



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本

(11)證書號數：TW I592410 B

(45)公告日：中華民國 106 (2017) 年 07 月 21 日

(21)申請案號：102107702

(22)申請日：中華民國 102 (2013) 年 03 月 05 日

(51)Int. Cl. : C07D409/14 (2006.01)

C07D409/10 (2006.01)

C07D209/86 (2006.01)

H01L51/42 (2006.01)

(30)優先權：2012/03/07 日本

2012-050077

(71)申請人：艾迪科股份有限公司 (日本) ADEKA CORPORATION (JP)

日本

(72)發明人：長田廣幸 OSADA, HIROYUKI (JP)；青山洋平 AOYAMA, YOHEI (JP)

(74)代理人：陳長文

(56)參考文獻：

JP 2000-299139A

JP 2011-122088A

審查人員：簡昭莢

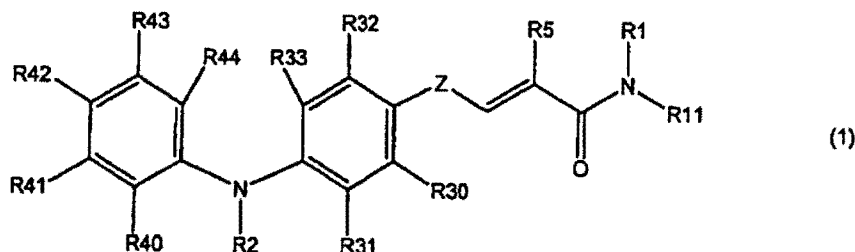
申請專利範圍項數：9 項 圖式數：2 共 39 頁

(54)名稱

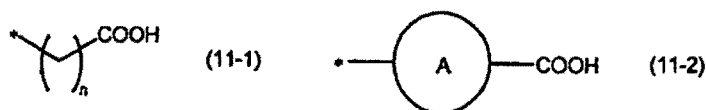
新穎化合物及擔載有該新穎化合物之擔載體

(57)摘要

本發明係一種下述通式(1)所表示之新穎化合物、將該新穎化合物擔載於擔體上而成之擔載體、及使用有該擔載體之光電轉換元件。

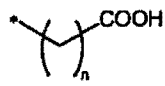
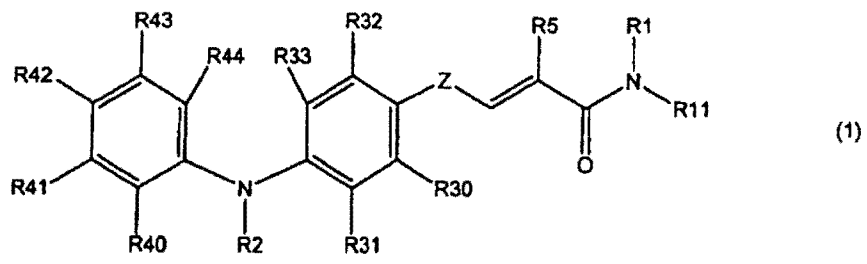


(式中，Z 為 C1~50 之共軛性基，R1 表示經羧基、氰基、胺基、醯胺基或硝基取代之 C6~20 之芳香族烴基，經脂肪族烴基取代之 C7~20 之芳香族烴基或 C1~20 之脂肪族烴基，該脂肪族烴基可被-O-等中斷，R2 表示氫原子或可經取代之 C1~20 之烴基，R30~R33、R40~R44 表示氫原子或可經取代之烴基，該等亦可連結而形成環，R5 表示氫原子或氰基，R11 為下述部分結構式(11-1)或(11-2)所表示之基)

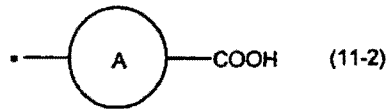


(式中，n、環 A 等之定義參照說明書)

特徵化學式：



(11-1)



(11-2)



發明摘要

※ 申請案號：102107702

※ 申請日：102. 3. 5

※ IPC 分類：~~C07E; H01L~~

C07D 40P/14 (2006.01)

40P/10 (2005.01)

20P/18 (2005.01)

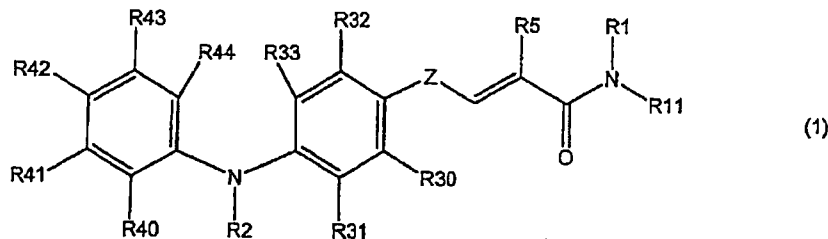
H01L 51/42 (2006.01)

【發明名稱】

新穎化合物及擔載有該新穎化合物之擔載體

【中文】

本發明係一種下述通式(1)所表示之新穎化合物、將該新穎化合物擔載於擔體上而成之擔載體、及使用有該擔載體之光電轉換元件。



(式中，Z為C1~50之共軛性基，

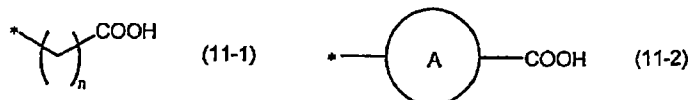
R1表示經羧基、氰基、胺基、醯胺基或硝基取代之C6~20之芳香族烴基，經脂肪族烴基取代之C7~20之芳香族烴基或C1~20之脂肪族烴基，該脂肪族烴基可被-O-等中斷，

R2表示氫原子或可經取代之C1~20之烴基，

R30~R33、R40~R44表示氫原子或可經取代之烴基，該等亦可連結而形成環，

R5表示氫原子或氰基，

R11為下述部分結構式(11-1)或(11-2)所表示之基)



(式中，n、環A等之定義參照說明書)

【英文】

無

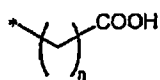
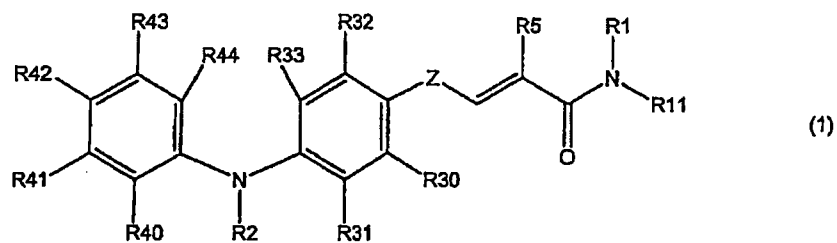
【代表圖】

【本案指定代表圖】：(無)

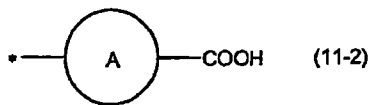
【本代表圖之符號簡單說明】：

(無)

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：



(11-1)



(11-2)

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動)

【發明名稱】

新穎化合物及擔載有該新穎化合物之擔載體

【技術領域】

本發明係關於一種新穎化合物、將該新穎化合物擔載於擔體上而成之擔載體、及使用有該擔載體之光電轉換元件。

【先前技術】

先前，於多種技術領域中廣泛使用色素。若列舉一例，則於太陽電池等光電轉換元件之領域中，將具有光增感作用之色素用於色素增感型光電轉換元件。對於該色素增感型光電轉換元件，可期待理論上較高之效率，認為與使用先前之矽半導體之光電轉換元件相比，可以低成本製造。

色素增感型光電轉換元件具備具有使用色素之擔體之氧化物半導體之電極。於該色素增感型光電轉換元件中，色素吸收入射至元件之光而獲得激發，獲得激發之色素向擔體注入電子，藉此進行光電轉換。

作為提高色素增感型光電轉換元件之轉換效率及耐久性之方法，業界正研究提高擔體與色素之擔載性。即，藉由提高物理/化學吸附性，可使色素之激發能量以高效率向擔體遷移，又，可抑制色素向元件中溶出(具體而言，於電解液等中溶出)。作為提高擔載性之方法，揭示有使色素分子具有羧酸基形成醯胺鍵之結構的方法(專利文獻1)，使色素分子具有2個羧基的方法(專利文獻2)等。

對於作為色素增感型光電轉換元件之主要用途之一的太陽電池，就其用途之特性方面而言，要求較高之耐久性，而公知之色素及

使用有該色素之光電轉換元件尚無法獲得充分之特性。

先前技術文獻

專利文獻

專利文獻1：日本專利特開2011-122088號公報

專利文獻2：日本專利特開2000-299139號公報

【發明內容】

發明所欲解決之問題

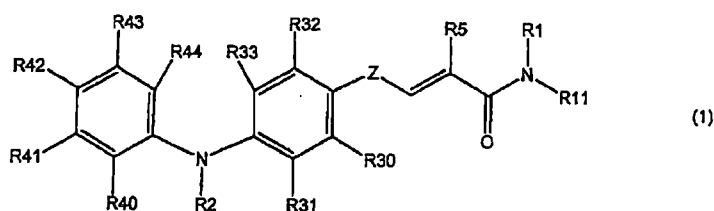
因此，本發明之目的在於提供一種新穎化合物、作為尤其對擔體顯示較高之吸附性之色素的新穎化合物、將該新穎化合物擔載於擔體上而成之擔載體及高效率、高耐久性之光電轉換元件。

解決問題之技術手段

本發明者等人進行努力研究，結果發現具有特定結構之新穎化合物，認知該化合物可達成上述目的，從而完成本發明。

即，本發明提供一種下述通式(1)所表示之新穎化合物、擔載有該化合物之擔載體及具備具有該擔載體之電極之光電轉換元件。

[化1]



(式中，Z為不飽和脂肪族烴基、芳香族烴基、芳香族雜環基或1種或2種以上之該等基連結而成之碳原子數1~50之共軛性基，

R1表示經至少一個羧基、氰基、胺基、醯胺基或硝基取代之碳原子數6~20之芳香族烴基，經脂肪族烴基取代之碳原子數7~20之芳香族烴基或碳原子數1~20之脂肪族烴基，該脂肪族烴基可經-O-、-COO-、-OCO-、-NR²⁴-、-NR²⁴COO-或-OCONR²⁴-中斷1~3次，於中斷2次以上之情形時，中斷之基不相鄰，R²⁴表示經羧基、氰基、胺

