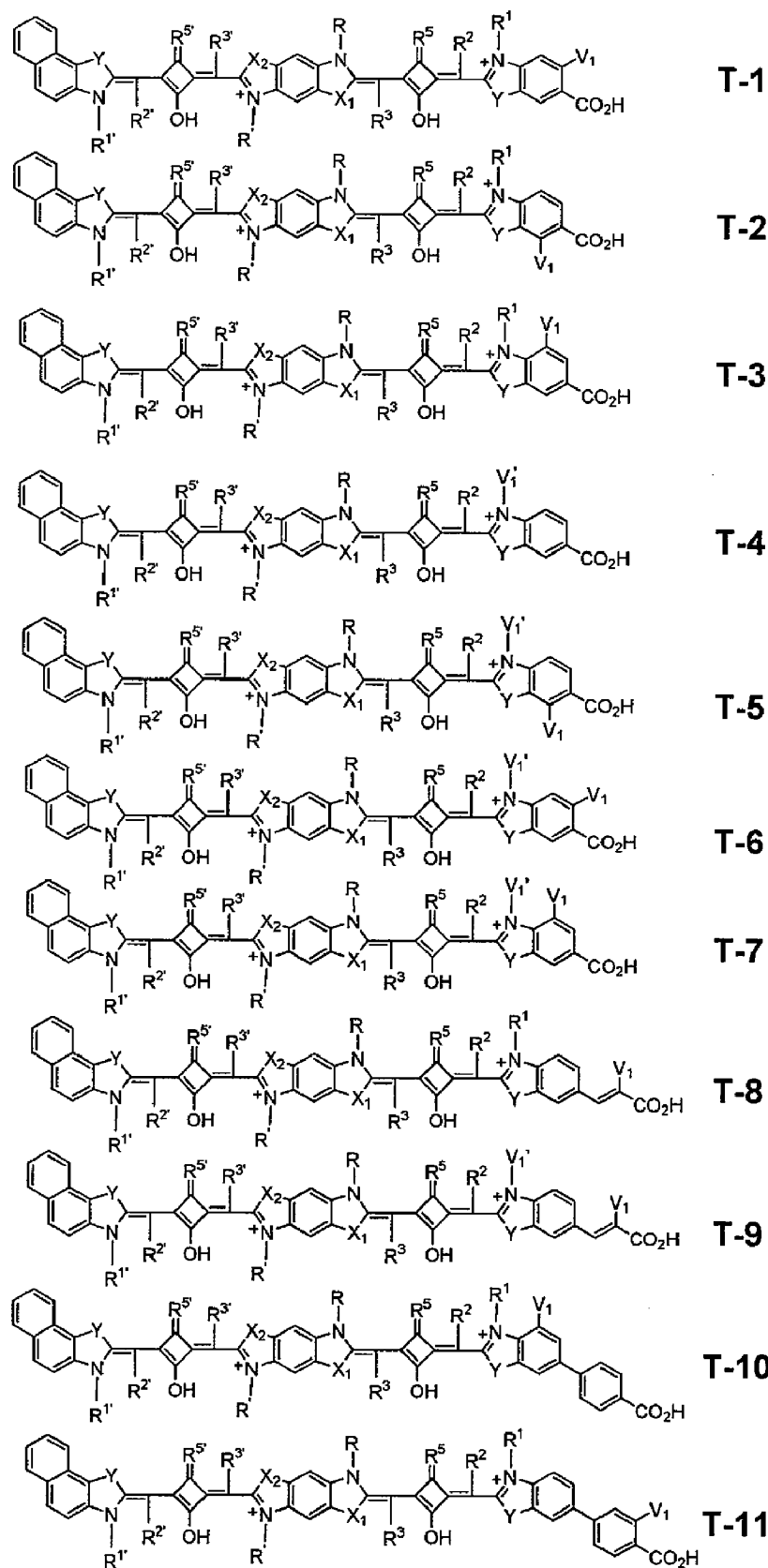
W^1 が陽イオンの場合、例えば、無機若しくは有機のアンモニウムイオン（例えばテトラアルキルアンモニウムイオン、ピリジニウムイオン）又はアルカリ金属イオンである。 W^1 が陰イオンの場合、無機陰イオン又は有機陰イオンのいずれであってもよい。例えば、ハロゲン陰イオン、（例えば、フッ化物イオン、塩化物イオン、臭化物イオン、ヨウ化物イオン）、置換アリールスルホン酸イオン（例えば、p-トルエンスルホン酸イオン、p-クロロベンゼンスルホン酸イオン）、アリールジスルホン酸イオン（例えば、1,3-ベンゼンジスルホン酸イオン、1,5-ナフタレンジスルホン酸イオン、2,6-ナフタレンジスルホン酸イオン）、アルキル硫酸イオン（例えば、メチル硫酸イオン）、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、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などが挙げられる。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、色素と逆電荷を有する他の色素を用いてもよいし、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)）でもよい。

[0053] 一般式（１）で表される本発明の色素は、エタノール溶液における極大吸収波長が、好ましくは５００～１３００ｎｍの範囲であり、より好ましくは６００～１１００ｎｍの範囲である。

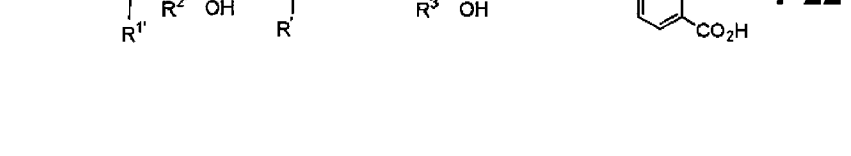
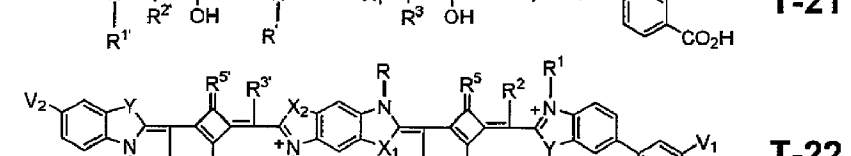
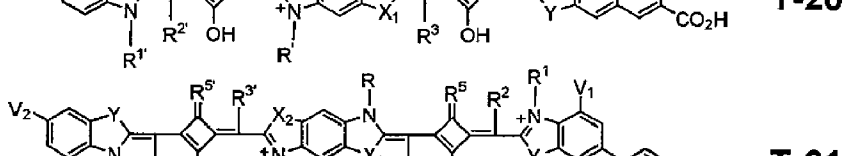
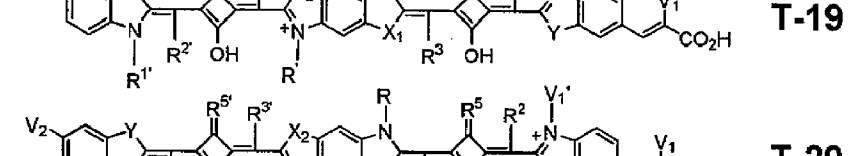
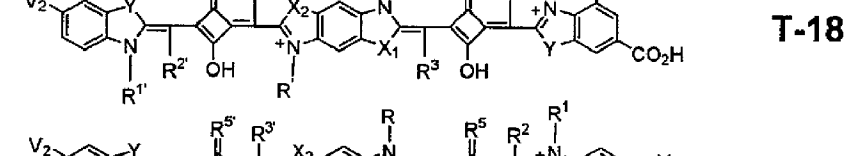
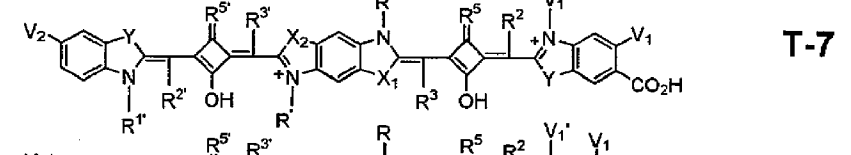
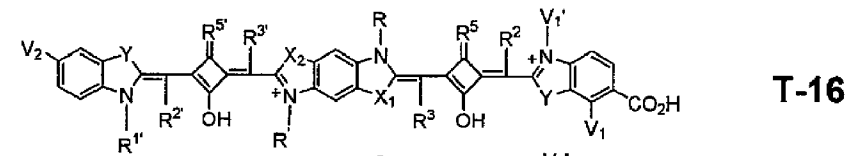
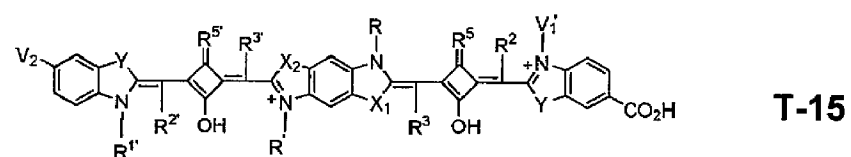
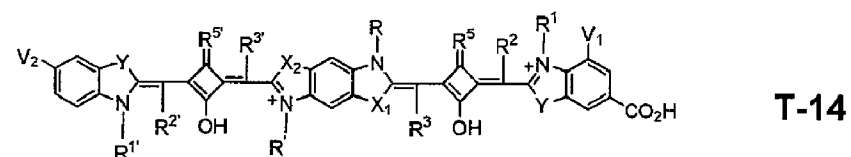
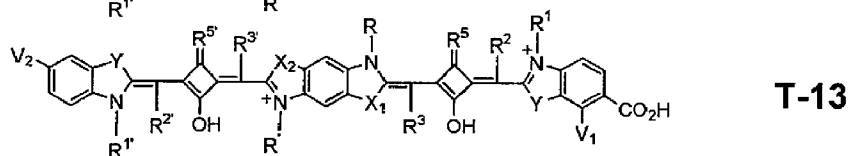
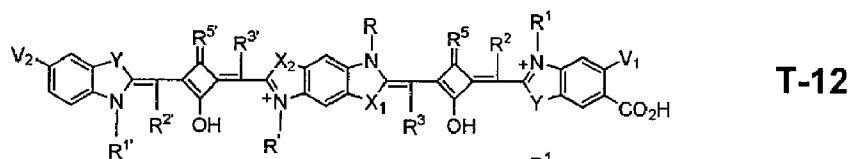
[0054] 以下に本発明の一般式（１）で表される色素の好ましい具体例を示すが、本発明がこれに限定されるものではない。

[0055]

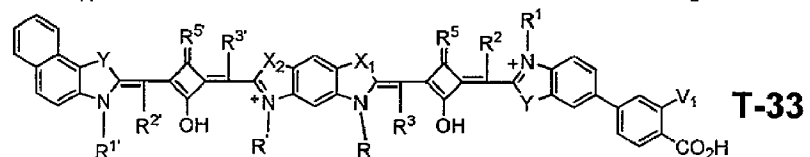
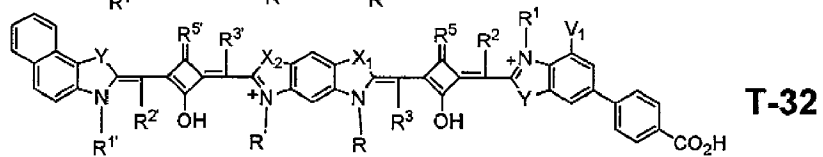
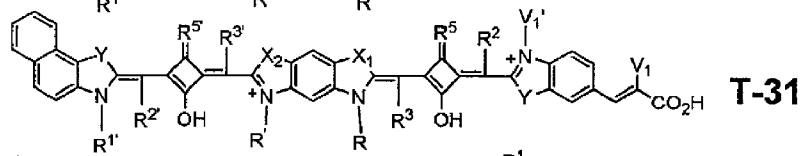
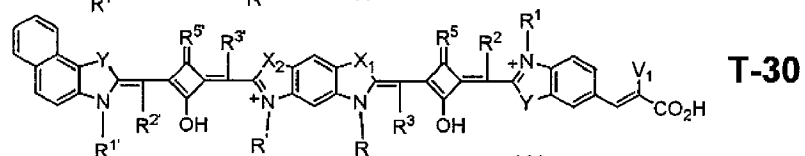
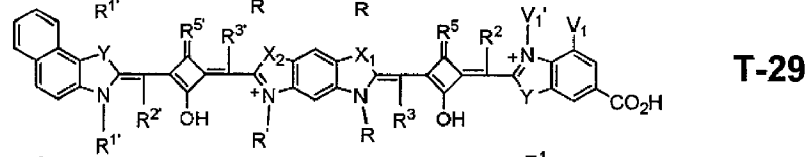
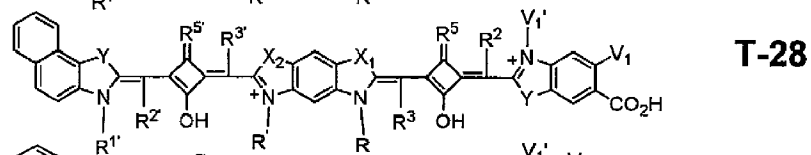
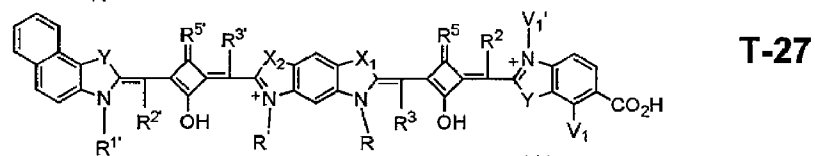
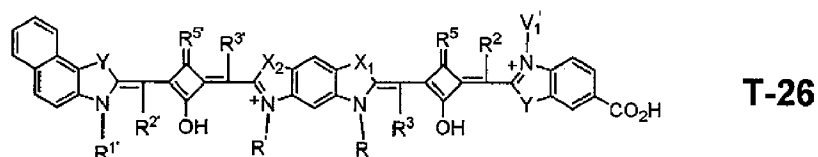
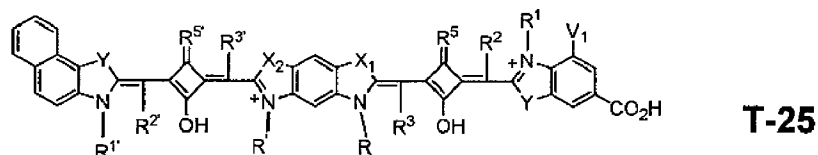
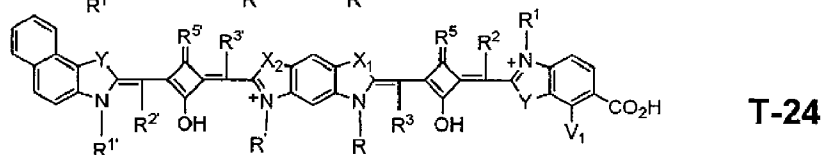
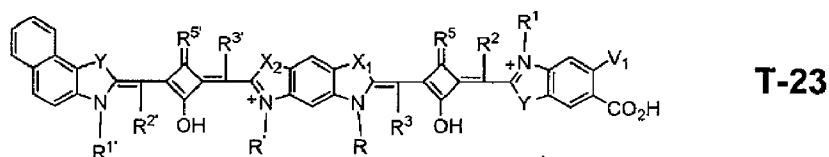
[化17]



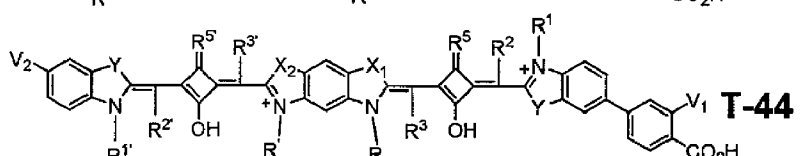
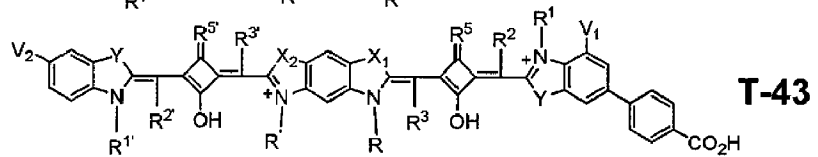
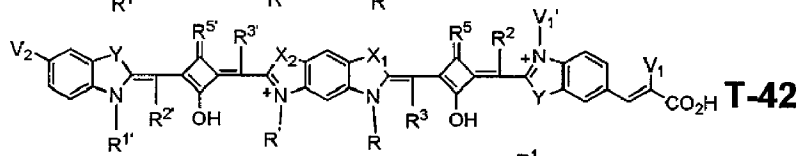
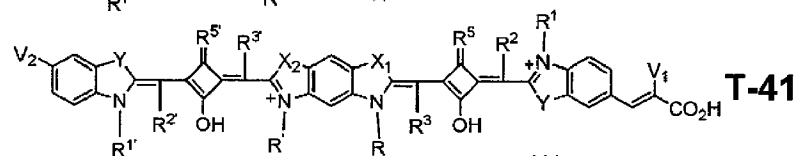
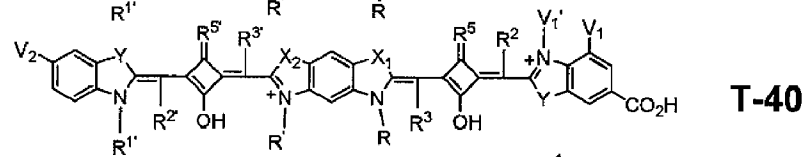
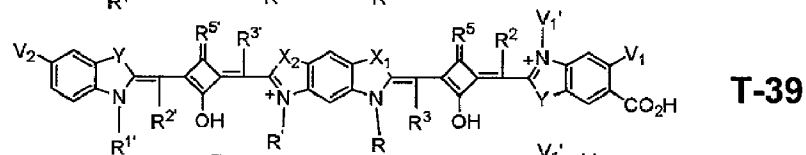
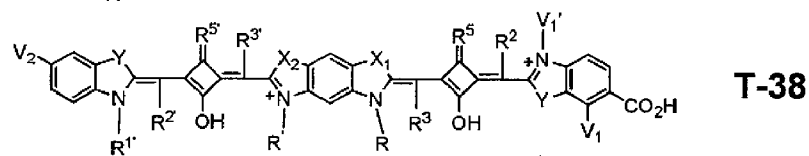
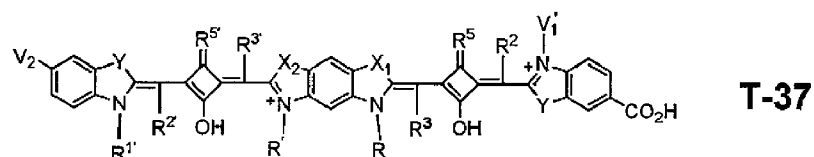
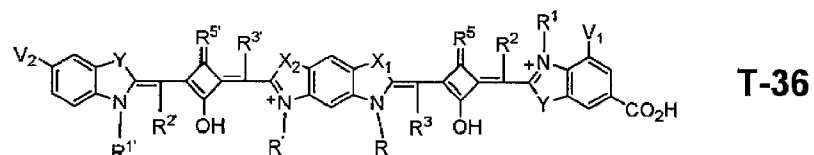
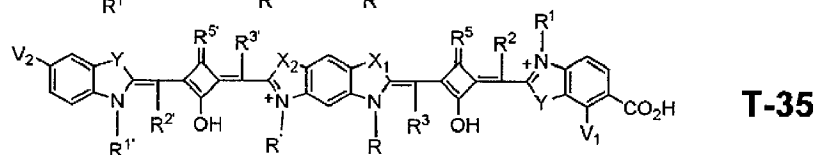
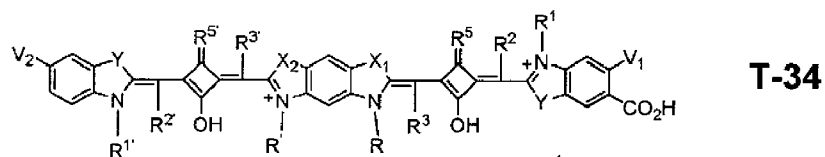
[0056] [化18]



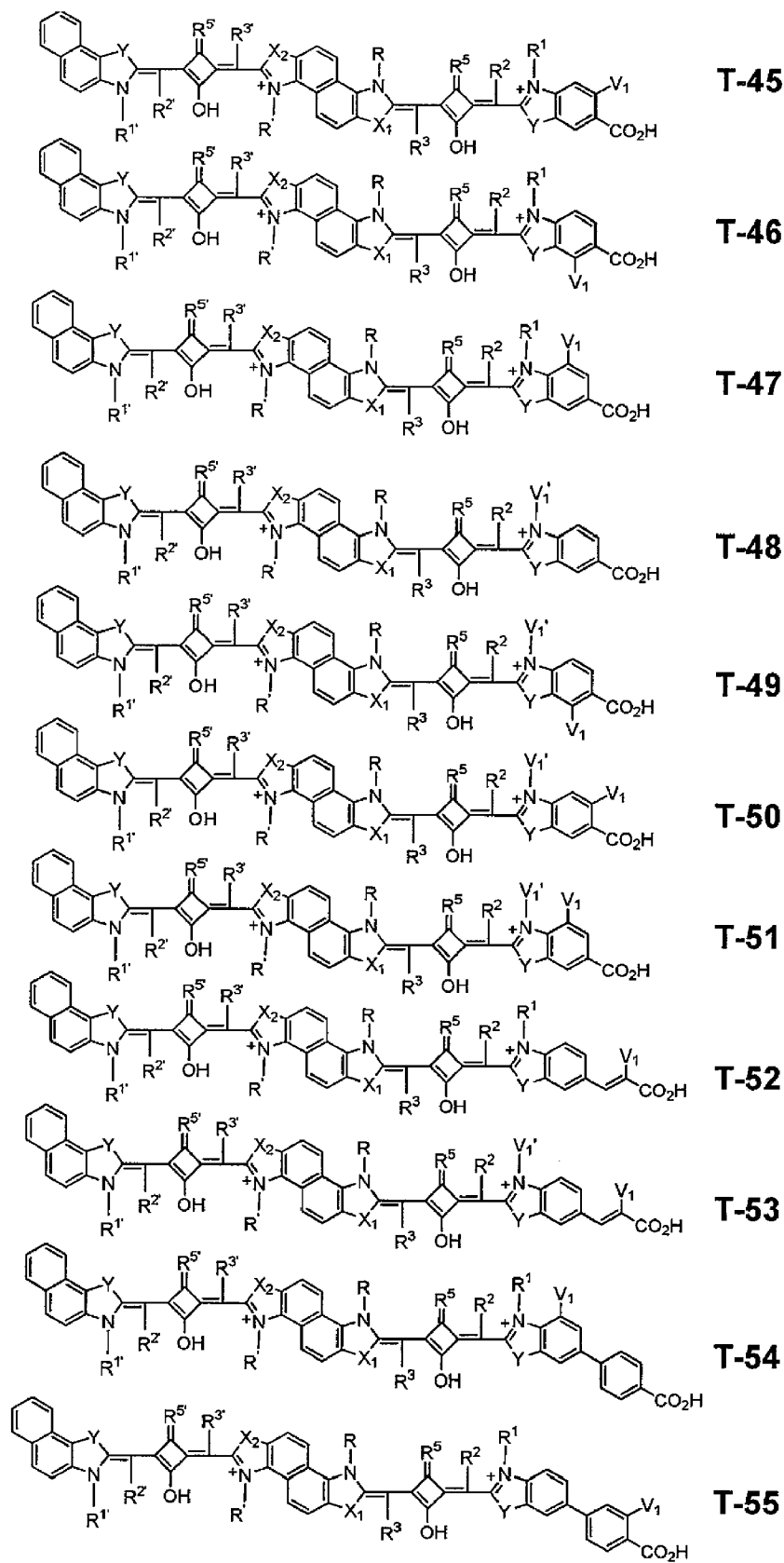
[0057] [化19]