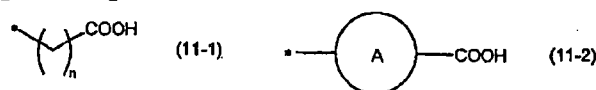
基、醯胺基或硝基取代或者未經取代之碳原子數6~10之芳香族烴基、經脂肪族烴基取代之碳原子數7~15之芳香族烴基或碳原子數1~10之脂肪族烴基，

R2表示氫原子或可經取代之碳原子數1~20之烴基，R30、R31、R32、R33、R40、R41、R42、R43及R44分別獨立地表示氫原子或可經取代之烴基，R30與R31、R40與R41、R41與R42、R42與R43、R33與R44亦可分別連結而形成環，

R5表示氫原子或氰基，

R11為下述部分結構式(11-1)或(11-2)所表示之基)

[化1A]



(式中，n表示1~4之整數，

環A表示苯環、萘環、環己烷環、環己烯環或環己二烯環，

式中之除羧基之氫原子以外的氫原子亦可經羧基、氰基、胺基、醯胺基、硝基或經該等基取代之碳原子數1~4之脂肪族烴基或碳原子數1~4之未經取代之脂肪族烴基取代)。

發明之效果

本發明之新穎化合物係藉由具有羧基及上述R1所表示之基而於吸附性方面優異，進而提供高效率、高耐久之擔載體及電極，且適合於太陽電池等光電轉換元件者。

【圖式簡單說明】

圖1係表示本發明之光電轉換元件之一例之剖面構成的模式圖。

圖2係圖1所示之本發明之光電轉換元件之主要部分的放大圖。

【實施方式】

以下，基於較佳之實施形態對本發明之新穎化合物、本發明之

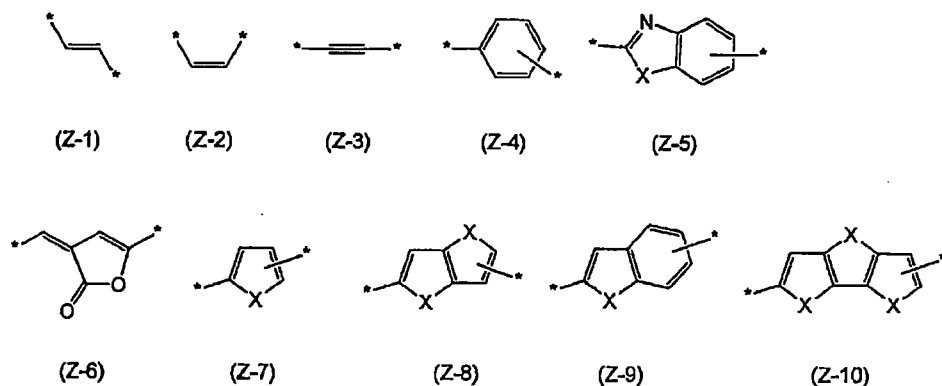
擔載體、及使用該擔載體而成之光電轉換元件進行說明。

首先，對本發明之新穎化合物進行說明。

上述通式(1)中之Z所表示之共軛性基只要為 π 共軛基，則並無特別限定，亦可具有取代基。於本發明中，所謂 π 共軛基，係表示連結形成不飽和鍵，於Z所表示之 π 共軛基中，就下文所說明之光電轉換元件之轉換效率變高之方面而言，連結形成之不飽和鍵之碳數較佳為4~60，進而較佳為4~40。

作為Z所表示之基，較佳為將1~7個選自下述式(Z-1)~(Z-10)所表示之基中之基連結而成之基，其中，進而較佳為具有至少1個(Z-7)所表示之基，尤佳為由(Z-7)構成。

[化2]



(式中，X表示S、O、NR₆或SiR₆R₇，式中之氫原子(其中，直接鍵結於氮原子上之氫原子除外)可經氟原子、氯原子、碘原子、氰基、硝基、-OR₆基、-SR₆基、-NR₆R₇基、-SiR₆R₇R₈基或可經取代之脂肪族烴基取代，R₆、R₇及R₈表示氫原子或可經取代之烴基)。

作為取代上述式(Z-1)~(Z-10)中之氫原子的脂肪族烴基，例如可列舉：甲基、乙基、丙基、異丙基、環丙基、丁基、第二丁基、第三丁基、異丁基、戊基、異戊基、第三戊基、環戊基、己基、2-己基、3-己基、環己基、聯環己基、1-甲基環己基、庚基、2-庚基、3-庚基、異庚基、第三庚基、正辛基、異辛基、第三辛基、2-乙基己基、

壬基、異壬基、癸基等烷基；甲氧基、乙氧基、丙氧基、異丙氧基、丁氧基、第二丁氧基、第三丁氧基、異丁氧基、戊氧基、異戊氧基、第三戊氧基、己氧基、環己氧基、庚氧基、異庚氧基、第三庚氧基、正辛氧基、異辛氧基、第三辛氧基、2-乙基己氧基、壬氧基、癸氧基等烷氧基；甲硫基、乙硫基、丙硫基、異丙硫基、丁硫基、第二丁硫基、第三丁硫基、異丁硫基、戊硫基、異戊硫基、第三戊硫基、己硫基、環己硫基、庚硫基、異庚硫基、第三庚硫基、正辛硫基、異辛硫基、第三辛硫基、2-乙基己硫基等烷硫基；乙烯基、1-甲基乙烯基、2-甲基乙烯基、2-丙烯基、1-甲基-3-丙烯基、3-丁烯基、1-甲基-3-丁烯基、異丁烯基、3-戊烯基、4-己烯基、環己烯基、聯環己烯基、庚烯基、辛烯基、癸烯基、十五烯基、二十烯基、三十烯基等烯基等，該等基亦可於氧原子及/或氮原子不相鄰之條件下經-O-、-CO-、-COO-、-OCO-、-NHCO-、-NH-、NHCO-中斷1~4次。該脂肪族烴基亦可進而經氟原子、氯原子、碘原子、氰基、硝基、羥基、硫醇基或胺基取代。

作為上述R6及R7所表示之可經取代之烴基，可列舉脂肪族烴基、脂環式烴基、芳香族烴基及複數個該等鍵結而成之基，作為脂肪族烴基，可列舉上述作為取代(Z-1)~(Z-10)中之氫原子之脂肪族烴基所說明之基，作為脂環式烴基，可列舉環丙基、環戊基、環己基、環庚基等，作為芳香族烴基，可列舉苯基、萘基、苈基、蒽基、茚基等。

作為上述R6及R7所表示之可經取代之烴基中之取代基，可列舉：氟原子、氯原子、碘原子、氰基、硝基、羥基、硫醇基、或胺基。

對上述通式(1)中之R1進行說明。

作為碳原子數6~20之芳香族烴基，可列舉：苯基、萘基、環己

基苯基、聯苯基、聯三苯基、茈基、噻吩基苯基、呋喃基苯基、2'-苯基-丙基苯基、苜基、萘基甲基等，該等基經至少一個羧基、氰基、胺基、醯胺基、硝基取代，作為此種基，可列舉：2-羧基苯基、3-羧基苯基、4-羧基苯基、2-氰基苯基、3-氰基苯基、4-氰基苯基、2-胺基苯基、3-胺基苯基、4-胺基苯基、苯基醯胺-4'-基、2-硝基醯胺、3-硝基醯胺、4-硝基醯胺、3-羧基萘、4-羧基萘、5-羧基萘、6-羧基萘、6-羧基萘-2-基、3-氰基萘、4-氰基萘、5-氰基萘、4-羧基苯基甲基、4-氰基苯基甲基等。

作為碳原子數1~20之脂肪族烴基，可列舉與上述作為取代(Z-1)~(Z-10)中之氫原子的脂肪族烴基所列舉者相同者，該等基經至少一個羧基、氰基、胺基、醯胺基、硝基取代，作為此種基，可列舉：氰基甲基、2-氰基乙基、2-氰基丙基、3-氰基丙基、羧基甲基、2-羧基乙基、2-羧基丙基、3-羧基丙基、甲基醯胺、乙基醯胺、硝基甲基、2-硝基乙基、3-硝基丙基等。

作為經脂肪族烴基取代之碳原子數7~20之芳香族烴基，可列舉上述所列舉之芳香族烴基經上述脂肪族烴基取代者，該等基經至少一個羧基、氰基、胺基、醯胺基、硝基取代，作為此種基，可列舉：2-羧基-5-甲基苯基、5-羧基-2-甲基苯基、4-羧基-2,5-二甲基苯基、4-氰基-2,5-二甲基苯基等。

R1中必含之羧基、氰基、胺基、醯胺基、硝基為1~3個，較佳為1或2個，尤佳為1個。於羧基、氰基、胺基、醯胺基、硝基中，較佳為羧基、氰基，進而較佳為羧基。

作為上述通式(1)中之R2所表示之碳原子數1~20之可經取代之烴基，可列舉作為R6所表示之可經取代之烴基所列舉之基中碳原子數為1~20者。作為R30、R31、R32、R33、R40、R41、R42、R43及R44所表示之可經取代之烴基，可列舉與作為R6所表示之可經取代之

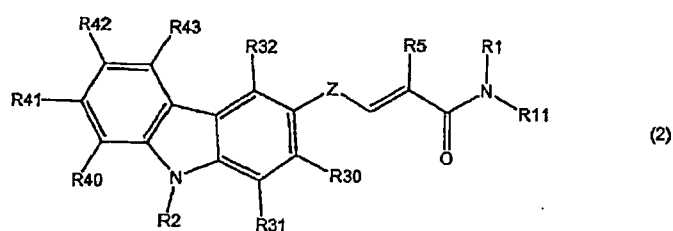
烴基所列舉之基相同之基。

R30與R31、R40與R41、R41與R42、R42與R43、R33與R44亦可分別連結而形成環，作為所形成之環之例，可列舉苯環、二氧雜環己烯環等。

於上述通式(1)中，較佳為R5為氰基或R11為上述部分結構式(11-1)所表示之基、n為1或2的化合物，更佳為R5為氰基、R11為上述部分結構式(11-1)所表示之基、n為1或2的化合物。