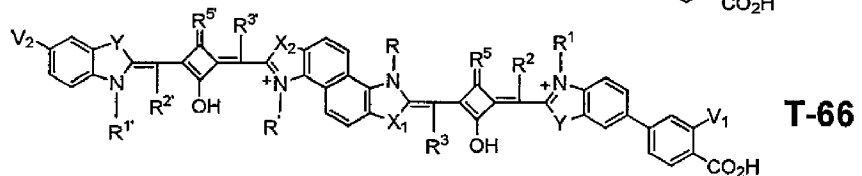
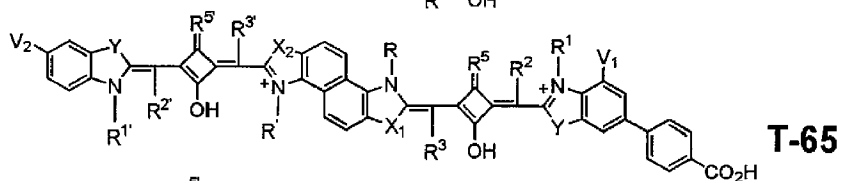
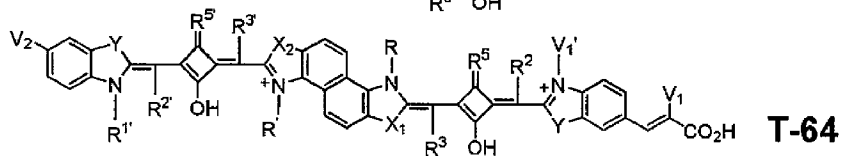
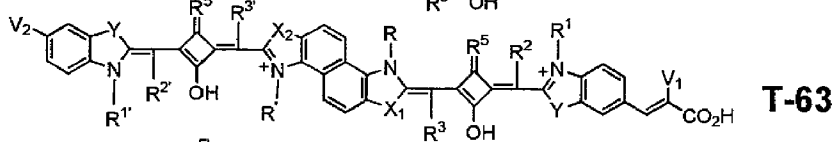
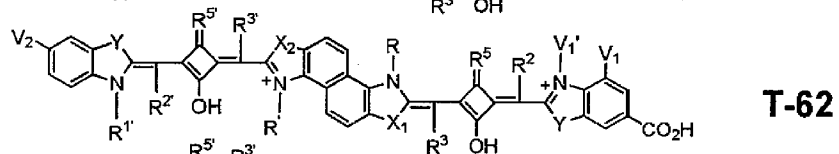
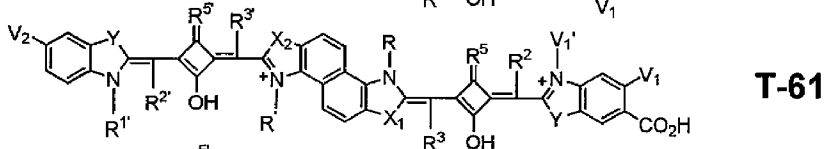
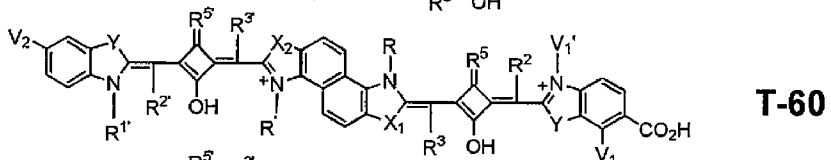
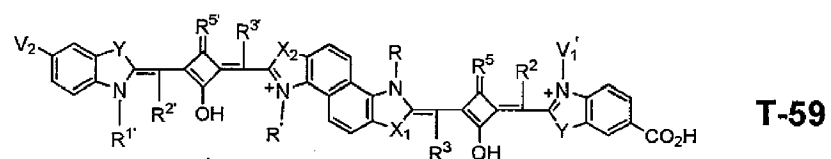
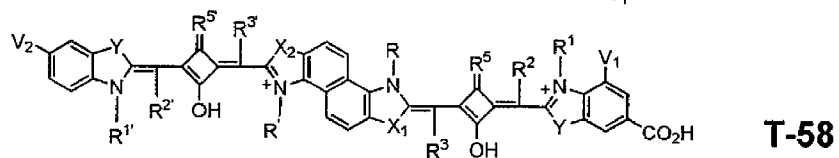
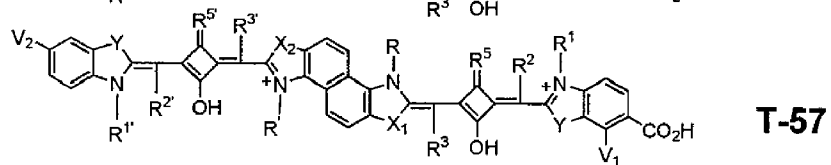
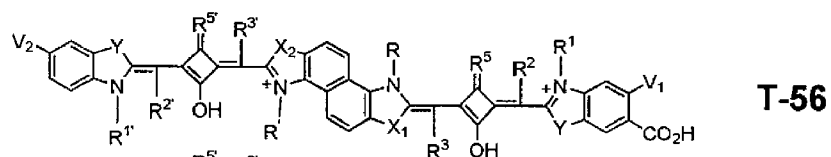
[0058] [化20]



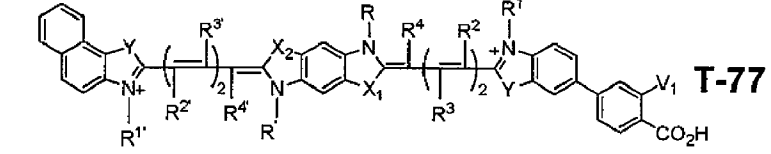
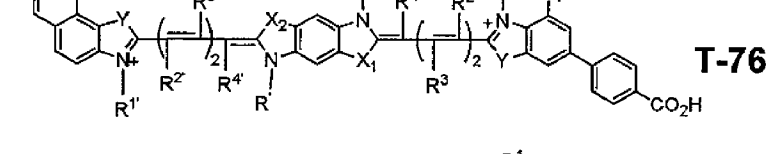
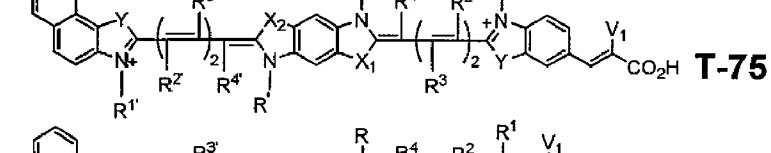
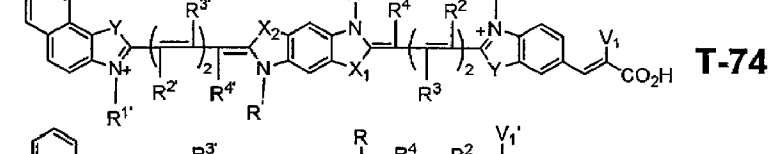
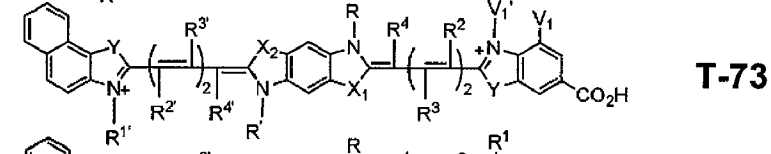
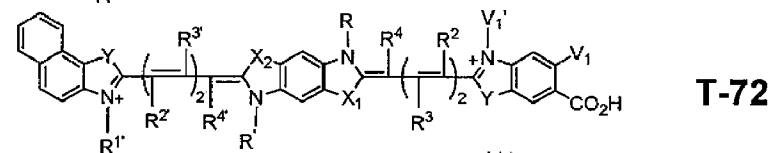
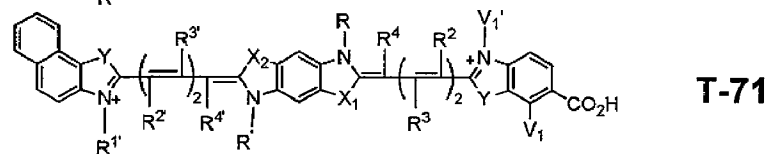
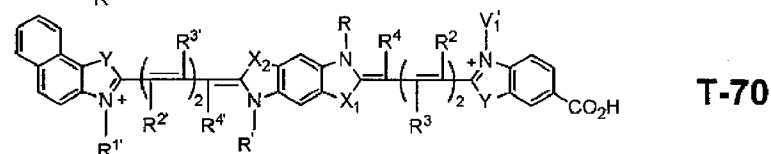
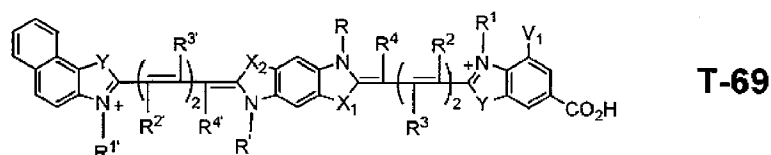
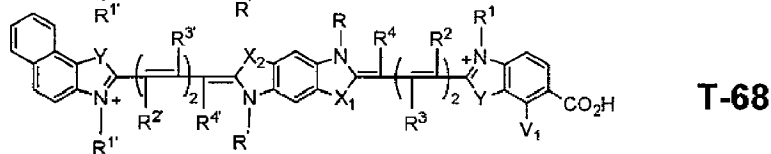
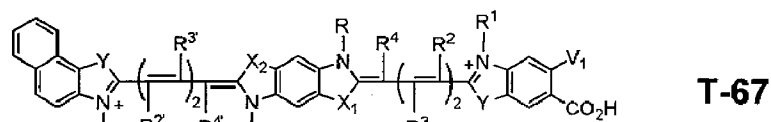
[0059] [化21]



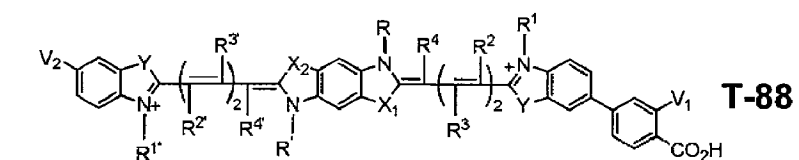
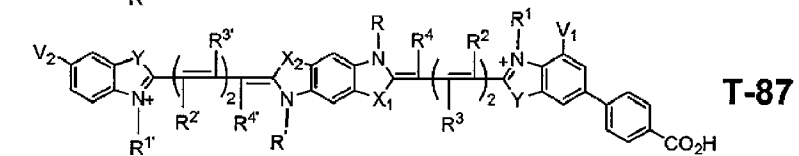
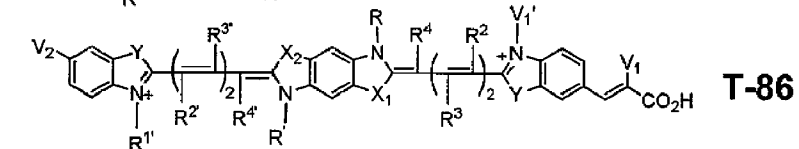
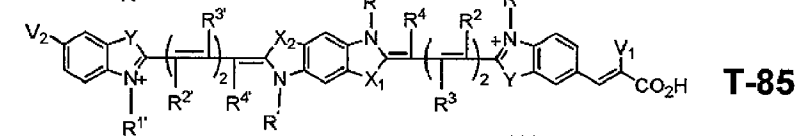
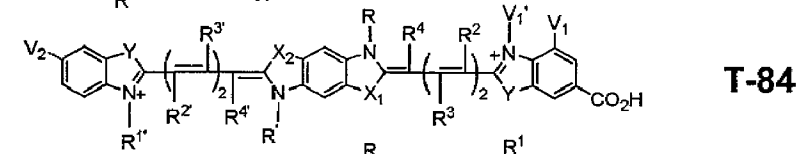
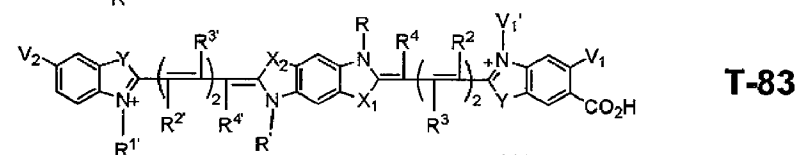
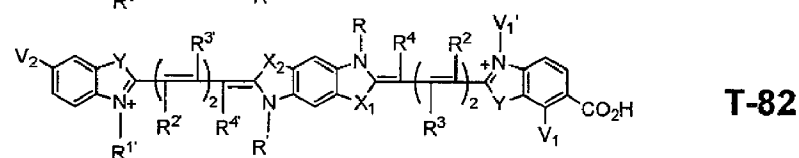
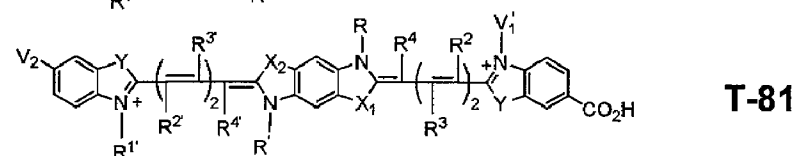
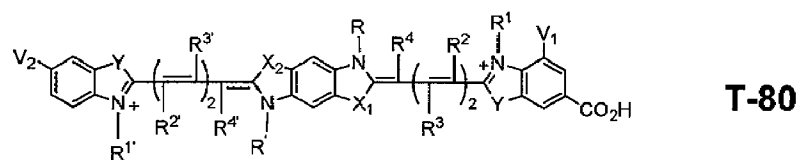
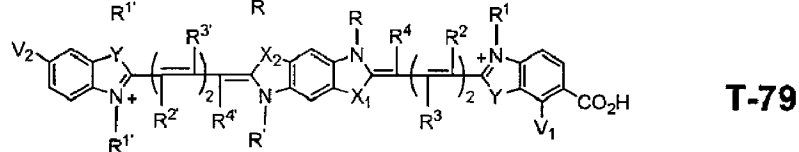
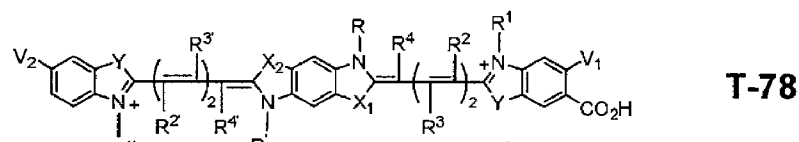
[0060] [化22]



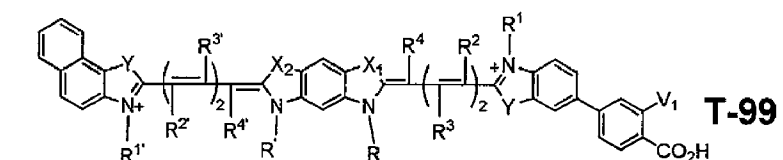
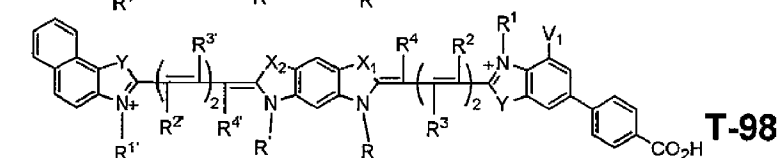
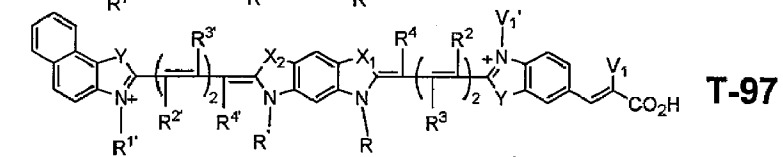
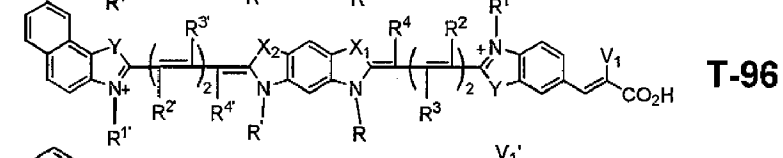
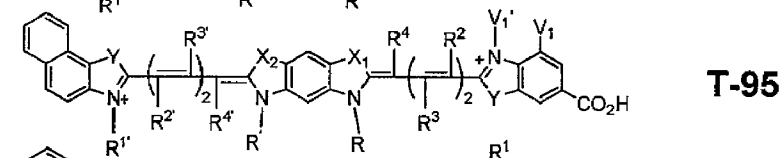
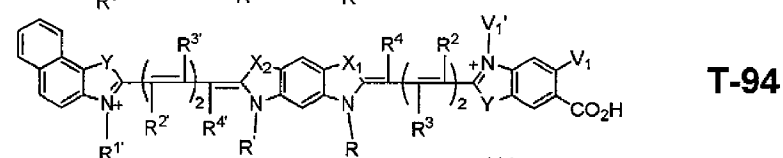
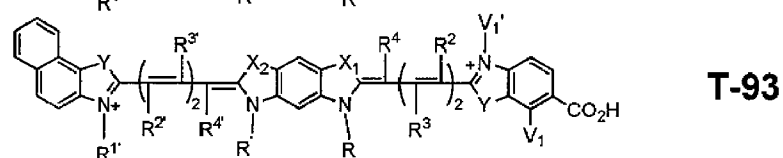
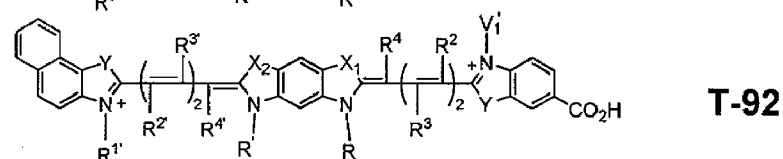
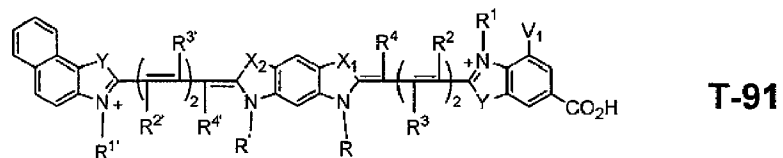
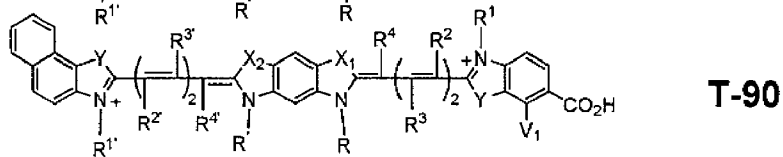
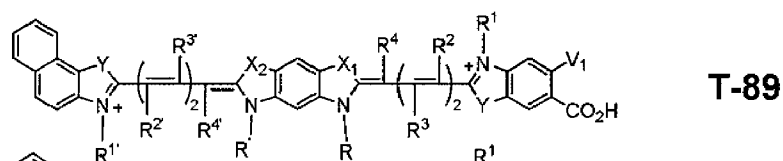
[0061] [化23]



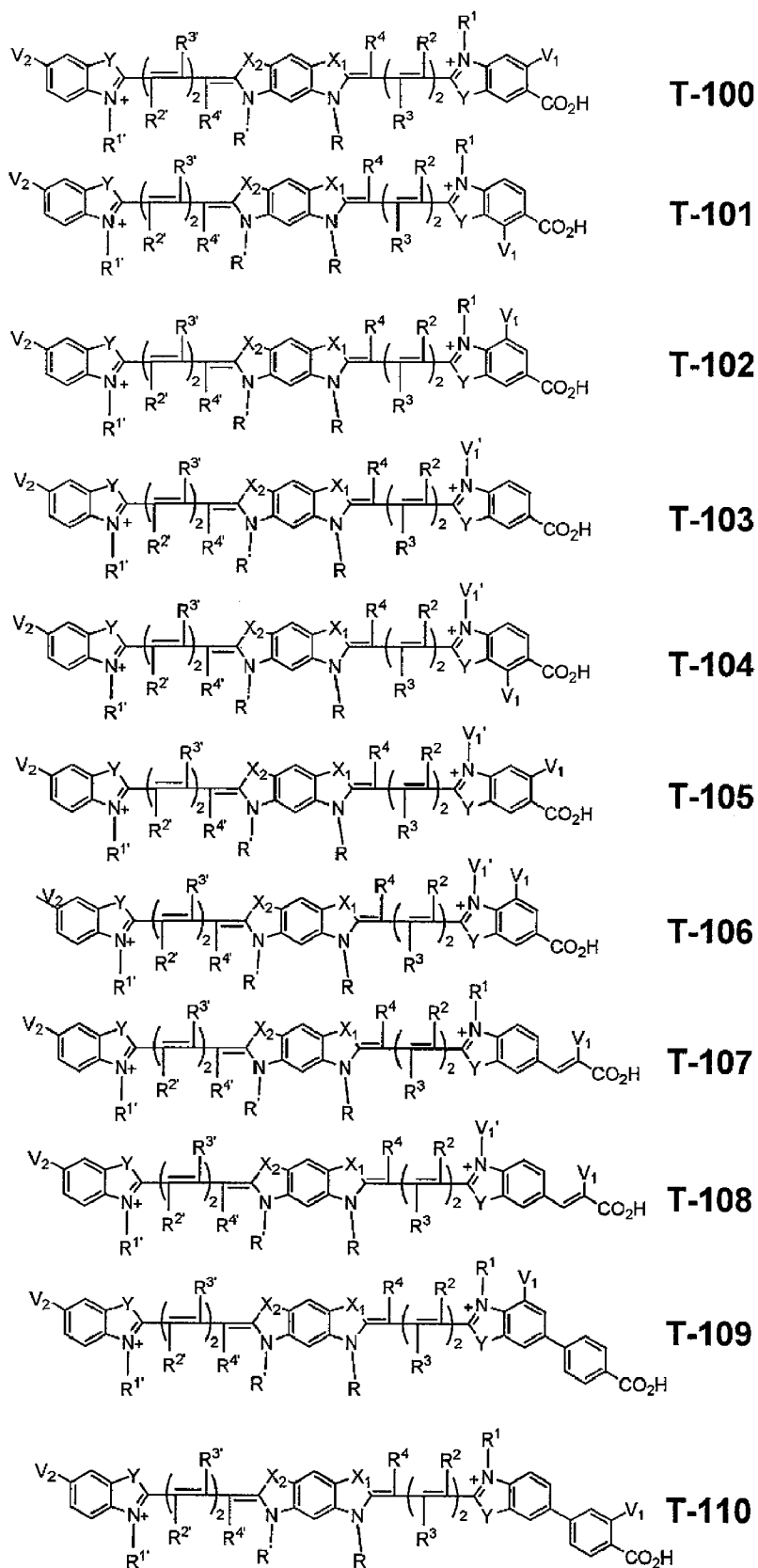
[0062] [化24]



[0063] [化25]



[0064] [化26]



[0065] [表1]

表1

	R	R'	X ₁	X ₂	R ¹	R ²	R ³	R ^{1'}	R ^{2'}	R ^{3'}	R ⁵	R ^{5'}	Y	R ⁶	R ^{6'}	V ₁	V _{1'}
a	C ₁₀ H ₂₁	C ₁₀ H ₂₁	C(CH ₃) ₂	C(CH ₃) ₂	CH ₃	H	H	C ₁₀ H ₂₁	H	H	O	O	C(R ⁶)(R ^{6'})	CH ₃	CH ₃	F	—
a'	C ₁₀ H ₂₁	C ₁₀ H ₂₁	C(CH ₃) ₂	C(CH ₃) ₂	CH ₃	H	H	C ₁₀ H ₂₁	H	H	O	O	C(R ⁶)(R ^{6'})	CH ₃	CH ₃	F	CH ₂ COC ₆ H ₅
a''	C ₁₀ H ₂₁	C ₁₀ H ₂₁	C(CH ₃) ₂	C(CH ₃) ₂	CH ₃	H	H	C ₁₀ H ₂₁	H	H	O	O	C(R ⁶)(R ^{6'})	CH ₃	CH ₃	F	CH ₂ C ₆ H ₄ -4-CO ₂ H
a'''	C ₁₀ H ₂₁	C ₁₀ H ₂₁	C(CH ₃) ₂	C(CH ₃) ₂	CH ₃	H	H	C ₁₀ H ₂₁	H	H	O	O	C(R ⁶)(R ^{6'})	CH ₃	CH ₃	F	CH ₂ C ₆ H ₄ -3-CO ₂ H
b	C ₁₀ H ₂₁	C ₁₀ H ₂₁	C(CH ₃) ₂	C(CH ₃) ₂	CH ₃	H	H	C ₁₀ H ₂₁	H	H	O	O	C(R ⁶)(R ^{6'})	CH ₃	CH ₃	CF ₃	—
c	C ₁₀ H ₂₁	C ₁₀ H ₂₁	C(CH ₃) ₂	C(CH ₃) ₂	CH ₃	H	H	C ₁₀ H ₂₁	H	H	O	O	C(R ⁶)(R ^{6'})	CH ₃	CH ₃	CN	—
d	C ₁₀ H ₂₁	C ₁₀ H ₂₁	C(CH ₃) ₂	C(CH ₃) ₂	CH ₃	H	H	C ₁₀ H ₂₁	H	H	O	O	C(R ⁶)(R ^{6'})	CH ₃	CH ₃	CO ₂ H	—
e	C ₁₀ H ₂₁	C ₁₀ H ₂₁	C(CH ₃) ₂	C(CH ₃) ₂	CH ₃	H	H	C ₁₀ H ₂₁	H	H	O	O	C(R ⁶)(R ^{6'})	CH ₃	CH ₃	CO ₂ Et	—
f	C ₁₀ H ₂₁	C ₁₀ H ₂₁	C(CH ₃) ₂	C(CH ₃) ₂	CH ₃	H	H	C ₁₀ H ₂₁	H	H	O	O	C(R ⁶)(R ^{6'})	CH ₃	CH ₃	CONH ₂	—
g	C ₁₀ H ₂₁	C ₁₀ H ₂₁	C(CH ₃) ₂	C(CH ₃) ₂	CH ₃	H	H	C ₁₀ H ₂₁	H	H	O	O	C(R ⁶)(R ^{6'})	CH ₃	CH ₃	SO ₂ Me	—
h	C ₁₀ H ₂₁	C ₁₀ H ₂₁	C(CH ₃) ₂	C(CH ₃) ₂	CH ₃	H	H	C ₁₀ H ₂₁	H	H	O	O	C(R ⁶)(R ^{6'})	CH ₃	CH ₃	COO ₂ H ₃	—
i	C ₁₀ H ₂₁	C ₁₀ H ₂₁	C(CH ₃) ₂	C(CH ₃) ₂	CH ₃	H	H	C ₁₀ H ₂₁	H	H	O	O	C(R ⁶)(R ^{6'})	CH ₃	CH ₃	C ₆ H ₄ -4-CO ₂ H	—
j	C ₁₀ H ₂₁	C ₁₀ H ₂₁	C(CH ₃) ₂	C(CH ₃) ₂	CH ₃	H	H	C ₁₀ H ₂₁	H	H	O	O	C(R ⁶)(R ^{6'})	CH ₃	CH ₃	C ₆ H ₄ -3-CO ₂ H	—
k	C ₁₀ H ₂₁	C ₁₀ H ₂₁	C(CH ₃) ₂	C(CH ₃) ₂	CH ₃	CH ₃	CH ₃	C ₁₀ H ₂₁	CH ₃	CH ₃	O	O	C(R ⁶)(R ^{6'})	CH ₃	CH ₃	CO ₂ H	—
l	C ₁₀ H ₂₁	C ₁₀ H ₂₁	C(CH ₃) ₂	C(CH ₃) ₂	CH ₃	CH ₃	CH ₃	C ₁₀ H ₂₁	CH ₃	CH ₃	O	O	C(R ⁶)(R ^{6'})	CH ₃	CH ₃	C ₆ H ₄ -4-CO ₂ H	—
m	C ₁₀ H ₂₁	C ₁₀ H ₂₁	C(CH ₃) ₂	C(CH ₃) ₂	CH ₃	CH ₃	CH ₃	C ₁₀ H ₂₁	CH ₃	CH ₃	O	O	C(R ⁶)(R ^{6'})	CH ₃	CH ₃	C ₆ H ₄ -3-CO ₂ H	—
n	C ₁₀ H ₂₁	C ₁₀ H ₂₁	C(CH ₃) ₂	C(CH ₃) ₂	CH ₃	CH ₃	CH ₃	C ₁₀ H ₂₁	CH ₃	CH ₃	O	O	C(R ⁶)(R ^{6'})	CH ₃	CH ₃	C ₆ H ₄ -4-CO ₂ H	—
o	C ₉ H ₁₁	C ₉ H ₁₁	C(CH ₃) ₂	C(CH ₃) ₂	C ₆ H ₁₁	H	H	C ₉ H ₁₁	H	H	O	O	C(R ⁶)(R ^{6'})	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	CO ₂ H	—
p	C ₉ H ₁₁	C ₉ H ₁₁	C(CH ₃) ₂	C(CH ₃) ₂	C ₆ H ₁₁	H	H	C ₉ H ₁₁	H	H	O	O	C(R ⁶)(R ^{6'})	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	CO ₂ H	—
q	C ₉ H ₁₁	C ₉ H ₁₁	C(CH ₃) ₂	C(CH ₃) ₂	C ₆ H ₁₁	H	H	C ₉ H ₁₁	H	H	O	O	C(R ⁶)(R ^{6'})	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	CO ₂ H	—
r	C ₈ H ₁₇	C ₈ H ₁₇	S	S	C ₈ H ₁₇	CH ₃	CH ₃	C ₈ H ₁₇	CH ₃	CH ₃	O	O	S	—	—	CO ₂ H	—
s	C ₈ H ₁₇	C ₈ H ₁₇	S	S	C ₈ H ₁₇	CH ₃	CH ₃	C ₈ H ₁₇	CH ₃	CH ₃	O	O	C(R ⁶)(R ^{6'})	CH ₃	CH ₃	F	—
t	C ₁₀ H ₂₁	C ₁₀ H ₂₁	S	S	C ₁₀ H ₂₁	H	H	C ₁₀ H ₂₁	H	H	O	O	C(R ⁶)(R ^{6'})	CH ₃	CH ₃	CO ₂ H	—
u	C ₁₀ H ₂₁	C ₁₀ H ₂₁	S	S	C ₁₀ H ₂₁	H	H	C ₁₀ H ₂₁	H	H	O	O	S	—	—	CF ₃	—
v	CH ₃	CH ₃	C(CH ₃) ₂	C(CH ₃) ₂	CH ₃	H	H	C ₁₀ H ₂₁	H	H	O	O	S	—	—	CO ₂ H	—
w	C ₁₀ H ₂₁	C ₁₀ H ₂₁	C(CH ₃) ₂	C(CH ₃) ₂	C ₁₀ H ₂₁	H	H	C ₁₀ H ₂₁	H	H	O	O	C(R ⁶)(R ^{6'})	CH ₃	CH ₃	CN	—
x	C ₁₀ H ₂₁	C ₁₀ H ₂₁	C(CH ₃) ₂	C(CH ₃) ₂	C ₁₀ H ₂₁	H	H	C ₁₀ H ₂₁	H	H	O	O	C(R ⁶)(R ^{6'})	CH ₃	CH ₃	CO ₂ H	—
y	C ₁₀ H ₂₁	C ₁₀ H ₂₁	C(CH ₃) ₂	C(CH ₃) ₂	C ₁₀ H ₂₁	H	H	C ₁₀ H ₂₁	H	H	O	O	C(R ⁶)(R ^{6'})	CH ₃	CH ₃	CO ₂ H	—
z	C ₁₀ H ₂₁	C ₁₀ H ₂₁	C(CH ₃) ₂	C(CH ₃) ₂	C ₁₀ H ₂₁	H	H	C ₁₀ H ₂₁	H	H	O	O	C(R ⁶)(R ^{6'})	CH ₃	CH ₃	CH ₃	—

[0066] [表2]

表2

	R	R'	X ₁	X ₂	R ¹	R ²	R ³	R ^{1'}	R ^{2'}	R ^{3'}	R ⁵	R ⁶	Y	R ⁶	R ⁶	R ⁶	V ₁	V ₁ '	V ₂
a	C ₁₀ H ₂₁	C ₁₀ H ₂₁	C(CH ₃) ₂	C(CH ₃) ₂	CH ₃	H	H	C ₁₀ H ₂₁	H	H	O	O	C(R ⁶)(R ⁶)	CH ₃	CH ₃	CH ₃	F	—	OC ₄ H ₉
a'	C ₁₀ H ₂₁	C ₁₀ H ₂₁	C(CH ₃) ₂	C(CH ₃) ₂	CH ₃	H	H	C ₁₀ H ₂₁	H	H	O	O	C(R ⁶)(R ⁶)	CH ₃	CH ₃	CH ₃	F	CH ₂ COOC ₆ H ₅	OC ₄ H ₉
a''	C ₁₀ H ₂₁	C ₁₀ H ₂₁	C(CH ₃) ₂	C(CH ₃) ₂	CH ₃	H	H	C ₁₀ H ₂₁	H	H	O	O	C(R ⁶)(R ⁶)	CH ₃	CH ₃	CH ₃	F	CH ₂ C ₆ H ₄ -4-CO ₂ H	OC ₄ H ₉
b	C ₁₀ H ₂₁	C ₁₀ H ₂₁	C(CH ₃) ₂	C(CH ₃) ₂	CH ₃	H	H	C ₁₀ H ₂₁	H	H	O	O	C(R ⁶)(R ⁶)	CH ₃	CH ₃	CH ₃	F	—	C ₆ H ₄ N(Ph) ₂
c	C ₁₀ H ₂₁	C ₁₀ H ₂₁	C(CH ₃) ₂	C(CH ₃) ₂	CH ₃	H	H	C ₁₀ H ₂₁	H	H	O	O	C(R ⁶)(R ⁶)	CH ₃	CH ₃	CH ₃	F	—	N(4-ter-C ₄ H ₉ -Ph) ₂
d	C ₁₀ H ₂₁	C ₁₀ H ₂₁	C(CH ₃) ₂	C(CH ₃) ₂	CH ₃	H	H	C ₁₀ H ₂₁	H	H	O	O	C(R ⁶)(R ⁶)	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CF ₃	—	OC ₄ H ₉
e	C ₁₀ H ₂₁	C ₁₀ H ₂₁	C(CH ₃) ₂	C(CH ₃) ₂	CH ₃	H	H	C ₁₀ H ₂₁	H	H	O	O	C(R ⁶)(R ⁶)	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CF ₃	—	N(4-ter-C ₄ H ₉ -Ph) ₂
f	C ₁₀ H ₂₁	C ₁₀ H ₂₁	C(CH ₃) ₂	C(CH ₃) ₂	CH ₃	H	H	C ₁₀ H ₂₁	H	H	O	O	C(R ⁶)(R ⁶)	CH ₃	CH ₃	CH ₃	GN	—	OC ₄ H ₉
g	C ₁₀ H ₂₁	C ₁₀ H ₂₁	C(CH ₃) ₂	C(CH ₃) ₂	CH ₃	H	H	C ₁₀ H ₂₁	H	H	O	O	C(R ⁶)(R ⁶)	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CO ₂ H	—	N(4-ter-C ₄ H ₉ -Ph) ₂
h	C ₁₀ H ₂₁	C ₁₀ H ₂₁	C(CH ₃) ₂	C(CH ₃) ₂	CH ₃	H	H	C ₁₀ H ₂₁	H	H	O	O	C(R ⁶)(R ⁶)	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CO ₂ H	—	OC ₄ H ₉
i	C ₁₀ H ₂₁	C ₁₀ H ₂₁	C(CH ₃) ₂	C(CH ₃) ₂	CH ₃	H	H	C ₁₀ H ₂₁	H	H	O	O	C(R ⁶)(R ⁶)	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CO ₂ H	—	C ₆ H ₄ N(Ph) ₂
j	C ₁₀ H ₂₁	C ₁₀ H ₂₁	C(CH ₃) ₂	C(CH ₃) ₂	CH ₃	H	H	C ₁₀ H ₂₁	H	H	O	O	C(R ⁶)(R ⁶)	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CO ₂ H	—	N(4-ter-C ₄ H ₉ -Ph) ₂
k	C ₁₀ H ₂₁	C ₁₀ H ₂₁	C(CH ₃) ₂	C(CH ₃) ₂	CH ₃	H	H	C ₁₀ H ₂₁	H	H	O	O	C(R ⁶)(R ⁶)	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CO ₂ Et	—	OC ₄ H ₉
l	C ₁₀ H ₂₁	C ₁₀ H ₂₁	C(CH ₃) ₂	C(CH ₃) ₂	CH ₃	H	H	C ₁₀ H ₂₁	H	H	O	O	C(R ⁶)(R ⁶)	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CO ₂ Et	—	N(4-ter-C ₄ H ₉ -Ph) ₂
m	C ₁₀ H ₂₁	C ₁₀ H ₂₁	C(CH ₃) ₂	C(CH ₃) ₂	CH ₃	H	H	C ₁₀ H ₂₁	H	H	O	O	C(R ⁶)(R ⁶)	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CONH ₂	—	OC ₄ H ₉
n	C ₁₀ H ₂₁	C ₁₀ H ₂₁	C(CH ₃) ₂	C(CH ₃) ₂	CH ₃	H	H	C ₁₀ H ₂₁	H	H	O	O	C(R ⁶)(R ⁶)	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CONH ₂	—	N(4-ter-C ₄ H ₉ -Ph) ₂
o	C ₁₀ H ₂₁	C ₁₀ H ₂₁	C(CH ₃) ₂	C(CH ₃) ₂	CH ₃	H	H	C ₁₀ H ₂₁	H	H	O	O	C(R ⁶)(R ⁶)	CH ₃	CH ₃	CH ₃	SO ₂ Me	—	OC ₄ H ₉
p	C ₁₀ H ₂₁	C ₁₀ H ₂₁	C(CH ₃) ₂	C(CH ₃) ₂	CH ₃	H	H	C ₁₀ H ₂₁	H	H	O	O	C(R ⁶)(R ⁶)	CH ₃	CH ₃	CH ₃	SO ₂ Me	—	N(4-ter-C ₄ H ₉ -Ph) ₂
q	C ₁₀ H ₂₁	C ₁₀ H ₂₁	C(CH ₃) ₂	C(CH ₃) ₂	CH ₃	H	H	C ₁₀ H ₂₁	H	H	O	O	C(R ⁶)(R ⁶)	CH ₃	CH ₃	CH ₃	COOC ₆ H ₅	—	OC ₄ H ₉
r	C ₁₀ H ₂₁	C ₁₀ H ₂₁	C(CH ₃) ₂	C(CH ₃) ₂	CH ₃	H	H	C ₁₀ H ₂₁	H	H	O	O	C(R ⁶)(R ⁶)	CH ₃	CH ₃	CH ₃	COOC ₆ H ₅	—	N(4-ter-C ₄ H ₉ -Ph) ₂
s	C ₁₀ H ₂₁	C ₁₀ H ₂₁	C(CH ₃) ₂	C(CH ₃) ₂	CH ₃	H	H	C ₁₀ H ₂₁	H	H	O	O	C(R ⁶)(R ⁶)	CH ₃	CH ₃	CH ₃	C ₆ H ₄ -4-CO ₂ H	—	OC ₄ H ₉
t	C ₁₀ H ₂₁	C ₁₀ H ₂₁	C(CH ₃) ₂	C(CH ₃) ₂	CH ₃	H	H	C ₁₀ H ₂₁	H	H	O	O	C(R ⁶)(R ⁶)	CH ₃	CH ₃	CH ₃	C ₆ H ₄ -4-CO ₂ H	—	N(4-ter-C ₄ H ₉ -Ph) ₂
u	C ₁₀ H ₂₁	C ₁₀ H ₂₁	C(CH ₃) ₂	C(CH ₃) ₂	CH ₃	H	H	C ₁₀ H ₂₁	H	H	O	O	C(R ⁶)(R ⁶)	CH ₃	CH ₃	CH ₃	C ₆ H ₄ -4-CO ₂ H	—	OC ₄ H ₉
v	C ₁₀ H ₂₁	C ₁₀ H ₂₁	C(CH ₃) ₂	C(CH ₃) ₂	CH ₃	H	H	C ₁₀ H ₂₁	H	H	O	O	C(R ⁶)(R ⁶)	CH ₃	CH ₃	CH ₃	C ₆ H ₄ -3-CO ₂ H	—	N(4-ter-C ₄ H ₉ -Ph) ₂
w	C ₁₀ H ₂₁	C ₁₀ H ₂₁	C(CH ₃) ₂	C(CH ₃) ₂	CH ₃	H	H	C ₁₀ H ₂₁	H	H	O	O	C(R ⁶)(R ⁶)	CH ₃	CH ₃	CH ₃	C ₆ H ₄ -3-CO ₂ H	—	OC ₄ H ₉
x	C ₁₀ H ₂₁	C ₁₀ H ₂₁	C(CH ₃) ₂	C(CH ₃) ₂	CH ₃	H	H	C ₁₀ H ₂₁	H	H	O	O	C(R ⁶)(R ⁶)	CH ₃	CH ₃	CH ₃	C ₆ H ₄ -3-CO ₂ H	—	N(4-ter-C ₄ H ₉ -Ph) ₂
y	C ₁₀ H ₂₁	C ₁₀ H ₂₁	C(CH ₃) ₂	C(CH ₃) ₂	C ₁₀ H ₂₁	H	H	C ₁₀ H ₂₁	H	H	O	O	C(R ⁶)(R ⁶)	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CO ₂ H	—	N(4-ter-C ₄ H ₉ -Ph) ₂
z	C ₁₀ H ₂₁	C ₁₀ H ₂₁	C(CH ₃) ₂	C(CH ₃) ₂	C ₁₀ H ₂₁	H	H	C ₁₀ H ₂₁	H	H	O	O	C(R ⁶)(R ⁶)	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	—	N(4-ter-C ₄ H ₉ -Ph) ₂

[0067] [表3]

表3

	R	R'	X ₁	X ₂	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	R ⁶	Y	R ⁶	R ⁶	V ₁	V ₁ '
a	C ₁₀ H ₂₁	C ₁₀ H ₂₁	C(CH ₃) ₂	C(CH ₃) ₂	CH ₃	H	H	H	H	CH ₃	C(R ⁶)(R ⁶)	CH ₃	CH ₃	F	—
a'	C ₁₀ H ₂₁	C ₁₀ H ₂₁	C(CH ₃) ₂	C(CH ₃) ₂	CH ₃	H	H	H	H	CH ₃	C(R ⁶)(R ⁶)	CH ₃	CH ₃	F	CH ₂ COC ₆ H ₅
a''	C ₁₀ H ₂₁	C ₁₀ H ₂₁	C(CH ₃) ₂	C(CH ₃) ₂	CH ₃	H	H	H	H	CH ₃	C(R ⁶)(R ⁶)	CH ₃	CH ₃	F	CH ₂ C ₆ H ₄ -4-CO ₂ H
b	C ₁₀ H ₂₁	C ₁₀ H ₂₁	C(CH ₃) ₂	C(CH ₃) ₂	CH ₃	H	H	H	H	CH ₃	C(R ⁶)(R ⁶)	CH ₃	CH ₃	CF ₃	—
c	C ₁₀ H ₂₁	C ₁₀ H ₂₁	C(CH ₃) ₂	C(CH ₃) ₂	CH ₃	H	H	H	H	CH ₃	C(R ⁶)(R ⁶)	CH ₃	CH ₃	CN	—
d	C ₁₀ H ₂₁	C ₁₀ H ₂₁	C(CH ₃) ₂	C(CH ₃) ₂	CH ₃	H	H	H	H	CH ₃	C(R ⁶)(R ⁶)	CH ₃	CH ₃	CO ₂ H	—
e	C ₁₀ H ₂₁	C ₁₀ H ₂₁	C(CH ₃) ₂	C(CH ₃) ₂	CH ₃	H	H	H	H	CH ₃	C(R ⁶)(R ⁶)	CH ₃	CH ₃	CO ₂ Et	—
f	C ₁₀ H ₂₁	C ₁₀ H ₂₁	C(CH ₃) ₂	C(CH ₃) ₂	CH ₃	H	H	H	H	CH ₃	C(R ⁶)(R ⁶)	CH ₃	CH ₃	CONH ₂	—
g	C ₁₀ H ₂₁	C ₁₀ H ₂₁	C(CH ₃) ₂	C(CH ₃) ₂	CH ₃	H	H	H	H	CH ₃	C(R ⁶)(R ⁶)	CH ₃	CH ₃	SO ₂ Me	—
h	C ₁₀ H ₂₁	C ₁₀ H ₂₁	C(CH ₃) ₂	C(CH ₃) ₂	CH ₃	H	H	H	H	CH ₃	C(R ⁶)(R ⁶)	CH ₃	CH ₃	COC ₆ H ₅	—
i	C ₁₀ H ₂₁	C ₁₀ H ₂₁	C(CH ₃) ₂	C(CH ₃) ₂	CH ₃	H	H	H	H	CH ₃	C(R ⁶)(R ⁶)	CH ₃	CH ₃	NO ₂	—
j	C ₁₀ H ₂₁	C ₁₀ H ₂₁	C(CH ₃) ₂	C(CH ₃) ₂	CH ₃	H	H	H	H	CH ₃	C(R ⁶)(R ⁶)	CH ₃	CH ₃	SO ₃ ⁻	—
k	C ₁₀ H ₂₁	C ₁₀ H ₂₁	C(CH ₃) ₂	C(CH ₃) ₂	CH ₃	H	H	H	H	CH ₃	C(R ⁶)(R ⁶)	CH ₃	CH ₃	2-pyrimidinyl	—
l	C ₁₀ H ₂₁	C ₁₀ H ₂₁	C(CH ₃) ₂	C(CH ₃) ₂	CH ₃	H	H	H	H	CH ₃	C(R ⁶)(R ⁶)	CH ₃	CH ₃	2-thienyl	—
m	C ₁₀ H ₂₁	C ₁₀ H ₂₁	C(CH ₃) ₂	C(CH ₃) ₂	CH ₃	H	H	H	H	CH ₃	C(R ⁶)(R ⁶)	CH ₃	CH ₃	2-pyridyl	—
n	C ₁₀ H ₂₁	C ₁₀ H ₂₁	C(CH ₃) ₂	C(CH ₃) ₂	CH ₃	H	H	H	H	CH ₃	C(R ⁶)(R ⁶)	CH ₃	CH ₃	C ₆ H ₄ -4-CO ₂ H	—
o	C ₁₀ H ₂₁	C ₁₀ H ₂₁	C(CH ₃) ₂	C(CH ₃) ₂	CH ₃	H	H	H	H	CH ₃	C(R ⁶)(R ⁶)	CH ₃	CH ₃	C ₆ H ₄ -3-CO ₂ H	—
p	C ₁₀ H ₂₁	C ₁₀ H ₂₁	C(CH ₃) ₂	C(CH ₃) ₂	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	C(R ⁶)(R ⁶)	CH ₃	CH ₃	CO ₂ H	—
q	C ₁₀ H ₂₁	C ₁₀ H ₂₁	C(CH ₃) ₂	C(CH ₃) ₂	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	C(R ⁶)(R ⁶)	CH ₃	CH ₃	C ₆ H ₄ -4-CO ₂ H	—
r	C ₁₀ H ₂₁	C ₁₀ H ₂₁	C(CH ₃) ₂	C(CH ₃) ₂	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	C(R ⁶)(R ⁶)	CH ₃	CH ₃	CO ₂ H	—
s	C ₁₀ H ₂₁	C ₁₀ H ₂₁	C(CH ₃) ₂	C(CH ₃) ₂	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	C(R ⁶)(R ⁶)	CH ₃	CH ₃	C ₆ H ₄ -4-CO ₂ H	—
t	C ₆ H ₁₁	C ₆ H ₁₁	C(CH ₃) ₂	C(CH ₃) ₂	C ₆ H ₁₁	H	H	H	H	C ₆ H ₁₁	C(R ⁶)(R ⁶)	C ₆ H ₁₁	C ₆ H ₇	CO ₂ H	—
u	C ₆ H ₁₁	C ₆ H ₁₁	C(CH ₃) ₂	C(CH ₃) ₂	C ₆ H ₁₂	H	H	H	H	C ₆ H ₁₂	C(R ⁶)(R ⁶)	C ₆ H ₁₂	C ₆ H ₇	C ₆ H ₄ -4-CO ₂ H	—
v	C ₆ H ₁₁	C ₆ H ₁₁	C(CH ₃) ₂	C(CH ₃) ₂	C ₆ H ₁₁	H	H	H	H	C ₆ H ₁₁	S	—	—	CO ₂ H	—
w	C ₆ H ₁₇	C ₆ H ₁₇	S	S	C ₆ H ₁₇	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	C ₆ H ₁₇	C(R ⁶)	CH ₃	CH ₃	F	—
x	C ₆ H ₁₇	C ₆ H ₁₇	S	S	C ₆ H ₁₇	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	C ₆ H ₁₇	C(R ⁶)	CH ₃	CH ₃	CO ₂ H	—
y	C ₁₀ H ₂₁	C ₁₀ H ₂₁	S	S	C ₁₀ H ₂₁	H	H	H	H	C ₁₀ H ₂₁	S	—	—	CF ₃	—
z	C ₁₀ H ₂₁	C ₁₀ H ₂₁	S	S	C ₁₀ H ₂₁	H	H	H	H	C ₁₀ H ₂₁	S	—	—	CO ₂ H	—

[0068] [表4]