又，亦較佳為上述通式(1)所表示之化合物為下述通式(2)所表示之化合物。

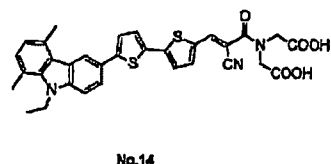
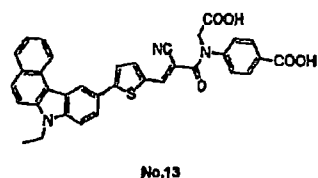
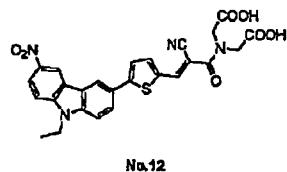
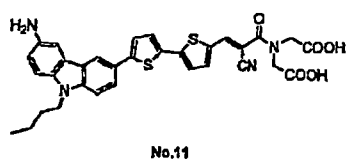
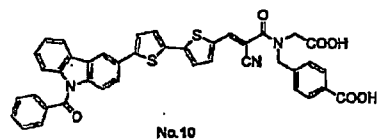
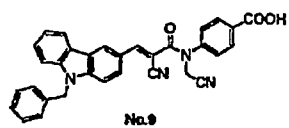
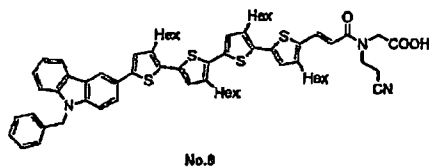
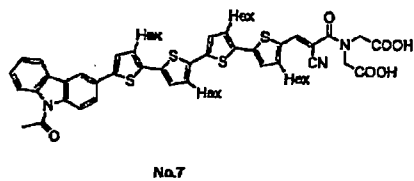
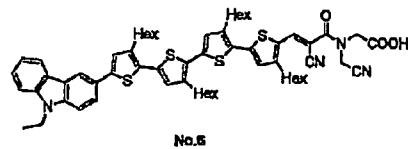
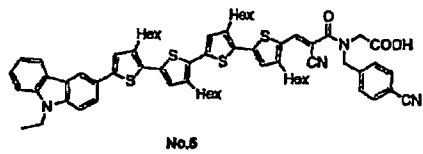
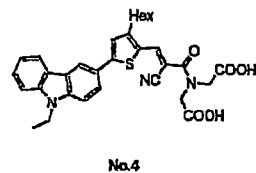
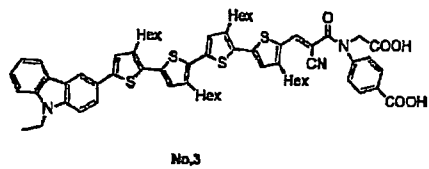
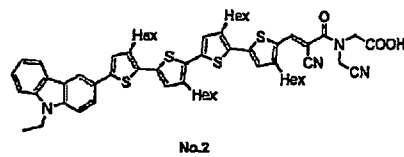
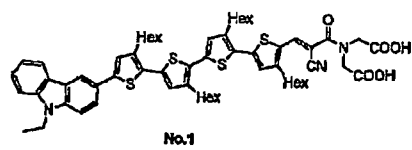
[化3]



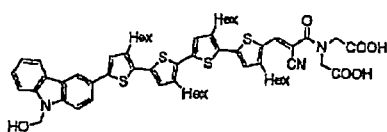
(式中，Z、R1、R11、R2、R30、R31、R32、R40、R41、R42、R43及R5與上述通式(1)相同)

作為上述通式(1)所表示之新穎化合物之具體例，可列舉以下之No.1~42之化合物，但並不限定於該等。再者，式中Hex表示己基。

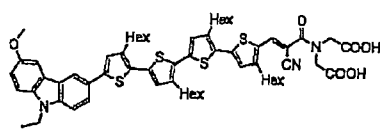
[化4-1]



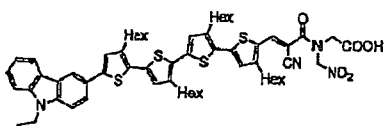
[化4-2]



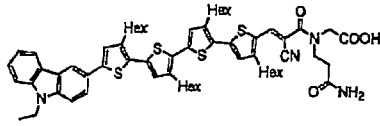
No.15



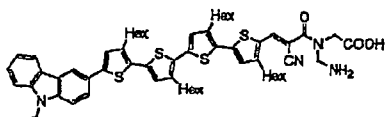
No.16



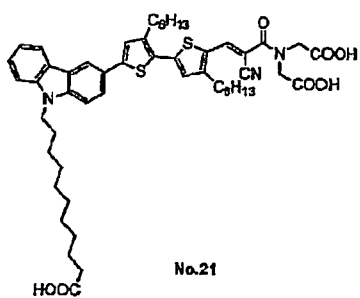
No.18



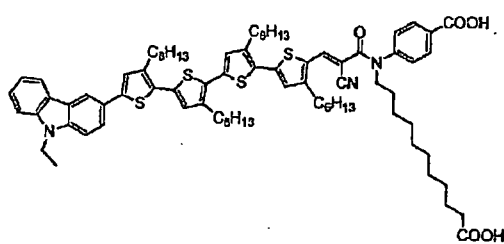
No.19



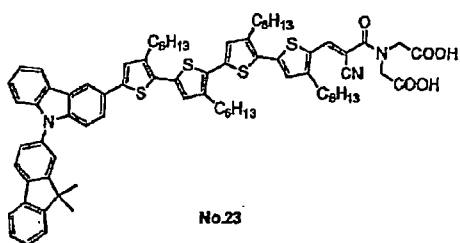
No.20



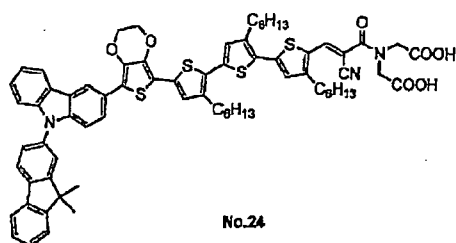
No.21



No.22

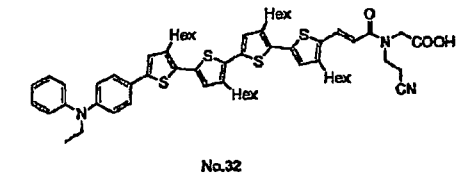
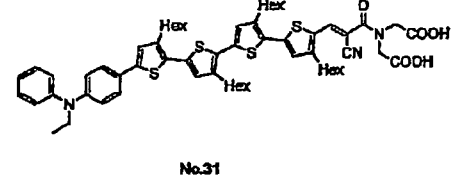
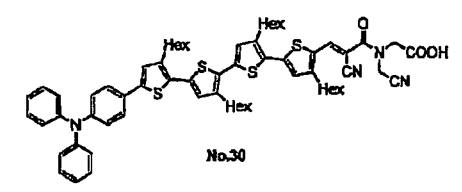
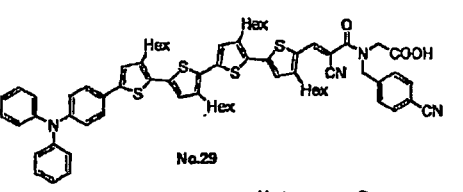
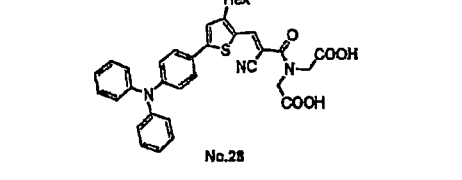
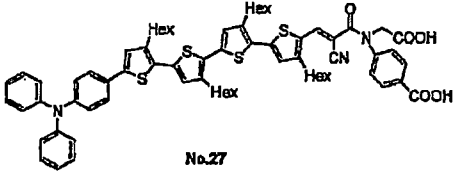
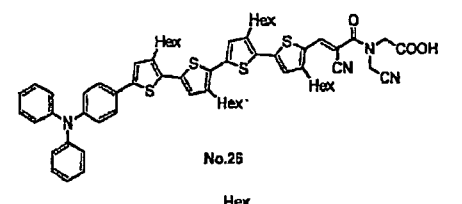
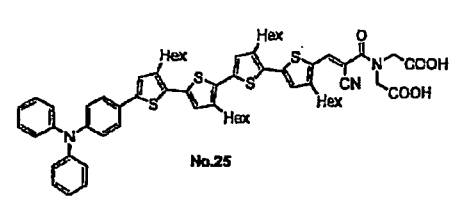


No.23

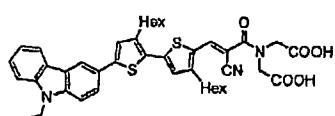


No.24

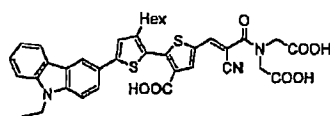
[化4-3]



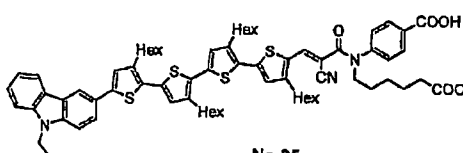
[化4-4]



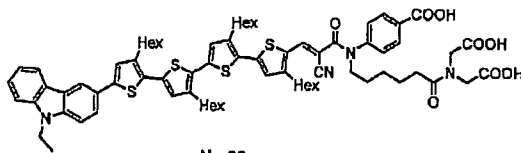
No.33



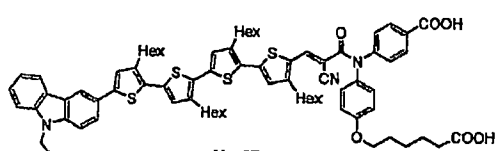
No.34



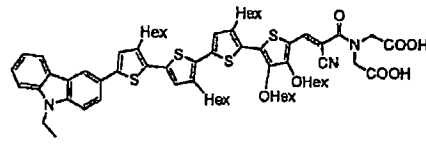
No.35



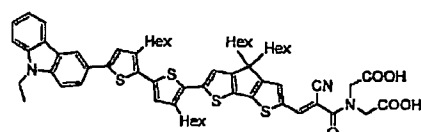
No.36



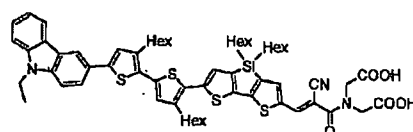
No.37



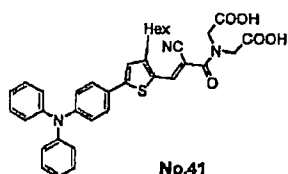
No.38



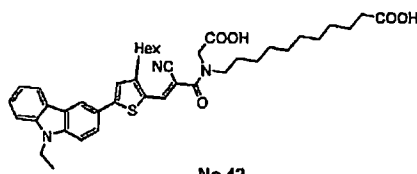
No.39



No.40



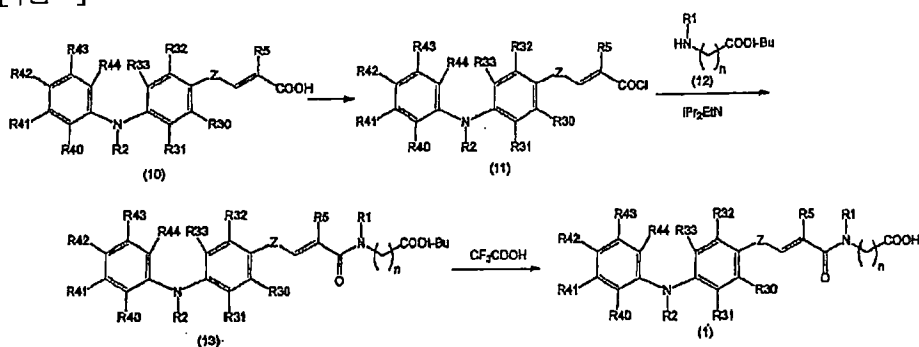
No.41



No.42

本發明之通式(1)所表示之化合物可藉由利用公知或眾所周知之通常之反應的方法而獲得，其合成方法並無特別限定。若列舉代表性之合成方法之一例，則可將具有羧酸基之共軛體之羧酸(10)轉化為醯氯(11)之後，使之與保護羧基之二級胺化合物(12)反應，藉此合成醯胺體(13)，利用三氟乙酸進行脫保護，藉此合成上述通式(1)所表示之化合物(以下之例中，R11以上述部分結構式(11-1)表示之化合物即下述通式(1')所表示之化合物)。再者，反應中所使用之試劑亦可視需要而變更。