表4

	R	R'	X ₁	X ₂	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ^{1'}	R ^{2'}	R ^{3'}	R ^{4'}	Y	R ⁶	R ^{6'}	V ₁	V _{1'}	V ₂
a	C ₁₀ H ₂₁	C ₁₀ H ₂₁	C(OH) ₂	C(OH) ₂	CH ₃	H	H	H	C ₁₀ H ₂₁	H	H	H	C(R ⁶)(R ^{6'})	CH ₃	CH ₃	F	—	OC ₄ H ₉
a'	C ₁₀ H ₂₁	C ₁₀ H ₂₁	C(OH) ₂	C(OH) ₂	CH ₃	H	H	H	C ₁₀ H ₂₁	H	H	H	C(R ⁶)(R ^{6'})	CH ₃	CH ₃	F	CH ₂ COOC ₆ H ₅	OC ₄ H ₉
a''	C ₁₀ H ₂₁	C ₁₀ H ₂₁	C(OH) ₂	C(OH) ₂	CH ₃	H	H	H	C ₁₀ H ₂₁	H	H	H	C(R ⁶)(R ^{6'})	CH ₃	CH ₃	F	CH ₂ OC ₆ H ₄ -4-CO ₂ H	OC ₄ H ₉
b	C ₁₀ H ₂₁	C ₁₀ H ₂₁	C(OH) ₂	C(OH) ₂	CH ₃	H	H	H	C ₁₀ H ₂₁	H	H	H	C(R ⁶)(R ^{6'})	CH ₃	CH ₃	F	—	C ₆ H ₄ N(Ph) ₂
c	C ₁₀ H ₂₁	C ₁₀ H ₂₁	C(OH) ₂	C(OH) ₂	CH ₃	H	H	H	C ₁₀ H ₂₁	H	H	H	C(R ⁶)(R ^{6'})	CH ₃	CH ₃	F	—	N(4-ter-C ₄ H ₉ -Ph) ₂
d	C ₁₀ H ₂₁	C ₁₀ H ₂₁	C(OH) ₂	C(OH) ₂	CH ₃	H	H	H	C ₁₀ H ₂₁	H	H	H	C(R ⁶)(R ^{6'})	CH ₃	CH ₃	CF ₃	—	OC ₄ H ₉
e	C ₁₀ H ₂₁	C ₁₀ H ₂₁	C(OH) ₂	C(OH) ₂	CH ₃	H	H	H	C ₁₀ H ₂₁	H	H	H	C(R ⁶)(R ^{6'})	CH ₃	CH ₃	CF ₃	—	N(4-ter-C ₄ H ₉ -Ph) ₂
f	C ₁₀ H ₂₁	C ₁₀ H ₂₁	C(OH) ₂	C(OH) ₂	CH ₃	H	H	H	C ₁₀ H ₂₁	H	H	H	C(R ⁶)(R ^{6'})	CH ₃	CH ₃	CF ₃	—	OC ₄ H ₉
g	C ₁₀ H ₂₁	C ₁₀ H ₂₁	C(OH) ₂	C(OH) ₂	CH ₃	H	H	H	C ₁₀ H ₂₁	H	H	H	C(R ⁶)(R ^{6'})	CH ₃	CH ₃	CF ₃	—	N(4-ter-C ₄ H ₉ -Ph) ₂
h	C ₁₀ H ₂₁	C ₁₀ H ₂₁	C(OH) ₂	C(OH) ₂	CH ₃	H	H	H	C ₁₀ H ₂₁	H	H	H	C(R ⁶)(R ^{6'})	CH ₃	CH ₃	CO ₂ H	—	OC ₄ H ₉
i	C ₁₀ H ₂₁	C ₁₀ H ₂₁	C(OH) ₂	C(OH) ₂	CH ₃	H	H	H	C ₁₀ H ₂₁	H	H	H	C(R ⁶)(R ^{6'})	CH ₃	CH ₃	CO ₂ H	—	C ₆ H ₄ N(Ph) ₂
j	C ₁₀ H ₂₁	C ₁₀ H ₂₁	C(OH) ₂	C(OH) ₂	CH ₃	H	H	H	C ₁₀ H ₂₁	H	H	H	C(R ⁶)(R ^{6'})	CH ₃	CH ₃	CO ₂ H	—	N(4-ter-C ₄ H ₉ -Ph) ₂
k	C ₁₀ H ₂₁	C ₁₀ H ₂₁	C(OH) ₂	C(OH) ₂	CH ₃	H	H	H	C ₁₀ H ₂₁	H	H	H	C(R ⁶)(R ^{6'})	CH ₃	CH ₃	CO ₂ Et	—	OC ₄ H ₉
l	C ₁₀ H ₂₁	C ₁₀ H ₂₁	C(OH) ₂	C(OH) ₂	CH ₃	H	H	H	C ₁₀ H ₂₁	H	H	H	C(R ⁶)(R ^{6'})	CH ₃	CH ₃	CO ₂ Et	—	N(4-ter-C ₄ H ₉ -Ph) ₂
m	C ₁₀ H ₂₁	C ₁₀ H ₂₁	C(OH) ₂	C(OH) ₂	CH ₃	H	H	H	C ₁₀ H ₂₁	H	H	H	C(R ⁶)(R ^{6'})	CH ₃	CH ₃	CONH ₂	—	OC ₄ H ₉
n	C ₁₀ H ₂₁	C ₁₀ H ₂₁	C(OH) ₂	C(OH) ₂	CH ₃	H	H	H	C ₁₀ H ₂₁	H	H	H	C(R ⁶)(R ^{6'})	CH ₃	CH ₃	CONH ₂	—	N(4-ter-C ₄ H ₉ -Ph) ₂
o	C ₁₀ H ₂₁	C ₁₀ H ₂₁	C(OH) ₂	C(OH) ₂	CH ₃	H	H	H	C ₁₀ H ₂₁	H	H	H	C(R ⁶)(R ^{6'})	CH ₃	CH ₃	SO ₂ Me	—	OC ₄ H ₉
p	C ₁₀ H ₂₁	C ₁₀ H ₂₁	C(OH) ₂	C(OH) ₂	CH ₃	H	H	H	C ₁₀ H ₂₁	H	H	H	C(R ⁶)(R ^{6'})	CH ₃	CH ₃	SO ₂ Me	—	N(4-ter-C ₄ H ₉ -Ph) ₂
q	C ₁₀ H ₂₁	C ₁₀ H ₂₁	C(OH) ₂	C(OH) ₂	CH ₃	H	H	H	C ₁₀ H ₂₁	H	H	H	C(R ⁶)(R ^{6'})	CH ₃	CH ₃	SO ₂ Me	—	OC ₄ H ₉
r	C ₁₀ H ₂₁	C ₁₀ H ₂₁	C(OH) ₂	C(OH) ₂	CH ₃	H	H	H	C ₁₀ H ₂₁	H	H	H	C(R ⁶)(R ^{6'})	CH ₃	CH ₃	SO ₂ Me	—	N(4-ter-C ₄ H ₉ -Ph) ₂
s	C ₁₀ H ₂₁	C ₁₀ H ₂₁	C(OH) ₂	C(OH) ₂	CH ₃	H	H	H	C ₁₀ H ₂₁	H	H	H	C(R ⁶)(R ^{6'})	CH ₃	CH ₃	SO ₂ Me	—	OC ₄ H ₉
t	C ₁₀ H ₂₁	C ₁₀ H ₂₁	C(OH) ₂	C(OH) ₂	CH ₃	H	H	H	C ₁₀ H ₂₁	H	H	H	C(R ⁶)(R ^{6'})	CH ₃	CH ₃	SO ₂ Me	—	N(4-ter-C ₄ H ₉ -Ph) ₂
u	C ₁₀ H ₂₁	C ₁₀ H ₂₁	C(OH) ₂	C(OH) ₂	CH ₃	H	H	H	C ₁₀ H ₂₁	H	H	H	C(R ⁶)(R ^{6'})	CH ₃	CH ₃	SO ₂ Me	—	OC ₄ H ₉
v	C ₁₀ H ₂₁	C ₁₀ H ₂₁	C(OH) ₂	C(OH) ₂	CH ₃	H	H	H	C ₁₀ H ₂₁	H	H	H	C(R ⁶)(R ^{6'})	CH ₃	CH ₃	SO ₂ Me	—	N(4-ter-C ₄ H ₉ -Ph) ₂
w	C ₁₀ H ₂₁	C ₁₀ H ₂₁	C(OH) ₂	C(OH) ₂	CH ₃	H	H	H	C ₁₀ H ₂₁	H	H	H	C(R ⁶)(R ^{6'})	CH ₃	CH ₃	SO ₂ Me	—	OC ₄ H ₉
x	C ₁₀ H ₂₁	C ₁₀ H ₂₁	C(OH) ₂	C(OH) ₂	CH ₃	H	H	H	C ₁₀ H ₂₁	H	H	H	C(R ⁶)(R ^{6'})	CH ₃	CH ₃	SO ₂ Me	—	N(4-ter-C ₄ H ₉ -Ph) ₂
y	C ₁₀ H ₂₁	C ₁₀ H ₂₁	C(OH) ₂	C(OH) ₂	CH ₃	H	H	H	C ₁₀ H ₂₁	H	H	H	C(R ⁶)(R ^{6'})	CH ₃	CH ₃	SO ₂ Me	—	OC ₄ H ₉
z	C ₁₀ H ₂₁	C ₁₀ H ₂₁	C(OH) ₂	C(OH) ₂	CH ₃	H	H	H	C ₁₀ H ₂₁	H	H	H	C(R ⁶)(R ^{6'})	CH ₃	CH ₃	SO ₂ Me	—	N(4-ter-C ₄ H ₉ -Ph) ₂

[0069] 以上、「T-数字」で表される骨格にそれに続くアルファベットで表される置換基を有する化合物を例示する。(V₁' が窒素上に置換基を有する時は、アルファベットは大文字で表し、それ以外は小文字で表す。V₁' の置換基を有する時はそのアルファベットに『' 』、『" 』、『' " 』を付し、それぞれ対応する置換基を表す。具体的には、『' 』のV₁' は-CH₂COOC₆H₅、、『" 』のV₁' は-CH₂C₆H₄-4-CO₂H、、『' " 』のV₁' は-CH₂C₆H₄-3-CO₂Hである。)

なお、表1～4の基本構造は下記の通りである。

表1 基本構造T-1～11、T-23～33、T-45～55

表2 基本構造T-12～22、T-34～44、T-56～66

表3 基本構造T-67～77、T-89～99

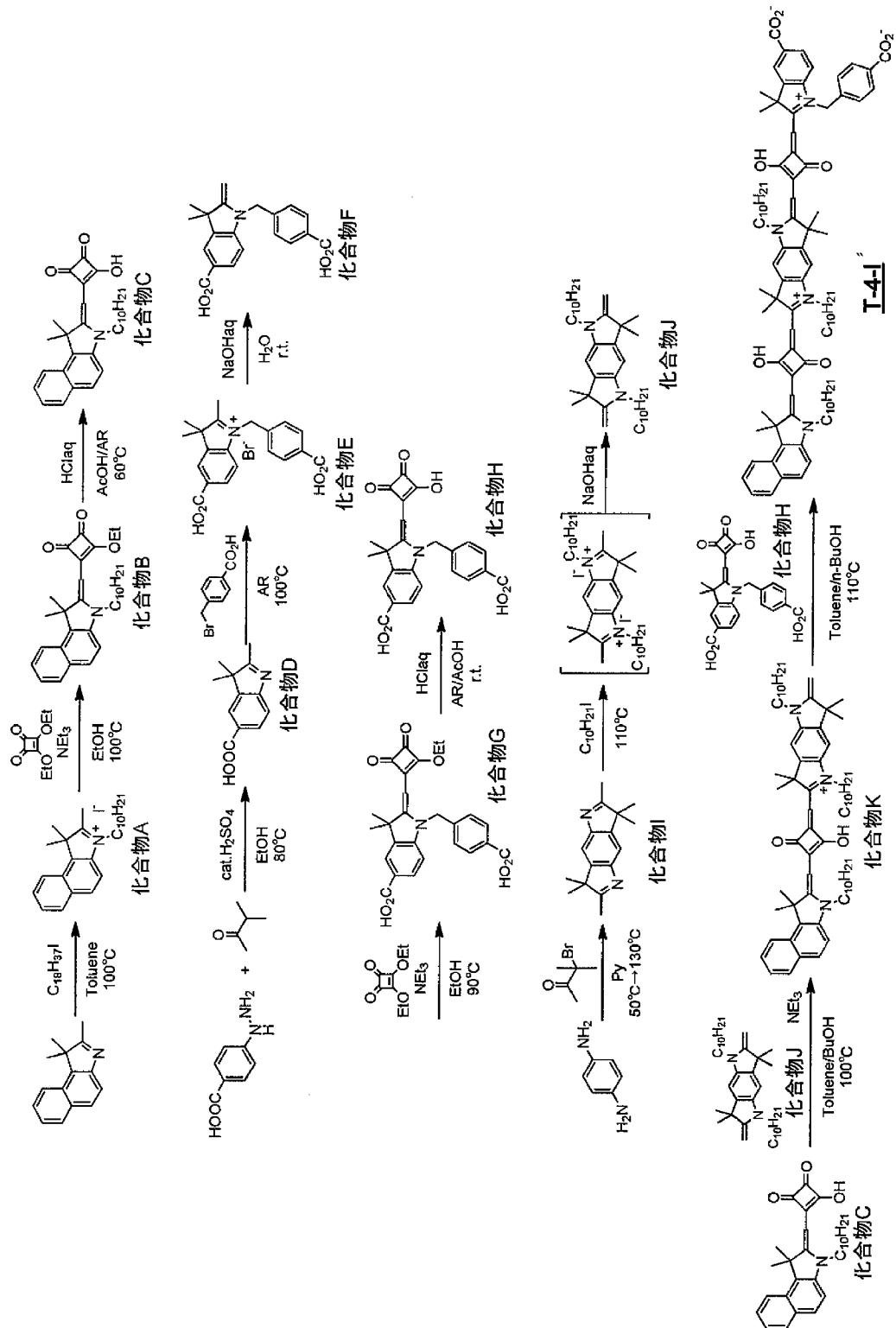
表4 基本構造T-78～88、T100～110

[0070] 一般式(1)で表される化合物からなる色素の合成は、Ukrainskii Khimicheskii Zhurnal, 第40巻(3号), 253～258頁、Dyes and Pigments, 第21巻, 227～234頁及びこれらの文献中に引用された文献の記載等を参考にして行うことができる。

例えば、前記例示色素T-4-1" は、以下のスキームにより得ることができる。他の色素も同様の方法で得ることができる。

[0071]

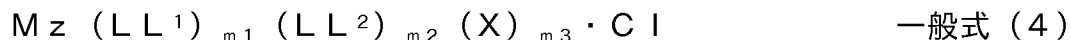
[化27]



[0072] (A2) 一般式(4)で表される化合物からなる色素

本発明の光電変換素子及び光電気化学電池においては、さらに下記一般式

(4) で表される化合物からなる色素を含むことが好ましい。



一般式 (4) で表される化合物からなる色素は、金属原子に、配位子 $L L^1$ 及び／又は配位子 $L L^2$ と、場合により特定の官能基 X が配位しており、必要な場合は $C I$ により電氣的に中性に保たれている。

(A 2-1) 金属原子 M_z

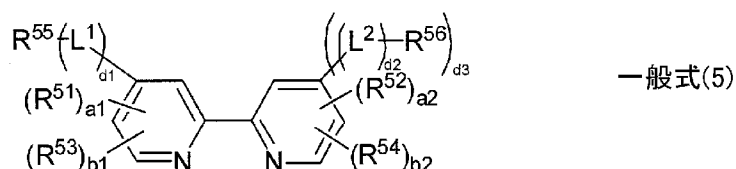
M_z は金属原子を表す。 M_z は好ましくは 4 配位または 6 配位が可能な金属であり、より好ましくは Ru 、 Fe 、 Os 、 Cu 、 W 、 Cr 、 Mo 、 Ni 、 Pd 、 Pt 、 Co 、 Ir 、 Rh 、 Re 、 Mn 又は Zn である。特に好ましくは、 Ru 、 Os 、 Zn 又は Cu であり、最も好ましくは Ru である。

[0073] (A 2-2) 配位子 $L L^1$

配位子 $L L^1$ は、下記一般式 (5) により表される 2 座または 3 座の配位子により表される 2 座または 3 座の配位子であり、好ましくは 2 座配位子である。配位子 $L L^1$ の数を表す m_1 は 0～3 の整数であり、1～3 であるのが好ましく、1 であるのがより好ましい。 m_1 が 2 以上のとき、 $L L^1$ は同じでも異なってもよい。

一般式 (5) 中の R^{51} 及び R^{52} はそれぞれ独立に酸性基を表し、例えばカルボキシル基、スルホン酸基、ヒドロキシル基、ヒドロキサム酸基（好ましくは炭素原子数 1～20 のヒドロキサム酸基、例えば、 $-CONHOH$ 、 $-CON(CH_3)OH$ 等）、ホスホリル基（例えば $-OP(O)(OH)_2$ 等）及びホスホニル基（例えば $-P(O)(OH)_2$ 等）並びにこれらの塩が挙げられ、好ましくはカルボキシル基、ホスホニル基及びこれらの塩であり、より好ましくはカルボキシル基又はその塩である。 R^{51} および R^{52} はピリジン環上のどの炭素原子に置換してもよい。

[0074] [化28]



[0075] 一般式 (5) 中、 R^{53} 、 R^{54} はそれぞれ独立に置換基を表し、好ましくはアルキル基（好ましくは炭素原子数 1～20 のアルキル基、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-カルボキシメチル等）、アルケニル基（好ましくは炭素原子数 2～20 のアルケニル基、例えば、ビニル、アリル、オレイル等）、アルキニル基（好ましくは炭素原子数 2～20 のアルキニル基、例えば、エチニル、ブタジイニル、フェニルエチニル等）、シクロアルキル基（好ましくは炭素原子数 3～20 のシクロアルキル基、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）、アリール基（好ましくは炭素原子数 6～26 のアリール基、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（好ましくは炭素原子数 2～20 のヘテロ環基、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（好ましくは炭素原子数 1～20 のアルコキシ基、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）、アリールオキシ基（好ましくは炭素原子数 6～26 のアリールオキシ基、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）、アルコキシカルボニル基（好ましくは炭素原子数 2～20 のアルコキシカルボニル基、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）、アミノ基（好ましくは炭素原子数 0～20 のアミノ基で、アルキルアミノ基、アリールアミノ基を含み、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、アニリノ等）、スルホンアミド基（好ましくは炭素原子数 0～20 のスルホンアミド基、例えば、*N*、*N*-ジメチルスルホンアミド、*N*-フェニルスルホンアミド等）、アシルオキシ基（好ましくは炭素原子数 1～20 のアシルオキシ基、例えば、アセチルオキシ、ベンゾイルオキシ等）、カルバモイル基（好ましくは炭素原子数 1～20 のカルバモイル基、例えば、*N*、*N*-ジメチルカルバ

モイル、N-フェニルカルバモイル等)、アシルアミノ基(好ましくは炭素原子数1~20のアシルアミノ基、例えば、アセチルアミノ、ベンゾイルアミノ等)、シアノ基、又はハロゲン原子(例えばフッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等)であり、より好ましくはアルキル基、アルケニル基、アリール基、ヘテロ環基、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、アミノ基、アシルアミノ基、シアノ基又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、アシルアミノ基又はシアノ基である。

配位子 L^1 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。また配位子 L^1 がアリール基、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。

[0076] 一般式(5)中、 R^{55} および R^{56} はそれぞれ独立に、芳香族基(好ましくは炭素原子数6~30の芳香族基、例えば、フェニル、置換フェニル、ナフチル、置換ナフチル等)又はヘテロ環基(好ましくは炭素原子数1~30のヘテロ環基、例えば、2-チエニル、2-ピロリル、2-イミダゾリル、1-イミダゾリル、4-ピリジル、3-インドリル)であり、好ましくは1~3個の電子供与基を有するヘテロ環基であり、より好ましくはチエニルが挙げられる。該電子供与基はアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、シクロアルキル基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アミノ基、アシルアミノ基(以上好ましい例は R^{53} 及び R^{54} の場合と同様)またはヒドロキシル基であるのが好ましく、アルキル基、アルコキシ基、アミノ基またはヒドロキシル基であるのがより好ましく、アルキル基であるのが特に好ましい。 R^{55} と R^{56} は同じであっても異なってもよいが、同じであるのが好ましい。

[0077] R^{55} と R^{56} は、直接ベンゼン環に結合していてもよい。 R^{55} と R^{56} は、 L^1 及び/又は L^2 を介してベンゼン環に結合していてもよい。

ここで L^1 及び L^2 はそれぞれ独立に、エテニレン基及び/又はエチニレン

基からなる共役鎖を表す。エテニレン基やエチニレン基は、無置換でも置換されていてもよい。エテニレン基が置換基を有する場合、該置換基はアルキル基であるのが好ましく、メチルであるのがより好ましい。 L^1 及び L^2 はそれぞれ独立に、炭素原子数2～6個の共役鎖であるのが好ましく、エテニレン、ブタジエニレン、エチニレン、ブタジイニレン、メチルエテニレン又はジメチルエテニレンがより好ましく、エテニレン又はブタジエニレンが特に好ましく、エテニレンが最も好ましい。 L^1 と L^2 は同じであっても異なってもよいが、同じであるのが好ましい。なお、共役鎖が炭素－炭素二重結合を含む場合、各二重結合はE型であってもZ型であってもよく、これらの混合物であってもよい。

[0078] d_3 は0または1であり、 a_1 及び a_2 はそれぞれ独立に0～3の整数を表す。 a_1 が2以上のとき R^{51} は同じでも異なってもよく、 a_2 が2以上のとき R^{52} は同じでも異なってもよい。 a_1 は0又は1であるのが好ましく、 a_2 は0～2の整数であるのが好ましい。特に、 a_1 が0のとき a_2 は1又は2であるのが好ましく、 a_1 が1のとき a_2 は0又は1であるのが好ましい。 a_1 と a_2 の和は0～2の整数であるのが好ましい。

[0079] b_1 及び b_2 はそれぞれ独立に0～3の整数を表し、0～2の整数であるのが好ましい。 b_1 が2以上のとき、 R^{53} は同じでも異なってもよく、互いに連結して環を形成していてもよい。 b_2 が2以上のとき、 R^{54} は同じでも異なってもよく、互いに連結して環を形成していてもよい。また b_1 及び b_2 がともに1以上のとき、 R^{53} と R^{54} が連結して環を形成していてもよい。形成する環の好ましい例としては、ベンゼン環、ピリジン環、チオフェン環、ピロール環、シクロヘキサン環、シクロペンタン環等が挙げられる。

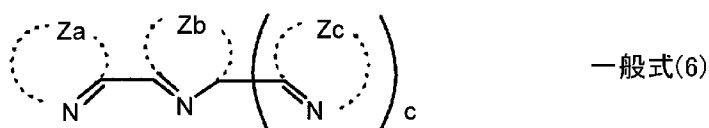
a_1 と a_2 の和が1以上であって、配位子 L L^1 が酸性基を少なくとも1個有するときは、一般式(4)中の m_1 は2または3であるのが好ましく、2であるのがより好ましい。

[0080] (A2-3) 配位子 L L^2

一般式(4)中、 LL^2 は2座又は3座の配位子を表す。配位子 LL^2 の数を表す m_2 は1～3の整数であり、1又は2であるのが好ましい。 m_2 が2のとき LL^2 は同じでも異なってもよい。

配位子 LL^2 は、下記一般式(6)で表される2座又は3座の配位子である。

[0081] [化29]



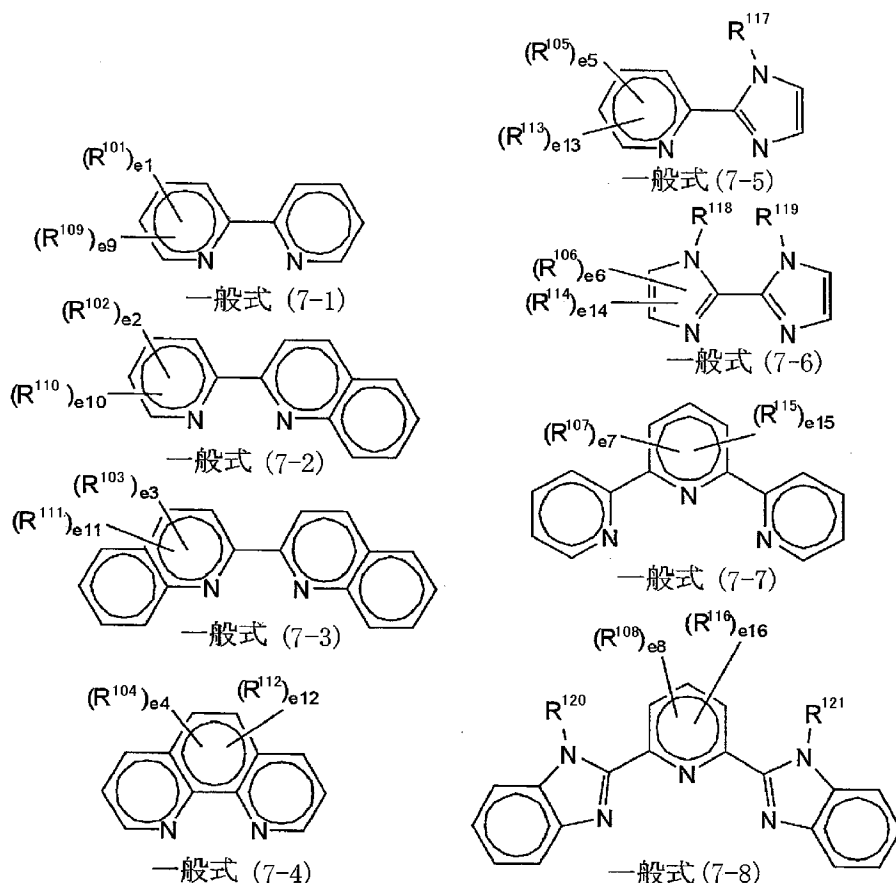
[0082] 一般式(6)中、 Za 、 Zb 及び Zc はそれぞれ独立に、5員環又は6員環を形成しうる非金属原子群を表す。形成される5員環又は6員環は置換されていても無置換でもよく、単環でも縮環していてもよい。 Za 、 Zb 及び Zc は炭素原子、水素原子、窒素原子、酸素原子、硫黄原子、リン原子及び／又はハロゲン原子で構成されることが好ましく、芳香族環を形成するのが好ましい。5員環の場合はイミダゾール環、オキサゾール環、チアゾール環又はトリアゾール環を形成するのが好ましく、6員環の場合はピリジン環、ピリミジン環、ピリダジン環又はピラジン環を形成するのが好ましい。なかでもイミダゾール環又はピリジン環がより好ましい。

一般式(6)中、 c は0または1を表す。 c は0であるのが好ましく、 LL^2 は2座配位子であるのが好ましい。

配位子 LL^2 は、下記一般式(7-1)～(7-8)のいずれかにより表されるのが好ましく、一般式(7-1)、(7-2)、(7-4)又は(7-6)により表されるのがより好ましく、一般式(7-1)又は(7-2)により表されるのが特に好ましく、一般式(7-1)により表されるのが最も好ましい。

[0083]

[化30]



[0084] 一般式 (7-1) ~ (7-8) 中、 R^{101} ~ R^{108} はそれぞれ独立に酸性基又はその塩を表す。 R^{101} ~ R^{108} は、例えば、カルボキシル基、スルホン酸基、ヒドロキシル基、ヒドロキサム酸基（好ましくは炭素原子数 1 ~ 20 のヒドロキサム酸基、例えば $-\text{CONHOH}$ 、 $-\text{CON}(\text{CH}_3)\text{OH}$ 等）、ホスホリル基（例えば $-\text{OP}(\text{O})(\text{OH})_2$ 等）若しくはホスホニル基（例えば $-\text{P}(\text{O})(\text{OH})_2$ 等）又はこれらの塩を表す。 R^{101} ~ R^{108} は、好ましくはカルボキシル基、ホスホリル基若しくはホスホニル基又はこれらの塩等、さらに好ましくはカルボキシル基若しくはホスホニル基又はこれらの塩であり、より好ましくはカルボキシル基又はその塩である。

[0085] 一般式 (7-1) ~ (7-8) 中、 R^{109} ~ R^{116} はそれぞれ独立に置換基を表し、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、アリールオキシ基、アルコキシカルボニル基、アミノ基、アシル基、スルホンアミド基、アシルオキシ基、カルバモ

イル基、アシルアミノ基、シアノ基またはハロゲン原子（以上好ましい例は、前記一般式（５）における R^{53} 及び R^{54} の場合と同様）であり、より好ましくはアルキル基、アルケニル基、アリール基、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、アルコキシ基、アルコキシカルボニル基、アミノ基またはアシルアミノ基である。

[0086] 一般式（７－１）～（７－８）中、 $R^{117} \sim R^{121}$ はそれぞれ独立に水素原子、脂肪族基（好ましくは炭素数１～２０のもの）、芳香族基（好ましくは炭素数６～２６のもの）、炭素原子で結合するヘテロ環基（好ましくは５又は６員環）を表し、好ましくは、脂肪族基、芳香族基であり、より好ましくはカルボキシル基を有する脂肪族基である。配位子 LL^2 がアルキル基、アルケニル基等を含むとき、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、 LL^2 がアリール基、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。

[0087] 一般式（７－１）～（７－８）中、 $R^{101} \sim R^{116}$ は環上のどの位置に結合していてもよい。また $e_1 \sim e_6$ はそれぞれ独立に０～４の整数を表し、好ましくは１～２の整数を表す。 e_7 及び e_8 はそれぞれ独立に０～４の整数を表し、好ましくは１～３の整数を表す。 $e_9 \sim e_{12}$ 及び e_{15} はそれぞれ独立に０～６の整数を表し、 e_{13} 、 e_{14} 及び e_{16} はそれぞれ独立に０～４の整数を表す。 $e_9 \sim e_{16}$ はそれぞれ独立に０～３の整数であるのが好ましい。

[0088] $e_1 \sim e_8$ が２以上のとき、 $R^{101} \sim R^{108}$ はそれぞれ同じでも異なってもよく、 $e_9 \sim e_{16}$ が２以上のとき、 $R^{109} \sim R^{116}$ はそれぞれ同じでも異なってもよく、互いに連結して環を形成していてもよい。

[0089] (A 2－４) 配位子X

一般式（４）中、Xは１座又は２座の配位子を表す。配位子Xの数を表す m_3 は０～３の整数を表し、 m_3 は好ましくは１又は２である。Xが１座配位子のとき、 m_3 は２であるのが好ましく、Xが２座配位子のとき、 m_3 は

1であるのが好ましい。m 3が2以上のとき、Xは同じでも異なってもよく、X同士が連結していてもよい。

[0090] 配位子Xは、アシルオキシ基（好ましくは炭素原子数1～20のアシルオキシ基、例えば、アセチルオキシ、ベンゾイルオキシ、サリチル酸、グリシルオキシ、N，N－ジメチルグリシルオキシ、オキザリレン（ $-\text{OC}(\text{O})\text{C}(\text{O})\text{O}-$ ）等）、アシルチオ基（好ましくは炭素原子数1～20のアシルチオ基、例えば、アセチルチオ、ベンゾイルチオ等）、チオアシルオキシ基（好ましくは炭素原子数1～20のチオアシルオキシ基、例えば、チオアセチルオキシ基（ $\text{CH}_3\text{C}(\text{S})\text{O}-$ ）等）、チオアシルチオ基（好ましくは炭素原子数1～20のチオアシルチオ基、例えば、チオアセチルチオ（ $\text{CH}_3\text{C}(\text{S})\text{S}-$ ）、チオベンゾイルチオ（ $\text{PhC}(\text{S})\text{S}-$ ）等）、アシルアミノオキシ基（好ましくは炭素原子数1～20のアシルアミノオキシ基、例えば、N－メチルベンゾイルアミノオキシ（ $\text{PhC}(\text{O})\text{N}(\text{CH}_3)\text{O}-$ ）、アセチルアミノオキシ（ $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{NHO}-$ ）等）、チオカルバメート基（好ましくは炭素原子数1～20のチオカルバメート基、例えば、N，N－ジエチルチオカルバメート等）、ジチオカルバメート基（好ましくは炭素原子数1～20のジチオカルバメート基、例えば、N－フェニルジチオカルバメート、N，N－ジメチルジチオカルバメート、N，N－ジエチルジチオカルバメート、N，N－ジベンジルジチオカルバメート等）、チオカルボネート基（好ましくは炭素原子数1～20のチオカルボネート基、例えば、エチルチオカルボネート等）、ジチオカルボネート（好ましくは炭素原子数1～20のジチオカルボネート、例えば、エチルジチオカルボネート（ $\text{C}_2\text{H}_5\text{OC}(\text{S})\text{S}-$ ）等）、トリチオカルボネート基（好ましくは炭素原子数1～20のトリチオカルボネート基、例えば、エチルトリチオカルボネート（ $\text{C}_2\text{H}_5\text{SC}(\text{S})\text{S}-$ ）等）、アシル基（好ましくは炭素原子数1～20のアシル基、例えば、アセチル、ベンゾイル等）、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、シアノ基、アルキルチオ基（好ましくは炭素原子数1～20のアルキルチオ基、例えばメタ

ンチオ、エチレンジチオ等)、アリールチオ基(好ましくは炭素原子数6~20のアリールチオ基、例えば、ベンゼンチオ、1,2-フェレンジチオ等)、アルコキシ基(好ましくは炭素原子数1~20のアルコキシ基、例えばメトキシ等)及びアリールオキシ基(好ましくは炭素原子数6~20のアリールオキシ基、例えばフェノキシ、キノリン-8-ヒドロキシル等)からなる群から選ばれた基で配位された1座又は2座の配位子、若しくはハロゲン原子(好ましくは塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等)、カルボニル($\cdots\text{CO}$)、ジアルキルケトン(好ましくは炭素原子数3~20のジアルキルケトン、例えばアセトン($(\text{CH}_3)_2\text{CO}\cdots$)等)、1,3-ジケトン(好ましくは炭素原子数3~20の1,3-ジケトン、例えば、アセチルアセトン($\text{CH}_3\text{C}(\text{O}\cdots)\text{CH}=\text{C}(\text{O}-)\text{CH}_3$)、トリフルオロアセチルアセトン($\text{CF}_3\text{C}(\text{O}\cdots)\text{CH}=\text{C}(\text{O}-)\text{CH}_3$)、ジピバロイルメタン($t\text{-C}_4\text{H}_9\text{C}(\text{O}\cdots)\text{CH}=\text{C}(\text{O}-)t\text{-C}_4\text{H}_9$)、ジベンゾイルメタン($\text{PhC}(\text{O}\cdots)\text{CH}=\text{C}(\text{O}-)\text{Ph}$)、3-クロロアセチルアセトン($\text{CH}_3\text{C}(\text{O}\cdots)\text{CCl}=\text{C}(\text{O}-)\text{CH}_3$)等)、カルボンアミド(好ましくは炭素原子数1~20のカルボンイミン、例えば、 $\text{CH}_3\text{N}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{O}-$ 、 $-\text{OC}(=\text{NH})-\text{C}(=\text{NH})\text{O}-$ 等)、チオカルボンイミン(好ましくは炭素原子数1~20のチオカルボンイミン、例えば、 $\text{CH}_3\text{N}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{S}-$ 等)、またはチオ尿素(好ましくは炭素原子数1~20のチオ尿素、例えば、 $\text{NH}(\cdots)=\text{C}(\text{S}-)\text{NH}_2$ 、 $\text{CH}_3\text{N}(\cdots)=\text{C}(\text{S}-)\text{NHCCH}_3$ 、 $(\text{CH}_3)_2\text{N}-\text{C}(\text{S}\cdots)\text{N}(\text{CH}_3)_2$ 等)からなる配位子を表す。なお、「 $\cdots$ 」はMzに配位する配位結合を示す。

[0091] 配位子Xは、好ましくはアシルオキシ基、チオアシルチオ基、アシルアミノオキシ基、ジチオカルバメート基、ジチオカルボネート基、トリチオカルボネート基、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、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から選ばれた基で配位する配位子、あるいはハロゲン原子、カルボニル、1,3-ジケトンまたはチオ尿素からな

る配位子であり、より好ましくはアシルオキシ基、アシルアミノオキシ基、ジチオカルバメート基、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、シアノ基またはアリールチオ基からなる群から選ばれた基で配位する配位子、あるいはハロゲン原子、1, 3-ジケトンまたはチオ尿素からなる配位子であり、特に好ましくはジチオカルバメート基、チオシアネート基、イソチオシアネート基、シアネート基およびイソシアネート基からなる群から選ばれた基で配位する配位子、あるいはハロゲン原子または1, 3-ジケトンからなる配位子であり、最も好ましくは、ジチオカルバメート基、チオシアネート基およびイソチオシアネート基からなる群から選ばれた基で配位する配位子、あるいは1, 3-ジケトンからなる配位子である。なお配位子Xがアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アルキレン基等を含む場合、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。またアリール基、ヘテロ環基、シクロアルキル基等を含む場合、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。

[0092] Xが2座配位子のとき、Xはアシルオキシ基、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、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から選ばれた基で配位する配位子、あるいは1, 3-ジケトン、カルボンイミン、チオカルボンイミン、またはチオ尿素からなる配位子であるのが好ましい。Xが1座配位子のとき、Xはチオシアネート基、イソチオシアネート基、シアネート基、イソシアネート基、シアノ基、アルキルチオ基、アリールチオ基からなる群から選ばれた基で配位する配位子、あるいはハロゲン原子、カルボニル、ジアルキルケトン、チオ尿素からなる配位子であるのが好ましい。

[0093] (A 2-5) 対イオンC I

一般式(4)中のC I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、色素が陽イオン又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、色素中の金属、配位子および置換基に依存する。

置換基が解離性基を有することなどにより、一般式（４）で表される色素は解離して負電荷を持ってもよい。この場合、一般式（４）で表される色素全体の電荷はC Iにより電氣的に中性とされる。

[0094] 対イオンC Iが正の対イオンの場合、例えば、対イオンC Iは、無機又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又はプロトンである。

対イオンC Iが負の対イオンの場合、例えば、対イオンC I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色素と逆電荷を有する他の色素を用いてもよく、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（I I I）等）も使用可能である。

[0095] (A 2-6) 結合基

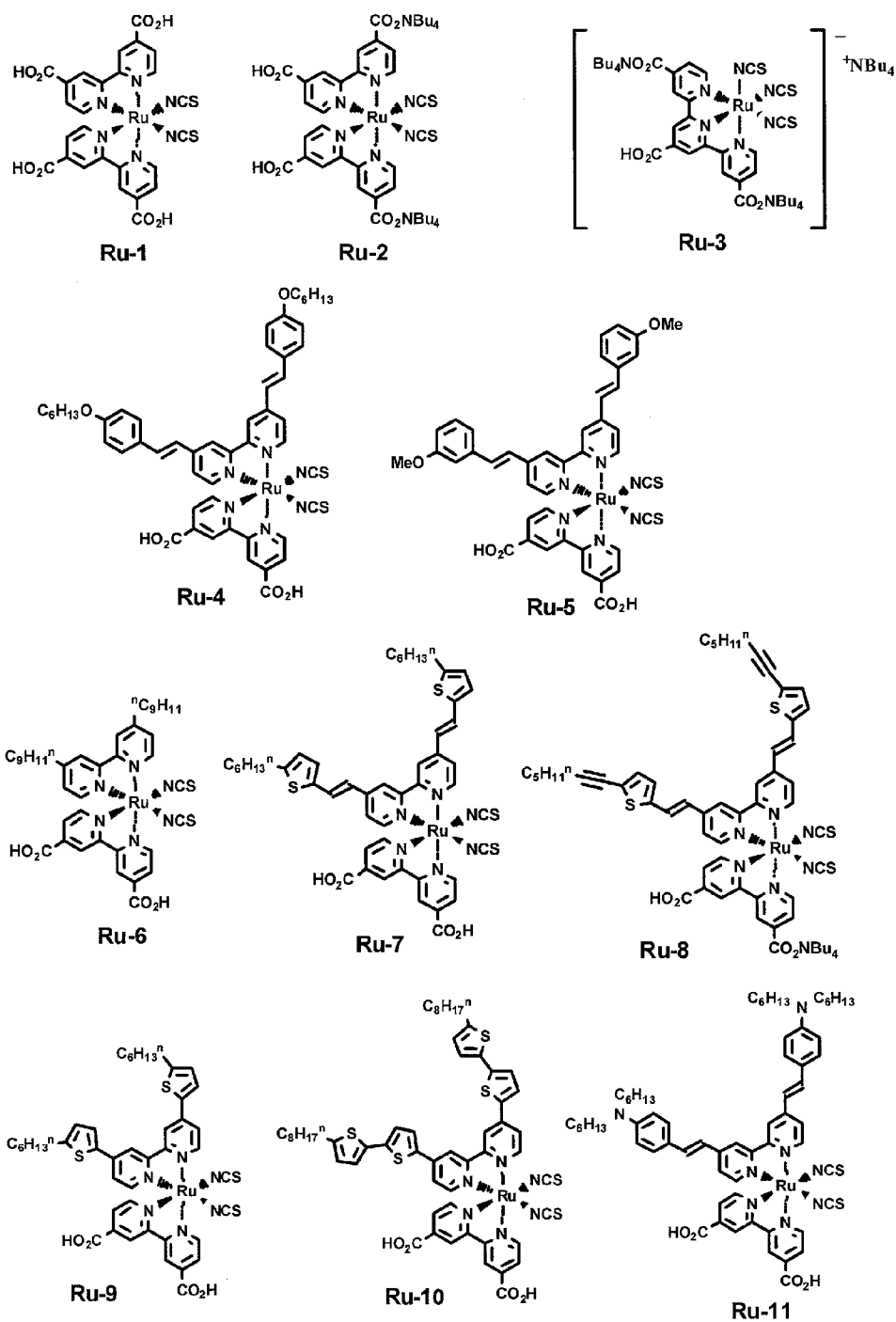
一般式（４）で表される構造を有する色素は、半導体微粒子の表面に対する適当な結合基（interlocking group）を少なくとも1つ以上有するのが好ましい。この結合基を色素中に1～6個有するのがより好ましく、1～4個有するのが特に好ましい。カルボキシル基、スルホン酸基、ヒドロキシル基、ヒドロキサム酸基（例えば-C O N H O H等）、ホス

ホリル基（例えば $-\text{OP}(\text{O})(\text{OH})_2$ 等）、ホスホニル基（例えば $-\text{P}(\text{O})(\text{OH})_2$ 等）等の酸性基（解離性のプロトンを有する置換基）を色素中に有することが好ましい。

[0096] 本発明で用いる一般式（4）で表される構造を有する色素の具体例を以下に示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。なお、下記具体例における色素がプロトン解離性基を有する配位子を含む場合、該配位子は必要に応じて解離しプロトンを放出してもよい。

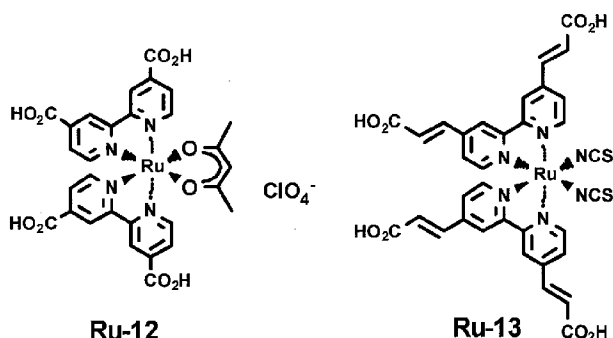
[0097]

[化31]



[0098]

[化32]



[0099] 本発明の一般式（４）により表される色素は、特開２００１－２９１５３４号公報や当該公報に引用された方法を参考にして合成することができる。

一般式（４）で表される化合物からなる色素は、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。

本発明の光電変換素子及び光電気化学電池においては、少なくとも前記一般式（１）で表される化合物からなる色素、好ましくは該色素と一般式（４）で表される化合物からなる色素を用いて、広範囲の波長の光を利用することにより、高い変換効率を確保することができる。

[0100] 一般式（４）で表される化合物からなる色素と、一般式（１）で表わされる化合物からなる色素の配合割合は、前者をＲ、後者をＳとすると、モル％の比で、 $R/S = 95/5 \sim 10/90$ 、好ましくは $R/S = 95/5 \sim 50/50$ 、さらに好ましくは $R/S = 95/5 \sim 60/40$ 、より一層好ましくは $R/S = 95/5 \sim 65/35$ 、最も好ましくは $R/S = 95/5 \sim 70/30$ である。

[0101] （Ｂ）電荷移動体層

図１に示すような本発明の光電変換素子の好ましい実施態様において、光電変換素子に用いられる電荷移動体層３には、電解質組成物からなる層が適用できる。その酸化還元対として、例えばヨウ素とヨウ化物（例えばヨウ化

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等）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（例えばヒドロキノン、ナフトヒドロキノン等）とその酸化体との組み合わせ、2価と3価の鉄錯体（例えば赤血塩と黄血塩）の組み合わせ等が挙げられる。これらのうちヨウ素とヨウ化物との組み合わせが好ましい。

ヨウ素塩のカチオンは5員環又は6員環の含窒素芳香族カチオンであるのが好ましい。特に、一般式（1）で表される化合物からなる色素及び一般式（4）で表される化合物からなる色素のいずれも又は一方がヨウ素塩でない場合は、WO 95 / 1 8 4 5 6号パンフレット、特開平8-259543号公報、電気化学，第65巻（11号），923頁（1997年）等に記載されているピリジニウム塩、イミダゾリウム塩、トリアゾリウム塩等のヨウ素塩を併用するのが好ましい。

本発明の光電変換素子に使用される電解質組成物中には、ヘテロ環4級塩化合物と共にヨウ素を含有するのが好ましい。ヨウ素の含有量は電解質組成物全体に対して0.1～20質量%であるのが好ましく、0.5～5質量%であるのがより好ましい。

[0102] 本発明の光電変換素子に用いられる電解質組成物は溶媒を含んでいてもよい。電解質組成物中の溶媒含有量は組成物全体の50質量%以下であるのが好ましく、30質量%以下であるのがより好ましく、10質量%以下であるのが特に好ましい。

溶媒としては低粘度でイオン移動度が高いか、高誘電率で有効キャリアー濃度を高めることができるか、あるいはその両方であるために優れたイオン伝導性を発現できるものが好ましい。このような溶媒としてカーボネート化合物（エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート等）、複素環化合物（3-メチルー2-オキサゾリジノン等）、エーテル化合物（ジオキサン、ジエチルエーテル等）、鎖状エーテル類（エチレングリコールジアルキルエ

ーテル、プロピレングリコールジアルキルエーテル、ポリエチレングリコールジアルキルエーテル、ポリプロピレングリコールジアルキルエーテル等)、アルコール類(メタノール、エタノール、エチレングリコールモノアルキルエーテル、プロピレングリコールモノアルキルエーテル、ポリエチレングリコールモノアルキルエーテル、ポリプロピレングリコールモノアルキルエーテル等)、多価アルコール類(エチレングリコール、プロピレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、グリセリン等)、ニトリル化合物(アセトニトリル、グルタロジニトリル、メトキシアセトニトリル、プロピオニトリル、ベンゾニトリル、ビスシアノエチルエーテル等)、エステル類(カルボン酸エステル、リン酸エステル、ホスホン酸エステル等)、非プロトン性極性溶媒(ジメチルスルホキシド(DMSO)、スルフォラン等)、水、特開2002-110262号公報に記載の含水電解液、特開2000-36332号公報、特開2000-243134号公報、及び再公表WO/00-54361号公報に記載の電解質溶媒などが挙げられる。これらの溶媒は二種以上を混合して用いてもよい。

[0103] また、電解質溶媒として、室温において液体状態であるか、又は室温よりも低い融点を有し、かつ電気化学的に不活性な塩を用いても良い。例えば、1-エチル-3-メチルイミダゾリウムトリフルオロメタンスルホネート、1-ブチル-3-メチルイミダゾリウムトリフルオロメタンスルホネート等にイミダゾリウム塩、ピリジニウム塩などの含窒素ヘテロ環四級塩化合物、又はテトラアルキルアンモニウム塩などが挙げられる。

[0104] 本発明の光電変換素子に用いることができる電解質組成物には、ポリマーやオイルゲル化剤を添加したり、多官能モノマー類の重合やポリマーの架橋反応等の手法によりゲル化(固体化)してもよい。

[0105] ポリマーを添加することにより電解質組成物をゲル化させる場合、Polymer Electrolyte Reviews-1及び2(J. R. MacCallumとC. A. Vincentの共編, ELSEVIER APPLIED SCIENCE)に記載された化合物等を添加することが

できる。この場合、ポリアクリロニトリル又はポリフッ化ビニリデンを用いるのが好ましい。

[0106] オイルゲル化剤を添加することにより電解質組成物をゲル化させる場合は、オイルゲル化剤として J. Chem. Soc. Japan, Ind. Chem. Soc., p. 46779 (1943)、J. Am. Chem. Soc., 111, p. 5542 (1989)、J. Chem. Soc., Chem. Commun., p. 390 (1993)、Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 35, p. 1949 (1996)、Chem. Lett., p. 885 (1996)、J. Chem. Soc., Chem. Commun., p. 545 (1997) 等に記載された化合物を使用することができ、アミド構造を有する化合物を用いるのが好ましい。

[0107] 多官能モノマー類の重合によって電解質組成物をゲル化する場合は、多官能モノマー類、重合開始剤、電解質及び溶媒から溶液を調製し、キャスト法、塗布法、浸漬法、含浸法等の方法により色素を担持した電極上にゾル状の電解質層を形成し、その後多官能モノマーのラジカル重合によってゲル化させる方法が好ましい。多官能モノマー類はエチレン性不飽和基を2個以上有する化合物であることが好ましく、ジビニルベンゼン、エチレングリコールジアクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、ジエチレングリコールジアクリレート、ジエチレングリコールジメタクリレート、トリエチレングリコールジアクリレート、トリエチレングリコールジメタクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート等が好ましい。

[0108] ゲル電解質は上記多官能モノマー類の他に単官能モノマーを含む混合物の重合によって形成してもよい。単官能モノマーとしては、アクリル酸又は α -アルキルアクリル酸（アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸等）或いはそれらのエステル又はアミド（メチルアクリレート、エチルアクリレート、*n*-プロピルアクリレート、*i*-プロピルアクリレート、*n*-ブチルアクリレート、*i*-ブチルアクリレート、*t*-ブチルアクリレート、*n*-ペンチル