[化5]



(式中，Z、R1、R2、R30、R31、R32、R33、R40、R41、R42、R43、R44、R5及n與上述通式(1)相同)

本發明之新穎化合物如下所述般可擔載於擔體上而以擔載體之形態適宜地用於光電轉換元件等用途。此外，本發明之新穎化合物亦可用於如下用途：光學記錄材料、醫藥品、農藥、香料、染料等合成中間物；各種功能性材料、各種聚合物原料；光電化學電池、非線性光學裝置、電致變色顯示器(Electrochromic Display)、全像圖(Hologram)、有機半導體、有機EL(Electroluminescence，電致發光)；鹵化銀照片感光材料、光增感劑；印刷油墨、噴墨、電子照片彩色碳粉、化妝料、塑膠等中所使用之著色劑；蛋白質用染色劑、用於物質檢測之發光染料；合成石英原料、塗料、合成觸媒、觸媒擔體、表面塗層薄膜材料、聚矽氧橡膠交聯劑、黏結劑等。

其次，對本發明之擔載體進行說明。

作為本發明之擔載體所使用之材料(擔體)，可列舉：丙烯酸系樹脂、氟樹脂等有機樹脂，氧化鈦、氧化鋅、氧化鋁等金屬氧化物，氧化矽、沸石、活性碳等，較佳為表面為多孔質者。作為所擔載之化合物，特徵在於為上述通式(1)所表示之化合物。作為將該化合物擔載於擔體上之方法，可使用公知之氣層吸附、液層吸附等方法，例如作為液層吸附之例，可列舉藉由將本發明之化合物溶解於溶劑中，並於該溶液中浸漬上述擔體而進行吸附的方法。

上述擔載體之形狀並無特別限制，例如只要根據擔載體之用途自膜狀、粉狀、粒狀等形狀中適當選擇即可。又，關於上述擔體之大小及本發明之擔載體中之本發明之化合物之擔載量，亦無特別限制，只要根據擔載體之用途而適當選擇即可。

擔載有本發明之新穎化合物之本發明之擔載體除可適宜地用於以下所說明之光電轉換元件以外，亦可用於觸媒、碳粉等。

其次，對本發明之光電轉換元件進行說明。

本發明之光電轉換元件為色素增感型光電轉換元件，除使用本發明之新穎化合物作為色素之方面以外，可設為與先前之色素增感型光電轉換元件相同。以下，參照圖1及圖2對本發明之光電轉換元件之代表性之構成例進行說明。

圖1係模式性地表示本發明之光電轉換元件之一例之剖面構成者，圖2係摘取圖1所示之光電轉換元件之主要部分而放大表示者。圖1及圖2所示之光電轉換元件係所謂色素增感型太陽電池之主要部分。該光電轉換元件係將工作電極10與對向電極20經由含電解質之層30而對向配置者，工作電極10及對向電極20中之至少一者為具有透光性之電極。

工作電極10例如具有導電性基板11、設置於其一面(對向電極20之側之面)之金屬氧化物半導體層12、及擔載於金屬氧化物半導體層12上之色素13。於本發明之光電轉換元件中，色素13為上述通式(1)所表示之本發明之新穎化合物，作為色素之本發明之新穎化合物與擔載其之金屬氧化物半導體層12之複合體為本發明之擔載體。

工作電極10係對於外部電路作為負極而發揮功能者。導電性基板11例如為於絕緣性之基板11A之表面設置有導電層11B者。

作為基板11A之材料，例如可列舉玻璃、塑膠等絕緣性材料。塑膠例如以透明聚合物膜之形態使用，作為形成透明聚合物膜之塑膠，

例如可列舉：四乙酸纖維素(TAC)、聚對苯二甲酸乙二酯(PET)、聚萘二甲酸乙二酯(PEN)、間規聚苯乙烯(SPS)、聚苯硫醚(PPS)、聚碳酸酯(PC)、聚芳酯(PAR)、聚砜(PSF)、聚酯砜(PES)、聚醚醯亞胺(PEI)、環狀聚烯烴或苯氧基溴等。

作為導電層11B，例如可列舉：含有氧化銦、氧化錫、銦-錫複合氧化物(ITO, Indium Tin Oxides)或於氧化錫中摻雜有氟者(FTO: F-SnO₂)等的導電性金屬氧化物薄膜，或含有金(Au)、銀(Ag)或鉑(Pt)等的金屬薄膜及金屬絲網，由導電性高分子等形成者等。

再者，導電性基板11例如亦可利用具有導電性之材料構成爲單層結構，於此情形時，作為導電性基板11之材料，例如可列舉：氧化銦、氧化錫、銦-錫複合氧化物或於氧化錫中摻雜有氟者等導電性金屬氧化物，或金、銀或鉑等金屬，或導電性高分子等。

金屬氧化物半導體層12爲擔載色素13之擔體，例如，如圖2所示般具有多孔質結構。金屬氧化物半導體層12係由緻密層12A與多孔質層12B所形成。緻密層12A係形成於與導電性基板11之界面，較佳爲緻密且空隙較少者，更佳爲膜狀。多孔質層12B係形成於與含電解質之層30接觸之表面，較佳爲空隙較多且表面積較大之結構，尤其是附著有多孔質之微粒子之結構更佳。再者，金屬氧化物半導體層12例如亦可形成爲膜狀之單層結構。於本發明中，所謂擔載，係指色素13與多孔質層12B化學、物理或電性結合或吸附的狀態。

作為金屬氧化物半導體層12所含之材料(金屬氧化物半導體材料)，例如可列舉：氧化鈦、氧化鋅、氧化錫、氧化鋰、氧化銦、氧化銳、氧化鋇、氧化釷、氧化釷、氧化鋁或氧化鎂等。其中，作為金屬氧化物半導體材料，爲了獲得較高之轉換效率，較佳爲氧化鈦及氧化鋅。又，該等金屬氧化物半導體材料可單獨使用任一種，亦可將2種以上複合(混合、混晶、固溶體、表面被覆等)而使用，例如亦可使

用氧化鈦及氧化鋅等之組合。

作為具有多孔質結構之金屬氧化物半導體層12之形成方法，例如可列舉：電解析出法、或塗佈法、或焙燒法等。於藉由電解析出法形成金屬氧化物半導體層12之情形時，於含有金屬氧化物半導體材料之微粒子之電解浴液中，使該微粒子附著於導電性基板11之導電層11B上，並且使金屬氧化物半導體材料析出。於藉由塗佈法形成金屬氧化物半導體層12之情形時，將分散有金屬氧化物半導體材料之微粒子之分散液(金屬氧化物漿料)塗佈於導電性基板11上之後，進行乾燥，以去除分散液中之分散介質。於藉由燒結法形成金屬氧化物半導體層12之情形時，以與塗佈法相同之方式將金屬氧化物漿料塗佈於導電性基板11上並進行乾燥之後，進行焙燒。其中，若藉由電解析出法或塗佈法形成金屬氧化物半導體層12，則可使用耐熱性較低之塑膠材料或聚合物膜材料作為基板11A，因此可製作可撓性較高之電極。

又，金屬氧化物半導體層12亦可使用有機鹼、脲衍生物、環狀糖鏈進行處理。作為有機鹼，可列舉：二芳基胺、三芳基胺、吡啶、4-第三丁基吡啶、聚乙烯吡啶、喹啉、哌啶、脘等有機鹼。該處理可於吸附下述說明之色素13之前進行，亦可於之後進行。作為處理方法，可列舉浸漬處理，於處理劑為固體之情形時，只要於溶解於有機溶劑之後進行浸漬處理即可。

色素13包含對金屬氧化物半導體層12進行例如吸附，並吸收光而獲得激發，藉此可將電子注入至金屬氧化物半導體層12中的1種或2種以上之色素(增感色素)。於本發明之光電轉換元件中，上述通式(1)所表示之本發明之新穎化合物相當於色素13。若使用本發明之新穎化合物作為色素13，則作為色素13整體，向金屬氧化物半導體層12中之電子注入量相對於所照射之光量的比率變高，因此轉換效率提高。

色素13只要包含至少一種上述通式(1)所表示之本發明之新穎化

合物即可，亦可包含其他色素。作為其他色素，可列舉有機色素(以下，稱為其他有機色素)及有機金屬錯合物化合物，較佳為具有可吸附於金屬氧化物半導體層12(擔體)上之基的色素。

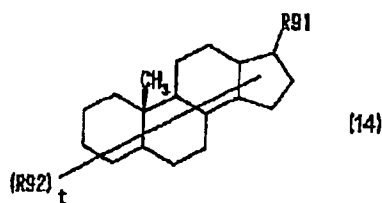
作為其他有機色素，可列舉：曙紅Y(Eosin Y)、二溴螢光素、螢光素、若丹明B(Rhodamine B)、鄰苯三酚、二氯螢光素、Erythrosine B(Erythrosine 為註冊商標)、螢光黃(Fluorescein)、汞溴紅(Mercurochrome)、花青系色素、部花青雙偶氮系色素、三偶氮系色素、蔥醌系色素、多環醌系色素、靛藍系色素、二苯基甲烷系色素、三甲基甲烷系色素、喹啉系色素、二苯基酮系色素、萘醌系色素、芘系色素、萘酮系色素、方酸菁系色素、萸鎊系色素、紫環酮系色素、喹吡啶酮系色素、無金屬酞菁系色素、無金屬卟啉系色素或無金屬氮雜卟啉系色素等。

作為有機金屬錯合物化合物，可列舉：具有由位於芳香族雜環內之氮陰離子與金屬陽離子形成之離子性配位鍵、與於氮原子或硫族原子與金屬陽離子之間形成之非離子性配位鍵兩者的有機金屬錯合物化合物，或具有由氧陰離子或硫陰離子與金屬陽離子形成之離子性配位鍵、與於氮原子或硫族原子與金屬陽離子之間形成之非離子性配位鍵兩者的有機金屬錯合物化合物等。具體而言，可列舉：酞菁銅、酞菁氧鈦、酞菁鈷、酞菁鎳、酞菁鐵等金屬酞菁系色素，金屬萘酚菁系色素，金屬卟啉系色素，金屬氮雜卟啉系色素及使用鈦、鐵、鋇之聯吡啶金屬錯合物，三聯吡啶金屬錯合物，啡啉金屬錯合物，二辛可寧酸金屬錯合物，偶氮金屬錯合物，或羥基喹啉金屬錯合物等之鈦錯合物等。

又，色素13除上述色素以外亦可含有1種或2種以上之添加劑。作為該添加劑，例如可列舉抑制色素中之化合物之締合之締合抑制劑，具體為化學式(14)所表示之膽酸系化合物等。該等可單獨使用，

亦可混合複數種而使用。

[化6]



(式中，R91為具有酸性基或烷氧基矽烷基之烷基；R92表示鍵結於構成化學式中之類固醇骨架之任一碳原子上之基，為羥基、鹵基、烷基、烷氧基、芳基、雜環基、醯基、醯氧基、氧基羰基、側氧基、酸性基或烷氧基矽烷基或其等之衍生物，其等可相同亦可不同；t為1以上、5以下之整數。構成化學式中之類固醇骨架之碳原子與碳原子之間的鍵可為單鍵，亦可為雙鍵)

對向電極20例如係於導電性基板21上設置有導電層22者，對於外部電路作為正極而發揮功能。作為導電性基板21之材料，例如可列舉與工作電極10之導電性基板11之基板11A之材料相同者。導電層22係含有1種或2種以上之導電材料、及視需要之黏合材料而構成。作為導電層22中所使用之導電材料，例如可列舉：鉑、金、銀、銅(Cu)、銻(Rh)、鈳(Ru)、鋁(Al)、鎂(Mg)或銦(In)等金屬，碳(C)，或導電性高分子等。又，作為導電層22中所使用之黏合材料，例如可列舉：丙烯酸系樹脂、聚酯樹脂、酚樹脂、環氧樹脂、纖維素、三聚氰胺樹脂、氟彈性體或聚醯亞胺樹脂等。再者，對向電極20例如亦可為導電層22之單層結構。

含電解質之層30例如係含有具有氧化還原對之氧化還原電解質而構成。作為氧化還原電解質，例如可列舉： I^-/I_3^- 系、 Br^-/Br_3^- 系、醌/對苯二酚系、Co錯合物系或硝醯基自由基化合物系等。具體而言，為組合碘化物鹽與碘單質者、或組合溴化物鹽與溴單質者等組合鹵化

物鹽與鹵素單質者等。作為該鹵化物鹽，可列舉：鹵化銻、鹵化四級烷基銻類、鹵化咪唑鎊類、鹵化噻唑鎊類、鹵化嘔唑鎊類、鹵化喹啉鎊類或鹵化吡啶鎊類等。具體而言，作為碘化物鹽，例如可列舉：碘化銻，或四乙基碘化銻、四丙基碘化銻、四丁基碘化銻、四戊基碘化銻、四己基碘化銻、四庚基碘化銻或三甲基苯基碘化銻等四級烷基碘化銻類，或3-甲基咪唑鎊碘化物或1-丙基-2,3-二甲基咪唑鎊碘化物等咪唑鎊碘化物類，或3-乙基-2-甲基-2-噻唑鎊碘化物、3-乙基-5-(2-羥基乙基)-4-甲基噻唑鎊碘化物或3-乙基-2-甲基苯并噻唑鎊碘化物等噻唑鎊碘化物類，或3-乙基-2-甲基苯并嘔唑鎊碘化物等嘔唑鎊碘化物類，或1-乙基-2-甲基喹啉鎊碘化物等喹啉鎊碘化物類，或吡啶鎊碘化物類等。又，作為溴化物鹽，例如可列舉四級烷基溴化銻等。於組合鹵化物鹽與鹵素單質者中，較佳為上述碘化物鹽中之至少1種與碘單質之組合。

又，氧化還原電解質例如亦可為組合離子性液體與鹵素單質者。於此情形時，亦可進而含有上述鹵化物鹽等。作為離子性液體，可列舉可用於電池或太陽電池等者，例如可列舉：「Inorg. Chem」1996, 35, p1168~1178、「Electrochemistry」2002, 2, p130~136、US5728487A、或US5683832A等中所揭示者。其中，作為離子性液體，較佳為具有低於室溫(25°C)之熔點的鹽、或雖然具有高於室溫之熔點但藉由與其他熔鹽等熔解而於室溫下液狀化的鹽。作為該離子性液體之具體例，可列舉以下所示之陰離子及陽離子等。

作為離子性液體之陽離子，例如可列舉：銻、咪唑鎊、嘔唑鎊、噻唑鎊、嘔二唑鎊、三唑鎊、吡咯啶鎊、吡啶鎊、哌啶鎊、吡唑鎊、嘧啶鎊、吡咩鎊、三咩鎊、磷、銻、砷、吡唑鎊、吡啶鎊、或其等之衍生物。該等可單獨使用，亦可混合使用複數種。具體而言，可列舉：1-甲基-3-丙基咪唑鎊、1-丁基-3-甲基咪唑鎊、1,2-二甲基-3-丙基

咪唑鎊或1-乙基-3-甲基咪唑鎊等。

作為離子性液體之陰離子，可列舉： AlCl_4^- 或 Al_2Cl_7^- 等金屬氯化物，或 PF_6^- 、 BF_4^- 、 CF_3SO_3^- 、 $\text{N}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2^-$ 、 $\text{F}(\text{HF})_n^-$ 或 CF_3COO^- 等氟含有物離子，或 NO_3^- 、 CH_3COO^- 、 $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{COO}^-$ 、 $\text{CH}_3\text{OSO}_3^-$ 、 $\text{CH}_3\text{OSO}_2^-$ 、 CH_3SO_3^- 、 CH_3SO_2^- 、 $(\text{CH}_3\text{O})_2\text{PO}_2^-$ 、 $\text{N}(\text{CN})_2^-$ 或 SCN^- 等非氟化合物離子，或碘化物離子或溴化物離子等鹵化物離子。該等可單獨使用，亦可混合複數種而使用。其中，作為該離子性液體之陰離子，較佳為碘化物離子。

含電解質之層30中可使用將上述氧化還原電解質溶解於溶劑中而成的液狀之電解質(電解液)，亦可使用使電解液保持於高分子物質中的固體高分子電解質。又，亦可使用混合含有電解液與碳黑等粒子狀碳材料之擬固體狀(糊狀)電解質。再者，於含有碳材料之擬固體狀之電解質中，由於碳材料具有對氧化還原反應作為觸媒發揮作用之功能，故而電解質中亦可不含鹵素單質。此種氧化還原電解質亦可含有溶解上述鹵化物鹽或離子性液體等的有機溶劑之任1種或2種以上。作為該有機溶劑，可列舉電化學上為惰性者，例如可列舉：乙腈、四氫呋喃、丙腈、丁腈、甲氧基乙腈、3-甲氧基丙腈、戊腈、碳酸二甲酯、碳酸甲乙酯、碳酸乙二酯、碳酸丙二酯、N-甲基吡咯啉酮、戊醇、喹啉、N,N-二甲基甲醯胺、 γ -丁內酯、二甲基亞砷或1,4-二噁烷等。

又，為了提高光電轉換元件之發電效率，提高耐久性，亦可於含電解質之層30中添加非圓環狀糖類(日本專利特開2005-093313號公報)、吡啶系化合物(日本專利特開2003-331936號公報)、脲衍生物(日本專利特開2003-168493號公報)、層狀黏土礦物(US2007/0275546A1)、二亞苳基-D-山梨糖醇、膽固醇衍生物、胺基酸衍生物、反式-(1R,2R)-1,2-環己二胺之烷基醯胺衍生物、烷基脲衍

生物、N-辛基-D-葡萄糖醯胺苯甲酸酯、雙頭型胺基酸衍生物、四級鈹衍生物等。

於該光電轉換元件中，若對擔載於工作電極10上之色素13照射光(太陽光、或與太陽光同等之紫外光、可見光或近紅外光)，則吸收該光而激發之色素13會將電子注入至金屬氧化物半導體層12中。該電子遷移至鄰接之導電層11B之後，經由外部電路到達對向電極20。另一方面，於含電解質之層30中，將電解質氧化以使伴隨電子之遷移而氧化之色素13恢復(還原)至基態。該經氧化之電解質藉由接受到達上述對向電極20之電子而被還原。如此般，反覆進行工作電極10及對向電極20之間之電子之遷移、與伴隨該電子遷移之含電解質之層30中之氧化還原反應。藉此，產生連續之電子之遷移，穩定地進行光電轉換。

本發明之光電轉換元件例如可藉由如下方式製造。

首先，製作工作電極10。最初，於導電性基板11之形成有導電層11B之面藉由電解析出法或焙燒法形成具有多孔質結構之金屬氧化物半導體層12。於藉由電解析出法形成之情形時，例如對含有成爲金屬氧化物半導體材料之金屬鹽之電解浴一面進行利用氧氣或空氣之起泡，一面設爲特定溫度，於其中浸漬導電性基板11，於與相對電極之間施加固定之電壓。藉此，使金屬氧化物半導體材料析出至導電層11B上，以具有多孔質結構。此時，相對電極亦可於電解浴中適當運動。又，於藉由焙燒法形成之情形時，例如將藉由使金屬氧化物半導體材料之粉末分散於分散介質中而製備之金屬氧化物漿料塗佈於導電性基板11上並進行乾燥之後進行焙燒，以具有多孔質結構。繼而，製備有機溶劑中溶解有包含上述通式(1)所表示之本發明之新穎化合物之色素13之色素溶液。於該色素溶液中浸漬形成有金屬氧化物半導體層12之導電性基板11，藉此使色素13擔載於金屬氧化物半導體層12