アクリレート、3-ペンチルアクリレート、t-ペンチルアクリレート、n-ヘキシルアクリレート、2,2-ジメチルブチルアクリレート、n-オクチルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、4-メチル-2-プロピルペンチルアクリレート、セチルアクリレート、n-オクタデシルアクリレート、シクロヘキシルアクリレート、シクロペンチルアクリレート、ベンジルアクリレート、ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシプロピルアクリレート、2-メトキシエチルアクリレート、2-エトキシエチルアクリレート、2-メトキシエトキシエチルアクリレート、フェノキシエチルアクリレート、3-メトキシブチルアクリレート、エチルカルビトールアクリレート、2-メチル-2-ニトロプロピルアクリレート、2,2,2-トリフルオロエチルアクリレート、オクタフルオロペンチルアクリレート、ヘプタデカフルオロデシルアクリレート、メチルメタクリレート、n-ブチルメタクリレート、i-ブチルメタクリレート、t-ブチルメタクリレート、t-ペンチルメタクリレート、n-オクタデシルメタクリレート、ベンジルメタクリレート、ヒドロキシエチルメタクリレート、2-ヒドロキシプロピルメタクリレート、2-メトキシエチルメタクリレート、2-エトキシエチルメタクリレート、2-メトキシエトキシエチルメタクリレート、ジメチルアミノエチルメタクリレート、2,2,2-トリフルオロエチルメタクリレート、テトラフルオロプロピルメタクリレート、ヘキサフルオロプロピルメタクリレート、ヘプタデカフルオロデシルメタクリレート、エチレングリコールエチルカーボネートメタクリレート、2-イソボルニルメタクリレート、2-ノルボルニルメチルメタクリレート、5-ノルボルネン-2-イルメチルメタクリレート、3-メチル-2-ノルボルニルメチルメタクリレート、アクリルアミド、N-i-プロピルアクリルアミド、N-n-ブチルアクリルアミド、N-t-ブチルアクリルアミド、N,N-ジメチルアクリルアミド、N-メチロールアクリルアミド、ジアセトンアクリルアミド、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、アクリルアミドプロピルトリメチルアンモニウムクロライド、メタクリルアミド、N-メチルメタクリ

ルアミド、N-メチロールメタクリルアミド等)、ビニルエステル類(酢酸ビニル等)、マレイン酸又はフマル酸或いはそれらから誘導されるエステル類(マレイン酸ジメチル、マレイン酸ジブチル、フマル酸ジエチル等)、p-スチレンスルホン酸のナトリウム塩、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、ジエン類(ブタジエン、シクロペンタジエン、イソプレン等)、芳香族ビニル化合物(スチレン、p-クロロスチレン、t-ブチルスチレン、 α -メチルスチレン、スチレンスルホン酸ナトリウム等)、N-ビニルホルムアミド、N-ビニル-N-メチルホルムアミド、N-ビニルアセトアミド、N-ビニル-N-メチルアセトアミド、ビニルスルホン酸、ビニルスルホン酸ナトリウム、アリルスルホン酸ナトリウム、メタクリルスルホン酸ナトリウム、ビニリデンフルオライド、ビニリデンクロライド、ビニルアルキルエーテル類(メチルビニルエーテル等)、エチレン、プロピレン、ブテン、イソブテン、N-フェニルマレイミド等が使用可能である。

[0109] 多官能モノマーの配合量は、モノマー全体に対して0.5~70質量%とすることが好ましく、1.0~50質量%であるのがより好ましい。上述のモノマーは、大津隆行・木下雅悦共著「高分子合成の実験法」(化学同人)や大津隆行「講座重合反応論1ラジカル重合(1)」(化学同人)に記載された一般的な高分子合成法であるラジカル重合によって重合することができる。本発明で使用するゲル電解質用モノマーは加熱、光又は電子線によって、或いは電気化学的にラジカル重合させることができるが、特に加熱によってラジカル重合させるのが好ましい。この場合、好ましく使用できる重合開始剤は2,2'-アゾビスイソブチロニトリル、2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)、ジメチル2,2'-アゾビス(2-メチルプロピオネート)、ジメチル2,2'-アゾビスイソブチレート等のアゾ系開始剤、ラウリルパーオキシド、ベンゾイルパーオキシド、t-ブチルパーオクトエート等の過酸化物系開始剤等である。重合開始剤の好ましい添加量はモノマー総量に対し0.01~20質量%であり、より好ましくは0.1~10質量%である。

ゲル電解質に占めるモノマーの質量組成範囲は0.5～70質量%であるのが好ましい

。より好ましくは1.0～50質量%である。ポリマーの架橋反応により電解質組成物をゲル化させる場合は、組成物に架橋可能な反応性基を有するポリマー及び架橋剤を添加するのが好ましい。好ましい反応性基はピリジン環、イミダゾール環、チアゾール環、オキサゾール環、トリアゾール環、モルホリン環、ピペリジン環、ピペラジン環等の含窒素複素環であり、好ましい架橋剤は窒素原子が求核攻撃できる官能基を2つ以上有する化合物（求電子剤）であり、例えば2官能以上のハロゲン化アルキル、ハロゲン化アラルキル、スルホン酸エステル、酸無水物、酸クロライド、イソシアネート等である。

[0110] 本発明に用いることができる電解質組成物には、金属ヨウ化物（LiI、NaI、KI、CsI、CaI₂等）、金属臭化物（LiBr、NaBr、KBr、CsBr、CaBr₂等）、4級アンモニウム臭素塩（テトラアルキルアンモニウムブロマイド、ピリジニウムブロマイド等）、金属錯体（フェロシアン酸塩－フェリシアン酸塩、フェロセナーフェリシニウムイオン等）、イオウ化合物（ポリ硫化ナトリウム、アルキルチオール－アルキルジスルフィド等）、ビオロゲン色素、ヒドロキノン－キノン等を添加してよい。これらは混合して用いてもよい。

[0111] また、本発明に用いることができる電解質組成物には、J. Am. Ceram. Soc., 80(12), p. 3157-3171 (1997)に記載のt-ブチルピリジンや、2-ピコリン、2,6-ルチジン等の塩基性化合物を添加してもよい。塩基性化合物を添加する場合の好ましい濃度範囲は0.05～2Mである。

[0112] また、本発明の光電変換素子における電荷移動体層3としては、正孔導体物質を含む電荷輸送層を用いても良い。正孔導体物質として、9,9'-ス피ロビフルオレン誘導体などを用いることができる。

また、電気化学素子の構成として、導電性支持体（電極層）、光電変換層

(感光体層及び電荷移動体層)、ホール輸送層、伝導層、対極層を順次に積層することができる。

[0113] p型半導体として機能するホール輸送材料をホール輸送層として用いることができる。好ましいホール輸送層としては、例えば無機系又は有機系のホール輸送材料を用いることができる。無機系ホール輸送材料としては、CuI、CuO、NiO等が挙げられる。また、有機系ホール輸送材料としては、高分子系と低分子系のものが挙げられ、高分子系のものとしては、例えばポリビニルカルバゾール、ポリアミン、有機ポリシラン等が挙げられる。また、低分子系のものとしては、例えばトリフェニルアミン誘導体、スチルベン誘導体、ヒドラゾン誘導体、フェナミン誘導体等が挙げられる。この中でも有機ポリシランは、従来の炭素系高分子と異なり、主鎖Si連鎖を有する高分子である。そして主鎖Siに沿って非局化された σ 電子が光伝導に寄与するため、高いホール移動度を有する(Phys. Rev. B, 35, p. 2818 (1987) 等参照)ので好ましい。

[0114] 本発明の光電変換素子に設けることができる伝導層は、導電性のよいものであれば特に限定されないが、例えば無機導電性材料、有機導電性材料、導電性ポリマー、分子間電荷移動錯体等が挙げられる。中でも分子間電荷移動錯体が好ましい。ここで、分子間電荷移動錯体は、ドナー材料とアクセプター材料とから形成されるものである。また、有機ドナーと有機アクセプターを好ましく用いることができる。

ドナー材料は、分子構造内で電子がリッチなものが好ましい。例えば、有機ドナー材料としては、分子の π 電子系に、置換若しくは無置換アミン基、水酸基、エーテル基、セレン又は硫黄原子を有するものが挙げられ、具体的には、フェニルアミン系、トリフェニルメタン系、カルバゾール系、フェノール系、テトラチアフルバレン系材料が挙げられる。

アクセプター材料としては、分子構造内で電子不足なものが好ましい。例えば、有機アクセプター材料としては、フラレーン、分子の π 電子系にニトロ基、シアノ基、カルボキシル基又はハロゲン基等の置換基を有するものが

挙げられ、具体的にはPCBM、ベンゾキノン系、ナフトキノン系等のキノン系、フロオレノン系、クロラニル系、ブロマニル系、テトラシアノキノジメタン系、テトラシアノンエチレン系等が挙げられる。

なお、伝導層の厚みは、特に限定されないが、多孔質を完全に埋めることができる程度が好ましい。

[0115] (C) 導電性支持体

図1に示すような本発明の光電変換素子の好ましい実施態様において、導電性支持体1上には多孔質の半導体微粒子22に色素21が吸着された感光体層2が形成されている。後述する通り、例えば、半導体微粒子の分散液を導電性支持体に塗布・乾燥後、本発明の色素の溶液に浸漬することにより、感光体層2を製造することができる。

[0116] 導電性支持体としては、金属のように支持体そのものに導電性があるものか、又は表面に導電膜層を有するガラスや高分子材料を使用することができる。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し、50%以上であることが好ましく、80%以上が特に好ましい。導電性支持体としては、ガラスや高分子材料に導電性の金属酸化物を塗設したものを使用することができる。このときの導電性の金属酸化物の塗布量は、ガラスや高分子材料の支持体1m²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。好ましく使用される高分子材料の一例として、テトラアセチルセルロース(TAC)、ポリエチレンテレフタレート(PET)、ポリエチレンナフタレート(PEN)、シンジオタクチックポリスチレン(PS)、ポリフェニレンスルフィド(PPS)、ポリカーボネート(PC)、ポリアリレート(PAR)、ポリスルホン(PSF)、ポリエステルスルホン(PES)、ポリエーテルイミド(PEI)、環状ポリオレフィン、ブロム化フェノキシ等を挙げることができる。導電性支持体上には、表面に光マネ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及び低屈折率の酸化

物膜を交互に積層した反射防止膜、特開 2002-26074 号公報に 6 記載のライトガイド機能が挙げられる。

この他にも、金属支持体も好ましく使用することができる。その一例としては、チタン、アルミニウム、銅、ニッケル、鉄、ステンレス、銅を挙げることができる。これらの金属は合金であってもよい。さらに好ましくは、チタン、アルミニウム、銅が好ましく、特に好ましくは、チタンやアルミニウムである。

[0117] 導電性支持体上には、紫外光を遮断する機能を持たせることが好ましい。例えば、紫外光を可視光に変えることが出来る蛍光材料を透明支持体中又は透明支持体表面に存在させる方法や紫外線吸収剤を用いる方法も挙げられる。

導電性支持体上には、さらに特開平 11-250944 号公報等に記載の機能を付与してもよい。

[0118] 好ましい導電膜としては金属（例えば白金、金、銀、銅、アルミニウム、ロジウム、インジウム等）、炭素、若しくは導電性の金属酸化物（インジウムスズ複合酸化物、酸化スズにフッ素をドーピングしたもの等）が挙げられる。

導電膜層の厚さは 0.01～30 μm であることが好ましく、0.03～25 μm であることが更に好ましく、特に好ましくは 0.05～20 μm である。

[0119] 導電性支持体 1 は表面抵抗が低い程よい。好ましい表面抵抗の範囲としては 50 Ω/cm^2 以下であり、さらに好ましくは 10 Ω/cm^2 以下である。この下限に特に制限はないが、通常 0.1 Ω/cm^2 程度である。

[0120] 導電膜の抵抗値はセル面積が大きくなると大きくなる為、集電電極を配置してもよい。導電性支持体と透明導電膜の間にガスバリア膜及び／又はイオン拡散防止膜を配置しても良い。ガスバリア層としては、樹脂膜や無機膜を使用することができる。

また、透明電極と多孔質半導体電極光触媒含有層を設けてもよい。透明導

電層は積層構造でも良く、好ましい方法としてたとえば、ITO上にFTOを積層することができる。

[0121] (D) 半導体微粒子

図1に示すように、本発明の光電変換素子の好ましい実施態様において、導電性支持体1上には多孔質の半導体微粒子22に色素21が吸着された感光体層2が形成されている。後述する通り、例えば、半導体微粒子の分散液を前記の導電性支持体に塗布・乾燥後、本発明の色素溶液に浸漬することにより、感光体層2を製造することができる。

[0122] 半導体微粒子としては、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）又はペロブスカイトの微粒子が用いられる。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、ニオブ若しくはタンタルの酸化物、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、酸化亜鉛、酸化スズ、酸化タングステンが特に好ましい。

[0123] 半導体には伝導に関わるキャリアーが電子であるn型とキャリアーが正孔であるp型が存在するが、本発明の素子ではn型を用いることが変換効率の点で好ましい。n型半導体には、不純物準位をもたず伝導帯電子と価電子帯正孔によるキャリアーの濃度が等しい固有半導体（あるいは真性半導体）の他に、不純物に由来する構造欠陥により電子キャリアー濃度の高いn型半導体が存在する。本発明で好ましく用いられるn型の無機半導体は、 TiO_2 、 TiSrO_3 、 ZnO 、 Nb_2O_3 、 SnO_2 、 WO_3 、 Si 、 CdS 、 CdSe 、 V_2O_5 、 ZnS 、 ZnSe 、 SnSe 、 KTaO_3 、 FeS_2 、 PbS 、 InP 、 GaAs 、 CuInS_2 、 CuInSe_2 などである。これらのうち最も好ましいn型半導体は TiO_2 、 ZnO 、 SnO_2 、 WO_3 、ならびに Nb_2O_3 である。また、これらの半導体の複数を複合させた半導体材料も好ましく用いられ

る。

- [0124] 半導体微粒子の粒径は、半導体微粒子分散液の粘度を高く保つ目的で、一次粒子の平均粒径が2 nm以上50 nm以下であることが好ましく、また一次粒子の平均粒径が2 nm以上30 nm以下の超微粒子であることがより好ましい。粒径分布の異なる2種類以上の微粒子を混合してもよく、この場合小さい粒子の平均サイズは5 nm以下であるのが好ましい。また、入射光を散乱させて光捕獲率を向上させる目的で、上記の超微粒子に対して平均粒径が50 nmを越える大きな粒子を、低含率で添加、又は別層塗布することもできる。この場合、大粒子の含率は、平均粒径が50 nm以下の粒子の質量の50%以下であることが好ましく、20%以下であることがより好ましい。上記の目的で添加混合する大粒子の平均粒径は、100 nm以上が好ましく、250 nm以上がより好ましい。

光散乱用の大粒子を用いることで、ヘイズ率60%以上となることが好ましい。ヘイズ率とは（拡散透過率）÷（全光透過率）で表される。

- [0125] 半導体微粒子の作製法としては、作花済夫の「ゾル・ゲル法の科学」アグネ承風社（1998年）等に記載のゲル・ゾル法が好ましい。またDegussa社が開発した塩化物を酸水素塩中で高温加水分解により酸化物を作製する方法も好ましい。半導体微粒子が酸化チタンの場合、上記ゾル・ゲル法、ゲル・ゾル法、塩化物の酸水素塩中での高温加水分解法はいずれも好ましいが、さらに清野学の「酸化チタン 物性と応用技術」技報堂出版（1997年）に記載の硫酸法及び塩素法を用いることもできる。さらにゾル・ゲル法として、バルベ等のジャーナル・オブ・アメリカン・セラミック・ソサエティー、第80巻（第12号）、3157～3171頁（1997年）に記載の方法や、バーンサイドらのケミストリー・オブ・マテリアルズ、第10巻（第9号）、2419～2425頁に記載の方法も好ましい。

- [0126] この他に、半導体微粒子の製造方法として、例えば、チタニアナノ粒子の製造方法として好ましくは、四塩化チタンの火炎加水分解による方法、四塩化チタンの燃焼法、安定なカルコゲナイド錯体の加水分解、オルトチタン酸

の加水分解、可溶部と不溶部から半導体微粒子を形成後可溶部を溶解除去する方法、過酸化物水溶液の水熱合成、又はゾル・ゲル法によるコア／シェル構造の酸化チタン微粒子の製造方法が挙げられる。

[0127] 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、又は、ルチル型があげられ、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・ナノワイヤー・ナノロッドをチタニア微粒子に混合してもよい。

[0128] チタニアは、非金属元素などによりドーピングされていても良い。チタニアへの添加剤としてドーパント以外に、ネッキングを改善する為のバインダーや逆電子移動防止の為に表面へ添加剤を用いても良い。好ましい添加剤の例としては、ITO、SnOもしくはSnO₂粒子、ウイスキー、繊維状グラファイト・カーボンナノチューブ、酸化亜鉛ネッキング結合子、セルロース等の繊維状物質、金属、有機シリコン、ドデシルベンゼンスルホン酸、シラン化合物等の電荷移動結合分子、及び電位傾斜型デンドリマーなどが挙げられる。

[0129] チタニア上の表面欠陥を除去するなどの目的で、色素吸着前にチタニアを酸塩基又は酸化還元処理しても良い。エッチング、酸化処理、過酸化水素処理、脱水素処理、UVーオゾン、酸素プラズマなどで処理してもよい。

[0130] (E) 半導体微粒子分散液

本発明においては、半導体微粒子以外の固形分の含量が、半導体微粒子分散液全体の10質量%以下よりなる半導体微粒子分散液を前記の導電性支持体に塗布し、適度に加熱することにより、多孔質半導体微粒子塗布層（感光体層）を得ることができる。

半導体微粒子分散液を作製する方法としては、前述のゾル・ゲル法の他に、半導体を合成する際に溶媒中で微粒子として析出させそのまま使用する方法、微粒子に超音波などを照射して超微粒子に粉砕する方法、あるいはミルや乳鉢などを使って機械的に粉砕しすり潰す方法、等が挙げられる。分散溶媒としては、水及び／又は各種の有機溶媒を用いることができる。有機溶媒

としては、メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール、シトロネロール、ターピネオールなどのアルコール類、アセトンなどのケトン類、酢酸エチルなどのエステル類、ジクロロメタン、アセトニトリル等が挙げられる。

[0131] 分散の際、必要に応じて例えばポリエチレングリコール、ヒドロキシエチルセルロース、カルボキシメチルセルロースのようなポリマー、界面活性剤、酸、又はキレート剤等を分散助剤として少量用いてもよい。しかし、これらの分散助剤は、導電性支持体上へ製膜する工程の前に、ろ過法や分離膜を用いる方法、あるいは遠心分離法などによって大部分を除去しておくことが好ましい。半導体微粒子分散液は、半導体微粒子以外の固形分の含量が分散液全体の10質量%以下とすることができる。この濃度は好ましくは5質量%以下であり、さらに好ましくは3質量%以下であり、特に好ましくは1%以下である。さらに好ましくは0.5質量%以下であり、特に好ましくは0.2質量%である。すなわち、半導体微粒子分散液中に、溶媒と半導体微粒子以外の固形分を半導体微分散液全体の10質量%以下とすることができる。実質的に半導体微粒子と分散溶媒のみからなることが好ましい。

半導体微粒子分散液の粘度が高すぎると分散液が凝集してしまい製膜することができず、逆に半導体微粒子分散液の粘度が低すぎると液が流れてしまい製膜することができないことがある。したがって分散液の粘度は、25℃で10～300 N・s/m²が好ましい。さらに好ましくは、25℃で50～200 N・s/m²である。

[0132] 半導体微粒子分散液の塗布方法としては、アプリケーション系の方法としてローラ法、ディップ法等を使用することができる。またメータリング系の方法としてエアーナイフ法、ブレード法等を使用することができる。またアプリケーション系の方法とメータリング系の方法を同一部分にできるものとして、特公昭58-4589号公報に開示されているワイヤーバー法、米国特許第2681294号明細書等に記載のスライドホッパー法、エクストルージョン法、カーテン法等が好ましい。また汎用機を使用してスピン法やス

プレー法で塗布するのも好ましい。湿式印刷方法としては、凸版、オフセット及びグラビアの3大印刷法をはじめ、凹版、ゴム版、スクリーン印刷等が好ましい。これらの中から、液粘度やウェット厚さに応じて、好ましい製膜方法を選択する。また前記半導体微粒子分散液は粘度が高く、粘稠性を有するため、凝集力が強いことがあり、塗布時に支持体とうまく馴染まない場合がある。このような場合に、UVオゾン処理で表面のクリーニングと親水化を行うことにより、塗布した半導体微粒子分散液と導電性支持体表面の結着力が増し、半導体微粒子分散液の塗布が行い易くなる。

[0133] 半導体微粒子層全体の好ましい厚さは0.1～100 μm である。半導体微粒子層の厚さはさらに1～30 μm が好ましく、2～25 μm がより好ましい。半導体微粒子の支持体1 m^2 当りの担持量は0.5 g～400 gが好ましく、5～100 gがより好ましい。

[0134] 塗布した半導体微粒子の層に対し、半導体微粒子同士の電子的接触の強化と、支持体との密着性の向上のため、また塗布した半導体微粒子分散液を乾燥させるために、加熱処理が施される。この加熱処理により多孔質半導体微粒子層を形成することができる。その他、部材の特性や用途に応じて適宜公知の方法により半導体微粒子層を形成してもよい。例えば、特開2001-291534号公報に開示された記載の材料や調製方法、作製方法を参照することができ、本明細書に引用する。

また、加熱処理に加えて光のエネルギーを用いることもできる。例えば、半導体微粒子として酸化チタンを用いた場合に、紫外光のような半導体微粒子が吸収する光を与えることで表面を活性化してもよいし、レーザー光などで半導体微粒子表面のみを活性化することができる。半導体微粒子に対して該微粒子が吸収する光を照射することで、粒子表面に吸着した不純物が粒子表面の活性化によって分解され、上記の目的のために好ましい状態とすることができる。加熱処理と紫外光を組み合わせる場合は、半導体微粒子に対して該微粒子が吸収する光を照射しながら、加熱が100℃以上250℃以下あるいは好ましくは100℃以上150℃以下で行われることが好ましい。

このように、半導体微粒子を光励起することによって、微粒子層内に混入した不純物を光分解により洗浄するとともに、微粒子の間の物理的接合を強めることができる。

[0135] また、半導体微粒子分散液を前記の導電性支持体に塗布し、加熱や光を照射する以外に他の処理を行ってもよい。好ましい方法として例えば、通電、化学的処理などが挙げられる。

塗布後に圧力をかけても良く、圧力をかける方法としては、特表2003-500857号公報に記載の方法等が挙げられる。光照射の例としては、特開2001-357896号公報に記載の方法等が挙げられる。プラズマ・マイクロ波・通電の例としては、特開2002-353453号公報に記載の方法等が挙げられる。化学的処理としては、例えば特開2001-357896号公報に記載の方法が挙げられる。

[0136] 上述の半導体微粒子を導電性支持体上に塗設する方法は、上述の半導体微粒子分散液を導電性支持体上に塗布する方法のほか、特許第2664194号公報に記載の半導体微粒子の前駆体を導電性支持体上に塗布し空気中の水分によって加水分解して半導体微粒子膜を得る方法などの方法を使用することができる。

前駆体として例えば、 $(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6$ 、過酸化チタン、金属アルコキシド・金属錯体・金属有機酸塩等が挙げられる。

また、金属有機酸化物（アルコキシドなど）を共存させたスラリーを塗布し加熱処理、光処理などで半導体膜を形成する方法、無機系前駆体を共存させたスラリー、スラリーのpHと分散させたチタニア粒子の性状を特定した方法が挙げられる。これらスラリーには、少量であればバインダーを添加しても良く、バインダーとしては、セルロース、フッ素ポリマー、架橋ゴム、ポリブチルチタネート、カルボキシメチルセルロースなどが挙げられる。

半導体微粒子又はその前駆体層の形成に関する技術としては、コロナ放電、プラズマ、UVなどの物理的な方法で親水化する方法、アルカリやポリエチレンジオキシチオフェンとポリスチレンスルホン酸などによる化学処理、

ポリアニリンなどの接合用中間膜の形成などが挙げられる。

[0137] 半導体微粒子を導電性支持体上に塗設する方法として、上述の（１）湿式法とともに、（２）乾式法、（３）その他の方法を併用しても良い。

（２）乾式法として好ましくは、特開２０００－２３１９４３号公報等が挙げられる。

（３）その他の方法として、好ましくは、特開２００２－１３４４３５号公報等が挙げられる。

[0138] 乾式法としては、蒸着やスパッタリング、エアロゾルデポジション法などが挙げられる。また、電気泳動法・電析法を用いても良い。

また、耐熱基板上でいったん塗膜を作製した後、プラスチック等のフィルムに転写する方法を用いても良い。好ましくは、特開２００２－１８４４７５号公報に記載のＥＶＡを介して転写する方法、特開２００３－９８９７７号公報に記載の紫外線、水系溶媒で除去可能な無機塩を含む転写元基板上に半導体層・導電層を形成後、有機基板に転写後、転写元基板を除去する方法などが挙げられる。

[0139] 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。好ましい半導体微粒子の構造としては、特開２００１－９３５９１号公報等が挙げられる。

[0140] 一般に、半導体微粒子層の厚みが大きいほど単位面積あ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。半導体微粒子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。光電気化学電池として用いる場合は１～５０μmであることが好ましく、３～３０μmであることがより好ましい。半導体微粒子は、支持体に塗布した後粒子同士を密着させるために、１００～８００℃の温度で１０分～１

0時間加熱してもよい。支持体としてガラスを用いる場合、製膜温度は400～600℃が好ましい。

支持体として高分子材料を用いる場合、250℃以下で製膜後加熱することが好ましい。その場合の製膜方法としては、(1)湿式法、(2)乾式法、(3)電気泳動法(電析法を含む)の何れでも良く、好ましくは、(1)湿式法、又は(2)乾式法であり、更に好ましくは、(1)湿式法である。

なお、半導体微粒子の支持体1m²当たりの塗布量は0.5～500g、さらには5～100gが好ましい。

[0141] 半導体微粒子に色素を吸着させるには、溶液と本発明の色素よりなる色素吸着用色素溶液の中に、よく乾燥した半導体微粒子を長時間浸漬するのが好ましい。色素吸着用色素溶液に使用される溶液は、本発明の色素が溶解できる溶液なら特に制限なく使用することができる。例えば、エタノール、メタノール、イソプロパノール、トルエン、*t*-ブタノール、アセトニトリル、アセトン、*n*-ブタノールなどを使用することができる。その中でも、エタノール、トルエンを好ましく使用することができる。

[0142] 溶液と本発明の色素よりなる色素吸着用色素溶液は必要に応じて50℃ないし100℃に加熱してもよい。色素の吸着は半導体微粒子の塗布前に行っても塗布後に行ってもよい。また、半導体微粒子と色素を同時に塗布して吸着させてもよい。未吸着の色素は洗浄によって除去する。塗布膜の焼成を行う場合は色素の吸着は焼成後に行うことが好ましい。焼成後、塗布膜表面に水が吸着する前にすばやく色素を吸着させるのが特に好ましい。吸着する色素は1種類でもよいし、数種混合して用いてもよい。混合する場合、本発明の色素を2種以上混合してもよいし、本発明の趣旨を損なわない範囲内で錯体色素と本発明の色素を混合してもよい。光電変換の波長域をできるだけ広くするように、混合する色素が選ばれる。色素を混合する場合は、すべての色素が溶解するようにして、色素吸着用色素溶液とすることが必要である。

[0143] 色素の使用量は、全体で、支持体1m²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。

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、半導体における増感効果が十分に得られる。これに対し、色素量が少ないと増感効果が不十分となり、色素量が多すぎると、半導体に付着していない色素が浮遊し増感効果を低減させる原因となる。

[0144] また、会合など色素同士の相互作用を低減する目的で無色の化合物を共吸着させてもよい。共吸着させる疎水性化合物としてはカルボキシル基を有するステロイド化合物（例えばコール酸、ピバロイル酸）等が挙げられる。

[0145] 色素を吸着した後に、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は4-tert-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。

[0146] (F) 対極

対極（対向電極）は、光電気化学電池の正極として働くものである。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対極は必ずしも必要でない。ただし、対極を有する方が密閉性の点で有利である。

[0147] 対極の材料としては、白金、カーボン、導電性ポリマー等が挙げられる。好ましい例としては、白金、カーボン、導電性ポリマーが挙げられる。

対極の構造としては、集電効果が高い構造が好ましい。好ましい例としては、特開平10-505192号公報などが挙げられる。

受光電極は酸化チタンと酸化スズ（ $\text{TiO}_2/\text{SnO}_2$ ）などの複合電極を用いてもよい。チタニアの混合電極として例えば、特開2000-113913号公報に記載のもの等が挙げられる。チタニア以外の混合電極として例えば、特開2001-185243号公報、特開2003-282164号公

報に記載のもの等が挙げられる。

[0148] (G) 受光電極

受光電極は、入射光の利用率を高めるなどのためにタンデム型にしても良い。好ましいタンデム型の構成例としては、特開2000-90989号公報、特開2002-90989号公報等に記載の例が挙げられる。

受光電極層内部で光散乱、反射を効率的に行う光マネジメント機能を設けてもよい。好ましくは、特開2002-93476号公報に記載のものが挙げられる。

[0149] 素子の構成としては、第1電極層、第1光電変換層、導電層、第2光電変換層、第2電極層を順次積層した構造を有していてもよい。この場合、第1光電変換層と第2光電変換層に用いる色素は同一又は異なってもよく、異なっている場合には、吸収スペクトルが異なっていることが好ましい。その他、適宜この種の電気化学素子に適用される構造や部材を適用することができる。

[0150] 導電性支持体と多孔質半導体微粒子層の間には、電解液と電極が直接接触することによる逆電流を防止する為、短絡防止層を形成することが好ましい。好ましい例としては、特開平06-507999号公報等が挙げられる。

受光電極と対極の接触を防ぐ為に、スペーサーやセパレータを用いることが好ましい。好ましい例としては、特開2001-283941号公報が挙げられる。

[0151] セル、モジュールの封止法としては、ポリイソブチレン系熱硬化樹脂、ノボラック樹脂、光硬化性（メタ）アクリレート樹脂、エポキシ樹脂、アイオノマー樹脂、ガラスフリット、アルミナにアルミニウムアルコキシドを用いる方法、低融点ガラスペーストをレーザー溶融する方法などが好ましい。ガラスフリットを用いる場合、粉末ガラスをバインダーとなるアクリル樹脂に混合したものでもよい。

実施例

[0152] 以下、本発明を実施例に基づき更に詳細に説明するが、本発明はこれらに

限定されるものではない。

[0153] 実施例 1

1. 色素の調製

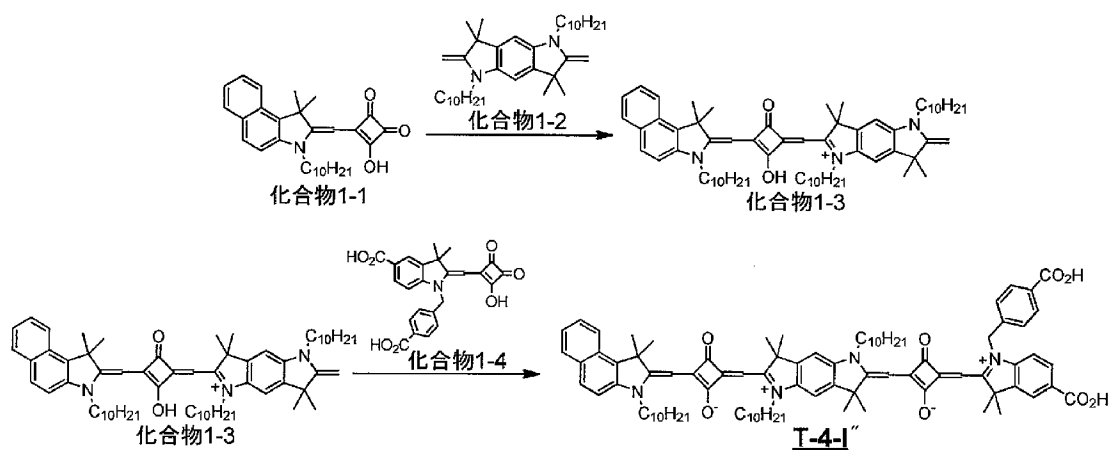
以下に、実施例により本発明の色素の調製法を詳しく説明するが、出発物質、色素中間体および調製ルートについてはこれにより限定されるものではない。

[0154] (1) 調製例 1

(例示化合物 T-4-I'' の調製)

色素 T-4-I'' を下記に示すスキームに従って調製した。

[0155] [化33]



[0156] 0.73 g of compound 1-1 and 0.85 g of compound 1-2, 1 mL of triethylamine in 1-butanol 5 mL and toluene 15 mL of mixed solvent was mixed, 100 °C for 4 hours heating stirring. After the reaction liquid was concentrated, the residue was purified by column chromatography to obtain 0.27 g of compound 1-3.

[0157] 0.27 g of compound 1-3 and 0.25 g of compound 1-4 in 1-butanol 5 mL and toluene 5 mL of mixed solvent was mixed, 110 °C for 2 hours heating stirring. After the reaction liquid was added with water and ethyl acetate for extraction and separation, the ethyl acetate layer was concentrated. The residue was purified by column chromatography to obtain 0.16 g of T-4-I''. Identification was performed by mass spectrometry.

たところ、以下のような結果を得た。

M a s s 実測値 (m/z) ; (M+H)⁺ : 1 2 3 7 . 6 9 0 2

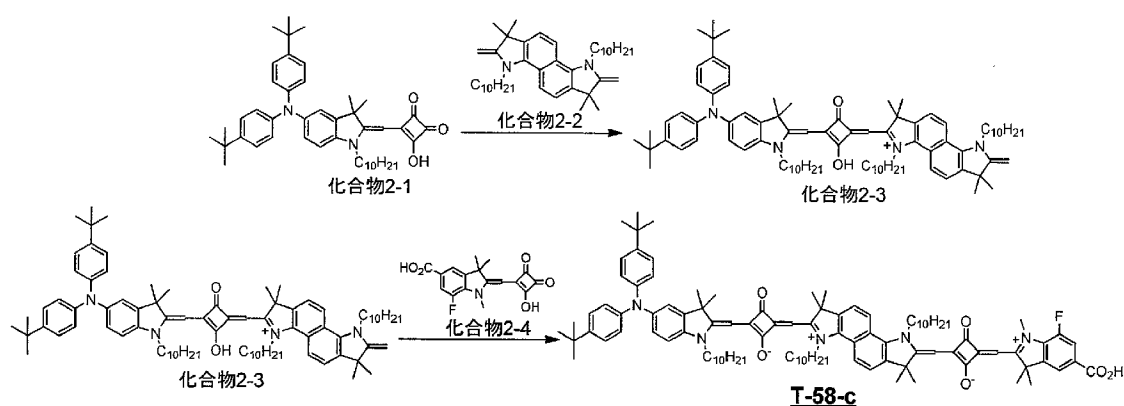
M a s s 計算値 (m/z) ; (M+H)⁺ : 1 2 3 7 . 6 9 1 5 (C₈₀H₉₃N₄O₈)

[0158] (2) 調製例 2

(色素 T-58-c の調製)

色素 T-58-c は下記に示すスキームに従って調製した。

[0159] [化34]



[0160] 0.83 g の化合物 2-1 と 0.82 g の化合物 2-2、及びトリエチルアミン 1 mL を 1-ブタノール 7 mL とトルエン 10 mL の混合溶媒中で混合し、120℃で4時間加熱攪拌した。その後反応液を濃縮し、得られた残渣をカラムクロマトグラフィーで精製することにより0.23 g の化合物 2-3 を得た。

[0161] 0.23 g の化合物 2-3 と 0.11 g の化合物 2-4 を 1-ブタノール 5 mL とトルエン 5 mL の混合溶媒中で混合し、100℃にて5時間加熱攪拌した。その後、反応液へ水と酢酸エチルを加えて抽出・分液を行い、酢酸エチル層を濃縮した。得られた残渣をカラムクロマトグラフィーで精製することにより、0.13 g の T-58-c を得た。同定はミリマスにより行い、以下のような結果を得た。

M a s s 実測値 (m/z) ; (M+H)⁺ : 1 5 4 1 . 0 0 1 7

M a s s 計算値 (m/z) ; (M+H)⁺ : 1 5 4 1 . 0 0 0 5 (C₁₀₂H₁₃

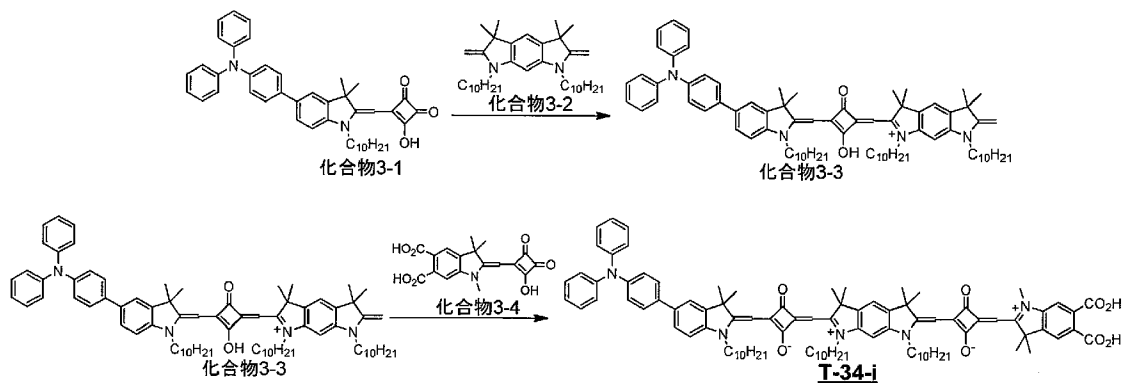
$$_1 F_1 N_5 O_6)$$

[0162] (3) 調製例3

(色素T-34-iの調製)

化合物T-34-iを下記に示すスキームに従って調製した。

[0163] [化35]



[0164] 0.72 gの化合物3-1、1.04 gの化合物3-2、及びトリエチルアミン1 mLを1-ブタノール5 mLとトルエン15 mLの混合溶媒中で混合し、120℃にて4時間加熱攪拌した。その後反応液を濃縮し、得られた残渣をカラムクロマトグラフィーで精製することにより0.19 gの化合物3-3を得た。

[0165] 0.19 gの化合物3-3と0.10 gの化合物3-4を、1-ブタノール5 mLとトルエン5 mLの混合溶媒中で混合し、100℃にて3時間加熱攪拌した。その後、反応液へ水と酢酸エチルを加えて抽出・分液を行い、酢酸エチル層を濃縮した。得られた残渣をカラムクロマトグラフィーで精製することにより、0.13 gのT-34-iを得た。同定はミリマスにより行ったところ、以下のような結果を得た。

Mass実測値 (m/z) ; ($M+H$)⁺ : 1480.8891

Mass計算値 (m/z) ; ($M+H$)⁺ : 1480.8902 ($C_{97}H_{118}N_5O_8$)

[0166] 同様の方法により、実験に使用した本発明の一般式(1)で表される色素を調製した。また本発明の一般式(4)で表される色素は、特許第4576494号公報や当該公報に引用された方法を参考にして調製した。

[0167] (色素の極大吸収波長の測定)

用いた色素の極大吸収波長を測定した。その結果を表5に示す。測定は、分光光度計(U-4100(商品名)、日立ハイテック社製)によって行い、溶液はエタノールを用い、濃度が $2\mu\text{M}$ になるように調整した。

[0168] [表5]

色素	極大吸収波長(nm)
T-2-b	776
T-3-a	768
T-3-w	792
T-4-I''	772
T-20-g	781
T-31-G''	785
T-34-i	767
T-58-c	775

[0169] 実施例2

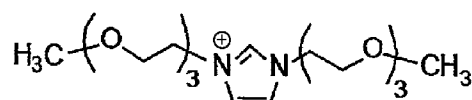
1. 電極1Aの作製

フッ素をドーピングした酸化スズを被覆した $20\text{mm}\times 20\text{mm}$ の導電性ガラス板(旭ガラス(株)製、商品名:TCOガラス-U、表面抵抗:約 $30\Omega/\text{m}^2$)を準備し、その導電層側の両端(端から 3mm の幅の部分)にスペーサー用粘着テープを張った後で、導電層上にガラス棒を用いて上記分散液を塗布した。分散液の塗布後、粘着テープを剥離し、室温で1日間風乾した。次にこの半導体塗布ガラス板を電気炉(ヤマト科学(株)製マッフル炉FP-32型)に入れ、 450°C で30分間焼成した。半導体塗布ガラス板を取り出し冷却した後、下記表6に示す色素のエタノール溶液(濃度: $3\times 10^{-4}\text{mol/L}$)に3時間浸漬した。色素が吸着した半導体塗布ガラス板を4-tert-ブチルピリジンに15分間浸漬した後、エタノールで洗浄し、自然乾燥させて、色素を吸着した酸化チタン微粒子層(電極1A)を得た。電極1Aの色素増感酸化チタン微粒子層の厚さは $10\mu\text{m}$ であり、酸化チタン微粒子の塗布量は $20\text{g}/\text{m}^2$ であった。また色素の吸着量は、その種類に応じて $0.1\sim 10\text{mmol}/\text{m}^2$ の範囲内であった。

[0170] 2. 光電気化学電池の作製

上述のようにして色素を吸着させた酸化チタン微粒子層からなる電極 1 A (20 mm × 20 mm) を同じ大きさの白金蒸着ガラスと重ね合わせた。次に、両ガラスの隙間に、毛細管現象を利用して、下記のヘテロ環 4 級塩化合物を 98 質量% 及びヨウ素を 2 質量% 含有する電解質組成物を浸透させて、電解質を酸化チタン電極中に導入した。これにより、図 1 に示すように、導電性ガラスからなる導電性支持体 1 (ガラスの透明基板上に導電層が設けられたもの)、感光体層 2、電荷移動体層 3、白金からなる対極 4 及びガラスの透明基板 (図示せず) を順に積層し、エピコート 828 (商品名、ジャパネポキシレジン社製)、硬化剤及びプラスチックペーストからなる樹脂組成物中に直径 25 μm のガラス球体がほぼ均一に分散された封止剤で封止した光電気化学電池を作製した。ただし、電解質組成物の粘度が高く毛細管現象を利用して電解質組成物を染み込ませることが困難な場合は、電解質組成物を 50℃ に加温し、これを酸化チタン電極に塗布した後、この電極を減圧下に置き電解質組成物が十分浸透し電極中の空気が抜けた後、白金蒸着ガラス (対極) を重ね合わせて同様に光電気化学電池を作製した。

[0171] [化36]



[0172] 3-1. IPCE (量子収率) の測定

作製した光電気化学電池の 400 ~ 900 nm における IPCE をベクセル社製の IPCE 測定装置にて測定した。各光電気化学電池の 850 nm における IPCE を下記の表 6 に示す。

3-2. 光電変換効率の測定

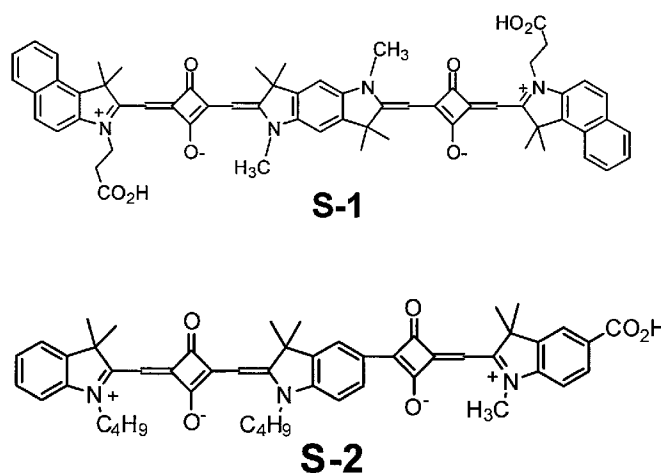
500 W のキセノンランプ (ウシオ電機 (株) 製) の光を AM1.5 フィルター (Oriental社製) 及びシャープカットフィルター (Kenko L-37、商品名) を通すことにより紫外線を含まない模擬太陽光を発生させた。この光の強度は 70 mW/cm² であった。この模擬太陽光を、50℃ で、

上記のようにして作製した光電気化学電池に照射し、発生した電気を電流電圧測定装置（ケースレーSMU238型）で測定した。この初期の電池性能結果は、変換効率（3.5%以上：A、2.5%以上3.5%未満：B、2.0%以上2.5%未満：C、2.0%未満：Dで評価）、開放電圧およびフィルファクター（開放電圧（V）、フィルファクターについては、0.6以上：A、0.45～0.6：B、0.3～0.45：C、0.3未満：Dで評価）の値を示した。

また、85℃で1000時間暗所保存後の変換効率の低下率及び500時間連続光照射後の変換効率の減少率も測定した。この耐久性試験の結果は、試験後の減少率が10%以下の場合にA、10～25%の場合にB、25～40%の場合にC、40%以上の低下の場合にDと評価した。これらの結果を下記表6に示す。

なお、試料番号1-14ではS-1、試料番号1-15ではS-2を色素として用いた。

[0173] [化37]



[0174]

[表6]

試料No.	色素	初期変換効率				耐久性試験		備考
		850nm の IPCE	開放電圧	FF	変換効率	暗所保管後の変換効率の減少率 (%)	連続光照射後の変換効率の減少率 (%)	
1-1	T-1-d	30%	B	A	A	B	B	本発明
1-2	T-3-a	23%	B	A	A	B	C	本発明
1-3	T-3-d	21%	B	A	A	B	B	本発明
1-4	T-3-w	32%	B	B	B	C	C	本発明
1-5	T-4-I''	20%	B	A	A	B	B	本発明
1-6	T-6-D'	28%	B	A	A	B	B	本発明
1-7	T-14-f	30%	B	A	A	C	C	本発明
1-8	T-20-g	31%	B	A	A	B	C	本発明
1-9	T-34-i	20%	B	A	A	B	B	本発明
1-10	T-37-v	21%	B	A	A	B	B	本発明
1-11	T-39-J''	38%	B	A	A	A	B	本発明
1-12	T-58-c	35%	B	A	A	B	C	本発明
1-13	T-86-h	25%	B	B	B	B	C	本発明
1-14	S-1	2%	C	D	C	C	D	比較例
1-15	S-2	7%	C	C	C	C	C	比較例

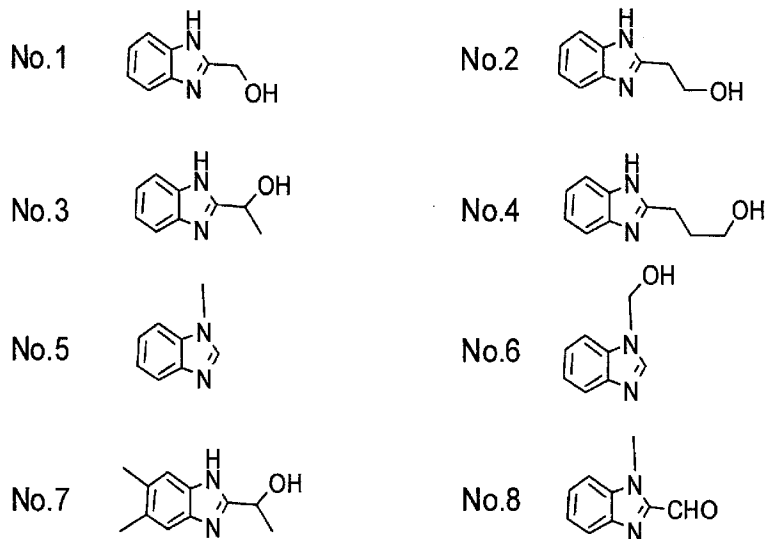
[0175] 上記表6から本発明の色素を使用した試料は、いずれも、変換効率に優れ、しかも暗所保管後の変換効率の低下率、連続光照射後の変換効率の低下率がいずれも低いことがわかる。

[0176] 実施例3

溶媒としてアセトニトリルを用い、ヨウ化リチウム0.1mol/l、ヨウ素0.05mol/l、ヨウ化ジメチルプロピルイミダゾリウム0.62mol/lを溶解した電解質溶液を調製した。ここに下記に示すNo.1～No.8のベンズイミダゾール系化合物をそれぞれ濃度0.5mol/lになるように別々に添加し、溶解した。

[0177]

[化38]



[0178] ガラス基板上に、透明導電膜としてフッ素をドーピングした酸化スズをスパッタリングにより、導電膜を形成した。この導電膜上にアナターゼ型酸化チタン粒子を含有する分散液（水とアセトニトリルの容量比4：1からなる混合溶媒100mlにアナターゼ型酸化チタン（日本アエロジル社製のP-25（商品名））を32g配合し、自転／公転併用式のミキシングコンディショナーを使用して均一に分散、混合して得た、半導体微粒子分散液）を塗布し、その後500℃で焼結して厚さ15μmの感光層を形成した。この感光層に、上記No. 1～No. 8のベンズイミダゾール系化合物電解液を、滴下した。

ここにポリエチレンフィルム製のフレーム型スペーサー（厚さ25μm）をのせ、白金対電極でこれを覆い、光電変換素子を作製した。

得られた光電変換素子に、Xeランプを光源として強度100mW/cm²の光を照射した。表7に得られた開放電圧と光電変換効率を示した。開放電圧は、6.3V以上のものをA、6.0V以上6.3V未満のものをB、5.7V以上6.0V未満のものをC、5.7V未満のものをDとして表示した。変換効率は、3.5%以上のものをA、2.5%以上3.5%未満のものをB、2.0%以上2.5%未満のものをC、2.0%未満のものをDとして表示した。

なお、下記表 7 には、ベンズイミダゾール系化合物を加えていない電解液を用いた光電変換素子の結果も示した。

[0179] [表7]