上。

上述色素溶液中之本發明之新穎化合物之濃度較佳為 $1.0 \times 10^{-5} \sim 1.0 \times 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$ ，更佳為 $5.0 \times 10^{-5} \sim 5.0 \times 10^{-4} \text{ mol/dm}^3$ 。上述色素溶液中所使用之有機溶劑只要為可溶解本發明之新穎化合物者，則並無特別限制，作為具體例，可列舉：甲苯、苯、二甲苯等烴類；甲醇、乙醇、第三丁醇等醇類；甲基賽路蘇、乙基賽路蘇、丁基賽路蘇、二乙二醇丁醚等醚醇類；丙酮、甲基乙基酮、甲基異丁基酮、環己酮、二丙酮醇等酮類；乙酸乙酯、乙酸丁酯、乙酸甲氧基乙酯等酯類；丙烯酸乙酯、丙烯酸丁酯等丙烯酸酯類；2,2,3,3-四氟丙醇等氟化醇類；二氯甲烷、二氯乙烷、氯仿等氯化烴類；乙腈、四氫呋喃等，亦可將該等有機溶劑任意地混合。較佳為甲苯、乙腈、醇類，進而較佳為乙腈、醇類。

其次，於導電性基板21之單面形成導電層22，藉此製作對向電極20。導電層22例如藉由濺鍍導電材料而形成。

最後，將工作電極10之擔載有色素13之面與對向電極20之形成有導電層22之面以保持特定間隔且對向之方式經由密封劑等間隔件(未圖示)而貼合，例如除電解質之注入口以外將整體密封。繼而，於工作電極10與對向電極20之間注入電解質之後將注入口密封，藉此形成含電解質之層30。藉此，完成圖1及圖2所示之光電轉換元件。

於本發明之光電轉換元件中，由於色素13包含上述通式(1)所表示之本發明之化合物，故而與使用與本發明之化合物不同之化合物之情形相比，可抑制色素13自擔載色素13之擔體(金屬氧化物半導體層12)向含電解質之層30溶出。因此，擔載於金屬氧化物半導體層12上之色素13之量不會降低，故而自色素13向金屬氧化物半導體層12之電子注入量不會降低。藉由此種效果，可提高本發明之光電轉換元件之耐久性。

再者，關於上述光電轉換元件，上文對在工作電極10與對向電極20之間設置有含電解質之層30之情形進行了說明，但亦可設置固體電荷遷移層代替含電解質之層30。於此情形時，固體電荷遷移層具有例如固體中之載子遷移關係到電氣傳導之材料。作為該材料，較佳為電子傳輸材料或電洞(hole)傳輸材料等。

作為電洞傳輸材料，較佳為芳香族胺類或聯三伸苯衍生物類等，例如可列舉：寡聚噻吩化合物、聚吡咯、聚乙炔或其衍生物、聚(對苯)或其衍生物、聚(對苯乙炔)或其衍生物、聚噻吩乙烯或其衍生物、聚噻吩或其衍生物、聚苯胺或其衍生物、聚甲苯胺或其衍生物等有機導電性高分子等。

又，作為電洞傳輸材料，例如亦可使用p型無機化合物半導體。該p型無機化合物半導體之能帶隙較佳為2 eV以上，進而更佳為2.5 eV以上。又，關於p型無機化合物半導體之離子化電位，就可將色素之電洞還原之條件而言，必須小於工作電極10之離子化電位。p型無機化合物半導體之離子化電位之較佳範圍根據所使用之色素而有所不同，其離子化電位較佳為4.5 eV以上、5.5 eV以下之範圍內，進而更佳為4.7 eV以上、5.3 eV以下之範圍內。

作為p型無機化合物半導體，例如可列舉含有1價銅之化合物半導體等。作為含有1價銅之化合物半導體之一例，有CuI、CuSCN、CuInSe₂、Cu(In, Ga)Se₂、CuGaSe₂、Cu₂O、CuS、CuGaS₂、CuInS₂、CuAlSe₂等。作為此外之p型無機化合物半導體，例如可列舉：GaP、NiO、CoO、FeO、Bi₂O₃、MoO₂或Cr₂O₃等。

作為此種固體電荷遷移層之形成方法，例如有於工作電極10上直接形成固體電荷遷移層之方法，亦可其後賦予形成對向電極20。

包含有機導電性高分子之電洞傳輸材料可藉由例如真空蒸鍍法、澆鑄法、塗佈法、旋轉塗佈法、浸漬法、電解聚合法或光電解聚

合法等方法導入至電極內部。於無機固體化合物之情形時，亦可藉由例如澆鑄法、塗佈法、旋轉塗佈法、浸漬法或電解電鍍等方法導入至電極內部。如此形成之固體電荷遷移層(尤其是包含電洞傳輸材料者)之一部分較佳為成為部分性地滲透至金屬氧化物半導體層12之多孔質結構之間隙而直接接觸之形態。

本發明之化合物於設置固體電荷遷移層代替含電解質之層30之光電轉換元件中，亦與設置含電解質之層30之情形同樣地可提高轉換效率。

本發明之光電轉換元件之使用用途並不限於上述太陽電池之用途，亦可為其他用途。作為其他用途，例如可列舉光感測器等。

[實施例]

以下，列舉本發明之新穎化合物之合成例、使用合成例中所合成之化合物之擔載體(工作電極)之實施例及比較例，對本發明進行詳細說明，但本發明並不受該等之任何限定。

藉由以下合成例，合成上述化合物No.1~No.4、No.22、No.33~No.42。再者，作為前驅物之羧酸體及胺化合物係購買或藉由公知之方法而合成。

(合成例1)化合物No.1之合成

將MK-2 Dye(Sigma-Aldrich製造，0.11 mmol，100 mg)、二甲基甲醯胺(0.1 ml)、氯仿(2 ml)添加至燒瓶中，添加草醯氯(0.12 mmol，15 mg)，攪拌1小時。其後，於0°C下添加亞胺基二乙酸二第三丁酯(0.12 mmol，28 mg)、二異丙基乙基胺(0.31 mmol，41 mg)，攪拌1小時。於反應液中添加水(10 ml)及氯仿(10 ml)，進行油水分液。藉由矽膠管柱層析法(流動相：氯仿)將所獲得之有機層純化，藉此獲得紫色固體30 mg(產率24%)。將該固體溶解於二氯甲烷(10 ml)中，冷卻至0°C之後，添加三氟乙酸(0.08 mmol，9 mg)，攪拌1小時。其後升溫至

室溫，進而攪拌14小時。將溶劑蒸餾去除之後，藉由矽膠管柱層析法(流動相：氯仿：甲醇=5：1)進行純化，藉此獲得紅色固體14 mg(產率52%)。使用UV-VIS(Ultraviolet-Visible Spectrophotometry，紫外-可見吸收光譜法)(λ_{\max})、 $^1\text{H-NMR}$ (proton nuclear magnetic resonance，質子核磁共振)、IR(Infrared，紅外線)、TOF-MS(Time Of Flight-Mass Spectrometry，飛行時間-質譜法)確認所獲得之固體為化合物No.1。將資料示於[表1]~[表4]。

(合成例2~15)化合物No.2~No.4、No.22、No.33~No.42之合成使用與目標化合物對應之具有羧酸之化合物及胺化合物，除此以外，藉由與合成例1相同之方法合成化合物No.2~No.4、No.22、No.33~No.42。將所獲得之化合物之外觀及產率示於[表1]。所合成之化合物為目標化合物係藉由與合成例1相同之方式確認。將資料示於[表1]~[表4]。

[表1]

	化合物	外觀	產率/%	λ_{\max}/nm
合成例1	No.1	紅色固體	52	487(CHCl_3)
合成例2	No.2	紅色固體	29	490(CHCl_3)
合成例3	No.3	紅色固體	40	495(CHCl_3)
合成例4	No.4	黃色固體	3	424(CHCl_3)
合成例5	No.22	紫紅色固體	78	489(CHCl_3)
合成例6	No.33	紅褐色固體	58	476(CHCl_3)
合成例7	No.34	橙色固體	84	449(CHCl_3)
合成例8	No.35	紫紅色固體	77	489(CHCl_3)
合成例9	No.36	紫紅色固體	99	500(CHCl_3)
合成例10	No.37	紫紅色固體	57	499(CHCl_3)
合成例11	No.38	紫紅色固體	93	483(CHCl_3)
合成例12	No.39	紫紅色固體	20	514(CHCl_3)
合成例13	No.40	紫紅色固體	63	512(CHCl_3)
合成例14	No.41	橙色固體	30	467(CHCl_3)
合成例15	No.42	橙色固體	32	427(CHCl_3)

[表2]