試料 No.	ベンズイミダゾール系化合物	色素	開放電圧 /V	変換効率	備考
2-1	No.1	例示色素 T-4-J''	A	B	本発明
2-2	No.2	例示色素 T-4-J''	A	A	本発明
2-3	No.3	例示色素 T-4-J''	A	B	本発明
2-4	No.4	例示色素 T-4-J''	A	A	本発明
2-5	No.5	例示色素 T-4-J''	A	A	本発明
2-6	No.6	例示色素 T-4-J''	A	A	本発明
2-7	No.7	例示色素 T-4-J''	A	A	本発明
2-8	No.8	例示色素 T-4-J''	A	B	本発明
2-9	なし	例示色素 T-4-J''	B	B	本発明
2-10	No.1	比較色素 S-1	D	D	比較例
2-11	No.2	比較色素 S-1	D	D	比較例
2-12	No.3	比較色素 S-1	D	D	比較例
2-13	No.4	比較色素 S-1	D	D	比較例
2-14	No.5	比較色素 S-1	D	D	比較例
2-15	No.6	比較色素 S-1	D	D	比較例
2-16	No.7	比較色素 S-1	D	D	比較例
2-17	No.8	比較色素 S-1	D	D	比較例
2-18	なし	比較色素 S-1	D	D	比較例

[0180] 上記表 7 の結果から、本発明の色素はいずれも変換効率が高いことがわかる。

[0181] 実施例 4

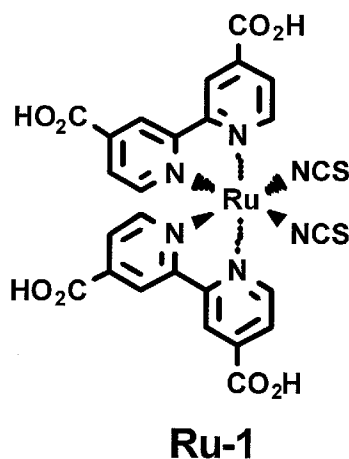
(1) 第 1 光電変換層の形成

市販の酸化チタン粒子（テイカ株式会社製、平均粒径 30 nm）4.0 g とジエチレングリコールモノメチルエーテル 20 ml を、硬質ガラスビーズを使用しペイントシェイカーにより 6 時間分散させ酸化チタン懸濁液を作成した。次いで、この酸化チタン懸濁液を、ドクターブレードを用いて、予め酸化スズ導電層が付着されたガラス板に塗布し、100℃で 30 分予備乾燥した後、電気炉で、500℃で 40 分間焼成し、酸化チタン膜を得た。

[0182] これとは別に、Ru-1 をエタノールに溶解した。

[0183]

[化39]



[0184] この色素の濃度は 3×10^{-4} モルであった。次に、この溶液中に膜状の酸化チタンを形成した前記のガラス板を入れ、 60°C で 720 分間色素吸着を行ってから乾燥し、本発明の第 1 光電変換層（試料 A）を得た。

[0185] （2）第 2 光電変換層の形成

市販の酸化ニッケル粒子（キシダ化学、平均粒径 100 nm ） 4.0 g とジエチレングリコールモノメチルエーテル 20 ml を、ガラスビーズを使用しペイントシェイカーで 8 時間分散させ酸化ニッケル懸濁液とした。次いで、この酸化チタン懸濁液を、ドクターブレードを用いて、酸化スズ導電層が付着されたガラス板に塗布し、 100°C で 30 分予備乾燥した後、 300°C で 30 分間焼成し、酸化ニッケル膜を得た。

[0186] これとは別に、本発明の色素及び比較色素 S-1 をジメチルスルホキシドにそれぞれ溶解した。

この色素の濃度は 0.5×10^{-4} モルであった。次に、この溶液中に膜状の酸化チタンを形成した前記のガラス板を入れ、 40°C で 70 分間色素吸着を行ってから乾燥し、本発明の第 2 光電変換層（試料 B）を得た。

[0187] （3）前記の試料 A 上に試料 B を位置させる。これら 2 つの電極の間に液体電解質を入れ、この側面を樹脂で封止した後、リード線を取付けて、本発明の光電変換素子（素子構成 C）を作成した。なお、液体電解質は、アセトニトリル／炭酸エチレンの混合溶媒（体積比が 1 : 4）に、テトラプロピルアン

モニウムアイオダイドとヨウ素とを、それぞれの濃度が0.46モル／l、0.06モル／lとなるように溶解したものを用了。

[0188] また、前記の試料Aを一方の電極として備え、対電極として白金を担持した透明導電性ガラス板を用了。2つの電極の間に液体電解質を入れ、この側面を樹脂で封止した後、リード線を取付けて、本発明の光電変換素子（素子構成D）を作成した。

[0189] 得られた光電変換素子（試料C及びD）にソーラーシミュレーターで1000W/m²の強度の光を照射した。変換効率は、6.5%以上のものをA、6.0%以上6.5%未満のものをB、5.0%以上6.0%未満のものをC、5.0%未満のものをDとして下記表8に示した。

[0190] [表8]

試料番号	素子構成	第1色素	第2色素	変換効率	備考
3-1	C	Ru-1	T-4-I''	A	本発明
3-2	C	Ru-1	T-56-j	A	本発明
3-3	C	Ru-1	S-1	D	比較例
3-4	D	Ru-1	—	D	比較例

[0191] 上記表8より、本発明の色素はいずれも光電変換効率に優れ、この系でも有効であることがわかる。

[0192] 実施例5

（光電変換素子の作製）

図1に示す光電変換素子を以下のようにして作製した。

ガラス基板上に、透明導電膜としてフッ素をドーピングした酸化スズをスパッタリングにより形成し、これをレーザーでスクライブして、透明導電膜を2つの部分に分割した。

次に、水とアセトニトリルの容量比4：1からなる混合溶媒100mlにアナターゼ型酸化チタン（日本アエロジル社製のP-25（商品名））を32g配合し、自転／公転併用式のミキシングコンディショナーを使用して均一に分散、混合し、半導体微粒子分散液を得た。この分散液を透明導電膜に塗布し、500℃で加熱して受光電極を作製した。

その後、同様にシリカ粒子とルチル型酸化チタンとを40：60（質量比）で含有する分散液を作製し、この分散液を前記の受光電極に塗布し、500℃で加熱して絶縁性多孔体を形成した。次いで対極として炭素電極を形成した。

次に、下記表9に記載された増感色素（複数混合または単独）のエタノール溶液に、上記の絶縁性多孔体が形成されたガラス基板を1時間浸漬した。増感色素の染着したガラスを4-tert-ブチルピリジンの10%エタノール溶液に30分間浸漬した後、エタノールで洗浄し自然乾燥させた。このようにして得られる感光層の厚さは10μmであり、半導体微粒子の塗布量は20g/m²であった。電解液は、ヨウ化ジメチルプロピルイミダゾリウム（0.5モル/l）、ヨウ素（0.1モル/l）のメトキシプロピオニトリル溶液を用いた。

[0193]（光電変換効率の測定）

500Wのキセノンランプ（ウシオ電機製）の光をAM1.5Gフィルター（Oriental社製）およびシャープカットフィルター（Kenko L-42、商品名）を通すことにより紫外線を含まない模擬太陽光を発生させた。この光の強度は89mW/cm²であった。作製した光電変換素子にこの光を照射し、発生した電気を電流電圧測定装置（ケースレー238型、商品名）にて測定した。これにより求められた光電気化学電池の変換効率を測定した結果を下記表9に示した。結果は、変換効率が7.5%以上のものをA、7.2%以上7.5%未満のものをB、6.9%以上7.2%未満のものをC、6.9%未満のものをDとして評価した。

[0194]

[表9]

試料No.	色素1 (吸着溶液濃度 $\times 10^{-4}$ mol/L)	色素2 (吸着溶液濃度 $\times 10^{-4}$ mol/L)	変換効率	備考
4-1	Ru-7 (1)	T-3-a (0.2)	A	本発明
4-2	Ru-7 (1)	T-8-d (0.2)	A	本発明
4-3	Ru-7 (1)	T-38-C' (0.2)	A	本発明
4-4	Ru-10 (1)	T-3-a (0.2)	A	本発明
4-5	Ru-10 (1)	T-4-I'' (0.2)	A	本発明
4-6	Ru-10 (1)	T-45-d (0.2)	A	本発明
4-7	Ru-7 (1)	S-1 (0.2)	D	比較例
4-8	Ru-10 (1)	S-1 (0.2)	C	比較例
4-9	Ru-7 (1)	なし	D	比較例
4-10	Ru-10 (1)	なし	D	比較例

[0195] 上記表9から明らかなように、本発明の色素を用いて作製された試料（電気化学電池）は、いずれも変換効率が7.5%以上と高い値を示した。これに対し、比較例の試料はいずれも変換効率が7.2%未満であり不十分であった。

[0196] 本発明をその実施態様とともに説明したが、我々は特に指定しない限り我々の発明を説明のどの細部においても限定しようとするものでなく、添付の請求項の範囲に示した発明の精神と範囲に反することなく幅広く解釈されるべきであると考え。

[0197] 本願は、2011年3月31日に日本で特許出願された特願2011-081000および2012年2月28日に日本で特許出願された特願2012-042467に基づく優先権を主張するものであり、これらはいずれもここに参照してその内容を本明細書の記載の一部として取り込む。

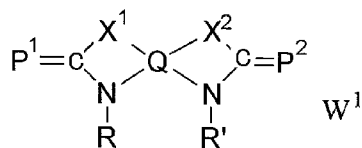
符号の説明

- [0198] 1 導電性支持体
- 2 感光体層
- 2 1 色素
- 2 2 半導体微粒子
- 3 電荷移動体層
- 4 対極
- 5 受光電極
- 6 回路
- 1 0 光電変換素子
- 1 0 0 光電気化学電池

請求の範囲

[請求項1] 少なくとも下記一般式（１）で表される化合物からなる色素と、半導体微粒子とを有する感光体層を具備することを特徴とする光電変換素子。

[化1]



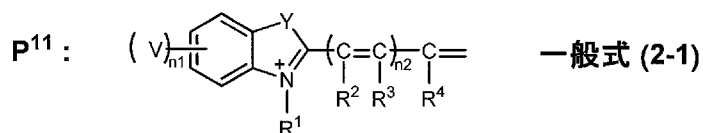
一般式(1)

[一般式（１）において、Qは、ベンゼン環基又はナフタレン環基を表し、X¹、X²はそれぞれ独立に、硫黄原子、酸素原子、またはC(R^a)R^bを表す。ここでR^a、R^bはそれぞれ独立に、水素原子、脂肪族基、芳香族基又は炭素原子で結合するヘテロ環基を表す。R、R'はそれぞれ独立に、アルキル基又は芳香族基を表す。

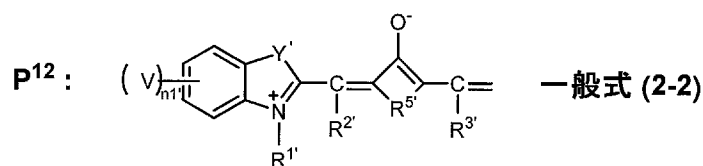
P¹及びP²はそれぞれ独立に、下記一般式（２－１）のP¹¹又は下記一般式（２－２）のP¹²で表されるポリメチン色素を形成するのに必要な非金属原子群を示す。

W¹は電荷を中和させるのに必要な場合の対イオンを表す。]

[化2]



[化3]



[一般式（２－１）及び（２－２）において、Vは置換基を表す。
一般式（１）におけるP¹及びP²のVのうち、いずれか１つ（V

aとする)は酸性基又は酸性基を有する基であり、該V aをP¹とP²のいずれか一方のみに有す。R^{5'}はエキソ(環外)に二重結合で原子もしくは置換基と結合するメテニル基を表す。R¹、R²、R³、R⁴、R^{1'}、R^{2'}及びR^{3'}はそれぞれ独立に、水素原子、脂肪族基、芳香族基又は炭素原子で結合するヘテロ環基を表す。V a以外のV、R¹、R²、R³、R⁴、R^{1'}、R^{2'}、R^{3'}およびR^{5'}のうち1つ以上は、Hammett則における σ_p 値が正の置換基もしくはHammett則における σ_p 値が正の置換基を有する基である。

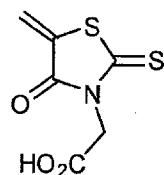
Y及びY'はそれぞれ独立に、硫黄原子、N(R^d)又はC(R⁶)(R^{6'})を表す。R⁶、R^{6'}は置換基を表す。R^dはアルキル基を表す。n₁及びn_{1'}は1以上の整数を表し、n₂は0以上の整数を表す。炭素-炭素二重結合は、E型又はZ型のいずれであってもよい。n₁、n_{1'}が2以上の整数のとき、複数のVは同じであっても異なってもよく、また複数のVが互いに結合して環を形成してもよい。
]

[請求項2] 前記酸性基又は酸性基を有する基(V a)とHammett則における σ_p 値が正の置換基もしくはその置換基を有する基が結合しているポリメチン色素を形成するのに必要な非金属原子群が、P¹¹及びP¹²の一方であることを特徴とする請求項1に記載の光電変換素子。

[請求項3] 前記n₂が0又は1であることを特徴とする請求項1又は2に記載の光電変換素子。

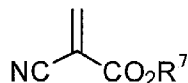
[請求項4] 前記R^{5'}のメテニル基のエキソ二重結合部分が下記一般式(3-1)又は(3-2)で表されることを特徴とする請求項1～3のいずれか1項に記載の光電変換素子。

[化4]



一般式(3-1)

[化5]



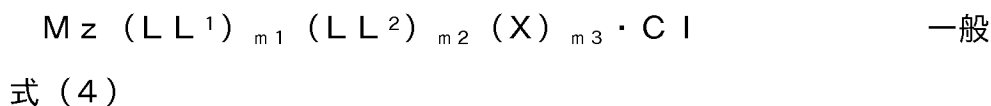
一般式(3-2)

[一般式 (3 - 2) において、 R^7 は水素原子、アルキル基又はアルカリ金属を表す。炭素-炭素二重結合は、E型又はZ型のいずれであってもよい。]

[請求項5] 前記 $R^{5'}$ がカルボニル基であることを特徴とする請求項1～3のいずれか1項に記載の光電変換素子。

[請求項6] 前記Vaが、5-カルボキシ基、5-スルホン酸基、5-ホスホニル基若しくは5-ホスホリル基又はこれらの塩であることを特徴とする請求項1～5のいずれか1項に記載の光電変換素子。

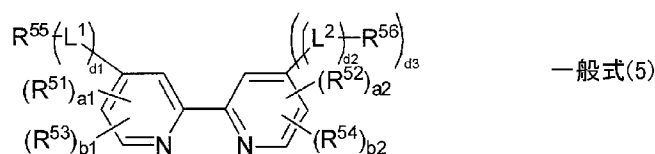
[請求項7] 前記感光体層が、さらに下記一般式(4)で表される化合物からなる色素を含むことを特徴とする請求項1～8のいずれか1項に記載の光電変換素子。



[一般式 (4) において、 M_z は金属原子を表し、 $L L^1$ は下記一般式(5)で表される2座又は3座の配位子を表し、 $L L^2$ は下記一般式(6)で表される2座又は3座の配位子を表す。 X はアシルオキシ基、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、シアノ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アルコキシ基及びアリールオキシ基からなる群から選ばれた基で配位する1座又は2座の配位子、又はハロゲン原子、カルボニル、ジアルキルケトン、1,3-ジケトン、カルボンイミン、チオカルボンイミン及びチオ尿素からなる群より選ばれる1座又は2座の配位子を表す。 m_1 は0～3の整数を表し、 m_1 が2以上のとき、 $L L^1$ は同じでも異なってもよい。 m_2 は1～3の整数を表し、 m_2 が2以上のとき、 $L L^2$ は同じでも異なってもよい。 m_3 は0～3の整数を表し、 m_3 が2以上のとき、 X は同じでも異なってもよく、 X 同士が連結していてもよい。 C_1 は、一般式(4)において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。]

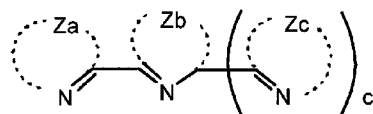
[化6]



[一般式(5)において、 R^{51} 及び R^{52} はそれぞれ独立に酸性基又は酸性基を有する基を表す。 R^{53} 及び R^{54} はそれぞれ独立に置換基を表し、 R^{55} 及び R^{56} はそれぞれ独立にアルキル基、アリール基又はヘテロ環基を表す。 d_1 及び d_2 はそれぞれ0～5の整数を表す。 L^1 及び L^2 はそれぞれ独立に、エチレン基及び／又はエチニレン基からなる共役鎖を表す。 a_1 及び a_2 はそれぞれ独立に0～3の整数を表し、 a_1 が2以上のとき R^{51} は同じでも異なってもよく、 a_2 が2以上のとき R^{52} は同じでも異なってもよい。 b_1 及び b_2 はそれぞれ独立に0～3の整数を表し、 b_1 が2以上のとき R^{53} は同じでも異なってもよく、 R^{53} は互いに連結して環を形成してもよく、 b_2 が2以上のとき R^{54} は同じでも異なってもよく、 R^{54} は互いに連結して環を形成してもよい。 b_1 及び b_2 が共に1以上のとき、 R^{53} と R^{54} が連結して環を形成していてもよい

。d 3 は 0 又は 1 を表す。]

[化7]



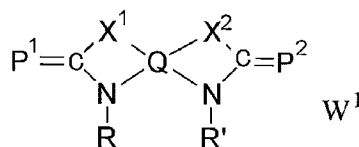
一般式(6)

[一般式 (6) において、Z a、Z b 及び Z c はそれぞれ独立に、5 員環又は 6 員環を形成しうる非金属原子群を表し、c は 0 又は 1 を表す。ただし、Z a、Z b 及び Z c が形成する環のうち少なくとも 1 つは酸性基を有する。]

[請求項8] 請求項 1 ～ 7 のいずれか 1 項に記載の光電変換素子を備えることを特徴とする光電気化学電池。

[請求項9] 少なくとも下記一般式 (1) で表される化合物からなる色素。

[化8]



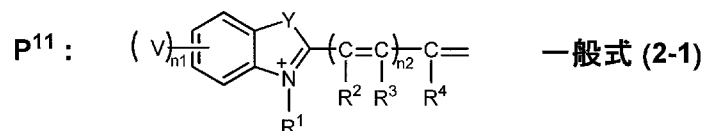
一般式(1)

[一般式 (1) において、Q は、ベンゼン環基又はナフタレン基を表し、X¹、X² はそれぞれ独立に硫黄原子、酸素原子、または C (R^a) R^b を表す。ここで R^a、R^b はそれぞれ独立に、水素原子、脂肪族基、芳香族基又は炭素原子で結合するヘテロ環基を表す。R、R' はそれぞれ独立に、アルキル基又は芳香族基を表す。

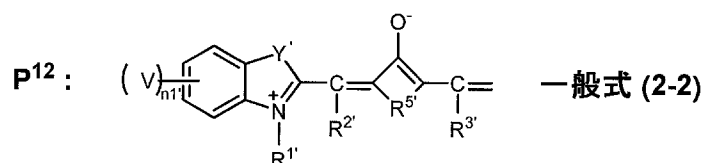
P¹ 及び P² はそれぞれ独立に、下記一般式 (2 - 1) の P¹¹ 又は下記一般式 (2 - 2) の P¹² で表されるポリメチン色素を形成するのに必要な非金属原子群を示す。

W¹ は電荷を中和させるのに必要な場合の対イオンを表す。]

[化9]



[化10]



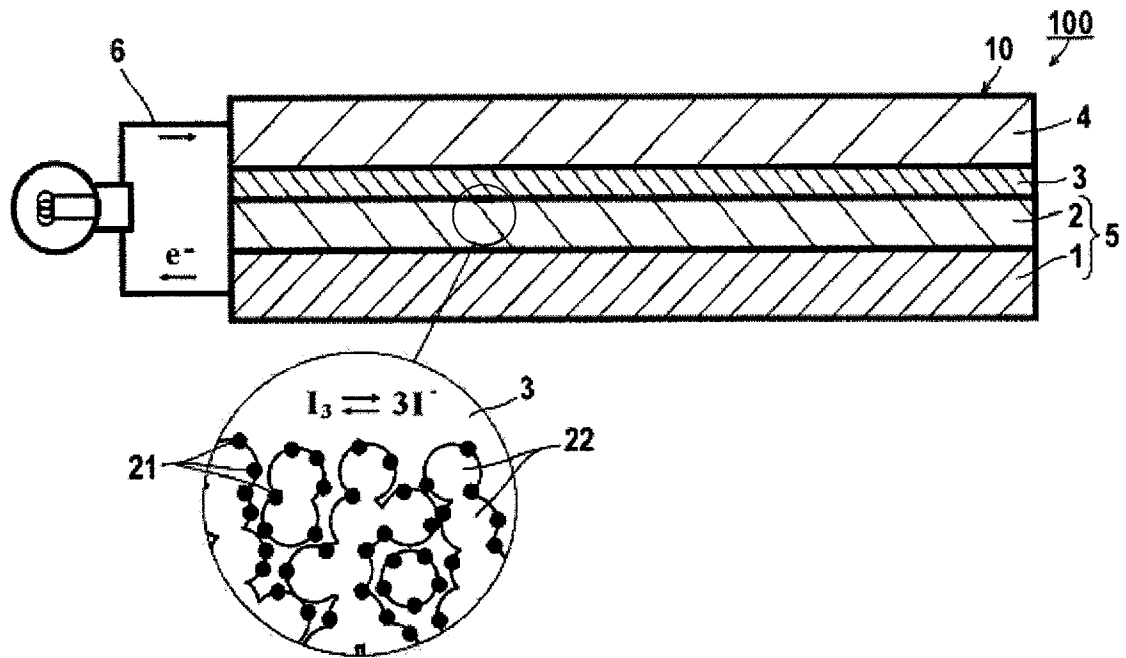
[一般式 (2-1) 及び (2-2) において、Vは置換基を表す。

一般式 (1) における P^1 及び P^2 の V のうち、いずれか 1 つ (V_a とする) は酸性基又は酸性基を有する基であり、該 V_a を P^1 と P^2 のいずれか一方のみに有す。R^{5'} はエキソ(環外)に二重結合で原子もしくは置換基と結合するメテニル基を表す。R¹、R²、R³、R⁴、R^{1'}、R^{2'} 及び R^{3'} はそれぞれ独立に、水素原子、脂肪族基、芳香族基又は炭素原子で結合するヘテロ環基を表す。V_a 以外の V、R¹、R²、R³、R⁴、R^{1'}、R^{2'}、R^{3'} および R^{5'} のうち 1 つ以上は、H a m m e t t 則における σ_p 値が正の置換基もしくは H a m m e t t 則における σ_p 値が正の置換基を有する基である。

Y 及び Y' はそれぞれ独立に、硫黄原子、N (R^d) 又は C (R⁶) (R^{6'}) を表す。R⁶、R^{6'} は置換基を表す。R^d はアルキル基を表す。n₁ 及び n_{1'} は 1 以上の整数を表し、n₂ は 0 以上の整数を表す。炭素-炭素二重結合は、E 型又は Z 型のいずれであってもよい。n₁、n_{1'} が 2 以上の整数のとき、複数の V は同じであっても異なってもよく、また複数の V が互いに結合して環を形成してもよい。

]

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/055105

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M14/00 (2006.01) i, C09B23/00 (2006.01) i, H01L31/04 (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)

H01M14/00, C09B23/00, H01L31/04

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2012
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2012	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2012

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

CA/REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2000-103978 A (Fuji Photo Film Co., Ltd.), 11 April 2000 (11.04.2000), entire text & US 6335481 B1 & EP 991092 A2	1-9
A	JP 60-252345 A (Ricoh Co., Ltd.), 13 December 1985 (13.12.1985), entire text (Family: none)	1-9
A	JP 2008-311127 A (Gifu University), 25 December 2008 (25.12.2008), entire text (Family: none)	1-9

☐ 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
23 May, 2012 (23.05.12)

Date of mailing of the international search report
05 June, 2012 (05.06.12)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. H01M14/00(2006.01)i, C09B23/00(2006.01)i, H01L31/04(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 (I P C))

Int.Cl. H01M14/00, C09B23/00, H01L31/04

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	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 2 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 2 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 2 年

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

CA/REGISTRY (STN)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2000-103978 A (富士写真フイルム株式会社) 2000.04.11, 全文 & US 6335481 B1 & EP 991092 A2	1 - 9
A	JP 60-252345 A (株式会社リコー) 1985.12.13, 全文 (ファミリーなし)	1 - 9
A	JP 2008-311127 A (国立大学法人岐阜大学) 2008.12.25, 全文 (ファミリーなし)	1 - 9

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

2 3 . 0 5 . 2 0 1 2

国際調査報告の発送日

0 5 . 0 6 . 2 0 1 2

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (I S A / J P)

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

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)

石井 徹

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 7 7

4 X

4 4 2 8