化合物	溶剤	¹ H-NMR / 化學位移(多重性・質子數)
No1	CD ₃ OD	826(s, 1H), 809(d, 1H), 806(s, 1H), 789(s, 1H), 767(d, 1H), 750-742(m, 3H), 724-718(m, 2H), 703-692(m, 3H), 441(q, 2H), 425(s, 2H), 414(s, 2H), 287-271(m, 8H), 180-163(m, 8H), 162-123(m, 27H), 091(t, 12H)
No2	CD ₃ OD	821(s, 1H), 809(s, 1H), 807(s, 1H), 863(d, 1H), 749-740(m, 3H), 722-15(m, 2H), 798-789(m, 3H), 688(t, 2H), 439(q, 2H), 425-400(m, 4H), 281-262(m, 8H), 175-153(m, 8H), 150-120(m, 27H), 089(t, 12H)
No3	CDCl ₃	839(s, 1H), 828(s, 1H), 812(d, 1H), 811(d, 2H), 767(d, 1H), 750-733(m, 6H), 716(s, 1H), 698(s, 1H), 696(d, 2H), 461(s, 2H), 434(q, 2H), 284-272(m, 8H), 178-159(m, 8H), 148-121(m, 27H), 088(t, 12H)
No4	CD ₃ OD	837(d, 1H), 810(d, 2H), 774(dd, 1H), 748-729(m, 4H), 714(dd, 1H), 436(q, 2H), 411(s, 2H), 402(s, 2H), 276(t, 2H), 162-156(m, 2H), 138-119(m, 9H), 079(t, 3H)
No22	CDCl ₃	831(s, 1H), 829(s, 1H), 816-811(m, 3H), 769(d, 1H), 747(d, 1H), 739(dd, 2H), 731(d, 2H), 724(dd, 1H), 717(s, 1H), 703(s, 1H), 699(s, 1H), 696(s, 1H), 436(q, 2H), 388(t, 2H), 278(t, 8H), 234(t, 2H), 178-153(m, 12H), 150-119(m, 39H), 089(m, 12H)
No33	CDCl ₃	829(s, 1H), 828(s, 1H), 812(d, 1H), 769(d, 1H), 748(dd, 1H), 740(d, 1H), 737(d, 1H), 725(d, 1H), 720(s, 1H), 708(s, 1H), 456-418(m, 6H), 286(t, 2H), 277(t, 2H), 179-160(m, 4H), 150-113(m, 15H), 089(t, 6H)
No34	CD ₃ OD	817(s, 1H), 797(d, 1H), 790(s, 1H), 753(dd, 1H), 747(s, 1H), 740-735(m, 2H), 725(d, 1H), 717(s, 1H), 712(dd, 1H), 438-432(m, 2H), 423-415(m, 4H), 253-246(m, 4H), 156-145(m, 4H), 128-110(m, 15H), 081-072(m, 6H)
No35	CDCl ₃	831(s, 1H), 829(s, 1H), 815-810(m, 3H), 770(d, 1H), 748(d, 1H), 740(dd, 2H), 732(d, 2H), 725(d, 1H), 718(s, 1H), 704(s, 1H), 699(s, 1H), 696(s, 1H), 437(q, 2H), 391(t, 2H), 279(t, 8H), 235(t, 2H), 182-120(m, 41H), 089(m, 12H)
No36	CD ₃ OD	813(s, 1H), 807-800(m, 3H), 776(s, 1H), 755(d, 1H), 746(d, 2H), 736(d, 1H), 723-714(m, 3H), 706(s, 1H), 677-669(m, 3H), 434(q, 2H), 403(s, 2H), 399(s, 2H), 371(t, 2H), 270-250(m, 8H), 243-227(m, 4H), 170-118(m, 41H), 099-080(m, 12H)
No37	CDCl ₃	843(s, 1H), 830(s, 1H), 813(d, 1H), 806(d, 2H), 771(d, 1H), 748(d, 1H), 740(dd, 2H), 730-722(m, 3H), 719(s, 1H), 717(d, 2H), 706(s, 1H), 699(d, 2H), 692(d, 2H), 437(q, 2H), 397(t, 2H), 280(t, 8H), 241(t, 2H), 195-152(m, 12H), 148-124(m, 28H), 090(m, 12H)
No38	CDCl ₃	831(s, 1H), 825(s, 1H), 813(d, 1H), 773(d, 1H), 746(dd, 1H), 740(dd, 2H), 726(dd, 1H), 719(s, 1H), 701(s, 1H), 700(s, 1H), 442-416(m, 8H), 395(t, 2H), 289-278(m, 6H), 183-163(m, 10H), 155-122(m, 37H), 097-082(m, 15H)
No39	CD ₃ OD	829(d, 1H), 811(d, 1H), 801(s, 1H), 770(dd, 1H), 764(s, 1H), 750-743(m, 3H), 25(s, 1H), 720(dd, 1H), 711(s, 1H), 701(s, 1H)
No40	CDCl ₃	831(s, 1H), 816(s, 1H), 814(d, 1H), 772(d, 1H), 758(s, 1H), 748(dd, 1H), 743(d, 1H), 741(d, 1H), 725(dd, 1H), 720(s, 1H), 715(s, 1H), 702(s, 1H), 439(q, 2H), 432(t, 4H), 286-279(m, 4H), 180-168(m, 4H), 160-120(m, 31H), 100-083(m, 16H)
No41	CD ₃ OD	806(s, 1H), 754(d, 2H), 731-724(m, 5H), 710-705(m, 6H), 696(d, 2H), 443-414(m, 4H), 276(t, 2H), 167-157(m, 2H), 140-127(m, 8H), 083(t, 3H)
No42	CD ₃ OD	844(s, 1H), 815(d, 1H), 805(s, 1H), 777(t, 1H), 758-741(m, 4H), 723(t, 1H), 440(q, 2H), 356(s, 2H), 280(t, 2H), 219(t, 2H), 169-108(m, 27H), 090(t, 3H)

[表 3]

化合物	IR/cm ⁻¹ (KBr)
No.1	3446, 3057, 2990, 2856, 2514, 2360, 2340, 2200, 1919, 1869, 1845, 1829, 1793, 1734, 1685, 1635, 1559, 1523, 1492, 1421, 1331, 1298, 1233, 1153, 1124, 1089
No.2	3020, 2360, 1869, 1845, 1829, 1771, 1717, 1697, 1653, 1636, 1603, 1558, 1520, 1507, 1490, 1457, 1417, 1379, 1313, 1215, 1124, 1088, 1015
No.3	3446, 2927, 2855, 2360, 2340, 2203, 1919, 1869, 1845, 1829, 1793, 1771, 1717, 1699, 1653, 1636, 1603, 1558, 1522, 1507, 1490, 1457, 1417, 1379, 1313, 1232, 1124, 1015
No.4	3420, 2925, 2853, 2360, 2340, 2206, 1869, 1845, 1829, 1793, 1771, 1717, 1699, 1684, 1670, 1653, 1635, 1577, 1559, 1541, 1521, 1507, 1490, 1473, 1457, 1419, 1396, 1339, 1234, 1091
No.22	2921, 2852, 2199, 1695, 1646, 1599, 1557, 1489, 1453, 1413, 1380, 1230, 1170, 1151, 1016
No.33	2923, 2853, 2198, 1725, 1625, 1597, 1558, 1487, 1409, 1329, 1230, 1190, 1151, 1123, 1087
No.34	2952, 2920, 2852, 2206, 1737, 1653, 1574, 1451, 1420, 1259, 1232, 1084, 1010
No.35	2954, 2919, 2855, 2198, 1687, 1602, 1595, 1454, 1422, 1382, 1233, 1157
No.36	2923, 2855, 2198, 1717, 1599, 1558, 1488, 1454, 1414, 1390, 1231, 1156
No.37	2953, 2920, 2852, 2196, 1700, 1646, 1600, 1557, 1508, 1485, 1416, 1317, 1233, 1197, 1168, 1107
No.38	2923, 2854, 2198, 1676, 1566, 1491, 1448, 1380, 1288, 1197, 1131, 1080
No.39	2952, 2853, 2197, 1724, 1627, 1598, 1568, 1489, 1406, 1317, 1293, 1230, 1201, 1151, 1133, 1006
No.40	2952, 2920, 2852, 2198, 1740, 1648, 1557, 1448, 1367, 1350, 1297, 1256, 1230, 1210, 1146, 1004
No.41	2926, 2855, 2202, 1726, 1638, 1560, 1491, 1416, 1324, 1281, 1212, 1178, 1019
No.42	2923, 2853, 2205, 1711, 1636, 1597, 1565, 1527, 1490, 1421, 1380, 1331, 1231, 1198, 1152, 1088

[表 4]

實施例	理論值	m/z
No.1	1069.5	1069.5(M ⁺)
No.2	1050.5	1050.6(M ⁺)
No.3	1131.5	1131.5(M ⁺)
No.4	571.2	571.2(M ⁺)
No.22	1257.6	1257.6(M ⁺)
No.33	737.3	737.4(M ⁺)
No.34	697.2	697.2(M ⁺)
No.35	1187.5	1187.4(M ⁺)
No.36	1302.6	1302.7(M ⁺)
No.37	1279.6	1279.6(M ⁺)
No.38	1185.5	1185.4(M ⁺)
No.39	1081.5	1081.4(M ⁺)
No.40	1097.4	1097.4(M ⁺)
No.41	621.2	621.4(M ⁺)
No.42	697.4	697.5(M ⁺)

使用上述所合成之化合物，按照以下工序製作本發明之擔載體。

(實施例1)使用有化合物No.1之擔載體(工作電極)

首先，準備縱2.0 cm×橫1.5 cm×厚度1.1 mm之包含導電性玻璃基板(F-SnO₂)之導電性基板11。繼而，於導電性基板11上以包圍縱0.5_{cm}

cm×橫0.5 cm之四邊形之方式黏貼厚度70 μm之遮蔽膠帶，將金屬氧化物漿料3 cm³以成爲相同厚度之方式塗佈於該四邊形之部分並進行乾燥。作爲金屬氧化物漿料，係使用以成爲10重量%之方式使氧化鈦粉末(TiO₂，Solaronix公司製造之Ti-Nanoxide D)懸浮於水中而成者。繼而，將導電性基板11上之遮蔽膠帶剝離取下，藉由電爐於450°C下對該基板進行焙燒，形成厚度約5 μm之金屬氧化物半導體層12。繼而，將化合物No.1以成爲3×10⁻⁴ mol/dm³之濃度之方式溶解於甲苯中，製備色素溶液。繼而，將形成有金屬氧化物半導體層12之導電性基板11浸漬於上述色素溶液中，製作擔載有色素13之工作電極10。

將所製作之工作電極10於以下條件1及條件2下浸漬於剝離液中。

將於將浸漬於剝離液之前之色素擔載量(色素於λ_{max}下之Abs.)設爲100時的浸漬於剝離液之後之色素擔載量之比率作爲耐剝離性示於[表5]及[表6]。上述剝離後之色素擔載量之比率越接近100，耐剝離性越高。此處，色素於λ_{max}下之Abs.係藉由利用UV光譜儀(Hitachi High-Tech公司製造之U3010，狹縫寬度1 nm)測定工作電極10之金屬氧化物半導體層12之表面之吸收光譜(測定波長爲300 nm~800 nm之範圍)而求出。

<條件1>剝離液：乙腈，浸漬條件：85°C、6小時

<條件2>剝離液：0.5 M之4-第三丁基吡啶 乙腈：水=9：1(容量比)，浸漬條件：25°C、8小時
(實施例2~9及比較例1~2)

將化合物No.1更換爲[表5]及[表6]之化合物，除此以外，藉由與實施例1相同之操作，製作擔載有各化合物之工作電極10，求出色素之耐剝離性。將結果示於[表5]及[表6]。

[表5]

<條件1>

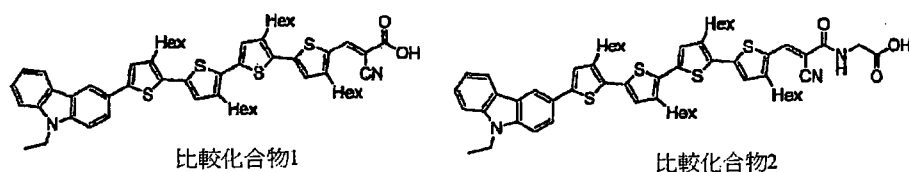
	化合物	耐剝離性
實施例1	No.1	88
實施例2	No.2	77
實施例3	No.22	96
實施例4	No.33	99
實施例5	No.34	86
實施例6	No.35	90
實施例7	No.36	92
實施例8	No.39	87
實施例9	No.41	91
比較例1	比較化合物1	44
比較例2	比較化合物2	61

[表6]

<條件2>

	化合物	耐剝離性
實施例1	No.1	93
實施例2	No.2	80
實施例3	No.22	99
實施例6	No.35	81
實施例7	No.36	91
實施例8	No.39	79
比較例1	比較化合物1	52
比較例2	比較化合物2	60

[化7]



如[表5]及[表6]之耐剝離性之結果所示，上述通式(1)所表示之本發明之化合物之吸附耐久性較高。

其次，揭示本發明之光電轉換元件之實施例及光電轉換元件之轉換效率評價。

(實施例10~25及比較例3及4)

如圖1所示，使利用有藉由與上述實施例1相同之方式製作之擔載體(工作電極)的工作電極10、與於作為導電性基板21之ITO電極(西野田電工股份有限公司製造)上塗佈石墨微粒子(導電層22)而製作的對向電極20經由間隔件(63 μm)相對向，於其等之間配置含電解質之層30，利用夾具將該等固定，使電解液[將4-第三丁基吡啶(0.5 mol/dm³)、碘化鋰(0.5 mol/dm³)、碘(0.05 mol/dm³)以分別成為特定濃度之方式混合至乙腈中而成者]滲透至含電解質之層30中，而製作光電轉換元件。以開口部為1 cm²之遮罩覆蓋單元上部，將工作電極10與對向電極20接線於恆電位器(potentiostat)之工作電極側及相對電極側，利用分光計器公司製造之Hypermonolight System SM-250進行測定，獲得短路電流密度(Jsc，單位：mA/cm²)及開路電壓(Voc，單位：V)。由所獲得之短路電流密度及開路電壓之值求出光電轉換元件之轉換效率(%)。

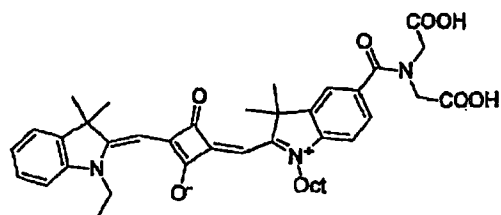
將結果示於[表7]。其中，於實施例21~25及比較例4中，使用將氧化鋅粉末(平均粒徑20 nm，堺化學工業公司製造之FINEX-50)代替氧化鈦粉末製成金屬漿料而製作的ZnO電極作為工作電極10。

[表7]

	化合物	金屬漿料	轉換效率
實施例10	No.1	TiO ₂	3.3
實施例11	No.3	TiO ₂	1.8
實施例12	No.4	TiO ₂	1.9
實施例13	No.22	TiO ₂	4.6
實施例14	No.34	TiO ₂	2.3
實施例15	No.35	TiO ₂	4.3
實施例16	No.36	TiO ₂	3.0
實施例17	No.38	TiO ₂	1.2
實施例18	No.39	TiO ₂	3.5
實施例19	No.40	TiO ₂	1.1
實施例20	No.42	TiO ₂	2.0
比較例3	比較化合物3	TiO ₂	0.1
實施例21	No.1	ZnO	0.9

實施例22	No.2	ZnO	0.7
實施例23	No.3	ZnO	0.9
實施例24	No.33	ZnO	0.9
實施例25	No.41	ZnO	0.8
比較例4	比較化合物1	ZnO	0.4

[化8]



比較化合物3

根據上述光電轉換元件之轉換效率測定結果可明確，若對使用二羧酸化合物之實施例11~21及比較例3進行比較，則藉由使用本發明之具有特定結構之新穎化合物，可獲得較高之轉換效率。又，若對實施例21~25及比較例4進行比較，則本發明之新穎化合物顯示較高之轉換效率。

根據以上之結果可明確，本發明之擔載體於耐剝離性及耐光性方面優異，進而於用作光電轉換元件之情形時顯示較高之轉換效率，故而有用。

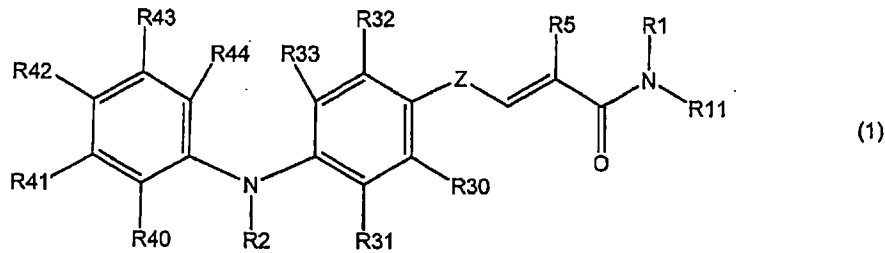
【符號說明】

- | | |
|-----|-----------|
| 10 | 工作電極 |
| 11 | 導電性基板 |
| 11A | 基板 |
| 11B | 導電層 |
| 12 | 金屬氧化物半導體層 |
| 12A | 緻密層 |
| 12B | 多孔質層 |
| 13 | 色素 |

- 20 對向電極
- 21 導電性基板
- 22 導電層
- 30 含電解質之層

申請專利範圍

1. 一種新穎化合物，其以下述通式(1)表示，



(式中，Z為不飽和脂肪族烴基、芳香族烴基、芳香族雜環基或1種或2種以上之該等基連結而成之碳原子數1~50之共軛性基，

R1表示經至少一個羧基、氰基、胺基、醯胺基或硝基取代之碳原子數6~20之芳香族烴基，經脂肪族烴基取代之碳原子數7~20之芳香族烴基或碳原子數1~20之脂肪族烴基，該脂肪族烴基可經-O-、-COO-、-OCO-、-NR²⁴-、-NR²⁴COO-或-CONR²⁴-中斷1~3次，於中斷2次以上之情形時，中斷之基不相鄰，R²⁴表示經羧基、氰基、胺基、醯胺基或硝基取代或者未經取代之碳原子數6~10之芳香族烴基，經脂肪族烴基取代之碳原子數7~15之芳香族烴基或碳原子數1~10之脂肪族烴基，

R2表示氫原子或可經取代之碳原子數1~20之烴基，

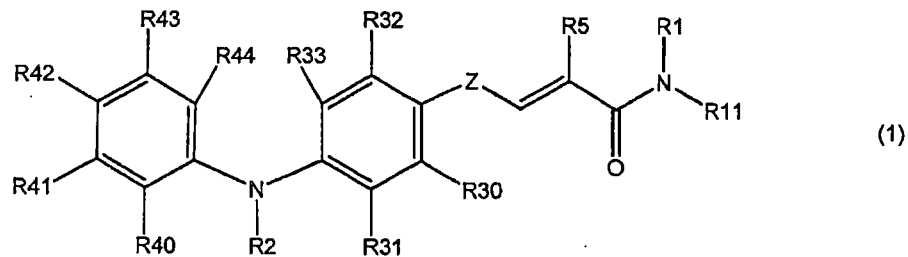
R30、R31、R32、R33、R40、R41、R42、R43及R44分別獨立地表示氫原子或可經取代之烴基，R30與R31、R40與R41、R41與R42、R42與R43、R33與R44亦可分別連結而形成環，

R5表示氫原子或氰基，

R11為下述部分結構式(11-1)或(11-2)所表示之基)

取代之烴基)。

4. 如請求項1之新穎化合物，其中Z所表示之共軛性基具有至少1個上述式(Z-7)所表示之基。
5. 一種擔載體，其擔載有下述通式(1)所表示之化合物，



(式中，Z為不飽和脂肪族烴基、芳香族烴基、芳香族雜環基或1種或2種以上之該等基連結而成之碳原子數1~50之共軛性基，

R1表示經至少一個羧基、氰基、胺基、醯胺基或硝基取代之碳原子數6~20之芳香族烴基、經脂肪族烴基取代之碳原子數7~20之芳香族烴基或碳原子數1~20之脂肪族烴基，該脂肪族烴基可經-O-、-COO-、-OCO-、-NR²⁴-、-NR²⁴COO-或-OC(=O)NR²⁴-中斷1~3次，於中斷2次以上之情形時，中斷之基不相鄰，R²⁴表示經羧基、氰基、胺基、醯胺基或硝基取代或者未經取代之碳原子數6~10之芳香族烴基，經脂肪族烴基取代之碳原子數7~15之芳香族烴基或碳原子數1~10之脂肪族烴基，

R2表示氫原子或可經取代之碳原子數1~20之烴基，

R30、R31、R32、R33、R40、R41、R42、R43及R44分別獨立地表示氫原子或可經取代之烴基，R30與R31、R40與R41、R41與R42、R42與R43、R33與R44亦可分別連結而形成環，

R5表示氫原子或氰基，

R11為下述部分結構式(11-1)或(11-2)所表示之基)

子、氰基、硝基、-OR₆基、-SR₆基、-NR₆R₇基、-SiR₆R₇R₈基或可經取代之脂肪族烴基取代，R₆、R₇及R₈表示氫原子或可經取代之烴基)。

8. 如請求項5之擔載體，其擔載有於上述通式(1)中Z所表示之共軛性基具有至少1個上述式(Z-7)所表示之基的化合物。
9. 一種光電轉換元件，其具備具有如請求項5之擔載體之電極。

圖式

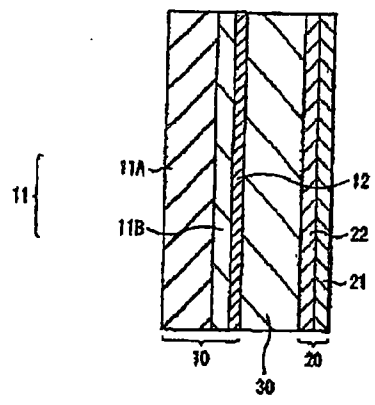


圖1

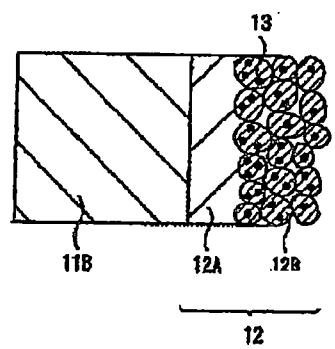


圖2